한국마린엔지니어링학회지 제30권, 제8호, pp. 894~900, 2006. 11 (ISSN 1226-9549)
Journal of the Korean Society of Marine Engineering

$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 박막의 La 치환량에 따른 특성

장낙원† · 이성환* · 이동영** · 김동훈***

(원고접수일 : 2006년 9월 7일, 심사완료일 : 2006년 11월 23일)

Characteristics of $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ thin films as a function of La content

Nakwon Jang† · Seong-Hwan Lee* · Dong-Young Yi** and Dong-Hun Kim***

Abstract : The electrical characteristics associated with crystal structure changes as a function of La content for $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ (PLZT) thin films were investigated for applications in memory capacitors. Tetragonality of PLZT films decreased with increasing La content. Thin films with La ≥ 20 mol% were found to be cubic. Films with La ≥ 12 mol% exhibited broader dielectric peaks compared to those of bulk ceramics and behaved as relaxor ferroelectrics. Tetragonal PLZT film with 12 mol% La had a dielectric constant maximum of 1330 at room temperature and a charge storage density of ~18 μC/cm^2 at 5 V. Decrease in coercive field and remnant polarization with increase in La content were resulting from less dipolar response caused by the decreased crystal anisotropy. The leakage current densities (10^{-8} A/cm^2 up to 5 V bias voltage were observed for the films with La ≥ 14 mol%.

Key words : Ferroelectric material(강유전체), Hysteresis loop(이력곡선), Pseudocubic(준입방정), Pulsed laser deposition(펄스레이저증착법), Tetragonality(정방성)

1. 서 론

최근 들어 10V 이상의 높은 동작전압을 요구하는 LCD Driver IC (LDI) 등에 사용되는 캐패시터는 높은 캐패시턴스를 확보하기 위하여 고유전상수를 갖는 물질의 개발이 필요하게 되었고, 고집적 메모리의 개발에 있어 충전용량의 확보라는 문제를 해결하기 위해 고유전율을 가진 메모리 캐패시터용 박막물질의 개발이 필요하게 되었다. 현재 연구되고 있는 고유전율 물질로는 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 계열, $Ba(Sr,Ti)O_3$ 계열 등의 강유전체 박막 물질들이 있다[1]. 그러나 일반적으로 강유전성 박막은 인가 펄스수가 증가함에 따라 특성이 열화되는 피로특성을 가지므로 고집적 메모리 캐패시터로 응용하기에는 어려운 점이 있어, 동작온도에서 상유전성을 가지는 물질을 연구하는 것이 바람직하다.

PZT계에 La를 치환한 $(PbLa)(ZrTi)O_3$ (PLZT)

† 책임저자(한국해양대학교 전기전자공학부), E-mail : nwjang@bada.hhu.ac.kr, Tel: 051)410-4413
* 위덕대학교 에너지전기공학부
** 위덕대학교 에너지전기공학부
*** 경북대학교 전자전기컴퓨터학부

는 Zr/Ti 몰비와 La 치환량에 따라 높은 항전계를 갖는 정방정, 강유전 특성을 나타내는 슬림형, 그리고 강유전 특성을 갖지 않는 상유전상등 다양한 특성을 나타내어 광학 디바이스 분야 등에 응용되고 있다. 특히 Zr/Ti 몰비가 50/50인 PLZT는 La 치환량에 따라서 상온에서 슬림영역 강유전상이나 상유전상 가지며 고유전율를 나타내어 고집적 메모리의 전하저장 캐패시터로의 응용에 적합하다[2].

따라서, 본 논문에서는 Zr/Ti 조성비를 50/50로 고정하고 La 치환량을 변화시켜 상온에서 상유전성을 갖는 PLZT 박막을 제작하여 고집적 메모리의 캐패시터층으로의 응용가능성을 검토하였다. PLZT와 같은 다성분계 화합물박막 제조에 우수한 특성을 보이는 Pulsed laser deposition (PLD) 법을 이용하여 박막을 제작하였으며, 제작된 PLZT 박막의 La 첨가량에 따른 상전이 현상을 XRD 를 통해 분석하였으며, 유전율, 이력곡선, 누설전류밀도 등의 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 La 첨가량에 따른 PLZT 박막을 제조하기 위하여 먼저 산화물 혼합법을 이용하여 타겟으로 쓰일 PLZT 벌크 세라믹스를 아래의 조성식으로 제작하였다.

$$(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})_{1-x/4}O_3 + 8mol\% \ excess \ PbO$$

여기서, PLZT 세라믹스의 결정구조인 ABO_3 형태의 페로브스카이트(perovskite)구조에서 A위치인 Pb자리에 La가 치환됨에 의해 B 위치인 Ti 자리에 x/4 의 공격자점이 생기므로 이를 B 위치에서 보상하였다.

