

# 펄스 레이저 증착법에 의한 (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub> 박막의 제작 및 특성

論 文
48C - 5 - 4

## Fabrication and Characterization of (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Deposition

沈炯哲\* · 李相烈\*\*  
( Kyung-Suk Shim · Sang Yeol Lee)

**Abstract** - Dielectric thin films of PLT(28) (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub>) have been deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates in situ by a laser ablation. We have systematically changed the laser fluence from 0.4 J/cm<sup>2</sup> to 3 J/cm<sup>2</sup>, 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. The deposition temperature influenced on nucleation energy much stronger than the laser energy density did.

**Key Words** : laser ablation, Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub>, laser energy density, deposition temperature, surface morphology

### 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,  $S$ 는 유효 전극면적,  $t$ 는 두께이다. 최근에 들어서 계속되는 집적화에 발맞추어 단위 셀의 면적은 급격히 감소하고 있다. 이에 따라 하나의 기억소자에서 사용할 수 있는 면적은 점차적으로 줄어드는데 반하여 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 하더라도

256Mb 이상의 기억용량을 갖는 차세대 반도체 소자에서는 고유전율을 가지는 새로운 물질이 필요하다고 보고되고 있다.[2] 새로운 물질은 큰 유전상수 뿐만 아니라 누설전류도 적어야 하며, 파괴전장 (breakdown field) 또한 높아야 한다. 이러한 물질로서 ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트 (perovskite) 구조를 가지는 강유전체 박막은 매우 가능성이 높은 물질로 생각되어 지고 있다.[3] 페로브스카이트 구조를 가지는 화합물 중에서 SrTiO<sub>3</sub>나 BaSrTiO<sub>3</sub>는 매우 많이 연구되어 왔던 물질이다.[4] 하지만 이런 물질들의 유전상수는 박막의 두께를 줄임에 따라 감소하여 어느 정도의 한계를 나타내게 되었다. 따라서 최근에는 다시 Pb계열의 강유전체 박막에 대한 연구를 진행하는 추세이다.[5-7] Pb계열의 산화물 박막 중에서 Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ti<sub>1-x/4</sub>O<sub>3</sub> (PLT(x))는 La의 양에 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 펄스레이저 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.[11-13] 따라서 본 논문에서는 중요한 공정변수인 레이저 에너지 밀도와 증착온도에 따른 PLT(28) 박막의 구조적 특성과 전기적 특성을 분석함으로써 그 상관관계를 알아보았다.

### 2. 실험

그림 1에 나타난 박막증착 시스템을 이용하여 레이저에 의한 PLT 박막증착 실험을 하였다. 레이저 원으로는 355 nm의

\* 準 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 碩士課程  
 \*\* 正 會 員 : 延世大 電氣工學科 助教授  
 接受日字 : 1998년 7월 30일  
 最終完了 : 1999년 4월 14일

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 레이저 에너지 밀도의 영향

레이저 에너지 밀도의 영향을 알아보기 위한 실험은 기판 온도가 450℃인 비교적 낮은 온도에서 행하였다. 증착된 박막의 조성은 EDS를 통하여 분석하였으며 그 결과 사용한 측

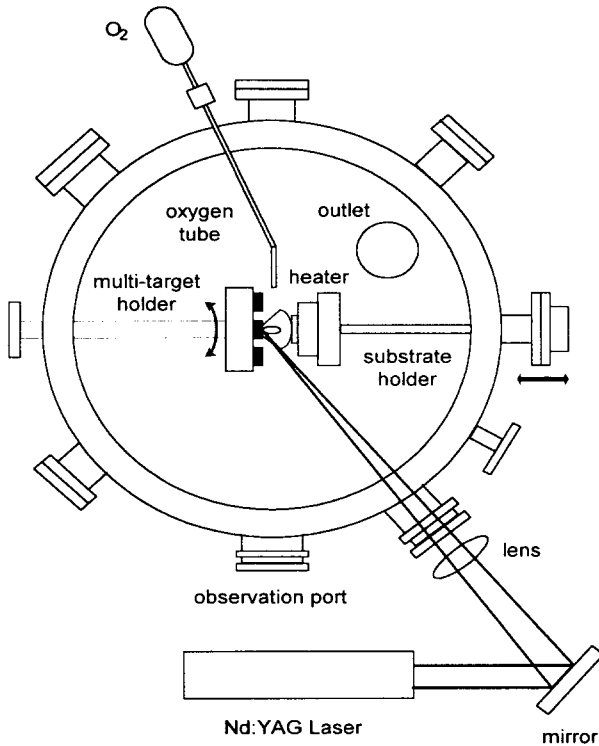
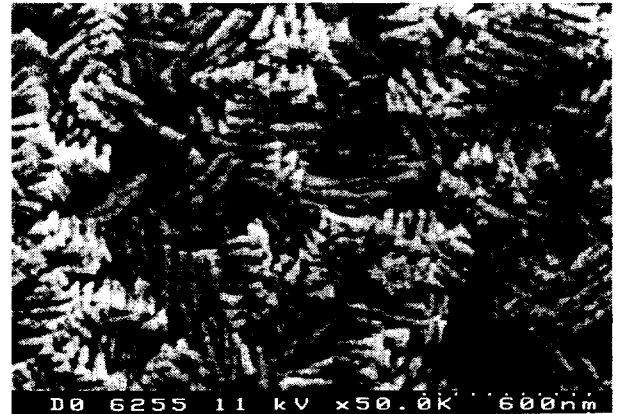


