

Preparation and properties of PbTiO_3 thin films by MOCVD using ultrasonic spraying

Jin-Hong Lee, Yeong-Hawn Kim, Sang-Hee Lee and Byung-Ok Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received April 10, 2000)

Abstract Lead titanate thin films were fabricated on Si(100) wafer and ITO-coated glass substrates by metal organic chemical vapor deposition using ultrasonic spraying. When the ratio (Ti/Pb) of starting materials was 1.2, the films deposited on Si wafer had a single perovskite phase. The films deposited on ITO-coated glass had higher growth rate than that on Si wafer. As deposition temperature was increased from 530°C to 570°C, dielectric constant was increased due to the increase of crystallinity and grain size. At 570°C, dielectric constant and dielectric loss of the films were 205 and 0.016, respectively. When the deposition temperature is higher than 600°C, dielectric constant was decreased.

초음파 분무 MOCVD법에 의한 PbTiO_3 박막의 제조 및 특성

이진홍, 김용환, 이상희, 박병욱

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2000년 4월 10일 접수)

요 약 초음파분무를 이용한 MOCVD법으로 강유전체 PbTiO_3 박막을 Si(100) wafer와 ITO-coated glass위에 제조하였다. Si 기판 위에 증착된 박막으로부터, 출발원료의 농도비(Ti/Pb)가 1.2일 때, 단일 perovskite 상을 얻을 수 있었다. ITO-coated glass 위에 증착된 박막은 Si 기판 위에 제조된 박막보다 박막의 성장속도가 더 빠르며, 기판온도를 530°C부터 570°C까지 증가시켰을 때, 결정성과 입자 크기의 증가에 의해 유전상수는 증가하였다. 570°C에서의 유전상수 및 유전손실 값은 각각 205, 0.016을 나타내었다. 기판온도가 600°C 이상인 경우, 유전상수가 감소되는 경향을 보였다.

1. 서 론

강유전체 PbTiO_3 박막은 강유전성(ferroelectric property) 이외에도 초전성(pyroelectric property), 압전성(piezoelectric property), 광전성(optoelectric property)의 성질을 갖는다. 이들 물질을 박막화 하면 capacitor, nonvolatile memory, IR sensor, SAW substrate, ultrasonic sensor, waveguide device 그리고 perovskite 구조의 초전도 박막을 위한 buffer layer 등의 소자로의 응용이 가능하다 [1-3]. Pb계 강유전체 재료를 박막화 하는 방법으로는 졸-겔법[4], rf-sputtering[5], laser ablation[6], MOCVD 법 등의 방법이 있으며 이중 MOCVD 법은 step coverage가 뛰어나며 대량생산이 가능하기 때문에 강유전성 박막의 제조에 많이 연구되어지고 있다.

MOCVD 법에 의한 Pb계 강유전성 박막의 제조 시 이용되는 원료 물질들은 금속 할라이드계와 유기 금속계 원

료들이 있다. 그러나 할라이드계 원료들은 일반적으로 유독하고 원료의 증발 온도와 박막의 증착 온도가 높은 단점이 있어, 최근에는 독성이 적고 공기 중에서 안정하며 100°C~200°C 정도의 온도에서도 좋은 열적 안정성을 보이는 β -diketonate계 물질을 이용한 연구가 많이 되어지고 있다. 그러나 β -diketonate계 물질들을 MOCVD 법으로 사용하려면 기판까지 충분한 증기압을 유지하여야 하며 고가이어서 사용에 제한이 따른다. Pb acetate trihydrate는 휘발 온도와 분해 온도의 차이가 작아서 일반 CVD의 출발 원료로 사용하기에는 부적절하나 적절한 용매에 용해시킨 후 초음파로 분무시켜 액적 상태로 기판까지 충분한 증기압을 유지하면서 이동이 가능하므로 MOCVD 법에서의 사용이 가능하다.

본 실험에서는 원료 물질로 Pb acetate trihydrate와 titanium iso-propoxide를 사용하여 초음파 분무법으로 Si wafer와 ITO-coated glass 기판 위에 PbTiO_3 박막을 제

조하였다. 이 박막의 결정 배향성과 결정화 온도, 온도에 따른 미세 구조 그리고 전기적 특성에 대하여 알아보았다.

