

ECR PECVD법으로 증착된 lead titanate박막의 조성 미세구조에 대한 증착변수의 영향

정수옥 · 정성용 · 이원중

한국과학기술연구원 재료연구소

The Effects of Process Parameters on the Composition and Microstructure of Lead Titanate Thin Films deposited by ECR PECVD

Su Ock Chung, Sung Woong Chung and Won Jong Lee

Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701

(1996년 11월 12일 받음, 1996년 12월 12일 최종수정본 받음)

초 록 Lead titanate박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si(Pt/Ti 기판)와 Pt/Ta-SiO₂/Si(Pt/Ta 기판) 위에서 전자 사이크로트론 공명 플라즈마 화학증착법(ECR PECVD)으로 증착 하였다. 증착 온도, 산소유입량, MO source유입비율의 증착변수에 따른 lead titanate박막의 조성 및 미세구조를 주사전자현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), X선 회절법(XRD)으로 조사하였다. 산소유입량이 적을 경우, Ti source와 Pb source의 산소와의 반응성 차이 때문에 Pb 농도가 부족한 박막이 증착 되었다. 450°C 이상에서 산소가 충분히 공급되고 Pb source가 Ti source에 비하여 충분히 유입되는 경우, 페롭스카이트 구조의 화학양론비나 갖는 박막이 증착 되었다. Pt/Ti기판은 lead titanate박막증착도중 기판의 Ti층과 Pt층의 확산으로 기판변형이 발생하는 반면, Pt/Ta기판은 기판변형이 일어나지 않았다. Pt/Ta기판에서 페롭스카이트 화학양론비를 갖는 매우 평탄한 lead titanate박막을 증착 하였는데, 산소유입량이 lead titanate박막의 결정성을 크게 지배하였다.

Abstract Lead titanate (PbTiO₃) thin films were deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si(Pt/Ti substrate) and Pt/Ta-SiO₂/Si(Pt/Ta substrate) by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition (ECR PECVD). The dependence of chemical composition and microstructure of lead titanate on substrate temperature, oxygen flow rate and MO source flow rate ratio were examined by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). When the oxygen was not provided sufficiently, the film became Pb deficient due to the difference of the reaction rate with oxygen between Ti source and Pb source. If the oxygen was sufficiently provided and the flow rate of Pb source exceeded that of Ti source at the deposition temperatures above 400°C, stoichiometric lead titanate films with perovskite structure were obtained. Structural change was occurred in the Pt/Ti substrate during the high temperature film deposition process due to the interdiffusion of Ti and Pt layer atoms, whereas no such phenomena were found in the Pt/Ta substrate. On Pt/Ta substrate, perovskite lead titanate films with very smooth surface were obtained and the film crystallinity was greatly affected by the oxygen flow rate.

keywords : Lead titanate, thin film, ECR PECVD, microstructure, perovskite.

1. 서 론

전자 및 광학 소자들에서 응용되고 있는 수많은 강유전체 박막 가운데, lead titanate(PbTiO₃)박막은 적외선 감지 소자, 비휘발성 메모리 및 SAW소자로의 무한한 응용가능성을 갖고 있다¹⁾. PbTiO₃박막은 솔-겔(sol-gel), rf마그네트론 스퍼터링, 그리고 다양한 화학증착법(CVD, chemical vapor deposition) 등으로 제조되고 있다²⁾. 기존의 화학증착법은 비교적 높은 공정온도를 요구하고, 박막의 조성 조절이 어려우며, 바람직하지 못한 열응력이나 확산물질을 야기할 수 있어서, 최근 들어 전자 사이크로트론 공명 플라즈마 화학증착법(ECR PECVD, electron cyclotron

resonance plasma-enhanced CVD)을 통하여 이러한 문제점을 극복하고자 하고 있다. 기존의 러플라스마보다 수 order 큰 이온화 효율을 가진 ECR플라즈마는 반응가스를 효율적으로 활성화시킬 수 있으므로 저온증착이 가능하다. 또한 공전압력을 1mTorr 정도로 낮출 수 있으므로 반응가스상호간의 복잡한 기상반응을 억제할 수 있다³⁾.

Lead titanate박막이 전기적, 광학적 소자로 사용되기 위해서는 강유전성을 나타내는 페롭스카이트(perovskite) 구조를 갖는 것이 바람직하다. 증착된 박막이 페롭스카이트 구조를 갖기 위해서는 박막이 수직 페롭스카이트 화학양론비, (Pb/Ti = 1)을 갖는 것이 필수적이므로, 박막의 조성조절이 매우 중요하다. 본 연구에서는 Pt/Ti/SiO₂/Si

(Pt/Ti 기판)와 Pt-Ta/SiO₂/Si (Pt-Ta 기판)를 lead titanate박막 증착을 위한 기판으로 사용하였다. 우선 Pt/Ti 기판 위에서 산소유입량, Pb(DPM)₂ (dipivaloylmethana to lead)와 TiIP(titanium iso-propoxide)의 유입비, 그리고 기판온도에 따른 lead titanate박막의 구조와 조성을 조사하였다. 그리고 Pt-Ta기판 위에서 페롭스카이트 lead titanate박막을 증착하는 경우에 산소유입량이 박막의 미세 구조에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 ECR PECVD장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 증착장비는 플라즈마 발생부, 반응기, MO source공급부, 진공유지장치로 구성된다. ECR 플라즈마는 마이크로파와 자기장 사이의 상호작용에 의한 전자 사이클로트론 공명에 기인한다. ECR 플라즈마는 발산 자기장을

따라 플라즈마 발생부에서 반응기로 확산해 나간다⁵⁾.

Lead titanate박막의 증착을 위하여 dipivaloylmethanato lead(Pb(DPM)₂, Pb(C₁₁H₁₃O₂)₂), titanium iso-propoxide (TiIP, Ti(OC₃H₇)₃) 그리고 O₂를 사용하였다. 각 MO source의 증기는 각각의 bubbler로 부터 아르곤에 의하여 독립적으로 전달된다. 이때 Pb(DPM)₂는 155°C (P_{sat}=0.71 Torr)에서, TiIP는 85°C (P_{sat}=1.73 Torr)에서 각각 bubbling하였고, bubbler에서 반응기까지 각 MO source line의 온도는 MO source의 중간 응축을 막기 위하여 bubbler보다 30°C 정도 높게 유지하였다. 본 연구에서 언급되는 MO source의 유량은 Ar수송가스 유량이 아니며, 실제 MO source의 유량 자체를 나타낸다. Ar수송가스의 유량 및 bubbler의 온도(즉 MO source의 평형증기압)를 일정하게 유지하면서 가스 이송관의 conductance를 metering valve로 조절하여 MO source 유량을 직접 조절하였다. 본 ECR시스템에서는 수송가스 유량과 MO source의 유량이 매우 적어서 MO source가 bubbler내에서 충분히 평형증기압을 유지하고 있으므로, MO source의 평형증기압과 가스관의 conductance로 부터 MO source 유량을 알아낼 수 있다. 한편, 산소의 유량변화 실험에서는 반응기에 Ar를 보충하여 전체 가스유량과 공정압력이 거의 일정하게 유지될 수 있었다.

