Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol.11, No.2, pp.106-110,1998

RF 스퍼터링법을 이용한 $LiNbO_3$/Si구조의 전기적 및 구조적 특성

논문 11-2-5

Electrical and Structural Properties of $LiNbO_3$/Si Structure by RF Sputtering Method

이상우*, 김광호*, 이원종**
(Sang-Woo Lee, Kwang-Ho Kim, Won-Jong Lee)

Abstract

The $LiNbO_3$ thin films were prepared directly on Si(100) substrates by conventional RF magnetron spurttering system for nonvolatile memory applications. RTA(Rapid Thermal Annealing) treatment was performed for as-deposited films in an oxygen atmosphere at 600 ℃ 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 $LiNbO_3$ film was increased from a typical value of $1\sim2\times10^8$ Ω·cm before the annealing to about 1×10^{13} Ω·cm at 500 kV/cm and reduced the interface state density of the $LiNbO_3$/Si(100) interface to about 1×10^{11} /cm^2·eV. Ferroelectric hysteresis measurements using a Sawyer-Tower circuit yielded remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) values of about 1.2 μC/cm^2 and 120 kV/cm, respectively.

Key Words(중요용어): $LiNbO_3$($LiNbO_3$), RTA(고온 순간 열처리), Ferroelectric thin film (강유전체 박막), Nonvolatile memory(비휘발성 메모리), $LiNbO_3$/Si structure($LiNbO_3$/Si 구조)

1. 서 론

최근 Metal-Ferroelectric-Semiconductor(MFS)소자는 비휘발성 고밀도 집적회로 메모리의 Data Storage 소자[1,2] 또는 기능성 뉴런 디바이스 소자[3,4]로서 많은 기대를 받고 있다. 또 강유전체 박막은 강유전성, 초전도성, 전기 광학특성, 비선형 광학효과 등을 겸비한 흥미있는 기능성 재료이므로 수동부품에서부터 시작하여 기능 부품에의 응용이 기대된다. 예를 들면 현재 주목되고 있는 분극 히스테리시스를 이용한 비휘발성 메모리 이외에 초전성을 이용한 적외선 센서, 전기광학특성을 이용한 광도파형 편향기 및 스위치등의 광기능 디바이스로서 유망하다. 현재까지는 $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, PZT 등 산화물 강유전체들의 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이러한 강유전체들은 주로 백금과 같은 금속위에다 형성되어 비교적 양호한 강유전성을 얻고 있다. 그러나 이들 산화물계 강유전체들을 실리콘 위에다 직접 형성시킨 상태에서는 강유전성을 얻기는 곤란하기 때문에 구조적, 전기적 특성이 양호한 MFS구조의 보고는 매우 적다. 이러한 구조에서 양호한 특성을 얻기위해서는 반도체위에 직접 강유전체 박막을 증착시킴과 동시에 박막의 강유전 성질 유지와 정상적인 FET 동작을 위한 강유전체 박막과 반도체 interface 사이의 Dit (interface trap density)가 적어야만 한다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가 최근 활발히 진행되어 최근 Si구조위에 초고진공장치(UHV) 시스템에 의해 성장시킨 비산화물 강유전체 불화물 박막에 대한 논문[5-7]이 보고되어 오고 있다. UHV시스템 내에서 불화물 박

* : 청주대학교 반도체 공학과
(충북 청주시 내덕동 36, Fax:0431-229-8432
E-mail: khkim@alpha94.chongju.ac.kr)
** : 한국과학기술원 재료공학과
1997년 9월 26일 접수, 1997년 12월 10일 심사완료

막은 증착시 좋은 interface 성질을 가지지만 불화물 박막은 낮은 저항율, dielectric field와 시간에 따른 변질[7] 등 전기적인 성질은 그리 양호하지는 못하다. 이러한 문제점들 또한 MFSFET소자를 실현하는데 어려움이 되고 있다. 한편 RTA(Rapid Thermal Annealing)기법[8,9]을 이용해, 강유전체 불화물박막/Si interface에서 낮은 Dit와 높은 dielectric breakdown field를 실현한 논문들이 보고되어지고 있다.

