

PLD Target용 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 의 벌크 특성에 관한 연구

A study on bulk characteristics of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ for PLD target

마석범, 홍현석 (정보통신과), 조권순(연세대학교)

Suk-Bum Mah and Hyeon-Seog Hong (Dept. of Information & Communication)

Kwon-Sun Jo (Y.S.Univ.)

Key words : SBT, PLD(Pulsed Laser Deposition), Ferroelectric properties(강유전체 특성), Dielectric constant(유전율), Remnant polarization(잔류분극)

ABSTRACT : In this paper, composition of Sr/Bi/Ta on $\text{SrBi}_x\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ base ceramics was changed to 1/2.4/2, 1/2.6/2, 1/2.8/2, 1/3/2, 1/3.2/2 with variation of Bi mole ratio and sintering temperature was varied also. Electrical and structural properties were investigated with respect of those variation. Finally target was made with the composition which resulted in good ferroelectric properties and was made into film by PLD process.

Crystal and microscopic structures were changed with variation of volatile Bi mole ratio and appropriate composition in which Bi addition was not beyond limits of acception exhibited good ferroelectric properties. The sintering at low temperature was good for the fabrication of SBT because its electrical properties was deteriorated with raise of sintering temperature.

Tetragonality was maximum value of 4.5348 and the size of grain was maximum value when composition of Sr/Bi/Ta was 1/2.8/2. At that composition, dielectric constant was maximum value of 131.63 at sintering temperature 1000°C and remnant polarization was maximum value of 1.134($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) at 1050°C. Target was fabricated with this composition and was made into film by PLD process. As a result, this film exhibited good ferroelectric properties and appropriate composition and sintering condition for fabrication of PLD target were found through this process.

1. 서 론

강유전체 메모리(memory)는 강유전체 박막의 고속 분극 반전과 그 잔류분극을 이용한 고속 Read/Write가 가능한 불휘발 메모리이다. 또한 저소비 전력, 고집적성, Read/Write 가능회수의 비약적인 향상으로 기존 메모리의 교체뿐 아니라 새로운 분야에서의 시장 개척이 기대된다. 그리고 강유전체 불휘발성 RAM(FRAM)은 자기 메모리와 DRAM(Dynamic RAM)의 장점을 합쳐 놓은 것과 특성을 가지며 전원이 나가도 기억이 지워지지 않는 불휘발성 특성을 가진다는 것이 큰 장점이다. 이렇게 강유전체 메모리가 각광을 받아 실용화 연구가 급속히 진전된 배경에는 강유전체의 성막, 재료기술 발전이 있었다.

강유전체의 성막 기술 중에서 최근에 각광을 받게된 박막 형성 방법 중에서 물리적 증착법인 PLD(Pulsed Laser Deposition)는 20여년 전부터 박막증착에 사용되어 왔으나, 최근에 고온 초전도체, 강유전체 및 세라믹 박막 등이 성공적으로 증착됨으로써 다성분계 박막 증착의 우수한 공정으로 인정받게 되었다⁽¹⁾.

외부 전계에 의해 반전이 가능한 자발분극을 갖고, 전원이 없어져도 기억이 지워지지 않는 장점 등으로 무한한 성장가능성이 있는 강유전체 불휘발성 메모리용 재료로서 지금까지는 Pb계의 박막을 사용하여 왔으나, Pb계의 주 문제점인 피로(fatigue) 현상의 해결이 관건이었다.

그러나 Y1이라 불리웠던 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 의 개발이 진행되어 피로 특성이 우수한 것으로 연구 결과가 나왔다. 이 Y1이라는 독특한 강유전체 재료는 1992년 Symetrix사가 개발하여 전세계적으로 주목을 받기 시작하였다. Symetrix사는 피로특성이 우수한 Y1을 이용하여 테이터 인출/기록 10^{12} 회 이상의 교체 기록 수명을 발표하였으며 최근에는 10^{14} 회에 성공을 이룩하였다. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 는 Bi 층상 구조로서 피로 특성이 우수하며 낮은 항전계, 저 유전율을 갖는다⁽²⁾.

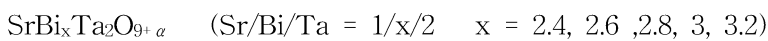
$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 에 대한 최근의 연구에서는 Bi의 과잉 첨가량에 따른 조성비와 소성 조건이 자발 분극 등 강유전체 특성과 유전 특성에 크게 영향을 미친다고 알려졌다. 특히 화학양론적인 조성비에 대한 잔류분극(P_r)이 그레인의 크기와 공공의 존재에 크게 의존하는 것으로 밝혀졌다. PLD 타겟(target)용 세라믹스 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 제법에서 과잉 첨가된 Bi가 소결도중 휘발되는 Bi성분의 손실을 보상하여 Bi결핍상의 석출을 억제하고 액상 소결하여 치밀화를 촉진시키고 강유전체의 중요한 특성인 잔류분극의 크기와 유전특성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다⁽³⁾.

따라서 본 논문은 박막 형성 방법 중에서 우수한 기법인 PLD기법으로 박막 형성을 위한 적당한 타겟 제조를 목표로 하여, Bi의 과잉 첨가량에 따른 조성비의 변화가 박막 형성 전에 타겟의 벌크(bulk)적인 유전특성과 이력곡선 등 전기적 및 구조적 특성 그리고 시편의 소결특성에 미치는 영향을 고찰하여 이에 따라 화학양론적으로 적당한 조성비와 소성온도를 알아보고, 실제로 타겟을 제작하여 PLD기법으로 박막을 형성시켜 벌크특성과 비교하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 Bi 층상 구조의 강유전체인 $\text{SrBi}_x\text{Ta}_2\text{O}_{9+\alpha}$ 계 세라믹스를 선택하여 산화물 혼합법(Mixed Oxide Method)으로 원료 분말을 합성한 후 Bi 첨가량의 조절과 소성온도를 변화시켜 시편을 제작하였으며, 제조된 시편의 잔류분극과 항전계 등 전기적, 구조적 특성을 조사하였다. 또한 적정 조성비와 소성온도로 PLD용 타겟을 제작하여, PLD기법으로 박막을 증착한 후 박막의 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

본 실험에서는 산화물 혼합물을 이용하여 시편을 제조하였으며, 시편의 제조를 위해 선택한 조성은 다음과 같다.



본 조성식을 이용하여 제정수 특성을 측정하기 위해 변수를 Bi의 몰비와 소성온도에 두었다. Table 1.은 Bi의 몰비와 소성온도에 따른 시편의 분류이다.

