

고주파 소자용 BaTi₄O₉ 박막의 미세구조와 유전특성 연구

장보윤, 이석진, 남산*, 이학주¹
고려대학교, 한국표준과학연구원¹

Microstructure and Dielectric Properties of BaTi₄O₉ Thin Film for Microwave Devices

Bo-Yun Jang, Suk-Jin Lee, Sahn Nahm and Hwack-Joo Lee^{*}

Abstract

BaTi₄O₉ thin film were grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate using rf magnetron sputter, and the microstructure and dielectric properties of the thin films were investigated. For the film grown at 350°C and rapidly thermal annealed at 900°C, the BaTi₅O₁₁ phase was formed. However, the BaTi₄O₉ phase was formed when the growing temperature exceeded 450°C. The dielectric constant of the BaTi₄O₉ thin film grown at 550°C and rapidly thermal annealed at 900°C was about 40 at low frequency range(100kHz ~ 1MHz) and 36 at microwave range(1 ~ 10GHz) which is very close to that of the bulk BaTi₄O₉ phase. The dissipation factor was very low, about 0.005 at low frequency as well as microwave range.

key words : BaTi₄O₉ thin film, sputter, microwave, dielectric constant, dissipation factor

1. 서론

이동 및 위성통신 소자는 각종 증폭기 (amplifier), 전압제어발진기(Voltage Controlled Oscillator), 믹서등의 능동소자와 대역통과필터 (Band Pass Filter), 안테나와 같은 수동소자로 이루어져 있다. HBT(Heterojunction Bipolar Tr.) 또는 MOSFET(Metal Semiconductor Field Effect Tr.)로 구성된 능동 소자는 MMIC (Monolithic Microwave Integrated Circuit)기술을 이용하여 점차 소형화되는 반면, 수동소자는 여전히 부피가 크고 능동소자와의 MMIC화가 불가능하여 소자의 소형화에 제약을 지니고 있다.[1,2] 이와 같은 제약은 능동소자와 MMIC화가 가능하며, 중심주파수가 수 GHz인 박막 소자를 구현함으로써 해결할 수 있다. 또한, 이를 위한 요소기술로는 고 유전율, 저 손실의 박막 성장 기술, 성장된 박막의 특성 평가 기술, 그리고 박막 소자의 설계 기술 등이 있다.

BaO-TiO₂계는 다양한 화합물을 생성하므로, 여러 분야에서 광범위하게 연구되고 있다.[3,4] 특히, BaTi₄O₉은 유전율(ϵ_r) 36~39, 품질 계수(Q) 2500 ~ 5000, 공진 주파수의 온도계수(τ_f) 약 20ppm/°C 정도의 우수한 유전체로 알려져 있다.[5,6] 또한, BaTi₅O₁₁상은 용융상태의 BaTi₄O₉상을 급냉시 형성되는 것으로 처음 알려졌으며, 고상반응법으로는

합성될 수 없다고 알려져 있다.[7] 하지만 이와 같은 연구들은 주로 벌크를 중심으로 연구되어왔으며, BaTiO₃를 제외한 BaO-TiO₂계 박막에 대한 연구는 아직까지 이루어지지 않은 상태이다. 또한, 1~10GHz의 마이크로파 영역에서의 박막의 유전율과 손실 계수등 유전 특성 평가 방법에 대하여도 거의 연구가 되어있지 않은 상태이다. 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 BaTi₄O₉ 박막을 성장한 후, 미세구조를 고찰하였으며 저주파 및 마이크로파 영역에서 유전 특성을 평가 하였다.

2. 실험

일반적인 고상반응법으로 제작한 3인치 BaTi₄O₉타겟을 제작하여, RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 BaTi₄O₉ 박막을 성장하였다. 스퍼터링의 공정 조건은 표 1과 같다. 성장된 박막은 급속열처리기(Rapid Thermal Annealing)를 이용하여 700~900°C에서 3분간 열처리하였다. X선 회절(Rigaku D/max-RC, Japan)과 투과 전자현미경(TEM : Hitachi H-9000NAR Ibaraki, Japan)을 사용하여 성장된 박막의 미세구조를 관찰하였다. 또한, MIM (Metal-Semiconductor-Metal) 캐패시터를 제작하

여 100kHz~1MHz영역에서 LCR 메터(4285A, Agilent)로 유전율과 손실계수를 측정하였다. 1GHz~10GHz영역에서의 유전율과 손실계수를 위해, circular-patch 타입의 캐패시터를 제작하여 벡터 네트워크 분석기(HP-8710C)를 사용하여 측정하였다.

