

Structural and Electrical Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Film on SiO_2/Si Substrate by RF Magnetron Sputtering at Low Temperature

Sun Gyu Choi, A. Sivasankar Reddy, Tae-Jung Ha, Byoung-Gon Yu*, and Hyung-Ho Park[†]

School of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749 Korea

*Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-700 Korea

(Received October 4, 2007; Accepted November 26, 2007)

RF 스퍼터링을 이용하여 저온에서 SiO_2/Si 기판 위에 증착된 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막의 구조 및 전기적 특성

최선규 · A. Sivasankar Reddy · 하태정 · 유병곤* · 박형호[†]

연세대학교 신소재공학부

*한국전자통신연구원

(2007년 10월 4일 접수; 2007년 11월 26일 승인)

ABSTRACT

The $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ was deposited on SiO_2/Si substrate by RF magnetron sputtering. The oxygen gas flow rate was changed from 0 to 80 sccm and the substrate temperature was 350°C. The oxygen gas flow rate was changed to control the growth orientation and crystalline state of the film. Relatively high TCR (temperature coefficient of resistance) value (-2.33%/K) was obtained when comparing with the reported values of the films prepared by using high substrate anneal temperature. The decrease in the sheet resistance and TCR value were observed when grain size of the film increased with the increase of oxygen gas flow rate.

Key words : Bolometer, CMR, LSMO, SiO_2 , TCR

1. 서 론

볼로미터(bolometer)는 물체의 온도변화로부터 유발 되는 저항의 변화를 감지하는 방식의 적외선 센서로서, 민간산업, 군수산업 등에 널리 사용되고 있는 장비이다.^{1,2)} 온도 변화에 따른 저항 변화를 나타내는 성능 지표로는 TCR(temperature coefficient of resistance)이 있으며 높은 TCR 값을 갖는 재료를 저항체로 사용하여 볼로미터의 성능을 향상 시킬 수 있다. 볼로미터의 저항체 재료로는 현재 비정질 Si:H, VO_x , SiGe 등이 사용되고 있으나 VO_x 는 공정조건이나 증착 방식에 따라 조성 및 그 물성제어가 매우 까다로워 재현성 확보가 어렵고 일반 반도체공정 적용에 많은 문제점이 있다.³⁾ 또한 비정질 Si:H의 경우 2% 정도의 TCR 값과 CMOS 기술 적용이 쉬운 이점이 있으나 노이즈 특성이 좋지 않은 단점이 있다.⁴⁾ 따라서 이러한 단점들을 극복할 수 있는, 즉 높은 TCR 값을 가지면서 동시에 노이즈 특성이 좋은 새로운 적외선 센서용 저

항체의 개발이 필요하며, 그 해결책으로 초거대자기저항(CMR: colossal magnetoresistance) 특성을 갖는 페로브스카이트 구조의 망간 산화물의 연구가 주목 받고 있다.⁵⁻⁷⁾

페로브스카이트 구조의 망간 산화물 중 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ (A=La, Nd, Pr 등의 3가 희토류 이온, B=Ba, Ca, Sr 등의 2가 알칼리토류 이온)은 외부 자장의 인가 유무에 따라서 큰 전기저항 변화를 보인다. 이러한 perovskite형 망간 산화물에서 나타나는 거대자기저항 효과는 기존의 금속 다층 박막에서 발견되었던 거대자기저항효과에 비해 더욱 큰 변화를 나타내므로 초거대자기저항 효과라 불린다. 초거대자기저항 박막 재료의 경우 외부자기장의 인가 시 금속-반도체 전이온도 영역에서 최대 10% 대의 저항 온도 계수와 박막 저항의 급격한 감소가 발생하는데 이러한 특성을 이용하여 적외선 센서로의 적용 가능성에 대한 연구가 진행 중이다.⁸⁻¹¹⁾

