

PLD기법에 의한 강유전체 SBT/YBCO/LaAlO₃ 헤테로 박막의 제작 및 특성

논문
12-2-10

Fabrication and Characteristics of Ferroelectric SBT/YBCO/LaAlO₃ Hetero Thin Films by the PLD Method

이재형*, 고중혁*, 구상모*, 문병무*

(Jae-Hyung Lee*, Jung-Hyuk Koh*, Sang-Mo Koo*, Byung-Moo Moon*)

Abstract

SrBi₂Ta₂O₉(SBT)/YBCO heterostructure has been made epitaxially on LaAlO₃ (100) substrates using a Nd:YAG pulsed laser deposition(PLD) technique. The deposition temperature varied from 600℃ to 800℃. Subsequently, the sample was annealed at 400℃ for 30min. at O₂ atmosphere. As the results of XRD patterns and rocking curves, multilayer SBT/YBCO thin films on the LaAlO₃ substrate showed highly c-axis orientation. The lattice mismatch between SBT and YBCO was found to be 1.2~1.3%.

The electrical properties of these SBT thin films, such as remanent polarization(Pr), coercive field(Ec) and frequency response, were studied. At optimum condition, it showed the values of Pr=1.1μC/cm² and Ec=90kV/cm, and the frequency dependence of the sample was relatively small in the range of 100Hz~10kHz. The ferroelectric properties of SrBi₂Ta₂O₉(SBT) thin films were very attractive for non-volatile memory application.

Key Words(중요어) : Ferroelectric(강유전체), SBT, YBCO, PLD(펄스 레이저 증착), heterostructure(헤테로 구조)

1. 서 론

최근 전기·전자산업의 발전으로 인해 전기·전자 부품의 소형화, 고기능화, 고집적화를 요구하게 되었고, 메모리 분야에서도 또한 제품의 고집적화, 고기능화를 추구하게 되었다.

강유전체(ferroelectric)를 memory 소자에 응용하여 소자의 고성능화를 이룩하기 위한 연구가 지난 80년대 이후 꾸준히 연구되고 있다. 이에 따라 강유전체에 대한 연구는 지난 10여년간 활발하게 진행되어 왔고, 강유전체의 높은 유전율과 hysteresis 현상을 이용하여 여러 가지 소자로의 개발이 이루어졌다.

강유전체의 활용을 위한 물질 중 특히 SrBi₂Ta₂O₉(SBT), Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃(PZT),

Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-x/4}O₃(PLZT), (BaSr)TiO₃(BST)와 같은 산화물 강유전체는 강유전성, 압전성 및 초전성 등의 우수한 특성을 지니고 있고 기존의 SiO₂에 비해 높은 유전율을 지니며 누설 전류를 방지할 수 있어서 기록소자로서 유망한 것으로 보고되고 있다¹⁾. 그러나 대부분의 강유전체 재료들은 기록소자로 사용할 경우 연속적인 읽기/쓰기 switching과정에서 피로(fatigue)현상이 발생하는데, 이에 비해 SBT는 강유전체 중에서도 특히 피로 특성이 월등히 우수하고 Pt전극에 대해서 leakage current가 적으며 비교적 높은 유전율을 지니고 있으므로 비휘발성 기억소자로 활용하기에 매우 적합하다²⁾.

강유전체를 기록소자로 이용하기 위해서는 먼저 고품질의 박막을 얻는 방법에 대한 연구가 선행되어야 한다. SBT 박막의 제조는 여러 가지 방법들 중 특히 sol-gel방법에 의해서 이루어지고 있다고 보고되고 있으나³⁾, 본 연구에서는 SBT/YBCO (Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x})의 헤테로 구조(heterostructure)를 제조하기 위해서 PLD(pulsed laser deposition, 이하 PLD)방법을 사용하였다. 이 방법은 두

* : 고려대학교 전기공학부
(서울시 성북구 안암동 5가 1, Fax : 02-921-0544 E-mail : byungmoo@kucenx.korea.ac.kr)
1998년 11월 3일 접수, 1999년 2월 5일 심사완료

