

스퍼터링법에 의한 강유전성 $Pb_{1+x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 박막의 제조 및 전기적 특성에 관한 연구

장영일 · 김장열 · 임대순 · 김병호

고려대학교 재료공학과
(1997년 12월 15일 접수)

Preparation and Electrical Properties of the Ferroelectric $Pb_{1+x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Thin Films by Sputtering Method

Young-II Jang, Jang-Yup Kim, Dae-Soon Lim and Byung-Ho Kim

Dept. of Mater. Sci., and Eng., Korea Univ.

(Received December 15, 1997)

요 약

강유전성 $Pb_{1+x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 박막이 rf magnetron sputtering법에 의해 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 합성되었다. 증착된 박막의 AES 결과를 이용하여 박막내 Fe와 Nb의 함량을 화학양론적 조성에 맞도록 타겟의 Fe와 Nb의 첨가량을 조절하였다. 성분이 조절된 타겟으로 증착한 박막이 보다 좋은 유전 및 누설 특성을 나타내었다. 박막의 결정성과 유전 특성은 잉여 PbO의 첨가량이 9 mol%까지 증가함에 따라 향상되었다. 또 Ar 분위기에서 증착한 박막보다 O₂가 33% 첨가된 혼합 분위기에서 증착한 타겟이 보다 치밀하게 성장하여 결정화 거동 및 유전적 특성이 향상됨을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT

$Pb_{1+x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ films have been synthesized on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using rf magnetron sputtering. Concentration of Fe and Nb in the deposited films was adjusted to near stoichiometry through the control of target composition. Films deposited with adjusted to near stoichiometry showed better electrical properties such as dielectric and leakage characteristics. Crystallinity and dielectric constant increased with increasing excess PbO upto 9 mol%. This study also showed that dielectric constant and leakage current characteristics improved by optimum content of O₂ flow during deposition.

Key words : $Pb_{1+x}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$, Sputtering, Ferroelectric thin films, XRD, Dielectric constant

1. 서 론

점차 소형화, 집적화 되고 있는 전자 산업은 이에 적합한 새로운 재료의 개발을 요구하고 있다. DRAM에서의 Capacitor나 비휘발성 메모리 소자, SAW 등 통신 소자에 활용될 수 있는 강유전체 재료에 대한 연구도 이와 같은 이유로 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁵⁾ 1970년대 이후부터 응용되어 온 기존의 bulk 재료로는 현재의 소형화, 집적화 된 부품에의 응용이 매우 어려운 상황이다. 이에 따라 강유전성 재료를 박막으로 제조하여 응용하고자 하는 연구들이 활발히 진행되고 있다. SiO₂, Ta₂O₅ 등 기존의 재료 경우 유전율이 각각 5,25 정도로 낮아 256 M DRAM 이상의 초고집적회로에 응용하기에는 제조

공정의 복잡화와 이에 따른 단가의 상승, 물성의 저하와 같은 문제점이 나타나게 되어 높은 유전성질을 가지는 재료를 필요로 하게 되었다.^{6,7)} 지금까지 활발히 연구가 진행되어 온 재료는 BaTiO₃, SrTiO₃, Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃ 등 perovskite 구조의 재료들이 있다. 이들 중 256 M 혹은 1G DRAM 이상의 초고집적 device에 응용되기 위해서는 Pb-base 계열의 perovskite 구조의 재료가 유망한 것으로 알려지고 있으며, 대표적인 것들로 PZT와 PMN, PLZT 등이 있다.⁷⁾

위 계열의 재료 중 $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (이하 PFN이라 함)은 bulk 상태에서 15,000 이상의 높은 유전율을 나타내고 있어 최근에 관심을 끌고 있다.⁸⁻¹²⁾ PFN은 B-site 에 Fe³⁺ 이온과 Nb⁵⁺ 이온이 전하 중성 조건을 유지하면

서 불규칙 분포를 이루고 있는 disordered structure로서 T_c 에서의 전이현상이 온도에 큰 민감성을 보이지 않으며, 이 Fe, Nb 이온들이 단위정내의 팔면체속에 존재하게 되는데, 이 때 이들이 팔면체의 중심에서 약간 치우친 위치에 존재하게 되므로 상대적으로 다른 재료보다 큰 쌍극자 모멘트를 가지게 된다.¹³⁾ 그러나, bulk 상태에서의 좋은 물성에도 불구하고 이를 박막으로 제조하는 것에 관한 보고는 별로 없다.

PFN 박막의 제조에는 여러 방법이 있는데 그 중 sputtering에 의한 방법은 타겟의 제조시 단일 세라믹 타겟으로 하여 박막을 증착하는 방법이 있고 여러 타겟을 동시에 사용하여 기판에 증착시키는 반응성 동시 sputtering법이 있는데, 위 두 방법 중 전자의 경우 타겟을 제조하여 소결할 때 PbO의 첨가로 인하여 소결이 900°C나 그 이하의 저온에서도 가능하지만, 타겟의 조성 과 증착된 박막의 조성이 다른 경우 타겟의 조성을 보정하여야 하는 단점이 있으나 이에 대한 문제를 극복하면 대량 생산시 유리하다.

본 실험에서는 PFN 박막을 스퍼터링으로 증착하기 위해 Pb 자체의 큰 휘발성을 고려하여 잉여의 PbO를 첨가하고, 각 성분들의 yield 특성에 따라 Fe와 Nb의 비를 달리한 타겟을 제조하였다. 이를 박막으로 증착하여 후 열처리를 한 후 박막의 결정성과 전기적 특성과의 관계 및 성분 분석을 통한 yield 거동을 알아보려고 하였다.