본 논문에서는 $LiNbO_3$박막을 Si위에다 직접적으로 RF sputter를 이용해 증착후 RTA처리한 금속-강유전체 박막($LiNbO_3$)-Si의 (MFS)구조에 대하여 전기적 및 구조적 특성을 논의한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 장치는 RF magnetron sputtering시스템의 개략도를 그림 1에 나타내었고, $LiNbO_3$ 박막 제조를 위한 실험 순서도를 그림 2에 나타내었다. 반응 챔버의 진공도는 1×10^{-6} Torr이하이고 반응챔버 안은 기판 가열 기구로서 할로겐 램프가 설치되어 있고, target은 구리판위에 indium으로 고정시킨 3인치, 0.5 mm 두께의 웨이퍼 형태의 $LiNbO_3$을 사용하였고, 박막에 Li원소를 보충하기 위해 Li_2O 시편 4조각을 target위에 올려놓고 실험을 하였다. 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

표 1. 실험 조건

Table 1. Sputtering condition

Parameter	Value
Target	Wafer-type $LiNbO_3$(3 inch and 0.5 mm thickness)
RF input power	50 W
Gas pressures	10 m Torr.
Sputtering gas	Ar : O_2 = 80 : 20
Substrate temperature	below 300 ℃
Target to substrate distance	55 mm

Si웨이퍼는 비저항이 4~6 Ω·cm인 Boron이 도핑된 p-type Si(100)를 사용하였고, 이 웨이퍼는 유기 세척과 일반적인 RCA세척법[10]을 사용하였고, Si기판을 챔버에 넣기전에 Si표면의 오염을 감소시키고, 미세한 표면손상을 줄이기 위해 HF : Etanol =1:10[11]인 용액에 5분정도 dip하였다. 기판을 sputter

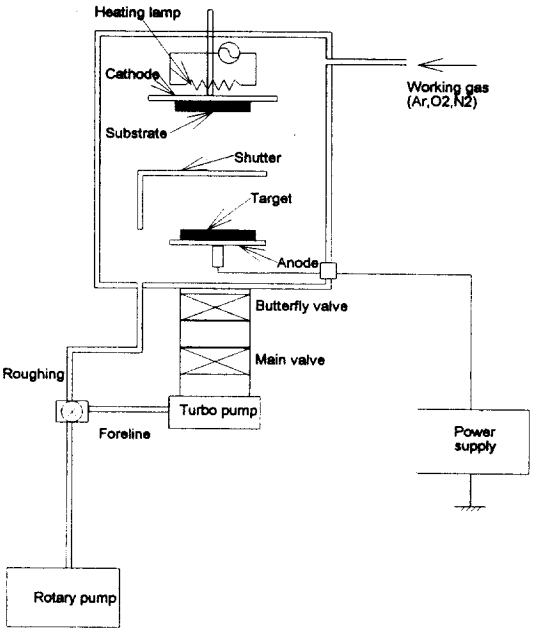

그림 1. RF 마그네트론 스퍼터 시스템 개략도

Fig. 1. The RF magnetron sputtering system

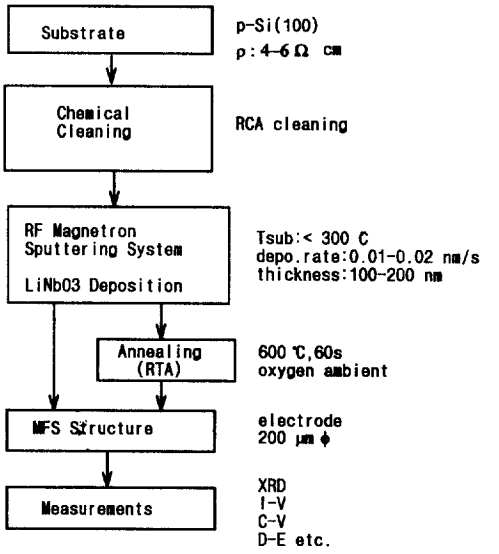

그림 2. 실험 순서도

Fig. 2. The Experimental process for fabrication of lithum niobate films by sputtering.

