

## RuO<sub>2</sub> 및 Pt 기판에서 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 화학기상 증착특성에 관한 연구

정수옥 · 이원종  
한국과학기술원 재료공학과

### Deposition Characteristics of Lead Titanate Films on RuO<sub>2</sub> and Pt Substrates Fabricated by Chemical Vapor Deposition

Su-Ock Chung and Won-Jong Lee

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

(2000년 1월 31일 받음, 2000년 3월 15일 최종수정본 받음)

**초 록** 전자사이클로트론공명-플라즈마 화학기상증착법으로 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 증착하였다. RuO<sub>2</sub> 기판과 Pt 기판 위에 금속유기화합물 원료기체 유량 및 증착온도에 따라서 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 증착특성을 연구하였다. RuO<sub>2</sub> 기판 위에서는 Pt 기판에 비하여 Pb-oxide 분자의 잔류시간이 상대적으로 크고, 페로브스카이트 핵생성 밀도는 상대적으로 작으며, 단일한 페로브스카이트 상의 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 얻을 수 있는 공정범위가 Pt 기판보다 좁았다. PbTiO<sub>3</sub> 박막 증착 전 Ti-oxide 씨앗층을 도입함으로써 RuO<sub>2</sub> 기판에서도 페로브스카이트 핵생성 밀도를 증가시켜 단일한 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있는 공정범위가 확장되었다. PbTiO<sub>3</sub>에서 Ti 성분을 Zr으로 일부 대체시킨 Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 박막의 경우에도 Ti-oxide 씨앗층을 도입함으로써 넓은 공정범위에서 단일한 페로브스카이트 PZT 박막을 RuO<sub>2</sub> 기판 위에서도 제조할 수 있었다.

**Abstract** PbTiO<sub>3</sub> films were fabricated by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition (ECR-PECVD). Deposition characteristics of PbTiO<sub>3</sub> films on RuO<sub>2</sub> and Pt substrates were investigated with varying the flow rate of metalorganic source and substrate temperature. The residence time of Pb-oxide molecules is much longer on RuO<sub>2</sub> than on Pt substrate, while the perovskite nucleation is more difficult on RuO<sub>2</sub> than on Pt substrate. Therefore, the process conditions to obtain the single perovskite PbTiO<sub>3</sub> phase are more restricted on RuO<sub>2</sub> than on Pt substrates. An introduction of Ti-oxide seed layer increases perovskite nucleation density and thus enlarges the process window to obtain the single perovskite phase. The introduction of Ti-oxide seed layer make the PZT film that Ti components of PbTiO<sub>3</sub> are partially substituted with Zr atoms have single perovskite phase for the wide range of Zr/(Zr+Ti) concentration ratios.

**Key words** : lead titanate, PZT, CVD, RuO<sub>2</sub>, seed layer

### 1. 서 론

강유전체 물질은 비휘발성 특성을 이용한 강유전체 메모리(FRAM, ferroelectric random access memory), 압전특성을 이용한 마이크로 액츄에이터 및 SAW (surface acoustic wave) 소자, 초전특성을 이용한 초전센서 등 무한한 응용가능성을 가지고 있다.<sup>1,2)</sup> 강유전체 물질 중에서 PbTiO<sub>3</sub>(이하 PT), Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(이하 PZT)과 같은 Pb계 강유전체 박막은 높은 상전이 온도, 상온에서 큰 잔류분극량, 그리고 잘 알려진 많은 기본정보 등의 장점들 때문에 많은 관심을 받아 왔다. Pb계 강유전체 박막은 솔-젤(sol-gel), 스퍼터링, 그리고 다양한 화학기상증착법(CVD, chemical vapor deposition) 등으로 제조되고 있다.<sup>3)</sup> 최근 들어 강유전체 메모리의 집적도가 점차 높아짐에 따라 임체적인 capacitor를 구현하기 위해서는 Pb계 강유전체 박막을 피복성이 우수한 화학기상증착법으로 제조해야 하는 필요성이 더욱 커지고 있다. 본 연구에서는 기존의 rf 플라즈

마에 비하여 수십 배 이상 큰 이온화 효율을 가진 전자사이클로트론공명 플라즈마를 사용하는 화학기상증착법(ECR-PECVD, electron cyclotron resonance plasma enhanced CVD)을 사용하여 PT 박막을 제조하였다. ECR-PECVD법은 마이크로파와 자기장의 상호작용에 의해 고밀도 플라즈마를 발생시켜 원료기체를 효과적으로 분해하여 화학반응을 촉진하는 방법이다. 이온화 효율이 매우 높은 ECR 플라즈마에 의하여 금속유기화합물 원료기체와 산소를 효율적으로 분해함으로써 저온증착이 가능하였으며, 공정압력을 1mTorr 정도로 낮출 수 있으므로 반응기체 상호간의 기상반응을 억제할 수 있었다.<sup>4,5)</sup>

PT 박막이 강유전성을 나타내는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖기 위해서는 증착된 박막이 화학양론비를 가지는 것이 필수적이므로(즉, Pb/Ti=1), 박막의 조성조절이 매우 중요하다. 한편, PT의 구성물질 중에서 Pb 성분은 기판온도와 기판물질에 매우 민감한 증착 특성을 보이므로, Pb 성분의 조성조절이 특히 중요하다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 ECR-PECVD를 이용하여 원료기체 유량, 기판온도에 따른 PT 박막의 증착특성을 비교하였다. 박막 증착을 위한 기판으로서 Pt 기판 및 RuO<sub>2</sub> 기판을 사용하였다. 현재까지는 Pb계 강유전체 박막의 증착에 페로브스카이트 핵생성 및 누설전류 특성에 유리한 Pt 기판이 주로 사용되어 왔다. 그러나, Pt 기판을 사용하는 경우 주기적인 신호에 의하여 Pb계 강유전체 박막의 잔류분극량이 감소되는 피로현상이 심각하게 발생된다. Pt 기판 대신에 산화물 전극인 RuO<sub>2</sub> 기판을 사용하면 이러한 피로현상을 억제할 수 있지만, Pt 기판에 성장시킨 박막에 비하여 미세구조 및 전기적 특성이 열화되는 결과가 나타났다.<sup>7,8)</sup> 본 연구에서는 RuO<sub>2</sub> 기판에서 PT 박막의 페로브스카이트 핵생성을 촉진하기 위하여 매우 얇은 Ti-oxide 씨앗층을 도입하였다.<sup>9)</sup>

