SOL-GEL법을 이용한 $SrBi_2TaNbO_9$ 강유전성 박막 제조 및 특성 평가

Fabrecation and Characterization of $SrBi_2TaNbO_9$ Ferroelectric Thin Film Prepared by Sol-Gel Method

이진한, 박상준, 장건익
(Jin-han Lee*, Sang-jun Park*, Gun-Eik Jang*)

Abstract

Polycrystalline SBTN ferroelectric thin films were prepared by sol-gel method with various Nb mole ratios on $Pt/SiO_2/Si$ (100) substrates. The films were annealed at different temperatures and characterized in terms of phase and microstructure. Relatively a well saturated hysteresis pattern was obtained at x =0.2 in $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{9+\alpha}$ thin films. At an applied voltage of 5V, the dielectric constant (ε_r) and dissipation factor ($\tan\delta$) of typical $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{9+\alpha}$ thin film (x=0.2) were about 236.2 and 0.034. Measured remanent polarization (2Pr) and coercive field (Ec) were 4.28C/cm2, and 38.88kv/cm respectively. No fatigue was observed up to 6×10^{10} switching cycles at 5V and the normalized polarization reduced by a factor of only 4%.

Key Wards(중요용어) : Ferroelectric, Sol-Gel Method, Remnaent Polarization, Coercive Field, C-V Characteristic

1. 서 론

강유전성 재료를 이용한 비휘발성 메모리에 대한 연구가 1980년 중반이후로 널리 연구되고 있다.[1-4] 이들 중 가장 많이 연구된 것이 lead zirconate titanate (PZT)계이며 현재까지 만족할만한 잔류분극력 (40-60 $\mu C/cm^2$)과 작은 구동전압(5V 이하), 높은 유전상수등 비휘발성램 적용에 상당부분 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 PZT계 계열은 이러한 우수한 강유전 특성에도 불구하고 주파수 변환에 대하여 정보의 저장 기간과 빠른 정보의 처리에 요하는 주된 분극력이 10^6-10^7cycle후 감쇄되는 fatigue 문제점을 안고 있다. 이에 FRAM (ferroelectric random access memory) 응용에 Bi-Layered perovskite가진 $SrBi_2Ta_2O_9$(SBT), $SrBi_2Nb_2O_9$(SBN), $SrBi_2TaNbO_9$ 등이 새로운 후보로 연구되고 있다.[5-8] 이 Bi-layer를 가지고 있는 재료들은 비휘발성 메모리 적용에 있어 10^{12}cycle까지 fatigue문제가 발생하지 않는등 우수한 강유전체 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.[9-10] SBTN은 SBT와 같은 구조로 Ta의 자리에 Nb이 부분적으로 치환한 것이다. 이들 두 원소는 같은 5A족 원소로써 이온반경도 유사하다. SBTN은 Bi의 휘발에 의해 문제되는 열처리온도나 화학적 조

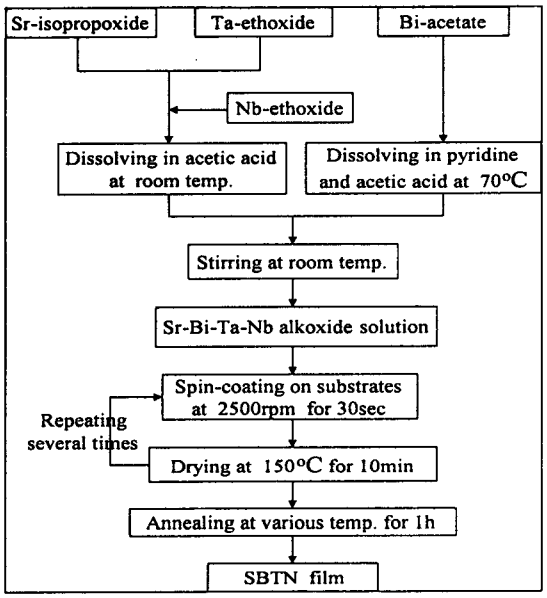
* 충북대학교 재료공학과
(충북 청주시 개신동 충북대학교,
Fax: 0431-274-8925
E-mail:gejang@trut.chungbuk.ac.kr)

