

# Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si(MFIS)-FET구조를 위한 YMnO<sub>3</sub>박막의 영향

12-6-7

## Effect of YMnO<sub>3</sub> Thin Films for Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si(MFIS)-FET structure

최규정\*, 신웅철\*, 양정환\*, 윤순길\*

(Kyu-Jeong Choi\*, Woong-Chul Shin\*, Jung-Hwan Yang\*, Soon-Gil Yoon\*)

### Abstract

The Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si structure for the transistor gate materials in metal/ferroelectric/insulator/semiconductor(MFIS)-FET was fabricated and electrical properties of MFIS structure with various RTA temperature were investigated. The YMnO<sub>3</sub> thin films deposited on P-type Si(111) substrate at 450°C were not crystallized, however single phase YMnO<sub>3</sub> thin films were formed above 850°C. The C-V characteristics of Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si structure were stable above 850°C, and the memory window width of MFIS structure annealed at 850°C was 0.9 V(1 MHz). The leakage current density of Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si structure annealed at 850°C was  $1.9 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> at 3 V, and value of that was maintained up to 10 V. YMnO<sub>3</sub> thin films annealed at 850°C had a role as a good diffusion barrier.

**Key Words(중요어)** : MFISFET(MFIS 전계효과 트랜지스터), RTA(급속 열처리), Non-Volatile memory device(비 휘발성 기억소자), Ferroelectric(강유전체)

### 1. 서 론

최근 PZT나 SBT 등과 같은 강유전체 박막은 비 휘발성 기억소자에서의 적용에 대한 많은 주목을 끌고 있다<sup>1)</sup>. 이들 재료를 이용한 비휘발성 기억소자(FRAM)은 강유전체 박막의 분극 반전과 그 히스테리시스 특성을 이용한 고속, 저소비전력, Data의 비휘발성 등의 장점을 가지고 있어 국내외 많은 연구가 진행되고 있다<sup>2-4)</sup>. 특히 현재 DRAM의 1T/1C 구조 또는 2T/2C 구조에서 Capacitor 부분을 강유전체 박막으로 대체 시킨 FRAM들이 실용화되고 있는데 이러한 구조는 Cell 면적의 증가, 공정상의 복잡성 등의 문제점들이 해결되지 않고 있다. 이러한 문제점을 해결하고 나아가 Cell 한 개로 이러한 기능들을 가능하게 할 수 있는 구조가 바로 MFSFET이다. 이 구조는 실리콘 기판 위에 직접 강유전체 박막을

증착시키는 것으로 전기적으로 우수한 특성을 얻기 위해서는 강유전체와 반도체의 계면이 안정되어야 하며 계면 준위 밀도가 낮아야만 한다. 하지만 실제 실리콘 위에 강유전체 물질을 증착시키게 되면 계면에서 SiO<sub>2</sub>의 형성, 상호 확산에 의한 반응과 캐리어의 주입으로 인하여 우수한 계면특성을 얻기는 매우 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 제안된 구조가 바로 Si와 강유전체 사이에 절연물질을 형성시키는 MFIS-FET 구조이다. 이러한 절연물질은 실리콘과 반응하지 않고 우수한 계면특성과 높은 유전상수를 갖고 있어야 하며 또한 우수한 확산 방지 특성을 갖는 물질이어야 한다. 또한 고온의 공정에서도 안정하여 그 위에 증착되는 강유전체의 특성을 유지할 수 있어야 한다. 현재 많이 연구되는 물질로는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO 또는 SrTiO<sub>3</sub> 등이 있다<sup>5-7)</sup>.

본 연구에서는 지금까지 절연물질로서 연구된 적이 없는 YMnO<sub>3</sub> 박막을 사용하고 그 위에 SBT를 증착시켜 MFIS 구조를 제조하여 그 특성을 연구하였다.

YMnO<sub>3</sub>는 강유전특성을 갖는 물질로써 유전상수는 상온에서 약 20정도의 값을 갖고 무겁고 쉽게 산화되는 물질로 구성되어 있으며 특히 고온에서 열적

\* : 충남대학교 공과대학 재료공학과  
(대전광역시 유성구 궁동 220번지, Fax : 042-822-3206 E-mail : sgyoon@hanbat.chungnam.ac.kr)  
1999년 3월 24일 접수, 1999년 6월 4일 심사완료

으로 안정한 것으로 보고되고 있다<sup>8-9)</sup>. 특히 YMnO<sub>3</sub> 박막은 Si 위의 native oxide에 대한 환원제로 기대된다. 왜냐하면 희토류 원소(rare-earth elements)는 강한 환원능력을 가지고 있기 때문이다. 이러한 이유에서 YMnO<sub>3</sub> 박막을 MFS(metal-ferroelectric-semiconductor) 소자에 이용하려는 연구가 몇몇 연구자에 의하여 진행되고 있다<sup>10-11)</sup>. 하지만 아직까지 YMnO<sub>3</sub> 박막을 이용한 MFS 구조에서 우수한 특성이 보고되고 있지는 않다. 반면에 YMnO<sub>3</sub> 박막을 MFIS 구조에서 절연층으로 사용하면 위에서 제시한 우수한 특성들을 이용할 수 있는 장점이 있다.