표 1. 스퍼터링 조건.

공정 조건	설정값
증착 압력	5mTorr
RF 파워	100 W
증착 시간	1 hour
Ar : O ₂	80 : 20
증착 온도	상온 ~ 550°C

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 온도에서 성장시킨 후 900°C에서 3분간 급속열처리한 박막의 X선 회절 패턴이다. 상온에서 성장시킨 박막의 경우, monoclinic BaTi₅O₁₁상의 (041)의 피크가 관찰되었다. 또한, 증착 온도가 증가할수록 BaTi₅O₁₁상의 양이 증가하는 것을 알 수 있다. 증착온도가 450°C일 때, BaTi₄O₉상이 나타나기 시작하였으며, 따라서, 이 온도에서 BaTi₅O₁₁상과 BaTi₄O₉상이 공존하고 있다는 것을 알 수 있었다. 증착 온도가 450°C를 초과했을 때, BaTi₅O₁₁상은 사라지고, BaTi₄O₉상만이 나타났다. 모든 피크들은 orthorhombic BaTi₄O₉상의 피크들과 일치하였다. 이와 같은 결과로부터, 증착 온도가 낮을 경우(<450°C), BaTi₅O₁₁결정상이 형성되고, 증착 온도가 높을 경우(>450°C), BaTi₄O₉결정상이 형성되는 것을 알 수 있었다.

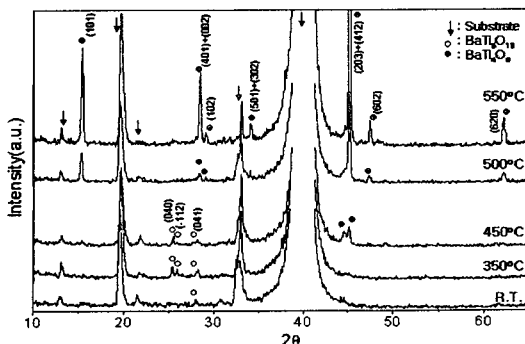


그림 1. 다양한 온도에서 성장시킨 후, 900°C에서 급속열처리한 박막의 X선 회절패턴.

증착 온도에 따른 박막의 성장 거동을 보다 자세

히 알아보기 위해, HRTEM 분석을 시행하였다. 그림 2 (a)는 상온에서 성장시킨 후 900°C에서 급속 열처리를 한 박막의 HRTEM 이미지와 같은 영역의 전자 회절 패턴을 나타내고 있다. 회절 패턴 분석 결과, BaTi₅O₁₁상의 (041)로 판명되었으며, 띠 형태를 나타내는 것으로부터, 입도의 크기가 매우 작다는 것을 알 수 있었다. HRTEM이미지 역시 BaTi₅O₁₁상의 0.32nm에 해당하는 (041)격자면을 확인할 수 있었으며, 또한 비정질상도 그림에서 확인할 수 있었다. 350°C에서 성장시킨 후, 900°C에서 급속열처리한 박막의 HRTEM이미지와 전자 회절 패턴은 그림 2(b)에 나타나 있다. 전자회절 패턴은 monoclinic BaTi₅O₁₁상의 [001]축을 zone axis로 하는 회절 패턴으로 판명되었고, HRTEM 이미지는 1.415nm의 파장을 갖는 (010)격자면으로 판명되었다. 이 그림에서 비정질상은 나타나지 않았으며, 따라서 350°C에서 성장한 박막은 완전하게 결정화된 BaTi₅O₁₁상으로 이루어져있다는 것을 알 수 있었다. 550°C에서 성장한 후, 900°C에서 급속 열처리한 박막의 HRTEM이미지와 전자회절패턴을 그림 2(c)에 나타내었다. 전자회절패턴 분석 결과, BaTi₄O₉결정상의 [040]축을 zone axis로 하는 패턴으로 판명되었으며, HRTEM이미지는 BaTi₄O₉상의 (200)격자면을 나타내고 있다. 따라서, 이상의 HRTEM분석결과 역시 비록 스퍼터 타겟의 조성이 BaTi₄O₉이라 하더라도, 증착 온도가 상대적으로 낮은 경우, BaTi₅O₁₁상이 결정화되며, 증착 온도가 높을 경우, BaTi₄O₉상이 결정화된다는 것을 나타내고 있다.

