

IBSD법에 의한 SBN60 강유전체 박막의 배향 및 전기적 특성

정성원, 장재훈, 이희영,
영남대학교 재료금속공학부

Crystallization and Electrical Properties of SBN Thin Films by IBSDProcess

Seong-won Jeong, Jae-Hoon Jang, and Hee Young Lee,
School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University

Abstract

$Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN, $0.25 \leq x \leq 0.75$) ceramic is a ferroelectric material with tetragonal tungsten bronze (TTB) type structure, which has a high pyroelectric coefficient, piezoelectric, and a photo refractive properties. In this study, SBN60($x=0.6$) thin film was manufactured by ion beam sputtering technique. Using the prepared SBN60 target in Ar/O₂ atmosphere as-deposited SBN60 thin film on Pt(100)/TiO₂/SiO₂/Si substrate crystallization and orientation behavior as well as electric properties of SBN60 thin film were examined. SBN60 deposition up to 3000 Å in thickness, SBN60 thin film was heat-treated at 650°C~800°C. The orientation was shown primarily along (001) plane from XRD pattern when working pressure was 4.3×10^{-4} torr. The deposited layer was uniform, preferred orientation and crystallization behavior resulted in the change of O₂ ratio was observed. In electric properties of Pt/SBN60/Pt thin film capacitor remnant polarization (2Pr) value was 10 μC/cm², the coercive field (Ec) 50 kV/cm, and the dielectric constant 615, respectively.

Key Words : SBN, ion beam sputtering (IBS), ferroelectric properties, tetragonal tungsten bronze

1. 서 론

강유전체는 기존의 유전체보다 수 천배의 유전율을 가지면서 외부에서 가해진 전압에 따라 극성을 유지하는 성질 때문에 여러 가지 분야에 응용 가능성을 보이고 있다. 특히 강유전체의 잔류 분극 특성을 이용한 비휘발성 메모리의 개발을 위한 노력이 국내외 연구 기관에서 행해지고 있다.

강유전체의 이러한 성질을 이용하여 강유전체 박막을 비휘발성 기억소자(Non-volatile memory device)로 응용할 수 있다. 강유전체 메모리(FRAM, Ferroelectric Random Access Memory)는 EEPROM, FLASH EEPROM 등과 같은 기타의 비휘발성 메모리와 비교하여, 데이터 전달속도, fatigue 특성, 동작전압 등에서 훨씬 우수한 특성을 지니고 있다. FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 연구된 재료는 PZT계 재료이며, PZT 박막은 유전율이 높고 항전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 지니고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연파괴전압이 낮으며 잔류분극이 방치시간

및 스윙칭 횟수에 따라 감소하는 aging과 fatigue 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다.

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 광 스위치, 공간 광 변조기 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 film은 pyroelectric, photorefractive 그리고 electro-optic application에 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 채워질수 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 $Ba_{5x}Sr_{5(1-x)}Nb_{10}O_{30}$ (SBN)이나 $Pb_xBa_{(1-x)}Nb_2O_6$ (PBN) 와 같이 6개의 A site 중 5개만 채워져 있는것과 $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ 과 같이 모든 A1 site 와 A2 site 는 채워져있지만 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)}

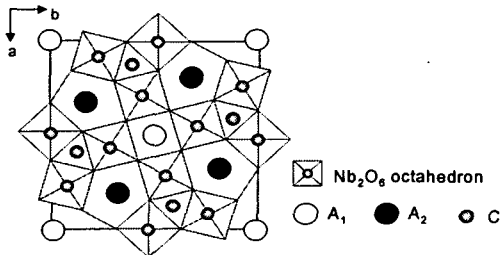


Fig. 1. Atomic arrangement in a unit cell of a tungsten-bronze type structure projected along the c-axis.(by P. B. Jamieson et al).

SBN박막의 제조를 위해 여러 가지 증착, 제조방법이 이용되고 있으며, 대표적인 박막증착 방법으로는 RF^(주7), CSD(Spin-coating)^(주2) 등의 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 이온빔스퍼터링(Ion Beam Sputtering Deposition: IBSD)법^(주8)을 이용하여 SBN 박막을 제조하여 working pressure, 열처리 온도 변화에 대하여 방위 배향성, 전기 특성에 대하여 논하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 이온빔스퍼터를 사용하여 산화성 분위기에서 SBN60 박막을 증착하였으며, 사용한 이온소스는 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 세라믹 분말을 이용하여 일반적인 세라믹 공정법을 통해 산화물 타겟을 제조하였다.

