

Cerium이 첨가된 Bi₄Ti₃O₁₂ 강유전체 박막의 구조적 특성

한상욱, 남성필, 이성갑*, 배선기**, 이영희
광운대학교, 경상대학교*, 인천대학교**

The Structural Properties of Bi₄Ti₃O₁₂ Ferroelectric Thin Films doped with Cerium

Sang-Wook Han, Sung-Pill Nam, Sung-Gap Lee*, Seon-Gi Bae** and Young-Hie Lee
Kwangwoon Univ., Gyeongsang National Univ.*, Incheon Univ.**

Abstract : The structural properties of (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) thin films with post-annealing temperature were investigated. (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) thin films were deposited by RF sputtering method on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates with optimum deposition condition. The (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) thin films was post-annealed at 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C in furnace ,respectively. Increasing the post-annealing temperature, the grain size, density and peak intensity of (117) and c-axis orientation were increased. The (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) thin films that annealed at 750°C exhibited well crystallized phase and had no vacancy and grain was uniform. but there are some secondary phases observed. At this time, the average thickness of (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) thin films was 2000 Å.

Key Words : BCT, ferroelectric, thin films, cerium

1. 서 론

1980년대 후반부터 강유전체를 박막화하여 비휘발성 메모리 소자인 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 생산되고 있는 FRAM은 캐패시터의 강유전체로 Pb기반 산화물이 주된 연구 재료이며, 이들 박막은 높은 큐리온도, 큰 잔류분극을 가지고 있는 장점으로 인해 널리 연구되어 왔다. 그러나 Pb계열의 강유전체는 고밀도 비휘발성 메모리 소자를 실현하는데 있어서 장애요소인 fatigue, retention, imprint, 감극화등의 문제를 가지고 있다.[1] 이러한 문제점은 하부전극을 RuO₂, YBa₂Cu₃O(YBCO), La_{0.5}Sr_{0.5}CoO(LSCO), IrO₂, 등의 산화물 전극을 사용하여 결함의 원인을 제거하려는 시도가 진행되어 어느 정도 성과를 얻었으나 누설전류가 증가하는 문제점을 가지고 있다.[2] 이러한 문제점을 해결하기 위해 열화현상이 나타나지 않는 새로운 재료 개발이 대두되었으며 이러한 물질 중 Bi 층상구조를 갖는 강유전체인 Bi₄Ti₃O₁₂(BTO) 나 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[3,4] 하지만 BTO박막의 경우 600°C 이하의 낮은 공정온도를 갖으나, Fatigue가 발생하여 낮은 Remanent polarization(Pr) 값을 갖는다는 단점이 있다. 또한 SBT의 경우 fatigue가 발생하지 않으나 높은 공정온도와 낮은 Pr값을 갖는 단점이 있다. 최근 Park et al. 이 보고한 논문에 의하면 BTO의 Bi³⁺ 이온에 La³⁺을 치환시킨 (Bi,La)₄Ti₃O₁₂(BLT)는 fatigue가 발생하지

않으며 SBT보다 높은 Pr 값을 갖는다고 발표하였다.[5] 이 BLT의 발표이후 Bi³⁺에 다른 lanthanide 물질인 Nd, Sm 그리고 Eu등의 물질을 치환시키거나 Ti⁴⁺에 V³⁺이나 W⁶⁺ 등을 도핑 시켜 강유전 특성이 향상되었다고 보고되고 있다.[6,7]

본 연구에서는 FRAM 소자에의 적용을 위한 BTO의 Bi³⁺에 lanthanide 물질중의 하나인 Ce³⁺이 치환된 (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT)박막을 RF sputtering 방법을 이용하여 제작하고 이들 특성에 대하여 조사하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험방법

RF Sputtering Method에 사용될 타겟을 제조하기 위하여 (Bi_{3.25}Ce_{0.75})Ti₃O₁₂(BCT) 벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 제조한 (Bi_{3.25}Ce_{0.75})Ti₃O₁₂ 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si의 기판 위에 RF Sputtering Method를 이용하여 (Bi_{3.25}Ce_{0.75})Ti₃O₁₂ 박막을 증착하였다. 증착 시 공정조건은 표 1에 나타내었다. 제조한 (Bi_{3.25}Ce_{0.75})Ti₃O₁₂ 박막은 공기중에서 전기료를 이용하여 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C에서 각각 후열처리 하였다. 제작된 BCT 박막의 결정구조 및 결정성을 조사하기 위하여 XRD (X-ray Diffractometer)를 측정하였고, 표면에서의 결정립의 모양 및 기공 등의 미세구조를 조사하기 위해서 SEM (Scanning Electron Microscope)을 측정하였다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ [Torr]
Sputtering pressure	9.8 × 10 ⁻³ [Torr]
RF power	100 [W]
Gas flow rate(Ar/O ₂)	20 : 5
Target-substrate distance	85 [mm]
Deposition Time	50 [min]

