

# Sol-Gel 법에 의한 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 강유전 박막의 전기특성

논문  
9-2-1

## Electrical Properties of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Ferroelectric Thin Films Prepared by Sol-Gel Processing

백 동수, 박창엽

(Dong-Soo Paik, Chang-Yub Park)

### Abstract

$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  solutions prepared by sol-gel processing with different Zr/Ti ratio were coated on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si substrates using spin coating method. Coated films were annealed by rapid thermal annealing at 650°C for 20sec to fabricate  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ferroelectric thin films. Electrical properties of the films such as dielectric constant and loss, ferroelectric hysteresis, fatigue, switching time, and leakage current were measured. Hysteresis of the films with different Zr/Ti ratio yield P<sub>r</sub> ranging 10 ~ 21μC/cm<sup>2</sup>, E<sub>c</sub> ranging 37.5~137.5kV/cm. Hysteresis curve was changed from square type to slim-type according to increasing Zr contents. Switching time was faster than 180ns, and leakage current was about 20μA/cm<sup>2</sup>. The film underwent above 10<sup>8</sup> cycles of reversed polarization showed fatigue with increased coercive field and decreased remnant polarization.

**Key Words(중요용어)** : PZT( $Zr_xTi_{1-x}O_3$ , Ferroelectric Thin Film(강유전 박막), Sol-Gel Processing Hysteresis (이력곡선), Fatigue(피로도), Switching Time(스위칭 시간), Leakage Current(누설 전류)

### 1. 서 론

강유전체에 관한 연구는 주로 벌크 형태로 수행되어 왔으나, 박막으로 제작이 가능해짐에 따라 낮은 구동 전압, 경제적인 제작, 소형화, 집적화 등의 잇점을 갖게 되었다.<sup>1)</sup> 유전체 박막의 제조 방법 가운데 sol-gel 법은 장치 의존성이 큰 물리적 증착법 보다 수월한 조성 제어, 균일한 막질 구현, 넓은 면적의 박막 제작 용이, 우수한 경제성, 비교적 간단한 공정 등의 잇점을 갖고 있다.<sup>2)</sup>  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  박막은 유전율이 높고 자발 분극이 크며, 초전 및 미선형 광학 특성을 나타내므로 압전 트랜스듀서, 탄성표면파 기관 뿐만 아니라 디스플레이 소자, 광서터, 광 변조기, waveguide 소자 등에 응용가능할 것으로 기대되고 있다.<sup>3)</sup> 특히 최근에는 FRAM(Ferroelectric RAM) 및 DRAM(Dynamic RAM)과 같은 기억소자의 gate oxide나 커패시터의 대

체물질로 주목받고 있다.<sup>4)</sup> 반도체 소자와 결합된 기억소자용 물질로 사용되기 위해서는 요구되는 전기적 특성을 만족해야 한다. 따라서 강유전 히스테리시스, 누설전류, 스위칭 시간, 피로도 등이 중요한 인자이며, 이 성질들이 MFSFET(Metal Ferroelectrics Semiconductor Field Effect Transistor) 형태의 기억소자<sup>5)</sup>에 적합하여야 하기 때문에 이에 따른 특성 평가는 매우 중요한 일이라 하겠다.

본 연구에서는 sol-gel 법을 이용하여 Zr/Ti비를 변화시켜  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  stock solution을 제조하였고, Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 spin coating하여 막을 형성한 후, 급속열처리법(rapid thermal annealing; RTA)으로 산소 분위기에서 소성하여 시편을 제작하였다. 제조된 PZT 박막에 급속 열처리로 하여 유전율 및 유전 손실, 이력 곡선, 스위칭 시간, 피로도, 누설 전류 등의 전기적 특성 측정 방법을 제시하였으며, 기억소자 재료로서의 응용가능성을 조사하였다.

