

東海大學應用物理學系
碩士論文

指導教授：王昌仁 博士

共同指導教授：張晃暉 博士

以濺鍍法製備(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂ 薄膜於玻璃基板及其結構與鐵
電性之研究

Structure and ferroelectric properties of sputtered
(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂ films on glass substrates

研究生：葉朋祐

中華民國一〇八年七月

東海大學應用物理學系

碩士論文

論文題目

(中文) 以濺鍍法製備 $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ 薄膜於玻璃基板及其
結構與鐵電性之研究

(英文) Structure and ferroelectric properties of sputtered
 $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$ films on glass substrates

指導教授：王昌仁 博士

共同指導教授：張晃暉 博士

研究生：葉朋祐

中華民國一〇八年七月十五日

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

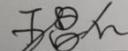
應用物理學系 碩士班 葉朋祐 君所提之論文

論文題目：

(中文) 以濺鍍法製備(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂ 薄膜於玻璃基板及其
結構與鐵電性之研究

(英文) Structure and ferroelectric properties of sputtered
(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂ films on glass substrates

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授  (簽章)

108 年 7 月 15 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系 碩士班 葉朋祐 君所提之論文

(中文) 以濺鍍法製備(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂ 薄膜於玻璃基板及其
結構與鐵電性之研究

(英文) Structure and ferroelectric properties of sputtered
(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂ films on glass substrates

論文口試委員會

召集人

申述陽 (簽章)

委員

王昌

袁輔德

張昊暉

中華民國 108 年 7 月 15 日

東海大學博碩士論文電子檔案上網授權書



• 107THU00198002 •

(本聯請繳回學校圖書館，供學校圖書館做為授權管理用) ID:107THU00198002

本人葉朋祐在東海大學應用物理學系 107 學年度第二學期取得碩士學位之論文。

論文題目：以濺鍍法製備(Hf0.5Zr0.5)O2 薄膜於玻璃基板及其結構與鐵電性之研究

指導教授：王昌仁,WANG, CHANG-REN；張晃暉,CHANG, HUANG-WEI

茲同意將本人擁有著作權之上列學位論文、書面報告、技術報告或專業實務報告、作品之紙本及全文電子檔(含書目、摘要、圖檔、影音資料等)，依著作權法規定，非專屬、無償授權國家圖書館與本人畢業學校圖書館，不限地域、時間與次數，以文件、錄影帶、錄音帶、光碟、微縮、數位化或其他方式將上列授權標的基於非營利目的進行重製，並同意於網際網路或內部網路公開傳輸數位檔案，提供讀者基於個人非營利性質之線上檢索、閱覽、下載或列印。

◎全文電子檔

校內外立即開放

校內立即開放，校外於 年 月 日後開放

校內於 2024 年 08 月 01 日；校外於 2024 年 08 月 01 日後開放

其他

◎影音檔 (含書畫、模型、雕塑等立體物件)

校內外立即開放

校內立即開放，校外於 年 月 日後開放

校內於 年 月 日；校外於 年 月 日後開放

其他

授權人簽名：葉朋祐 日期：108 年 8 月 5 日

(簽名須正楷親簽，打字或簽名圖檔無效)

誌謝

首先，感謝我的指導教授王昌仁老師及張晁暉老師，在兩位老師的悉心指導下我才能順利的完成碩士學位。在磁電實驗室的四年期間，張老師會特地開設許多相關的課程，讓我們對自己研究的題目有更深入的了解，而在老師的指導下，學到了許多與研究相關的知識，也學到了做事情及為人處事的態度，使我受益良多。

本論文能順利的完成不僅要感謝兩位老師的指導，還有口試委員袁輔德博士及申繼陽老師提供給我的寶貴意見，也要感謝實驗室的學長及學弟妹，和曾經幫助過我排除問題的工程師們，因為有大家的幫忙，使得本論文更加完整且嚴謹。另外，在申繼陽老師的介紹下，我才有機會加入王昌仁及張晁暉老師的實驗室，在此我由衷的感謝申繼陽老師的幫忙。實驗室方面，感謝阿哲、昱文、士嘉、孔、熊、郝翔等學長們，謝謝你們在我還是專題生時，教會我各項儀器及給我實驗上的協助，有了你們的幫忙，讓我往後的實驗更加順利！研究所這段期間，也和德育一起解決了不少儀器上的問題，謝謝你協助我解決了許多問題，每次有問題需要解決時，只要我一開口你都願意幫忙，期望你未來在研究所一切順利。在此還要感謝庭楷學長，讓我能順利的量測出鐵電之外，也幫我排除了實驗上許多的疑問。

碩二開始，幾乎每周都會搭老師的車到中正，回想起來這過程真的很累的。在中正準備要做碩士班的題目前，我把一台接近報廢的濺鍍系統，從拆卸、清理在到組裝及測試，直到最後完成我的研究，真的花了非常多的時間與精力，而經歷過的事情和遇到的困難足以讓我的誌謝至少多了三頁。這期間也感謝泡哥的幫忙，雖然很愛噏我，但總在我需要幫忙時，都會幫我一把，在這我也要特別感謝兩位賴學長的幫忙，每當我遇到濺鍍設備上的問題時，你們都會提供意見或給予協助，還有馮鼎奈米的劉先生，自從大四開始顧 Co-sputter 後，就常常麻煩你處理許多問題。這四年過程中，幫助過我的人不僅僅只有上面提到的這些人，要感謝的人太多了，如果沒有提到你，可能是我一時忘記了，我在一次誠摯的感謝陪伴在我身邊的朋友及實驗室的夥伴們。

最後，感謝女友的陪伴，在研究的路上我們互相扶持也互相鼓勵，期望未來我們都能達成各自的理想，我們就一起繼續努力吧！再來是感謝我的家人，謝謝你們支持我唸研究所，而在這過程我很努力而且也順利完成了！

中文摘要

本研究以射頻磁控濺鍍法於 Pt/glass 基板上製備 HZO 薄膜，並藉由調整熱處理條件、HZO 薄膜生長條件、Pt 底層狀態等方法研究其結構與鐵電性，冀能獲具良好鐵電性之正交 HZO 薄膜，並探討其鐵電相形成區間及鐵電性。首先，通入純 Ar 作為工作氣體，在沉積壓力為 70 mTorr，濺鍍功率為 60 W，沉積 10 nm 之 HZO 薄膜並進行 350 至 750 °C 後退火，HZO 薄膜在退火 550 °C 時，呈現出較高的正交相(111)/四方相(011)相比率，並可獲高的 $2P_r$ 為 $145 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。而在上述的相同條下，沉積時通入 20 % O_2 將會導致 HZO 薄膜在退火溫度為 700 °C，才呈現出較多的正交相(111)/四方相(011)比率，與更高的 $2P_r$ 為 $188 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。其後，本實驗選用前者(退火 550 °C)樣品進一步調整 HZO 沉積壓力、不同 Pt 底層狀態及不同 O_2 含量氣氛下後退火。實驗結果發現，HZO 薄膜在濺鍍功率為 60 W 時，正交相(111)之形成不穩定。若將 HZO 薄膜濺鍍功率由 60 W 提高至 120 W 時，可以觀察到 HZO 薄膜之正交相(111)/四方相(011)繞射峰位置由 30.74° 偏移至 30.48° ，此可證明改變 HZO 薄膜濺鍍功率將有助於非鐵電相轉變為鐵電相。而在 HZO 薄膜濺鍍功率為 100 W 且在 70 mTorr 的工作壓力下沉積 10 nm HZO 薄膜，並進行 550 °C 退火，其展現出較好的鐵電性，此與正交相(111)的出現有關，殘餘極化量與矯頑電場分別

為 $2P_r = 269 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 12.2 \text{ MV}/\text{cm}$ 。此外，濺鍍功率分別為 100 W 及 120 W 下沉積 HZO 薄膜於不同 Pt 厚度並進行 550 °C 後退火，其 HZO 之正交相(111)/四方相(011)相比率並沒有明顯的差異。在不同工作距離下沉積 Pt 膜後，在沉積以濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火，其正交相(111)/四方相(011)相比率並沒有明顯的差異，值得注意的是，在 11 cm 的工作距離下沉積 Pt 膜後，在沉積以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火，可呈現出優異的正交相(111)/四方相(011)結構。

關鍵字：(Hf_{0.5}Zr_{0.5})O₂、濺鍍法、結構、鐵電性

英文摘要

Abstract

In this study, we prepared HZO films on Pt/glass substrate by rf magnetron sputtering and studied the structure and ferroelectric properties of HZO films with modification of possessing parameters of HZO films, including thermal treatment conditions and sputtering parameters and also Pt underlayers with various stress states and thicknesses. Firstly, when pure argon is adopted as a working gas to deposit 10-nm-thick HZO films at pressure of 70 mTorr and sputtering power of 60 W, followed by post-annealing at 350 to 750 °C, HZO film annealed at 550 °C exhibited higher volume fraction of o/t-phase and therefore a high $2P_r$ Value of $145 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. In contrast, HZO film at sputtered atmosphere with 20% oxygen leads to large volume fraction of the o/t-phase at higher annealing temperature of 700 °C and a higher $2P_r$ of $188 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. However, the experimental results show that the formation of o/t-phase is unstable for HZO films prepared at 60 W through further adjustments of the pressure for HZO, Pt bottom state and O_2 content atmospheres during post-annealing for HZO deposition at oxygen free environment. When the sputtering power for HZO deposition is increased from 60 W to 120 W, the shifted diffraction peak of o/t-phase from 30.74° to 30.48° indicates the formation of larger amount of ferroelectric o phase. Good ferroelectric properties of $2P_r = 269 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ and $E_c = 12.2 \text{ MV}/\text{cm}$ attained for 10-nm-thick HZO film deposited at 100 W and working pressure of 70 mTorr, then annealed at 550 °C, was related to the induction of o-phase (111). In addition, phase components for HZO films prepared at 120 W is almost same with that at 100 W. Effect of Pt

underlayer is also studied. For HZO films at 100 W, the almost unchanged phase components with Pt underlayers, prepared at various distances between target and substrate (3.5-11 cm) is found. Nevertheless, the optimized o(111)/t(011) texture is obtained for HZO film at 120 W and Pt underlayer prepared at distance between target and substrate of 11 cm. The result of this study provides important information for HZO films with good ferroelectric properties on metallic Pt underlayers by sputtering.

Keywords: $(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$, sputtering, structure, ferroelectric



目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
目錄.....	vii
表目錄.....	xi
圖目錄.....	xii
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 鐵電特性.....	3
1-2-1 鐵電材料發展.....	3
1-2-2 HfO ₂ 簡介.....	5
1-3 HfO ₂ 文獻回顧.....	10
1-3-1 摻雜-HfO ₂	10
1-3-2 (Hf, Zr)O ₂ 相關文獻.....	13
1-4 研究動機與目的.....	22
第二章 理論基礎.....	24
2-1 電性.....	24
2-1-1 電滯曲線.....	24

2-1-2 漏電機制.....	26
2-1-3 介電特性.....	30
2-1-4 極化機制[35][36][37].....	32
2-2 物理氣相沉積	43
2-2-1 直流濺鍍法.....	43
2-2-2 射頻濺鍍法.....	44
2-2-3 磁控濺鍍法.....	46
第三章 研究方法	48
3-1 實驗設備	48
3-2 實驗流程	49
3-2-1 實驗材料.....	49
3-2-2 實驗步驟.....	50
3-3 分析儀器	53
3-3-1 膜厚分析.....	53
3-3-2 晶體結構分析[42].....	54
3-3-3 表面形貌分析.....	55
3-3-4 鐵電及漏電特性分析[43].....	60
第四章 結果與討論	63
4-1 不同製程對(HZO)薄膜結構及鐵電性之影響	64

4-1-1 不同掠角角度之 XRD 結構分析	65
4-1-2 基板加溫中沉積 HZO 薄膜及後退火對 HZO 薄膜結構 之影響	66
4-1-3 沉積過程中通入氧氣對 HZO 薄膜結構之影響	68
4-1-4 沉積過程中通入氧氣對 HZO 薄膜鐵電特性及漏電流 之分析	70
4-1-5 小結	75
4-2 不同沉積壓力、Pt 底層狀態及後退火條件對 HZO 薄膜結構 之影響	76
4-2-1 不同沉積壓力對 HZO 薄膜結構之影響	77
4-2-2 底層效應對 HZO 薄膜(60 W)結構之影響	79
4-2-3 不同氧含量下退火及退火時間對 HZO 薄膜結構之影 響	82
4-2-4 小結	84
4-3 改變 HZO 薄膜濺鍍參數探討其結構及鐵電性	85
4-3-1 改變 HZO 薄膜濺鍍功率對其結構影響	86
4-3-2 改變 HZO 薄膜工作壓力對其結構影響及鐵電性影響	89
4-3-3 改變 HZO 薄膜厚度對其結構影響	91
4-3-4 後退火條件對 HZO 薄膜結構之影響	93

4-3-5 不同量測頻率對 HZO 薄膜鐵電性之影響	97
4-3-6 小結	101
4-4 Pt 底層效應對 HZO 薄膜(100 W)結構之影響	102
4-4-1 Pt 厚度對 HZO 薄膜之影響	104
4-4-2 不同工作距離下沉積 Pt 膜對 HZO 結構之影響	106
第五章 結論	109
參考文獻	112



表目錄

表 2-1-1 漏電流機制之列表。.....	26
表 3-2-1 薄膜沉積參數。.....	51
表 3-2-2 Pt 頂電極製程參數。.....	52
表 4-1-1 HZO 薄膜製程參數。.....	64
表 4-2-1 改變工作壓力沉積 HZO 薄膜之製程參數。.....	76
表 4-3-1 不同濺鍍功率沉積 HZO 薄膜之製程參數。.....	85
表 4-4-1 Pt 底層製程參數。.....	102
表 4-4-2 HZO 薄膜製程參數。.....	103



圖目錄

圖 1-2-1 於羅息鹽(Rochelle salt)中發現之鐵電特性圖。	4
圖 1-2-2 HfO ₂ 相的晶體結構。 [17]	6
圖 1-2-3 HfO ₂ 的晶格常數。	7
圖 1-2-4 ZrO ₂ 的晶格常數。 [26]	8
圖 1-2-5 HZO 的晶格常數。	9
圖 1-3-1 HfO ₂ 摻雜不同含量 Si 之電滯曲線圖。	10
圖 1-3-2 HfO ₂ 摻雜不同含量 Al 之 GI-XRD 圖。	11
圖 1-3-4 不同 Y 摻雜含量之 HT-XRD 圖。	12
圖 1-3-6 Hf _{1-x} Zr _x O ₂ , ZrO ₂ 之電滯曲線及介電常數。	13
圖 1-3-7 Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 電滯圖。	14
圖 1-3-8 Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 薄膜之 XRD 圖。	15
圖 1-3-9 Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 薄膜之電滯曲線圖。	15
圖 1-3-10 Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 薄膜厚度對 TiN 及 Pt 底層晶粒尺寸趨勢圖。	16
圖 1-3-11 Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ 薄膜不同厚度之 XRD 圖。	17

圖 1-3-12 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜之電滯曲線圖。	17
圖 1-3-13 HZO 薄膜製程參數優化之 XRD 圖。	19
圖 1-3-14 不同 O_2 反應氣體含量之密度圖。	19
圖 1-3-15 不同 O_2 反應氣體含量之晶粒尺寸圖。	19
圖 1-3-16 不同 O_2 反應氣體含量之介電常數、單斜相含量及殘餘及化 量圖。	20
圖 1-3-17 HZO 薄膜之漏電流及電滯曲線圖。	20
圖 1-3-18 HZO 薄膜之深度分析圖。	20
圖 1-3-19 HZO 薄膜之 TEM 截面。	21
圖 2-1-1 電滯曲線示意圖。	25
圖 2-1-2 不同極化方式示意圖。	32
圖 2-1-3 電偶極矩與電場方向示意圖。	39
圖 2-1-4 Langevin 函數 $L(\beta)$ 與 β 之關係圖。	42
圖 2-1-5 各種極化機制之響應頻率。	42
圖 2-2-1 濺鍍系統示意圖。	43
圖 2-2-2 典型射頻濺鍍系統。	45

圖 2-1-3 磁控濺鍍示意圖。	47
圖 2-2-4 受磁場電場作用下之電子運動軌跡。	47
圖 2-2-5 離子轟擊靶材時可能產生之粒子示意圖。	47
圖 3-1-1 濺鍍系統示意圖。	48
圖 3-3-1 實際膜厚測量之圖示。	53
圖 3-3-2 Bragg 繞射示意圖。	54
圖 3-3-3 SEM 構造示意圖。	57
圖 3-3-4 各種二次訊號示意圖。[41]	57
圖 3-3-5 原子與原子間交互作用力示意圖。	58
圖 3-3-6 Sawyer-Tower 電路圖。	60
圖 3-3-7 漏電流測量波形。	62
圖 4-1-1 不同掠角之 XRD 圖。	65
圖 4-1-2 不同氧含量氣氛下沉積 HZO 薄膜於 750 °C 之 Pt 上的 XRD 圖。	67
圖 4-1-3 不同氧含量下沉積 HZO 薄膜並進行 750 °C 退火之 XRD 圖。	67

圖 4-1-4 純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜並進行 350 至 750 °C 後退火。	69
圖 4-1-5 沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 350 至 750 °C 後退火。	69
圖 4-1-6 純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜並進行 550 至 750 °C 後退火之 P-E 曲線圖。	71
圖 4-1-7 沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 650 至 750 °C 後退火之 P-E 曲線圖。	72
圖 4-1-8 純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜並進行 550 至 750 °C 後退火之漏電流。	73
圖 4-1-9 沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 650 至 750 °C 後退火之漏電流圖。	74
圖 4-2-1 純 Ar 氣氛在 10-90 mTorr 工作壓力下沉積 HZO 薄膜並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。	78
圖 4-2-2 20 % 氧氣在 10-90 mTorr 工作壓力下沉積 HZO 薄膜並進行 700 °C 後退火之 XRD 圖。	78
圖 4-2-3 HZO 薄膜生長於不同厚度之 Pt 的 XRD 圖。	80

圖 4-2-4 HZO 薄膜生長於不同後退火溫度之 Pt 的 XRD 圖。	80
圖 4-2-5 HZO 薄膜生長於各個工作距離下沉積之 Pt 的 XRD 圖。 ..	81
圖 4-2-6 HZO 薄膜在不同氧含量下進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。	83
圖 4-2-7 HZO 薄膜於不同持溫時間下進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。	83
圖 4-3-1 圖(a)為 HZO 薄膜在不同濺鍍功率下沉積 HZO 薄膜，並進 行 550 °C 後退火之 XRD 圖，圖(b)為 26-36° 之 XRD 圖。	87
圖 4-3-2 HZO 薄膜在 60 至 180 W 功率下正交相(111)/四方相(011)繞 射峰位置。	87
圖 4-3-3 HZO 薄膜在不同濺鍍功率下沉積，並進行 550 °C 後退火之 電滯曲線圖。	88
圖 4-3-4 不同沉積壓力下沉積 HZO 薄膜，並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。	90
圖 4-3-5 不同沉積壓力下沉積 HZO 薄膜，並進行 550 °C 後退火之電 滯曲線圖。	90
圖 4-3-6 濺鍍功率為 100 W 沉積 10-40 nm HZO 膜並進行 550 °C 後 退火之 XRD 圖。	92

