

隨機記憶體高介電薄膜電容之研發成果報告

隨機記憶體高介電薄膜電容之研發

High dielectric thin film capacitor for DRAM

計畫編號：NSC 88-2215-E-009-028

執行期限：87年8月01日至88年7月31日

主持人：林鵬 執行單位：交通大學材料所

一、中文摘要

本實驗以射頻濺鍍法在結構類似的鈮酸鋇(BaRuO₃)底電極上，製備一系列鈦酸鋇(BST)介電薄膜。在濺鍍溫度 Td=400°C 的條件下，可以得到阻值約 1m Ω-cm，具有(110)優選晶向的鈮酸鋇(BaRuO₃)薄膜，大約比鈮酸鋇(SrRuO₃)導電薄膜低了 200°C。以具有(110)優選晶向的鈮酸鋇(BaRuO₃)薄膜作為濺鍍鈦酸鋇(BST)薄膜的底電極，結果顯示鈦酸鋇(BST)薄膜在溫度 200°C 的低溫下就有結晶相，並具有(110)優選晶向。在 I-V 漏電流特性的量測方面，在濺鍍溫度 300°C~500°C 的試片，在 0~3 伏特的外加電壓下，漏電流密度 1×10^{-7} A/cm²。而在介電常數方面，鍍在鈮酸鋇(BaRuO₃)底電極上的 BST 薄膜 ($\epsilon=300$ 在鍍膜溫度 Td=400°C 時)，要比在同一濺鍍溫度下以白金(Pt)為底電極之 BST 薄膜有較高的介電常數。

關鍵詞：高介電薄膜、鈦酸鋇(BST)、導電陶瓷薄膜、動態隨機記憶體、電容

英文摘要

(BST) films were synthesized on (BRO) using radio-frequency magnetron sputter deposition. Conductive (~1 mΩ-cm) BRO layers of (110) texture were produced at a deposition temperature Td=400°C, about 200°C lower than that of SrRuO₃. The BST (100nm) deposited on the BRO showed a (110) preferred orientation and crystallization formation at temperature as low as 200°C. Uniform I-V characteristic (1×10^{-7} A/cm²) for bias voltages in the range 0.0-3.0V of all the BST films deposited within Td=300-500°C were observed. The dielectric constants of the BST films (e.g., $\epsilon=300$ at Td=400°C) are considerably higher than those generally achievable for the same Td by using Pt bottom electrode.

Keywords: high dielectric thin film, BST, metallic oxide, DRAM, capacitor

二、計畫緣由及目的：

動態隨機記憶體(DRAM)應用日廣，下一代高密度 DRAM (256M 以上)設計製作須求高介電薄膜電容以縮小元件面積達成高密度化[1-6]。在動態隨機記憶體(DRAM)中，鈦酸鋇(BST)被考慮為一高介常數，可作為電容晶包介電層的可靠材料。在白金(Pt)底電極上，鈦酸鋇(BST)薄膜的成長溫度都很高(Td~500-600°C)，通常會得到足夠的結晶性，相對的也會有高介電常數。薄膜的介電特性與其微結構與

結晶度密切相關，在白金(Pt)底電極上，鈦酸鋇(BST)薄膜的成長溫度都很高(Td~500-600°C)，通常會得到足夠的結晶性，相對的也會有高介電常數。最近有好幾個研究在開發利用鈣鈦礦結構類金屬氧化物薄膜，例如鈷酸鋇(SrRuO₃)[7-9]、鎳酸鋇(LaNiO₃)[10]作為底電極材料，底電極與鈦酸鋇(BST)之間有相似的晶體結構與相近的晶格常數，提供了較佳的晶格契合與結構相容的優點，具有改善介電常數特性的潛力。

本實驗室研究一種結晶溫度較鈷酸鋇(SrRuO₃)低的導電氧化物電極，一樣提供相似的晶格契合，如此可提供一個較低溫的製程溫度，使得 BST 薄膜應用在 DRAMS 的可能性大大的提高。