2. 실험방법

Sputter용 PFN 타겟을 제조하기 위해 PbO, Nb₂O₅ (고순도 화학)와 Fe₂O₃(순정화학)분말을 모두 99.9%의 순도의 것을 준비하고 타겟의 제조와 증착시 PbO의 강한 휘발성을 고려하여 잉여의 첨가량을 3, 6, 9 mol%로 하여 Table 1과 같은 조성으로 준비하였으며 증착된 박막과 타겟의 조성의 차이를 보정한 조성을 준비하였다. 분말들을 10⁻⁴ g까지 칭량한 후 zirconia ball을 사용하여 증류수를 매체로 한 습식 milling을 1차로 16시간 동안 실시한 후 건조 오븐에서 6시간 동안 120°C에서 건조

하고 이를 유발을 사용하여 다시 분쇄하였다. 그리고 이를 850°C에서 하소 시킨 후 앞과 같이 습식 milling을 20시간 동안 실시 한 후, 오븐에서 건조 시키고 유발로 분쇄하여 150 mesh의 체로 분말 고르기를 하였다. 이와 같이 준비된 분말을 15 mm×60 mm의 원주형 금형을 이용하여 약 80 MPa의 압력으로 성형하였으며 이때 결합제로 5% PVA(Poly Vinyl Alcohol) 수용액을 중량비로 8% 첨가하였다. 준비된 성형체를 900°C에서 2시간동안 소결하였다. 또 박막과 타겟의 조성차이를 보정한 조성을 가지는 타겟은 잉여의 PbO 첨가량은 9 mol%로 고정하였으며 이 역시 900°C에서 소결하였다.

제조된 PFN 타겟으로부터 sputtering법으로 박막을 증착하기 위해 power는 120 W, sputtering 시간은 2.5시간이었고 sputtering시에 주입된 가스는 sccm 단위로 Ar과 O₂를 30:0, 20:10, 0:30의 비로 하여, 산소 가스의 비율이 0%, 33%, 100%가 되도록 하였다. 타겟과 기판과의 거리의 60 mm로 하였다. 박막을 위한 기판으로는 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였으며, 증착후 후열처리를 하였고 열처리는 승온 속도를 50°C/sec로 하여 각각 600, 650, 700, 750, 800°C에서 30초간 유지한 후 40°C/sec의 속도로 냉각하는 조건을 선택하여 질소분위기에서 급속열처리(RTA)를 실시하였다.

증착한 박막의 조성을 알아보기 위해 AES(Auger electron spectroscopy)로 성분을 분석하여 타겟과 박막의 성분의 차이를 알아내어 새로운 조성의 타겟 제조에 기준을 삼았다. XRD 분석을 실시하여 잉여의 Pb의 첨가와 열처리 온도 및 sputtering 가스의 변화에 따른 박막의 결정화 거동을 살펴보았다. 또 SEM으로 박막의 표면과 단면의 모습을 관찰하였고, thermal evaporation법을 통해 상부 전극으로 Pt를 0.5 mm의 지름을 가지는 원형의 형태로 shadow mask를 사용하여 증착시켜 박막의 유전적 특성을 알아보았다. 유전상수의 측정을 위해 HP4263A LCR meter를 이용하였고, 누설전류 측정은 Hp4339A High Resistance meter를 사용하였으며 오실로스코프로 박막의 이력곡선을 살펴보았다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1(a)은 잉여 PbO를 9 mol% 첨가한 25Fe9P 타겟을 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 증착하여 열처리를 한 후 XRD로 분석한 결과이다. 낮은 열처리 온도인 600, 650°C에서는 perovskite 주상의 peak 강도가 높게 나타났으나 열처리 온도가 높아질수록 이 peak의 강도가 낮아짐을 볼 수 있으며 이는 고온에 의한 Pb의 휘발에 의한 것이라고 생각할 수 있다. Fig. 1(b)에는 잉여의 PbO 첨가량이 3, 6, 9 mol%인 25Fe3P, 25Fe6P, 25Fe9P 타겟으로 증착한

Table 1. Compositions of Starting Materials for Target Preparation (mole ratio)

Target Name		PbO	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅
25Fe0P	0 mol% excess PbO	1.00	0.25	0.25
25Fe3P	3 mol% excess PbO	1.03	0.25	0.25
25Fe6P	6 mol% excess PbO	1.06	0.25	0.25
25Fe9P	9 mol% excess PbO	1.09	0.25	0.25
31Fe9P	9 mol% excess PbO 24 mol% excess Fe ₂ O ₃	1.09	0.31	0.25