圖 4-3-7 濺鍍功率為 120 W 沉積 10-40 nm HZO 膜並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖	92
圖 4-3-8 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同持溫時間之退火 XRD 圖。	94
圖 4-3-9 濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同持溫時間之退火 XRD 圖。	94
圖 4-3-10 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同溫度之退火 XRD 圖。	95
圖 4-3-11 濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同溫度之退火 XRD 圖。	95
圖 4-3-12 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同溫度之退火電滯曲線。	96
圖 4-3-13 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並退火 650 °C 之樣品在不同頻率下量測電滯曲線。	98
圖 4-3-14 各種極化機制之響應頻率。	98
圖 4-3-15 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並退火 650 °C 之樣品在 1-80 Hz 下量測電滯曲線。	99

圖 4-3-16 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並退火 650 °C 之樣品在 110 - 200 Hz 下量測電滯曲線。	100
圖 4-4-1 於 10-30 nm Pt 底層上以濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。	105
圖 4-4-2 於 10-30 nm Pt 底層上以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。	105
圖 4-4-3 於不同工作距離下沉積 Pt 膜上沉積以濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。	107
圖 4-4-4 於不同工作距離下沉積 Pt 膜上沉積以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。	107
圖 4-4-5 於不同工作距離下沉積 Pt 膜上沉積以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 SEM 圖。	108

第一章 緒論

1-1 前言

在科技發展迅速的年代中，人們為追求便利及更高的生活品質，而須仰賴大量的電子產品，舉凡航空、工業、醫療、通訊...等，而大量生產電子產品的過程也導致環境嚴重的污染。因此，具高污染及高耗能的傳統材料已面臨瓶頸，故開發低污染及低耗能的新材料為重要的議題，特別是在記憶體材料方面的發展。

IBM 公司自 1956 年所使用的硬碟(Hard disk drive, HDD)雖然具有大的容量，但讀寫速度較慢[1]；直至 1968 年，IBM 公司開發動態隨機存取記憶體(Dynamic random-access memory, DRAM)[2]，其用於存儲暫時性資料，讀取與寫入速度極快，但在無供電的情況下無法保存資料，屬於揮發性記憶體。對於唯讀記憶體 (Read-Only, Memory ROM) 而言，雖然在無供電情況下仍可保存其資料，但僅能讀取無法反覆寫入，使得其應用受到限制。而在 1984 年，富士通公司開發出快閃記憶體(Flash memory)[3]，為非揮發性、可反覆讀寫、不受斷電影響，且其抗震性比傳統機械式硬碟優秀，使得快閃記憶體被廣泛應用於可攜式紀錄媒體中，例如：隨身碟、固態硬碟及 SD 記憶卡...等，但其具有讀寫次數上的限制。

由於鐵電記憶(FeRAM)體具有非揮發性、低功耗和高的讀寫次數，將可以克服快閃記憶體之缺點，因此也被廣泛的應用。早期鐵電記憶體材料以鋇鈦酸鉛(PZT)[4]為主，其具備低功耗及高速傳輸的特性，滿足了許多電子產品的需求，由於其含有重金屬「鉛」，被視為是一汙染物。近幾年研究發現，無鉛 HfO_2 經摻雜不同元素後，膜厚僅 10 nm 即具有良好鐵電特性，因此受到眾多矚目。



1-2 鐵電特性

鐵電材料具有自發性電極化(Spontaneous Polarization)之現象，因此電極化方向能夠透過施加電場控制，且去除電場後仍保有殘餘極化量，當電極化量與外加電場作圖時，會得到一滯留曲線；鐵磁性材料也具有相似之行為，其本身具有自發性磁極化(Spontaneous Magnetization)，當鐵磁材料在外加磁場下時，外加磁場與磁化量之間的關係也會呈現出滯留曲線。

1-2-1 鐵電材料發展

1880 年，研究人員於羅息鹽(Rochelle Salt)、石英等材料中發現了壓電特性，1912 年時，著名的 Erwin Schrödinger 提出「鐵電特性」的概念。直至 1921 年，Valasek 在羅息鹽中首次發現極化翻轉的鐵電滯留曲線，如圖 1-2-1。但當時並沒有受到科學家的矚目，故對其應用及理論無進一步研究。[5][6][7]

直至 1940 年 BaTiO_3 的發現，其具有較強的鐵電特性，且為一種結構比鹽類簡單的材料。自此相關理論研究隨著戰爭時期之工程上的應用逐漸開始發展，相關應用如：電容器、壓電感應器...等[7]。其後，具有 (ABO_3) 鈣鈦礦結構的材料也陸續被發現，列如： LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 PbTiO_3 ...等材料[8][9][10]，至 2007 年，研究人員們已開發出超過 700

種鐵電材料。隨著科技的發展，鐵電材料應用已擴展到微機電系統 (MEMS)、無線射頻識別系統(RFID)等及半導體元件中的各種應用。鐵電材料本身具有兩個極化狀態，而這兩個極化狀態可以對應到儲存裝置的「0」或「1」[11]。

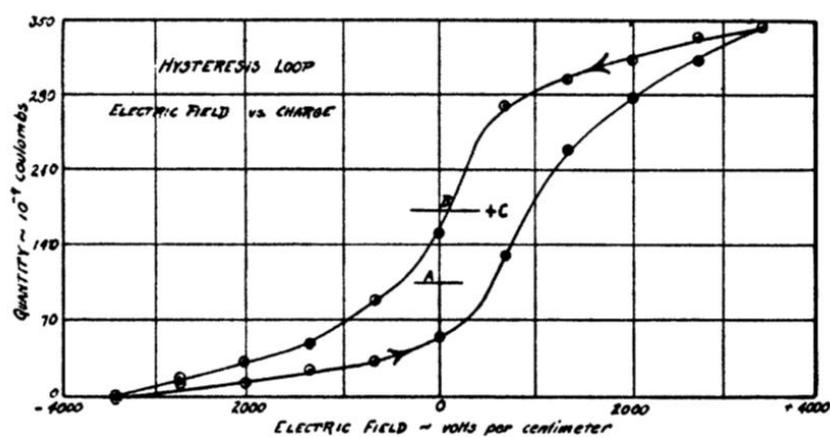


圖 1-2-1 於羅息鹽(Rochelle salt)中發現之鐵電特性圖。[6]

1-2-2 HfO₂ 簡介

目前 FeRAM 仍使用傳統鈣鈦礦結構的材料為主，而此類材料仍存在諸多缺點，例如：與 Si 兼容性差、生產成本高、含鉛、鐵電尺寸效應等，使得科學家們需要尋找新材料來取代傳統鈣鈦礦材料。

於 2011 年，T.S. Böске 等人，使用原子層沉積製備 Si:HfO₂ 薄膜，首次發現其具有鐵電特性。HfO₂ 薄膜經摻雜後，具有低介電常數 (30-35)、寬的能隙($E_g \sim 5.5$ eV)且與 Si 兼容性佳，而因此在學術及工業上受到許多關注，並深入研究[12][13][14][14][15]。

1992 年，J. Wang 等人說明 HfO₂ 塊材在常溫常壓下，為中心對稱 $P2_1/c$ 的單斜晶系結構，因結構為中心對稱，故不具有鐵電性，但經過摻雜後的 HfO₂ 轉變為非對稱斜方晶結構。此外，ZrO₂ 與 HfO₂ 也被提出具有諸多相似處，其晶格常數如圖 1-2-3 至 1-2-5。HfO₂ 共被提出四個正交相，其空間群為 $Pmn2_1$ ， $Pca2_1$ ， $Pbca$ 和 $Pbcm$ [16]。至 2015 年，X. Sang 等人，證明了 HfO₂ 鐵電特性是源自於非中心對稱的 $Pca2_1$ 斜方晶相，如圖 1-2-2[17]。

由於 HfO₂ 正交相(orthorhombic phase, 空間群: $Pca2_1$)屬亞穩態相，故為了穩定 HfO₂ 的正交相，許多研究透過摻雜 Si、Al、Zr、Y、Gd

等元素、改變膜層結構及不同製程方式，嘗試穩定其結構或改善殘餘電極化量。

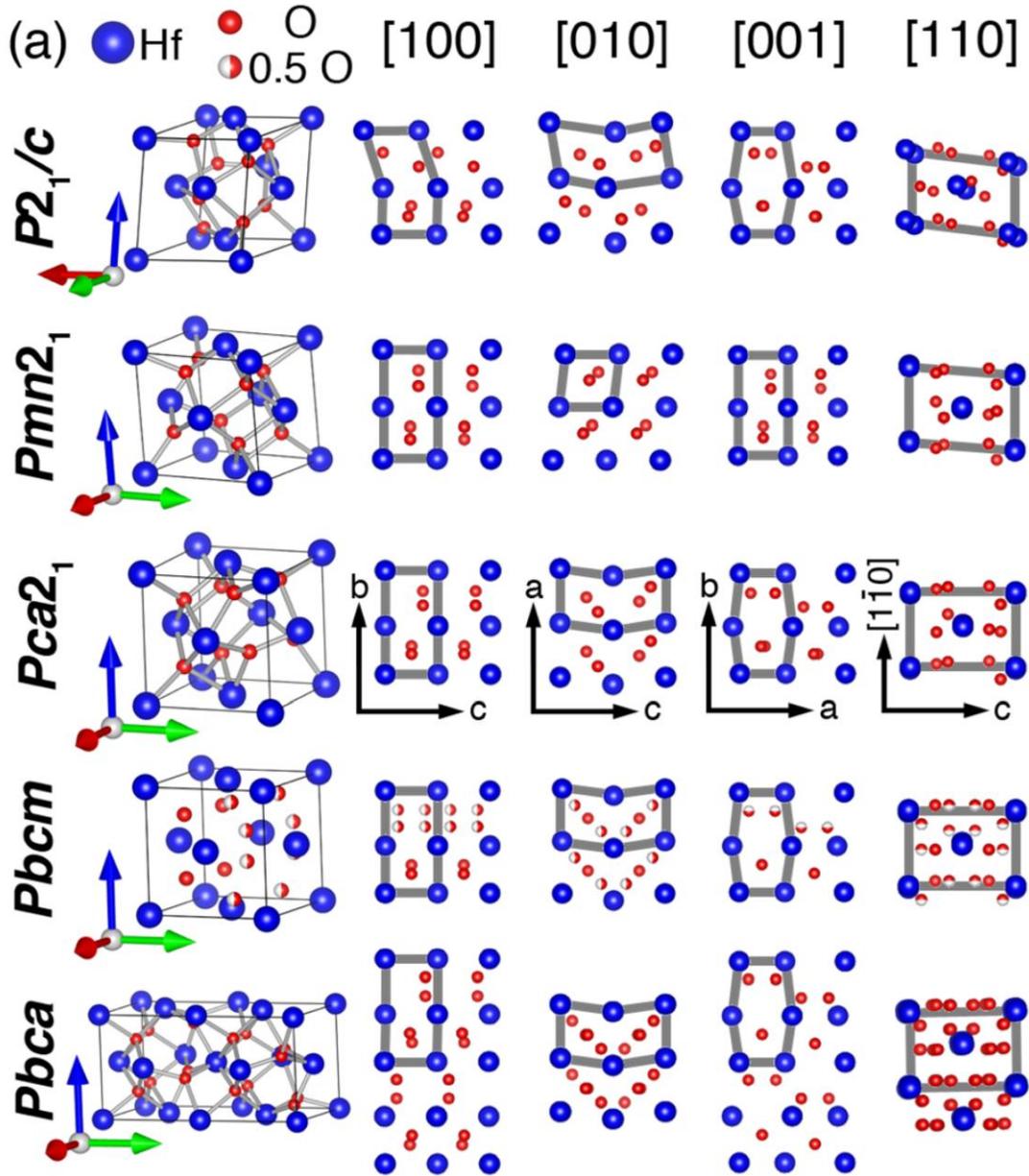


圖 1-2-2 HfO₂ 相的晶體結構。 [17]

Structure	ΔU^a (meV)	V (\AA^3)	A_{xz} (\AA^2)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	Method reference
m-HfO ₂	/	137.9	26.7	5.12	5.17	5.29	Exp. ⁴⁵
	/	135.8	26.4	5.07	5.14	5.29	Exp. ¹¹
	0	137.1	26.6	5.11	5.16	5.28	LDA ^b
	0	136.1	26.4	5.09	5.16	5.26	LDA ⁴⁶
	0	125.3	24.8	4.95	5.06	5.08	LDA ⁴⁷
	0	130.9	LDA ⁴⁸
	0	139.0	26.8	5.13	5.19	5.30	GGA ⁴⁸
	0	139.8	26.9	5.14	5.20	5.31	GGA ⁴⁹
	0	138.2	26.6	5.12	5.19	5.28	PAW ⁴⁶
	ΔU^a	V	A_{xz}	a'	c'	b'	
t-HfO ₂ ^c	/	133.1	25.6	5.06	5.20	...	Exp. ⁴⁵
	/	133.1	25.6	5.06	5.20	...	Exp. ⁵⁰
	92	129.5	25.3	5.03	5.12	...	LDA ^b
	71	118.8	24.0	4.90	4.95	...	LDA ⁴⁷
	>60	135.2	25.6	5.06	5.28	...	LDA ⁴⁹
	99	125.1	LDA ⁴⁸
	156	133.1	25.6	5.06	5.20	...	GGA ⁴⁸
	138	130.3	25.3	5.03	5.15	...	PAW ⁴⁶
		ΔU^a	V	A_{xz}	b	a	c
f-HfO ₂	/	Exp.
	62	132.1	25.3	5.02	5.22	5.04	LDA ^b
	48	121.0	23.9	4.88	5.07	4.89	LDA ⁴⁷
	24	138.1	26.1	5.10	5.30	5.11	LDA ⁶
	>30	134.6	25.5	5.01	5.29	5.08	GGA ⁴⁹
	63	102.8	24.1	4.90	5.11	4.92	PAW ⁴⁶
	ΔU^a	V	A_{xz}	$a/2$	b	c	
o-HfO ₂ ^d	/	132.6	26.2	5.01	5.06	5.23	Exp. ⁵¹
	24	138.4	26.7	5.07	5.15	5.29	LDA ^b
	60	137.8	27.0	5.08	5.11	5.31	LDA ⁶
	29	126.0	LDA ⁴⁸
	65	134.1	25.4	4.92	4.96	5.16	GGA ⁴⁸
	>25	134.4	26.5	5.02	5.08	5.27	GGA ⁴⁹
	ΔU^a	V	A_{xz}	a'	b'	c'	
c-HfO ₂ ^c	/	131.1	25.8	5.08	Exp. ⁵²
	137	127.3	25.3	5.03	LDA ^b
	93	116.9	23.9	4.89	LDA ⁴⁷
	152	123.0	LDA ⁴⁸
	237	129.6	25.6	5.06	GGA ⁴⁸
	208	127.3	25.3	5.03	PAW ⁴⁶

^aRelative to m-HfO₂.

^bThis work.

^cValues for 12 atom cell.

^dHalf c-axis.

圖 1-2-3 HfO₂ 的晶格常數。 [26]

Structure	ΔU^a (meV)	V (\AA^3)	A_{xz} (\AA^2)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	Method reference
m-ZrO ₂	/	140.3	27.0	5.15	5.20	5.32	Exp. ⁴
	0	138.2	26.6	5.11	5.20	5.28	LDA ^b
	0	136.6	26.3	5.09	5.20	5.24	LDA ⁴⁷
	0	136.7	LDA ⁴⁸
	0	136.1	26.3	5.09	5.18	5.24	LDA ⁵³
	0	144.7	27.4	5.20	5.28	5.35	GGA ⁴⁸
	0	144.1	27.5	5.19	5.24	5.38	GGA ⁵³
	ΔU^a	V	A_{xz}	a'	c	b'	
t-ZrO ₂ ^c	/	134.2	25.9	5.09	5.18	a	Exp. ⁴
	/	133.4	25.8	5.08	5.17	a	Exp. ¹¹
	49	131.3	25.5	5.05	5.15	a	LDA ^b
	34	130.1	25.4	5.04	5.12	a	LDA ⁴⁷
	38	130.4	LDA ⁴⁸
	50	129.3	25.3	5.03	5.11	a	LDA ⁵³
	109	137.9	26.3	5.13	5.21	a	GGA ⁴⁸
	112	138.4	26.2	5.12	5.28	a	GGA ⁵³
	ΔU^a	V	A_{xz}	b	a	c	
f-ZrO ₂	/	135.5	25.8	5.07	5.26	5.08	Exp. ⁵
	37	133.4	25.5	5.04	5.24	5.05	LDA ^b
	34	132.1	25.3	5.02	5.22	5.04	LDA ⁴⁷
	-60	138.1	26.1	5.10	5.30	5.11	LDA ⁶
		ΔU^a	V	A_{xz}	$a/2$	b	c
o-ZrO ₂ ^d	/	134.9	26.5	5.04	5.09	5.26	Exp. ⁵⁴
	25	138.7	26.8	5.07	5.20	5.27	LDA ^b
	-99	137.8	27.0	5.08	5.11	5.31	LDA ⁶
	14	131.9	LDA ⁴⁸
	26	130.8	26.0	4.99	5.03	5.21	LDA ⁵³
	49	138.8	26.1	5.09	5.14	5.31	GGA ⁴⁸
	67	138.1	26.9	5.08	5.13	5.30	GGA ⁵³
	ΔU^a	V	A_{xz}	a'	b'	c'	
c-ZrO ₂ ^c	/	134.2	26.2	5.12	Exp. ⁵⁵
	120	127.3	25.3	5.03	LDA ^b
	82	127.3	25.3	5.03	LDA ⁴⁷
	67	128.6	LDA ⁴⁸
	94	127.3	25.3	5.03	LDA ⁵³
	171	134.8	26.3	5.13	GGA ⁴⁸
215	134.9	26.2	5.12	GGA ⁵³	

^aRelative to m-ZrO₂.

^bThis work.

^cValues for 12 atom cell.

^dHalf c-axis.

圖 1-2-4 ZrO₂ 的晶格常數。[26]

Structure	ΔU^a (meV)	V (\AA^3)	A_{xz} (\AA^2)	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	Method reference
m-HZO	0	137.6	26.6	5.11	5.18	5.28	LDA ^b
	ΔU^a	V	A_{xz}	a'	c	b'	
t-HZO ^c	70	130.3	25.4	5.04	5.13	a	LDA ^b
	ΔU^a	V	A_{xz}	b	a	c	
f-HZO	/	132.3	25.3	5.01	5.24	5.04	Exp. ¹¹
	49	132.8	25.4	5.03	5.23	5.05	LDA ^b
	ΔU^a	V	A_{xz}	$a/2$	b	c	
o-HZO ^d	25	137.1	26.7	5.06	5.14	5.27	LDA ^b
	ΔU^a	V	A_{xz}	a'	b'	c'	
c-HZO ^c	119	127.3	25.3	5.03	a	a	LDA ^b

^aRelative to m-HZO.

^bThis work.

^cValues for 12 atom cell.

^dHalf c-axis.

