

RF 스퍼터링법을 이용한 강유전체 LiNbO<sub>3</sub> 박막의 제작과 특성연구

최 유신, 정 세민, 최 석원, 이 준신  
성균관 대학교 전기전자컴퓨터공학부

The study on characteristics and fabrications of ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> thin films using RF sputtering

Y. S. Choi, S. M. Jung, S. W. Choi, and J. Yi  
School of electrical and computer engineering, Sungkyunkwan University

**Abstract** - LiNbO<sub>3</sub> transistor showed relatively stable characteristic, low interface trap density, and large remanent polarization. This paper reports ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> thin films grown directly on p-type Si(100) substrates by 13.56 MHz rf magnetron sputtering system for FRAM applications. To take advantage of low temperature requirement for growing films, we deposited LiNbO<sub>3</sub> films lower than 300 °C. RTA(Rapid Thermal Anneal) treatment was performed for as-deposited films in an oxygen atmosphere at 600 °C for 60 sec. We learned from X-ray diffraction that the RTA annealed films were changed from amorphous to poly-crystalline LiNbO<sub>3</sub> which exhibited (012), (015), and (022) orientations. The I-V characteristics of LiNbO<sub>3</sub> films before and after anneal treatment showed that RTA improved the leakage current of films. The leakage current density of films decreased from 10<sup>-5</sup> to 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> at room temperature measurement. Breakdown electric field of the films exhibited higher than 500 kV/cm. The C-V curves showed the clockwise hysteresis represents ferroelectric switching characteristics. From C-V curves, we calculated dielectric constant of thin film LiNbO<sub>3</sub> as 27.5 which is close to that of bulk value.

1. 서 론

반도체 기술은 라디오, TV, 컴퓨터, 개인용 단말기에 이르기까지 정보 통신 분야의 급속한 발전을 가져왔으나 현재의 반도체 제조 기술이 고집적화되어감에 따라 기존 절연막으로는 한계에 도달해 가고 있다. 이에 최근 전하 축적 커패시터 또는 게이트 절연막의 응용으로서 강유전체 박막에 관한 연구가 진행되고 있다. 1987년 처음 소개되었던 FRAM(Ferroelectric RAM)은 원자가 고속으로 스위칭하는 분극 반전을 이용하기 때문에 RAM 정도의 속도를 가지며, 전원을 제거하여도 분극이 남아 있는 잔류 분극을 이용하여 데이터가 소멸되지 않는 비휘발성 성질을 갖는 차세대 메모리 소자로서 주목받고 있다. 이러한 FRAM은 읽기와 쓰기를 동시에 할 수 있기 때문에 마이크로 컨트롤러 등 시스템 온칩(on-chip) LSI에 집적화 하면 프로그램용 ROM, 데이터용 RAM을 동시에 대처할 수 있다. 또한 전원을 끊어 버리더라도 데이터가 지워지지 않으므로 카드 형태로 갖고 다닐 수 있으며 휴대 기기에 꽂으면 그대로 주기억도 겸하게 된다. 이러한 FRAM의 기능을 단일 cell을 통해 가능하게 할 수 있는 구조가 MFSFET이다. MFSFET는 구조가 간단하여 bit당 단가가 낮고 cell density를 높일 수 있으며 정보를 읽어 낼 때 정보가 파괴되지 않기 때문에 refresh를 할 필요가 없기 때문에 저전력소비가 가능하다. 또한 radiation hardness가 좋아 소자의 신뢰도가 높으며 정보 입력 시간(write time)이

약 ~10 ns 정도로 빠르다. 현재까지 PZT, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> 등과 같은 산화물 강유전체들의 연구가 주를 이루었으며 이러한 강유전체들은 Pt나 RuO<sub>2</sub>와 같은 금속위에 형성되어 비교적 양호한 강유전성을 얻고 있었다. 그러나 강유전물질을 실리콘 기판에 증착시킬 경우 계면에 저유전율질을 갖게되어 series capacitance 영향으로 외부에서 전기장을 인가했을 때 대부분의 전기장이 계면층, 즉 non-ferroelectric 층에 걸리게 되므로 실제 강유전체 박막을 구동시키는데 치명적인 단점을 가지고 있다. 이러한 계면의 불안정성은 FRAM의 가장 큰 문제점인 피로(fatigue)와 열화(aging)현상의 주원인이 된다. 따라서 우수한 MFS 구조의 소자를 제작하기 위해서는 강유전체/실리콘 계면의 특성이 양호해야 한다.

