

Heterostructure 열처리에 의한 Bi 조성 제어가 SrBi₂Ta_{2-x}Nb_xO₉ 박막의 강유전 특성에 미치는 영향

박윤백 · 이전국 · 정형진 · 박종완*
한국과학기술연구원 박막기술연구센터
*한양대학교 금속공학과
(1998년 6월 8일 접수)

The Effects of Bismuth Composition Controlled by Heat Treating Heterostructure on the Ferroelectric Properties of SrBi₂Ta_{2-x}Nb_xO₉ Thin Films

Yoon-Baek Park, Jeon-Kook Lee, Hyung-Jin Jung and Jong-Wan Park*
Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology
*Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University
(Received June 8, 1998)

요 약

SrBi₂Ta_{2-x}Nb_xO₉(SBTN) 박막의 강유전 특성은 SBTN 내에 존재하는 Bi 함량에 의해 영향을 받는다. SBTN 박막내로의 Bi 첨가는 r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 헤테로구조인 SBTN/Bi₂O₃/SBTN을 열처리하여 얻었다. Bi 함량의 변화는 SBTN/Bi₂O₃/SBTN 헤테로구조에서 Bi₂O₃막의 두께를 50 Å에서 400 Å까지 변화시키면서 제어하였다. Bi₂O₃막의 두께가 0 Å에서 100 Å으로 증가함에 따라 결정립은 빠르게 성장하며 강유전 특성은 향상된다. 반면에 Bi₂O₃막의 두께가 150 Å 이상으로 두꺼워지면, 강유전 특성은 저하된다. 특히, 400 Å의 Bi₂O₃가 삽입된 SBTN 박막의 경우에는 강유전 특성을 저하시키는 이차상인 Bi₂Pt 상이 나타난다. 최대 잔류 분극값과 항전계는 SBTN/Bi₂O₃(100 Å)/SBTN 박막에서 얻었다. 이 경우, 잔류 분극값(2Pr)과 항전계(Ec)는 3 V의 인가전압에서 각각 14.75 μC/cm² and 53.4 kV/cm 이다.

ABSTRACT

Ferroelectric properties of SrBi₂Ta_{2-x}Nb_xO₉ (SBTN) thin films were affected by the amount of Bi content in SBTN. The addition of Bi into the SBTN films could be accomplished by heat treating SBTN/Bi₂O₃/SBTN heterostructure fabricated by r.f. magnetron sputtering method. The variation of Bi content was controlled by changing the thickness of the sandwiched Bi₂O₃ in SBTN/Bi₂O₃/SBTN heterostructure from 50 to 400 Å. As the thickness of Bi₂O₃ films was increased from 0 to 100 Å, the grain grew faster and the ferroelectric properties were improved. On the other hand, when the thickness of Bi₂O₃ films was thicker than 150 Å, the ferroelectric properties were deteriorated. Especially, for SBTN thin films inserted by 400 Å Bi₂O₃ layer, a Bi₂Pt phase appeared as a second phase, resulting in poor ferroelectric properties. The maximum remanent polarization (2Pr) and coercive field (Ec) were obtained for the SBTN/Bi₂O₃(100 Å)/SBTN thin films. In this case, 2Pr and Ec were 14.75 μC/cm² and 53.4 kV/cm at an applied voltage of 3 V, respectively.

Key words : SrBi₂TaNbO₉, Bi₂O₃, Ferroelectrics, Perovskite structure, Multilayer heterostructure, Heat treatment, r.f. magnetron sputtering

1. 서 론

비휘발성 메모리의 캐패시터 재료로 강유전체 재료가 연구되고 있다. 이들 중 주로 연구된 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃

(PZT) 박막의 경우, 정보의 쓰기/읽기 횟수가 증가함에 따라 잔류 분극이 작아져서 기억소자의 활용에 어려움이 있다. 이런 피로현상의 제거를 위해 산화물 전극을 사용하거나¹⁾ PZT내에 La를 도핑하는 연구가 수행되고

있다.^{2,3)}

최근에는 Bi계의 층상 페로브스카이트 구조의 재료들이 비휘발성 메모리 응용에 적용하려는 연구가 수행되고 있다. 이들 재료 중 SrBi₂Ta_{2-x}Nb_xO₉(SBTN)박막은 Pt 전극을 사용하여도 10¹² 반복 횟수까지 피로 현상이 나타나지 않으며, 누설전류가 낮은 특성을 갖는다.^{4,6)}

