

펄스레이저 증착법으로 제작된 $(\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28})\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ 박막의 레이저 파장 변화에 따른 특성 연구

Effect of Variation of Laser Wavelength on Properties of $(\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28})\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition

한경보, 허창희, 이상렬
(Kyoung Bo Han, Chang Hoi Hur, Sang Yeol Lee)

Abstract

Thin films of phase-pure perovskite $(\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28})\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ (PLT) were deposited in-situ onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition. We have systematically investigated the variation of grain sizes depending on the process condition. Both in-situ annealing and ex-situ annealing treatments have been compared depending on the annealing time. Two-step process to grow $(\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28})\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$ (PLT) films was adopted and verified to be useful to enlarge the grain size of the film and to enhance the leakage current characteristics. The grain sizes of PLT thin films were successfully controlled 260 to 350 nm by changing process parameters. Electrical properties including dielectric constant, ferroelectric characteristics, crystallization and leakage current of PLT thin films were shown to be strongly influenced by grain size. Also PLT thin films on p-type(100) Si substrate will be fabricated by pulsed laser deposition technique using a Nd:YAG laser with different wavelengths of 355, 532 and 1064 nm. Effect of the variation of laser wavelength on dielectric properties will be discussed. Microstructural and electrical properties of the film were investigated by C-V measurement, leakage current measurement and SEM.

Key Words : PLT, grain size, dielectric constant, ferroelectric characteristics, SEM

1. 서론

전자부품 산업, 특히 반도체 분야의 급속한 발전은 소자의 소형화 및 초고집적화를 가져왔다. 이에 따라 박막 제조를 위한 공정기술과 박막 재료의 특성평가에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 현재 단위 셀의 면적을 감소시키기 위한 집적화 공정의 개발뿐만 아니라 높은 유전율, 낮은 누설전류, 높은 파괴전장을 유지할 수 있는 재료에 관한 연구가 이

루어지고 있다. 이러한 재료의 한 축인 강유전체는 외부전계에 따라 반전이 가능한 자발분극을 가지는 고유전 물질이다. 이와 더불어 압전성(piezoelectric) 및 초전성(pyroelectric)도 나타난다. ABO₃의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 산화물계 강유전체 박막은 이런 조건을 만족시키는 물질로서 매우 흥미를 끌고있는 물질이다[1]. 현재까지 SrTiO₃나 (Ba,Sr)TiO₃는 많이 연구되어 오는 물질이다[2-4]. 하지만 이런 물질의 유전상수는 박막의 두께를 줄임에 따라 감소하기 때문에 최근에는 다시 Pb계열의 강유전체 박막에 대한 연구를 진행하는 추세이다[5-7]. Pb계열의 산화물 박막 중에서

연세대학교 전기전자공학과
(서울특별시 서대문구 신촌동 연세대학교,
Fax: 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)

$Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ (PLT(x))는 La의 양에 따라서 그 특성이 변하는 물질이다. La의 양이 증가함에 따라 항전계와 잔류분극이 점차적으로 감소하여 슬립한 이력곡선을 가지며 특히 28 mol%의 La이 치환된 경우 큐리온도가 $-25^{\circ}C$ 이기 때문에 상온에서 상유전성을 가짐으로써 메모리소자로의 응용에 가장 적합하다고 보고되었다[8-10]. PLT 박막을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있는데 그 중에서 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, 약칭 PLD 또는 Laser Ablation)은 실험 장치가 간단하고, 박막의 성장속도가 빠르며, 타겟으로부터 방출되는 입자들의 운동에너지가 200~400 eV로 매우 낮아서 낮은 기판온도에서도 결정화가 가능하고, 다성분계 화합물 타겟의 조성을 증착한 박막에서 원래 조성의 재현이 가능하다는 장점을 가지고 있다[11-12]. 일반적으로 PLT박막의 전기적특성은 그레인 크기에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 많은 연구자들이 그레인의 크기를 증가시키기 위한 노력들을 하고 있다. 본 논문에서는 이러한 그레인 크기를 증가시키기 위해 two-step process[13]와 레이저 파장 변화에 따른 박막의 그레인 크기와 전기적 특성과의 관계를 규명하고자 한다.

