

RF 마그네트론 스퍼터법을 사용한 전도성 SrMoO₃ 박막 제조 및 전기전도특성 평가

유희욱¹, 선호정^{1,a}

¹ 군산대학교 신소재공학과

Preparation of Conductive SrMoO₃ Thin Films by RF Magnetron Sputtering and Evaluation of Their Electrical Conduction Properties

Hee-Uk Ryu¹ and Ho-Jung Sun^{1,a}

¹ Department of Materials Science Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received January 19, 2011; Revised April 21, 2011; Accepted April 26, 2011)

Abstract: Conductive SrMoO₃ thin films were fabricated by RF magnetron sputtering with the powder-type sputtering target, and annealed for crystallization. When RTP (rapid thermal processing) in vacuum was applied, the fabricated thin films showed the mixed phases of SrMoO₃ and SrMoO₄, but SrMoO₃ phase could be promoted by the lowering of the working pressure during deposition. In order to eliminate O₂ gas during deposition and annealing, further lowering of the working pressure and furnace annealing in hydrogen atmosphere were tried. With the optimization of the deposition and annealing conditions, the thin film with nearly single-phase of SrMoO₃ was obtained, and it showed good electrical conduction properties with a low resistivity of $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature.

Keywords: SrMoO₃, Conductive oxide, Thin film, Electrode, RF sputtering

1. 서론

산업 및 일상생활에서 센서의 응용범위는 공정자동화설비, 정밀 기계, 각종 계측장비, 자동차 및 가전제품에 이르기까지 매우 넓다. 또한, 급속한 정보통신기술의 발전과 함께 정보수집을 위한 센싱 (sensing) 기술의 중요성은 날로 증대되고 있다. 따라서 센서의 성능을 높이는 기술은 중요하고도 필수적인 기술이 되었다. 센서의 성능을 높이기 위해서는 기존 벌크형 센서가 아닌 박막센서의 개발이 필요한데, 이를 위해서는 주요소재의 박막화 및 집적화 기술이 요구된다. 특히 다층 박막의 적층을 통하여 집적화된 다기능 센

서의 구현이 중요한 기술적 목표가 되었다.

박막센서는 주로 Si 기판 상에 제조되며 전극박막/기능성박막/전극박막의 적층형태로 구현된다. 우수한 센서특성을 얻기 위해서 일차적으로 기능성 박막의 특성이 중요하나, 기능성 박막의 좋은 특성을 이끌어 내기 위해서는 우수한 전극박막의 개발이 필수적이다. 일반적으로 전극박막으로 금속이 사용되나 산화물인 기능성박막과의 정합성을 고려하여 전도성산화물박막을 개발하여 적용하는 것도 좋은 선택이 된다 [1-4]. 벌크 (bulk) 전도성산화물 중 여러 물질이 박막화 대상이 될 수 있는데, 페로프스카이트 (perovskite) 형 구조를 지니는 SrMoO₃는 상온에서 금속성 전기전도도를 나타내는 양도체인 것으로 알려져 있어 전극박막소재로의 개발이 유망하다 [5,6].

a. Corresponding author: hjsun@kunsan.ac.kr

지금까지 SrMoO₃ 박막 연구를 위한 성막법으로 PLD (pulsed laser deposition)법이 주로 사용되었다 [7]. PLD법은 다양한 조성의 박막 제조가 용이한 장점을 가지고 있으나 대면적 박막 제조가 불가능하여 상용화에 부적합한 성막법이다. 따라서 균일한 대면적 박막 제조가 가능한 스퍼터법으로 SrMoO₃ 박막의 제조 및 그 특성을 연구할 필요가 있다. 아직까지 스퍼터법을 이용하여 SrMoO₃ 박막을 제조하고 그 특성을 조사한 연구를 찾아보기 어렵다. 본 연구에서는 분말 스퍼터 타겟 (sputter target)을 제작하고 RF 스퍼터법으로 공정변수와 열처리 조건을 달리하여 SrMoO₃ 박막을 제조하였다. 또한 증착조건 및 열처리 조건 변화에 따른 박막의 상형성 거동과 전기전도 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

