

## 비파괴 판독형 메모리 소자를 위한 저유전율 강유전체 $YMnO_3$ 박막의 특성 연구

김익수 · 최훈상 · 최인훈

고려대학교 재료공학과  
(2000년 4월 17일 접수)

### Characteristics of ferroelectric $YMnO_3$ thin film with low dielectric constant for NDRO FRAM

Ik Soo Kim, Hoon Sang Choi, and In-Hoon Choi

Department of Materials Science, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

(Received April 17, 2000)

**요 약** -  $YMnO_3$  박막은 고주파 스퍼터를 사용하여 Si(100)과  $Y_2O_3/Si(100)$  기판에 증착하였다. 증착 시 산소 분압의 조건과 열처리 온도는  $YMnO_3$  박막의 결정성과 그 메모리 윈도우의 특성에 매우 중요한 영향을 주었다. XRD 측정 결과 산소 분압 0%에서 증착후 870°C에서 1시간 동안 후열처리한  $YMnO_3$  박막은 c-축을 따라 매우 잘 배향 되었음을 확인하였다. 반면 산소분압 20%에서 Si(100)과  $Y_2O_3/Si(100)$  기판위에 증착된  $YMnO_3$  박막의 결정화는 XRD 측정 결과  $Y_2O_3$  peak가 보이는 것으로 보아  $YMnO_3$  박막내에 과잉의  $Y_2O_3$ 가 c-축으로의 배향을 억제하는 것을 알 수 있다. 특히 산소분압 0%에서 증착한  $Pt/YMnO_3/Y_2O_3/Si$  구조에서의 메모리 윈도우 특성은 c-축으로 잘 배향된 결과로 인해 인가전압 2~12V에서 0.67~3.65 V이었으며 이는  $Y_2O_3/Si$  기판위에 산소분압 20%에서 증착한 박막 (0.19~1.21V) 보다 동일한 인가전압에서 3배 정도의 큰 메모리 윈도우 특성을 보였다.

**Abstract** -  $YMnO_3$  thin films are deposited on Si(100) and  $Y_2O_3/Si(100)$  substrate by radio frequency sputtering. The deposition condition of oxygen partial pressure and annealing temperature have significant influences on the preferred orientation of  $YMnO_3$  film and the size of memory window. The results of x-ray diffraction show that the film deposited in the oxygen partial pressure of 0% is highly oriented along c-axis after annealing at 870°C for 1hr in oxygen ambient. However, the films deposited on Si and  $Y_2O_3/Si$  in the oxygen partial pressures of 20% show  $Y_2O_3$  peak, the excess  $Y_2O_3$  in the  $YMnO_3$  film suppresses the c-axis oriented crystallization. Especially memory windows of the  $Pt/YMnO_3/Y_2O_3/Si$  capacitor are 0.67~3.65 V at applied voltage of 2~12 V, which is 3 times higher than that of the film deposited on  $Y_2O_3/Si$  in 20% oxygen (0.19~1.21 V) at the same gate voltage because the film deposited in 0% oxygen is well crystallized along c-axis.

### 1. 서 론

현재 관심을 끌고 있는 비휘발성 메모리 소자는 크게 DRO(Destructive read out)-FRAM과 NDRO(non-destructive read out)-FRAM 두 가지로 나눌 수 있는데 이중 NDRO-FRAM은 저장된 정보를 판독할 때 분극의 방향이 바뀌지 않기 때문에 DRO-FRAM과 같이 강유전체의 피로 현상등을 고려할 필요가 없으므로 차세대 비휘발성 메모리로서 큰 관심을 끌고 있

다 [1, 2]. 그런데 MFS나 MEFIS 구조로 이루어지는 NDRO-FRAM의 경우 그 구조 특성상 게이트에 사용되는 강유전체의 유전율이 낮아야만 한다. 만일 유전율이 높은 강유전체를 사용할 경우 강유전체와 Si과의 계면에서 생기는 자연 산화막이나 반응 물질은 그 유전율이 낮기 때문에 동일한 인가 전압을 인가하여도 충분한 전압이 강유전체에 인가되지 않고 오히려 자연 산화막에 큰 전기장을 유도시켜 산화막의 절연파괴에 의한 전하주입(charge injection)과 같은 현상을 일으킬 수

