

## 고상 결정법으로 형성시킨 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 우선방위에 관한 연구

논문  
12-11-1

### A Study on the Preferred Orientation of BaMgF<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Solid Phase Crystallization

김용일\*, 김광호\*\*, 이원종\*

(Yong-Il Kim\*, Kwang-Ho Kim\*\*, Won-Jong Lee\*)

#### Abstract

The BaMgF<sub>4</sub> thin films of which the polarization axis is a-axis show the (010) preferred orientation when the films are fabricated by solid phase crystallization on Si(100) substrates, which leads to a degradation of the remanent polarization and the retention properties. Thus, in order to modify the preferred orientation and thus to improve the polarization properties of the BaMgF<sub>4</sub> films, the effect of the film thickness and the heating rate of post-annealing were investigated. As the film thickness or the heating rate increases, the preferred orientation of the films shows stronger (111) and (120) orientations which attributes to the strain energy dominance, while lowering of film thickness or the heating rate leads to a (010) orientation due to the surface energy dominance.

**Key Words(중요용어)** : Ferroelectrics(강유전체), BaMgF<sub>4</sub> thin film(박막), Solid phase crystallization(고상 결정), Preferred orientation(우선방위)

#### 1. 서 론

강유전체 박막을 이용한 비휘발성 메모리 중에서 비파괴적 읽어내기 (Non Destructive Read Out : NDRO)형식의 금속/강유전체/반도체 (Metal/Ferroelectric/Semiconductor : MFS) 트랜지스터의 강유전체 박막 재료로서 90년대 이후에 BaMF<sub>4</sub> (M=Mg, Co, Ni, Zn) 형태의 불화물 강유전체가 주목받고 있다. 이와 같은 비산화물 강유전체는 항전계와 유전율이 작기 때문에 MFS 트랜지스터에 적용시키기에 적합한 물질이며, 산화물이 아니므로 고진공에서 제작하면 강유전체/반도체 계면에는 원하지 않는 자연산화막이 형성되지 않으면서도

강유전체/반도체의 계면 특성이 우수하기 때문에 MFS 트랜지스터로의 응용에 대한 연구가 많이 진행되었다<sup>1-4)</sup>.

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>나 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 등과 같은 산화물계 강유전체를 실리콘 기판 위에 직접 증착하는 경우에는 계면에 형성되는 자연산화막이나 Pb 원소 등이 실리콘으로 확산하는 문제점이 발생하여 트랜지스터의 성능을 저하시킬 수 있다. 이를 방지하기 위하여 산화물계 강유전체의 경우 상유전체(paraelectric)인 MgO, CeO<sub>2</sub> 등을 강유전체 박막과 실리콘 사이에 삽입하는데, 이러한 상유전체는 강유전체에 인가되는 전압을 크게 강하시키거나, 실리콘 계면에서의 전하 주입(charge injection)을 일으키거나 또는 강유전체 박막의 제작에 어려움을 유발하는 원인이 되기도 한다<sup>5,6)</sup>. 따라서 계면특성이 우수하고 MFS 소자에서 요구되는 분극보다 충분히 큰 잔류분극을 가지는 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 실리콘 기판 위에 직접 증착하는 공정은 여러 가지 장점을 지닌다고 할 수 있다.

이러한 BaMgF<sub>4</sub> 박막은 흔히 저온에서 비정질 상태로 증착한 후 후열처리(post-annealing)에 의해 결정화시키는 고상 결정 (Solid Phase Crystallization : SPC)법으로 실리콘 기판 위에

\* : 한국과학기술원 재료공학과  
(대전광역시 유성구 구성동 373-1, Fax : 042-869-3310 E-mail : lwj@sorak.kaist.ac.kr)

\*\* : 청주대학교 전자 정보통신 반도체공학부  
(충북 청주시 상당구 내덕동 36, Fax : 0431-229-8432 E-mail : khkim@chongju.ac.kr)

