

## PZT 박막 캐패시터의 2차 고조파 전류특성

논문

11-8-3

### The Second Harmonic Current Characteristic of PZT Thin Film Capacitor

김동철\*, 박봉태\*, 고중혁\*, 문병무\*

( Dong-Chul Kim, Bong-Tae Park, Jung-Hyuk Koh, Byung-Moo Moon)

#### Abstract

A method for the nondestructive read-out of the memory in ferroelectric thin films is demonstrated using the detection of second harmonic currents introduced in the ferroelectric capacitor as a response to an ac signal. The sign and phase of the second harmonic current depends on the polarized state +P<sub>r</sub> or -P<sub>r</sub>. The studied ferroelectric PZT thin film is found to have desirable features for the use as a memory element. This method and material seems as a promising approach for the nonvolatile memory storage.

**Key words(중요 용어)** : Ferroelectric(강유전체), PZT thin film(PZT 박막), NDRO (nondestructive read-out) (비파괴적인 정보읽기), The second harmonic current(2차 고조파 전류)

#### 1. 서 론

최근 세계적으로 강유전체를 이용한 개선된 비휘발성 메모리를 만들려는 노력이 계속되고 있는데 이 '강유전체 비휘발성 메모리'를 편의상 'FRAM (Ferroelectric Random Access Memory)'이라 부른다. FRAM의 비휘발성은 금속/강유전체/금속 캐패시터의 잔류분극 특성을 기본으로 한다. 지금까지 주로 연구된 FRAM은 분극을 반전시킬 때 흐르는 변위전류를 측정하여 정보를 읽어내는 방법을 사용하는데, 이를 '파괴적인 정보읽기(DRO : destructive read-out)'라 하는데 이 방법은 많은 단점을 갖고 있다. 그중 가장 대표적인 것은 정보를 읽어낼 때 정보가 파괴되어 refresh를 필요로 한다는 점이다. 이런 점으로부터 당연히 하드웨어는 복잡해질 수밖에 없다. 또한 이 방법은 FRAM의 가장 큰 문제점인 피로를 발생시킨다. 참고로 기존의 비휘발성 메모리인 EEPROM, 플래시 메모리 등이 경쟁력을

갖기 위해서는 큰 피로 없이 10<sup>15</sup> 정도 분극전환을 견디어 내야하는데 아직은 이 정도의 특성을 갖는 강유전체 박막은 선보이지 않고 있다.

이러한 DRO 방법에 대한 대체법으로 '비파괴적인 정보읽기(NDRO : nondestructive read-out)' 방법이 있다.<sup>2),5)</sup> 매우 다양한 NDRO 방법이 있지만 각각 나름대로의 문제점이 있는 상태이다. 하지만 일반적으로 NDRO 방법은 스위칭, refresh과정 없이 읽기 동작을 수행할 수 있으며, 피로 열화 등의 문제점이 개선된다는 장점이 있다. 일반 메모리의 경우 10<sup>14</sup> 정도의 읽기 동작을 하고 10<sup>4</sup> 정도의 쓰기 동작을 한다. 이러한 측면에서 NDRO 방식은 10<sup>4</sup> 정도의 피로만 생기므로 DRO 방법보다 훨씬 더 나은 특성을 갖게된다.

NDRO의 방식으로서 분극 방향에 의존하는 광반응을 이용하는 광학적 접근법과 전기적 신호를 인가하는 전기적인 접근법이 제안되어 구현되었다. 최근 전기적인 접근법중 하나로 강유전체 박막의 히스테리시스 특성을 이용하는 방법이 제안되었다.<sup>5)</sup>

이는 분극된 유전체 박막에 항전계를 넘지 않는 범위에서 고주파의 소신호 교류전압과 DC 바이어스를 중첩하여 인가하는 방법이다. 강유전체 capacitor의 잔류 분극 상태(P<sub>r</sub>, -P<sub>r</sub>)에 따라, 인가된