그림 1 펄스 레이저 증착 시스템 개략도  
 Fig. 1 Schematic diagram of pulsed laser deposition system

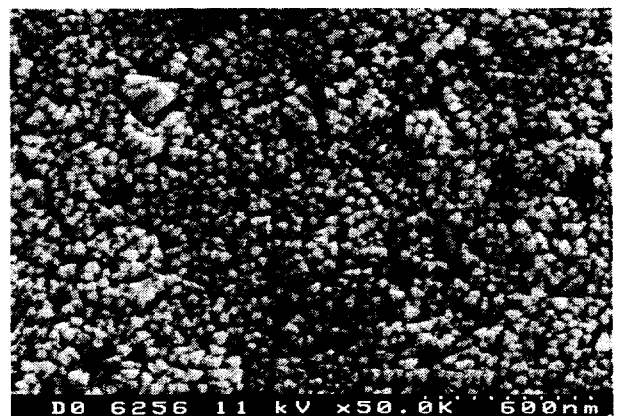
과장을 가지는 Nd:YAG 펄스 레이저(Quantel Brilliant B)를 5 Hz로 사용하였다. 레이저의 세기는 Quantel portable power meter(TPM-310B)를 사용하여 측정하였으며 에너지 밀도는 렌즈와 타겟간의 거리를 변화시켜서 변화된 레이저 빔의 크기를 감광지를 사용하여 측정한 후 계산하였다. 증착도중 Pb의 손실을 보상해주기 위하여 PbO를 3 mol% 과량 첨가하여 하소와 성형, 소결의 과정을 거친 타겟을 사용하였다. 제작되어진 타겟은 EDS분석을 통하여 그 조성이 우리가 사용하고자 하는 PLT(28)의 조성과 EDS의 오차범위 내에서 일치함을 확인하였다. 박막을 증착하기 위한 조건으로 분위기 산소압은 200 mTorr로 고정하였으며 기판온도는 450℃부터 700℃까지 레이저 에너지 밀도는 0.4 J/cm<sup>2</sup>에서 3 J/cm<sup>2</sup>까지 체계적으로 변화시키면서 제작하였다. 그리고 증착이 끝난 후 증착온도에서 750 Torr의 산소 분위기를 조성하여 10분간의 후열처리 과정을 in-situ 로 행하였다. 증착된 박막의 결정구조는 glancing X-ray diffraction (G-XRD)를 사용하여 분석하였으며 표면구조는 SEM을 통하여 관찰하였다. 그리고 박막의 조성을 확인하기 위하여 EDS (energy-dispersive spectrometry)를 사용하였다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 진공 증착기를 사용하여 기판을 150℃로 가열하여 금을 상부전극으로 형성시켰다. 이로부터 금속-강유전체-금속 형태의 캐패시터가 직경 0.25 mm인 원모양으로 제작하였다. 이렇게 제작된 캐패시터에서 유전상수, 유전손실, 이력곡선 및 누설전류 특성을 측정하였다.



