

RF 소자를 위한 BNT 재료의 합성과 특성

김성일*, 김용태*, 염민수**, 김익수***

*한국과학기술연구원 시스템연구부

**고려대학교 전기공학과

***삼성전자

초록

본 논문에서는 $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 에 Nd를 치환했을 때 향상되는 강유전체 특성을 sol-gel방법을 이용하여 분석하였다. 이를 위해 10 wt%의 12% 과량의 Bi가 첨가된 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sol-gel 용액을 제작하였다. BNT 박막은 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 스펀 코팅 방법을 이용하여 증착하였으며, 최종 증착된 박막의 조성은 Rutherford backscattering spectroscopy 분석을 이용하여 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 임을 확인하였다. 200 nm 두께의 BNT 박막은 XRD 분석을 통해 (117)방향에서 강한 피크가 나오며, (001) 방향에서 Nd 치환에 따른 효과로 억제된 피크가 나오는 것을 확인하였다. Pt/BNT/Pt 구조를 이용하여 잔류분극을 측정된 결과 7 V에서 $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이 나왔다. 이것은 다른 강유전체 물질인 PZT, SBT, BLT보다 월등히 큰 값이다.

1. 서론

최근에 전원의 공급이 없어도 데이터가 손상되지 않는 비휘발성 메모리로서 강유전체 메모리(ferroelectric random access memory)가 각광을 받고 있다. 기존의 EEPROM, flash memory 등의 비휘발성 소자는 느린 동작속도와 적은 기록가능횟수, 높은 작동전압 등의 단점 때문에 응용범위가 한정되어 있는 반면에 강유전체 메모리는 비휘발성 특성과 더불어 빠른 동작속도, 저전압 동작, 10^{12} 이상의 기록가능 횟수 등의 장점을 가지고 있어서 컴퓨터 주변기기, 휴대용 정보통신 기기, 가전제품, ID-card, 게임기 등 여러가지 용도로 이용 가능하기 때문이다[1]. 현재 가장 일반적으로 사용되는 것은 비교적 박막 형성 특성이 안정하면서도 큰 잔류분극이 얻어지는 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)이다.[1] 그러나 PZT 는 Pt 를 전극으로 이용했을 경우 심각한 피로특성 (fatigue property)이 일어나며, 또한 독성과 휘발성 물질(Pb)을 사용한다는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)와 같은 Bi 층상구조를 가진 새로운 강유전체 물질을 사용하여 피로현상을 해결하려는 연구가 활발해졌다.[2] SBT 는 Pt 전극 위에서 피로특성이 거의 없지만 고온 열처리 과정을 거쳐야 하기 때문에 고집적 강유전체 메모리로서의 개발이 어려운 실정이다.[3] BIT 의 경우, SBT 에 비해 높은 잔류분극 값과 작은 보자력, 낮은 열처리 온도에서 쉽게 결정화되는 특성들을 가진다. 그러나 BIT 는 SBT 와 비슷한 층상 perovskite 구조를 가지지만 피로특성에서 SBT 보다 약한 특성을 가진다. 하지만 BIT 박막에 도핑된 희토류계 원소 (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+})는 박막의 피로현상과 잔류분극 특성을 향상시킨다는

결과가 있었으며, 이러한 원소들 중에서도 Nd^{3+} 가 도핑 되었을 때 Nd^{3+} 이온(1.109Å)의 크기가 La^{3+} 이온(1.160Å)보다 작기 때문에 강유전체 특성을 더욱 향상시킨다고 보고되었다.[4-8] 따라서 본 논문에서는 조성 조절이 가능한 sol-gel 방법을 이용하여 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 Nd-치환형 Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂ (BNT) 박막을 증착하여 구조적 특성과 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

