한국마린엔지니어링학회지 제30권, 제8호, pp. 927~933, 2006. 11 (ISSN 1226-9549)
Journal of the Korean Society of Marine Engineering

PLD 법으로 제작된 PLZT 박막의 산소압에 따른 구조 및 전기적 특성

장 낙 원†

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

Oxygen Pressure Dependence of Structural and Electrical Characteristics of PLZT Thin Films Prepared by a PLD

Nakwon Jang†

Abstract : The structural and electrical characteristics of PLZT thin films fabricated onto $Pt/IrO_2/Ir/Ti/SiO_2/Si$ substrates by a pulsed laser deposition were investigated to develop the high dielectric thin films for capacitor layer of semiconductor memory devices. The slim region 14/50/50 PLZT thin films were fabricated by PLD and estimated the characteristics for memory application. 14/50/50 PLZT thin films have crystallize into perovskite structure at the 600℃ deposition temperature, 200 mTorr of oxygen pressure, and 2 J/cm^2 of laser energy density. In this condition, PLZT thin films had the dielectric constant as high as 985, storage charge density 8.17 μC/cm^2 and charging time 0.20 ns. Leakage current density was less than 10^{-10} A/cm^2 up to 5 V bias voltage.

Key words : Dielectric constant(유전율), Ferroelectric material(강유전체), Hysteresis loop (이력곡선), Oxygen pressure(산소압), Pulsed laser deposition(펄스레이저증착법)

1. 서 론

고집적 메모리의 전하저장용 캐패시터 물질로서 고유전율을 가지는 물질의 개발이 필요하게 되었고, 10 V 이상의 높은 동작전압을 요구하는 LCD Driver IC (LDI) 등에 사용되는 capacitor는 높은 캐패시턴스를 확보하기 위해 고유전상수를 갖는 고유전물질의 개발이 필수적이다. 이런 고유전율 물질로서는 $Pb(Zr,Ti)O_3$, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$, $(Pb,La)TiO_3$, $Ba(Sr,Ti)O_3$ 등과 같은 강유전체 물질들이 연구되고 있다[1]. 이중에서 PLZT [$(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$]는 Zr/Ti 몰비와 La 치환량에 따라 다양한 결정구조를 가진다. 특히 14/50/50 $(Pb_{0.86}La_{0.14})(Zr_{0.5},Ti_{0.5})O_3$] 조성을 가지는 PLZT는 상온에서 슬림 강유전상을 가지며 고유전율과 적은 누설전류밀도특성을 나타내어 고유전율 전하저장 캐패시터로의 응용에 적합하다. 한편, PLZT를 박막으로 제조하는 방법으로는 MOD, CVD, laser ablation, sputtering, sol-gel등의 방법이 있으나, 본 논문에서는 PLZT 박막을

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

제조하기 위해 PLD (Pulsed Laser Deposition) 법을 사용하였다. PLZT와 같은 다성분계 화합물은 낮은 융점을 가지는 금속인 Pb를 함유하고 있어 높은 증착온도와 낮은 산소압하에서 박막을 형성하면 기판에서 재증발이 발생하여 조성적인 오차를 일으키므로 가능한 높은 산소압 및 저온에서 박막을 형성함이 바람직하다[2]. PLD법에 의한 박막형성은 타겟으로부터 이온들이 플룸(plume)을 통해 운동에너지를 가지고 기판 쪽으로 방출되므로 다른 방법에 비해 높은 분위기압 및 저온에서 막의 형성이 가능하다. 그러나 분위기압이 너무 높게 되면 대면적의 균일 박막형성이 곤란하고 박막의 결정화 온도에 영향을 미치므로 산소압에 따른 박막의 제조조건에 대한 면밀한 검토가 요구된다.

따라서 본 논문에서는 고집적 메모리 및 고전압 소자에 적용 가능한 capacitor의 유전막으로 PLZT 박막을 제조하기 위해 기판온도를 600℃, 레이저 에너지 밀도를 2 J/cm^{2}로 고정한 상태에서 산소압을 100, 200, 400 mTorr로 변화시켜가며 산소압이 고유전율 PLZT 박막에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 PLZT 박막을 제조하기 위하여 먼저 산화물 혼합법을 이용하여 타겟으로 쓰일 PLZT 벌크 세라믹스를 제조한 후, PLD 법으로 Pt/IrO_2/Ir/Ti/SiO_2/Si기판 위에 PLZT 박막을 형성하였다. 본 실험에 사용된 펄스 레이저 증착 시스템의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 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.

