

第二章 文獻回顧

§ 2-1 鐵電材料

§ 2-1-1 鐵電材料之結構與特性^[36-39]

材料的性值與其晶體結構有很密切的相關性。依照空間對稱的原理，晶體可以分成三十二種點群(point group)，如表 2-1 所示。在這三十二種點群中，除了十種晶體結構因為具有中心對稱而不具有任何極性(polarity)以外，其餘的有二十一種點群具有非中心對稱的結構，而且具有至少一個以上的特定晶體方向(crystallographical direction)，在經過對稱運作(symmetry operation)之後，無法完全一致(coincidence)。這些點群，除了點群 432 之外，具有沿特定方向軸的壓電效應(piezoelectric effect)。點群 432 雖然不具中心對稱，但是在經過與其他對稱元素結合運作之後，其並不具有壓電性。在此二十種具有壓電性的點群中，有十種只具有單一旋轉軸，而無垂直於此軸之境面對稱，具有自發極化(spontaneous polarization)性，被稱為極性晶體對稱(polar crystal)，這十種點群分別為 1、2、m、mm2、4、4mm、3、3m、6、以及 6mm。一個晶體具有自發極化可視為晶體極化可視為晶體中的陰離子或陽離子往單一方向偏移，而產生偶極矩(dipole moment)。在某些溫度範圍，晶體中的陰離子各在其

中具有最低自由能的平衡位置，而陰陽離子中心並不一致，即展現了自發極化。自發極化的單位定義為垂直極化發現之單位面積的電荷量，或是單位體積之偶極矩。由於電性和晶體結構的關係密切，自發極化方向通常都和晶體的某特定方向一致。極化現象常被表面附著的電荷所掩蓋，當晶體溫度改變時，若自發極化量會隨溫度的變化而改變，稱之為焦電性(pyroelectricity)。在焦電晶體中有一個次群，其自發極化會隨外加電場的變化而改變其方向，稱之為鐵電性(ferroelectricity)。與壓電性和焦電性不同，鐵電性無法由晶體結構推導出來，必須要經由電性量測來確認。鐵電性的得名，是由於這種現象與磁性材料中的鐵磁性(ferromagnetism)非常相似而來，而這些鐵電性材料並不一定含有鐵的成分在內。

為了降低自由能，電偶矩(electric dipole)會在晶體內某一區域作同向排列，此區域稱之為鐵電域(ferroelectric domain)，而其臨近區域則會有別的鐵電域形成，其極化方向可能會在不同的方向。不同鐵電域之介面稱之為域壁(domain wall)，域壁非常薄，厚度通常只有幾個晶格。整個鐵電晶體通常內含多個鐵電域，以降低其自由能，有無淨極化量則要看不同鐵電域數目的多寡以及極化的方向來決定。當有適當強度的外加電場時，域壁會移動使得鐵電域的方向儘量平行外加電場，造成晶體的淨極化量不為零。鐵電域移動的動態特性

(dynamic characteristic) 或稱為扭轉 (switch) 為異向性 (anisotropic)，且與溫度和電場有關。在施加電場時，不只原先的域壁會移動，若原有鐵電域之方向和施加電場方向不同，在此鐵電域內會形成新的和電場方向相同的新的鐵電域，而新的域壁也隨電場移動，故稱為成核(nucleation)及成長(growth)。

施加電場的效應可用一電滯曲線(ferroelectric hysteresis loop)來加以說明，如圖 2-1 所示，為一極化(polarization, P)與外加電場(electric field, E)之關係圖。假設一淨極化量為零的鐵電材料，當其未經極化時，位於原點 O 處，施加一小電場時， P - E 之間視線性關係，因為電場並不足以扭轉電域，晶體只表現出正常的介電材料行為，即順電性(paraelectric)，如圖 2-1 之 OA 線段。當外加極化量快速增加(OAB 路徑)，持續增加電場，晶體已經完全是正向的電域了(線段 BC)，此時極化量的增加來自于晶格的扭曲，但對整體極化量的提升有限，顯現順電性。若電場降至零，極化量逐漸減小，但並不循原先路徑，而沿著 CBD 。在此過程，雖然電場已經消失，但是某些電域仍然保持正向，表現出殘留極化 (remanent polarization, P_r)的現象。沿 CB 做一直線交縱軸於 E 點，稱為自發極化值(spontaneous polarization, P_s)。若是加負電場則使極化值逐漸下降至零，此時之電場稱之為矯頑電場(coercive field, E_c)，

在持續增加負電場，則會使偶極矩完全反相。此種極化與電場之關係由電滯曲線(CDFGHC)來表示。由於此極化現象的產生，鐵電材料可達到相當高的介電數值。

鐵電材料的 P-E 特性可以用圖 2-2 之 Sawyer-Tower 來觀察。將待測鐵電電容 C_f 與一介電損失很小之線性電容 C_o 串聯， C_o 必須遠大於 C_f ，則波形產生器送出交流電壓訊號時，電壓大部分施加於 C_f 上，即 C_f 所受電壓約等於 V_x 。串聯的 C_o 與 C_f 上儲存之電量大約相等，由 V_y 即可得知 C_o (即 C_f) 之電量。由示波器上，以 V_x 為橫軸，以 V_y 為縱軸，即可顯示出受測鐵電材料 C_f 之 P-E 曲線。

