

최종연구보고서

고기능성 금속 산화물 구조분석

Structural analysis of high-performance metal oxides

연구기관
한국과학기술원

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “고기능성 금속산화물 구조분석” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2002. 04. 30.

연 구 기 관 명 : 한국과학기술원

연 구 책 임 자 : 우 성 일

연 구 원 : 김 명 래

김 기 응

전 민 구

공동연구기관명 : 원자력연구소

하나로 이용연구단

연 구 원 : 최 용 남

요 약 문

I. 제 목

고기능성 금속산화물 구조분석

II. 연구개발의 목적 및 필요성

강유전체 박막은 반도체 소자, 광전자 소자, 압전소자 및 초전소자 등 광범위한 응용성을 갖고 있으며, 특히 초고집적 DRAM 과 하드디스크처럼 전원이 끊겨도 저장된 data를 잃어버리지 않는 비휘발성 메모리인 FRAM으로의 응용은 internet, 고화질 TV 및 각종 휴대용 전자기기의 시장 확대에 따라 그 미래가 매우 밝다고 볼 수 있다. 그러나, 세계 제일의 공정기술에 비해 낙후된 신소재 개발 기술을 확보하기 위해서는 강유전체 소재의 명확한 구조분석이 필요하며, 이를 통해 결정구조와 전기적 특성과의 함수관계를 규명하는 것이 절실히 요구된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

현재 각광받고 있는 Bi 층상구조 강유전체인 BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 및 BCT($\text{Bi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)를 다양한 조건 하에서 제조하여 HRPD 장비를 사용하여 구조분석을 수행하고, Rietveld refinement 법을 통해 구조정산과 더불어 전기적 특성 측정을 통해, La,Ce과 같은 도핑원소가 Bi자리에 부분치환됨에 따른 전기적 거동의 차이를 규명하고자 한다.

IV. 연구개발결과

XRD 와 중성자 산란 실험 결과를 통한 BLT 의 결정구조 분석을 통해 BLT 가 space group $I4/mmm$ 을 가지는 tetragonal 의 결정구조임을 밝혀 내었고, 격자상수가 a,b 축으로 La 의 첨가시에 매우 많이 축소되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, La 이 모두 perovskite 구조 내로 치환될 것이라는 예상과는 달리 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 구조와 perovskite 구조로 1:5 의 비율로 치환되어 들어가는 것을 밝혀 내었다. BCT 의 경우 아직 정확한 결정구조를 밝히지는 못하였으나, tetragonal 혹은 tetragonal 에 가까운 orthorhombic 으로 추정되며, Ce 의 결정 구조내 치환량은 BLT 의 경우와 거의 비슷할 것으로 예상되었다. 전기적 특성 측정 결과 같은 온도로 열처리한 박막에서 BLT 에 비해 BCT 가 더욱 큰 잔류분극 값을 나타내었고, 두 박막 모두 피로현상을 나

타내지 않았다. 하지만, BLT 의 경우 매우 우수한 누설전류 특성을 나타낸 반면, BCT 의 경우 누설전류가 상대적으로 큰 값을 나타내었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구 결과를 통해, BLT와 BCT 구조와 비슷한 층상구조형 강유전체 물질의 구조를 명확히 규명하고 더 나아가 이러한 구조와 전기적 특성과의 관계를 밝힘으로써, 새로운 강유전체 소재를 개발하는 데 주도적인 역할을 할 것으로 전망된다.

Summary

I. Title

Structural analysis of high-performance metal oxides

II. Purpose and Necessity

Ferroelectric materials have a variety of applications such as semiconductor, electro-optic device, piezoelectric material and pyroelectric material. Especially, the application of ferroelectric films as FRAM (ferroelectric random-access memory) becomes more important according to severe demands of internet and portable electronics. However, in spite of having the top-grade process technologies, our semiconductor manufacturers have poor technologies to develop of novel ferroelectric materials. Therefore, it is required to make a manifest the relationship between structure and electric properties.

III. Contents and Range

In this study, BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) and BCT($\text{Bi}_{4-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) were synthesized by sol-gel method under various conditions such as crystallization temperature and Bi/Ce or Bi/La etc. The structure analysis of these samples was carried out by HRPD and XRD and their data was calculated by rietveld refinement method to confirm that La and Ce are substituted for Bi site partially. And the influence of La and Ce on the electric properties of BLT is confirmed through the measurement such as P-E hysteresis and fatigue test.

IV. Results

According to XRD and HRPD analysis, we found that the crystal structure of BLT was tetragonal (the space group : I4/mmm) and the decrease of lattice parameters toward a- and b- axis caused by the partial substitution of La for Bi site. Despite the prediction that La will be totally substituted to the perovskite site, it was substituted to the $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ and perovskite layer as the ratio of 1:5. In the case of BCT, exact crystal structure was not fitted but predicted tetragonal or tetragonal-like orthorhombic structure. And the substitution ratio was almost same as the case of BLT. Due to the results of electrical properties of BLT and BCT thin films, BCT showed larger remanent polarization than BLT thin film

after post annealed at the same temperature. And both of the films showed fatigue-free behavior. While BLT showed very small leakage current density, that of BCT was somewhat large.

V. Application of research

Through making a manifest the relationship between the structure of Bi layered perovskite materials and electric properties, it will play an important role in developing novel ferroelectric materials.

CONTENTS

CHAPTER 1. INTRODUCTION	1
CHAPTER 2. CURRENT TECHNOLOGIES	3
2.1. Current technologies	3
2.1.1. Current technologies of ferroelectric materials	3
2.2.2. Ferroelectric thin films deposition technologies	4
2.2. Problems of current technologies at application of BLT thin films	6
2.3. Future works	6
CHAPTER 3. RESULTS AND DISCUSSION	8
3.1. Literature survey	8
3.1.1. Definition of ferroelectric material	8
3.1.2. Layered Bismuth oxide	10
3.1.3. Structural Analysis by Using Rietveld Refinement	13
3.2. Experimental approach	13
3.2.1. Preparation of samples	18
3.2.1-2. Preparation of BLT powder (Bi : La = 3.5 : 0.5)	18
3.2.1-3. Preparation of BCT powder (Bi : Ce = 3.5 : 0.5)	18
3.2.2. Preparation of thin films of $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	19

3.2.3. XRD and HRPD experiment and structure refinement	19
3.2.4. Characterization	20
3.3. Results and conclusion	22
3.3.1. Crystal structure analysis of $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	22
3.3.2. Morphology and structure analysis of $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	29
3.3.3. Electrical property analysis of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$) and $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	34
3.3.3-1. Analysis of P-E hysteresis loop	34
3.3.3-2. Analysis of leakage current density	43
3.3.3-3. Fatigue test	45
 CHAPTER 4. THE PURPOSE OF RESEARCH AND CONTRIBUTION	 48
4.1. THE PURPOSE OF RESEARCH	48
4.1.1. Final purpose of research	48
4.1.2. Purpose and experiment of each stages	48
4.2. Contribution to the development of technology	49
4.2.1. Technological aspect	49
4.2.2. Economical aspect	49
 CHAPTER 5. APPLICATION OF THE RESULTS	 50
 CHAPTER 6. REFERENCES	 51

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 국내·외 기술개발 현황	3
제 1 절 국내·외 기술개발 현황	3
1. 강유전체 소재 개발 현황	3
2. 강유전체 박막 증착 기술 현황	4
제 2 절 BLT, BCT 의 박막 응용에 있어서 현 기술력의 문제점	6
제 3 절 앞으로의 전망	6
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	8
제 1 절 이론적 접근방법	8
1. 강유전체의 정의	8
2. Layered Bismuth oxide	10
3. 분말 회절을 이용한 구조 분석	13
제 2 절 실험적 접근방법	18
1. 시료의 합성	18
가. $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder 의 제조	18
나. $\text{Bi}_{3.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder 의 제조	18
2. $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막 제조	19
3. XRD, 중성자 회절실험과 구조정산	19
4. 특성분석	20

제 3 절 연구내용 및 결과	22
1. $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT), $\text{Bi}_{3.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BCT) 결정 구조 분석	22
2. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$), $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 morphology 및 결정 구조 분석	29
3. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$), $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 전기적 특성 분석	34
가. P-E 이력곡선 특성	34
나. 누설전류 특성	43
다. 피로특성	45
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	48
제 1 절 연구개발 목표 달성도	48
1. 연구의 최종 목표	48
2. 단계별 목표 및 내용	48
제 2 절 기술수준 향상에의 기여도	49
1. 기술적 측면	49
2. 경제적 측면	49
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	50
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	51

제 1 장 서 론

강유전체 박막은 반도체 소자, 광전자 소자, 압전소자 및 초전소자 등 광범위한 응용성을 갖고 있다. 특히, 초고집적 DRAM 과 하드디스크처럼 전원이 끊겨도 저장된 data를 잃어버리지 않는 비휘발성 메모리인 FRAM은 internet, 고화질 TV 및 각종 휴대용 전자기기의 시장 확대에 따라 그 미래가 매우 밝다고 볼 수 있다. 현재 DRAM의 경우에 세계 최고의 시장점유율을 자랑하고 있으며 공정기술 또한 여타 경쟁국인 일본, 미국, 대만에 비하여 앞선다고 할 수 있다. 그러나, 공정기술의 비약적인 발전에 비해 설계 및 신소재 등 원천 기반기술의 낙후로 인하여 이들 기술의 선진국에 지불하는 기술료 또한 매출액 신장에 비례하여 증가하고 있으며 우리 반도체 산업의 이윤창출과 경쟁력 제고에 악영향을 끼치는 것은 자명한 것이다. 현재의 기술발전의 속도는 매우 빨라서 기술의 고도화에 앞서 신소재의 발견이 산업에 미치는 영향은 매우 크다. 따라서, 메모리 반도체 시장에서의 선두유지와 고이윤 창출을 위하여 DRAM의 고집적화와 FRAM의 신뢰성에 큰 영향을 미치는 강유전체 물질에 대한 새로운 시각의 연구가 필요하다.

DRAM 소자의 경우에 기존의 ONO 구조의 캐패시터에서 Ta_2O_5 재료를 이용하여 giga급으로 향상되었다. 그러나, Ta_2O_5 의 경우에 유전상수(25-30)가 그다지 크지 않기 때문에 더 이상의 집적도 증가에는 문제가 있다. 현재까지 DRAM 캐패시터 분야에 가장 널리 연구된 물질은 BST($(Ba,Sr)TiO_3$)이다[1-4]. BST의 경우, 상온에서의 상유전성과 고유전율 등 상당한 장점에도 불구하고, 전기적 특성을 올리기 위하여 $800^\circ C$ 이상의 후속열처리 과정이 필요한 것으로 알려져 있다. 이 때, 강유전체 캐패시터 구조의 도입에 필요한 barrier 물질의 산화를 피하기 힘들게 되고, 원천적으로 캐패시터 작용이 불가능해진다. 그러므로, 낮은 열처리 온도($550-600^\circ C$)에서도 원하는 전기적 특성을 얻을 수 있는 새로운 강유전체 박막이 개발될 경우에 이러한 문제점을 쉽게 해결할 수 있으리라 여겨진다. 이를 위하여, Ba, Sr, Pb, Ti, Mg, Zr 등 주 금속원소와 Mn, Fe, Ce, Y 등 첨가원소를 이용한 여러 가지 배열을 통하여 다양한 조건에서의 물질 특성을 비교 분석하여 최적의 새로운 물질을 도출하는 것이 필요한 것이다. FRAM 소자의 경우에 현재 국내의 삼성전자(주)와 현대전자에서 각각 PZT와 SBT를 이용하여 연구를 진행하고 있으며 4M 집적도의 제품이 삼성전자(주)에 의해 개발되었다. PZT계열의 물질은 큰 잔류분극을 가진다는 장점이 있으나 소자의 신뢰성에 큰 영향을 끼치는 fatigue 등 장시간 사용에서 나타나는 물질변화의 치명적인 문제점을 가지고 있다

[5-6]. 이들 문제를 해결하기 위하여 산화물 전극 물질의 도입과 각종 첨가물들에 대한 연구가 이루어졌으나 전기적 특성에 끼치는 악영향과 fatigue의 완전해결에는 어려움이 있는 것이 또한 사실이다. 그리고, SBT 계열의 물질은 박막의 피로현상이 발생하지 않는 물질로서 PZT의 단점을 보완할 수 있다. 이들 층상구조형 강유전체 물질은 Bi층 구조에 의하여 증착 과정이나 사용 중에 발생한 박막내 결함에 의한 중간전하층을 보상하는 것으로 알려져 있다. 그러나, SBT 계열의 물질은 PZT에 비하여 작은 잔류분극을 보이며 좋은 전기적 특성을 얻기 위하여 800°C 이상의 열처리가 꼭 필요한 것이 문제이다. 최근에 위 PZT, SBT 계열의 문제점들을 해결하는 신물질로서 BLT라는 층형 강유전체 물질이 국내에서 개발되어 큰 반향을 일으킨 바 있다[7]. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 를 근간 물질로 하여 La를 첨가하여 제조한 BLT 박막의 경우 650°C의 온도에서도 피로현상이 없이 SBT보다 큰 잔류분극을 가지는 박막을 제조하였다. BLT의 결정구조 규명에 대한 논문들이 발표되기는 하였으나, 아직 그 정확도 면에서 부족한 점이 많다.

이상과 같이 메모리 캐패시터에 사용할 수 있는 새로운 물질의 개발이 효율적으로 이루어져야만 기술 선점과 고부가가치 창출에 도움을 주며, 이는 연구개발 과정에서 얻어진 신물질들의 정확한 구조분석을 통하여 성능개선 및 소자응용을 제한하는 문제점 (박막의 피로현상, 누설전류 및 유전특성)을 이해하여야만 해결할 수 있을 것이다.

이를 위해 본 과제에서는 XRD 와 중성자빔 산란장치(HRPD)를 사용하여 Bi 위치에 La를 부분치환시킨 BLT 뿐만 아니라, La 이 아닌 Ce을 부분치환시킨 BCT 물질의 구조분석을 수행하고, Rietveld refinement 기법을 사용한 구조정산을 통해 BLT와 BCT의 결정구조 규명과 더불어 결정구조 변화에 따른 전기적, 광학적, 화학적 특성의 변화 확인에 본 연구의 초점을 맞추었다.

제 2 장 국내·외 기술개발 현황

제 1 절 국내·외 기술개발 현황

1. 강유전체 소재 개발 현황

1940년대에 발견된 티탄산바륨(BTO:BaTiO₃)[8]에 이어 티탄산연(PTO:PbTiO₃)[9], 티탄산질콘산연(PZT:PbZr_{1-x}Ti_xO₃)[10], 니오븀산리튬(LiNbO₃) 등의 Perovskite구조를 지닌 강유전체 세라믹의 발견에 힘입어 전자분야는 비약적인 발전을 이룩하고 있다. 강유전체는 유전성, 절연성, 압전성, 초전성(焦電性:pyroelectric)의 특성을 바탕으로 압전소자, 전자광학소자, 적외선 검출소자, 세라믹 콘덴서 등 폭넓은 분야에서 실용화되고 있다.

유전체 박막기술의 가장 유망한 응용분야가 강유전체 박막 불휘발성 메모리이고 강유전체 세라믹박막을 반도체소자에 집어넣어 최초로 제품화시킨 기업이 미국 반도체 벤처기업인 램트론사(Ramtron International Corp.)이다. 램트론사는 1992년 4월부터 4Kbit의 불휘발성 메모리의 양산을 시작했으며, 여기서 개발된 불휘발성 메모리는 500ns수준의 짧은 고쳐쓰기 시간을 지니고 있는 것으로 보고되고 있다. 동사는 256Kbit제품도 샘플출하중에 있고, 4Mbit 수준까지 연구를 진행중에 있다. 패키지는 모두 다 SRAM과 핀호환이며 동작모드는 SRAM과 유사하다. 데이터 고쳐쓰기 회수와 읽어내기 회수의 보증치는 10⁸회로 제한되어 있긴 하지만 SRAM에 가까운 불휘발성 메모리로 되어 있다. 불휘발성 메모리에 강유전체를 적용하는데 제한 요소를 작용하는 박막의 피로현상(fatigue)을 해결하기 위하여 La이나 Sn등 타금속을 소량 도핑하거나, 전극을 바꾸는 연구도 행해졌다. 현재 10¹²이상의 분극반전에서도 박막의 피로현상에 의한 분극값의 변화가 거의 일어나지 않은 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)이 시메트릭스사에 의해 발견되어 이에 대한 연구가 활발히 행해지고 있다.

