

**DLI-MOCVD를 이용한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 증착과
전구체 평가
(Deposition of $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film using DLI-MOCVD and
evaluation of precursors)**

포항공과 대학교 화학공학과 강상우, 이시우

1. 서론

일반적으로 알려진 강유전체 물질로는 PZT ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$)와 SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)가 있다. PZT의 경우 높은 잔류분극값을 갖는 장점이 있지만 높은 누설전류와 피로현상이 문제가 되고 있다. SBT는 피로특성이 우수하며, 박막 두께에 따른 잔류분극값의 변화가 작고 항전계값이 낮은 장점을 가지고 있지만 결정화 온도가 750°C 정도로 높다는 단점을 가지고 있다.

본 실험에서 증착한 강유전체 BLT($\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)는 두 물질의 단점을 개선한 것으로 결정화 온도가 SBT보다 100°C 이상 낮고, 잔류분극값이 크며, 피로특성이 우수하다고 알려져 있다. BLT 박막을 증착하는데 사용한 DLI(Direct Liquid Injection)-MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)공정은 아직까지 적합한 전구체의 선택이나 공정 최적화에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

2. 실험방법

증착을 위해 사용된 전구체는 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ (Ph=Phenyl), $\text{La}(\text{tmhd})_3$ -PMDT(tmhd=tetramethylheptadionate, PMDT=Pentamethyldiethylenetriamine), $\text{Ti}(\text{dmae})_4$ (dmae=dimethylaminoethoxide)이다. 전구체들을 증착에 사용하기 전에 기상 안정성을 FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy)로 평가했으며, 기화기내에서 전구체들의 열분해 특성은 TGA(Thermogravimetric Analysis)/DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 확인하였다.

전구체를 평가한 후 전구체의 특성에 따라 적당한 농도로 cocktail source를 만들어 증착에 사용했다. 이 용액은 DLI 시스템 (액체펌프와 vaporizer로 구성)으로 주입되며, 액체펌프로 주입량을 조절한다. 반응기체는 O_2 를 사용하였고, 운반기체는 Ar을 사용하였다. 반응기의 전체 압력은 2 torr이고, 기판온도는 $325 \sim 500^\circ\text{C}$ 의 범위에서 실험하였다. 증착에 사용한 기판은 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ wafer이다. 증착한 박막의 성분은 ICP (Inductively Coupled Plasma)-AES(Atomic Emission Spectrometry)를 이용하여 분석하였다. 열처리 후 결정성을 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffraction Spectroscopy)를 이용하였고, 이력특성곡선은 RT6000S으로 분석하였다.

3. 실험결과

기화기내에서의 전구체 거동과 전구체의 안정성을 확인하기 위해 열분석을 수행하였다. 열분석 결과 BLT박막 증착에 사용된 모든 전구체가 기화기 온도인 240°C 에서 분해가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

일정한 농도의 cocktail source를 기화기에 주입하여 증착한 BLT박막을 기판온도에 따라 성분을 분석하였다. 박막의 조성은 $350 \sim 450^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 재현성 있게 얻을 수 있었다. 하지만 이 온도 범위이상에서는 전구체들의 분해에 의해 조성의 조절이 재현성 있게 되지 않았다.

기판온도를 변화시켜 증착한 박막의 결정성을 분석한 결과 350°C 에서 증착된 박막은 결정성을 보이지 않았지만 400°C 이상에서 증착한 박막은 결정성을 갖는 것을 확인했다. 또한 증착한 박막은 c-axis 배향성이 지배적이었다. 증착한 박막을 700°C 에서 1시간 동안 산소분위기에 열처리한 결과 상대적으로 (117) 피크가 커진 것을 확인할 수 있었다.