

RF 스퍼터법을 이용한 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 박막 제조 및 전기전도 특성

유희욱¹, 선호정^{1,a}

¹ 군산대학교 신소재공학과

Preparation of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Thin Films by RF Magnetron Sputtering and 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 September 4, 2010; Revised October 31, 2010; Accepted November 2, 2010)

Abstract: Single-phase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films were produced by RF magnetron sputtering for use as electrodes in integrated sensors and found to be good conductors at room temperature. The films were deposited from a powder-type sputtering target under various conditions, and were crystallized by annealing. Elimination of O_2 gas during deposition, by the use of a solely Ar sputtering gas under a working pressure as low as possible, and vacuum annealing were important to promote the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ phase. However, oxygen exclusion from sputtering and annealing was not enough to yield single-phase $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$; hydrogen annealing was also required. Film production was optimized by varying the deposition parameters and hydrogen annealing conditions. The film had good electrical conduction, with a low resistivity of $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature.

Keywords: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, Conductive oxide, Thin film, Electrode, RF sputtering

1. 서 론

지능형 로봇, 항공기, 자동차와 같은 지능기계의 제어, 대형구조물의 구조안정성 진단, 환경오염을 감지하기 위해 센서의 중요성은 날로 증대되고 있다. 이러한 센서의 성능을 높이기 위해서 소형화, 다기능화, 집적화가 요구되고 있으며 고성능 센서소자들의 집적화를 위해서 기존에 적용된 벌크 형태의 재료들을 박막화하여 다층 적층 및 소형화할 필요가 있다. 집적화 센서의 구현에 있어서 전극박막은 센서의 특성을 좌우하는 중요한 역할을 한다.

센서의 기능성 박막으로 현재 많이 사용되고 있는 소재는 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 화합물이며 PZT를 박막화

한 소자는 Pt와 같은 금속을 전극으로 적용하여 캐패시터 (capacitor) 형태로 제작된다. 이렇게 금속 박막을 전극으로 사용한 캐패시터는 집적화를 위해 다층 적층이 필요한데 금속 박막의 단점인 낮은 용점으로 인하여 후속 열 공정 중 금속전극에서 열 변형이 발생하며 이로 인하여 PZT의 누설전류 증가에 문제점이 발생한다. 또한 PZT 전극 계면 부에서 PZT의 특성을 악화시켜 피로 (fatigue) 특성이 나빠지는 것으로 알려져 있다 [1-3].

이를 해결하기 위해 기능성박막과 구조호환성이 높고 용점이 높아 열 변형이 작은 전도성 산화막을 전극으로 적용하고자 하는 연구가 요구되고 있다 [4-7]. 전도성산화막들 중 PZT와 유사한 이중 페로프스카이트 (double perovskite) 구조를 가지는 산화물인 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 물질은 소자의 전극으로 적용되었을 때

a. Corresponding Author; hjsun@kunsan.ac.kr

센서소자의 특성을 향상시킬 가능성이 있을 것으로 생각된다.

$A_2B'B''O_6$ 이중 페로브스카이트 구조를 가지는 물질은 기본적으로 ABO_3 페로브스카이트 (perovskite)를 가지고 B자리에 B'와 B''가 번갈아 들어가는 구조를 나타낸다. 여기서 A 자리는 알칼리 토금속이온 (alkaline earth ion, Ca, Sr, Ba)등이 들어가고 B 자리에는 전이 금속 (transition metal)이 들어간다. 여러 가지 물질 중 B'와 B'' 자리에 Fe와 Mo가 위치한 Sr_2FeMoO_6 가 많이 연구되고 있다 [8]. Sr_2FeMoO_6 는 자기장을 인가했을 때 저항이 변하는 colossal magnetoresistance (CMR) 물질이며 상온 비저항이 낮은 것으로 알려져 있다 [9,10]. 따라서 Sr_2FeMoO_6 박막은 센서소자의 전극으로의 적용 가능성이 있다. 이전 연구에서는 Sr_2FeMoO_6 박막은 주로 pulsed laser deposition (PLD)법으로 제조하는 경우가 많았다 [9,10]. PLD법은 박막 제조가 용이하나 대면적 박막 제조가 불가능하여 대면적으로 균일한 박막 제조가 가능한 스퍼터법으로 Sr_2FeMoO_6 박막을 제조하는 것을 연구할 필요가 있다. 그러나 아직까지 스퍼터법을 적용하여 Sr_2FeMoO_6 박막 제조에 관한 연구는 미약하다.