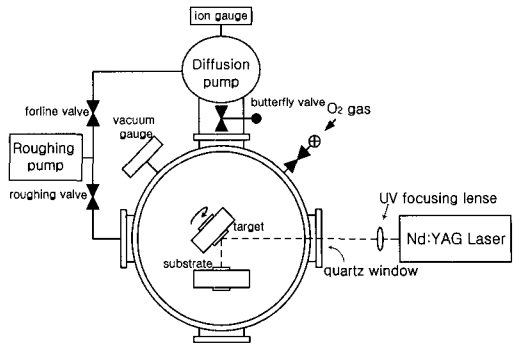


Fig. 1 Schematic diagram of PLD equipment

실험은 기판을 결정화 온도까지 가열한 상태에서 증착을 행하는 in-situ 방법을 적용하였다. 기판은 아세톤과 이소프로필 알콜로 세척한 후 건조시킨다. 이를 기판홀더에 부착한 다음 증착 챔버 내의 발열부에 부착시킨다. 준비된 타겟은 증착 전에 polishing을 통하여 표면 상태를 고르게 한 후 타겟 홀더에 장착한다. 이때 기판과 타겟간의 거리는 5 cm로 고정하였다. 이후 챔버를 10^{-5} mTorr 까지 진공상태를 만든 후 기판을 증착될 온도로 가열한다. 이 방법에서는 성막된 박막의 결정성 및 표면 morphology가 성막시의 분위기 산소압에 크게 영향을 받으므로, 기판온도를 600℃로 고정하고, MFC 밸브를 통하여 공급되는 산소압을 조절하여 박막을 제작하였다. 타겟표면이 국부적으로 융제되는 것을 막기 위해 타겟 홀더를 회전시키면서 증착을 진행시킨다. 증착이 끝난 후 1 atm의 O_2 분위기에서 증착온도를 그대로 유지한 채로 30분간 후열처리를 행한다. 실험에서 사용한 증착조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Deposition parameter of PLD process for PLZT thin films

Laser Energy Density	2 J/cm^2
Repitition Rate	5 Hz
Deposition Time	15 min.
Oxygen Pressure	100 - 400 mTorr
Substrate Temperature	600℃
Annealing Condition	1 atm. O_2, 30 min. at Depo. Temp.

제작된 PLZT 박막의 구조적 특성을 조사하기 위하여 XRD, AFM(Atomic Force Microscopy) 등의 관찰을 통하여 산소압에 따른 PLZT 박막의 결정화정도, 결정 구조 등을 분석하였다. PLZT 박막의 성막조건에 따른 유전특성을 측정하기 위하여 HP4663A LCR meter를 사용하여 상온에서 1 kHz, 100 mV에서의 정전용량과 유전손실을 측정하였다. Sawyer-Tower 회로를 이용하여 이력곡선을 측정하였으며 PLZT 박막 캐패시터의 누설전류를 측정하기 위하여 인가전압을 DC 0 ~ 20 V로 가변시켜 가며 누설전류를 측정하였다. 장비는 Keithley 236, 237 voltage Source Measure Unit를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

성막시 산소압의 변화가 박막의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위해서 XRD 분석을 행하였다. Fig. 2는 PLD 법으로 제작한 14/50/50 PLZT 박막의 증착시 산소압에 따른 XRD 실험결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 100 mTorr에서 형성된 박막의 경우 29°부분에서 파이로클로상이 관찰되는 것으로 보아 낮은 융점을 가지는 금속인 Pb가 저 산소압에서 기판에서 재증발이 발생하여 조성적인 오차를 일으키는 것으로 생각된다. 또한 400 mTorr에서 형성된 경우 100 mTorr에서 제작된 박막보다 $LaZrO_7$ 같은 파이로클로상의 피크가 강하게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이는 성막 중의 산소압이 너무 높아 막의 결정화온도에 영향을 미친 것으로 타겟에서 방출되는 플룸의 이동도가 작아져 산소압이 낮을 때에 비하여 박막의 결정화 온도가 높아지는 것으로 판단된다[3]. 이에 비하여 200 mTorr에서는 결정이 제대로 성장하여 모든 파이로클로상이 페로브스카이트상으로 전이했음을 알 수 있다.

PLD법으로 박막을 제작함에 있어 산소압의 변화는 박막의 결정화 온도, 성막속도 뿐만 아니라 박막의 표면 거칠기에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. 따라서 산소압에 따른 PLZT박막의 표면 거칠기를 AFM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었고, 그 특성인자를 Table 2에 나타내었다.