제작된 타겟을 사용하여 $Pt/IrO_2/Ir/Ti/SiO_2/Si$ 기판위에 PLD 법으로 PLZT 박막을 형성하였다. 본 실험에 사용된 펄스 레이저 증착 시스템의 레이저 원으로는 Q-switched Nd:YAG laser를 사용하였다. 이 레이저는 3개의 파장(1064, 532, 355 nm)을 사용할 수 있는데, 본 실험에서는 제 3 고조파인 355 nm를 사용하였다. 레이저 빔은 광학거울을 사용하여 챔버의 외부에서 한번 굴절시킨 후 렌즈를 통과하여 챔버의 내부로 들어가 타겟에 조사되게 하였다. 기판은 증착 챔버 내의 발열부에 부착시켰으며, 이때 기판과 타겟간의 거리는 5 cm로 고정하였다. 챔버를 10^{-5} Torr 까지 진공상태를 만들고, 기판을 성막될 온도 600 ℃ 로 가열한 후, 성막분위기를 만들기 위해 산소를 공급하여 200 mTorr의 산소압을 유지하면서 박막을 증착하였다. 레이저 빔의 에너지 밀도는 5 Hz, 2 J/cm^{2}로 하여 15분간 증착하였으며 성막이 끝난 후 1 atm 의 O_2 분위기에서 성막온도를 그대로 유지한 채로 30 분간 후열처리를 행하였다.

제작된 PLZT 박막의 구조적 특성을 조사하기 위하여 XRD 관찰을 통하여 조성에 따른 PLZT 박막의 결정 구조를 분석하였다. XRD 분석은, 제조된 박막의 시편두께가 얇기 때문에 X선의 입사각이 클 경우 박막의 결정면에서 회절되어 나오는 강도가 너무 작으므로 본 실험에서는 X선 입사각 α가 약 2°인 Rigaku사의 박막용 X선 회절분석기로 20°~60°까지 관찰하여 분석하였다. 이때 사용된 파장은 CuKα를 이용한 1542 Å이고, 주사속도는 4 deg/min, 샘플링폭은 0.02 deg 이었다.

PLZT 박막의 조성에 따른 유전특성을 측정하기 위하여 HP4663A LCR meter를 사용하여 상온에서 1 kHz, 100 mV에서의 정전용량과 유전손실을 측정하였다. 이력 곡선을 측정하기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하였다. PLZT박막 캐패시터의 누설전류를 측정하기 위하여 인가전압을 DC 0-20 V로 가변시켜 가며 그에 따른 누설전류를 측정하였다. 장비는 Keithley 236, 237 Voltage Source Measure Unit를 사용하였다.

박막에 충전된 전하저장밀도와 충전시간을 측정하기 위하여 Fig. 1의 회로를 구성하여 박막 캐패시터의 충전전류를 측정하였다. 3.3 kΩ의 부하저항은 DRAM unit cell에서의 트랜지스터의 직렬저항에 해당된다. 전하저장밀도는 충전전류의 면적적분을 행하여 계산하였고, 충전시간은 최대충전전류의 90%로 감소할 때까지 요구되는 시간으로 정의하여 계산하였다.

