

PRTMOCVD 법을 통한 다성분계 산화막의 적층형 구조로부터 Zirconium Titanate 박막의 제조

송병윤 · 권영중 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과
200-701 강원도 춘천시 효자 2동 192-1
(2007년 4월 16일 접수, 2007년 5월 4일 채택)

Fabrication of Zirconium Titanate Thin film from Layer-by-Layer Structure of Primitive Oxides prepared by PRTMOCVD

Byung-yun Song, Yong Jung Kwon and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, 192-1, Hyoja 2-dong, Chuncheon, Kangwon 200-701, Korea
(Received 16 April 2007; accepted 4 May 2007)

요 약

Zirconium titanate($Zr_xTi_{1-x}O_2$)와 같은 다성분계 금속산화물의 박막을 형성함에 있어 비교적 저온에서 박막성분 간의 정확한 조성조절이 이루어지며 균일한 박막특성을 갖게 하는 새로운 박막제조 공정방법을 제시하였다. 이 공정방법은 우선 다성분계 금속산화박막을 구성하는 단성분계 금속산화막들을 적층식구조로 형성하여 적절한 열처리로 고상화산 반응을 통한 단일상 다성분계 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다. 본 연구에서는 단성분계 산화박막층을 형성하는 방법으로 나노두께의 박막을 형성할 수 있는 능력과 두께조절성이 우수한 PRTMOCVD(pulsed rapid thermal metalorganic chemical vapor deposition) 법이 개발 적용하였다. PRTMOCVD 법으로 ZrO_2 와 TiO_2 단성분 산화막의 두께를 제어하면서 교차로 적층시킨 후 $850^\circ C$ 의 질소분위기에서 30분간 열처리를 통한 박막간의 상호화산을 통해 $Zr_xTi_{1-x}O_2$ 다성분계 산화박막을 형성하였다. 박막내의 Zr과 Ti의 조성은 ZrO_2 와 TiO_2 단성분 산화막의 두께로 조절하였다. 형성된 $Zr_xTi_{1-x}O_2$ 박막에 대한 상세한 물성을 분석하였다.

Abstract – A novel fabrication method for the multi-component metal oxides such as zirconium titanate($Zr_xTi_{1-x}O_2$) has been suggested, which would yield the uniform film characteristics and control the film composition at relatively low process temperature. The method has the basic concept that firstly layer-by-layer structure is constructed with the primitive oxide layers, which are components of the desired multi-component oxides, and secondly the film is annealed at appropriate thermal conditions for the transformation to a single-phase multi-component oxides. In this study, PRTMOCVD(pulsed rapid thermal metalorganic chemical vapor deposition) possessing the superior thickness controllability was introduced to prepare ZrO_2 and TiO_2 thin film for zirconium titanate. Single-phase zirconium titanate thin films have been prepared successfully by the interdiffusion of oxide multilayers having several alternating layers of ZrO_2 and TiO_2 . The Zr/Ti ratio of zirconium titanate could be controlled easily by altering the thickness of ZrO_2 and TiO_2 thin film.

Key words: PRTMOCVD, Composition Control, Layer-by-layer, Zirconium Titanate, Solid State Thermal Diffusion

1. 서 론

Zirconium titanate($Zr_xTi_{1-x}O_2$)는 microwave 통신을 위한 dielectric resonator로 널리 사용되어지고 있으며, 촉매, 습도센서, 고온용 안료와 복합재의 재료 등 넓은 응용분야를 갖고 있다[1, 2]. Zirconium titanate는 Zr과 Ti의 양론비에 따라 유전상수 변화 등 물성이 크게 변해 용도에 따른 박막 내 성분 간의 조성의 정확한 조절이 필요하

다[2, 3]. 현재까지 널리 사용되는 zirconium titanate 분말의 제조는 원하는 조성을 갖는 배합비의 ZrO_2 와 TiO_2 로 구성된 혼합물을 $1,200\sim 1,600^\circ C$ 이상의 고온에서 오랫동안 가열시켜서 얻는다. 최근 들어 zirconium titanate를 보다 저온에서 제조하기 위한 방법으로 여러 가지 화학적 공정법이 연구되었다. 예를 들어 알콕사이드의 열분해[4], sol-gel[5]과 합침법[6] 등이 구성 원소를 갖고 있는 산화물들을 혼합 후에 고상반응을 통한 제조하는 기존 방법의 대안으로 제시되었다. 그중에서 주목할 방법으로 sol-gel 법을 들 수 있으며 oxide ceramic의 만드는 주요한 방법 중의 하나로 꼽힌다[7]. Sol-gel

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

법은 bulk 뿐만 아니라 박막형태의 zirconium titanate도 제조할 수 있다는 장점을 갖고 있으나, 표면의 단차가 있는 기판에 zirconium titanate를 균일하게 박막으로 coating하는 방법으로 적당하지 않다. 그것은 sol-gel 법이 주로 spin coating 또는 dip coating으로 박막을 형성하기 때문에 균일한 두께의 박막을 단차가 있는 표면을 따라 형성하기가 어렵기 때문이다.

