

논문 98-7-5-11

PLD 장치를 이용한 NbS₂ 박막의 제작

박종만, 이해연, 정중현

Preparation of NbS₂ thin film using PLD method

Jong-Man Park, Hea-Yeon Lee and Jung-Hyun Jeong

요약

기능성 소자 응용을 위한 다양한 박막을 성장시키기 위하여 PLD(Pulsed Laser Deposition) 장치를 제작·개발하였다. 이 PLD 장치를 이용하여 NbS₂ 박막을 Al₂O₃(012) 기판과 Si(111) 기판 위에 성장시켰다. 결정성 박막의 성장조건을 조사하기 위하여 기판온도를 실온~600 °C, 타겟의 성분비(S/Nb)를 2.0~5.25로 변화시켰다. XRD 패턴으로부터 기판온도가 600 °C이고 타겟의 성분비가 4.0일 때 c-축 배향을 나타내는 양호한 결정성의 NbS₂ 박막이 성장되었다. Si(111) 기판 위보다 Al₂O₃(012) 기판 위에서 보다 양질의 NbS₂ 박막이 성장되었음을 알 수 있었다.

Abstract

We developed a pulsed laser deposition(PLD) apparatus for depositing various thin films. In this study, the formation of NbS₂ thin film was performed in the vacuum chamber by PLD method. Al₂O₃(012) and Si(111) were used as the substrates. In order to investigate the growth conditions of a high crystalline NbS₂ thin film, the S/Nb composition ratio was varied from 2.0 to 5.25 and the substrate temperature was varied from the room temperature to 600 °C. From the result of X-ray diffraction studies of the prepared NbS₂ thin films, it was reported that the NbS₂ thin film showed a good crystallinity at substrate temperature 600 °C and with S/Nb composition ratio 4.0 on Al₂O₃(012) but did not on Si(111). The films exhibited c-axis orientation.

1. 서론

고에너지를 가진 펄스 레이저광을 진공챔버 안의 고체 표면 위에 렌즈를 이용하여 집광시켜 주면 고체 표면이 폭발적으로 박리분해되어 이온, 원자, 분자 등이 방출된다. 이러한 현상을 레이저 어블레이션(laser ablation)이라 하며, 이 때 방출된 입자를 기판 위에 증착시켜 박막을 만드는 방법이 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition : PLD)이다. 그림 1은 PLD법으로 박

막을 제작하는 과정을 설명한 개략도이다. 펄스 레이저광이 타겟 표면에 조사되면 표면으로부터 원자, 분자, 이온 등으로 이루어진 플라즈마가 형성되고, 이 입자들이 기판 위에 증착되어 박막으로 성장하게 된다. 이 때 필요에 따라 진공장치 안으로 적당량의 가스를 흘려보내 반응가스 분위기에서 박막을 성장시킬 수 있다.

이 방법을 이용한 박막 제작에 관한 연구는 1965년 Smith와 Turner에 의해 처음으로 보고되었다¹⁾. 그 후 레이저 기술의 발전²⁾에 힘입어 PLD 기법을 이용한 박막 성장에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 최근에는 다양한 물질의 박막을 제작하고 물성을 조사하여

부경대학교 물리학과 (Dept. of Physics,
Pukyong National University)

<접수일자 : 1998년 8월 21일>

반도체 소자와 같이 집적회로를 구성할 수 있는 기능성 소자를 개발하기 위한 많은 연구가 보고되어 있다^[3-9]. PLD 기법의 장점은 1) 타겟과 화학양론적으로 일치하는 박막을 제작할 수 있고, 2) 반응가스 분위기에서 사용 가능하며, 3) 작은 타겟을 사용할 수 있다는 점이다^[10].

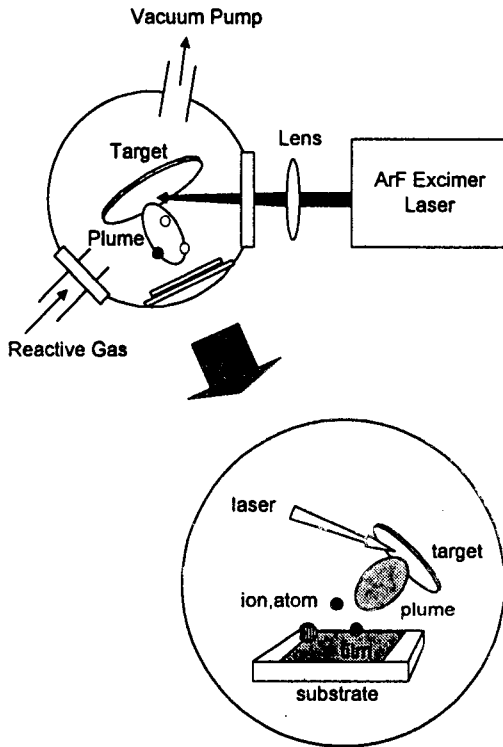


그림 1. PLD법에 의한 박막형성의 개략도.

