Metal-Insulator-Metal 캐패시터의 응용을 위한 비정질 BaTi₄O₉ 박막의 전기적 특성

홍경표·정영훈·남 산[†]·이확주* 고려대학교 신소재공학과, *한국표준과학연구원 전략기술연구부

Electrical Properties of the Amorphous BaTi₄O₉ Thin Films for Metal-Insulator-Metal Capacitors

Kyoung Pyo Hong, Young-Hun Jeong, Sahn Nahm[†] and Hwack Joo Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, 1-5 Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-701, Korea, *Division of Advanced Technology, Korea Research Institute of Standard and Science, Deaduk Science Town, Taejeon 305-600, Korea

(2007년 9월 6일 접수 : 2007년 10월 17일 채택)

Abstract Amorphous $BaTi_4O_9$ (BT_4) film was deposited on Pt/Si substrate by RF magnetron sputter and their dielectric properties and electrical properties are investigated. A cross sectional SEM image and AFM image of the surface of the amorphous BT_4 film deposited at room temperature showed the film was grown well on the substrate. The amorphous BT_4 film had a large dielectric constant of 32, which is similar to that of the crystalline BT_4 film. The leakage current density of the BT_4 film was low and a Poole-Frenkel emission was suggested as the leakage current mechanism. A positive quadratic voltage coefficient of capacitance (VCC) was obtained for the BT_4 film with a thickness of < 70 nm and it could be due to the free carrier relaxation. However, a negative quadratic VCC was obtained for the films with a thickness ≥ 96 nm, possibly due to the dipolar relaxation. The 55 nm-thick BT_4 film had a high capacitance density of 5.1 fF/µm² with a low leakage current density of 11.6 nA/cm² at 2 V. Its quadratic and linear VCCs were 244 ppm/V² and -52 ppm/V, respectively, with a low temperature coefficient of capacitance of 961 ppm/°C at 100 kHz. These results confirmed the potential suitability of the amorphous BT_4 film for use as a high performance metal-insulator-metal (MIM) capacitor.

Key words <u>BaTi₄O₉</u>, MIM capacitor, High-k, Voltage coefficient of capacitance (VCC), Temperature coefficient of capacitance (TCC).

1. 서 론

부품 크기의 소형화를 위해서는 높은 정전용량밀도를 갖는 Metal-Insulator-Metal(MIM) 캐패시터가 필요하다. 높은 정전용량밀도를 가지기 위해서는 높은 유전상수를 갖는 물질을 사용하거나 박막의 두께를 감소시키면 된다. 박막두께 감소는 누설전류와 전압변화에 따른 정전용량 변화(Voltage Coefficient of Capacitance: VCC)가 커지 므로 많은 연구자들이 MIM 캐패시터의 정전용량밀도를 증가시키기 위해 높은 유전상수를 갖는 재료의 개발에 초 점을 맞추고 있다. 현재 Al₂O₃, HfO₂ 그리고 Al₂O₃-HfO₂ 적층 박막이 MIM 캐패시터로 사용되고 있지만 정전용 량밀도가 낮거나 또는 전압변화에 따른 정전용량변화가 크다는 단점을 가지고 있다.¹⁻⁴⁾ 또한 ZrO₂, Pr₂O₃ 박막 과 HfO₂/Al₂O₃ barrier를 가진 Nb₂O₅ 박막은 높은 정전 용량을 가지지만 다른 특성들은 만족스럽지 못하다.⁵⁻⁷⁾ 최 근 높은 정전용량밀도를 갖는 Al₂O₃-HfO₂ 적층 박딱, TiTaO 박막, HfO₂(3 nm)/Al₂O₃(1 nm) barrier를 가진 Nb₂O₅ 박막이 보고되었다.⁸⁻¹¹⁾