1992년 11월 램트론사는 256Kbit 이상의 강유전체 불휘발성 메모리를 공동개발하기 위해 일본 히타치제작소와 기술제휴를 맺어, 1994년에는 샘플을 출하했으며 2년 간격으로 1M, 4Mbit로 대용량화를 추진하고 있으며 이와 더불어 저용량메모리의 대체품을 개발 보급할 계획의 일환으로 향후 20년까지는 휴대형 정보기기의 주기억 메모리를 겨냥하고 있다. 위와 같은 고집적화 연구가 계획대로 추진된다면 주기억과 외부기억을 분리할 필요없이 강유전체 불휘발성 메모리를 사용하면 될 것으로 예상된다.

2. 강유전체 박막 증착 기술 현황

위에서 언급한 강유전체 재료를 용량 절연막이나 불휘발성 메모리에 응용하기 위해서는 전극재료와 강유전체 재료를 200nm 이하의 두께로 형성할 필요가 있다. 이러한 필요성으로 인해 강유전체 본래의 특성을 최대한 도출하기 위해서는 정밀한 재료합성 기술과 균질한 성막기술이 필수불가결하다.

강유전체 박막개발의 초기에는 금속산화물 target을 이용한 스퍼터링에 의하여 박막을 형성하였다[11-12]. 스퍼터링법은 장치 및 원료 타겟의 입수가 용이하다는 이점 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있으나, 성막속도가 느리고 타겟과 성막의 화학양론적 조성비가 불일치하며 스퍼터링손상에 의해 성막에 결함이나 손상이 생기기 쉽고 피복성이 나빠지는 등 스퍼터 기술 자체에 문제를 갖고 있어 실용화에 이르기까지는 개선해야 할 요소가 상당히 많다. 현재 강유전체 박막형성방법으로서 실용화되고 있거나 개발되고 있는 성막법으로는 전자빔(electron beam) 증착법, 레이저 용발법[13-15], 스퍼터링법, 이온주입 (ion implant)법 등의 물리적 성막법과 유기금속 화학기상퇴적법 (MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor-phase Deposition)[16-18], 졸-겔법 (Sol-Gel) 등의 화학적 성막법이 있다. 이를 반응계가 건식이나 습식이나에 따라 건식 공정 (dry process)과 습식 공정 (wet process)으로 대별하고 있다. 일반적으로 습식공정은 박막의 전구체용액을 디핑 (dipping)이나 스피ن 캐스트 (spin cast)에 의해 기판상에 코팅하고 그것을 열분해하여, 건조 예비소성하며, 더 나아가 결정화를 위해 500-600°C 에서의 열처리(annealing)를 실시한다. 이 공정은 박막의 대면적화가 용이하며, 조성제어가 쉽고 대기하에서의 성막이 가능하다는 등의 장점을 갖고 있지만, 현단계에서는 결정화 공정에 있어서 막의 균열이나 박리를 일으키기 때문에 치밀한 막이 얻어지지 않고 또한 기판과의 밀착성이 나빠 기술적으로 해결해야 할 점이 아직 많다. 건식공정은 습식공정과 비교하여 일반적으로 박막의 결정학적 및 전기적 성질이 좋아 현재 다방면에서 연구가 진행되고 있다. 이중에서 미세한 패턴위에 강유전체 박막을 형성할 때 표면화학반응을 이용하는 유기금속 화학기상 퇴적법 (MOCVD)은 성막속도도 빠르고 막상태도 양호할 뿐만 아니라 어닐링 (annealing)이 불필요하고 피복성이나 양산성이 좋아 실용화 수법으로서 뛰어난 특징을 갖고 있다. 그러나 그 원료는 기화할 수 있는 재료에 한정되고 있다.

이 문제를 해결하는 방법의 하나로서 미국 시메트릭사와 일본의 마쓰시타 전자공업은 액적화학증착법 (LSMCD : Liquid Source Misted Chemical

Deposition)을 개발하였고[19-21], 시메트릭사와 콜로라도 대학은 이 LSMCD 방법으로 (Ba,Sr)TiO₃ 박막을 제조하였다. 이 방법은 유기금속용액을 액적형태로 하여 기판표면에 실온에서 퇴적시킨 후 산소중에서 650-750°C에서 열처리하고 있다. 졸겔법 보다 높은 비유전율 $\epsilon_r=500-600$ (박막 1,200-1,600 Å)을 얻고 있다. LSMCD로 하면 단차 피복성 (step coverage)도 양호하다고 한다. 이 밖에 (Ba,Sr)TiO₃ 박막은 Advanced Technology Material사가 플라즈마 MOCVD로서, 펜실베니아 주립대학이 레이저 증착으로서 제작했다는 보고도 있다.

이러한 기술진보와 더불어 강유전체 박막의 고집적 소자에의 탑재가 현실화되고 있다. 그러나 전극재료의 안정성이라든가 미세가공기술 등 강유전체 박막형성에 관련된 주변기술에도 몇가지 해결해야 할 과제가 남아 있다. 예컨대 강유전체는 산화물이므로 전극재료로는 쉽게 산화되지 않는 도전재료가 요구되며 여기에는 주로 백금 (Pt)이 사용되고 있다. 그렇지만 백금은 동시에 화학적으로 매우 안정하여, 반응성 건식 식각 (reactive dry etching)등 양산에 적합한 화학적 미세가공기술을 현재 확립되어 있지 않다. 당분간은 이온 밀링 (ion milling)등 물리적 가공방법으로 대응할 수 있겠지만 미세가공에 적합한 새로운 전극재료 또는 새로운 가공기술 등에 의한 조속한 해결이 필요하다. 이의 개선을 위해서 RuO₂, IrO₂, SrVO₃등 전도성 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, Pt와 비교하여 박막의 전기적 특성을 개선시키지 못하고 있다.

본 연구팀은 액적화학증착법 (Liquid Source Misted Chemical Deposition, LSMCD)과 유기금속화학기상증착법 (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)을 통한 강유전체 개발 연구를 10년 동안 수행하였으며 연구개발실적을 정리하면 다음과 같다. 먼저, DRAM에 적용할 수 있는 바륨-스트론튬 티탄산 ([Ba_{1-x},Sr_x]TiO₃, BST) 박막을 제조하여[22-23], 유전상수가 450 이상을 나타내었으나, 누설전류특성에는 앞으로의 개선연구가 더 필요한 것으로 나타났다. 또한 납-스트론튬 티탄산 ([Pb_{1-x},Sr_x]TiO₃, PST) 박막 [24-26]을 세계 최초로 개발하여 기존의 BST 박막에 비하여 전기적 특성을 개선하고 처리온도를 감소시켜 공정응용성을 향상시켰으며 이를 특허출원하였다. 또한, 대면적 기판에서의 균일한 박막 증착과 단차피복성 등 실제공정에의 적합성에 대한 연구도 행해졌으며 성공적인 결과를 얻었다. 불휘발성 강유전체 메모리 (FRAM)에 적용하기 위한 납-지르코늄 티탄산 (Pb[Zr_{1-x},Ti_x]O₃, PZT) 박막, 비스무스-란타넘 티탄산 박막 ([Bi_{4-x},La_x]Ti₃O₁₂, BLT) 박막, 비스무스-세리움 티탄산 박막 ([Bi_{4-x},Ce_x]Ti₃O₁₂, BCT) 을 액적화

학증착법과 유기금속화학기상증착법을 이용하여 개발하였다. 그리고, 이들 개발된 박막에 Sm, Pr 등의 첨가금속을 이용하여 성능개선 연구를 병행하고 있다.

제 2 절 BLT, BCT의 박막 응용에 있어서 현 기술력의 문제점

서울대 연구팀은 $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 의 Bi 자리에 La를 부분치환한 BLT ($[(\text{Bi}_{4-x},\text{La}_x)\text{Ti}_3\text{O}_{12}]$)가 기존의 강유전체 재료에 비해 낮은 피로현상 및 결정화 온도(650°C)를 지니며 잔류분극은 $16\text{-}20\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 를 지니고 있어서 차세대 불휘발성 메모리 응용 강유전체 재료로의 응용 가능성을 Nature지에 보고한 바 있다. 그러나, 개발된 이러한 신물질에 대한 정확한 결정구조 및 화학구조에 대한 구체적 분석이 미비하여 현재에 이르기까지 BLT 개발에서의 성과가 미비한 형편이다. 또한, BCT의 경우도 아직 발표된 개발 성과가 매우 부족한 상태이다. 즉, La 혹은 Ce이 Bi 위치에 부분치환되는지와 어떠한 형태로 존재하는가에 대한 구조적인 문제와, 부분치환된다면 전기적 특성에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 구조와 전기적 거동과의 관계 규명등이 정확하게 이루어지지 않고 있으며 다만, La, Ce이 Bi 자리에 부분치환되어 a,b,c 축으로의 결정 성장과 Bi의 안정성에 도움을 주어 BTO에 비해 더 좋은 강유전성을 지니는 것이 아닌가 하는 예상만 할 뿐이다. 그러므로, HRPD 와 XRD를 이용한 BLT 및 BCT 등의 Bi 층상구조를 지닌 강유전체 소재의 구조분석이 절실히 요구되어진다.

제 3 절 앞으로의 전망

위와 같은 문제점은 향후 중성자 빔 (Neutron Beam)을 이용한 정밀한 재료결정구조 연구 및 단결정 물질 구조 연구 및 소자제조 업체와의 연구 협력을 통해 진전되고 해결되리라 전망된다. 이외에 개발된 신물질의 학문적 연구 성과의 축적을 통하여 타 응용분야의 신물질 개발에 대한 연구가 더욱 활발해지리라 예상된다.

또한, 반도체 소자의 구조미세화의 진전에 따라 현재 기가 DRAM급 이상의 고집적소자의 개발이 관건이 되고 있다. 이에 따라 소자 개발을 위한 환경이 기술적으로 경제적으로 한계에 이르게된 실정이다. 이와 더불어 소자의 성능에 있어서의 요구도 저전압이면서도 고속이고 불휘발성인 FRAM에 대한 요구가 더욱 커지고 있다. 최근에 들어 고집적화의 걸림돌이 되고 있

는 capacitor관련 기술의 한계를 극복할 수 있는 고유전율 유전체의 기술개발이 전 세계적으로 박차가 가해지고 있는 상태로, DRAM의 집적도와 공정간편성의 향상을 가능하게 하는 기술적 진전이 이루어지고 있는 상황을 맞게 되었다. 따라서 본 강유전체 신물질 개발의 연구성과는 저전압, 고속, 불휘발성 FRAM의 실현에 밝은 전망을 보여줄거라 기대된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 이론적 접근방법

1. 강유전체의 정의

강유전체는 자발분극을 가지며 외부전기장에 의해 분극반전을 일으킬 수 있는 물질로서 Fig. 3.1-1. 에서 보듯 ABO_3 perovskite 결정구조를 지니고 있다. A는 이온 반경이 큰 이온, B는 이온반경이 작은 이온을 나타낸다. B-site 이온은 단위격자의 중심에 위치하지 않고, 양전하와 음전하의 중심이 일치하지 않기 때문에 단위격자가 0이 아닌 net charge를 가지게 된다. 또한 강유전체는 상전이 온도(Curie temperature)를 가지는데, 이 온도 이하로 내려가면서 상유전체 구조는 강유전체 결정구조로 변한다.

강유전체의 중요한 특성 중 하나는 P-E hysteresis loop이며 Fig. 3.1-1.에서 보는 바와 같다. 전기장을 가하지 않았을 때에는 결정의 어떤 부분(domain)이 고유의 자발분극을 가지고 있다 하더라도 각각의 분극이 무질서하게 배열되어 있어서 분극은 0이 된다. 전기장의 세기가 커짐에 따라 전기장의 방향과 반대되는 분극을 가진 negative domain이 전기장의 방향으로 배열된다. 그리고 모든 domain이 전기장의 방향으로 배열할 때까지 분극은 빠르게 증가한다. 다시 전기장의 세기가 감소함에 따라 분극은 감소하지만 0으로 돌아가진 않는다. 이는 전기장이 0이 되더라도 몇몇 domain들이 positive direction으로 배열된 채로 남아있기 때문이다. 이것을 잔류분극(remanent polarization, Pr)이라고 부른다. 잔류분극은 전기장을 반대방향으로 어떤 값에 이를 때까지 가해주지 않으면 없어지지 않는다. 분극을 0으로 만드는데 요구되는 전기장의 세기를 항전계(coercive field, E_c)라고 부르며, 전기장을 negative direction으로 좀더 가해주면 모든 dipole들이 negative direction으로 다시 배열되며, 전기장의 방향을 다시 한번 바꿔주면 한 cycle이 끝나게 된다.

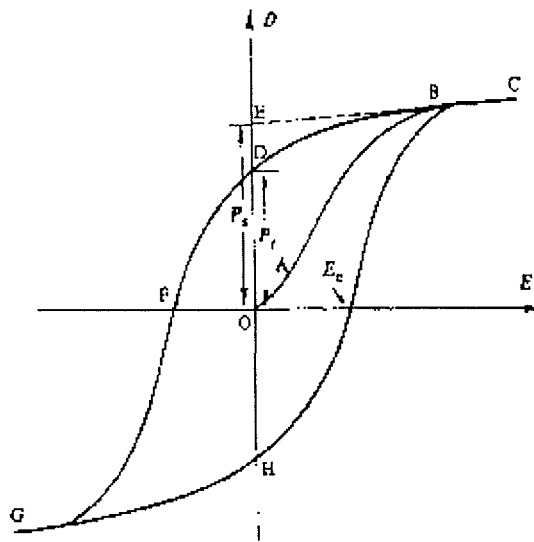
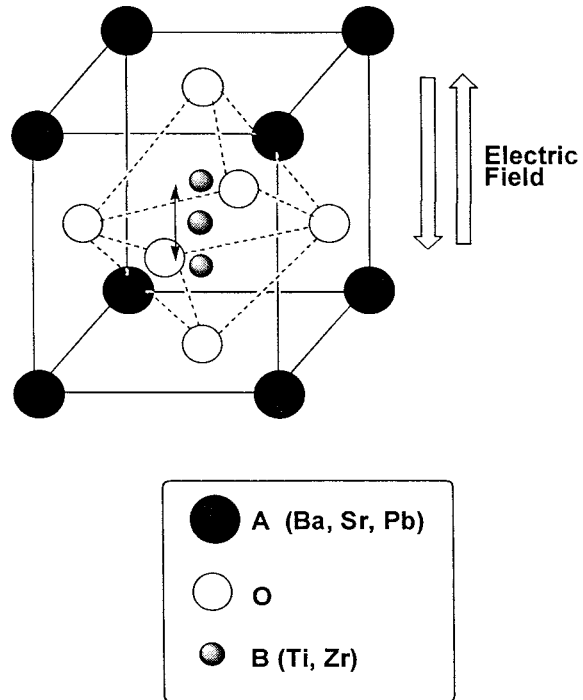


Fig. 3.1-1. 강유전체 물질의 결정 구조 및 Hysteresis Loop

2. Layered Bismuth oxide

Layered bismuth oxide를 가지는 Aurivillius 계열의 물질들은 Smolenski group [27] 과 Subbarao [28] 에 의해 오래 전부터 강유전 특성이 연구되어왔다. 이 물질들은 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layer 사이에 pseudo-perovskite block $((\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-})$ 을 가지고 있으며, 전형적인 예로는 Bi_2WO_6 ($n=1$), $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ($n=2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n=3$)(Fig. 3.1-2.)을 들 수 있다. 여기서 A 는 이온반경이 큰 2가 또는 3가의 양이온이고, B는 Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 와 같이 이온반경이 작은 highly charged cation이다. m은 pseudo-perovskite block 내에 있는 RO_6 octahedra의 개수이다.($n=1,2,3,4,5$)[29].

Bismuth-layered perovskite 물질의 강유전 특성은 perovskite block 내에 있는 RO_6 octahedra로부터 나타나고, 자발분극은 bismuth layer와 평행한 방향(a- or b-axis)에서 발생한다. Perovskite block 내의 RO_6 octahedra의 수가 짝수인 화합물에서는 거울상 대칭에 의해 bismuth layer에 수직인 방향(c-axis)에서는 자발분극이 일어나지 않는다. 그러나, perovskite block 내의 RO_6 octahedra의 수가 홀수인 화합물에서는 Curie temperature 이하에서 작은 정도의 자발분극이 일어난다[30-31].

