상압 분위기에서 QD 제작 및 이를 응용한 비휘발성 QD 메모리 특성 평가

안강호(책임자)*, 안진홍**, 정혁***
*경기도 안산시 사1동 1271 한양대학교 기계공학과, **HCT, ***한양대학교 대학원

초 록

Quantum dot(QD) 메모리용 silicon nano-particle을 corona 방전방법에 의해 상온에서 대량 발생하는 방법을 개발하였다. Silicon QD는 SiH4 가스를 코로나 방전 영역을 통과시켜 발생시켰으며, 코로나 전압은 2.75kV를 사용하였다. SiH_4 몰농도 $0.33x10^{-7}$ mol/l 일 경우 발생된 QD입자 크기는 약 10nm이며 기하학적 표준편차(geometric standard deviation)는 1.31이었다. 이 조건에서 nonvolatile quantum dot semiconductor memory (NVQDM)를 제작하였으며, 이렇게 제작된 NVQDM의 flat band voltage는 1.5 volt였다.

1. 서론

Nanoparticle 은 최근에 quantum effect 를 이용할 수 있는 electronics 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다.[1]-[4] 나노입자의 응용분야는 전자, 광학, 자성 및 반도체 분야 등이 되며, 이들 응용에 필요한 나노입자는 그 크기 분포, 형상, 그리고 입자의 응집 정도가 매우 중요한 요소가 된다.[5]-[7] 나노 입자를 이용한 QD 비휘발성메모리(nonvolatile memory, NVM)는 매우 빠른 읽기와 쓰기, 작은 크기, 저렴한 device 제작비, 그리고 낮은 작동 전압 등으로 인하여 많은 연구가 진행되고 있다. 또한 NVM 은 cell 당 1bit 이상의 정보를 저장할 수 있기 때문에 많은 정보저장 능력도 갖고 있다. [2],[8] 이상과 같은 특징을 갖기 위해서 나노 입자는 그 크기가 약 10nm 로 단분산의 single crystal 이어야 하며, 아울러 고밀도이면서 응집되기 않은 형태로 존재하여야 한다. 선행연구에 의하면 실리콘 나노 입자는 SIH4 의 열분해나 LPCVD 방법을 사용하여 제조하였다.[9],[10] 이러한 방법으로 제조한 NVM 의 경우 flat band voltage 는 약 1.0~2.5V 의 특성을 보였다. 이 방법을 사용할 경우 일정한 크기의 입자만을 선별하는 과정을 거쳐야 하며, 이에 따라 입자발생 장치가 복잡해지고 특히, 웨이퍼위에 입자를 부착하는데 걸리는 시간이 매우 길어 이 방법에 의한 대량생산을 하기에는 매우 어려운 문제점이 있다.

이러한 문제점을 제거하기 위하여 본 연구에서는 단분산의 실리콘 나노입자를 코로나 방전방법을 이용하여 상온, 상압 상태에서 제조하였으며, 이렇게 제조된 입자를 실리콘 웨이퍼위에 부착시켜 NVM를 제작하여 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 실리콘 나노입자 제조

실리콘 나노입자는 코로나 방전 방법을 사용하여 제작하였다.[11] 이 제조 방법은 여러 가지 면에서 기존의 방법과 비교하여 많은 장점을 갖고 있다. 첫째로 이 방법에 의해 제조된 나노입자는 단분산성이 매우 뛰어나며, 입자들이 응집이 되지 않은 상태를 유지하고 있다. 또 다른 장점은 상온 상압 상태에서 입자가 제조 되므로 입자 제조 장치가 매우 간단하며 운영비가 적게 든다. 그리고 이렇게 발생된 입자의 농도는 매우 높고 단일 극성으로 하전되어 있어 웨이퍼 위에 입자를 부착시키는 시간이 매우 짧다. 본 실험장치도는 Fig. 1에 나타나있다.