BaTi₄O₉ (BT₄) 세라믹은 36-38의 높은 유전상수, 6-10 GHz 영역에서 3500-5000의 높은 품질계수를 가지며 온 도변화에도 안정적인 우수한 고주파 유전특성을 가지고 있다고 알려져 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 따라서 MIM 캐패시터의 우수 한 후보인 BT₄ 결정화 박막을 성장시켜 구조와 유전특 성을 조사하였다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 550°C에서 증착하고 900°C에서 후 열처리한 BT₄ 결정화 박막은 MIM 캐패시터에 적합한 우수한 유전특성을 나타내었다.¹⁷⁾ 그러나 반도체 back-end 라인 공정을 위해서는 공정온도가 너무 높다는 단점이 있 다. 그러므로 BT₄ 박막을 MIM 캐패시터로 이용하기 위

[†]Corresponding author

E-Mail: snahm@korea.ac.kr (S. Nahm)

해서는 증착온도를 낮추는 것이 필수이다. 본 연구에서 는 BT₄ 박막의 MIM 캐패시터 적용에 대한 적합성을 알 아보기 위해 상온에서 증착하여 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

RF-magnetron sputtering과 통상적인 고상합성법으로 제 작한 지름 3인치의 BT₄ target으로 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기 판위에 비정질 BT₄ 박막을 성장시켰다. 증착은 아르곤과 산소를 혼합하여(Ar : O₂=4:1) 8.5 mTorr의 공정압력으 로 상온에서 100 W의 파워로 10~50분간 행하였다. 박막 의 구조특성은 주사전자현미경(SEM : JSM-7401F, JEOL LTD., Japan)과 원자간력현미경(AFM : JSPM-5200, JEOL LTD., Japan)으로 관찰하였다. 저주파 (100-1000 kHz)에 서의 유전특성을 측정하기 위해 DC sputtering으로 Pt 상 부전극을 BT₄ 박막 위에 증착하였다. 상부전극은 shadow 마스크를 사용하여 지름 360 µm의 원통 모양으로 형성 하였다. 정전용량과 유전손실은 LCR meter(Agilent 4285A, USA)로 측정하였고, 누설전류는 Source meter(Keithley 2400, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 상온에서 증착한 비정질 BT₄ 박막의 단면 SEM 사진이다. 55 nm 두께의 비정질 BT₄ 박막이 잘 형 성되었으며 BT₄ 박막과 Pt 전극의 계면이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 1(b)는 BT₄ 박막 표면의 AFM 사진이다. 평균 표면 거칠기는 0.4 nm로 매우 평탄한 면 을 가지고 있다. 따라서 비정질 BT₄ 박막은 Pt/Ti/SiO₂/ Si(100) 기판 위에 잘 성장함을 알 수 있다.

Fig. 2는 주파수 변화에 따른 정전용량밀도를 나타낸 다. 66 nm 두께의 비정질 BT₄ 박막은 4.2 fF/μm²를, 40 nm 두께에서는 7.6 fF/μm²의 정전용량밀도를 가지며, 막 의 두께가 얇아짐에 따라 정전용량밀도는 증가한다. 비 정질 BT₄ 박막의 유전상수는 31~34를 가지며 이는 BT₄ 세라믹보다 약간 작은 값이다.¹⁸⁾ 그러나 결정질 BT₄ 박 막과 비슷한 값을 나타낸다. Fig. 2안의 그래프는 측정 주파수에 따른 정전용량변화를 나타낸다. 모든 박막들은 1.0%미만의 매우 작은 변화들을 보여주고 있으며 유전 손실 또한 100 kHz에서 1.0%미만의 매우 적은 손실을 나타내고 있다. 국제반도체기술지표(ITRS)에 따르면 RF MIM 캐패시터로 사용하기 위해 2012년까지 5.0 fF/μm² 의 정전용량밀도를 목표로 하고 있다.¹⁹⁾ 따라서 비정질 55 nm이하의 두께를 갖는 BT₄ 박막은 이러한 요구조건 을 만족하고 있다.

