

이온빔 스퍼터링법으로 제조된 SBN박막의 특성

SBN Thin films Prepared by Ion Beam Sputtering method

이동근, 장재훈, 이희영
(Dong Gun Lee, Jae-Hoon Jang, Hee Young Lee)

Abstract

Ferroelectric $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) thin films were prepared by the Ion Beam Sputtering method. Deposit onto Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates. The deposited thin films were heat-treated for crystallization. Microstructure and crystallization behavior were examined using FE-SEM, XRD. Ferroelectric hysteresis were measured. The measured remanent polarization and coercive field values were $38 \mu C/cm^2$ and $120kV/cm$, respectively.

Key Words : SBN, Ion Beam Sputter depostion(IBSD), Thin film

1. 서 론

강유전체물질인 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0.25 \leq x \leq 0.75$) (이하 SBN) 은 tetragonal 형 tungstenbronze (이하 TTb) 형 구조를 가지고 있으며 아울러 다양한 소자로 사용이 가능하다. 이러한 강유전체 박막은 압전성을 이용한 micro-sensor, micro-actuator 등의 MEMS 소자, 초전특성을 이용한 적외선 센서, 광학특성을 이용한 광스위치, 공간광변조기 등 그 응용분야에 있어 전자산업에 미치는 파급효과가 대단히 크다.^{(주1),(주2)}

최근, 집적소자의 발전에 따라 박막의 제조방법에 대한 연구가 많이 되고 있다. C-축 배향된 tungsten bronze 형 SBN thin film 은 pyroelectric, photorefractive 그리고 electro-optic application 에 이용이 가능하다고 생각이 든다.^{(주3),(주4)}

TTb는 산소팔면체를 기본단위로 해서 이것이 다양한 형태로 결합한다. 그림 1에서 보면 두 개의 A1, 네 개의 A2, 네 개의 C, 두 개의 B1, 여덟 개의 B2 site 그리고 30개의 산소로 이루어져 있으며 그 식은 $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ 으로 나타낼 수 있다. A1, A2, C, B1, B2 site 는 서로 다른 양이온으로 부분적으로 또는 완전히 채워질 수 있다. Niobate 나 tantalate 의 경우 B1 과 B2 site는 Nb^{5+} 나 Ta^{5+} 을 채워지고, A1, A2, C site 들은 알칼리토금속이나 알칼리 금속으로 채워진다. 또한, A1, A2, C site가 양이온으로 채워지는 양에 따라 $Ba_xSr_{5(1-x)}Nb_{10}O_{30}$ (SBN) 이나 $Pb_xBa_{(1-x)}Nb_2O_6$ (PBN) 와 같이 6개의 A site 중 5개만 채워져 있는 것과 $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ 과 같이 모든 A1 site 와 A2 site 는 채워져 있지만 C site 는 채워져 있지 않은 것, 마지막으로 $K_6Li_{14}Nb_{10}O_{30}$ 과 같이 A1, A2, C site 가 모두 채워져 있는 것으로 구분할 수 있다.^{(주5),(주6)}

영남대학교 재료금속공학과
(경북 경산시 대동,
Fax: 053-811-4133
E-mail : mezon@yumail.ac.kr)

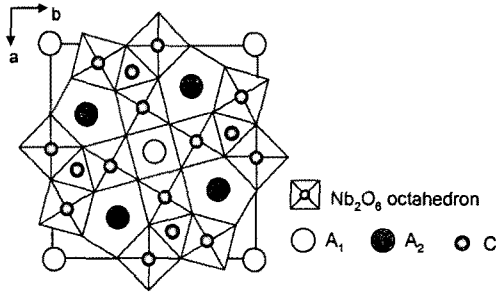


그림 1. TTB 결정 구조

Fig. 1. Atomic arrangement in a unit cell of a tungsten-bronze type structure projected along the c-axis. (by P. B. Jamieson et al)

SBN박막의 제조를 위해 여러 가지 증착, 제조방법이 이용되고 있으며, 대표적인 박막증착 방법으로는 RF⁽⁷⁾, CSD(Spin-coating)⁽⁸⁾ 등의 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 sputtering법의 일종인 이온빔스퍼터링(Ion Beam Sputtering Deposition; IBSD)법을 이용하여 SBN 박막을 제조하고자 하였다.

이온빔 스퍼터링법(이하 IBSD)은 기존의 RF법에 비하여, base pressure 와 working pressure가 더 낮은 고진공 하에서 target으로부터만 발생하는 plasma를 이용하여 박막을 증착하기 때문에, plasma에 의한 막의 손상을 줄일 수 있으며, 우수하고 치밀한 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다고 알려져 있으나⁽⁸⁾ 아직까지는 이온빔 스퍼터링법으로 제조한 SBN박막의 특성에 연구는 진행되지 않은 것으로 알려져 있다.

