

메모리소자 응용을 위한 초박막의 제작 및 특성 평가

정상현, 최행철, 김재현, 박상진*, 김광호*
 청주대학교 전자공학과, 청주대학교 전자정보공학부*

Evaluation of the fabrications and properties of ultra-thin film for memory device application

Sang-Hyun Jeong, Haeng-Chul Choi, Jae-Hyun Kim, Sang-Jin Park*, Kwang-Ho Kim*

Dept. of Electronics Engineering, Cheongju Univ, Division of Electronics & Information Engineering, Cheongju Univ*

Abstract : In this study, ultra thin films of ferroelectric vinylidene fluoride-trifluoroethylene (VF₂-TrFE) copolymer were fabricated on degenerated Si (n⁺, 0.002 Ω·cm) using by spin coating method. A 1~5 wt% diluted solution of purified vinylidene fluoride-trifluoroethylene (VF₂:TrFE = 70:30) in a dimethylformamide (DMF) solvent were prepared and deposited on silicon wafers at a spin rate of 2000~5000 rpm for 30 seconds. After annealing in a vacuum ambient at 200°C for 60 min, upper gold electrodes were deposited by vacuum evaporation for electrical measurement. X-ray diffraction results showed that the VF₂-TrFE films on Si substrates had β-phase of copolymer structures. The capacitance on n⁺-Si(100) wafer showed hysteresis behavior like a butterfly shape and this result indicates clearly that the dielectric films have ferroelectric properties. The typical measured remnant polarization (2Pr) and coercive field (EC) values measured using a computer controlled a RT-66A standardized ferroelectric test system (Radiant Technologies) were about 0.54 C/cm² and 172 kV/cm, respectively, in an applied electric field of ±0.75 MV/cm.

Key Words : Ferroelectric, P(VDF/TrFE) copolymer, hysteresis loop, ultra-thin film

1. 서론

모바일, 디지털 정보통신 산업, 가전 산업의 급속한 발달로 인한 환경에 대응하기 위해 차세대 메모리 소자에 대한 연구가 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 현재 개발되고 있는 차세대 메모리는 상용화된 메모리의 집적도를 지속적으로 높이는 방향과 함께 기존 여러 메모리의 장점을 갖추고 있는 통합 메모리(비휘발성, 초고속, 고집적)를 개발하는 방향으로 추진하고 있다.

PVF₂(-CH₂CF₂-)를 monomer 단위로 하는 고분자로 강유전 특성이 1970년대 최초로 발견된 이래로 광범위한 연구가 진행되어 왔다.^[1-2] PVF₂는 높은 전기 저항 (~1.5×10¹⁵ Ω·cm), 우수한 잔류분극특성(5~10μC/cm²), 저가격, 낮은 열확산계수, 얇은 두께 그리고 넓은 면적에 걸쳐 소자를 제작할 수 있는 장점과 막의 유연성과 강인함으로 박막 공정이 편하고 높은 압전효과, 결정성 및 저유전 상수를 나타내는 장점을 가지고 있다.^[3] 그러나 PVF₂가 β 상의 결정 구조를 갖기 위해서는 물리적인 힘과 막을 스트레칭 시켜야 하는 문제를 안고 있다. 이러한 PVF₂에 3불화에틸렌(PVF₃)을 도입해 합성되는 랜덤공중합체 P(VF₂-VF₃)는 PVF₂의 강유전상에 상당하는 올 트랜스(all-trans) 구조로 가장 안정성 있어 주목받고 있다.^[4-5] 공중합체인 P(VF₂-VF₃)가 PVF₂와 달리 스트레칭 없이 β 상의 결정구조와 압전성을 나타내고 실온에서의 P-E 히스테리시스 특성은 공중합체인 P(VF₂-VF₃)가 더 날카롭다는 것을 알 수 있다. 이는 분극반전 시키는데 필요한 전계가 훨씬 더 작고 반전은 전계가 덜 증가해도 일어날 수 있다는 것이다. 또한 P(VF₂-VF₃) copolymer의 분극 동작의 두께 의존성은 두께가

감소됨에 따라 스위칭 필드가 증가하고 분극 레벨이 감소하기 때문에 고집적화 메모리 소자 응용을 위해서는 두께가 100nm 이하의 초박막화를 위한 요구가 충족되어야 한다.