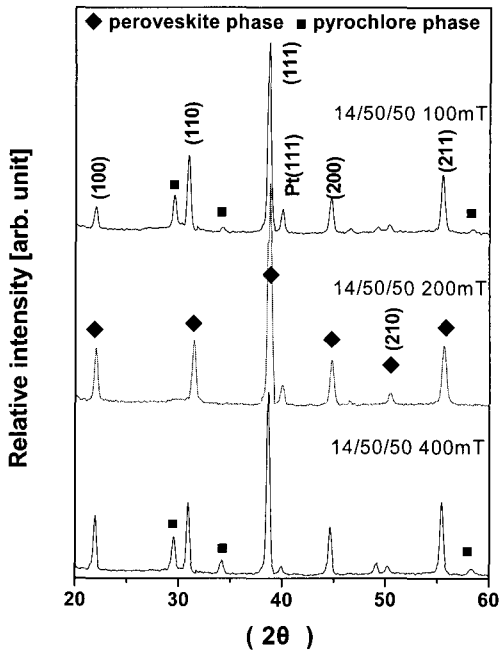
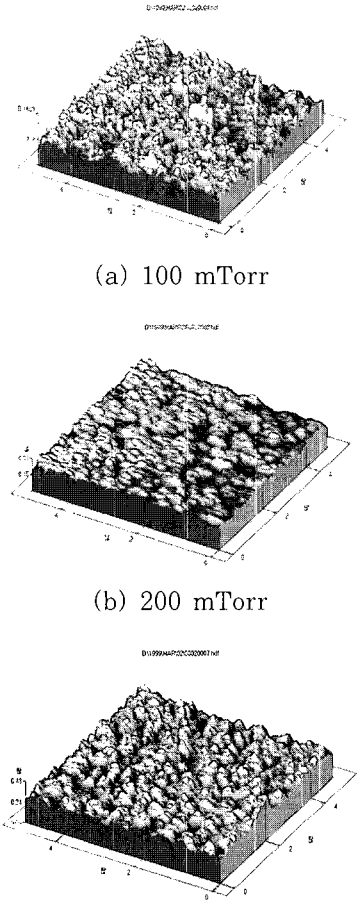


Fig. 2 XRD patterns of 14/50/50 PLZT thin films as a function of oxygen pressure

Fig. 3과 Table 2를 보면 박막 표면의 평활도가 산소압의 변화에 따라 크게 변하는 것을 알 수 있다. 산소압이 200 mTorr일 때 표면이 가장 평탄함을 알 수 있는데, 이는 산소압이 200 mTorr일 때 플룸을 통해 운반된 각 입자들의 상호간 반응이 가장 원활히 이루어진 것으로 판단된다. 산소압이 100 mTorr일 때 가장 거친 표면을 나타내고 있다. 이것은 저 산소압에서 낮은 융점을 가지는 금속인 Pb가 저 산소압에서 기판에서 재증발되며, 또한 상대적으로 가벼운 금속인 Ti 원자가 타겟으로부터 레이저 빔에 의해 박리된 후 저 산소압하에서 큰 운동에너지를 가지고 기판위로 충돌됨에 따라 기판 위의 PLZT 박막이 다시 스퍼터링됨으로써 표면이 거칠어지는 것으로 생각된다.



(a) 100 mTorr

(b) 200 mTorr

(c) 400 mTorr

Fig. 3 AFM images of 14/50/50 PLZT thin films as a function of oxygen pressure

Table 2 Surface roughness of 14/50/50 PLZT thin films from AFM method

Specimen	Rp-v[Å]	RMS roughness[Å]	Aver. roughness[Å]
100 mTorr	570.5	75.3	64.9
200 mTorr	396.4	28.5	24.0
400 mTorr	559.1	58.2	58.3

3.2 전기적 특성

Fig. 4 에 산소압에 따른 14/50/50 PLZT 박막의 유전상수 및 유전 손실의 변화를 나타내었다. 100 mTorr와 400 mTorr의 산소압에서 유전율이 상대적으로 작은 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이는 100 mTorr의 낮은 분위기압에서는 앞 절의 XRD 분석 결과에서 본 것처럼 PbO 증발에 의한 저유전율의 파이로클로상에 의한 것으로 생각된다. 또한 비교적 가벼운 금속인 Ti입자는 기판 가열에 의해 열에너지를 받아 하부전극 Pt쪽으로 확산되는데, 특히 산소 분위기압이 낮을수록 Ti의 활성화 에너지가 커지게 되어 낮은 기판온도에서도 PLZT 막의 경계면으로 확산되어 유전율이 낮은 이차상이 많이 형성되기 때문으로 생각된다[4].