## 2. 실험방법

그림 1은 PT 박막증착을 위한 ECR-PECVD 장비의 개략도이다. 본 증착 장비는 플라즈마 발생부, 반응 챔버, 금속유기화합물 원료기체 공급 시스템, 그리고 진공 유지 장치로 구성되어 있다. 박막의 기판온도는 열전대가 달려있는 웨이퍼 (SensArray Co., model P/N 150A) 로 측정하였다. PT 박막의 화학기상증착을 위한 원료 물질로는 금속유기화합물 원료기체인 bis dipivaloylmethano lead [Pb(DPM)<sub>2</sub>, Pb(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], titanium iso-propoxide [TiIP, Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] 와 산소를 사용하였다. 본 연구에서 언급되는 MO source의 유량은 Ar 수송가스 유량이 아니며, 실제 MO source의 유량 자체를 나타낸다. Ar 수송가스의 유량 및 bubbler의 온도(즉 MO source의 평형 증기압)를 일정하게 유지하면서 가스 이송관의 conductance를 metering valve로 조절하여 MO source 유량을 직접 조절하였다. 본 ECR 시스템에서는 수소 가스 유량과 MO source의 유량이 매우 적어서 MO source가 bubbler 내에서 충분히 평형증기압을 유지하고 있으므로, MO source의 평형증기압과 가스관의 conductance로부터 MO source 유량을 알아낼 수 있다. 기판(하부전극)은 Pt(200nm)/Ti(30nm)/SiO<sub>2</sub>/Si (이하 Pt 기판) 과 RuO<sub>2</sub>(200nm)/SiO<sub>2</sub>/Si (이하 RuO<sub>2</sub> 기판) 를 사용하였다. Pt 기판은 (100)Si 웨이퍼에 습식산화법을 이용하여 200nm의 SiO<sub>2</sub>를 형성하고, 그 위에 Ti와 Pt 박막을 dc 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 각각 200℃와 400℃에서 증착하여 제조하였다. RuO<sub>2</sub> 박막은 dc 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 300℃에서 증착하였다. 그밖에 본 연구에서 사용된 PT 박막 증착조건은 표 1에 나타내었다.

증착된 박막의 결정구조는 X선 회절분석기(XRD, X-ray diffractometer, Rigaku Co.)를 사용하여 분석하였다. X선 회절패턴은 Cu K<sub>α1</sub>(λ=1.5402 Å)을 사용하여 Bragg-Brentano(θ-2θ) 법으로 구하였다. PT 박막의 양이온 조성비 (Pb/Ti)는 파장분산분석기(WDS, wavelength dispersive spectroscopy)로 분석하였다. 박막의 두께 영향을 최소화하기 위하여 입사 전자빔 에너지를 8keV

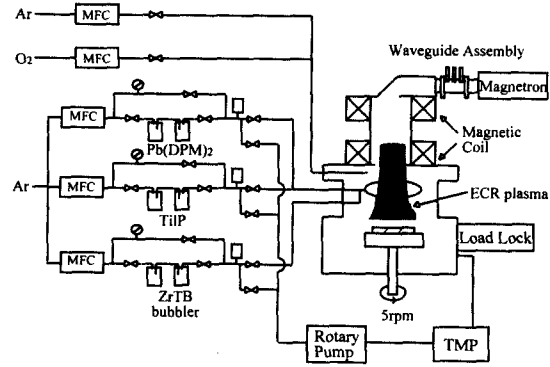


Fig. 1. Schematic diagram of ECR PECVD system.

Table 1. Deposition conditions of PT films deposited by ECR-PECVD

| Substrate             | Pt(200nm)/Ti(30nm)/SiO <sub>2</sub> /Si<br>RuO <sub>2</sub> (200nm)/SiO <sub>2</sub> /Si |
|-----------------------|--|
| Substrate Temperature | 390℃ ~ 470℃  |
| Sources               |  |
| O <sub>2</sub>        | 30 sccm  |
| Pb(DPM) <sub>2</sub>  | 0.13~0.28 sccm   |
| TiIP                  | 0.15 sccm  |
| Carrier Ar            | 11 sccm  |
| Process Pressure      | 2 mTorr  |
| Microwave Power       | 520 Watt   |
| Deposition Time       | 30 min   |

를 사용하였고, 입사빔은 시편에 수직인 방향에 대해 30° 기울여서 입사하였다. 박막의 조성분석을 위하여 O K<sub>α1</sub>(0.525keV), Pb M<sub>α1</sub>(2.346keV), Ti K<sub>α1</sub>(4.511keV) 특성 X선을 검출하였다. PT 박막을 파장분산분석기로 분석할 경우 Ti의 특성 X선 발생깊이가 Pb에 비하여 작기 때문에, 만약 박막두께가 Pb의 X선 발생깊이보다 작다면 박막내 Ti 농도는 과장되어 나타난다. 따라서, 파장분산분석기로 분석된 박막조성은 박막두께에 따라 적절한 조성보정이 필요하게 된다. 선행된 연구<sup>10)</sup>에서 이론적으로 박막두께에 따라 각 원소들의 조성보정을 위한 환산인자를 구하였고, 본 연구에서는 이 환산인자들을 사용하여 박막의 실제조성을 구하였다. Pt 및 RuO<sub>2</sub> 기판 위에 증착된 PT 박막의 두께와 표면형상은 α-step과 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)으로 각각 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량에 따른 PT 박막의 증착 특성

페로브스카이트 구조와 안정된 전기적 특성을 가지는 PT 박막을 제조하기 위해서는 박막내의 양이온들간의 화학양론비(Pb/Ti=1)를 맞추는 것이 가장 기본적인 선결조건이다. PT 박막의 저압 화학기상증착에서는 각 기판 위에서 Pb 및 Ti 원료기체들이 산소와 반응하여 Pb-oxide 분자 및 Ti-oxide 분자를 생성하고 이들 분자들간의 화학반응으로 PT 박막이 형성된다. PT 박막 증착에 관여되는 단

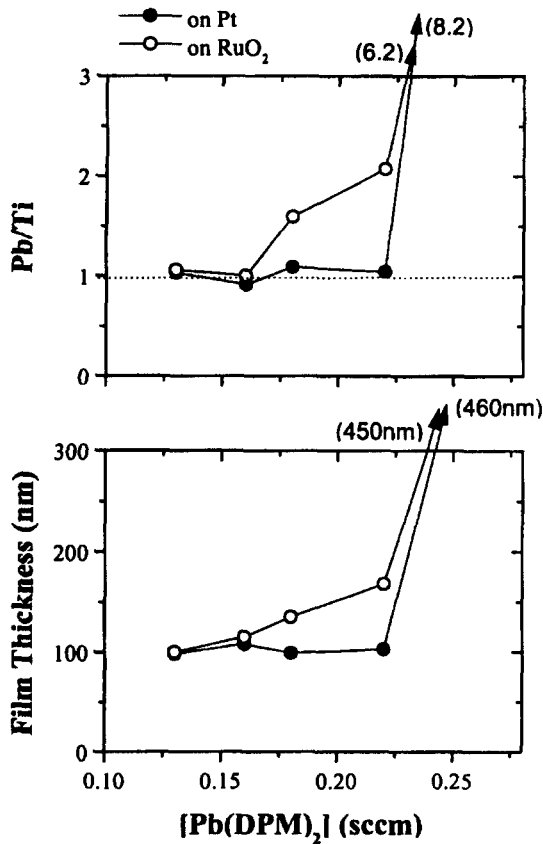


Fig. 2. Cation concentration ratio (Pb/Ti) and thickness of PT films deposited with various Pb(DPM)<sub>2</sub> flow rates on Pt and RuO<sub>2</sub> substrates. Substrate temperature: 450 °C, [TiIP]: 0.15sccm.

