

MOD법을 이용 제조한 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 강유전 박막의 열처리 온도에 따른 전기적 특성

Electrical Characteristics of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Films Prepared by MOD Process Depending on Annealing Temperatures

김기범, 장건익*

(Ki-Beom Kim and Gun-Eik Jang*)

Abstract

Ferroelectric $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNdT) thin films with the composition($x=0.75$) were prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrate by metal-organic deposition. The films were annealed by various temperatures from 550 to 650°C and then the electrical and structural characteristics of BNdT films were investigated for the application of FRAM. Electrical properties such as dielectric constant, 2Pr and capacitance were quite dependent on the thermal heat treatment. The measured 2Pr value on the BNdT capacitor annealed at 650°C was $56\mu\text{C}/\text{cm}^2$ at an applied voltage of 5V. In fatigue characteristics value remained constant up to 8×10^{10} read/write switching cycles at a frequency of 1MHz regardless of annealing temperatures.

Key Words : Ferroelectric, $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films, MOD method, Dielectric constant, Fatigue

1. 서론

FRAM 커패시터 박막을 응용키 위해 현재 고려하고 있는 대표적인 신소재는 크게 PZT박막과 층상 페로브스카이트 구조를 가진 몇 가지 화합물로 대별 할 수 있다. PZT[1]는 우수한 전기분극성과 높은 큐리온도 낮은 커패시터 제조온도, 우수한 압전특성 등으로 각종 정밀 센서, 마이크로 액추레이터, 초음파 영상탐지기, 고주파 필터 등에 활용되어 전자세라믹스 중에서 가장 우수한 신소재로 알려져 있다. 이에 따라 PZT는 FRAM 커패시터 박막의 가장 중요한 후보로서 전세계 반도체 메모리

메이커에서 집중적으로 연구해 왔으나 가장 중요한 물성의 요구조건인 전기적 피로에 대한 내성 및 전하유지 능력이 나쁘다는 문제가 지적되고 있다. 1990년 이후에 이에 관한 집중적인 연구가 이루어져왔으며 커패시터의 하부전극을 Pt 대신 산화물 전극을 이용하여 일부 해결되고 있으나[2,3], 일반적으로 복잡해진 제조법과 산화물 전극 사용에 따른 누설전류의 증가 경향을 보이고 있다. Strontium bismuth titanate(SBT)[4,5]과 최근에 발견된 lanthanum을 첨가한 bismuth lanthanum titanate(BLT)[6,7]는 현재 fatigue문제가 발생하지 않는 것으로 보고되고 있다.

그러나 SBT는 750°C이상의 높은 공정 온도를 요구하며 PZT에 비해 낮은 전기분극성을 가지고 있다. 그리고 BLT는 SBT에 비해 낮은 공정온도와 높은 전기분극성을 가지고 있으나 PZT에 비해 현저히 낮으며 박막의 배열이 균열하지 않다는 단점이 있다.

* : 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48번지,
Fax: 043-274-8925
Corresponding Author : gejang@trut.chungbuk.ac.kr)
2002년 12월 30일 접수, 2003년 2월 8일 1차 심사완료,
2003년 3월 27일 최종 심사완료

본 연구에서는 기존의 SBT보다 낮은 공정온도, BLT보다 더 높은 잔류 분극값과 PZT에서의 발생하는 전기적 피로 분극현상이 일어나지 않는 강유전체를 제조하기 위해, 조성 조절이 용이한 MOD법을 이용하여 BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)의 Lanthanum을 Neodymium로 치환한 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막을 제조하고 강유전성 변화를 체계적으로 연구, 조사하고자 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1 BNdT 박막의 제조

$\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x=0.75)$ 의 출발 물질로는 Bi-acetate [$\text{Bi}(\text{OOCCH}_3)_3$], Nd-acetate [$\text{Nd}(\text{OOCCH}_3)_3$] 그리고 Ti-ethoxide [$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]를 사용하였으며, 용매로는 acetic acid [CH_3COOH]와 pyridine [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]을 사용하였다. 먼저 Bi-acetate와 Ti-ethoxide를 acetic acid와 pyridine에 용해 시킨 후 Nd-acetate를 첨가하여 BNdT전구체 용액을 제조하였다. 용액의 전체 농도는 0.05mol/l가 되도록 조정하였다. 이렇게 제조된 BNdT전구체 용액은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 2,500rpm으로 30초간 스핀 코팅 시킨 후, 250°C에서 약 10분간 hot plate위에서 건조시켰다. 유기물의 제거를 위해 산소분위기 하에서 다시 400°C에서 30분간 중간 열처리를 하였으며, 이러한 과정을 4회 반복하여 두께가 약 2,100Å인 BNdT박막을 제조하였다. 이후 각각 550°C, 600°C, 650°C의 산소 분위기에서 30분 동안 최종 열처리하였다. 전기적 측정을 위하여 BNdT박막 위에 상부전극인 Pt를 스퍼터링법으로 증착한 후 각각 550°C, 600°C, 650°C의 산소 분위기에서 30분 동안 후열 처리하였다.

