

## 스퍼터링 증착에 의한 $PbTiO_3$ 박막제조시 증착변수의 영향

김상섭 · 강영민 · 백성기

포항공과대학 재료·금속공학과

(1993년 5월 27일 접수)

### Effects of Deposition Parameters on Sputter Deposition of Lead Titanate Thin Films

S. S. Kim, Y. M. Kang and S. Baik

Pohang Institute of Science and Technology (POSTECH)

Department of Materials Science and Engineering

(Received May 27, 1993)

#### 요 약

고도로 c축 배향된 강유전체  $PbTiO_3$  박막을 MgO 단결정 기판에 RF magnetron 스퍼터링법으로 제조하였다. 기판온도, RF input power, 가스조성, 가스압력 및 증착속도에 따른 박막의 증착특성을 조사하였다. c축 배향된 박막의 epitaxy 관계는  $PbTiO_3\{100\}/MgO(100)$ 이었고, 그 박막은 모자이크구조를 보였다. Epitaxial  $PbTiO_3$  박막을 얻기 위해서는 기판온도의 적절한 조절이 가장 중요하였으며, epitaxy 형성을 위한 활성화에너지는 약 0.92 eV였다. 가스압력과 RF input power가 낮을수록 epitaxy 성장에 유리하였으며, 10% 정도의 산소함량이  $PbTiO_3$ 의 화학양론비를 만족시키는 박막을 제조하는데 유리한 가스조성이었다.

#### ABSTRACT

Highly c-axis oriented ferroelectric  $PbTiO_3$  thin films were deposited on MgO single crystal substrates by RF magnetron sputtering. We have studied the effects of substrate temperature, RF input power, gas composition, gas pressure and deposition rate on the chemical and structural characteristics of  $PbTiO_3$  thin films. The epitaxy relationship of c-axis oriented films was found to be  $PbTiO_3\{100\}/MgO(100)$  and their microstructures were highly mosaic. It was found that the most important parameter to achieve epitaxial  $PbTiO_3$  films was the substrate temperature. The activation energy for the epitaxy formation was about 0.92 eV. Lower gas pressure and RF input power were favorable for the formation of epitaxial c-axis orientation. It was also found that the optimum oxygen content in Ar gas was 10% to obtain the stoichiometric  $PbTiO_3$  composition.

#### 1. 서 론

강유전체 재료를 박막으로 제조하여 캐패시터, 비휘발성 기억소자, 광도파로 및 적외선센서 등의 각종 기능성 소자에 응용하고자 하는 연구가 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 최근 여러가지 박막제조방법을 이용하여 PZT<sup>1-4)</sup>, PLZT<sup>5-6)</sup>,  $BaTiO_3$ <sup>7-9)</sup>,  $SrTiO_3$ <sup>10-12)</sup>,  $B_4Ti_3O_{12}$ <sup>13-15)</sup> 및  $PbTiO_3$ <sup>16-21)</sup> 등의 강유전체를 성공적으로 박막화하였음이 보고되고 있다. 이러한 강유전체 박막 중에서  $PbTiO_3$ 는 초전계수가 크고 유전상수가 작기 때문에 적외선센서로의 응용이 기대되고 있다. 특별히 c축

방향으로 잘 배향된 박막일 경우에는 c축 방향이 분극 방향이기 때문에 유전상수가 다른 방향에 비해서 작고 아울러 초전계수는 커지게 되어<sup>22)</sup> 전압응답에 대한 figure of merit,  $F_v(= \gamma/c_v \epsilon_r)$ ,  $\gamma$ =초전계수,  $c_v$ =체적비열,  $\epsilon_r$ =유전상수)가 매우 높은 값을 보이게 된다.

실제로 Iijima 등<sup>18,23)</sup>은 Pt(100)/MgO(100) 기판에 RF magnetron 스퍼터링법으로 c축 배향된  $PbTiO_3$  및 (Pb, La)TiO<sub>3</sub> 박막을 제조하여 적외선센서로의 가능성을 보고하였다. 이 보고에 의하면 c축 배향정도가 큰 박막일수록  $F_v$ 가 큰 값을 나타내었다. 결국  $PbTiO_3$ 의 강유전체적인 성질을 충분히 이용하기 위해서는 c축 배향된

epitaxial 박막을 제조하는 것이 무엇보다도 중요하다. 박막의 여러가지 물리적 및 화학적인 성질, 이를 테면 결정구조, 우선배향, 미세구조, 화학적 조성 등은 제반 증착변수들에 의해 지대한 영향을 받음이 잘 알려져 있다<sup>21)</sup>. RF magnetron 스퍼터링방법으로 박막을 제조할 때 고려되는 변수들로는 기판온도, RF power, 가스압력, 가스의 조성비, 기관의 종류 등을 들 수 있다. 따라서 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 강유전체적인 성질을 충분히 이용하기 위해서는 이러한 제반 증착조건들의 변화가 박막증착에 미치는 영향을 보다 자세하게 연구할 필요가 있다.

본 연구에서는 MgO 단결정을 기판으로 선택하여 RF magnetron 스퍼터링법을 이용하여 in-situ로 c축 배향된 epitaxial PbTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하고자 하며, 이러한 연구를 통하여 제반변수와 박막증착 특성과의 상호관계를 파악하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 타겟제조

PbTiO<sub>3</sub> 박막을 증착하기 위한 스퍼터링 타겟의 제조는 다음과 같다. 먼저 PbO와 TiO<sub>2</sub> 분말을 Pb 원소와 Ti 원소비가 1 : 1이 되도록 칭량한 후 전체 중량에 대해 PbO를 5 wt% 추가로 첨가하여 ZrO<sub>2</sub> ball을 사용하여 분쇄 및 혼합하였다. 이 분말을 건조시킨 다음 750°C에서 4시간 동안 대기분위기에서 하소하여 PbTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하였다. XRD 분석결과 PbTiO<sub>3</sub>상에 약간의 PbO상이 존재하는 분말이었다. 성형체를 제조하기 위하여 1.5 wt%의 PVB binder를 첨가하여 직경 65 mm의 몰드를 이용하여 성형한 후 이를 3 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 CIP하였다. 이 성형체를 대기중 450°C에서 20시간 가열하여 binder를 제거하고 직경 2"의 타겟을 제조하였다.

### 2.2. 기관준비

기관으로는 PbTiO<sub>3</sub>와의 격자상수를 고려하여 MgO (100) 단결정을 선택하였다. 기관은 먼저 MgO 단결정 덩어리를 (100)면이 표면이 되도록 절단한 다음 10×5×1 mm<sup>3</sup>의 크기로 만들어서 다이아몬드분말 0.25 μm까지 미세연마하였다. 연마된 기관을 trichloroethylene, 아세톤, 메틸알콜의 순서로 각각 15분간 초음파 세척하였다. 세척된 기관은 고순도 알루미늄 나이트라이드에서 1200°C, 12시간 공기중에서 열처리한 다음 trichloroethylene, 아세톤, 메틸알콜의 순서로 다시 세척하고 마지막으로 메틸알콜에서 10분간 끓여서 기관을 준비하였다. 미세연마 후 열처리한 까닭은 최근 열처리한 기관에서 epitaxy가

**Table 1.** Summary of Sputtering Conditions

|                              |                                 |
|------------------------------|---------------------------------|
| Substrate temperature        | 300~650°C                       |
| Sputtering gas               | Ar/O <sub>2</sub> (100/0-50/50) |
| Gas pressure                 | 1.2~2.4×10 <sup>-2</sup> torr   |
| RF input power               | 40~80 W                         |
| Target to substrate distance | 70 mm                           |
| Target diameter              | 50 mm                           |

유리하다는 보고가 있으며<sup>25-27)</sup>, 본 연구실에서도 이러한 사실을 확인하였기 때문이다<sup>28,29)</sup>.

