

### 第三章 實驗步驟

#### § 3-1 實驗參數的選取

影響 BST 電性有很多因素，如鍍膜功率、鍍膜溫度、膜的成份比、鍍膜工作氣壓、Ar/O<sub>2</sub>比、下電極的挑選、退火的方式、退火溫度和時間。以下就針對上述的因素，討論如何選定製程參數。

##### (a) 鍍膜功率<sup>[68]</sup>

由文獻記載，告訴我們越高的功率，會有越好的電性，這是因為膜的緻密度越高之故。目前實驗使用的是 2" 的 AJA gun, substrate 到 target 的距離為 10.5cm，鍍膜功率分別為 60W (4.93W/cm<sup>2</sup>)、50W (4.43 W/cm<sup>2</sup>)、40W (3.94 W/cm<sup>2</sup>)

##### (b) 鍍膜溫度<sup>[69,70]</sup>

由文獻記載，我們知道，BST 的鍍膜溫度一般在 500 左右，且具有 (110) 的優選取向。因製程溫度越高，對其它的元件傷害越大，故我們選擇較低的製程溫度 500，使本研究具有實用價值

##### (c) 膜的成份比<sup>[71,72,73]</sup>

由文獻記載，我們得知在塊材中，當 BST 成份為 Ba<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>TiO<sub>3</sub> 時會有最佳的電性；但在薄膜中，則是在 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 時會有最佳的電性，故靶材製作時亦採用此成份。

##### (d) 鍍膜工作氣壓<sup>[74]</sup>

由文獻記載，告訴我們當工作氣壓越高時，濺鍍所鍍出的膜成份，和靶材會越相近。但如工作氣壓過高時，會造成鍍率過低，故目前採用的工作氣壓為 43 mtorr。

(e) Ar/O<sub>2</sub> 比<sup>[75]</sup>

由文獻記載，得知當 Ar/O<sub>2</sub> 比為 1 時，其膜成份比會最接近靶的成份，且會具有最好的電性(較高的 K 質及較低的漏電流)，故目前是採用 Ar -20sccm 及 O<sub>2</sub> -20sccm，混合後再導入 chamber 中。

(f) 下電極的挑選<sup>[76]</sup>

此為影響 BST 電性最大的因素，而下電極須具備的條件有：可降低製程溫度、降低漏電流、具有擴散阻絕的作用、與不易與 BST 反應。目前常用的下電極有 Pt、Ru、Ir、RuO<sub>2</sub>、IrO<sub>2</sub>、或一些鈣鈦礦的金屬性電極，其晶格場數皆與 BST 相近，故可降低製程溫度。其中 Pt 具有最低的漏電流，這是因為 Pt 具有最高的功函數，但 Pt 在高溫時無法有效的阻擋個層間的互相擴散，而會在界面形成一層低介電層，造成串聯後介電常數下降。而以 Ru 或 Ir 作下電極時，會比 RuO<sub>2</sub> 或 IrO<sub>2</sub> 有更好結晶性，這可能是 Ru 或 Ir 的晶格都是 cubic，和 BST 相同；而 RuO<sub>2</sub> 或 IrO<sub>2</sub> 則是 tetragonal，且 Ru 或 Ir 的晶格常數和 BST 較近之故。當高溫鍍膜時，RuO<sub>2</sub> 或 IrO<sub>2</sub> 會自然的在 BST/Ru 或 BST/Ir 的界面形成，這方面文獻記載中並沒有很詳細的討論，所以我們並不

