

ECR PECVD법에 의한 페로브스카이트상 (Pb, La)TiO₃ 박막 증착 연구

정성웅 · 박혜련 · 이원종
한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Fabrication of Perovskite (Pb, La)TiO₃ Thin Films by ECR PECVD

Sung-Woong Chung, Hye-Lyun Park and Won-Jong Lee
Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST

초 록 ECR PECVD법에 의해 Pt/Ti/SiO₂/Si 다층 기판 위에 480°C에서 순수한 페로브스카이트상의 PLT 박막을 증착하였다. PLT 박막 증착전 ECR 산소 플라즈마내에서의 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리는 Pb(DPM)₂의 공급을 안정화시켜주며 박막증착초기에 Pb 성분이 풍부한 분위기를 조성해 줌으로써 페로브스카이트 핵생성을 용이하게 하여 PLT 박막 특성을 향상시켰다. Ti-source 유입량을 변화시킬 때 PLT박막의 증착특성, 조성, 결정상 그리고 전기적 특성을 관찰하였다. PLT 박막은 (100)으로 우선 배향되었으며 화학양론비가 잘 맞는 경우 높은 페로브스카이트 X-선 회절강도와 높은 유전율을 나타내었다.

Abstract Single phase perovskite lead lanthanum titanate thin films were fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates at the temperature of 480°C by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition (ECR PECVD) using metal organic sources. Pb(DPM)₂ pre-flowing treatment in ECR oxygen plasma before fabricating PLT films promote the perovskite nucleation due to stable supplying of the Pb(DPM)₂ and providing the Pb-rich atmosphere in the early stage of deposition. The Pb(DPM)₂ pre-flowing treatment enhanced the properties of PLT films. The characteristics of the PLT films were investigated as a function of the flow rate of Ti-source. The PLT films were grown in a perovskite structure with (100) preferred orientation. The high X-ray diffraction intensity and dielectric constant were obtained from the stoichiometric perovskite (Pb, La)TiO₃.

1. 서 론

La를 첨가한 lead titanate (PLT) 박막은 초전센서재료로서 많이 연구되어 왔으며 최근에는 DRAM용 charge storage capacitor 물질로 응용하려는 연구가 진행되고 있다¹⁾. 본 연구에서는 전자 사이클로트론 공명 플라즈마 화학 기상 증착법(electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition : ECR PECVD)을 사용하여 480°C의 저온에서 페로브스카이트 구조의 PLT 박막을 증착하였다. ECR PECVD법에서는 높은 전자밀도 및 에너지를 가진 ECR 플라즈마로 유기금속원료기체들을 분해시킴으로써 반응을 촉진시켜 낮은 공정온도에서도 양질의 박막제조가 가능하다. 또한 1mTorr 근처의 저압에서 증착이 이루어지므로 기상화학반응을 억제시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

Pb계 페로브스카이트 박막을 스퍼터링법 또는 졸-겔법을 사용하여 Pt 기판 위에 제조하는 경우 일반적으로 타겟 또는 원료용액에 Pb 성분을 추가로 첨가하여 제조한다^{2,3)}. 이것은 Pb 또는 PbO가 매우 휘발성 강한 물질이므로 Pb 성분의 추가 첨가 없이는 양질의 박막을 얻을 수 없기

때문이다. Atsuki등⁴⁾은 졸-겔법으로 Pt 기판 위에 PZT 박막을 제조할 때 Pb 성분을 20 mole% 추가로 첨가하여 PZT 층을 얇게 증착시킨 후 계속해서 Pb 추가 성분을 포함시키지 않은 조건에서 제조한 PZT 박막과 Pb 추가 성분을 20 mole% 첨가한 용액으로 박막 전체를 처음부터 끝까지 제조한 시편을 비교한 결과 두 박막의 결정도가 서로 거의 같음을 보고하였다. 또한 본 연구실에서도 ECR PECVD법으로 Pt 기판 위에 PZT 박막 증착시 증착초기 Pb가 부족한 PZT 계면층이 5-20nm 정도 형성됨을 고분해능 전자현미경에서 관찰하였다⁵⁾. 이상의 결과들로부터 Pt 기판 위에 Pb계 박막을 증착시킬 때 페로브스카이트상의 핵생성을 위해서는 증착초기에 Pb 성분이 추가로 필요하다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 PLT 박막 증착전 Pb의 원료물질인 Pb(DPM)₂를 ECR 산소 플라즈마 내로 5분간 먼저 유입시키는 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 도입하였으며 이 pre-flowing 처리 유무에 따라 증착된 PLT 박막의 조성 및 구조의 변화를 조사하였다. 기판온도 430°C 이상일 경우 Pt 기판 위에서는 PbO의 높은 휘발성 때문에 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리 중 Pb 산화막이 성장하지 않는

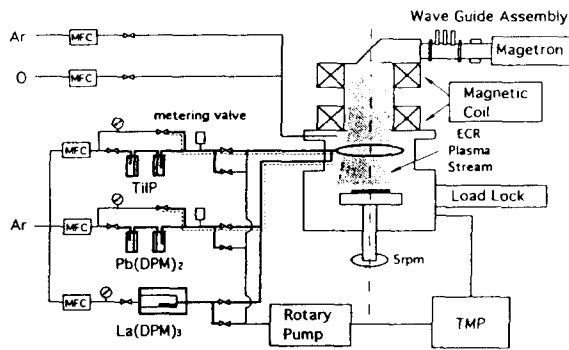


Fig. 1. Schematic diagram of ECR PECVD system for the deposition of PLT thin film.

