논 문
58-3-17

증착온도에 따른 SBN 박막의 미세구조 및 특성

Microstructure and Properties of SBN Thin film with Deposition Temperature

김 진 사† · 최 운 식* · 김 충 혁**
(Jin-Sa Kim · Woon-Shik Choi · Chung-Hyeok Kim)

Abstract - The $Sr_{0.7}Bi_{2.3}Nb_2O_9$(SBN) thin films are deposited on Pt-coated electrode(Pt/Ti/SiO_2/Si) using RF sputtering method at various deposition temperature. The optimum conditions of RF power and Ar/O_2 ratio were 60[W] and 70/30, respectively. Deposition rate of SBN thin films was about 4.17[nm/min]. The crystallinity of SBN thin films were increased with increase of deposition temperature in the temperature range of 100~400[℃], the surface rougness showed about 4.33[nm]. The capacitance of SBN thin films were increased with the increase of deposition temperature.

Key Words : Deposition, Crystallinity, Rougness, Capacitance

1. 서 론

최근에는 전자기기의 소형화 및 집적화로 bulk 보다는 박막에 연구의 초점이 모아지고 있으며 산화물 강유전체의 강유전성, 압전성 및 초전성 등의 우수한 특성을 이용하는데 노력하고 있다.[1] 근래에 전원의 공급이 없어도 데이터가 손상되지 않는 비휘발성 메모리로서 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[2] FRAM은 비휘발성 특성과 더불어 저전압 동작 특성, 빠른 동작 속도, 10^{12}이상의 기록가능 횟수 등의 많은 장점이 있다. 이러한 강유전성을 이용한 비휘발성 기억소자는 컴퓨터 주변기기, 정보통신기기, 가전제품, 오락기, ID 카드 등 여러 가지 용도로 이용이 가능하다. 특히 강유전체 물질 중 FRAM의 캐패시터로는 $Pb(ZrTi)O_3$(PZT), $SrBi_2Ta_2O_9$(SBT) 및 $SrBi_2Nb_2O_9$(SBN) 등의 물질이 주목을 받고 있다.[3] 이전까지 강유전체로 가장 널리 연구되었던 PZT계 재료는 Pt 전극 하에 10^8 cycle 전후에서 심각한 피로특성(fatigue property)이 일어나 FRAM 피로특성의 요구조건인 10^{12}회 cycle 이상을 만족시키지 못하였다. 따라서 이러한 특성을 보안하기 위하여 SBT 및 SBN과 같은 Bi 층상구조를 가진 새로운 강유전성 물질을 연구한 결과 PZT에 비해 잔류분극(remnant polarization: p_r)값은 작지만 비스무스 산화물 층이 완충층 역할을 하여 피로특성이 우수하다고 알려져 있으며, 동작전압이 작고 박막두께에 대한 Pr값의 의존도가 거의 없어 고집적화에 유리한 특성을 가지고 있다.

한편 SBT는 공정온도가 800[℃] 이상으로 기존의 반도체 라인을 이용하기가 너무 높아 이보다는 결정화 온도가 낮은 SBN이 차세대 유전 박막 재료로 많은 관심이 모아지고 있다.[4] 따라서 본 연구에서는 증착 및 조성제어가 용이하고 양질의 박막을 얻을 수 있는 RF-magnetron sputtering법을 이용하여 Pt/Ti/SiO_2/Si(100) 웨이퍼 위에 $Sr_{0.7}Bi_{2.3}Nb_2O_9$(SBN) 박막을 증착하여 미세구조 및 구조적 특성에 대하여 고찰하고자 한다.

† 교신저자, 정회원 : 조선이공대학 메카트로닉스과 교수 · 공박
E-mail : kimjs@chosun-c.ac.kr
* 정 회 원 : 대불대 기술교육과 교수 · 공박
** 정 회 원 : 광운대 교양학부 교수 · 공박
접수일자 : 2008년 10월 25일
최종완료 : 2009년 1월 14일