최근 들어 반도체 소자공정의 고집적화에 따른 게이트 산화막으로 기존의 SiO_2 대신에 고유전율 박막의 사용이 검토 되고 있는데, 고유전율 박막의 후보로서 zirconium titanate의 적용을 기대할 수 있다[8]. 그러나 반도체 공정에서 요구하는 thermal budget을 만족시킬만한 저온공정성과 재현성 있는 유전상수를 유지하기 위한 고 정도의 조성조절 그리고 안정적 특성을 갖는 균일한 박막의 형성이 필수 조건이 된다. 이와 같은 공정조건을 만족시키는 zirconium titanate의 제조방법으로 CVD(chemical vapor deposition) 법을 들 수 있다. CVD 법은 기판 근처에서 막의 재질을 가진 가스를 가열하여 기판과 반응, 분해, 석출 등의 화학적 반응을 통해 성장하는 공정이다[9]. CVD 법은 원료 물질에 따라 분류되기도 하는데 이러한 원료 물질들은 전통적으로 금속의 halide들이었으나 이들은 일반적으로 독성이 강하고 열분해 온도가 높거나 어떤 금속의 경우는 halide를 형성하지 않는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 halide 계 원료물질들의 단점이 보완된 유기금속계 출발 원료들이 많이 개발되어 사용되고 있다. 즉 alkyl 기, alkoxide 기 등이 금속 이온과 결합된 형태로 존재하며 그 증기압이 높고 반응성이 커서 가장 많이 이용된다. 이와 같은 유기금속전구체를 이용한 CVD 법을 통하여 zirconium titanate와 같은 다성분계 산화박막을 저온에서 균일한 두께로 제조하는 것은 가능하지만 박막의 조성을 원하는 것으로 얻기에는 상당한 어려움을 갖고 있다. 다성분계 산화물박막을 위하여 다양한 유기금속전구체의 반응기내의 주입과 각 성분간의 증착참여도의 차이에 의한 성분조절이 쉽지가 않기 때문이다. 따라서 공정에서 요구하는 조성을 정확히 맞추기가 매우 어려운 실정이다. 따라서 CVD 법을 사용한 다성분계 금속산화물 박막제조에서 상대적인 저온에서 조성조절이 가능하며 균일한 증착특성을 갖는 새로운 박막 공정방법을 고안하였는데, 특징으로 다성분계 산화박막을 구성하는 단성분계 산화물들을 적층식구조로 형성하여 고상화산 반응을 통한 다성분계 산화박막을 형성하는 것이다. 선행연구를 통하여 이 방법의 가능성을 제시한 바가 있다[10].

본 연구에서 단성분계 박막층을 형성하는 방법으로 초박막을 형성할 수 있는 능력과 두께 조절성이 우수한 PRTMOCVD(pulsed rapid thermal metalorganic chemical vapor deposition) 법을 제작 사용하였다. PRTMOCVD를 사용하여 ZrO_2 와 TiO_2 단성분계 산화막을 두께를 제어 하면서 교차로 적층시킨 후 열처리를 통한 각 물질의 상호 확산을 통해 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 다성분계 산화박막을 형성하였다. 이를 통해 다성분계 산화박막의 제조에서 조성조절이 쉽고 정확하게 이루어 질수 있는 새로운 공정방법임을 확인하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 기판은 P-type Si(100) 웨이퍼를 20 mm×20 mm의 정방형 조각으로 절단하여 사용하였다. 절단된 기판은 박막증착공정 전에 HF와 증류수를 1:9의 비율로 섞은 용액으로 세척하여 자연 산화막을 제거한 후 다시 증류수에 수차례 세척하고 고

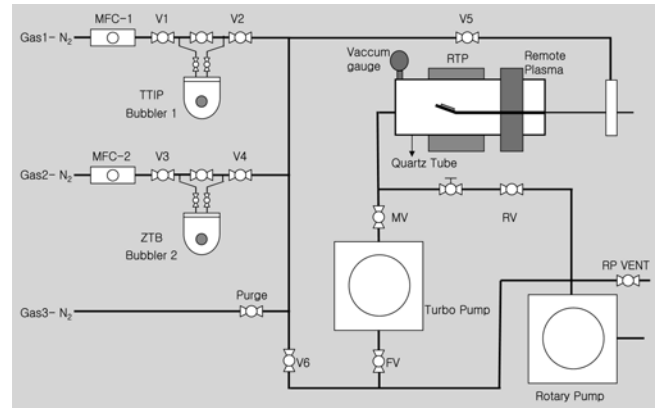


Fig. 1. Schematic diagram of PRTMOCVD apparatus.

압질소가스로 기판 표면에 남아있는 증류수를 완전히 제거한 후 반응기에 장착하였다. TiO_2 와 ZrO_2 의 유기 금속 전구체는 UP Chemical사의 TTIP(titanium tetra-isopropoxide)와 ZTB(zirconium tetra-tert-butoxide)를 사용 하였다. 순도는 TTIP의 경우 5 N이고, ZTB의 경우는 4 N이었다.

Fig. 1에 본 실험에서 사용한 PRTMOCVD 장치를 나타내었다. 먼저 반응기로는 외경 120 mm×240 mm, 내경 70 mm의 금이 도금된 스테인레스를 사용하여 내벽에 220 V, 1 kw의 할로겐 램프를 10개 장착하였다. 그리고 안정화된 온도 유지 및 냉각 속도 조절을 위해 스테인레스 내부로 냉각수가 흐르도록 장치하였다. 반응기 안쪽에는 외경 65 mm×555 mm, 두께 3 mm의 석영관을 수평하게 넣어 반응관 으로 사용하였다. 반응관내의 온도 구배를 감안하여 susceptor는 반응관 중간 부위에 위치 시켰으며 기판 상에 형성되는 경계층의 두께를 최소화 및 균일화하기 위하여 susceptor를 30° 정도 경사지게 하였다. ZTB와 TTIP가 담겨있는 bubbler에서의 증기압을 같게 하기 위하여 각각 32 °C와 36 °C로 가열하여 carrier gas인 질소를 이용해 반응기로 주입되도록 하였다.

