

## R.F. 마그네트론 스퍼터링에 의해 제조된 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 C축 배향성장에 미치는 Bi양의 영향

배철취 · 이진국 · 이시형 · 정형진  
한국과학기술연구원 박막기술연구센터  
(1998년 8월 1일 접수)

### The Effect of Bi Content on the C-axis Oriented Growth of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Thin Films Fabricated by R.F. Magnetron Sputtering

C. Bae, J.-K. Lee, S.-H. Lee and H.-J. Jung

Thin Film Technology Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea  
(Received August 1, 1998)

#### 요 약

r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 상용 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판 위에서도 c축 배향된 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막을 얻을 수 있었다. 증착 압력이 250에서 300 mTorr로 증가함에 따라서, SBT 박막의 과잉 Bi양과 c축 배향도가 증가하였다. SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 c축 배향도 증가에 미치는 Bi양의 영향을 증착 압력의 영향 없이 고려하기 위하여, 후열처리시 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 조절하거나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 중간에 삽입하였다. 후열처리시 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 조절하여 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 Bi양이 증가함에 따라 c축 배향도가 증가하였으나, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막의 중간에 삽입한 경우에는 c축 배향성장을 하지 않음을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

We could obtain c-axis oriented SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films on usual Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrate using a r.f. magnetron sputtering technique. According to the increase of sputtering pressure from 250 to 300 mTorr, the Bi content and degree of the c-axis preferred orientation of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films were increased. By controlling Bi(or Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) loss from SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films during post annealing and by inserting Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films, the effect of Bi content on the c-axis oriented growth of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films could be investigated without the effect of sputtering pressure. The degree of the c-axis preferred orientation of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films was increased with increasing Bi content by control of Bi(or Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) loss of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films. But, the c-axis oriented growth of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films disappeared by the inserting of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer in SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films.

**Key words :** SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, C-axis oriented growth, Bi content

#### 1. 서 론

SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)는 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> layer와 두 개의 perovskite-like layer가 c축 결정 방향을 따라서 적층되어 있는 구조를 가지고 있다. SBT(orthorhombic; a=5.515 Å, b=5.520 Å, c=25.02 Å)의 강유전 특성은 perovskite-like layer의 O-Ta-O chain에 의해 나타나며, c축 결정 방향으로는 Bi-layer에 의해 방해 받는다. 따라서, (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> layer에 평행한 방향으로는 자발분극이 크지만, 수직인 방향으로는 작은 분극이 발생된다.<sup>1,2)</sup>

SBT 박막의 배향 성장은 주로 SBT 박막과 기판 재료의 lattice parameter ratio를 조절함으로써 얻을 수 있었다. c축 배향된 SBT 박막은 Pt(100)/MgO(100), SrTiO<sub>3</sub>(100)과 LaAlO<sub>3</sub>(100) 기판 위에서, a축 배향된 SBT 박막은 LaAlO<sub>3</sub>(100)과 yttria stabilized zirconia (200) 기판 위에서 각각 얻어졌다.<sup>3,4)</sup> 일반적으로, Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위의 백금 층은 (111) 면으로 배향된다. 이러한 (111) 면으로 배향된 백금 층은 SBT 박막의 저지수 면들과 비교적 큰 lattice mismatch를 가지므로, 백금 하부 전극 위에 증착된 SBT 박막은 주로 다결정이며

방향성 조절이 어렵다. 그러나, SBT 박막의 비등방 강유전 특성을 메모리 소자의 캐패시터에 응용하기 위해서는 상용 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판 위에서 배향 성장된 SBT 박막에 대한 연구가 필요하다.

r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 SBT 박막의 경우, (111) 면으로 배향된 백금 하부 전극 위에서도 c 축 배향 성장을 하였다.<sup>5-6)</sup> 이때, 증착 압력의 증가에 의하여 증착된 박막 내의 Bi양이 증가함에 따라서 SBT 박막은 c축 배향 성장을 하였다. 그러나, 증착 압력 증가에 의한 박막의 damage나 stress등이 배향 성장에 미치는 영향을 완전히 배제할 수 없었다.

