

레이저 어블레이션법으로 제작된 PLZT 박막의 구조 및 전기적 특성에 관한 연구

11-10-19

A Study on the Structural and Electrical Properties of PLZT Thin Films Prepared by Laser Ablation

장낙원*, 마석범*, 백동수*, 최형욱**, 박창엽*

(Nak-Won Jang, Suk-Bum Mah, Dong-Soo Paik, Hyung-Wook Choi, Chang-Yub Park)

Abstract

PLZT thin films were fabricated with different Zr/Ti ratios by pulsed laser deposition. PLZT films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. This PLZT thin films of 5000Å thickness were crystallized at 600°C, O₂ pressure 200mTorr. 2/55/45 PLZT thin film showed a maximum dielectric constant value of $\epsilon_r=1550$ and dielectric loss was 0.03 at 10kHz. At 2/70/30 PLZT thin film, coercive field and remnant polarization was respectively 19[kV/cm], 8[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]. Raman spectroscopy results showed that the bands of spectra became broader as the amount of Zr mol% increased and two crystal phase coexisted at 2/55/45 PLZT film. Raman spectroscopy was useful for crystal structure analysis of PLZT thin films.

Key Words(중요용어) : PLZT thin film(PLZT박막), Laser ablation(레이저 어블레이션), Dielectric constant(유전율), Hysteresis Loop(이력곡선), Raman spectroscopy (라만분광법)

1. 서 론

PLZT는 Zr/Ti 몰 비와 La 치환 량에 따라 다양한 결정구조를 가지며, 강유전성, 압전성, 전기광학 효과 등의 다양한 성질을 지니는 고유전율 물질로, 메모리용 capacitor, IR Sensor, 전기광학소자, micromachine 등의 다양한 분야로의 응용이 가능하다.¹⁾ PLZT 를 박막 화시키는 방법에는 MOD²⁾, CVD³⁾, Laser ablation⁴⁾, sputtering⁵⁾, Sol-Gel법⁶⁾ 등이 있으며, 방법에 따라 장단점이 있기 때문에 응용 분야와 목적에 따라 적절한 제조 방법이 선택되어

야 한다. 이러한 박막은 낮은 구동전압, 빠른 응답속도, 디자인의 유연성, 집적화, 경제적인 제작 등의 장점을 가지고 있기 때문에 PLZT 박막의 응용의 폭을 넓혀주고 있다.⁷⁾

과거 YBCO 등의 초전도체 박막형성에 적용되어 왔던 Pulsed Laser Deposition(PLD)법이 최근 들어 강유전체 박막의 제작에 적용되고 있다. 레이저 어블레이션법은 물리적 증착법의 하나로 단파장의 laser pulse로 target 표면을 용제(ablation)함에 의해서 기판 위에 막을 형성시키는 방법이다. 이 방법의 장점은 화학양론(stoichiometry)이 우수한 다성분계화합물 박막의 제작과 배향성을 가지는 다결정 박막을 성장시킬 수 있는 장점을 가진다.⁴⁾

박막은 벌크 세라믹스와 비교하여 제조공정상의 큰 차이가 있으며, 결정립의 크기가 매우 작고, 기판에 의한 영향 등에 의해 기본적인 물성특성 등 여러 가지 특성에 있어서 많은 차이점이 있다.

따라서, 본 논문에서는 La의 치환량을 2mol%로

* : 연세대학교 전기공학과
(서울 서대문구 신촌동 134번지, FAX: 02-393-3973)
E-mail: nwjang@bubble.yonsei.ac.kr
** : 경원대학교 전기전자공학부
1998년 7월 23일 접수, 1998년 9월 30일 심사완료
<'98 춘계학술회의에서 우수논문으로 추천됨>

고정하고 Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막을 레이저 어블레이션법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 제작하여 박막의 구조 및 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

실험을 위한 Target은 일반적인 산화물 혼합법을 사용하여 제작하였다. PLZT 박막을 제조하기 위한 기판으로는 Pt(1500Å)/Ti(500Å)/SiO₂(6000Å)/Si를 사용하였다.

