

國立交通大學

電機學院微電子奈米科技產業研發碩士班

碩士論文

鈦酸鋇高介電常數介電質於 MIM 電容之應用

Application of SrTiO₃ high- κ dielectric for MIM capacitor



研究生：蔡雨蓁

指導教授：崔秉鉞 教授

中華民國九十七年七月

鈦酸鋇高介電常數介電質於 MIM 電容之應用

Application of SrTiO₃ high-k dielectric for MIM capacitor

研究生：蔡雨蓁

Student：Yu-Chen Tsai

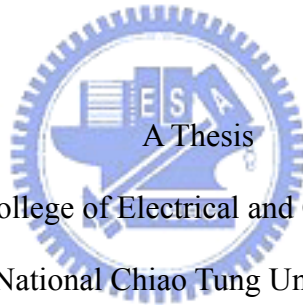
指導教授：崔秉鉞

Advisor：Dr. Bing-Yue Tsui

國立交通大學

電機學院微電子奈米科技產業研發碩士班

碩士論文



Submitted to College of Electrical and Computer Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Industrial Technology R & D Master Program on

Microelectronics and Nano Sciences

August 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年七月

鈦酸鋇高介電常數介電質於 MIM 電容之應用

研究生：蔡雨蓁

指導教授：崔秉鉞

國立交通大學微電子奈米科技產業研發碩士班

摘 要

有鑒於隨機動態存取記憶體對電容密度的需求越來越高，較低介電係數的高介電係數材料已不敷未來使用，所以本論文以具有極高的介電係數(大於 100)的材料鈦酸鋇(SrTiO_3 , STO)作為介電層的金屬/介電層/金屬(MIM)電容為研究的對象。

本論文比較低溫、功率和高溫、高功率沈積條件的 STO 薄膜特性差異，發現在氬氣與氧氣流量比為 18:12，沉積溫度 400°C ，功率 150W 時，剛沉積未退火的 STO 薄膜，介電係數約 240，經過 $500^\circ\text{C}/30$ 分鐘的氧氣爐管退火，介電係數可以升高到 360。分析產生高介電係數的原因，STO 產生高介電係數的原因仍然不明。

考慮電容密度和漏電流密度，發現有效的沈積後的退火溫度約為 500°C 。超過 600°C 會因為結晶過飽和，導致晶粒變小，電容值會下降。 800°C 退火再結晶的邊界充滿缺陷，會使漏電大幅增加，且對於電容密度的幫助有限。結晶程度越高，漏電流會沿著晶粒邊界缺陷通過跟著增加。比較氮氣和氧氣退火，發現經過氧氣退火的試片可以有明顯的漏電流改善。經過氮氣退火的試片對於漏電流沒有改善反而增加，而且會有能障降低，形成在低電場時有強烈的 Schottky emission 機制出現。

STO 濺鍍時的氬氣/氧氣流量比也會影響 STO 的特性。氧氣流量的增加可以降低漏電流，但是過多的氧會使得介電常數降低。在漏電流和介電係數取其平衡，較適當氬氣/氧氣比例的比為 18:12。

本論文發現介電係數、漏電流密度、電容電壓係數、介電損耗之間有特定的關係，

特別是電容電壓係數增加，則介電損耗降低，其間的機制還不是非常清楚，值得深入探討。



Application of SrTiO₃ high-κdielectric for MIM capacitor

Student : Yu-Chen Tsai

Advisor : Bing-Yue Tsai

Industrial Technology R & D

Master Program on

Microelectronics and Nano Sciences

Abstract

With the device down-scaling, the dynamic random access memory (DRAM) requires higher and higher capacitance density. Those high-dielectric constant (high-κ) materials with middleκvalue cannot meet the requirement for the future DRAM application. In this thesis, metal-insulator-metal (MIM) capacitors with high-κdielectric SrTiO₃ which has dielectric constant higher than 100 are investigated.

Characteristics of STO films deposited at 350°C/80W and 400°C/150W are compared. The STO film deposited at substrate temperature of 400°C, Ar/O₂ ratio of 18:12, and RF power of 150W showsκvalue higher than 240. After post-deposition annealing at 500°C for 30 min in O₂ ambient, theκvalue as high as 360 is demonstrated. With the help of various material analysis, the reason for such a high κ value is not clear.

Post-deposition annealing (PDA) will change the properties of the STO films. The highest capacitance could be obtained after PDA at 500°C due to crystallization of the STO film. Above 600°C, grain size becomes small because of the super saturation of grain

growth. The STO film is re-crystallized at 800°C, however, it will produce high density of defects at grain boundaries when the grain grows up. The leakage current will increase with the grain re-growth. Annealing in O₂ ambient for sufficient thermal budget can reduce leakage current. The films annealed in atmosphere nitrogen have lower barrier height between STO and Pt electrode, which results in strong Schottky emission current at low electric field.

The Ar/O₂ gas flow ratio also affects the STO properties. The leakage current of STO will be reduced with the increase of oxygen flow rate. But the excess oxygen will reduce the dielectric constant. We find a balance between leakage current and dielectric constant that the Ar/O₂ = 18:12 is the proper deposition condition for STO.

The dielectric constant, leakage current, capacitance-voltage coefficient, and dielectric loss are correlated. Especially, as the capacitance-voltage coefficient increases, the dielectric loss decreases. The mechanism is not clear and is worthy to investigate.

誌謝

兩年說長不長說短不短，在研究生生涯中，時間的消逝總在無形之中。以這篇論文結束了最後的學生生涯，當然學習是無止境的，我亦會在人生當中努力的學習。在這兩年中，首先最感謝的便是崔秉鉞老師，不論是在做人處事、亦或是在學業指導、實驗討論，都給予了我很大的協助以及助力。老師嚴謹的處世、教學是我學習的對象也是我嚮往的目標，在這當中我學習到很多。由於我並不是一個嚴謹的人，做事也不夠細心，執行沒有目標。但是在老師每兩週的雙週報壓力下，我漸漸的學會的時間的規劃，善用時間以及訂定計畫。老師對於學生的付出真的很大，感謝老師無私的付出，使得每位學生都能成長茁壯。

再者是要感謝交通大學電子所曾俊元老師實驗室，提供實驗所需要的儀器。交通大學奈米中心和國家奈米實驗室提供實驗所需的優良儀器設備，讓實驗得以進行以及完成。交通大學電子工程系計測實驗室的量測儀器提供良好的量測環境。還有清大貴重儀器中心所提供的的薄膜分析儀器使得實驗能有順利的進行。

衷心的感謝楊文祿老師對我的照顧，讓平庸的我有機會進入良好的學習環境學習，以及學長姐對我的不吝指教以及教導，感謝振欽、振銘學長的機台訓練以及 FIB 的分析。flying 學姊量測的指導。謝志民學長 SEM 的分析。已畢業號稱 origin 小王子的玉仁學長 origin 繪圖以及 excel 指導。感謝教學相長的同學曉萱、孝瑜、筱函、嘉文以及正愷的相伴，才使得這兩年多采多姿。即使是在灰暗研究期也會也歡樂的笑聲，即使實驗做不出來也可以樂觀的面對，多虧了有他們的鼓勵，才能堅持下去。感謝不辭辛苦教導以及陪我做實驗的曾俊元實驗室的志洋學長、小尤學長以及翁啟祥同學，我有許多實驗上不懂的問題多虧志洋學長幫忙解答，才能得以解決，翁啟祥同學每次要度 STO 時都要麻煩你在場，真的是非常辛苦的同學。在此獻上最深的感謝。

最後，要感謝父母(蔡輝泰、楊振嬌)，辛苦賺錢讓我得以完成學業，感謝你們對我不吝的付出與栽培，讓我沒有後顧之憂的投入學業，今年你們終於不用再辛苦了。再次的衷心感謝，在學識、學業以及實驗上給予我很幫這的大家，謝謝你們，有你們

的幫忙此論文才得以完成。謝謝大家。



目錄

論文摘要(中文).....	i
論文摘要(英文).....	iii
誌謝.....	v
目錄.....	vii
表目錄.....	ix
圖目.....	x

第一章 緒論

1-1 高介電常數介電質金屬-絕緣層-金屬電容的各種應用.....	1
1-2 使用 High- κ 材料的原因.....	2
1-3 簡介 SrTiO ₃	2
1-4 SrTiO ₃ 文獻回顧.....	3
1-5 論文架構.....	6

第二章 元件製程與分析方法

2-1 鈦酸鋇不同溫度退火 MIM 電容結構製作程.....	10
2-2 鈦酸鋇不同氣體比例 MIM 電容結構製作程.....	11
2-3 材料分析儀器以及電性測.....	11

第三章 電容量測分析方法

3-1 電容量測校正法.....	20
3-2 MIM 電容的基本性.....	22
3-3 薄膜分析.....	24

第四章 退火對 STO 的影響

4-1 退火溫度對鈦酸鋇 MIM 電容的影響.....	44
4-2 退火氣體對鈦酸鋇 MIM 電容的影響.....	48

4-3 不同氣體退火對電流機制的影響	49
4-4 濺鍍氣體對鈦酸鋇 MIM 電容的影響	50
第五章 結論和未來展望	
5-1 結論	77
5-2 未來展望	78
參考文獻	81
簡歷	84



表目錄

第一章

表 1-1 由 2006 年 ITRS 對堆疊式電容對電容所規定的規格.....7

第四章

表 4-1 80min 沉積 STO 的 O、Ti、Sr 比例.....53

表 4-2 150min 沉積 STO 的 O、Ti、Sr 比例.....53

表 4-3 200min 沉積 STO 的 O、Ti、Sr 比例.....53

第五章

表 5-1 2006 年 ITRS 提出 2014 年到 2020 年的電容密度規格以及漏電流，目前 STO 其他文獻參考數值.....79



圖目錄

第一章

- 圖 1-1 鈦酸鋇的鈣鈦礦結構，中間為 Sr 原子，四個角落為 Ti 原子，O 在四邊.....8
- 圖 1-2 極化 P 與外加電場 E 的現象.....8
- 圖 1-3 所示上下電極白金和介電質區間的電荷寬度.....9
- 圖 1-4 金屬閘極與高介電常數材料之能帶圖；本質態正負電荷分佈.....9

第二章

- 圖 2-1 不同溫度退火之白金(Pt)/鈦酸鋇(STO)/白金(Pt)的 MIM 電容結構.....15
- 圖 2-2 不同氣體比例厚度之白金(Pt)/鈦酸鋇(STO)/白金(Pt)的 MIM 電容結構...18

第三章

- 圖 3-1 Chenming Hu 所提出來的 two-frequency model (a)正確的電路模型(b)串聯電路模型 (c)並聯電路模型.....26
- 圖 3-2 Hang-Ting Lue 所提出的 four-element model(a)正確的電路模型(b)並聯電路模型.....26
- 圖 3-3 Hu's 3-element model 和 Huang's 4-element model 所校正的電容值(a) Hu's 3-element model, (b) Huang's 4-element model.....27
- 圖 3-4 Lue's 4-element model 校正後的電容值、介電損耗、電感以及串聯電阻，(a)未退火試片校正後電容值，(b)未退火試片校正後串聯電阻和介電損耗，(c)未退火試片校正後的電感.....28
- 圖 3-5 Lue's 4-element model 校正後的電容值、介電損耗、電感以及串聯電阻 (a)400°C 退火校正後電容值，(b) 400°C 退火校正後電感和(c) 400°C 校正串聯電阻和介電損耗.....29
- 圖 3-6 不同溫度退火的電容校正數值，(a)500°C (N₂)退火，(b)600°C (N₂)退，(c)700°C (N₂)退火和(d)800°C (N₂)退火.....30
- 圖 3-7 修正前後頻率對電容值的關係圖，以 500KHz 為固定校正值，空心點為校正前的電容值，實心點為校正後的電容值.....31
- 圖 3-8 同樣氣體比例 (Ar:O=18:12)下沉積的 STO，沉積溫度為 400°C 以及 350°C 之試片 A 和試片 B 的電容密度.....32
- 圖 3-9 試片 A、B 的剖面圖 (a) 試片 A 經過 500°C 氧氣退火穿透式電子顯微鏡(b) 試片 B 射掃描電子顯微鏡.....33
- 圖 3-10 試片 A(Ar/O=18:12, 400°C, 150W)以及試片 B(Ar/O=18:12, 350°C, 80W) 的漏電密度.....34
- 圖 3-11 試片 A 和試片 B 的電流機制(a)試片 A (Ar/O=18:12, 400°C, 150W)，(b) 試片 B (Ar/O=18:12, 350°C, 80W).....35

圖 3-12	MIM 結構 STO 和金屬 Pt 的能帶圖，考慮費米限定效應的(a)接觸前能帶以及(b)接觸後能帶，STO 和金屬 Pt 能障的差距為 0.8~1.2eV.....	36
圖 3-13	試片 A 和試片 C 的穿透式電子顯微鏡俯視圖結晶(a) 試片 A (Ar/O=18:12, 400°C, 150W), (b) 試片 C (Ar/O=18:6, 400°C, 150W) (c) 試片 A 經過 500°C 的退火.....	37
圖 3-14	試片 A 經過 500°C 退火和試片 C 的穿透式電子顯微鏡剖面圖結晶(a)試片 A 500°C 退火,(b) 試片 C (Ar/O=18:6,400°C,150W).....	39
圖 3-15	試片 A、B、C 的原子力探針顯微鏡(AFM)表面粗糙度掃描，表面 Rms 值分別為 2.53nm、4.347nm、1.925nm，(a)試片 A (Ar/O=18:12, 400°C, 150W), (b)試片 B(Ar/O=18:12, 350°C, 80W)(c) 試片 C (Ar/O=18:6, 350°C, 80W).....	40
圖 3-16	試片 A 和試片 C 沉積 STO 的歐傑電子能譜儀分析(a) 試片 A(Ar/O=18:12,400°C,150W),(b) 試片 C(Ar/O=18:6,350°C,80W).....	42
圖 3-17	試片 A (Ar/O=18:12, 400°C, 150W) 、試片 B (Ar/O=18:12 350°C, 80W) 和試片 C (Ar/O=18:6,350°C,80W)沉積 STO 的 X-光繞射儀分析.....	43
圖 3-18	試片 A 和試片 C 沉積 STO 的高解析微區表面化學電子能譜儀分析(a)試片 A(Ar/O=18:12,400°C,150W) (b)試片 C (Ar/O=18:6,350°C,80W).....	44

第四章

圖 4-1	不同溫度的氮氣(N ₂)退火的電容值，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C.....	54
圖 4-2	不同溫度的氮氣(N ₂)退火的漏電流，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C.....	54
圖 4-3	不同退火溫度的 X-光繞射儀分析，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C.....	55
圖 4-4	不同溫度退火 α 值的變化與電容值的關係，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C.....	55
圖 4-5	不同溫度退火的 α 值變化與溫度的關係，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C.....	56
圖 4-6	不同溫度退火的介電損耗值與溫度之間的關係圖，退火溫度分別 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C.....	56
圖 4-7	不同溫度退火的原子力顯微鏡掃描圖退火溫度為(a)No anneal, (b)400°C, (c)500°C (d)600°C (e)700°C (f)800°C.....	57
圖 4-8	原子力顯微鏡掃描粗糙度和退火溫度的關係，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C.....	58
圖 4-9	在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的電容值，退火溫度皆為 500°C.....	59
圖 4-10	在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的 X-光繞射儀分析圖，退	

火溫度皆為 500°C.....	59
圖 4-11 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的漏電流，退火溫度皆為 500°C.....	60
圖 4-12 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的 α 值變化，退火溫度皆為 500°C (a)電容值變化與電容值關係 (b) α 值變化與退火溫度關係.....	61
圖 4-13 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的介電損耗值變化，經過校正後在 0V 的數值.....	62
圖 4-14 經過 500°C 的氮氣(N ₂)退火，基本電流機制。量測的溫度在 25°C、75°C、125°C.....	63
圖 4-15 不同氣體退火漏電流的機制 (a)N ₂ 退火 500°C (b)O ₂ 爐管退火 500°C.....	64
圖 4-16 不同氧氣比例以及厚度的電容值 (a)Ar:O=18:6，(b) Ar:O=18:8 (c) Ar:O=18:12，(d) Ar:O=18:18.....	65
圖 4-17 不同氧氣比例以及厚度的掃描電子顯微鏡(a)18:6 80min(b)18:8 80min (c)18:12 80min(d)18:18 80 min(e)18:6 150min(f)18:8 150min(g)18:12 150min (h)18:18 150min (i)18:6 200min (j)18:8 200min (k)18:12 200min (l)18:18 200min.....	66
圖 4-18 相同時間下不同氧氣比例的厚度變化(a)80min(b)150min(c)200min.....	68
圖 4-19 相同沉積時間下，不同氧氣比例的 κ 值變化(a)80min(b)150min(c)200min.....	69
圖 4-20 不同氧氣比例以及沉積時間的 X-光繞射儀(a)80min(b)150min(c)200min.....	70
圖 4-21 利用穿透式電子顯微鏡，掃描出來的粗糙度(Rms)，不同氧氣比例和厚度的粗糙度關係.....	71
圖 4-22 不同氧氣比例的漏電流關係圖(a)80min (b)150min (c)200min.....	72
圖 4-23 不同氧氣比例所能承受的崩潰電場(a)Ar:O=18:6 (b)Ar:O=18:8 (c)Ar:O=18:12 (d)Ar:O=18:18.....	73
圖 4-24 不同氧氣比例的電流機制分析圖(a)18:6 80min、(b)18:8 80min、(c)18:12 80min、(d)18:18 80min.....	75

第五章

圖 5-2 其他文獻沉積 STO 的介電常數與厚度關係統計分布圖.....	80
---------------------------------------	----

第一章

導論

1-1 高介電常數介電質金屬-絕緣層-金屬電容的各種應用

有關金屬-絕緣層-金屬(metal-insulator-metal, MIM)電容的應用大致分為下列三種；金氧半(Metal-Oxide-Semiconductor, MOS)元件的閘極介電質、類比電路和射頻電路的電容、動態隨機記憶體的電容。MOS 介電質閘極(MOS gate dielectric)所注重的是在元件微縮下厚度變薄所導致的種種問題，像是閘極的製程、可靠度的問題以及功率的消耗。元件微縮會降低元件等效氧化層厚度(equivalent oxide thickness, EOT)，所以在相同等效厚度的要求下，使用高介電常數介電質可以有較厚的物理厚度，可以避免極薄的二氧化矽所造成的漏電(tunneling leakage)以及功率消耗。類比和射頻領域所注重的是電容的電壓線性度(voltage coefficient of capacitor, VCC)，才可以降低電容所造成的訊號失真。而 MIM 電容結構因為具有低電壓線性度的特性而受到類比電容和射頻領域的歡迎。記憶體電容所追求的是高電容密度以及低漏電流，因為隨著元件製程的微縮，介電質厚度越變越小，因此為了具有較厚的物理厚度而使用了高介電常數介電質，因為電極和介電質的相容性，所以使用 MIM 的電容結構，並利用金屬的高功函數降低傳統金屬-絕緣層-半導體(metal-insulator-silicon, MIS)之間能帶差(Band off-set)較低而產生的漏電流。此技術將可滿足 ITRS 技術藍圖與未來世代的需求。

2006 年的 ITRS 預估 2018 年 DRAM 電容密度要達到 $17\text{fF}/\mu\text{m}^2$ ，2020 年 DRAM 電容密度大幅的躍升到 $23\text{fF}/\mu\text{m}^2$ ，而漏電流要求為在 0.9V 時小於 $2 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。2014 年到 2020 年對堆疊式電容所規定的電容密度以及漏電流大小，如表 1-1 所示。因為記憶體元件對於電容的密度要求越來越大，使用高介電常數(high dielectric constant, high-k)材料為必然的趨勢。所以對於下一代記憶體的核心技術便是致力於 MIM 電

容的開發，促使高介電常數介電質與金屬電極的製程整合開發。本論文是針對高介電材料鈦酸鋇對記憶體電容做研究與探討。

1-2 使用 high-k 材料的原因

在製程尺寸微縮的壓力之下，氧化層的厚度也快速的下降，導致漏電流和可靠度的問題愈趨嚴重。為了兼顧提高電容值以及降低漏電流，高介電常數介電質已被廣泛接受做為解決氧化層的物理厚度下降的方法，使得電容在微縮的尺寸下能維持所需的電容值。介電常數不夠高的材料，像是 Y_2O_3 和 Al_2O_3 對於電容值的提升有限，所以本論文採用介電常數較高的 $SrTiO_3$ (STO)材料作為研究對象。雖然此材料具有很高的電容值，但是能隙(band gap)遠低於其它傳統的二氧化矽以及氮化矽，會使得漏電流增加，這對於要使用在動態隨機記憶體的電容，是一個極需克服的問題。因此需要採用具有較高功函數的電極，提高能障以降低漏電流。本論文將使用 MIM 電容結構，研究在高介電常數以及低漏電流中取其平衡點。此外，STO 的缺陷密度遠高於二氧化矽及氮化矽，因此透過了解電流傳導機制以改善缺陷密度也是重要的課題。

1-3 簡介 $SrTiO_3$


STO 屬於鐵電材料，所謂的鐵電性(ferroelectricity)，是指材料本身在外加電場之下，具備自發性極化(spontaneous polarization)及極化轉移(polarization transition)的特性。由於晶格結構變形，使離子偏離其平衡位置而形成電偶極矩(electric dipole)；當施加外電場時，會使電偶極矩順電場方向排列，而在電場移去後，仍能保持極化方向的殘留值，此種特性即稱為鐵電性。

由於鐵電性質的發生和單位晶格內的不對稱性有絕對的關係，以同屬鈣鈦礦結構的鈦酸鋇為例，當其溫度高於臨界溫度 T_C (居里溫度)時，其結構一如圖 1-1 所示的

簡單立方晶格，中間為鋇原子，四個角落為鈦原子，邊緣上面的是氧原子，此時的結構為對稱性，不具有自發性極化；但是當溫度低於臨界溫度時，其晶格中的鈦原子與鋇原子會偏離原本對稱的晶格位置，而促使電偶極(dipole)的形成。也就是說在低溫的狀態之下，STO 的極化作用會變強。若此自發性的極化可藉由外加電場來反轉，則這種晶體即稱為具有鐵電性。在鐵電材料的上面外加電場，材料中的電偶極矩會受偏壓造成的電場影響重新排列。改變偏壓的正負，可以使電偶極矩改變方向，當沒有電壓時，電偶極矩仍然可以維持在原來方向。因此可以將其應用於動態隨機記憶體，利用這種特性來儲存資料。

在外加偏壓之下，極化方向會受到電場的影響而改變，具有如圖 1-2 的關係。P 為極化，E 為外加的電場，這種因為極化而產生的電場遲至的現象，我們稱之為遲滯效應(hysteresis effect)。其他非沒有遲滯效應的介電質，P 和 E 的關係將為一條斜線[1]。

電場以及極化關係相對介電常數可定義為


$$\epsilon = 1 + (1/\epsilon)(dp/dE)$$

鈦酸鋇的結晶溫度為(350°C~400°C)，是一種結晶溫度不高的材料，對於後段的製程溫度會有所限制，因為如果結晶過大的話，會導致漏電的增加，所以選取適當的製程溫度是必須的。鈦酸鋇的晶格常數為 0.39 nm，金屬電極與晶格的匹配與否會影響到介電係數的高低。因為金屬電極會和 STO 接觸點產生張力(strain)，張力會影響到介電質的介電係數高低。[2]

1-4 SrTiO₃ 文獻回顧

在不同的文獻實驗，所討論的有以下下列方向；沉積方法、回火溫度、沉積厚度、氣體比例、不同的金屬功函數的討論、摻雜、電漿處理、結晶情形、極化以及生命期(Reliability)。

STO 材料較常見的沈積方式整理了 4 種方法: Pulsed laser deposition (PLD) [2,3]、Sol-gel 溶膠沉積[4-6]、Ion Beam sputtering[7,8]、Rf sputtering [9-11]。PLD 的優點是這種方法所要控制的參數很少，是一種方便的方法，只要控制雷射通量、雷射重複頻率等參數即可。另一優點則是藉著連續溶化混雜的靶，可以十分容易的製造不同物質的多層膜。Sol-gel 溶膠沉積優點是較佳的化學均勻度，佳化學純度，低溫製成。缺點是原料之價格昂貴而且有機溶劑對身體有害且易產生揮發性物質乾燥過程體積易收縮、乾燥時間耗時、要控制的參數太多。 Ion Beam sputtering 沈積 STO 的優點是有較高的純度、真空度高，而缺點是沈積速度緩慢。交流濺鍍(Rf sputtering)所謂濺鍍(sputtering deposition)乃是利用高能粒子(通常是由電場加速的正離子)撞擊靶材表面，藉由動量能量轉換，將靶材表面物質濺出，而後在基板上沉積而形成薄膜。優點是無污染、多用途、附著性好，缺點是靶材的製造受限制。本論文使用現有的儀器進行實驗，所以採用交流濺鍍沉積 STO。

根據所看的參考文獻，不同金屬電極的討論有 Pt、Pt/Ti、Ru、Ir、Pd/Ti、Pd、Au、Ti、TiN、TaN、Au、Al、Ag...等。較常使用的是 Pt/Ti 因為 Pt 的穩定性高不易氧化，但其缺點是附著力不佳，故使用 Ti 增加其附著力。而且 Pt 的真空功函數為~5.6 eV [12]，但是因為真空功函數不等於等效功函數，以前都以為金屬電極在介電質上面的功函數是和真空的空函數相等的，但是其實不然，功函數是和真空的空函數是不相等的，因為金屬和介電質的介面之上有能態的緣故，這就是費米限定(Fermi-pinning)。這些能態可以分為兩種一種是本質能(intrinsic states)另一種是異質能態(extrinsic states)，是存在於金屬和介電質的介面上、半導體和半導體的介面上或是和半導體的介面上。本質能態又兩種，一種是靠近傳導帶(E_C)的另一種是靠近價電帶(E_V)，這兩種狀態都是存在能隙間的能態。由 charge neutrality level(E_{CNL})來控制是哪一種狀態，如圖 1-4。當金屬的費米能階在介電質的 E_{CNL} 的上面，兩者相接觸後，會使得金屬費米能階($E_{F,m}$)朝向 E_{CNL} 去消除帶電本質能態產生的電耦極 (Dipole)。此時會導致等效金屬功函數 ($\Phi_{m,eff}$) 不同於真空金屬功函數 ($\Phi_{m,vac}$)。異質能態則是會使得等效金屬功函數的偏移。而異質能態主要是由於製程中有缺陷 (defects) 或是介面反應

(interfacial reaction) 的所致[13]。本論文的實驗材料 STO 的功函數為 3.1 eV [14]，當 STO 與 Pt 接觸，因為費米限定的關係，所以能障差距約為 0.8eV-1.2eV[14,15]，而且 Pt 的晶格常數為 0.392nm 是一種和 STO 材料晶格常數相匹配的金屬，和其他晶格常數較不匹配的金屬電極比起來，可有效的提高 STO 的等校介電質常數值。由參考文獻得知，電極的選擇十分重要，適當的金屬電極可以幫助介電材料有效的提高介電係數，反之則會如圖 1-3 所示，在介電材料與上下電極區間，會因為金屬功函數的不同和氧缺陷累積在金屬電極介面，而產生的空乏電容，由於空乏電容和介電質電容形成電容串聯，導致等效介電質常數下降，所以適當的金屬功函數的選擇對介電值及漏電流有很大的影響。金屬和介電質的功函數差距小，可以使空乏電容寬度下降，提高等效介電係數值[12]。