鐵電性質往往只在某一個溫度範圍內表現出來，在這個範圍內，鐵電材料以一種非中心對稱的晶格結構存在，在一個臨界溫度 T_c 以上， T_c 稱為居禮溫度(Curie temperature)，晶格會轉變成一個具有中心對稱的晶體結構，這時鐵電材料不在具有鐵電性，只有加了電場才會有極化強度，這時晶體成為順電性。有時溫度再降低，會由某一結構之鐵電相轉變成另一結構之鐵電相，此溫度稱為轉換溫度 (transition temperature)。大部分鐵電材料在接近居禮點會有很高的介電常數值，其介電常數與溫度在居理點以上的關係可由下列式子表示：

$$\epsilon = \epsilon_0 + C / (T - T_0) \quad (2-1)$$

C 表示居禮-外斯常數(Curie-Weiss constant)、 T_0 為居禮-外斯溫度。 T_0 與 T_c 並不一樣，當一階相變化(first order phase transformation)時， $T_0 < T_c$ ；如果為二階相變化(second order phase transformation)時，則 $T_0 = T_c$ 。

§ 2-1-2 鈣鈦礦結構^[36,40]

大部分重要的鐵電陶瓷材料都是鈣鈦礦(perovskite)結構。鈣鈦礦是鈦酸鈣(CaTiO_3)礦石的名稱，此類結構的通式為 ABO_3 ，其中 O 為氧，A 代表離子半徑較大之陽離子。其單位晶胞(unit cell)結構是以 A 離子位於立方體的八個角落，O 位於面心，而 B 離子則位於 O 離子形成的八面體內(即體心位置)，一般鈣鈦礦結構亦可以用三度空間的 BO_6 八面體之連結，A 而位於八面體間之空隙來表示，圖 2-3 即是以鈦酸鋇為例之示意圖。大部分具有鈣鈦礦結構的鐵電材料其化學式為 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$ 或 $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3^{2-}$ ，有很多化合物是 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3^{2-}$ ，但不具鐵電性。

鈣鈦礦之堆積情形可以由一容忍因子(tolerance factor) t 來表示，其定義如下：

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (2-2)$$

其中 R_A 、 R_B 、 R_O 分別代表 A、B、O 離子之離子半徑。一般欲形成穩定的鈣鈦礦結構必須 $0.9 < t < 1.1$ 。在 0.95~1.0 之間時，會行成立方

晶；若 t 值較低則晶格會有輕微的扭曲，且為非鐵電性 (ferroelectric)。若 $t > 1.0$ 則會表現出鐵電性。

§ 2-2 鐵電薄膜之製作

目前鐵電薄膜的製作方法主要可以分成氣相鍍膜法與液相化學鍍膜法。氣相鍍膜法又包括物理氣相鍍膜法 (physical vapor deposition, PVD) 和化學氣相鍍膜法 (chemical vapor deposition, CVD) 兩類。液相化學鍍膜法主要指溶膠凝膠法和金屬有機分解法。以下就幾種常見之鐵電薄膜製程作一簡單描述：

(1) 濺鍍法 (sputtering) ^[38,39]

濺鍍法是物理氣相沈積法的一種，在真空中利用具有動能的粒子撞擊靶材，將靶材表面的物質濺出，附著在基材上形成薄膜，如圖 2-4。濺鍍法又可分為直流 (direct current, DC) 濺鍍法及射頻 (radio frequency, RF) 濺鍍法兩種。前者多使用在導體之濺鍍，若通入不同的氣氛，則可形成反應性濺鍍 (reactive sputtering) 而得到氧化物或氮化物之薄膜。若靶材為非導體則必須使用射頻濺鍍法，以避免電荷在靶材表面而無法產生電漿 (plasma)。濺鍍法所製得的薄膜其優點是附著性好、結晶性及微結構佳、以及可以製備高方向性之薄膜。其最大的缺點為多成分薄膜各原子的濺鍍率不同，使得成分控制不易，以

及鍍膜速率較低。

(2)雷射剝鍍法^[40-42]

雷射剝鍍法將高能量的脈衝雷射聚焦到靶材上，造成靶材局部瞬間高熱氣化，而達到薄膜沈積的效果，如圖 2-5 所示，也是屬於物理氣相沈積法的一種。一般所使用的雷射為高功率之紫外線機緣雷射 (UV Excimer Laser)。由於聚焦之雷射可使靶材照射點之各組成同時瞬間氣化，以致所產生之薄膜成分與靶材成分一致。此法之優點為鍍膜速率快、薄膜成分與靶材成分一致、可以在較高的氧分壓下製備氧化物薄膜；缺點則為鍍膜面積小、厚度不均、為結構較差等。但是此法仍不失為一研究新材料的好工具。

