

論文96-33A-5-11

BaMgF₄를 이용한 금속-강유전체박막-실리콘(MFS) 구조의 특성

(Properties of metal-ferroelectric thin film-silicon(MFS) structure using BaMgF₄)

金光浩*, 金濟德*, 兪炳坤**

(Kwang-Ho Kim, Je-Deok Kim, and Byoung-Gon Yu)

요 약

본 논문에서는 단시간 고온 열처리 방법을 이용하여 강유전체박막인 BaMgF₄를 실리콘위에 형성시킨 금속-강유전체박막-실리콘(MFS) 구조의 특성을 개선시킨 점과 BaMgF₄/Si 구조의 구조적, 전기적 특성에 관하여 논의하였다. 초고진공 시스템을 이용하여 기판온도가 저온인 300℃에서 BaMgF₄를 증착하였다. 저온 증착 후, 시료를 600℃에서 10초동안의 단시간 고온 열처리를 행하였다. 전형적인 BaMgF₄막의 저항율은 열처리전의 1-2×10¹¹ Ω·cm에서 열처리후의 약 5×10¹³ Ω·cm까지 증가하였으며, 1 MHz의 C-V곡선으로부터 산출한 BaMgF₄/Si 계면의 계면준위밀도는 midgap부근에서 약 8×10¹⁰/cm²·eV까지 감소하였다. Sawyer-Tower 회로로 측정된 Si(100)위의 강유전체 BaMgF₄막의 잔류분극 및 항전계는 각각, 약 0.5 μC/cm² 및 약 80 kV/cm이었다. BaMgF₄ 강유전성 특성의 기판방향 의존성을 검토한 결과, (100) 및 (111) 기판위에서는 잔류분극이 0.5-0.6 μC/cm² 정도이었으나, (110) 기판위에서는 1.2 μC/cm²로 증가됨이 확인되었다.

Abstract

Use of a rapid thermal annealing(RTA) technique is shown to improve the properties of metal-ferroelectric BaMgF₄-silicon structures. The fluoride film was deposited in an ultra-high vacuum system at a substrate temperature of 300 °C. A post-deposition annealing was conducted for 10 seconds at 600 °C in a vacuum of 0.1 Torr, using a home-made RTA apparatus. The results showed that the resistivity of the ferroelectric BaMgF₄ film from a typical value of 1-2×10¹¹ Ω·cm before the annealing to about 5×10¹³ Ω·cm and reduce the interface state density of the BaMgF₄/Si interface to about 8×10¹⁰ /cm²·eV. Ferroelectric hysteresis measurements using a Sawyer-Tower circuit yielded remanent polarization and coercive field values of about 0.5 μC/cm² and 80 kV/cm, respectively. The typical remanent polarization of the BaMgF₄ films on the (100) and (111) orientated silicon wafers were 0.5-0.6 μC/cm² and that of the films on the (110) wafers was 1.2 μC/cm².

I. 서론

* 正會員, 淸州大學校 半導體工學科

(Semiconductor Engineering Department, Cheong-Ju University)

** 正會員, 韓國電子通信研究所 半導體研究團

(Semiconductor Division, Electronics and Telecommunications Research Institute)

※ 이 연구는 1995년도 한국과학재단 연구비지원에 의한 결과임. 과제번호 : 951-0911-089-1

接受日字: 1995年5月9日, 수정완료일: 1996年3月20日

현재 많이 사용되고 있는 MISFET(metal-insulator-semiconductor-field-effect-transistor)구조의 절연체를 강유전체박막으로 대체시킨 트랜지스터(MFSFET)는 비휘발성 메모리^[1-3]뿐만 아니라 기능성 뉴런디바이스^[4-6]의 응용에 기대가 되고 있다. 이러한 디바이스에서는 구조적으로는 반도체위에서 직접적으로 강유전성 박막이 실현되어야 하며, 전기적으로는 정상적인 FET의 동작을 위해서는 강유전체/반도체