본 연구에서는, r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판 위에 증착한 SBT 박막의 Bi양 변화에 따른 c축 배향 성장에 대하여 조사하였다. 증착 압력의 영향 없이 SBT 박막의 c축 배향도 증가에 미치는 Bi양의 영향을 고려하기 위하여, 후열처리시 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 조절하거나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 SBT 박막의 중간에 삽입하여 후열처리하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Pt(150 nm)/Ti(50 nm)/SiO<sub>2</sub>(1000 nm)/Si(100) 기판은 Silicon Quest International Inc.에서 제조되었으며, 타겟은 Seattle Specialty Ceramics Inc.에서 제조되었다. 99.9%의 순도를 갖는 물 조성비가 Sr:Bi:Ta=1:2.6:2인 타겟으로부터 r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 각각 250과 300 mTorr의 증착 압력으로 상온(70°C이하)에서 두께가 약 2000 Å인 SBT 박막을 증착하였다. 상온 증착된 SBT 박막은 800°C에서 30분간 상압(760 Torr)의 산소분위기에서 열처리하였다. SBT 박막의 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 억제하기 위한 실험의 경우, 250 mTorr의 증착 압력에서 상온 증착된 SBT 박막을 0.2 g의 Bi metal ball과 함께 알루미늄 보트 내에서 800°C에서 30분간 후열처리하였다. SBT 박막에 각각 100과 200 Å의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 삽입한 경우에는 99.999%의 순도를 갖는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 타겟을 이용하여 r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 SBT 박막에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 삽입하였다. 순차적으로 먼저 250 mTorr의 증착 압력에서 SBT 박막을 증착하고, 각각 100과 200 Å의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 증착한 후, 다시 250 mTorr의 증착 압력에서 SBT 박막을 증착하였다. 이러한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 삽입된 SBT/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBT 박막은 800°C에서 30분간 산소분위기에서 후열처리하였다. SBT 박막의 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 유발하기 위한 경우, 300 mTorr의 증착 압력에서 상온 증착된 SBT 박막을 각각 760, 10과 5 Torr의 산소압력에서 800°C에서 30분간 후열처리하였다. 후열처리한 SBT 박막의 결정 구조와 미세 구조는

X-ray diffractometer(XRD)와 scanning electron microscope(SEM)로 관찰하였고, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 두께는 Dek-tak surface profile measuring system(Tencor)으로 측정하였다. 조성 분석은 inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy(ICP-AES)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각각 250과 300 mTorr의 증착 압력에서 상온 증착한 후, 800°C에서 30분간 상압의 산소분위기에서 후열처리한 SBT 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 1(a)의 증착 압력이 250 mTorr인 경우, polycrystalline SBT의 main peak인 (115) 면의 peak와 함께 SBT 박막의 c축 배향을 나타내는 (001)면의 peak가 나타났다. Fig. 1(b)의 증착 압력이 300 mTorr인 경우, c축 배향을 나타내는 (001)면의 상대강도가 크게 증가하였으며 (115)와 (200) 면의 peak는 크게 감소하였다. 또한, 이러한 c축 배향의 경향은 후열 처리 온도(650~800°C)와 승온 및 냉각속도에 큰 영향을 받지 않았다.

Table 1은 Fig. 1에 나타난 각각 250과 300 mTorr의 증착 압력에서 증착한 시편의 ICP-AES 조성분석 결과를 나타낸 것이다. 상온 증착된 SBT 박막의 Sr양은 타

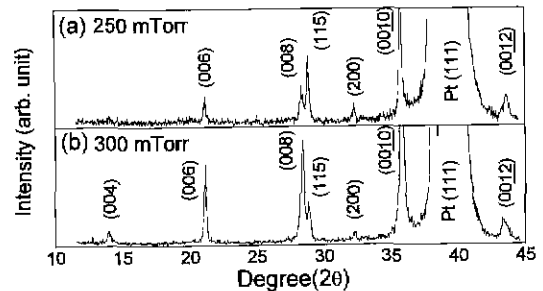


Fig. 1. XRD patterns of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films post-annealed at 800°C for 30 min in O<sub>2</sub> flow which were deposited at sputtering pressures of (a) 250 and (b) 300 mTorr.