知道為何同樣有一層  $\text{RuO}_2$  或  $\text{IrO}_2$ ，電性會有不同，這也是我們急切想要知的。且我們知道  $\text{RuO}_2$  或  $\text{IrO}_2$  皆為良好的擴散阻絕層，且是導電的氧化物。故它們的形成不但不會造成介電常數的下降，且由於它們具有良好的擴散阻絕性，可有效的阻止個層間的相互擴散。但由文獻記載得知  $\text{IrO}_2$  的擴散阻絕性較佳，這可能是由於  $\text{RuO}_2$  較易被 plasma 破壞之故。目前我們採用的下電極為 Ir，且是 4" wafer [Ir(100nm)/ $\text{SiO}_2$ (100nm)/Si]。其結晶性極佳、均勻度亦很好。圖 3-1 是它的 X-ray peak。除了以上的優點外，其實它還有一個特別的地方，就是一般要在  $\text{SiO}_2$  上鍍 Pt 或 Ir，通常會鍍一層 buffer layer (Ti 或 Ta)，它的做用是增加 Pt 或 Ir 的附著性，但是一般這些 buffer layer 在高溫時，都會有相互擴散的問題。我們本來要用 NDL 標準製程所鍍的下電極 [Pt(150nm)/Ti(50nm)/ $\text{SiO}_2$ (150nm)/Si] 做對照組，但發現在 500 °C 下鍍膜時，其 X-ray 繞射圖，有許多無法判定的 peak，這些 peak 可能是由 Pt 和 Ti 相互擴散所造成的，並會影響 BST 之判定。而在高溫下退火時 Pt 甚至變色了。雖然我們嘗試著改變退火參數(如調變鍍膜時間、退火溫度、退火時間)後，最後還是無法成功。我們現在所使用的 Ir 下電極，雖不具有 Ti buffer layer，但是它仍有不錯的附著性，但這也和我們目前膜剝落的問題有關。因為它的附著性比起有 buffer layer 的下電極還是較差的，所以我們將改變

退火的降溫速率來解決這個問題。另外我們亦有拿到沒有 buffer layer 的 Pt 下電極，但是它的附著性很差，我們在鍍完膜要做黃光時，用丙酮震膜便剝落了。故目前我們主要是以 Ir 下電極製作 BST 薄膜。

#### (g) 退火的方式、退火溫度和時間<sup>[77]</sup>

由文獻記載得知，退火時的氣氛，對 BST 的電性有著極大的影響，以氮氣或氫氣氣氛退火時能降低漏電流；而以氧氣氣氛退火時，能改善 BST 的結晶性，故能提高介電常數。而關於退火溫度和時間，一般越高溫所需的退火時間越低，且效果越好，但過高的溫度亦會造成相互擴散，而造成介電常數的下降。

### § 3-2 實驗步驟

#### (a) 靶材的製作

##### 1. 配粉：

$\text{BaCO}_3$  (99%): 197.35 (g/mol)

$\text{SrCO}_3$  (99%): 147.63 (g/mol)

$\text{TiO}_2$  (99%): 79.90 (g/mol)

各成分之藥品重：

試片成分	$\text{BaCO}_3$ (g)	$\text{SrCO}_3$ (g)	$\text{TiO}_2$ (g)
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$	30	22.44	24.29

## II、球磨

### 步驟：

先將氧化鋯磨球放入球磨罐中，再放入配好的粉末，最後再加入酒精，之後球磨 6 小時 30 分。其磨球的量須參酌粉末的多寡，約和粉末之容積相當，並加入約和粉末加上磨球容積相同之酒精(如圖 3-2)

## III、乾燥

先將球磨好的溶液倒入蒸發皿，再把蒸發皿放在加熱器上，加熱溫度設在 150℃，並調整適當的磁石攪拌速度，約 30 分鐘後便會乾燥。

## IV、過篩

將結塊的粉末磨細再過篩(Mesh no.100)，並反覆這個動作，直到所有的粉末都通過篩網

## V、鍛燒

在 1000℃ 做 4 小時鍛燒，升溫速率為 5℃/min，之後爐冷至室溫。

## VI、球磨

大致和 II 相同，只是多加了 binder(PVB)，所加的量約是粉末重量的 1%，其目的是可幫助壓靶。

## VII、乾燥

大致和 III 相同

## VIII、過篩

大致和 IV 相同

## IX、壓靶

將粉末倒入模具中，之後再以 2000psi 的壓力 5 分鐘壓製靶材。

### (b) 薄膜鍍製

#### I、試片的準備：

先將試片(Ir/SiO<sub>2</sub>/Si)，切成 2cm 見方，再放置於荊舟上，以丙酮震

洗 3 分鐘，之後將試片取出並用氮氣槍噴乾。

#### II、介電薄膜的鍍製

將試片鎖在 holder 上，如圖 3-3。先抽至低於  $1 \times 10^{-4}$  torr，再通入混合好的 Ar/O<sub>2</sub>(20sccm/20sccm)氣體，工作壓力為 43 mtorr 再將功率升到 60W (or 50, 40 W) (2W/min)，之後再加熱到 500 (有做過溫度校正，因加熱處為晶背面，和正面會有一溫差，請看示意圖)，並持溫 20 分鐘，等溫度均勻後便可開始鍍膜(試片有自轉)。目前所鍍製之薄膜皆為 100nm。