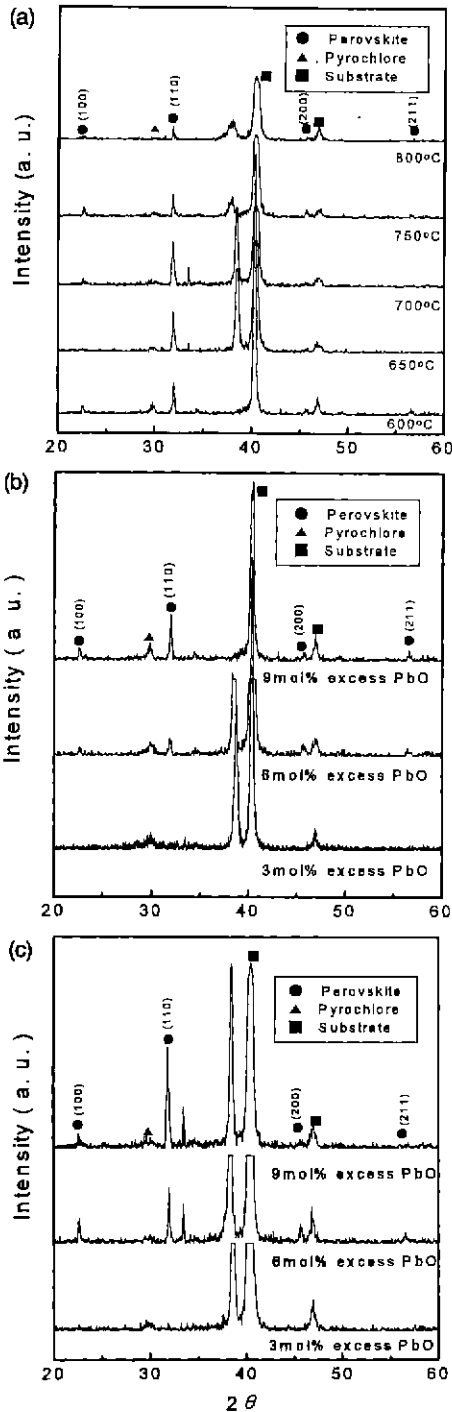


Fig. 1. XRD patterns of PFN thin films. (a) deposited from the 25Fe9P target with various annealing temperature, (b) annealed at 600°C with various amount of excess PbO and (c) annealed at 700°C with various amount of excess PbO.

박막을 600°C에서 열처리한 시편의 결과를 함께 나타내었다. 여기서 보면 일정 양 이상의 잉여의 PbO가 첨가되면 열처리 온도가 그리 높지 않아도 어느 정도의 perovskite상을 얻을 수 있음을 알 수 있는데, 이는 PbO의 flux 작용이 잉여로 첨가된 PbO의 효과로 낮은 온도에서는 활발히 진행되어 결정화에 도움을 주었기 때문이라고 생각할 수 있다. 3 mol% 첨가의 경우는 이미 타겟의 제조과정에서 발생한 PbO의 휘발로 인하여 박막이 결정화되기에 필요한 조성이 맞지 않으며, 이에 따라 결정화에 flux로 작용하는 PbO의 효과가 없기 때문에 perovskite상이 거의 나타나지 않았고 6 mol%의 경우는 perovskite상이 약간 나타나고 있다. Fig. 1(c)에는 700°C에서 열처리한 결과를 나타내었는데, 앞의 (b)에서 보다 전반적으로 perovskite상의 강도가 더 크게 보이고 있으며 이는 원하는 결정상을 얻기 위해서는 어느 정도 이상의 열처리 온도가 필요하다는 것을 나타내고 있다. 그러나 열처리 온도가 더 높아질 경우에는 Fig. 1(a)에서와 같이 Pb의 휘발의 효과가 영향을 미치지 때문에 바람직하지 못하다고 할 수 있다. 즉, 보다 낮은 온도에서의 열처리에서 좋은 결정성을 얻기 위해서는 잉여의 Pb의 양이 많이 첨가될수록 유리하다고 할 수 있다.

Fig. 2에는 타겟의 조성을 새롭게 보정하여 제조한 31Fe9P 타겟을 이용하여 sputtering시 주입 가스를 Ar과 O₂의 혼합체로 하여 증착 시킨 후 700°C에서 열처리한 박막의 XRD 결과이다. 여기서는 O₂의 비율이 0%와 33%인 경우의 모습을 나타내었다. Ar과 O₂의 가스비

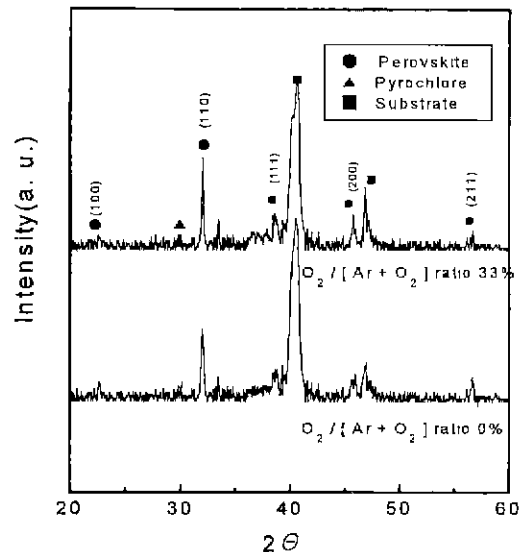


Fig. 2. XRD patterns of PFN thin film deposited from 31Fe9P target annealed at 700°C with different ratio of O₂/[Ar+O₂].

에 따른 결정성의 변화는 크게 다른 점은 없으나 가스비가 20:10인 O_2 가 33% 첨가된 경우에 perovskite(110)의 peak가 더 크게 나타나는 등 좀 더 좋은 결정성을 보이고 있다. 이는 sputtering시 주입된 O_2 가 plasma내에서 활성화되면서 다른 성분의 이온들도 활성화시켜 증착을 원활하게 해주는 역할을 하여 박막이 보다 치밀하게 증착되는 것에 기여를 했다고 생각할 수 있다.¹¹⁾

3.2 박막의 미세 구조

Fig. 3과 Fig. 4에는 25Fe3P와 25Fe9P 타겟으로부터 증착된 박막의 단면 모습과 평면의 SEM 사진으로 700°C에서 열처리한 시편의 미세 구조이다. Fig. 3의 (a)는 25Fe3P 타겟으로 증착한 박막의 단면이고, (b)는 25Fe9P의 경우이다. 25Fe9P 증착 시편의 박막 두께는 약 2300Å이지만 25Fe3P 시편의 경우는 약 1900Å임을 볼 수 있다. 두 경우 박막의 증착 조건이 동일함에도 이처럼 두께의 차이를 보이는 이유는 다음과 같이 생각할 수

