

논문 97-6-1-08

PLT($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$) $\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 타겟의 제조 및 rf-magnetron sputtering법으로 박막 형성

정재문*, 조성현*, 박성근*, 최시영*, 김기완*

Fabrication of PLT target and thin film formation by rf-magnetron sputtering method

J. M. Jung*, S. H. Cho*, S. G. Park*, S. Y. Choi* and K. W. Kim*

요 약

고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 La 성분비에 따른 PLT 박막을 제조하였다. 낮은 분위기압력하에서 PLT 박막은 높은 C 축 배향성을 보였다. PLT 박막의 C축 배향성은 분위기 압력과 La 성분비가 증가할수록 XRD 와 SEM 분석에서 감소함을 확인하였다. La의 성분비가 증가할수록 PLT 박막의 비유전율은 증가하였으며 잔류분극은 감소하였다.

abstract

Using a rf-magnetron sputtering method, highly c-axis oriented La modified PbTiO_3 (PLT) ferroelectric thin films with compositions of $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$, where $x=0.05$, $x=0$ and $x=0.15$, have been obtained on (100)MgO single crystal substrate under conditions of low gas pressure. The degree of c-axis orientation of PLT films decreases with increasing gas pressure and with increasing La content. These films were characterized by X-ray diffraction and SEM. PLT thin films of $x=0.05$, 0.1 and 0.15 show a low dielectric constant of 218, 246 and 361 at 1 kHz and remanent polarization(Pr) of $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

1. 서론

강유전체는 우수한 유전특성, 압전특성, 초전특성 및 이력특성을 갖고 있기 때문에 각종 전자소자에 광범위하게 응용되고 있다. 특히 과거에는 세라믹 벌크(bulk)형 소자로만 사용되고 있던 강유전체를 최근들어 박막

형 소자로 응용하기 위하여 세계적으로 박막제조에 관한 광범위한 연구개발이 진행되고 있다. 이와 같은 강유전체 박막중에 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (이하 PLT)박막은 선택적인 결정방향으로 박막의 배향이 가능하며^[1], 특히 c-축(001) 방향으로 배향된 PLT 박막은 높은 초전계수를 가지는 것으로 보고되고 있어 초전형 적외선 센서의 재료로서 주목을 받고 있다.

본 연구에서는 PLT(PbLaTiO_3) 타겟을 La의 성분비를 달리하여 제조하고 이들 타겟을 사용하여 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 PLT박막을 제조하였다.

* 경북대학교 전자공학과
(Dept. of Electronic Engineering, Kyungpook National Univ.)

※ 본 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음.
<접수일자 : 1996년 11월 18일>

기판의 종류 및 증착조건에 따른 PLT 박막의 결정배향 특성의 변화를 조사하고, La 성분비를 변화시켜 박막의 전기적인 특성의 변화를 연구하였다. 또한 PLT 박막의 조성중 Pb성분의 높은 휘발성 때문에 발생하는 화학양론적 조성비의 변화와 이에 따른 박막의 표면상태를 연구함으로써 초전형 적외선($8\sim 10\mu\text{m}$) 센서의 응용시 기판의 식각공정에 수반되는 기계적 파손에 대응할 수 있는 기계적·전기적으로 안정된 박막 제조 조건에 관해 연구하였다.

II. 실험방법

2.1 스퍼터링 타겟의 제조

PLT 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하기 위한 타겟은 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 에서 $x = 0.05, 0.1, 0.15$ 가 되도록 하였다. 먼저, PbO , TiO_2 그리고 La_2O_3 분말을 적당한 몰 비로 혼합한 후 ZrO_2 볼로 24시간 불밀을 하고 850°C 에서 4시간동안 하소하였다. 하소된 분말에 20 wt%의 PbO 를 첨가한 후 다시 ZrO_2 볼로 24시간 동안 재분쇄한 후 3 wt%의 PVA binder를 첨가하여 445 kg/cm^2 압력으로 성형하고, 1150°C 에서 4시간 동안 소결하여 Pb 과잉의 4" rf 마그네트론 스퍼터를 위한 타겟을 제조하였다.

