

탐침형 정보 저장장치에 응용 가능한 강유전체 물질의 특성 연구

최진식 · 김진수 · 황인록 · 변익수 · 김수홍 · 전상호 · 이진호 · 홍사환 · 박배호*

건국대학교 이과대학 물리학과, 서울 143-701

(2006년 2월 6일 받음)

Pulsed laser deposition 방법으로 증착한 $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ (PZT) 박막의 구조적, 전기적 성질에 대한 연구를 하였다. PZT 박막은 LaAlO_3 기판위에 동일한 조건으로 증착된 LaMnO_3 (LMO) 산화물을 하부 전극으로 하여 증착시간을 변화시키며 증착하였다. High-resolution x-ray diffraction 결과를 통해 LMO 하부 전극과 PZT 박막이 방향성 있게 자란 것을 확인할 수 있었고 박막의 두께는 field-emission scanning electron microscope을 통하여 측정할 수 있었다. 또한 우리는 atomic force microscopy을 이용하여 박막의 표면 거칠기를 구하였고 국소적인 범위의 전기적 특성은 piezoelectric force microscopy 모드를 이용하여 측정하였다. 그 결과 PZT/LMO 구조는 나노 스토리지의 미디어로 쓰이기 위해 필요한 성질들을 갖추었음을 알 수 있었다.

주제어 : PZT, LMO, Pulsed laser deposition, 나노 스토리지, Piezoelectric force microscopy

I. 서 론

탐침형 정보저장장치는 HDD를 대체할 장치로, PC 및 서버 등과 같은 고정형 대용량 저장장치에서 휴대폰, PMP, 디지털 카메라 등과 같이 이동형 저장장치의 발전에 따른 소형의 대용량 차세대 저장 장치로 예견되는 것 중의 하나이다.

HDD와 같이 기본적으로 기계적인 구동에 기반을 두는 정보저장장치와는 완전히 다른 정보저장장치가 있는데, 이는 바로 최근에 급격하게 성장하고 있는 플래시 메모리이다. 플래시 메모리는 작은 크기와 저전력 소모, 기계적인 부품이 존재하지 않음으로써 기계적 견고성 등의 장점을 바탕으로 휴대형 정보저장장치에 포괄적으로 사용되고 있다. 그러나 향후 지속적인 기록 밀도 증가를 위해서는 리소그래피 기술의 한계에 부딪힐 것으로 예상된다.

이에 반해 탐침 기술을 이용하는 탐침형 정보저장장치는 높은 저장밀도와 소형화의 용이성으로 기존의 휴대용 정보저장장치들이 가지고 있는 문제점들을 해결할 수 있는 중요한 대안으로 대두되고 있다.

그림 1에서 볼 수 있듯이 탐침형 정보저장장치는 signal process module, probe array, media, xy stage로 구성되어 있다. 미디어에 패턴이 없기 때문에

미디어가 수 나노 이내의 크기로 안정적인 스위칭 동작이 가능하다면 집적도가 현존하는 어떤 방식보다 2D방식으로는 높은 집적도를 보일 수 있다. 미디어가 가져야 할 조건으로는 작은 surface roughness, 균일한 성질, 작은 두께, 정보 저장 능력 등이 있다. 미디어로 쓰일 물질의 기록/재생방식 후보로는 자기 기록 방식, 열기계 기록 방식, 상전이 기록 방식, 강유전 기록 방식, 전도성 전이 기록 방식 등이 있으나 본 실험은 강유전 기록 방식의 미디어로 쓰일 물질 중 $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ (PZT)를 이용해 그 가능성을 보았다.

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 는 차세대 비휘발성 메모리 중 하나인 Ferroelectric Random Access Memory에 적용 가능한 대표적인 강유전 물질이다. 그러나 금속 전극을 하부 전극으로 사용하는 경우 피로현상과 정보유지능력의 어려움 등의 단점이 나타났다. 이를 보완하기 위해 몇 가지 대안이 마련되었는데, 그 중 하나가 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ [1], $(\text{Bi},\text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [2]와 같은 대체 물질의 개발이었다. 이들은 피로현상과 정보유지능력에서는 진전을 보였으나 작은 자발 분극을 가진다는 단점이 있었다.

