

MOD법을 이용한 BNdT박막의 제조 및 특성 연구

The Preparation and Characterization of BNdT Thin Films by MOD Process

김기범, 장건익

(Ki-Beom Kim and Gun-Eik Jang)

Abstract

Ferroelectric $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNdT) thin films with the composition ($x=0.75$) were prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrate by metal-organic deposition. The electrical and structural characteristics of BNdT thin films were investigated to develop ferroelectric thin films for capacitor layers of FRAM. After spin coating, thin films were annealed at 650°C for 1hour in oxygen atmosphere. Scanning electron micrographs showed uniform surfaces composed of rod-like grains. The $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) thin film capacitors with a Pt top electrode showed better ferroelectric properties. At the applied voltage of 5V, the dielectric constant (ϵ_r), dissipation factor ($\tan \delta$), remanent polarization ($2P_r$) and nonvolatile switching charge of the $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) thin films were about 346.7, 0.095, $56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $38 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ respectively. Also the capacitor did not show any significant fatigue up to 8×10^{10} read/write switching cycles at a frequency of 1MHz.

Key Words : Ferroelectric BNdT($\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) thin films, MOD method, Dielectric constant, Remanent polarization, Fatigue

1. 서 론

최근에 정보화 시대를 맞이하여 현대과학기술의 집약체라고 할 수 있는 지성형 극미세 전자기계 디바이스(MEMS)의 핵심부품인 센서, 마이크로 액추에이터 박막, 마이크로 통신용 유전체 공진자 또한 차세대 메모리 디바이스(Ferroelectric Random Access Memory : FRAM)에 페로브스카이트 구조의 여러 강유전체가 핵심적으로 활용되면서 강유전체에 대한 연구·개발이 크게 고조되고 있다. 이중 FRAM은 저장된 정보가 전원이 꺼져도 휘발되지 않으며(nonvolatile memory) 고속동작이 가능하기 때문에 휴대 정보기기의 메인 메모리나 외부 기억장치를 대체할 유력한

후보로 주목되고 있다. 비휘발성램 적용에 있어서 아주 잘 알려져 있는 lead zirconate titanate (PZT)[1]는 만족할 만한 높은 잔류분극력과 적은 구동전압, 낮은 공정온도 등에 유리한 점을 가지고 있으나 분극피로 현상(Fatigue)과 이식현상(imprint)과 같은 문제점을 나타내었다. 산화물 전극을 이용하여 PZT의 분극피로 문제는 일부 해결되고 있으나[2], 일반적으로 복잡해진 제조법과 산화물 전극 사용에 따른 누설전류의 증가 경향을 보이고 있다. 이후 Strontium bismuth titanate(SBT)[3]와 최근에 발견된 lanthanum을 첨가한 bismuth lanthanum titanate (BLT)[4]는 현재 특별한 fatigue 문제가 발생하지 않는 것으로 보고되고 있으나 SBT 경우 공정온도가 높은 점과 BLT는 아직 구체적인 결과가 많이 보고 되지 않은 점이 단점으로 지적되고 있다.

본 연구에서는 조성 조절이 용이한 MOD법을 이용, BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)의 Lanthanum을 Neodymium로 치

충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 개신동 산 48번지 충북대학교,
Fax : 043-274-8925
E-mail : gaias76@korea.com)

환한 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막을 제조하고 이것에 따른 강유전성 변화를 체계적으로 연구, 조사하고자 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1 BNdT박막의 제조

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$)의 출발 물질로는 Bi-acetate [$\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$], Nd-acetate [$\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3$] 그리고 Ti-ethoxide [$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]를 사용하였으며, 용매로는 acetic acid [CH_3COOH]와 pyridine [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]을 사용하였다. 먼저 Bi-acetate와 Ti-ethoxide를 acetic acid와 pyridine에 용해 시킨 후 Nd-acetate을 첨가하여 BNdT전구체 용액을 제조하였다. 용액의 전체 농도는 0.05mol/l 가 되도록 조정하였다. 이렇게 제조된 BNdT전구체 용액은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 2,500rpm으로 30초간 스핀 코팅 시킨 후, 250°C에서 약 10분간 hot plate위에서 건조시켰다. 유기물의 제거를 위해 산소분위기 하에서 다시 400°C에서 30분간 중간 열처리를 하였으며, 이후 650°C의 산소 분위기에서 1시간 동안 최종 열처리하였다. 이러한 과정을 수회 반복하여 두께가 약 2,100Å인 BNdT박막을 제조하였다. 전기적 측정을 위하여 BNdT박막 위에 상부전극인 Pt를 스퍼터링법으로 증착한 후 650°C의 산소 분위기에서 30분 동안 후열 처리하였다.