강유전체 LiNbO<sub>3</sub><sup>12)</sup>는 낮은 계면트랩밀도로 인해 계면특성이 우수하며 높은 분극값을 가지므로 MFS 구조의 소자를 만드는데 적합하다. 기존의 LiNbO<sub>3</sub>에 관한 연구는 고온증착에서 다결정 박막을 성장시켜왔으나 본 논문에서는 고온증착시 강유전체/실리콘 계면상태에 손상을 줄 수 있으므로 낮은 온도(<300 °C)에서 초고주파 스퍼터링을 이용하여 비정질 박막을 형성시킨후 RTA를 이용하여 다결정 박막을 형성시켜 강유전체 박막의 전기적, 구조적 특성을 개선하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 MFS 커패시터의 제작 및 특성 평가를 개략적으로 도시화한 것이다.

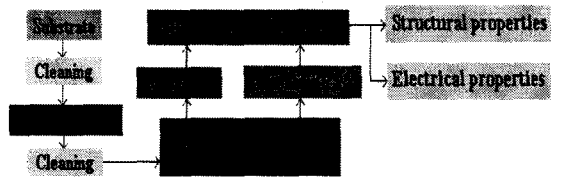


그림 1. MFS 커패시터의 제작 과정 및 특성 평가.

본 실험에서는 기판으로 저항율이 10 Ω·cm인 Boron이 도핑된 p-type Si(100)를 사용하였다. MOS 구조의 소자 제작시 문제되는 계면 전하들은 실리콘 표면의 결정 방향에 크게 의존([111]>[110]>[100])하므로 (100)방향의 실리콘을 사용하는 것이 소자 제작에 유리하다. LiNbO<sub>3</sub>박막을 성장시키기 위해 13.56 MHz RF magnetron 스퍼터링법을 이용하였다.

MFS 커패시터의 전기적 평가를 위해서 실리콘 후면에 오믹 접촉(Ohmic contact)을 형성하였다. 오믹접촉 형성을 위해 실리콘 웨이퍼를 10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1 HF 용액에 약 20초간 담그어 후면의 자연산화막을 제거하였으며 탈이온수(DI water)로 잔류 HF를 제거한 후 아세톤, 메탄올, 탈이온수 순으로 각각 10분간 세척을 수행하여 기판

표면에 잔류하는 불순물을 제거하고 질소 gun을 이용하여 기판의 잔류물을 제거하였다.

기상 열증착법(thermal evaporation)을 이용하여 Al(99.999%)을 실리콘 후면에 성장시킨 후 질소 분위기(2.5 liter/min)에서 620 °C에서 15분간 전기로(furnace)를 이용 열처리하여 오믹 접촉을 형성하였다. LiNbO<sub>3</sub>를 성장시키기 위하여 위의 웨이퍼를 유기 세척을 한 후 10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 1 HF 용액에 전면을 부유하여 자연 산화막을 제거한 후 곧바로 챔버안에 넣었다. 약 20분 동안 pre-sputter를 한 후에 두께를 약 200 nm 정도로 설정하여 50 W의 power로 LiNbO<sub>3</sub>박막을 증착하였다. 높은 기판 온도는 계면 상태에 손상을 줄 수 있으므로 안정한 계면 상태를 유지하기 위해서 비교적 낮은 온도인 300 °C 이하에서 증착하였으며 RTA를 이용하여 산소 분위기에서 60초동안 후기 어닐링을 행하였다.

