

## IBASD법으로 제조된 BNN 박막의 결정화 및 전기적 특성

우동찬, 정성원, 이희영, 조상희\*

영남대학교 재료금속공학부

\*경북대학교 무기재료공학과

### Crystallization Behavior and Electrical Properties of BNN Thin Films prepared by IBASD Methods

Dong Chan Woo, Seong Won Jeong, Hee Young Lee, Sang-Hee Cho\*

Department of Materials Science and Engineering, Yeungnam University

\*Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

#### Abstract

$Ba_2NaNb_5O_{15}$ 은 orthorhombic tungsten bronze 결정구조를 갖는 강유전체로서, 단결정의 경우  $LiNbO_3$ 에 비해 우수한 비선형 전광계수 값을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 또한 주목할만한 초전, 압전, 강유전특성을 나타내고 있다. 본 연구에서는 다른 강유전체박막에 비하여 상대적으로 연구가 덜 이루어진 BNN 박막을 세라믹 타겟을 사용하여 이온빔 보조 증착법을 사용하여 제조하였으며, Ar/O<sub>2</sub> 분위기에서 증착된 BNN 박막에 대한 결정화 및 배향 특성을 고찰하였고, 이에 따른 전기적 특성의 변화를 살펴보았다. 연구에 사용된 기판은 Pt(100)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 이었으며, 이온빔 보조 증착법에서 보조 이온빔의 에너지를 0~400eV로 변화 시키며 BNN 박막을 증착한 후, 열처리하였다. BNN 박막의 전기적 특성은 MFM 박막 커패시터의 형태로 제조하여 강유전 특성에 대해 살펴보았다.

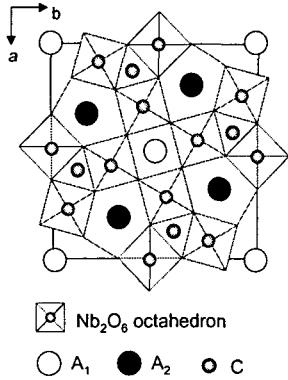
**Keywords:** BNN thin film, IBSD, IBASD, orthorhombic tungsten bronze, assisted ion beam energy

#### 1. 서 론

지금까지 가장 많이 연구된 강유전 재료는 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조를 가진 PZT, PLZT, PT, PMN 및 BaTiO<sub>3</sub> 등이다. 이는 ABO<sub>3</sub> perovskite 구조를 가진 강유전 재료는 간단한 결정구조를 가졌음에도 불구하고 전자광학특성, 강유전성, 압전성, 초전성 등 다양한 물성을 가지고 있기 때문이다. 또한 Pb를 함유한 강유전체 재료는 그 물성이 탁월하여 폭넓게 이용되어왔다. 그러나 Pb계 강유전체 재료는 인체에 극히 위험할 수 있으며 제조공정중 휘발하기 쉬워서 조성의 불균일성이 치명적인 문제점으로 들어났다. 이러한 사실들로 인해 Pb계 강유전체 재료를 대체할 수 있는 환경친화적 재료를 개발하기 위한 노력이 일부 선진국을 중심으로 서서히 가속화 되기 시작하였으며 국내에서도 활발한 연구가 진행되고 있다. Pb계 강유전체 화합물을 대체할 수 있는 후보재료로는 tungsten bronze(이하 TTB), pyrochlore 및 layer 구조의 화합물 등이 있으며 이중 TTB형 화합물은 다양한 유전, 압전 및 초전특

