

논문 95-4-3-06

고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 PLT 박막의 특성

최병진, 박재현, 김영진, 최시영, 김기완

Characteristics of PLT thin films by rf magnetron sputtering

B. J. Choi, J. H. Park, Y. J. Kim, S. Y. Choi, and K. W. Kim

요 약

고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 MgO 기판위에 제조된 PLT($(\text{PbLa})\text{TiO}_3$) 박막의 제조변수에 따른 특성을 조사하였다. PbO 과잉인 타겟을 사용하였으며 기판온도, 분위기압, Ar/O₂, 및 고주파 전력밀도가 각각 640 °C, 10 mTorr, 10/1, 및 1.7 W/cm² 일 때 가장 좋은 특성을 나타내었다. 이러한 조건에서 제조된 PLT 막은 증착율이 62.5 Å/min, Pb/Ti가 1/2, 비유전율이 200이었으며 좋은 c축 배양성과 결정성을 나타내었다.

abstract

The PLT thin films on MgO substrate have been fabricated by RF magnetron sputtering and the dependence of properties on fabrication conditions have been studied. The PbO-rich target was used and the optimum fabrication conditions of the PLT thin films were such that substrate temperature, working pressure, Ar/O₂ ratio, and rf power was 640 °C, 10 mTorr, 10:1, and 1.7 W/cm², respectively. In these conditions, the PLT thin film showed the deposition rate of 62.5 Å/min, the Pb/Ti ratio of 1/2, and the dielectric constant of 200. The PLT thin film showed good c-axis orientation and crystallinity according to XRD and SEM analysis.

I. 서 론

초전형 적외선 센서는 상온 동작이 가능하고, 적외선 전파장에 대해 비슷한 감도를 가지는 장점이 있다.^[1-4] 현재 초전형 적외선 센서에 응용되는 재료는 단결정으로 LiTaO₃와 TGS, 세라믹으로 PbTiO₃, PZT와 PLZT, 유기박막으로 PVDF등이 있다.^[2,3]

특히 최근에 많이 연구되고 있는 PLT박막은 큰 초전계수와 상대적으로 작은 비유전율을 가지며 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 제조할 경우 분극처리가 필요없어 적외선 센서의 좋은 초전계수로 기대된다.^[1-5]

그러나 PbTiO₃박막은 Pb 결핍에 의해 화학양론적 조성비를 가지기 어렵고 일반적인 실리콘 또는 유리 기판위에서는 c축 배양이 힘든 문제점이 있다.^[4,5,6-8]

이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 4(Pb_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.975}O₃) : 1(PbO)인 Pb 과잉의 타겟을 이용하여 MgO 기판위에 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 PLT박막을 제조하고, 제조조건에 따른 구조적 및 전기적 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

기판은 열팽창 계수가 매우 크고 PbTiO₃와 격자상수가 비슷한 MgO (100) 단결정을 사용하였다. 열팽창 계수가 큰 물질을 사용하는 것은 PLT박막은 고온에서 막이 증착된 후 냉각될 때 기판과 막의 열팽창 계수의

경북대학교 공과대학 전자·전기공학부
(School of Electronic & Electrical Eng.,
Kyungpook National Univ.)
<접수일자 : 1995년 3월 31일>

차이에 의해 막이 응축력을 받아서 c축으로 성장되는 성장기구를 가지기 때문이다.^[6] 사용된 MgO 기판은 일본의 도화(주)에서 구입한 것으로 두께가 500 μm이며 한쪽면이 폴리싱된 것이다.

타겟으로는 고온에서 Pb성분의 휘발에 의한 Pb 결핍을 보상하기 위해 PbO 과잉인 4" target을 사용하였다. 이때 타겟은 4(Pb_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.975}O₃) : 1(PbO)의 조성을 가지며 일본의 미쯔비시(주)에서 구입한 것이다. K. Iijima등에 의하면 (Pb_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.975}O₃) : (PbO)의 비가 4 : 1일 때 제조된 PLT막의 구조적 및 전기적으로 가장 좋은 특성을 나타낸다고 보고되고 있다.^[1,5]

먼저 MgO기판을 초기세척한 후 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 표 1의 조건에 따라 PLT막막을 제조하였다.

