

CSD 방법을 이용한 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 박막제조Fabrication of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Thin Film by Chemical Solution Deposition

장승우, 우동찬, 이희영, 정우식

Seung Woo Jang, Dong Chan Woo, Hee Young Lee, Woo Sik Jung
College of Engineering, Yeungnam University, Kyongsan, 712-749, Korea

Abstract

Ferroelectric $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) thin films were prepared by chemical solution deposition processes. Acetylacetonone was used as chelating agent and nitric acid was added in the stock solution to control hydrolysis and condensation reaction rate. The LTO thin films were spin-coated on Pt/Ti/SiO₂/(100)Si and Pt/ZrO₂/SiO₂/(100)Si substrates. After multiple coating, dried thin films were heat-treated for decomposition of residual organics and crystallization. The role of acetylacetonone in Ti iso-propoxide stabilization by possibly substituting OⁱPr ligand was studied by H-NMR. B site-rich impurity phase, i.e. $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, was found after annealing, where its appearance was dependent on process temperature indicating the possible reaction with substrate. Dielectric and other relevant electrical properties were measured and the results were compared between modified sol-gel and MOD processes.

Key Word(중요용어): *ferroelectric thin films, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, CSD (chemical solution deposition), sol-gel, MOD, chelating agent*

1. 서론

최근들어 강유전체 박막(Ferroelectric Thin Film)은 정밀한 박막 합성 방법과 그에 관련된 재료 과학에 대한 폭넓은 이해의 증진과 반도체메모리 집적회로등에 응용으로 비교적 짧은 시간에 커다란 발전을 이루어 오고 있다. 이러한 강유전체 박막은 NVFRAMs, DRAMs 의 응용 뿐 아니라 압전성을 이용한 micro-sensor, micro-actuator 와 초전특성을 이용한 high sensitivity room-temperature infrared detector 와 광학특성으로 image-storage system, optical switches for integrated optical systems 등 그 응용 범위에 있어 산업에 미치는

파급 효과가 대단히 크다.¹⁻²⁾ 그러나 PZT, SBT계 박막과 같은 기존의 강유전체 박막은 Pb, Bi의 제조 공정 중 휘발과 산화분위기에서 열처리 시 SiO₂층이 불가피하게 생기게 되어 전체 정전용량이 유전상수가 매우 낮은 SiO₂층 좌우되어 강유전체 에는 충분한 분극이 일어나지 못한다는 단점이 있다. 이러한 문제는 해결하기 위해 pyroniobate족에 속하는 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 강유전체 박막을 이용하면 유전상수는 비록 작으나 희토류 이온의 산소이온에 대한 친화력이 크기 때문에 낮은 온도에서 열처리할 경우 Si과의 계면에 생기는 SiO₂층이 수십 Å 이하로 줄일 수 있을 것으로 기대된다.³⁾ 따라서 본 논문에서는 chemical solution deposition 방법인 modified

sol-gel, MOD법을 이용하여 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 박막을 제조하고, 기존의 논문에서 잘 다루지 않았던 박막제조 시 용액내의 여러 화학적 변화와 용액의 안정화를 위한 Chelating agent의 역할과 공정변수에 따른 박막의 조성, 결정화, 전기, 유전 및 분극특성에 미치는 영향을 고찰하였다.⁴⁻⁶⁾

