

Li₂CO₃:ZnO를 이용하여 제조한 FBAR의 제작 및 열처리에 따른 구조적, 전기적 특성

Fabrication of Li₂CO₃-doped ZnO Thin Film Bulk Acoustic Resonator and Structural, Electrical Properties as a Function of Annealing Temperatures

김봉석¹, 김응권¹, 이태용¹, 오수영¹, 송준태^{1,a}

(Bong-Seok Kim¹, Eung-Kwon Kim¹, Tae-Yong Lee¹, Su-Young Oh¹, and Joon-Tae Song^{1,a})

Abstract

In this study, we fabricated FBAR(film bulk acoustic resonator) by using Li₂CO₃:ZnO as a function of annealing temperature and concentrated on effect of frequency characteristic of FBAR. The results show that the annealing affects resistivity and crystallinity. The optimum properties were observed for film annealed at 500 °C. The resistivity was 1.5×10¹¹ Ω · cm and the roughness was 21.10 nm. And the return loss is improved from -24.9 at 300 °C to -29.8 at 500 °C without the resonant frequency change. We finally confirmed the improvement on the frequency characteristics of FBAR device by annealing process at the optimized condition.

Key Words : Li₂CO₃:ZnO, FBAR, Frequency characteristic, Annealing temperature

1. 서 론

최근 기존 SAW(surface acoustic wave) 공진기의 선풍제한의 단점을 보완한 소자로 체적탄성파를 이용하는 FBAR(film bulk acoustic resonator)의 관심이 크게 증가되어 왔다. 대부분의 FBAR는 샌드위치 구조로써 상부전극과 하부전극 사이에 압전 물질이 삽입되는 MIM (metal- insulator-metal) 형태이며[1,2], 압전물질로는 주로 AlN 또는 ZnO가 사용되어왔다. 특히 ZnO는 낮은 생산단가와 높은 압전결합계수 등의 장점을 지니며 스피터링을 이용하여 박막으로 성장시킬 경우 우수한 결정성을 지니며 기판에 대해 c축 방향으로 결정들이 성장하여 우수한 압전 특성을 보인다.

공진기 소자로 적용 시 압전재료로서 적용되기 위해서는 우수한 결정 배향성과 높은 비저항(10⁶ Ω

cm이상) 특성이 요구된다. 하지만 순수한 ZnO박막은 낮은 저항을 보여 양호한 압전 및 유전특성을 얻기에는 부적합하다. 따라서, ZnO 내에 electron acceptor 역할을 하는 도펀트를 첨가하여 우수한 전기 및 압전 특성을 얻는 방법이 연구되어 왔다 [3]. 특히 Li₂CO₃-doped ZnO의 경우 Li⁺의 1가 이온이 격자점 Zn²⁺이온과 치환하게 되면 1가 이온이 Zn자리에 치환됨으로써 이것은 정공을 생성하고 억셉터 역할로 작용하게 된다. 이렇게 형성된 정공은 자유전자와 재결합하게 됨으로 결국 자유전자의 감소를 초래하고 도전율을 저하시킨다[4]. 또한 저온에서 증착할 때 발생한 결함의 밀도 향상과 결정성의 향상을 목적으로 하는 열처리 방법이 이용된다[5].

본 논문에서는 전기적 특성을 향상시키기 위하여 Li₂CO₃를 미량 첨가한 타겟을 이용하여 상온에서 스피터링하여 박막을 형성하고 기판 위에 증착된 Li₂CO₃:ZnO 압전 박막을 각각 300, 400, 500, 600 °C에서 열처리를 실시함으로써 열처리 온도에 따른 박막의 구조적 특성을 고찰하고 최종적으로 소자의 결정성향상에 따른 주파수 특성의 변화에 대하여 연구하고자 한다.