PLT막막의 전기적 특성을 조사하기 위해 제조한

표 1. PLT막막의 제조조건

Table 1. Fabrication condition of PLT thin films.

Deposition parameter	Value
Substrate-target spacing	50 mm
Ar/O ₂	10/1
RF power density	1.7 W/cm ²
Working pressure	1 ~ 20 mTorr
Substrate temperature	520 ~ 680 °C

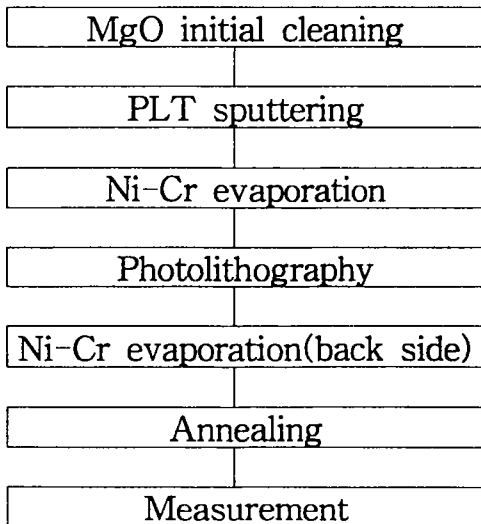
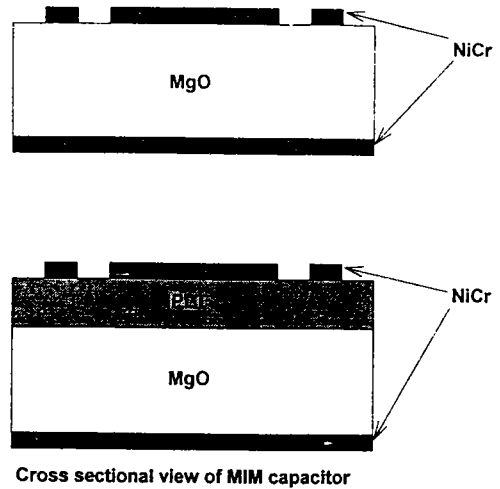


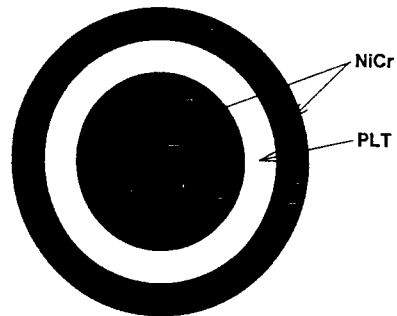
그림 1. MIM 커패시터의 제조공정도
Fig. 1. Fabrication process of MIM capacitor.

MIM(metal-insulator-metal structure) 커패시터의 제조공정도는 그림 1과 같다. 제조된 MIM 커패시터의 구조는 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 두번째 구조는 PLT막과 MgO기판의 커패시터가 직렬연결된 형태이므로 첫번째 구조에서 얻을 수 있는 MgO기판의 커패시턴스를 이용하여 산술적인 방법으로 PLT막의 커패시턴스를 구하였다.

제조된 막의 두께는 α-step 100(Tencor Co.)으로 측정되었으며, 결정구조는 XRD (Philips- X'PERT)로 분석하였다. 막의 표면과 결정성장 형태는 SEM(Zeol 5400)사진으로 관찰하였다. 이 때 성장방향과 표면을 동시에 보기 위하여 시료의 면을 45° 기울였다. Pb와 Ti의 조성비는 AES (PERKIN- ELMER)를 이용하여 분석하였다. 그리고, 비유전율은 HP 4280 C-V meter를 이용하여 측정하였다.



Cross sectional view of MIM capacitor



Top view of MIM capacitor

그림 2. 제조된 MIM 커패시터의 구조
Fig. 2. Structure of fabricated MIM capacitor.

III. 결과 및 고찰

기판온도를 640 °C, Ar/O₂를 10/1, 고주파 전력밀도를 1.7 W/cm²으로 하였을 때 분위기압에 따른 PLT막의 증착율은 그림 3과 같다. 분위기압의 증가에 따라 증착율의 증가는 스퍼터링되는 입자량에 직접 관여하는 Ar⁺이온의 양이 증가함으로써 나타난다고 생각된다.