2. 실험 방법

Sol-gel, MOD 방법으로 각각의 stock solution을 제조하였다. 먼저 sol-gel법에서는 출발물질로 Lanthanum 2-Methoxyethoxide [$\text{La}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$] in 2-Methoxyethanol와 Titanium Isopropoxide $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_3)_2]_4$ 를 사용하였고 Titanium Isopropoxide의 급격한 가수분해 반응을 제어하기 위한 acetylacetone(acac)[$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$]과 전체 용액의 가수분해와 반응속도를 조절하기 위해 H_2O 와 HNO_3 가 첨가되었다. 그리고 용액 내에서의 acac역할을 고찰하기 위해 기준물질인 CDCl_2 에서의 Titanium Iso-propoxide의 변화를 acac의 첨가 전과 후의 chemical shift δ 를 비교 분석하였다. MOD방법에서는 Lanthanum acetate와 ammonium neo-decanoate를 반응시켜 Lanthanum neodecanoate [$\text{La}(\text{OOC}_{10}\text{H}_{19})_3$]를 얻었고 Titanium ethoxide와 neodecanoic acid의 반응으로 만들어진 Titanium neodecanoate [$\text{Ti}(\text{OOC}_{10}\text{H}_{19})_4$]를 사용하였다. 이렇게 만들어진 stock solution을 Pt/Ti/SiO₂/Si(100), Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) 기판에 spinner를 사용하여 4000rpm으로 코팅 한 뒤 용액의 TG-DTA 분석에 따라 유기물이 분해하는 각각의 온도에서 pyrolysis를 행하였다. 원하는 두께의 박막을 얻기 위해 코팅과 pyrolysis를 수 회 반복한 뒤 최종적으로 800 - 1100°C 범위의 산소분위기에서 annealing을 하였다. 이렇게 얻어진 박막은 SEM과 XRD를 이용하여 각각의 미세구조와 상분석을 하였다. 전기적 특성과 유전특성의 측정을 위해 상부전극으로는 Pt를 rf magnetron sputtering으로 증착한 뒤 누설전류는 Electrometer (Keithley 617)로 I-V, I-t 특성을 측정하고, 유전특성은 Impedance Analyzer (HP4192A)를 이용 측정하여 고찰하였고, 분극 측정에는 Ferroelectric Tester (RT66A)를 사용하였다.

3. 실험 결과

Fig 1의 결과는 acac와 같은 β -diketone 화합물은 enol, keto 형태의 구조 이성질체를 가지고 있음

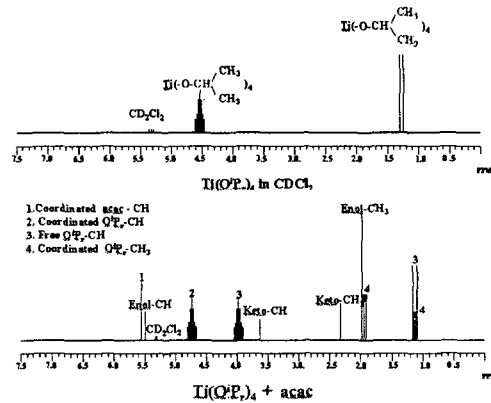


Fig. 1. The NMR analysis of acac and $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ in CDCl_2

을 나타내고 있으며 첨가한 acac에 의해 생긴 Pr^iOH 스펙트럼은 acac가 다음과 같은 치환반응을 통하여 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 를 안정화시킨 것으로 나타났다.

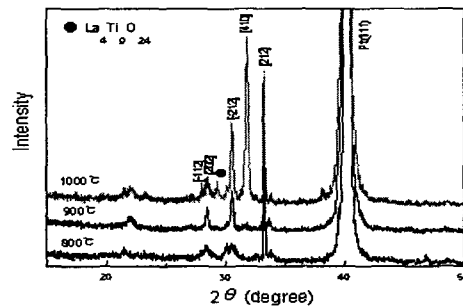
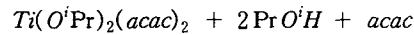
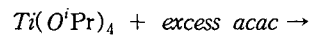


Fig. 2. XRD patterns of LTO thin films by sol-gel method on $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ annealed for 1 hr in oxygen

Fig 2, 3은 800~1100°C 사이에서 $\text{Pt}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 위에 열처리 한 XRD 패턴이다. sol-gel 방법의 경우 MOD방법과 비교해 훨씬 낮은 온도인 800°C부터 결정화가 일어남을 알 수 있는데 이러한 결과는 MOD법에 비해 분자량이 작고 반응하기 쉬운 출발물질의 사용과 부분적인 가수분해를 통한 일차원적 선형구조에 의한 것이다. 또한 MOD법에

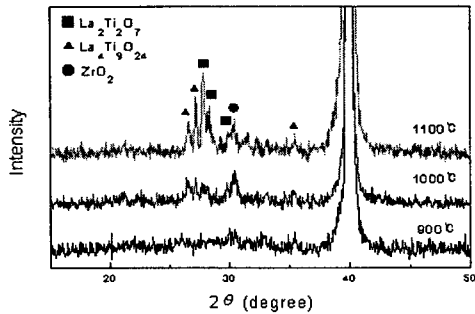


Fig. 3. XRD patterns of LTO thin films by MOD method on Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) annealed for 1 hr in oxygen

있어 더 많이 나타난 이차상 La₄Ti₉O₂₇ 은 제조공정에 있어 중간 생성물인 ammonium acetate의 세척과정시 La neodecanoate가 일부 소실되어 기인한 것으로 보이고, sol-gel법 경우에는 La₂Ti₂O₇ 이 생기는 과도 단계에서 La₄Ti₉O₂₄ 이 나타난 것으로 보인다. 이러한 결과는 adhesion layer가 다른 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)경우에도 유사한 결과를 나타내었다.

