

# PZT 강유전 박막의 전기적 특성

김 현권<sup>0</sup>, 백 동수, 최 청옥, 김 준한, 박 창엽

연세대학교 전기공학과

## Electrical Characteristics of PZT Ferroelectric Thin Films

Hyun-Gwon Kim, Dong-Soo Paik, Hyung-Wook Choi, Jun-Han Kim, and Chang-Yub Park

Yonsei University Electrical Engineering

### ABSTRACT

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ferroelectric thin layers were deposited onto  $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates by Sol-Gel processing and annealed by RTA at  $600^\circ\text{C}$  for 20~30 sec. The microstructure of the films was examined by XRD and SEM analysis. Electrical properties of PZT thin films with different Zr/Ti ratio yield  $P_r$  ranging  $10\sim21 \mu \text{C}/\text{cm}^2$ ,  $E_c$  ranging  $37.5\sim137.5 \text{ kV/cm}$ , switching times faster than 180 nsec, and leakage current about  $20 \mu \text{A}/\text{cm}^2$ . The film was endured about  $10^{10}$  fatigue cycles.

### 1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 는 폭넓은 연구 활동에 의해서 잘 알려지게 된 강유전체 물질이며, 큰 압전 상수, 유전율, 자발 분극을 가지고, 또한 초전 및 비선형 광학 특성을 나타낸다. 이러한  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 는 압전 트랜스듀서, 탄성표면파 기판, Waveguide device 등에 응용되고 있으며, 특히 최근에 불휘발성 메모리의 커패시터 물질로 주목받고 있다.[1]

이전의 강유전체의 연구는 bulk 형태로 수행되어 왔으나, 박막으로 제작시 낮은 구동 전압, 경제적인 제작, 낮은 소성 온도, 집적화 가능등의 잇점이 있어서 최근에 활발히 연구가 진행중에 있다. 강유전 박막의 제작법에는 CVD 법, Sputtering 법, Sol-Gel 법등이 있으며[2], Sol-Gel 법은 장치 의존성이 큰 물리적 증착법 보다 수월한 조성 제어, 균일한 막질 구현, 넓은 면적의 박막 제작 용이, 저가격, 비교적 간단한 공정등의 잇점을 가진다.[3] 본 연구에서는 Sol-Gel 법을 이용하여  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  Stock Solution을 제조하고 Spin Coat한 후 Hot-Plate에서 열처

리하고 금속 열처리 법으로 산소 분위기에서 소성하여 시편을 제작하였다. 조성비에 따라 X-RD 분석을 하여 결정성장을 관찰하였고, 상부 전극을 설치하여 상온에서의 유전율 및 유전 손실 이력 곡선, Switching 시간, Fatigue, 누설 전류등의 전기적 특성을 측정하였다.

### 2. 실험

Sol-Gel 법에서 중합법( Polymerization )을 이용하여 PZT Stock Solution을 제작하였으며, 박막의 명활성 향상과 수화 정도를 조절하기 위하여 Ethylene Glycol을 첨가하였다. 이 용액을  $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  기판위에 5000 rpm, 30 초로 Spin Coating한 후 Hot-Plate에서 건조하였다. 두께 조절을 위하여 코팅과 건조를 6회 반복한 후 대기압의 산소 분위기에서  $600^\circ\text{C}$ , 20~30 초간 금속 열처리 하여 4000 Å의 PZT 박막을 제작하였다. 또한, 전기적 특성 측정을 위하여 Gold를 Sputtering하여 상부 전극을 설치하였다. 그림 1에 PZT 커패시터의 구조를 나타내었다.

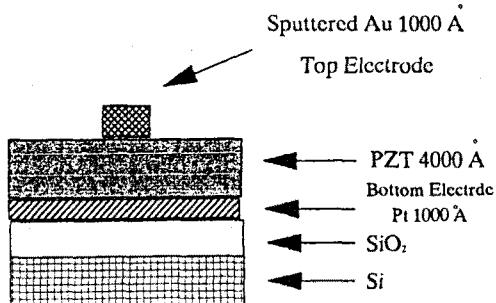


그림 1 제작된 PZT 커패시터의 단면

### 3. 결과 및 고찰

Zr/Ti 비에 따른 PZT 박막의 결정 특성의 변화를 알아보기 위하여 XRD 분석하였고 그 결과를 그림 2와 그림 3에 나타내었다. 벌크형 PZT 세라믹스와 달리 PZT 47/53 조성의 시편에서 Rhombohedral 상과 Tetragonal 상이 혼재되어 나타났으며 53/47 조성은 Rhombohedral 상만이 관찰되었다. PZT 47/53 조성을 기준으로 하여 PZT으로 갈수록 Rhombohedral 각이 감소하여 Pseudo-cubic 상으로 전이하였으며 PT에 가까울 수록 정방성이 증가하였다.