있다. 즉, 3 mol%의 잉여 PbO가 첨가된 25Fe3P로 증착한 시편은 앞서서도 기술했듯이 타겟의 제조과정에서 하소나 소결 등의 공정단계에서 발생한 PbO의 휘발로 인하여 타겟의 표면에 PbO의 분포가 적을 것이며 9 mol%를 첨가한 경우에는 3 mol% 첨가의 경우와는 달리 표면에 존재하는 PbO가 충분히 있기 때문에 이것으로부터 3 mol% 시편보다 9 mol% 시편이 상대적으로 Pb의 증착이 더 많이 이루어졌고, 이 결과 결정화를 위한 열처리시에는 9% 시편의 경우에 충분한 PbO가 있어 결정 성장이 더욱 활발히 진행하여 이처럼 박막의 두께가 다르게 나타났다고 생각할 수 있다. Fig. 4에는 이들 박막의 평면 모습을 나타내었다. 앞의 단면 모습에서와

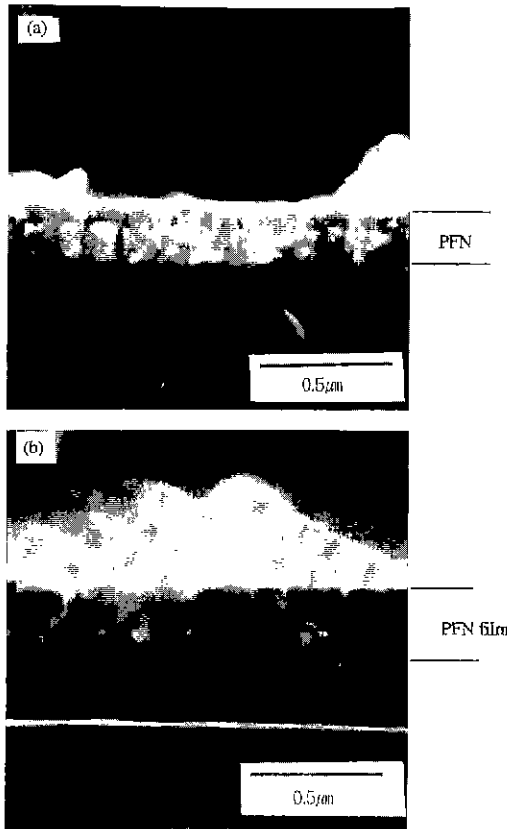


Fig. 3. SEM in cross-sectional view of PFN films annealed at 700°C deposited from, (a) 25Fe3P target and (b) 25Fe9P target.

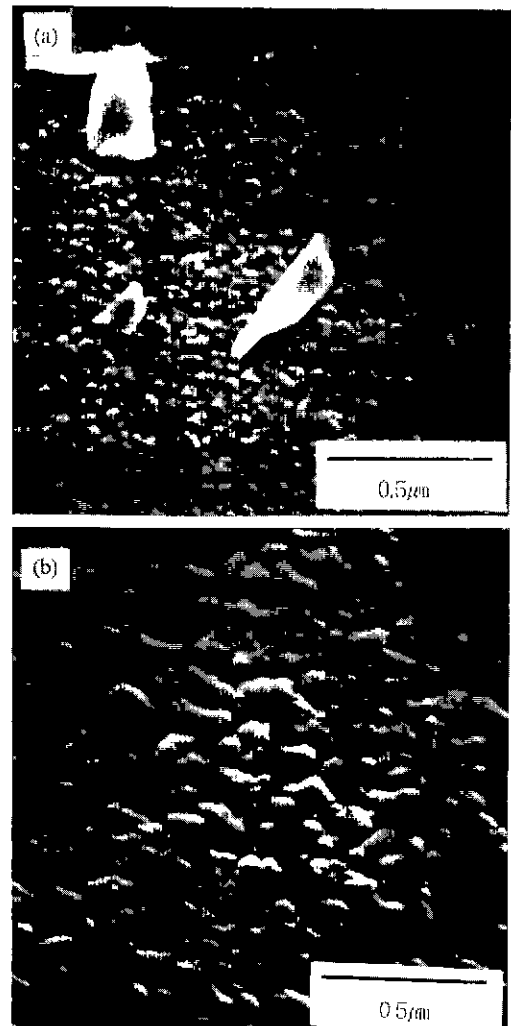


Fig. 4. SEM in planar view of PFN films annealed at 700°C deposited from, (a) 25Fe3P target and (b) 25Fe9P target.

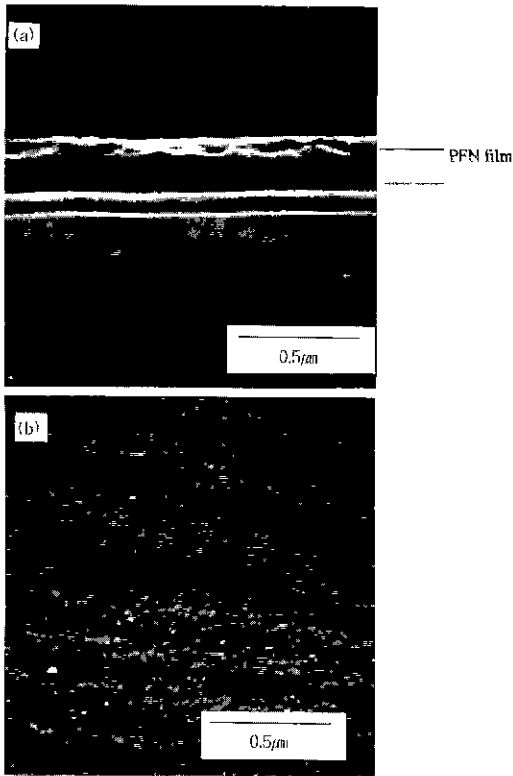


Fig. 5. SEM of PFN thin film from 31Fe9P target annealed at 700°C. (a) cross-sectional view and (b) planar view.