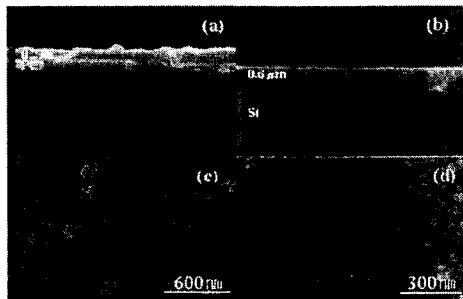


Fig. 4. SEM photographs of LTO thin films deposited at 900°C for 1hr in oxygen : (a) cross section : sol-gel, (b) cross section : MOD, (c) LTO/Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) : sol-gel (d) LTO/Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) : MOD

Fig 4는 La₂Ti₂O₇ 박막의 단면과 표면에 대한 SEM 사진을 각각의 제조 방법에 따라 나타내었다. 먼저 sol-gel법의 경우 출발원료인 lanthanum 2-methoxyethoxide의 낮은 용해도로 인해 10회 coating에도 2000Å 정도의 낮은 두께를 나타내었다.

데 이는 다음에 설명할 전기적, 유전적 특성의 측정에 있어 좋지 않은 결과를 초래하였다. 표면에 있어서는 미세구조가 비교적 균일하며, 등방성 결정립으로 이루어진 것을 알 수 있다. MOD의 경우 0.2M의 stock solution의 4회 coating 한 결과로 6000Å의 비교적 두꺼운 박막의 표면을 얻을 수 있었고, 표면의 미세구조는 sol-gel의 그것과 유사함을 알 수 있었다.

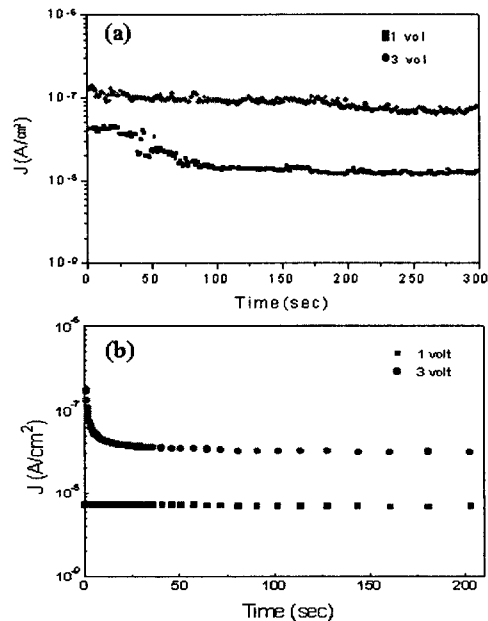


Fig. 5. Leakage current characteristics of (a) Pt/LTO/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) annealed at 800°C : sol-gel (b) LTO/Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) annealed at 1000°C : MOD

Fig. 5에서는 La₂Ti₂O₇ 박막 커패시터의 누설전류 특성을 Pt/LTO/Pt/Ti/SiO₂/Si(100), LTO/Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) 기판을 사용하여 각각의 제조방법에 따른 측정값을 나타내었다. 그림에서 보듯이, 두 경우 모두 유사한 J-t 특성을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 누설전류의 값은 경우 1 volt에서 10⁻⁹ - 10⁻⁷ A/cm² 정도이고 MOD의 경우 이 값은 비슷한 두께를 갖는 sol-gel PZT박막과도 비슷한 값이다.

