

## RF 스퍼터법을 사용한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 박막 제조 및 미세구조와 전기전도 특성

### Preparation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ Thin Films by RF Magnetron Sputtering and Their Microstructure and Electrical Conduction Properties

박창순<sup>1</sup>, 선호정<sup>1,a</sup>

(Chang-Sun Park<sup>1</sup> and Ho-Jung Sun<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

We fabricated  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films using radio frequency (RF) magnetron sputtering. They were grown on sapphire substrates with various deposition conditions. After the growth of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films, they were annealed at various temperatures to be crystallized. We successfully fabricated single phase  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films with high electrical conductivity. The room temperature resistivity was  $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ . It can be considered that  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films are one of the feasible candidates for electrodes for integrated device applications.

**Key Words :**  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ , Thin film, RF magnetron sputtering, Electrode

#### 1. 서 론

지능형로봇산업이나 대형구조물의 구조안정성 진단 네트워크 구축과 같은 미래 산업들의 수요가 증가함에 따라 고감도센서 개발의 필요성이 커지고 있다. 고감도센서의 소형화와 다기능화에 요구되는 특성들을 충족시키기 위해서는 고감도센서소자의 집적화가 필요한데, 기존소자들에 적용되던 벌크형태의 강유전, 압전재료 등 기능성 재료들의 박막화가 필수적이며 박막화된 재료들의 다층적층을 통해 소자를 소형화시켜야 한다.

현재 가장 널리 사용되고 있는 기능성 소재는 페로브스카이트 (perovskite) 구조를 지니는  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 화합물이며 PZT를 박막화한 소자는 Pt와 같은 귀금속을 전극으로 적용하여 캐패시터(capacitor) 형태로 제작된다[1]. 귀금속류 박막을 전극으로 적용한 캐패시터들은 집적화를 위

해 다층적층이 불가피한데, 후속 열공정 중 용점이 낮은 금속전극에 열변형이 발생하여 누설전류 증가 등 기능성박막의 특성이 열화되는 것으로 알려져 있다[2]. 또한 PZT의 경우 금속전극으로의 산소확산에 의하여 계면부근의 PZT에 산소결핍이 유발되어 분극피로(polarization fatigue)의 문제점이 발생한다[3-5]. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 용점이 높아 열변형에 대한 내성이 크며, 기능성박막과 동일한 페로브스카이트 구조를 지니 구조적, 화학적 호환성이 우수한 전도성 산화물전극의 적용을 고려할 필요가 있다[6,7].

페로브스카이트 구조를 지니는 전도성 산화물 중  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ 는 자기장 인가시 저항이 급격하게 감소하는 초거대자기저항 (CMR, colossal magnetoresistance) 특성을 가지고 있으며 전기전도 특성은 전자의 이중교환(double exchange) 작용에 의해서 나타난다고 보고되고 있다[8-10].  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ 에서 3가 이온인  $\text{La}^{3+}$  대신에 2가 이온  $\text{Sr}^{2+}$ 이 치환되었을 때 치환양에 따라 Mn 이온이  $\text{Mn}^{3+}$ 에서  $\text{Mn}^{4+}$ 으로 바뀌게 된다. 이때  $\text{Mn}^{3+}$  이온의 전자배치는  $3d^4(t_{2g}^3 e_g^1)$ 이며  $\text{Mn}^{4+}$  이온의 전자배치는  $3d^3(t_{2g}^3 e_g^0)$ 이다. 따라서  $\text{Mn}^{4+}$  이온의 경우  $e_g$

1. 군산대학교 신소재공학과  
(전북 군산시 미룡동 산68)  
a. Corresponding Author : hjsun@kunsan.ac.kr  
접수일자 : 2010. 1. 25  
1차 심사 : 2010. 3. 8  
심사완료 : 2010. 3. 19

에너지준위에 정공이 존재하게 되어  $Sr^{2+}$  이온 치환에 따라 홀도핑(hole doping) 효과가 일어난다.  $Mn^{3+}$  이온과  $Mn^{4+}$  이온이 혼재됨으로써  $MnO_6$  팔면체 간에  $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$  결합이 생성되며  $Mn^{3+}$  이온의  $e_g$  에너지준위 전자가  $O^{2-}$  이온의 2p 에너지준위로 건너뛰고 동시에  $O^{2-}$  이온의 2p 에너지준위 전자가  $Mn^{4+}$  이온의  $e_g$  에너지준위로 건너뛰게 되는 이중교환작용이 일어나며 이러한 이중교환작용에 의해 급속전기전도 특성이 나타난다.