기판온도를 640 °C, Ar/O₂를 10/1, 고주파 전력밀도를 1.7 W/cm²으로 하였을 때 분위기압에 따른 PLT막의 XRD 분석도는 그림 4와 같다. 분위기압이 10 mTorr일 때 가장 좋은 결정성과 c축 배양성을 나타내고 있는데, 이는 분위기압이 10 mTorr이상 일 때는 스퍼터링된 입자들의 평균자유행정거리가 짧아져서 기판 표면에서 이동할 수 있는 충분한 에너지를 갖지 못하고, 분위기압이 이보다 낮은 경우에는 스퍼터링된 입자의 높은 가속에너지에 의해 실제 기판온도가 10 mTorr에서의 그것보다 높아져 Pb의 휘발량이 증가된 결과라고 생각되며, 이는 그림 6의 기판온도에 따른 PLT막의 AES 표면 분석에서 잘 나타난다.

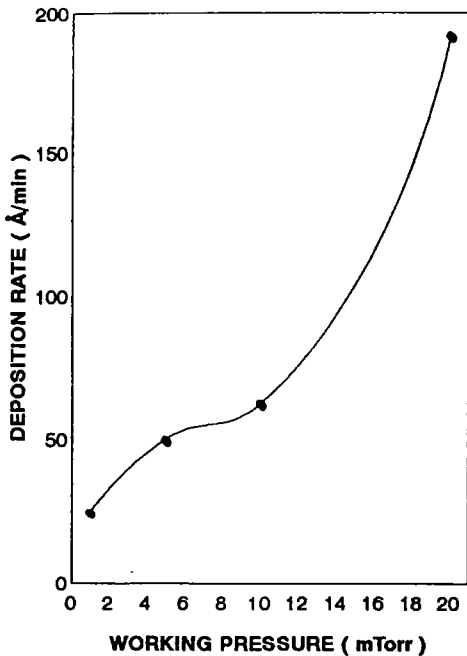


그림 3. 분위기압에 따른 PLT막의 증착율
Fig. 3. Deposition rate of PLT films for different working pressure.

분위기압을 10 mTorr, Ar/O₂를 10, 고주파 전력밀도를 1.7 W/cm²으로 하였을 때 기판온도에 따른 PLT막의 증착율은 그림 5와 같다. 비교적 낮은 온도에서는 기판온도의 증가에 의해 표면활성화 에너지가 증가하여 증착률이 증가하지만 640 °C이상의 온도에서는 Pb 휘발량이 급격히 증가하면서 증착율이 감소된다고 생각된다. 이는 그림 4의 분석 내용과도 잘 일치하는 것으로 나타난다.

기판온도에 따른 PLT막의 조성을 분석한 것은 그림 6에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 Pb 결핍

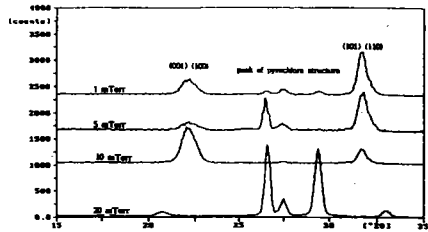


그림 4. 분위기압에 따른 PLT막의 XRD 분석도
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of PLT films for different working pressure.

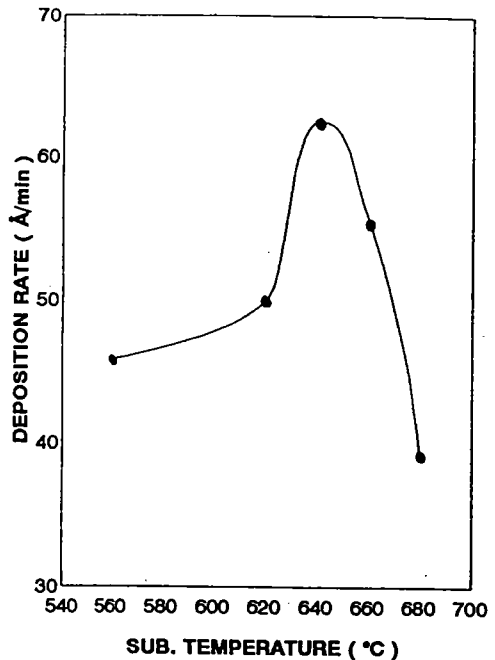


그림 5. 기판온도에 따른 PLT막의 증착율
Fig. 5. Deposition rate of PLT films for different substrate temperature.