(3)離子束濺鍍^[43,44]

離子束濺鍍是利用一只或多只離子束槍，對準靶材以氬或氧離子，將靶材表面原子濺離形成氣相，在成積於基版上，屬於物理氣相沈積，如圖 2-6。靶材之不同元素會有不同濺鍍率，因此多槍枝離子束可分別調整各自的氣體流量來控制各元素把之剝離率，而得到合乎記量比之薄膜。若以一額外的離子槍對準基板通以離子束，可以改善薄膜之微觀結構及緻密性。此法可精準控制各元素之比例，所得之薄膜品質良好，但須在高真空中進行，鍍膜速率慢是其最大致命傷。

(4)金屬有機鹽化學氣相沈積法 (MOCVD) ^[45]

MOCVD 法製作鐵電薄膜是最新的技術。此法利用負載氣體(carry gas)將有機金屬鹽的起始原料蒸汽帶入反應器內，使原料氣體在底材表面反應、成長、結晶。如圖 2-7。此技術包含質量傳遞、表面動力學及反應熱力學等因素，製程控制十分不易。舉凡反應器的幾何形狀、管路的壓力差、原料的選擇、氣體流量、底材溫度、反應器壓力等等因素，都會互相影響。此技術的優點在於有高的鍍膜速率、良好的均勻性、良好的階梯覆蓋能力、以及可鍍製大面積的薄膜等等，是最具工業潛力的技術。目前相當受重視的液相源注入系統(liquid source injection)目的在改善起始原料的傳送系統，將起始原料依比例調配好，用準確的微幫浦(micropump)將起始原料送到反應器前端的蒸發槽中蒸發後，沈積到基材上形成薄膜，可以避免起始原料在傳送中所發生的一些問題。另外為增進反應速率或降低生長溫度，在反應器中引進高密度電漿(plasma)為另一趨勢。

(5)有機金屬分解法及溶膠凝膠法^[46,47]

有機金屬分解法及溶膠凝膠法都屬於液相化學鍍膜法，其主要的差別在於起始原料的種類和溶液調配方式。有機金屬分解法的起始原料主要以高碳鍊的金屬 酸鹽為起始原料；而溶膠凝膠法是以金屬 基氧化物為起始原料；對水分敏感度高。將起始原料，按此比例在溶劑中調製成配方溶液後，在適當控制溶液的濃度、黏度、表面張力，利

用懸度或浸漬的方法披附在基材上，經過熱處理而得到陶瓷薄膜。此法最大優點在於製程簡單、生成溫度低、成分控制精確、鍍膜速率快；而缺點則為薄膜微結構較差、薄膜容易有裂縫。

§ 2-3 鐵電材料之特性

量測鐵電材料最基本的性質，即是量測鐵電電容之極化-電場 (P-E) 遲滯曲線。多次極化反轉所導致的鐵電性質劣化包括疲勞和時效。而在 DRAM 應用上，比較重要的材料性質，除了介電性質之外，則是漏電流 (leakage current) 及依時性介電崩潰 (time-dependent dielectric breakdown, TDDB)。

(1) 疲勞 (fatigue) ^[47]

疲勞是指鐵電電容經一定的電壓反覆極化之後，可反轉的極化量會隨電壓施加次數的變化情形，對元件而言，有人號稱之為耐久性 (endurance)。疲勞現象發生的原因可分為鐵電材料本身及鐵電-電極介面兩個因素。氧空缺移動並聚集在鐵電\電極介面或鐵電域壁及晶界附近是造成疲勞現象的主因。欲克服此問題可改變介面狀態以改善疲勞現象，可以使用導電性氧化物作為電極材料，由於倒電性氧化物可藉由改變組成計量比 (stoichiometry) 來消耗鈎具即在電極介面附近的氧空缺，以避免空間電荷 (space charge) 的累積，因此得以改善

疲勞現象。降低鐵電材料的缺陷密度則有兩種方法，一種是添加劑來補償空缺，另一種是使用缺陷密度較低的材料，如 $\text{SrBi}_2(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_9$ (SBTN)，也就是俗稱的 Y1 或其他層狀氧化物。

(2) 時效 (aging) ^[47]

時效是指一個以極化的鐵電電容其極化值隨時間減少的情形，對元件而言通常稱之為保持性 (retention)。一個剛施加電場完成極化的鐵電電容，其極化值會在很短的時間內 (~ms) 稍微減少，這種去極化 (depoling) 或回復反轉 (back switching) 效應，稱之為瞬間殘留極化 (transient remanent polarization)，只有 5 % 左右，通常在幾秒或數百秒至數年才稱為時效。時效的原因，目前最被接受的是空間電荷 (space charge) 效應。可移動的帶電粒子 (離子、空位、電子、電洞) 受殘留極化電場的驅使，會累積在電域 (domain) 兩端，而且與自發極化方向相反，即正電荷累積在電域之負端，而負電荷則累積在正端，結果造成與殘留極化方向相反之內電場，因此極化量逐漸下降。電域結構的重排或應力的消除也可能是原因之一。