有文獻指出 STO 最低結晶溫度 400 °C，在 350 °C 以下為非晶狀態[11]，因此大部分文獻的回火溫度通高於 500 °C，因為可以加強鐵電材料，使得介電係數變高。更有文獻在討論 STO 材料的理想回火溫度為建議沈積溫度為 631 °C，此溫度氧化物不會有明顯的介面層產生，可以有效的提高介電係數[16]。STO 薄膜可以藉由快速回火 (RTA)來改善，RTA 溫度在 600 °C 到 700 °C，RTA 會影響控制介面層，介面層(interlayer)形成會使介電係數下降。[14]所以各文獻的退火實驗目的是增加介電質的介電係數。

在 STO 沉積方面的討論集中於沉積溫度、沉積壓力($P_{Tot}=P_{O_2}+P_{Ar}$)、氣體比例(O_2/Ar)以及厚度對於氣體比例對厚度的影響，也有文獻在做其討論，目前我們所知道的是當 O_2/Ar 增加會使粗糙度(roughness)增加，以及鍍率會下降。一般沉積 STO 會通入氧氣是因為氧氣對於可以 Sr 和 Ti 的比例是具有影響力的，可以使 STO 的鈣鈦礦結構 ABO_3 較完整，使 STO 具有更佳的特性以及低漏電[18]。

在摻雜的文獻討論中，主要的目的是改善薄膜中的缺陷，所摻雜的原子會佔據缺陷的部份，使 STO 薄膜中的缺陷減少以及加強 STO 的結晶狀態[17,18]，或是提高 STO 和金屬接觸形成的能障[23]。在電漿處理的部份討論，有針對金屬電極做電漿處理或

是針對 STO 薄膜做處理的相關討論，其目的都是要改善薄膜和金屬接觸的特性，降低漏電流。參考一篇文獻[10]，此文獻是採用 TaN 作為上下電極，在做 NH₃ 電漿處理可以達到改善電極穩定度和電容密度劣化。在可靠度的討論方面，崩潰電場 (E) 和時間和介電質崩潰的關係(TDDDB)為可靠度觀測的重點。而崩潰則和薄膜中的缺陷息息相關[19]。因此以上這麼多種的討論研究之下，我們的目的就是降低薄膜中的缺陷，使漏電流降低，提升 STO 結晶的狀態使介電質常數值提高。

1-5 論文架構

本論文使用材料分析和電性量測來討論不同的製程對於 STO 的影響。論文共分為五章節，第一章為研究的動機背景和介電質材料的基本介紹。第二章則是詳細說明元件製程的流程，以及本實驗所用的材料分析儀器介紹。第三章介紹實驗試片所使用的電容校正模型，接著對不同的製程所造成介電常數的高低進行研究，利用材料的分析儀器嘗試找出可能的原因。第四章利用不同的溫度退火增加介電常數以及不同的退火氣體對於 STO 的影響討論，還有沉積過程中不同的沉積氣體比例以及不同的沉積時間對於 STO 所造成的影響。。第五章將上述內容作一整理總結，並對未來的研究方向提出建議。

表 1-1 由 2006 年 ITRS 對堆疊式電容對電容所規定的規格

Metal-Insulator-Metal Capacitor				
Year of Production	2014	2016	2018	2020
Density (fF/ μm^2)	7.6	8.6	17.3	23.3
Leakage (A/ cm^2)	$<1.3\text{e-}7$	$<1.5\text{e-}7$	$<1.6\text{e-}7$	$<2\text{e-}7$



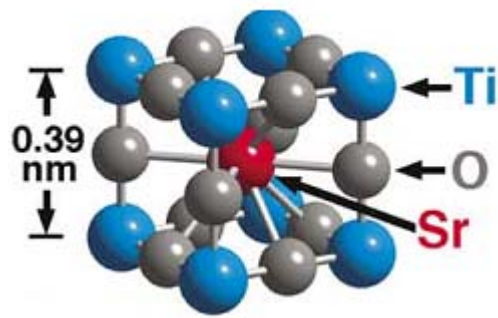


圖 1-1 鈦酸鋇的鈣鈦礦結構，中間為 Sr 原子，四個角落為 Ti 原子，O 在四邊[17]

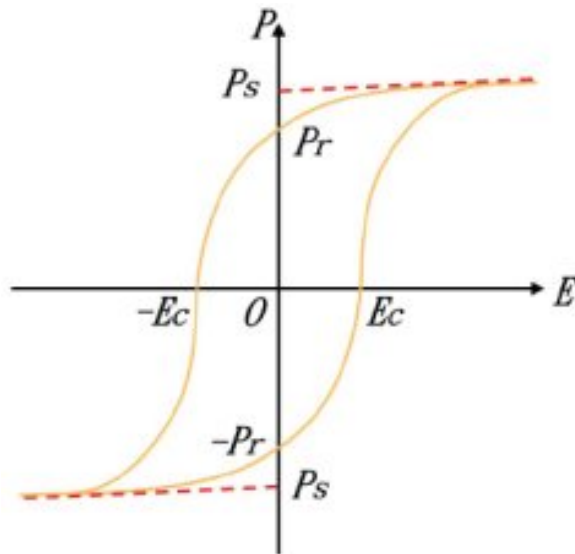


圖 1-2 極化 P 與外加電場 E 的現象[1]

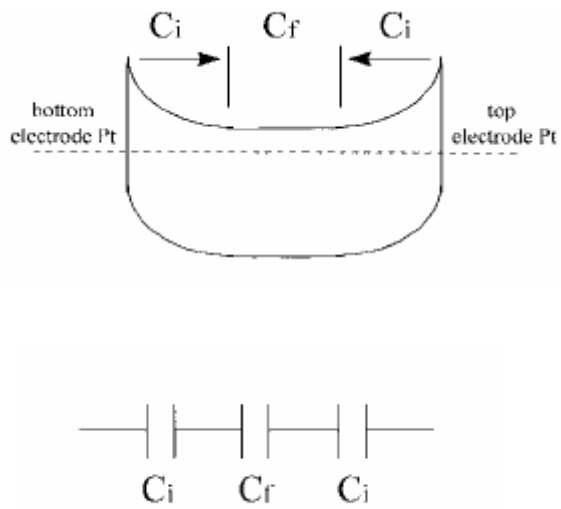


圖 1-3 所示上下電極白金和介電質區間的電荷寬度[12]

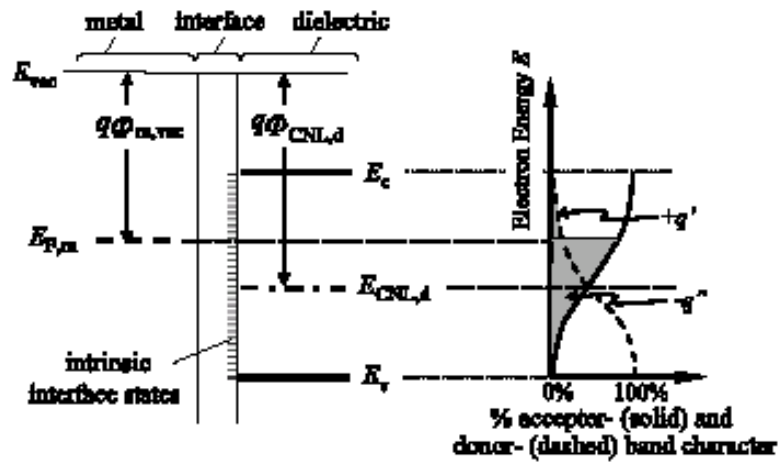


圖 1-4 金屬閘極與高介電常數材料之能帶圖；本質能態正負電荷分佈[13]

第二章

元件製程與分析方法

本實驗具有兩種不同溫度沉積以及沉積功率的實驗條件，分別是 400°C 下沉積使用 150W 的功率以及 350°C 使用 80W 的沉積功率，利用高溫高功率以及低溫低功率這兩種不同的沉積條件，進行其他條件的實驗，例如退火溫度、退火氣體、沉積時間和不同氫氣和氮氣的沉積對於 STO 試片的種種影響。對於種種影響的分析，我們利用材料分析儀器觀察。詳細的製備流程以及材料分析儀器如下所敘述：

2-1 鈦酸鋇不同溫度退火 MIM 電容結構製作流程

1. 製作白金(Pt)/鈦酸鋇(STO)/白金(Pt)的 MIM (metal-introduction-metal)電容，本實驗是由交通大學奈米中心提供設備完成。實驗的環境為潔淨度為 10K 的無塵室，以及奈米中心三樓實驗室。
2. 本元件選用四吋的矽晶圓，晶圓的規格為<100>方向，電阻率為 0.1~100Ω-cm 的 N 型晶圓，將晶圓經過 RCA 的清洗步驟，利用濕式氧化(wet-oxide)成長氧化層。氧化層製程的溫度為 950°C 沉積 90min，成長厚度為 500nm 的二氧化矽(SiO₂)作為絕緣氧化層，隔絕矽基板及白金下電極。
3. 利用真空濺鍍系統(sputter)製程金屬電極—白金(Pt)，利用點燃 DC 電漿，使用直流電壓功率為 30 瓦。濺鍍沉積，抽真空到 4x10⁻⁶torr。濺鍍壓力為 4.5 mtorr，通入氫氣(Ar)流量 20sccm。
4. 使用真空濺鍍系統(sputter)濺鍍鈦酸鋇薄膜，利用點燃 RF 電漿沉積鈦酸鋇，在濺鍍機通入氫氣(Ar)以及氧氣(O₂)調整適當比例為 18:12，加熱製程，調整適當製程溫度在 400°C 沉積，沉積功率為 150 瓦。
5. 使用交通大學奈米中心 10K 的 N-anneal 爐管進行氧氣回火(anneal)30 分鐘，對試片進行 PDA 的退火，溫度是 500°C。
6. 使用 NDL 金屬快速退火(MRTA)機台，進行氮氣(N₂)退火，進行五種不同退火溫度，

溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C。對鈦酸鋇進行 PDA，30 秒鐘。

7.使用 NDL 高介電質快速退火(High- κ RTA) 進行氧氣回火對試片進行 PDA30 秒鐘。

8.利用 shadow mask 遮擋，濺鍍上電極白金，真空濺鍍系統製程金屬上電極，沉積 30nm 的厚度。製程流程圖如圖 2-1 所示。

2-2 鈦酸鋇不同氣體比例 MIM 電容結構製作流程

1.本元件選用四吋的矽晶圓，晶圓的規格為<100>方向，電阻率為 0.1~100 Ω -cm 的 N 型晶圓，將晶圓經過 RCA 的清洗步驟，利用濕式氧化(wet-oxide)成長氧化層。氧化層製程的溫度為 950°C 沉積 90min，成長厚度為 500nm 的二氧化矽(SiO₂)作為絕緣氧化層，隔絕矽基板及白金下電極。

2.利用雙電子槍蒸鍍系統(Dual E-Gun Evaporation System)製程金屬電極—白金。利用石墨白金坩鍋為靶材，濺鍍壓力為 2×10^{-6} torr，沉積厚度為 60nm。使用電流為 150 安培，鍍率為 0.01 nm/s。

3.使用真空濺鍍系統 (sputter) 濺鍍鈦酸鋇薄膜，利用點燃 RF 電漿沉積鈦酸鋇，在濺鍍機通入氬氣(Ar)以及氧氣 (O₂) 調整比例為 18:6、18:8、18:12、18:18，加熱製程，調整適當製程溫度在 350°C 沉積。沉積的時間分別為 80、150、200min，沉積功率為 80 瓦。

4.利用 shadow mask 遮擋，濺鍍上電極白金，雙電子槍蒸鍍系統(Dual E-Gun vaporation System)製程，沉積 60nm 的厚度。製程流程圖如圖 2-2 所示。

2-3 材料分析儀器以及電性量測

在本實驗當中所使用到的材料分析儀器，說明使用如下：

1. 掃描電子顯微鏡 (SEM)

型號:Hitachi S-4700I

規格:解析度可到 1.5nm 在 15K 或是 2.5nm 在 1KV，最大倍率為 50 萬倍

原理:利用高壓電場所產生的二次電子以及反射電子，經過電磁透鏡，在聚焦在極小的面積上面，將影像呈現。

目的:利用電子的穿透和運動能力來分析所製作的 STO 薄膜厚度。

2. 穿透式電子顯微鏡(TEM)

型號: Philips Tecnai F-20

規格:最小可偵測到 5nm 以下的規格

原理:利用擷取穿透物質的直射電子以及彈性散射電子得到影像呈現以及繞射電子圖樣，可以藉此判別晶格方向以及細微組織。

目的: 觀察薄膜的俯視圖以及剖面圖所看見結晶狀態，可以分析極細微的結晶顆粒大小以及結晶組織以及 確認較為精準的厚度。

3. X-光繞射儀(X-ray Diffraction)

型號: PANalytical X'Pert Pro (MRD)

規格: X-ray 光源使用銅靶($K\alpha$; $\lambda=0.154\text{ nm}$)

Beam size : 20 mm Height \times 3 mm Width

$\omega/2\theta$ 最高分辨率 : 0.0001°

原理: 利用原子間的排列，X-ray 進入原子間會產生的繞射，具有不同的相位差，以單波長的 X 光照射樣本，當 X 光入射角符合布拉格定律時，會產生建設性干擾而以相同的出射角發出繞射光。所以當樣本對著光源旋轉時，在二倍入射角的地方會有訊號，所以偵測計數器以兩倍角速旋轉接收訊號，將訊號對二倍入射角做圖就得到如上的繞射譜。從 X 光波長和入射角可以算出每個波峰代表的晶面間距，每個物質結晶都有自己的特殊性，就跟指紋一樣，所以從繞射譜的波群可以判斷物質成分，來分析表面的材料訊號以及結晶結構強弱。

目的: 用來判斷 STO 的元素結晶強弱。

4. 原子力顯微鏡(AFM)

型號: Veeco Dimension 5000 Scanning Probe Microscope (D5000)

規格: 最大平面掃描範圍 : 150 \times 150 μm^2

最大高度掃描範圍： $\sim 6 \mu\text{m}$

最小解析度： $\sim 1.5 \text{ nm}$ in X-Y， $\sim \text{\AA}$ in Z direction

原理:利用 xy 壓電移動平台微細的探針在樣品表面來回偵測，並利用回饋迴路控制探針 z 方向上的位置，利用探針與樣品表面之作用力，可應用於更多種材料表面檢測，非接觸式原子力顯微鏡並利用此掃描器的垂直微調能力及回饋電路，讓探針和樣本間的交互作用在掃描過程中維持固定，此時兩者的距離在數百之間，而且只要紀錄掃描上每點的垂直微調距離，便能得到樣交互作用圖像，這些資料可以用來推導出樣品的表面特性。掃描範圍為 $10\mu\text{m}$ ，掃描速度為 0.7535Hz 。

目的:用來觀測 STO 薄膜的表面粗糙度均方根。

5. 歐傑電子能譜儀分析(Auger electron spectrometer, AES)

型號: ESCA PHI 1600

規格: X-ray 光源為 Al/Mg dual anode

最大能量 15kV 400Watt

Al anode 能量為 1486.6eV ，Mg anode 為 1253.6eV 。

原理:是利用一電子束激發試片表面，利用 X 射線照射，X 射線的光子與原子碰撞，逐出外層軌域的電子發射歐傑電子，歐傑電子為二次電子。在量測歐傑電子的動能後，我們可以研判表面元素成分或其化學態。如果一邊以電子束激發歐傑電子，一邊利用離子束濺射試片表面，以便產生新的試片表面，一新的表面所測得的歐傑電子能量譜便可反映出試片內部不同深度之元素組成，當以試片縱深為橫軸，對各元素原子濃度做關係圖，便可得到試片自表面到內部的成分縱深分佈(Depth Profile)，很適合來觀測，不同溫度退火時，各個原子的深度變化。也可藉此判斷擴散效應。掃描範圍為 $20\mu\text{m}$ ，鍍度蝕刻速率為 $16.85\text{nm}/\text{min}$ 。

目的:觀測 STO 薄膜的元素深度變化

6. 高解析電能譜儀(XPS)利用電子槍

型號: ULVAC-PHI，XPS： PHI Quantera SXM/Auger： AES 650

規格: X-ray 光源為掃描式單光器(Scanning Monochromated) Al anode。

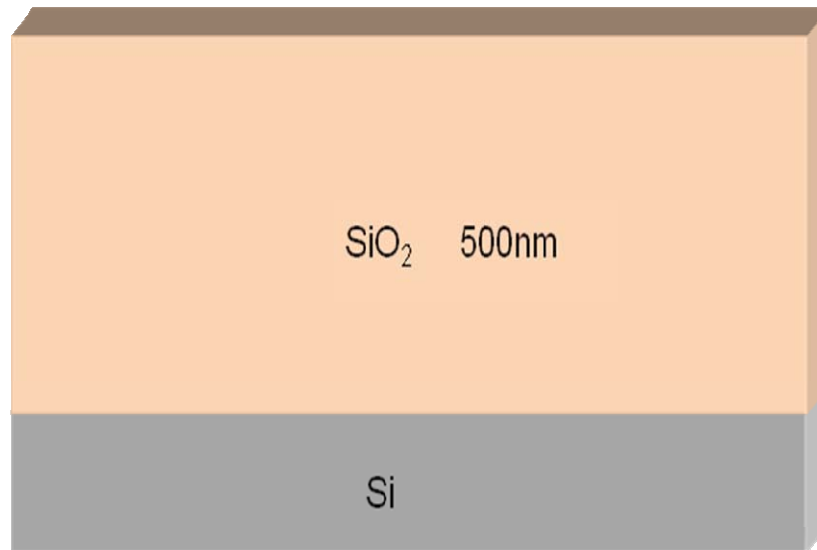
原理:XPS 是利用光電效應，當材料表面 X-Ray 照射時，原子內的電子吸收 X-Ray 能量後而游離出來，此電子稱光電子，其動能為入射電磁波的能量減去電子在原子中的束縛能，不同元素的光電子具有其特定的動能，因而可用來判定材料表面的元素成分。做分析偵測材料表面或縱深的元素組成。

目的: 偵測 STO 表面的元素組成及分佈，以及成分元素原子之鍵結

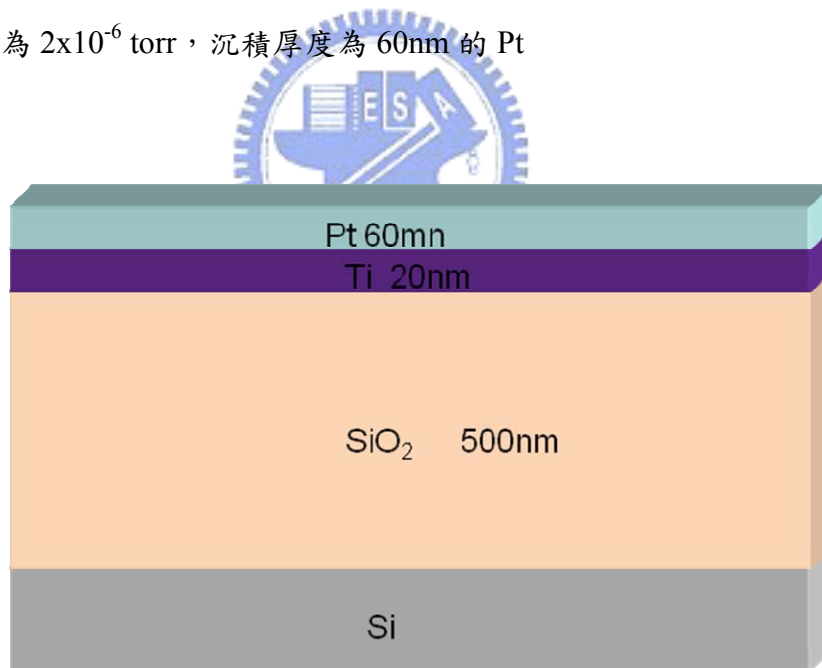
7.在電性量測的方面，採用 Hp/Agilent 4284A 量測 100kHz、500kHz、1MHz 的高頻電容-電壓曲線。在利用 3-1 所提到的電容模型進行修正，得到較為正確電容值。利用 Hp 4156C 量測 MIM 電容，量測的方式是加偏壓於上電極，下電極接地。再進行 25°C、50°C、75°C、125°C、150°C 的變溫量測，觀測漏電流以及漏電機制的分析。



1. 先在矽基板上利用水平爐管成長濕氧 500nm 的二氧化矽

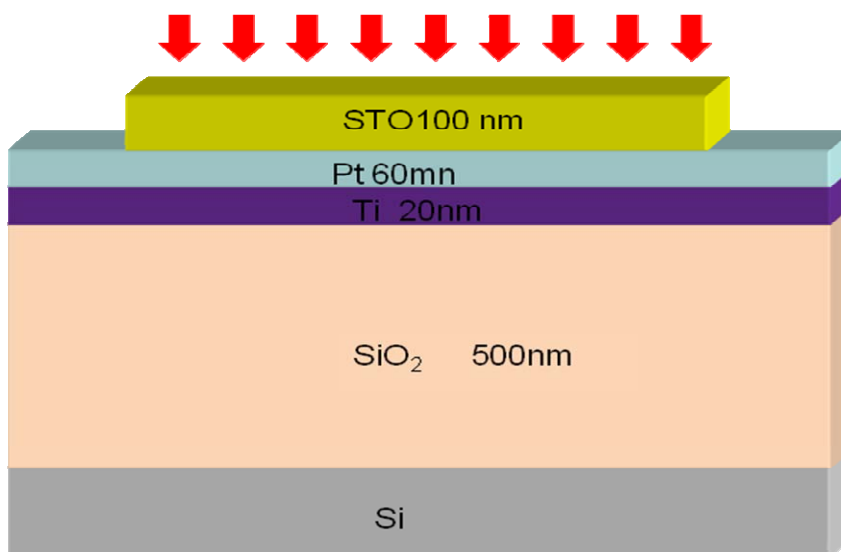


2. 濺鍍壓力為 2×10^{-6} torr，沉積厚度為 60nm 的 Pt

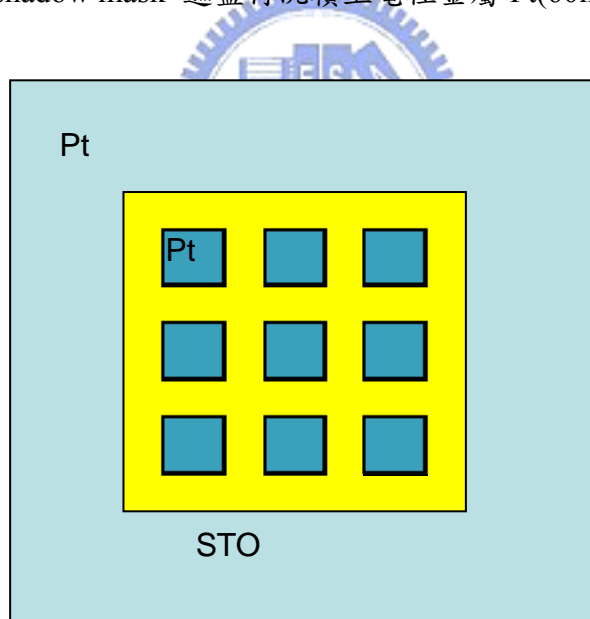


3. 接著利用濺鍍的方式沈積 high- κ 介電層 SrTiO₃(STO)100nm，沈積完後利用 RTA 通入氮氣(N₂)回火 30 秒以及爐管通入氧氣(O₂)回火 30 分鐘。

退火



4. 接著利用 shadow mask 遮蓋再沉積上電極金屬 Pt(60nm)



5. 不用蝕刻或 lift-off 的技術，即可得到 MIM 電容結構

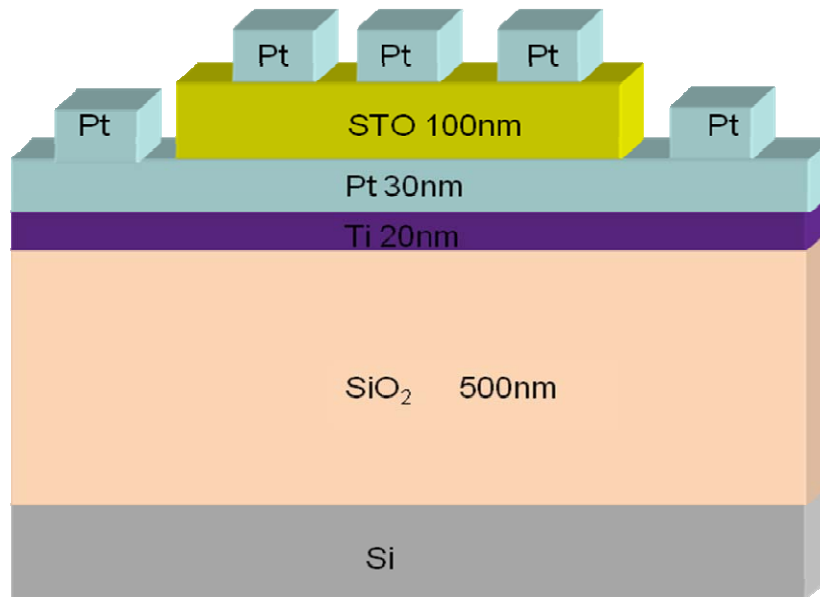
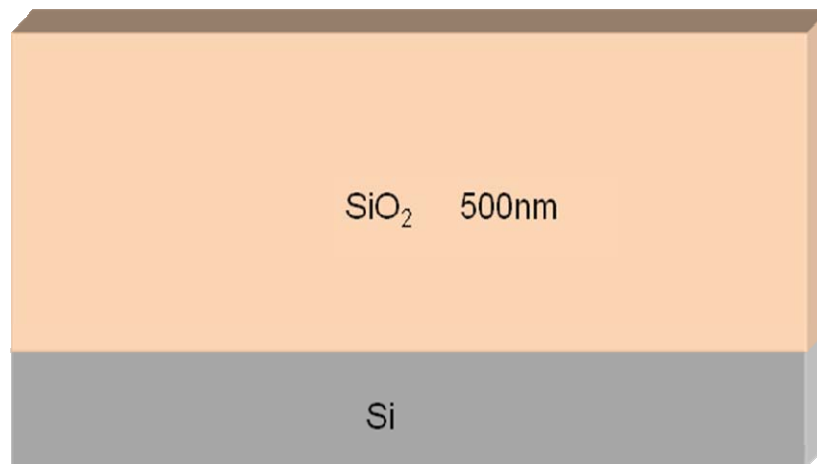