1999년 5월 21일 접수, 1999년 10월 25일 심사완료

증착시키는데, BaMgF<sub>4</sub> 박막은 실리콘 기판과의 계면 특성이 우수하며 Si(100) 기판 위에 증착시킬 경우 b축 우선 방위를 갖는다고 보고되고 있다<sup>1-4)</sup>. 그러나, BaMgF<sub>4</sub>는 a=0.581 nm, b=1.451 nm 그리고 c=0.413 nm의 격자상수를 갖는 사방정(orthorhombic)의 결정으로서 자발분극은 a축 방향으로 발생한다<sup>7)</sup>. 따라서 위와 같이 b축 우선방위를 갖는 박막은 분극축(polarization axis)인 a축이 실리콘 기판과 평행하기 때문에, 기판에 수직으로 인가되는 전기장에 의해서는 BaMgF<sub>4</sub> 고유의 잔류분극(약 8 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>)보다 매우 작은 1.0  $\mu$ C/cm<sup>2</sup> 정도의 작은 잔류분극 값밖에 나타내지 못하고 유지특성(retention)도 좋지 못하다. 따라서 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 MFS 소자에 응용하기 위해서는 Si(100) 기판 위에서 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 우선방위의 조절은 매우 중요하다.

본 연구에서는 Si(100) 위에서 열증착으로 증착 후 고상결정화시킨 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 두께 및 후열처리 시의 승온속도에 따른 박막의 우선방위의 변화와 그 원인에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

초고진공(ultra high vacuum : UHV) 시스템으로 제작된 열적 증발기(thermal evaporator)에서 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 증착하였다. 초고진공 챔버(chamber)의 도달진공도는  $5 \times 10^{-8}$  Torr 이하였다. 기판 저항률이 16~24  $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 보론(boron) 도핑된 p-Si(100) 기판을 사용하였다. BaMgF<sub>4</sub> 박막은 탄소 도가니(carbon crucible)에 BaF<sub>2</sub>(99.999%)와 MgF<sub>2</sub>(99.999%)의 고체 가루를 같은 조성으로 혼합하여 미리 용융시킨 것을 열적으로 증발시켰다. 0.1~0.2 nm/sec의 증착속도로 175~250 nm 두께의 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 300 $^{\circ}$ C에서 증착시킨 후 급속 고온 열처리(rapid thermal annealing : RTA) 장치를 이용하여 진공에서 열처리를 행하여 결정화하였다. BaMgF<sub>4</sub> 박막의 조성은 RBS 분석을 통하여 화학양론비를 만족함을 확인하였다. BaMgF<sub>4</sub> 박막 제조의 자세한 공정은 다른 논문<sup>8)</sup>에 언급되어 있다<sup>2)</sup>.

실리콘 기판 위에 형성시킨 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 구조적 평가는 X선 회절기(X-ray diffractometer : XRD)를 이용하였고 표면 및 단면의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscopy : SEM)을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Si(100) 기판 위에 300 $^{\circ}$ C에서 증착된 BaMgF<sub>4</sub> 박막은 비정질 상을 가짐을 XRD 분석으로 확인하였다. 그림 1(a)에 175 nm의 두께를 갖는 비정질 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 600 $^{\circ}$ C에서 60 초간 RTA한 박막의 XRD 결과를 나타내었다. 승온속도가 10 $^{\circ}$ C/sec인 경우 BaMgF<sub>4</sub> 박막은 b축 우선방위로 결정화되었음을 알 수 있다. 이는 다른 연구자들<sup>1, 3, 4)</sup>에 의해 보고된 SPC법으로 제조된 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 우선 방위와 일치하는 결과이다. 이러한 (010) 우선방위는 (010)면이 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 크립(creep)면으로서 표면에너지(surface energy)가 가장 작은 면이기 때문에 박막의 결정화 시 표면에너지가 최소화되는 면으로 박막이 성장하려는 경향이 있기 때문으로 생각된다.

그러나, 그림 1(a)에서 승온속도가 100 $^{\circ}$ C/sec로 큰 경우에는 (111)과 (120) 피크(peak)가 관찰되며, (010) 피크의 XRD 강도도 크게 감소하여 (010)면과 (111)면의 XRD 강도비인 I(010)/I(111)가 7.54를 나타내었다. 이러한 (111)과 (120)면을 갖는 결정립(grain)의 성장 원인은 빠른 승온속도 때문에 박막 내에서 균일한(homogeneous)한 핵생성이 이루어졌을 가능성과 또 다른 메커니즘(mechanism)에 의해 핵생성과 핵생장이 이루어졌을 가능성을 생각할 수 있다. 여기서 또 다른 메커니즘은 표면에너지를 최소화하기 위한 핵생성 및 성장뿐 아니라 박막의 스트레인 에너지(strain energy)를 최소화하기 위해 Si(100) 면과 격자 일치(lattice matching)가 잘 되는 우선 방위로 핵생성과 성장이 이루어지는 것을 의미한다. 이를 확인하기 위해 BaMgF<sub>4</sub> 박막과 Si(100) 사이의 격자 불일치(lattice mismatch)를 계산하면 BaMgF<sub>4</sub> 박막은 Si(100) 기판 위에서 (111), (120), (010) 순으로 격자 불일치에 의한 스트레인이 작은 것으로 계산된다. 따라서 승온속도가 큰 경우, 즉 결정화 속도가 큰 경우에는 스트레인 에너지를 최소화하려는 방향으로 결정화가 부분적으로 일어날 수 있다는 가능성을 보여준다.