三、研究方法與成果：

以射頻磁控式濺鍍法，在 400,450°C 溫度下濺鍍厚度 300nm 的 BRO 底電極薄膜，使用的靶材是以 BaRu_{1-x}O₃(x=0.0-0.3)粉末壓製而成。BST 薄膜以 BRO/Si 為基板，在不同溫度下以射頻磁控式濺鍍法鍍膜，靶材之成分為 Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃。

四、結論與討論：

如圖一所示在 Pt 底電極上，BST 初始度膜開始結晶的溫度約為 400°C，而在 BRO 底電極上，BST 鍍膜只要 200°C 的低溫下就可鍍出優選方位(110)的結晶相，在 300°C 就有很好的(110)優選方向，且其結晶優選方位(110)與 BRO 底電極相同，結晶溫度比 BST 在 Pt 上有初始結晶相之溫度 400°C 大大降低，以上顯示 BRO 底電極有控制 BST 結晶方向與增進 BST 結晶的效應，此種效應是 BRO、BST 在 (110) 面上的晶格有很好的晶格契合，進而降低 BST 成核活化能，400°C 的鍍膜溫度下，改變 OMR 其介電常數與漏電流特性如圖 6 所示，漏電流密度隨著 OMR 上升而下降在 OMR 50%時達到最低，而介電常數則隨 OMR 值上升，在 OMR 50%時達到最高，綜合以上兩項，在 50%OMR 時可以得到最佳鍍膜品質。圖 7(a)為 OMR 0%和 30% BST 薄膜在完成 Pt 上電極後以 300°C O₂ 氣氛下熱處理 10 分鐘前後漏電流的變化，OMR 0% BST 薄膜電容經熱處理後，在外加正負電場下，漏電流都有明顯的改善，在低電場下漏電流降低約一個數量級；因為在以 OMR 0% 濺鍍 BST 薄膜和以 e-beam 蒸鍍 Pt 上電極時，分別會在 BST/BRO 界面與 Pt/BST 界面引入許多氧空缺陷，因為這些缺陷分別分佈在 BST 上下表面，300°C O₂ 氣氛熱處理時，O₂ 可以很快擴散進入界面，將氧缺陷填補