### 2.3. 박막증착

박막증착을 위한 스퍼터링의 제반변수들을 Table 1에 정리하였다. Base 압력이 1×10<sup>-6</sup> torr에 도달한 다음 아르곤 및 산소 가스를 챔비내에 주입하고서 일정시간 유지하여 가스의 흐름이 정상상태로 되도록 하고서 RF 전원을 인가하여 플라즈마를 형성시켰다. 이때 셔터를 닫은 채로 10분 정도 유지하여 스퍼터링한 다음 셔터를 열어 증착을 시작하였다. 증착이 완료된 다음 즉시 RF 전원 및 가스공급을 차단하고, 동시에 기판홀더(substrate holder)에 공급되는 전원을 차단하여 냉각시켰다. 냉각 속도는 약 30°C/min이었다.

### 2.4. 박막분석

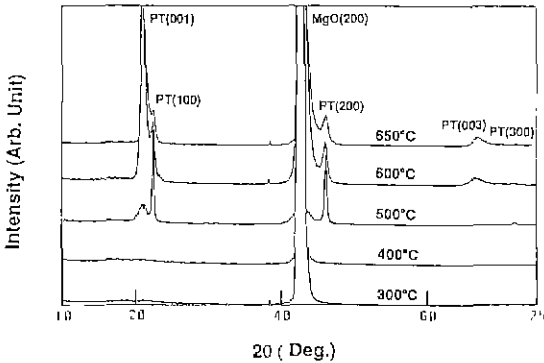
XRD를 이용하여 perovskite상의 생성여부 및 c축 배향 정도를 분석하였고, 고온 XRD를 이용하여 큐리온도 및 입방정에서 정방정으로의 상변태과정을 조사하였다. 박막표면의 미세구조는 SEM으로 관찰하였으며, 박막의 두께는 ellipsometry를 이용하여 측정하였고, Rutherford backscattering spectrometry(RBS)를 이용하여 조성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 증착변수의 변화에 따른 증착특성의 변화

#### 3.1.1. 기판온도의 영향

Fig. 1의 XRD 결과로부터 기판온도에 따른 박막의 결정상 생성 정도를 살펴보면 기판온도가 400°C 이하일 경우에는 비정질상의 박막이 형성됨을 알 수 있다. Perovskite상의 PbTiO<sub>3</sub> 박막은 기판온도가 500°C 이상일 경우에 가능했다. 기판온도는 증착변수 중에서 가장 큰 영향을 미치는 인자로 본 실험의 조건에서는 강유전체 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 제조를 위해서는 최소한 500°C 이상의



**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of PbTiO<sub>3</sub> films deposited at various substrate temperatures (gas composition: Ar/O<sub>2</sub>=90/10, input power density: 2 W/cm<sup>2</sup>, gas pressure: 1.2×10<sup>-2</sup> torr).

기판온도에서 증착하여야 된다고 판단된다. PbTiO<sub>3</sub>는 497°C 이상의 온도에서는 입방정으로 존재하고 그 이하의 온도에서는 정방정으로 존재하게 된다. 따라서 기판온도가 500°C 이상일 경우에는 입방정 구조로 증착이 된 다음 상온으로 냉각하는 중에 정방정으로 바뀌게 된다. 결국 PbTiO<sub>3</sub>가 증착중에 MgO(100) 기판과 완전히 epitaxy를 형성하여 PbTiO<sub>3</sub>(100)//MgO(100) 관계를 이룬다 할지라도 상온에서는 PbTiO<sub>3</sub>가 정방정 구조로 되기 때문에 PbTiO<sub>3</sub>의 (100)면 뿐만 아니라 (001)면도 필연적으로 존재하게 된다. 기판온도가 500°C 이상인 경우의 X선 회절패턴을 관찰하면 PbTiO<sub>3</sub>의 (100)면과 (001)면의 회절피크만 관찰되는데 이는 적어도 증착중에는 PbTiO<sub>3</sub>(100)//MgO(100)의 epitaxy 관계를 가지고 박막이 형성되었음을 나타낸다. 특히 기판온도가 600°C 이상인 경우에는 (001)면의 회절강도가 (100)면에 비해 훨씬 강한 것으로 보아 정방정의 c축이 기판에 수직인 domain이 기판에 평행한 domain보다 많음을 알 수 있다. 결론적으로 기판온도가 500°C 이상인 경우에 PbTiO<sub>3</sub>(100)//MgO(100)의 epitaxy 관계를 형성하며, 600°C 이상인 경우에는 PbTiO<sub>3</sub>가 입방정상으로서 완전한 epitaxy가 형성되었다가 냉각과정에서 T<sub>c</sub>(큐리온도)를 지나면서 정방정상으로 변태되는 중에 c축 우선배향이 형성된다고 볼 수 있다.

Pb를 기본으로 하는 강유전체 박막 제조에 관한 최근의 연구결과들을<sup>1,16,19,21)</sup> 종합하면 perovskite상만으로 형성된 박막을 얻기 위해서는 기판온도의 세심한 조절이 필요하다는 결론을 내릴 수 있다. 만약 증착이 T<sub>s</sub><T<sub>p</sub> (T<sub>s</sub>=기판온도, T<sub>p</sub>=perovskite상 생성온도)인 조건에서

이루어진다면 비정질상이나 pyrochlore상의 박막이 형성될 것이고, T<sub>s</sub>>T<sub>p</sub>인 조건에서 증착이 이루어진다면 박막은 후열처리 과정을 거치지 않고도 강유전체 성질을 가질 것이다. 또한 T<sub>s</sub>>T<sub>c</sub>(T<sub>c</sub>=epitaxial 성장온도, 통상 T<sub>c</sub>보다 높은 온도임)인 조건에서 MgO, SrTiO<sub>3</sub>, sapphire 등의 단결정을 사용하면 단결정에 가까운 Pb-base 강유전체 박막을 얻을 수 있다. 일반적으로, 기판온도가 높을수록 기판에 도달하는 원자들이 평형위치를 찾아가는데 유리하기 때문에 epitaxy 정도가 우수하게 된다. 그러나, Pb를 기본으로 하는 강유전체 박막일 경우에는 Pb의 높은 휘발성 때문에 기판온도를 높이는데 한계가 있게 된다. 실제로 기판온도가 어느 한계 이상이면 Pb-TiO<sub>3</sub> 박막일 경우에는 PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>과 같은 Pb가 부족된 상이 생성된다고 보고되고 있다<sup>16,19)</sup>. 결국 기판온도가 T<sub>s</sub>>T<sub>p</sub>(T<sub>s</sub>=second phase 형성온도)일 경우에 강유전체적인 성질을 충분히 가지는 박막이 제조된다고 할 수 있다. 각각의 온도는 박막제조방법에 따라 달라지기 때문에 일률적으로 결정할 수는 없지만 여러가지 증착방법으로 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 박막에 관한 보고들을<sup>16-21)</sup> 정리하면 500~700°C 정도의 기판온도가 적당한 것으로 판단되며, 이러한 온도에서 적절한 기판을 선택할 경우에는 단결정과 유사한 박막을 제조할 수 있다.