Table 1. Parameters for the deposition of (Pb, La)TiO₃ films.

Substrate temperature	480°C
System pressure	2 m Torr
Microwave power	560W
Pb(DPM) ₂ (Ar carrier) flow rate	0.25 (5) sccm
La(DPM) ₃ (Ar carrier) flow rate	0.0036 (5) sccm
TiIP (Ar carrier) flow rate	0.10-0.25 (3) sccm
O ₂ flow rate	30sccm

다. 그러나 이 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리가 PLT 박막의 증착초기에 Pb 성분이 풍부한 분위기를 조성하여 페로브스카이트상의 핵생성이 보다 용이하게 일어날 것을 기대하였다. 원하는 구조 및 특성을 가진 박막을 제조하려면 먼저 박막 조성의 조절이 선행되어야 하는데 PLT 박막같은 다성분 박막을 CVD법으로 증착할 경우 각 원료기체간의 반응성이 각기 다르므로 조성의 조절이 용이하지 않다. 본 연구에서는 Ti 원료기체의 유입량을 변화시킬 때 PLT 박막의 증착 중 각 양이온 성분의 박막내 유입속도를 조사하고 그에 따른 증착박막의 조성, 구조 그리고 전기적 특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 PLT 박막증착에 사용한 ECR PECVD 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 증착장비는 플라즈마 발생부, 반응 챔버, MO source 공급부, 진공유지장치로 구성된다. ECR 플라즈마는 마이크로파와 자기장 사이의 상호작용에 의한 전자 사이클로트론 공명에 의해 발생되어, 발산 자기장을 따라 플라즈마 발생부에서 반응 챔버로 확산해 나간다.

본 연구에서는 반응원료기체로 금속유기화합물인 bisdipivaloylmethanato lead [Pb(DPM)₂], Pb(C₁₁H₁₉O₂)₂], trisdipivaloylmethanato lanthanum [La(DPM)₃, La(C₁₁H₁₉O₂)₃], titanium iso-propoxide [TiIP, Ti(OC₃H₇)₃]와 O₂를 사용하였다. 원료기체의 공급을 위해서 Pb(DPM)₂와 TiIP는 bubbler를 그리고 La(DPM)₃는 evaporator를 사

용하였으며 이송기체로는 Ar을 사용하였다. bubbler와 evaporator에서 체임버까지 각 MO source line의 온도는 MO source의 중간응축을 막기위하여 bubbler와 evaporator와 각 원료기체의 증기압으로부터 계산하였다. Pb(DPM)₂ 및 La(DPM)₃의 유량은 0.255sccm, 0.0036sccm으로 각각 일정하게 유지하였으며, TiIP의 유량은 TiIP bubbler의 온도를 조절하여 0.10-0.25sccm의 범위에서 변화시켰다.

PLT 박막을 증착하는 기관으로 Pt(200nm)/Ti(30nm)/SiO₂(100nm)/Si 다층기관을 사용하였다. Ti 및 Pt층은 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 기관온도 300°C 및 400°C에서 각각 제조하였다. 박막증착 holder를 원하는 증착온도로 상승시킨 후, load lock system을 사용하여 기관을 박막증착 holder 위에 장입하였으며, 박막증착 후 load lock system 안에서 기관을 냉각하였다. PLT 박막은 480°C, 2mTorr의 저온, 저압에서 증착하였으며 이상의 증착조건은 Table 1에 정리하였다.

증착된 박막의 결정 구조 측정은 X-선 회절분석기(Rigaku Co.)로 행하였다. 입사빔은 Cu K α ($\lambda=1.5402$ Å)를 사용하였고, 튜브전압과 전류는 30kV, 60mA로 측정하였다. 박막의 두께는 주사전자현미경(SEM)으로 시편의 단면을 촬영하여 구하였고, 박막의 표면 형상 역시 SEM을 사용하여 관찰하였다. 박막의 조성을 분석하기 위하여 wavelength dispersive spectroscopy(WDS)를 사용하였다. 입사 전자빔 에너지 8 keV, 입사각은 기관의 수직 방향에 대해 30°로 측정하였다. Pb M α_1 (2.346keV), La L α_1 (4.651keV)과 Ti K α_1 (4.511keV) 및 O K α_1 (0.525keV) 특성 X-선을 측정하였으며 PbTe, LaB₆, 금속 Ti, CaSiO₃를 표준시편으로하여 정량 분석하였다. 박막 두께에 따른 WDS 분석오차는 Rutherford backscattering spectroscopy(RBS)로 보정하였다. PLT 박막의 깊이에 따른 조성분포(depth profile)은 Auger 전자 분광기(Auger electron spectroscopy, AES)를 이용하여 조사하였다. 이때 전자빔 에너지 5keV, 모듈레이션 전압 4V를 사용하여 AES 스펙트럼을 얻었으며 박막을 3kV, 20mA의 Ar 이온 빔으로 12초 간격으로 스퍼터링하여 각 성분 원소들의 깊이에 따른 분포를 얻었다. 이때 측정된 AES 피크는 각각 Pb_{N00}(97eV), Ti_{KLL}(421eV), La_{L_{MM}}(623eV), O_{KLL}(510eV), Pt_{N00}(70eV)이었다.