2.2 기판의 준비

기판은 (100)Si기판을 열산화하여 1000Å의 산화막을 성장시킨 SiO_2/Si 기판을 사용하였다. 또한, PLT 박막과 격자상수가 비슷한 $\text{MgO}(100)$ 단결정 기판 그리고 sapphire 기판을 각각 사용하였다. 박막의 전기적인 특성은 SiO_2/Si 기판과 MgO 단결정 기판에 Pt를 rf 마그네트론 스퍼터로 증착한 기판에 PLT박막을 제조하였고, 그 막의 특성을 조사하였다. 증착된 Pt의 두께는 약 1000Å이었으며, 결정 방향은 (111)이었다.

2.3 PLT 박막의 제조

기판은 스테인레스로 제조된 히터(heater)위에 고정하였고, 온도는 열전대를 히터의 중간에 삽입하여 측정하였다. 박막의 제조조건은 표 1에 요약하였다.

2.4 박막의 분석

PLT 박막의 페로브스카이트(perovskite) 구조의 생성과 La 조성비에 따른 격자상수의 변화 및 기판에 따

표 1. PLT 박막의 제조 조건
Table 1. Summary of sputtering condition

Deposition parameter	Value
Target-substrate distance	50 mm
Sputtering gas(Ar/O ₂)	10sccm/1sccm
Gas pressure	1 ~ 30 mtorr
Substrate temperature	500 ~ 650°C
RF power density	1.2 ~ 2.4 w/cm ²

른 박막의 우선 배향성은 XRD 분석으로 조사되었다. 박막의 미세구조와 표면 상태는 주사 전자 현미경(SEM:Zeol 5400)으로 관찰되었다. 박막의 두께는 α step 100(Tencor Co.) 및 SEM 단면 사진으로 조사되었다. PLT 박막의 조성은 AES(Perkin-Elmer PHI 650)으로 분석되었으며, 비유전율 및 저항률은 각각 임피던스 분석기(HP 4192A)와 electrometer(Keithley 617)를 사용하여 측정되었고, 이력특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

3.1 박막의 증착

그림 1. 은 (100)MgO 단결정 기판을 사용한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ 에서 $x = 0.15$ (이하 PL15)인 박막을

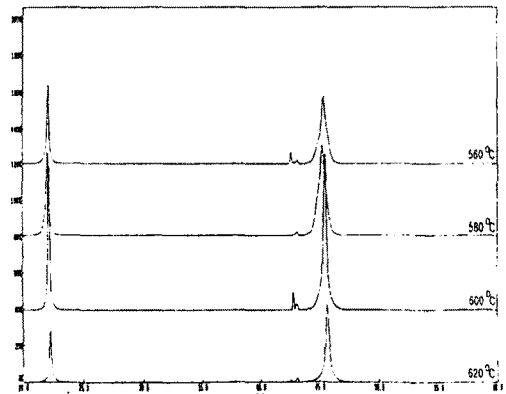


그림 1. (100)MgO 단결정 기판을 이용한 PLT 박막의 기판온도에 따른 XRD 분석도

Fig. 1. Temperature dependence of X-ray diffraction pattern of PLT thin films on (100)MgO single crystal substrate.

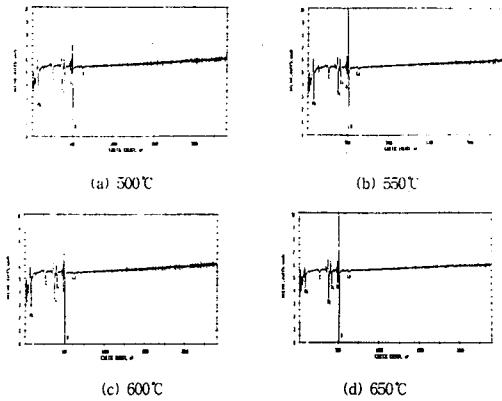


그림 2. PLT 박막의 기판온도에 따른 AES 분석도.
Fig. 2. AES surface analysis of PLT thin films for the substrate temperature.