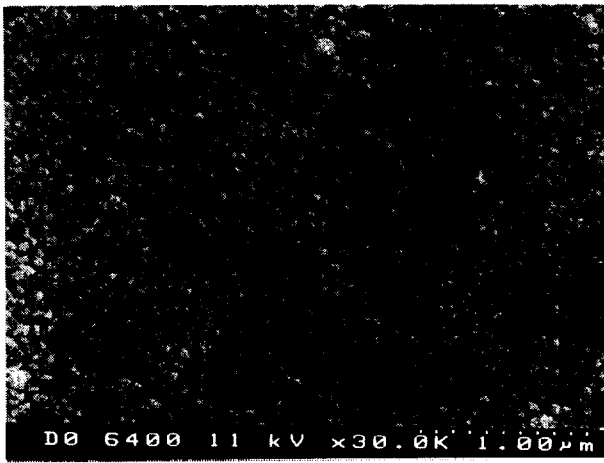
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 2 SEM으로 관찰한 레이저 에너지 밀도에 따른 PLT 박막의 표면 사진 ;

- (a) 0.5 J/cm<sup>2</sup>, (b) 1.0 J/cm<sup>2</sup>,
- (c) 2.5 J/cm<sup>2</sup>, (d) 3.0 J/cm<sup>2</sup>

Fig. 2 SEM images of laser ablated PLT thin films grown at the laser energy densities of:

- (a) 0.5 J/cm<sup>2</sup>, (b) 1.0 J/cm<sup>2</sup>,
- (c) 2.5 J/cm<sup>2</sup>, (d) 3.0 J/cm<sup>2</sup>

정장치의 오차한계 이내에서 타겟의 물질과 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 스퍼터나 졸겔법 등에서 문제가 되는 Pb의 휘발 문제가 펄스 레이저 증착법에서는 큰 문제가 되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 그림 2는 레이저 에너지 밀도에 따른 PLT 박막의 표면변화를 나타낸 SEM 사진들이다. 비교적 낮은 레이저 에너지 밀도에서 증착된 박막들의 그레인들은 거의 판상으로 성장한 것을 관찰할 수 있었다. 이에 반하여 레이저 에너지 밀도가 2.5 J/cm<sup>2</sup>까지 점차적으로 증가함에 따라 박막은 약간의 판상 그레인이 관찰되기는 하지만 기판에 수직인 방향으로 성장한 주상 그레인이 지배적이었다. 그리고 3 J/cm<sup>2</sup>까지 레이저 에너지 밀도를 증가시켰을 때는 완전히 주상으로 자란 그레인만이 관찰되었지만 약간의 덩성덩성한 구조를 이루고 있다는 것을 알 수 있었다. 이러한 표면구조의 변화는 핵 형성 에너지의 차이로 설명되어 질 수 있다. 펄스 레이저 증착법은 비교적 빠른 속도로 증착되기 때문에 핵 형성과 박막의 성장이 증착하는 과정에서 동시에 이루어진다. 따라서 타겟으로부터 방출되는 플룸(plume) 속의 입자들이 충분한 에너지를 가지고 있을 경우에는 기판에서 핵 형성이 이루어지고 그 위로 날아온 입자들이 계속해서 쌓여 나가는 방식으로 박막이 형성됨에 따라 주상의 구조를 보이게 되지만, 충분하지 못한 에너지를 가지는 입자들이 타겟으로부터 방출된 경우에는 핵이 제대로 형성되지 못함에 따라 주상의 구조를 취하지 못하고 서로 뭉쳐져서 판상의 형태를 보이는 그레인이 형성되게 되는 것이

다.[15] 이러한 그레인의 모양의 차이는 전기적 특성과의 밀접한 관계가 있다는 것을 유전상수를 관찰한 결과를 통하여 알 수 있었다. 유전상수는 HP4663A LCR meter를 사용하여 측정된 정전용량을 이용하여 계산한 값이다. 그림 3은 레이저 에너지 밀도에 따른 PLT박막의 유전특성을 표시한 결과이다. 그림 3에서 나타낸 바와 같이 레이저 에너지 밀도가 2.5 J/cm<sup>2</sup>일 때 가장 높은 유전상수 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과에 대한 원인으로서는 박막이 기판