2. 실험 방법

Fig. 1에 출발용액의 제조 공정을 나타내었다. 출발용액의 제조를 위해 사용한 Pb의 원료로는 Pb acetate trihydrate [$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$]를 사용하였고, Ti의 원료로는 titanium iso-propoxide [$Ti(i-C_3H_7O)_4$]를 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol과 acetylacetone을 사용하였다. Titanium iso-propoxide는 수분에 민감하기 때문에 질소 분위기의 glove box 내에서 acetylacetone과 1:2의 몰비로 반응하여 diisopropoxy-titanium-bis-acetylacetonate의 Ti-precursor로 제조되었고[7], Pb acetate trihydrate를 용매인 2-methoxyethanol에 용해시켜 acetate기를 alkoxide기로 치환하여 Pb-precursor를 제조하였다[8]. 이렇게 제조된 Pb-precursor와 Ti-precursor를 혼합한 후 교반하여 출발용액을 만들었다.

이 출발용액을 초음파 분무법에 의하여 증착시키기 위해, 본 실험에서 사용한 MOCVD 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 앞에서 제조한 출발용액을 mist bottle에 일정 높이로 공급하였고 초음파의 매질로는 증류수를 사용하였다. Mist bottle에 간접적으로 초음파를 진동시켜 분무된 미세한 액적을 N_2 가스로 운반시켰으며, 반응가스로 O_2 를 사용하였다. 전달가스와 반응가스의 유량은 mass flow controller (MFC)를 사용하여 조절하였다. 기판을 Si(100) wafer와 ITO-coated glass(ITO; 2000 Å, sheet resistivity; 7.5Ω/□, Samsung Corning)를 사용하였으며, 아세톤, 증류수,

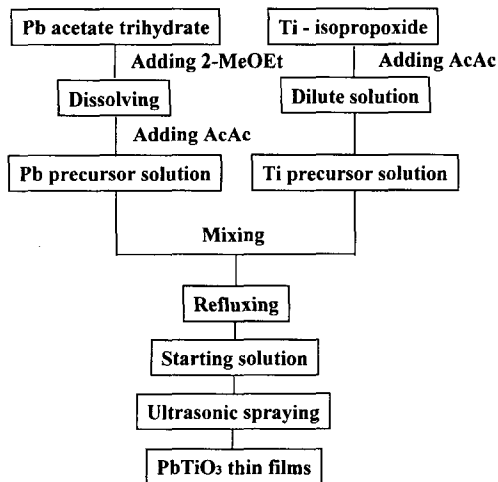


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of $PbTiO_3$ thin film.

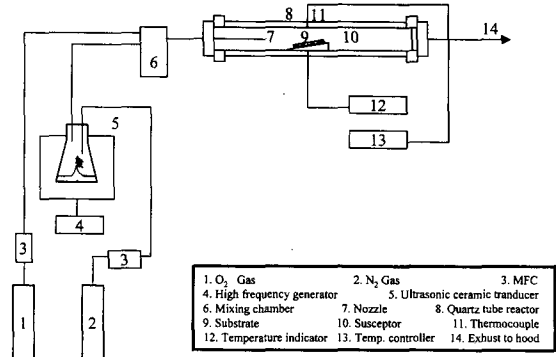


Fig. 2. Schematic diagram of the MOCVD system for the deposition of thin films.

알코올을 순서로 5분간 초음파 세척하였으며, 질소 air gun으로 표면에 남아있는 잔류물순물을 제거한 후 기판 지지대에 장착하였다. 반응가스 유량은 1000 sccm으로 고정하였다. 수송가스의 유량을 1000 sccm에서 4000 sccm까지 예비실험을 한 결과, 수송 가스의 유량이 증가하면서 경계 반응층의 높이가 낮아짐으로써 박막의 증착 속도의 증가와 배향성도 변화할 것으로 예상하였으나 배향성은 큰 차이가 없었고, 두께는 1000~3000 sccm에서는 비슷하였으나 4000 sccm에서는 차이가 심하게 나타났으며, 표면을 관찰한 결과 2000 sccm에서 가장 양호하여 수송가스 유량을 2000 sccm으로 고정하였다. 그리고 증착시간은 각 증착온도에서 10분으로 하였다.