박막의 전기적 성질을 조사하기 위해 기관의 Pt 층을 하부전극으로 사용하고 PLT 박막 위에 지름 0.3mm의 원형 Pt dot를 스퍼터링법으로 증착하여 상부전극으로 사용하였다. 분극-전기장(P-E) 특성의 측정에는 Radient Technology사의 RT-66A를 사용하였다. P-E 곡선으로부터 최대분극(P_{max})에서 잔류분극(P_r)을 뺀 유효전하밀도를 인가전기장의 함수로 구하였다. PLT 박막의 누설전류 특성은 Hewlett Packard사의 HP4140B pA meter를 사용하여 측정하였다. 이 때 측정 전에 2V의 펄스를 2초간 인가

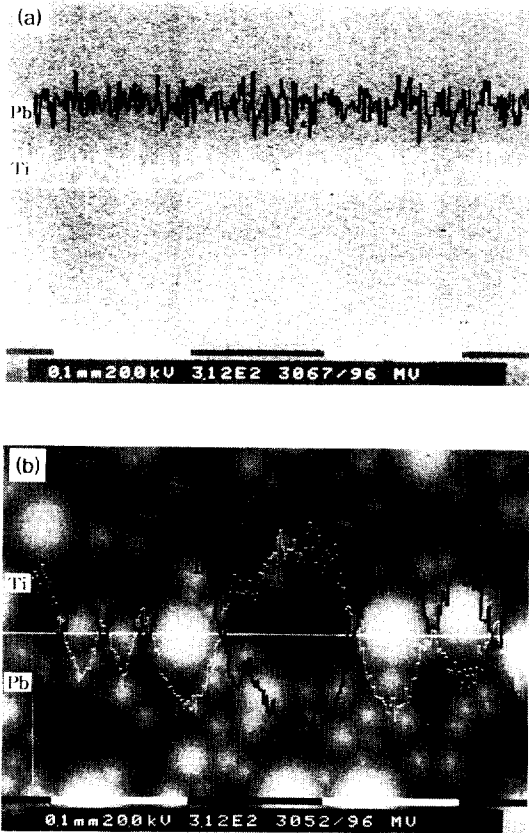


Fig. 2. Plan-view SEM photographs and EDS line scan results of the PLT films prepared (a) with and (b) without Pb(DPM)₂ pre-flowing treatment. Gas lines were thoroughly purged by argon gas prior to film deposition process. EDS line scan was performed along the straight line.

하여 누설전류의 측정시 충전전류에 대한 영향을 최소화시켰으며, 초기안정화 시간(holding time) 120초, 지연시간(delay time) 1초로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Pb(DPM)₂ pre-flowing 효과

먼저 박막증착전에 반응기체 유입관을 Ar 가스로 충분히 purging시킨 후(즉 관벽에 흡착된 원료기체들을 완전히 제거시킨 후) PLT 박막증착실험을 행하였다. Fig. 1의 장치 개략도에서 점선으로 나타낸 부분이 purging을 실시한 부분이다. Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리 유무에 따라 증착된 시편의 저 배율 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. pre-flowing 처리를 한 Fig. 2(a)의 시편과 달리 pre-flowing 처리를 하지 않은 Fig. 2(b)의 시편은 위치에 따라 심한 명암차이를 보이고 있다. 박막의 Pb, Ti 조성분포를 EDS line scan한 결과를 SEM사진 내에 함께 나타내었다. 이 결과로부터 Pb(DPM)₂ pre-flowing한 시편(a)에서는 Pb와 Ti의 조성비가 모든 위치에서 일정하게 유지되고 있는 반면에 Pb(DPM)₂ pre-flowing하지 않은 시편(b)에서는 위치에 따라 조성이 매우 불균일하게 분포하고

