

## 레이저 어블레이션에 의한 (Pb,La)TiO<sub>3</sub> 박막의 제작

11-2-9

### Fabrication of (Pb,La)TiO<sub>3</sub> Thin Films by Pulsed Laser Ablation

박정흠, 김준한, 이상렬, 박종우, 박창엽

(Jeong-Heum Park, Joon-Han Kim, Sang-Yeol Lee, Chong-Woo Park, Chang-Yub Park)

#### Abstract

(Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub>(PLT(28)) thin films were fabricated by pulsed laser deposition. PLT films deposited on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si at 600°C had a preferred orientation in (111) plane and at 550°C had a (100) preferred orientation. We found that (111) preferred oriented films had well grown normal to substrate surface. This PLT(28) thin films of 1μm thickness had dielectric properties of ε<sub>r</sub>=1300, dielectric loss≃0.03, and had charge storage density of 10 [μC/cm<sup>2</sup>] and leakage current density of less than 10<sup>-6</sup>[A/cm<sup>2</sup>] at 100[kV/cm]. These results indicated that the PLT(28) thin films fabricated by pulsed laser deposition are suitable for DRAM capacitor application.

**Key Words(중요용어)** : PLT thin films(PLT 박막), Pulsed Laser Deposition(PLD법), DRAM application(DRAM 응용), Aligned thin film(배향성 박막)

#### 1. 서 론

(Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>(PLT)는 강유전성, 압전성, 초전성(pyroelectric), 전기광학효과 등의 다양한 성질을 지니는 고유전율 물질로, 메모리용 capacitor, IR Sensor, 전기광학소자, micromachine 등의 다양한 분야로의 응용이 가능하다. 또한, La양을 넓은 범위에서 조절할 수 있으므로, 유전성 및 강유전성을 소자의 응용목적에 맞도록 적절히 제어 할 수 있다. 예로써, La양을 28 mol% 이상으로 한 경우는 c/a≃1, T<sub>c</sub>≃-25°C가 되어 실온에서 상유전성을 지니게 되므로, ULSI DRAM의 캐패시터층이나 고속 신호처리 소자에서의 decoupling 캐패시터와 같은 non-switching 소자로의 응용에 적합한 성질을 나타낸다<sup>1)</sup>.

한편, 과거 YBCO 등의 초전도체 박막형성에 적용되어왔던 Pulsed Laser Deposition(PLD)법이 최근들어 강유전체 박막의 제작에 적용되고 있다.

PLD법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 laser pulse로 target 표면을 용제(ablation)함에 의해서 기판 위에 막을 형성시키는 방법이다. 이 방법의 장점은 화학양론(stoichiometry)이 우수한 다성분 계화합물 박막의 제작과 배향성을 가지는 다결정 박막을 epitaxy하게 성장시킬 수 있는 장점을 가진다<sup>2)</sup>.

따라서, 본 논문에서는 강유전체 PbTiO<sub>3</sub>에 La을 28 mol% 치환한 PLT (28)박막을 PLD법으로 제작하여 그의 구조적 특성이 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하여 DRAM의 캐패시터층으로의 응용 가능성을 검토하였다.

#### 2. 실험

실험을 위한 Target은 일반적인 산화물 혼합법을 사용하여 아래의 조성식으로 제작하였다.

(Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub> + 3 mol % excess PbO 여기서, PLT세라믹스의 결정구조인 ABO<sub>3</sub> 형태의 페로브스카이트(perovskite)구조에서 A위치인 Pb 자리에 La가 치환됨에 의해 B위치인 Ti 자리에 La 첨가량 만큼의 공결자점이 생기므로 이를 B위치에서 보상하였다. PLT 박막을 제조하기 위한 기판으로

연세대학교 전기공학과  
(서울시 서대문구 신촌동 134, Fax:0331-209-3274  
E-mail: nohara@unitel.co.kr  
1997년 6월 28일 접수, 1997년 8월 19일 심사완료