### 2. 실험

\* : 연세대학교 전기공학과

접수일자 : 1995년 6월 22일

심사완료 : 1995년 8월 7일

2.1. 시편의 제작

Sol-gel 법 가운데 중합법을 이용하여 stock solution을 제조하였다.<sup>6)</sup> 균질하게 혼합된 PZT 알콕사이드 용액의 수화를 위해서 2mol의 증류수를 첨가하였고, ethylene glycol을 첨가해 용액을 부분적으로 킬레이트화 시켜서 gelation 반응을 완화시켰다. 출발용액의 농도는 propanol을 첨가하여 0.35M으로 하였다. 여러 조성의  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  박막을 제조하기 위하여 Zr의 양을 20, 35, 47, 53, 65, 80으로 변화시켜 각각의 출발용액을 제조하였다. 이 용액을 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에서 5000rpm, 30초 동안 spin coating한 후, hot-plate에서 400°C, 10분의 조건으로 건조하였다. 두께 조절을 위하여 코팅과 건조를 6회 반복 수행하여 막을 형성한 후, 산소 분위기에서 급속열처리하여 4000Å의 PZT 박막을 제작하였다. 열처리 조건은 비정질의 막을 결정화시키기 위하여 650°C에서 20초 동안 급속열처리 하였으며, 산소 분위기에서 열처리하여 산화물 형성시 부족한 산소를 충분히 공급하였다. 또한, 전기적 특성 측정을 위하여 125µm의 원형 구멍이 있는 스테인레스 스틸 마스크를 박막의 표면에 부착시키고 Au를 스퍼터링하여 상부 전극을 설치하였다.

2.2. 전기적 특성 측정

각 조성에 따라 정전 용량 및 유전손실을 HP 4263A LCR meter를 사용하여 상온에서 100mV, 1kHz의 조건하에서 측정하였다.

항전계와 분극 및 피로도의 측정은 그림 1과 같은 Sawyer-Tower 회로를 사용하였다. 이력곡선은 크기가 ±10V이고, 주파수가 3kHz인 정현파를 인가하여 오실로스코프로 부터 측정하였으며, 사용된 표준 커패시터는 박막의 정전 용량을 고려하여 47nF를 사용하였다.

피로도의 측정은 200kHz의 bipolar pulse를 인가한 후, 이력곡선을 관찰하므로써 분극과 항전계의 변화를 알 수 있었다. 분극의 반전이 완전히 일어나도록 항전계의 두배 이상인 전계를 인가하였으며 전압이 시편에 모두 걸리게 하기 위하여 시편의 100배 이상인 100nF의 표준 커패시터를 사용하였다.

그림 2에 스위칭 시간 측정을 위한 회로와 인가한 파형을 나타내었다. 33Ω의 저항을 직렬로 연결시켜서 HP 54600A 디지털 오실로스코프로 측정하였다. 저항에 걸리는 전압은 변위 전류에 비례하며 분역이 반전되어 변위 전류가 다시 영이 되는데

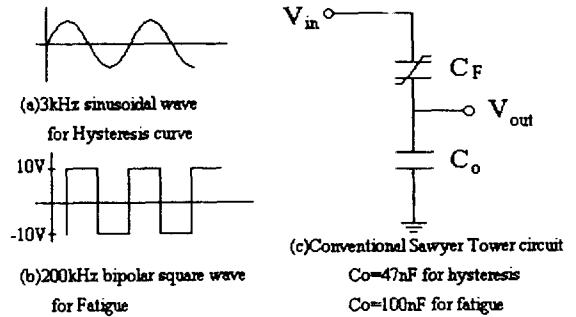


그림 1. 이력곡선 및 피로도 측정회로와 파형  
Fig. 1. Circuit and waveform for measuring hysteresis curve and fatigue

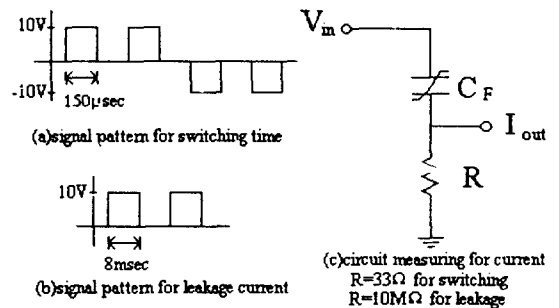


그림 2. 스위칭 시간 및 누설전류 측정회로와 파형  
Fig. 2. Circuit and waveform for measuring switching time and leakage current

걸리는 시간이 full-switching 시간이다. 펄스는 스위칭 과정 중에 일정하게 전계를 인가시켜주기 위함이며, 작은 저항은 PZT 박막에 대부분의 전압이 인가되게 하기 위해서였다.

