

논문 22-1-10

금속유기분해법으로 제조한 ZrTiO₄ 박막의 미세구조 및 고주파 유전특성

Microstructure and Microwave Dielectric Properties of ZrTiO₄ Thin Films Prepared by Metal-organic Decomposition

박창순¹, 선호정^{1,a}

(Chang-Sun Park¹ and Ho-Jung Sun^{1,a})

Abstract

ZrTiO₄ dielectric thin films were coated by metal-organic decomposition, and annealed by rapid thermal processing up to 900 °C for their crystallization. Crystallized single-phase ZrTiO₄ thin films were fabricated above the annealing temperature of 800 °C, but their grains were randomly oriented without specific textured orientation. Best dielectric properties were presented by the sample annealed at 800 °C which had crystalline structure and flat surface. Dielectric constant of the film was maintained at 32 throughout full frequency range up to 6 GHz, and dielectric loss was varied between 0.01 and 0.04.

Key Words : ZrTiO₄, Thin film, Metal-organic decomposition, Microwave, Dielectric property

1. 서 론

무선 네트워크와 무선 이동통신의 발달과 함께 RF 소자 및 아날로그 혼성신호 (analog/mixed-signal) 집적회로의 응용은 날로 증대되고 있다. 특히 회로의 소형화에 대한 요구가 커지고 있어 이를 위해 수동소자와 능동소자가 통합된 단일칩 집적화가 필요한 상태이다. 그런데 RF 집적소자 내에서 수동소자의 면적이 전체면적 중 상당부분을 차지하고 있기 때문에 수동소자 (특히 캐패시터)의 면적을 축소하는 것이 RF 집적회로소자의 소형화에 관건이 된다.

캐패시터의 면적을 줄이기 위해서는 작은 면적에서 동일한 정전용량을 나타낼 수 있는 고유전상수 유전체박막을 적용할 필요가 있다. 기존 유전체 박막으로는 마이크로전자 공정에서 증착공정이 잘

확립되어 있는 SiO₂ 또는 SiN_x 박막의 적용이 우선시 되었다. 그 이후에는 DRAM용 정보저장 캐패시터의 고유전체 박막으로써 개발된 보다 높은 유전상수를 지니는 Ta₂O₅ 및 HfO₂ 등을 적용한 연구가 이루어지기도 하였다[1,2]. 그러나 단원소 유전체박막으로는 20 이상의 고유전상수를 나타내기 힘들다. 이러한 점을 극복하기 위해서 2원계 산화물을 대상으로 한 연구를 진행할 필요가 있다. 또한 2원계 벌크 고주파유전체 중에서 특성이 우수한 재료를 선정하여 박막화하는 연구를 시도할 필요가 있다.

여러 고주파 유전체 중에서 ZrTiO₄는 유전상수 36-40이며 품질계수 2000-5000인 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있기 때문에 관심의 대상이 되어 왔다[3,4]. 일부 MOS (metal-oxide-semiconductor) 트랜지스터의 게이트 산화막으로 적용하려는 시도가 있었고[5,6] 캐패시터의 유전체 박막으로 적용하려는 시도도 있었다. 그러나 캐패시터로써 적용의 경우 대부분은 1 MHz 이하의 저주파 유전체특성에 대한 연구이며 GHz 대역의 연구는 미미하다. 따라서 마이크로파 영역인 GHz 주파수 대역에서의 특성연구가 필요하다.

1. 군산대학교 신소재공학과

(전북 군산시 미룡동 산68)

a. Corresponding Author : hjsun@kunsan.ac.kr

접수일자 : 2008. 10. 30

1차 심사 : 2008. 12. 3

심사완료 : 2008. 12. 11

ZrTiO₄ 박막의 증착방식으로는 스퍼터법[6,7,8], PLD (pulsed laser deposition)법[5,9], MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition)[10], Sol-Gel 법[11] 등의 다양한 방법이 적용된 바 있다. 본 연구에서는 다른 박막공정에 비하여 비용이 저렴하고, 성막이 쉬우며, 조성조절이 용이한 장점을 지니고 있는 금속유기분해법 (MOD, metal-organic decomposition) 을 이용하여 ZrTiO₄ 박막을 제작하였으며 이들의 결정성 등 물리적 특성과 고주파 특성을 포함한 유전 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 박막 제작

본 실험을 위하여 Pt 하부전극이 코팅된 Si(100) 기판을 사용하였다. 하부전극 Pt의 부착성을 좋게 하기 위하여 접착막으로 Ti 10 nm 를 증착한 후 Pt 100 nm 를 성막하였다.