Bi계의 층상 페로브스카이트 구조의 재료중 대표적인 물질인 SBT(SrBi₂Ta₂O₉)와 SBTN은 (Bi₂O₂)²⁺층 사이에 자발분극에 기여하는 ABO₃(A=Sr, B=Ta, Nb)조성을 갖는 perovskite-like unit가 c축 결정 방향으로 적층되어 있는 구조를 가지고 있다.⁷⁾ 따라서, pseudotetragonal lattice의 dipole interaction이 (Bi₂O₂)²⁺층에 의해 방해되기 때문에 (Bi₂O₂)²⁺층에 평행한 방향으로 자발분극이 크지만, 수직인 방향으로 작은 분극이 발생된다. 그러나 Bi의 높은 휘발성 때문에 화학 양론비의 조성을 갖는 SBT 박막의 제조는 어렵다. 그러므로 페로브스카이트 구조를 형성하는 Bi/Ta의 mole 비가 강유전 특성을 좌우하는 주요 인자이다. SBT 박막은 주로 sol-gel,^{8,9)} metal-organic-deposition(MOD),^{10,11)} 및 pulse laser ablation deposition(PLAD)^{12,13)}의 증착 방법으로 제조되고 있다. 최근에는 증착 과정의 단순함, 높은 증착속도, 등각증착(conformal deposition) 및 넓은 면적의 증착 가능성 때문에 스퍼터링 증착 기술을 이용한 SBT와 SBTN 박막의 제조가 연구되고 있다.^{14,15)} 그러나, 박막 내에서의 조성 제어의 난이함과 휘발성이 높은 Bi(녹는점=817°C-Bi₂O₃, 271°C-metallic Bi)의 손실 때문에 r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 SBT 박막에 관한 보고는 많지 않다. 이러한 Bi의 손실을 보상하기 위해서 일반적으로 Bi가 과량으로 존재하는 타겟을 이용하고 있지만, 우수한 강유전 특성을 갖는 SBTN 박막을 제조하기 위해서 요구되는 정확한 Bi의 함량이 정립되어 있지 않아 타겟의 조성 선정이 용이하지 않다. Bi의 손실을 보상하는 다른 방법으로는 스퍼터링 가스인 아르곤과 산소를 제어하여 SBT 박막과 하부 전극인 Pt 사이에 Bi가 과잉인 중간층을 형성한 후, SBT 박막을 제조하는 Crystalline-Buffer-Layer-Aided(CBL) sputtering 기술¹⁶⁾과 Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta_{1.2}Nb_{0.8}O₉과 Bi₂O₃ 타겟을 동시에 이용하여 SBTN 박막을 제조하는 co-sputtering 기술¹⁷⁾이 제안되고 있다. 그러나, 이 두 방법으로 박막을 제조하는 경우에는 SBTN을 구성하고 있는 Bi의 함량을 정량적으로 제어하기가 어려우므로 우수한 강유전 특성을 갖는 SBTN 박막 제조 시 요구되는 정확한 Bi의 함량을 제어 할 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 SrBi₂TaNbO₉ 박막과 Bi₂O₃ 박막을 순차적으로 증착 한 후, 열처리에 의한 Bi₂O₃ 층의 확산이 SBTN 박막의 결정 구조, 미세구조

및 강유전 특성에 미치는 효과에 대해서 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험은 r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 99.9%의 순도를 가지는 SrBi₂TaNbO₉와 99.999%의 순도를 갖는 Bi₂O₃ 타겟을 이용하여 SBTN 박막과 Bi₂O₃ 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조를 갖는 기판위에 순차적으로 제조하였다. 이때 r.f. power는 2.47 W/cm², 증착 압력은 120 mtorr, 타겟에서 기판간의 거리는 3 cm, 그리고 상온에서 아르곤과 산소의 유속을 25 sccm으로 유지시키면서 증착하였으며 기타 증착 조건은 Table 1과 같다. 강유전 특성을 평가하기 위하여 제조된 SBTN 박막 위에 lift-off 방법으로 지름이 90 μm와 190 μm인 원형의 상부 백금 전극을 형성 한 후 dc sputtering 방법으로 증착하였으며 SBTN 박막의 후속 열처리는 상부 백금 전극 형성 후, 산소 분위기에서 700°C와 800°C의 열처리 온도로 30분간 실시하였다.

SBTN 박막의 결정 구조와 미세 구조는 XRD(Phillips)와 SEM(Hitachi)으로 관찰하였고, Bi₂O₃ 박막의 두께는 Dektak surface profile measuring system(Tencor)으로 측정하였다. 조성 분석은 ICP-AES(Thermo Jarrell Ash)와 EPMA(Jeol)를 이용하여 분석하였고 박막 내에서의 조성 분포와 층간의 반응은 AES(Perkin Elmer)를 이용하여 확인하였으며 강유전 특성은 강유전 특성 평가 장치인 RT66A(Radiant Technologies)를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Bi₂O₃막의 두께를 0~400 Å으로 변화시키면서 증착한 SBTN/Bi₂O₃/SBTN 헤테로구조를 700°C에서 30분 동안 열처리한 후의 SBTN 박막 캐패시터의 강

Table 1. Sputtering Conditions of SBTN and Bi₂O₃ Thin Films

R.F. Power	2.47 W/cm ²
Base Pressure	< 2.0 × 10 ⁻⁵ torr
Sputtering Pressure	120 mtorr
Target material	SrBi ₂ TaNbO ₉ , Bi ₂ O ₃
T _{substrate}	Room temperature
Ar/O ₂	1 (25/25 sccm)
Annealing temperature	700°C, 800°C for 30 min (in O ₂ ambient)

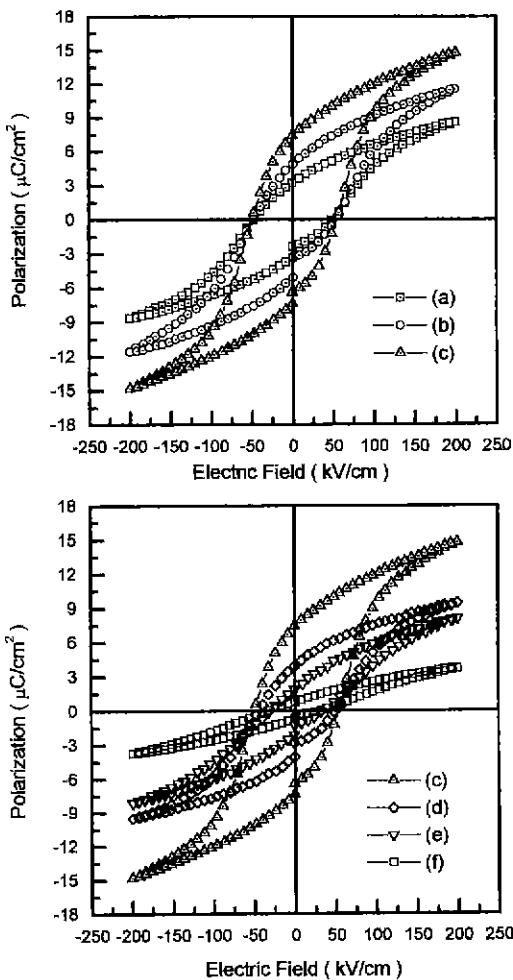


Fig. 1. P-E hysteresis loops of SBTN thin films inserted by Bi_2O_3 with various thickness, followed by annealing at 700°C for 30 min. (a) 0 Å, (b) 50 Å, (c) 100 Å, (d) 150 Å, (e) 200 Å and (f) 400 Å.