있다. 따라서 저유전율을 가진 강유전체를 사용해야만 MFS나 MEFIS 구조의 강유전체 게이트 트랜지스터를 제작할 경우 강유전체 자체에 큰 전기장이 인가되게 하여 낮은 인가 전압에서도 강유전체의 분극을 포화시킬 수 있으며 낮은 동작 전압을 유도할 수 있다. 본 연구에서 사용한  $\text{YMnO}_3$  박막의 유전상수는 상온에서 약 20으로 기본적으로 유전상수가 높은 다른 강유전체 SBT, PZT에 비해 상당히 낮은 값을 가질 뿐 아니라  $\text{YMnO}_3$ 는 자발분극의 방향이 이것의  $c$ -축과 같은 방향으로, 이 물질은 표면 에너지가 작은 (001) 방향으로 잘 배향하기 때문에 응용에 아주 유리한 장점을 가지고 있다. 또한 현재 상용화 되고 있는 PZT의 Pb나 SBT의 Bi와 같은 오염되거나 휘발성이 강한 원소를 포함하고 있지 않으며, 기판 또는 전극과의 계면에서 반응하여 불필요한 층을 생성하지 않는다는 장점이 있다 [3, 4]. 따라서 유전율이 낮은  $\text{YMnO}_3$  박막에 대한 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있으며 [5, 6] 본 연구에서는 이러한 강유전체  $\text{YMnO}_3$  박막을 이용하여 MFS 구조를 제작하고 rf-sputtering을 이용한 박막 증착시 산소 분압에 따른 박막 특성 및 후열처리를 통한 구조적 변화, 그리고 그에 따른 전기적 특성에 대해 연구하였으며 원층층으로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 MEFIS 구조에서의 특성에 대해서도 연구하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{YMnO}_3$  타겟은  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 를 반반씩 혼합하여 사용하였으며 Si와  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  기판위에 증착하였다. Si 기판위에  $\text{YMnO}_3$  박막 증착시에는 아르곤과 산소의 비( $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$ )는 0~20%로 변화시키며 플라즈마 방전 전력을 150 W로 고정하여 상온에서 증착하였으며,  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 를 기판으로 사용하여  $\text{YMnO}_3$  박막을 증착할 때는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  박막을 산소분압 20%에서 증착한 후 진공을 유지한 상태에서  $\text{YMnO}_3$  박막을 증착하였다.

증착후  $\text{YMnO}_3$  박막의 결정화를 위해 필요한 시간과 온도를 측정하기 위해 830~900°C에서 20분, 40분, 1시간씩 산소 분위기하에서 후열처리를 실시하였다. 제작된 MFS 및 MEFIS 구조의 전기적 특성을 측정하기 위해 백금을 상부 전극으로 증착하였다. 증착은 순도가 99.99%인 직경 2인치 타겟에 전압 400 V 및 전류 0.1 A로 40 W의 직류스퍼터링법으로 플라즈마 방전을 하여 증착시켰으며, 전극의 두께는 약 100~120 nm였다.

증착된  $\text{YMnO}_3$  박막의 결정성을 관찰하기 위하여  $\text{Cu-K}\alpha$  X-선 회절장치(X-ray diffractometer: XRD)를 이용하였다. X-선 회절 실험에 사용된 전력은 전압 30 kV, 전류 60 mA이었으며, 회절각  $2\theta = 10\sim 80^\circ$  사이에서 측정하였다. 또한 Si 기판과  $\text{YMnO}_3$  박막과의 계면반응 및 결정립의 성장 거동을 살펴보기 위하여 고분해능 투과전자현미경(high resolution-transmission electron microscopy: HR-TEM)을 사용하였다. 그리고 제작된 박막의 정량 분석을 위하여 러더포드 후방산란분광기(Rutherford backscattering spectrometry: RBS)를 이용하였다. 전기적 특성은 HP4284A C-meter를 사용하여 capacitance-voltage(C-V)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 0~20%의 산소를 아르곤과 혼합한 분위기에서  $\text{YMnO}_3$ 를  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  기판 위에 증착한 후 830~870°C 사이에서 1시간 동안 산소분위기에서 열처리한 후 측정된 XRD 결과이다. 그림 1(a)의 830°C에서 열처리한 시편의 경우 아무런 회절피크가 없는 것으로 보아  $\text{YMnO}_3$ 가 결정화되지 않고 비정질 상태로 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 그림 1(b)와 (c)에서처럼 산소 분압 0%에서, 즉 아르곤 분위기에서만 증착한  $\text{YMnO}_3$  박막은 열처리 온도가 850°C 이상인 경우 그 구조인 육방정계(hexagonal)의 (002)와 (004) 면으로 크게 결정화된 회절피크가 나타난 것으로 보아  $\text{YMnO}_3$