본 연구에서는 분말 타겟을 제작하여 RF 스퍼터법으로 증착변수를 달리하여 Sr_2FeMoO_6 비정질 박막을 제조하고 열처리를 통해 결정화된 Sr_2FeMoO_6 박막의 결정성과 전기전도 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

스퍼터 타겟 제작을 위하여 $SrCO_3$, Fe_2O_3 , MoO_3 분말을 이용하여 고상반응법 (solid state reaction)을 사용하였으며 공정순서는 그림 1과 같다. $SrCO_3$, Fe_2O_3 , MoO_3 각 분말을 전자저울을 이용하여 정확한 조성을 갖도록 평량하였고 지르코니아볼 (zirconia ball)을 이용하여 습식 볼밀 (wet ball milling)법으로 24 시간 동안 혼합한 후 오븐 (oven)에서 24 시간 동안 건조하였다. 그 다음 12 시간 동안 산소 분위기에서 1300°C 또는 1400°C 로 하소 (calcination)하였다. 하소된 시료는 유발에서 여러 번 갈아 잘게 분쇄한 후 다시 습식 볼밀법을 24 시간 동안 하였다. 습식 볼밀을 한 후에 오븐에서 24 시간 동안 건조한 다음 유발에서 잘게 분쇄하였다. 이렇게 만들어진 분말을 가지고 3 inch의 몰드에 프레스를 이용해 압력을 가하여 압착된 분말 타겟을 제작하였다.

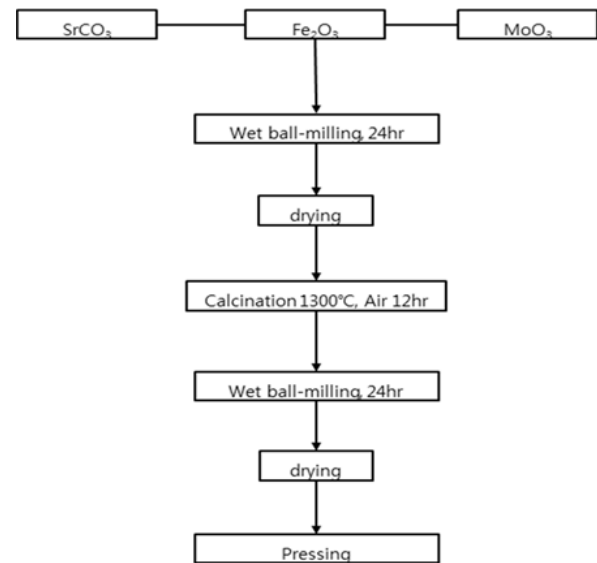


Fig. 1. Flow chart for the preparation of Sr_2FeMoO_6 powder target.

Table 1. Sputtering conditions for the deposition of Sr_2FeMoO_6 thin films.

Substrate	$SiO_2(100\text{nm})/Si$
Target-to-wafer distance (cm)	4
Power (W)	100
Deposition temp. ($^\circ\text{C}$)	200
Deposition time. (min)	60-240
O_2/Ar gas ratio (sccm)	$x(O_2)/10-x(Ar)$, $x=0-2$
Working pressure (mTorr)	0.6, 1, 2 and 3

제작된 분말 타겟으로 RF 스퍼터법을 이용하여 표 1과 같은 증착 조건으로 Sr_2FeMoO_6 박막을 증착하였다. 타겟과 기판과의 거리는 4 cm, RF power 100 W, 증착 온도는 200°C 로 고정하였고 증착 시간은 60 분에서 240 분까지 변화시켜 증착을 실시하였다. 스퍼터 가스는 Ar과 O_2 혼합 가스를 사용 하였으며 MFC (mass flow controller)를 사용하여 상대적 유량을 조절하였다. 작업압력은 압력밸브 (throttle valve)를 사용하여 0.6 mTorr에서 3 mTorr까지 변화시키며 증착을 실시하였다. 증착된 비정질 박막을 결정화시키기 위해 RTP (SUNTEK, 06SN38, Korea)와 전기로 (furnace)를 이용해 열처리를 하였다. RTP는 N_2+O_2 , N_2 또는 진공 (1.0×10^{-3} Torr)분위기에서 700°C 에서

900℃까지 2 분간 열처리 하였으며 전기로 (furnace) 는 H_2 (5%)+Ar의 환원분위기, 80℃ 에서 30 분 - 120분 동안 열처리하였다.