는 Pt(1500Å)/Ti(500Å)/SiO<sub>2</sub>(6000Å)/Si(p-type)를 사용하였다. 레이저원으로는, 3rd harmonic generator를 이용한 파장 355nm의 Nd:YAG laser를 사용하여, 에너지밀도 2[J/cm<sup>2</sup>], 주파수 10[Hz]로 타겟을 ablation 하였다. 본 실험에서는 기판을 결정성장 온도로 가열시킨 상태에서 증착을 행하는 in-situ 방법을 적용하였다. 이 방법에서는 증착된 박막의 결정성 및 표면 morphology가 증착시의 기판온도와 분위기 산소압에 크게 영향을 받으므로, 산소압을 600mTorr, 기판온도를 500~700°C의 범위에서 변화시키며 증착하였다. 증착이 끝난 시료는 1 atm의 O<sub>2</sub> 분위기에서 증착온도를 그대로 유지한 채로 10 분간 후열처리 하였다. 이후, 제작된 PLT 박막의 구조적 특성을 조사하기 위하여 XRD, 전자현미경(SEM)관찰을 통하여 제작조건에 따른 PLT 박막의 결정화 특성 및 미세구조를 관찰하였다.

또한, 증착된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 진공 증착기를 사용하여 은을 상부전극으로 형성시켰다. 증착시 금속과 박막사이의 용성 접촉을 향상시키기 위하여 기판을 150°C로 가열하여 증착하였으며, 이로부터 MFM (금속-강유전체-금속) 구조의 직경 250nm인 원형캐패시터를 제작하여 이의 유전상수, 유전손실, 이력곡선 및 누설전류 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 in-situ 방법에 의해 박막을 형성하였다. 따라서, 박막의 증착 전에 기판이 산소분위기의 고온에서 가열상태에 있게 되므로, 기판 표면에서 Pt전극의 결정성에 변화가 생겨, 이후 증착된 박막의 성장에 영향을 줄 것이 예상된다. 이에 열처리 되지 않은 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si기판과 600°C, 600m Torr O<sub>2</sub> 분위기에서 10분간 열처리된 기판의 XRD 분석을 통하여 기판표면의 결정성의 변화를 조사하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 열처리 이전에는 Pt가 최밀충진 방향인 <111>로 성장되었음을 보이고 있으나, 열처리에 의해 (111)면의 peak가 상대적으로 약해지고 다수의 약한 peak가 검출되었다. 이 peak들은, 입자가 작은 금속인 Ti 층이 열처리에 의해 활발히 움직여 Pt층으로의 확산을 통해 일부가 Pt와 반응하여 Pt-Ti 금속간 화합물을 형성함에 의한 것으로 생각된다.

다음으로 PLT 박막의 증착온도에 따른 결정화 특성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 배향성을 알기 위

해 일반적인  $\theta$ - $2\theta$  방식으로 scan하였으므로 X-ray beam이 박막을 통과하여 기판까지 도달해서 기판의 XRD pattern도 나타나게 되었다.

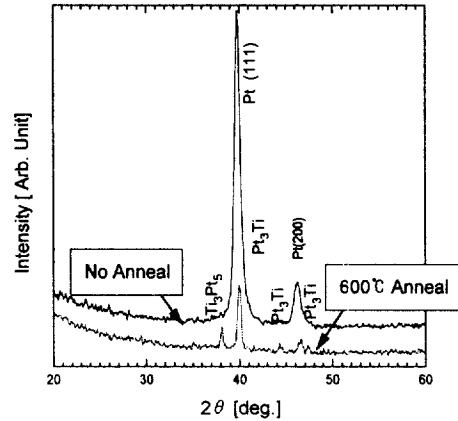


그림 1. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판의 XRD peak

Fig 1. XRD peaks of Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate.

따라서, 그림 2에서와 같이 증착온도 및 산소압의 변화에 무관하게, 40°에서 강한 Pt peak와 28.5°에서 Si peak가 전 시편에서 나타나고 있다. 한편, PLT박막의 증착온도에 따른 결정성을 고찰하면, 500°C에서 증착된 경우는 낮은 온도로 인해 충분한 결정 성장이 이루어지지 않아 Si와 Pt peak를 제외하고는 대체로 강도가 작은 몇개의 PLT peak가 관찰되며, 이후, 550°C에서 결정성장이 충분히 이루어져 (100)과 (200) peak가 우세하게 관찰되고 PLT(111)면을 나타내는 peak는 Pt의 강한 (111) peak와 중첩되어 정확한 세기를 판단하기가 어렵다. 600°C 이상의 증착온도에서 성장한 시편에서는 (100), (200) peak가 급격히 감소하여 Si와 Pt 외의 PLT peak는 아주 약화되었다. 이는 600°C 이상에서 박막의 결정화가 이루어지지 않은 결과라고 판단하기는 어려우며, 추측되는 원인으로서는 결정이 (111) 방향으로 우선 배향된 결과, 다른 방향의 peak는 미약하게 나타나고, PLT (111) peak는 Pt (111) peak와 중첩이 되어 구분되지 않는 것으로 판단된다. (111) PbTiO<sub>3</sub> peak는 Pt (111) peak보다 작은 각도에 존재하지만, La을 치환시킴에 따라 격자정수가 감소하여 (111) PLT peak가 (111) Pt peak로 이동되게 되어 Pt peak와의 구분이 곤란하게 된다.<sup>3)</sup>

