

**Bi<sub>4-x</sub>Y<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [BYT] 강유전 박막의 강유전 특성**

이의복, 김재식, 배선기\*, 이영희  
광운대학교, 인천대학교\*

**Ferroelectric Properties of Ferroelectric Bi<sub>4-x</sub>Y<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Thin Films**

Eui-Bok Lee, Jae-Sik Kim, Seon-Gi Bae<sup>\*</sup>, Young-Hie Lee  
Kwangwoon Univ., Incheon Univ.<sup>\*</sup>

**Abstract** - Bi<sub>3.25</sub>Y<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>[BYT] ferroelectric thin films were deposited by RF-Sputtering method on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si. We investigated the effects of processing condition (especially post-annealing) on the structural and ferroelectric properties of the BYT thin films. Increasing the annealing temperature, the peak intensity of (117) increased and c-axis orientation decreased. The BYT thin films crystallized well at 600℃ for 30min. No secondary phases observed in the XRD pattern. At annealing temperature of 700℃, the thin films had no cracks and the grain was uniform. The calculated lattice constants of BYT thin films were a=0.539nm, b=0.536nm, c=3.288nm. The remnant polarization of the Bi<sub>3.25</sub>Y<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> capacitor reached 1.8uC/cm<sup>2</sup> at an applied field about 400kV/cm. The BYT thin films can be used as capacitors in Ferroelectric Random Access Memory device.

**2. 실험**

**2.1 BYT 세라믹 타겟 제작**

본 실험에서는 일반소성법을 이용하여 Target을 제작하기 위해 출발원료로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.9%), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.9%), TiO<sub>2</sub>(순도 99.9%) 분말을 각 조성에 맞추어 평량한 후 분산매로서 에틸알코올과 지르코니아 불을 이용하여 불밀을 수행하였다. 평량 시 Bi의 휘발을 고려하여 10wt%를 과잉첨가 하였다. 혼합 분쇄한 시료를 2시간동안 건조한 후 5wt%의 PVA를 첨가하여 알루미늄 유발에 넣어 혼합 분쇄한 다음 750℃에서 2시간동안 하소 후 100mesh의 체로 체치기를 하였으며, 하소한 분말을 원통형 금형(φ=2 inch)에 넣고 0.8ton을 가해 성형하여 1050℃에서 소결하여 BYT 타겟을 제조하였다. 하소한 BYT 분말의 소결온도를 설정하기 위해서 TGA 분석을 하였다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 1100℃에서부터 급격한 무게감소가 나타났기 때문에 1050℃로 정하였다.

**1. 서 론**

최근 정보통신 기술과 시스템 고속화 추세에 따라 고속, 고기능, 저 전력화 된 차세대 고속 메모리의 요구가 더욱 높아지고 있으며 이러한 기능을 수행하기 위한 다양한 차세대 메모리 기술 간의 주도권 경쟁이 치열해지고 있다. 따라서 대용량이면서 저 전력으로 정보 저장 가능하고, 아울러 읽고, 쓰기가 빠른 메모리 소자인 FeRAM이 70년대부터 꾸준히 연구되어 왔으나, 강유전체 재료, 소자 공정, 주변 회로 및 신뢰성 등의 여러 가지 문제점들을 해결하지 못하여 지연되고 있는 실정이다. [1-2]

대표적인 강유전체 재료는 PZT와 Bi 층상구조의 SBT, BLT 등이 있다. 그 중에서 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BIT)에 La를 치환시킨 BLT 박막은 우수한 피로특성을 보이며, 기존의 SBT 박막과 비교하여 낮은 결정화 온도와 비교적 높은 잔류 분극 값을 가지고 있다는 장점으로 인하여 SBT를 대체할 수 있는 재료로 주목을 받고 있다. 그러나 BLT 강유전체 박막은 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>와 같이 이방성의 강유전체 특성을 가지고 있기 때문에 다양한 공정 조건, 화학량론적 조성, 하부 기판 등의 변화에 따라 결정 성장 기구가 매우 민감하게 작용하는 물질로 알려져 있으며 이러한 결정 성장에 따라 전기적 특성이 변화한다. 이러한 이방성이 큰 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>의 전기적 분극 값을 개선시키기 위한 대안으로 La 이외에 다른 희토류 이온을 치환시키는 연구가 진행되고 있다. [3-5]