改善 BST 表面狀態，提升界面位障降低漏電流；但在較高電場下漏電流還是快速上升，因為在較高電場時，BST 薄膜電容漏電是薄膜品質為主要的機制，300°C O₂ 熱處理將氧離子擴散進入晶粒中速度較慢，對 BST 薄膜缺陷改善也較不顯著，所以對高電場下漏電流改善很小。而 OMR 30% BST 薄膜電容，因為濺鍍 BST 薄膜時 OMR 30% 的通氣量，大大減少 BRO/BST 界面氧空缺陷，經熱處理後 BRO/BST 界面表面狀態改變不大，所以在外加正電場漏電流變化不大，只有在外加負電場(Pt/BST 界面)漏電流有明顯的改善。圖 7(b)中為不同 OMR 初始鍍膜漏電流特性，很明顯隨 OMR 上升漏電流特性改善，因為在鍍膜時充足的 O₂ 可以降低電極和介電層界面與 BST 薄膜之氧空缺陷濃度，較高 OMR 使 BST 薄膜電容在低電場與高電場下均有較好漏電流特性。由圖 7 中鍍膜後以 O₂ 氣氛熱處理氧離子的補充，與鍍膜時通氣量改變所得的結果，顯示 BST 薄膜在缺氧的情況下，漏電流都是以氧空缺陷為主。其中缺氧會導致電子電洞對的產生。在 OMR 50% 時可以得到最佳薄膜品質，所以我們固定 OMR(50%)，變化鍍膜溫度(T_d)，在 BRO 底電極上濺鍍 BST 薄膜，同時也在 Pt 電極上濺鍍 BST 薄膜作為比較，如圖 8 中所示為 BST 薄膜在 BRO 與 Pt 電極上之介電常數對鍍膜溫度的變化，很明顯的 BST 薄膜在 BRO 底電極的影響下，在 200°C 的低溫下即成結晶相，且介電常數達 ~170，此介電常數在 Pt 電極上要 400°C 才能達到，因為在 Pt 電極上結晶所需溫度較高，約 400°C 才有明顯的結晶相形成。OMR 50% 鍍膜溫度 400°C 改變鍍膜厚度，其介電常數，等效二氧化矽厚度與 BST 薄膜厚度的變化，顯然隨厚度減少介電常數也隨之下降，因為在 BST/BRO 界面有界面層降低介電常數，但厚度減薄電容增加的效應較大，所以其等效二氧化矽厚度隨厚度減薄而降低，在 300 Å 的厚度下，可達到等效二氧化矽厚度 0.8nm；BST 厚度與漏電流關係，300Å BST 薄膜再外加電壓 1.5V 下，漏電流密度還是在 1 * 10⁻⁷ A/cm² 以下。若在低電場下 (<100KV/cm) 漏電為歐姆機制為主，則 log(J) vs. log(E) 作圖，其斜率必為 1，OMR 0%、15%、30%、50% BST 薄膜斜率分別為 0.28、0.28、0.29、0.33，所以此實驗中 J-E 變化不可以歐姆電流解釋。圖 11 中(a)(b)分別為 OMR 0% and 50% BST 鍍膜針對不同量測溫度 (27~175°C) 之 J-E 圖，從圖中可以很明顯看出隨著量測溫度上升，在高電場下(>500 KV/cm)漏電流敏感地增大，所以在高電場下，漏電流對溫度呈現高度的相依性。圖 11(a)(b)中顯示，0%、50% BST 薄膜之漏電流皆為外加電場的函數，OMR 0% BST 薄膜在正負外加電場時其漏電流呈良好對稱性，即與外加電場的極性無關，而 OMR 50% BST 薄膜在正負外加電場下，漏電流明顯不對稱，與外加電場極性相依；所以我們將朝 OMR 0% Pt(top)/BST/BRO (bottom) 電容為 PF 轉換，而 OMR 50% 有 SE-type barrier 方向驗證。因為蕭特基放射是發生在金屬和介電層界面，形成蕭特基位障。而蕭特基位障是金屬功函數與介

電層電子親和力和表面狀態的函數；若非對稱的上下電極與介電層界面的蕭特基位障存在，則漏電流亦會隨外加電場極性而成非對稱。因為上電極 Pt 與下電極 BRO 非同一材料，所以其金屬功函數明顯不同，而 noble metal Pt 與氧化物 BRO 電極亦會對介電層電子親和力和表面狀態造成影響，所以 Pt(top)/BST/BRO (bottom) 電容上下電極與介電層之位障明顯不同，由圖 11(b)中觀察 OMR 50% BST 薄膜 J-E 行為較接近 SE 模型；而其 Pt/BST 界面位障似乎比 BST/BRO 的界面位障小，因為上下電極經過不同熱循環、製程，且上電極 Pt 是以 e-beam evaporator 蒸鍍，在過程中因缺氧而在 BST 表面引入大量的氧缺陷，改變 BST 表面狀態降低位障，此現象在前節 300°C O₂ 熱處理時已說明過。PF 轉換的機制與蕭特基放射類似，當介電層內捕獲中心將電子激發至介電層傳導帶的位障值比蕭特基位障低時，漏電流由薄膜品質造成；在 PF 轉換機制下，儘管 Pt/3ST/BRO MIM 電容之上下電極和介電層之間的位障不對稱，其漏電流與外加電場極性無關，如圖 11(a)所示，所以 OMR 0% BST 薄膜推論為 PF 模型。BST 薄膜在高電場下的電流轉換一般歸因於 SE or PF 機制，SE 機制漏電流 J_{SE} 如下式：

$$J_{SE} = A'T^2 \exp\{-e[\phi_B - (eE/4\pi\epsilon_d\epsilon_o)^{1/2}]/KT\} \quad [2]$$