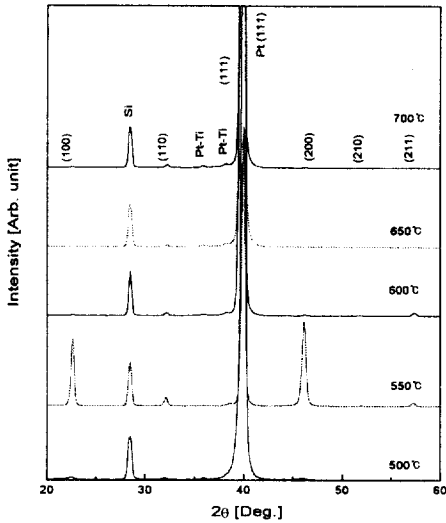


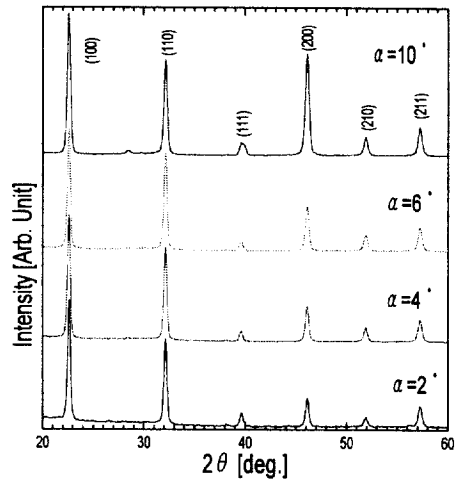
그림 2. 증착온도에 따른 PLT(28) 박막의 XRD peak의 변화

Fig 2. XRD peaks of PLT(28) thin films with various deposition temperature

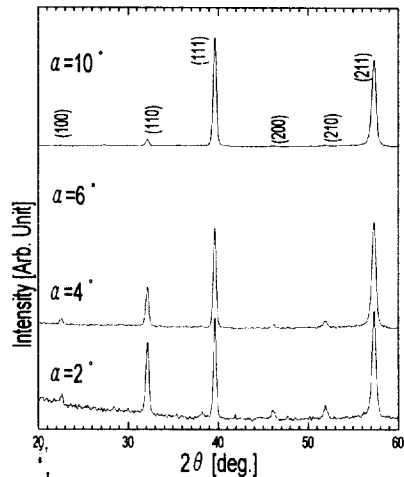
한편, 36° 와 38° 근방에서 전 시편에 걸쳐 이상 peak가 보이는데, 이는 앞의 그림 1에 나타낸 것처럼 증착 중 열처리 동안에 기판에서의 Ti가 위로 확산하여 Pt와 반응하여 생성된 Pt-Ti 금속간화합물의 peak로 판단된다. 이러한 Pt-Ti 화합물은 perovskite 핵 생성 site를 제공하며 방향성에도 영향을 주는 것으로 보고되어 있으며<sup>4)</sup> 특히 Pt<sub>3</sub>Ti는 Cu<sub>3</sub>Au-type의 (111)면의 금속간 화합물로 격자상수가 3.91Å인 Cubic 구조를 가진다. La가 28 mol% 치환된 PLT 막의 격자상수는 3.96Å이므로, 증착시 1% 내의 lattice match를 이룰 수 있게 되어, 전극과 perovskite layer 사이의 계면에너지를 줄일 수 있도록 한다. 따라서, PLT 박막 증착 이전에 형성된 Pt<sub>3</sub>Ti에 의해 amorphous PLT박막이 perovskite 상으로 전이되면서 Pt<sub>3</sub>Ti (111)에 의해 제공된 seed에 의해 epitaxial한 핵형성과 (111) 성장을 이룬 것으로 생각된다.