Table 1. Compositions of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin Films Measured by ICP-AES Which Were as-deposited and Post-annealed at 800°C for 30 min in O<sub>2</sub> Flow

sputtering pressure (mTorr)	as-deposited SBT thin films (Sr:Bi:Ta, mole ratios)	post-annealed SBT thin films (Sr:Bi:Ta, mole ratios)
250	0.9:2.6:2.0	0.9:2.3:2.0
300	0.9:3.0:2.0	0.9:2.6:2.0

겟의 Sr양보다 약 10 mol% 부족하였으며, 증착 압력이 250에서 300 mTorr로 증가하여도 SBT 박막의 Sr양은 큰 변화를 보이지 않았다. 또한, 800°C의 후열처리 후에도 SBT 박막의 Sr양에는 큰 변화가 없었다. 그러나, 상온 증착된 SBT 박막의 Bi양은 증착 압력이 250에서 300 mTorr로 증가함에 따라서 증가하였다. 그리고, SBT 박막의 Bi양은 후열처리에 의해 상온 증착된 Bi양에서 10~15 mol%의 감소가 일어났다.

Fig. 2는 Fig. 1에 나타낸 SBT 박막의 SEM morphology를 나타낸 것이다. 증착 압력이 250에서 300 mTorr로 증가함에 따라서, SBT 박막의 결정립 크기가 증가하였고, 결정립 크기도 균일해졌다. 이러한 결정립 크기의 증가는 SBT 박막의 Bi양 증가에 의한 것이며, 증착 압력에 따른 SBT 박막의 Bi양 변화와 구조 및 전기적 특성은 기존의 연구에서 보고되었다.<sup>6-8,17)</sup>

r.f. 마그네트론 스퍼터링법보다 조성 조절이 용이한 solution deposition의 경우, 과잉의 Bi에 의하여 SBT 박막의 열처리 온도를 낮출 수 있다고 하였으나,<sup>10-12)</sup> 이러한 과잉 Bi양 증가에 따른 c축 배향 성장에 대한 보고

는 없었다. 또한, 후열처리시 Sr양이 부족한 조성을 갖는 SBT 박막의 Bi 손실이 적었으며, 후열처리 후 과잉 Bi양은 부족한 Sr양과 거의 같다고 하였다.<sup>10,11)</sup> 그러나, 본 연구에서는 SBT 박막의 Bi양이 후열처리에 의해 상온 증착된 Bi양에서 10~15 mol%의 감소만을 하였으며, 부족한 Sr양과 관계없이 후열처리 후에도 15~30 mol% 과잉의 Bi양을 갖는 SBT 박막을 얻을 수 있었다. 따라서, 증착 압력의 증가에 의한 SBT 박막의 c축 배향도 증가에 대한 원인을 규명하기 위하여, 증착 압력 증가에 따른 SBT 박막의 Bi양 증가와 박막의 damage나 stress등이 배향성장에 미치는 영향을 함께 고려하여야 한다. 또한, 증착 압력이 수십 mTorr 이하인 일반적인 스퍼터링법의 경우에 비하여, 본 실험은 250과 300 mTorr의 상당히 높은 증착 압력에서 SBT 박막을 증착하였다. 따라서, SBT 박막이 c축 배향성장을 하기 위해서는 SBT 박막의 과잉 Bi량과 함께 고압의 증착 압력이 필요하다고 생각할 수 있다. 그러나, SBT 박막을 30 mTorr에서 증착한 본 실험실의 이전의 연구에서도 c축 배향된 SBT 박막을 얻을 수 있었으므로<sup>5)</sup> c축 배향성장에 미치는 고압 증착 압력의 영향을 배제할 수 있다. 본 연구에서는 c축 배향 성장에 미치는 Bi 양의 영향을 증착 압력 증가에 의한 박막의 damage나 stress등의 영향 없이 고려하기 위하여, 후열처리시 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 조절하거나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층을 SBT 박막의 중간에 삽입하여 후열처리함으로써 SBT 박막의 Bi양을 변화시켰다.

