

분극에 의한 SBN30 박막의 강유전특성 변화

장재훈*, 이동근*, 이희영*
영남대학교 재료금속공학부

Poling-dependent Ferroelectric Properties of SBN30 Thin Films

Jae-Hoon Jang*, Dong-Gun Lee* and Hee Young Lee*
School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University

Abstract

Ferroelectric $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$ (SBN30) thin films were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrates by ion beam sputtering. During annealing treatment at 750°C, poling was attempted by applying dc voltage bias across polished surfaces. Phase relation, microstructure and crystallization behavior were examined using XRD and FE-SEM. Ferroelectric hysteresis characteristics were also determined where both remanent polarization and coercive values decreased with the increase of bias voltage. The measured remanent polarization and coercive field values at 5 V and 10 V bias were 36μC/cm², 10μC/cm² and 100kV/cm, 80kV/cm, respectively.

Key Words : SBN, ion beam sputtering (IBS), ferroelectric properties, poling

1. 서론

강유전체물질인 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (0.25 ≤ x ≤ 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 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 채워질수 있다. Niobate 나 tantalate 의 경우 B1 과 B2 site는 Nb⁵⁺ 나 Ta⁵⁺ 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 있는 것과 $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ 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)}

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)법을 이용하여 SBN

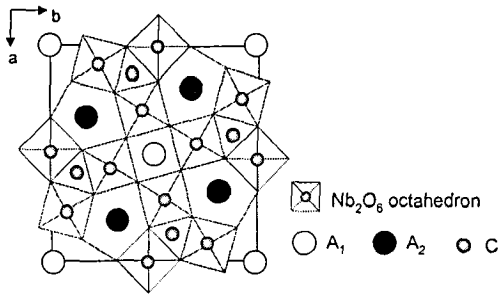


그림 1. Atomic arrangement in a unit cell of a tungsten-bronze type structure projected along the c-axis. (by P. B. Jamieson et al)

박막을 제조하여 Poling을 하여 방위배향성, 전기 광학적 특성에 대하여 논하고자 한다

2. 실험

본 연구에서는 이온빔스퍼터를 사용하여 산화성 분위기에서 SBN 박막을 증착하였으며, 사용한 이온 소스는 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, 기관으로는 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 웨이퍼를 사용하였다. 본 실험에서는 Ar ion beam을 이용하여 Table 1. 과 같은 조건으로 SBN박막을 증착하였으며 0.3μm 두께의 박막을 얻을 수 있었다.

증착시 기관을 500℃로 가열하였으며, 증착후 Direct Insert법을 이용하여 750℃에서 30분간 행하였다.

이렇게 제조된 박막은 2차 비선형 효과인 전기광학 효과를 가지도록 SBN30을 한방향으로 배향하여야 한다. 즉 SBN30이 갖는 영구 분자 쌍극자를 한 방향으로 배향하여야 한다. 이러한 과정을 폴링이라하며 폴링에는 접촉 전극 방식(contact electrode poling), 코로나 방전 방식(corona discharge poling) 및 광 폴링(optical poling)등이 있다. 본 실험에서는 접촉 전극 방식을 사용하였다. 먼저 기관에 박막을 제조하고 750℃ 온도에서 박막의 양전극에 강한 DC 전압을 가하여, 단위 분극을 배향시킨 후, DC 전압을 가한 채 상온까지 온도를 천천히 내려 배향된 단

위분극을 고착시킨다. 상부 전극으로 백금(Pt)을 이온빔스퍼터를 사용하여 증착하였다.

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 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

Target	Sr _{0.3} Ba _{0.7} Nb ₂ O ₆ (SBN30)
Substrate	Pt/Ti/SiO ₂ /Si,
Base pressure	5.0×10 ⁻⁷ torr
Working pressure	6.0×10 ⁻⁸ torr
Discharge power	400V, 0.4A
Beam power	1kV, 40mA
Accelerator power	0.2kV, 2A
Deposition Temperature	500℃
Ar	2 sccm
O ₂	15 sccm

3. 결과 및 고찰

3.1 조성 분석

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 500℃에서 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) wafer에 증착한 후 750℃에서 30분간 poling 5V, 10V 전계를 가하며 열처리한 뒤 상부전극 Pt를 올린 SBN박막의 XRD 회절패턴을 나타내었다.

3.3 미세구조분석

Fig 3에서 Pt/Ti/SiO₂/Si wafer를 기관으로 사용해 5V, 10V로 poling한 SBN박막의 대표적인 시편들에 대한 SEM 분석결과를 나타내었다.