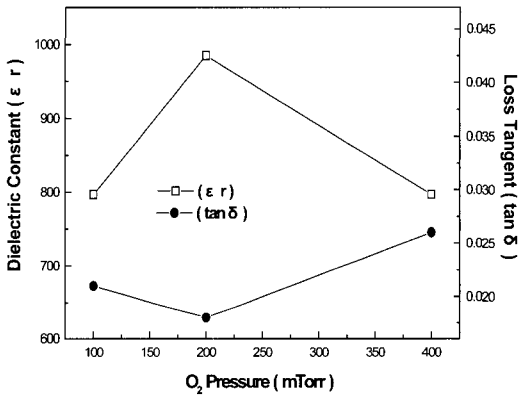


Fig. 4 Dielectric constant of 14/50/50 PLZT thin films as a function of oxygen pressure

400 mTorr의 경우는 산소의 분위기압이 너무 높기 때문에 상대적으로 기판온도가 박막의 결정화를 위한 충분한 에너지를 공급치 못하여 저 유전율의 이차상이 PLZT 박막내에 존재함에 따라 유전율이 작게 나타나는 것으로 생각되며, 같은 이유로 유전 손실도 증가하는 것으로 보인다. 성막시 산소압이 200 mTorr인 PLZT 박막의 경우, 전체적으로 결정화가 잘 이루어져 유전율은 최대 985를 나타내었으며, 유전손실은 0.019로 가장 작게 나타났다.

14/50/50 조성의 PLZT는 상온에서 슬림영역 강유전상을 나타내게 되는데 제작된 PLZT 박막의 이력특성을 측정하기위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하였다. 이때 인가 전압은 10 kHz, 0~±

12 V의 정현파를 사용하였고 sense 캐패시터로는 10 nF을 사용하였다.

Fig. 5에는 14/50/50 PLZT박막의 증착시 산소압에 따른 이력곡선을 나타내었다. 그림에서 보듯이 전 시편에 걸쳐 상유전성을 가지는 선형유전체 특성이 나타나는 것을 알 수 있다. 성막시 산소압이 100 mTorr 일때에는 PbO의 증발과, Ti의 스퍼터링으로 인한 조성의 변화로 인해 낮은 이력곡선 특성을 나타내었고, 400 mTorr일 때에는 높은 산소압으로 인해 결정화가 이루어지지 않아 낮은 이력특성을 나타내었다.

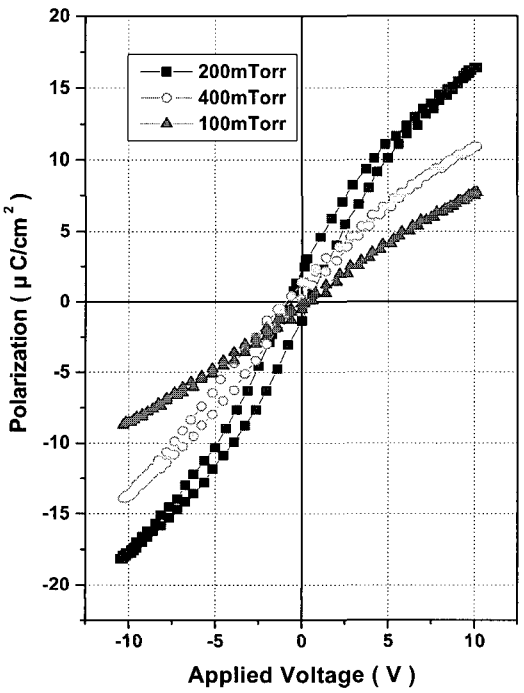


Fig. 5 Hysteresis loops of 14/50/50 PLZT thin film as a funtion of oxygen pressure

200 mTorr에서 성막된 PLZT박막의 경우, 전하저장 캐패시터로층으로서의 성능을 나타내는 최대분극값과 잔류분극값의 차이 (P_D= | Pmax-Pr |)가 가장 크게 나타났는데, 이는 앞의 유전상수에 비례한 결과이다.

