

Neodymium이 첨가된 Bi₄Ti₃O₁₂ 강유전체 박막의 유전 특성

권현을, 남성필, 이상현*, 배선기**, 이영희
 광운대학교, 선문대학교*, 인천대학교**

The Dielectric Properties of Bi₄Ti₃O₁₂ Ferroelectric Thin Films Doping Neodymium

Hyun-Yul Kwon, Sung-Pill Nam, Sang-Heon Lee*, Seon-Gi Bae**, Young-Hie Lee
 Kwangwoon University, SunMoon University*, Incheon University**

Abstract - Ferroelectric Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂(BNdT) thin films were proposed for capacitor of FeRAM. The BNdT thin films were grown on Pt/Ti SiO₂/P-Si(100) substrates by the RF magnetron sputtering deposition. The dielectric properties of the BNdT were investigated by varying post-annealing temperatures. Increasing post-annealing temperature, the (117) peak was increased. An increase of rod type grains of BNdT films with increasing post-annealing temperature was observed by the Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM). The dielectric constant and dielectric loss of the BNdT thin films with post-annealing temperature of 700°C were 418 and 0.37, respectively.

고려하여 Bi₂O₃를 15wt% 과잉첨가 하였다. 혼합 분쇄한 시료를 24시간동안 건조 한 후 5wt%의 PVA를 첨가하여 알루미늄 유막에 넣어 혼합 분쇄한 다음 750°C에서 2시간동안 하소 후 100mesh의 체로 체치기를 하였으며, 원통형 금형(φ=2 inch)에 넣고 0.8 ton을 가해 성형하여 BNdT 타겟을 제조하였다. 증착 전 초기 진공(base pressure)은 1×10⁻⁶Torr 이하였으며 작업 압력은 1×10⁻²Torr로 유지하였다. RF 인가 전력은 80W로 설정하였고, Ar/O₂ 분압 비는 4/1로 유지하였다. 증착 조건은 표 1에 나타내었다. 증착된 BNdT 박막은 전기로를 이용해서 진공에서 600°C에서 700°C까지 10분간 열처리 하였다. 기판은 유전 특성의 측정을 위하여 Pt/Ti/SiO₂/Si의 기판을 사용하였고, 불순물 제거를 위하여 Three Chloro Ethylene(TCE), 아세톤, 에탄올, 이온 제거 증류수(D.I.water)를 이용하여 세척하였다.

1. 서 론

최근 휴대형 정보통신기기의 발전이 급속도로 이루어짐에 따라 저소비 전력과 소형화, 비휘발성 등의 특징을 갖는 FeRAM에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 현재 활용되고 있는 FeRAM은 1T-1C형으로써 DRAM과 구조면에서 비슷한 한 개의 Transistor와 한 개의 Capacitor로 이루어져 있다.

현재까지 FeRAM 제작을 위한 캐패시터 물질 중에서 페로브스카이트 결정구조를 갖는 PZT(Pb(Zr,Ti)O₃)[1]와 비스무스 층상구조를 갖는 SBT(SrBi₂Ta₂O₆)[2]에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 여러 가지 면에서 문제점이 제기되고 있다. PZT는 전극과의 접촉면에서 피로문제점이 발생하며, SBT는 피로문제에 관한 특성을 향상시켰으나, 높은 공정온도와 제조시간으로 인한 재료의 단가가 높아지는 재료의 단가가 높아지는 경제적인 단점을 보이고 있다.

이러한 재료의 단점을 극복하기 위하여 최근 몇 년 동안 BLT(Bi_{4-x}La_xTi₃O₁₂)[3]라는 재료의 연구가 활발하게 진행되었다. 또한 BLT의 연구의 증가와 함께 Lanthanide 계열의 치환이 활발하게 연구되고 있다.[4-6] 본 실험에서는 낮은 공정온도와 누설전류 값을 갖는 BLT 재료에서 La를 Nd으로 치환하여 MFM 캐패시터 구조를 형성하였으며, 후열처리에 따른 구조적 특성 및 유전 특성에 대해 조사하였다.

