펄스 레이저 증착법으로 제작된 $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ (PLT(x)) 박막의 화학양론적인 변화에 대한 연구

은동석, 이상렬
연세대학교 전기공학과

Study of Stoichiometrical Changes in Pulsed Laser Deposited $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ (PLT(x)) Thin Films

Dong Seog Eun, Sang Yeol Lee
Electrical Engineering, Yonsei University

Abstract - $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ (PLT(x)) thin film has been regarded as one of the most promising materials for applications of sensor, optic devices, and memory devices, because it exhibits various properties as changing the amount of Lanthanum component. So we have prepared PLT thin films on platinized silicon (actually $Pt/Ti/SiO_2/Si$) substrates in oxygen ambient by laser ablation. Energy dispersive X-ray (EDX) revealed that the stoichiometric thin films were fabricated.

1. 서 론

1970년대 초반부터 dynamic random access memory (DRAM)은 간단한 전하저장도구로서 스위치 구실을 하는 하나의 트랜지스터와 전하를 저장하기 위한 하나의 커패시터로 구성되는 구조를 가지고 발전해왔다. 이런 구조가 계속해서 유지되면서 발전할 수 있는 것은 그 구조의 간결함과 그에 따라서 집적화를 시킬 수 있다는 잠점 때문인데, 최근에 들어서 계속되는 집적화에 발맞추어 적절한 정전용량을 유지하는 것이 문제가 되어왔다. 적절한 정전용량을 유지하기 위한 방법에는 두께를 줄이거나 면적을 넓히는 구조적인 면에서의 해결 방법과 고유전 물질을 사용하는 재료적인 면에서의 해결 방법의 두가지 방법이 있다. 최근까지 DRAM의 집적도를 증가시키기 위한 방법으로 단순히 두께를 줄이고 면적을 늘리는 방법이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이런 구조적인 면에서의 해결방법은 구조적인 면과 제작공정의 측면에서 대단히 복잡하게 되어 있으며, 이와같은 복잡한 제작공정 기술과 디바이스 구조를 이용하여 복합 3차원 구조를 채용한다 하여도 기존의 유전체 박막에서는 256Mb 이상의 기억용량을 갖는 반도체 소자의 제작은 곤란하다고 보고되고 있다. 이에 따라 최근들어 새로운 고유전율 박막을 개발하는 것이 절실히 요구되고 있으며 새로운 물질에서는 높은 유전상수, 낮은 누설전류 등이 요구되고 있는데 1Gb-DRAM이 평면화 되기 위하여 필요한 정전용량과 누설전류는 각각 25~40 $\mu C/cm^2$, 0.1~0.2 $\mu A/cm^2$이다. 페로브스카이트 구조를 가지는 산화물계 강유전체 박막은 이런 조건을 만족시키는 물질로서 매우 흥미를 끌고 있는 물질이다. 특히 $SrTiO_3$나 $(Ba,Sr)TiO_3$는 매우 많이 연구되어 왔던 물질이다. 하지만 이런 물질들의 유전상수는 박막의 두께를 줄임에 따라서 감소하기 때문에 1Gb-DRAM에서는 3차원적인 구조가 불가피하며, 따라서 최근에는 다시 보다 높은 유전율을 가지는 Pb계열의 강유전체 박막에 대한 연구를 하는 추세이다.

강유전체 물질인 $PbTiO_3$는 La이나 Zr을 첨가하여 다양한 성질을 나타낼 수 있는 매우 흥미있는 물질이다. $PbTiO_3$에 La을 첨가한 $Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$ (PLT(x))는 La의 첨가량을 넓은 범위에서 조절할 수 있으므로 유전성 및 강유전성을 소자의 응용목적에 맞도록 적절히 제어할 수 있는 물질이다. 특히 La 양을 28mol% 이상으로 하면 $c/a \cong 1$, $Tc \cong -25℃$가 되어 상유전성을 지니게 되므로, ULSI DRAM의 캐패시터 층이나 고속신호처리소자에서의 decoupling 캐패시터로의 응용에 적합한 성질을 나타낸다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