누설전류밀도 또한 MIM 캐패시터에서 매우 중요한 요 소이다. Fig. 3(a)는 비정질 BT₄ 박막의 누설전류밀도를





Fig. 1. (a) Cross sectional SEM and (b) AFM images of the 55 nm-thick amorphous $BaTi_4O_9$ film grown at room temperature.



Fig. 2. Capacitance density of the amorphous $BaTi_4O_9$ films measured at various frequencies. The inset shows the normalized capacitance change as a function of the frequency.

나타내고 있다. 막의 두께가 감소함에 따라 누설전류는 증가하는 경향을 나타내는데 이는 두께가 다른 막에 같 은 전압(V)이 가해졌을 경우 두께가 얇은 막에 더 강한



Fig. 3. (a) Leakage current density measured at various applied voltages and the plots of (b) $\log(J/T^2)$ vs. $E^{1/2}$ and (c) $\log(J/E)$ vs. $E^{1/2}$ of the amorphous BaTi₄O₉ capacitor.

전계(MV/cm)가 가해지기 때문이다. 66 nm 두께의 BT₄ 박막은 2.0 V에서 0.49 nA/cm²의 매우 낮은 누설전류밀 도를 가지며 5.0 V의 높은 breakdown 전압을 가졌다. 40 nm 두께의 BT₄ 박막 또한 2.0 V에서 31.0 nA/cm²의 낮 은 누설전류밀도를 보여 그 변화가 두드러지게 나타나진 않았다. ITRS에 따르면 MIM 캐패시터로 사용하기 위해 7 fA/pF·V이하의 누설전류밀도를 요구하고 있다.¹⁹⁾ 40 nm 두께의 BT₄ 박막은 1.22 fA/pF·V의 값을 가져 ITRS 의 요구조건을 만족시키고 있다.

비정질 BT₄ 박막의 누설전류기구(leakage current mechanism) 또한 연구하였다. 일반적으로 high field에서의 유전박막 누설전류기구는 Schottky emission과 Poole-Frenkel emission으로 나뉜다.^{20,21)} 터널링에 의한 누설전 류가 발생할 수 있지만 이는 절연막 두께가 5 nm이하일 경우 발생한다.²⁰⁾ 따라서 본 실험에 사용된 비정질 BT₄ 박막은 5 nm보다 두꺼우므로 터널링은 누설전류기구로 작 용할 수 없다. Schottky emission의 경우 $E^{1/2}$ 값에 따른 ln(J/T²)를 그렸을 때 직선이 나타난다. 이때 E는 electric field, J는 전류밀도, T는 온도이다. 또한 이 직선의 기 울기로부터 optical range 주파수에서의 유전상수 (K_o) 를 계 산할 수 있다.^{20,21)} 만약 계산된 Ko가 굴절률 n의 제곱 이면 누설전류기구는 Schottky emission이 되는 것이다. 20,21) 반면 E^{1/2}값에 따른 ln(J/E)를 그렸을 때 나온 직선의 기 울기로부터 계산된 Ko가 n²과 같다면 누설전류기구는 Poole-Frenkel emission이 된다.^{20,21)} Fig. 3(b)와 (c)는 55 nm 두께의 BT₄ 박막의 누설전류를 $\log(J/T^2)$ vs. $E^{1/2}$ 와 log (J/E) vs. E^{1/2}로 각각 나타낸 그래프이다. Fig. 3(b)와 (c) 에서 구한 Ka값은 각각 0.37과 2.07이다. 비정질 BT4 박 막의 굴절률을 문헌들을 통해 찾을 수 없어 K,의 실험 값을 얻지 못하였으나 일반적으로 유리의 굴절률이 1~2 이므로²²⁾ 비정질 BT₄ 박막의 굴절률도 1~2의 값을 가 질 것으로 생각된다. 계산된 Ka값을 비교하면 누설전류 기구는 Poole-Frenkel emission에 부합된다. 두께가 다른 박막들에서도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

낮은 VCC는 아날로그 회로에서 중요한 요소 중 하나이 다. BT₄ 박막의 VCC는 다음의 2차 다항식으로 얻어진다.