증착될 박막의 조성과 동일한 Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆ (이하 SBN60) 산화물 타겟을 사용하였으며, 기판으로는 Pt(100)/TiO₂/SiO₂/Si(100) 웨이퍼(Pt 두께 200nm)를 사용하였다.

본 실험에서는 Ar ion beam을 이용하여 Table 1. 과 같은 조건으로 SBN박막을 증착하였으며 0.3μm 두께의 박막을 얻었다.

ion beam으로 박막 증착시 working pressure, 열처리 온도 변화에 따라서 배향성과 전기적 특성에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다. 증착 시 기판을 400℃로 가열하였으며, 증착 후 Direct Insert법을 이용하여 650℃ ~ 800℃ 까지 30분간 열처리를 실시하였다

제조된 박막의 결정성, 두께 및 미세구조는 XRD(Model: D/MAX-2500, Rigaku Corp., Cu Kα radiation)와 FE-SEM(Model: S-4200, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였다. 누설전류, P-E hysteresis, C-V curve 특성 값은 제조된 시편을 ion beam sputter를 이용하여 shadow mask로 Pt 상부전극을 올려 Keithley 617 electrometer, Sawyer-Tower회로(Model: RT66A, Radiant), HP4192A impedance analyzer 장비를 이용하여 측정하였다.

표 1. 이온빔 스퍼터링 증착 조건.

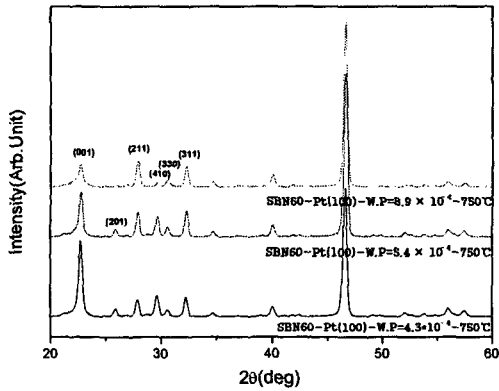
Target	Sr _{0.6} Ba _{0.4} Nb ₂ O ₆ (SBN60)
Substrate	Pt(100)/TiO ₂ /SiO ₂ /Si(001)
Base pressure	1.0 * 10 ⁻⁶ torr
Working pressure	1.0 ~ 8.9 * 10 ⁻⁴ torr
Discharge power	400V, 0.4A
Beam power	1kV, 40mA
Accelerator power	0.1kV, 2A
Deposition Temperature	400℃
Ar	2 sccm
O ₂	8.1 ~ 31.8 sccm

3. 결과 및 고찰

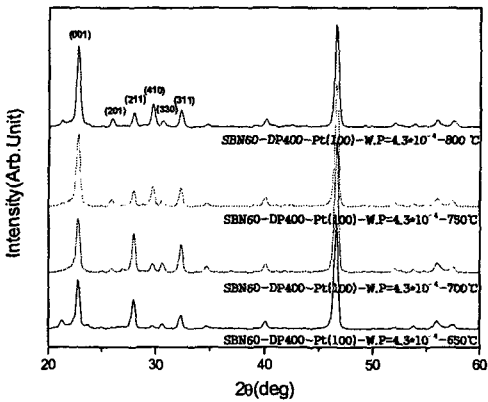
3.1 결정성 분석

Fig 2에서 400℃에서 Pt(100)/Ti/SiO₂/Si(100) wafer에 SBN60을 증착한 후 650℃ ~ 800℃에서 열처리한 시편이다. (a)는 Ar을 2 sccm으로 고정하고 산소 유입량을 조절하여 working pressure의 변화를 주어 증착하여 750℃에서 열처리한 것을 보여주고 있다. 작업 진공도가 4.3 * 10⁻⁴ torr 조건으로 증착된 SBN60 박막은 (001) 방향으로 완전히 배향되었다고 할 수 없지만 다결정질로의 성장은 많이 억제되었다고 볼 수 있다. 스퍼터링법에서 증착 압력이 증가함에 따라 스퍼터되는 입자의 평균자

유행로의 감소로 박막의 두께가 감소하는 것이 일반적인 사실인데 이러한 변화를 고려할 때 산소압력이 증가함에 따라 두께가 감소하고 산소 분압이 어느 임계값 이상이 되어야하나, Ar 가스가 지배적인 상황에서 산소 분압이 임계값을 크게 초과하면 스퍼터링률이 감소하며 기판에서의 응축 에너지 또한 낮아져 박막의 증진밀도를 저하시켜서 그



(a)



(b)

Fig. 2. SBN박막의 XRD 회절패턴

- (a) SBN60으로 각 working pressure에 따른 박막
 (b) SBN60으로 각 온도별로 열처리한 박막.