누설전류의 측정은 그림 2의 스위칭 시간 측정 회로에서 저항 값을 10MΩ으로 교체하고 펄스를 인가한 후, 그 저항에서 관찰되는 전류 파형을 HP 54600A 디지털 오실로스코프로 관찰하여 측정하였다. 큰 저항은 미세한 전류를 측정하기 위함이며 펄스는 시편이 완전히 충전될 만큼의 시간동안 일정하게 전압을 유지시켜 측정하였다.

3. 결과 고찰

3.1. 유전율과 유전손실

조성비에 따른 유전율 및 유전손실의 변화를 측정 한 결과는 그림 3과 같다. PZT 53/47의 조성에서 유전율은 736으로 최고치를 나타내었으며,

20/80의 조성에서 209로 가장 낮은 값이 측정되었다. 일반적인 벌크형 PZT에 비하여 낮은 값이 측정되었으며, 이는 크게 감소된 결정입자때문인 것으로 생각된다.<sup>6)</sup> 또한 박막과 전극의 계면에 상호 확산 및 이상 등에 의해 생성된 비 강유전층이 유전율을 감소시킨 원인이 되었다.<sup>7)</sup> 유전 손실은 0.01~0.03의 범위를 가졌으며 유전율의 곡선과 같은 형태를 나타내었다.

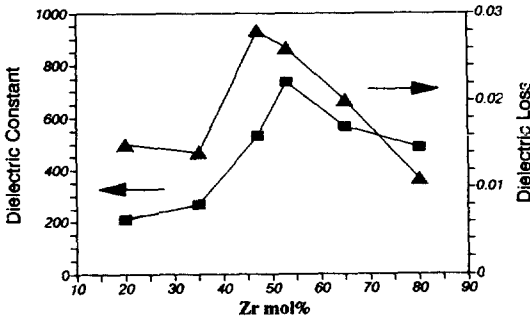


그림 3. Zr/Ti 비에 따른 유전상수와 유전손실의 변화

Fig. 3. Variation of dielectric constant and dielectric loss with Zr/Ti ratio

### 3.2. 이력 곡선과 피로도

조성에 따른 이력 곡선을 측정하여 항전계와 분극의 변화를 그림 4에 나타내었다. Ti가 많은 조성에서는 square 형태를 나타내었으며, Zr이 많아질수록 항전계가 감소하여 slim 형태가 관찰되었다.