이러한 페로브스카이트 구조의 망간 산화물 중 대표적인 것이 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 인데 기존 연구 결과에 따르면 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막을 볼로미터에 응용하기 위해서는 LaAlO_3 , SrTiO_3 등의 단결정 기판에서의 성장이 필요하고, PLD(pulsed laser deposition) 같은 증착면적의 대면적화가 어려운 장비의 사용과 증착 시 700°C 이상의 높은 기판

[†]Corresponding author : Hyung-Ho Park

E-mail : hhpark@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2853 Fax : +82-2-365-5882

온도 유지와 후 열처리 공정이 필요하다.¹²⁻¹⁴⁾ 그러나 이러한 공정 조건은 500°C 이하에서 이루어지는 CMOS 공정에 맞지 않아 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 박막을 CMOS 공정을 통한 블로미터 제작에 적용할 경우 낮은 공정온도와 Si, SiO_2 등의 기판에서도 증착이 가능하도록 공정 개발이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 기판온도를 기존 연구결과에 비하여 매우 낮은 350°C로 유지한 뒤, SiO_2/Si 기판에 대면적화가 가능한 증착 장비인 sputter를 사용하여 초저대 자기저항 특성을 갖는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (이하 LSMO) 조성의 박막을 증착하였다. 또한 증착시 챔버 내부의 산소 가스 분압을 변화시켜 이에 따른 박막의 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

LSMO 타겟은 순도 99.99%의 La_2O_3 (Sigma Aldrich), SrCO_3 (Sigma Aldrich), Mn_2O_3 (Cerac) 파우더를 사용하여 제작하였다. 타겟의 조성에 맞추어 화학조성비로 각각의 파우더를 칭량하고 이를 에탄올과 함께 지르코니아 볼을 사용하여 24시간 불밀 하였다. 그 후 150°C에서 가열 및 마그네틱 바를 이용하여 저어주면서 에탄올을 증발시키고 2인치 타겟으로 제작하기 전 고온로를 이용하여 1200°C에서 먼저 열처리하였다. 이는 파우더가 압축 후 소결 시 균열이 생기면서 부서지는 것을 방지하기 위함이다. 한번 열처리과정을 거친 파우더를 막자유발을 이용하여 곱게 분쇄 시킨 후 직경 2 인치 몰드를 사용하여 700 Kg/cm^2 압력을 가하며 타겟을 성형하였다. 이 후 1200°C에서 4시간 소결하여 최종적으로 LSMO 스퍼터용 타겟을 제작하였다. 스퍼터 챔버의 진공은 터보 펌프를 이용하여 6×10^{-6} torr인 상태로 베이스 압력을 유지하였다. 챔버 내 가스 분위기는 고순도 Ar 가스와 O_2 가스를 사용하였고 mass flow controller (FC-260)를 이용하여 가스량을 조절하였다. 비정질 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 기판은 증착 전 아세톤과 DI water로 초음파세척기를 이용하여 각 5분간 세척함으로써 표면의 유기물을 제거하였다.

스퍼터링 시 타겟과 샘플 홀더의 거리는 50 mm 유지하였으며 증착 시 5 rpm의 속도로 홀더를 회전시켜 균일한 증착이 이루어지게 하였다. 스퍼터링 시 기판온도는 350°C, RF파워는 150 W로 고정하고 Ar 가스는 100 sccm으로 고정하여 주입하였다. O_2 가스량을 0, 20, 40, 60, 80 sccm으로 변화 시키면서 박막을 증착하였다. 증착된 LSMO 박막의 결정구조는 Rigaku diffractometer를 이용하여 X-선 회절(XRD: X-ray diffraction)분석을 실시 하였다. 또한 표면의 입체는 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy; JEOL, JSM-6330F)를 이용하여 관찰하였다. 박막의 두께는 알파스텝을 사용하여 측정하였고 4 point probe 면저항 측정 장비를 사용하여 박막의 면저항을 측정하였