기판은 Pt(70nm)/Ti(100nm)/SiO₂(600nm)/Si(111) (이하 Pt/Ti 기판)과 Pt(200nm)/Ta(100nm)/SiO₂(300nm)/Si(100) (이하 Pt-Ta 기판)을 사용하였다. SiO₂층은 Si기판을 습식 산화 (wet oxidation)하여 얻었으며, 그 위에 Ti, Ta 그리고 Pt를 스퍼터링으로 증착 하였다. 박

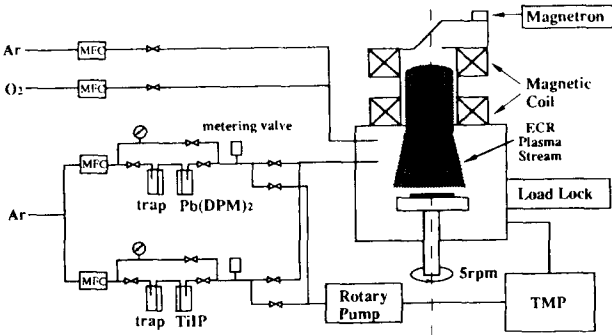


Fig. 1. Schematic diagram of the ECR PECVD system for deposition of lead titanate film.

Table 1. Parameters for the deposition of the lead titanate thin films by ECR PECVD.

Substrate	Pt(70nm)/Ti(100nm)/SiO ₂ /Si
Deposition Temp.	400°C, 450°C, 500°C
Source	
- O ₂	7, 10, 15 sccm
- Pb(DPM) ₂	0.89 sccm
- TiIP	0.17, 0.22, 0.26, 0.30 sccm
Deposition Time	30min
Operation Pressure	0.8m Torr
Substrate	Pt(200)/Ta(100nm)/SiO ₂ /Si
Deposition Temp.	500°C
Source	
- O ₂	15, 20, 25, 30sccm
- Pb(DPM) ₂	0.21 sccm
- TiIP	0.15 sccm
Deposition Time	40min
Operation Pressure	1m Torr

막증착 holder를 원하는 증착온도로 상승시킨 후, load lock system을 사용하여 기판을 박막증착 holder 위에 장입하였으며, 박막 증착 후 load lock system안에서 기판을 노냉하였다. ECR PECVD에 의한 lead titanate 박막의 증착조건을 Table 1에 요약하였다.

Lead titanate박막의 구조는 Cu-K α radiation의 X-선 회절기 (XRD, X-ray diffraction)로 분석하였다. 박막의 표면과 단면형상을 조사하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, scanning electron microscopy)과 투과전자현미경 (TEM, transmission electron microscopy)을 사용하였다. TEM은 전자가속전압 400kV인 JEM 4000FX AEM(analytic electron microscopy)을 사용하였는데, 이는 최소분석영역 2nm의 에너지분산분광기 (EDS, energy dispersive spectroscopy)를 부착하고 있다. TEM 관찰을 위하여 lead titanate가 증착된 Si기판 쪽부터 기계적 연마후, Ar 빔 전압 5.5kV, 빔 전류 0.2~0.5mA에서 이온 밀링하였다. lead titanate박막의 조성은 SEM EDS를 통하여 조사되었는데, 이때 박막원소의 검출에 사용된 특성 X선은 Pb M α_1 (2.346 keV)과 Ti K α_1 (4.511 keV)였다. 입사전자빔의 에너지를 7keV로, 입사빔을 수직으로부터 30 $^\circ$ 기울여 분석깊이를 최소화함으로써, 하부기판 내의 Ti는 분석에 포함되지 않도록 하였다. 또한 EDS 분석시 박막의 두께에 따른 박막조성 변화를 RBS를 통하여 보정하였다. 한편, 박막 내의 미세한 부분간의 조성비교를 위하여 TEM EDS를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

예비실험으로 Pb와 Ti 단일 oxide(PbO, TiO $_2$)를 증착하였다. 각 MO source의 유량을 조절하여 각 단일 oxide의 single oxide 증착속도를 조사하였고, 이를 토대로 하여 lead titanate박막의 증착조건을 확보하였다.

증착온도 400 $^\circ$ C에서 Pt/Ti기판 위에 Pb(DPM) $_2$ 와 TiIP유입량을 0.71sccm과 0.17sccm으로 각각 고정하고, 산소유입량을 바꾸어 가며 lead titanate박막을 증착하였다. Fig. 2는 산소유입량에 따라 증착된 박막의 구조변화를 보여주는 X선 회절결과이다. SEM EDS로 조사된 박막내 양이온 조성비(Pb/Ti, at%)를 Fig. 2의 괄호 안에 표시하였다. 산소유입량 7sccm인 Fig. 2(a)의 경우 Pb(DPM) $_2$ 가 TiIP보다 4배 이상으로 유입되는 상황인데도 박막의 Pb/Ti조성비가 24/76로서 Pb가 매우 부족된 것으로 나타났다. X선 회절결과상 거의 비정질상이며, 매우 작은 강도의 anatase (anatase, TiO $_2$) peak가 나타났다. 산소유입량이 10sccm인 Fig. 2(b)와 13sccm인 Fig. 2(c)의 박막의 Pb/Ti조성비는 각각 71/29, 79/21로 산소유입량 7sccm의 경우와 비교할 때 박막내 Pb농도가 급격하게 증가하였다. X선 회절결과 이 박막들은 페로브스카이트상(perovskite)과 파이로클로르(pyrochlore) 혹은 PbO상이 공존하는 혼합상을 보이고 있다. Fig. 3은 각 산소유입량에

