

Pulsed Laser Deposition을 이용한 Nb doped SrTiO₃ 박막의 제작과 최적조건

안진용 · Seishiro Ohya* · 최승철

아주대학교 재료공학과, 수원, 442-749

*일본 가나가와현 산업기술종합연구소

(1998년 9월 16일 접수)

Preparation of Nb doped SrTiO₃ Film by Pulsed Laser Deposition and Optimum Processing Conditions

J. Y. Ahn, S. Ohya* and S. C. Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University Suwon, 442-749, Korea

*Kanagawa Industrial Technology Research Institute,

701-1, Ebina 243-04, Japan

(Received September 16, 1998)

초 록

MgO 단결정 (100)기판 위에 0.5 wt% Nb 첨가된 전기전도성의 SrTiO₃ (Nb:STO)박막을 Pulsed Laser Deposition법으로 제조하였다. 산소압력, 타겟과 기판거리, 기판온도, 박막증착시간 등의 박막형성 조건을 다양하게 변화시켜 Nb:STO박막의 격자상수와 박막두께의 변화를 조사하였다. 700°C에서 제작한 0.5 wt% Nb doped SrTiO₃ 박막의 배향성은 산소분압변화에 따라 (100), (110)과 (111)배향이 관찰되었고, 박막제조시의 산소분압이 79.8 Pa로 증가됨에 따라 격자상수는 감소하여 벌크값인 0.390 nm에 근접하였다. 증착시간증가에 따른 박막의 두께는 증착시간에 비례하여 증가하였고, 격자상수의 변화는 거의 없었다. 타겟과 기판사이의 거리가 멀어짐에 따라 박막의 두께는 감소하였으나, 격자상수에는 큰 변화가 없었고 박막두께분포의 균일성이 향상되었다.

ABSTRACT

0.5 wt%Nb-doped SrTiO₃(Nb:STO) thin film was prepared on MgO(100) single crystal substrates by Pulsed Laser Deposition (PLD). The crystallinity and the orientation of Nb:STO thin films were characterized by XRD with changing the thin film processing conditions-oxygen partial pressure, substrate temperature, deposition time and the distance between target and substrate. The orientation of Nb:STO thin film showed (100), (110) and (111) orientations at the substrate temperature of 700°C. The lattice parameter of Nb:STO decreased with increasing Po₂ and showed 0.3905 nm at Po₂=100 Pa, which was similar to that of the bulk. The thickness of Nb:STO thin film increased with increasing the deposition time and with decreasing the distance between target and substrate.

Key words : Pulsed Laser Deposition, Nb doped SrTiO₃ thin film, MgO substrate, Processing conditions

1. 서 론

최근 LSI의 지속적인 고집적화와 고속화에 따라 유전체의 극소화가 요구되어지고 있다.^{1,2)} 이를 위해서는 고유전율을 가진 페로브스카이트구조 박막재료를 이용하는 것이 유리하다. 페로브스카이트박막은 DRAM의 메모리셀, 텅형유전체, 고속논리 LSI 용 Bypass등으로 그 응용분야가 확대됨에 따라 페로브스카이트구조 세라믹

스의 박막화 연구가 활발하게 진행되고 있다.³⁾ 이 박막제조공정에서 Pulsed Laser Deposition(PLD)에 의한 박막제조법이 고온산화물 초전도체가 발견된 이후, 크게 주목되어 그 연구가 급속히 진전되고 있다. PLD법은 광화학적으로 타겟으로부터 여기 시킨 여기원자나 분자, 활성 라디칼 등의 수 eV의 운동에너지를 가진 활성 입자를 이용한 것으로, 이 프로세스의 장점으로는 다양한 가스종류와 넓은 분위기압범위에서 다성분계재료의

