

## Fabrication of BLT Nanotubes for 3D Nanotube Capacitor

Bo Ik Seo,<sup>†</sup> Ulugbek Shaislamov, Sang Woo Kim, Seok Kyung Hong,\* and Bee Lyong Yang

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongsbuk 730-701, Korea

\*Hynix Semiconductor Inc., Memory R&D Division, New Device Team, Kyounggi-Do 467-701, Korea

(Received January 19, 2006; Accepted March 31, 2006)

### 3D Nanotube Capacitor 구현을 위한 BLT Nanotube 제작

서보익<sup>†</sup> · Ulugbek Shaislamov · 김상우 · 홍석경\* · 양비룡

금오공과대학교 금속공학부

\*하이닉스 반도체

(2006년 1월 19일 접수; 2006년 3월 31일 승인)

#### ABSTRACT

BLT nanotubes were synthesized by using simple and convenient method template-wetting process. Porous alumina membranes were prepared by 2 step anodic oxidation as the template. To improve wetting properties and make low surface energy, BLT solution was mixed with polymer. Polymer was removed completely during annealing. After completely etching the template in 30 wt% KOH solution, we demonstrate that BLT nanotubes with a diameter of 200 nm can be fabricated. Grain growth process of BLT nanotubes during baking, and furnace annealing was examined by FE-SEM and XRD.

**Key words :** BLT, AAO, Nanotube, Template, Polymer

#### 1. 서 론

Nanorod나 nanotube와 같은 1차원적인 구조는 bulk와는 또다른 특성을 갖고 있기 때문에 많은 연구가 되어지고 있다. 예를 들면 carbon nanotube의 발견과 함께 새로운 연구 분야가 발생되었으며, metal이나 semiconductor와 같은 재료로 만들어진 다양한 nanotube들은 roll-up, self-assembly, template-wetting process와 같은 다양한 방법으로 제작되고 있다.<sup>1)</sup>

BLT( $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )는 Bi 층상 페로브 스키이트구조를 갖는 BTO( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ )의 fatigue특성 향상을 위해서 페로브 스키이트 층 내의 Bi를 La으로 치환한 재료로써, 상대적으로 낮은 결정화 온도 및 높은 잔류 분극 값과 우수한 피로 저항성을 가지므로 고집적 강 유전 메모리(FeRAM) 소자에 적용이 기대되는 재료이다.<sup>2)</sup>

FeRAM은 그 가능성과 밝은 미래에 비해 실용화는 1 Mb 이하의 저용량에 한정되어 있어 기존의 DRAM 혹은 flash와 메모리용량과 cost 경쟁에서 취약점을 드러내고 있다. 그 주요 원인을 살펴보면 첫째 capacitor 크기 축소에 따른 강유전체 특성의 비 균일성과 고온 신뢰성 확보의

어려움에 있으며, 둘째 back-end 공정중의 특성열화 등에서 찾아 볼 수 있다. 마지막으로는 capacitor 크기 축소를 위한 etching 가공기술의 난제로 인해 cell 크기가 기존의 메모리 보다 크며, 2세대 뒤진 design rule이 적용되고 있다.

최근 반도체 소자 기술의 발전과 더불어 Fig. 1과 같이 capacitor를 AAO template<sup>3-6)</sup>를 이용하여 capacitor 전극으로 Pt와 강유전체인 BLT를 3차원 구조인 nanorod<sup>7,8)</sup>나 nanotube<sup>8-15)</sup>로 제작함으로써 기존의 thin film에 비해 표면적과 부피가 매우 커지므로 기억소자나 회로로 만든다면 초고집적회로뿐만 아니라 집적도가 테라 급인 기억소자도 구현 가능하다.

본 연구에서는 단순하고 편리한 방법인 template wetting process<sup>14,15)</sup>를 적용하여 nanotube를 형성하였다.

