

금속유기분해법을 사용한 $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ 박막 제조 및 유전특성

Preparation of $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ Thin Films by Metal Organic Decomposition and Their Dielectric Properties

선호정^{1,a}

(Ho-Jung Sun^{1,a})

Abstract

$Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ (ZST) thin films were fabricated by metal-organic decomposition, and their dielectric properties were investigated in order to evaluate their potential use in passive capacitors for rf and analog/mixed signal integrated circuits. The ZST thin film annealed at the temperature of 800°C showed a dielectric constant of 27.3 and a dielectric loss of 0.011. The capacitor using the ZST film had quadratic and linear voltage coefficient of capacitance (VCC) of -65 ppm/V² and -35 ppm/V at 100 kHz, respectively. It also exhibited a good temperature coefficient of capacitance (TCC) value of -32 ppm/°C at 100 kHz.

Key Words : $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$, Thin film, Metal-organic decomposition, Dielectric property, Voltage coefficient of capacitance, Temperature coefficient of capacitance

1. 서 론

무선 네트워크의 발달과 함께 RF 및 아날로그 혼성신호 (RF and analog/mixed-signal) 회로의 중요성이 증대되고 있다. 특히 소자의 소형화가 요구되고 있는데, 이를 위해서 단일 칩 (chip)에 수동 소자와 능동소자를 동시에 집적화하는 방향으로 기술이 발전하고 있다. 소자의 소형화를 위해서는 수동소자 중 상당한 면적을 차지하는 캐패시터 크기의 축소가 필수적이다. 따라서 캐패시터에 유전 상수가 큰 물질을 박막화하여 적용할 필요가 있다.

고주파 유전체 물질들은 높은 유전상수를 지니고 있어 박막 캐패시터로의 적용이 유망하다. 다양한 고주파 유전체중 $ZrTiO_4$ 는 좋은 선택이 될 수 있으며 박막화하였을 시에도 좋은 유전특성을 유지하는 것으로 알려져 있다[1,2]. 수동소자 캐패시

터 적용에 있어서 전압안정성 및 온도안정성은 중요한 항목이 된다. 특히 $ZrTiO_4$ 에서 Zr의 일부를 Sn으로 치환할 경우 온도안정성이 크게 향상되는 것으로 보고되고 있다[3,4]. 따라서 $(Zr,Sn)TiO_4$ 를 박막화하여 캐패시터에 적용할 경우 우수한 온도 안정성을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 MOD (metal-organic decomposition)법을 사용하여 $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ (ZST) 박막을 제조하였다. MOD 법은 다른 증착법에 비하여 장치가 간단하며 대면적 성막이 가능한 장점을 지니고 있다. ZST 박막을 적용한 MIM 캐패시터를 제작하여 다양한 유전특성을 조사함으로써 집적소자의 캐패시터로의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험

본 실험에서는 실리콘 기판에 백금이 코팅된 Pt(100 nm)/Ti(10 nm)/SiO₂(100 nm)/Si 기판을 사용하였다. SiO₂ 층은 Pt 금속과 Si 간의 반응을 억제하기 위하여 적용하였으며 얇은 Ti 박막은 Pt와 SiO₂ 간의 접착력을 향상시키기 위하여 사용하

1. 군산대학교 신소재공학부
(전북 군산시 미룡동 산68)

a. Corresponding Author : hjsun@kunsan.ac.kr
접수일자 : 2010. 2. 23
심사완료 : 2010. 3. 18

였다. $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ (ZST) 박막을 코팅하기 전에 Pt 기판 표면에 흡착되어 있는 유기물을 제거하기 위하여 아세톤 (acetone)과 메틸알콜 (methyl-alcohol)을, 그리고 불순물 입자 (particle) 를 제거하기 위하여 $NH_4OH:H_2O_2:H_2O(1:1:5)$ 용액을 사용하여 전세정을 실시하였다.

