

Pulsed Laser Deposition에 의해 SrRuO₃/SrTiO₃ 기판위에 여러 가지 증착온도에서 증착된 Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ 박막의 특성

Characterization of Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ Thin Films Deposited at Various Temperatures on SrRuO₃/SrTiO₃ Substrates by Pulsed Laser Deposition

이우성¹, 정관호¹, 김도훈¹, 김시원¹, 김형준¹, 박종령¹, 송영필¹, 윤희근¹, 이세민¹, 최인혁¹, 윤순길^{1,a}
(Woo-Sung. Lee¹, Gwan-Ho. Jung¹, Do-Hun. Kim¹, Si-Won. Kim¹, Hyeong-Jun. Kim¹,
Jong-Ryong. Park¹, Young-Pil. Song¹, Hui-Kun. Yoon¹, Sae-Min. Lee¹, In-Hyuk-Choi¹, and Soon-Gil. Yoon^{1,a})

Abstract

Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃/SrRuO₃ heteroepitaxial thin films were deposited at various temperatures on single crystal SrTiO₃ substrates by pulsed laser deposition and characterized for the microstructural and ferroelectric properties. The SrTiO₃ substrates etched by buffered oxide etch (pH≈5.8) solution for 20 s followed by the thermal annealing at 1000 °C for 1 h showed the terrace ledges with a 0.4 nm height. The SrRuO₃ bottom electrodes with a thickness of 52 nm grown on SrTiO₃ single crystal also exhibit a terrace ledge similar to that of SrTiO₃. The PZT thin films were grown with an epitaxial relationship and showed typical P-E hysteresis loops shown at the epitaxial films. The 56 nm thick-PZT films deposited at 650 °C exhibit a remanent polarization (P_r) of 80 μC/cm² and a coercive field (E_c) of 160 kV/cm.

Key Words : Pulsed laser deposition, Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), AFM, XRD, P-E loops

1. 서론

20세기 전자산업을 주도했던 마이크로 기술은 21세기에는 나노기술이 그 역할을 떠맡고 있다. 정보저장장치의 대표 격인 HDD는 비약적인 기록밀도 증가에 힘입어 PC 에서 대용량 고속화가 필요한 서버용 저장장치로의 활용이 요구되고 있다. 이러한 추세 속에 향후 10년 내 nm 크기의 비트에 정보를 반복적으로 기록재생이 가능한 1 Tb급의

정보저장 장치에 대한 수요가 급격히 증가할 것으로 보인다. 특히 주목할 점은 최근에 AV 정보가 전 분야 및 초소형 휴대형 정보저장장치 분야로 정보저장 장치의 응용범위가 확대되고 있다는 점이다. 이러한 흐름은 차세대 정보저장 장치가 갖추어야 할 조건으로 기록밀도 향상은 물론이고 휴대용 정보저장장치 응용에 적합한 소형화, 경량화, 저전력화를 동시에 구현할 수 있는 기술을 필요로 하게 되었다. 이처럼 소형화, 경량화, 저전력화가 진행됨에 따라 강유전체를 이용한 FRAM 소자가 고속, 저소비전력, 높은 재기입 횟수 특성 및 비휘발성 특성에 의해 '꿈의 반도체 메모리 소자'로 인식되었다.

강유전체는 외부 전계가 가해지지 않은 상태에서 분극 또는 비대칭적인 전하분포를 가지는 결정

1. 충남대학교 신소재공학부
(대전시 유성구 궁동 220)

a. Corresponding author : sgyoon@cnu.ac.kr

접수일자 : 2005. 3. 28

1차 심사 : 2005. 5. 2

심사완료 : 2005. 7. 20

구조를 갖는다. 충분한 정도의 외부 전계를 가하면 이 분극의 방향을 변화시킬 수 있으며, 이것은 강유전체를 기억소자에 이용할 수 있는 기초가 된다. 현재 사용되고 있는 EEPROM 이나 flash EEPROM 에 대한 강유전체 기억소자(FerRAM)의 장점은 저전압 동작과, 빠른 저장속도(=100 nsec), 그리고 직접적인 겹쳐 쓰기가 가능하다는 것이다.

