

Two-Step Process를 이용한 Pb(La,Ti)O₃ 박막의 유전특성 향상 연구

허창희, 이상렬
연세대학교 전기전자공학과

Enhancement of Dielectric Properties of Pb(La,Ti)O₃ Thin Films Using Two-step Process

Chang Hoi Hur, Sang Yeol Lee
Department of Electronic and Electrical Engineering, Yonsei Univ.

Abstract - Thin films of phase-pure perovskite (Pb_{0.72}La_{0.28})Ti_{0.93}O₃ (PLT) were deposited in-situ onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by pulsed laser deposition. We have systematically investigated the variation of grain sizes depending on the process condition. Both in-situ annealing and ex-situ annealing treatments have been compared depending on the annealing time. The grain sizes of PLT thin films were successfully controlled 260 to 350 nm by changing process parameters. Microstructural and electrical properties of the film were investigated by C-V measurement, leakage current measurement and SEM. Two-step process to grow (Pb_{0.72}La_{0.28})Ti_{0.93}O₃ (PLT) films was adopted and verified to be useful to enlarge the grain size of the film and to enhance the leakage current characteristics.

1. 서 론

전자부품 산업, 특히 반도체 분야의 급속한 발전은 소자의 소형화 및 초고집적화를 가져왔다. 이에 따라 박막 제조를 위한 공정 기술과 박막 재료의 특성평가에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 현재 단위 셀의 면적을 감소시키기 위한 집적화 공정의 개발뿐만 아니라 높은 유전율, 낮은 누설전류, 높은 파괴전장을 유지할 수 있는 재료에 관한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 재료의 한 축인 강유전체는 외부 전계에 따라 반전이 가능한 자발분극을 가지는 고유전율 물질이다. 이와 더불어 압전성(piezoelectric) 및 초전성(pyroelectric)도 나타난다. 지난 수십년 동안 이러한 강유전체의 독특한 특성을 이용한 여러 응용 소자에 대한 연구들이 주로 bulk 형태로 활발히 진행되어 왔으나, 1970년대 이후 반도체 메모리 소자에 강유전체를 집적시키는 연구가 시작되면서, 강유전체 박막기술에 대한 관심과 진보의 폭이 확대되고 있다.

이러한 강유전체의 대표적인 물질로서 Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O₃ (PLT(x))는 La의 양에 따라서 그 특성이 변하는 매우 흥미로운 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.[1-3] 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 운동 에너지가 200~400 eV로 매우 높아서 낮은 기판온도에서도 결정화가 가능하고, 다성분계 화합물 타겟의 조성을 증착한 박막에서 원래 조성의 재현이 가능하다는 장점을 가지고 있다.[4-5] 일반적으로 PLT 박막의 전기적 특성은 그레인 크기에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 많은 연구자들이 그레인의 크기를 증

가시키기 위한 노력들을 하고 있다. 본 논문에서는 이러한 그레인 크기를 포함하여 박막의 전기적 특성을 향상시키기 위해서 two-step process[6]를 사용하였으며 이러한 박막 증착 과정의 변화가 실제로 박막의 특성에 영향을 미치는 지를 확인하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 논문에서는 PLD를 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착된 PLT 박막의 열처리에 따른 그레인 사이즈의 변화와 전기적 특성을 연구하였다. 그림 1에 나타난 그림은 Metal/Insulator/Metal 구조의 Capacitor를 도시한 그림이다. 전기적 특성을 측정하기 위해 thermal evaporator를 이용하여 전극을 증착하였으며 박막의 두께는 약 6000Å 정도로 증착하였다.

