

비휘발성 메모리용 대체 강유전체 박막

Ferroelectric Thin Film as a substitute for Non-volatile Memory

김창영, 장승우, 우동찬, 남효덕*, 이희영

영남대학교 재료금속공학부

영남대학교 전기전자공학부*

Chang Young Kim, Seung Woo Jang, Dong Chan Woo, Hyo-Duk*, Nam, Hee Young Lee
College of Engineering, Yeungnam University, Kyongsan, 712-749, Korea

Abstract

Ferroelectric $Sr_2(Nb,Ta)_2O_7$ (SNTO), $La_2Ti_2O_7$ (LTO) thin films were prepared by sol-gel processes. SNTO, LTO thin films were spin-coated on Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100), Pt/Ti/SiO₂//Si(100), Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100) substrates. After multiple coating, dried thin films were heat-treated for decomposition of residual organics and crystallization. Dielectric and other relevant electrical properties were measured and the results showed a little possibility in ferroelectric gate random access memory devices.

Key Word(중요용어): *ferroelectric, thin film, ferroelectric gate random access memory, $Sr_2(Nb,Ta)_2O_7$, $La_2Ti_2O_7$, sol-gel.*

1. 서 론

최근 강유전박막은 비휘발성 random access memory(NvRam), 초고밀도 DRAM과 강유전층이 metal insulator semiconductor에 접합된 구조의 MFSFET에의 응용에 기대를 모으고 있으며 세계적으로 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 재료기술과 박막기술의 향상과 더불어 DRAM의 제조 기술이

완숙기에 접어든 1980년대 말에 기존의 DRAM 셀 구조를 이용한 강유전체 메모리가 발표된 이후²⁾, FeRAM 기술은 한 단계 발전하여 1990년대 중반에 소/중용량 FeRAM제품이 시장에 선을 보였다. 강유전체 소자는 비휘발성 메모리의 특성이 강하며 EEPROM에 비해 저전력이고, 반복쓰기 횟수가 월등하여 현재의 비휘발성 메모리인 EEPROM과 플래쉬 메모리를 대체할 수 있으며, 정보를 다시 써넣기

까지 지워지지 않기 때문에 refresh해줄 필요가 없고, 아울러 고속 접속성에 의하여 SRAM이나 DRAM까지도 대체할 수 있다. 현재 실용화되고 있는 것은 커패시터 형태의 FeRAM으로 정보를 read-out할 때 파괴형의 read-out 방식으로 되는데 반해, 트랜지스터 형태의 FeRAM에서는 비파괴형의 read-out 방식이 가능하며 고집적화에 적합하여 장래의 비휘발성 메모리로서 주목을 받고 있다.

앞서 말한 MFS방식에서는 반도체 위에서 강유전성이 얻어짐과 동시에 강유전체와 반도체간의 계면특성이 트랜지스터가 동작할 수 있을 정도로 양호해야하는 조건이 만족되기 어렵다. 이를 해결하기 위한 방법으로 강유전체와 반도체사이에 buffer 층을 삽입하는 MFIS구조³⁾와 더 나아가 Flash Memory에 응용되는 강유전체와 buffer인 절연체 사이에 floating gate를 삽입한 MFMS구조⁴⁾가 검토되고 있다.

고유전상수의 강유전박막을 제조하는 방법에는 sputtering pulsed laser ablation (PLD),⁵⁾ sol-gel, MOD와 metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) 등이 있다.^{6,7)} BaTiO₃, PZT, PLZT, Bi₄Ti₃O₁₂, SrBi₂Ta₂O₉(SBT), SrTiO₃와 BST를 포함한 다양한 물질이 메모리 소자로의 응용에 제안되고 있다. 그러나 BaTiO₃, PZT와 PLZT과 같은 강유전박막은 분극 피로 특성이 나쁘고,^{8,9)} Pb를 포함한 PZT에 기초한 박막은 오염 및 신체에 유해하다는 문제를 가지고 있다. SBT계 박막은 PZT계 박막에 비해 분극이 작은 단점과 layered perovskite에 적절한 SBT층(800-850°C)을 합성하려면 PZT층(600-700°C)을 만들 때 보다 더 높은 기판의 온도가 요구된다.