증착된 박막의 물성 측정을 위해 XRD($CuK\alpha$, 30 kV, 30 mA, MO3-XHF)를 사용하여 회절각 2θ 로 20° 에서 60° 까지의 증착온도에 따른 상 생성 변화와 결정상을 규명하였으며, SEM(JSM 5400)을 사용하여 온도에 따른 박막의 표면 미세구조를 관찰하였다. 박막의 전기적 특성 평가를 위해 제조된 $PbTiO_3$ 박막 위에 aluminum(dot size = 1.1 mm Φ)을 증착하여 상부전극으로 사용하였으며 HP 4194 impedance analyzer를 이용하여 유전상수와 유전손실을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 기판온도를 $570^\circ C$ 로 하고 Pb acetate trihydrate의 농도를 고정한 후 Ti-isopropoxide의 몰 비를 증가시켜 출발 원료의 몰 비를 달리했을 때, Si wafer 기판에 증착된 박막의 XRD 분석 결과이다. PbO 의 두가지 상은 안정상인 Massicot(PbO (yellow)로 불림, 사방정계)와 Litharge(PbO (red)로 불림, 정방정계) 중 Litharge에 해당하는 피크들이 강하게 나타났다. Perovskite상이나

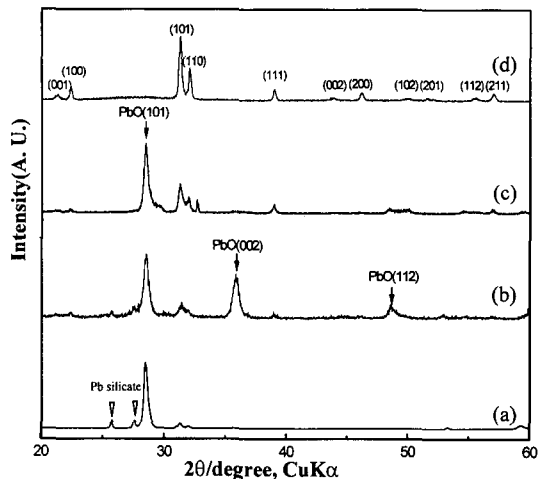


Fig. 3. XRD patterns of PbTiO₃ thin films deposited on Si(100) substrate at various Ti(i-Pr)₄/Pb(OAc)₂·3H₂O molar ratios of (a) 0.6, (b) 0.8, (c) 1.0, and (d) 1.2 at deposition temperature of 570°C for 10 min.

Litharge상 이외의 피크도 나타났는데 이는 Pb의 과량에 의해서 생성된 PbO와 Si의 반응에 의해 형성된 Pb silicate로 판단된다. 증착의 초기 단계에서 기판 표면에 유입되는 Ti의 양이 Pb의 양에 비해 적을 경우 기판 표면에는

PbO와 PbTiO₃를 형성하고 남은 Pb가 산소 및 기판과 반응하여 Pb silicate를 형성하지만, 기판에 유입되는 Ti의 양이 많아지면 Pb는 Ti와 우선적으로 반응하여 PbTiO₃를 형성하므로 Pb silicate는 형성되지 않는다. 출발원료의 농도비(Ti/Pb)가 0.6인 경우 Litharge 피크와 Pb silicate로 보이는 피크가 보였으며, 0.8인 경우에는 perovskite 피크가 나타났다. 1.0인 경우는 perovskite 피크의 강도가 더 강해지고 Pb silicate 피크들이 사라졌음을 알 수 있었다. 출발 원료의 농도비가 1.2인 경우 비로소 PbO(Litharge)와 Pb silicate 피크가 없는 단일상의 perovskite 피크만이 관찰되었다.