현상이 두드러지게 나타나고 있다. 기판온도가 560 °C 일 때는 Pb:Ti가 1:1.3 이지만 640 °C에서는 1:2 정도이고 680 °C에서는 1:3으로 나타났다. 이것으로부터 PLT 박막은 기판온도가 증가함에 따라 Pb의 휘발량이 증가한다는 것을 알 수 있으며, 이러한 결과는 증착을 및 XRD 분석에서 예측한 내용과 잘 일치하는 것으로 나타난다.

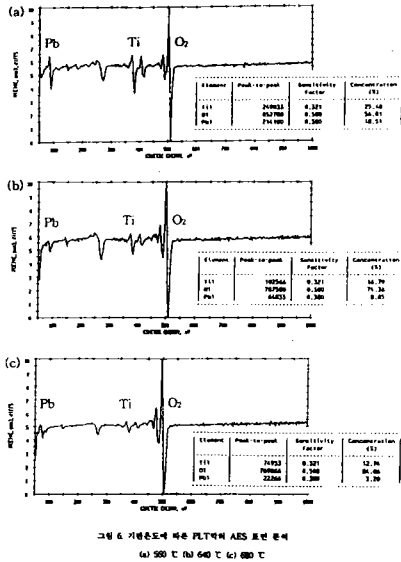


그림 6. 기판온도에 따른 PLT막의 AES 표면 분석
(a) 560 °C (b) 640 °C (c) 680 °C

Fig. 6. AES surface analyses of PLT films for different substrate temperature.

(a) 560 °C (b) 640 °C (c) 680 °C

그림 7은 분위기압을 10 mTorr, Ar/O₂를 10, 고주파 전력밀도를 1.7 W/cm²로 하였을 때 기판온도에 따른 PLT막의 XRD 분석도이다. 기판온도가 520 °C에서는 막의 c축 배양정도를 나타내는 (001) 피크가 나타나지 않으나 540 °C부터 2θ가 22° 근처에서 (001) 피크가 나타나기 시작하며 640 °C에서는 (001) 피크가 가장 크게 나타나고 이 이하의 온도에서 볼 수 있었던 pyrochlore구조의 피크들은 나타나지 않았다. 기판온도를 더 증가했을 때는 (001) 피크가 다시 감소하고 680 °C에서는 (100) 피크가 크게 나타났다. 이것은 MgO기판과 PLT막이 고온에서 냉각될 때 열팽창 계수가 작은 PLT막이 응축력을 받음으로써 c축으로 성장하게

되는데,^[6] 540 °C정도가 이러한 성장기구의 임계온도라고 생각되며 660 °C 이상의 온도에서는 Pb 휘발에 의한 Pb 결핍으로 PLT막의 화학양론적 조성이 크게 달라지기 때문으로 생각된다.

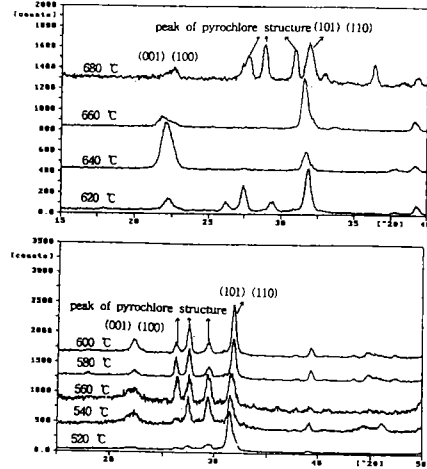


그림 7. 기판온도에 따른 PLT막의 XRD 분석도

Fig. 7. X-ray diffraction pattern of PLT films for different substrate temperature.