Fig. 1. A scheme of thin film formation by PLD (Pulsed Laser Deposition) method.

본 연구에서는 다양한 박막을 성장시키기 위한 PLD 장치의 제작·개발에 관한 내용을 기술하고, 이러한 PLD 장치를 이용하여 실온에서는 금속의 성질을 가지고 6K에서는 초전도성을 띠는 NbS₂ 박막 제작을 보고하고자 한다. 이러한 물질은 산화물과 달리 박막 성장시 가스가 필요하지 않기 때문에 깨끗한 표면과 양질의 박막의 성장이 기대된다. 제작한 NbS₂ 박막의 결정구조는 XRD 패턴과 EDX 분석 결과로 논의하였다. 또한 기판과의 의존성에 대하여서는 Al₂O₃(012) 기판과 Si(111) 기판 위에 성장시켜 토의하였다.

II. 장치구성 및 실험

그림 2는 레이저와 진공장치로 구성된 실험장치의 개략도이다. 레이저는 193 nm ArF excimer laser를 사용하였다. 진공장치는 TMP(Turbo Molecular Pump)를 사용하여 진공으로 만들어지며 진공장치의 진공도는 1 × 10⁻⁷ Torr가 유지되도록 하였다. 진공장치 내부는 증앙을 중심으로 타겟홀더와 히터가 내장된 기관홀더가 수평으로 설치되어 있고 기관홀더를 전후로 이동시켜서 타겟-기관 사이의 거리를 조정할 수 있도록 설계·제작하였다. 타겟홀더는 4 개가 각각 자전 및 공전을 하도록 제작하였다. 또한 일정한 진공조건에서 연속적인 실험을 위하여 기관을 in situ로 교체가 가능하도록 보조 진공장치를 연결하였다. 박막의 성장 방법은 레이저광을 렌즈로 집광시켜 타겟 표면 위에 약 45° 로 조사시켜 타겟 표면으로부터 수직으로 플라즈마가 형성됨으로써 맞은 편에 있는 기관 위에 증착되어 박막을 형성하게 된다.

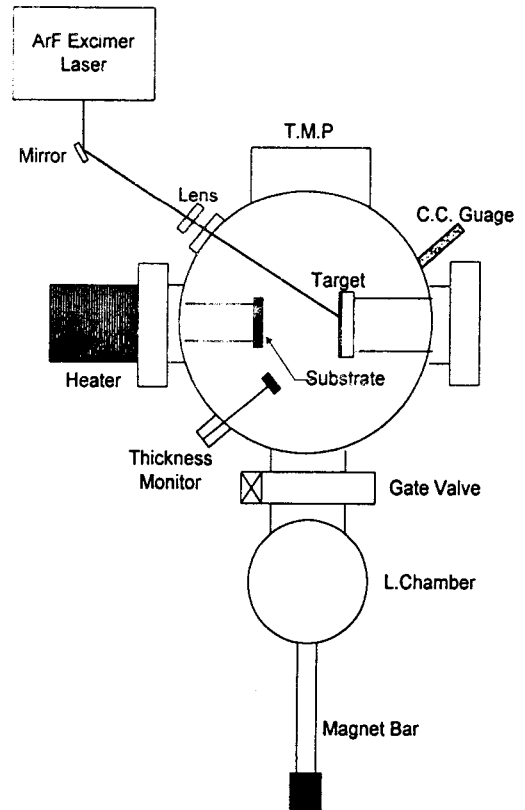


그림 2. PLD 실험장치의 개략도.

Fig. 2. A schematic of PLD system.