일 산화물 (single oxide) 중에서 기판온도 및 기판물질에 의존성이 가장 큰 것이 Pb-oxide이다. 따라서, Pt 기판과 RuO<sub>2</sub> 기판 위에서 PT 박막의 증착 특성을 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량 ([Pb(DPM)<sub>2</sub>])에 따라 비교해 보았다. 기판온도 450 °C에서 TiIP 유량 ([TiIP])은 0.15sccm으로 고정하였고, Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량을 0.13~0.28sccm 범위에서 변화시켰다.

그림 2는 각 기판에서 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량에 따른 박막의 양이온 조성비와 증착박막 두께를 보여주고 있다. Pt 기판에서는 [Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.22 sccm까지 Pb/Ti 조성비가 거의 1을 유지하고 있으며, 증착박막의 두께도 100nm 내외로 일정한 수준을 유지하고 있다. 하지만, Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 가장 많은 0.28sccm에서는 Pb/Ti 조성비가 8.2로서 화학양론비에서 크게 벗어나 있고, 같은 시간동안 증착시킨 박막의 두께도 460nm로 급격히 증가하였다. RuO<sub>2</sub> 기판 위에서는 PT 박막의 증착거동이 Pt 기판 위에서와 상당히 다르다. Pt 조성비는 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 적은 0.13과 0.16sccm에서만 페로브스카이트 화학양론비를 보이며, Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 그 이상으로 증가하는 경우에는 Pb/Ti 조성비가 급격히 증가되고, 박막의 증착속도도 점차 증가된다.

여러 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량 조건에서 증착된 PT 박막의 X선 회절패턴이 그림 3(a)에 나타나 있다. Pt 기판의 경우

[Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.28sccm에서만 PbO<sub>x</sub> 피크가 발견되고 있으며, 나머지 경우에는 모두 단일한 페로브스카이트 상이 얻어졌다. RuO<sub>2</sub> 기판의 경우에는 Pt 기판에 비해 단일한 페로브스카이트 구조의 박막이 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 상대적으로 작은 범위에서만 얻어지는 것으로 나타났다. WDS에 의한 조성분석 결과와 일치하게, RuO<sub>2</sub> 기판 위에서는 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 0.13, 0.16sccm에서만 단일한 페로브스카이트 박막이 얻어졌으며, 그 이상에서는 PbO<sub>x</sub> 상이 페로브스카이트 상과 함께 존재하고 있음을 알 수 있다. RuO<sub>2</sub> 기판에 증착된 PT 박막은 Pt 기판에 비해 전반적으로 X선 회절피크 강도가 낮으며, (101) 회절피크가 가장 크게 나타나고 있다. 그림 3(b)은 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량 변화에 따라 증착된 박막의 표면형상을 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰한 결과이다. WDS에 의한 조성분석 및 X선 회절패턴 결과에서 페로브스카이트 화학양론비와 단일 페로브스카이트 상을 나타내었던 PT 박막들은 (즉, Pt 기판 위에서 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 0.13~0.22sccm, RuO<sub>2</sub> 기판에서 0.13~0.16sccm 범위에서 증착되었던 PT 박막들은) 결정립이 치밀하고 박막표면이 평탄하다. 하지만, 그 외의 박막들은 조대한 PbO<sub>x</sub> 결정립이 관찰되고 있다.

본 연구에서는 Pt 기판의 경우 0.22sccm까지, RuO<sub>2</sub> 기판의 경우 0.16sccm까지는 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량에 관계없이 단일한 페로브스카이트 구조와 조성을 가진 PT 박막이 일정한 두께로 증착되었다. 페로브스카이트 상형성을 위해 유입되는 Pb 성분의 양은 기판온도나 기판물질의 종류에 따라 크게 변화된다. 우선 기판온도 증가에 따라 Pb 성분(특히, Pb-oxide)의 휘발성이 크게 증가되는데, 선행된 연구 결과<sup>11)</sup>에서 Pt 기판의 경우 420 °C 이상에서는 Pb-oxide가 단독으로 증착되지 못하며, Ti-oxide와 같은 다른 성분들의 도움으로 페로브스카이트 핵생성에 참여하는 것으로 나타났다. 그리고, 기판온도에 따른 Pb-oxide 휘발성 증가 정도는 기판물질에 따라 다른 것으로 나타났다. 만약 주어진 기판에서 Pb-oxide가 단독으로 증착될 수 없는 고온에서 Pb(DPM)<sub>2</sub>가 과량으로 공급된다면, 기판에 존재하는 Ti-oxide에 의하여 페로브스카이트 상형성에 필요한 정도 만큼 Pb 성분이 유입되고 나머지 과잉분은 휘발되어 배출되는 것으로 판단된다. 하지만, 충분히 높은 기판온도에서도 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 어느 한계 이상으로 지나치게 과잉되게 공급되면, 에너지적으로 불안정한 PbO<sub>x</sub> 상이 형성될 수 있는 것을 선행된 연구에서 확인하였다. 이러한 Pb-oxide 상을 포함하는 PT 박막은 박막두께와 Pb/Ti 조성비가 단일한 페로브스카이트 박막에 비하여 급격하게 증가한다. 본 연구의 450 °C에서 RuO<sub>2</sub> 기판에서는 Pt 기판에 비하여 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 작은 경우부터 PbO<sub>x</sub> 상이 관찰되기 시작하는 것으로 보아, RuO<sub>2</sub> 기판에서는 Pt 기판에 비하여 Pb-oxide의 휘발정도가 작은, 즉 Pb-oxide의 잔류 시간 (residence time)이 더 긴 것으로 볼 수 있다.