계면의 계면준위밀도가 적어야만 한다. 현재까지, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaTiO_3 , PbTiO_3 , PZT 등 산화물 강유전체들의 연구가 주로 행하여져 왔으며^[1,7], 이러한 강유전체들은 주로 백금과 같은 금속위예다 형성되어 비교적 양호한 강유전성을 얻고 있다. 그러나, 이들 산화물 강유전체들을 실리콘위예다 직접 형성시킨 상태에서는 강유전성을 얻기는 매우 곤란하기 때문에 구조적, 전기적 특성이 양호한 금속-강유전체-실리콘(MFS) 구조의 보고는 매우 적다. 그 가장 큰 이유중의 하나는 이들 산화물 강유전체들은 실리콘위예에서는 산화물과 반응하여 실리콘산화물을 형성하기 때문에 강유전성을 잃게되며, 따라서 계면에서도 원자적으로 안정되지 않기 때문이다.

최근, 비산화물인 불화물강유전체 BaMgF_4 박막(BMF)을 실리콘위에서 분자선 결정성장법(MBE)을 이용하여 성장시킨 연구^[8-11]가 행하여지고 있다. 이러한 구조에서는 초고진공 상태에서 막을 형성시키기 때문에 전기적으로 양호한 계면특성을 얻을 가능성이 있다. 그러나, 이 불화물 박막은 실리콘위에서 강유전성은 얻어지고 있으나, 저항을 및 전계강도가 낮고 제특성의 시간에 따른 열화등으로 실제로 MFS 디바이스에 응용하기까지는 문제점도 내포하고 있다. 한편, 강유전체는 아니지만 불화물을 반도체위에 형성시켜서 고온 단시간 열처리(RTA)를 행하면 계면준위밀도가 감소하며 전계강도도 증가하여 이를 디바이스에 적용하려는 연구^[12]도 보고되고 있다.

본 논문에서는 강유전성이 유지되면서 계면특성이 좋은 특성을 얻어 MFS 디바이스에 적용시키기 위하여 BaMgF_4 를 저온에서 형성하여 고온 단시간 열처리를 수행한 결과에 대하여 기술한다.

II. 불화물강유전체/Si 구조의 특성

1. 실험 방법

시료준비실이 설치된 초고진공장치(UHV) 시스템에서 BaMgF_4 막을 증착하였다. UHV의 도달진공도는 5×10^{-8} Torr 이하이다. 저항율이 1-10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 붕소로 도핑된 p-Si 기판을 유기 용매 세정 및 표준 RCA법^[13]으로 세정하였다. Si 기판을 진공장치에 넣기 직전에 $\text{ARA}:\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=9:0.5:0.5$ 부피비인 용액^[14]에 5분 정도 dipping 하였다. 여기서, ARA는 90%의 에탄올과 5%의 메탄올 및 5%의 이소프로필알콜의 혼합용액이

며 이 용액에 Si 웨이퍼를 담그는 목적은 기판온도를 높은 온도로 가열시키지 않고도 기판 표면의 오염을 쉽게 제거하기 위한 것이다. BaMgF_4 박막은 BaF_2 (5N)와 MgF_2 (5N)의 덩어리를 같은 조성으로 혼합하여 미리 용융시킨 것을 열적으로 가열하여 증발시켰다. 0.1-0.2 nm/s의 증착속도로 100-160 nm 두께의 BaMgF_4 를 300°C에서 성장시킨 후, 600°C, 0.1 Torr의 진공중에서 10초동안 국내제작한 단시간 고온 열처리(RTA) 장치를 이용하여 열처리를 행하였다. BaMgF_4 박막의 강유전성 특성의 기판 방향 의존성을 평가하기 위해 방향이 각각 (100), (110), (111)인 기판을 써서 실험을 수행하였다. 형성시킨 막의 구조적 평가는 X선 회절장치(XRD) 및 러더포드 후방산란장치(RBS)를 이용하였으며, 전기적 특성의 평가는 AI 전극을 증착시킨 MFS 커패시터를 제작하여 전류-전압(I-V) 및 1 MHz의 용량-전압(C-V) 측정으로, 강유전성은 Sawyer-Tower 회로가 내장된 RT-66A(Radiant Technologies) 측정 시스템을 이용하여 평가하였다.