본 실험에서는 강유전체 BIT 박막에서 Bi<sup>3+</sup> site에 Y<sup>3+</sup>을 치환한 Bi<sub>3.75</sub>Y<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [BYT] 박막을 RF Sputtering method으로 (Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100)) 기판위에 증착하여 열처리 온도 및 조건에 따른 강유전 특성을 조사하였다.

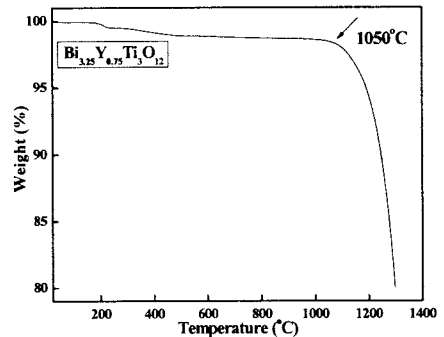


그림 1. Bi<sub>3.25</sub>Y<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 분말의 TGA 분석 결과

**2.2 박막 제작 및 측정**

RF Sputtering method를 이용하여 BYT 박막을 증착하였다. 증착 시 BYT 박막에 공정조건으로 증착압력은 5.0mTorr, RF Power는 100W, 증착 시간은 45min., 공정 가스 Ar/O<sub>2</sub> 비를 4:1로 고정하였으며 열처리 과정은 전기로를 이용하여 600℃-800℃에서 열처리를 하였다. 이러한 BYT 박막의 공정조건을 표 1에 나타내었다.

Target	$\text{Bi}_{3.75}\text{Y}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [BYT]
Substrate	Pt/Ti/SiO <sub>2</sub> /Si
RF Power	100 [W]
Ar/O <sub>2</sub>	4:1
Substrate Temp.	400℃
Sub-Target Distance	70 [mm]
Deposition Pressure	5.0 [mTorr]
Annealed Temp.	600℃, 650℃, 700℃, 750℃, 800℃

표 1. BYT 박막 증착 조건

열처리 온도에 따른 BYT 박막의 결정화 특성을 알아보기 위하여 XRD를 측정하였다. X-선은 CuK $\alpha$  (1.5405Å)을 사용하였으며 스텝크기와 주사속도는 0.02°, 5°/min.으로 하여 10°-60°의 범위에서 측정하였다. 박막의 표면구조와 결정립 및 단면구조를 알아보기 위하여 FE-SEM을 측정하였으며 박막 두께는  $\alpha$ -step을 이용하여 측정하였으며 전기적 물성을 측정하기 위하여, 하부전극은 Si 기판에 형성된 Pt로 하고, 상부전극으로 마스크를 이용하여  $\phi=0.5\text{mm}$  크기로 Pd, Pt을 진공 열증착법으로 MIM 박막 구조를 만들었다. 누설전류는 HP4155를 이용하여 측정하였으며 RT66A를 가지고 이력곡선을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 600℃-800℃에서 전기로에서 1시간 동안 열처리한 BYT 박막과 BYT 스퍼터 타겟의 XRD 회절 패턴이다. BYT 스퍼터 타겟의 회절 패턴에서 (117)을 포함한 다결정 세라믹 상이 존재하는 것을 알 수 있다. 열처리한 BYT 박막은 박막 모드로 측정하여 하부 전극 Pt(111)을 거의 볼 수 없었다. 열처리 온도가 올라갈수록 (117)방향의 피크들은 다소 감소하였으며 c축 방향으로 결정상들이 성장 하였다.

