

강유전체 LiNbO₃박막/Si 구조의 제작 및 특성 Fabrication of Ferroelectric LiNbO₃ Thin Film /Si Structures and Their Properties

이상우* 청주대학교 반도체공학과
김채규* 청주대학교 반도체공학과
김광호* 청주대학교 반도체공학과

Sang-Woo Lee Dept. of Semiconductor Eng. Chong-Ju University
Chae-Gyu Kim Dept. of Semiconductor Eng. Chong-Ju University
Kwang-Ho Kim Dept. of Semiconductor Eng. Chong-Ju University

Abstract

Ferroelectric LiNbO₃ thin films have been prepared directly on Si(100) substrates by conventional RF magnetron sputtering system for nonvolatile memory applications. As-deposited films were performed RTA(Rapid Thermal Annealing) treatment in an oxygen atmosphere at 600 °C for 60 s. The rapid thermal annealed films were changed to poly-crystalline ferroelectric nature from amorphous of as-deposition. The resistivity of the ferroelectric LiNbO₃ film was increased from a typical value of $1\sim 2\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ before the annealing to about $1\times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ at 500 kV/cm and reduce the interface state density of the LiNbO₃/Si(100) interface to about $1\times 10^{11} /\text{cm}^2 \cdot \text{eV}$. Ferroelectric hysteresis measurements using a Sawyer-Tower circuit yielded remanent polarization (Pr) and coercive field (Ec) values of about $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 120 kV/cm, respectively.

1. 서 론

최근 많이 사용되고 있는 MIS구조의 절연체를 강유전체 박막으로 대체시킨 MFS디바이스를 구현하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. MFS디바이스는 향후 DRAM 과 SRAM 및 Flash메모리 등을 대체할 수 있는 차세대 메모리인 FRAM에 구현에 중요한 핵심부품인 MFSFET 뿐만 아니라 기능성 Neuron Device^{1,2)}의 응용에 기대가 되고 있다. 특히 FRAM은 강유전체 박막의 분극반전과 그 히스테리시스 특성을 이용한 고속, 저소비전력, Data의 비휘발성 등의 장점을 가지고 있어 현재 국내외

많은 연구 개발이 이루어지고 있으며, 현재 DRAM의 Capacitor부분을 강유전체 박막으로 대체시킨 1T/1C구조 또는 2T/2C구조의 FRAM들이 실용화되어 있다.

현재까지는 Bi₄Ti₃O₁₂, BaTiO₃, PbTiO₃, PZT 등 산화물 강유전체들의 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이러한 강유전체들은 주로 백금과 같은 금속위에 에다 형성되어 비교적 양호한 강유전성을 얻고 있다. 그러나 이들 산화물계 강유전체들을 실리콘 위에 에다 직접 형성시킨 상태에서는 강유전성을 얻기가 곤란하기 때문에 구조적, 전기적 특성이 양호한 MFS구조의 보고는 매우 적다. 이러한 구조에서 양호한 특성을 얻기 위해서는 반도체위에 직접 강유전

체 박막을 증착시킴과 동시에 박막의 강유전 성질 유지와 정상적인 FET 동작을 위한 강유전체 박막과 반도체 interface 사이의 Dit (interface trap density)가 적어야만 한다. 이러한 문제점들 또한 MFSFET소자를 실현하는데 어려움이 되고 있다. 한편 RTA(Rapid Thermal Annealing)기법^{3,4)}을 이용해, 강유전체 불화물박막/Si interface에서 낮은 Dit와 높은 dielectric breakdown field를 실현한 논문들이 보고되어지고 있다.

본 논문에서는 LiNbO₃박막을 Si위에다 직접적으로 RF sputter를 이용해 증착후 RTA처리한 금속-강유전체 박막(LiNbO₃)-Si의 (MFS)구조의 제작과 전기적, 구조적 특성을 논의한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 LiNbO₃ 박막 제조를 위한 실험 순서도를 그림 1에 나타내었다. 반응 챔버의 진공도는 1×10^6 Torr이하이고 반응챔버 안은 기판 가열기구로서 할로젠 램프가 설치되어 있고, target은 그림 2처럼 구리판위에 indium으로 고정시킨 3인치, 0.5 mm 두께의 웨이퍼 형태의 LiNbO₃을 사용하였고, 박막에 Li원소를 보충하기 위해 Li₂O 시편 4조각을 target위에 올려놓고 실험을 하였다.