본 연구에서는 초박막 P(VF₂-VF₃) 공중합체를 얻기 위해 무게비로 용해된 시료용액을 스펀코팅법으로 MFS 커패시터를 제작하여 초박막 P(VF₂-VF₃)의 전기적, 구조적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 P(VF₂-VF₃) 공중합체인 vinylidene fluoride-trifluoroethylene (VF₂:TrFE=70:30)를 dimethylformamide (DMF)에 48시간 교반하여 시료 용액을 만들었다. Si(n⁺, 0.002 Ω·cm) 웨이퍼를 기판으로 사용하여 H₂O : NH₄OH : H₂O₂ (=5:1:1), H₂O : HCl : H₂O₂ (=5:1:1)의 가열용액(75~80 °C)과 2.5 % HF 용액을 이용하여 RCA 세정을 한 후 준비된 P(VF₂-VF₃) 공중합체 시료 용액을 스펀코팅법으로 초박막의 필름을 얻었다. 솔벤트 증발을 위해 Hot plate에서 70 °C에서 10분간 수행하였으며 초박막의 결정성 향상을 위해 RTA를 이용하여 200 °C의 진공분위기에서 60분 동안 열처리 하였다. 초박막의 전기적 특성을 평가하기 위해서 열 증착법에 의해 Au를 금속 shadow mask (Φ = 200μm)를 사용하여 증착시켜 MFS 커패시터를 제작하였다. 증착된 전극과 초박막 P(VF₂-VF₃) 공중합체의 접촉을 향상시키기 위해 post-metalization annealing를 160 °C, 질소분위기에서 10분간 수행하였다. 초박막의 두께는 α-step과 Ellipsometer를 이용하였다. 초박막의 전기적 특성은 HP 4284A(Precision LCR Meter)과 HP 4140B(pA Meter)를 이용하였으며 강유전성 특성을 평가하기 위해 RT-66A standardized ferro electric test

system을 이용하였다. 또한 초박막 P(VF2-VF3) 공중합체의 결정성을 평가하기 위해 X-ray Diffraction을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

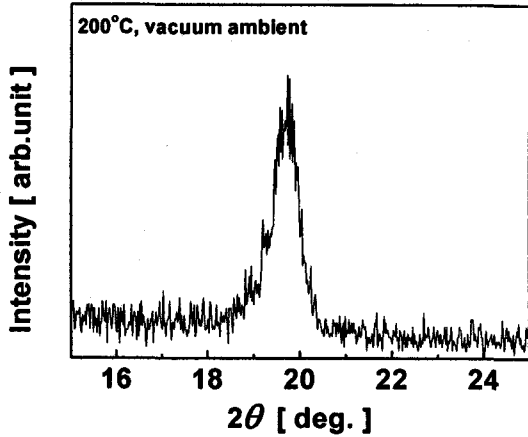


그림 1. XRD pattern of P(VF2-VF3)/n⁺-Si(100)

초박막 P(VF2-VF3)의 결정상태를 알아보기 위해 X-선 회절 분석을 그림 1에 나타내었다. 열처리 온도 200 °C의 진공분위기에서 60분 동안 열처리 한 시료로 2θ는 15~25 ° 범위에서 측정을 하였으며 그림에서 보는바와 같이 β-phase의 비교적 양호한 결정성을 나타내고 있다.

