



레이저 어블레이션에 의한 강유전체 박막의 제작 및 응용

박창엽, 이상렬
(*연세대 공대 전기공학과 교수)

1. 서론

강유전체는 외부 전계에 따라 반전이 가능한 자발 분극을 가지는 고유전을 물질이다. 이와 더불어 압전성(piezoelectric) 및 초전성(pyroelectric)도 나타난다.

지난 수십년 동안 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 박막(Ferroelectric Thin Film) 기술에 대한 관심과 진보의 폭이 확대되고 있다.

표 1에 현재까지 연구되어 온 강유전체 박막 물질의 특성 및 그에 따른 응용 분야를 나타내었다. 강유전체 박막의 응용분야는 반도체 소자용 capacitor, IR Sensor, 전기광학소자, micromachine 등의 다양한 분야를 들 수 있는데, 이들 중에서 CMOS Si IC chip에 특정한 강유전체박막을 집적시켜 비휘발성 메모리 소자를 구현한 FRAM (Ferroelectric RAM)과 고유전을 캐패시터막이 요구되는 고집적 DRAM으로의 강유전막 적용에 대한 연구가 가장 활발히 진행되고 있다.

강유전 박막은 그 재료 본래의(intrinsic) 특성 뿐만 아니라 박막 형성방법에 의해서도 상당한 특성의 변화가 있으므로, 목적하는 응용분야에 따라 적절한 박막 형성 방법을 고려해야 한다.

따라서, 본고에서는 현재까지 연구되어온 강유전 박막 물질과 이들의 응용분야들을 개관하고, 또한 비교적 최근에 강유전체 박막 형성에 적용된 Pulsed Laser Deposition (PLD)법을 소개하고, 이를 이용한 강유전체 박막의 제작 및 응용에 대한 연구 동향을 고찰하고자 한다.

2. 강유전체 박막의 응용 분야

2.1 비휘발성 메모리 (FRAM)

FRAM(Ferroelectric RAM)은 강유전체의 잔류분극의 재

배열을 이용하여 이를 "0", "1"에 대응시킨 비휘발성 RAM (Non-Volatile Random Access Memory)이다. 이러한 FRAM은 전원을 제거해도 기억상태를 유지하는(비휘발성) 자기 메모리의 장점과 빠른 동작속도 및 저전압 동작의 DRAM의 장점을 동시에 가지는 소자로 "꿈의 반도체"라 불릴 정도로 많은 응용분야를 가진다.

표 2에서 대표적인 비휘발성 소자인 Flash 메모리와 FRAM을 비교하였다[1].

표 2. FRAM과 Flash Memory의 비교

Specification	FRAM	Flash EEPROM
Size	1M bit	1M bit
Access speed	60ns	120 ns
Write time	60ns	High
Endurance	10 ¹² read-write	10 ⁷ write
Source	NEC	Intel, AMD

그림 1에서는 FRAM의 회로구성과 동작상태를 설명하였다. 회로구성은 현재의 DRAM에서와 같이 1개의 트랜지스터와 1개의 캐패시터로써 1 bit의 정보저장 cell을 구성하는 1T-1C의 구조이며, 강유전체 박막을 캐패시터 물질로 사용한다는 점이 다르다. 이러한 소자는 두가지 동작 기능을 가지는데, 하나는 현재의 DRAM과 같은 휘발 메모리 (volatile memory) 동작이고 다른 하나는 비휘발성 메모리 (non-volatile) 동작이다. 따라서, 강유전막은 전자와 같이 DRAM의 정보저장 캐패시터로 사용이 가능하며, 또한 후자와 같은 비휘발성 메모리의 특성을 가질 수 있게 된다.

이러한 응용을 위해 현재까지 PZT와 SrBi₂Ti₂O₉(SBT)가 연구 중에 있다.