세정된 기판상에 MOD 법을 이용하여 ZST 박막 코팅을 실시하였다. Zr, Sn, Ti-MOD 전구체 용액에 부틸아세테이트 (butylacetate) 를 첨가하여 0.3 mol/L 농도의 MOD 용액을 제조하였다. 이때 MOD 전구체는 일본 고순도화학의 EMOD™ 용액을 사용하였다. 준비된 용액의 코팅은 스프인코터 (spin-coater)를 이용하여 실시하였다. Pt 기판상에 MOD 용액 투여 시에는 60 rpm 의 속도로 회전시키면서 용액이 기판을 완전히 덮게 하였으며 3000 rpm 으로 30초간 회전시켜 균일한 두께의 용액 코팅막을 조성하였다. 용액도포 후 400°C로 가열된 열판 (hot plate)에 5분간 위치시켜 용매를 제거하는 베이킹 (baking)을 실시하였다. 약 300 nm 두께의 박막을 얻기 위해 코팅과 베이킹 과정을 6회 반복하였다. 용매가 제거된 박막의 결정화를 위하여 시편을 급속가열법 (RTP, rapid thermal processing)으로 열처리를 실시하였다. 열처리 온도는 O_2+N_2 분위기에서 600°C에서부터 900°C까지 100°C 간격으로 열처리 온도를 차별화하여 2분간 실시하였다. 유전 특성을 측정하기 위해 일부 시편의 경우 스퍼터법과 섀도우 마스크 (shadow mask)를 사용하여 Pt 상부전극을 형성하여 MIM (metal/insulator/metal) 캐패시터를 제작하였으며 상부전극과 유전체간의 접촉성과 계면 안정성을 향상시키기 위하여 시편을 RTP 장치를 이용하여 O_2 (5 Torr) 분위기에서 300°C, 3분간 열처리를 실시하였다. 이상의 공정순서는 그림 1에 정리하여 나타내었다.

코팅된 $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ 박막의 단면 및 표면을 관찰하여 두께측정과 미세구조를 조사하기 위하여 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) 분석을 실시하였으며, XRD (x-ray diffraction) 의 glancing angle scan (3° , 30 mA, 40 kV)을 이용하여 박막의 결정성과 상형성 특성을 조사하였다.

제작된 MIM 캐패시터로부터 LCR-meter (Agilent 4285A, USA)를 이용하여 100~700 kHz 까지 주파수 변화에 따른 정전용량 (capacitance) 과 유전손실 ($\tan\delta$) 을 측정하였다. $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ 박막 유전특성의 전압안정성과 온도안정성을 평가하기 위하

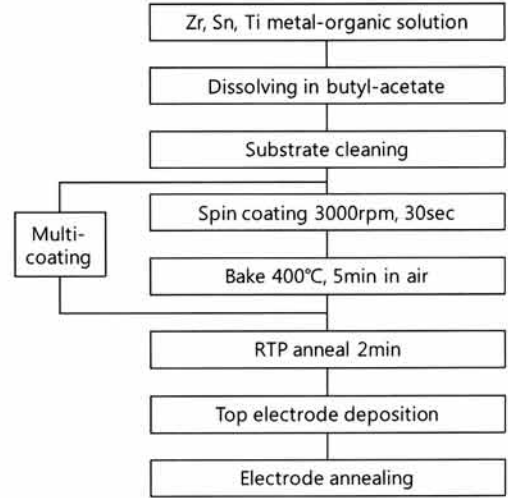


그림 1. ZST 박막 및 캐패시터 제작 공정 흐름도.
Fig. 1. Process flow for the fabrication of the ZST thin films and the capacitors.

여 -5 V와 5 V 사이에서 VCC (voltage coefficients of capacitance)를, 30°C~80°C 범위에서 TCC (temperature coefficient of capacitance)를 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

스핀코팅법과 MOD 법을 이용하여 성막한 $Zr_{0.7}Sn_{0.3}TiO_4$ (ZST) 박막을 RTP법으로 600°C~900°C 온도 범위에서 열처리를 실시한 후 박막의 결정성과 상확인을 위하여 XRD 분석 (glancing angle scan)을 실시하였으며 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 열처리온도 700°C 까지는 ZST 회절 피크 (peak)를 관찰할 수 없으며 800°C 이상으로 열처리 온도를 증가시킬 시 ZST 회절피크가 나타났다. ZST 피크와 기판으로부터 나타난 피크 이외에 다른 피크가 관찰되지 않음을 고려할 때 ZST 단일상 박막이 성막되었음을 알 수 있다. 그러나 피크의 강도가 낮아 결정성이 우수하지는 않은 것으로 판단된다. 일반적으로 화학적 방법으로 박막을 제조한 경우 결정성이 낮은 단점을 지닌다. 특히 용액상태의 전구체를 사용하는 MOD법과 솔-겔법의 경우 스프인코팅과 용매제거과정인 베이킹 공정 이후 박막의 결정화 열처리 과정에서 전구체를 구성하는 탄소 등의 불순물이 박막으로부터 제거