Sr_2FeMoO_6 분말과 Sr_2FeMoO_6 박막의 상형성 및 결정성을 확인하기 위해 XRD (PANalytical, X'pert-pro MRD, Netherland)을 실시하였으며 스퍼터타겟 분말은 Θ -2 Θ scan법, 박막은 저각 주사 (glancing angle scan)법을 이용하여 분석하였다. FE-SEM (Hitachi, S-4800, Japan)을 이용하여 결정화된 Sr_2FeMoO_6 박막 단면의 형상과 두께를 측정하였다.

Sr_2FeMoO_6 박막의 전기전도특성은 4탐침 (four point probe)법을 이용하여 면저항을 측정하였다. Sr_2FeMoO_6 박막의 면저항과 FE-SEM을 이용해 측정한 Sr_2FeMoO_6 박막의 두께를 이용해 상온 비저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터 타겟을 제작하기 위하여 $SrCO_3$, Fe_2O_3 , MoO_3 분말을 사용하여 일반적인 고상 반응법으로 Sr_2FeMoO_6 분말을 제조하고자 하였다. 1300℃와 1400℃로 하소한 후 분말의 상형성을 확인하기 위해 XRD를 이용하여 분말의 결정성을 확인하였다. 각 온도에서 하소된 분말의 XRD 회절패턴을 그림 2에 나타내었다. 그림 2와 같이 12 시간 동안 대기 분위기에서 1300℃와 1400℃에서 열처리한 결과 두 패턴 모두에서 Sr_2FeMoO_6 결정상 피크와 $Sr(Fe,Mo)O_4$ 결정상 피크가 함께 나타났다. 기타 온도에서도 열처리를 실시하였으나 Sr_2FeMoO_6 단일상을 얻을 수 없었다. ABO_3 페로프스카이트 물질 중 B 자리에 Mo 전이 금속이 위치한 $AMoO_3$ ($A=Ba, Sr, Ca$) 경우 Mo 이온이 높은 원자가를 지니려 하여 보다 안정한 상인 $AMoO_4$ 로 존재하려는 경향이 강하다. 따라서 $AMoO_3$ 상을 제조하기 위해서는 낮은 산소분압 또는 환원성 가스 분위기에서 열처리를 실시하여야 단일상을 얻을 수 있다. $AMoO_3$ 와 구조가 유사한 A_2FeMoO_6 ($A=Ba, Sr, Ca$)의 경우에도 A_2FeMoO_6 상을 형성하기 위해서는 낮은 산소 분압, 고온 열처리가 필요하다 [11]. 대기 중에서 하소를 실시한 본 실험에서는 산소 분압이 높아 일부 Sr_2FeMoO_6 가 산화하여 단일상이 얻어지지 않고 Sr_2FeMoO_6 와 $Sr(Fe,Mo)O_4$ 가 혼재된 것으로 판단된다.

비록 하소된 분말이 Sr_2FeMoO_6 단일상을 나타내지

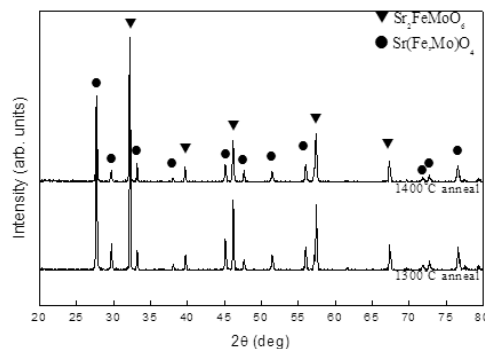


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powder calcined at various temperatures.

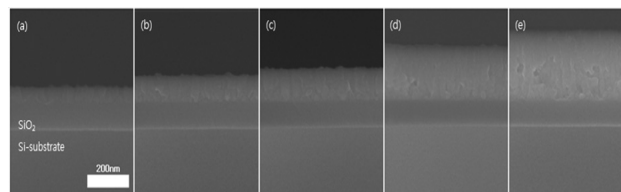


Fig. 3. Cross-sectional FE-SEM images of the thin films deposited at various deposition time: (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min, (d) 180 min and (e) 240 min.

