

Bi₄Ti₃O₁₂ 박막의 제작과 그 특성에 관한 연구

김성진*, 정양희**, 윤영섭*

* 인하대학교 전자재료공학과, ** 여수대학교 전기 및 반도체 공학과

Tel. 032-873-1345, Fax. 032-875-5882

Preparation of A Bi₄Ti₃O₁₂ Thin Film and Its Electrical Properties

Sung Jin Kim*, Yang Hee Joung**, and Yung Sup Yoon*

* Dept. of Electronic Materials and Devices Engineering, Inha University

Inchon 402-751, Korea

** Dept. of Electrical Engineering, Yosu National University

Yosu City Chonnam 550-250, Korea

Tel. 032-873-1345, Fax. 032-875-5882

Abstract

A Bi₄Ti₃O₁₂ (BIT) thin film is prepared by sol-gel method using acetate precursors and evaluated whether it could be applied to NVFRAM. The drying and the annealing temperature are 400°C and 650°C, respectively and they are determined from the DT-TG analysis. The BIT thin film deposited on Pt/Ta/SiO₂/Si substrate shows orthorhombic perovskite phase. The grain size and the surface roughness are about 100 nm and 70.2 Å, respectively. The dielectric constant and the loss tangent at 10 kHz are 176 and 0.038, respectively, and the leakage current density at 100 kV/cm is 4.71 μA/cm². In the results of hysteresis loops measured at ±250 kV/cm, the remanent polarization (P_r) and the coercive field (E_c) are 5.92 μC/cm² and 86.3 kV/cm, respectively. After applying 10⁹ square pulses of ±5V, the remanent polarization of the BIT thin film decreases as much as about 33% from 5.92 μC/cm² of initial state to 3.95 μC/cm².

I. 서론

최근에 강유전체 박막의 우수한 retention, 빠른 스위칭 속도, 낮은 작동 전압 때문에 비휘발성 메모리인 NVFRAM (Non-volatile Ferroelectric RAM)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[1] 이러한 NVFRAM 적용에 대한 가장 유망한 물질로 PZT 물질이 고려되고 있으나, 이 물질이 Pt 전극위에 성장할 경우, 소위 피로라 불리는 분극 역전의 수가 증가됨에 따라 거시적인 분극 감소가 일어난다고 보고되고 있다.^[2] 이러한 PZT의 피로 문제를 해결하기 위한 대안으로 전도성 산화물전극과^[3] Bi-층상 perovskite 구조를 갖는 SBT (SrBi₂Ta₂O₉)와 BIT (Bi₄Ti₃O₁₂)가 제시되고 있다. 후자의 물질들은 perovskite 층이 Bi₂O₂ 층에 의해 보호를 받고 있기 때문에 피로 특성이 개선된다고 보고되고 있으나 SBT는 750°C~800°C 이상의 높은 결정화 온도를 갖기 때문에 고집적화에 요구되는 stacked 캐패시터 메모리 제작이 어렵다. 그러나 BIT는 상대적으로 낮은 결정화 온도(650°C)를 가지며, 높은 curie 온도(~685°C)로 인한 thermal imprint 효과도 적고, 구성 성분도 2 성분계 (Bi, Ti)로서 제작하기가 용이한 장점을 가지고 있다. 그러나 우수한 특성을

갖는 박막제작이 용이하지 않아 담보상태에 머물러 있고, 이에 따라 NVFRAM 응용에 필수적인 피로특성 등에 대한 연구도 미흡한 실정이다. BIT 박막의 제작에 가장 많이 사용되어온 방법은 sol-gel 법으로 precursor 와 용매의 종류 그리고 이들의 비에 따라 특성이 현저하게 달라지지만, 그 동안은 nitrate 계의 precursor 를 사용하는 방법이 주류를 이루어왔기 때문에 precursor 의 변화에 따른 박막 특성에 대한 연구도 부족하였다.

