

論文 99-36D-6-6

고유전 (Ba,Sr)TiO₃ 박막 커패시터의 저전계 영역에서의 전기전도기구

(Electrical Conduction Mechanism of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Film Capacitor in Low Electric Field Region)

張 勳 * , 張 炳 瑣 * , 車 宣 龍 * , 李 熙 哲 *

(Hoon Jang, Byung-Tak Jang, Seon Yong Cha, and Hee Chul Lee)

요 약

High density DRAM의 cell capacitor로 촉망 받고 있는 고유전체 BST박막 커패시터의 저 전계 ($< 0.2\text{MV}/\text{cm}$) 영역에서의 전기전도 현상을 분석하였다. 저 전계 영역에서 Pt/BST/Pt구조의 MIM 커패시터에 일정 전류를 인가한 후 전류를 측정하는 I(t)방법을 이용하여 유전완화전류와 누설전류를 분리해내어 박막의 측정온도변화, 전계의 크기, 인가방향 변화, 후속 열처리에 따른 BST박막의 전기전도 기구를 분석하였다. 그 결과, 유전완화전류는 Hopping process에 의한 BST박막내부의 trap된 전자들의 이동에 의한 전하재배치로 설명되어지며, 누설전류도 박막내의 trap에 의한 Poole-Frenkel process에 의한 것임을 알 수 있었다. 그리고, 각 전류성분에 기여하고 있는 trap의 BST박막내의 산소 결핍임을 추정하였다.

Abstract

The electrical conduction mechanism of high dielectric (Ba,Sr)TiO₃ (BST) thin film capacitor, which is the promising cell capacitor for high density DRAM, was investigated in low field region ($< 0.2\text{MV}/\text{cm}$). It is known that the current in the low field region consists of dielectric relaxation current and leakage current. The current-time (I-t) measurement technique under the constant voltage was used for extracting successfully each current component. The conduction mechanism of the BST capacitor was deduced from the dependency of the current on the measurement temperature, strength of electric field, the polarity of applied electric field and post annealing process. From these results, it was suggested that the dielectric relaxation current and the leakage current are originated from the redistribution of internally trapped electron by hopping process and Pool-Frenkel conduction mechanism, respectively. It was also concluded that traps causing these two current components are due to oxygen vacancies within the BST film.

I. 서 론

DRAM소자는 지금까지 괄목할 만한 발전을 거듭

해왔으며 현재에도 많은 연구를 통하여 고집적화가 이루어지고 있다. DRAM의 집적도가 증가됨에 따라 가장 큰 걸림돌중의 하나는 커패시터 관련 공정이다. 일반적으로 양산성이 있는 커패시턴스는 약 25 ~ 30 fF으로 알려지고 있는데, 최소 선탑 감소로 인한 cell의 투영면적이 감소하여 원하는 커패시턴스를 얻기 위해 유전박막의 두께 감소, 유효면적 증가, 고유전율 재료의 도입을 생각해 볼 수 있는데, 두께감소와 유효면

* 正會員, 韓國科學技術院 電氣 및 電子工學科

(Dept. of Electrical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology)

接受日字: 1999年3月22日, 수정완료일: 1999年4月28日

적 증가로는 물리적 한계 및 공정의 재현성 문제로 Gb급 DRAM에서는 적용하기 어려워진다.^[1] 따라서, 1980년대 중반부터 SiO_2 , Si_3N_4 보다 훨씬 높은 유전율을 갖는 고유전율이 고려되어 왔는데, 그 중에서 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ (BST)는 실용온도 범위에서 유전율이 높고, 또한 우수한 주파수 특성을 얻을 것으로 괄목할 만한 연구성과가 얻어지고 있다. 하지만, 기존의 ONO 유전박막보다는 높은 누설전류 수준을 보이고 있으며, 박막화가 어렵다는 난제를 앓고 있다. 즉, 전기적 특성을 향상시키기 위해서는 BST박막 커패시터의 전기전도 현상에 대해서 심층적인 분석이 필요하며 그 결과를 통하여 전도기구를 밝히는 것이 가장 중요한 일의 하나임에 분명하다. 고유전 BST박막의 전기전도 현상에 대해서 여러 가지 해석이 있었으나, 그 구체적 근거를 다룬 결과는 없었다. 또한 실제 고유전 박막이 사용될 Gb DRAM의 동작 영역인 저 전계 ($<0.2\text{MV}/\text{cm}$) 영역에서의 연구는 미흡한 수준이다. 따라서, 본 연구에서는 실제 동작 영역인 저 전계 영역에서의 BST 박막 커패시터의 전기전도 현상에 대해서 다루고자 한다. 먼저 아래 그림 1에서 보듯이 일반적인 전류-전압 특성 곡선은 3가지 영역으로 나뉘어서 생각할 수 있다. 고전계 영역이라 불리우는 Region B, C에서의 전도기구에 대해서는 이미 그 해당하는 전도 기구에 대해서 밝혀져 있는 상황이다. Region B는 전극과 절연체사이의 Schottky barrier lowering 효과에 의한 Schottky emission^[5], Region C는 Fowler-Nordheim tunneling으로 밝혀져 있다.^[9]

