

Sol-gel법으로 제조한 강유전성 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 급속열처리에 따른 전기적 특성에 관한 연구

이인재[†] · 김병호

고려대학교 재료공학과

(2003년 10월 31일 접수; 2003년 12월 6일 승인)

A Study on Electrical Properties of Sol-gel Derived $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Rapid Thermal Annealing

In-Jae Lee[†] and Byong-Ho Kim

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received October 31, 2003; Accepted December 6, 2003)

초 록

Sol-gel법으로 강유전성 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) stock solution을 합성하고 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판위에 스펀코팅법으로 BLT 박막을 증착하였다. 본 실험에서는 Bi(TMHD)₃, La(III)2-Methoxyethoxide, Ti(IV)i-propoxide를 출발물질로 사용하였으며 2-Methoxyethanol을 용매로 사용하였다. 급속열처리(RTA)가 BLT 박막의 결정성장을 촉진시키기 위해 사용되었고, RTA를 실시한 시편과 RTA를 실시하지 않은 시편의 전기적 특성을 비교하였다. RTA를 실시한 후 720°C에서 열처리 한 BLT 박막의 경우 5 V 인가 전압 하에서 2Pr 값은 RTA를 실시하지 않은 경우보다 27% 증가한 20.46 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.

ABSTRACT

Ferroelectric $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) solution was synthesized by sol-gel process. BLT thin films were deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates by spin-coating. In this experiments, Bi(TMHD)₃, La(III)2-Methoxyethoxide, and Ti(IV) i-propoxide were used as starting materials, which were dissolved in 2-Methoxyethanol. Rapid Thermal Annealing (RTA) was used to promote crystallization of BLT thin films. The thin films with RTA process were compared with those with non-RTA process on electrical properties. After RTA process, the remanent polarization value (2Pr) of BLT thin films annealed at 720°C was 20.46 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ which was approximately 27% higher than that of non-RTA process at 5 V.

Key words : Sol-gel process, RTA, BLT thin film, Ferroelectric

1. 서 론

최근 강유전체 박막은 비휘발성 메모리 소자인 FRAM (Ferroelectric Random Access Memories)으로의 적용 가능성 때문에 많은 주목을 받아 왔다.^{1,2)}

FRAM의 캐패시터에 사용되는 물질로 높은 큐리온도, 낮은 공정온도 그리고 높은 잔류 분극을 갖는 PZT계 강유전체물질이 가장 널리 연구 되고 있으나 Pt 전극을 사용했을 경우 높은 누설전류와 피로현상의 문제가 있다.³⁾ 이런 문제점을 해결하기 위해 비스무스계 층상 페로브스카이트(Bi-layer structured perovskite) 구조를 갖는 SBT ($\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$), BTO($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 등이 활발히 연구가 진행되고 있다. 그러나 SBT는 결정화 온도가 너무 높고 PZT

에 비해 잔류분극이 작은 단점을 가지고 있으며 BTO 박막은 열처리에 의한 (Bi_2O_2)²⁺ 층 사이의 Bi 이온의 휘발로 인한 층상 구조의 불안정성으로 피로 특성을 나타내며, 잔류분극이 작다는 단점을 가지고 있다. 최근 분극 피로가 적고, 비교적 낮은 공정온도에서도 증착이 가능하며 SBT 박막보다 큰 잔류분극을 가지는 BTO의 Bi³⁺ 이온을 La³⁺으로 치환하는 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 박막에 대한 연구가 조사되고 있다.^{4,5)}

급속열처리(RTA)는 승온 속도를 수백 °C/min 이상으로 하여 짧은 시간 동안 박막을 열처리하는 방법으로 BLT 박막의 제조시 플루오라이드상이 형성되는 온도 영역을 빠르게 통과 함으로써 플루오라이드상의 형성을 억제하고 층상구조 페로브스카이트상의 seed layer를 형성하여 최종 열처리시 상전이를 촉진시켜 표면의 미세구조를 변화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 최종 열처리시 비스무스의 휘발을 억제하게 되어 조성의 조절이 용이하게 된다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 전기적 특성을 향상시키기 위해 RTA 공

Corresponding author : In-Jae Lee

E-mail : leej0@korea.ac.kr

Tel : +82-2-921-9237 Fax : +82-2-921-9237

정을 추가시켰다. Sol-gel 방법으로 BLT stock solution 을 합성하였고 spin coating법으로 Pt 전극 위에 BLT 박막을 코팅한 후 RTA에 따른 효과를 알아보기 위해 RTA를 실시한 시편과 실시하지 않은 시편으로 나누어서 BLT 박막의 결정성, 미세구조 및 전기적 특성을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. BLT 용액의 합성 및 박막의 제조

본 연구에서 제조한 BLT 코팅 용액은 sol-gel 법을 이용하였다. BLT의 조성은 Bi/La/Ti=3.25/0.75/3으로 고정하였다. 출발물질로는 tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5 heptanedionato) bismuth, La(III)2-Methoxyethoxide, Ti(IV)i-propoxide를 사용하였고, 용매로는 2-methoxyethanol을 사용하였다. 수분에 민감한 alkoxide를 안정화 시키기 위하여 chelating agent로는 β -diketone 물질인 ethylacetoacetate(EAcAc)을 사용하였고 가수분해 시 반응을 촉진시키기 위하여 촉매로 질산(HNO₃)을 첨가하였다. 또한 박막의 코팅성을 향상시키기 위해 DCCA(Drying Control Chemical Additive)의 일종인 butandiol(CH₃(OH)CH₂CH₂OH)을 첨가하였다. 제조된 BLT sol 용액은 코팅에 적합한 성질을 지녔으며 최종 농도는 0.1 M로 고정하였다.