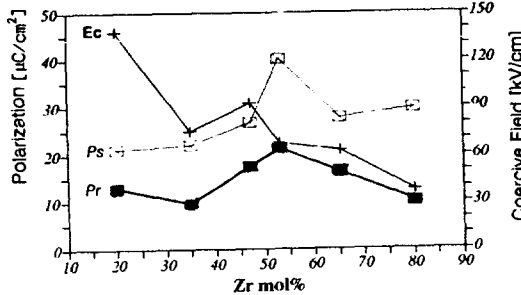


그림 4. Zr/Ti 비에 따른 분극과 항전계의 변화

Fig. 4. Variation of polarization and coercive field with Zr/Ti ratio

20/80 조성은 내부 바이어스의 발생으로 비대칭의 이력 곡선이 관찰되었고, 35/65 조성도 내부 바이

어스에 의한 비대칭성이 나타났으며, Zr이 많은 다른 조성에 비해 항전계 및 잔류분극이 감소되어 이력곡선의 squareness가 크게 감소되는 현상이 관찰되었다. Ti가 많은 조성에서는 PZT 용액 제작 시 Ti-isopropoxide가 초산과 반응하여 mono 또는 diacetylate를 형성하고, 박막내에 polytitanyl acetylate가 잔존함에 따른 응축이 일어나게 되어 박막의 미세구조에 영향을 주기때문에 강유전 특성이 저하하게 된다.<sup>8)</sup> 53/47 조성에서 잔류 분극은 21.06μC/cm<sup>2</sup>, 포화 분극은 40.21μC/cm<sup>2</sup>으로 최고치를 나타내었다. 항전계는 20/80 조성에서 137.5kV/cm로 최고치, 80/20 조성에서는 37.5kV/cm로 최저치를 나타내었으며, 이는 벌크 세라믹스에서 Ti의 양이 증가함에 따라 결정입자 크기의 감소에 따른 항전계 증가 현상과 일치하는 결과이다.<sup>6)</sup> 또한, 벌크 세라믹스보다 항전계가 증가한 것은 급속 열처리에 의한 온도의 급 상승, 하강에 따라 잔류 응력이 발생하였기 때문으로 생각된다.<sup>9)</sup> 또한 메모리 소자로서의 응용시 중요한 P<sub>s</sub>-P<sub>r</sub> 값은 80/20 과 53/47 조성에서 19μC/cm<sup>2</sup>으로 높은 값이 측정되었다.

그림 5에 47/53 조성의 피로현상 특성을 나타내었다. 10<sup>8</sup> 사이클까지는 분극값과 항전계의 변화가 거의 나타나지 않으나, 그 이후부터 분극값은 감소하고 항전계는 증가하였다. 이는 계속되는 분역 반전으로 인하여 전극과 강유전체 사이에 공간 전하층을 증가시켜서 non-switching 영역이 확산되고 쌍극자의 스위칭을 방해하기 때문이다.<sup>10)</sup> 또한 반복되는 분역 반전으로 인하여 결함에 의한 분역벽의 속박(domain wall pinning)이 원인인 것으로 생각된다. 결함은 PbO의 휘발에 의한 산소 공공의 발생으로 전하 중성도를 맞추기 위하여 발생하며, 산소 공공은 전극과 박막의 계면에 공간 전하층 형성에도 영향을 미친다. 따라서 항전계의 증가는 공간 전하층에 의한 내부 depolarization field에 의

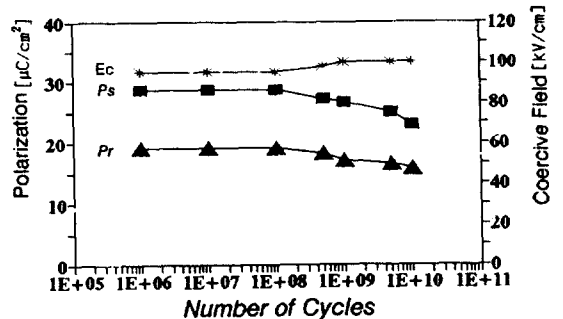


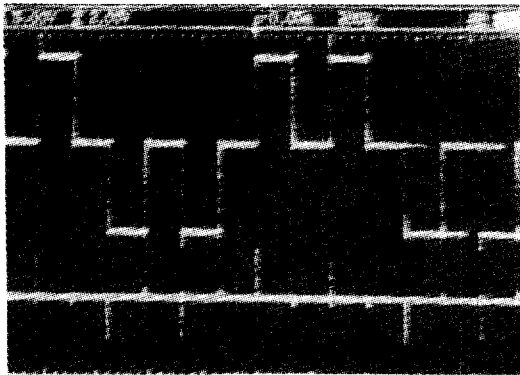
그림 5. 47/53 PZT 박막의 피로도

Fig. 5. Fatigue of 47/53 PZT thin film

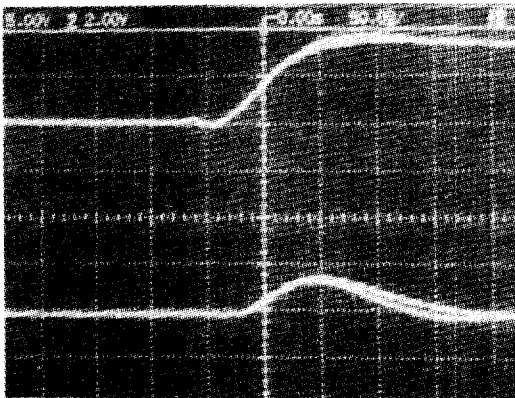
한 것으로 생각된다.

