

졸-겔법으로 LaNiO_3 전극에 증착된 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ 박막의 배향성

박민석, 유명배, 문병기, 손세모, 정수태
부경대학교

Orientation of $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ thin films deposited on LaNiO_3 electrodes by sol-gel methode

Min-Seok Park, Young-bae Yoo, Byung-kee Moon, Se-mo Son, Su-tae Chung
Pukyong National Uni.

Abstract

Sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ or NBT) thin films coated on the LaNiO_3 (LNO) electrode by sol-gel methode and rapid thermal annealing (RTA) technique. The NBT (NBT/LNO/Si) thin films examined by x-ray diffraction (XRD). The orientation of NBT was observed for films coated at 900 °C, 5 min and 600 °C, 60 min. Filed emission scanning electron microscopy (FE-SEM) showed uniform surface composed of grains. The grain size of NBT thin films increased with increasing annealing temperature.

Key Words : $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, sol-gel method, orientation, LaNiO_3

1. 서 론

최근 강유전체 박막은 비휘발성 강유전체 메모리 소자인 FRAM (ferroelectric random access memories)으로의 적용 가능성에 기인하여 많은 주목을 받고 있다.[1] 현재 비휘발성 강유전 메모리 소자로의 응용에 있어 강유전 물질로 PZT계 강유전체 물질이 많이 연구 되어왔다. 그러나 비휘발성 기억소자로 사용되기 위해서는 소자의 구동에 대한 논리상태 보존의 안정성이 요구된다. PZT을 이용한 박막 커패시터는 유전율이 높지만 누설전류가 크고 분극 피로(fatigue), imprint, retention 등의 문제점을 가지고 있다. 이를 해결하기 위해 산화물전극을 이용하여 피로 특성 등을 향상시킬 수 있었지만, 전기전도도가 낮고, RC 시정수가 높아지며, 이차 비 강유전상을 만드는 문제점이 있다. 최근 이런 문제점을 해결하기 위해 Bi계 층상 perovskite (Bi-layer structured perovskite) 구조가 연구되어지고 있다.[2]

Sodium bismuth titanate(NBT)는 1960년 Smolenskii에 의해 발견된 perovskite의 강유전체이다.[3] NBT에 대한 제조방법은 hydrothermal 법[4], sol-gel법[5], mechanochemical 합성법[6] 등을 이용하여 다양하게 연구되고 있다. 이와 같은 방법 중에서 sol-gel 법은 대규모의 증착장치나 고가의

진공장치 등이 필요하지 않는 장점이 있으며, 또한 균일한 조성의 박막 제조도 가능하다.

최근 강유전성 메모리 소자의 전극으로 금속보다 전극과 산화물 사이의 접착력이나 전기적 특성의 열화 관점에서 우수한 산화물을 이용한 연구가 활발하다. 산화물 박막의 전극중 LNO의 경우 격자상수가 $a=3.84 \text{ \AA}$ 인 pseudo-cubic perovskite 결정구조를 가지고 있으므로 ABO_3 계 강유전체의 전극용으로 바람직하다. 이는 방향성을 갖는 LNO 박막을 이용하여 같은 방향성을 가진 ABO_3 계 박막을 만들 수 있기 때문이다.[7-9]

본 실험에서는 LNO를 전극으로 사용한 NBT 박막을 sol-gel 법으로 제작하여 열처리 조건에 따른 박막의 배향성을 검토하였다.

2. 실험

전극으로 쓰일 LNO 합성은 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (99.99 %, Aldrich Chemical)와 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Aldrich Chemical)를 출발 물질로 사용하였다. 먼저 Nickel acetate($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 Acetic acid (97.7 %, Junsei Chemical) 용매로 실온에서 녹인 후 등몰(mol)의 Lathanum nitrate를 서서히 투여하였다. 이러한 불투명한 용액에 증류수(H_2O)를 첨가하여 0.1 M의 투명하고 green색을 띤 용액을 만들었다. 그리고 열처리동안의 crack을 막기 위해

Formamide(99.9 %, Aldrich Chemical)를 일정량 첨가하였다.