在強電場下，PF 機制漏電流 J_{PF} 如下式：

$$J_{PF} = BE \exp\{-e[\phi_i - (eE/\pi\epsilon_d\epsilon_o)^{1/2}]/KT\} \quad [3]$$

從[2][3]兩式，針對 J-E 曲線 ln(J/T²) vs. E^{1/2} 和 ln(J/E) vs. E^{1/2} 作圖可以分別得到斜率，可以下列兩式表示：

$$\beta_{SE} = e(e/4\pi\epsilon_d\epsilon_o)^{1/2}/KT \quad \text{SE 機制} \quad [4]$$

$$\beta_{PF} = e(e/\pi\epsilon_d\epsilon_o)^{1/2}/KT \quad \text{PF 機制} \quad [5]$$

利用 SE 模型分析，圖 12 為 OMR 0%~50% BST 薄膜，在 27°C 量測溫度下 log(J/T²) vs. E^{1/2} 曲線，在低氧偏壓(OMR = 0,15%)之 BST 薄膜，曲線在很低的電場下(<100KV/cm)出現轉折，而在高氧偏壓(OMR =30,50%)之 BST 薄膜，曲線約在 500KV/cm 電場下發生轉折，形成兩種斜率分為 region I 和 region II；以 PF 模型分析，以 log(J/E) vs. E^{1/2} 作圖 13，可得與圖 12 類似之轉折，在低氧偏壓(OMR = 0,15%)之 BST 薄膜在大於 100KV/cm 電場下出現正斜率，而在高氧偏壓(OMR =30,50%)之 BST 薄膜則在 500KV/cm 以上電場出現正斜率，在斜率為正的區域，才有可能為 PF 模型。根據[4][5]兩式，可計算理想之 β_{SE}、β_{PF} 計作 β_{CV} 與 J-E 特性所得之 β_{SE}、β_{PF} 比較如表二所示，可歸納出在 region I β_{CV} 值與 β_{SE} 較相近，所以在 region I 為 SE 模型，region II β_{CV} 值與 β_{PF} 較相近，所以在 region II 為 PF 模型；也就是說，OMR 0%、15% BST 薄膜，只有在低電場 (<100KV/cm) 下為 SE 模型而在更大電場下則為 PF 模型，OMR 30%、50% BST 薄膜，分別在電場小於 400KV/cm 與 500KV/cm 為 SE 模型，在更大電場下則為 PF 模型。由圖 12 中也可看出，在 region I 範圍內，圖形線性關係隨 OMR 變大而變差，OMR 50% BST 薄膜 log(J/T²) vs. E^{1/2} 曲線斜率隨電場增大而變小，截距(Y = constant - eφ_B/2.3KT)也隨之而改變，