$C(V)/C_0 = \alpha V^2 + \beta V + 1$

여기서 C₀는 전계를 가하지 않았을 때 정전용량 값이 고, α와 β는 각각 2차 계수와 1차 계수를 나타낸다.²¹ 100 kHz에서 다양한 두께의 BT₄ 박막의 전압변화에 따 른 정전용량밀도 변화를 Fig. 4(a)에 나타내었다. Table 1은 주파수 변화에 따른 α와 β값을 두께별로 정리한 것 이다. 특히 α는 MIM 캐패시터에서 중요한 수치이다. 주 파수 변화에 따른 두께가 다른 박막들의 α값을 Fig. 4(b) 에 나타내었다. 175 nm 두께의 BT₄ 박막은 100 kHz에 서 -63 ppm/V²의 낮은 값을 나타내었고, 두께가 감소함 에 따라 값이 조금씩 증가하였다. 그리고 측정 주파수 변 화에 따른 α값의 변화는 거의 없었다. 그러나 96 nm보 다 얇아질 경우 α값은 양수가 되고 막의 두께가 감소 할수록, 측정 주파수가 감소할수록 그 값은 눈에 띄게 증 가하였다.



Fig. 4. (a) Variation of the capacitance density of the amorphous $BaTi_4O_9$ MIM capacitor measured at 100 kHz and (b) the change of the quadratic VCC with respect to the thickness measured at various frequencies.

일반적으로 높은 유전상수를 가지는 MIM 캐패시터는 양수의 α 값을 가지고, 막의 두께와 주파수가 증가할수록 감소하는 경향을 보인다. 이때 두께와 주파수에 따른 α 값은 free carrier relaxation으로 설명된다.^{23),24)} 음수의 α 값은 dipolar relaxation(Kerr effect)으로 설명되고 PECVD 로 성장시킨 Ta₂O₅에서 관찰된다. 이 경우 α 는 주파수 변화에 영향을 받지 않으며 전계의 변화에 약간



Fig. 5. Variation of the capacitance density of the 55 nm-thick amorphous $BaTi_4O_9$ MIM capacitor measured at various frequencies as a function of the temperature.

영향을 받는다.²⁴⁾ 음수의 α 값은 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 박막에서 도 발견되며, 입계(grain boundary)와 전국/유전층 계면에 존재하는 산소 공공(oxygen vacancies)과 산소 음이온 (negatively charged oxygen)에 영향을 받는 dielectric relaxation으로 설명된다.²⁵⁾ 그러므로 96 nm보다 얇은 비 정질 BT_4 박막의 전압 및 주파수 변화에 따른 정전용 량 변화는 free carrier와 free carrier relaxation이 주요 하게 작용한 것으로 사료된다. 막의 두께가 두꺼워질수 록 전계가 감소하므로 free carrier는 감소하여 dipolar relaxation이 주 요소로 작용하게 되는데, 이는 96 nm보 다 두꺼운 비정질 BT_4 박막에서 관찰할 수 있었다. 그 러나 비정질 BT_4 박막에서 어떤 dipolar가 존재하는지는 명확하지 않다.

두께별 BT₄ 박막의 측정온도에 따른 정전용량밀도 변 화(Temperature Coefficient of Capacitance: TCC)를 Fig. 5 에 나타내었다. MIM 캐패시터를 120°C로 가열한 플레 이트에 놓고 120°C에서 30°C까지 온도를 낮춰가며 100 kHz에서의 정전용량밀도를 측정하였다. 다양한 주파수와 두께에서 측정된 TCC값을 Table 2에 정리하였다. 66 nm 두께의 BT₄ 박막은 100 kHz에서 215 ppm/°C의 낮은 값 을 나타내었고, 막의 두께가 감소함에 따라 값은 증가하

Table 1. Quadratic and linear voltage coefficients of capacitance of the amorphous BT_4 films with various thicknesses measured at various frequencies.