圖 1-2-5 HZO 的晶格常數。[26]

1-3 HfO₂ 文獻回顧

1-3-1 摻雜-HfO₂

2011 年，T. S. Böske 等人於 HfO₂ 中摻雜不同比例之 Si，首次發現 HfO₂ 之鐵電特性，研究結果表明，摻雜 3.1-4.3 % 濃度下呈現出鐵電特性，可獲得約 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之殘餘極化量。由圖 1-3-1 可知，當進一步增加 Si 摻雜濃度時，樣品呈現出反鐵電特性。此外，加入 Si 後，可穩定亞穩態之四方相。[12]

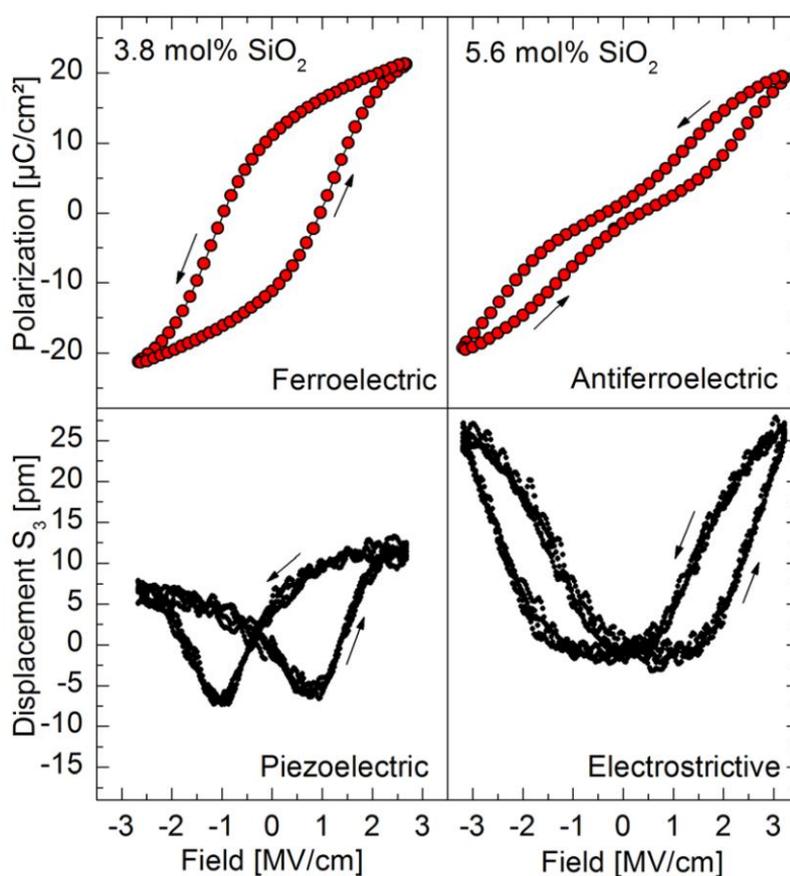


圖 1-3-1 HfO₂ 摻雜不同含量 Si 之電滯曲線圖。[12]

S. Mueller 等人使用 ALD 方式，於 HfO_2 中摻雜不同含量的 Al，研究結構變化。GI-XRD 結果表明，純 HfO_2 呈現出單斜相，隨著 Al 含量的增加逐漸轉變為正交相。而摻雜 Al 之後，Al 會進入 HfO_2 晶格當中，導致其樣品同時具有反鐵電與鐵電特性，而這些存在反鐵電的樣品呈現出高的介電常數[18]。

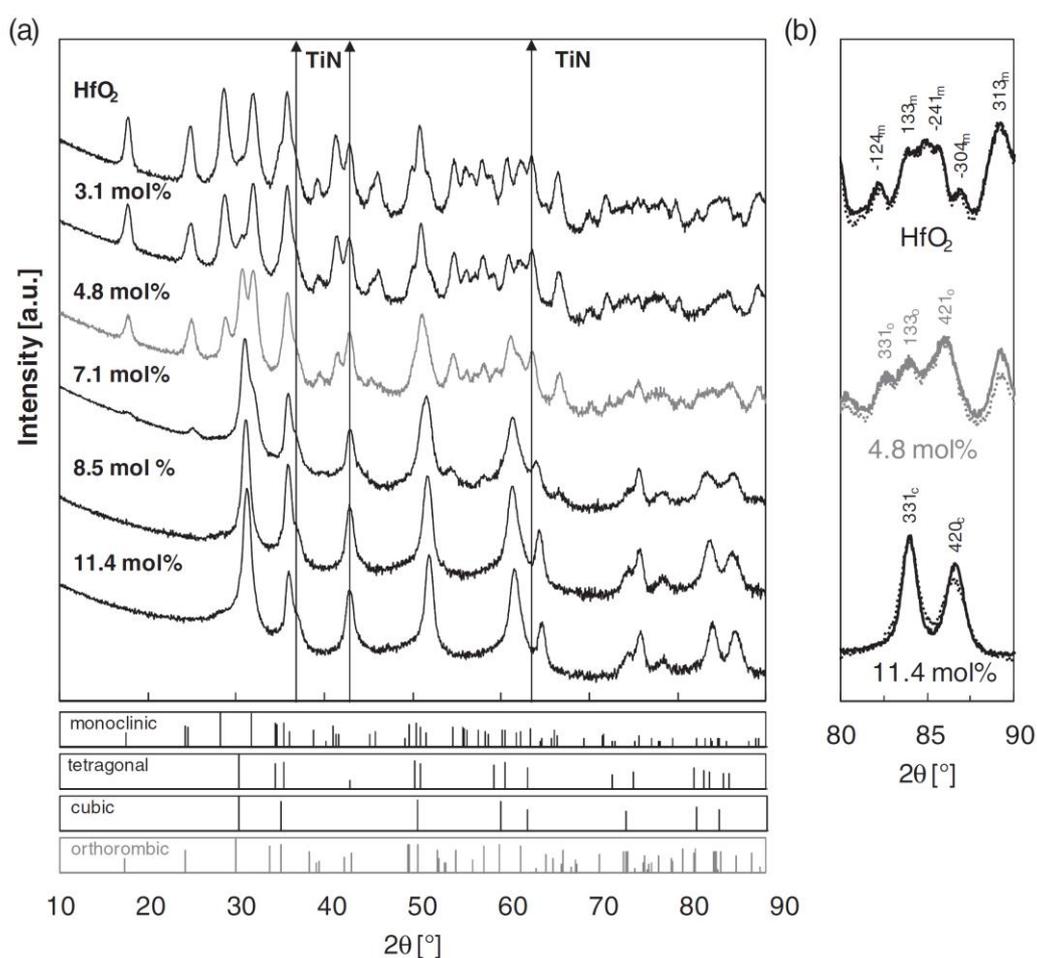


圖 1-3-2 HfO_2 摻雜不同含量 Al 之 GI-XRD 圖。[18]

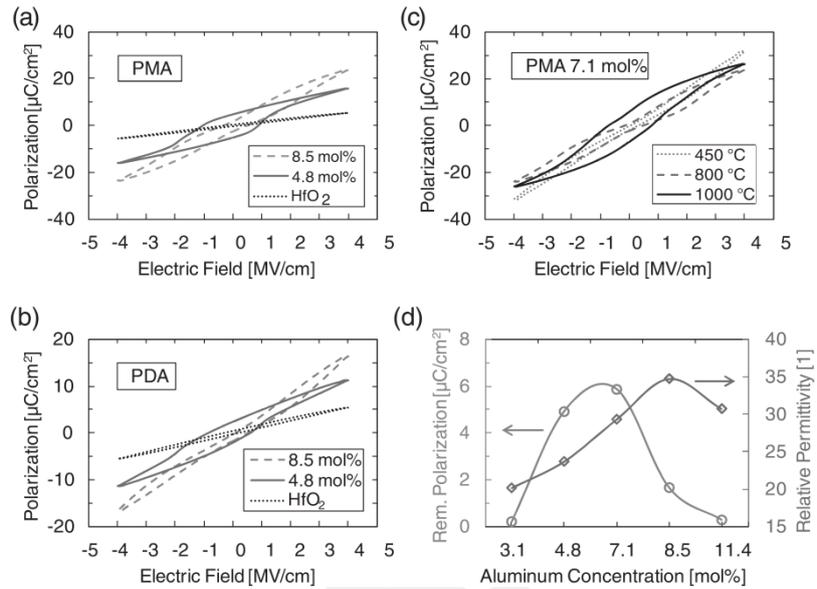


圖 1-3-3 HfO₂ 摻雜不同含量 Al 之電滯曲線及介電常數。[18]

J. Müller 等人使用 ALD 方式製備摻雜不同含量的 Y，研究其結構與鐵電特性，由 XRD 分析結果得知，摻雜後的 HfO₂ 薄膜結晶溫度皆為 400 °C，且加入適量 Y 能夠抑制單斜相生長，並且獲得約 24 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之殘餘極化量。[19]

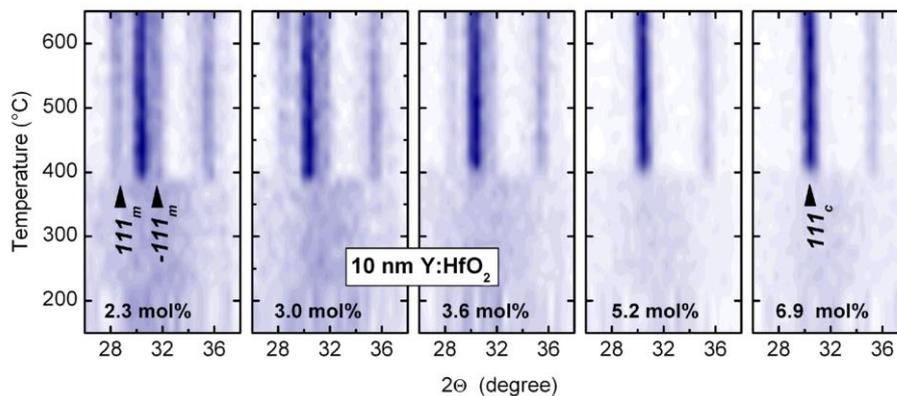


圖 1-3-4 不同 Y 摻雜含量之 HT-XRD 圖。[19]

1-3-2 (Hf, Zr)O₂ 相關文獻

J. Müller 等人也探討了 HfO₂ 及 ZrO₂ 之鐵電特性，由圖 1-3-6 可以看到，HfO₂ 薄膜呈現出單斜相，隨著 ZrO₂ 含量的增加而出現鐵電特性，當含量為 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂，具有最大殘餘極化量為 17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，且單斜相幾乎消失。若進一步增加 ZrO₂ 含量，介電常數也隨之增加。

[20]

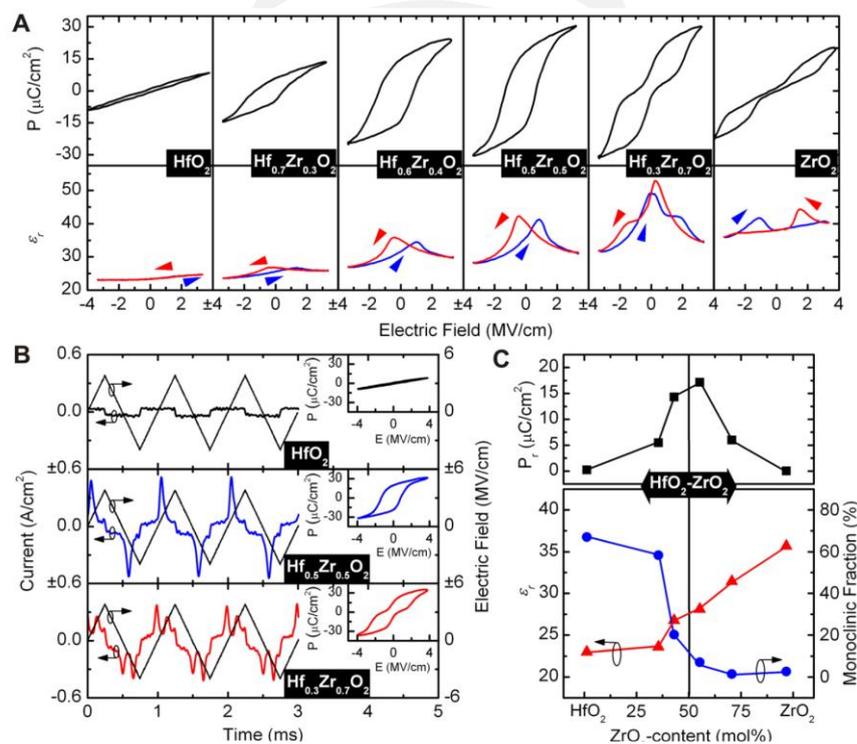


圖 1-3-6 Hf_{1-x}Zr_xO₂, ZrO₂ 之電滯曲線及介電常數。[20]

J. Müller 等人發現，當 Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 薄膜厚度為 7-10 nm 時，呈現出鐵電特性，並獲得約 16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的殘餘極化量和 1 MV/cm 的高矯

頑電場。[21]

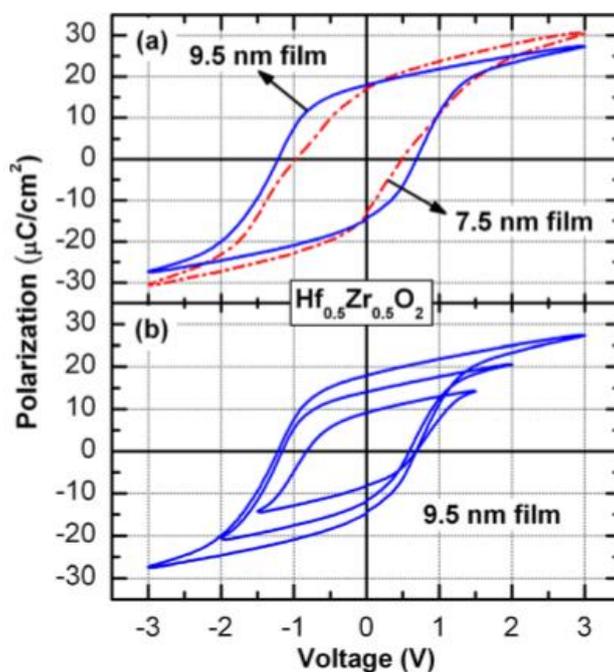


圖 1-3-7 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 電滯圖。[21]

Min Hyuk Park 等人利用 ALD 方式於 TiN/Si 基板上沉積不同厚度之 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜並進行不同溫度退火。研究結果發現，與 17 nm、25 nm 的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜相比，10 nm 的薄膜經過不同溫度下的退火後，呈現出較小的相變化，而當進一步增加厚度將導致單斜和四方相形成。由圖 1-3-8 可以得知， $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜第一次結晶時為四方相，隨後部分四方相轉變為正交相，其原因可能是由二維應力所造成。圖 1-3-9 為 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜不同厚度下之電滯曲線圖，殘餘極化量隨著薄膜厚度增加而減少，其結果可歸因於薄膜中存較多的非鐵電相(單斜及四方相)。[22]

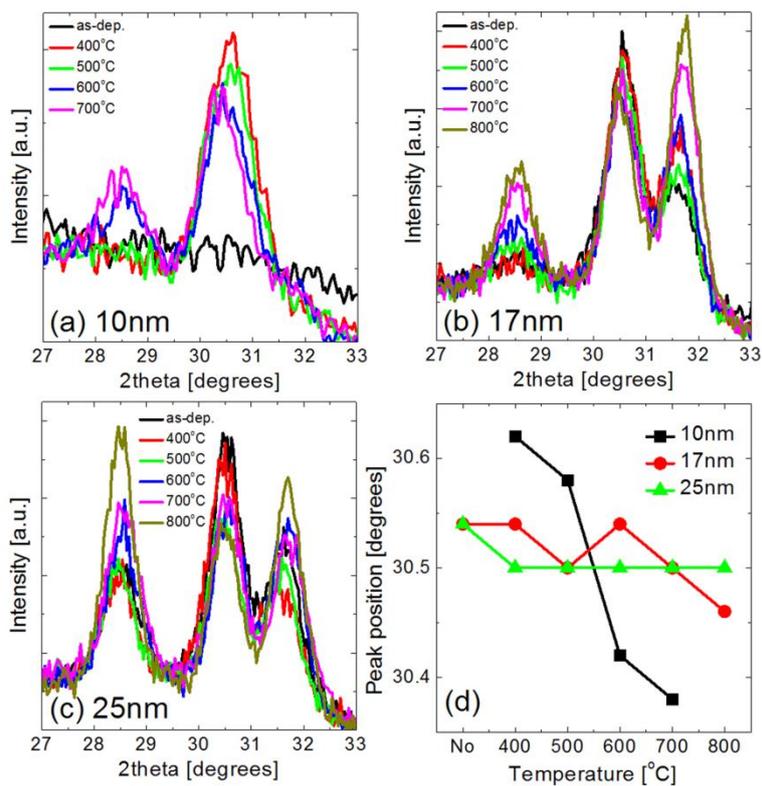


圖 1-3-8 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜之 XRD 圖。 [22]

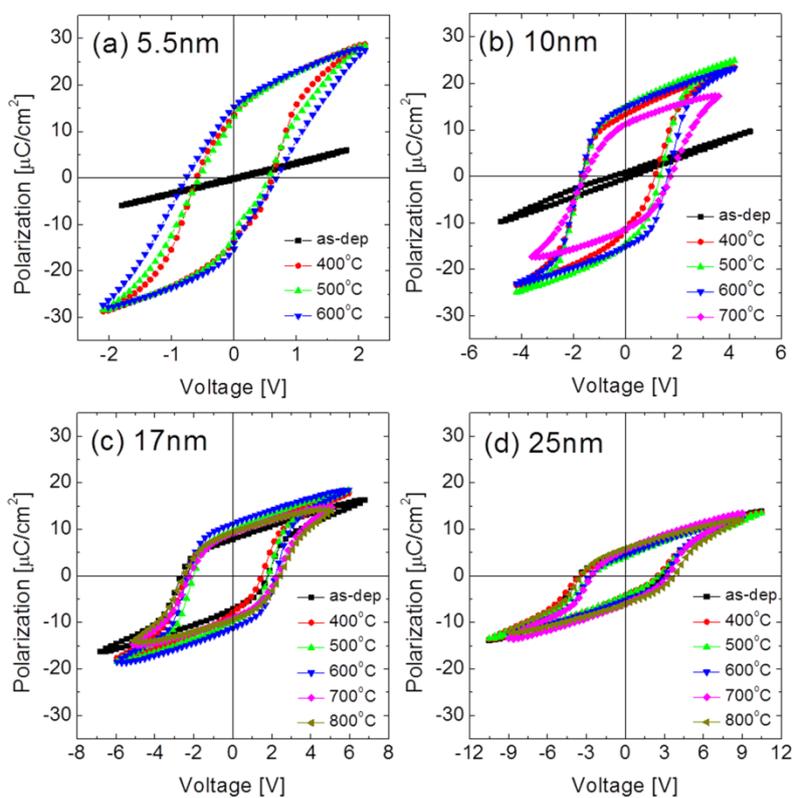


圖 1-3-9 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜之電滯曲線圖。 [22]

Min Hyuk Park 等人也於 Pt 底層上製備 HZO 薄膜，探討其應變及結晶取向對薄膜特性之影響。與 Pt 底層相比，沉積在 TiN 底層上之 HZO 呈現出較大的晶粒尺寸，因此，當 TiN 底層上沉積超過 15 nm 厚之 HZO 薄膜；Pt 底層上沉積超過 25 nm 厚之 HZO 薄膜，將形成單斜相。由圖 1-3-11 可以得知，在 HZO 厚度為 10 nm 且水平拉伸應力大於 1.5 % 時，有利於四方相轉變為正交相。而在 TiN 電極上生長呈現出較為良好的電滯曲線，可以歸因於四方相 c 軸大的拉伸應變。