Fig. 2는 여러가지 기판온도에서 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 표면형상을 보여준다. 기판온도가 400°C 및 500°C 에서 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 표면형상은 크기가 약 0.1 μm 정도의 입자로 형성되어 있으며 다소 거친 표면양상을 나타내며 다만 500°C 인 경우에 조금 더 치밀하고 평활한 표면을 보여주었다. 기판온도가 600°C 인 경우에는 규칙적인 모자이크구조가 관찰된다. 모자이크를 이루는 입자의 크기는 0.15×0.15 μm<sup>2</sup> 정도였다. 그러나 기판온도가 650°C 일 경우에는 Fig. 1의 XRD 회절패턴에서 알 수 있듯이 perovskite 단일상이면서 c축 우선배향된 박막이었으나 표면형상은 모자이크구조를 보이지 않았다. 그 이유는 명확하게 설명할 수 없지만 Pb의 높은 휘발이 이러한 미세구조와 연관이 있다고 판단된다. 결론적으로 박막의 미세구조와 XRD 회절패턴을 고려해 보건데 기판온도는 600°C 정도가 epitaxial PbTiO<sub>3</sub> 박막형성에 적절하다고 판단된다.

3.1.2. 가스압력의 영향

Fig. 1의 XRD 분석에서 논의했듯이 epitaxial PbTiO<sub>3</sub> 박막은 c축 혹은 a축 배향된 domain이 혼재된 상태로 되어 있다. 그러나 여러가지 스퍼터링 조건들의 변화에 따라 c축 혹은 a축 domain의 구성비율이 달라지게 된다. 박막의 c축 배열 정도를 나타내는 지수, α를 다음과 같이

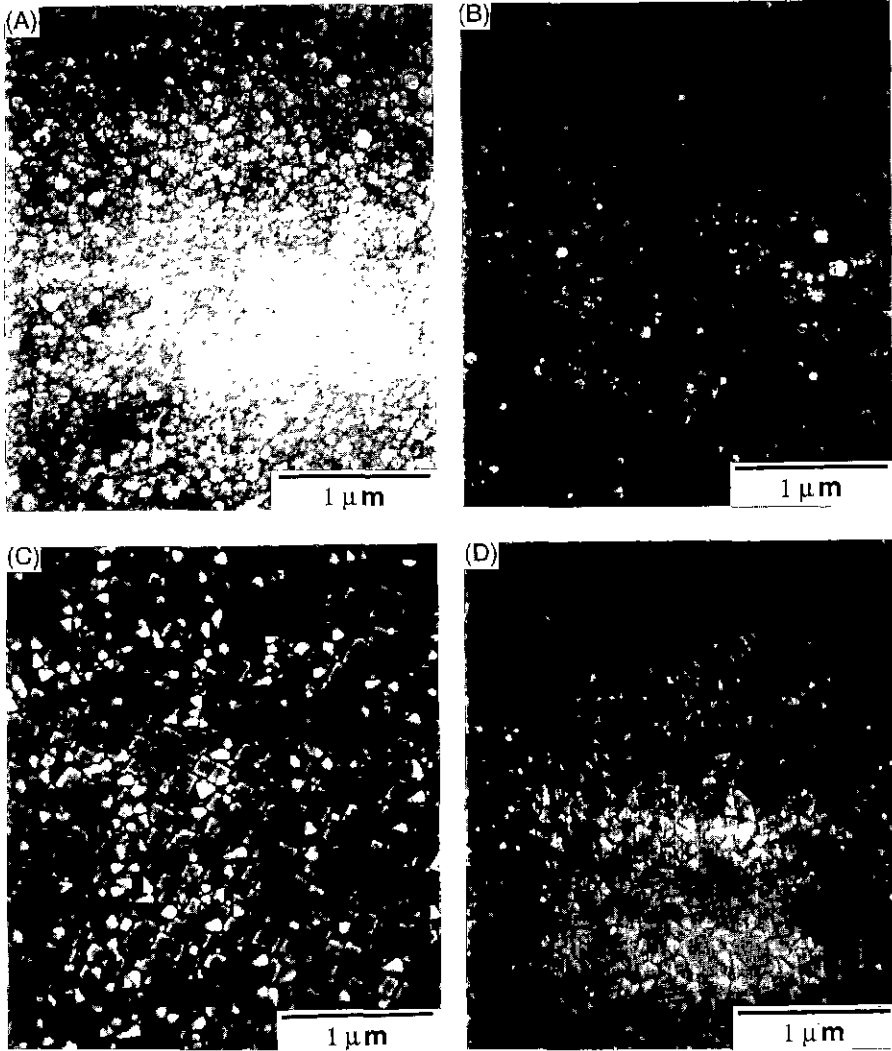


Fig. 2. Scanning electron micrographs of PbTiO<sub>3</sub> films deposited at various substrate temperatures, (A) 400°C, (B) 500°C, (C) 600°C, (D) 650°C.

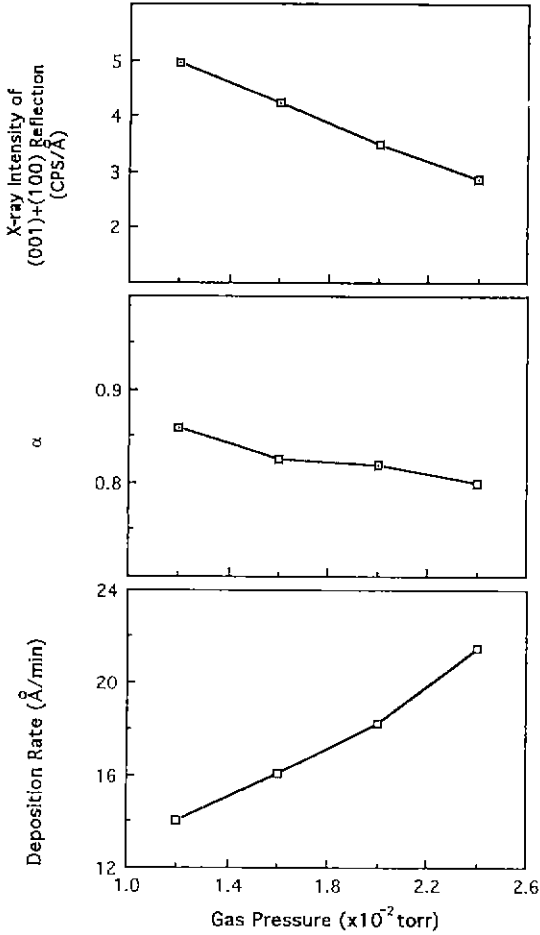
정의한다.