355nm의 파장을 가지는 Nd:YAG 펄스 레이저를 사용하여 레이저 에너지 밀도를 0.5 J/cm^2에서 3 J/cm^2까지 체계적으로 변화시켜 나가면서 실험을 진행하였다. 레이저의 세기는 Power meter (TPM-310B)를 사용하였으며 에너지 밀도는 그림 1에 나타난 것과 같이 렌즈와 타겟간의 거리를 변화시켜서 레이저 빔의 크기를 변화시킨후 이를 감광지를 사용하여 측정한 후 계산하였다. 타겟은 $(Pb_{0.72}La_{0.28}Ti_{0.93}O_3$에 소결 도중 Pb의 휘발을 보상해주기 위하여 3 mol% excess PbO를 첨가

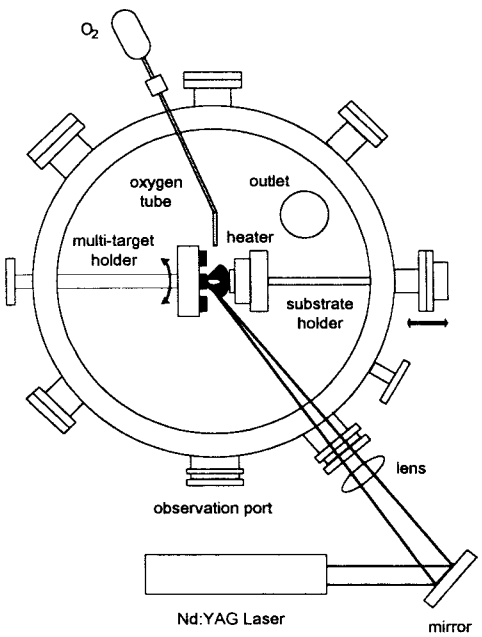


그림 1. PLD 시스템

하여 하소와 성형, 소결의 과정을 거쳐서 제작된 것을 사용하였다. 제작된 타겟은 EDS를 통하여 조성이 $Pb_{0.73}La_{0.28}Ti_{0.97}O_3$인 것을 확인하였으며 이는 EDS의 오차허용 범위내에 드는 것이었다. 박막을 증착하기 위한 조건으로 분위기 산소압은 200 mTorr, 기판온도는 500℃를 유지시켰다. 그리고 증착이 끝난 후 750 Torr의 산소 분위기하에서 10분간의 후열처리 과정을

in-situ로 행하였다.

증착된 박막의 조성의 변화는 EDS를 통하여 분석하였으며 결정구조는 Glancing XRD (G-XRD)를 사용하여 분석하였다. 표면구조의 변화는 SEM을 통하여 관찰하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 상부전극으로 Au를 직경 0.25mm의 원모양으로 증착시켜 금속-강유전체-금속 형태의 캐패시터를 제작하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 2에 레이저 에너지 밀도에 따른 G-XRD의 변화를 보였다. 낮은 에너지 밀도인 1.0 J/cm^{2}를 사용하여 제작된 박막에서는 다른 peak에 비해서 상대적으로 강한 (100) peak가 관찰되며 레이저 에너지 밀도를 증가시킴에 따라서 박막이 (111) 방향으로 배향된 Pt의 영향을 받아 (111)방향으로의 우선 배향으로 점점 변해나가는 것이 관찰된다. 이러한 결정구조의 변화는 3.0

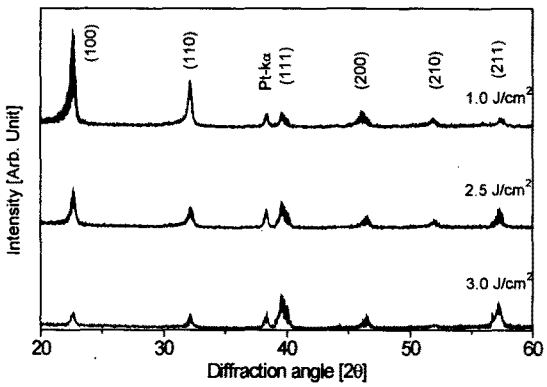
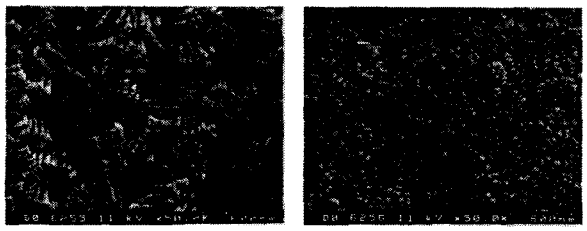