는 않았고 Sr_2FeMoO_6 와 $Sr(Fe,Mo)O_4$ 가 혼재되어 있어 제작된 분말의 산소량이 평균적으로 Sr_2FeMoO_6 에 비하여 많지만 스퍼터 공정 조건 및 결정화 열처리의 분위기 조건을 조절하면 Sr_2FeMoO_6 단일상 박막을 제조할 수 있을 것으로 판단하여 대기 분위기 1300℃에서 하소한 분말을 스퍼터 타겟으로 사용하였다.

제작된 분말 타겟을 이용해 RF 스퍼터 증착이 잘 이루어지는지를 평가하기 위하여 증착 시간에 변화를 주며 박막의 두께변화를 관찰하였다. 기판은 SiO_2 (100nm)/Si를 사용하였으며 증착 조건으로 기판온도 200℃, 작업압력 3 mTorr, 스퍼터 가스로는 산화물 박막 증착에 일반적으로 사용되는 O_2 (3sccm)+Ar (7sccm)혼합가스를 적용하였다. 스퍼터 증착 시간을 60 분에서 240 분까지 늘려가며 박막을 제조한 후 RTP N_2+O_2 분위기에서 800℃ 열처리하고 박막의 두께 변화를 FE-SEM으로 관찰하여 단면 사진을 그림 3에 나타내었다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 양호하게 스퍼터 증착이 이루어져 모든 증착 시간에서 균일한 박막이 얻어짐을 확인 할 수 있었다. 또한 그림 4에서 볼 수 있듯이 증착 시간이 증가함에 따라

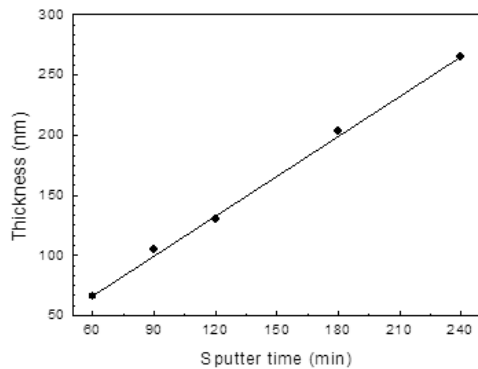


Fig. 4. Variation of the thickness of the thin films with the deposition time.

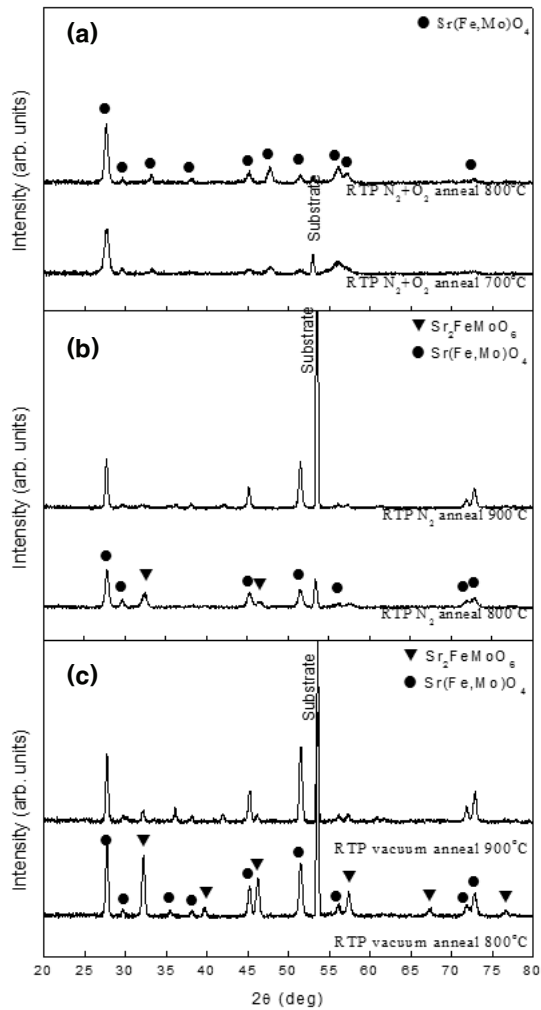


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of thin films annealed by RTP under various atmosphere (glancing angle scan) : (a) N_2+O_2 , (b) N_2 and (c) vacuum (1×10^{-3} Torr).