박막형성이 가능하며, 화합물과 금속 등의 다양한 타겟을 이용하여, 레이저 펄스 수나 에너지 등을 조절하여 빠른 시간내(3 μm/min)의 박막제작이 가능하다. 또 레이저를 외부에서 창을 통하여 내부에 입사시키는 간단한 구조이므로 오염에 적다.⁴⁾ 페로브스카이트산화물 박막의 경우 다성분계이므로, PLD법을 이용하여 박막을 제조할 경우, 타겟과 박막의 조성의 차이가 적어 다성분계산화물박막제조에 적합한 방법이다. 이런 장점을 이용하여 PbTiO₃,⁵⁾ BaTiO₃,⁶⁾ SrTiO₃,⁷⁾ 혹은 (Pb, La)(Zr, Ti)O₃⁸⁾나 (Ba, Pb)(Zr, Ti)O₃⁹⁾ 같은 강유전체재료의 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 Nb doped SrTiO₃ 박막을 PLD법을 이용해서 제작하였다. PLD법의 박막제조에서는 레이저파장, 기판온도, 가스분압, 타겟과 기판거리, 기판온도 등이 중요한 매개변수이다.¹¹⁾ 매개변수중 산소분압은 타겟으로부터 이탈되는 활성입자의 평균자유행로를 결정하는 중요변수이므로 산소분압에 따른 연구가 활발하게 진행되고 있다. Hiratani 그룹은 MgO기판 위에 저산소분압하에서 성장시킨 SrTiO₃ 박막의 격자상수는 벌크에 비교하여 크다는 것을 보고하고 있다.¹²⁾ Tarsa 그룹에 의하면 SrTiO₃ 박막을 SrTiO₃ 단결정기판 위에 성장시킨 Homoepitaxial의 경우, 저산소분압하에서 성장시킨 박막의 격자상수가 기판의 값보다 크다는 것을 보고하고 있다.¹³⁾

본 연구결과의 응용으로서는 격자상수가 0.39 nm인 전기전도성이 있는 Nb:STO를 MgO 단결정 기판 위에 에피택셜성장시키고, 이것을 하부전극으로 이용하여 격자상수가 0.39 nm로 동일한 Pb_{0.99}La_{0.1}TiO₃ 등의 기능성 박막을 에피택셜로 그 위에 성장시켜 비메모리용의 강유전체박막으로 제작에 적용시키는 것이 가능하다.

본 연구에서는 산소분압, 기판온도, 박막증착시간 및 기판과 타겟과의 거리등의 PLD법의 박막제조 조건을 변화시켜 박막의 결정성, 배향성 및 박막두께와 그 평활도에 미치는 영향을 조사하여 박막제조의 최적조건을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 기판으로 10 mm×10 mm 크기의 MgO (100) 단결정을 사용하였으며 기판의 세척은 아세톤과 메틸알콜, 에틸알콜의 순으로 각 5분간씩 세척한 후, N₂ 가스로 건조시켰다.

타겟으로는 0.5 wt%Nb doped SrTiO₃ 단결정을 이용하였다. 본 연구의 박막증착조건을 Table 1에 나타낸 것과 같이 레이저파장 248 nm, 폭 24 nsec의 KrF 엑시머 레이저를 사용하였으며 레이저 밀도는 1J/cm²로 고정하였고 레이저 펄스의 주파수는 1 Hz로 설정하였다. 렌

Table 1. The Processing Conditions of Pulsed Laser Deposition

Laser	KrF excimer laser
Wave length	248 nm
Pulse width	24 nsec
Laser fluence	1J/cm ²
Gas ambient (Po ₂)	79.8~0.0133 Pa
Substrate temperature	550~700°C
Substrate	MgO (100)
Target	0.5 wt% Nb-SrTiO ₃
Target-substrate distance	35~50 mm
Deposition Time	15~75 min

