

MOCVD법에 의한 PbTiO₃ 박막 증착시 Ti Bath 온도와 기판온도 변화에 따른 박막의 증착특성

왕채현*** · 한영기* · 염상섭* · 최두진**

*한국과학기술연구원 응용물리연구실

**연세대학교 세라믹공학과

(1995년 12월 21일 접수)

Dependences of PbTiO₃ Thin Films on Ti Bath Temperature and Deposition Temperature

C. H. Wang***, Y. K. Han*, S. S. Yom* and D. J. Choi**

*Applied Physics Laboratory, Korea Institute of Sci. and Tech.

**Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received December 21, 1995)

요 약

유기금속화학증착법(MOCVD)에 의해 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 PbTiO₃ 박막을 증착할 때 Ti bath 온도와 증착온도 변화에 따른 박막의 증착특성을 관찰하였다. 원료물질로는 Pb(tmhd)₂와 Titanium tetra-isopropoxide(TTIP)를 사용하였다. TTIP bath는 30~40°C 범위와 증착시 기판온도는 450~630°C 범위에서 각각 실험을 행하였다. XRD, SEM, AFM 분석을 통해, 증착온도가 530°C로 동일하게 유지시키고 Ti 원료의 온도를 변화시키면 증발온도가 높아지고 유량이 커짐에 따라 TiO_{2-x}상과 PbTiO₃상이 공존하였으며 표면은 매우 거친 구조를 나타내었다. 또한 430°C에서 630°C로 증착온도가 높아짐에 따라 증착된 박막은 비정질로부터 결정성이 좋은 다결정질의 구조를 갖게 되었다. 박막의 유전특성은 증착온도를 변화시킨 경우 유전상수가 온도에 따라 60~450의 값을 나타내었고, 증착조건에 따라 다소 차이는 있으나 유전손실은 0.3~1000 kHz 범위에서 0.01~0.3의 값을 나타내었다. Standard sample를 이용한 AES 분석을 통해 430°C에서 증착한 시편의 조성을 확인하였고 depth profile을 통해 증착한 박막의 균일성 및 하부전극과의 계면을 관찰하였다.

ABSTRACT

PbTiO₃ thin films were grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) using Pb (tmhd)₂ and titanium tetra-isopropoxide (TTIP) as precursors. Temperature of TTIP bath and deposition temperature were varied in the range 30~40°C and 430~630°C, respectively. As the TTIP bath temperature was increased from 30°C to 40°C, with deposition temperature of 530°C, the films tend to have TiO_{2-x} and PbTiO₃ phases with rough surface. The PbTiO₃ thin film was amorphous at low deposition temperature (430°C) while the polycrystalline thin films were obtained at higher temperature (500~630°C) from the results of XRD, SEM, AFM. Values of dielectric constant and the dielectric loss were 70~450 and 0.01~0.3 in the range from 0.3 kHz to 1000 kHz, respectively. Composition of the as-deposited films at 430°C was close to stoichiometric value by AES analysis. AES depth profile indicated no severe interfacial reaction between the film and bottom electrode without showing out-diffusion of Ti layer.

Key words: MOCVD, PbTiO₃, Thin film

1. 서 론

강유전체인 PbTiO₃ 박막은 DRAM(dynamic random access memory), FRAM(ferroelectric random access

memory) 등의 차세대 메모리 소자와 optoelectrics, EL (electric luminescence)소자의 절연체, 압전 sensor 그리고 페로브스카이트 구조의 초전도 박막의 증착을 위한 buffer layer 등의 폭넓은 응용성을 가지고 있기 때문에

많은 연구가 진행 중이다¹⁻⁵⁾. 특히, 고집적 메모리소자의 응용에 있어서는 메모리 cell당 적절한 정전용량을 확보하기 위해서는 전극면적을 증가시키거나 유전막의 두께를 감소시키거나, 고유전율의 유전막을 사용하여 하는데 기존의 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 유전막은 유효산화막의 두께가 한계점에 도달하였고⁶⁾ 고집적화 됨에 따라 전극면적을 증가시키는 것은 소자의 구조를 복잡하게 하여 공정이 복잡화에 따른 신뢰성 문제를 야기하므로 256 Mb, 1 Gb 등의 고집적 메모리 소자로의 응용은 어려울 것으로 사료된다. 따라서, 요구되는 단위면적당의 정전용량을 만족시키기 위하여, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 를 Ta_2O_5 ⁷⁾ 등의 물질이나 보다 큰 유전율을 갖는 물질로 대체하려는 연구가 활발한데 PbTiO_3 계 혹은 BaTiO_3 계 페로브스카이트 구조의 산화물은 이러한 응용에 가능성 있는 물질로 생각된다. 특히, PbTiO_3 , PZT 등의 PbTiO_3 계 강유전성 물질은 고유전율뿐만 아니라 강유전성을 나타내므로 전기적 이력 현상을 이용한 FRAM 등의 새로운 고속, 초절전소자에도 응용가능할 것으로 생각된다⁸⁾.