[23]

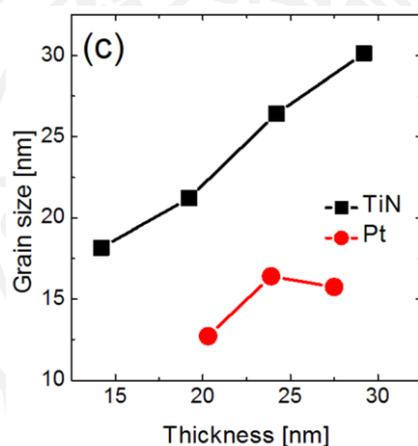


圖 1-3-10 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜厚度對 TiN 及 Pt 底層晶粒尺寸趨勢圖。

[23]

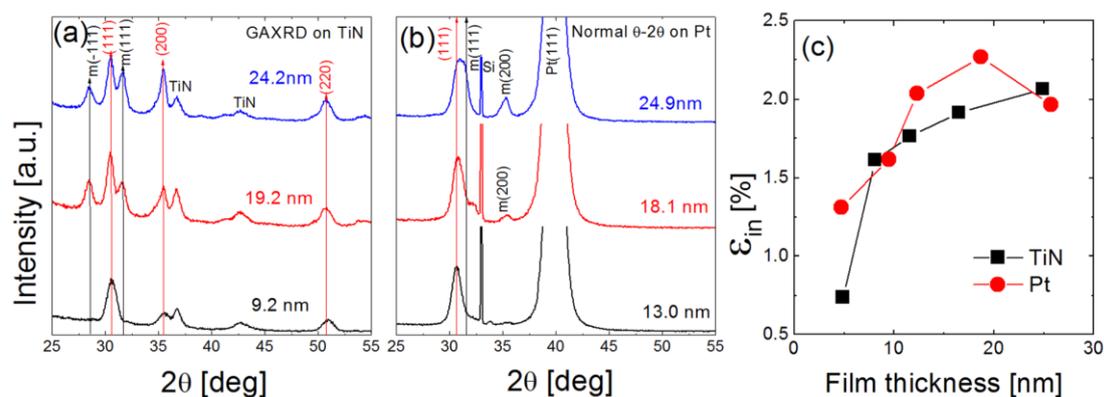


圖 1-3-11 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜不同厚度之 XRD 圖。[23]

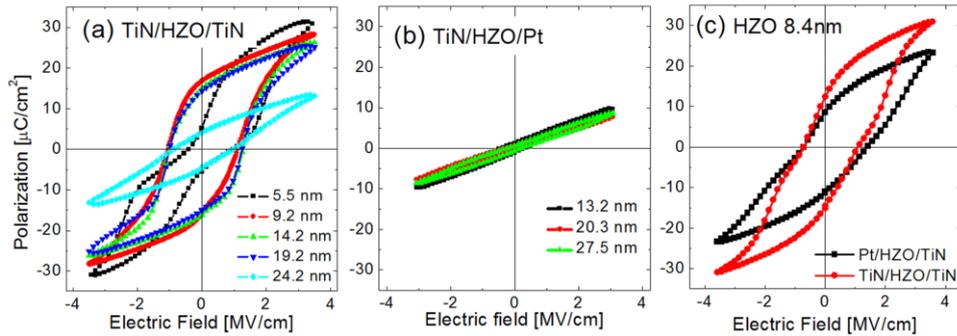


圖 1-3-12 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜之電滯曲線圖。[23]

2017 年，Y.H. Lee 等人[24]使用射頻磁控濺鍍法於 TiN/SiO₂/Si 上沉積 HZO 薄膜，藉由調整製程參數來優化 HZO 薄膜結構及鐵電特性。由圖 1-3-12 可以得知，在低沉積壓力、高濺鍍功率及氧含量為 0 % 時，可以獲得較佳的 HZO 薄膜。總體來說，高生長速率有助於 HZO 薄膜形成正交/四方相；低生長速率將會促進單斜相形成。由圖 1-3-12 (c)及 1-3-13 可以明顯得知，在沉積 HZO 的過程中，隨著 O₂ 反應氣體的增加，HZO 的沉積速率也隨之降，這是由於 O₂ 離子帶負電，使得在沉積的過程中，O₂ 離子受電場影響撞擊正極的基板，形成再濺射效應而導致沉積速率降低，而先前已有研究已經說明了 HZO 薄膜若具有較為緻密的薄膜，將會促使單斜相之形成[25]。此外，根據理論計算[26]，若要獲得亞穩態鐵電相之薄膜，晶粒尺寸需要控制在 8 - 16 nm；若超過 16 nm 將會轉變為穩定態之單斜相形成。

四方相、正交相、單斜相之 HZO 薄膜介電常數分別為 [19][27][28][29]：四方相：35-40、正交相：28-30、單斜相：17-20，其表面能排序為四方相(亞穩態)>正交相(亞穩態)>單斜相(穩定態)。

由圖 1-3-16 (a)中及上述介電常數大小可以得知，隨著反應氣體 O₂ 含量的增加，單斜相隨之增加，而導致介電常數及殘餘極化量逐漸下降，可以看到在 1.67 % 的 HZO 薄膜呈現出較大的介電常數，這意味著 1.67 % 的薄膜含有更多的四方相，由於正交相之表面能大小介於四方與單斜相間，故單斜相轉變為四方相似乎不合理。在圖 1-3-16 (b) 中可以清楚的看到，1.67 % 樣品呈現出歪斜的蝴蝶形狀，這是由於 wake-up 的過程不完整，而 wake-up 喚醒效應的不完整將會使得薄膜仍具有四方相特性，反而導致了介電常數的增加。由此可以解釋，1.67 % 樣品呈現高介電常數之問題。

HZO 薄膜在退火時間為 1 分鐘時，呈現出較為良好的鐵電特性，若進一步增加退火溫度將會導致殘餘極化量下降，殘餘極化量隨退火溫度上升而下降可歸因於單斜相之形成及 TiN 與 HZO 薄膜介面處氧化。

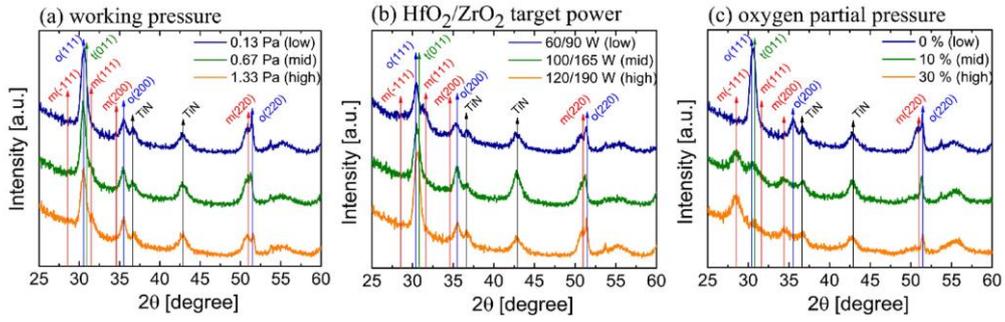


圖 1-3-13 HZO 薄膜製程參數優化之 XRD 圖。[24]

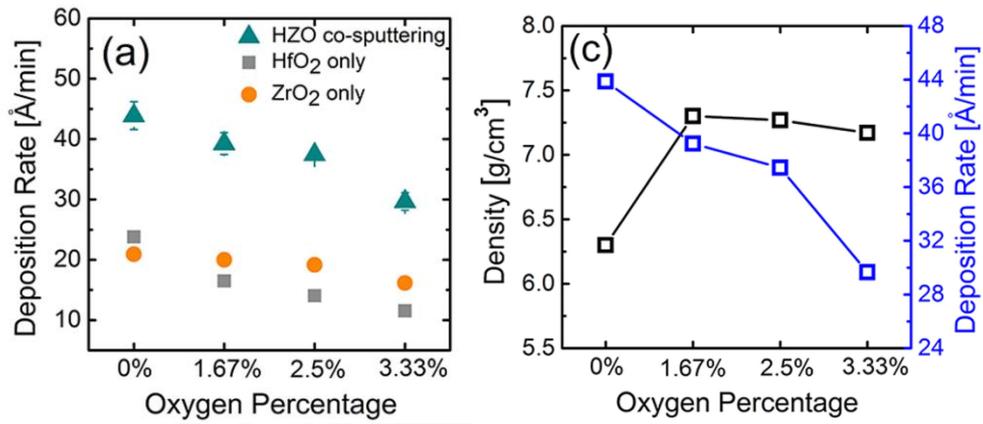


圖 1-3-14 不同 O₂ 反應氣體含量之密度圖。[24]

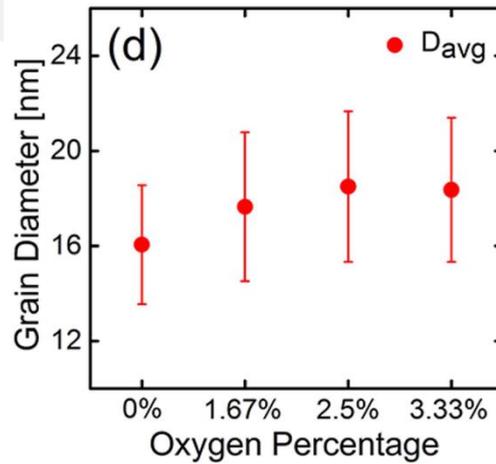


圖 1-3-15 不同 O₂ 反應氣體含量之晶粒尺寸圖。[24]

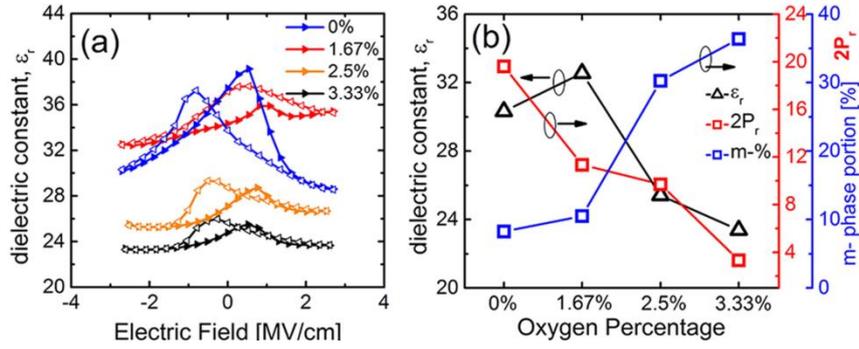


圖 1-3-16 不同 O_2 反應氣體含量之介電常數、單斜相含量及殘餘及化學量圖。[24]

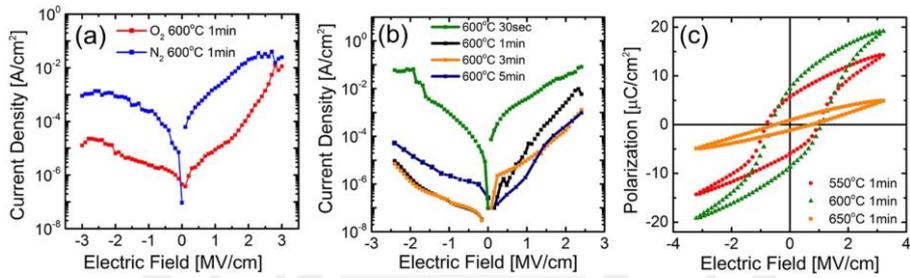


圖 1-3-17 HZO 薄膜之漏電流及電滯曲線圖。[24]

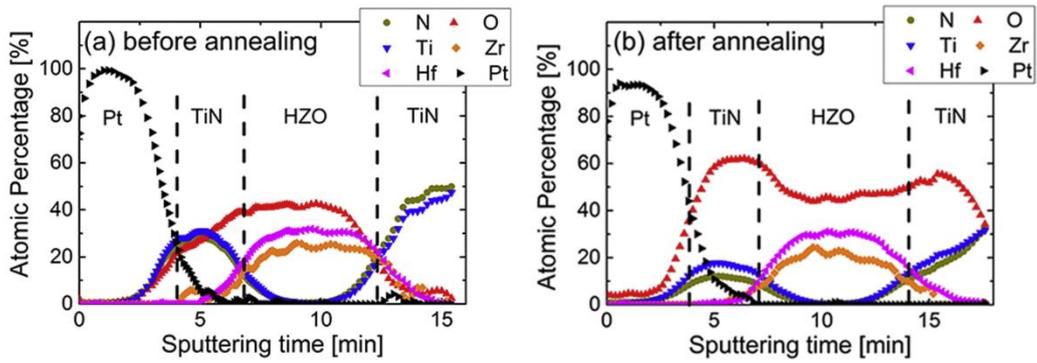


圖 1-3-18 HZO 薄膜之深度分析圖。[24]

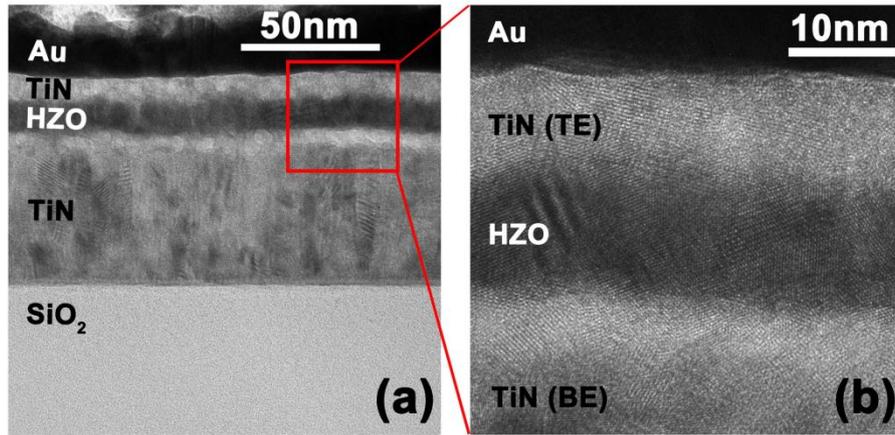


圖 1-3-19 HZO 薄膜之 TEM 截面。[24]



1-4 研究動機與目的

亞穩態正交(orthorhombic phase,空間群： $Pca2_1$) HfO_2 被發現具有鐵電特性後，開始受到許多研究人員關注， HfO_2 的鐵電特性源自於亞穩非中心對稱正交相 ($Pca2_1$)，為了穩定其結構與提升鐵電特性，許多研就透過摻雜 Si、Al、Zr、Y、Gd 等元素、改變膜層結構及不同製程方式，嘗試穩定其結構或改善殘餘電極化量[42-55]。一般傳統的鈣鈦礦材料不僅能帶小(3-4 eV)、蕭特基能障高度低(1 eV)，這使得傳統材料容易受到漏電流和擊穿的影響，且基於電荷的 FeRAM，像是 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 及 $SrBiTa_2O_9$ 等材料需要相對較大的厚度，而這將限制了 FeRAM 的發展[56-70]。

摻雜後的 HfO_2 具很薄的厚度下呈現出鐵電特性、低的介電常數、與 Si 基板兼容性佳及環保等諸多重要優點，這使得摻雜後的 HfO_2 薄膜有潛力應用於 FeRAM 中。此外，經過理論計算後可以得知，與其它摻雜元素相比(Si、Y、Al、Sr)，摻雜 Zr 後的 HfO_2 具有相對較高的殘餘極化量，低的結晶溫度及寬廣的成份分佈[42-55]。

由於大部分實驗皆使用 ALD 方式製備 $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ 薄膜，若以 ALD 方式製備容易受到 C、 N_2 及 H_2 影響，且已經有研究報導 C 和 N_2 將會影響到薄膜性質。此外，由於大部分研究皆使用 TiN 作為底電極，

而若以 TiN 作為底電極，在沉積過程中通入 O₂ 或在氣氛下進行後退火時容易形成非鐵電之介電層，這將顯著的影響到薄膜的鐵電性能 [24]。故本實驗利用射頻磁控濺鍍法於 Pt-玻璃基板上鍍製 (Hf, Zr) O₂ 薄膜，且透過不同膜厚、不同成長溫度、不同氧壓，研究其對 (Hf, Zr) O₂ 薄膜鐵電性的影響，並探討結構和微結構。



第二章 理論基礎

2-1 電性

2-1-1 電滯曲線

當施加一外加電場於鐵電材料中，其內部電偶極矩會朝電場方向排列，外加電場與電極化量之關係會呈現出滯留曲線，稱為電滯曲線(P-E loop)，如圖 2-1-1 所示。X 軸方向為外加電場，Y 軸為極化量。當開始施加一外加電場時，因初始電場相對較弱，故極化量與外加電場呈現出類似線性關係，如圖 OA 段。隨著外加場逐漸增加，極化量也隨之增加，最後達到飽和，如圖 BC 段。而在 Y 軸上所獲得之截距 P_s ，稱之為飽和極化量(Saturation Polarization)。當外加電場逐漸減弱時，極化量沿著 CBD 逐漸減少，而外加電場降為零時，材料內部仍存在電極化量，即為殘餘極化量(Remanent Polarization, P_r)。

若繼續施一反向電場，電極化量將沿著 DEF 方向逐漸減弱，當電極化為零時，稱為矯頑電場(Coercive Field, E_c)，其代表著鐵電材料被極化的難易程度。最終電場於正負飽和極化量之間循環一周，即可取得電滯曲線圖。鐵電材料具有明顯的滯留特性，因此常被用於判定一材料是否為鐵電材料。

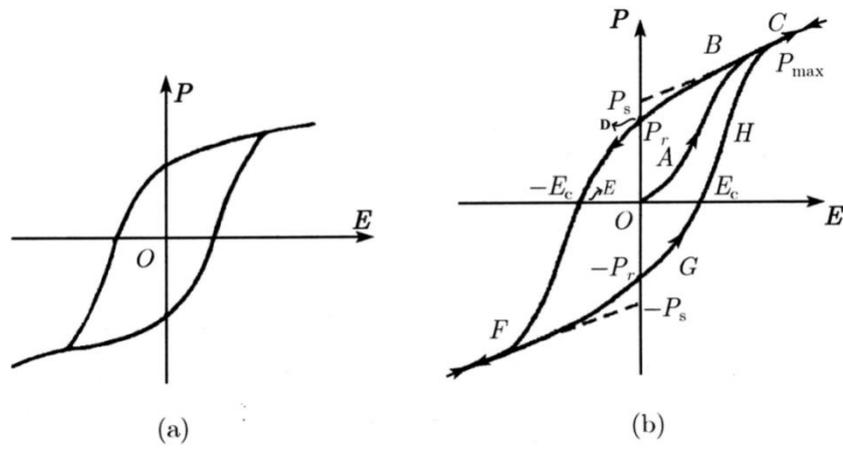


圖 2-1-1 電滯曲線示意圖。[30]



2-1-2 漏電機制

鐵電材料用於記憶體時，皆會有漏電流現象產生，而其將會導致電荷流失，使得記憶體無法保存資料。雖然記憶體對於漏電流有一定的容忍範圍，但若過大的漏電流將會造成資料流失、資料誤判、甚至因漏電過大而引發的熱崩潰等，因此，了解其行為與機制將會是一個重要的議題，漏電流大致上可以分為本體限制及能障限制，以下將介紹幾種常見漏電流機制，如表 2-1-1。

表 2-1-1 漏電流機制之列表。[31][32][33][34]