2. 구조적 특성

그림 1은 $\text{BaMgF}_4/\text{Si}(100)$ 구조에 2 MeV의 He ion을 random 방향으로 입사시켰을 때의 산란 스펙트럼 수율을 보인 것이다. 이 스펙트럼은 열처리 후의 시료에 대한 결과로서, Ba, Mg, 및 F의 수율, 산란단면적 등을 고려하여 산출한 각 원소의 비는 Ba:Mg:F=1:1:4이며, 출발 재료의 조성비대로 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

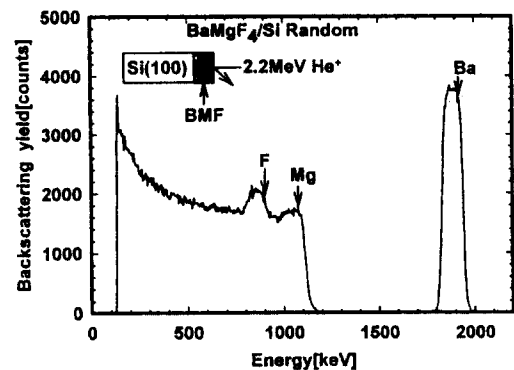


그림 1. $\text{BaMgF}_4/\text{Si}(100)$ 구조의 RBS random 스펙트럼

Fig. 1. RBS random spectra of $\text{BaMgF}_4/\text{Si}(100)$ structure.

그림 2에 $\text{BaMgF}_4/\text{Si}(100)$ 구조의 열처리 전후의

XRD 결과를 보인다. 열처리전에는 막으로부터의 아무런 peak도 나타나지 않는 점으로 보아 amorphous 막인 것으로 볼 수 있으며, 열처리후에는 그림에서 보는 바와 같이 여러 방향의 peak 들이 나타나고 있는 다결정인 막임을 알 수 있다. 특히, 이 그림에서 보는 것처럼 Si위에 형성된 BMF막은 주로 b축으로 강하게 배향된 막임을 알 수 있다.

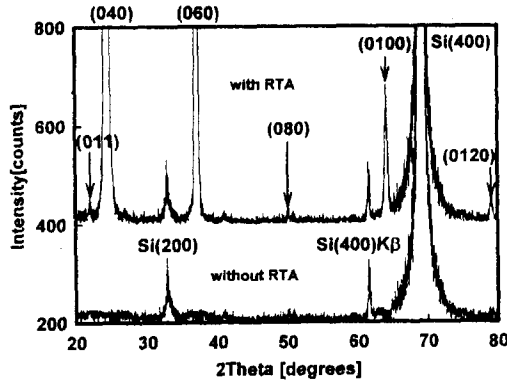


그림 2. BaMgF₄/Si(100) 구조의 열처리 전후의 XRD 패턴

Fig. 2. XRD pattern of BaMgF₄/Si(100) structure before and after annealing.

3. 전기적 특성

그림 3에 축적상태로 바이어스 된(즉, 마이너스 전압인가) MFS 커패시터의 전류밀도와 전계로 표현한 I-V특성을 보인다.