(3) 介電性質 ^[48,49]

介電特性是由極化所引起的。以平行板為例，平行板電容之公式如下：

$$C = \frac{\epsilon_0 k A}{d} \quad (2-3)$$

C 為所量測到的電容、 ϵ_0 為真空介電常數、 k 為電容材料之相對介電常數，是一無單位之數值、 A 為平行板面積。 d 則為介電薄膜之厚度。

介電產生的機構可以以是否有外加電場來區別。因為外加電場而產生的極化機構分為四種(如圖 2-8 所示)

- (a) 電子極化或原子極化 (electric polarization or atomic polarization) - 電子雲因為外加電場而偏向一邊所產生。
- (b) 離子極化 (ionic polarization) - 由陰陽離子相對偏移所產生。
- (c) 偶極矩極化 (dipole polarization) - 只發生在晶粒內原本即具有永久偶極矩之物質，在外加電場下這些偶極矩會隨著外加電場方向而排列。
- (d) 空間電荷極化 (space charge polarization) - 由可移動的電荷 (一般指離子或空缺 (vacancy) 或非出自同一電極的電荷，受介面阻擾而產生)。

當介電物質受外加電場影響時，所表現的極化能力為以上四者之總和，表 2-2 所列為常用在 DRAM 中之介電材料及其介電常數值。另一類非由外加場所影響，屬於自發極化 (spontaneous)，是由材料內部相鄰電偶極交互作用而形成，則稱為鐵電性 (ferroelectricity)。而擁有鐵電特性的鐵電材料，其相對介電常數較一般材料高出甚多，

製成薄膜以後，其相對介電常數雖不如塊材可達數千數萬，數百之相對介電常數對於 DRAM 中電荷的儲存仍有很大的幫助。

理想介電物質受一交流電場(AC electric field)作用時，電流會和外加電壓有一 90 度相位差，但實際上由於極化並不是隨著電場的加入而馬上發生，而是有一遲緩的現象，使得流過電容器的電流不在落後電壓 90 度，如圖 2-9 所示。此時電流有兩個部分，其一事與電壓相差 90 度的充電電流(I_c)，另一是與電壓同鄉的損失電流(I_r)，總電流與充電電流之夾角 稱為損失角(loss angle)， \tan 則稱為散逸因子(dissipation factor)。

介電材料另一個重要的性質為介電強度(dielectric strength)，其定義為材料在不發生電性崩潰的情況下，其所能忍受最大的外加電場。一般介電崩潰方式有以下四種：

(a) 本質崩潰(intrinsic breakdown)

電子因電場作用而被游離，電子加速又將其它電子游離出來，如此迅速增加而導致崩潰。一般而言，此機構之崩潰強度很高，約 100MV/cm。

(b) 熱崩潰(thermal breakdown)

外加電場產生微小電流而發熱，導致溫度升高、電阻率下降、介電損失增加，如此會更進一步使漏電流增大，溫度上升更快，週而復

始，當生溫速率大於散熱速率時，會引發熱崩潰。

(c) 放電崩潰(discharge breakdown)

孔洞(pore)附近具電場加強效應，會把孔洞內的氣體游離，造成放電及放熱，溫度上升，產生應力之後形成裂縫，如此一來放電及放熱更為嚴重，最後導致崩潰。

(d) 電化學崩潰(electrochemical breakdown)

孔洞中的水氣，會在電場中分離而移動至缺陷附近而累積高導電性物質；或者銀、鈉、氧空缺會因電場而移動至各個地方，導致電阻率下降。

單位面積電荷儲存能力可以表示成

$$Q/A = C \cdot V/A \quad (2-4)$$

Q 為電荷， C 為電容， V 為電壓， A 為電極面積；帶入平行版電容公式，則

$$Q/A = (\epsilon_0 k A/d) \cdot V/A = \epsilon_0 k \cdot V/d \quad (2-5)$$

由於介電值之最小容許厚度與崩潰電壓(breakdown voltage)成反比，由此可知單位面積電荷儲存能力和相對介電常數與崩潰電壓之乘積成正比。也就是

$$Q/A \propto k \cdot V_B \quad (2-6)$$

所以選擇適合 DRAM 的介電材料，介電常數與介電崩潰電壓兩者

之乘機是一個很重要的依據，介電常數高之材料，在製成薄膜後仍須有良好之介電強度才能滿足元件之需求。

(4)漏電流^[50,51]

絕緣體漏電流的機制大致上可以分為以下數種：

(a) 歐姆電流(Ohmic current)

如果介電材料與電極之接觸為歐姆接觸(Ohmic contact)，則漏電流之機制是歐姆電流，其所表現的為介電材料本身之特性。傳統之電流關係為

$$J = qnmE \quad (2-7)$$

q 為單位電荷量、 n 為載子濃度、 μ 為載子遷移率、 E 為外加電場。一般而言鐵電薄膜與電極的接觸不容易是歐姆式的，但是如果鐵電材料的能帶彎曲在電極附近，接面足夠陡峭，則接面附近之載子可以透過載子穿遂來傳導，如此界面接觸亦可視為歐姆接觸。