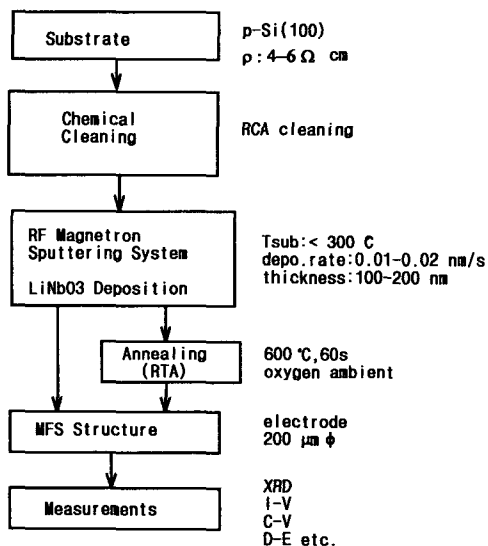


Fig. 1. The Experimental process for fabrication of lithium niobate films by sputtering

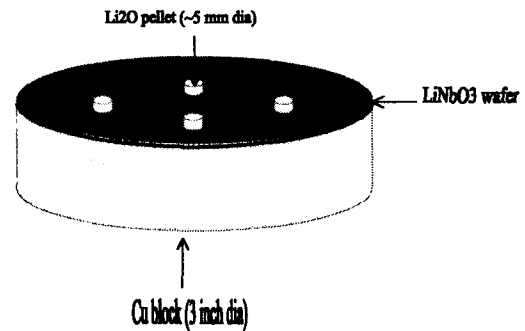


Fig. 2. Wafer-type LiNbO₃ sputter Target

Si웨이퍼는 저항율이 $4 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 Boron이 도핑된 p-type Si(100)를 사용하였고, 이 웨이퍼는 유기 세척과 일반적인 RCA세척법⁵⁾을 사용하였고, Si기판을 챔버에 넣기전에 Si표면의 오염을 감소시키고, 미세한 표면손상을 줄이기 위해 HF: Etanol=1:10⁶⁾인 용액에 5분정도 dip하였다. 기판을 sputter 챔버시스템에 도입후, 기판을 가열하기 전에 기판 표면의 오염물질을 최소화하기 위해 높은 온도의 열처리나 다른 표면세척은 하지 않았고, target을 박막증착전 20분 동안 shutter를 닫은 채로 pre sputter하였다. LiNbO₃박막의 두께는 100~200 nm 범위로 설정하여 증착율은 0.01~0.02 nm/s로 기판 온도 300 °C이하에서 증착하였다. RTA장치를 이용하여 O₂분위기에서 60초 동안 열처리를 행하였다. 박막의 구조는 XRD방법을 이용해 평가하였고 엘립소메타를 이용해 박막의 두께와 굴절율을 측정하였다. 분극-전계(P-E) hysteresis측정은 RT-66A강유전체 테스터기로 측정하였다. Capacitance-Voltage (C-V) 측정은 LiNbO₃박막위에 직경이 200 μm인 Al 증착하여 MFS구조를 제작하여 평가하였다. Current-Voltage (I-V) 측정은 Precision Semiconductor Parameter Analyzer (HP4156A)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

그림 3은 LiNbO₃/Si(100)구조의 RTA (600 °C, 60s, O₂)전후의 XRD패턴 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 as-depo.박막은 amorphous의 상태임을 알 수 있고 RTA처리후 LiNbO₃박막은 poly로 결정 구조가

변했음을 알 수 있다. XRD 패턴 결과를 보면 LiNbO_3 Peak와 더불어 Nb_2O_5 , LiNb_3O_8 과 같은 다른 상을 갖는 Peak도 나타났는데, LiNbO_3 박막이 증착되면서 고체 용해도 범위로부터의 약간의 편차에 기인한 것으로 생각되어진다. 또 Nb_2O_5 , LiNb_3O_8 는 강유전 성질이 없기⁷⁾ 때문에, 이 peak들은 LiNbO_3 박막의 전류분극 및 hysteresis memory window 감소에 영향을 줄 것으로 생각된다.

