



Title	CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> AND BiFe <sub>1-x</sub> CoxO <sub>3</sub> THIN FILMS
Author(s)	Nguyen, Truong Tho
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27595">https://hdl.handle.net/11094/27595</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	グエン チュオン トゥー NGUYEN TRUONG THO
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24212 号
学位授与年月日	平成 22 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科システム創成専攻
学位論文名	CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> AND BiFe <sub>1-x</sub> CoxO <sub>3</sub> THIN FILMS (化学溶液法によるBi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> および BiFe <sub>1-x</sub> CoxO <sub>3</sub> 薄膜の作製と評価)
論文審査委員	(主査) 教授 白石 誠司 (副査) 教授 岡本 博明 教授 斗内 政吉 准教授 金島 岳

## 論文内容の要旨

Ferroelectric materials show a number of desirable properties such as a switchable polarization, high piezoelectric responses and high dielectric constants. For this reason they are widely used in devices such as memory elements, ultrasound generators, capacitors, gas igniters and many more in thin films. That there are two tendencies of electric device production, especially in ferroelectric random access memory (FeRAM) being prepared and applied popularly are suppression of processing temperature in preparation of thin films and the improvement of insulation and ferroelectric property.

Among several candidates of these materials Bi<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (BIT) is attracting significant attention. Similar to SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (SBT), BIT has a layered perovskite structure consisting of triple TiO<sub>6</sub> octahedral in perovskite-like layers separated by Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers. BIT has a large remanent polarization, small coercive field and high Curie temperature. Further more, BIT thin films are known to crystallize at lower temperature compared with SBT. As a result, the ferroelectric thin film can be deposited on the large-scale integration (LSI) structure in a final process without damage to either the Al wire or low-K layer, and mutual diffusion. Meanwhile, hydrothermal synthesis is known as the method to suppress temperature during preparation of ferroelectric thin films because of increasing pressure of the autoclave containing samples with increase of processing temperature.

In this thesis, BIT thin films were prepared by low temperature hydrothermal synthesis on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si deposited Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> or TiO<sub>2</sub> get solution at 350 °C before. However, the BIT gel films obtained, including

organic residuals, are amorphous and thus are not attached strongly to the substrate. Meanwhile, the crystallization of BIT thin films synthesized by hydrothermal method could be improved on a TiO<sub>2</sub> layer. Hence, good crystallization of BIT thin films was prepared by hydrothermal treatment at 510 – 520 °C for 4 hours in a mixture solution of Bi(OH)<sub>3</sub> 0.2 M, TiO<sub>2</sub> 0.1 M and KOH 0.012 M. The BIT thin film seemed to be ferroelectric and the polarization difference at zero-electric field was 1.16 μC/cm<sup>2</sup>, although it was leaky.

As a giant ferroelectric polarization material, BiFeO<sub>3</sub> (BFO) was also utilized to improve ferroelectric property in BFO powder and thin films synthesized by hydrothermal method. As a result, quite good crystallization of BFO powder could be obtained by preparing at 200 °C for 12 h in solution of Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 0.1 M, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 0.1 M with KOH 1 M. Meanwhile, BFO thin films prepared by hydrothermal synthesis on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates need to be deposited on a BFO nucleation with good crystallization before. Therefore, the preparation of BFO layer was carried out by chemical solution deposition (CSD) method using rapid thermal annealing (RTA) at 430 °C in nitrogen. However, BFO thin films synthesized by hydrothermal method at high KOH concentration of 5 M and long processing time just show quite good crystallization in comparison with that of the previous BFO layer. This condition could damage the substrate and enhances leakage current strongly so ferroelectricity of these films had not been found out.

Therefore, multiferroic Bi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BFCO) with x = 0 ~ 0.3 thin films have been prepared by CSD method using RTA at higher temperature of 450 ~ 560 °C in nitrogen and oxygen. These films show weak ferromagnetic but good ferroelectric properties. By using iterative RTA for 8 times in nitrogen, Bi<sub>1.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> thin films annealed at 520 °C could enhance BFO rhombohedral crystallization, the application electric field up to 2 MV/cm without dielectric breakdown, and improve piezoelectric property. On the other hand, Bi<sub>1.1</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> thin films annealed at 520 °C in oxygen by iterative RTA for 8 times suppress leakage current density so that P-E hysteresis loops at RT show very good saturation.

## 論文審査の結果の要旨

本論文は強誘電体メモリ (FeRAM) など電子デバイス応用に向け、強誘電体材料の作製プロセスの低温化や特性改善を行ったものである。近年、Flashメモリに代表されるように不揮発性メモリは高集積化が進んでおり、異なる材料・異なる原理で動作する新規メモリデバイスが注目されている。特に、FeRAMは不揮発性・高速性・書き換え回数制限が無いなどユニバーサルメモリとしても期待されており、強誘電体材料や薄膜作製プロセスに注目が集まっている。

申請者は、強誘電体材料としてBi<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (BiT) およびBiFeO<sub>3</sub> (BFO) に注目し、プロセス温度の低減およびリーク電流の低減のために水熱合成法および化学溶液法 (CSD) + Iterative rapid thermal annealing (Iterative RTA) 法を用い薄膜作製を行った。水熱合成法によりBiT薄膜を形成するさい、Ti薄膜もしくは低温で形成したBiT薄膜を前駆体とすることで、触媒剤であるKOHの低濃度化、プロセスの低温化および反応時間の短縮を試みたところ、Ti薄膜を前駆体とすることにより、反応中にTiO<sub>2</sub>アナターゼ相が形成され、結果KOH濃度0.012M、220℃でBiT薄膜を得ることに成功した。同じBi系強誘電体であるBFO薄膜は非常に大きな残留分極を持つが、リーク電流が大きいため、その低減が必須である。そこで、Feを他の元素で一部置換することで特性の改善を行った。置換元素としてはいくつか候補があるが、ここでは原子半径がFeに近くまたリーク電流が増加するという報告のある元素を除き、Coを選択した。一般的にCSD法

による製膜では必要な膜厚になるまでスピンコートを繰り返し、最後にアニールを行うが、コート毎にアニールを行い、膜ストレスの緩和や結晶化の促進を試みた。その結果、製膜条件を最適化することでBFOに比べて低リークの薄膜を得ることに成功した。さらに、BFOのアニールは窒素中でおこなうのが一般的であったが、酸素欠損の低減のために酸素中でのアニールをおこなったところ、条件を選ぶことでリーク低減が可能であることを示した。

以上述べたように、本論文は電子デバイス応用に向けたBiTおよびCoドーブBFOの特性向上のための知見を与えており、博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。