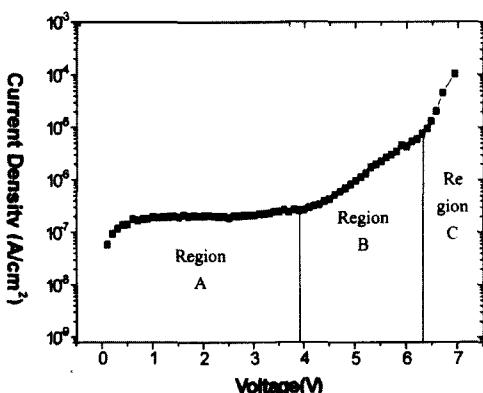


그림 1. BST 박막 커패시터의 전류-전압 특성
Fig. 1. Current-voltage characteristics of BST thin film capacitors.

그러나, 동작 영역인 Region A에서의 전도기구에 대한 해석이 부족한 실정이다.^[3] 특히, Region A에서, 일정 전계를 가한 후 시간에 따른 전류변화를 측정해 보면, 그림 2와 같이 log-log scale에서 선형구간과 수평한 구간으로 나뉘어 지는데, 선형구간의 전류를 유전완화 전류라 하며,^[7] 충/방전 시에만 나타나 시간에 따라 감소하여 결국에 0이 되는 전류이고, 일정시간이 흐른 후 수렴하는 부분을 누설전류라 하는데,^[8] 충전시에만 나타나며 시간에 무관한 전류이다. 즉, Region A에서 흐르고 있는 전류는 이와 같이 두 가지 성분이라는 것이다. 그래서, 전류-시간 측정을 통하여 저 전계 영역의 두 전류의 전도기구에 대해서 살펴보기로 한다.

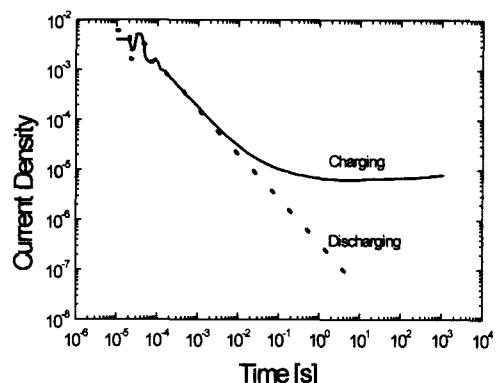


그림 2. BST 박막 커패시터의 전류-시간 특성
Fig. 2. Current-time characteristics of BST thin film capacitors.

II. 실험 및 측정

Pt/BST/Pt 구조의 MIM 커패시터를 제작하기 위해서 하부 Pt전극은 520°C 에서, 상부 Pt전극은 상온에서 DC magnetron sputtering법으로 800\AA 을 증착 하였으며, BST는 Ba:Sr의 조성비가 5:5인 4인치 디스크의 target을 RF magnetron sputtering을 이용하여 2000\AA 을 증착 하였다. 이렇게 만들어진 박막 커패시터에 일정 전계를 인가하여 흐르는 전류를 측정하여 시간에 따라 감소하는 전류인 유전완화 전류와 충분한 시간이 흐른 뒤 수렴하는 값인 누설전류를 읽어내었다. 측정장비는 HP4156A를 이용하였으며, 유전완화전류는 최소측정 시간인 1msec에서 읽은 값을 이용하였으며, 누설전류는 200sec의 값을 이용했다. 일반적으로 금속/절연체/금속 구조의 커패시터의 전도현