성을 가질 뿐만 아니라 전자광학특성이 특히 우수한 것으로 보고되고 있다. 또한 TTB계는 치환에 의해서 조성을 다양하게 변화할 수 있다는 사실은 전기 및 전기광학 특성을 다양하게 조절할 수 있음을 의미한다. 여러종류의 TTB 구조의 화합물 중  $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (이하 BNN)은 상온에서 mm2 점 그룹에 속하는 orthorhombic 구조의 강유전 복합체이다.[1] BNN은 높은 비선형 광학효과, 전기광학특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있으며, BNN 단결정의 경우 C-축과 평행한 방향으로 자발분극의 양은  $40\mu C/cm^2$ , 유전상수는 51로 알려져 있다. [2] TTB 구조는 산소팔면체를 기본단위로 해서 이것이 다양한 형태로 결합한다. 그림 1에서 보면 두개의 A1, 네 개의 A2, 네 개의 C, 두개의 B1, 여덟 개의 B2 자리와 30개의 산소로 이루어져 있으며  $(A1)_2(A2)_4(C)_4(B1)_2(B2)_8O_{30}$ 으로 나타낼 수 있다. A1, A2, C, B1, B2 자리는 서로 다른 양이온으로 부분적 또는 완전히 채워질 수 있다. Niobate 나 tantalate의 경우 B1 과 B2 site는  $Nb^{5+}$  나  $Ta^{5+}$ 로 채워지고, A1, A2, C site들은 알칼리토금속이나 알

칼리 금속으로 채워진다. 또한, A1, A2, C site가 양이온으로 채워지는 양에 따라  $Ba_{5x}Sr_{5(1-x)}Nb_{10}O_{30}$ ,  $Pb_xBa_{(1-x)}Nb_{20}O_6$ 와 같이 6개의 A site 중 5개만 채워져 있는 것과  $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ 과 같이 모든 A1 site와 A2 site는 채워져 있지만 C site는 채워져 있지 않은 것, 마지막으로  $K_6Li_{14}Nb_{10}O_{30}$ 과 같이 A1, A2, C site가 모두 채워져 있는 것으로 구분할 수 있다.



**Fig.1.** Unit cell of TTB structure projected along the c axis.

최근, 박막성장 기술의 눈부신 발달로 sol-gel법[3,4], RF법[5] 그리고 excimer laser ablation법[6,7] 등과 같은 다양한 방법으로 제조된 BNN박막이 보고 되고 있다.

그러나, 본 연구에서는 지금까지 연구된 적이 없는 이온빔 보조 스퍼터링(Ion Beam Assisted Sputtering Deposition; IBASD)법을 이용하여 BNN 박막을 제조하였다. IBASD법을 이용한 BNN 박막의 제조시 보조 이온빔의 에너지에 변화를 주며, Ar/O<sub>2</sub> 분위기에서 증착된 BNN 박막에 대한 결정화 및 배향 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 화학양론적 조성인  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  보다 고밀도를 얻을 수 있는  $Ba_{1.8}Na_{0.9}Nb_5O_{14.75}$  세라믹 타겟을 사용하였다[8]. 증착 이온빔 에너지는 1000eV로 고정 하였으며, 증착속도는 이온빔 밀도의 변화로 조절 하였다. 증착속도는 이온빔 전류를 40mA에서 19mA로 변화를 시킬때 50Å/min에서 22 Å/min로 변화 되었다. 표1에서 IBSD법 및 IBASD법으로 BNN 박막 제조시의 증착 조건을 보여주고 있다. 특히 IBASD법으로 증착시 보조 이온원에 대한 영향을 알아보기 위해 보조 이온원의 빔 파워를 0V~400V로 변화 시켰다. 증착시간은 증착속도에 따라 적당한 박막의 두께를 얻기 위해 IBSD법에서는 1시간에서 3시간까지 변화를 주었으며, IBASD

법에서는 5시간으로 고정하였다. BNN 박막의 증착 후 결정화를 위해 튜브로를 이용하여 고온의 산소 분위기에서 어닐링을 하였다. 제조된 박막의 결정성, 두께 및 미세구조는 XRD(Model: D/MAX-2500, Rigaku Corp., Cu K $\alpha$  radiation)와 FE-SEM(Model: S-4200, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였으며, 누설전류, P-E hysteresis 특성 값은 제조된 시편을 ion beam sputter를 이용하여 shadow mask로 Pt 상부전극을 올려 Keithley 617 electrometer, Sawyer-Tower회로(Model: RT66A, Radiant)를 이용하여 측정하였다.