성에 중점을 두어 연구가 되어 왔다. 여러 가지 다른 방법에 의해 실험된 SBTN의 잔류분극값(2Pr)과 항전계(Ec)값이 다음과 같이 보고 되었다. PLD법으로는 각각14C μC/cm^{2}와 54kv/cm나타났고, 반면에 RF Magnetron sputtering법으로는 24 μC/cm^{2}와 125kv/cm[11], 14.75 μC/cm^{2}와 53.4kv/cm[12], 52 μC/cm^{2}와 28kv/cm[13]등이 나타났다. 이들은 모두 각각의 원소들의 화학적 조성이 강유전체의 전기 및 유전 특성에 많은 영향을 준다고 말하고 있으면, 그 결과 값도 이러한 사실들을 보여주고 있다.

본 연구에서는 Pt/SiO_2/Si(100)기판위에 졸-겔법에 의한 비화학양론적인 SBTN박막을 제조하였다. 우선적으로 Bi와 Sr은 각각 2.3-2.4사이 0.7-1사이에서 연구되어 졌으며, Nb는 Ta에 대해 0-100%까지 치환하였다. 이러한 공정상수를 변화해 가면서 박막의 결정화, 미세구조, 전기 및 유전특성 등의 변화에 대해서 알아보았다.

2. 실험 방법

SBTN 박막을 Pt/SiO_2/Si(100)기판위에 졸-겔법으로 제조하였다. 그림 1은 SBTN박막의 전구체 용액의 제조 개략도이다. SBTN 전구체 용액은 제조시 수분과 공기로부터 영향을 받지 않기 위하여 anerobic chamber내에서 이루어졌다. 출발물질은 Sr-isopropoxide, Ta-ethoxide, Nb-ethoxide, Bi-acetate등을 사용하였으며, 용매로는 acetic acid [CH_3COOH]와 pyrdine[C_5H_5N]를 용매로 사용하였다. Sr-isopropoxide와 Ta-ethoxide 그리고 Nb-ethoxide를 acetate acid에 녹여 제 1용액을 만들고, 제 2용액은 Bi-acetate를 pydine과 acetate acid에 약 70℃에서 stirring시켜 만든다. 이렇게 얻은 제 1, 2용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다. 용액의 전체 농도는 0.1mol/l가 되도록 조성하였다. 이렇게 제조된 SBTN용액은 Pt/SiO_2/Si(100)기판위에 2,500rpm으로 30초간 스핀 코팅시킨후, 150℃에서 약 10분간 Hot plate 위에서 건조시켰다. 이러한 과정을 수회 반복하여 두께가 약 300nm정도의 박막을 얻었다. 산소분위기하에서 최종 열처리 온도는 600-800℃로 변화시켜가며 1시간 동안 열처리 하였다. 열처리 온도에 따른 각 박막의 결정구조와 미세구조를 비교 관찰하고자 X-ray diffraction(XRD), Scanning electron microscope(SEM)분석을 하였다. 박막의 깊이에 따른 조성변화 및 계면 특성을 조사하기 위하여 Auger electron spectroscopy(AES)분석을 하였다. 상부 전극(Pt)은 직경이 0.2mm인 metal mask를 사용하여 DC Sputtering으로 증착하여으며, 유전상수 값은 HP4194A Impedance Analyzer에서 얻어진 capacitancer값으로 계산되었다. 강유전 특성에 관한 P-E(Polarization-Electric Field) 이력 곡선, fatigue, retention등은 Radiant사의 RT-66A를 사용하여 측정하였다.