유전 특성이다. Bi_2O_3 막의 두께가 50 Å, 100 Å로 증가함에 따라 잔류 분극값(2Pr)이 $6.57 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 $9.94 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $14.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 향상된다. 그러나, Bi_2O_3 막의 두께가 150 Å 이상으로 증가하면 잔류 분극값은 오히려 감소하는 경향을 보인다. 특히 Bi_2O_3 막의 두께가 400 Å인 경우, 잔류 분극값(2Pr)은 $1.51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 까지 작아진다. 반면에, Bi_2O_3 막의 두께 변화에 따른 항전계(E_c)는 Bi_2O_3 막의 두께가 150 Å까지는 현저한 차이를 나타내지 않으나 그 이상으로 증가하면 감소하는 경향이 나타난다. 따라서, 최대 자발 분극값을 나타내는 Bi_2O_3 막의 최적 두께는 100 Å이며, 잔류 분극값은 Fig. 2와 같이 FRAM의 1 Mbit 메모리에서 요구되는 잔류 분극값인 10

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (인가전압 3 V 이하)¹⁸⁾ 보다 큰 잔류 분극값 ($13.35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)이 2 V의 낮은 인가전압에서도 나타난다.

Bi_2O_3 막의 두께 변화에 따른 강유전 특성 변화의 원인을 규명하기 위해서 700°C 에서 열처리 한 SBTN/ $\text{Bi}_2\text{O}_3(x)$ /SBTN($x=\text{Bi}_2\text{O}_3$ 의 두께) 헤테로구조의 조성 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SBTN 박막의 열처리 전, 후의 조성은 Metal-Organic-Deposition(MOD)으로 제조된 SBT 박막¹⁰⁾($600\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도 범위 내에서 4 wt%의 Bi 손실)과는 달리 6.5 mole%의 Bi가 열처리 도

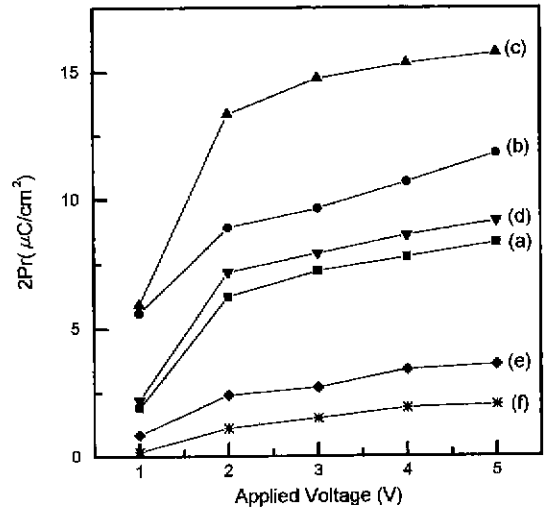


Fig. 2. Voltage dependence of 2Pr for SBTN thin films inserted by Bi_2O_3 with various thickness, followed by annealing 700°C for 30 min. (a) 0 Å, (b) 50 Å, (c) 100 Å, (d) 150 Å, (e) 200 Å and (f) 400 Å.

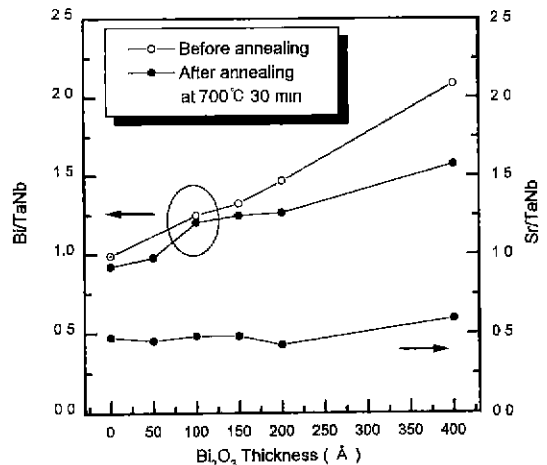


Fig. 3. The composition variations of Bi and Sr as a function of the inserted Bi_2O_3 layer thickness.

중 손실됨을 알 수 있다. SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi₂O₃막의 두께 변화에 따른 SBTN 박막의 조성 변화는 Sr의 경우 Bi₂O₃막의 두께와 상관없이 균일한 조성을 가지나, Bi 함량은 강유전 특성이 향상되는 100 Å까지는 현저하게 증가하여 약 20 mole% 과량의 Bi를 갖지만, 그 이상으로 Bi₂O₃막의 두께가 증가하면 Bi 함량은 서서히 증가한다. 특히, SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi₂O₃ 막의 두께가 400 Å인 경우에는, Bi 함량이 50 mole% 이상 과량으로 존재한다. 이렇게 과량으로 존재하는 Bi의 거동을 확인하기 위해서 SBTN 박막 내에서의 조성분포와 층간의 반응을 AES를 이용하여 분석하였다. Fig. 4의 깊이별 조성분포도에 나타난 바와 같이 SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi₂O₃막의 두께가 400 Å인 경우에는 700°C에서 열처리하여도 Bi₂O₃막의 Bi가 상, 하부의 SBTN 박막 내로의 확산이 불충분하여 SBTN 박막 사이에 Bi₂O₃막이 남아 있을 뿐만 아니라, 하부 SBTN 박막을 경유하여 하부 전극인 Pt막으로 확산된다. 또한,

Pt도 하부 SBTN 박막을 경유하여 Bi₂O₃막으로 확산하여 Bi와 Pt간의 반응을 확인할 수 있다. 반면에, SBTN 박막 사이에 Bi₂O₃막을 100 Å 삽입 한 경우에는 Bi₂O₃막의 Bi가 상, 하부의 SBTN 박막 내로 완전히 확산되어 Bi가 과량인 SBTN 박막을 형성한다. 그러므로, SBTN 박막의 강유전 특성 변화는 SBTN 박막 내에 균일하게 존재하는 Bi 함량에 의존함을 알 수 있다.