새로운 물질의 개발과 더불어 박막 증착기술 또한 급속히 발전하고 있는데 이러한 PbTiO_3 박막을 증착하는 방법으로는 sol-gel, sputtering, laser ablation, MOCVD 등의 방법과 이러한 기본기술에 ECR, plasma, ion beam 등을 응용한 새로운 방법들이 계속적으로 도입되고 있는 실정이다⁹⁻¹³⁾. 이러한 박막증착 기술중 MOCVD 방법은 각 원료의 조절이 용이하고 step coverage가 뛰어나고 대량생산이 가능하기 때문에 현실성 있는 방법으로 생각된다¹⁴⁾. 그러나 PbTiO_3 계의 강유전 박막증착시 필요한 Pb 원료에 있어 안정한 증기압을 나타내는 organometallic 원료개발은 아직 미미하고 주로 β -diketonate의 액체, 고체 원료만이 개발되어 있는 상태이므로 공정기술뿐만 아니라 원료개발도 반도체 공정과의 병합성을 위해 시급한 실정이다¹⁵⁾. 또한, 이들 원료를 사용한 MOCVD 증착실험의 조건들이 연구자들에 따라서 다른 실정이다.

본 연구에서는 MOCVD법에 의해 Pb 고체원료인 $\text{Pb}(\text{tmhd})_2$ 와 상온에서 안정하고 증기압이 높으며 기화 온도와 분해온도가 크게 차이 나는 액체원료인 Ti tetra-isopropoxide를 이용하여 PbTiO_3 박막을 증착하였고 증착조건에 따른 미세구조와 표면구조를 관찰하고 전기적 성질과의 상호 연관성을 고찰하였다. 또한 증착된 박막과 Pt/Ti 하부전극 사이의 계면특성을 고찰하여 Pt 하부전극이 박막증착에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 장치 및 기판준비

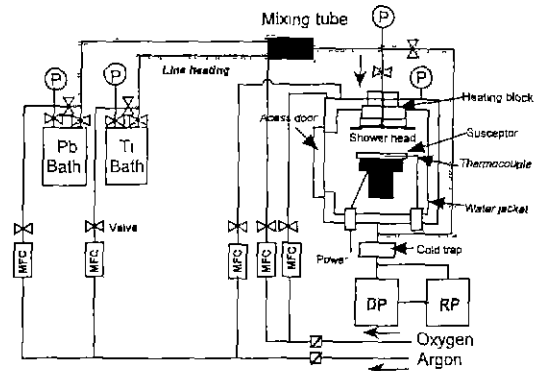


Fig. 1. Schematic diagram of MOCVD system for the deposition of ferroelectric thin films.

Fig. 1은 PbTiO_3 박막 증착에 쓰인 thermal MOCVD의 장치 개략도를 나타내고 있다. 박막성장실은 수직의 cold wall형으로 되어있고 기판가열은 저항가열식으로 되어있다. MOCVD법에 의한 강유전체 박막 성장시 유기금속원료의 선택은 박막의 증착에 매우 중요한데 본 실험에서는 $\text{Pb}(\text{tmhd})_2$ (tmhd = 2,2,6,6-teramethyl-3,5-heptanedione; $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$) 고체원료와 TTIP (titanium tetra-isopropoxide; $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 액체원료를 각각 사용하였다. 운반기체와 산화제로는 Ar과 O_2 gas를 각각 사용하였으며 유량제어는 mass flow controller를 사용하였다. Ti 원료인 경우 TTIP의 증발온도가 저압에서(수 torr) 상온미만이므로 일반 bubbler형의 bath에 냉각장치를 이용하여 평균 0.7°C 의 냉각수를 흘리면서 온도를 제어하였고 Pb 원료의 경우는 실험이 계속됨에 따라 발생할 수 있는 Pb 고체원료의 변질과 매 실험시의 증기압의 변화를 줄이기 위하여 관형의 bath를 제작하여 매 실험마다 원료를 교체하였다. Bath로 부터 reactor까지의 원료의 운송관은 heating tape를 감아서 cold spot에 의한 유기금속원료의 응결을 방지하였다. 증착조건의 변화에 따른 PbTiO_3 박막의 증착거동을 알아보기 위해 TTIP bath 온도와 증착온도를 변화시키면서 박막을 증착하였는데 실험의 자세한 조건들은 Table 1에 정리하였다. 실험에 사용한 기판은 하부전극으로 Pt를 입힌 Pt (1500 \AA)/Ti(500 \AA)/ SiO_2 ($1 \mu\text{m}$)/Si의 구조를 갖는 상용기판(Silicon Quest Inc. U.S.A.)을 사용하였고, 각 시료는 $1.2 \times 1.2 \text{ cm}$ 크기로 준비하여 PbTiO_3 박막을 증착하였다. 기판은 표면의 유기물이나 particle들을 제거하기 위하여 TCE, 아세톤, 메탄올, D.I.water로 번갈아 가면서 초음파 세척기로 가열하면서 세척하고 질소가스로 건조하여 사용하였다.

Table 1. Growth Conditions for the PbTiO₃ Thin Films Deposition.

