

## Direct liquid injection - metal organic chemical vapor deposition 공정을 이용한 BLT 강유전체 박막의 증착

강상우, 이시우  
포항공과 대학교 화학공학과

### The depositon of ferroelecric BLT film using direct liquid injection - metal organic chemical vapor deposition process

Sang-Woo Kang, Shi-Woo Rhee  
Department of chemical enginering, POSTECH

#### 서론

FeRAM은 불휘발성 메모리이면서도 고속 동작을 구현할 수 있기 때문에 휴대정보기기의 메인 메모리나 외부 기억장치의 대체 메모리로서 유력한 후보로 주목되고 있다. [1]

일반적으로 알려진 강유전체 물질로는  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT)와  $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT)가 있다. PZT의 경우 높은 잔류 분극값을 갖는 장점이 있지만 높은 누설전류와 피로현상이 문제가 되고 있다. [2] SBT는 피로특성이 우수하며, 박막 두께에 따른 잔류분극값의 변화가 작고 항전계값이 낮은 장점을 가지고 있지만 결정화 온도가 750°C 정도로 높다는 단점을 가지고 있다. [3]

강유전체 BLT( $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ )는 두 물질의 단점을 보완할 수 있으며 결정화 온도가 SBT보다 100°C 이상 낮고, 잔류분극값이 크며, 피로특성이 우수하다고 알려져 있다. [4] BLT 박막을 증착하는데 사용한 DLI(Direct Liquid Injection) -MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)공정은 전구체를 용매에 녹여 반응기로 직접 주입하는 방식이기 때문에 정확하게 전구체를 주입할 수 있으며 고상의 전구체도 사용이 가능하다. [5]

본 연구에서는 BLT박막을 증착하기 위해 사용된 전구체를 평가하고 평가 결과로부터 최적의 전구체 조합을 제시하였다. 또한 DLI-MOCVD방법으로 BLT 박막을 증착하기 위한 공정 변수를 최적화하였고, 증착된 박막의 특성을 평가했다.

#### 실험

전구체들의 기상 안정성과 기화기내에서 전구체들의 열분해 특성을 평가하기 위해서 FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy)과 TGA (Thermogravimetric Analysis) / DSC (Differential Scanning Calorimetry)를 이용하였다. 또한 FT-NMR (nuclear magnetic resonance spectrometry)을 이용하여 용매에 전구체를 녹여 일정시간 후 전구체간의 반응성을 확인하는 방법으로 평가하였다.

BLT박막의 증착을 위해 사용된 전구체는  $Bi(Ph)_3$  (Ph = Phenyl),  $La(tmhd)_3$ -PMDT (tmhd = tetramethylheptadionate, PMDT = Pentamethyldiethylenetriamine),  $Ti(dmae)_4$  (dmae = dimethyl-aminoethoxide)이다.

전구체를 n-butylacetate에 적당한 농도로 녹여 단일용액을 만들어 사용했다. 이 용액은 DLI 시스템 (액체 펌프와 vaporizer로 구성)으로 주입되며, 액체펌프를 조절하여 주입량을 조절한다. 반응기체는  $O_2$  (350sccm)를 사용하였고, 운반 기체는 Ar (150sccm)을 사용하였다. 반응기의 전체 압력은 2 torr이고, 기판온도는 325 ~ 450°C의 범위에서 실험하였다. 기화기 온도는 240°C로 고정하였다. 증착에 사용한 기판은 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si wafer 이다. 증착한 박막의 조성은 ICP (Inductively Coupled Plasma)-AES (Atomic Emission Spectrometry)를 이용하여 분석하였다. 열처리 후 결정성을 확인하기 위해 XRD (X-ray Diffraction Spectroscopy)를 이용하였고, 이력특성곡선은 RT6000S으로 분석하였다.