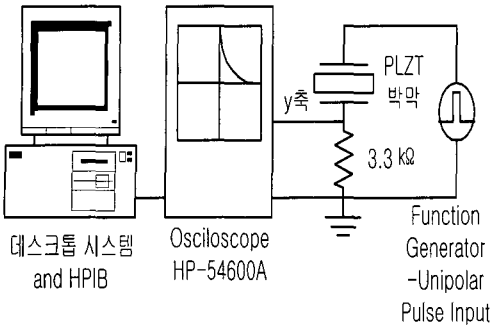

Fig. 1 Circuit for measurement of charge storage density and charging time

3. 결과 및 고찰

3.1 상전이특성

Fig. 2는 Zr/Ti 비를 50/50으로 고정시키고 La 치환량에 따른 XRD 실험 결과이다. Fig. 2의 XRD 결과에서 La 가 12 mol% 이상 치환된 조성에서 정방성을 나타내는 (100), (001)면 혹은 (200), (002) 피크의 분리가 나타나지 않은 것으로 보아 La 치환량이 12 mol% 이상이면 정방성(tetragonality:c/a)이 거의 1인 것으로 보인다. 이는 ABO_3 페로브스카이트 구조에서 A 자리의 Pb^{2+}(이온반경=119 pm)이온을 이온반경이 작은 La^{3+}(이온반경=105 pm)이온이 치환함에 의해 격자상수가 감소하여 a축보다는 c축의 길이 감소를 더 크게 유발시킨 결과로 생각된다[3]. 이로부터 각 시편의 결정구조는 정방정계(tetragonal)로부터 슬림영역을 지나 입방정계(cubic)로 변환 된 것으로 판단되며, 따라서 슬림영역이상의 조성에서는 강유전성은 나타나지 않을 것으로 예상된다. 한편, La 치환량의 증가로 피크들이 전체적으로 높은 각도로 이동하는데, 이 현상도 격자상수의 감소에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 XRD에서 (200)면, (210)면, (211)면의 피크가 나타나는 회절각을 이용하여 계산한 La 치환량에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 3의 La 첨가량이 증가함에 따른 정방성의 변화를 보면 각 조성을 크게 3가지 영역으로 나눌 수 있다. 먼저 La 첨가량이 10 mol% 이하의 정방정 조성영역, 정방정과 입방정의 상경계인 La 첨가량이 12 - 18 mol% 에 해당하는 준입방정(pseudocubic) 영역 및 La 첨가량이 20 mol% 이상의 입방정 영역으로 나눌 수 있다.

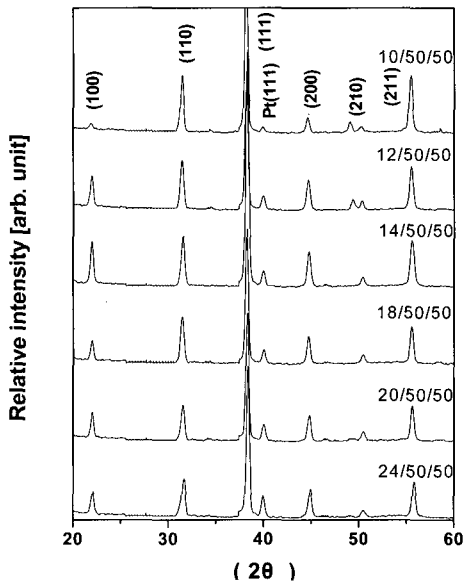

Fig. 2 XRD patterns of PLZT thin films as a function of La contents

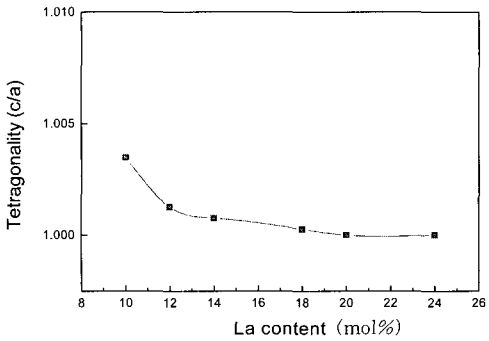

Fig. 3 Tetragonality of PLZT thin films as a function of La contents

3.2 전기적 특성

PLZT 세라믹스는 온도에 따라 결정구조가 변화하는데 이와 같이 결정구조가 변화되는 온도를 큐리온도라 한다. Fig. 4 는 제작된 PLZT박막의 온도와 주파수에 따른 유전율의 변화를 나타낸 것이다.