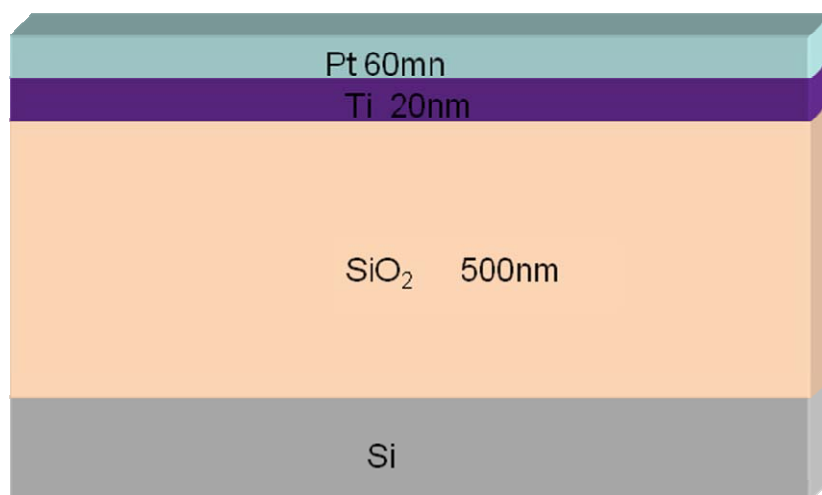
圖 2-1 不同溫度退火之白金(Pt)/鈦酸鋇(STO)/白金(Pt)的 MIM 電容結構



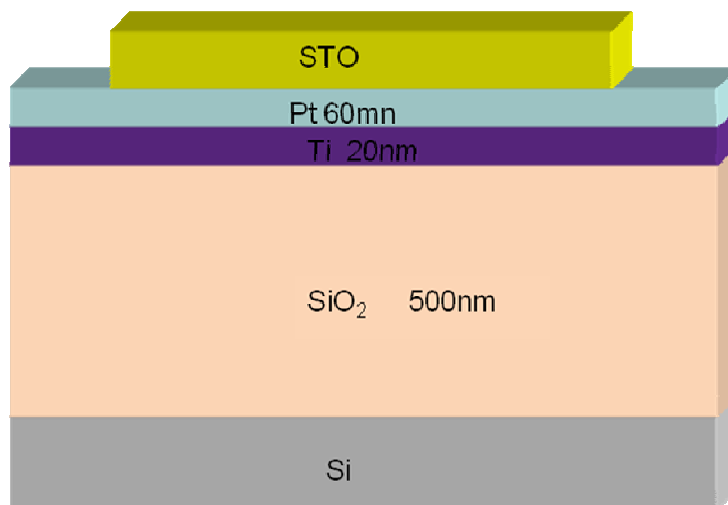
1. 先在矽基板上利用水平爐管成長濕氧 500nm 的二氧化矽



2. 使用 E-GUN 蒸鍍壓力為 2×10^{-6} torr，沉積厚度為 60nm 的 Pt



3. 接著利用濺鍍的方式沈積 high- κ 介電層 SrTiO₃(STO)，沉積時間為 80、150、200 分鐘，利用控制不同的氬氣(Ar)以及氧氣(O₂)比例，以及不同的時間，沉積 SrTiO₃(STO) 不同的厚度。



4. 接著利用利用 shadow mask 遮蓋再沉積上電極金屬 Pt(60nm)，不用蝕刻或 lift-off 的技術，即可得到 MIM 電容結構。

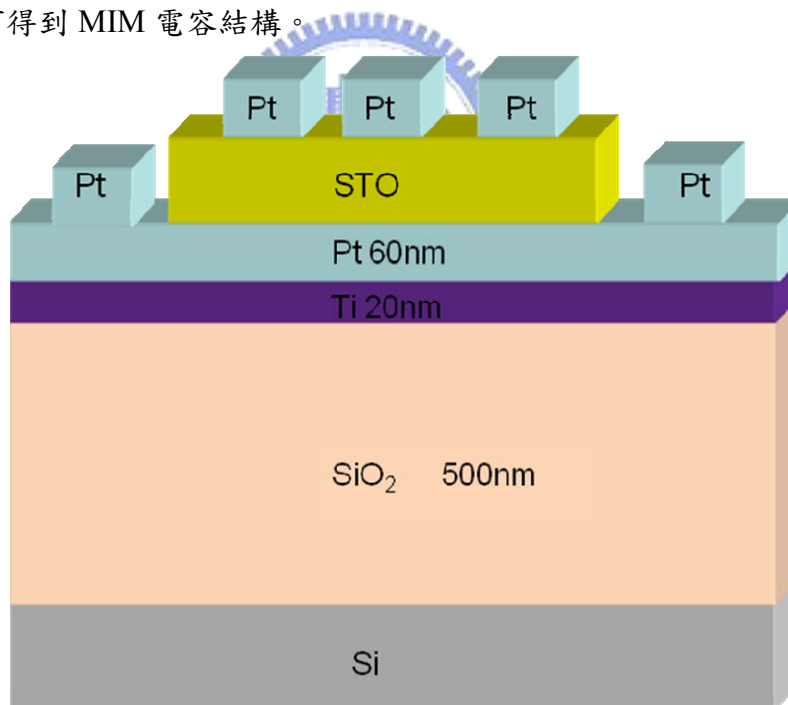


圖 2-2 不同氣體比例厚度之白金(Pt)/鈦酸鋇(STO)/白金(Pt)的 MIM 電容結構

第三章

介電質材料—鈦酸鋇(SrTiO_3)的 MIM 基礎特性

本章比較沉積溫度和功率對 STO 薄膜的影響。試片 A 的氫氣和氧氣比例為 18:12，沉積溫度 400°C ，功率 150W。試片 B 的氫氣和氮氣比例為 18:12，沉積溫度 350°C ，功率 80W。本實驗所量得的電容數值皆經過電容校正模型校正，校正方法敘述於 3-1 節。

3-1 電容量測校正方法

一般的電容數值的量測是在直流偏壓下加上一交流訊號，產生的阻抗(Z)可表示為 $Z = R + jX$ ，直接將阻抗的虛部解釋為電容值，即 $X = \frac{-1}{\omega C}$ 。在元件微縮下，氧化層的厚度降到 3nm 以下後，穿隧電流會降低直流阻抗，使得串聯電阻和並聯電阻這兩種寄生元件對於整體阻抗的影響越來越不可忽視。由簡單的兩元件等效電路所量測得到的電容值越來越不準確。所以必須以新的等效電路模型對量測到的電容進行修正。

電容校正最早由 1999 年 Chenming Hu 等人所提出來的三元件模型(3-element model)，利用兩頻率法(2-frequency method)解出真實電容[19]。在圖 3-1(a)的電路圖中， C 為真實電容值， C' 為儀器所量測到的電容值， R_s 是基板(substrate)以及閘極電極(gate)的串聯電阻， R_p 是電流流經閘極氧化層所造成的電阻。理想電容的直流阻抗 R_p 以及電容的交流阻抗都遠大於串聯電阻 R_s ，所以量測儀器傾向採用 C' 和 R_s 兩元件並聯的模式。圖 3-1 (a)與圖 3-1 (c)兩種等效電路的阻抗如 3.1 式與 3.2 式，令此兩阻抗相等，即實部相等且虛部相等，代入兩個不同頻率的測量值，即可利用 3.3 式解得真實電容值 C 。

$$Z = R_s + \frac{R_p(1 - j\omega R_p)}{1 + \omega^2 C^2 R_p^2} \quad (3.1)$$

$$Z = \frac{D' - j}{\omega C'(1 + D'^2)} \quad (3.2)$$

$$C = \frac{f_1^2 C'_1 (1 + D_1'^2) - f_2^2 C'_2 (1 + D_2'^2)}{f_1^2 - f_2^2} \quad (3.3)$$

然而此模型應用於高漏電流或是高介電係數介電質電容時，上述簡單的 3-element model 不適用。

本論文嘗試使用以下三種電容校正方法，除了上述的 Hu's 3-element model，還有 2002 年 Hang-Ting Lue 所提出的 4-element model[20]以及 2004 年由 Yun-Pei Huang 等人提出的 4-element model[21]。圖 3-3 是經過 Hu's 3-element model 和 Huang's 4-element model 所校正的電容值，明顯不適用於本實驗的介電質—鈦酸鋇的材料。可能的原因是鐵電材料的介電係數的虛部對於交流訊號的損耗較大，不可忽略，而其它模型都沒有考慮到這個因素。而 Lue's 模型有將材料的虛部對於交流訊號的損耗考慮進去，把 R_p 換成了介電損耗(loss tangent, $\tan \delta$)。介電損耗具有實部和虛部的部分，實部反應直流的部分是由載子所影響，虛部反應交流訊號的部分是由原子或分子間的震動所影響。等效電路如圖 3-2(a)所示，利用圖 3-2(a)、(b)兩等效電路相等，可推導出(3.4)式和(3.5)式。用兩種不同的頻率解出 C_0 (3.6)式、 R_s (3.7)式、 $\tan \delta$ (3.8)式、 L_0 (3.9)式 [20]

$$Z(w) = R_s + jwL_0 + \frac{\tan \delta - j}{wC_0(1 + \tan \delta^2)} \quad (3.4)$$

$$Z(w) = \frac{D' - j}{wC'(1 + D'^2)} \quad (3.5)$$

$$C_0 = \frac{\tan \delta}{1 + \tan \delta^2} \frac{C_1 C_2 (1 + D_1'^2)(1 + D_2'^2)(f_2 - f_1)}{D_1 f_2 C_2 (1 + D_2'^2) - D_2 f_1 C_1 (1 + D_1'^2)} \quad (3.6)$$

$$R_s = \frac{D_2}{2\pi f_2 C_2 (1 + D_2'^2)} - \frac{\tan \delta}{2\pi f_2 C_0 (1 + \tan \delta^2)} \quad (3.7)$$

$$\tan \delta = \frac{D_1 f_2 C_2 (1 + D_2'^2) - D_2 f_1 C_1 (1 + D_1'^2)}{f_2^2 C_2 (1 + D_2'^2) - f_1^2 C_1 (1 + D_1'^2)} (f_1 + f_2) \quad (3.8)$$

$$L_0 = \frac{1}{(2\pi f_2)^2 C_0(1 + \tan^2 \delta^2)} - \frac{1}{(2\pi f_2)^2 C_2(1 + D_2^2)} \quad (3.9)$$

以 Lue's 4-element model 校正後的電容值、介電損耗、電感以及串聯電阻如圖 3-4、圖 3-5 以及圖 3-6 所示。串聯電阻為 30 到 40Ω，介電損耗為 0.01~0.02，電感值為 $1 \times 10^{-6} \text{H}$ ，皆在合理的範圍內。

由圖 3-7 修正前後電容對頻率的關係圖，可以觀測到電容修正之後，降低頻率對電容數值產生的影響。在不同的製程參數條件之下，有部分低頻量測時，會有寄生電容效應大於寄生電感效的產生，因此在電感值會有些許的不準確。我們仍相信 Lue's 4-element model 校正模型所得到的電容值為較準確的數值。此模型除了適用於 MIS 電容，也成功的使用在 MIM 電容。

3-2 MIM 電容的基本特性

圖 3-8 顯示沉積後未經退火的試片 A 和試片 B 的電容-電壓特性，電容密度最大值分別為 $21 \text{fF}/\mu\text{m}^2$ 以及 $13.6 \text{fF}/\mu\text{m}^2$ ，已達到 2006 年的 ITRS 所預估 2016 年的 DRAM 電容規格-電容密度 $8.7 \text{fF}/\mu\text{m}^2$ 的目標。由圖 3-9 的穿透式電子顯微鏡和掃描式電子顯微鏡的剖面觀察，得知兩試片厚度分別為 103nm 以及 100nm，非常接近。圖 3-9 的穿透式電子顯微鏡觀察的試片雖然是經過 500° 氧氣退火的 STO 薄膜，但是因為和試片 A 為同一次沉積之薄膜，所以厚度理當相同。根據厚度和上電極面積計算出介電係數 (κ) 分別為 240 和 154。高溫高功率的沉積的試片 A，明顯具有較高的介電係數，利用材料分析將在 3-3 節中討論。

在圖 3-8 MIM 的電容-電壓特性當中可以觀測到在試片 A 和試片 B 不同的製程條件之下，電容的最大值出現在不同的偏壓，試片 A 電容最大值出現在正偏壓，而試片 B 電容最大值出現在負偏壓。推測是因為不同的製程形成不同的微結構，使得 STO 內部電荷改變所造成，詳細的機制尚不清楚。

因為元件微縮之下，氧化層的厚度也快速的下降，導致漏電和可靠度的問題愈趨

嚴重，所以改用較高功函數的金屬來抑制漏電流。在金屬的選擇上我們使用 Pt，因為此金屬不易氧化，不容易和 STO 發生反應形成介面層，且具有較高的功函數，可以降低漏電。因為上下電極皆使用 Pt，所以理論上漏電流應該正負電壓對稱。但是由圖 3-10 的試片 A 以及試片 B 的電流密度，我們發現試片 A 的電流密度正負不對稱，可能原因是因為下電極因為經過高溫沉積 STO 的過程，Pt 晶粒成長，造成上下電極和 STO 的界面粗糙度的不同，而導致非對稱的漏電流密度。由上電極給予正偏壓時，電子是由下電極注入 STO，下電極表面凹凸不平，會造成尖端電場加強的效應，導致電子由下電極注入更加容易，所以正偏壓的漏電流密度會比負偏壓的漏電流密度高 [22]。試片 B 的電流密度呈現較對稱的原因推測是因為試片 B 的 STO 沉積溫度是 350°C，所以下電極表面較為平坦。就以漏電流密度而言，試片 B 的漏電流密度比試片 A 來得小，推測是因為 STO 結晶的程度影響了漏電的大小，試片 A 是在比較高的沉積溫度下沉積 STO，所以 STO 結晶較完整，所以漏電較大。

試片 A 以及試片 B 的電流機制判定如圖 3-11 所示。低電場處，漏電流先升後降，推測是 STO 的極化電流。此極化電流使得接近室溫且低電場的漏電流機制不易判斷，因此以下僅分析高溫高電場的漏電流機制。因為在低於 75°C 的量測下，在低電場下，電流機制具有極化的作用以及直流接觸(DC conduction)作用的交互作用，使得電流機制不明，故選用 75°C 以及 125°C 的量測，來做電流機制的分析[14,23]。本論文的金屬電極和薄膜 STO 的未接觸前能帶圖，如圖 3-12 (a)接觸前所示。接著考慮本論文的實驗材料 STO 的功函數為 3.1 eV，當 STO 與 Pt 接觸，理論產生的能障差距應為 1.2~1.5eV。但是因為費米限定的關係，所以如圖 3-12 MIM 結構 STO 和金屬 Pt 的能帶圖(b)接觸後所示，STO 和金屬 Pt 的能障差距約為 0.8eV~1.2eV [14,15]。在高電場下，試片 A 和試片 B 的電流主導機制皆為 Shcottky emission，試片 A 的折射係數 n 在 75°C 為 2.38、在 125°C 為 2.33，而試片 B 的折射係數 n 在 75°C 為 2.76、在 125°C 為 2.64。這些數值都和 STO 的理想折射係數範圍 2~2.47 接近[24]，故確定機制為 Shcottky emission。而且經過計算得到的白金電極與 STO 的能障高度在 1.0-1.3 eV 之間，也和文獻報導的能障高度 0.8eV-1.2eV 之間吻合[13,14]。此能障高度小於根據真

空功函數計算的理論值，表示有明顯的費米限定現象。我們發現計算出的試片 A 的白金與 STO 的能障高度略小於試片 B 的白金與 STO 的能障高度，表示雖然使用相同的金屬電極—白金，但是由雙電子槍蒸鍍系統鍍的白金電極具有較高的能障，可能是因為電子槍蒸鍍的能量低於濺鍍的能量，對 STO 表面的損傷較小。試片 B 具有較高的能障，由此也可以解釋圖 3-10 中試片 B 具有較低的漏電流。

3-3 薄膜分析

為了了解為何試片 A 會具有較高的介電係數(κ)，進行一系列材料分析。用於材料分析的試片為試片 A 和試片 C，試片 C 的製程條件為氫氣和氮氣比例為 18:6、沉積溫度 350°C、功率 80W 的試片。試片 C 的電性和試片 B 極為接近，只有製程氣體比例不同，所以用試片 C 與試片 A 的作材料分析的比較，結果可以接受。為本論文嘗試使用的材料分析儀器包括：穿透式電子顯微鏡、射掃描電子顯微鏡、歐傑電子能譜儀分析、原子力顯微鏡、微區表面化學電子能譜儀、X-光繞射儀。

由圖 3-13 為未退火的試片 A 和試片 C 的穿透式電子顯微鏡俯視圖，試片 A 的晶粒較呈現長條狀，平均晶粒大小橫向約 29.27nm，縱向約 58nm。試片 C 的晶粒較偏向圓形，平均晶粒大小為 31nm。高溫沈積具有較大的晶粒，但是差異並不明顯。圖 3-13 (c) 是試片 A 經過 500°C 退火的試片俯視結晶圖，發現經過退火的試片晶粒大小為 53.1 nm，經過退火後的試片結構轉變為與試片 C 相似，但晶粒大小大於試片 C。試片 A 經過 500°C 退火後的穿透式電子顯微鏡剖面圖如圖 3-14 所示，柱狀晶粒形狀和未退火的試片 C 類似，平均晶粒大小均為 21.4nm。由圖 3-14 TEM 剖面圖，觀察得知 500°C 退火的試片 A 以及未退火的試片 C 的結晶皆呈現柱狀，尺寸也相同。因此，試片 A 具有較高的介電係數似乎無法以晶粒大小來解釋。

圖 3-15 是以原子力顯微鏡對試片 A、B、C 的 STO 表面掃描的結果，表面粗糙度為取表面高低起伏的均方根值(rms)，三個試片的表面粗糙度分別為 2.53nm、4.347nm、1.925nm。表面的粗糙度雖有差異，但是和介電係數的高低無關。

圖 3-16 是 STO 的歐傑電子能譜，利用相同的濺鍍速率將 STO 蝕刻來做元素間擴散的觀察，試片 C 的 STO 薄膜經由穿透式電子顯微鏡的剖面觀察得知其厚度為 67.7nm，所以在比較短的時間之內便將 STO 薄膜打完。根據歐傑電子能譜儀分析的結果，在金屬電極和介電質的界面，並無發現任何的異常現象。

圖 3-17 試片 A、試片 B 和試片 C 沉積 STO 的 X-光繞射儀分析，可以看到分別位於 32.29、32.41、39.9、46 以及 57.7 度角的 STO 的(110)、(101)、(111)、(200)、(211)方向結晶。但是因為在 32.41 度角產生的 STO (101)晶相較不明顯，以及在 39.9 度角的位置也是金屬電極白金的晶相位置，所以我們觀測以(110)、(200)、(211)方向結晶為主。試片 A 和試片 C 並沒有相異的 STO 的晶相出現。但是在試片 B 和試片 C 的 37 和 43 度角出現 TiO 的(111)和(200)的晶相，推測試片 C 的鈦和氧鍵結所形成的 TiO₂ 不夠完整。有可能是因為試片 B 和試片 C 產生了介電常數比 STO 低的 TiO，使得 STO 整體的介電常數下降。

圖 3-18 為試片 A 和試片 C 的微區表面化學電子能譜，STO 的元素比例有所不同。試片 A 的 Sr 占 23.2%、Ti 占 16.9%、O 占 59.8%，而用試片 C 的 Sr 占 17.6%、Ti 占 19.9%、O 占 62.5%。我們知道 STO 的 K 值降低是因為 STO 和基板的晶格不匹配所產生的張力(strain)、或是 STO 和基板在介面產生的介面層、或是局部極化區域(local polar region)靠近氧缺陷的位置[3]，所以有可能是薄膜中的 Sr、Ti、O 比例不同，造成所形成的晶格常數不同，使得 STO 和金屬電極由於晶格不匹配的張力降低。在試片 A 以及 C 當中的元素比例 1%-2%的差異，很可能是 XPS 儀器的分析誤差，在各元素的鍵結方面，沒有足夠的證據證明是造成試片 A 具有較高介電常數的原因。

我們由上述的各種材料分析儀器：穿透式電子顯微鏡、歐傑電子能譜儀的分析、X-光繞射儀以及微區表面化學電子能譜的材料分析結果，與試片 A 具有較高的介電係數(κ)並無顯著的結果，因此造成試片 A 有較高的介電係數的真正原因不詳。雖然在試片 C 有出現較低介電常數的 TiO 結晶，但是這並不是造成大幅度介電常數值增加的原因。

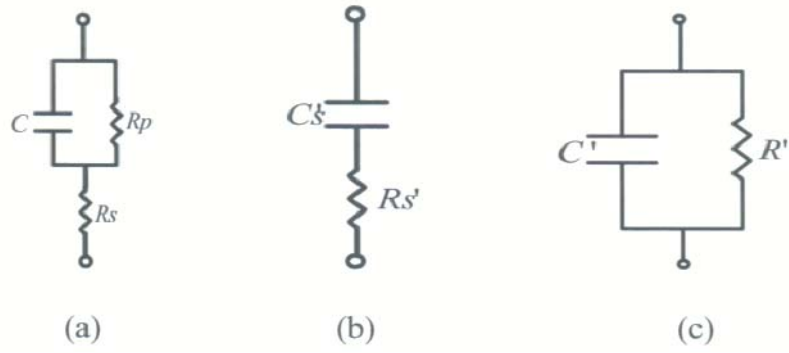


圖 3-1 Chenming Hu 所提出來的 two-frequency model (a)正確的電路模型(b)串聯電路模型(c)並聯電路模型

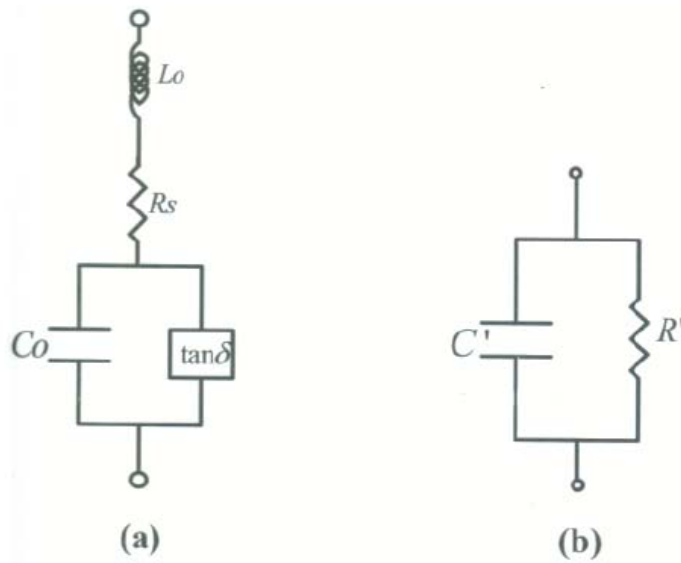
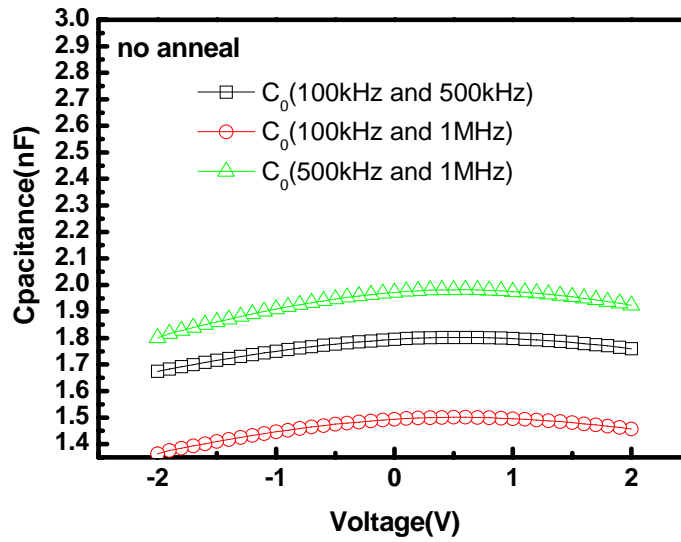
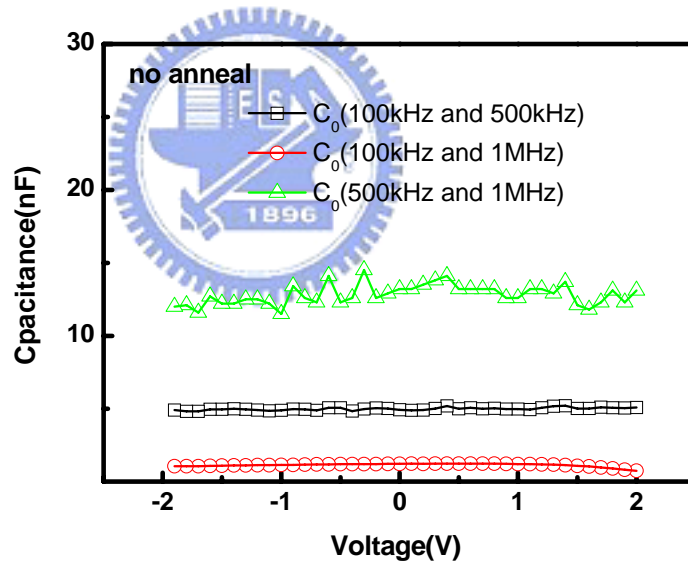


圖 3-2 Hang-Ting Lue 所提出的 four-element model(a)正確的電路模型(b)並聯電路模型

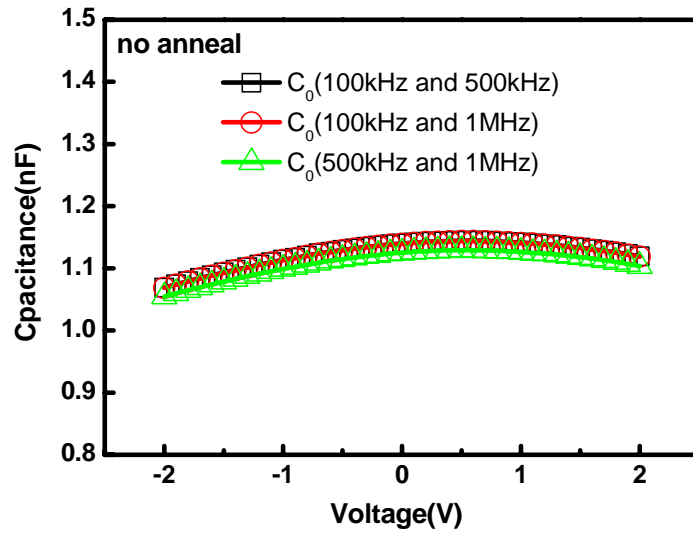


(a)

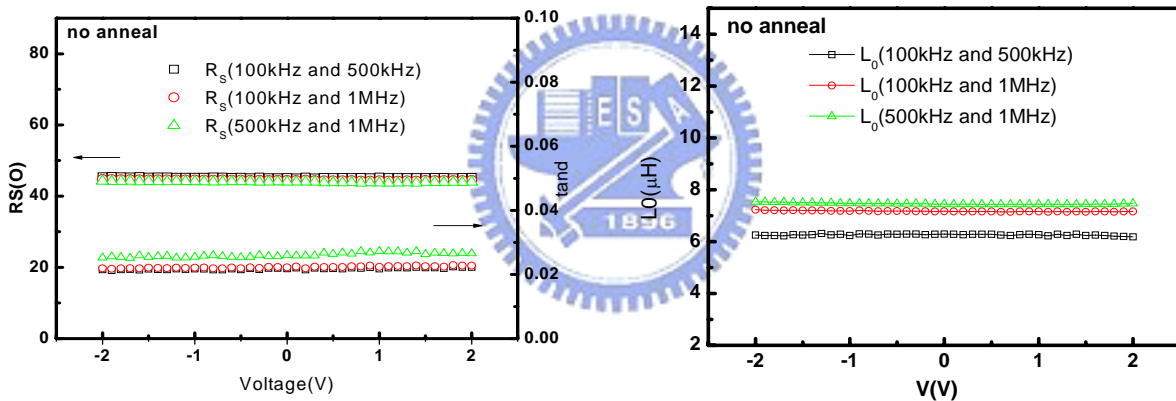


(b)