다양한 두께의 Bi₂O₃막이 삽입된 SBTN/Bi₂O₃/SBTN 헤테로구조를 700°C에서 열처리한 후의 결정상의 변화는 Fig. 5와 같다. Bi₂O₃막을 삽입하지 않은 SBTN 박막은 (115)와 (200)면으로 성장한 다결정상과 Bi가 결핍된 pyrochlore 상^{19,20)}이 혼재하여 존재하나, SBTN 박막 사이에 삽입되는 Bi₂O₃막의 두께가 100 Å 까지 증가함에 따라 Bi는 열처리 시 상, 하부에 존재하는 SBTN 박막 내로 확산되어 Bi가 결핍된 pyrochlore 상은 (115)와 (200)면으로 성장되는 다결정상으로 전이되며, 결정화도 증가한다. 반면에, SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi₂O₃막의 두께가 150 Å, 200 Å으로 증가하는 경우에는 Bi 함량에 따른 결정 구조는 뚜렷한 차이가 없

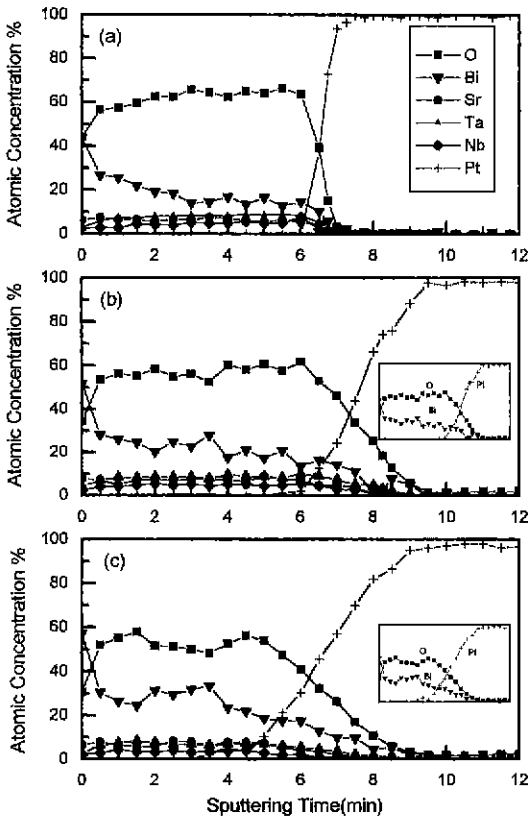


Fig. 4. AES depth profiles of (a) as-deposited SBTN thin film, SBTN/Bi₂O₃/SBTN heterostructure inserted by (b) 100 Å and (c) 400 Å Bi₂O₃ layer, followed by annealing at 700°C for 30 min.

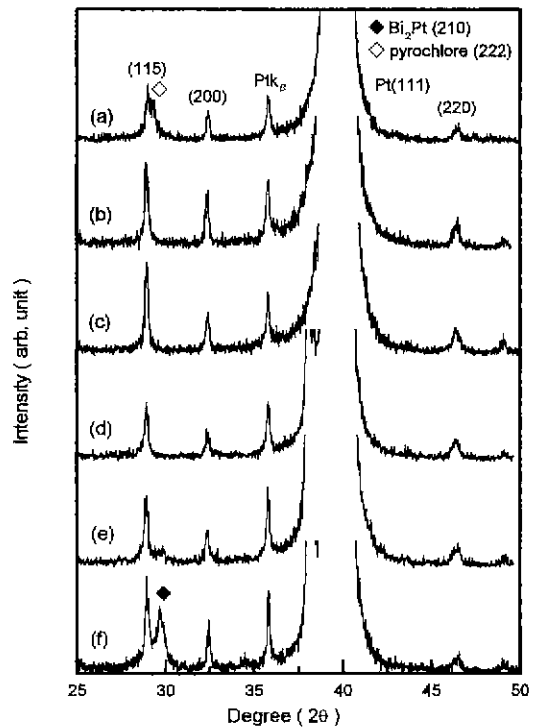


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of SBTN thin films inserted by Bi₂O₃ with various thickness, followed by annealing at 700°C for 30 min. (a) 0 Å, (b) 50 Å, (c) 100 Å, (d) 150 Å, (e) 200 Å and (f) 400 Å.

으나, 결정화는 다소 감소한다. 특히, Bi_2O_3 막이 400 Å 삽입된 경우에는, 29.6° 부근의 이차상과 (115), (200)면으로 성장된 SBTN 상이 혼재한다. 이러한 이차상의 생성 요인과 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 규명은 미미하다. Atsuki 등²⁰⁾과 Noguchi 등²¹⁾은 이차상이 상온 증착 후, 열처리 시 하부 전극인 Pt와 과잉인 Bi(30 mloe% 이상)의 반응에 의해서 생성된 Bi_2Pt 상으로 보고하고 있다. 반면에, Yoon 등²²⁾은 이차상이 550°C 에서 증착 시 하부 전극인 Pt의 barrier layer인 Ti이 Pt 표면으로 확산되어 SBT 박막의 구성 성분인 Bi와 반응하여 생성된 $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 이며 누설 전류를 낮추는 역할을 한다고 보고하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 이차상의 생성 요인을 규명하기 위해서 Pt/Ti/SiO₂/Si 구조를 갖는 기판 위에 Bi_2O_3 와 Pt/ Bi_2O_3 박막을 증착한 후, 700°C 에서 30분간 열처리하여 Bi, Pt, Ti의 반응 거동을 조사하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 Bi_2O_3 박막을 700°C 에서 열처리 하면 Bi_2O_3 상이 형성될 뿐만 아니라 Bi_2O_3 박막의 Bi가 Pt와 반응하여 Bi_2Pt 상을 형성한다. Bi_2O_3 박막 위에 Pt층을 증착한 경우에는 Bi와 Pt의 반응에 의해서 형성되는 Bi_2Pt 상이 증가한다. 또한 Fig. 7의 Bi-Pt 평형도²³⁾에서도 Bi는 $660\sim 760^\circ\text{C}$ 의 온도에서 Pt와 반응하여 Bi_2Pt , Bi_2Pt_3 와 BiPt 상을 형성하므로 29.6° 부분의