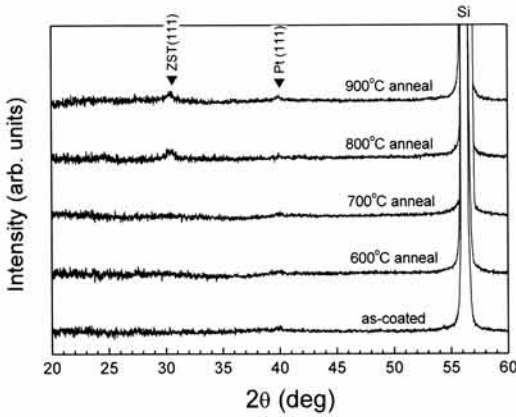


그림 2. RTP 열처리온도 변화에 따른 ZST 박막의 X-ray 회절 패턴(glancing angle scan).

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the ZST thin films annealed by RTP at various temperatures(glancing angle scan).

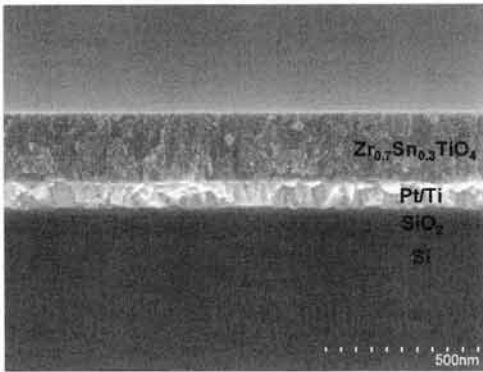


그림 3. 800°C RTP 열처리한 ZST 박막의 FE-SEM 단면 사진.

Fig. 3. Cross-sectional FE-SEM image of the ZST thin film annealed by RTP at 800°C.

됨과 동시에 결정화가 일어나기 때문에 결정성이 떨어지며 박막 내에 기공이 발생할 가능성이 높다. 그림 3은 ZST 박막이 결정화된 온도인 800°C에서 열처리된 박막의 FE-SEM 단면 사진이다. Pt 하부전극이 형성된 기판상에 균일한 두께의 ZST 박막이 성막되었음을 확인할 수 있다.

그림 4는 각각 다른 온도에서 열처리한 ZST 박막의 FE-SEM 표면사진이다. 그림 4(a)와 4(b)의 600°C와 700°C 열처리 시편의 경우 결정립 형상을

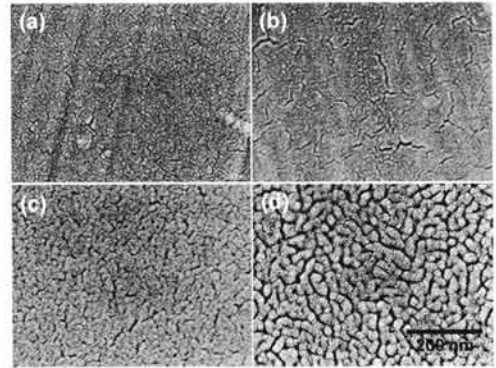


그림 4. RTP 열처리 온도 변화에 따른 ZST 박막의 FE-SEM 표면 사진: (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C.

Fig. 4. Plane-view FE-SEM Images of the ZST thin films annealed by RTP at various temperatures: (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, and (d) 900°C.

보이지 않으며 표면에 갈라진 틈이 관찰된다. 그림 2의 XRD 패턴을 고려할 때 코팅 박막은 비정질 상태이며 열처리과정에서 탄소 등의 불순물이 탈리되어 박막이 수축되면서 표면에 갈라진 틈이 발생한 것으로 보인다. 그림 4(c)와 4(d)는 800°C와 900°C로 열처리한 시편의 FE-SEM 표면사진으로써 결정립이 관찰되며 800°C에서 900°C로 열처리 온도가 증가하였을 때 결정립 크기가 증가하였다. 900°C 열처리 시편의 경우 결정립 사이에 홈(groove)이 크게 관찰된다. 이러한 홈은 열처리과정에서 박막의 전체 에너지를 낮추기 위한 응집(agglomeration) 현상에 기인한 것이라 볼 수 있다.