본 실험에 사용한 레이저 어블레이션시스템의 구조는 그림 1과 같다. 레이저 원으로는, 3rd harmonic generator를 이용한 파장 355nm의 Nd:YAG laser를 사용하였다.

표1은 PLZT 박막의 성막조건이다. 에너지밀도 2[J/cm²], 주파수 10[Hz]로 타겟을 ablation 하였다. 기판을 결정성장 온도로 가열시킨 상태에서 성막을 행하는 in-situ 방법을 적용하였다. 이 방법에서는 성막된 박막의 결정성 및 표면 morphology가 성막시의 기판온도와 분위기 산소압에 크게 영향을 받으므로, 산소압을 200mTorr, 기판온도를 500~600°C의 범위에서 변화시키며 성막하였다. 성막이 끝난 시료는 1 atm의 O₂ 분위기에서 성막온도를 그대로 유지한 채로 10 분간 후열처리 하였다.

표 1. 레이저 어블레이션법에 의한 PLZT박막의 성막조건

Table 1. Laser ablation conditions of PLZT films

Laser Energy Density	2[J/cm ²
Repetition Rate	10Hz
Deposition Time	30 min.
Oxygen Pressure	200mTorr
Substrate Temperature	500~650°C
Annealing Condition	1 atm. O ₂ , 30 min. at Depo. Temp.

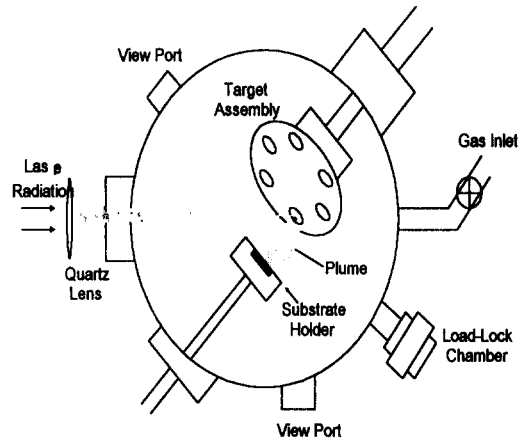


그림 1. 레이저 어블레이션 시스템

Fig. 1. Pulse Laser Deposition System

제작된 PLZT 박막의 제작조건에 따른 PLZT 박막의 결정화 특성을 조사하기 위하여 XRD 와 Raman spectroscopy를 관찰하였다. 또한, 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 진공 증착기를 사용하여 은을 상부전극으로 형성시켜 MFM (금속-강유전체-금속)구조의 직경 250μm인 원형캐패시터를 제작하였고 여기서 유전상수, 유전손실, 이력곡선 특성을 측정하였다.

유전특성은 HP 4663A LCR meter를 사용하여 상온에서 1kHz, 100mV에서 측정하였고, 이력곡선은 Sawyer - Tower 회로를 이용하여 인가전압 1kHz, 0~±20V의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PLZT 박막의 구조적 특성

Pt(1500Å)/Ti(500Å)/SiO₂(6000Å)/Si 기판 위에 La의 치환량은 2몰로 고정하고 Zr/Ti 조성비를 변화시킨 PLZT 박막을 Laser ablation을 이용하여 형성시켰다. 이때 성막시의 산소압은 200mTorr로 고정하고 30분간 형성된 PLZT 박막은 5000Å의 두께를 나타냈다. 형성된 박막을 성막온도의 변화에 따른 결정화 특성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 결정구조는 Rigaku사의 박막용 X선 회절 분석기로 20°~60° 사이의 (211)면까지 관찰하여 분석하였다. 성막온도에 따른 XRD pattern을 그림

2에 나타내었다.

일반적인 $\theta-2\theta$ 방식으로 scan하였으므로 X-ray beam이 박막을 투과하여 기판까지 도달해서 기판의 XRD pattern도 나타나게 되었다. 그림 2에서와 같이 성막온도와 무관하게 40° 에서 강한 Pt peak가 전 시편에서 나타나고 있다.