기판은 Pt가 200 nm, TiO₂가 40 nm의 두께로 증착되어 있는 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판을 사용하였다. 스핀코팅은 3000 rpm의 회전속도로 40초간 하였으며, 그 후 유기물의 탈리를 위해 400°C에서 5분간 열처리하였다. 상전이를 촉진시켜 박막의 전기적 특성을 향상시키기 위해서 680°C에서 1분간 산소분위기에서 급속열처리를 실시하였다. 박막의 완전한 결정화를 위해서 600, 640, 680 및 720°C 산소분위기에서 1시간 동안 로열처리 하였다. 이후 스퍼터링 방법으로 Pt 상부전극을 증착 후 전기적 성질을 회복하기 위해 결정화 온도와 같은 온도의 산소 분위기에서 30분간 후열처리하였다. 시편은 RTA 공정이 박막에 어떠한 영향을 주는지를 알아보기 위해 RTA 공정을 사용하지 않은 시편, RTA 공정을 사용한 시편을 각각 제조하였다. 위의 공정에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. BLT 박막의 특성분석

BLT 박막층의 유기물의 탈리를 위한 중간열처리(baking) 온도를 결정하기 위하여 BLT 젤 분말을 TG-DSC(Setaram TGA 92 16-18)분석을 하였고, 제조한 BLT 박막의 조성분석은 EPMA(JXA-8990R, JEOL)를 사용하였다. 증착된 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (Philips, PW 1710)를 이용하였으며, 이때 박막표면에 대한 미세구조를 SEM(Hitachi, S-4200)과 AFM(Park Science, M5)을 이용하여 관찰하였다. BLT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해서 RT66A(Radiant Technologies, Inc)를 사용하여

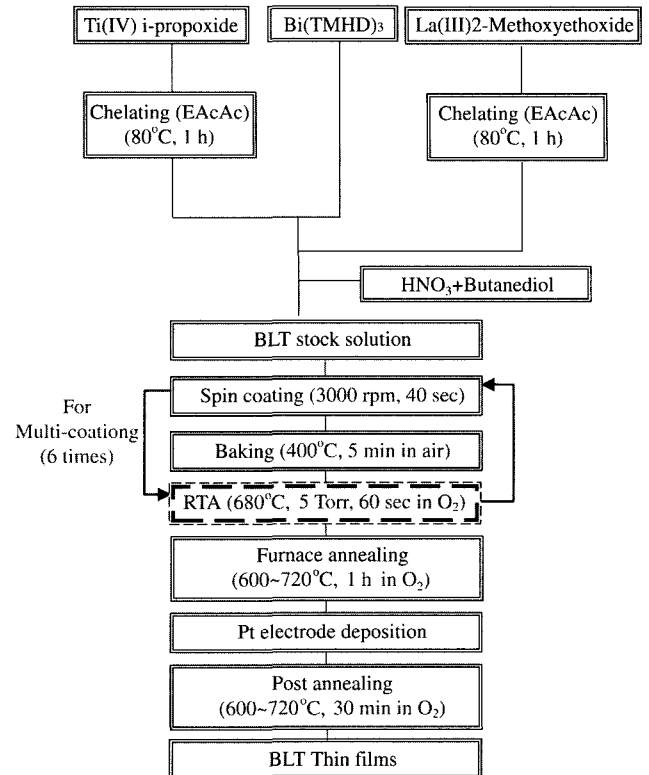


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of BLT thin films.

P-V 이력곡선을 관찰하였고, 617 high source measurement unit(Keithley)을 이용하여 0~6 V의 인가전압 하에서 BLT 박막의 누설전류 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BLT분말의 TG-DSC 분석 및 BLT 박막의 EPMA 분석

원하는 두께를 얻기 위한 다층 코팅 시 중간열처리를 통한 유기물 탈리에 적합한 온도를 결정하기 위해 BLT용액을 강제로 젤화 시켜 얻은 분말을 10°C/min의 승온 속도로 대기중에서 TG-DSC 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과로부터 약 400°C 부근에서 모든 유기물의 탈리가 일어나는 것으로 보이며 이 결과로부터 다층코팅을 위한 가장 적합한 중간열처리 온도를 400°C로 하였다.

Table 1에는 BLT 박막에 RTA 공정을 추가시켰을 때 조성의 변화를 확인하기 위해 EPMA 분석결과를 나타냈다. BLT 박막의 Bi, La, Ti의 조성비를 3회 측정 후 평균 조성비를 계산하였다. 이때 EPMA의 측정오차범위는 ± 0.1 몰비였다. RTA를 실시하지 않는 시편의 몰비는 Bi/La/Ti=3.24/0.76/3.02, RTA를 실시한 시편의 몰비는 Bi/La/Ti=3.30/0.77/2.94의 비율로 거의 같은 값을 나타내고 있어 RTA 공정의 도입에 의한 BLT 박막의 조성변화는 거의 없는 것으로 확인되었다.

