

화학증착법에 의한 $PbTiO_3$ 박막의 제조

윤 순 길 · 김 호 기
한국과학기술원 재료공학과
(1986년 8월 27일 접수)

Fabrication of $PbTiO_3$ Thin Film by Chemical Vapor Deposition Technique

S. G. Yoon and H. G. Kim
Department of Materials Science & Engineering
Korea Advanced Institute of Science and Technology
(Received August 27, 1986)

ABSTRACT

The $PbTiO_3$ is well known materials having remarkable ferroelectric, piezoelectric, and pyroelectric properties. Thin film of the lead titanite has been successfully fabricated by Chemical Vapor Deposition on the borosilicate glass and titanium substrate. The $PbTiO_3$ thin film deposited on the borosilicate glass using the $PbCl_2$, $TiCl_4$, dry oxygen, and wet oxygen at different temperatures ($500^\circ C$ - $700^\circ C$) grows along the (001) preferred orientation. On the other hand, the $PbTiO_3$ thin film deposited on the titanium substrate using the PbO grows along the (101) preferred orientation.

Growth orientation of deposited $PbTiO_3$ depends on the reaction species irrespective of substrate materials. Maximum dielectric constant and loss tangent of the $PbTiO_3$ thin film deposited on the titanium substrate are about 90 and 0.02, respectively. Deposition rates of $PbTiO_3$ deposited on the borosilicate glass and titanium substrate are 10-15 $\mu m/hr$. Titanium dioxide interlayer formed between $PbTiO_3$ film and titanium substrate material. It improved the adhesion of the film.

1. 서 론

$PbTiO_3$ 는 강유전성, 압전성, 그리고 초전성을 갖는 물질로 잘 알려진 재료이다.⁽¹⁻²⁾ 그러나 지금까지 많은 전자부품들에 사용되지 못했던 이유는 $PbTiO_3$ 가 세라믹의 형태로만 이용되어, 높은 작동전압이 요구되거나 사용면적이 제한되는 단점때문이다. 이것을 박막으로 대체하면 높은 전장(high electrical field)에도 적용될 수 있으며 넓은 면적의 박막을 쉽게 얻을 수 있고 또한 실리콘 웨이퍼위에 $PbTiO_3$ 를 증착하면 주위

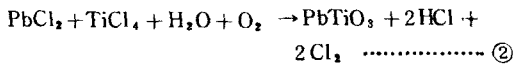
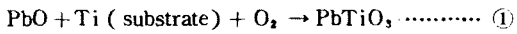
회로들을 전기적으로 연결할 수 있게된다.⁽³⁾ 그러므로 최근에 기억소자(memory), 압전 트랜스듀서(Piezoelectric transducer), 그리고 센서(sensor) 등과 같은 전자부품들에 이용되는 PZT, PLZT, 그리고 $PbTiO_3$ ⁽⁴⁾ 등의 강유전체 재료들을 박막의 형태로 이용하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다.⁽⁵⁾ $PbTiO_3$ 박막을 제조하는 방법들로는 전자광선에 의한 증착(Electron beam evaporation)⁽⁶⁾, rf 스퍼터링(rf sputtering)⁽⁷⁾, 이온 광선 스퍼터링(ion beam sputtering)⁽⁸⁾, 그리고 이온 도금 방법등이 있으나 주로 rf 스퍼터링 방법을 이용

하여 박막을 제조하였다. 그러나 이 방법에는 다음과 같은 단점들이 존재한다.⁽⁵⁾ 첫째, 낮은 증착속도. 둘째, 높은 에너지의 원자들이나, 분자들에 의해서 기판(substrate)이 손상되거나 결함이 생긴다. 셋째, 박막의 화학양론(stoichiometry)의 변화를 조절하기가 어렵다. 넷째, 박막의 표면이 거칠다. 이러한 결점들을 보완하기 위하여 화학증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 박막을 제조하였다. 본 연구에서는 티타늄 기판위에 PbTiO₃ 박막을 제조하여 이때 나타나는 물리적, 전기적 특성을 조사하였으며 붕규산 유리에도 증착하여 물성을 비교하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 화학반응의 열역학적 고찰

PbTiO₃ 박막이 형성되는 화학반응은 다음과 같다.