#### 본론

DLI-MOCVD는 공정 특성상 용매에 전구체를 녹여서 사용한다. 한가지 용매(n-butylacetate)에 세가지 전구체를 모두 녹이기 때문에 용매내에서 전구체들간의 상호 반응성은 증착 특성에 많은 영향을 미친다. 그림1과 2는 전구체간의 반응성을 확인하기 위해 용매에 세가지 전구체를 녹인 후 일정시간 경과후에 <sup>1</sup>H-NMR 측정 결과이다. Set A와 set B두가지 전구체 조합을 평가하였는데 set A는  $Bi(tmhd)_3$  +  $Ti(dmae)_4$  +  $La(tmhd)_3$ -PMDT의 조합이고, set B는  $Bi(Ph)_3$  +  $Ti(dmae)_4$  +  $La(tmhd)_3$ -PMDT의 조합으로 되어있다. Set A 조합의 측정 결과로부터  $Bi(tmhd)_3$ 와  $Ti(dmae)_4$ 의 반응에 의해서 분해가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다.

하지만 set B 조합의 경우에는 3일 후에도 NMR피크의 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 BLT 박막을 증착하기 위한 Bi 전구체는 Bi(Ph)<sub>3</sub>를 선정하였다. Set A와 set B 분석결과로부터 알 수 있는 또 한가지 사실은 La(tmhd)<sub>3</sub>-PMDT는 다른 두 전구체와 반응하지 않는다는 것이다.

액체 펌프로 주입된 cocktail source는 기화기 내에서 순간적으로 기화가 되는데 이때 기화된 전구체의 안정성을 확인하기 위해 TGA/DSC 분석을 이용하고 그 결과는 그림 3에 나타내었다. 분석조건은 질소 분위기에서 15°C/min로 온도를 올리면서 시행하였다. 분석한 모든 전구체가 분석온도 범위에서 분해가 일어나지 않았으며 잔류물도 거의 없었다. La 전구체의 경우에는 붙어있던 리간드가 분리되는 온도를 확인할 수 있었다.

전구체의 기상반응은 FT-IR을 통해 확인하였다. Bi전구체와 La전구체의 분해 온도는 서로 비슷했고, Ti 전구체의 경우는 50°C정도 낮은 것을 알 수 있었다. 분석한 결과는 그림 4에 나타내었다. 분해과정을 살펴보면 Bi(Ph)<sub>3</sub>의 경우에는 리간드로 붙어있는 벤젠링이 400°C에서 분해되면서 CO<sub>2</sub> 피크가 발견되었고, La(tmhd)<sub>3</sub>-PMDT의 경우에는 tmhd리간드의 일부분인 C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 분해와 tmhd 리간드가 La 금속원소에서 분리되는 온도가 375°C로 나타났다. Ti(dmae)<sub>4</sub>는 275°C에서 325°C까지 점차적으로 분해가 일어난다. 275°C에서는 리간드 피크에 해당하는 N-C 결합의 분해가 일어나고 이로 인해서 CH<sub>3</sub>에 해당하는 피크가 증가하는 것을 알 수 있다. 325°C에서는 리간드 자체가 분해되어 CO<sub>2</sub>피크가 새롭게 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

이 결과와 그림 5에 나타낸 단일 산화막의 증착 결과와 비교해 보면 같은 경향성을 보이는 것을 알 수 있다. FT-IR 분석을 hot wall 방식으로 하였고 온도를 IR-cell의 중앙에서 측정하였기 때문에 실제 증착된 온도와 차이를 보이지만 경향성은 일치한다.

BLT박막의 증착을 위해서 cocktail source를 만든 후 DLI-MOCVD 증착 공정을 통해 BLT 박막을 증착하였다. 증착 온도는 350 ~ 450°C이며, 증착한 박막의 두께는 1000Å이다. 증착 결과는 그림 6에 나타냈다. 증착결과로부터 겉보기 활성화 에너지를 계산하였다. 증착을 시작한 온도인 325°C에서부터 물질전달 율속단계임을 확인할 수 있고, 425°C이상에서는 전구체의 기상반응으로 인해 증착속도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 앞서 분석했던 FT-IR의 분석 결과와 단일산화막 증착결과와도 그 경향성이 일치한다.