Table 1. Classification of the specimens according to composition and sintering temperature

Temp. Sr/Bi/Ta	1000°C	1050°C	1100°C
1/2.4/2	S11	S12	S13
1/2.6/2	S21	S22	S23
1/2.8/2	S31	S32	S33
1/3/2	S41	S42	S43
1/3.2/2	S51	S52	S53

시편의 조성에 따른 시료의 정확한 mol%를 구하기 위해 전자 천평을 사용하여 10^{-3} g까지 평량하여 Bi의 몰비를 2.4, 2.6, 2.8, 3, 3.2로 변화시켜, 지르코니아 불밀에서 아세톤을 혼합매체로 24시간 동안 혼합 분쇄 한다. 분쇄 후 오븐 속에서 24시간 유지시켜 건조하였다. 건조가 완료된 시료는 알루미늄 도가니에 넣어 900°C 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 시료는 다시 지르코니아 불밀로 20시간 동안 재분쇄하여 성형 조제 5 wt%의 PVA 수용액을 시료 무게의 5%첨가하여, 고르게 섞은 후 직경 13 mm mould 로 1 ton/cm^2 의 압력으로 가하여 성형하였고, 성형 시편의 성형조제를 600°C 에서 1시간 동안 열처리하여 완전 제거 후, 공기중에서 이중 알루미늄 도가니에 넣어 Bi 분위기속에서 승하강 온도를 300°C/h 로 하여 소성온도별로 3시간 동안 유지하여 소성하였다. 소성이 끝난 시편들은 연마제를 이용하여 1 mm두께로 연마하고 초음파 세척을 하여 건조한 후, 듀폰사 실버 페이스트 #7095를 도포하여 600°C 에서 10분간 열처리하여 전극을 형성하였다. 그 다음 24시간이 경과한 다음 시편의 제특성을 측정하였다.

시편의 조성 변화에 따른 소결성을 판단하기 위해 시편의 공기중에서의 무게와 물속에서의 무게를 측정하여 다음식에 의해 밀도를 구하였다⁽⁴⁾

$$\rho = \frac{M_A}{M_A - M_L} \times \rho' \quad (\text{g/cm}^3) \quad (1)$$

여기서 ρ : 시편의 소결 밀도(g/cm^3), M_A : 시편의 공기 중에서의 무게,
 M_L : 시편의 물속에서의 무게, ρ' : 물의 밀도(g/cm^3)

$\text{SrBi}_x\text{Ta}_2\text{O}_{9+x}$ 계 세라믹스의 조성비와 소성온도에 따른 결정 구조와 격자 상수의 변화를 조사하기 위해 XRD(X-Ray diffraction)를 이용하여 분석하였다. 사용된 X선 회절기는 Philips사의 PM 1825 X-Ray Generator였고, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ 인 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 회절각 $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 사이에서 조사하였다.

조성에 따른 미세구조를 관찰하기 위해 표면이 연마된 시편을 10% HCL용액에 HF가 첨가된 에칭 용액내에서 화학적 에칭을 한 후 광학 현미경으로 관찰하였다.

제작된 시편의 원소들의 조성비를 조사하기 위해 시편을 JEOL JEC-530 Carbon Coater로 carbon 코팅한 후 JOEL JSM-6340F Field Emission Scanning Electron Microscope으로 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 하였다.

일반적으로 강유전체는 조성을 이루는 원소의 양과 종류에 따라 상전이 온도가 변하며, 상전이 온도에서 유전상수의 최고값을 가지는 전형적인 현상을 나타내므로, 온도 변화에 따른 유전상수를 측정하여 상전이 온도를 밝힐 수 있다. 그러므로 강유전체가 상유전체로 전이하는 상전이온도를 찾기위해 온도에 따른 유전상수의 변화를 측정하였다. 유전상수의 온도의존성은 Impedance Analyzer(HP4192A)를 사용하여 100 kHz에서 정전용량 C를 측정하여 다음식으로 계산하였다.

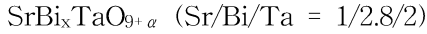
$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}{t} \quad [\text{F}] \quad (2)$$

여기서 ϵ_r : 유전 상수, ϵ_0 : 진공중의 유전상수, t : 시편의 두께, S : 전극 면적

강유전체의 대표적인 특성으로 이력곡선이 있는데, 이력곡선을 통해 측정할 수 있는 잔류분극(P_r) 및 항전계(E_c)를 통해 Bi 몰비의 변화에 따른 결정구조나 미세구조 등의 변화를 규명할 수 있다. RT66A를 이용하여 시편의 P-E 이력 곡선을 관찰하여, 잔류분극과 항전계를 측정 하였다.

적정 조성비로써 산화물 혼합법을 이용하여 타겟을 제작하고 PLD기법으로 박막을 제조하였

다. 실험을 위한 타겟은 여러 조성 중에서 가장 전기적 특성이 우수하게 나오는 아래의 조성으로 제작하였다.



SBT 박막을 제조하기 위한 기판으로는 Pt(1500 Å)/Ti(500 Å)/SiO₂(6000 Å)/Si(p-type)를 사용하였다. 레이저 원으로는 3rd harmonic generator를 이용한 파장 355 nm의 Nd:YAG laser를 사용하여 에너지 밀도 2[J/cm²], 주파수 5[Hz]로 타겟을 ablation하였다. 증착은 기판을 결정화 온도까지 가열한 상태에서 증착을 행하는 in-situ 방법을 사용하였다. 건조된 기판은 증착 챔버 내의 Heating block에 부착시키고 챔버를 10⁻⁵ Torr까지 진공상태를 만든 후 기판을 증착 온도 750°C로 가열하고 증착분위기를 만들기 위해 200 mTorr까지 O₂를 공급한다. 레이저 beam이 정확히 타겟의 표면에 입사되도록 광학장치를 조절하고 타겟과 기판사이의 거리는 5.5 cm로 하여 40분 동안 증착을 하였다. 후열처리(annealing)는 하지 않았다. 이 후, 제작된 SBT박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 XRD(X-Ray diffraction) 관찰을 통하여 결정화 특성 및 미세구조를 관찰하였다.