Target	$Ba_{1.8}Na_{0.9}Nb_5O_{14.75}$	
Substrate	Pt(100)/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si(100)	
Base Pressure	$3.0 \times 10^{-6}$ torr	
Working Pressure	IBSD	$5 \times 10^{-4}$ torr
	IBASD	$7.4 \times 10^{-4}$ torr
Main Gun Discharge Power	410V, 0.15A	
Main Gun Beam Power	1kV, 19mA	
Main Gun Accelerator Power	0.1kV, 0.8mA	
Assist Gun Discharge Power	400V, 0.25A	
Assist Gun Beam Power	0~400V, 0~6mA	
Deposition Temperature	IBSD	400°C
	IBASD	R.T.
Deposition time	IBSD	1~3hours
	IBASD	5hours
Ar/O <sub>2</sub>	2:1	

**Table 1.** Deposition condition for BNN films by ion beam sputtering and ion beam assisted sputtering

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 결정성 분석

그림 2는 Pt(100)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) wafer에 IBSD법으로 증착속도를 달리하여 제조한 BNN 박막의 XRD회절패턴의 모습을 보여주고 있다. 증착후 산소 분위기 700°C에서 30분동안 열처리 하였을때, 증착속도가 높은 경우(50Å/min) TTB 구조(Ref. JCPDF#86-0739)의 결정성은 약하였고, 이차상인 BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Ref. JCPDF#14-0027)가 관찰되었다. 반면, 증착속도가 점점 낮아질수록 TTB의 결정성들이 점점 증가하였다. 증착속도를 22Å/min로 느리게 하여

증착한 시편에서는 BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 이차상이 관찰되지 않았으며, TTB 단일상으로 나타났다. 이런 현상은 증착속도가 느릴때 떨어져 나온 원자들이 가장 낮은 에너지 위치로 갈수 있는 충분한 시간을 가지며, 증착되는 과정은 열역학적 평형상태에 가깝게 된다. 따라서, 느린 증착속도로 인해 박막상에 준안정상인 BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>들이 사라지게 되는 것이며, 이와 비슷한 현상들이 Shoichi, Mitsas, Zhitomirsky등에 의해 보고된바 있다[9, 10].

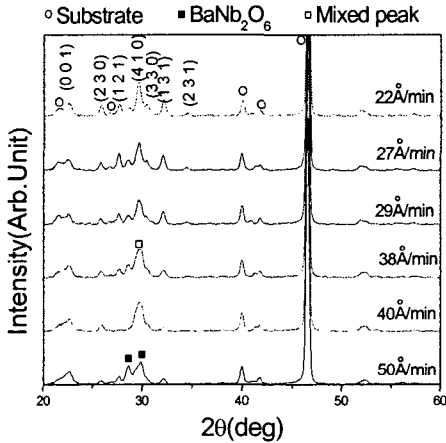


Fig. 2. XRD patterns of BNN thin films prepared with different deposition rates on Pt(100) coated silicon wafers by IBSD method.

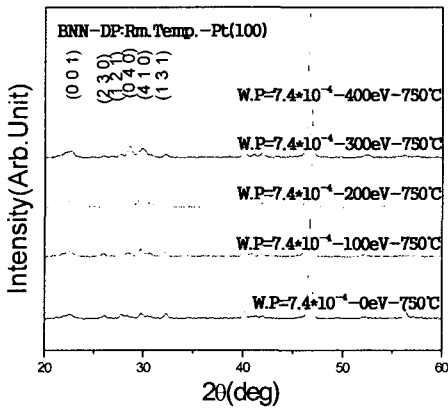


Fig. 3. XRD patterns of BNN thin films prepared with different Assisted ion beam energy on Pt(100) coated silicon wafers by IBSD method.

