

Ar⁺ 이온 충격이 MOD 법에 의해 제조된 SrBi₂Ta₂O₉ 박막의 화학 상태에 미치는 영향

박윤백 · 조광준 · 이문근 · 허 성 · 이태권 · 김호정 · 민경열 · 이순영 · 김일욱
현대 전자 주식회사 메모리 연구소
(2000년 8월 28일 접수)

Influence of Ar⁺ ion Bombardment on the Chemical States of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films Fabricated by Metal-Organic Decomposition

Yoon-Baek Park, Kwang-Jun Cho, Moon-Keun Lee, Sung Heo, Tae-Kwon Lee, Ho-Joung Kim, Kyung-Youl Min, Sun-Young Lee and Yil-Wook Kim

Memory R & D Division, Hyundai Electronics Industries Co., Ltd., Ichon, 467-701, Korea
(Received August 28, 2000)

초 록

(Bi₂O₂)²⁺ 층 사이에 두 개의 Ta-O 팔면체로 연결된 Bi 계의 층상 페로브스카이트 구조인 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) 박막을 XPS를 이용하여 깊이별 화학 상태 변화를 분석하였다. 아르곤 이온으로 SBT 박막을 식각하면, SBT 박막의 각 구성물들은 가속 Ar⁺ 이온의 에너지에 따라 변화한다. SBT 각 구성물 중 Sr 3d의 화학 상태는 Ar⁺ 이온의 에너지변화에 따라 근소하게 변화한다. 반면에, Ta 4f와 Bi 4f의 화학 상태 변화는 인가되는 Ar⁺ 이온 에너지에 확실하게 의존한다. 특히, Bi 4f는 Sr과 Ta에 비해 낮은 Ar⁺ 이온 에너지에서도 Bi-O의 화학 상태가 금속 Bi 화학 상태로 현저하게 변화한다. 이러한 SBT 박막의 화학 상태 변화는 산소 원자의 선택적인 식각 때문에 발생하며 선택적인 식각은 SBT 박막내에서 각 구성물과 산소간의 질량 차이와 각 구성물의 열적 안정성에 의존함을 알 수 있다.

ABSTRACT

The SrBi₂Ta₂O₉ (SBT) thin film, which belongs to a Bi-layered perovskite structure where double Ta-O octahedron layers are sandwiched between (Bi₂O₂)²⁺ layers, was analyzed to characterize chemical states using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) during depth-profiling analysis. When sputter etching was performed on the SBT film by Ar⁺ ion bombardment, the chemical states of constituents in the SBT film were changed as a function of the applied Ar⁺ ion-beam energy. Among the constituents of the SBT film, the Sr 3d peak was changed slightly by the change of Ar⁺ ion-beam energies. On the other hand, the changes of Ta 4f and Bi 4f peaks obviously depended on the applied Ar⁺ ion-beam energies. In particular, the Bi 4f peak was changed dramatically from Bi-O states to Bi metallic states by the lower Ar⁺ ion-beam energies than in the cases of Sr and Ta. This change of chemical states of the SBT film resulted from the preferential sputtering of oxygen atoms. Following our present study, preferential sputtering of oxygen atoms was found to depend on the thermal stability and mass difference between oxygen and each constituent within the SBT film.

Key words : Ar⁺ Ion, Bombardment, SrBi₂Ta₂O₉, Ferroelectric, Perovskite structure, Chemical states

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 (La,Sr)CoO₃ (LSCO)와 같은 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 SrBi₂Ta₂O₉ (SBT)박막은 Pt 전극을 사용하여도 10¹² 반복 횟수까지 피로 현상이 나타나지 않으며, 낮은 누설 전류와 높은 보유력 특성을 갖는다.^{4,6)}

Bi 계의 층상 페로브스카이트 구조의 재료 중 대표적인 물질인 SBT는 (Bi₂O₂)²⁺층 사이에 자발분극에 기여하는 Sr TaO₃ 조성을 갖는 perovskite-like unit가 c 축 결정 방향으로 적층되어 있는 구조를 가지고 있다.⁷⁾ 따라서 pseudo-tetragonal lattice의 dipole interaction이 (Bi₂O₂)²⁺ 층에 의해 방해되기 때문에 (Bi₂O₂)²⁺ 층에 평행한 방향으로 자발 분극이 크지만, 수직인 방향으로 작은 분극이 발생된다. 또한, Bi₂O₂ 층은 순수한 전기 전하 (electrical charges)를 가

지므로 SBT와 전극 계면에서의 공간 전하 (space charge) 를 보상하는 역할을 한다.⁸⁾ 그러므로 SBT를 이루고 있는 구성물 (constituents)의 함량과 화학 상태 (chemical state) 및 SBT/전극 계면에서의 화학 상태는 SBT의 강 유전 특성에 주요한 영향을 미친다.