초고집적화 하기에 유용한 강유전체의 대표적인 물질로는 perovskite 구조를 가진 PZT를 들 수 있다. PZT는 우수한 전기분극성(신호 전하량)과 높은 Curie 온도, 낮은 커패시터 제조온도, 우수한 압전특성 등으로 각종 정밀 센서, 마이크로 액츄에이터, 초음파 영상탐지기, 주파수 필터 등에 활용되어 전자 세라믹스 중에서 가장 높은 응용성을 가지는 우수한 신소재로 알려져 왔다. 이에 따라 PZT는 FRAM 커패시터 박막의 가장 중요한 후보로서 전세계 반도체 메모리 메이커들로부터 집중적으로 연구되어 왔으나 fatigue, imprint, retention, aging 등과 같은 열화특성에 의한 문제점이 크게 대두되고 있다. 따라서 이런 특성을 개선시키기 위하여 새로운 전극구조/물질 개발에 의한 전극특성 및 계면특성을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1,2].

따라서 본 실험에서는 하부전극으로 SrRuO₃(SRO)을 SrTiO₃(STO) 기판위에 증착한 후 PZT 박막을 증착하였다. 이는 SRO의 경우 PZT와의 격자불일치가 {100} 표면에서 아주 작기 때문에 우수한 epitaxial ferroelectric heterostructure를 성장하도록 하여 fatigue를 줄일 수 있기 때문이다[3]. 또한 균일한 표면을 갖는 STO가 기판으로 사용되었을 때, 거칠기가 작은 SRO하부전극이 성공적으로 얻어지고, 포화된 P-E hysteresis loop을 갖는 PZT박막이 성공적으로 얻어지기 때문에 STO 기판을 활용하였다[4]. 그리고 본 실험에서는 증착속도가 빠르며 고진공에서의 증착이 가능하고 target의 조성을 그대로 박막에 일치시킬 수 있는 장점을 갖는 PLD방법으로 PZT 박막을 제조하였다. 본 연구에서는 PZT 박막의 증착온도를 변화시켰을 때, SRO/STO 위에 성장한 PZT 박막의 물리적, 그리고 전기적인 특성을 XRD, AFM, RT-66A 등을 사용해 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 타겟의 준비

PZT target은 Pb의 휘발성을 고려하여 Pb 10 wt%를 과잉 첨가하여 산화물 혼합법을 이용하여

제조하였다. 이때 이 산화물들(PbO, TiO₂, ZrO₂)을 powder 상태에서 μm 단위로 분쇄시키기 위해 24시간 동안 ball mill 과정을 거쳤다. 제조시 하소는 800 °C에서 5시간 동안 이루어졌고, 소결은 1100 °C에서 5시간 동안 이루어졌다.

2.2 SRO 와 PZT 박막의 증착

하부 전극 SRO 증착을 위한 STO기판 준비는 기판의 스텝과 테라스 구조를 만들기 위해서 DI water로 기판을 세척한 후, buffered oxide etch (BOE) (pH \approx 5.8)에 20 s 동안 에칭하고, 1000 °C에서 1시간 동안 열처리했다. STO기판 위에 SRO, PZT의 증착 조건은 동일하며, Table 1에 나타내었다.

표 1. SRO 와 PZT 박막의 증착 조건.

Table 1. Deposition conditions of SRO and PZT thin films by PLD.

	SRO	PZT
Substrate	SrTiO ₃	SrRuO ₃ /SrTiO ₃
Energy Density	1.5J/cm ²	1.5J/cm ²
Depo. temp.	750°C	550~700°C
Repetition Rate	10Hz	10Hz
Depo. pressure	100mTorr	100mTorr
T-S distance	8cm	8cm

그림 1은 본 실험에 사용한 PLD 시스템의 구조를 나타내었다.

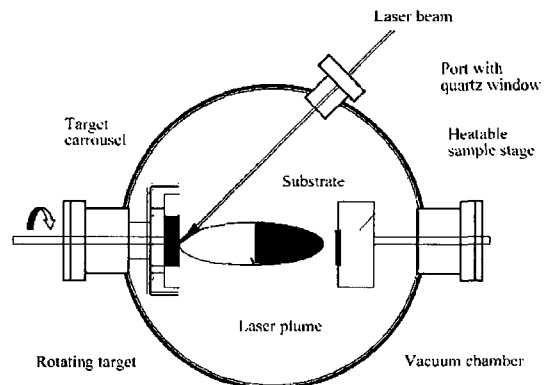


그림 1. PLD 장치의 구조.

Fig. 1. A schematic diagram of PLD apparatus.