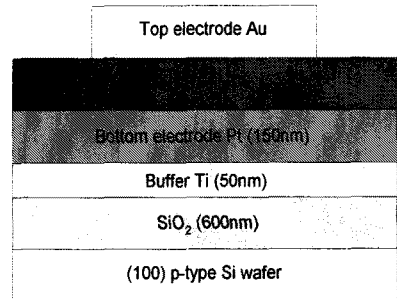


그림 1 Metal/Insulator/Metal structure Capacitor

레이저 원으로는 355 nm의 파장과 3.0 J/cm²의 레이저 에너지 밀도를 가지는 Nd:YAG 펄스레이저(Quantel- Brilliant B)를 사용하였다. 레이저의 세기는 측정기(Quantel portable power meter: TPM-310B)를 사용하였다. 타겟은 증착도중 Pb의 손실을 보상하기 위하여 PbO를 3 mol% 과량 첨가하여 하소와 성형, 소결의 과정을 거친 타겟을 사용하였다. 증착을 위해 초기진공은 3×10⁻⁵ Torr를 유지하였다. 기판온도는 600°C로 고정하였고 증착하는 동안 산소압은 약 200 mTorr를 유지하였다. 또한 증착전에 750 mTorr의 산소압하에서 동일한 증착온도로 10분 동안 선열처리 하였다.

그리고 PLT 박막의 결정구조를 조사하기 위해 XRD를 사용하였고 박막의 표면 형상을 조사하기 위해 SEM을 사용하였다. 또한 HP4280A를 이용하여 1 kHz와 100 mV에서 유전특성을 측정하였다. 마지막으로 P-E 특성과 누설전류특성을 조사하기 위해 RT-66A와 HP4145B 측정기를 사용하였다.

2.2 실험결과 및 토론

그림 2는 증착된 PLT 박막의 SEM 사진이다. PLT 박막의 평균그레인 크기는 각각 320, 350 nm였다. PLT 박막의 증착은 선열처리과정과 후열처리를 행한 박막이 가장 좋은 그레인 크기를 갖음을 알 수 있다

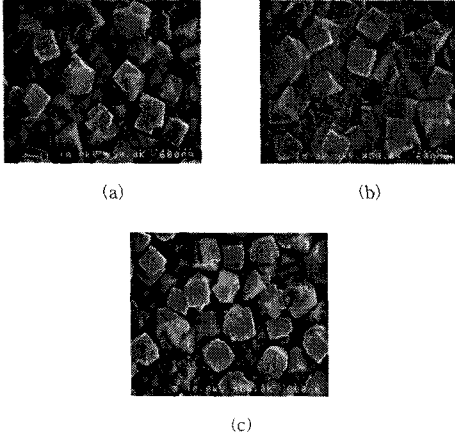


그림 2 증착된 PLT 박막의 SEM 사진. 각각의 증착 과정은 다음과 같다. (a) pre-annealing, two-step, RTA (b) pre-annealing, deposition, RTA (c) pre-annealing, two-step

일반적으로 PLT 박막의 전기적 특성은 그레인 크기에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 논문에서도 이러한 그레인 크기의 향상이 PLT 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 여러 가지 측정을 실시하였으며 그러한 결과는 이전 연구의 결과로서 확인 할 수 있었다[7]. 즉, 박막의 배향성 및 이력특성, 유전특성의 변화가 박막의 그레인 크기가 증가함에 따라 유전 및 전기적 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

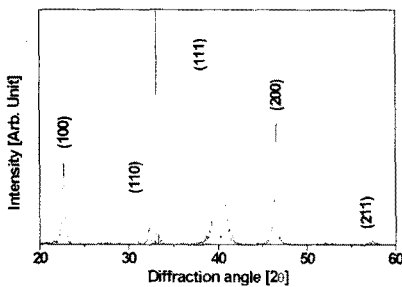


그림 3 그레인 크기가 350 nm인 PLT 박막의 XRD 패턴

그림 3에 나타난 PLT 박막의 배향성은 높은 온도에서 확산된 TiO_2 가 seed의 역할을 하여 PLT(28) 박막이 (111) 방향으로 우선 배향을 하였기 때문이라고 생각되어 진다. 그림 4는 박막의 그레인 크기에 따른 이력특성을 나타낸 그림으로써 그레인 크기에 따라 P_r 값과 P_s 값의 변화가 두드러짐을 확인 할 수 있다. 즉, 그레인 사이즈의 크기가 작은 박막의 이력특성이 강유전 특성이 저하됨을 확인 할 수 있다. 또한 박막의 그레인 사이즈에 따른 누설전류 특성을 측정하기 위해 RT-66A를 측

정한 결과가 그림 5에 나타나 있다.

