

MOCVD PbTiO₃ 박막의 특성에 관한 연구

송한상*, 최두진*, 유광수, 정형진, 김창은*
한국과학기술연구원 광전세라믹스연구실, 서울, 136-791
*연세대학교 세라믹공학과, 서울, 120-749

A Study on the MOCVD PbTiO₃ Thin Films

H. S. SONG*, D. J. CHOI*, K. S. YOO, H. J. JUNG and C. E. KIM*
Electro-Optic Ceramics Lab.,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, KOREA
*Department of Ceramic Engineering,
Yonsei University, Seoul, 120-749, KOREA

요 약

Titanium-iso-propoxide[Ti(OC₃H₇)₄]와 Tetra-ethyl-lead [Pb(C₂H₅)₄]를 사용한 MOCVD법으로 PbTiO₃박막을 550°C에서 증착하였다. Ar과 O₂를 각각 운반 및 반응기체로 사용하였으며, 열처리에 따른 박막의 두께와 굴절지수의 변화, X선 회절 분석, CV 특성 측정등을 행하였다. 열처리에 따른 CV 특성 측정 결과 PbTiO₃는 Si기판과 계면 반응을 하는 것으로 생각되며, X선 회절 분석 결과 PbTiO₃의 특성 peak들이 관찰되었다. 열처리 시간 및 온도의 증가에 따라 박막의 두께는 감소하고, 굴절지수는 증가하는 경향을 보여 주었다.

ABSTRACT

PbTiO₃ thin films were deposited at 550°C by MOCVD method using titanium-iso-propoxide[Ti(OC₃H₇)₄] and tetra-ethyl-lead[Pb(C₂H₅)₄] as starting materials. In the present study, Ar and O₂ were used as a carrier gas and a reaction gas, respectively, and the change of thickness and refractive index, X-ray diffraction analysis, and CV characteristic measurements of the films were systematically investigated. As a result of CV characteristic analysis of the annealed PbTiO₃ thin films, it is assumed that the films interact with Si substrate at the interface, and X-ray diffraction patterns of the films show characteristic peaks for PbTiO₃. With increasing the annealing temperature and time, the thickness of the films tends to decrease but their refractive index increases.

1. 서 론

PbTiO₃는 ferroelectric, piezoelectric, pyroelectric 성질이 두드러진 perovskite형 물질로[1-2] electronic device, optical device, pyroelectric IR sensor, transducer등에 응용할 수 있다.

지금까지 PbTiO₃는 보통 높은 작동 전압이 요구되는 ceramic 형태로 개발되었기 때문에 소자 응용에는 제한이 있었다. 그러나 이들 물질을 박막화하면 두께에 비해 넓은 면적의 film을 쉽게 얻을 수 있기 때문에 최근에는 PbTiO₃ 등의 ferroelectric 물질을 thin film으로 제조하여 MOS-capacitor나 non-volatile memory device등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다[3].

일반적으로 박막을 제조하는 방법에는 sputtering, sol-gel, chemical vapor deposition (CVD)등이 있으며 sputtering 방법에 의한 PbTiO₃[4-6], PZT[7-9] 및 PLZT[10-12] 등의 film 증착 및 sol-gel법에 의한 PbTiO₃, PZT, PLZT film의 증착[13]이 보고되고 있다. 그러나 이들 방법들은 film의 균일성(uniformity), 기판의 compatibility등의 단점을 갖는다. sputtering 방법에 의하여 증착된 PbTiO₃ 박막들은 보통 비정질이나, pyrochlore 구조를 갖기 때문에 높은 온도에서 annealing해야 perovskite 구조를 갖게 된다[14-15]. 또한 높은 에너지의 원자들이나 분자들에 의해 표면 결함이 발생하며, 박막의 화학 양론을 조절하기가 어렵고, 박막의 표면이 거칠다는 등의 단점을 갖는다.

이에 비해 CVD 공정은 증착 속도가 빠르며, film의 균일성이 좋은 장점을 지니며, 위의 단점들을 보완할 수 있다.