지금까지 YMnO<sub>3</sub> 박막은 rf magnetron sputtering, pulsed laser deposition 그리고 sol-gel 법에 의해 제조되었다<sup>11, 12)</sup>. 본 연구에서, YMnO<sub>3</sub> 박막을 metalorganic chemical vapor deposition에 의해 P-type Si(111) 기판 위에 제조하였고, 그 위에 층간산화물로 잘 알려진 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT) 박막을 pulsed laser deposition에 의해 증착하여 900℃까지 급속열처리공정을 거친 후 MFIS 구조의 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

강유전체 YMnO<sub>3</sub> 박막은 metalorganic chemical vapor deposition을 사용하여 p-type Si(111) wafer 위에 450℃에서 증착하였다. 3×3(cm<sup>2</sup>)크기의 p-type Si(111) wafer의 자연산화막을 제거하기 위하여 유기세정 및 표준 RCA법으로 세정한 후 CVD 반응기에 장입하였다. YMnO<sub>3</sub> 박막 성장에 있어서, Y(C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>와 (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>은 각각 Y와 Mn의 출발물질로 사용하였다. 이렇게 증착된 YMnO<sub>3</sub> 박막 위에 pulsed laser deposition에 의하여 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 박막을 증착하였다. KrF excimer (248 nm)을 사용하여 300 mtorr의 산소분위기에서 증착하였으며 증착온도는 600℃, laser energy density는 2 J/cm<sup>2</sup>이었다. 사용된 Target은 Bi 40% excess SBT Ceramic 단일 target을 사용하였다. 이렇게 증착된 박막은 급속열처리공정을 거친 후 0.1 mm 직경의 shadow mask를 이용하여 상온에서 dc sputtering으로 Pt를 증착하여 metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor(MFIS) 구조를 형성하였다. YMnO<sub>3</sub> 박막과 SBT 박막의 상세한 증착 조건은 표 1에서 나타내었다.

Cu K $\alpha$  radiation과 Ni filter를 사용한 X-ray

diffraction(XRD)(Rigaku)은 박막의 결정성을 결정하는데 사용하였다. 증착된 박막의 거칠기는 Atomic Force Microscopy(AFM)로 관찰하였다. MFIS 구조에 있어서 각각의 구성 원소의 확산은 Secondary ion mass spectrometry(SIMS)(Cameca-ims4f)에 의해 분석하였다. Capacitance-Voltage(C-V)특성은 Hewlett-Packard (4194A) impedance-grain phase analyzer로 측정하였고 Current-Voltage(I-V)측정은 Keithley 617 programmable electrometer로 수행하였다.

표 1. YMnO<sub>3</sub>와 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>박막의 증착 조건  
Table 1. Deposition Conditions for YMnO<sub>3</sub> and SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> thin films

Deposition Parameter	YMnO <sub>3</sub>	SBT
Deposition temperature	450℃	600℃
Deposition Pressure	2 torr	0.3 torr
Bubbling temperature of Y(C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	165℃	-
Bubbling temperature of (CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )Mn(CO) <sub>3</sub>	20℃	-
O <sub>2</sub> gas flow rate	200 sccm	70 sccm
Energy density of laser	-	2 J/cm <sup>2</sup>
Repetition rate	-	5 Hz
Substrate	P-type Si(111)	Si, YMnO <sub>3</sub> /Si
RTA	750~900℃	750~900℃

3. 결과 및 고찰

그림 1은 P-type Si(111) 기판 위에 450℃에서 증착시킨 YMnO<sub>3</sub> 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 보여주고 있다. 열처리 온도 700℃에서는 기판 peak 이외에는 다른 회절 peak이 보이지 않는 것으로 보아 결정화되지 않은 것으로 여겨지고 750℃의 열처리온도에서는 YMnO<sub>3</sub> peak 이외에 다른 회절상들이 관찰되고 있다. 이러한 다른 peak은 YMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>상으로 여겨지는데 열처리 온도가 850℃이상으로 증가되면서 다른 peak들은 사라지고 YMnO<sub>3</sub>의 회절상들만 관찰되는 것으로 보아 YMnO<sub>3</sub> 박막의 단일상은 850℃이상의 온도에서 형성되는 것으로 여겨진다.