$(La,Sr)MnO_3$ 는 상온전기전도도가 우수한 것으로 알려져 있어 집적소자의 전극으로 적용이 유망하다[8]. 그러나  $(La,Sr)MnO_3$ 에 대한 연구는 저온에서 전기전도 및 자기적 특성을 포함한 CMR 특성에 대한 연구가 주로 이루어져 왔으며 소자 적용에 관한 연구는 미약하다. 본 연구에서는 집적소자 전극 적용을 위하여 RF 스퍼터법을 사용하여 상온비저항이 낮은  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막소재를 제조하고자 하였으며 증착변수에 따른  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 미세구조 및 상온전기전도 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

RF 스퍼터법을 이용하여  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막을 제작하기 위하여  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  분말 타겟을 제작하였다. 분말 타겟은 통상적으로 사용되는 고상반응법으로 제작하였으며 직경이 3 inch인 구리받침에 프레스를 사용하여 기계적으로 압착한 후 스퍼터 장비에 장착하였다. 타겟과 기판간의 거리는 4 cm로 고정하였다. 스퍼터가스로는 Ar과  $O_2$  혼합가스를 사용하였으며 두 가스의 총 유량은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 10 sccm으로 고정한 채 Ar과  $O_2$ 의 상대적 유량을 조절하였다. 작업압력은 압력조절밸브(throttle valve)를 사용하여 3 mTorr로 고정시켰다. 증착온도는 200°C였으며 증착시간은 90 분에서 2400 분까지 변화시켜 증착을 실시하였다. 증착된 박막을 결정화시키기 위하여 급속가열법(RTP, rapid thermal process)를 이용해  $N_2/O_2$  (25 sccm/25 sccm, 10 Torr) 분위기에서 600°C에서 900°C까지 2 분간 열처리하였다.

급속가열법을 이용하여 열처리한  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 결정도 및 상형성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석(X'pert-pro MRD, PANalytical, Netherlands)을 실시하였으며 glancing angle scan

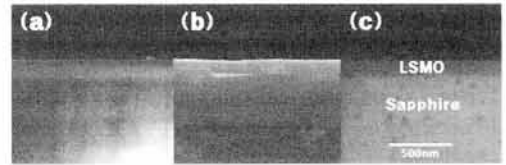


그림 1. 다양한 온도에서 열처리된  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 FE-SEM 단면 사진: (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

Fig. 1. Cross-sectional FE-SEM images of the  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  thin films annealed at various temperatures: (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C.

(3°, 30 mA, 40 kV)법을 이용하여 분석하였다. 결정화된  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 두께와 표면상태 및 결정립크기를 관찰하기 위하여 FE-SEM(field emission-scanning electron microscope, S-4800, Hitachi, Japan)을 이용하여 표면과 단면을 관찰하였다.

전기전도특성을 평가하기 위해 4탐침법을 이용하여  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 면저항을 상온에서 측정하였다. 면저항 값은 동일한 기판상에서 측정위치를 달리하여 5곳 이상 측정하여 평균값으로 산출하였다.  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 면저항 평균값과 FE-SEM을 이용해 측정된  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 두께를 이용하여 상온 비저항을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

증착온도 200°C에서 90 분간  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막을 증착하였다. 증착 이후 RTP를 이용하여 여러 온도에서 열처리하여  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막을 결정화하였다. 각 온도에서 열처리된  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 미세구조변화를 관찰하기 위해 FE-SEM과 XRD 분석을 실시하였다. 그림 1은 RTP에서 800°C, 900°C, 1000°C의 온도로 2 분간 열처리한  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 단면사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막과 사파이어기판간에 상호확산 및 반응 없이 약 130 nm 두께의 균일한 박막이 제작된 것을 확인할 수 있었다.