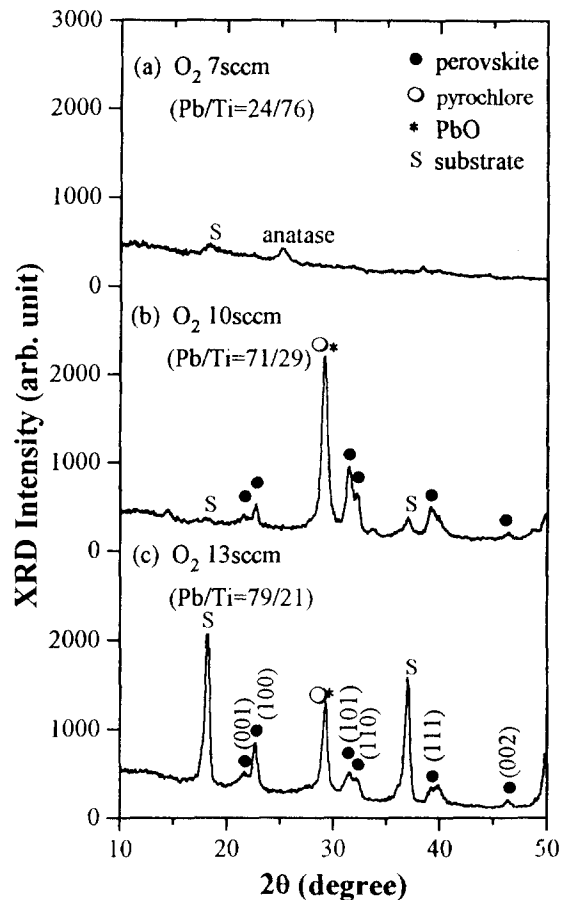


Fig. 2. XRD patterns of the lead titanate film deposited on Pt/Ti substrate at 400 $^\circ$ C for various O $_2$ flow rate : (a) 7, (b) 10 and (c) 13sccm. Flow rates of MO sources : Pb(DPM) $_2$ 0.71sccm and TiIP 0.17sccm. The XRD patterns are obtained using a thin film XRD goniometer.

대한 SEM 평면형상이다. 산소유입량 7sccm에서는 매우 평활한 표면에 등성등성 100~300nm 정도의 island형태의 결정립이 보인다. 산소유입량이 점차 증가됨에 따라 결정립이 작고 균일해짐을 볼 수 있다. Fig. 4는 산소유입량 7sccm에서 증착된 박막의 TEM 명시야상이다. 이 박막은 검고 비교적 큰 island입자, 석출물 형태의 입자, 그리고 밝게 보이는 기지(matrix)로 구성되어 있다. 반경 2nm의 TEM EDS를 이용하여 각 부분을 조사한 결과, island형태의 상은 Pb/Ti가 59/41로서 거의 페로브스카이트 화학양론비를 보이며, 기지의 Pb/Ti는 11/89로서 Ti가 과잉되었다. 기지부분에서 검출된 약간의 Pb는 기지 내에 퍼져 있는 검고 미세한 상 때문으로 생각된다. 따라서 Fig. 2(a)의 X선 회절결과에서 나타난 anatase peak은 기지에서 기인된 것이며, island와 석출물 형태의 lead titanate는 미세결정상(microcrystalline)이나 비정질상임을 예상할 수 있다.

이상의 결과로부터 증착온도 400 $^\circ$ C에서 lead titanate를 증착할때 산소유입량이 박막의 조성에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 산소가 결핍된 상태에서 증착된 박막

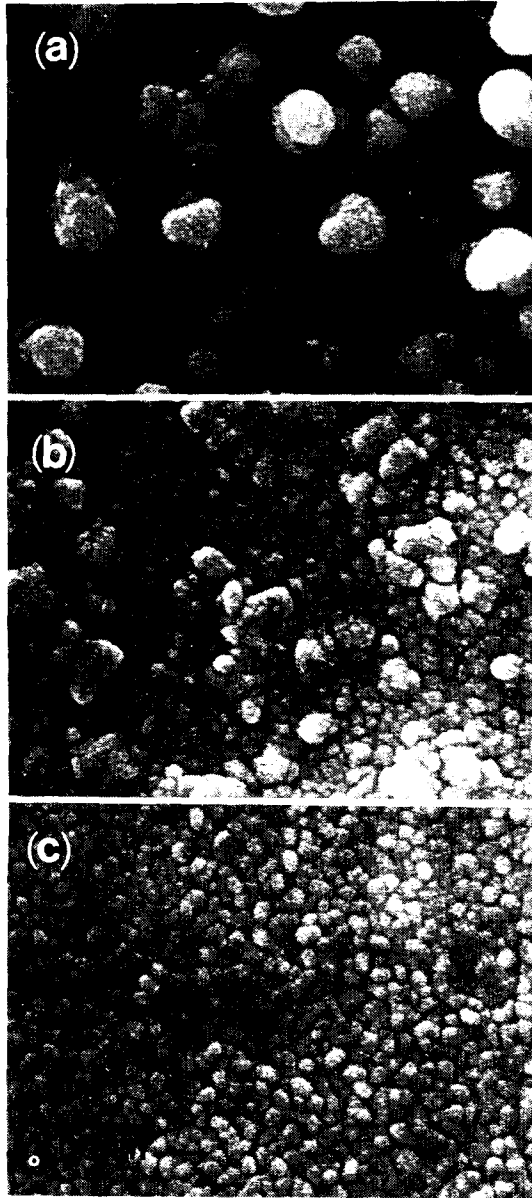


Fig. 3. SEM micrographs of the lead titanate films deposited at 400°C for various O₂ flow rate : (a) 7, (b) 10, and (c) 13sccm. Flow rates of MO sources : Pb(DPM)₂ 0.71sccm and TiIP 0.17sccm.

이 Pb결핍 즉, Ti 과잉된 것은 산소와 Ti source(or Ti ion, Ti radical)와의 반응이 우선적으로 진행되어 Pb source(or Pb ion, Pb radical)가 산소와 반응할 기회가 줄어들었기 때문으로 생각된다. 산소가 충분히 공급된 경우 Pb 과잉된 박막이 형성된 것은 본 실험의 경우 Pb(DPM)₂ 유입량이 TiIP 유입량보다 훨씬 더 많았기 때문이다. ECR PECVD 시스템은 플라즈마의 밀도 및 온도는 매우 높은 반면에 ($\rho_p = 10^{16} \text{cm}^{-3}$, $kT_p = 4\text{eV}$), 공정압력은 1mTorr 이하로 유지될 수 있다. 따라서 MO source 및 산소는 높은 에너지를 가진 전자와의 잦은 충돌에 의하여 이온화되거나 활성화되는 반면, MO source와 산소의 상호충돌은 상대적으로 매우 작다(즉, 기상반응확률이 매우 작다). 활성화된

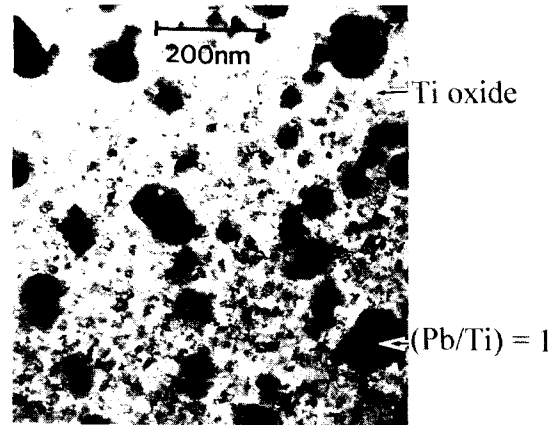


Fig. 4. Plane-view TEM bright field image of the lead titanate film deposited at 400°C for O₂ flow rate of 7sccm.