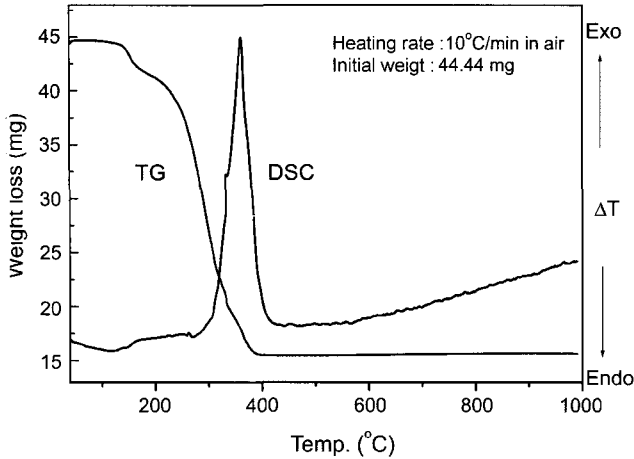


Fig. 2. TG-DSC curves of BLT gel powder.

Table 1. EPMA Results of BLT Thin Films with Normal or RTA Process

	Number of analysis	Cation ratio		
		Bi	La Composition (rel. to O_{12})	Ti
Normal	1	3.22	0.76	3.00
	2	3.26	0.75	2.99
	3	3.23	0.77	3.07
	Average	3.24	0.76	3.02
RTA	1	3.30	0.75	2.91
	2	3.33	0.77	2.92
	3	3.27	0.79	2.98
	Average	3.30	0.77	2.94

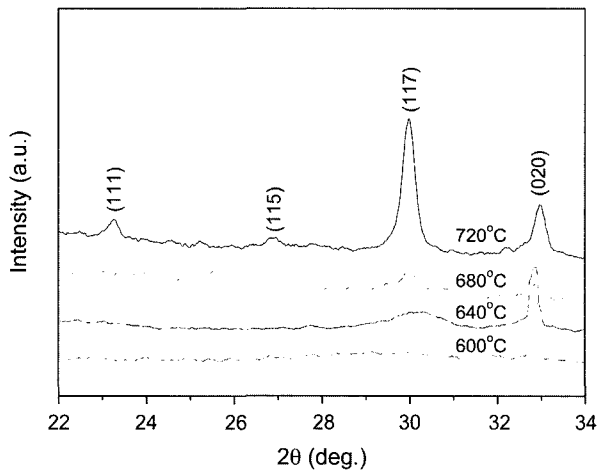


Fig. 3. XRD patterns of BLT thin films with RTA temperatures. (Non-furnace annealing).

3.2. RTA 온도에 따른 결정화 온도

Fig. 3은 RTA 온도에 따른 XRD 분석결과를 나타냈었다. RTA 온도를 결정하기 위하여, 로 열처리를 실시하지 않고 RTA만 실시했을 경우 680°C에서 c축 방향의 주피크(117)

이 성장하기 시작하면서 720°C에서 강한 회절 강도를 볼 수 있다. 이 결과로부터 RTA 온도를 680°C로 고정하였다.

3.3. BLT 박막의 상전이 거동 및 미세구조

Fig. 4에 RTA 공정을 실시하지 않은 시편의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 640°C까지는 강유전상이 나타나지 않으나, 680°C에서 주피크(117)이 성장하기 시작하면서 결정화가 되기 시작하였다. 680°C에서 720°C까지 (220) 피크의 intensity가 증가하였다가 감소하는 경향을 보였다. 이는 600°C 보다 낮은 온도에서 a, b축이 성장하였고 온도가 증가할수록 c축도 같이 성장하다가 720°C에서는 더 우세하게 c축이 성장하는 혼합 배향성(mixed orientation)을 가짐을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 회절 강도 증가는 박막의 결정성의 증가와 결정립 크기가 증가함을 예측할 수 있다.

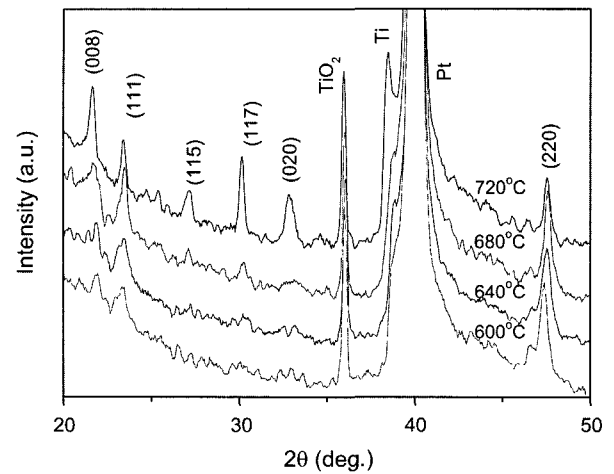


Fig. 4. XRD patterns of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (Non-RTA).