증착한 박막의 조성은 ICP-AES로 분석하였다. 성분 분석결과로부터 전구체의 효율을 계산하였고 그 결과는 그림 7에 나타내었다. 400°C에서 가장 우수한 증착효율을 보였다. 여기서 흥미롭게 발견된 사실은 박막내 Bi원소의 함유량이 증가하면 La원소의 함유량은 감소한다는 것이다. 이를 확인하기 위해서 Ti 전구체와 La 전구체의 농도는 고정하고 Bi 전구체의 농도를 변화시킨 후 박막내 조성의 변화를 살펴보았다. 표 1은 실험한 농도와 증착된 박막의 조성을 정리한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 La 전구체의 농도만 바꿨는데도 박막내의 Bi 조성비까지 바뀌었다. 이는 결정구조 내에서 La과 Bi 원소가 같은 자리에 경쟁적으로 치환되기 때문이라고 생각한다.

위의 결과들을 바탕으로 La전구체의 농도를 변화시키면서 BLT 박막의 조성비를 바꾸는 실험을 하였다. 조성비가 다른 BLT 박막의 결정성 평가 결과는 그림 8에 나타냈다. 분석결과 박막내 La의 함유량이 증가할수록 결정성을 감소하는 것을 알 수 있었다.

BLT 박막을 Bi<sub>3.2</sub>La<sub>0.8</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 조성비를 갖도록 증착하였다. 증착한 박막은 650°C와 750°C 온도의 산소분위기에서 열처리하였다. 열처리후 결정성의 변화를 확인하였고 그 결과는 그림 9에 나타내었다. 결정성 분석 결과 우수한 c 축 우선 배향성을 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 c 축 배향성을 평가하는 기준으로 Lotgering's orientation factor를 계산하였다. 계산결과 400°C에서 증착한 박막은 92%, 750°C에서 열처리한 박막은 94%로 상당히 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

650°C에서 열처리한 박막의 분극값과 fatigue 특성을 확인하였다. 그 결과는 그림 10에 나타내었다. 박막의 전기적 특성을 평가한 결과 2P<sub>r</sub>은 12C/cm<sup>2</sup> 이고 E<sub>c</sub>는 56 kV/cm의 값을 나타냈다. fatigue특성 평가에서는 4×10<sup>10</sup> 사이클까지 분극값의 변화가 거의 없었다.

## 결론

Bi전구체 중에서 Bi(Ph)<sub>3</sub>은 cocktail source내에서 3일 후에도 다른 전구체와 반응하지 않았기 때문에 DLI-MOCVD 공정에 사용하기에 적합한 전구체이다. 또한 전구체의 특성을 열분석, FT-IR을 사용하여 평가하였다. DLI-MOCVD공정을 이용해 증착한 박막은 1000Å의 얇은 박막에서도 c축 우선 배향성을 가지고 있었으며 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] L. M. Sheppard, Ceram. Bull. 71, 85(1992).
- [2] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Paz de Araujo, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 5281(1994).
- [3] O. Auciello and R. Ramesh, MRS Bull. 21, 31(1996).
- [4] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, Nature, 401, 682(1999).
- [5] J. H. Lee, J. Y. Kim, J. Y. Shim, and S. W. Rhee, J. Vac. Sci. Technol. A 17(5), 3033(1999).

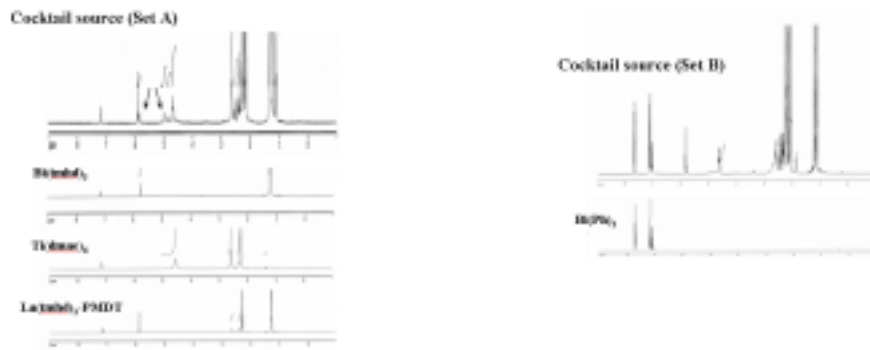


그림 1. cocktail source (set A)의 <sup>1</sup>H-NMR 측정결과    그림 2. cocktail source (set B)의 <sup>1</sup>H-NMR 측정결과