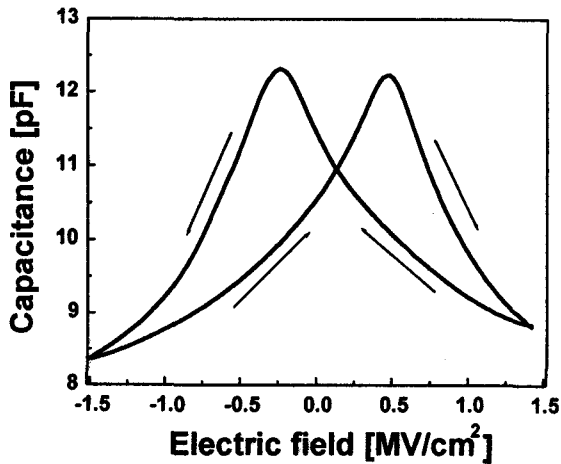


그림 2. The C-V characteristics of MFS capacitors with VF₂-TrFE copolymer films on n⁺-Si wafer.

그림 2는 n⁺-Si(100)위에 형성시킨 VF₂-TrFE copolymer 초박막의 MFS 커패시터의 용량-전압 특성곡선이다. P(VF2-VF3) 공중합체의 강유전성으로 인한 쌍봉 특성이 나타남을 확인할 수 있으며 이는 초박막 P(VF2-VF3)가 강유전성 특성을 뒷받침하는 것이다.

그림 3은 n⁺-Si(100)위에 형성시킨 VF₂-TrFE copolymer 초박막의 MFS 커패시터의 분극-전계(P-E)에 대한 히스테리시스 특성을 RT-66A 강유전체 측정 시스템을 이용하

여 측정된 것이다. 그림에서 보는바와 같이 측정된 잔류 분극 값 2P_r은 약 ±0.75 MV/cm의 인가 전계에서 0.54 C/cm², 항전계 E_c는 170 kV/cm 였다.

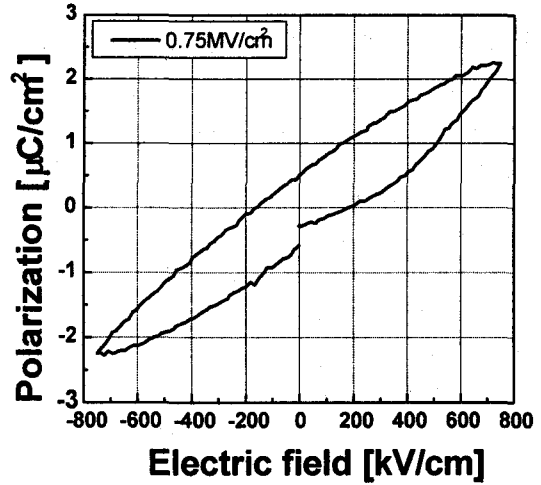


그림 3. P-E hysteresis loop of a MFS capacitor fabricated on highly-doped Si substrate using a RT-66A standardized ferroelectric test system.

4. 결론

초박막 P(VF2-VF3) 공중합체를 스프인코팅법을 이용하여 MFS 커패시터를 제작하였다. 제작된 막두께는 100nm 이내로 열처리 온도 200 °C에서 양호한 β-phase 결정을 얻었으며 MFS 커패시터의 분극-전계(P-E)에 대한 히스테리시스 특성에서 2P_r은 약 ±0.75 MV/cm 인가전계에서 0.54 C/cm², 항전계 E_c는 170 kV/cm 였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지역산업기술개발사업의 중점기술개발사업으로 한국산업기술평가원 (ITEP)에 의해 부분적으로 지원되었음.

참고 문헌

- [1] H. Kawai, Piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride), Jpn. J. Appl. Phys. Vol 8, p. 975, 1969.
- [2] J. G. Bergman, J. H. McFee, and C. R. Crane, Appl. Phys. Lett. 18, p. 203, 1971.
- [3] G. T. Davis, T. Furukawa, A. J. Lovinger, and M. S. Broadhurst, Macromolecules Vol. 15, p. 323, 1982.
- [4] T.Yagi et al., "Transition behavior and dielectric properties in TrFE and VDF copolymers, Polym.J., 12(4), pp. 209-223, 1980.
- [5] K.Tashiro et al., "Structure study on ferroelectric phase transition of VDF-TrFE copolymers(III) dependance of transitional behavior on VDF mol%, Ferroelectrics, 57, 1984.