마찬가지로 잉여의 PbO가 많이 첨가된 시편의 경우에 입자들의 크기가 더 클 수 있는데, 이것으로부터 증착된 박막을 열처리를 통하여 결정화 단계를 진행할 때 잉여로 첨가된 PbO가 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 또 Fig. 3과 Fig. 4 모두 표면에 microcrack이 존재함을 볼 수 있는데, 이는 급속 열처리에 의한 결과인 것으로 생각된다.¹⁵⁾

Fig. 5에는 31Fe9P 타겟으로부터 O₂가 첨가된 분위기에서 증착하고 700°C에서 열처리한 시편의 단면과 평면 모습이다. 앞에서 설명한 박막의 치밀성이 O₂를 첨가하여 증대되었을 것이라는 설명과 일치된 모습을 보였고 박막의 두께는 Fig. 3의 모습보다 감소된 결과를 보이며 Fig. 4에서 보이는 입자보다 미세한 입자상을 형성하고 있음을 알 수 있다.

3.3 박막의 조성

Fig. 6(a)에서는 잉여의 PbO가 9 mol% 첨가된 25Fe9P 타겟을 sputtering하여 증착시킨 박막을 700°C에서 열처리한 후 AES에 의해 분석한 박막의 깊이에 따른 성분

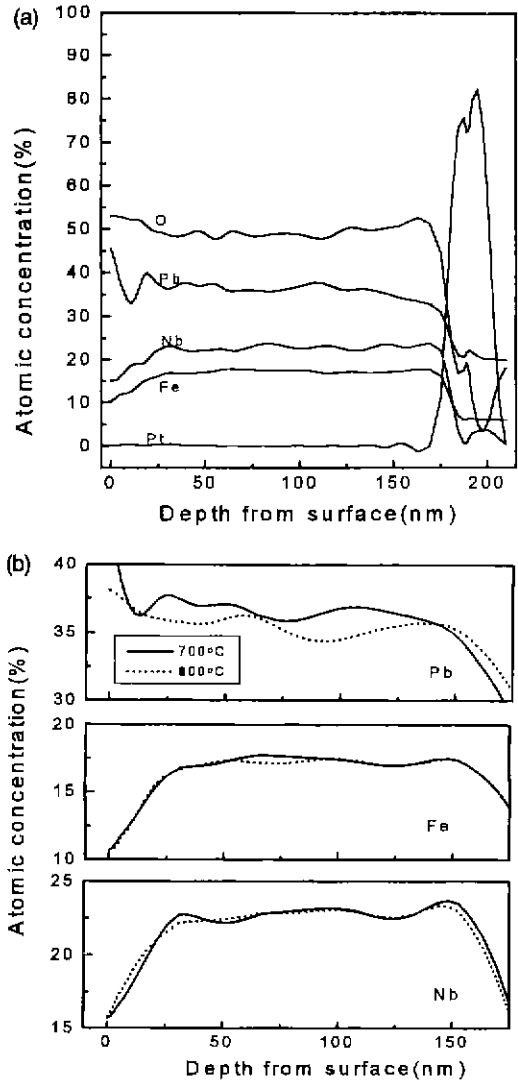


Fig. 6. AES concentration depth profiles of PFN thin film deposited from 25Fe9P target, (a) annealed at 700°C and (b) comparison of individual atomic concentration depending on annealing temperature in case of Pb, Fe and Nb.

변화를 나타냈으며, 700°C와 800°C에서 열처리한 박막의 Pb, Fe와 Nb 각각의 함량을 Fig. 6(b)에 나타내었다. 일반적으로 각 성분 원소의 yield율은 Pb가 가장 좋고 Fe, Nb의 순서이지만 그림에서 볼 수 있듯이 Nb이 Fe보다 더 많이 스퍼터되어진 것으로 나타났다.¹⁶⁾ 제조된 타겟은 각 성분들이 균일하게 분포되어 있으므로 타겟 자체의 표면적 원인보다는 타겟의 결정 구조적 측면에서 생각해 볼 수 있는데, ABO₃형의 구조에서 B자리에 위치하는 Fe, Nb와 A 자리의 Pb와의 결합력이 각각 다른 것으로 생각

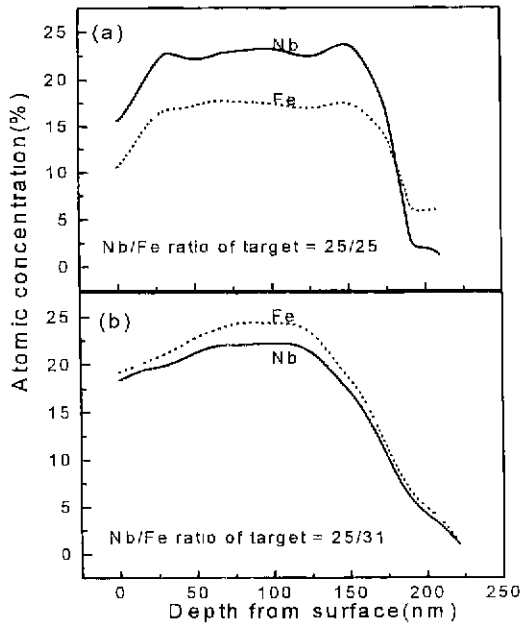


Fig. 7. AES concentration depth profiles of PFN thin films deposited and annealed at 700°C deposited. (a) from 25Fe9P target and (b) 31Fe9P target.

