

화학증착법에 의한 $PbTiO_3$ 박막의 제조Fabrication of $PbTiO_3$ Thin Films by Chemical Vapor Deposition

이혜용, 김호기

한국과학기술원 전자세라믹재료연구센터

$PbTiO_3$ 는 강유전성, 압전성, 초전성을 갖는 재료로 널리 알려져 있다. 그러나 고온의 입방정상에서 저온의 정방정상으로 상전이할 때 생기는 부피 팽창에 의해 순수한 $PbTiO_3$ 요업체를 얻기가 힘들고, 높은 작동 전압이 요구되어 많은 부품들에 이용되지 못하였다. $PbTiO_3$ 를 박막화하면 소자의 작동 전압을 낮출 수 있어 그의 응용 범위가 넓어지는 장점이 있어 1980년 초부터 이의 박막화 및 압전트랜스듀서 (piezoelectric transduce) 및 초전센서로의 응용에 관한 연구가 시작되었다.

최근 고온 초전도 박막에 대한 활발한 연구와 성공, 유기금속화합물의 개발, 그리고 강유전체 박막의 비휘발성 기억소자로의 응용성과 차세대 고집적 메모리 소자용 유전층으로의 응용성으로 인해 강유전체의 박막화에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 여러 재료 중에서 그 응용도가 가장 넓은 것은 PZT이다. 그리고 $PbTiO_3$ 는 초전 센서로의 응용가능성이 가장 크게 주목 받고 있다. 강유전체 박막의 제조에 스퍼터링법, 화학증착법, laser ablation법, 화학적 방법(Sol-Gel법)등 여러 박막화 기술이 사용되고 있지만, 화학증착법의 여러 장점외에 산업 현장에서 가장 널리 이용되는 화학증착법에 최선의 제조법으로 생각된다.

본 연구에서는 강유전체박막 가운데서 가장 넓은 응용성을 갖는 PZT박막 제조의 기초가 되는 $PbTiO_3$ 박막의 증착특성을 조사하였다. 초기 연구에서는 상압화학증착장치에서 $Pb-Ti(C_2H_5O)_4-O_2$ 의 반응기체와 운반가스로 N_2 를 사용하여 Si, Ti/Si, TiO_2/Si 등의 기판 위에서의 증착특성 및 반응변수에 따른 증착상의 변화를 조사하였다. 이를 통하여 $PbTiO_3$ 화학증착시 $Ti(C_2H_5O)_4$ 의 기상에서의 분해반응이 중요한 역할을 하는 것을 관찰하였고, 이 때문에 재현성있는 증착조건의 설정 쉽지 않음을 알 수 있었다. 재현성있는 실험조건의 설정과 증착온도의 저하를 위하여 $Pb(dpm)_2-Ti(C_3H_7O)_4-O_2$ 의 반응기체와 운반가스로 N_2 를 이용하여 감압화학증착장치에서 TiO_2 및 PbO 의 Si기판위에서의 증착특성을 각각 조사하였다. 화학증착조건(반응압력 및 반응온도)에 따른 증착층의 상변화를 관찰하여 $PbTiO_3$ 화학증착특성에 관하여 조사하여 다음의 결론을 얻었다..

상압화학증착에 의한 PbTiO₃ 박막의 제조

1. Si 및 Ti/Si 기판을 사용할 경우에 생성되는 유리상을 TiO₂/Si 기판을 사용하여 억제할 수 있었다.
2. Ti(C₂H₄O)₄입력분율 및 O₂분압에 따라 순수한 PbTiO₃상 외에 이차상으로 PbO 고용체가 관찰되었으며, 이는 TiO₂의 기상에서의 homogeneous reaction에 기인한다.

감압화학증착에 의한 PbTiO₃ 박막의 제조

1. 유기금속화합물(Ti(C₃H₅O)₄)의 분해반응을 이용한 TiO₂ 증착기구는 heterogeneous, quasi-homogeneous reaction, homogeneous reaction으로 분류되며, quasi-homogeneous reaction 영역에서 증착된 TiO₂ 박막은 반응성이 낮은 microcrystalline으로 구성되고, homogeneous reaction 영역에서는 온도증가에 따라 증착속도가 감소되거나 증착층은 미세한 결정립으로 구성되어 있다.
2. Si 기판 위에 PbO를 증착시킬 경우에 500℃이상의 온도에서 유리상과 Pb-silicate가 형성된다.
3. PbTiO₃ 화학증착반응은 표면에 흡착되는 TiO₂의 특성에 의존하며, 표면에 흡착되는 TiO₂의 반응성이 우수할 경우 450℃의 낮은 온도에서도 PbTiO₃의 상형성이 가능하였다.