기판을 반응기 내에 장입한 뒤 rotary pump와 turbo pump를 통해 30분간 pumping하고 by-pass line을 통해 질소를 주입하며 기판을 350 °C로 가열하였다. 반응기 내부의 온도 및 압력 전달가스가 정상상태 된 후 박막증착공정을 진행하였다. 반응기의 압력은 500 mTorr를 유지하였으며, 반응기체로 산소를 30 sccm 주입하였다. 그리고 ZTB와 TTIP는 carrier gas인 질소의 유량을 변화시키면서 증착반응이 진행되도록 하였다. 반응기까지 유기금속전구체가 전달 과정에서 스테인레스 도관에서의 응축을 방지하기 위하여 heating tape으로 도관을 감싸 50 °C가 유지되도록 하였다. 일반적인 CVD 공정은 1번의 dwell-time에서 증착이 이루어지는데 반해 본 실험에서는 dwell-time을 30초로 유지하고 증착온도를 350 °C로 하여 증착한 후 300 °C까지 냉각한 후 다시 350 °C까지 승온하여 증착하는 과정을 수차례 반복하여 ZrO_2 와 TiO_2 단성분 산화막을 교차로 반복 증착시켰다. 적층형으로 구성된 박막은 850 °C 이상의 고온에서 열처리를 통한 상호 확산에 의해 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 를 형성하게 하였다.

증착층의 두께는 Gaertner사의 ellipsometer(Auto gain ellipsometer L116B)와 Hitachi사의 FE-SEM(S-4300)을 사용하여 측정하였고, 각 실험 조건에 따른 박막의 조성 변화는 일본 JEOL사의 EPMA(JXA-8900R)를 통해 조사하였다. 적층된 단성분 산화막의 열처리에 의한 상호 확산에 의한 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 상 형성은 HRXRD(Bruker, D8 DISCOVER)

와 JEOL 사의 TEM(JEM-2011)로 확인하였고, 형성된 박막의 표면 구조와 표면성분분석은 Digital Instrument 사의 AFM과 Fisons 사의 ESCA(MT-500)를 통해 분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PRTMOCVD 법에서의 단성분계 박막증착

Dwell-time 30초, 증착온도 350 °C, 기저온도 300 °C, 반응기체로 산소의 유량 30 sccm, ZrO_2 와 TiO_2 의 유기금속전구체로 ZTB와

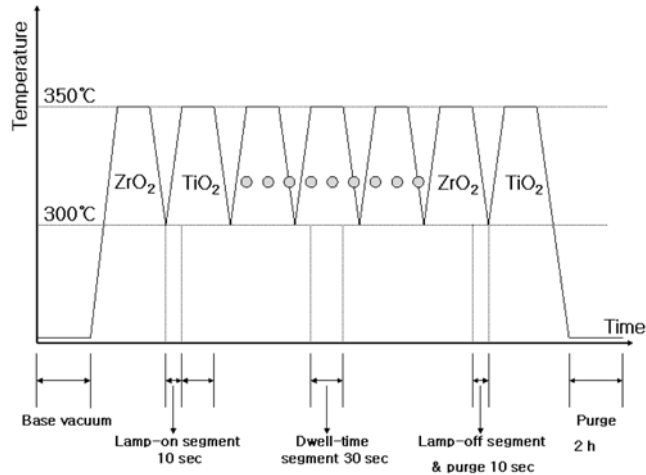


Fig. 2. Typical process sequence of PTRMOCVD for layer-by-layer thin film structure.

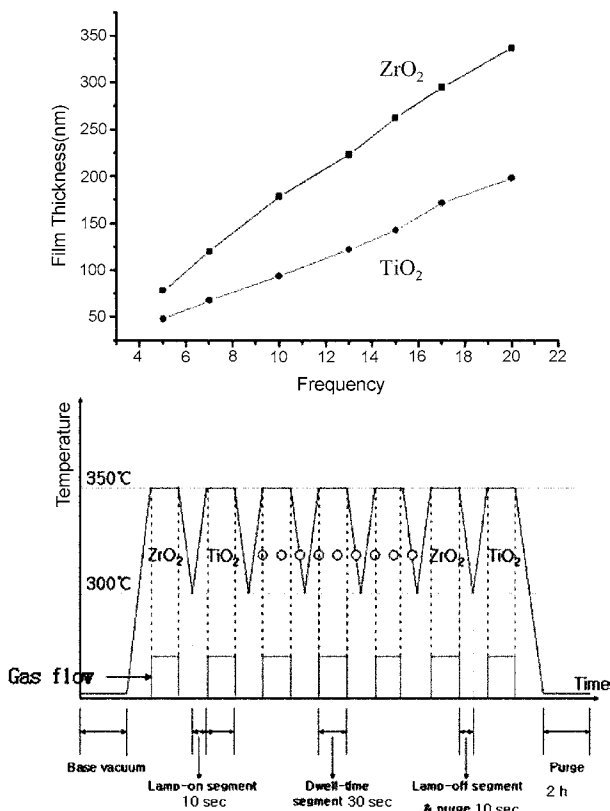


Fig. 3. Effects of the feeding of reactants on the deposition thickness of ZrO_2 or TiO_2 thin film during PRTMOCVD process. In this case, reactants are fed at the temperature of 350 °C only.

