한국전기전자재료학회
'03 영호남 학술대회논문집

SBN60 박막의 결정화 및 전기적 특성에 관한 씨앗층의 영향

Effect of Seed-layer on the Crystallization and Electric Properties of SBN60 Thin Films

장재훈, 이동근, 이희영, 조상희"
영남대학교 재료금속공학부, 경북대학교 무기재료공학과"

Jae-Hoon Jang, Dong gun Lee, and Hee Young Lee, Sang Hee Jo"
School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University
Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National 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 and a nonlinear electro-optic coefficient value. In spite of its advantages, SBN has not been investigated well compared to other ferroelectric materials with perovskite structure. In this study, SBN thin film was manufactured by ion beam sputtering technique using the prepared SBN target in Ar/O_2 atmosphere. SBN30 thin film of 500 Å was pre-deposited as a seed layer on $Pt(100)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate followed by SBN60 deposition up to 4500 Å in thickness. SBN60/SBN30 layer was deposited at different Oxygen amount of 0, 8.1, 17, and 31.8 sccm, respectively. The crystallinity and orientation behavior as well as electric properties of SBN60/SBN30 multi-layer were examined. The deposited layer was uniform and the orientation was shown primarily along (001) plane from XRD pattern. The crystal structure and the electric properties depended on the Oxygen amount, heating temperature and was the best at O2 = 8.1 sccm, 750 ℃. In electric properties of Pt/SBN60/SBN30/Pt thin film capacitor prepared, the remnant polarization (2Pr) value was 13 $\mu C/cm^2$, the coercive field (Ec) 75 kV/cm, and the dielectric constant 1492, respectively.

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

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 mocro-seosor, mirco-acturator 등의 MEMS소자, 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 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 $Ba_4Na2Nb_{10}O_{30}$ 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)

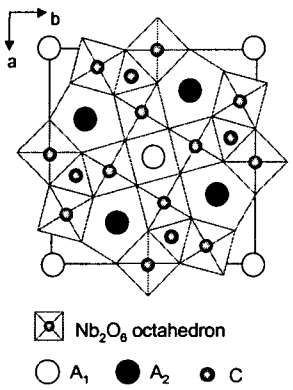


Fig. 1. Atomic arrangement in a uint cell of a tungsten-bronze type structure projected aling the c-acis.(by P. B. Jamieson et al)

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

본 연구에서는 이온빔스퍼터링(Ion Beam Sputtering Deposition; IBSD)법을 이용하여 다층 SBN 박막을 제조하여 산소량 변화에 대하여 방위배향성, 전기 특성에 대하여 논하고자 한다

2. 실 험

본 연구에서는 이온빔스퍼터를 사용하여 산화성 분위기에서 다층 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, O_2, N_2 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 $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$, $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ (이하 SBN30, SBN60) 산화물타겟을 사용하였으며, 기판으로는 $Pt(100)/TiO_2/SiO_2/Si(100)$ 웨이퍼(Pt 두께 200nm)를 사용하였다. 본 실험에서는 Ar ion beam을 이용하여 Table 1. 과 같은 조건으로 SBN박막을 증착하였으며 0.5μm 두께의 박막을 얻을 수 있었다.

다층 박막을 얻기 위해서 우선적으로 SBN30을 웨이퍼에 500Å정도 증착하였으며, 증착된 SBN30을 750℃의 조건으로 열처리하였다. 열처리된 SBN30 막 위에 SBN60을 4500Å정도 증착하였다. 증착시 산소량 변화에 따라서 배향성과 전기적 특성에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해서이다. 박막의 균일화를 위해서 180 ° 회전시켜 주었고, 증착시 기판을 400℃로 가열하였으며, 증착후 Direct Insert법을 이용하여 결정화 경향을 알아보기 위해서 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 제조 된 시편을 ion beam sputter를 이용하여 shadow mask로 Pt 상부전극을 올려 Keithley 617 electrometer, Sawyer-Tower회로(Model: RT66A, Radiant), HP4192A impedance analyzer 장비를 이용하여 측정하였다.