2. 실 험

2.1 BNdT 강유전체 박막의 제조

본 실험에서는 BNdT 박막의 증착을 위해서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 500°C의 기판온도에서 증착하였다. BYT 타겟은 출발원료로 Bi₂O₃(순도 99.9%), La₂O₃(순도 99.9%), TiO₂(순도 99.9%) 분말을 각 조성에 맞추어 평량 한 후 분산매로서 에틸알코올과 지르코니아 불을 이용하여 불밀을 수행하였다. 평량 시 Bi의 휘발을

표 1. BNdT 박막의 증착 조건

Material	BNdT
RF power	80W
증착 시간	1hr.
기판 온도	500°C
기판 거리	80mm
분압비(Ar/O ₂)	20sccm/5sccm
초기 진공도	1×10 ⁻⁶ Torr
작업 진공도	1×10 ⁻² Torr

2.2 BNdT 박막의 특성 분석

BNdT 박막의 결정성 평가를 위하여 XRD(*CuKα*, λ=1.541Å)를 이용하여 θ-2θ scan mode로 스캔하였다. 그리고 FE-SEM을 이용해 BYT 박막의 미세 구조 및 표면 형상에 따른 결정립 형성 여부 등을 관찰하였으며 alpha-step과 병행하여 두께를 측정하였다.

박막의 캐패시터 특성을 평가하기 위하여 DC 스퍼터링법을 이용하여 MFM(Metal-Ferroelectric-Metal)형태의 지름이 1mm인 Pd 상부전극을 형성하였으며, HP 4194A를 이용하여 유전상수와 유전손실을 측정하였으며, Radiant RT66A를 이용하여 이력곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 후열처리 온도에 따른 BNdT 박막의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 이것은 BLT 박막의 회절 패턴과 비슷한 회절 패턴을 나타내는 것으로 보아 BTO 박막의 Bi 휘발을 보상하기 위한 La 원소가 Nd로 잘 치환되었음을 알 수 있다.[7] BNdT 박막은 후열처리 온도가 증가함에 따라 (117)면의 성장이 일어남을 알 수 있다. 또

한 700°C의 후열처리 온도에서는 (111), (200) 등의 이차상의 증가가 나타났다. 이것은 전기적 특성에서 이차 상에 의한 유전율의 저하 및 유전 손실의 상승에 영향을 줄 것으로 생각된다. 또한 700°C에서는 내부 응력의 증가로 인한 (117) 피크의 이동이 관찰된다. 이것으로 보아 내부 응력의 증가로 인해 이차상의 생성이 증가 된 것으로 생각된다.

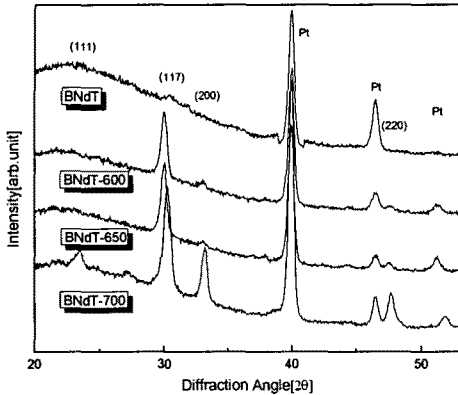


그림 1. 후열처리 온도에 따른 BNdT 박막의 XRD 회절 패턴

그림 2는 후열처리 온도에 따른 BNdT 박막의 표면 사진이다. 일반적인 BTO 계열의 박막에서 (117) 방향의 성장이 나타날 경우 막대모양 grain의 성장이 나타난다고 알려져 있다. BNdT 박막 또한 500°C의 기판 온도로 인해 불규칙적인 막대모양의 입계 성장 모습이 관찰되었다. 후열처리 온도가 증가함에 따라 막대 모양의 grain 성장이 나타났다. 그러나 일반적으로 알려진 완전한 grain 성장 형상이 나타나지 않았다. 이것은 적은 후열처리 시간으로 인한 다소 낮은 grain 성장에 기인한 것으로 생각된다.

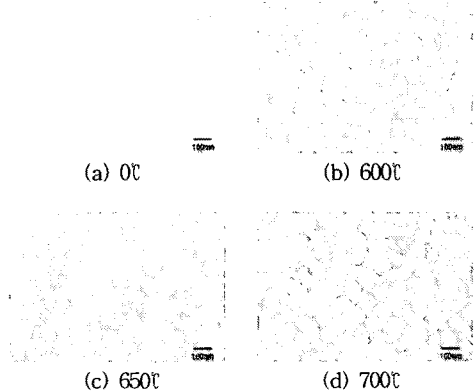


그림 2. 후열처리 온도에 따른 BNdT 박막의 표면

그림 3은 1MHz에서 측정된 BNdT 박막의 유전 상수와 유전 손실이다. 유전율은 BNdT 박막의 구조적인 특성에 기인하여 700°C의 후열처리 온도에서 높은 값을 나타내었다. 이것은 (117) 방향의 성장이 커질수록 유전율 값을 커지는 것은 나타내고, 유전 손실 값은 감소한다는 것을 나타내고 있다.