\* : 고려대학교 공대 전기공학과  
(서울시 성북구 안암동 5가 1, Fax: 02-921-2098  
E-mail : byungmoo@kuccnx.korea.ac.kr)  
1998년 2월 5일 접수, 1998년 6월 8일 심사완료

bias에 의한 용량이 달라져 같은 부호, 다른 크기의 1차 고조파 전류가 발생한다. 하지만 이 방법은 DC 바이어스의 필요성에 따라 하드웨어의 구성이 복잡해지며, 항전계의 분포 상태에 따라 부분적인 분극 스윗칭이 발생한다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 DC 바이어스를 제외하고 소신호 교류전압만을 인가하여 분극 상태에 따라 서로 다른 부호를 나타내는 2차 고조파 전류를 측정하는 방법이 제시되었다.

본 논문은 하부전극 YBCO상에 PZT 박막을 각각 PLD 기법으로 증착한 후 상부 전극으로 Au를 증착한 Au / PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> / Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (이하 줄여서 'Au/PZT/YBCO'라 한다.) 구조를 이용하였다. 하부전극으로 YBCO를 사용함으로써 Si-웨이퍼와 PZT와의 lattice-mismatch에 의한 박막 성질과 특성의 저하를 막을 수 있다. 즉, YBCO와 PZT는 같은 페로브스카이트 구조로서 lattice-mismatch가 2% 정도밖에 나지 않아 좋은 헤테로 구조를 가질 수 있으며, 또한 YBCO가 상온에서 좋은 전도 특성을 가지고 있어 하부전극으로의 응용에 많은 장점을 가지고 있다. 이러한 구조에서 제2차 고조파를 측정하여 PZT 재료가 NDRO 방법으로 적당인지에 대해 연구하였다.

2. 실험 및 측정방법

2.1 Au/PZT/YBCO 박막 제작

Au/PZT/YBCO를 제작하는데 Nd:YAG laser를 사용하는 '레이저 기법(PLD : pulsed laser deposition)'을 이용하였다. 장비는 Continuum 회사 제품인 Nd:YAG laser (NY81-C)를 사용하였으며 원래 레이저의 파장은 1064 nm 인데, 이번 실험에서는 주파수를 3 배로 한 355 nm의 파장을 사용하였다. 기판으로는 LaAlO<sub>3</sub>를 사용하였다.

먼저 플룸(plume)이 LaAlO<sub>3</sub> 기판의 중심으로부터 약간 벗어나도록 하는 off-geometry법으로 YBCO 박막을 증착했다. 이 때의 레이저의 에너지는 100 mJ/pulse로 주사했고 주파수는 10 Hz로 했다. 챔버내의 O<sub>2</sub>의 압력은 200 mTorr로 유지했다. 타겟 표면의 이물질 제거를 위하여 YBCO 타겟 표면에 레이저를 2분간 조사한 후 (Predeposition), 기판의 온도가 760°C인 상태에서 10분간 증착하였다. 그 뒤 열처리하는 기판의 온도가 450°C, 챔버내의 O<sub>2</sub>의 압력이 1 atm인 상태에서 30분간 행하였다.

기판의 온도가 60°C 이하로 떨어진 후 챔버를 열

고 샘플의 위치를 on-geometry로 옮기고 그 위에 마스크를 씌운 뒤 PZT를 증착했다. 마스크의 너비는 약 2 mm이다. PZT 박막의 증착시에도 YBCO 박막 증착시와 같은 에너지 및 주파수의 레이저를

