

논문 23-3-7

펄스 레이저 증착법으로 제작된 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ 박막의 제작 및 특성 분석

Fabrication and Characterization of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition

배기열¹, 이동욱¹, J. Elanchezhyan¹, 이원재^{1,a}, 배윤미¹, 신병철¹, 윤순길²
(Ki-Ryeol Bae¹, Dong-Wook Lee¹, J. Elanchezhyan¹, Won-Jae Lee^{1,a}, Yun-Mi Bae¹, Byoung-Chul Shin¹,
and Soon-Gil Yoon²)

Abstract

Pulsed laser deposition is a very efficient technique for fabricating thin films of complex compounds. In the present work, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BMZN) pyrochlore thin films were deposited on platinized Si substrates at various temperatures by using pulsed laser deposition technique. These films have been characterized by X-ray diffractometer (XRD), atomic force microscopy (AFM) to investigate their structural, morphological properties. MIM structure was manufactured to analyze di-electrical properties of BMZN thin films. XRD results reveal the thin films deposited at less than 400°C show only amorphous phase, the crystallized thin films was observed when the thin films were prepared temperature at above 500°C. From AFM, it was known that the thin film grown at 400°C is the densest. Dielectric constant increased with increasing temperature up to 400°C at 100 kHz and dramatically decreased at the higher temperature. A aspect of dissipation factor was the exact opposite of dielectric constant. BMZN thin films grown at 400°C exhibited a high dielectric constant of 60.9, a low dissipation factor of 0.007 at 100 kHz.

Key Words : PLD, BMZN thin films, Dielectric properties, Pyrochlore

1. 서론

최근 전자제품의 소형화와 가격절감에 대한 발전은 무선 통신의 폭발적인 수요에 의해 활발히 이루어지고 있다. 이러한 제품들은 마이크로 프로세서와 ASICs(주문형 집적회로)의 성능을 향상시키기 위하여 보다 많은 트랜지스터와 디바이스 주파수를 높이고 있으며, 이로 인해 수동소자의 수 또한 꾸준히 증가하고 있다. 실제로 일반적인 휴대용 컴퓨터, 통신 기기 내부의 수동소자는 능동소자

에 비해 그 수가 20 배에 달하며, 회로기판 면적에 80%를 차지한다. 이러한 문제점으로 인해 분명 이들 제품이 차지하는 부분의 크기는 명백히 증가할 것이라 예상된다[1,2].

다층 기판 내부의 각 층에 수동소자들을 집어넣는 임베디드 기술은 앞서 말한 문제점들을 해결하기 위해 높은 관심을 받고 있다[3]. 이는 기판과 소자간의 개별적인 연결이 필요치 않아 상대적으로 저비용, 간단한 공정 절차를 가지고 있고, 또한 소자의 전기적 성능 또한 크게 향상시키는 장점을 지니고 있다[4].

커패시터는 회로 내부의 여러 수동 소자 중 가장 그 수가 많고 기능 또한 다양하기 때문에 다수의 연구소 및 그룹들은 우선적으로 이를 임베디드하기 위한 연구에 초점을 맞추고 있다[5].

기본적으로 임베디드 커패시터를 위한 재료는

1. 동의대학교 나노공학과, 전자세라믹스센터
(부산시 부산진구 엄광로 995)

2. 충남대학교 나노공학부

a. Corresponding Author : leewj@deu.ac.kr

접수일자 : 2009. 12. 2

1차 심사 : 2010. 2. 3

심사완료 : 2010. 2. 22

높은 주파수 대역에서의 높은 유전율과 낮은 유전손실 뿐 만 아니라 저온 공정이 가능한 재료여야 한다. Bismuth기반 pyrochlore 물질들은 이들 특성을 만족시키므로 임베디드 커패시터로의 응용을 위한 재료로서 연구되고 있다[6,7].

Bismuth pyrochlore system의 여러 물질들 가운데 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ (BZN), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ (BMN)은 우수한 유전 특성을 지니고 있다. 이들은 조성에 따라서 크게 cubic pyrochlore구조 $[(\text{Bi}_{1.5}\text{X}_{0.5})(\text{X}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7]$ ($\text{X}=\text{Zn, Mg}$)와 orthorhombic pyrochlore구조 $[\text{Bi}_2(\text{X}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_7]$ 으로 분류할 수 있다. Orthorhombic pyrochlore 구조인 경우 I. Levin et al. 등에 의해서 zirconolite 구조의 monoclinic상인 것으로 밝혀졌다. 이 두 가지 조성은 $(\text{Bi}_{3x}\text{X}_{2-3x})(\text{X}_x\text{Y}_{2-x})\text{O}_7$ 식을 기본으로 X가 1/2일 때에는 cubic, X가 2/3일 때 monoclinic 구조를 이룬다[8]. BMN, BZN 각각의 박막은 MOD[9], PLD[10], RF magnetron sputtering[11,12] 방법 등에 의해 주로 제작되고, 최근 Yoon et al., Hong et al. 등은 다양한 기판과 조건, 여러 기술을 이용하여 임베디드와 tunable 커패시터로의 응용을 위한 BMN 박막과 BZN 박막의 유전 특성에 관하여 십 수차례 보고하였다. 이렇듯 이들 박막의 연구 결과는 여러 차례 보고가 되었으나 서로 혼합한 형태인 BMZN 박막의 특성은 보고된 적이 없다.