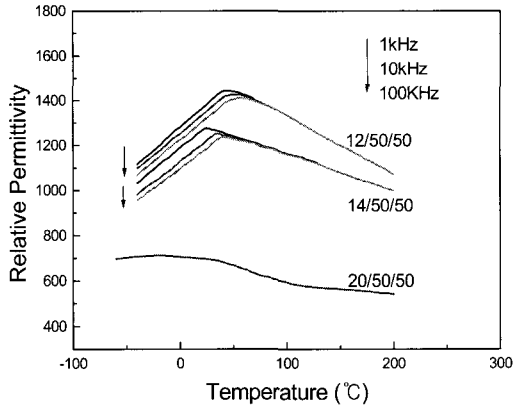

Fig. 4 Dielectric constant of PLZT films with temperature and frequency

먼저 온도에 따른 유전율의 변화를 보면, La 치환량이 증가함에 따라 큐리온도가 감소하는 경향은 PLZT 벌크세라믹스와 유사하나, 제작된 PLZT 박막에서는 큐리온도 부근에서 유전율의 변화가 급격히 일어나지 않고 넓은 범위의 상전이가 일어나게 되어 유전율의 변화가 적은 특성을 보인다. 이는 박막의 결정이 미세입자들로 구성되며, 이 결정들이 기판으로부터 스트레스를 받기 때문으로 생각된다[4]. 또한 PLZT 벌크 세라믹스와 비교해볼 때 상대적으로 낮은 큐리온도를 가져 La 치환량이 14 mol%에서는 상온부근에서 강유전상에서 상유전상으로 상전이가 일어나고, 그 이상에서는 상온아래에서 상전이가 일어나는 것을 알 수 있다.

제작된 PLZT 박막의 주파수에 따른 유전율 변화는 Fig. 4에서 보는 것과 같이 12, 14 mol% 치환된 조성의 PLZT 박막의 경우, 측정 주파수가 증가함에 따라 최대 유전 상수값을 나타내는 온도가 증가하는 볼 수 있는데, 이는 전형적인 relaxor 강유전 물질의 특성을 보여주는 것이다. 이는 La 치환으로 결정구조상에서 정방성이 약해짐에 따라 더 적은 열에너지에 의해 상유전상인 입방정의 결정구조로 상변이 할 수 있기 때문인 것으로 분석된다. 또한 La-O 결합이 Pb-O 결합보다 약하므로 분극을 일으키는 B 자리 이온에 대한 구속력이 작기 때문에 더 적은 열에너지에 의해 B 자리 이온을 무질서화 시켜 상유전상으로 상변이를 이룰 수 있다고 보고된 바 있다[5].

La 치환량에 따른 유전율과 유전손실의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. PLZT 박막에서 La의 치환량이 증가함에 따라 유전율이 증가하다 감소하는 특성을 보이고 있는데 결정구조 분석 결과에서 알 수 있듯이 La 치환량이 증가함에 따라 결정구조가 정방정에서 준강유전상으로 변화함에 따라 유전율이 증가하며, 입방정으로 변화하는 조성에서는 c 축이 감소하므로 이온분극의 원인이 되는 Ti이온의 변위가 짧아지게 되어 유전율이 감소하는 것으로 사료된다.

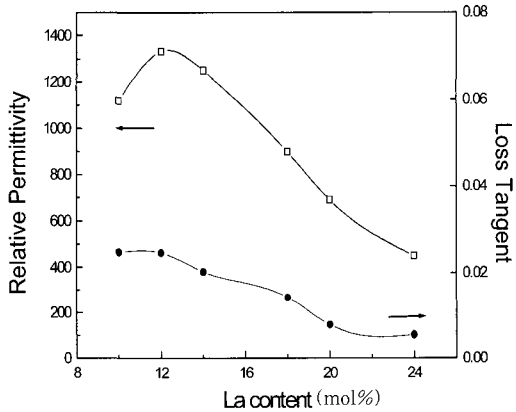

Fig. 5 Dielectric constant and loss of PLZT thin films as a function of La contents