그림 4는 Si기판에 LiNbO_3 박막을 증착시킨 MFS 커패시터의 RTA처리후의 1MHz C-V 특성이다. C-V 곡선은 축적상태부터 반전상태까지 변하고 있으며 히스테리시스 방향은 전하주입에 의한 방향이라기 보다는 강유전성의 분극 반전에 의한 방향과 일치한다. C-V 곡선이 negative 방향으로 shift 되었음을 알 수 있는데 LiNbO_3 박막과 Si(100)의 interface 부근에 존재하는 전하 때문이라고 생각된다. 유전상수는 1MHz C-V 곡선의 accumulation 영역으로부터 추출하여 계산된 값은 28이었고, 이 값은 LiNbO_3 벌크의 유전상수 값(29~30)과 거의 비슷했다. 위 결과로 보아 RTA 처리된 LiNbO_3 박막의 결정이 poly화 되었음을 더욱 더 뒷받침해 주었고, 또 C-V 특성곡선에서 추출한 midgap 부근의 Dit는 약 $1 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 로 이 정도의 값은 FET를 제작하여도 양호한 동작이 기대되는 값이다.

그림 5는 축적 상태로 negative로 바이어스 되었을 때 MFS Capacitor의 전류밀도-전계로 표시된 I-V 특성곡선이다. 특성곡선에서 파선은 as-depo.된 시료를 나타내고, 실선은 RTA처리후 시료를 나타내고 있다. LiNbO_3 박막의 저항율은 전계 500 kV/cm에서 $1 \sim 2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 로부터 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 증가했다. 이 전계의 범위에서 누설전류는 10^7 A/cm^2 이하의 양호한 특성이 얻어짐을 알 수 있다. 632.8 nm의 파장에서 측정된 박막의 굴절율은 열처리 전 2.1에서 2.2로 증가하였으며, 또 박막의 두께는 5% 증가를 보였는데 그 원인은 annealing하는 동안 O_2 원자가 박막에 침투하면서 반응한 것으로 판단된다.

그림 6에 RT-66A 강유전체 측정 시스템을 이용하여 측정된 $\text{LiNbO}_3/\text{Si}(100)$ 구조 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선을 보인다. 측정된 막의 잔류분극 및 항전계값은 각각 $1.2 \mu\text{C/cm}^2$ 과 120 kV/cm이었다. 이 측정값은 보고된 LiNbO_3 bulk의 잔류분극값 $70 \mu\text{C/cm}^2$ 보다는 작다. 이 이유는 Nb_2O_5 와 LiNb_3O_8 과 같은 비강유전성을 나타내는 화합물이 박막에 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