Mechanism	Current-voltage	Temperture variation
Schottky emission of electrons	$\log I \propto V^{\frac{1}{2}}$	Large, positive
Poole-Frenkel emission by electrons	$\log I \propto V^{\frac{1}{2}}$	Large, positive
Space charge limited conduction by electrons	$I \propto V^n (1 \leq n \leq 5)$	Large, positive
Tunnelling bu electrons	$I = \text{constant}$	Very small
Ionic, field assisted	$\log I \propto V$	Large, positive

I. 本體限制(Bulk Limited)

此機制取決於材料本身傳導載子的數量，因材料本身具有足夠的載子可由導帶進入絕緣帶，不過因為自身傳導的限制，導致傳導上受到限制。屬於此種傳輸機制有以下四種：

a. 空間電荷限制傳導：

當電子由電極處注入時，其注入的速度大於電子在絕緣帶的運動速度，這時會形成一空間電荷，阻止其它電荷注入，進而形成一個非線性的傳導機制，其可以用以下式子表達：

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu\epsilon_r\epsilon_0 E^2}{8d}$$

J：電流密度 μ ：載子遷移率 ϵ_r ：相對介電常數

ϵ_0 ：真空介電常數 E：外加電場 d：薄膜厚度

b. 離子傳導：

藉由離子的移動而非透過電子的遷移，稱為離子傳導。而這些的離子的運動是源自於介電質薄膜中的晶格缺陷，因晶格中的缺陷使得這些離子能脫離能障，而在缺陷中來回移動。在鈣鈦礦的結構中，因帶正電的氧空缺擁有高的遷移率，故為傳導主要原因。

c. 本質傳導：電子由價帶躍遷至導帶。

d. 普爾-法蘭克發射：

藉由電場輔助的熱游離方式，將介電質中被捕獲之載子躍遷至導帶。在這機制中，可將雜質視為帶正電之離子，具有庫倫位能，受到兩邊位能井束縛，若電子能填入，則此缺陷將轉變為中性，其與蕭特基發射相似，只是電子利用熱能激發至介電質的導帶，因此而產生電流。此傳導機制通常發生於具有大能隙之材料上，式子如下：

$$J_{PF} = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-q \left(\phi_T - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \right)}{kT} \right]$$

J：電流密度 μ ：載子遷移率 N_C ：導電帶密度 $q\phi_T$ ：陷阱能階

E：外加電場 q：電荷量 k：波茲曼常數 T：絕對溫度

II. 能障限制(Barrier Limited)

此傳導機制以導體及絕緣體的介面為傳導途徑，且受限於此介面上，一但電荷進入絕緣體後，可以輕易地穿越並達到另一端電極。屬於此類型的傳導機制可分為兩種，以下就其介紹：

a. 穿隧效應：

從量子物理的觀點來說，「穿隧效應」就是粒子可以穿越比自身還要高的能障，而穿隧機率與距離呈正相關；如欲穿越介質愈薄，電子穿越介質形成漏電流的機會就越大。

b. 蕭特基發射：

每個材料電子傳輸能量皆不相同，因此，兩種不同材料介面處導帶之差異將會使電子傳輸受到阻礙，而當電子的能量足以越過此能障時才會產生電流，其可用以下式子表示：

$$J_S = AT^2 e^{-\frac{\phi - \sqrt{q^3 E / 4\pi \epsilon_0 K}}{K_B T}}$$

A：Richardson 常數 T：絕對溫度 ϕ ：能障高度 q：電荷電量

E：金屬與非金屬介面之電場 ϵ_0 ：真空介電常數 K：介電常數 K_B ：

波茲曼常數

2-1-3 介電特性

I. 介電性質

一般介電材料大多為絕緣體，其電子被原子核束縛，在未施加外加場情況下呈電中性；而介電材料在外加電場的作用下，受原子核束縛的電子將會造成一段微小位移，此現象稱之為極化(Polarization)。位移的電子荷與原子核間產生了一電偶極矩(Electric Dipole Moment)。故此特性將可以用於電荷儲存元件當中，像是平行版電容器，其可以用以下式子描述：

$$C = \epsilon_0 \epsilon' \frac{A}{d}$$

C：幾何電容 ϵ_0 ：真空介電常數 ϵ' ：介電材料之介電係數

A：平行板面積 d：平行版之間距離

II. 介電常數

由上述公式可得知，若要提高元件儲存電荷之能力，可以藉由縮短面板之間距及高介電材料來提升，但減少尺寸仍有一定的限度，故需要尋找更高介電常數之材料。而所謂介電常數，就是對介電材料施加一外加場後，其會產生電極化，如下列式子：

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

P^{\rightarrow} : 電極化量 χ : 電極化率 E^{\rightarrow} : 巨觀下材料內部所量測之電場值

電位移(Disp;acement), D 、 P 、 E 之間的關係 :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \epsilon \vec{E}$$

ϵ 為介電常數。一般來說, ϵ 值越大代表該材料越容易極化, 且其值常被用於判斷極化難易度的指標。

III. 介電強度

當材料才受外加電場作用下達到最大極化量所能承受臨界電場之強度, 稱為介電強度。當該材料超過臨界電場時, 可能會造成崩潰之現象, 而崩潰現象可分為四種 :

- a. 本質崩潰(Intrinsic Breakdown) : 對材料施加一外加電場, 電子因受到電場作用後加速碰撞, 而激發出更多電子導致崩潰。
- b. 熱崩潰 (Thermal Breakdown) : 材料因受電流影響而產生熱能, 而產生的熱能大於散熱之熱能, 導致崩潰。
- c. 放電崩潰 (Discharge Breakdown) : 對材料施加一外加電場, 因材料內部孔洞受電場作用而增強, 導致該處氣體解離放電, 直至崩潰。

- d. 電化學崩潰 (Electrochemical Breakdown)：此情況比較常見於導電率較高的材料，例如 $\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}$ ，當材料缺陷處具有這類離子與化合物會被電場引發反應。

2-1-4 極化機制[35][36][37]

當對介電材料施加一外加電場時，材料內部會產生電偶極矩，根據內部電荷不同的排列方式，可以分為原子極化、離子極化、電偶極極化和空間電荷極化，如下圖 2-1-2

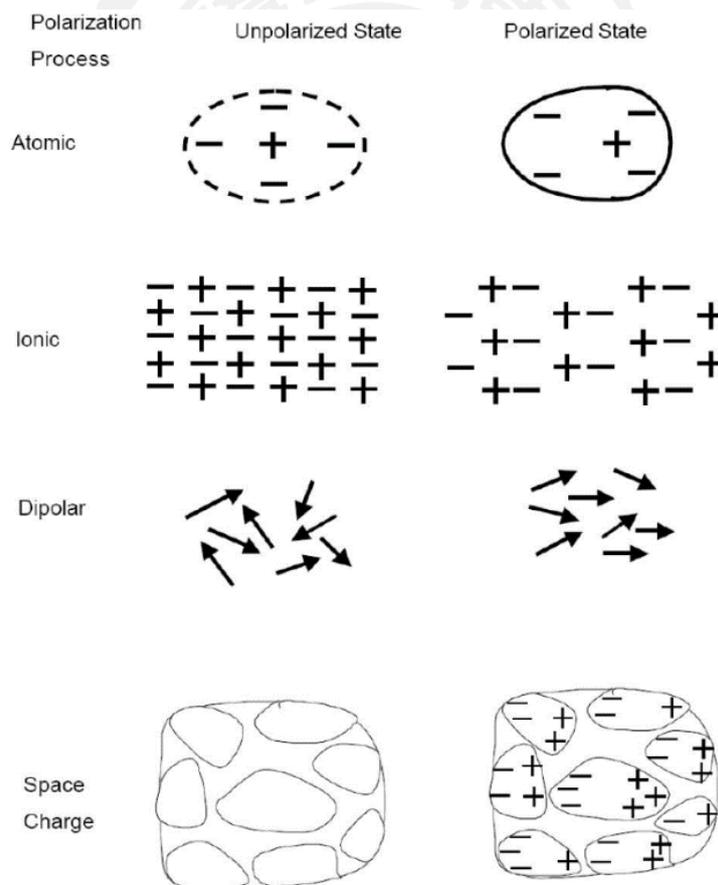


圖 2-1-2 不同極化方式示意圖。[35]

I. 原子極化(Atomic Polarization)

原子極化又可稱為電子極化，物質由帶正電的原子核及帶負電的電子所構成。材料因外加電場作用下，內部原子核與離子產生位移，而正負電荷相對位移會產生電偶極矩，此現象即為電子極化。外加電場與產生之電偶極矩關係圖如下：

$$P_e = \alpha_e \vec{E}$$

P_e ：電偶極矩 α_e ：電子位移極化率 E ：外加電場

可藉由氫原子略為估計電子位移極化率之值，假設氫原子軌道平面與外加電場方向垂直，而電子運行軌道半徑為 a ，電子軌道平面偏離原子核距離為 χ ，則感應電偶極矩為：

$$P_e = ex \quad (2.2)$$

將上式代入(2.1)式可得到：

$$\alpha_e = \frac{ex}{E} \quad (2.3)$$

上式中電荷量 e 與外加電場 E 為已知數值，如得 χ 之值，即可計算出電子位移極化率 α_e 。

電子在系統中受到外加電場之作用力 $f_1 = -eE$ 與原子核的作用力 $f_2 = -e^2/(a^2 + \chi^2)$ 而達到一平衡狀態。其中 f_2 在 f_1 方向上之分量為

$$f_2 \sin \theta = \frac{-e^2}{\alpha^2 + \chi^2} \sin \theta = \frac{-e^2}{\alpha^2 + \chi^2} \frac{\chi}{\sqrt{\alpha^2 + \chi^2}} \frac{-e^2 \chi}{\sqrt[3]{\alpha^2 + \chi^2}} \quad (2.4)$$

當施加的外加電場小，正負電荷的偏移量 χ 也很小，即 $\chi \ll a$ ，

故可把(2.4)式可簡化成：

$$f_2 \sin \theta = \frac{-e^2 \chi}{a^3} \quad (2.5)$$

考慮力學平衡， f_1 與 $f_2 \sin \theta$ 方向相反，故

$$f_1 - f_2 \sin \theta = 0 \quad (2.6)$$

即：

$$-eE + \frac{e^2 \chi}{a^3} = 0 \quad (2.7)$$

因此可得正負電荷偏移量 χ 為：

$$\chi = \frac{a^3 E}{e} \quad (2.8)$$

以上論述以古典力學概念簡略的推導，若以量子力學計算，則可得

$$\alpha_e = \frac{9a^3}{2} \quad (2.9)$$

氫原子電子位移極化率 α_e 與其軌道半徑立方成正比，氫原子的軌道半徑為 0.5×10^{-8} cm，帶回(2.9)式，即可求出氫原子電子位移極化率為 $\alpha_e = 0.56 \times 10^{-24}$ cm³。

II. 離子極化(Ionic Polarization)

在離子晶體當中陽離子與陰離子電荷量相等，且兩者呈現規律性交替排列，使得晶體形成規則有序的幾何形狀。若以氯化鈉(NaCl)晶體立方結構為例，每個 Cl 離子週圍皆有六個等距的 Na 離子，反之那離子亦是如此。

以巨觀的角度來說，在無外加電場的情況下，材料體內的電偶極矩為零。但材料受外加場的作用時，正離子沿著電場方向移動，而負離子遠離電場方向，而正負離子的相對位移就產生了「離子極化」，巨觀下的電偶極不為零，其極化關係式可用以下式子描述：

$$P_i = \alpha_i E \quad (2.10)$$

P_i : 電偶極矩 α_i : 離子位移極化率 E : 外加電場

接著討論外加電場 $E = 0$ 時與 $E \neq 0$ 時。當 $E = 0$ 時，假設任意兩離子間距離定義為 a ，而 $E \neq 0$ 時，兩離子間之距離為 $r = a + \Delta r$ ， Δr 為正離子與負離子受外加電場作用下之相對位移量，因此產生電偶極，如下式：

$$P_i = e\Delta r \quad (2.11)$$

將(2.9)式代入(2.10)式可得

$$\alpha_i = e\Delta r/E \quad (2.12)$$

如同電子極化，已知外加電場 E 與電子電荷量 e ，故只需求出正負離子之相對位移 Δr ，即可得離子位移極化率 α_i 。

而外加電場對正負離子作用之力為

$$f_1 = eE \quad (2.13)$$

在正負離子對之間具有兩種作用力，一種為離子間之吸引力：

$$f_2 = -\frac{e^2}{r^2} = -\frac{e^2}{(a+\Delta r)^2} \quad (2.14)$$

另一種則為離子殼層電子之斥力：

$$f_3 = \frac{a^{n-1}}{r^{n+1}} e^2 = \frac{a^{n-1} e^2}{(a+\Delta r)^{n+1}} \quad (2.15)$$

其中， n 會隨離子電子數量增加而增大，一般介於 6~11，而根據靜力平衡

$$f_1 + f_2 + f_3 = 0 \quad (2.16)$$

即

$$eE - \frac{e^2}{(a+\Delta r)^2} + \frac{a^{n-1} e^2}{(a+\Delta r)^{n+1}} = 0 \quad (2.17)$$

若施加微小電場時，正負離子之間的相對位移量 Δr 非常小，即 $\Delta r \ll a$ 。此時對(2.17)式進行級數展開

$$\frac{1}{(a+\Delta r)^2} = \frac{1}{a^2 \left(1 + \frac{\Delta r}{a}\right)^2} \approx \frac{1}{a^2} \left(1 + \frac{\Delta r}{a}\right)^{-2} \approx \frac{1}{a^2} \left(1 - \frac{2\Delta r}{a} + \dots\right) \quad (2.18)$$

$$\approx \frac{1}{a^2} \left(1 - \frac{2\Delta r}{a}\right) \frac{1}{(a+\Delta r)^{n+1}} = \frac{1}{a^{n+1}} \left(1 + \frac{\Delta r}{a}\right)^{-(n+1)} \quad (2.19)$$

將級數展開之結果代回(2.17)式可得

$$eE - e^2(n+1) \frac{\Delta r}{a^3} = 0 \quad (2.20)$$

故

$$\Delta r = \frac{a^3 E}{e(n-1)} \quad (2.21)$$

將(2.20)式代回(2.12)可得

$$\alpha_i = \frac{a^3}{n-1} \quad (2.22)$$

故離子位移極化率 α_i 與正負離子距離之立方成正比，若將離子間的距離視為離子半徑之和，且以 r_+ 、 r_- 代表正負離子半徑，則(2.22)式可改寫成

$$\alpha_i = \frac{(r_+ + r_-)^3}{n-1} \quad (2.23)$$

由於離子半徑之尺寸約為 10^{-8}cm ， n 的數量級介於 6~11，故離子位移極化率 α_i 與電子位移極化率 α_e 屬於同一尺度，故離子極化與電子極化貢獻度相近。

III. 電偶極極化(Dipole Polarization)

電偶極極化也可以稱為取向極化(Orientation Polarization)，極性分子中才會出現此極化行為，因永久電偶極子中的取向發生改變進而產生的電偶極極化。例如水分子(H_2O)，其中氧離子與氫離子並不是在一條直線上，而是分別佔據了三角形的三個頂角，因此其正負電荷中心不重合，故水分子存在電偶極矩。在無外加電場下，因熱擾動影響使得分子內部電偶極矩呈散亂排列，其相量總和為零，因此在巨觀的角度下，該分子並不會表現出極化性值。而當對水分子施加一外加電場，其電偶極矩會沿著電場方向排列，因而展現出極性。而此現象大致上可分為三類討論：

- a. 外加電場等於零，熱擾動不為零：介質中各分子電偶極矩完全無序排列。
- b. 外加電場不為零，熱擾動等於零：介質中各分子電偶極矩完全有序排列。
- c. 外加電場與熱擾動皆不為零：介質中各分子電偶極矩排列介於有序與無序之間。

只要溫度不等於絕對零度，介質中的熱擾動亦不會為零，故在外加電場作用下，介質中分子偶極矩並沒有完全有序地平行排列，電偶極矩僅在電場分量方向上排列，取向極化率可以由以下式子表示：

$$\alpha_{orien} = \frac{P_0^2}{3k_B T} \quad (2.24)$$

P_0 ：分子電偶極矩 k_B ：波茲曼常數 T ：絕對溫度

電偶極矩在外加電場上之分量如圖 2-1-3 所示，並且可表示：

$$P_{\parallel} = P_0 \cos \theta \quad (2.25)$$

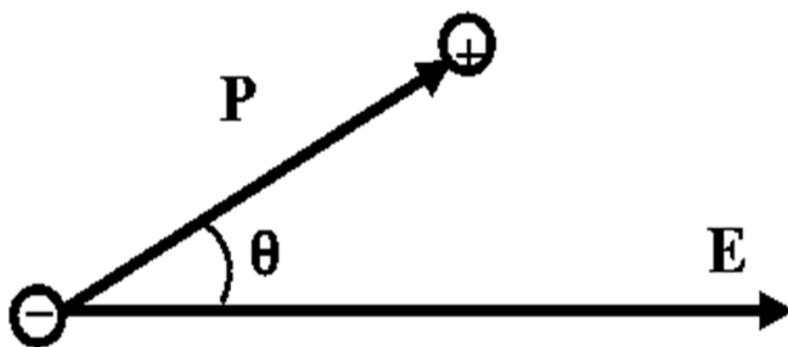


圖 2-1-3 電偶極矩與電場方向示意圖。[35]

其所對應之位能：

$$U = -P_0 E \cos \theta \quad (2.26)$$

以 dN 代表電偶極矩與電場之夾角 $\theta \rightarrow \theta + d\theta$ 間的分子數，根據統計物理可表示成：

$$dN = A e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} 2\pi \sin \theta d\theta \quad (2.27)$$

A：比例常數， k_B ：波茲曼常數

若以 dN 個電偶極矩在電場方向之分量：

$$P_0 \cos \theta dN = 2\pi A P_0 \cos \theta \sin \theta e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} d\theta \quad (2.28)$$

故電偶極矩在電場方向上的平均分量：

$$\bar{P} = \sum P_{\parallel} N \quad (2.29)$$

即：

$$\bar{P} = \frac{\int P_0 \cos \theta dN}{\int dN} = \frac{\int_0^{\pi} 2\pi A P_0 \cos \theta \sin \theta e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} d\theta}{\int_0^{\pi} 2\pi A \sin \theta e^{\frac{P_0 E \cos \theta}{k_B T}} d\theta} \quad (2.30)$$

令：

$$\frac{EP_0 \cos \theta}{k_B T} = \chi \quad (2.31)$$

$$\frac{EP_0}{k_B T} = \beta \quad (2.32)$$

代入(2.30)式可得

$$\bar{P}_{\parallel} = \frac{P_0 \int_{-\beta}^{\beta} \chi e^{\chi} d\chi}{\beta \int_{-\beta}^{\beta} e^{\chi} d\chi} = P_0 \left[\frac{e^{\beta} + e^{-\beta}}{e^{\beta} - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right] = P_0 L(\beta) \quad (2.33)$$

其中

$$L(\beta) = \left[\frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} - \frac{1}{\beta} \right] \quad (2.34)$$

以上所推導出 Langevin 函數， $L(\beta)$ 與 β 之關係如圖 2-2-4，此處將會討論兩種特別情況：

a. 當 $\beta \gg 1$ 時，高電場，低溫。利用

$$\left[\frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} \right]_{\beta \gg 1} \approx 1 \quad (2.35)$$