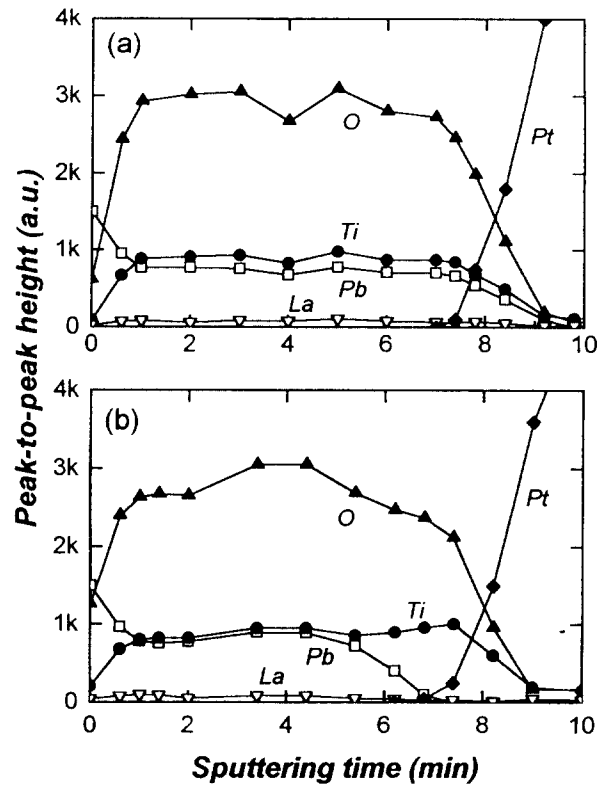


Fig. 3. AES depth profiles of the PLT films of Fig. 2 : (a) with and (b) without Pb(DPM)₂ pre-flowing treatment.

있음을 알 수 있다. Fig. 2(b)의 어두운 부분은 WDS 정량 분석한 결과 Pb 조성이 약 2% 가량으로 거의 Ti 산화물인 것으로 나타났다. Fig. 3(a)에는 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 한 시편(Fig. 2(a))의 AES depth profile을 나타내었다. 박막내부에 원소분포가 균일함을 볼 수 있다. 또한 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리에도 불구하고 박막과 기판의 계면에 Pb가 과도하게 함유되어 있는 층이 형성되지 않았음을 알 수 있다. PLT 박막과 Pt 기판계면에서 성분변화가 완만하게 나타난 것은 분석 중 스퍼터링에 의한 원자혼합현상(atomic mixing effect)과 표면거칠기현상(topography effect)때문이다. Fig. 3(b)에는 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 하지 않은 시편(Fig. 2(b))의 상대적으로 밝게 나타나는 부분에 대한 depth profile을 나타내었다. PLT 박막 증착 초기에 Pb 성분이 부족한 층이 형성되어 있음을 볼 수 있다. Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 한 시편과 안한 시편의 X-선 회절 패턴을 Fig. 4(a) 및 (b)에 각각 나타내었다. Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 한 시편은 순수한 페로브스카이트상을 보인 반면 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 하지 않은 시편은 그 회절 강도가 매우 작은 페로브스카이트 피크와 함께 Ti 산화물(anatase 상)이 관찰되었다.

Ar 가스로 반응기체유입관을 purging한 후 Pb(DPM)₂를 흘리면 Pb(DPM)₂ 분자가 유입관 내부 표면에 흡착되

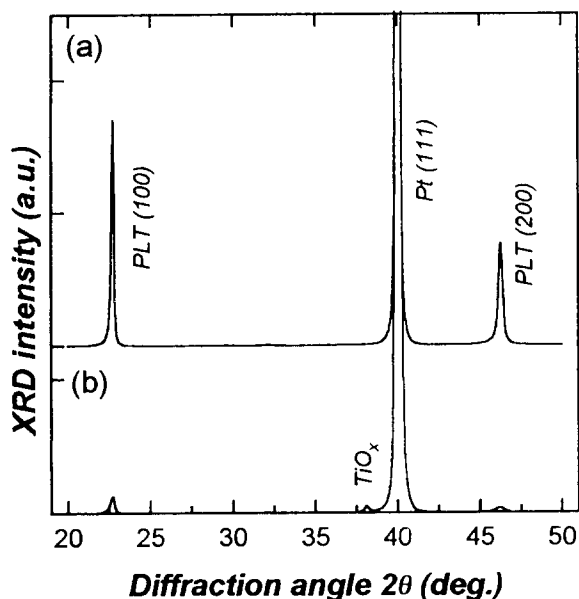


Fig. 4. XRD patterns of the PLT films prepared (a) with and (b) without Pb(DPM)₂ pre-flowing treatment after purging the gas lines.

어 Pb(DPM)₂가 반응 챔버 내로 제대로 공급되지 않다가 Pb(DPM)₂의 흡착이 포화된 후에야 정상적인 공급이 이루어짐을 알 수 있다. 이 때문에 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리하지 않고 증착한 PLT 박막은 증착 초기에 Pb 성분이 부족한 층이 형성되고 또한 페로브스카이트상의 핵생성이 이루어지지 않아서 박막의 조성이 불균일해지며 페로브스카이트상 형성이 크게 억제되는 것으로 생각된다. 그러나 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 하면 초기에 발생할 수 있는 Pb(DPM)₂의 공급 부족 현상을 막을 수 있어 페로브스카이트상이 초기부터 성장된 것으로 생각된다.