BaTi₅O₁₁상은 BaTi₄O₉상을 녹여 급냉했을 경우 얻어진다고 처음 알려져 있으며, 고상 반응법으로는 합성될 수 없는 상으로 보고된 바 있다.[7] 그러나 졸-겔 방법이나 액상 혼합법에 의해서는 합성될 수 있다고 보고되고 있다.[8] 따라서, BaTi₅O₁₁상은 단지 비정질상으로부터 합성될 수 있을 것이라 여겨진다. 또한 졸-겔의 전구체의 BaO와 TiO₂의 비가 1:4인 경우, BaTi₅O₁₁상이 저온상으로 형성되며, 이 상은 열처리 온도가 1300°C이상일 때, BaTi₄O₉상으로 상변화를 한다고 보고된 바 있다.[7] 박막의 경우, 상온에서 증착했을 경우, 비정질상만이 존재하는 것으로 여길 수 있다. 이 때, 스퍼터 타겟이 BaTi₄O₉상이므로, 이 비정질상의 조성비는 BaTi₄O₉와 유사할 것이다. 따라서, 이 비정질상을 상대적으로 낮은 열처리했을 경우, 저온상, 즉 BaTi₅O₁₁상이 형성될 것으로 생각되어 진다. 또한, 350°C에서 증착했을 경우에도 비정질상이 형성되었고, 900°C에서 급속열처리를 했을 경우 저온상인 BaTi₅O₁₁상이 형성되었을 것으로 여겨진다.

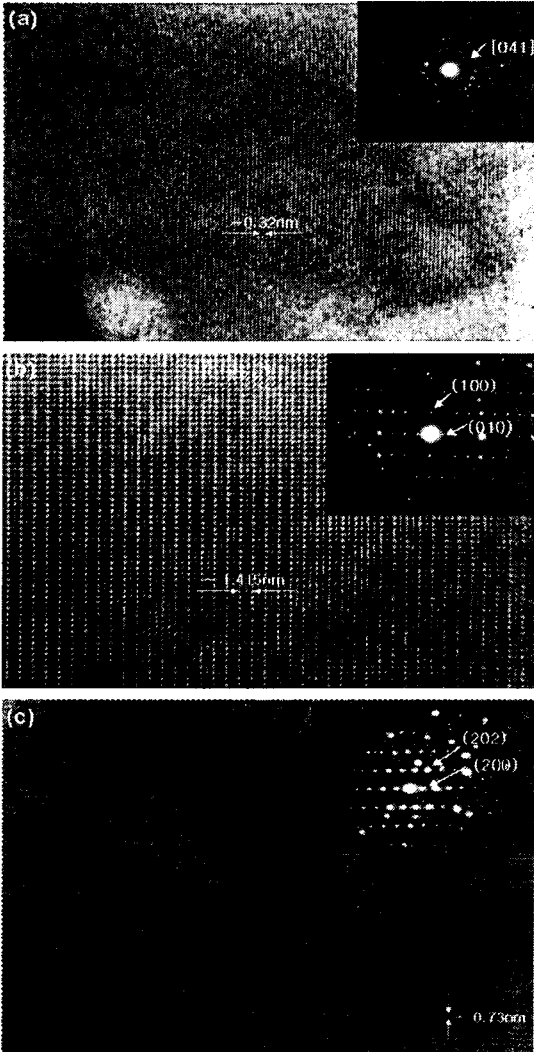


그림 2. (a) 상온, (b) 350°C 그리고 (c) 550°C에서 성장시킨 후 900°C에서 급속열처리한 박막의 HRTEM 이미지와 전자회절패턴.

하지만, 450°C 이상에서 성장 후 900°C에서 급속열처리한 박막은 순수한 BaTi₄O₉ 상으로 이루어져 있다. 이와 같은 박막 성장 거동을 보다 자세히 알아보기 위해 550°C에서 증착한 박막의 TEM 분석을 실행하였다. 그림 3은 550°C에서 성장시킨 박막의 (a) 전자 회절 패턴과 (b) 암시야상을 나타낸 그림이다. 전자 회절 패턴을 분석한 결과, 두 개의 띠 패턴은 각각 BaTi₄O₉ 상의 (310)과 (214)면에 의한 것으로 판명되었다. 이는 550°C에서 증착할 경우, 증착단계에서 매우 작은 BaTi₄O₉ 상이 형성되고, 급속열처리하는 동안 이 작은 BaTi₄O₉ 상의 입도 성

장이 일어났을 것으로 생각되어진다. 그림 3(b)에서 보이는 것과 같이 550°C에서 성장시킨 박막에서는 평균 입도 크기가 약 30nm 정도의 미세한 입도들이 이미 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 450°C 이상에서 증착할 경우, 매우 작은 입도 크기를 갖는 BaTi₄O₉ 상이 증착단계에서 생성되고, 급속열처리하는 동안 입도의 성장이 일어났다는 것을 알 수 있었다.