TTIP의 온도를 각각 32 °C와 36 °C로 고정시킨 후 carrier gas인 질소 20 sccm을 bubbler에 통과시켜 반응기로 주입시킨 후 증착 횟수를 달리하면서 PRTMOCVD 법으로의 각 ZrO_2 와 TiO_2 막을 형성하였으며, PRTMOCVD의 기본적인 증착진행에 대한 모식도는 Fig. 2와 같다. 실험 전 5분 동안 질소 가스를 by-pass 시키면서 미리 기저온도인 300 °C를 유지시켜 susceptor와 Si 기판까지 충분한 열전달이 이루어지도록 하여 증착 횟수에 따른 증착율의 차이를 최소화시켰다.

Fig. 3~5는 반응기체의 흐름조절을 변화시켰을 때의 PRTMOCVD 법으로 증착된 ZrO_2 와 TiO_2 막의 cycle 수에 따른 막의 두께를 나타낸 것이다. 동일한 공정조건에서 ZrO_2 의 증착율이 TiO_2 보다 더 좋은 것을 보인다. 이것은 350 °C에서 ZTB가 TTIP에 비하여 더 쉽게 분해 반응을 일으켜 박막형성의 속도가 높다는 것을 보여 준다. 이것은 TTIP의 molecular complexity가 1.4로 ZTB의 1.0보다 커 ZTB보다 complex molecule을 만들려는 경향성이 크므로 박막형성 공정에서의 반응성이 낮아진 결과로 해석된다[11]. 또한 다른 연구 결과에서도 ZrO_2 가 TiO_2 보다 동일한 공정 변수 내에서 증착 온도가 낮은 것으로 보고되고 있다[12]. 기저온도구간인 300 °C에서 잔류가스가 막 증착두께에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 4는 동일한 공정조건으로 증착온도인 350 °C에서 ZTB와 TTIP가 각각 함유된 carrier gas를 흘려준 Fig. 3과는 달리 온도가 내려가는 구간에서도 연속적으로 반응성 carrier gas를 흘려주었다. 결과적으로 전체적으로 형성된 ZrO_2 와 TiO_2 박막의 증착

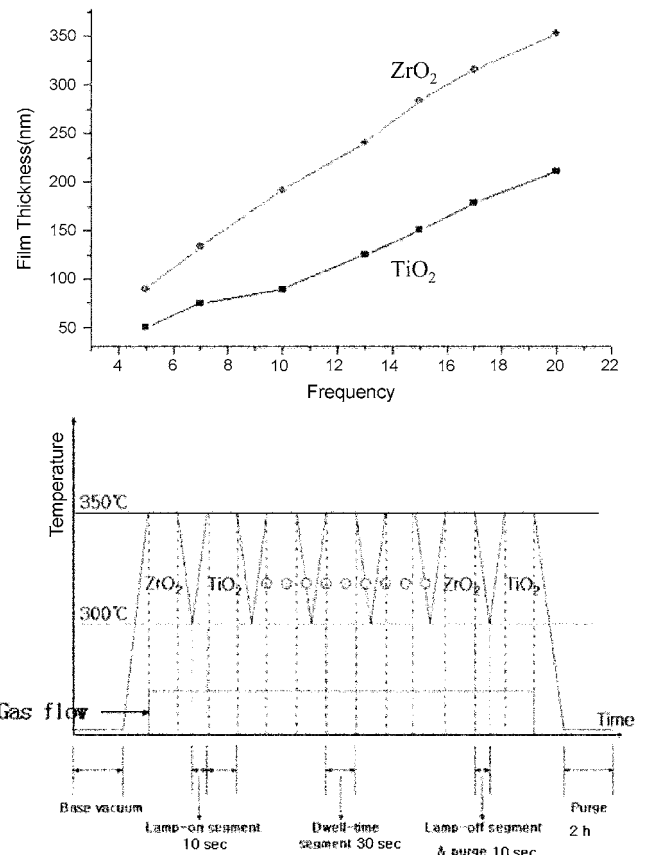


Fig. 4. Effects of the feeding of reactants on the deposition thickness of ZrO_2 or TiO_2 thin film during PRTMOCVD process. In this case, reactants are fed throughout the deposition process.