ZrTiO₄ 박막을 코팅하기 전에 기판의 유기물 제거를 위해 아세톤 (acetone)과 메틸알콜 (methyl-alcohol) 을 이용 하였으며 불순물 입자 (particle) 제거를 위해 NH₄OH:H₂O₂:H₂O(1:1:5) 용액을 이용 80 °C 에서 30분간 세정을 진행 하였다. 기판 세척 후 Zr, Ti 전구체 용액과 부틸아세테이트 (butyl-acetate) 를 이용하여 0.3 mol/L 의 MOD 용액을 제조 하였다. 이때 용액의 변질을 막기 위해 용액 제조 과정은 N₂ 분위기가 조성된 글로브 박스 (glove box) 안에서 진행하였다. 세척된 기판을 스프인코터 (spin-coater) 에 장착한 후 60 rpm 의 속도로 회전시키면서 MOD 용액을 주입하여 용액이 기판을 완전히 덮게 한 후 3000 rpm 으로 25초간 회전시켜 균일한 두께의 용액 도포막을 조성하였다. 용액도포 후 용매 제거를 위해 열판 (hot plate)에서 400 °C 로 5분간 베이킹 (baking) 하고 원하는 박막의 두께를 얻기 위해 위 과정을 6회 반복하였다. 코팅된 박막의 결정화를 위해 급속가열로 (RTP, rapid thermal processing)을 이용하여 O₂+N₂ 분위기에서 600 °C에서부터 900 °C 까지 100 °C 간격으로 후열처리를 진행하였다. 이상의 공정 순서는 그림 1에 정리하여 나타내었다.

2.2 미세구조 분석

FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) 단면 및 표면 분석을 실시하여 각각 코팅의 두께와 표면 미세구조를 관찰하였으며, XRD (X-ray Diffraction) 의 θ -2 θ scan (30 mA,

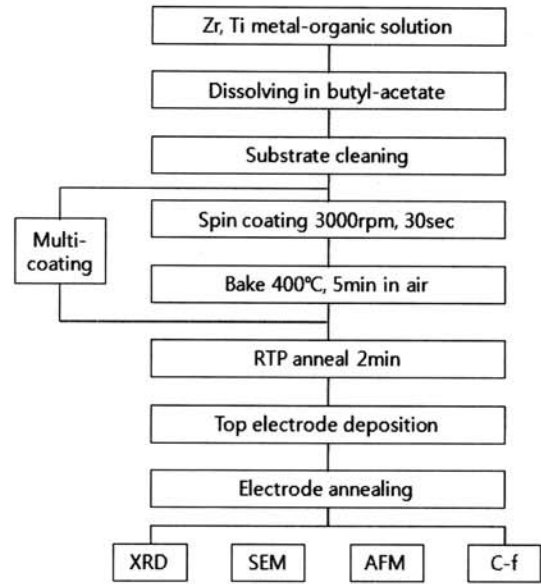


그림 1. ZrTiO₄ 성막 공정 흐름도.

Fig. 1. Process flow for ZrTiO₄ thin film formation.

40 kV)과 glancing angle scan(3°, 30 mA, 40 kV) 을 이용하여 시편의 후열처리 온도에 따른 결정화 및 상형성을 분석하였다. 또한 시편의 후열처리 온도에 따른 표면거칠기 변화를 관찰하기 위해 AFM (Atomic Force Microscope) 분석을 실시하였다.

2.3 유전특성 측정

ZrTiO₄ 박막의 1 MHz 이하 저주파에서의 유전 특성을 측정하기 위해 Pt 상부전극을 스퍼터법으로 증착하여 그림 2(a) 와 같이 MIM (Metal/Insulator/Metal) 캐패시터를 제작한 후 상부전극과 유전체간의 접착성을 향상시키기 위하여 O₂ (5 Torr) 분위기에서 300 °C, 3분간 열처리를 실시하였다.