구조적인 평가를 위해서 X-ray diffraction을 이용하였고  $\alpha$ -step을 이용하여 박막의 두께를 측정하였다.

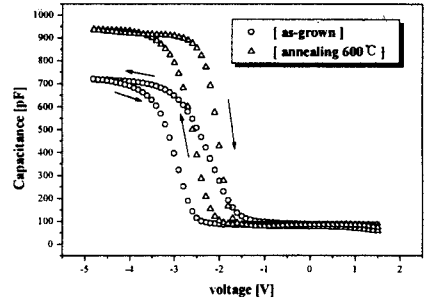


그림 3. 열처리 전후의 MFS 커패시터의 C-V 특성 (1 MHz)

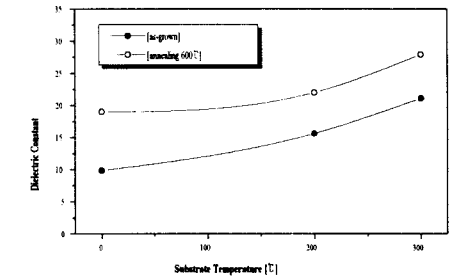


그림 4. 강유전체 LiNbO<sub>3</sub> 박막의 유전 특성

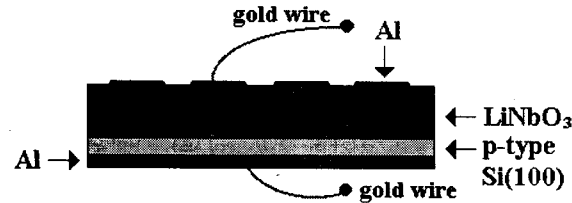


그림 2. MFS 커패시터의 단면도

그림 2는 전기적 평가를 위해 제작된 MFS 커패시터의 단면도이다. 상부 전극 형성을 위해 LiNbO<sub>3</sub>박막 위에 metal mask를 이용하여 Al을 쇼트키 접촉(Schottky contact)시켰다. MFS 구조에서의 누설 전류 특성을 평가하기 위해서 Keithley 617 multimeter와 Fluke 5100B voltage source를 이용하여 측정 상태로 음의 바이어스 되었을 때 전류 밀도-전계 특성을 측정하였다. 정전 용량-전압(C-V)특성을 평가하기 위하여 Boonton 7200 C-V meter를 이용하여 1 MHz에서 측정하였다. 강유전 특성을 알아보기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 분극-전계(P-E) 히스테리시스 측정을 행하였다.

### 3. 실험 결과

그림 3은 열처리 전후의 MFS 커패시터의 1 MHz C-V 특성 곡선이다. 열처리 후의 C-V곡선은 측정에서 반전 상태까지 변화하며, 히스테리시스의 방향이 강유전체 방향인 드리프트 방향을 나타낸다. 이러한 시계 방향으로의 회전은 charge injection에 의한 것이라기보다는 강유전체 스위칭에 의한 것이다<sup>3)</sup>. 이러한 시계 방향의 히스테리시스는 강유전체 히스테리시스가 실리콘 표면 전위를 통제할 수 있고 이것이 MFSFET 형태의 메모리 디바이스에 적용이 가능함을 보여준다<sup>4)</sup>. C-V 곡선이 음의 방향으로 shift됨을 관측할 수 있는데 이는 박막내 및 계면에 존재하는 전하들에 기인하는 것으로 보인다. 이것은 증착 동안의 표면 손상에 의한 donor와 같은 상태의 전하가 강유전체/실리콘 계면에 존재함을 나타낸다.