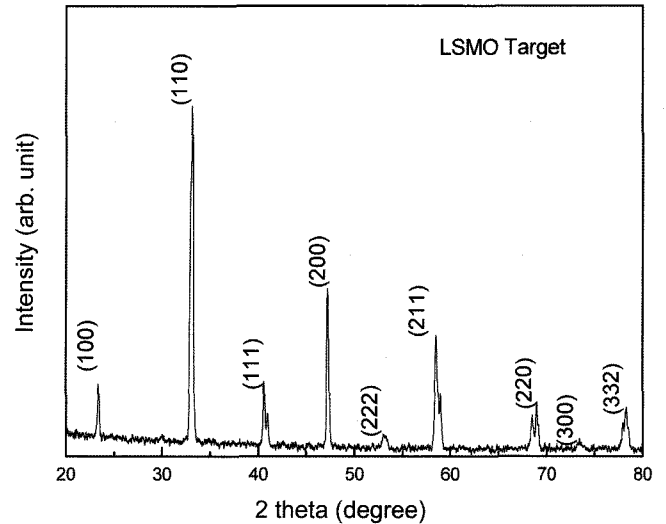


Fig. 1. XRD spectrum of LSMO target: It shows that LSMO target is polycrystalline.

다. 온도에 따른 LSMO 박막의 저항값은 열전반도체 온도 조절장치를 이용하여 19~35°C의 온도영역에서 2°C씩 증가시키면서 HP4145 analyzer를 사용하여 전압-전류 값을 측정함으로써 계산하였다. 또한 각 온도에 따른 저항값의 변화를 계산하여 박막의 TCR 값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상반응법을 통하여 제작된 LSMO 타겟의 XRD 분석결과이다. 제작된 타겟은 (100), (110), (111), (200), (222), (211), (220), (300), (332) 등의 다양한 회절면이 관찰되는 polycrystalline 상태의 결정으로 확인되었다. 기존의 LSMO 박막의 경우 XRD 분석 시 (110) 면의 강도가 가장 높게 나타나는데 제작된 타겟도 마찬가지로 동일한 면에서 가장 강한 강도를 갖는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 RF power를 150 W로 고정한 뒤 산소가스유량비(oxygen gas flow rate)를 0, 20, 40, 60, 80 sccm으로 변화시키면서 산소가스유량비의 변화가 LSMO 박막이 SiO_2/Si 기판 상에서 성장할 때 미치는 영향을 관찰한 결과이다. LSMO(100)면과 (200)면은 각각 $2\theta=22.8^\circ$ 와 $2\theta=46.5^\circ$ 에서 관찰되었다. (110)면의 경우 $2\theta=33^\circ$ 부근에서 관찰되나 다른 peak들에 비하여 강도가 매우 낮았다. RF 스퍼터링을 통하여 증착된 박막은 기존의 PLD로 증착한 박막들이 (110) 면의 강도가 강하게 나타나는 것과는 달리 (100) 면과 (200) 면의 강도가 강하게 나타났다. 이는 기판이 $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ 로써 기존의 LSMO 박막이 LaAlO_3 나 SrTiO_3 같은 단결정 기판에서 증착된 것과는 다르게 비정질 기판상에서 증착되었기 때문에 기판상에 성장된 결정면에 차이가 나는 것이다.¹⁵⁾ 블로미터 적용을 위하여서는 LSMO 박막이 LaAlO_3 나 SrTiO_3 같은 단결정 기판이

