

## 펄스 레이저 증착법으로 제작된 PLT박막의 열처리 효과 연구

허창희, 심경석, 이상렬  
연세대학교 전기컴퓨터공학과Effect of annealing of Pb(La,Ti)O<sub>3</sub> thin films by Pulsed laser deposition processChang Hoi Hur, Kyung-Suk Shim and Sang Yeol Lee  
Department of Electrical and Computer Engineering, Yonsei University

**Abstract** - Dielectric thin films of PLT(Pb(La,Ti)O<sub>3</sub>) for the application of highly integrated memory devices have been deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates in situ by pulsed laser deposition(PLD). We have systematically investigated the variation of grain sizes depending on the condition of post-annealing and the variation of deposition rate. Both in-situ annealing and ex-situ annealing have been compared depending on the annealing time. C-V measurement, ferroelectric properties, leakage current and SEM were performed to investigate the electrical properties and the microstructural properties of Pb(La, Ti)O<sub>3</sub> films.

## 1. 서 론

Dynamic random access memory(DRAM)은 1970년대 초반부터 간단한 전하저장구조로서 각광받으면서 사용되어 왔으며, 1972년부터 스위치 구실을 하는 하나의 트랜지스터와 전하를 저장하기 위한 하나의 캐패시터로 구성되는 구조를 가지고 발전해 왔다. 이런 구조가 계속해서 유지되며 발전할 수 있는 것은 그 구조의 간결함과 그에 따라서 크기를 작게 할 수 있다는 장점 때문이다. [1] DRAM에 사용되는 박막형 평판 캐패시터의 전하저장밀도(C)는 다음 식에 의해서 계산된다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{t} \quad (1)$$

여기서  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전율,  $\epsilon_r$ 은 유전체 재료의 비유전율, S는 유효 전극면적, t는 두께이다. 최근에 들어서 계속되는 집적화에 발맞추어 단위셀의 면적은 급격히 감소하고 있다. 이에 따라 하나의 기억소자에서 사용할 수 있는 면적은 점차적으로 줄어드는데 반해 DRAM에서 필요한 캐패시터의 정전용량은 적절한 크기를 유지하여야만 한다. 따라서 적절한 정전용량을 유지하는 방법으로 과거에는 주로 구조적인 방법으로서의 해결책을 모색하여 왔다. 이에 따라 두께를 점차적으로 줄이고, 입체적인 구조를 사용하여 면적을 다시 증가시키는 방법을 주로 사용하였는데, 이는 제작공정의 측면에서 대단히 복잡하게 되어 있으며, 이와 같은 복잡한 제작공정을 모두 해결한다 해도 256Mb 이상의 기억용량을 갖는 차세대 반도체 소자에서는 고유전율을 가지는 새로운 물질이 필요하다고 보고되고 있다. [2] 새로운 물질은 큰 유전상수 뿐만 아니라 누설전류도 적어야 한다. 이러한 물질로서 최근에 페로브스카이트 구조인 PbTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>(BST)같은 화합물이 그 물질의 분극특성을 이용한 비휘발성 메모리 뿐만 아니라 높은 유전상수, 낮은 유전손실, 낮은 누설전류특성을 이용한 고집적 메모리에 응용되고 있다. Pb계열의 상화물 박막중에서 Pb(La,Ti)O<sub>3</sub>는 La의 양에 따라서 그 특성

이 변하는 매우 흥미있는 물질이다. [3-4] PLT박막을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있는데 그 중에서 펄스 레이저 증착법(Pulsed laser deposition, 약칭 PLD 또는 Laser Ablation)은 실험장치가 단순하고, 박막의 성장속도가 빠르며, 타겟으로부터 방출되는 입자들의 운동에너지가 200~400 eV로 매우 높아서 낮은 기판온도에서도 결정화가 가능하고, 다성분계 화합물 타겟의 조성을 증착한 박막에서 원래 조성의 재현이 가능하다는 장점을 가지고 있다. [5-6] 강유전체 물질의 전기적 특성은 그레인 크기에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 많은 연구자들이 그레인의 크기를 증가시키기 위한 노력들을 하고 있다. 후열처리는 이러한 그레인 크기를 포함하여 박막의 여러 가지 물리적 특성들을 향상시키는데 큰 영향을 미친다. [7] 또한 그레인 크기를 증가시킬 수 있는 seeding layer를 이용한 two-step process를 이용해서 전기적 특성을 향상시킬 수 있다고 보고 되고 있다. [8]

