

Bi_{4-x}Y_xTi₃O₁₂ [BYT] 강유전 박막의 구조 및 유전특성이의복, 이문기, 류기원[†], 이영희광운대학교, 여주대학[†]**Structural and Dielectric Properties of Ferroelectric Bi_{4-x}Y_xTi₃O₁₂ Thin Films**Yoe-Bok Lee, Moon-Kee Lee, Ki-won Ryu[†], Young-Hie Lee
Kwangwoon Univ., Yeojoog College[†]

Abstract – Bi_{3.25}Y_{0.75}Ti₃O₁₂[BYT] ferroelectric thin films were deposited by RF-Sputtering method on the Pt/Ti/SiO₂/Si. We investigated the effects of processing condition (especially post-annealing) on the structural and dielectric properties of the BYT thin films. The BYT thin films were crystallized well at annealing temperature of 750°C for 30min. Increasing the annealing temperature, the peak intensity of (117) and c-axis orientation were increased. The calculated lattice constants of BYT thin films were a=0.539nm, b=0.536nm, c=3.288nm. The thickness of the BYT thin films were 350nm. The dielectric constant and dielectric loss at a frequency of 100KHz were 73.3 and 0.021, respectively. The BYT thin films can be used as capacitors in the Ferroelectric Random Access Memory device.

1. 서 론

최근 정보통신 기술과 시스템 고속화 추세에 따라 고속, 고기능, 저전력화된 차세대 고속 메모리의 요구가 더욱 높아지고 있으며 이러한 기능을 수행하기 위한 다양한 차세대 메모리 기술간의 주도권 경쟁이 치열해지고 있다. 따라서 대용량이면서 저전력으로 정보 저장이 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 층상구조를 가지는 Bi계 화합물이 있다. 그중에서 Bi계 화합물은 강유전성 페로브스카이트계 화합물에 비하여 높은 큐리점, 이방성 결정성장에 의한 높은 배향성을 가진 강유전 및 압전소자로서 응용이 기대되어 왔다.[3,4] 결정 구조적으로 페로브스카이트계 화합물과 유사하지만 비대칭 전자구름을 가지는 Bi³⁺를 함유하는 층이 존재하며 이 층간에 여러 가지 크기의 페로브스카이트 구조 층이 존재할 수 있다. 이러한 구조적 특징으로 결정 구조 내에 매우 다양한 화학성이 혼용될 수 있고 복합적인 유전 물성을 가지는 화합물의 개발이 가능하다[5]. 층상구조를 갖는 Bi계 화합물은 (BiO₃)²⁻(A_m,B_nO_{3m-1})²⁻의 화학식을 가진다. A자리와 B자리는 화학적 균형과 적당한 이온반경을 갖는 이온들에 의해서 치환이 가능하다. 일반적으로 A에 위치 할 수 있는 원소는 Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K와 희토류 원소들이고, B자리는 Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe, Co, Cr 등이다.[6,7] 재료의 물성을 개선시키기 위하여 결정구조의 일부인 페로브스카이트 구조 층을 이루는 금속이온을 치환하는 경우에는 화학성의 전자가 평형이 요구된다. Bi³⁺를 희토류 원소 3가 이온인 La³⁺으로 치환하여 우수한 전기적 특성이 보고된 후[8] 치환 가능한 희토류 원소(Y, Sm, Nd, Gd)를 통한 연구가 진행되어 오고 있다. BIT의 a-b 방향의 자발분극은 페로브스카이트층의 Bi³⁺의 변위에 따른 TiO₆의 비틀림에 크게 영향을 받는

다.[9-10] Bi³⁺와 희토류 이온간의 크기차이는 페로브스카이트층의 TiO₆ 팔면체의 비틀림에 영향을 줄 것이다. 결정구조에서 치환 가능한 Bi³⁺이온자는 두 개이며, 이들 자리에 위치하는 이온 간의 치환량에 따라 페로브스카이트층에서의 Bi의 양과 Bi³⁺ 및 치환 이온 간의 배열질서가 달라질 것으로 예상된다. [11]

본 연구에서는 RF 스퍼터링 방법으로 Bi_{4-x}Y_xTi₃O₁₂ 박막을 제조하여 Y³⁺ 치환에 따른 구조적 유전 특성을 조사하고자 한다. 치환이온으로 Bi³⁺와 크기가 비슷한 Y³⁺이온을 선택하여 이온반경의 차이에 의한 구조 변형을 최소화시켜 열처리 온도에 따른 전기적인 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험**2.1 BYT 세라믹 타겟 제작**

