

PLD를 이용한 강유전체(PZT, PST, PT)/YBCO 박막 구조의 제작과 전기적인 특성에 관한 연구

논문
11-7-7

Electrical Properties and Fabrication of Ferroelectric(PZT, PST, PTO)/YBCO Structures by Pulsed Laser Deposition

김정환*, 이재형*, 문병무*

(Jung-Hwan Kim, Jae-Hyung Lee, Byung-Moo Moon)

Abstract

(PZT, PST, PT)/YBCO structures have been grown on single crystal LaAlO₃ using *in-situ* Nd:YAG pulsed laser deposition technique. The optimum conditions of fabrication for high quality films have been established under various oxygen pressure. YBCO was used as a metallic electrode for polarizing ferroelectric thin films. Lattice mismatch of these materials were found to be within 3%. As a result of XRD patterns and rocking curves, (PZT, PST, PT)/YBCO multilayered thin films on LaAlO₃ substrates showed preferred orientation to c-axis.

For investigation on electrical properties of ferroelectric thin films, remanent polarization P_r and coercive field E_c were measured for three samples. At each optimum condition, they showed the values of P_r=60 μC/cm² and E_c=240kV/cm for PT, 30 μC/cm² and 105kV/cm for PZT, 1.5 μC/cm² and 15kV/cm for PST.

Frequency dependence of dielectric properties of ferroelectric thin films was also investigated. As a result, it showed the frequency dependence was relatively small in the range of 10Hz~10kHz.

Key Words(중요 용어) : Ferroelectric(강유전체), YBCO, PZT, PT, Heterostructure(헤테로 구조)

1. 서 론

강유전체는 기존의 유전체보다 수 천배의 유전율을 가지면서 외부에서 가해진 전압에 따라 극성을 유지하는 성질때문에 여러 가지 분야에 응용 가능성을 보이고 있다. 최근 개발된 다양한 프로세스 기술을 이용하여 강유전체를 반도체 소자에 집적시킬 수 있는 가능성이 여러 분야에서 검토되고 있다. 특히 강유전체의 잔류 분극 특성을 이용한 비휘발성 메모리의 개발을 위한 노력이 국내외 연구 기관에서 행해지고 있으며 강유전체의 높은 유전율을 이용하여 256M DRAM 이상의 고용량 차세대 메모리의 커패시터 물질로서 응용이 연구되고 있다.

지금까지는 강유전체를 이용한 커패시터를 제조

하기 위해서 스퍼터링 및 솔젤법을 사용하여 여러 가지 전극 물질을 사용한 연구 결과가 발표되었다. 이에 따르면 피로(fatigue)와 노화(aging)등의 문제점이 강유전체와 전극간의 경계면에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다.

이 때문에 산화물 초전도체 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}(YBCO)는 강유전체와 같은 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지면서 격자 크기도 2~3%정도 차이 밖에 나지 않아 좋은 전극 물질로서 주목받고 있다. 또한 초전도 특성을 가지는 YBCO 전극은 상온에서 급속성을 지니며 기억 소자의 피로와 신뢰도를 높일 수 있는 특성을 가지고 있다.

한편 강유전체 PZT(Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃), PST(PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O₃), PTO(PbTiO₃)와 같은 물질은 강유전성, 압전성 및 초전성을 가지고 있으며 높은 유전율을 지니고 있어 누설 전류를 방지할 수 있어 커패시터 물질로 주목 받고 있다.

따라서 본 연구에서는 최근 주목 받고 있는 펄스 레이저 기법(Pulsed Laser Deposition, 이하 PLD)으

* : 고려대학교 공대 전기·전자·전파공학부
(서울시 성북구 안암동 5-1, Fax: 02-921-2098
E-mail : byungmoo@kucenx.korea.ac.kr)
1998년 2월 5일 접수, 1998년 5월 25일 심사완료

로 여러 가지 강유전체 박막을 초전도체(YBCO)를 사용한 전극 위에 증착시키기 위한 최적의 공정 조건을 찾아내고 각각 증착된 강유전체에 따른 히스테리시스 특성 및 여러 가지 전기적인 특성에 대하여 비교 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 강유전체 박막 커패시터의 제조를 위해서 전극이 되는 초전도체 및 강유전체 박막을 증착하기 위해서 펄스 레이저 기법을 사용하였다. 펄스 레이저 증착법은 1987년 T.Venkatesan 등이 고온 초전도체 박막 증착에 성공하면서 주목 받기 시작한 박막 증착법이다. 일반적으로 펄스 레이저 기법에서 엑시머 레이저(excimer laser)가 많이 사용되는데 본 실험에서는 Nd:YAG 레이저를 사용하였다. Nd:YAG 레이저는 1064 nm의 파장을 주로 사용하는데 이 파장을 사용한 박막은 고르지 못한 표면을 가지게 된다. Koren 등은 이러한 특성을 개선하고 고른 막의 표면을 얻기 위해 Nd:YAG 레이저의 주파수를 세 배로 하여(third harmonics) 355 nm의 파장을 사용한 경우 엑시머 레이저를 사용한 경우와 같이 고른 표면을 얻을 수 있다고 보고한 바 있다¹⁾.

