

## 메모리 소자 응용을 위한 펄스 레이저 증착법으로 제작된

### PLT박막의 열처리 효과 연구

#### Effect of grain size of Pb(La,Ti)O<sub>3</sub> thin films grown by pulsed laser

#### deposition for memory device application

허창희\*, 심경석, 이상렬

(Chang Hoi Hur\*, Kyung-Suk Shim and Sang Yeol Lee)

#### Abstract

Ferroelectric thin film capacitors with high dielectric constant are important for the application of memory devices. In this work, thin films of PLT(28)(Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub>) were fabricated on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates in-situ annealing and ex-situ annealing have been compared depending on the annealing time. We have systematically investigated the variation of grain sizes depending on the condition of post-annealing and the variation of deposition rate. 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>.

**Key Words(중요용어)** : PLT(28), grain size, ferroelectric properties, SEM, PLD

#### 1. 장) 서 론

강유전체는 외부 전기에 따라 반전이 가능한 자발 분극을 가지는 고유전율 물질이다. 이와 더불어 압전성(piezoelectric) 및 초전성(pyroelectric)도 나타난다. 지난 수십년동안 이러한 강유전체의 독특한 특성을 이용한 여러 응용 소자에 대한 연구들이 주로 bulk형태로 활발히 진행되어 왔으나, 1970년대 이후 반도체 메모리 소자에 강유전체를 집적시키는 연구가 시작되면서, 강유전체 박막기술에 대한 관심과 진보의 폭이 확대되고 있다. 강유전체 박막의 응용 분야는 반도체 소자용 커패시터, IR Sensor, 전기광학소자, micromachine등의 다양한 분야를 들수 있는

데, 이들중에서 CMOS Si IC chip에 대한 특정한 강유전체막을 집적시켜 비휘발성 메모리 소자를 구현한 FRAM과 고유전율 캐패시터막이 요구되는 고집적 DRAM으로의 강유전막 적용에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다. 이에 따라 최근들어 새로운 고유전율 박막을 개발하는 것이 절실히 요구되고 있으며 새로운 물질에서는 높은 유전상수, 낮은 누설전류등이 요구되고 있는데 페로브스카이트 구조를 가지는 산화물계 강유전체 박막은 이런 조건을 만족시키는 물질로서 매우 흥미를 끌고 있는 물질이다.[1] 특히 SrTiO<sub>3</sub>나 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>는 매우 많이 연구되어 왔던 물질이다.[2-4] 하지만 이런 물질들의 유전상수는 박막의 두께를 줄임에 따라서 감소하기 때문에 1Gb-DRAM에서는 3차원적인 구조가 불가피하며, 따라서 최근에는 다시 Pb계열의 강유전체 박막에 대한 연구를 하는 추세이다.[5-7] Pb계열의 산화물 박막중에서 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub>(PLT(x))는 La의 양에

\* 연세대학교 전기컴퓨터공학과  
(서울시 신촌동 연세대학교)  
FAX : 02-364-9770  
E-mail : tareheo@netian.com )

따라서 그 특성이 변하는 매우 흥미있는 물질이다. 특히 La의 양이 28 mol% 첨가된 경우에는 상온에서 상유전 성질을 가지고 매우 슬립한 이력특성을 보이며 강유전 성질이 억제되어 피로특성이 거의 나타나지 않는 우수한 특성을 가지는 것으로 알려져 왔다.[8-10] PLT 박막을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있는데 그 중에서 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, 약칭 PLD 또는 Laser Ablation)은 실험 장치가 간단하고, 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.[11-12] 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.[13] 또한 그레인 크기를 증가시킬 수 있는 seeding layer를 이용한 two-step process를 이용해서 전기적 특성을 향상시킬 수 있다고 보고 되고 있다.[14]

## 2. 장 본 론

### 2.1 실험 방법

본 논문에서는 PLD를 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 증착된 PLT 박막의 열처리에 따른 그레인 사이즈의 변화와 전기적 특성을 연구하였다. 그림 1에 나타낸 박막증착 시스템을 이용하여 레이저에 의한 PLT 박막증착 실험을 하였다. 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. 레이저의 세기는 측정기(Quantel portable power meter : TPM-310B)를 사용하였다. 타겟표면과 레이저 빔이 이루는 각도는 45°였다. 타겟은 증착도중 Pb의 손실을 보상해주기 위하여 PbO를 3 mol% 과량 첨가하여 하소와 성형, 소결의 과정을 거친 타겟을 사용하였다. 증착을 위해 초기진공은 3 × 10<sup>-5</sup> 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