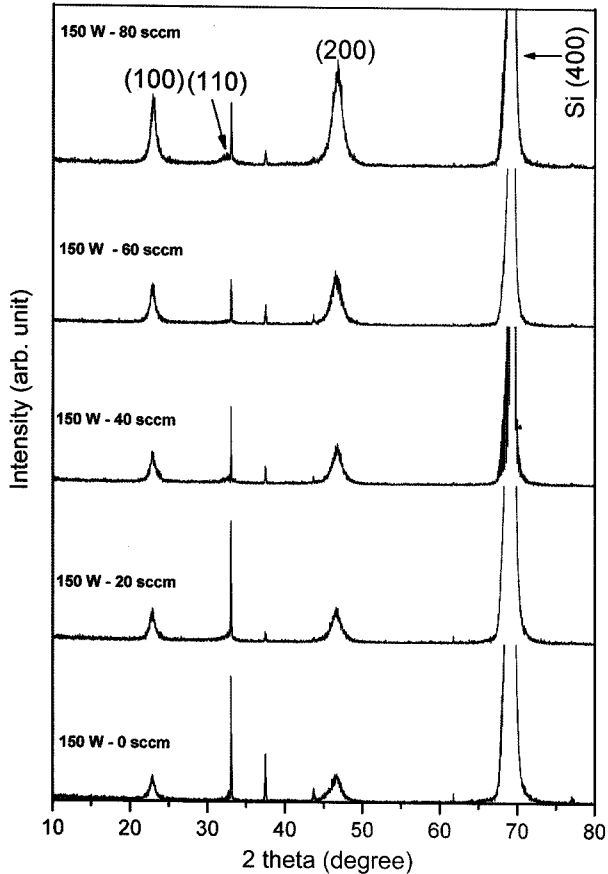


Fig. 2. XRD patterns of LSMO films deposited on SiO₂/Si by 150 W RF power at different oxygen gas flow rates.

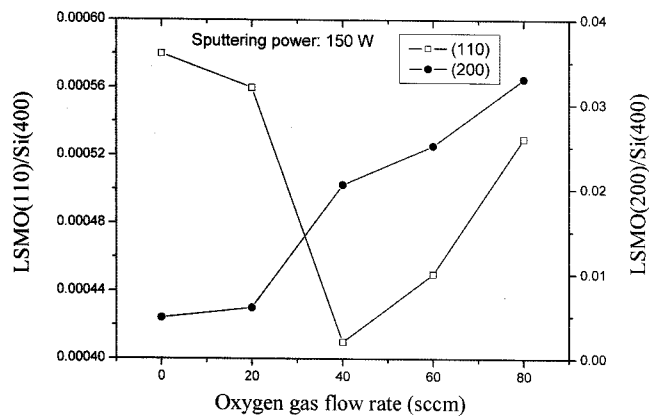


Fig. 3. X-ray diffraction intensity ratio of LSMO(110)/Si(400) and LSMO(200)/Si(400) with various oxygen gas flow rate.

아닌 비정질 절연막 위에서도 성장이 가능하여야 하는데 본 결과를 통하여 비정질 SiO₂/Si(001) 기판 위에서도 다 결정 상태의 LSMO 박막의 증착이 가능함을 알 수 있다.

Fig. 3은 LSMO의 산소가스유량비에 따른 결정성장의 배향성 변화 등을 관찰하기 위해 LSMO(110) 및 (200)면의 X-선 회절세기와 Si(400)면과의 회절세기의 비를 상대

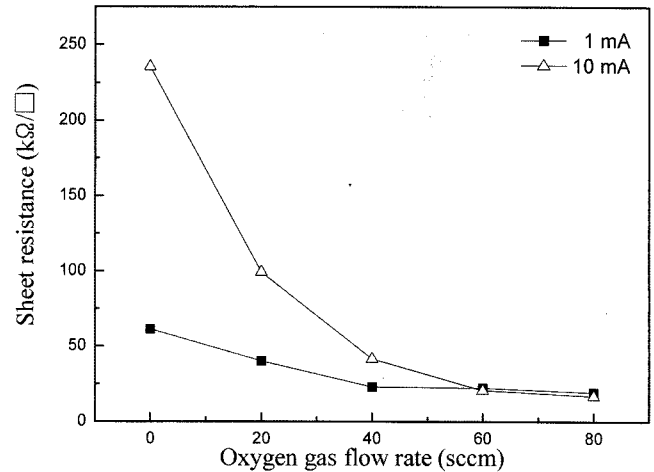


Fig. 4. Sheet resistance of LSMO films as a function of oxygen gas flow rate at 150 W RF power.

