

레이저 공정을 이용한 전력용

고유전율 PLT 박막 개발

이 상 열
연세대학교 전기공학과

Development of high dielectric PLT thin films by laser processing for high power applications

Sang Yeol Lee

Dept. Electrical Engineering, Yonsei Univ.

Abstract

PLT(28) ($\text{Pb}_{0.72}\text{La}_{0.28}\text{Ti}_{0.93}\text{O}_3$) dielectric thin films have been deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates in situ by a laser ablation. We have systematically changed the laser fluence from 0.5 J/cm² to 3 J/cm², and deposition temperature from 450°C to 700°C. The surface morphology was changed from planar grain structure to columnar structure as the nucleation energy was increased. The PLT thin film with columnar structure showed good dielectric properties. It is shown that the deposition temperature strongly affect the film nucleation compared with the laser fluence.

1. 서 론

전력수요의 증가와 전력시스템의 자동화에 부응하기 위하여 기존의 소재보다 우수한 특성을 가진 신소재의 개발이 필수적인 것으로 인식되고 있다. 특히, 박막소자의 경우 전력 시스템의 자동화 및 전자제어에 핵심적인 반도체 소자에 응용되는 것으로 그에 대한 연구가 필수적이다. 여러 가지 신소재 중에서 강유전체는 외부 전계에 따라 반전이 가능한 자발 분극을 가지는 고유전율 물질로 강유전성과 더불어 압전성 및 초전성도 나타난다. 강유전체 박막의 응용분야에는 반도체 소자용 캐패시터, IR 센서, 전기광학소자, 제어용 소자 등의 다양한 분야가 있지만, 특히 CMOS Si IC 칩에 특정한 강유전체막을 집적시켜 정보저장 캐패시터층으로 응용하는 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 이러한 연구가 활발히 이루어지는 이유는 기존의 Si를 기반으로 하는 유전체 캐패시터층으로는 초고집적화에 대응한 전하저장용량의 확보가 한계에

이르러, 보다 유전율이 높은 유전체 박막을 적용함이 필수적인 것으로 생각되고 있기 때문이다. 따라서 수천 이상의 고유전율을 가지는 새로운 강유전 물질을 적당한 조성 조절을 통해 '캐패시터층으로 적합한' 특성을 가지도록 박막화 시키려는 연구가 집중적으로 진행되고 있다. 새로운 물질에서는 높은 유전상수, 낮은 누설전류 등이 요구되고 있는데, 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 산화물계 강유전체 박막이 가장 현실화 가능성이 높은 물질로 생각되어 지고 있다.[1] 그중 Pb계열의 산화물 박막인 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLT(x))는 La의 양에 따라 그 특성이 변하는 흥미 있는 물질이다. 특히 La의 양이 28 mol% 첨가된 경우 상온에서 상유전 성질을 가지고 매우 슬림한 이력특성을 보이며 강유전 성질이 억제되어 피로특성이 거의 나타나지 않는 우수한 특성을 가지는 것으로 알려져 왔다.[2-4] 이러한 PLT 박막을 제작하는 많은 방법 중 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Depositions, 약칭 PLD)은 실험장치가 단순하고, 박막 성장이 빠르며, 타겟으로부터 방출되는 입자들이 매우 높은 운동에너지를 갖기 때문에 낮은 기판 온도에서 결정화가 가능하고 다성분계 화합물질의 조성 그대로의 증착이 용이하며, 전 공정이 in-situ라는 장점이 있다.[5-7]

2. 본 론

2.1 실험

본 연구에서는 고품질의 박막을 제작할 수 있다고 알려진 펄스 레이저 증착법으로 PLT(28) 박막을 제작하였다. 사용한 레이저 원으로는 355 nm의 파장을 가지는 Nd:YAG 레이저(Quantel Brilliant B)를 5 Hz로 사용하였다. 레이저의 세기는

Quantel portable power meter(TPM-310B)를 사용하여 측정하였으며 에너지 밀도는 렌즈와 타겟 간의 거리를 변화시켜서 변화된 레이저빔의 크기를 감광지를 사용하여 측정한 후 계산하였다. 사용된 타겟은 고온에서의 Pb손실을 보상해 주기 위하여 PbO를 3 mol% 가량 첨가하여 하소와 성형, 소결의 과정을 거쳐서 제작된 것을 사용하였다. 이렇게 제작된 타겟은 EDS분석을 통하여 PLT(28)의 조성과 오차 범위 내에서 일치함을 확인하였다.