제작된 MIM 캐패시터는 LCR-meter (Agilent 4285A, USA)를 이용하여 75 kHz에서 1 MHz 까지 주파수 변화에 따른 정전용량 (capacitance) 과 유전손실 (tanδ) 을 측정하였다.

또한 GHz 대의 고주파에서 유전특성을 측정하기 위해 1 μm 의 두께를 가지는 Al을 상부전극으로 증착하여 그림 2(b) 와 같이 circular-patch capacitor 를 제작하였으며 제작된 circular-patch capacitor 는 vector network analyzer (Agilent HP 8710C, USA) 를 이용해 0.5 GHz 에서 6 GHz까지 주파수 변화에 따른 정전용량과 유전손실을 측정하였다.

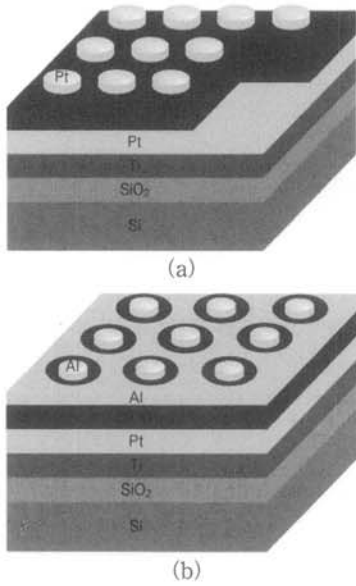


그림 2. (a) MIM 캐패시터의 모식도, (b) circular-patch capacitor 의 모식도.
 Fig. 2. (a) Schematic diagram of MIM capacitors, (b) Schematic diagram of circular-patch capacitors.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

ZrTiO₄ 박막을 스프인코터를 이용하여 성막한 후 산소분위기에서 RTP 열처리를 실시하여 열처리 온도 변화에 따른 결정성을 XRD법으로 분석하여 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)는 θ -2 θ scan 으로 분석한 결과인데 900 °C 까지 모든 열처리 온도에서 ZrTiO₄ 결정의 회절피크를 관찰할 수 없었다. 하지만 glancing angle scan 으로 분석한 그림 3(b) 회절패턴에서는 800 °C 이상의 온도로 열처리한 시편의 경우 ZrTiO₄ 회절피크들을 관찰할 수 있었으며 ZrTiO₄ 피크 이외에 다른 피크들이 나타나지 않는 것을 감안할 때 ZrTiO₄ 단일상이 형성된 것으로 판단할 수 있다. 이 결과들로부터 비록 ZrTiO₄ 박막의 배향성이 나타나지는 않으나 800 °C 이상의 온도로 열처리를 실시할 경우 결정화되어 단일상을 얻어짐을 알 수 있었다.

일반적으로 가열된 기판에 기상증착방식으로 성막하는 PLD법이나 스퍼터법의 경우 소정의 면방향으로 배향성이 일어난다. Si (100) 단결정상에 PLD법으로 증착한 경우 (020) 배향성이[5], 다결정 실리콘 전극 상에 PLD법으로 증착한 경우 (111)

배향성이[8], Pt 전극 상에 스퍼터법으로 증착한 경우 (111) 배향성이[9] 보고된 바 있다. 이러한 기상증착의 경우 기판온도 500 °C 이상의 고온 증착시 후열처리를 실시하지 않더라도 결정화되고 배향성을 나타내었으며 후열처리에 의해 쉽게 결정성이 증가하는 경향을 보이고 있다.

본 실험에서 적용한 MOD 성막법의 경우 코팅 직후 용매는 모두 휘발되어 고체상태가 되지만 전구체가 가지고 있던 탄소 등의 불순물이 박막 내부에 일부 남아 있을 가능성이 높기 때문에 코팅만 되어 있는 상태에서 미리 결정성을 나타내기는 어렵다. 후열처리를 통해 결정화가 진행되더라도 비정질로 이미 성막된 상태에서 결정화되기 때문에 배향성을 보이기 어려울 뿐 만 아니라 결정화를 위해서는 800 °C 이상의 고온 열처리가 필요한 것으로 생각된다.