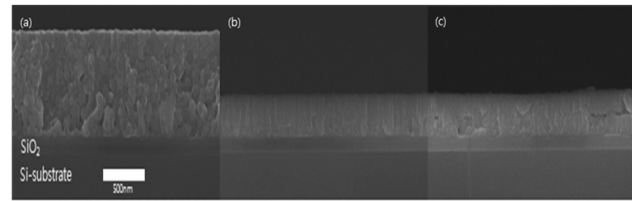


Fig. 6. Cross-sectional FE-SEM images of the thin films deposited by sputtering with various O_2/Ar gas flow rate [$\text{O}_2/\text{Ar} = x/(10-x)$ sccm]. All samples were annealed by RTP at 800°C in vacuum.: $x =$ (a) 0, (b) 1 and (c) 2.

막의 두께가 선형적으로 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 적용한 분말 스퍼터 타겟을 이용한 박막 증착이 원활히 잘 일어남을 알 수 있었다.

SiO_2 (100nm)/Si 기판 위에 증착 온도 200°C, 작업 압력 3 mTorr에서 증착 시간 240 분의 조건으로 증착을 실시하였는데 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 단일상 박막을 형성시키는데 유리할 것으로 판단되어 스퍼터 증착시 O_2 가스를 배제한 Ar 가스 (10 sccm)만을 사용해서 증착을 실시하였다. 증착 온도 200°C는 박막을 결정화시키기에는 충분한 온도가 아니므로 증착 직후의 박막은 비정질 상태가 된다. 따라서 RTP 장비로 후 열처리하여 박막을 결정화시켜 주었다. RTP 장비를 이용해 N_2+O_2 , 진공 (1.0×10^{-3} Torr) 분위기에서 700°C에서부터 900°C까지 다양한 온도로 열처리를 실시하였고 박막의 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시하여 회절 패턴을 그림 5에 나타내었다. 그림 5 (a)는 N_2+O_2 분위기에서 700°C와 800°C로 열처리한 박막의 XRD 회절 패턴이다. 그림 5 (a)에서 볼 수 있듯이 열처리 결과 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상은 보이지 않고 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 의 상만이 나타난 것을 알 수 있었다. 이는 산소분위기에서 열처리시 산소분위기에서 안정한 상인 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 상만이 나타난 것으로 판단된다. 그림 5 (b)와 그림 5 (c)는 열처리시 산소를 배제하기 위해 각각 N_2 와 진공 분위기에서 800°C와 900°C로 2분 동안 유지하며 열처리한 박막의 XRD 회절 패턴이다. 그림 5 (b)의 N_2 분위기 800°C 열처리에서 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상이 나타났다. 하지만 여전히 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 상이 주 결정을 이루고 있으며, N_2 분위기 900°C로 열처리 온도를 높여주면 다시 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 상만이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 그림 5 (c)는 진공분위기에서 열처리한 박막의 XRD 회절 패턴인데, 열처리 결과 800°C에서 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상이 형성된 것을

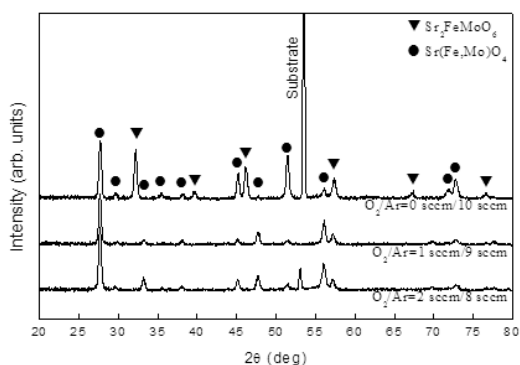


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the thin films deposited by sputtering with the variation of the O_2/Ar gas flow rate [$O_2/Ar = x/(10-x)$ sccm] (glancing angle scan). All samples were annealed by RTP at $800^\circ C$ in vacuum.

볼 수 있으며 N_2 , $800^\circ C$ 열처리에서 보다 Sr_2FeMoO_6 상이 잘 형성된 것을 알 수 있었지만 여전히 Sr_2FeMoO_6 상과 $Sr(Fe,Mo)O_4$ 상이 혼재되어 나타난 것을 볼 수 있다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 열처리 분위기가 상형성에 큰 영향을 미치며 Sr_2FeMoO_6 상을 얻기 위해서는 열처리시 산소의 역제가 중요한 것을 알 수 있었다. 진공분위기 $800^\circ C$ 열처리 조건이 Sr_2FeMoO_6 상을 형성하는데 가장 유리한 결과를 보였기 때문에 이 조건으로 열처리 조건을 고정한 상태에서 증착 조건을 조절하여 Sr_2FeMoO_6 단일상 박막 제조를 시도하였다.