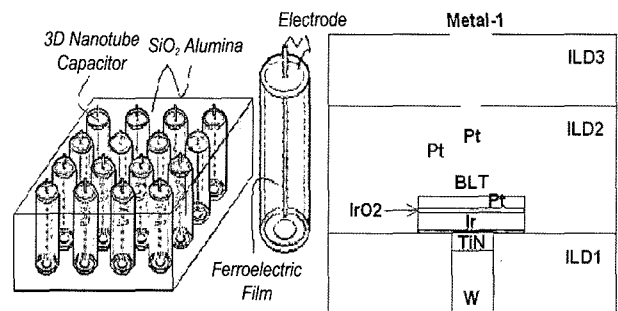


Fig. 1. Cell structure of 3D nanotube capacitor.

<sup>†</sup>Corresponding author : Bo Ik Seo

E-mail : sbi5131@hanmail.net

Tel : +82-54-478-7757 Fax : +82-54-478-7769

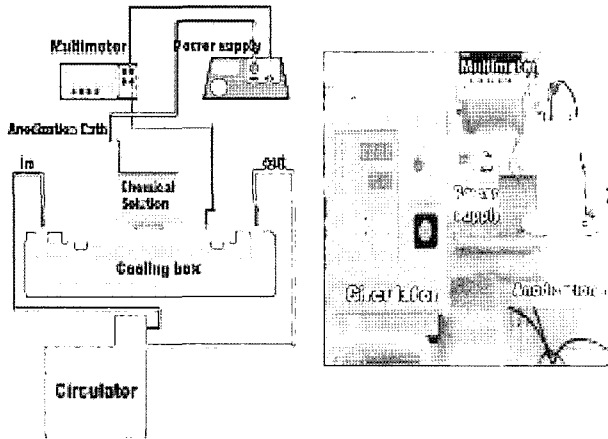


Fig. 2. Schematic of anodic oxidation system.

## 2. 실험 방법

### 2.1. AAO(Anodic Alumina Oxidation) Template

500  $\mu\text{m}$  두께의 고순도 Al(99.999%)을 이용하여 2단계 양극산화를 실시하였다. 전 처리로 아세톤으로 Al 표면을 세척한 후 표면의 거칠기와 자연 산화 피막 제거를 위하여 전해 연마를 실시하였다.

전해액으로 10 wt%의 인산을 이용하여 2단계 양극산화에 의해 직경이 약 200 nm인 다공성 알루미늄 막을 제작하였다. 음극으로는 Pt wire를 사용하였고, 정 전압 방식으로 160 V 전압을 인가하여 0°C에서 30 min 동안 1단계 양극산화를 실시하였다.

1단계 양극산화에 의해 형성된 알루미늄 막을 제거하기 위해 60°C에서 6 wt% 인산과 1.8 wt% 크롬 산 혼합용액으로 제거하였다.

다음 1단계와 같은 조건으로 1 h 동안 2단계 양극산화 한 후 기공 사이즈를 확장하기 위해 widening을 하여 template를 제작하였다. 양극산화 장치는 Fig. 2에 나타내었다.

### 2.2. Template Wetting Process

Template wetting process는 기존의 화학기상증착법(CVD)<sup>16)</sup>을 이용한 공정에 비해 촉매를 필요로 하지 않으며, 제작 공정 또한 단순하고 편리한 방법으로 제작이 가능하며 또한 template의 사이즈를 조절함으로써 nanotube의 사이즈도 조절 할 수 있다. 본 실험에서는 200 nm의 직경의 template 위에 BLT polymer source를 떨어뜨린 후 열처리를 통하여 nanotube를 형성하였다. Polymer는 template의 표면 에너지를 낮추고 wetting 특성을 높이기 위하여 BLT source와 혼합하였다.<sup>13,14)</sup> Template 위에 BLT polymer source를 떨어뜨린 후 일정시간 유지 후 1<sup>st</sup> baking과 2<sup>nd</sup> baking을 각각 1 h 동안 열처리 한 후, O<sub>2</sub> 분위기에서 RTA(Rapid Thermal Annealing) 6 min, FA(Furnace Annealing)를 30 min 동안 실시하였다. Annealing 동안 polymer는 완전히 제거가 되