일반적으로 화학 상태 분석에 주로 이용되는 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)도 산화막의 깊이별 화학 상태 분석이 용이하지 않다. 왜냐 하면, Ar⁺ 이온으로 산화막을 식각하면 Oxygen 원자가 선택적으로 식각 되어 산화 상태가 변화하기 때문이다. 이런 예로써 BiTiO₃,⁸⁾ Ta₂O₅,⁹⁾ 및 SrTiO₃¹⁰⁾와 같은 산화막은 Ar⁺ 이온을 이용하여 식각 시 산소 원자가 선택적으로 식각 되어 산화막이 산소 결핍 층으로 변화하기 때문에 박막의 화학 상태를 정확하게 분석하는 것은 어렵다고 보고하고 있다. SBT 박막의 경우에도 Park 등¹¹⁾의 보고에 의하면 SBT 박막을 Ar⁺ 이온으로 식각하면 Bi의 화학 상태가 산화 상태에서 원소 상태로 변화한다고 보고하고 있다. 그러므로, XPS 분석에서 깊이별 조성 및 화학 상태 분석은 Ar⁺ 이온으로 식각 시 표면이 변화하기 때문에 부정확하다. 따라서, 이러한 현상은 SBT 박막의 정확한 물성 평가에 대한 문제점으로 대두된다.

본 연구에서는 Ar⁺ 이온의 가속 에너지 변화에 따른 SBT 박막의 화학 물성 (chemical property) 변화 유·무 및 화학 상태 변화 시 Ar⁺ 이온의 가속 전압 (충격량) 의존성에 대해 평가하였으며 SBT 박막 구성물들의 화학 물성 변화 요인에 대해서 고찰하였다.

2. 실험 방법

SrBi₂Ta₂O₉ 박막은 metal organic decomposition (MOD) 용액을 이용하여 spin-on법으로 Pt(200 nm)/Ti(50 nm)/SiO₂ (100 nm)/Sub-Si 구조를 갖는 기판 위에 증착한 후, 산소 분위기에서 725°C의 온도로 30 초간 rapid thermal processing (RTP) 처리를 하였다. 또한, SBT 박막의 각 구성물들의 안정한 산화 상태 형성과 결정화를 향상시키기 위해서 산소 분위기에서 800°C의 열처리 온도로 60 분간 열처리를 실시하였다. 강 유전 특성을 평가하기 위해서 제조된 SBT 위에 dc magnetron sputter 방법을 이용하여 상부 Pt 전극을 증착하였으며 100 μm×100 μm의 크기를 갖는 캐패시터 구조를 형성하기 위해서 전형적인 patterning 공정과 식각 공정을 차례로 실시하였다. 최종적으로 식각 시 발생하는 SBT 캐패시터의 손상을 회복시키기 위해서 산소분위기에서 800°C 온도로 열처리를 실시하였다.

SBT 박막의 물리적인 특성 및 화학적인 특성을 평가하기 위해서 아래의 분석을 실시하였다. SBT 박막의 결정 구조와 상 변화는 X-ray diffractometer (XRD)로 평가하였고 SBT 박막의 조성은 Auger Electron Spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Rutherford Backscattering

Spectrometry (RBS) 및 Inductively Coupled plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)로 분석하였으며 SBT 박막 각 구성물들의 화학 상태를 Quantum 2000 (PHI社)과 ESCALAB-220i (VG社)를 이용하여 SBT 박막의 깊이와 인가되는 Ar⁺ 이온 에너지의 함수로 평가하였다

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 산소 분위기에서 725°C로 30 초간 RTP 처리를 한 SBT와 RTP 처리 후 800°C의 온도에서 60 분간 후속 열 처리한 SBT 박막의 결정상 변화를 나타낸다. 725°C에서 RTP 처리한 SBT는 Fig. 1(a)와 (b)에 나타난 바와 같이 비스무스 결핍 상인 pyrochlore 상^{12,13)}의 형성은 관찰되지 않았으며 (115)와 (200) 면으로 성장된 다결정상이 관찰된다. 완전한 결정화가 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 반면에, RTP 처리 후 산소 분위기에서 800°C의 온도로 60 분간 후속 열 처리를 한 SBT는 Fig. 1 (c)와 Fig. 1 (d)에 나타난 바와 같이 (115)와 (200) 면으로 완전히 성장된 다결정상이 관찰된다.

Fig. 2는 완전한 다 결정상을 형성한 Pt(200 nm)/SBT (240 nm)/Pt(200 nm) 캐패시터의 강 유전 특성을 나타낸다. Pt/SBT/Pt 캐패시터의 잔류 분극 값 (2Pr)과 인가 전압 (2Vc)은 각각 12.22 μC/cm², 1.15 V로, 1 Mbit의 비휘발성