본 실험에서는 일반소성법을 이용하여 Target을 제작하기 위해 출발원료로 Bi₂O₃(순도 99.9%), Y₂O₃(순도 99.9%), TiO₂(순도 99.9%) 분말을 각 조성에 맞추어 평량한 후 분산매로서 에틸알코올과 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀을 수행하였다. 평량 시 Bi의 휘발을 고려하여 10wt%를 과잉첨가하였다. 혼합 분쇄한 시료를 2시간동안 진조한 후 5wt%의 PVA를 첨가하여 알루미나 유발에 넣어 혼합 분쇄한 다음 750°C에서 2시간동안 하소 후 100mesh의 체로 채치기를 하였으며, 원통형 금형(Φ=2 inch)에 넣고 0.8ton을 가해 성형하여 BYT 타겟을 제조하였다.

2.2 박막 제작 및 측정

RF Sputtering method를 이용하여 BYT 박막을 증착하였다. 증착 시 BYT박막에 공정조건으로 증착압력은 5.0 mTorr, RF Power는 60W, 기판온도는 400°C, 증착 시간은 60 min, 공정 가스 Ar/O₂ 비율 4:1로 고정하였으며 후열처리는 전기로를 이용하여 600°C~850°C에서 30분 동안 열처리를 하였다.

열처리온도에 따른 BYT박막의 결정화 특성을 알아보기 위하여 XRD를 측정하였다. X-선은 CuKα (1.5405 Å)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 표면 거칠기는 AFM으로 측정하였다. 박막 두께는 ℓ -step을 이용하여 측정하였으며 전기적 물성을 측정하기 위하여 하부전극은 Si 기판에 형성된 Pt로 하고, 상부전극으로 마스크를 이용하여 $\Phi = 0.5\text{mm}$ 크기로 Au를 전공 증착하여 MIM 박막 구조를 만들었다. 유전상수와 유전 속실은 임피던스 분석기(HP 4294A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

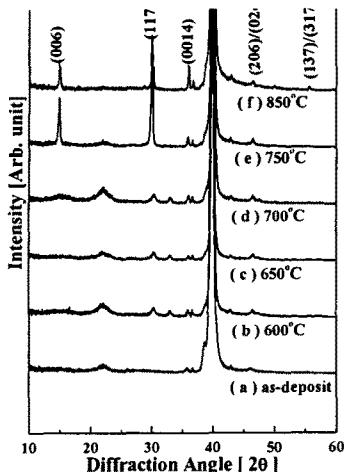


그림 1. 열처리한 BYT 박막의 회절 패턴

그림 1은 전기로에서 30분간 600°C에서 850°C 후열처리한 BYT박막의 회절 패턴이다. Y을 치환한 BYT박막의 회절 패턴은 BIT의 패턴과 비슷하다. 이는 BYT 박막이 전형적인 층상 페로브스카이트 결정구조를 가지고 것을 나타낸다. (a)-(d)까지는 뚜렷한 회절 패턴은 보이지 않았지만 750°C에서 높은 회절강도가 나타나기 시작하였다. 이는 결정화온도가 750°C임을 알 수 있다. (117) 주피크 외에 c축방향의 피크를 포함하고 있는 것으로 보아 BYT세라믹스는 의사방정상의 다결정구조임을 확인하였다. BLT 박막은 c축 우선 배향성으로 성장하지만 BYT 박막은 (117)외에 c축으로의 배향성을 가지고 있어 복합적인 배향성을 가지고 있다. 이는 치환하는 란탄류 원소의 이온반경이나, 산화막의 형성에너지 등의 물리적 인 특성이 서로 다르기 때문에 결정화 온도 및 결정 성장 특성이 치환된 원소에 따라 달라진다. (f) 850°C에서 열처리한 회절패턴의 피크가 (e) 750°C의 회절 피크보다 다소 감소했다. 이는 높은 열처리로 인한 Bi_2O_3 휘발로 인하여 결정화도가 감소한 것으로 생각된다. 열처리 온도가 증가 할수록 Pt(111) 회절 피크가 저작으로 조금씩 이동하였다. 이는 열처리를 통하여 Pt층의 압축응력에 의한 것이다. [6-7]