거의 같거나 더 나은 유전특성을 가지면서 낮은 T_c를 가지기 위해 Sr₂Ta₂O₇와 Sr₂Nb₂O₇를 고용시킬 수 있는데, 이 두 물질은 pyroniobate계에 속하여 몇몇 연구팀에 의해 연구되어져 왔다. 이 물질들은 큐리온도가 약 107, 1342°C이며 orthorhombic (C_{mcm})과 orthorhombic(C_{mc21})의 결정구조를 갖는데, 강유전성은 NbO₆ 팔면체가 (001)방향을 따라 distortion됨에 기인하는데 알려진 바에 의하면 bulk 물질일 경우 유전상수가 상온에서 644(@1kHz)와 43(@1kHz)이다. 이 재료들의 응용으로는 고온 actuator, 고온 압전센서 및 spatial light modulator, MFSFET와 같은 memory device등이 가능하다.

같은 pyroniobate계에 속하는 La₂Ti₂O₇의 경우 융점이 1700°C 이며, 실온에서 monoclinic 구조(P2₁)나 orthorhombic 구조 (Pbn2₁)로 결정화하는 것으로 알

려져 있다. 강유전특성은 단위포내에서 존재하는 TiO₆ 팔면체로 인하여 생기며, 분극방향은 (010) 방향이고, 실온에서 유전상수 값은 대략 40 정도이다. 특히 La₂Ti₂O₇의 경우 기존의 연구에 있어서는 졸겔법으로 박막을 제조, 이에 대한 전기적 특성 및 강유전 특성에 대해서 보고된 바가 없다.

따라서, 이 논문에서는 sol-gel법을 이용한 Sr₂(Nb_{1-x}Ta_x)O₇박막 및 La₂Ti₂O₇ 박막의 제조와 전기적 특성 및 강유전 특성에 대해 언급하고자 한다.

2. 실험 절차

본 실험에서는 sol-gel법에 의해 Sr₂(Nb_{1-x}Ta_x)O₇(x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0) 및 La₂Ti₂O₇ 박막을 제조하였다. Sr₂(Nb_{1-x}Ta_x)에서는 출발 물질로 Sr-acetate [Sr(OOCCH₃)₂], Nb-ethoxide [Nb(OC₂H₅)₅] 와 Ta-ethoxide[Ta(OC₂H₅)₅]가 사용되었다. Sr-acetate를 acetic acid에 용해시킨 뒤 60°C에서 1시간 동안 refluxing한 후 methyl alcohol을 첨가한다.

이 Sr-precursor를 Ta-ethoxide, [Ta(OC₂H₅)₅]와 acetyl-acetone(acac)과 섞은 후 상온에서 12시간 stirring하여 0.2M stock solution을 제조하였다. 제조된 solution은 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판에 4000 rpm, 30초간 spin coating한 뒤 350°C에서 pyrolysis하였고 이 과정을 3회 반복하여 800-1100°C에서 산소를 흘려주며 1시간 동안 열처리하였다.

La₂Ti₂O₇의 경우 출발물질로 La 2-methoxy ethoxide 와 Ti iso-propoxide를 사용하였다. 먼저 Acetylacetone(AcAc)를 이용하여 Ti iso-propoxide의 급격한 가수분해 반응을 제어한 후 La 2-methoxyethoxide를 첨가하였다. 용액 내의 일차원적 선형구조를 이루기 위해 H₂O와 HNO₃를 넣은 뒤 실온에서 24시간 refluxing하여 최종 전구체 용액을 제조하였다.

제조된 박막의 결정화 및 치밀화는 XRD (D/MAX-2500 Rigaku corp.), 그리고 SEM(S-4100, Hitachi Ltd.)를 통해 관찰하였으며, Pt 상부 전극을 올린 후 MFM-type 박막 capacitor의 누설전류(leakage current), P-E hysteresis 와 유전특성은 Electrometer (Keithley 617), RT66A(Radiant Tech., Inc.)와 LF Impedance Analyzer (Hewlett-Packard 4192A)를 통해 측정하였다.

3. 결과 및 토의

그림1의 (a)는 sol-gel법에 의해 제조한 SNTO ($x=0.7$)/Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) 박막을 산소분위기에 서 850°C로 열처리한 시편의 X-선 회절 패턴. (b)는 LTO/Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 박막을 산소분위기에 서 800°C~1000°C로 열처리한 시편의 X-선 회절 패턴 을 나타내고 있다.