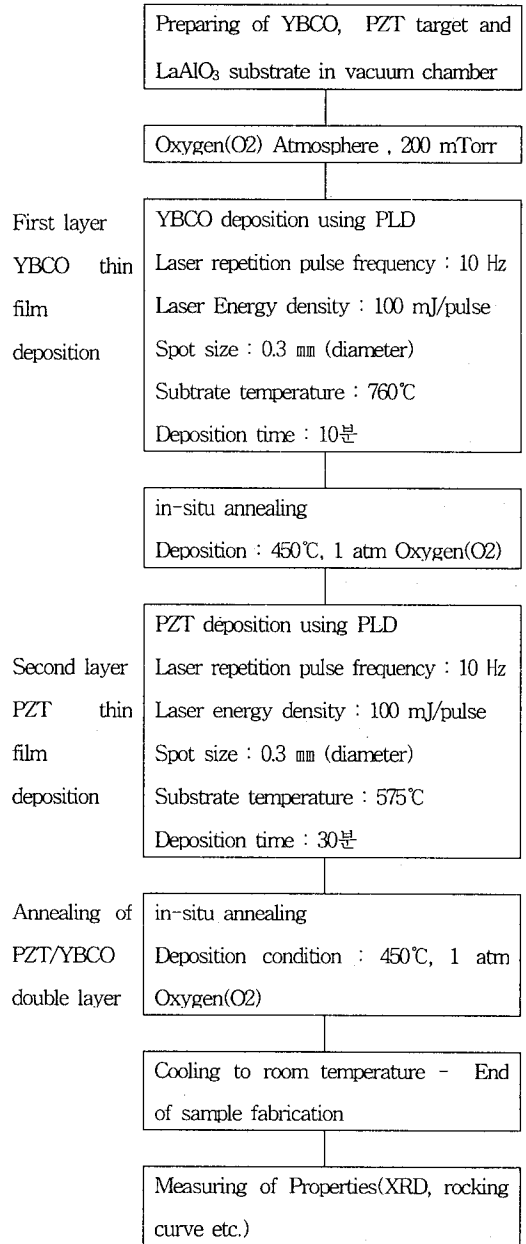


그림 1. Au/PZT/YBCO 헤테로구조 제작의 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram for the fabrication of the Au/PZT/YBCO heterostructure.

사용했고 챔버내의 압력도 200 mTorr로 동일하게 하였다. PZT 타겟에 대해서도 YBCO 타겟에서와 마찬가지로 2분간의 레이저 조사(Predeposition)를 행하여 이물질 제거하였다. 그리고 증착은 기판의 온도가 575°C인 상태에서 30분간 행하였다. 열처리 는 앞에서의 O<sub>2</sub>의 압력, 기판의 온도, 시간과 동일 하게 행하였다. 이상의 실험방법을 그림 1에 개략적 으로 나타내었다.

PZT 박막 위에 금 전극을 증착하는 데는 저항 가열법을 이용한 열 진공 증착법을 사용하였다. 본 실험에서 제작된 박막의 구조는 그림 2와 같다.

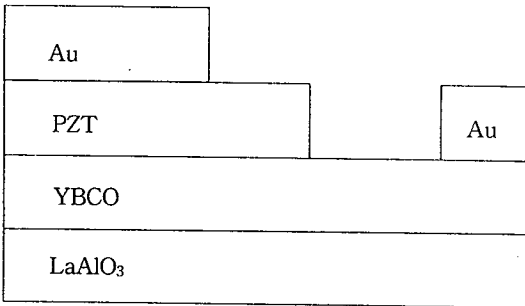


그림 2. Au/PZT/YBCO/LaAlO<sub>3</sub> 박막의 구조  
Fig. 2. Au/PZT/YBCO/LaAlO<sub>3</sub> heterostructure

2.2 박막의 물성측정

제작된 PZT/YBCO/LaAlO<sub>3</sub> 구조의 방향성을 알아 보기 위해 XRD측정을 하였다. XRD장비는 SIEMENS사의 X-ray diffractometer D5000 system 을 사용하였다.

PZT 박막의 이력특성을 살펴보기 위해 상용화된 측정장비인 Radiant Technologies의 RT-66A 표준 강유전 검사 시스템을 사용하였고, PZT 박막의 C-V 특성은 Philips PM 6304 RCL meter를 사용하여 측정했다.

PZT 박막에 소신호 교류를 인가하기 위하여 FM/AM signal generator JSG-1260A를 사용하였으며, 2차 고조파 전류를 검출하는데는 ADVAN-TEST사의 Spectrum analyzer TR4131을 사용하였다.