본 실험에서는 PLD법을 이용하여 BMZN 박막을 150 nm의 두께로 증착한 뒤, 박막의 표면 거칠기와 구조적, 전기적 분석 통해서 BMZN 박막의 특성을 평가 하였고, 기판 온도가 BMZN 박막의 유전특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

제작된 BMZN 박막은 KrF 펄스 엑시머 레이저 ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 20 \text{ ns}$)를 사용하여 PLD 방법으로 제작하였다. 기판은 MIM 구조를 얻기 위하여 silicon 웨이퍼 위에 Pt가 증착된 기판 (platinized Si, Pt/Si)을 사용하였고, 타겟은 직경 1인치의 BMZN 타겟 (TGTron, 99.99%)을 사용하였다. 챔버 내부의 초기 진공은 TMP를 이용하여 $2.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 로 형성하였다. 펄스 에너지와 반복 횟수는 각각 200 mJ와 5 Hz로 설정하였다. 레이저를 타겟의 표면에 45° 각도로 조사시켰고, 기판과 타겟의 거리는 40 mm 로 조절하였다. 레이저가 입사된 타겟 표면에는 고품질의 플라즈마 플룸이 형성되었고, 플라즈마 플룸의 이미지를 그림 1에 나타내었다. 증착동안 챔버 내부의 산소분위기는 50

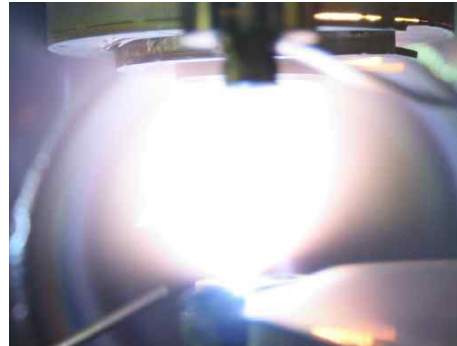


그림 1. 챔버 내부의 BMZN 타겟 위에 형성된 플라즈마 플룸 이미지.

Fig. 1. The image of plasma plume on BMZN target in the chamber.

mTorr로 유지시켰다. 제작된 모든 BMZN 박막은 150 nm의 두께를 가졌다.

2.2 분석장치

제작된 BMZN 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 $\theta - 2\theta = 20 - 60^\circ$ 구간에서 행하였다. 표면 거칠기는 주사 탐침 현미경 (SPA - 400, Seiko Instruments)의 AFM 모드에서 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 범위를 측정하였다. BMZN 박막의 유전적 특성은 MIM capacitor 구조에서 행하였다. Pt 상부전극은 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 의 크기로 리소그래피 공정 후, DC magnetron sputtering 방법으로 100 nm 두께로 상온에서 증착하고, Lift-off 과정을 통해 MIM capacitor 구조를 얻었다. HP4194A impedance gain phase analyzer 를 이용하여 C - F 커브를 100 Hz - 100 MHz 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 서로 다른 온도에서 PLD로 증착한 BMZN 박막의 $\theta - 2\theta : 20^\circ - 60^\circ$ 범위에서의 X선 회절 패턴들을 나타내었고, 각 회절 패턴 위에는 기판온도를, 각 peak 위에는 기판, BMZN의 결정상과 결정면 그리고 2차상을 표시하였다. 또한, 그림 내부에는 500°C에서 제작한 박막의 결정상에 대한 평가를 보다 정확히 하기위해 25° - 35° 범위의 500°C와 600°C의 회절 패턴을 첨부 하였다. 그림