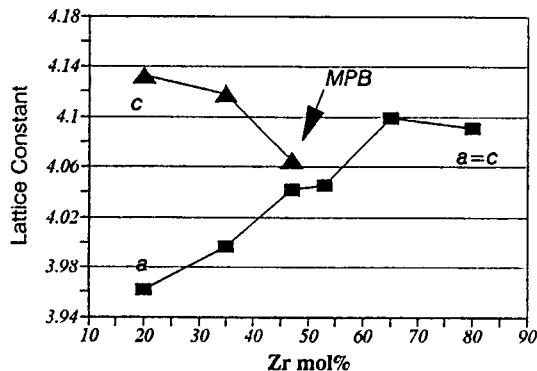


그림 2 Zr/Ti비에 따른 격자 상수의 변화

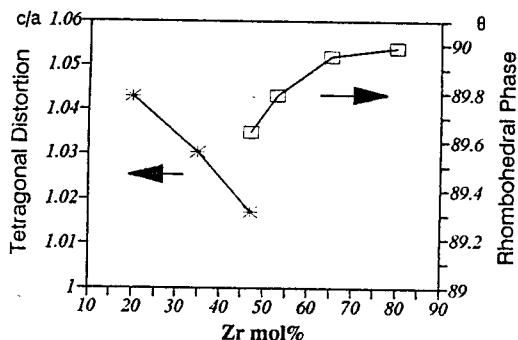


그림 3 Zr/Ti비에 따른 정방성( $c/a$ )과 Rhombohedral 각

조성비에 따른 유전율과 유전 손실의 변화를 그림 4에 나타내었으며 53/47 조성에서 736으로 최고치가 측정되었으며 유전손실은 0.01~0.03의 범위이다. 그림 5에서 Hysteresis 곡선을 분석한 결과를 나타내었다. PZT에서 PT로 갈수록 slim 형에서 square 형으로 변환 되었으며 항전 계도 점차 증가하였다. 잔류분극은 53/47 조성에서 21.06  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 최고치를 나타내었다.

분극의 반전에 의한 변위 전류의 형태를 관찰하여 Full-Switching 시간을 측정하였으며 조성에 따라 100~180 nsec의 범위를 나타내었다. Ti의 비가 많을 수록 점차

로 Switching 시간은 증가하였다.