증착된 SBT박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 진공 증착기를 사용하여 은을 상부 전극으로 형성시켰다. 중요한 강유전체 특성인 이력 곡선을 측정하기 위해 RT66A를 이용하여 항전계 및 잔류분극을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

Fig. 1은 소성온도 1000°C에서 3시간동안 소결한 것으로 Bi 몰비의 증가에 따른 X선 회절 모양을 나타낸 것이다. SrBi_xTa₂O_{9+α}는 다결정질의 구조로서, (115)면의 피크가 주 피크인데, 모든 조성에서 뚜렷한 (115)면의 피크를 나타내고 있어서, 결정화가 잘되었고 다결정질의 상(polycrystalline phase)으로 구성되었다는 것을 보여 주고 있다⁽⁵⁾. Sr/Bi/Ta 조성비 1/2.8/2에서 Bi를 더 첨가함에 따라 pyrochlore상이 점점 증가하여 Sr/Bi/Ta 조성비 1/3.2/2에서 최고 피크를 나타내고 있다. 또한 조성비 1/2.4/2에서도 pyrochlore상이 크게 나타난 것으로 보아 페로브스카이트 상의 조성과 비교하여 Bi의 부족과 이상 과잉이 pyrochlore상을 생성토록 한 것 같다.

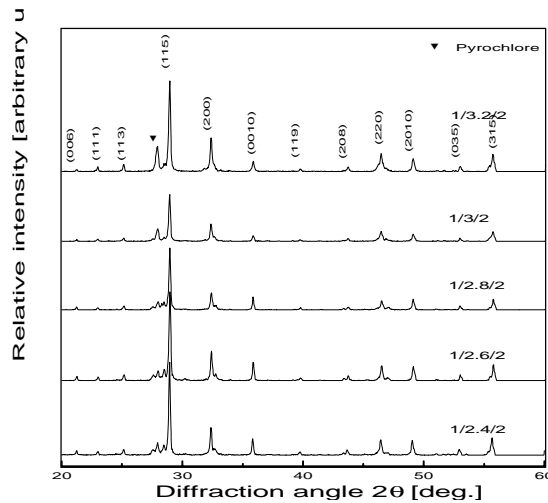


Fig. 1 XRD Patterns with excess Bi amount

X선 회절 분석 결과는 Table 2.에 나타내었다. Bi 몰비를 증가시킬 때 결정구조의 정방성 (tetragonality)은 증가하다가 Sr/Bi/Ta 조성비 1/2.8/2에서 4.5348로 최대치를 갖고 그 이상 증가시에는 감소하는 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 Bi 40 mol%가 과잉첨가에 따른 고용 한계라고 생각된다. 또한 pyrochlore상 피크의 성장 경향과 비교하여도 일치하며, Bi 과잉 첨가시 격자 상수의 변화는 SBT의 조성비의 변화가 격자상수(crystal lattice)에 영향을 미친다는 보고⁽⁶⁾와도 일치한다.

Table 2. X-Ray Diffraction Analysis with excess Bi amount

Sample Number	Lattice Parameter		c/a	Unit cell Volume(\AA^3)
	a(\AA)	c(\AA)		
S11 (1/2.4/2)	5.5311	25.0667	4.5319	766.8660
S21 (1/2.6/2)	5.5291	25.0763	4.5348	766.5178
S31 (1/2.8/2)	5.5299	25.0768	4.5348	766.8548
S41 (1/3/2)	5.5349	25.0419	4.5244	767.1675
S51 (1/3.2/2)	5.5332	25.0811	4.5328	767.8816

Fig. 2는 Sr/Bi/Ta 조성비 1/2.8/2를 하소 온도를 달리하여 소성온도 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 소결한 것이다. 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소한 시편은 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 하소한 시편에 비해 pyrochlore상의 피크가 더 크고, 정방성이 낮으며, 측정 결과 이력 곡선 등의 전기적 특성도 나쁜 것으로 나타나 페로브스카이트 결정의 생성을 위해서는 900 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 하소를 해야 함을 알 수가 있었다.

Fig. 3은 Sr/Bi/Ta 조성비 1/2.8/2의 소성온도 변화에 따른 X선 회절 모양이며 Table 3.은 분석 결과이다. 소성온도에 대한 각 면의 피크에 대한 변화는 거의 없으나 결정구조의 정방성이 소성온도가 높아질수록 감소했다. 이는 휘발성이 심한 Bi가 높은 소성온도에서 휘발이 많이 되었기 때문인 것으로 보인다.

Table 3. X-Ray Diffraction Analysis according to the sintering temperature

Sample Number	Lattice Parameter		c/a	Unit cell Volume(\AA^3)
	a(\AA)	c(\AA)		
S31 (1000 $^{\circ}\text{C}$)	5.5299	25.0768	4.5348	766.8548
S32 (1050 $^{\circ}\text{C}$)	5.5291	25.0736	4.5348	766.5178
S33 (1100 $^{\circ}\text{C}$)	5.5279	25.0624	4.5338	765.8409

Fig. 4는 소성온도와 Bi 몰비의 변화에 따른 밀도의 변화를 나타낸 것으로 소결성이 Bi의 조성비와 조성비와 소성온도에 영향을 받는 것을 알 수가 있다. 전 조성에서 시편의 밀도는 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 치밀화(densification)가 이루어져 밀도가 높게 나타나고, Bi의 조성비가 증가함에 따라 밀도는 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보인다. 소성온도는 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 조성비는 1/2.8/2에서 8.3814(g/cm^3)이라는 최대 밀도를 얻었다. 1050 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 1/3/2조성에서 7.7845(g/cm^3)라는 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 첨가된 Bi에 의해 형성된 액상이 소결과정 중 치밀화를 촉진