재료의 접합기술로는 가장 유망한 것으로 알려져 있으며 또한 1987년 T. Venkatesan 등이 고온 초전도체 박막 증착에 성공하면서 그 우수성이 입증된 바 있다⁴⁾. 이 방법으로 네 개 혹은 다섯 개의 복잡한 화학성분을 지니는 산화물을 증착시킬 경우 조성비를 타겟 물질과 동질로 만들 수 있는 장점을 지니고 있으며, 또한 이 레이저 증착은 장비의 구조가 비교적 간단하고 낮은 온도에서도 양질의 박막을 형성할 수 있는 특징이 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 펄스 레이저 기법(PLD)을 이용하여 강유전체 소자 개발에 필요한 양질의 SBT/YBCO 헤테로 구조의 박막을 형성하였고, 또한 PLD방법을 이용하여 제작한 SBT/YBCO 헤테로 구조 박막의 재료적, 전기적 물성을 XRD, hysteresis곡선 등을 이용하여 파악하고자 하였다.

강유전체 물질의 실질적인 기억소자 응용을 위해서는 10¹² cycles 이상의 피로도, 10년 이상의 저장 기간(retention), 낮은 항전기장(coercive field), 큰 잔류 분극, 높은 유전율, 그리고 낮은 스위칭 전압 (3~5 volt) 등이 요구되고 있다⁵⁾.

본 논문에서는 펄스 레이저 기법을 이용하여 SBT/YBCO 헤테로 박막 기술을 구체화한 후 양질의 박막 형성을 위해 기판의 온도를 변화시켜 최적조건을 찾고, 이러한 최적 조건으로 형성된 강유전 박막을 고유전 커패시터로 사용할 수 있는 기초기술을 제공하였다.

2. 실험방법

SBT/YBCO 헤테로 박막 구조 제조에 있어서 전극이 되는 YBCO와 강유전 SBT 박막을 증착하기 위해서 본 실험에서는 펄스 레이저 기법(PLD)을 사용하였다. 일반적으로 펄스 레이저 기법에서 엑시머 레이저(excimer laser)가 많이 사용되는데 본 실험에서는 여러 종류의 가스원이 요구되지 않고 장비의 설치가 간단하며 유지비가 저렴한 Nd:YAG 레이저를 사용하였다. Nd:YAG 레이저는 1064 nm의 파장을 주로 사용하는데 이 파장을 사용하여 제작한 박막의 표면은 고르지 못하다는 단점이 있다. Koren 등은 이러한 특성을 개선하고 고른 막의 표면을 얻기 위해 Nd:YAG 레이저의 주파수를 세 배로 하여 (third harmonics) 355 nm의 파장을 사용하면 엑시머 레이저를 사용한 경우와 같이 고른 표면을 얻을 수 있다고 보고한 바 있다⁶⁾. 본 연구에서도 Nd:YAG 레이저에서 주파수를 세 배로 한 355 nm의 파장을 사용하여 엑시머 레이저와 같은 양질의 박막을 형성할 수 있었고, 그림 1에 실험에서 사용한 펄스 레이저 시스템의 개념도를 나타내었다.

어떠한 기판을 사용하는가는 증착된 박막의 성질을 좌우하는 중요한 요소중 하나인데, 본 연구에서는 높은 유전 상수를 가지고 있어 마이크로 파 영역에서 특성이 떨어지는 SrTiO₃ 기판 대신 LaAlO₃ 기판을 사용하였다. LaAlO₃는 SrTiO₃처럼 YBCO와 에피텍셜 성장을 가능케 하는 우수한 격자일치와 좋은 화학적 안정성을 보이고 아울러 고주파에 대해서 우수

한 특성을 보이므로 본 연구에 적합한 기판이라 할 수 있다⁷⁾. 따라서 본 연구에서는 LaAlO₃ (100) 단결정 기판을 사용하여 SBT/YBCO를 증착하였다.