500°C 에서 성막된 경우는 낮은 온도로 인해 충분한 결정 성장이 이루어지지 않아 강도가 작은 몇 개의 PLZT peak가 관찰되며, 대부분 이상 peak가 강하게 나타나, 약간의 페로브스카이트(perovskite)상이 존재하나 파이로클로(pyrochlore)상이 대부분을 나타내고 있다. 550°C 에서 성막된 PLZT 박막의 경우, 결정성장이 이루어지기 시작하여 PLZT 페로브스카이트상이 나타나기 시작하나 아직 이상이 강한 피크 값을 보이고 있다. PLZT(111)면을 나타내는 peak는 Pt의 강한 (111) peak와 중첩되어 정확한 세기를 판단하기가 어렵다.

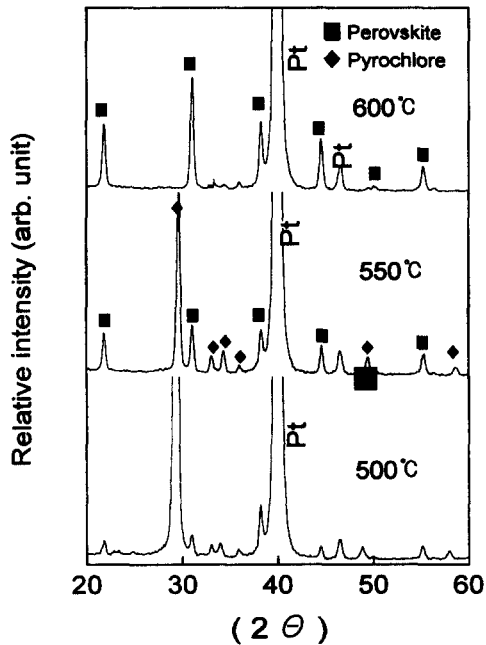


그림 2. 2/65/35 PLZT 박막의 성막온도에 따른 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of 2/65/35 PLZT thin films with deposition temperature

550°C 에서 성막한 경우에는 파이로클로상이 페로브스카이트상으로 전이하여 결정화를 이루어지고 있지만 파이로클로상과 페로브스카이트상이 혼재된 구조임을 알 수 있다. 600°C 에서 성막한 시편에서는 파이로클로상이 페로브스카이트상으로 완전히 전이하여 이상의 피크는 나타나지 않고 페로브스카이트상의 피크 값만 관찰할 수 있다.

그림 3은 2/40/60 PLZT 박막의 성막온도에 따른 라만 스펙트라를 나타내었다.

상온에서 ABO_3 의 페로브스카이트는 입방정계(space group O_h) 구조에서 12개의 광학진동 모드를 가지며, $3\text{T}_{1\text{U}} + \text{T}_{2\text{U}}$ 의 irreducible representation을 point group O_h 에서 갖는다. 정방정계 구조(space group $\text{C}_{4\text{V}}$)에서는 $\text{T}_{1\text{U}}$ 모드가 $\text{A}_1 + \text{E}$ 모드로 변환하고 $\text{T}_{2\text{U}}$ 모드는 $\text{B}_1 + \text{E}$ 모드로 변환된다.⁸⁾ 정방정계 구조의 라만 스펙트라를 보면 194cm^{-1} 에 위치한 $\text{E}(2\text{TO})$ 모드의 피크, 280cm^{-1} 에 위치한