NbS₂ 박막은 진공도 1×10^{-7} Torr, 레이저 에너지 200 mJ/pulse, 속도 3~5 Hz로 성장시켰다. 타겟에서 기관까지의 거리는 5 cm 였다. Al₂O₃(012) 기관은 깨끗한 표면을 얻기 위해서 진공장치 안에서 700℃로 한 시간 동안 가열하였으며, Si(111) 기관은 표면의 SiO₂ 층을 제거하기 위해서 불산으로 에칭처리하여 사용하였다. 박막 성장의 최적조건을 조사하기 위하여 기관 온도를 실온~600℃로 변화시키고, 타겟의 성분비를 2.0~5.25로 변화시켰다. 타겟은 NbS₂ 분말에 황 분말을 화학양론적으로 첨가하여 성분비를 조정하였고 직경 10mm pellet(150 kg/cm² 진공 압력기)으로 제작하였다. 박막 성장속도는 약 1~2 Å/s였고 박막 두께는 2000~3000 Å이었다. 박막의 두께는 in-situ thickness monitor와 ex-situ 중에서는 광학현미경으로 측정하였다. 박막의 결정구조는 CuK α 의 XRD 패턴으로 관찰하였고 박막의 정성·정량분석은 EDX로 측정하였다.

III. 결과

일반적으로 황은 높은 기관온도에서 쉽게 재증발하므로 화학성분비의 조절은 NbS₂ 박막 제작에 있어서 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 우선 박막구조와 타겟 성분과의 관계를 조사하였다.

그림 3은 타겟의 S/Nb 성분비를 증가시키에 따라 기관 Al₂O₃(012) 위에 형성된 NbS₂ 박막의 XRD 패턴을 보여준다. 기관온도는 600 ℃로 고정시켰다. 그림 3(a)는 타겟의 성분비가 3.5일 때 박막의 결정성이 좋지 않음을 보여준다. S/Nb 성분비가 4.0으로 증가함에 따라 미지의 불순물이 조금 섞였지만 좋은 결정성을 갖는 NbS₂ 박막을 얻었다. NbS₂ 박막은 그림 3(b)의 뚜렷한 (00 l) 피크들이 나타내듯이 c-축 배향성을 나타냄을 알 수 있다. 타겟의 성분비가 5.25로 증가하였을 때, 박막에 대한 회절강도는 그림 3(c)와 같이 불규칙한 배향의 분말에 대한 강도와 거의 일치한다. EDX에 의해 측정된 그림 3(a), 3(b), 3(c)에 보인 박막의 S/Nb 성분비는 각각 1.3, 2.1, 2.8이었다. XRD 패턴과 EDX 측정에 의해 박막의 성분비가 Nb:S=1:2인 화학양론적 값에 근사할 때 NbS₂ 박막은 c-축 배향을 나타냄을 알 수 있다.

기관온도의 영향은 타겟 성분비를 4.0으로 고정시켜서 관찰하였다. 그림 4는 기관온도 400~600 ℃에서 제

작된 NbS₂ 박막의 XRD 패턴을 보여준다.

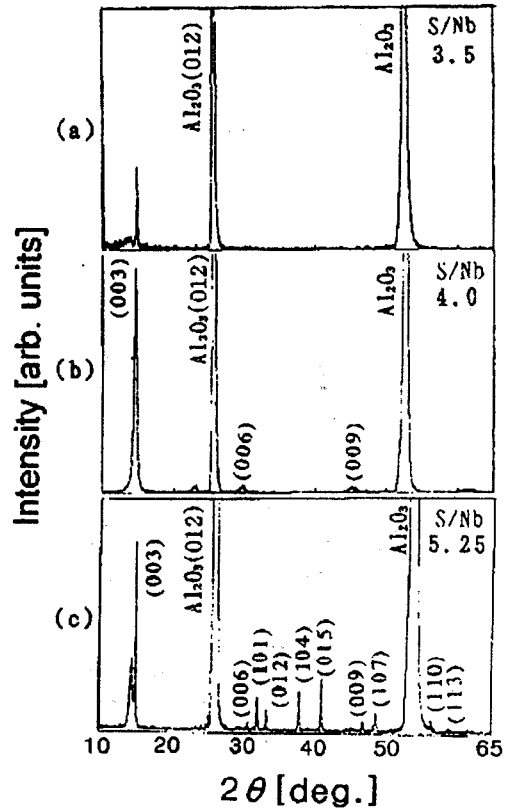


그림 3. 기관온도가 600 ℃이고 타겟 성분비가

(a) 3.5, (b) 4.0 및 (c) 5.25인 타겟으로 Al₂O₃(012) 위에 성장시킨 NbS₂ 박막의 XRD 패턴.

Fig. 3. The XRD pattern of NbS₂ thin films on Al₂O₃(012) at 600 ℃ and with target composition ratio (S/Nb) (S, sulfur) of (a) 3.5, (b) 4.0 and (c) 5.25.