Bi_{4-x}Nd_xTi₃O₁₂의 출발물질로는 Ti[OCH(CH₃)₂]₄(Titanium isopropoxide), [CH₃COCH=C(O)CH₃]₃Nd • xH₂O(Neodymium acetylacetonate hydrate) 그리고 Bi(NO₃)₃ • 5H₂O(Bismuth nitrate pentahydrate)를 사용하였으며, 용매로는 CH₃COOH(acetic acid)을 사용하였고, Ti-isopropoxide의 안정제로서 CH₃COCH₂COCH₃ (acetylacetonone)을 사용하였다. Bi(NO₃)₃ • 5H₂O, [CH₃COCH=C(O)CH₃]₃Nd • xH₂O, Ti[OCH(CH₃)₂]₄의 몰%는 Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂(12% 과량 Bi)에 해당한다. 최종적으로 합성한 BNT 용액의 농도는 10wt%이다. 증착에 사용된 기판은 전기적 특성 분석을 위한 MFM 구조를 형성하기 위해 Pt/TiO₂/SiO₂/Si를 사용하였다. BNT 용액은 스펀코팅 방법을 사용하여 3000 rpm으로 20 초 동안 증착 후 박막의 용매를 제거하기 위해 100°C, 200°C 그리고 500°C 에서 각각 5 분간 순차적으로 건조시켰다. 이 과정을 10 회 반복하였고, 최종적으로 증착된 박막의 두께는 200 nm 이다. 증착 이후에는 박막의 결정화를 위해 가열로를 이용하여 열처리를 하였다. 결정화 온도를 파악하기 위해 O₂ 분위기에서 600°C~750°C 사이에서 30 분간 열처리가 이루어졌다. 또한 선구물질의 열분해 현상을 알아보기 위해, differential thermal analysis(DTA) and thermogravimetry(TG)를 Ar 분위기에서 실온에서 1000°C까지 5°C/min의 증가율로 변화 시키면서 관찰하였다. BNT 박막의 결정 구조는 XRD 를 이용하였으며, 표면 형태는 SEM 을 이용하여 관측하였다. 선구물질과 증착 후 박막의 조성을 비교하기 위해 RBS 로 분석하였다. 전기적 특성 측정을 위해서 증착된 BNT 박막 위에 Pt 전극을 스퍼터를 이용하여 증착하여 MFM(Pt/BNT/Pt) 구조를 만든 다음 전압변화에 따른 분극 특성을 측정하였다.

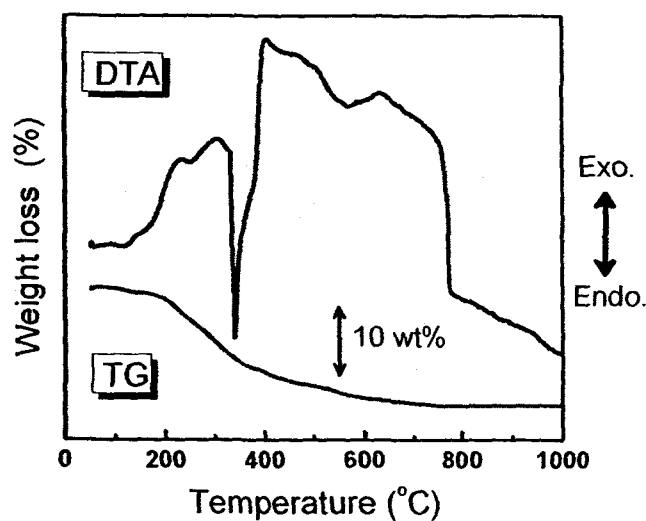


Fig. 1 DTA-TG curves of BNT precursor solution. [Exo:exothermic, Endo:endothermic]

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1 에 BNT 선구물질 용액의 thermogravimetry(TG)와 differential thermal analysis(DTA) 측정결과를 나타내었다. TG 분석으로부터 100°C 부근에서 남아있는 용매의 증발이 일어남을 알 수 있다. 이후 150°C~600°C 영역에 걸쳐 잔류 유기체들의 제거가 일어나면서 BNT 선구물질 용액의 중량 감소가 관측되었다. DTA 측정 결과 330°C에서 흡열반응에 의한 피크가 관측되었으며, 이는 선구물질 용액의 유기물이 분해됨을 나타낸다. 더불어 600°C~700°C 사이에서는 BNT 박막의 결정화가 시작되면서 발열반응에 의한 피크가 관측되었다. DTA-TG 측정 결과로부터 BNT 박막의 열분해와 결정화 과정에 대한 조건을 확보하였으며 이를 토대로 고품질의 BNT 박막을 형성할 수 있었다. 그림 2 는 다양한 열처리 온도에 따른 BIT 박막과 BNT 박막의 x-

