

MOCVD 법에 의해 Si(100) 기판 위에 제조된 PbTiO₃ 박막의 증착 특성

김종국, 박병욱

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701
(1998년 12월 23일 접수)

Preparation and characterization of PbTiO₃ thin films deposited on Si(100) substrate by MOCVD

Jong-Kuk Kim and Byung-Ok Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook Nat'l University, Taegu 702-701, Korea
(Received December 23, 1998)

요 약 유기금속 화학 증착법(MOCVD)을 이용하여 Si(100) 기판 위에 TiO₂와 PbO의 동시 증착으로 PbTiO₃(PT) 박막을 증착하였다. 원료물질로는 Titanium tetra-isopropoxide(TTIP)와 Pb(TMHD)₂를 사용하였다. 증착온도를 520°C, Pb유량을 30 sccm으로 고정하고, 전체유량을 750 sccm으로 하여 TTIP의 증발 온도와 유량에 따른 PT 박막의 XRD 변화를 관찰하였다. PT 박막 생성은 TTIP의 증발온도 및 유량이 각각 48~50°C와 18~22 sccm 영역에서 생성되었으며, 생성된 박막과 기판의 계면에서는 Pb, Si, O의 상호확산을 관찰할 수 있었다.

Abstract PbTiO₃(PT) thin films were prepared by simultaneous of TiO₂ and PbO on Si(100) substrate using metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). Titanium tetra-isopropoxide (TTIP) and Pb(TMHD)₂ were used as source materials. As evaporation temperature and flow rate of TTIP were examined the crystal structure of PT thin films using XRD with setting deposition temperature, flow rate of Pb, and total flow rate of 520°C, 30 sccm, and 750 sccm, respectively. PT thin films could be deposited under 48~50°C and 18~22 sccm of evaporation temperature and flow rate of TTIP, respectively. It was found that lead, oxygen, and silicon diffused at the interface between the film and the substrate.

1. 서 론

강유전체인 PT 박막은 electro-optic, EL(electric luminescence) 소자의 절연체 및 압전 센서와 DRAM(dynamic random access memory), FRAM(ferroelectric random access memory) 등의 폭 넓은 응용가능성을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 진행 중이다 [1-3]. 특히 고집적 메모리 소자의 응용에 있어 기존의 절연 박막은 전하 저장 용량을 확보하기 위해 박막의 두께를 감소시키면 누설 전류의 증가나 α -입자에 의한 soft error의 증가 등과 같은 소자의 신뢰도 감소와 공정의 난이도가 증가하는 등의 문제가 발생하게 되는 반면 Pb 계 강유전성 박막은 기존의 Si₃N₄/SiO₂, Ta₂O₅ 박막에 비해 비유전상수 값이 수십에서 수백 배에 달하는 것으로 알려져 있으므로 이러한 응용에 가능성 있는 재료로 생각된다.

강유전성 박막의 제조 방법으로는 MOCVD[4], 졸-겔법[5], rf-sputtering[6], laser ablation[7] 법 등이 있으며, 이중 MOCVD 법은 각 원료 물질들의 도입량을 조절하여 증착층의 조성을 쉽게 조절할 수 있고, step coverage가 뛰어나며 대량 생산이 가능하기 때문에 강유전성 박막의 제조에 많이 연구되어 지고 있다.

MOCVD 법에 의한 Pb 계 강유전성 박막의 제조 시 이용되는 Pb 원료 물질들은 금속의 할라이드와 유기 금속계 원료들이 있다. 이중 할라이드 계 원료들은 일반적으로 유독하고 원료의 증발 온도와 박막의 증착온도가 높은 단점이 있어, 최근에는 독성이 적고 100~200°C 정도의 온도에서 좋은 열적 안정성을 보이는 β -diketonate 계 물질인 Pb(TMHD)₂를 이용한 연구가 많이 되어지고 있다 [8-10].