PZT계는 조성비와 미세구조의 조절로 특성을 제어할 수 있는 장점을 가지지만, 이 점이 제작상 재현성 있는 공정을 확립하는데 단점으로 작용하기도 한다.

FRAM용 캐패시터로 PZT계가 가지는 가장 큰 단점은 분극의 피로(fatigue)와 이식(imprint)특성이다. 이 문제를 해결하기 위해서 미세구조의 제어나 저전압 구동, 혹은 일

표 1. 강유전체 박막 물질의 특성 및 그에 따른 응용 분야

Thin-film materials	Phenomena	Applications
BaTiO ₃ (BT)	Dielectric	Capacitor, sensor, phase shifter
(Ba,Sr)TiO (BST)	Dielectric	Capacitor
SrTiO ₃ (STO)	Dielectric	Capacitor
	Pyroelectric	Pyrodetector
	PTCR	Thermistor
PbTiO ₃ (PT)	Pyroelectric	IR sensor
(Pb,La)TiO ₃ (PLT)	Piezoelectric	Acoustic transducer
	Dielectric	Capacitor
Pb(Zr,Ti)O ₃ (PZT)	Pyroelectric	IR sensor
	Electrooptic	Waveguide
	Ferroelectric	Nonvolatile memory
	Piezoelectric	SAW substrate, Micromachine
(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃ (PLZT)	Pyroelectric	Pyrodetector
	Electrooptic	Waveguide device
	Ferroelectric	Nonvolatile memory
	Pyroelectric	IR sensor
	Electrooptic	Waveguide device, SHG, Optical memory display
SrBt ₂ TaO ₉ (SBT)	Ferroelectric	Nonvolatile memory
B ₄ Ti ₃ O ₁₂	Electrooptic	Optic device
Pb(Mg ₁₋₃ Nb ₂₋₃)O ₃ (PMN)	Dielectric	Capacitor memory
PMN/PT	Electrooptic	Waveguide device
LiNbO ₃ (LN)	Piezoelectric	Pyrodetector
LiTaO ₃ (LT)	Electrooptic	Waveguide device, SAW, Optical modulator,
KNbO ₃ (KN)	Electrooptic	Waveguide device, Frequency doubler,
		Holographic storage
K(Ta,Nb)O ₃ (KTN)	Pyroelectric	Pyrodetector
	Electrooptic	Waveguide device

반적인 Pt전극을 금속 산화물 전극(RuO₂[2], IrO₂[3]등)이나 "hybrid"전극[4](La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃, YBa₂Cu₃O_{7-δ}등)으로 대체하는 연구도 진행되고 있다.

SBT계는 1992년 Symetrix사에서 "Y1"이라는 이름으로 개발한 물질로 당시까지 문제시 되어온 Pb계 박막의 피로 특성을 해결하여 10¹⁴회의 R/W수명을 구현하게 되었다. 이 조성은 95년에 들어 공개되므로써 최근에 이 조성에 관한 다양한 연구가 진행되고 있으나, Pt위에서도 피로 특성이 나타나지 않는 이유에 대해서는 아직 명확한 결론이 나지 않은 상태이다.

PZT계와 비교하여 SBT계는 낮은 항전계(E_C), 결정구조의 이방성에 기인한 square loop 이력곡선특성을 가지지만, 잔류 분극이 작고, 열처리 온도가 높은(>700°C) 단점이 있다[5]. 그림 2에 PZT(53/47)과 SBT의 이력 곡선을 나타내었다.

2.2 DRAM

DRAM의 정보저장 capacitor에 적용되는 유전체막은 소자의 특성이 non-switching이므로 상유전체가 바람직하지만 초집적화의 진행에 따라 보다 높은 유전율을 가지는 강유전체에 대한 연구도 진행되었다.