表示 BST/BRO 界面有異常現象，其位障 ϕ_B 為動態 (隨電場增加 ϕ_B 變低)，此界面異常先前以 HRTEM 研究發現為擴散層，此擴散層在缺氧時偏向導體，在富氧時偏向絕緣體，所以在低 OMR 時擴散層雖存在，但為一導電層對界面影響小，在高 OMR 時這層擴散層變成一與電壓相依的半導體，所以其界面特性為一動態狀態，在表二中求 β_{SE} 所用之斜率是以統計方式之迴歸分析計算偏離線性的斜率。以 Eq.[2]、[3] 為基礎，分析圖 11(a)(b)，分別以 $\ln(J_{SE}/T^2)$ vs. T^{-1} 和 $\ln(J_{PF}/E)$ vs. T^{-1} 作圖，可得到 OMR 0%、50% BST 薄膜在不同電壓下之 $e\phi - \beta E^{1/2}$ 列於表三中， $e\phi - \beta E^{1/2}$ 隨電壓上升而下降，在固定電壓下 OMR 50% BST 薄膜 $e\phi - \beta E^{1/2}$ 較 OMR 0% BST 薄膜大；以 $e\phi - \beta E^{1/2}$ vs. $E^{1/2}$ 作圖外插(extrapolation)，由斜率可得 β 與截距可得位障值， $e\phi - \beta E^{1/2}$ vs. $E^{1/2}$ 作圖時，擴大所取電場(E)範圍可以降低作圖誤差，針對 $\ln(J_{SE}/T^2)$ vs. T^{-1} 作圖(SE 模型)可得 β_{SE} 、 ϕ_B ，針對 $\ln(J_{PF}/E)$ vs. T^{-1} 作圖(PF 模型)可得 β_{PF} 、 ϕ_i ，結果列於表四中。由 β_{SE} 、 β_{PF} 求得之動態介電常數，OMR 0% BST 薄膜各為 10.1、141；OMR 50% BST 薄膜分別為 16.1、148，比較其與靜態介電常數為 152(OMR=0%)和 294(OMR=50%)，可以明顯指出在圖 12、13 中 region II 範圍內為 PF 模型傳導機制，此結果與在 Table II 中的結果相一致。在區域 I，OMR 0% BST 薄膜因其圖 12 之區域 I 電場範圍太小($<100\text{KV/cm}$)無法準確計算 β_{SE} 、 ϕ_B 值；而 OMR 50% BST 薄膜電容在圖 12 區域，因為 BST 與 BRO 界面生成一半導性之擴散層，使得其 ϕ_B 值隨電場改變；仿造擴散層情形製備 4 種($x=0.05、0.1、0.2、0.4$)成分之 $(\text{Ba,Sr})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$ bulks 在 1250°C 空氣氣氛下完成燒結，量測其阻值(ρ)在 $x=0.05、0.1、0.2、0.4$ 分別為 $170.4\text{k}、37.4\text{k}、1.49\text{k}、65 \Omega\text{-cm}$ ，量測溫度升高至 100°C 時其阻值明顯降低約一倍，歸納可得 $(\text{Ba,Sr})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$ 擴散層為一 x 值連續變化的擴散層，其阻值隨擴散位置成分與量測溫度相關，所以以 SE 模型針對 $\ln(J_{SE}/T^2)$ vs. T^{-1} 分析作圖時無法取得線性圖形，無法求得正確之 β_{SE} 、 ϕ_B ，所以 OMR=50% 之 BST 薄膜，只能以室溫下量測所得之 $\ln(J_{SE}/T^2)$ vs. $E^{1/2}$ 斜率與理想 β_{CV} 比較，驗證其傳導機制為 SE 模型。OMR 0%、OMR 50% BST 薄膜在高電場下皆為 PF 模型的傳導機制，且其 PF 模型的位障 ϕ_i 分別為 $0.572\text{eV}、0.667\text{eV}$ ， y 在室溫下($T=300\text{K}$)取固定電場 (700KV/cm)，分別取 OMR 0%、OMR 50% BST 薄膜電容漏電流值 $J_{0\%}$ 、 $J_{50\%}$ ，因為 ϵ_d 、 ϕ_i 已知 e 、 K 為常數，代入式二可求得

$$J_{PF} = BE \exp\{-e[\phi_i - (eE / \pi \epsilon_d \epsilon_o)^{1/2}] / KT\}$$

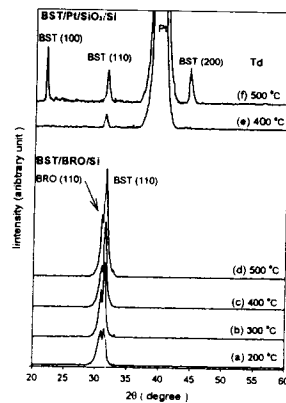
OMR 0%、OMR 50% BST 捕獲中心濃度相關係數 $B_{0\%}$ 與 $B_{50\%}$ 比為 67，顯然 OMR 0% BST 捕獲中心濃度比 OMR 50% BST 高出許多，捕獲中心濃度較高時會使捕獲中心形成類似超晶格的排列狀態，導致捕獲中心位障降低，本實驗 OMR 0% BST 所得之 ϕ_i 較 OMR 50% BST 薄膜低約 0.095eV ，趨勢與理論相當吻合。