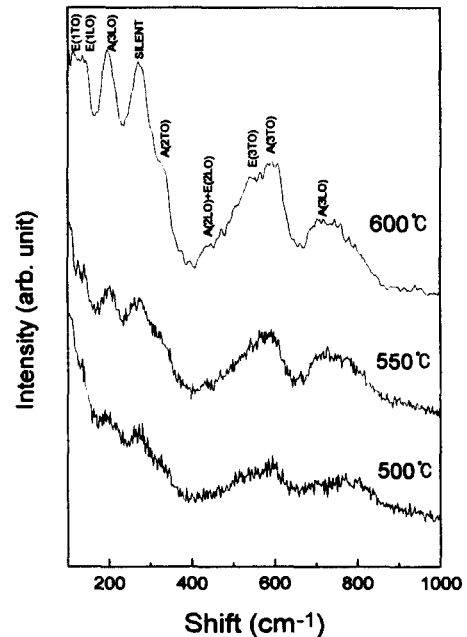


그림 3. 2/40/60 PLZT 박막의 성막 온도에 따른 라만 분석

Fig. 3. Raman spectrum of 2/40/60 PLZT thin films with deposition temperature

SILENT 모드의 피크, 514 cm^{-1} 에 위치한 E(3TO) 모드의 피크와 610 cm^{-1} 에 위치한 $A_1(3TO)$ 모드의 피크등 크게 구분되는 피크를 관찰할 수 있다.⁹⁾

그림 3의 600°C 에서 성막된 박막의 경우 194 cm^{-1} 에 위치한 E(2TO) 모드의 피크, 280 cm^{-1} 에 위치한 SILENT모드의 피크와 610 cm^{-1} 에 위치한 A(3TO) 모드의 피크 등 크게 구분되는 피크를 관찰할 수 있다. 이는 정방정 구조에 속하는 PLZT의 라만 스펙트라와 거의 정확히 일치함을 보이고 있어 600°C 에서 성막된 2/40/60 PLZT 박막은 정방정 구조를 가지며 완전히 결정화가 이루어진 것을 알 수 있다. 이는 위의 XRD 분석과 일치하는 것을 알 수 있다. 이에 비해 500°C 에서 제작된 박막은 정확히 피크를 구분할 수 없는 완만한 곡선을 나타내어 결정화가 이루어지지 않은 것을 알 수 있으며, 550°C 에서의 성막된 박막의 경우 정방정구조에 가까운 피크 값을 나타내고 있으나 몇 개의 피크가 보이지 않는 것을 보아 페로브스카이트 구조와 파이로클로상이 혼재해 있음을 알 수 있다.

따라서 XRD 와 Raman spectroscopy의 결과로부터 Laser ablation에 의해 제작된 PLZT 박막 성막 시 적정 기판온도는 600°C 로 판단된다.

3.2 PLZT 박막의 전기적 특성

레이저 어블레이션 법으로 제작된 PLZT 박막의 Zr/Ti 조성비에 따른 유전특성을 측정하였다. 그림 4에서 조성비에 따른 유전율과 유전손실의 변화를 나타내었다. 정방정과 능면체정의 상경계인 Zr의 몰비가 55%인 경우 유전상수값이 1550으로 가장 크게 나타나고 있으며, 유전손실값은 조성의 변화와 관계없이 비슷한 값을 나타내고 있다.

레이저 어블레이션법으로 제작된 PLZT 박막의 이력 곡선을 측정하였다. 그림 5에 La의 치환량을 2 몰로 고정시키고 Zr/Ti 비를 변화시키면서 관찰한 이력곡선을 나타내었다. Zr 몰 비가 증가할수록 잔류분극은 증가하여 $3.12[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 에서 $9.23[\mu\text{C}/\text{cm}^2]$ 의 값을 갖고, 항전계는 감소하여 $41.15[\text{kV}/\text{cm}]$ 에서 $20.28[\text{kV}/\text{cm}]$ 의 값을 나타내었다. Zr 몰 비가 50%미만에서는 정방정 구조로서 항전계가 크고 잔류분극이 낮은 특징을 나타내며, 결정구조가 능면체정으로 변화한 조성에서 잔류분극은 증가하고 항전계는 감소하였다.

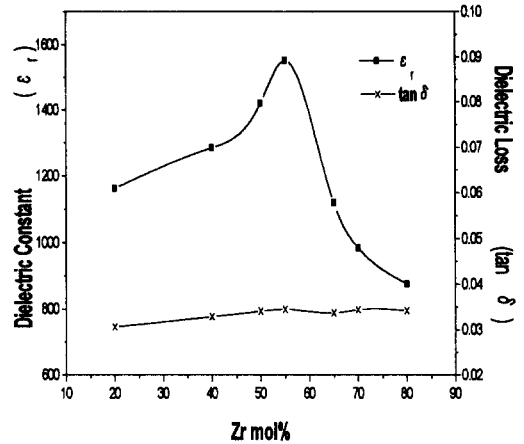


그림 4. Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막의 유전상수와 유전손실의 변화

Fig. 4. Dielectric constant and dielectric loss of the PLZT thin films with Zr/Ti ratios