RF 스퍼터 공정 중 Ar 과 O_2 가스의 상대적 유량 비율은 박막의 증착률 및 증착막의 상형성에 영향을 줄 수 있는 중요한 요소이다. 앞에서 스퍼터 증착 조건 중 스퍼터 가스로 Ar 만을 적용하고 열처리조건을 조절하여 일부 Sr_2FeMoO_6 상이 나타나는 것을 확인한 바 있지만 좀 더 자세히 Ar 과 O_2 가스의 상대적 유량 변화에 따른 박막의 증착률 및 상형성 특성을 조사하기 위해 O_2/Ar 가스 유입량을 [$x(O_2)/10-x(Ar)$ sccm, $x = 0,1,2$] 변화시켜 가며 박막 증착 실험을 실시하였다. 열처리 조건으로는 RTP 진공분위기 $800^\circ C$ 를 적용하였다.

열처리를 통해 결정화한 박막의 단면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하였고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보는 바와 같이 Ar 가스만 들어간 경우인 그림 6 (a)에 비하여 O_2 가스가 1 sccm 들어가면 그림 6 (b)처럼 박막의 두께가 현저하게 얇아지는 것을 볼 수 있다. 주입되는 O_2 가스가 소량 들어

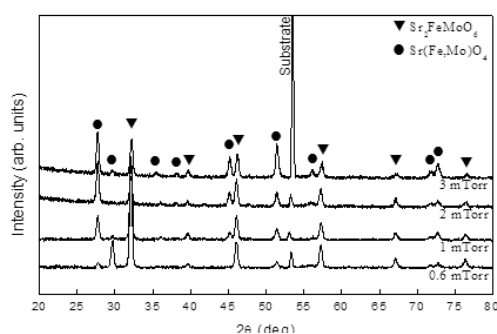


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of thin films deposited by sputtering with the variation of the working pressure (glancing angle scan). All samples were annealed by RTP at $800^\circ C$ in vacuum.

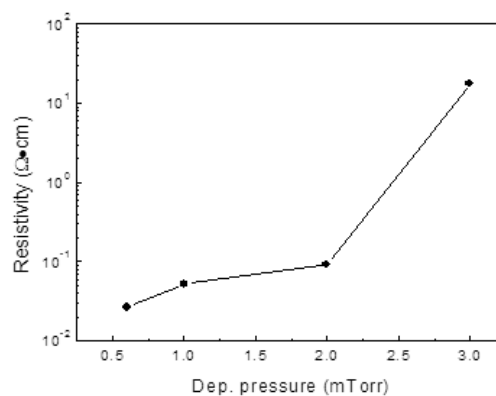


Fig. 9. Room temperature resistivity of thin films deposited by sputtering with the variation of working pressure.

가도 박막 증착에 큰 영향을 주어 증착률이 크게 감소하는 것을 알 수 있는데, 이러한 원인은 Ar 에 비하여 O_2 가스에 의한 스퍼터 효율 상당히 낮기 때문이 1차적 이유로 생각된다. 또한 스퍼터 타겟이 산화물인 경우에도 타겟 표면은 내부에 비하여 산소결핍 상태에 있기 때문에 O_2 가스를 첨가하면 타겟 표면에 충돌하는 O_2 가스 분자 또는 원자가 타겟을 스퍼터하기 보다는 타겟 표면을 산화시키고 산화된 타겟 표면의 Ar 에 의한 스퍼터 효율이 낮음으로 인하여 증착속도가 느려지는 것으로 판단된다.

O_2 가스량 감소에 따른 박막의 상변화를 알아보기 위해 XRD 회절분석을 실시하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보듯이 스퍼터시 O_2 가스를 첨가하면 Sr_2FeMoO_6 상이 나타나지 않으며 Ar 가스만

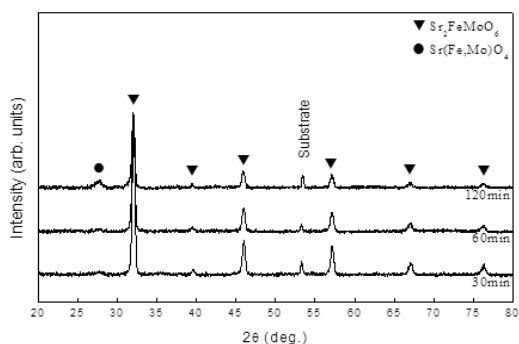


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films annealed at 800°C under $\text{H}_2(5\%)+\text{Ar}$ atmosphere with the variation of annealing time (glancing angle scan).