五、參考文獻

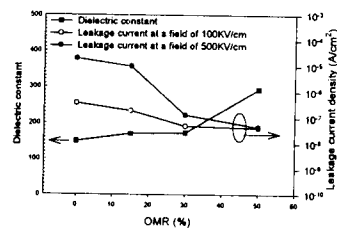
[1] W. J. Lee, I. K. Park, G. E. Jang, and H. G. Kim,

- 1995, Jpn. Appl. Phys. **43**,196-199.
- [2] Z. A. Burhanuddin, M. S. Tomar, and E. Dauyalan, 1994, Thin Solid Films, **253**, 53-56.
- [3] M. Yoshida, H. Yamaguchi, T. Sakuma, and Y. Miyasaka, 1995, J. Electrochem. soc. **142**(1), 244-248.
- [4] T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5187 (1994).
- [5] W. J. Lee, I. K. Park, G. E. Jang, and H. G. Kim, Jpn. J. appl. Phys. **34**, 196 (1995).
- [6] C. S. Hwang, S. O. Park, H. J. Cho, C. S. Kang, H. K. Kang, S. I. Lee, and M. Y. Lee, Appl. Phys. Lett. **67**, 2819 (1995).
- [7] Q. X. Jia, X. D. Wu, S. R. Foltyn, and P. Tiwari, Appl. Phys. Lett. **66**, 2197(1995).
- [8] S. Y. Hou, J. Kwo, R. K. Watts, J. Y. Cheng, and D. K. Fork, Appl. Phys. Lett. **67**, 1387(1997)
- [9] M. Izuha, K. Abe, M. Koike, S. Takeno, and N. Fukushima, Appl. Phys. Lett. **70**, 1405(1997).
- [10] C. M. Chu and P. Lin, Appl. Phys. Lett. **70**, 249(1997).
- [11] P. C. Donohue, L. Katz, and R. Ward, Inorg. Chem. **4**, 306 (1965).
- [12] A. Gulino, R. G. Egdell, P.D. Battle, and S.H. Kim, Phys. Rev. B **51**, 6827(1995).
- [13] M. Shepard, S. McCall, G. Cao, and J. E. Crow, J. Appl. Phys. **81**, 4978 (1997).
- [14] B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Phy. Met. Metallogr. **28**, 83 (1969).

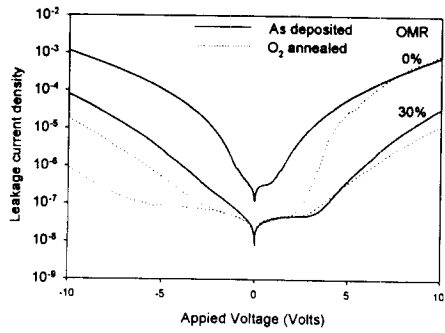
六、圖表



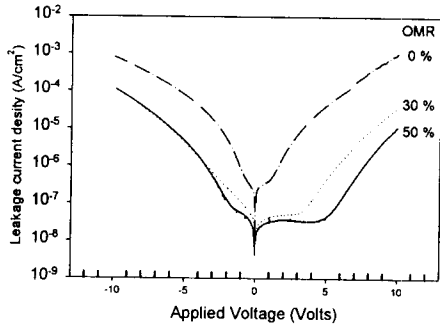
圖一



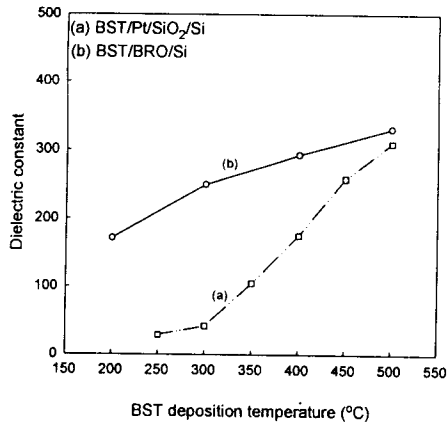
圖二



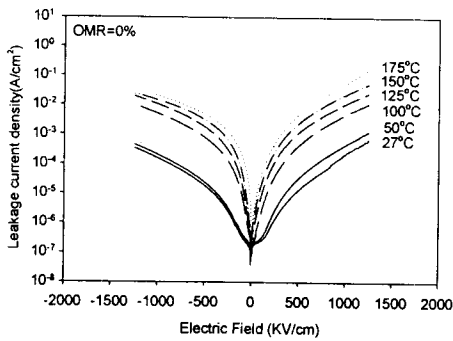
圖三(a)