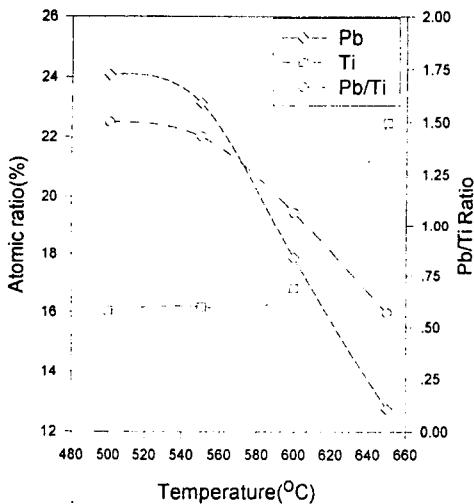


그림 3. PLT 박막의 기판온도에 따른 Pb/Ti 조성비
Fig. 3. Temperature dependence of Pb/Ti content ratio of PLT thin films

기판 온도에 따라 3시간 동안 스퍼터하여 약 1 μm 두께로 제작한 후 X-ray 회절법으로 분석한 결과이다. 실험은 PL15 조성을 사용하여 기판온도에 대한 PLT 박막의 최적조건을 확립후 La 성분비에 대한 PLT 박막의 영향에 대하여 연구하였다. 560°C에서 제조된 박막은 페로브스카이트 구조를 가짐을 확인할 수 있었으며 기판온도가 증가함에 따라 X-ray 회절선의 세기

증가함을 알 수 있다. 600°C에서 가장 높은 X-ray 회절선세기를 보여준후 다시 620°C에서 X-ray 회절선의 세기가 감소하는 특징을 나타내었다. 이와 같은 현상의 원인은 그림 2의 증착온도에 따른 AES 분석에 의한 PLT 박막의 성분분석에서 알 수 있다. 그림 3은 그림 2의 분석 결과를 도표로 나타낸 것으로 500°C와 550°C에서 증착된 PLT 박막의 Pb/Ti 비는 약 1.4로서 Pb 과잉으로 나타났다. 600°C에서는 Pb/Ti의 비가 1.06으로 화학양론적 조성비를 비교적 만족하고 있으며, 650°C에서는 Pb/Ti의 비가 0.57로서 심한 Pb결핍으로 나타났다. 그림 3의 결과로부터 그림 1의 600°C 이상에서 X-ray 회절선의 세기가 감소하는 것은 Pb 성분의 채취발에 기인한 PLT 박막의 결정성의 감소로 생각된다^[2].

그림 4와 5는 증착온도에 따른 PLT 박막의 SEM 사진이다. 특히 그림 4에서는 온도가 증가할수록 주상구조가 점점 발달하고 있음을 볼 수 있으나 600°C 이상의 온도에서 증착한 박막의 표면 및 단면구조를 관찰하면 주상구조로 발달한 결정립의 분리가 분명해져 결정립 경계에 골이 형성되고 표면 거칠기가 또한 커지고 있음을 확인할 수 있다. Glem Richard^[3]에 의하면 이와 같은 현상은 앞의 그림 2에서 확인한 바와 같이 Pb원자의 채취발에 기인한 결과이다. PLT의 결정화의 완료는 600°C 이상에서 이루어진다고 한다. 그리고

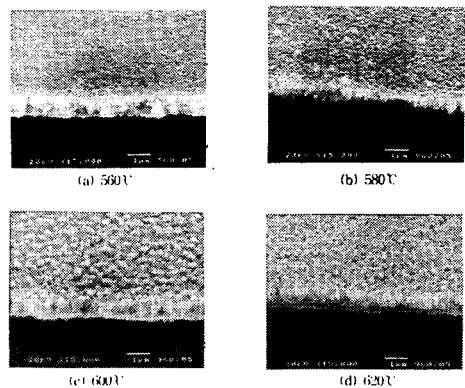


그림 4. (100)SiO₂/Si기판에 증착시킨 PLT 박막의 온도에 따른 SEM 사진

Fig. 4. SEM photograph of PLT thin films on (100)SiO₂/Si substrate for the substrate temperature.