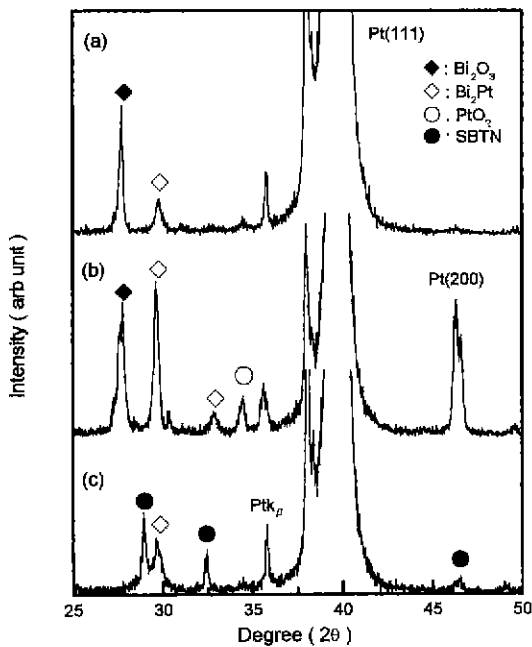


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (a) Bi_2O_3 , (b) Pt/ Bi_2O_3 and (c) SBTN/ Bi_2O_3 (400 Å)/SBTN thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si at room temperature, followed by annealing at 700°C for 30 min.

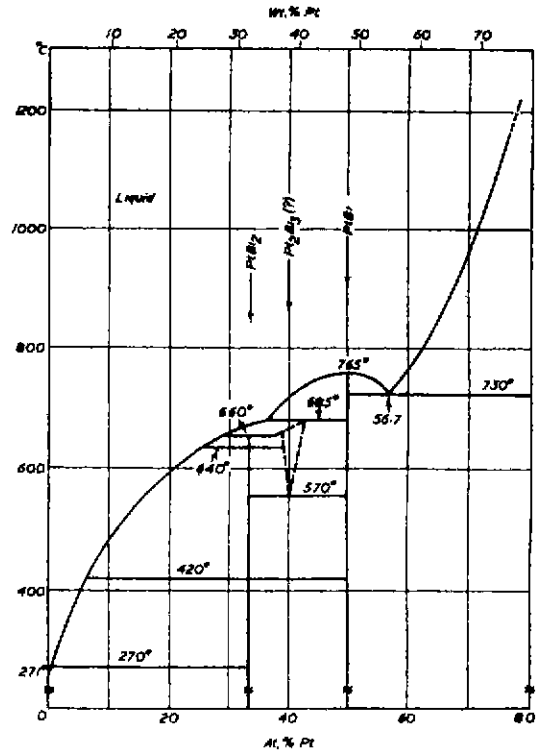


Fig. 7. Equilibrium diagram of Bi-Pl.

이차상은 Bi_2Pt 상임을 알 수 있다. Bi-Pt 평형도에서 Bi_xPt_y 화합물은 대부분 760°C 이하의 온도에서 Bi와 Pt의 함량에 따라 다른 상들을 형성하므로 800°C 에서 열처리 시 SBTN/ Bi_2O_3 (400 Å)/SBTN 헤테로구조에서의 Bi 거동을 고찰하였다. Fig. 8은 SBTN/ Bi_2O_3 (400 Å)/SBTN 헤테로구조를 700°C 와 800°C 에서 30분간 열처리한 후의 조성 분포이다. SBTN/ Bi_2O_3 (400 Å)/SBTN 헤테로구조는 열처리 전에는 SBTN 박막과 Bi_2O_3 막이 반응하지 않아 계면이 명확한 헤테로구조를 형성하나, 700°C 에서 열처리 시에는 Bi_2O_3 의 Bi가 상, 하부의 SBTN 박막 내로 확산이 일어나 계면은 증가하지만 완전히 확산되지 않아 SBTN 박막 사이에 잔존 할 뿐만 아니라, 하부 전극인 Pt와 상호 확산에 의한 반응이 일어난다. 반면에, 800°C 에서 열처리 하는 경우에는 Bi_2O_3 의 Bi가 상, 하부의 SBTN 박막 및 표면으로 확산되어 Bi_xPt_y 화합물 형성 시 요구되는 Bi 함량에 못 미치므로 이차상인 Bi_2Pt 상은 형성되지 않는다. 이러한 Bi_2Pt 상이 SBTN 박막 내에 존재 유·무에 따른 강유전 특성 변화는 Fig. 9와 같다. Bi_2Pt 상이 형성된 SBTN 캐패시터에서는 인가 전압에 관계없이 잔류 분극값(2Pr)이 $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이하의 낮은 값을 갖는다. 반면에, Bi_2Pt 상이 형성되지 않은 SBTN 캐패시터에서는 잔