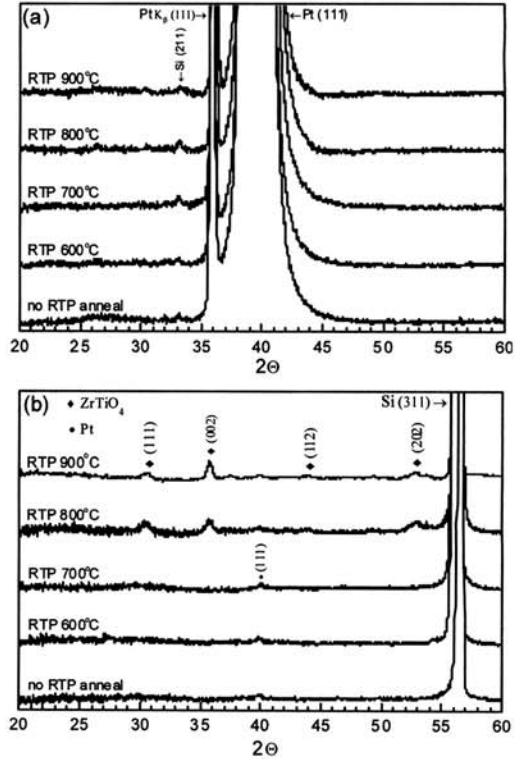


그림 3. RTP 열처리온도 변화에 따른 ZrTiO₄ 박막의 X-ray 회절 패턴: (a) θ -2 θ scan, (b) glancing angle scan.
 Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the ZrTiO₄ thin films annealed by RTP at various temperatures: (a) θ -2 θ scan and (b) glancing angle scan.

800 °C 열처리 시편의 단면을 FE-SEM을 이용하여 확인한 결과 그림 4와 같이 Pt 하부전극 위에 균일한 두께로 ZrTiO₄ 박막이 조성된 것을 확인하였으며 박막의 두께는 350 nm 로 관찰되었다.

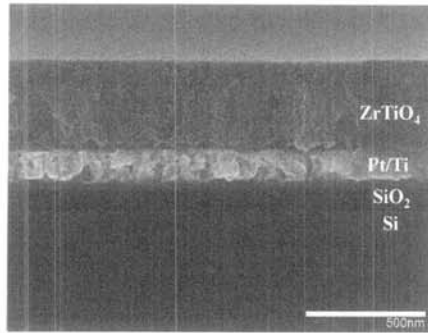


그림 4. 800 °C, 2분 RTP 열처리한 ZrTiO₄ 박막의 FE-SEM 단면 사진.

Fig. 4. Cross-sectional FE-SEM image of the ZrTiO₄ thin film annealed by RTP at 800 °C for 2 min.

각 RTP 온도에서 열처리한 시편의 표면 형상을 관찰하기 위하여 표면 FE-SEM 분석을 실시하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a) - 5(d)에서 알 수 있는 바와 같이 열처리를 실시하지 않거나 800 °C까지 열처리한 시편의 표면 형상이 거의 유사하였다. 앞의 그림 3(b)의 XRD 패턴에서 확인하였던 바와 같이 800 °C 열처리 시편의 경우 결정화가 이루어져 있었는데, 결정화되지 않은 미열처리, 600 °C, 700 °C 열처리 시편과 비교하였을 시 표면 형상의 차이를 발견하기 어렵다. 이는 결정화가 표면 미세구조 변화에 거의 영향 미치지 않았음을 의미한다. 그러나 900 °C 열처리 시편의 경우에는 표면에 홈 (groove)이 관찰되었다. 이는 높은 열처리온도에서 박막의 부피대비 표면적 비율을 낮춤으로써 박막의 전체 에너지를 낮추기 위한 응집 (agglomeration) 현상에 기인한 것으로 보인다.

열처리에 따른 표면의 변화를 좀 더 자세히 조사하기 위해 AFM을 이용하여 ZrTiO₄ 박막 500 nm×500 nm 면적의 표면을 관찰하였다. 그 결과 그림 6과 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 표면거칠기가 증가함이 재확인되었으며 표 1에서 알 수 있는 바와 같이 특히 800 °C 와 900 °C 사이에서 표면거칠기가 급격히 증가하였다. rms 는 0.45 에서 4.36 으로 증가하였으며 박막 표면거칠기 특성