1. 성균관대학교 정보통신공학과 전자소자응용연구실
(경기도 수원시 장안구 천전동 300)

a. Corresponding Author : jtsong@ece.skku.ac.kr

접수일자 : 2006. 9. 28

1차 심사 : 2007. 1. 2

심사완료 : 2007. 1. 16

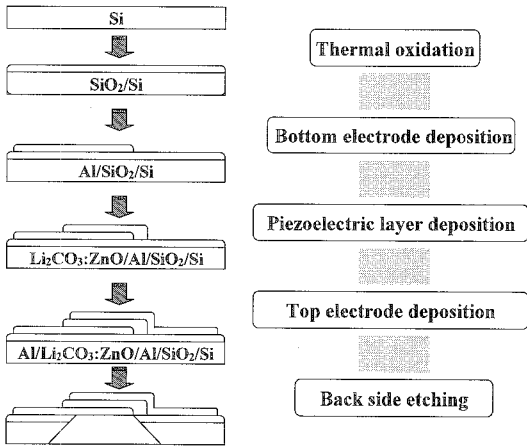


그림 1. $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ 를 이용하여 제조한 FBAR의 제작 공정.

Fig. 1. Fabrication process of Li_2CO_3 -doped ZnO thin film bulk acoustic resonator.

2. 실험

FBAR 소자를 제작하기 위한 개략적인 공정순서는 그림 1과 같다. 먼저 두께 $500\ \mu\text{m}$ 의 실리콘 기판을 준비하고 전기로를 이용하여 산소분위기에서 열 산화막(thermal oxidation film)을 $0.5\ \mu\text{m}$ 두께로 성장시켰다. 하부전극은 스퍼터링을 이용하여 Al을 $300\ \text{nm}$ 의 두께로 증착하였다. $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ 박막은 pulse dc magnetron sputtering을 이용하여 상온에서 $1.5\ \mu\text{m}$ 의 두께로 증착하였고 열처리하는 산소분위기에서 각각 $300, 400, 500, 600\ ^\circ\text{C}$ 의 온도로 30분간 실시하였다. 상부전극은 하부전극과 같은 조건으로 리프트 오프(lift-off) 공정과 함께 형성하였고 이 때 상부 전극 패턴은 크롬마스크를 이용하여 ground-signal-ground(GSG)의 3단자로 형성하였다. 하부층 SiO_2 막은 불산용액(17:1)을 이용하여 에칭하였다. 또한 상부의 공칭면적과 하부의 에칭 면적을 일치시키기 위하여 마스크얼라이너를 이용하여 패턴을 정렬하였다. Si 에칭은 25 wt% TMAH용액을 이용하여 에칭하였고 에칭된 압전층과 메탈층을 보호하기 위하여 실리콘왁스와 테프론테잎을 이용하여 에칭액으로부터 전면을 보호한 후 에칭을 수행하였다. 증착된 ZnO 박막의 결정구조와 미세조직의 분석을 위해 X-선 회절 분석법(X-ray diffractometer : RIGAKU 12 kW)을 이용하였고 최종 제작된 공진기의 주파수 특성을 측정하기 위해 네트워크 어날라이저 (network analyzer : HP8722D analyzer)를 이용하였다.

표 1. $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition condition of Li_2CO_3 -doped ZnO thin film.

Parameter	Value
Target	1.25 at% Li_2CO_3 -doped ZnO
Power mode	Asymmetric bipolar pulse DC
	Power : 200 W
Base pressure	6×10^{-6} torr
Sputtering gas	Ar - 10 sccm, O ₂ - 10 sccm
Substrate distance	60 mm
Deposition temperature	Room temperature
Film thickness	$1.5\ \mu\text{m}$
Annealing temperature	300, 400, 500, 600 $^\circ\text{C}$ in O ₂ ambient

3. 결과 및 고찰

그림 2는 동일한 조건에서 성장시킨 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ 박막을 각각 다른 온도에서 열처리한 후 XRD 실험을 한 결과이다. $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ 박막은 전체적으로 $2\theta=34.42^\circ$ 근처에서 발생하는 (002) 피크가 우세하게 관찰되었다. 이 결과는 결정이 기판에 수직하게 성장하였음을 의미한다. 또한 열처리온도가 높을수록 피크의 강도가 향상되어 $500\ ^\circ\text{C}$ 에서 가장 큰 강도를 보이는 것으로부터 열처리에 의해 결정성이 향상되었음을 확인하였다. 하지만 $600\ ^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{ZnO}$ 박막은 (100)과 (101) 피크가 발견되는 것으로 보아 다결정성으로 변화한 것을 알 수 있었다.