본 실험에서는 MOCVD 법으로 유기 금속계 물질인 titanium tetraisopropoxide(TTIP) 및 Pb(TMHD)₂를

출발 물질로 하여 기판 온도에 따른 각각의 증착속도를 알아보았으며, 이를 바탕으로 대부분의 변수는 고정시키고 Ti 원료물질의 증발온도 및 수송가스량에 따른 PT 박막의 제조 특성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

PT 박막을 유기 금속 화학증착법에 의하여 증착하기 위해 본 실험에서 사용한 화학 증착 장치를 Fig. 1에 나타내었다. Pb의 원료로는 상온에서 고체상인 Pb(TMHD)₂ (Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)를 사용하였고, Ti의 원료로는 상온에서 액체상인 TTIP(Ti(i-OC₃H₇)₄)를 사용하여 hot wall 모양의 수평로에서 박막을 제조하였다.

반응관 내로 공급되는 기체의 총 유량이 적을 경우 수평형 증착기는 길이 방향으로 농도 기울기가 형성되는 단점이 있기 때문에 이를 감안하여 반응관 내에서 반응 기체의 흐름이 층류로 될 수 있도록 총유량의 범위를 설정하였다. 원료물질인 Pb(TMHD)₂와 TTIP는 고순도의 질소 가스를 사용하여 hot bath에서 가열되어 생성된 증기를 반응실로 전달하였으며, 반응 가스로 순수 oxygen을 독립된 line을 설치하여 전달하였다. 전달가스 및 반응가스의 유량은 mass flow controller(MFC)를 사용하여 정확히 조절하였으며, 생성된 원료물질의 증기가 운송관을 통해 전달되는 동안 응축되는 것을 방지하기 위해 heating tape를 감아 증발온도 보다 15~20°C 정도 높게 유지하였다. 증착반응 후 반응 부산물과 미반응 가스등은 trap 장치를 거친 후 배출시켰다.

본 실험에서 사용된 기판은 직경 4"의 P-type Si(100) wafer로서 10 mm×10 mm의 정방형 조각으로 절단하여 사용하였다. 절단된 기판은 TCE(Trichloro ethylene),

아세톤, 에탄올 순으로 초음파 세척 후, 고순도 질소로 기판의 표면에 남아있는 잔류물을 제거한 후 기판 지지대에 장착하였다.

증착된 박막의 두께는 Ellipsometry(GAERTNER GC6A AUTOMATIC Ellipsometry)를 사용하여 1 μm 이하의 두께를 측정하였으며, Scanning Electron Microscope(SEM, JSM-5400)으로 관찰, 보정하였다. 각 실험조건에 따른 증착 박막의 결정화여부와 결정상의 규명은 X-ray diffraction(XRD, M03-XHF)으로 20~60°까지 분석하였으며, 박막의 표면 및 단면은 SEM으로 관찰하였다. 증착된 박막의 산화 상태 및 기판 내부로의 확산 등은 X-ray photoelectron spectrometer(Phi ESCA-5400)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 박막의 균일성은 증착될 기판 위에 가스 흐름 형태에 따라 결정되며, 이러한 가스 흐름은 기판과 노즐 사이의 거리, 전체적인 가스의 량 및 기판의 기울기 등에 영향을 받는다. 또한 MOCVD 법으로 양질의 박막을 얻기 위해서는 증착 특성에 영향을 미치는 많은 변수들 중 대부분의 변수들은 고정시키고 가장 중요한 인자를 조절하는 것이 중요하다. 따라서 본 실험에서는 PbTiO₃ 박막 제조에 앞서 TiO₂ 및 PbO 박막을 제조하여 각각의 원료 물질에 대한 특성을 조사하였다.

Fig. 2는 P-타입 Si(100) 기판 위에 Titanium-isopropoxide(TTIP)를 원료로 사용하여 증착한 TiO₂ 박막의 증착온도와 산소 유량 변화에 따른 증착속도 변화를 나타내었다. 여기에서 증착속도는 성장된 박막의 두께를 측정하여 이를 증착시간으로 나누어 계산한 값

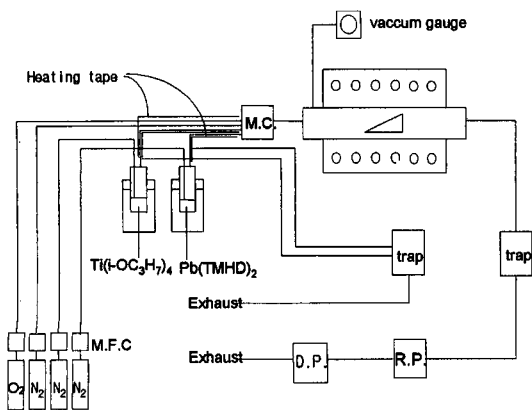


Fig. 1. Schematic diagram of CVD system.