2.2 BNdT 박막의 특성 분석

박막의 결정화 특성을 고찰하기 위해 X-ray diffraction(XRD) 분석을 하였으며, 박막의 미세구조와 결정립 형성 여부 등을 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscope(SEM) 분석을 하였다. 상부 전극(Pt)은 직경이 0.2mm인 metal mask를 사용하여 DC Sputtering으로 증착하였다. 박막의 전기적 특성은 metal-ferroelectric-metal(MFM) capacitor 구조에서 행하여 졌다. 조성에 따른 정전용량 및 유전손실은 HP4194A Impedance Analyzer로 측정하였다. 강유전 특성에 관한 P-E(Polarization-Electric Field)이력 곡선, Fatigue 등은 Radiant사의 RT-66A를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 온도에서 1시간 동안 열처리한 BNdT박막의 XRD분석 결과이다. 주 피크는 BNdT(171)배향을 보여주었으며 400°C에서는 이렇다 할만한 결정화가 이루어지지 않았으나 500°C부터는 결정화가 단계적으로 점차 진행되고 있음을 알 수 있었다. 피크형태는 온도에 상관없이 비교적 유사하여 Nd이 La대신 잘 치환되었음을 유추할 수 있었다. 또한 500°C의 저온에서도 결정화 피크를 관찰할 수 있어 향후 저온공정에서도 응용이 가능할 것으로 판단된다.

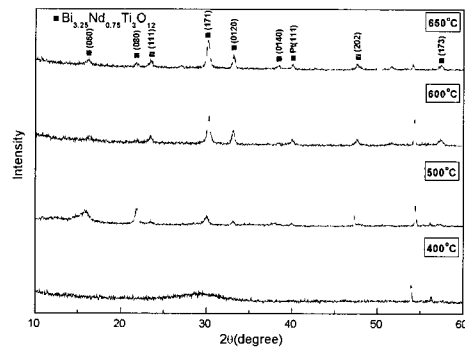


그림 1. $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 온도별 X선 회절 패턴.
Fig. 1. XRD patterns of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films from different annealing temperatures.

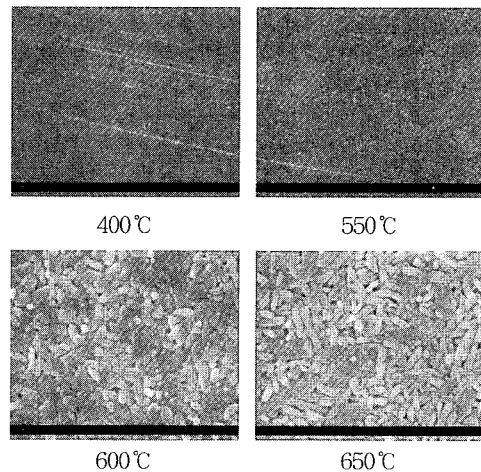


그림 2. $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 온도별 SEM 사진.
Fig. 2. SEM images of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films from different annealing temperatures.

그림 2는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 BNdT를 코팅한 후 각각 550°C, 600°C, 650°C에서 30분간 열처리한 박막의 SEM분석 결과이다. 열처리한 박막의 미세구조를 보여 주고 있다. 미세구조상에 있어 400°C에서는 특이한 결정 형태를 찾아볼 수 없는 반면 500°C에서는 약간의 결정화 경향을 보이고 있으나 일반적 페로브스카이트형의 rod-like 형태로는 나타나지 않았다. 하지만 이후 600°C 부터는 rod-like 형태의 grain들이 보이기 시작하여 650°C에서는 이 구조가 주 형태를 보이고 있다.

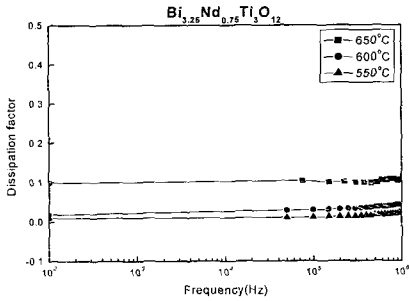


그림 3. Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 강유전 박막의 열처리 온도에 따른 유전 손실.

Fig. 3. Dissipation factor of Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ films from different annealing temperatures.

그림 3은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 각각 550°C, 600°C, 650°C에서 30분간 열처리한 Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 유전손실인자(Dissipation factor) 측정 결과이다. 유전 손실은 100kHz에서 550°C, 600°C, 650°C에서 각각 0.01, 0.0184, 0.095를 나타내었다.