SrCO₃(99.9%), MoO₃(99.9%) 분말을 이용하여 통상적인 고상 반응법 (solid state reaction)으로 스퍼터 타겟을 제작하였으며 공정순서는 그림 1과 같다. SrCO₃, MoO₃ 분말을 목적 조성을 갖도록 평량하고 지르코니아볼 (zirconia ball)을 이용하여 습식 볼밀 (wet ball milling)법으로 24시간 동안 혼합한 후 건조하였다. 하소 (calcination)는 20시간 동안 H₂(5%) + Ar 분위기에서 900℃ - 1,100℃ 온도로 실시하였다. 하소된 시료는 잘게 분쇄한 후 다시 볼밀을 24시간 동안 실시한 후 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 시료는 유발에서 잘게 분쇄하였다. 고상 반응법으로 만들어진 분말 시료를 직경이 3인치(inch)인 원형 몰드에 넣고 프레스를 이용하여 5,000 kg의 힘을 가하여 압착된 분말 스퍼터 타겟을 제조하였다. 본 연구에서는 압착된 분말 타겟을 수용하기 위해서 스퍼터 건(gun)이 하부에 위치하고 기관이 상부에 위치한 구조의 스퍼터 장비를 사용하였다.

제조된 분말 타겟을 사용하여 RF 스퍼터법으로 표 1과 같은 증착 조건과 후 열처리 조건으로 SrMoO₃ 박막을 제조하였다. 기관은 SiO₂(100 nm)/Si를 사용하였고 기관과 타겟과의 거리는 4 cm이며 증착 조건으로 RF power 100 W, 증착 온도는 200℃, 증착 시간은 240분을 적용하였다. 스퍼터 가스는 O₂ 가스를 혼합하여 사용하지 않고, Ar 가스만을 사용하였으며 MFC (mass flow controller)를 이용하여 Ar 유량을 10 sccm으로 고정하였다. 증착 조건의 변수로 작업압

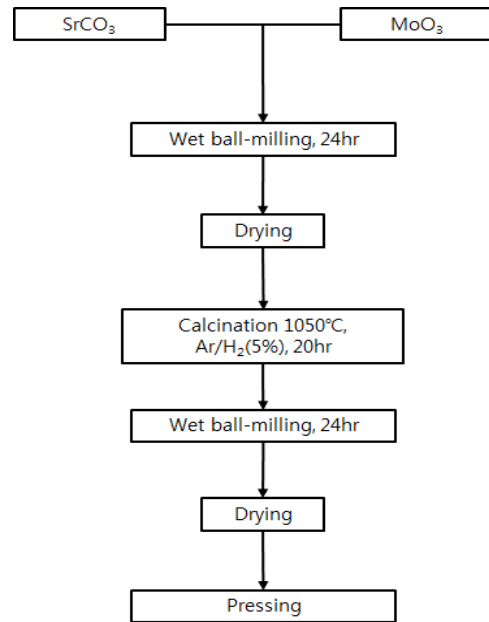


Fig. 1. Flow chart for the preparation of SrMoO₃ powder target.

Table 1. Sputtering conditions for the deposition of SrMoO₃ thin films.

Substrate	SiO ₂ (100nm)/Si
Target-to-wafer distance (cm)	4
Power (W)	100
Substrate temperature (°C)	200
Deposition time (min)	240
Flow rate of sputtering Ar gas (sccm)	10
Working pressure (mTorr)	0.5, 1, 2 and 3

력을 0.5 mTorr에서 3 mTorr까지 조절하여 증착을 실시하였다. 증착 직후 비정질 박막을 결정화시키기 위해 RTP (rapid thermal processing) 또는 전기로 (furnace)를 이용해 열처리를 하였다. RTP로는 진공 (1×10⁻³Torr) 분위기에서 700℃ 와 800℃로 2분간 열처리 하였으며 전기로에서는 H₂(5%)+Ar 분위기, 600℃, 700℃, 800℃에서 30분간 열처리하였다.