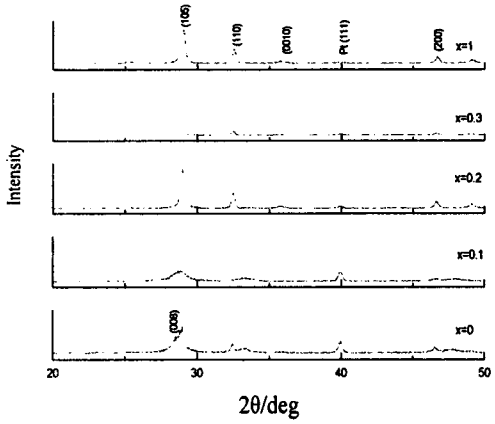
Figs. 1. Flow diagram for preparation of the SBTN thin films by the sol-gel method.

3. 결과 및 고찰

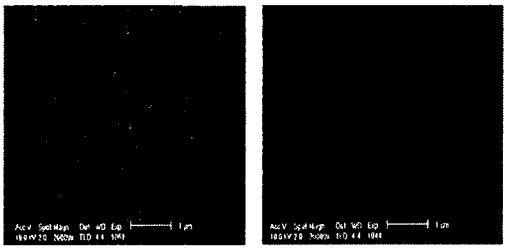
Figure 2는 Pt/SiO_2/Si(100)기판위에 증착하여 800℃에서 1시간 동안 열처리된 $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)O_{9+\alpha}$(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 1)박막의 조성에 따른 XRD 분석 결과이다. Ta를 Nb로 치환하여도 박막의 배향성에는 거의 영향을 미치지 않았다. 이는 Nb가 5A족 원소로서 Ta와 같은 +5가의 산화 상태와 0.68Å의 이온 반경을 가져 SBT의 층상 페로브스카이트 구조나 격자상수의 변화 없이 치환되었기 때문이라고 생각된다.

Figure 3은 800℃에서 1시간 최종 열처리한 SBTN박막의 Nb함량에 따른 미세구조 사진을 나타내었다. 일반적으로 rodlike 모양의 결정립을 가지는 미세구조를 나타내고 있으나 Nb의 첨가로 층상 페로브스카이트상으로 전이되지 않은 형석상이 페로브스카이트상 사이에 잔존함이 관찰되었다. SBTN 박막의 Nb 함량에 따른 결정화도와 표면구조 변화가 이력 특성 및 누설 전류 특성에 영향을 미칠것

으로 판단된다.



Figs. 2. XRD patterns of $Sr_{0.8}Bi_{2.3}$ $(Ta_{1-x}$ $Nb_x)_2O_{9+a}$ thin films with various Nb compositions (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 1) deposited on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrates at 800°C for 1h.

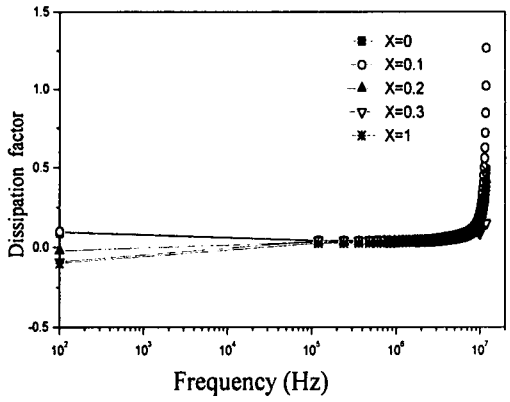


(a) (b)

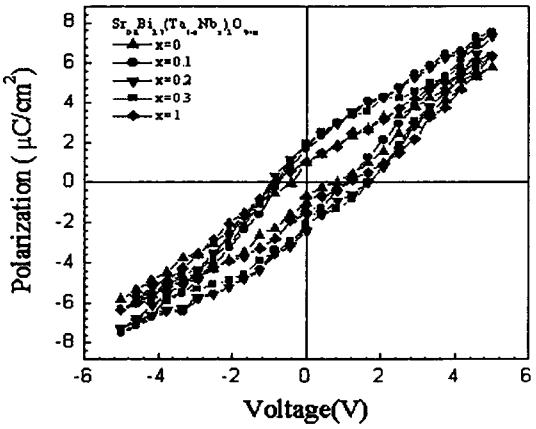
Figs. 3. SEM images of $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{9+a}$ thin films prepared on $Pt/SiO_2/Si(100)$ as a function of Nb composition ratios.: (a) x=0.2 (b) 0.3

