

## 다양한 기판위에 증착된 BST 박막의 열처리 온도에 따른 마이크로파 유전성질과 미세구조 변화

조광환 · 강종윤<sup>†</sup> · 윤석진 · 김현재  
한국과학기술연구원 박막재료연구센터

### Microwave Properties and Microstructures of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films on Various Substrates with Annealing Temperature

Kwang-Hwan Cho, Chong-Yun Kang<sup>†</sup>, Seok-Jin Yoon and Hyun-Jai Kim

Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science & Technology,  
Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(2007년 7월 4일 받음, 2007년 7월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** The dielectric properties of (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films have been investigated according to the substrates in order to optimize their properties. MgO, r-plane sapphire, and poly-crystalline sapphire (Alumina) substrates have been used to deposit (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> ferroelectric thin films by RF magnetron sputtering. The BST thin films deposited on the single crystal (100)MgO substrates have high tunability and low dielectric loss. These results are caused by a low misfit between the lattice parameters of the BST films and the substrate. The BST films deposited on r-plane sapphire have relatively high misfit, and the tunability of 17% and dielectric loss of 0.0007. To improve the dielectric properties of the BST films, the post-annealing methods have been introduced. The BST films deposited on (100)MgO, (1102)r-plane sapphire, and poly-crystalline sapphire substrates have best properties in post-annealing conditions of 1050°C, 1100°C, and 1150°C, respectively. The different optimal post-annealing conditions have been found according to the different misfits between the films and substrates, and thermal expansion coefficients. Moreover, the films deposited on alumina substrate which is relatively cheap have a good tunability properties of 23% by the post-annealing.

**Key Words** Ferroelectric, BST, Microwave Tunable Devices, Thin Film.

### 1. 서 론

Tunable 유전체 재료의 전압 의존성 유전 상수 (Tunability)에 대한 연구는 과거 30년간 꾸준히 진행되어 왔고 근래의 무선 통신 기술의 진보는 그 연구를 더욱 가속시켰다. 그러나 dc 수십 볼트(V) 정도의 작은 전압 변화에서도 큰 tunability를 보이면서 작은 capacitance를 가지는 벌크형 tunable 소자를 만드는 일은 매우 어려운 일이다. 예를 들어 2 GHz에서 50 Ω의 특성 임피던스를 가져야 하는 varactor의 경우, 요구되어지는 capacitance는 1.6 pF이며 이 보다 크거나 작으면 임피던스 불합치에 의하여 신호의 반사가 일어나게 된다. 임피던스가 조화된 회로의 요구 capacitance는 주파수에 반비례하므로 Ka 밴드의 경우에는 이 예보다 훨씬 작은 capacitance가 필요하게 되는 물론이다. 예전 박막의 경우 tunability를 저해하는 결정 입계의 효과가 상대적으로 크기 때문에 벌

크나 후막형<sup>1,2)</sup> 소재에 비하여 그 사용이 제한되어왔으나 요 근래에 에피텍셀 성장에 의한 박막의 제조 기술<sup>3,5)</sup>로 상당히 큰 tunability를 가진 박막의 제조도 가능하게 되었다. 하지만 또, 점차적으로 사용주파수가 고주파화됨에 따라서 Tunable 유전체의 경우 마이크로웨이브 영역에서의 초고주파에 따른 유전 손실(tanδ)를 최소화하는 것이 해결해야 할 필수 문제점으로 되었다. 우선 마이크로웨이브 영역에서는 tanδ는 Curie 온도 이하에서는 급격히 증가하게 되므로 주로 상유전성 영역에서 마이크로웨이브용 소재로서 이용될 수 있도록 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>의 경우 Ba과 Sr의 조성을 조절해 주어야 한다. Ruppercht, Bell, Silverman<sup>6-8)</sup>은 K 밴드 영역에서 상유전성인 SrTiO<sub>3</sub>와 다양한 조성의 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>의 주요 손실 mechanism에 대한 많은 연구를 보고한바 있다. 그들에 의하면 교류 전기장은 소위 soft polarization을 야기하며 이러한 polarization은 불순물, 결함, 부조화 격자 진동 등에 의하여 감쇄된다. 그 결과 polarization에 의해 여기된 phonon의 모드는 microwave pump frequency와 같은 acoustic 모드로