①번 반응의 자유에너지 변화는 900K에서 -264.291 kcal/mol⁽⁶⁾로 음수이며 ②번 반응도 자유에너지 변화가 음수여서 모두 정방향으로 진행된다. 기판인 티타늄과 산소와의 반응에서 이에 필요한 평형 산

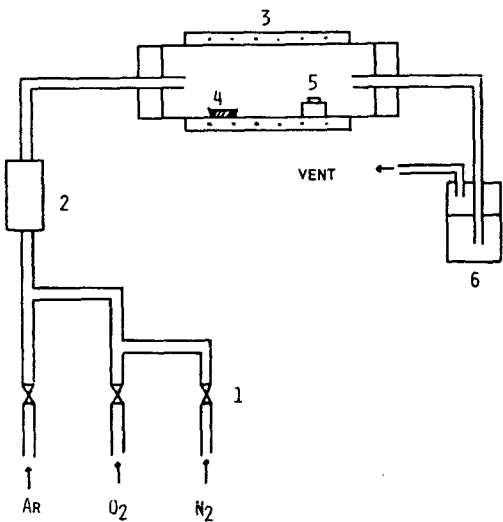


Fig. 1. Schematic diagram of the CVD apparatus : 1. solenoid valve; 2. flowmeter; 3. resistance furnace; 4. PbO or PbCl₂ bath; 5. substrate 6. traps

소분압은 900K에서 $P_{O_2} = 2.86 \times 10^{-10}$ atm 이다. TiO₂를 형성하는 데 필요한 산소 분압은 아주 작음을 알 수있다.

이는 나아가 산소를 의도적으로 반응로에 투입하지 않아도 TiO₂가 형성됨을 의미한다. 본 실험에서는 산소를 투입하지 않고 아르곤 가스만 흘려주어 증착하였다. 식 ②에서의 기판은 Borosilicate glass 이다.

3. 실험 방법

Fig. 1은 화학증착법으로 PbTiO₃를 제조하기 위한 실험장치의 개요도이다.

반응에 필요한 PbO 기체는 PbO 분말을 반응로 내의 가장 높은 온도 영역(1050°C)에 넣어 휘발시켜서 얻었으며 이때 아르곤 가스를 운반 가스로 사용하였다. 증착 반응관은 내경이 33 mm이며 길이가 700 mm 인 석영관을 사용했으며 시편의 온도는 기판에 부착한 K-type의 열전대로 조절했고 실험의 전체 압력은 1 기압으로 고정하였다. PbTiO₃ 박막의 증착 조건은 Table. 1에 나타나 있다.

증착 방법은 시편을 반응관에 장입한 후 질소가스로 여러번 반응관 내를 세척하여 반응관 내부를 비활성 분위기로 만든 후에 아르곤 가스를 흘리지 않는 상태에서 증착 온도까지 가열하였다. 증착 후에는 100°C까지 냉각하면서 냉각도중에 생기는 열 충격을 방지했다. 실험에 사용된 시편은 disc 형태로 직경이 10 mm 두께가 2 mm 인 고순도 티타늄(99.9%)이었다. 증착된 박막의 결정학적 성질은 기판위에 증착된 박막을 그대로 X-ray 회절 분석에 의해서 조사되었으며 X-ray 회절 분석과 주사전자 현미경(SEM)을 통해서 기판과 PbTiO₃ 박막 사이에 제 2상이 형성되었음을

Table 1. Deposition Condition of PbTiO₃ Thin Film.

	Method 1	Method 2
deposition source	PbO	TiCl ₄ , PbCl ₂
substrate materials	Ti(99.9%)	borosilicate glass
substrate temp.	500 - 700 °C	500 - 700 °C
source temp.	980 - 1,050 °C	650 - 720 °C
carrier gas	Ar (99.99%)	Ar, dry O ₂ wet O ₂
reactor pressure	1 atm	1 atm
Ar gas flow rate	400-2000 cc/min	60 cc/min

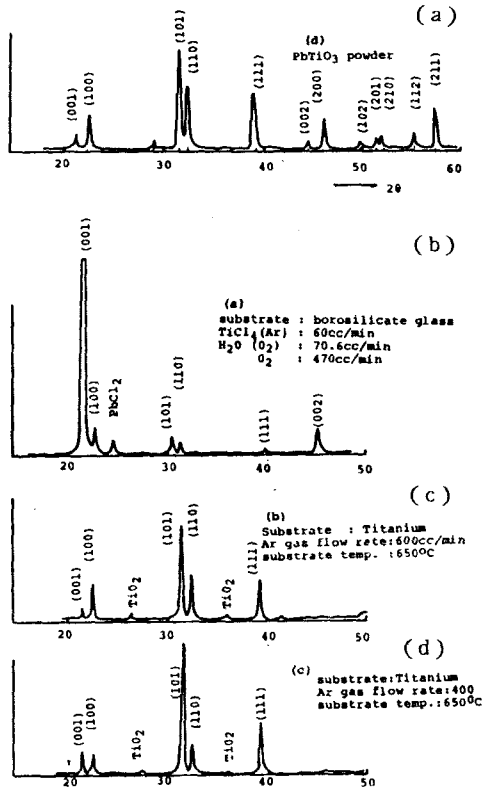


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) well-reacted PbTiO₃ powder, (b) PbTiO₃ film made from PbCl₂ and TiCl₄ by CVD, (c), (d) the film made from PbO.