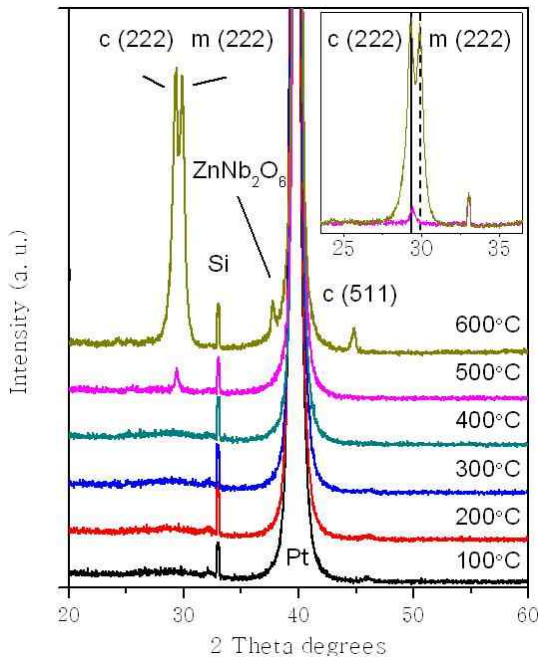


그림 2. 다양한 기판온도에서 PLD로 증착된 BMZN 박막의 X 선 회절 패턴 (c : cubic pyrochlore, m : monoclinic pyrochlore, Si and Pt : substrate).

Fig. 2. X ray diffraction patterns of BMZN thin films prepared by PLD at various temperature (c : cubic pyrochlore, m : monoclinic pyrochlore, Si and Pt : substrate).

에서 c는 cubic pyrochlore 상, m 은 monoclinic 상을 뜻하고, Si와 Pt는 기판 peak 들이다. 기판온도가 100°C - 400°C 에서의 박막은 비정질 상을 이루고 있고, 500°C에서 박막이 결정질 상을 이루고 있으며, 온도가 증가함에 따라 peak의 강도는 강해짐을 알 수 있다. 500°C에서의 박막은 cubic pyrochlore 상의 (222) 면을 이루고 있는 반면, 600°C에서는 cubic pyrochlore 상의 다양한 면과 monoclinic 상, 그리고 새로운 2차상인 ZnNb₂O₆ 상을 포함하고 있다.

이는 고온에서 cubic 상에서 monoclinic 상으로의 상전이가 발생한다는 것을 알 수 있고, monoclinic상이 cubic 상보다 활성화 에너지가 더 높음을 의미한다. 상대적으로 Bi의 양이 약 25% 많은 monoclinic 상으로 상전이가 일어남에 따라 cubic 상의 Bi가 소실됨에 따라 상 분리와 새로운

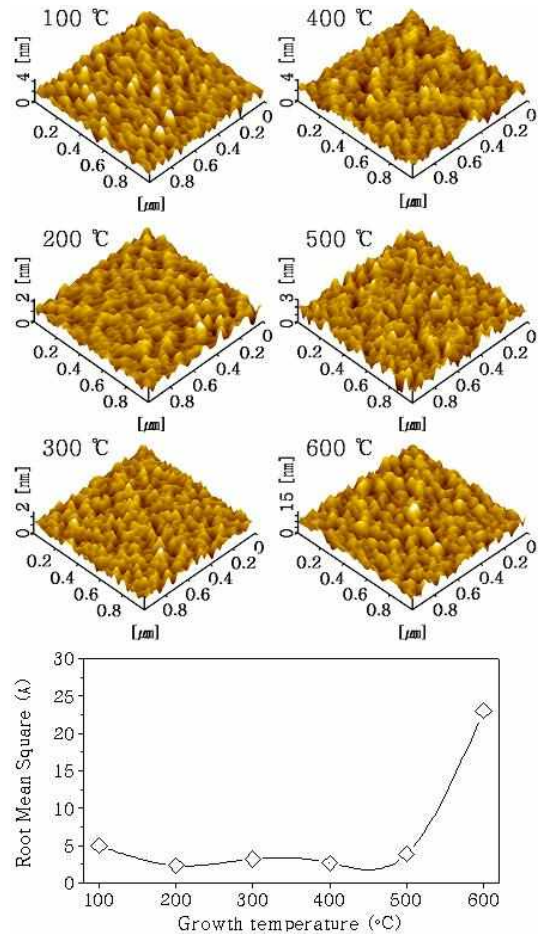


그림 3. 다양한 기판온도에서 PLD로 증착된 BMZN 박막의 AFM 이미지 (위)와 RMS (아래).

Fig. 3. (Top) AFM images and RMS (Bottom) of BMZN thin films prepared by PLD at various temperature.