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : cykang@kist.re.kr (C. - Y. Kang)

바뀔으로써  $\tan\delta$ 가 증가하게 된다. 또한  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 의 경우에는 마이크로웨이브나 그 이상의 주파수 대역에서 phonon에 의한 손실 mechanism<sup>9)</sup>과 아울러 양이온 자리에 두 종류의 이온이 섞임으로써  $\tan\delta$ 를 증가 시키는 양이 커지게 된다. 결론적으로 큰 유전 상수를 가지는 재료의 마이크로웨이브 손실은 phonon에 의하여 크게 좌우되며 상유전체를 마이크로웨이브영역에서 사용할 시에는 재료 가공이나 소자 제작 과정에서 phonon scattering에 의한 손실을 최소화하여야 할 것이다. 사용 주파수가 고주파화 됨에 따라 고 품질 계수를 갖는 강유전체에 대한 관심과 중요성이 부각되고 있다. 따라서 본 연구에서는 차세대 이동 통신 시스템 등에 이용될 강유전체 디바이스에 응용 가능한 높은 유전을 tunability와 고 품질 계수를 갖는 마이크로파 강유전체 소재를 개발하기 위하여, 기판에 따른 BST 강유전체 박막의 특성과 각각의 기판에 따른 최적의 후열처리 온도를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 박막 시편 제조

$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  강유전체 박막을 제조하기 위한 여러 가지의 기판으로는 MgO(100), R-plane sapphire [1012], polycrystalline sapphire(Alumina) 을 사용하였다.

MgO 기판은 암염(rock salt) 구조를 가지고 있으며 격자 상수는  $4.213\text{\AA}$ 으로  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  ( $3.971\text{\AA}$ )와는 5.7% mismatch를 가지고 있다. R-plane sapphire [1012] 기판은 hexagonal 구조를 가지고 있으며  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$ 와는 18~26% mismatch를 가지고 있다.

기판은 박막을 증착하기 전에 Trichloroethylene ( $\text{C}_1\text{H}_2\text{Cl}_2$ ), Acetone( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), 그리고 Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 순서로 5분간 세척한 후  $\text{N}_2$  gas로 건조 시켰다. 모든 세척과정은 clean room에서 진행되었다. 건조된 기판은 스테인리스 홀더를 이용하여 챔버 내의 heating block에 장착 시켰다.  $5 \times 10^{-6}$  Torr에서 진공에서 산소를 100 mTorr 공급하였으며,  $700^\circ\text{C}$ 의 증착 온도를 유지 하였으며 기판에 따른 강유전체 박막의 특성을 보고자 하였다. Target 과 기판 사이의 거리는 6 cm로 유지 하였으며, RF power는 100 W, 박막 증착 후 산소 분압을 유지 하면서 서서히 냉각시켰다. 마이크로파 유전특성을 향상시키기 위하여 여러 가지의 후열처리 온도에서 1시간 동안 후 열처리 공정을 실시하였다. 또한 제작된 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 dc sputtering을 사용하여 Cu를 상부 전극으로 300 nm 증착 하였다. 증착된 Cu는 planar capacitor 구조를 만들기 위하여 photo lithograph 공정을 통해 pattern을 구현 하였다. planer capacitor의 사이의 간격은 약  $6\ \mu\text{m}$  이다.

### 2.2 분석 및 측정

여러 가지 기판을 이용한  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  강유전체 박막의 상변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석(Model Rint/Dmax 2500, Rigaku Co., Japan)을 행하였다. 이때 XRD 분석은 Cu Ka선으로  $2\theta$ 가  $20^\circ\text{--}50^\circ$  사이에서 측정 하였으며, 최소 자승법(least square method)을 이용하여 격자 상수를 계산하였다.

증착한 시편의 미세 구조를 관찰하기 위하여 Atomic Force Microscope(AFM, Dimension 3100, Digital Instruments) 을 이용하여 증착된 박막 표면의 roughness 및 결정립의 크기를 관찰하였다. 그리고 증착된 박막의 두께 및 단면을 파악하기 위하여, 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscopy, Nova 600, FEI company)을 이용하여 관찰하였다.