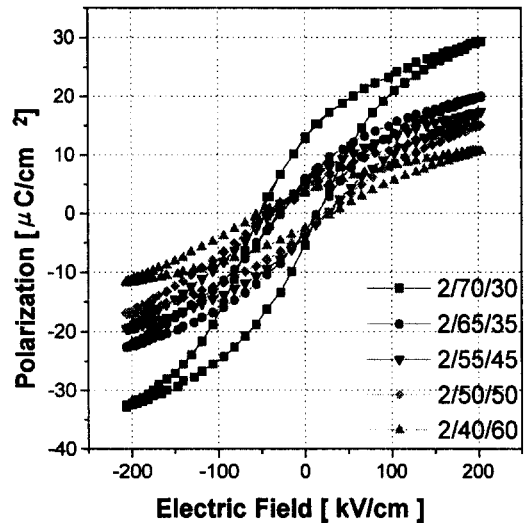


그림 5. Zr/Ti 조성비에 따른 PLZT 박막의 이력곡선

Fig. 5. Hysteresis loops of the PLZT thin films with Zr/Ti ratios

4. 결 론

본 연구에서는 레이저 어블레이션법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 PLZT박막을 제작하여 PLZT박막의 결정화 분석과 유전상수, 유전손실, 이력곡선등의 전기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 레이저 어블레이션법에 의해 제조된 PLZT박막은 기판온도 600℃, 산소압 200mTorr에 성막하여 페로브스카이트상을 이루어 결정화되었다.
2. 600℃에서 성막한 PLZT 박막은 유전 손실의 경우 Zr/Ti비에 대해 큰 변화 없이 비슷한 값을 나타내었고, 유전상수는 2/55/45 PLZT 박막에서 가장 큰 값인 1550을 나타내어 이 부근이 상경계임을 알 수 있다.
3. 레이저 어블레이션법에 의해 기판온도 600℃에서 제조된 PLZT박막은 Zr 몰 비가 증가하면서 항전계는 41.15[kV/cm]에서 20.28[kV/cm]으로 감소하였고, 잔류분극은 3.12[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]에서 9.23[$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]으로 증가하였다

참 고 문 헌

1. G.H.Haertling and C.E.Land, "Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Application," J.Am.Ceram.Soc. 54, 1, 1971.
2. R.W.Vest and J.Xu, "Preparation and Properties of PLZT Films from Metallo-organic Precursors," Ferroelectrics, Vol. 93, pp.21-29, 1989.
3. Hidenobu Nakazawa, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO₃ Films on MgO (100)," J.J.Appl.Phys., Vol.30, pp.2200-2203, 1991.
4. K. Ramkumar and J. Lee, " Ferroelectric thin films deposited by laser ablation", Mat. Res. Soc. Symp.Proc., Vol.200, pp.121-126, 1990.
5. S. Ibuki, T. Nakagawa, and Y. Hamakawa, "Spectroscopic Study on Sputtering of PLZT Thin Films", J.J.Appl.Phys., Vol.29, No.3, pp. 532-535, 1990.
6. M.Klee, R.Eusemann, R.Waser and W.Brand, "Processing and Electrical Properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0.2-0.75) Films: Composition of Metallo-Organic Deposition and Sol-Gel Processes," J.Appl.Phys., Vol72, pp1566, 1992.
7. N. J. Phillips and S. J. Milne, "Sol-gel derived lead titanate films", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.147, pp.285-290, 1992.
8. G.Burns and B.A Scott, " Raman Spectra of Polycrystalline Solids: Application to the PbTi_{1-x}Zr_xO₃ System," Phys. Rev. Letters 25, pp.1191-1194, 1970.
9. Allen Lurio and Gerld Burns, "Vibrational modes in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Ceramics," J. Appl. Phys. Vol. 45, No.5, pp.1986-1992, 1974.