Variables	Condition	Precursors	Variables	Condition
Substrate temperature	430~630°C	Pb(tmhd) ₂	Flow rate of carrier gas	20~30 sccm
Working pressure	5~7 torr		Bath temperature	115~130°C
Deposition time	1 hr.		Line temperature	180°C
Carrier gas	Ar gas		Flow rate of carrier gas	10~20 sccm
Oxidizer	O ₂	Titanium iso-propoxide	Bath temperature	25~30°C
O ₂ flow rate	150 sccm		Line temperature	180°C

2.2. 특성분석

본 연구에서 증착된 박막은 Philips사의 X-ray diffractometer를 이용하여 결정성과 상을 확인하였으며 standard sample를 이용한 Auger electron spectroscopy (AES) 분석을 통해 조성을 확인하였다. 또한 표면 morphology와 두께측정을 위해 SEM과 AFM을 이용하였고, AES depth profile을 통해 박막과 하부전극사이의 계면 특성을 고찰하였다. 또한, 증착된 박막위에 상부전극으로 직경 0.7 mm의 Ag dot를 thermal evaporation 방법으로 증착하여 MIM(metal-insulator-metal) capacitor를 제작하여 유전상수-주파수 특성을 HP model 4019 impedance analyzer를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

MOCVD법에 의한 박막의 증착시 장점은 원료물질의 증발온도와 운송기체의 유량을 쉽게 조절하여 미세구조를 제어함으로써 요구되는 물성을 갖는 박막을 증착할 수 있는 것이다¹⁾. 하지만 반대로 증착특성에 영향을 미치는 많은 변수들이 존재하게 되므로 최적의 증착조건을 결정하기 위해서는 대부분의 변수들을 고정시키고 가장 critical한 변수들을 제어함으로써만 양질의 박막을 제조하는 것이 가능하다. 본 실험에서는, 증착온도로는 상형성이 가능할 것으로 생각되는 기판온도 530°C 로, Pb 함온조를 133°C(30 sccm)로 고정시킨 후 PbTiO₃ 박막의 증착에 가장 큰 영향을 미치는 Ti bath 온도와 flow를 변화시키면서 Ti 증발량에 따른 PbTiO₃ 박막의 증착 특성을 고찰하였다. Fig.2는 TTIP bath 온도 변화에 따른 X선 회절분석의 결과이다. TTIP bath의 온도는 30~40°C의 범위에서 변화시켰고 유량은 10~30 sccm 범위에서 실험하였는데 bath 온도가 30°C 유량이 20~30 sccm일 때는 그림으로 나타내지는 않았지만 Fig.2의 38°C와 40°C에서의 결과와 거의 일치하여 perovskite상 뿐만 아니라 TTIP양 과다에 따른 TiO_{2-x} 상도 보이고

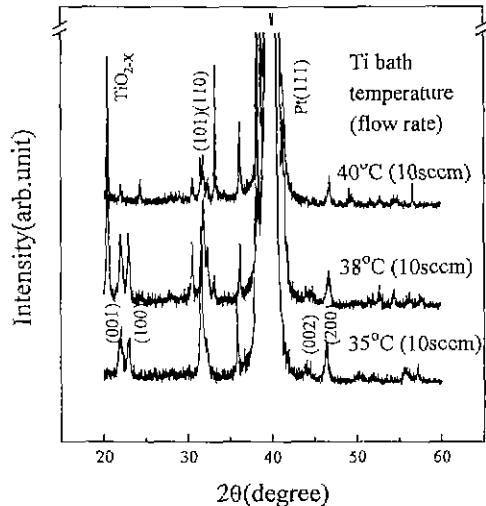


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the PbTiO₃ thin films deposited on Pt/Ti substrates at 530°C with variation of TTIP bath temperature.

있다. 그러나 bath 온도를 35°C로 높이고 유량을 줄임에 따라 TiO_{2-x} 상은 사라지고 (001), (100) 피크의 분리가 뚜렷한 tetragonal 구조의 perovskite 단일상을 얻을 수 있었다. Fig.2에서 보여지듯이 10 sccm으로 유량을 고정시켜 놓고 TTIP 온도를 35°C 이상으로 높였을 때는 다시 TiO_{2-x} 상이 크게 나타났고 반면에 PbTiO₃ 상은 감소하였다. 이것은 Pb 고체원료의 증기압에 비해 TTIP 액체 원료의 증기압이 수 order 정도 큰 것으로 알려져 있기 때문에 운반기체의 유량변화가 박막의 증착특성에 큰 영향을 미친다는 것을 보여준다. 또한, 높은 TTIP의 증기압하에서는 기판표면에서 Pb(tmhd)₂와 TTIP간의 화학반응뿐만 아니라, 산소와의 반응이 우월한 TTIP의 반응에 의해 TiO_{2-x}상의 형성이 촉진되었다고 사료된다.

Fig.3은 기판온도 530°C에서 증착한 박막의 TTIP bath 온도에 따른 AFM 표면 미세구조와 SEM 단면사진이다.