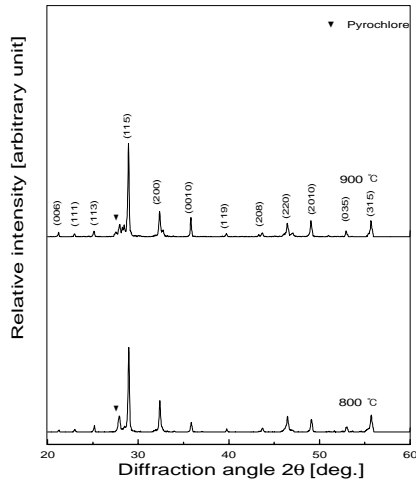


Fig. 2 XRD patterns according to the calcining temperature

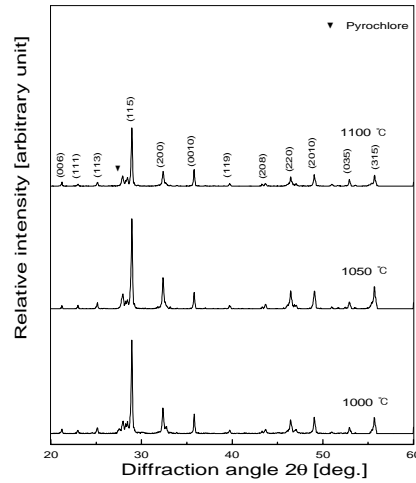


Fig. 3 XRD Patterns according to the sintering temperature

진시킨 것으로 생각되며, 30 mol%이하의 Bi 첨가에서는 Bi의 휘발이 심화되어 생긴 공공으로 인해서, 50 mol%이상의 Bi 첨가에서는 고용 한계 이상의 과잉 첨가로 인해 치밀한 소결체 형성이 되지 못하여 밀도의 저하가 생긴 것으로 생각된다. 소성온도의 경우도 온도가 높아짐에 따라 낮은 온도에서 휘발되는 Bi의 휘발정도가 심해서 공공 등의 결핍으로 인해 밀도가 점점 낮게 나오는 것으로 생각된다.

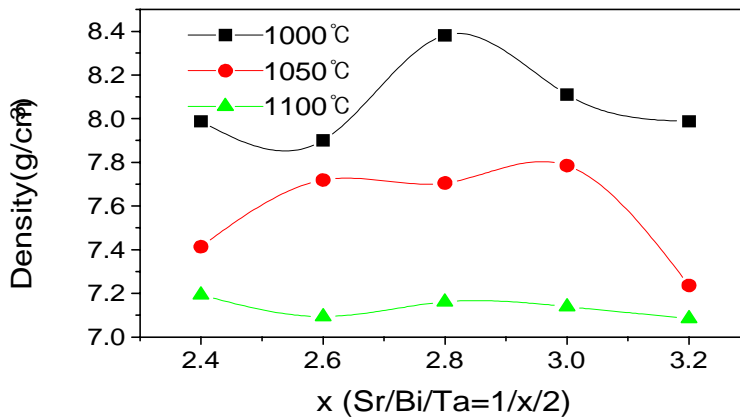
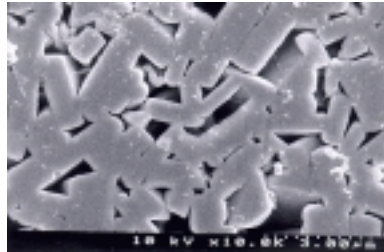


Fig. 4 Variation of density with excess Bi amount

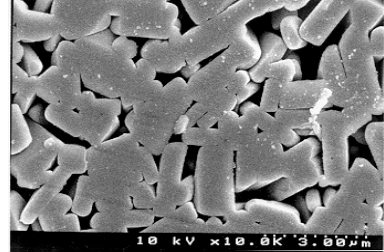
Fig. 5와 Fig. 6은 Bi 첨가량과 소성온도에 따른 미세구조의 변화를 보기 위해 광학 현미경으로 촬영한 결과를 나타낸 것으로, 길쭉한 주상 구조와 막대기 모양 구조의 그래인을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 5에서는 Bi 몰비 증가로 인해 1/2.8/2 조성까지는 그래인의 크기가 증가하다가 그 이상 몰비의 증가시에는 감소하는 것으로 나타났다. 40 mol%이하의 Bi 첨가로 인해서는 소결 도중 형성된 액상이 그래인의 성장을 도와준 것으로 볼 수 있으며, 40 mol%이상의 Bi 첨가시에는 고용한계를 넘는 Bi가 그래인의 경계에 편석되어 그래인의 성장을 억제한 것으로 생각된다.

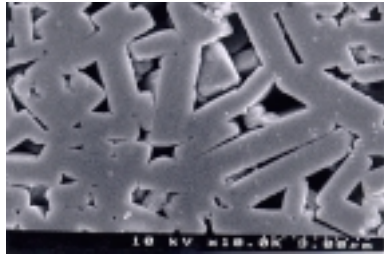
Fig. 6에서는 소성온도의 증가에 따라 그레인의 크기가 증가하는 것을 알 수가 있다. 이는 소성온도가 증가함에 따라 그레인의 성장에 필요한 에너지가 열로 공급되었기 때문이라 생각 된다. 또한 소성온도가 증가할수록 그레인의 크기의 균일성과 동일성이 향상되는 것을 알 수가 있다.



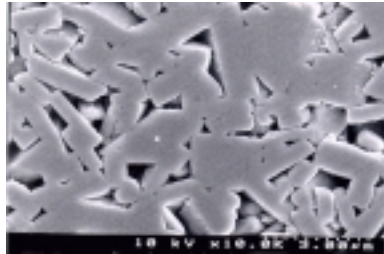
(a) 1/2.4/2 (Sr/Bi/Ta)



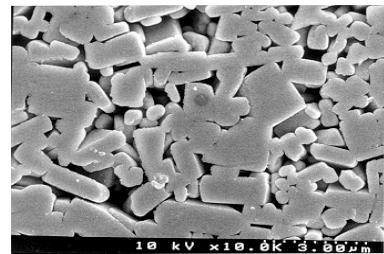
(b) 1/2.6/2



(c) 1/2.8/2

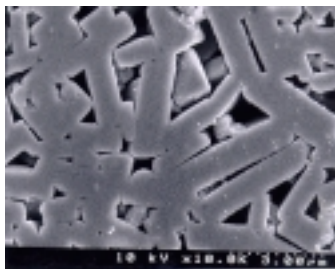


(d) 1/3/2

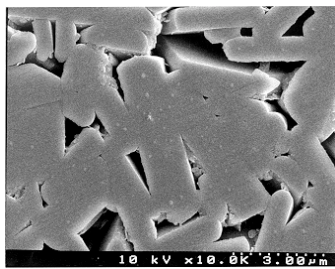


(e) 1/3.2/2

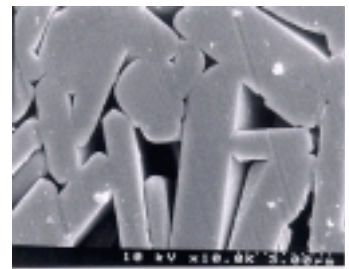
Fig. 5 Microscopic structures with excess Bi amount



(a) 1000°C



(b) 1050°C



(c) 1100°C

Fig. 6 Microscopic structures according to the sintering temperature

Table 4에서는 1/2.6/2와 1/2.8/2 조성의 시편에 대한 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과이다. 두 시편의 소성 조건은 1100°C, 3시간이다. 1/2.6/2 조성의 Bi 휘발량은 4.48%이고 1/2.8/2 조성의 Bi 휘발량은 6.69%로서 모두 Bi 휘발된 비율이 높으며 1/2.8/2 조성의 Bi 휘발 비율이 더 높았다. 또한 두 조성이 10 mol%의 Bi 첨가량의 차이로 만들었으나 제조된 시편의 Bi 비율의 차이는 0.7%정도로 차이가 적었다. 이것으로 보아 SBT 세라믹스의 제조에서는 Bi의 휘발이 심하며 특히 고온에서 그 정도가 심하다는 것을 알 수 있었다.