가스상태의 SiH_4 (Silane, 99.98%)와 He (Helium, 99.999%)를 혼합하여 코로나 방전 노즐내로 유입시켰으며, 이 노즐은 코로나 방전을 유지 시키기 위하여 2.75kV 를 인가하였다. 나노 입자를 발생시키기 위한 전구체의 농도는 $0.33x10^{-7}$ 과 $0.89x10^{-7}$ mol/l 를 사용하였다. 이렇게 발생된 나노입자는 p-type wafer 위에 부착시켰으며, 동시에 입자 크기 분포를 본 연구실에서 제작한 SMPS(scanning mobility particle sizer) 장비를 이용하여 실시간으로 모니터링 하였다. 웨이퍼에 부착된 나노입자는 SEM 과 TEM 을 이용하여 입자의 형상과 결정성을 관찰하였다. Fig. 2 는 전구체의 농도에 따른 나노입자의 크기 분포를 보여주고 있다. 전구체의 농도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3 와 Fig. 4 는 나노 입자의 EDS 분석과 형상을 보여 주고 있다. Fig. 3 의 EDS 분석결과는 나노 입자가 실리콘임을 보여주고 있다. Fig. 4 (a)는 전구체 농도 0.33×10^{-7} $mol\cdot l^{-1}$, 코로나 인가 전압 2.75kV 상태에서 제조된 입자가 웨이퍼위에 부착된 모양을 보여 주고 있다. 그러나 전구체의 농도가 증가하였을 경우 입자의 크기는 커지고 입자의 응집도가 증가하는 것을 볼 수 있다.

2.2 Fabrication of memory capacitor device

p-type wafer 위에 thermal oxidation 공정을 통해 30Å의 SiO_2 필름이 코팅되고, 이 위에 코로나 방전을 통해 제조된 나노 실리콘 입자를 부착하였다. 이 위에 다시 LPCVD 공정을 이용하여 70 Å의 dielectric layer 를 입혔다. 본 연구에서는 2 가지 전구체 농도를 사용하여 10.41nm 와 28.57nm 의 실리콘 입자를 제조하였다. 웨이퍼 위에 나노 입자의 부착 시간은 10 분 동안 진행하였다.

NVM capacitor 의 high frequency capacitance-voltage (C-V) 특성을 Fig. 5에 보여 주고 있다. flat band voltage shift, ΔV_{FB},는 1.5V 를 보이고 있으며, 이는 nonvolatile flash memory로서의 가능성을 보여 주고 있다.

3. 결론

Nonvolatile quantum dot memory 를 새로운 나노입자 제조 방법을 이용하여 제조하였으며 이의 전기적 특성을 분석하였다. 본 연구에서 제시한 방법으로 제조한 나노입자는 단분산성이 매우 뛰어나며, 아울러 입자의 응집현상도 거의 발생하고 있지 않았다. 따라서 이들 입자를 사용하여 제작한 NVM 은 매우 우수한 전기적 특성을 보이고 있으며, flat band voltage shift 는 1.5V 로 측정되었다. 또한 본 연구에서 개발한 나노입자 제조 방법은 상온, 상압 상태에서 고농도의 단분산 금속입자를 다량으로 생산할 수 있으며, quantum 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

[1] K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, and K. Seki, IEEE Trans. Electron Devices. 41 (1994) 1628.

[2] M. L. Ostraat, J. W. De Blauwe, M. L. Green, L. D. Bell, M. L. Brongersma, J. Casperson, R.C. Flagan, and H. A. Atwater, Applied Physics Letters. 79 (2001) 433.

[3] A. Irrera, D. Pacifici, M. Miritello, G. Franzo, F. Priolo, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, and P. G. Fallica, Physica E. 16 (2003) 395.

[4] D. Deleruyelle, C. Le. Royer, B. DeSalvo, G. Le. Carval, M. Gely, T. Baron, J. L. Autran, and S. Deleonibus, Microelectronic Engineering. 72 (2004) 399.

[5] Kruis, F. E., Fissan, H., and Peled, A., J. Aerosol Sci. 29 (1999) 511.