Figure 4는 $Pt/SiO_2/Si(100)$ 기판 위에 증착된 SBTN박막을 800℃에서 1시간 열처리시킨 후 Pt상부전극을 증착하여 SBTN 박막의 Nb 함량에 따른 유전손실($\tan\delta$)의 주파수 의존성을 나타내었다. 주파수가 증가할수록 일반적으로 유전손실이 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 주파수 100kHz에서 측정된 커패시터의 손실계수값은 Nb의 함량에 관계없이 모두 0.042보다 작은 값을 나타내었다.

Figure 5은 800℃에서 1시간 최종열처리한 후 Pt상부전극을 증착하여 인가 전압 5V에서 SBTN 박



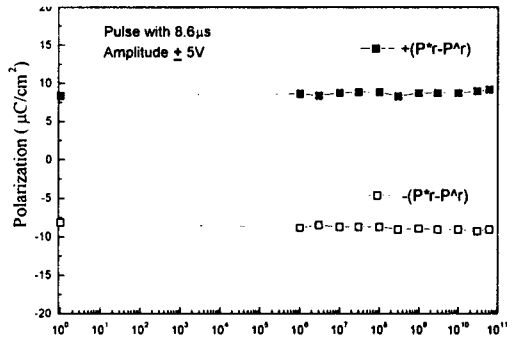
Figs. 4. Dissipation factors ($\tan\delta$) of $Sr_{0.8}Bi_{2.3}$ $(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{9+a}$ thin films measured as a function of Nb compositions.



Figs. 5. The hysteresis loop of 350nm-thickness $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{9+a}$ at an applied voltage 5V (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 1).

막의 Nb함량에 따른 hystereses 곡선을 나타내었다. 800℃에서 1시간 열처리한 Pt/SBTN/Pt/SiO_2/Si 커패시터의 hysteresis 곡선은 완전한 포화를 이루지 못했으며, 상유전상에 가까운loop를 형성하고 있다. $Pt/SiO_2/Si$기판위에 증착된 두께가 300nm인 SBTN 박막의 x=0.2일 때 잔류분극과 항전계 값은 각각 4.28μC/cm^{2}의 2Pr값과 38.8kV/cm의 Ec값이 측정

되었다.



Figs. 6. Fatigue characteristics of $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{9+\alpha}$ thin film (x=0.2) annealed at 800℃ for 1h.

Figure 6은 $Pt/SiO_2/Si(100)$ 기판 위에 증착된 $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)O_{9+\alpha}$(x=0.2)박막을 800℃에서 1시간 열처리한 후 bipolar voltage bias하에서의 fatigue 측정 결과이다. 6×10^{10}switching cycle이후에도 fatigue는 관찰되지 않았으며, 10^{10}이후에도 분극의 감쇄는 단지 4%정도 밖에 나타나지 않았다.

$PT/SiO_2/Si(100)$ 기판 위에 증착된 다양한 Nb함량에 따른 $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)O_{9+\alpha}$ 박막의 유전 특성을 Table 1에 요약하였다. 모든 특성을 고려해 볼 때 Nb의 함량이 x=0.2일 때 유전체의 전기 및 유전 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 결론적으로 SBTN 전구체 용액의 조성비가 유전 특성을 좌우하는 중요한 상수임을 나타내고 있다.

Table 1.

$Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)_2O_{9+\alpha}$	X=0	X=0.1	X=0.2	X=0.3	X=1.0
ε_r	234.8	277.7	236.2	278.8	258.5
tan δ	0.042	0.042	0.034	0.041	0.026
2Pr(μC/cm2)	2.02	3.74	4.28	4.19	2.58
Ec(kv/cm)	17.76	24.8	38.8	35.77	26.8

4. 결 론

최적의 조성비와 Nb 첨가에 따른 영향을 알아보기 위해 졸-겔법으로 다양한 조성의 $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1-x}Nb_x)O_{9+\alpha}$(x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 1)박막을 $PT/SiO_2/Si(100)$ 기판 위에 스핀 코팅시켜 제조하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다. 박막의 미세구조와 전기 및 유전 특성은 전구체 용액의 조성비에 의해 좌우된다는 것을 알았다. 박막의 결정화가 제일 잘 나타나는 상을 얻는 열처리 온도는 800℃였으며, Nb의 첨가량에 따라 800℃에서 1시간 열처리된 SBTN 박막의 결정화도나 그레인의 구조등에는 커다란 변화가 나타나지 않았다. 800℃에서 1시간 열처리한 $Pt/SBTN/Pt/SiO_2/Si$ 커패시터의 hysteresis 곡선은 완전히 포화된 곡선을 얻지 못했으며, 상유전상에 가까운 loop를 형성하고 있다. 인가전압 5V에서 $Sr_{0.8}Bi_{2.3}(Ta_{1.6}Nb0.4)O_{9+\alpha}$박막은 유전상수(ε_r) 236.2 (100kHz), 잔류분극(2Pr) 4.28 $\mu C/cm^2$, 항전계(Ec) 38.8kV/cm를 각각 얻었다. SBTN 박막의 공정온도(800℃)가 높아 F램 응용에 있어 다소 무리는 있으나 그 가능성은 타진할 수 있었으며, SBTN 전구체 용액의 조성비가 박막의 전기 및 유전 특성에 상당한 영향을 미치고 있어 F램 응용에 있어 중요한 요소임을 알수 있다.

참고 문헌

[1] S. H. Kim, D. J. Kim, S.K. Streiffer, A. L. Kingon : *Mater. Res.*, 14권 6호, pp2476-2483, 1999

[2] C. S. Ganpule, A. Stanoshevsky, Q. Su, S. Aggarwal, E. Willams : *App. Phys.* Letters, 75권 3호, pp409-411, 1999. 7,

[3] S. O. Ryu, P.C. Joshi, S. B. Desu : *Appl. Phys. Letters*, 75권 14호, pp2126-2128, 1999. 10.

[4] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venekatesan, J. Benedetto : *Science*, 276권, 1997. 4.

[5] Y. Shimada, A. Noma, K. Nakao, T. Otsuki : *Japan. Appl. Phys. part1*, 38권 5A호, pp2816-2819, 1999. 5.

[6] T. Nagahama, T. Manabe, I. Yamaguchi, T. kumagai : *Mater. Res.*, 15권 3호, pp783-792, 2000. 3.

[7] M. Okuyama, H. SugiYama, M. Noda : *Appl. Sur. Sci.*, 154-155권, pp411-418, 2000. 2.

[8]. S. H. Kim, D. J. Kim, J. Im, C. E. Kim, A. I.

Kingon : *Sol-Gel. Sci. Tec.*, 16권, pp57-63, 1999
[9] C. A. Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillian, M. C. Scott, J. F. Scott : *Nature*, 374권, pp627-629, 1995
[10] T. Osaka, S. Ono, A. Sakakibara, I. Koiwa : *IEEE. Trans. Elect.*, E81C권, pp545-550, 1998
[11] S. Sun, G. R. Fox, T. D. Hadnagy : *Inter. Ferro.*, 26권, pp31-37, 1999
[12] Y. B. Park, J. K. Lee, H. J. Jung, J. W. Park : *Mater. Res.*, 14권 7호, pp2986-2992, 1999. 7.
[13] H. M. Tsai, P. Lin, T. Y. Tseng : *Appl. Phys.*, 85권 2호, pp1095-1100, 1999. 1.