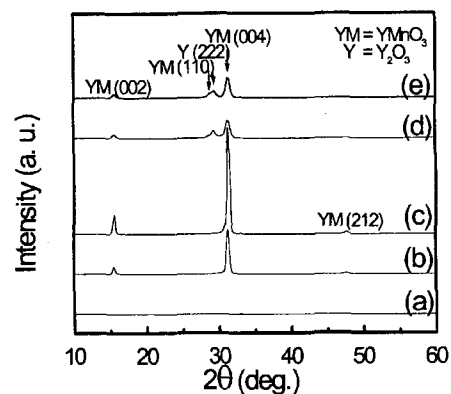


그림 1. XRD patterns of the (a) 830°C, (b) 850°C, and (c) 870°C annealed  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  structure, and (d) the  $\text{YMnO}_3(10\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  and (e) the  $\text{YMnO}_3(20\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  structures annealed at 870°C, respectively, for 1 hr in oxygen ambient.

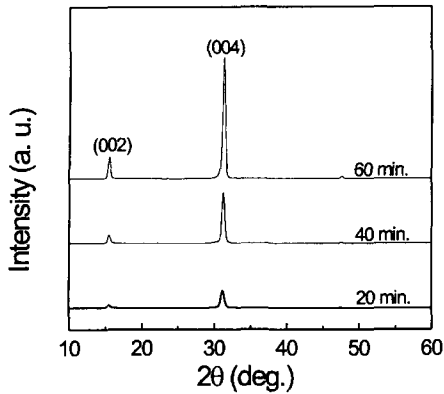


그림 2. XRD patterns of the  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  annealed at  $870^\circ\text{C}$  for 20, 40, and 60 min, respectively, in  $\text{O}_2$  ambient.

가  $830\text{--}850^\circ\text{C}$  사이에서  $c$ -축으로 결정화 되는 것을 알 수 있다. 이 박막을 결정화 시키는 데에는 20분 이상의 열처리 시간이 필요하다는 것을 그림 2의  $\text{YMnO}_3(0\%)$ 의 열처리 시간에 따른 XRD 결과로서 알 수 있었으며, 열처리 시간이 길어질수록 이 피크의 회절강도는 증가하였다. 이러한 결정성은 Si를 기판으로 사용한 경우에서도 동일한 경향을 보였으며, 이것으로  $\text{Y}_2\text{O}_3$  박막이  $\text{YMnO}_3$ 의 결정성에 영향을 크게 주지 않았다고 볼 수 있다. 여기서 기판인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 에 관련된 회절피크를 찾아 볼 수 없는데, 이것은  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 두께가 30 nm 이하로 얇고 그 결정성의 정도가  $\text{YMnO}_3$ 의 그것에 비하여 크지 않기 때문이다. 이러한  $\text{YMnO}_3$ 의 결정성은 스퍼터링시 산소의 사용 유무에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 그림 1(d)와 (e)를 통해 알 수 있다. 그림 1(d)와 (e)는 10%와 20%의 산소분압을 이용하여 동일한  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  기판 위에 상온에서 증착후  $870^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 시편의 XRD 결과이다. 이 결과를 그림 1(c)와 비교하면,  $c$ -축 방향의 결정성은 감소하고 (110) 방향으로 회절된 피크와 더불어 추가적으로 (222) 면의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 에서 회절된 피크가 나타난다. 이러한  $\text{YMnO}_3(20\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 의  $c$ -축 방향의 결정성의 감소와 (110) 방향으로의 배향성은 버퍼로 사용한  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와, 타겟의 구성물질인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 스퍼터율(sputter rate)의 차이로 설명될 수 있다. 산소를 포함한 분위기에서 스퍼터링할 경우  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 스퍼터링율이 떨어져 상대적으로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 많이 박막 내에 존재하게 되므로 이 박막이 결정화 단계에서  $\text{YMnO}_3$ 로 형성될 때 과잉  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가  $c$ -축으로 배향하는 것을 억제