SrMoO₃ 분말과 SrMoO₃ 박막의 상(phase) 및 결정

성은 X-선 회절분석법으로 분석하였으며, 스퍼터 타겟 분말은 θ - 2θ 법, 박막은 저각 주사 (glancing angle scan)법을 이용하여 분석하였다. 결정화된 박막의 단면 형상과 두께는 전계방출 주사전자현미경 (FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. SrMoO_3 박막의 전기전도특성은 4탐침 (four point probe)법을 이용하여 면저항을 측정하였다. 4탐침법으로 측정한 면저항과 FE-SEM을 이용하여 측정한 SrMoO_3 박막의 두께를 곱하여 상온 비저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

ABO_3 페로브스카이트 물질 중 B 자리에 Mo 전이금속이 위치한 AMoO_3 (A=Ba, Sr, Ca)경우 Mo 이온이 높은 원자가를 지니려 하여 상합성 및 열처리 시 보다 안정한 상인 AMoO_4 로 존재하려는 경향이 강하다. 따라서 AMoO_3 상을 얻기 위해서는 환원성 가스 분위기와 적절한 온도에서의 하소가 필요하다. SrMoO_3 분말을 제조하기 위해 전기로를 사용하여 H_2 (5%)+Ar 분위기에서 $900^\circ\text{C} - 1,100^\circ\text{C}$ 온도로 하소를 실시하였으며 각 온도에서 하소한 분말의 상을 XRD법으로 분석하여 그림 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 900°C 로 하소하였을 경우 SrMoO_3 상이 나타났으나 상당한 양의 SrMoO_4 상이 포함되어 있다. 하소온도를 $1,000^\circ\text{C}$ 로 증가시키면 수소분위기에 의해 SrMoO_3 산화억제 효과가 증가하여 대부분의 분말이 SrMoO_3 상이 되었으나 여전히 소량의 SrMoO_4 상이 잔류하였다. 그러나 하소 온도를 $1,050^\circ\text{C}$ 로 더욱 증가시키면 SrMoO_4 상의 회절 피크는 관찰하기 어려울 정도로 감소하여 거의 SrMoO_3 단일상이 얻어지는 결과를 보였다. 하소 온도가 $1,100^\circ\text{C}$ 인 경우에는 $1,050^\circ\text{C}$ 의 경우와 유사하였으나 미약한 금속 Mo 회절피크가 나타났다. 이는 수소분위기 하소에서 의도된 산화방지 효과 이상으로 SrMoO_3 가 환원됨으로써 일어난 현상으로 이해할 수 있다. 이상의 결과로부터 $1,050^\circ\text{C}$, 20시간에서 거의 SrMoO_3 단일상이 얻어졌기 때문에 이 조건을 분말 스퍼터타겟을 제조하기 위한 하소조건으로 선정하였다.

선정된 조건으로 하소된 SrMoO_3 분말을 사용하여 압착된 분말스퍼터타겟을 제작하였으며 SrMoO_3 박막을 제조하기 위해 공정 변수를 변화시켜 스퍼터 증착을 실시하였고 증착막을 결정화시키기 위하여 RTP 열처리를 실시하였다. 앞의 분말 타겟 제조과정에서

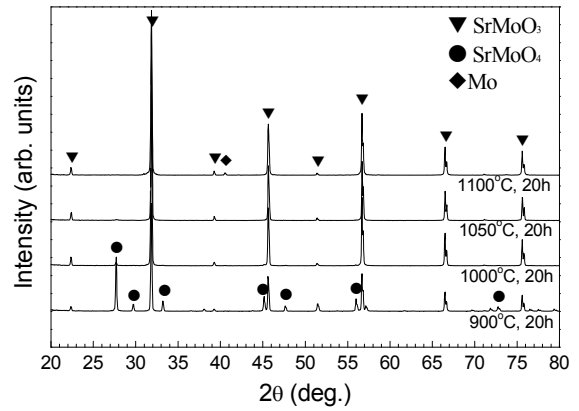


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders calcined in a furnace at various temperatures under H_2 (5%)+Ar atmosphere.

