

## 상유전 ZrTiO<sub>4</sub> 박막의 유전특성 분석에 관한 연구

### Dielectric Properties Analysis in Paraelectric ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films

허진희\*, 김경해\*, 이준신\*  
(Jin-hee Heo\*, Kyunghae Kim\*, Junsin Yi\*)

#### Abstract

The dielectric constants and dielectric losses of ZrTiO<sub>4</sub> thin films deposited by DC magnetron reactive sputtering were investigated. The paraelectric properties were measured in the 100kHz range. As the deposition temperature increased (up to 600°C), the dielectric losses ( $\tan \delta$ ) decreased (down to  $0.017 \pm 0.007$ ), while the dielectric constants ( $\epsilon$ ) were in the range of  $35 \pm 7$ . Post annealing at 800°C in oxygen for 2h reduced  $\tan \delta$  down to  $0.005 \pm 0.001$ , higher than those of well-sintered bulk ZrTiO<sub>4</sub>.

**Key Words** : ZrTiO<sub>4</sub>, dielectric losses, dielectric constants, post annealing, thin film

#### 1. 서 론

이동 통신, GSP 그리고 위성 통신과 같은 극초단 파 통신의 폭넓고 다양한 응용에 따라 MMIC에 대한 요구가 증가되어 왔다. 초고주파 유전체 소자가 소형화된 집적회로에 사용된다면, 소자의 특성이 개선되고, 크기가 작아져야 하며 기존의 회로와 호환성이 있어야 한다.[1-4]. 초고주파 회로의 공명기와 여파기로 사용되는 상유전체 물질은 높은 유전상수 (공명의 크기는  $1/\sqrt{\epsilon}$ 에 비례)와 낮은 유전 손실( $\tan \delta$ ), 그리고 공진 주파수에서의 낮은 온도 계수( $\tau_f$ )가 요구된다. 박막으로 제조된 상유전체의 유전특성이 열화되어, 이러한 물질을 박막 형태의 초고주파 소자에 적용하는데 한계가 있다. 따라서 유전특성과 박막의 미세 구조 사이의 상관관계에 대한 구체적인 연구가 요구된다.

후막 형태의 ZrTiO<sub>4</sub>는 초고주파 소자에 적합한 높은 유전상수, 낮은 유전손실 그리고 Sn의 첨가에 따른

뛰어난 열적 안정성을 가진다.[5,6] 단상의 ZrTiO<sub>4</sub> 구조는 1100°C 이상에서, 8면 중에서 반이 화학적으로 무질서한 Ti와 Zr 이온들로 구성된 단위 결정층을 가지는 사방정계 구조이다.[7]

1100°C 이하에서는 ZrO<sub>2</sub>와 ZrTiO<sub>6</sub>의 상이 분리되는 평형상태를 보인다.[8,9] 단상 ZrTiO<sub>4</sub> 박막의 유전상수, 누설 전류 그리고 광굴절율(n)에 대한 연구는 이전에 많이 이루어졌다.[10-13] 그러나 초고주파 영역 또는 그보다 낮은 주파수(~1MHz)영역에서 이 박막의 유전 손실에 대한 연구는 아직 이루어지지 않았다. 따라서, 본 논문을 통해 낮은 주파수(100KHz)영역에서 박막의 증착온도와 후속 열처리가 유전손실( $\tan \delta$ )과 유전상수( $\epsilon$ )에 미치는 영향에 대해 고찰해 보았다.

#### 2. 실험 방법

ZrTiO<sub>4</sub>박막은 4인치 Ti과 Zr금속 타겟을 사용하는 DC magnetron reactive sputter를 사용해 성장시켰다. 스퍼터 챔버의 기본 기압은  $4 \times 10^{-7}$  Torr 였으며, 낮은 기본 기압의 유지를 위해 기판을 load lock 으로부터 챔버로 삽입했다. 인(P)으로 도핑된(~

\* 성균관대학교 전기 전자 및 컴퓨터공학부  
(경기도 수원시 장안구 천천동 성균관대학교,  
Fax: 031-293-7159  
E-mail : pidellis@hanmail.net )

300nm) Si(100) 기판이 후면 전극으로 사용되었다. 모든 시료는 단상 ZrTiO<sub>4</sub>에 적합하도록 박막의 Zr/Ti 조성비가 0.85에서 1.38이 되도록 하기 위해 500W와 650W에서 Si(100)기판 위에 스퍼터 되었다.[5]

박막 성장 온도는 실온에서부터 600°C까지 변화되었다. 박막성장 전, 모든 타겟은 실제 성장 과 같은 조건에서 30분간 pre-sputter되었다. 실온과 600°C에서 성장된 박막 시료들은 후속 열처리의 효과를 조사하기 위해 800°C 산소 분위기에서 2시간 동안 열처리 하였다.