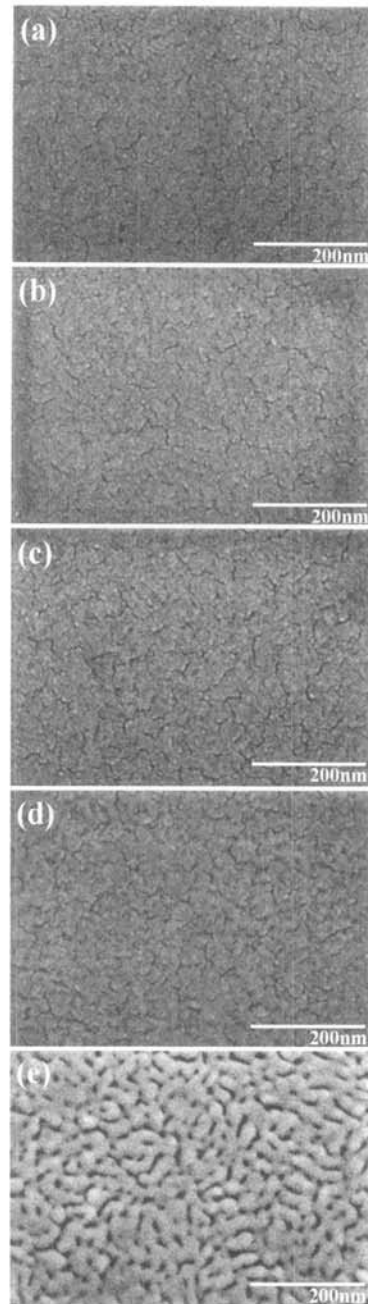


그림 5. RTP 열처리 온도 변화에 따른 ZrTiO₄ 박막의 FE-SEM 표면 사진: (a) 미열처리, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C.

Fig. 5. Plane-view FE-SEM Images of the ZrTiO₄ thin films annealed by RTP at various temperatures: (a) as-coated, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, and (e) 900 °C.

을 나타내는 실질적 지표인 최고점 대비 최저점 거칠기 R_{p-v} 가 1.35 nm 에서 13.80 nm 로 크게 증가 하였다. R_{p-v} 값이 크다는 것은 국부적으로 홈 (groove)이 형성되어 있음을 의미한다. 그림 5(d)와 그림 5(e) 의 800 °C 와 900 °C 열처리 시 표면간의 표면형상의 차이에도 불구하고 그림 3(b)의 XRD 패턴에서 확인할 수 있는 바와 같이 결정도는 유사하다.

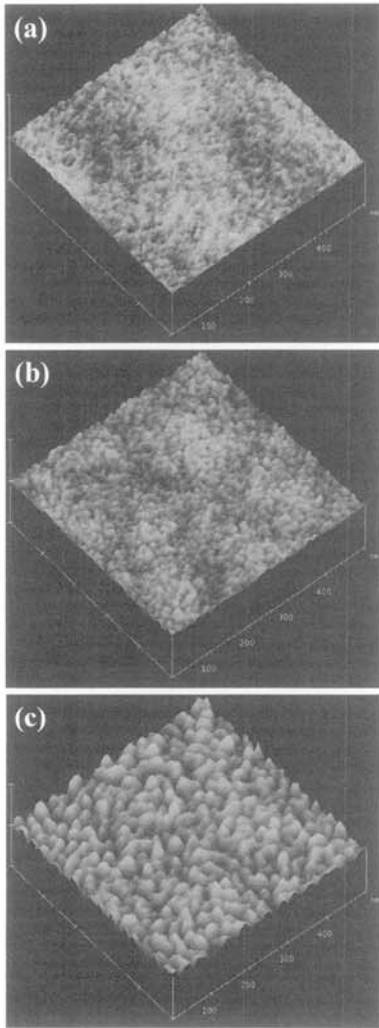


그림 6. RTP 열처리 온도 변화에 따른 ZrTiO₄ 박막의 AFM 사진: (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C.

Fig. 6. AFM Images of the ZrTiO₄ thin films annealed by RTP at various temperatures: (a) 600 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C.

표 1. RTP 열처리 온도 변화에 따른 ZrTiO₄ 박막의 AFM 표면거칠기.

Table 1. AFM roughness of the ZrTiO₄ thin films annealed at various temperatures.