박막을 증착하기 위한 조건으로 분위기 산소압은 200 mTorr로 고정하였으며 기판온도는 450°C부터 700°C까지 체계적으로 변화시켰고, 레이저 에너지 밀도는 0.5 J/cm²에서 3 J/cm²까지 체계적으로 변화시키면서 제작하였다. 그리고 증착이 끝난 후 증착온도에서 750 Torr의 산소 분위기를 조성하여 10분간의 후열처리 과정을 in-situ로 행하였다. 증착된 박막의 결정구조는 Glancing X-ray diffraction (G-XRD)를 사용하여 분석하였으며 표면구조는 주사전자현미경 (scanning electron microscopy, 약칭 SEM)을 통해 관찰했다. 그리고 박막의 조성을 확인하기 위해 EDS (energy-dispersive spectrometry)를 사용하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 진공 증착기를 사용하여 Au를 상부전극으로 형성시켰다. 이로부터 금속-강유전체-금속 형태의 캐패시터가 직경 0.25 mm인 원모양으로 제작되었다. 이렇게 제작된 캐패시터에서 유전상수, 유전손실, 이력특성 및 누설전류 특성을 측정하였다.

2.2. 기판온도에 따른 박막의 특성 변화

그림 1은 증착온도에 따른 박막의 유전율과 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 증착온도가 550°C에

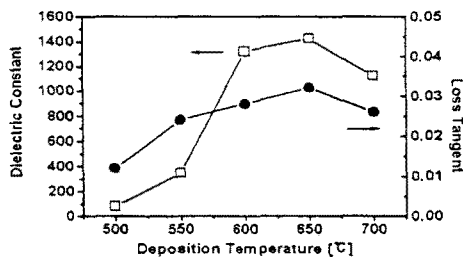


그림 1 증착온도에 따른 유전상수와 유전손실의 변화

서 600°C로 변할 때 급격한 유전율의 증가를 보인다. 유전율과 유전손실의 상대적 비를 고려할 때 적절한 증착온도는 600°C로 판단되며, 이 온도에서 1350의 높은 유전율과 0.025의 낮은 유전손실이 나타난다. 급격한 유전율 변화에 대한 원인을 알아보기 위해 다음과 같은 조사를 하였다. 우선 온도증가에 의한 기관의 변화를 조사하기 위하여 유전율의 변화가 큰 550°C와 600°C에서의 열처리를 거친 기관을 조사하였다. 그림 2는 산소분위기 하에서

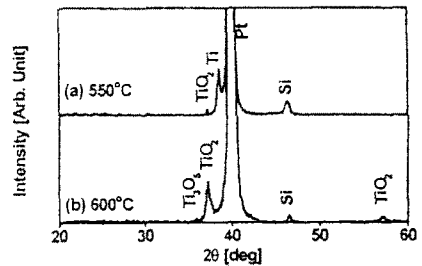


그림 2 열처리 온도에 따른 Pt/Ti/SiO₂/Si 기관의 변화

10분간 550°C와 600°C로 각각 열처리한 기관의 표면 결정성의 변화를 조사한 XRD 패턴이다. 550°C에서 열처리 한 기관에서는 강한 Pt peak와 Ti, Si peak 들이 관찰되며 약한 TiO₂ peak가 관찰되었다. 이에 반해 600°C에서 열처리 한 기관에서는 Ti peak는 거의 사라지면서 대신 Ti 산화물에 대한 peak가 강하게 검출 되었다.