을 이용한 경우 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상이 형성됨을 알 수 있다. 그러나 Ar 가스만으로 스퍼터한 경우에도 여전히 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상과 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 상이 혼재되어 나타났다. 비록 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 단일상 박막이 나타나지는 않았지만 증착시와 열처리시 산소를 억제하는 것이 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상 형성에 유리함을 알 수 있었다.

스퍼터 증착시에 O_2 가스를 배제하여 실험을 하였지만 얻고자 하는 단일상이 나타나지 않았다. 스퍼터 타겟에 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 와 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 두 상이 혼재되어 있는 상태이기 때문에 원하는 양보다 많은 산소가 포함되어 있다. 따라서 작업압력을 낮추면 스퍼터 타겟으로부터 나오는 산소가 최대한 억제되어 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상형성에 도움을 줄 것으로 판단되어 작업압력 감압 실험을 실시하였다. 작업압력 변화에 따라 박막의 상형성과 전기전도특성을 조사하기 위해 압력밸브(throttle valve)를 이용해 작업압력을 3 mTorr부터 0.6 mTorr까지 압력을 감소시켜가며 박막을 증착한 후 RTP 장비로 진공분위기 800°C 에서 열처리하였다. 결정화한 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 박막은 XRD 회절을 통해 분석하였고 그 결과를 그림 8에서 나타내었다. 압력이 감소됨에 따라 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상의 회절피크 강도는 증가하였으며 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 상의 회절피크 강도는 점차 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 가장 낮은 압력인 0.6 mTorr 조건에서도 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상과 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 상은 여전히 혼재되어 나타났으나 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상이 상대적으로 많아진 것을 알 수 있었다. 산소를 억제하기 위해 작업압력을 낮추면 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상을 형성하는데 유리하다는 결과를 얻었다.

작업압력을 변화시키며 증착한 박막의 전기전도특성을 알아보기 위해 각 증착막의 상온 비저항을 측정

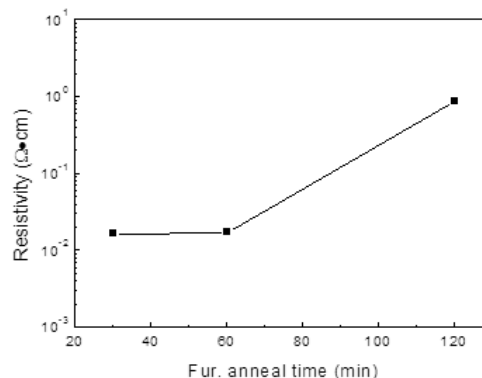


Fig. 11. Room temperature resistivity of the $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films annealed at 800°C under $\text{H}_2(5\%)+\text{Ar}$ atmosphere with the variation of annealing time.

하여 그림 9에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 작업압력이 감소됨에 따라 지속적으로 비저항이 낮아져 $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 대까지 감소하는 결과를 보였다. 이는 그림 8의 XRD 분석 결과와 비교하여 해석할 수 있는데, 작업압력이 낮아질수록 전기전도도가 높은 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상이 상대적으로 많아지기 때문에 비저항이 감소하였다고 볼 수 있다. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상이 상대적으로 가장 잘 형성된 0.6 mTorr 작업압력 조건에서 $2.6 \times 10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ 비저항 값을 나타내었다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때, 박막 증착과 결정화 열처리 과정에서 산소를 최대한 배제하여 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상이 주를 이루는 낮은 비저항의 박막을 얻을 수는 있었지만 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 단일상을 얻지는 못하였다. 따라서 결정화 열처리 과정에서 박막으로부터 일부 산소를 제거함으로써 단일상을 형성시키기 위하여 수소 분위기 열처리 실험을 실시하였다.