1~3 GHz 영역에서의 capacitance와 유전 손실 값을 알아보기 위하여 network analyzer(HP 8720C)를 이용하여 측정하였으며, 측정은 정확한 강유전체 박막의 유전 상수 값과 유전 손실을 알아보기 위하여 partial capacitance method<sup>10)</sup>과 스트립 라인 공진법을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

기판의 변화에 따른 XRD 결과로부터 최소 자승법을 이용하여  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  박막의 격자 상수를 구하였다. 모든 증착 조건이 일정할 때, 후 열처리 온도 변화에 따른 격자 상수를 알아보았다. Fig. 1은 후 열처리 온도에 따른 다양한 기판을 이용한  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  박막의 격자 상수를 나타내는 그림이다. 그림에서 모두 후열처리 온도가 증가 할수록 격자 상수가 감소하였다. 단, MgO기판을 이용한 시편의 경우  $1050^\circ\text{C}$ 이상에서 다시 증가하

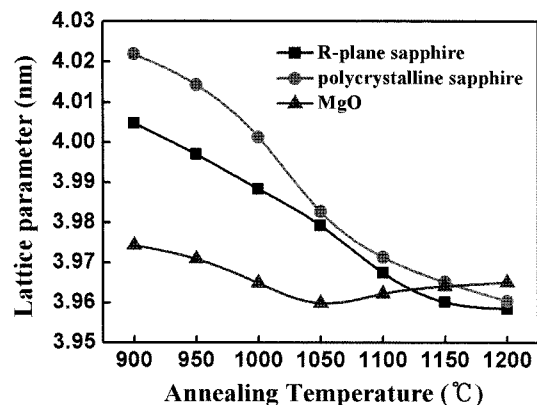


Fig. 1. Lattice parameters of BST films on MgO, r-plane sapphire, and polycrystalline sapphire substrate with various annealing temperature.

는 것을 알 수 있다. 그림에서 MgO 기판을 이용한  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  박막의 격자 상수는 3.973Å에서 3.9598Å으로  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  벌크의 격자 상수와 유사한 값을 가

지는 것을 알 수 있었다. MgO기판을 이용한  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  시편의 경우 기존의 단결정 기판을 이용한 실험들과 같이 C축으로 성장하였다.<sup>11)</sup> r-plane sapphire 와 polycrystalline sapphire 기판을 이용한  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  박막의 경우 secondary phase는 보이지 않았으나, 후 열처리 온도가 증가 할수록 C축 방향으로 우선 배향성이 증가 하지만 polycrystalline 구조를 가지고 있다. 기판과  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  박막의 격자 상수와 열팽창계수의 차이에 따라 결정화 되는 온도가 서로 다르게 된다. 그래서 특정온도 이상에서는 과열처리로 인한 재결정화가 이루어지게 돼서 격자 상수가 다시 커지게 된다. Fig. 2는 후열처리 온도에 따른 다양한 기판을 이용한  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  박막의 AFM 그림이다. 후열처리 온도가 증가 할수록 결정립의 크기는 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 하지만, 그림에서 모두 특정한 온도 이상에서는 재결정화가 일어나고 있다는 것을 짐작 할 수 있다. 이는 후 열처리의 효과로 결정화가 되어 결정립의 크기가 증가하지만, 임계온도 이상에서는 과 열처리로인한 재결정화가 일어나게 된다. Fig. 3