3. 결과 및 고찰

그림 1은 후열처리 온도에 따른 BCT 박막의 XRD패턴 모양이다. 후열처리를 하지 않은 (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) 박막의 경우 하부전극 Pt 및 기판의 피크만 나타나나 후열처리 온도가 증가할수록 (117), (200), (204), (006) 피크 값이 증가하는 것으로 보아 결정화가 이루어졌음을 확인할 수 있다. 이때 (117)방향으로 우선성장된 것을 확인할 수 있다. 하지만 800℃의 경우 (117)방향 이외의 다른 피크 값이 줄어드는 것과 으로 보아 결정구조가 변형된 것으로 생각된다.

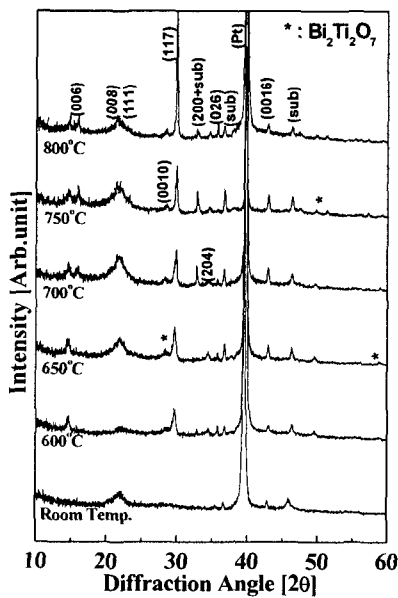


그림 1. 후열처리 온도에 따른 (Bi_{3.25}Ce_{0.75})Ti₃O₁₂ XRD 패턴

그림 2는 후열처리 조건에 따른 (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) 박막의 표면 및 단면의 SEM 사진을 보여주고 있다. 후열처리 온도가 증가할수록 박막의 결정립의 크기가 더 크고 잘 성장되는 것을 확인할 수 있다. 650℃에 비해서 750℃의 박막이 기공이 더 적고 결정립의 크기가 크며 조밀한 것으로 보아 더 좋은 유전을 및 유전손실 값을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이때 (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) 박막의 평균

두께는 2000Å 정도였다.

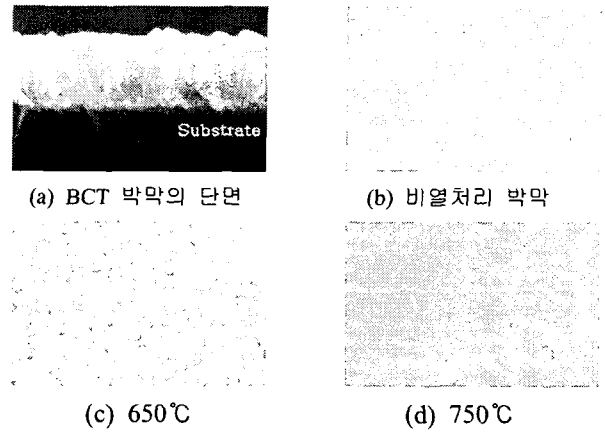


그림 2. 후열처리 온도에 따른 (Bi_{3.25}Ce_{0.75})Ti₃O₁₂ 박막의 단면 및 표면 SEM 사진

4. 결론

Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 (Bi,Ce)₄Ti₃O₁₂(BCT) 박막을 RF sputtering 법을 이용하여 증착한 후 후열처리 온도에 따른 다음과 같은 구조적 특성을 얻었다.

1. 후열처리 온도가 증가할수록 (117)방향으로 우선배향되어 성장되는 것으로 나타났다.
2. 후열처리 온도가 증가할수록 결정립의 크기가 커지며 조밀해지는 것으로 나타났다.
3. 박막의 평균두께는 약 2000Å이다.

이상으로부터 박막의 후열처리 온도가 증가할수록 보다 향상된 구조적 특성을 얻을 수 있었고, 유전을 및 유전손실의 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1]. C. A. Araujo, J. D. Cuchiano et.al., Interna. Patent. No 93/12542 (1993)
- [2]. T. Maeder, L. Sagalowicz, and P. Muralt, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, p. 2007, 1998
- [3]. S. E. Cummins and L. E. Cross, J. Appl. Phys., 39, 2268 (1968)
- [4]. E. C. Subbarao, J. Chem. Phys., 34, 695 (1961)
- [5]. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo. Nature, 401(14), 682 (1999)
- [6]. J. K. Kim, J. H. Kim, T. K. Song, and S. S. Kim, Thin Solid Films, 419, 225 (2002)
- [7]. U. Chon, K. B. Kim, H. M. Jang, and G. C. Yi, Appl. Phys. Lett., 79(19), 3137 (2001)