먼저, 동일한 증착 압력에서 증착된 SBT 박막을 Bi metal ball과 함께 알루미늄 보트 내에서 후열처리함으로써 SBT 박막의 후열처리시 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 억제하였다. Table 1에 나타낸 SBT 박막의 Bi양은 후열처리에 의해 상온 증착된 Bi양에서 10~15 mol% 감소하였으며, 이러한 후열처리시 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 억제함

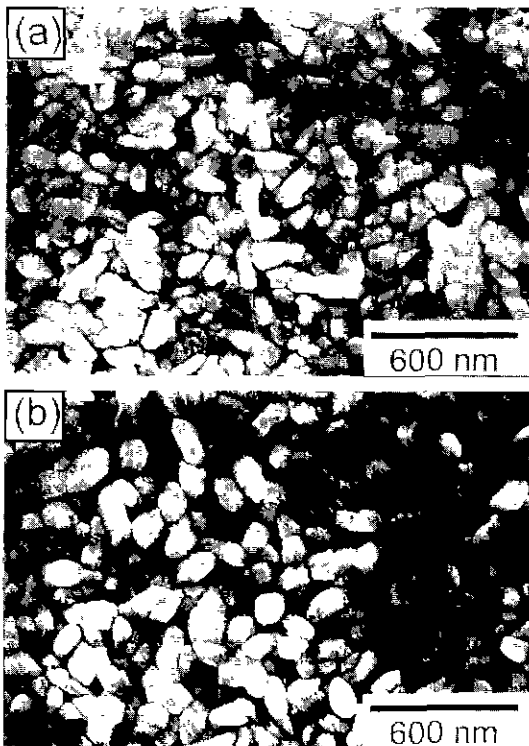


Fig. 2. SEM morphologies of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films post-annealed at 800°C for 30 min in O<sub>2</sub> flow which were deposited at sputtering pressures of (a) 250 and (b) 300 mTorr.

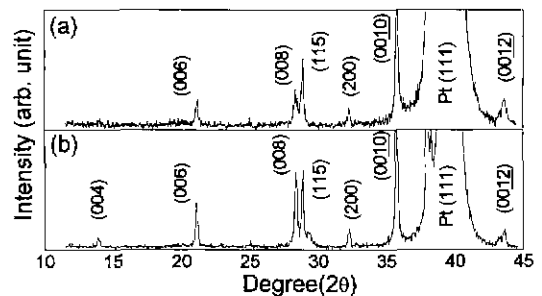


Fig. 3. XRD patterns of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films deposited at 250 mTorr sputtering pressure which was post-annealed at 800°C for 30 min within covered alumina boat with 0.2 g Bi metal ball.

으로써, 스퍼터링에 의한 증착시 비교적 정확한 조성 조절이 어려운 Bi양을 조절할 수 있었다. Fig. 3은 250 mTorr의 증착 압력에서 상온증착된 SBT 박막을 0.2 g의 Bi metal ball과 함께 알루미나 보트 내에서 800°C에서 30분간 후열처리한 SBT 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 동일한 250 mTorr의 증착 압력에서 증착하였으나, Fig. 3(a)에 나타낸 SBT 박막의 경우보다 Fig. 3(b)에 나타낸 SBT 박막의 c축 배향도가 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발 감소에 의하여 증가하였다.

Fig. 4는 Fig. 3에 나타낸 0.2g의 Bi metal ball과 함께 후열처리한 SBT 박막의 SEM morphology를 나타낸 것이다. 증착 압력이 동일한 250 mTorr의 증착 압력이었던 Fig. 2(a)의 경우 보다 결정립 크기가 증가하였으며, 이것은 SBT 박막의 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발 감소에 의한 것이다. 그리고, 판상 형태를 갖는 결정립들이 증가하였는데, 이러한 원인은 알루미나 보트 내의 Bi 분압이 증가하여 SBT 박막 표면의 결정립 성장 거동이 바뀌었기 때문이라고 생각된다.