## 2. 본 론

## 2.1 실험방법

본 논문에서는 PLD를 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착된 PLT 박막의 열처리에 따른 그레인 사이즈의 변화와 전기적 특성을 연구하였다. 레이저 원으로는 355 nm의 파장과 3.0 J/cm<sup>2</sup>의 레이저 에너지 밀도를 가지는 Nd:YAG 펄스레이저(Quantel Brilliant B)를 사용하였다. 타겟표면과 레이저 빔이 이루는 각도는 45°였다. 증착을 위해 초기진공은  $3 \times 10^{-5}$  Torr를 유지하였다. 기판온도는 600°C로 고정하였고 증착하는 동안 산소압은 약 200 mTorr를 유지하였다. 또한 증착전에 750 Torr의 산소압하에서 동일한 증착온도로 10분동안 선열처리하였다. Rapid thermal annealing(RTA)는 박막증착후에 60초동안 600°C에서 실시하였다. 그리고 PLT 박막의 결정구조를 조사하기 위해 XRD를 사용하였고 박막의 표면형상을 조사하기 위해 SEM을 사용하였다. 그리고 PLT 박막의 결정구조를 조사하기 위해 XRD를 사용하였고 박막의 표면형상을 조사하기 위해 SEM을 사용하였다. HP4280A를 이용하여 1 kHz와 100 mV에서 유전특성을 측정하였다. 또한 P-E특성과 투설전류특성을 조사하기 위해 RT-66A와 HP1415B 측정기를 사용하였다.

## 2.2. 결과 및 고찰

PLT 박막의 그레인 크기는 열처리과정과 증착요소들을 변화시킴으로써 조절할 수 있었다. 그림 1은 증착되어진 PLT 박막의 표면 SEM 사진이다. PLT 박막의 증착은 선열처리과정과 two-step 과정, 열처리의 변화에 의한 후열처리로 각각 증착되었다. 이때의 PLT 박막의 평균 그레인 크기는 각각 260, 320, 350 nm였다.

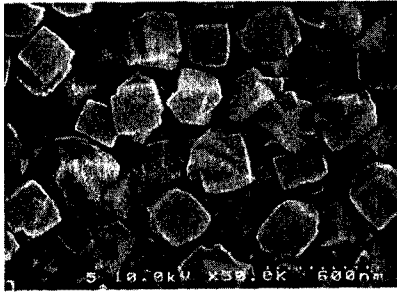


그림 1 후열처리를 행한 PLT 박막의 SEM 사진

실험결과 열처리의 변화에 의한 후열처리를 행한 박막이 350 nm로 가장 좋은 그레인 크기를 갖음을 알수 있었다. 기판온도가 600°C 이상일 때 기판의 Ti층으로부터 Ti 원자가 산소원자와 결합해서 산화된다. 이러한 TiO<sub>2</sub>가 PLT박막의 seed 층으로서 작용하여 박막의 배향성을 (111)방향으로 명확하게 함이 밝혀진바 있다. 그림에서 볼수 있듯이 박막의 그레인 크기가 후열처리를 행한 박막이 가장좋은 그레인 크기를 보여주고 있다. 그림 2는 그레인의 크기에 따른 PLT 박막의 유전상수의 변화를 도시킨 그림이다. 그레인의 크기가 260 nm일때는 980의 유전상수를 얻을수 있었고 350 nm 일 때 1390의 높은 유전상수를 나타내었다. 따라서 그레인의 크기가 증가할수록 유전상수가 커짐을 알수 있다. 그림 3은 그레인 크기가 350 nm 인 박막의 히스테리시스 곡선의 변화를 도시하고 있다. 일반적으로 그레인의 크기가 강유전 특성뿐 아니라 유전상수등 PLT 박막의 전기적 특성에 강한 영향을 미친다.