고 Pb의 휘발은 원자간 결합력이 취약한 결정립 경계에서 우선적으로 발생한다고 생각된다. 반면, 그림 5의 SEM사진에서 표면의 거칠기가 그림 4의 SEM사진에 비하여 낮은 것을 관찰할 수 있다. 이것은 결정격자의 일치도가 우수한 (100)MgO 기판에서 성장한 PLT박막의 결정성이 우수하여 원자간 결합이 치밀하고 결정립 경계의 폭이 작기 때문으로 생각된다.

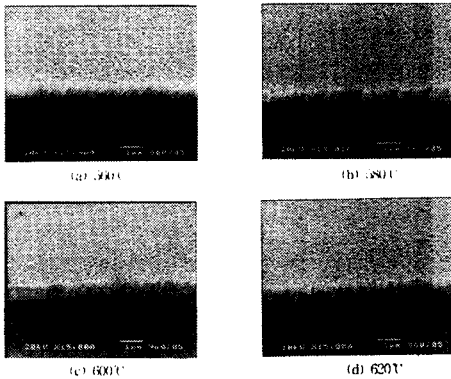


그림 5. (100)MgO 기판에 증착시킨 PLT 박막의 온도에 따른 SEM 사진

Fig. 5. SEM photograph of PLT thin films on (100)MgO single crystal substrate for the substrate temperature.

3.2 La 조성에 따른 PLT 박막의 특성

그림 6은 La 성분비에 따른 PLT박막의 X-선 회절

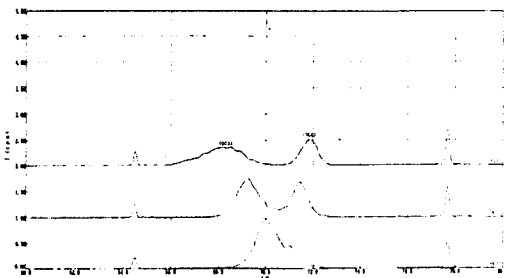


그림 6. PLT 조성에 따른 (003)과 (300) X-ray 회절선

Fig. 6. La content dependence of X-ray diffraction profile near (003) and (300) PLT thin films

분석 결과를 나타낸 것이다. 측정된 박막은 (100)MgO 기판위에 제조되었다. La 성분비가 증가할수록 PLT박막의 (003) 회절선과 (300) 회절선이 점점 접근하여 $x=0.15$ 인 경우는 거의 중첩되고 있음을 볼 수 있는데 이것은 박막의 조성이 타겟의 조성을 따라 동일한 경향을 가지고 증착되고 있음을 보여 주는 것이다. PLT 박막의 격자상수는 La 성분비가 증가할수록 c-축(001)의 격자상수(lattice constant)는 작아지고, a-축(100)의 격자상수는 커지는 특성을 갖는다^[4]. 그림 7은 La 성분비에 따른 PLT 박막의 격자상수의 변화를 나타낸 것으로 PL5, PL10 및 PL15의 c-축(001) 격자 상수는 각각 4.123 Å, 4.068 Å, 4.029 Å로 계산되었으며 a-축(100) 격자 상수는 3.938 Å, 3.958 Å, 3.980 Å로 계산되었다. 이것으로부터 La량이 증가할수록 PLT 박막의 정방성비(tetragonality, c/a)가 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Pb^{2+} ($r=1.32\text{Å}$) 자리에 들어간 La^{3+} ($r=1.22\text{Å}$)의 이온반경이 Pb^{2+} 이온 보다 작고, 전하 중성을 유지하기 위해 양이온 공공(vacancy)을 만들기 때문에 정방성이 감소하는 것이라 보고 되고 있다.^[4] 그림 7은 PLT 박막의 La 조성비에 따라 회절선의 구분이 비교적 용이한 (003)과 (300)회절면으로 c-축(001)과 a-축(100)격자상수 및 정방성비를 계산하였다.