$$\alpha = \frac{2 \times I(001)}{2 \times I(001) + I(100)} \quad (1)$$

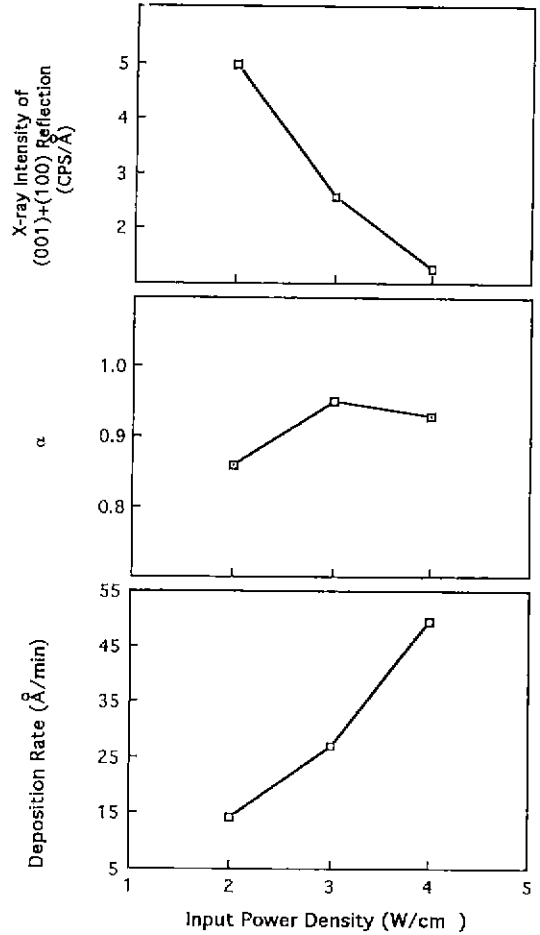
여기서 I(001)과 I(100)는 각각 정방정 PbTiO<sub>3</sub>의 (001)면과 (100)면의 회절강도를 나타내고, 상수 2는 JCPDS 카드로부터 결정할 수 있는 분말 PbTiO<sub>3</sub>의 I(001)과 I(100)의 비이다. 즉 완전히 c축 배열되었다면 α는 1이 되며 c축 배열 정도가 작을수록 0에 가깝게 된다.

증착속도, α 및 (001)면과 (100)면의 회절강도에 미치는 가스압력의 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 특별히 X선 회절강도는 X선에 조사되는 시료의 양에 민감하기 때문에

박막의 두께로 보정해 주었다. 가스압력이 증가함에 따라 증착속도는 증가하였고, 상대적으로 α 및 X선 회절강도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 Iijima 등<sup>16,20</sup>이 보고한 결과와 일치하는 것이다. X선 회절강도가 감소한다는 것은 PbTiO<sub>3</sub>의 결정성(crystallinity)이 감소한다는 것을 의미한다. 가스압력이 높을수록 평균 자유행로가 짧아지기 때문에 타겟에서 스퍼터된 입자가 기관까지 도달하는 동안 기체와의 충돌횟수가 많아져서 스퍼터되는 순간의 운동에너지를 많이 잃게 된 채로 기관에 도달하게 된다. 또한 가스압력이 높을수록 플라즈마내의 이온밀도가 높아지고 결국 타겟에 충돌하는



**Fig. 3.** The effects of gas pressure on deposition rate,  $\alpha$  (degree of c-axis orientation), and X-ray intensity of (001) and (100) reflection (substrate temperature: 600°C, gas composition: Ar/O<sub>2</sub>=90/10, input power density: 2 W/cm<sup>2</sup>).

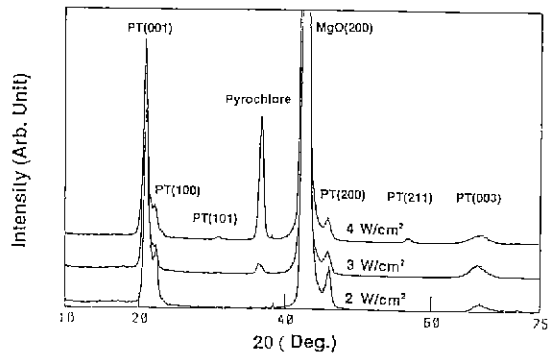


**Fig. 4.** The effects of RF input power density on deposition rate,  $\alpha$  (degree of c-axis orientation), and X-ray intensity of (001) and (100) reflection (substrate temperature: 600°C, gas composition: Ar/O<sub>2</sub>=90/10, gas pressure:  $1.2 \times 10^{-2}$  torr).

이온의 양이 많아져서 증착속도가 커지게 된다. 물론 가스압력이 어느 한계 이상으로 높으면 스퍼터된 물질이 기체와의 지나친 충돌 때문에 기판에 효과적으로 도달하기 어려워 오히려 증착속도가 낮아지게 된다<sup>40)</sup>. 이 연구에서 실험한 가스압력은 증착속도기 가스압력과 비례하는 범위에 있었다. 결국 가스압력이 높을수록 더 많은 입자가 감소된 운동에너지를 갖고 기판에 도달하기 때문에 결정성이 낮은 박막이 형성되는 것으로 판단된다. 따라서 c축 비향된 epitaxial 박막을 얻기 위해서는 가스압력이 낮을수록 유리함을 알 수 있다.

### 3.1.3. RF power의 영향

증착속도,  $\alpha$  및 X선 회절강도에 미치는 RF power의



**Fig. 5.** X-ray diffraction patterns of PbTiO<sub>3</sub> films deposited at various RF input power densities.

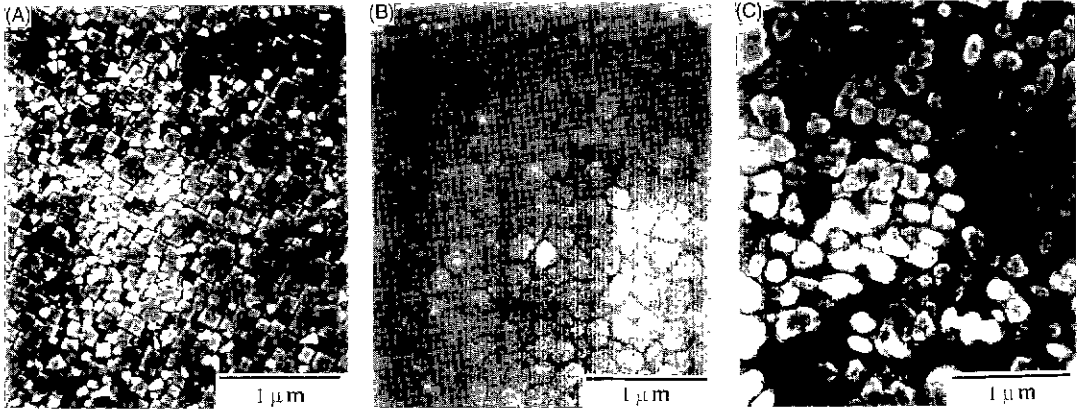


Fig. 6. Scanning electron micrographs of  $\text{PbTiO}_3$  films deposited at various RF power densities, (A)  $2 \text{ W/cm}^2$ , (B)  $3 \text{ W/cm}^2$ , (C)  $4 \text{ W/cm}^2$ .

