

비휘발 메모리소자응용을 위한 강유전체 LiNbO_3

박막의 전기적 구조적 특성에 관한 연구

Electrical and Structural Properties of Ferroelectric LiNbO_3

Thin Films for Nonvolatile Memory applications

최 유신*, 정 세민*, 김 도영*, 이 준신*
(Yu Shin Choi, Se min Jung, Do Young Kim, Jun-sin Yi)

Abstract

Ferroelectric LiNbO_3 thin films were grown directly on Si(100) substrates by 13.55MHz RF magnetron sputtering system using a ceramic target ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Li}_2\text{CO}_3 = 51.4/48.6$). Because high temperature process have to avoided to prevent degradation of the interface (insulator/Si), LiNbO_3 thin films were deposited below 300°C . After as-deposited films were performed RTA treatments in an oxygen ambient at 600°C for 60s, electrical measurements performed films before and after anneal treatment. In high field region, the leakage current density of the films after annealing was deceased about 4order and the resistivity of these was increased to about $5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ at 500kV/cm. In accumulation region of C-V curve, we calculated dielectric constant of thin film LiNbO_3 as 27.9 which is close to that of bulk value.

Key Words(중요용어) : Ferroelectric(강유전체), Nonvolatile memory(비휘발성 메모리), RTA(고온 고속 열처리)

1. 서 론

최근에 전자 및 전기광학적 응용분야에서 소형화, 집적화, 고속화 및 고신뢰성의 추세에 따라 강유전체를 박막화하여 메모리 소자로 응용하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 강유전체 박막에 대한 연구는 저유전물질인 실리콘 산화막과 절화막을 대체하여 256Mb 급이상의 DRAM을 실현하고자 하는 연구와 이상적인 비휘발성 메모리소자인 FRAM에 관한 연구가 증점적으로 이루어지고 있다. 특히 FRAM은 원자가 고속으로 스위치하는 분극 반전을 이용하고 있기 때문에 RAM 정도의 속도를 가지며, 전원을 제거하여도 분극이 남아 있는 잔류분극을 이용하여 데이터가 소멸되지 않는 비휘발성 성질을 갖는 차세대 메모리소자로서 주목받고 있다. 현재 DRAM의 커패시터부분을 강유전체 박막으로 대체시킨 1T/1C구조 또는 2T/2C구조의 FRAM들이 소용량 EEPROM과 전자구동 SRAM의 치환용으로서 프리세트 메모리와 전자기, 팩시밀리, 복사기등의 백업메모리 등에 이미 실용화되어 있다.

그러나 이러한 구조는 cell면적의 증가, 공정상의 복잡성으로 인해 비용면에서 불라하게 되며 읽어내기에는 분극반전전류를 검출하는 이른바 파괴읽어내기라는 단점이 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하고 단일 cell을 통해 FRAM의 기능을 가능하게 할 수 있는 구조가 MFSFET이다. MFSFET는 구조가 간단하여 bit당 단가가 낮고 cell density를 높일 수 있으며 정보를 읽어낼 때 정보가 파괴되지 않기 때문에 refresh를 할 필요가 없기 때문에 저전력소비가 가능하다. 또한 radiation hardness가 좋아 소자의 신뢰도가 높으며 정보입력시간(write time)이 약 $\sim 10\text{ns}$ 정도로 빠르다.

그러나 강유전물질을 실리콘 기판에 증착시킬 경우 계면에 non-ferroelectric층인 저유전물질을 갖게 되어 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 주원인

이 된다. 따라서 정상적인 MFS 구조의 소자를 제작하기 위해서는 강유전체/실리콘 계면의 특성이 우수해야 한다.

강유전체 LiNbO_3 ^{1,2)}는 낮은 계면트랩밀도로 인해 계면특성이 우수하며 높은 분극값을 가지므로 MFS 구조의 소자를 만드는데 적합하다. 본 논문에서는 고온증착시 강유전체/실리콘 계면상태에 손상을 줄 수 있으므로 낮은 온도(300°C)에서 초고주파 스퍼터링을 이용하여 박막을 성장시키고 RTA를 이용하여 강유전체박막의 전기적 특성을 개선하고자 하였다.