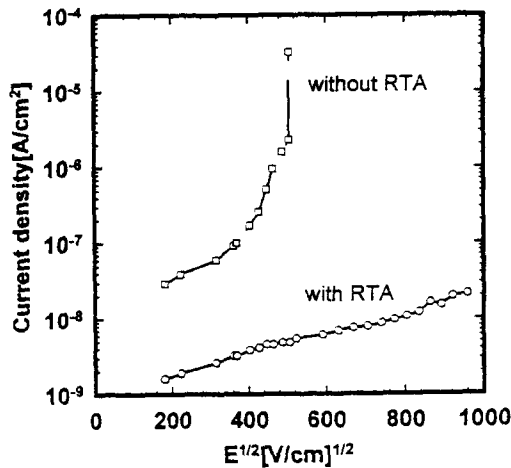


그림 3. 축적상태로 바이어스 된 MFS 커패시터의 전류밀도와 전계로 표현한 I-V특성

Fig. 3. Current-Voltage characteristics denoted by current density and electric field of a MFS capacitor biased at accumulation state.

여기서 점선은 열처리전 시료의 특성이고 실선은 열처리후 시료의 특성이다. BaMgF₄막의 전계강도는 열처리함으로써 1 MV/cm 이상까지 증가하며, 이 때의 막의 저항율은 5×10¹³ Ω·cm이상이었다. 전계강도 및 저항율의 증가는 열처리로 인한 박막의 결정성의 개선 및 밀도의 증가 등과 관련이 있다고 추측된다. 실제로, BMF막은 열처리전에는 비정질인 상태에서 열처리후에는 다결정화되는 사실이 XRD 측정으로써 확인(그림 2)되었으며, 632.8 nm의 파장에서 측정된 막의 굴절율은 열처리전의 1.45에서 1.49로 증가되며 막의 두께도 약 4% 수축되는 현상을 보이고 있다.

그림 4에 열처리한 MFS 커패시터의 1 MHz C-V 특성을 보인다. 용량값은 축적에서 반전상태까지 변하며, 히스테리시스의 방향은 전하 주입에 의한 현상이라기보다는 강유전성의 분극 반전에 의한 현상과 일치한다. 축적 상태의 용량값으로부터 산출한 비유전율은 약 13이며, 이 값은 BaMgF₄의 b축방향의 보고된 bulk값^[8](10MHz에서 14.75)에 근접하는 값이다. 비유전율 값이 b축방향의 bulk값에 근접하는 값을 갖는 것은 앞서의 XRD 결과(그림 2)에서 (010) 방향(즉, b축 방향)으로 강하게 배향된 사실과 일치하는 것이다. 또한 이 그림에 보인 곡선처럼 대부분의 시료는 음의 방향으로 shift됨을 관측할 수 있는 바, 이는 박막내 및 계면에 존재하는 전하들에 기인하는 것으로 판단하고 있다.

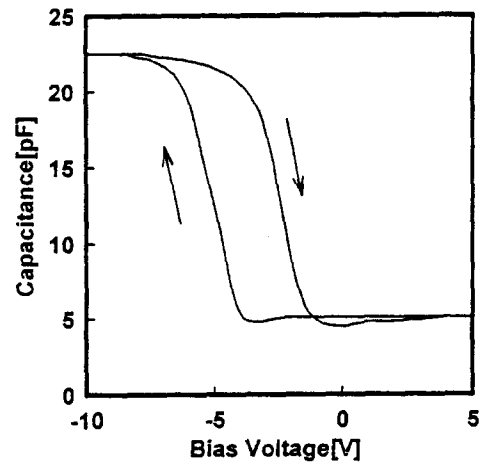


그림 4. RTA 열처리시킨 MFS 커패시터의 1 MHz C-V 특성

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

그림 4의 C-V곡선으로부터 Terman법^[15]을 써서 산출한 에너지 갭내의 계면준위밀도를 그림 5에 보인다. midgap 부근에서 약 $8 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 로 이 정도의 낮은 FET를 제작하여도 양호한 동작이 기대되는 값이다.