기관온도가 500 ℃ 이하에서 성장된 박막은 그림 4(a), 4(b)에서와 같이 (00 l) 회절 피크를 보이지 않는다. 즉, 양호한 결정성을 갖는 NbS₂ 박막은 만들어지지 않은 것을 알 수 있다. 기관온도가 500 ℃ 이하에서는 NbS₂ 박막은 타겟 성분과 관계없이 미약한 결정성을 보인다. 기관온도가 600 ℃로 증가할 때는 그림 4(c)에서 보여주는 것과 같이 결정성이 양호한 NbS₂ 박막으로 성장되었다. 그림 4(c)에서 $2\theta = 13^\circ$ 와 $2\theta = 22.5^\circ$ 의

회절 피크는 미지의 불순물 피크들이다. 이러한 결과를 통하여 NbS₂ 박막은 기판온도 600 °C 에서 결정성을 갖는다는 것을 보여준다. 결론적으로 Al₂O₃(012) 기판 위에서 NbS₂ 박막의 결정성은 기판온도에 의존함을 알 수 있다.

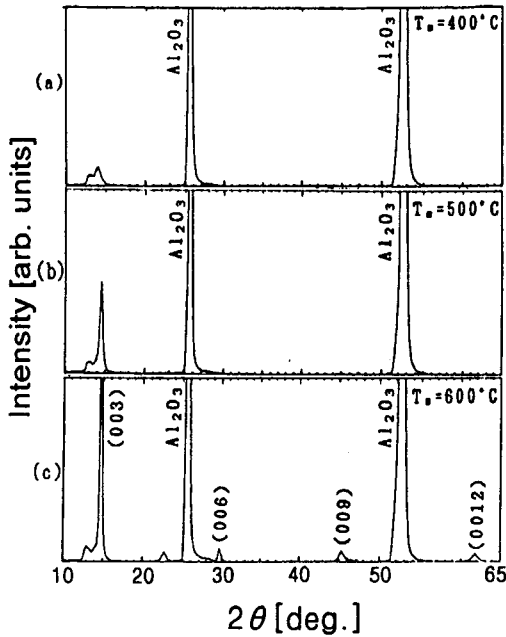


그림 4. 타겟 성분비가 4.0이고 기판온도가 (a) 400 °C, (b) 500 °C 및 (c) 600 °C 인 경우 Al₂O₃(012) 위에 성장시킨 NbS₂ 박막의 XRD 패턴.

Fig. 4. The XRD pattern of NbS₂ thin films on Al₂O₃(012) at S/Nb=4.0 and substrate temperatures of (a) 400 °C, (b) 500 °C and (c) 600 °C.

그림 5는 위의 결과에 의해 NbS₂ 박막의 성장조건을 나타내는 다이어그램이다. ○ 부분은 기판온도가 600 °C 이상인 부분으로 타겟 성분비는 4.0 또는 4.5 이다. 이 조건하에서는 c-축 배향성을 가진 양호한 결정성의 NbS₂ 박막이 성장되었다(그림 3(b), 4(c)). □ 부분은 기판온도를 감소시킴에 따라 표면의 결정 에너지 결핍으로 박막의 결정성이 약해지고(그림 4(a), (b)), 온도가 증가해도 박막 성분이 S/Nb<2.0일 때는 박막의 결정성이 약하다는 것을 알 수 있다(그림 3(a)). 즉 그림 5에서 점선 아래 부분은 결정성이 약한 박막

이 형성되는 영역이다. 또한 △ 부분은 타겟의 성분비가 5.0 이상이고 박막 성분이 S/Nb>2.0인 부분으로, 이때 NbS₂ 박막은 결정성은 가지지만 배향성은 형성되어 있지 않음을 알 수 있다(그림 3(c)). 따라서 Al₂O₃(012) 기판에서 높은 결정성의 NbS₂ 박막을 얻기 위해서는 기판 온도와 타겟의 성분(S/Nb)비를 잘 조절하여야 함을 알 수 있다. 다이어그램에서 구분선들은 개략적인 것이다.