강유전체 박막을 DRAM의 capacitor물질로 이용하는 경우는 앞 절의 그림 1의 volatile mode와 그 구성이 동일하다. 이러한 응용에 있어서 강유전체에 요구되는 특성은 크게 두가지가 있는데, 그 첫째는 저장용량밀도(Storage Capacitance Density)가 높아야 한다. 96년 말, 삼성에서 1G DRAM이 개발됨에 따라 Giga급 DRAM의 시대가 도래하였다. DRAM의 초고집적화에는 capacitor의 투영면적의 감소가 동반되므로 더 작은 면적에서 같은 양의 전하를 저장하기 위해서는 비유전율이 높은 물질을 capacitor막으로 사용함

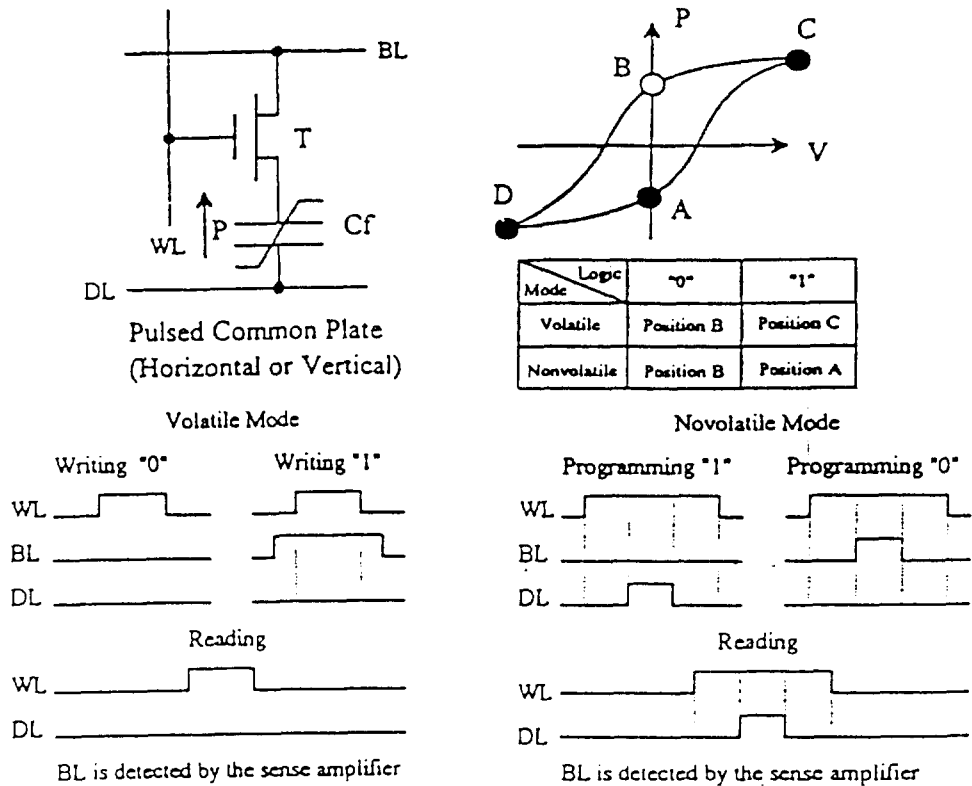


그림 1. FRAM의 회로구성 및 동작원리

이 바람직하다. 두 번째는 refresh time을 고려하여 낮은 누설전류밀도를 가지는 물질이 요구된다.

이러한 요건을 만족시키는 물질이 개발되면 향후 Giga급 DRAM뿐 아니라, 그 이하 용량의 DRAM에 적용하며, capacitor면적을 확보하기 위하여 채용하고 있는 입체구조 (stack형, trench형 등)를 단순한 planar형으로 전환이 가능하게 된다. 표 3에 DRAM용 planar형 capacitor에 적용할 수 있는 유전체막의 요구조건을 나타내었다.