증착된 박막의 성질을 좌우하는 중요한 요소는 어떠한 기판을 사용하는가에 달려 있다. 본 연구에서는 높은 유전 상수를 가지고 있어 마이크로 파 영역에서 특성이 떨어지는 SrTiO₃ 기판 대신 LaAlO₃ 기판을 사용하였다. LaAlO₃는 SrTiO₃ 처럼 초전도체와 좋은 격자 일치 특성을 보이며 좋은 고주파 특성을 보이므로 본 연구에 적합한 기판이라 할 수 있다. 본 연구에서는 3×5 mm²의 LaAlO₃ (001) 단결정 기판을 사용하여 실험을 수행하였다.

펄스 레이저를 이용한 박막 증착에서 타겟이 되는 초전도체와 강유전체는 레이저 챔버 내에 놓이며 타겟의 과일과 타겟의 표면 변화에 의한 플룸(plume)의 조성비 변화를 막기 위하여 타겟을 회전시켜 주었다. 회전하는 타겟에 10ns의 펄스 폭을 가지는 Nd:YAG 레이저 빔을 조사하였다. 레이저 펄스의 반복 주파수는 10Hz를 사용하였다.(그림 1)

박막을 형성하기 이전에 LaAlO₃ 기판 표면을 증류수로 먼저 세척한 후 초음파 세척기를 사용하여 아세톤과 에탄올로 씻어 내었다. 박막 증착이전 챔버는 정확한 산소압을 위하여 진공 펌프를 이용하여 약 10⁻⁴~10⁻⁵ Torr의 압력으로 만들었다. 또 타겟을 증착시키기 전에 각각의 타겟 물질의 표면을

1~2분간 표면의 이 물질을 제거하였다.

다음에 전극 물질인 YBCO 초전도체를 (001) 방향의 단결정 LaAlO₃ 기판 위에 3 J/cm²의 에너지 밀도로 레이저빔을 15분간 조사하여 2000Å의 YBCO 박막을 만들었다. 여기서 기판과 타겟사이의 거리는 55 mm를 유지하였다. 박막의 증착은 200~300 mTorr의 산소압을 변화시켜가면서 실험을 수행하였다. 산소의 부분압은 레이저 빔에 의한 플룸의 크기에 따라 조절하였으며, 다양한 조건에 의한 실험 결과 200 mTorr에서 가장 좋은 성질의 박막이 형성되는 최적조건임을 확인하였다. 동시에 증착시 기판의 온도를 760℃~780℃ 사이에서 조절하며 증착을 행한 결과 760℃에서 가장 좋은 c축 배향을 나타내는 것을 볼 수 있었다.

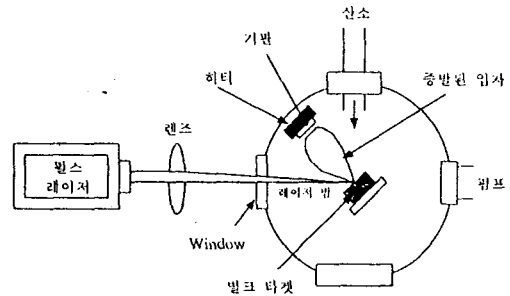


그림 1. 펄스 레이저 시스템에 대한 개념도

Fig. 1. Schematic diagram of the pulsed laser deposition

만들어진 YBCO 박막 위에 다시 1~2분간 표면의 이 물질을 제거하기 위해 레이저빔을 조사한 후 PZT, PST의 경우는 앞서 초전도체의 경우와 같이 3 J/cm²의 에너지 밀도로 박막을 증착하였고 PTO의 경우는 2 J/cm²의 에너지 밀도로 박막을 증착하였다. 이 경우에도 박막 증착시 기판의 온도를 변화시켜 최적의 기판 온도를 찾아낸 결과 PZT, PST의 경우에는 575℃에서 PTO의 경우에는 550℃에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. 또 박막 증착시의 산소압을 변화시켜 최적의 산소압을 찾아내면 PZT, PST는 앞서 초전도체와 같이 200 mTorr에서 PTO는 100 mTorr에서 고른 양질의 강유전 박막이 형성되는 것을 알 수 있었다. 만들어진 초전도 전극과 강유전 박막이 c축 배향성을 살펴보기 위하여 각각에 대하여 XRD 스펙트럼을 측정된 결과를 그림 2에 나타내었다. 단지(001)피크만이 나타나는 것으로 보아 원하는 c축으로 정렬(orientation)된 박막이 형성

되었음을 알 수 있다.