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) bulk 는 높은 잔류분극 값($2Pr \sim 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)과 SBT 박막에서와 같은 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layer를 가지고 있어, 지금까지 연구되었던 PZT와 SBT 의 결점들을 보완할 수 있는 새로운 물질로서 관심이 모아졌다. 그러나 BTO 박막은 perovskite layers 내의 산소 불안정성 때문에 피로현상을 보이고, 또한 BTO bulk에서 기대한 것과는 달리 매우 낮은 잔류분극 값($2Pr \sim 4-8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)을 가진다. 따라서 BTO의 전기적 특성을 개선하기 위해 La을 소량 첨가하여 perovskite layers의 Bi site에 La을 치환시킨 물질이 연구되었는데, 이것이 BLT이다.

이 물질은 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ layer 에 의하여 피로현상이 없는 성질을 나타낸다고 추측되고는 있지만 아직 정확하게 밝혀진 것은 없다. 결정에 대해 BLT 보다 비교적 많은 연구가 이루어져 있는 고상 반응에 의해 제조된 BTO powder 를 이용한 결과들로부터 추정된 사실들이고 아직 명확한 결론은 나오지 않고 있다. 최근의 연구에 따르면, 이론적으로 모든 Aurivillius phase 의 구조는 space group 이 $I4/mmm$ 인 tetragonal 형태이지만, 실제 실험결과 BO_6 octahedra 구조의 변형에 의해 Bi/A 양이온의 위치가 변형되는 것으로 밝혀졌다[32]. 또한, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 구조가 curie temperature (675°C) 이하에서는 orthorhombic 결정모양이지만, curie temperature 이상에서는 tetragonal 로 전이

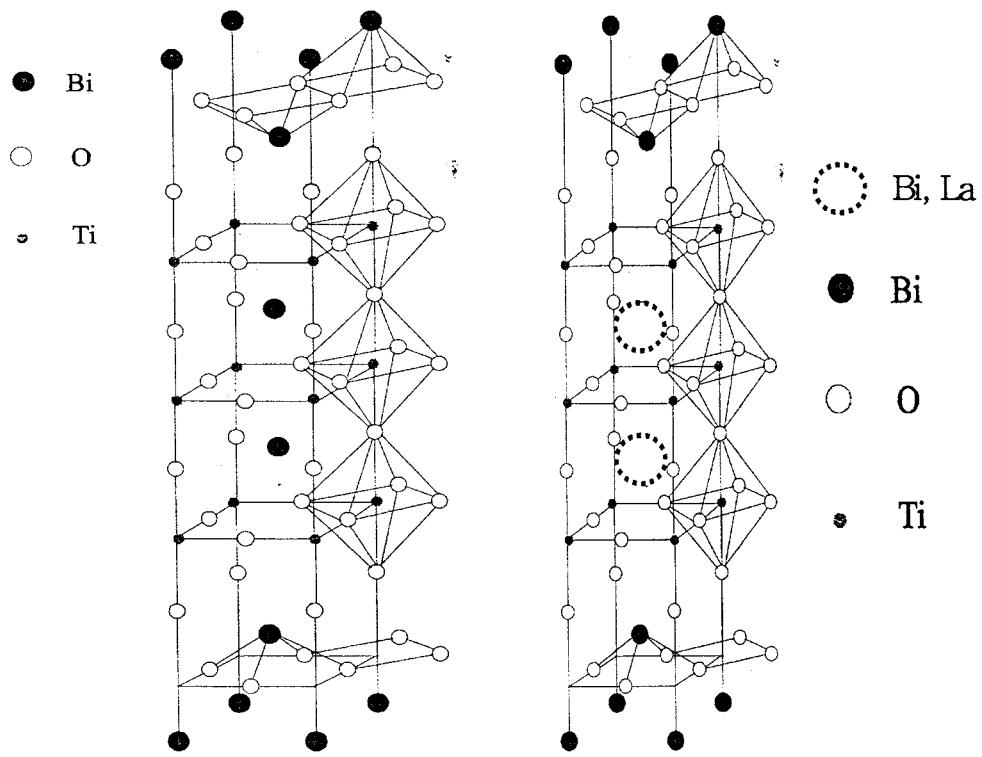
된다는 사실이 확인되었다[33].

첨가된 La은 휘발성 이온인 Bi site에 들어가 TiO₆ octahedra를 안정화시키고, 잔류분극 값(2Pr~16-20 μC/cm²)을 크게 한다. 따라서 La이 치환된 BTO 박막(BLT)은 좋은 피로특성과 큰 잔류분극 값을 가지게 된다. 또한 BLT 박막은 비교적 낮은 온도에서 결정화가 이루어져 낮은 공정온도에서(650-700°C) 제조가 가능하다.

표 1. 은 PZT와 SBT, BLT 박막의 전기적 특성을 비교하여 나타내었다.

	PZT	SBT	BLT
P _{sw} - P _{ns} (~2P _r) (μC/cm ²)	20~70	4~16	16~20
Fatigue resistance	Poor	Good	Good
Leakage current at 5V (A/cm ²)	10 ⁻⁷	10 ⁻⁹	10 ⁻⁷
Processing temperature	500~600	750~850	650~700

표 1. PZT, SBT, BLT 의 특성치



(a) $\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

(b) $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Fig. 3. 1-2. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) 와 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 의 결정구조

3. 분말 회절을 이용한 구조분석

분말 회절법은 재료의 결정구조를 밝히고 특성을 연구하는 중요한 도구로 이용되고 있다.

그러나 peak 의 중첩과 정확한 Bragg 강도를 측정하기 곤란하다는 단점 때문에 결정학 분야에 있어 단결정법에 비하여 상대적으로 그 이용이 제한되어 왔다.

그러나 많은 재료들이 단결정으로 성장시키기 어렵거나 불가능하기 때문에 이러한 재료들의 결정구조를 해석하기 위한 방법들이 연구되어 왔는데 컴퓨터를 이용한 자동 회절계(computer-automated diffractometer)의 발달과 분말회절에 적용되는 Rietveld 정밀화 방법에 의하여, 이러한 분말 회절법이 갖고 있는 단점이 보완되어 회절 pattern에 포함되어 있는 격자 상수, 원자의 좌표, 점유율, 열진동 등 많은 결정학적인 정보를 얻을 수 있게 되었다.

이러한 Rietveld 법은 분말 시료의 X-ray나 중성자 회절선으로부터 반사의 분리 없이 구조와 격자 상수를 직접 정밀화하는 방법이다.

이것은 분말 회절 data로부터 가능한 한 많은 정보를 얻고 정밀도가 높은 구조 parameter를 얻을 수 있는 방법으로 1960년도에 Rietveld에 의해 제안되었으며, 처음에는 중성자 회절에만 적용되었으나 1970년대 후반부터는 X-ray 회절에도 적용되었다.

이 방법은 다결정 분말 시료를 직접 이용하여 격자 상수, 치환량, 고용 한도, 2가지 이상의 혼합상 존재 시 각 상의 양, 침입 원자의 위치, 다결정체의 구조, 원자간 거리 또는 각도 등을 정밀화 할 수 있다.

정밀화의 순서는 Fig. 3.1-3.에 나타낸 것과 같은 방법으로 행한다.

정밀화를 위해서는 사전에 공간군의 결정, 결정 구조 model의 설정, 비교적 정확한 격자 상수, 열진동과 같은 여러 back data 등이 필요하다.

이러한 back data들이 정확할수록 정밀화의 결과는 좋아지게 된다.

정밀화의 원리는 다음과 같다.

X-ray 혹은 중성자 회절 장치에 의해 일정한 2θ 간격으로 일련의 회절 강도 y_i 를 측정하였다면, Rietveld 법에서는 전체의 분말 회절에 함유되어 있는 정보를 가능한 한 많이 얻기 위하여 가상적인 구조 모델에 기초하여 계산한 회절 패턴에 의해 실제로 측정된 회절 패턴을 맞추어 간다.

산란각 $2\theta_i$ 에 있어서 분말 회절 강도 $f_i(x)$ 는 Bragg 반사의 강도와 백그라운드 강도 $y_k(2\theta_i)$ 의 합

$$f_i(x) = s \sum_k m_k |F_k|^2 P_k L(\theta_k) \Phi(\Delta 2\theta_{ik}) + y_k(2\theta_i)$$

에 의해 계산할 수 있다.

여기서 s 는 장치나 측정 조건에 의존하는 여러 가지 정수를 포함하는 척도 인자, k 는 y_i 에 실질적으로 기여하는 반사의 번호, m_k 는 Bragg 반사의 다중도, F_k 는 구조인자, P_k 는 시료의 선택 배향을 보정하기 위한 함수, $L(\theta_k)$ 는 Lorentz-polarization 인자, θ_k 는 Bragg 각, $\psi(\Delta 2\theta_{ik})$ 는 회절 profile을 맞추기 위한 profile 함수, $\Delta 2\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k$ 를 표시한다.

Rietveld 법은 이러한 I 번째 회절점 $2\theta_i$ 에 대하여 계산 강도를 $f(2\theta_i : x_1, x_2, x_3, \dots)$ $f_i(x)$, 가중치를 $w_i=1/y_i$ 로 하였을 때

$$S(x) = \sum_i w_i [y_i - f_i(x)]^2$$

를 최소로 하는 가변 parameter x 를 비선형 최소 자승법으로 정밀화한다.

여기서 구조인자 F_k 는 다음의 식으로 표현된다.

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp(-M_j)$$

(h, k, l : Miller indices, N_j : j 번째 원자의 자리 점유율, x_j, y_j, z_j : j 번째 원자의 단위포 내에서 좌표)

위 식에 따라서 정밀화해야 할 parameter는 unit cell을 구성하는 각 원자의 위치, 열진동 인자, peak profile 인자, background 인자 등을 포함한다.

Rietveld 정밀화 방법은 주로 중성자 산란에 이용되는데, 이는 중성자 산란의 경우 회절 peak 의 profile 함수가 Gaussian 함수로 표현되기 때문에 비교적 간단히 peak 의 모양을 구현할 수 있기 때문이다.

그러나 X-ray 회절의 경우 peak의 모양이 복잡하여 적절한 profile 함수를 찾아내기 어려워 Rietveld 정밀화 방법의 적용은 그만큼 늦어지게 되었다.

따라서 X-ray 회절의 peak profile을 나타내는 함수로는 표 2-1 과 같이 Gaussian 과 Laurentian 의 합으로 이루어진 pseudo-Voigt 함수가 주로 이용되고 있다.

정밀화 작업에 선행하여 측정에 이용된 회절기에 적절한 profile 함수를 선택해야 한다.

Peak의 broadness를 결정하는 FWHM(Full Width Half Maximum) 값은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{FWHM}^2 = H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Background 강도를 표현하기 위한 식은 일반적으로 다음과 같은 2θ 에 따른 멱급수로 나타낼 수 있다.

$$y_{ib} = \sum_n b_n (2\theta_i)^n$$

여기서 b_n 은 정밀화해야 할 parameter들이다.

이상은 물질 자체의 구조에서 기인한 강도의 계산이나, 실제로는 측정기의 성능이나 시편제조의 이력과 관계된 변수도 함께 보정해야 한다.

위에서 열거한 모든 parameter들은 Rietveld 정밀화에 이용되며 측정된 결과와 모델과의 적합성의 척도로 다음과 같은 일련의 R 인자들이 이용된다.

실측값과 계산 값은 fitting 의 좋고 나쁨을 나타내는 척도로 5 개의 R 인자 - R_{wp} (weighted pattern R-factor), R_p (pattern R-factor), R_E (expected R-factor), R_I (integrated R-factor), R_F (structure factor R-factor) - 가 계산되어지고 이것을 표 2-2. 에 정리하였다.

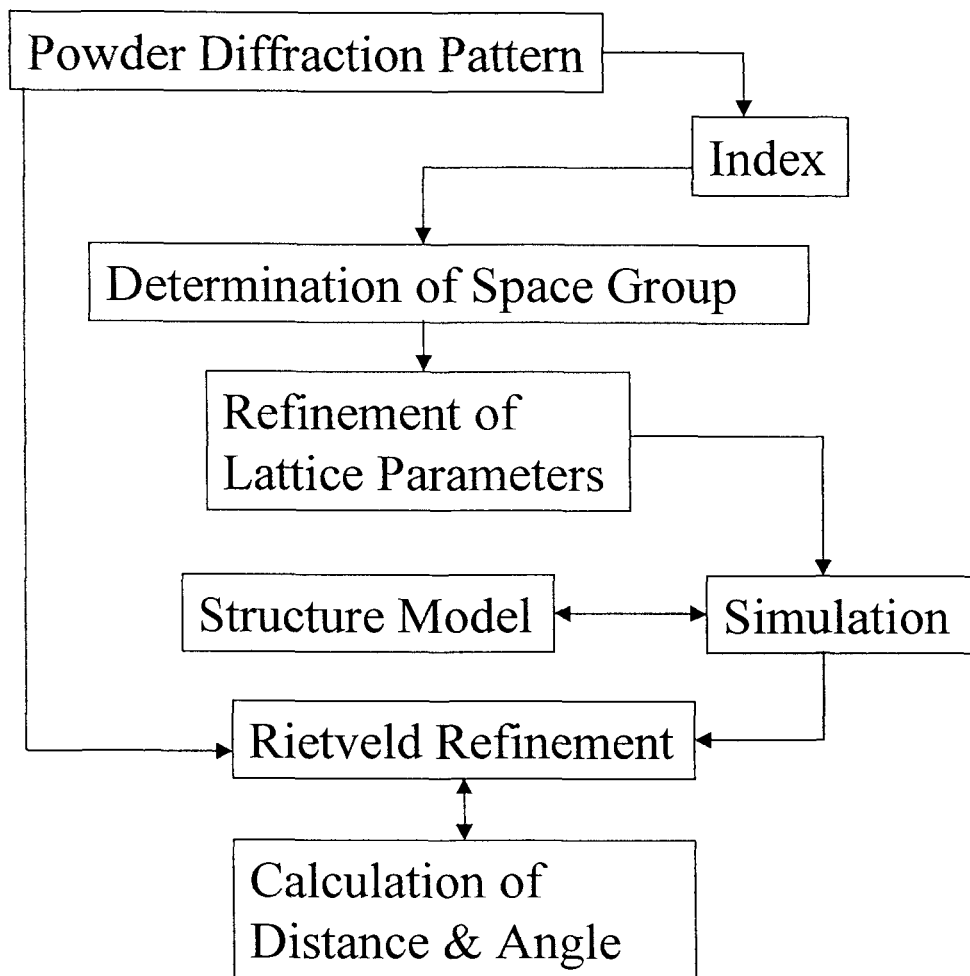


Fig. 3.1-3. Rietveld 법을 이용한 구조 정산 순서

Name	Function
Gaussian	$\frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]$
Laurentian	$\frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \times \frac{1}{\left[1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]}$
Pseudo-Voigt Function	$\eta L + (1 - \eta)G$

㉟ 2-1. Profile shape function

R-parameter	Function
R_{WP}	$R_{WP} = \left(\frac{\sum_i W_i [y_i(o) - y_i(c)]^2}{\sum_i W_i [y_i(o)]^2}\right)^{1/2}$
R_P	$R_P = \sum_i [y_i(o) - y_i(c)] / \sum_i [y_i(o)]$
R_E	$R_E = \left(\frac{N_D - N_C - N_O}{\sum_i W_i [y_i(o)]^2}\right)^{1/2}$
R_I	$R_I = (\sum_k I_k(o) - I_k(c)) / \sum_k I_k(o)$
R_F	$R_F = (\sum_k [I_k(o)]^{1/2} - [I_k(c)]^{1/2}) /$
S	$S = \left(\frac{\sum_i W_i [y_i(o) - y_i(c)]^2}{(N - P)}\right)^{1/2}$

㉟ 2-2. Various R-parameters

제 2 절 실험적 접근방법

1. 시료의 합성

시료 제조를 위해 bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Lanthanum nitrate hexahydrate ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cerium nitrate hexahydrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Acetic acid (CH_3COOH), 2-methoxyethanol, titanium isopropoxide ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)은 Aldrich사에서 구입하였다.

가. $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder 의 제조

250ml 둥근 바닥 플라스크에 bismuth nitrate 7.62g(0.0193mol, 25% excess)을 넣고 acetic acid 20ml 를 첨가한다. 또 다른 플라스크에는 lanthanum nitrate 0.953g(0.0022mol) 을 넣고 2-methoxyethanol 10ml를 첨가한다. 각각의 용액이 충분히 mixing 되도록 30분 가량 기다린 후 두 용액을 섞은 후 1시간 가량 mixing한다.