기존에 사용되었던 비유전율이 7 정도로 낮은 SiO₂계 유전체를 대체하기 위해 가장 연구가 집중되었던 물질은 BaTiO₃-SrTiO₃(BST) 고용체이다. 향후 4G급 이상에서는 이 물질의 채용이 유력해 보인다. 이 외에 (Pb,La)TiO₃에 대한 연구도 행해진 바 있다. 그림 3과 4에 DRAM용 capacitor용으로 연구되어온 각 물질의 특성을 비교하였다 [6][7][8].

2.3 광학 소자

강유전체 박막의 또 다른 응용 분야로 전기광학 (electrooptic)소자를 들 수 있다. LiNbO₃와 KNbO₃막이 electrooptic guided wave phase modulator용으로 연구가 있어 왔으며, 최근 이 물질의 비선형 광특성을 이용한 laser

diode의 주파수 복조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편, 투명 세라믹스인 PLZT의 박막화를 통해 광 영상 비교기(Optical image comparator), electrooptic switch, erasable optical disc 등과 같은 광학소자에 대한 연구도 진행 중이다[9].

이외에도 micropump, microactuator 등의 micromachine과 관련한 PZT막의 압전성을 응용한 연구[10]와 IR sensor로의 응용을 위한 PbTiO₃, (Pb, La)TiO₃의 초전성 (pyroelectric)에 대한 연구[11]가 행해지고 있다.

3. Laser Ablation을 이용한 강유전체 박막의 형성

박막을 형성시키는 방법은 물리적 증착법(Physical Vapor Deposition ; PVD), 화학적 증착법(Cheical Vapor Deposition ; CVD), Sol-Gel법으로 크게 나뉜다.

물리적 증착법은 목적하는 박막물질의 precursor인 target을 증발시켜(vaporited) 기판 위에 도포하는 방법으로, sputter하는 방식에 따라, magnetron, ion beam, laser ablation, electron beam evaporation으로 구분된다. 이 방법의 장점은 양질의 막을 구현할 수 있다는 점이다.

화학적 증착법은 휘발성의 화학적 precursor를 증발시켜

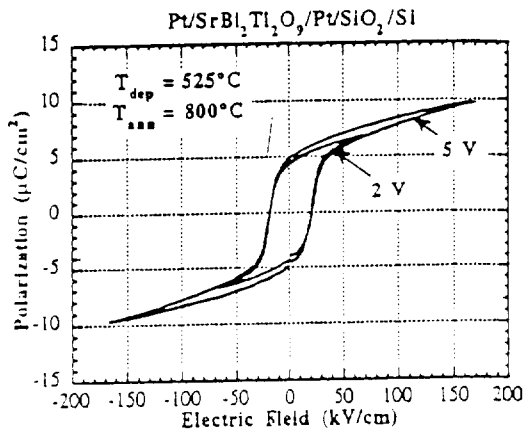
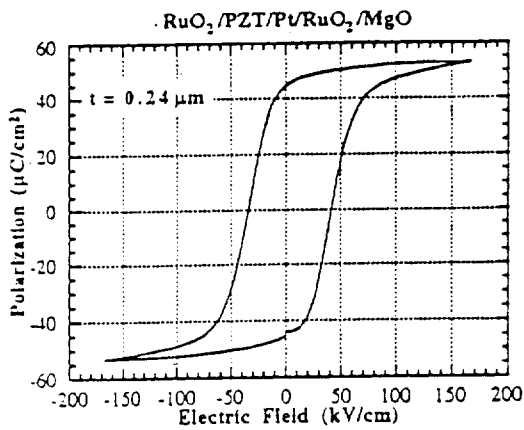


그림 2. PZT(53/47)과 SBT의 이력 곡선

표 3. DRAM용 planar형 capacitor의 요구조건

요구조건	256M	1G
Storage Capacitance Density [fF/μm²]	75	125-200
Leakage Current Density [A/cm²]	4 × 10 ⁻¹¹	1-2 × 10 ⁻¹¹

챔버 안으로 유입, 가열된 기관위에 도포시킴으로써, 기관 위에서 반응이 일어나 목적하는 박막 물질을 형성시키는 방법이다. 이 방법의 장점을 증착속도가 빠르고, pinhole이 없으며 화학양론(stoichiometry)제어가 용이하다는 점이다. 한편, Sol-Gel법은 장치가 비교적 단순하고, Pb계 강유전체 박막형성에 유리한 점이 있다.