2. 실 험

2.1 SBN 박막 제조

본 연구에서는 구조적인 특성이 안정하고 우수한 것으로 알려진 $SrBi_2Nb_2O_9$계 세라믹 $Sr_{0.7}Bi_{2.3}Nb_2O_9$(SBN)를 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착온도에 따라 SBN 박막으로 제조하였다. 박막 제조시 Ar/O_2비와 RF power 등의 조건을 변화시켜 최적 증착조건을 조사하였다. 실험에 사용된 기판은 P-type Pt/Ti/SiO_2/Si(100) 실리콘 웨이퍼이며, 사양은 SiO_2-300[nm], Ti-10[nm], Pt-150[nm] 등이다. 실리콘 웨이퍼는 10×10[㎟]으로 절단하여 깨끗이 초음파 세척함으로써 표면에 잔류하는 불순물을 완전히 제거하였으며, 표 1에 증착시 SBN 박막에 대한 스퍼터링 조건을 나타내었다. 상부전극(top electrode)은 스퍼터링법을 이용하여 직경 300[㎛]로 백금(Pt)을 200[nm]의 두께로 증착하여 사용하였다.

2.2 측 정

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하여 얻은 SBN 박막에 대한 결정립의 크기와 표면상태 등을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 이용하여 관찰하였고, 시편 표면의 거칠기 분석은 AFM (Atomic Force Microscope)를 사용하였다. 증착된 박막의 증착온도에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석법(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 분석하였

다. 또한 증착된 시편의 정전용량(Capacitance)는 4294A impedance analyzer를 이용하였고, 시편의 두께는 α-step를 사용하여 측정하였으며 이때 증착된 SBN 박막의 두께는 약 250[nm]이었다.

표 1 SBN 박막의 스퍼터링 조건
Table 1 Sputtering conditions of SBN thin films

Target(2inch)	SBN
Substrate	P-type Pt/Ti/SiO_2/Si(100)
Base pressure	2×10^{-6} [Torr]
Working pressure	5.5×10^{-3} [Torr]
RF power	50 ~ 80 [W]
Gas flow ratio(Ar/O_2)	50/50 ~ 80/20
Substrate temperature	100 ~ 400 [℃]
Deposition time	60 [min]
Deposition rate	4.17[nm/min]

3. 실험결과 및 고찰

그림 1에 RF power 60[W]에서 증착된 SBN 박막의 Ar/O_2비에 따른 두께와 증착률의 변화를 나타내었고, Ar 가스의 분압비가 증가함에 따라 SBN 박막의 두께 및 증착률은 증가되었다. 이와 같은 결과는 스퍼터링 가스인 Ar의 양이 증가함에 따라 스퍼터링되는 분자의 수가 증가되기 때문이라 여겨지며[5], 가장 큰 증가폭을 나타낸 Ar/O_2비가 70/30에서 증착된 박막의 두께는 약 250[nm] 이었다.

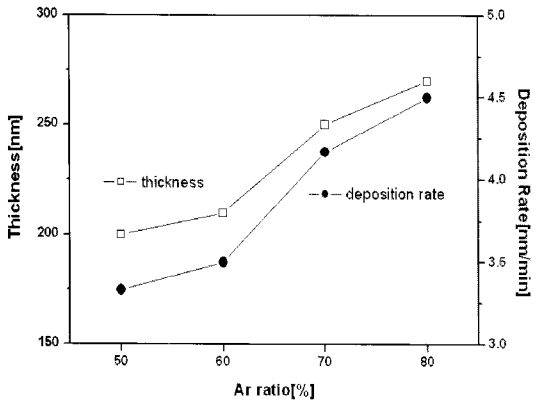

그림 1 Ar/O_2비에 따른 SBN 박막의 두께와 증착률
Fig. 1 Thickness and Deposition rate of SBN thin films with Ar/O_2 ratio

그림 2에 Ar/O_2비가 70/30에서 증착된 SBN 박막의 RF power에 따른 증착률의 변화를 나타내었다. RF power가 증가함에 따라 증착률이 증가됨을 알 수 있었으며,[6] RF power가 60[W]에서 가장 큰 증가폭을 나타내었다. 이것은 SBN 박막에 있어 60[W]가 가장 안정된 PF power라 사료된다. 이 때 SBN 박막의 증착률은 4.17[nm/min]를 나타내었고, 60분 동안 증착된 SBN 박막의 두께는 약 250[nm]이었다.