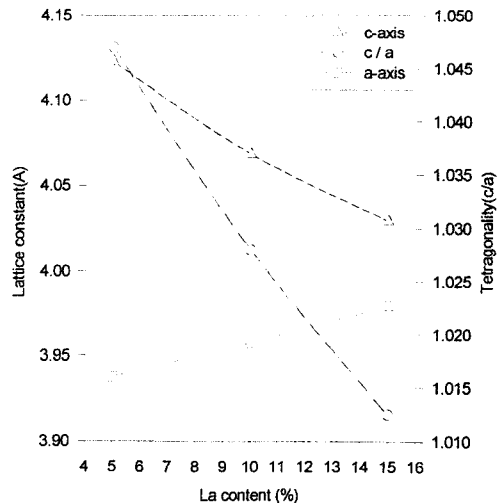


그림 7. La 조성비에 따른 PLT 박막의 정방성 비(tetragonality, c/a)

Fig. 7. La content dependence of lattice constant and tetragonality ratio c/a of thin films

3.3 기판 및 분위기압에 따른 PLT 박막의 배향 특성

그림 8은 기판에 따른 PLT박막의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. 박막의 제조에 사용된 타겟의 PLT 타겟의 조성은 큰 정방성비를 가지므로써 a-축(100)과 c-축(001)의 X-ray 회절선상에서 분리가 용이한 PL5를 사용하였다. 박막은 MgO(100) 기판($13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)에서는 (001)방향의 배향성을 나타냈으며, SiO₂/Si 기판($0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)에서는 (100) 방향으로 우세하게 배향되었다. 이것은 기판의 열팽창 계수 차이 때문으로 보고되고 있다.^[1] PLT 박막은 큐리온도(Tc) 이상에서는 입방정계(cubic)의 결정상을 가지지만 상온으로 냉각시 큐리온도에서 정방정계(tetragonal)로의 상전이를 한다. 그러므로 상전이 온도에서 기판과 PLT 박막의 열팽창 계수 차이로 발생된 내부 응력에너지(strein energy)를 최소화하는 방향으로 막이 배향되는 것으로 생각된다. 특히 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 박막은 높은 운동에너지를 가지고 기판에 증착되므로 박막에 많은 응력을 발생하게 함으로 졸-겔 등의 방법으로 제조된 박막에 비하여 우수한 기판에 대한 결정 배향성을 가지는 것으로 생각된다. MgO(100) 단결정 기판과 SiO₂/Si 기판의 열팽창 계수는 각각 약 $13.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 와 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이며, sapphire 기판의 열팽창 계수는 약 $8.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 이다.

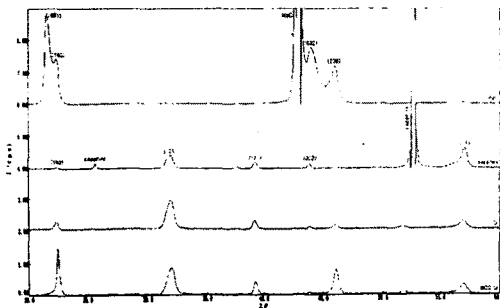


그림 8. 기판에 따른 PLT박막의 XRD 분석도
Fig. 8. Substrate dependence of X-ray diffraction pattern of PLT thin films

그림 9는 MgO 기판을 이용하여 증착한 PL5 박막의 분위기압에 따른 X-선 회절 결과를 나타낸 것이다. 박막의 c-축 배향성은 분위기압이 감소할수록 증가함을 관찰할 수 있었다. c-축 배향도를 $\alpha = I(001)/$

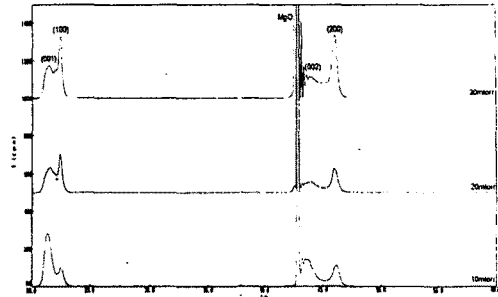


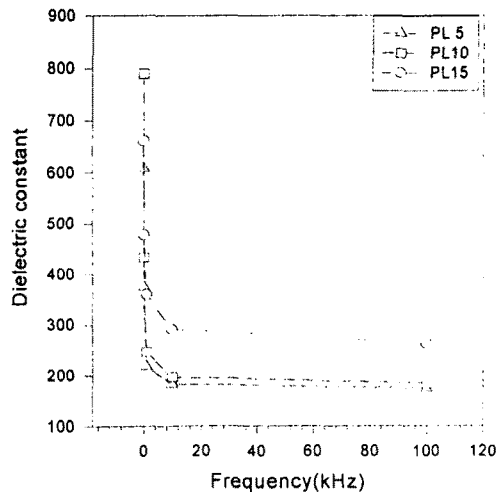
그림 9. MgO 기판에 제작된 PLT 박막의 분위기압에 따른 XRD 분석도