이 용액에 titanium isopropoxide 3.9ml(0.0132mol)를 첨가하고 반응이 완전히 이루어지도록 상온에서 하루정도 충분히 mixing한다. 이 용액을 vacuum evaporator를 이용하여 75°C의 진공배기 상태에서 drying 한 후, 위와 같은 조건 하에서 calcination을 수행하여 약 5g가량의 흰색을 지닌 powder를 얻을 수 있었다.

나. $\text{Bi}_{3.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powder 의 제조

250ml 둥근 바닥 플라스크에 bismuth nitrate 7.62g(0.0193mol, 25% excess)을 넣고 acetic acid 20ml 를 첨가한다. 또 다른 플라스크에는 cerium nitrate 0.940g(0.0022mol) 을 넣고 2-methoxyethanol 10ml를 첨가한다. 각각의 용액이 충분히 mixing 되도록 30분 가량 기다린 후 두 용액을 섞은 후 1시간 가량 mixing한다.

이 용액에 titanium isopropoxide 3.9ml(0.0132mol)를 첨가하고 반응이 완전히 이루어지도록 상온에서 하루정도 충분히 mixing한다. 이 용액을 vacuum evaporator를 이용하여 75°C의 진공배기 상태에서 drying 한 후, 위와 같은 조건 하에서 calcination을 수행하여 약 5g가량의 흰색을 지닌 powder를 얻을 수 있었다.

2. $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막 제조

강유전체의 전기적 특성을 측정하기 위해서는 박막제조가 불가피하며, 본 연구에서는 powder제조시와 같은 금속전구체를 사용하여 용액을 제조한 후, 진동자를 사용하여 액적을 발생시켜 기판 위에 증착시키는 액적화학증착법을 사용하여 박막을 제조하였다. 그 실험순서는 아래와 같다. Pt/SiO₂/Si를 기판으로 사용하였고, 이를 장치의 substrate holder에 고정시킨 후 ultrasonic nebulizer를 작동시켜 플라스크 내의 precursor solution을 액적을 발생시킨다. rotary pump를 이용하여 반응기 내의 압력을 적절히 유지시키면서, 발생된 액적을 carrier gas(Ar)를 이용하여 main chamber로 이동시킨다. 액적이 laminar flow 상태로 안정화되었을 때 증착을 시작한다. 단위 시간동안 증착시킨 후 main chamber 내의 압력을 300 Torr, 50 Torr, 진공 순으로 순차적으로 떨어뜨려 증착된 박막 내의 용매를 기화하여 제거시킨다. 증착된 박막을 건조로에서 10분 동안 baking하여 안정화시키고, 원하는 두께에 도달할 때까지 증착, baking 과정을 반복한다. 만들어진 박막을 furnace를 사용하여 650°C - 750°C 범위에서 산소 분위기 하에서 1 시간동안 열처리한다. 증착조건은 아래 표 3.에 정리하였다.

3. XRD, 중성자 회절실험과 구조정산

분말 회절실험은 하나로의 HRPD 빔라인에서 수행되었다. 시료는 약 4g 정도 취하여 실린더 형의 바나듐 캔에 넣고, 이를 회절이 일어나는 동안 회전시켰다. 사용한 파장은 1.83482Å이었으며, 구간간격은 0.05°, 2θ 범위는 0 ~ 160° 로 하였다. 회절강도는 H³를 이용한 32개 다중검출기로 측정되었다. 또한, XRD 실험은 표준과학연구소에서 수행하였다. 하나로 실험에 사용하였던 시료와 같은 시료를 사용하였다. 사용한 파장은 1.540562, 1.544390Å이었으며, 구간간격은 0.02°, 2θ 범위는 0 ~ 160° 로 하였다. 각 시료에 대한 회절자료에 대하여 Full prof 프로그램을 이용하여 Rietveld 법으로 구조정산이 이루어졌다. 사용한 회절곡선은 pseudo-Voigt 함수였으며, 중성자 실험의 경우 회절각 60°, XRD 실험의 경우 180° 이하의 2θ 에 대하여 Berar 와 Baldinozzi 함수의 비대칭에 대한 보정을 적용하였다. 2θ 에 따른 곡선폭의 변화는 $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + IG/\cos^2 \theta$ 로 나타내어 U, V, W, IG (Gaussian Size Model) 변수로 정산하였다. 이들 변수에 대한 초기치는 SRM676을 이용하여 동일한 회절조건에서 실험하여 구하였다. 회절배경은 6차 항으로 표현된 polynominal 함수로 정산하였다.

4. 특성분석

제조된 sample의 결정구조, 표면의 미세구조 및 계면 상태, 조성 등을 XRD(X-ray diffraction), SEM(Scanning electron microscopy), WDS(Wavelength dispersive spectroscopy) 등을 이용하여 분석하였다. BLT 박막의 전기적 특성 (P-E hysteresis, Leakage current density, Fatigue test)을 측정하기 위해서 Pt/BLT/Pt 구조(Metal-Insulator-Metal (MIM) structure)를 만들었다. 하부전극은 Pt/SiO₂/Si 구조이고, 상부전극은 직경이 0.4mm인 mask를 이용, DC magnetron sputtering법으로 제조하였다. P-E와 fatigue, I-V 측정용 장비로서 각각 RT66A 와 Programmable Kethley 617 electrometer를 이용하였다. BLT 박막의 특성분석에 이용한 측정장비의 종류와 그 조건은 다음과 같다.

XRD : 결정구조의 분석에 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, D-MAX-RC, Cu target, Ni filter)를 이용.

SEM/WDS : 박막의 표면 미세구조와 단면상을 관찰하고 두께 측정에 Scanning electron microscopy (SEM, Philips, Model 533M)를 이용. 박막의 조성을 분석하는데 Wavelength dispersive spectroscopy(WDS, Microspec, 3-PC)를 이용.

P-E & Fatigue : Polarization-Electric field, Fatigue test에 대한 curve는 RT66A 를 이용하여 얻음.

I-V : Leakage current density와 breakdown voltage를 측정하는데 Programmable Kethley 617 electrometer를 이용. Voltage step of 0.2V, Delay time of 1 sec.

표 3. 액적화학증착법에 의한 박막 증착 조건

Liquid source temperature	R.T.
Pressure during deposition	700 Torr
Substrate temperature during deposition	R.T.
Baking temperature	400 °C
Annealing temperature	650 ~ 750 °C
Typical depositon rate	25 ~ 35 nm/min
Ar flow rate	500 sccm
Substrate	Pt/SiO ₂ /Si
Rotating speed	2 rpm

제 3 절 연구내용 및 결과

1. $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT), $\text{Bi}_{3.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BCT) 결정 구조 분석

BLT의 XRD 실험 결과를 Full Prof 프로그램을 이용하여 정산한 결과를 Fig 3.3-1. 에 나타내었다. 결정구조를 tetragonal(space group : I4/mmm) 으로 가정하고, La 이 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 층(fluorite-like)과 $[\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}]$ 층(perovskite-like)에 부분치환 된다고 설정한 다음, Rietveld refinement 법을 사용하여 구조정산을 수행하였으며 그 결과는 표 4에 나타내었다. 격자상수는 $a=b=3.833 \text{ \AA}$, $c=32.880 \text{ \AA}$ 으로 이전에 발표되었던 BTO 와 그다지 큰 차이를 보이지는 않았다. Pseudo-voigt 함수에서 Gauss 와 Lorentz 함수는 (0.8684L + 0.1316G) 로 표현하였고, U, V, W, IG 값은 각각 0.13830, -0.04321, 0.04165, -0.01362 로 최적화되었다. XRD의 경우, 원자 번호에 따라 산란 효과의 차이가 크기 때문에 산소의 경우 isotropic thermal displacement factor 가 Bi, La, Ti 에 비해서 정확도가 떨어질 수밖에 없기 때문에, 모든 산소 원자가 동일한 값을 갖는다고 가정하였다. 또, La 이 Bi 에 치환되었을 때, 동일한 위치에 동일한 isotropic thermal displacement factor를 갖는다고 가정하였다. 중성자빔 산란 실험결과보다 XRD 실험 결과를 먼저 정산하는 것은, XRD 의 경우 Bi 와 La 혹은 Ce 의 치환에 대해서 정확하게 분석해낼 수 있는 반면에, 중성자 산란 실험의 경우 Bi 와 La 혹은 Ce 의 관계보다는, BLT 와 BCT에서 가장 많은 원소수를 가지고 있는 산소의 효과에 대한 분석에 더욱 용이하기 때문이다. 아래 표 4에서 보듯이 XRD 실험을 통한 구조정산 결과, 모든 La 이 perovskite 위치에 치환될 것이라는 예상과 달리, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 층에도 La 원자들이 치환되어 들어가는 것을 확인할 수 있었다. 즉, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 층과 perovskite 층에 1:5 의 비율로 La 이 치환되어 들어가는 것을 확인할 수 있었다. La 조성의 정확성을 기하기 위해서 WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy)를 통하여 Bi 와 La 의 조성비를 확인하였으며 Bi:La = 7.2:1.0을 기준으로 하였다.

XRD를 이용한 정산결과 오차는 $R_B=5.41$, $R_{WP}=12.4$, Good of fitness (χ^2)= 4.00 이었다. ($R_{WP} = 100 \left[\frac{S_{iw} |y_{oi} - y_{ci}|^2}{S_{iwl} y_{oi}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$,

$$R_B = \frac{100 \sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k |I_k|}, \quad \chi^2 = \left[\frac{R_{WP}}{R_{expected}} \right]^2$$

산소의 isotropic thermal displacement factor 가 비교적 큰 값을 나타내었는데, 이는 unisotropic thermal displacement 에 의한 효과, 혹은 Bi 휘발로 인하여

발생한 산소 공공에 따른 효과로 추정해 볼 수 있으며, 산소 원자들에 대한 정확한 분석은 중성자 회절 실험을 통한 분석을 이용하면 정확한 원인을 알 수 있을 것으로 여겨진다.

BLT 의 XRD 결과를 토대로 BCT 의 XRD를 이용한 구조 정산을 시행하였다. Fig 3.1-2 는 BLT 의 경우와 마찬가지로 rietveld refinement 법을 이용하여 정산한 결과를 보여주는 그림이다. 구조 정산 결과는 표 4에 나타내었다. 원자의 위치는 약간의 이동이 있기는 했으나 매우 작은 값의 변화만 확인되었다. BLT 에서와 마찬가지로, pseudo-voigt 함수를 사용하였고, Gauss 와 Lorentz 함수는 (0.8767L + 0.1233G) 로 표현하였고, U, V, W, IG 값은 각각 0.70830, -0.04321, 0.04165, -0.01362 로 최적화되었다. 하지만, 격자상수가 $a=b=8.815\text{Å}$, $c=33.06\text{Å}$ 으로, BLT 보다 a, b, c 축 모두 약간씩 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, BCT의 XRD 결과의 경우 아직 오차값이 $R_B=35.37$, $R_{wp}=36.8$, $\chi^2=32.2$ 로 크다. 하지만, 저각 쪽의 peak 들의 위치 자체가 측정 치와 계산 값의 2θ 차이가 나는 점을 고려한다면, 결정구조가 tetragonal (I4/mmm) 이 아닌 a 와 b 가 거의 비슷한 orthorhombic 의 결정구조를 가질 가능성을 고려해 볼 필요가 있고 Ce 치환으로 인하여 각 원소들의 z position 과 lattice parameter 에 미세한 변동이 발생한 것을 표 2에서 확인할 수 있다. 여러 가지 가능성을 현재 고려중이며 아직 정확하게 수렴하는 값을 찾지 못한 상태이기 때문에, 여러 가지 결정구조와 space group 의 변화를 통해 적합한 model을 찾아 낸 뒤, isotropic thermal displacement factor를 결정짓는다면, 오차를 많이 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

BLT 의 경우 XRD를 이용한 결정구조 분석이 매우 잘 이루어졌기 때문에, 이 결과를 토대로 중성자 산란 data 에 적용하여 rietveld refinement 법을 이용해 구조 정산을 수행하였다. 중성자 산란 실험 결과는 Fig. 3.1-3. 와 표 4에 나타내었다. XRD를 통한 결정구조 분석을 통해 얻은 각 원자의 위치, 격자상수, Occupancy 는 모두 앞의 결과를 사용하였다. 중성자 산란 실험의 경우 일반적으로 Gauss 함수를 이용하였을 때 fitting 이 잘 된다고 알려져 있으나 BLT 의 경우 Gauss 함수만을 이용해 정산을 하기에는 오차가 너무 큰 값을 나타내었다. 따라서 Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt 함수를 사용하였다. 이 함수는 Gauss 함수와 Lorentz 함수 모두의 FWHM 값을 사용할 수 있고 좀 더 정확하게 peak 의 모양을 조절할 수 있다는 장점이 있으며 다음의 식으로 표현된다.

$$FWHM^2(\text{gaussian}) = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + IG / \cos^2(\theta)$$

$$FWHM (lorentzian) = X \tan(\theta) + Y / \cos(\theta)$$

(X : Lorentzian isotropic strain parameter)

하지만, 구조 정산 결과 $R_B=31.12$, $R_{WP}=18.4$, $\chi^2=57.4$ 로 비교적 큰 값을 나타내었다. FWHM 값에 사용된 변수들은 $U=1.75693$, $V=-1.96421$, $W=0.62344$, $IG=0$, $X=0$, $Y=0.20224$ 로 정산하였다. BCT 의 경우 전체 원자의 수 중 산소의 수가 가장 많기 때문에 Bi, Ce, Ti 원소들의 변수들은 XRD 분석 결과와 같다고 가정하였고, 산소 원소의 isotropic thermal displacement factor에 대해서는 중성자 산란 결과가 더욱 정확하기 때문에 새롭게 정산하였다. 표 4에서 볼 수 있듯이, XRD를 이용한 정산에서 산소의 isotropic thermal displacement factor 가 3.92731 이었던 반면에 중성자 결과에서는 훨씬 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 또한, XRD의 경우 각각의 산소에 대해서 정확한 값을 찾기가 곤란했던 반면, 중성자 실험에서는 각각의 값을 제대로 구할 수 있었다. 그러나, 중성자 산란 실험 결과의 오차가 큰 것은 크게 2 가지 이유로 볼 수 있는데, 한 가지는 결정의 생성 중에 발생한 산소공공(oxygen vacancy)으로 인하여 산소의 점유율이 이론 값이 아닌 더 작은 값을 가질 가능성이 있다. 이는 이전의 박막 실험들을 통해 Bi 의 휘발성이 커서 결정화 할 때 휘발되는데, 이때 전기적 중성을 유지하려는 경향 때문에 산소공공이 발생할 가능성이 커지게 된다. 또 한 가지는 산소들의 미세한 tilting으로 인해 전체적인 산소의 위치가 틀어졌을 가능성이 있다. 즉, tetragonal 결정구조에서 산소의 이동으로 다른 초격자(super lattice)가 형성되었을 수도 있다. 이 경우 산소원자에는 민감하지 못한 XRD로는 감지하기가 어렵기 때문에 중성자 산란 결과에 대한 연구를 통해 정확한 원인 규명이 필요하다.