圖 3-3 Hu's 3-element model 和 Huang's 4-element model 所校正的電容值(a) Hu's 3-element model , (b) Huang's 4-element model



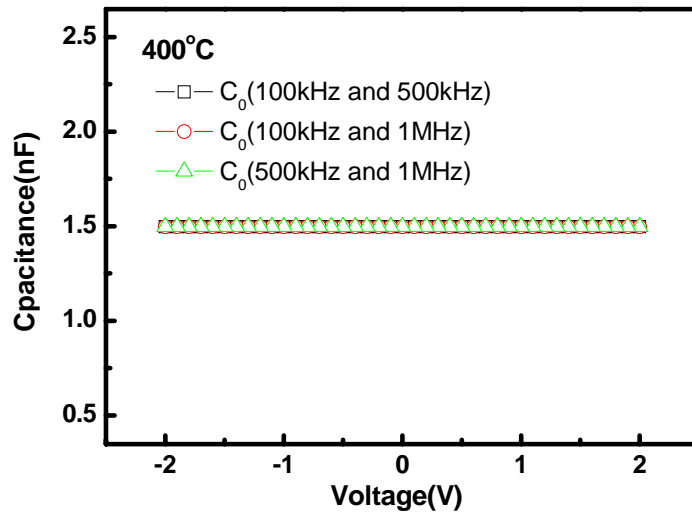
(a)



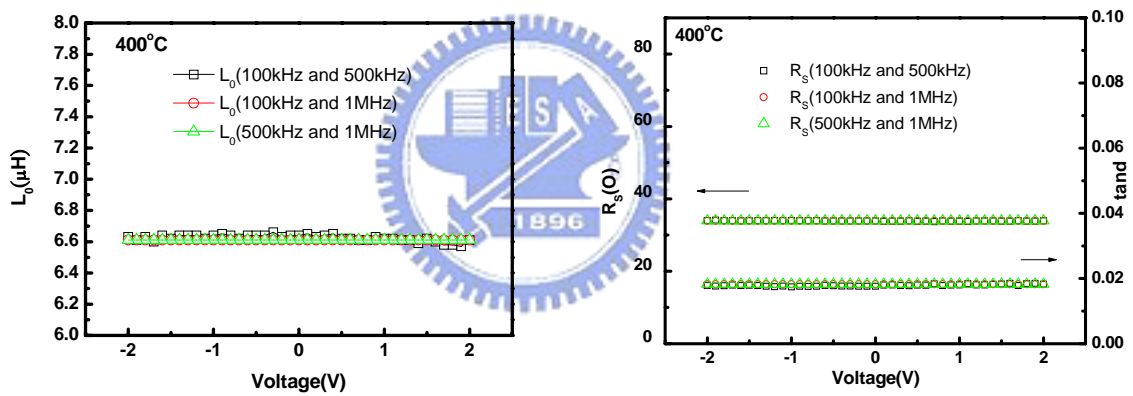
(b)

(c)

圖 3-4 Lue's 4-element model 校正後的電容值、介電損耗、電感以及串聯電阻，(a)未退火試片校正後電容值，(b)未退火試片校正後串聯電阻和介電損耗，(c)未退火試片校正後的電感



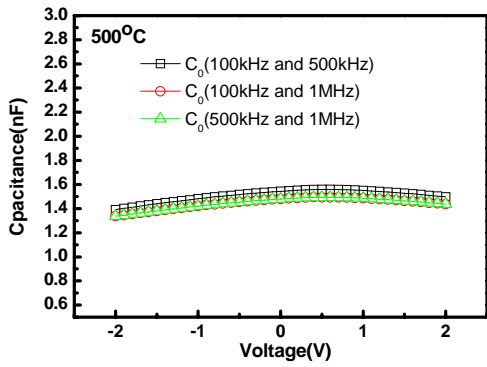
(a)



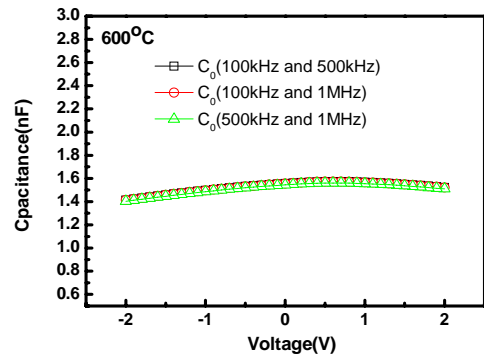
(b)

(c)

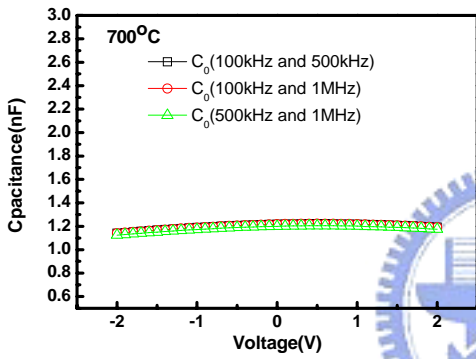
圖 3-5 Lue's 4-element model 校正後的電容值、介電損耗、電感以及串聯電阻(a)400°C 退火校正後電容值，(b) 400°C 退火校正後電感和(c) 400°C 校正串聯電阻和介電損耗



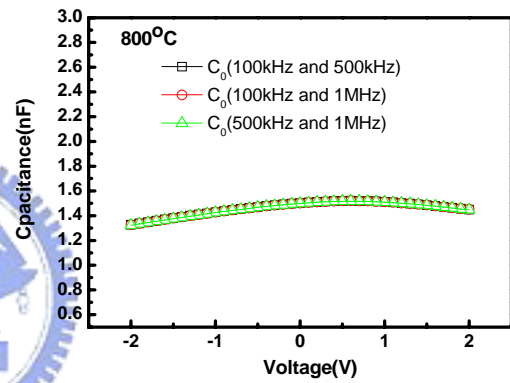
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 3-6 不同溫度退火的電容校正數值，(a)500°C (N₂)退火，(b)600°C (N₂)退，(c)700°C (N₂)退火和(d)800°C (N₂)退火

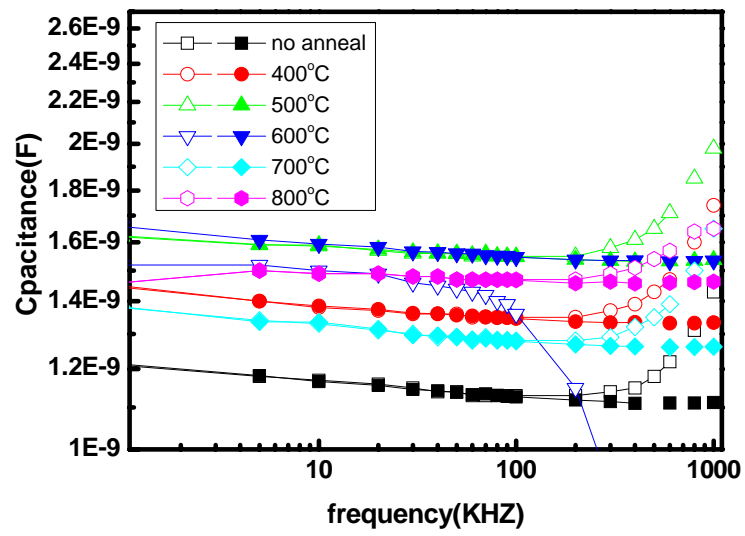


圖 3-7 修正前後頻率對電容值的關係圖，以 500KHz 為固定校正值，空心點為校正前的電容值，實心點為校正後的電容值



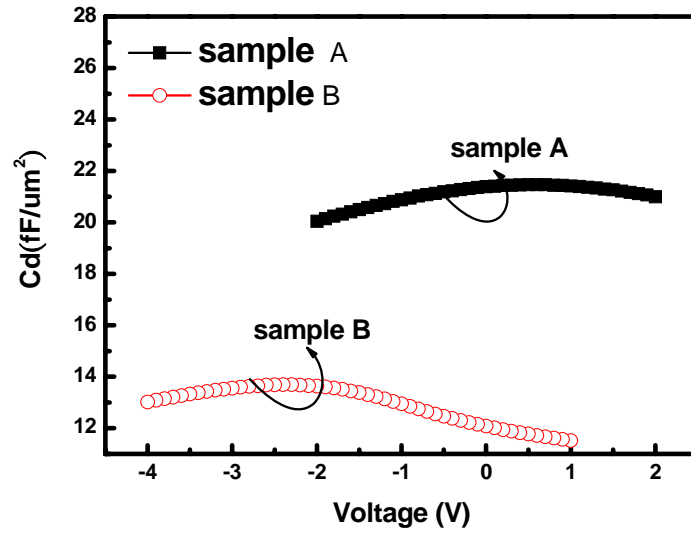
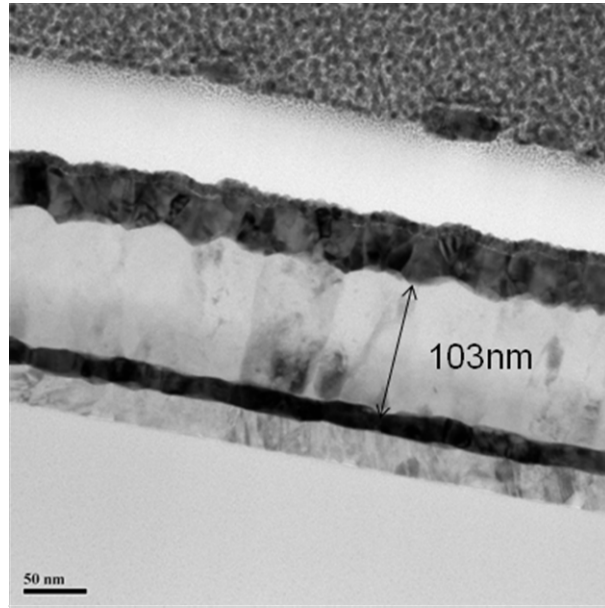
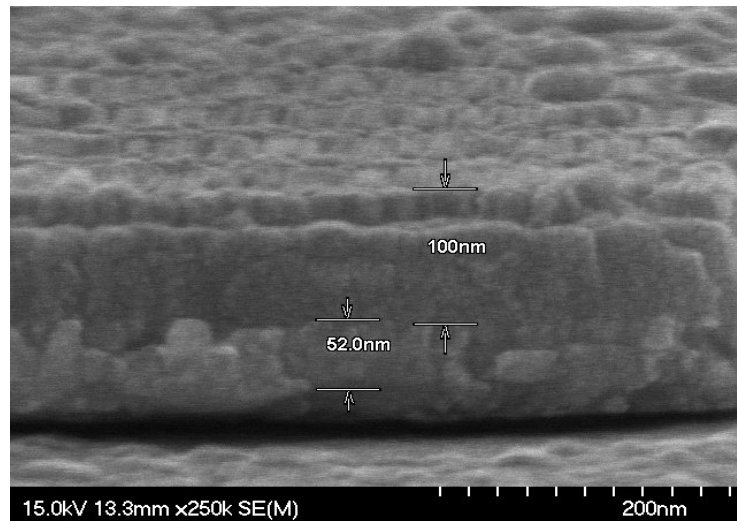


圖 3-8 同樣氣體比例(Ar:O=18:12)下沉積的 STO，沉積溫度為 400°C 以及 350°C 之試片 A 和試片 B 的電容密度





(a)



(b)

圖 3-9 試片 A、B 的剖面圖 (a) 試片 A 經過 500°C 氧氣退火穿透式電子顯微鏡，(b) 試片 B 射掃描電子顯微鏡

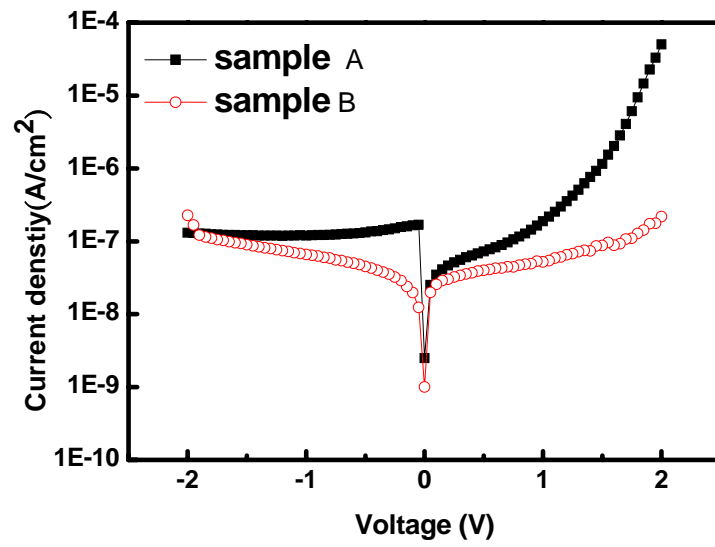
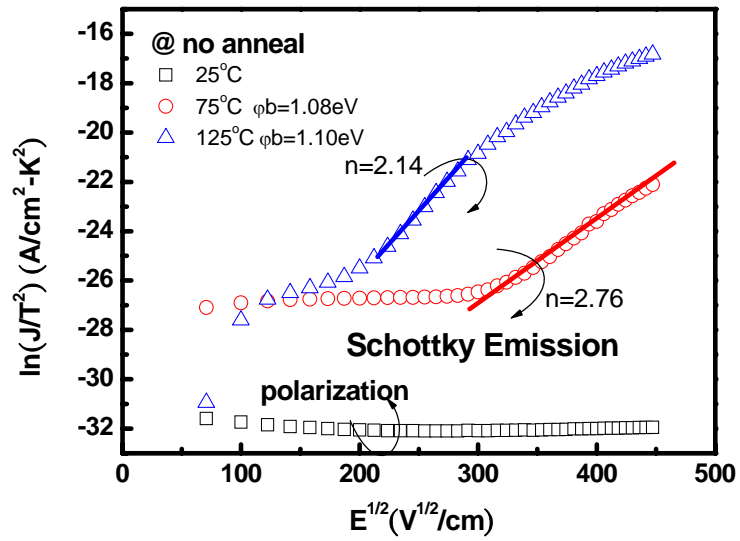
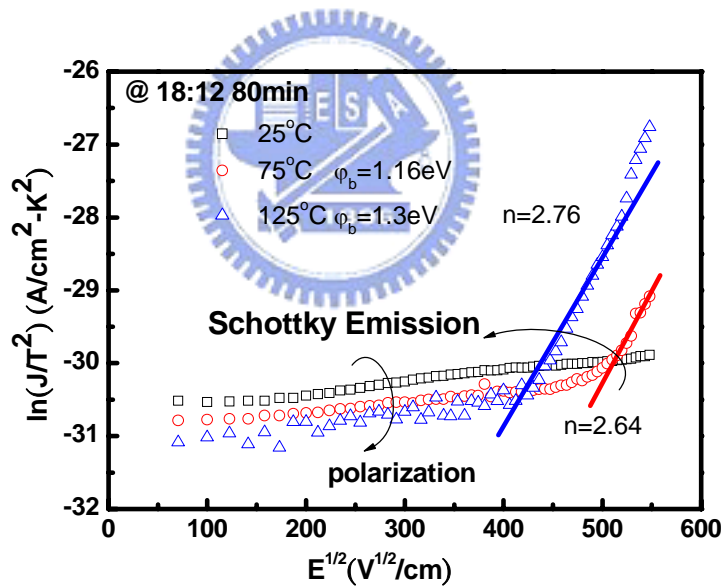


圖 3-10 試片 A(Ar/O=18:12, 400°C, 150W)以及試片 B(Ar/O=18:12, 350°C, 80W)的漏電密度



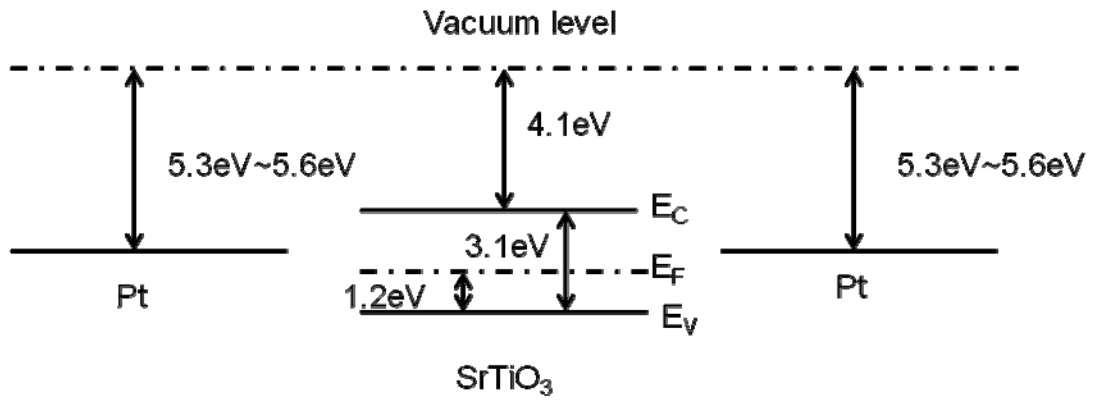


(a)

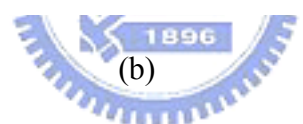
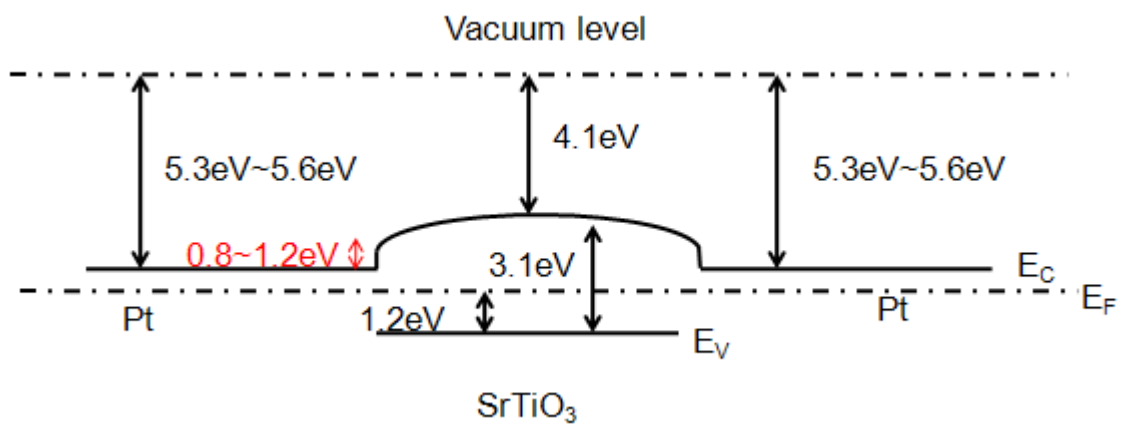


(b)

圖 3-11 試片 A 和試片 B 的電流機制(a)試片 A (Ar/O=18:12, 400°C, 150W), (b)試片 B (Ar/O=18:12, 350°C, 80W)

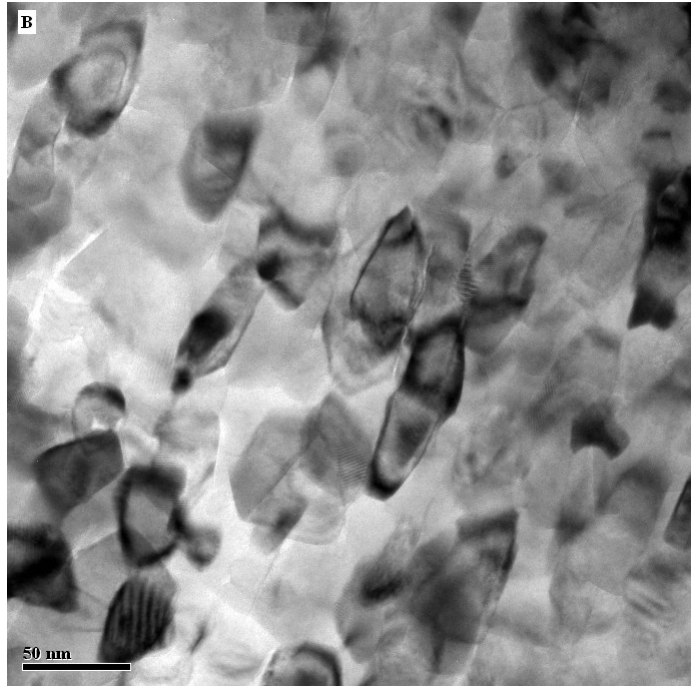


(a)

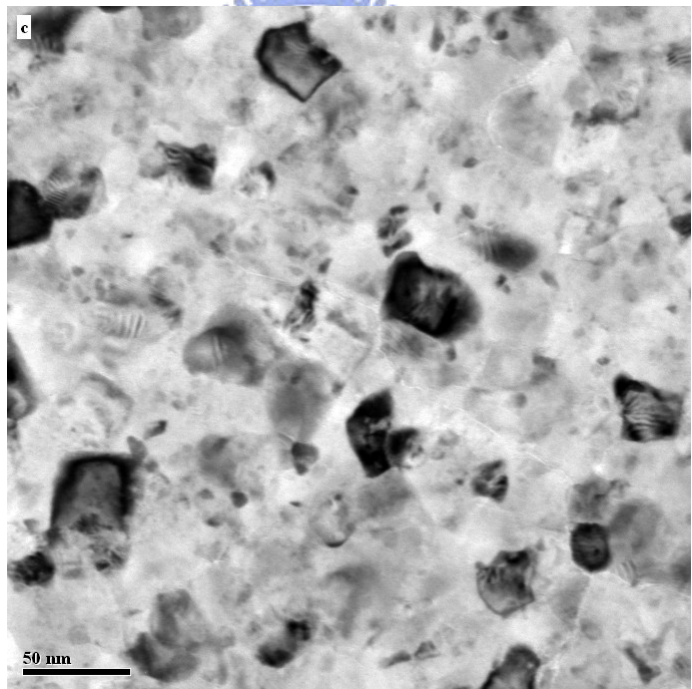


(b)

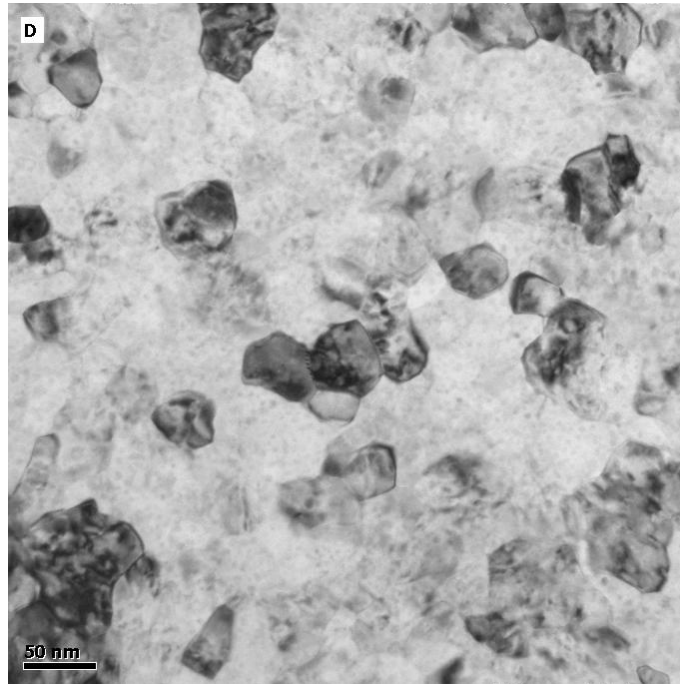
圖 3-12 MIM 結構 STO 和金屬 Pt 的能帶圖，考慮費米限定效應的(a)接觸前能帶以及 (b)接觸後能帶，STO 和金屬 Pt 能障的差距為 0.8-1.2eV



(a)

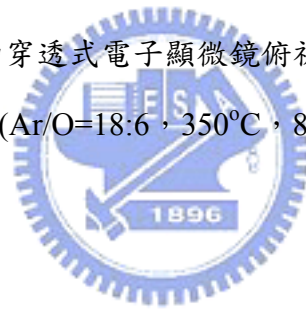


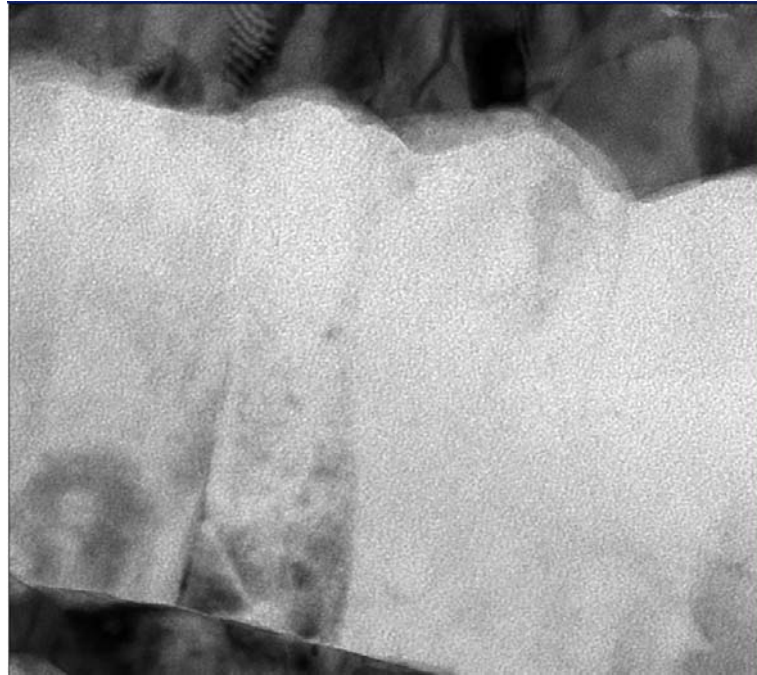
(b)