이러한 스트레인에 의해 지배되는 결정성장은 박막의 두께가 증가할수록 그 영향이 크게 나타날 것으로 예상되기 때문에 250 nm의 두께를 갖는 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 경우에도 같은 열처리 실험을 행하였다. 그림 1(b)에 250 nm의 두께를 갖는 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 열처리 후 XRD 결과를 나타내었다. 예상한 바와 같이 10 $^{\circ}$ C/sec의 승온속도에서 열처리된 BaMgF<sub>4</sub> 박막에서도 I(010)/I(111)이 2.25의 값을 나타내어 (111) 배향성이 증가하였음을 알 수 있다. 또한 100 $^{\circ}$ C/sec의 승온속도에서는 I(010)/I(111)의 값이 0.15로 더

속 감소하여 박막의 우선 방위는 (111)가 됨을 알 수 있다. 이와 같은  $I(010)/I(111)$  값은 불규칙(random)한 배향성을 갖는  $BaMgF_4$  파우더의 XRD 회절 패턴에서 얻은  $I(010)/I(111)$  값인 1.73보다 훨씬 작은 값이다. 이는 단지 박막 내에서의 불규칙하고 균일(homogeneous)하게 일어나는 핵생성과 성장에 의해서는 위와 같은 (111) 배향성을 얻을 수 없다는 것을 의미하여 승온속도와 박막 두께가 증가하면 스트레인 에너지 감소를 위한 핵생성과 성장이 더욱 지배적으로 나타난다는 것을 의미한다.

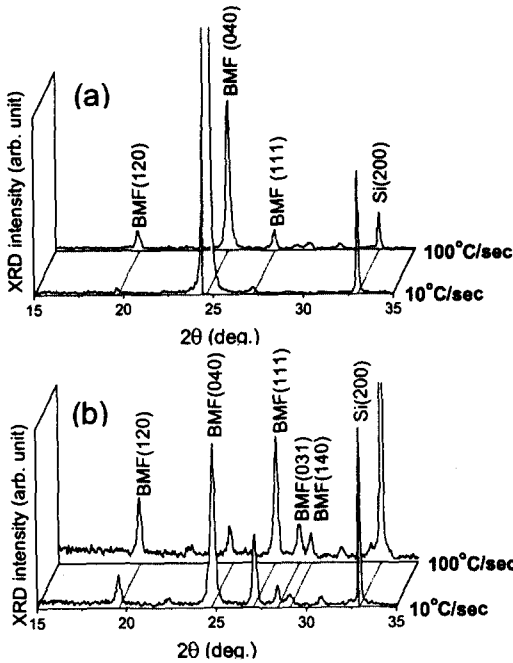


그림 1.  $BaMgF_4$  박막의 두께와 승온속도에 따른 XRD 분석 결과. 박막두께 : (a) 175nm (b) 250nm. 열처리 온도 : 600°C. 유지시간 : 60초.

Fig. 1. XRD results of  $BaMgF_4$  thin films. The film thicknesses are (a) 175nm and (b) 250nm. RTA temperature of 600°C with holding time : 60 sec.

박막의 두께와 승온속도에 따른  $BaMgF_4$  박막의 배향성을 수치적으로 나타낼 수 있는  $hkl$  면의 집합 조직 계수(texturing coefficient)인  $TC(hkl)$ 를 다음 식을 이용하여 구하여 table 1에 나타내었다.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} / \frac{1}{n} \sum_n \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \quad (1)$$

$TC(hkl)$  : texturing coefficient of  $hkl$  plane  
 $I_o(hkl)$  : standard peak intensity  
 $I(hkl)$  : measured peak intensity  
 $n$  : number of reflection

표 1. 박막두께 및 승온속도에 따른  $BaMgF_4$  박막의 우선방위.

Table 1. Texture coefficients of  $BaMgF_4$  thin films with various film thicknesses and elevation rates of temperature.