代入(2.33)式可得

$$\overline{P}_{\parallel} \approx P_0 \left[1 - \frac{1}{\beta} \right] \approx P_0 \quad (2.36)$$

也就是當高電場、低溫時，單位體積內部所有電偶極矩皆會受到外加電場的誘導而朝電場方向排列，使電極化達到飽和。

b. 當 $\beta \ll 1$ 時，即 $P_0 E \ll k_B T$ 時，由

$$\left[\frac{e^\beta + e^{-\beta}}{e^\beta - e^{-\beta}} \right]_{\beta \ll 1} \approx \frac{1}{\beta} + \frac{\beta}{3} \quad (2.37)$$

代入(2.33)式

$$\overline{P}_{\parallel} \approx \frac{1}{3} \beta P_0 = \frac{P_0^2}{3k_B T} E \quad (2.38)$$

(2.38)式即為鐵電材料之 Curie 定律，表示鐵電材料的極化率 χ 與材料所處環境溫度成反比，也就是環境溫度越高，材料就越不容易因外加電場而極化。

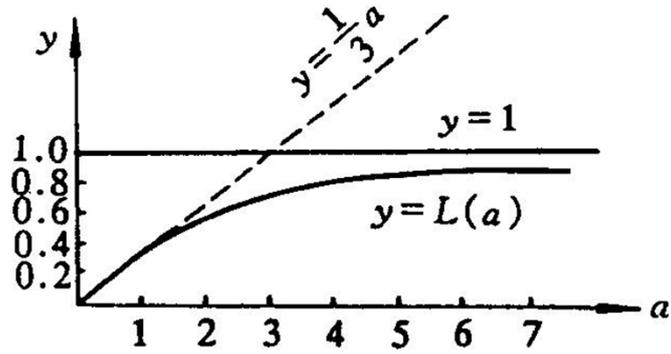


圖 2-1-4 Langevin 函數 $L(\beta)$ 與 β 之關係圖。[35]

IV. 空間電荷極化(Space Charge polarization)

上面所提到的極化方式皆是由束縛電荷所導致，由於材料中通常都具有自由電子，而這些自由電子被束縛在晶體的晶界或或缺陷時，因在外加電場下被分離，進而形成電偶極矩。此種極化方式就是空間電荷極化。由於每個介電材料極化方式皆不同，因此在不同頻率量測之極化大小也不一定會相同，換句話說就是，當頻率過高時，有些極化方式無法跟上，導致介電常數下降的情況，如圖 2-1-4 所示。

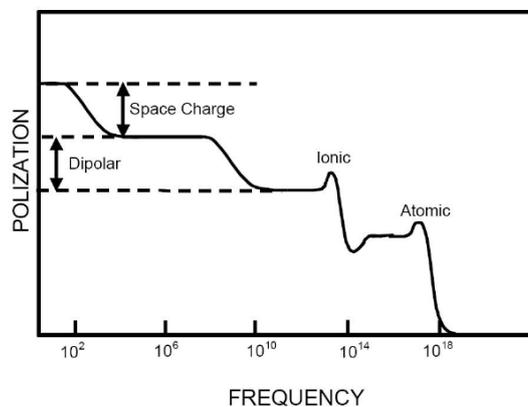


圖 2-1-5 各種極化機制之響應頻率。[35]

2-2 物理氣相沉積

物理氣相沉積主要可以分為蒸鍍及濺鍍，蒸鍍就是將蒸鍍物利用電熱絲或電子束加熱，使其達到融化、氣化溫度來進行沉積；而濺鍍則是因為靶材表面原子不斷受到離子撞擊而脫離，最後沉積在基板上。上述兩種沉積方法在薄膜沉積技術中較為常見。由於本實驗薄膜主要以濺鍍方式製備薄膜，故僅針對濺鍍法做詳細介紹。

2-2-1 直流濺鍍法

如圖 2-2-1，先將金屬靶材置於陰極處；基板置於陽極。待腔體內部抽至高真空後，通入一惰性氣體(大部分皆使用 Ar) 作為氣體放電源，並控制腔體壓力在 1-100 mTorr，此時於兩極處施加一高電壓，因而產生電漿。

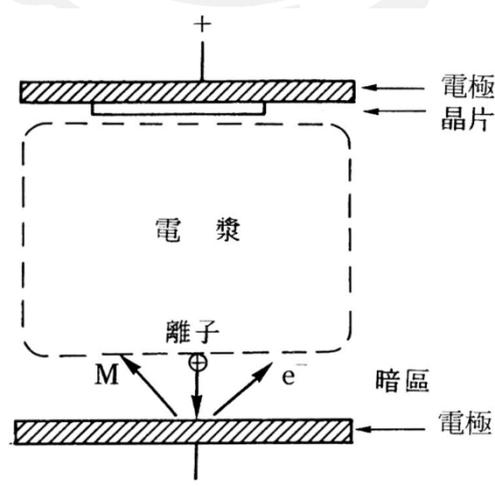


圖 2-2-1 濺鍍系統示意圖。[38]

2-2-2 射頻濺鍍法

若待濺鍍靶材為絕緣體，則不適用於直流濺鍍法，由於帶正電之離子撞擊絕緣體靶材時，離子累積於靶材表面無法導出直至平衡了陰極電位，最終導致電將消失。而為了解決此問題，發展出了一套射頻濺鍍（Radio Frequency Sputtering）理論，射頻濺鍍就是於兩電極處接上一次頻電源，電極附近的電子因在射頻電源的交變電場作用下產生震盪，氣體分子因受到震盪電子的碰撞而解離。射頻濺鍍的陰極為一恆定之負電位加上隨著頻率改變的弦波電位，靶材表面的電子和離子在電子與陰極的排斥作用下，使其在一個周期內達到平衡，時脈動電位與恆定負電位於半週期抵銷，負半週期時兩電位相加，使得離子加速轟擊靶材表面而產生濺射反應。

圖 2-2-2 為典型的射頻濺鍍系統，將絕緣體靶材置於一電極處；基板至於另一電極處。正負極反轉現象將會在每半個週期發生，在放電過程中，若一個足夠高的頻率下操作，有效離子電荷累積不會發生在當電極為陰極的週期時間內，故此頻率需要操作在百萬赫茲的範圍內，13.56MHz 為一般常見之射頻頻率，由於正負電電切換頻率遠大於 1MHz，故可以解決絕緣體電荷累積問題。

除此之外，射頻濺鍍系統會與靶材端電極串聯一匹配網路 (Matching Network)，目的是為了讓負載阻抗只剩下電阻值，進而將反射功率降至最低，其是利用串聯調協可變電容(C-Tune)及並聯匹配可變電容(C-Load)達成。總體來說，射頻濺鍍不僅可以用於絕緣體靶材，也可以用於金屬靶材。

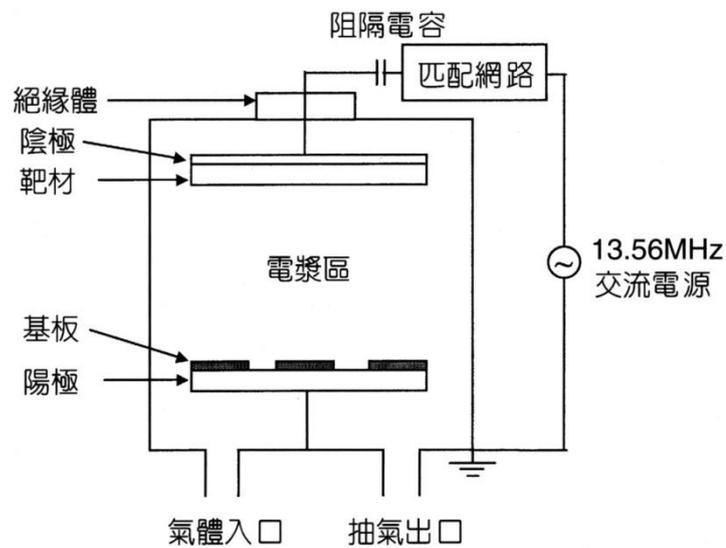


圖 2-2-2 典型射頻濺鍍系統。[38]

2-2-3 磁控濺鍍法

傳統的二極濺鍍系統在沉積的過程中，會產生較高的基板溫度，且在低的工作壓下，因為電離程度弱導致濺鍍速率緩慢，為了改善以上兩點問題，便開發出一套高效率低溫的磁控濺鍍。

磁控濺鍍就是於靶材處裝設一環狀的封閉磁場，磁力線經由靶材的表面外還穿出，再由靶心穿入，如圖(2-2-3)。其目的是為了使離開靶材表面之二次電子受到磁場的影響，進而產生勞侖茲力(Lorentz force)。

如圖 2-2-4，二次電子受到電場於磁場作用下，運動軌道呈螺旋狀，此運動方式會增加電子在空間中的移動距離，進而增加電子與氣體分子之碰撞機率而提升沉積速率。

解離過程如下列化學式：

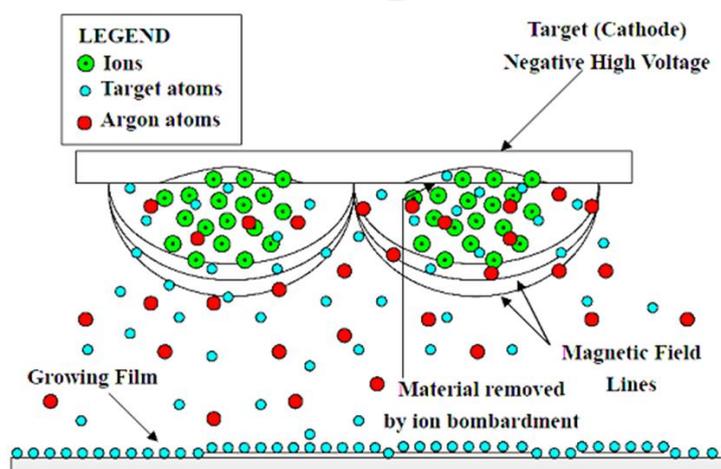
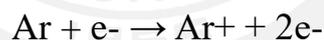


圖 2-1-3 磁控濺鍍示意圖。[38]

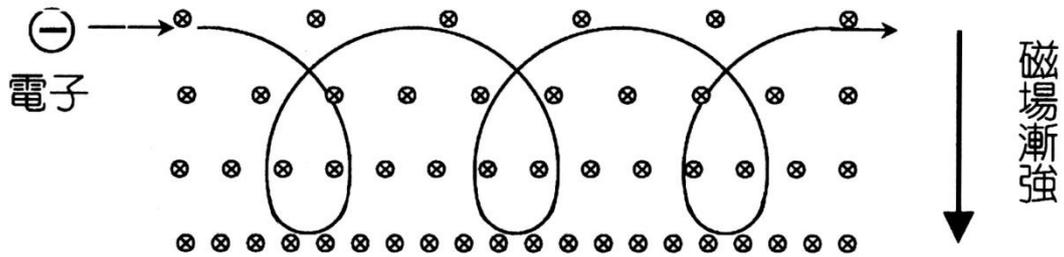


圖 2-2-4 受磁場電場作用下之電子運動軌跡。[38]

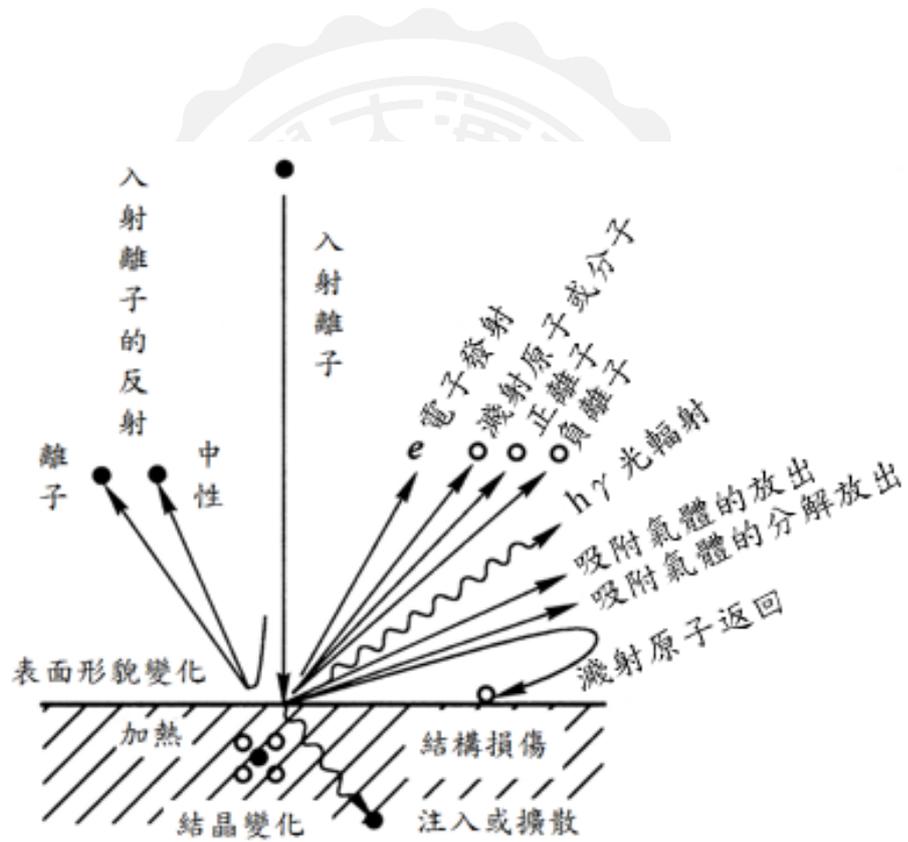


圖 2-2-5 離子轟擊靶材時可能產生之粒子示意圖。[38]

第三章 研究方法

3-1 實驗設備

本實驗材料 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO)屬於陶瓷靶材，故本實驗採用射頻磁控濺鍍法製備 HZO 薄膜，藉由調整製程參數來獲得 HZO 之鐵電性。真空腔體內有一放置樣品底座，底座裝有石英加熱燈泡，以提供薄膜生長時所需熱能，其最高溫能升至 800°C 。而為了順利進行電性量測，樣品載台可裝上遮罩，使得在濺鍍過程中保留部分底電極。樣品真空系統則採用機械式幫浦及渦輪分子幫浦，以真空計測量腔體真空值，最後本實驗藉由 Ar 及 O_2 流量控制器(Mass Flow Controller)控制通入之氣體，腔體架構如圖 3-1-1。

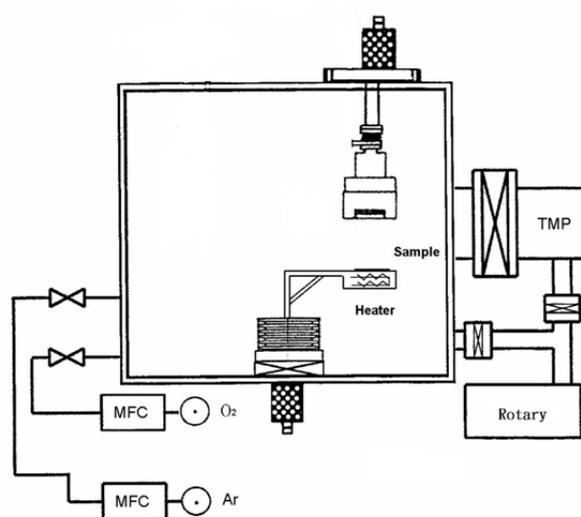


圖 3-1-1 濺鍍系統示意圖。[39]

3-2 實驗流程

3-2-1 實驗材料

I. 靶材

1. $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 靶材：銓科光電材料股份有限公司

直徑：2 吋 厚度：3 毫米

2. Pt 靶材：偉斯企業股份公司

直徑：2 吋 厚度：3 毫米

II. 基板

康寧玻璃(型號：1737)

基板購入後，由本實驗室自行濺鍍 Pt 底電極層

III. 氣體

超高純度氧氣(O_2)：99.9995 %

超高純度氧氣(O_2)：99.9995 %

3-2-2 實驗步驟

基板清洗

基板在切割、研磨、拋光時所殘留的污漬、蠟或有機物等附著於基板上，由於本實驗生長之薄膜為奈米尺度，故基板表面雜質將會直接影響薄膜品質，例如：附著性、微結構及鐵電特性等，故清潔基板將是實驗的第一步，步驟如下：

1. 將玻璃基板置於燒杯中並加入丙酮，以震洗機震洗 20 分鐘。
2. 置於甲醇有機溶劑，震洗 15 分鐘。
3. 置於異丙醇有機溶劑，震洗 15 分鐘。
4. 置於乙醇(99.5%)有機溶劑，震洗 15 分鐘。
5. 置於乙醇(99.5%)有機溶劑，震洗 5 分鐘(2 次)。
6. 加入乙醇(99.5%)保存基板。
7. 基板使用前，以高純度氮氣(99.97%)吹乾，再置入於腔體。

實驗參數與流程

將至於乙醇中的樣品取出後，使用氮氣將其吹淨並放進腔體，先以機械幫浦將真空度粗抽至 5×10^{-2} Torr，再使用渦輪分子幫浦抽至 5×10^{-6} Torr，此時通入一定比例氬氣與氧氣，並調整至需要之工作壓力，開啟射頻電源供應器及自動電容匹配箱並且設定濺鍍功率。當工作條件都確認時，開始濺鍍薄膜。詳細製程參數如表 3-2-1。

表 3-2-1 薄膜沉積參數。

	底層 Pt	Hf _{0.5} Zr _{0.5} O ₂
基板	glass	Pt/glass
背景壓力	5.0×10^{-7} Torr	5.0×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm	5 cm
工作壓力	10 mTorr	10- 100 mTorr
濺鍍功率	20 W	20-80 W
O ₂ 含量	純 Ar	0% - 50 %
沉積溫度	RT	RT、700°C
薄膜厚度	20 nm	50,75,100,200 nm
後退火溫度	350-750 °C	350-750 °C

薄膜上電極製備

當薄膜製備完並完成非破壞性分析後，即可於 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜上鍍製數個半徑為 0.2 mm 之圓形電極，本實驗以 Pt 作為頂電極，鍍製完後即可進行電性分析。詳細參數如下：

表 3-2-2 Pt 頂電極製程參數。

Pt 頂電極	
背景壓力	5×10^{-7} Torr
工作距離	5 cm
濺鍍功率	20 W
成長溫度	RT
工作壓力	10 mTorr
膜厚	50 nm

3-3 分析儀器

3-3-1 膜厚分析

在開始鍍製正式樣品之前，必須先確認該製成條件下薄膜之沉積速率。本實驗使用 FORCE 原力精密儀器生產之原子力顯微鏡，型號為 MS-131。在沉積薄膜之前，用奇異筆於基板上畫一條直線後進行鍍膜，鍍完後將樣品放入燒杯倒入丙酮，接著以震洗機將附著於基板上的奇異筆痕去除。再以原子力顯微鏡掃描並分析段差高度，將厚度除上時間即可獲得沉積速率，斷差如圖 3-3-1。