이것은 기관의 Ti 층이 600°C까지 온도를 올리는 과정에서 급격하게 Pt 층의 위로 확산하여 산소와

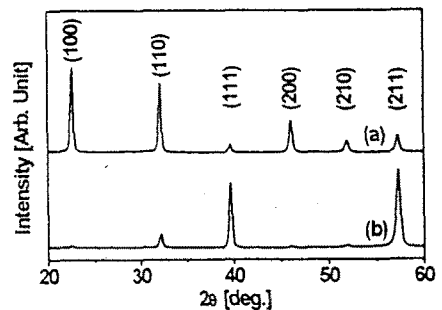


그림 3 증착온도에 따른 G-XRD 변화

결합을 이루어 산화물을 형성하였기 때문에 발생한 현상이라고 생각된다. 이 Ti 산화물인 TiO₂는 PLT(28)과 격자정합을 이룸으로써, 박막의 (111) 우선배향성에 도움을 주리라 생각된다. 이에 따라 결정구조의 변화를 조사하기 위해 박막에 대한 결정구조를 G-XRD를 사용하여 조사하였다. 그림 3은 550°C와 600°C에서 증착한 박막의 G-XRD pattern이며, 그림 3(a)에서 관찰되듯이 (100) peak가 우세한 구조에서 그림 3(b)의 (111) 이 우세한 구조로 바뀔을 알 수 있다.

그림 4는 증착 온도에 따른 박막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 550°C에서 증착된 박막은 상대적으로 그래인의 모양이 누운 듯한 모양인 관상으로 자란 것임을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라 그래인이 점차적으로 주상의 구조를 보이는 것이 관찰되었다.

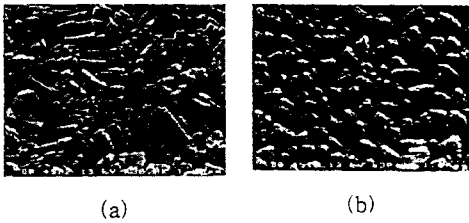


그림 4 증착온도에 따른 PLT 박막의 표면변화
(a) 550°C, (b) 600°C

2.3 레이저에너지 밀도변화에 의한 박막의 특성변화

그림 5는 기판온도를 500°C로 고정시키고 레이저 에너지 밀도를 변화시키며 제작된 박막들의 G-XRD pattern을 조사한 결과이다. 그림에서 관찰되는 것처럼, 기판온도가 상대적으로 낮은 온도인 500°C에서 증착된 박막에서는 레이저 에너지 밀도를 증가시키더라도 600°C 이상에서 관찰되던 (111) 우선 배향된 박막은 제작되어 질 수 없다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 600°C 이상의 온도에서 박막이 (111) 우선 배향된 것이 기판에서 형성되어 갔던 TiO₂가 seed로 작용하였기 때문이라는 것을 증명해준다.

그림 6은 0.5 J/cm²~ 3.0 J/cm²의 레이저 에너지 밀도에서 제작된 박막표면의 SEM 사진인데,

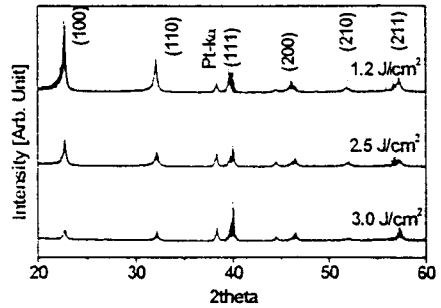


그림 5 레이저 에너지 밀도에 따른 G-XRD의 변화

0.5 J/cm²의 낮은 레이저 에너지 밀도로 박막을 제작한 경우 타겟으로부터 나온 플룸 속의 입자들이 충분한 에너지를 갖지 못하여 박막의 상태가 엉성히 엮어진 듯 보이며 에너지 밀도가 증가함에 따라 박막은 점차적으로 조밀해진다. 1.5 J/cm²의

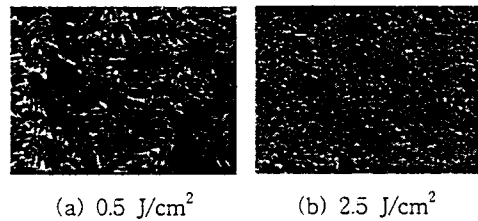


그림 6 레이저 에너지 밀도에 따른 박막의 표면구조

박막은 주상과 관상이 혼재된 경향을 보였으며, 2.0 J/cm² 때는 점차 주상으로 조밀해지며, 2.5 J/cm² 이상에서는 거의 모든 그래인이 주상으로 잘

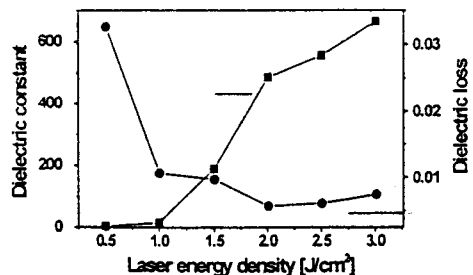


그림 7 레이저 에너지 밀도에 따른 유전특성의 변화

성장하였다.