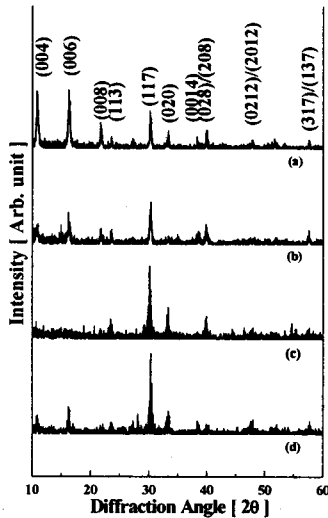


그림 2. 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴  
(a) 800℃ (b) 700℃ (c) 600℃  
(d) Sputter Target ( $\text{Bi}_{3.75}\text{Y}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )

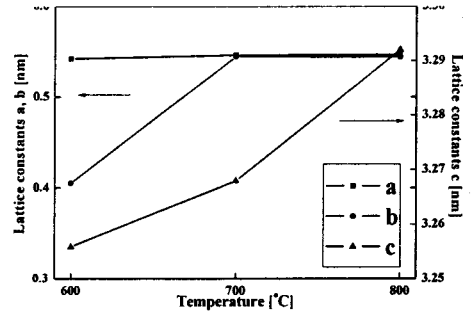


그림 3. 열처리 온도에 따른 BYT 박막의 격자상수

열처리 온도에 따라서 회절 피크의 이동과 폭으로 박막의 격자상수, 결정립 크기, 내부 응력을 알 수 있다. 그림 3은 BYT 박막의 격자상수를 나타낸 것이다. BYT 박막의 회절패턴에서의 각각의 (117), (006), (020) 회절을 가지고 브래그 법칙을 이용하여 사방정계 구조를 나타내는  $a=0.539\text{nm}$ ,  $b=0.536\text{nm}$ ,  $c=3.288\text{nm}$ 의 격자 상수를 구하였다. 그림 2에서 격자 상수 a는 열처리 온도가 증가함에 다소 감소하였으며 격자 상수 c는 증가하는 경향이 나타났다. 이는 BYT 박막의 내부 변형 혹은 응력에 의한 것으로 생각된다.[6-8] 그림 1에서 열처리 온도에 증가함에 따라 c축 방향의 회절 피크가 증가하였다. 이는 그림 3에서의 격자상수 c가 증가하는 현상으로 다시 한번 확인 할 수 있다.

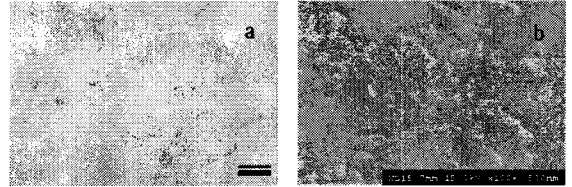


그림 4. 열처리 온도에 따른 BYT 박막의 미세구조  
(a) as-deposit, (b) 700℃

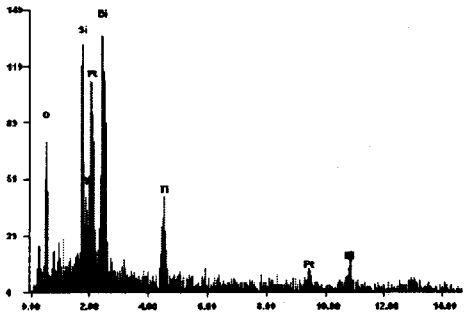


그림 5. BYT 박막 표면의 EDS

그림 4는 열처리 온도에 따른 BYT 박막의 표면 미세구조이다. 열처리를 하기 전 BYT 박막(a)에서는 뚜렷한 결정립이 보이지 않았으며 700℃에서 열처리한 BYT 박막은 결정화에 따른 판상형 구조의 결정립이 생성되었으며 치밀하고 균일한 결정립을 볼 수 있었다.

그림 5는 BYT 박막 표면의 EDS이다. 기판위의 BYT 박막을 정성 분석하기 위해 EDS를 이용하여 성분을 분석하였다. 분석전압을 20kV를 인가하였다.

BYT 박막의 조성을 정량적으로는 확인이 어렵지만 Si, Pt, Bi, Y, Ti, O 원소들이 검출되었다. 이 원소들은 기판의 성분과 BYT 박막의 성분으로서 다른 불순물은 포함되지 않았다.