Fig. 6은 X/50/50 PLZT박막에서 La 치환량에 따른 Sawer-Tower 회로를 이용하여 주파수 1 kHz에서 측정한 이력곡선이다. La 치환량이 많아질수록 잔류 분극과 항전계의 값이 작아지면서 곡선이 점점 슬림화되어 La 치환량이 20 mol%이상에서는 잔류분극≅0이 되면서 전형적인 상유전 특성을 나타내었다. 이는 결정구조의 변화, 즉 정방성이 약해지면서 PLZT박막이 강유전상에서 상유전상이 되는 것을 보여준다. 이력곡선이 슬림화됨에 따라서 강유전 박막을 메모리소자로 사용할 때 잔류분극과 항전계의 크기 변화로 인해 나타나는 문제점인 피로현상을 줄일 수 있다. 이력곡선상의 PDRAM은 La 치환량의 증가로 감소함을 보이는데, 이는 유전율의 감소에 따른 정전용량의 감소에 기인한다. 또한 PLZT 벌크 세라믹스에 비해 잔류분극은 작아지고 항전계는 크게 나타나고, La 치

환량이 14 mol%이상인 경우는 결정이 상유전상이지만 잔류분극과 항전계가 남아있다. 이는 박막과 기판사이에서 발생하는 속박효과에 의해 잔류분극과 항전계가 존재하는 것으로 분석된다[6].

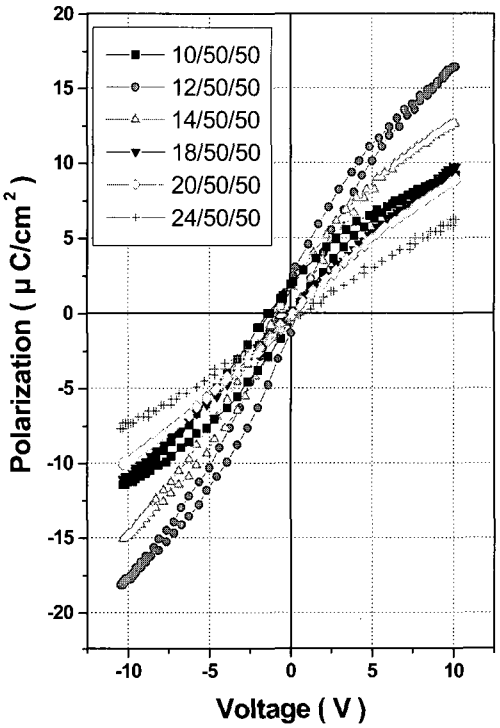

Fig. 6 Hysteresis loop of PLZT films as a function of La contents

제작된 PLZT 캐패시터와 같은 금속-강유전체-금속 박막 캐패시터의 경우, 캐패시터에 전하가 충전되어 있을 경우 강유전체와 금속사이에 흐르는 전극제한전류와 벌크특성에 따르는 벌크제한전류가 흘러 캐패시터에 저장되어 있는 전하가 손실되는 누설전류를 갖게 되는데, PLZT 박막을 전하저장층으로 응용하기위해서는 누설전류 특성을 측정하는 것이 필수적이다. Fig. 7은 제작된 PLZT 박막의 La 치환량에 따른 누설전류 특성이다. La 치환량이 증가할수록 누설전류밀도가 줄어들었다. 이는 누설전류밀도가 박막의 미세구조와 표면상태에 영향을 받기 때문이다[7]. 백금층위에서 성막된 PLZT박막이 결정화될 때 계면에서 격자불일치로 인해 미세균열이 생기게 된다. 그런데 La 치환량의 증가로 격자상수가 감소하여 백금의 격자상수(3.923 Å)와 유사하게 된다. 이와 같은 박막의 구조변화로 백금 격자와의 부정합이 줄어들어 미세균열이 감소하게 되었기 때문에 누설전류가 감소하게 된다. 또한 La 치환량이 많은 경우 결정구조가 실온에서 Cubic 구조이므로 열처리 후의 냉각과정동안 정방정에서 입방정으로 의 상전이를 거치지 않기 때문에 상전이에 따른 결정격자에서의 stress가 줄어듬에 따라 누설전류가 감소하고, La첨가에 의한 결함의 보상이 캐리어를 감소시킴에 의해 누설전류를 감소시킨결과라 생각된다[8].