그림 5는 열처리된 ZST 박막의 유전상수와 유전손실을 나타낸 그림이다. 유전상수와 유전손실은 MIM 캐패시터로부터 측정되었으며 측정 주파수는 100 kHz였다. 열처리 전 ZST 박막은 19.1의 유전상수 값을 나타내었으며 열처리를 실시하면 유전상수가 증가하였다. 열처리 온도 800°C까지는 유전상수가 지속적으로 증가하여 27.3에 이르렀으나 900°C로 열처리 온도를 더욱 증가시키면 유전상수가 26으로 오히려 감소하였다. 유전손실은 열처리 온도변화에 따라 특별한 경향성을 지니지 않으며 0.13에서 0.19 사이의 값을 나타내었다.

상기와 같은 열처리 온도 변화에 따른 유전상수의 변화는 ZST 박막의 결정성과 미세구조 변화와 밀접한 관계를 가지고 있다. 열처리 실시와 800°C

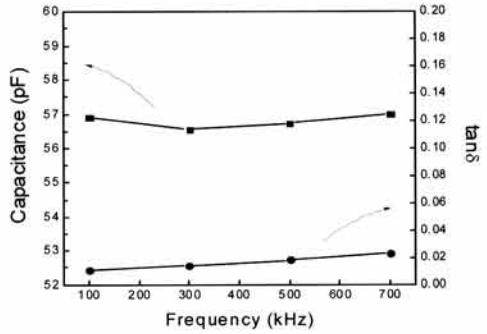
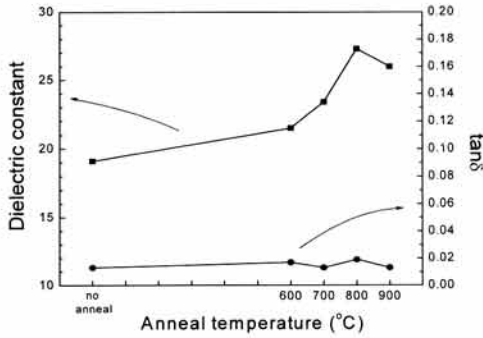


그림 5. RTP 열처리 온도 변화에 따른 ZST 박막의 유전상수 및 유전손실. 측정주파수는 100 kHz 임.

그림 6. 주파수 변화에 따른 ZST 캐패시터의 정전용량 및 유전손실 변화.

Fig. 5. Dielectric constants and dielectric losses of the ZST thin films annealed at various temperatures. Measuring frequency was 100 kHz.

Fig. 6. Variation in the capacitance of ZST thin films as a function of frequency.

열처리까지의 유전상수 증가는 결정성 증가와 불순물의 감소에 기인한 것으로 판단된다. 비록 600°C와 700°C 열처리의 경우 그림 2의 XRD 분석 결과에서는 뚜렷한 ZST 피크가 관찰되지 않고 비정질 상으로 존재하는 것으로 보이지만 XRD 분석에 나타나지 않을 정도의 미세 결정이 존재할 가능성이 있다. 이에 의하여 유전상수 값이 증가하는 것으로 생각된다. 900°C 열처리에 의하여 유전상수가 오히려 감소한 것은 MOD법으로 제조한 ZrTiO₄ 박막에 대한 이전 연구결과와 유사한 경향이며 그 결과와 동일한 이유로 유전상수가 감소하는 것으로 볼 수 있다[1]. 즉, 그림 4(d)의 ZST 박막 표면형상에서 볼 수 있듯이 박막의 뭉침이 발생하였는데, 스퍼터법으로 증착한 박막은 열악한 단차피복성(step coverage)을 지니기 때문에 상부전극 Pt가 ZST 박막의 표면굴곡을 따라 증착되지 못하고 뭉쳐진 박막의 윗부분에만 접촉하게 된다. 따라서 캐패시터의 유효면적이 감소하게 되어 정전용량이 낮게 측정되고 이 때문에 유전상수가 감소하는 것으로 나타난다.