2.3 PZT 박막의 교류특성 측정

PZT 박막 캐패시터의 교류특성을 알아보기 위해 박막에 주파수 1 MHz, 최대치가 1V인 교류전압을 인가하고 중간에 전류계를 연결하여 전류를 측정했다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에 PZT/YBCO 구조의 x-ray 회절 패턴이 나와있다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 단지 (00) 피크만 있음을 알 수 있다. 즉 원하는 c축으로 정렬 (orientation)된 박막이 형성되었다.

그리고 orientation의 정도를 알아보기 위해 rocking curve를 측정하였다. 그림 4에 PZT-002, YBCO-006, LaAlO<sub>3</sub>-002 피크의 rocking curve가 나와있다. 전체적인 곡선의 모양은 좁고 FWHM(Full width at half-maximum)은 PZT, YBCO, LaAlO<sub>3</sub>에 대해 각각 1.0°, 0.9°, 0.3°가 나왔다. 이것으로 보아 양질의 단결정이 얻어졌음을 알 수 있다.

RT-66를 사용한 전압에 대한 분극의 특성이 그림 5에 나와있다. 샘플의 면적이 3.14×10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>, PZT 박막의 두께가 0.5 μm인 시료를 사용하여 얻어진 특성은 포화분극 +Ps= 36.385 μC/cm<sup>2</sup>, 잔류분극 +Pr= 29 μC/cm<sup>2</sup> 및 -Pr= -29 μC/cm<sup>2</sup>이었다.

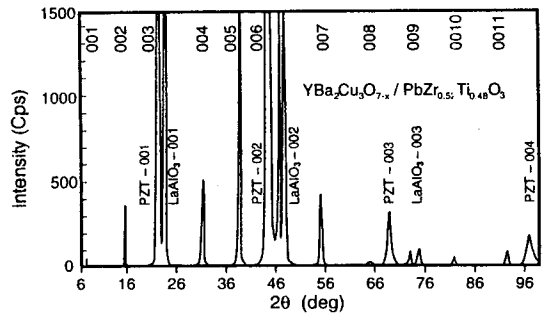


그림 3. Au/PZT/YBCO 헤테로 구조의 XRD 회절패턴  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern for the Au/PZT /YBCO heterostructure

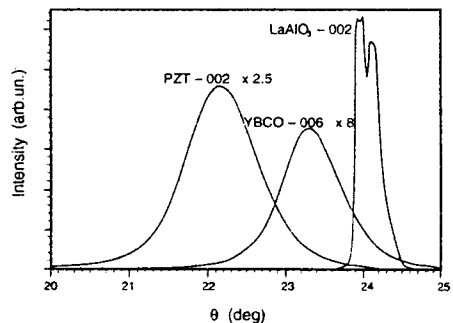


그림 4. Au/PZT/YBCO 헤테로 구조의 rocking curve  
Fig. 4. Rocking curve for the Au/PZT/YBCO heterostructure

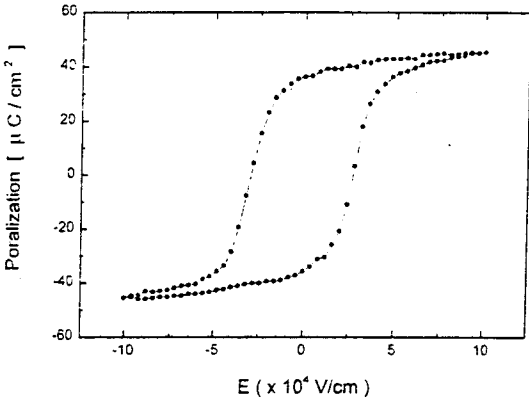


그림 5. Au/PZT/YBCO 구조의 분극 이력곡선  
 Fig. 5. Hysteresis curve for the Au/PZT/YBCO heterostructure

Philips PM 6304 RCL 측정기를 이용하여 측정 한 C-V 특성은 그림 6에 잘 나타나 있다. 이 곡선은 이론적으로는 그림 5의 분극이력곡선의 미분한 형태와 같게 얻어져야 하지만 반드시 같지는 않은 것이 일반적인 측정이다.<sup>9)</sup>

그림 6으로부터 측정 한 강유전체 PZT 박막은  $C_0 = 2584 \text{ pF}$ 이다.