레이저빔은 렌즈를 통해 타겟에 집중되며, 이때 기판온도에 따라 증착되어진 PZT의 특성을 보기 위해서, 기판 온도를 550 °C, 600 °C, 650 °C, 700 °C로 각각 가열 증착하였다. 증착압력은 진공에서 Pb의 휘발 억제와 화학 양론적 조성을 유지하기 위해서 증착동안 산소압을 100 mTorr 로 유지하였다. 타겟 표면의 균일한 탈착을 위하여 타겟을 회전시켰고, 적절한 증착을 위하여 기판과의 거리는 8 cm 였다. SRO 를 52 nm 두께를 갖도록 증착했으며, PZT 를 그 위에 56 nm 두께로 증착하였다. 증착된 PZT 박막은 XRD 측정을 통하여 구조적 특성을 분석하였고, AFM 을 이용하여 박막의 표면 거칠기를 관찰하였다. PZT 박막과 SrRuO₃ 하부전극과의 계면특성은 SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy) 에 의해서 분석되었다. PZT 박막의 히스테리시스 특성 변화는 RT66A를 이용하여 측정하였다. 박막의 I-V curve(Leakage Current)는 Keithley 617 programmable electrometer 를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

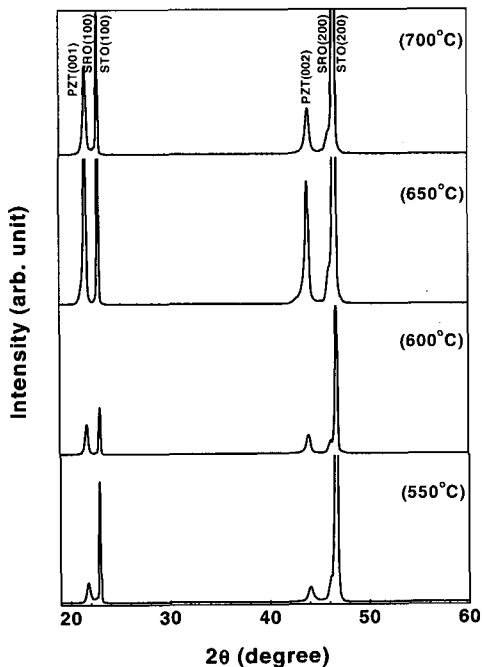


그림 2. 증착 온도에 따른 PZT 박막의 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD patterns of 56 nm thick-PZT thin films grown at various temperatures.

증착 온도에 따른 PZT 박막의 결정화 정도는 그림 2 에 나타난 XRD 결과로 부터 알 수 있다. 증착온도가 증가함에 따라 PZT (001)의 peak intensity 가 증가함을 보이며 다시 700 °C에서 증착한 박막은 다시 감소함을 보인다. 650 °C 에서 증착한 박막이 가장 결정화가 잘 형성되었음을 보여준다. 700 °C 와 같이 높은 증착온도에서는 PZT 의 Pb 와 하부전극인 SrRuO₃ 가 반응하여 계면에 second phase 가 형성되어 이들이 PZT 의 결정성에 영향을 미칠것으로 판단된다. 이에 대한 영향은 더 많은 연구가 필요하다.

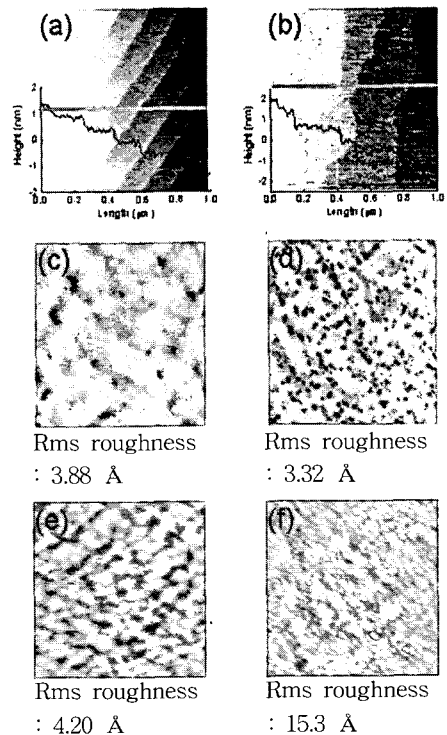


그림 3. STO 및 SRO, 그리고 증착온도에 따른 PZT 박막의 AFM 표면형상. (a) 에칭 후의 STO 표면, (b) SRO/STO의 표면, (c) 700 °C에서 증착한 PZT의 표면, (d) 650 °C에서 증착한 PZT의 표면, (e) 600 °C에서 증착한 PZT의 표면, (f) 550 °C에서 증착한 PZT의 표면.