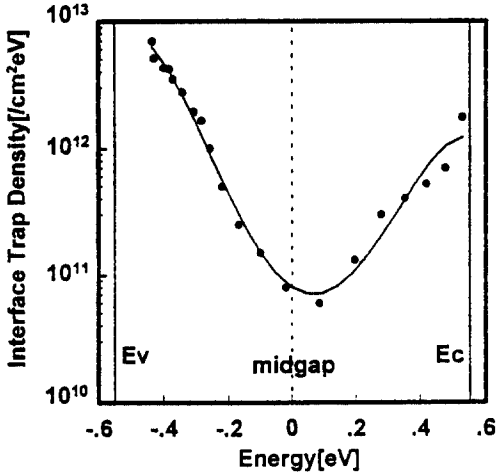


그림 5. 그림 4의 C-V곡선으로부터 산출한 에너지 갭 내의 계면준위밀도 분포

Fig. 5. Interface state density distribution within the Si bandgap obtained by from the curve of Fig. 4.

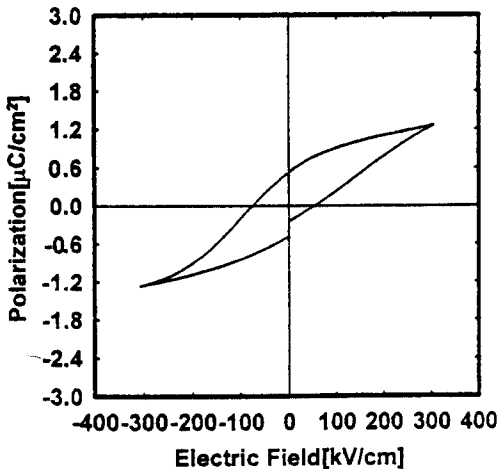


그림 6. RT-66A 강유전체 측정 시스템을 이용하여 측정된 Si(100)위에 형성시킨 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선

Fig. 6. P-E hysteresis loop of a MFS capacitor fabricated on Si(100) substrate using a RT-66A ferroelectric measurement system.

그림 6에 RT-66A 강유전체 측정 시스템을 이용하

여 측정된 BaMgF₄/Si(100) 구조 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선을 보인다. 측정된 막의 잔류분극 및 항전계는 각각, 약 $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 약 $80 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었다. 이 측정값은 보고^[81]된 bulk의 잔류분극값(BMF는 a축이 분극 방향이며 그 값은 $7\text{--}9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도임)보다는 더 작고, 항전계는 보고^[81]된 값($50 \text{ kV}/\text{cm}$)보다는 약간 크다. 이러한 차이는 현재로서는 확실하게 알 수는 없으나 아마도 결정구조나 결정립의 크기와 같은 결정성^[8,9]에 원인이 있다고 판단하고 계속 연구중이다.

또한, 열처리를 행한 MFS 커패시터의 계면준위밀도 및 전계강도 등과 같은 전기적인 특성들은 50일 이상 유산지에 싸서 상온의 방에 보관한 후에 꺼내어 측정하여도 거의 동일한 특성을 보이고 있다.

4. BaMgF₄/Si 구조의 강유전성 특성에 대한 기판 방향 의존성

그림 7에 기판 방향이 각각 (100), (110), (111)인 Si 웨이퍼위에 형성시킨 BaMgF₄/Si 구조 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선을 보인다. (100) 및 (111) 기판위에서는 잔류 분극값이 $0.5\text{--}0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도이었으나, (110) 기판위에서는 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 증가됨을 알 수 있다. 이 현상은 기판 방향이 다른 Si위에 형성된 다결정 BaMgF₄ 막의 배향 상태의 다름에 기인한다고 판단된다.

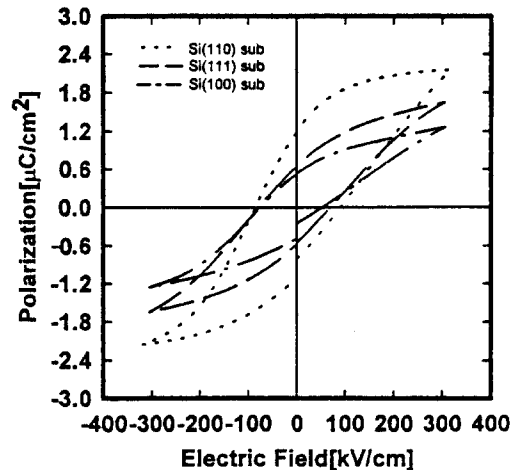


그림 7. 기판 방향이 각각 (100), (110), (111)인 Si 웨이퍼위에 형성시킨 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선

Fig. 7. P-E hysteresis loops of MFS capacitors fabricated on substrates orientation of (100), (110), and (111), respectively.