확인했다. 증착층의 두께는 증착후의 무게 증가와 광학현미경으로 측정하였고 전기적 성질은 LCR meter (Ando AG 4303)를 사용하여 유전상수(ϵ_r)와 손실계수 ($\tan \delta$)를 0.3 V_{RMS}, 1 KHZ의 조건에서 실험적으로 구하였다. 이때 전극으로는 한 면은 기판인 티타늄을 그대로 사용하였고 반대의 다른 면은 상온용 전극 (Demetron 6200)을 붓으로 균일하게 칠한 후에 70°C 부근에서 유지한다음 꺼내 하루 정도 후에 측정하였다. 또한 붕규산 유리에도 PbTiO₃를 증착하여 결정학적 성질등을 조사하였다. 붕규산 유리를 기판으로 사용하였을 경우에는 반응물들이 TiCl₄, dry oxygen, wet oxygen, 그리고 PbCl₂ 분말을 사용하였다.

4. 실험결과와 고찰

증착된 박막의 결정학적인 성질들은 기판위의 박막

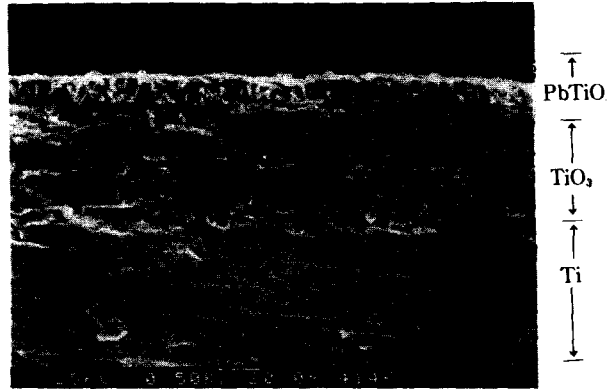


Fig. 3. Scanning electron micrograph of fracture surface of PbTiO₃ coating layer deposited for 1 hr. (substrate, titanium; deposition temp., 650°C; Ar gas flow rate, 400cc/min; system pressure, 1 atm)

그자체를 X-ray 회절 분석에 의해서 조사했다. Fig 2는 잘 반응된 PbTiO₃ 분말, 티타늄위에 증착된 PbTiO₃ 박막, 그리고 붕규산 유리위에 증착한 PbTiO₃의 X-ray 회절 분석의 예를 보여준다. PbTiO₃ 분말 자체의 회절 모양은 많은 결정면들에 해당하는 peak들이 나타나고 있으나 증착된 PbTiO₃ 박막의 회절 모양은 강한 방향성을 갖는 몇개의 면들로 구성되어 있다. 붕규산 유리를 기판으로 한 PbTiO₃ 박막의 증착의 경우에는 (Fig.2 (b)) (001) 면이 가장 크게 성장하고 있음을 보여주며 티타늄 위에 증착한 경우 (Fig 2 (c),(d))에는 (101) 면이 우세하게 성장함을 알 수 있다. 이 결과는 KOJima⁽⁵⁾ 등이 실험한 결과와 잘 일치한다. 이것은 기판의 영향보다는 반응물들이 기판에 흡착해서 반응할때 일정한 성장방향을 갖고 성장하기 때문인 것으로 생각된다. Fig 2 (b)에서 보여주는 것처럼 박막에는 PbCl₂의 peak가 발견되고 있어 이것은 PbTiO₃의 전기적 성질을 나쁘게한다.⁽⁵⁾ 이것은 PbTiO₃ 박막 증착시 PbCl₂를 노안에 시편과 함께 넣어서 가열하는 도중에 시편 표면에 증착된 결과라 생각된다. Fig 2 (c),(d)에서처럼 PbTiO₃의 박막에는 TiO₂의 peak가 발견되는 것으로 보아 TiO₂가 제 2 상으로 존재함을 알수있다. 그러나 아르곤의 유량이 감소함에 따라 peak가 작게 나타나고 있다. 이러한 사실은 Fig 3에서 나타난 파단면의 SEM 사진에서 증명된다. 기판위에 결합된 박막을 그대로 X-ray 회절 분석을 행했으므로 TiO₂의 peak는 PbTiO₃ pe-

Table 2. Electrical Properties of PbTiO₃ Thin Film Deposited at the Titanium Substrate for Different Ar Gas flow Rates.