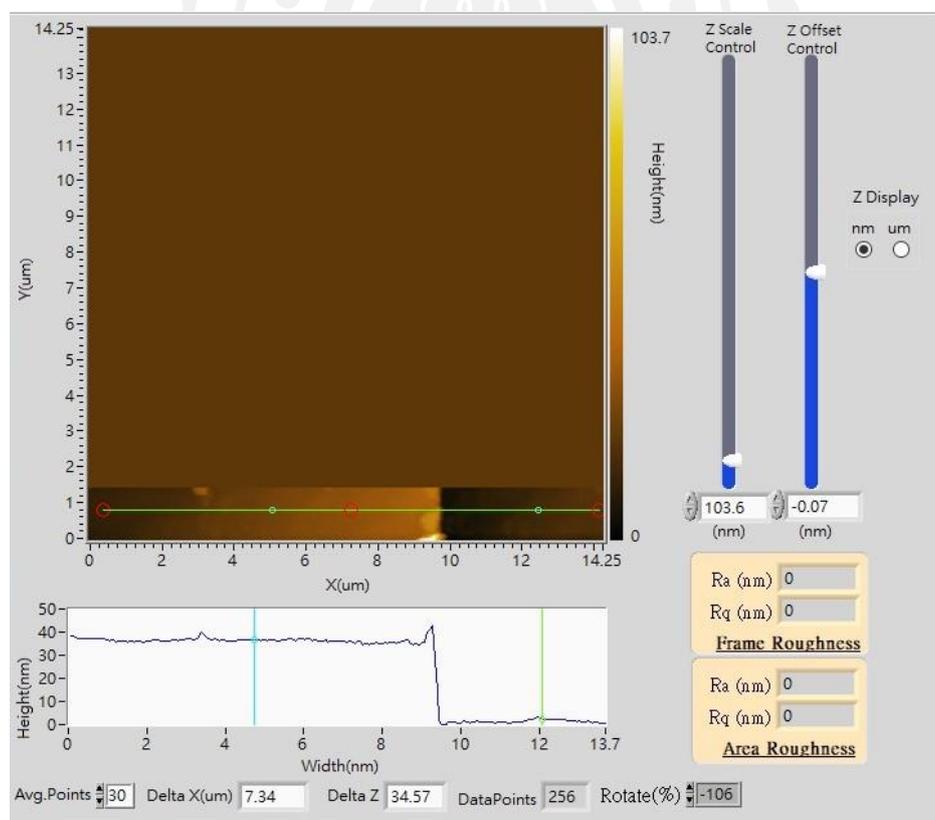


圖 3-3-1 實際膜厚測量之圖示。

3-3-2 晶體結構分析[41]

本實驗製備完成之樣品，皆是由 X 光繞射分析其晶體結構，儀器型號為 PHILIPS X'Pert Pro MPD，CuK α 射線為光源，輸出電壓 45 kV，輸出電流 40 mA，為一短波常電磁輻射，波長約為 1.5418 Å，其穿透性高，空間解析度強。但由於此波長的電磁波無法使用透鏡聚焦，故僅用來分析較大區域，為非破壞分析。

X-ray 應用極為廣泛，小至原子間距、材料晶體結構鑑定，大至人體各部位之透視，可廣泛應用於醫學及工業中。在材料晶體當中，各個結晶面與 X 光波長相近，當 X 光源入射在一組平行結晶面(hkl)上時，兩鄰近面在入射及繞射光的光程差為波長的整數倍時，將會產生建設性干涉，即符合 Bragg's law 之關係，如下：

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

d：相鄰平行晶面(hkl)兩平行面間的距離 θ ：入射光與平面之夾角

λ ：X 光波長 n：任意整數，如圖 3-3-2 所示。

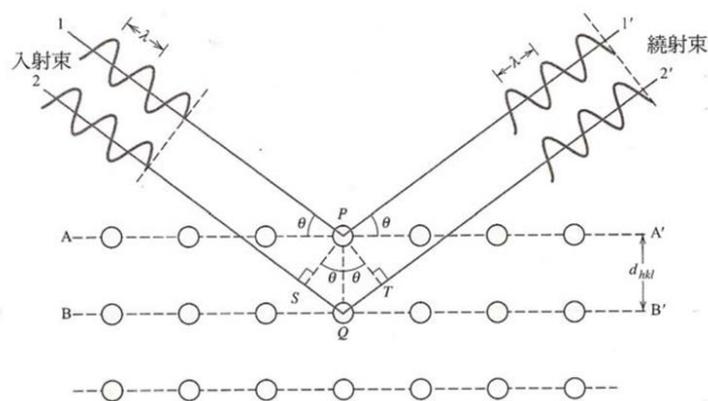


圖 3-3-2 Bragg 繞射示意圖。[41]

3-3-3 表面形貌分析

I. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

本實使用東海大學貴儀中心之熱場發式電子顯微鏡，型號為 JEOL JSM-6500F，電子束電壓為 15 kV，以下將對儀器架構(圖 3-3-3)進行及各種訊號源進行說明：

SEM 架構

- a. 電子槍：利用高電壓在陰極產生加速電子。
- b. 電子槍體：當加速電子經過於電子槍內的電磁透鏡聚焦後，由不同尺寸之遮蔽孔徑選擇電子束的尺寸後，電子束經由掃描線圈控制及物鏡聚焦，最後達到樣品表面。
- c. 真空系統：目的是為了減少電子束與其它氣體分子碰撞，若真空度差將會導致電子束因氣體而散射，進而早成影像品質不佳，故其需要維持在超高真空狀態下。
- d. 樣品室：樣品放置處，最基本一定含有二次電子接收器作為成像用，可額外再加裝背向散射電子或 EDS 等。

二次訊號種類

- a. 入射電子：由電子腔產生用於轟擊樣品之電子，也可稱一次電子。
- b. 二次電子：入射電子穿透樣品表面深約 5 至 50 nm 所激發出的電子，能量約為 0 - 50 eV。而二次電子能量會隨著入射電子能量的增加而增加，但其增加到一定的程度後會逐漸下降，原因為當穿透深度增加，二次電子移動樣品表面的距離也增加，而不易達到樣品表面，故能量開始下降。且二次電子為低能量電子，故對樣品之表面形貌較為敏感，因此能有效的呈現出樣品的表面形貌。
- c. 背向散射電子：因入射之電子受到來自原子核作用，而形成大角度散射之後而逸出樣品表面的電子，稱之為背向散射電子。其在散射的過程中並沒有失去太多能量，因此屬於一高能電子。背像散射電子強度會隨著原子序的增加而增強，且其對於樣品表面形貌影響較小，故適合用於觀測樣品元素分布之情形，且其影像之陰影對比效果較佳，能夠充分表現出樣品表面之凹凸形狀。
- d. 穿透電子：當樣品厚度約 100 nm 時，入射電子即可穿透樣品形成穿透電子。
- e. X 光與歐傑電子：當原子內層電子受到電子束激發而脫離時，外層電子很快地躍遷至內層電子，而在這過程中可能以該元素之特徵 X 光形式釋放，而此可用於分析品成分。被電子束激發出電子

再次撞擊相鄰電子，而此被撞擊離開樣品表面的電子稱為歐傑電子，故歐傑電子亦可分析材料組成成分。

- f. 陰極螢光：入射電子轟擊試片，因在表面發生能量變化而放出介於可見光與紅外光之螢光。

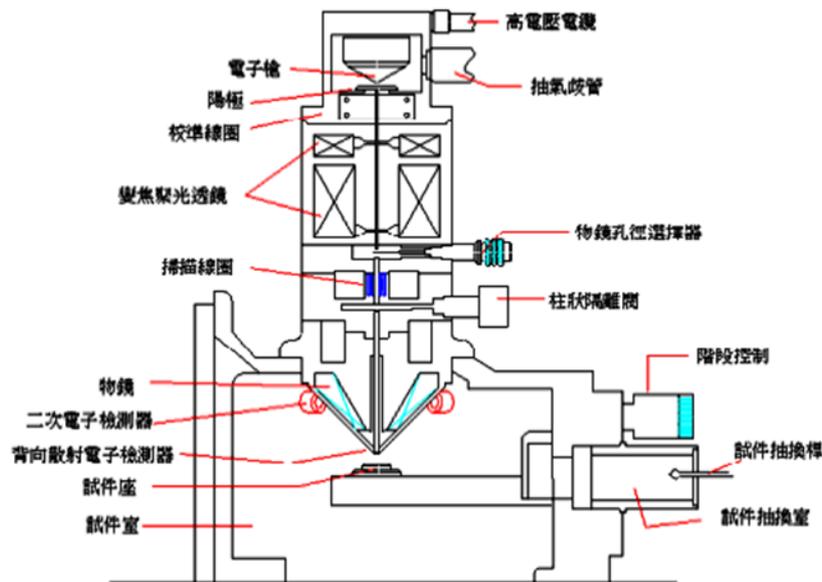


圖 3-3-3 SEM 構造示意圖。[41]

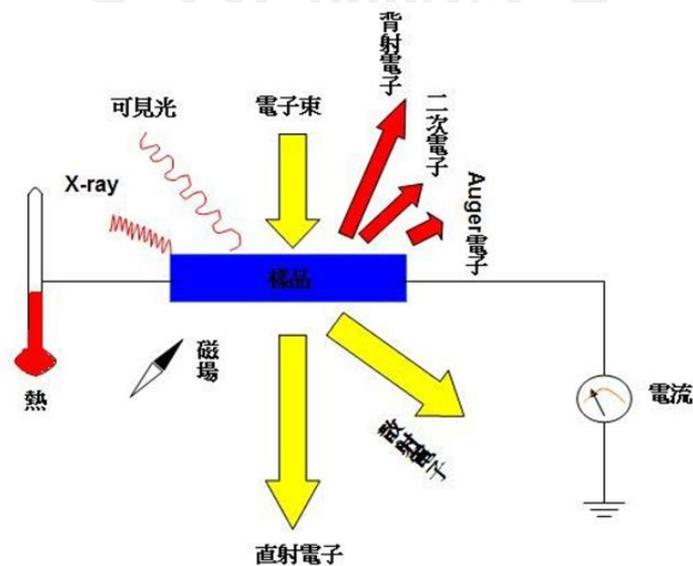


圖 3-3-4 各種二次訊號示意圖。[41]

II. 原子力顯微鏡分析

當使用 SEM 進行樣品表面分析時，其受限於材料導電性，使得用途受到限制。至 1985 年，IBM 公司的 Binnig 與史丹佛大學的 Quate 共同開發出第一台原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)，其藉由原子與原子間的凡德瓦力而呈現樣出樣品形貌之影像，故對樣品進行表面分析時不受材料導電性之影響。假設有兩個原子，一個位於探針的尖端，另一個則位於樣品表面，而兩原子間的作用力會隨著距離而有所變化，其作用力與距離關係如圖 3-3-5。

由圖 3-3-5 可以清楚地理解，當原子彼此很接近時，電子雲排斥力之作用高於電子雲與原子核間的吸引力，因此整個淨力的表現為引力作用；反之，若兩原子分開一段距離時，電子雲排斥力的作用低於彼此原子核與電子雲之間的吸引力。

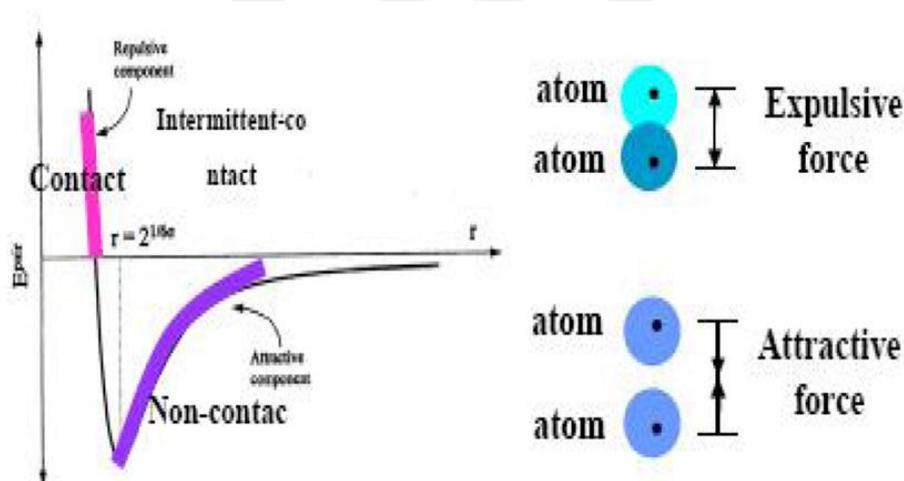


圖 3-3-5 原子與原子間交互作用力示意圖。[40]

原子力顯微鏡也利用排斥力與吸引力的物理機制發展出兩種不同掃描模式，用來呈現待測樣品之表面形貌。此兩種模式分別為接觸(Contact)及非接觸(Nom-Contact)，詳細介紹如下：

- a. Contact mode：利用原子間之排斥力變化而呈現出樣品表面形貌，其探針與樣品的距離僅數個 Å。
- b. Nom-Contact mode：上述是利用原子間排斥力，而此模式則是利用其吸引力呈現出樣品表面形貌，探針與原子間距從十幾個 Å 至數百 Å 不等。

原子力顯微鏡圖像形成之過程：

將雷射光照射至懸臂末端並反射至光偵測器上，其後懸臂會隨著針尖與樣品表面間的作用力產生一微小擺動，而此時光感測器會記錄此偏移量並將訊號回饋給系統，以利系統做出適當的調整，最後在呈現出樣品表面之圖像。

3-3-4 鐵電及漏電特性分析[41]

本實驗鐵電特性量測儀器使用由德國 aixACCT 公司所生產之鐵電壓電分析儀，可以量測鐵電、壓電、電子陶瓷等。

I. 電滯曲線量測

圖 3-3-6 為 Sawyer-Tower 電路，用於量測電滯曲線，原理為儲存點(Storage Node)的電荷守恆(Charge Conservation)。換句話說，就是串聯的電容儲存相同大小的電荷量。

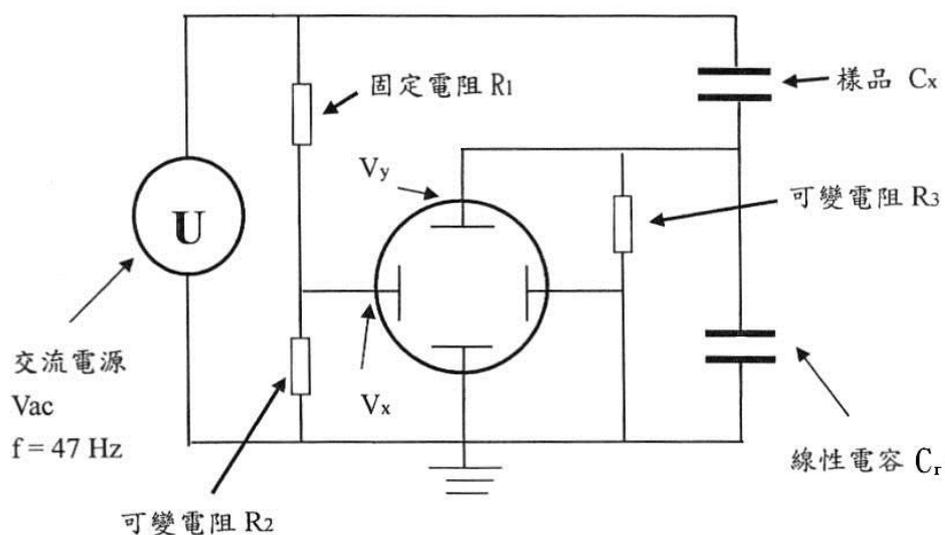


圖 3-3-6 Sawyer-Tower 電路圖。[41]

C_x ：待測樣品 C_r ：串聯已知電容值的線性電容

R_1 ：固定電阻、 R_2 、 R_3 ：可變電阻。

根據克西荷夫定律(Kirchhoff's rules)可以得知，經由線性電容 C_r 的電壓與待測樣品的電容 C_x 的極化量成某特定比例，接著利用 DAQ Card 讀取 Sawyer 電路上的類比電壓 V_x 、 V_y 轉換成類比訊號輸入電腦中，經由運算後得到鐵電材料的電極化量。其運算式如下：

$$Q \approx P \cdot A \rightarrow I = \frac{dQ}{dt} = A \cdot \frac{dP}{dV} \cdot \frac{dV}{dt}$$

Q ：電荷量 P ：極化量 A ：上電極面積

II. 漏電流量測

量測樣品 I 和 V 之間的關係即可得知其漏電流密度大小，若樣品具有高的漏電流，則在高電壓與低頻量測時，會影響到電滯曲線的形狀。鐵電電容器可視為為一並聯電容器、RC-時間常數和電壓相關的電阻器，由接地放大器的電流響應進行量測，得到一個階梯狀之波形圖，如圖 3-3-7 所示，電壓隨著時間變化呈階梯狀，代表著不同的漏電流大小，而此階梯波形的電流響應因樣品電壓與電阻間的關係，被分析提取漏電流信息。

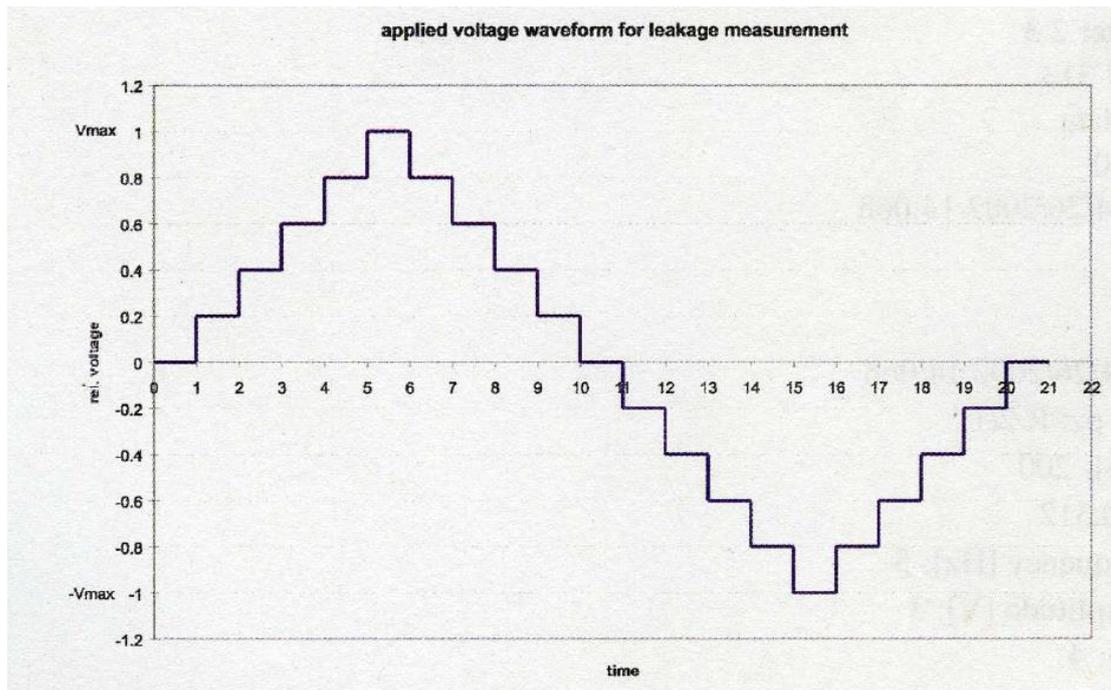


圖 3-3-7 漏電流測量波形。[41]

第四章 結果與討論

由於大部分研究皆使用 ALD 的方式於 TiN 上沉積 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜，並在沉積的過程中通入強氧化劑- O_3 來減少氧空缺之形成，最後在 N_2 氣氛下進行後退火。而 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜以濺鍍法製備樣品時，減少氧空缺形成最佳方式為 O_2 氣氛下後退火，若在沉積時通入 O_2 氣體，將會直接影響 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜鐵電相之形成[24]。此外，以 TiN 為底層鍍製 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 薄膜，在 O_2 氣氛下後退火的過程中容易導致 TiN 氧化或者是形成非鐵電之介電層。