적으로 비교한 결과이다. 먼저 산소가스유량비 차이에 따른 LSMO(110)면과 Si(400)면의 강도비의 경우 산소가스유량비가 0 sccm에서 증가할수록 비율이 감소하다가 다시 40 sccm을 기준으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 LSMO(200)면의 경우 산소가스유량비가 증가함에 따라 LSMO(200)면과 Si(400)면의 비율이 점점 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 40 sccm 이하의 산소가스유량비에서는 (110)면보다 (200)면의 우선 배향의 증가와 결정성의 증가가 나타나고 40 sccm에서는 (200)면의 우선 배향성이 포화되어 40 sccm 이상에서는 결정성의 증가만이 관찰되어지기 때문임을 알 수 있다.

Fig. 4는 산소가스유량비에 따라 증착 된 박막의 면저항 측정 결과이다. 면저항은 전류류에서 측정할 경우 노이즈에 의한 영향을 배제하기 위하여 1 mA와 10 mA 두 종류의 전류를 돌려 주면서 측정하였다. 측정결과 1 mA 전류에서는 25~60 kΩ/□의 범위를 갖는 면저항이 측정되었고 10 mA에서는 25~230 kΩ/□에 해당하는 면저항이 측정되었다. 1 mA와 10 mA, 두 경우 모두 산소가스유량비가 증가함에 따라 면저항이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 2에서 확인한 바와 같이 챔버 내부 산소 가스량의 증가에 따라 결정성이 향상됨으로 박막의 저항값이 낮아지는 것으로 판단된다. 또한 산소가스유량비의 차이에 따른 면저항 값의 변화폭이 1 mA에서 측정된 결과값 보다 10 mA에서 측정된 결과값이 매우 큰 것을 알 수 있다. 즉 산소가스유량비가 40 sccm 이하에서 증착한 박막의 경우 높은 전류에서는 박막의 저항이 안정한 상태를 유지하지 못함을 알 수 있으며 이로부터 안정된 저항 값을 갖는 박막을 증착하기 위해서는 40 sccm 이상의 산소가스유량비를 유지해야 함을 알 수 있다.

Fig. 5는 150 W에서 산소가스유량비 차이에 따라 증착된 박막의 SEM 이미지이며, RF 스퍼터링을 통하여 다결

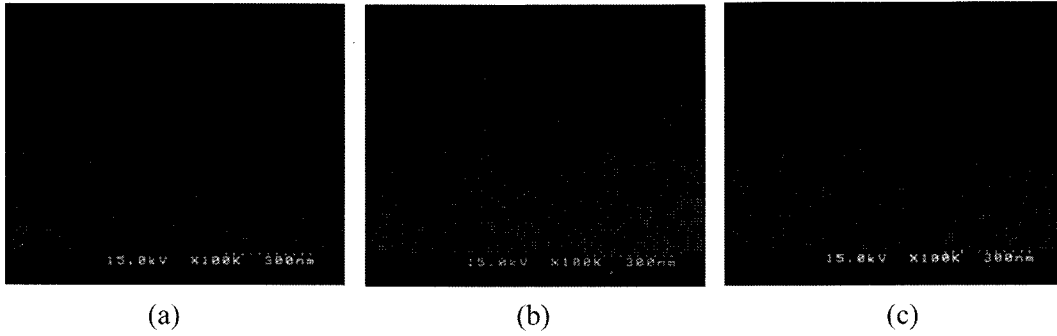


Fig. 5. SEM images of LSMO films at different oxygen gas flow rates; (a) 0 sccm, (b) 40 sccm, and (c) 80 sccm at 150 W RF power.