챔버시스템에 도입후, 기판을 가열하기 전에 기판 표면의 오염물질을 최소화하기 위해 높은 온도의 열처리나 다른 표면세척은 하지 않았고, target을 박막 증착전 20분 동안 shutter를 닫은 채로 pre sputter 하였다. $LiNbO_3$박막의 두께는 100~200 nm범위로 설정하여 증착율은 0.01~0.02 nm/s로 기판온도 300 ℃이하에서 증착하였다. RTA장치를 이용하여 O_2분위기에서 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 $LiNbO_3$박막위에 직경이 200μm인 Al 증착하여 MFS구조를 제작하여 평가하였다. Current-Voltage (I-V) 측정은 Precision Semiconductor Parameter Analyzer (HP4156A)를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과

그림 3은 $LiNbO_3$/Si(100)구조의 RTA (600℃, 60s, O_2)전후의 XRD패턴 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 as-depo.박막은 amorphous의 상태임을 알 수 있고 RTA처리후 $LiNbO_3$박막은 poly로 결정 구조가 변했음을 알 수 있다. XRD패턴 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 없기[12] 때문에, 이 peak들은 $LiNbO_3$ 박막의 잔류분극 및 hysteresis memory window 감소에 영향을 줄 것으로 생각된다.

그림 4는 $LiNbO_3$ 증착시 웨이퍼 형태의 Target위에 Li_2O의 유무에 따른 XRD패턴 결과이다. 결과에서 보듯이 Li_2O를 시편에 첨가한 경우 $LiNbO_3$ peak의 intesity가 증가되었음을 알수 있는데, Li_2O 시편을 첨가함으로서 화학적으로 활성이 강한 Li원소의 부족분이 어느 정도 보상되었다고 판단된다.

그림 5는 Si기판에 $LiNbO_3$박막을 증착시킨 MFS 커패시터의 RTA처리후의 1MHz C-V특성이다. C-V곡선은 축적상태부터 반전상태까지 변하고 있으며 히스테리시스 방향은 전하주입에 의한 방향이라기 보다는 강유전성의 분극 반전에 의한 방향과 일치한다. C-V곡선이 negative 방향으로 shift 되었음을 알 수 있는데 $LiNbO_3$박막과 Si(100)의 interface부근에 존재하는 전하 때문이라고 생각된다. 유전상수는 1MHz C-V곡선의 accumulation영역

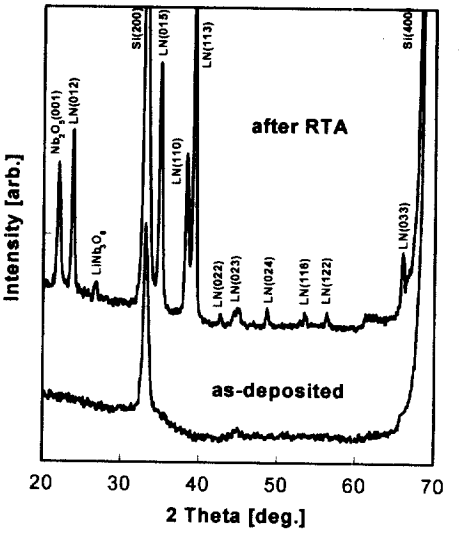

그림 3. $LiNbO_3$/Si(100) 구조의 열처리 전후의 XRD 패턴

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

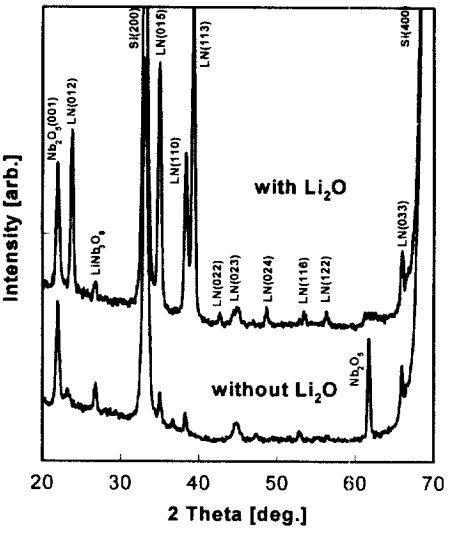

그림 4. $LiNbO_3$/Si(100) 구조의 LiO_2 유무에 따른 XRD 패턴

Fig. 4. A typical XRD pattern of with and without using a lithium oxide.