Fig. 9. Gas pressure dependence of X-ray diffraction pattern of PLT thin films on MgO substrate

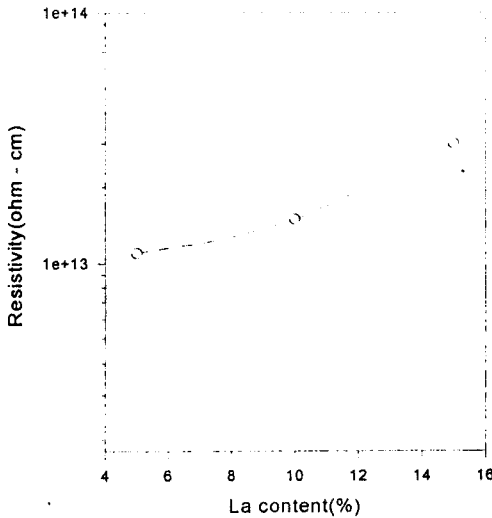
$I(001) + I(100)]$ 로 정의하면 30 mtorr에서 증착된 PLT 박막은 약 0.4였으며, 10mtorr에서 증착된 박막은 약 0.8이었다.

3.3 PLT 박막의 전기적 성질

La 조성에 따른 유전 특성 및 저항 특성은 그림 10에 나타내었다. 비유전율은 임피던스 분석기(HP4192)로 측정되었다. PL5, PL10 그리고 PL15의 비유전율은 1 kHz에서 219, 246 및 361로 La 조성비가 증가할수록 비유전율은 증가함을 알 수 있었다^[5]. 이것은 La양의 증가에 따라 PLT박막의 결정립의 크기가 증가하고 큐



(a) 유전율



(b)저항률

그림 10.. La 조성에 따른 PLT 박막의 전기적 특성
Fig. 10. Dielectric constant and resistivity as a function of the La content

리온도(T_c)가 감소하기 때문으로 생각된다. 저항율은 약 $2 \times 10^{13} (\Omega\text{-cm})$ 로서 역시 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 La양의 증가에 따른 결정내부에 양이온 공공(vacancy)의 증가에 의한 것으로 생각된다.

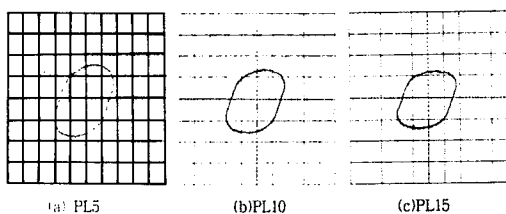


그림 11.. La 조성에 따른 PLT 박막의 이력곡선 특성

Fig. 11. La content dependence of hysteresis loops characteristics of PLT thin films (Vertical = $6 [\mu\text{C}/\text{cm}^2]/\text{div}$, Horizontal = $50 [\text{kV}]/\text{div}$)

La 조성에 따른 PLT 박막의 이력특성을 그림 11에 나타내었다. Sawyer-Tower 회로를 이용한 측정에서 PL5, PL10 및 PL15의 잔류 분극량(Pr)은 $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 측정되었으며, 항전기장

(Ec)는 $75 \text{ kV}/\text{cm}$ 로서 거의 일정하였다. 이와같은 결과로부터 La 조성비가 증가함에 따라 잔류분극량(Pr)이 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 이것은 그림 7의 PLT 박막의 La 조성비에 따른 정방성비의 변화와 관련하여, 정방성비가 클수록 인가된 전기장에 따른 Ti원자의 이동거리가 크기 때문으로 생각된다.