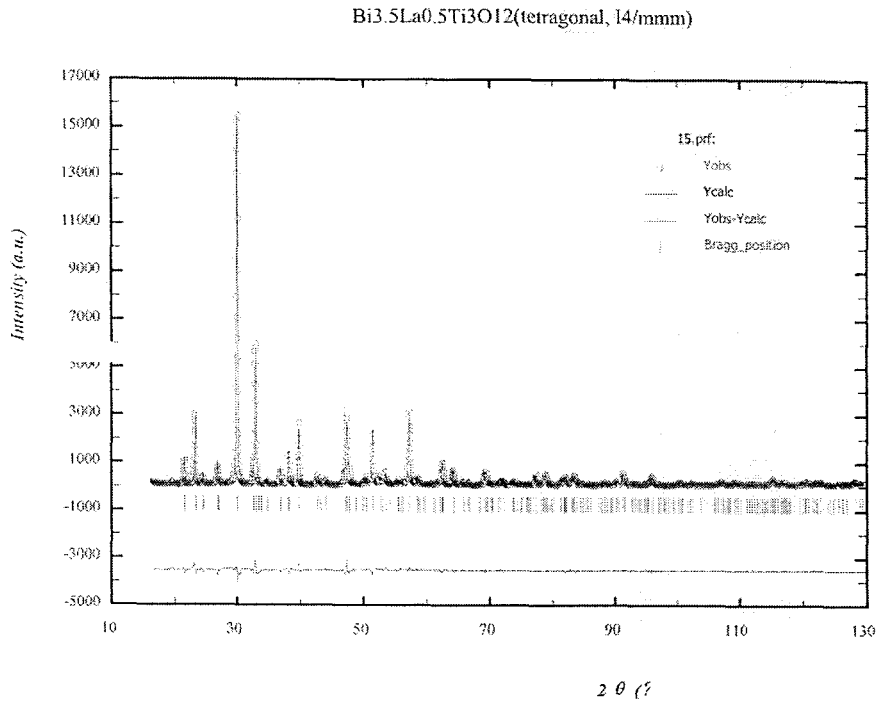


Fig. 3.3-1. Fullprof를 이용한 BLT 의 XRD 구조 분석 결과

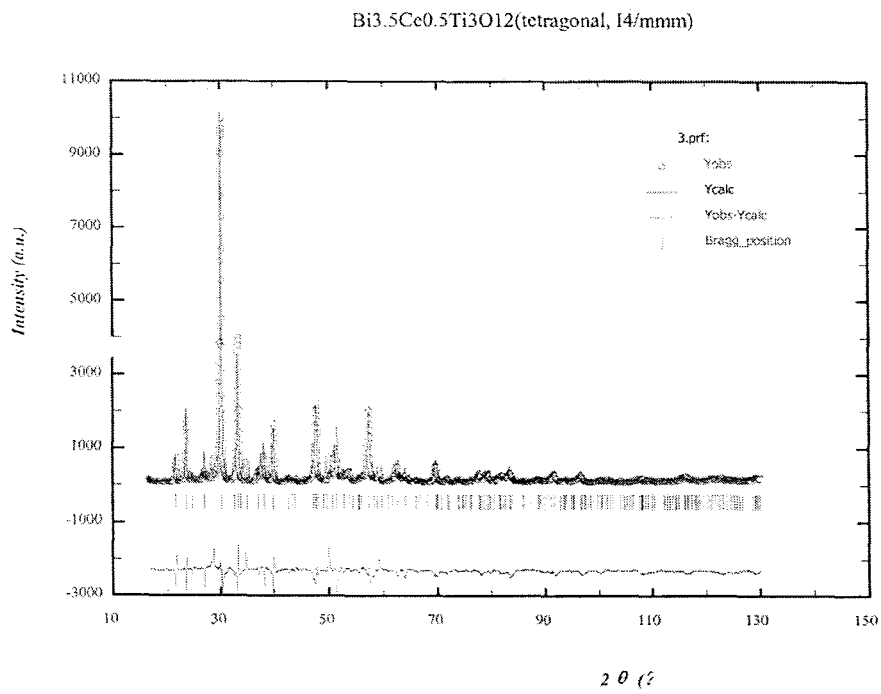


Fig. 3.3-2. Fullprof를 이용한 BCT 의 XRD 구조 분석 결과

Bi_{3.5}La_{0.5}Ti₃O₁₂(tetragonal, I4/mnm)

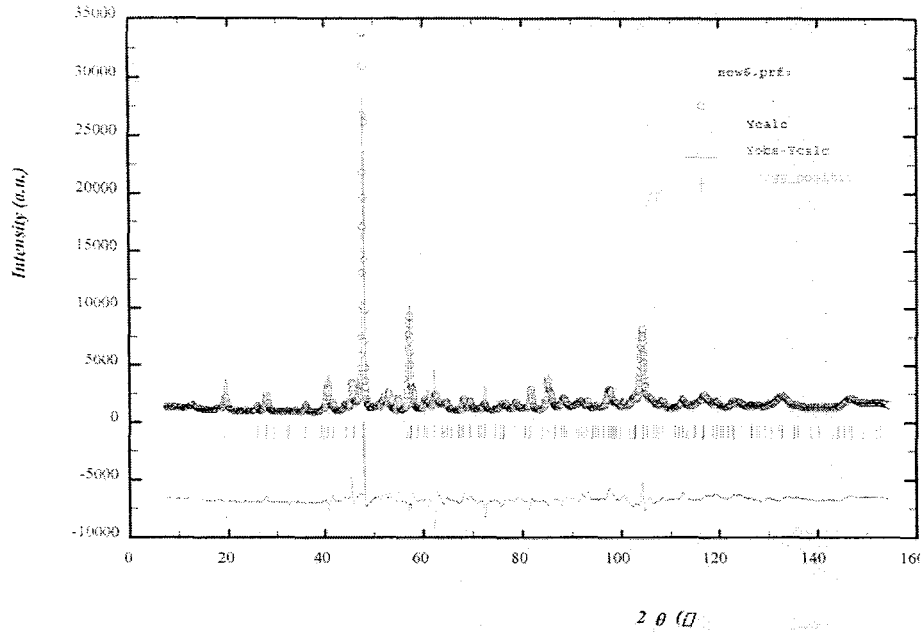


Fig. 3.3-3. Fullprof를 이용한 BLT 의 Neutron 구조 분석 결과

표 4. Rietveld refinement를 이용한 구조정산

(1) $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (XRD)

atom	x	y	z	U_{iso}	Occ
Bi(1)	0.5	0.5	0.06723	1.56455	0.398
Bi(2)	0.5	0.5	0.21108	1.08512	0.480
La(1)	0.5	0.5	0.06723	1.56455	0.102
La(2)	0.5	0.5	0.21108	1.08512	0.020
Ti(1)	0.5	0.5	0.5	0.21617	0.25
Ti(2)	0.5	0.5	0.37144	1.99699	0.5
O(1)	0.5	0	0.0	3.92731	0.5
O(2)	0.5	0	0.25	3.92731	0.5
O(3)	0.5	0.5	0.43723	3.92731	0.5
O(4)	0.5	0.5	0.32079	3.92731	0.5
O(5)	0.5	0	0.11433	3.92731	1

(2) $\text{Bi}_{3.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (XRD)

atom	x	y	z	U_{iso}	Occ
Bi(1)	0.5	0.5	0.06712	0	0.398
Bi(2)	0.5	0.5	0.21108	0	0.480
La(1)	0.5	0.5	0.06712	0	0.102
La(2)	0.5	0.5	0.21108	0	0.020
Ti(1)	0.5	0.5	0.5	0	0.25
Ti(2)	0.5	0.5	0.37139	0	0.5
O(1)	0.5	0	0.0	0	0.5
O(2)	0.5	0	0.25	0	0.5
O(3)	0.5	0.5	0.43723	0	0.5
O(4)	0.5	0.5	0.33380	0	0.5
O(5)	0.5	0	0.11271	0	1

(3) $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Neutron)

atom	x	y	z	U_{iso}	Occ
Bi(1)	0.5	0.5	0.06723	1.56455	0.398
Bi(2)	0.5	0.5	0.21108	1.08512	0.480
La(1)	0.5	0.5	0.06723	1.56455	0.102
La(2)	0.5	0.5	0.21108	1.08512	0.020
Ti(1)	0.5	0.5	0.5	0.21617	0.25
Ti(2)	0.5	0.5	0.37144	1.99699	0.5
O(1)	0.5	0	0.0	3.57775	0.5
O(2)	0.5	0	0.25	2.58883	0.5
O(3)	0.5	0.5	0.43723	0	0.5
O(4)	0.5	0.5	0.32079	1.80188	0.5
O(5)	0.5	0	0.11433	2.14901	1

2. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$), $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 morphology 및 결정 구조 분석

Fig 3.3-4. 는 BLT 박막의 표면 morphology을 나타낸 것이다. 각 박막은 furnace를 이용해서 700°C 에서 1시간 동안 산소 분위기 하에서 열처리하였다. 그림에서 보는 바와 같이 BTO 구조에 La이 Bi자리로 부분적으로 치환됨으로써 grain의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었으며 Bi/La=3:1일 경우에는 grain size가 매우 작아 결정화가 잘 이루어지지 않았음을 나타내었다. 이러한 결과는 Fig 3.3-5.에 나타난 BLT 박막의 조성별 XRD 결과로부터도 확인할 수 있었다..

Fig 3.3-6. 은 BCT 박막의 표면 morphology를 열처리 온도에 따라 나타낸 그림이다. (a)를 제외한 각 박막은 $600, 650, 700, 750^\circ\text{C}$ 에서 furnace를 이용하여 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리하였다. 그림에서처럼 열처리 하기 전에는 결정화가 이루어지지 않다가 600°C 부터는 결정화가 이루어 지는 것을 알 수 있다. 또한 열처리 온도가 높아질수록 결정립이 커지고 수도 많아지는 것을 확인 할 수 있었으며, 표면도 더욱 매끄러워지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Fig 3.3-7. 에 나타낸 각 박막의 XRD 결과를 통해서도 확인할 수 있고, Si(200) + (020) peak 가 열처리 온도가 높아짐에 따라서 두드러지게 세기가 커지는 것을 확인하였다. 하지만, 이전의 연구에서 BLT 의 경우 특성 peak 라고 알려져 있던 (117) peak 의 성장이 나타나지 않은 것은 BTO 구조 내에 Ce이 부분치환됨에 따라 rietveld refinement 에 의한 바와 같이 격자상수가 감소되고 c-축 방향으로의 격자상수가 증가하는데에 기인할 수 있으며, 또한 앞에서 보였던 BLT 박막의 XRD 결과를 통해 볼 때 조성에 의존하는 peak 일 가능성이 있다고 추정해 볼 수 있다.

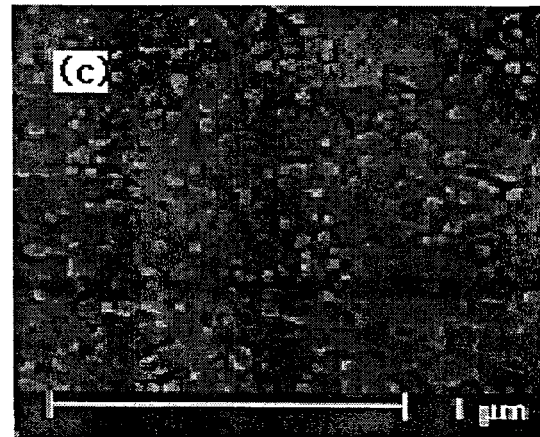
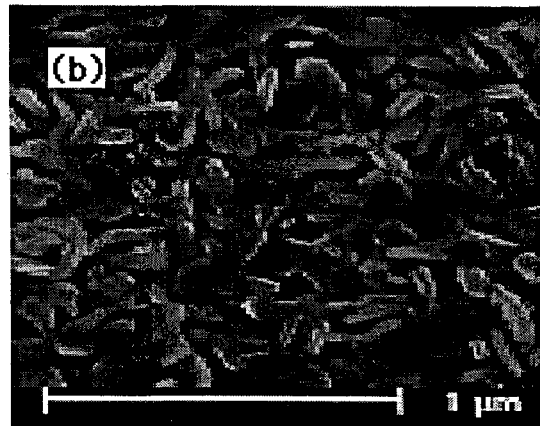
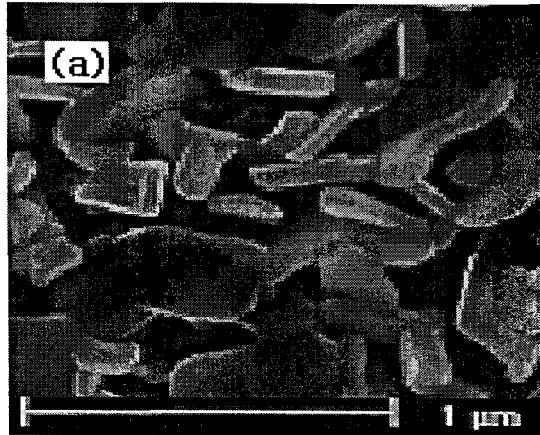


Fig. 3.3-4. Bi:La 조성비에 따른 박막의 표면 morphology 변화. Furnace annealing in O₂ for 1 hr.

(a) BTO 박막(Bi:La=4.0:1.0) (b) Bi:La=3.5:0.5 (c) Bi:La = 3.0:1.0

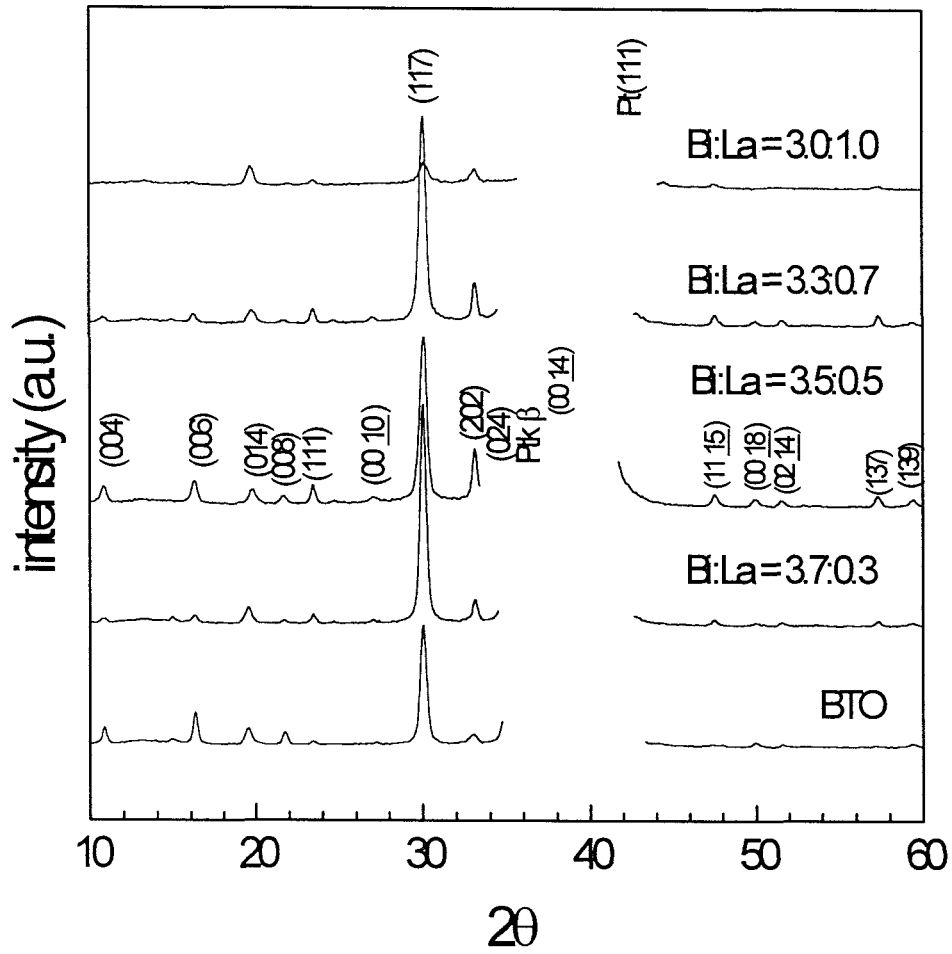
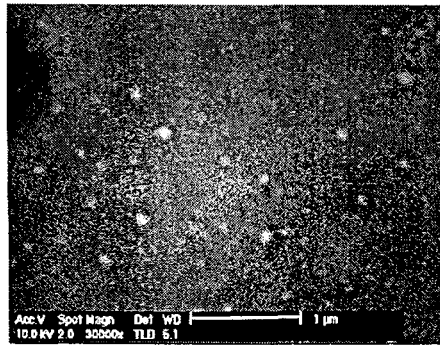
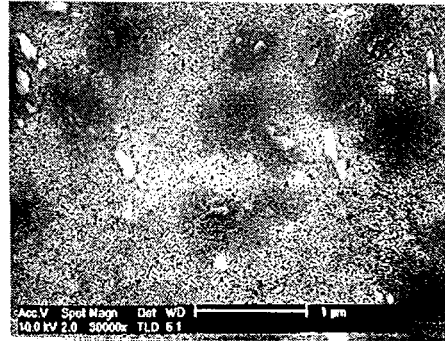


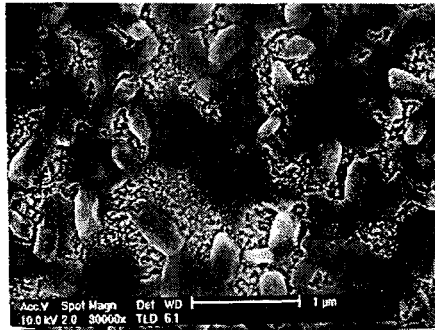
Fig. 3.3-5. La 조성에 따른 BLT 박막의 XRD 결과.
 (700°C furnace annealing in O₂ for 1hr)



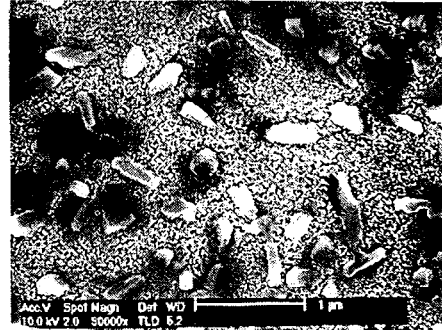
(a)



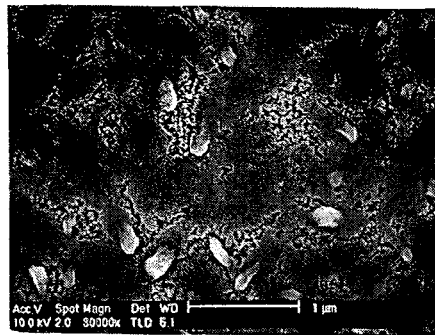
(b)



(e)



(c)



(d)

Fig. 3.3-6. BCT 박막의 열처리 온도 변화에 따른 표면 morphology 변화

Furnace annealing in O₂ for 1 hr.