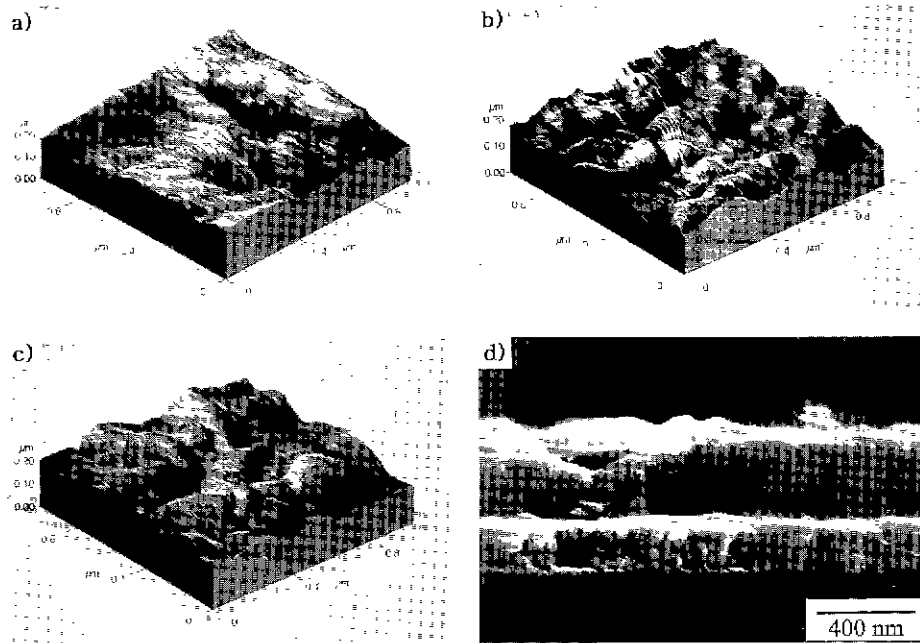


Fig. 3. AFM surface images of the PbTiO_3 thin films deposited on Pt/Ti substrates with TTIP bath temperatures of a) 35°C , b) 38°C and c) 40°C . d) Cross-sectional SEM of the film grown at TTIP bath temperature of 35°C .

유량 10 sccm, 그리고 35°C , 38°C , 40°C 로 TTIP bath의 온도를 제어한 경우 결정성이 비슷한 다결정의 치밀한 박막을 얻을 수 있었으나 40°C 의 경우는 35°C 에 비해 표면이 거친 박막을 얻었다. 단면 SEM 사진은 TTIP 항온조를 35°C 로 고정한 후 증착한 박막의 단면으로서 하부전극과 박막사이의 계면을 나타내고 있다. Fig 3에서 보여지듯이, 기판온도 530°C 에서는 SEM으로부터 관찰될만한 계면에서의 뚜렷한 상호화학반응은 없는 것으로 보인다. AFM 분석을 통해 정량적인 표면 거칠기를 구할 수 있는데 Fig. 4는 각 온도에서의 박막의 두께와 표면 Rms roughness 값을 나타내고 있다. 박막의 두께는 단면 SEM 분석을 통해 확인하였는데 증착중 TTIP 항온조의 온도상승에 따른 Ti 양의 증가는 박막의 증착속도를 증가시켜 두께를 $2200 \pm 100 \text{ \AA}$ 에서 $3600 \pm 100 \text{ \AA}$ 으로 크게 증가시켰고 표면의 Rms roughness도 두께의 증가와 함께 205 \AA 에서 278 \AA 로 증가하였다. 이러한 결과로부터 PbTiO_3 박막의 증착중 과도하게 들어간 Ti 원료 중 기판 표면에서 Pb와 반응하지 않은 Ti는 낮은 온도에서 산소와 쉽게 반응하여 Ti 산화물을 형성하기 때문에 전체박막의 증착속도가 크게 증가한 것으로 생각된다. 위의 결과로 미루어 박막의 증착속도는 Ti 원료의 농도에 크게 영향을 받으며 perovskite상 형성시 TTIP의 bath 온도

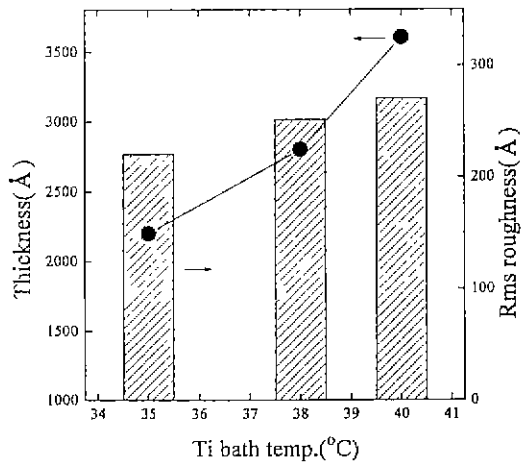


Fig. 4. Dependences of the film thickness and Rms roughness on variation of TTIP bath temperatures.