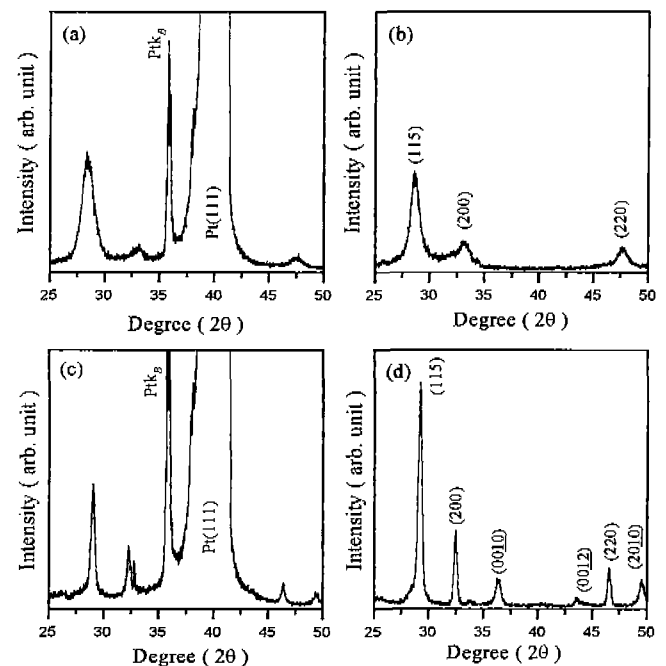


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates, followed by rapid thermal processing at 725°C for 30 s in O₂ ((a) and (b)) and then furnace annealing at 800°C for 60 min in O₂ ((c) and (d)). Here, (a) and (c) are normal-angle scans (2θ) and (b) and (d) are low-angle scans (θ/2θ).

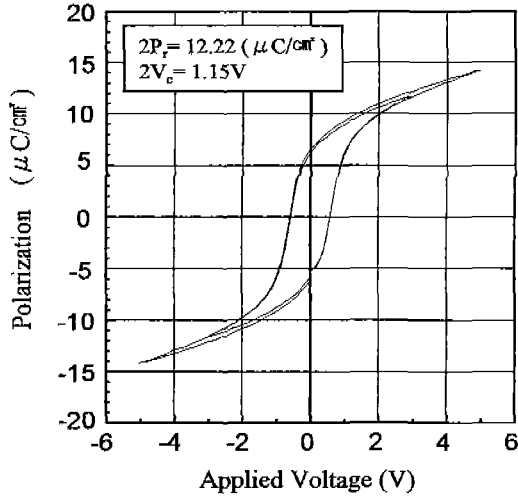


Fig. 2. P-V hysteresis loops of SBT capacitor deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates, followed by rapid thermal processing at 725°C and then furnace annealing at 800°C for 60 min in O₂.

메모리 (Nonvolatile Ferroelectric Random Access Memory, (NVFRAM)) 에서 요구되는 잔류 분극 값인 10 μC/cm² (인가전압 3 V 이하)¹⁴⁾ 보다 큰 잔류 분극 값 (12.22 μC/cm²) 이 1.15 V의 낮은 인가 전압에서 나타난다.

SrBi₂Ta₂O₉의 강 유전 특성과 결정 구조 결과로 SBT 박막의 각 구성물질들의 조성을 평가해 보면, Bi의 함량은 화학 양론 비 (stoichiometric, =2)이거나 다소 과잉으로, Sr은 화학 양론 비 (stoichiometric, =1)이거나 다소 결핍된 조성으로 평가되어¹¹⁾ SBT 박막의 정확한 조성을 평가하기 위해서 AES, XPS 및 RBS 분석 등과 같은 다양한 분석을 실시하

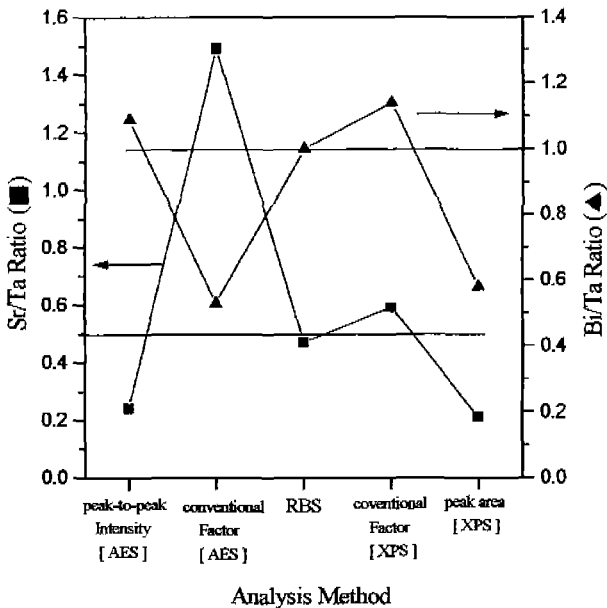


Fig. 3. Composition of SBT films analyzed by various analytical techniques.

Table 1. Thermodynamic Properties of Metals and Oxides

	T _{M.P.} (°C)	T _{B.P.} (°C)	-ΔH ₂₉₈	S ₂₉₈
Sr	770	1375		
Bi	271	1564		
Ta	3015	5370		
SrO	2430	3000	592.3	55.5
Bi ₂ O ₃	825	1890	570.7	151.6
Ta ₂ O ₅	1785	2227	2047.3	143.2

였다. Fig. 3은 800°C에서 후속 열 처리를 한 SBT 박막을 각 분석 장비를 이용하여 분석한 조성을 나타낸다. 여기서 각 구성물질들의 조성은 SBT 박막의 중간 부분 (half point of the SBT film)에서 Sr과 Bi의 함량을 Ta으로 나눈 비로 평가하였다. 각 구성물질들의 조성 비교 시 Sr/Ta과 Bi/Ta의 비를 이용한 것은 Ta이 Sr과 Bi에 비해서 Table 1에 나타난 바와 같이 원소 상태 (elemental states) 혹은 산화 상태의 화합물에 관계없이 열적 안정성이 가장 우수하기 때문이다.