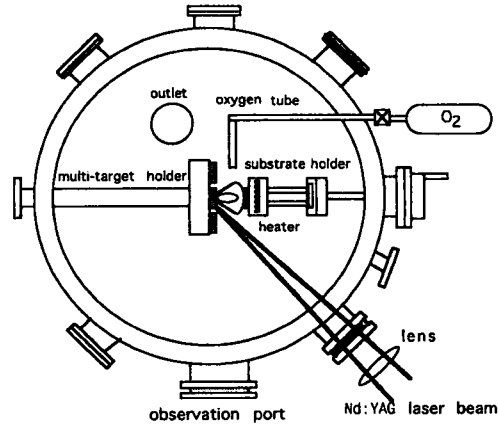


그림 1 펄스 레이저 증착 시스템 개략도

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 누설전류특성을 조사하기 위해 RT-66A와 HP4145B 측정기를 사용하였다.

### 2.2 실험결과 및 토론

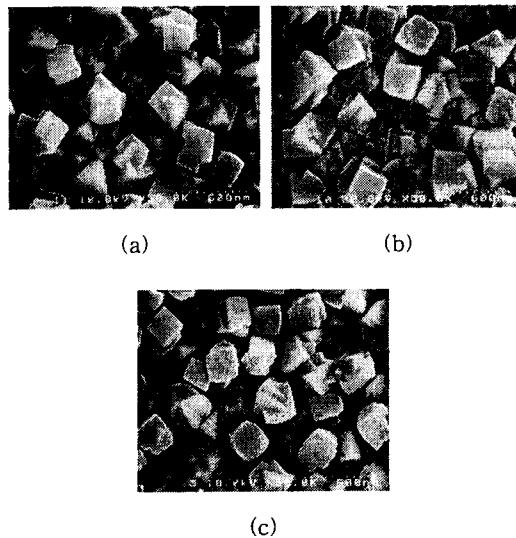


그림 2 증착된 PLT 박막의 SEM 사진

강유전체 물질의 전기적 특성은 그레인 크기에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. PLT 박막의 그레인 크기는 열처리과정과 증착요소들을 변화시킴으로써 조절할수 있었다. 그림 2는 증착된 PLT 박막의 SEM 사진이다. PLT 박막의 평균 그레인 크기는 각각 260, 320, 350 nm 였다. PLT 박막의 증착은 선열처리과정과 two-step 과정, 열처리의 변화에 의한 후열처리로 각각 증착되었는데 그림에서 알수 있듯이 후열처리를 행한 박막이 가장 좋은 그레인 크기를 갖음을 알수 있었다.

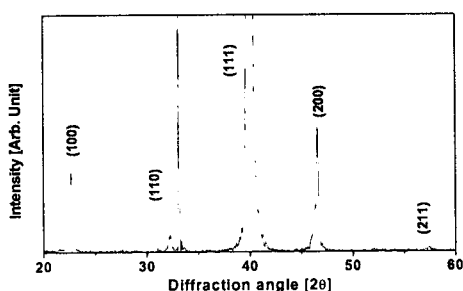


그림 3 그레인 사이즈가 350 nm인 PLT 박막의 XRD 패턴

그림 3은 two-step 과정으로 제작된 그레인 사이즈 350 nm인 PLT 박막의 XRD 패턴이다. FWHM은 0.165로서 (111)방향으로 뚜렷이 배향되었음을 알수 있다. 이는 기판은 Ti층이 600°C까지 온도를 올리는 과정에서 급격하게 Pt층의 위로 확산하여 산소들과 결합을 이루어 산화물들을 형성하였기 때문에 발생한 현상이라고 생각되어진다. 즉, 높은 온도에서 확산된 TiO<sub>2</sub>가 seed의 역할을 하여 PLT 박막이 (111) 방향으로 우선 배향을 할 수 있도록 하였기 때문이라고 생각되어진다. 그림 4는 그레인 사이즈에 따른 PLT 박막의 유전상수의 변화를 도시한 그림이다. 그레인의 크기가 260 nm일 때는 980의 유전상수를 얻을수 있었고 350 nm 일 때 1390의 높은 유전상수를 나타내었다. 따라서 그레인의 크기가 증가할수록 유전상수가 커짐을 알수 있다. 그림 5는 그레인 크기에 따른 PLT 박막의 히스테리시스 곡선의 변화이다. 그림에서 알수 있듯이 260 nm의 그레인 크기를 갖는 PLT 박막의 강유전 특성이 320 nm, 350 nm 를 갖는 PLT박막의 강유전 특성에 비해 강유전특성이 저하됨을 알수 있다. 따라서 그레인의 크기가 강유전 특성뿐 아니라 유전상수등 PLT 박막의 전기적 특성에 강한 영향을 미침을 알수 있다.