하부전극 재료로 사용한 Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x}는 SBT와 같은 orthorhombic 구조이고, 격자상수는 SBT가 a=5.515 Å, b=5.520 Å, c=25.02 Å이며, YBCO는 a=3.82 Å, b=3.89 Å, c=11.68 Å이다. 따라서 SBT는 YBCO의 (100), (010)면 위에 (110)방향으로 성장할 때(45° rotation⁸⁾) lattice mismatch가 1.2~1.3%의 차이밖에 나지 않아 좋은 전극 재료가 될 수 있으므로 SBT/YBCO의 헤테로 구조(heterostructure)에 대한 하부층으로 사용하였다. 하부전극으로서 YBCO는 상온에서 금속성 성질을 지니고 있고 기억 소자로 사용할 경우 피로도화 측면에서 신뢰도를 높일 수 있기 때문에 전극으로서 우수한 가능성을 지니고 있다⁹⁾.

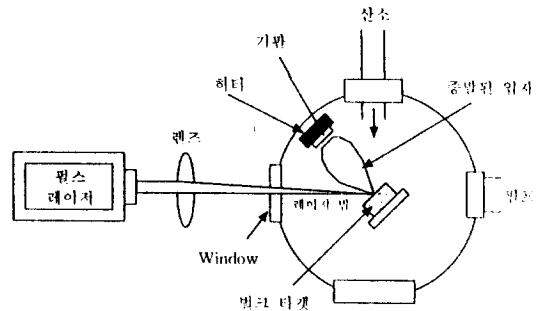


그림 1. 펄스레이저 시스템에 대한 개념도

Fig. 1. Schematic diagram of the pulsed laser deposition system

PLD 프로세스에 앞서 LaAlO₃ 기판 표면을 깨끗이 세척하기 위해 초음파 세척기를 사용하여 증류수로 먼저 5분간 세척한 후 아세톤과 에탄올로 각각 10분씩 세척하였고 PLD 진공조(chamber)는 정확한 산소압을 위하여 진공 펌프를 이용하여 약 10⁻⁴~10⁻⁵ Torr의 압력으로 만들었다. 또 타겟을 증착시키기 이전에 각각의 타겟 물질의 표면에 2분간 레이저를 조사하여(predeposition) 타겟표면의 이물질을 제거하였다.

본 실험에서 사용한 PLD 시스템의 진공조는 여섯 개의 타겟을 설치하여 multi-layer를 구현할 수 있는 시스템이므로 고진공을 유지한 상태에서 단일 공정을 통해 SBT/YBCO 헤테로 구조를 제작할 수 있었다. 펄스 레이저를 이용한 박막 증착에서 YBCO와 SBT의 재료가 되는 타겟을 진공조 내에 설치하고 타겟의 과열과 타겟의 표면 변화에 의한 플룸(plume)의 조성비 변화를 막기 위하여 타겟을 8 rpm의 속도로 회전시켜 주었고 회전하는 타겟에

Nd:YAG 레이저 빔을 조사하였다. 타겟과 기판과의 거리는 50mm이고 레이저의 에너지는 펄스당 70~100mJ, 펄스의 반복 주파수는 10Hz를 사용하였다.

진공조내 YBCO 타겟으로부터의 풀름은 소위 기판과 타겟이 같은 축방향에 놓이게 되는 "온-엑시스" 배치로 하며 200mTorr의 산소압, 760℃의 온도로 유지하여 10분간 기판에 증착하였다.

SBT의 증착은 200mTorr의 산소압, 600~800℃ 범위의 온도에서 "온-엑시스" 배치로 10분간 증착하며 1μm 두께의 SBT막을 형성하였다. 이때 증착속도는 1.66 Å/pulse였다. 마지막으로 헤테로 구조 전체를 400℃, 1atm의 산소압에서 30분간 열처리한 다음 상온으로 냉각시켜 헤테로 구조를 완성하였다.

저항 가열법을 이용한 열 진공 증착법을 사용하여 SBT 박막 위에 금 전극을 증착하였고 전극의 크기는 $1.96 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 이었다.