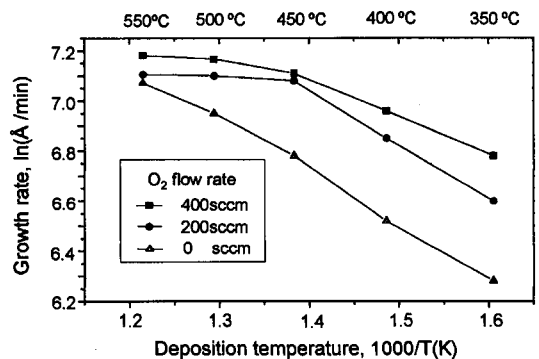


Fig. 2. Growth rate of TiO₂ thin films deposited on Si substrate as a function of deposition temperature and O₂ flow rate (source flow rate: 100 sccm, bath temp.: 50°C).

을 의미한다. 증착온도에 따른 박막의 증착속도는 450°C를 기점으로 기울기가 달라짐을 관찰할 수 있다. 이것은 450°C 이하의 온도에서는 화학 증착반응이 표면 반응에 의해 지배를 받아 온도 증가에 따라 증착속도가 증가하는 것이고, 450°C 이상에서는 전달되는 물질에 의해 증착이 지배되어 온도 증가에 의해 증착속도가 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 표면에서의 반응이 열적 활성화 과정인 표면 반응 지배영역에서의 반응속도 r 은 아래와 같은 Arrhenius식으로 표현된다.

$$r = A \cdot \exp(-\Delta E_r/RT) \quad (1.1)$$

r : chemical reaction rate
 A : proportional constant
 ΔE_r : activation energy of reaction

450°C 이하의 표면 반응 지배 영역에서 증착속도와 $1/T$ 의 기울기로부터 구한 증착 반응의 활성화에너지는 약 13.3 kcal/mol 정도로 Feng 등[11]에 의해 보고된 값과 비슷한 것을 알 수 있었다. 그리고 반응가스인 산소의 양이 증가할수록 증착속도가 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3은 β -diketonate계 원료인 $Pb(TMHD)_2$ 를 원료로 하여 증착된 PbO 박막의 증착온도 및 bath 온도에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 그래프이다.

증착온도에 따른 증착속도는 500°C를 기점으로 기울기의 변화를 관찰할 수 있으며, bath 온도, 즉, 원료의 증발온도가 높아짐에 따라 증착속도가 증가함을 볼 수 있다. 그리고 500°C 이하의 표면 반응지배영역에서의 PbO 증착반응의 활성화 에너지 값도 약 2.35 kcal/mol로 계산되어졌다. 그러나 증착두께를 가짐에도 XRD 결과에서는 순수 PbO 피크는 관찰되지 않고 비정질 피크 및 Pb_2SiO_4 피크만 400°C에서 증착한 박막에서 관찰되

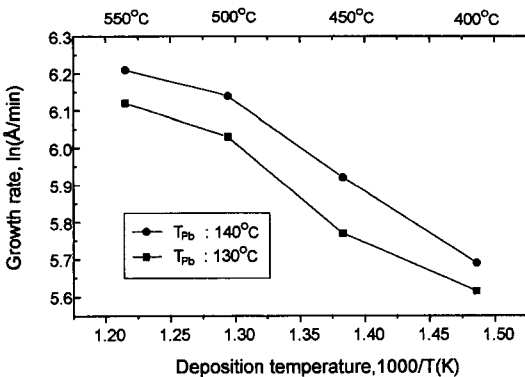


Fig. 3. Growth rate of PbO thin films deposited on Si substrate as a function of deposition and bath temperature (total flow rate: 800 sccm, Pb flow rate: 100 sccm).

었다. 이와 같은 결과는 Pb 를 Si 기판 위에 증착하는 경우, Pb 와 산소의 Si 기판으로의 확산에 의해 나타나는 현상으로 알려져 있다.