### 3.2. 기판온도에 따른 PT 박막의 증착 특성

Pb(DPM)<sub>2</sub> 및 TiIP 유량을 고정하고 기판온도를 변화시켜가며, PT 박막의 증착특성을 고찰하였다. TiIP 유량

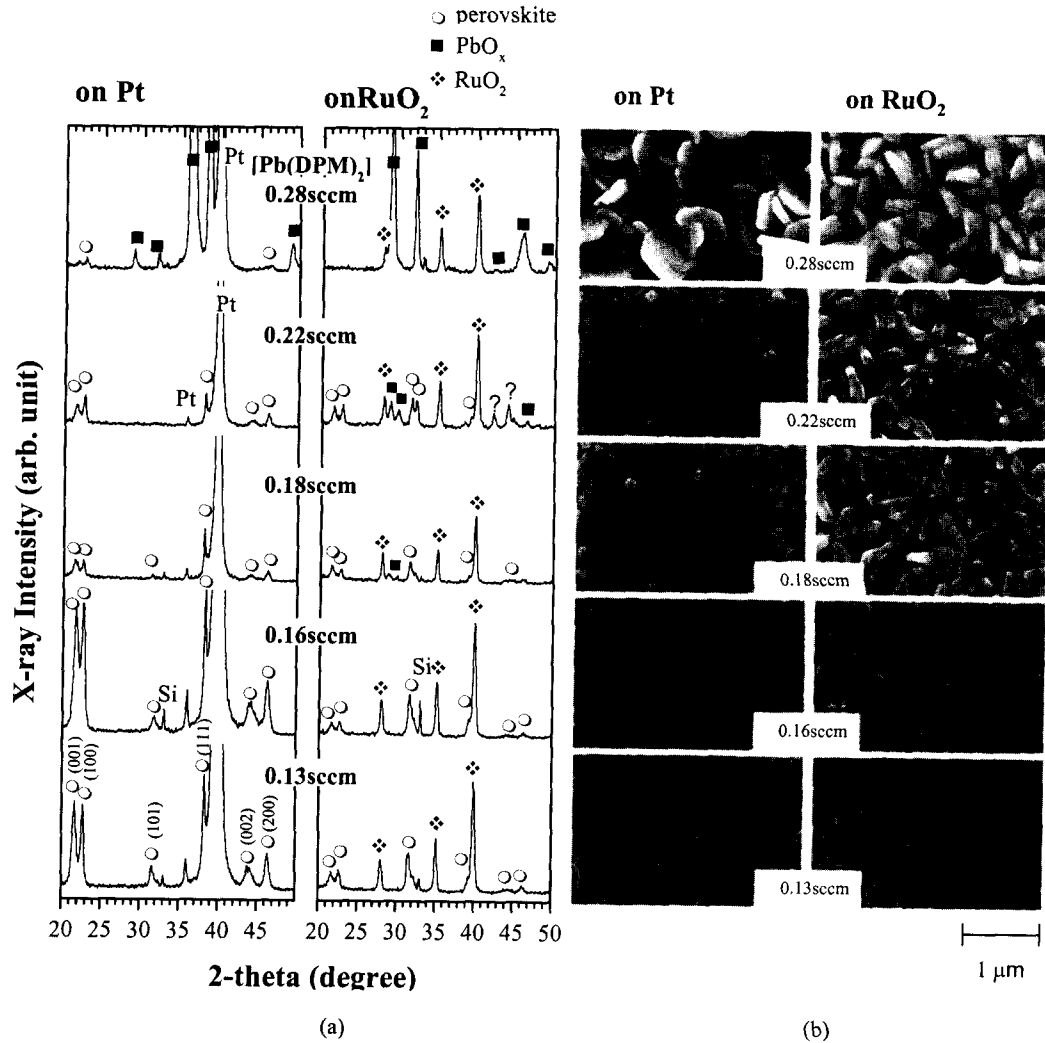


Fig. 3. (a) XRD patterns and (b) SEM morphologies of the PT films deposited with various Pb(DPM)<sub>2</sub> flow rates on Pt and RuO<sub>2</sub> substrates. Substrate temperature: 450 °C; [TiIP]: 0.15sccm.

은 0.15sccm으로 앞 절과 동일한 조건이었고, Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량은 0.18sccm으로서 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량 변화 실험 결과 RuO<sub>2</sub> 기판에서는 박막내 Pb 성분이 페로브스카이트 화학양론비에 비하여 다소 과잉되게 포함되었던 조건이다. 기판 온도는 470 °C부터 390 °C까지 변화시켰다. 다른 조건들은 표 1과 동일하다.

그림 4는 [Pb(DPM)<sub>2</sub>] = 0.18sccm, [TiIP] = 0.15sccm 에서 기판온도에 따른 박막의 Pb/Ti 조성비와 증착두께를 표시한 것이다. Pt 기판에서는 470 °C부터 420 °C까지는 페로브스카이트 화학양론비를 만족시키고 있으며, 박막두께도 일정함을 알 수 있다. 390 °C의 저온에서는 박막의 Pb/Ti 조성비가 2.6으로서 페로브스카이트 화학양론비보다 상당히 벗어났고 박막두께도 증가하였다. RuO<sub>2</sub> 기판에서는 기판온도 470 °C에서는 박막의 조성이 화학양론비를 거의 만족하였으나, 445 °C 이하에서는 박막의 조성이 페로브스카이트 화학양론비보다 매우 컸고, 기판온도 감소에 따라 박막의 두께도 크게 증가하고 있다.

그림 5(a)는 기판온도 변화에 따른 PT 박막의 X선 회절패턴을 나타낸다. Pt 기판에서는 420 °C 이상의 온도에

서는 단일한 페로브스카이트 박막이 얻어졌으며, 390 °C에서는 증착박막이 페로브스카이트와 PbO<sub>x</sub> 상의 혼합상으로 되어 있다. RuO<sub>2</sub> 기판에서는 470 °C에서만 단일한 페로브스카이트 상이 나타났으며, 그 보다 낮은 온도에서는 PbO<sub>x</sub> 상이 나타났다. 앞 절에서 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량이 0.16sccm 이하인 경우에는 기판온도 450 °C에서도 단일한 페로브스카이트 박막이 형성되는 것으로 보아 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량을 적절히 감소시키면 보다 낮은 온도에서도 RuO<sub>2</sub> 기판 위에서 페로브스카이트 PT 박막 형성이 가능함을 알 수 있다. 그림 5(b)는 기판온도에 따른 PT 박막의 주사전자현미경 표면형상을 나타낸다. Pt 기판에서는 비교적 기판온도가 낮았던 420 °C 박막까지 평탄하고, 치밀한 표면을 관찰할 수 있으며, 390 °C 박막만이 거친 형상을 보이고 있다. RuO<sub>2</sub> 기판에서는 470 °C 박막은 Pt 기판의 박막과 큰 차이 없이 평탄하고 치밀한 표면을 보이고 있다. 그러나, 445 °C 박막은 평탄한 PT 페로브스카이트 기지에 PbO<sub>x</sub> 결정립들이 섞인 형상을 하고 있으며, 390 °C, 420 °C 박막은 조대한 PbO<sub>x</sub> 결정립들이 관찰된다.