따라서, 본 연구에서는 그 동안 주로 사용되었던 nitrate 계 precursor 대신에 acetate 계의 precursor 를 선택하여 최적의 sol-gel 법을 확립한 후, BIT 박막을 제작하여 그 물성과 NVFRAM 소자의 응용에 필수적인 피로특성 등의 전기적 특성을 조사하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 사용된 출발물질로는 Bi acetate [Bi(CH₃CO₂)₃, Strem], Ti (di-isopropoxide) bis (acetylacetonate) [Ti(CH₃COCHCOCH₃)₂(OC₃H₇)₂, 75% in propanol, Strem] 를 사용하였으며, 용매 및 안정화제로 glacier acetic acid (Acros) 와 H₂O 를 사용하였고, 점도조절을 위해 n-propanol (Acros) 을 첨가하였다. Bi 와 Ti stock solution 은 질소 분위기의 clean bench 내에서 제작하였다. 제작된 coating solution 은 0.2μm filter (Gelman Science) 를 이용하여 거른 후, 회전도포기 (ABLE, AM-4096) 을 사용하여 3000 rpm 에서 30 초 동안 회전시켜 Pt/Ta/SiO₂/Si 기판위에 박막을 형성시켰다. 코팅이 끝나면 110℃ 와 400℃ 에서 각각 5분씩 건조시키고, 600℃ 에서 5분간 preannealing 을 실시하였다. 그 후, 650℃ 에서 30분간 열처리하여 박막의 제작을 완료하였다. 이와 같이 제작된 BIT 박막 위에 직경 0.2 mm 의 상부전극을 증착시켜 평판구조의 캐패시터를 제작하였다.

III. 결과 및 논의

열분해 거동을 조사하기 위해 DT-TG 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 1 에 나타내었다. 340℃ 부근에서 나타나는 발열 peak 는 금속 산화물의 형성에 의한 것이며, 610℃ 에서 나타나는 발열 peak 는 perovskite 상의 생성 때문인 것으로 생

각된다. 이와 같은 분석을 이용하여 drying 온도와 annealing 온도가 각각 400℃ 와 650℃ 인 박막의 열처리 조건을 결정하였다. 또한, 전체적인 중량감소는 대략 24% 정도로 C. J. Kim 등^[4]이 nitrate 계의 precursor 를 이용하여 보고한 약 40% 에 비해 무게 감량 정도가 현저히 줄어든 것이다. 이는 nitrate 계에 비해 acetate 계의 열분해 거동이 공기중에서 좀 더 안정적이라는 것을 나타내는 것이다.

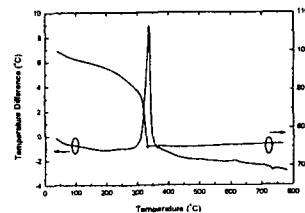


Fig. 1. TGA-DTA curve of BIT gel heat-treated at 80℃

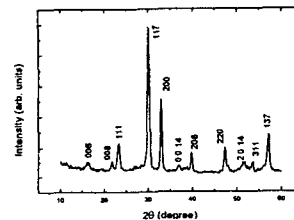


Fig. 2. XRD pattern of BIT thin film annealed for 30 min at 650℃

BIT 박막의 결정화 및 결정의 배향성을 조사하기 위해 650℃ 에서 30분간 열처리한 BIT 박막의 XRD 측정 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. 650℃ 에서 제작된 BIT 박막은 다른 상의 생성 없이 완전한 orthorhombic perovskite 상임을 확인할 수 있었다.

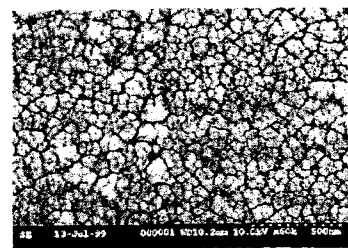


Fig. 3. FE-SEM micrograph of BIT thin film annealed for 30 min at 650℃

Fig. 3. 는 650℃ 에서 30분간 열처리한 BIT

박막의 SEM 표면 사진으로 BIT 박막의 grain 은 전체적으로 균일한 분포하고 있으며 비교적 치밀한 구조를 나타내고 있다. 이로부터 본 연구에서 제작된 BIT 박막의 표면상태는 상당히 양호하다고 생각된다.