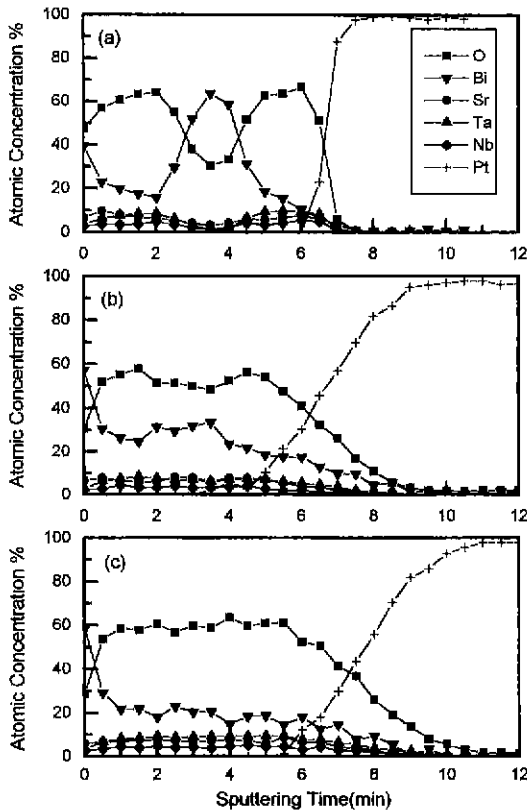


Fig. 8. AES depth profiles of 400 Å Bi_2O_3 inserted SBTN thin films; (a) as-deposited, (b) post-annealed at 700°C for 30 min and (c) post-annealed at 800°C for 30 min.

류 분극값이 인가 전압이 증가함에 따라 증가하며 인가 전압 3 V에서 $12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 높은 값을 갖는다. 따라서, 이차상인 Bi_2Pt 상의 형성은 강유전 특성을 저하시키는 요인임을 알 수 있다.

SBTN/ $\text{Bi}_2\text{O}_3(x)$ /SBTN(x =박막두께) 헤테로구조를 700°C에서 열처리 한 미세 조직 사진을 Fig. 10에 나타내었다. SBTN 박막은 Bi가 결핍된 pyrochlore 상인 미세 결정립과 SBTN 상인 큰 결정립이 혼재하여 존재하나, 50 Å의 Bi_2O_3 막을 SBTN 박막 사이에 삽입하면 결핍된 Bi의 보상으로 pyrochlore 상인 미세 결정립은 사라지고 SBTN 상인 균일한 크기를 갖는 원형 형태의 결정립으로 성장한다. 또한 Bi_2O_3 막의 두께가 100 Å으로 증가하면 결정립 성장이 활발히 일어나 대략 0.15~0.2 μm 의 크기의 결정립을 갖게 된다. 그러나, Bi_2O_3 막의 두께가 150 Å, 200 Å으로 증가하면 결정립의 크기는 커지지만 SBTN막내의 다공성은 증가한다. 이것은 SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi_2O_3 막이 상부 SBTN 박막을 경유하여 표면으로 확산하기 때문이다. 이런 현상은 깊이별

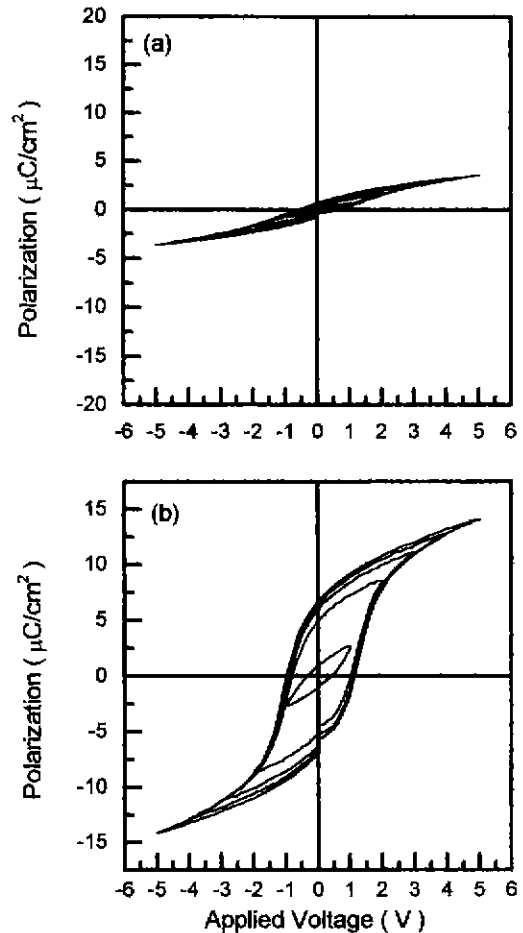


Fig. 9. Hysteresis loops of 400 Å Bi_2O_3 inserted Pt/SBTNPt capacitors postannealed (a) at 700°C and (b) at 800°C for 30 min.

조성 분포인 Fig. 4로 확인 할 수 있다. SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi_2O_3 막의 두께가 100 Å, 400 Å으로 증가함에 따라 표면으로 확산되는 Bi의 양이 다소 증가하는 경향을 보인다. 따라서, Bi_2O_3 막의 두께가 150~200 Å으로 증가함에 따른 SBTN 박막의 다공성 증가는 표면으로 확산되는 Bi 양이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 반면에, SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi_2O_3 막의 두께가 400 Å으로 증가하는 경우에는 결정립의 크기가 다시 작아진다. 이것은 Bi_2O_3 막의 Bi와 하부 전극인 Pt 간의 반응에 의해 생성된 이차상인 Bi_2Pt 상과 SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi_2O_3 막이 700°C의 열처리 후에도 잔존하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 11은 SBTN/ $\text{Bi}_2\text{O}_3(100 \text{ Å})$ /SBTN 헤테로구조를 700°C에서 30분간 열처리한 후의 SBTN 캐패시터의 피로특성이다. 측정 시 인가전압은 3 V, 주파수는 1 MHz