SBT 박막의 조성 분석은 AES 분석의 경우에는 Auger peak의 peak-to-peak intensity와 장비 회사 (Perkin Elmer社)에서 제공하는 상용 인자 (Relative Sensitivity Factor, R.S.F.)를, XPS 분석의 경우에는 Photoelectron의 peak area와 장비 회사 (VG社)에서 제공하는 상용 인자를 각각 이용하였다. 두 분석 장비로 분석된 SBT의 조성은 앞에서 XRD의 결정 구조와 강 유전 특성 결과로 평가한 조성과는 큰 차이를 나타낸다. 이러한 차이는 Auger와 photoelectron의 yield, 탈출 심도 (escape depth)와 Ar⁺ 이온으로 식각 시 성분 변화에 따른 knock-in effect 차이 등과 같은 분석

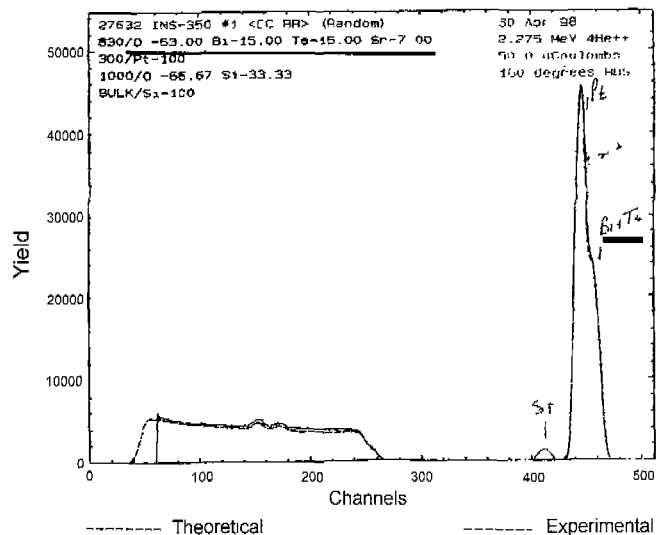


Fig. 4. RBS spectra of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates, followed by rapid thermal processing at 725°C and then furnace annealing at 800°C for 60 min in O₂.

Table 2. Composition of SBT Thin Films Analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)

	μg	Mole/g	Mole	Mole Fraction	Stoichiometric ratio	A.C. %
Sr	186.0	87.62	2.12	0.18	0.96	6.72
Bi	1060.0	208.98	5.07	0.44	2.29	16.05
Ta	803.0	180.95	4.44	0.38	2.00	14.04
O					9.00 (assumption)	63.19

상 나타나는 결함에 의해서 발생되는 것으로 사료된다. 뿐만 아니라, 이러한 조성에서는 SBT의 결정 구조 및 강 유 전 특성이 나타나지 않는다. RBS 분석에 의해서 정량화 된 SBT의 조성도 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 Bi와 Ta의 겹침 및 SBT 박막의 하부층인 Pt의 Matrix 효과 때문에 정확한 조성을 분석할 수 없다. 이러한 SBT 박막의 각 구성물에 대한 조성 정확도를 향상시키기 위해서 ICP-AES 분석을 실시하였다. SBT 박막의 각 구성물에 대한 ICP-AES의 감도 한계는 각각 0.075 (=Sr), 30.0 (=Bi), 30.0 μg/l (=Ta)이며 조성 분석 결과는 Sr, Bi, Ta에 대해 각각 186.0, 1060.0, 803.0 μg/l이다. 이들 조성 분석 결과를 원자 농도 %로 전환하면, 다결정상을 갖는 SBT 각 구성물들의 조성은 Sr은 6.72 A.C.%, Bi는 16.05 A.C.%, Ta은 14.04 A.C.%이며 일련의 과정을 Table 2에 나타내었다. ICP-AES로 분석된 조성은 SBT의 전기적 특성과 결정 구조 결과로부터 평가된 조성 결과와도¹¹⁾ 잘 일치된다.