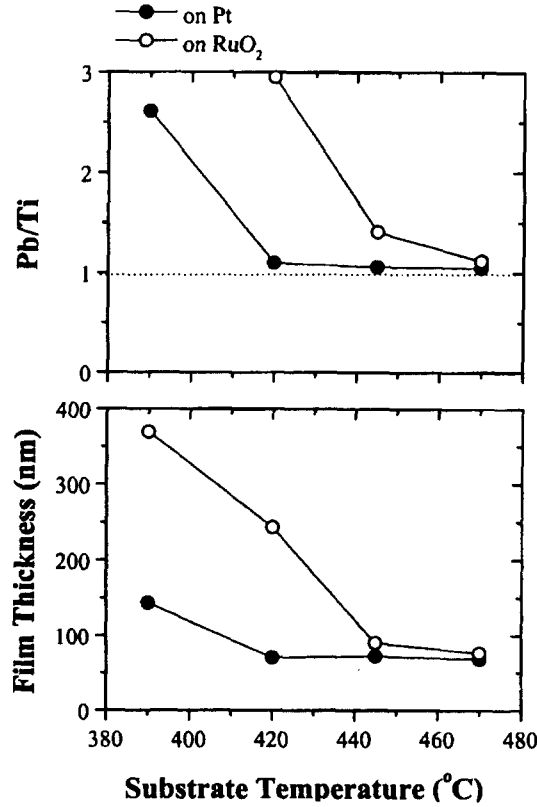


Fig. 4. Cation concentration ratio (Pb/Ti) and thickness of the PT films deposited with various substrate temperatures on Pt and RuO<sub>2</sub> substrates. [Pb(DPM)<sub>2</sub>]: 0.18 sccm; [TiIP]: 0.15 sccm.

3.3. Ti-oxide 씨앗층 도입에 따른 PT 박막 증착 특성

앞 절에서 보듯이 각 기관에서 PbO<sub>x</sub> 형성을 억제하기 위해서는 Pb(DPM)<sub>2</sub>를 적절한 유량 이하로 공급하여야 함을 알 수 있었다. Pt 기관에서는 고온에서 Pb-oxide 분자의 잔류시간이 짧기 때문에 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량을 감소시킬 경우 증착초기 Pb 성분 유입량이 줄어서 페로브스카이트 핵생성에 어려움이 있다. 하지만, Pt 층 밑에 접합층으로서 Ti 층을 가지고 있는 경우 Ti 접합층의 Ti 원자들이 Pt 층 제조 과정과 PT 박막의 증착 전 기관의 온도상승과정에서 Pt 층의 결정립계를 통해 Pt 기관 표면으로 확산해 나와 TiO<sub>x</sub>로 된다. 이 TiO<sub>x</sub>가 Pb-oxide 분자와 결합되어 페로브스카이트 핵생성에 기여할 수 있다.<sup>12)</sup> 반면에 RuO<sub>2</sub> 기관은 이러한 효과를 기대할 수 없어서 Pt 기관에 비하여 페로브스카이트 핵생성에 불리하다. 결국, RuO<sub>2</sub> 기관에서는 Pt 기관에 비하여 Pb 공급이 과잉된 경우 PbO<sub>x</sub> 상을 포함하기 쉬우며, Pb 공급이 부족한 경우에는 Pb 성분이 결핍된 파이로클로르 상이 형성되기 쉽기 때문에, RuO<sub>2</sub> 기관에서 단일한 페로브스카이트 구조와 화학양론비 조성을 만족하는 PT 박막을 위한 공정범위가 Pt 기관에 비하여 작다고 생각된다. 따라서, RuO<sub>2</sub> 기관에서 페로브스카이트 핵생성을 촉진하기 위하여 Ti-oxide 씨앗층을 도입하였다.