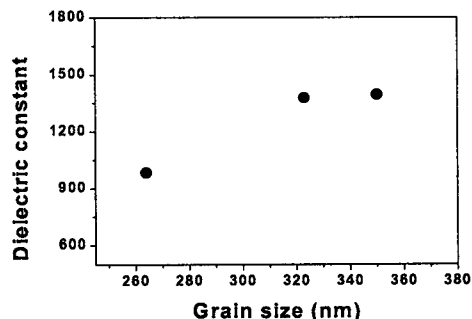


그림 4 그레인의 크기에 따른 PLT 박막의 유전상수 변화

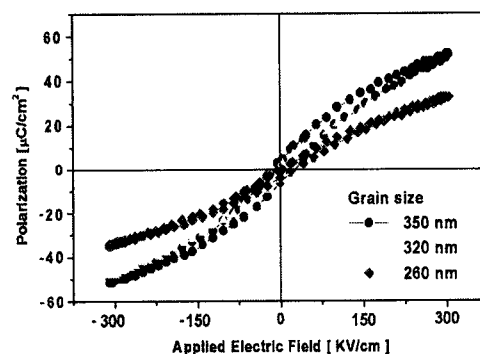


그림 5 그레인 크기에 따른 PLT 박막의 히스테리시스 곡선의 변화

### 3. 장 결론

본 논문에서는 레이저 에너지밀도 3.0 J/cm<sup>2</sup>, 기판온도 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 조사하였다. PLT박막의 그레인 크기는 열처리의 변화와 two-step process를 이용해서 260 nm에서 350 nm까지 변화시킬수 있었다. 유전상수와 강유전특성 등 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 결과

들은 메모리소자 응용을 위한 높은 유전상수를 구현 하는데 유용하게 응용될 수 있을 것이다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

- [1]. Seung-Suk Lee and Ho-Gi Kim, "Electrical Characterization of PLT Thin Films by LP-MOCVD", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 11, pp. 137-144, 1995. 4.
- [2]. 이성갑, 이영희, "반도체 기억소자용 강유전체 박막의 연구동향", *전기학회지*, 제 46권 1호, pp. 33-41, 1997. 1.
- [3]. Tsuyoshi Horikawa, Tetsuro Makita, Takeharu Kuroiwa and Noboru Mikami, "Dielectric Relaxation of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, Part 1, No.9B, pp. 5478-5482, 1995. 9.
- [4]. Cheol Seong Hwang, Soon Oh Park, Chang Seok Kang, Hag-Ju Cho and Ho-Kyu Kang, "Deposition and Electrical Characterization of Very Thin SrTiO<sub>3</sub> Films for Ultra Large Scale Integrated Dynamic Random Access Memory Application", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, No.9B, pp. 5178-5183, 1995. 9.
- [5]. 박창엽, 이상렬, "레이저 어블레이션에 의한 강유전체 박막의 제작 및 응용", *전기학회지*, 제 46권 4호, pp. 28-33, 1997. 4.
- [6]. Kazuyoshi Torii, Hiroshi 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. 3.
- [7]. A.Gruverman, O.Auciello and H.Tokumoto, "Nanoscale investigation of fatigue effects in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, No. 21, pp. 3191-3193, 1996. 12.
- [8]. Seong 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, pp. 281-286, 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]. Sandwip K.Dey, Jong-Jan Lee and Prasad Alluri, "Electrical Properties of Paraelectric (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Films with High Linear Dielectric Permittivity : Schottky and Ohmic Contacts", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, Part 1, No.6A, pp 3142-3152, 1995. 6
- [11]. 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.
- [12]. 이상렬, "펄스 레이저 증착법의 원리와 응용", *전기학회지*, 제 45권, 5호, pp. 17-22, 1996.
- [13]. C.S. Hwang, S.O. Park, C.S. Kang and M.Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34, 1995, pp. 157-159.
- [14]. Po-ching Chen, H. Miki, Y.Shimamoto and Y.Maysui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, pp. 5112-5117, 1998.