상은 그 해당하는 기구에 따라 측정온도와 전계의 의존성이 각기 틀리다. 그래서, 이 두 가지 측정방법을 이용하기로 한다. 온도 의존성을 살펴보기 위해서는 전계 크기를 모두 동일한 50kV/cm으로 한 뒤, 측정온도는 상온(20°C)에서 100°C까지 변화 시켰으며, 전계 의존성을 살펴 보기 위해서 온도는 상온에서, 전계 크기는 100kV/cm까지 변화를 주었다. 그림 3은 제작된 Pt/BST(2000Å)/Pt/SiO₂/Si 구조를 갖는 커패시터의 실측된 I(t) 특성곡선을 보여주고 있다. 이때, 측정장치의 특성상, 유전완화 전류 값을 얻을 수 있는 1msec일 때의 전류 값과, 누설전류 값을 얻을 수 있는 200sec일 때의 전류 값을 각각 얻기 위해서는, 측정장치상의 시간간격 및 시간범위의 설정을 달리 해야 한다. 그림 3은 후자에 대한 측정결과를 보여주고 있다. 따라서, 그림 3에서는 1msec일 때의 유전완화 전류 값을 알 수 없다.

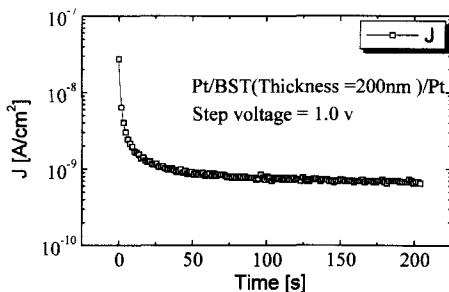


그림 3. 제작된 BST 박막 커패시터의 전류-시간 측정치

Fig. 3. Current-time measurements of fabricated BST thin film capacitors.

III. 결과 및 고찰

1. 유전완화 전류

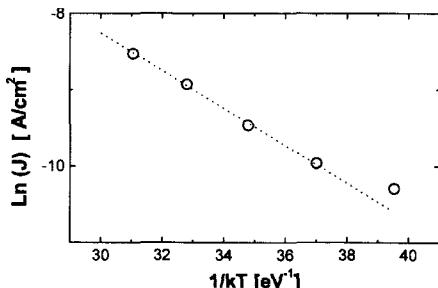


그림 4. 유전완화 전류의 온도 의존성

Fig. 4. Temperature dependency of the dielectric relaxation current.

유전완화 전류에 대한 온도 의존성(그림 4)을 살펴본 결과 전류 밀도 J 와 측정온도 T 는 다음식으로 fitting이 되는 것을 알 수 있었다. (k 는 Boltzmann 상수임.)

$$\ln J \propto -\frac{1}{kT} \quad (\text{식1})$$

식1과 같은 온도 의존성을 나타내는 전도 모델은 전극 제한전류 (electrode limited current) 중에서 Schottky emission, 절연체 제한전류 (bulk limited current) 중에서는 Poole-Frenkel, Hopping process가 이에 해당한다.^[2] 그러나, 전계의 크기에 따른 유전완화 전류의 의존성(그림 5)은 유일하게 Hopping 과 같이 전류밀도와 전계가 선형적인 특성을 보였다. (식2)^[2]

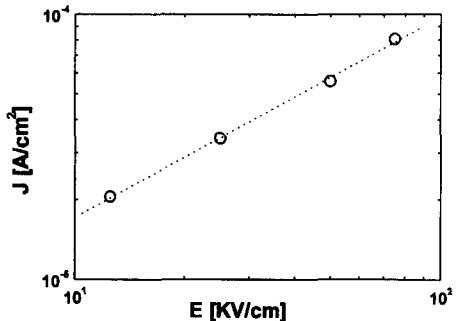


그림 5. 유전완화 전류의 전계 의존성

Fig. 5. Electric field dependency of the dielectric relaxation current.