Ti-oxide 씨앗층 유무에 따라 PT 박막을 제조하였다. 기관온도 450 °C, [TiIP]=0.15 sccm으로 고정하였고, Pb

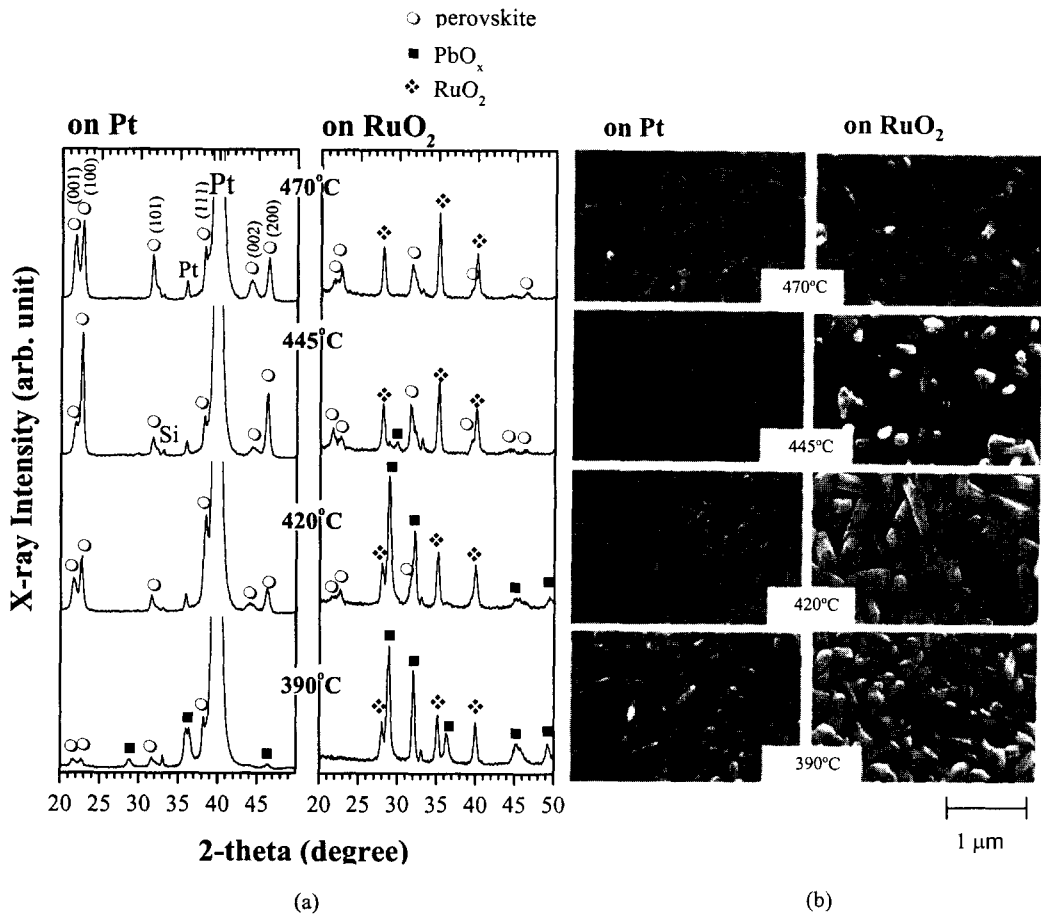


Fig. 5. (a) XRD patterns and (b) SEM morphologies of the PT films deposited with the substrate temperature on Pt and RuO<sub>2</sub> substrates. [Pb(DPM)<sub>2</sub>]: 0.18sccm, [TiIP]: 0.15sccm.

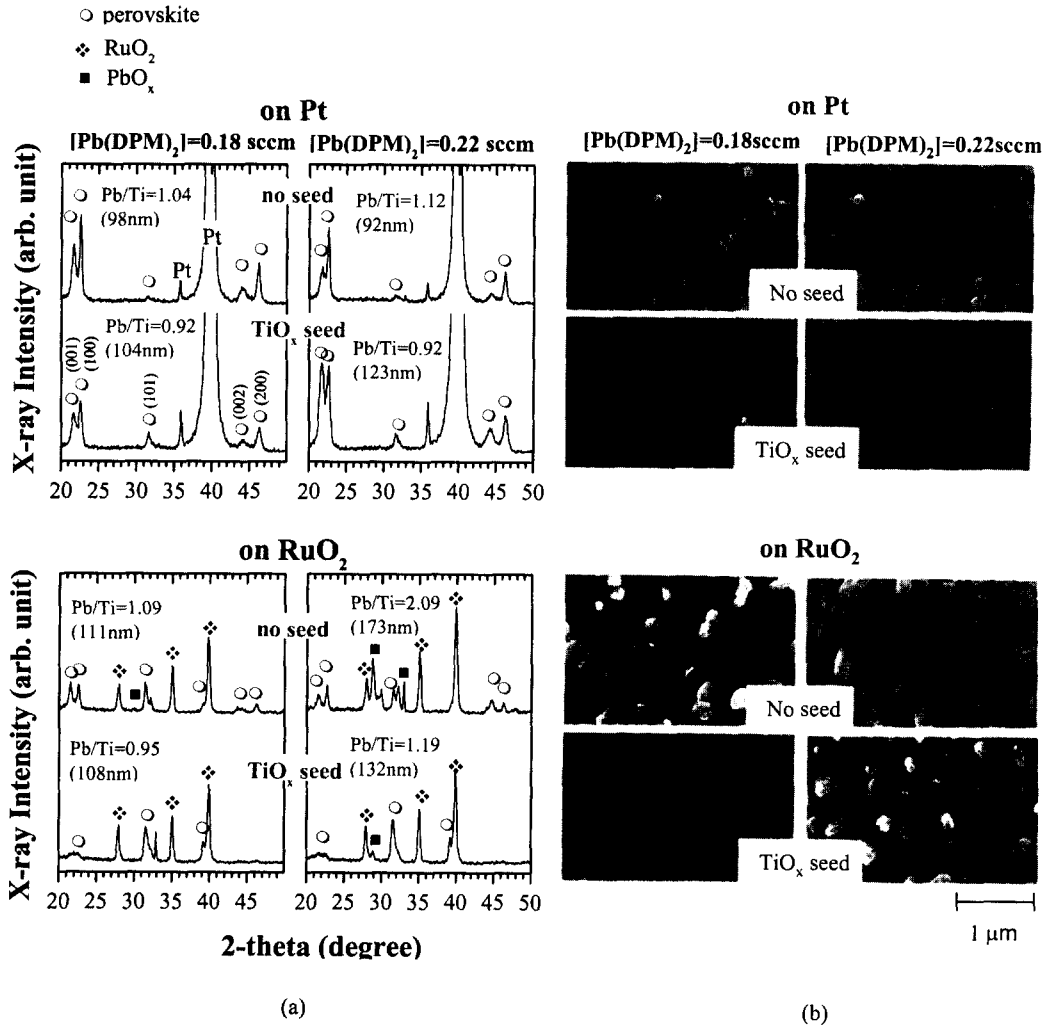


Fig. 6. (a) XRD patterns and (b) SEM morphologies of the PT films deposited on Pt and RuO<sub>2</sub> substrates with and without Ti-oxide seed layer. Substrate temperature: 450°C; [Pb(DPM)<sub>2</sub>]: 0.18 and 0.22 sccm; [TiIP]: 0.15 sccm

(DPM)<sub>2</sub> 유량은 0.18, 0.22sccm 두 조건으로 하였다. 산소 플라즈마 하에서 TiIP 금속유기화합물 원료기체를 3분 동안 먼저 chamber로 유입시켜, 기판에 평균두께 약 12nm의 Ti-oxide 씨앗층을 형성시켰으며, 이후 Pb(DPM)<sub>2</sub> 원료기체를 유입하여 PT 박막을 증착하였다. 그림 6(a)은 Ti-oxide 씨앗층 유무에 따른 PT 박막의 X선 회절패턴, 박막조성, 박막두께를 보여주고 있으며, 그림 6(b)은 Ti-oxide 씨앗층 유무에 따른 PT 박막의 SEM 표면형상 변화를 보여준다. Pt 기판에서는 두 가지 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량에서 Ti-oxide 씨앗층 유무에 상관없이 모두 단일한 페로브스카이트 상이 얻어졌다. Ti-oxide 씨앗층에 의하여 페로브스카이트 핵생성 밀도가 증가되어 결정립 크기가 작아지고, 박막의 (100), (001) 우선 배향성 정도가 감소하였다. 두 가지 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량에서 모두 Ti-oxide 씨앗층에 의하여 WDS로 분석된 박막의 Pb/Ti 조성비는 감소하였으며, 박막의 두께는 약간 증가하는 것으로 나타났다. Ti-oxide 씨앗층에 의하여 Pb/Ti 조성비가 감소한 것은 초기 증착된 Ti-oxide 씨앗층의 Ti 성분이 박막전체의

평균 Pb/Ti 조성비에 영향을 주었기 때문으로 생각된다. SEM 표면형상의 관찰에서 Pt 기판에서는 Ti-oxide 씨앗층에 의하여 PT 결정립들이 더욱 치밀해지고 박막표면도 더욱 평탄해짐을 볼 수 있다.