정량적인 과잉 Bi양 조절에 의한 c축 배향도의 증가를 조사하기 위하여, SBT 박막에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 삽입하여 후열처리하였다. SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>9</sub>(SBTN) 박막의 경우, 순차적으로 SBTN 박막을 증착하고, 각각 0~400 Å의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 증착한 후, 다시 SBTN 박막을 증착함으로써 SBTN 박막의 Bi양을 조절할 수 있었다. 즉, SBTN 박막 사이에 삽입된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층은 후열처리시 SBTN 박막에 균일하게 확산되어 SBTN 박막의 Bi양을 효과적으로 조절할 수 있었다.<sup>13)</sup> SBT 박막에서도 이러한 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층의 삽입에 의하여 증착 압력의 변화 없이 Bi양을 조절할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 5는 250 mTorr의 증착 압력에서 증착한 시편에 각각 0, 100과 200 Å의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

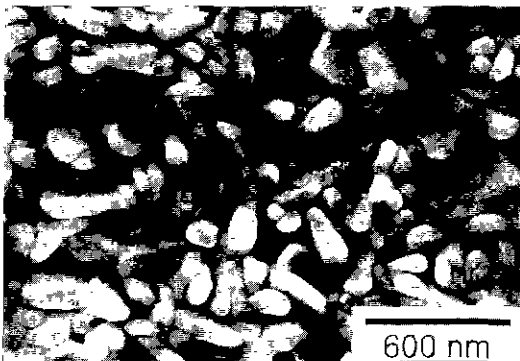


Fig. 4. SEM morphologies of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films deposited at 250 mTorr sputtering pressure which was post-annealed at 800°C for 30 min within covered alumina boat with 0.2 g Bi metal ball.

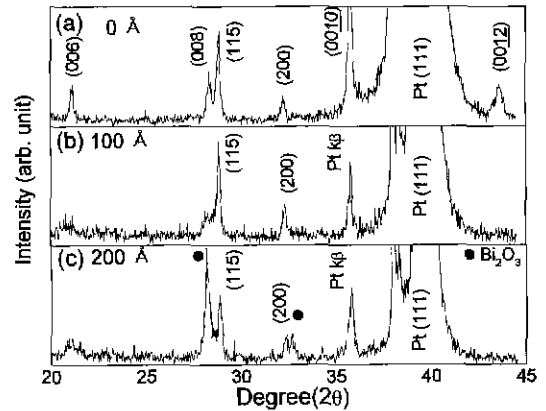


Fig. 5. XRD patterns of 0, 100 and 200 Å Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inserted SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films which were deposited at 250 mTorr sputtering pressure and post-annealed at 800°C for 30 min in O<sub>2</sub> flow.

층을 삽입한 후 800°C에서 30분간 산소분위기에서 후열처리한 SBT 박막의 XRD 패턴이다. SBT 박막의 중간에 삽입된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층에 의하여 SBT 박막의 Bi양이 증가하였음에도 불구하고,<sup>13)</sup> Fig. 5(b)와 (c)에 나타낸 바와 같이 (001)면의 peak는 완전히 사라지고 polycrystalline SBT 박막의 main peak와 함께 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak가 나타났다. SBT 박막의 상형성 온도와 결정성장 온도는 30~50 mol% 과잉의 Bi에 의해 낮아진다고 하였다.<sup>12)</sup> 따라서, Bi 양이 증가함에도 불구하고 c축 배향이 사라지는 원인은, SBT 박막에 삽입된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층 주위에서 SBT 상이 먼저 핵생성 되어 SBT 박막의 핵생성 위치가 바뀌고, SBT 박막의 결정립들이 random orientation을 갖기 때문이라고 생각된다. 즉, SBT 박막에 삽입된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 후열처리시 충분히 확산된다하더라도, 삽입된 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층에 의해 형성된 국부적으로 더 과잉의 Bi양을 갖는 위치에서 SBT 상이 먼저 핵생성 되었기 때문이라고 할 수 있다.