(b) 蕭特基發射 (Schottky emission) 或熱發射 (thermionic emission)

一個加熱的金屬因為熱而發射電子稱為熱發射。在電場作用下，金屬中的離子因為熱激發，從接面金屬電極越過介電的能障(barrier height)，進入真空或電介質的導電帶叫做熱發射。一般來說，鐵電薄膜電容器通常被視為具有金屬-絕緣體-金屬的特性，具有熱發射機

制的薄膜電極接觸，必須是蕭特基接觸。其傳統的電流式子為：

$$J_s = A^* T^2 \exp\left[-\frac{q\phi_B}{kT}\right] \exp\left[\frac{1}{KT} \left(\frac{q^3 E}{4\epsilon_i}\right)^{1/2}\right] \quad (2-8)$$

A^* 為有效的理查森(Richardson)常數、 T 為量測溫度、 q 為單位電荷量、 ϕ_B 為能障高度、 k 為波茲曼常數、 ϵ_i 為介電常數、 E 為電場強度。 ϕ_B 的大小通常為與多項參數有關。例如電極金屬的功函數(work function)、薄膜的電子親和力(affinity)、映像力(image force)、及電極的介面態。源自熱發射機制的漏電流，對溫度的變化有強烈的相依性，傳統熱發射機制的確定，通常必須研究其溫度效應。由於在物理上熱發射機制與之後要討論的普爾-夫倫克爾(Poole-Frenkel)效應有類似的原理及電流電壓關係，兩者必須小心的區分。

(c) 穿隧效應(tunneling effect)

具有高能量的傳導載子可以藉著穿隧方式通過一個較薄的能障。傳統的穿隧效應是與溫度無關的。其傳統的電流式子為

$$J_T = \frac{q^2 E^2}{8\pi h \phi_B} \exp\left[-\frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3hqE}\right] (q\phi_B)^{2/3} \quad (2-9)$$

q 為單位電荷量、 E 為電場強度、 h 為蒲朗克常數、 ϕ_B 為能障高度、 m 為電子質量。

一般而言，由於穿隧效應的穿隧機率與膜厚度有關，厚度愈大穿

遂機率越小。膜的厚度如果到某一程度，完整的穿遂效應雖然不易發生，但是可以先進行對部分薄膜厚度的穿遂(例如穿遂到晶粒的邊界)，然後以多次穿遂的方式通過薄膜。

(d) 空間電荷限制傳導(space charge limited conduction)

空間電荷限制電流產生的條件，是接觸電阻能夠使電子注入到半導體或絕緣體的導帶內；或電洞注入價帶內，而且當這種載子注入的速率超過其復合速率時，注入載子將形成空間電荷而限制電流流動。它的電流電壓關係式為

$$J_{scl} = \frac{9\epsilon\epsilon_0}{8} \frac{E^2}{d} \quad (2-10)$$

μ 為載子遷移率、 ϵ 為介電常數、 E 為電場強度、 d 為厚度。有許多文獻探討到其關係式必須對膜內不同的陷阱位置做修正。必須注意的是，當空間電荷限制傳導發生時，在電極的接觸上必須是中性或是歐姆性的接觸，並且薄膜的本身必須是均質性(homogeneous)的。由於鐵電材料為多晶，其薄膜本身晶格的表現不易被視為是均質性的，使得空間電荷限制電流在機制上的認定必須格外的小心。

(e) 離子傳導(ionic conduction)

厚膜(thick film)及塊材絕緣體的高溫傳導通常是由離子的移動所造成，而非電子的貢獻。離子是一個大而移動率低的載子，所以需要高的活化能(1-3eV)方能擴散。其傳導公式可表示成

$$J_I = \frac{aE}{kT} \exp - \frac{E_I}{kT} \quad (2-11)$$

a 為常數、E 為電場強度、k 為波茲曼常數、T 為量測溫度、 E_I 為活化能。

(f) 本質傳導 (intrinsic conduction)

此機構為電子直接由價帶被激發至傳導帶，但絕緣體的能隙很大，所以在低溫時本質傳導是可以忽略不計的。其傳導公式為

$$J_m = bT^{3/2} \exp - \frac{E_g}{2kT} \bullet E \quad (2-12)$$

b 為常數、T 為量測溫度、k 為波茲曼常數、E 為電場強度、 E_g 為能隙大小。

(g) 普爾-夫倫克爾放射 (Poole-Frenkel emission)