그림 3에 Pt(100)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) wafer에

IBASD법을 사용하여 22Å/min의 증착속도로 보조 이온빔 파워에 변화를 주어 증착후 750°C에서 30분간 열처리한 BNN박막의 XRD회절패턴의 모습을 나타내었다. 앞서 설명한 IBSD법에 의해 증착된 BNN박막에 비해 결정성은 낮으나 보조 이온빔 파워가 300eV까지 증가함에 따라 결정성 또한 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 미세구조의 변화와 연관지어 생각할 수 있다. 그러나 400eV의 경우에는 오히려 결정성이 다소 떨어지는 것으로 보이기에 대한 연구는 좀더 이루어져야 할 것으로 생각된다.

### 3.2 미세구조 분석

그림 4에서는 IBSD법으로 제조된 BNN박막의 SEM 사진을 나타내었다. crack과 큰 pore들이 없는 균일한 BNN 박막을 얻을 수 있었으나 높은 증착속도로 제조된 박막의 경우 증착된 원자들이 안정된

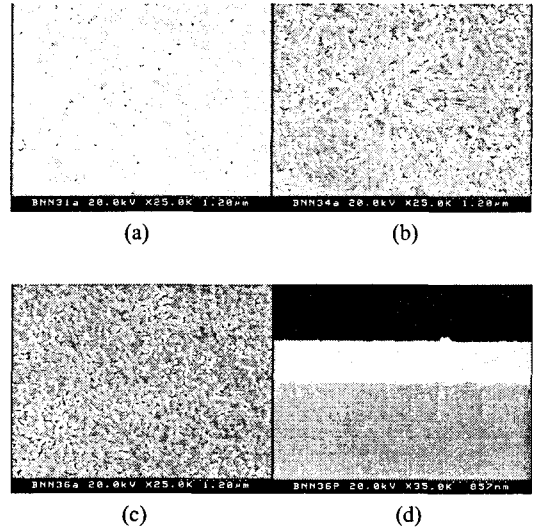
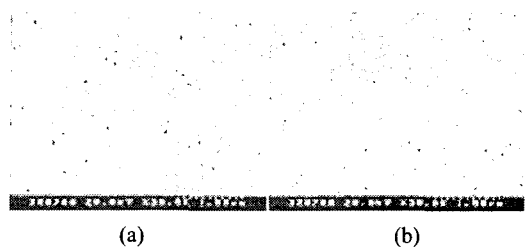
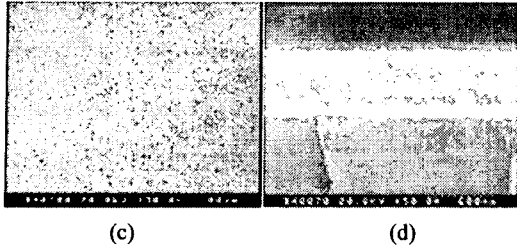


Fig. 4. SEM micrographs of BNN thin films prepared with different deposition rates on Pt(100) wafers by IBSD method: (a) 50 Å/min, (b) 38 Å/min, (c) 22 Å/min, (d) cross section structure of film (c).



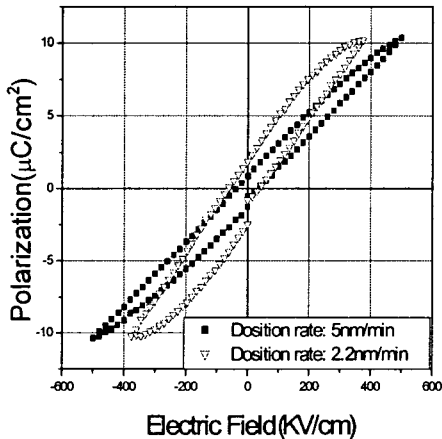


**Fig. 5.** SEM micrographs of BNN thin films prepared with different Assisted ion beam energy on Pt(100) wafers by IBASD method: (a) 0eV, (b) 200eV, (c) 400eV, (d) cross section structure of film (c).