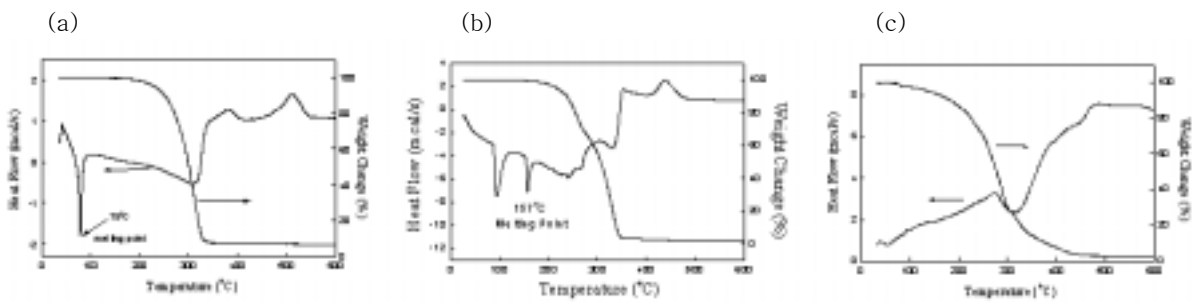


그림 3. 전구체들의 TGA/DSC 결과  
(a) Bi(Ph)<sub>3</sub>    (b) La(tmhd)<sub>3</sub>-PMDT    (c) Ti(dmae)<sub>4</sub>