Fig. 4는 Si wafer를 사용한 박막의 기판온도에 따른 표면 SEM 결과이다. 530°C에서 증착한 박막의 표면은 무정형을 나타내고 있으며 이는 XRD 피크에서도 확인이 되었다. 550°C에서 증착한 시편에서는 결정상의 생성을 볼 수 있다. 이 온도에서 증착된 박막은 흡착된 반응물들의 표면 이동도가 작아서 기판 표면에는 결정핵의 수가 많고, 결정립의 성장은 느리다. 박막의 표면은 비교적 평탄한 형상을 하고 있음을 알 수 있다. 570, 600°C에서 증착한 박막은 기판의 온도가 높으면 기판 표면에 흡착된 분자들의 표면 이동도가 크므로 핵 생성은 억제되고 결정립 성장이 빨라지므로 큰 결정립으로 이루어져 있다.

Fig. 5는 ITO-coated glass 기판 위에 PbTiO₃ 박막의

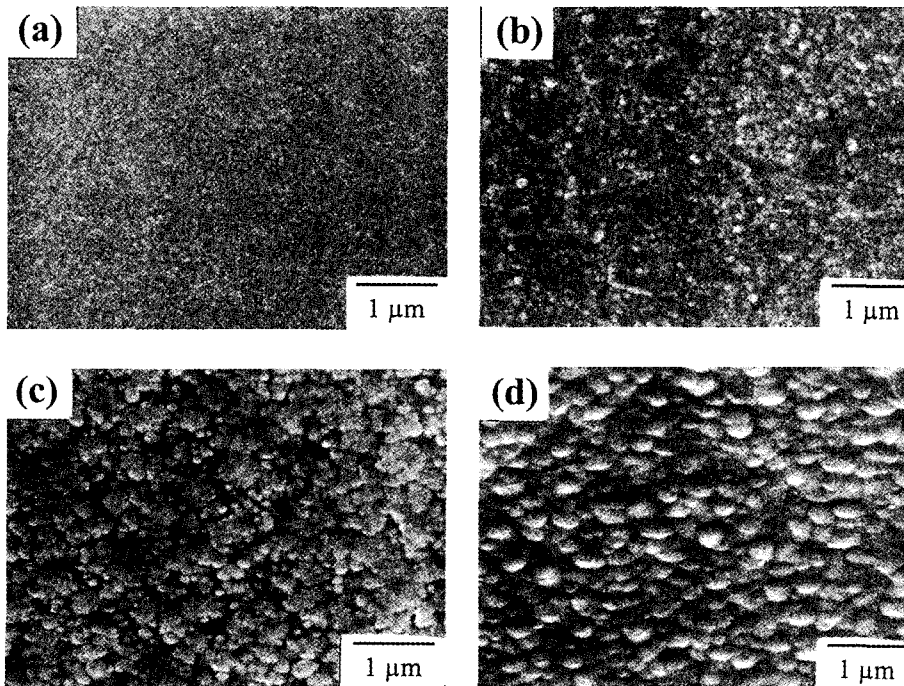


Fig. 4. SEM images of PbTiO₃ thin films deposited on Si wafer at deposition temperature of (a) 530, (b) 550, (c) 570, and (d) 600°C for 10 min.

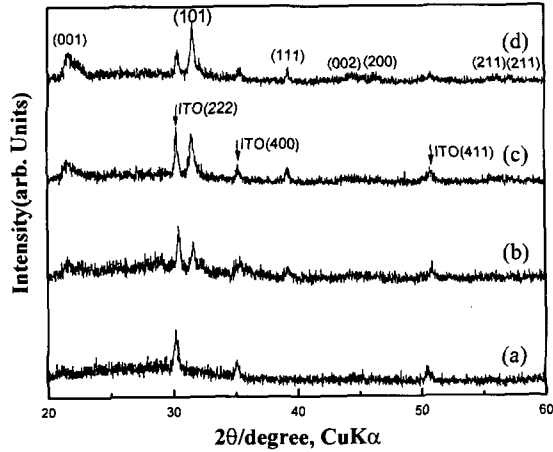


Fig. 5. XRD patterns of PbTiO_3 thin films deposited on ITO-coated glass at various deposition temperatures of (a) 530, (b) 550, (c) 570, and (d) 600°C for 10 min.

perovskite 상 생성 온도를 알아보기 위해 기판 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. 출발 원료의 농도 비(Ti/Pb)는 Si wafer 기판에서 보았듯이 단일 perovskite상을 얻을 수 있는 1.2로 고정하였다. 530°C의 기판온도에서는 제조한 박막에서는 비정질상을 나타내고 있으며, 550°C 경우에는 perovskite상 피크가 관찰되기 시작하였다. 따라서