그림 8은 기판 방향이 각각 (100), (110), (111)인 Si 웨이퍼위에 형성시킨 BaMgF₄/Si 구조의 XRD 패턴이다. 세 경우 모두 b축 방향의 강한 배향성을 보이지만, 특히 (110)위에서의 BMF막은 (130) 및 (231) 방향의 peak들이 나타나고 있는 바, 이러한 결과는 (110)위에서의 BMF막의 a축에로의 배향이 (100) 및 (111)위에서보다 더 많은 것이며, 결과적으로 이 현상은 그림 7에서와 같은 잔류분극의 증가와 관련되어지는 것으로 판단된다. 한편, (110) 및 (111) 방향의 Si 기판위에 형성된 BMF의 MFS 커패시터의 C-V특성으로 얻은 계면준위밀도는 midgap부근에서 (100)기판위에서와 같은 크기의 밀도를 얻고 있다.

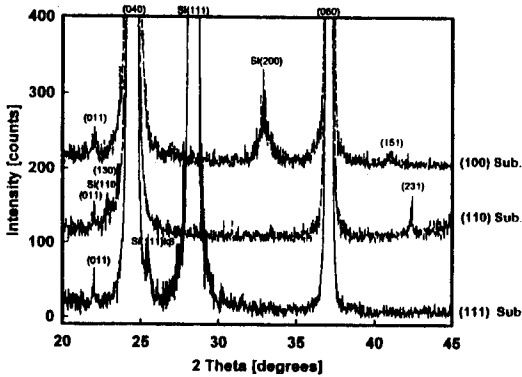


그림 8. 기판 방향이 각각 (100), (110), (111)인 Si 웨이퍼위에 형성시킨 BaMgF₄/Si 구조의 XRD 패턴

Fig. 8. XRD pattern of BaMgF₄/Si structure with substrates orientation of (100), (110), and (111), respectively.

III. 결 론

MFS 디바이스에 적용시키기 위하여 강유전체박막인 BaMgF₄를 Si위에 형성시켜서 단시간 고온 열처리 방법을 이용하여 개선된 특성을 얻었다. 전형적인 BaMgF₄막의 저항율은 열처리전의 $1-2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 열처리후의 약 $5 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 증가하였으며, 1 MHz의 C-V곡선으로부터 산출한 BaMgF₄/Si(100) 계면의 계면준위밀도는 midgap부근에서 약 $8 \times 10^{10} / \text{cm}^2 \cdot \text{eV}$ 까지 감소하였다. Sawyer-Tower 회로로 측정된 Si(100)위의 강유전체 BaMgF₄막의 잔류분극 및 항전계는 각각, 약 $0.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 약 $80 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었다. BaMgF₄ 강유전성 특성의 기판방향의

존성을 검토한 결과, (100) 및 (111) 기판위에서는 잔류분극이 $0.5-0.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도이었으나, (110) 기판위에서는 $1.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 증가됨이 확인되었고, 이것은 Si위에 형성된 다결정 BaMgF₄ 막이 기판의 배향 상태의 다름에 기인한다고 판단된다. 본 실험에서 얻은 제특성값들은 FET를 제작하여도 동작이 기대되는 값들이다.