### 3.3. 스위칭 특성과 누설전류

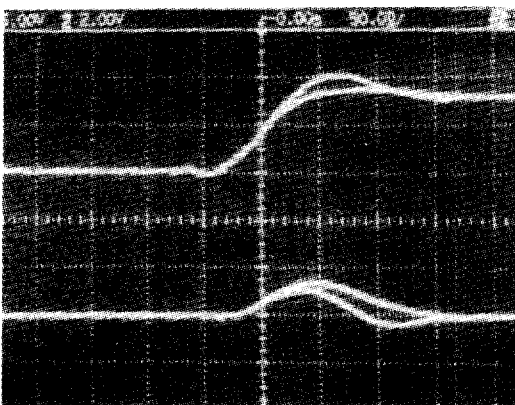
분극의 반전에 의한 변위전류의 형태를 관찰하



(a)



(b) PZT 47/53



(c) PZT 80/20

그림 6. PZT 박막의 스위칭 특성

Fig. 6. Switching characteristics of PZT thin films

여 full-switching 시간을 측정해서 그림 6에 나타내었다. (a)는 인가한 펄스에 따른 박막의 변위전류의 변화이다. 초기에 큰 full-switching이 나타나고 이어서 조금 작은 non-switching이 나타났다. (b)와 (c)는 각각 47/53, 80/20의 full-switching에 대한 그림이며, Zr/Ti 비에 따른 스위칭 시간은 그림 7과 같다. Ti가 많은 조성일 수록 스위칭 시간이 증가하고 있으며, 이는 항전계가 Ti 양이 증가함에 따라 증가하기 때문에 분극 전환 시간이 더 길어지는 것으로 생각된다. 완전한 스위칭에 필요한 시간은 조성에 따라 100~180ns 정도로 이론적인 값에 비해 큰 값을 갖은 것은 박막과 전극의 계면에 발생된 산소 결핍층이 국부 전계를 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.<sup>11)</sup> 스위칭 시간의 측정에는 여러 가지 방법이 사용될 수 있으며, 그 방법에 따라 결과는 크게 달라질 수 있고, 측정회로의 저항값이나 강유전 커패시터의 정전용량에 따라라도 충전 및 방전 시간의 변화가 생긴다. 또한

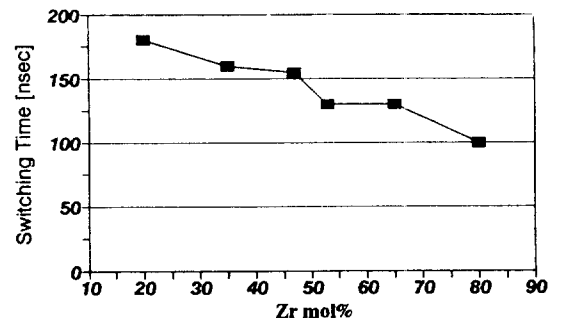


그림 7. Zr/Ti 비에 따른 스위칭 시간의 변화

Fig. 7. Variation of switching time with Zr/Ti ratio

인가되는 펄스의 rising time에 따라 측정결과가 달라지므로 보다 정확한 측정을 위해서는 빠른 rising time을 갖는 펄스발생기를 이용해야 할 것이다.

강유전 박막의 누설전류는 불순물이나 격자결함에 의해 발생된다. 누설전류는 박막에 펄스를 인가하고, 이때 박막과 직렬로 연결된 10MΩ의 감지 저항에 나타난 미세한 전류의 출력파형으로 부터 측정하였다. 조성에 따른 누설전류의 크기는 그림 8과 같이 10~25 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. Zr/Ti 비에 따른 의존성은 보이지 않으나, Ti나 Zr이 많은 조성에서는 비교적 낮은 전류 값을 나타내었다. 그러나 기억소자용 재료로 사용되기 위해 박막의 두께가 더 얇아지게 되면 누설전류가 크게 증가되

므로 박막의 절연특성이 저하하게 된다. 따라서 Pb 휘발이나 계면의 공간전하층 등에 의한 전도성의 증가를 감소시킬 수 있는 방법이 고찰되어야 할 것이다.