제작된 SBT/YBCO/LaAlO₃ 박막의 결정 방향성을 알아보기 위해 XRD측정을 하였다. XRD장비는 SIEMENS사의 X-ray diffractometer D5000 system을 사용하였다. 박막의 강유전 히스테리시스 특성을 살펴보기 위하여 Sawyer-Tower 회로에 기본을 둔 상용화된 측정장비인 Radiant Technologies의 RT-66A 강유전 특성 검사 장비를 사용하였다. 또한 박막의 주파수에 따른 유전율 (permittivity), 유전 손실 (loss factor)와 같은 유전 특성을 살펴보기 위하여 PC와 연결된 LCR 측정기 (Philips PM 6304)를 사용하였다. 이 측정기로 강유전 박막의 주파수를 100Hz에서 10kHz까지 변화시키면서 강유전 SBT박막의 유전 특성을 측정하였다.

3. 실험결과

그림 2는 760℃에서 증착한 SBT/YBCO/LaAlO₃

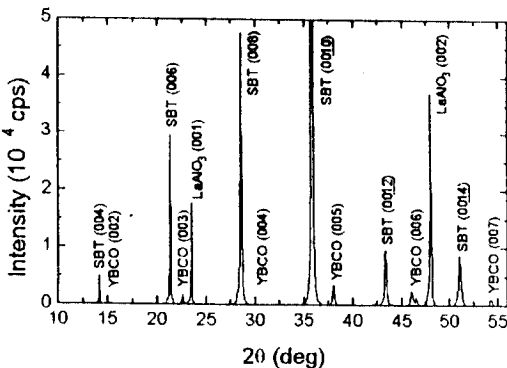


그림 2. SBT/YBCO/LaAlO₃에 대한 XRD 회절패턴
Fig. 2. XRD Pattern for SBT/YBCO/LaAlO₃ thin film

구조의 x-ray 회절 패턴을 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 단지 (001) 피크만 나타났다. 즉 c축 방향으로의 결정성장성이 다른 방향으로의 결정성장보다 우세하게 나타났다. 이로부터 c축으로 잘 정렬된 박막을 얻었음을 알 수 있었다.

c축 방향으로의 배향성 정도를 알아보기 위해 rocking curve를 측정하였다. 그림 3은 760℃에서 증착한 샘플의 SBT-0012, YBCO-006 및 LaAlO₃-002 피크의 rocking curve를 보여준다. 전체적인 곡선모양은 좁고 FWHM(Full Width at Half Maximum)은 SBT, YBCO, LaAlO₃에 대해 각각 0.84°, 0.52°, 0.32°가 나왔다. 기존의 다른 증착기법과 전극을 사용한 경우보다 높은 결정 배향성을 갖는 박막이 얻어졌음을 알 수 있다¹⁰⁾.

그림 4는 서로 다른 증착온도에서의 SBT(0012) rocking curve의 FWHM을 보여준다. 온도가 증가함에 따라 SBT 피크의 FWHM이 좁아짐을 볼 수 있다. 따라서 온도를 증가시키면 SBT막의 FWHM은 좁아져서 결정 배향성은 증가하나 800℃ 근처에서는 YBCO막이 열화되는 성질로 인하여 너무 높은 온도에서의 증착은 강유전체의 특성을 유지하기가 어렵다.

760℃에서 증착한 SBT/YBCO/LaAlO₃ 박막의 전압에 대한 분극의 특성이 그림 5와 같이 나타내며, 특성은 잔류분극 P_r이 1.1μC/cm²이고, 항전계 E_c는 90 kV/cm이었다.

700℃에서 증착한 SBT/YBCO/LaAlO₃ 박막의 LCR 측정기를 이용한 주파수에 따른 유전율과 유전 손실을 나타낸 결과를 그림 6에 보인다. 그림에서처럼 주파수와 유전특성의 그래프에서 박막의 주파수의존성이 작은 것은 좋은 전기적 성질의 박막이 만들어졌음을 의미한다.