한편 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD)은 metal halide에 비해 metal organic의 증기압이 높으며, 저온에서의 증착이 가능한 장점을 갖기 때문에 최근에 많은 연

구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 금속 유기물인 titanium-iso-propoxide [Ti(OC₃H₇)₄]와 tetra-ethyl-lead[Pb(C₂H₅)₄]를 출발 물질로 사용하여 Si wafer 및 Quartz에 저압 증착하여 열처리에 따른 두께 및 굴절지수의 변화와 X선 회절 분석 및 metal-insulator-semiconductor(MIS) 구조를 통한 CV 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

금속 유기물인 titanium-iso-propoxide [Ti(OC₃H₇)₄]와 tetra-ethyl-lead [Pb(C₂H₅)₄]를 각각 Ti와 Pb의 출발 물질로 사용하였다.

2.2. 기판준비

실험에 사용된 Si기판은 (100)으로 배향된 p-type으로, 비저항(resistivity)이 1.72~2.58Ω·cm인 4"wafer를 2×2cm²로 diamond tip 절삭 펜으로 절삭하여 가급적 오염을 피하기 위하여, 반도체 제조공정에 응용되는 세척법에 준하여 세척한 후[16] 전극 형성을 위해 Pt를 DC sputtering하여 사용하였으며, 반도체 공정에 응용되는 일반적인 세척법은 다음과 같다.

- 1) D. I. Water로 세척 및 건조
- 2) TCE(tetrachloroethylene)에 20분간 soaking
- 3) Acetone으로 3~5분간 세척
- 4) Methanol로 3~5분간 세척
- 5) HF(10:1)로 2~3분간 세척
- 6) NH₄OH 5분간 중화
- 7) D. I. Water로 세척한 후 건조

실험에 이용된 규산 반응관은 내경이 4.6cm, 길이 80cm로서, 내경 6mm인 규산 유리관으로 봉합 연결한 형태를 이용하였으며, 규산 유리

관의 연화 및 굴절을 막기 위하여 물라이트관 (내경 6cm, 길이 60cm)을 지지관으로 사용하였다.

2.3. 증착방법

실험에 사용된 실험장치는 Fig.1과 같다. Ar을 source의 운반 기체로 사용하였으며 O₂를 반응 기체로 사용하였다. 운반 및 반응 기체의 유량 속도는 mass flow controller(Tylan, Model RO 28, USA)로 조절하였으며, 출발 물질은 silicon oil을 이용한 항온조에서 titanium-isopropoxide는 60°C, tetra-ethyl-lead는 40°C의 온도로 유지하여 사용하였다. 실험시 반응관의 증착 온도는 550°C였으며 Ti 및 Pb의 운반 기체의 유량속도는 각각 75sccm, 25sccm으로, O₂의 유량속도는 20sccm으로 유지하였으며, 반응 기체의 응축을 막기 위하여 입력관에 heating tape를 사용하였다.

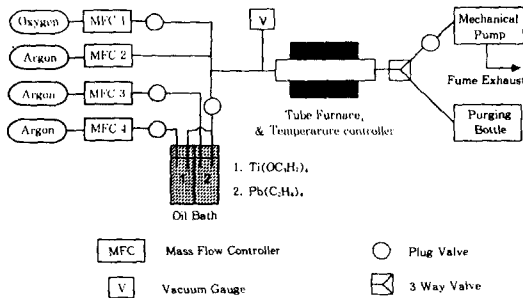


Fig.1. Schematic diagram of the MOCVD system used in the deposition of PbTiO₃ thin films.

규산 유리 반응관에 mechanical pump를 연결하여 증착시 반응관의 압력이 1.5torr 정도의 저압이 되도록 하였으며 진공계(MKS Co, Model Baraton 122A, USA)를 이용하여 반응시 반응관내의 압력을 측정하였다. 각각의 증

착 실험에서 증착이 완료된 후에는 Ar을 흘려서 반응관 내부의 미반응 gas를 모두 배기시킨 후에 시편을 꺼내었다.

증착된 시편을 500°C, 600°C에서 1시간, 4시간, 10시간, 24시간으로 열처리 시간을 증가시키면서 등은 열처리 하였으며 또한 650°C, 700°C로 온도를 증가 시키면서 1시간씩 O₂ purging 상태로 열처리하였다.