박막 증착은 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 상을 형성하는데 가장 유리한 조건인 작업압력 0.6 mTorr를 적용하였다. 증착된 비정질 박막으로부터 단일상을 얻기 위해 $\text{H}_2(5\%)+\text{Ar}$ 환원분위기, 800°C 에서 30 분에서 120 분까지 시간을 달리하여 열처리를 실시하였다. 열처리한 박막의 XRD 분석 결과를 그림 10에 나타내었다. 30 분 및 60 분 열처리한 박막에서 거의 완전한 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 단일상이 형성됨을 확인할 수 있었으며 열처리 시간이 30 분에서 60 분으로 증가하면서 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 회절 피크가 약간 감소하는 것으로 관찰되었다. 열처리시간을 120분으로 늘리면 일부 $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Mo})\text{O}_4$ 상이 형성됨을 보였다. 비록 수소분위기에서의 열처리이지만 열처리 시간이 길어지면 다시

Sr (Fe,Mo)O₄ 상이 나타남을 알 수 있었다.

H₂ (5%)+Ar 환원분위기에서 열처리하여 결정화시킨 Sr₂FeMoO₆ 박막의 전기전도특성을 조사하기 위하여 상온 비저항을 측정하여 그림 11에 나타내었다. 거의 완전한 Sr₂FeMoO₆ 단일상을 나타낸 30 분 및 60 분 열처리 박막의 상온 비저항이 낮게 측정이 되었으며 30분 열처리한 Sr₂FeMoO₆ 박막에서 $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 상온 비저항값을 얻을 수 있었다. 스퍼터 증착중 산소를 최대한 억제한 조건으로 박막을 증착하고 수소분위기 열처리를 통하여 우수한 전기전도도를 지니는 Sr₂FeMoO₆ 박막을 제조할 수 있었다.

4. 결 론

RF 스퍼터 증착과 결정화 열처리를 통하여 Sr₂FeMoO₆ 박막 제조를 시도하였으며 스퍼터 증착 조건 및 열처리 조건 변화에 따른 Sr₂FeMoO₆ 상형성 거동과 전기전도 특성을 조사하였다. 산소가스를 포함한 스퍼터 증착 또는 산소분위기 열처리에 의해서는 Sr₂FeMoO₆보다 산소분위기에서 안정한 상인 Sr (Fe,Mo)O₄ 상이 형성되었다. 따라서 스퍼터 증착시나 열처리시 Sr₂FeMoO₆ 상 박막을 얻기 위해서는 최대한 산소를 억제한 공정이 필요함을 알 수 있었다. 본 연구에서 최대한 산소를 배제하는 스퍼터 조건인 Ar만의 스퍼터 가스 사용 및 작업 압력 0.6 mTorr 조건과 RTP 진공 분위기 (1.0×10^{-3} Torr) 열처리를 적용하여 Sr₂FeMoO₆ 상을 얻을 수 있었다. 그러나 일부 Sr (Fe,Mo)O₄ 상이 여전히 혼재되어 RTP 진공 열처리 대신 H₂ (5%)+Ar 열처리를 적용하였으며 H₂ (5%)+Ar 분위기, 800°C, 30 분 열처리를 통하여 거의 완전한 Sr₂FeMoO₆ 단일상 박막을 얻을 수 있었다. 또한 이 박막의 비저항이 $1.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로써 우수한 전기전도 특성을 나타내었다. 본 연구를 통하여 RF 스퍼터법과 수소분위기 열처리를 통하여 우수한

특성의 Sr₂FeMoO₆ 박막을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. P. D. Araujo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5281 (1994).
- [2] J. J. Lee, C. L. Thio, and S. B. Desu, *J. Appl. Phys.* **78**, 5073 (1995).
- [3] D. J. Taylor, J. Geerse, and P. K. Larsen, *Thin Solid Films* **263**, 221 (1995).
- [4] D. P. Vijay and S. B. Desu, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2640 (1993).
- [5] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1522 (1994).
- [6] M.-S. Chen, J.-M. Wu, and T.-B. Wu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 4870 (1995).
- [7] 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).
- [8] D. Serrate, J. M. De Teresa, and M. R. Ibarra, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 023201 (2007).
- [9] T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, and K. I. Kobayashi, M. Kawasaki and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2215 (1999).
- [10] H. Asano, S. B. Orale, J. Garrison, A. Orozoco, Y. H. Li, E. Li, V. Smolyaninova, C. Galley, M. Downes, M. Rajeswari, R. Ramesh, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3696 (1999).
- [11] T. Nakamura, K. Kuniyoshi, and Y. Hirose, *Mat. Res. Bull.* **16**, 321 (1981).