과거 YBCO 등의 초전도체 박막 형성에 적용되어 왔던 Pulsed Laser Deposition (PLD)법이 최근 들어 강유전체 박막의 제작에 적용되어 연구가 이루어지고 있다. PLD법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 laser pulse로 target 표면을 용제(ablation)함에 의해 기관 위에 막을 형성시키는 방법이다. 이 방법의 가장 큰 장점은, 다성분계 산화물 target을

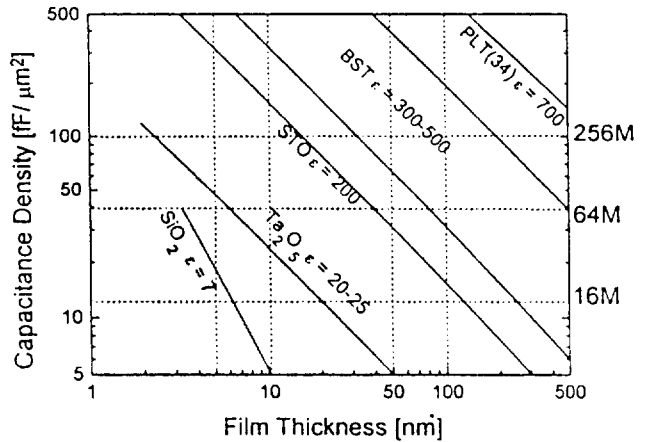


그림 3. 강유전체 박막의 DRAM 전하저장밀도의 비교

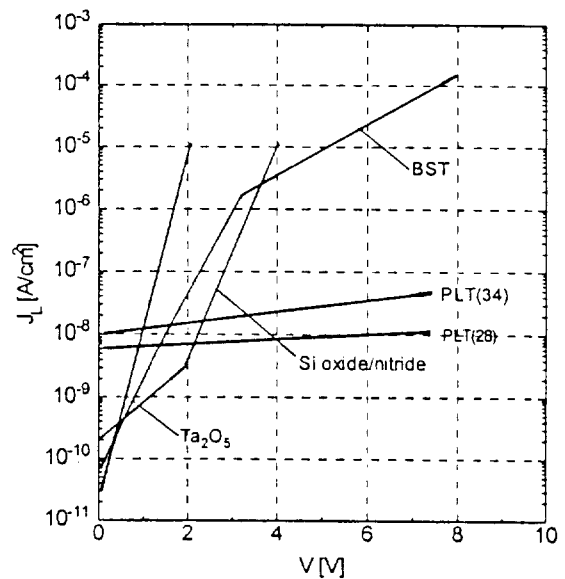


그림 4. 강유전체 박막의 누설전류밀도의 비교

사용할 때, 화학양론이 우수한 막을 형성시킬 수 있다는 점이다.

PLD의 또 다른 장점은 다수의 target을 회전 holder에 장착하여, 종류가 다른 target을 분위기의 변화 없이 연속적으로 증착할 수 있으므로, 상대적으로 깨끗한 계면을 가지는 이종구조(heterostructure)나 초격자를 성장시킬 수 있다는 점이다. 또한, 증착 chamber와 연결된 load-lock etching chamber등의 사용으로 연속적인 in-situ process가 가능하여 박막의 빠른 양산을 도모할 수 있다.

