

探討不同氧氣濃度對於 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{12}$ 鐵電薄膜特性 於非揮發性記憶體元件之應用

吳光耀¹ 鄭環宜¹ 鄭建民¹ *陳開煌²

¹南台科技大學電子工程學系 ²東方技術學院電子與資訊學系

本研究是利用射頻磁控濺鍍法沉積 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ (BLTV) 鐵電薄膜，於矽基板上製作成 (Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor, MFIS) 結構，探討其結構特性於非揮發性鐵電記憶體元件之應用。藉由濺鍍參數不同的氧氣濃度探討結構中 BLTV 鐵電薄膜的影響。另外在結構中，對於 BLTV 薄膜利用不同快速熱退火溫度來改善其物性與電特性。以期改善非揮發性鐵電記憶體元件中 BLTV 薄膜在閘極氧化層中之最佳電性。薄膜物理分析方面，由 XRD 關係圖，可發現隨著氧氣濃度的增加，薄膜結晶特性也隨之變佳。電性分析方面，在 MFIS 的結構下，發現於氧氣濃度為 40% 的沉積條件下，薄膜在矽基板上的記憶窗口約為 5V。在外加電場 0.5 MV/cm 時，薄膜矽基板的漏電流大小約為 5×10^{-9} A/cm²，隨著氧氣濃度增加，薄膜中的漏電流有逐漸降低的趨勢，然而薄膜在氧氣濃度 40% 時具有漏電流最小的現象。

關鍵字：射頻磁控濺鍍系統、鐵電薄膜、記憶窗口、介電常數、漏電流

1. 前言

記憶體是一種利用半導體技術做成的電子裝置，用來儲存資料。電子電路的資料是以二進位的方式儲存，記憶體的每一個儲存單元稱做記憶元或記憶胞 (Cell)。而記憶體常見於一般個人電腦，筆記型電腦，通訊電子(如行動電話...等)，消費性電子(如 MP3 隨身聽、PDA、數位相機)...等。目前我們常利用不同記憶體元件產品在這些可攜帶的產品上，但不同記憶體元件的特性，讀寫速度及讀寫次數的特性都是要求的重點。故持續提升讀寫速度、儲存容量之記憶體已是必然的趨勢。

非揮發性鐵電隨機存取記憶體 (Nonvolatile Ferroelectric Random Access Memories, NvFRAM) 為目前電子產業具有實用性發展潛力的記憶元件，它具有非揮發性、高讀寫速度、高積集度、高耐久性、低操作電壓、抗輻射等多項優點，同時整合了 DRAM、SRAM、Flash 的優點。其中具鈣鈦礦結構多元金屬氧化物成份之鐵電薄膜，例如： BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST)、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 PbTiO_3 (PT)，由於具有高介電率與鐵電特性，一般被認為便是下個世代 (Giga-bit scale) DRAM 的重要關鍵材料 [1-8]。

鈦酸鉍， $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BTO) 為另一個令人感興趣的材料，塊材的 2Pr (polarization) 大約有 $60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。其結構內有少量的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層包夾。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 其結構為鉍系層狀鈣鈦礦 (Bi-layered perovskites) 結構，在上下兩層的 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層狀結構之間夾著三層的 Ti-O 八面體結構。在 BTO 薄膜中，由於 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 層具有網狀的電子電荷 (electrical charges) 導致其在晶格中自我調整 (self-regulated) 以抵銷造成疲勞的空間電荷。但是，令人意外地，BTO 薄膜卻產生疲勞特性，且其 2Pr 值只有 $4-8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。近年的研究 Y. Noguchi 等人指出，在 BTO ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 鐵電薄膜中，氧缺陷為一影響殘餘極化量相當大的關鍵，假如能有效的對氧缺陷加以控制，必定能改善殘餘極化量，同時也能降低其漏電流。他們以高價陽離子鎢 (W) 或釩 (V) 來取代 (Ti) 的位置，成

功地減少了 BTO 薄膜中的氧缺陷，如此不但能增加 BTO 鐵電薄膜的殘餘極化量 (Pr)，更可以降低其矯頑電場 (E_c)，保有無疲勞特性。換句話說，在應用上於相同單位的鐵電記憶體，可以以更少的能量儲存更多的資料。另外，目前用以製備鐵電材料 BZT 薄膜的鍍膜技術，有電子槍蒸鍍法 (e-beam evaporation)、溶膠-凝膠法 (sol-gel process)、射頻磁控濺鍍 (RF Magnetron Sputtering)、有機金屬分解法 (MOD) 以及化學氣相沉積 (MOCVD) 法 [9-14]。