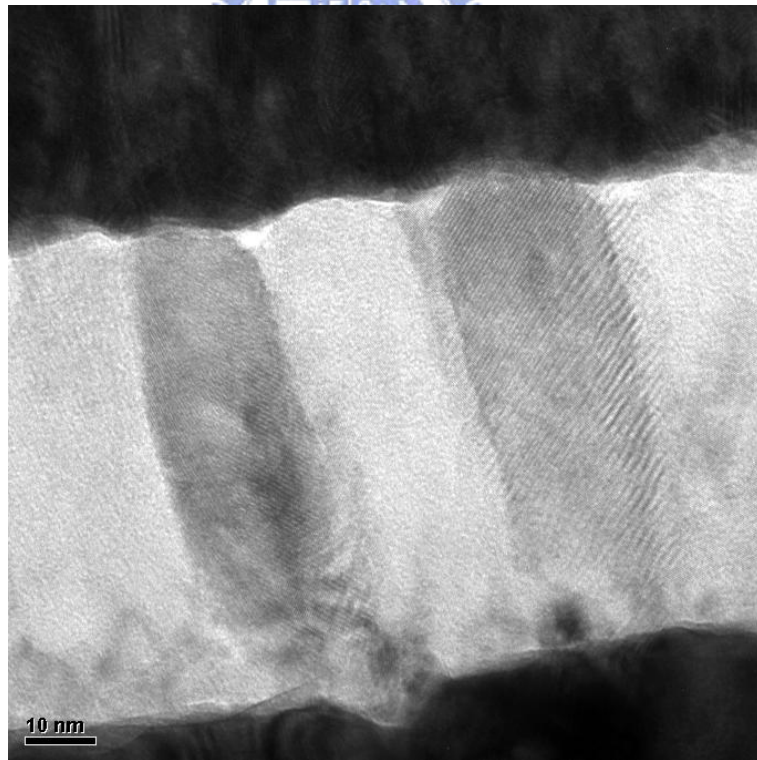
(c)

圖 3-13 試片 A 和試片 C 的穿透式電子顯微鏡俯視圖結晶(a) 試片 A (Ar/O=18:12 , 400°C , 150W) , (b) 試片 C (Ar/O=18:6 , 350°C , 80W) (c) 試片 A 經過 500°C 的退火



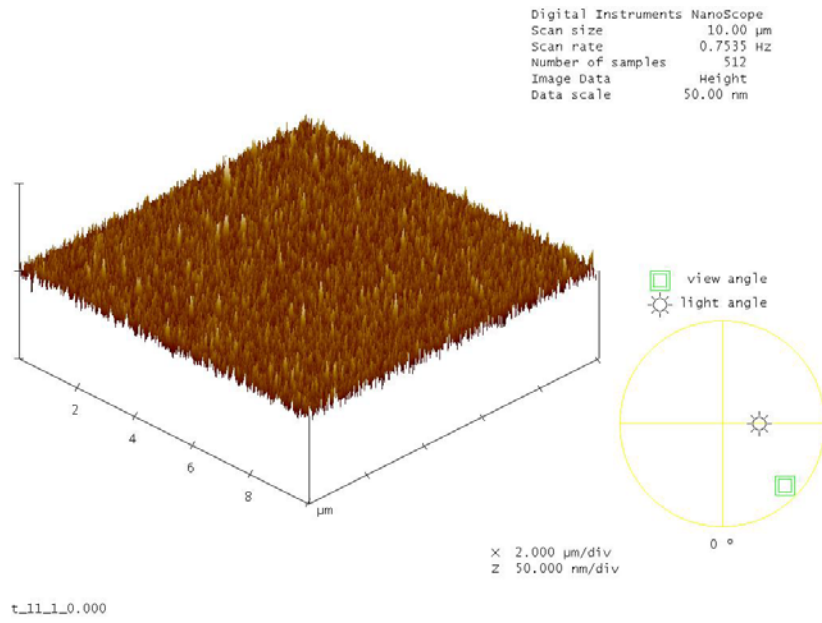


(a)

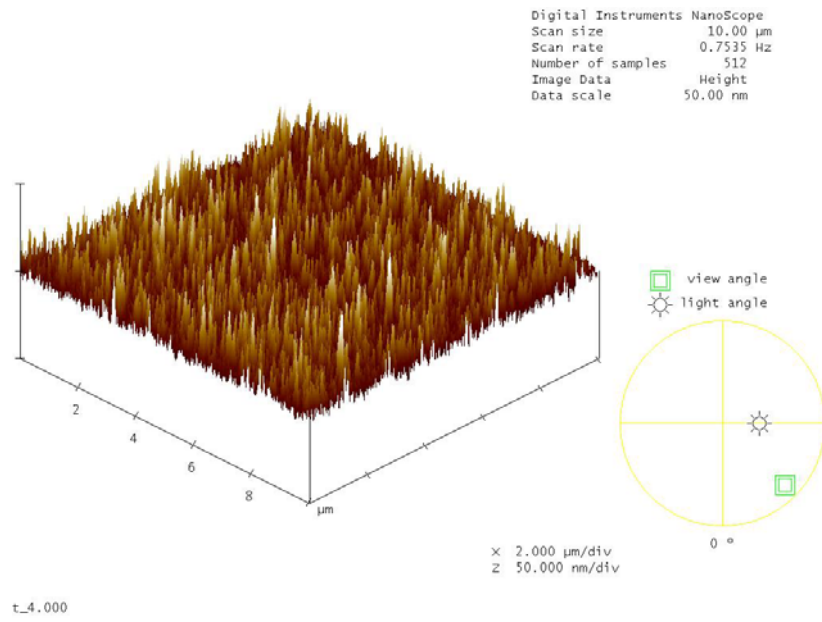


(b)

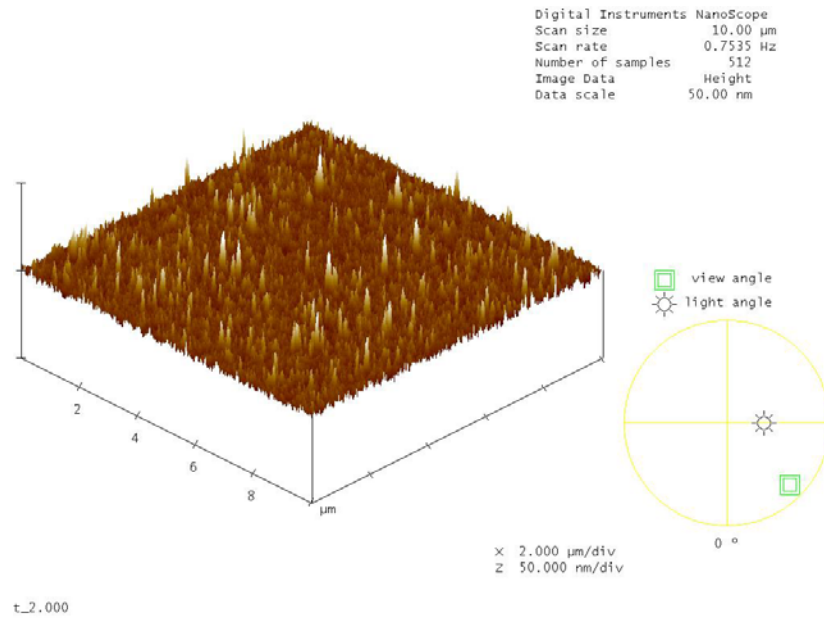
圖 3-14 試片 A 經過 500° 退火和試片 C 的穿透式電子顯微鏡剖面圖結晶(a) 試片 A 500°C 退火，(b) 試片 C (Ar/O=18:6，350°C，80W)



(a)

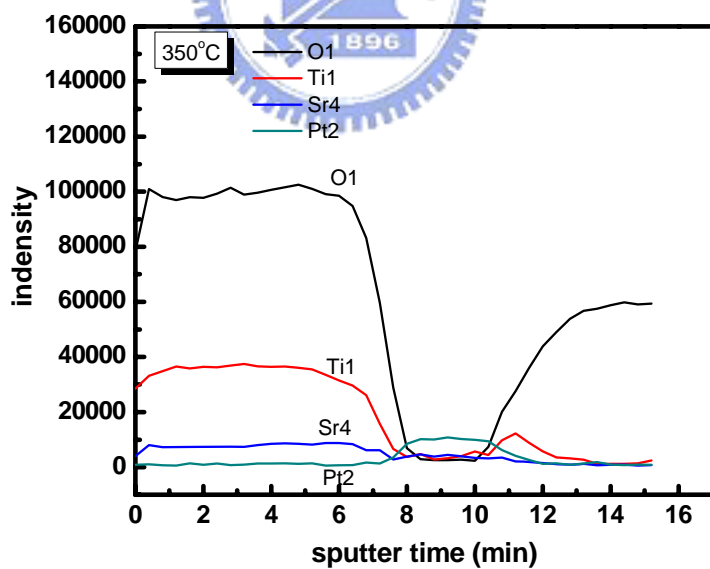
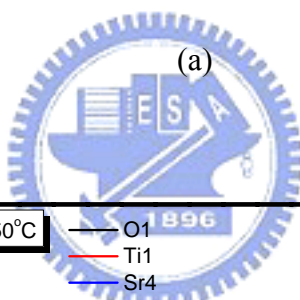
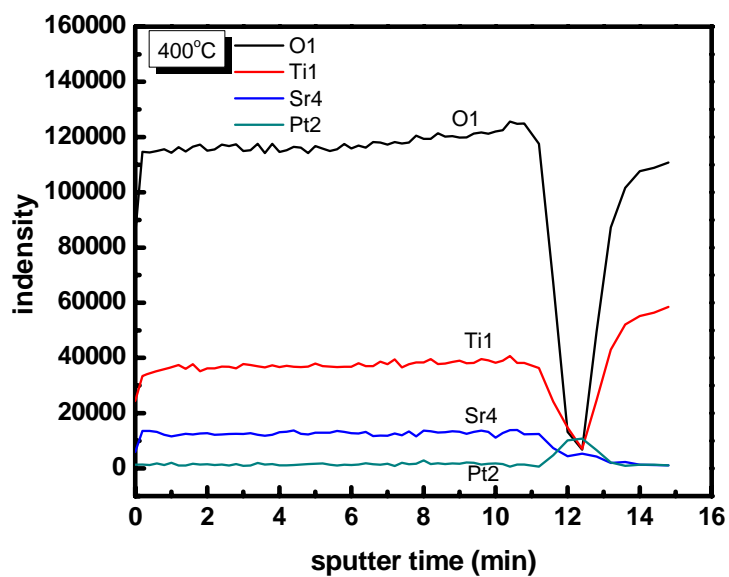


(b)



(c)

圖 3-15 試片 A、B、C 的原子力探針顯微鏡表面粗糙度掃描，表面均方根值分別為 2.53nm、4.347nm、1.925nm，(a)試片 A (Ar/O=18:12，400°C，150W)，(b)試片 B(Ar/O=18:12，350°C，80W)(c) 試片 C (Ar/O=18:6，350°C，80W)



(b)

圖 3-16 試片 A 和試片 C 沉積 STO 的歐傑電子能譜儀分析(a) 試片 A(Ar/O=18:12, 400°C, 150W), (b) 試片 C(Ar/O=18:6, 350°C, 80W)

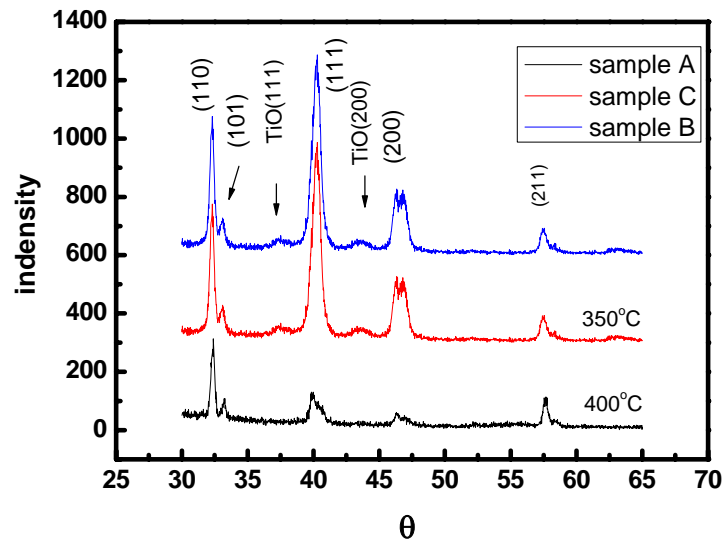
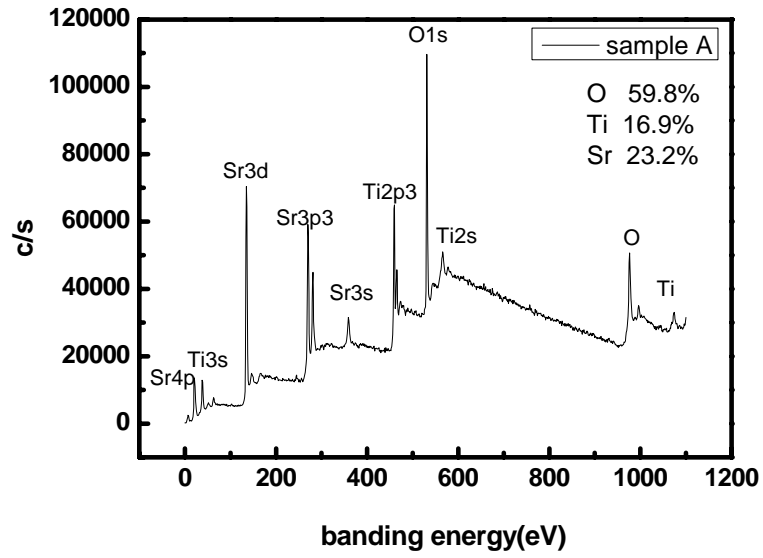
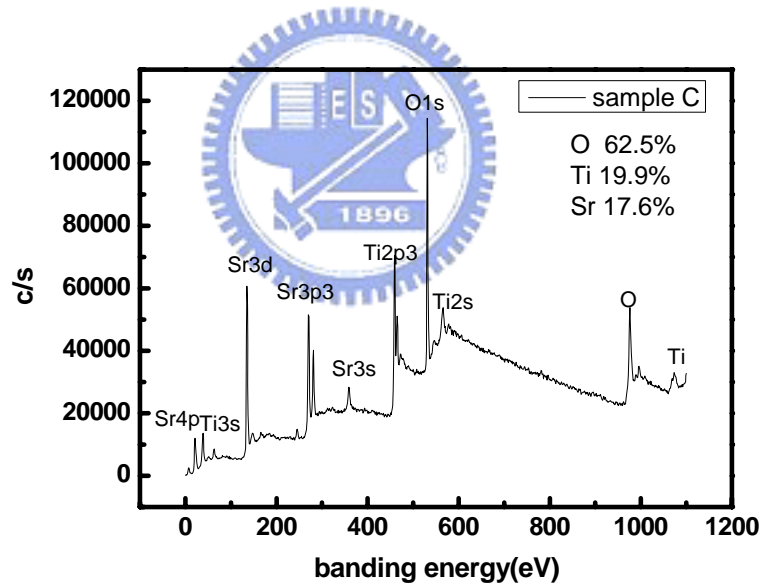


圖 3-17 試片 A (Ar/O=18:12, 400°C, 150W)、試片 B (Ar/O=18:12 350°C, 80W)和試片 C (Ar/O=18:6, 350°C, 80W)沉積 STO 的 X-光繞射儀分析





(a)



(b)

圖 3-18 試片 A 和試片 C 沉積 STO 的高解析微區表面化學電子能譜儀分析(a)試片 A(Ar/O=18:12, 400°C, 150W) (b)試片 C (Ar/O=18:6, 350°C, 80W)

第四章

退火對 STO 的影響

本章 4-1、4-2、4-3 節比較退火溫度以及退火氣體對 STO 薄膜性質的影響，使用的試片條件為第三章的試片 A，沈積條件為氫氣和氧氣比例為 18:12，沉積溫度 400°C，功率 150W。再分別經過不同溫度 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C 以及不同氣體氮氣(N₂)和氧氣(O₂)退火。

本章 4-4 節討論 STO 濺鍍時，氫氣/氧氣流量比例對 STO 特性的影響。氫氣流量固定在 18sccm，氫氣:氧氣條件為 18:6、18:8、18:12、18:18。沈積溫度為 350°C，沉積功率為 80 瓦，沉積時間分別為 80、150、200 min。

4-1 退火溫度對鈦酸鋇 MIM 電容的影響

圖 4-1 是試片 A 在氮氣環境下經過 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C 的快速熱退火 30 秒後的電容值。隨著退火溫度由 400°C 增加到 600°C，電容值隨著增加。700°C 退火的電容值沒有增加反而下降，800°C 退火的電容值又上升。我們推測這種小幅度的電容值變化是受結晶程度的影響，當退火溫度在 400°C 到 600°C 之間，結晶程度隨著退火溫度增加，所以電容值隨著退火溫度增加而增加。當退火溫度升高到 700°C，電容值降低的原因可能是因為結晶的狀態已經達到 STO 所能承受的負氧過飽和 (negative oxygen supersaturation) 和成核密度 (nucleation density)，在退火溫度中所形成的結晶，超過可以結晶的臨界大小 (critical value)，反而使得晶粒變小，因此電容值降低。退火溫度升到 800°C，可能出現再結晶的狀態，所以電容值又增加 [26]。未退火以及經過 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C 退火後的鈦酸鋇 MIM 電容密度，分別為 21 fF/ μm^2 、26 fF/ μm^2 、30 fF/ μm^2 、32 fF/ μm^2 、25 fF/ μm^2 、31 fF/ μm^2 。在 600°C 可以達到最高電容密度 32 fF/ μm^2 以及最高 κ 值 360。本實驗結果已經超過 ITRS Roadmap 對 2018 年 DRAM 電容所規定的電容密度 17fF/ μm^2 。經過高溫退火的電容密

度還可以達到 ITRS Roadmap 對 2020 年 DRAM 電容所規定的電容密度 $23\text{fF}/\mu\text{m}^2$ 。

根據上述推論，不同溫度退火對漏電流的影響可能也是因為結晶程度變化所造成。圖 4-2 顯示不同溫度的氮氣退火後的漏電流，漏電流隨退火溫度變化的情形和電容一致。因為正負偏壓都有一致的趨勢，所以應該是 STO 整體變化所造成，而非僅只是 STO 介面的改變。推測當結晶程度愈高，漏電流沿著晶粒邊界(grain boundary)的缺陷通過，所以結晶程度愈高，漏電流愈大[6]。在正偏壓的漏電流大於負偏壓的原因就如同第三章所敘述，是因為高溫沉積 STO 所造成上下電極和 STO 的界面處粗糙度的不同，而導致非對稱的漏電流密度。當退火溫度到達結晶大小極限溫度 700°C ，晶粒變小，介電質也因為高溫成長的小結晶在界面處獲得適當的修補，所以漏電流下降。

圖 4-3 為不同退火溫度的 X-光繞射圖，發現當漏電流增加伴隨著 TiO 的晶相出現，推測是因為 STO 的結構是 Sr 原子在中間、Ti 在角落、O 在側面，所以在 cubic 結構的 O vacancy 可能位於 SrO 或 TiO_2 。而 O vacancy 比較容易在 TiO_2 形成，可能是因為 Ti 距離 O 較近以及 Ti 具有額外的電子(negative effective charge)，會有排斥力，導致 Ti 周圍的 4 個 O 原子向外移動，造成缺陷 [27]。有 TiO 的晶相出現的 400°C 、 500°C 、 600°C 、 800°C 退火薄膜表示 TiO_2 層的鍵結較不完全，所以有 TiO 的結晶，因此漏電也較大。這可能是影響漏電流隨退火溫度變化的原因之一，但是主要的漏電原因仍歸因於結晶後的晶粒邊界缺陷。本論文推斷漏電流主要由結晶程度決定，其次才是 TiO 晶相的出現。所以在第三章提到未退火的試片 A 雖然沒有 TiO 的結晶，但是其漏電流比有 TiO 晶相的試片 B 大，即是因為試片 A 的沉積溫度較高，結晶較為明顯所致。此外，在第三章提到試片 A 因為具有較完整 TiO_2 ，沒有形成會降低介電常數的 TiO，因此具有較高的介電係數。由本實驗的結果發現，當退火溫度達 400°C 以上，會有一部分鍵結不完全的 TiO 結晶形成，而退火溫度 700°C 沒有 TiO 結晶析出推測可能是因為受到結晶飽和的影響，對於 STO 的微結構產生變化，減少了鍵結不完全的 TiO。但是出現 TiO 晶相伴隨著電容值增加，也就是介電係數升高，和第三章有 TiO 晶相的試片 B 和試片 C 介電係數較低的現象不一致。第三章大幅度的介電係數差

異主要的因為不明，而本章小幅度的介電係數變化則受到結晶程度的影響大於 TiO 晶相所產生的電容值下降影響。因此推論若是沒有 TiO 晶相的出現，STO 因結晶程度而增加的電容值應該更大。

圖 4-4 顯示不同退火溫度對電容電壓特性的影響。橫軸為電壓，縱軸為規一化的電容變異值，單位為百萬分之一(ppm)。再經由公式 $dC/C_0 = \alpha V^2 + \beta V$ ，可以得到電容電壓係數的 α 、 β 值。其中 α 為二次參數，影響到的是曲線的上下開口以及曲率。影響 α 的可能因素有：在電極上方產生空間電荷(space charge)，外加電壓由電子跳動或是氧的缺陷所造成離子電流(ion current)、載子的移動率是否跟得上交流訊號的變化、漏電的影響、材料本身的特性。而 β 值是可以看出對稱性的參數，可以經由電路設計改善消除，故本論文不予討論。

由圖 4-5 不同溫度退火 α 值的變化，我們可以發現到 α 值的大小變化和圖 4-4 電容值的大小有關連性。由觀察發現當電容值增加的時候，計算得到的 α 值也會跟著增加。圖 4-6 顯示以 Lue's 4-element model 作等效電路校正的介電損耗(loss tangent) 隨退火溫度增加有和 α 值相同的變化趨勢， α 值增加則介電損耗降低。介電係數、 α 值、介電損耗三者之間的一致性可能是因為隨著退火的溫度由 400°C 增加到 600°C，薄膜變得較緻密，所以薄膜具有較高的介電係數，同時原子間的震動幅度較小。當原子間的震動較小，外加偏壓造成的極化影響，造成的損失亦較小，所以導致經由 400°C 到 600°C 的退火，產生的較緻密薄膜中的介電損耗變小。當 STO 結晶程度較佳，晶粒邊界的缺陷增加，一方面造成較高的漏電流，另一方面使得 α 增加。700°C 退火因為超過結晶飽和度，結晶變小，STO 變得較不緻密，所以原子間的震動變大，介電損耗變大， α 值變小。此外，我們可以觀察到薄膜的特性並非隨著溫度增加而持續改善，如果想要得到較為理想的薄膜，退火溫度應在 500°C 左右。800°C 退火雖然因為再結晶的過程使得介電係數增加、介電損耗變小，但是也因為再結晶的過程，形成明顯的結晶邊界，導致漏電流及 α 值增加。

利用原子力顯微鏡掃描不同溫度退火對表面粗糙度，如圖 4-7 所示。粗糙度和退

火溫度的關係如圖 4-8 所示，經過 400°C~800°C 的退火，粗糙度的改變在均方根值 2~3nm，以 STO 厚度 100nm 來說並無明顯的改變。此外發現 800°C 退火，在表面形成明顯的晶粒邊界(grain boundary)的痕跡，但是表面粗糙度明顯下降。此晶粒邊界所形成的缺陷，導致 800°C 退火的晶粒沒有 600°C 的晶粒大，但是漏電流卻大於 600°C 退火的試片。因此推論，造成 STO 漏電的主要因素是晶粒邊界的缺陷，粗糙度對於漏電流的影響是不大的。

4-2 退火氣體對鈦酸鋇 MIM 電容的影響

將試片 A 經過 500°C/30 分鐘的高溫爐管氧氣退火以及 500°C/30 秒的氧氣或氮氣快速退火，觀察退火氣體對 STO 的影響。

圖 4-9 比較通入氧氣以及氮氣這兩種不同的氣體，退火溫度為 500°C 的退火後電容值。氧氣爐管退火的薄膜，具有較高的介電係數(κ)值 330 以及電容密度 29 fF/ μm^2 。而氧氣快速退火的 STO，跟未退火的電容值相比較下，電容值並沒有獲得太大的改善。氮氣快速退火以及氧氣爐管退火的電容值大小差不多。圖 4-10 顯示這四種試片的 X-光繞射圖，氧氣快速退火的繞射圖和未退火的繞射圖接近，沒有明顯變化。氧氣爐管退火的繞射訊號不強，也不像氮氣快速退火出現 TiO 晶相。推測氧氣退火的結晶速度較慢，快速退火沒有足夠的時間讓晶粒成長，因此介電係數維持不變，氮氣快速退火和氧氣爐管退火都使得晶粒成長，因此介電係數增加。

氧氣退火的電容最大值出現在負偏壓，未退火以及氮氣退火的電容最大值出現在正偏壓。推測是因為結構改變，使得 STO 內部電荷改變所造成，詳細的機制尚不清楚，也不是本論文探討重點。

圖 4-11 比較漏電流特性，氧氣退火可以明顯降低漏電流，不論是爐管退火或是快速退火。根據合理的推論，因為在高介電係數材料中，皆存在著相當多的缺陷，而在本實驗中的介電質 STO 中，氧空隙所形成的缺陷占了大部分，因此通入氧氣退火，氧氣會填補氧缺陷，所以可以降低漏電流。氮氣退火則因為晶粒成長，缺陷集中在晶

粒邊界，造成退火後漏電流升高的結果。

圖 4-12 (a) (b)顯示四種試片的電容變異。經過氧氣退火的試片，雖然漏電流降低，但是並沒有使 $|\alpha|$ 值下降，反而是增加的。再由圖 4-13 發現經過氧氣退火的試片，介電損耗變小。 $|\alpha|$ 值增加則介電損耗減小， $|\alpha|$ 值減小則介電損耗增加，和 4-1 小節的趨勢一致。

4-3 不同氣體退火對電流機制的影響

圖 4-14 是氮氣快速退火的試片在不同溫度的漏電流特性。在 25°C 低電場處，漏電流先升後降，就如同 3-2 節所述，是 STO 的極化電流，使得接近室溫且低電場的漏電流機制不易判斷，因此以下僅分析高溫高電場的漏電流機制。

因為本實驗的 STO 的沉積厚度較厚，所以直接排除穿隧(Tunneling)效應。分別嘗試在低電場區域，作歐姆接觸的判定，發現低電場區域非歐姆接觸。再利用五種不同的溫度分別為 25、50、75、100、125°C 量測，作 Poole-Frenkel 機制的判定，發現也並非 Poole-Frenkel 機制。由圖 4-15 不同氣體退火漏電流的機制(a)N₂ 退火 500°C、(b)O₂ 爐管退火 500°C，經計算折射係數 n 值，在 N₂ 退火 500°C 以及 O₂ 爐管退火 500°C 的條件之下，所求得的折射係數 n 值皆在 2~2.47 的合理範圍之內。經計算白金與 STO 的能障高度判定主導 STO 電流的機制為 Shcotton emission。可以發現經過氧氣退火的漏電機制，雖然在高溫量測仍有極化電流的產生，因此本論文推論，這是因為經過氧氣的退火，可以使得 STO 薄膜的極化特性變好。和圖 4-15(b)O₂ 爐管退火 500°C 比較，可以知道氧氣爐管退火的薄膜，獲得的極化性改善較為強烈。且過氧氣退火的 STO，具有較高的能障，所以需要較高的電場才開始出現 Shcotton emission 的電流機制。可能是因為氧氣退火的介電質缺陷變少，需要更多的電場才能發射載子過去。有文獻指出，在 N₂ 的摻雜下，會降低 STO 的能障，所以會有強烈的 Shcotton emission 機制的發生[28]。本論文推測，雖然本實驗只是加入氮氣(N₂)退火，但是 STO 的能障可能也受到了影響，導致通入氮氣退火的試片具有較大的漏電流，以及強烈的 Shcotton

emission 機制。

4-4 濺鍍氣體對鈦酸鋇 MIM 電容的影響

圖 4-16 顯示不同氧氣比例以及厚度的電容密度。隨著沉積時間增加，因為厚度增加，導致電容值下降，整體分佈在 8~14 fF/ μm^2 之間。圖 4-17 是掃描式電子顯微鏡 (SEM) 的剖面照片，觀測到的 STO 厚度與氣體的關係整理於圖 4-18，發現當氧的比例增加的時候，同樣的沉積時間沉積的 STO 厚度會變薄，推論是因為我們實驗的沉積壓力都固定在 10mtorr，當氧氣的流量增加，會導致 Ar 的流量減少，故沉積速率會變慢；或是因為我們是利用交流功率(RF Power)產生電子生成能量，促使氬離子(Ar)游離，攻擊靶材打出我們所需要的原子。當氧離子過多會吸附交流功率所產生的電子，使得電子不易移動，氬離子的游離變少，所以 STO 的鍍率下降。所以當氧氣流量增加，STO 的沉積速率會越慢。