$$J \propto E \quad (\text{식2})$$

이 측정만을 놓고 보더라도 Hopping에 의한 것이라는 것을 짐작 할 수 있다. 이에 대한 근거자료를 얻기 위해서 전계인가 방향을 바꿔서 측정하였다. Pt/BST/Pt 박막 커패시터를 제작할 때, 하부 Pt전극은 520°C에서, 상부 Pt 전극은 상온에서 형성되어, 상부전극과 BST절연막사이의 Schottky barrier와 하부전극과 BST절연막 사이의 barrier height가 서로 다르게 될 것으로 추정된다.^[10] 그러나, 그림6에서 보듯이 BST박막의 유전완화 전류의 크기가 전계 인가 방향에 따라 거의 영향을 받지는 않기 때문에 전도 현상이 전극과의 계면에 의해 제한되는 Schottky emission이 아니라 절연체의 특성에 제한되는 hopping process라 말할 수 있게 된다. 여기서, 이와

같은 유전완화 전류가 hopping process에 의한 것임을 뒷바침 해주는 또 다른 실험결과가 뒷부분에서 다루어 질 것이다. 또한, 그림 6에서 보이고 있는 전계방향에 따른 전류차이도 뒤에서 언급되어 질 것이다.

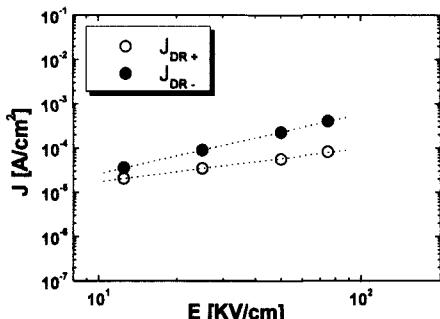


그림 6. 전계인가 방향에 따른 유전완화 전류
Fig. 6. The dielectric relaxation current with the polarity of applied electric field.

위에서 얻은 결과를 토대로 유전완화전류의 전도기구에 대한 정성적인 모델링을 하면 다음과 같다. 측정결과에 의하면, 유전완화 전류가 박막내의 trap과 trap 사이를 전자가 터널링 (tunneling)하여 움직이는 hopping process에 의한 것인데, Pt전극과 BST가 계면에서 Schottky contact을 이루므로 trap site를 터널링하여 움직여간 전자는 양전극 사이에 build-up되면서, 내부 공간전하의 변화를 가져온다.

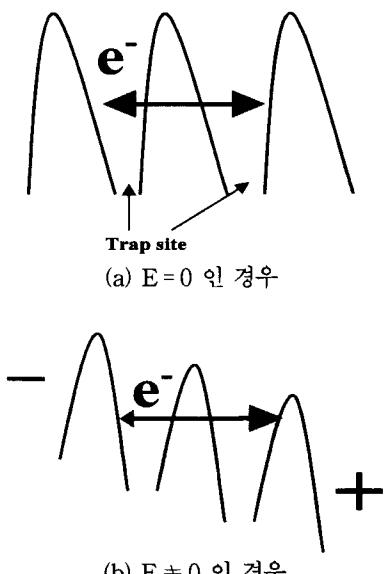


그림 7. BST 박막내의 전자의 이동
Fig. 7. Electron transport in the BST film.

그림 7(a)는 외부에서 전계를 인가하지 않은 경우 BST박막내의 trap site사이를 전자가 hopping process로 인해 터널링 되지만, 왕복운동을 하여 결국 전체적인 공간전하의 변화는 0인 것이다. 그러나, 그림 7(b)와 같이 전계를 인가하게 되면 (그림 7(b)에서 전자의 치우침을 화살표 크기로 나타냄), 이러한 터널링에 의한 전자의 이동이 +극 쪽으로 치우치게 되므로 그림 8과 같이 공간전하의 분포가 변화하게 된다. 이와 비슷한 개념으로 유전완화 전류를 설명한 연구가 발표되었지만,^[3] 기존의 연구결과에서는 위에 언급한 시간에 따른 유전완화 전류를 설명할 수가 없었다.

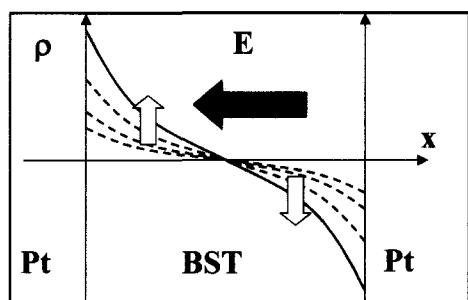


그림 8. BST 박막내의 공간전하 분포 변화 ($E \neq 0$)
Fig. 8. Space charge distribution in the BST film ($E \neq 0$).