그림 2 1.0 J/cm^2, 2.5 J/cm^2, 3.0 J/cm^{2}의 에너지 밀도에서 제작된 PLT박막의 G-XRD pattern들

J/cm^{2}의 에너지 밀도를 가지는 레이저를 사용하여 제작된 박막에서 두드러지게 관찰되었다. 이렇게 박막의 결정구조가 (100) 우선 배향된 형태에서 (111) 우선 배향된 모양으로 변해나가는 것은 이전의 연구결과에서도 확인되었듯이 박막의 표면 모양에도 영향을 미칠 것으로 생각되어지며, 이러한 표면 구조의 변화를 알아보기 위



하여 SEM을 통하여 표면을 관찰하였다.

(a) (b)

그림 3 (a) 0.5 J/cm^2, (b) 3.0 J/cm^{2}의 에너지 밀도에서 제작된 PLT박막의 표면구조

그림 3은 0.5 J/cm^{2}와 3.0 J/cm^{2}의 레이저 에너지를 사용하여 제작된 박막의 표면구조를 나타내는 SEM 사진이다. 그림 2의 (a)에서 보이는 바와 같이 0.5 J/cm^{2}의 낮은 레이저 밀도를 사용하여 박막을 제작한 경우 타겟으로부터 나온 플룸(Plume) 속의 입자들이 적절한 핵 형성 에너지를 가지지 못하여 판상으로 보이는 결정구조를 가지는 것으로 보여진다. 그에 반하여 3.0 J/cm^{2}의 높은 에너지 밀도를 가지는 레이저를 사용하여 제작된 박막은 충분한 핵 형성 에너지를 얻어서 기판에서부터 주상으로 자란 구조를 보이는 것으로 보인다. SEM의 사진에서 성장된 그레인 사이즈가 이전의 650℃에서 제작되었던 박막에 비하여 크지 않은 것을 관찰할 수 있는데 이는 기판의 온도가 낮아짐에 따라서 생기는 박막 형성에너지를 레이저 에너지 밀도로 충분히

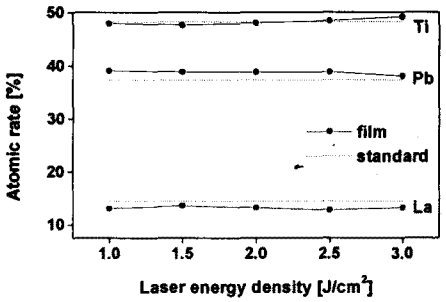


그림 4 EDS로 측정한 레이저 에너지 밀도에 따른 PLT 박막의 조성의 변화

보상해주지 못했음을 의미하는 것이다. 레이저 에너지 밀도가 달라지게 되면 플룸 속에 포함된 입자들의 구성 성분도 달라지게 된다. 이에 따라서 박막의 조성도 변화가 생기게 되는데 이를 위하여 EDS를 통하여 그 변화를 살펴보았다.

EDS를 통하여 박막의 조성을 분석한 결과 레이저 에너지 밀도의 변화에 따라 PLT 박막은 조성이 약간 변한다는 것을 알 수 있었다. 그림 4에서 보이는 것처럼 높은 레이저 에너지 밀도인 3.0 J/cm^{2}에서 Pb와 La의 조성이 점점 표준 양에 가까워진다는 것을 알 수 있었다. 하지만 여기서 Ti의 양은 상대적으로 높아지는 것으로 관찰되었는데 이것은 기판으로 사용된 Ti이 EDS분석 기기에서 검출된 것으로 판단되어 진다.

이러한 구조와 조성의 변화는 전기적 특성에도 영향을 미칠 것으로 판단되어지며 이러한 전기적 특성에 대한 분석으로서 유전특성을 조사하여 보았다.