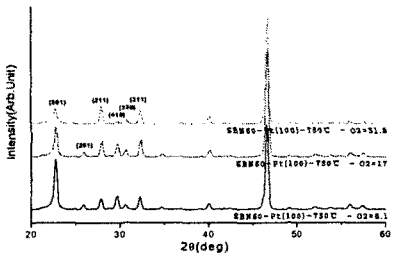
표 1. 이온빔 스퍼터링 증착 조건

Target	$Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$ (SBN30), $Sr_{0.6}Ba_{0.4}Nb_2O_6$ (SBN60)
Substrate	$Pt(100)/TiO_2/SiO_2/Si$
Base pressure	$1.0 * 10^{-6}$ torr
Working pressure	$5.4 *\times 10^{-4} \sim 8.9 * 10^{-4}$torr
Discharge power	400V, 0.4A
Beam power	1kV, 40mA
Accelerator power	0.2kV, 2A
Deposition Temperature	400℃
Ar	2 sccm
O_2	0 ~ 31.8 sccm

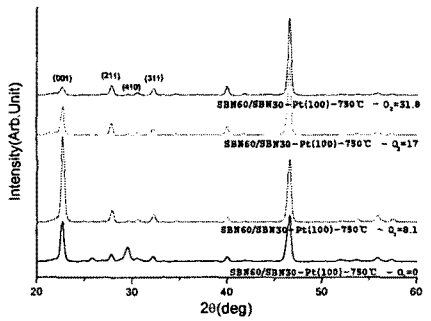
3. 결과 및 고찰

3.1 결정성 분석

Fig 1에서 Deposition temperature가 400℃에서 $Pt(100)/Ti/SiO_2/Si(100)$ wafer에 SBN60을 산소량 변화에 따라서 증착하여 750℃에서 열처리한 SBN60 박막과 다층 박막 SBN60/SBN30 산소량 변화에 따라서 증착하여 750℃로 열처리한 다층 SBN박막의 XRD 회절패턴을 나타내었다.



(a)

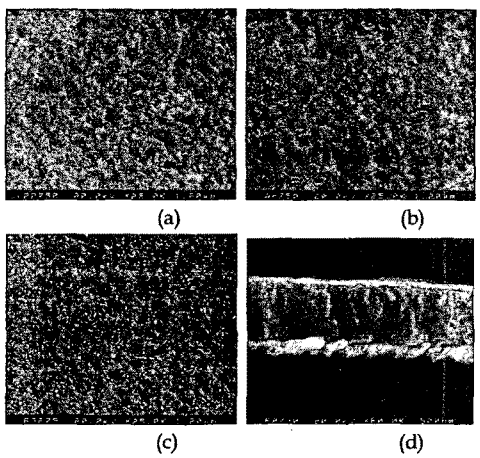


(b)

그림 1. SBN박막의 XRD 회절패
(a)SBN60을 각 산소량의 변화로 750℃로 열처리한 다층 박막 (b)SBN60/SBN30(O2 = 8.1 sccm)로 각 온도별로 열처리한 다층 박막

3.2 미세구조분석

Fig 2에서 Pt(100)/TiO_2/SiO_2/Si wafer를 기판으로 사용해 SBN60을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 박막과 다층 SBN박막을 산소량을 0 sccm, 8.1 sccm 사용하였을 때 750℃로 열처리한 다층 SBN박막의 대표적인 시편들에 대한 SEM 분석 결과를 나타내었다.



(a) (b)

(c) (d)

그림 2. SBN 박막의 미세구조 사진 (a) SBN60을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 박막 (b) SBN60/SBN30을 O2 = 0 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 박막 (c) SBN60/SBN30을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 박막 (d) SBN60/SBN30 열처리한 다층 SBN 박막 두께= 4000Å

3.3 전기적 특성

Fig 3에서 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO2/Si(100) 기판을 사용하여 SBN60/SBN30을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 30분간 열처리 한 시편에 대하여 측정한 결과를 나타내었다. 누설전류는 10^{-2} ~ 10^{-7} A/cm^2 로 나타났다.

Fig 4.에서는 SBN60/SBN30을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 30분간 열처리 한 시편의 C-V curve를 보이고 있다. 1000KHz의 frequency에서 sweep voltage는 0.005V로 그리고 인가 전압을 ± 10V를 가하였을 때 O voltage에서 830pF의 값을 보였다. 유전율 값은 1492이였다. SBN60을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 30분간 열처리 한 시편은 650pF으로 낮은 값을 보였다.

Fig 5에 Pt/SBN/Pt(100)/Ti/SiO2/Si(100) 박막 커패시터였을 때, SBN60/SBN30을 O2 = 0 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 시편, SBN60/SBN30을 O2 = 18.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 시편의 잔류분극($2P_r$) 값은 각각 9μC/cm^2, 13μC/cm^2 정도이고, 항전계(E_c) 값은 약 80kV/cm, 75kV/cm 값을 얻을수 있었다.