MO source와 산소는 기관표면까지 이동하게 되며, 기관표면에 흡착된 MO source분자는 산소와 반응하여 PbO, TiO₂ 등의 single oxide분자를 생성하고, 이들 single oxide분자들이 서로 반응하여 lead titanate를 형성하는 것으로 생각된다. 그런데 400°C에서는 PbO의 증기압이 그리 크지 않으므로, 산소가 충분히 공급되고 Pb(DPM)₂의 유입량이 TiIP보다 큰 경우에는 Pb 과잉된 박막이 형성된다.

400°C에서 Pb(DPM)₂ 유입량은 0.71sccm으로, 산소 유입량은 15sccm으로 충분하게 공급하면서 TiIP의 유입량을 0.17, 0.22, 0.26, 0.30sccm으로 점차 증가시켰다. Fig. 5는 각 TiIP 유입량에서 증착된 lead titanate 박막에 대한 X선 회절결과와 SEM EDS의 양이온 조성비 (Pb/Ti)이다. 산소유입량이 15sccm으로 충분한 상황에서 TiIP 유입량이 증가할수록 박막의 Pb/Ti가 감소하며, TiIP 유입량이 0.26sccm, 0.30sccm의 경우에는 거의 페롭스카이트 화학양론비를 보인다. 그리고 TiIP 유입량에 따라 박막의 증착 속도가 7nm/min에서 10nm/min으로 증가되는 경향을 나타내었다. 한편 X선 회절결과에서 TiIP 유입량이 증가됨에 따라 파이로클로르나 PbO의 peak이 사라지고, 페롭스카이트 peak만이 나타났다. Fig. 6은 각 TiIP 유입량에서 증착된 lead titanate 박막의 SEM 평면 형상이다. 전반적으로 TiIP 유입량이 증가됨에 따라 박막의 결정립이 커지는 경향을 보이고 있다. TiIP 0.17sccm에서 20~30nm의 결정립이 점차 조대화되어 TiIP 0.30sccm에서는 50~200nm까지 성장하였다. 앞서 Fig. 3에서도 박막내의 (Ti/Pb)가 증가함에 따라 결정립이 조대화되는 경향을 나타내고 있어서, TiIP 유입량에 따른 결정립도 증가원인은 TiIP 유입량 증가에 따른 박막내 Ti 농도 증가와 lead titanate 박막의 증착속도 증가와 연관이 있는 것으로 보인다.

다음은 Pb(DPM)₂와 TiIP 및 산소의 유입량을 각각 0.71sccm, 0.22sccm, 15sccm으로 고정한 상태에서 증착온도가 박막의 조성과 구조에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 7은 증착온도 400°C, 450°C, 500°C에서 얻어진 lead

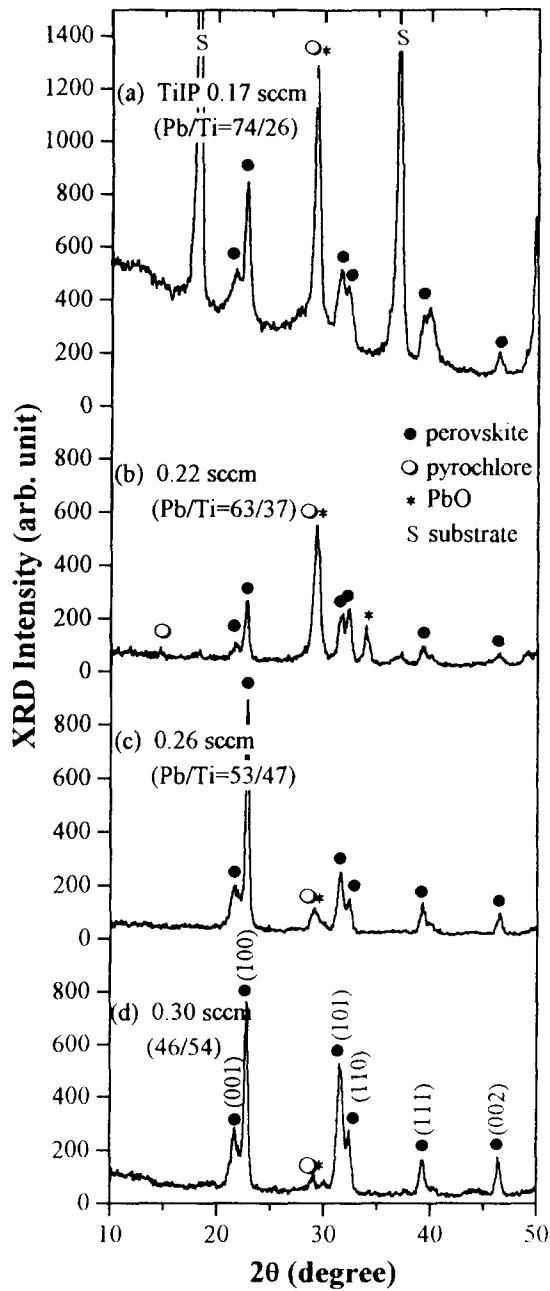


Fig. 5. XRD patterns of the lead titanate film deposited at 400°C for various TiIP flow rate : (a) 0.17, (b) 0.22, (c) 0.26 and (d) 0.30sccm. Flow rates of other sources : Pb(DPM), 0.71sccm and O₂, 15sccm. The XRD patterns are obtained using a thin film XRD goniometer.

titanate박막의 X선 회절결과와 SEM EDS의 양이온 조성비(Pb/Ti)를 함께 나타낸다. 증착온도 400°C 박막은 Pb/Ti가 63/37로서 페로프스카이트 화학양론비에 비해 Pb가 과잉되고, X선 회절결과로 보아 페로프스카이트와 파이로클로르 혹은 PbO가 공존하는 혼합상이다. 증착온도가 400°C에서 450°C로 증가함에 따라 박막의 증착속도는 8nm/min에서 3nm/min으로 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 450°C 박막은 Pb/Ti가 49/51로서 페로프스카이트 화학양론비를 보이며, X선 회절결과 단일한 페로프스카이트 구조이다.