강유전체를 전하저장 캐패시터로 응용할때에는 박막에 전계를 인가하였을 때의 포화분극값을 '1'로, 전계를 제거한 후의 잔류분극값을 '0'으로 인식한다. 따라서 포화분극과 잔류분극을 측정하여 그 둘 사이의 차를 구하면 이를 전하저장밀도라고 한다[5]. 따라서 잔류분극이 큰 강유전상에 비하여 상유전상으로 전이할수록 잔류분극이 감소하며, 이에 따라 전하저장밀도는 커지게 된다. 본 논문에서는 박막에 5 V-peak를 가지는 pulse를 인가하였을 때 박막에 직렬로 연결된 저항에 걸리는 시간에 따른 전류의 충전응답곡선을 적분하여 캐패시터의 전하저장밀도를 구하였다.

Fig. 6에는 14/50/50 PLZT박막의 증착시 산소압에 따른 충전응답곡선을 나타내었다. 또한 이를 사용하여 증착시 산소압에 따른 전하저장밀도와 충전시간의 변화를 구할 수 있으며 이를 나타낸 것이 Fig. 7 이다. 앞 절의 XRD 분석결과와 유전특성의 결과와 마찬가지로 산소압이 낮을 때에는 PbO의 증발과 Ti 확산으로 인해 형성된 파이로클로상이 PLZT 내에 존재함에 따라, 반대로 산소압이 지나치게 높을 때에는 박막의 결정화가 제대로 이루어지지 않아 발생한 파이로클로상이 강유전막내에 존재함에 따라 낮은 전하저장밀도를 나타내는 것으로 생각된다. 성막시 산소압이 200 mTorr인 PLZT 박막의 경우, 전하저장밀도는 최대 8.17 μ C/cm^{2}을 나타내었으며, 이때의 충전시간은 0.20 ns 을 나타냈다.

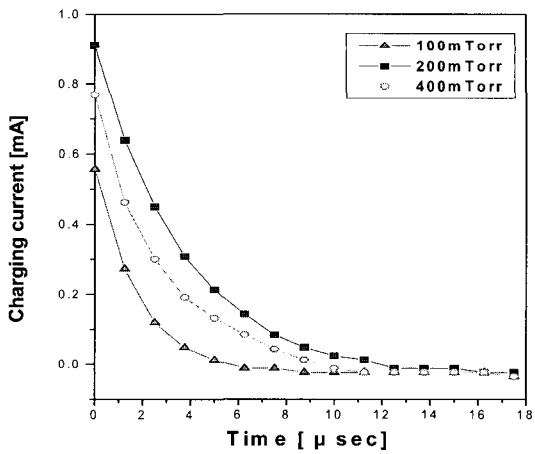


Fig. 6 Charging transient characteristics of 14/50/50 PLZT thin film as a funtion of oxygen pressure

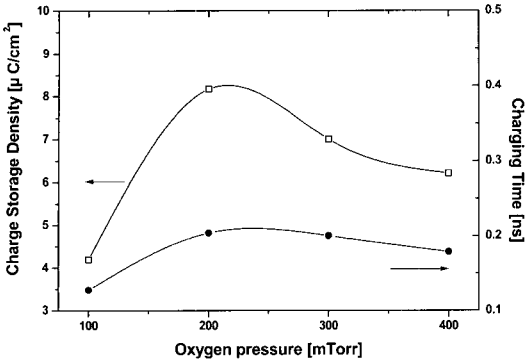


Fig. 7 Charge storage density and charging time of 14/50/50 PLZT thin film as a funtion of oxygen pressure

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 갖는다[6]. DRAM 응용의 경우 캐패시터에 저장되어 있는 전하가 바로 데이터이기 때문에, 누설전류로 인한 데이터의 파괴를 막기 위해 전하를 재충전해주어야 한다. 따라서 제작된 PLZT 박막을 전하저장층으로 응용하기위해서는 누설전류 특성을 측정하는 것이 필수적이다. Fig. 8 에 증착시 산소압에 따른 14/50/50 PLZT박막의 누설전류밀도의 변화를 나타내었다.