	(120)	(040)	(111)
175nm 10°C/sec	0.08	9.86	0.07
175nm 100°C/sec	1.76	6.70	1.54
250nm 10°C/sec	0.94	3.09	1.67
250nm 100°C/sec	1.12	0.43	2.44

Table 1의 결과에서  $BaMgF_4$  박막은 박막의 두께가 증가할수록 그리고 결정화 속도가 높을수록 (010) 우선 방위에서 (111) 우선 방위를 갖음을 알 수 있으며 (120)의  $TC$ 도 증가하는 것을 알 수 있다.  $BaMgF_4$  박막의 분극축이  $a$ 축 [100]이므로 이와 같은 (111)과 (120) 방향성의 증가는 (010) 우선방위를 갖는 경우에 비하여 분극특성이 상대적으로 향상될 수 있다. Si(100) 기판 위에서 (111) 우선방위를 갖는  $BaMgF_4$  박막의 증착은 현재까지 보고된 바가 없다.

그림 2에는 100°C/sec의 승온속도에서의 RTA 온도에 따른  $BaMgF_4$  박막의 XRD 결과를 나타내었다. 박막의 두께는 250 nm이었으며, 승온 후 유지 시간은 30 초였다. 350°C에서는 30 초간 열처리하여도 비정질인 상태로 유지되며, 450°C부터는 결정화가 이루어진다. 500°C 이상에서의 피크 강도는 450°C에서의 피크 강도보다 높아 결정화가 더욱 진행되었음을 알 수 있지만 500°C 이상에서는 온도가 증가하여도 박막의 배향성은 크게 달라지지 않았으며 피크들의 강도도 크게 증가하지 않았다.

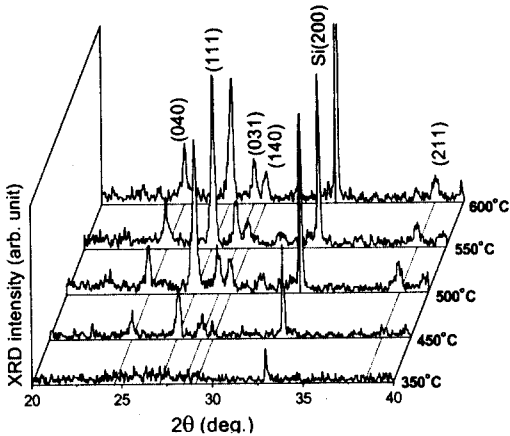


그림 2. BaMgF<sub>4</sub> 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과. 박막 두께 : 250 nm, 유지시간 : 60 초.

Fig. 2. XRD results of BaMgF<sub>4</sub> thin films with variation of post-annealing temperature. film thickness : 250 nm. holding time : 60 sec.

그림 3(a)에 실리콘 기판 위에 300℃에서 증착된 250 nm과 평면 SEM 사진을 나타내었다. 비정질 BaMgF<sub>4</sub> 박막은 실리콘 기판과 평탄한 계면을 유지하며, 표면이 매끈한 것을 볼 수 있다. 그림 3(b)에는 비정질 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 진공에서 10℃/sec의 승온속도로 600℃까지 승온한 후 60초 동안 유지한 175 nm BaMgF<sub>4</sub> 박막의 단면과 평면 SEM 사진을 나타내었다. (010) 배향성을 갖는 이 조건에서의 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 실리콘 기판과의 계면은 SEM 사진 상으로는 평탄함을 볼 수 있으나, 그림 3(a)의 열처리 전의 것에 비하여 표면은 다소 거칠어지진 것을 볼 수 있다. 또한 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 표면 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 매우 미세한 크랙(crack)이 발생한 것을 볼 수 있다. 그림 3(c)에는 250 nm의 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 100℃/sec의 승온속도로 600℃까지 승온한 후 60 초간 유지한 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 단면과 평면 SEM 사진을 나타내었는데, 표면의 거칠기(roughness)가 다소 크고 표면에서 작은 결정립들이 관찰된다. 250 nm 두께의 BaMgF<sub>4</sub> 박막에서도 크랙이 관찰되는데, 이러한 크랙의 밀도는 600℃에서 열처리한 경우 박막의 두께와 열처리 시 승온속도에 큰 영향 없이 거의 비슷하였다.

그림 3(c)의 시편은 그림 3(a)의 비정질 BaMgF<sub>4</sub>

그림 3. BaMgF<sub>4</sub> 박막의 두께와 승온속도에 따른 사진 결과.

Fig. 3. SEM photographs of BaMgF<sub>4</sub> thin films with various thicknesses and elevation rates of temperature.

