

## 분위기 소결공정에 의한 Bi<sub>3.75</sub>La<sub>0.25</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>세라믹의 강유전 특성

### Ferroelectric Property of Bi<sub>3.75</sub>La<sub>0.25</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Ceramic Sintered in the Ambient

김응권\*, 박춘배\*\*, 박기엽\*\*\*, 송준태\*

(Eung-Kwon Kim\*, Choon-Bae Park\*\*, Gi-Yub Park\*\*\*, and Joon-Tae Song\*)

#### Abstract

In recent year, Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BLT) is one of promising substitute materials for the ferroelectric random access memory(FRAM) applications. But the systematic composition is still insufficient, so this experiment was carried out in ceramic ambient sintering process which has the very excellent ferroelectric property. Samples were prepared by a bulk and the purpose which was estimated with a suitability of thin films applications. The density of Bi<sub>3.75</sub>La<sub>0.25</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> was high and the XRD pattern showed that the intensity of main peak (117) was increased at the argon ambient sintering. Controlling the quantity of oxygen, crystallization showed a thin, long plate like type, and we obtained the excellent dielectric and polarization properties at the argon atmosphere sintering. Also this sintering process was effective at the bulk sample. Argon ambient sintered sample produced higher permittivity of 154, the remanent polarization(2Pr) of 6.8 uC/cm<sup>2</sup> compared with that sintered in air and oxygen ambient. And this sintering process showed a possibility which could be applied to thin films process.

**Key Words** : Ferroelectric BLT(Bi<sub>3.75</sub>La<sub>0.25</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), Target, Density, Impedence Analyzger parameter, Ferroelectric Bulk

#### 1. 서론

최근 급속한 정보화 사회의 진보에 따라 각종 통신기기 및 휴대용 컴퓨터에서는 소형화, 저 전력화에 부응할 소자의 요구가 증대되어가고 있다. 특히 메모리분야에서 저장된 정보가 전원이 꺼져도 지워지지 않는 특성을 지닌 FRAM(ferroelectric random access memory)은 고속동작과 저전압동작이 가능한 유력한 차세대 기억장치 대체 재료로 주목받고 있다. 이러한 대체 물질 중에는 페로브스카이트 결정

구조를 가지는 Pb(Zr,TiO<sub>3</sub>)[1-3]와 비스무스 층상구조를 가지는 Sr(Bi,Ti<sub>2</sub>O<sub>9</sub>)[4,5]의 연구가 활발하게 진행되고 있으나, 아직도 여러가지의 문제점을 가지고 있다. PZT는 전극과의 접촉면에서 피로 문제점이 발생하며, SBT는 누설전류의 특성을 향상시켰으나, 높은 공정온도와 제조시간으로 인한 재료의 단가가 높아지는 경제적인 단점을 보이고 있다. 이러한 두 재료의 단점을 극복한 재료가 Bi<sub>4-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>[6-8]이다. 최근들어 강유전체 재료 연구의 초점이 되고 있는 BLT는 BTO 물질에 La를 첨가하여 MOD[9], sol-gel[10]법으로 증착하여 피로현상에서 10<sup>11</sup>이상의 읽고, 쓰기가 가능한 우수한 특성을 보이며, 누설전류 또한 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>로 낮다. 그러나 BLT벌크 조성에 대한 체계적 특성연구가 아직 미비한 상태에 있다.

본 연구에서는 벌크의 소결공정에 분위기가스를 주입하여, BTO 세라믹분말에 La를 첨가하여 분위기 소결에 의한 벌크형 시편을 제조하고, 미세구조 및

\* : 성균관 대학교 정보통신대학원  
(수원시 천천동 300,  
Fax : 031-298-7163  
E-mail : jeslo@ece.skku.ac.kr)

\*\* : 원광대학교 전기전자 및 정보공학부

\*\*\* : 부산정보대학 전기전자계열

2002년 3월 25일 접수, 2002년 5월 3일 1차 심사완료  
2002년 5월 25일 최종 심사완료

주파수특성을 검토하고, 분위기 소결에 따른 이력특성을 조사하여 공정상 산소량을 제어하는 벌크 시편의 강유전성을 평가하기 위해 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시편제조