조절과 더불어 유량을 미세하게 제어하는 것이 Ti를 포함하는 강유전체 산화물 박막의 증착특성을 향상시키는데 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 0.1~1000 kHz의 주파수 변화에 따른 유전상

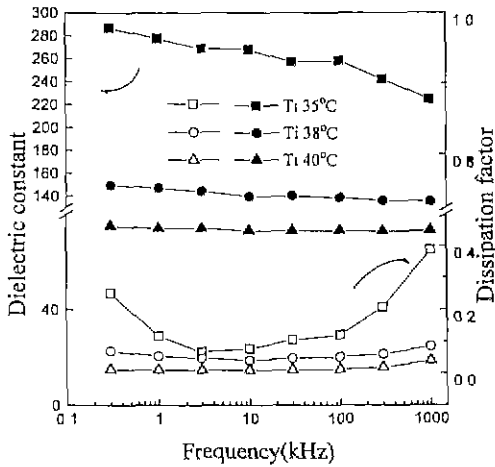


Fig. 5. Typical frequency-dependent dielectric constant and $\tan\delta$ values of the $PbTiO_3$ thin films deposited with variation of TTIP bath temperature.

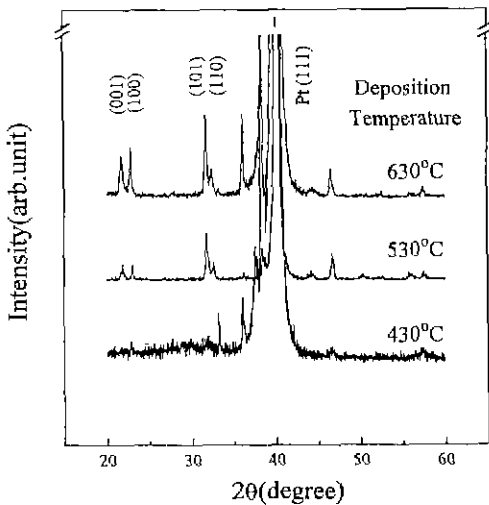


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the $PbTiO_3$ thin films deposited on Pt/Ti substrates with increasing the deposition temperature.

수와 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 본 결과는 MIM 구조의 capacitor가 가지는 전형적인 특성을 나타내고 있다¹⁶⁾. TTIP bath의 온도가 35, 38, 40°C로 올라감에 따라 유전상수 값은 290~240, 150~140, 50 이하로 급격히 감소하였다. 또한 온도증가에 따라 각각 0.06~0.4, 0.04~0.08, 0.01~0.04의 유전손실값을 보이고 있다. 이러한 TTIP bath 온도가 상대적으로 높은 온도에서의 유전상수값의 감소는 강유전체에 비해 상당히 저유전율

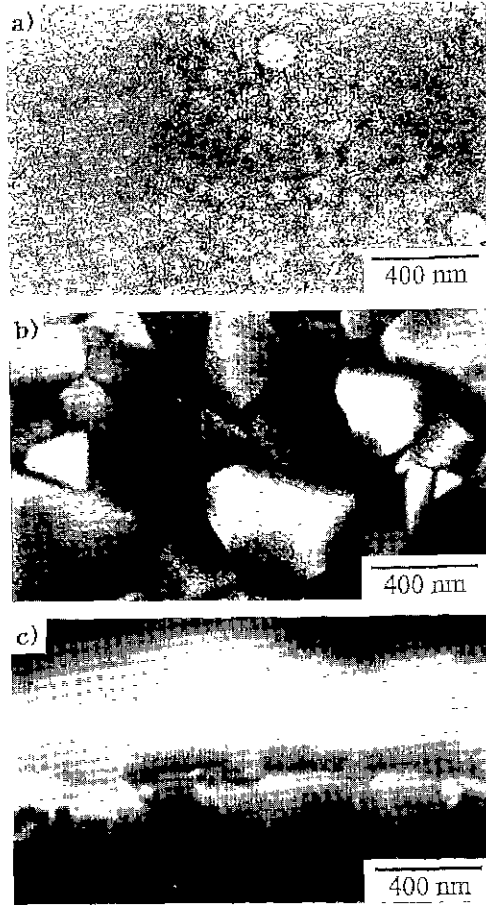


Fig. 7. SEM photographs of the $PbTiO_3$ thin films grown at deposition temperature of a) 430°C and b) 630°C. c) Cross-sectional image of the films deposited at 630°C.

을 갖는 Ti 산화물상(TiO_{2-x})의 형성에 따른 변화로 생각되어지는데 이는 XRD, SEM 결과와 일치하고 있다. 반면에 유전손실값은 Ti oxide 형성에 따라 단일 perovskite 구조에 비해 전영역의 주파수 범위에서 낮은 값을 나타내고 있다.