SBT 박막의 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 억제한 경우에 c축 배향도가 증가하였으므로, Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 유발할 경우에는 c축 배향도가 감소할 것이다. 이러한, SBT 박막의 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발의 유발에 따른 c축 배향도의 변화를 조사하기 위하여, 상온증착된 SBT 박막을 각각 760, 10과 5 Torr의 산소압력에서 800°C에서 30분간 후열처리하였다. SBT 박막을 600°C에서 후열처리한 경우, 산소압력이 760에서 5 Torr까지 감소함에 따라서 SBT 박막의 Bi/Ta 몰 비가 1.4에서 1.2로 감소하였다.<sup>14)</sup> Fig. 6은 300 mTorr의 증착 압력에서 상온증착된 SBT 박막을 각각 760, 10과 5 Torr의 산소분위기에서 800°C에서 30분간 후열처리한 SBT 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 후열처리시의 산소압력이 760에

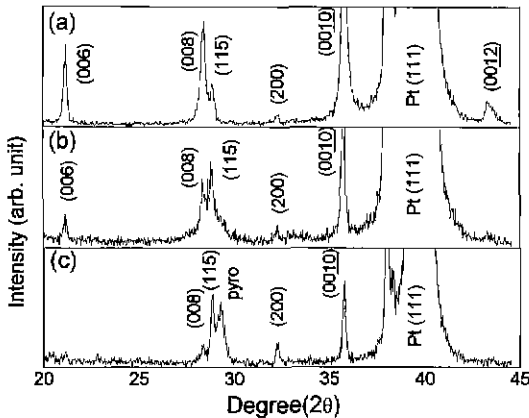


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films deposited at 300 mTorr sputtering pressure which was post-annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 30 min. During the post-annealing, the  $\text{O}_2$  pressure of vacuum furnace were (a) 760, (b) 10 and (c) 5 Torr.

서 10 Torr로 감소함에 따라서 c축 배향도가 감소하였다. 이러한 c축 배향도의 감소는 760 Torr의 산소압력에서 후열처리시 상온증착된 Bi량에서 10~15 mol%의 휘발이 발생하였던 경우보다 Bi(또는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 휘발이 더 증가하였기 때문이다. 후열처리시의 산소압력이 5 Torr로 감소할 경우, c축 배향도는 더욱 감소하였으며, SBT 박막의 Bi량이 화학량론적인 양보다 부족할 경우에 나타나는 pyrochlore structure가 나타났다.

본 연구에서는 SBT 박막의 후열처리시 Bi(또는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 휘발을 조절함으로써, 증착 압력의 영향 없이 SBT 박막의 Bi량이 증가함에 따라서 SBT 박막의 c축 배향도가 증가함을 알 수 있었다. 그리고, SBT 박막의 중간에 삽입된  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층에 의하여 SBT 박막의 Bi량이 증가하였음에도 불구하고 c축 배향도는 증가하지 않았으며, 오히려 c축 배향성장을 나타내는 (001) 면의 peak는 완전히 사라졌다. 따라서, SBT 박막의 c축 배향성장은 단지 SBT 박막의 Bi량만이 아니라, c축 배향된 결정의 핵생성 위치와 관련된 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다. 또한, 본 실험의 경우 SBT 박막의 Sr량이 화학량론보다 약 10 mol% 부족하였으며, solution deposition의 경우에도 배향도는 매우 작지만 Sr량이 화학량론보다 부족할 경우에 mixing process에 따라서 c축 배향을 나타냈다.<sup>15)</sup> 또한, Sr량이 화학량론에 일치할 경우에 Bi양 증가에 따라서 a축 배향을 나타내는 (200)면의 XRD 상대강도가 증가하였으며,<sup>12)</sup> Sr량이 부족해질수록 a축 배향을 나타내는 (200)면의 XRD 상대강도가 감소한다고 하였다.<sup>16)</sup> 따라서, SBT 박막의 배향 성장은 SBT 박막의 Sr량과도 관계가 있을 것으로 생각되며, 이러한 SBT 박막의 Sr량에 따