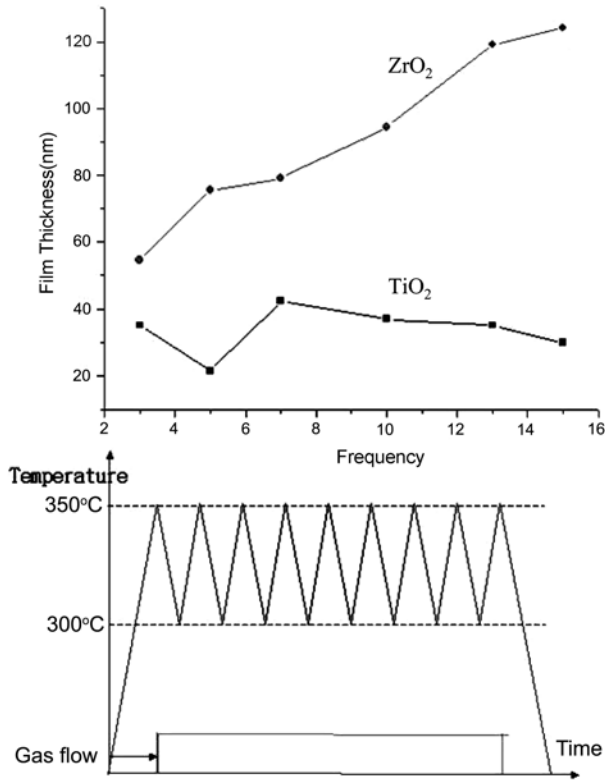


Fig. 5. The influence of up and down period of deposition process on the deposition thickness of ZrO₂ or TiO₂ thin film during PRT-MOCVD process.

두께의 차이가 크지 않음을 보여준다. 이것은 Fig. 5을 통하여 확인이 가능하였다. Fig. 5는 ZrO₂와 TiO₂의 증착 시 동일한 공정조건 상에서 반응성 carrier gas를 연속적으로 흘려주고 350 °C에서의 증착시간을 0초로 하였다. 이 결과는 350 °C에서의 증착반응을 배제한 순수하게 기저온도인 300 °C에서 증착반응온도인 350 °C로의 승온과 하온과정에서 일어날 수 있는 박막의 증착정도를 분석한 것이다. Fig. 5의 결과를 통해 알 수 있듯이 상대적으로 증착온도가 낮은 TiO₂의 경우는 승온과 하온과정에서의 막성장이 전체적으로 5 nm 이하로 거의 증착이 되지 않아 전체 막두께 증가에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나 ZrO₂의 경우는 앞서 설명한 바와 같이 저온에서의 분해반응특성이 상대적으로 높아 막성장이 1 nm/cycle 내외로 나타났다. 따라서 TiO₂의 경우는 승온과 하온과정 즉 pulse를 가하는 과정에서의 막의 두께증가효과를 보이지 않아 박막공정의 여유도를 높여준다. 반면 ZrO₂의 경우는 승온과 하온과정에서의 ZTB 증기가 함유된 반응성 carrier gas의 흐름을 차단하는 것이 정확한 막두께 조절에 필요한 것을 알 수 있다.

Fig. 6과 7은 MOCVD 법과 PRTMOCVD 법으로 적층된 ZrO₂, TiO₂ 박막의 표면구조와 단면의 SEM을 서로 비교하기 위한 자료이다. 여기서 MOCVD 법은 같은 증착조건으로 350 °C에서 5분간 ZrO₂와 TiO₂ 박막을 Si 기판에 증착시킨 것으로 증착도중에 온도의 pulse가 없고 반응원가스의 연속적 주입이 이루어지는 공정을 말한다. ZrO₂와 TiO₂의 박막표면비교에서 MOCVD와 PRTMOCVD에 상관없이 ZrO₂가 TiO₂에 비해 표면입자 크기가 작고 매끄러운 표면구조를 보인다. 그러나 MOCVD 법과 PRTMOCVD 법에 의한 박막의 상호비교에서는 PRTMOCVD 법에 의한 ZrO₂와 TiO₂ 박막들

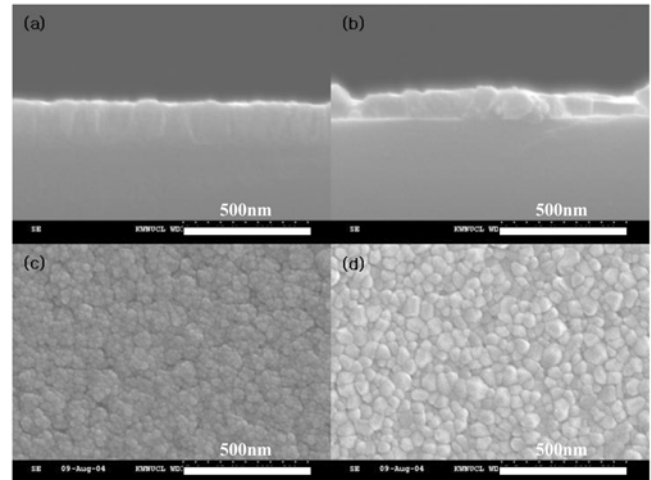


Fig. 6. SEM pictures of the films prepared by MOCVD. Cross sectional view of (a) ZrO₂ and (b) TiO₂, surface view of (c) ZrO₂ and (d) TiO₂.

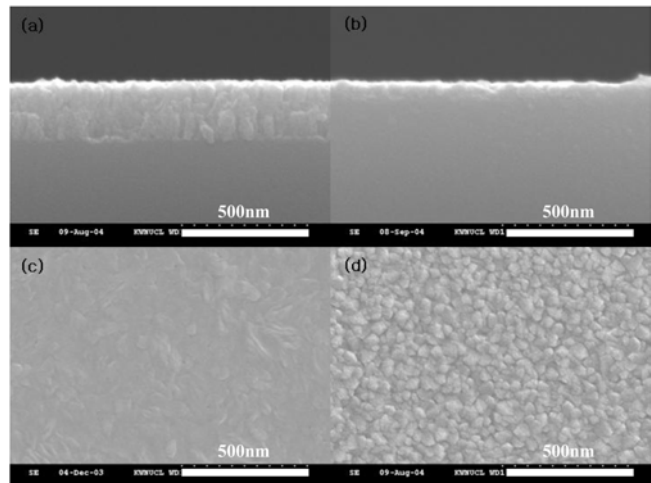


Fig. 7. SEM pictures of the films prepared by PRTMOCVD. Cross sectional view of (a) ZrO₂ and (b) TiO₂, surface view of (c) ZrO₂ and (d) TiO₂.