[6] Gangopadhyay, S., Hadjipanayis, G. C., Sorensen, C. M., and Klabunde, K. J., IEEE Trans. Magn. 28 (1992) 3174.

[7] Yoffe, A. D, Adv. Phys. 42 (1993) 173.

[8] El-Sayed Hasaneen, E. Heller, R. Bansal, W. Huang, and F. Jain, Solid-State Electronics. 48 (2004) 2059.

[9] M. L. Ostraat, J. W. De Blauwe, M. L. Green, L. D. Bell, H. A. Atwater, and R.C. Flagan, J. Electrochemical Soc. 148 (2001) G265.

[10]I. Crupi, D. Corso, S. Lombardo, C. Gerardi, G. Ammendola, G. Nicotra, C. Spinella, E. Rimini, and M. Melanotte, Materials Science and Engineering C, 23 (2003) 33.

[11]J. H. Ahn, Ph. D. Thesis, Hanyang university, Seoul, Korea, (2005)

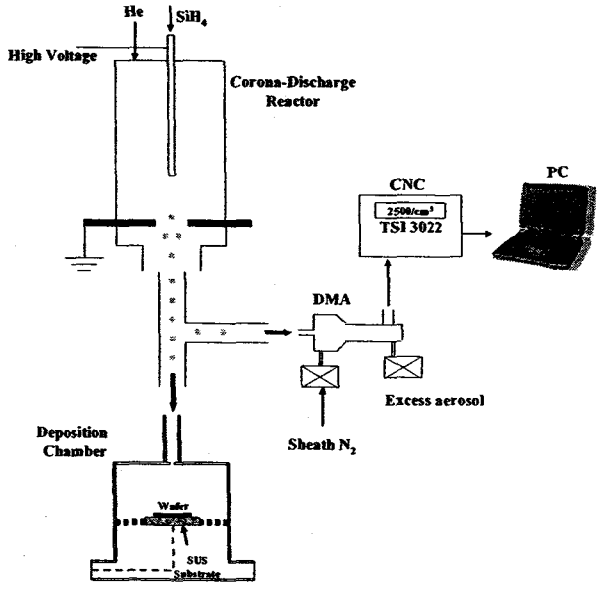


Fig.1. Schematic diagram of the experimental system

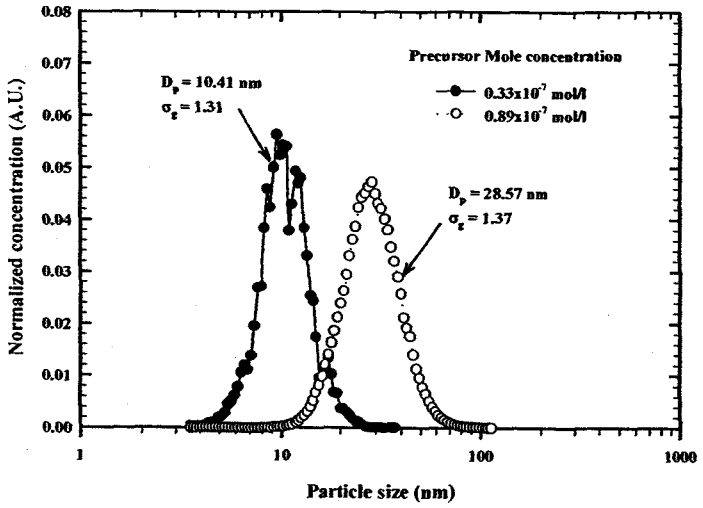


Fig. 2. The particle size distributions synthesized by corona discharge method according to mole concentration of precursor.