른 SBT 박막의 배향 성장 방향의 변화는 다른 논문에서 언급하였다.<sup>17)</sup> 기존의 보고에서 Bi량이 동일한 경우에, SBT 박막의 상형성 온도와 우수한 강유전 특성을 얻기 위한 결정립 성장온도는 Sr량이 화학량론에서 부족한 경우가 화학량론에 일치하는 경우보다 더 높은 것을 알 수 있었다.<sup>17)</sup> 특히, Sr량이 화학량론에서 부족한 경우에 bimodal grain size distribution을 나타내었다.<sup>8,17)</sup> 그리고, Fig. 5에 나타난  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  층의 삽입에 의하여 c축 배향된 SBT 박막의 핵생성은 SBT 박막과 Pt 하부 전극의 계면에서 일어남을 확인할 수 있었다. 조성 변화에 따른 SBT 박막의 c축 배향 성장은 결정립 성장 시 표면 에너지를 최소화하기 위해 일어나는 현상으로 생각할 수 있다. 화학량론적 조성에 맞는 박막의 경우에 Pt (111) 기판 위에서 불균일 핵생성된 핵들의 성장은 Bi-layered 구조의 intrinsic property에 의해서 억제되어지며, 박막의 Bi량이 30~50 mol%까지 증가함에 따라서 결정립의 성장속도는 증가하게 된다. 이러한 경향은 많은 연구자들에 의해 보고된 바와 같이,  $550\sim 650^\circ\text{C}$ 에서 먼저 상형성이 된 후에도  $700\sim 800^\circ\text{C}$ 까지 더욱 열처리를 할 경우에 비교적 우수한 강유전 특성을 나타내는 결정립 성장이 일어나며, 박막의 Bi량이 증가함에 따라서 결정립 성장의 온도가 감소하였던 것으로부터 알 수 있다.<sup>9,12,13)</sup> 또한, Pt (111) 전극 위에 증착된 대부분의 SBT 박막은 방향성을 갖지 않는 것으로 보고되었으므로, 저지수 면(low index plane)들의 표면 에너지 차이는 배향 성장에 영향을 주지 않을 것으로 생각된다. 그러나, Sr량이 화학량론적 양보다 부족한 박막의 경우에는 c축 방향에 평행한 방향의 표면에너지가 가능한 여러 결정들(Sr 공공이나, Sr의 Bi에 의한 치환<sup>40)</sup>에 의해서 높아지게 된다. 따라서, c축 방향에 수직한 면의 최소 표면에너지로 인해 Pt (111) 전극 위에서 c축 배향을 갖는 핵생성이 일어나며, c축에 수직한 면에 비해 평행한 면의 결정립 성장속도가 빠르게 된다. 또한, SBT의 a-b축 방향에 비하여 c축 방향으로 더 완전한 배열이 이루어져야 하므로, Bi-layered 구조내의 페로브스카이트 구조를 이루는 이온들이 부족한 경우에 c축 방향의 성장은 a-b 방향의 성장보다 더욱 억제되어진다. 이러한 각 방향의 표면 에너지와 성장속도의 차이에 의한 c축 배향 mechanism을 Fig. 7에 나타내었다. 그리고, 이러한 c축 배향성장은 박막의 Bi량이 증가함에 따라서 더욱 증가하게 된다. 증착 압력의 영향 없이 SBT 박막의 c축 배향도 증가에 미치는 Bi량의 영향을 조사함으로써, 증착 압력 조절에 따른 SBT 박막의 c축 배향성장은 증착 압력에 따른 Bi량의 증가에 의한 것임을 알 수 있었다. 이러한 배향도의 증가에 미치는 Bi량의 역할에 대한 추가적인 연구를 통하여 SBT 박막의 배향성을 이해하고, 결정립 방향에 따른 강유전 특성을 제어할

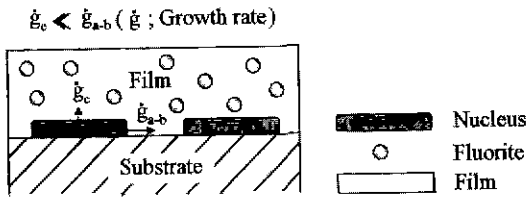


Fig. 7. Schematic representation of the mechanism of the c-axis preferred oriented  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin films with Sr deficient and excess Bi compositions in terms of the growth striving for the minimum surface energy.