각 온도에서 열처리된  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  박막의 표면사진은 그림 2에 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 열처리온도 800°C의 박막에서는 결정립 형태를 관찰할 수 없어 비정질 상태라 판단되며 900°C

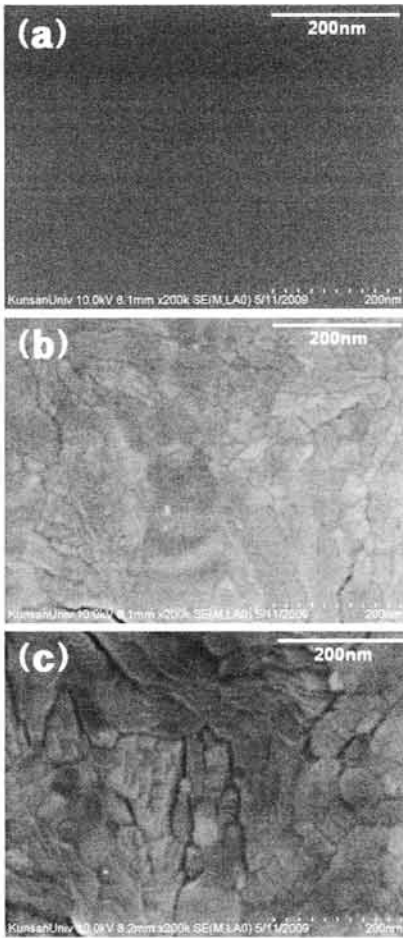


그림 2. 다양한 온도에서 열처리된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 FE-SEM 표면 사진: (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C.

Fig. 2. Plane view FE-SEM images of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films annealed at various temperatures: (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C.

이상의 온도에서 열처리된 박막에서 결정립들이 관찰되었다. 결정립의 형태는 상당히 불균일하였으며 열처리온도 1000°C 박막의 결정립 크기 및 형상은 900°C 열처리 박막과 비교했을 때 큰 차이를 보이지는 않았다.

열처리온도의 변화에 따른 결정화 경향을 확인하기 위해 XRD법의 glancing angle scan ( $3^\circ$ , 30 mA, 40 kV)을 이용하여 분석한 후 박막의 열처리 온도에 따른  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 회절패턴을

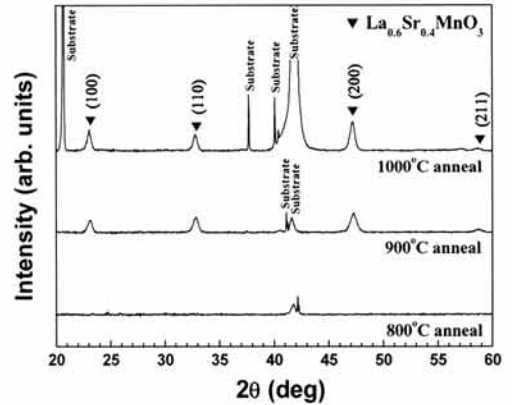


그림 3. 다양한 온도에서 열처리된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 X-선 회절 패턴 (glancing angle scan).

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films annealed at various temperatures (glancing angle scan).

그림 3에 나타내었다. 그림 3의 회절패턴에서 볼 수 있듯이 800°C에서 열처리한 박막의 경우  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  회절피크를 찾을 수 없었으며 900°C와 1000°C에서 열처리한 박막에서  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  회절피크를 확인할 수 있었다. 또한  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  상에 대한 회절피크만 관찰되어  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  단일상의 박막이 제조되었음을 알 수 있었다. 1000°C에서 열처리한 박막의 경우에 회절피크의 강도가 900°C 열처리 박막에 비하여 약간 증가하는 경향을 보여 온도증가에 따른 결정성이 다소 향상되었다고 판단할 수 있었다. 이와 같은 XRD 분석 결과는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 FE-SEM 표면사진 분석결과와 잘 일치하였다.