시편과 비교하여 박막의 두께가 약 6% 정도 감소한

것으로 나타났는데, 이는 원자들이 안정한 자리(site)를 차지하지 못하는 비정질에서 원자간의 결합이 안정된 자리를 갖는 결정질로 상변태가 일어날 때 부피가 축소하기 때문인 것으로 생각되며, 이로 인해 크랙이 발생하는 것으로 생각된다. 이는 이러한 크랙이 450℃에서 5 초간 열처리하여 XRD 결과로는 비정질인 것으로 보이는 시편에서는 관찰되지 않았지만 450℃에서 20 초간 열처리하여 XRD상으로 결정질의 피크가 관찰되기 시작하는 시편에서부터는 모두 관찰되는 것으로부터 알 수 있다. 위의 결과로부터 크랙은 아주 낮은 온도에서 열처리하여도 나타나는 것으로 비정질에서 결정질로 상변태가 일어나면서 수반되는 부피 축소에 의한 것으로 생각된다. 이러한 현상은 비정질의 강유전체를 열처리하여 결정화시키는 SPC법에서 일반적으로 일어나는 현상으로 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 메모리 소자로의 응용을 위해서는 해결되어야 할 과제이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 a축의 분극축을 가지는 BaMgF<sub>4</sub> 박막이 Si(100) 기판 위에서 SPC법에 의하여 제작되었을 때 나타내는 b축 우선방위를 개선하기 위하여 SPC 공정 시 박막의 두께와 승온속도가 우선방위에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 300℃에서 열적 증발법으로 증착된 비정질 BaMgF<sub>4</sub>/Si 구조를 RTA 열처리를 통하여 고상 결정화된 BaMgF<sub>4</sub> 박막의 배향성은 박막의 두께와 열처리 시의 승온속도에 크게 의존하였다.
2. BaMgF<sub>4</sub> 박막의 두께가 175 nm에서 250 nm로 증가하거나 승온속도가 10℃/sec에서 100℃/sec로 증가할수록 BaMgF<sub>4</sub> 박막은 표면에너지에 의해 결정립 성장이 주도되는 (010) 우선방위에서 스트레인 에너지에 의해 주도되는 (111)과 (120) 우선방위를 나타내었다.
3. 100℃/sec의 승온속도에서 250 nm의 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 결정화하는 경우, 450℃ 이상의 열처리 온도는 박막의 우선방위에 영향을 주지 않았다.
4. 비정질의 BaMgF<sub>4</sub> 박막을 RTA 통하여 결정화시킨 박막에서는 미세한 크랙이 형성되었으며, 크랙의 형성은 비정질 박막이 결정화되는 조건에서는 결정화 온도와 열처리 시간에 무관하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 특정연구 개발사업 국제 공동 연구과제 (I-1-059)에 의한 연구비로 수행되었음.

#### 참고 문헌

1. K. Aizawa, H. Ishiwara and M. Kumagai, "Epitaxial growth of BaMgF<sub>4</sub> films on Si(100) and (111) substrates : An approach to ferroelectric/semiconductor heterostructures", Appl. Phys. Lett. 63(13) pp. 1765-1767, 1993.
2. K. H. Kim, J. D. Kim and H. Ishiwara, "Improvement of the electrical properties of metal-ferroelectric BaMgF<sub>4</sub>-silicon capacitor by rapid thermal annealing", Appl. Phys. Lett., 66(23), pp. 3143-3145, 1995.
3. S. Shinharoy, D. R. Lampe, H. Buhay and M. H. Francombe, "UVH processing of ferroelectric barium magnesium fluoride films and devices", Int. Ferroelectrics, 2, pp. 377-386, 1992.
4. T. K. Kalkur, "Characteristics of barium magnesium fluoride (BMF) based capacitors and MFSFETs", Int. Ferroelectrics, 4, pp. 357-364, 1992.
5. S. L. Miller and P. J. McWhorter, "Physics of the ferroelectric nonvolatile memory field effect transistor", J. Appl. Phys., 72(12), pp. 5999-6010, 1992.
6. S. Y. Wu, "A new ferroelectric memory device, metal-ferroelectric-semiconductor transistor", IEEE transactions on electron devices 21(8), pp. 499-504, 1974.
7. E. T. Keve, S. C. Abrahams and J. L. Bernstein, "Crystal structure of pyroelectric paramagnetic barium manganese fluoride, BaMnF<sub>4</sub>", J. Chemical Physics 51(11), pp. 4928-4936, 1969.