根據電容密度和 STO 厚度計算的介電係數如圖 4-19 所示，分佈在 100~220 之間。觀察圖 4-19，發見當氬氣與氧氣的比例增加時，介電係數有下降的趨勢。推測氧氣流量的大小，會對 STO 的結晶程度產生影響。經由圖 4-20 的不同氧氣比例以及沉積時間的 X-光繞射分析，我們由半高寬判斷結晶的程度強弱，觀察到氧氣的流量在 18:8 或是 18:12 具有較強的結晶程度，但是差異不明顯。

將不同氧氣比例及沉積時間的原子力顯微鏡所量到的表面粗糙度整理為圖 4-21。發現在厚度 120nm 以下，粗糙度是隨著氧量的增加而增加，推測是氧氣影響 STO 成核與結晶，因此在厚度較薄時，表面粗糙度較差。當厚度大於 120nm 以上，粗糙度主要是受到鍍率的快慢影響，如之前所提到的我們知道氧氣越多會使得鍍率變慢，薄膜的粗糙度會有下降的趨勢，所以氧氣比例愈高，薄膜粗糙度越低。18:18 的薄膜可能因為氧氣比例過高，初期的粗糙度極差，在厚度有限的情況下，尚無法使粗糙度低於 18:12 的試片。

由圖 4-22 不同氧氣比例的漏電流，將其對電場以及電流作圖。我們觀察到在相

同的電場之下，當氧量的增加是可以降低漏電流的，推測是因為在沉積 STO 時通入氧氣，氧氣對於可以 Sr 和 Ti 的比例是具有影響力的[29]，適當的氧氣可以使得 Sr 和 Ti 的比例穩定，可以使 STO 的鈣鈦礦結構 ABO_3 較完整，使 STO 具有更佳的特性以及低漏電[30]，所以可以達到降低漏電流的功效。但是過多的氧所產生的帶能量的氧離子可能會對薄膜產生轟擊的作用，使得薄膜表面粗糙度增加，導致漏電的上升[31-33]。其中圖 4-22 不同氧氣比例的漏電流(a)80min Ar:O=18:18 以及(b)150min Ar:O=18:8 的漏電流出現不同的趨勢。我們分別推論圖 4-22 (a)80min Ar:O=18:18 的漏電增大的原因我們由圖 4-20 觀察 18:18 80min 的試片原子力顯微鏡(AFM)掃描粗糙度結果，推論應該是因為粗糙度變大所造成的結果。而圖 4-22 (b)150min Ar:O=18:8 的漏電流在高電場下有變大的趨勢，我們利用圖 4-17(f)150min Ar:O=18:8 所拍到的掃描式電子顯微鏡圖的結果，可以發現和其他的薄膜的剖面比起來，STO 的薄膜較不均勻，所以我們歸咎於薄膜本身度的品質不佳，具有的缺陷較多，導致在高電場下 150min Ar:O=18:8 的試片具有較高漏電的原因。

接下來要討論的是不同的氣體比例對於介電質崩潰(Dielectric Breakdown)的影響。我們利用偉柏分布(Weibull Distribution) 來作元件的生命週期和可靠度分析。由 4.1 式累增分布函數(Cumulative Distribution Function, CDF)轉化成偉柏分布形式 4.2 式，其中 β 為偉柏斜率(Weibull slope) ， α 為 scale factor 。

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\beta}{\alpha} t^\beta\right) \quad (4.1)$$

$$\ln[-\ln(1 - F(t))] = \beta \ln t - \ln \alpha \quad (4.2)$$

由圖 4-23 不同沉積厚度所能承受的崩潰電場，發現比較厚的薄膜確實所能承受的崩潰電場比較小，推測可能原因是因為較厚的薄膜相較於較薄的薄膜具有較多的缺陷，導致薄膜比較容易崩潰。本實驗的不同氧氣比例對於崩潰電場並無明顯的影響，崩潰電場分佈都在很接近的範圍內，因此在沉積 STO 時，氧量的增加，對於 STO 的缺陷並沒有顯著的影響或是改善。而在圖 4-23(b) Ar:O=18:8 150 分鐘的薄膜具有較低的崩潰電場，其實可以由圖 4-22(b)在高電場的漏電偏高預知。

不同氧氣比例沉積的微區表面化學電子能譜元素比例分析結果彙整於表 4-1、表 4-2 及表 4-3。隨著氧量的增多，並不會使 STO 的氧成分有明顯的增加，但是所有試片的氧元素比例均略高於 60%。

圖 4-24 分析不同氧氣比例的漏電流機制，在高電場下，不同氧氣比例的電流主導機制依然是 Shcottky emission，能障高度都在 1.1-1.3 eV 之間。因為晶相和元素比例並沒有明顯差異，因此相同的電流傳導機制和相近的能障高度是合理的結果。18:18 的試片的能障高度較低，應該是粗糙的表面粗糙增強局部電場，導致等效能障高度下降。



表 4-1 80min 沉積 STO 的 O、Ti、Sr 比例

80min	18:6	18:8	18:12	18:18
O%	62.5	61	60.1	61.8
Ti%	19.9	20.7	21.2	19.3
Sr%	17.6	18.3	18.7	18.9

表 4-2 150min 沉積 STO 的 O、Ti、Sr 比例

150min	18:6	18:8	18:12	18:18
O%	61.6	60.3	60.2	61.3
Ti%	20.1	20.8	20.8	20
Sr%	18.4	18.9	19	18.7

表 4-3 200min 沉積 STO 的 O、Ti、Sr 比例

200min	18:6	18:8	18:12	18:18
O%	60.7	60	61.7	62
Ti%	20.1	20.4	19.9	20
Sr%	19.2	19.5	18.4	18

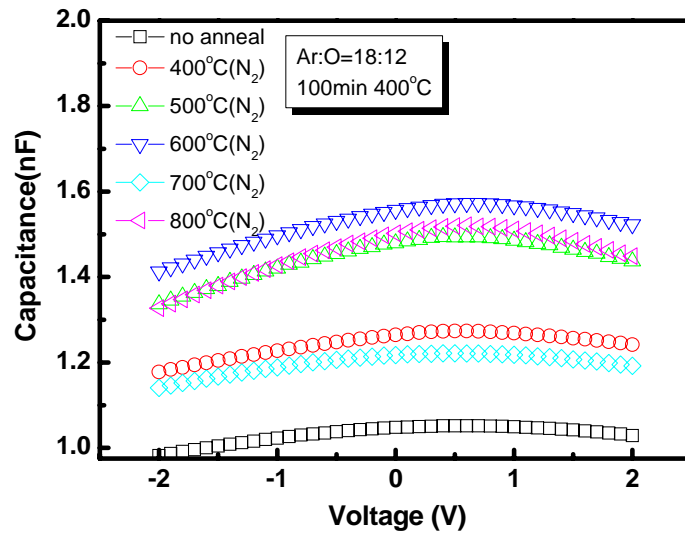


圖 4-1 不同溫度的氮氣(N₂)退火的電容值，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C

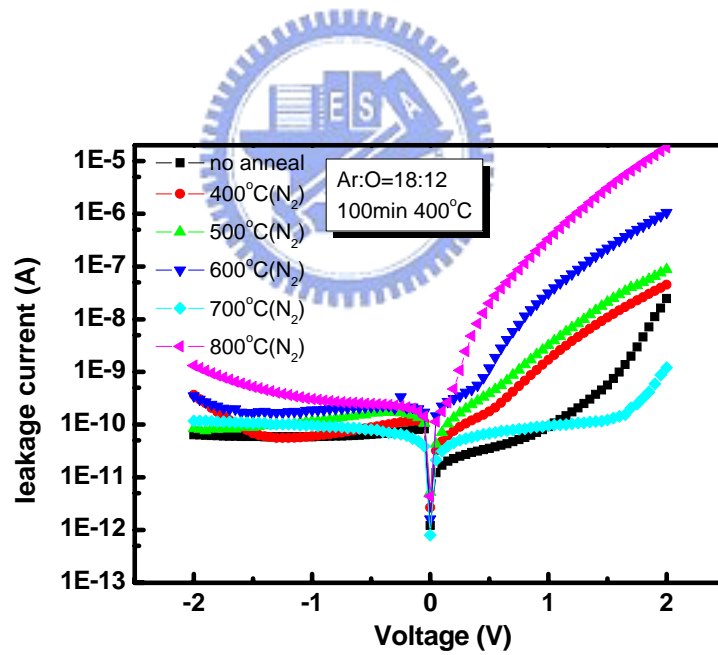


圖 4-2 不同溫度的氮氣(N₂)退火的漏電流，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C

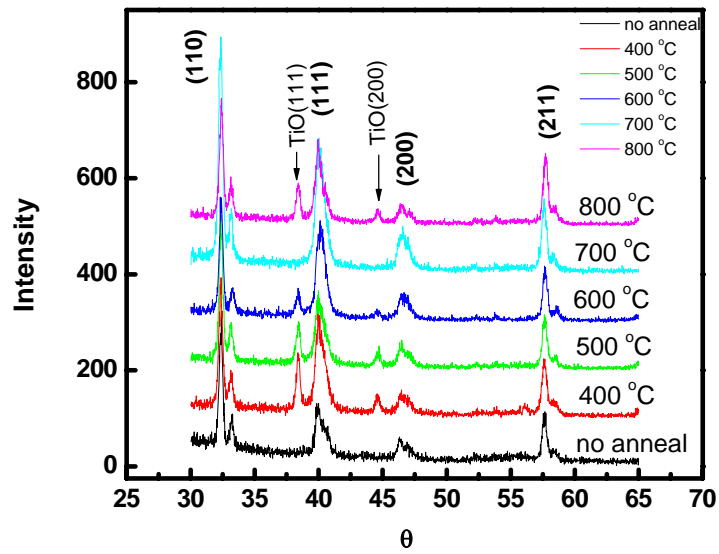


圖 4-3 不同退火溫度的 X-光繞射儀分析，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C

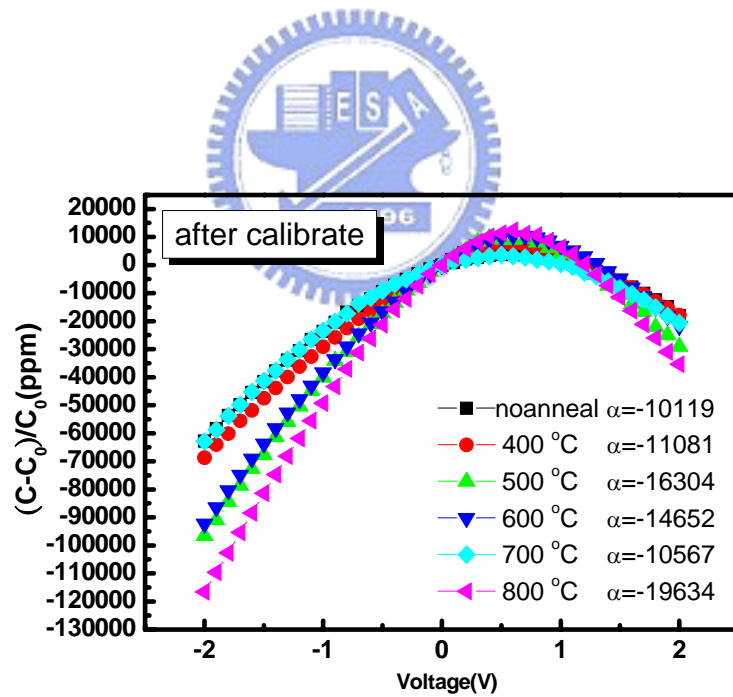


圖 4-4 不同溫度退火 α 值的變化與電容值的關係，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C

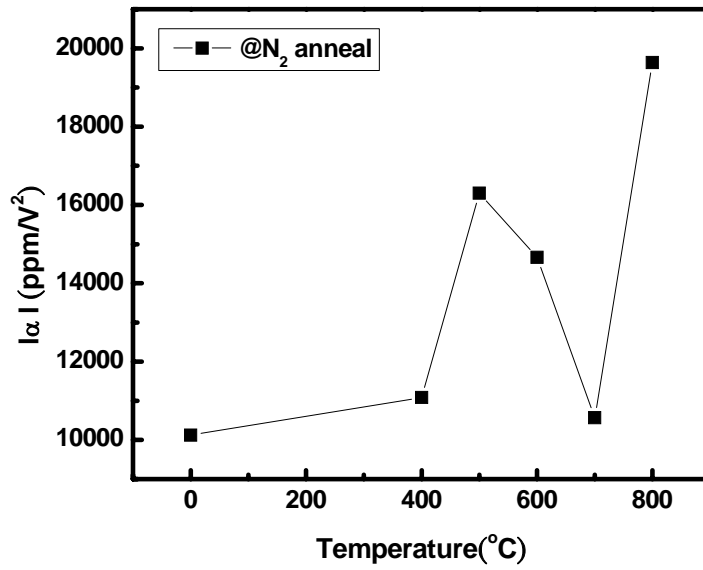


圖 4-5 不同溫度退火的 α 值變化與溫度的關係，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C

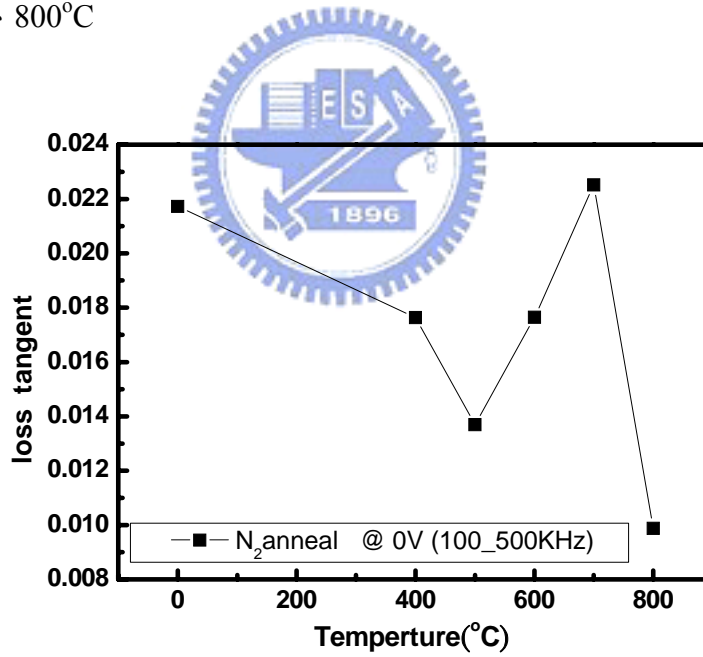
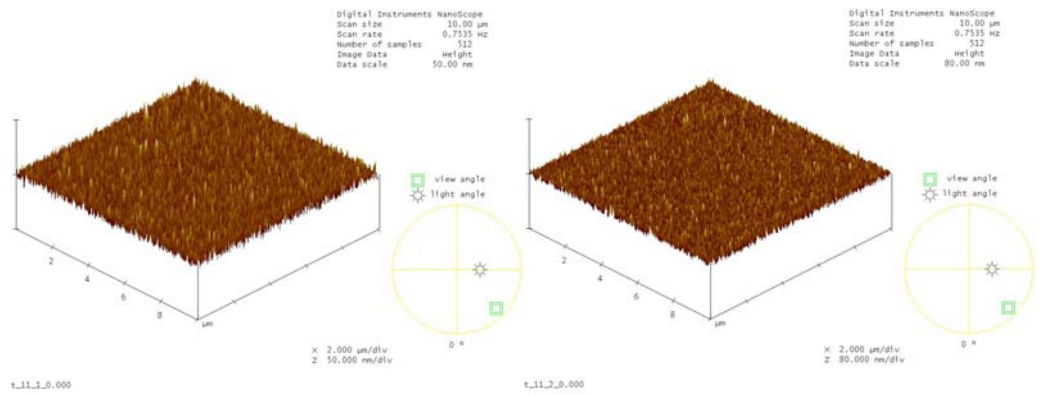
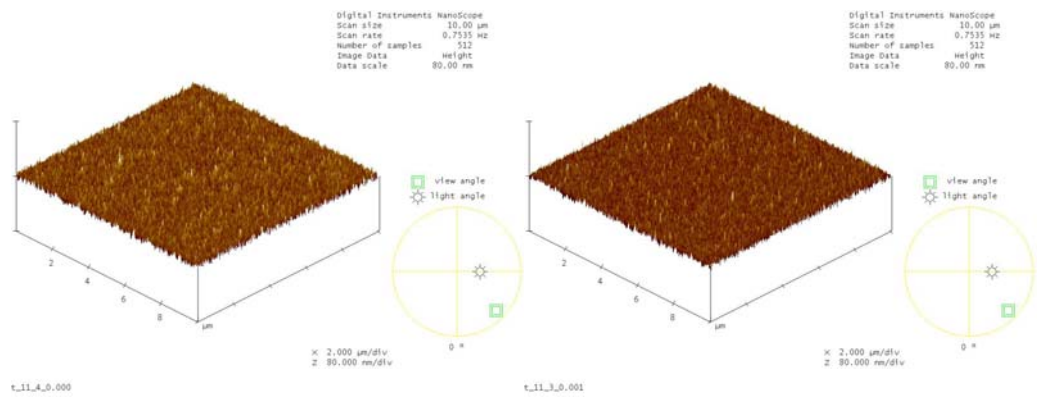


圖 4-6 不同溫度退火的介電損耗值與溫度之間的關係圖，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C



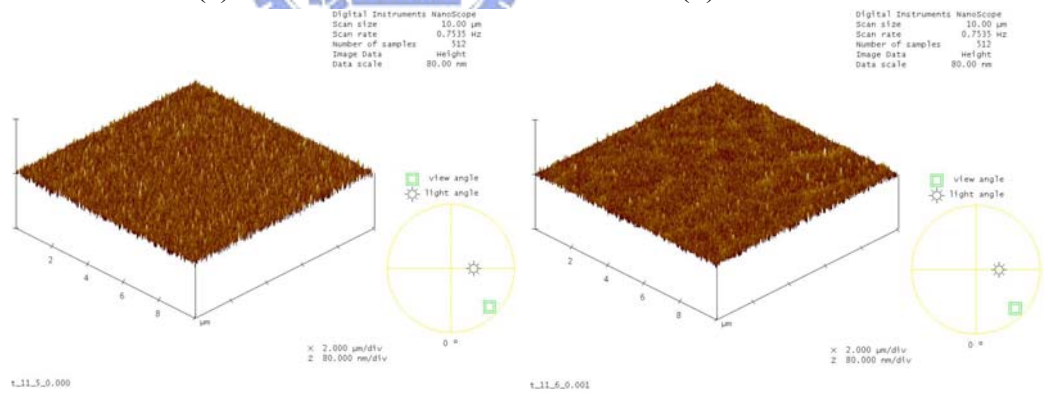
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

圖 4-7 不同溫度退火的原子力顯微鏡掃描圖退火溫度為(a)No anneal, (b)400°C, (c)500°C (d)600°C (e)700°C (f)800°C

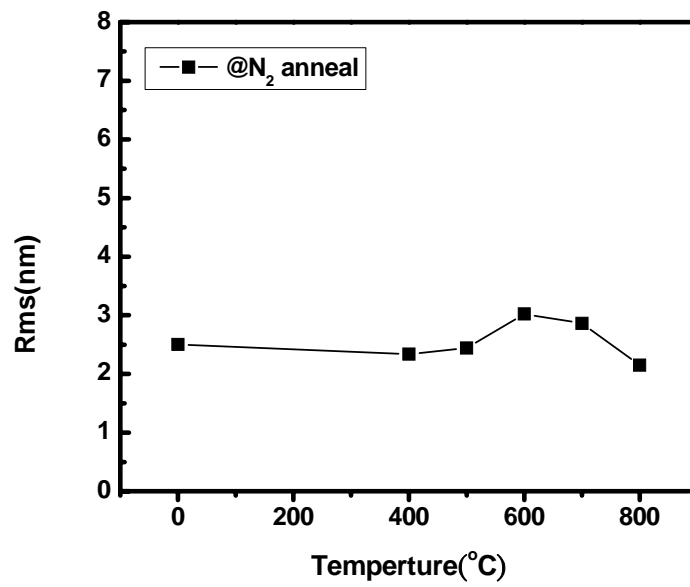


圖 4-8 原子力顯微鏡掃描粗糙度均方根和退火溫度的關係，退火溫度分別為 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C



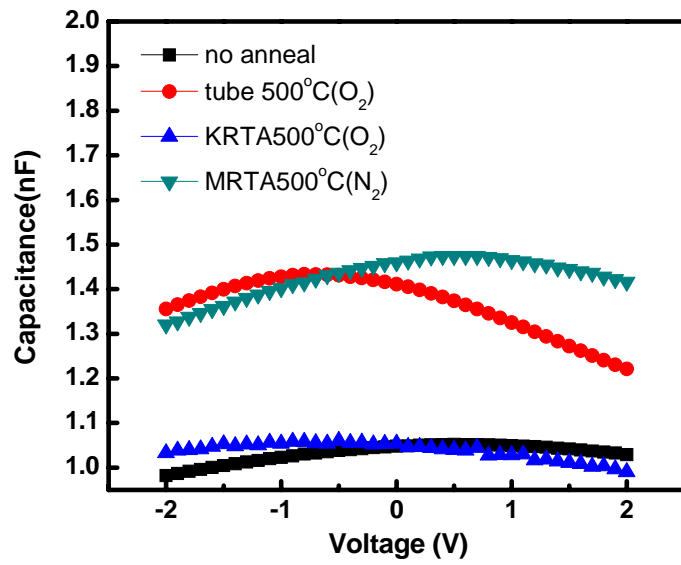


圖 4-9 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的電容值，退火溫度皆為 500°C

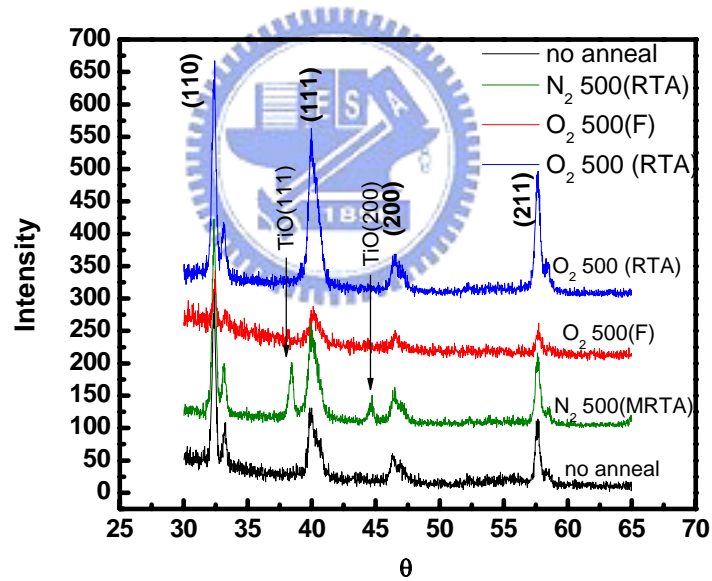


圖 4-10 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的 X-光繞射儀分析圖，退火溫度皆為 500°C

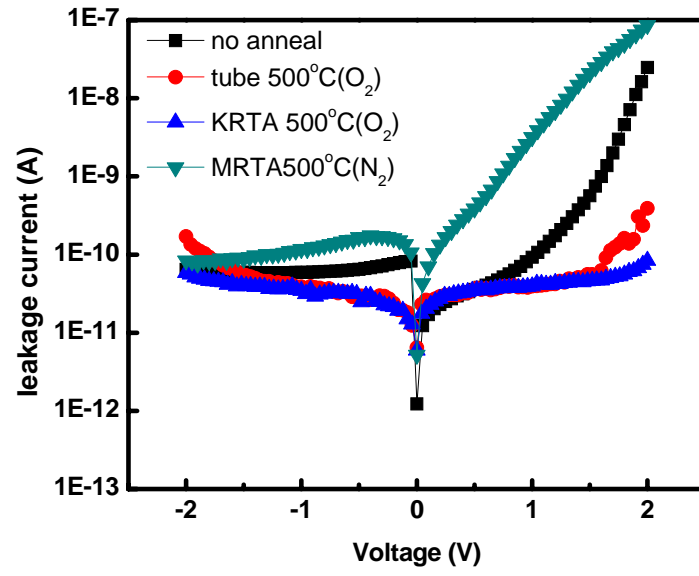
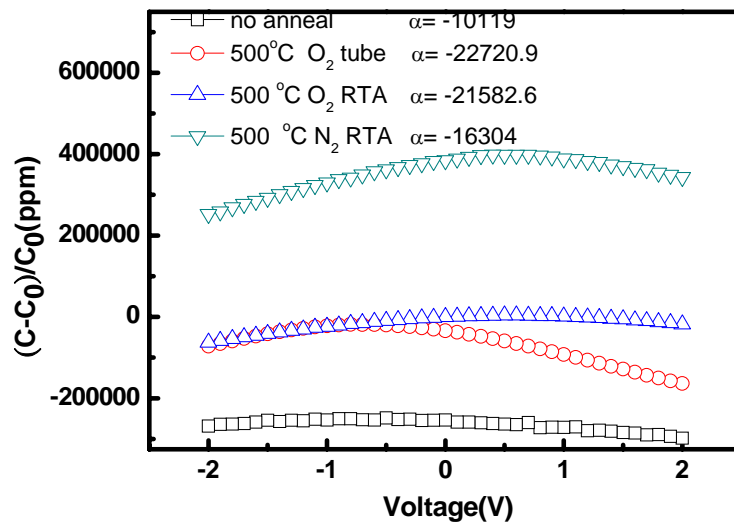
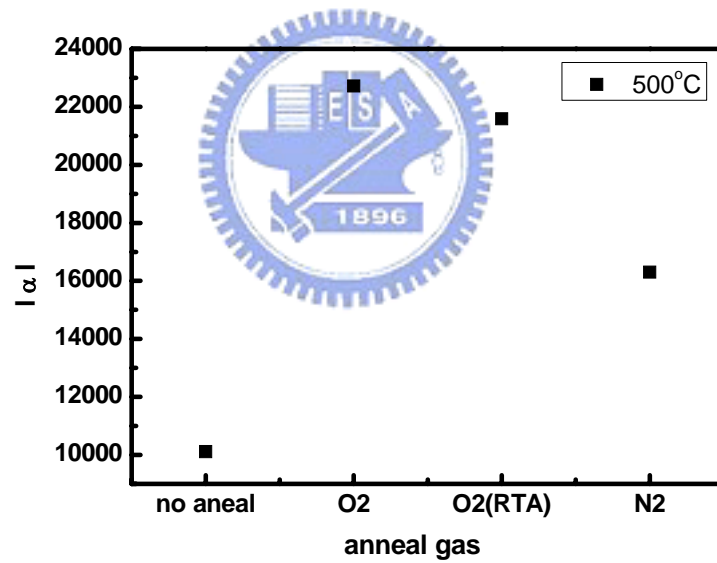