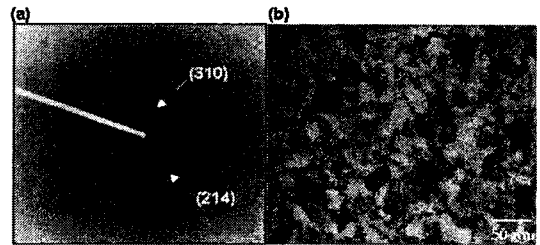


그림 3. 550°C에서 성장시킨 박막의 (a) 전자 회절 패턴과 (b) 암시야상.

550°C에서 성장시킨 후, 900°C에서 급속열처리한 BaTi₄O₉ 박막의 유전특성을 측정한 결과가 그림 8에 보여진다. Pt를 상부전극으로 MIM 캐패시터를 제작하여 100kHz ~ 1MHz 영역에서 주파수를 변화시키며 유전율과 손실계수를 측정하였다. 유전율은 주파수에 상관없이 약 40 정도의 일정한 값을 나타내었으며, 이 값은 기존의 벌크 BaTi₄O₉ 세라믹의 유전율(36 ~ 39)과도 매우 유사하다. 이 박막의 손실계수는 약 0.005 정도로 매우 낮은 값을 나타내었으며, 주파수에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다.

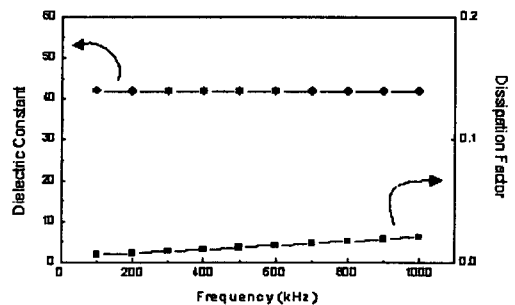


그림 4. 550°C에서 성장시킨 후 900°C에서 급속열처리한 박막의 100kHz~1MHz 영역의 유전율과 손실계수.

고주파 소자의 응용 가능성을 평가하기 위해, 그

림 5와 같이 마이크로파 영역에서 유전율과 손실 계수를 측정하였다. 서로 다른 반경(a_1 , a_2)의 circular patch 구조를 갖는 캐패시터를 제작한 후, 벡터 네트워크 분석기를 이용하여, 각각의 복소 임피던스를 측정하였다. 측정된 두 임피던스 값(Z_1 , Z_2)으로부터, 식 (1)을 이용하여 유전율을 계산하였다.[9]

$$Z_{DUT} = Z_1 - Z_2 = \frac{R_s}{2\pi} \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right) + \frac{t}{i\omega\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{a_1^2} - \frac{1}{a_2^2}\right) \dots\dots\dots (1)$$

R_s 는 하부전극(Pt)의 면저항이며, ϵ_0 는 자유공간의 유전율, t 는 성장된 박막의 두께를 나타낸다. 또한, ω 는 측정을 수행한 각주파수($=2\pi f$)를 나타낸다.

그림 5(a)는 위와 같은 방법으로 1GHz ~ 10GHz영역에서 측정된 유전율을 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 주파수에 따른 유전율의 변화는 관찰되지 않았으며, 약 36 의 유전율을 나타내었다. 그림 5(b)는 1GHz ~ 10GHz영역에서 측정된 복소 임피던스의 허수값으로부터 도출된 손실계수와 보정후의 손실계수를 나타낸 그림이다. 손실계수의 보정은 상부 전극과 측정 탐침사이의 접촉저항, 그리고 측정 시스템의 기생저항 성분을 고려하여 등가회로를 구성한 후, 그로부터 순수한 유전체 박막의 손실계수를 도출하였다. 보정된 손실계수는 저주파영역에서와 유사한 약 0.005의 값을 나타내었다. 이와 같은 마이크로파영역에서의 낮은 손실계수는 본 연구에서 성장된 BaTi₄O₉박막이 마이크로파 소자를 위한 박막재료로서 우수한 특성을 가지고 있는 것으로 고려된다