Table 4. EDS analysis of 1/2.8/2 and 1/2.6/2 specimens

	1/2.8/2 specimen		1/2.6/2 specimen	
	starting atomic%	atomic% of specimen	starting atomic%	atomic% of specimen
Sr	17.86	20.37	17.24	20.17
Ta	35.71	35.28	34.48	34.78
Bi	46.43	44.35	48.28	45.05

3.2 유전 특성

본 절에서는 각 시편의 조성비의 변화 및 소성온도에 따른 유전상수와 상전이 온도 그리고 이력곡선의 변화를 관찰하여 세라믹스 내에서 미세구조의 변화가 유전특성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

Fig. 7은 Bi가 첨가된 시편에 대한 온도에 따른 유전상수의 변화이다. 온도가 상승함에 따라 유전율이 완만하게 상승하다가 상전이 온도(T_C)부근에서 급격히 상승하고, 그 이상의 온도에서는 감소하는 Curie-Weiss법칙을 따르는 강유전체 특성을 나타내고 있다. $Sr_2Ta_2O_7$ 의 상전이 온도는 $-80^\circ C$ 이고, Bi가 결합된 $SrBi_2Ta_2O_9$ 의 상전이 온도는 벌크에서는 $335^\circ C$ 로 알려져 있는데, Bi와의 결합이 상전이온도를 높이는 역할을 하였다고 볼 수 있다⁽⁷⁾. 그림에서 알 수 있듯이 Bi가 첨가됨에 따라 상전이 온도가 고온으로 이동하는 것을 볼 수가 있다. 또한 상전이 온도에서의 유전상수는 1/2.8/2 조성에서 제일 높게 나타났다.

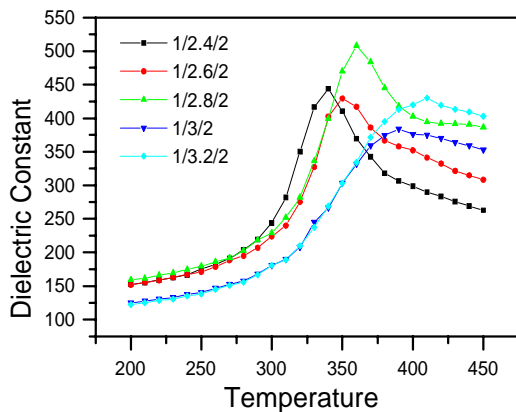


Fig. 7 Temperature dependence of dielectric constant with excess Bi amount

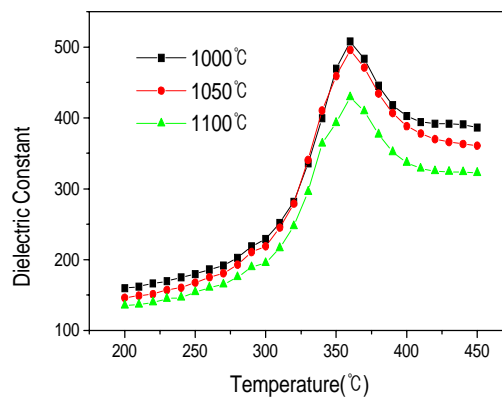


Fig. 8 Temperature dependence of dielectric constant according to the sintering temperature

Fig. 8은 소성온도에 따른 유전상수의 온도 의존성인데 소성온도의 변화에 대해 상전이 온도는 변하지 않았다. 그리고 상전이 온도에서의 유전상수는 1000℃ 소성온도에서 최고값을 가진다. 이로써 Fig. 7과 8에서 알 수 있듯이 Bi 첨가에 의한 조성비의 변화에 따라 상전이 온도는 변하지만, 같은 조성비에 대한 소성온도의 변화는 상전이 온도에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Fig. 9는 제조된 시편의 상온에서의 유전상수로 각 소성온도 모두 Bi 조성비가 2.8일 때 최대값을 가지며 소성온도가 낮을수록 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 Bi 몰비 2.8미만에서는 Bi 부족으로 인한 결핍으로, 2.8을 초과해서는 과잉 Bi로 인한 이상의 형성으로 치밀화가 적절히 진행되지 못하여 유전특성이 저하되는 것으로 판단된다. 또한 유전상수의 경향이 그레인 크기의 변화 경향과 일치하는데 이것으로 보아 Bi 20~40 mol% 첨가시 그레인 크기가 증가하고 그레인 경계 volume이 감소하면서, 이에 따라 큰 유전율의 그레인은 그레인 경계 내에 존재하는 낮은 유전율의 2차상(impurities, excess Bi)의 영향을 덜 받게 되어 그레인 크기의 증가에 따라 유전상수의 증가가 일어난다고 사료된다. 40 mol%를 초과하여 Bi를 첨가할 때에는 그레인의 크기가 감소함에 따라 유전상수도 감소하였다. 그리고 낮은 온도에서 휘발되는 Bi로 인해 소성온도가 높아 질수록 Bi의 휘발이 심화되는데⁽⁸⁾, 따라서 소성온도가 높아짐에 따라 Bi의 결핍으로 유전상수가 저하되는 것 같다.

Fig. 10은 각 소성온도별 Bi 몰비 변화에 따른 유전손실 값을 나타낸 것이다. 상온에서의 유전상수의 특성과 유사한 경향을 보이고 있다. 각 소성온도 모두 1/2.8/2 조성에서 최대치를 가지고 각 최대치는 소성온도가 증가시 감소하는 경향성을 보이며, 소성온도 1000℃와 Bi 몰비 2.8에서 0.03이라는 최대치를 갖는다.