IV. 결론

rf 마그네트론 스퍼터링법으로 MgO기판 및 SiO_2/Si 기판을 이용하여 c-축 및 a-축으로 각각 배향된 PLT박막을 제조할 수 있었다. 제조된 박막의 La 성분비는 타겟의 조성을 조절함으로써 조정할 수 있었으며, La성분비가 증가할수록 정방성비(tetragonality) 및 잔류분극(Pr)량이 감소하는 특징을 나타냈다. 측정된 정방성 비는 PL5, PL10 및 PL15에서 각각 1.047, 1.028 및 1.013 이었으며, 잔류분극량(Pr)은 $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 측정되었고, 항전기장(Ec)은 약 $75 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 거의 일정하였다. 비유전율은 La 성분비가 커질수록 증가하여 1 kHz에서 219, 246 및 361로 측정되었으며, 저항율은 약 $2 \times 10^{13} (\Omega\text{-cm})$ 로서 La 성분비의 증가와 함께 증가하였다. PLT 박막의 증착시 우수한 결정성, 표면 상태 및 Pb/Ti의 화학 양론적인 조성비를 동시에 만족하는 박막의 증착온도는 약 600°C 로 판단되었으며, MgO 기판을 이용하여 10 mtorr에서 증착한 PLT 박막의 c-축 배향도는 0.8이었다.

이와 같은 결과로부터 최적의 PLT박막의 제조 조건인 기판온도, 분위기압, 고주파 전력밀도는 600°C , 10mtorr, $1.7 \text{ watt}/\text{cm}^2$ 이었다. 특히 (100)MgO 단결정 기판에 제조된 PLT 박막은 우수한 c-축 배향도를 가지므로 초전소자로의 응용이 가능하리라 생각된다.

참고문헌

- [1] Toshio Ogawa, Atsuo Senda and Tohru Kasanami, "Controlling the Crystal Orientations of Lead Titanate Thin Films." J. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 9B, 9, 1991, pp. 2145 - 2148
- [2] Kenji Iijima, Yoshihiro Tomita, Ryoichi Takayama, and Ichiro Ueda, "Preparation of

- c-axis oriented PbTiO₃ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties" J. Appl. Phys, 60(1), 1 July 1986
- [3] Fox, Glem Richard, "Composition /Structure /Property relations of ferroelectric Lead-Lanthanum-Titanate thin films deposited by multi-ions-beam reactive sputtering." Ph. D thesis, Pennsylvania state Univ., 1992
- [4] 최동구, 최시영 "(Pb,La)TiO₃ 세라믹스의 소결 거동 및 유전·초전특성" J. Korean Ceramic Society, Vol. 31, No. 8, pp. 841 - 848, 1994
- [5] Masafumi Kobune, Satoshi Fuji, Kenji Akamatsu, Ryoichi Takayama and Atsuh Tomozawa, "Crystallographic Properties of La- and Mg- Modified PbTiO₃ Thin Films Prepared by rf-magnetron sputtering method" J. Ceramic Society of Japan, 103[3] 293 - 301 (1995)

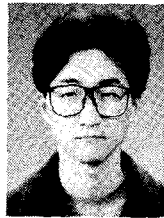
著 者 紹 介



정재문

1968년 1월 19일생. 1990년 경북대학교 재료공학과 졸업(공학사). 1992년 7월 - 1995년 2월 삼성코닝 특질소재 사업본부 근무. 1997년 경북대학교 전자공학과 석사과정 졸업예정, 주관심 분야 : 강유전체 박막 응용, 전자광학소자.

전체 박막 응용, 전자광학소자.



박성근

1969년 12월 25일생. 1992년 울산대학교 물리학과 졸업(이학사). 1996년 부산대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사) 현재 경북대학교 대학원 전자공학과 박사과정. 주관심 분야 : 강유전체 박막 응용, 초전형 IR 감지소자, 전자광학소자.

용, 초전형 IR 감지소자, 전자광학소자.



조성현

73년 2월 10일생. 1995년 경북대학교 전자공학과 졸업(공학사). 1997년 경북대학교 전자공학과 석사과정 졸업예정. 현재 현대전자(주) 근무. 주관심 분야 : 초전형 IR 감지소자, 전자광학소자.

IR 감지소자, 전자광학소자.

최시영

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-11, p.100 참조. 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수

김기완

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-01, p.8 참조. 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수