2. 실험방법

그림 1은 본 실험에서 사용된 MFS 커패시터의 단면도이다. 13.56MHz RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 저항율이 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 인 Boron이 도핑된 p-type Si(100)위에 LiNbO_3 박막을 성장시켰다.

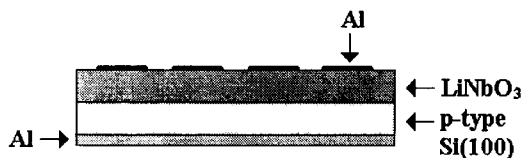


그림 1. MFS 커패시터의 단면도
Fig 1. Schematic of MFS capacitor

MFS구조의 전기적 특성평가를 하기위해 후면에 오믹 접촉(Ohmic contact) 형성을 행하였다. 오믹접촉 형성을 위해 실리콘 웨이퍼를 $10\text{H}_2\text{O}_2 : 1 \text{ HF}$ 용액에 약 20초간 담그어 후면의 자연산화막을 제거하였으며 탈이온수(DI water)로 세척한 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 분위기에서 620°C에서 15분간 전기로(furnace)를 이용 열처리하여 오믹 접촉(ohmic contact)을 형성하였다. LiNbO_3 를 성장시키기 위하여 위의 웨이퍼를 유기세척을 한 후 $10\text{H}_2\text{O}_2 : 1 \text{ HF}$ 용액에 전면을 floating하여 자연 산화막을 제거한 후 곧바로 챔버 안에 넣었다. 약 20분동안 pre sputter를 한 후에 두께를 약 200nm 정도로 설정하여 50W의 power로 LiNbO_3 박막을 증착하였다. 높은 기판온도는 계면상태에 손상을 줄수 있으므로 안정한 계면상태를 유지하기 위해서 비교적 낮은 온도인 300°C 이하에서

증착하였다. RTA를 이용하여 산소분위기에서 60초 동안 후기 어닐링을 행하였다. 구조적인 평가를 위해서 X-ray diffraction을 이용하였으며 α -step을 이용하여 박막의 두께를 측정하였다. 전기적 평가를 위해서 LiNbO_3 박막위에 metal mask를 이용하여 Al을 쇼트키 접촉(schottky contact)시켰다. MFS 구조에서의 누설전류 특성을 평가하기 위해서 Keithley 617 multimeter와 Fluke 5100B voltage source를 이용하여 측정 상태로 음의 바이어스 되었을 때 전류-전압 특성을 측정하였다. 정전용량-전압(C-V)특성을 평가하기 위하여 Boonton 7200 C-V meter를 이용하여 1MHz에서 측정하였다. 강유전성을 알아보기 위하여 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 분극-전계(P-E) 히스테리시스 측정을 행하였다. 그림 2는 MFS 커패시터의 제작 및 특성평가를 개략적으로 도시화한 것이다.

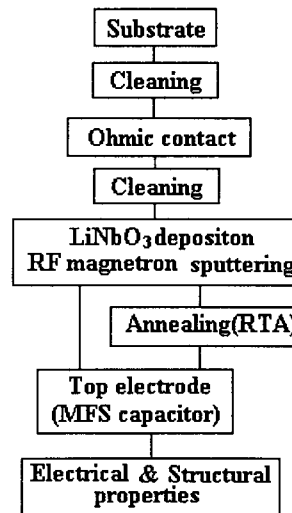


그림 2. MFS 커패시터의 제작 과정 및 특성평가.
Fig 2. The process of MFS capacitor fabrications and measurements.