$\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 타겟을 제조하기 위해 순도 99.99% 이상의  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  (Cerac Inc.)을 출발원료로 사용하였다. 각각의 시료 조성비에 맞게 0.25 mol%를  $10^{-5}$  g까지 칭량한 후 유기용기에 증류수와 혼합하여 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 볼-밀하여 분쇄한 다음  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간동안 건조시켰다. 이 분말을 마노유발에 넣고 그라인드한 후 전기로에 넣고  $750^\circ\text{C}$ 에서 하소하였다. 건조된 BLT분말을 마노유발에 넣고 다시 고운 입자로 만든 다음 입도를 균일하게 하기 위하여 45 mesh 체를 이용하여 Sieving한 후, PVA 4 wt%를 넣고 경합금 원형성형틀( $\phi 15$  mm)에서 압축성형 하였다. 이때의 압력은  $600 \text{ Kg/cm}^2$ 로 성형하였다. BLT 성형체를 분위기 소결로를 이용하여 공기, 아르곤, 산소가스를 주입하여,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 6시간동안 소결하였다. 소결된 시료를 샌드페이퍼(#600~#2000)를 이용하여 두께 0.5 mm로 연마한 후 열충착기를 사용하여 은전극을 증착시켰다. 증착압력은  $2.5 \times 10^{-5}$  Torr, 증착온도는  $160^\circ\text{C}$ 이다. 전극을 형성한 후, 시편은 실리콘 유에 다시 넣고 1시간동안 온도  $100^\circ\text{C}$ 에서 DC 2 KV/cm 전계를 가하여 분역(domain)을 형성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표 1은 분위기 소결공정을 통해 제작된 각각의 시편에 대한 치밀도를 알아보기 위해 ASTM C 373-2에 명시된 방법을 통해 밀도를 분석하였다.  $120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 4시간 동안 충분히 건조시킨 후 공기중 무게를 D라 하고, 소결체를 증류수에 넣고 3시간 동안 끓이면, 소결체의 내부로 물이 침투하여 무게가 증가하는 데 이 때 공기중의 무게를 M, 물 속의 무게를 S라고 하면 시편의 밀도는 다음 식 (1-1)과 같이 나타낼 수 있는데,

$$\text{Density} = \frac{D}{M-S} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (1)$$

시편의 밀도는 공기분위기  $7.38 \text{ g/cm}^3$ , 아르곤 분위기

기  $7.64 \text{ g/cm}^3$ , 산소분위기  $7.16 \text{ g/cm}^3$ 의 값이 측정되었다. 밀도변화에 있어 아르곤 분위기에서 가장 높은 값을 보였다.

표 1. 분위기에서 소결된  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 밀도 변화.

Table 1. Density variation of  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sintered in the ambient

분위기	밀도
공기	$7.38 \text{ g/cm}^3$
산소	$7.16 \text{ g/cm}^3$
아르곤	$7.64 \text{ g/cm}^3$

분위기 소결공정을 통해 얻은 시편의 결정성과 배향성을 알아보기 위해 X-선 회절분석을 하였다. 그림 1과 같이 모든 시편에서  $30.08^\circ$ 에서 주 피크(117)의 강한 c축 우선 배향을 보였으며, (117) 주 피크는 공기, 아르곤, 산소 분위기에서 모두 관찰되었으나, 보조 피크들은 아르곤 분위기에서 가장 뚜렷한 감소현상을 보였다. 특히 공기, 산소 분위기의 (008) 피크와 (200), (0014) 피크가 감소하면서 상대적으로 주 피크에 영향을 주었으며, 이들 보조피크는 아르곤 분위기에서 현저히 감소하였고, 주 피크의 세기를 증가시키면서 가장 뚜렷이 나타났다. 2는 소결된 각 시편의 미세구조의 변화를 SEM을 이용하여 배율 2500배로 관찰하였다. 결정립들은 평