2.4. 박막의 특성 측정

각각의 열처리후의 박막의 두께 및 굴절지수는 ellipsometer(Gaertner, model L117, USA)로 광학상수(Ψ , Δ)를 측정하여 computer를 이용하여 계산하였다. X선 회절분석으로 각각의 열처리후의 결정구조를 조사하였으며, 전기적 특성은 CV-plotter(Hewlett Packard, model 4280A, USA)를 사용하여 주파수를 1MHz로 하여 측정하였다. 이때 열처리에 따른 변화는 열처리시 Al전극의 산화 문제 때문에 mercury probe[직경 40mil(0.04 inch)]로 측정하였으며, 증착된 막의 CV는 Al전극(직경 40mil(0.04 inch))을 DC-evaporation시켜서, 0.1V/sec의 속도로 $\pm 5V$ 이내에서 측정하였다[17-18]. Al전극의 DC-evaporation은 99.999%의 고순도 Al-wire를 나선형 텅스텐 속에 넣어 순간 고온 증발법에 의해 증착하였으며 CV 측정 장치의 개략도는 Fig.2와 같다.

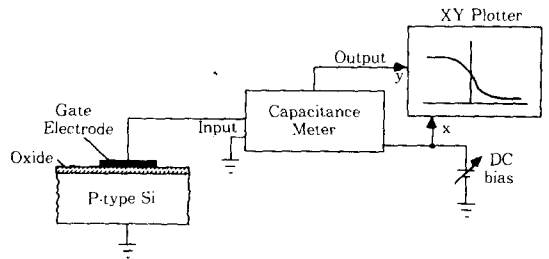


Fig.2. Schematic diagram for the measurements of capacitance-voltage characteristics.

3. 결과 및 고찰

3.1. PbTiO₃ 박막의 두께 및 굴절율 변화

화학 증착에 의하여 PbTiO₃ 박막을 제조할 때의 출발 물질은 PbCl₂, TiCl₄ 등의 염소계 출발 물질과 Pb powder, Ti(C₂H₅)₄ 등의 비염소계 출발 물질로 분류할 수 있다.

본 연구에서는 Ti(C₃H₇O)₄와 Pb(C₂H₅)₄ 등을 이용하여 PbTiO₃ 박막을 제조하였으며 증착시 반응관의 온도는 550°C, 반응관 내의 압력은

1.5torr였다. PbTiO₃ 박막 증착후 500°C에서 O₂ 분위기로 등은 열처리한 후 측정된 두께 및 굴절 지수의 변화는 Fig.3과 같으며 600°C, 650°C, 700°C로 온도를 증가시키면서 O₂분위기로 등은 열처리한 후 측정된 두께 및 굴절 지수의 변화는 Fig.4와 같다. 열처리 시간 및 온도가 증가함에 따라 두께는 감소하고 굴절지수는 증가하는 경향을 보여주는데 이는 열처리에 따라 막의 치밀화 및 상전이에 의해 두께 수축과 굴절지수의 증가가 일어난다고 생각할 수 있다.

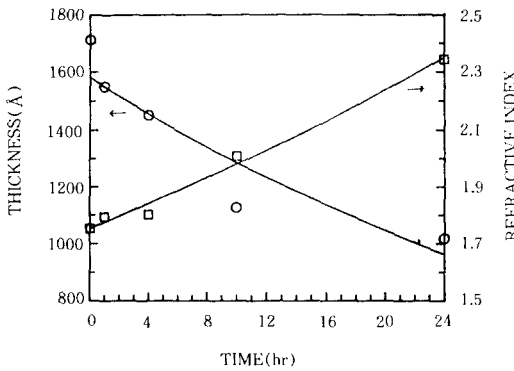


Fig.3. Thickness and refractive index of PbTiO₃ as a function of annealing time at 500°C.

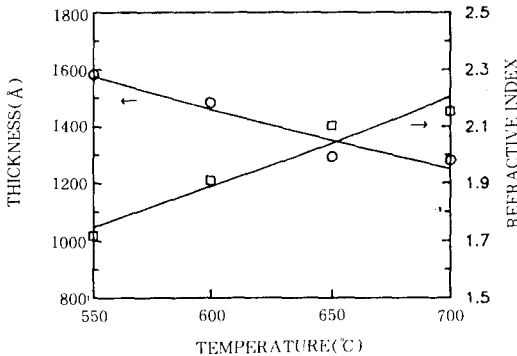
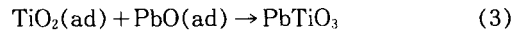
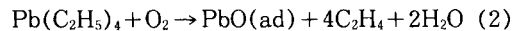
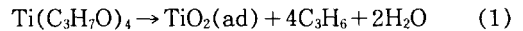


Fig.4. Thickness and refractive index of PbTiO₃ as a function of annealing temperature.