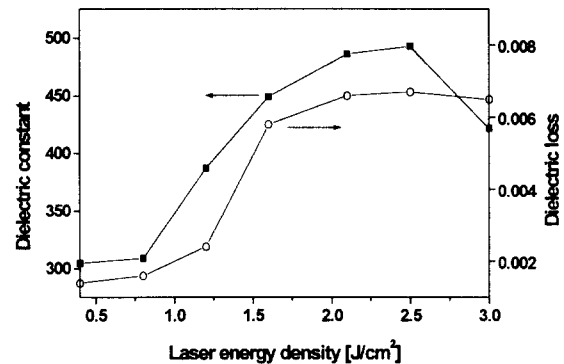


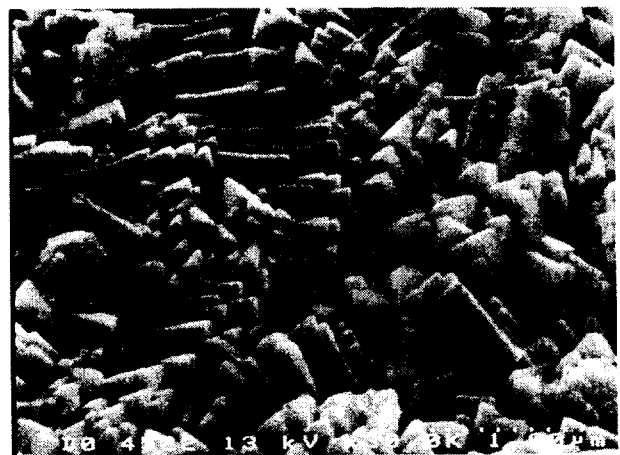
그림 3 레이저 에너지 밀도에 따른 PLT박막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 3 Dielectric Properties of PLT thin films depending on the laser fluence

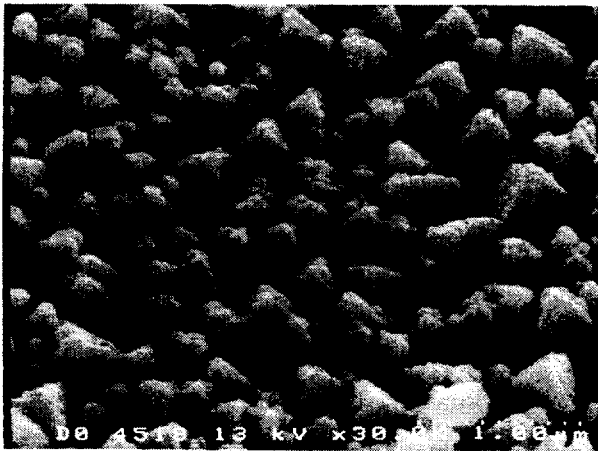
에 수직인 방향으로 성장하여 하나의 그레인이 그 두께를 형성하고 있으므로 그레인 경계부분의 공격자 등에 의한 유전율이 아주 낮은 공간전하층의 영향이 크게 배제되어 박막의 유전율이 증가한 것으로 생각되어진다.

### 3.2 증착온도의 영향

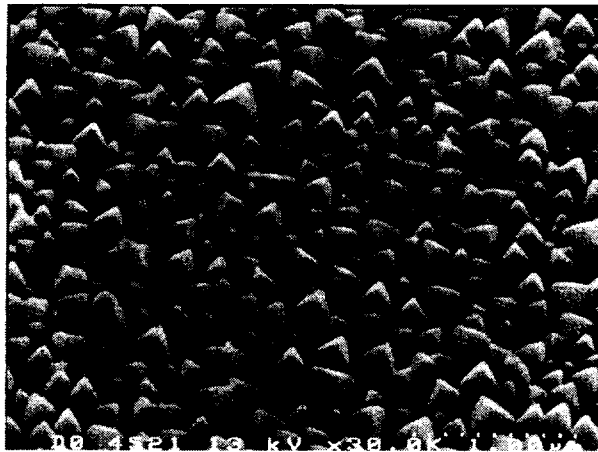
그림 4는 증착온도에 따른 PLT 박막의 SEM사진을 나타낸 것이다. 기판온도에 대한 연구를 위해서는 레이저 에너지 밀도를 2.5 J/cm<sup>2</sup>로 고정한 상태에서 실험을 진행하였다. 각



(a)



(b)



(c)

그림 4 증착온도에 따른 PLT 박막의 표면변화 ;  
(a) 550°C, (b) 600°C, (c) 650°C

Fig. 4 Surface morphology of PLT thin films depending on the deposition temperature;  
(a) 550°C, (b) 600°C, (c) 650°C

박막의 두께는 1 μm이고 그림 4에서 보는 바와 같이 550°C에서 증착된 박막은 상대적으로 그래인의 모양이 누운 듯한 모양인 판상으로 자란 것임을 알 수 있다. 기판온도를 점차적으로 올림에 따라 600°C에서는 입자들이 서로 결합함에 따라 그래인이 뭉쳐져서 주상의 구조를 보이는 것이 관찰된다. 하지만 600°C에서는 비교적 많은 빈 공간(porosity)이 관찰된다. 이러한 표면구조는 650°C로 온도를 더욱더 올렸을 때는 빈 공간이 전혀 보이지 않는 주상구조를 나타내었다. 그리고 이의 단면에 대한 조사결과는 기판의 하부에서부터 기판의 끝까지 하나의 그래인이 기판에 수직인 방향으로 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이러한 표면구조의 변화는 박막의 결정