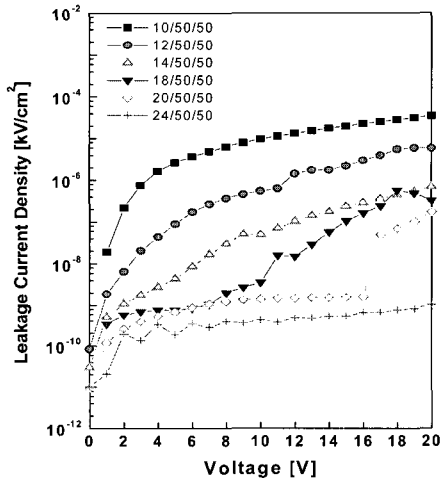

Fig. 7 Leakage current density of PLZT thin films as a function of La contents

고집적 메모리 응용시에는 박막에 전계를 인가시 포화분극값과 전계를 제거한 후의 잔류분극값을 디지탈 신호 '1' 과 '0'으로 인식하여 정보로 저장하게 되므로 전하저장밀도는 포화분극과 잔류분극의 차로 나타낼 수 있다. 따라서 잔류분극이 없어지는 상유전상은 잔류분극이 큰 강유전상에 비해 전하저장밀도가 크게 얻어진다. 전하저장밀도는 박막에 5 V pulse를 인가시 박막에 직렬로 연결된 저항에서 나타난 시간에 따른 전류의 충전응답특성을 Fig. 8에 나타내었다. 또한 Fig. 8 로부터 면적적분을 통해 La 치환량에 따른 박막의 전하저장밀도를 구하여 Fig. 9에 나타내었다. 실제 제작된 박막 캐패

시터는 면적이 Ac=$125^2\pi$ μm^2이므로 충전시간은 캐패시터의 면적에 정비례하기 때문에 캐패시터 면적을 1 μm^2로 환산했을 때의 충전시간을 그림에 나타내었다. 캐패시터의 충방전시간은 시스템의 속도를 결정하는데 큰 영향을 미친다. La 치환량이 증가할수록 충전시간은 줄어드는데 이는 충전시간이 박막의 정전용량에 비례하기 때문이다.

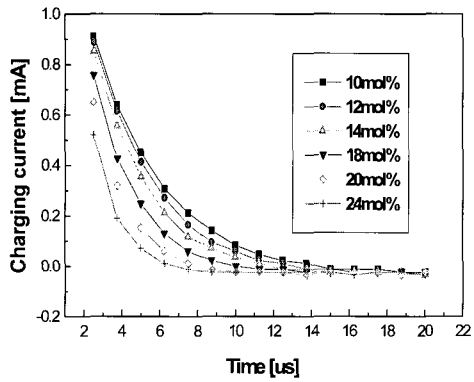

Fig. 8 Charging current vs. time behavior of PLZT thin films as a function of La contents at 5V unipolar pulse

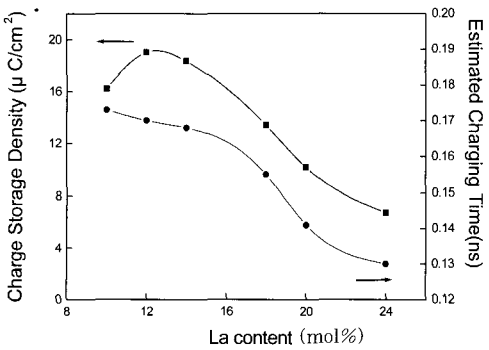

Fig. 9 Variation of charge storage density and charging time of PLZT thin films as a function of La contents

4. 결 론

본 논문에서는 Zr/Ti 조성비를 50/50로 고정하고 La 치환량을 변화시켜 상온에서 상유전성을 갖는 PLZT 박막을 PLD법을 이용하여 기판온도 600℃, 챔버 내부의 산소압 200 mTorr, 레이저 에너지 밀도 2 J/cm^2 의 조건으로 PLZT 박막을 형성하였다. 제작된 박막의 상전이 현상 및 전기적 특성을 조사하여 고집적 메모리의 캐패시터층으로의 응용가능성을 검토하였다.