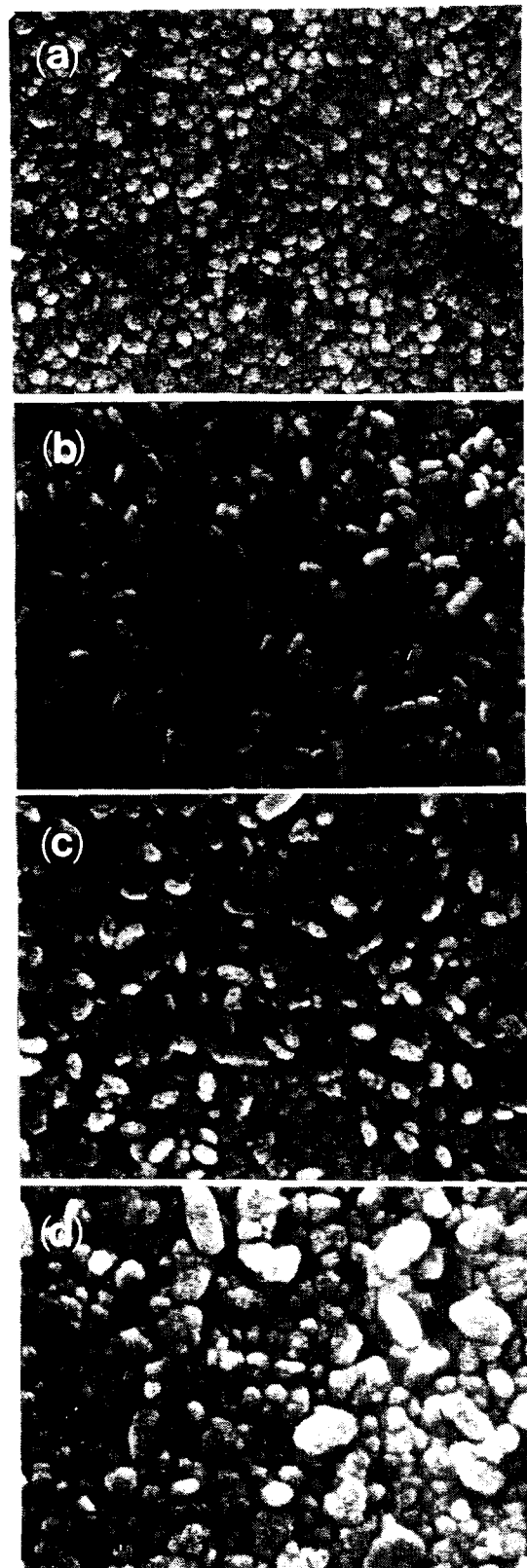


Fig. 6. SEM micrographs of the lead titanate films deposited at 400°C for various TiIP flow rate : (a) 0.17, (b) 0.22, (c) 0.26 and (d) 0.30sccm. Flow rates of other sources : Pb(DPM), 0.71sccm and O₂, 15sccm.

500°C 박막 역시 450°C 박막과 거의 동일한 조성 (Pb/Ti=48/52)과 구조(단일한 페로프스카이트)를 보인다. 이와 같

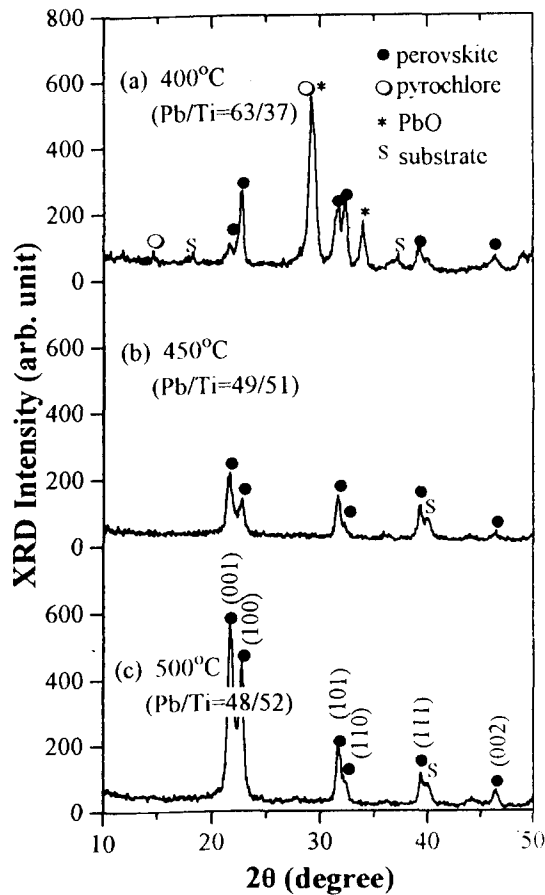


Fig. 7. XRD patterns of the lead titanate film deposited on Pt/Ti substrate for various deposition temperature : (a) 400°C, (b) 450°C and (c) 500°C. Flow rates of MO sources and O_2 : Pb (DPM) $_2$ 0.71sccm, TiIP 0.22sccm and O_2 15sccm. The XRD patterns are obtained using a thin film XRD goniometer.

이 Pb(DPM) $_2$ 유입량이 TiIP 유입량보다 훨씬 많은 경우에는 증착온도가 높아짐에 따라 페로브스카이트 화학양론비를 갖는 박막을 증착할 수 있음을 알 수 있다. 이는 증착온도가 증가함에 따라 기판표면에서 PbO 분자의 증기압이 증가하고, 페로브스카이트 구조 형성에 필요한 열에너지가 충분히 공급될 수 있기 때문이다. 이로 인하여 페로브스카이트 단일상 형성에 필요한 양만큼의 PbO 분자만이 TiO $_2$ 분자와 반응하여 lead titanate 형태로 박막에 포함되고(즉, Pb/Ti=1), 나머지 PbO 분자들은 탈착되는 것으로 보인다.

이상의 결과에서 기판온도가 충분히 높고(본 연구의 경우 450°C 이상), 산소공급이 부족 되지 않고, Pb(DPM) $_2$ 가 TiIP보다 충분히 공급되는 경우, 증착된 박막이 완전한 페로브스카이트의 조성과 구조를 갖는 lead titanate로 self-control됨을 예상할 수 있다. Pb(DPM) $_2$ 유입량이 TiIP 유입량에 비해 부족될 경우에는 기판온도가 충분히 높아도 박막의 조성과 구조가 self-control되지 않는다. 또한, 기판온도가 너무 높은 경우에는 PbO 분자의 증기압이 너무 높아져서 Pb 결핍된 박막이 형성될 수 있음을 주의해야 한다. Fig. 8은 각 증착온도에서 얻어진 박막의 SEM 표면형상이다. 페로브스카이트가 형성된 450°C와 500°C 박막은 혼