다음에는 PLT 박막증착실험을 수행한 후 반응기체유입관을 purging시키지 않은 조건에서 (즉, 원료 가스들이 이미 유입관 내부 표면에 충분히 흡착되어 있는 조건에서) Pb(DPM)₂ pre-flowing 유무에 따라 증착한 PLT 박막의 특성차이를 분석하였다. Fig. 5에 X-선 회절 패턴을 나타내었는데, Fig. 4의 결과와는 달리 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리 유무에 상관없이 모두 페로브스카이트 피크만이 관찰되었다. 그러나 Pb(DPM)₂ pre-flowing한 시편의 페로브스카이트 피크의 회절강도가 pre-flowing 처리를 하지 않은 시편에 비해 약 2배 가량 더 크게 나타난 것으로 보아 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리에 의해 결정성이 향상되었음을 알 수 있다. 한편 WDS와 SEM 그리고 AES depth profile 분석결과로는 Fig. 2 및 3과 같은 확연한 차이는 나타나지 않았다. 그러나 이들 시편의 전기적 특성 측정에 있어서는 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 한 시편의 경우가 더욱 균일하고 신뢰성이 높은 결과를 보여주었다. ECR 산소 플라즈마내에서 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리 중, 기판온도 480°C에서는 PbO의 높은 휘발성 때문

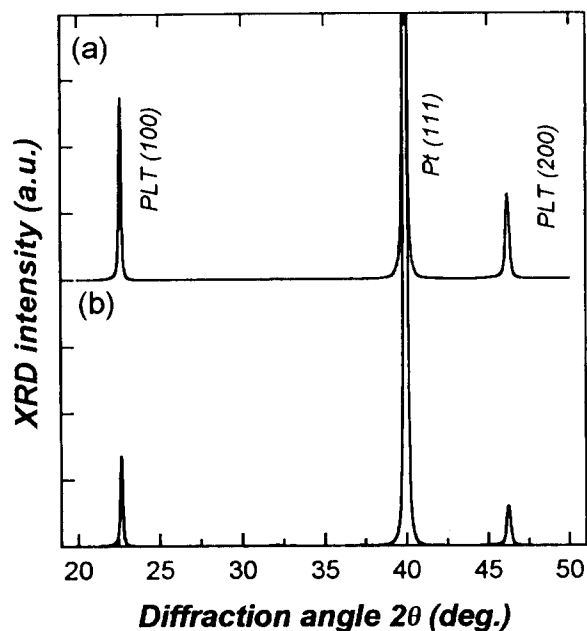


Fig. 5. XRD patterns of the PLT films prepared (a) with and (b) without Pb(DPM)₂ pre-flowing treatment. Gas lines were not purged after conducting previous experiment.

에 Pb 산화박막으로 성장하지는 못하나 PLT 박막의 증착 초기에 Pb 성분이 풍부한 분위기를 형성시켜주어 Pb 성분의 박막 내로의 함유를 도와줌으로서 페로브스카이트상 핵생성을 촉진시키는 것으로 보인다. 그러므로 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리는 증착 챔버 내로의 Pb 원료가스의 공급을 안정화시키고 박막 증착초기에 Pb 성분이 풍부한 분위기를 조성해 줌으로써 PLT 박막 특성 향상에 공헌함을 알 수 있었다.

TiIP 유입량 변화에 따른 PLT 박막의 증착특성 및 전기적특성

Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리를 5분간 한 후 TiIP 유입량을 변화시키며 480°C에서 약 30분간 PLT 박막을 증착하였다. PLT 박막증착중 각 양이온의 박막 내로의 원소함유속도(incorporation rate)를 구하여 박막의 증착속도와 함께 Fig. 6(a)에 나타내었다. 원소함유속도는 단위면적(1nm²) 단위시간(1분)당 박막 내로 함유되는 각 양이온의 수로 정의되며 이는 박막의 조성, 증착속도, 그리고 PLT 결정의 원자밀도로부터 구하였다. 따라서 박막의 원자밀도가 페로브스카이트 PLT 결정의 원자밀도와 다른 경우(즉, 박막조성이 화학양론비에서 크게 벗어나거나 페로브스카이트상을 형성하지 않은 경우)에는 약간의 오차가 발생할 수 있다. Fig. 6(a)에 나타난 바와 같이 TiIP 유입량 증가에 따라 Ti 뿐이 아니라 Pb 양이온의 원소 함유속도도 거의 비례적으로 증가함을 볼 수 있다. 즉 Pb는 Ti과의 반응으로 lead titanate를 형성함에 의해서 박막 내에 포함되는 것으로 생각된다. 반면에 La 양이온은 TiIP 유입량에 관계없이 거의 일정한 속도로 박막 내로 유입되고 있다. 박막의