구조에도 변화를 초래할 것이라는 생각 하에 박막에 대한 결정구조를 G-XRD를 사용하여 측정하였다. 그림 5에서 알 수 있듯이 판상 그래인에서 주상 그래인으로 바뀌는 지점인 550°C와 600°C의 사이 지점에서 박막의 결정구조도 (100) peak가 우세한 구조에서 (111)이 우세한 구조로 바뀌어 간다는 것을 알 수 있다. 이러한 (111) 구조의 성장은 하부전극으로

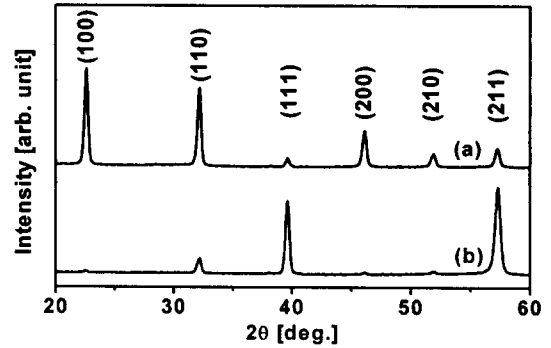


그림 5 G-XRD를 사용하여 분석한 증착온도에 따른 결정구조의 변화 ; (a) 550°C, (b) 600°C

Fig. 5 G-XRD patterns of thin films fabricated at (a) 550°C, (b) 600°C

사용한 Pt (111)의 영향 및 Pt 하부의 Ti이 600°C 증착 중 확산되어 TiO<sub>2</sub>를 Pt 상에 형성하여 박막성장에 영향을 준 것으로 알려 지고 있다. [14-15] 그림 6은 레이저 에너지 밀도가 2.5 J/cm<sup>2</sup>에서 제작된 PLT 박막의 온도에 따른 유전상수와 누설전류 밀도를 측정된 결과이다. 유전상수는 550°C에서 650°C사이의 영역에서 점차적으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 앞에서 레이저 에너지 밀도에 관한 설명과 같은 방식으로 설명할 수 있다. 타겟으로부터 방출된 입자들이 기판에 도달하여 박막을 형성할 때, 기판으로부터 충분한

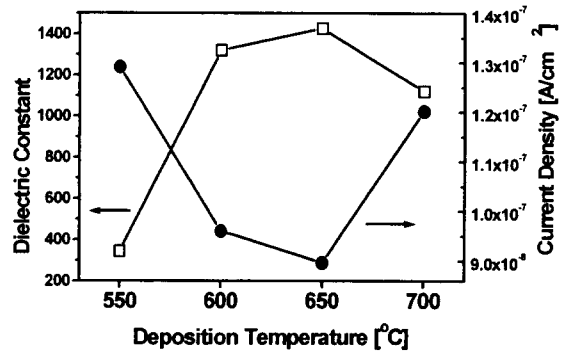


그림 6 PLT박막의 유전상수와 누설전류밀도의 온도의존성

Fig. 6 Deposition temperature dependency of the dielectric constants and the leakage current densities of laser ablated PLT thin films