기판온도에 따른 PLT막의 SEM사진은 그림 8과 같이 나타났다. 기판온도가 560 °C일 때는 주상구조가 크게 발달하지 못했으며, 기판온도를 640 °C로 증가시켰을 때는 주상구조의 형태가 발달된 우수한 c축 배양성을 가진 막이 형성됨을 알 수 있었다. 그러나, 기판온도를 계속 증가시켰을 때는 다시 결정립의 크기가 감소하는 것을 알 수 있다. 640 °C에서 결정성이 양호한 perovskite구조를 가지고 그 이하의 온도에서는 pyrochlore구조와 perovskite구조가 공존하는 상황이라고 생각된다. 또한 640 °C 이상의 온도에서는 Pb의 휘발량이 증가하여 perovskite구조를 가지지 못하기 때문이라고 생각된다.

그림 9는 기판온도에 따른 PLT막의 비유전율을 나타낸 것이다. 기판온도가 증가함에 따라 비유전율이 증가하여 640 °C에서 200정도로 나타났으며, 그 이상의 온도에서는 비유전율이 급격히 감소한다. 이는 Pb 휘발에 의해 막이 화학양론적 조성비를 가지지 못하며 이로 인해 perovskite구조를 가지지 못하기 때문이라고 생각된다.

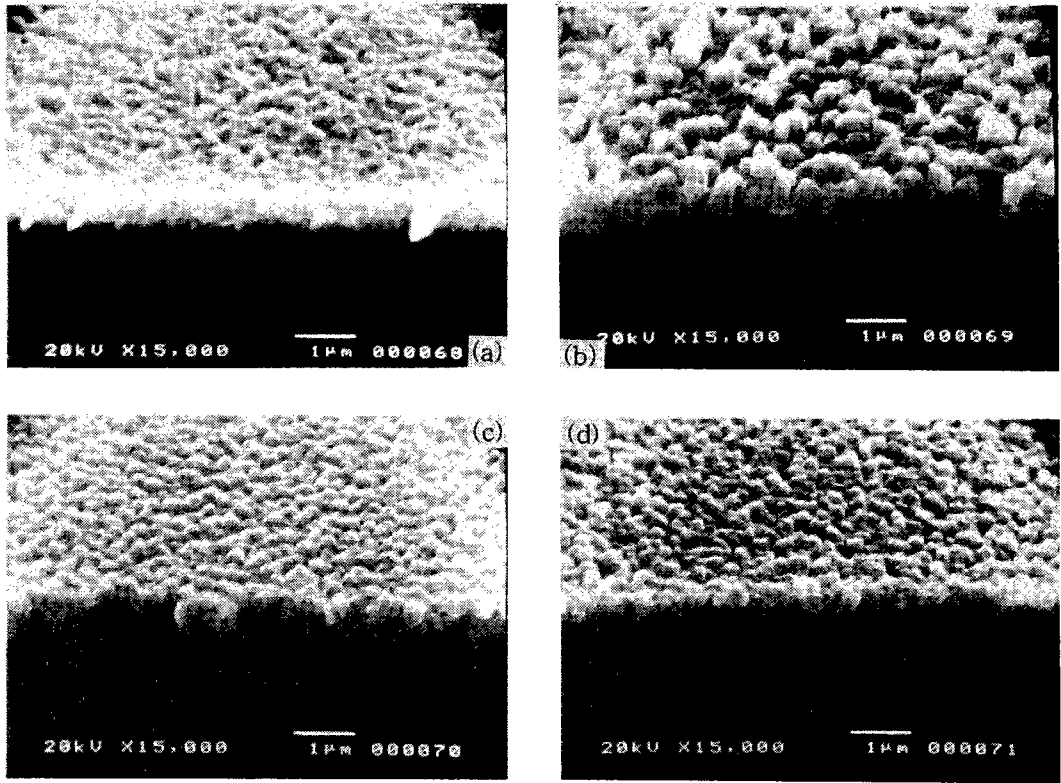


그림 8. 기판온도에 따른 PLT막의 SEM 사진
 (a) 560 °C (b) 640 °C (c) 660 °C (d) 680 °C

Fig. 8. SEM photographs of PLT films for different substrate temperature.