Fig. 3. AFM images of STO, SRO, and PZT films grown at various temperatures. (a) the etched STO image, (b) an image of SRO deposited on STO, images of PZT films deposited at (c) 700 °C, (d) 650 °C, (e) 600 °C, and (f) 550 °C.

에칭된 STO 기판, SRO 박막 및 각온도에 따라 증착된 PZT 박막의 표면형상은 그림 3의 AFM image에서 구체적으로 관찰된다. 그림 3의 (a) 로 부터 에칭된 STO 기판은 약 0.4 nm 의 단차를 갖는 테라스가 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 이 위에 증착된 약 52 nm 두께의 SRO 도 마찬가지로 0.4 nm 의 단차를 갖는 테라스구조를 보여주고 있다. SRO/STO 위에 증착온도를 달리하여 증착된 PZT 박막의 거칠기는 약 0.3~0.4 nm 를 보이나 550 °C 에서 증착한 박막은 거칠기가 약 1 nm 이상이 된다. 이는 증착온도가 낮음에 따라 치밀한 구조를 갖지 못하는 연유에서 비롯된다.

그림 4 에는 SrRuO₃ 위에 650 °C에서 증착된 PZT 박막의 계면상태를 보여주는 SIMS 의 depth-profile 이다. SrRuO₃ 하부전극내로 PZT 의 Pb 가 확산되었음을 보여준다. SrRuO₃ 내로 Pb 의 확산은 PZT 박막내의 Pb 농도의 감소를 초래하여 이들이 PZT 박막의 전기적특성에 영향을 미칠것으로 판단된다.

그림 5 에는 증착온도에 따라 증착된 PZT 박막의 P-E hysteresis loops 을 보여준다. 증착온도가

증가함에 따라 결정성이 증가하며 따라서 Pr 값도 증가함을 알 수 있다. 그러나 700 °C 에서 증착된 박막은 다시 감소함을 보여준다. XRD patterns에서 보여주듯이 650 °C 에서 증착된 박막이 가장 결정성이 증가하여 이들은 가장 높은 Pr 값을 보여준다.

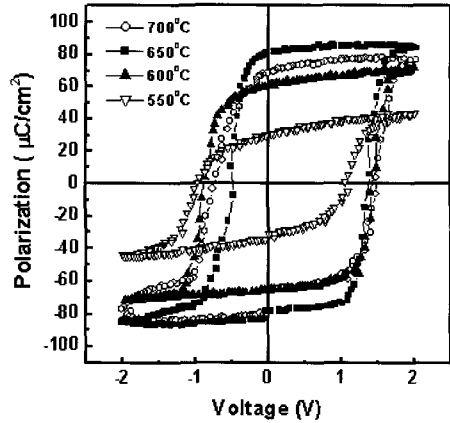


그림 5. PZT 박막의 증착온도 변화에 따른 P-V Curve.

Fig. 5. P-V hysteresis loops of the PZT films deposited at various temperatures.

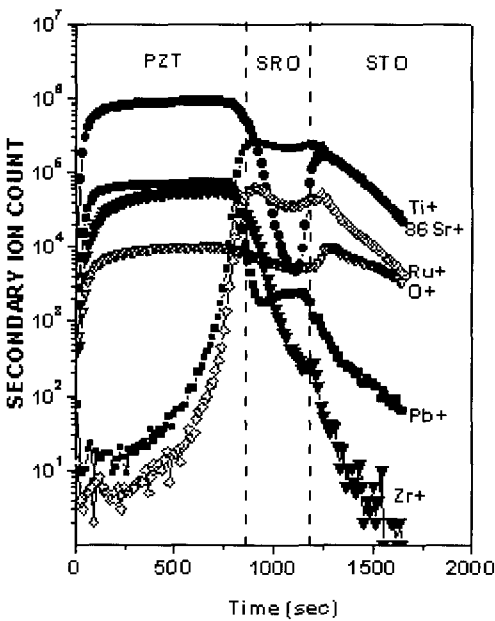


그림 4. 650 °C에서 증착된 PZT(56 nm)박막의 SIMS depth-profile.

Fig. 4. SIMS depth-profile of PZT(56 nm) thin films deposited at 650 °C.

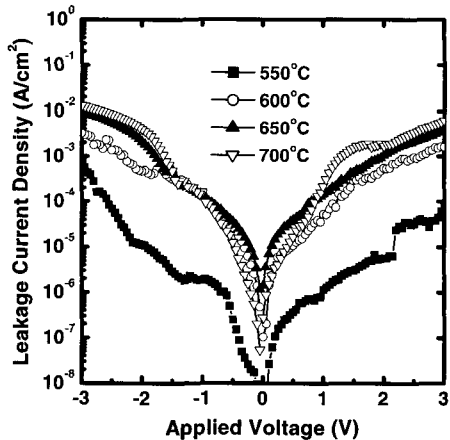


그림 6. 증착온도에 따른 PZT 박막의 leakage current 특성.