박막의 조성비는 시료의 여러 부분을 EMPA로 측정 하였다. 박막의 두께는  $\alpha$ -step으로 측정하였으며, 일반적으로 약 400nm였다.

전기적 특성의 측정을 위해 직경 20 $\mu$ m의 상부 전극을 세도우 마스크를 사용해 대략 200nm 두께로 스퍼터를 사용해 만들었다. 박막의 캐패시턴스와 유전 손실은 0.04Vrms 진동 전압, 1KHz ~ 10KHz 범위에서 HP4194A 임피던스 분석기를 사용해 측정하였다. 측정된 캐패시턴스를 이용해 각 박막의 두께와 상부 전극 면적으로부터 유전상수를 계산하였다.

### 3. 토 의

박막의 열처리 전후의 X-선 회절분석 자료를 그림 1(a)와 (b)에 보였다. X-선 회절분석 자료는 JCPDS 카드의 단상 ZrTiO<sub>4</sub>와 잘 일치한다. 박막 성장 온도별 Zr과 TiO의 조성비는 Zr<sub>0.83</sub>TiO<sub>4.19</sub>(실온), Zr<sub>0.95</sub>TiO<sub>4.80</sub>(200°C), Zr<sub>0.9</sub>TiO<sub>4.46</sub>(300°C), Zr<sub>0.78</sub>TiO<sub>4.76</sub>(400°C), 그리고 Zr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3.96</sub>(600°C)이다. 이러한 조성비는 열처리 후에도 변하지 않았다. X-선 회절분석 자료에 의하면, 몇몇 시료의 조성비는 안전한 상태의 ZrTiO<sub>4</sub>는 아니었지만, 역시 단상의 ZrTiO<sub>4</sub>를 이루고 있음을 알 수 있었다. 실온에서 성장시킨 박막은 Si 기판의 peak만 나타내서 비정질의 특성을 보였다. 200°C 이상에서는 다결정 상태의 peak를 나타내었다. 산소 분위기에서 열처리 후, 박막은 그림 1(b)와 같이 더욱 결정화되는 특성을 보였다.

후막 형태의 ZrTiO<sub>4</sub>의 유전상수  $\epsilon=42$ , 7GHz에서의 유전 손실  $\tan \delta=2.13 \times 10^{-4}$ (Q=4700), 그리고  $\tau_f = 58\text{ppm}/^\circ\text{C}$  라고 보고되어있다.[14] 그리고 MHz 범위에서도 거의 같은 유전 상수를 가지고 있다.

성장 온도에 따른 함수로서의 유전 손실의 변화를 그림2(a)에 보였다. 그림2의 값들은 서로 다른 5개 이상의 Pt전극에서 측정한 값의 평균이다. 1000KHz

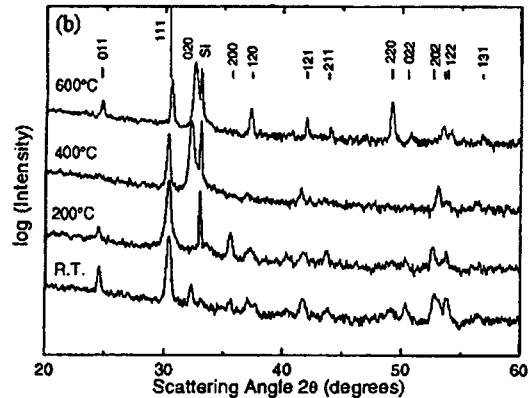
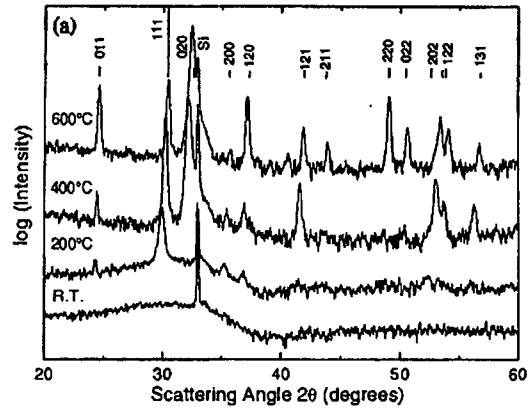


그림 1. X-ray 패턴. (a)는 열처리 전 (b)는 열처리 후

에서 측정된 유전 손실(0.017-0.038)은 후막 ZrTiO<sub>4</sub> ( $\sim 10^{-4}$ )보다 2차수 정도 큰 양이다.[14] 높은 박막 성장 온도와 후속 열처리 조건에서 유전 손실은 0.05-0.034였다.

그림 2(b)는 100KHz에서 성장 온도의 가변과 후속 열처리에 따른 유전 상수의 변화를 나타낸다. 이 그림에서 결정화가 증가됨에 따라 유전 상수의 증가가 예상되었지만, 어떠한 경향도 보이지 않았다.