만일 강유전체 커패시터의 금속 전극이 잘 형성되지 않아 접촉부에서의 저항률이 크면 주파수의 증가에 따라 측정된 정전용량이 감소하게 된다. 이러한

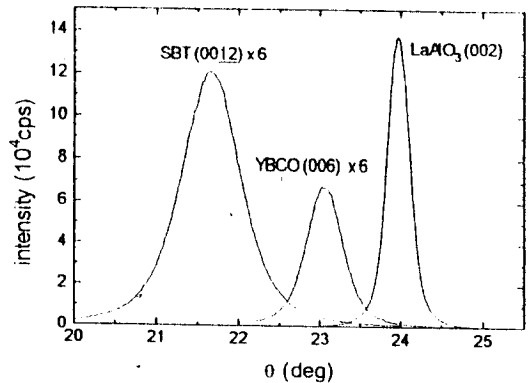


그림 3. SBT/YBCO/LaAlO₃에 대한 Rocking-Curve
Fig. 3. Rocking-Curve for SBT/YBCO/LaAlO₃ thin film

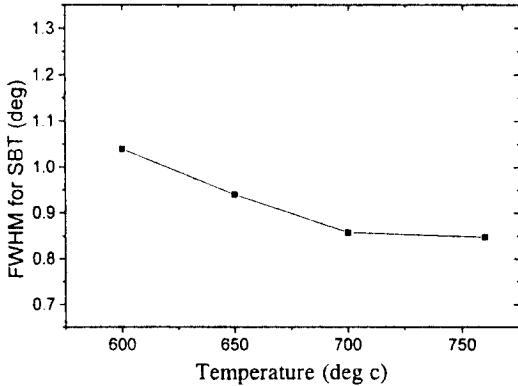


그림 4. 증착온도에 따른 SBT의 FWHM
Fig. 4. FWHM of SBT for different temperature

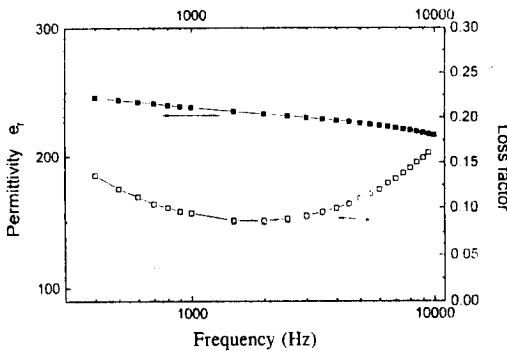


그림 6. 강유전체 SBT/YBCO 박막 커패시터에서 유전율, 유전 손실 상수의 주파수 의존성
Fig. 6. Frequency dependence of dielectric permittivity, loss factor of ferroelectric SBT/YBCO thin film capacitor.

현상은 주파수가 증가함에 따라 접촉층에서 전극의 저항이 커패시터의 리액턴스에 비해 크게 되는 것으로 이해할 수 있다($R_0 > 1/\omega C$)¹¹⁾. 이러한 경우 전극의 저항이 강유전체의 고주파 응답을 제한하는 요소로 작용하게 된다. 그림 6에서 볼 수 있는 바와 같이 주파수가 증가함에 따라 저항에 의한 유전율의 감소가 거의 나타나지 않으므로 본 연구에서 사용한 YBCO 전극이 큰 도전율을 가지는 좋은 전극재료가 될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 단결정 LaAlO₃기판 위에 펄스 레

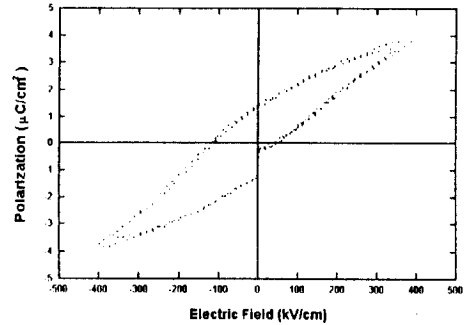


그림 5. 강유전체 SBT/YBCO/LaAlO₃헤테로 구조 박막의 히스테리시스 곡선
Fig. 5. Hysteresis loops of the ferroelectric SBT/YBCO/LaAlO₃ thin film - heterostructure

이저 증착법으로 SBT/YBCO/LaAlO₃ 헤테로 박막을 제조하였다. YBCO박막과 SBT박막의 최적의 형성 조건과 기판의 온도와 박막의 구조적, 전기적 특성을 비교하기 위하여 XRD, Rocking curve, 히스테리시스, 고주파 특성을 측정하여 SBT/YBCO/LaAlO₃ 박막의 응용가능성을 검토하였다. 피로특성이 우수하다고 보고된⁹⁾ SBT의 강유전특성을 이용하여 강유전체 메모리소자의 응용 가능성을 살펴본다. PLD방법으로 본 연구에서 제작한 SBT박막은 $P_r = 1.1\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 90\text{kV}/\text{cm}$ 의 값을 나타냈다.