RuO<sub>2</sub> 기판에서는 Ti-oxide 씨앗층이 없는 경우 [Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.18sccm 박막은 PbO, 회절피크가 미약하게 나타나며, [Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.22sccm 박막은 뚜렷한 PbO, 회절피크를 볼 수 있다. Ti-oxide 씨앗층에 의해 [Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.18sccm 박막은 PbO, 회절피크가 완전히 소멸되었으며, [Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.22sccm 박막은 PbO, 회절피크가 완전히 소멸되지는 않았지만, 크게 감소된 것을 볼 수 있다. 두 경우 모두 Ti-oxide 씨앗층에 의하여 PbO, 상형성이 억제되어 RuO<sub>2</sub> 기판 위에 증착된 PT 박막의 Pb/Ti 조성비와 박막두께가 크게 감소하는 경향을 보이고 있다. 이처럼 Ti-oxide 씨앗층에 의해 PbO, 상이 나타나지 않는 것은, Ti-oxide 씨앗층에 의하여 PT 페로브스카이트 핵생성이 촉진되어 Pb-oxide 분자들이 PbO, 상보다 페로브스카이트 상으로 성장하려는 경향이 커졌기 때문이다. 한

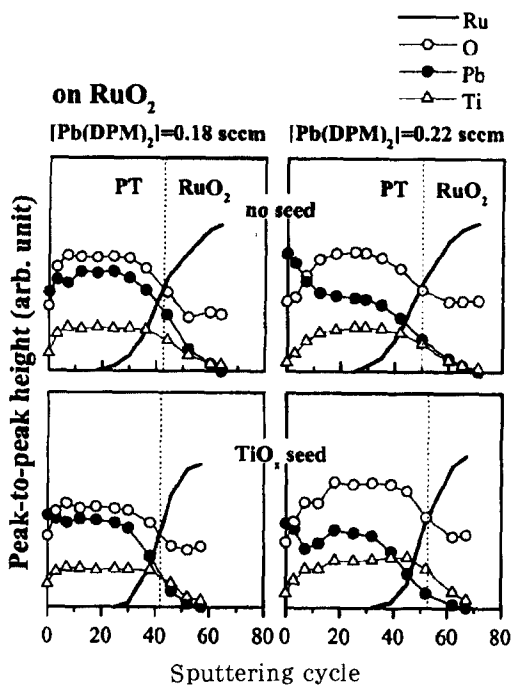


Fig. 7. AES depth profiles of the PT films deposited on RuO<sub>2</sub> substrate with and without Ti-oxide seed layer. Substrate temperature: 450 °C; [Pb(DPM)<sub>2</sub>]: 0.18 and 0.22 sccm; [TiIP]: 0.15sccm.

편, Pt 기판의 경우와 유사하게 Ti-oxide 씨앗층에 의해 페로브스카이트 (100) 회절피크 강도가 감소하고 있으며, (101) 회절피크는 크게 증가되었다. SEM 표면 형상 관찰에서 Ti-oxide 씨앗층에 의하여 박막의 표면형상이 크게 변화되는 것을 볼 수 있다. X선 회절패턴 상으로 PbO<sub>x</sub> 회절피크가 작게 나타났던 [Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.18sccm 박막은 Ti-oxide 씨앗층 없는 경우 박막 표면이 거칠었고 PbO<sub>x</sub> 결정립이 많이 관찰되었으나, Ti-oxide 씨앗층에 의하여 박막 표면 형상이 크게 개선되었고 PbO<sub>x</sub> 결정립도 나타나지 않았다. [Pb(DPM)<sub>2</sub>]=0.22sccm 박막은 Ti-oxide 씨앗층을 도입하여도 박막 내에 PbO<sub>x</sub> 결정립이 여전히 발견되고 있으나, 그 양이 Ti-oxide 씨앗층이 없는 경우보다 상당히 감소하였다.

Ti-oxide 씨앗층이 계면상태에 어떠한 영향을 주었는지 조사한 AES (Auger electron spectroscopy) 조성 깊이-분포가 그림 7에 나타내었다. Ti-oxide 씨앗층에 의하여 PT 박막의 성분과 RuO<sub>2</sub> 기판의 성분 사이의 상호확산이 상당히 억제되는 것을 볼 수 있다. 이는 특히 Ru 성분 분포에서 명확히 알 수 있다. RuO<sub>2</sub> 기판에 증착된 Pb계 강유전체 박막에 있어서, Pb계 강유전체 박막과 기판과의 계면에서 Pb와 Ru의 상호확산으로 인해 형성된 Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> 상이 Pb계 강유전체 박막의 누설전류 증가의 원인 중 하나로 지적되고 있다.<sup>8)</sup> 본 연구결과에서도 AES 조성 깊이-분포