초전도체 전극 위에 강유전체 박막이 형성된 후 산소를 600 Torr까지 주입하여 PZT, PST 강유전체를 사용한 구조는 분당 15°C의 비율로 기판의 온도를 낮추어 400°C에서 기판의 온도를 일정하게 하여 30분 동안 열처리(*in-situ annealing*)하였고 PTO는

산소중에서 열처리 없이 실온까지 냉각시키는 최적의 조건을 찾아낸 결과 분당 60°C의 비율로 냉각시키는 것이 가장 좋은 박막 특성을 나타내는 것을 찾아내었다.

3. 실험 결과

3.1 제조된 박막의 히스테리시스 특성

Nd:YAG 펄스 레이저에 의해 제작되어진 강유전체의 전기적인 특성 측정을 위하여 강유전체와 초전도체의 상부에 Au나 Cu와 같은 금속 접착을 열진공 증착법(thermal evaporation)으로 만들었다. 전기적 특성은 Radiant Technologies의 RT-66A 강유전 특성 검사 장치로 측정하였다. RT-66A 시스템은 기본적으로 그림 3에 제시된 Sawyer-Tower 회로에 기본을 두며 x 부분에 DAC를 통하여 나온 펄스 형태의 구동 전압을 인가하고 y 부분에서 ADC를 통해 값을 읽어 내어 PC를 통하여 값을 기록한다.

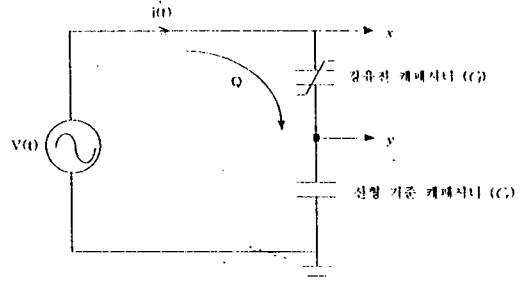
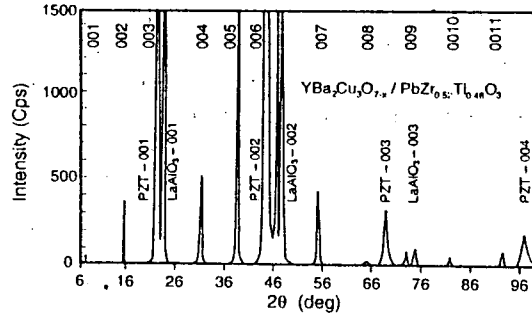


그림 3. Sawyer-Tower 회로의 원리도

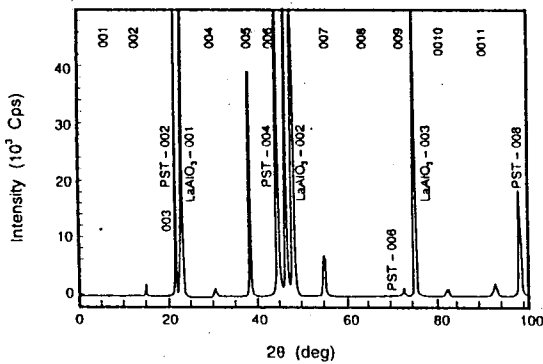
Fig. 3. Schematic diagram of the Sawyer-Tower circuit

강유전체에 따른 히스테리시스 곡선을 측정하고 결과 그림 4에서와 같은 결과를 가진다. 그림 4을 보면 강유전체에 따라 서로 다른 히스테리시스 특성을 가진다는 것을 알 수 있다. PTO(PbTiO₃)의 경우 60 μC/cm²의 잔류 분극(remanent polarization) 값을 가지며 항전계(coercive field) 값은 240kV/cm의 값을 가진다.