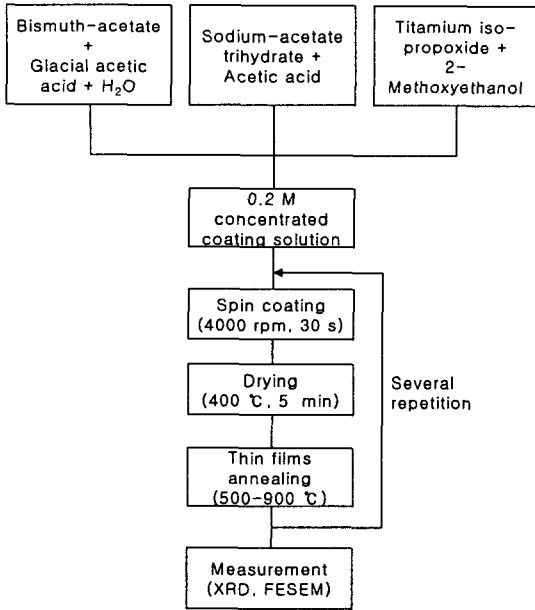


그림 1. sol-gel법에 의한 NBT 박막 제작 공정

NBT 합성을 위해 $C_2H_3O_2Na \cdot 3H_2O$ (99 %, Aldrich Chemical), $Bi(C_2H_3O_2)_3$ (99.99 %, Aldrich Chemical)와 $[(CH_3)_2CHO]_4Ti$ (99.999 %, Aldrich Chemical)를 출발 물질로 사용하였다. 우선 Bismuth acetate를 증류수 20 wt% 첨가한 Glacial Acetic acid에 녹인 용액과 Sodium acetate trihydrate를 Acetic acid에 녹인 용액, 그리고 Titanium iso-propoxide를 2-Methoxyethanol에 혼합한 용액을 각각 0.2 M로 NBT sol을 혼합하였다.

LNO 박막은 준비한 용액을 4000 rpm, 30 초 spin coating 한후 400 °C, 5 분 동안 건조를 하였다. 열처리 공정은 700 °C에서 5분 동안 하였고 이를 4회 반복 coating하여 배향성을 갖는 LNO/Si 박막을 준비하였다.

NBT 박막은 준비한 용액을 우선 4000 rpm, 30 초 동안 spin coating 하였고, 건조는 400 °C에서 5 분 동안 행해졌다. 열처리는 600 °C, 700 °C, 900 °C에서 각각 5 분간 행하였고 충분한 박막두께를 갖도록 반복 하였다. 그리고 600 °C에서 최종 열처리 시간을 5 분, 30 분, 60 분으로 각각 행하였다. Sol-gel 법에 의한 NBT 박막의 제작 공정을 그림 1에 나타내었다.

실험에서 사용된 기판은 n-type Si (100)을 사용하였고 모든 열처리 공정은 RTA 방법을 적용하였

다. XRD (CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku) 분석을 통하여 배향성을 확인하였고 박막의 미세구조 및 두께는 FE-SEM (JSM-6700F, JEOL)으로 관찰 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 NBT sol을 80 °C에서 24 시간 건조하여 얻은 분말로 Differential thermal analysis (DTA) 결과를 나타낸 것이다. 약 300 °C와 540 °C에서 피크의 변화가 생긴 것을 관찰할 수 있었다. 약 300 °C에서 나온 피크는 NBT sol에서 잔류된 유기물 등의 연소에 기인한 것이다.

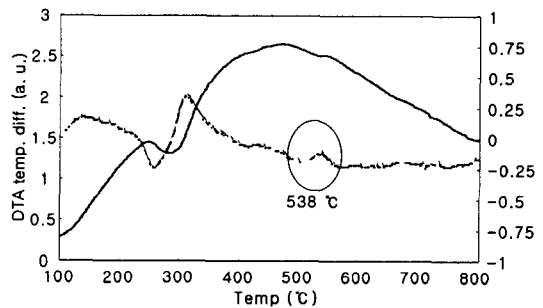


그림 2. 건조된 NBT 분말의 DTA curve.