P-type Si(111) 기판 위에 450℃에서 증착시킨 YMnO<sub>3</sub> 박막은 그림 2에서 보듯이 RTA 온도가 증가하여도 AFM에 의하여 관찰한 표면거칠기는 크게

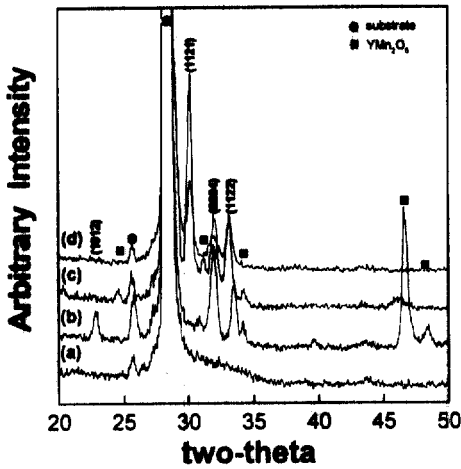


그림 1. P-type Si(111)기판에 450°C에서 증착시킨 YMnO<sub>3</sub>박막의 열처리 온도에 따른 XRD회절 패턴. (a) 700°C, (b) 750°C, (c) 800°C, (d) 850°C  
 Fig. 1. XRD patterns of YMnO<sub>3</sub> thin films deposited on P-type Si(111) substrates at 450°C with the various annealing temperature. (a) 700°C, (b) 750°C, (c) 800°C and (d) 850°C

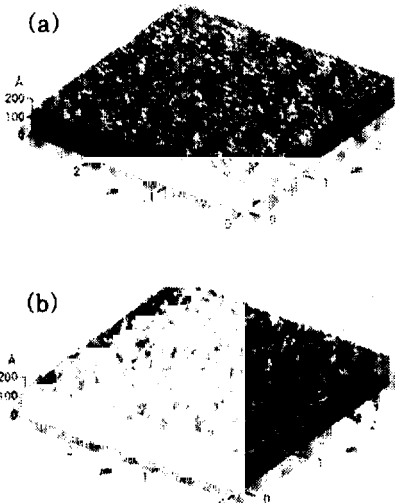


그림 2. 450°C에서 P-type Si(111)기판 위에 증착시킨 YMnO<sub>3</sub>박막의 RTA온도에 따른 AFM상. (a) as-deposited, (b) 850°C  
 Fig. 2. The AFM images of YMnO<sub>3</sub> thin films deposited on P-type Si(111) at 450°C with RTA temperature. (a) as-deposited, (b) 850°C

변화하지 않았으며 열처리하기전의 거칠기는 3.6 Å을 보이고 850°C열처리 후에는 8.1 Å의 값을 보였다. 이러한 결과로 미루어 보아 YMnO<sub>3</sub> 박막을 절연물질로 사용하고 그 위에 SBT를 증착시킨 후 열처리하여도 우수한 계면상태를 보일 것으로 기대된다.

그림 3는 RTA 온도에 따른 Pt/SBT(180 nm)/Si 구조를 갖는 MFS 캐패시터의 1 MHz C-V 특성을 보인다. SBT 박막의 열처리 온도가 증가함에 따라 음의 방향으로 강하게 이동하고 memory window 폭이 감소하는 것이 관찰된다. 이는 박막 내부 및 계면에 존재하는 전하들에 기인하는 것으로 판단된다. 일반적으로 MFS 구조에서는 SBT와 Si 사이에서의 상호확산과 반응에 의하여 계면이 매우 불안정하고 이는 소자에 있어서 치명적인 문제점으로 나타난다. 이와 비교하여 그림 4에서 보듯이 Pt/SBT(180 nm)/YMnO<sub>3</sub>(25 nm)/Si 구조를 갖는 MFIS 캐패시터의 1MHz C-V특성은 열처리온도가 증가하여도 C-V곡선은 크게 shift되는 경향을 보이지 않고 있다. 또한 memory window폭의 값도 열처리온도의 증가에도 큰 변화를 보이지 않는다. 이 결과로 미루어 보아 Pt/SBT/Si의 MFS 구조에서 고온의 열처리에서 보인 C-V곡선의 변화는 박막 내부의 전하와 계면에서의 전하에 크게 의존하는 것은