그림에서 보듯이 single-step으로 증착된 박막의 누설전류특성은 약 150 KV/cm^2 이하에서는 two-step으로 증착된 박막보다 높은 누설전류 특성을 보이는 것을 확인 할 수 있다. 즉, 150 KV/cm^2 이하에서는 약 10^9 A/cm^2 의 값을 갖는데 비하여 약 10^7 A/cm^2 의 값을 갖는다. 이러한 특성은 그레인 크기가 커짐에 따라 박막의 누설전류 특성 또한 향상되어짐으로 확인할 수 있다.

이러한 결과들로 미루어 볼 때 PLT 박막의 전기적 특성과 유전특성, 구조적 특성 또한 박막의 그레인 크기에 강하게 영향을 받음을 알 수 있다.

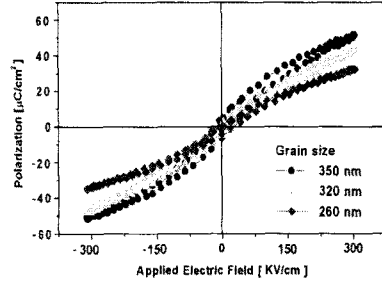


그림 4 그레인 크기에 따른 PLT 박막의 히스테리시스 곡선의 변화

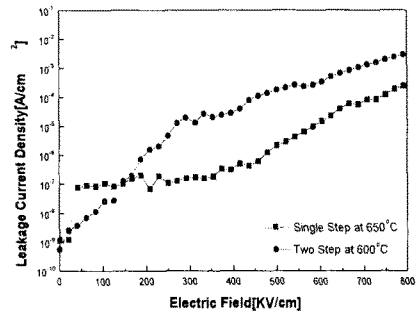


그림 5 그레인 크기가 350 nm인 PLT 박막의 누설전류 특성

3. 결 론

본 논문에서는 레이저 에너지 밀도가 3.0 J/cm^2 , 기판온도 600°C 에서 펄스 레이저 증착법에 의해 $Pb(La,Ti)O_3$ 박막을 제작하였다. 열처리와 증착과정의 변화에 의한 PLT 박막의 그레인 크기의 변화를 조사하였으며, 이에 따른 PLT 박막의 전기적 특성의 변화를 조사하였다. PLT 박막의 그레인 크기는 열처리의 변화와 two-step process를 이용해서 260 nm에서 350 nm까지 변화시킬 수 있었으며 유전상수와 강유전 특성 등 PLT 박막의 전기적 특성은 그레인 크기에 강한 영향을 받음을 알 수 있었다. 즉, 그레인의 크기가 증가할 수록 높은 유전상수 및 우수한 강유전 특성을 나타냄을 실험을 통해서 알 수 있었다. 특히, 박막의 누설전류 특성이 크게 향상됨을 알 수 있었다. 따라서 이러한 결과들은 메모리소자 응용을 위한 높은 유전상수와 낮은 누설전류 특성을 구현하는데 유용하게 응용될 수 있을 것

이다.

감사의 글

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

(참 고 문 헌)

- [1]. K. Torii, H. Kawakami, H. Miki, K. Kushida and Y. 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.
- [2]. A. Gruverman, O. Auciello and H. Tokumoto, "Nanoscale Investigation of Fatigue Effects in Pb(Zr,Ti)O₃ Films", Appl. Phys. Lett., Vol. 69, No. 21, pp. 3191-3193, 1996.
- [3]. S. J. Kang, J. S. Ryoo and Y. S. 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.
- [4]. S.Y. Lee, Q.X. Jia, W.A. Anderson, and D.T. show, "In Situ Laser Deposition of Superconducting Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} Thin Films on GaAs substrates." J. Appl. Phys., Vol. 70, pp. 7170-7172, 1991.
- [5]. 이상렬, "펄스 레이저 증착법의 원리와 응용", 전기학회 지, 제 45권, 5호, pp. 17-22, 1996..
- [6]. Po-ching Chen, H. Miki, Y. Shimamoto and Y. Maysui, Jpn. J. Appl. Phys., 37, pp. 5112-5117, 1998.
- [7]. Chang Hoi Hur, Kyung-Suk and Sang Yeol Lee, "펄스 레이저 증착법으로 제작된 PLT박막의 열처리 효과 연구", 대한 전기학회 하계학술대회 논문집, pp. 1483-1484, 2000