위의 결과로부터, TTIP bath 35°C(10 sccm), $Pb(tmhd)_2$ bath 133°C(30 sccm) 조건에서 단일상의 $PbTiO_3$ 박막을 제조할 수 있었다. 따라서, 증착온도에 따른 박막의 증착특성을 관찰하기 위하여 본 조건을 고정시킨 후 기판온도를 변화시키면서 박막을 제조하였다. Fig. 6은 430~630°C 범위에서 증착온도의 변화에 따른 X선 회절 분석 결과이다. 증착온도 430°C의 박막인 경우 특정방향을 나타내는 뚜렷한 peak가 보이지 않으나 강도가

작은 $PbTiO_3$ (100) 피크가 보이는 것으로 보아 일부 결정질을 포함하는 비정질 박막이 증착된 것으로 생각되고, 530°C, 630°C의 박막은 pyrochlore상이 관찰되지 않는 단일 tetragonal perovskite 상을 나타내었다. 또한, 증착온도가 상승함에 따라 각 peak의 강도에 차이가 생기는 것은 결정립 성장에 따른 결정화 정도에서 비롯되는 것으로 생각된다. 증착온도가 높아짐에 따른 상형성 및 결정화에 필요한 충분한 열에너지의 공급은 증착층의 ad-atom들의 표면이동도를 증가시키고 결정립 성장을 크게 향상시킨 것으로 생각된다¹⁷⁾.

Fig. 7은 증착온도에 따른 SEM 표면 사진과 단면 사진이다. 430°C에서는 뚜렷한 결정립을 보이지 않는 비정질 박막이 주로 증착된 것으로 생각되며 이는 X선 회절분석의 결과와 일치한다. 630°C에서 증착한 박막의 경우 충분한 열에너지의 공급으로 결정립들이 크게 성장한 치밀한 박막을 얻을 수 있었고 그림에 나타내지는 않았으나 530°C의 박막의 경우는 결정립의 크기는 크지 않으나 균일한 박막을 얻을 수 있었다. SEM 단면 사진은 630°C에서 증착한 박막의 단면을 나타내고 있다. 고온에서 증착한 경우, 하부전극과 증착된 박막의 치밀도가 모두 향상되었음을 알 수 있었고 박막과 기판사이의

계면은 일부 붕괴된 것으로 보아 부분적인 계면문제가 발생한 것으로 생각되었다. 이것은 Pt/Ti 구조가 고온 안정성이 상당히 떨어진다는 것을 알려준다. Pt/Ti 구조의 안정성을 알아보기 위해 AES 분석을 행하였는데, Fig. 8은 430°C에서 증착한 박막의 0.5분과 24.5분 식각한 후의 AES surface survey data(a)와 depth profile(b)을 나타내고 있다. Sol-gel법으로 제조한 Pb/Ti 비가 1인 분말을 standard sample로 사용한 조성의 정량분석 결과는 Pb가 다소 부족한 조성($Pb/Ti \approx 0.8$)을 나타내고 있고 이는 본 실험이 진행된 430°C 정도의 저온증착시 Pb 원료의 흡착이 Ti에 비해 떨어지기 때문에 생기는 결과로 생각된다¹⁷⁾. 그러나 Fig. 8의 b)에서 보여지듯이 sputtering을 지속적으로 시행하면서 조성을 확인한 결과 박막내의 각각의 조성은 균일하게 유지되고 있으며 Pt 하부전극과 $PbTiO_3$ 박막사이의 계면이 뚜렷하게 구분되는 것으로 미루어 430°C에서 증착된 박막은 계면반응은 크게 일어나지 않은 것으로 생각된다. 박막과 하부전극 계면문제는 양호하나 430°C의 저온증착임에도 불구하고 Pt 막내부에 산소와 Ti이 10% 정도 존재하는 것으로 미루어 Pt/Ti층의 Ti과 박막증착시 산소와 Ti 원료의 상호확산이 상당히 진행된 것으로 생각된다. 이 결과는 구조적으로 Pt막이 상호확산방지층으로서의 역할을 제대로 수행하지 못한다는 것을 보여주고 있으며, 430°C에서 증착한 박막의 AES를 통한 구조적인 분석으로부터 유추해 볼 때 630°C의 고온증착시는 상당한 상호확산현상과 함께 계면에 Ti 등의 산소와의 화학적인 반응도 진행될 것이라는 것을 알 수 있다. 이와 비슷한 Pt/Ti층의 확산방지층으로서의 역할에 대한 결과는 이미 보고된 바가 있다^{18, 19)}.

Table 2에 증착온도에 따른 $PbTiO_3$ 박막의 두께와 표면 Rms roughness 그리고 증착속도를 나타내었다. SEM 단면 사진으로 확인한 두께는 같은 증착시간의

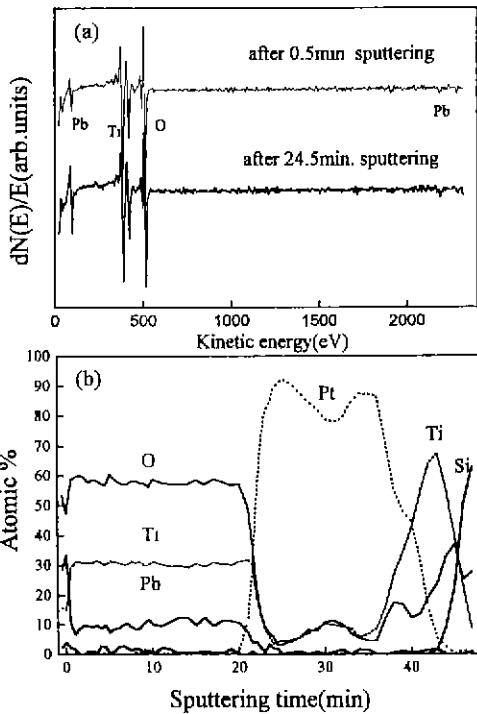


Fig. 8. AES analysis of the $PbTiO_3$ thin films deposited at 430°C a) surface spectra and b) depth profile.

