

**BNDT(Bi<sub>3.25</sub>Nd<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) 강유전 박막 성장거동에 미치는 증착온도의 영향**

권현울, 남성필, 김정훈, 이성갑\*, 이영희  
광운대학교, 경상대학교\*

**The Effects of Deposition Temperature on the Growth Behavior of the BNDT(Bi<sub>3.25</sub>Nd<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) Ferroelectric Thin Films**

Hyun-Yul Kwon, Sung-Pill Nam, Jung-Hun Kim, Sung-Gap Lee\*, Young-Hie Lee  
Kwangwoon University, Gyeongsang National University\*

**Abstract** - Ferroelectric Bi<sub>3.25</sub>Nd<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BNDT) thin films were proposed for capacitor of FeRAM. The BNDT thin films were grown on Pt/Ti SiO<sub>2</sub>/P-Si(100) substrates by the RF magnetron sputtering deposition. The dielectric properties of the BNDT were investigated by varying deposition temperatures. Increasing deposition temperature, the (117) peak was increased. An increase of columnar and recrystalline structure of BNDT films with increasing deposition temperature was observed by the Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM). The dielectric constant and dielectric loss of the BNDT thin films with deposition temperature of 600°C were 319 and 0.05, respectively.

동안 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<sup>-6</sup>Torr 이하였으며 작업 압력은 1×10<sup>-2</sup>Torr로 유지하였다. RF 인가 전력은 80W로 설정하였고, Ar/O<sub>2</sub> 분압비는 4/1로 유지하였다. 증착 조건은 표 1에 나타내었다. 기판은 유전 특성의 측정을 위하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/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)O<sub>3</sub>)[1]와 비스무스 층상구조를 갖는 SBT(SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)[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 경제적인 단점을 보이고 있다.

이러한 재료의 단점을 극복하기 위하여 최근 몇 년 동안 BLT(Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)[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, 증착 온도에 따른 구조적 특성 및 유전 특성에 대해 조사하였다.

2. 실험

2.1 BNDT 강유전체 박막의 제조

본 실험에서는 BNDT 박막의 증착을 위해서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착하였다. BNDT 타겟은 출발원료로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.9%), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.9%), TiO<sub>2</sub>(순도 99.9%) 분말을 각 조성에 맞추어 평량 한 후 분산매로서 에틸알코올과 지르코니아 불을 이용하여 불밀을 수행하였다. 평량 시 Bi의 휘발을 고려하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 15wt% 과잉첨가 하였다. 혼합 분쇄한 시료를 24시간

표 1. BNDT 박막의 증착 조건

Material	BNDT
RF power	80W
증착 시간	1hr.
기판 온도	variable
기판 거리	80mm
분압비(Ar/O <sub>2</sub> )	20sccm/5sccm
초기 진공도	1×10 <sup>-6</sup> Torr
작업 진공도	1×10 <sup>-2</sup> 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 BNDT 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, LCR Meter를 이용하여 유전상수와 유전손실을 측정하였다.

3. 결 론

그림 1은 증착 온도에 따른 BNDT 박막의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다. 증착온도가 증가함에 따라 일반적인 BTO 박막과 같은 주 피크인 (117) 피크의 강도가 증가하는 현상을 나타내었다. 일반적으로 스퍼터를 통한 강유전 박막의 증착의 경우 저온에서 비정질 상을 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 Scherrer의 방정식에 따라 결정의 크기는 회절선 폭에 반비례 한다고 알려져 있다. 본 실험의 경우에도 증착온도가 400°C 이하일 경우 비정질 상을 나타내었으며, 400°C 이상의 증착 온도에서

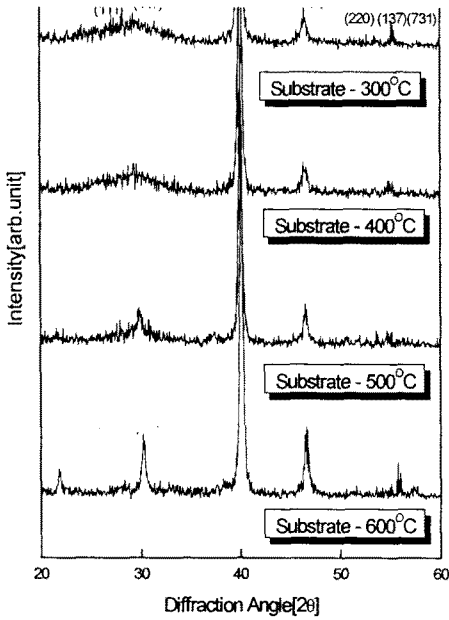


그림 1. 증착 온도에 따른 BNdT 박막의 XRD 회절 패턴

는 일반적인 결정질의 상을 나타내기 시작하였고 (117) 방향의 회절선 폭이 작아짐에 따라 결정의 크기 또한 증가한 것을 알 수 있다.