열처리 온도에 따라서 회절 피크의 이동과 폭으로 박막의 격자상수, 결정립 크기, 내부 응력을 알 수 있다. 750°C에서 열처리한 BYT 박막의 회절패턴에서 각각의 (117),(006),(020) 회절을 가지고 브래그 법칙을 이용하여 $a=0.539\text{nm}$, $b=0.536\text{nm}$, $c=3.288\text{nm}$ 의 격자 상수를 구하였다. BIT의 격자 상수($a=0.541\text{nm}$, $b=0.544\text{nm}$, $c=3.283\text{nm}$)를 비교하여 c 보다 a 및 b 의 격자상수가 상대적으로 BYT의 격자상수가 감소하였다. 이는 치환이온이 c 에 비해 a 혹은 b 격자에 상대적으로 크게 영향을 미치는 것으로 보여 진다. 이러한 수축은 치환한 BYT 박막의 결정 구조 내에서 TiO_6 팔면체의 비틀림의 감소를 야기하였을 가능성이 있으며, 이에 따라 a 및 b 격자상수간의 차이를 보아도 알 수 있듯이 사방정상의 구조에서 정방정상으로 변형 정도와 관련된다. 격자변형의 감소 및 결정구조의 변화로 인해 페로브스카이트 층의 Bi 와 Ti 변위는 감소하여 자발분극의 크기에 영향을 줄 것으로 예상된다.[9-10] 그림 1에서 750°C의 열처리한 박막의 경우 650°C의 박막보다 a 와 b 는 각각 11%, 0.02% 감소하였고 c 는 10% 증가하였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 BYT 박막의 내부 변형 혹은 응력에 의한 것으로 알려져 있다. [12]



그림 2. BYT 박막의 미세구조

그림 2는 열처리 온도에 따른 BYT 박막의 표면 미세구조이다. (a) 650°C에서 열처리한 BYT 박막에서 치밀한 결정립 성장이 나타나지 않았지만 (b) 750°C에서 열처리한 BYT 박막은 회절 패턴에서도 알 수 있듯이 결정화가 일어남에 따라 치밀한 팬상형 구조의 결정성장이 나타났으며 결정립 크기도 더 증가 하였다. 이는 결정격자의 이방성으로 인한 것으로 생각된다. 또한 (b) 750°C에서 열처리한 BYT 박막의 미세구조에서 결정립 크기가 최대 200nm로 성장한 것을 볼 수 있었다.

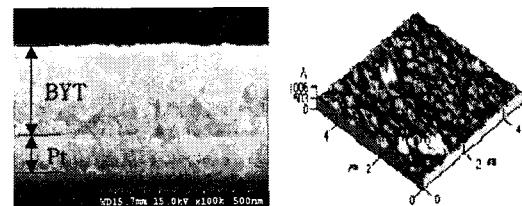


그림 3. 750°C에서 열처리한 BYT 박막의 단면과 표면 거칠기

그림 3은 750°C에서 열처리한 BYT 박막의 단면과 표면 거칠기이다. \downarrow -step으로 확인 하였듯이 BYT 박막의 두께는 350nm였다. 또한 X선 회절 패턴에서 알 수 있듯이 열처리를 통하여 하부전극 Pt의 두께가 100nm에서 약 100.8nm로 증가한 것을 알 수 있다. BYT박막과 Pt와 뚜렷한 계면을 확인할 수 있었다. BYT 박막의 표면 거칠기는 약 6.41nm이었으며 열처리 온도의 증가로 인하여 물질 이동이 발생하여 압축응력이 생겨 hillock이 생성되었다. Hillock이 생성되면 박막 표면이 거칠어질 뿐 아니라, 캐페시터의 상부 전극과 하부 전극의 단락을 일으켜 소자 기능을 상실하게 만드는 치명적인 결함이 된다. 일반적으로 고온 열처리 시 Si 기판과의 열팽창차이에 의해 생성되는 열응력과 박막 형성 시 박막 내부에 형성되는 응력에 의해 hillock이 형성된다. 그러므로 성장 조건이나 열처리 조건, 전극의 구조 등을 조절함으로써 박막 내부의 응력을 줄여 hillock형성을 억제 할 수 있다.[13]

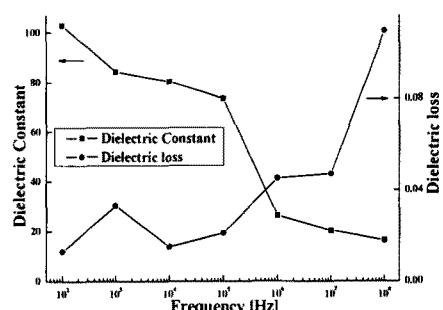


그림 4. 750°C에서 열처리한 BYT 박막의 유전상수와 유전손실

그림 4는 750°C에서 열처리한 BYT 박막의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실이다. 100KHz까지 유전상수 감소폭은 작았으나 1MHz에서는 높은 감소폭이 나타났다. 주파수가 증가할수록 유전 상수는 감소하였다. 유전손실 값이 높은 이유는 BYT 박막과 전극과의 계면현상과 계면 장벽 때문인 것으로 생각된다.[14] 100KHz에서의 유전상수와 유전 손실은 73.3과 0.021이었다.