반면, PLD법이 극복해야 할 단점으로는, 첫째, 대면적 wafer 위에서 균일한 증착이 어렵다는 점이고, 둘째는 상대적으로 size가 큰 μm단위의 입자가 기관에 붙는 splashing이 있다는 점이다. 전자는 rotation과 translation을 이용하

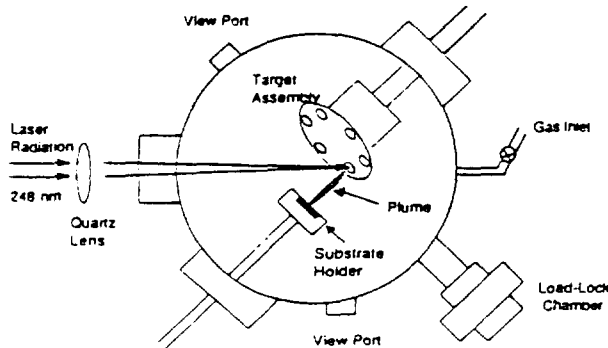


그림 5. Pulsed Laser Deposition의 장치도

여 laser나 기관을 rastering함으로써 해결할 수 있다. 후자는 particle filter를 사용하거나, plume을 조작 혹은 고밀도의 target을 써서 개선하는 방법 등이 있으나, particle을 완전히 제거하기는 어려운 것으로 알려져 있다.

그 동안의 YBCO ablation에 대한 집중적인 연구 결과, 증착 시의 여러 parameter중 증착동안의 background gas pressure, 기관-target간 거리, laser energy와 파장, target-기관 간의 배열상태 등이 막의 조성, 미세구조, 특성에 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 이러한 parameter들은 강유전체 박막 증착 시에서도 같은 양상을 보인다. PZT에 관해서는 North Carolina State Univ. 에서 FRAM의 capacitor 물질로 응용하기 위한 목적으로 PZT 계를 전도성 산화물 전극인 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)와 연속적으로 증착하여 heterostructure를 형성시키는 multilayered PLD법에 관한 연구[12]가 보고 되었다. 이 연구의 결과 피로특성이 거의 나타나지 않고, long polarization retention 및 아주 작은 imprint를 가지는 우수한 capacitor 층을 형성시킬 수 있었다. 이 외 Pb를 포함한 perovskite계의 조성물로, FRAM용 PLZT와 DRAM 혹은 IR sensor용 PLT 박막 제작에 PLD가 적용된 연구도 보고되었다.

또 다른 FRAM용 강유전 박막으로 최근 연구가 본격화된 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)의 경우는, 주로 CVD나 Sol-Gel법을 적용하여 연구가 진행되고 있다. PLD법을 적용한 경우는 95년 Virginia Tech에서 $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_9$ system에 대한 연구[13]가 있었는데, 이 보고에 따르면, c-axis oriented film의 형성을 통해, 다른 공정에 비해 P_r 값은 비슷하나, E_c 값을 아주 낮출 수 있고(15kV/cm), 저항률을 증가시킬 수 있게 되었다. 단축방향으로 막을 성장시킬수 있는 PLD법의 장점을 이용한 또 다른 예는, SBT와 같은 layered structure를 가지는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 계에도 적용되어, 누설전류의 감소 및 전기광학소자의 응용 가능성을 타진한 보고도 있었다[14].

DRAM용 capacitor 막으로의 응용이 유망한 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ 에 PLD가 적용된 경우는 95년 미국의 Los Alamos 국립

연구소에서 행한 예가 있다[15]. 이 연구에서는 LaAlO_3 기관 위에 전극물질로 SrRuO_3 를 사용하여 결정화도가 높은 BST막을 에피택시층으로 성장시켜 heterostructure의 capacitor를 제작하였다. 이 결과 비유전율이 520(at 20Hz), $\tan\delta = 0.008$ (at 10kHz), 누설전류 $5 \times 10^{-8} [\text{A}/\text{cm}^2]$ 이하 (at $E=2 \times 10^5 \text{V}/\text{cm}$)의 우수한 특성의 막을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

이상에서 살펴 본 강유전체 박막은 컴퓨터와 통신의 발달에 따른 소자의 집적화에 대한 요구에 따라 그 응용분야가 더욱 넓어질 것으로 기대된다.

