

PLD 법을 이용한 고유전율, 저유전손실 BZN 박막 제작

배기열, 이원재*, 신병철*

동의대학교 나노공학과, 동의대학교 전자세라믹스센터*

Fabrication of High-permittivity and low-loss dielectric BZN thin films by Pulsed laser deposition

Ki-Ryeol Bae, Won-Jae Lee* and Byung-Chul Shin*

Department of Nano-Engineering in Dong-Eui University, Electronic Ceramics Center in Dong-Eui University*

Abstract : 펄스 레이저 증착법 (이하 PLD)은 다성분계 산화물 박막 또는 다층구조의 박막 제작에 매우 유용한 기술이다. 본 실험에서는 KrF 엑시머 레이저를 이용하여 Pt on Si 기판 위에 150nm 두께의 $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$ (이하 BZN) 박막을 다양한 기판온도에서 제작하였다. XRD를 이용하여 BZN 박막의 구조적 특성을 분석하였고, 박막을 MIM 구조로 제작하여 유전적 특성을 측정하였다. 제조한 BZN 박막은 500°C 이상에서 결정질을, 500°C 이하의 온도에서는 비정질 특성을 보였다. 유전 특성은 100 - 400°C 영역에서는 온도가 증가함에 따라 좋은 특성을 나타내었고, 500°C에서부터는 감소하였다. 증착 온도 400°C에서 제작한 BZN 박막이 유전상수가 67.8, 유전 손실이 0.006으로 가장 좋은 유전특성을 나타내었다.

Key Words : PLD, BZN thin film, pyrochlore, dielectric properties

1. 서론

Microwave 응용에 대한 tunable 유전체에 대한 관심은 최근의 무선통신의 폭발적인 수요에 의해 높아져 가고 있다. 강유전체와 tunable 유전체의 전압에 의존하는 유전 상수를 응용하려는 시도는 오랫동안 논의 되어 왔다[1].

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ (이하 BST) 박막은 tunable oscillator, delay line, phase shifter와 같은 tunable microwave device의 새 종류로써 개발되어 사용되고 있다[2]. 하지만 BST는 비교적 높은 손실을 가지며, 특히 microwave 주파수 대역에서는 특히 심하다. 따라서 BST는 phase shifter로서의 응용은 제외 되어 왔다[3-4].

이에 비하여 중간 정도의 유전율과 높은 Q ($Q=1/\tan\delta$) factor를 갖는 Bi계 pyrochlore 시스템은 저온 소성용 다층 capacitor를 위해 개발되었다. 최근 연구에서 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-NbO}_5$ system은 우수한 microwave 성질을 갖는 것으로 보고되었다. 비록 유전율은 BST에 비해서 훨씬 떨어지지만, BST의 가장 취약한 점 중의 하나였던 손실의 측면에서 손실이 훨씬 적으며 온도에 따른 손실의 변화와 유전율의 변화가 크지 않다는 것이다.

BZN 박막 제작하는 대표적인 방법으로는 졸-겔법, RF magnetron sputtering법, PLD법 등이 있다. 다른 방법들과 견주어 볼 때, 최근 들어 PLD법은 산화물 박막 제작에 매우 유용한 기술로 여겨지고 있다.

본 실험에서는 Bi계 pyrochlore 시스템에서 가장 우수한 조성 중 하나인 $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.5})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ cubic pyrochlore 구조의 박막을 PLD법을 이용하여 150nm 두께로 증착한 뒤, 박막의 구조적, 전기적 평가를 통해서 BZN박막의 특성을 평가 하였고, 증착온도가 BZN 박막의 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험

제작된 BZN 박막은 Pt on Si 기판 위에 펄스 KrF 엑시머 레이저 ($\lambda = 248\text{nm}$, $\tau = 25 \text{ ns}$)를 사용하여 PLD 방법으로 제작하였다. 기판은 p-Si 웨이퍼 위에 Pt가 증착된 기판을 사용하였고, 타겟은 직경 1인치의 BZN 타겟을 사용하였다. 챔버 내부의 초기 진공은 TMP를 이용하여 $2.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 로 형성하였다. 펄스 에너지 밀도와 반복횟수는 각각 200mJ와 5Hz로 설정하였다. 레이저는 타겟의 표면에 45° 각도로 조사시키고, 기판과 타겟의 거리는 40mm로 조절하였다. 제작된 박막의 두께는 150nm이고, 증착시간 동안 챔버 내부의 산소분압은 50mTorr로 유지시켰다.