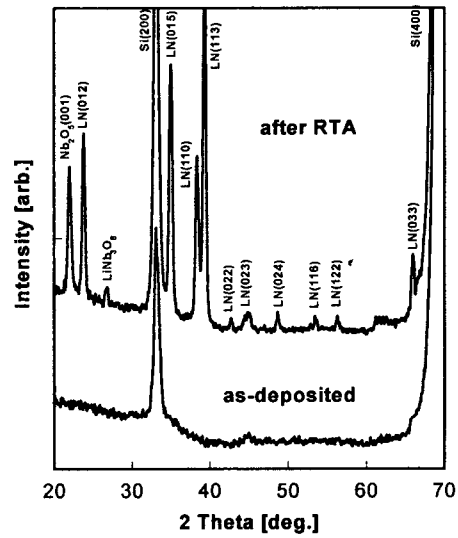


Fig. 3. A typical XRD pattern of with and without annealed films

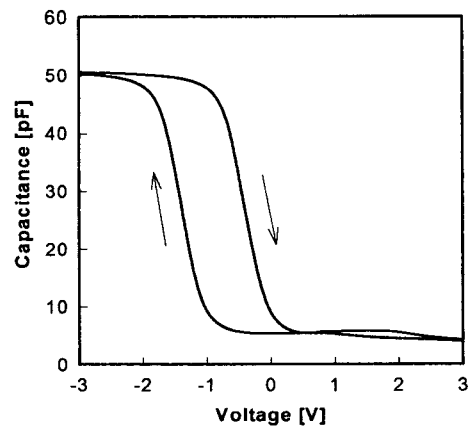


Fig. 4. 1MHz C-V characteristics of RTA annealed MFS capacitor.

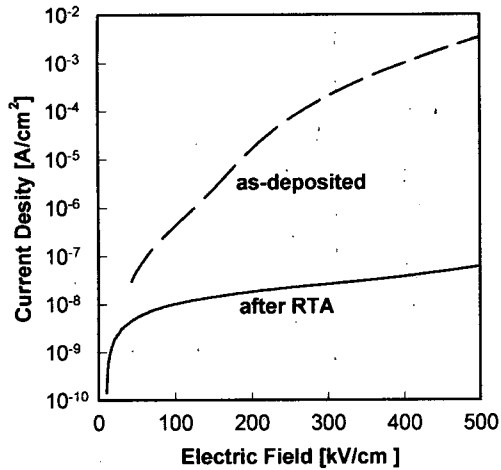


Fig. 5. Current-Voltage characteristics denoted by current field of an MFS capacitor biased at accumulation state.

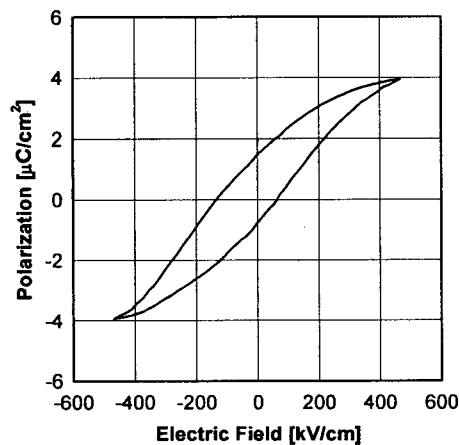


Fig. 6. A hysteresis loop of a MFS capacitor fabricated on Si(100) substrate

4. 결론

RF 스퍼터링법을 이용한 LiNbO₃/Si구조에 있어서 Rapid Thermal Annealing(RTA)기법을 이용해 Metal-ferroelectric(LiNbO₃)-Silicon Capacitor의 전기적, 구조적 성질을 개선시켰다. XRD패턴을 통해 LiNbO₃박막은 RTA처리후 amorphous에서 poly로 결정구조가 변했음을 알 수 있었다. 강유전체 LiNbO₃박막의 저항율은 500 kV/cm 부근에서 약 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 증가되었고, interface state density 는 약 $1 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 까지 감소되었다. 강유전체 LiNbO₃박막의 잔류분극과 항전계값은 각각 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 120 kV/cm이었다.

본 연구는 한국전자통신연구소 차세대반도체 선행기초기술 연구사업의 지원으로 수행하였습니다.

참고문헌

1. J. L. Moll and Y. Tarui, IEEE Trans. Electron Devices, ED-10, pp. 333, 1963.
2. H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys., 32, pp. 442, 1993.
3. K.-H. Kim, J.-D. Kim, and H. Ishiwara, Appl. Phys. Lett., 66, pp. 3143, 1995.
4. K. -H. Kim, J. -D. Kim, and H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys., 35, pp. 1557, 1996.
5. K. Werner, and D. A. Puotinen, RCA Review, 31, pp. 187, 1970.
6. B. Garrido, J. Montserrat, and J. R. Morante, J. Electrochem. Soc., 143, pp. 4059, 1996.
7. T. A. Rost, H. Lin, T. A. Rabson, R. C. Baumann, and D. L. Callahan, J. Appl. Phys., 72, pp. 4327, 1992.