Frequency	Voltage Coefficient of Capacitance (α : ppm/V ² , β : ppm/V)											
(kHz)	40 nm		55 nm		66 nm		96 nm		142 nm		175 nm	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
100	587	-2424	244	-52	39	86	-13	183	-37	-300	-63	39
300	467	-1795	175	-557	47	42	-28	182	-40	-279	-63	45
500	452	-1368	143	-441	43	111	-28	182	-46	-308	-86	126
700	345	-1378	123	-384	31	111	-20	182	-55	-312	-86	86
1000	305	-1127	80	-202	-18	-28	-31	-67	-51	25	-97	-1

Values	Thickness	40 nm	55 nm	66 nm	96 nm
Dielectric Constant (k	34	32	31	31	
Capacitance Density [fF/µm ²] a	at 100 kHz	7.6	5.1 4.2		2.9
Laskage Current Density [n A /cm ²]	1 V	0.93	0.23	0.05	0.05
	2 V	31.0	11.6	0.49	0.07
Breakdown Voltage [V	4.30	4.75	5.00	8.00	
	100 kHz	2500	961	215	133
Tec	300 kHz	2400	962	206	118
TCC [nnm/°C]	500 kHz	2210	950	203	107
	700 kHz	2010	779	203	125
	1 MHz	2210	960	205	102

Table 2. Dielectric constant, capacitance density, leakage current density, breakdown voltage and TCC of the amorphous BT_4 films with various thicknesses.

였다. 40 nm두께의 박막은 100 kHz에서 2500 ppm/°C 의 높은 TCC를 나타내었다.