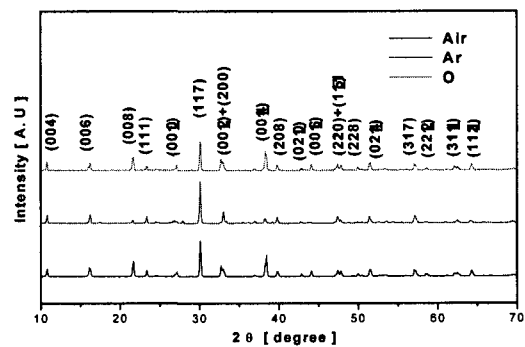


그림 1. 분위기에서 소결된  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 그림 XRD패턴.

Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sintered in the ambient.

행한 큰 판상에 가늘고 길쭉한 침상의 막대모양으로 서로 섞여진 모습이 주로 관찰되어졌고, N. Ichinose의 보고와 일치하는 rod like type을 나타내었다[11]. 아르곤 분위기에서 입자성장은 다른 분위기 시편에 비해 증가하였고, 산소량을 제어한 분위기 소결시편들은 공기, 산소의 순으로 침상모양이 감소하는 모습을 보였으며, 상대적으로 아르곤 분위기에서 침상의 입자가 증가됨이 관찰되었다.

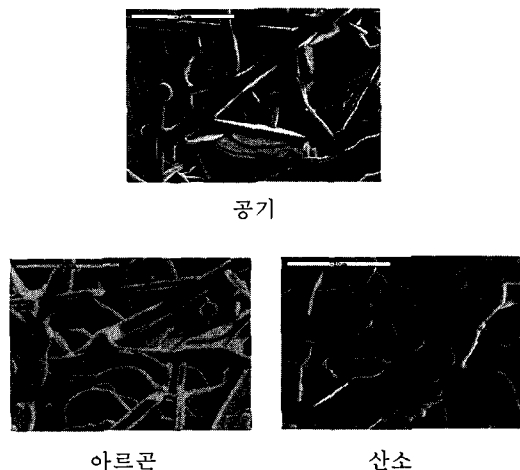


그림 2. 분위기에서 소결된  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 SEM 사진

Fig. 2. SEM micrographs of  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sintered in the ambient.

표 2는 분위기 소결된 시편의 정성분석을 나타내었다. 각각의 시편에서는 출발원료 이외의 물질은 검출되지 않았으며, 공기 분위기에서는 Bi 63.57%, O 21.96%, Ti 10.97%, La 3.54%, 아르곤 분위기에서는 Bi 63.21%, O 21.54%, Ti 11.94%, La 3.3%, 산소 분위기에서는 Bi 47.61%, O 29.17%, Ti 18.93%, La 4.29%값을 보였다. 이들 값들은 La가 Bi에 치환된 것에 비례하여 화학적량에 맞게 조성식에 일치됨을 확인할 수 있었다. 그러나, 산소 분위기에서는 Bi가 다른 분위기 소결 시편들에 비해 Bi 함유량이 감소됨을 알 수 있으며, 과잉산소에 의한 Bi가 산화되어 휘발되었으며, 산소에 의한 열화기구해석[12]에 대한 논문에서 산소가 시편 열화에 기여하여 전기적 특성에 영향을 끼친 보고와 같이 Bi 양이 감소함에 따라 강유전 특성에 상당한 영향을 미칠 것이라 생각된다.

표 2. 분위기에서 소결된  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 EDX 분석.

Table. 2. EDX analysis of  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sintered in the ambient.