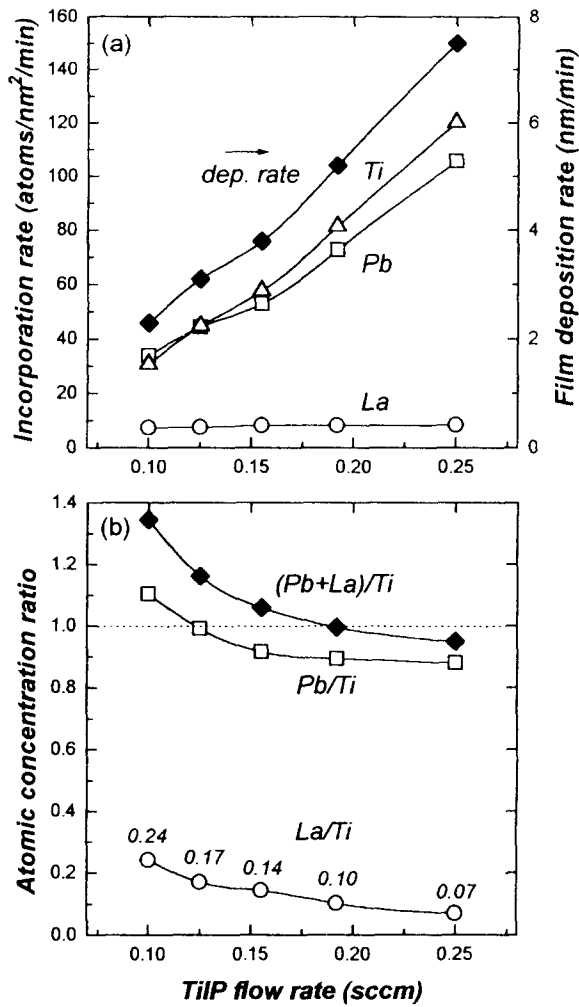


Fig. 6. (a) Incorporation rate of each cation and (b) atomic concentration ratios in PLT films for various TiIP flow rates.

증착속도는 각 양이온의 원소 함유속도의 합에 비례하게 나타나게 되므로 박막의 증착속도는 TiIP 유입량 증가에 따라 거의 비례적으로 증가하였다. TiIP 유입량 변화에 따른 박막의 조성변화는 TiIP 유입량 변화에 따른 각 양이온들의 원소 함유속도 변화의 상대적 차이에 의해서 결정되는데 증착된 박막의 조성비를 Fig. 6(b)에 나타내었다. TiIP 유입량이 증가함에 따라 Pb/Ti 조성 및 La/Ti 조성비가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 0.16 sccm 이하의 TiIP 유입량에서는 (Pb+La)/Ti 조성비가 1이상의 값을 가져 화학양론비(stoichiometry)에서 벗어났음을 보여주고 있다. TiIP 유입량 변화에 따라 증착된 PLT 박막의 표면 형상을 주사전자현미경으로 관찰하였는데 모든 증착조건에서 매우 평탄한 표면현상을 보이고 있으며 증착조건에 따라서는 거의 차이를 보이지 않았다.

Fig. 7에 TiIP 유입량에 따른 PLT 박막의 X-선 회절패턴을 나타내었다. 증착조건에 상관없이 모든 경우 순수한 페로브스카이트상의 PLT 박막이 증착되었음을 확인할 수 있다. 본 연구에서 증착한 PLT 박막의 두께는 200nm 이하인데, 이 두께 범위에서는 PLT 박막의 X-선 회절강도

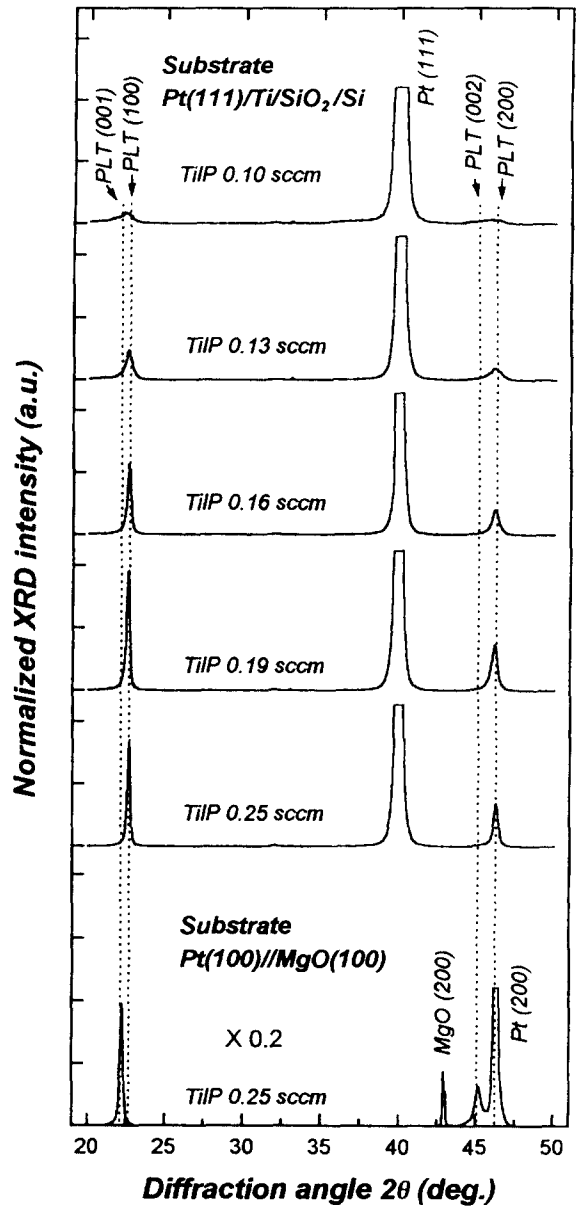


Fig. 7. XRD patterns of the PLT films deposited at various TiIP flow rates on Pt/Ti/SiO₂/Si and Pt//MgO substrates.