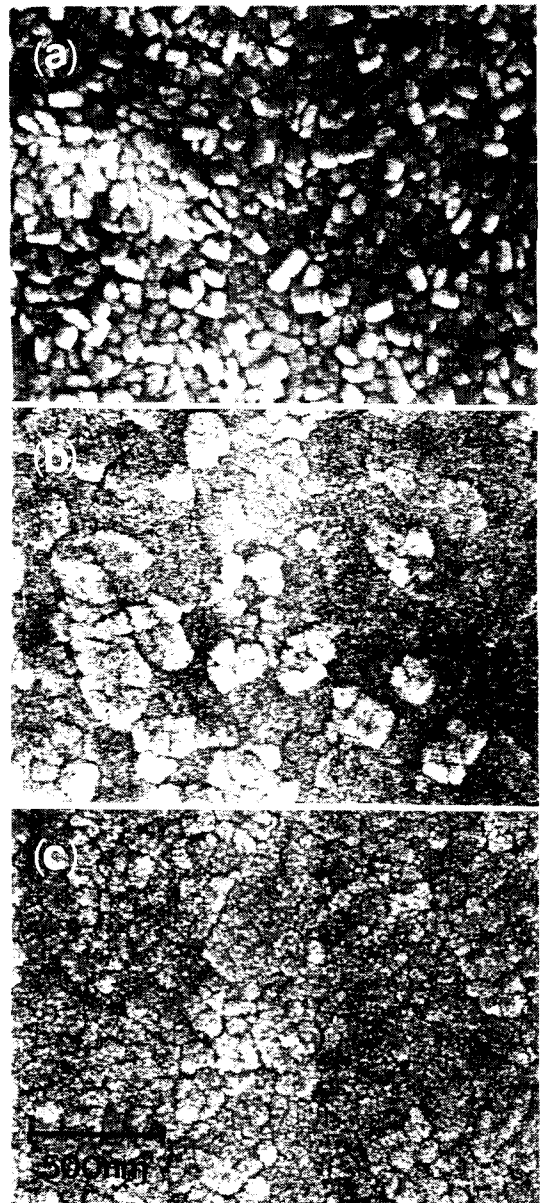


Fig. 8. SEM micrographs of the lead titanate film deposited on Pt/Ti substrate for various deposition temperature : (a) 400°C, (b) 450°C and (c) 500°C. Flow rates of MO sources and O_2 : Pb (DPM) $_2$ 0.71sccm, TiIP 0.22sccm and O_2 15sccm.

합상인 400°C에 비하여 표면이 평활하고, 결정립도 100~200nm 정도로 크며, 결정립이 매우 치밀한 것을 볼 수 있다.

지금까지의 lead titanate 증착은 Pt/Ti/SiO $_2$ /Si 기판 위에서 행하였다. Ti층은 Pt층과 하부기판과의 접합층 역할을 하며, Ti원자의 외부확산은 PbTiO $_3$ 박막 증착 초기 Pb와의 결합을 촉진시켜 페로브스카이트 lead titanate 박막 형성에 바람직한 영향을 줄 수 있다⁴⁾. 하지만, 400°C 이상에서 박막을 증착하는 경우 Pt/Ti 기판은 심하게 변형된다고 보고되고 있다⁵⁾. 본 실험실에서도 PbTiO $_3$ 나 PZT 박막을 증착한 후 Pt/Ti 기판 변형을 단면 TEM으로 직접 확인하였다. Ti층은 외부에서 확산해 들어온 산소와 반응하여 절연

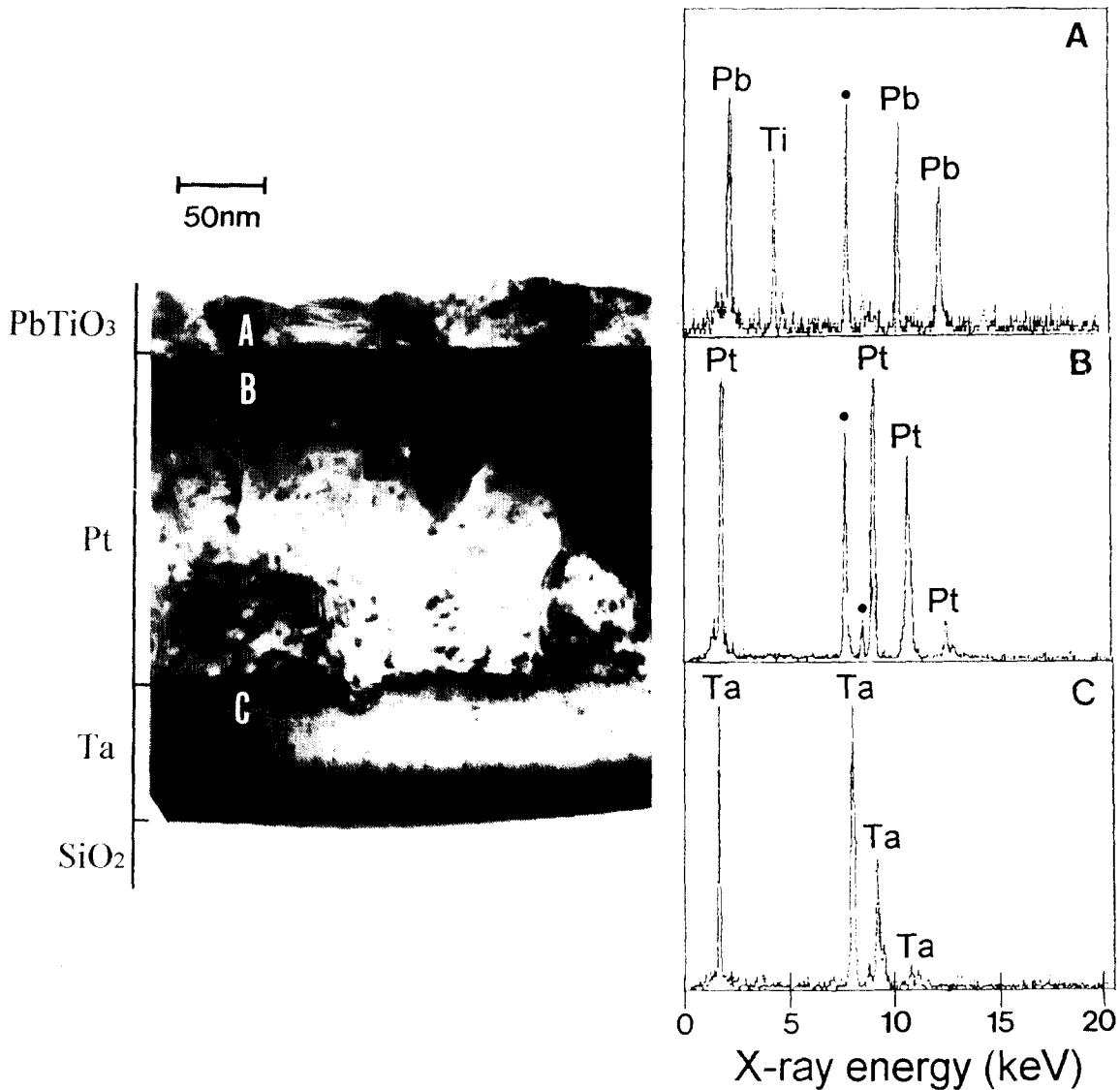


Fig. 9. Cross-sectional TEM image of the lead titanate film deposited at 500°C on Pt/Ta substrates. TEM EDS spectra obtained from each layer (A : lead titanate film, B : Pt layer, C : Ta layer) shows the stability of Pt/Ta substrate during high temperature film processing process. Flow rates of MO sources : Pb(DPM): 0.21sccm and TiIP 0.15sccm. Dark circle (●) indicates the Cu peaks that come from the contamination during the preparation of TEM samples.