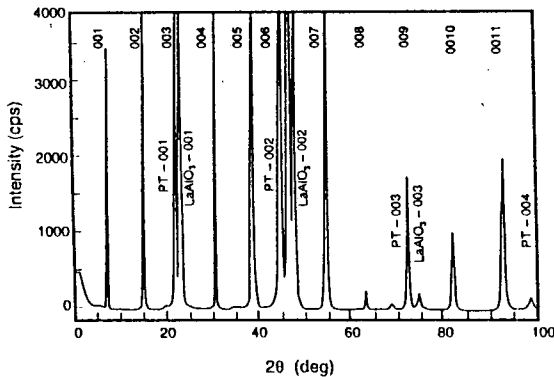
또 PZT(PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃)의 경우는 잔류 분극 30 μC/cm², 항전계 105 kV/cm, PST(PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O₃)는 잔류 분극 1.5 μC/cm², 항전계 15 kV/cm의 값을 각각 가진다.



(a). PZT/YBCO/LaAlO₃



(b). PST/YBCO/LaAlO₃



(c). PTO/YBCO/LaAlO₃

그림 2. PZT, PST, PTO/YBCO/LaAlO₃에 대한 XRD 회절 패턴

Fig. 2. XRD pattern for PZT, PST, PTO/YBCO/LaAlO₃

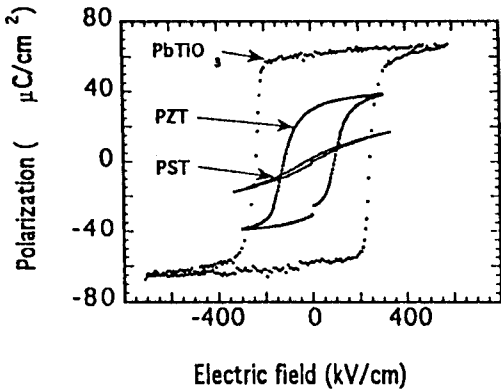


그림 4. 강유전체(PZT, PST, PTO)/YBCO 박막 형태로 구조의 히스테리시스 곡선 (박막의 두께는 0.5 μm, 측정 온도 295 K)

Fig. 4. Hysteresis loops of the ferroelectric (PTO, PZT, PST)/superconductor (YBCO) thin film heterostructures. (ferroelectric film thickness was 0.5 μm, and measuring temperature = 295 K)

3.2 제조된 박막의 주파수 특성

강유전체 박막의 주파수에 따른 $\tan \delta$, ϵ' 과 같은 유전 특성을 살피기 위해 컴퓨터와 연결된 LCR 측정기(Philips PM 6304)를 사용하였다. 이 장비를 이용하여 실효치 전압 50mV를 가하여 주파수를 100Hz에서 100kHz까지 변화시키면서 세 가지 강유전체의 유전 상수를 측정하였다. 그림 5, 6에서 주파수에 따른 유전율(dielectric permittivity)과 유전 손실(dielectric loss)을 각각의 강유전체에 대해서 나타내었다. 실험한 주파수 대역내에서 박막의 유전 특성의 주파수 의존성이 작은 것은 좋은 전기적 성질의 박막이 만들어졌음을 나타낸다. 강유전체 커패시터의 금속 전극이 적합하게 만들어지지 않아 접촉층에서 도전율이 크지 않으면 주파수의 증가에 따라 측정된 정전용량이 감소하게 된다. 이러한 현상은 주파수가 증가 함에 따라 접촉층에서 전극의 저항이 커패시터의 리액턴스에 비해 크게 되는 것으로 설명할 수 있다. ($R_e > 1/\omega C$) 이러한 경우 전극의 저항이 강유전체의 고주파수 응답을 제한하는 요소로 작용한다.

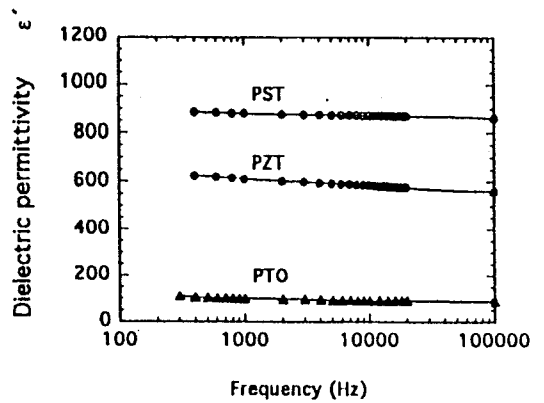


그림 5. 강유전 물질(PZT, PST, PTO)에 따른 강유전체/YBCO 박막 커패시터에서 유전율 ϵ' 의 주파수 의존성

Fig. 5. Frequency dependence of dielectric permittivity ϵ' of Ferroelectric (0.5 μm) / YBCO (0.2μm) thin film capacitors of different ferroelectric compositions such as PZT, PST and PTO.