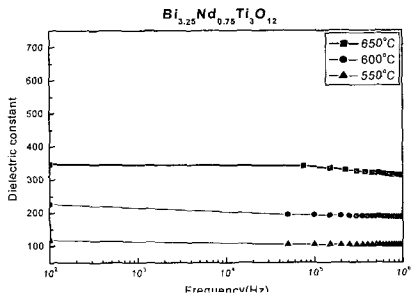


그림 4. Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 강유전 박막의 열처리 온도에 따른 유전 상수.

Fig. 4. Dielectric constant of Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ films from different annealing temperatures.

그림 4는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 각각 550°C, 600°C, 650°C에서 30분간 열처리한 Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 유전상수를 나타내고 있다. 온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 100KHz에서 측정된 유전상수는 각각 550°C, 600°C, 650°C에서 117.3, 285.1, 346.7였다.

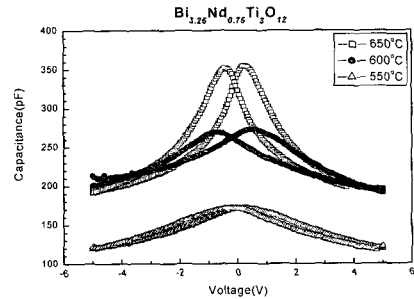


그림 5. Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 강유전 박막의 열처리 온도에 따른 C-V 곡선.

Fig. 5. Capacitance-Voltage curves of Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ films from different annealing temperatures.

그림 5는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 각각 550°C, 600°C, 650°C에서 30분간 열처리한 Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 정전용량-인가전압(capacitance-voltage) 특성의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5는 전형적인 강유전체에서 관찰되는 비선형적인 나비모양(nonlinear butterfly shape)을 보여주고 있다. 온도가 증가할수록 정전용량의 최대치가 증가하며 비선형 나비모양이 선명해지는 경향을 보이고 있다. 즉 550°C의 저온에서 보다 650°C의 고온에서 더 높은 강유전분극값을 가진다는 것을 유추할 수 있다.

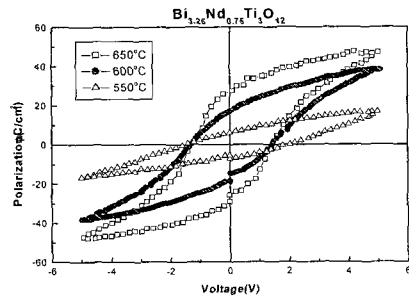


그림 6. Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ 박막의 열처리 온도에 따른 P-E이력곡선.

Fig. 6. P-E hysteresis loop of Bi_{3.25}Nd_{0.75}Ti₃O₁₂ films from different annealing temperatures.

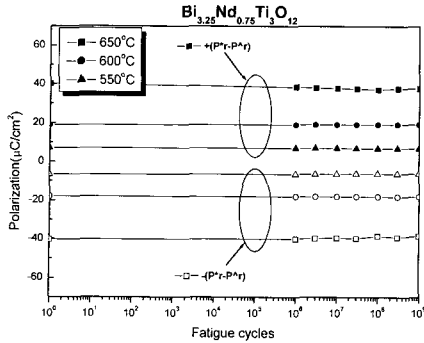


그림 7. $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 열처리 온도에 따른 피로분극특성.

Fig. 7. Fatigue characteristics of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films from different annealing temperatures.

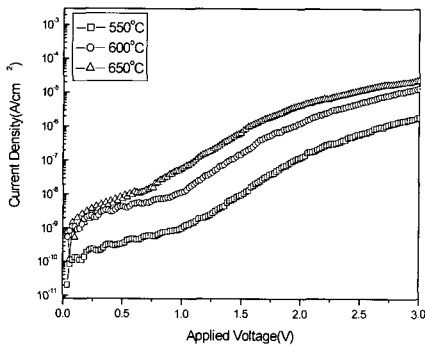


그림 8. $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 열처리 온도에 따른 I-V 특성.

Fig. 8. I-V characteristics of $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films from different annealing temperatures.

그림 6은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 550, 600, 650 °C에서 각각 30분간 열처리한 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 분극-전기장 이력곡선(ferroelectric polarization-electric field hysteresis loops)이다. 이 그림으로부터 5V에서 측정된 2Pr값은 대략 550 °C, 600 °C, 650 °C에서 각각 11, 32, 56 µC/cm²으로 나타났다.

그림 7은 550 °C, 600 °C, 650 °C에서 30분간 열처리한 BNdT 박막의 5V bipolar voltage bias에서 측정된 비휘발성 분극(non-volatile polarization) 변화 결과이다. 그림 7에서 볼 수 있는 것처럼 열처리 온도에 따른 각 시편의 피로 특성은 8×10^{10} cycle까지 비휘발성 분극이 감소하지 않은 우수한 피로 특성(fatigue characteristics)을 나타내었다. 또한

nonvolatile switching charge [i.e. $+(P^*r-P^r)$ or $-(P^*r-P^r)$]는 각각 7, 19, 38 µC/cm²의 값을 가지는 것을 알 수 있었다.