체인 Ti산화층으로 변하였는데, 이는 소자제조시 중요한 문제점이다. Ti층의 산화 및 외부산화 도중에 Pt층 자체가 변형이 일어나는데, 이로 인하여 그 위에 성장한 박막에 응력이 가해지거나 박막도 함께 변형될 수 있다. 그런데 접촉층을 Ti 대신 Ta를 이용한 Pt/Ta기판 위에 lead titanate 박막을 증착 하는 경우에는 고온열처리 후에도 기판변형 흔적을 찾을 수 없었다. Fig. 9는 500°C, Pt/Ta기판 위에서 lead titanate박막이 증착된 시편의 TEM단면형상과 각 층의 성분을 분석한 EDS 결과를 보여주고 있다. TEM 단면형상에서 각 층간의 경계가 뚜렷한 것으로 보아 각 층간의 상호확산이나 반응이 없는 것으로 보인다. 또한 TEM EDS 결과에서도 Pt층 내부로 Pb나 Ta의 확산은 없었다. Pt/Ta기판의 Pt층(200nm)과 Pt/Ti기판의 Pt층(70nm)의 두께차이에 의하여 Ta층이 산화되지 않은 것으로 생각될

수 있다. 하지만, 본 실험실에서 Pt(280nm)/Ti를 기판으로 사용한 경우에서도 Ti의 산화현상이 TEM이나 AES로 분명하게 관찰되었다. 따라서 Pt/Ta기판의 Ta가 산화되지 않은 것은 Pt의 barrier역할의 차이가 아니라 Ti와의 산화경향 차이로 판단된다. 따라서 Pt/Ti전극과 비교할 때 기판변형이 없는 Pt/Ta기판을 사용하여 후후 실험을 진행하였다.

앞선 실험 결과로부터 조사된 페롭스카이트 lead titanate형성조건에서, 산소유입량에 따른 박막의 미세구조 변화를 조사하였다. 증착온도 500°C, Pb(DPM)₂와 TiIP 유입량 0.21sccm, 0.15sccm에서, 산소유입량을 15~30sccm에서 변화시켰다. Fig. 10은 15~30sccm 범위의 산소유입량 변화에 따라 Pt/Ta기판 위에 증착된 lead titanate박막에 대한 X선 회절결과이다. Fig. 10의 X선 회절

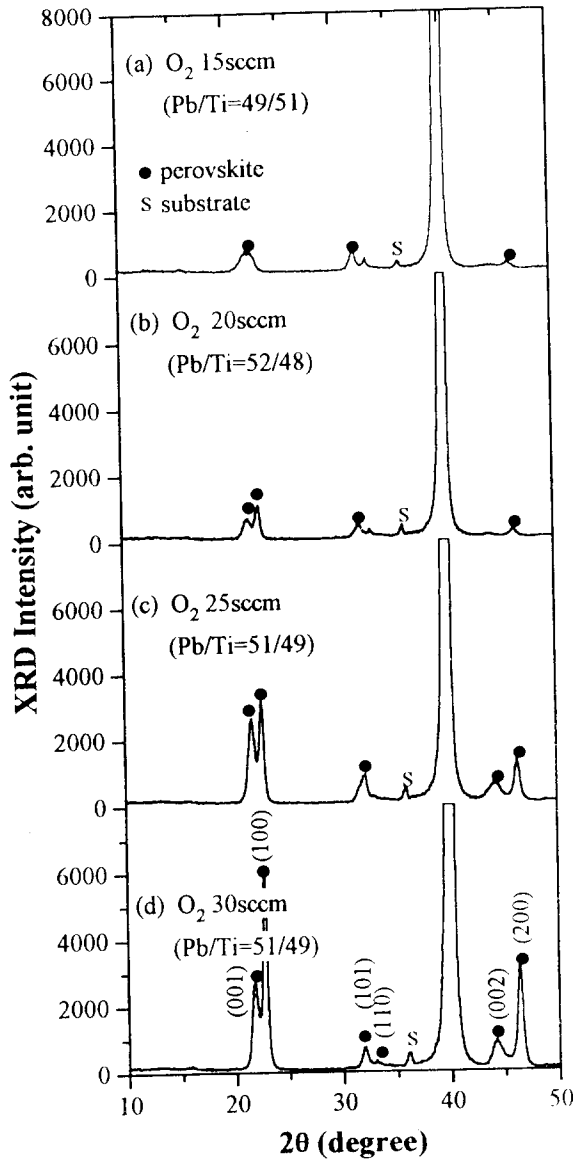


Fig. 10. XRD patterns of the lead titanate films deposited on Pt /Ta substrate at 500°C for various O₂ flow rate : (a) 15, (b) 20, (c) 25 and (d) 30sccm. Flow rates of MO sources : Pb(DPM): 0. 21sccm and TiIP 0.15sccm. The XRD patterns are obtained using a θ - 2θ goniometer.

결과로부터 모든 산소유입량 조건에서 순수한 페로브스카이트 lead titanate가 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 산소 유입량이 증가함에 따라 페로브스카이트 peak강도가 현저히 증가하였고, (001)와 (100)의 peak분리도 명확하게 나타났다. 따라서 산소유입량 증가에 따라 박막의 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 본 실험 범위에서는 산소유입량에 따라 박막의 증착속도는 변하지 않았다.

Fig. 11은 산소유입량에 따라 Pt/Ta기판 위에 증착된 lead titanate박막의 SEM 평면형상이다. 박막이 매우 평활하며, 결정립이 명확하게 구분되지는 않지만 약 수십 nm 정도로 매우 작음을 볼 수 있다. Fig. 12는 500°C, Pt/Ta 기판 위에서 산소유입량 15, 30sccm인 박막에 대한 TEM