수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

r.f. 마그네트론 스퍼터링법으로 SBT 박막을 상온 증착한 후  $800^\circ\text{C}$ 에서 30분간 후열처리하여Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판 위에서도 c축 배향된 SBT 박막을 얻을 수 있었다. 증착 압력이 250에서 300 mTorr로 증가함에 따라서, SBT 박막의 Bi양과 c축 배향도가 증가하였다. 후열처리시 SBT 박막의 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 억제할 경우에 c축 배향도는 증가하였으며, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층을 SBT 박막의 중간에 삽입하고 후열처리한 경우, SBT 박막의 Bi양은 증가하였으나 SBT 박막의 c축 배향이 완전히 사라지고, polycrystalline SBT 박막의 main peak와 함께 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak가 나타났다. 그리고, 후열처리시 SBT 박막의 Bi(또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 휘발을 유발할 경우 c축 배향도는 감소하였다. 증착 압력의 영향 없이 SBT 박막의 c축 배향도 증가에 미치는 Bi양의 영향을 조사함으로써, 증착 압력 조절에 따른 SBT 박막의 c축 배향성장은 증착 압력에 따른 Bi양의 증가에 의한 것임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

1. E. C. Subbarao, "A Family of Ferroelectric Bismuth Compounds," *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 665-676 (1962).
2. S. B. Desu and D. P. Vijay, "C-Axis Oriented Ferroelectric  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{2-x})\text{O}_9$  Thin Films," *Mater. Sci. Eng.* **B32**, 83-88 (1995).
3. S. B. Desu, D. P. Vijay, X. Zhang and B. He, "Oriented Growth of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Ferroelectric Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **69**(12), 1719-1721 (1996).
4. J. H. Cho, S. H. Bang, J. Y. Son and Q. X. Jia, "Control of Epitaxial Growth for  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **72**(6), 665-667 (1998).
5. T. K. Song, J.-K. Lee and H.-J. Jung, "Structural and Ferroelectric Properties of the C-Axis Oriented  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films Deposited by the Radio-Frequency Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **69**(25), 3839-3841 (1996).
6. J.-K. Lee, T. K. Song, T. S. Kim and H.-J. Jung, "Crystal Orientation Dependencies on the Ferroelectric Properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films Fabricated by the R.F. Magnetron Sputtering Technique," *Integrated Ferroelectrics*, **18**, 369-376 (1997).
7. K.-J. Cho, Y. B. Park, S.-H. Lee, H.-J. Jung, J.-K. Lee and J.-W. Park, "Microstructure-Dependent Ferroelectric Properties in  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films Fabricated by the Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A.*, (in press).
8. C. Bae, J.-K. Lee, S.-H. Lee, Y. B. Park and H.-J. Jung, "Role of Abnormal Grain Growth on the Ferroelectric Properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films Fabricated by R.F. Magnetron Sputtering," *Integrated Ferroelectrics*, (accepted).
9. T. C. Chen, T. Li, X. Zhang and S. B. Desu, "Structural Development Studies of  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$  Thin Films," *J. Mater. Res.*, **12**(8), 2165-2174 (1997).
10. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa and K. Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5096-5099 (1995).
11. T. Noguchi, T. Hase and Y. 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).
12. T. C. Chen, T. Li, X. Zhang and S. B. Desu, "The Effect of Excess Bismuth on the Ferroelectric Properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films," *J. Mater. Res.*, **12**(6), 1569-1575 (1997).
13. Y.-B. Park, J.-K. Lee, H.-J. Jung and J.-W. Park, "Effect of Bismuth Composition Control by Forming Heterostructure on the Ferroelectric Properties of  $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_9$  Thin Films," *J. Kor. Ceram.*, (submitted).
14. 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**, 123-131 (1997).
15. T. Hayashi, T. Hara and H. Takahashi, "Preparation and Dielectric Properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films by Sol-Gel Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5900-5903 (1997).
16. T. Hase, T. Noguchi, K. Amanuma and Y. Miyasaka, "Sr Content Dependence of Ferroelectric Properties in  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films," *Integrated Ferroelectrics*, **15**, 127-135 (1997).
17. C. Bae, J.-K. Lee, S.-H. Lee and H.-J. Jung, "Effect of Sr Content on the Oriented Growth of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin Films," *J. Kor. Ceram.*, (accepted).