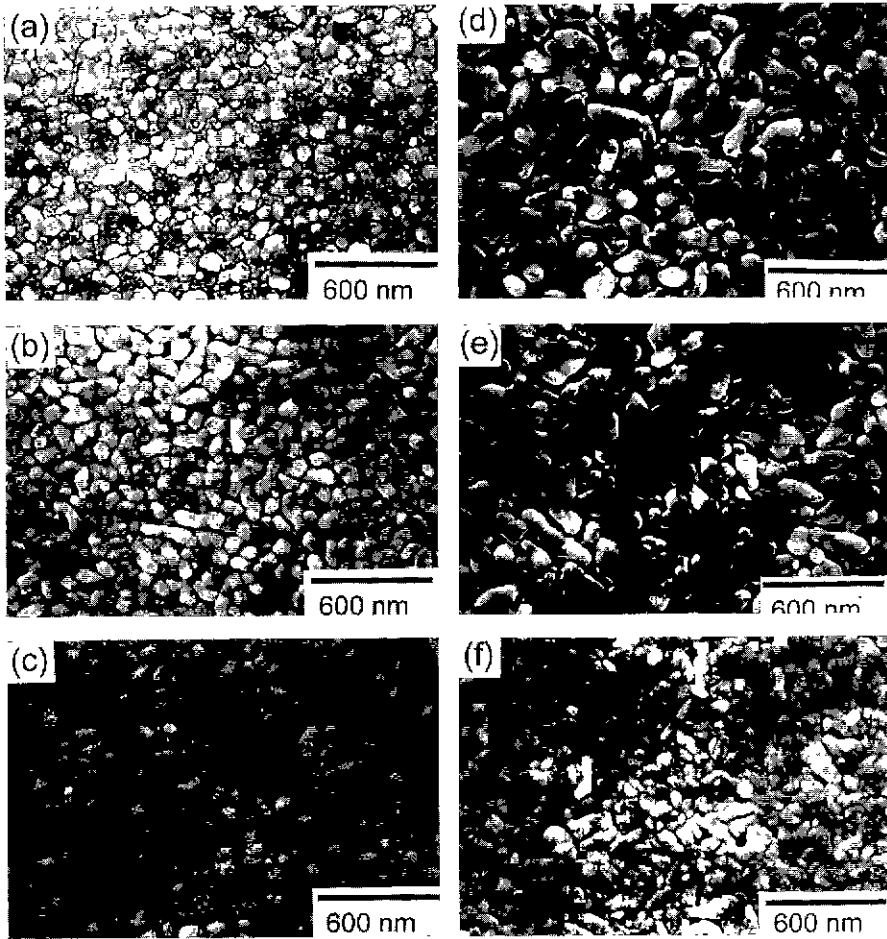


Fig. 10. SEM micrographs of SBTN thin films inserted by Bi_2O_3 with various thickness, followed by annealing at 700°C for 30 min. (a) 0 Å, (b) 50 Å, (c) 100 Å, (d) 150 Å, (e) 200 Å and (f) 400 Å.

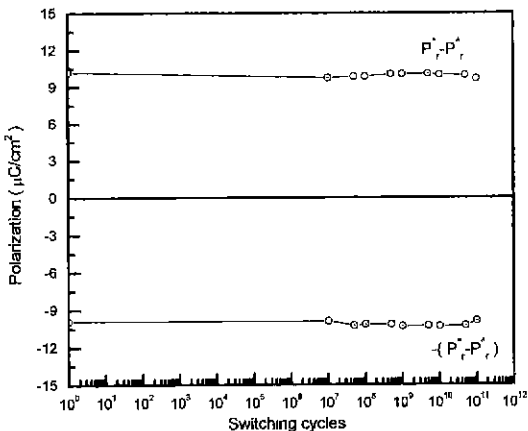


Fig. 11. Polarization fatigues for SBTN thin films inserted by 100 Å Bi_2O_3 layer, followed by annealing at 700°C for 30 min.

를 사용하여 측정하였다. 10^{11} 반복횟수에서의 최종 잔류 분극값을 초기 잔류 분극값과 비교하면 5.0%의 차이만 보이는 안정한 피로특성을 보여준다. 또한 이 박막의 유전상수(K)와 유전손실(δ)은 측정 주파수 10 kHz에서 각각 249, 0.02이며 누설전류는 200 kV/cm에서 5.98×10^{-7} A/cm²을 나타내었다.

4. 결 론

헤테로구조를 갖는 SBTN/ Bi_2O_3 /SBTN막을 열처리하여 Bi_2O_3 막의 확산에 의해서 SBTN 박막 내의 Bi 조성을 제어 한 후, Bi 함량에 따른 SBTN 캐패시터의 강유전 특성을 조사하였고 이 방법에 의한 Bi 조성 제어가 우수한 강유전 특성을 갖는 SBTN 박막 제조 시 요구되는 Bi 함량을 가장 정확하게 조절할 수 있음을 확인하였다.

Bi_2O_3 막의 확산에 의한 SBTN 박막 내의 Bi 조성 제

어를 통하여 SBTN 박막의 결정화와 결정립의 성장은 Bi의 함량에 의존함을 확인하였다. 또한, SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi₂O₃막의 두께 변화에 따른 SBTN 캐패시터의 강유전 특성은 100 Å(SBTN 박막 두께의 6.7%)의 Bi₂O₃가 삽입 될 때까지 향상되어 SBTN/Bi₂O₃(100 Å)/SBTN 헤테로구조에서 가장 우수한 강유전 특성을 얻을 수 있었다. 이 헤테로구조를 700°C에서 열처리한 후의 SBTN 박막의 조성은 Sr_{0.95}Bi_{2.41}Ta_{1.25}Nb_{0.75}O₉이며 잔류 분극값과 항전계는 인가전압 3V에서 각각 14.75 μC/cm², 53.4 kV/cm를 나타내었다. 또한, 10¹¹ 반복횟수까지 피로 현상이 나타나지 않았다. 그러나 SBTN 박막 사이에 Bi₂O₃가 150 Å 이상으로 삽입되면 결정성과 강유전 특성은 저하된다. 특히 400 Å의 Bi₂O₃막이 SBTN 박막 사이에 삽입되면 이차상인 Bi₂Pt 상을 형성하여 강유전 특성을 저하시킨다. 이러한 Bi₂Pt 상의 형성은 열처리 온도와 Bi의 함량에 의존한다.