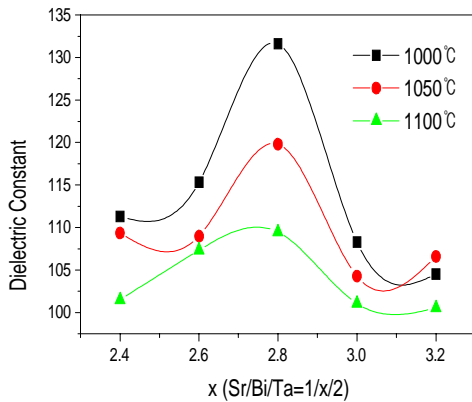


Fig. 9 Variations of dielectric constant at room temperature

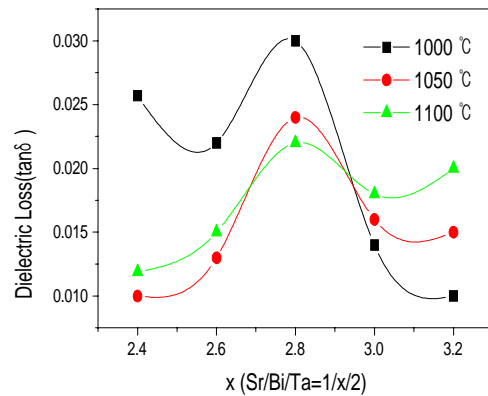


Fig. 10 Variations of dielectric loss at room temperature

Fig. 11은 유전상수의 온도의존성과 마찬가지로 전형적인 강유전체의 특성인 이력곡선(hysteresis)를 측정된 것으로, Bi 몰비 2.6에서 점점 이력곡선의 모양을 갖추어 가다가 몰비 2.8에서 뚜렷히 이력곡선의 모양을 갖게 되며 Bi 몰비가 3과 3.2로 증가하면서 이력곡선의 전형성이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이로써 Sr/Bi/Ta의 조성비가 1/2.8/2일 때 화학양론적으로 양호하여 뚜렷한 강유전체 특성이 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 1/2.8/2 조성의 시편을 소성온도 1000℃, 1050℃, 1100℃ 세단계로 나누어 소결한

것으로 1050℃에서 가장 큰 값의 잔류분극을, 1100℃에서 가장 큰 항전계를 갖는 것을 알 수 있다. 이로써 1/2.8/2 조성은 소성온도를 달리해도 뚜렷한 강유전체 이력특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 13과 Fig. 14는 소성온도와 Bi 몰비의 변화에 따른 잔류분극과 항전계의 값을 나타낸 것으로, 유전상수의 특성과 유사한 경향을 보이고 있다. 잔류분극은 모든 소성온도에서 조성비 1/2.8/2에서 최고치를 이루고 있는데, 이것으로 보아 Bi 몰비가 2.8일 때 화학양론적으로 적당한 조성비를 이루며, 이는 유전상수의 특성과 유사하며 그레인 크기의 변화 경향과도 유사하다. 또한 1/2.8/2 조성 중 1050℃에서 1.134($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)라는 최대치를 가지는데, 이것은 1050℃에서 치밀하게 소결되면서 적절히 이루어진 그레인의 성장이 그 이유라고 생각된다. 항전계도 마찬가지로 Bi 몰비 2.8 부근에서 최대 피크치를 가지며, 소성온도가 올라 가면서 증가하는 경향을 보이고 있다. 최대 항전계는 조성비 1/2.8/2와 1100℃에서 17.89(kV/cm)이다.