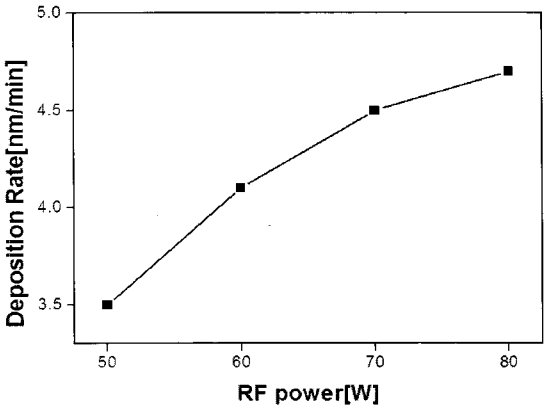

그림 2 RF power에 따른 SBN 박막의 증착률
Fig. 2 Deposition rate of SBN thin films with RF power

그림 3은 Ar/O_2비가 70/30, RF power 60[W]에서 증착된 SBN 박막의 증착온도에 따른 미세구조를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 시편이 매우 미세하고 치밀한 결정립을 이루고 있다. 증착온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있었으며, 증착온도 300[℃]이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다. 이것으로부터 증착온도 300[℃]가 SBN 박막의 결정립 성장이 활성화되는 온도임을 알 수 있었다.[7-8]

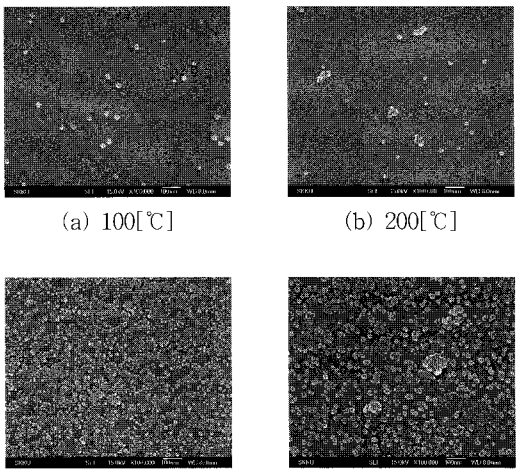

그림 3 증착온도에 따른 SBN 박막의 전자 현미경 사진
Fig. 3 SEM of SBN thin films with deposition temperature

그림 4에 RF power 60[W], Ar/O_2비가 70/30에서 증착된 SBN 박막의 증착온도에 따른 XRD 형태를 나타내었다. 증착온도에 따라 XRD 피크의 커다란 변화는 관찰할 수 없었으며, XRD 피크의 상대적 세기를 볼 때 박막의 결정성은 증착온도가 증가할수록 (200) 피크가 향상되었음을 알 수 있었다. 이러한 원인은 증착온도가 증가할수록 증착되는 원자가 안정한 위치로 이동하기 위한 활성화 에너지가 증가되어 결정성이 개선되기 때문으로 사료된다.[9]

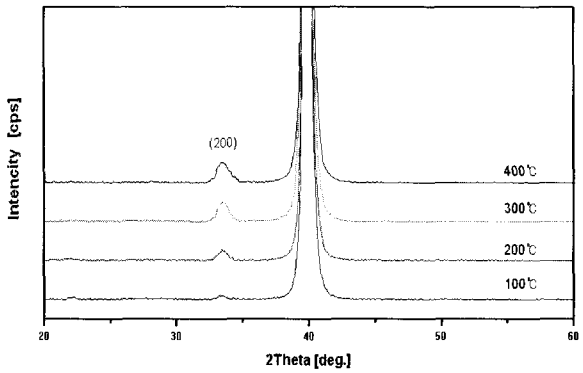

그림 4 증착온도에 따른 SBN 박막의 XRD
Fig. 4 XRD of SBN thin film with deposition temperature

그림 5는 증착온도에 따른 SBN 박막의 표면 거칠기를 조사하기 위해 AFM를 이용하였다. 증착온도 300[℃]에서는 실효 표면의 거칠기가 5.64[nm]에서 4.33[nm]으로 감소하여 매끄러운 표면을 나타냄을 확인하였다. 이는 증착시 증착온도가 증가함에 따라 원자의 이동성에 필요한 열적에너지를 보상 받음으로써 보다 안정된 표면 에너지를 가지기 때문이라 사료된다. 하지만 400[℃]에서는 다시 6.04[nm]로 다시 거칠기가 상승하는 경향을 나타내었다. 이는 SEM 사진에서 알 수 있듯이 grain 크기가 과성장함으로 인하여 박막 전체의 표면 균일성이 저하되어지는 것으로 사료된다.[10]