가 박막의 두께에 거의 비례하게 나타난다. 따라서 Fig. 7에는 박막두께에 따른 X-선 회절강도 변화 효과를 제거하기 위하여 측정된 X-선 회절강도를 박막의 두께로 나눈 결과(normalized intensity)를 나타내었다. X-선 회절 강도는 TiIP 유입량이 증가함에 따라 증가하였는데 PLT 박막의 조성이 화학양론비 ((Pb+La)/Ti=1)에서 벗어난 경우 매우 작은 값을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 Si 기판위에 증착된 Pt 박막은 표면에너지가 최소인 (111)면으로 우선 성장한 것인데, 이 기판 위에서는 (100)면으로 우선 배향된(즉 a축 배향된) PLT 박막이 성장됨을 볼 수 있다. Broken bond model에 따르면 PLT 박막의 경우에는 (100) 또는 (001)면으로 성장하는 것이 표면에너지가 가장 작게 되는데, 본 연구에서는 PLT 박막이 (001)면보

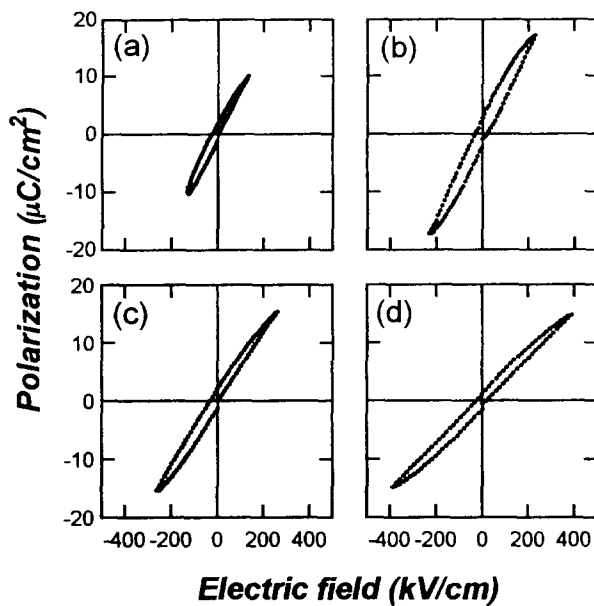


Fig. 8. Polarization-electric field(P-E) curves of the PLT films deposited at various TiIP flow rates. (a) TiIP 0.25sccm(La/Ti 7%). (b) TiIP 0.19sccm(La/Ti 10%), (c) TiIP 0.16sccm(La/Ti 14%) and (d) TiIP 0.13sccm(La/Ti 17%)

다 (100)면으로 우선 성장하였다. 이는 PLT 박막의 열팽창계수($\alpha = \text{약 } 5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)가 기판인 Si($\alpha = 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)보다 크기 때문에, 박막증착 후 냉각시 박막에 생성되는 인장응력을 해소하려는 경향 때문으로 생각된다. 이와 비교하기 위하여 MgO(100) 단결정 기판 위에 스퍼터링법으로 Pt(100) 에피탁시 박막을 성장시킨 후 그 위에 ECR PECVD법으로 PLT 박막을 증착시켰으며 이들 Fig. 7에 같이 나타내었다. Pt(100)//MgO(100) 기판 위에 증착된 PLT 박막은 완전히 (001)면으로(즉 c축으로) 우선 배향되어 있음을 볼 수 있는데, 이는 PLT 박막의 열팽창계수가 기판인 MgO($\alpha = 13.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)보다 작기 때문에 냉각시 PLT 박막에 압축응력이 형성되며 또한 Pt(100)층과 PLT a축 격자상수가 잘 일치하기 때문으로 생각된다. Pt(100)//MgO(100) 기판위에 증착된 PLT 박막의 회절강도도 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 PLT 박막에 비해 약 6배 정도 더 큰 것을 볼 수 있다.

TiIP 유입량을 변화시켜 증착한 PLT 박막의 전기적 특성에 대하여 조사하였다. TiIP 유입량이 가장 적은 0.10 sccm에서 증착하여 조성이 화학양론비에서 크게 벗어난 PLT 박막은 매우 열악한 누설전류특성을 보여 주었으며, 나머지 박막들은 상부전극에 양전위를 인가한 경우 200kV/cm의 전계에서 약 10 A/cm²의 누설전류특성을 보여주었다. P-E 특성은 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 증착된 시편 모두 매우 슬림한 이력특성을 보여주고 있는데 이는 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 PLT 박막들이 정방정 강유전체의 분극 주축이 아닌 (100) 방향으로 결정립이 배향되었기 때문으로 생각된다. 반면에 Pt(100)/MgO(100) 기판 위에 분극 주축이