Fig. 5는 725°C에서 20 초간 RTP 처리만 한 SBT와 RTP 처리 후 800°C에서 후속 열처리를 한 SBT 박막을 3.5 keV의 Ar⁺ 이온으로 0.2 분 간격으로 식각하면서 분석한 Bi 4f XPS spectra이다. RTP 처리만 한 SBT 박막의 경우에는 Fig. 5 (a)에 나타낸 바와 같이 Ar⁺ 이온으로 식각하기 전의 Bi 4f_{5/2}와 Bi 4f_{7/2}의 결합 에너지는 각각 164.3 eV와 159.0 eV를 나타낸다. 이 결합 에너지 값은 SBT의 Bi 화학 상태가 Bi₂O₃와 유사함을 나타낸다. 그러나, Ar⁺ 이온으로 SBT를 50 Å 정도 식각하면 Bi의 화학 상태는 Bi-O 상태에서 금속 Bi 상태로 변화한다. 또한 Ar⁺ 이온으로 100 Å/min의 식각 속도로 순차적으로 식각하면서 관찰한 깊이별 SBT의 Bi 화학 상태는 금속상태의 Bi 이지 만 결합 에너지는 다소 증가하는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 SBT 박막의 불 충분한 산화 (oxidation) 때문에 일어나는 것으로 평가되며 Fig. 1 (a)와 (b)에 나타난 바와 같이 완전한 페로브스카이트 구조를 형성하지 않은 SBT의 결정 구조가 이를 뒷받침해준다. RTP 처리 후 800°C에서 후속 열 처리를 한 SBT 박막의 경우에는 Ar⁺ 이온으로 식각하기 전의 Bi 4f_{5/2}와 Bi 4f_{7/2}의 결합 에너지는 각각 164.8 eV와 159.6 eV로, RTP 처리만 SBT 보다 다소 높은 결합 에너지를 나타내지만 Bi의 화학 상태는 Bi₂O₃와 유사하다. 반면에, Ar⁺ 이온으로 SBT를 50 Å 정도 식각하면 Bi 4f_{7/2}의 결합 에너지는 159.6 eV에서 157.6 eV로,

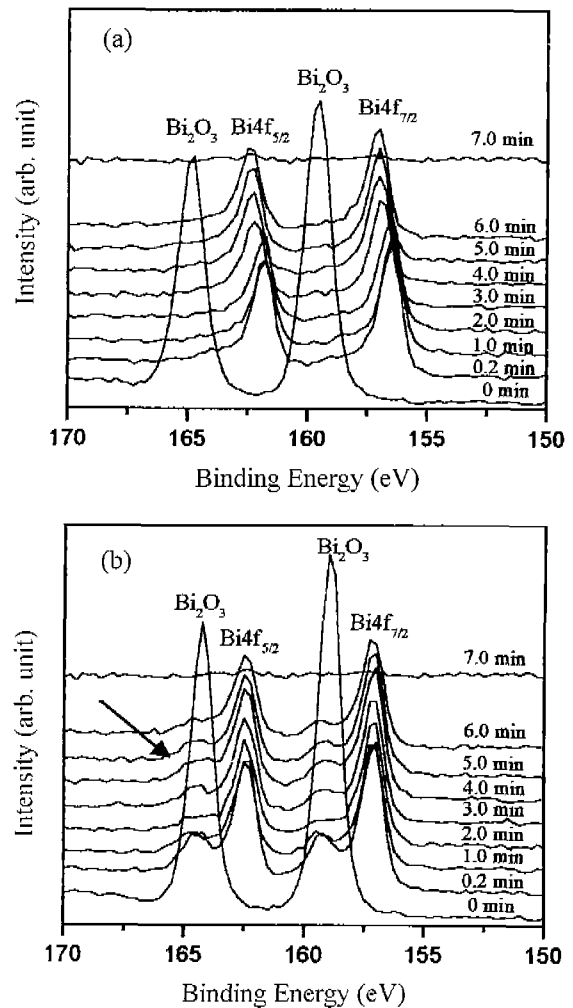


Fig. 5. XPS spectra of Bi 4f of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates, followed by rapid thermal processing at 725°C for 30 s in O₂ as a function of sputtering time. (a) Before furnace annealing, and (b) after furnace annealing at 800°C for 60 min in O₂.

즉 Bi의 화학 상태가 Bi₂O₃ 상태에서 금속 상태의 Bi로 변화한다. Oishi 등¹⁵⁾과 W. Wu 등¹⁶⁾에 의하면 Ar⁺ 이온으로 식각 시 SBT 박막의 내부로 들어감에 따라 SBT 박막의 구성물인 Bi의 화학 상태가 산화 상태에서 금속 상태로 변하는 것은 SBT 박막의 불 충분한 산화에 기인한다고 보고하고 있다. 반면에, Park 등⁸⁾에서는 Ar⁺ 이온으로 식각 시