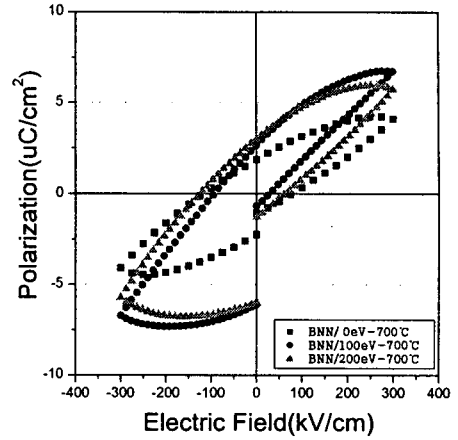
에너지 위치로 이동할 시간 없이 쌓이게 되어 침상의 준안정상인  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ 가 생성되었으며, 22Å/min의 낮은 속도로 증착된 박막의 경우 준안정상이 사라지고 BNN 단일 상이 형성된 박막을 얻을 수 있었다. 그림 5는 IBASD법으로 제조된 BNN박막의 SEM사진을 보여주고 있다. crack과 큰 pore가 없는 균일한 BNN박막을 얻을 수 있었고, 보조 이온빔 파워가 커짐에 따라 입성장이 억제되어 grain size가 작아지고 박막의 density가 증가된 것을 알 수 있었다.

### 3.3 전기적 특성

그림 6(a)는 IBSD법을 사용하여 50Å/min 와 22Å/min의 증착속도로 제조된 박막의 D-E hysteresis 곡선이다. 이 박막들의 잔류분극(2Pr) 값은 약  $2\sim 4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계( $E_c$ )값은 약 40~



(a)

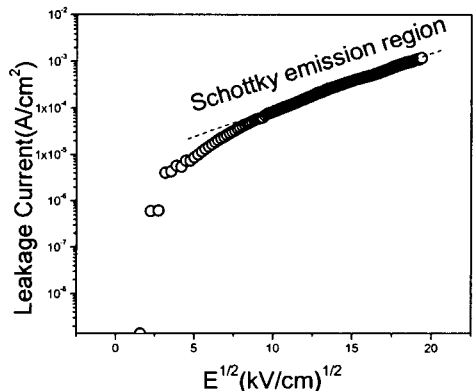


(b)

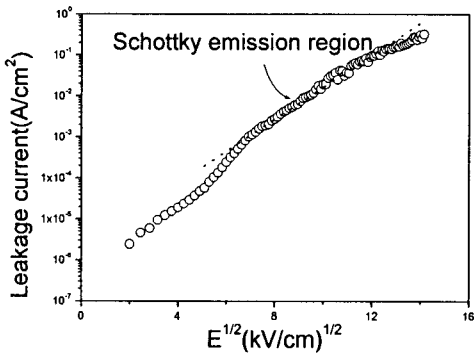
**Fig. 6.** D-E hysteresis of thin films prepared with (a): different deposition rate on Pt(100) wafers. (b): different Assisted ion beam energy on Pt(100) wafers

70kV/cm였으며, 이는 다른 논문에 보고된 값에 비해 비교적 높은 값을 얻을 수 있었다[11]. 박막의 제조시 증착속도가 높을때 보다 낮은 경우의 박막에서 뚜렷한 이력곡선을 얻을 수 있었으며 2Pr 값도 증가됨을 알 수 있었다.

그림 6(b)는 IBASD법을 사용하여 제조된 BNN박막의 보조이온빔 파워에 따른 D-E hysteresis 곡선이다. 보조 이온빔의 파워가 증가할수록 IBSD법으로 제조된 BNN박막에 비해 높은 2Pr값을 얻을 수 있으나, 누설전류의 크기도 증가 됨을 볼 수 있다. IBASD법으로 제조된 BNN 박막에서 누설전류의 크기를 줄일 수 있다면 특성이 우수한 박막을 얻을 수 있을 것이라 생각된다.