그림 8은 550 °C, 600 °C, 650 °C에서 30분간 열처리한 BNdT 박막의 누설전류특성이다. 각 온도별 BNdT 박막에서 voltage가 증가함에 따라 누설전류가 서서히 증가하는 경향을 보이고 있으며, 측정 범위인 3V까지는 절연과피 특성을 보이지 않는다.

4. 결론

MOD법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 스펀코팅하고 550, 600, 650 °C에서 30분 동안 열처리하여 약 2100 Å 두께의 $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 박막을 제조하였다. 본 연구의 주요 결론은 다음과 같다.

1. $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 박막은 X-선 상대 회절 강도와 SEM 사진을 보면 500 °C 이상에서 결정 피크를 관찰할 수 있었으며 고온으로 갈수록 rod-like 형태의 결정 구조를 보이고 있다.
2. $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 강유전 박막은 550 °C, 600 °C, 650 °C에서 각각의 유전상수는 117.3, 285.1, 346.7이고 손실계수는 0.01, 0.0184, 0.095이며 2Pr 값은 ±5V의 범위에서 대략 11, 32, 56 µC/cm²였다.
3. $\text{Bi}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.75$) 박막은 열처리 온도에 관계없이 8×10^{10} switching cycle까지 피로분극이 관찰되지 않았다.

4. 열처리 온도 상승에 따라 누설전류값도 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 이미 미세 구조의 관찰을 통해서도 알 수 있었던 것처럼 결정 성장에 따라 Pt/BNT 계면 특성의 악화에 의한 것으로 설명할 수 있다.[8]

이상의 결과들로부터 $\text{Bi}_{3.25}\text{Nd}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 강유전성 박막은 XRD의 온도에 따른 결정 피크의 정도와 SEM 사진으로부터 열처리 온도의 상승에 따른 봉상형(rod-like)의 결정의 증가 및 성장이 여러 전기적 특성인 유전상수(ϵ), 정전용량(C), 잔류분극 특성(2Pr)의 증가를 가져온다는 것을 유추할 수 있었다.

그리고 XRD와 SEM의 결과로부터 열처리 온도 증가에 따른 결정 성장은 BNdT 강유전체와 전극과의 계면을 불안정하게 만들어서, 누설전류의 증가에 영향을 미친다고 생각한다.

또한 이 강유전 박막은 우리가 시행한 열처리 온

도에 관계없이 피로분극현상이 일어나지 않는 것을 보여주고 있다. 하지만 소자응용에 요구되는 10^{-7}A/cm^2 이하의 누설전류치보다 높게나와 더 많은 연구를 통해 개선이 필요하다.

그러나 BNdT는 BLT나 SBT보다 개선된 잔류분극치를 얻을 수 있었으며, 또한 PZT의 피로분극현상이 관찰되지 않았다. 따라서 BNdT는 차후 많은 연구를 통해 강유전체 재료로서 이용할 가치가 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 2001년 지역대학우수과학자 연구지원 사업비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. (과제번호 : R05-2001-000-00848-0)

참고 문헌

- [1] Bo-Ping Zhang, Takashi Iijima, Gang He, and Norio Sanada, "Preparation and ferroelectric properties of PZT thin films using a chemical solution deposition process", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 109, No. 4, p. 299, 2001.
- [2] H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon, and O. Auciello, "Influence of platinum interlayers on the electrical properties of $\text{RuO}_2/\text{PZT}/\text{RuO}_2$ capacitor heterostructures", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, No. 2, p. 239, 1995.
- [3] 송준태, 정규원, 박영, "Electrical properties of PZT thin films deposited on the Ru/RuO₂ metal/oxide hybrid electrodes", *한국전기전자재료학회*, 14권 4호, p. 281, 2001.
- [4] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, and J. F. Scott, "Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes", *Nature*, Vol. 374, p. 627, 1995.
- [5] 박상준, 장건익, "기판조건에 따른 SBT 강유전체 커패시터의 특성", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 2호, p. 143, 2000.
- [6] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, and T. W. Noh, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-voltage memories",

Nature, Vol. 401, p. 682, 1999.

- [7] 박춘배, 송준태, 김응권, 박기엽, "분위기 소결 공정에 의한 $\text{Bi}_{3.75}\text{La}_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 세라믹의 강유전 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 9호, p. 783, 2002.
- [8] J. H. Lee, K. B. Kim, and G. E. Jang "Electrical properties of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films", *Ferroelectrics*, Vol. 271, p. 161, 2002.