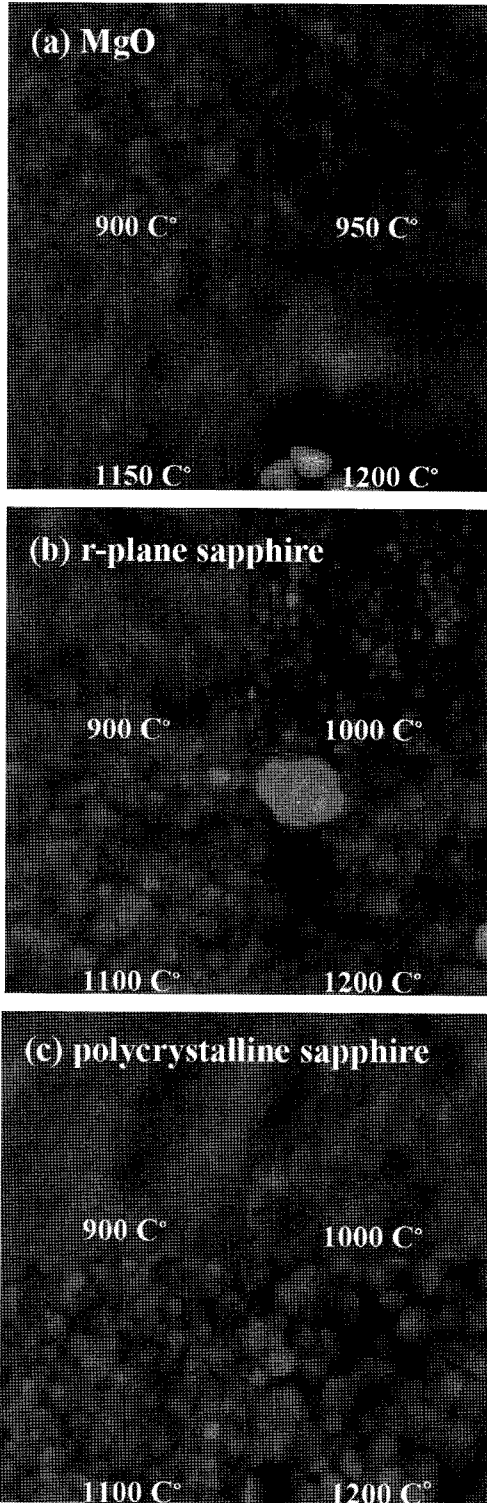
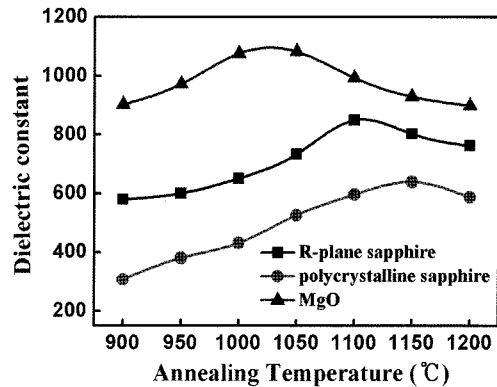
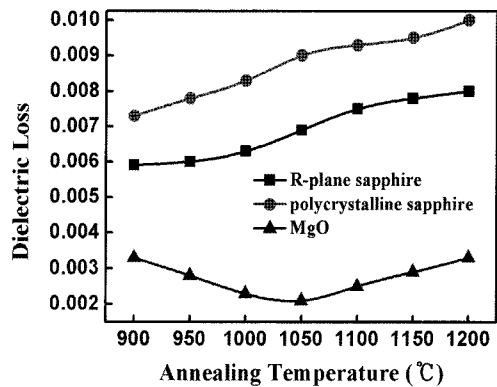


Fig. 2. AFM images of BST films on various substrates; (a) MgO, (b) r-plane sapphire, and (c) polycrystalline sapphire.



(a) dielectric constant



(b) dielectric loss

Fig. 3. (a) dielectric constant and (b) dielectric loss of BST films on various substrates as function of annealing temperature.

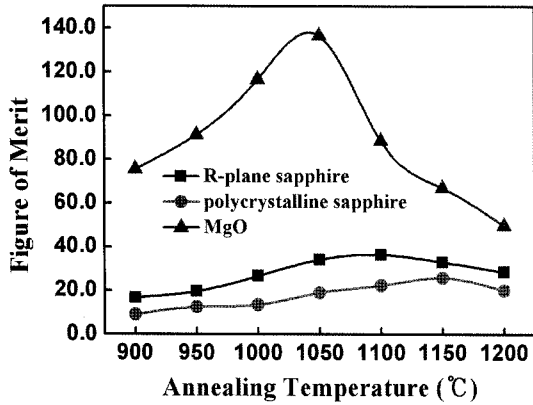


Fig. 4. Figure of merit of BST films with various annealing temperature.