즈를 통하여 레이저광을 집중시켰으며 타겟과 기판의 위치를 최적화 시켰다. 산소분압은 79.8, 13.3, 6.65, 1.33, 0.133, 0.0133 Pa의 압력범위에서, 증착시간은 각각 15, 30, 40, 45, 60, 75분으로 그리고, 타겟과 기판간의 거리는 35, 40, 45, 50 mm로 변화시켰다. 기판온도는 550, 600, 650, 700°C로 변화시켜 MgO 기판 위에 Nb doped SrTiO₃의 산화물박막을 제작하였다. 산소분압을 1.33 Pa, 기판온도는 700°C, 기판과 타겟의 거리는 40 mm, 증착시간은 30분으로 고정하고 그 밖의 여러 박막증착 조건을 변화시켰다. 박막증착의 종료 후에 산소가스를 1기압까지 주입하여 자연방냉 시켰다. 박막제작이 종료후, 레이저밀도와 크기가 같은지를 조사하기 위해 감광제 (Photo Paper)에 레이저를 발사시켜 박막 제작전 조사된 감광제의 표시된 레이저 크기를 비교하여 레이저의 밀도와 크기가 변화하지 않음을 확인하였다.

증착시킨 Nb doped SrTiO₃ 박막의 박막두께는 박막 굴절을 측정장치 (DHA-XA, 日本真空社)로 측정하였고, 기판온도, 증착시간 및 타겟과 기판과의 거리를 변화시키기에 따라 박막두께의 변화와 평활도를 조사하였다. XRD 회절분석을 행하여 산소분압 변화에 따른 결정배향성, 격자정수, 결정성을 조사하고, 기판온도, 증착시간 및 타겟과 기판과의 거리를 변화시키기에 따른 격자상수 변화와 박막두께의 평활도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

MgO (100) 단결정 기판 위에 Nb doped SrTiO₃ 박막을 PLD를 이용하여 15, 30, 40, 45, 60, 75분 증착시켰을 때에 따른 박막두께와 격자상수의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이때의 박막증착 조건을 레이저의 파장 248 nm, 타겟과 기판의 거리 40 mm, 기판의 온도 700°C로 하고 산소분압을 1.33 Pa(0.1 Torr)로 고정시켰다. 증착시간이 증가함에 따라 여기 되는 라디컬과 이

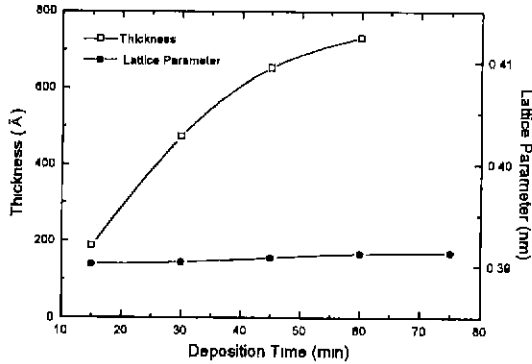


Fig. 1. The Variations of lattice parameter and thickness with deposition time.

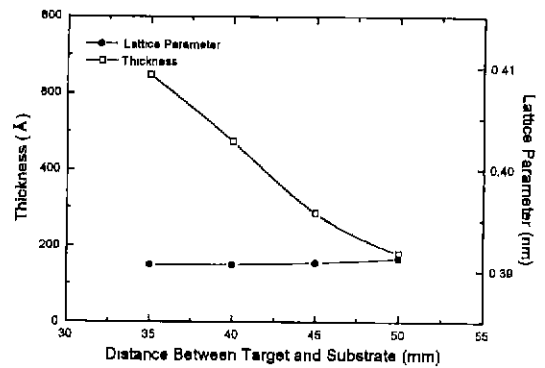


Fig. 2. The variations of lattice parameter and thickness with distance between target and substrate.

은 등의 양이 증가되어 박막의 두께는 증가하였으며, 격자상수는 거의 일정하여, 그 변화가 관찰되지 않았다. 증착시간 60분에서 박막두께는 731 Å 정도였다.