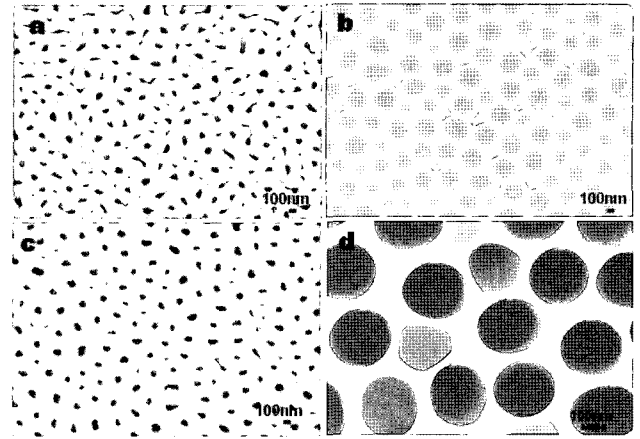


Fig. 3. FE-SEM images of AAO template.

었다.

FE-SEM에 의해 nanotube 표면형상 변화를 관찰하였으며, BLT nanotube의 결정성을 분석하기 위하여 XRD를 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 2단계 양극산화에 의해 제작된 AAO template의 단계별 FE-SEM 사진이다. Fig. 3(a)는 1단계 양극산화 실시한 것으로 기공의 형태가 타원형과 유사하게 형성되었으며, 불 균일하게 형성된 것을 확인하였다. Fig. 3(b)는 1단계에서 형성된 알루미늄 막을 에칭한 사진으로 벌집 형태의 barrier층이 형성되었으며, (c)는 2단계 양극산화를 실시한 것으로 (a)와 비교해서 비교적 균일하게 형성되었으며, 형태도 비교적 원의 형태로 형성되었다. (d)는 기공의 직경을 넓히기 위하여 widening을 실시한 것으로 균일한 다공성 알루미늄 막이 형성되었고 기공의 직경도 평균 200 nm로 형성된 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 4는 BLT polymer source를 template 위에 떨어뜨린 후 1<sup>st</sup> baking 100°C에서 1 h, 280°C에서 1 h 한 다음 O<sub>2</sub> 분위기에서 RTA 540°C 6 min, FA 700°C에서 30 min 동안 열처리 한 후 30 wt% KOH 용액을 이용하여 template 표면을 부분적으로 에칭 한 후 증류수로 수 차례 세척한 후에 FE-SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. Template 표면에 직경이 약 200 nm의 nanotube가 형성된 것을 확인하였으며, 에칭 후 여러 차례 세척에도 불구하고 여전히 에칭시 형성된 불순물이 관찰되었다.

Fig. 5는 AAO template를 완전히 에칭한 후의 nanotube 사진이다. 길이가 수십  $\mu\text{m}$ 이며 매끄러운 표면을 가진 nanotube가 관찰되었으며, nanotube의 외경 또한 Fig. 4와 일치하는 약 200 nm인 것을 관찰하였으며, nanotube 주변에 소량의 불순물 또한 확인되었다.

Fig. 6의 XRD 결과에서 나타난 것처럼 RTA 540°C까지

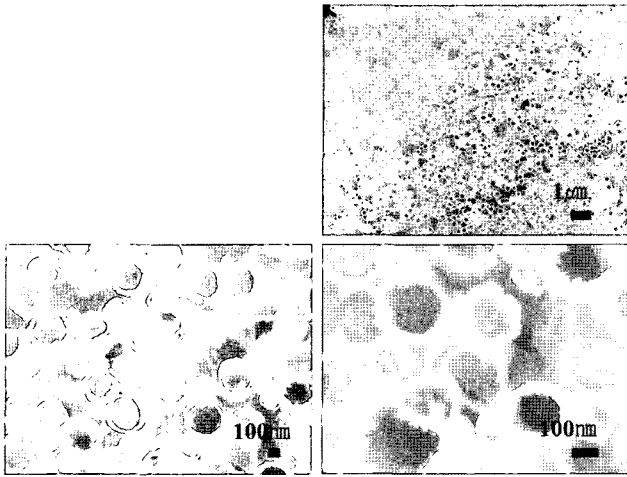


Fig. 4. FE-SEM images of BLT nanotubes obtained by selectively partial etched of AAO template.