제조된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 상온비저항을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 앞의 FE-SEM과 XRD 분석 결과에서 결정화가 일어나지 않은 것으로 확인된 800°C에서 열처리한  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 비저항은 약  $3 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 높은 값을 나타내었다. 결정화가 일어난 900°C 열처리 박막의 비저항 값은 약  $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 열처리온도 증가에 따라 비저항이 급격하게 낮아짐을 보였다. 이러한 전기전도도의 향상은  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 결정화에 기인한 것으로 볼 수 있다.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 의 경우 페롭스카이트 구조  $\text{MnO}_6$  팔면체의  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$  결합에서 발생하는 전자의 이중교환작용에 의해서 전기전도도가 나타나기 때문에 결정화는 전기전도도

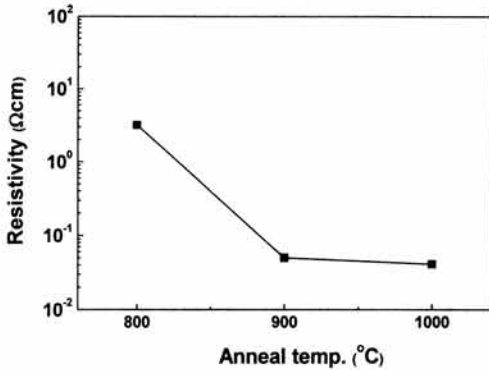


그림 4. 다양한 온도에서 열처리된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 상온비저항.

Fig. 4. Room temperature resistivity of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films annealed at various temperatures.

에 중요한 영향을 미친다. 1000°C로 열처리 온도를 더욱 증가시켰을 때  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 비저항은  $4.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 더욱 감소함을 보였는데 이는 결정성 증가에 따른 것이다.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막을 직접소자의 전극으로 적용하기 위해서는 두께를 증가시킬 필요가 있다. 원리적으로는 박막의 두께변화에 따라 비저항 변화가 발생하지 말아야 하지만 일반적으로 박막의 두께가 어느 임계값 이하로 낮아지면 박막의 미세구조가 열화되어 비저항이 높아지게 된다. 그러나 역으로 박막의 두께를 증가시킬 시 비저항이 낮아지는 효과를 기대할 수 있다.

박막두께를 증가시키기 위해서 증착시간을 20 시간까지 늘려  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막을 증착하였다. 증착 후 RTP를 이용하여 900°C로 열처리한 결과 박막이 들뜨는 박리현상이 발생하였다. 이 같은 박리의 원인은 비정질 상태의  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  증착막이 열처리를 통해 결정화 될 때 나타나는 박막의 수축현상 때문으로 판단된다. 박막의 수축하면 박막 내에 인장응력이 발생하게 되는데 박막이 두꺼울수록 박막과 기판간의 계면에 응력집중이 커져서 쉽게 박리현상이 발생한다. 따라서 두꺼운 박막을 박리없이 형성하기 위해서는 박막의 최종두께에 도달하는 과정에서 응력해소 방안이 필요하다. 다양한 증착시간에 대해 실험한 결과 240 분 증착 시간까지는 박리현상이 발생하지 않았지만 그 이상의 시간에서는 박리가 발생하였다. 240 분 이상 증착하는 경우에는 박리를 방지하기 위해 다단계

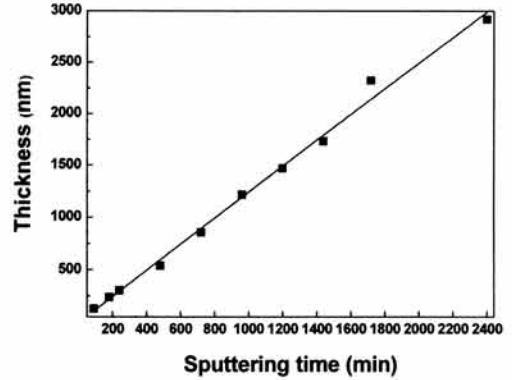


그림 5. 다단계증착법의 총스퍼터시간 변화에 따른  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 두께 변화.

Fig. 5. Variation of the thickness of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films with the total sputtering time of the multiple deposition.

증착법 (240 분 증착 + 900°C 열처리의 반복)을 도입하여 총증착시간을 40 시간(2400 분)까지 확장할 수 있었다. 다단계증착법으로 증착한  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막은 증착시간에 상관없이 모두 박리 없이 균일하게 증착되었으며, FE-SEM으로 관찰한 박막 표면 및 결정립 형상은 그림 2(b)의 90 분 증착막과 유사하였다. 그러나 240 분 이상 증착한 박막의 경우 박막표면에 부분적으로 크랙(crack)이 관찰되었는데 다단계증착법에 의해 완전히 해소되지 않은 응력에 의해서 발생한 것으로 보인다.