PLD법에 의한 박막증착의 특징을 박막성장속도가 빠르다는 것이 있으나, 빠른 성장속도와 함께 제조된 박막의 평활도가 문제가 되어지기 때문에 최적의 평활도 유지 조건을 찾는 것이 중요하다. Fig. 2에는 기판과 타겟간의 거리변화에 따른 박막의 두께와 격자상수변화 및 박막두께분포를 나타내었다. 기판과 타겟의 거리가 35, 40, 45, 50 mm로 변화함에 따라 박막두께는 감소하였고 격자상수의 변화는 거의 변화가 없었다. Eq. 1은 Plume의 거리, 레이저펄스, 산소분압 등의 관계를 나타낸 것이다.¹⁴⁾

$$L \propto (E/PO_2)^{1/2\gamma} \quad (1)$$

L : Plume의 길이, E : 레이저펄스 에너지
 PO₂ : 산소분압, γ : Plume에서 원소들의 비열 비

위식에서 레이저펄스 에너지와 산소분압을 고정시키고 기

판과 타겟의 거리를 변화시켰을 경우 거리가 멀어짐에 따라 이탈되는 활성입자와 산소가스간의 충돌이 많아질 확률이 높아지고, 이 결과로 인해 기판에 증착되는 활성입자가 감소되어 박막두께도 따라 감소되는 것으로 생각된다.

증착된 박막표면의 두께분포를 박막굴절을 측정장치로 관찰된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. PLD법에서 중요한 변수인 레이저빔과 타겟간의 각도가 매우 중요하며 레이저의 각도에 따라 박막의 두께분포도 달라진다. 본 연구팀에서는 Nb doped SrTiO₃박막에 관한 연구를 행하기 전에 PLD법을 이용한 Y-Ba-Cu-O박막 연구를 행하였으며 이 연구를 통하여 최적의 레이저빔과 타겟과의 각도를 찾을 수 있었다.¹⁵⁾ 레이저빔을 수직으로 입사시키고 타겟을 45°의 각도에 위치시키고 기판은 타겟과 평행하게 하였다. 기판과 타겟간의 거리가 멀어짐에 따라 박막두께분포의 평활도가 높아지는데, 이 거리가 50 mm에서 좋은 두께분포를 가진 박막을 얻을 수 있었다. 이것은 레이저빔과 타겟의 각도가 45°로 일정할 때, 50 mm거리간격에서

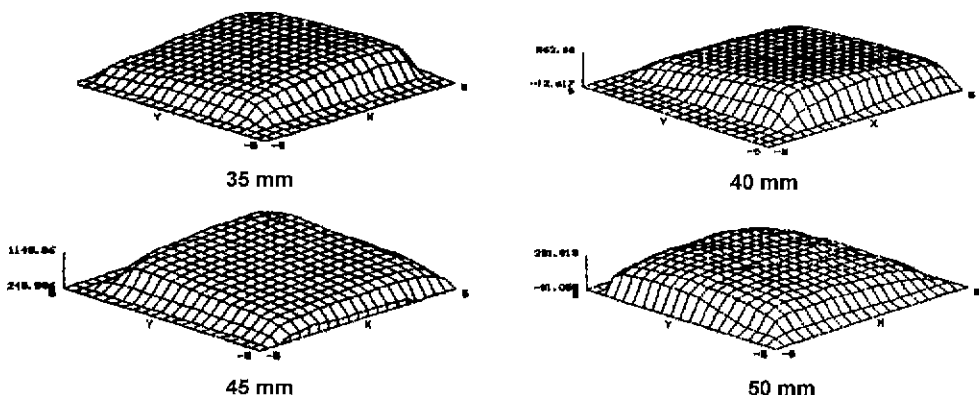


Fig. 3. The surface of Nb doped SrTiO₃ with distance between target and substrate.

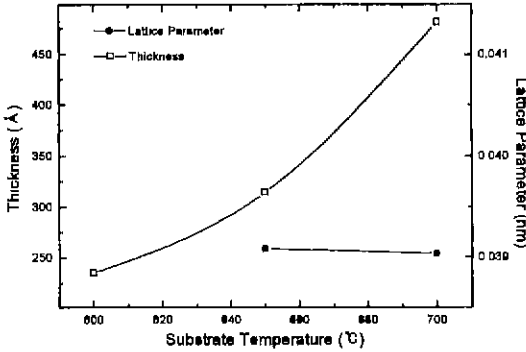


Fig. 4. The variations of lattice parameter and thickness with substrate temperature.