3.2. 열처리에 따른 박막의 결정구조 변화

Ti(C₃H₇O)₄와 Pb(C₂H₅)₄를 이용하여 PbTiO₃ 박막을 증착 시킬때는 다음과 같은 과정을 통해 형성된다고 한다[19].



PbTiO₃의 증착시 PbTiO₃ 이외에도 준안정 PbTi₃O₇[20], pyrochlore 구조[21], 비정질[22] 등이 보고되고 있으며, 증착시 기판의 온도에 결정상이 크게 좌우되어, 500°C 이하에서 증착할 때는 pyrochlore상이 형성되는 경향이 있으며, 550°C에서 650°C사이의 온도에서는 ferroelectric상이 형성되고, 600°C이상의 온도로 증착할 때는 non-ferroelectric상이 형성된다 [23].

Fig.5는 500°C에서 등은 열처리한 시편의 X선 회절 분석 결과이다. 증착된 시편의 경우 (100), (110), (211)방향의 peak가 검출되었으며, 2θ값이 40°, 46°부근에서 Pt peak가 검출되었다. 그러나 열처리 시간의 증가에 따른 뚜렷한 peak의 성장은 관찰할 수가 없었다.

Fig.6은 600°C에서 열처리한 시편의 X선 회절 분석 결과이다. 600°C에서 열처리한 경우에도 열처리 시간이 증가함에 따른 peak의 성장

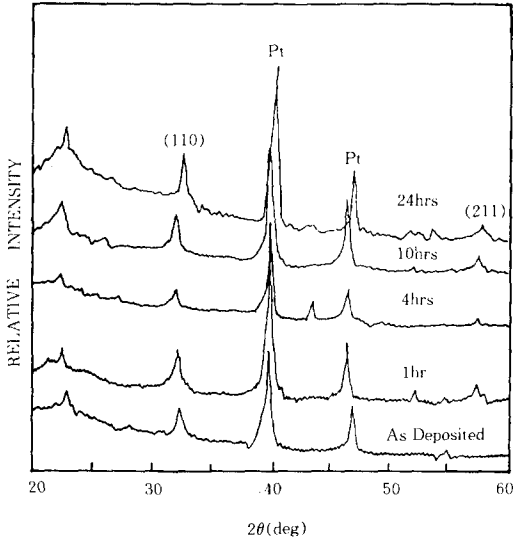


Fig.5. X-ray diffraction patterns of PbTiO₃ annealed at 500°C.

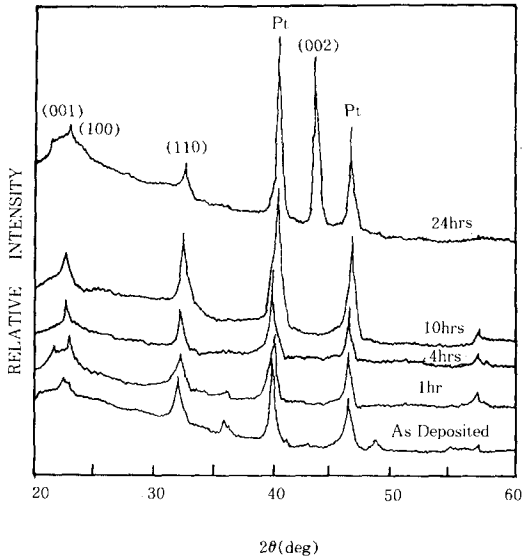


Fig.6 X-ray diffraction patterns of PbTiO₃ annealed at 600°C.

은 관찰되지 않았으며, 24시간 열처리한 후에 (001) peak가 약간 검출되었고 (002)방향의 peak가 크게 나타났으나 (211)방향의 peak는 거의 사라진것으로 나타났다.

온도를 증가시키면서 열처리한 시편의 X선 회절 분석 결과는 Fig.7과 같다. 뚜렷한 peak의 성장 및 감소는 관찰되지는 않았으나 (100), (110), (211)방향의 peak가 검출되었다.