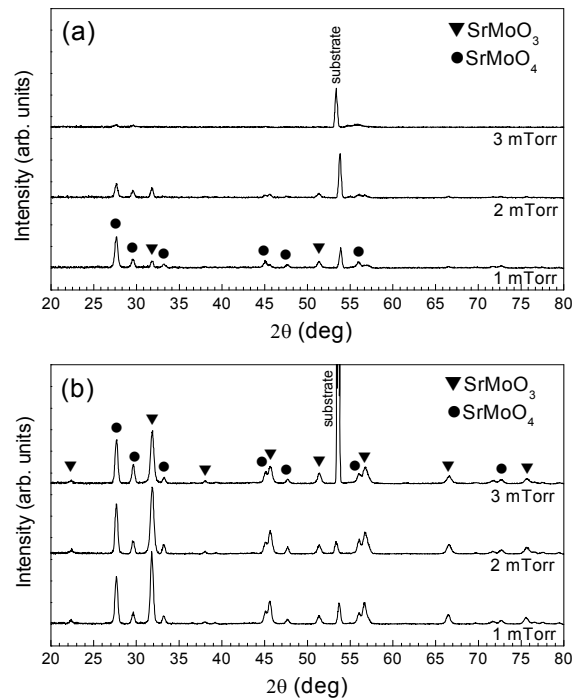


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the thin films deposited in various working pressure and annealed by RTP at (a) 700°C and (b) 800°C in vacuum (glancing angle scan).

나타난 SrMoO_3 의 SrMoO_4 로의 산화 경향을 고려하여 증착과정에서도 SrMoO_3 의 산화를 최대한 억제하기 위하여 일반적으로 산화물 박막 증착에 사용되는

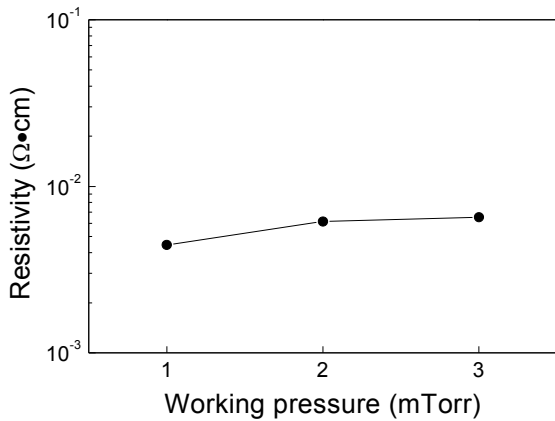


Fig. 4. Room temperature resistivity of the thin films deposited with the variation of working pressure.

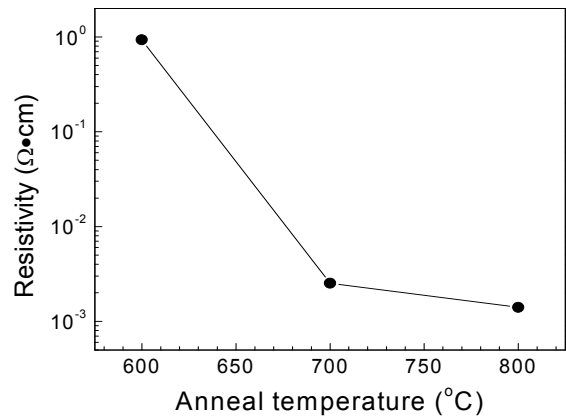


Fig. 6. Room temperature resistivity of the thin films annealed in a furnace at various temperatures under H₂(5%)+Ar atmosphere.