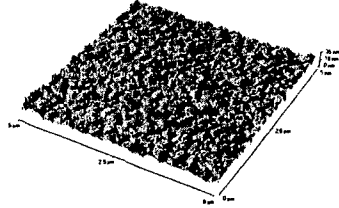


Fig. 4. AFM images of BIT thin film annealed for 30 min at 650°C

표면 거칠기와 같은 표면 상태는 강유전체 박막을 소자에 응용할 경우, 상부전극과 강유전체 박막사이의 계면특성에 영향을 미쳐 전기적 특성 등에 영향을 미칠 수 있는 중요한 요소이다. 본 연구에서는 BIT 박막의 표면 거칠기를 정량적으로 분석하기 위해 AFM 을 이용하였으며, 그 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. AFM 으로 측정된 BIT 박막의 표면 거칠기는 약 70.2Å 이었으며, 비교적 치밀한 형상을 나타내었다. 이 결과는 C. J. Kim 등^[4]이 acetate 계의 precursor 를 사용하여 보고한 83Å 에 비해 우수한 값이다.

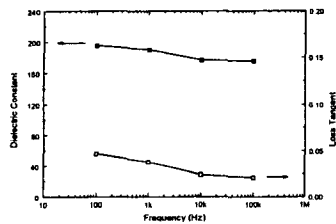


Fig. 5. Dielectric permittivity and loss tangent as a function of frequency for the BIT thin film

650°C 에서 30분간 열처리된 BIT 박막의 주파수에 따른 유전특성을 Fig. 5 에 나타내었다. 10kHz 의 주파수에서 비유전률과 유전손실은 각각 176 과 0.038 이었다.

강유전체 박막을 NVFRAM 에 응용할 경우, 잔류분극의 크기가 충분히 큰 강유전상을 가지는 물질이 적합하다. Fig. 6 은 ±250 kV/cm 에서 측정된 BIT 박막의 이력곡선을 나타낸 것이다. BIT 박막의 잔류분극 (P_r) 과 항전계 (E_c) 는 각

각 5.92 μC/cm² 과 86.3 kV/cm 로 비교적 우수한 강유전성을 나타내었다. 잔류분극은 bulk BIT 단결정과 epitaxial 박막에서 관찰된 c-축 분극 (4 μC/cm²) 보다는 조금 크나 a-축 분극 (50 μC/cm²) 보다는 매우 작았다. 항전계는 c-축 배향 (3.5 kV/cm) 이나 a-축 배향 (50 kV/cm) 에 비해 큰 값을 나타내었다. 이는 작은 입자크기의 영향이거나 BIT 박막과 전극간의 열팽창 차이에 따른 stress 때문인 것으로 생각된다.

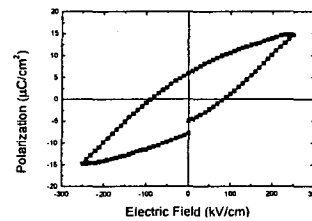
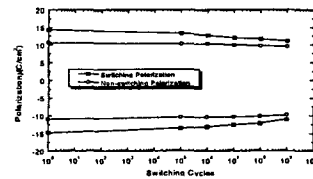
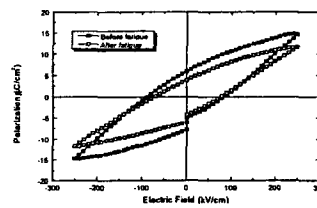


Fig. 6. Hysteresis loop of BIT thin film



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Fatigue characteristics of BIT thin film on 50 switching cycles and (b) Hysteresis loops before and after fatigue

강유전체 박막을 NVFRAM 에 응용할때, 반복되는 읽기/쓰기 횟수가 증가함에 따라 전기적 스트레스를 받은 강유전체 박막의 분극량이 감소되는 피로현상이 가장 중요한 문제로 대두되고 있다. 따라서, 강유전체 박막에 대한 피로특성의 연구는 NVFRAM 응용에 필수적이다. Fig. 7 (a)