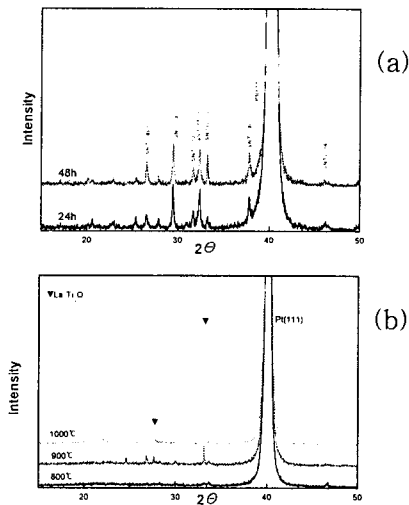


Fig. 1 XRD patterns of (a) SNTO thin films on Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100) (b) LTO thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si(100)

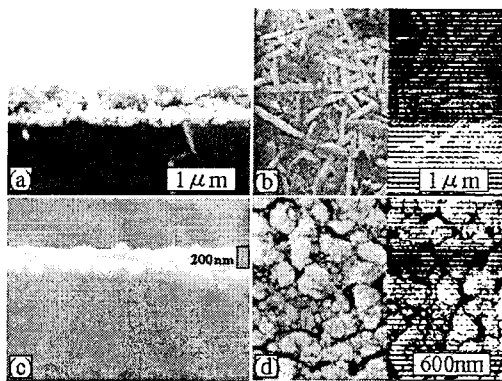


Fig. 2 SEM of (a) SNTO thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si(100), 1000°C, 1시간 (b)Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100), 850°C, 24시간 (c) LTO thin films on Pt/ZrO₂/SiO₂/Si(100), 900°C, 1시간 (d) on Pt/Ti/SiO₂/Si(100), 900°C, 1시간

SNTO는 1000°C 이상에서 결정화가 일어나나 저온 결정화를 위해 850°C에서 장시간 열처리하여 균열이 없는 상을 얻을 수 있었으며, LTO의 경우 900°C에서 결정화가 시작됨을 알 수 있었다.

그림2는 SNTO박막 및 LTO박막의 SEM 사진인데, SNTO($x=0.8$) 경우, 850°C에서 24시간 열처리한 경우인데, 막의 두께는 400nm정도이며 박막의 표면은 1000°C에서 열처리한 정도의 결정화를 보이며 균일한 막질을 보인다. LTO의 경우 La 2-methoxy ethoxide의 낮은 용해도로 인해 10회의 coating에도 200nm 정도의 낮은 두께를 나타내었다.

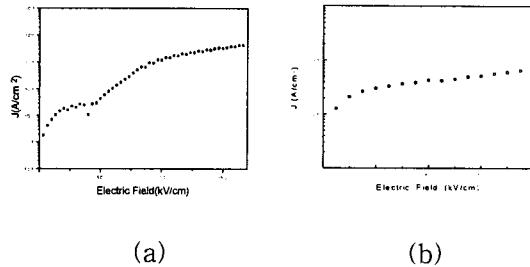


Fig. 3 Leakage current characteristics of (a) SNTO and (b) LTO

전기적 및 유전 특성은 SNTO 경우에는 Pt/TiO₂/SiO₂/Si(100)기판을, LTO 경우에는 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판을 사용하였다. 강유전체 SNTO박막의 leakage current 특성은 그림 3에서 나타내었다. (a), (b) 각각 SNTO, LTO박막의 누설전류의 값 (J-E curves)을 나타내었다. SNTO($x=0.8$) 경우 1V에서는 10⁸ A/cm² 정도로 J-t 측정에서와 같은 양호한 우수한 누설전류 특성을 보이며 LTO의 경우, 1V에서 10⁶ A/cm²에서 시작되고 있으며, SNTO에 비해 약간은 큰 누설전류 값을 나타내고 있다. 그림 4와 5에서는 주파수의 변화에 따른 Relative Permittivity와 tan δ의 변화를 나타낸 그림이다.

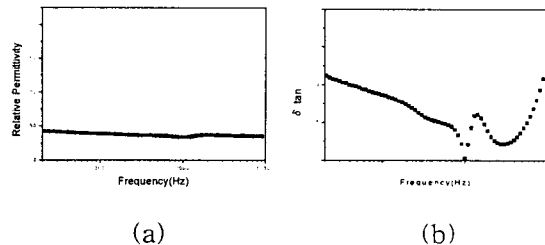


Fig. 4 (a) Relative Permittivity and (b) loss tangent values of SNTO thin films annealed at 850°C for 24hours.

그림 4는 sol-gel법으로 제조된 경우 Relative Permittivity는 40정도의 값을 나타내었으며 손실율은 주파수에 크게 의존하는 유전특성을 나타내었다.