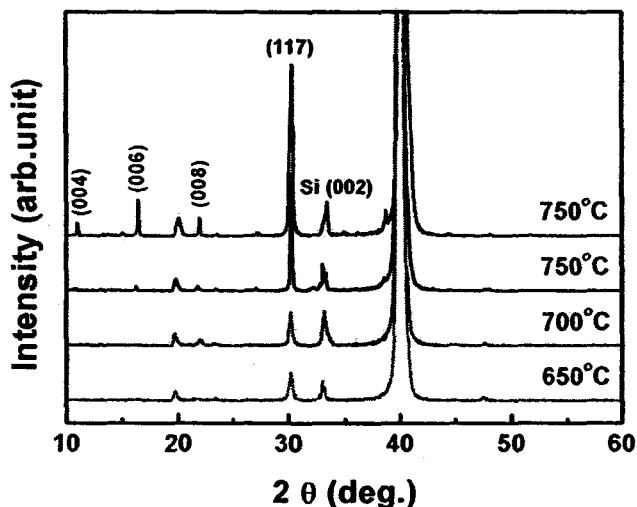


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of BNT films annealed at (a) 650°C, (b) 700°C and (c) 750°C ; (d) BIT/Pt structure annealed at 750°C

선 회절 패턴을 나타내었다. BIT 박막은 강한 (001) 피크와 함께 (117) 방향에서 결정화가 일어남을 알 수 있다. 이에 반해 BNT 박막은 열처리 온도에 상관없이 (001) 피크가 거의 없음을 알 수 있다. 이 결과는 BIT 박막 내에서 Bi 를 치환한 Nd 가 c-축 방향의 결정 성장을 억제하고 있음을 나타내고 있다.



Fig. 3 Surface morphologies of BNT films annealed at (a)650°C, (b)700°C, and 750°C

그림 3 은 650°C, 700°C, 750°C에서 열처리한 BNT 박막의 표면 사진이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 그레인 크기가 50 nm 에서 250 nm 까지 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 그림 4 에 있는 RBS 분석 결과로부터 750°C에서 열처리한 박막의 조성은 본 연구에서 목표로 했던 조성인 $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 임을 알 수 있다. 따라서 650°C와 700°C에서 열처리한 박막의 작은 그레인 크기는 BNT 박막 안으로 혼합되지 않고 남아있던 과량 Bi 가 열처리 과정에서 증발되지 않고 남아있어서 생긴 결과로 생각된다.