Fig. 6. The leakage current characteristics of the PZT films deposited at various temperatures.

700 °C 에서 증착된 박막의 P_r 이 다시 감소하는 것은 그림 4의 SIMS 결과에서 보여주듯이 PZT 증착온도가 증가함에 따라 계면반응성이 증가하며 PZT 와 $SrRuO_3$ 계면에서 형성된 이차상이 증착온도가 증가함에 따라 증가하여 PZT 박막의 강유전 특성에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 650 °C 에서 증착된 PZT 박막은 약 $80 \mu C/cm^2$ 의 P_r 과 E_c 는 160 kV/cm 을 나타내었다. 여러 가지 증착온도에서 형성된 PZT 박막은 imprint 특성을 보여주고 있는데 이 결과는 $BaTiO_3/SrRuO_3/SrTiO_3$ 로 형성된 구조에서 발견된 결과와 일치한다[5].

PZT 박막의 증착온도에 따른 leakage current 특성은 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 증착온도에 따른 PZT 박막의 누설전류밀도(leakage current density)는 600 °C 이상에서 증착된 박막들은 유사한 특성을 보이며 특히 550 °C 에서 증착된 박막이 가장 낮은 누설전류 밀도를 보인다. 550 °C 에서 증착된 박막의 누설전류밀도는 약 1 V 에서 $5 \times 10^{-7} A/cm^2$ 을 보이며 600 °C 이상에서 증착된 박막은 약 one order 이상으로 증가함을 보여준다. 이는 박막의 결정화도와도 관련되어지며 PZT 와 하부전극인 $SrRuO_3$ 와의 반응관계도 중요한 역할을 할 것으로 판단된다. 이에 대한 연구는 더 수행되어야 할 것이다.

4. 결 론

PZT/SRO/STO 박막구조에서 증착온도에 따른 PZT 박막의 구조적, 강유전특성을 평가하였다. 예칭된 STO 는 약 4 Å 의 단차를 갖는 테라스구조가 형성되었으며 그위에 증착된 52 nm 두께의 SRO 전극도 같은 단차를 갖는다. 여러 가지 증착온도에서 형성된 PZT 박막은 기판과 epitaxial relationship를 가지며 형성되었고 각형진 P-E hysteresis loop 에서도 확인할 수 있다. 650 °C 에서 증착된 PZT 박막은 P_r 이 $80 \mu C/cm^2$ 과 E_c 는 160 kV/cm 을 나타내었다. 증착온도에 따른 PZT 박막의

강 유전특성은 PZT 와 $SrRuO_3$ 계면반응과도 연결되어지며 이들은 더 많은 연구를 요구한다.

감사의 글

이 논문은 BK 21 사업에 의해서 지원되었음.

참고 문헌

- [1] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, "Preparation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films on electrodes including IrO_2 ", Appl. Phys. Lett., Vol. 65, No. 12, p. 1522, 1994.
- [2] H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon, and O. Auciello, "Influence of platinum interlayers on the electrical properties of $RuO_2/PZT/RuO_2$ capacitor heterostructures", Appl. Phys. Lett., Vol. 66, No. 2, p. 239, 1995.
- [3] C. B. Eom, R. B. Van Dover, J. M. Phillips, D. J. Werder, J. H. Marshall, C. H. Chen, R. J. Cava, and R. M. Fleming, "Fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with $(SrRuO_3)$ isotropic metallic oxide electrodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 63, No. 18, p. 2570, 1993.
- [4] H. Nonomura, H. Fujisawa, M. Shimizu, and H. Niu, "Epitaxial growth and ferroelectric properties of the 20-nm-thick $Pb(Zr,Ti)O_3$ film on $SrTiO_3(100)$ with an atomically flat surface by metalorganic chemical vapor deposition", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, No. 11B, p. 6682, 2002.
- [5] Y. S. Kim, D. H. Kim, J. D. Kim, T. W. Noh, J. H. Kong, Y. D. Park, S. D. Bu, and J. G. Yoon, "Fabrication and thickness dependent properties of ferroelectric heterostructure", J. of Kor. Phys. Soc., Vol. 46, No. 1, p. 55, 2005.