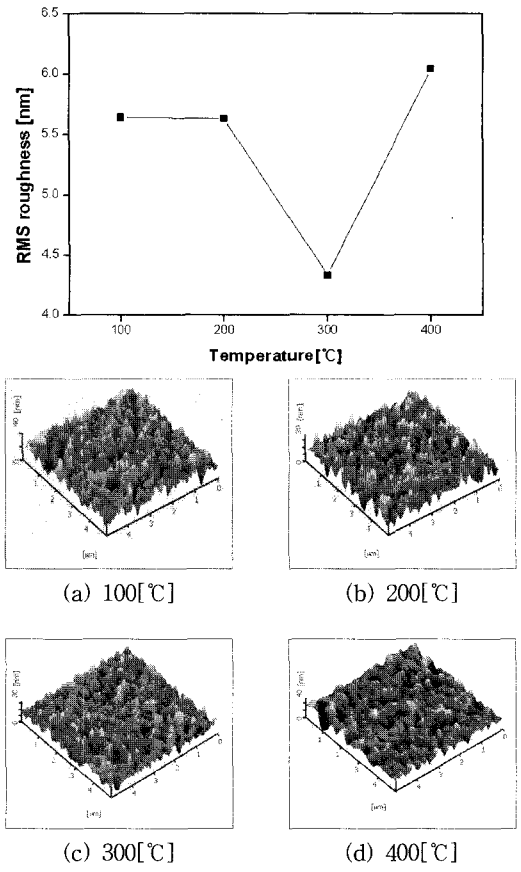

그림 5 증착온도에 따른 SBN 박막의 AFM
Fig. 5 AFM of SBN thin film with deposition temperature

그림 6은 증착온도에 따른 SBN 박막의 정전용량 변화를 나타낸 것이다. 증착온도가 증가함에 따라 정전용량이 증가함을 알 수 있었고, 300[℃]에서 가장 큰 증가 폭을 나타내었다. 이러한 정전용량의 증가는 SEM 사진과 XRD 결과에서 알 수 있는 것처럼 증착온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상되었기 때문이라 생각된다.[11-12]

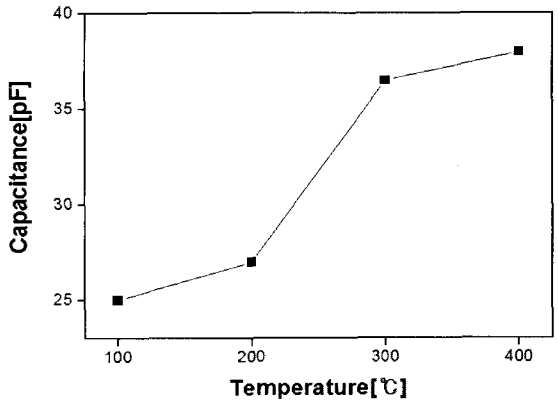

그림 6 증착온도에 따른 정전용량
Fig. 6 Capacitance with deposition temperature

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 SBN 박막을 증착하여 미세구조 및 구조적 특성에 대하여 측정한 결과는 다음과 같다.

(1) SBN 박막의 최적 증착조건은 RF power 60[W], Ar/O_2비가 70/30임을 확인할 수 있었다. 이 경우 증착률은 4.17[nm/min]이었으며, 60분 동안 증착한 박막의 두께는 약 250[nm]이었다.

(2) 증착온도가 증가되면서 결정립의 크기가 조금씩 증가됨을 알 수 있었으며, 증착온도 300[℃]이상에서 결정립이 크게 성장되고 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다.

(3) XRD 분석으로부터 피크의 상대적 세기를 볼 때 박막의 결정성은 증착온도가 증가함에 따라 배향성이 같은 방향으로 향상되었음을 확인할 수 있었다.

(4) SBN 박막의 표면 거칠기는 증착온도 300[℃]에서 4.33[nm]으로 아주 매끄러운 표면을 나타내었다.

(5) 증착온도에 따른 SBN 박막의 정전용량 변화는 증착온도가 증가함에 따라 증가함을 나타내었지만 300[℃]에서 가장 큰 증가 폭을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2008년도 광운대학교의 교내학술연구비에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] Tsuyoshi Hioki, Masahiko Akiyama, Tomomasa Ueda, Yutaka Onozuka, Yujiro Hara and Kouji Suuki, "Measurement of electic-Field-Induced displacements in (Pb, La)/TiO_3 Thin Films Using Scanning Probe Microscopy Preparation of Pb(Zr, Ti)O_3 Thin Films on Glass Substrates" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp.5408-5412, 2000.