일반적으로 유전완화 전류의 회로 모사에 있어서 서로 다른 시정수를 갖는 여러 RC조합이 병렬로 연결된 것으로 나타내는데^[4], 이것은 공간전하의 변화가 일어나는데 있어서 기여하는 전자들의 전계에 반응하는 시간이 다른 것에 의한 결과라고 볼 수 있다. 즉, trap site간의 거리가 다양한 분포를 이루기 때문일 것이다. 그림 9에서와 같이 전압을 일정간격으로 증가시키면서 전류를 측정하는 I-V 측정에서 전압의 증가 속도가 느리면 고전계 영역이 시작되는 전압이 더 낮은 쪽으로 이동하는 현상이 관측되어 지는데, 이러한 현상도 이 모델로 해석이 가능한데, 이것은 전압의 증가속도가 느려지면 그만큼 반응할 수 있는 전자의 수가 많아져서 +극에 build-up되는 극성의 공간전하의 증가로 Schottky barrier를 감소 시키는 결과를 가져올 수 있기 때문으로 생각된다. 그런데, 위와 같은 현상에 대해서 oxygen vacancy의 이동으로도 설명되어지고 있으나, oxygen vacancy의 E_a 는 1eV가 넘는 것으로 알려져 있는 반면,^[11] 본 연구에서 측정한 결과 (그림 4) 유전완화 전류에 기여하는 인자의 E_a

는 0.2~0.3eV의 작은 값으로, 전자가 유전완화 전류에 기여함을 알 수 있다.^[11]

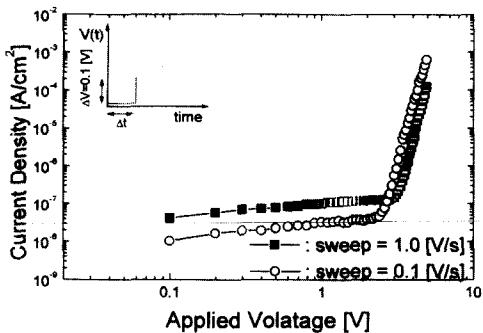


그림 9. 전압증가 속도에 따른 전류-전압곡선
Fig. 9. Current-voltage curves with the sweep speed of applied voltage.

2. 누설전류

그림 10의 누설전류의 온도 의존성($\ln J \propto -1/kT$)과, 그림 11의 전계 의존성($\ln J \propto \sqrt{E}$)의 두 특성으로 부터 BST박막은 전극제한 전류인 Schottky emission과 절연체 제한 전류인 Poole-Frenkel전류 중의 하나 인 것으로 추정된다. 그러나, 이 두 전도현상은 전극제한/절연체 제한이라는 서로 전혀 다른 양상을 나타내기 때문에, 이 경우에도 전계 인가방향을 바꾸어 측정할 필요가 있게 되었다. 그림 12에 나타난 바와 같이 누설전류의 크기가 전계 인가 방향에 크게 영향 받지 않음을 알 수 있었고, 또한 전계의 크기가 고전계에 가까워짐에 따라 그 차이가 30배 이상으로 벌어짐을 알 수 있었다. Schottky emission이 우세할 경우 전극과 절연체사이의 Schottky barrier의 높이에 따라 전극에서 주입되는 전자의 수가 다르게 된다. 반면에, Poole-Frenkel 인 경우는 절연체 내의 trap등의 defect에 의한 것이므로 저 전계 영역에서 누설전류가 전계인가 방향에 크게 영향을 받지 않고 Poole-Frenkel process를 따라 감을 알 수 있었으며, 고전계 영역에 접어 들면서 전극에 제한되는 Schottky emission이 우세해 짐도 관찰할 수 있었다.^[5] 이때, 저 전계 영역에서의 전계인가 방향에 따라 나타나는 적은 차이는 전체 전류 성분이 hopping, Poole-Frenkel current, Schottky current의 세가지 성분으로 이루어져 있어, 저 전계에서도 전극제한 전류인 Schottky current가 약하게 존재하기 때문으로 설명

되어 진다. 따라서, 전계의 크기가 증가할수록, 전계인가 방향에 따른 전류차이의 증가는 Schottky current가 차지하는 비율이 점차 증가해가기 때문으로 보여진다.