정 상태로 증착된 LSMO 박막의 경우 산소가스유량비가 증가함에 따라서 입자의 크기가 점점 증가하는 경향을 나타낼 수 있다. 이는 이전에 LSMO 박막의 면저항이 산소가스유량비의 증가에 따라 감소했던 결과와도 일치하는 것으로서, 산소가스유량비가 증가할수록 증착 되는 박막의 입자크기가 커지게 되며 이에 따라 전자의 이동 시 산란영역인 입계가 점점 감소하게 되어 박막의 면저항 값이 감소하게 되는 것이다.¹⁶⁾

Fig. 6은 RF power가 150 W일 때 산소가스유량비를 0 sccm으로 고정한 뒤 증착한 LSMO 박막의 온도 변화에 따른 저항 값의 변화이다. SiO₂/Si 기판 위에 증착 된 LSMO 박막은 온도가 증가함에 따라 저항 값이 감소하는 경향을 보인다. 단결정 산화물 기판 위에서 성장한 정합 성장 LSMO 박막의 경우 금속-반도체 상전이온도가 350 K 부근에서 나타나지만 비정질 SiO₂/Si 기판 위에서 성장한 다결정 LSMO 박막의 경우는 상전이온도가 200 K 부근에서 나타난다.¹⁵⁾ LSMO 박막은 상전이온도보다 낮은 온도에서는 금속 거동을 나타내어 온도가 증가할수록 저항이 증가하는 반면, 박막의 온도가 상전이온도보다 높을 경우는 반도체 거동을 나타내어 온도가 증가할수록 저항

이 감소하는 경향을 나타낸다. 본 연구에서 SiO₂/Si 기판 위에 증착한 LSMO 박막의 경우 292-308 K 영역은 상전이 온도보다 높은 온도 영역이므로 반도체 거동을 나타내게 되어 온도가 증가할수록 저항이 감소하는 경향을 나타낸다. Fig. 7은 SiO₂/Si 기판 위에 증착된 LSMO 박막의 TCR 값이다. TCR 값은 300 K에서의 LSMO 박막의 저항 값을 기준으로 계산하였으며, 다음과 같은 식에 의하여 TCR 값을 구하였다.

$$TCR = (1/R)(dR/dT), \quad (1)$$

T는 박막의 온도이고, R는 각 온도에서 측정된 박막의 저항값이다.

증착 조건을 0, 20, 40, 60, 80 sccm으로 산소가스유량비를 조절하였을 경우 얻어 지는 박막의 TCR 값은 약 -2.10 ~ -2.33%/K 사이의 값으로 나타났다. 이는 기존의 PLD 및 고온 열처리를 통하여 얻어진 LSMO/SiO₂/Si 박막과 비교하였을 경우, 낮은 공정 온도임에도 불구하고 동일한 거나 또는 몇몇 산소가스유량비 조건에서는 보다 월등한 TCR 값을 나타내는 결과이다.¹⁷⁾ 따라서 RF 스퍼터링을 이용하여 산소가스유량비를 조절하면서 SiO₂/Si 기판 위

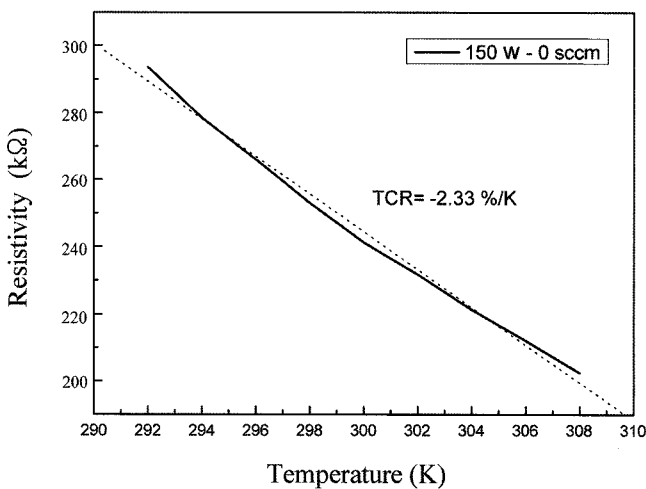


Fig. 6. Resistance variation of LSMO film which was prepared at 150 W RF power as increasing temperature.