Anneal temp. (°C)	rms (nm)	R_a (nm)	R_{p-v} (nm)
600	0.56	0.71	1.69
800	0.45	0.56	1.35
900	4.36	5.86	13.80

rms: root-mean-square roughness

R_a : average roughness

R_{p-v} : peak-to-valley roughness

3.2 유전 특성

여러 온도에서 열처리한 시편의 유전상수와 유전손실을 측정하여 열처리 온도 변화에 따른 유전 특성을 그림 7에 정리하여 나타내었다. 이때 측정 주파수는 100 kHz로 고정하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 RTP 후열처리하지 않은 시편의 경우 24.7의 유전상수 값을 보였고 700 °C 까지 열처리 온도가 증가함에 따라 22.5로 약간 감소하는 경향을 보이다가 800 °C 열처리 시편에서 32로 급격히 증가하였다. 그러나 900 °C로 열처리 온도를 더욱 증가시키면 20 으로 감소하였다. 유전손실은 열처리 온도 변화에 따라 특정한 경향성을 보이지 않으며 0.01-0.024 사이에서 변동성을 나타내었다.

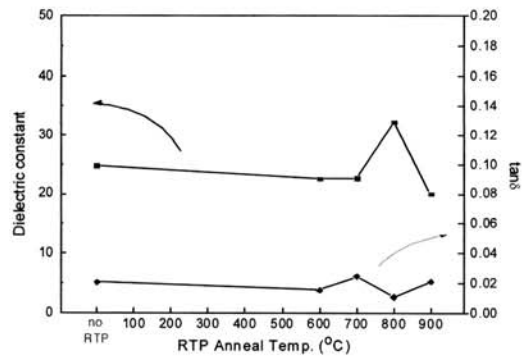


그림 7. RTP 열처리 온도 변화에 따른 ZrTiO₄ 박막의 유전상수 및 유전손실(측정주파수 100 kHz).

Fig. 7. Dielectric constant and dielectric loss of the ZrTiO₄ thin films annealed at various temperatures(measuring frequency 100 kHz).

앞에서 제시한 그림 3(b)에 나타난 바와 같이 700 °C 열처리까지는 비정질상을 보인다. 따라서 미열처리부터 700 °C 열처리시편까지의 낮은 유전상수는 비정질상에 기인한다고 할 수 있다. 그러나 열처리에 의해서 유전상수가 약간 감소하는 이유는 알 수 없었다.

800 °C로 열처리하면 결정화되기 때문에 유전상수가 약 32로 급격하게 증가하였다. 800 °C 열처리 시편에서 가장 높은 유전상수 값을 나타내었으며 이는 알려진 벌크 특성 값인 36-40의 80% - 89%에 해당되어 비교적 양호한 유전상수 특성을 나타낸다고 할 수 있다.

한편, 800 °C 열처리 시편에서 최대 유전상수 값을 나타낸 후 900 °C 열처리 시편에서 다시 20으로 감소하는 이유는 박막의 결정성 보다는 미세구조의 차이로 설명할 수 있다. 그림 3(b)의 XRD 패턴상으로는 800 °C와 900 °C 열처리 시편 모두 유사한 결정성을 나타내었다. 그러나 그림 5(e)의 FE-SEM 표면사진과 그림 6(c)의 AFM 사진에서 900 °C 열처리 시편의 표면에 많은 홈 (groove)이 관찰된다. 그림 8의 모식도에 나타난 바와 같이 상부전극 Pt는 스퍼터법으로 증착하였는데 스퍼터법에 의해 조성된 박막은 단차피복성 (step coverage)이 떨어지기 때문에 홈 내부까지 Pt 박막이 채워지지 않는다. 따라서 유전체 상부표면과 상부전극 Pt 간에 접촉 면적이 줄어들어 유효 캐패시터 면적이 감소하는 효과가 발생하고 이는 유전상수 감소에 반영되었다고 볼 수 있다.

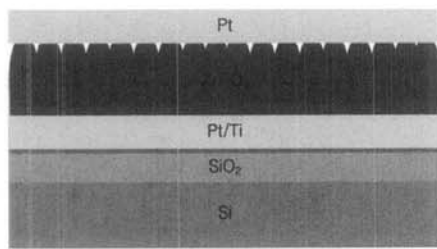


그림 8. 900 °C 열처리 ZrTiO₄ 유전체박막을 적용한 MIM 캐패시터의 모식도.