영향을 Fig. 4에 나타내었다. RF power가 증가할수록 증착속도도 증가하는 경향을 보여준다. 그러나 Fig. 5에서와 같이 power density가  $3 \text{ W/cm}^2$  이상에서는 준안정상인 pyrochlore상이 형성됨을 알 수 있다. RF power가 클수록 음극의 self-bias 전압이 증가하여 타겟에 충돌하는 이온의 운동에너지가 커지게 된다. 따라서 타겟에서 스퍼터되는 양이 많아지게 되어서 증착속도가 증가하는 것은 잘 알려져 있다<sup>21)</sup>. 증착속도가 증가함에 따라  $\text{PbTiO}_3$ 의 화학양론(stoichiometry)에 벗어난 pyrochlore상( $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  phase)이 형성되는 것으로 판단된다. 이때 어느 정도의 증착속도에서 pyrochlore상이 형성되는지는 정확하게 알 수 없지만, 대개 증착속도는 가스압력과 RF power를 변화시킬 때 따라 조절할 수 있기 때문에 Fig 3의 가스압력에 따른 증착속도의 변화에서 증착속도가  $22 \text{ \AA/min}$ 인 경우에도 pyrochlore상이 형성되지 않고 perovskite상만 형성되었음을 XRD 분석으로 확인하였고, Fig. 4에서 RF power density가  $3 \text{ W/cm}^2$ 인 경우의 증착속도는  $27 \text{ \AA/min}$ 였는데 pyrochlore상이 작은 양 형성된 것으로 보아 증착속도가  $22 \sim 27 \text{ \AA/min}$  범위에서 pyrochlore상이 형성되기 시작한다고 판단된다. 따라서 증착속도가 이러한 범위 이하로 되도록 가스압력 및 RF power를 조절하여야 pyrochlore상을 배제한 perovskite상  $\text{PbTiO}_3$  박막을 얻을 수 있을 것이다.

Fig. 6은 RF power를 달리하여 증착된 박막의 표면 형상을 보여준다. RF power density가 증가할수록 모자이크구조가 파괴되면서 거친 표면양상을 보이는데 이는 RF power density가 클수록 증착속도가 증가하기 때문으로 판단된다.

### 3.1.4. 가스조성의 영향

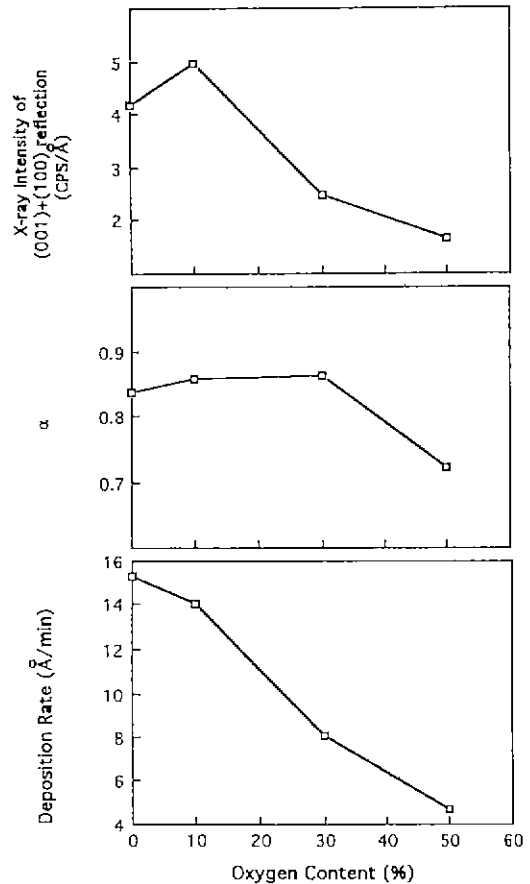


Fig. 7. The effects of oxygen contents in Ar gas on deposition rate,  $\alpha$  (degree of c-axis orientation), and X-ray intensity of (001) and (100) reflection (substrate temperature:  $600^\circ\text{C}$ , gas pressure:  $1.2 \times 10^{-2}$  torr, input power density:  $2 \text{ W/cm}^2$ ).

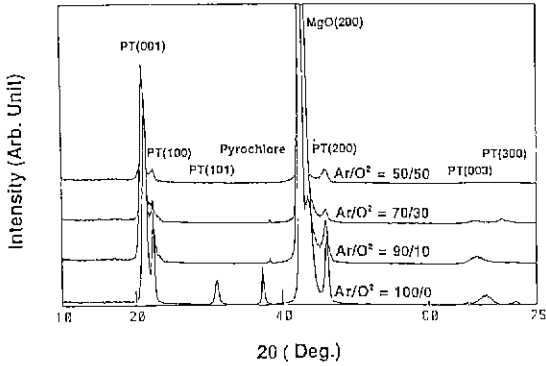


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of PbTiO<sub>3</sub> films deposited at various oxygen contents.

Fig. 7은 산소분압에 따른 증착특성의 변화를 나타낸 것이다. 산소의 함량이 증가할수록 증착속도가 급격하게 감소함을 알 수 있다. 아르곤만을 가스로 사용한 경우에는 Fig. 8의 XRD 분석에 의하면 PbTiO<sub>3</sub>(101)면과 아울러 pyrochlore상이 형성되어 perovskite 단일상의 박막을 제조하기에 부적당하다고 여겨지며 X선 회절강도와 α를 고려하건데 가장 적절한 Ar/O<sub>2</sub>비는 90/10으로 판단된다. 산소의 함량이 증가함에 따라 증착속도가 급격하게 감소하는 이유로는 (1) 산소 음이온의 resputtering 효과<sup>24,12)</sup>, (2) 산소 음이온의 존재로 인한 음극 self-bias 전압의 감소효과<sup>31)</sup> 등을 들 수 있다. 그런데 산소로 인한 self-bias 전압의 감소는 심하지 않다는 보고<sup>30)</sup>를 보건데 산소 음이온에 의한 resputtering이 주된 증착속도 감소 이유로 판단된다. 아울러 산소의 함량이 증가함에 따라 X선 회절강도가 감소하는 이유도 산소 음이온의 bombard에 의한 damage 효과로 설명이 가능하다.

Fig 9는 산소의 함량에 따른 박막표면의 형상을 나타낸다. 아르곤만을 가스로 사용한 경우에는 평활한 표면에 PbTiO<sub>3</sub>의 결정으로 판단되는 입자들이 도처에 분포하고 있으며, 산소가 10% 포함된 가스를 사용한 경우에 모자이크구조가 나타난다. 산소의 함량이 이보다 많은 경우에는 모자이크구조가 파괴되면서 불규칙한 입자가 발달하는데, 이는 산소의 bombard에 의한 영향으로 생각된다.

### 3.1.5. 증착속도의 영향

증착속도와 기판온도의 체계적인 변화가 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 결정구조에 미치는 영향을 조사하였다. 가스압력과 가스조성은 각각 앞의 실험에서 확인된 바와 같이 epitaxy 성장에 적당한 조건인 1.2×10<sup>-2</sup> torr의 Ar/O<sub>2</sub>=90/10로 고정하고 증착속도를 RF power 변화로 조절하였다. Fig. 10은 그 결과를 나타낸다. 증착속도와 기판온도의

변화에 따른 박막의 결정구조는 (1) epitaxy 혹은 강한 c축 우선방위를 가지는 구조, (2) 다결정 perovskite상이 형성되거나 pyrochlore상이 perovskite상과 혼재하는 구조, (3) 비정질 구조 등으로 구분할 수 있었다. Fig. 10은 증착온도와 증착속도에 따른 박막구조의 변화를 보여준다. 일반적인 증착조건에서 기판온도가 적어도 500°C 이상이어야 비정질이 아닌 결정상의 박막을 얻을 수 있고, 기판온도가 600°C 이상에서 증착속도를 일정수준 이하로 조절하면 강한 c축 우선방위를 가지는 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

Epitaxial 박막을 형성할 때 증착속도(r)와 기판온도는 다음과 같은 관계를 갖게 된다<sup>31)</sup>.

$$r \leq A \exp(-Q_d/RT_e) \tag{2}$$

여기서, A는 상수, Q<sub>d</sub>는 표면확산을 위한 활성화에너지, R은 기체상수, T<sub>e</sub>는 epitaxial 성장을 위한 최소 기판온도이다. 이러한 관계식은 기판에 도달하는 원자(adatom)들이 다른 adatom과 만나기 전에 epitaxy를 이룰 수 있는 평형위치로 표면확산에 의해 이동할 수 있는 충분한 시간이 주어져야 한다는 논리에 근거를 두고 있다. Fig. 10에서 epitaxy 혹은 강한 c축 우선방위를 가지는 영역과 다결정 perovskite 혹은 pyrochlore상의 혼재 영역을 구분하는 점은 이러한 관계식을 만족하는 것으로 판단되며, 이때의 Q<sub>d</sub>, 즉 활성화에너지는 약 0.92 eV였다. 그러나 명확하게 경계영역을 결정하여 활성화에너지를 구하기 위해서는 추후 더 많은 실험이 요구된다.