분위기가스	Bi	La	Ti	O
공기	63.57%	3.54%	10.97%	21.96%
산소	47.61%	4.29%	18.93%	29.17%
아르곤	63.21%	3.3%	11.94%	21.54%

그림 3은 유전상수와 유전손실의 주파수의존성을 임피던스 어닐라이저를 사용하여 측정하였다. 주파수의 범위는 5 kHz ~ 13 MHz로 측정하였으며, 유전상수는 아르곤, 공기, 산소의 순으로 154, 145, 138 값이 각각 측정되었다. 주파수가 증가할수록 유전상수 값은 약간의 감소현상이 나타났고, 10 MHz이하에서는 거의 일정한 값을 나타냈으며, 아르곤 분위기 소결이 유전특성에도 좋은 측정치를 나타내고 있다. 또한 12 MHz이상 주파수가 증가할수록 유전상수가 증가함을 알 수 있는데 이는 공진영역에서의 상승치라 사료된다. 유전손실은 아르곤, 공기, 산소의 순으로 0.018, 0.024, 0.033 손실 값을 각각 나타내었다.

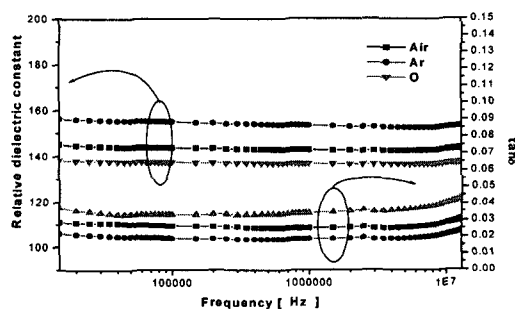


그림 3. 분위기에서 소결된  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 유전 특성과 주파수 의존성.

Fig. 3. Dependence of frequency versus dielectric property of  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sintered in the ambient.

그림 4는 분위기 소결된 시편의 잔류분극과 전계 의존성을 RT-66A(bulk용)을 사용하여 측정하였다. 잔류분극값(2Pr)은 공기 분위기에서  $3.8 \text{ uC/cm}^2$ , 아르곤 분위기  $6.8 \text{ uC/cm}^2$ , 산소 분위기  $0.6 \text{ uC/cm}^2$

값이 측정되었으며, 분위기 소결 시편 중 아르곤 분위기에서 가장 높은 이력특성을 보였다. 밀도와 XRD의 보조피크가 감소하면서 상대적으로 주 피크 결정의 세기가 증가되었으며, SEM 사진에서 막대모양의 입자성장이 뚜렷이 나타났고, 이 결과 이력특성에도 영향을 미치며, 아르곤 분위기의 잔류분극값을 상승시킨 요인이라 사료된다. 시편의 전계인가시 800 kV/cm 이상을 가했을 경우 전계집중에 의한 강유전체 벌크의 절연파괴현상이 관찰되었고, 정확한 벌크의 잔류분극을 측정하기 위하여 더 높은 전계를 인가해야 하며, 분위기 소결 시편의 이력특성은 모든 시편에서 확인 할 수 있었다.

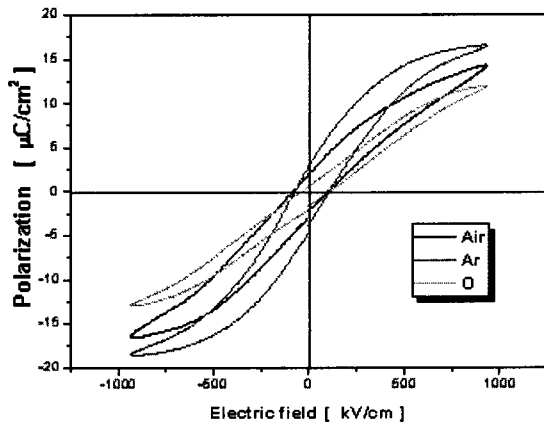


그림 4. 분위기에서 소결된  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 P-E 곡선.