제작된 BZN 박막의 결정구조는 X선 회절 분석 장치 (Cu-K α radiation with $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, X'Pert PRO, PANalytical, Netherlands)를 이용해 분석하였고 분석조건은 $2\theta = 20 - 60^\circ$ 구간에서 행하였다. 유전적 특성은 MIM capacitor 구조에서 행하였다. Pt 상부전극은 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 의 크기로 리소그래피 후, DC magnetron sputtering 방법으로 증착하고, Lift-off 과정을 통해 MIM capacitor 구조를 얻었다. HP4194A impedance gain phase analyzer를 이용하여 C-F 커브를 100Hz - 100MHz 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1. 에는 서로 다른 온도에서 PLD로 증착한 BZN 박막의 $2\theta = 20 - 60^\circ$ 범위의 X선 회절 패턴을 나타내었고, 회절 패턴의 각 peak 위에는 기판, BZN 박막의 결정구조와 결정면 그리고 2차상을 표시하였다. C는 cubic pyrochlore 상, M은 monoclinic 상을 뜻하고, Si와 Pt는 기판이다. 100°C - 400°C 구간에서의 BZN 박막은 비정

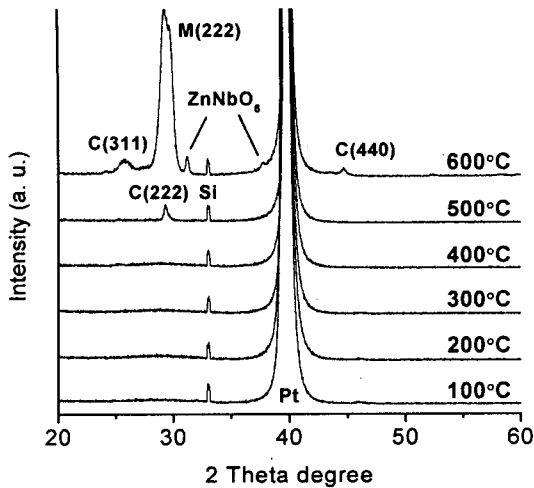


그림 1. 다양한 기판 온도에서 제작한 BZN 박막의 x-선 회절 패턴
 질 상을 이루고 있고, 500°C 이상에는 박막이 결정질 상을 이루고 있으며, 온도가 증가함에 따라 peak의 강도는 강해진다. 500°C에서는 박막이 cubic pyrochlore 상의 (002) 면만을 이루고 있는 반면, 600°C에서는 cubic 상의 다양한 면과 monoclinic 상 그리고 새로운 2차상인 ZnNbO₆ 상을 포함하고 있다. 이는 고온영역의 Bi가 고온 휘발 또는 Pt 기판으로의 확산에 따른 소실로 인하여 cubic pyrochlore 상은 Bi의 양이 cubic 상보다 약 25% 정도 부족한 monoclinic 상으로 상전이가 일어나거나 또는 Bi가 빠진 ZnNbO₆ 상을 형성한 것이라 여겨지고 있다. 또한 cubic 상과 monoclinic 상의 동시 존재는 두 가지 상 모두 열역학적으로 안정상이라는 것에 기인한다.