## 3.2. 박막의 분석

### 3.2.1. 조성분석

최적조건(기판온도 : 600°C, 가스압력 : 1.2×10<sup>-2</sup> torr, 가스조성 : Ar/O<sub>2</sub>=90/10, RF input power density : 2 W/cm<sup>2</sup>)에서 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 화학적 조성을 RBS (Rutherford backscattering spectrometry)로 분석하였다. RBS 분석에서 He의 에너지는 2.15 MeV였고, 산란각은 173°였으며 화학적 조성은 컴퓨터 모사(computer simulation)로 결정하였다. Fig. 11은 그 결과를 보여준다. Pb, Ti와 O의 후방산란신호가 예상되는 위치에 나타나며, 컴퓨터 모사로 결정한 조성은 Table 2에 보였다. 약간 Pb가 부족된 박막이었음을 나타내나 RBS의 오차범위를 고려하건데 거의 PbTiO<sub>3</sub>의 화학양론적 조성으로 유사하다고 판단된다. 산소의 함량이 50%일 때는 예상된 바대로 산소 과잉의 정도가 더 심한 박막이 형성되었음을 알 수 있다. PbTiO<sub>3</sub>의 조성과 완전히 일치하는 박막을 얻기 위해서는 산소의 함량을 10% 전후로 매우 미세하게

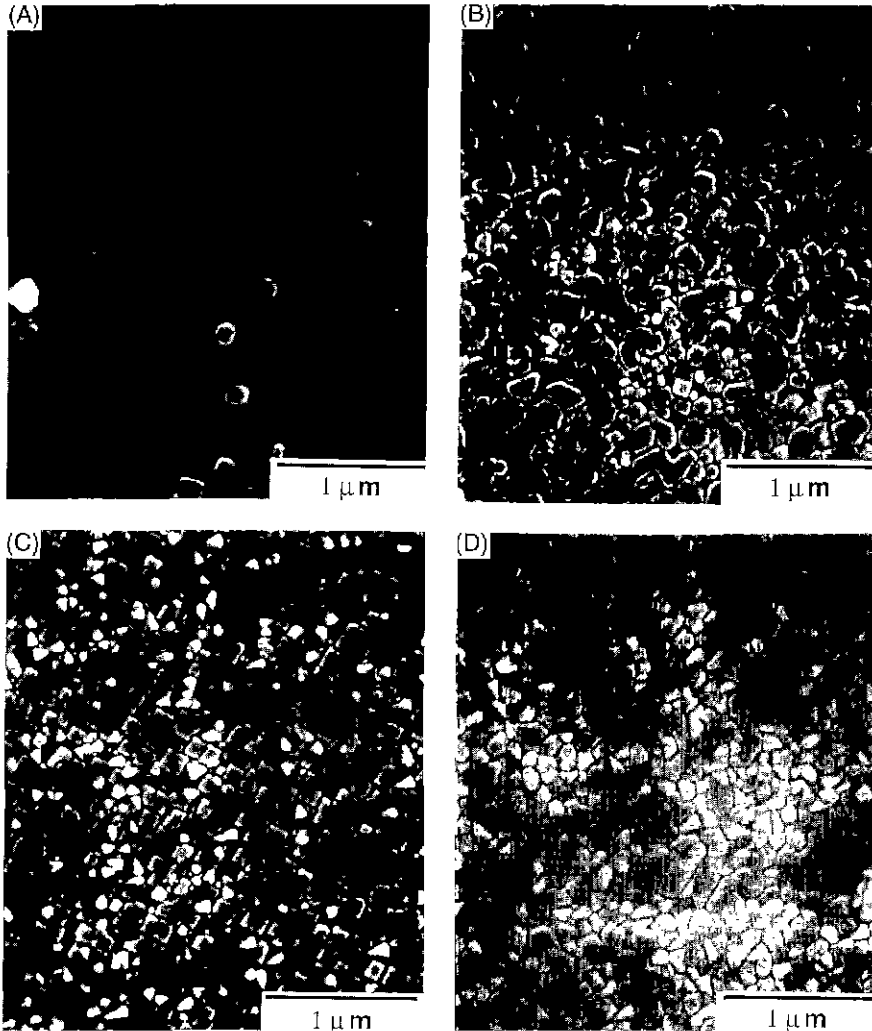


Fig. 9. Scanning electron micrographs of  $PbTiO_3$  films deposited at various oxygen contents, (A)  $Ar/O_2=100/0$ , (B)  $Ar/O_2=90/10$ , (C)  $Ar/O_2=70/30$ , (D)  $Ar/O_2=50/50$ .

조절할 필요가 있는 것으로 판단된다.

### 3.2.2. 고온 XRD 분석

고온 XRD를 이용하여 앞에서 제시한 최적조건에서 제조된  $PbTiO_3$  박막의 상변태를 조사하였다. 승온과 냉각속도는  $4^\circ C/min$ 으로 하였다 Fig. 12는  $700^\circ C$  이하에서의  $PbTiO_3$  박막의 결정격자 변화를 보여준다. 정방향에서 입방정으로의 상변태는  $440^\circ C$ 에서, 입방정에서 정방정으로의 상변태는  $430^\circ C$ 에서 관찰된다. a축은 승온 및 냉각에 따라 거의 변화를 보이지 않는 반면에 c축의 변화는 승온 및 냉각에 따라 큰 이력(hysteresis)을 보인다. 단결정  $PbTiO_3$ 의 큐리온도( $T_c$ )는  $497^\circ C$ 인데 본

실험에서 제조한 박막의 큐리온도보다 약  $50^\circ C$  높은 온도이다. 이러한 차이가 발생하는 이유는 시편과의 mismatch로 인한 응력의 존재, 조성의 비화학양론(nonstoichiometry) 및 박막제조 과정에 필연적으로 수반되는 내부응력 등의 영향을 들 수 있으나 자세한 원인을 규명하기 위해서는 더 연구가 진행되어야 한다.

Fig. 13은 (100)과 (001) 회절패턴의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. 두 피크의 강도는 낮은 온도에서는 천천히 변하다가  $450^\circ C$  이상에서는 급격하게 변한다. 온도가 증가함에 따라 (001)의 강도는 감소하고 (100)의 강도는 증가한다. (001)피크는 변태온도에서 (100) 피크의



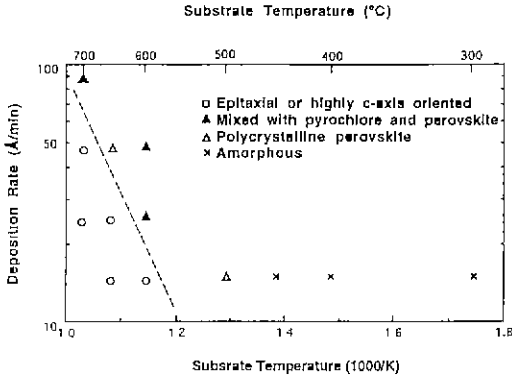


Fig. 10. Deposition rate vs. substrate temperature showing the transition from amorphous to polycrystalline, and from polycrystalline to single crystalline structures for  $\text{PbTiO}_3$  films (gas composition:  $\text{Ar}/\text{O}_2=90/10$ , gas pressure:  $1.2 \times 10^{-2}$  torr).