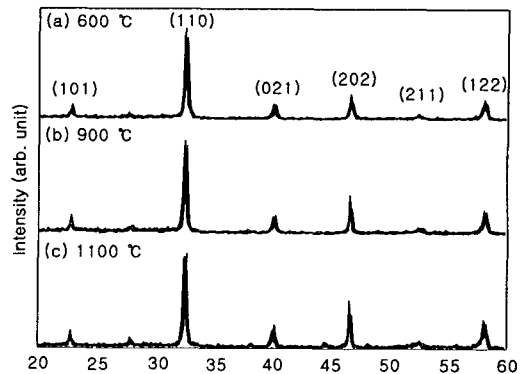


그림 3. Sol-gel 용액을 80 °C에서 건조한 후 소결한 NBT 세라믹의 XRD 회절곡선. (a) 600 °C, (b) 900 °C, (c) 1100 °C (JCPDS : 36-0340)

그림 3은 NBT 분말을 600 °C, 900 °C, 1100 °C에서 각각 4 시간 소결하여 NBT 세라믹의 XRD 회절 곡선을 나타내었다. Sol-gel 용액을 건조하여 얻은 분말을 사용하여 세라믹으로 소결하여 제조한 경우 600 °C, 900 °C, 1100 °C에서 모두 NBT(JCPDS : 36-0340)의 상이 나타남을 알 수 있

었다.

그림 4는 sol-gel 방법으로 LNO는 4 회, NBT는 5 회 반복 coating 한 NBT/LNO/Si 박막의 XRD 회절 곡선을 나타낸 것이다. NBT의 열처리 온도는 500 °C, 600 °C, 900 °C로 각각 5 분간 행하였다. 500 °C로 열처리한 XRD 회절 곡선에서는 NBT로 반응이 되지 않은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 와 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ 상이 존재함을 알 수 있었다. 600 °C로 열처리한 경우는 XRD의 주피크가 NBT로 나타나기 시작하였으나 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ 상이 아직 남아 있는 것을 볼 수 있다. 900 °C로 열처리를 한 NBT 시료에서는 (110) 방향의 NBT 피크가 확연히 줄어들고 배향성을 갖는 LNO (JCPDS : 34-1077) 박막 (100) 과 동일한 상으로 배향된 NBT 박막이 형성된 것을 볼 수 있었다.

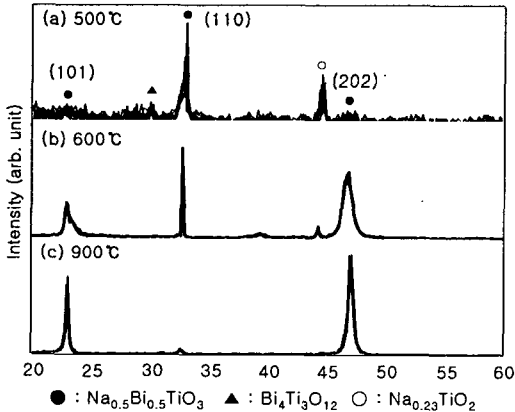


그림 4. 300초 동안 열처리한 NBT/LNO/Si 박막의 XRD 회절 곡선. (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C

그림 5는 NBT를 600 °C에서 5 분, 30 분, 60 분으로 최종 열처리하여 NBT/LNO/Si 박막의 XRD 회절 곡선을 나타내었다. 최종 열처리를 5 분 하였을 경우에는 NBT로 반응하지 않은 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ 와 NBT (110) 방향의 피크가 존재하였다. 최종 열처리를 30 분 동안 했을 경우는 $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$ 와 (110) 방향의 피크가 줄어들었음을 보여주고 있다. 최종 열처리를 60 분으로 유지한 결과 NBT의 주피크가 (101) 및 (202)로 배향되어 LNO 배향성과 같은 NBT의 결정성장이 XRD 회절 곡선에 나타났다.

그림 6은 열처리 온도에 따른 NBT/LNO/Si 박막의 FE-SEM 표면 구조와 단면 구조를 나타낸 것이다. (a)와 (c)는 600 °C, (b)와 (d)는 900 °C에서 최종 열처리한 표면과 단면 구조를 각각 나타내고 있다. NBT 박막과 하부전극으로 쓰인 LNO 박막의

경계면이 나타나는 것을 관찰 할 수 있다. NBT의 박막은 5 회 coating한 것으로 두께가 약 200 nm이다. 열처리 온도가 600 °C에서 900 °C로 높아짐에 따라 grain size가 커짐을 알 수 있다.