은 후 열처리 온도에 따른  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  박막의 유전 상수를 이용하여 가변성과 유전 손실을 나타낸 그림이다. 열처리 온도가 증가 할수록 유전 상수는 다소 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 이는 앞서 XRD이나 AFM과 결과에서 설명하였듯이 열처리 온도가 증가 할수록 결정화가 증가 되어 격자 상수는 작아지게 되며 격자 상수의 감소는 단위격자 부피의 감소를 즉 벌크화를 의미하게 된다. 단위격자 부피의 감소로 인하여  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  박막의 밀도는 벌크에 가깝게 성장 할 수 있는 에너지를 열처리를 통하여 전달 할 수 있는 것이다. 하지만 열처리 온도가 일정 온도 이상이 되면 기존의 결과들과 같은 과열처리에 의한 재결정화에 의해 유전 성질에 영향을 미치게 된다. Fig. 4는 열처리 온도에 따른 figure of merit를 나타낸 그림이다. 각 기판에 따른 최적의 열처리 온도를 알 수 있다. 이는 앞선 결과와 동일한 경향성을 나타내듯이 재결정화가 일어나기 전의 열처리 온도에서 가장 큰 값을 가진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MgO, r-plane sapphire, polycrystalline sapphire 기판 등 여러 가지 기판 위에 증착된  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  박막의 유전 성질과 미세구조에 대하여 고찰 하였다. BST 박막의 유전 특성 향상을 위해 후열처리 공정을

도입하였는데, 사용된 기판과  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  박막의 격자 상수와 열팽창계수의 차이에 따른 최적의 후열처리 온도 조건을 찾을 수 있었다. MgO기판을 이용한  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  시편의 경우 C축으로 성장하고, r-plane sapphire 와 polycrystalline sapphire 기판을 이용한  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO_3$  박막의 경우 후열처리 온도가 증가 할수록 C축 방향으로 우선 배향성이 증가 하지만 polycrystalline 구조를 가지고 있다. (100)MgO, r-plane sapphire, poly-crystalline sapphire 기판 위의 BST 박막은 각각 1050°C, 1100°C, 1150°C 후열 처리 조건에 최적의 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 KIST의 기관고유사업 지원에 의하여 연구 되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Stephen Cheung and Frederic H. Levien, Microwave Made Simple : Principles and Application, Artech House, (1985).
2. F. A. Miranda, G. Subramanyam, F. W. Van Keuls, R. R. Romanofsky, J. D. Warne and C. H. Muller, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., **48**(7), 1181 (2000).
3. Chong-Yun Kang, Seok-Jin Yoon, and Hyun-Jai Kim, J. of KIEEME, **18**(6), 532 (2005).
4. M. J. Lancaster, J. Powell, and A. Porch, Supercond. Sci. Technol., **11**(11), 1323 (1998).
5. Jong-Yoon Ha, Ji-Won Choi, Chong-Yun Kang, S. F. Karmanenko, Seok-Jin Yoon, Doo-Jin Choi and Hyun-Jai Kim, Jpn. J. Appl. Phys., **44**(38), L1196 (2005).
6. T. L. Rose, E. M. Kelliher, A. N. Scoville and S. E. Stone, J. Appl. Phys., **55**(10), 3706 (1984).
7. P. Li, J. F. McDonald and T. M. Lu, J. Appl. Phys., **71**(11), 5596 (1992).
8. B. S. Kwak, K. Zhang, E. P. Boyd, A. Erbil and B. J. Wilkens, J. Appl. Phys., **69**(2), 767 (1991).
9. Alexander Tagantsev, Appl. Phys. Letts., **76**, 1182 (2000).
10. O. G. Vendik, S. P. Zubko, M. A. Nikolski and Zh. Tekh. Fiz. Tech. Phys., **44**, 4 (1999).
11. K. H. Cho, J. Y. Ha, J. W. Choi, J. S. Kim, S. J. Yoon and C. Y. Kang, J. Korean Phys. Soc., **49**(3), 1076 (2006).