로 인해 피크강도가 감소하는 결과와 유사하다고 볼 수 있다.⁹⁾¹⁰⁾ (b)는 working pressure가 4.3×10^{-4} torr 일 때 변화 시 (001)배향이 가장 우수한 것을 증착하여 650°C ~ 800°C로 열처리한 시편들의 XRD 회절 패턴을 나타내었다.

3.2 미세구조분석

Fig 3에서 Pt(100)/TiO₂/SiO₂/Si wafer를 기판으로 사용해 SBN60을 배향이 가장 우수한 working pressure인 4.3×10^{-4} 에서 증착하여 각 온도별로 열처리한 대표적인 시편들에 대한 시편들에 대한 SEM 분석결과를 나타내었다. 사진에서 온도가 증가할수록 결정립 성장이 잘 일어나는 것으로 보인다. 결정립 크기가 증가하며, 결정립 개수는 점차 감소하는 경향을 관찰할 수 있는데, 이는 열처리 온도에 따라 결정의 성장 속도가 핵생성 속도에 비해 빨라지기 때문인 것으로 보여진다.

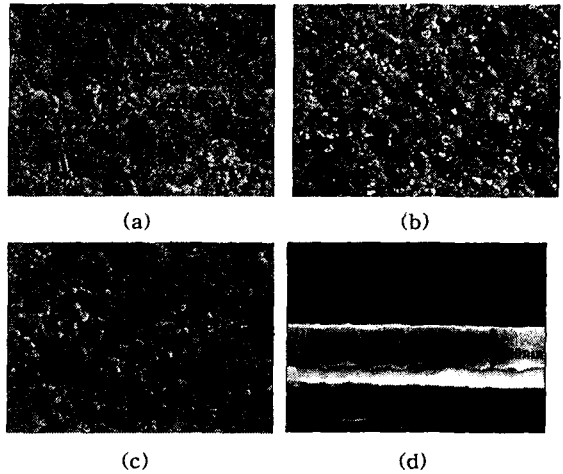


Fig. 3. SBN60 박막의 미세구조 사진
 working pressure 4.3×10^{-4} 일 때 열처리 온도
 (a) 700°C (b) 750°C (c) 800°C (d) SBN60 박막. 두께 = 3000 Å.

3.3 전기적 특성

Fig 4에서 SBN박막 커패시터의 누설전류 특성을 Pt(100)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판을 사용하여서 SBN60 750°C에서 열처리한 시편에 대하여 측정된 결과를 나타내었다. 누설전류는 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ A/cm²로 나타났다. 이것으로 알 수 있는 것은 증착시 Ar의 양은 고정되고 산소량의 유입이 증가할수록 누설전류가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 작업 진공도가 증가함에 따라 하전 입자 (charged particle)가 줄어들어 박막 내에 이동 가능한 이온 전하의 감소에 기인한 것으로 보인다.

Fig 5.에서는 SBN60 750°C에서 열처리한 시편의 C-V curve를 보이고 있다. 1000kHz의 frequency에서 sweep voltage는 0.005V로 그리고 인가 전압을 ±10V를 가하였을 때 0 voltage에서 460pF의 값을 보였다. 유전을 값은 615 이었다.

Fig 6에 Pt/SBN/Pt(100)/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 커패시터였을 때, Working pressure=4.3*10⁻⁴, 5.4*10⁻⁴ 인 시편들의 잔류분극(2P_r) 값은 각각 11μC/cm², 10μC/cm² 정도이고, 항전계(E_c) 값은 약 65kV/cm, 60kV/cm 값을 얻을수 있었다.

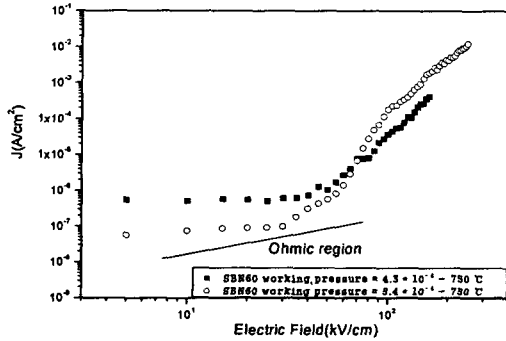


Fig. 4. SBN60(750°C) Working pressure에 따른 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 커패시터의 누설전류 특성.