박막화 하였을 시 유전상수가 감소하는 경향을 보이는데, 본 연구에서 적용한 MOD 박막의 경우 결정성의 다소 취약하여 유전상수가 벌크특성 대비 낮은 것으로 생각된다. 그러나 유전상수 27.3은 여전히 기존 유전체 박막 대비 우수한 특성 값이다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 MOD법으로 제조한 ZST 박막의 최적 열처리 온도는 800°C임을 알 수 있었다. 그리고 이 열처리 조건의 ZST 박막으로부터 얻어진 최대 유전상수 값인 27.3은 벌크(bulk) (Zr,Sn)TiO₄에서 나타나는 유전상수[3-5]인 38-40의 약 70%에 해당된다. 일반적으로 유전체를

캐패시터의 정전용량과 유전손실을 100 kHz에서 700 kHz까지 측정주파수 변화에 따라 조사하여 그림 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 측정주파수 대역 내에서 정전용량은 56.6~57.0 사이의 비교적 일정한 값을 나타내었으며 유전손실은 주파수 증가에 따라 0.011에서 0.123로 완만하게 증가하는 경향을 보였다. 주파수 증가에 따라 유전손실이 증가하는 경향은 MIM 형태의 캐패시터를 사용한 다른 연구 결과에서도 일반적으로 나타나는 현상이다[6]. 측정 주파수가 증가하면 유전체 자체의 내부 유전손실보다 측정회로에서 발생하는 외부손실 증가에 의하여 유전손실이 증가하는 것으로 측정된다. 따라서 ZST 박막 자체의 유전손실은 저주파인 100 kHz에서 측정된 값으로 대표할 수 있으며 ZST 박막의 유전손실은 0.011로써 우수한 특성을 나타낸다고 말할 수 있다.

유전체를 실제 소자에 적용했을 시 캐패시터의 중요한 특성 중 하나는 정전용량의 전압안정성이다. 이를 평가하기 위하여 -5 V에서 +5 V까지 바이어스 전압(bias voltage)을 캐패시터에 적용하여 정전용량을 측정하고 주어진 측정 값을 사용하여 $VCC = C(V)/C_0 = \alpha V^2 + \beta V + 1$ 의 2차 다항식을 사용하여 산출하였

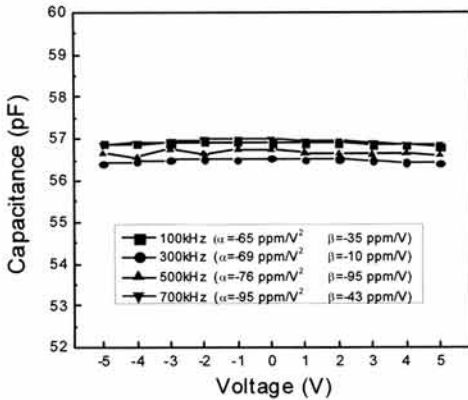


그림 7. 다양한 주파수에서 측정된 바이어스전압 변화에 따른 ZST 캐패시터의 정전용량 변화.

Fig. 7. Variation in the capacitance of ZST thin films as a function of applied bias voltage measured at various frequencies.

으며 a 는 2차 계수, β 는 1차 계수, C_0 는 바이어스 전압이 0일 때의 정전용량이다. 그림 7에 나타난 바와 같이 100 kHz 주파수에서 a 는 -65 ppm/V^2 이고 β 는 -35 ppm/V 이며 측정주파수 700 kHz까지 2자리 수의 a 와 β 값을 유지하고 있다. 이는 우수한 결과치로써 앞선 다른 물질에 대한 연구결과[7,8]에 비하여서도 양호한 특성이다.