### (c) 上電極的製作

#### I、黃光

先在鍍好之 BST 薄膜上上正光阻，先經過兩段 spin 的方式使光阻均勻塗佈於膜上(第一段是以 1000RPM 的轉速轉 10sec，第二段是以

3000RPM 的轉速轉 30sec)，並經過 80 °C 烘烤 30 分鐘後，用紫外光及正光罩曝光 15sec，之後在顯影液中顯影 30sec，最後經烤箱 80 °C 烘烤 30 分鐘便完成了。

## II、 鍍 Pt

利用 sputter 鍍製 Pt 為上電極，瓦數為 30W，50nm。

## III、Lift off

將鍍好上電極的試片放入丙酮中用超音波震，可把光阻及多餘的 Pt 震掉，只留下我們要的 pattern，pattern 的形狀有圓形及方形兩種，pattern size 分別為  $7.85 \times 10^{-5} \text{cm}^2$  及  $1 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ ，其中圓形是量漏電流，方形則是量介電常數。圖 3-4 為鍍好試片 lift-off 後的示意圖，以此方法製作上電極時會有一問題，就是當 Pt 鍍太厚時 lift off 會過久甚至無法 lift off 掉，這是因為當 Pt 越厚時，丙酮就會越難滲入下層的光阻。而早期 Pt 鍍的厚度為 100nm，lift 的時間太久，導致膜的剝落，目前以改成 50nm，就不會有此問題了。

#### (d) 退火製程

目前退火是用 RTA，並在氧氣氛下退火，但是遇到一個問題，同樣也是膜會剝落，這原因就如我們之前介紹的一樣，是因為我們的下電極並沒有 buffer layer，導致附著性較差之故。故當我們分別使用 500、600、700、800 退火 3 min 時，發現 800 退火完膜就直接剝落，且 700 退火則是在二三天候也自然剝落，而 500、600 則沒有這個問題。我們觀察膜剝落的情形，發現膜是捲曲成一條一條的細線，這可能是因為熱膨脹係數不同之故，解決的方法是控制降溫的速度，以降低熱膨脹係數不同所造成的應力。目前已經試過以 RTA 700 退火 3 min，並分別在 600、500、400 下持溫 5 min，再讓其自然冷卻，但膜仍然是幾天後便剝落了(不過這次剝落的時間較久)。這可能是因為以此法降溫時，如 700 到 600 是很快的下降(約一分鐘)，而分別在 600、500、400 下持溫的效果，並不會達到我們希望控制降溫速率的效果，故我們之後會利用一能真正控制降溫速率的溫控器來控制降溫。

#### (e) 電性的量測

##### I、膜厚控制與量測

關於膜厚的控制，我們是用 AFM 測量。因 BST 鍍率較慢(約



6.67Å/min)，故要鍍超過 1000Å 要很久。而關於 step 的製作，是利用 etching 的方式。先將鍍好的試片作黃光，再用 BOE (Buffered Oxide Etch :  $\text{HF}/(\text{NH})_4\text{F}=1/6$ ) 吃約 5 分鐘便可吃到下電極(可用電表確定)，如圖 3-5 所示。

## II、漏電流的量測

是利用 KEITHLEY 236 提供一定電壓，並用 KEITHLEY 238 量測漏電流的大小（暖機 30 分鐘）。將兩探針分別點在上下電極上（注意探針是否變形或髒污，如有變形須替換，如有髒污須用丙酮清潔）。

## III、介電常數的量測

是利用 HP4192A 量定電壓（0.5V）下改變頻率時之電容值（暖機 30 分鐘）。先將兩探針分別點在上下電極上，再量測電容值。並將兩探針都點在上電極做量測，以做比較。