Fig. 8. Schematic diagram of MIM capacitor using ZrTiO₄ dielectric thin film annealed at 900 °C.

유전상수가 가장 높은 800 °C 열처리 시편을 75 kHz 에서 1 MHz 까지 주파수 변화에 따라 유전

특성을 조사하여 그림 9에 나타내었다. 유전상수는 주파수 변화에 상관없이 약 32로 일정하게 유지되어 1 MHz 이하 저주파대역에서 양호한 주파수안정성을 나타내었다.

유전손실은 1 MHz 까지 주파수가 증가함에 따라 0.008에서 0.021로 꾸준히 증가함을 보이고 있다. 이러한 특성은 기존에 보고된 연구결과와 유사한 것으로써[12], MIM형 캐패시터의 경우 측정 주파수가 증가할수록 캐패시터 자체의 진성 유전손실 (intrinsic loss) 보다 측정상 발생하는 외부 유전손실 (external loss) 이 증가하면서 나타나는 현상이다. 특히, GHz 대역의 마이크로파 주파수대역에서 유전특성을 측정하기 위해서는 MIM형 캐패시터 하부전극의 두께 및 저항값에 유의해야 하는 것으로 알려져 있다.[13]

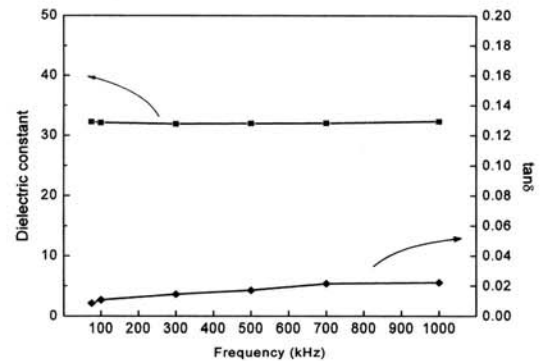


그림 9. 저주파영역 (75 kHz - 1 MHz)에서 측정된 ZrTiO₄ 유전체 박막의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 9. Dielectric constants and dielectric losses of ZrTiO₄ thin films measured in low frequency range (75 kHz - 1 MHz).

마이크로파 주파수 대역에서 ZrTiO₄ 박막의 유전특성을 조사하기 위하여 circular-patch capacitor 제작하였으며 vector network analyzer를 이용하여 0.5 GHz 에서 6 GHz까지 주파수 변화에 따른 정전용량과 유전손실을 측정하였다[14]. 그 결과를 그림 10에 나타내었다. 이때 적용한 ZrTiO₄ 박막은 저주파 유전특성 조사시 사용한 박막과 동일하다.

그림 10에서 알 수 있는 바와 같이 유전상수는 1 MHz 이하의 저주파영역에서 측정된 것과 동일하게 GHz 대역에서 약 32의 값을 나타내었으며

주파수 변화에 따라 거의 일정한 값을 보이고 있다. 이로써 $ZrTiO_4$ 박막은 6 GHz까지 유전상수의 주파수 안정성을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

유전손실의 경우 약 0.01-0.04 사이에서 값을 보이고 있으며 높은 주파수 영역에서 증가하는 경향을 나타내었다.

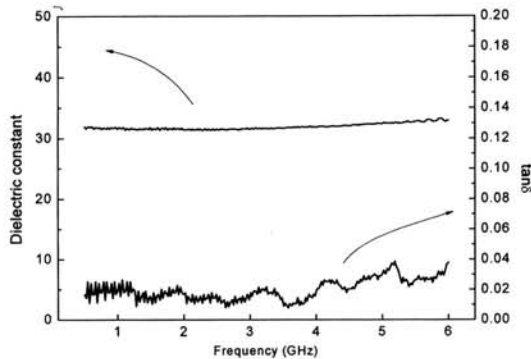


그림 10. 고주파영역 (0.5 GHz - 6 GHz)에서 측정된 $ZrTiO_4$ 유전체 박막의 유전상수 및 유전손실.

Fig. 10. Dielectric constants and dielectric losses of $ZrTiO_4$ thin films measured in microwave frequency range (0.5 GHz - 6 GHz).