그림 4는 C-V 곡선의 측정 영역에서 계산된 유전상수이다. 유전상수는 기판온도가 증가할수록 증가하며 열처리 후 박막의 유전상수가 증가함을 볼 수 있다. 기판 온도 300 °C, 열처리 된 박막의 유전상수는 27.9이고 이는 bulk LiNbO<sub>3</sub>의 유전상수(29~30)값에 가깝다. 유전상수 값이 bulk LiNbO<sub>3</sub>의 유전상수값보다 낮은 이유는 자연 산화막(SiO<sub>2</sub>)이 series capacitor로서의 역할을 하므로 전체 커패시턴스의 값을 낮추기 때문이다<sup>5)</sup>.

그림 5는 MFS 커패시터가 측정 상태로 음으로 바이어스 되었을 때 전류 밀도-전계를 나타내고 있다. 고전계에서 열처리 후 박막의 누설 전류는 열처리 전의 박막보다 약 10<sup>2</sup> 정도 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 고온에서 산소의 공급으로 인한 박막의 산소 결핍의 감소로 높은 비저항 박막의 형성과 계면에 SiO<sub>2</sub> 층이 증가함에 원인이 있다<sup>6)</sup>. 산소 공공에 의한 누설 전류의 증가는 donor level에 포획된 전자가 전계에 의해 방출될 확률이 높아지므로 누설 전류의 증가를 가져와 박막의 특성을 저하시키는 것이다. 강유전체 LiNbO<sub>3</sub>박막의 비저항은 고전계 500 kV/cm에서 5 × 10<sup>10</sup> Ω · cm에서 열처리 후 6 × 10<sup>11</sup> Ω · cm로 증가하였다. 비저항의 증가는 열처리로 인한 박막의 결정성의 개선과 밀도의 증가와 관련된다. 박막의 절연파괴전계는 500 kV/cm 이상에서 나타났다.

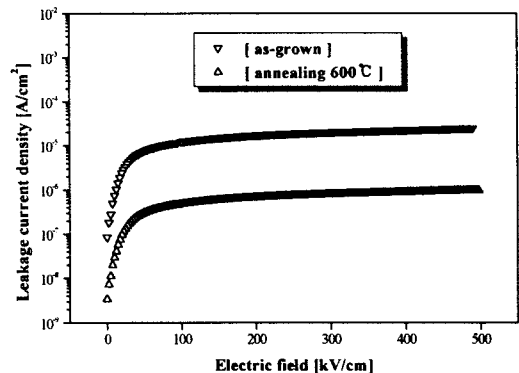
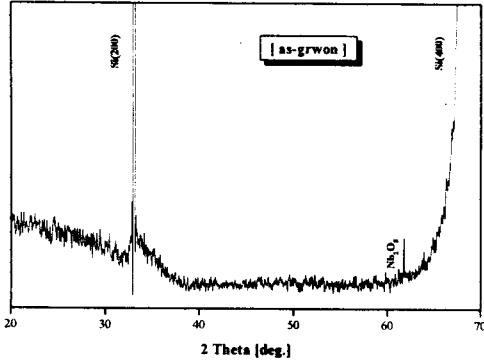
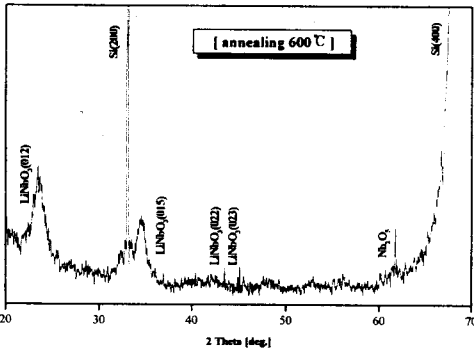


그림 5. MFS 커패시터의 누설 전류 밀도

그림 6은 LiNbO<sub>3</sub>/Si구조의 RTA(600 °C, 60 sec, O<sub>2</sub>) 전후의 XRD패턴 결과이다. 그림에서 열처리 전의 LiNbO<sub>3</sub>는 비정질 상태를 알 수 있으며 열처리 후의 XRD 패턴 결과로부터 박막이 다결정으로 변화했음을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 4의 유전상수 결과에서 열처리후 박막의 유전상수값이 bulk값에 가까운 것이 이를 더 뒷받침해 준다.