하부전극재료로 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 를 사용하여 SBT를 증착하였고 XRD 측정결과, SBT/YBCO/LaAlO₃ 박막이 c축으로 잘 정렬되었음을 알 수 있었다. 또한 YBCO/LaAlO₃위에 SBT 증착시 온도를 높일수록 Rocking Curve의 FWHM이 작아져서 결정 배향성이 증가하여 760℃에서 헤테로 구조로서 최적의 결정 배향성을 얻을 수 있었다.

주파수에 따른 강유전체 박막의 유전 특성을 측정 한 결과 100Hz-10kHz 범위에서 전극으로부터 발생하는 정전용량의 감소가 거의 없어 유전 특성에 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다.

본 연구에서 다룬 SBT/YBCO 헤테로 구조는 강유전체를 이용한 마이크로파 소자, IR 감지기, 빠른 스위칭 소자 및 초전도 연결선(interconnections)의 개발 등에 기초가 되는 이상적인 재료로서 비휘발성 메모리 소자와 강유전체 기억소자(FRAM) 등을 실용화할 수 있는 재료가 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사지원에 의하여 기초전력 공학 공동연구소 주관으로 수행되었음(관리번호 : 96-008).

참고 문헌

1. R. E. Jones Jr., P. Zurcher, P. Chu, D. J. Taylor, Y. T. Lii, B. Jiang, P. D. Maniar, and S. J. Gillespie, "Memory applications based on ferroelectric and high-permittivity dielectric thin films", *Microelectronic Engineering*, Vol. 29, pp. 3-10, 1995.
2. K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, "Preparation and ferroelectric properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, pp. 221-223, 1995.
3. T. Li, Y. Zhu, S. B. Desu, and M. Nagata, "Metalorganic chemical vapor deposition of ferroelectric $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, pp. 616-618, 1996.
4. T. Venkatesan, S. B. Ogale, C. C. Chang, and D. Dijkkamp, "Pulsed laser etching of high T_c superconducting films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 54, pp. 1920-1922, 1989.
5. 황의현, K. V. Rao, 문병무, "강유전체 PNZT/YBaCuO 헤테로 구조의 제조 및 특성", *전기학회논문지*, Vol. 45, pp. 1449-1453, 1996.
6. 김정환, 이재형, 문병무, "PLD를 이용한 강유전체 (PZT, PST, PT)/YBCO 박막구조의 제작과 전기적인 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, pp. 541-545, 1998.
7. J. Chrzanowski, S. Meng-Burany, A. E. Curzon, J. C. Irwin, B. Heinrich, R. A. Cragg, C. Backhouse, V. Angus, F. Habib, H. Zhou, and A. A. Fife, "Epitaxial bilayer and trilayer heterostructures grown on LaAlO_3 and $\text{SrTiO}(001)$ single crystals by laser ablation", *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 8, pp. 455-458, 1995.
8. D. L. Smith, "Thin-film deposition - principles and practice", McGraw-Hill, pp. 221-226, 1997.
9. H. Kurogi, Y. Yamagata, K. Ebihana, N. Inoue, "Preparation of thin films on YBCO electrodes by KrF excimer laser ablation technique", Vol. 100, pp. 424-427, 1998.
10. D. A. Barrow, T. E. Petroff, R. P. Tandon, M. Sayer, "Characterization of thick lead zirconate titanate films fabricated using a new sol-gel based process", *J. Appl. Phys.* Vol. 81, pp. 876-881, 1997.
11. T. K. Song, J. K. Lee, and H. J. Jung, "Structural and ferroelectric properties of the c-axis oriented $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films deposited by the radio-frequency magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, pp. 3839-3841, 1996.