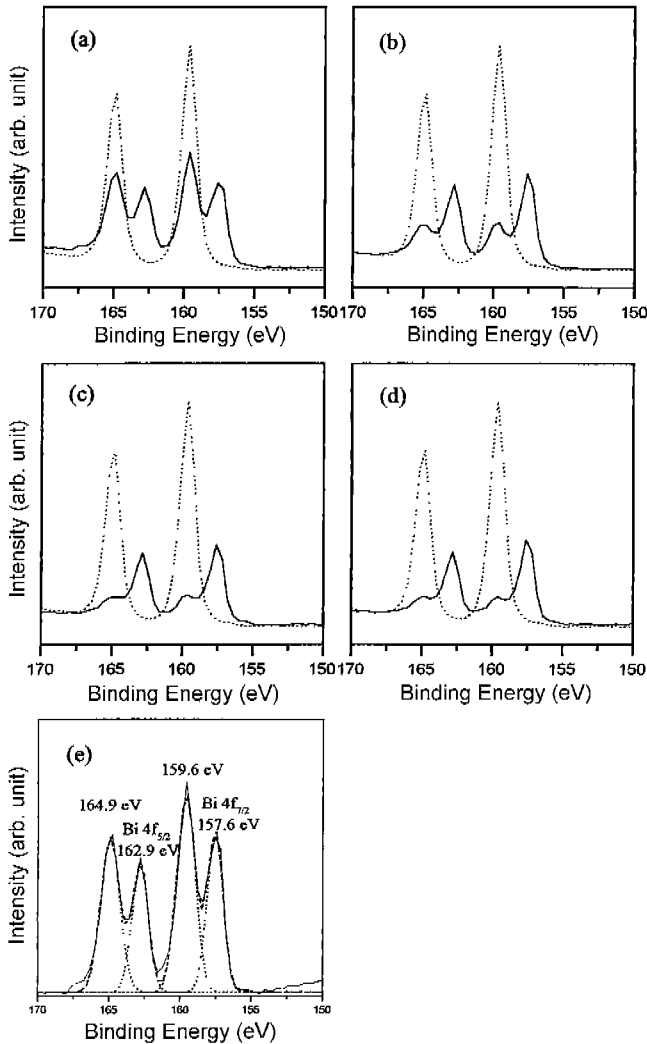


Fig. 6. XPS spectra of Bi 4f of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates, followed by rapid thermal processing at 725°C and then furnace annealing at 800°C for 60 min in O₂, as a function of Ar⁺ ion-beam energies. (Dotted line: before sputtering; solid line: after sputtering) (a) 1 keV, (b) 2 keV, (c) 3 keV, (d) 4 keV, and (e) decomposition of the Bi 4f at 1 keV.

산화 상태인 Bi가 금속 상태인 Bi로 화학 상태가 변하는 것은 식각 공정 중 산소의 해리와 Bi-O 결합 깨짐에 의해서 일어난다고 보고하고 있다.

Ar⁺ 이온에 의한 식각 과정 중 SBT 박막의 Bi 화학 상태가 변화하는 이유를 규명하기 위해서 RTP 처리 후 800°C에서 후속 열처리를 한 SBT 박막을 1 keV에서 4 keV로 Ar⁺ 이온 에너지를 변화 시키면서 분석한 Bi 4f XPS spectra를 Fig. 6에 나타내었다. Ar⁺ 이온 에너지가 증가함에 따라 Bi₂O₃ 상태를 의미하는 159.6 eV의 peak intensity는 현저하게 감소하며 금속 상태의 Bi를 의미하는 157.6 eV의 peak intensity는 뚜렷한 차이가 없다. 결론적으로 산

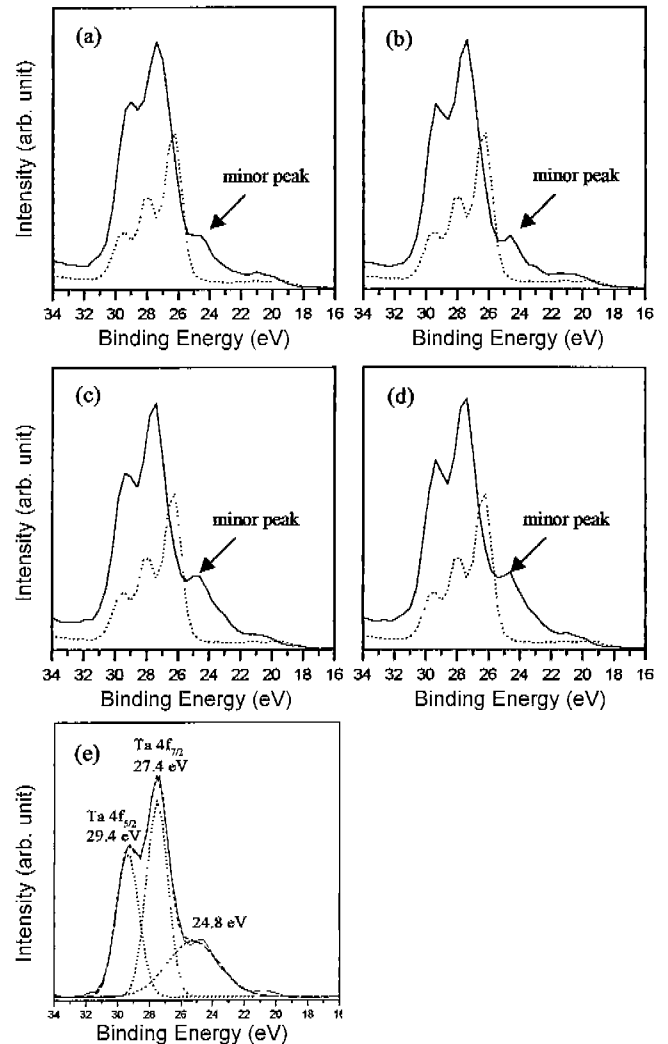


Fig. 7. XPS spectra of Ta 4f of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates, followed by rapid thermal processing at 725°C and then furnace annealing at 800°C for 60 min in O₂, as a function of Ar⁺ ion-beam energies. (Dotted line: before sputtering; solid line: after sputtering) (a) 1 keV, (b) 2 keV, (c) 3 keV, (d) 4 keV, and (e) decomposition of the Ta 4f at 1 keV.