이상의 실험 결과를 통해 본 실험에서는 증착온도를 두 물질 모두 물질전달에 의해 지배되는 520°C로 고정하였다. 그리고 Pb 의 증발온도는 140°C로 반응가스인 O_2 는 200 sccm으로 하였으며, 전체 유량은 750 sccm으로 하여 Ti의 bath 온도 및 전달 가스 유량에 따른 PT 박막의 증착 특성을 관찰하였다.

Fig. 4는 기판 온도를 520°C로 하고 Ti 전달 가스 유량을 20 sccm으로 고정 후 Ti 원료물질의 bath 온도를 46°C에서 52°C까지 변화시켜 증착한 $PbTiO_3$ 박막의 XRD 패턴의 변화를 나타낸 것이다. Ti 원료 물질의 bath 온도가 46°C와 48°C의 경우에는 $PbTiO_3$ 의 단일 perovskite 상 피크가 관찰되어지고 있다. 그러나 Ti의

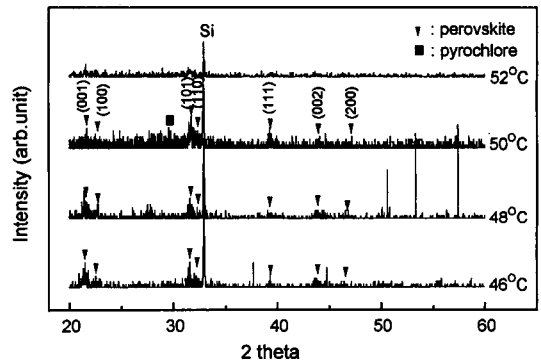


Fig. 4. XRD patterns of $PbTiO_3$ thin films deposited on Si substrate at the deposition temperature 520°C as a function of Ti evaporation temperature (Pb: source flow rate = 30 sccm, bath temp = 140°C).

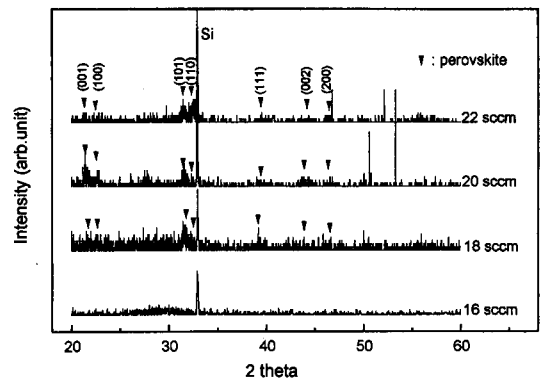


Fig. 5. XRD patterns of $PbTiO_3$ thin films deposited on Si substrate at the deposition temperature 520°C as a function of Ti source flow rate (Pb: source flow rate = 30 sccm, bath temp = 140°C).

bath 온도가 50°C로 증가함에 따라 perovskite 상 이외에 pyrochlore 상이 관찰되어지는데, 이러한 pyrochlore 상은 Pb가 부족할 경우에 생성되는 것으로 Ti의 유입량의 증가에 기인한 결과로 생각되어진다.

Fig. 5는 기판온도를 520°C, Ti 원료물질의 bath 온도를 48°C로 고정된 후 Ti 원료의 전달 가스유량의 변화에 따른 PbTiO₃ 박막의 XRD 패턴 변화를 나타낸 것이다. Ti 원료의 전달 가스 유량이 16 sccm일 경우에는 기판인 Si의 피크와 2θ 값이 30° 전후로 하여 비정질의 피크만 관찰되어지고 있다. 이는 Ti 원료의 유입량이 Pb 원료의 유입량에 비해 적어 PbTiO₃ 박막을 형성하지 못하고 Pb의 기판 확산에 의한 Pb-silicate 층의 형성이 원활하게 이루어져 나타난 것으로 생각되어진다.

Ti 원료의 전달 가스유량이 18, 20 sccm일 경우 단일 perovskite 상의 피크가 관찰되어졌으며, 22 sccm을 넣었을 경우에는 다소 피크의 강도가 낮아짐을 볼 수 있다.