2.2 BNdT박막의 특성 분석

박막의 결정화 특성을 고찰하기 위해 X-ray diffraction(XRD) 분석을 하였으며, 박막의 미세구조와 결정립 형성 여부 등을 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM) 분석을 하였다. 상부 전극(Pt)은 직경이 0.2mm인 metal mask를 사용하여 DC Sputtering으로 증착하였다. 박막의 전기적 특성은 metal-ferroelectric-metal(MFM) capacitor 구조에서 행하여 졌다. 조성에 따른 정전용량 및 유전손실은 HP4194A Impedance Analyzer로 측정하였다. 강유전 특성에 관한 P-E(Polarization-Electric Field) 이력 곡선, Fatigue등은 Radiant사의 RT-66A를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 여러온도(400~650°C)에서 1시간 열처리한 BNdT박막의 XRD분석 결과이다. 이것은 BLT박막의 XRD패턴[4]과 유사한 형태를 보이고 있고,

BNdT 또한 주피크로 (117)배향을 갖는 것을 보아 La 대신 Nd의 치환이 잘 이루어지며 결정화도 역시 잘 된다는 것을 유추할 수 있다.

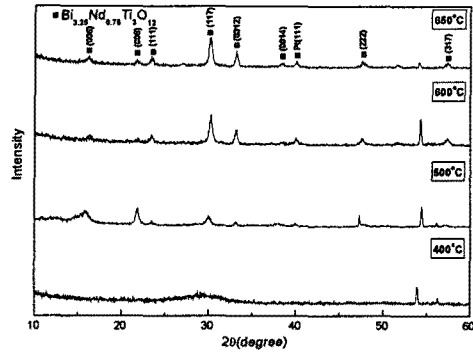


그림 1. 여러온도에 따른 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 X선 회절 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films at different temperatures.

그림 2는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착시킨 후 650°C에서 1시간 열처리한 박막의 SEM분석 결과이다. 650°C에서 열처리한 박막의 미세구조는 주로 rod-like 구조의 grain들로 형성되어 있었다.

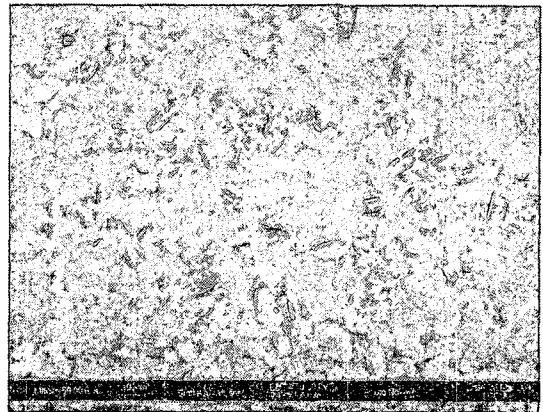


그림 2. 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 SEM사진.

Fig. 2. SEM image of thin films annealed at 650°C for 1hour.

그림 3은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 유전손실인자(Dissipation factor) 측정 결과이다. 유전 손실은 100kHz에서 0.095을 나타내었다.

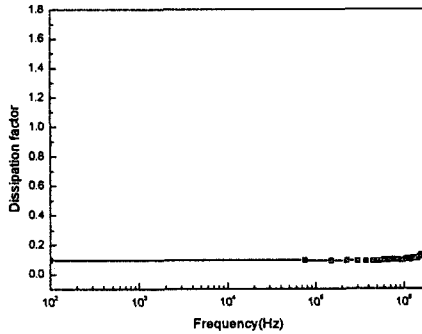


그림 3. 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 유전손실인자.

Fig. 3. Dissipation factor of Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ thin film annealed at 650°C for 1hour.

그림 4는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 유전상수를 나타내고 있다. 100kHz에서 측정된 유전상수는 346.7였다.

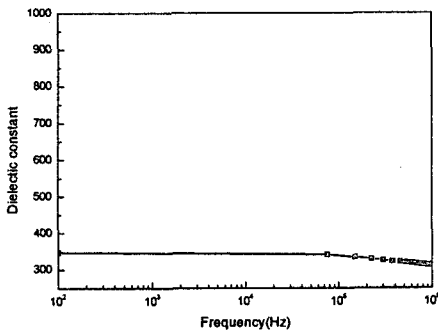


그림 4. 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 유전 상수.

Fig. 4. Dielectric constant of Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ thin film annealed at 650°C for 1hour.

그림 5는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{3.75}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 정전용량-인가전압(C-V, capacitance-voltage)특성의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5는 전형적인 강유전체에서 관찰되는 비선형적인 나비모양(nonlinear butterfly shape)을 보여주고 있다. 강유전체의 C-V곡선에서 최대정전용량(Cmax)와 최소정전용량(Cmin)의 차이는 분역벽 이동(domain wall motion)이 강유전 분극값(ferroelectric polarization)에 기여하는 정도를 의미한다.

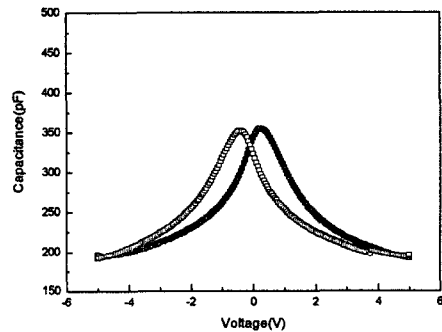


그림 5. 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{3.75}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 정전용량-인가전압(C-V)특성의 변화.