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 MFS 커패시터가 측정 상태로 음으로 바이어스 되었을 때 전류밀도-전계를 나타내고 있다. 고전계에서 열처리 후 박막의 누설전류는 열처리 전의 박막보다 약 10^{-4} 정도 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 고온에서 산소의 공급으로 인한 박막의 산소결핍의 감소로 고비저항 박막의 형성과 계면에 SiO_2 층이 증가함에 원인이 있다.³⁾ 산소 공급

에 의한 누설전류의 증가는 donor level에 포획된 전자가 전계에 의해 방출될 확률이 높아지므로 누설전류의 증가를 가져와 박막의 특성을 저하시키는 것이다. 강유전체 LiNbO_3 박막의 비저항은 고전계 500kV/cm 에서 $1\sim 2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 열처리 후 $5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하였다. 비저항의 증가는 열처리로 인한 박막의 결정성의 개선과 밀도의 증가와 관련된다. 박막의 절연과괴전계는 500kV/cm 이상에서 나타났다.

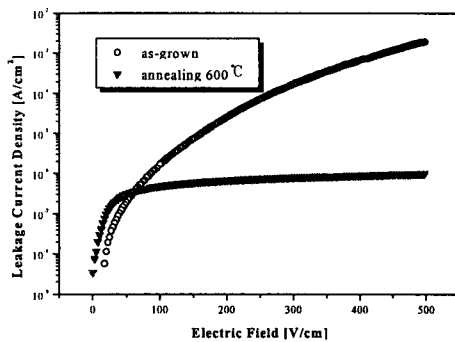


그림 3. MFS 커패시터의 누설전류밀도
Fig 3. The Leakage current density of MFS capacitor.

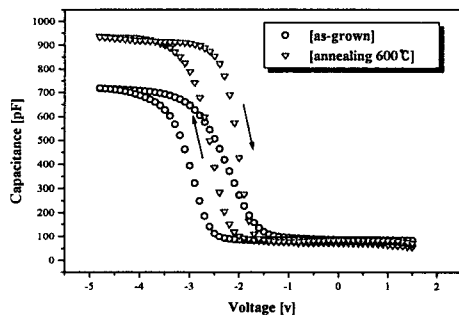


그림 4. 열처리 전후의 MFS 커패시터의 C-V 특성 (1MHz)
Fig 4. C-V characteristics of MFS capacitor before and after annealing treatment.

그림 4는 열처리 전후의 MFS 커패시터의 1MHz C-V 특성곡선이다. 열처리 후의 C-V곡선은 축적에서 반전상태까지 변하며, 히스테리시스 방향이 강유전체 방향인 드리프트 방향을 나타낸다. 이러한 시계방향으로의 회전은 charge injection에 의한 것

이라기보다는 강유전체 스위칭에 의한 것이다.⁴⁾ 이러한 시계방향의 히스테리시스는 강유전체 히스테리시스가 실리콘 표면전위를 통제할 수 있고 이것이 MFSFET 형태의 메모리 디바이스에 적용이 가능함을 보여준다.⁵⁾

그림 5는 기판온도에 따른 C-V 곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 기판온도가 낮을수록 음으로의 shift 정도가 커짐을 알 수 있다. C-V 곡선은 음의 방향으로 shift됨을 관측할 수 있는데 이는 박막내 및 계면에 존재하는 전하들에 기인하는 것으로 보인다. 기판온도가 300°C 인 것을 제외하고 히스테리시스 방향이 드리프트 방향이 아니라 주입형 방향으로 나타나 있다. 또한 C-V 곡선상에서 왜곡을 확인할 수 있는데 이는 계면트랩전하의 영향이며, 증착동안의 표면손상에 의한 donor와 같은 상태의 전하가 강유전체/실리콘 계면에 존재함을 나타낸다.⁶⁾ 이러한 왜곡은 열처리를 이용해서 불안정한 계면을 개선시킬 수 있다.

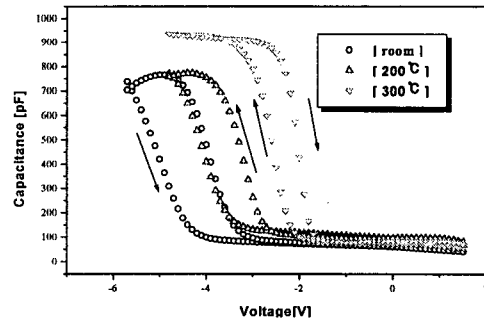


그림 5. 기판온도에 따른 MFS 커패시터의 C-V 특성
Fig 5. C-V characteristics of MFS capacitor by substrate temperature

그림 6은 위의 C-V 곡선의 축적 영역에서 계산된 유전상수이다. 유전상수는 기판온도가 증가할수록 증가하며 열처리 후 박막의 유전상수가 증가함을 볼 수 있다. 기판온도 300°C , 열처리 된 박막의 유전상수는 27.9이고 이는 bulk LiNbO_3 의 유전상수(29~30)값에 가깝다.