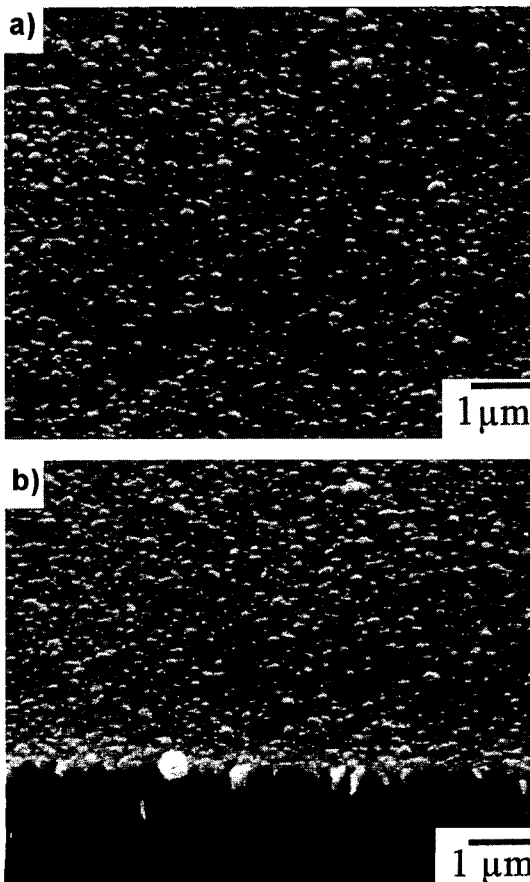


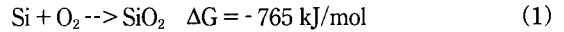
Fig. 6. SEM photographs of PbTiO₃ thin film deposited on Si substrate at deposition temperature of 520°C: (a) plan view and (b) cross-sectional view.

Fig. 6은 기판온도 520°C, Ti 원료물질의 bath 온도와 전달 가스의 유량을 각각 48°C, 20 sccm의 증착 조건에서 증착된 PbTiO₃ 박막의 평면과 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 표면을 보면 약 0.1 μm의 입자들이 균일하고 치밀하게 분포한 것을 볼 수 있으며, 단면 사진을 통해 박막은 주상성장을 한 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 Si 기판 위에 증착된 PbTiO₃ 박막의 Pb, Ti 및 Si 원자에 대한 산화상태변화를 ESCA로 분석한 결과이다. ESCA 분석은 1분에 20 Å씩 sputtering 하였으며 4분마다 한번씩 검출한 결과를 나타내었다.

박막의 표면에서는 Pb 및 Ti 원자가 PbO 및 TiO₂의 산화물로 존재함을 알 수 있다. 그러나 박막 내부로 갈수록 Pb 원자의 경우 산화물이 아닌 금속으로 존재함을 알 수 있고, Si는 SiO₂의 산화물로 존재함을 알 수 있다.

Shichi 등[12]에 따르면 반응가스로 넣은 산소와 기판의 Si는 아래와 같은 자유에너지(ΔG)값을 갖는다.



따라서 증착 초기에 SiO₂가 생성될 것으로 생각되어지며 생성된 SiO₂는 PbO와 반응하여 Pb₂SiO₄를 아래와 같은 반응식에 의해 형성하게 된다.

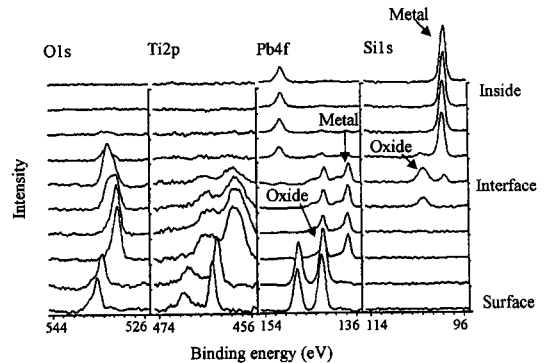


Fig. 7. ESCA montage spectra of PbTiO₃ thin film deposited on a Si substrate.