(a) non-annealing (b) 600°C annealing (c) 650°C annealing

(d) 700°C annealing (d) 750°C annealing

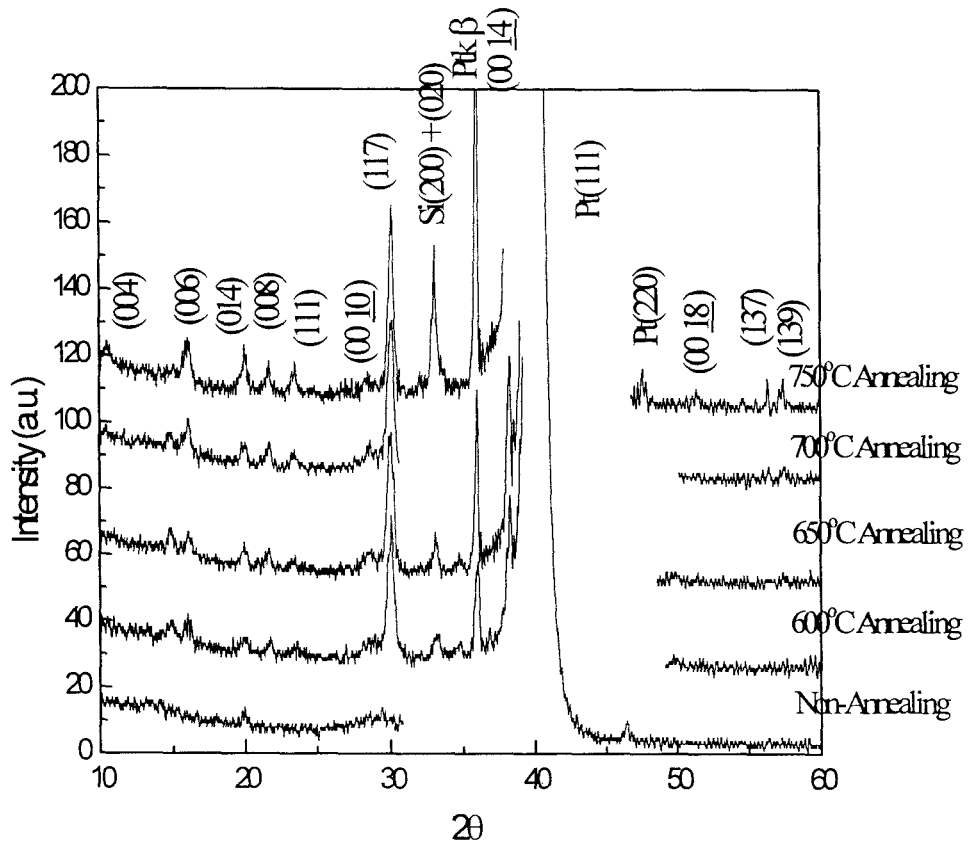


Fig. 3.3-7. BCT 박막의 열처리 온도 변화에 따른 결정화 변화.
 (Furnace annealing in O₂ for 1hr)

3. $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$), $\text{Bi}_{3.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 전기적 특성 분석

평행판 capacitor 구조를 갖는 Pt/BLT/Pt/SiO₂/Si 박막의 hysteresis 특성, 누설 전류 특성, 그리고 피로 특성 등 전기적 특성을 조사하였다. 소자는 Pt/SiO₂/Si 기판에 BLT, BCT 박막을 증착시키고 상부전극 Pt를 sputtering 한 후, 열처리 하는 과정을 거쳐 제조되었다. 상부전극의 모양은 원형으로 하였고 금속의 shadow mask를 사용하였다. 면적은 $1.26 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, 두께는 약 100nm였다. BLT 박막의 두께는 약 250~350nm, BCT 박막의 경우는 약 130nm 이었다.

가. P-E 이력곡선 특성

Fig 3.3-8.에서 보듯, Bi/La의 조성이 3.5:0.5이고 700°C에서 결정화시킨 BLT 박막은 5V 일 경우 $2Pr=3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 역시 이력곡선 모양이 잘 나타나지 않았으나, 인가 전압을 증가시킴에 따라 2Pr이 각각 $9.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (at 10V), $14 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (at 15V)로 보다 좋은 이력곡선 특성을 보여주었으며, 750°C로 열처리 온도를 증가시켰을 경우 Fig 3.3-9.에서 보는 바와 같이 훨씬 큰 잔류분극값을 나타내었다. ($20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at 5V, $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at 10V) 이는 결정화 온도가 높을수록 층상구조의 perovskite구조로의 형성이 용이해짐을 나타낸다.

그러나, 실 공정에 적용하기 위해서는 공정온도가 높지 않아야 하고 잔류분극값이 커야 하며 항전계는 작아야 한다. 따라서 이러한 조건들을 동시에 만족시키기 위해 실험조건을 주로 700°C의 열처리온도로 1시간 동안 산소분위기 하에서 annealing한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.5, 1$)를 사용하였고, 인가전압은 10V로 고정하였다.

BLT 박막에서 가장 좋은 전기적 특성을 나타내는 Bi:La 조성비를 찾기 위해 조성비를 변화시켜가며 실험하였다. Fig 3.3-10. 은 Bi:La 조성비에 따른 BLT 박막의 P-E hysteresis를 나타낸 것이다. La 조성이 증가함에 따라 잔류분극 값은 서로 비슷했으나 항전계는 약간씩 감소하는 경향을 보여주었다. 조성에 따라 이력곡선에 커다란 변화를 보이지는 않는다. 그러나 La 조성이 1.0 으로 많아지면, 앞서 XRD나 SEM data에서 보이듯이 결정상이 잘 이루어지지 않기 때문에 전기적 특성 또한 좋지 않았다. 이 경우에는 잔류분극 값이 매우 작고 전기장에 따라 이력곡선을 나타내지 않는 상유전체의 특성을 보임을 알 수 있었다.

BCT 박막의 경우 BLT처럼 연구가 이루어지고 있지 않고, 본 연구실에서 최초로 합성한 박막이기 때문에 조성에 따른 특성 분석 보다는 열처리의 최

적화에 초점을 맞추었다. BCT 박막의 조성은 처음 BLT를 발표하였던 자료 [7]를 토대로 하여 3.25:0.75 로 맞추어서 실험하였다. 박막의 열처리는 앞서 언급한대로 600°C부터 750°C 의 온도 범위에서 수행하였으나, 600°C 의 경우 강유전 특성이 미비하여 650°C, 700°C, 750°C 의 P-E hysteresis 실험 결과를 Fig 3.3-11, 12, 13.에 나타내었다.

그림에서 보듯이 열처리 온도를 650에서 750°C 로 증가시킴에 따라 잔류분극값이(2Pr) 인가전압이 7V일 때 7.7 에서 15.3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급하였던 BLT 와 마찬가지로 열처리 온도의 상승에 따라 층상구조의 perovskite 구조로의 형성이 용이해짐과 동시에 결정립이 성장에 기인한 것이다. BCT의 경우 750°C 열처리한 박막도 BLT 의 경우처럼 bulky 한 형태를 보이지 않고 전형적인 강유전체의 이력곡선 특성을 나타내었다. 또한, 같은 온도에서 열처리한 경우에도 BLT 의 경우보다 같은 전압에서 더욱 큰 잔류분극값을 보여 공정조건이 최적화 될 경우 훨씬 좋은 성능을 나타낼 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다. Fig 3.3-14. 에는 다른 온도에서 열처리된 BCT 박막에 7V 의 전압을 가하였을 때의 이력곡선 그래프를 나타내었다. 650°C에서 700°C 로 열처리 온도가 변하였을 때 큰 잔류분극 차이를 보이는 반면에 700°C 와 750°C에서 열처리한 박막은 잔류분극 차이가 거의 나타나지 않음에 따라 700°C 부근에서 열처리 하는 것이 가장 적합한 것으로 판명되었다. 이는 실제 반도체 FRAM 공정에서 700°C 이하로만 열처리가 가능하다는 점을 감안한다면 BCT 박막의 실제 공정 적용 가능성 또한 확보할 수 있는 중요한 장점이 될 수 있다.

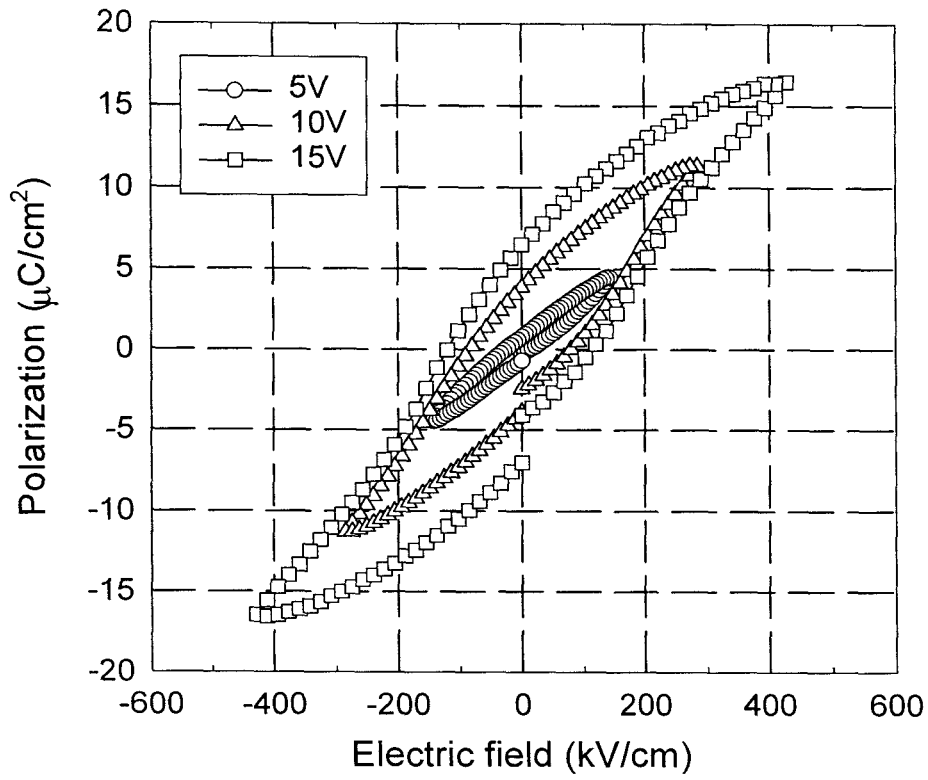


Fig. 3.3-8. Pt/BLT/Pt/SiO₂/Si (Bi:La=3.5:0.5) 박막의 인가전압에 따른 이력곡선 특성. (700°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

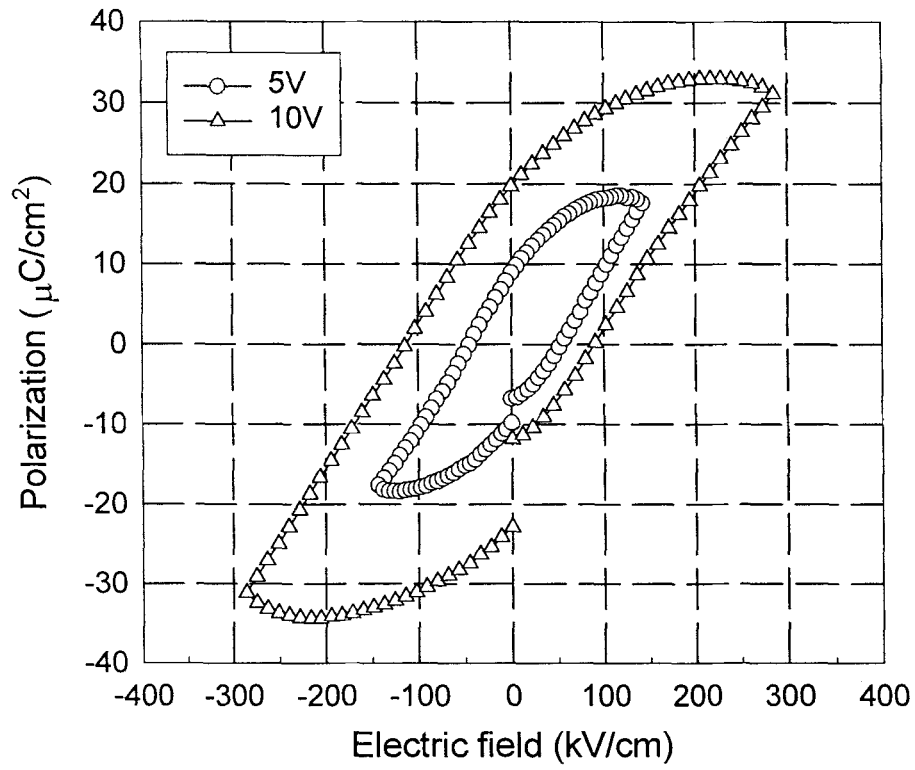


Fig. 3.3-9. Pt/BLT/Pt/SiO₂/Si (Bi:La=3.5:0.5) 박막의 인가전압에 따른 이력곡선 특성. (750°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

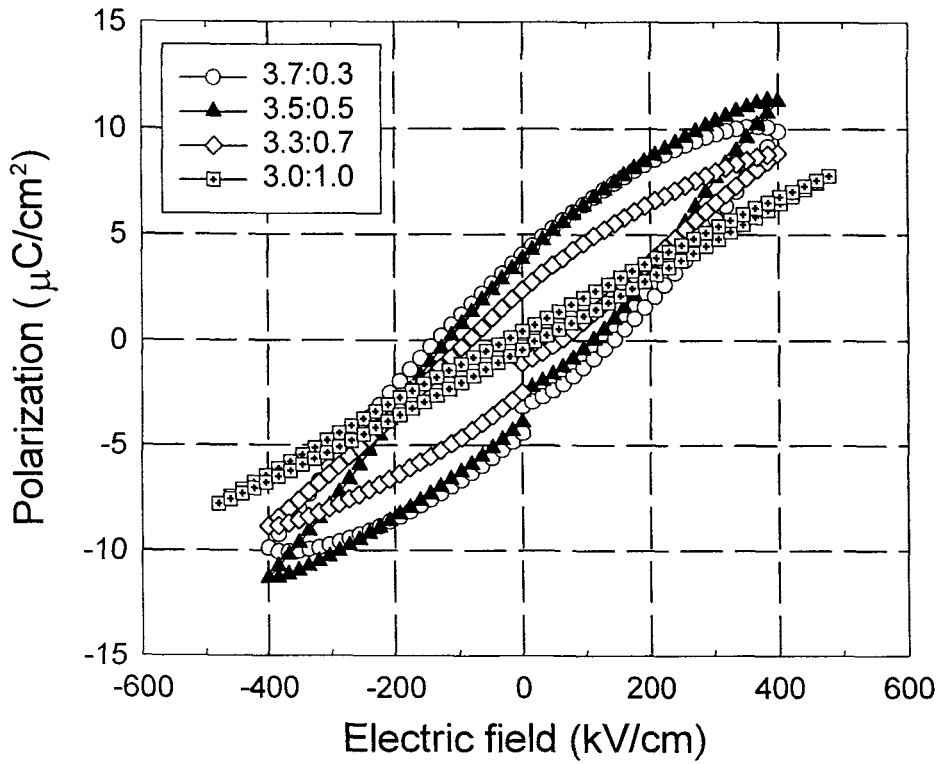


Fig. 3.3-10. Pt/BLT/Pt/SiO₂/Si 박막의 La 조성에 따른 이력곡선 특성.
Applied voltage=10V. (700°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