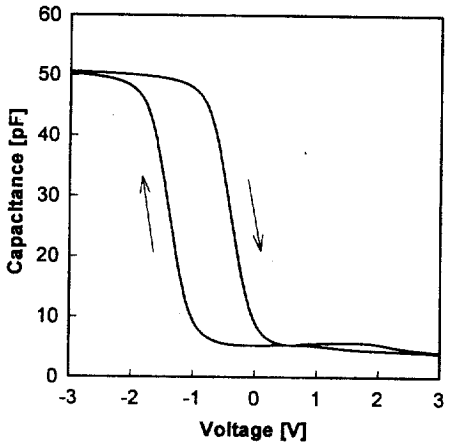

그림 5. RTA 열처리 시킨 MFS 커패시터의 1 MHz C-V 특성.

Fig. 5. 1MHz C-V characteristics of RTA annealed MFS capacitor.

으로부터 추출하여 계산된 값은 28이었고, 이 값은 $LiNbO_3$벌크의 유전상수 값(29~30)과 거의 비슷했다. 위 결과로 보아 RTA처리된 $LiNbO_3$박막의 결정이 poly화 되었음을 더욱 더 뒷받침해 주었고 , 또 C-V특성곡선에서 추출한 midgap부근의 Dit는 약 1×10^{11} /cm^2 · eV로 이 정도의 값은 FET를 제작하여도 양호한 동작이 기대되는 값이다.

그림 6은 축적 상태로 negative로 바이어스 되었을 때 MFS Capacitor의 전류밀도-전계로 표시된 I-V특성곡선이다. 특성곡선에서 파선은 as-depo.된 시료를 나타내고, 실선은 RTA처리후 시료를 나타내고 있다. $LiNbO_3$박막의 비저항은 전계 500 kV/cm에서 $1\sim2\times10^8$ Ω · cm로부터 1×10^{13} Ω · cm이상으로 증가했다. 이 전계의 범위에서 누설전류는 10^{-7} A/cm^2이하의 양호한 특성이 얻어짐을 알 수 있다. 632.8 nm의 파장에서 측정한 박막의 굴절율은 열처리전 2.1에서 2.2로 증가하였으며, 또 박막의 두께는 5 %증가를 보였는데 그 원인은 annealing하는 동안 O_2 원자가 박막에 침투하면서 반응한 것으로 판단된다.

그림 7에 RT-66A 강유전체 측정 시스템을 이용하여 측정한 $LiNbO_3$/Si(100)구조 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선을 보인다. 측정된 막의 잔류 분극 및 항전계값은 각각 1.2 μC/cm^2과 120 kV/cm이었다. 이 측정값은 보고된 $LiNbO_3$ bulk의 잔류분극값 70 μC/cm^2보다는 작다.

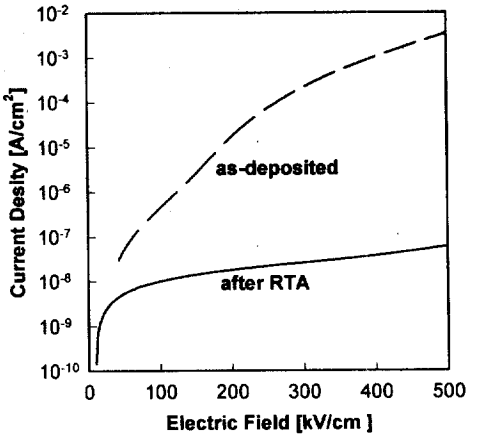

그림 6. 축적상태로 바이어스 된 MFS 커패시터 전류밀도와 전계로 표현한 I-V특성

Fig. 6. Current-Voltage characteristics denoted by current field of an MFS capacitor biased at accumulation state.