이후로 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 를 사용하면서 정보의 안정성을 높이는 연구가 활발하게 진행되었다. 그 중 가장 효과를 본 실험은 하부 전극을 금속 전극에서 산화물 전극으로 대체한 실험들이다. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO) [3],

* [전자우편] baehpark@konkuk.ac.kr

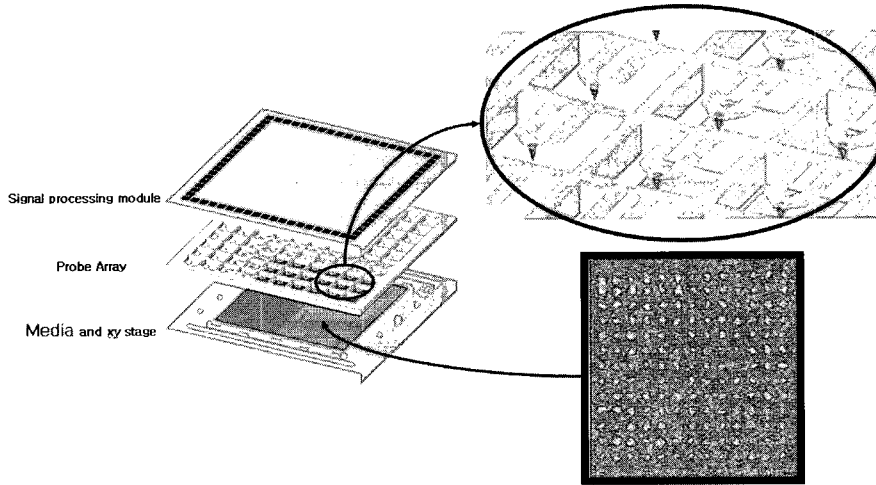


그림 1. 탐침형 nano storage 개략도

RuO₂ [4], LaNiO₃ [5], Pb₂Ru₂O_{7-x} [6], IrO₂ [7], and YBa₂Cu₃O₇ [8]와 같은 전도성 산화물 전극을 사용해 방향성 있게 증착한 박막들은 PZT의 정보의 안정성을 높이는데 큰 기여를 하였다. 본 연구에서는 이와 같은 정보들을 바탕으로 탐침형 정보저장장치의 미디어로 산화물 전극 LaMnO₃ (LMO)를 이용하여 방향성 있는 PZT를 증착하였고 물리적 전기적 특성을 측정하여 적용 가능성을 보여주하고자 한다.

II. 실험 방법

지금까지 single crystalline 박막의 성장을 위하여 LSCO와 같은 metallic한 특성을 가지고 있는 산화물 하부 전극이 많이 사용되어 왔다. 하지만, 정보의 지속 능력을 향상시키기 위해서는 전도성이 다소 낮지만 반도체 특성을 가지고 있는 산화물 전극의 특성을 검증할 필요가 있었다. 반도체 특성을 가지는 물질의 경우에는 free charge와 함께 bound charge들이 charge compensation 역할을 수행할 수 있으므로 분극을 유지해주는 pinning 효과가 더 클 가능성이 있다. 따라서, 반도체 특성을 가지고 있는 LMO를 하부 전극으로 사용하여 single crystalline PZT 박막을 증착하였다.