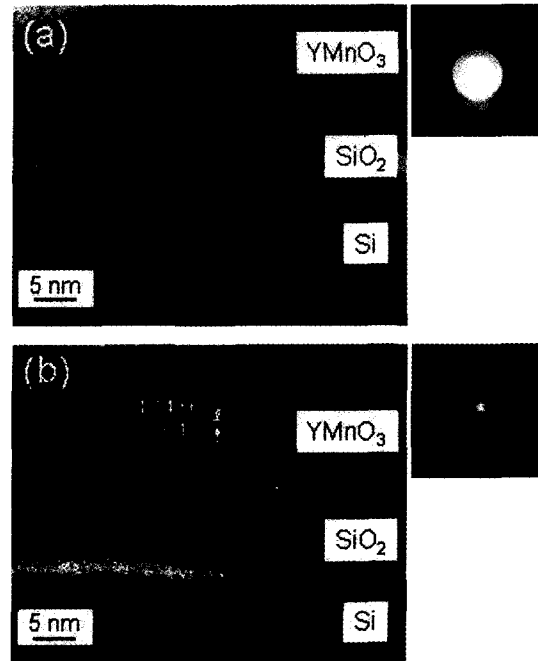


그림 3. HR-TEM images of  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Si}$ ; (a) as-deposited and (b) annealed at  $870^\circ\text{C}$  for 1 hr in  $\text{O}_2$  ambient.

하는 것으로 보인다.

그림 3은 산소 분압 0%에서 증착한  $\text{YMnO}_3$  박막의 결정성장 상태를 확인하기 위하여 측정된 HR-TEM 사진이다. 상온에서 증착한 시편의 경우(a)  $\text{YMnO}_3$ 는 비정질 상태로 존재하고 있으나,  $870^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시편의 경우(b) 결정립의 크기가 아주 크고 결정의 성장면이 시편표면과 거의 평행하게 된 것을 볼 수 있다. 이렇게 잘 배향된 시편은 앞서  $c$ -축 배향성이 아주 우수하다는 XRD 결과를 잘 설명해주고 있다. 그리고 열처리 온도가 높기 때문에 계면의  $\text{SiO}_2$ 가 증착한 경우의 2 nm에서 약 8 nm로 두꺼워지고 또한 비정질인 또다른 층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 자연산화막인  $\text{SiO}_2$ 가  $\text{YMnO}_3$ 와 반응하는 과정에서 산소결핍한 층이 형성되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 이러한 결정성은  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  시편을  $870^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 것과 Si 기판에 증착된  $\text{YMnO}_3$ 의 그것과 잘 일치한다는 것을 그림 4에서 확인할 수 있었으며  $\text{YMnO}_3$ 의 결정성은 기판의 영향보다는 열처리 온도에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

산소를 20% 포함한 분위기에서  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  기판에 증착된  $\text{YMnO}_3$  박막의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  함유량이 많다는 것을 그

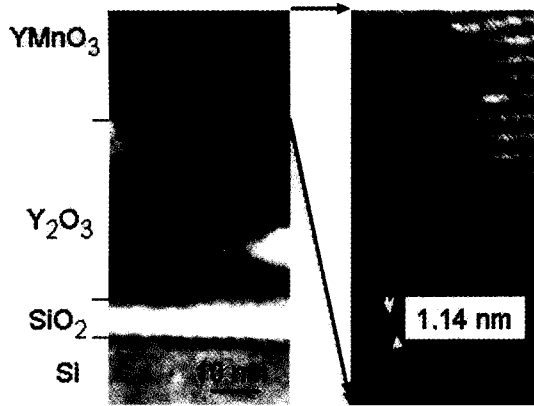


그림 4. HR-TEM image of  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  structure annealed at  $870^\circ\text{C}$  for 1 hr in  $\text{O}_2$  ambient.