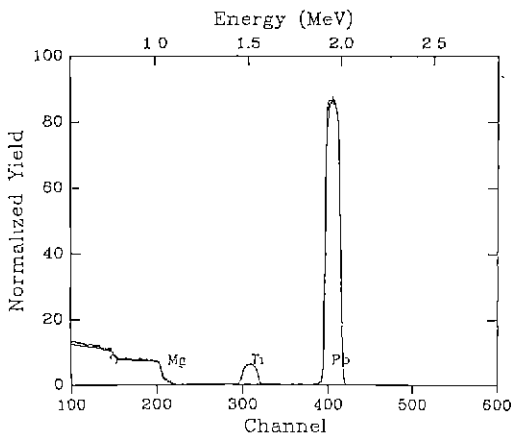


Fig. 11. RBS spectrum of  $\text{PbTiO}_3$  films on  $\text{MgO}$ .

Table 2. Atomic Composition of the  $\text{PbTiO}_3$  Films for Two Different Oxygen Contents in Argon Gas

|          | Oxygen content (%) |       |
|----------|--------------------|-------|
|          | 10                 | 50    |
| Pb(a.c.) | 0.192              | 0.177 |
| Ti(a.c.) | 0.202              | 0.182 |
| O(a.c.)  | 0.606              | 0.641 |

언저리에서 사라지기 시작한다. 냉각하는 중에는  $T_c$  부근에서 (100)피크가 비대칭적으로 넓어지면서 온도가 더 내려감에 따라 (001)피크가 뚜렷하게 나타나기 시작한다.

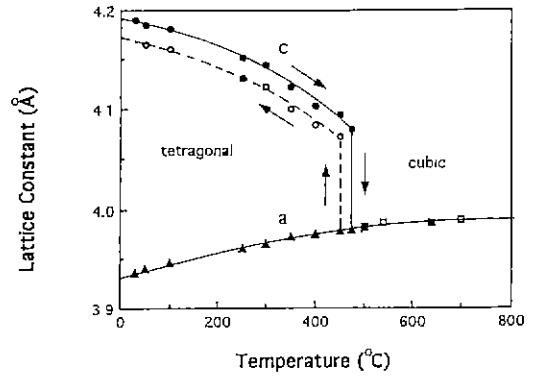


Fig. 12. The lattice constants change of  $\text{PbTiO}_3$  thin films as a function of temperature.

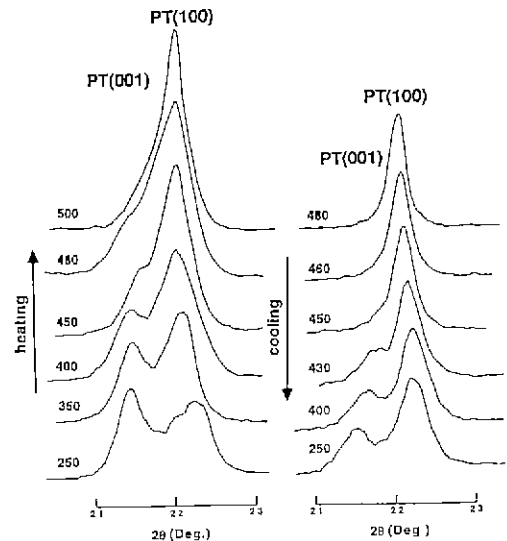


Fig. 13. Temperature dependence of X-ray diffraction (001) and (100) peak profiles of the  $\text{PbTiO}_3$  film.

냉각중에 (001)과 (100)피크의 강도변화는 막막에서 c축 배향된 domain의 성장에 해당된다고 볼 수 있다. 이러한 피크의 변화로부터 정방정의 c축은  $T_c$  부근에서는 기판과 평행하게 되어 있다가 온도가 계속 내려감에 따라 기판에 수직하게 된다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 Iijima 등의 결과와 일치한다<sup>16)</sup>.

기판으로 사용한  $\text{MgO}$ 는  $\text{NaCl}$  형태의 결정구조를 가지며 격자상수는  $4.21 \text{ \AA}$ 이다. 한편  $\text{PbTiO}_3$ 의 고온상인 입방정의 격자상수는  $3.98 \text{ \AA}$ 인 반면 상온의 정방정상의 격자상수는 a와 c가 각각  $3.92 \text{ \AA}$ 과  $4.15 \text{ \AA}$ 이다. 따라서

PbTiO<sub>3</sub>가 MgO 기판에 c축과 평행으로 배향될 경우의 격자 mismatch는 6.9%이고, a축과 평행으로 배향될 경우는 1.4%여서 a축과 평행으로 배향되는 것이 응력을 해소하는 관점에서 유리하다. 그러나 실제로는 c축과 평행으로 배향된 domain의 양이 많아서 (001)피크의 강도가 훨씬 강함을 앞의 여러가지 XRD 자료에서 볼 수 있다. 이러한 결과를 낳는 이유로는 무엇보다도 MgO와 PbTiO<sub>3</sub>의 열팽창계수의 차이에 기인함을 들 수 있다<sup>35)</sup>. MgO의 열팽창계수가 PbTiO<sub>3</sub>에 비해 상당히 크므로 입방정으로 증착된 PbTiO<sub>3</sub>가 상온까지 냉각되는 도중에 MgO 기판에 의해서 압축응력을 받게 되어 c축 배향된 domain이 많이 발생하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

1. 증착변수의 적절한 조절로 c축 배향된 epitaxial PbTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하였으며, 그때의 epitaxy 관계는 PbTiO<sub>3</sub>{100}//MgO(100)이었고, 그 박막은 모자이크구조를 보였다.

2. 기판온도가 perovskite 상형성에 가장 중요한 변수였으며, 500°C 이상의 기판온도에서 perovskite상 PbTiO<sub>3</sub> 박막이 얻어지고 그 이하에서는 비정질상의 박막이 형성되었다.

3. 본 실험에서는 낮은 가스압력과 RF input power가 c축 배향된 epitaxial PbTiO<sub>3</sub> 박막의 제조에 유리하였다.

4. 산소의 함량이 높을수록 증착속도가 급격하게 감소하고 산소과잉의 박막이 제조되었다. 미세구조와 박막의 조성을 고려할 때 10% 정도의 산소함량이 가장 적절하다고 판단된다.

5. Epitaxy 형성은 열적 활성화과정(thermally activated process)임을 확인할 수 있었고, 그때의 활성화에너지는 약 0.92 eV였다.

6. 최적조건에서 제조된 박막은  $\alpha=0.87$ 로 c축 배열 정도가 매우 우수하였으며, 큐리온도는 승온과 냉각시에 각각 440°C와 430°C로 측정되었고, PbTiO<sub>3</sub>의 화학양론적인 조성비를 나타냈다.