3.4 전기적 특성

Fig 4에서 SBN박막 커패시터의 누설전류 특성을 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기관을 사용하여 750℃에서 열처리한 후 5V로 poling한 시편에 대하여 측정된 결과

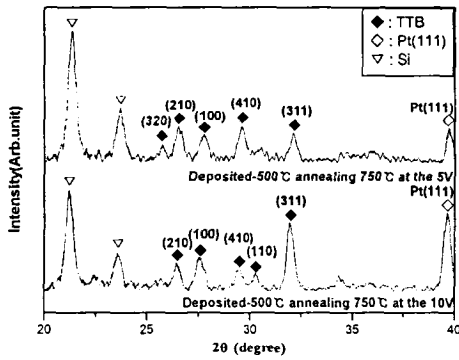


그림 2. 5V, 10V를 가하여 poling한 SBN박막의 XRD 회절패턴.

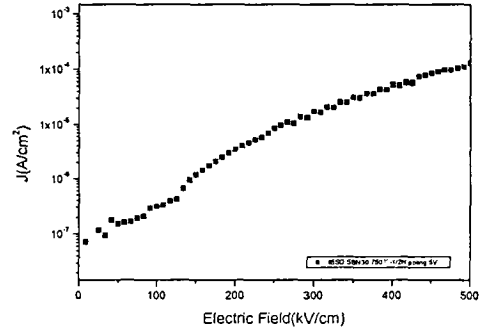


그림 4. 750°C 30분간 열처리후 5V로 poling한 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 캐패시터의 누설전류 특성

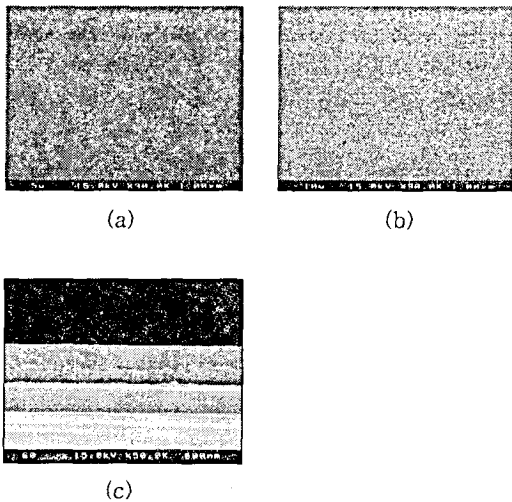


그림 3. SBN 박막의 미세구조 사진
(a) 750°C 30분간 5V poling 후 열처리,
(b) 750°C 30분간 10V poling 후 열처리,
(c) 750°C 30분간 10V poling 후 열처리한 SBN 박막 두께가 3000 Å

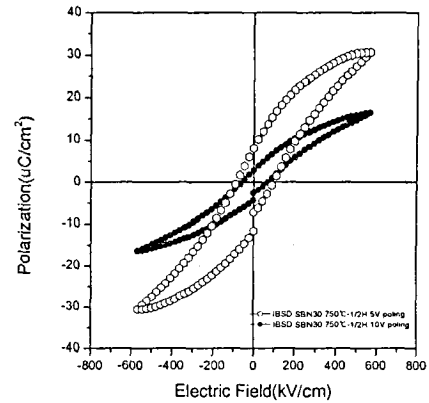


그림 5. 750°C 30분간 열처리후 5V, 10V로 poling한 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 캐패시터의 이력곡선

를 나타내었다. 누설전류는 $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 로 나타났다.

Fig 5에 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막 캐패시터였을 때, 5V, 10V로 poling한 잔류분극(2P_r) 값은 각각 $16\mu\text{C/cm}^2$, $10\mu\text{C/cm}^2$ 정도이고, 항전계(E_c) 값은 약 100kV/cm, 80kV/cm 값을 얻을수 있었다.

4. 결론

Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ 조성의 산화물 타겟을 사용한 ion beam sputtering 법으로 Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb₂O₆ 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) wafer에 500°C에서 증착하였다. 두께가 3000Å 인 SBN30 박막의 입성장을 위해 750°C의 온도에서 열처리한 후 5V, 10V를 가하여 poling하였다. XRD 측정된 시편의 경우 5V, 10V로 변화 시켰을 경우 시편표면의 무어의 변화가 발생하였다.

누설전류는 $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 범위의 값을 나타내었다. 측정된 P-E 이력곡선으로부터 500kV/cm를 가하였을 때, 잔류분극(2P_r) 값은 $16\mu\text{C/cm}^2$, $10\mu\text{C/cm}^2$

정도이고, 항전계(E_c) 값은 약 100kV/cm, 80kV/cm 값을 얻을 수 있으며 전압이 증가할수록 $2P_r$ 값이 줄어드는 것이 관찰되었다.

Oxygen-Radical Irradiation", Jpn. J. Appl. Phys., 38(6A), 3682-3688 (1999).

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 $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$ 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 $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6/MgO$ 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 $Ba_{0.27}Sr_{0.73}Nb_2O_5.78$ ", 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 $Sr_{0.25}Ba_{0.75}Nb_2O_6$ 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