2. 실험

본 논문에서는 PLD를 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 PLT박막의 레이저 파장변화에 따른 그레인 크기의 변화와 전기적 특성을 연구하였다. 레이저원으로는 355nm, 532nm, 1064nm의 파장과 3.0 J/cm²의 레이저 에너지 밀도를 가지는 Nd:YAG 펄스레이저(Quantel Brilliant B)를 사용하였다. 레이저의 세기 측정은 Quantel portable power meter (TPM-310B)를 사용하였다. 타겟표면과 레이저빔이 이루는 각도는 45° 였다. 타겟은 증착도중 Pb의 손실을 보상해주기 위하여 PbO를 3 mol% 과량첨가하여 하소와 성형, 소결의 과정을 거친 타겟을 사용하였다. 증착을 위해 초기진공은 3×10^{-5} Torr를 유지하였다. 기판온도는 600°C로 고정하였고 증착하는 동안 산소압은 약 200 mTorr를 유지하였다. 또한 증착전에 750 Torr의 산소압 하에서 동일한 증착온도로 10분간 선열처리하였다. two-step process는 첫 번째 단계에서 동일한 조건에서 열처리를 실시한 후 열처리가 되어진 박막을 다시 증착하는 과정을 행하고 두 번째 단계에서는 증착되어진 박막을 다시 열처리를 행하고 그 위에 증착을 실시하는 과정을 의

미한다. 증착된 박막의 결정구조는 X-ray diffraction(XRD)을 사용하여 분석하였으며 표면 구조는 주사전자현미경(scanning electron microscopy, 약칭 SEM)을 통해 관찰하였다. 또한 HP4280A를 이용하여 1kHz와 100mV에서 유전특성을 조사하기 위해 RT-66A와 HP4145B 측정기를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착된 PLT 박막의 SEM 사진이다. SEM 사진의 scale은 600nm로 측정되었다. PLT 박막의 평균그레인 크기는 350nm과 110nm였다. 532nm의 레이저 파장에서 single-step process로 증착된 박막은 그레인 크기가 작음을 알 수 있고 그에 반해 355nm의 레이저 파장으로 two-step process로 증착된 박막은 그레인 사이즈가 큼을 알 수 있다.

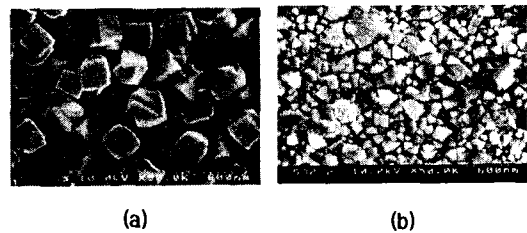


그림 1. 증착된 PLT박막의 SEM 사진. (a) 355nm (b) 532nm.

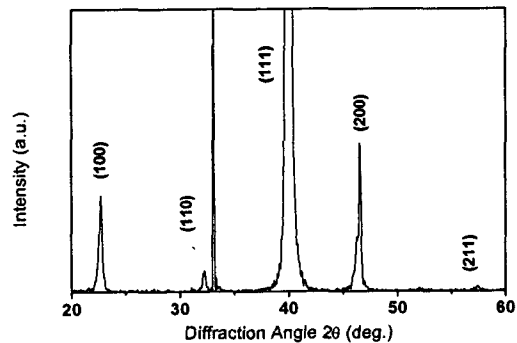


그림 2. 그레인 크기가 350nm인 PLT박막의 XRD 패턴.