#### REFERENCES

1. R. Takayama and Y. Tomita, "Preparation of Epitaxial Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films and Their Crystallographic, Pyroelectric, and Ferroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **65**(4), 1666-1670 (1989)
2. K. Sreenivas, M. Sayer, and P. Garrett, "Properties of D.C. Magnetron-Sputtered Lead Zirconate Titanate

- Thin Films," *Thin Solid Films*, **172**, 251-267 (1989).
3. H. Kidoh, T. Ogawa, A. Moromoto, and T. Shimizu, "Ferroelectric Properties of Lead-Zirconate-Titanate Films Prepared by Laser Ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(25), 2910-2912 (1991).
4. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki, and K. Wasa, "Ferroelectric (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Epitaxial Thin Films on Sapphire Grown by rf-planar Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **60**(2), 736-741 (1986).
5. L.L. Boyer, A.Y. Wu, G.W. Metzger, and J.R. McNeil, "Properties of Ion Beam Deposited Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>)O<sub>3</sub>," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**(3), 1199-1201 (1989).
6. S. Sugiyama, A. Takagi, and K. Tsuzuki, "(Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Films by Multiple Electrophoretic Deposition/Sintering Processing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2170-2173 (1991).
7. G.M. Davis and M.C. Gower, "Epitaxial Growth of Thin Films of BaTiO<sub>3</sub> Using Excimer Laser Ablation," *Appl. Phys. Lett.*, **55**(2), 112-114 (1989).
8. M.G. Norton and C.B. Carter, "Observation of the Early Stages of Heteroepitaxial Growth of BaTiO<sub>3</sub> Thin Films," *J. Mater. Res.*, **5**(12), 2762-2765 (1990).
9. H. Nakazawa, H. Yamane, and T. Hirai, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO<sub>3</sub> Films on MgO," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2200-2203 (1991).
10. J. Gerblinger and H. Meixner, "Electrical Conductivity of Sputtered Films of Strontium Titanate," *J. Appl. Phys.*, **67**(12), 7453-7459 (1990).
11. S. Yamanichi, T. Sakuma, K. Takemura, and Y. Miyasaka, "SrTiO<sub>3</sub> Thin Film Preparation by Ion Beam Sputtering and Its Dielectric Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2193-2196 (1991).
12. N.H. Cho, S.H. Nam, and H.G. Kim, "Preparation of Strontium Titanate Thin Film on Si Substrate by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(1), 87-91 (1992).
13. R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D.L. Hart, E. Wang, J.M. Tarascon, A. Inam, X.D. Wu, and T. Venkatesan, "Epitaxial Growth of Ferroelectric Bismuth Titanate Thin Films by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **57**(15), 1505-1507 (1990).
14. H. Buhay, S. Sinharoy, W.H. Kasner, M.H. Francombe, D.R. Lampe, and E. Stepke, "Pulsed Laser Deposition and Ferroelectric Characterization of Bismuth Titanate Films," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(14), 1470-1472 (1991).
15. Y. Masuda, A. Baba, H. Masumoto, T. Goto, M. Minakata, and T. Hirai, "Preparation and Dielectric and Electrooptic Properties of Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Films by Electron Cyclotron Resonance Plasma Sputtering Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2212-2215 (1991).
16. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, "Preparation of c-axis Oriented PbTiO<sub>3</sub> Thin Films and

- Their Crystallographic, Dielectric, and Pyroelectric Properties," *J Appl Phys*, **60**(1), 361-367 (1986).
17. S.G. Yoon and H.G. Kim, "Effect of Deposition Parameters on the Deposition Characteristics of Chemically Vapour Deposited PbTiO<sub>3</sub>," *Thin Solid Films*, **165**, 291-302 (1988).
  18. C. Chen and D.F. Ryder, Jr., and W.A. Spurgeon, "Synthesis and Microstructure of Highly Oriented Lead Titanate Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method," *J Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1495-1498 (1989).
  19. S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyassaka, and N. Shohata, "Preparation of Epitaxial ABO<sub>3</sub> Perovskite-Type Oxide Thin Films on a (100) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Si Substrate," *J Appl. Phys.*, **66**(12), 5826-5832 (1989).
  20. S.G. Yoon, J.D. Park, J.H. Choi, and H.G. Kim, "Preparation, Properties, and Characterization of Thin Ferroelectric Films of Lead Titanate," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**(2), 281-285 (1991).
  21. M. de Keijser, G.J.M. Dormans, J.F.M. Cillessen, D.M. de Leeuw, and Zandbergen, "Epitaxial PbTiO<sub>3</sub> Thin Films Grown by organometallic Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys Lett.*, **58**(23), 2636-2638 (1991).
  22. V.G. Gavril'yachenko, R.I. Spinko, M.A. Martynenko, and E.G. Fesenko, "Spontaneous Polarization and Coercive Field of Lead Titanate." *Sov. Phys. Solid State*, **12**, 1203-1204 (1970).
  23. K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda, "Epitaxial Growth and the Crystallographic, and Dielectric, and Pyroelectric Properties of Lanthanum-Modified Lead Titanate Thin Films," *J Appl. Phys.*, **60**(8), 2914-2919 (1986).
  24. J.L. Vossen, "Control of Film Properties by rf-sputtering Techniques." *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, S12-S30 (1972).
  25. D.J. Godbey, S.B. Qadri, M.E. Twigg, and E.D. Richmond, "MBE-Grown Germanium on Sapphire (1102)," *Thin Solid Films*, **184**, 379-386 (1990)
  26. B.H. Moeckly, S.E. Russek, D.K. Lathrop, R.A. Buhrman, J. Li, and J.W. Mayer, "Growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Thin Films on MgO: the Effect of Substrate Preparation." *Appl Phys. Lett.*, **57**, 1687-1689 (1990).
  27. T. Awaji, K. Sakuta, Y. Sakaguchi, and T. Kobayashi, "Improved Surface Crystallinity of MgO Crystal Substrate Through in Annealing in Oxygen Atmosphere," *Jpn J. Appl. Phys.*, **31**(5B), L-642-L645 (1992).
  28. S.S. Kim and S. Baik, "Rutherford Backscattering and Channeling Studies of Cleaved, Polished, and Annealed MgO(100) Single Crystals," submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*
  29. S.S. Kim, S. Baik, "Substrate Thermal Treatment Effects on the Crystallinity of Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> Thin Films," submitted to *J. Appl. Phys.*
  30. R.K. Waits, "Planar Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(2), 179-186 (1978).
  31. S.B. Krupanidhi and M. Sayer, "Radio Frequency Magnetron Sputtering of Multicomponent Ferroelectric Oxides," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(2), 303-306 (1984).
  32. R.L. Sandstrom, W.J. Gallagher, T.R. Dinger, R.H. Koch, P.B. Laibowitz, A.W. Kleinsasser, R.J. Gambino, B. Bumble, and M.F. Chisholm, "Reliable Single-Target Sputtering Process for High-Temperature Superconducting Films and Devices," *Appl. Phys Lett.*, **53**, 444-446 (1988).
  33. K. Sreenivas, T. S. Rao, A. Mansingh, and S. Chandra, "Preparation and Characterization of rf Sputtered Indium Tin Oxide Films," *J. Appl. Phys.*, **57**(2), 384-392 (1985).
  34. K.L. Chopra: pp 228-229 in *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Co. 1969.
  35. T. Ogawa, A. Senda, and T. Kasanami, "Controlling the Crystal Orientations of Lead Titanate Thin Films," *Jpn J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2145-2148 (1991).