Pulsed laser deposition (PLD) 방법을 사용하여 600°C, 산소 분압 100mTorr에서 20분 동안 LMO 하부 전극을 증착한 후, 600°C, 산소 분압 150mTorr에서 PZT를 시간을 달리하여 증착하였다. High Resolution X-ray Diffraction (HR-XRD) 와 Field-emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)를 이용해 박막의 결정성과 두께 정보를 측정하였다. 탐침형 정보 저장장치에서의 특성을 분석하기 위하여 SEIKO 사의

SPA-300HV에서 Atomic Force Microscopy (AFM) 모드와 Lock-in amplifier를 이용한 Piezoelectric Force Microscopy (PFM) 모드를 사용하였다. 전기적 측정을 위하여, 하부 전극을 sample holder에 silver paste를 이용하여 연결하였고, Pt을 coating한 전도성 tip을 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

박막의 영향만을 고려한 PZT 박막의 신뢰성 평가를 위해, 선행 실험 [9] 에서 LSCO에 비해 더 좋은 하부전극으로 판명이 난 LMO를 전극으로 사용하여 PZT single crystalline 박막을 증착하였다. 증착 조건들을 체계적으로 변화하여 아래의 HR-XRD data에서 볼 수 있듯이, LAO 단결정 기판 위에 PZT (001) 과 LMO (001) 방향의 peak들만 존재하는 다층 박막 구조를 확보할 수 있었다.

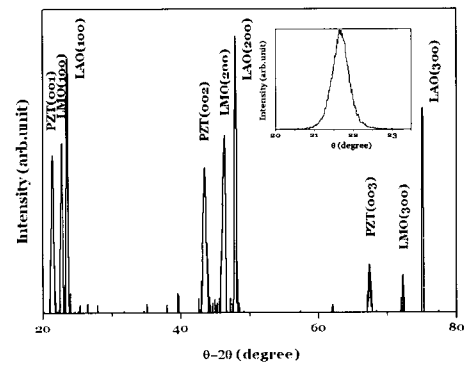


그림 2. PZT/LMO/LAO 에피택시 박막의 High Resolution XRD $\theta-2\theta$ 결과. 내부 오른쪽 상단 그림은 PZT(002) peak 의 rocking curve.

또한, XRD ϕ -scan data에서도 PZT (101)의 네 개의 peak만이 관측되어 out-of-plane 및 in-plane 모두 잘 정렬된 single crystalline PZT 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, PZT (002) peak의 rocking curve를 측정된 결과 full width at half maximum (FWHM) 이 0.43으로 정렬성이 매우 뛰어난 박막임을 알 수 있었다.

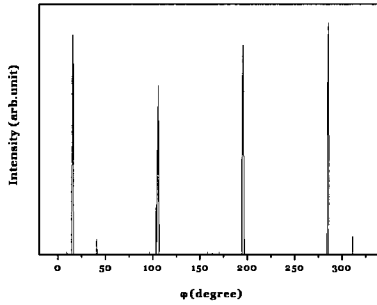


그림 3. PZT/LMO/LAO single crystalline 박막의 high resolution XRD ϕ -scan 결과.

표 1. Lattice parameter.

LAO	a	3.811
	c	3.807
LMO	a	3.9
	c	3.932
PZT	a	4.071
	c	4.205

Epitaxy로 증착된 박막의 구조를 분석하기 위해 HR-XRD 결과의 peak 위치를 확인하고 lattice parameter를 계산[10]한 결과를 표1에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 LAO 기판과 LMO 하부 전극, PZT 박막의 구조가 tetragonal/cubic/cubic로 단순하고 lattice parameter가 비슷하여 방향성 있게 증착하는 것이 용이하였던 것으로 분석된다.

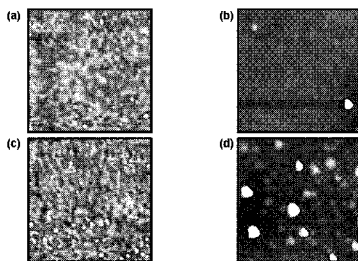


그림 4. AFM으로 측정된 PZT/LMO/LAO 박막의 표면. (a) 2min 30s, 1.2 Å (b) 5min, 6.4 Å (c) 10min, 1.05 Å (d) 20min, 18.2 Å ※(증착시간, RMS)