이 훨씬 표면의 roughness가 작고 매끄러우며 aggregation에 grain 형성의 크기가 작은 것을 확인 할 수 있었는데 여러 가지 응용성을 고려할 때 좀 더 미세하고 매끄러운 표면의 박막의 제조가 지향되고 있다는 점에서 PRTMOCVD 법으로 증착된 막이 MOCVD 법에 의해 증착된 막보다 큰 장점을 가진 것으로 나타났다. MOCVD 법으로 형성된 ZrO₂과 TiO₂ 박막과 PRTMOCVD 법의 ZrO₂과 TiO₂ 박막은 HRXRD 분석을 통하여 모두 무정형으로 분석되었다. 그러나 TiO₂ 박막의 경우 350 °C에서 일부 박막 내에 anatase 결정상이 형성될 수 있다.

한편 PRTMOCVD 법으로 적층된 박막이 다면적의 기판에 더욱 균일한 증착공정을 보임을 확인 할 수 있었는데 이 자료를 Table 1에 나타내었다. 이 때 분석된 박막의 제조는 MOCVD 법으로 증착된 박막의 경우는 증착시간 5분, 증착온도 350 °C, 반응가스의 유량 30 sccm, carrier gas 유량 20 sccm의 공정 조건에서 증착하였고, PRTMOCVD 법으로 증착된 박막은 dwell-time 30초, 증착온도 350 °C, 기저온도 300 °C, 반응가스의 유량 30 sccm, 각각의 carrier

Table 1. Comparison of the deposition uniformity of ZrO_2 and TiO_2 thin film prepared by MOCVD & PRTMOCVD

	MOCVD(Å)		PRTMOCVD(Å)	
	ZrO_2	TiO_2	ZrO_2	TiO_2
n_1	742	521	729	502
n_2	716	329	740	498
n_3	736	491	737	495
n_4	715	387	726	498
n_5	741	434	734	501
Uniformity(%)	1.016	1.204	1.004	1.006

gas 유량 20 sccm의 공정 조건에서 10번 반복 증착하였다. 증착된 박막들은 spectroscopic ellipsometer로 시료박막의 중간과 좌우상단과 하단의 5군데의 두께를 측정하여 박막의 균일도를 최대치와 최소치의 차이를 두께의 평균값으로 나누었다. 결과는 MOCVD로 증착되어진 박막들보다 PRTMOCVD 법에 의해 증착된 박막이 훨씬 박막 증착균일도가 좋다는 것을 보여주었다.

3-2. 적층형 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 박막의 상호확산에 의한 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 형성

PRTMOCVD 법에 의한 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 박막의 적층형 구조를 형성한 것을 TEM 분석을 하였다. Fig. 8(a)는 as-deposited $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 박막이 반복적으로 Si 기판위에 형성되어 있음을 보여준다. 또한 (b)는 이들 적층형 as-deposited $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 박막을 질소분위기에서 850 °C, 30분 동안 열처리하여 적층구조박막의 상호확산에 의한 결정상 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 형성이 형성되어진 것을 보여 준다. 따라서 본 연구에서 제시하고자 하는 적층형 박막구조로 부터의 다성분계 산화박막의 형성의 가능성을 보여준다. Fig. 8(a)의 최초에 적층된 ZrO_2 막과 Si 웨이퍼와의 경계면을 확대하여 본 TEM 사진을 분석하면 최초 적층된 ZrO_2 막은 열처리 전에 무정형 상태로 존재함을 확인 할 수 있었다. 350 °C와 같은 상대적인 저온에서 증착된 ZrO_2 의 결정화도가 아주 낮기 때문에 나온 결과인 것으로 생각된다. 또한 확대된 TiO_2 박막의 lattice를 확인한 결과 TiO_2 산화막의 lattice는 일정한 배향성을 갖지 않고 여러 배향성을 가지는 것을 확인할 수 있는데 이는 앞에서 HRXRD를 통해 확인한 바와 따르면 as-deposited TiO_2 막은 무정형을 보이는 것으로 분석되었으나 실제로는 anatase 형의 다

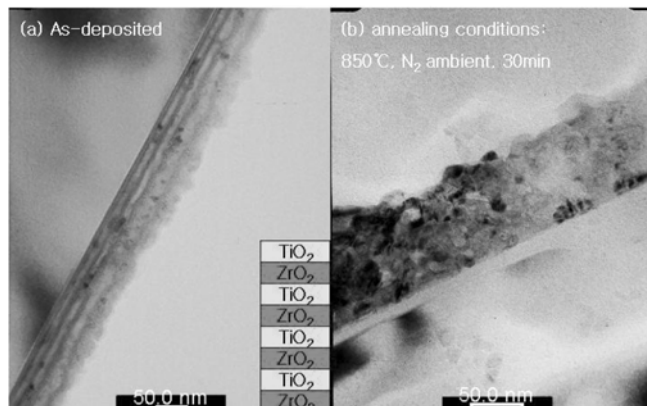


Fig. 8. Cross sectional TEM pictures of (a) as deposited ZrO_2 and TiO_2 thin films structured with layer-by-layer and (b) the film after annealing at 850 °C for 30 min under N_2 ambient.