2차상이 생성되었다. BZN system에서 cubic 상의 Bi의 용해도는 BMN system에서 cubic 상의 그것보다 낮다[13]. 이로 인해, BMZN 내부에서 cubic 상의 BZN 만이 monoclinic 상으로의 상전리로 인해 Bi가 소실되어 상분리가 이루어져 2차상인 ZnNb₂O₆ 이 나타났다. 따라서 BMN의 cubic 상은 높은 용해도 때문에 고온에서 BZN 보다 안정적이라는 것을 알 수 있다. 이러한 cubic 상과 monoclinic 상의 동시 존재는 그 두 가지 상 모두 열역학적으로 안정상이라는 것에 기인한다[14].

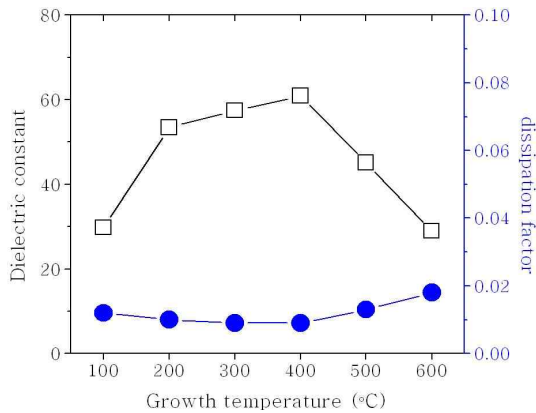


그림 4. 다양한 기판온도에서 PLD로 증착된 BMZN 박막의 100 kHz 에서의 유전율 (□) 과 dissipation factor (●).

Fig. 4. Dielectric constant (□) and dissipation factor (●) at 100 kHz of BMZN thin films prepared by PLD at various temperature.

그림 3에는 서로 다른 온도에서 PLD로 증착한 BMZN 박막의 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 범위의 AFM 이미지 (위) 와 RMS 값(아래) 을 나타내었다. AFM 이미지는 그림마다 기판온도를 표시하였다. 기판온도가 $100^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ 구간에서는 RMS 값이 5 Å 미만으로 매우 낮은 편이고, 변화가 거의 없으며, 그 형상 또한 크게 차이 나지 않는다. 400°C 에서 제작된 박막의 RMS 값은 2.7 Å으로 제작된 모든 BMZN 박막들 중 가장 낮고, 이것으로 가장 치밀한 박막이라는 것을 알 수 있다. 600°C 에서 제작된 박막의 RMS 값은 급격히 상승하였고, 이미지를 통해 그레인의 성장이 일어났음을 알 수 있다. 600°C 의 기판온도가 기판에 흡착된 원자들의 확산에너지를 증가시켜 그레인 성장이 일어났으며, 상전이와 2차상의 형성 또한 RMS 값의 증가의 원인이라 여겨진다.

그림 4에는 서로 다른 온도에서 PLD로 증착한 BMZN 박막의 100 kHz에서의 유전상수와 dissipation factor 를 나타내었다. 가장 높은 유전상수는 400°C 에서 증착한 박막으로 그 크기는 60.9 이다. $100^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$ 구간에서는 기판 온도가 증가함에 따라 증가 하였고, 500°C 이상의 온도에서는 크게 감소 하였다. dissipation factor 또한 400°C 에서 증착한 박막이 가장 낮아 그 품질이 가장 좋았고, 그 크기는 0.009 이다. dissipation factor의 기판온도에 따른 변화는 유전 상수와 정 반대의 양상을 보였다.

비정질 상을 가지는 박막은 온도가 증가함에 따라 좋은 유전특성을 지니고 있고, 결정화가 시작되는 500°C 의 온도에서는 유전특성이 오히려 나빠짐을 알 수 있다. 이는 고온에서 하부전극인 Pt 와 BMZN 박막의 사이의 열팽창 계수 차이로 인한 결함 형성에 의한 것이라 여겨진다. 600°C 의 박막은 2차상의 생성, 결함 형성, 높은 표면 거칠기로 인해 유전특성은 더욱 좋지 않다. 하지만 200°C 이상 400°C 이하의 저온에서도 높은 유전상수 (53.7 - 60.9) 과 낮은 dissipation factor (0.01 - 0.009) 를 지니고 있고, 변화는 크지 않다. 적당한 에너지와 낮은 표면 거칠기는 박막이 결정성을 가지지 않더라도 좋은 유전특성을 지니고 있었다.