유전상수는 HP4663A LCR meter를 사용하여

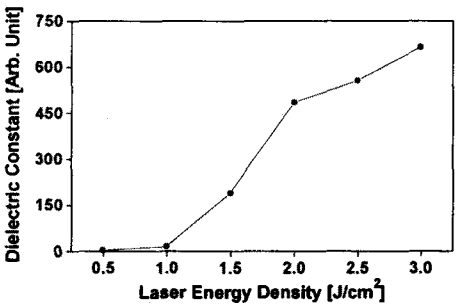


그림 5 레이저 밀도 변화에 따른 유전상수의 변화

1KHz, 100mV에서 측정한 정전용량을 이용하여 계산한 값이다. 유전상수는 그림 5에서 나타난 것처럼 레이저 에너지 밀도가 커짐에 따라서 점차적으로 커지는 형태로 변한다는 것을 알게 되었다. 이는 레이저 에너지 밀도가 커짐에 따라 주상으로 박막이 성장하게 되며, 주상으로 성장했을 때의 박막에서의 분극의 크기가 판상의

그레인을 가지는 박막에서의 분극의 크기보다 커졌기 때문이라고 생각되어진다. 그리고 레이저 에너지 밀도가 커짐에 따라 조성이 이상적인 경우의 조성과 비슷해진다는 것도 이러한 결과의 원인중 하나라고 생각되어진다. 레이저 에너지 밀도를 증가시킴에 따라 유전상수가 커진다는 것으로부터 낮아진 기판온도를 레이저 에너지 밀도를 조절함으로써 어느 정도 보상시킬 수 있는 것으로 보이나 박막을 형성하는 그레인의 크기는 커지지 않는다는 것으로 보아 이에는 한계가 있음을 알 수 있었다.

3. 결 론

레이저 어블레이션법을 이용하여 레이저 에너지 밀도를 변화시켜 가면서 PLT박막을 증착하였다. 증착된 박막은 낮은 레이저 에너지 밀도에서 판상 모양의 그레인에서 레이저 에너지 밀도를 증가시킴에 따라서 점차적으로 주상 모양의 그레인으로 바뀌어 나갔으며 화학양론적인 조성도 점차적으로 잘 맞아간다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 구조적인 변화와 조성의 변화는 전기적 특성에도 큰 영향을 미친다는 것이 관찰되어졌다.

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관(과제관리번호:97-056)으로 수행되었음

[참 고 문 헌]

[1] 이성갑, 이영희, "반도체 기억소자용 강유전체 박막의 연구 동향", 전기학회지, 제46권, 1호, pp.33-41, 1997

[2] 박창엽, 이상렬, "레이저 어블레이션에 의한 강유전체 박막의 제작 및 응용", 전기학회지, 제46권, 4호, pp. 28-33, 1997

[3] 이상렬, "펄스레이저 증착법의 원리와 응용", 전기학회지, 제45권 5호, pp.17-22, 1996

[4] 은동석, 박정흠, 이상렬, 박창엽, "펄스 레이저 증착법에 의한 $(Pb_{0.72}La_{0.28})TiO_3$ 박막의 증착", 대한전기학회 하계학술대회 논문집(D), pp.1298-1300, 1997

[5] Cheol Seong Hwang, Soon Oh Park, Chang Seok Kang, Hag-Ju Cho, and Ho-Kyu Kang, "Deposition and Electrical Characterization of Very Thin $SrTiO_3$ Films for Ultra Large Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Application", Jpn. J. Appl. Phys., Part I, No. 98, pp. 5178-5183, 1995

[6] Laureen H. Parker and Al F. Tasch, "Ferroelectric Materials for 64 Mb and 256 Mb DRAMs", IEEE Circuits and Devices Magazine, p17-26, 1990

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

[8] Tsuyoshi Horikawa, Tetsuro Makita, Takeharu Kuroiwa, and Noboru Mikami, "Dielectric Relaxation of $(Ba,Sr)TiO_3$ Thin Films", Jpn.J .Appl.Phys., Vol.34, Part 1, No.98, pp.5478-5482, 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] Kazuyoshi Torii, Hirosi KawaKami, Hiroshi Miki, Keiko Kushida, and Yoshihisa Fujisaki, "Properties of ultra thin lead zirconate titanate thin films prepared by ozone jet reactive evaporation", J.Appl.Phys., Vol.81, No.6, pp. 2755-2759, 1997