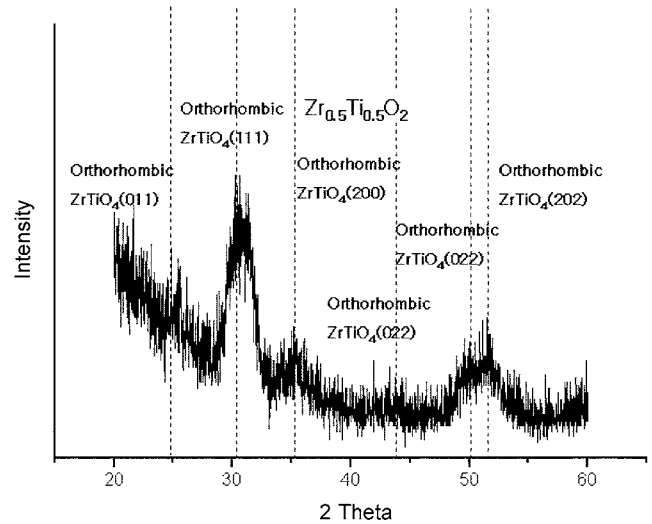


Fig. 9. HRXRD pattern of the annealed film in Fig. 8(b).

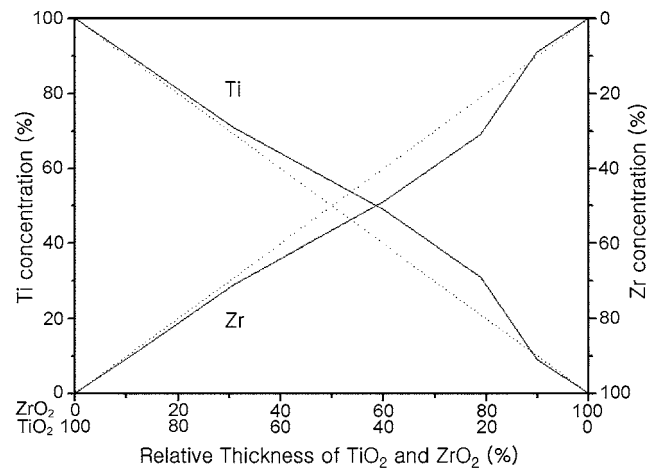


Fig. 10. Thickness dependence of ZrO_2 and TiO_2 in the layer-by-layer structure on the compositional ratio in the annealed zirconium titanate at 850 °C for 30 min under N_2 ambient.

결정상과 무정형의 혼합으로 존재한다는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 9는 각각의 박막 두께가 15 nm로 구성되어진 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 적층을 5회 진행한 박막구조를 열처리 한 후의 HRXRD 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 보는 것과 같이 단성분 적층형 박막은 질소분위기, 850 °C, 30분 이상의 열처리 조건에서 ZrO_2 와 TiO_2 단성분 박막의 상호확산에 의해 다결정 orthorhombic ZrTiO_4 로 상전이 함을 확인 할 수 있었다[13, 14]. 따라서 같은 두께를 유지하며 적층식으로 박막을 교대로 구성한 후 열처리를 하면 두께에 따른 조성비를 갖는 단일상의 박막을 얻을 수 있다는 것을 보여준다. 본 연구의 주안점인 조성조절에 대한 용이성을 보여주고 있다. Fig. 10은 zirconium titanate 막을 형성하기 위하여 단성분계 산화막인 ZrO_2 와 TiO_2 의 두께를 상대적으로 변화시킨 후의 박막내의 Zr과 Ti의 조성비를 도식화한 것이다. Fig. 9에서의 결과와 같이 ZrO_2 와 TiO_2 의 두께에 따른 zirconium titanate 박막내의 조성비는 거의 비례관계를 나타내고 있다. 그러나 중간 정도의 비율에서는 부분적으로 두께와 조성비가 일치하지 않은 결과를 보여 주는데, 이것은 공정상의 오

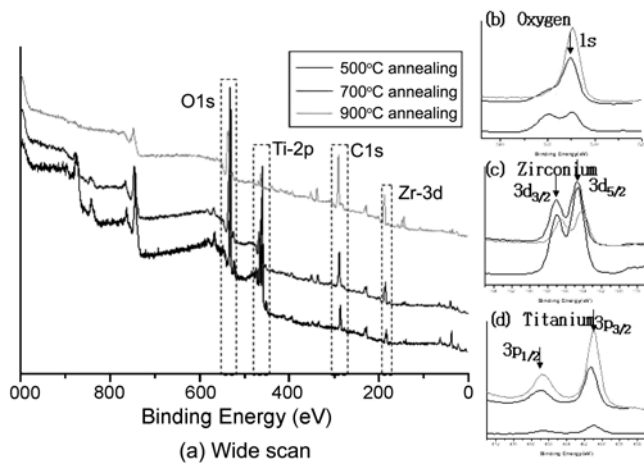


Fig. 11. XPS analysis of zirconium titanate films prepared by layer-by-layer structure after annealing at various temperatures.

차에 기인한 것으로 예측된다. 향후에는 적층구조에 참여하는 단성분계 박막의 두께와 이로 얻어진 다성분계 박막내의 각성분들의 조성관계를 정확히 나타내는 모델식을 얻고자 관련 연구를 진행할 예정이다.