그림 2. 에는 서로 다른 온도에서 PLD로 증착한 BZN 박막에서 100MHz 영역의 유전상수와 유전손실을 나타내었다. 가장 높은 유전상수는 400°C에서 증착한 박막으로 그 크기는 67.8 이다. 성장 온도가 증가함에 따라 100°C - 400°C 구간에서는 증가하였고, 500°C 이상의 구간에서

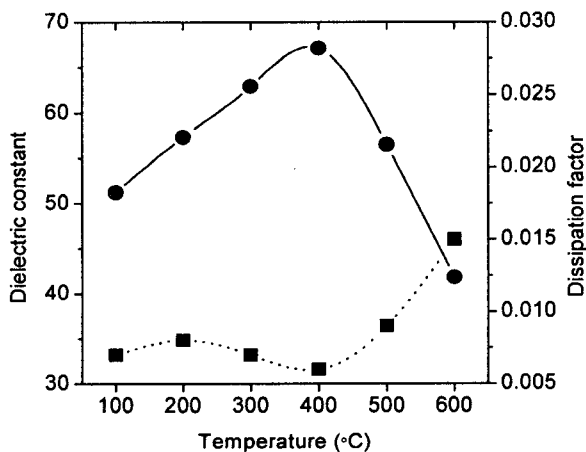


그림 2. 다양한 기판 온도에서 제작한 BZN 박막의 유전특성 (at 100MHz)

서는 크게 감소하였다. 유전 손실 또한 400°C에서 증착한 박막이 가장 낮아 품질이 가장 좋았고, 그 크기는 0.008 이다. 100°C를 제외한 모든 BZN 박막에서 성장온도가 증가함에 따라 유전손실이 감소하였고, 500°C 이상의 구간에서는 증가하였다. 서로를 비교하면, 서로 역접관계를 보인다.

XRD와 연관시켜 비교하여 보면, 박막의 유전특성은 비정질 상을 가질 때, 온도가 증가함에 따라 증가하였고, 결정질을 이루기 시작하는 500°C 영역에서부터는 결정질보다 온도상승에 따른 Bi의 고온 거동으로 인해 유전적 특성이 나빠진다.

4. 결론

본 실험에서 우리는 Bi계 pyrochlore 시스템에서 우수한 조성 중 하나인 (Bi_{1.5}Zn_{0.5})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O₇ cubic pyrochlore 구조의 박막을 PLD법을 이용하여 150nm 두께로 증착하여, 증착온도가 BZN 박막의 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

구조적 특성 분석을 통해 400°C 이하의 온도에서 박막은 비정질 상이 나타났고, 500°C 이상의 온도에서는 박막이 결정질 상을 이루었다. 600°C에서 제조한 박막은 cubic 상의 다양한 면과 monoclinic 상 그리고 새로운 2차상인 ZnNbO₆ 상을 포함하고 있다. 유전특성은 100°C를 제외한 비정질 영역인 400°C 이하 구간에서 온도가 증가함에 따라 특성이 좋아지고, 결정질 영역에서는 온도가 증가함에 따라 특성 크게 나빠졌다. 600°C에서 증착한 결정질 상의 BZN 박막이 가장 나쁜 유전특성을 보였다.

PLD 법을 이용하여 제작된 BZN 박막은 온도가 증가함에 따라 유전특성이 좋아지는 경향을 보이거나 증가율은 크지 않다. 하지만 저온영역에서의 유전특성은 타 재료들과 비교하였을 때 매우 좋은 편이다. 이 특성을 토대로 향후 PCB 기판이나 유연 소자로의 응용이 매우 기대된다.

참고 문헌

- [1] E. Gikow, US patent No 3, 569, 975.
- [2] D. Galt, J. C. Price, J. A. Beall, "Ferroelectric thin film characterization using superconducting microstrip resonators" IEEE Trans. Appl. Supercond., vol 5, p 2575-2578, 1995
- [3] B. Silverman, "Temperature-Dependent Spectrum of an Antiferroelectric Linear Chain Model", Phys. Rev., vol 128, p 638 - 685, 1962
- [4] G. Rupprecht, R. bell., "Microwave Losses in Strontium Titanate above the Phase Transition", Phys. Rev., vol 125, p 1915 - 1920, 1962