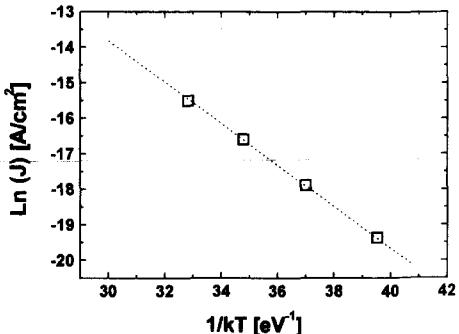


그림 10. 누설전류의 온도 의존성
Fig. 10. Temperature dependency of the leakage current.

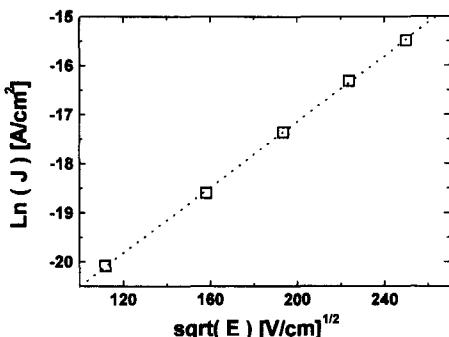


그림 11. 누설전류의 전계 의존성
Fig. 11. Electric field dependency of the leakage current.

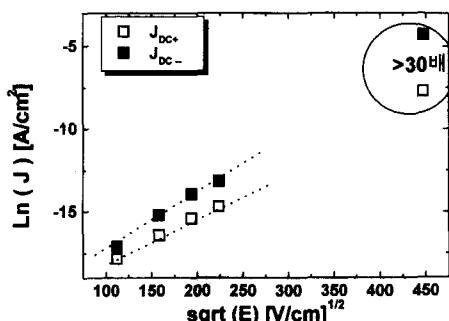


그림 12. 전계인가 방향에 따른 누설전류
Fig. 12. Leakage current density with the polarity of applied filed.

참고로, 그림 10에서 그림 12까지의 결과에서, 같은 조건에서 측정한 커패시터의 전류 값이 약간의 차이를

보이고 있는데, 이는 시편에 따른 전류 특성의 오차가 존재하기 때문이다. 이와 같은 오차는 다음에 언급될 그림들에서도 나타나나, 본 논문에서는 전류특성의 전계 및 측정온도에 따른 의존성으로부터 전도기구를 규명하는 것이 목적이기 때문에, 그림에서 보이는 오차는 중요하지 않다고 생각한다.

위 결과를 놓고 보면, 누설전류는 두 가지 전도기구가 서로 병렬관계로 존재하여 저 전계에서는 Poole-Frenkel이 우세하다가, 고전계로 가면 Schottky emission이 우세해진다고 해석할 수 있다.

3. 후속 열처리 효과

전기적 특성을 향상시키기 위해서 전도기구에 대해서 살펴 보았지만 그 원인을 찾지 못한다면 특성향상은 이를 수 없게 된다. 그래서, 이 두 가지 전류의 전도현상에 기여하고 있는 trap이 무엇에 의한 것인지 를 밝힐 필요가 있게 된다. BST박막의 후속열처리는 산소 분위기에서 시행하고 있는데 이것은 BST막내의 산소가 빠져 나오기 쉬워서 그로 인한 절연특성 열화 때문이다.^[6]

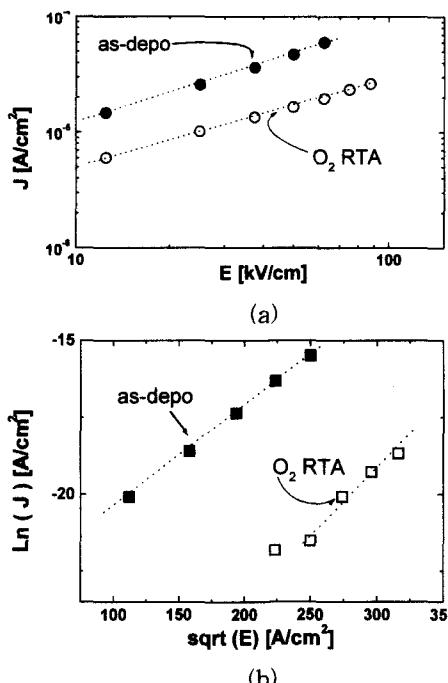


그림 13. (a)유전완화 전류와 (b)누설전류에 대한 산소 분위기에서의 RTA 영향

Fig. 13. Effects of O_2 -ambient RTA on (a)the dielectric relaxation current and (b)leakage current.