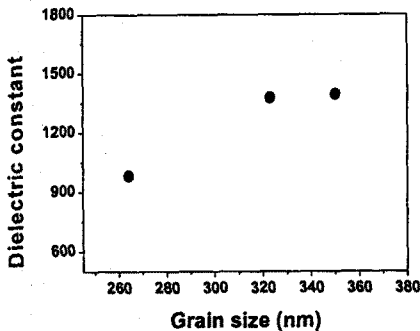


그림 2 그레인의 크기에 따른 PLT 박막의 유전상수 변화

### 3. 결 론

본 논문에서는 레이저 에너지밀도 3.0 J/cm<sup>2</sup>, 기판 온도 600°C,에서 펄스레이저 증착법에 의해 Pb(La, Ti)O<sub>3</sub>를 증착하였다. 열처리와 증착과정의 변화에 의한 PLT박막의 그레인 크기의 변화를 조사하였으며, 이에따른 PLT박막의 전기적특성의 변화를 조사하

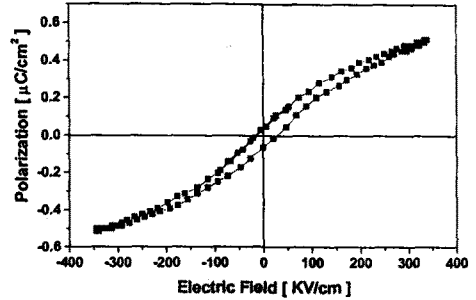


그림 3 그레인 크기에 따른 PLT 박막의 히스테리시스 곡선의 변화

였다. PLT박막의 그레인 크기는 열처리의 변화와 two-step process를 이용해서 260 nm에서 350 nm 까지 변화시킬수 있었다. 유전상수와 강유전특성등 PLT 박막의 전기적특성은 그레인 크기에 강한 영향을 받음을 알수 있었다. 그레인의 크기가 증가할수록 높은 유전상수 및 우수한 강유전특성을 나타냄을 실험을 통해서 알수 있다. 따라서 이러한 결과들은 메모리소자 응용을 위한 높은 유전상수를 구현하는데 유용하게 응용될 수 있을 것이다.

(감사의 글)

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

(참 고 문 헌)

- [1] Lauren H. Parker and Al F. Tasch, "Ferroelectric Materials for 64 Mb and 256 Mb DRAMs", IEEE Circuits and Devices Magazine, pp. 17-26, 1990. 1.
- [2] 이성갑, 이영희, "반도체 기억소자용 강유전체 박막의 연구동향", 전기학회지, 제46권 1호, pp. 33-41, 1997. 1.
- [3] S.S. Lee and H.G. Kim, Integrated Ferroelectrics, 137, 1995, pp. 11.
- [4] D.S. Eun and S.Y. Lee, Thin Solid Films, 347, 1999, pp. 1-5.
- [5] S.Y. Lee, Q.X. Jia, W.A. Anderson, and D.T. show, "In Situ Layer Deposition of Superconducting Y<sub>1</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> Thin Films on GaAs Substrates", J.Appl.Phys., Vol. 70, pp. 7170-7172, 1991.
- [6] 이상렬, "펄스 레이저 증착법의 원리와 응용", 전기학회지, 제 45권, 5호, pp. 17-22, 1996.
- [7] C.S. Hwang, S.O. Park, C.S. Kang and M.Y. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1995, pp. 157-159.
- [8] Po-ching Chen, H. Miki, Y.Shimamoto and Y.Maysui, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 1998, pp. 5112-5117.