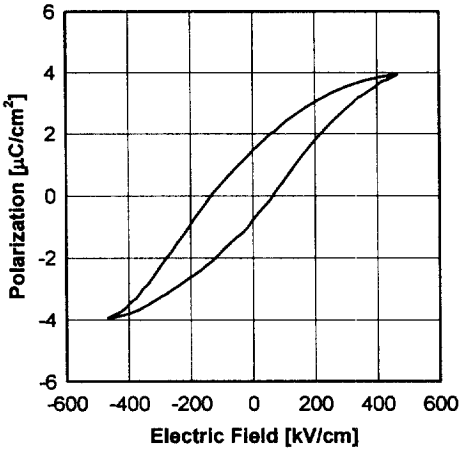

그림 7 Si(100)위에 형성 시킨 MFS 커패시터의 분극-전계에 대한 히스테리시스 곡선

Fig. 7. A hysteresis loop of a MFS capacitor fabricated on Si(100) substrate

이 이유로는 Nb_2O_5와 $LiNb_3O_8$과 같은 비강유전성을 나타내는 화합물이 박막에 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

RF 스퍼터링법을 이용한 $LiNbO_3$/Si구조에 있어서 Rapid Thermal Annealing(RTA)기법을 이용해 Metal-ferroelectric($LiNbO_3$)-Silicon Capacitor의 전기적, 구조적 성질을 개선시켰다. XRD패턴을 통해 $LiNbO_3$박막은 RTA처리후 amorphous에서 poly로 결정구조가 변했음을 알 수 있었다. 강유전체 $LiNbO_3$박막의 저항율은 500 kV/cm 부근에서 약 1×10^{13} $\Omega\cdot$cm 까지 증가되었고, interface state density 는 약 1×10^{11} /$cm^2\cdot$eV까지 감소되었다. 강유천제 $LiNbO_3$박막의 잔류분극과 항전계값은 각각 1.2 $\mu C/cm^2$와 120 kV/cm이었다.

감사의 글

본 연구는 서울대 반도체공동연구소 교육부 반도체분야 학술 연구조성비(ISRC 96-E- 1051)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. S.-Y. Wu, IEEE Trans. Electron Devices, ED-21, pp. 499, 1974.
2. T. A. Rost, H. Lin, and T. A. Rabson, Appl. Phys. Lett., 59, pp. 3654, 1991.
3. J. L. Moll and Y. Tarui, IEEE Trans. Electron Devices, ED-10, pp. 333, 1963.
4. H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys., 32, pp. 442, 1993.
5. S. Sinharoy, H. Buhay, M. G. Burke, D. R. Lampe, and T. M. Pollak, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr., 38, pp. 663, 1991.
6. K. Aizawa, H. Ishiwara, and M. Kumagai, Appl. Phys. Lett., 63, pp. 1765, 1993.
7. D. R. Lampe, D. A. Adams, M. Austin, M. Polinsky, J. Dzimianski, S. Sinharoy, H. Buhay, P. Brabant and Y. M. Liu, Ferroelectricies, 133, pp. 61, 1992.
8. K.-H. Kim, J.-D. Kim, and H. Ishiwara, Appl. Phys. Lett., 66, pp. 3143, 1995.
9. K. -H. Kim, J. -D. Kim, and H. Ishiwara, Jpn. J. Appl. Phys., 35, pp. 1557, 1996.
10. K. Werner, and D. A. Puotinen, RCA Review, 31, pp. 187, 1970.
11. B. Garrido, J. Montserrat, and J. R. Morante, J. Electrochem. Soc., 143, pp. 4059, 1996.
12. T. A. Rost, H. Lin, T. A. Rabson, R. C. Baumann, and D. L. Callahan, J. Appl. Phys., 72, pp. 4336, 1992.