그래서, 산소 분위기, 상압에서 Rapid Thermal Annealing (RTA)을 이용하여 600°C에서 열처리를 한 결과 유전완화 전류와 누설전류 모두 특성이 개선되는 것을 볼 수 있으며 (그림 13 (a),(b)), 열처리 전과 기울기는 같으므로, 서로 간의 전도기구의 변화가 있는 것이 아니라 단지 trap의 양이 감소 한 것이라고 볼 수 있다. 즉, 저 전계에서의 유전완화 전류와 누설 전류 모두 trap과 관계된 전도기구를 갖고 있다고 할 수 있고, 앞에서 언급한 hopping process와 Poole-Frenkel current는 분명히 trap과 관계가 있어, 열처리 효과에 대한 실험결과는 이와 같은 사실을 다시 한번 확인시켜주고 있는 셈이다.

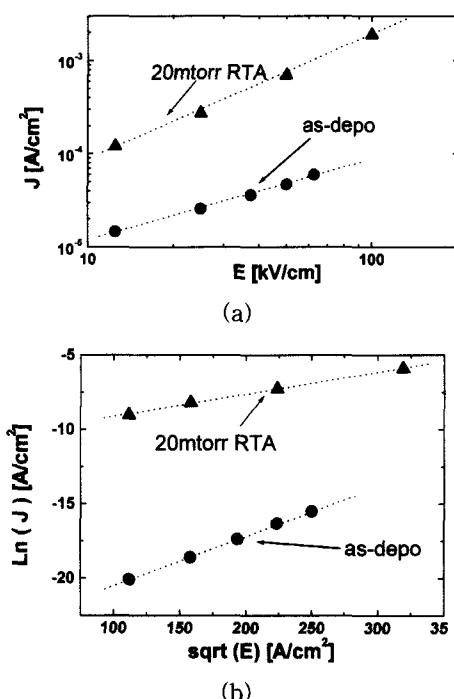


그림 14. (a)유전완화 전류와 (b)누설전류에 대한 20mtorr에서의 RTA 영향

Fig. 14. Effects of low pressure RTA of 20mtorr on (a)the dielectric relaxation current and (b)leakage current.

한편, 여기에서 주목해 볼 것은 이 효과가 열에 의한 것인지 산소에 의한 것인지를 확인 하기위해서 열처리시 산소의 유입없이 진공 상태(20mtorr)를 유지하면서 같은 온도에서 RTA한 유전완화 전류특성(그림 14(a))과 누설전류특성(그림 14(b))에서는 열처리 후 두 가지 특성 모두 매우 나빠짐을 알 수 있었다. 그런데, 그림 13과 그림 14의 두 공정상의 차이는 열

처리시의 압력, 또는 산소의 분압차에 있다는 점에 유의할 필요가 있다. 즉, 상압에서 저압(20mtoorr)으로의 변화로 BST박막에서 산소가 빠져 나와서 식3에서와 같은 반응에 의한 것인지를 알아보기 위해 같은 저압(20mtoorr)에서 산소 플라즈마를 도입하여 열처리를 해본 결과 산소분위기 RTA와 마찬가지로 특성이 개선되었다. (그림 15)

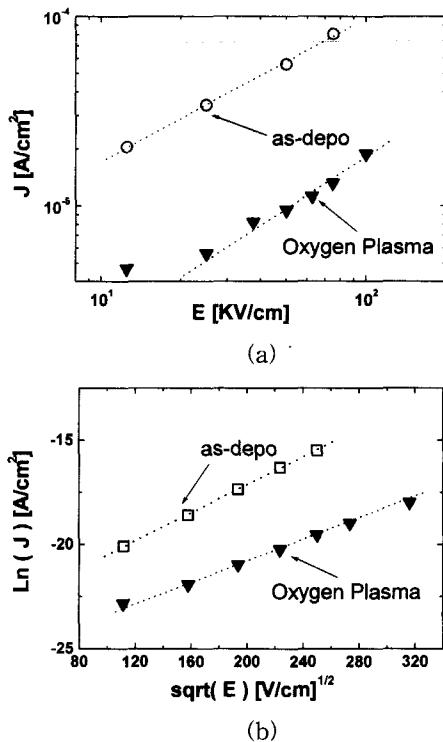
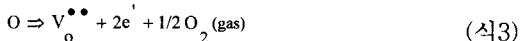


그림 15. (a)유전완화 전류와 (b)누설전류에 대한 20mtoorr에서의 산소 플라즈마 처리의 영향

Fig. 15. Effects of (20mtoorr) O₂-plasma treatment on. (a)the dielectric relaxation current and (b)leakage current.