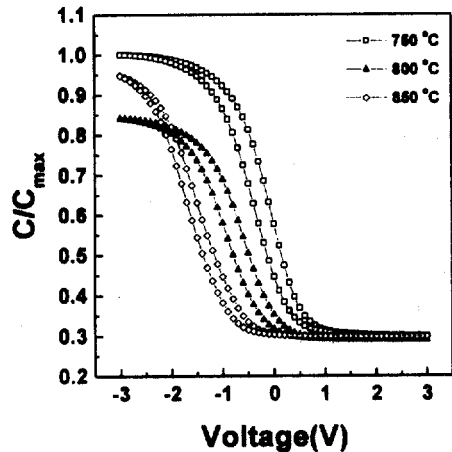


그림 3. RTA온도에 따른 Pt/SBT(180 nm)/Si 구조의 1 MHz C-V특성.  
 Fig. 3. XRD patterns of YMnO<sub>3</sub> thin films deposited on P-type Si(111) substrates at 450°C with the various annealing temperature. (a) 700°C, (b) 750°C, (c) 800°C and (d) 850°C

로 보이지만 SBT와 Si사이에서 YMnO<sub>3</sub>를 삽입한 경우, 열처리온도가 900℃까지 증가하여도 매우 안정된 구조를 유지하는 것으로 보여진다.

우에는 SBT 박막에서 실리콘으로 전하가 주입되고 이 결과 절연물질로 사용된 YMnO<sub>3</sub>에서의 breakdown을 보이는 것으로 여겨진다.

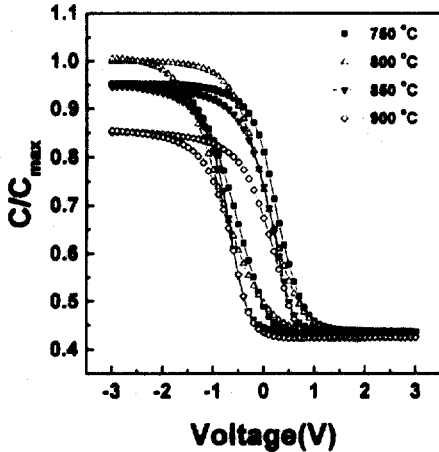


그림 4. RTA온도에 따른 Pt/SBT(180 nm)/YMnO<sub>3</sub>(25 nm)/Si구조의 1 MHz C-V특성.

Fig. 4. 1 MHz C-V characteristics of Pt/SBT (180 nm)/YMnO<sub>3</sub>(25 nm)/Si structure with the various RTA temperature.

Capacitance 값은 축적에서 반전상태까지 변하며, 히스테리시스의 방향은 전하주입에 의한 현상이 아니라 강유전성의 분극반전에 의한 현상과 일치한다. 열처리온도가 증가함에 따라 capacitance값이 약간 감소하는 것이 관찰되는데 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 실리콘과 절연층사이에서 저유전층의 형성이 쉽고 결국 MFIS 구조에서 전체 capacitance 값의 감소를 가져오는 것으로 여겨진다. 850℃에서 memory window width값은 MFS 구조와 MFIS 구조의 경우 각각 0.2 V와 0.9 V정도의 값을 갖는다.

그림 5는 SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si의 증착 후 RTA 온도에 따른 Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si(MFIS) 구조를 갖는 캐패시터의 누설전류밀도를 보인다. 열처리 온도 850℃까지는 10 V까지 약 10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> 정도의 값을 보이며 900℃에서 열처리한 박막의 경우에는 9 V이상에서 누설전류밀도값이 증가하여 breakdown을 보인다. 900℃의 높은 온도에서 열처리한 박막의 경

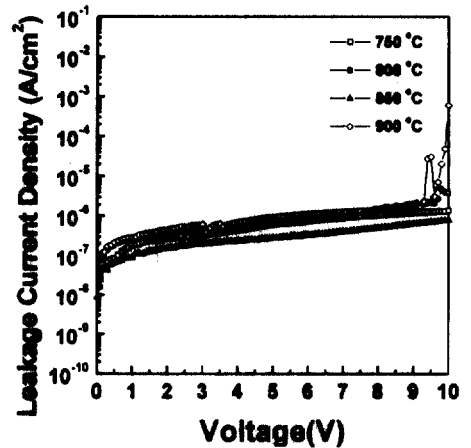


그림 5. Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si(MFIS)구조의 RTA온도에 따른 누설전류밀도.

Fig. 5. The leakage current density of Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si(MFIS) structure with the various RTA temperature.