할 수 있으며 또 다른 이유로는 상대적으로 가벼운 Fe가 plasma내에서의 산란 및 resputtering 운동의 효과가 커서 기판에의 sticking이 잘 이루어지지 않았다고 생각할 수 있다. 또, Fig. 6(b)에서 볼 수 있듯이 Fe와 Nb는 대체로 두 열처리 온도에서 비슷한 조성 분포를 보이고 있으나, 상대적으로 Pb의 양이 800°C 에서 열처리한 경우에 적게 나타나 Pb의 휘발이 더 많이 일어났음을 보인다. 조성을 보정한 타겟으로 증착한 시편의 AES 분석 결과로부터 Fe와 Nb의 성분 변화를 앞의 Fig. 6(a)의 결과와 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 31Fe9P 타겟으로부터 증착한 박막의 Fe와 Nb 비가 조성 조절 전 타겟으로부터 증착한 시편의 수치보다 개선되어 1:1에 근접하고 있음을 보여주고 있다. Fig. 8에는 증착시 주입되는 O_2 의 양에 따른 박막내 산소의 함량을 각각 나타냈다. 여기서 sputtering시 O_2 의 첨가량이 많아져도 그대로 드러나지 않고 Ar만으로 sputtering한 박막의 산소양과 비슷하게 나타나 sputtering시 첨가된 O_2 는 증착시 그 자체로 박막의 성장에 화학 양론적이나 결정성에 영향을 미쳤다고 보다는 박막의 치밀화에 더 큰 영향을 주었다고 생각할 수 있다. 또 위의 AES 분석 결과로부터 박막의 두께를 살펴보면 순수한 Ar 가스분위기에서 증착한 박막의 두께는 약 2000\AA 정도이지만 증착시 주입되는 O_2 의 양이 많이 질수록 두께가 약 1200\AA , 900\AA 정도로 낮아지는 것

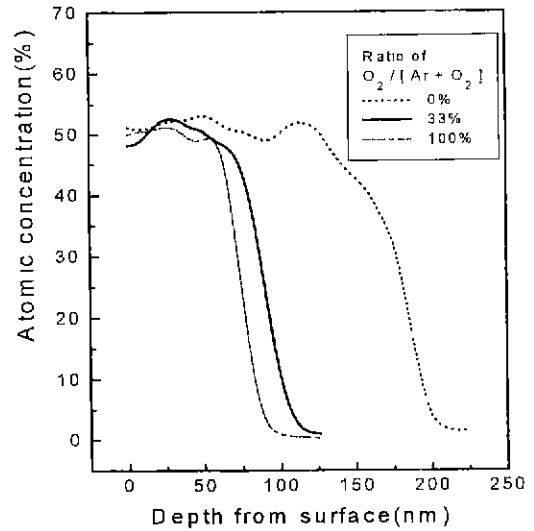


Fig. 8 Oxygen concentration in the PFN thin films deposited from 31Fe9P target with different ratio of $\text{O}_2 / [\text{Ar} + \text{O}_2]$.

은 앞에서 설명했듯이 O_2 가 주입됨에 따른 산소 음이온의 resputtering, 이 음이온의 존재에 의한 음극 self-bias 전압 감소 효과와 산소 이온이 기판에 흡착, 탈착을 계속적으로 반복하여 다른 성분들의 기판 흡착 기회를 막아버리는 현상으로 설명할 수 있다.¹⁰⁾

3.4 박막의 전기적 성질

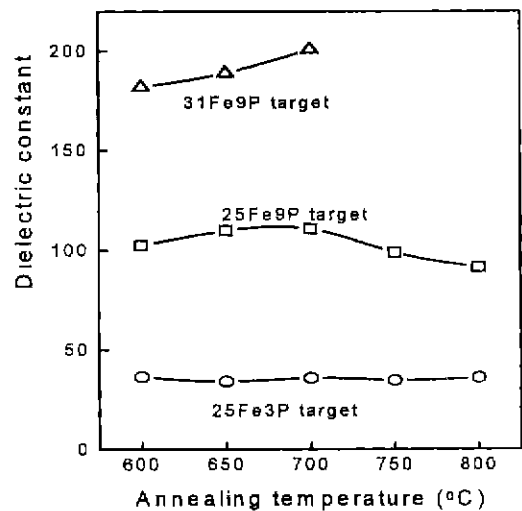


Fig. 9. Dielectric constant of PFN thin film at 1kHz deposited from 25Fe3P, 25Fe9P and 31Fe9P target as a function of annealing temperature.

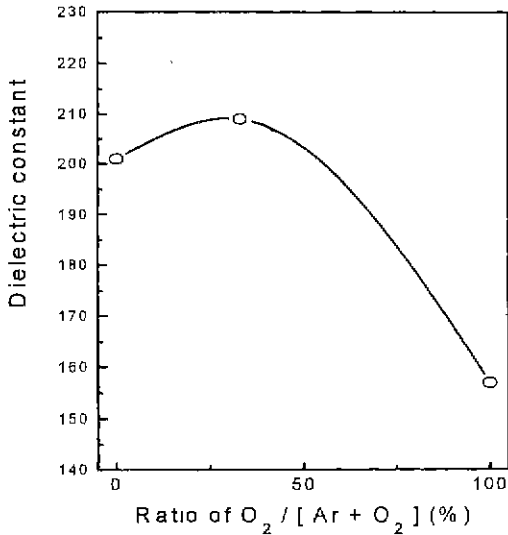


Fig. 10. Dielectric constant of PFN thin film deposited from 31Fe9P target annealed at 700°C as a function of the ratio of O₂/[Ar+O₂].