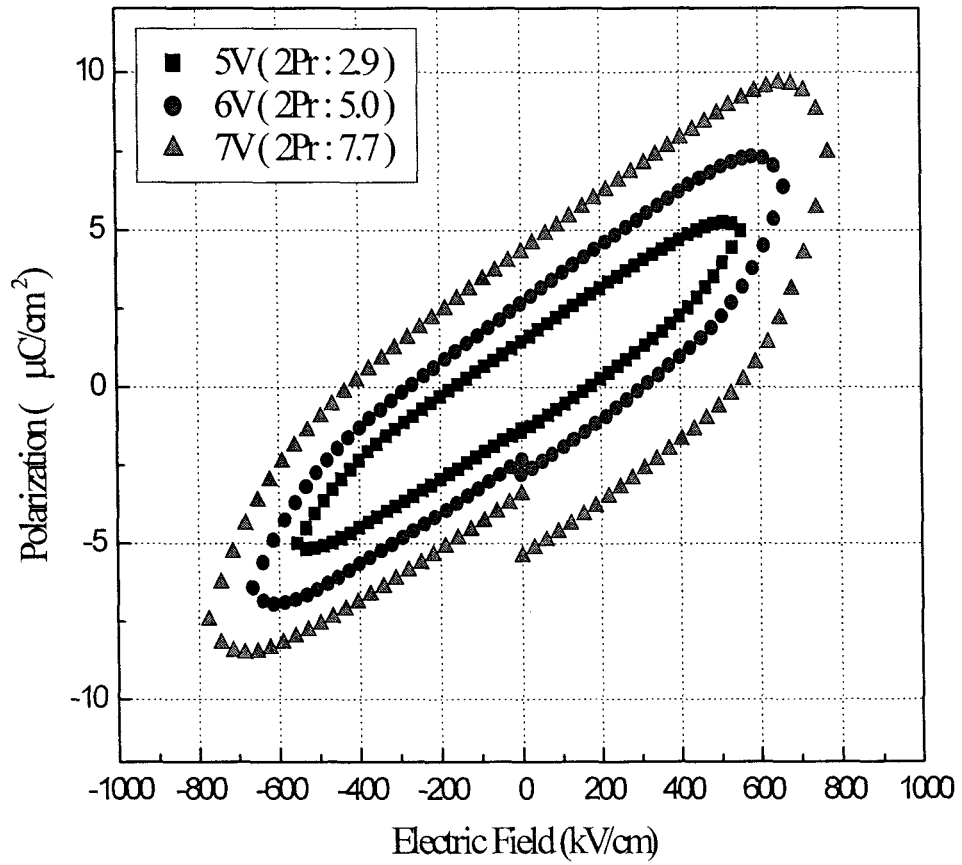


Fig. 3.3-11. Pt/BCT/Pt/SiO₂/Si (Bi:Ce=3.25:0.75) 박막의 인가전압에 따른 이력곡선 특성. (650°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

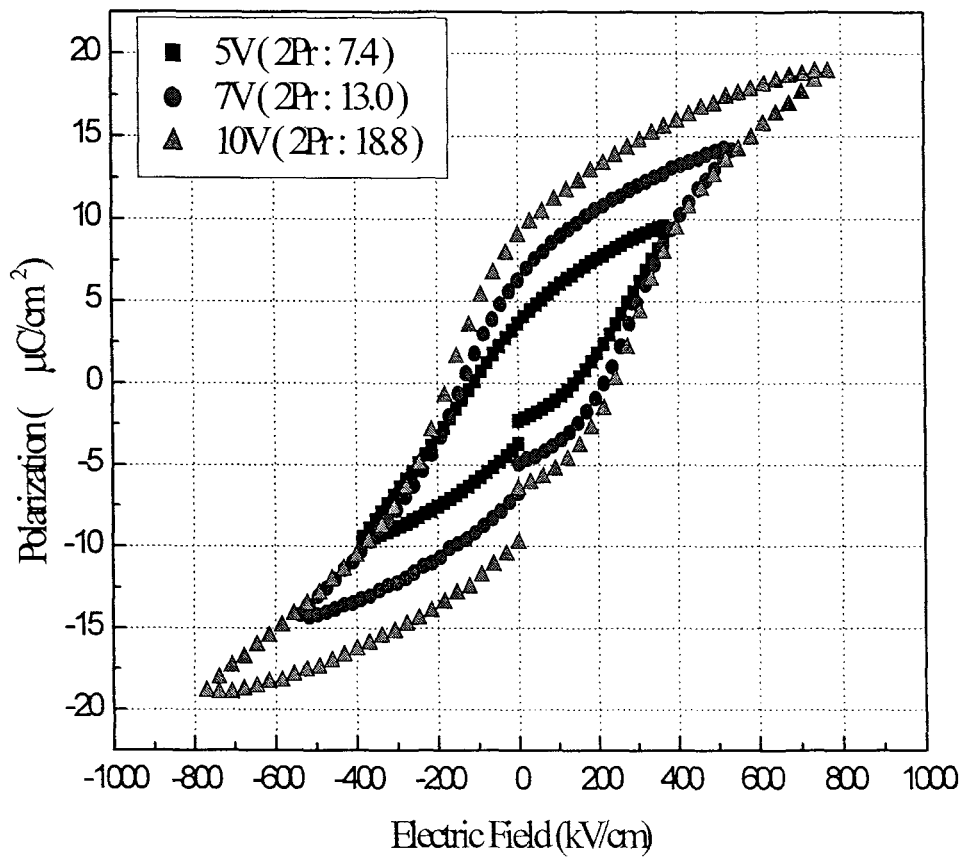


Fig. 3.3-12. Pt/BCT/Pt/SiO₂/Si (Bi:Ce=3.25:0.75) 박막의 인가전압에 따른 이력곡선 특성. (700°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

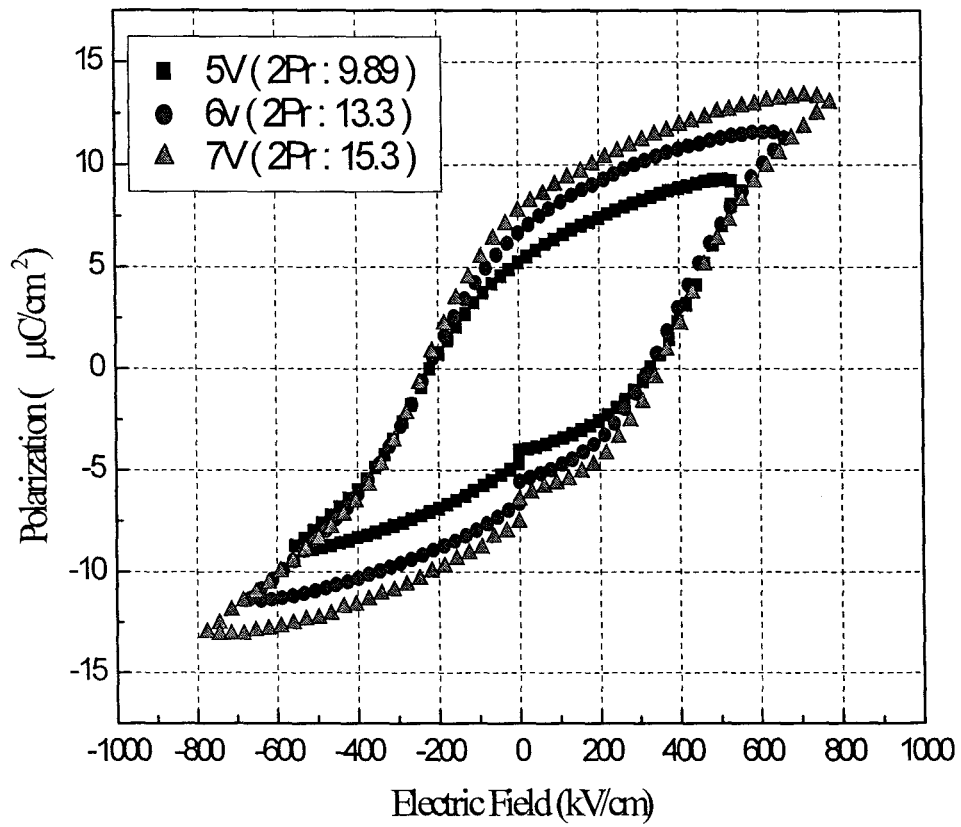


Fig. 3.3-13. Pt/BCT/Pt/SiO₂/Si (Bi:Ce=3.25:0.75) 박막의 인가전압에 따른 이력곡선 특성. (750°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

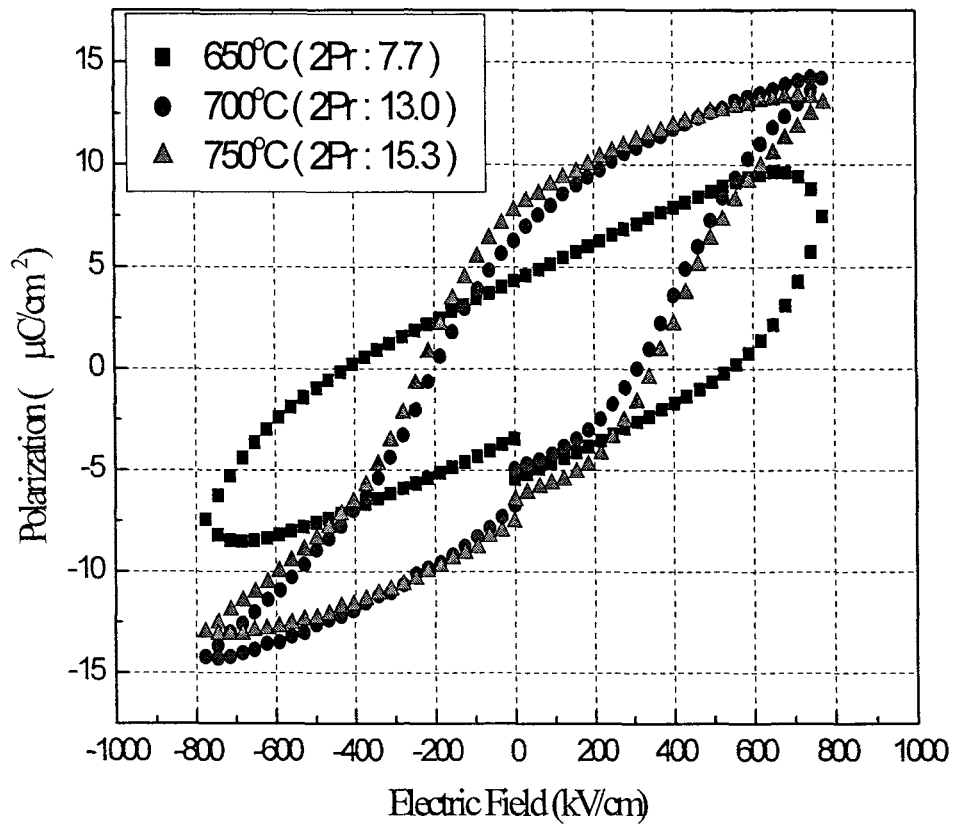


Fig. 3.3-14. Pt/BCT/Pt/SiO₂/Si (Bi:Ce=3.25:0.75) 박막의 7V 인가시 열처리 온도에 따른 이력곡선 특성. (750°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

나. 누설전류 특성(Leakage current density)

Bi:La 조성비에 따른 BLT 박막과 Bi:Ce = 3.25:0.75 의 조성을 가지는 BCT 박막의 누설전류 특성을 알아보았다. Cho등은 산소분위기에서 열처리한 PZT 박막의 경우, 전기전도기구가 유전박막의 extrinsic current 중 bulk-limited current에 의한 것으로, 누설전류 특성이 박막 내부의 defect와 관계되었음을 보고하였다.[34] 또한 산소 분위기에서 열처리한 BTO 박막은 air 분위기에서 열처리한 박막에 비해 누설전류가 작는데 이는 산소 분위기에서 열처리했을 때 oxygen defect가 줄어들기 때문으로 보고되어져 있으므로, 여기서는 위에서 시료 합성에서도 언급했듯이 산소분위기하에서 열처리를 함으로써 산소에 의한 defect를 줄여 누설전류를 감소시키고자 하였다.

Fig. 3.3-15.는 La 조성에 따른 누설전류 특성으로, 700°C 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리 하였다. 조성비가 Bi:La=3.7:0.3일 때, 즉 La이 소량 들어갔을 때에는 누설전류가 크나(3V에서 약 10^{-5} order), La 조성이 증가할수록 누설전류 값이 작아진다. 이것은 La이 Bi site에 치환되어 Bi가 휘발되는 것을 막아주고 이에 따라 oxygen defect가 감소하므로 누설전류 특성이 개선되는 것으로 생각할 수 있다. 조성비가 Bi:La=3.3:0.7일 때 누설전류가 가장 작다.(3V에서 low 10^{-7} A/cm²)

그러나, BCT 박막의 경우 650°C에서 열처리한 박막이 1V에서 10^{-6} A/cm²의 큰 누설 전류를 나타내었고 3V 이상에서는 측정 가능한 수치를 벗어나 측정이 불가능 하였다. BCT 박막이 BLT 박막보다 두께가 절반 정도로 얇기는 하지만, 누설전류가 1V 에서도 10^{-6} order 정도라는 것은 박막의 열처리 과정시 발생한 조성의 어긋남 혹은 너무 얇은 두께가 원인이 아닐까 사료된다.

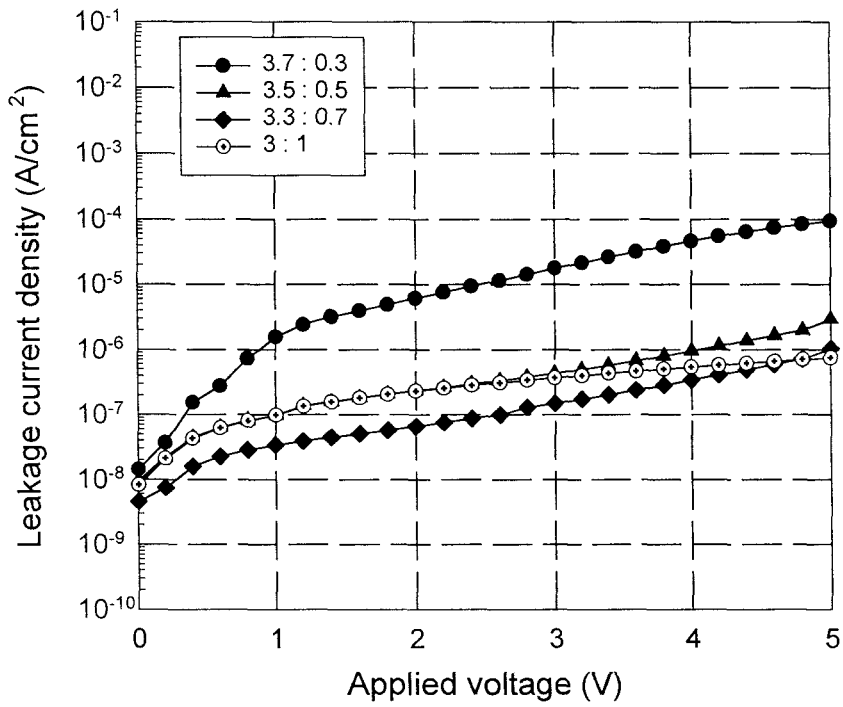


Fig. 3.3-15. Pt/BLT/Pt/SiO₂/Si 박막의 La 조성에 따른 Leakage current density 특성.
(700°C furnace annealing in O₂ for 1hr.)

다. 피로특성(Fatigue test)

강유전체 박막이 갖추어야 할 중요한 조건 중 하나는 분극 반전을 반복했을 때 박막의 잔류분극이나 이력곡선에 변화가 없어야 한다는 것이다. 따라서 본 연구에서는 액적화학증착법을 이용하여 제조한 BLT 박막의 피로특성을 알아보았다.

Fig. 3.3-9.은 BLT 박막의 피로특성을 나타낸 그래프이다. 조성비가 Bi:La=3.5:0.5 일 때 박막은 데이터 읽기/쓰기 반복 횟수 10^9 까지 피로특성을 보이지 않았고, 이것은 Bi site에 치환된 La이 perovskite layers의 oxygen defect를 감소시키고 결정의 열역학적 안정성을 가져다 주어 전기장의 계속적인 변화에도 결정구조가 붕괴되지 않게 해주기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3.3-10. 은 650°C 에서 furnace를 이용하여 산소 분위기에서 1 시간 동안 열처리한 박막의 피로특성을 나타낸 그래프이다. BLT 의 경우 읽기/쓰기 반복 횟수가 늘어나면서 약간씩 잔류분극값이 감소하는 경향을 나타내었으나, BCT 박막의 경우 잔류분극의 감소가 전혀 나타나지 않는 모습을 보였다. 아직 700°C , 750°C 에서 열처리한 박막의 피로특성 측정을 실행하지는 못하였으나, 앞의 자료들을 토대로 650°C 에서 열처리한 박막이 결정성이나 전기적 특성이 가장 안 좋다는 점을 감안할 때 700°C 이상에서 열처리한 박막의 피로특성 또한 괜찮을 것으로 추정된다.