圖 4-11 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的漏電流，退火溫度皆為 500°C





(a)



(b)

圖 4-12 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的 $|\alpha|$ 值變化，退火溫度皆為 500°C (a) 電容值變化與電容值關係 (b) α 值變化與退火溫度關係

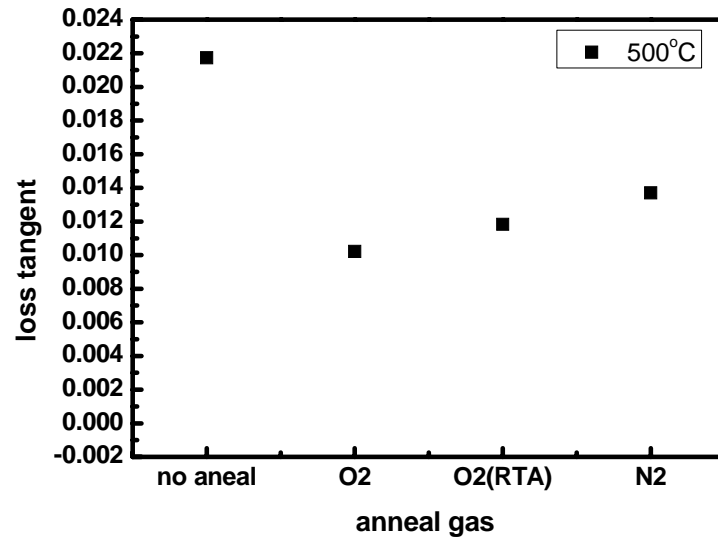


圖 4-13 在氮氣快速退火以及氧氣爐管退火和快速退火的介電損耗值變化，經過校正後在 0V 的數值



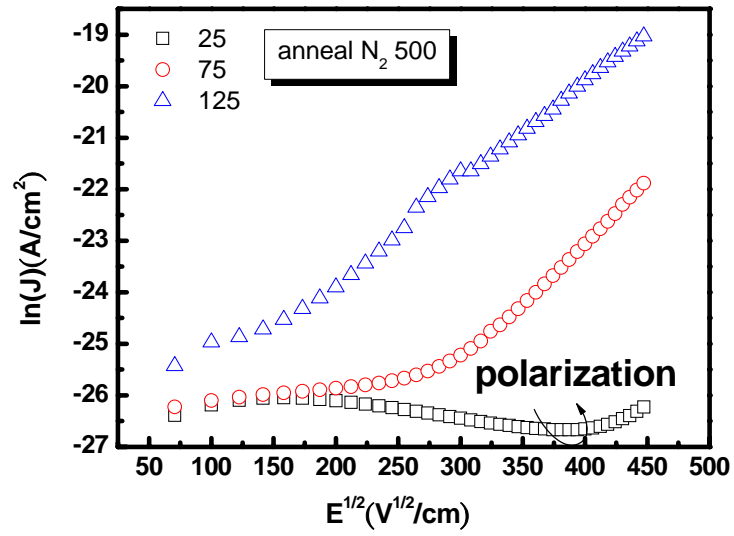
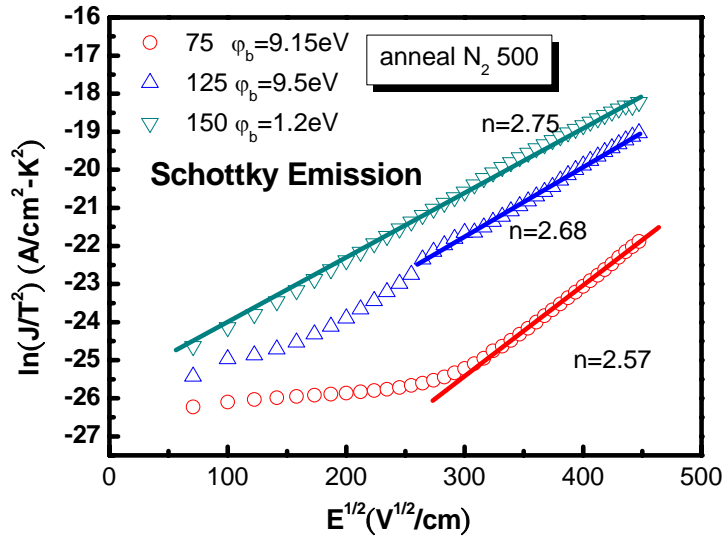
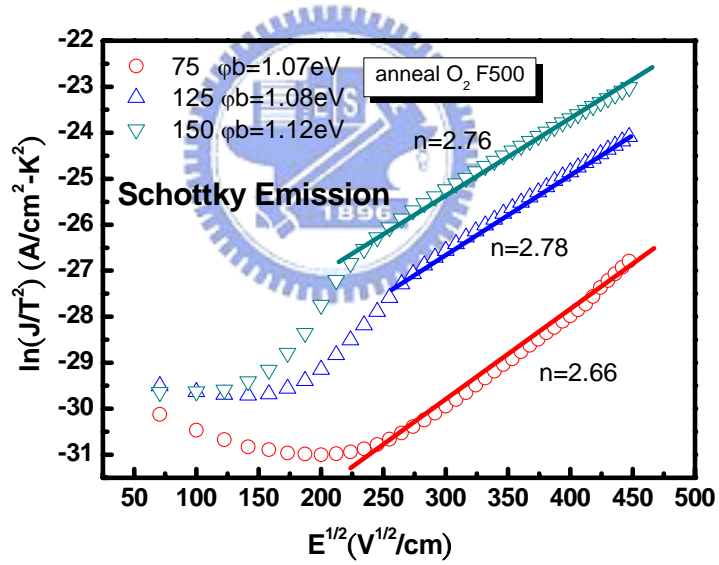


圖 4-14 經過 500°C 的氮氣(N₂)退火，基本電流機制。量測的溫度在 25°C、75°C、125°C



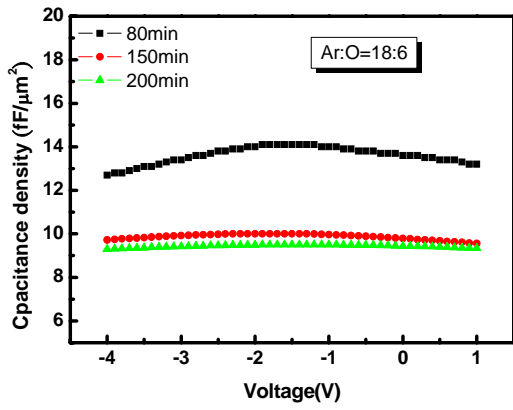


(a)

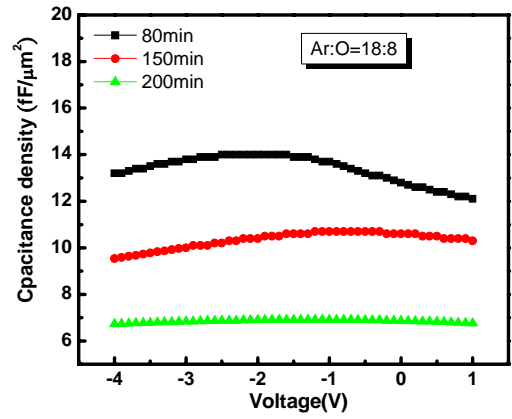


(b)

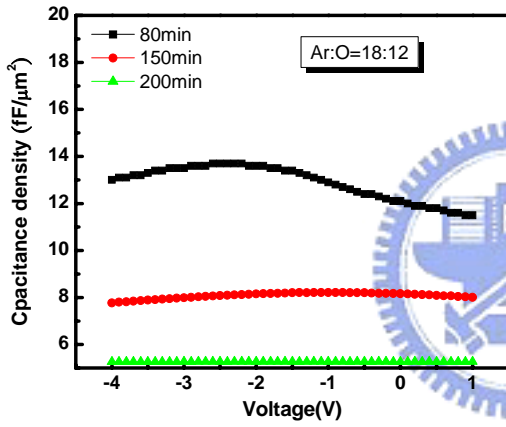
圖 4-15 不同氣體退火漏電流的機制 (a) N_2 退火 $500^\circ C$ (b) O_2 爐管退火 $500^\circ C$



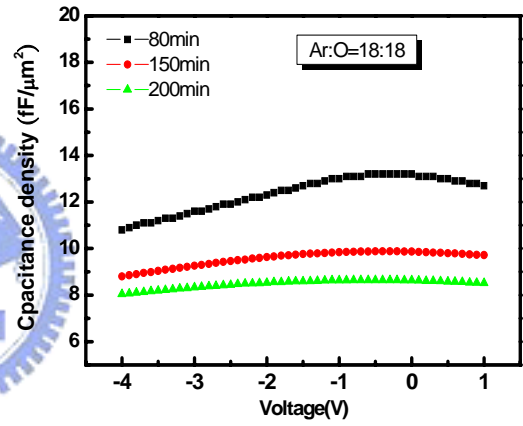
(a)



(b)

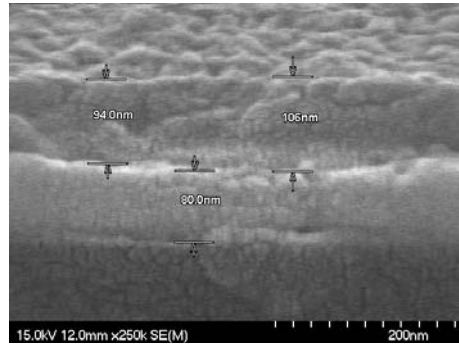


(c)

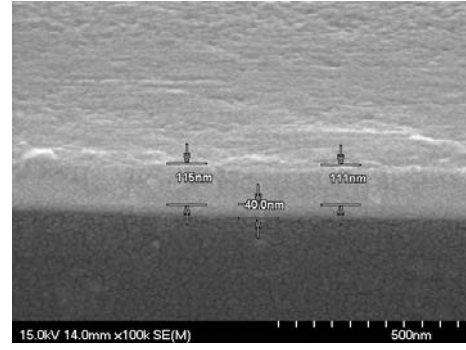


(d)

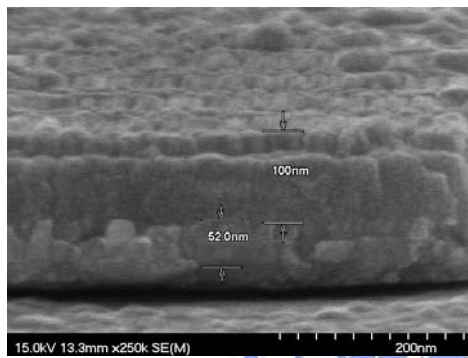
圖 4-16 不同氧氣比例以及厚度的電容值(a)Ar:O=18:6 ，(b) Ar:O=18:8 ，
(c) Ar:O=18:12 ，(d) Ar:O=18:18



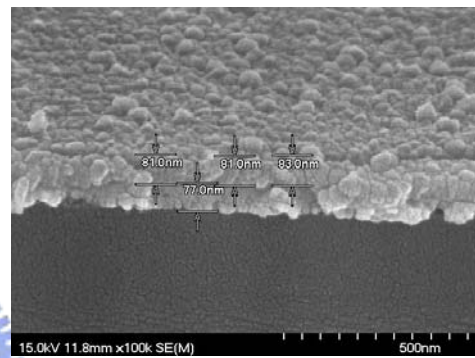
(a)



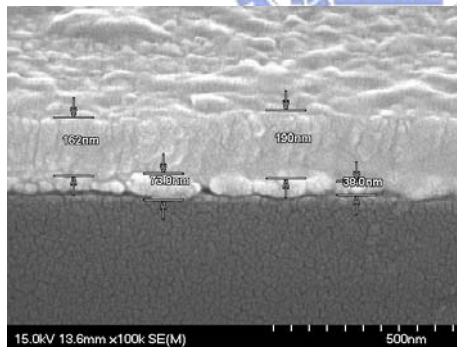
(b)



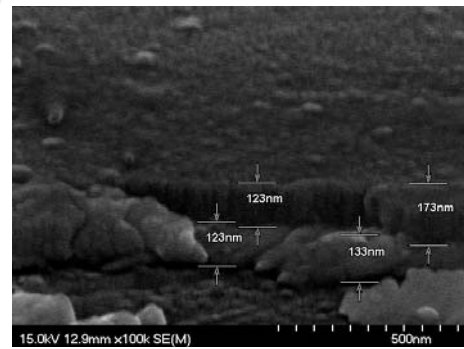
(c)



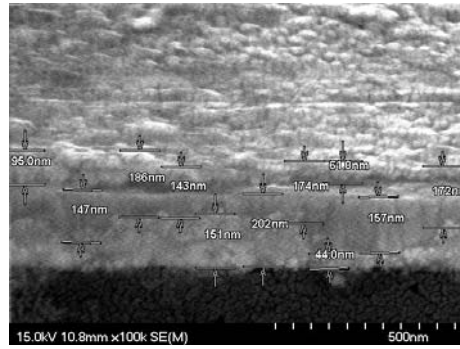
(d)



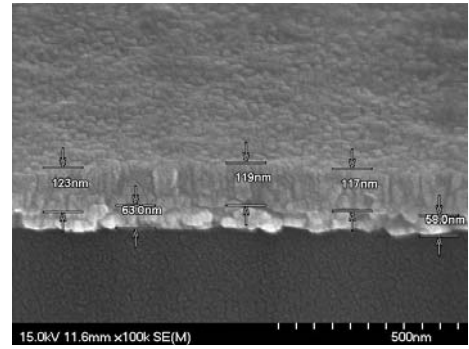
(e)



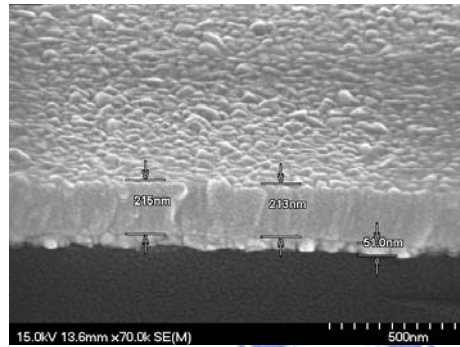
(f)



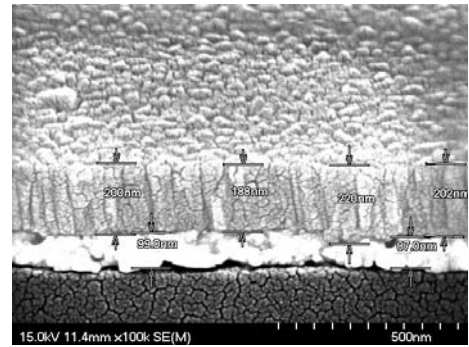
(g)



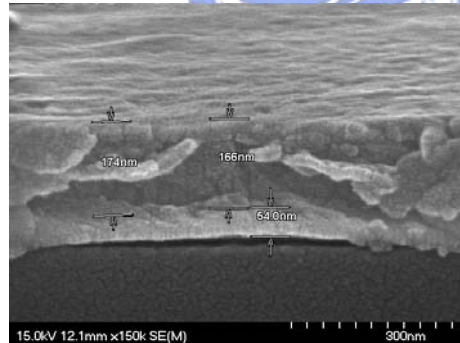
(h)



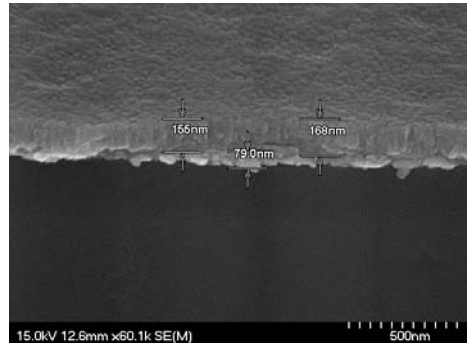
(i)



(j)

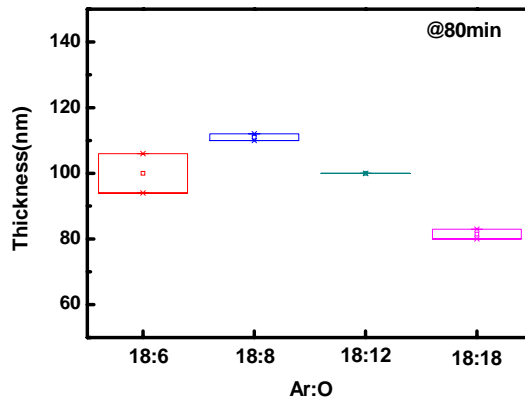


(k)

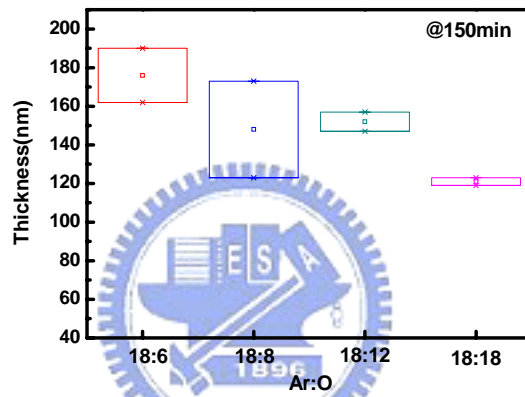


(l)

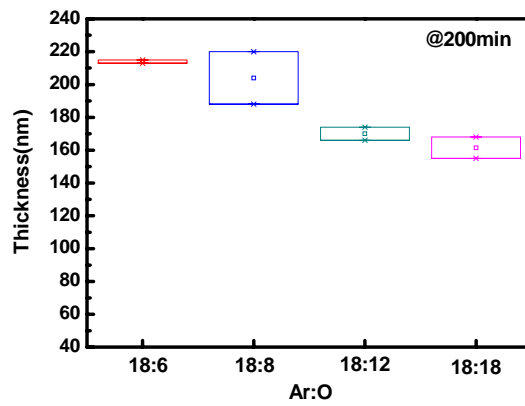
圖 4-17 不同氧氣比例以及厚度的掃描電子顯微鏡(a)18:6 80min(b)18:880min(c)18:12 80min(d)18:18 80 min(e)18:6 150min(f)18:8 150min(g)18:12 150min(h)18:18 150min (i)18:6 200min(j)18:8 200min(k)18:12 200min(l)18:18 200 min



(a)

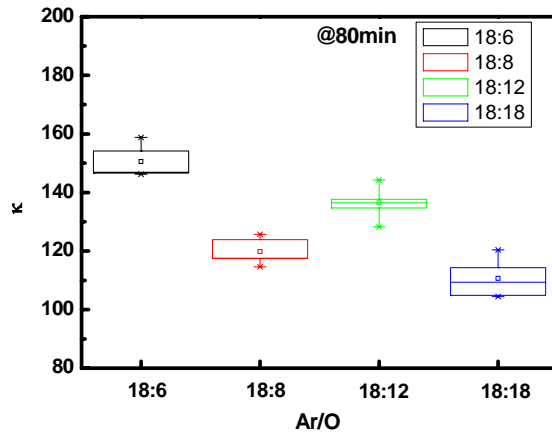


(b)

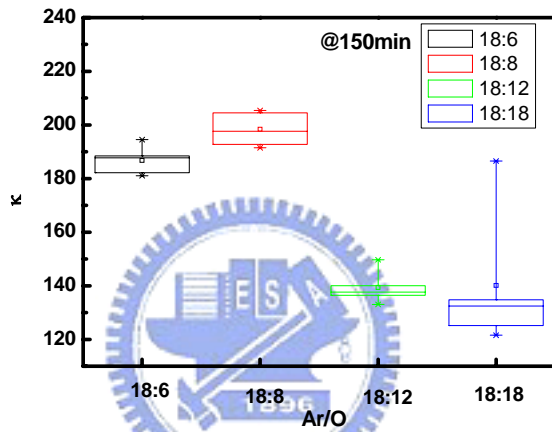


(c)

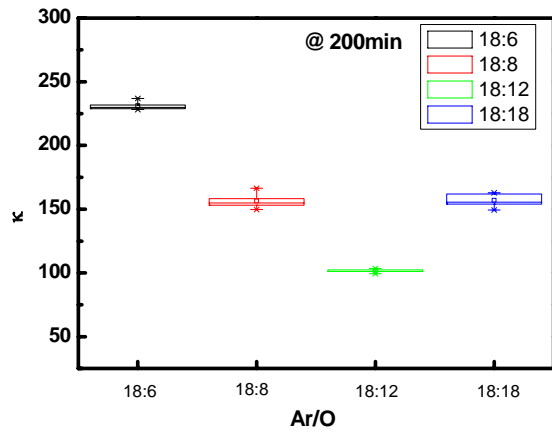
圖 4-18 相同時間下不同氧氣比例的厚度變化(a)80min(b)150min(c)200min



(a)

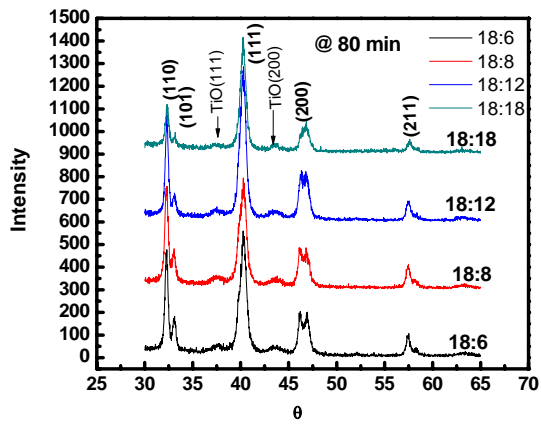


(b)

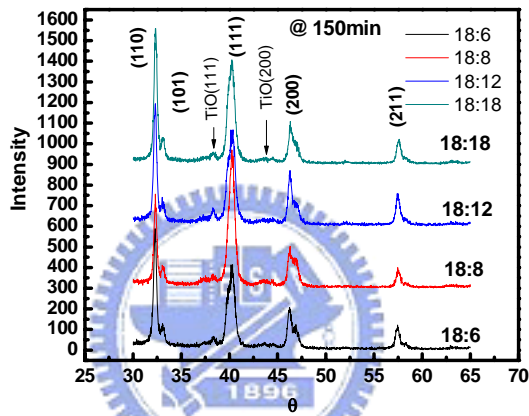


(c)

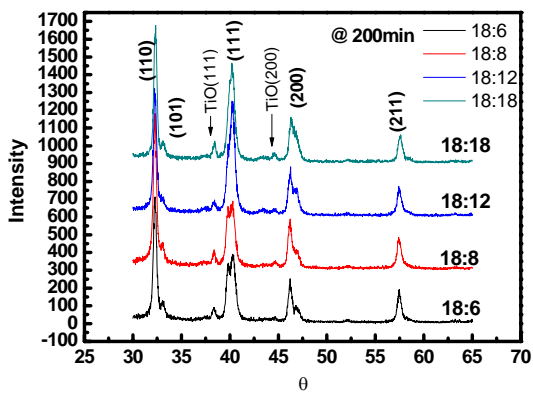
圖 4-19 相同沉積時間下，不同氧氣比例的 κ 值變化(a)80min(b)150min(c)200min



(a)



(b)



(c)

圖 4-20 不同氧氣比例以及沉積時間的 X-光繞射儀圖(a)80min(b)150min(c)200min

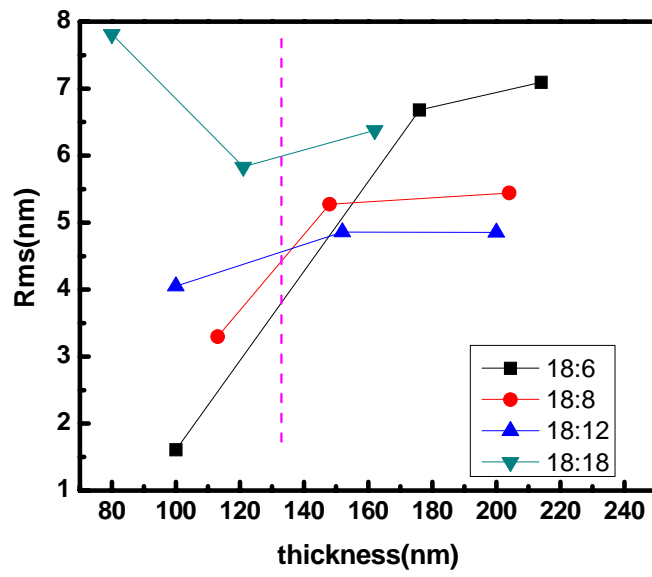
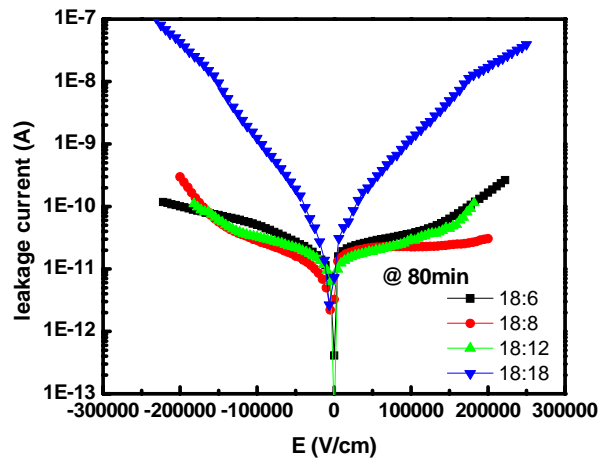
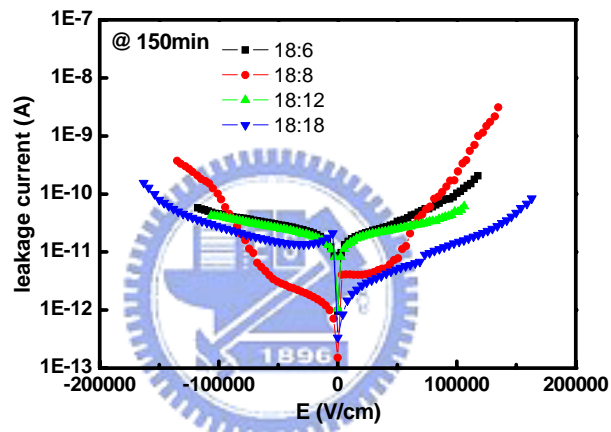