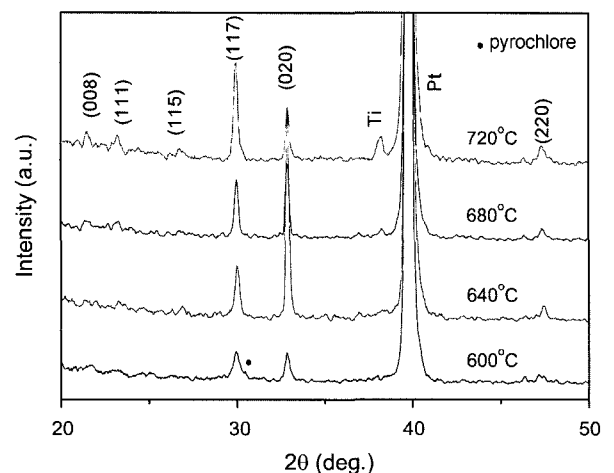


Fig. 5. XRD patterns of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (RTA : 680°C for 1 min in O_2).

Fig. 5는 RTA 공정을 실시한 시편의 XRD 분석결과이다. 600°C에서는 일부 pyrochlore 상이 보였으며 RTA를 실시하지 않은 시편보다 40°C 낮은 640°C부터 주피크 (117)이 성장하기 시작하였다. 680°C에서는 c축으로 우세하게 배향된 다결정 형태로 성장함을 알 수 있었다. BLT

박막은 (117)방향으로 박막이 성장하였을 때 큰 자발 분극을 보인다고 보고되고 있는데,⁹⁾ 이 결과로부터 RTA를 실시할 경우 실시하지 않은 것 보다 40°C 낮은 680°C에서 페롭스카이트 상이 형성되어 전기적 특성이 향상될 것이라고 예상된다.

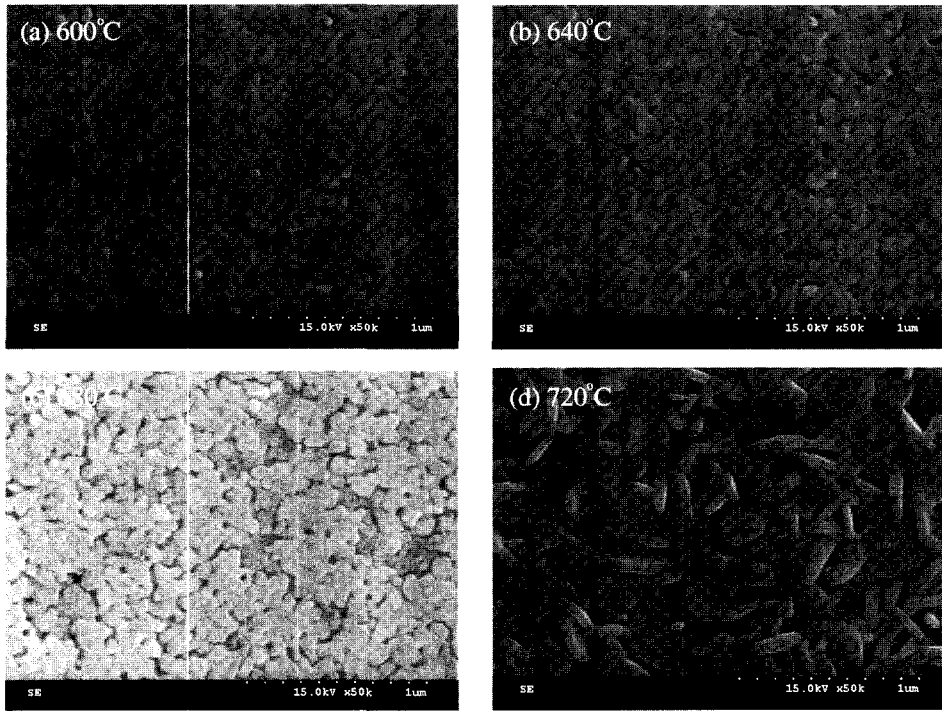


Fig. 6. SEM images of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (Non-RTA).

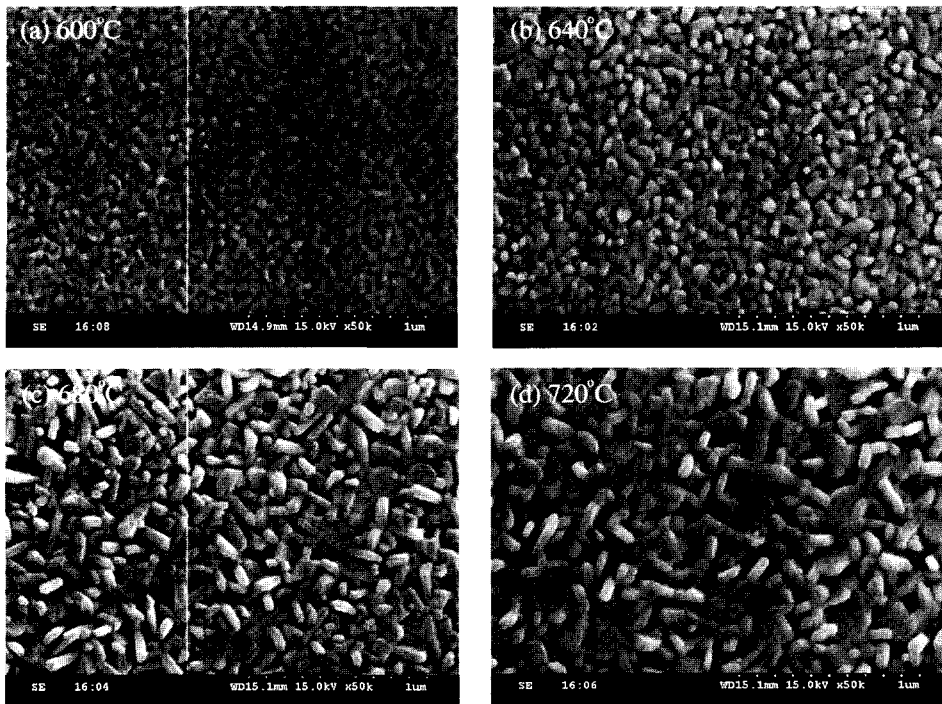


Fig. 7. SEM images of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (RTA : 680°C for 1 min in O₂).

