

졸-겔법에 의한 주개 이온이 도핑된 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 제조 및 특성
(Preparation and Characterization of Donor-Doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
Thin Films by Sol-Gel Method)

창원대학교 김중국, 김상수, 최은경, 김진홍, 김진수, 송태권

강유전체 박막의 비휘발성 메모리 소자(FeRAM)로의 응용을 위해서는 낮은 항전계(E_c), 높은 잔류분극(P_r) 및 피로가 나타나지 않는 특성이 요구되어 진다. 강유전 특성을 가진 물질 중 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)는 높은 잔류분극 ($2P_r = 20\sim 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$), 상대적으로 낮은 공정온도 ($500\sim 600^\circ\text{C}$) 등의 장점을 가지고 있으나, 전극으로 백금(Pt)을 사용하는 경우 $10^6\sim 10^8$ 주기의 읽기/쓰기를 반복한 후에 분극이 현저히 떨어지는 피로 특성을 나타내어 소자로의 응용에 문제점을 일으키고 있다.

최근 비스무스 층 구조를 가진 강유전 물질은 읽기/쓰기 반복에 의한 피로 특성을 나타내지 않아 많은 관심을 가지고 연구되어지고 있으며, 이중 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 는 b 방향에 대한 자발분극 값(P_s)이 $45\sim 50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에 이르는 높은 값임에도 불구하고, 불안정한 Bi 및 Ti 이온에 의한 결합에 의해 높은 누설 전류 및 잔류 분극 값이 낮게 나타나는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 연구에서 다양한 금속 산화물의 첨가가 강유전 특성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법 중의 하나로 인식되어지고 있다. 본 연구에서는 주개 이온인 vanadium(V^{5+})가 도핑된 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막을 졸겔법으로 제조하여, 도핑량에 따른 미세구조 및 전기적 특성의 변화를 고찰하였다.

비스무스 및 타이타늄의 출발물질로는 bismuth nitrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)와 titanium iso-propoxide($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)를 사용하였으며, 도핑 물질인 바나듐의 출발물질로는 vanadium oxytripropoxide($\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)를 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol (2-MOE)을 사용하였고, 금속 알콕사이드의 안정화를 위한 킬레이팅 에이전트로 acetylacetone (acac)을 사용하였다.

Bismuth nitrate는 열처리 시 비스무스의 휘발을 고려하여 20 mol% 과량 첨가하여 용매인 2-MOE에 40°C 에서 2시간 동안 교반하면서 용해하여 비스무스 용액을 제조하였다. 이와는 별도로 glove 박스 내에서 용매인 2-MOE에 킬레이팅 에이전트인 acac를 첨가하여 1시간 교반 후 titanium iso-propoxide 및 vanadium oxytripropoxide를 첨가하여 상온에서 2시간 교반하여 Ti-V double 알콕사이드를 준비하였다. 비스무스 용액에 준비된 Ti-V double 알콕사이드를 천천히 떨어뜨려 0.1 M의 최종 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 2일 정도 숙성한 후 박막제조용 졸로 사용하였다. 박막 증착용 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였으며, 스펀코팅 방법으로 박막을 제조하였다. 제조된 박막은 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로 최종 열처리하여 미세구조의 변화를 관찰하였으며, 바나듐 도핑량에 따른 강유전 특성의 변화는 700°C 에서 열처리된 시편으로 비교하였다.

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 열처리 온도에 따른 미세구조는 600°C 까지는 등근 입자로 이루어져 있었으며, $650, 700^\circ\text{C}$ 에서는 등근 입자 모양은 관찰되지 않고, 막대모양과 평판상 만이 공존하는 형상을 나타내었다. XRD 분석에서는 바나듐 도핑량에 관계없이 모든 시편에서 비스무스 층형 구조를 나타내었으며, 측정오차 범위 내에서는 제2상이 관찰되지 않았다. 상부 전극으로 금을 코팅하여 측정되어진 강유전 이력특성 평가 결과 $2P_r$ 값 및 $2E_c$ 값은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 경우 각각 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $103 \text{ kV}/\text{cm}$ 였으며, 바나듐이 3 mol% 도핑된 박막의 경우 $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $104 \text{ kV}/\text{cm}$ 의 값을 나타내었다. 그리고 읽기/쓰기 반복에 의한 피로특성 분석결과 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 경우에는 3×10^{10} 횟수 동안 약 30%정도의 특성 감소가 일어났으며, 바나듐이 3 mol% 도핑된 박막의 경우에는 약 15% 정도의 특성 감소가 일어났다.

본 연구는 2000년도 한국학술진흥재단의 대학부설 중점연구소지원(KRF-2000-005-Y00070)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.