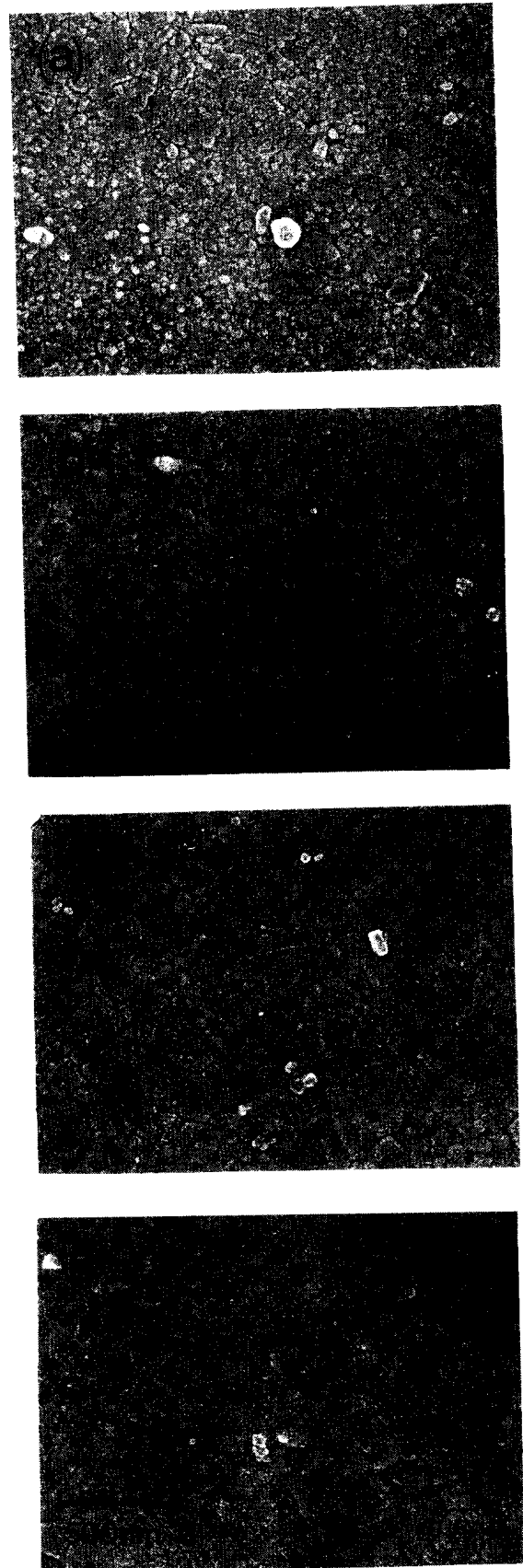


Fig. 11. SEM micrographs of the lead titanate films deposited at 500°C for various O₂ flow rate : (a) 15, (b) 20, (c) 25 and (d) 30sccm.

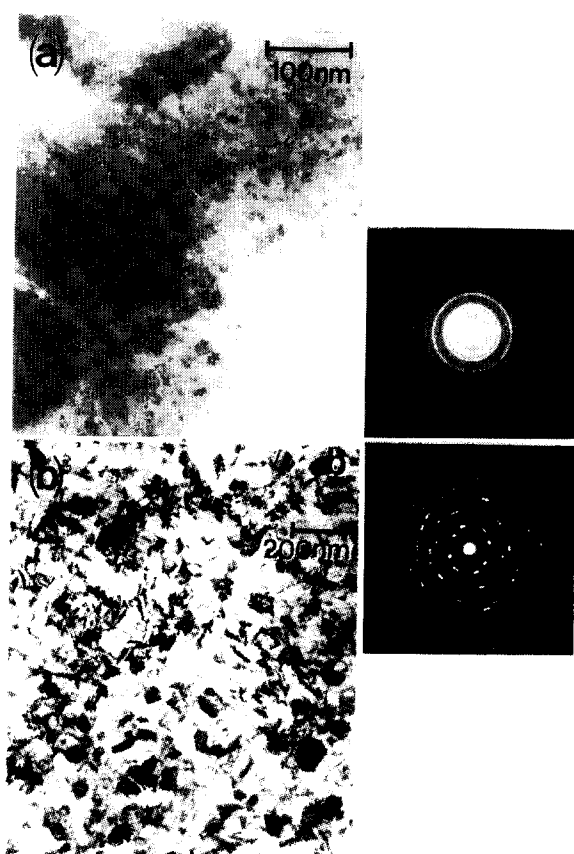


Fig. 12. Plane-view TEM bright field images and diffraction patterns of the lead titanate film deposited at O₂ flow rate of (a) 15 and (b) 30sccm.

명시야상을 나타낸다. Fig. 12(a)는 산소유입량이 15sccm에서 증착된 박막으로서, 뚜렷한 결정립이 관찰되지 않고, 단지 매우 미세한 입자들이 무질서하게 분포해 있다. 직경 100nm 범위에서 제한시야 회절패턴이 링 형태로 나타난 것으로 보아 박막이 수nm 이하의 미세한 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 12(b)는 산소유입량 30sccm에서 증착된 박막에 대한 TEM 명시야상과 제한시야 회절패턴이다. 박막은 50nm 정도의 결정립으로 구성되어 있으며, 직경 100nm 범위에서 비교적 뚜렷한 제한시야 회절패턴이 얻어지는 것으로 보아 박막이 충분히 결정화되었음을 알 수 있다. 즉, lead titanate박막이 페롭스카이트 조성을 갖는 경우에도 박막의 완전한 결정화를 위해서 충분한 산소 공급이 요구됨을 알 수 있다.

4. 결 과

ECR PECVD법으로 Pt/Ti기판과 Pt-Ta기판 위에 증착된 lead titanate박막의 조성과 미세구조에 대한 여러 가

지 증착변수들의 영향을 조사하였다. 증착온도 400°C의 비교적 저온에서는 산소유입량에 따라 박막의 조성과 구조가 매우 민감하게 변화했다. Pb(DPM)₂가 TiIP보다 많이 유입되는 경우에 산소유입량이 적은 경우에는 비정질상의 Ti과잉 박막이 형성되었으며, 산소유입량이 증가함에 따라 Pb과잉된 박막이 형성되었다. 이는 Ti source가 Pb source보다 산소와의 결합이 우선하기 때문이다. 또한 MO source유입비에 따라서도 박막의 조성과 구조가 민감하게 변화했다. 따라서 충분한 산소를 공급하고 MO source유입비를 적절히 맞추면 페롭스카이트 화학양론비를 갖는 lead titanate박막을 400°C에서도 얻을 수 있었다. 450°C 이상의 증착온도에서는 증착속도가 급격히 둔화되었으며, 산소가 충분히 공급되고, Pb(DPM)₂가 TiIP에 비해 충분히 공급되는 상황에서 페롭스카이트 화학양론비의 lead titanate로 self-control됨을 알 수 있었다. Pt-Ta기판을 사용할 경우에는 증착온도 500°C에서도 Ta층의 산화나 기판의 변형이 일어나지 않았으며, 산소유입량이 증가함에 따라 페롭스카이트 lead titanate박막의 결정성이 현저히 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 삼성전자의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ferroelectric Thin Films III (part II, III), edited by E. R. Myers, B. A. Tuttle, S. B. Desu and P. K. Larsen, (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 310, Pittsburgh, 1993)
2. Ferroelectric Thin Films IV (part X), edited by B. A. Tuttle, S. B. Desu, R. Ramesh and T. Shiosaki, (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 361, Pittsburgh, 1995)
3. Ferroelectric Thin Films IV (part VI, VII, VIII, IX), edited by B. A. Tuttle, S. B. Desu, R. Ramesh and T. Shiosaki, (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 361, Pittsburgh, 1995)
4. S. W. Chung, J. W. Kim, J. S. Shin, K. S. No and W. J. Lee., J. Mater. Res., 10(2), 447 (1995)
5. T. Fukuda, M. Ohue, N. Momma, K. Suzuki and T. Sonobe, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 1035 (1989)
6. K. H. Park, C. Y. Kim, Y. W. Jeong, H. J. Kwon, K. Y. Kim, J. S. Lee and S. T. Kim, J. Mater. Res., 10, 1790 (1995)