(a)



(b)

**Fig. 7.** The current-Voltage characteristic of BNN thin film prepared by: (a) IBSD (b) IBASD Method

그림 7은 제조 방법에 따른 BNN박막의 누설전류 특성을 보여주고 있다. 그림 7.(a)는 IBSD법을 사용하여 22Å/min의 낮은 증착속도로 Pt(100)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) wafer위에 제조한 시편에 대하여 측정된 결과를 나타내었다. 누설전류는 증착한 시편의 경우 ~10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>로 나타났으며, 높은 인가 전계에서의 전도 기구는 schottky emission에 의해 지배되는 것으로 나타났다. 그림 7.(b)는 IBASD법을 사용하여 제조한 박막의 누설전류 특성을 나타낸 그림으로 누설전류는 D-E특성곡선에서 확일 할 수 있었듯이 IBSD법에 의해 제조된 박막에 비해 높은 ~10<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup> 값을 나타내며 높은 인가 전계에서의 전도 기구는 IBSD법으로 제조된 박막의 누설전류 특성과 같은 schottky emission에 의한 지배를 받는 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

Pt(100)/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판상에 IBASD법을 이용하여 crack이 없는 균일한 BNN박막을 증착하였다. IBSD법으로 BNN 박막을 증착시 증착속도가 높으면 침상의 준안정상인 BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 나타나는 것으로 보아, tungsten bronze 구조의 단일상의 형성에 있어서 증착속도가 가장 큰 영향을 미치는 것을 발견할 수 있었다. 증착속도가 22Å/min 정도로 낮을 때 BaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 상이 나타나지 않는 단일 TTBS상을 얻을 수 있었다. 또한 보조 이온빔을 사용하는 IBASD법을 이용하여 박막을 증착할 경우 미세구조

에 보조 이온빔 에너지가 영향을 주어 보조 이온빔 에너지가 증가할수록 입성장이 억제 되었으나, IBSD법에 의해 제조된 박막에 비해 전체적으로 결정화도가 낮아 여러 전기적 특성은 저하 되었다. 특히 IBASD법으로 제조된 BNN 박막에서 보조이온빔에너지의 증가에 따른 2Pr의 확연한 증가는, 누설전류 특성만 개선된다면 좋은 특성의 박막을 IBASD법으로 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고 문헌

1. S. Singh, D.A. Draegert and J.E. Geusic, *Phys.Rev.B*, 2, 2709-2724 (1970)
2. S. Ando, K. Konakahara, S. Okamura and T. Tsukamoto, *J. Eur. Ceram Soc*, 19, 1369-1372 (1999)
3. G. Fujihashi, A. Kakimi, S. Ando, S. Okamura, T. Tsuchiya and T. Tsukamoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 105-486 (1997)
4. J.M. Boulton, G. Teowee, W.M. Bommersbach and D.R. Uhlmann, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 243 (1992)
5. Y. Masuda, H. Masumoto, Y. Kidachi, A. Watadzu, A. Baba, T. Goto and T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5124-5131 (1995)
6. J. M. Liu, Z. G. Liu, S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, N. B. Ming, *Applied Surface Science*, 96-98, 819-822 (1996)
7. X. L. Guo, Z. G. Liu, S. N. Zhu, S. B. Xiong, C. Y. Lin, *Materials Letters*, 29, 155-158 (1996)
8. Peng Wang, Jeong-Joo Kim, in *Effects of Nb2O5 & TiO2 Contents on Sintering and Dielectric characteristics of ferroelectric BNN Ceramics*, Kyungpook National University (2003)
9. Shoichi Mochizuki, Toshiyuki Mihara, Shigeharu Tamura, Tadashi Ishida, *Applied Surface Science*, 169-170, 557-559 (2001)
10. C.L. Mitsas, E.K. Ploychroniadis, D.I. Siapkas, *Thin Solid Films*, 353 85-92 (1999).
11. Gaku Fujihashi, Atsushi Kakimi, Shizutoshi Ando, Soichiro Okamura, Toshio Tsuchiya and Takeyo Tsukamoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 105-486 (1997)