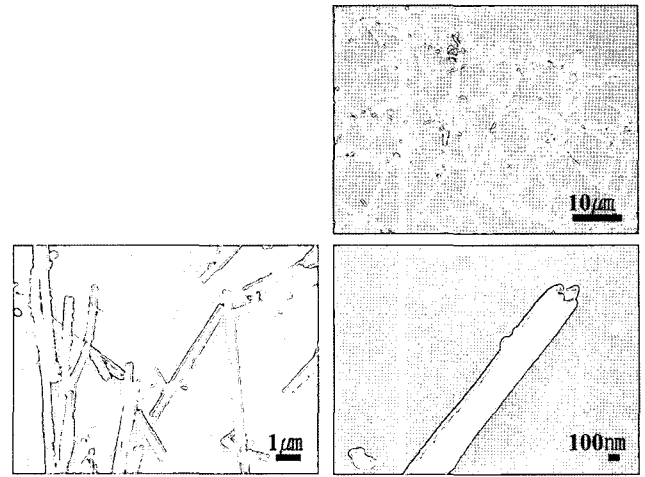


Fig. 5. FE-SEM images of completely etched BLT nanotubes on a silicon substrate.

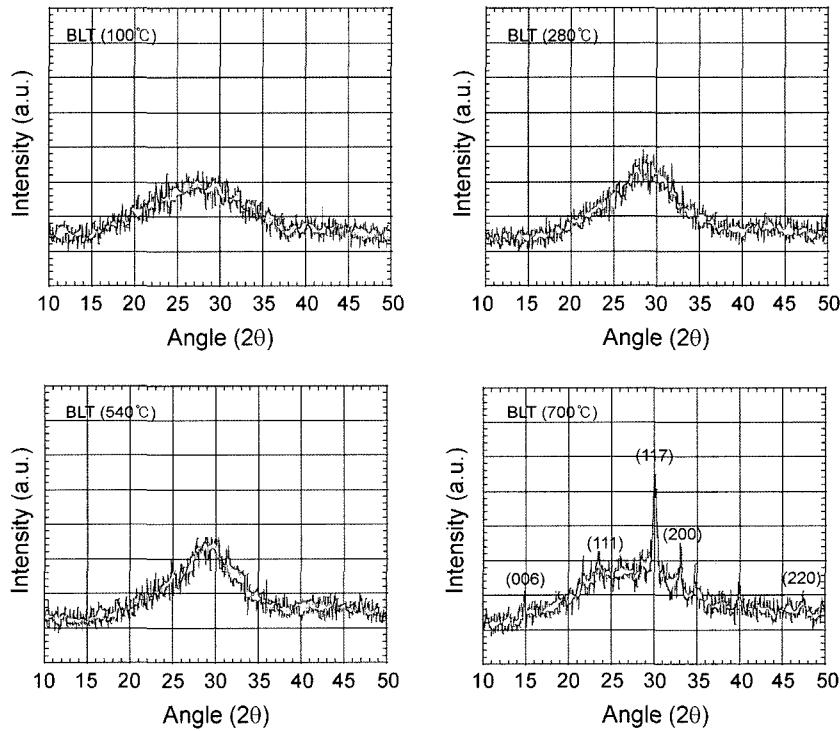


Fig. 6. XRD pattern of BLT nanotubes.