그림 4는 서로 다른 시간동안 증착한 PZT 박막의 표면 구조를 AFM으로 측정된 결과이다. LAO 기판 위에 증착된 LMO 하부 전극은 10 μ m의 크기에서 약 0.509 nm 정도의 RMS roughness를 보여, 거의 1-2 monolayer 수준의 표면 거칠기를 가지는 우수한 하부 전극이 증착되었음을 보여준다. 또한, 그 위에 10분 이하의 시간동안 증착된 PZT 박막들은 모두 4 μ m의 사이즈에서 1 nm 미만의 RMS roughness를 보여 nano-storage용으로 적합한 표면 거칠기를 보여주고 있다. 하지만, 20분 이상 증착된 PZT 박막은 표면 거칠기가 급격하게 증가하며, 증착 시간이 증가하면서 거칠기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

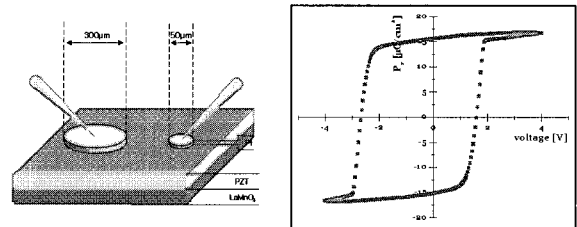


그림 5. Hyseresis Loop of PZT.

그림 5는 증착된 박막의 강유전성을 확인하기 위해 PZT의 두께가 약 100nm 올라간 PZT박막에 전극을 올려 P-V 특성을 측정된 결과이다. 전극은 지름이 300 μ m, 50 μ m인 전극에 프로브를 접촉하여 측정하였으며 실제적으로 두 전극을 병렬로 연결한 것이 되어 작은 전극의 유전적 성질이 우세하게 나타나게 된다. 그 결과 Pr 값은 약 15 μ C/cm²의 다소 작은 분극 값을 나타내었다. 하지만 직사각형 모양의 안정적인 hysteresis loop 모양을 나타내었다.

위 전극에서 +3V, -3V 으로 전압을 반복적으로 변화시키며 반복 횟수에 따른 분극값을 확인 하였다. 그 결과 10¹¹회까지 아무런 변화없이 처음과 동일한 경로의 hysteresis loop를 그리는 것을 보였다. 이는 한 자리에서 읽고 쓰고를 10¹¹회동안 반복했을 때 정보를 읽고 쓰는 조건의 변화가 없음을 나타낸다. 이 실험들로 인하여 탐침형 정보저장장치의 강유전 미디어로서의 가능성을 확인하였고 탐침형 정보저장장치와 비슷한 환경에서 물성 및 전기적 특성을 보기 위한 실험이 요구되었다.

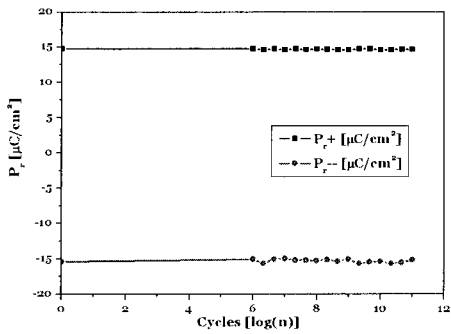


그림 6. Fatigue Characteristic of PZT.

보다 정밀한 강유전체의 나노 도메인에 대한 측정을 위하여, AFM 장비에 외부 lock-in amplifier를 연결하여 PFM 모드의 사용이 가능하게 하였다. 즉, 외부에서 걸어준 ac 전압하에서 변화하는 박막의 변형 정도를 측정함으로써 강유전 도메인의 분극 상태를 확인할 수 있게 하였다. 그림 7은 PZT/LMO/LAO 박막에 대한 한 지점에서의 strain-voltage (Z-V) data를 보여주고 있다. 외부 전압이 변화함에 따라서, 박막의 변형이 hysteretic 하게 변화하는 모습을 보여, 전형적인 강유전 박막이 나타내는 Z-V loop를 확인할 수 있었다. 이러한 PFM mode를 이용하면, contact mode로 박막의 국소적인 지점에서의 변형 상태를 측정할 수 있으므로, non-contact mode인 KFM보다 정밀도가 높게 강유전 도메인을 분석하는 것이 가능하다.