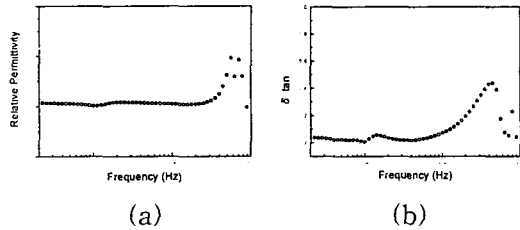


Fig. 5 (a) Relative Permittivity and (b) loss tangent values of LTO thin films

그림 5에서는 LTO 경우의 특성을 나타내었는데 위의 그림 4의 경우와 거의 유사한 경향을 타나나 Relative Permittivity는 10정도로 SNT0보다는 낮은 값을 나타내고, 손실율은 0.03정도로 나타난다.

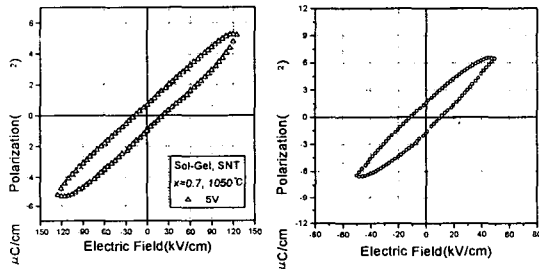


Fig. 6 Polarization versus electric field hysteresis loops of (a) SNT0 and (b) LTO.

그림 6은 각각 다른 방법으로 제조된 SNT0박막의 P-E hysteresis를 나타내었는데, $2P_r$ (remnant) 값과 E_c (coercive field) 값이 SNT0 경우 각각 $1.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $4.9\text{kV}/\text{cm}$ 였으며, LTO의 경우 각각 $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $15\text{kV}/\text{cm}$ 였다.

4. 결론 및 요약

출발 물질로 Sr-acetate, Nb-ethoxide와 Ta-ethoxide가 사용하여 sol-gel법에 의해 Pt/TiO₂/Si(100) 기판위에 SNT0 용액을 coating 후 850°C에서 24시간 annealing하여 400nm의 두께의 강유전 Sr₂(Nb_{1-x}Ta_x)O₇ (SNT0)박막을 얻었고, La₂Ti₂O₇의 경우 출발물질로 La 2-methoxy ethoxide 와 Ti iso-propoxide를 사용하여

Pt/Ti/Si(100) 기판위에 coating 후 900°C, 1시간 열처리하여 200nm의 박막을 얻을 수 있었다.

누설전류는 SNT0 경우는 10^{-8} , LTO 경우에는 $10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 양호한 값을 나타내었고 Relative Permittivity는 SNT0가 40, LTO가 10정도의 값을 보였으며, fully saturation 되기 전에 breakdown 등으로 인해 좋은 P-E loop은 얻을 수 없었으며, 고온공정에서도 안정한 좋은 기판의 연구가 필요하다.

참고 문헌

1. S.-Y. Wu, "A New Ferroelectric Memory Devices, Metal-Ferroelectric-Semiconductor Transistor", IEEE Trans. Electron Devices, vol. ED-21, no. 8, PP.499-504, Aug. 1974.
2. W. I. Kinny, W. Shepherd, W. Miller, J. Evans, and R. Womack, "A non-volatile memory cell based on ferroelectric storage capacitors." IEDM Tech. Dig., pp.850851, 1987.
3. E. Tokumitsu, R. Nakamura, and H. Ishiwara, "Nonvolatile Memory Operation of Metal-Ferroelectric-Insulator(MFIS)FET's Using PLZT/STO/Si(100) Structure", IEEE Electron Device Letters, vol. 18, no.4, pp.160-162, 1997.
4. T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa, and H. Takasu, "A Single-Transistor Ferroelectric Memory Cell", 1995 IEEE International Solid State Circuits Conference, Digest of Technical papers, pp. 68-69, 1995.
5. S. H. Lee, T. K. Song and T. W. Noh, Appl. Phys. Lett. 67, 43, 1995.
6. K. Nashimoto, H. Moriyama and E. Osakabe, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 4936, 1996.
7. J. G. Yoon and K. Kim, Appl. Phys. Lett. 68, 2523, 1996
8. B. M. Melnick, M. C. Scott, C. A. P. Araujo and L. D. McMillan, Integrated ferroelectrics 3, 293, 1993.
9. H. N. Al-Shareef, K. R. Beller, O. Auciello and A. I. Kingon, Intergrated ferroelectrics 5, 185, 1994.