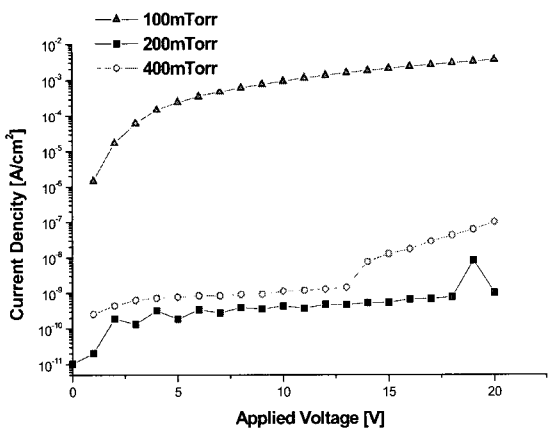


Fig. 8 Leakage current density of 14/50/50 PLZT thin film as a funtion of oxygen pressure

증착시 산소압이 200 mTorr일때 10 V 전압 인가시까지 누설전류밀도가 10^{-9} A/cm^2 이하의 낮은 누설전류밀도를 나타내어 우수한 특성을 보이고 있다. 그러나, 산소압이 400 mTorr로 증가하면 결정화 온도 증가로 인한 결정구조에 변화가 생겨 200 mTorr일 때 보다 조금 더 높은 누설전류밀도를 나타내었다. 특히, 산소압이 100 mTorr일 경우에는 상대적으로 큰 누설전류밀도를 나타내고 있는데, 이는 낮은 산소압으로 인한 Pb의 휘발이 공격자를 형성하여 이 결함이 캐리어를 증가시켜 누설전류가 증가하는 것으로 생각된다[7].

4. 결 론

본 논문에서는 고집적 메모리 소자와 고전압소자에 적용 가능한 캐패시터의 유전막으로 PLZT 박막을 제조하기 위해 산화물 혼합법을 이용하여 PLD법에 사용할 타겟을 제작한 후, Pt/IrO_2/Ir/Ti/SiO_2/Si 기판 위에 PLZT 박막을 형성하였다. PLZT박막은 14/50/50 조성을 사용하였으며, PLD 공정상에서 기판온도를 600℃, 레이저 에너지 밀도를 2 J/cm^{2}로 고정한 상태에서 산소압을 100, 200, 400 mTorr로 변화시켜가며 PLZT박막을 제작하여 결정구조, 표면상태, 유전율, 이력곡선, 충전특성, 누설전류특성을 측정하여 산소압이 PLZT박막에 미치는 영향을 고찰하였다.

PLD법으로 Pt/IrO_2/Ir/Ti/SiO_2/Si기판 위에 제작된 PLZT박막은 성막온도 600℃, 성막시 산소압 200 mTorr의 제작조건에서 페로브스카이트 상으로 결정화를 이루었다. 산소압이 낮으면 기판에서의 재증발등으로 인하여 이차상이 발생하였고, 산소압이 너무 높으면 박막의 결정화온도가 증가하는 결과를 나타내었다.

산소압 200 mTorr에서 제작된 14/50/50 PLZT박막의 유전율은 최대 985를 나타내었으며, 유전손실은 0.019로 작게 나타났으며, 전하저장밀도는 최대 8.17 μC/cm^{2}을 나타내었으며, 이때의 충전시간은 0.20 ns였다. 한편, 누설전류특성은 산소압 200 mTorr 일때 10 V 전압 인가 시까지 누설전류밀도가 10^{-9} A/cm^2 이하의 낮은 누설전류

밀도를 나타내어 우수한 특성을 보였다.

감사의 글

"본 연구는 한국해양대학교 신진교수연구비 지원에 의하여 연구되었음."

참고문헌

[1] R. Mozzami, C. Hu and W. H. Shepherd., "Electrical Characteristics of Ferro- electric PZT Thin Films for DRAM Applications", IEEE Trans. on Electron Devices ED-39, pp.2044~2049, 1992.

[2] K. Ramkumar and J. Lee, "Ferroelectric thin films deposited by laser ablation" Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.200, pp.121-126, 1990.

[3] G. Drazic and T. Beltram, "Micro-structural Characterization of Sol-Gel Derived PLZT (9.5/65/35) Thin Films," Ferroelectrics, Vol.152, pp.49-54, 1994.

[4] M. Sayer, "Coatings and Thin Films", Can. Ceram. Quart., Vol.59, p.21, 1990.

[5] C. Sudhama, J. Kim, V. Chikamane, J. C. Lee, A. F. Tasch, E. R. Myers, S. Novak, "Polarity and Area Dependence of Reliability Characteristics of Sputtered and Sol-Gel Derived Thin PLZT Films for DRAM Applications", Mat. Res. Soc. sym. Proc. Vol.243, p.147, 1993.

[6] 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.

[7] K. Keizer, G. J. Lansnik and A. J. Burggraaf," Anomalous dielectric behavior of La(III) substituted lead titanate ceramics", J. Phys. Chem. Solids, Vol.39(1), pp.59~63,1978.

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