Fig. 6의 결과는 J-V 측정의 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 7에 Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) 기판을 사용하여 제조한 La₂Ti₂O₇ 박막 커패시터의 분극특성의 측정 결과를 1000°C 산소분위기에서 열처리한 시편에

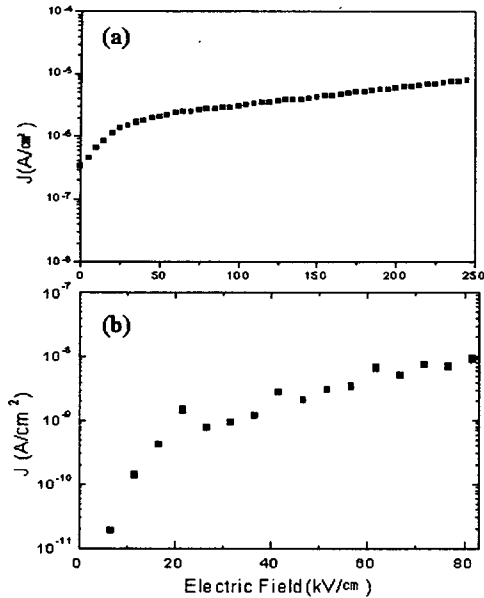


Fig. 6 Current versus voltage characteristics of (a) Pt/LTO/Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) annealed at 90 °C : sol-gel (b) Pt/LTO/Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) annealed at 1000 °C : MOD

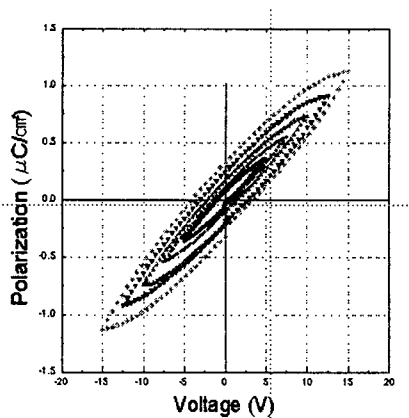


Fig.7 Polarization versus applied voltage hysteresis loops obtained for Pt/LTO/Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) thin film capacitor annealed at 100 °C for 2 hours in oxygen

대하여 나타내었다. ±15 volt 의 pulse를 가하였을 때, 잔류분극(2Pr) 값은 약 1 μC 미만의 낮은 값을 나타내는데 이는 MOD법이 갖는 가장 큰 단점이라

고 할 수 있는 균열 때문에 충분한 분극이 일어나지 못했기 때문인 것으로 보인다.

4. 결 론

sol-gel법과 MOD법을 이용하여 La₂Ti₂O₇ 박막을 제조할 수 있었다. NMR분석을 통해 acac이 Ti(OⁱPr)₄와의 치환반응으로 stock solution의 안정화를 유도함을 알 수 있었고, XRD분석에서는 La₄Ti₉O₂₇ 이차상을 확인되었는데 이는 MOD법의 경우 제조공정상의 La의 소실로 생각되며 La₂Ti₂O₇ 과 La₄Ti₉O₂₇ 의 결정구조가 비슷하여 SEM사진으로 이차상의 식별이 어려웠다. 누설전류에 있어서는 1 volt에서 10⁻⁹ - 10⁻⁷A/cm² 범위의 값을 나타내었는데 이는 비슷한 두께의 sol-gel PZT 박막과 유사한 값을 얻었으나 분극특성에 있어서는 미세한 micro-crack으로 인한 loop의 불포화 및 낮은 2 Pr값을 나타내었다.

5. 참 고 문 헌

1. Electroceramic Thin Films Part I, MRS Bulletin, June 1996, pp. 49-54.
2. Electroceramic Thin Films Part II, MRS Bulletin, July 1996, pp. 29-32.
3. S. Nanamatsu *et al.*, "A New Ferroelectric La₂Ti₂O₇", *Ferroelectrics*, Vol. 8, 511-513 (1974).
4. Akio Yamamoto AND Shu Kambara, "Structure of the Reaction Products of Tetra-alkoxytitanium with Acetylaceton and Ethyl Acetonacetate" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.79, 4344-4348, 1957
5. A.V. Prasadarao *et al.*, "Sol-gel synthesis of Ln₂Ti₂O₇", *J. Mat. Res.*, 7[10], 2859-63, 1992.
6. S. J. Jeon *et al.*, "Crystallization and Dielectric Properties of La₂Ti₂O₇ Thin Films by Metalorganic Decomposition", *J. Koren. Phy. Soc.*, Vol. 32, 1657-1659, 1998