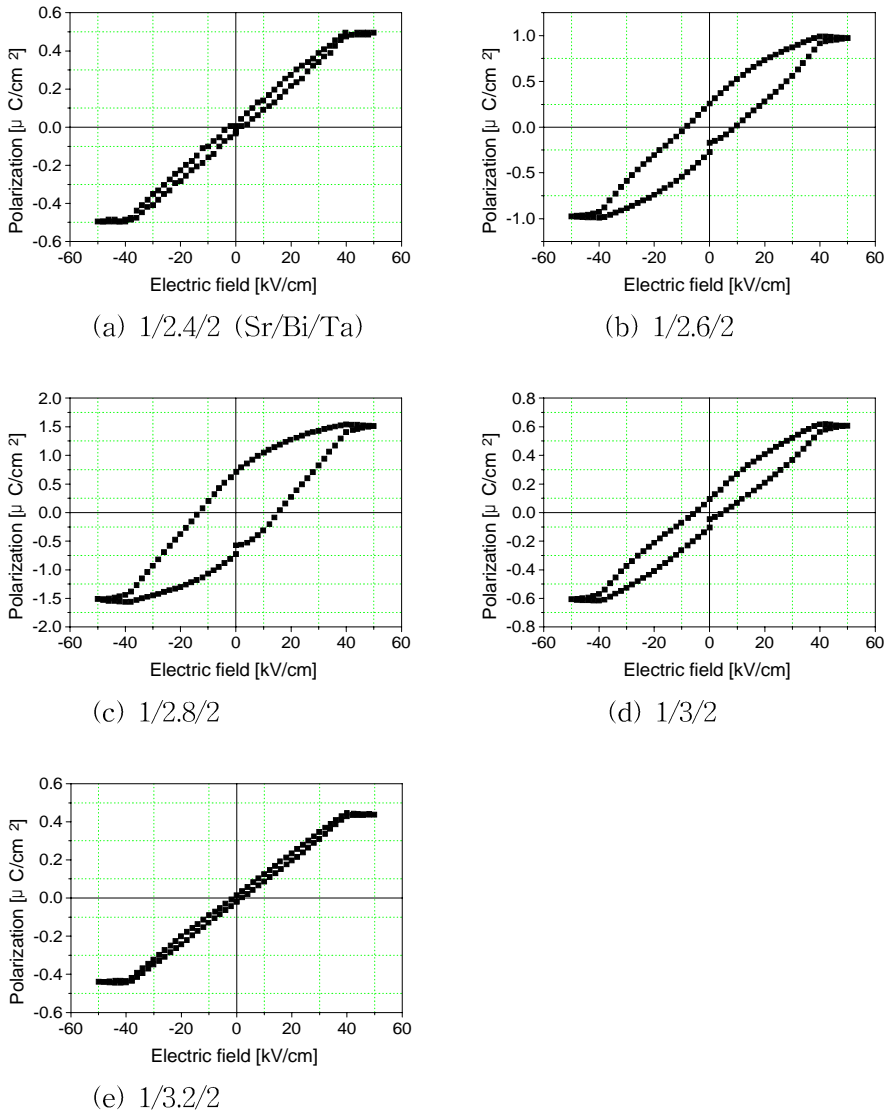


Fig. 11 Hysteresis loop with excess Bi amount

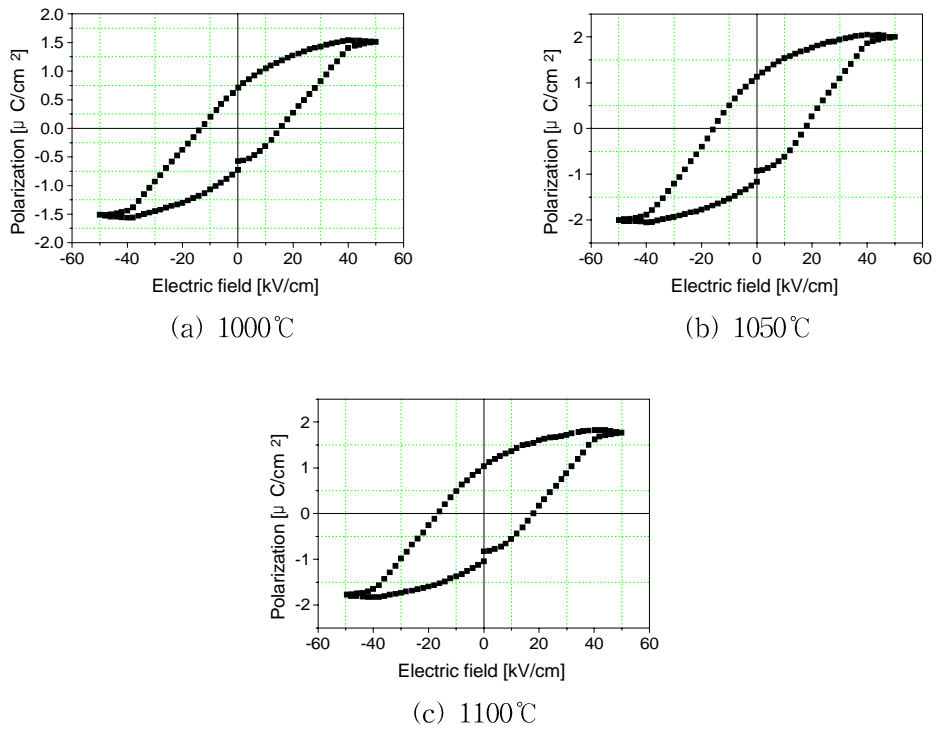


Fig. 12 Hysteresis loop according to the sintering temperature

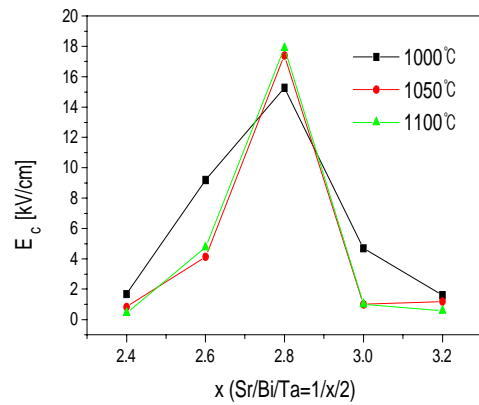
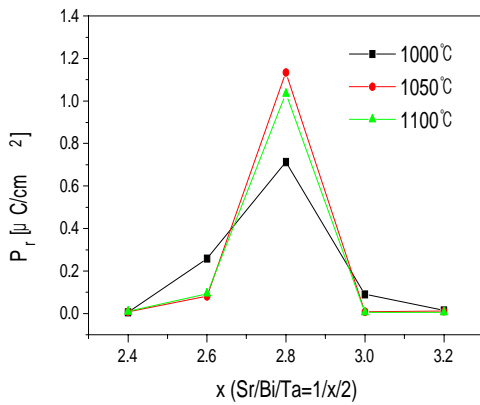


Fig. 13 Variation of Remnant Polarization(P_r)

Fig. 14 Variation of Coercive Field(E_c)

3.3 박막특성

각 벌크 시편의 여러 특성을 검토한 결과, 여러 조성 중 특성이 우수한 Sr/Bi/Ta=1/2.8/2 조성을 택하여 소성 조건 1000°C, 3시간으로 타겟을 제작하여, PLD(Pulsed Laser Deposition)기법으로 박막을 형성한 후 벌크와의 구조적, 전기적 특성을 비교하기 위해 XRD(X-Ray diffraction)분석과 이력곡선을 조사하여 벌크 상의 특성이 박막 증착 후 어떻게 변화하는지를 고찰하고자 한다.

먼저, 유전상수를 비교해 보면 벌크상에서는 131.63인데 반해, 박막의 유전상수는 225.89로서 벌크보다 증가하였다.

Fig. 15는 1/2.8/2 조성의 벌크와 박막의 이력곡선을 비교한 것이다. 두 시편 모두 양호한 강유전체 특성을 보이고 있는데, 잔류분극은 비슷하나 항전계는 박막이 더 큰 것으로 나타났다.

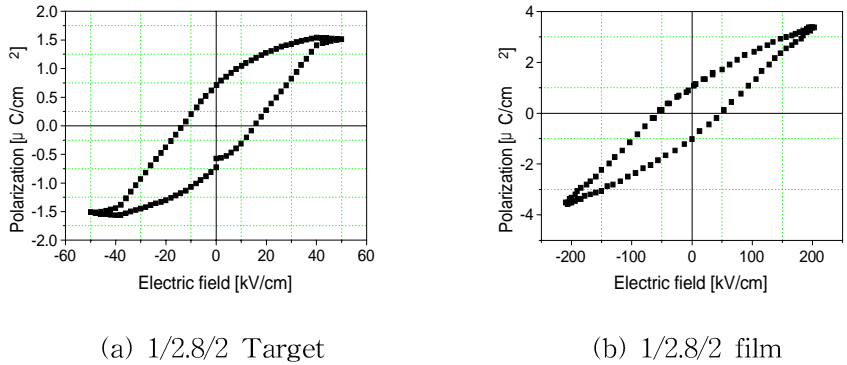


Fig. 15 Hysteresis loop of 1/2.8/2 film

Fig. 16은 결정화 정도를 알아 보기 위해 XRD분석을 하여 벌크와 박막 두 시편의 X-선 회절 모양을 비교한 것으로, 약간의 피크들이 차이를 보이나 주 피크인 (115)면은 뚜렷히 피크치를 가지므로 박막의 다결정결화는 어느 정도 이루어진 것으로 보인다.