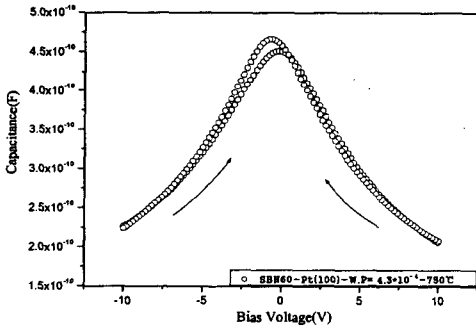


Fig. 5. SBN60 750°C에서 열처리한 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막의 C-V curve 특성.

4. 결론

일반적인 분말공정 및 소결공정을 거쳐 제조된 SBN60 세라믹 타겟을 사용하여 이온빔 스퍼터링법 (IBSD)으로 증착된 SBN60 박막의 기판온도, 증착 조건, 작업 진공도 및 후열처리 온도 변화에 따른 결정화 거동 및 전기적 특성을 알아보았다. Pt(100)/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 박막은 비

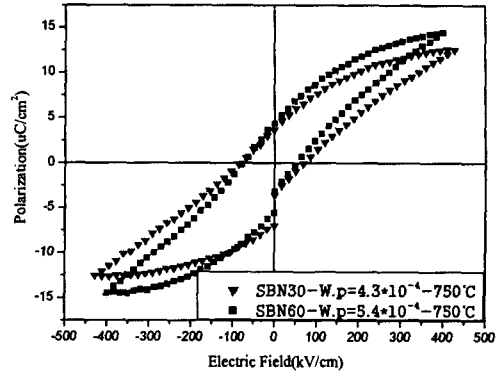


Fig. 6. SBN60(750°C) Working pressure에 따른 Pt/SBN/Pt(100)/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 커패시터의 이력곡선.

정질이었으며, 결정화 및 입성장이 일어나도록 하기 위해서 650°C 이상의 온도에서 후열처리 하여야 함을 알 수 있었다. 또한 증착시 Ar과 산소 유입량에 따라 강유전체 특성이 변화하는 경향을 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 특성이 가장 뛰어난 것은 작업 진공도가 4.3 × 10⁻⁴ torr 이었으며 후열처리 온도는 750°C 이었다. 이렇게 제조된 SBN60 박막은 (001) 방향으로 완전히 배향되었다고는 할 수 없지만 무질서한 다결정질로의 성장이 억제되었으며, (001) 방향으로 우선 배향된 것으로 나타났다.

두 시편 모두 누설전류는 10⁻⁵ ~ 10⁻⁷ A/cm² 범위의 값을 나타내었다. SBN60 750°C에서 열처리한 시편의 C-V plot으로부터 1000kHz, 0 voltage에서 유전상수 값은 615의 값을 보이고 있다. 측정된 P-E 이력곡선으로부터 Working pressure=4.3*10⁻⁴, 5.4*10⁻⁴ 인 시편들의 잔류분극(2P_r) 값은 각각 11μC/cm², 10μC/cm² 정도이고, 항전계(E_c) 값은 약 65kV/cm, 60kV/cm 값을 얻을수 있었다. SBN60의 배향이 우수한 시편이 2P_r 값이 증가하는 것이 관찰되었다.

감사의 글

“이 논문은 정보통신기초기술연구지원사업비(과제번호: 2003-1-00964)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.”

참고 문헌

[1] C.H. Luk, C.L. Mak, K.H. wong, "Characterizati

- on of strontium bariumniobate 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 $\text{Sr}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 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 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{MgO}$ 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 $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.73}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$ ", *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 $\text{Sr}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 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).
- [9] L. J. Meng, M. P. dos Santos, "Investigations of titanium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures", *Thin Solid Films*, 226(1), 22-29, (1993).
- [10]. Y. Park, S. M. Jung, S. I. Moon, K. W. Chung, S. H. Kim, J. T. Song and J. S. Yi, "A Study on PZT Thin Film Capacitor and Their Bottom Electrode", *J. Kor. Insti. Elec. and Elec Mater. Engineers*, 12(7), 592-600 (1990).