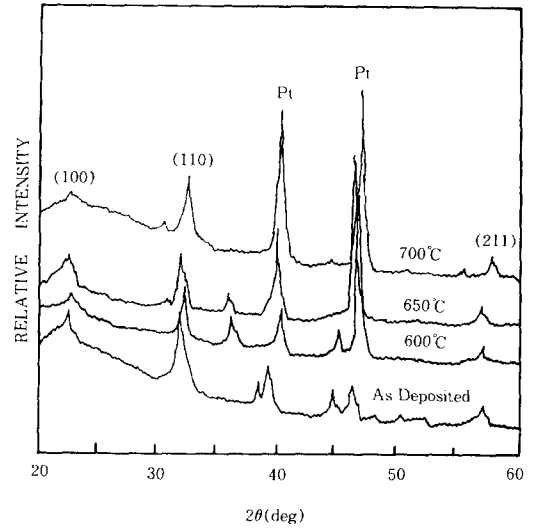


Fig.7 X-ray diffraction patterns of PbTiO₃ annealed at various temperatures for 1 hour.

3.3. CV 특성 분석

일반적으로 박막의 유전특성 및 임계전압(V_{th} : threshold voltage), 평활전압(V_{FB} : flatband voltage), mobile charge density 등은 MIS구조를 통한 CV 측정 결과로부터 얻어진다[17-18].

CV curve의 이동은 일반적으로 flat band voltage(V_{FB})를 기준으로 측정하는데, 이상적인 V_{FB} (즉 $V_{FB}=0$)에 비하여 실제적인 flat band voltage(V_{FB})는 일반적으로 다음의 3가지 조건

에 의해 영향을 받아 이동된다[24].

- 1) 금속과 반도체간의 일함수차
- 2) 금속과 반도체 계면에서의 전하밀도
- 3) 산화물내의 전하

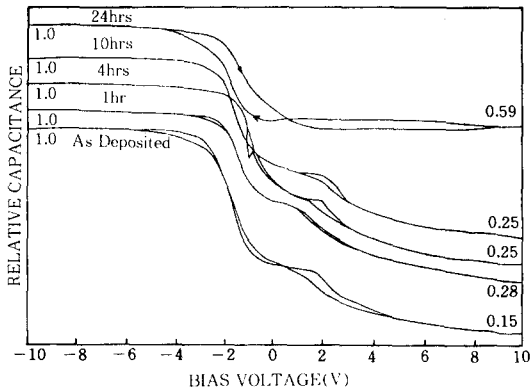


Fig.8. Capacitance-voltage characteristic curves of PbTiO₃ annealed at 500°C.

Fig.8은 500°C에서 열처리한 시편의 CV 측정 결과이다. “as-deposited”일 때 약간의 hysteresis를 나타냈으나 열처리에 따라 거의 사라진 후 24시간 열처리후 증가하였다. 박막의 V_{FB} 는 4시간 열처리까지는 증가하였지만(열처리 시간에 따라 각각 -1.25V, -1.2V, -0.8V)이후의 열처리에서는 -1.3V, -2.3V로 (-)전압으로 이동하였다. 박막의 capacitance는 “as-deposited”일 때 325.2pF으로 최대값을 나타냈으며 1시간 열처리했을때 116.9pF으로 크게 감소한 후 4시간, 10시간 열처리 후에 각각 128.5pF, 143.3pF으로 증가하였으나 24시간 열처리 후에는 111.0pF으로 감소하였다. Fig.9는 증착된 시편을 600°C, 650°C, 700°C에서 O₂분위기로 1시간씩 열처리한 후의 CV 측정 결과이다. 박막의 capacitance는 “as-deposited”일 때 331.6pF이었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 191.7pF, 126.9pF, 110.4pF으로 감소하였으

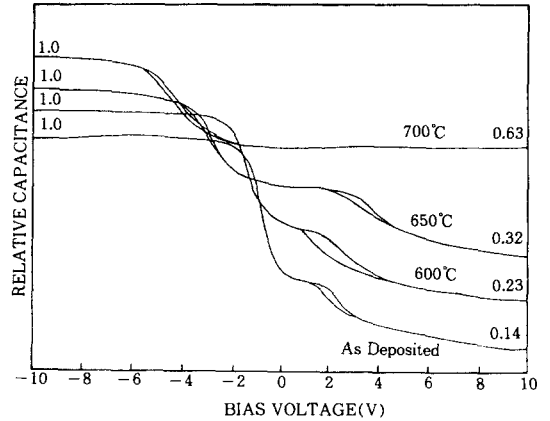


Fig.9. Capacitance-voltage characteristic curves of PbTiO₃ annealed at various temperatures for 1 hour.