다단계증착법에 의한 총증착시간 증가에 따른 박막의 두께 변화를 조사하여 그림 5에 나타내었다. 총증착시간 증가에 따라  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막 두께가 선형적으로 비례하여 증가하는 것을 그림에서 확인할 수 있다. 다단계증착법을 사용하여 일반적인 스퍼터법으로 구현하기 어려운 3 μm 정도의 두꺼운 박막을 성막할 수 있었다.

그림 6은  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 두께 증가에 따른 상온비저항의 변화를 나타낸다. 증착시간 90 분에서 720 분까지는 비저항 값이  $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서  $1.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 점점 낮아지나 증착시간 960 분에서 2400 분까지는 박막의 비저항값이 오히려 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 최저 비저항값은  $1.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고 최고 비저항값은  $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로써 전체적으로 큰 변화를 보이지는 않았지만  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 비저항값은 두께가 증가함에 따라 낮아지다가 다시 높아지는 경향을

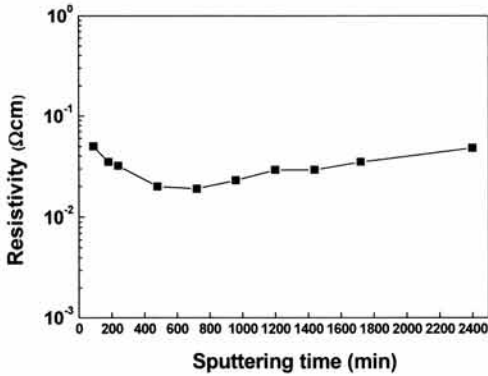


그림 6. 다단계증착법의 총스퍼터시간 변화에 따른  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 상온비저항 변화.  
 Fig. 6. Variation of the room temperature resistivity of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films with the total sputtering time of the multiple deposition.

나타내었다. 낮은 두께의 박막에서 상대적으로 비저항 값이 높은 이유는 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 하나는 결정립 크기의 감소이다. 본 연구에서 각 박막별 결정립크기를 정확히 측정할 수는 없었지만 일반적으로 박막의 두께가 낮아지면 결정립 크기가 감소한다. 따라서 결정립계의 총 면적이 증가함으로 인해 박막의 비저항이 증가한다. 또 하나의 이유는 박막의 표면부분과 박막, 기판간 계면부의 두께가 전체 두께에서 차지하는 두께분율이 증가하기 때문으로 생각된다. 표면과 계면부분에는 전기전도도에 악영향을 끼치는 결정결함들이 존재할 가능성이 많다. 박막이 두꺼울 경우에는 이러한 표면 및 계면부가 전체 두께에서 차지하는 분율이 작아서 전기전도도에 별다른 영향을 끼치지 못하지만, 박막이 상당히 얇아져 어느 임계값 이하로 내려가면 표면과 계면부를 통한 전기전도가 상당히 큰 영향을 미치게 되어 전체박막두께를 통해 나타나는 비저항은 상승하게 된다. 박막의 두께가 증가하면서 비저항이 감소하다가 일정 총증착시간 이상에서 비저항값이 다시 높아지는 이유는 다단계증착법 자체의 특성에 기인한 것으로 생각된다. 다단계증착법을 통해 성막된 각층이 같은 물질이더라도 각층 사이에는 계면이 존재할 것인데 이 계면 수가 많아지면서 비저항이 상승하는 경향을 보인 것으로 생각된다.