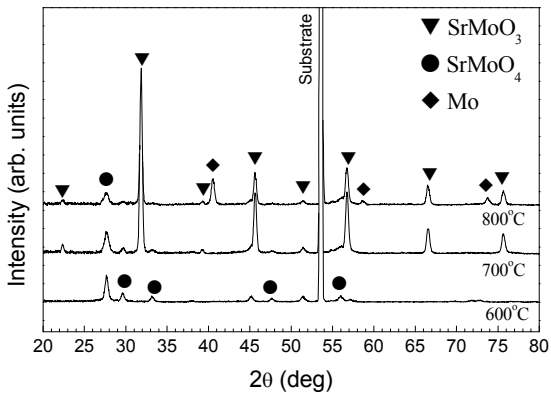


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the thin films annealed in a furnace at various temperatures under H₂(5%)+Ar atmosphere (glancing angle scan).

Ar+O₂ 혼합가스 대신에 Ar 가스만을 사용하였다. 또한 RTP 열처리 시에도 산소를 최대한 배제하기 위하여 진공 열처리를 적용하였다. 작업압력을 변화시키면서 증착한 박막의 상 및 결정성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 회절패턴을 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이 700°C로 열처리한 박막의 경우 모든 작업압력 조건에서 박막이 충분히 결정화되지 않은 것을 알 수 있었다. 그림 3(b)와 같이 800°C로 열처리한 경우 각 박막은 결정화되었으나 SrMoO₃ 단일상은 얻을 수 없었고 1 mTorr - 3 mTorr 모든 작업압력 조건에서 SrMoO₄와 SrMoO₃ 상이 혼재되어 나타나는 것을 볼 수 있다. 작업압력이 낮아질수록 SrMoO₃의 회절 피크 강도가 다소 증

가하는 경향을 보여 작업압력 감소가 SrMoO₃ 생성에 유리한 것으로 판단된다.

작업압력 변화에 따라 제조된 박막의 전기전도특성을 알아보기 위해 상온에서 비저항을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 작업압력이 감소됨에 따라 비저항이 약간 낮아지는 결과를 보였다. 그림 3의 XRD 분석 결과와 비교해 볼 때 작업압력이 낮아질수록 전기전도도가 높은 SrMoO₃상이 SrMoO₄상에 비해 상대적으로 증가하여 비저항이 감소하였다고 판단된다. 1 mTorr 작업압력 조건에서 $4.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 비저항 값을 나타내었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, 박막에서 SrMoO₃ 상을 얻기 위해서는 증착 중 스퍼터 용기 내에 잔류하는 미량의 산소도 최대한 억제할 수 있는 저압 증착 조건을 사용하면 SrMoO₃상 형성이 유리하다고 생각된다. 따라서 본 실험에서 사용된 스퍼터 장비의 적용 가능한 최저 압력인 0.5 mTorr를 증착조건으로 사용하고 열처리 조건도 보다 적극적으로 산소를 억제 또는 제거하기 위하여 전기로 H₂(5%)+Ar 환원성 분위기에서 600°C, 700°C, 800°C로 열처리 온도를 변화시키며 SrMoO₃ 단일상 박막 제조를 시도하였다. 0.5 mTorr 압력에서 증착하고 수소분위기 열처리한 박막의 XRD 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 600°C에서는 아직 결정화가 충분히 진행되지 않았고 700°C와 800°C 경우 결정화가 이루어진 것을 확인할 수 있었지만 수소열처리에 의해서도 완전한 SrMoO₃ 단일상은 얻을 수 없었다. 그러

나 700°C 열처리 조건에서 거의 SrMoO₃ 단일상이 형성됨을 확인할 수 있었다. 800°C로 온도가 높아지는 경우에는 SrMoO₃ 상이 감소하고 환원효과가 과도하여 금속 Mo가 나타났다.