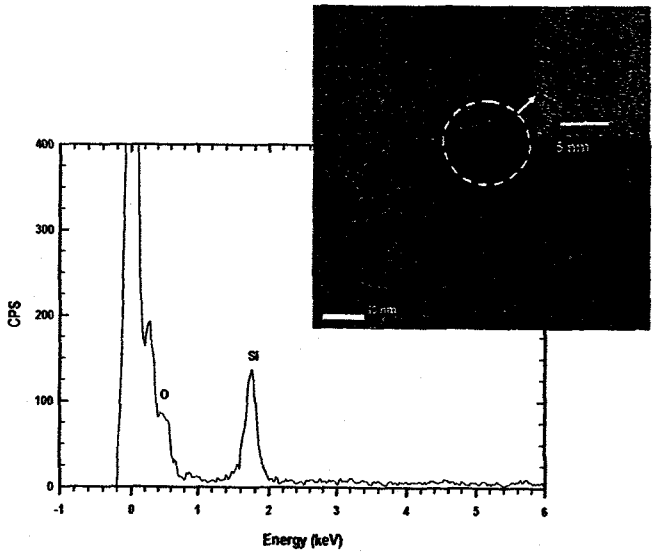
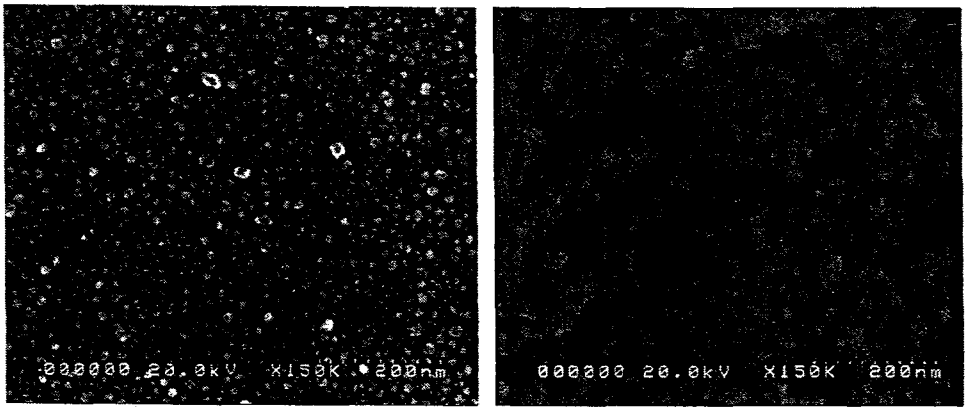


Fig. 3. High resolution TEM and EDS data of silicon nanoparticles.



(a) (b)

Fig. 4. The particle morphology for silicon nanoparticles synthesized by corona discharge method. The mole concentration is (a) 0.33×10^{-7} mol·l^{-1} and (b) 0.89×10^{-7} mol·l^{-1}.

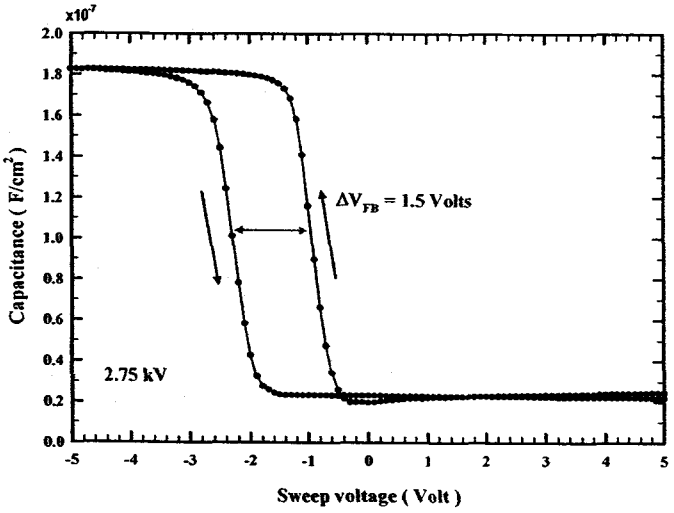


Fig. 5 High frequency capacitance-voltage curves in an MOS capacitor by silicon quantum dot synthesized by corona discharge method. (2.75 kV and 0.33×10^{-7} mol·l^{-1})