[2] Dinghua Bao, Naoki Wakiya, Kazuo Shinozaki and Nobuyasu Mizutani "Ferroelectric properties of sandwich structured (Bi, La)$_4T_3O_{12}$ /Pb(Zr, Ti)O_3/(Bi, La)$_4Ti_3O_{12}$ thin films on Pt/Ti/SiO_2/Si substrates", J. Phys. D: Appl. Phys. 35 No.3, L1-L5, 2002.

[3] Nobuyuki Soyama, Kazunari Maki, Satoru Mori and Katsumi Ogi, "Preparation and Evaluation of Pb(Zr, Ti)O_3 Thin Films for Low Voltage Operation" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp.5434-5436, 2000.

[4] C Bedoya, Ch Muller, F Jacob, Y Gagou, M-A Fremy and E Elkaim "Magnetic-field-induced orientation in Co-doped SrBi2Ta_2O_9 ferroelectric oxide" J. Phys.: Condens. Matter 14, No.45 pp.11849-11857, 2002.

[5] C. A. T. Salama and E. Siciunas, "Characteristics of rf Sputtered Barium Titanate Films on Silicon", J. Vac. Sci. & Technol., Vol.9(1), pp.91~96, 1971.

[6] Neung-Ho Cho, Seunf-Hee Nam, "Preparation of strontium titanate thin film on Si substrate by radio frequency magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol., A 10(1), pp.87~91, 1992.

[7] Yoshio ABE, Midori KAWAMURA, and Katsutaka SASAKI, "Dielectric Properties of $SrTiO_3$ Capacitor Using TiN Bottom Electrode and Effects of $SrTiO_3$ Film Thickness", J. Appl. Phys. Vol. 36, pp. 5175~5178, 1997.

[8] Z. Surowiak, A. M. Margolin, I. N. Zaharochenoko, and S. V. Biryukov, "The Influence of structure on the Piezoelectric properties of $BaTiO_3$ and (BaSr)TiO_3 Thin Films with a Diffuse Phase Transition", Thin Solid Flims, Vol. 176, pp.227~246, 1989.

[9] I. Burn, and S. Neirman, "Dielectric Properties of Donor-doped Polycrystalline $SrTiO_3$", J. Mat. Sci, Vol. 17, pp. 3510~3524, 1982.

[10] M. L. Cui, X. M. Wu, L. J. Zhuge, and Y. D. Meng, "Effects of annealing temperature on the structure and photoluminescence properties of ZnO films", Vacuum, Vol. 81, No. 28, pp.889, 2007

[11] Toshiyuki Kato, Hideki Sugiyama, Minoru Noda and Masanori Okuyama, "Low-Temperature Preparation of $Sr_2(Ta_{1-x}, Nb_x)_2O_7$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition and its Electrical Properties", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp.5517-5520, 2000.

[12] Darren Burgess, Frank Schienle, Johannes Lindner, Marcus Schumacher, Holger Junergensen, Narayan Solayappan, Larry McMillan, Carlos Paz de Araujo, Kiyoshi Uchiyama and Tatsuo Otsuki, "Metal-Organic Chemical Vapor Deposition and Characterization of Strontium Bismuth Tantalate(SBT) Thin Films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39, Pt.1, No.9B, pp.5485-5488, 2000.

저 자 소 개

김 진 사 (金 鎭 士)

1967년 6월 22일생. 1993년 원광대 전기공학과 졸업. 1995 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1998 광운대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 조선이공대학 메카트로닉스과 교수

Tel : 062-230-8292

E-mail : kimjs@chosun-c.ac.kr

최 운 식 (崔 雲 植)

1962년 4월 17일생. 1989년 광운대 전기공학과 졸업. 1991년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1995년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(박사). 현재 대불대학교 기술교육과 교수

Tel : 061-469-1264

E-mail : cws@mail.daebul.ac.kr

김 충 혁 (金 忠 爀)

1959년 9월 27일생. 1988년 8월 광운대 전기공학과 졸업(석사). 1993년 2월 광운대 전기공학과 졸업(공박). 현재 광운대 전기공학과 교수

Tel : 02-940-5291

E-mail : hyeokkim@daisy.kwangwoon.ac.kr