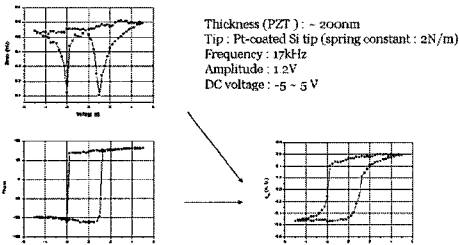


그림 7. PZT/LSCO/LAO 박막에 대한 strain-voltage (Z-V) data.

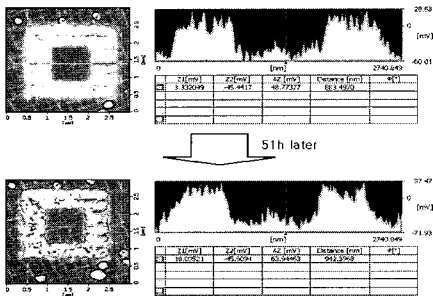


그림 8. PFM mode를 이용하여 single crystalline PZT/LMO/LAO 구조에 대해서 측정한 area retention data.

그림 8은 PZT 박막의 두께가 200nm인 single crystalline PZT/LMO/LAO 구조에 대해서 PFM mode를 이용하여 측정한 area retention data를 보여주고 있다. 전도성 tip을 가지는 AFM mode로 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 영역을 5V로 bias를 인가한 상태를 유지한 채로 scan 하고 같은 방법으로 -5V를 유지하며 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 영역을 scan 하여 domain의 분극을 반전 시킨 후 PFM mode를 이용하여 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 영역을 읽어들었다. 그 결과 topo. image는 변화가 없었으며, 90도 domain을 제외한 부분은 분극이 반복되어도 제어가 가능함을 내부의 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 영역을 통해 알 수 있다. 참고로 single crystalline PZT 박막의 경우 약 150nm이상의 두께가 되면 치밀한 구조로 성장하면서 균형이 깨지며 90도 domain이 생기는 현상이 잘 알려져 있다. 위의 PZT 박막의 경우 비교적 선명한 90도 domain이 있는 경우의 retention 결과의 예이다. 51시간 정도의 비교적 긴 시간 후의 PFM 결과로 도메인의 모양 및 사이즈 면에서 큰 변화가 없는 것을 보여주었다. 분극차이(ΔZ)가 미세하게 증가한 것을 보여주는데 이는 실재로 증가한 것보다 tip 및 AFM 장비의 상태에 따른 읽기 조건의 미세한 변화에 따른 것으로 예상된다.

그림 9는 100nm 두께의 PZT/LMO/LAO 박막에 대해서 가로 방향으로 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9V의 서로 다른 pulse height를 가지는 pulse 전압으로 1ms의 pulse width를 유지하여 강유전 domain을 형성한 후 PFM으로 domain의 모양을 측정한 결과이다.

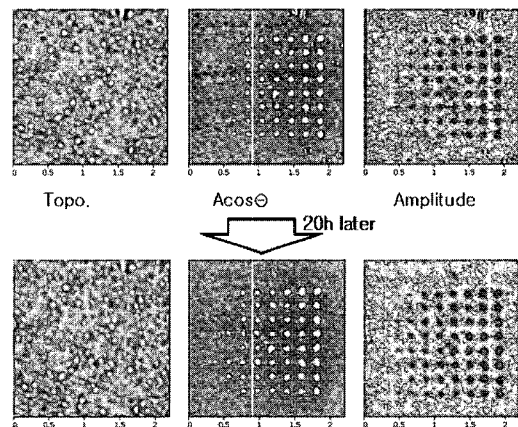


그림 9. 고정된 pulse width에서 pulse height의 변화에 따른 bit size 변화 및 시간에 따른 변화.

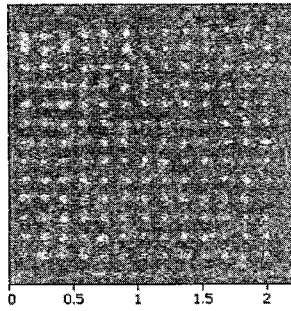


그림 10. pulse height 4V, pulse width 1ms의 전압 pulse를 array 형태로 인가한 후 20 시간 뒤에 측정된 PFM data.