활성입자들이 가장 균일하게 기판에 증착되었다.

기판온도를 600, 650, 700°C로 변화시키기에 따른 박막 두께와 격자상수변화를 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 증가할수록 박막두께는 증가하였다. 기판온도가 높아질수록 타겟으로부터 발생되어진 활성입자들의 활성화에너지가 낮아지고, 반응속도가 빨라짐에 따라 박막두께가 증가하였다고 생각된다. 기판온도가 650°C이상에서의 박막제조에서 그 격자상수에서는 큰 변화가 없었다. 박막두께분포는 온도의 증가에 따라 큰 변화를 보이지 않았고, 박막두께는 700°C에서 가장 두꺼운 값을 나타내었다. 그리고 다른 박막증착 조건을 고정시키고 산소분압을 79.8, 13.3, 6.65, 1.33, 0.133, 0.0133 Pa로 변화시켜 박막제조상태를 관찰하였다. Fig. 5는 산소분압의 변화에 따른 XRD 회절분석을 나타내었다. Nb doped SrTiO₃는 (100), (110) 그리고 (111)배향이 존재함을 관찰할 수 있었다. 본 연구에서 MgO기판 위에 전기전도도

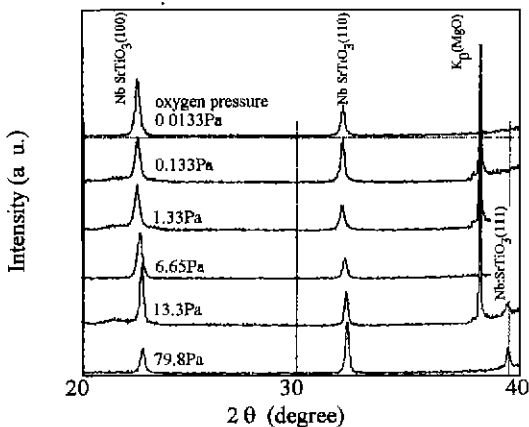


Fig. 5. XRD diffraction patterns of Nb:SrTiO₃ thin films at 700°C.

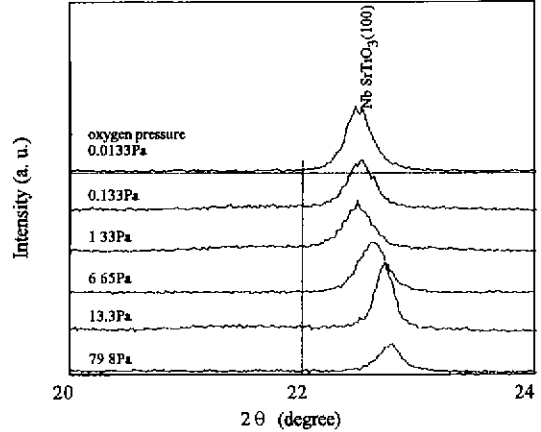


Fig. 6. XRD diffraction patterns of Nb:SrTiO₃ (100) thin films at 700°C.

가 높은 Nb:STO를 하부전극으로 이용하고 PLZT계의 강유전체박막을 증착시켜 응용할 경우, Nb:STO를 (100)방향으로 에피텍셜성장시키는 것은 매우 중요한 기술이 될 수 있다. Fig. 6에서는 산소분압변화에 따른 Nb doped SrTiO₃ (100)피크를 확대하여 나타낸 XRD 회절분석조사이다. 산소분압이 낮아짐에 따라 (100) 피크의 이동을 관찰할 수 있었다. PLD 박막의 중요한 매개 변수인 산소분압은 타겟으로부터 이탈되는 활성입자의 평균자유행로, 활성입자의 산화정도 그리고 기판표면의 도달후 활성입자의 이동과 박막의 안정상을 결정시키는 등 박막제조에 미치는 산소분압의 영향이 매우 중요한 변수이다. 이것으로부터 구한 격자상수를 이미 보고된 Tarsa 그룹의 연구결과⁽⁶⁾와 본 그룹에서 행한 SrTiO₃⁽⁷⁾와 Nb doped SrTiO₃의 산소분압에 따른 격자상수변화 결과를 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. Nb doped SrTiO₃는 산소분압이 증가함에 따라 격자상수는 감소하였고 제조조건중 산소분압이 가장 높은 79.8 Pa에서 벌