(a) 560 °C (b) 640 °C (c) 660 °C (d) 680 °C

IV. 결 론

본 연구에서는 PbO과잉인 타겟을 사용하여 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 MgO기판 위에 PLT박막을 제조하였다. PLT박막은 perovskite구조를 갖기 위해 충분한 기판온도와 Pb성분의 과다한 휘발을 막을 수 있는 제조조건이 필요하다. 이에 본 연구에서는 기판온도, 분위기압, 고주파 전력밀도 및 Ar/O₂의 증착변수를 변화시키면서 PLT박막의 결정성과 Pb/Ti 조성 및 비유전율을 조사하였다. 기판온도를 640 °C, 분위기압을 10 mTorr, 고주파 전력밀도를 1.7 W/cm² 및 Ar/O₂를 10으로 하였을 때 증착율은 62.5 Å/min, Pb와 Ti의 비는 1:2, 비유전율은 202 정도로 나타났으며, 이 조건에서 c축 배양성과 결정성이 좋은 PLT박막을 얻을 수 있었다.

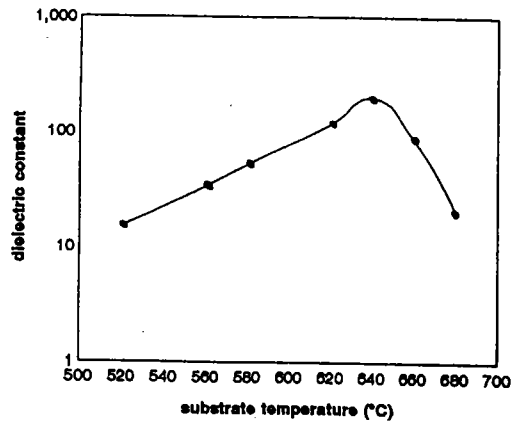


그림 9. 기판온도에 따른 PLT막의 비유전율

Fig. 9. Dielectric constant of PLT films for different substrate temperature.

V. 참고문헌

- [1] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda, "Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lathanum-modified lead titanate thin films," J. Appl. Phys., vol. 60, p. 2914, 1986.
- [2] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, "Pyroelectric linear array infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO_3 thin films," J. Appl. Phys., vol. 63, no. 12, pp. 5868-5872, 1988.
- [3] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO_3 thin films" J. Appl. Phys., vol. 61, no. 1, pp. 411-415, 1987.
- [4] K. Komaki, T. Kamada, S. Hayashi, M. Kitagawa, R. Takayama, and T. Hirao, "Preparation of pyroelectric $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films from ceramic target by rf magnetron sputtering," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 33, pp. L443 - L446, 1994.
- [5] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO_3 thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties," J. appl. phys., vol. 60, p. 361, 1986.
- [6] T. Ogawa, A. Senda, and T. Kasanami, "Controlling the crystal orientations of lead titanate thin films," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, no. 9B, pp. 2145-2148, 1991.
- [7] T. Okamura, M. Adachi, T. Shiosaka, and A. Kawabata, "Preparation of ferroelectric PbTiO_3 thin film by reactive sputtering," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, no. 4, pp. 727-728, 1991.
- [8] S. Ibuki, T. Nakagawa, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, "Spectroscopic study on sputtering of PLZT thin film," Jpn. J. Appl. Phys., vol. 29, no. 3, pp. 532-535, 1990.

著 者 紹 介



최 병 진 (崔炳振)

1963년 11월 16일생. 1990년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1992년 2월 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학 석사). 1992년 3월~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정. 주관

심 분야는 박막 EL, 반도체 물성 및 강유전박막 등임

김 영 진

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-13, p.99 참조.
현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정.



박 재 현 (朴宰賢)

1971년 9월 6일생. 1994년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1994년 3월~현재 경북대학교 대학원 전자공학과 석사과정. 주관심 분야는 박막 EL 및 강유전박막 등임

최 시 영

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-11, p.100 참조.
현재 경북대학교 전자·전기공학부 교수

김 기 완

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-01, p.8 참조.
현재 경북대학교 전자·전기공학부 교수