普爾-夫倫克爾效應有時稱為「內部蕭特基效應」，因為這個效應的發生的原因，是因為補獲中心的電子受到熱激發而到達傳導帶所造成。它在熱電子發射的方式上和蕭特基效應十分類似。普爾-夫倫克爾效應通常發生在有大能隙的材料中，例如 Si_3N_4 薄膜。其與傳導公式可以表示成

$$J_{pf} = cE \exp - \frac{E}{kT} \left[\exp \frac{1}{kT} \left(\frac{q^3 E}{pe_i} \right)^{1/2} \right] \quad (2-13)$$

c 為常數、E 為電場強度、 E_i 為能隙、k 為波茲曼常數、T 為量測溫度、q 為單位電荷量、 ϵ_i 為介電常數。

以上的傳導機構，除了歐姆電流外，整理於表 2-3。如果漏電流機制發生在導體與介電質介面間，載子一旦注入絕緣體後，通過絕緣體並無困難，我們稱這類機構受能障限制(barrier-limited)。蕭特基放射與穿隧效應屬於此限制之範疇，圖 2-10 為其示意圖。另一類機制其載子由接面進入介電質並無問題，其傳導受絕緣體內部之影響則稱為本體限制(bulk limited)。空間電荷限制傳導、離子傳導、本質傳導、普爾-夫倫克爾放射屬於此範疇，其示意圖如圖 2-11 所示。要考慮鐵電薄膜真正漏電流機構的問題是有點複雜的，牽涉到材料的本體、電極的介面效應、薄膜厚度引起的尺寸效應等等。這些因素可以視為樣品的本質(intrinsic)因素，在考慮漏電流時無法避免。對於鐵電材料，必須小心地防止有其它因素干擾「真正漏電流」的量測。所謂「真正漏電流」指的是真正流過薄膜本身的電子流及電洞流，其中有兩項效應必須小心處理：一項是極化效應(polarization effect)，這項因素在低電場下佔有重要地位，另一項則是電阻退化(resistivity degradation)效應，這項因素則是在高電場下會對材料本身漏電流產生影響^[79]。

鐵電材料是具有高度極性的材料，其極性可分為鐵電(ferroelectric)和介電(dielectric)兩部份，所以若對試片加上一直流電壓時，會有一充電電流(charging current)流過，這項電流是

隨時間而變化的，要得到真正的漏電流必須去除這項電流的影響。鐵電性的極化主要來自於電域的轉換(domain switch)，這項電流在電流-時間的量測中是不易感知的，電域轉換所花的時間約在 1ns 到 1 μ s 之間便完成了，在這樣的時間範圍內，一般的量測儀器並來不及反應。量測儀器的反應時間約在 ms 範圍，所以一般而言無需考慮這項因素所造成的影響。但此鐵電材料若是在鐵電相而具有殘留極化值，有時也會對漏電流造成影響。不同於鐵電的極化，介電極化反應較慢，並且在一段時間後會達到飽和值。暫態的電流和穩態的電流之間差異頗大。傳統的電流對電壓量測通常不會加入延遲時間(delay time)，這種方法稱為零時量測(time-zero measurement)。薄膜的電流電壓特性就時間領域來觀察，在數秒或數十秒的量測時間內，電流的大小以介電層的極化遲緩(Polarization relaxation)效應產生的電流佔主要部份，薄膜真正的漏電流反而受此效應所遮蔽。如果以單純的零時量測的方法來研究漏電流，將會產生偏差，若加入延遲時間將有助於去除極化電流之干擾。所置入的延遲時間之大小必須小心選擇，太小的延遲時間尚不足以去除極化電流，過長的延遲時間當量測到高電場時，則容易引起薄膜在高電場下產生高場應力(high electrical field)，造成薄膜電阻之依時性直流劣化(time-dependent dc-degradation)，對電性發生影響。另外，薄膜

其 I-V 特性在不同的電場強度下，可能受不同之機構所控制，文獻上亦常見分段探討其 I-V 特性。

(5) 依時性介電崩潰^[52-53]

鐵電薄膜在施加固定電壓下，其電流與時間的變化如圖 2-12 所示。我們可將其分為三個區域，第一個區域為暫態區 (transitory regime)，電流會隨時間的增長而逐漸降低。第二個區域為漏電流區 (leakage regime)，此區域之電流不隨時間的改變而發生變化，可視為真正的漏電流。第三個區域稱為劣化區 (degradation regime)，在此區域電流又會隨著時間的增加而升高，最後發生介電崩潰 (dielectric breakdown)，這稱為介電層的依時性介電崩潰 (time-dependent dielectric breakdown, TDDB)。

暫態區產生的主要原因，介電極化被認為是最可能造成的因素。漏電流區則之前所述，受介面及材料本身之影響，可能並非單一機構所造成。TDDB 被提出來的可能原因有：晶界劣化、氧空位被釘在電極處、空間電荷在晶界堆積造成晶界能障下降、氧空位在陰陽電極之分佈狀態不同而造成漏電等等。多數學者認為可能和氧空位移動有很大的關係。

TDDB 現象在室溫不容易觀察到，必須將試片擺上一段很長的時間才會發生崩潰，通常會利用升溫或加高壓的方式來加快劣化的速

度。TDDb 和溫度及電場強度有很高的依存性，溫度愈高、電場強度愈強，其劣化速度愈快，和所使用的電極材料關係不大。如果劣化速度快到某一程度以上，漏電流區會被遮蔽，只能觀察到暫態區與劣化區的出現。