flow rate (cc/min)	dissipation factor(tanδ)	dielectric constant(ε _r)	film thickness (μm)
400	0.019	88	10
600	0.019	88	12
1000	0.021	90	14

ak보다도 약하게 나타났다. 붕규산 유리에 증착된 PbTiO₃의 증착조건은 TiCl₄, Wet O₂, dry O₂의 유량이 각각, 59.4, 70.6, 그리고 470 cc/min이다. 이와 같은 실험결과들은 KOJima, OKUYAMA, 그리고 Hamakawa 등이 백금과 백금으로 증착된 실리콘 웨이퍼 기판위에 증착한 PbTiO₃ 박막 실험결과와 잘 일치한다.⁽⁶⁾ Fig. 3은 화학증착법에 의하여 증착한 PbTiO₃ 박막의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. Fig. 3에서 보듯이 Ti(substrate)/TiO₂/PbTiO₃의 순서로 형성되었음을 알 수 있다. 이때 TiO₂의 두께가 상당히 큰 것으로 나타나 있다. 이것은 TiO₂의 형성이 반응속도론적으로 훨씬 빨리 형성되어 성장되다가 열역학적으로 가장 안정한 상인 PbTiO₃의 형성에 의하여 산소확산이 어려워짐에 따라 중지되는 것으로 보인다. Fig. 3에서 보여 주듯이 PbTiO₃의 성장 방향성은 기판에 수직인 방향으로 주상정의(columnar) 형태로 성장됨을 알 수 있다. PbTiO₃ 박막의 전기적 성질은 Table 2에 나타나 있다. 이때 나타나는 손실계수와 유전상수는 시편전체를 측정 한 것이며 TiO₂와 PbTiO₃가 직렬로 연결된 상태에서 정전용량(capacitance)을 구하여 유전상수를 얻었다. Table 2에서 보여주듯이 아르곤 개스의 유량이 증가됨에 따라 유전상수나 손실계수는 거의 영향을 받지 않으며 손실계수는 PbTiO₃의 일반적인 수치와 거의 일치한다. 또한 Table 2에 나타난 박막의 두께는 PbTiO₃ 박막만의 두께를 나타내고 있다.

5. 결 론

화학증착법을 통한 PbTiO₃의 박막제조는 많은 실험적 시도를 통해 성공적으로 이루어졌다. 박막의 강한 성장방향성은 기판에 관계없이 반응물에 따라 달라진다. 즉 PbO를 사용하였을 경우에는 (101)면의 강한 성장방향성을 보이며 PbCl₂를 사용한 경우에는 (001)면을 보여준다. PbTiO₃의 성장은 표면에 수직

인 주상정으로 성장하며 PbTiO₃와 기판 사이에는 TiO₂의 제 2상이 형성되었다. 전기적 성질들은 운반 개스의 유량에 관계없이 일정한 값들을 보이며 양호한 값을 나타냈다.

References

1. V.G. Gavrilachenko, R.I. Spinko, M.A. Martynenko, and E.G. Fesenko, "Spontaneous Polarization and Coercive Field of Lead Titanate", *Soviet Phys. Solid State*, **12**, pp. 1203-1204 (1970).
2. H. Beerman, "Investigation of Pyroelectric Material Characteristics for Improved Infrared Detector Performance", *Infrared Phys.*, **15**, pp. 225-231 (1975).
3. Masanori Okuyama and Yoshihiro Hamakawa, "Preparation and Basic Properties of PbTiO₃ Ferroelectric Thin Films and their Device Applications", *Ferroelectrics*, **63**, pp. 243-252 (1985).
4. M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano, T. Nakagawa and Y. Hamakawa, "Preparation of PbTiO₃ Ferroelectric Thin Film by RF Sputtering", *JPN. J. APPL. Phys.* **18**, pp. 1633-1634 (1979).
5. M. Kojima, M. Okuyama, T. Nakagawa and Y. Hamakawa, "Chemical Vapor Deposition of PbTiO₃ Thin Film", *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* **22-2**, **22**, pp. 14-17 (1983).
6. M. Oikawa and k. Toda, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films by an Electron Beam Evaporation Technique", *Appl. Phys. Lett.*, **29**, pp. 491-492 (1976).
7. D.W. Chapman, "Some Thin-film Properties of a New Ferroelectric Composition", *J. Appl. Phys.*, **40**, pp. 2381-2385 (1969).
8. R.N. Castellano and L.G. Feinstein, "Ion-beam Deposition of Thin Films of Ferroelectric Lead Zirconate Titanate (PZT)", *J. Appl. Phys.* **50**, pp. 4406-4411 (1979).
9. JANAF, "Thermochemical Tables", NB 8 (1971).