Fig. 6은 RTA를 실시하지 않은 BLT 박막의 열처리 온도에 따른 표면 미세구조 변화를 주사전자현미경(SEM)을 통하여 관찰한 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 grain들이 성장하는 것을 볼 수 있으며 720°C 이상으로 열처리 온도를 높일수록 거친 표면 형상을 나타내는 층상 perovskite 상의 큰 막대모양 grain들로 성장하는 것을

확인할 수 있다.

Fig. 7은 RTA 공정을 실시한 시편의 SEM 사진이다. RTA를 실시하지 않은 시편과 마찬가지로 온도가 증가할수록 grain들이 성장하는 것을 볼 수 있다. 680°C 에서는 RTA를 실시하지 않은 720°C 의 박막표면과 유사하게 거친 표면형상의 큰 grain들로 성장하였음을 볼 수 있다.

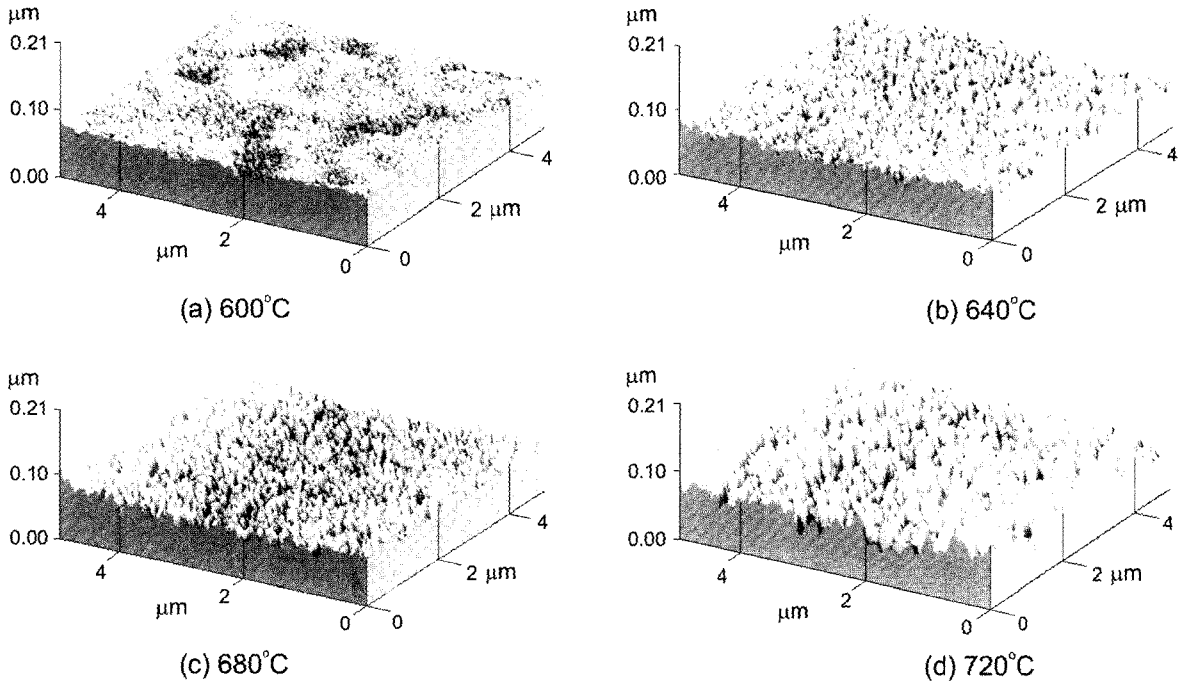


Fig. 8. AFM images of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (Non-RTA).