4. 결 론

66 nm 두께의 비정질 BT₄ 박막은 4.2 fF/μm²의 정전 용량밀도를 가지고, 두께가 얇아질수록 값은 증가하여 40 nm 두께의 박막은 7.6 fF/µm²을 나타내었다. 비정질 BT4 박막의 유전상수는 32로 높은 값을 가지며 이는 결정질 BT4 박막과 비슷한 값이다. BT4 박막의 누설전류밀도는 두께가 감소함에 따라 조금씩 증가하는 경향성을 가지며 누설전류기구는 Poole-Frenkel emission으로 생각된다. 70 nm보다 얇은 BT4 박막은 양수의 VCC 2차 계수를 가 지며 이는 free carrier relaxation에 의한 것일 가능성이 있다. 반면 96 nm보다 두꺼운 비정질 BT4 박막은 음수 의 VCC 2차 계수를 가지며 이는 dipolar relaxation이 전계와 주파수에 따른 정전용량밀도 변화에 영향을 끼친 것으로 보인다. 55 nm의 박막은 1 V에서 0.23 nA/cm²의 낮은 누설전류 밀도를 가졌으며 100 kHz에서 VCC의 2 차 계수와 1차 계수는 각각 244 ppm/V²와 -52 ppm/V, TCC는 961 ppm/°C로 나타났다. 비록 박막의 α값은 요 구조건(α<100 ppm/V²)보다 크지만 이는 공정조건변화를 통한 누설전류밀도 개선으로 감소시킬 수 있다. 그러므 로 이와 같은 결과들은 비정질 BT4 박막이 고성능 MIM 캐패시터로의 응용에 적합하다는 것을 확신케 한다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 기술개발 사업인 나노기술 개 발사업의 출연금으로 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- 1. S. B. Chen, C. H. Lai, A. Chin, J. C. Hsieh, and J. Liu, IEEE Electron Device Lett., 23, 185 (2002).
- H. Hu, C. Zhu, Y. F. Lu, M. F. Li, B. J. Cho, and W. K. Choi, IEEE Electron Device Lett., 23, 514 (2002).
- S. J. Kim, B. J. Cho, M. F. Li, X. Yu, C. Zhu, A. Chin, and D. L. Kwong, IEEE Electron Device Lett., 24, 387 (2003).
- 4. S. J. Ding, H. Hu, C. Zhu, M. F. Li, S. J. Kim, B. J. Cho, D. S. H. Chan, M. B. Yu, A. Y. Du, A. Chin, and D. L. Kwong, IEEE Electron Device Lett., 25, 681 (2004).
- S. Y. Lee, H. S. Kim, P. C. McIntyre, K. C. Saraswat, and J. S. Byun, Appl. Phys. Lett., 82, 2874 (2003).
- C. Wenger, J. Dabrowski, P. Zaumseil, R. Sorge, P. Formanek, G. Lippert, and H. J. Mussig, 7, 227 (2004).
- S. J. Kim, B. J. Cho, M. B. Yu, M. F. Li, Y. Z. Xiong, C, Zhu, A. Chin, and D. L. Kwong, IEEE Electron Devices Lett., 26, 625 (2005).
- K. C. Chiang, C. C. Huang, A. Chin, W. J. Chen, S. P. McAlister, H. F. Chiu, J. R. Chen and C. C. Chi, IEEE Electron Device Lett., 26, 504 (2005).
- S. J. Kim, B. J. Cho, M. F. Li, S. J. Ding, C. Zhu, M. B. Yu, B. Narayanan, A. Chin, and D. L. Kwong, IEEE Electron Device Lett., 25, 538 (2004).
- S. J. Kim, B. J. Cho, M. B. Yu, M.-F. Li, Y. Z. Xiong, C. Zhu, A. Chin, and D. L. Kwong, IEEE Electron Device Lett., 26, 625 (2005).
- K. C. Chiang, C. C. Huang, G. L. Chen, W. J. Chen, H. L. Kao, Y. H. Wu, A. Chin, and S. P. McAlister, IEEE Trans. Electron Devices, 53, 2312 (2006).
- K. Wakino, K. Minai, and H. Tamura, J. Am. Ceram. Soc., 67, 278 (1984).
- T. Negas, G. Yeager, S. Bell, N. Coats, and I. Minis, Am. Ceram. Soc. Bull., 72, 80 (1993).
- J. H. Choy, Y. S. Han, J. H. Sohn, and M. Itoh, J. Am. Ceram. Soc., 78, 1169 (1995).
- 15. M. Cernea, E. Chirtop, D. Neacsu, I. Pasuk, and S.

Iordanescu, J. Am. Ceram. Soc., 85, 499 (2002).

- B. Y. Jang, Y. H. Jeong, S. J. Lee, K. J. Lee, S. Nahm, H. J. Sun, and H. J. Lee, J. Amer. Cer. Soc., 88, 1209 (2005).
- B. Y. Jang, Y. H. Jeong, S. J. Lee, K. J. Lee, S. Nahm, H. J. Sun, and H. J. Lee, J. Euro. Cer. Soc., 26, 1913 (2006).
- B. Y. Jang, B. J. Kim, S. J. Lee, K. J. Lee, S. Nahm, H. J. Sun, and H. J. Lee, Appl. Phy. Lett., 87, 112902-3 (2005).
- International Technology Roadmap for Semiconductors, (2005).
- L. I. Maissel, R. Glang, Handbook of Thin Film Technology., p.14-13~14-25, McGraw-Hill, New York,

(1970).

- 21. S. M. Sze, Physics of Semiconductor., p. 403, John Wiley & Sons, New York, (1981)
- 22. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics., p. 662, John Wiley & Sons, New York, (1976)
- C. Zhu, H. Hu, X. Yu, S. J. Kim, A. Chin, M. F. Li, B. J. Cho and D.-L. Kwong, in Proc. of IDEM, 879 (2003).
- S. Blonkowski, M. Regache, and A. Halimaoui, J. Appl. Phys., 90, 1501 (2001).
- F. M. Pontes, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, E. B. Araujo and J. A. Eiras, Appl. Phys. Lett. 76, 2433 (2000).