※ 강유전성 측정에 많은 도움을 주신 한국과학기술원 재료공학과 노광수 교수님을 비롯한 전자 및 광학 재료 연구실 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [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] H. Buhay, S. Sinharoy, W. H. Kasner, M. H. Francombe, D. R. Lampe, and E. Stepke, "Pulsed Laser Deposition and Ferroelectric Characterization of Bismuth Titanate Films", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, pp. 1470-1472, 1991.
- [3] T. A. Rost, H. Lin, and T. A. Rabson, "Ferroelectric switching of a field-effect transistor with a lithium niobate gate insulator" *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, no. 27, pp. 3654-3656, Dec. 1991.
- [4] J. L. Moll and Y. Tarui, "A new solid state memory resistor", *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-10, pp. 333-339, Sept. 1963.
- [5] H. Ishiwara, "Proposal of Adaptive-Learning Neuron Circuits with Ferroelectric Analog-Memory Weights", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 1B, pp. 442-446, Jan. 1993.
- [6] K.-H. Kim and H. Ishiwara, "Adaptive-Learning Neuron Circuits using Ferroelectric Thin Films", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 5, no. 2, pp.89-95, 1994.
- [7] K.-H. Kim, "졸-겔법으로 형성한 강유전체 PZT박막의 고온 단시간 열처리 효과 및 전자 디

- 바이스에의 응용", *전기전자재료학회*, Vol.7, no. 2, pp152-156, Mar, 1994
- [8] S. Sinharoy, H. Buhay, M. G. Burke, D. R. Lampe, and T. M. Pollak, "Growth and the Microstructural and Ferroelectric Characterization of Oriented BaMgF₄ Thin Films", *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr.*, vol. 38, no. 6, pp. 663-671, Nov. 1991.
- [9] S. Sinharoy, H. Buhay, M. H. Francombe, W. J. Takei, N. J. Doyle, J. H. Reiger, D. R. Lampe, and E. Stepke, "Growth and characterization of ferroelectric BaMgF₄ films", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A9, no. 3, pp. 409-413, May/June. 1991.
- [10] S. Sinharoy, D. R. Lampe, H. Buhay, and M. H. Francombe, "UHV processing of ferroelectric barium magnesium fluoride films and devices", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 2, pp. 377-386, 1992.
- [11] K. Aizawa, H. Ishiwara, and M. Kumagai, "Epitaxial growth of BaMgF₄ films on Si(100) and (111) substrates: An approach to ferroelectric/semiconductor hetero structures", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, no. 13, pp. 1765-1767, Sep. 1993.
- [12] K.-H. Kim, H. Ishiwara, T. Asano, and S. Furukawa, "Improvement of the Interface Properties of Fluoride/GaAs(100) Structures by Postgrowth Annealing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 11, pp. L2180-2182, Nov. 1988.
- [13] K. Werner, and D. A. Puotinen, "Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology", *RCA Review*, pp. 187-206, June. 1970.
- [14] L. S. Hung, G. H. Braunstein, and L. A. Bosworth, "Epitaxial growth of alkaline earth fluoride films on HF-treated Si and (NH₄)₂S_x-treated GaAs without in situ cleaning", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 2, pp. 201-203, Jan. 1992.
- [15] L. M. Terman, "An Investigation of Surface States at a Silicon/Silicon Dioxide Interface Employing Metal-Oxide-Silicon Diodes", *Solid-State Electron.*, vol. 5, pp. 285-299, 1962.

저 자 소 개

金光浩(正會員) 第30卷 A編 3號 參照
 현재 청주대학교 전자·정보통신·반도체 공학부 조교수



金濟德(正會員)
 1969년 2월 16일생. 1994년 2월 청주대학교 반도체공학과(공학사). 1996년 2월 청주대학교 대학원 전자공학과(공학석사). 주관심분야는 강유전체 박막/반도체 구조의 연구 및 전자디바이스에의 응용 등임

俞炳坤(正會員) 第30卷 A編 11號 參照
 주관심 분야는 MOS 소자의 신뢰성 연구 및 Deep submicron 소자, TFT 소자, FeRAM, FED 등임.
 현재 한국전자통신연구소 선임 연구원