화 상태의 Bi가 원소 상태의 Bi로 화학 상태가 변화하는 것은 Ar⁺ 이온 에너지에 의존함을 알 수 있다. 즉, energetic Ar⁺ 이온 충격은 SBT의 구성물인 Bi 화학 상태 변화의 요인이 된다.

Fig. 7은 RTP 처리 후 800°C에서 후속 열처리 한 SBT 박막의 Ta를 1 keV에서 4 keV로 Ar⁺ 이온 에너지를 변화 시키면서 관찰한 Ta 4f XPS spectra이다. Ar⁺ 이온으로 식각 하기전의 Ta 4f_{5/2}와 Ta 4f_{7/2}의 결합에너지는 각각 27.8 eV와 26.2 eV를 나타낸다. 반면에, Ar⁺ 이온으로 SBT 박막의 표면을 식각하면, Ta 4f의 결합 에너지는 다소 높은 쪽으로 이동한다. 이러한 거동은 Ar⁺ 이온 에너지의

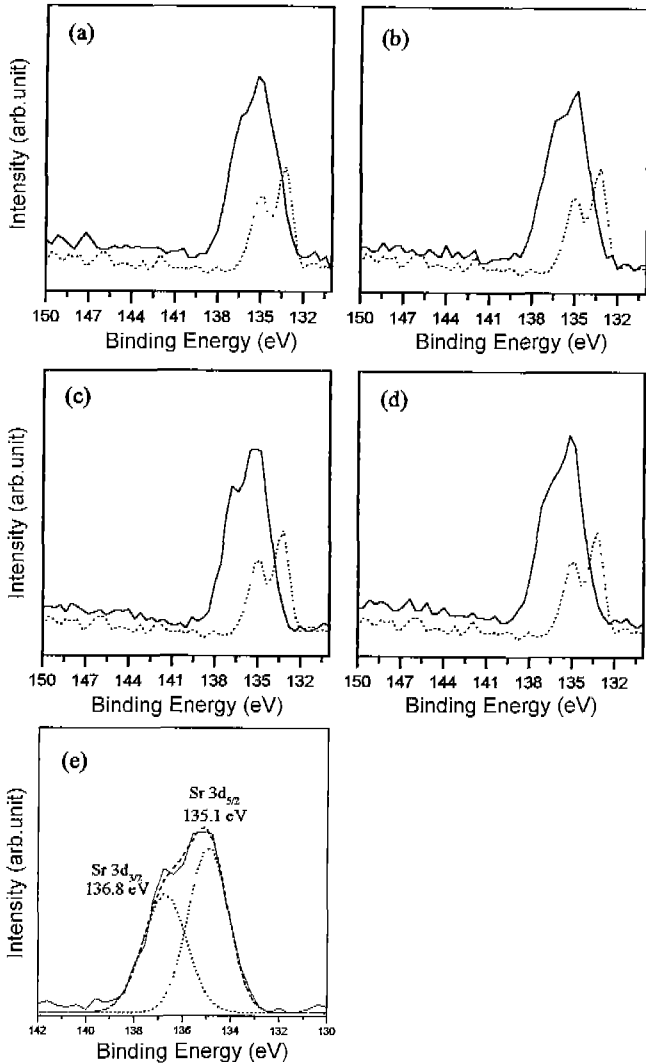


Fig. 8. XPS spectra of Sr 3d of SBT thin films deposited on Pt/TiO₂/SiO₂/Si substrates, followed by rapid thermal processing at 725°C and then furnace annealing at 800°C for 60 min in O₂, as a function of Ar⁺ ion-beam energies. (Dotted line: before sputtering; solid line: after sputtering) (a) 1 keV, (b) 2 keV, (c) 3 keV, (d) 4 keV, and (e) decomposition of the Sr 3d at 1 keV.

변화에 관계없이 일정하게 관찰된다. 즉, 27.4 eV에서 관찰되는 Ta 4f_{7/2}의 결합 에너지와 peak intensity는 큰 변화가 없지만, 24.8 eV의 낮은 결합 에너지에서 minor peak가 나타난다. 이러한 낮은 결합 에너지에서 나타나는 Ta 4f

는 산소 원자의 선택적인 식각 (preferential sputtering)에 기인하여 발생하는 것으로 판단된다. 또한 Ar⁺ 이온으로 표면 식각 후 나타난 Ta 4f_{7/2}의 결합 에너지인 27.4 eV는 금속 Ta 4f_{7/2} (=21.9 eV)와 Ta₂O₅ 4f_{7/2} (=26.7 eV)의 결합에너지와 일치하지 않는다. 그러므로 SBT 구성물인 Ta은 Ta₂O₅의 Ta 보다도 높은 결합 에너지를 갖는다.