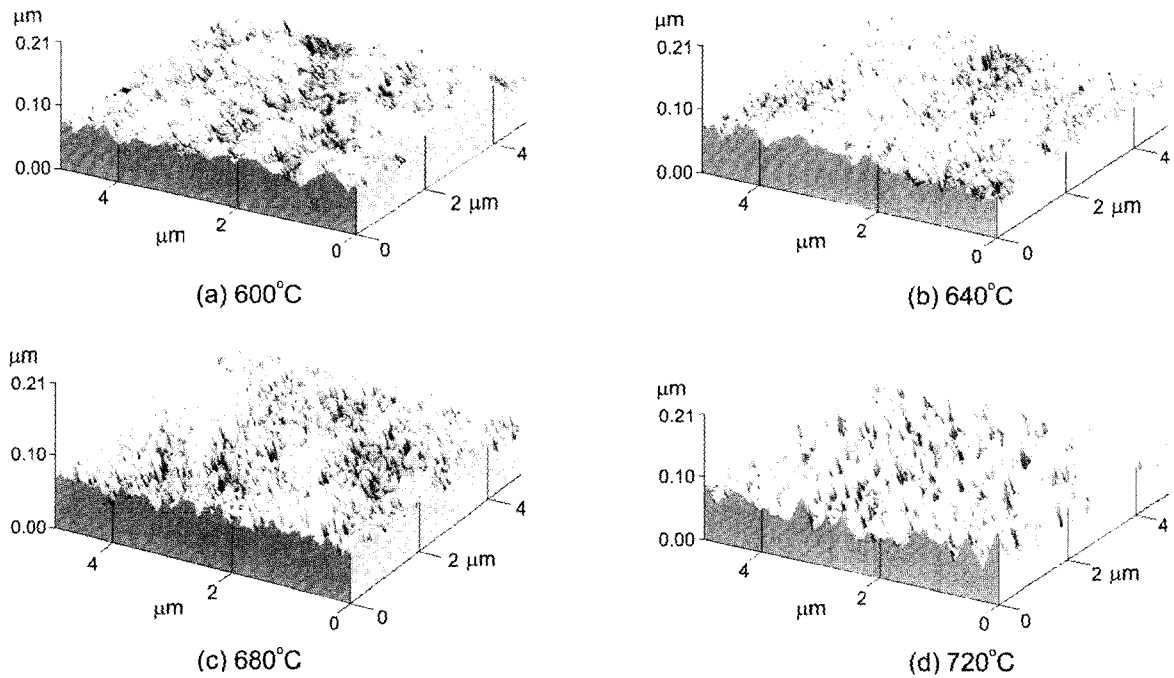


Fig. 9. AFM images of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (RTA : 680°C for 1 min in O_2).

RTA를 실시한 시편이 실시하지 않은 시편보다 낮은 온도에서 큰 막대모양의 grain으로 성장하는 것을 알 수 있다. 이는 RTA 공정에 의한 seed layer가 형성되어 층상 페롭스카이트상으로의 상전이를 촉진시켜 결정성장에 도움을 주었다는 것을 의미한다.

Figs. 8과 9는 RTA 공정을 실시하지 않은 것과 실시한 BLT 박막을 600, 640, 680 및 720°C에서 로열처리한 후 표면의 거칠기를 측정하기 위하여 AFM을 이용하여 관찰한 결과이다. Table 2에 RTA 공정을 실시함에 따른 RMS 및 평균 roughness를 나타내었다

Figs. 8, 9 및 Table 2에서 볼 수 있듯이 온도가 증가할수록 RTA를 실시하지 않은 것과 실시한 것 모두 RMS 와 평균 roughness가 증가하였고, 동일한 열처리 온도에서 RTA 공정을 실시하였을 경우 실시하지 않은 것보다 Roughness가 증가하여 박막의 표면이 거칠어짐을 알 수 있다.

Table 2. Roughness of BLT Thin Films with Normal or RTA Process

Annealing temp. (°C)	600	640	680	720	
Normal	RMS roughness(Å)	47.5	69.5	85.1	113
	Average roughness(Å)	36.6	55.2	67.5	89.8
RTA	RMS roughness(Å)	92.5	96.5	126	178
	Average roughness(Å)	72.8	77.4	92.4	133

3.4. BLT 박막의 이력특성 분석

Figs. 10과 11은 RTA를 실시하지 않은 것과 실시한 BLT 박막의 로열처리 온도에 따른 P-V 곡선이다. 박막은 각각의 추가 공정 후 Pt 상부전극을 스퍼터링법으로 증착하였고 그 후 600, 640, 680 및 720°C에서 30분간 산소 분위기에서 후열처리를 동일하게 하였다. 온도가 증가할수록 2Pr 값이 증가하였고, 또한 RTA공정을 추가 함에 따라 이력곡선이 포화되는 경향을 볼 수 있으며 2Pr 값도 증가하였다. BLT 박막의 RTA 공정 도입에 따른 2Pr 과 squareness(Pr+/Ps+)을 비교한 것을 Table 3에 정리하였다. 이는 RTA 공정이 추가됨에 따라 결정립의 크기의 증가에 의한 것이라고 생각된다. 가장 우수한 이력특성이 720°C에서 로열처리를 실시했을 때 각각 나타났으며, RTA를 실시하지 않은 경우 3 V, 5 V 인가 전압하에서 2Pr 값은 11.69, 16.10 μC/cm²이었고, RTA 공정을 사용한 경우 3 V, 5 V의 인가 전압하에서 2Pr 값은 14.03, 20.46 μC/cm²이었다. RTA 공정이 추가 됨에 따라 2Pr 값이 27% 향상되는 경향을 보였다.

3.5. BLT 박막의 누설전류 특성 분석

Fig. 12는 720°C에서 로 열처리한 후 RTA 공정 도입에 따른 BLT 박막의 누설전류 측정결과이다. RTA를 실시하지 않은 경우 2.8 V에서 절연파괴가 일어났고, RTA를 실