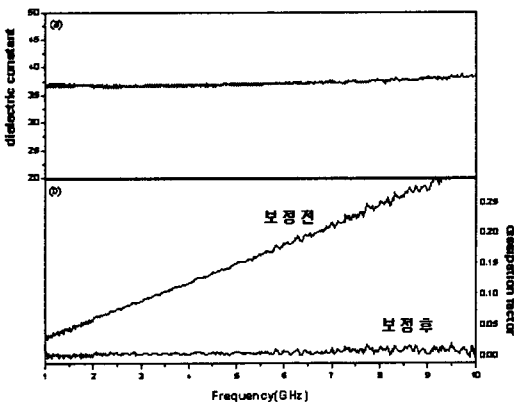


그림 5. 550°C에서 성장시킨 후 900°C에서 급속열처리한 박막의 1GHz~10GHz 영역의 유전율과 손실계수.

3. 결론

350°C이하에서 성장된 박막의 경우, 비정질상이 형성되고, 900°C에서 급속열처리를 했을 때, BaTi₅O₁₁상으로 변하는 것을 알 수 있었다. 하지만, 350°C이상에서 성장된 박막의 경우, 증착단계에서 이미 매우 작은 입도 크기를 갖는 BaTi₄O₉상이 형성되고, 급속열처리하는 동안 입도가 성장하는 것을 알 수 있었다. 따라서, 순수한 BaTi₄O₉박막을 얻기 위해서는 450°C이상의 고온에서 증착을 해야 한다는 것을 알 수 있었다. 550°C에서 성장시킨 후 900°C에서 급속열처리한 박막의 유전특성을 100kHz ~ 1MHz 영역에서 측정된 결과 유전율 40으로 일정하였다. 또한, 손실계수는 0.005를 나타내었으며, 주파수에 따라 약간 증가하였다. 또한, 1GHz ~ 10GHz영역에서 유전특성을 측정된 결과, 유전율 36, 평균 손실계수 0.005를 나타내었다. 이와 같은 사실로부터, 본 연구에서 성장된 박막은 주파수영역에 상관없이 약 36~40의 일정한 유전율과 약 0.005의 낮은 손실계수를 가지고 있다는 것을 알 수 있었으며, 이와 같은 특성평가를 통해, 본 연구에서 성장된 BaTi₄O₉박막은 마이크로파 소자를 위한 우수한 박막 재료인 것으로 판명되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 나노핵심기반기술개발사업의 지원으로 수행하였습니다.

참고 문헌

[1] R. Jammy and L. A. Wills., Integrat. Ferroelectr .. Vol. 15, p. 235, (1997).
 [2] F. De Flaviis, N. G. Alexopoulos and O. M. Stafsudd, IEEE Trans. Microwave Theory and Technology, Vol. 45, p. 963, (1997).
 [3] W. O. Statton, "The Phase Diagram of the BaO-TiO₂ System," J. Chem. Phys., 19[1] 33-40 (1951).
 [4] D. E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂," J. Amer. Ceram. Soc., 38[3] 102-113 (1955).

- [5]. T. Negas, G. Yeager, S. Bell, N. Coats and I. Minis, "BaTi₄O₉/Ba₂Ti₉O₂₀-Based Ceramics Resurrected for Modern Microwave Applications," J. Am. Ceram. Soc. Bull. 7280-89 (1993).
- [6] M. Cernea, E. Chirtop, D. Neacsu, I. Pasuk and S. Iordanescu, "Preparation of BaTi₄O₉ from oxalates," J. Am. Ceram. Soc. 85 499-503 (2002).
- [7] V. E. Tillmanns, "Die Kristallstruktur Von BaTi₅O₁₁," Acta Cryst., Sect. B 25[pt. 8] 1444-52 (1969).
- [8] J. J. Ritter, R. S. Roth and J. E. Blendell, "Alkoxide Precursor Synthesis and Characterization of Phase in the Barium-titanium Oxide System," J. Am. Ceram. Soc., 69[2] 155-62 (1986).
- [9] Z. Ma, A. J. Becker et al, "RF measurement technique for characterizing thin dielectric films", IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 45, No. 8, p. 1811, (1998).