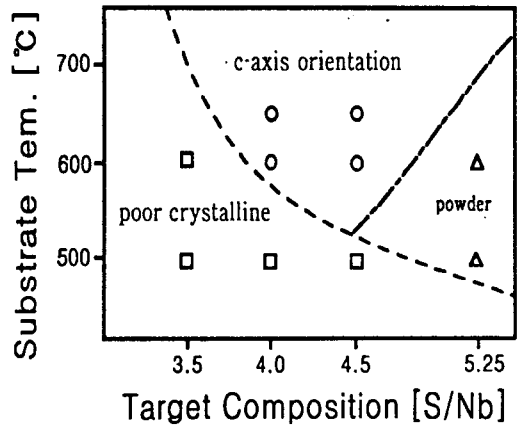


그림 5. 기판온도와 타겟 성분비에 따른 NbS₂ 박막 성장의 개략도.

Fig. 5. A diagram of the substrate temperature and target composition for NbS₂ films.

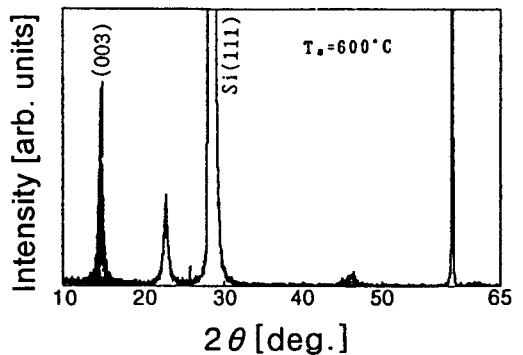


그림 6. 타겟 성분비가 4.0이고 기판온도가 600 °C 인 경우 Si(111) 위에 성장시킨 NbS₂ 박막의 XRD 패턴.

Fig. 6. The XRD pattern of NbS₂ thin film on Si(111) at 600 °C and with S/Nb=4.0.

그림 6은 Si(111) 기판 위에서 성장시킨 NbS₂ 박막

의 XRD 패턴이다. 기판온도는 600 °C이고 S/Nb 성분비는 4.0이다. 이때 Si(111) 위의 NbS₂ 박막은 Al₂O₃(012) 위의 박막보다 결정성이 나쁘다는 것을 알 수 있다. 이는 박막이 증착하기 전에 Si(111) 기판표면의 산화와 경계면 확산으로 인하여 거칠어진 표면 때문으로 생각된다.

IV. 결론

본 연구에서는 PLD 장치를 제작·개발하여 NbS₂ 박막을 성장시켰다. 결정성의 NbS₂ 박막을 성장시키기 위하여 기판온도와 타겟 성분비를 변화시키면서 Al₂O₃(012) 기판과 Si(111) 기판 위에 NbS₂ 박막을 제작하였다. NbS₂ 박막의 결정성은 기판온도와 타겟 성분비에 의존한다는 사실을 알 수 있었다. 기판온도가 600 °C이고 타겟 성분비가 4.0일 때 Al₂O₃(012) 기판 위에서는 c-축 배향성을 가진 양호한 결정성의 NbS₂ 박막이 성장하였으나 Si(111) 기판 위에서는 결정성의 박막이 성장하지 않았다.

감사의 글

* 본 연구는 부경대학교 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] H.M.Smith, and A.F.Turner, Appl.Optics. 4, 147 (1965).
- [2] Hass, G., and J.B.Ramsey, Appl.Opt. 8(6), 1115 (1969).
- [3] D.Dijikaamp, T.Venkatesan et al, Appl.Phys.Lett. 51, 619 (1987).
- [4] H.Lee, M. Kanai et al, Jpn.J.Appl.Phys. 32, 2100 (1993).
- [5] H.Lee, M. Kanai, and T.Kawai, Thin Solid Films 277, 98 (1996).
- [6] D.H.Lowndes, D.B.Geohegan et al, Science 273, 898 (1996).
- [7] 김인선, 박용기, 새물리 38, 184 (1998).
- [8] S.B.Desu, H.S.Cho, and M.Nagata, Phys.Stat.Sol. 165, 213 (1998).
- [9] S.H.Lee, T.K.Song, T.W.Noh, and J.H.Lee, Appl.Phys.Lett. 67(1), 43 (1995).
- [10] K.L.Saenger, Processing of Advanced Materials 2, 1 (1993).

著 者 紹 介

정중현

『센서학회지 제3권 제2호』 논문 94-3-2-02, p.15 참조
현재 부경대학교 자연과학대학 물리학과 교수

이해연

『센서학회지 제6권 제5호』 논문 97-6-5-09, p.413 참조
현재 부경대학교 자연과학대학 화학과 국내 Post-doc

박종만

『센서학회지 제7권 제1호』 논문 98-7-1-10, p.72 참조
현재 부경대학교 자연과학대학 물리학과 시간강사