RF 스퍼터 시 공정가스로 사용하는 Ar과  $\text{O}_2$  가스의 상대적 유입량 변화는 박막의 증착속도 및

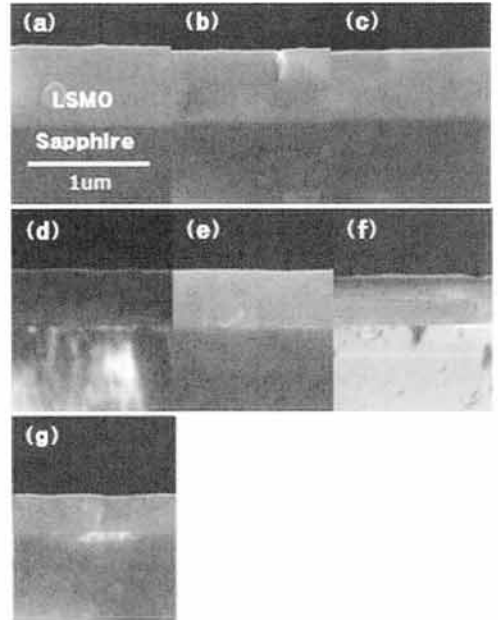


그림 7. RF 스퍼터 증착 시 다양한  $\text{O}_2/\text{Ar}$  가스 양 [ $\text{O}_2/\text{Ar} = x \text{ sccm}/(10-x) \text{ sccm}$ ] 변화에 따른  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 FE-SEM 단면 사진: x = (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 8, (g) 9.  
 Fig. 7. Cross-sectional FE-SEM images of the  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  thin films deposited by RF sputtering with the various  $\text{O}_2/\text{Ar}$  gas flow rate [ $\text{O}_2/\text{Ar} = x \text{ sccm}/(10-x) \text{ sccm}$ ]: x = (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 8, and (g) 9.

미세구조에 상당한 영향을 줄 수 있기 때문에 중요한 공정요소 중 하나이다. Ar과  $\text{O}_2$  가스의 상대적 유입량 변화에 따른  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 비저항 특성을 조사하기 위해  $\text{O}_2/\text{Ar}$  가스 양을 [ $x \text{ sccm} / (10-x) \text{ sccm}$ , x = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9] 조절하여 총 480분 (240 분 증착 + 900°C 열처리 2회) 증착하였다. 2단계 열처리를 통하여 결정화된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  박막의 단면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하고 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이  $\text{O}_2$  가스 양이 증가할수록 박막의 두께가 얇아지며 다단계증착에 따른 박막 사이의 경계가 관찰되기도 한다[그림 7(f)]. 이처럼 박막의 두께가 얇아지는 이유는 증가한  $\text{O}_2$  가스로 인해 스퍼터 가스인 Ar 양이 줄어 증착속도가 감소하기

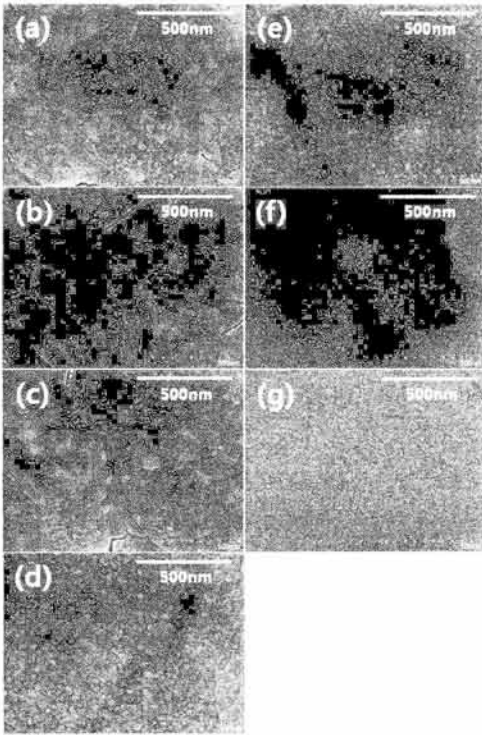


그림 8. RF 스퍼터 증착 시 다양한 O<sub>2</sub>/Ar 가스 양 [O<sub>2</sub>/Ar = x sccm/(10-x) sccm] 변화에 따른 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막의 FE-SEM 표면 사진: x= (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 8, (g) 9.

Fig. 8. Plane view FE-SEM images of the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> thin films deposited by RF sputtering with the various O<sub>2</sub>/Ar gas flow rate [O<sub>2</sub>/Ar = x sccm/(10-x) sccm] : x= (a) 3, (b) 4, (c) 5, (d) 6, (e) 7, (f) 8, and (g) 9.