Fig. 9는 3, 9 mol%의 잉여 PbO를 첨가한 25Fe3P와 25Fe9P 타겟과 31Fe9P 타겟으로 증착한 박막의 열처리 온도에 따른 유전상수를 1 kHz에서 측정 한 것이다. 앞의 XRD에서 예상할 수 있듯이 25Fe9P타겟으로 증착한 박막의 유전상수가 25Fe3P의 경우보다 열처리 온도와 관계없이 전반적으로 높은 값을 나타냈다. 또한, 25Fe3P의 경우는 열처리 온도와 무관한 모습이지만 이와는 달리 25Fe9P의 경우는 700°C까지 열처리 온도가 증가함에 따라 유전상수가 증가하다가 그 이상의 온도에서 열처리를 할 경우 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 앞의 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 perovskite 상의 분율이 700°C의 열처리 온도까지 증가하다가 그 이후 감소하는 것과 같은 경향이다. 이는 Fig. 6(b)의 결과에서 보여 주는 것처럼 열처리를 700°C 이상의 고온에서 하면 Pb의 휘발이 상대적으로 크게 나타나는 요인과 관계가 있는 것으로 보인다. 또, 25Fe9P 타겟 증착 시편 결과와 31Fe9P 증착 시편의 결과를 비교해 보면 열처리 온도와 상관없이 31Fe9P 타겟으로 증착한 시편의 유전상수가 25Fe9P 타겟의 시편과 비교하여 큰 값을 보이고 있다. 이는 박막의 조성비를 좀더 이론치에 가깝게 하였기 때문에 높은 측정치를 얻을 수 있었다고 생각된다. 조성이 보정된 31Fe9P 타겟을 이용하여 산소 가스비를 조절하여 박막을 증착한 후 유전상수를 비교한 결과를 Fig. 10에 나타내는데, O₂가 33% 주입되었을 경우의 박막의 유전상수가 가장 큰 값을 보였다. 이는 주입된 O₂ 가스가 박막이 좀더 치밀하게 증착될 수 있도록

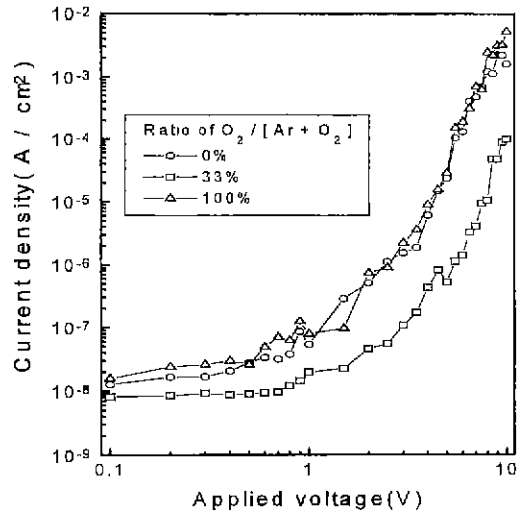


Fig. 11. Current density of PFN thin film annealed at 600°C deposited from 31Fe9P target with different ratio of O₂/[Ar+O₂].

도움을 준 것으로 생각할 수 있다. O₂만으로 증착했을 때의 유전상수가 감소하는 이유는 과량으로 주입된 산소 가스에 의해 증착 속도가 현저히 감소하여 증착된 박막이 매우 조밀하고 입계가 너무 발달하여 상대적으로 박막의 절연성이 낮아진 때문으로 보인다.¹⁸⁾

Fig. 11에는 31Fe9P 타겟으로 박막을 증착한 시편의 누설전류를 주입된 가스비에 따라 나타내었다. 모두

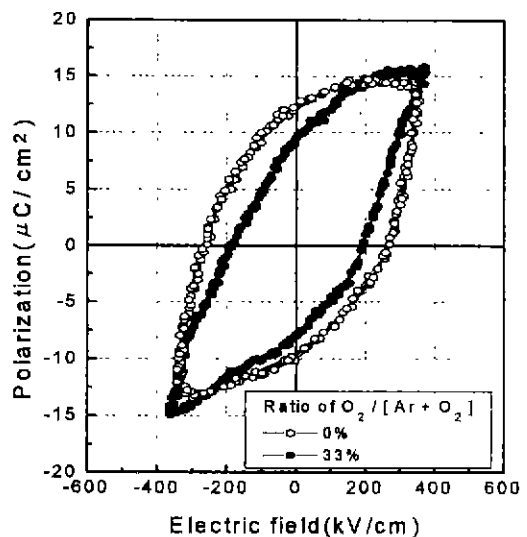


Fig. 12. Hysteresis loops of PFN thin film annealed at 600°C deposited from 31Fe9P target with different ratio of O₂/[Ar+O₂].

600°C에서 열처리한 것인데, O_2 가 33%의 비로 주입된 경우가 가장 좋은 특성을 보이고 있다. 어느 정도 주입된 산소 가스는 박막이 치밀하게 성장하는데 좋은 영향을 주지만 그 이상이 주입되면 오히려 누설 전류가 증가하는 모습을 보였다.