며 V_{FB} 는 -0.55V, -1.25V, -2.75V, -4.3V로 크게 (-)전압으로 이동하였다. CV특성 측정에 사용한 시편은 Si기판에 직접 PbTiO₃를 증착한 시편으로 아직 정확히 규명하지는 못하였지만 PbTiO₃와 Si의 계면에서의 반응이 일어나 특히, 고온일때는 심하게 계면반응하여 MIS구조가 변형되었고, 본 실험은 1MHz의 고주파를 이용하였는데 일반적으로 유전체가 고주파 보다는 저주파쪽에서 capacitance가 높은 사실로 미루어 높은 capacitance값이 나타나지 않았다고 생각된다.

4. 결론

Metal Organic인 titanium-iso-propoxide와 tetra-ethyl-lead를 출발 물질로 사용하여 PbTiO₃를 증착 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 증착된 PbTiO₃를 500°C~700°C에서 열처리한 후 X선 회절 분석 결과 PbTiO₃의 특성 peak들을 관찰할 수 있었다.
2. 증착된 PbTiO₃박막의 열처리에 따른 CV특성 측정 결과 Si기판을 사용하는 경우

PbTiO₃가 Si기판과 계면 반응을 하며, 본 계면 특성변화는 CV특성에 영향을 주는 것으로 생각된다.

3. 열처리 시간 및 온도의 증가에 따라 박막의 두께는 감소하고, 굴절 지수는 증가하는 경향을 보여주었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 1992년도 한국과학재단 연구비 지원(과제번호 "92-23-00-11")에 의하여 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] V. G. Gavriyachenko, R. I. Spinco, M. A. Martynenco, and E. G. Fensenko, *Soviet Phys., Solid State*, 12(1970), 1203
- [2] M. Beerman, *Infrared Phys.*, 15(1975), 225
- [3] M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Ferroelectrics.*, 63(1985), 243
- [4] K. Kushida and H. Takechi, *Jpn. J. Apply. Phys.*, 24(Suppl. 24-2) (1985), 407
- [5] K. Iijima, S. Kawashima, and I. Ueda, *Jpn. J. Apply. Phys.*, 24(Suppl. 24-2) (1985). 482
- [6] M. Okuyama, T. Euda and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Apply. Phys.*, 24(Suppl. 24-2) (1985). 619
- [7] S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal, *J. Appl. Phys.*, 54(1983), 6601
- [8] M. Adachi, T. Matsuzaki, T. Yamada, T. Shiosaki and A. Kawabata, *Jpn. J. Apply. Phys.*, 26(1987), 550
- [9] K. Sreenivas and M. Sayer, *J. Appl. Phys.*, 64(1988), 1484
- [10] T. Kawaguchi, H. Adachi, K. Setsune, O. Yamazaki and K. Wasa, *Applied Optics.*, 23(1984), 2187
- [11] H. Higashino, T. Kawaguchi, H. Adachi, T. Makino and O. Yamazaki, *Jpn. J. Apply. Phys.*, 24(Suppl. 24-2) (1985), 284
- [12] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa *J. Appl. Phys.*, 60(1985), 736
- [13] K. D. Budd, S. K. Dey and D. A. Payne, *Br. Ceram. Proc.*, No. 36(1986), 107
- [14] M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano, T. Nakagawa and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18(1979), 1633
- [15] Y. Matsui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20(Suppl. 20-4) (1981), 23
- [16] R. M. Burger and R. D. Donovan, *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology* N. Hdonyak, Jr., Ed., Vol 1, (Prentice-Hall Inc., London, 1976) p.328
- [17] *Anal. of Semicon, Capacit. Char.*, Hewlett Packard Manual, Application Note (1984) p.322
- [18] D. G. Ong, *Modern MOS Tech. : Proc., Dev., and Design.*, (Mcgraw-Hill, New York, 1986) p.62
- [19] M. Okada, H. Watanabe, M. Muradami, and A. Nishiwadi, *일본 세라믹 협회 학술 논문지*, 96(1988), 687
- [20] K. Aqkan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 51(1982), 577
- [21] F. W. Martin, *Phys. Chem, Glass.*, 6 (1965), 143
- [22] M. Takashige, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20 (1981), L159
- [23] K. Iijima, Y. Tomita R. Takayama and I. Ueda, *J. Appl. Phys.*, 60(1986), 361
- [24] R. A. Colclaser, "Microelectronics : Processing and Device Design". The Univ. of New Mexico.