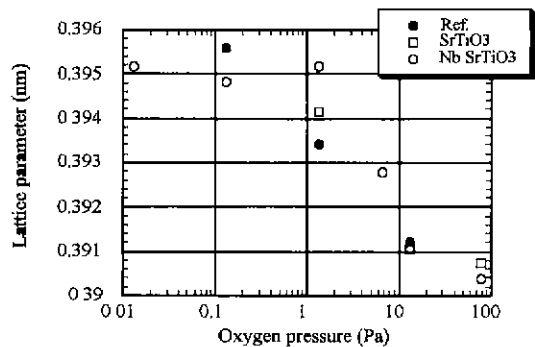


Fig. 7. The variations of lattice parameter with oxygen partial pressure.

Table 2. Relationship Among Processing Parameters and the Thin Film Conditions (○ : very dependent, △ : dependent, × : independent, · : not clear)

Processing parameters Film conditions	The distance between target and substrate	Deposition time	Substrate temp.	Po ₂
Thickness	○	△	△	·
Roughness	△	×	·	·
Lattice parameter	×	×	×	○

크의 격자상수 0.390 nm에 근접한 값을 얻을 수 있었다. 그리고 Tarsa그룹과 SrTiO₃의 결과 모두 산소분압이 증가함에 따라 격자상수는 감소하는 일치된 결과를 볼 수 있었다. 이 결과는 산소분압이 증가함에 따라 타겟으로부터 이탈되는 활성입자와 산소가스간의 충돌이 많아지고, 평균자유행로가 짧아지므로 SrTiO₃과 Nb doped SrTiO₃결정에서 양이온 또는 음이온 vacancy들이 많이 발생되고, 이에 따라 박막의 격자상수의 값이 작아지는 것으로 사료되어진다.¹⁸⁾ 이런 산소분압 변화에 따른 박막의 격자상수제어는 다른 종류의 박막을 적층시킬 때, 격자상수를 근접 또는 일치시켜서 박막을 결정 위에 에피택셜성장시키는데 중요한 기술이다.

4. 결 론

Pulsed Laser Deposition을 이용하여 Nb-doped SrTiO₃ 전기전도성 박막을 MgO기판 위에 제작할 수 있었으며, 매개변수에 따른 박막조건을 Table. 2에 나타내었다. 박막증착 조건을 레이저의 파장 248 nm, 타겟과 기판의 거리 40 mm, 기판의 온도를 700°C, 산소분압은 1.33 Pa(0.1 Torr)로 고정시키고 증착시간을 15, 30, 40, 45, 60, 75분으로 변화시켰을 때 박막의 두께는 증가하였으나 격자상수에는 변화가 없었다. 기판과 타겟의 거리가 35, 40, 45, 50 mm로 변화시킬때 따라 박막두께는 감소하였고, 격자상수의 변화는 거의 없었다. 기판과 타겟의 거리가 커짐에 따라 박막두께분포의 균일성은 좋아져 타겟과 기판의 거리 50 mm에서 가장 우수한 박막두께분포를 얻을 수 있었다. 그리고 다른 박막증착 조건을 고정시키고 산소분압을 79.8, 13.3, 6.65, 1.33, 0.133, 0.0133 Pa로 변화시켰을 때 산소분압이 증가됨에 따라 격자상수값은 감소하였고 최고 산소분압 79.8 Pa에서 벌크의 격자상수인 0.390 nm에 근접한 값을 가진 박막을 제조할 수 있었다.