Fig. 4. Polarization versus electric field curve of  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sintered in the ambient.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 조성식에서 분위기 소결에 의한 시편을 제작하고, 유전특성과 이력특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분위기 소결시 공기중에서는  $7.38 \text{ g/cm}^3$ , 아르곤에서는  $7.64 \text{ g/cm}^3$ , 산소에서는  $7.16 \text{ g/cm}^3$  밀도 값을 얻었으며, 아르곤 분위기 소결 시편에서 가장 높은 밀도 값을 얻었다.
2. 모든 분위기 소결 시편에서 주 피크(117)이 강한 c축 우선 배향성을 띠었으며, 분위기 소

결시 아르곤 분위기에서 보조피크가 감소하고 주 피크에 영향을 주며, 주 피크의 세기가 증가됨을 확인하였다. 미세구조에서는 분위기 소결시 모든 시편에서 입자들이 막대모양의 침상이 관찰됐고, 아르곤 분위기에서 시편의 치밀성과 입자가 증가하는 현상을 관찰했다.

3. 유전상수는 모든 시편에서 5 kHz~13 MHz 범위에서는 안정된 값을 보였으며, 주파수가 증가할수록 공기, 아르곤, 산소 분위기 시편들에서 각각 145, 154, 138값을 얻었다.
4. 유전손실은 공기, 아르곤, 산소 분위기 시편들에서 각각 0.024, 0.018, 0.033값을 얻었다.
5. 강유전체의 이력곡선에서는 강유전체의 이력특성을 모든 시편에서 확인 할 수 있었으며, 아르곤 분위기에서 가장 큰 잔류분극 값(2Pr)  $6.8 \text{ uC/cm}^2$ 를 얻었다. 이는 밀도, XRD, SEM, 정성분석들의 결과를 볼 때 밀접한 관계가 있음을 확인 할 수 있었으며, 따라서  $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  분위기 소결시 강유전 특성은 소결 공정의 변화를 줌으로서 우수한 특성을 얻어낼 수 있었으며, 분위기 소결 중 아르곤 분위기에서 좋은 특성을 얻었다. 이러한 결과를 볼 때 Target을 분위기가스 소결 응용에 더 좋은 특성을 확보 될 수 있다는 것을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- [1] Bo-Ping Zang, "Preparation and ferroelectric properties of PZT thin Films C.S.D.P", J. of the Ceramic Society of Japan, Vol. 109, p. 299, 2001.
- [2] Young Park, "A study on PZT thin films capacitor and their bottom electrodes", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 12, No. 7, p. 592, 1999.
- [3] 김정환, 이재형, 문형무, "PLD를 이용한 강유전체(PZT, PST, PT)/YBCO박막 구조의 제작과 전기적인 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회 논문지, 11권 7호, p. 541, 1998.
- [4] Ping-Xing Yang, "Pulsed laser deposition preparation and properties of SBT thin films", Thin Solid Films, Vol. 305, p. 48, 1997.

- [5] Kazumi Kato, "Evolution of ferroelectric structure in SBT thin films prepared using triple alkoxides on Pt-passivated Si", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 5417, 1999.
- [6] T. W. Noh, "La-substituted Bi, Ti for use in non-volatile memories", Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.
- [7] Uong Chon, "Fatigue-free behavior of highly oriented BLT thin films grown on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si by MSD", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 5, p. 658, 2001.
- [8] Eisuke Tokumitsu and Takeaki Isobe, "Fabrication and characterization of metal ferroelectric metal insulator semiconductor structure using ferroelectric BLT films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, p. 5576, 2001.
- [9] Yun Hou and Xiao Hong Xu, "BLT thin films prepared on Si(100) by metalorganic decomposition method", Appl. Phys. Lett., Vol. 78, p. 1733, 2001.
- [10] 김경태, 김창일, "FRAM 응용을 위한 BLT박막의 제작 및 특성", 한국전기전자재료학회 2001 추계학술대회논문집, 14권, 1호, p. 565, 2001.
- [11] N. Ichinose and M. Nomura, "Electrical Property of (Bi, La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Based Thin Films Prepared by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, p. 4960, 1996.
- [12] 소순진, 김영진, 박춘배, "분위기 소결공정에 의해 제조된 ZnO 세라믹 바리스터의 열화기구 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 5호, p. 383, 2000.