4. 결론

비용이 저렴하고 성막 및 조성조절이 용이한 MOD법을 이용하여 $ZrTiO_4$ 박막 제작을 시도하였다. MOD 전구용액의 스퍼코팅과 RTP 열처리를 통하여 균일한 두께의 $ZrTiO_4$ 박막을 제조할 수 있었다. 800 °C 이상 RTP 열처리 시 $ZrTiO_4$ 결정상을 얻을 수 있었으나 배향성은 취약하였다. FE-SEM 및 AFM 분석을 통해 확인한 $ZrTiO_4$ 박막은 RTP 온도 800 °C까지 양호한 평탄도를 나타내었으며 900 °C 열처리 후 박막 표면에 홈 (groove)이 발생하였다. 가장 좋은 유전특성은 표면특성이 양호하며 결정화된 800 °C 열처리 시편에서 나타났다. 유전상수는 1 MHz 이하의 저주파 대역과 6 GHz까지의 마이크로파 대역 모두에서 주파수의존성 없이 일정하게 약 32를 나타내었다. 이는 벌크 특성치의 80% - 89%에 해당되는 값으로 비교적 양호한 유전상수 값이라 할 수 있

다. 유전손실은 측정된 모든 주파수 영역에서 약 0.01 - 0.04 사이의 값을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부재원(교육과학기술부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-331-D00176). 부분적으로 2005년도 군산대학교 신입교수 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] T. Ishikawa, D. Kodama, Y. Matsui, M. Hiratani, T. Furusawa, and D. Hisamoto, "High-capacitance $Cu/Ta_2O_5/Cu$ MIM structure for SoC applications featuring a single-mask add-on process", IEDM Tech. Dig., p. 940, 2002.
- [2] T.-H. Pering, C.-H. Chien, C.-W. Chen, P. Lehnen, and C.-Y. Chang, "High-density MIM capacitors with HfO_2 dielectrics", Thin Solid Films, Vol. 469-470, p. 345, 2004.
- [3] F. Azough, F. Freer, C.-L. Wang, and G. W. Lorimer, "The relationship between the microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics", J. Mater. Sci., Vol. 31, p. 2539, 1996.
- [4] A. Bianco, G. Gusmano, R. Freer, and P. Smith, "Zirconium titanate microwave dielectrics prepared via polymeric precursor route", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 19, p. 959, 1999.
- [5] P. Victor, J. Nagaraju, and S. B. Krupanidhi, "Growth and electrical characterization of laser ablated highly oriented zirconium titanate thin films in a metal-oxide semiconductor configuration", Semicond. Sci. Technol., Vol. 18, p. 183, 2003.
- [6] 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.

- [7] T. Kim, J. Oh, B. Park, and K. S. Hong, "Correlation between strain and dielectric properties in ZrTiO₄ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 21, p. 3043, 2000.
- [8] Y. Kim, J. Oh, T.-G. Kim, and B. Park, "Influence of the microstructures on the dielectric properties of ZrTiO₄ thin films at microwave-frequency range", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, Part 1, No. 7, p. 4599, 2001.
- [9] M. Viticoli, G. Padeletti, S. Kaciulis, G. M. Ingo, L. Pandolfi, and C. Zaldo, "Structural and dielectric properties of ZrTiO₄ and Zr_{0.8}Sn_{0.2}TiO₄ deposited by pulsed laser deposition", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 118, p. 87, 2005.
- [10] G. Padeletti, A. Cusma, M. Viticoli, G. M. Ingo, A. Mezzi, and B. Watts, "ZT thin films produced by metal organic-chemical vapour deposition to be used as high-k dielectrics", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 109, p. 104, 2004.
- [11] D.-S. Kim, D.-H. Park, G.-D. Kim, and S.-Y. Choi, "Dielectric properties of ZrTiO₄ thin films synthesized by sol-gel method", *Met. Mater. Int.*, Vol. 10, No. 4, p. 361, 2004.
- [12] 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.
- [13] D. C. Dube, J. Baborowski, P. Murali, and N. Setter, "The effect of bottom electrode on the performance of thin film based capacitors in the gigahertz region", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 23, p. 3546, 1999.
- [14] Z. Ma, A. J. Becker, P. Polakos, H. Huggins, J. Pastalan, H. Wu, K. Watts, Y. H. Wong, and P. Mankiewich, "RF measurement technique for characterizing thin dielectric films", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 45, No. 8, p. 1811, 1998.