강유전 박막의 제작에 있어 PLD가 가지는 장점은 진공을 유지한 상태로 target 교환이 가능함에 따라 다중구조를 가지는 capacitor 층을 형성시키는 것이 가능하며, 재료 설계에 있어 유용성을 제공한다는 점이다. 또한 일축방향이 우세한(uni-axial dominated) 막을 epitaxy하게 성장시킬 수 있으므로, 이를 이용하여 막의 특성을 향상시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.

결론적으로, PLD법은 현재, 기초 연구에 있어 아주 유용한 방법이라 할 수 있으며, 대면적 wafer 위에서 균일한 막을 형성시키는 기법에 대한 연구가 진행되면 응용의 폭을 넓힐 수 있으리라 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] H.Koike et al., Proc. ISSCC, 8 Feb 1996.
- [2] O. Auciello et al., "A Review of Composition-Structure-Property Relationships for PZT-based Heterostructure Capacitors", Integrated Ferroelectrics, Vol.6, pp.173-187, 1995
- [3] T. Nakamura et al., "Electrical Properties of PZT Thin Films for Memory Application", Integrated Ferroelectrics, Vol.11, pp.161-170, 1995
- [4] D.J. Lichtenwalner et al., "Effect of Electrodes on the Ferroelectric Properties of Pulsed-Laser Ablation-Deposited $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Thin Film Capacitors", Ferroelectrics, Vol.152, pp.97-102, 1994
- [5] H.N. Al Shareef et al., Applied Physics Letters, Vol.66, pp.239, 1995
- [6] K. Koyama et al., International Electron Devices Meeting Technology Digest., p.823, 1991
- [7] 강 승준 et al., Material Research Society, Vol.361, pp.281, 1995
- [8] 김 호기 et al., Integrated Ferroelectrics, Vol.11, 1995
- [9] L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films", Ceramic Bulletin, No.2, 1993
- [10] A.S. Nickles et al., "Laser Ablation-Deposited PZT Thin Films for Piezoelectric Microsensors and Microactuators", Integrated Ferroelectrics, Vol.10, pp.89-98, 1995
- [11] T. Kamada et al., "Pyroelectric Infrared Sensors Made of Ca-Modified PbTiO_3 Thin Films and Their Application", Integrated Ferroelectrics, Vol.11, pp.15-24, 1995
- [12] J. Lee et al., "Ferroelectric Properties and Reliability of

- La-Sr-Co-O/Pb-La-Zr-Ti-O/La-Sr-Co-O heterostructures on Si for Non-Volatile Memory Applications", Integrated Ferroelectrics, Vol.8, pp.317-333, 1995
- [13] D.P.Vijay et al., "Layered Structure Oxides For Fatigue Free Ferroelectric Applications", Materials Research Society, vol.361, pp.3-13, 1995
- [14] W. Jo et al., "Structural and Leakage Current Behavior of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films on $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Bottom Electrodes Grown by Pulsed Laser Deposition", Materials Research Society, vol.36, pp.33-38, 1995
- [15] Q.X.Jia et al., "Characterization of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Film Capacitors Produced by Pulsed Laser Deposition", Integrated Ferroelectrics, vol.10, pp.73-79, 1995

저 자 소 개



이상렬 (李相烈)

1963년 9월 11일생. 1986년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1990년 미국 State Univ. of New York at Buffalo 전기공학과 졸업(석사). 1992년 미국 State Univ. of New York at Buffalo 전기공학과 졸업(공학박사).

1993년 ~ 1995년 한국전자통신연구소 선임연구원. 현재 연세대 공대 전기공학과 조교수.



박창엽 (朴昌燁)

1935년 2월 13일생. 1958년 연세대 공대 전기공학과 졸업. 1960년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1973년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 현재 연세대 공대 전기공학과 교수.