Zr/Ti 비가 50/50인 PLZT박막의 경우 La 치환량에 따라 정방정구조, 준입방구조, 입방구조의 세 영역 특성을 보였으며, 12 mol%에서 결정구조가 정방정에서 입방정으로 상전이 되었으며, La 치환량이 12 ~ 18 mol% 인 조성은 주파수 분산 특성을 갖는 준입방정 구조를 갖는다. La 치환량이 10 mol%에서 24 mol%로 증가함에 따라 잔류분극과 항전계가 감소하면서 이력곡선이 점점 슬림화되어 상유전상이 되었고, 큐리온도는 감소하여 상온에서 상유전상으로 상전이가 이루어졌다. 12, 14 mol% 치환된 조성의 PLZT 박막은 주파수가 증가함에 따라 최대 유전 상수값을 나타내는 온도가 증가하는 relaxor 강유전 물질의 특성을 나타내었다. La 치환량이 10 mol%에서 24 mol%로 증가함에 따라 누설전류밀도가 줄어들어 인가전압 5 V까지 10^{-8} A/cm^2 이하의 누설전류밀도 특성을 나타내었으며, 전하저장밀도와 19 $\mu C/cm^2$에서 7.6 $\mu C/cm^2$로, 충전시간은 0.17 ns에서 0.13 ns로 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-7-068)주관으로 수행된 과제임

참고문헌

[1] R. Mozzami,C. Hu and W. H. Shepherd.. "Electrical Characteristics of Ferroelectric PZT Thin Films for DRAM Applications", IEEE Trans. on Electron Devices ED-39, p.2044, 1992.

[2] G. H Haetling and C. E. Land," Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O_3 Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application", J. Am. Ceram. Soc., Vol.54,

p.1, 1971.

[3] T. Kawano, T. Sei, T. Tsuchiya, "Preparation of Ferroelectric PLZT Thin Films by Sol-Gel Process and Dielectric Properties", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30, p.2178, 1991.

[4] S. B. Desu, "Stresses in Ferroelectric Thin Films", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.200, pp.199-204,1990.

[5] D. Hennings and G. Rosenstein, "X-ray Structure Investigation of Lanthanum Modified Lead Titanate with A-site and B-site Vacancies", Mat. Res. Bull., Vol.7, p.1505, 1972.

[6] W. Y. Gu, E. Furman, A. Bhalla and L. E. Cross,"Effects of Thermal Treatment on the electrical Properties in relaxor PLZT Ceramics", Ferroelectrics, Vol.89, pp.221~230, 1989.

[7] Y. Tanaka, M. Hirama and M. Ono, "Dependence of Electro-Optic Properties of PLZT upon the Chemical Compositions", Ferroelectrics, Vol.94, pp.73-80, 1989.

[8] S. J. Kang, J. S. Ryoo, and Y. S. Yoon, "The effects of La concentration on the properties of PLT thin films : from the perspective of DRAM application", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.361, p.281, 1995.

저 자 소 개

정낙원 (張樂元)

1967년 11월 7일생. 1990년 연세대학교 전기공학과 졸업, 1992년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1999년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사), 1992~1995년 삼성전자 AMLCD 사업부. 1999~2003년 삼성전자 반도체연구소. 2003년 9월~현재 한국해양대학교 전기전자공학부 조교수

이성환 (李聖煥)

19년66년 8월 10일생. 1990년 연세대학교 전기공학과 졸업, 1992년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1998년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사), 1995~2001년 현대중공업 기전연구소. 2001년 3월~현재 위덕대학교 에너지전기공학부 조교수

이동영 (李東映)

1962년 7월 19일생. 1985년 서울대학교 전기공학과 졸업, 1990년 서울대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1995년 서울대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사), 1991~1996년 기초전력공학공동연구소 선임연구원. 1996~1997년 한국전력공사 전력연구원 선임연구원. 1997년 8월~현재 위덕대학교 에너지전기공학부 부교수

김동훈 (金東勳)

1968년 2월 26일생. 1992년 서울대학교 전기공학과 졸업, 1994년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학석사), 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사), 1998.3~2001.2 LG전자 디지털어플라이언스 연구소 선임연구원, 2001.3~2002.2 성균관대학교 전기전자컴퓨터공학부 연구교수, 2002.3~2002.8 기초전력원 특별연구원, 2002.9~2004.2 영국 Southampton 대학 ECS Research Fellow, 2004.3~현재 경북대학교 전자전기컴퓨터학부 조교수