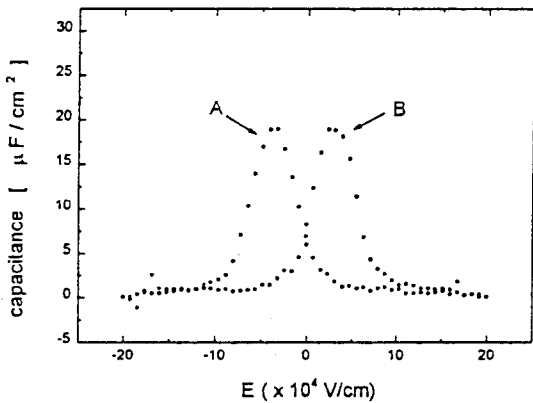


그림 6. Au/PZT/YBCO 구조의 C-V 특성 곡선  
 Fig. 6. Capacitance vs Voltage characteristic curve for the Au/PZT/YBCO heterostructure

그림 6을 보면 좌우 양쪽에 대칭인 두 개의 곡선이 있다. B곡선의 왼쪽 아래에서 오른쪽 위로 이어지는 곡선은 그림 5의 분극곡선에서 상부 곡선에

대응되고, A곡선의 오른쪽 아래에서 왼쪽 위로 이어지는 곡선은 분극곡선에서 하부 곡선에 대응된다. 또한 0V 근처에서 분극이  $+P_r$ 일 때는 정전용량이 전압에 따라 상승함을 볼 수 있고 반대로 분극이  $-P_r$ 일 때는 전압에 따라 정전용량이 하강함을 알 수 있다. 즉 강유전체의 정전용량은 전압에 따라 변화함을 알 수 있다.

그림 6의 내용을 수식적으로 표현하면 다음 (1)식과 같다. (1)식은 정전용량이 전압이 인가되지 않았을 때의  $C_0$ 값과 전압이 인가되었을 때 변화하는 정전용량  $C$ 값을 나타내고 있으며, 이 때  $\alpha$ 는 강유전체의 분극 상태에 따라 + 또는 -의 값을 갖게 된다.

$$C = C_0 + \alpha V \quad (1)$$

이러한 강유전체에 교류 전압을 인가한 경우를 전자기적인 이론으로 고찰하면 다음과 같다.

PZT 박막의 흐르는 전류는 전압의 시간적 변화에 따라 비례하므로 다음과 같다.

$$I = C \frac{dV}{dt} \quad (2)$$

(2)식에 (1)식을 대입하면,

$$\begin{aligned} I &= (C_0 + \alpha V_0 \omega t) \frac{dV}{dt} \\ &= (C_0 + V_0 \cos \omega t)(-\omega V_0 \sin \omega t) \end{aligned} \quad (3)$$

(3)식을 삼각함수 공식을 이용하여 정리하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\begin{aligned} &= -\omega C_0 V_0 \sin \omega t - \alpha \omega V_0^2 \sin \omega t \cdot \cos \omega t \\ &= -\omega C_0 V_0 \sin \omega t - \frac{\alpha \omega V_0^2}{2} \sin 2\omega t \end{aligned} \quad (4)$$

(4)식에서 보면 알 수 있듯이 강유전체 박막 캐패시터에 교류전압을 인가하면 제2차 고조파 전류가 흐르게 된다. 그리고  $\alpha$ 에 따라 전류의 부호가 바뀌게 되고 이는 곧 위상의 변화를 의미한다.