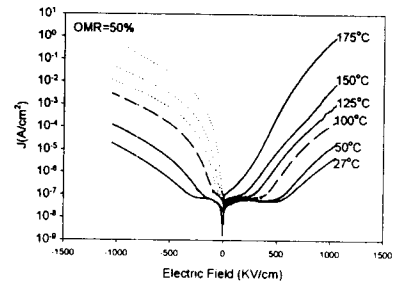
圖三(b)



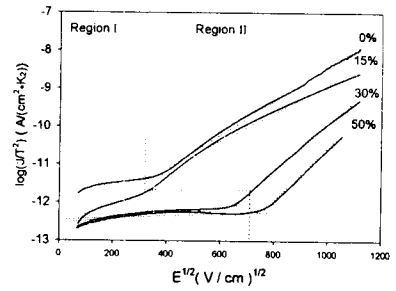
圖四



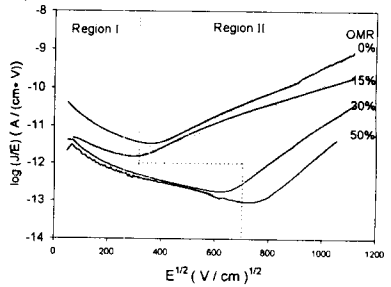
圖五



圖六



圖七



圖八

OMR (%)	SE(region I)		SE(region II)		PF(region I)	
	β_{SE}	β_{CV}	β_{SE}	β_{CV}	β_{PF}	β_{CV}
0	7.11×10^{-3}	6.21×10^{-5}	5.51×10^{-4}	8.76×10^{-5}	1.09×10^{-4}	8.76×10^{-5}
15	6.92×10^{-3}	5.99×10^{-5}	3.64×10^{-4}	8.49×10^{-5}	7.48×10^{-5}	8.49×10^{-5}
30	5.85×10^{-3}	5.98×10^{-5}	6.51×10^{-4}	8.46×10^{-5}	1.38×10^{-4}	8.46×10^{-5}
50	4.49×10^{-3}	4.45×10^{-5}	8.12×10^{-4}	6.29×10^{-5}	1.74×10^{-4}	6.29×10^{-5}

表一

OMR (%)	SE(region I)		SE(region II)		PF(region I)		
	Dynamic dielectric constant	β_{SE}	Dynamic dielectric constant	β_{SE}	Dynamic dielectric constant	static dielectric constant	optical dielectric constant
0	—	4.61×10^{-3}	10.1	2.47×10^{-3}	141	152	5.43
50	—	3.65×10^{-3}	16.1	2.41×10^{-3}	148	294	5.47

表二

OMR (%)	E (KV/cm)	Activation energy (Ea) (eV)										
		100	125	150	175	200	800	825	850	875	900	0
0%	$\ln(J/T^2) \text{ v. } T^{-1}$	0.476	0.475	0.481	0.480	0.481	0.415	0.414	0.412	0.411	0.410	0.524
	$\ln(J/E) \text{ v. } T^{-1}$	0.55	0.548	0.547	0.548	0.546	0.515	0.514	0.514	0.511	0.51	0.572
50%	$\ln(J/T^2) \text{ v. } T^{-1}$	0.555	0.555	0.554	0.55	0.546	0.547	0.546	0.543	0.538	0.535	0.628
	$\ln(J/E) \text{ v. } T^{-1}$	0.618	0.618	0.617	0.616	0.614	0.613	0.611	0.609	0.606	0.608	0.667

表三