Table 2. Growth Rate and Rms Roughness of the $PbTiO_3$ Films Grown with Increasing the Deposition Temperatures.

Deposition temperature (°C)	Thickness (Å)	Deposition rate (Å/min.)	Rms roughness (Å)
450	2100~2300	≈24	22
480	2500~2600	40	
530	2400~2600	36	205
580	2700~3000	36	
630	1600~1800	32	228

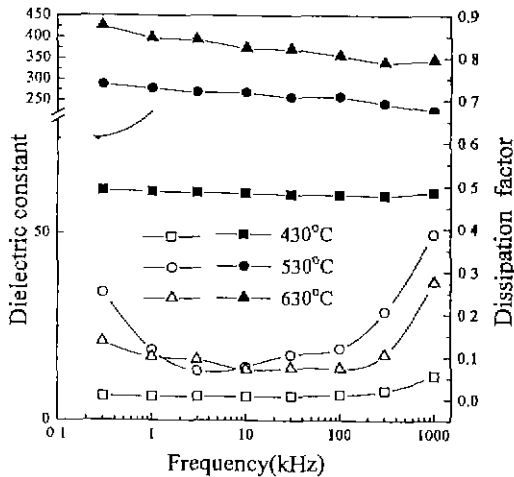


Fig. 9. Typical frequency-dependent dielectric constant and $\tan\delta$ values of the PbTiO₃ thin films deposited with increasing the deposition temperature.

경우 증착온도가 증가함에 따라 각각 2200 Å, 2200 Å, 1700 Å이었다. 630°C의 박막의 경우는 결정성도 좋고 표면거칠기도 530°C에서 증착한 박막과 비슷한 값을 보이고 있다. 이러한 경향은 본 system으로 증착한 다결정의 BaTiO₃의 박막에 비해 큰 표면 거칠기를 나타내나 일반적으로 산화막인 경우 최밀 충전 되는 metal 박막에 비해 표면 거칠기가 크게 나타나는 것이 일반적이다²⁰⁾. Fig. 9는 0.3~1000 kHz의 주파수 변화에 따른 박막의 증착온도에 따른 PbTiO₃ 박막들의 유전상수와 유전손실의 변화를 나타내고 있다. 유전상수 값은 1 kHz의 주파수에서 증착온도가 450°C, 530°C, 630°C로 높아짐에 따라 60에서 400 이상으로 높아지고 이것은 XRD 분석과 SEM 결과에서 보여지듯이 결정성 증가에 의한 것으로 생각된다. 유전손실은 결정상인 경우 비정질박막에 비해 크게 나타났고 530°C의 결과가 630°C에 비해 크게 나타났다. 본 유전상수의 결과는 일반적으로 보고되고 있는 값보다 약간 큰 값을 나타내고 있으며 고유전율을 이용한 응용에 큰 가능성을 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD법에 의해 Ti 원료의 유량, bath 온도 및 증착온도를 변화시키면서 PbTiO₃ 박막의 증착특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Pb(tmhd)₂ 조건을 온도 133°C(30 sccm)으로 유지하면

서 TTIP bath 온도를 30°C로 고정한 후 carrier gas 유량을 20 sccm 이상 흘린 경우, 유량을 10 sccm으로 고정한 후 TTIP bath 온도를 35°C 이상으로 높인 경우 모두 PbTiO₃상뿐 아니라 TiO_{2-x}상 또한 관찰되었으며 본 실험에서는 TTIP 온도 35°C(10 sccm)의 조건에서 단일상의 PbTiO₃ 상을 얻을 수 있었다. 유량과 온도를 변화시켜 TTIP 양을 증가시키에 따라 유전상수는 TiO_{2-x}상의 형상으로 급격히 감소하였으며 두께와 표면거칠기는 증가하였다. 430°C에서 증착한 경우 결정질의 뚜렷한 PbTiO₃ 상은 관찰되지 않았으나 증착온도가 높아짐에 따라 결정립구조를 나타내는 치밀한 다결정질의 PbTiO₃ 박막을 얻을 수 있었다. 유전상수는 증착온도가 430°C에서 630°C로 높아짐에 따라 60에서 400 이상으로 크게 증가하였으며 두께는 감소하고 표면 거칠기는 다소 증가하였다. AES depth profile 결과, 430°C의 저온증착시에도 상호확산에 의해 Pt 내부에 Ti과 산소가 일정량 존재하는 것으로 미루어 Pt/Ti 하부전극은 이미 보고되고 있는대로 확산방지막으로서의 기능은 상당히 떨어지는 것으로 생각된다.