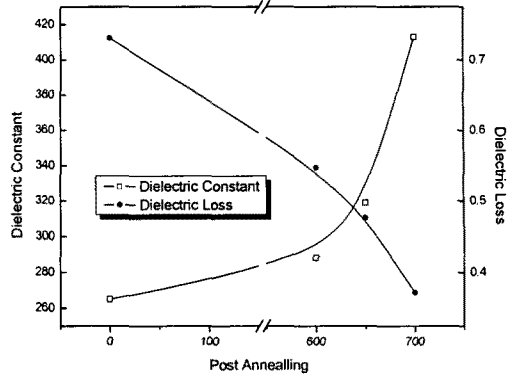


그림 3. 1MHz에서 측정된 BNdT 박막의 유전 상수와 유전 손실

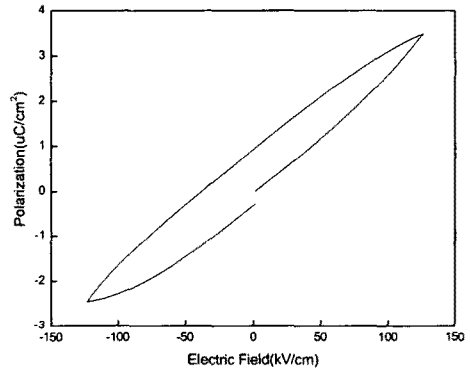


그림 4. 700°C에서 후열 처리한 BNdT 박막의 이력곡선

그림 4는 700°C에서 후열 처리한 BNdT 박막의 이력곡선이다. 5V의 전압을 인가하였을 때 영구 분극 값은 $1\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 작은 값을 측정되었다. 이것은 전기로 열처리로 인한 산소 공공에서의 pinning 현상과 700°C의 후열처리 온도에서 급격히 증가하는 이차 상에 의해 불포화된 이력곡선의 형태와 작은 영구 분극 값을 나타낸 것으로 생각된다. 또한 이력곡선의 'Imprint' 현상이 관찰되었다. 이것은 grain boundaries와 박막과 전극과의 계면에서의 현상으로[8] 불완전한 grain의 성장과 계면에서의 상유전상의 발생에 기인한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서는 RF 마크네트론 스퍼터링 법을 이용해 BNdT 박막을 증착했으며, 후열처리 온도에 따른 구조적 특성 및 유전 특성에 대해서 조사하였다.

1. BNdT 박막은 후열처리 온도가 증가함에 따라 (117) 방향의 성장을 나타내었다.
2. 후열처리 온도가 증가함에 따라 grain 크기가 증가했으며, 막대모양의 성장 현상이 나타났다.
3. 10분간 700°C에서 후열 처리한 BNdT 박막의 유전율과 유전손실은 각각 418, 0.37 이었다.
4. 불완전한 grain 성장에 따라 불포화된 이력곡선이 나타났다.

[참 고 문 헌]

- [1] Bo-Ping Zhang, Takashi Ii Jima, Gang He and Norio Janada, "Preparation and Ferroelectric Properties of PZT Thin Films Using a Chemical Solution Deposition Process", Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 109, pp. 299, 2001
- [2] T.Li and S.B. Desu, "Fatigue-free $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}_9$ ferroelectric thin films", Materials Science and Engineering B, vol. 34, Issue 1, pp.14, 1995
- [3] Kyoung-Tae Kim and Chang-Il Kim, "Effect of bismuth excess on the crystallization of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates", Microelectronics Engineering, vol. 71, Issues 3-4, pp.266, 2004
- [4] Hiroshi Maiwa, Naoya Iizawa, Daichi Togawa, and Takashi Hayashi, "Electrotechnics properties of Nd-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films: A candidate for lead-free thin-film piezoelectrics", Appl.Phys.Lett vol.82, pp. 1760, 2003
- [5] Uong Chon, Ki-Bum Kim, Hyun M. Jang, and Gyu-Chul Yi, "Fatigue-free samarium-modified bismuth titanate ($\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) film capacitors having large spontaneous polarizations", Appl.Phys.Lett, vol. 79, pp. 3137, 2001
- [6] S.W. Kang, S.W. Rhee, "Yttrium-substituted bismuth titanate($\text{Bi}_{4-x}\text{Y}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) thin film for use in non-volatile memories", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 15, pp. 231, 2004
- [7] Kyoung-Tae Kim and Chang-Il Kim, "Effect of bismuth excess on the crystallization of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates", Microelectronics Engineering, vol. 71, Issues 3-4, pp.266, 2004
- [8] Seung bum Hong. "Nanoscale Phenomena in Ferroelectric Thin Films", Kluwer Academic Publishers, pp. 14-16, 2004