때문이다. 그림 8은 FE-SEM으로 분석한 박막의 표면 사진이다. O<sub>2</sub> 가스 양 증가에 따른 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막의 결정립 크기와 형상을 살펴 보면, 그림 8(a)-8(c)와 같이 O<sub>2</sub>가스 양 3-5 sccm까지는 불균일한 결정립을 지닌 채 별다른 변화를 보이지 않았지만 O<sub>2</sub> 가스 양 6 sccm부터 결정립 크기가 급격하게 작아지며 모양이 균일해짐을 확인할 수 있다. O<sub>2</sub> 가스 양이 증가함에 따라 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막의 결정립 크기가 작아지며 균일해지는 이유는 열처리 전의 비정질 박막이 열처리를 통하여 결정화되어 가는 과정에서 O<sub>2</sub> 가스

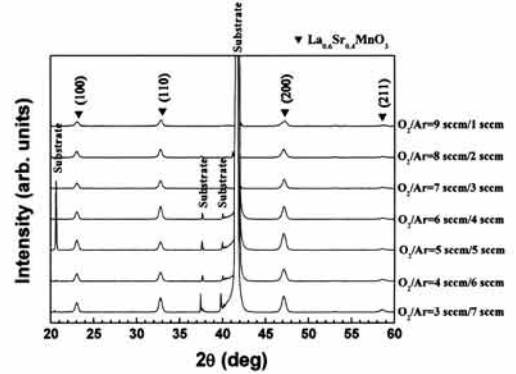


그림 9. RF 스퍼터 증착 시 다양한 O<sub>2</sub>/Ar 가스 양 변화에 따른 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막의 X-선 회절 패턴 (glancing angle scan).

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> thin films deposited by RF sputtering with the various O<sub>2</sub>/Ar gas flow rate (glancing angle scan).

유입량이 많은 조건으로 증착된 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>의 경우 핵생성이 촉진되기 때문으로 생각되는데, 자세한 원인을 밝히기 위해서는 추가적인 연구가 필요하다. O<sub>2</sub> 가스 유입량을 6 sccm 이상으로 증가시켰을 시 특징적인 현상은 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막에서 크랙들이 사라졌다는 것이다. 정확한 원인을 밝히기 위해서는 추가적인 연구가 필요하나, O<sub>2</sub> 가스 양이 증가하면 증착된 박막에서 인장응력이 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

그림 9는 O<sub>2</sub>가스 양을 변화시키면서 증착한 박막의 XRD 회절패턴이다. FE-SEM 분석 사진에서 관찰되는 결정립형상으로부터 유추할 수 있었던 바와 같이 모든 O<sub>2</sub> 가스 조건의 박막에서 결정화가 이루어졌으며, 결정립형상이 상이한 박막이 있음에도 불구하고 모두 동일한 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 단일 상 회절패턴을 나타내었다. O<sub>2</sub> 가스 양이 큰 조건의 박막의 경우 회절피크 강도가 약간 감소하였는데 이는 박막두께의 감소에 기인한 것으로 볼 수 있다.

O<sub>2</sub> 가스 양 변화에 따른 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막의 상온비저항 변화를 그림 10에 나타내었다. 그림과 같이 비저항은 10<sup>-2</sup> Ω·cm 영역 내에서 소폭 감소하여 6 sccm 조건에서 최소값을 보인 후 7 sccm 조건 이상에서는 상당히 증가하였다. 정량적으로 평가할 수는 없었지만 비저항 값이 소폭 감소하는 이유는 증가한 O<sub>2</sub> 가스 양으로 인하여

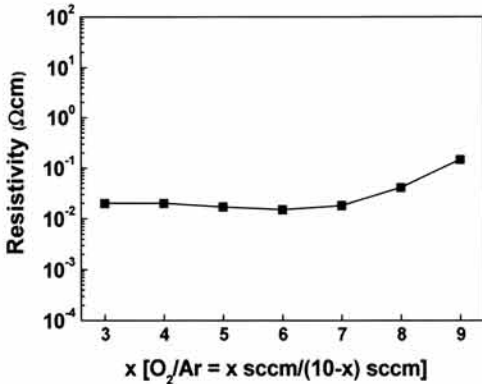


그림 10. RF 스퍼터 증착 시 다양한 O<sub>2</sub>/Ar 가스 양 [O<sub>2</sub>/Ar = x sccm/(10-x) sccm] 변화에 따른 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막의 상온비저항 변화.

Fig. 10. Variation of the room temperature resistivity of the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> thin films deposited by RF sputtering with the various O<sub>2</sub>/Ar gas flow rate [O<sub>2</sub>/Ar = x sccm/(10-x) sccm].