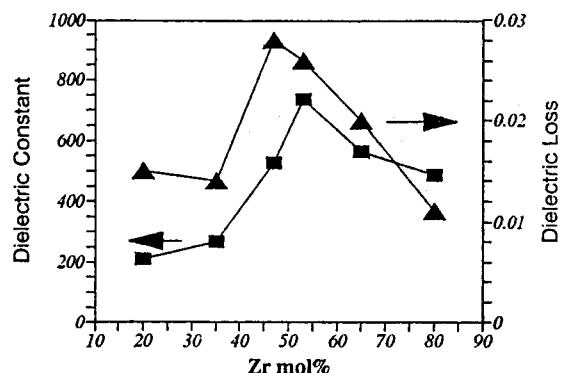


그림 4 Zr/Ti비에 따른 유전율과 유전 손실의 변화

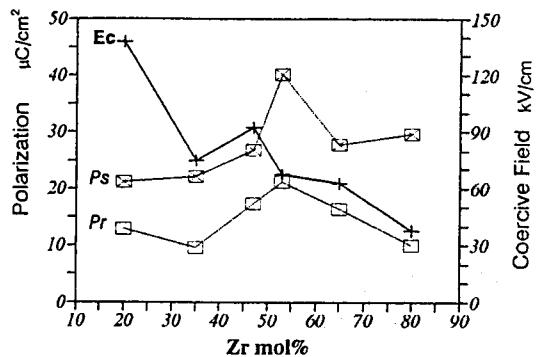


그림 5 Zr/Ti비에 따른 분극값과 항전계의 변화

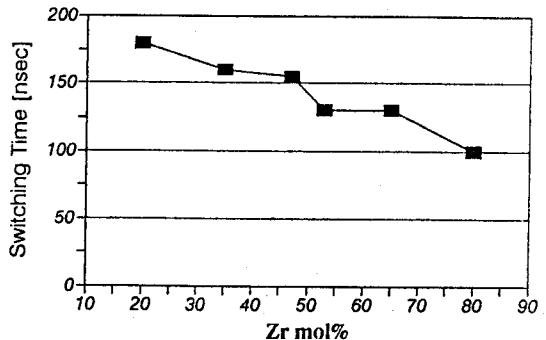


그림 6 Zr/Ti비에 따른 Switching 시간의 변화

PZT 47/53 시편에 Bipolar Pulse를 가한 후 분극값의 변화를 측정하여 Fatigue 특성을 측정하였다. 분극값은 10<sup>8</sup> cycle까지는 변화가 없으나 그 이후 점차 감소하여 10<sup>10</sup> cycle까지 가했을 때 약 15% 정도 분극값이 감소하였다.

펄스파를 가하여 PZT 커패시터가 충전된 후에 흐르는 전류를 측정한 결과 10~25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 누설 전류를 측정하였다.

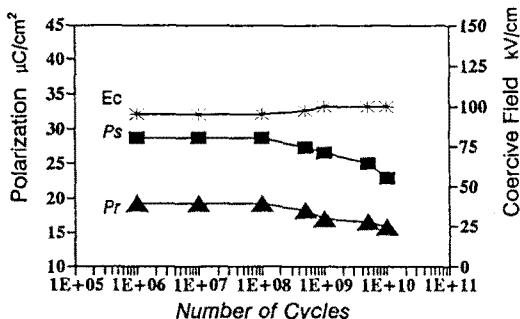


그림 7 PZT 47/53의 Fatigue 특성

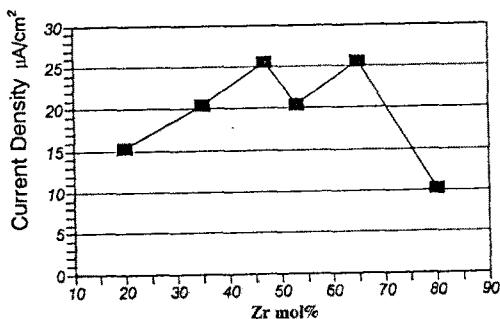


그림 8 Zr/Ti비에 따른 누설전류의 변화

#### 4. 결론

본 실험에서 Sol-Gel 법으로 제작된 PZT 강유전 박막은 이전의 벌크 PZT와 달리 47/53 조성에서 상이 혼재된 형태가 관측되었으며 53/47 조성에서 유전율이 736, 잔류분극값이  $21.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 최고치를 나타내었다. PZ 쪽에서 PT로 갈수록 항전계는  $37.5 \text{kV}/\text{cm}$ 에서  $137.5 \text{kV}/\text{cm}$ 로 증가하였다. Switching 시간은 100~180 nsec 이었고 PT에 가까울수록 증가하는 경향이 있었다. 누설전류는 대략  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  이었고  $10^{10}$ 의 cycle을 가했을 때 약 15%의 잔류분극의 감소가 있었다.

#### 5. 참고 문헌

- [1] J.F.Scott and C.A.Paz de Araujo, Sci., vol.246, p.1400, 1989
- [2] R.A.Roy, K.F.Etzold, and J.J.Cuomo, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.200, 1990
- [3] K.D.Budd and D.A.Dayne, Inst. Phys. Conf. No.103 Part 1, pp.13, 1989

- [4] Guanghua Yi, Zheng Wu, and Michael Sayer, J. Appl. Phys., Vol.64(5), pp. 2717, 1 September, 1988
- [5] Guanghua Yi and Michael Sayer, Ceramic Bulletin, Vol.70(7), pp. 1173, 1991
- [6] B.M.Welnick, J.D.Cuchiaro, L.D.Mcmillian, C.A.Paz de Araujo, and J.F.Scott, Ferroelectrics, Vol.112, pp. 329, 1990
- [7] M.Klee, R.Eusemann, R.Waser, and W.Brand, J. Appl. Phys., Vol.72(4), p. 1566, 1992
- [8] P.K.Larsen, R.Cuppens, and G.A.C.M. Spierings, Ferroelectrics, Vol.128, p. 265, 1992
- [9] J.Carrano, C.Sudhama, A.Tasch, W.shepherd et al IEEE Trans. U.F.F.C., Vol.38, No.6, p.690, 1992