4. 결 론

본 실험에서는 RF Sputtering법으로 BYT 강유전체 박막을 제조한 후, 후열처리온도에 따른 구조적 및 유전 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BYT 박막은 (117), (206), (006), (137)의 피크를 갖는 복합적인 다결정구조임을 확인하였다.
2. 후열처리 공정 중 Bi가 휘발하여 850°C에서의 (006), (117)회절 peak는 750°C에서의 회절 peak 보다 감소하였다.
3. 회절패턴으로부터 BYT 박막은 사방정상의 구조를 가지며, 브래그 법칙을 이용하여 계산한 격자상수는 $a=0.539\text{nm}$, $b=0.536\text{nm}$, $c=3.288\text{nm}$ 이었다.
4. 750°C의 열처리한 박막의 경우 650°C의 박막보다 격자 상수 a 와 b 는 각각 11%, 0.02% 감소하였고 c 는 10% 증가하였다.
5. 750°C에서 후열처리 한 BYT 박막의 경우 결정립이 치밀한 판상형 구조로 성장하였다.
6. BYT 박막의 표면 거칠기는 약 6.41nm이었으며 750°C에서의 열처리로 인하여 하부 전극 Pt층에 압축응력이 생겨 박막표면에 hilllock이 생성되었다.
7. 100KHz에서의 유전상수와 유전손실은 73.3과 0.021이었다.

이상의 결론으로부터 BYT 박막의 결정화 온도는 750°C이며 증착 시 기판온도를 400°C이상으로 하고 후열처리 공정을 통해 배향성을 조절함으로서 BYT 박막의 강유전특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

[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] S. Ikegami and I. Ueda, "piezoelectricity in ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 13, pp. 1572-1577 (1974)
- [4] H. Igarashi, K. Machunaga, T. Taniai and K. Okazaki, "dielectric and Piezoelectric Properties of Grain Oriented PbBi₂Nb₂O₉ Ceramics," *Cer. Bull.*, 57, pp. 815-817 (1978)
- [5] I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, F.A. Mirishi and P.G. Rustamov, "X-ray and Electrical Studies og the System Bi₄Ti₃O₁₂-BiFeO₃", *Sov. Phy. Crystallography*, 12, pp. 400-404 (1987)
- [6] E.C. Subbarao, "Crystal chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type-Structure", *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, pp. 166-169 (1962)
- [7] E.C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds", *J. Phys. Chem. solid.*, 23, pp. 656-676 (1962)
- [8] B. H. Park et al., "Lanthanum-substituted Bismuth Titanate for Use in Non-volatile Memories," *Nature*, Vol. 401, pp. 682-684 (14 October, 1999).
- [9] R.E. Newham, J.G. Thompson and A.D. Rae, "The Crystal Chemistry Underlying Ferroelectric in the Bismuth Titanate Family", *Mat. Res. Bull.*, 6, pp. 1029-1040 (1971)
- [10] R.L. Withers, J.G. Thompson and A.D. Rae, "The Crystal Chemistry Underlying Ferroelectric in Bi₄Ti₃O₁₂, Bi₂TiNbO₉, and Bi₂WO₆", *J. solid State Chem.*, 94, pp. 404-417 (1991)
- [11] Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, "Effect of Lanthanides-Substituted on Ferroelectric Properties of Bismuth Titanate Thin Films prepared by Metalorganic Decomposition", *Mater. Sci. and Eng. B* 118, pp. 229-233 (2005)
- [12] Rigaku Corporation: *Handbook of X-ray Diffraction*, 3rd revision (Rigaku Corporation, Japan 1985)
- [13] P. A. Steinmann and H. E. Hintermann, "A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion" *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 7, pp. 2267 (1989)
- [14] P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi, "Structural and electrical studies on rapid thermally processed ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by metallo-organic solution deposition", *J. Appl.*