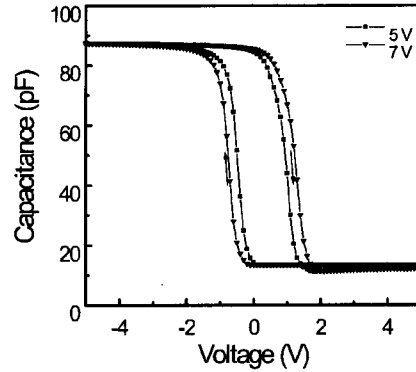


그림 6. C-V characteristics of the  $\text{Pt}/\text{YMnO}_3/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  capacitor at 5 V and 7 V, where the  $\text{YMnO}_3$  film was sputtered in 0% oxygen and post-annealed at  $870^\circ\text{C}$  for 1 hr.

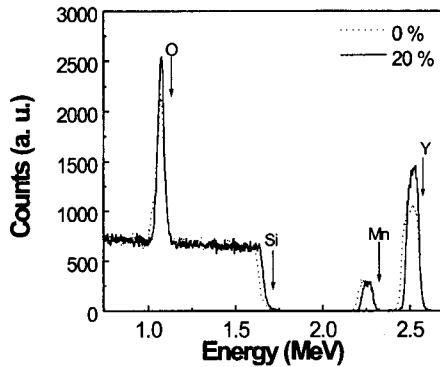


그림 5. RBS spectra for the  $\text{YMnO}_3$  thin films deposited on the  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  substrates with the oxygen partial pressures of 0% and 20%, respectively.

그림 5의 RBS 결과를 통해 알 수 있다.  $\text{YMnO}_3$ 를 스퍼터 증착시 타겟의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 스퍼터율의 차이에 의해서 20%의 산소 분위기에서의  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 의 스퍼터링이 억제되고 약 10% 이상의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 상대적으로 많이 스퍼터 된다는 것을 산소공명 RBS 결과를 통해서 알 수 있다. 따라서 박막 내  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 와 결합하지 않은  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 그림 1(d)의 XRD 결과에서  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (222)에 관련된 회절피크에 기여하게 된다.

제작된 강유전체  $\text{YMnO}_3$  박막의 강유전성을 평가하기 위하여 고주파(1 MHz) C-V 특성을 측정하였다. 그림 6은  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  시편을  $870^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리한 시편의 C-V 결과이다. 측정 전압 5 V와 7 V에서 메모리 윈도우는 각각 1.43 V와 1.98 V로 이전에 보고되었던  $\text{YMnO}_3$ 의 메모리 윈도우보다 아주 큰 값을 얻을 수 있었다. 인가전압의 증가에 따른

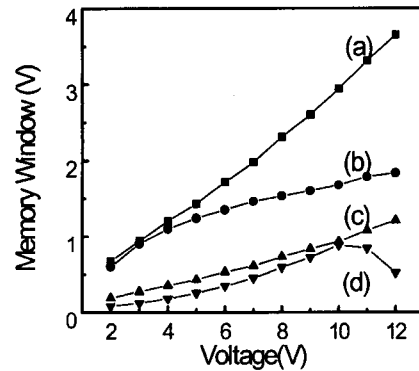


그림 7. Summary of memory windows for the  $\text{Pt}/\text{YMnO}_3(150\text{ nm})/\text{Si}$  (MFS) and the  $\text{Pt}/\text{YMnO}_3(150\text{ nm})/\text{Y}_2\text{O}_3(15\text{ nm})/\text{Si}$  (MEFIS) capacitors. The  $\text{YMnO}_3$  films were sputtered in 0% and 20% oxygen, respectively, and post-annealed at  $870^\circ\text{C}$  for 1 hr; (a) MEFIS (0%), (b) MFS (0%), (c) MEFIS (20%), and (d) MFS (20%).

메모리 윈도우 변화는 강유전체의 분극이 포화 되기 전까지 그의 항전기장은 인가전압에 따라 대칭적으로 증가하기 때문에 C-V 특성에서의 메모리 윈도우도 대칭적으로 증대 하여야 한다. 따라서 이 결과는 강유전체의 특성에서 오는 인가 전압의 증가에 따른 메모리 윈도우 증가라는 것을 알 수 있다. 그리고 측정 전압의 증분율(ramp rate)을 0.2 V/s 속도로 측정하였으므로 Yoshimura 등의 [7] 보고와는 다르게 휩쓸기 속도에 전하 운반자가 충분히 응답할 수 있는 시간에서도 아주 우수한 메모리 윈도우 특성을 보였다.