이 결과는 trap의 원인인 산소결핍에 따른 것이라고는 것을 암시하는 것으로 BST 박막 성장 시, 또는 후속 열처리 공정시의 산소 분위기가 trap 감소에 유효하다는 실험결과를 잘 설명해 주고 있다.

IV. 결 론

저 전계 영역에서 BST 박막 커패시터의 전기전도

현상을 지배하고 있는 유전완화 전류와 누설전류에 관한 전도 기구를 분리하여 살펴 보았다. 측정온도와 전계의 크기, 전계 인가방향에 따른 변화를 본 결과 유전완화 전류는 Hopping process에 의한 BST 박막 내부의 trap site 사이를 전자가 터널링 하여 유발된 내부 공간전하의 변화에 의한 것으로 해석할 수 있으며, 누설전류는 박막 내부의 trap과 trap 사이의 에너지 장벽을 thermionic emission에 의해 넘어가는 전자에 의한 Poole-Frenkel process라고 해석 할 수 있었다. 이 두 가지 전류에 관여하는 trap은 산소결핍에 의한 것이라는 것을 RTA와 산소 플라즈마를 도입하여 확인하였다. 특히, 누설전류의 경우 기존의 연구에서는 주로 0.2MV/cm 이상의 고전계에서만 이루어졌으며, 그 결과 Schottky emission에 의한 것이라는 것이 밝혀 졌고, 그에 따라 저 전계의 누설전도 현상도 고전계 영역의 전도현상의 연장선상에 있을 것으로 생각해왔었다. 그러나, 본 연구에서 측정한 결과, 전혀 다른 양상을 나타내었고, 이런 점에서 그 의미가 크다고 하겠다.

참 고 문 헌

- [1] B. E. Gnade, S. R. Summerfelt, and D. Crenshaw, NATO ASI Series, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, p.373 (1995).
- [2] G. Barbottin and A. Vapaille, *Instabilities in Silicon Devices-Silicon Passivations and Related Instabilities*, vol.1, North-Holland (1986).
- [3] M. Schumacher, R. Waser, Integrated Ferroelectrics **22**, p. 109 (1998).
- [4] M. Schumacher, G. W. Dietz and R. Waser, Integrated Ferroelectrics **10**, p.231 (1995).
- [5] G. W. Dietz, M. Schumacher, and R. Waser *et al*, J. Appl. Phys. **58**, p. 831 (1998).
- [6] Y. Fukuda, K. Numata, K. Aoki and A. Nishimura, Jpn. J. Appl. Phys., p 5178 (1996).
- [7] T. Horikawa, T. Makita, T. Kuroiwa and N. Mikami, Jpn. J. Appl. Phys., p.5478 (1995).

- [8] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri and S. R. Summerfelt, *Electroceramic Thin Films*, p. 46 (1996).
- [9] J. F. Scott, M. Azuma, C. A. Paz de Araujo, L. D. McMillan, M. C. Scott and T. Robert, *Integrated Ferroelectrics*, 1994, Vol. 4, pp. 61-84.
- [10] D. H. Kwak, B. T. Jang, S. Y. Cha, J. S. Lee and H. C. Lee, *Integrated Ferroelectrics* 17, pp. 179-186 (1997).
- [11] Y. Fukuda, K. Aoki, K. Numata and A. Nishimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 34 (1995) L1291.

저자소개

張 勳(正會員)

1975년 7월 10일생. 1997년 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 졸업(학사). 1997년 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 졸업(석사). 현재 오리온 전기(주) 재직중

張 炳 瑞(正會員) 第33卷 A編 第2號 參照

1999년 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 박사학위
취득. 현재 삼성전자(주) 메모리 사업부 재직중

車 宣 龍(正會員) 第33卷 A編 第2號 參照**李 熙 哲(正會員)** 第31卷 A編 第10號 參照