REFERENCES

1. Toshiba R&D Center ULSI Lab., "DRAM用SrTiO₃薄

膜의 CVD," *Jpn. Appl. Phys. Symp.*, **37** (1995).

- 김병구, 손봉균, 최승철, "RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 SrTiO₃ 박막제조와 유전특성," *Kor. J. Mater. Res.*, **5**(6), 754-761 (1995).
- Robert E. Jones, Jr. and Seshu B. Desu, "Process Integration for Nonvolatile Ferroelectric Memory Fabrication," *MRS Bulletin*, **21**(6), 55-61 (1996)
- T. Kawai and S. Kawai, *Ceramics* **25**, "Formation of Functional Ceramic Thin Films by a Laser Ablation Method," **25**(10), 954-995 (1990).
- Y. Gao, G. Bai, K. L. Merkle, H. L. M. Chang and D. J. Lam., "MOCVD Growth and Structure of PbTiO₃ Thin Films," pp.235-240, in *Ferroelectric Thin Films*, Vol. 3, Ed. by Edward R. Myers, Bruce A. Tuttle, MRS Press, Pittsburgh (1993).
- Gibson, Q. J., J. A. Ruffner, J. J. McNally and G. Peterson, "Nd-YAG Laser Ablation of BaTiO₃ Films," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **191**, 19-24 (1990).
- R. Kalyanaraman, R. D. Vispute, S. Oktyabrsky, K. Dovidenko, K. Jagannadham and J. Narayan, "Influence of Oxygen Background Pressure on Crystalline Quality of SrTiO₃ Films Grown on MgO by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.* **71**(12), 22-25 (1997).
- Lin, W. J., Tseng, T. Y., Lin, S. P., Tu, S. L., Chang, H. and Yang, S. J., "Influence of Crystal Structure on the Fatigue Properties of Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O₃ Thin Films Prepared by Pulsed-laser Deposition Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(5), 1065-1072 (1997).
- W. L. Warren, B. A. Tuttle, R. W. Schwartz, W. F. Hammetter, D. C. Goodnow and J. A. Bullington, "Microstructural Evolution of Pb(Zr, Ti)O₃ Ceramic Using Electron Paramagnetic Resonance," pp.3-8. in *Ferroelectric Thin Films*, Vol. 3, Ed. by E. R. Myers, B. A. Tuttle, MRS Press, Pittsburgh (1993).
- O. Auciello and R. Ramcsh, "Laser-Ablation Deposition and Characterization of Ferroelectric Capacitors for Nonvolatile Memories," *MRS Bulletin*, **21**(6), 33-39 (1996).
- Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Film," John Wiley & Sons, Inc., 182-185 (1994).
- M. Y. Chern, A. Gupta, B. W. Hussey and T. M. Shaw, "Reflection High-energy Electron Diffraction Intensity Monitored Homoepitaxial Growth of SrTiO₃

- Buffer Layer by Pulsed Laser Deposition," *J. Vac. Sci. Tech.*, **11**(3), 637-641 (1993).
13. M. Hiratani, K. Imagawa and K. Takagi, "Orientation and Crystal Structure of SrTiO₃ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(1), 254-260 (1995).
 14. Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Film," John Wiley & Sons, Inc., 188 (1994).
 15. Pinto, R., S. P. Pai and C. P. D'Souza, "Optimization of KrF Laser Ablation Parameters for In-situ Growth of Y₁Ba₂Cu₃O_{7.8} Thin Films," *Physica*, C196, 264-270 (1992).
 16. E. J. Tarsa, E. A. Hachfeld, F. T. Quinlan, J. S. Speck and M. Eddy, "Growth-related Stress and Surface Morphology in Homoepitaxial SrTiO₃ Films," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(4), 490-492 (1996).
 17. S. Ohya, J. Y. Ahn and S. C. Choi, "Preparation of SrTiO₃ Thin Films by Pulsed Laser Deposition," *Jpn. J. Vac. Sci.*, **40**, 674-677 (1997).
 18. Douglas B. Chrisey and Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Film," John Wiley & Sons, Inc., 186-187 (1994).