에 BIT 에 $\pm 5V$ 의 사각펄스 (square pulse) 를 인가하여 분극반전횟수에 대한 switched polarization (P^*) 과 non-switched polarization (P') 값을 나타내었고, 피로현상 전, 후의 이력곡선을 Fig. 7 (b) 에 나타내었다. Switched polarization 과 non-switched polarization 값은 10^9 회까지 점진적으로 감소하는 추세를 나타내었으며, 잔류분극 (P_r) 은 초기상태의 $5.92 \mu C/cm^2$ 로부터 10^9 회에서는 $3.95 \mu C/cm^2$ 로 약 33% 정도 감소하였다. 이와 같은 결과는 3×10^8 회에서 잔류분극이 초기값의 약 60% 감소한 결과를 보여준 A. Kakimi 등^[5]의 연구보다는 우수한 것이지만 NVFRAM 에 응용하기에는 다소 미흡한 결과이다. 따라서, 추후 박막제작법 등에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

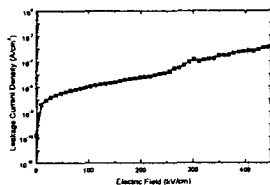


Fig. 8. Leakage current density of BIT thin film

Fig. 8 는 BIT 박막의 누설전류밀도를 나타낸 것으로 100 kV/cm 의 전기장에서 누설전류밀도는 $4.71 \mu A/cm^2$ 이었는데, 이는 NVFRAM 에 응용하기에는 다소 높은 값이다. BIT 박막의 경우, annealing 과정 중에 발생한 Bi 와 산소공공들이 전도에 기여하여 누설전류특성을 저하시키는 것으로 알려져 있으므로 누설전류특성의 개선을 위해서는 도너도핑 (donor doping) 등에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

IV. 결론

Acetate 계 precursor 를 이용한 sol-gel 법으로 BIT 박막을 제작하여, 구조적 특성 및 전기적 특성에 대해 조사하였다. 각각 400°C 와 650°C 로 건조와 열처리하여 BIT 박막을 제작하였다. SEM 과 AFM 측정으로부터, BIT 박막의 입자크기가 약 100 nm 이고 표면거칠기가 약 70.2Å 으로, 비교적 균일하고 치밀한 표면형상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 10 kHz 의 주파수에서 비유전률과 유전손실은 각각 176 과 0.038 이었으며, ± 250 kV/cm 에서 이력곡선을 측정된 결과, 잔류분극

(P_r) 과 항전계 (E_c) 는 각각 $5.92 \mu C/cm^2$ 과 86.3 kV/cm 로 비교적 우수한 강유전성을 나타내었다. NVFRAM 응용에 가장 중요한 문제중의 하나로 제기되고 있는 피로특성을 조사하기 위해 $\pm 5V$ 의 사각펄스를 인가하여 분극반전횟수에 대한 switched polarization (P^*) 과 non-switched polarization (P') 값과 피로현상 전, 후의 이력곡선을 조사하였다. Switched polarization 과 non-switched polarization 값은 10^9 회까지 점진적으로 감소하는 추세를 나타냈으며, 잔류분극 (P_r) 은 초기상태의 $5.92 \mu C/cm^2$ 로 부터 10^9 회에서는 $3.95 \mu C/cm^2$ 로 약 33% 정도 감소하였다. 또, BIT 박막의 누설전류밀도는 100 kV/cm 의 전기장에서 $4.71 \mu A/cm^2$ 로 측정되었다. 피로특성이나 누설전류밀도는 NVFRAM 에 응용하기에는 다소간 미흡한 결과이나, annealing 과정에서 발생할 수 있는 Bi 나 산소공공의 생성을 억제할 수 있는 도너도핑 및 박막제작기술 등에 대한 연구를 수행한다면 보다 우수한 특성을 나타내는 박막을 제작할 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] S. Sinharoy and H. Buhay, D. R. Lampe and M. H. Francombe, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 10, pp. 1554~1561 (1992)
- [2] Q. Jiang, W. Cao and I. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, pp. 211~215 (1994)
- [3] Chandra S, Desu and Ramakrishna Vedualm, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 541 pp. 71~76 (1999)
- [4] C. J. Kim, C. W. Chung and K. S. Lee, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 493, pp. 255~260 (1998)
- [5] A. Kakimi, S. Okamura, S. Ando and T. Tsukamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 9B, pp. 5493~5497 (1995)