변형이 없는 상태의 표준 ZnO 파우더로 XRD 실험을 실시했을 경우 (002)피크는 34.42° 에서 발생한다. 하지만 본 실험에서 박막으로 성장시켜 열처리를 실시한 박막의 (002)피크는 34.42° 보다 작은 각도로 이동해 있다. 이러한 결과는 박막의 증착단계에서 ZnO의 비화학양론적 결합과 Li_2CO_3 도핑의 영향뿐만 아니라 열처리 온도에 따른 박막 내의 응력으로 격자 내 변형의 영향으로 피크의 발생 위치가 이동하게 된다[6]. 본 실험에서 박막 내의 응력을 알아보기 위하여 (1)식을 이용하여 계산하였다[7].

$$\alpha(\text{stress}) = -453.6 \times 10^{-9} ((c - c_0)/c_0) \quad (1)$$

위 식에서 c_0 는 표준 파우더 ZnO로부터 얻어진 c축 격자상수값($c_0=5.205$)이며 c는 실험으로부터 얻

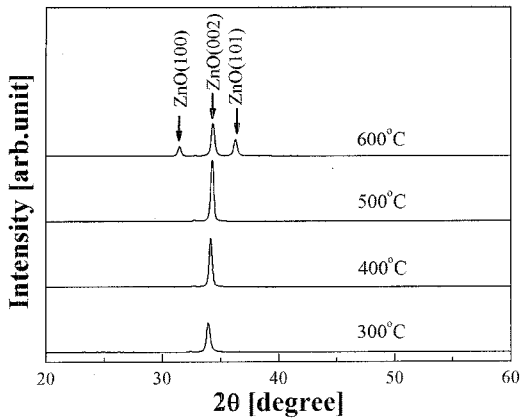


그림 2. 열처리온도에 따른 XRD 패턴.
 Fig. 2. X-ray patterns as a function of annealing temperature.

어진 격자상수이다. 또한 결정 크기는 XRD실험으로부터 얻어진 값을 이용하여 다음의 식으로부터 계산될 수 있다.

$$Crystalline\ size = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (2)$$

λ 는 X-ray 파장, θ 는 XRD결과에서 피크가 발생각, 그리고 B는 피크의 반가폭(FWHM)이다[8]. 위의 식들로부터 계산된 열처리 온도에 따른 응력의 크기 및 계산된 결정 크기를 표 2에 나타내었다. 실험결과에서 높은 온도에서 열처리를 할수록 (002) 피크가 34.42°에 가까운 각에서 발생하였음을 확인하였다. 이로부터 열처리를 통해 박막 내의 응력이 크게 완화되었음을 확인할 수 있었다.

표 2. 열처리온도에 따른 Li₂CO₃:ZnO의 구조적 특성.

Table 2. Structural properties of Li₂CO₃:ZnO as a function of annealing temperature.

Annealing temperature(°C)	300	400	500	600
Peak shift (degree)	-0.24	-0.13	-0.06	-0.04
c-axis lattice parameter	5.2824	5.2493	5.2286	5.2227
Compressive stress (GPa)	6.7	3.9	2.1	1.5
FWHM (degree)	0.3784	0.3214	0.3076	0.3392
Crystalline size (nm)	22.8468	27.1465	28.9672	25.5621

표 3. 열처리온도에 따른 비저항과 거칠기.

Table 3. Resistivity and roughness as a function of annealing temperature.

Annealing temperature (°C)	300	400	500	600
Resistivity (Ω · cm)	3.5×10 ⁷	5.3×10 ⁸	1.5×10 ¹¹	8.2×10 ⁷
Roughness (nm)	80.73	35.90	21.10	80.12

표 3은 Li₂CO₃:ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 비저항과 표면 거칠기를 나타내었다. 표면 거칠기는 300 °C보다 열처리 온도가 높을수록 평탄한 형상을 보이면서 500 °C에서 20 nm로 가장 우수한 표면특성을 보였다. I-V data로부터 계산된 비저항은 최소 10⁷ Ω · cm에서 최대 10¹¹ Ω · cm 까지 변화하며 순수 ZnO 박막보다 전체적으로 높은 비저항 값을 보였다. 실험 결과로부터 ZnO 박막 증착 후 열처리에 의해 표면 거칠기와 비저항이 향상될 수 있음을 확인하였다.