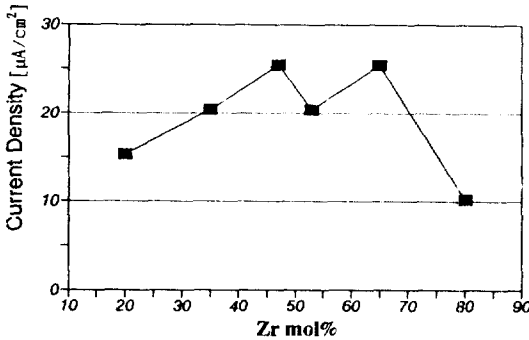


그림 8. Zr/Ti 비에 따른 누설전류의 변화

Fig. 8. Variation of leakage current with Zr/Ti ratio

#### 4. 결 론

Sol-gel 법으로 제조된 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> 박막의 전기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조성에 따른 유전율은 209~736의 범위로 PZT 세라믹스의 유전율에 비해 감소하였으며 이는 결정입자 크기의 감소에 따른 것으로 생각된다.
2. 이력곡선은 Zr 치환량이 증가함에 따라 각형에서 슬림형으로 변화되었다. 잔류분극과 항전계는 조성에 따라 10~21μC/cm<sup>2</sup>, 37.5~137.5kV/cm의 값을 보였으며, 53/47 조성에서 유전율과 분극이 최고치를 나타내었다.
3. 10<sup>8</sup> 사이클 이상 분역반전을 겪은 박막은 잔류분극이 급격히 감소하고, 항전계는 증가하는 피로현상이 나타났다. 스위칭 시간은 100~180ns의 범위였으며 Ti가 많아질수록 시간이 증가하였고 누설전류는 약 20μA/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다.

이상의 결과로부터 강유전 박막이 기억소자용 물질로 응용되기 위해서는 누설전류 및 피로현상을 개선하기 위한 전도 특성에 관한 연구가 계속되어야 하며 불순물 첨가에 의한 특성 개선을 위한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. R.A.Roy, K.F.Etzold and J.J.Cuomo, "Ferroelectric film synthesis, past and present", Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.200, pp.141-152, 1990.
2. K.D.Budd and D.A.Dayne, "Sol-Gel processing of thin layer dielectrics in lead-titanate-based systems", Inst.Phys.Conf., No.103, part1, p.13, 1989.
3. G.H.Haertling, "Current Status of Thin/Thick Film Ferroelectrics", Ceramic transactions, Vol.25, pp.1-18, 1992.
4. P.K.Larsen, R.Cuppens, and G.A.C.M. Spiéring, "Ferroelectric Memories", Ferroelectrics, Vol.128, pp.265-292, 1992.
5. I.L.Baginsky, E.G.Kostsov, "Information Writing Mechanism in Thin Film MFIS-Structures," Ferroelectrics, Vol.143, pp.239-250, 1993.
6. 백동수, 김준한, 최형욱, 김규수, 신현용, 박창엽, "Sol Gel법과 급속열처리에 의한 강유전 박막의 제작과 그 특성", 한국전기전자재료학회, 7권 5호, pp.369-375, 1994.
7. K.F.Etzold, R.A.Roy, "Electrical and Mechanical Properties of PZT Films", Mat. Res.Soc.Symp.Proc., Vol.200, pp.297-302, 1990.
8. G.Yi, Z.Wu, and M.Sayer, "Preparation of Pb(zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films by sol-gel processing: electrical, optical, and electro-optical properties", J.Appl.Phys., Vol.64(5), pp.2717-2725, 1988.
9. J.Chen, K.J.Brooks, K.R.Udayakumar, and L. E.Cross, "Crystallization dynamics and rapid thermal processing of PZT thin films", Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.243, p.33, 1992.
10. R.Ramesh, W.K.Chan, "Fatigue and aging in ferroelectric PbZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> heterostructures", Integrated ferroelectrics, Vol.1, pp.1-16, 1992.
11. J.F.Scott, L.Kammerdiner, "Switching kinetics of lead Zirconate titanate submicron thin film memories", J.Appl.Phys., Vol.64(2), pp. 787-792, 1988.