如圖一所示，本研究是使用射頻磁控濺鍍法在傳統矽基板上沉積相同條件的 BLTV 鐵電薄膜，在其上製作鋁電極形成 (Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor, MFIS) 結構。以最佳參數在 Si 基板上沉積 BLTV 薄膜後，最後並鍍上鋁電極，形成 MFIS 結構後，探討 BLTV/Si 結構取代 MOSFET 閘極氧化層後其記憶窗大小與漏電流的大小。

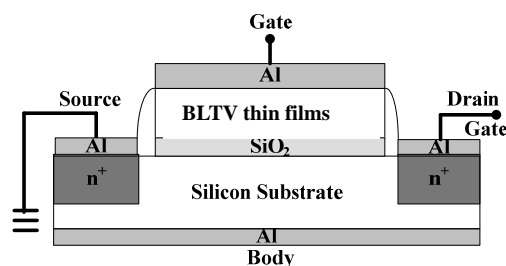


圖 2. 非揮發性鐵電隨機存取記憶體 1T1C 結構

2. 實驗步驟

本實驗採用反應性射頻磁控濺鍍法 (RF magnetron sputtering) 在矽基板上沉積鐵電薄膜，濺鍍之靶材製作採傳統的陶瓷粉末製程，其流程如圖 1 所示。自製靶材以傳統固態燒結製程技術採用 Bi_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 (>99.8% 純度) 作為原始粉末，壓製成 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 的比例靶材。首先計算與調配粉末所需要的重量與莫數將粉末之後，球磨二小時，使其混合均勻，再經由高溫爐中烘烤脫水，使其凝結成固

狀，之後再球磨 20 分鐘後，進行煨燒二小時，以油式壓模機製出所需要的兩吋靶材。爾後將靶材放入高溫爐持溫去除黏劑，再將去完黏劑的靶材以 900 和 1000°C 二段不同持溫時間來進行最後的燒結，以形成本實驗所需的靶材。

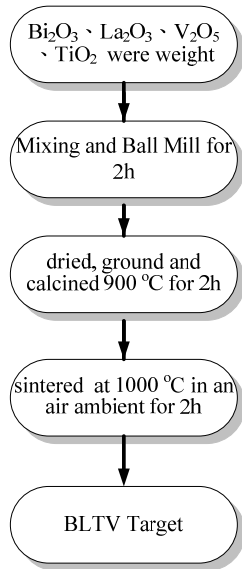


圖 1. BLTV target 製作流程

另外濺鍍所用之矽基板，表面需保持非常潔淨，故分別使用丙酮、異丙醇與去離子水，以超音波震洗器洗淨，確保基板之潔淨，並以氮氣將基板吹乾，放入 100°C 烤箱烘烤 20 到 30 分鐘，以去除基板上之水氣，並使用射頻磁控濺鍍系統(RF magnetron sputtering system)沉積鐵電薄膜，其濺鍍條件為 Pre-sputtering 時間 20 分鐘、濺鍍時間 2 小時、濺鍍功率 100W、腔室壓力 10 mTorr、基板溫度為室溫與反應氣體為氧氣濃度 40%，探討其對物性及電性之影響。

然後將試片置於電子槍蒸鍍機(Dual E-Beam Evaporator)，以真空電子槍的方式蒸鍍鋁 (Al) 做為頂部電極，其中蒸鍍區域及探針接觸圓點直徑大小皆為 1 mm，其電極厚度約為 500 nm 左右，形成如圖 2 所示之金屬-鐵電層-絕緣體-半導體層(MFIS)電容式結構試片，並進行電特性量測。

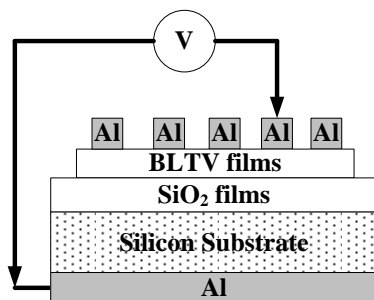


圖 2. MFIS 結構電性量測示意圖

物性量測方面以 X 光繞射分析儀(X-ray diffraction, XRD) 來分析薄膜之晶向排列與排向，以決定薄膜沈積的最佳參數。另外從掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM) 觀察薄膜表面型態。再用 α -step 的方式，來觀察薄膜厚度和計算沉積速率。電性量測方面分別以 HP4194A 阻抗分析儀和 HP4156C 半導體參數分析儀來量測薄膜的電容對電壓 (ϵ_r -V) 特性與電流密度對電場 (J-E) 的特性。

3. 結果與討論

本研究使用射頻磁控濺鍍法(RF sputtering)以相同的濺鍍參數下沉積 BLTV 薄膜在矽基板上，形成一金屬-鐵電層-半導體層 (Metal-Ferroelectric-Semiconductor, MFS)結構，量測其電性。經快速熱退火處理後最佳化的 BLTV 薄膜，以期取代金氧半場效電晶體(MOSFET)之閘極氧化層，形成一 MFIS-FET 元件，以期改善 BLTV 薄膜在閘極氧化層中之最佳電性。結合成長最佳化所沉積 BLTV 薄膜，形成(MFIS)結構，取代傳統具有 SiO₂ 層的 (MFIS)結構。並探討結構對記憶窗大小和漏電流的關係。