이 온도에서 상 생성이 이루어지기 시작함을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라 점점 피크의 강도가 강해져 600°C 경우에서 완전한 단일 perovskite상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 6은 ITO-coated glass 기판을 사용한 박막의 기판온도에 따른 표면 SEM 결과이다. 530°C 기판온도에서 제조한 박막은 XRD 결과에서 보았듯이 비정질 상태의 평활한 표면을 나타내고 있다. 550°C 경우 입자가 생성되기 시작하며, 온도가 증가함에 따라 입자가 성장함을 관찰할 수 있다. 600°C 경우에는 보다 낮은 온도에서의 결정 입자와 다르게 결정 입자가 고르지 못함을 볼 수 있고, 기공들도 관찰된다.

Kim[9] 등은 650°C 이상이 되면 ITO-coated glass 기판의 warpage 현상이 발생하는 것으로 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 그보다 낮은 온도인 600°C 이상에서 warpage 현상과 더불어 기상에서 Ti의 소모가 급속하게 진행되어 homogeneous 반응이 발생하여 기판 지지대 및 기판에 분말이 형성됨을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 Si wafer와 ITO-coated glass 기판 사용시 증착 온도에 따른 증착 속도를 나타내었다. 두 기판 모두 온도에 따른 증착 속도는 비슷한 경향을 나타내고 있으나, ITO-coated glass 기판을 사용할 때 증착 속도가 더 빠름을 알 수 있다.

강유전성 물질에 있어서 상전이 온도와 큐리 온도를 기

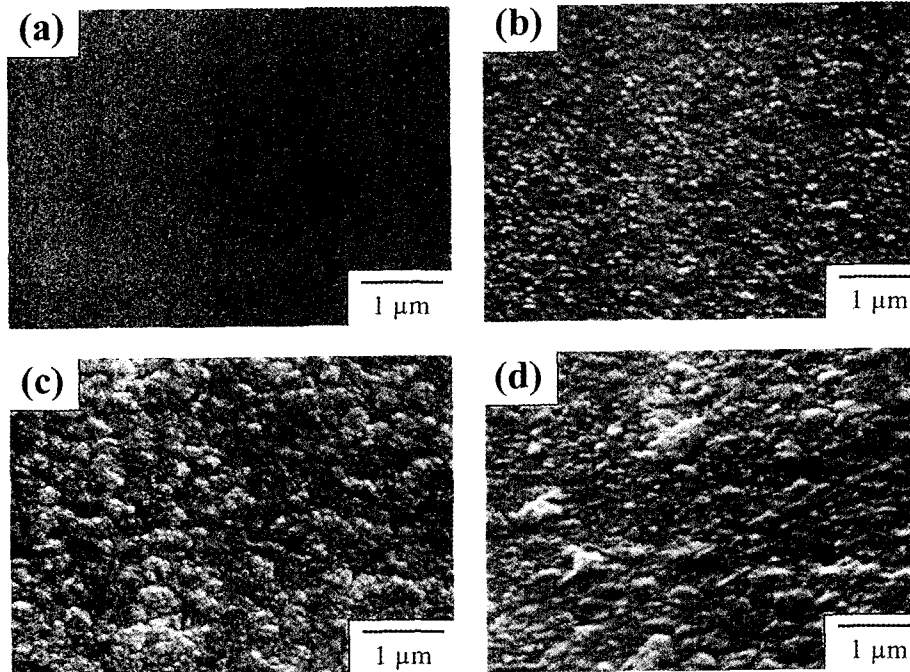


Fig. 6. SEM images of PbTiO_3 thin films deposited on ITO-coated glass at deposition temperature of (a) 530, (b) 550, (c) 570, and (d) 600°C for 10 min.