레이저 에너지 밀도에 따른 유전율의 변화는 그림 7에서 보는 바와 같이 레이저 에너지 밀도가 $1.0 \text{ J/cm}^2 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ 이상일 때 급격한 유전율의 증가를 보이며 유전손실도 급격히 감소함을 알 수 있다. 그러나 기판온도를 증가시킬 때만큼의 높은 유전율은 얻지 못했는데, 이에 따라 박막 형성을 위한 레이저 에너지의 영향이 기판 가열을 통한 열에너지보다는 크지 않음을 알 수 있었다.

3. 결 론

기판온도가 증가함에 따라 600°C 이상일 때 기판의 Ti 층의 Ti 원자가 Pt 층 위로 확산되어 TiO_2 가 형성되며 이들은 seed로 작용하여 박막이 (111) 우선배향성을 가지도록 돕기 시작하였다. 이러한 배향성을 유지하면서 충분히 높은 기판온도에서 박막의 그레인들은 주상으로 성장한 그레인을 가지는 것으로 확인되었고, 이 때의 박막이 판상으로 성장한 그레인을 가지는 박막에 비해 크게 향상된 유전특성을 갖는다. 레이저 에너지 밀도를 증가시킴으로써 낮은 기판온도에서도 주상 그레인을 갖는 박막을 성장시킬 수 있으나 한 방향으로의 우세한 성장을 보이는 결정성을 가지는 박막을 제작할 수는 없었다. 이는 결정성이 한 방향으로 우세한 성장을 보이는 것이 박막에 도달한 입자들에 운동에너지를 더 가함으로써 얻어질 수 있는 것이 아니라 기판에서 TiO_2 라는 물질이 seed 작용을 하여야 유도되는 현상이라 판단된다. 이상에서 기판의 온도 증가와 레이저 에너지 밀도 증가에 따른 입자들의 에너지 증가로 인해 그레인의 모양이 판상에서 주상으로의 변화를 가져왔으며 그에 따른 유전율의 증가와 유전손실의 감소를 가져왔다. 이 때, 최적의 조건에서의 유전율은 1350 이상을 가지며 유전 손실은 0.03 이하였다.

4. 참고문헌

- [1] 박영진, "강유전체 세라믹 박막기술로서의 DRAM소자 응용", 월간 세라믹스, 제9권 98호, pp.82-85, 1996. 7
- [2] Seon Jun Kang, Jeong Seon Ryoo, and Yung 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, pp281-286, 1995.
- [3] 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.
- [4] Sandwip K.Dey, Jong-Jan Lee, and Prasad Alluri, "Electrical Properties of Paraelectric $(\text{Pb}_{0.7}\text{La}_{0.3})\text{TiO}_3$ Thin Films with High Linear Dielectric Permittivity: Schottcky and Ohmic Contacts", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 1, No.6A, pp.3142-3152, 1995. 6.
- [5] S.Y.Lee, Q.X.Jia, W.A.Anderson, and D.T.Show, "In Situ Layer Deposition of Superconducting $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thin Films on GaAs Substrates", J. Appl. Phys., Vol.70, pp. 7170-7172, 1991
- [6] Y. M. Kang, J. K. Ku, and S. Baik, "Grown of Ferroelectric PLT Thin Films on various Single Crystal Substrates", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol.361, pp. 569-574, 1995
- [7] 정영식, 이상렬, "엑시머 레이저 어블레이션에 의한 YBCO 타겟 조성 및 표면의 변조연구", 전기학회지, 제45권, 11호, pp.1583-1587, 1996. 11.