감사의 글

본 연구는 과기처 연구비 지원에 의한 한국과학기술 연구원 KIST-2000 program 수행 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. Dimos, H. N. Al-Shareef, W L. Warren and B. A. Tuttle, "Photoinduced Changes in the Fatigue Behavior of SrBi₂Ta₂O₉ and Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **80**(3), 1682-1687 (1996).
2. Kazushi Amanuma, Takashi Hase and Yoichi Miyasaka, "Fatigue Characteristics of Sol-Gel Derived Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5211-5214 (1994).
3. Hiroshi Maïwa, Noboru Ichinose and Kiyoshi Okazaki, "Fatigue and Refreshment of (Pb,La)TiO₃ Thin Films by Multiple Cathode Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5240-5243 (1994).
4. Seshu B. Desu and Tingkai Li, "Fatigue-free SrBi₂(Ta_xNb_{1-x})₂O₉ Ferroelectric Thin Films," *Mater Sci. and Eng.*, **B34**, L4-L8 (1995).
5. Seshu B. Desu and Dilip P. Vijay, "C-axis Oriented Ferroelectric SrBi₂(Ta_xNb_{1-x})₂O₉ Thin Films," *Mater. Sci. and Eng.*, **B32**, 83-88 (1995).
6. C. A-Paz de Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. Mcmiiian, M. C. Scott and J. F. Scott, "Fatigue-free Ferroelectric Capacitors with Platinum Electrodes," *Nature* **374**, 627-629 (1995).
7. E. C. Subbarao. "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds," *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 665-676 (1962).

8. Ichiro Koiwa, Yukihisa Okada, Juro Mita, Akira Hashimoto and Yoshihiro Sawada, "Role of Excess Bi and SrBi₂Ta₂O₉ Thin Film Prepared Using Chemical Liquid Deposition and Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5904-5907 (1997).
9. Tsutomu Atsuki, Nobuyuki Soyama, Tadashi Yonnozawa and Katsumi Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5096-5099 (1995).
10. Tze-Chiun Chen, Tingkai Li, Xubai Zhang and S. B. Desu, "The Effect of Excess Bismuth on the Ferroelectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Tin Films," *J. Mater. Res.*, **12**(6), 1569-1575 (1997).
11. Tze-Chiun Chen, Tingkai Li, Xubai Zhang and S. B. Desu, "Structure Development Studies of SrBi₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₉ Thin Films," *J. Mater. Res.*, **12**(8), 2165-2174 (1997).
12. Jeon-Kook Lee, Hyung-Jin Jung, O. Auciello and A. I. Kingon, "Electrical Characterization of Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt capacitors Fabricated by the Pulsed Laser Ablated Deposition Technique," *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **14**(3), 900-904 (1996).
13. R. Dat, J.-K. Lee, O. Auciello and A. I. Kingon, "Pulsed Laser Ablation Synthesis and Characterization of Layered Pt/SrBi₂Ta₂O₉/Pt Ferroelectric Capacitors with Practically No Polarization Fatigue," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(4), 572-574 (1995).
14. J.-K. Lee, T.-K. Song and H.-J. Jung, "Characteristics of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films Fabricated by The R.F. Magnetron Sputtering Technique," *Integrated. Ferroelectrics*, **15**, 115-125 (1997).
15. Yoon-Baek Park, Jeon-Kook Lee, Hyung-Jin Jung and Jong-Wan Park, "Improvement on the Ferroelectric Properties by the Heat Treating SrBi₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₉/Bi₂O₃ SrBi₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₉ Heterostructure," *J. Kor. Phys. Sci.*, (Submitted).
16. Takeo Matsuki, Yoshihiro Hayashi and Takemitsu Kunio, "Crystalline-Buffer-Layer-Aided (CBL) Sputtering Technique for Mega-Bit Ferroelectric Memory Devices with SrBi₂Ta₂O₉ Capacitors." Int. Electron Devices. Meeting (IEDM '96), 691-694 (1996).
17. Huei-Mei Tsai, Pang Lin and Tseung-Yuen Tseng, "Sr_{0.95}Bi_{2.41}Ta_{1.25}Nb_{0.75}O₉ Ferroelectric Thin Films Prepared by Two-target Off-axis Radio Frequency Magnetron Sputtering," *Appl Phys. Lett.*, **72**(14), 1787-1789 (1998).
18. T. Sumi, et al., "Material Optimization of Bismuth Based Mixed Layered Superlattice Ferroelectrics for High Performance FeRAMs," *ISSCC Digest of Technical Papers*. 70 (1995).
19. Mark. A. Rodriguez, Timothy J. Boyle, Bernadette A. Hernandez, Catherine D. Buchheit and Michael O. Eatuogh, "Formation of SrBi₂Ta₂O₉: Part II. Evidence of a Bismuth-deficient Pyrochlore Phase," *J. Mater. Res.*, **11**(9), 2282-2286 (1996).
20. M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, C. D. Buchheit, R. G.

- Tissot, C. A. Drewien, B. A. Hernandez and M. O. Eatough, "Phase Formation and Characterization of the $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ Layered Perovskite Ferroelectric," *Integrated Ferroelectrics*, **14**, 201-210 (1997).
21. Takehiro Noguchi, Takashi Hase and Yoichi Miyasaka, "Analysis of the Dependence of Ferroelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate (SBT) Thin Films on the Composition and Process Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 4900-4904 (1996).
22. Nack-Jin Seong, Cheol-Hoon Yang, Woong-Chul Shin and Soon-Gil Yoon, "Oxide Interfacial Phases and the Electrical Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ Thin Films Prepared by Plasma-enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **72**(11), 1374-1376 (1998).
23. E. A. Brandes and G. B. Brook, "Smithells Metals Reference Book 7th Ed," Smithells Metals Reference Book 7th Ed., Butterworth-Heinemann Ltd., 11-141 (1992).