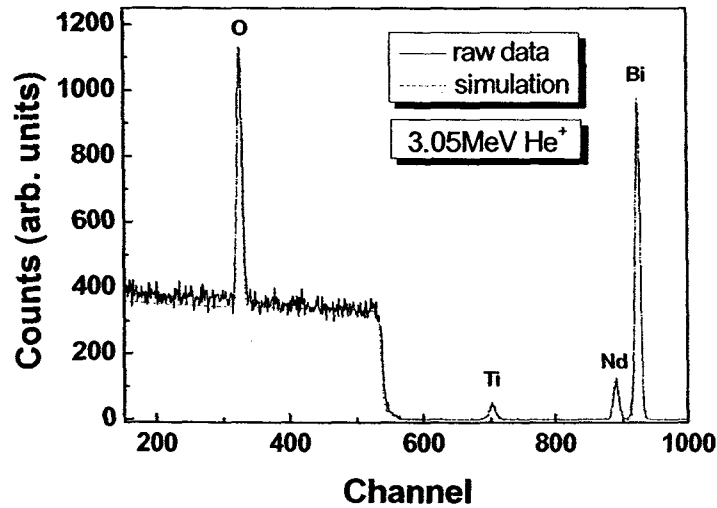


Fig. 4. Rutherford backscattering spectrum of BNT films annealed at 750°C

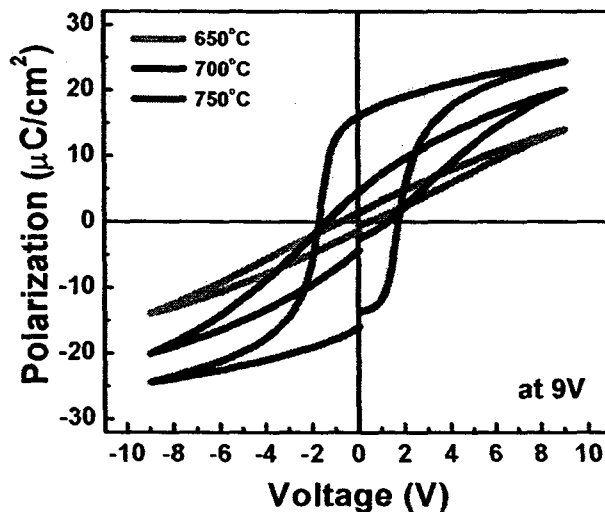


Fig. 5. P-V curves of Pt/BNT/Pt structures annealed at 650°C, 700°C and 750°C

그림 5 는 650°C, 700°C, 750°C에서 열처리한 Pt/BNT/Pt 구조 박막의 P-V 이력곡선을 나타낸 것이다. 650°C와 700°C에서 열처리된 BNT 박막은 9 V 에서 완전히 포화되지 않은 P-V 이력곡선을 나타내며, 매우 작은 잔류분극 값을 가짐을 알 수 있다. 이에 반해 750°C에서 열처리한 BNT 박막은 9 V 에서 완전히 포화됨을 알 수 있으며 잔류분극 값은 7 V 에서 $48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 측정되었다

이것은 SEM 과 RBS 분석결과로부터 알 수 있듯이 BNT 의 커다란 그레인 크기와 화학량론적 구성에서 비롯된 것임을 알 수 있다. 그레인 크기와 잔류분극 값이 서로 비례한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. PZT 와 $PbTiO_3$ 같은 ABO_3 형태의 물질에서는 작은 그레인들이 매우 안정된 단일 도메인적인 박막을 형성하기 때문에 전기장을 가해주어도 전환시키기가 어려운 반면, 커다란 그레인은 다중 도메인적인 구조를 형성하기 때문에 쉽게 전환될 수 있다. 따라서 커다란 그레인으로 구성된 박막은 높은 잔류분극 값을 가지게 될 것이라고 예측된다.

4. 결론

본 논문에서는 $Bi_3Ti_4O_{12}$ 에 Nd 를 치환했을 때 향상되는 강유전체 특성을 분석하였다. 균일한 BNT 선구물질 용액을 sol-gel 방법을 이용하여 합성하였다. $Bi_3Ti_4O_{12}$ 안의 Nd^{3+} 이온은 c-축 방향의 그레인 성장을 억제하여 강유전체 특성을 향상 시킴을 알 수 있었다. $750^\circ C$ 에서 열처리한 $Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti_3O_{12}$ 박막은 완전 포화된 P-V 이력곡선을 보이며 7 V 에서의 잔류분극 값이 $48 \mu C/cm^2$ 로 측정되었다. 이는 제작한 BNT 박막의 열처리효과에 따른 커다란 그레인 크기와 화학량론적 구성 때문이다.

후기

참고문헌

- [1] H. N. Lee, S. Senz, N. D. Zakharov, C. Harnagea, A. Pignolet, D. Hesse, and U. Gosele, Appl. Phys. Lett., vol. 77, pp 3260-3262, (2000).
- [2] M. B. Kelman, L. F. Schloss, P. C. McIntyre, B. C. Hendrix, S. M. Bilodeau, and J. F. Roeder, Appl. Phys. Lett., vol. 80, pp 1258-1260, (2002).
- [3] B. H. Park and T. W. Noh, J. Lee, C. Y. Kim, and W. Jo, Appl. Phys. Lett., vol. 70, pp 1101-1103, (1997).
- [4] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, Nature, vol. 401, pp 682-684, (1999).
- [5] U. Chon, J. S. Shim, H. M. Jang, J. Appl. Phys., vol. 93, pp 4769-4775, (2003).
- [6] H. Maiwa, N. Iizawa, D. Togawa, T. Hayashi, W. Sakamoto, M. Yamada, and S. Hirano, Appl. Phys. Lett., vol. 82, pp 1760-1762, (2003).
- [7] U. Chon, H. M. Jang, M. G. Kim and C. H. Chang, Phy. Rev. Lett., vol. 89, pp 087601, (2002).
- [8] H. Uchida, H. Yoshikawa, I. Okada, H. Matsudai, T. Iijimai, T. Watanabe and H. Funakubo, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 41, pp 6820 (2002)