

第三章

材料分析

3-1 緒論

本章為了研究二氧化鈣薄膜的材料特性，利用不同的材料分析方法，包括以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察二氧化鈣電容的橫截面來了解薄膜的厚度與界面情形，以穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察二氧化鈣薄膜的表面來了解薄膜的微觀結構，以能量散佈光譜儀(EDS)來分析薄膜中的元素組成，以電子束繞射圖形(diffraction pattern)分析二氧化鈣薄膜的晶相，藉由材料分析的結果我們對二氧化鈣薄膜的物性有一定程度的了解。

3-2 穿透式電子顯微鏡(TEM)橫截面分析

圖 3-1(a)是 SC1 前處理未退火的二氧化鈣電容利用穿透式電子顯微鏡分析獲得的橫截面圖，其中二氧化鈣厚度為 5.7nm，這和預計沉積厚度為 50nm 有些微的差距，而二氧化鈣和矽基板之間的二氧化矽厚度為 0.4nm，這和[50]中所發表的利用浸泡 SC1 生成二氧化矽的厚度為 0.5nm 相當接近。圖 3-1(b)是 SC1 前處理經過 600°C 退火二氧化鈣電容的橫截面圖，其中二氧化鈣厚度為 5.8nm，而二氧化鈣和矽基板之間的二氧化矽厚度為 0.4nm，由此可知在經過 600°C 退火後二氧化矽厚度並沒有顯著增加。另外從圖中可以看出未退火的二氧化鈣薄膜呈現非晶相，而經過 600°C 退火後的二氧化鈣有結晶化的現象產生，文獻報導由於二氧化鈣結晶化會造成漏電流上升[19]，因此在不可避免的高溫製程中如何提高二氧化鈣的結晶化溫度是一個相當重要的課題，有文獻提出在二氧化鈣中加入鋁來提高其結晶化溫度，但是卻會造成介電常數下降[32]。

圖 3-2(a)是 RTO 前處理未退火二氧化鈺電容的橫截面圖，其中二氧化鈺厚度為 6.2nm，而二氧化鈺和矽基板之間的二氧化矽厚度為 0.8nm，這和預計沉積厚度 1nm 相當接近，至於圖 3-2(b)是 RTO 前處理經過 600°C 退火二氧化鈺電容的橫截面圖，二氧化鈺厚度為 5.9nm，而二氧化鈺和矽基板之間的二氧化矽厚度為 1.1nm，由此可知在經過 600°C 退火後二氧化矽厚度增加，這可能是因為高溫退火時空氣中殘存的氧在高溫下穿過二氧化鈺而和矽基板反應生成二氧化矽導致其厚度增加。另外一個可能的原因是高溫退火時矽和二氧化鈺中的氧反應生成二氧化矽也會導致厚度增加，但是因為二氧化矽的生成熱(271 Kcal/mole)比二氧化鈺(250 Kcal/mole)大[ref, 要確認一下數值]，如果二氧化鈺中沒有過多的氧，這個因素影響應該不大。最後和 SC1 前處理二氧化鈺電容相同的，未經過退火的二氧化鈺在圖中呈現非晶相，而經過 600°C 退火後，由圖上看出二氧化鈺也有結晶化的現象。

3-3 能量散射分析儀(EDS)分析

圖 3-3 是利用能量散佈光譜儀來分析 SC1 前處理未退火二氧化鈺試片薄膜中的元素組成，圖 3-3(a)(b)(c)分別是分析 TaPt 閘極、二氧化鈺介電層和矽基板中的元素組成情形，從圖 3-3(a)可以看出 TaPt 閘極其元素主要組成為 Ta 和 Pt，而圖 3-3(b)顯示二氧化鈺薄膜主要元素組成為 Hf 和 O，最後圖 3-3(c)顯示矽基板中的主要元素為 Si，至於經過退火處理的二氧化鈺電容和 RTO 前處理的二氧化鈺電容其各層的元素組成和 SC1 前處理未退火的二氧化鈺電容是相同的，雜質含量均低於 EDS 的偵測極限。

3-4 穿透式電子顯微鏡表面(PV-TEM)分析

圖 3-4(a)是 SC1 前處理未退火的試片利用穿透式電子顯微鏡表面分析得到的二氧化鈺薄膜微觀結構，從圖中可以發現未經過退火的二氧化鈺並無明顯的結晶情形，圖中的黑點經判斷應為雜質而非結晶化，圖 3-4(b)是

SC1 前處理經過 600°C 退火的二氧化鈣薄膜微觀結構，可以很明顯地看出有結晶化的情形，至於圖 3-5(a)和(b)分別是 RTO 前處理二氧化鈣未退火試片與經過 600°C 退火的二氧化鈣薄膜微觀結構，如同 SC1 前處理的二氧化鈣試片，二氧化鈣未退火前也是呈現非晶相，而經過 600°C 退火後則有明顯的結晶情形，且結晶化的晶粒邊界較清晰，因此 RTO 前處理經過退火後的二氧化鈣薄膜晶相較接近完美的複晶(polycrystalline)晶相，SC1 前處理經過退火後的試片結晶狀況則比較混亂。

3-5 繞射圖形(diffraction pattern)分析

由布拉格(Bragg)繞射公式 $2d\sin\theta=\lambda$ (其中d為晶面間的距離， θ 為電子束入射角， λ 為電子束波長)，我們知道當電子束對二氧化鈣薄膜進行繞射時，符合上述布拉格繞射條件的繞射電子束將會在繞射圖形上看到對應之繞射點。圖 3-6(a)是SC1 前處理二氧化鈣未退火試片利用電子束對二氧化鈣試片進行繞射所獲得的繞射圖形，圖中出現幾個亮點，為了確定這些亮點的晶相，我們可以利用 3-1 式的關係，其中r是照片上中心與亮點之間的距離，d是晶面間的距離，L為試片與照相底片之距離， λ 是電子波長，由於同一台分析儀器其L和 λ 是固定值，因此我們利用量測矽中(1,1,1)這組平面作為參考值，從矽(1,1,1)的繞射圖形量出r值後，加上知道 $d_{\text{Si}(111)}=0.31354\text{nm}$ ，就能知道L λ 的值，然後由繞射圖形量測 r_{unknown} 值就能獲得所需的 d_{unknown} ，最後對照二氧化鈣薄膜d值和其對應晶相的資料就能確定該亮點所表示的晶相：

$$r_{\text{unknown}}d_{\text{unknown}}=L\lambda=r_{\text{Si}(111)}d_{\text{Si}(111)} \quad (3-1 \text{ 式})$$

圖 3-6(a)上標示了從 3-1 式所獲得的晶相資訊，二氧化鈣未退火試片由前面的分析我們知道為非晶相，因此其亮點數目相當少，而圖 3-6(b)則是 SC1 前處理二氧化鈣試片經過 600°C 退火後的繞射圖形，很明顯出現相當多的亮點，這表示經過退火後的二氧化鈣具有相當多的晶相，也證明了二氧化鈣經過退火後確產生了結晶化，至於圖 3-7(a)和圖 3-7(b)則是 RTO 前處理二氧化鈣未退火試片和經過 600°C 退火試片的繞射圖形，和 SC1 前處理二氧

化鉛試片一樣經過退火後二氧化鉛薄膜明顯地結晶化。