XRD 분석을 통해 열처리 후의 LiNbO_3 박막이 비정질에서 (015), (110), (214) 방향의 다결정으로 성장했음을 알 수 있었다. 열처리후의 유전상수값이 bulk에 가까운 것이 이를 더 뒷받침해준다. 위의 유

전상수값이 bulk LiNbO₃의 유전상수값보다 낮은 이유는 자연산화막(SiO₂)이 series capacitor로서의 역할을 하므로 전체 커패시턴스의 값을 낮추기 때문이다.⁷⁾

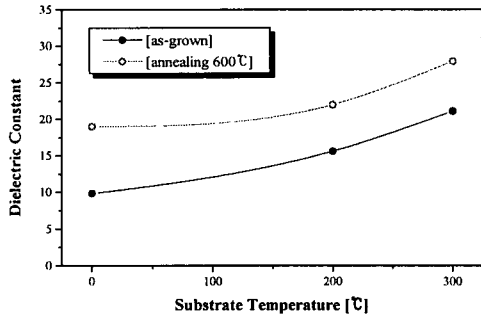


그림 6. 강유전체 LiNbO₃의 유전특성
Fig 6. Dielectric constant of ferroelectric LiNbO₃

그림 8은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선이다. 히스테리시스 곡선에서 얻은 잔류분극(P_r)값은 bulk LiNbO₃의 잔류분극값인 70 μC/cm² 보다 작은 약 1.36 μC/cm² 이며 항전계는 50kV/cm이다. 잔류분극값이 작은 이유는 grain boundary 근처에 불완전한 cell이 존재하거나 박막내의 stress 때문으로 사료된다.

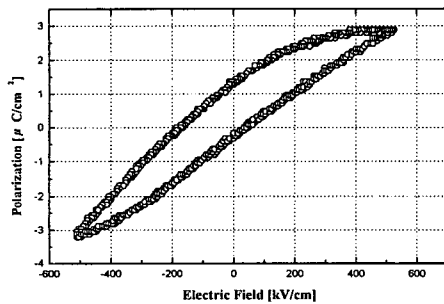


그림 8. MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선
Fig 8. A hysteresis loop of a MFS capacitor

4. 결론

RF 스퍼터링법을 이용하여 LiNbO₃ 박막을 성장시켜 MFS 커패시터를 제작하여 전기적 특성을 평

가하였다. RTA를 이용한 후기 어닐링을 통해 MFS 커패시터의 전기적 특성을 개선시킬 수 있었다. RTA를 이용하여 고전계에서 누설전류를 약 10⁴정도 감소시킬 수 있었으며 저항율도 1~2×10⁸Ω·cm에서 5×10¹¹Ω·cm로 증가시켰다. 기판온도 300°C에서 증착후 열처리한 박막의 유전상수는 27.9이다.

Sawyer-Tower를 이용한 강유전성 측정으로부터 LiNbO₃박막의 잔류분극값은 1.36 μC/cm² 이며 항전계는 50kV/cm이었다.

참고문헌

- 1) M. Shimizu, T. Horiuchi and K. Matsushige. "Electrical Properties of LiNbO₃ 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, 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 LiNbO₃ for integrated optic devices", Integrated Ferroelectrics, vol. 4, pp.293-304, 1994.
- 5) S. H. Nam and H. G. Kim, "Electrical Properties of the SrTiO₃ 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 SrBi₂Ta₂O₉ Films", Jpn. J. Appl. Phys. vol. 36, pp.5896-5899, 1997.
- 7) W. G. Lee, 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.