

DLI-MOCVD를 이용한 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 증착 (Deposition of Pb(Zr,Ti)O₃ thin film using DLI-MOCVD)

포항공과대학교 화학공학과 양우열, 이시우

1. 서 론

강유전체는 반도체 소자에 응용되어 고집적화, 고속화, 저소비전력화는 물론 비휘발성까지 겸비한 혁신적인 소자의 개발을 가능하게 한다. 근래에는 강유전체를 박막화하여 메모리소자로 이용하려는 시도가 이루어지고 있다. 이들중 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)와 같은 강유전체 박막(Ferroelectric Thin Film)은 강유전체의 고유특성인 유전성(Dielectric), 압전성(Piezoelectric), 초전성(Pyroelectric), 전기광학성(electro-optic) 효과와 박막화 기술의 진보에 의한 반도체 소자와의 집적화 가능성으로 인해 다기능성 소자로서 주목을 받고 있다. PZT 박막은 전계의 방향에 따라 안정한 두 개의 분극방향을 가지고 있어 비휘발성 메모리 소자인 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에 응용할 수 있다.

본 실험에서는 혼합 용액에서의 상호 안정성이 우수한 Pb(methd)₂, Zr(methd)₄, Ti(mpd)(methd)₂ 세가지 전구체를 사용하였다. 또한 재현성있는 고집적 소자의 구현에 적합한 것으로 알려진 DLI(Direct Liquid Injection)-MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 공정을 사용하여 공정을 최적화시키기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

증착에 앞서 전구체의 열분해 특성을 확인하기 위해 TGA(Thermogravimetric Analysis) / DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하였으며, 혼합 용액에서의 안정성을 가늠해보기 위해서 NMR 분석을 수행하였다.

0.1M의 여러 가지 조성의 PZT 혼합 용액을 제조한 후 syringe 펌프와 기화기로 구성된 DLI 시스템을 통해 용액을 반응기 내로 주입하였다. 반응기체는 O₂(400sccm)를 사용하였고, 운반기체는 Ar(120sccm)을 사용하였다. 반응기의 전체 압력은 1torr이고, 기화온도는 약 7torr, 기판온도는 360℃ ~ 600℃의 범위에서 실험하였으며 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판을 사용하였다.

증착한 박막의 표면형상을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하였고, XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 이용하여 박막의 결정성을, ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 박막의 조성을 확인하였다.

3. 실험결과

혼합 용액에서의 안정성을 알아보기 위해 NMR 분석을 한 결과 Pb(methd)₂, Zr(methd)₄, Ti(mpd)(tmhd)₂를 섞은 혼합용액에서는 3일 경과후에 전구체간의 반응에 의한 피크의 변화가 관측된 반면, Ti(mpd)(methd)₂를 사용한 경우 일주일 경과후에도 피크의 변화없이 더 안정한 혼합용액을 형성하였다.

TGA분석 결과 tmhd계열의 전구체에 비해 methd계열의 전구체의 기화온도가 40℃ ~ 80℃ 정도 더 높아서 휘발성이 떨어졌지만, DSC분석 결과는 두 계열의 전구체가 비슷한 분해특성을 가짐을 보여주었다. 그러나, 플래쉬 타입의 기화 시스템에서는 methd계열의 전구체도 230℃ 부근에서 적절한 기화특성을 가짐을 실험결과 확인하였다.

0.1M의 여러 가지 조성의 PZT 혼합용액을 사용하여 230℃의 기화온도에서 0.15ml/min의 속도로 주입하여 증착온도별로 PZT 박막을 제조하였다. 증착된 박막의 XRD분석 결과 Pb의 양이 적을 때보다(A/B=0.4 or A/B=0.6) Pb의 양이 많을 때(A/B=0.9) perovskite 상형성이 이루어짐을 관찰할 수 있었다.