그림 2는 two-step 과정으로 제작된 그레인 크기가 350nm인 PLT 박막의 XRD 패턴이다. FWHM은 0.165로서 (111)방향으로 뚜렷이 배향되었음을 알 수 있다. 이는 기판을 600°C까지 온도를 올리는 과정에서 Ti층이 급격하게 Pt층의 위로 확산하여 산소들과

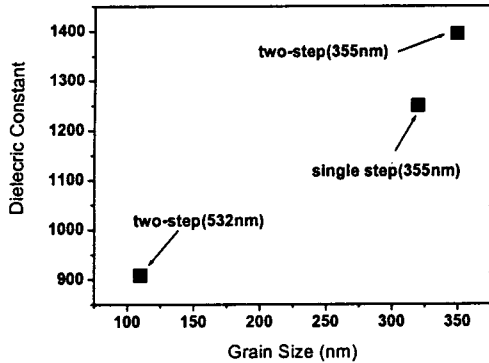


그림 3. 그레인 크기에 따른 PLT박막의 유전상수.

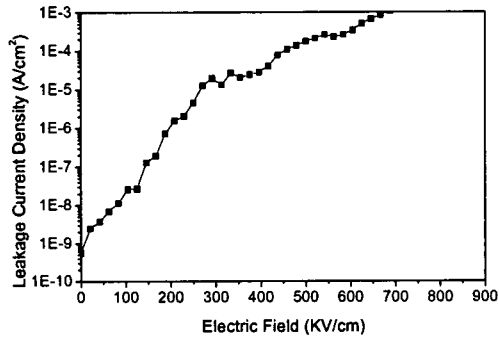


그림 4. 그레인의 크기가 350nm인 PLT박막의 누설전류특성.

결합을 이루어 산화물들을 형성하였기 때문이라고 생각되어진다. 즉 높은 온도에서 확산된 TiO_2 가 seed의 역할을 하여 PLT박막이(111) 방향으로 우선 배향을 할 수 있도록 하였기 때문이라고 생각되어진다. 그림 3은 레이저 파장 변화에 따라 그레인 크기에 따른 PLT 박막의 유전상수의 변화를 도시한 그림이다. 355nm의 레이저 파장에서 two-step 과정으로 증착한 PLT박막의 유전상수는 약 1395임을 관찰에 따른 PLT 박막의 유전상수하였고 레이저 파장이 532nm와 1064nm에서는 각각 908과 203임을 관찰하였다. 레이저 파장이 증가함에 따라 그레인 크기가 감소하여 유전상수가 감소하였다. 박막의 그레인 사이즈에 따른 누설전류를 측정하기 위해 RT-66A를 측정된 결과가 그림 4에 나타나 있다. 그림에서 보듯이 약 $80KV/cm^2$ 이하에서는 약 $1 \times 10^{-7} A/cm^2$ 의 누설전류 특성을 보임을 알 수 있다. 이러한 특성은

그레인 크기가 커짐에 따라 박막의 누설전류 특성 럽이다. 355nm의 레이저 파장에서 two-step 과정으로 증착한 PLT박막의 유전상수는 약 1395임을 관찰에 따른 PLT 박막의 유전상수하였고 레이저 파장이 532nm와 1064nm에서는 각각 908과 203임을 관찰하였다. 레이저 파장이 증가함에 따라 그레인 크기가 감소하여 유전상수가 감소하였다. 박막의 그레인 사이즈에 따른 누설전류를 측정하기 위해 RT-66A를 측정된 결과가 그림 4에 나타나 있다. 그림에서 보듯이 약 $80KV/cm^2$ 이하에서는 약 $1 \times 10^{-7} A/cm^2$ 의 누설전류 특성을 보임을 알 수 있다. 이러한 특성은 그레인 크기가 커짐에 따라 박막의 누설전류 특성 또한 향상되어짐을 알 수 있다. 이러한 결과들을 미루어 볼 때 PLT 박막의 전기적 특성과 유전 특성, 구조적 특성 또한 박막의 그레인 사이즈에 강하게 영향을 받음을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 레이저 에너지 밀도가 $3.0 J/cm^2$, 기판온도 $600^\circ C$ 에서 펄스 레이저 증착법에 의해 $Pb(La,Ti)O_3$ 박막을 제작하였다. 레이저 파장변화에 의한 PLT 박막의 그레인 크기의 변화를 조사하였으며, 이에 따른 PLT박막의 전기적 특성의 변화를 조사하였다. PLD법으로 증착된 PLT 박막은 레이저 파장과 증착조건에 따라 매우 밀접한 관계가 있음을 발견하였다. PLT 박막의 그레인 크기는 열처리의 변화와 two-step process를 이용하여 110nm에서 350nm까지 변화시킬 수 있었으며 유전 상수와 강유전특성 등 PLT 박막의 전기적 특성은 그레인 크기에 강한 영향을 받음을 알 수 있었다. 따라서 이러한 결과들은 메모리 소자 응용을 위한 높은 유전 상수와 낮은 누설전류 특성을 구현하는데 유용하게 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관 (과제관리번호 : 99-024)으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Seung-Suk Lee and Ho-Gi Kim, "Electrical Characterization of PLT Thin Films by LP - MOCVD", Integrated Ferroelectrics, Vol. 11, pp. 137-144, 1995. 4.