隨著氧氣濃度的增加，(117)晶向強度愈強。這主要是在沉積 Bi_{3.9}La_{0.1}Ti_{2.9}V_{0.1}O₁₅ 薄膜過程中，氧離子的散失，造成薄膜產生了氧空缺，所以在濺鍍過程中，給予適當氧氣濃度，間接填補濺鍍薄膜的過程之中所喪失的氧空缺，降低 Bi_{3.9}La_{0.1}Ti_{2.9}V_{0.1}O₁₅ 薄膜的缺陷密度。但是當氧氣濃度增加到 60 %時，(110)晶向強度反而變弱，由實驗結果顯示過多的氧氣濃度將造成 Bi_{3.9}La_{0.1}Ti_{2.9}V_{0.1}O₁₅ 薄膜結晶性不佳。

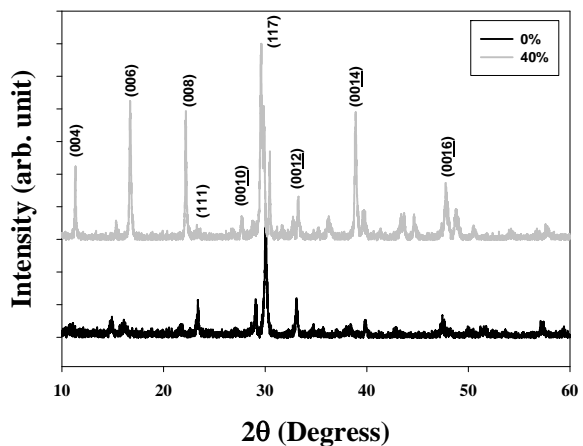


圖 3. BLTV 薄膜在 MFIS 結構中的 XRD 圖

圖 3 所示為 BLTV 薄膜在 MFIS 結構中，以 700 與 750 和 800°C 溫度下所呈現之 X-ray 繞射圖。隨著沉積溫度的增加，(117)與(008)晶向強度愈強。這主要是在沉積 BLTV 薄膜過程中，適當的沉積溫度將增加薄膜的品質，所以在濺鍍過程中，給予適當沉積溫度，直接降低 BLTV 薄膜的缺陷密度。但是當沉積溫度增加到 550°C 時，(117)與(008)晶向強度反而變強，由實驗結果顯示適當的沉積溫度將造成 BLTV 薄膜結晶性較佳。

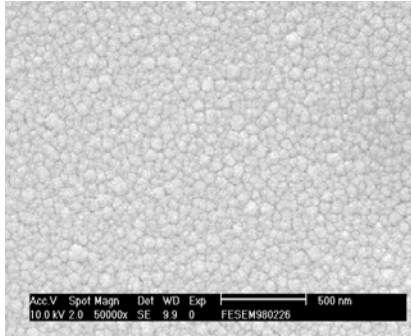


圖 4. BLTV 薄膜在 MFIS 結構中氧氣濃度為 0% 的 SEM 圖

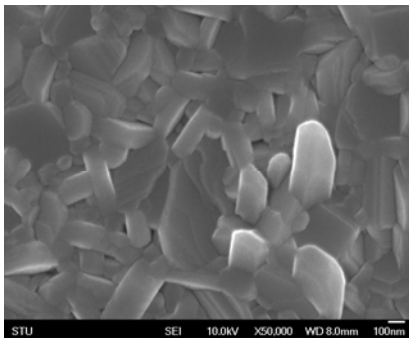


圖 5. BLTV 薄膜在 MFIS 結構中氧氣濃度為 40% 的 SEM 圖

圖 4 與 5 所示為 BLTV 薄膜在 MFIS 結構中不同氧氣濃度下所呈現之 SEM 圖。 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜表面微結構係利用場發射掃描式電子顯微鏡 (Field-Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 來觀察。

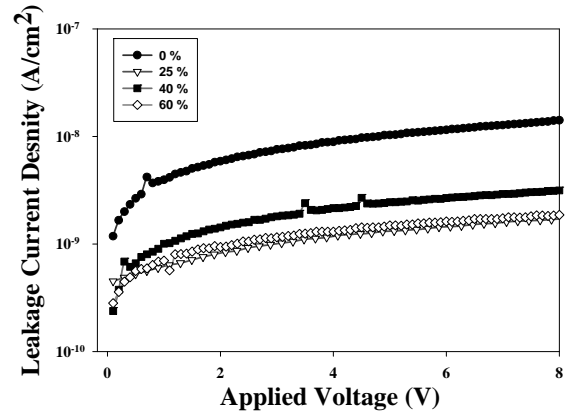


圖 6. BLTV 在不同氧氣濃度下漏電流與電場關係圖。

圖 6 所示為 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜在不同氧氣濃度沉積下，在 MFIS 結構中閘極漏電流隨閘極電壓變化關係圖。當閘極電壓在 8 伏特時， $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜之漏電流約為 $5 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 。所以濺鍍 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜時，當氧氣濃度增加為 40% 時可發現具有最低之閘極漏電流。由實驗結果與相關研究可知，增加氧氣濃度可以有效填補薄膜中的氧空缺，進而使漏電流降低。