이것으로 보아 1/2.8/2조성의 박막이 벌크상의 전기적 특성을 그대로 나타내며 앞으로 박막 증착에 대한 연구가 더 진행된다면 더 우수한 강유전 특성을 보일수 있다고 조사되었다.

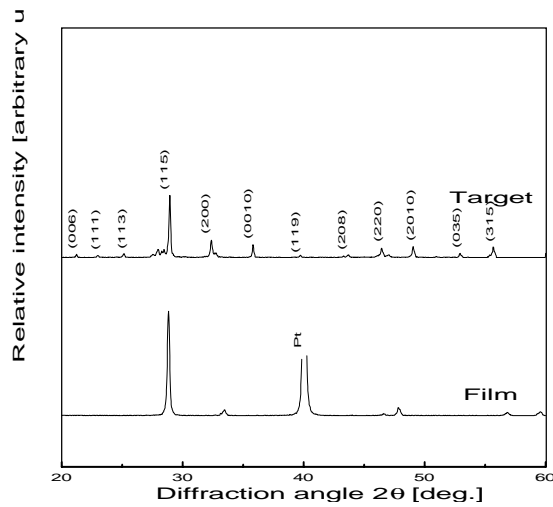


Fig. 16 XRD Patterns of 1/2.8/2 film

4. 결론

본 논문에서는 $\text{SrBi}_x\text{Ta}_2\text{O}_{9+\alpha}$ 계 세라믹스에 대하여 Bi 몰비를 달리하여 Sr/Bi/Ta의 조성비를 1/2.4/2, 1/2.6/2, 1/2.8/2, 1/3/2, 1/3.2/2로 변화시키고, 소성온도를 달리하여 그에 따른 전기적, 구조적 특성을 조사하고 최종적으로 강유전적 특성이 우수한 조성을 선택하여 타겟을 제작하고 PLD(Pulsed laser deposition)기법으로 박막을 증착한 후 벌크와 박막과의 특성을 비교하여 강유전 박막제조용 타겟으로의 적용성을 조사하였다.

SrBi_xTa₂O_{9+α}계 세라믹스에서 Bi 몰비가 증가함에 따라 결정구조는 정방성이 증가하다가 1/2.8/2조성에서 최대치 4.5348를 갖고 다시 감소하였고, 소성온도를 증가시킴에 따라 정방성이 감소하였다. SrBi_xTa₂O_{9+α}계 세라믹스에서 Bi 몰비 변화에 따른 그레인 크기를 측정된 결과 조성비 1/2.8/2에서 그레인의 크기가 가장 크며 그 조성에서 잔류분극과 유전상수와 같은 유전 특성이 가장 좋았다.

EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석 결과, 1100℃로 소성한 1/2.8/2조성에서 Bi 휘발량은 6.69%로서 Bi의 휘발이 크게 일어났으며 높은 소성온도에서 휘발정도가 심한 것을 알 수 있었다.

Bi 몰비의 변화에 대한 유전상수의 변화는 그레인의 크기 및 결정 구조의 정방성의 경향성과 유사하며 상온에서의 유전상수는 소결온도 1000℃인 시편에서 대체로 큰 값을 나타냈으며, 그 소결온도에서 Bi 몰비가 2.8일 때 131.63이라는 최대 유전상수를 얻었다.

이력곡선(hysteresis)은 1/2.8/2 조성에서 강유전성이 가장 뚜렷히 나타났으며, 조성에서 소성온도 1050℃일 때 잔류분극이 1.134($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)로서 가장 높았고, 이는 미세구조의 경향성과도 유사하다. 항전계는 1/2.8/2 조성과 소성온도 1100℃에서 17.89(kV/cm)라는 최대값을 가졌다.

1/2.8/2 조성의 박막과 벌크를 비교해 본 결과 유전상수는 벌크가 131.63이고 박막이 225.89로서 박막이 높게 나왔고 이력곡선의 비교는 잔류분극은 비슷하나 항전계는 박막이 더 큰 것으로 조사되었으며, XRD(X-Ray Diffraction) 분석 결과 박막의 결정화는 어느 정도 이루어진 것으로 조사되었다.

위의 결과로부터 SrBi_xTa₂O_{9+α}계 세라믹스에 대해 Bi 몰비를 달리하여 조성비를 변화시켜 본 결과 1/2.8/2 조성에서 강유전 특성이 가장 우수한 것으로 나왔으며 특히 그 조성에서 소성온도 1050℃에서 잔류 분극의 크기가 가장 큰 것으로 나타났다. 이로써 1/2.8/2조성으로 1050℃에서 소결한 SBT 세라믹스가 FRAM용 박막 증착을 위한 PLD용 타겟으로 적당한 것으로 조사되었다.

참고문헌

- (1) 이상렬, 1996, "펄스 레이저 증착법의 원리와 응용", 전기학회지, 제45권, pp. 17.
- (2) Paz de Araujo, C. A., Cuchiaro, J. D., Scott, M. C. and Mc Millan, L. D., 1993, International Patent Publication Number WO 93/12542
- (3) Takchiro Noguchi, Takashi Hase and Yoichi Miyasaka, 1996, "Analysis of the Dependence of Ferroelectric Properties of Strontium Bismuth Tantalate(SBT) Thin Films on the Composition and Process Temperature", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.35.
- (4) N. A. Pratten, 1981, "Review : The Precise Measurement of the Density of Small Samples", *J. Mat. Sci.*, Vol.16, pp.1737-1747.
- (5) Yasuyuki Ito, Maho Ushikubo, Seiichi Yokoyama, Hironori Matsunaga, Tsutomu Atsuki, Tadashi Yonezawa and Katsumi Ogi, 1996, "New Low Temperature Processing of Sol-Gel SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.35, pp.4925-4929.
- (6) Takehiro noguchi, Takashi Hase, and Yoichi Miyasaka, 1997, "Temperature Dependence of Ferroelectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.17, pp.57-65.
- (7) B. Jaffe, W. R. Cook, Jr., and H. Jaffe, 1971, Piezoelectric Ceramic, *Academic Press*, New York, pp.224-229.
- (8) Koji Watanabe, Masachiro Tanaka, Nicolas Nagel, Kenji Katori, Masataka Sugiyama, Hisayoshi Yamoto, and Hajime Yagi, 1997, "Development of a New Annealing Process to allow New Top electrode Materials for SrBi₂Ta₂O₉ Capacitors", *Integrated Ferroelectrics*, Vol.17, pp.451-460.