圖 4-21 利用穿透式電子顯微鏡，掃描出來的粗糙度均方根，不同氧氣比例和厚度的粗糙度關係

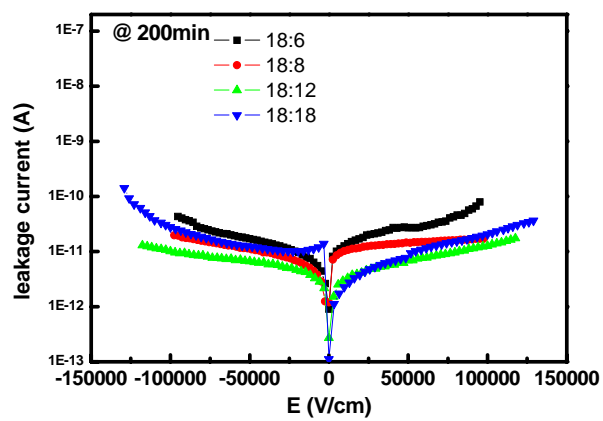




(a)

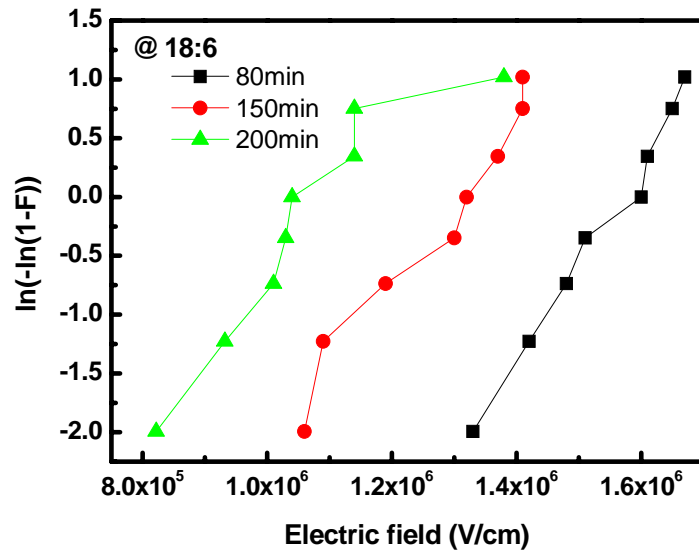


(b)

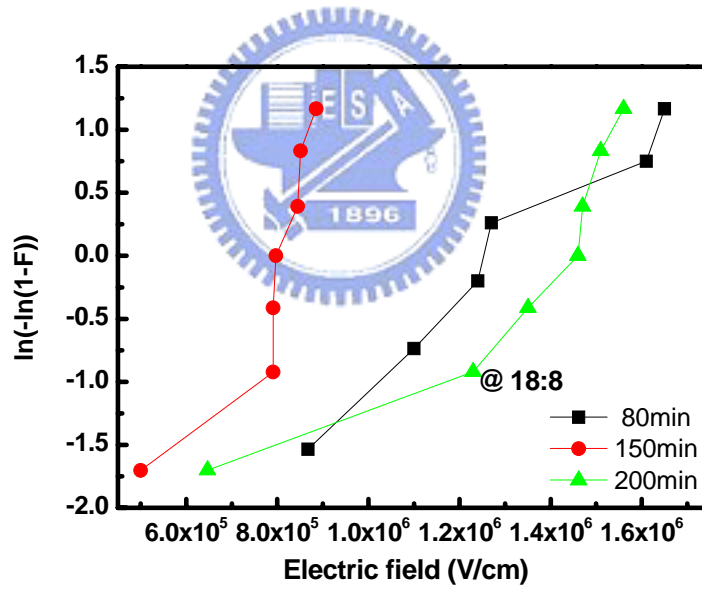


(c)

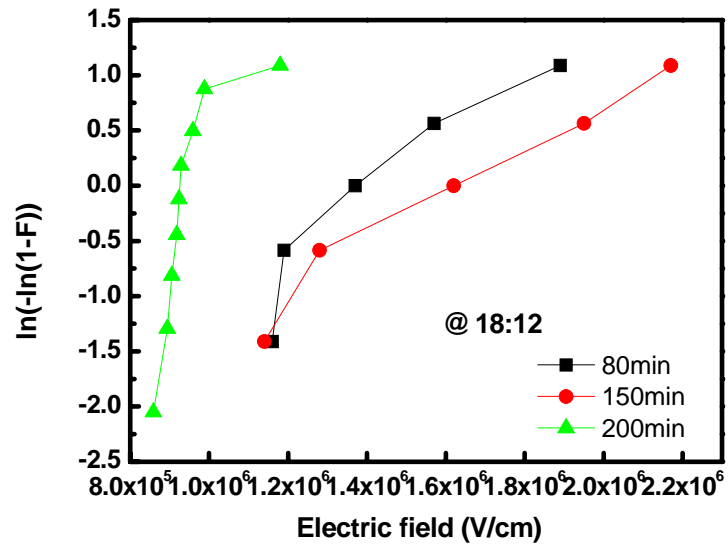
圖 4-22 不同氧氣比例的漏電流關係圖(a)80min (b)150min (c)200min



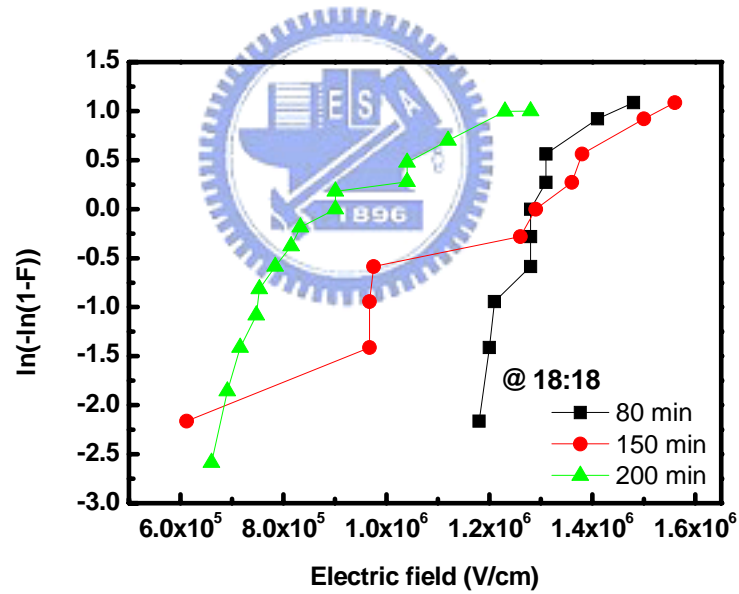
(a)



(b)



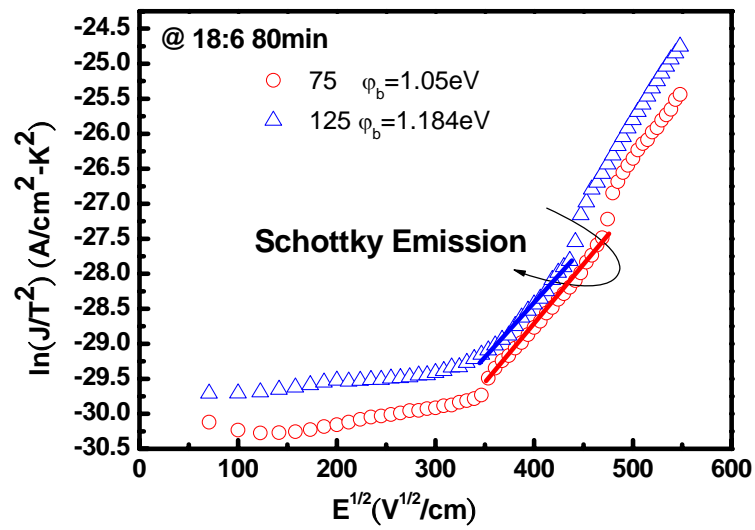
(c)



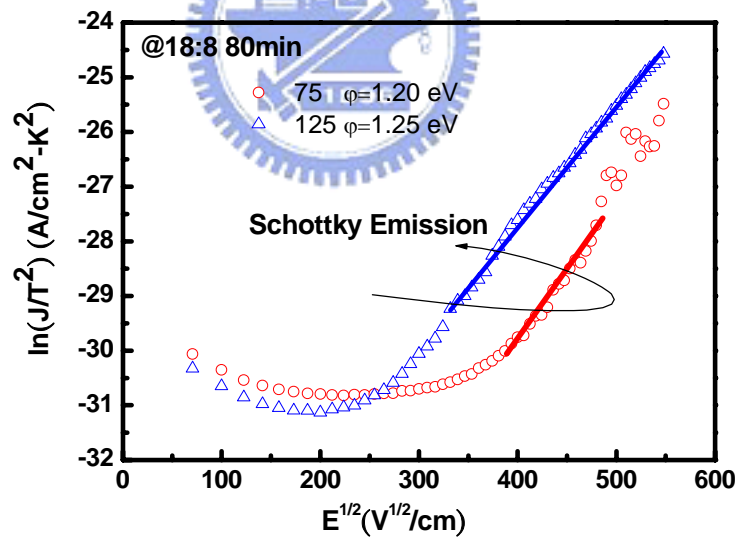
(d)

圖 4-23 不同氧氣比例所能承受的崩潰電場(a)Ar:O=18:6 (b)Ar:O=18:8

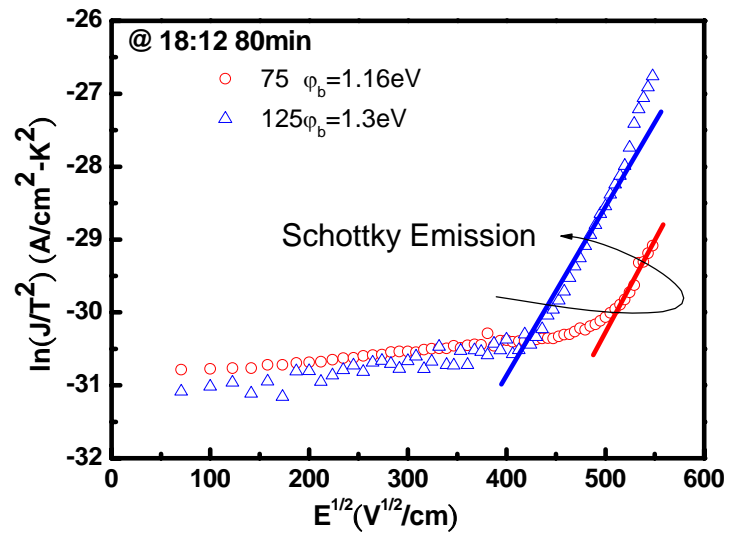
(c)Ar:O=18:12 (d)Ar:O=18:18



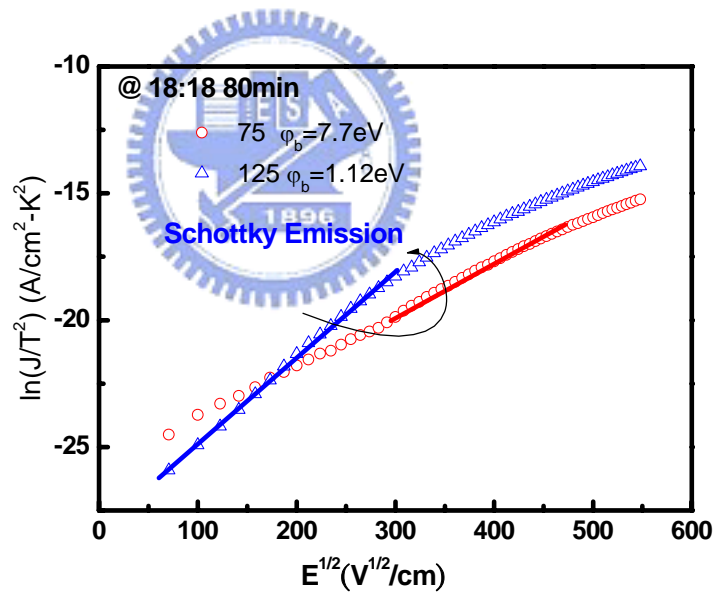
(a)



(b)



(C)



(d)

圖 4-24 不同氧氣比例的電流機制分析圖(a)18:6 80min、(b)18:8 80min、(c)18:12 80min、(d)18:18 80min

第五章

結論與未來展望

5-1 結論

本實驗使用高介電材料鈦酸鋇製作 MIM 電容，所達到的最佳電容密度為 32 $\text{fF}/\mu\text{m}^2$ 。為了降低漏電流密度，利用氧氣爐管氧氣退火，退火溫度為 500°C，已達成降低漏電流以及提高電容值的目的。經過爐管氧氣 500°C 退火的實驗參數條件的電容密度可以達到 29 $\text{fF}/\mu\text{m}^2$ ，漏電流密度降低到 $7.7 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$ ，符合 2006 年公布的 ITRS Roadmap 對 2020 年的 DRAM 電容規格：電容密度 23 $\text{fF}/\mu\text{m}^2$ ，電流密度在 0.9V 時小於 $2 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$ ，如表 5-1 所示。

將其他文獻以及實驗 STO 材料的介電常數值與厚度作分布統計圖，如圖 5-2 所示。STO 的介電常數會隨著厚度的增加而增加，在相同厚度之下，本論文的介電常數值為目前文獻探討的最高值。

我們將目前對鈦酸鋇材料應用於 MIM 的電容結構的研究，最佳的電容密度與在電壓 0.9V 時所得到的電流密度大小列於表 5-1。本實驗結果雖然不是所有研究當中最好的，但是也相差不遠。對於本實驗出現高介電係數的試片 A，經過穿透式電子顯微鏡、射掃描電子顯微鏡、歐傑電子能譜儀分析、原子力顯微鏡、微區表面化學電子能譜儀、X-光繞射儀的分析，試片 A 具有高介電係的原因仍然不明。

經過 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C 退火之後，我們發現 STO 在退火溫度高於 600°C 時，具有結晶飽和的現象，因此再增加退火溫度也是無法使得電容值再提高。在想要兼顧高電容值以及漏電又不能太大的情形之下，500°C 是較佳的條件。

在不同的氣體退火當中，氧氣爐管退火可以明顯降低漏電流，而且達到增加電容值的目的。觀察退火溫度以及氣體對於 $|\alpha|$ 值的影響，發現 STO 因為材料本身的特性 $|\alpha|$ 值很大，很難達成 ITRS 在 2018 年所規定的 RF 電路 α 值須小於 100 的規格。

在沉積 STO 的研究中，由文獻得知通入氧氣沉積 STO 可以使得 Ti 和 Sr 有足夠

的氧鍵結形成比較好的 STO。本實驗使用不同的氧氣比例，觀察氧氣流量含量的多寡對介電質 STO 的影響。經觀察認為適量的氧氣比例才能夠得到較高的介電係數以及較低的漏電流。在過量的氧氣之下，會有抑制 STO 結晶的現象發生，使得介電係數降低。在本實驗的結果中，將漏電大小和介電常數值大小取其平衡，18:12 的氫氣與氮氣為最佳沉積條件。

除了研究實驗參數的改變對於 STO 的影響，本論文也對電流機制作了分析，發現 STO 的主要電流機制為 Shcotton emission。在適量氧氣比例下沉積，會對漏電機制有所影響。如氫氣氧氣比為 18:12，沉積時間 80min 的試片，其金屬電極和 STO 具有較高的能障，所以電流的 Shcotton emission 便出現在較高的電場之下，對於漏電會有所改善。實驗亦發現氮氣退火使得能障降低漏電變大，使得試片具有較強烈的 Shcotton emission 機制。所以再適當的氧氣流量下沉積 STO，再經過氧氣爐管退火的程序，就能增加能障的高度，可以有效的降低漏電流。



5-2 未來展望

對於未來堆疊式電容的所需求的電容密度越來越高，高介電係數鈦酸鋇為一種具有相當潛力的材料。本實驗雖然電容密度以及漏電流都已達到 ITRS 的要求，但是對於較薄的薄膜仍尚未研究。在厚度下降的情形之下，漏電流勢必升高，除了氧氣退火外如何更有效降低漏電，也是一個值得研究探討的方向。

對於在 400°C 沉積的薄膜，具有高介電常數值，抱有很大的期望。現有設備無法將沉積溫度再提升至 400°C 或是更高，此為一缺憾。若能在此溫度之下再進行其他參數的改良，想必對於動態式記憶體是一大貢獻。

本論文發現介電係數、漏電流密度、電容電壓係數、介電損耗之間有特定的關係，其間的機制還不是非常清楚，也是值得深入探討的主題。

表 5-1 2006 年 ITRS 提出 2014 年到 2020 年的電容密度規格以及漏電流，目前 STO 其他文獻參考數值

Metal-Insulator-Metal Capacitor							
Year of Production	2014	2016	2018	2020	This work	SrTiO ₃ [10]	SrTiO ₃ [24]
Density (fF/μm ²)	7.6	8.6	17.3	23.3	29	28	44
Leakage (A/cm ²)	<1.3e-7	<1.5e-7	<1.6e-7	<2e-7	7.7E-8	3*E-8	5*E-8



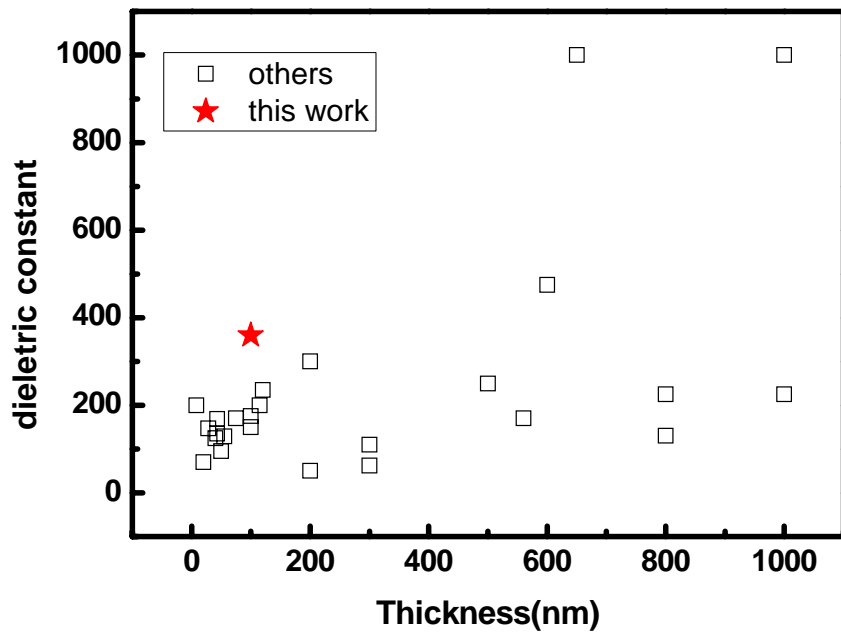


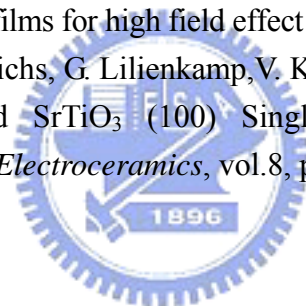
圖 5-2 其他文獻沉積 STO 的介電常數與厚度關係係統計分布圖



- [1] 鄭佩慈 「儀科中心簡訊」 68 期,1995
- [2] S. Hyun, and K. Chara “Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric SrTiO₃ thin films,” *Applied Physics Letters*, 9 July 2001
- [3] A. R. Jamesa, “Effects of buffer layer thickness and strain on the dielectric properties of epitaxial SrTiO₃ thin films,” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 15 NOVEMBER 2002
- [4] T.B. Ng, J.B. Xu, G.D. Hu, W.Y. Cheung, N. Ke, and I.H. Wilson, “Synthesis and characterization of SrTiO₃ thin film by a modified metalorganic decomposition technique,” *IEEE*,2002
- [5] Run Xu, Mingrong Shen, Shuibing Ge, Zhaoqiang Gan, Wenwu Cao,” Dielectric enhancement of sol-gel derived BaTiO₃/ SrTiO₃ multilayered thin film,” *Thin Solid Films*, vol406, pp.113-117, 2002
- [6] J. Kim, S.I. Kwun, and J.G. Yoon,”Precursor dependent properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ thin films fabricated by sol-gel method,” *IEEE*, 1995
- [7] J Guillan, G Tartavel, E Defay, L Ulmer, L Galéra”Optimisation of Surface Capacitance and Leakage Currents on Ion Beam Sputtered SrTiO₃-Based MIM Capacitors for Above IC Technology,” *Integrated Ferroelectrics*,vol 67,pp.93–101,2004
- [8] H. Ouajji,A. Sylvestre,E. Defacy,K. Raouadi,F.Jomni,”Dielectric properties in Thin Film SrTiO₃ Capacitor,” *IEEE*, 2005
- [9] Chih-Yi Liu, Hang-Ting Lue, and Tseung-Yuen Tseng, “Effects of nitridation of silicon and repeated spike heating on the electrical properties of SrTiO₃ gate dielectrics,” *Appl. Phys. Lett.* vol**81**, pp.4416 ,2002
- [10] S. H Paek, E. S Lee, S. H Kim, J. Y Seong, J. P Mah, C. S Park, J. S Choi, H Jung, “Control of the leakage current in SrTiO₃ films by acceptor doping,” *Journal of Materials Science* ,Vol33, Number 5,1998
- [11] Md. Nurul Kabir Bhuiyan , Hiroaki Kimura, Toyokazu Tambo and Chiei Tatsuyama “Growth Temperature Dependence of SrTiO₃ Thin Films by Molecular Beam Epitaxy,” *Jpanese Journal of Applied Physics*, vol44, pp.677-680
- [12] Ming Shiahn Tsai, S. C. Sun, and Tseung-Yuen Tseng,”Effect of bottom electrode materials on the electrical and reliability characteristics of (Ba, Sr)TiO₃ capacitors,” *IEEE TRANSACTION ON ELECTRON DEVICES* , VOL . 46 , NO. 9, SEPTEMBER 1999
- [13] Y. C. Yeo, P. Ranade, T. J. King, and C. Hu, “Effects of High-K Gate Dielectric Materials on Metal and Silicon Gate Work functions,”*IEEE Electron Devices Lett*, vol.23, No.6, p.342, 2002.
- [14] Guido W. Dietz, and Wolfgang Antpijhlher,” Electrode influence on the charge transport

- through SrTiO₃ thin films,” *J.Appl.Phys*, vol78, pp.6113,1995
- [15] Robert Schafranek, Andreas Klein, “In situ photoemission study of the contact formation of (Ba,Sr)TiO₃ with Cu and Au,” *Solid State Ionics*,2006
- [16] Fan Chen, Tong Zhao, Y. Y. Fei, Huibin Lu, Zhenghao Chen, and Guozhen Yang” Surface segregation of bulk oxygen on oxidation of epitaxially grown,” *Applied Physics Letters*, vol80, no.16,2002
- [17] Martin R.Castell, “Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO₃(001) surface,” *Surface Science*, vol505, pp.1–13,2002
- [18] Ilaria Pallecchi, Giuseppe Grassano, Daniele Marre, Luca Pellegrino, Marina Putti, and Antonio Sergio Siri,” SrTiO₃ –based metal–insulator–semiconductor hetero structures,” *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol78, no. 15, 9 APRIL 2001
- [19] Kevin J. Yang and Chenming Hu “MOS Capacitance Measurements for High-Leakage Thin Dielectrics,” *IEEE TRANSACTION ON ELECTRON DEVICES* , vol.46 , no.7 , JULY 1999
- [20] Hang-Ting Lue, Chih-Yi Liu, and Tseung-Yuen Tseng,” An Improved Two-Frequency Method of Capacitance as High-k Gate Dielectric Measurement for SrTiO₃” *IEEE*, 2002
- [21] B. Y. Tsui, Y. P. Huang, F. C. Hsieh, and W. H. Wu, “A new method to correct capacitance of high-leakage ultra-thin gate dielectric,” in *Proc. Int. Conf. Solid State Devices Mater* , pp. 496-497, 2005
- [22] M.C.King, C.F.Chang, H.J.Lin, and Albert Chin ”Comparison of MIM Performance with Various Electrodes and Dielectric in Cu Dual Damascene of CMOS MS/RF Technology,” *Journal of The Electrochemical Society*, 2006
- [23] W. Y. Hsu J. D. Luttmmer ”Direct current conduction properties of sputtered Pt/Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃/Pt thin,” *American Institute of Physics*, 1995
- [24] M.Wohlecke, V.Marrello, and A.Onton “Refractive index of BaTiO₃ and SrTiO₃ films,” *IBM Research Laboratory*, October 1976
- [25] Noboru Ichinose and Takashi Ogiwara “preparation and rapid thermal annealing effect of (Ba Sr)TiO₃ thin film” *Jpn. J. Appl. Phys*, Vol.34, p.p5198-5201,1995
- [26] T Matsumoto, H Kato, K Miyamoto, M Sano, EA Zhukov “Correlations between grain size and nonlinear dielectric properties of as-deposited SrTiO₃ thin films,” *Appl. Phys. Lett*, 2002
- [27] A. Stashans; F. Erazo; J. Ortiz; P. Valverde ”Oxygen-vacancy defects on the SrTiO₃(001) surface: a quantum–chemical study,” *Philosophical Magazine*, 2001

- [28] Xiaofeng Chen, Hua Lu "Electron emission of silicon field emitter arrays coated with N-doped SrTiO₃ film," *J Electroceram*, 2006
- [29] Shun Momose, Ryusuke Sahara, Toshihiro Nakamura and Kunihide Tachibana "Diagnosis of Oxidation Reactions in Metalorganic Chemical Vapor Deposition Films by In Situ Fourier Transform Infrared Spectroscopy of (Ba,Sr)TiO₃," *Jpn.J.Appl.Phys.* Vol.40, pp.5501–5506, 2001
- [30] Ilaria Pallecchi, Giuseppe Grassano, Daniele Marre, Luca Pellegrino, Marina Putti, and Antonio Sergio Siri "SrTiO₃ -based metal–insulator–semiconductor heterostructures," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, VOL78, no. 15 ,9 APRIL 2001
- [31] G. J. Norgaa, J. W. Seo, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegwart, D. Caimi, and J. Fompeyrine, Ch. Dieker "Solid phase epitaxy of SrTiO₃ on (Ba, Sr) O/Si (100) : The relationship between oxygen stoichiometry and interface stability," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 2006
- [32] F. Amy, A. S. Wan, and A. Kahn F. J. Walker and R. A. McKee" Band offsets at heterojunctions between SrTiO₃ and BaTiO₃ and Si(100)," *J. Appl. Phys*, vol **96** , 2004
- [33] Xiuyu Cai, C. Daniel Frisbie, and C. Leighton"Optimized dielectric properties of SrTiO₃: Nb SrTiO₃ (001) films for high field effect charge densities" *APL*, 2006
- [34] Han. Wei, W. Maus-Friedrichs, G. Lilienkamp, V. Kempter,"Surface Structure of Oxygen Annealed Donor Doped SrTiO₃ (100) Single Crystals Spectroscopic Electron Microscopy," *Journal of Electroceramics*, vol.8, pp.221–228, 2002



個人簡歷

姓名：蔡雨蓁

性別：女

生日：民國七十二年二月十八日

籍貫：高雄市

地址：高雄市正言路 102-4 號

學歷：

私立逢甲大學電子工程學系 (90.9-94.6)

國立交通大學微電子奈米產業研發碩士專班 (95.9-96.7)

碩士論文題目：

鈦酸鋇高介電常數介電質於 MIM 電容之應用

Application of SrTiO₃ high-κ dielectric for MIM capacitor