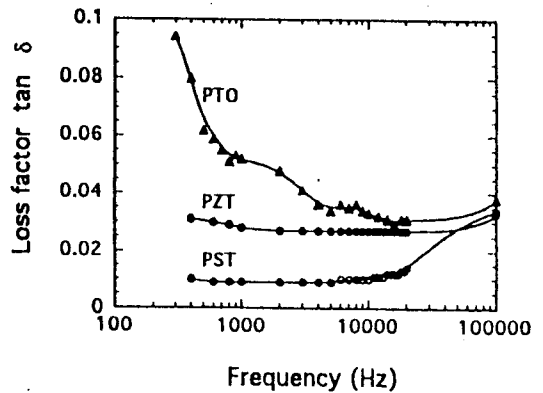


그림 6. 강유전 물질(PZT, PST, PTO)에 따른 강유전체/YBCO 박막 커패시터에서 유전 손실 상수 $\tan \delta$ 의 주파수 의존성

Fig. 6. Frequency dependence of dielectric loss factor $\tan \delta$ of Ferroelectric (0.5 μm)/YBCO (0.2μm) thin film capacitors of different ferroelectric compositions such as PZT, PST and PTO.

그림 5에서 볼 수 있는 바와 같이 100kHz까지 저항에 의한 유전율의 감소가 나타나지 않으므로 본 연구에서 사용한 Au와 YBCO 전극이 큰 도전율을 가지는 좋은 전극이라는 것을 나타낸다. YBCO가 초전도 상태(77K)에 있으면 전극에 의한 정전 용량의 감소가 나타나지 않아 주파수가 증가함에 따른 강유전체 커패시터의 특성 변화를 막을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 단결정 LaAlO_3 기판위에 펄스 레이저 증착법으로 PZT, PST, PTO/YBCO 박막을 제조하였다. 초전도 박막과 강유전체 박막의 최적의 형성 조건을 찾기 위해 기판의 온도와 박막의 전기적 특성을 비교하기 위하여 히스테리시스 특성 및 주파수에 따른 특성을 측정하였다. YBCO는 상온에서 급속성을 가지고 강유전체와 격자 일치가 좋기 때문에 높은 신뢰도를 가질 수 있다.

강유전체 박막의 히스테리시스 특성을 측정한 결과에서 주목할 만한 내용은 PTO 박막에서 기존의 연구에서 잘 나타나지 않는 큰 잔류 분극값을 갖는 것을 여기서 볼 수가 있다. 이러한 특성은 물질이 가진 특성을 최대한으로 이용할 수 있는 레이저 증착 방법의 장점이다. 이 특성은 항전계가 잘 정의되는 사각형 모양에 가까운 히스테리시스 곡선을 가지는 단일 도메인(single domain)에서 관찰되는 특성과 같은 좋은 특성이다.

주파수에 따른 강유전체 박막의 유전 특성을 측정한 결과 전극으로부터 발생하는 정전용량의 감소가 거의 없어 유전 특성에 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 이러한 특성은 고주파수 대역에서 빠른 속도의 강유전체 메모리에 있어서는 반드시 필요한 조건이라 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구 조성비(신소재: 뉴 세라믹)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. G. Koren, A. Gupta, and R. J. Baseman, "Role of atomic oxygen in the low-temperature growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films by laser ablation deposition", *Appl. Phys. Lett.*, vol.54, pp.1920-1922, 1989.
2. Yuhuan Xu, "Ferroelectric materials and their applications", North Holland, p.133, 1990.
3. J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, and W. F. Oliver, "Switching kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories", *J. Appl. Phys.*, vol.64, pp.787-792, 1988.
4. P. K. Larsen, G. J. M. Dormans, D. J. Taylor, and P. J. van Veldhoven, "Ferroelectric properties and fatigue of varying thickness: Blocking layer model", *J. Appl. Phys.*, vol.76, pp.2405-2413, 1994.
5. Y. Sakashita, H. Segawa, K. Tominaga, and M. Okada, "Dependence of electrical properties on film thickness in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ thin films produced by metalorganic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, vol.73, pp.7857-7863, 1993.
6. R. Ramesh, J. Lee, T. Sands, V. G. Keramidas, and O. Auciello, "Oriented ferroelectric La-Sr-Co-O/Pb-La-Zr-Ti-O/ La-Sr-Co-O heterostructures on [001] Pt/SiO₂ Si substrates using a bismuth titanate template layer", *Appl. Phys. Lett.*, vol.64, pp.2511-2513, 1994.