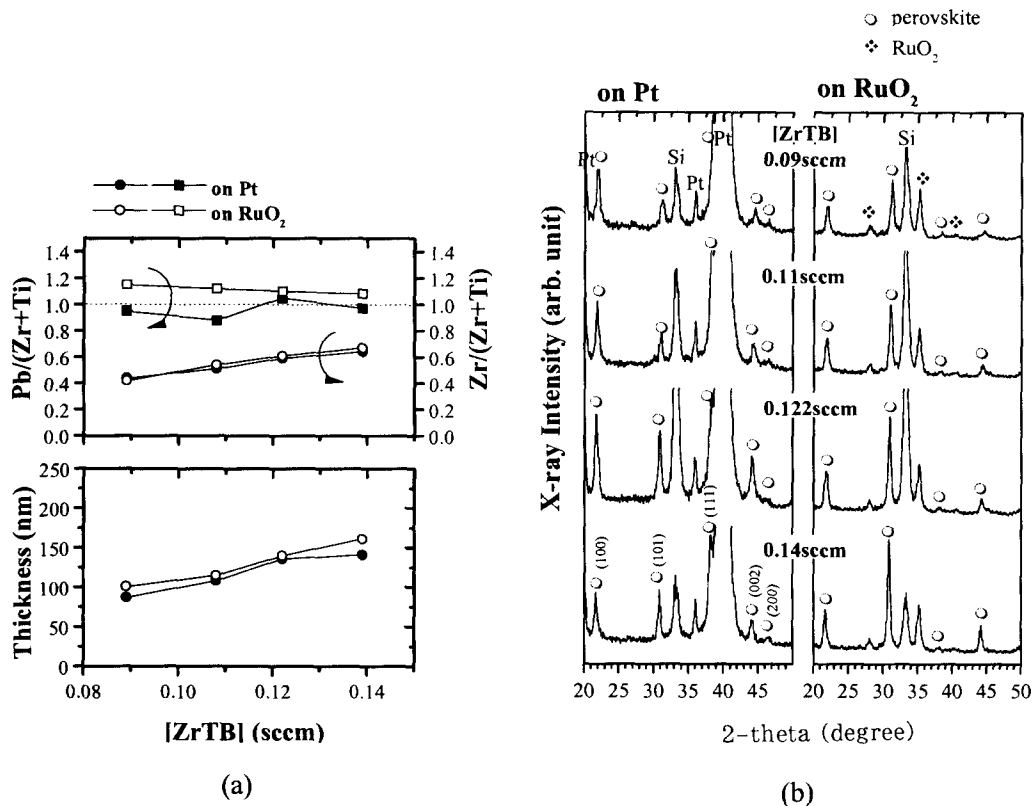


Fig. 8. (a) Cation concentration ratios and thickness and (b) XRD patterns of the PZT films deposited with various ZrTB flow rates on Pt and RuO<sub>2</sub> substrates. Substrate temperature: 450°C; [Pb(DPM)<sub>2</sub>]: 0.22sccm; [TiIP]: 0.15sccm. 4nm thick-Ti oxide seed layer was introduced prior to the deposition of PZT films.

에서 Pb와 Ru의 상호확산이 있는 것으로 보이는데, Ti-oxide 씨앗층에 의하여 이러한 상호확산이 상당히 억제될 수 있기 때문에 Pb계 강유전체 박막의 전기적 특성 향상에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

PT의 B-site 원소인 Ti 대신 Zr을 부분적으로 치환시킨 PZT 박막은 PT 박막에 비해 일반적으로 보다 우수한 전기적 특성을 나타낸다.<sup>13)</sup> 그러나, Zr 성분은 Pb 성분의 박막내 함유를 방해하여 단일한 페로브스카이트 상의 PZT 형성을 어렵게 한다고 보고되고 있다.<sup>11)</sup> 본 연구에서는 앞서 PT 박막의 경우와 마찬가지로 Ti-oxide 씨앗층을 도입함으로써 단일한 페로브스카이트 PZT 박막을 RuO<sub>2</sub> 기판 위에서도 제조할 수 있음을 조사하였다. PZT 박막은 Pb(DPM)<sub>2</sub>, TiIP 외에 ZrTB (zirconium t-butoxide, Zr(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>)를 추가로 산소 ECR 플라즈마의 증착 체임버에 유입함으로써 제조하였다.

그림 8(a)은 ZrTB 유량 변화에 따른 PZT 박막의 조성비 [Pb/(Zr+Ti), Zr/(Zr+Ti)], 박막두께를 나타낸다. 기판온도 450 °C, [TiIP] = 0.15sccm, [Pb(DPM)<sub>2</sub>] = 0.22sccm에서 PZT 박막을 증착하였으며, 페로브스카이트 핵생성을 촉진하기 위하여 PZT 박막 증착전 평균두께 4nm의 Ti-oxide 씨앗층을 도입하였다. ZrTB 유량 유량 범위는 0.09~0.14 sccm이었다. 두 기판 모두 ZrTB 유량이 증가함에 따라 Zr/(Zr+Ti) 비와 박막두께는 증가하는 경향이 나타난다. 그림 8(b)에서 보듯이 B-site의 Zr 성분비 [Zr/(Zr+Ti)]가 약 0.42~0.67인 범위에서 Pt와 RuO<sub>2</sub> 기판 모두 단일한 페로브스카이트 상의 PZT 박막을 얻을 수 있었다. 이와 같이 Ti-oxide 씨앗층을 도입할 경우 PT 박막뿐 아니라 PZT 박막의 경우에도 페로브스카이트 핵생성 촉진되어, RuO<sub>2</sub> 기판 위에서도 넓은 Zr/(Zr+Ti) 조성범위에서 단일한 페로브스카이트 상을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

ECR-PECVD법으로 RuO<sub>2</sub> 기판과 Pt 기판에서 PT 박막의 증착특성을 비교하였다. 기판온도 450 °C에서 Pt 기판에서는 비교적 넓은 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량 범위 (0.13~0.22sccm)에서 페로브스카이트 PT 박막이 안정적으로 증착된 반면, RuO<sub>2</sub> 기판에서는 상대적으로 낮은 Pb(DPM)<sub>2</sub> 유량 범위 (0.13~0.16sccm)에서만 단일한 페로브스카이트 박막이 얻어졌다. RuO<sub>2</sub> 기판에서 Pt 기판에 비하여 Pb-oxide의 잔류시간이 상대적으로 더 큰 반면, 페로브스카이트 핵생성 밀도는 상대적으로 적기 때문에, RuO<sub>2</sub> 기판에서 단일한 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있는 공정범위가 더 작았다. Ti-oxide 씨앗층 도입을 통하여 페로브스카이트 핵생성을 촉진시킴으로서 RuO<sub>2</sub> 기판에서도 안정된 박

막을 형성할 수 있었고, 이로 인하여 단일한 페로브스카이트 박막을 얻을 수 있는 공정 범위를 확장할 수 있었다. PT 박막의 Ti 성분을 일부 Zr으로 대체한 PZT 박막의 경우에도 Ti-oxide 씨앗층의 도입으로 넓은 Zr/(Zr+Ti) 조성 범위에서도 단일한 페로브스카이트 박막 제조가 가능하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 '98 특정기초연구 지원사업 (No. 98-0300-09-01-3) 의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

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. S.O. Chung, J.W. Kim, G.H. Kim, C.O. Park and W. J. Lee: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 4386 (1997).
7. S.O. Chung, H.C. Lee, and W.J. Lee: to be published in Jpn. J. Appl. Phys. (1999).
8. H.N. Al-Shareef and A.I. Kingon: Thin Solid Films **256**, 73 (1995).
9. H.H. Kim, S.T. Kim and W.J. Lee: Thin Solid Films **324**, 101 (1998).
10. K.M. Byun, J.W. Kim, and W.J. Lee: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L1242 (1997).
11. J.W. Kim, J.S. Shin, S.W. Chung, S.T. Kim, S.T. Ahn, D.M. Wee, and W.J. Lee: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2726 (1996).
12. S.T. Kim, H.H. Kim, M.Y. Lee, and W.J. Lee, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **441**, 205 (1997).
13. T. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 5104 (1996).