즉 2차 고조파 전류를 측정하면  $\alpha$ 는  $+P_r$  또는  $-P_r$ 에 의존하므로 충분히 강유전체의 분극상태를 알 수 있게 된다.

이와 같은 방법을 이용하면 DRO 방법에서 반드시 필요한 refresh와 같은 방법도 필요 없고 피로 등의 문제도 상당히 개선할 수 있다는 장점이 있으므로 강유전체의 비휘발성 메모리 응용에 매우 적합하리라 생각된다. 또한 이러한 구조의 장점은 MOSFET의 구조가 아니라 단순한 캐패시터 구조이므로 MOSFET에서의 드레인이나 소스같은 영역이 필요없어 칩 면적을 줄인다는 면에 있어서도 상당한 장점이 있다.

이 박막에 1 MHz의 주파수를 갖고 최대값이 1V 되는 교류전압을 인가한 결과 실효치로 약 8.374 mA 정도되는 2차 고조파 전류의 흐름을 확인했다. 그리고 분극에 따른 위상의 변화도 나타냄을 확인했다. 이와 같이 8.374 mA 정도의 전류로 보아 입력전압을 더 낮추어도 전류측정에 무리가 없을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PLD 기법으로 제작한 Au/PZT/YBCO 구조 캐패시터의 NDRO 메모리 응용 가능성을 조사하였다.

XRD  $\theta$ - $2\theta$  측정과 pi scan을 통해서 제작된 PZT 박막과 YBCO 하부전극이 양질의 단결정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

PZT 박막의 포화분극은  $+P_s = 36.385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 잔류분극은  $+P_r = 29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  및  $-P_r = -29 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  이었다. 주파수 1MHz, 최대값이 1V인 교류전압을 인가한 결과 8.374 mA의 2차 고조파 전류가 흐르는 것을 확인할 수 있었고, 이 때 2차 고조파 전류의 부호로부터 강유전체의 분극 상태를 확인할 수 있었다.

PZT 박막과 이러한 2차 고조파전류를 이용하는 방법을 결합하면 강유전체의 비휘발성 메모리응용에 있어 좋은 방법이 될 것으로 사료되며 더 자세한 연구가 진행되고 있다

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.(971-0914-066-2)

#### 4. 참 고 문 헌

1. R. Ramesh, W.K. Chan, B. Wilkens, H. Gilchrist, T. Sands, J.M. Tarascon, V.G. Keramidas, D.K. Fork, J. Lee, and A. Safari, "Fatigue and retention in ferroelectric Y-B-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-B-Cu-O heterostructure" *Appl. Phys. Lett.*, 61, p.1537~1539, 1992
2. S.Y. Wu, "A new ferroelectric memory device, Metal-Ferroelectric-Semiconductor-Trnsistor" *IEEE Trans. Elec. Dev.*, ED-21, p.499~504, 1974
3. P.S. Brody, "Semiconductor-ferroelectric non-volatile memory using anomalous high Photovoltages in ferroelectric ceramics" *Appl. Phys. Lett.*, 38, p.153~155, 1981
4. S. Thakoor, "High speed nondestructive read-out from thin film ferroelectric memory" *Appl. Phys. Lett.*, 60 p.3319~3321, 1992
5. United States Patent, "Ferroelectric space charge capacitor memory" Patent Number: 5, 140, 548, issued Aug. 18, 1992
6. K. R. UdayaKumar, P.J. Schuele, J. chen, S.B. KRupaniidhi, and L.E. Cross. "Thickness-dependent electrical characteristics of lead zirconate titanate thin films" *J. Appl. Phys.*, 77, p.3981, 1995
7. J.F. Scott and C.A. Paz De Araujo, "Ferroelectric memories" *Science*, Vol 246, p.1400, 1989
8. B.D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison Wesley, p.342, 1972,
9. G. M. Gookin, E. W. Jacobs, J.C. Hicks, "Correlation of ferroelectric hysteresis with 33 ferroelastic hysteresis in polyvinylidene fluoride", *Ferroelectrics*, 57, p89, 1984