전기로 H₂(5%)+Ar 환원성분위기에서 열처리 온도에 따라 결정화시킨 SrMoO₃ 박막의 전기전도특성을 알아보기 위해 상온 비저항을 측정하여 그림 6에 나타내었다.

그림 6에서 볼 수 있듯이 600°C 시편에서는 비저항 값이 높게 측정되었고 700°C로 열처리온도를 증가시키면 상온 비저항이 급격히 감소하여 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 값을 나타내었다. 이는 그림 5의 XRD 분석 결과를 사용하여 해석할 수 있는데, 열처리온도 600°C의 경우에는 거의 비정질 박막으로써 SrMoO₃ 상이 형성되지 않았기 때문에 높은 비저항 값을 나타내며 열처리온도를 700°C로 증가시키면 전기전도가 높은 SrMoO₃ 상이 형성되어 비저항이 큰 폭으로 감소하였다고 볼 수 있다. 800°C 열처리 박막의 경우 전기전도도가 높은 SrMoO₃ 상의 회절피크 강도가 감소하였는데도 불구하고 상온 비저항이 700°C 열처리 보다 낮게 측정되었는데, 이는 일부 SrMoO₃ 상이 환원되어 석출된 금속 Mo의 비저항이 매우 낮기 때문에 나타난 현상으로 볼 수 있다. 스퍼터 증착 시와 열처리 시 산소를 최대한 억제 및 제거하여 박막 증착 및 열처리를 수행한 결과 0.5 mTorr 작업압력 증착 조건과 전기로 H₂(5%)+Ar 분위기, 700°C 열처리 조건에서 거의 단일상의 SrMoO₃ 박막을 제조할 수 있었으며, 이 박막은 우수한 전기전도특성을 나타내었다.

4. 결론

전기를 사용하여 H₂(5%)+Ar 환원성분위기에서 1,050°C, 20시간 열처리하여 SrMoO₃ 단일상 분말스퍼터타겟을 제조하였다. 제조된 타겟을 이용하여 RF 스퍼터법으로 박막을 증착하였고 결정화 열처리를 통하여 SrMoO₃ 박막 제조를 시도하였다. 또한 증착 및 열처리 공정변수 변화에 따른 SrMoO₃ 박막의 상형성

및 상온전기전도 특성을 평가하였다. 결정화 열처리를 위해 RTP 진공 열처리를 적용한 경우에는 SrMoO₄와 SrMoO₃ 상이 혼재되어 나타났으며 증착 시 작업압력을 3 mTorr에서 1 mTorr로 감소시키는 것이 SrMoO₃ 상 형성에 유리하였다. SrMoO₃ 단일상 박막을 얻기 위해서는 증착 시와 결정화열처리 시 산소를 최대한 배제하는 것이 중요하다고 판단되어 증착 작업압력을 0.5 mTorr로 감소시키고 전기로에서 700°C, 30분 수소분위기열처리를 실시하여 거의 단일상인 SrMoO₃ 박막을 제조할 수 있었다. 이 SrMoO₃ 박막의 상온비저항은 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 우수한 전기전도특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] D. P. Vijay and S. B. Desu, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2640 (1993).
- [2] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1522 (1994).
- [3] M. S. Chen, J. M. Wu, and T. B. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 4870 (1995).
- [4] T. Morimoto, O. Hidaka, K. Yamakawa, O. Arisumi, H. Kanaya, T. Iwamoto, Y. Kumura, I. Kunishima, and S. I. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 2110 (2000).
- [5] L. H. Brixner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 225 (1960).
- [6] H. Mizoguchi, K. Fukumi, N. Kitamura, T. Takeuchi, J. Hayakawa, H. Yamanaka, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.*, **85**, 6502 (1999).
- [7] H. H. Wang, G. Z. Yang, D. F. Chui, H. B. Lu, T. Zhao, F. Chen, Y. L. Zhou, Z. H. Chen, Y. C. Lan, Y. Ding, L. Chen, X. L. Chen, and J. K. Liang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A19**, 930 (2001).