2. 실험

본 연구에서는 이온빔스퍼터를 사용하여 산화성 분위기에서 SBN 박막을 증착하였으며, 사용한 이온소스는 PLATAR Ltd. 사의 Cold Hollow Cathode type source를 사용하였다. Cold Hollow Cathode type source 의 경우 filament cathode 와는 달리 non-filament type으로 inert, O₂, N₂ 등 다양한 Operating gas를 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 증착용 타겟은 증착될 박막의 조성과 동일한 Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆(이하 SBN30) 산화물타겟을 사용하였으며, 기판으로는 Si(100), Pt/Ti/SiO₂/

Si(100) 웨이퍼를 사용하였다. 본 실험에서는 Ar ion beam을 이용하여 Table 1. 과 같은 조건으로 SBN박막을 증착하였으며 0.3 μm 두께의 박막을 얻을 수 있었다.

증착시 기판을 400℃로 가열하였으며, 증착후 Direct Insert법을 이용하여 750℃, 850℃에서 30분간 행하였다.

제조된 박막의 결정성, 두께 및 미세구조는 XRD(Model: D/MAX-2500, Rigaku Corp., Cu K α radiation)와 FE-SEM(Model: S-4200, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였으며, 박막의 조성은 EDX(Model: EX-300, HORIBA Ltd.)을 사용하여 결정하였다. 강유전체 특성 값은 Sawyer-Tower회로(Model: RT66A, Radiant)를 이용한 측정법을 사용하여 결정하였다.

표 1. 이온빔 스퍼터링 증착 조건

Table 1. Ion Beam sputtering Deposition conditions

Target	Sr _{0.3} Ba _{0.7} Nb ₂ O ₆
Substrate	Si(100), Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si
Base pressure	5.0 × 10 ⁻⁷ Torr
Working pressure	4.0 × 10 ⁻⁴ Torr
Discharge power	400V, 0.4A
Beam power	1kV, 40mA
Accelerator power	0.2kV, 2A
Deposition Temperature	400℃
Ar	2 sccm
O ₂	5 sccm

3. 결과 및 고찰

3.1 조성분석

산화성 이온빔 스퍼터링법으로 제조한 SBN30 박막시편에 대하여 산화물 타겟의 조성변화에 대해 알고자 EDX분석을 실시하였으며, EDX분석으로부터 증착된 SBN박막의 조성변화가 없는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 결정성 분석

Fig 2에서 400℃에서 Pt/Ti/SiO₂/Si wafer에 증착한 후 750℃, 850℃에서 30분간 열처리하여 제조한 SBN박막의 XRD 회절패턴을 나타내었다.

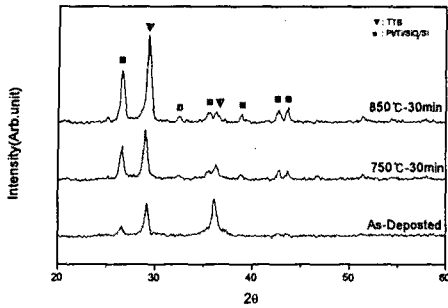


그림 2. 증착후 30분간 열처리한 SBN30박막의 XRD 회절패턴
 Fig. 2. XRD patterns of SBN30 thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrate annealed for 30 minutes

3.3 미세구조분석

Fig 3에서 Pt/Ti/SiO₂/Si wafer를 기판으로 사용한 SBN박막의 대표적인 시편들에 대한 SEM 분석결과를 나타내었다. (a)의 경우 as deposited 상태의 미세구조 사진이며 (b)와(c)는 750°C와 850°C 열처리후 미세구조 사진이다. 열처리후 결정립의 크기가 증가하는 것을 관찰할수 있으며, XRD 회절패턴 분석과 비교해본 결과 결정화 정도가 높아지는 것을 알 수가 있다.(d)는 SBN박막시편에 대한 단면사진으로서 약 3000Å 정도의 두께를 가짐을 알 수 있다.

3.4 전기적 특성

Fig 4에서 SBN박막 커패시터의 누설전류 특성을 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판을 사용하여 750°C에서 열처리한 시편에 대하여 측정한 결과를 나타내었다. 누설전류는 10⁻⁴~10⁻⁵ A/cm² 로 나타났다.

Fig 5에 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 커패시터에 대한 P-E 특성을 나타내었다. 500kV/cm를 가하였을 때, 잔류분극(2P_r) 값은 38 μC/cm² 정도 이고, 항전계(E_c) 값은 약 120kV/cm 값을 얻을수 있었다.