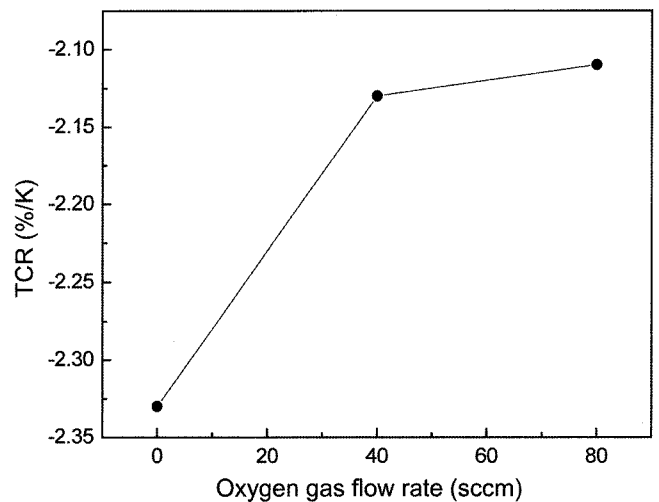


Fig. 7. TCR values of LSMO films as a function of oxygen gas flow rate at 150 W RF power.

에 LSMO 박막을 증착 할 경우 기존 CMOS 공정 온도에 적용 할 수 있는 기판 가열온도가 350°C인 공정이 가능하고, 이러한 조건에서 얻어진 박막의 TCR 값은 비교적 우수한 값을 나타냄을 확인하였다.

4. 결 론

CMOS 공정 적용이 가능한 블로미터용 저항체로서 LSMO 박막을 개발하기 위하여 비정질 SiO₂/Si 기판상에 산소가스유량비를 조절하면서 스퍼터링 방법으로 LSMO 박막을 증착하고 그 특성을 평가하였다. RF 스퍼터링을 이용하여 비정질 SiO₂/Si 기판에 증착된 LSMO 박막은 (110)면과 (200)면의 배향을 갖는 입자성장이 이루어짐을 확인하였으며, 산소가스유량비가 증가함에 따라 증착되는 박막의 결정성이 향상되고 40 sccm까지는 (200)면의 우선 배향이 관찰되어짐을 XRD 분석을 통하여 알 수 있었다. 면저항은 산소가스유량비가 증가할수록 감소하며 1 mA의 전류로 측정하였을 경우, 25~60 kΩ/□ 값을 나타내었다. SEM 이미지를 통하여 높은 산소가스유량비에서 증착된 박막일수록 입자크기가 커지고 그로 인하여 박막의 면저항이 감소하게 됨을 알 수 있었다. 비정질 SiO₂/Si 기판에 증착된 LSMO 박막은 온도증가에 따라 저항이 감소하는 경향을 보이며, TCR 값은 약 -2.3%/K를 나타내었다. 이로부터 상대적으로 기판 온도가 저온인 350°C에서 스퍼터로 증착한 LSMO 박막은 CMOS 공정 적용을 위한 블로미터용 저항체로서 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였음. [2006-S054-01, 유비쿼터스용 CMOS 기반 MEMS 복합센서기술]. 이 논문은 2007년도 2 단계 두뇌한국 21 사업에 의하여 연구 되었음.