그림 3은 열처리 온도변화에 따라 제작한 최종 공진기의 주파수 특성을 측정하여 나타낸 것이다. Li₂CO₃:ZnO 박막을 이용하여 제작한 공진기는 박막의 열처리 온도에 상관없이 공진주파수는 1.17 GHz에서 동일하게 나타났다. 반면 공진주파수에서의 반사손실은 열처리온도에 따라 각각 다르게 나타났다. 300 °C에서 열처리를 실시한 공진기의 반사손실은 -24.9 dB이었고 500 °C에서 열처리한 박막을 이용한 공진기는 -29.8 dB로 가장 높은 반사손실을 보였다[9].

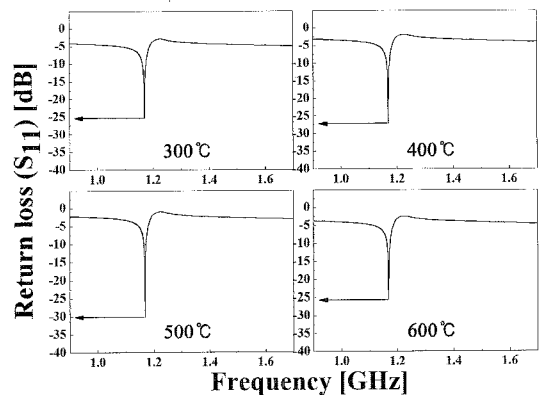


그림 3. 열처리온도에 따른 반사손실.
 Fig. 3. Return loss as a function of annealing temperature.

4. 결론

본 실험에서는 membrane형 FBAR를 제작하여 열처리 온도에 따른 주파수 특성을 연구하였다. Li₂CO₃-doped ZnO를 이용하여 FBAR 소자를 제작하고 열처리를 실시하여 비저항과 주파수 특성을 향상시키는 것을 목적으로 하였다. 최종적으로 제작된 FBAR에서 공진주파수는 1.17 GHz로 동일하게 나타났지만 반사손실은 300 °C에서 -24.9 dB, 500 °C에서 -29.8 dB를 보여 열처리온도에 따라 향상되는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발(R-2005-7-147)의 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] E. K. Kim, T. Y. Lee, H. S. Hwang, Y. S. Kim, Y. Park, and J. T. Song, "Improvement of the crystallinity of ZnO thin films and frequency characteristics of a film bulk acoustic wave resonator by using an Ru buffer layer and annealing treatment", *Superlattice Microst.*, Vol. 39, No. 1-4, p. 138, 2006.
- [2] 나영일, 이재형, 임동건, 양계준, "태양전지 응용을 위한 PC 기판 상의 ZnO:Al 박막 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 2호, p. 116, 2005.
- [3] J. Liu, W. Weng, W. Ding, K. Cheng, P. Du, G. Shen, and G. Han, "Sol-gel derived (Li, Mg): ZnO films with high c-axis orientation and electrical resistivity", *Surf Coat Tech.*, Vol. 198, No. 1-3, p. 274, 2005.
- [4] W. Water, S.-Y. Chu, Y.-D. Juang, and S.-J. Wu, "Li₂CO₃-doped ZnO films prepared by RF magnetron sputtering technique for acoustic device application", *Materials Letters*, Vol. 57, p. 998, 2002.
- [5] 신영화, 권상직, 김형준, "FBAR 소자제작을 위한 ZnO 박막 증착 및 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 18권, 2호, p. 159, 2005.
- [6] M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, "Postdeposition annealing of radio frequency magnetron sputtered ZnO films", *Vac. Sci. Technol.*, Vol. 14, No. 4, p. 2220, 1996.
- [7] M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, and L. S. Wen, "Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO:Al films prepared by dc magnetron reactive sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 3, p. 963, 2001.
- [8] B. D. Cullity and S. R. Stock, "Elements of x-ray diffraction", Prentice Hall, 2001.
- [9] L. Mai, H.-I. Song, L. M. Tuan, P. V. Su, and G. Yoon, "A comprehensive of thermal treatment effects on resonance characteristics in FBAR devices", *Microwave and optical technology letters*, Vol. 47, No. 5, p. 459, 2005.