Fig. 11은 열처리 온도에 따른 박막의 XPS 표면 분석 결과이다. (b)의 산소 원소의 peak를 살펴보면 500 °C에서는 표면의 Ti와 결합한 산소의 peak만이 관찰되지만 700 °C를 거쳐 900 °C로 갈수록 두 개의 금속성분이 결합하는 것을 확인할 수 있다. 이는 아래층의 ZrO_2 층이 상호확산에 의해 표면으로 확산됨을 의미한다. 박막층간의 상호확산에 의한 다성분계 단일상 박막이 형성됨을 확인할 수 있다. 또한 이 결과는 상호확산에 의한 새로운 상의 박막형성의 주요 인자는 온도임을 보여 준다. 그러나 이에 수반되는 공정 시간도 주요 변수로 보여지나, 열처리 시간보다 열처리 온도가 더 중요한 요소가 된다는 연구보고[10]가 있어 향후 열처리 조건선택에 참고해야 할 것으로 사료된다. 이외에도 이들 박막간의 상호확산은 적층박막의 두께와 결정화도에 따라 어느 정도 제한 요소가 발생한다는 사실을 본 연구과정을 통하여 확인 할 수 있었다. 적층박막을 구성하는 개별 박막의 두께와 결정화 정도에 따른 단일상 다성분계 산화박막으로의 상변화 경향성에 대한 상세한 연구가 앞으로 계속 진행될 예정이다.

4. 결 론

MOCVD 공정을 개선한 PRTMOCVD 공정을 이용하여 ZrO_2 와 TiO_2 단성분계 박막을 적층형으로 구성하고 열처리에 의한 상호확산에 의해 단일상의 다성분계 산화박막 $Zr_xTi_{1-x}O_2$ 를 제조하였다. 본 실험에서 사용된 PRTMOCVD 법은 기존의 CVD 공정법에 비해 막 두께의 조절이 가능하고 재현성이 있었다. 또한, 기판 전체에 균일한 증착이 가능하여 상호확산에 의한 다성분계 박막의 제조 시 막 전체에 균일한 조성의 박막을 형성할 수 있었다. HRXRD와 TEM,

XPS 등의 데이터를 통해 질소분위기, 850 °C에서 30분간의 열처리 후 ZrO_2 - TiO_2 적층형 산화막은 상호확산을 통해 orthorhombic $Zr_xTi_{1-x}O_2$ 를 형성함을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

1. Wakino, K., Minai, K. and Tamura, H., "Microwave Characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ and $BaO-PbO-Nd_2O_3-TiO_2$ Dielectric Resonators," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 278-281(1984).
2. Leoni, M., Viviani, M., Battilana, G., Fiorello, A. M. and Viticoli, M., "Aqueous Synthesis and Sintering of Zirconium Titanate Powders for Microwave Components," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(10), 1739-1741(2001).
3. Parker, F. J., " Al_2TiO_5 - $ZrTiO_4$ - ZrO_2 Composites: A New Family of Low-Thermal-Expansion Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4), 929-932(1990).
4. Hirano, S., Hayashi, T. and Hattori, A., "Chemical Processing and Microwave Characteristics of $(Zr, Sn)TiO_4$ Microwave Dielectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1320-1324(1991).
5. Navio, J. A., Marchena, F. J., Macias, M., Sanchez-Soto, P. J. and Pichat, P., "Formation of Zirconium Titanate Powder from a Sol-gel Prepared Reactive Precursor," *J. Mater. Sci.*, **27**(9), 2463-2467 (1992).
6. Daturi, M., Cremona, A., Milella, F., Busca, G. and Vogna, E., "Zirconium Titanate: from Polymeric Precursors to Bulk Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**(9), 1235-1243(1998).
7. Brinker, C. J. and Scherer, G. W., "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," Academic Press, San Diego(1990).
8. Nalwa, H. S. (Ed.), "Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications," Academic Press, San Diego (1999).
9. Barkman, U., Auvinen, A. and Jokiniemi, J. K., "Deposition of Nanostructured Titania Films by Particle-assisted MOCVD," *Sur. & Coat. Tech.*, **192**(1), 81-87(2005).
10. Lee, W. G. and Woo, S. I., "Formation of PZT from Multi-structured $PbTiO_3$ and $PbZrO_3$ Thin Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**(3), 1224-1228(2004).
11. Bradley, D. C., Methotra, R. C. and Gaur, D. P., "Metal Alkoxide," Academic Press, London(1978).
12. Jones, A. C., Leedham, T. J., Wright, P. J., Crosbie, M. J., Lane, P. A., Williams, D. J., Fleeting, K. A., Otway, D. J. and O'Brien, P., "MOCVD of Zirconia Thin Films by Direct Liquid Injection Using a New Class of Zirconium Precursor," *Chem. Vapor Dep.*, **4**(2), 46-49(1998).
13. Gheorghies, C., "The Electrolytic Preparation and Physical Characterization of $ZrTiO_4$ Films," *J. Cryst. Growth.*, **213**(1), 112-115(2000).
14. Kim, Y. K. and Jang, H. M., "Raman Line-shape Analysis of Nano-structural Evolution in Cation-ordered $ZrTiO_4$ -based Dielectrics," *Solid State Commun.*, **127**(6), 433-437(2003).