다음으로, 작은 입사각으로 박막을 조사함에 의해서 기판의 영향을 배제시킬 수 있는 Glancing angle XRD 분석에 의해 (100)우선 배향된 것으로 보이는 550°C에서 증착된 시편과 (111)우선배향된 것으로 판단되는 600°C에서 증착된 시편을 입사각을 변화시키며 측정하였다. 그림 3(a)에 나타낸 550°C 증착시편의 경우는 입사각의 변화 즉 막의 깊

이에 따른 변화 없이 상대적으로 강한 (100) peak가 관찰된다. 그림 3(b)의 600°C 증착시편의 경우는 막의 표면에서부터 강한 PLT (111) peak가 나타나므로 그림 2의  $\theta$ -2 $\theta$  방식의 XRD분석에서 Pt peak와의 중복으로 확인 할수 없었던 PLT 막의 (111)배향을 확인 할수 있다.



(a) 550°C 증착 시편



(b) 600°C 증착시편

그림 3. 입사각의 변화에 따른 XRD peak

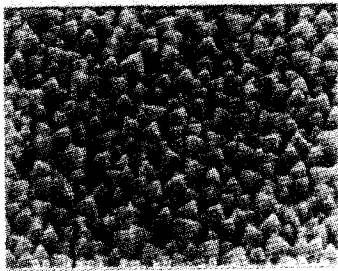
Fig 3. XRD peak with various incident angle

사진 1에 이 두가지 시편의 미세구조의 변화를 SEM 사진을 통하여 나타내었다. (a) 550°C 증착시

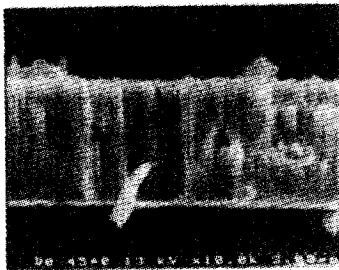
편은 결정 성장은 이루어 졌으나 결정의 형태가 planar 형태를 보인다. 600°C에서 증착된 경우는 사진 (b)와 (c)에 나타난 것처럼 그래인이 주상으로 잘 성장하였음을 알 수 있었다. 이러한 주상 그래인들은 XRD 분석에서 언급한 바와 같이 (111) Pt 위에서 PLT박막이 (111) Pt<sub>3</sub>Ti의 seed 작용에 의해 에피택시하게 배향성을 가지고 성장한 것을 가시화 시켜주고 있다.



(a) 550°C 증착시편 (3만배)



(b) 600°C 증착시편 (3만배)



(c) 600°C 증착시편의 단면사진 (1만배)

사진 1. 증착온도에 따른 PLT(28)박막의 미세구조  
Photo 1. Microstructure of PLT(28) thin film

그림 4에서 증착온도에 따른 두께 1μm PLT박막의 유전율 및 유전손실의 변화를 나타내었다.

유전율과 유전손실의 상대적인 비율 고려할 때 적절한 증착온도는 600°C로 판단되며, 이 온도에서 1350의 높은 유전율과 0.025의 낮은 유전손실을 나타내는데, 이는 Sol-gel 법으로 제작된

두께 0.5 μm의 PLT(28) 박막이  $\epsilon_r = 940, \tan\delta = 0.08$  이었던 결과<sup>5)</sup>와 비교하면, 400 정도의 높은 유전율과 0.04 정도의 낮은 유전손실을 가진다. 높은 유전율을 가지는 원인으로, 박막의 단면 사진에서 확인한 바와 같이, 박막이 기판에 수직인 방향으로 성장하여 두께방향으로 하나의 그래인이 그 두께를 형성하고 있으므로, 두께 방향으로 측정된 정전용량에 있어서, 그래인 경계부분의 공격자 등에 의한, 유전율이 아주 낮은 공간전하층의 영향이 크게 배제되어 박막의 유전율이 증가한 것으로 생각된다. 비교적 낮은 유전손실도 인가된 교번전계와 같은 방향으로 성장된 그래인에서의 원활한 스위칭으로 설명할 수 있을 것이다.

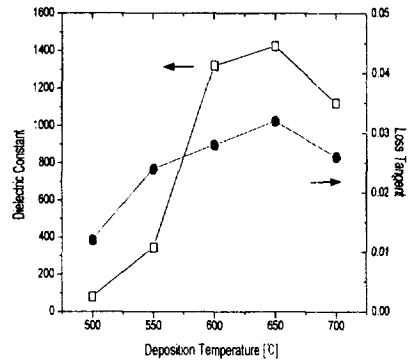


그림 4. 증착온도에 따른 유전율과 유전손실

Fig 4. Dielectric constant and dielectric loss with various deposition temperature.