는 결정화가 이루어지지 않았으며, FA 700°C에서 페로브스카이트 상으로 결정화가 이루어졌으며, 또한 c축 결정 상인 (006)은 물론 a축 결정상 (200)과 c축과 a축 사이의 결정방향을 보이는 결정상 (111), (220), (117) 등의 XRD peak들이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 2단계 양극산화에 의해 약 200 nm의 직

경을 가진 균일한 다공성 알루미나 막을 제작하였다. 제작된 알루미나 막에 template wetting process를 적용하여 BLT nanotube를 형성하였다. BLT source의 wetting특성을 향상시키고, template의 표면 에너지를 낮추기 위하여 polymer를 첨가하였다. FE-SEM 분석 결과 표면이 매끄럽고 직경이 약 200 nm이고, 길이가 수십 μm인 nanotube를 관찰할 수 있었으며, XRD 결과 FA 온도 700°C에서 페로브스카이트 상으로 결정화가 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

### Acknowledgment

이 연구는 금오공과대학교 교내 연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. Y. Luo, Szafraniak, V. Nagarajan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, R. Ramesh, and M. Alexe, "Ferroelectric Lead Zirconate Titanate and Barium Titanate Nanotubes," *Integrated Ferroelectrics*, **59** 1513-20 (2003).
2. H. S. Kim, S. H. Oh, J. H. Seo, and C. G. Park, "BLT Epitaxial Growth Misfit Strain Transmission Electron Microscopy (TEM)," *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **41** [6] 362-68 (2003).
3. A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, "Hexagonal Pore Arrays with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-Organization in Anodic Alumina," *J. Appl. Phys.*, **84** [11] 6023-26 (1998).
4. O. Jessensky, F. Muller, and U. Gösele, "Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina," *Appl. Phys. Lett.*, **72** [10] 1173-75 (1998).
5. H. Asoh, K. Nisio, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, "Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al," *J. Electrochem. Soc.*, **148** B152-56 (2001).
6. G. Sauer, G. Brehm, S. Scheider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele "Highly Ordered Monocrystalline Silver Nanowire Arrays," *J. Appl. Phys.*, **91** [5] 3243-47 (2002).
7. G. S. Wu, T. Xie, X. Y. Yuan, Y. Li, L. Yang, Y. H. Xiao, and L. D. Zhang, "Controlled Synthesis of ZnO Nanowires or Nanotubes via Sol-Gel Template Process," *Solid State Comm.*, **134** 485-89 (2005).
8. J. J. Urban, J. E. Spanier, L. Ouyang, W. S. Yun, and H. K. Park, "Single-Crystalline Barium Titanate Nanowires," *Adv. Mater.*, **15** [5] 423-26 (2003).
9. Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, "Metal Nanostructures with Hollow Interiors," *Adv. Mater.*, **15** [7-8] 641-46 (2003).
10. F. D. Morrison, L. Ramsay, and J. F. Scott, "High Aspect Ratio Piezoelectric Strontium-Bismuth-Tantalate Nanotubes," *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15** L527-32 (2003).
11. K.-S. Chang, B. A. Hernandez, E. R. Fisher, and P. K. Dorchout, "Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of PT,PZ and PZT Nanotubes," *J. Kor. Chem. Soc.*, **46** [3] 242-51 (2002).
12. P. Golring, E. Pippel, H. Hofmeister, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, and U. Gösele, "Gold/Carbon Composite Tubes and Gold Nanowires by Impregnating Templates with Hydrogen Tetrachloroaurate/Acetone Solutions," *Nano Lett.*, **4** 1121-25 (2004).
13. Y. Luo, I. Szafraniak, N. D. Zakharov, V. Nagarajan, M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, R. Ramesh, and M. Alexe, "Nanoshell Tubes of Ferroelectric Lead Zirconate Titanate and Barium Titanate," *Appl. Phys. Lett.*, **83** [3] 440-43 (2003).
14. Y. Luo, S. K. Lee, H. Hofmeister, M. Steinhart, and U. Gösele, "Pt Nanoshell Tubes by Template Wetting," *Nano Lett.*, **4** 143-47 (2004).
15. M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, "Nanotubes by Template Wetting : A Modular Assembly System," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** 1334-44 (2004).
16. S. Matsumoto, L. Pan, H. Tokumoto, and Y. Nakayama, "Selective Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition," *Physica B*, **323** 275-76 (2002).