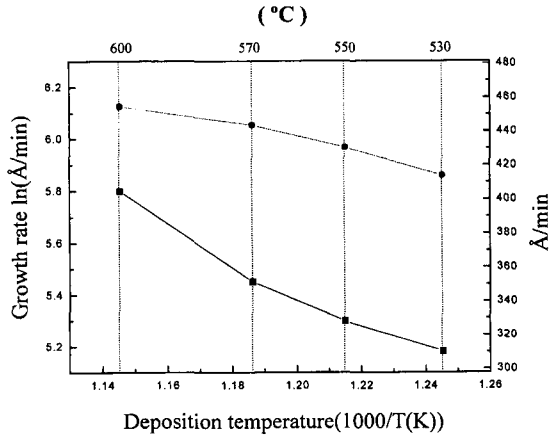


Fig. 7. Growth rate of PbTiO₃ thin films deposited on Si wafer and ITO-coated glass at various deposition temperature of 530, 550, 570, and 600°C (■: Si wafer, ●: ITO-coated glass).

준으로 하여 증착층의 전체 반응 속도를 지배하는 형태가 달라짐이 보고되고 있다[10]. 즉 큐리 온도를 기준으로 저온 영역에서는 일반적으로 표면 반응이 율속 단계가 되므로 박막의 방향성을 결정하는데 중요한 역할을 하나 고온 영역에서는 기판 표면에 흡착된 반응종들의 물질 이동이 율속 단계가 되어 박막의 방향성이 저온 영역에서의 그것과는 달리 나타났다. 본 실험에서는 큐리 온도이상에서 증착을 시도하였고 박막의 증착 속도와 기판 온도와의 plot을 통하여 판단했을 경우 반응의 율속 단계는 물질 전달 지배인 것으로 생각된다. 그리고 위 그래프의 기율기로부터 계산한 결보기 활성화 에너지는 Si 기판의 경우는 3.85 kcal/mol이고 ITO-coated glass 기판의 경우는 2.28 kcal/mol 값을 나타내었다. 570°C 기판온도에서 제조된 박막은 Si wafer와 ITO-coated glass 기판 위에서 각각 약 350 nm와 440 nm의 두께를 나타내었다.

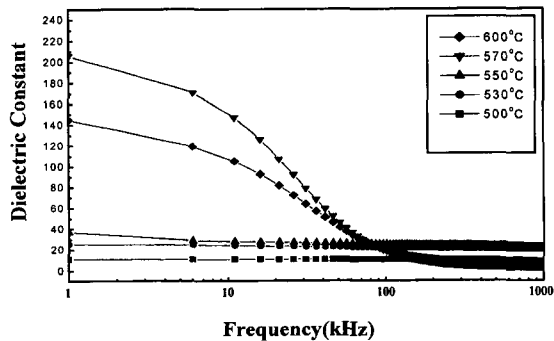


Fig. 8. Frequency dependence of dielectric constant of PbTiO₃ thin films deposited on ITO-coated glass as a function of deposition temperature.

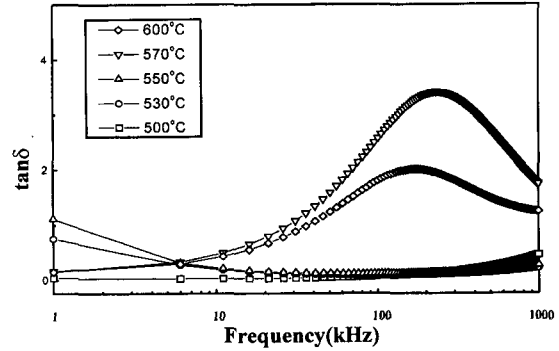


Fig. 9. Dielectric loss of PbTiO₃ thin films deposited on the ITO-coated glass as a function of deposition temperature.