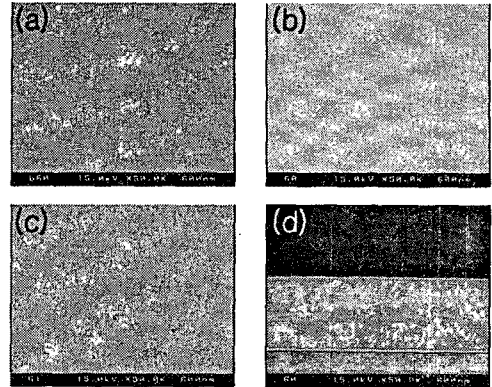


그림 3. SBN 박막의 미세구조사진
 Fig. 3. SEM micrographs of (a) as-deposited, (b) annealed at 750°C for 30min, (c) at 850°C for 30min and (d) cross section at 750°C for 30min

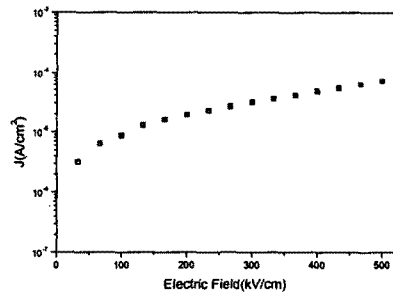


그림 4. 750°C 30분간 열처리후 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 커패시터의 누설전류 특성
 Fig. 4. Leakage current characteristics for Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) thin film capacitor annealed at 750°C for 30 minutes

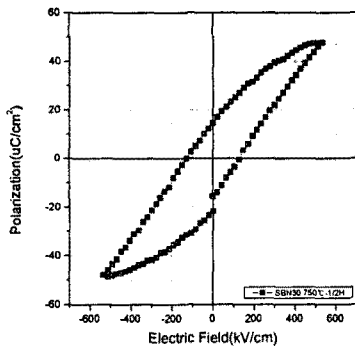


그림 5. 750°C 30분간 열처리후 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 커패시터의 이력곡선
 Fig. 5. Hysteresis characteristics for Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) thin film capacitor annealed at 750°C for 30 minutes.

4. 결 론

Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ 조성의 산화물 타겟을 사용한 Ion Beam Sputter Deposition(이하 IBSD)법으로 Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) wafer 위에 450°C에서 증착할 수 있었다. 증착된 박막은 결정화를 하고있으며, 입성장을 위해 750°C, 850°C의 온도에서 열처리를 하였다. 미세구조 분석을 통하여 본 연구에서 사용한 기판인 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) wafer 기판의 경우 800°C이상의 고온 열처리 후 hillock 과 기공(void)이 생기기 때문에 열처리 온도가 증가할수록, 시편의 전기적 특성에 좋지 않은 결과를 초래한 것을 알 수 있다. 누설전류는 10⁻⁴~10⁻⁵ A/cm² 범위의 값을 나타내었다. 측정된 P-E 이력곡선으로부터 500kV/cm를 가하였을 때, 잔류분극(2P_r) 값은 38 μC/cm² 정도이고, 항전계(E_c) 값은 약 120kV/cm 값을 얻었다.

감사의 글

“이 논문은 2001년도 한국과학재단 특성기초 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.”

참고 문헌

- [1]. C.H.Luk, C.L. Mak, K.H. Wong, "Characterization of strontium barium niobate films prepared by sol-gel process using 2-methoxyethanol", *Thin Solid Films*, 298, 57-61 (1997).
- [2]. Keishi Nishio, Nobuhiro Seki, Jirawat Thongrueng, Yuichi Watanabe And Toshio Tsuchiya, "Preparation and Properties of Highly Oriented Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ Thin Films by a Sol-Gel Process" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 16, 37-45 (1999).
- [3]. Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, Ko-ji Ogiso, Akihiro Kawase, and Shin-ichi Hirano, "Synthesis of Strontium Barium Niobate Thin Films through Metal Alkoxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79(9) 2283-88 (1996).
- [4]. X L Guo, Z G Liu, X Y Chen, S N Zhu, S B Xiong, W S Hu and C Y Lin, "Plused laser deposition of Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆/MgO bilayered films on Si wafer in waveguide form", *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 29, 1632-1635 (1996).
- [5]. P.B. Jamieson, S.C. Abrahams, and J.L. Bernstein, "Ferroelectric tungsten bronze-type crystal structures. I. Barium strontium niobate Ba_{0.27}Sr_{0.73}Nb₂O_{5.78}", *J. Chem. Phys.* 48(1), 5048-5057 (1968).
- [6]. M.P. Trubelja, E. Ryba, and D.K. Smith, A study of positional disorder in strontium barium niobate, *J. mater. Sci.* 31, 1435-1443 (1996).
- [7]. Min Ki Ryu, Sang Hern Lee, Heung Jin Joo, Jong Pil Kim, and Min Su Jang, "Electric Defect Characteristics Of Ferroelectric Sr_{0.25}Ba_{0.75}Nb₂O₆ Thin Films", *Ferroelectrics*, 260, 99-104 (2001)
- [8]. Takaaki Tsurumi, Shuichi Nishizawa, Naoki Ohashi, and Takeshi Ohgaki, "Electric properties of Zinc Oxide Epitaxial Films Grown by Ion-Beam Sputtering with Oxygen-Radical Irradiation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(6A), 3682-3688 (1999).