이상으로 BLT 박막의 Bi:La 조성비를 변화시켜 가며 이력곡선 특성, 누설 전류특성, 피로특성 등을 측정해 보았는데, 잔류분극 값은 Bi:La=3.7:0.3, 3.5:0.5, 3.3:0.7 일 때 모두 비슷한 값을 나타냈고, 항전계 및 누설전류는 Bi:La=3.3:0.7 박막일 경우 가장 작게 나타나 좋은 특성을 보여주었다. 피로특성은 Bi/La의 조성에 관계없이 나타나지 않았다.

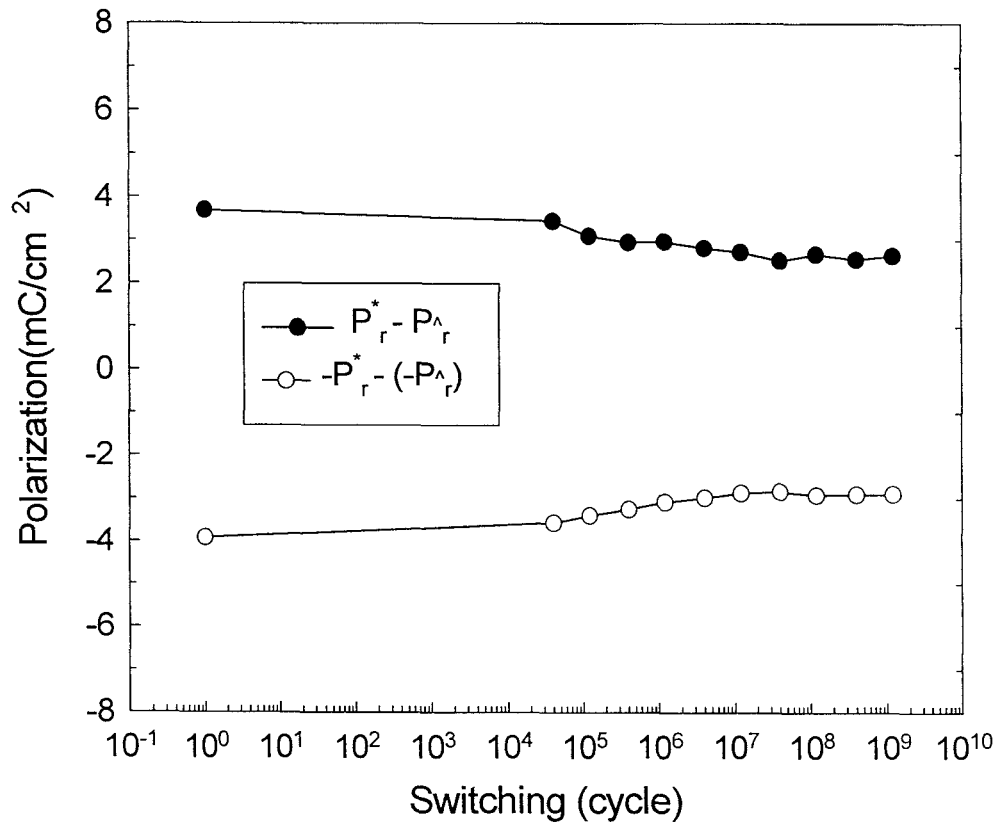


Fig. 3.3-9. Pt/BLT/Pt/SiO₂/Si (Bi:La=3.5:0.5) 박막의 Fatigue test (700°C furnace annealing in O₂ for 1hr. Frequency=40kHz, V_{max}=9V) (-P* : capacitor에 negative read voltage가 주어졌을 때 switching polarization, -P^ : nonswitching voltage.)

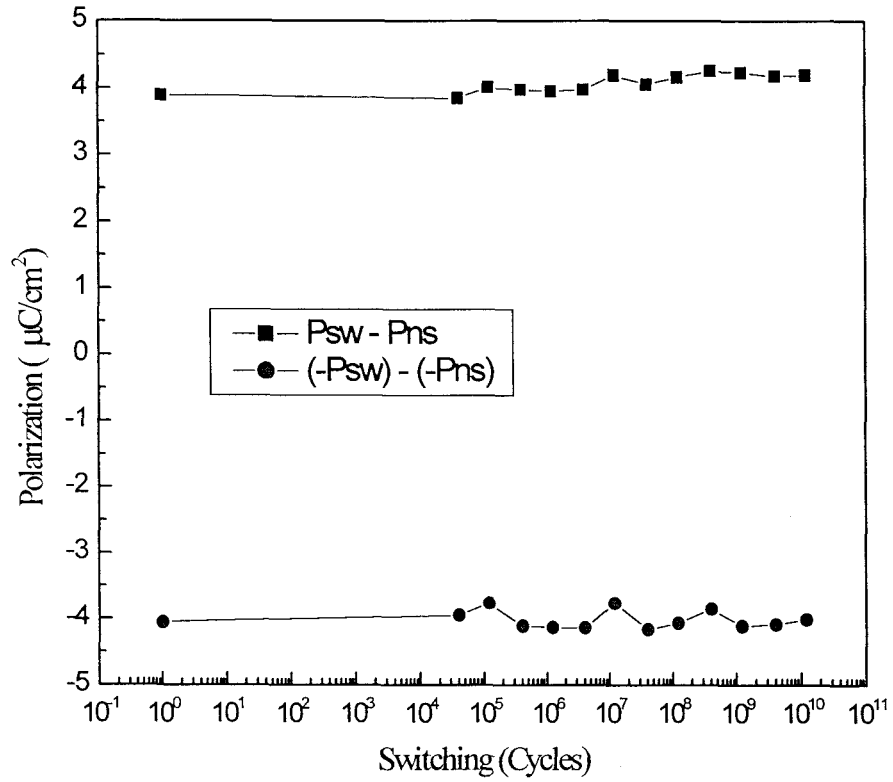


Fig. 3.3-10. Pt/BCT/Pt/SiO₂/Si (Bi:Ce=3.25:0.75) 박막의
 Fatigue test. (650°C furnace annealing in O₂ for 1hr.
 Frequency=40kHz, V_{max}=5V)
 (P_{sw} = switching polarization,
 P_{ns} = nonswitching polarization)

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

제 1 절 연구개발 목표 달성도

1. 연구의 최종 목표

본 연구의 목표는 중성자 빔 (Neutron Beam)의 고분해능 중성자 분말회절 장치와 4축 단결정 회절장치를 이용하여 FRAM 캐패시터용 신물질 ($[\text{Bi}_{4-x}, \text{La}_x]\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BLT) 와 ($[\text{Bi}_{4-x}, \text{Ce}_x]\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BCT) 및 리튬이온 2차전지 양극 재료인 LiMn_2O_4 와 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 의 구조를 정밀 분석한다. 층상 강유전체인 BLT 및 BCT에서는 La과 Ce의 격자 구조내 위치와 결정형성이 미치는 영향, 그리고 전기적 특성과의 관계를 규명하며, LiMn_2O_4 와 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x$ 에서는 각 금속간의 결합길이 및 황이 산소의 어느 자리에 치환되는지에 대한 규명 및 리튬이온의 농도에 따른 구조변이를 확인한다. 이를 통해 물성개선을 위한 연구를 병행하여 기존에 알려진 물질과 비교하여 보다 낮은 온도에서 상응하거나 뛰어난 전기적 특성을 보이는 신물질을 획득하기 위한 기반을 확보한다.

2. 단계별 목표 및 내용

단계별	기 간	연구 개발 목표 및 내용
1단계	2001.6. - 2001.11	<ul style="list-style-type: none"> - ($[\text{Bi}_{4-x}, \text{La}_x]\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BLT) 분말 시료제작 ($0 < x < 1.0$) - ($[\text{Bi}_{4-x}, \text{Ce}_x]\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BCT) 분말 시료제작 ($0 < x < 1.0$) - LiMn_2O_4 및 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{S}_x(0 < x < 1)$ 분말 시료 제작
2단계	2001.12. - 2002.4.	<ul style="list-style-type: none"> - 중성자 빔 (Neutron Beam)의 고분해능 중성자 분말회절장치를 이용하여 신물질 구조 분석 - Octahedron 구조 내 La과 Ce의 양 정량분석 및 Perovskite 구조내의 불순물 분석 - S이 산소의 어느 위치에 치환되는지 규명 및 각 금속 간의 결합길이 측정 - Rietveld법을 이용한 구조분석 - 신물질의 전기적 거동 측정 및 구조와의 상관 관계 규명

본 과제에서는 FRAM용 capacitor 후보물질인 BLT와 BCT에 대해서만 증성자빔 산란장치를 이용한 구조분석 및 전기적 성능 평가를 수행하였으며, 리튬이온 2차전지용 양극재료의 하나인 LiMn_2O_4 와 이 구조내에 황을 도핑한 구조에 대해서는 연구시간 관계상 수행하지 못하였다. 이는 $[\text{Bi}_{4-x}, \text{La}_x]\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT) 와 $[\text{Bi}_{4-x}, \text{Ce}_x]\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BCT) 물질의 구조적 복잡성과 더불어 다양한 변수에 따른 구조 변이를 분석하고 이에 대한 특성분석에 그 시간이 많이 소요되었기 때문이다.

제 2 절 기술수준 향상에의 기여도

1. 기술적 측면

본 연구를 통한 신규 강유전체 박막을 이용하여 차세대 강유전체 반도체소자 기술에 대한 국내의 기술확보가 가능하며 그 응용성을 확대시킬 수 있으며 그 예는 아래와 같다.

- 집적도가 높은 강유전체 기억소자를 제조하여 기존의 EEPROM이 사용되었던 모든 시스템을 대체할 수 있다.
- 초고집적 반도체 기억소자의 개발이 가능하게 되며 장치의 선진제국의 종속화를 탈피할 수 있는 기반이 구축된다.

2. 경제적 측면

위에서 언급한 신규 고기능성 금속산화물의 개발 기술 확보를 통해 반도체 시장에서의 국제경쟁력 강화에 기여함과 동시에 현재 기본소재의 전량 수입하고 단지 조립만 하는 노동집약적인 저수익 산업에서 탈피하여 신소재의 개발을 통한 고부가가치 산업으로 변모하는 하나의 계기가 될 것으로 전망된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구 결과를 통해, BLT 및 BCT와 비슷한 층상구조형 강유전체 물질의 구조를 명확히 규명하고 더 나아가 이러한 구조와 전기적 특성과의 관계를 밝힘으로써, 새로운 강유전체 소재를 개발하는 데 주도적인 역할을 할 것으로 전망된다. 기존의 시행착오에 따른 신소재 개발방식에서 탈피하여 밝혀진 결정구조 및 치환된 원자의 구조 내에서의 역할에 근거한 분자설계 개념을 토대로 함으로써 신소재 개발 속도를 더욱 더 빨리 진척시킬 수 있을 것이다. 또한 이렇게 개발된 강유전체 박막을 초고집적 반도체 소자제조에 실제 적용시켜 상품으로서 상용화를 시키고, 강유전체 박막을 포함하는 공정 기술 및 장치 제작기술을 국내 반도체 업계로 이전하여 이들 분야의 응용성을 증대시켜 선진국과의 기술 격차를 줄일 뿐 더러 오히려 메모리 칩 분야에서 주도적인 위치를 확보할 것으로 전망된다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

1. Y. Ohno, T. Horikawa, H. Shinkawata, K. Kashihara, T. Kuroiwa, T. Okudaira, Y. Hashizume, K. Fukumoto, T. Eimori, T. Shibano, K. Arimoto, H. Itoh, T. Nishimura, and H. Miyoshi, 1994 Symp. VLSI Tech. Dig., 149. (1994)
2. P-Y. Lesaicherre, S. Yamamichi, H. Yamaguchi, K. Takemura, H. Watanabe, K. Tokashiki, K. Satoh, T. Sakuma, M. Yoshida, S. Ohnishi, K. Nakajima, K. Shibahara, Y. Miyasaka, and H. Ono, Tech. Dig. IEDM, 831 (1994)
3. T. Horikawa, N. Mikami, T. Makito, J. Tamimura, M. Kataoka, K. Sato, and M. Nunoshita, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 4126. (1993)
4. T. Makita, T. Horikawa, H. Kuroki, M. Kataoka, J. Tanimura, N. Mikami, K. Sato, and M. Nunoshita, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 284, 529. (1992)
5. K. Kashihara, H. Itoh, and K. Tsukamoto, and Y. Akasaka, Ext. Abstr. Solid State Device and Materials : Yokohama, 192. (1991)
6. M. Shimizu, M. Fujimoto, T. Katayama, T. Shiosaki, K. Nakaya, M. Fukagawa, and E. Tanikawa, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 310, 255. (1993)
7. B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee, and W. Jo, Nature, 401, 682. (1999)
8. I.H. Pratt and S. Firestone, J. Vac. Sci. Technol., 8, 256. (1971)
9. W.B. Pennebaker, IBM J. Res. Dev., 686. (1969)
10. N.F. Foster, J. Appl. Phys., 40, 420. (1969)
11. S.B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer, and K. μ -Assal, J. Appl. Phys., 54. (1983)
12. K. sreenivas, M. Sayer, D.J. Baar, and M. Nishioka, Appl. Phys. Lett., 52, 709. (1988)
13. H. Kidoh, T. Ogawa, A. Morimoto, and T. Shimizu, Appl. Phys. Lett., 58, 2910. (1991)
14. J.S. Horwitz, K.S. Grabowski, D.B. Chrisey, and R.E. Leuchtner, Appl. Phys Lett., 59, 1565. (1991)
15. O. Auciello, L. Mantese, J. Duarte, X. Chen, S.H. Rou, A.I. Kingon, A.F. Schreiner, and A.R. Krauss, J. Appl. Phys., 73, 5197. (1993)
16. M. Kojima, M. Okuyama, T. Nakagawa, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl Phys., 22, 14. (1989)
17. Y. Sakashita, T. Ono, and H. Segawa, J. Appl. Phys., 69, 8352. (1991)

18. J.H. Choi, H.G. Kim, J. Appl. Phys., 74, 6413. (1993)
19. L.D. McMillan and C.A. de Arauzo, U.S. patent 5,119,760 (1992)
20. L.D. McMillan and C.A. de Arauzo, U.S. patent 5,138,520 (1992)
21. L.D. McMillan, M. Huffman, T.L. Roberts, M.C. Scott, and C.A. de Arauzo, Integrated Ferroelectrics, 4, 319. (1994)
22. H.J. Chung, J.H. Kim, W.S. Moon, S.B. Park, C.S. Hwang, M.Y. Lee and S.I. Woo, Integrated Ferroelectrics, 12, 185. (1997)
23. H.J. Chung, J.H. Choi, J.Y. Lee and S.I. Woo, Thin Solid Films, accepted.
24. H.J. Chung and S.I. Woo, J. Vac. Sci. Technol.B, accepted.
25. H.J. Chung, S.J. Chung, J.H. Kim and S.I. Woo, to be submitted.
26. H.J. Chung, J.H. Kim and S.I. Woo, to be submitted.
27. G.A. Smolenski, V.A. Isupov, and A.I. Agranovskaya, Sov. Phys. Solid State (Engl. Transl.), 3, 651. (1959)
28. E.C. Subbarao, J. Phys. Chem. Solids, 23, 665 (1962)
29. Shan Sun and Ping Lu, J. of Crystal Growth, 205, 177. 29. (1999)
30. S.K. Kim, M. Miyayama and H. Yanahida, J. Ceram. Soc. Jpn. 103(3), 315. 30. (1995)
31. S.K. Kim, M. Miyayama and H. Yanahida, Mater. Res. Bull., 31(1), 121. 31. (1996)
32. C.H. Hervoches and P. Lightfoot, J. Solid state chem., 153, 66. (2000)
33. C.H. Hervoches and P. Lightfoot, Chem. Mater. chem., 3559. (1999)
34. S.M. Cho and D.Y. Jeon, Thin Solid Films, 3338, 149. (1999)