그림 5에서 550°C와 600°C에서 증착된 두께 1μm PLT박막의 이력특성의 변화를 나타내었다. PLT(28) 박막은 이력곡선에서 알 수 있듯이 강유전성과 상유전성이 혼재하여, Slim한 이력곡선이 나타난다. 증착온도 600°C에서 상대적으로 큰 전하저장 밀도를 보이고 있으며, 그 값은 100 [kV/cm]에서 약 10 [μC/cm<sup>2</sup>]이다. 이 값은 Sol-gel 법으로 제작된 4800Å PLT(28) 박막<sup>5)</sup>의 7 [μC/cm<sup>2</sup>] 보다 큰

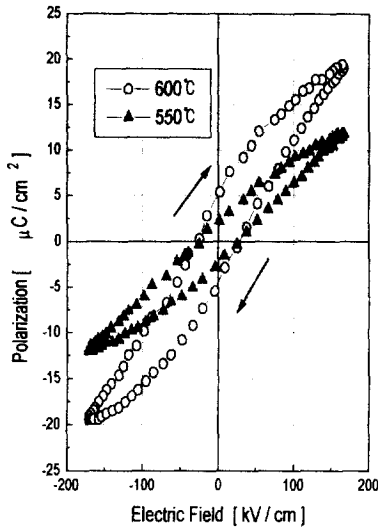


그림 5. 증착온도에 따른 1 $\mu$ m PLT(28) 박막의 이력곡선

Fig 5. Hysteresis curve of 1 $\mu$ m PLT (28) thin film with various deposition temperature.

값이며, 막의 두께감소에 따른 정전용량의 선형적 증가를 가정한다면, 더 큰 값을 가질 것으로 예상된다. 이러한 큰 전하저장밀도는 PLD법에 의한 박막이, 앞서 언급한 기판에 수직인 방향으로의 그래핀 성장에 의한 높은 유전율을 가지는 것에 기인한다고 생각된다. 누설전류밀도는 그래핀의 성장방향에는 크게 의존하지 않는 것으로 판단되며, 모든 증착온도에서 인가전계  $E < 100$  [kV/cm]의 조건에서 누설전류밀도  $10^{-6}$  [A/cm<sup>2</sup>] 이하의 값을 나타냈다.

#### 4. 결 론

PLD 법에 의한 (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub> 박막 제작을

위해, Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에서, 증착시 기판온도를 달리하여 두께 1[ $\mu$ m]의 PLT(28)박막을 제작하였다. 제작된 박막은 XRD분석을 통해 600 $^{\circ}$ C 이상에서 증착된 경우 (111)면으로 우선 배향된 것으로 평가되며 단면 사진을 통해 기판방향으로 수직하게 성장한 그래핀을 확인할 수 있었다. 전기적특성 측정 결과, 유전율이 1300, 유전손실이 0.03 이하의 우수한 특성을 얻었으며, 100 [kV/cm]의 인가전계 하에서 전하저장밀도 10 [ $\mu$ C/cm<sup>2</sup>], 누설전류밀도  $10^{-6}$ - $10^{-8}$  [A/cm<sup>2</sup>] 범위를 가지는 것으로 평가되었다. 이러한 값들은 Sol-gel이나 MOCVD법으로 제작된 경우보다 대체로 우수한 특성을 보이고 있으므로 향후의 박막유전체 캐패시터를 응용한 소자의 적용가능성이 높다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. C.J.Peng, Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1994.
2. Douglas B. Chrisey et. al., "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Naval Research Industry, 1994.
3. M.H.Yeh et. al., "Formation of the secondary phase in the Ph-containing perovskite films by pulsed laser deposition", J.Mater. Res., Vol.9, No.9, p.2379, 1994.
4. D.B.Beach et. at., "Thickness dependent dielectric properties of sol-gel prepared lead lanthanum titanate films" Intetrated Ferro., Vol.7, p.161, 1995.
5. Toshihiko Tani et. al., "Preferred orientations for sol-gel derived PLZT thin layers", MRS. Proc. Vol.310, p.269, 1993.
6. S.J.Kang et. al., "The Effects of La Concentration on the Properties of PLT Thin Films", MRS., Vol.361, 1995.