그림 2는 증착 온도에 따른 BNdT 박막의 표면 및 단면을 나타낸 것이다. 표면과 단면의 사진에서도 스퍼터를 통한 일반적인 성장모습을 나타내었다. 400°C 이하의 표면에서는 일반적인 결정의 모습을 나타내지 않는 비정질 상을 나타내었고, 단면의 모습 또한 Structure Zone Model에서 나타나는 Zone 1과 Zone T의 모습을 나타내었다. 400°C 이상의 증착 온도에서는 결정들이 결정립을 형성하는 모습을 보였으며, 증착 온도가 증가함에 따라 결정립 또한 증가하는 모습을 나타내었다. 그에 따라 단면의 모습 또한 columnar grain의 형상을 나타내는 Zone 2에서 재결정화 구조가 나타나는 Zone 3의 모습을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은 Structure Zone Model에서 나타난 것과 같이 핵생성과 그에 따른 결정화 과정이 증착 온도에 크게 영향을 받는 것을 나타내고 있다. 그러나 일반적인 (117)의 피크를 갖는 결정에서 나타나는 rod 형태의 결정형성 모습이 나타나지 않았다. 이것은 400°C 이상의 증착 온도에서 (111), (137), (173) 등의 이차상 성장에 따라 결정 성장에 있어 응력이 작용한 것으로 생각된다.

그림 3은 1MHz에서 측정된 BNdT 박막의 유전 상수와 유전 손실을 나타낸 것이다. 초기 비정질 상의 결정 형태를 나타낸 400°C 이하의 성장 온도에서는 비교적 작은 유전 상수를 나타내었다. 그러나 증착 온도가 증가하면서 (117)방향의 결정 성장을 나타냄으로써 점차적으로 유전율의 증가를 나타내었다. 그러나 후열처리에 따른 재결정화와 결정 성장의 미비함으로 인해 다소 낮은 값의 유전율을 나타낸 것으로 생각된다. 그리고 유전 손실은 결정화가 시작되면서 서 약간 감소하는 경향을 나타내었으나 오차 범위 내에 값으로 거의 변화가 없는 것으로 생각된다.

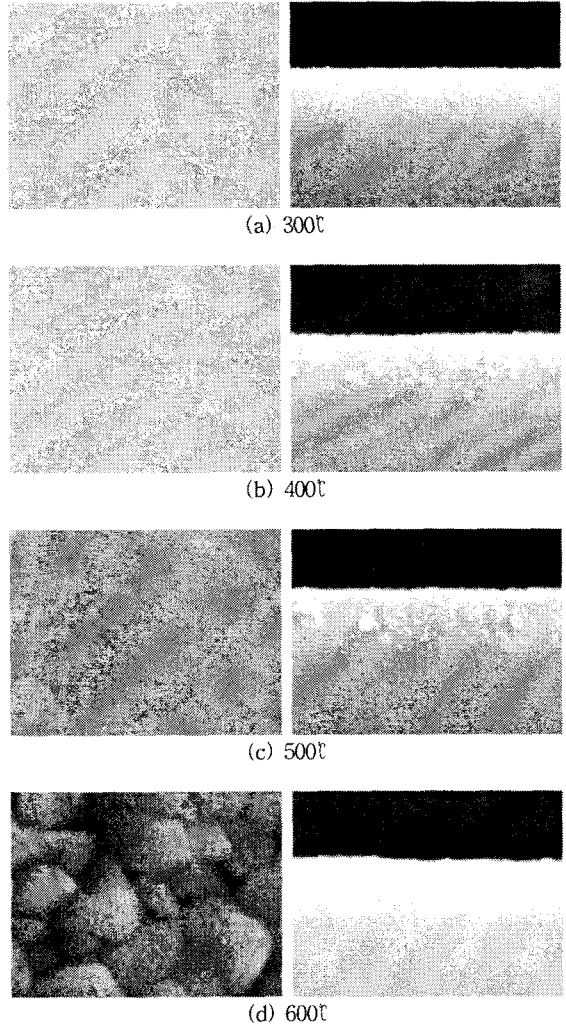


그림 2. 증착 온도에 따른 BNdT 박막의 표면 및 단면

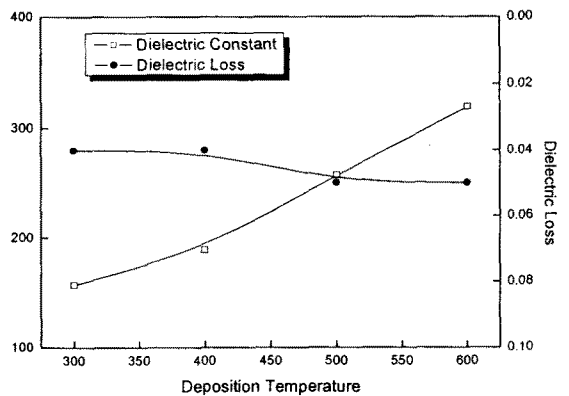


그림 3. 1MHz에서 측정된 BNdT 박막의 유전 상수와 유전 손실

#### 4. 결 론

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

1. BNdT 박막은 증착 온도가 증가함에 따라 (117)방향의 성장을 나타내었다.
2. 증착 온도가 증가함에 따라 grain 크기가 증가하였으며, 500℃ 이상의 증착 온도에서 재결정화 되는 단면 구조를 나타내었다.
3. 600℃에서 증착한 BNdT 박막의 유전율과 유전손실은 각각 319, 0.05 이었다.

#### [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 SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 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 Bi<sub>3.25</sub>La<sub>0.75</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/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 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 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 (Bi<sub>4-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) 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(Bi<sub>4-x</sub>Y<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) thin film for use in non-volatile memories", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 15, pp. 231, 2004