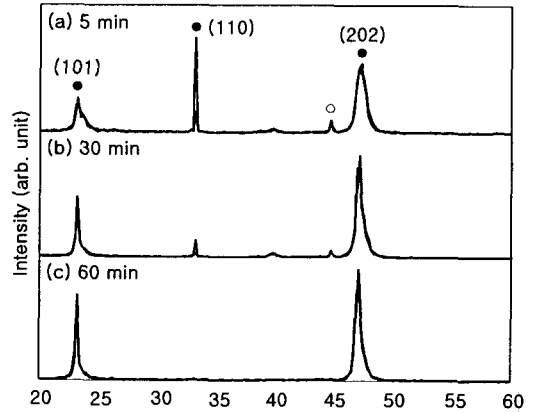


그림 5. 600 °C에서 5 분, 30 분, 60 분으로 각각 최종 열처리한 NBT/LNO/Si 박막의 XRD 회절 곡선. (a) 5 분, (b) 30 분, (c) 60 분

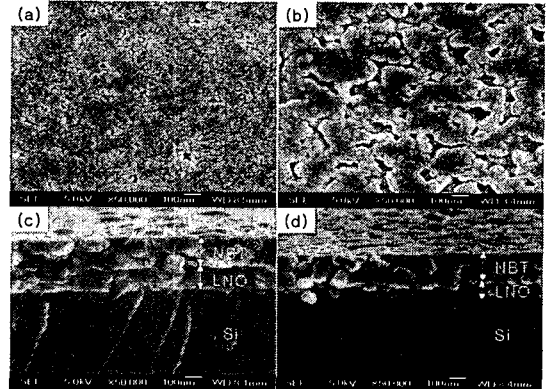


그림 6. 열처리 온도에 따른 NBT/LNO/Si 박막의 FESEM 표면 사진과 단면 사진. (a) 600 °C 표면, (b) 900 °C 표면, (c) 600 °C 단면, (d) 900 °C 단면

4. 결론

Sol-gel 법으로 Si 기판위에 배향성을 갖는 LNO 전극을 만들고 그 위에 NBT 박막을 제작하여 박막의 배향성을 XRD로 조사하였다. NBT 세라믹의 경우 최대 피크가 (100) 방향인 rhombohedral의 구조를 보였으나 900 °C, 5 분 열처리한 NBT/LNO/Si 박막에서는 LNO (100)과 일치하는 (101), (202) 방향의 배향성이 나타났다. 한편 NBT

박막을 600 °C 에서 5 분 열처리에서는 (110)면이 주 피크였으나 최종 열처리시간이 증가할수록 (110) 피크가 점점 줄어들고 60 분 동안 최종 열처리를 한 박막에서 (101) 및 (202) 방향의 피크만 나타났다.

참고 문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric memories", *Science*, Vol. 246, p. 1400, 1989.
- [2] K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 66, p. 221, 1995.
- [3] Smolensky, G. A., Isupov, V. A., Agranovskaya, A. I. and Krainik, N. N., *Fizika*, "New ferroelectrics of complex composition." *Sov. Phys.-Solid State (Engl. Transl.)*, 2, p. 2651-2654, 1961.
- [4] Lenka, M. M., Oledzka, M. and riman, R. E., "Hydrothermal synthesis of sodium and potassium bismuth titanate." *Chem. Mater.*, 12, p. 1323-1330, 2002.
- [5] Said, S. and Mercurio, J. P., "Relaxor behaviour of low lead and lead free ferroelectric ceramics of the $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiOPbTiO}_3$ systems." *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 1333-1336, 2001.
- [6] H. A. M. van Hal, W. A. Groen, S. Maasen, W. C. Keur, "Mechanochemical synthesis of BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ dielectric ceramics." *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, p. 1689-1692, 2001.
- [7] R. C. Buahanan, R. Palan, A. Ghaffari, K. Tran and J. E. Sundeen, "Orientation effects on polarization and pyroelectric properties of ferroelectric thin films on Si", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, p. 1577-1580, 2001.
- [8] R. Ramesh, H. Gilchrist, T. Sands, V. G. Keramidias, R. Haakenaasen and K. D. Ford, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 63, p. 3592, 1993
- [9] X. J. Meng, J. G. Cheng, J. L. Sun, H. J. Ye, S. L. Guo and J. H. Chu, "Growth of (100)-oriented LaNiO_3 thin films directly on Si substrates by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films", *J. Crystal Growth*, Vol. 220, p. 100-104, 2000.