§ 2-4 鈦酸鋇系鐵電材料

(1) 鈦酸鋇^[49, 54]

鈦酸鋇具有兩種基本的結晶構造，其一為高溫非鐵電性六角結構(hexagonal)，此一結構在 1460 以上為穩定相，當溫度降到 1460 以下時，此一六角結構將轉變成立方晶系(cubic)的鈣鈦礦(perovskite)結構。當溫度計繼續下降至約 130，亦即所謂居禮溫度(Curie temperature)或居禮點時，立方晶體的鈣鈦礦會沿著其中一邊來伸長，使 $c/a > 1$ 而轉變成為正方晶體(tetragonal)，在立方晶系裡鈦酸鋇為順電材料，而在正方晶系裡其為鐵電材料。當溫度繼續下降至約 0 時，晶體再度進行同質異相(polymorphic)轉變，此時立方體延著面對角線而使非邊來延伸，使結晶體成為斜方晶體(orthorhombic)，當溫度降至約 -90 時晶體再度轉變，而由立方晶體依體對角線來延伸成為菱形晶體(rhombohedral)。整個結晶構造的轉變如圖 2-13 所示，其晶格參數與溫度的關係則如圖 2-14 所示。

鈦酸鋇可以利用一些等價離子來代替 Ba 或 Ti 離子以改變其居禮溫度及改善其介電性質，常用者有以 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等來代替 Ba^{2+} ，或以 Zr^{2+} 、 Sn^{4+} 及 Hf 代替 Ti^{4+} 。當上述離子代替 Ba^{2+} 或 Ti^{4+} 時最明顯的一個現象就是使居禮溫度發生變化，如圖 2-15 所示。其中只有 Pb^{2+} 會使居禮點上升， Ca^{2+} 對居禮點的影響不大。 Sr^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 三種離子的等價置換則可以讓居禮點下降。

塊材(bulk)純鈦酸鋇的能隙約在 3eV 左右，其室溫電阻率超過 $10^{10} \text{ } \Omega\text{-cm}$ 以上，故未摻雜雜質的純鈦酸鋇是良好的絕緣材料，但是當添加適量雜質或於通適當的氣氛下處理，它會轉換成半導體。根據實際結果發現此種半導體性質和 Ba/Ti 比值、氧分壓、授體(donor)的種類和數量、測量的溫度等有關。

圖 2-16 顯示各種溫度下，導電率對氧分壓的關係。由圖中可以得知在低氧壓時，傳導率隨著氧分壓的降低而增加，此種 n 型半導體的特性主要和氧的不足有關；但當氧氣壓接近一大氣壓時，鈦酸鋇表現出 p 型半導體的特性，其導電率隨著氧分壓的增加而增加，這主要和過量的氧有關。鈦酸鋇塊材處於還原氣氛，達到平衡狀況時是暗色的 n 型半導體，其電阻率可以低到 $10 \text{ } \Omega\text{-cm}$ ，但如果在空氣或氧氣等氧化氣氛下，達平衡時是屬於淡色的 p 型絕緣體，其電阻率約為 10^{12}

-cm。

將鈦酸鋇系列陶瓷薄膜應用在 DRAM 中之時，如果其為順電相，可以增加讀取速率及降低疲勞(fatigue)、時效(aging)等所造成之影響。所以，如前所述利用等價置換，可將居禮溫度調整到室溫以下。目前在鈦酸鋇中添加 Sr^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 三種離子的等價置換都有學者嘗試發展，其中以添加 Sr^{2+} 的鈦酸鋇薄膜受到最廣泛的重視，添加 Zr^{4+} 及 Sn^{4+} 離子則正在開發中。另外，H. Tabata 與 T. Kawai 等人指出，若將薄膜成長成含有內應力的 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{TiO}_3 / (\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 超晶格，可以大幅提升薄膜之介電常數($k=900$ ， 500\AA)^[88]。

(2) 鈦酸鋇鋇 ((Ba,Sr)TiO₃ , BST)^[48]

Sr^{2+} 之離子半徑與 Ba^{2+} 相近，因此 SrTiO_3 ，與 BaTiO_3 可以 100 % 互溶， SrTiO_3 與 BaTiO_3 ，之相圖如圖 2-17 所示^[89-90]。但因在室溫時 SrTiO_3 ，為立方結構，因此 SrTiO_3 的含量在超過 30% 以上時，系統之結構將由正方晶轉變為立方晶。

選擇 BST 作為 DRAM 記憶元件之電容的原因有：(1) 組成控制容易，電性穩定。(2) 在元件操作溫度下為順電相，不含有疲勞、時效等問題。(3) 在相同厚度下 BST 之介電常數較 SrTiO_3 為大。