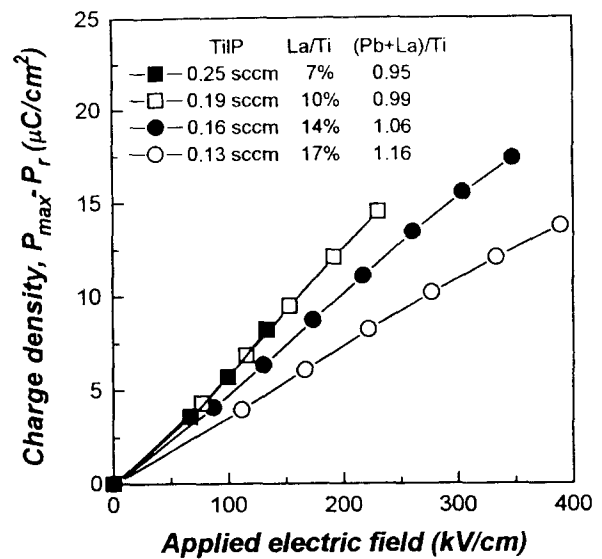


Fig. 9. Effective charge density as a function of applied electric field.

(001)면으로 우선 배향되어 증착된 PLT 박막은 잔류분극(P_r)과 항전계(E_c)가 매우 큰 P-E 이력특성을 나타내었다. 이러한 P-E 이력 곡선으로부터 측정된 유효 전하밀도를 Fig. 9에 나타내었는데, 인가전기장 증가에 따라 약 300kV/cm까지는 거의 직선적으로 증가함을 볼 수 있었다. 유효전하밀도와 인가 전기장과의 관계 곡선의 기울기를 유효 유전율이라 할 수 있는데, 그 유효유전율은 화학양론비가 잘 맞는 TiIP 유입량 0.19, 0.25 sccm의 조건에서 증착된 박막에서 최고값인 675를 나타내었다. PLT 결정의 경우 La 첨가량이 증가할수록 PLT의 유전상수는 증가하며 정방정상에서 입방정상으로의 상전계 조건인 La의 A-site 함유량 약 28% 조성에서 최대의 유전율을 가지는 것으로 알려져 있다¹⁴. 그러나 본 연구에서 TiIP 유입량을 적게 공급하여 증착된 PLT 박막은 비록 박막 내 La 함유 비는 크나 유효유전율은 작게 나타났다. 이는 이들 박막이 화학양론비에서 크게 벗어나고 페로브스카이트 X-선 회절강도가 작은 것으로 보아 페로브스카이트상의 결정도 및 부피분율이 작으며 많은 결정 결함이 전기장하에서의 분역(domain)의 성장을 방해하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

ECR PECVD법에 의해 Pt/Ti/SiO₂/Si 다층 기판 위에 480°C의 저온에서 페로브스카이트상 PLT 박막을 증착하였다. PLT 박막 증착 전 ECR 산소 플라즈마내에서의 Pb(DPM)₂ pre-flowing 처리는 Pb(DPM)₂의 공급을 안정화시켜주며 박막증착초기에 Pb 성분이 풍부한 분위기를 조성해 줌으로써 페로브스카이트 핵생성을 용이하게 하여 PLT 박막 특성 향상에 공헌함을 알 수 있었다.

TiIP 유입량을 증가시키기에 따라 PLT 박막의 증착 중 Ti 양이온 뿐 아니라 Pb 양이온의 박막내 함유속도도 거의 비

례적으로 증가하였는데, 이는 Pb는 Ti와의 결합으로 lead titanate 형태로 박막에 함유됨을 의미한다. 반면에 La 양 이온의 함유속도는 TiIP 유입량 변화에 무관하게 일정하였다. 이 결과 TiIP 유입량 증가에 따라 박막의 증착속도가 증가하였으며 La 함량비는 감소하였다. 모든 PLT 박막은 480°C의 저온에서 증착되었음에도 모두 순수한 페로브스카이트 구조를 가졌으며 박막의 화학양론비가 잘 맞을 경우 높은 페로브스카이트 X-선 회절강도와 높은 유전율(최대 675)을 나타내었다. 이들 박막들은 200kV/cm의 전계에서 약 10⁻⁴ A/cm²의 누설전류특성을 보여주었으며 분극주축이 아닌 (100)방향으로 우선 성장하여 슬립한 P-E 이력 곡선을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. H. Nakasima, S. Hazumi, T. Kamiya, K. Tominaga, and M. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 5139 (1994).
2. K. No, C. J. Kim, D. S. Yoon, J. S. Lee, C. G. Choi, W. J. Lee, and B. S. Bae, *Integrated Ferroelectrics*, 9, 159 (1995).
3. W. Zhang, K. Sasaki, and T. Hata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5120 (1995).
4. K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata, and A. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 5155 (1994).
5. H. Doi and T. Atsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 5105 (1995).
6. S. O. Chung, J. W. Kim, G. H. Kim, C. O. Park, and W. J. Lee, *J. Mater. Res.*, (submitted).
7. G. H. Haertling, *Ferroelectrics*, 75, 25 (1987).