열에너지를 얻게 되면 이 열에너지가 핵 형성 에너지로 변환된다. 따라서 증가한 핵 형성 에너지로 인하여 핵 형성이 용이해지게 되며 플룸으로부터 날아온 입자들이 생성된 핵 위로 쌓여 나가면서 박막이 형성되어 주상으로 자라는 그래인을 형성할 수 있게 되는 것이다. 박막이 주상 그래인 구조를 가지게 되면 앞에서 설명한 것처럼 위와 아래가 하나의 그래인을 이룸으로써 그래인과 그래인 사이에 생길 수 있는 공격자의 영향을 배제할 수 있기 때문에 이렇게 높은 유전상수가 얻어질 수 있다. 날아온 입자들이 박막을 형성하기 위해 필요한 에너지를 기관의 온도를 올려줌으로써 제공해준 경우 650°C에서 최대의 유전상수를 얻을 수 있었는데 그 값은 약 1400정도의 매우 높은 값이었다. 이는 레이저 에너지 밀도의 형태로 입자들의 에너지를 높여준 경우에 비해 매우 높은 것을 알 수 있는데 그 이유는 기관온도를 높여줌으로써 박막 형성에 필요한 에너지를 제공해 줄 뿐만 아니라 그래인의 크기를 키워주는 에너지도 제공해 주었기 때문으로 생각되어진다. 이는 그림 2에서 관찰되어지는 그래인과 그림 4에서 관찰되는 그래인의 크기를 서로 비교해 봄으로써 더 확실히 알 수 있다. 그림 6에서 나타낸 누설전류밀도는 150 KV/cm의 전계 하에서 측정한 결과이다. 누설전류 특성은 결정성장이 잘 이루어진 650°C에서 가장 좋은 특성인  $8.5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>의 값을 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 레이저 에너지 밀도를 높여줌으로써 낮아진 기관온도에 의한 부족한 핵 형성에너지를 보상해 주는 것은 한계가 있으며 이런 식으로 제공되는 핵 형성 에너지는 그래인을 성장시키는데는 쓰이지 못하기 때문에 매우 좋은 유전특성을 얻을 수 없다는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

펄스 레이저 증착법으로 제작된 PLT 박막의 레이저 에너지 밀도에 따른 영향과 기관온도에 따른 영향을 알아보았다. 레이저 에너지 밀도를 증가시켜서 기관의 핵 형성 에너지를 높여 줄 수 있다는 것을 알아내었다. 그리고 상대적으로 낮은 레이저 에너지 밀도 하에서 증착시 기관 온도에 대한 실험을 하여 핵 형성 에너지는 레이저 에너지 밀도뿐만 아니라 기관온도에 의해서도 조절해 줄 수 있다는 것을 알게 되었다. 그리고 서로간의 데이터를 비교하여 본 결과 기관온도를 증가시켰을 때는 핵 형성 에너지뿐만 아니라 그래인을 성장시킬 수 있는 에너지도 공급할 수 있기 때문에 레이저 에너지 밀도보다는 기관온도의 변화가 박막을 형성시킬 때 더 큰 변수가 될 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 펄스 레이저 증착법에 의하여 증착되는 박막은 다른 방식에 비하여 상대적으로 낮은 온도에서 증착이 가능하지만 낮은 온도를 레이저 에너지 밀도로 보상해주는 것에는 어느 정도의 한계가 있다는 것을 확인할 수 있었다.

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

#### 참 고 문 헌

- [1] Laureen 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 연구 동향", 전기학회지, 제46권 1호, pp.33-41, 1997. 1.
- [3] 박영진, "강유전체 세라믹 박막기술로서의 DRAM소자 응용", 월간 세라믹스, 제9권 98호, pp.82-85, 1996. 7
- [4] 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.98, pp.5478-5482, 1995. 9.
- [5] 박창엽, 이상렬, "레이저 어블레이션에 의한 강유전체 박막의 제작 및 응용", 전기학회지, 제46권, 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 film 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, 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, LiangyingZhang, 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 Para- electric (Pb<sub>0.7</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>Ba<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, 제45권, 5호, pp. 17-22, 1996
- [13] 정영식, 이상렬, "엑시머 레이저 어블레이션에 의한 YBCO 타겟 조성 및 표면의 변조 연구", 전기학회지, 제45권, 11호, pp.1583 -1587, 1996. 11.
- [14] Y.C.Ling, J.P.Wang, M.H.Yeh, K.S. Liu, and I.N.Lin, Appl.Phys.Lett., Vol.66, No.2, pp.156-158, 1995, 1.
- [15] 박정흠, 김준한, 이상렬, 박종우, 박창엽, "레이저어블레이션에 의한 (Pb,Lu)TiO<sub>3</sub> 박막의 제작", 전기전자재료학회 논문지, Vol.11, No.2, 1998. 2.

## 저 자 소 개



심 경 석 (沈 炯 哲)

1974년 7월 7일생. 1997년 성균관대 물리학과 졸업. 현재 연세대 대학원 전기공학과 석사과정

Tel : (02) 364-9770

E-mail : ksshim@bubble.yonsei.ac.kr



이 상 렬 (李 相 烈)

1963년 9월 11일생. 1986년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1990년 State Univ. of New York 졸업(석사). 1992년 State Univ. of New York 졸업(공학). 1993년 한국전자통신연구소 선임연구원. 1995년~ 현재 연세대 공대 전기공학과 조교수

Tel : (02) 361-2776

E-mail : sylee@bubble.yonsei.ac.kr