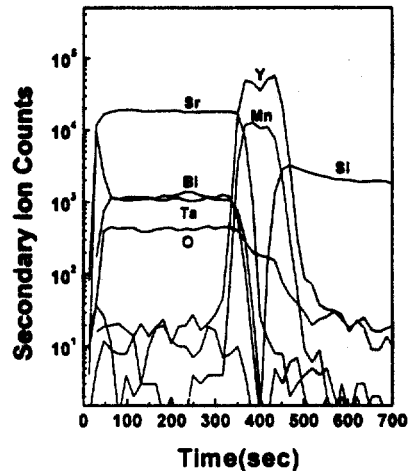


그림 6. 850℃에서 열처리한 SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si구조의 SIMS에 의한 깊이 조성분석.

Fig. 6. The SIMS depth profiles of SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si structure annealed at 850℃.

SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si 구조의 각각의 원소들의 계면에서의 확산과 박막내부의 원소분포는 SIMS 분석으로 알아내었으며 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 입자이온 빔과 3 keV의 입자이온 에너지로 수행하였다. 그림 6은 850℃에서 열처리한 SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si 구조의 SIMS에 의한 깊이 조성분석을 보여준다. SBT박막은 깊이에 따라 균일한 조성을 보이며 YMnO<sub>3</sub> 박막내부로 SBT의 구성원소는 거의 확산되지 않은 것으로 관찰되었고 실리콘과 YMnO<sub>3</sub>의 계면에서는 Si가 YMnO<sub>3</sub> 내부로 약간 확산된 것이 관찰되었다. 이러한 결과는 850℃의 높은 온도에서도 매우 안정된 계면상태를 유지하는 것으로 여겨지며 MFIS 구조에서 YMnO<sub>3</sub> 박막의 적용가능성을 보였다.

#### 4. 결 론

강유전체 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 박막과 절연물질로 사용된 YMnO<sub>3</sub> 박막은 PLD와 MOCVD에 의해 제조하여 Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si 구조의 MFIS 캐패시터를 제작한 후 급속고온열처리를 수행하였다. 450℃에서 증착된 YMnO<sub>3</sub> 박막은 결정화되지 않았으며 850℃ 이상의 온도에서 YMnO<sub>3</sub> 단일상이 형성되었다. 1MHz C-V곡선으로부터 Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si 구조는 900℃의 고온에서도 안정한 C-V 특성을 나타내었고 850℃에서 RTA처리한 시편의 3 V에서 memory window width는 0.9 V값을 나타내었다. YMnO<sub>3</sub> 박막을 절연층으로 사용한 Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si 구조를 850℃에서 급속열처리한 경우 누설전류밀도는 3 V에서 1.9×10<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup>의 값을 보였고 10 V까지 안정한 상태를 유지하였다. 850℃의 열처리 후에도 MOCVD로 증착시킨 YMnO<sub>3</sub> 박막은 SBT와 Si사이에 우수한 확산 방지 특성을 보였다. 이러한 결과로 보아 SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si 구조에서 절연층으로 사용된 YMnO<sub>3</sub> 박막은 MFISFET의 비휘발성 메모리에서의 적용 가능성이 확인되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 IITA(Institute of Information Technology Assessment)의 98년도 대학기초 연구지원사업의 연구비 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Ramtron Corp.(Colorado springs, CO) started introducing its 4, 8, and 16 K bit FRAMS in 1988.
2. S. S. Eaton, D. B. Butler, M. Parris, D. Wilson, and H. McNeillie, *IEEE Solid State Circuits Conference*, 1988 Vol. 329, p. 130.
3. S. Sinharoy, H. Buhay, D. R. Lampe, and M. H. Francombe, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10, 1554 (1992).
4. Y. Chen, Y. K. Fang, M. J. Sun, J. R. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 69, 812 (1996).
5. S. Kim, S. Hishita, Y. Kang, and S. Baik, *J. Appl. Phys.* 78, 2801 (1995).
6. M. H. Lim, and T. S. Kalkur, *Integ. Ferroelect.* 17, 433 (1997).
7. Y. M. Wu, and J. T. Lo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37(9A), 4943 (1998).
8. E. F. Bertaut, F. Forrat, and P. H. Fang, *C. Rend.* 256, 1958 (1963).
9. H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut, and F. Forrat, *Acta Crystallogr.* 16, 957 (1963).
10. Woo-Chul Yi, Joon-Seon, Chang-Rok Moon, and Sook-Il Kwun, Jong-Gul Yoon, *Appl. Phys. Lett.* 73(7), 903 (1998).
11. Norifumi Fujimura, Tadashi Ishida, Takeshi Yoshimura, and Taichiro Ito, *Appl. Phys. Lett.* 69(7), 1011 (1996).
12. Norifumi Fujimura, Shu-ichiro Azuma, Nobuaki Aoki, Takeshi Yoshimura, and Taichiro Ito, *J. Appl. Phys.* 80(12), 7084 (1996).