또 하나의 중요한 캐패시터 특성은 온도안정성이다. 측정 온도변화에 따른 유전특성의 안정성을 평가하기 위하여 측정온도를 30°C 에서 80°C 까지 증가시키면서 캐패시터의 정전용량을 측정하였으며, 이로부터 정전용량의 온도계수 (TCC)를 산출하였다. 이에 대한 결과는 그림 8에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 100 kHz의 주파수에서 $-32 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 를 나타내었으며 주파가 700 kHz까지 증가하여도 2자리 수의 값을 유지하였다. 이는 매우 우수한 특성치라 말할 수 있다. 벌크 유전체의 경우 ZrTiO_4 에서 Zr의 일부를 Sn으로 치환하면 유전상수는 감소하나 온도안정성이 향상되는 것으로 알려져 있다[3,4]. 본 연구에서 제조한 ZST 박막의 경우에도 이러한 특성을 따라 기대했던 대로 우수한 온도안정성이 얻어진 것으로 생각된다. 이상의 유전특성 결과들을 종합해 볼 때, 본 연구에서 MOD법으로 제조된 ZST 박막을 적용한 MIM 캐패시터 수동소자는 RF 또는 아날로그 혼성신호 집적회로에서 우수한 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

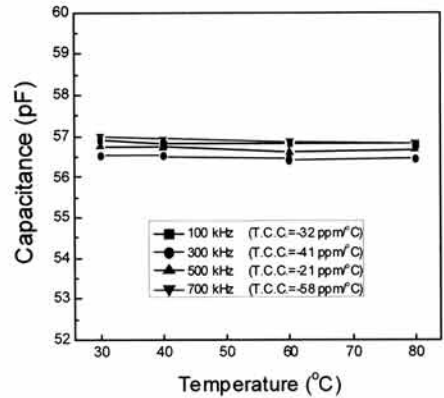


그림 8. 다양한 주파수에서 측정된 온도 변화에 따른 ZST 캐패시터의 정전용량 변화.

Fig. 8. Variation in the capacitance of ZST thin films as a function of temperature measured at various frequencies.

4. 결 론

MOD 법과 800°C RTP 결정화 열처리를 통하여 $\text{Zr}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{TiO}_4$ (ZST) 단일상 박막을 성공적으로 제조하였다. MOD법 자체의 특성에 기인하여 결정성은 다소 떨어졌으나 100 kHz 측정 주파수에서 유전상수 27.3과 유전손실 0.011의 우수한 특성을 얻을 수 있었다. 특히 ZST 박막을 적용하여 제작한 캐패시터는 전압안정성과 온도안정성이 뛰어나 VCC a 와 β 값이 각각 -65 ppm/V^2 과 -35 ppm/V 를 나타내었으며 TCC는 $-32 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 본 연구에서 제조된 MOD-ZST 박막은 RF 또는 아날로그 혼성신호 집적회로에 적용이 유망한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부재원(교육과학기술부 학술연구조성사업비)으로 한국연구재단의 지원을 받아 연구되었음(331-2007-1-D00176).

참고 문헌

[1] 박창순, 선호정, "금속유기분해법으로 제조한 ZrTiO_4 박막의 미세구조 및 고주파 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 22권, 1호, p. 53, 2009.

- [2] E. S. Ramakrishnan, K. D. Cornett, G. H. Shapiro, and W.-Y. Hwang, "Dielectric properties of radio frequency magnetron sputter deposited zirconium titanate-based thin films", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 1, p. 358, 1998.
- [3] Y. Park, Y. H. Kim, and H. G. Kim, "The phase transition and microwave dielectric properties of tin modified zirconium titanate by melting process", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 40, p. 37, 1996.
- [4] H. Tamura, "Microwave loss quality of $(Zr_{0.8}Sn_{0.2})TiO_4$ ", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 73, No. 10, p. 92, 1994.
- [5] S.-I. Hirano, T. Hayashi, and A. Hattori, "Chemical processing and microwave characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ microwave dielectrics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, No. 6, p. 1320, 1991.
- [6] H.-J. Sun, B.-Y. Jang, Y.-H. Jung, S.-J. Lee, and S. Nahm, "BaTi₄O₉ thin film prepared by rf magnetron sputtering for microwave applications", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 43, No. 5A, p. L628, 2004.
- [7] B. J. Kim, Y. H. Jeong, B. Y. Jang, J. B. Lim, S. Nahm, H.-J. Sun, and H. J. Lee, "BaSm₂Ti₄O₁₂ thin film for high-performance metal-insulator-metal capacitors", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 27, No. 9, p. 740, 2006.
- [8] B.-Y. Jang, B.-J. Kim, S.-J. Lee, K.-J. Lee, S. Nahm, H.-J. Sun, and H.-J. Lee, "BaTi₄O₉ thin films for high-performance metal-insulator-metal capacitors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, p. 112902, 2005.