이러한 C-V 특성을 보이는 시편을 이용하여 인가 전압에 따른 메모리 윈도우의 크기를 비교하였다. 그림 7

은 두께가 각각 150 nm와 15 nm인  $\text{YMnO}_3$ 와  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 로 제작한  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Si}$ ,  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ,  $\text{YMnO}_3(20\%)/\text{Si}$ , 그리고  $\text{YMnO}_3(20\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  축전기를 870°C에서 1시간 동안 열처리한 후 측정된 메모리 윈도우 특성이다. C-V결과에서 얻은  $\text{Pt}/\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 의 메모리 윈도우를 비교하면 측정전압 2~10 V 사이에서 0.67~0.94 V이었으며,  $\text{YMnO}_3(20\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 는 동일한 인가전압영역에서 0.19~0.93 V였다. 이와 같이 메모리 윈도우의 크기 차이는 박막의 c-축 배향성에 따라서 크게 차이가 난다는 것을 알 수 있다. c-축으로 크게 잘 배향된 시편(그림 1(a), (b))을 다결정인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 과잉 함유한 시편(그림 1(c), (d))과 비교하였을 때 메모리 윈도우 특성이 현저히 우수한 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{YMnO}_3$  박막을 0~20%의 산소 분위기에서 Si와  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$  기판위에 증착하여 그 구조와 전기적 특성에 대해 연구하였다. 증착된 박막을 870°C에서 1시간 열처리 할 경우, 산소 없이 아르곤 분위기에 증착된 시편은 사용된 두 기판위에서 모두 c-축으로 잘 성장하였으며 20%의 산소를 사용하였을 경우 polycrystalline 으로 성장하였다. 각각의 C-V 측정을 통하여 인가 전압 5 V에서  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Si}$ ,  $\text{YMnO}_3(0\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ,  $\text{YMnO}_3(20\%)/\text{Si}$ , 그리고  $\text{YMnO}_3(20\%)/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ 의 메모리 윈도우를 비교하면 각각 1.35 V,

1.72V, 0.34 V, 그리고 0.53 V의 메모리 윈도우를 얻었다. 그 이유는  $\text{YMnO}_3$ 의 자발 분극 방향이 c-축과 일치하기 때문에 이 방향으로 잘 성장된 박막이 그렇지 않은 것에 비해 우수한 강유전 특성을 보이기 때문이다. 그리고 비록  $\text{Y}_2\text{O}_3$  버퍼층을 사용하지 않더라도 결정성이 우수한 박막을 사용할 경우 더 뛰어난 메모리 윈도우 특성을 가진다는 것을 알 수 있다.

#### 참고문헌

- [1] B. M. Melnick, J. Gregory and C. A. Paz-de Araujo, *Integ. Ferroelect.* **11**, 145 (1995).
- [2] T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, *Integ. Ferroelect.* **11**, 161 (1995).
- [3] G. Teowee, K. C. McCarthy, F. S. McCarthy, B. H. Dietz, D. G. Davis, Jr., and D. R. Uhlmann, *Sol-Gel Derived Ferroelectric  $\text{YMnO}_3$  Films*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **495**, 327-332 (1998).
- [4] W. C. Yi, C. S. Seo, S. I. Kwun, and J. G. Yoon, Improvement of the Electrical Properties of  $\text{YMnO}_3$  Thin Films in a Metal/Ferroelectric/Si Structure, Abstract of 1999 Materials Research Society Spring Meeting (San Francisco, USA, April 5-9, 1999), pp. 424.
- [5] T. Yoshimura, N. Fujimura, N. Hokayama, S. Tsukui, K. Kawabata, and T. Ito, *J. Kor. Phys. Soc.* **32**, S1632 (1998).
- [6] G. A. Smolenskii and V. A. Bokov, *J. Appl. Phys.* **35**, 915 (1964).
- [7] T. Yoshimura, N. Fujimura, and T. Ito, Ferroelectric Properties of C-Oriented  $\text{YMnO}_3$  Films Deposited on Si Substrates, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 414-416 (1998).