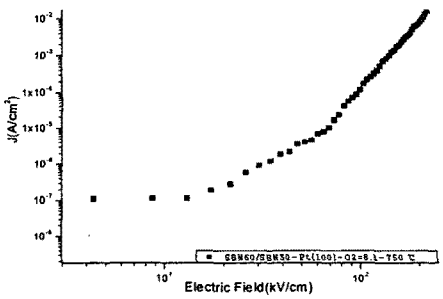


그림 3. SBN60/SBN30을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 30분간 열처리 한 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO2/Si(100) 박막 커패시터의 누설전류 특성

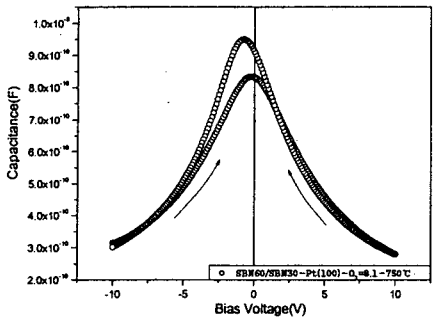


그림 3. SBN60/SBN30을 O2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 30분간 열처리 한 Pt/SBN/Pt/Ti/SiO2/Si(100) 박막의 C-V curve 특성

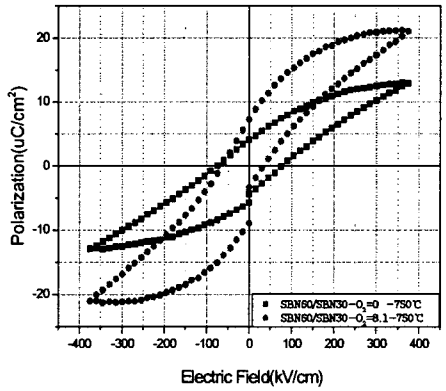


그림 5. SBN60/SBN30을 증착시 산소량에 변화를 주어서 750℃에서 열처리 한 시편의 Pt/SBN/Pt(100)/Ti/SiO2/Si(100) 박막 커패시터의 이력곡선

4. 결 론

$Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$ 조성의 산화물 타겟을 사용한 ion beam sputtering 법으로 다층 $Sr_{0.3}Ba_{0.7}Nb_2O_6$, $Sr_{0.6}Ba_{04}Nb_2O_6$ 박막을 Pt(100)/TiO_2/SiO_2/Si(100) wafer에 400℃에서 증착하였다. 두께가 5000Å인 다층 SBN60/SBN30 박막의 산소량의 변화에 따른 변화를 알아보기 위해서 각각 0 sccm, 8.1sccm, 17.1sccm, 31.8 sccm의 조건하에서 증착하여 650℃ ~800℃까지 열처리 하였다. XRD 측정한 시편의 경우 SBN60의 산소량을 변화 시켰을 경우 O_2 = 8.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 시편이 (100) 배향이 되는 것을 확인하고 산소량의 변화를 주어 다층 SBN60/SBN30 증착시 O_2 = 8.1 sccm 하여 750℃에서 열처리한 시편이 (100) 배향이 더 일어난 것을 확인 할 수 있었다.

두 시편 모두 누설전류는 10^{-2} ~ 10^{-7} A/cm^2 범위의 값을 나타내었다. 다층 SBN60/SBN30 증착시 O_2 = 8.1 sccm 하여 750℃에서 열처리한 시편의 C-V plot으로부터 1000KHz, O voltage에서 유전상수 값은 1492의 값을 보이고 있다. 측정된 P-E 이력곡선으로부터 300kV/cm를 가하였을 때, SBN60/SBN30을 O2 = 0 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 시편, SBN60/SBN30을 O2 = 18.1 sccm으로 증착하여 750℃에서 열처리한 시편의 잔류분극($2P_r$) 값은 각각 9μC/cm^2, 13μC/cm^2 정도이고, 항전계(E_c) 값은 약 80kV/cm, 75kV/cm 값을 얻을수 있었다. 산소량이 8.1 sccm일 때 $2P_r$ 값이 높게 관찰되었다.

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-methoxyeth anol", 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 thought 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 $Ba_{0.27}Sr_{0.75}Nb_2O_{5.78}$", 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 $Sr_{0.2}5Ba_{0.75}Nb_2O_6$ 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 Oxygen-Radical Irradiation", Jpn. J. Appl. Phys., 38(6A), 3682-3688 (1999).