REFERENCES

1. A. Rogalski, "Infrared Detectors: Status and Trends," *Prog. Quantum Electron.*, **27** 59-210 (2003).
2. P. W. Kruse and D. D. Skatrud, "Monolithic Silicon Microbolometer Arrays"; pp. 43-122 in *Uncooled Infrared Imaging Arrays and Systems*, Vol. 47, Semiconductors and Semimetals. Ed. by R. K. Willardson, and E. R. Weber, Academic Press, San Diego, 1997.
3. H. K. Kang, Y. H. Han, H. J. Shin, S. Moon, and T. H. Kim, "Enhanced Infrared Detection Characteristics of VO_x Films Prepared using Alternating V₂O₅ and V Layers," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21** [3] 1027-31 (2003).
4. A. H. Z. Ahmed and R. N. Taita, "Characterization of Amorphous Ge_xSi_{1-x}O_y for Micromachined Uncooled Bolometer Applications," *J. Appl. Phys.*, **94** [8] 5326-32 (2003).
5. A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon, R. Ramesh, and T. Venkatesana, "Material Characteristics of Perovskite Manganese Oxide thin Films for Bolometric Applications," *Appl. Phys. Lett.*, **71** [17] 2535-7 (1997).
6. J.-H. Kim and A. M. Grishina, "Free-standing Epitaxial La_{1-x}(Sr,Ca)_xMnO₃ Membrane on Si for Uncooled Infrared Microbolometer," *Appl. Phys. Lett.*, **87** [3] 2033502 (2005).
7. M. A. Todd, P. P. Donohue, P. J. Wright, M. J. Crosbie, P. A. Lane, M.-H. Jo, B. S. H. Pang, and M. G. Blamire, "Colossal Magnetoresistive Manganite thin-films for Infrared Detection and Imaging," *Ann. Phys.*, **13** [1-2] 48-51 (2004).
8. R. J. Choudhary, A. S. Ogale, S. R. Shinde, S. Hullavarad, S.B. Ogale, T. Venkatesan, R. N. Bathe, S. I. Patil, and R. Kumar, "Evaluation of Manganite Films on Silicon for Uncooled Bolometric Applications," *Appl. Phys. Lett.*, **84** [19] 3846-48 (2004).
9. M. Rajeswari, C. H. Chen, A. Goyal, C. Kwon, M. C. Robson, R. Ramesh, T. Venkatesan, and S. Lakeou, "Low-frequency Optical Response in Epitaxial thin Films of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ Exhibiting Colossal Magnetoresistance," *Appl. Phys. Lett.*, **68** [25] 3555-57 (1996).
10. A. C. Co, S. J. Xia, and V. I. Birss, "A Kinetic Study of the Oxygen Reduction Reaction at LaSrMnO₃-YSZ Composite Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **152** [3] A570-76 (2005).
11. S. Mukhopadhyay, I. Das, S. P. Pai, and P. Rayachaudhuri, "Anomalous Bias Dependence of Tunnel Magnetoresistance in a Magnetic Tunnel Junction," *Appl. Phys. Lett.*, **86** 152108 (2005).
12. F. Yang, L. Mechin, J. M. Routoure, B. Guillet, and R. A. Chakalov, "Low-noise La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Thermometers for Uncooled Bolometric Applications," *J. Appl. Phys.*, **99** 024903 (2006).
13. V. Bhosle and J. Narayan, "Epitaxial Growth and Magnetic Properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Films on (0001) Sapphire," *Appl. Phys. Lett.*, **90** 101903 (2007).
14. M. Soltani, M. Chaker, X. X. Jiang, D. Nikanpour, and J. Margot, "Thermochromic La_{1-x}Sr_xMnO₃ (x=0.1, 0.175, and 0.3) Smart Coatings Grown by Reactive Pulsed Laser Deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **24** [4] 1518-23 (2006).
15. S. Y. Yang, W. L. Kuang, Y. Liou, W. S. Tse, S. F. Lee, and Y. D. Yao, "Growth and Characterization of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Films on Various Substrates," *J. Magn. Magn. Mater.*, **268** 326-31 (2004).
16. D. Y. Kim, M. Gowtham, M. S. Shim, and J. Yi, "Polycrystalline Silicon thin Film Made by Metal-induced Crystallization," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **7** 433-7 (2004).
17. A. Lisauskas, S. I. Khartsev, and A. Grishin, "Tailoring the Colossal Magnetoresistivity: La_{0.7}(Pb_{0.63}Sr_{0.37})_{0.3}MnO₃ thin-Film Uncooled Bolometer," *Appl. Phys. Lett.*, **77** [5] 756-58 (2000).