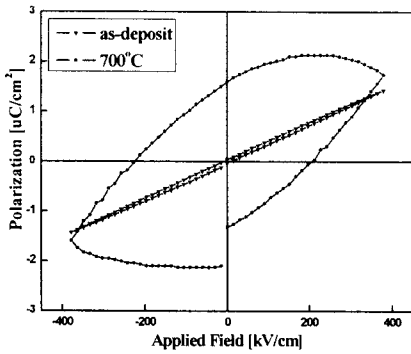


그림 6. BYT 박막의 이력곡선

그림 6은 열처리 온도에 따른 BYT 박막의 이력곡선을 나타내고 있다. 이력곡선의 분극 값은 앞서 얘기한 결정화에 기인한다. 열처리하지 않은 BYT 박막은 결정화가 거의 나타나지 않았기 때문에 이력 특성이 나타나지 않았다. 700°C에서 열처리한 박막은 결정화가 향상되었기 때문에 분극 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

그림 7은 열처리 온도에 따른 BYT 박막의 누설전류 특성을 나타내고 있다. 열처리 온도가 증가할수록 누설전류가 증가하는 것은 결정화가 증가될수록 결정립 경계면이 뚜렷해지고 이를 통해 전자가 흐르는 확률이 높아지기 때문이다.

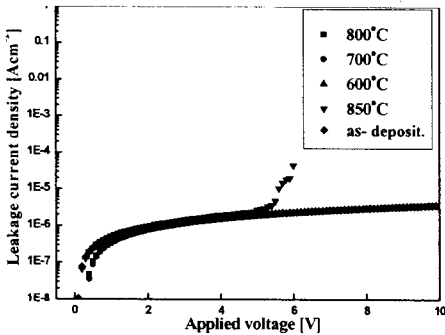


그림 7. BYT 박막의 누설전류 특성

#### 4. 결 론

본 실험에서는 RF Sputtering법으로 BYT 강유전체 박막을 제조한 후, 후열처리 온도에 따른 구조적 및 강유전 특성에 대해 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BYT 박막은 (117), (020), (006), (137)의 피크를 갖는 복합적인 다결정구조임을 확인하였다.
2. 열처리 온도가 올라갈수록 (117)방향의 피크들은 다소 감소하였으며 c축 방향으로 결정상들이 성장하였다.
3. 700°C에서 열처리한 박막은 결정화가 향상되었기 때문에 향상된 이력 특성이 나타났다.
4. BYT 박막의 누설전류는 인가전압 5V미만에서  $10^{-8} \text{Acm}^{-2}$  이하로 양호한 특성이 나타났다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] C. A. de Araujo et al., "Fatigue free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes," Nature, Vol. 374, pp. 627-629 (13 April, 1995).
- [2] J.F. Scott, C.A. Araujo: Science 246, 1400 (1989)

- [3] B. H. Park et al., "Lanthanum-substituted Bismuth Titanate for Use in Non-volatile Memories," Nature, Vol. 401, pp. 682-684 (14 October, 1999).
- [4] U. Chon, K.-B. Kim, and H. M. Jang, "Degradation Mechanism of Ferroelectric Properties in Pt/BLT/Pt Capacitors during Forming Gas Annealing," Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 15, pp. 2450-2452 (2001).
- [5] G. A. Smolenskii 외 지음, 장현명 옮김, "강유전재료의 기초과학" 제3장., 2000
- [6] Y. Shimakawa and Y. Kubo, "Crystal and electronic structures of  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric materials", APL, Vol. 79, pp. 2791, 2001
- [7] Rigaku Corporation: Handbook of X-ray Diffraction, 3rd revision (Rigaku Corporation, Japan 1985)
- [8] S. O. RYU, W. J. LEE, "Crystallographic Orientations and Electrical Properties of  $\text{Bi}_{3.47}\text{La}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si and Pt/SiO<sub>2</sub>/Si Substrates Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 pp. 1665, 2003