앞에서 언급했듯이 얇은 박막의 경우(150nm 이하)로 90도 domain이 존재하지 않으며 bit domain의 형성이 용이하다. bit size의 분포는 pulse height에 따라 30~120 nm의 변화를 보였으며 20h 이후에도 bit size 및 potential의 변화가 거의 없었다. 이는 90° domain이 존재하지 않아 domain의 정렬 정도가 높으며 AMF data와 비교하였을 때, grain의 경계가 뚜렷하지 않아 도메인이 grain boundary의 영향을 거의 받지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

그림 10은 pulse height 4V, pulse width 1ms의 동일한 전압 pulse를 array 형태로 인가한 후 20 시간 뒤에 측정된 PFM data이다. 그림에서 보는 바와 같이 20 시간이 지난 뒤에도 약 70 nm 정도의 크기를 가지는 강유전 도메인이 유지되고 있다. 이는 수백 Gbit/in²의 집적도를 가지는 강유전체 탐침형 정보저장장치의 실현이 가능함을 보여주는 실험 결과이다.

한편, 보다 오랜 시간동안 나노 크기의 강유전 도메인이 유지되는 지를 확인하기 위하여 위의 그림과 같이 1주일 동안의 강유전 도메인의 변화를 측정하여 보았다. 왼쪽의 결과는 1주일 동안 측정을 하기 위해 고안한 패턴으로, 20 μm x 20 μm 영역 안에 4가지의 패턴을 썼다. 그리고 일주일 후 패턴을 찾는 과정을 용이하게 하기 위해 4개의 모퉁이에 2 μm x 2 μm 크기의 marking을 하였다. 결과에서 보듯이 1주일의 시간이 지난 후에도 area 도메인이나 수십 nm 크기를 가지는 강유전 도메인 모두 처음 도메인의 모양이나 크기를 유지하는 것으로 나타났다.

IV. 결 론

이 논문에서는 탐침형 정보저장장치의 미디어로 응용할 수 있는 강유전 박막을 증착하고 강유전 미디어로 사용이 가능한가를 물리적 전기적 특성의 측정을 통해 알아보았다.

하부 전극으로 금속의 특성을 가지고 있는 전도성 산화물 대신에 정보의 보유와 지속 능력을 향상시키기 위해서는 전도성이 다소 낮지만 반도체 특성을 가지고 있는 산화물 전극을 이용해 PZT 박막을 PLD 방법으로 증착하였다. 반도체 특성을 가지는 물질의 경우에 free charge와 함께 bound charge들이 charge compensation 역할을 수행할 수 있으므로 polarization을 유지해주는 pinning 효과가 더 클 가능성이 있을 것으로 예상하였다.

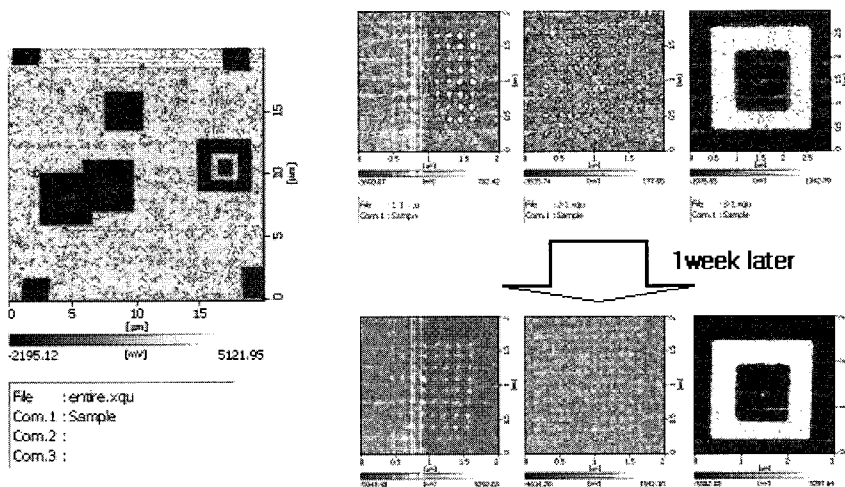


그림 11. 1 week retention test. 왼쪽은 20 μm x 20 μm 영역 안에 여러가지 패턴을 쓴 결과. 오른쪽은 1 주일 동안의 각각의 패턴의 retention test.