서로 다른 공정조건이 화학 조성비와 산소 공공(vacancy)를 변화시키며 결과적으로 유전 상수를 변화시킨다고 보고되어있다.[15] 박막의 조성비가 변화더라도, 조성비와 유전특성간의 상호 관계는 실험 시료에서 관찰되지 않았다. 따라서 조성비에 따른 유전 특성에 대한 명확한 설명이 필요하다.

## 감사의 글

본 연구는 대한민국 교육인적자원부의 BK21사업의 지원을 받았습니다.

## 참고 문헌

- [1] R. J. Cava, W. F. Pock Jr., J. J. Krajewski, G. L. Roberts, B. P. Barber, H. M. O'Bryan and P. L. Gammel: *Appl. Phys. Lett.* 70, 1396 (1997)
- [2] G. C. Liang, r. S. Withers, B. F. Cole and N. Newman: *IEEE Trans. Microwave Theory & Tech.* 42, 34 (1994)
- [3] D. E. Oates and A.C. Anderson: *IEEE Trans. Magn.* 28, 867 (1991)
- [4] K. H. Young, G. V. Negrete, R. B. Hannond, A. Inam, R. Ramesh, D. L. Hart and Y. Yonezawa: *Appl. Phys. Lett.* 58, 1789 (1991)
- [5] A. E. McHall and R. S. Roth: *J. Am. Ceram. Soc.* 66, C18 (1983)
- [6] G. Wolfram and E. Gobel: *Mater. Res. Bull.* 16, 1455 (1981)
- [7] E. Newnham: *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 216 (1967)
- [8] R. Chriofferson and P. K. Davis: *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 563 (1992)
- [9] C. L. Wang, H. Y. Lee and F. Azough: *J. Mater. Sci.* 28, 2273 (1993)
- [10] D. A. Chang, P. Lin and T.-Y. Tweung: *J. Appl. Phys.* 77, 4445 (1995)
- [11] D. A. Chang, P. Lin and T.-Y. Tweung: *J. Appl. Phys.* 78, 7103 (1995)
- [12] F. J. Wu and T.-Y. Tseung: *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 439 (1998)
- [13] O. Nakagawara, Y. Toyota, M. Kobayshi, Y. Yoshino and Y. Katayama: *J. Appl. Phys.* 80, 388 (1996)
- [14] F. Azough, R. Freer, C.-L. Wang and G. W. Lorimer: *J. Mater. Sci.* 31, 2539 (1996)
- [15] Y. Liang and D. Bonnell: *J. Am. Ceram. Soc.* 78, 2633 (1995)
- [16] M. Sayer, A. Manisingh, A. K. Arora and A. Lo: *Integrat. Ferroelectr.* 1, 129 (1992)
- [17] P. C. Joshi and S. B. Desu: *J. Appl. Phys.* 80, 2349, (1996)

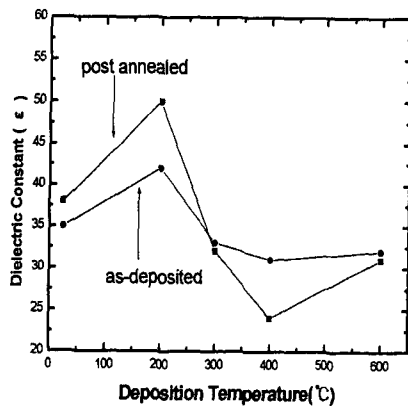
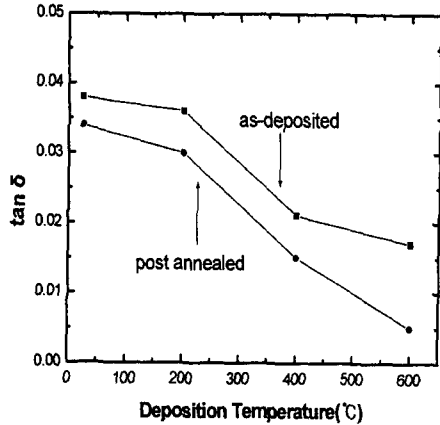


그림 2(a). ZrTiO<sub>4</sub> 박막의 열처리 전 후의 유전손실  
그림 2(b) ZrTiO<sub>4</sub> 박막의 열처리 전 후의 유전율

## 4. 결론

ZrTiO<sub>4</sub>의 유전특성에 있어서 성장 온도의 변화와 후속 열처리의 효과를 연구하였다. 성장 온도가 증가할수록 유전 손실은 감소한다. 반면에 유전 상수는 크게 변화하지 않았다. 시료를 800°C에서 열처리 한 후에 유전 손실을 측정해 보면 유사한 경향이 있음이 조사되었다. 그러나 후막 형태의 ZrTiO<sub>4</sub>보다 박막 형태로 스퍼터된 시료의 유전 손실이 1차수정도 큰 수치이다.