Fig. 8과 Fig. 9는 상온에서 주파수 변화가 1 kHz에서 1 MHz까지 일 때, ITO-coated 기판을 사용한 박막의 기판 온도에 따른 유전상수와 유전손실 값에 대해 측정된 결과이다. 기판 온도에 따른 유전율의 변화를 보기 위해 주파수를 1 kHz에 대한 값만을 가지고 비교 분석하였다. 500°C에서 550°C까지 기판온도를 증가하여 제조한 박막의 경우, 유전상수 값은 비교적 작게 증가하나 570°C 경우 크게 증가하여 약 205 정도를 나타낸다. 600°C에서 제조한 기판의 유전상수 값은 오히려 감소하는데 이는 앞의 SEM 결과에서 보았듯이 ITO-coated glass 기판이 높은 온도에 의한 열응력을 견디지 못하여 생긴 warpage 현상과 이로 인해서 roughness가 증가하여 박막의 결정 입자가 고르게 성장되지 못하여 강유전체의 분역구조를 변화시켜 유전특성에 좋지 못한 결과를 초래하기 때문으로 생각된다. 유전손실 값은 500°C에서 550°C까지 증착온도를 증가시킬수록 증가하고 570°C와 600°C에서는 감소하였다. 최대 유전상수 값을 나타낸 570°C의 경우 유전손실 값은 약 0.016이었다.

약 10 kHz부터 유전상수 및 유전손실 값의 급격한 변화가 관찰된다. 이들 현상은 전극과 박막의 접촉영역에서의 계면 반응에 크게 좌우되므로[11] ITO-coated glass 기판의 conduction mechanism으로 설명이 가능한데, 특히 고온 열처리 시 ITO-coated glass 기판이 열응력을 견디지 못하여 발생하는 warpage 현상과 ITO-coated glass에서 SnO₂가 grain boundary에 segregation되어 mobility가 감소되므로 electrical conduction을 방해한다고 보고된 바 있다[12].

4. 결 론

Pb의 원료로 사용된 Pb acetate trihydrate는 분해 온

도와 휘발 온도와의 차이가 크지 않아 일반 CVD의 원료로는 부적합하다. 하지만 Pb acetate trihydrate를 용매인 2-methoxyethanol과 acetylacetone의 첨가에 의해 용액 상태로 제조한 후 초음파로 분무시켜 박막을 증착할 수 있었다. Si 기판에 증착한 $PbTiO_3$ 박막의 경우, 출발원료의 농도비(Ti/Pb)가 1.2일 때 단일 perovskite상을 생성하였다. 이와 같은 농도의 출발원료로 ITO-coated glass에 증착시 역시 단일 perovskite상을 얻을 수 있었다. ITO-coated glass 기판 위에 증착된 $PbTiO_3$ 박막은 Si wafer 위에 증착된 박막보다 박막의 성장속도가 더 빨라서 더 두껍게 증착되었다. 600°C 이상의 기판온도에서는 homogeneous 반응에 의한 기상 핵 생성 발생과 warpage 현상이 나타나서 특성에 악 영향을 미쳤다. 주파수가 1 kHz일 때, 570°C 의 기판온도에서 최고의 유전특성을 나타내었는데, 이때의 유전상수와 유전손실 값은 각각 205, 0.016이었다.

참 고 문 헌

- [1] R. Ramesh, Thin Film Ferroelectric Materials and Devices, Kluwer Academic Publishers (1997).
- [2] Kasturi Lal Chopra and Inderjeet Kaur, Thin Film Device Applications, Plenum Press (1983).
- [3] J. Carrano, V. Chikarmano, J. Lee, W. Shepherd and N. Abt, IEEE. Trans on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control 38[6] (1991) 690.
- [4] S.D. Ramamurthi and D.A. Payne, J. Am. Ceram. Soc. 73[8] (1990) 2547.
- [5] H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamazaki and K. Wasa, J. Appl. Phys. 60[2] 15 July (1986) 736.
- [6] T. Imai, M. Okuyama, Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 30[9B] (1991) 2163.
- [7] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra. Metal Alkoxides, Academic Press (1978).
- [8] A.C. Pirre, Ceramic bulletin, vol. 70[8] (1991) 1281.
- [9] S.H. Kim, Y.J. Oh and C.E. Kim, J. Kor. ceram. Soc. vol. 31, No. 11 (1994) 1315.
- [10] H.T.G Hentzell *et al.*, J. Vac. Sci. Tech. A2 (1984) 218.
- [11] J.M. Herbert, Ceramic Dielectrics and Capacitors, Gordon and Breach Science Publishers 9-11 (1985).
- [12] N.M. Tallan, Electrical Conductivity in Ceramics and Glass (1983) 463.
- [1] R. Ramesh, Thin Film Ferroelectric Materials and