예상대로 600°C의 비교적 낮은 온도에서 LMO 전극과 PZT 박막을 방향성 있게 증착할 수 있었고 HR-XRD로 확인한 결과 결정성이 우수한 박막으로 성장했음을 알 수 있었다. Lattice parameter를 계산한 결과 Lattice parameter가 비슷하고 구조가 비교적 단순해서 방향성 있게 성장하였음을 알 수 있었다. 전극을 올려 hysteresis loop 및 fatigue를 측정한 결과 Pr값은 $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 다소 줄어들었지만 10^{11} 번 스위칭을 반복한 후에도 전혀 피로 현상을 보이지 않았다. 그리고 탐침형 정보저장장치와 가장 비슷한 환경인 AFM 장비를 이용한 실험을 하였다. contact mode인 PFM mode를 구성하여 bit domain을 구성한 결과 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ 의 영역에 13x13개의 bit domain을 쓰고 읽는 것이 가능하였고 retention 면에서도 우수한 특성을 보여주었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음. (KRF-2004-005-D00046)

참고 문헌

[1] C. A. Araujo, J. D. Cuchiaro, L. D. McMillan, M.

C. Scott, and J. F. Scott, *Nature* **374**, 627 (1995).
 [2] B. H. Park, B. S. Kang, S. D. Bu, T. W. Noh, J. Lee, and W. Jo, *Nature* **401**, 682 (1999).
 [3] J. Yin, T. Zhu, Z. G. Liu, and T. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3698 (1999).
 [4] H. N. Al-Shareef, K. R. Bellur, A. I. Kingon, and O. Auciello, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 239 (1995).
 [5] J. W. Hong, W. Jo, D. C. Kim, S. M. Cho, H. J. Nam, H. M. Lee, and J. U. Bu, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3183 (1999).
 [6] Sung-Nam Ryoo, Soon-Gil Yoon, and Seung-Hyun Kim, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2880 (2003).
 [7] Dongmin Jang, Jinhee Heo, Insook Yi, and Ilsub Chung, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6739 (2002).
 [8] R. Ramech, W. K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidias, D. K. Fork, J. Lee, and A. Safari, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1537 (1992).
 [9] J. S. Choi, J. S. Kim, M. J. Park, and B. H. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **46**, 180 (2005).
 [10] B. D. Cullity, *Elements of X-RAY DIFFRACTION*, 2nd ed. (Addison Wesley Publishing Company, 1978), pp. 350-368.

Properties of Ferroelectric Materials Applicable to Nano-storage Media

J. S. Choi, J. S. Kim, I. R. Hwang, I. S. Byun, S. H. Kim, S. H. Jeon,

J. H. Lee, S. H. Hong, and B. H. Park

Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701

(Received February 6, 2006)

We have investigated structural and electrical properties of $\text{PbZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ (PZT) thin films deposited by pulsed laser deposition methods. PZT thin films have been deposited on LaMnO_3 (LMO) bottom electrodes with LaAlO_3 (LAO) substrates during different deposition times. High-resolution x-ray diffraction data have shown that all the PZT films and bottom electrodes are highly oriented. The thickness of each film is determined by field-emission scanning electron microscope. We have also observed root mean square roughness by using atomic force microscopy mode, and local polarization distribution and retention behavior of a ferroelectric domain by using piezoelectric force microscopy mode. A PZT/LMO structure has shown good ferroelectric and retention properties as the media for nano-storage devices.

Keywords : PZT, LMO, PLD, Thin film, Nano-storage, PFM

* [E-mail] baehpark@konkuk.ac.kr