(a) 열처리 전의 XRD 패턴 결과



(b) 열처리 후의 XRD 패턴 결과

그림 6. 열처리 전후의 XRD 패턴 결과

그림 7은 RT-66A장치를 이용하여 Sawyer-Tower mode에서 측정한 LiNbO<sub>3</sub>/Si(100)구조 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선을 보인다. 히스테리시스 곡선에서 얻은 잔류분극(Pr)값은 bulk LiNbO<sub>3</sub> 값보다 작은 1.37  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  이며 항전계는 170 kV/cm이다. 잔류분극값이 낮고 항전계값이 높은 이유는 grain boundary 근처에 불완전한 cell이 존재하거나 박막 내의 stress 때문이다<sup>7)</sup>. 또한 그림 6의 XRD분석에서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 존재를 확인할 수 있는데 이러한 비강유전성 화합물의 박막내 존재가 잔류분극값을 낮추고 히스테리시스 메모리 window 감소에 영향을 준 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

RF 스퍼터링법을 이용하여 LiNbO<sub>3</sub> 박막을 성장시켜 MFS 커패시터를 제작하여 전기적 특성을 평가하였다. RTA를 이용한 후기 어닐링을 통해 MFS 커패시터의 전기적 특성을 개선시킬 수 있었다. RTA를 이용하여 누설 전류를 약 10<sup>2</sup> 정도 감소시킬 수 있었으며 저항율도 5 × 10<sup>10</sup>  $\Omega \cdot \text{cm}$ 에서 열처리 후 6 × 10<sup>11</sup>  $\Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가시켰

다. 기판온도 300 °C에서 증착후 열처리한 박막의 유전상수는 27.9이다.

Sawyer-Tower를 이용한 강유전성 측정으로부터 LiNbO<sub>3</sub>박막의 잔류분극값은 1.37  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  이며 항전계는 170 kV/cm이었다.

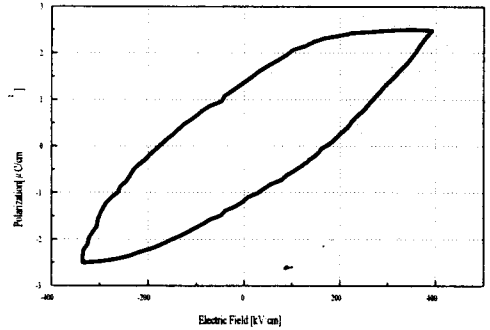


그림 7. MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선

#### (참 고 문 헌)

- 1) M. Shimizu, T. Horiuchi, and K. Matsushige, "Electrical Properties of LiNbO<sub>3</sub> Thin Films by RF Magnetron Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, pp.5113-5115, 1995
- 2) H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys., 32, pp. 442, 1993
- 3) Jing Chen, Kuok San Ho, Jian Lin, and Thomas A. Rabson, "Switching of ferroelectric thin films", Integrated Ferroelectrics, Vol. 10, pp.215-222, 1995.
- 4) Charles H. J. Huang, and Thomas A. Rabson, "Thin film LiNbO<sub>3</sub> for integrated optic devices", Integrated Ferroelectrics, Vol. 4, pp.293-304, 1994.
- 5) S. H. Nam and H. G. Kim, "Electrical Properties of the SrTiO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Rapid Frequency Magnetron Sputtering", Integrated Ferroelectrics, Vol. 152, pp.79-84, 1994.
- 6) Y. Oishi, Y. Matsumuro, and M. Okuyama, "Preparation and Basic Properties of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Films", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, pp.5896-5899, 1997.
- 7) W. G. Lee and S. I. Woo, "Preparation and Characterization of PZT Ferroelectric Thin Films By Plasma Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition." Integrated Ferroelectrics, Vol. 9, pp. 21-29, 1995.