BST 薄膜之製備，幾乎所有薄膜的製備方法均可適用，如濺鍍法、

雷射剝鍍法、溶凝膠法、金屬有機鹽化學氣相沉積、離子束濺鍍等等。

通常製程溫度都要達到 500 °C 以上才能獲得結晶態之鈣鈦礦相薄膜。

通常製程溫度愈高，薄膜厚度愈厚，所得介電常數值愈高。如果基材本身即為鈣鈦礦結構，則有助於結晶溫度之降低，成長具優選方向 (prefer orientation) 或磊晶 (epitaxial) 之薄膜。若是鍍膜溫度較低，通常還須到高溫作後續熱處理，才能得到品質較佳之薄膜。

薄膜成份對性質的影響相當大，如果 A site 和 B site 的比例略大於 1，被認為有助於介電常數的提高及結晶的形成^[55]；若 B site 的比例較 A site 為略高，則有助於漏電流的降低^[56]。因此，如何控制成份比例，是一個相當重要的問題。目前有許多文獻表示他們所配之成份與薄膜成份偏差並不遠，但是也有一些文獻指出其薄膜成份 (Ba+Sr)/Ti 之比會大於 1 或小於 1^[55,57]，此時成份如何的補償將變得相當重要。

鋇和鈣的比例為多少，才能得到最高的介電常數，仍然還有爭議，不同製作方式可能得到的結果並不相同^[58,59]。目前以 Ba/Sr=50/50 的成份被研究的最多，也最受到重視。另外，韓國的 W . J . Lee 等人提出在使用濺鍍法製備薄膜時，提高氧分壓 (Ar/O₂=50/50)，可以提高介電常數並降低漏電流^[60,61]。

§ 2-5 下電極之選取

製作鐵電薄膜通常需要相當高溫的製程溫度(500~700)，且處於氧化環境，因此，好的電極材料，除了導電性要好之外，附著性、抗氧化能力、表面狀態是否有利於鐵電薄膜之成長，以及是否能夠作為擴散阻絕層，以防止電容及矽晶各元素間之相互擴散，都是要考量的因素。

貴重金屬(noble metal)因其抗氧化和高導電性，自然成為電極材料的首要考慮對象，其中白金(Pt)與矽在 830 有一共晶點(eutectic point)，容易形成矽化物(silicide)。因此需要在矽晶上被覆阻絕緣層，例如 SiO_2 ，或 Si_3N_4 等，以隔開 Pt 與 Si，但是 Pt 與 SiO_2 並不容易產生鍵結，所以在兩者中間再增加一層 Ti，可促進其附著性。目前 Pt/Ti 雙金屬層鍍在 SiO_2/Si 矽晶圓上，是製作鐵電薄膜最常用的電極材料。但是，在經過高溫長時間的鐵電薄膜製程時，Ti 仍會沿著 Pt 晶界擴散進入 Pt 內部，造成突起(hillock)^[62]或形成氧化物^[63]，使附著性變差，甚至有薄膜剝離的現象發生。使用較厚的 Ti 層，或者是在鍍完 Ti 層之後，隨即鍍上一層 TiO_2 ，並用較低的溫度鍍 Pt，皆是改善的方法。

除了 Pt 之外，也有人嘗試使用其他金屬作為電極材料。例如 Ni-alloy, Cr、Zr、Hf 和 Ni，以及 Al 等，不過其結果皆不是很理想，

有的容易在鐵電薄膜和電極界面形成非鐵電相，有的造成鐵電薄膜不易成長或漏電流大增。另外有人使用 Ir 及其氧化物 IrO_2 作為底電極，成功製作 PZT 薄膜於其上，並有很良好之抗疲勞特性^[64,65]。

抗氧化的導體除了貴金屬和耐火金屬(refractory metal)以外，導電性氧化物是另一種選擇。ITO(indium tin oxide)是透可見光的導電材料，常用它鍍在玻璃上作為液晶顯示器(liquid crystal display, LCD)的電極，不過 ITO 與鐵電薄膜之介面容易產生相互擴散，使 ITO 導電性下降，因此不適合作為鐵電薄膜之底電極。S. B. Desu 等人發表利用 RuO_2 為底電極的 PZT 薄膜有很好的抗疲勞特性^[66,67]後，陸續有很多的研究都以 RuO_2 為電極，探討其對鐵電薄膜之影響，而 $\text{RuO}_2/\text{Ru}/\text{TiN}/\text{TiSiX}$ 複合電極亦受到相當的重視。高溫超導材料在室溫時仍具有很好的導電性，因此有人利用高溫超導薄膜作為電極，成功製作出磊晶(epitaxial)之鐵電薄膜。 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (LSCO)是屬於假立方晶(pseudo)鈣鈦礦結構之金屬性導體後，適合用來當作具相同結構鐵電薄膜之電極。在其上可以長出磊晶或優選纖構(texture)的高方向性薄膜，並具有良好之抗疲勞特性。 $\text{Sr}_{1-x}\text{CaRuO}_3$ 是另一種假立方晶鈣鈦礦結構的金屬性導體，藉由調整 Sr/Ca 比例，晶格常數可由 3.85 至 3.93 Å 變化，室溫電阻係數則低至 $340 \mu\Omega\text{-cm}$ ，以 SrRuO_3 為電極亦可以形成異質磊晶並具有很好之抗疲勞特性。