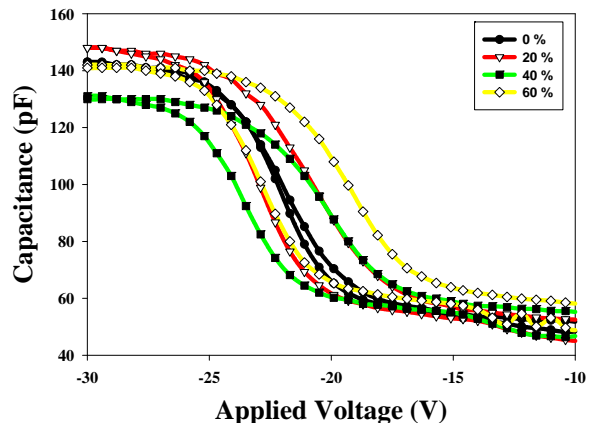


圖 7. MFIS 結構中電容隨外加電壓變化之關係圖。

圖 7 所示為 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜在不同氧氣濃度沉積下，在 MFIS 結構中閘極電容隨閘極電壓變化關係圖。當氧氣濃度增加時，將使 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜氧空缺減少，並且利用 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 鐵電薄膜自發性極化效應，產生記憶視窗約 12.5 伏特。另外，當氧氣濃度達到 60% 時，將造成 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜結晶性的不佳，此現象可與圖 3 之 X-ray 繞射圖應證。

4. 結論

本研究成功地利用射頻磁控濺鍍法沉積 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜於 SiO_2/Si 基板上，另外可發

現 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜最佳濺鍍參數為腔室壓力為 10 mTorr、濺鍍功率為 100 W、氧氣濃度為 40 %與基板溫度為 580°C。在薄膜物性分析中，可由 X-ray 繞射圖分析，得知適當的氧氣濃度將可改善 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜的結晶性，使其晶相強度變強。另外在薄膜電性分析中，得知當氧氣濃度為 40 % 且外加閘極電壓為 10 伏特，有最大的記憶視窗約為 5 伏特且具有較小的閘極漏電流大小約為 5×10^{-9} A/cm²。這表示在濺鍍 $\text{Bi}_{3.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{15}$ 薄膜過程中，適當的氧氣濃度可以填補薄膜之氧空缺，使薄膜結晶更完整，間接的減少薄膜之電荷陷阱，造成順時針記憶視窗。

致謝

本論文感謝國科會在經費上之補助 (NSC97-2221-E-272-001)。

參考文獻

- [1] 林明田和葉清發，電子月刊第一卷第四期，p122-127.
- [2] 李雅明,吳世全與陳宏名:鐵電記憶元件，電子月刊第二卷第九期，p68-84.
- [3] 吳世全:高介電材料在記憶元件應用的最新發展，電子月刊第四卷第七期，p134-145.
- [4] W. S. Choi, B. S. Jang, D. G. Lim, J. Yi, B. Hong, J.Crystal Growth 438 (2002) 237-239.
- [5] S. Halder, S. Bhattacharyya, S. B. Krupanidhi, Mater. Sci. Eng. B 95 (2002) 124.
- [6] T. Kaga, et al.: Journal of Vacuum Science & Technology B 13 (6) (1995) 2329-2331.
- [7] W. S. Choi, J. Yi, B. Hong, Material Science and Engineering B 109 (2004) 146-151.
- [8] J. D. Byun, J. I. Yoon, S. Nahm, J.C. Kim, Materials Research Bulletin 35 (2000) 1755-1761.
- [9] P. Kirilin, S. Bilodeau and P. V. Buskik, Integrated Ferroelectrics 7 (1995) 301-304.
- [10] S. Ezhilvalavan and T. Y. Tseng, Thin Solid Films 360 (2000) 268-273
- [11] Y. L. Qin, C. L. Jia, and K. Urban, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 2728-2730.
- [12] J. Gerblinger and H. Meixner, J. Appl. Phys. 67(1990) 7453-7457.
- [13] S. Halder and S. B. Krupanidhi, Solid State Communication, 122 (2002) 429-432.
- [14] X. L. Zhong, X. J. Zheng, J. T. Yang, Y. C. Zhou, J.Crystal Growth 271 (2004) 216-222.