Fig. 5. Change of capacitance-voltage properties of Bi_{3.75}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ thin film annealed at 650°C for 1 hour .

그림 6은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 650°C에서 1시간 열처리한 Bi_{3.75}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 분극-전기장 이력곡선(ferroelectric polarization-electric field hysteresis loops)이다. 이 그림으로부터 5V에서 측정된 2Pr값은 대략 56 μC/cm²으로 나타났다.

그림 7은 650°C에서 1시간 열처리한 BNdT 박막의 5V bipolar voltage bias에서 측정된 비휘발성 분극(non-volatile polarization) 변화 결과이다. 그림 7에서 볼 수 있는 것처럼 650°C에서 1시간 열처리한 시편은 8×10¹⁰ cycle까지 비휘발성 분극이 감소하지 않은 우수한 피로 특성(fatigue characteristics)을 나타내었다. 또한 nonvolatile swiching charge[i.e.(+P*r)-(+P*r) or (-P*r)-(-P*r)]는 대략 38 μC/cm²의 높은 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

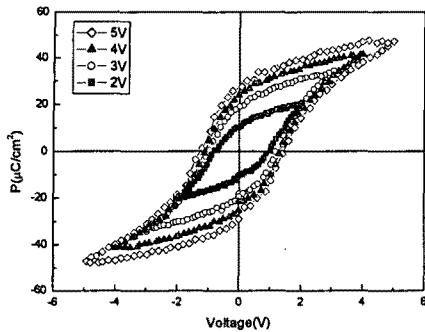


그림 6. 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 P-E이력곡선.

Fig. 6. Ferroelectric polarization-electric field hysteresis loops of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film annealed at 650°C for 1hour.

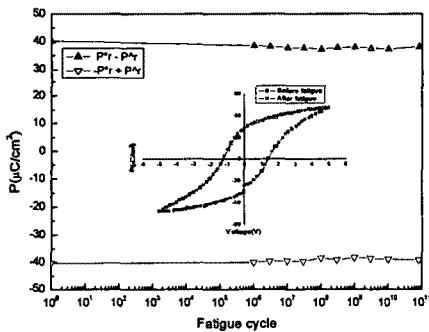


그림 7. 650°C에서 1시간 열처리한 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 fatigue특성.

Fig. 7. Fatigue property of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film annealed at 650°C for 1hour.

4. 결론

MOD법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si기판에 스퍼코팅하고 650°C에서 1시간 동안 열처리하여 약 2100Å 두께의 $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$)박막을 제조하였다. 본 연구의 주요 결론은 다음과 같다.

1. $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 박막은 X-선 상대 회절

강도와 SEM사진상에서 나타난 것처럼 650°C에서 결정화가 잘 이루어 졌다.

2. Pt/Ti/SiO₂/Si기판 위에 증착한 후 650°C에서 열처리한 $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 박막은 우수한 강유전 특성을 얻을 수 있었다. 유전상수와 손실계수는 각각 346.7, 0.095이었고, 2Pr값은 ±5V의 범위에서 대략 56 μC/cm²였다.

3. Pt/Ti/SiO₂/Si기판 위에 증착한 후 650°C에서 열처리한 $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 박막은 8×10^{10} switching cycle까지 fatigue가 관찰되지 않았다.

이상의 결과들로부터 BNdT($\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 박막은 XRD와 SEM을 통해서 650°C에서 결정화가 잘 이루어지는 것을 알 수 있었다. 또한 특성에 있어서는 5V 인가 시 saturation이 잘된 P-E이력곡선을 얻었으며 이때의 2Pr값은 대략 56 μC/cm²였다. 또한 8×10^{10} cycles동안 분극피로현상이 관찰되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 2001년 지역대학우수과학자 연구지원 사업비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. (과제번호 : R05-2001-000-00848-0)

참고 문헌

- [1] Bo-Ping ZHANG, Takashi II JIMA, Gang HE and Norio SANADA, "Preparation and Ferroelectric Properties of PZT Thin Films Using a Chemical Solution Deposition Process", Journal of the Ceramic Society of Japan, V109 N.4, p. 299, 2001.
- [2] C.W. Law, K.Y. Tong, J.H. Li, K. Li and M. C. Poon, "Effect of oxygen content and thickness of sputtered RuOx electrodes on the ferroelectric and fatigue properties of sol-gel PZT thin films", Thin Solid Films, Volume 354, Issues 1-2, p. 162, 8 October 1999.
- [3] T. Li and S. B. Desu, "Fatigue-free $\text{SrBi}_2(\text{TaxNb}_{1-x})_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films", Materials Science and Engineering B, Volume 34, Issue 1, p. 14, October 1995.
- [4] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu and T.W. Noh, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-voltage memories", Nature, V401, p 682, 1999.