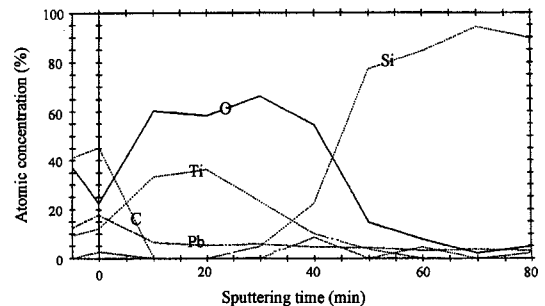


Fig. 8. ESCA depth profile of PbTiO₃ thin films deposited on Si substrate.



이와 같이 생성된 Pb_2SiO_4 는 다시 박막쪽으로 이동하여 박막내부로의 Si 확산을 가속화시키기 때문에 계면에서 Pb 금속 및 SiO_2 가 검출되는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 ESCA depth profile한 결과를 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 Pb의 농도는 표면에서 가장 높게 나타나고 있으며 박막 내부로 갈수록 줄어들어 Si 기판까지 확산되어 간 것을 볼 수 있다. 반면 Ti의 경우는 박막 표면보다는 표면과 계면의 중간에서 농도가 가장 높게 나타나는 것으로 보아 Ti-rich 조성이 존재하는 것으로 생각된다. 그리고 Si는 박막의 상당 부분까지 확산된 것을 볼 수 있으며, Fig. 6에서 살펴보았듯이 Pb-silicate 층이 박막과 기판의 계면에 존재하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

화학증착법으로 Si 기판 위에 TiO_2 , PbO 박막 및 Ti 원료물질의 증발온도와 전달가스 유량을 변화시켜 PbTiO_3 박막을 제조하였다.

TiO_2 및 PbO 박막은 각각 450°C 및 500°C 에서 표면 반응 지배영역과 물질전달 지배영역에 의한 증착속도 기울기 변화가 관찰되었으며, 표면반응 지배영역의 기울기로부터 구한 증착층의 활성화에너지는 각각 13.3 kcal/mol 및 2.35 kcal/mol로 계산되어졌다.

증착온도를 520°C 로 하고 Pb(TMHD)_2 조건을 온도 140°C (30 sccm)으로 유지하면서 Ti 원료물질의 bath 온도 및 전달 가스 유량에 따라 제조한 PT 박막의 경우, bath 온도 및 전달가스 유량이 각각 $48\sim 50^\circ\text{C}$ 와 18~22 sccm 영역에서 단일 perovskite 상을 얻을 수 있었다.

증착된 박막은 표면과 계면의 중간에서 Ti-rich 조성이 존재하는 것을 알 수 있었고, PbTiO_3/Si 계면에서는

Pb, Si, O의 상호확산에 의해 Pb-silicate 층이 존재함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 경북대학교 공모과제 연구비에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R. Moazzami, C. Hu and W.H. shepherd, IEEE Transaction on Electron Devices 30 (1992) 2044.
- [2] C.A. Araujo, A.D. Mcmillan, B.M. Melnick, J.D. Cuchiaro and J.F. Scott, Ferroelectrics 104 (1990) 241.
- [3] H. Heaertling, Ferroelectrics 75 (1987) 25.
- [4] C.S. Hwang and H.J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 329.
- [5] K.G. Brooks, J.M. Reaney, R. Klissurska and N. Setter, J. Mater. Res. 9 (1994) 2540.
- [6] K. Wasa, Y. Haneda, T. Satoh, H. Apachi, S. Hayashi and K. Setsune, Jpn. J. Appl. phy. 34 (1995) 5132.
- [7] B.W. Lee, L.P. Cook, P.K. Scheneck, W. Wong Ng and C.K. Chiang, J. Mater. Res. 12 (1997) 509.
- [8] F.W. Ainger, C.J. Brierley, M.D. Hudson, C. Trundle and R.W. Whatmore, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 361 (1995) 331.
- [9] C.H. Wang, Y.K. Han, S.S. Yom and D.J. Choi, J. Kor. Ceram. Soc. 33 (1996) 371.
- [10] G.R. Bai, H.L.M. Chang, H.K. Kim, C.M. Fosler and D.J. Lam, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 408.
- [11] I.C. Feng, B.S. Kwak and A. Erbil, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 361 (1995) 331.
- [12] Y. Shichi, S. Tanimoto, T. Goto, K. Kuroiw and Y. Tarui, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 5172.