Fig. 12에는 31Fe9P 타겟으로 증착된 박막의 이력곡선으로 O_2 가스가 0% 주입된 경우와 33% 주입된 경우를 함께 나타냈다. 앞의 누설전류의 모습과 마찬가지로 산소가 주입된 경우가 더 좋은 모습을 보이고 있는데, 이는 산소의 영향으로 박막이 치밀해져서 앞에 보인 것처럼 O_2 가 33% 주입된 경우의 누설전류가 더 낮아 박막의 이력 특성이 좀 더 좋게 나타났다고 생각할 수 있다. 즉, Ar만으로 증착한 경우에는 박막의 내부 구조가 치밀하지 못하고 전류밀도가 높아 전기장이 가해질 때 완전히 포화되지 못하는 모습을 보이고 있으나 33%의 O_2 를 첨가시키면 어느 정도의 포화값을 보이고 있다. 그러나 앞의 유전상수, 누설 특성 및 이력 특성이 실험 조건에 따라 다소 증가하였지만 기존의 PZT 등과 같은 재료의 특성과 비교하면 좋지 않은 경향을 나타내었다. 이에 대해 PFN을 박막의 형태로 제조하였을 때 발생하는 물성의 저하에 대한 연구가 더 이루어져야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 강유전성 재료인 PFN의 타겟을 제조하여 이를 스퍼터링으로 박막을 제조 하였으며, 이를 급속 열처리법으로 열처리를 시행하였다. 제조된 박막의 물성을 측정 한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 증착된 PFN 박막과 타겟의 조성을 비교한 결과 원자량이 큰 Nb가 Fe보다 많이 증착되는 yield 거동을 보였다.

2. 잉여의 PbO의 첨가량이 박막의 결정성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉, 3 mol% 첨가한 시편의 경우에는 타겟의 제조시 발생한 PbO의 휘발로 인하여 결정성이 제대로 나타나지 않았으나, 6 mol%, 9 mol% 첨가한 경우는 결정성장에 대한 PbO의 flux효과를 확인할 수 있었고, 특히 9 mol%가 첨가된 경우는 상대적으로 낮은 열처리 온도인 600, 650°C에서도 perovskite상의 분율이 높게 나타남을 알 수 있었다.

3. 박막의 유전상수는 잉여 PbO의 첨가량에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 박막의 Fe와 Nb의 조성비가 거의 일치하도록 과잉의 Fe가 첨가된 타겟으로 증착한 후의 유전상수는 약 200까지 증가되어 향상된 전류밀도 특성을 확인할 수 있었다.

4. 스퍼터링시 Ar가스와 함께 주입된 O_2 가스가 박막의 치밀성에 영향을 미쳐 유전특성, 전류밀도, 이력특성

등이 이에 의존함을 확인할 수 있었으며 실험조건 중 O_2 를 33% 주입시킨 20:10의 Ar/ O_2 비의 경우에 가장 좋은 특성을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1994년 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비의 재정적 지원으로 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. D. W. Chapman, "Some Thin-Film Properties of a New Ferroelectric Composition," *J. Appl. Phys.*, **40**(6), 2381-2385 (1960).
2. J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo. "Ferroelectric Memories," *Scien.*, **246**, 1400-1405 (1989).
3. T. R. Shrout, A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 704-710 (1987).
4. M. Sayer. K. Sreenivas. "Ceramic Thin Films : Fabrication and Applications," *Scien.*, **247**, 1056-1060 (1990).
5. L. M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films," *Ceram. Bull.*, **71**(1), 85-95(1992).
6. P. J. Wright and K. C. Saraswat, "Thickness Limitations of SiO_2 Gate Dielectrics for MOS ULSI," *IEEE Trans. Electron Devices*, **37**(8), 1884-1892 (1990).
7. Y. Yamasida, "PZN-Based Relaxors for MLCCs," *Ceram. Bull.*, **73**(8), 74-80 (1994).
8. T. R. Shrout, S. L. Swortz and M. J. Haun, "Dielectric Properties in the Pb $(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ -Pb $(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Solid-Solution System," *Ceram. Bull.*, **63**(6), 808-810 (1984).
9. G. F. Chen, S. L. fu, "Fabrication of Perovskite Pb $(Fe_{2/3}W_{1/3})_x(Fe_{1/2})_{0.9-x}Ti_{0.1}O_3$ by Double Calcination Process," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3258-3262 (1988).
10. C. C. Chiu, C. C. Li and S. B. Desu, "Molten Salt Synthesis of a Complex Perovskite, Pb $(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 38-41 (1991).
11. M. Yokosuka, "Electrical and Electromechanical Properties of Hot-Pressed Pb $(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Ferroelectric Ceramics," *Jpn. J. appl. Phys.*, **32**, Pt1, No 3A, 1142-1146 (1993).
12. N. Ichinose and N. Kato, "Dielectric Properties of Pb $(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ -Based Ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Pt1, No. 9B, 5423-5426 (1994).
13. X. Zhang and Q. Wang, "Study of the Order-Disorder Transition in A(B'B'')O₃ Perovskite Type Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(11), 2846-2850 (1991).
14. Y. J. Lee and S. Baik, "Effects of Deposition Parameters on MgO Thin Films on Si(100) Substrates by Reactive RF magnetron Sputtering," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(6), 643-650 (1994).

15. C. V. R. V. Kumar, M. Sayer, R. Pascual, D. T. Amm and Z. Wu, "Lead Zirconate Titanate Films by Rapid Thermal Processing," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(11), 1611-1163 (1991).
16. Y. S. Hwang, S. H. Paek, J. H. Lee, C. S. Park, J. S. Choi, J. K. Jung and Y. N. Kim, "Formation and Characteristics of lead Lanthanum Zirconium Titanate Thin Films Formed by Using the r.f. Sputtering Methods," *J. Mater. Sci.*, **7**, 309-313 (1996).
17. J. M. Ahn, D. K. Choi and Y. H. Kim, "An Effect of O_2/Ar Ratio on the Characteristics of RF Magnetron Sputtered $BaTiO_3$ Thin Film," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(8), 886-892 (1994).
18. V. Chikarmance, C. Sudhama, J. Kim, J. Lee and A. Tasch, "Effects of Post-deposition Annealing Ambient on the Electrical Characteristics and Phase Transformation Kinetics of Sputtered Lead Zirconate Titanate (65/35) Thin Film Capacitors," *J. Vac. Sci. Tech., A* **10**(4), 1562-1568 (1992).