4. 결론

본 실험에서 우리는 BMN 과 BZN이 혼합된 형태인 BMZN 박막을 PLD 법으로 증착온도를 변화시키며 형성하여 상형성 및 유전 특성을 관찰하였다. 증착온도 증가에 따른 XRD 변화를 살펴보면, 400°C 이하의 온도에서는 비정질 상으로 유지되다가 500°C 이상에서는 결정상이 형성되었으며, 특히 600°C 에서 형성한 BMZN 박막은 bismuth pyrochlore system의 cubic과 monoclinic 상 모두 관찰되었다. 증착온도가 증가하면서 박막의 표면 거칠기도 증가하였으나 500°C 이하의 박막에서는 rms 값이 5 Å 미만으로 유지되었다. 증착온도가 100°C 에서 400°C 로 증가하면서 유전상수는 100 kHz에서 25 - 60 까지 증가하였으며, $\tan \delta$ 값도 0.01 미만으로 유지되는 우수한 특성을 보이거나 500°C 이상에서는 유전상수가 크게 감소하고, $\tan \delta$ 값 또한 증가하는 특성을 보였다. 따라서 제작한 BMZN 박막은 400°C 이하에서 우수한 유전 특성을 가지므로 저온공정에 적용이 가능하다고 할 수 있다.

감사의 글

본 논문은 2009년도 동의대학교 교내연구비 (2009AA188)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] C. C. Wu, Y. C. Shen, C. C. Su, and C. F. Yang, "The chemical and dielectric properties

- of epoxy/(Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ composites for embedded capacitor application", *European Polymer Journal*, Vol. 45, No. 5, p. 1442, 2009.
- [2] Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl, and P. Wong, "Novel polymer-ceramic nanocomposite based on high dielectric constant epoxy formula for embedded capacitor application", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 83, No. 5, p. 1084, 2002.
- [3] J. M. Park, H. Y. Lee, J. J. Kim, E. T. Park, and Y. K. Chung, "Dielectric properties of Ni-coated BaTiO₃/sub 3-/PMMA composite", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, Vol. 55, No. 5, p. 1038, 2008.
- [4] J. Lu, K. S. Moon, B. K. Kim, and C. P. Wong, "High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications", *Polymer*, Vol. 48, p. 1510, 2007.
- [5] M. A. Kakimoto, A. Takahashi, T. A. Tsurumi, J. J. L. Li, R. Kikuchi, T. Miwa, T. Oono, and S. Yamada, "Polymer-ceramic nanocomposites based on new concepts for embedded capacitor", *Material Science & Engineering B*, Vol. 132, p. 74, 2006.
- [6] S. H. Choi, I. D. Kim, J. M. Hong, and S. G. Oh, "High-K and low loss BiZnNbO/Polyimide composite films for application in embedded capacitors", *Macromol. Symp.*, p. 211, 2007.
- [7] I. D. Kim, Y. W. Choi, and H. L. Tuller, "Low-voltage ZnO thin-film transistors with high-K Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5}O₇ gate insulator for transparent and flexible electronics", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, p. 043509, 2005.
- [8] I. Levin, T. G. Amos, J. C. Nino, T. A. Vanderah, I. M. Reaney, C. A. Randall, and M. T. Lanagan, "Crystal structure of the compound Bi₂Zn_{2/3}Nb_{4/3}O₇", *J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 6, p. 1406, 2002.
- [9] W. Ren, M. S. Mckinstry, C. A. Randall, and T. R. Shrout, "Bismuth zinc niobate pyrochlore dielectric thin films for capacitive applications", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, p. 767, 2001.
- [10] Y. C. Chen, H. F. Cheng, Y. M. Tasu, P. Kuzel, J. Petzelt, and I. N. Lin, "Synthesis and properties of dielectric Bi₂(Zn_{1/3}Nb_{2/3})₂O₇ thin films", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 21, p. 2731, 2001.
- [11] Y. P. Hong, S. Ha, H. Y. Lee, Y. C. Lee, K. H. Ko, D. W. Kim, H. B. Hong, and K. S. Hong, "Voltage tunable dielectric properties of rf sputtered Bi₂O₃-ZnO-Nb₂O₅ pyrochlore thin films", *Thin solid films*, Vol. 419, p. 183, 2002.
- [12] Y. P. Hong, K. H. Ko, H. J. Lee, G. K. Choi, S. H. Yoon, and K. S. Hong, "High-permittivity and low-loss dielectric tunable pyrochlore thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering from a lead zinc niobate target", *Thin Solid Films*, Vol. 516, p. 2195, 2008.
- [13] J. C. Nino, H. J. Youn, M. T. Lanagan, and C. A. Randall, "Bi₂O₃ solubility of Bi-based pyrochlores and related phases", *J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 5, p. 1178, 2002.
- [14] M. Valant and P. K. Davies, "Crystal chemistry and dielectric properties of chemically substituted (Bi_{1.5}Zn_{1.0}Nb_{1.5})O₇ and Bi₂(Zn_{2/3}Nb_{4/3})O₇ pyrochlores", *J. Am. Cerams. Soc.*, Vol. 83, p. 147, 2000.