- [2] 이성갑, 이영희, “반도체 기억소자용 강유전체 박막의 연구 동향”, 전기학회지, 제 46권 1호, pp. 33-41, 1997.1.
- [3] Tsuyoshi Horikawa, Tetsuro Makita, Takeharu Kuroiwa, and Noboru Mikami, “Dielectric Relaxation of (Ba, Sr)TiO₃ Thin Films”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 1, No. 9B, pp. 5478-5482, 1995.9.
- [4] Cheol Seong Hwang, Soon Oh Park, Chang Seok Kang, Hag Ju Cho, and Ho-Kyu Kang, “Deposition and Electrical Characterization of Very Thin SrTiO₃ Films for Ultra Large Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Application”, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, No. 9B, pp. 5178-5183, 1995.9.
- [5] 박창엽, 이상렬, “레이저 어블레이션에 의한 강유전체 박막의 제작 및 응용”, 전기학회지, 제 46권 4호, pp. 28-33, 1997.4.
- [6] Kazuyoshi Torii, Hiroshi Kawakami, Hiroshi Miki, Keiko Kushida, and Yoshihisa Fujisaki, “Properties of ultra thin lead zirconate tetanate thin films prepared by ozone jet reactive evaporation”, J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 6, pp. 2755-2759, 1997. 3.
- [7] A. Gruverman, O. Auciello, and H.Tokumoto, “Nanoscale investigation of fatigue effects in Pb(Zr, Ti)O₃ films”, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 21, pp. 3191-3193, 1996.12.
- [8] Seong Jun Kang, Jeong Seon Ryoo, and Yong sup Yoon, “The effects of La concentration on the properties of PLT thin films : from the perspective of DRAM applications”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 361, pp. 281-286, 1995.
- [9] Wei Ren, Yun Liu, Jihui Qiu, Liangying Zhang, and Xi Yao, “Properties of PLT thin films by thermal decomposition of metallo-organic compounds”, Ferroelectrics, Vol. 152, pp. 201-206, 1994.
- [10] Sandwip K. dey, Jong-Jan Lee, and Prasad Alluri, “Electrical Properties of Paraelectric (Pb_{0.72}La_{0.28})TiO₃ Thin Films with High Linear Dielectric Permittivity Schottky and Ohmic Contacts”, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 1, No. 6A, pp. 3142-3152, 1995.6.
- [11] S. Y. Lee, Q. X. Jia, W. A. Anderson, and D. T.show, “In Situ Laser Deposition of Superconducting Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} Thin Films on GaAs Substrates”, J. Appl. Phys., Vol. 70, pp. 7170-7172, 1991.
- [12] 이상렬, “펄스레이저 증착법의 원리와 응용”, 전기학회지, 제45권, 5호, pp.17-22, 1996.
- [13] Po-ching Chen, H. Miki, Y. Shimamoto and Y. Maysui, Jpn. J. Appl. Phys., 37, pp. 5112-5117, 1998.