La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막의 표면에 크랙이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 O<sub>2</sub> 가스 양 7 sccm 이상에서 비저항이 증가하는 이유는 그림 8(e)-8(f)에서 볼 수 있는 바와 같이 급격한 결정립 크기의 감소에 기인한 것으로 생각된다. O<sub>2</sub> 가스 양을 6 sccm으로 증가시켜 표면에 크랙없이 1.5×10<sup>-2</sup> Ω·cm의 최소 비저항을 지니는 우수한 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub> MnO<sub>3</sub> 박막을 제조할 수 있었다.

#### 4. 결론

RF 스퍼터법을 이용하여 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막을 사파이어 기판 상에 제조하였으며 열처리온도, 증착시간, O<sub>2</sub> 공정가스 유입량의 공정변수에 따른 박막의 미세구조 및 상온전기전도 특성을 평가하였다. 증착된 박막을 결정화시키기 위해서는 후속열처리가 필요하였는데, 열처리온도 900℃ 이상에서 결정화가 이루어졌으며 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 단일상을 얻을 수 있었다. 박막의 두께를 증가시켜 향상된 전기전도특성을 얻기 위하여 증착시간을 20 시간으로 늘려 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막을 증착하였을 때 박리현상이 발생하였다. 다단계증착법을 적용하여 박막

의 인장응력을 감소시키며 성막하였을 시 박리가 억제되어 약 3 μm 두께까지 성막이 가능하였으나 240 분 이상 증착한 박막에서는 박막 표면에 부분적인 크랙 발생을 피할 수 없었다. 스퍼터공정 시 Ar gas와 함께 주입되는 O<sub>2</sub> 가스 양을 변화시키면서 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막을 증착하여 미세구조와 상온전기전도도를 측정한 결과 O<sub>2</sub> 가스를 3 sccm에서 6 sccm으로 증가시켰을 때 크랙없이 균일한 결정립을 지니며 상온비저항이 1.5×10<sup>-2</sup> Ω·cm로 최소화된 우수한 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub> 박막을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications", J. Appl. Phys., Vol. 100, p. 051606, 2006.
- [2] S. Y. Kweon, S. J. Yeom, H. J. Sun, N. K. Kim, Y. S. Yu, and S. K. Lee, "Intrinsic stress dependence of Pt hillock formation and its related electrical properties of SBT capacitor", Integrated Ferroelectrics, Vol. 25, p. 299, 1999.
- [3] T. Mihara, H. Watanabe, and C. A. Araujo, "Characteristic change due to polarization fatigue of sol-gel ferroelectric Pb(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub> thin-film capacitors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5281, 1994.
- [4] J. J. Lee, C. L. Thio, and S. B. Desu, "Electrode contacts on ferroelectric Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> and SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films and their influence on fatigue properties", J. Appl. Phys., Vol. 78, p. 5073, 1995.
- [5] R. Ramesh, S. Aggarwal, and O. Auciello,

- "Science and technology of ferroelectric films and hetrostructure for non-volatile ferroelectric memories", Mater. Sci. Eng.: R: Reports, Vol. 32, p. 191, 2001.
- [6] M.-S. Chen, J.-M. Wu, and T.-B. Wu, "Effects of (100)-textured  $\text{LaNiO}_3$  electrode on crystallization and properties of sol-gel-derived  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, p. 4870, 1995.
- [7] T. Morimoto, O. Hidaka, K. Yamakawa, O. Arisumi, H. Kanaya, T. Iwamoto, Y. Kumura, I. Kunishima, and S.-i. Tanaka, "Ferroelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  capacitor with thin  $\text{SrRuO}_3$  films within both electrodes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, p. 2110, 2000.
- [8] Y. Tokura and Y. Tomioka, "Colossal magnetoresistive manganites", J. Magn. Mater., Vol. 200, p. 1, 1999.
- [9] M. B. Salamon and M. Jaime, "The physics of manganites: Structure and transport", Rev. Mod. Phys., Vol. 73, p. 583, 2001.
- [10] P. K. Siwach, H. K. Singh, and O. N. Srivastava, "Low field magnetotransport in manganites", J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 20, p. 273201, 2008.