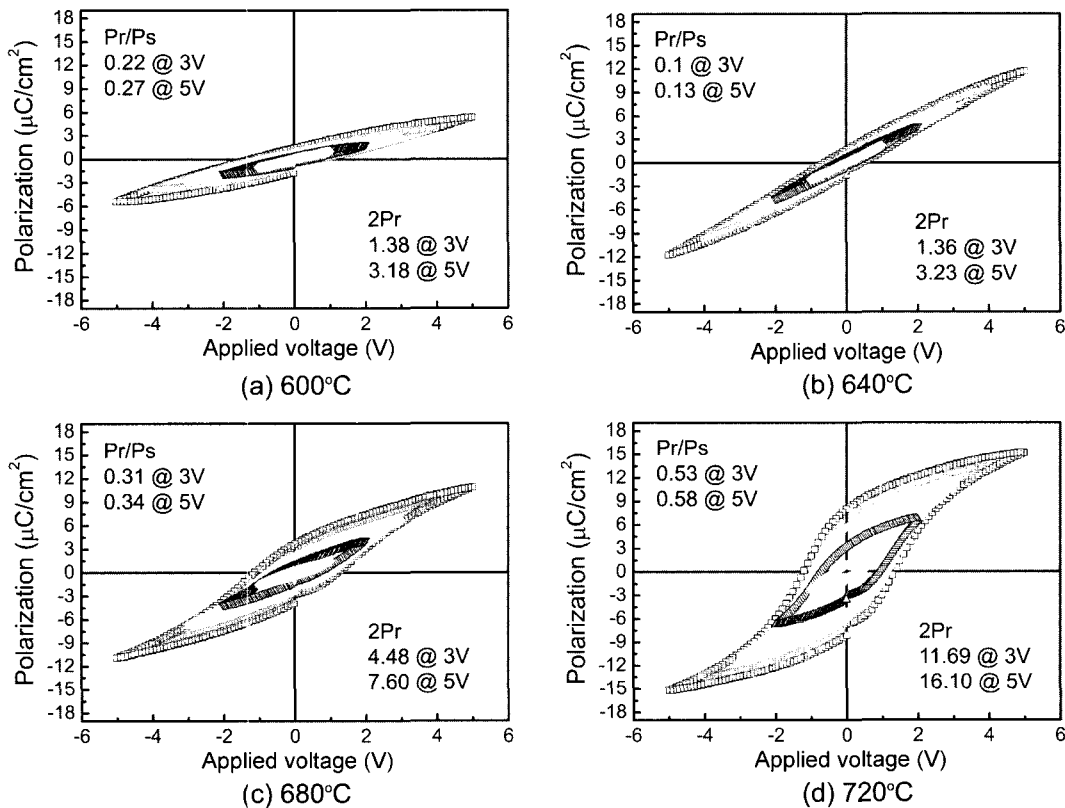


Fig. 10. Hysteresis loops of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (Non-RTA).

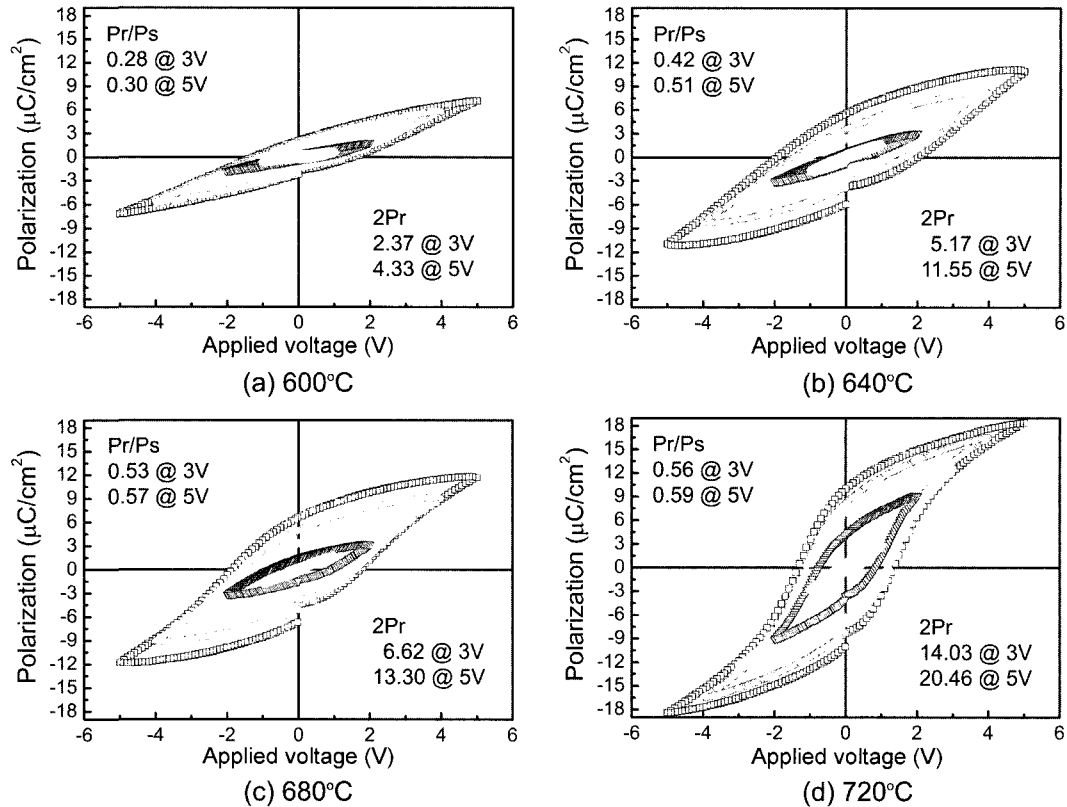


Fig. 11. Hysteresis loops of BLT thin films annealed at various furnace annealing temperatures for 1 h (RTA : 680°C for 1 min in O_2).