감사의 글

MOCVD 장치제작에 많은 도움을 주신 윤영수씨, 강원남씨에게 감사를 표합니다. 저자중 영상섭은 부산대학교 유전체 물성연구소를 통한 한국과학재단 우수연구센터의 부분 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- S.L. Swartz, and V.E. Wood, "Ferroelectrics Thin Films," *Condensed Matter News*, **1**(5), 4-13 (1992).
- J. Carrano, V. Chikarmane, J. Lee, W. Shepherd, and N. Abt, "Electrical and Reliability Properties of PZT Thin Films for ULSI DRAM Application," *IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **38**(6), 690-703 (1991).
- D. Dimos, W.L. Warren, and B.A. Tuttle, "Photo-induced and Electrooptic Properties of (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Films," *Mater. Res. Proc.*, **310**, 87-98 (1993).
- S.S. Yom, H.S. Shin, Y.S. Yoon, W.N. Kang and S.S. Choi, "Deposition of YBaCuO on Silicon Using PbTiO₃ Buffer Layer by MOCVD," *Proc. the 5th Inter. Symp. on Superconductivity*, 861-864 (1992).
- T.W. Kim, D.U. Lee, Y.S. Yoon, C.H. Wang, S.S. Yom, S.J. Lee, and C.O. Kim, "Optical and Structural Properties of PbTiO₃ Thin Films grown by Continuous Coo-

- ling Process." *Solid State Comm.*, **96**(2), 95 (1995).
6. P.J. Wright, and K.C. Saraswat, "Thickness Limitations of SiO₂ Gate Dielectrics for MOS ULSI," *IEEE Trans. on Electron Devices*, **37**(8), 1884-1892 (1990).
 7. A. Pignolet, G.M. Rao, and S.B. Kruparidhi, "Rapid Thermal Processed Thin Films of Reactively Sputtered Ta₂O₅," *Thin Solid Film*, **258**, 230-235 (1995).
 8. P.K. Larsen, R. Cuppens, and G.A.C.M. Spierings, "Ferroelectrics Memory," *Ferroelectrics*, **128**, 265 (1992).
 9. L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films," *Ceramic Bulletin*, **71**(1), 83-95 (1992).
 10. M. Okada, S. Takai, M. Amemiya, and K. Tomnaga, "Preparation of c-Axis-Oriented PbTiO₃ Thin Films by MOCVD under Reduced Pressure," *Jpn. J Appl. Phys.*, **28**(6), 1030-1034 (1989).
 11. Y. Gao, G. Bai, K.L. Merkle, H.L.M. Chang, and D.J. Lam, "MOCVD Growth and Structure of PbTiO₃ Thin Films," *Mater. Res. Proc.*, **310**, 235-240 (1993).
 12. K. Iijima, N. Nagao, T. Takeuchi, I. Ueda, Y. Tomota, and R. Tokayama, "Sputtering of Lead-Based Ferroelectrics," *Mater. Res. Proc.*, **310**, 455-466 (1993).
 13. P-Y. Lesaicherre, H. Yamaguchi, T. Sakuma, Y. Miyasaka, M. Yoshida, and A. Ishitani, "Preparation of SrTiO₃ Thin Films by ECR and Thermal MOCVD," *Mater. Res. Proc.*, **310**, 487-494 (1993).
 14. B.S. Kwak, E.P. Boyd, and A. Erbil, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of PbTiO₃ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(18), 1702-1704 (1988).
 15. T. Nakai, T. Tabuchi, Y. Sawado, I. Kobayashi, and Y. Sugimori, "Metal Complexes for Preparing Ferroelectric Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn J Appl. Phys.*, **31**(9B), 2992-2994 (1992).
 16. Y.S. Yoon, Y.K. Yoon, and S.S. Yom, "Electrical and Optical Properties of Amorphous BaTiO₃ Thin Films grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition on Indium Tin Oxide-coated Glass," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(12A), 6663-6666 (1994).
 17. B.M. Yen, D. Liu, G.R. Bai, and H. Chen, "Characterization of Texture and Microstructure of Oriented PbTiO₃ Thin Films grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition on Si(100)," *J. Appl. Phys.*, **76**(8), 4805-4810 (1994).
 18. T. Sakuma, S. Yamaguchi, S. Matsubara, H. Yamaguchi, and Y. Miyasaka, "Barrier Layers for Realization of High Capacitance Density in SrTiO₃ Thin Film Capacitor on Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **57**(23), 2431-2433 (1990).
 19. K. Takemura, T. Sakuma, S. Yamaguchi, S. Matsubara, H. Yamaguchi, and Y. Miyasaka, "Barrier Mechanism of Pt/Ta and Pt/Ti Layers for SrTiO₃ Thin Film Capacitors on Si," *4th Inter Symp. on Integrated Ferroelectrics*, 481 (1992).
 20. Y.S. Yoon, Y.K. Yoon, J.Y. Lee, and S.S. Yom, "Surface Morphologies of BaTiO₃ Thin Films by Atomic Force Microscopy," *Jpn J Appl. Phys.*, **33**(7A), 4075-4079 (1994).