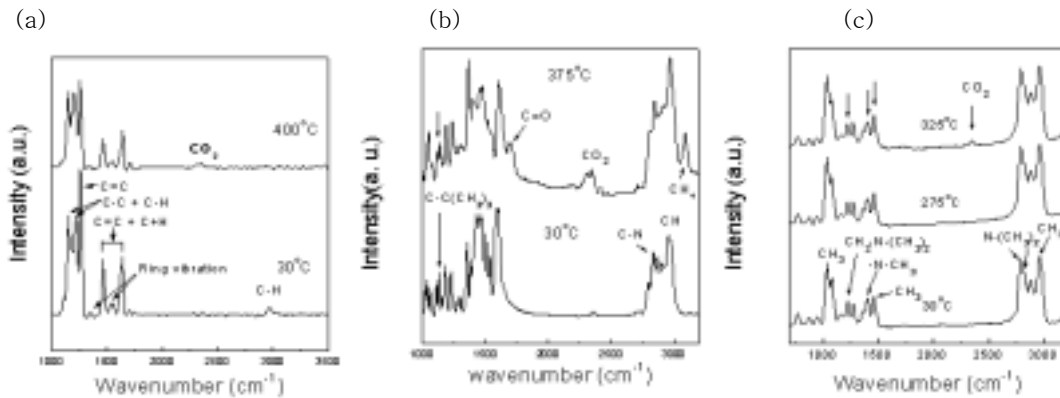


그림 4. FT-IR을 통한 전구체 평가 결과

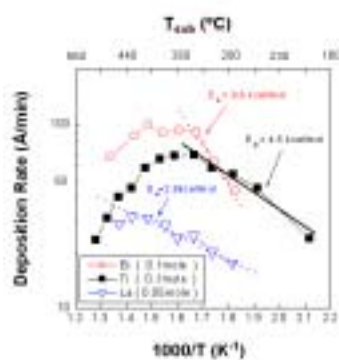


그림 5. 단일 산화막의 증착속도

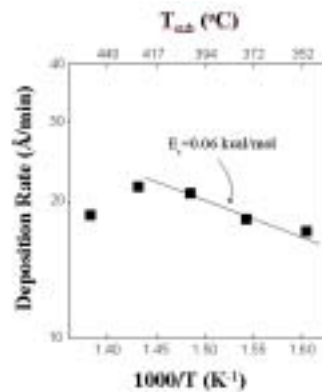
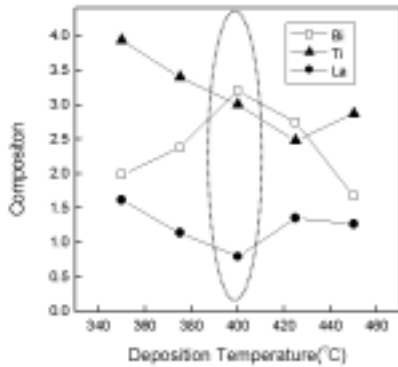


그림 6. BLT 박막의 Arrhenius plot

표 1. BLT 박막을 증착하기 위해 사용된 농도와 증착된 박막의 조성



$\text{Bi}_x\text{La}_y\text{Ti}_z\text{O}_{12}$        $\text{Bi}(\text{Ph})_3 + \text{Ti}(\text{dmac})_4 + \text{La}(\text{bnhd})_3 + \text{PMDT}$

	주입농도(mole)			박막내의 조성비		
	Bi	La	Ti	x	y	z
1 set	0.21	0.03	0.08	3.2	0.8	3
2 set	0.21	0.06	0.08	2.1	1.7	3

농도변화      고정      Bi & La 조성변화

그림 7. BLT 박막 증착에 사용된 전구체의 증착효율

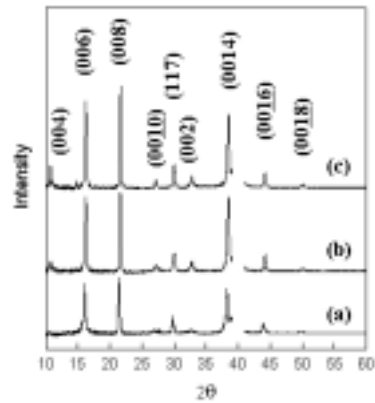
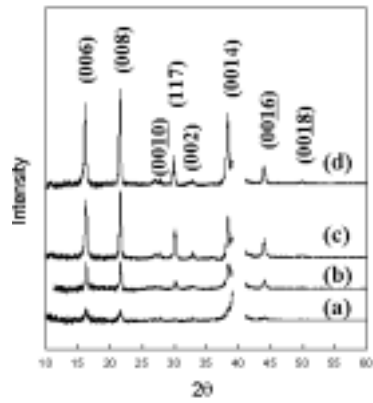


그림 8. 박막내 La 함유량에 따른 결정성 변화  
Bi : 0.21 mole    Ti : 0.08 mole  
(a) 0.06 mole    (b) 0.05 mole  
(c) 0.04 mole    (d) 0.03 mole

그림 9. BLT 박막의 결정성  
(a) as-dep.(400°C)    (b) 650°C    (c) 750°C

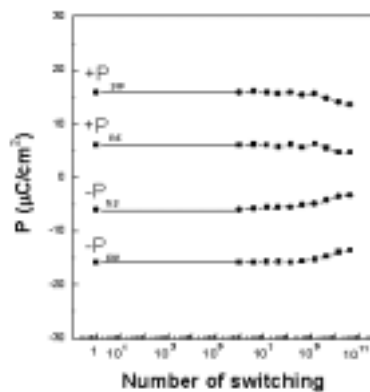
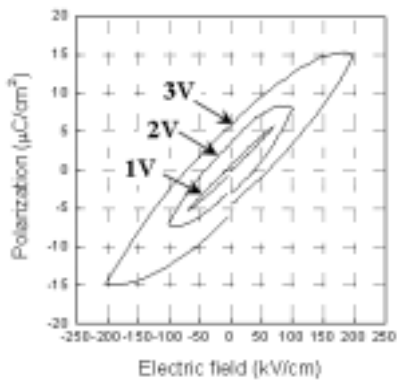


그림 10. hysteresis loop 와 fatigue 특성 평가