Table 3. Summary of P-V Curve Values of BLT Thin Films with Normal or RTA Process

Annealing temp. (°C)		600	640	680	720	
2Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Normal	3V	1.38	1.36	4.48	11.69
		5V	3.18	3.23	7.60	16.10
	RTA	3V	2.37	5.17	6.62	14.03
		5V	4.33	11.55	13.30	20.46
Pr+/Ps+	Normal	3V	0.22	0.1	0.31	0.53
		5V	0.27	0.13	0.34	0.58
	RTA	3V	0.28	0.42	0.53	0.56
		5V	0.30	0.51	0.57	0.59

시한 경우 2.3 V에서 절연파괴 현상이 일어났다. RTA 공정을 도입한 경우 절연파괴 전압이 더 낮은 이유는 결정립의 성장에 의한 표면의 roughness 증가로 생각된다.

4. 결 론

강유전성 BLT solution을 sol-gel법을 이용하여 합성한 후 spin coating법으로 BLT 박막을 제조하고 급속열처리를 도입하여 layered perovskite로 상전이를 촉진시켰다. 급속열처리에 따른 강유전성 BLT 박막의 결정화 및 성장, 그리고 전기적 특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결

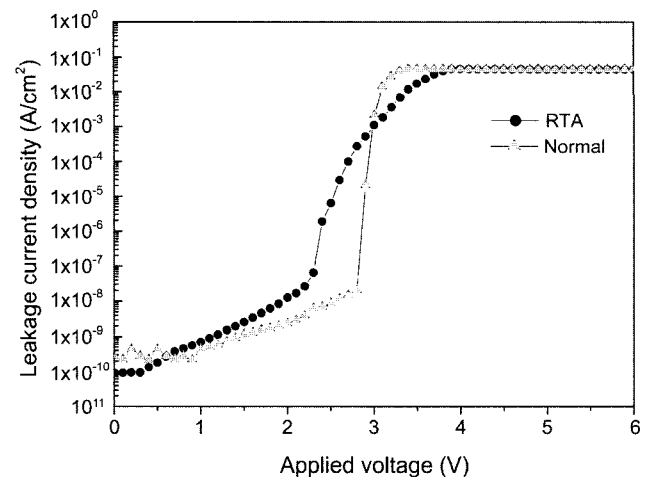


Fig. 12. Leakage current density of BLT thin films furnace annealed at 720°C for 1 h in O_2 with normal or RTA process.

론을 얻었다.

1. 600, 640, 680 및 720°C로 로열처리를 했을 때 RTA를 실시할 경우 실시하지 않은 것 보다 40°C 낮은 680°C에서 페로스카이트 상이 형성됨을 알 수 있다.
2. BLT 박막을 600, 640, 680 및 720°C로 온도를 상승시키면서 로열처리를 한 결과 RTA를 실시한 시편과 RTA

를 실시하지 않은 시편의 전기적 특성을 비교해 보았을 때 RTA를 실시하지 않은 680, 720°C 시편에서 2Pr (at 5 V)은 각각 7.60, 16.10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, RTA를 실시한 시편은 각각 13.30, 20.46 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 720°C에서 로열처리 할 경우 27% 향상된 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

3. 720°C에서 로열처리 하였을 경우 RTA 실시하지 않은 경우 2.8 V의 절연파괴 전압을 나타내었고, RTA를 실시한 경우 2.3 V의 절연파괴 전압을 나타냈었다. 이는 RTA를 실시한 시편은 결정화가 증진되어 강유전특성은 나아지지만, roughness가 증가하여 누설전류밀도가 커졌다.

REFERENCES

1. J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories," *Science*, **246** 1400 (1989).
2. K. T. Kim, C. I. Kim, J. W. Kwon, and I. W. Shim, "Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by MOD," *J. of KIEEME*, **15** [6] 486 (2002).
3. B. W. Choi and B. H. Kim, "Effect of the Introduction UV Irradiation Crystallization of $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films by Sol-gel Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **40** [2] 184 (2003).
4. D. W., A. Li and T. Zhu, "Ferroelectric Properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition," *J. Appl. Phys.*, **88** 5941 (2001).
5. B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, "Lanthanum-substituted Bismuth Titanate for Use in Non-volatile Memories," *Nature*, **401** 682 (1999).
6. K. Wadanabe, M. Tanaka, N. Nagel, K. Katori, M. Sugiyama, H. Yamoto, and H. Yagi, "Development of a New Annealing Process to allow New Top Electrode Materials for $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Capacitors," *Integrated Ferroelectrics*, **17** 451-60 (1997).
7. Y. Ito, M. Ushikubo, S. Yokoyama, H. Matsunaga, T. Atsuki, T. Yonezawa, and K. Ogi, "New Low Temperature Processing of Sol-gel $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Films," *Integrated Ferroelectrics*, **14** 123-31 (1997).
8. Y. J. Kim and B. H. Kim, "Low Temperature Sintering Process of Sol-gel Derived Ferroelectric $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{2.1}\text{Ta}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_9$ Thin Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [3] 280 (2003).
9. D. J. Kim, "Effect of Laser Fluence on Local Leakage Current of Ferroelectric BLT Thin Film," pp. 33-15, in Master Thesis, Seoul National Univ., Seoul (2002).