Fig. 8은 Ar⁺ 이온 에너지를 1 keV에서 4 keV로 변화시키면서 분석한 SBT 박막의 Sr 3d XPS spectra이다. Ar⁺ 이온으로 식각 하기전의 Sr 3d 3/2와 Sr 3d 5/2의 결합 에너지는 각각 134.8 eV와 133.2 eV를 나타낸다. 반면에, Ar⁺ 이온으로 SBT 박막을 식각하면 Sr 3d의 결합 에너지는 135.1 eV로 다소 높은 쪽으로 이동하며 다른 minor peak는 관찰되지 않으며 금속 Sr 3d 5/2 (=134.3 eV)과 SrO 3d 5/2(=135.3 eV)와 일치하지 않는다. 이러한 거동은 Ar⁺ 이온 에너지 변화에 관계없이 동일하게 관찰된다. 따라서, Sr의 화학 상태는 Ar⁺ 이온 에너지 변화에 따라 변화하지 않음을 알 수 있다. Ar⁺ 이온의 충격 시 Sr 3d의 화학 상태 미 변화는 SrTiO₃ 박막의 Sr 3d에서도 관찰된다.¹⁰⁾

Ar⁺ 이온의 에너지 변화에 따른 Bi 4f, Ta 4f 및 Sr 3d의 결합 에너지 및 intensity 변화 결과를 종합해 볼 때 페로브스카이트 SrTa₂O₇ 층의 산소 이온이 Bi₂O₂ 층의 산소 이온보다 Ar⁺ 이온의 충격에 더 안정적이고 SBT의 구성물들의 화학 상태는 금속 상태 또는 산화 상태와는 다소 다름을 알 수 있다. Ar⁺ 이온으로 식각 시 나타나는 SBT 구성물들의 화학 상태 변화는 Table 3에 나타난 SBT 구성물들의 열역학적 특성과 질량 비 (=M_{metal}/M_{oxygen})로 설명할 수 있다. 일반적으로, 선택적 식각은 열역학적 특성이 낮을수록, 산화막에서의 각 구성물과 산소와의 질량 차이가 클수록 쉽게 일어난다. 이러한 설명은 현재의 실험 결과에 잘 일치된다. 그러므로 Ar⁺ 이온으로 식각 시 나타나는 SBT의 Bi 환원은 SBT 박막의 고유한 특성이 아니라 식각 과정 시 나타나는 분석 결함임을 알 수 있다.

4. 결 론

Ar⁺ 이온 에너지 변화에 따른 SBT (SrBi₂Ta₂O₉)의 화학 상태 변화에 대해서 고찰하였다. SBT 박막의 구성물 중 Sr 3d는 Ar⁺ 이온의 에너지 변화에 따른 화학 상태의 변화가 뚜렷하지 않다. 그러나, Ta 4f와 Bi 4f의 화학 상태는 인가되는 Ar⁺ 이온의 에너지 의존한다. 특히, Bi의 경우에는 Sr

Table 3. Thermodynamic Properties and Mass Ratio between Oxygen and Each Constituent of SBT Thin Films

	T M.P.(°C)	T B.P.(°C)	M _{assmetal} /M _{assoxygen}	Binding energy (after sputtering)
Sr	770	1375	5.48	Increasing (Oxide Oxide)
Ta	3015	5370	11.31	Increasing (Oxide Oxide) [appeared minor peak of metal]
Bi	271	1564	13.06	Decreasing (Oxide Metal)

과 Ta 보다 낮은 Ar^+ 이온 에너지에서도 Bi-O의 상태가 금속성 Bi로 현저하게 변화한다. 이러한 SBT 박막 구성물들의 화학 상태 변화는 산소 원자의 선택적인 식각에 기인한다. 뿐만 아니라, 산소 원자의 선택적인 식각은 SBT 박막 내의 각 구성물과 산소와의 질량 차이 및 열역학적 특성 값에 의존함을 알 수 있다.

REFERENCES

1. D. Dimos, H. N. Al-Shareef, W. L. Warren and B. A. Tuttle, *J. Appl. Phys.*, **80**(3), 1682-1687 (1996).
2. K. Amanuma, T. Hase and Y. Miyasaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5211-5214 (1994).
3. H. Maiwa, N. Ichinose and K. Okazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5240-5243 (1994).
4. S. B. Desu and T. Li, *Mater. Sci. and Eng.*, **B34**, L4-L8 (1995).
5. S. B. Desu and D. P. Vijay, *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, *Nature* **374**, 627-629 (1995).
7. E. C. Subbarao, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 665-676 (1962).
8. B. -H. Park, S.-J. Hyun, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, H. -D. Kim, T. H. Kim and W. Jo, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(13), 1907 (1999).
9. D. -W. Moon and K. -J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(24), 3094 (1993).
10. K. -J. Kim, D. -W. Moon, S. H. Nam, W. J. Lee and H. G. Kim, *Surf. Interface. Anal.*, **23**, 851 (1995).
11. Y. -B. Park, J. -K. Lee, H. -J. Jung and J. - W. Park, *J. Mater. Res.*, **14**(7), 2986 (1999).
12. M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, B. A. Hernandez, C. D. Buchheit and M. O. Eatough, *J. Mater. Res.*, **11**(9), 2282-2286 (1996).
13. M. A. Rodriguez, T. J. Boyle, C. D. Buchheit, R. G. Tissot, C. A. Drewien, B. A. Hernandez and M. O. Eatough, *Integrated Ferroelectrics*, **14**, 201-210 (1997).
14. T. Sumi, ISSCC Digest of Technical Papers, 70 (1995).
15. Y. Oishi, Y. Matsumuro and M. Okuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5896 (1997).
16. W. Wu, K. Fumoto, Y. Oishi, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5141 (1995).