有鑑於此，本文選用較穩定的 Pt 做為底層，使用濺鍍法製備 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(\text{HZO})/\text{Pt}$ 薄膜，研究各種濺鍍製程對其結構與鐵電性影響，探討其鐵電相形成之製程參數區間及其鐵電性。

本研究之實驗結果主要分為以下三個部分：

1. 不同製程對(HZO)薄膜結構及鐵電性之影響、
2. 調整濺鍍參數對 HZO 薄膜結構及鐵電性之影響、
3. 不同狀態之 Pt 底層對 HZO 薄膜結構及鐵電性之影響。

4-1 不同製程對(HZO)薄膜結構及鐵電性之影響

本節比較了基板加溫下沉積 HZO 薄膜與室溫下沉積 HZO 薄膜並進行氧氣氛下後退火之 HZO 結構及鐵電性。由文獻回顧中可以得知，HZO 薄膜正交相(111)成相溫度約為 400-800 °C，故本實驗熱處理溫度範圍選定在 350-750 °C，並以射頻磁控濺鍍法於 Pt(111)/Glass 基板上生長 HZO 薄膜。

表 4-1-1 HZO 薄膜製程參數。

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
濺鍍功率	60 W
工作壓力	70 mTorr
反應氣體	Ar、O ₂
O ₂ 含量(沉積時)	0 %-25 %
退火溫度	350-750 °C
退火時間	10 min
O ₂ 含量(退火時)	100 %
膜厚	10 nm

4-1-1 不同低掠角角度之 XRD 結構分析

由於本實驗室所製備出的 Pt 膜結晶性強且 HZO 薄膜太薄，若考慮到使用 normal 方式將會使得 X-ray 穿透至 Pt 層，導致 HZO 薄膜繞射訊號容易受 Pt 層或基板訊號遮蓋。故本實驗採用低掠角繞射 (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD) 作為量測方式，而 GIXRD 是將 X-ray 以一小角度入射至樣品中，在穿透深度不變的情況下，藉由改變入射角度使得 X-ray 僅達到樣品表層，進而偵測 HZO 薄膜訊號。

圖 4-1-1 為 HZO(10 nm) 薄膜於 750 °C 後退火之不同低掠角角度 XRD 圖。由圖可以得知，低掠角角度(Ω)在 0.6° 時為最佳角度，此時可以清楚地觀察到 HZO 薄膜之單斜相(28.5°)、正交(30.4°)及四方相(30.8°)。故在本節之後，皆使用 GIXRD 方式並固定 Ω 為 0.6°，分析 HZO 薄膜結構。

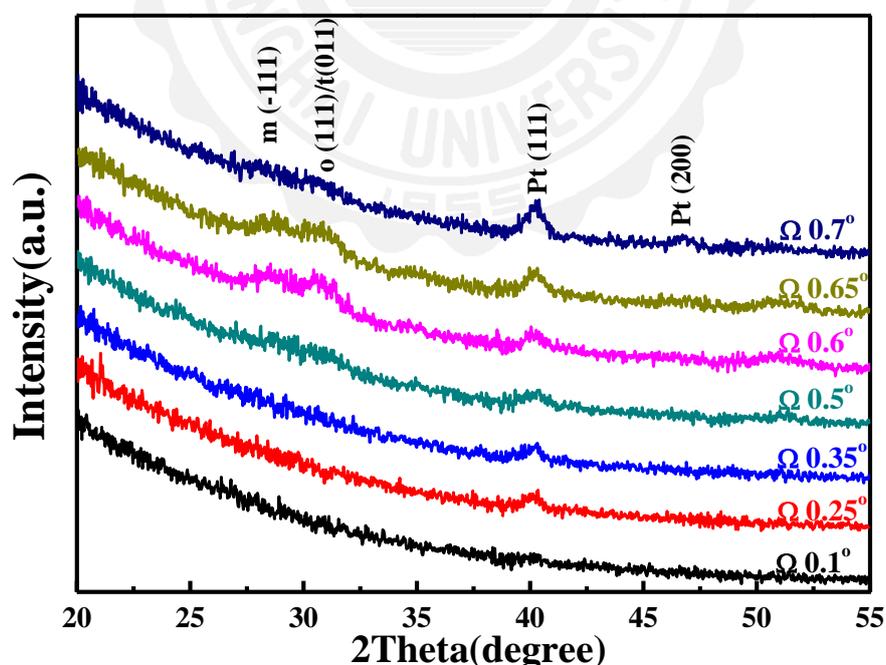


圖 4-1-1 不同低掠角之 XRD 圖。

4-1-2 基板加溫中沉積 HZO 薄膜及後退火對 HZO 薄膜結構之影響

圖 4-1-2 為基板加溫至 750 °C 時，分別在不同氧含量下沉積 HZO(10 nm)薄膜之 XRD 圖。圖中顯示，在氧含量為 0 % 時，HZO 呈現出($\bar{1}11$)之單斜相。此外，一旦在濺鍍過程中通入 10-25 % 氧氣後，將明顯抑制 HZO 薄膜結晶。

圖 4-1-3 為在室溫下，分別在不同氧含量下沉積 HZO(10 nm)薄膜，並進行 750 °C 後退火之 XRD 圖。圖中顯示，在氧含量為 0 % 時，HZO 呈現出正交相(111)/四方相(011)並伴隨著單斜相($\bar{1}11$)的出現。此外，一旦在濺鍍過程中通入 10-25 % 氧氣後將明顯抑制 HZO 薄膜結晶，此結果與圖 4-1-2 相似。

綜上所述，若要獲得具鐵電特性之正交相，必須在室溫且純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜，並進行 750 °C 後退火。而在沉積過程中，通入氧氣導致 HZO 結晶性下降，其原因可能是由於氧離子帶負電，故在沉積的過程中，撞擊為帶正電之基板，導致其初鍍態之特性與純 Ar 下沉積之 HZO 薄膜大相逕庭。

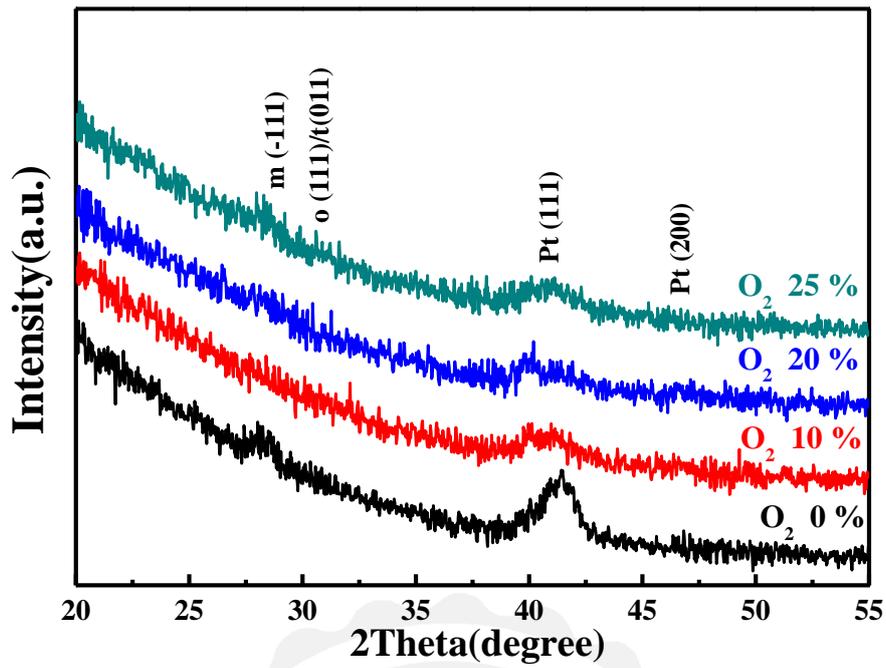


圖 4-1-2 不同氧含量氣氛下沉積 HZO 薄膜於 750 °C 之 Pt 上的 XRD

圖。

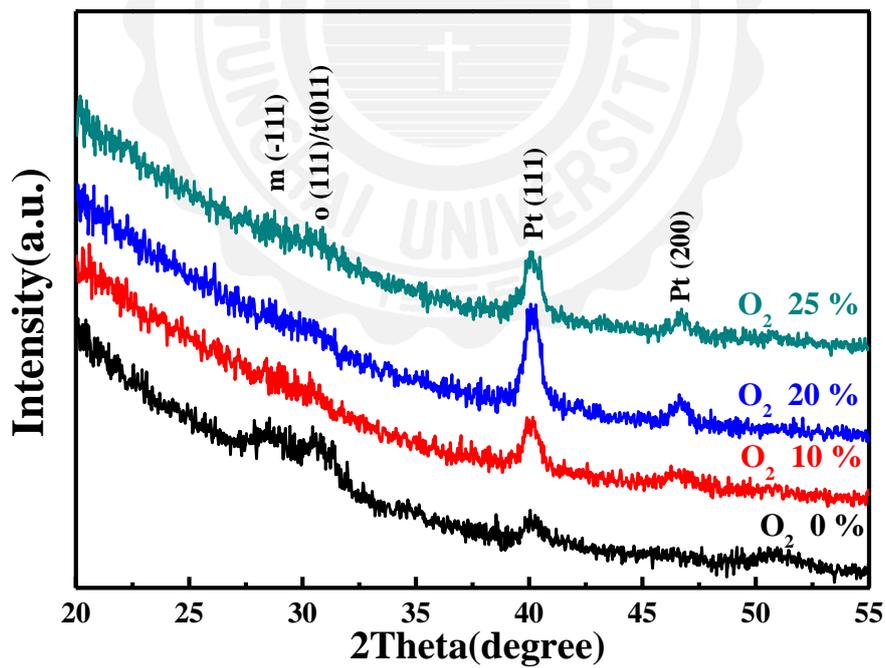


圖 4-1-3 不同氧含量下沉積 HZO 薄膜並進行 750 °C 退火之 XRD

圖。

4-1-3 沉積過程中通入氧氣對 HZO 薄膜結構之影響

本節實驗將討論在沉積的過程中，通入 20 % 氧氣及純 Ar 氣氛下對 HZO 薄膜結構之影響，圖 4-1-4 為純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜，並進行 350 至 750 °C 後退火，圖中顯示，隨著退火溫度增加至 550 °C 時，出現較強的正交相(111)/四方相(011)，並伴隨弱的單斜相($\bar{1}11$)出現，當進一步增加至 750 °C 時，正交相(111)/四方相(011)繞射峰下降，單斜相($\bar{1}11$)略為增強。

圖 4-1-5 為在沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 350 至 750 °C 後退火，圖中顯示，隨著退火溫度增加至 600 °C 時，可以觀察到弱的正交相(111)/四方相(011)繞射峰，其正交相(111)/四方相(011)繞射峰在退火溫度為 700 °C 時，達到最高。當進一步增加退火溫度至 750 °C 時，並無觀察到任何 HZO 繞射峰。

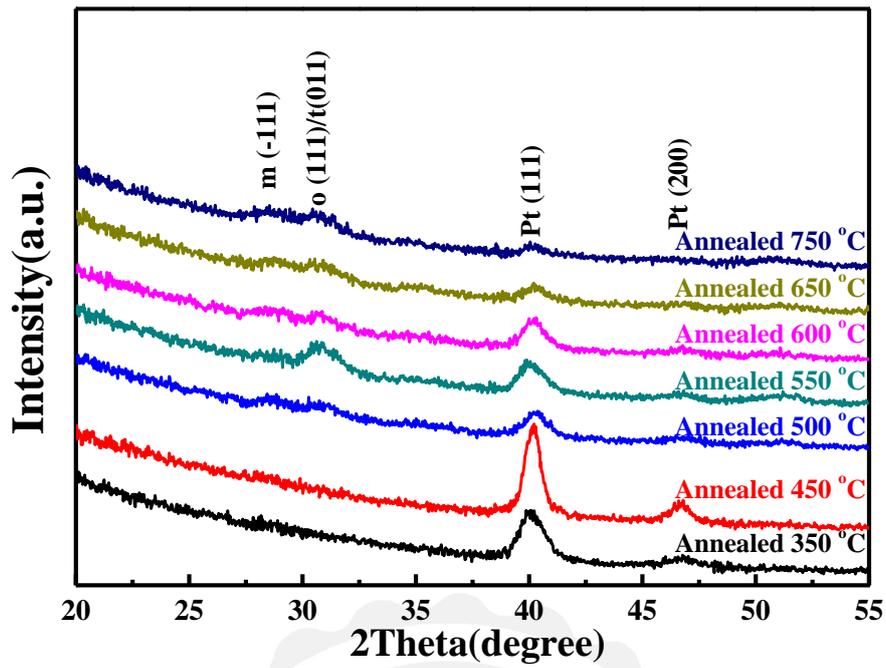


圖 4-1-4 純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜並進行 350 至 750 °C 後退火。

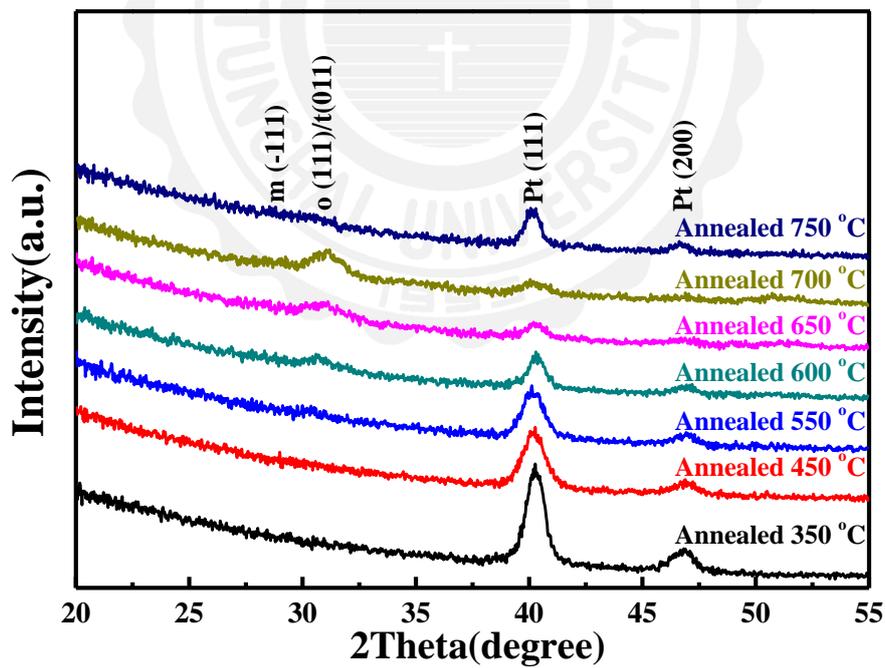


圖 4-1-5 沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 350 至 750 °C 後退火。

4-1-4 沉積過程中通入氧氣對 HZO 薄膜鐵電特性及漏電流之分析

圖 4-1-6 為純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜並進行 550 至 750 °C 後退火之 P-E 曲線圖。在 4-1-3 節中已經得知，退火 550 °C 時，HZO 薄膜具有較強的正交相(111)/四方相(011)，故呈現出良好的鐵電特性，其殘餘電極化量($2P_r$)及矯頑電場(E_c)分別為 $145 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及 $10 \text{MV}/\text{cm}$ 。隨著退火溫度增加並伴隨著單斜相($\bar{1}11$)的形成，導致電極化量明顯下降，此結果與 XRD 分析結果一致。

圖 4-1-7 為在沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 650 至 750 °C 後退火之 P-E 曲線圖。在 4-1-3 節中已經得知，退火 600 °C 時，HZO 薄膜呈現出弱的正交相(111)/四方相(011)，但因結晶性不足，導致無法量測出鐵電性。退火溫度為 650 °C，殘餘電極化量($2P_r$)及矯頑電場(E_c)分別為 $36 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及 $14 \text{MV}/\text{cm}$ ，當進一步增加退火溫度至 700 °C，其殘餘電極化量($2P_r$)達到最大值為 $188 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及矯頑電場(E_c)略為下降至 $10 \text{MV}/\text{cm}$ ，此結果可能與正交相比例提高有關，如 XRD 分析結果所示。

圖 4-1-8 及 4-1-9 分別為純 Ar 氣氛及 20 % 氧氣下沉積 HZO 薄膜，並進行 550 至 750 °C 後退火之漏電流圖。由於在後退火時，皆在純氧氣氛下進行，故兩系列樣品皆呈現出低的漏電流。

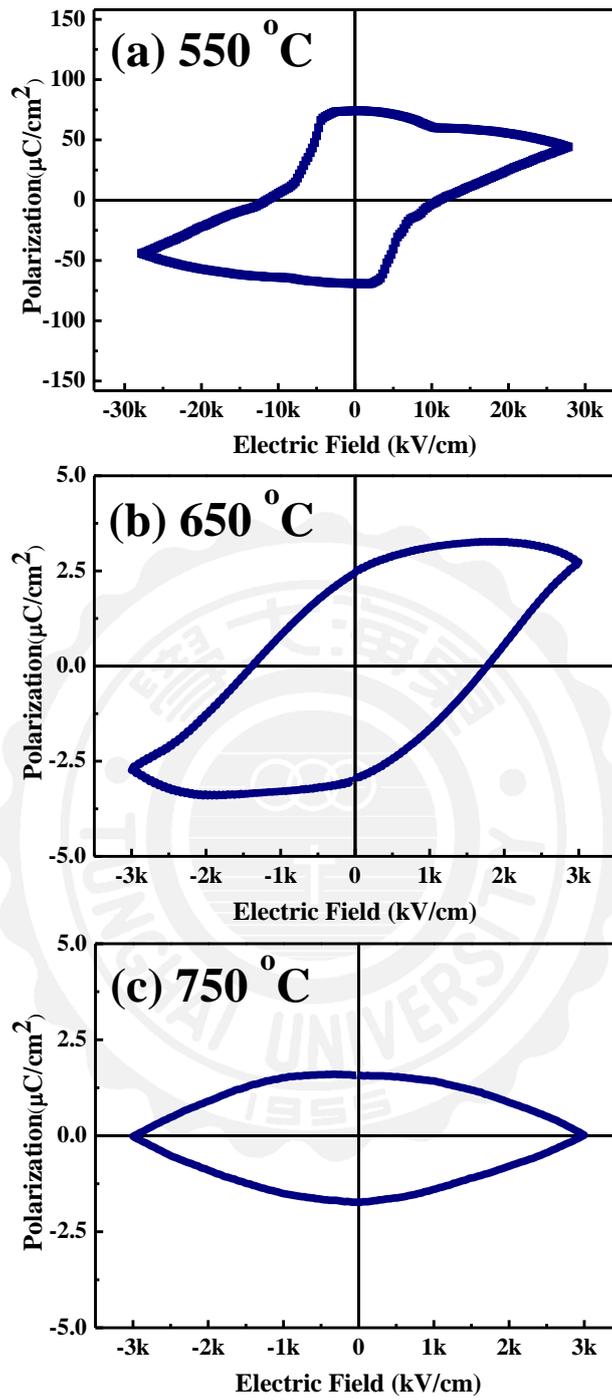


圖 4-1-6 純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜並進行 550 至 750 °C 後退火之

P-E 曲線圖。

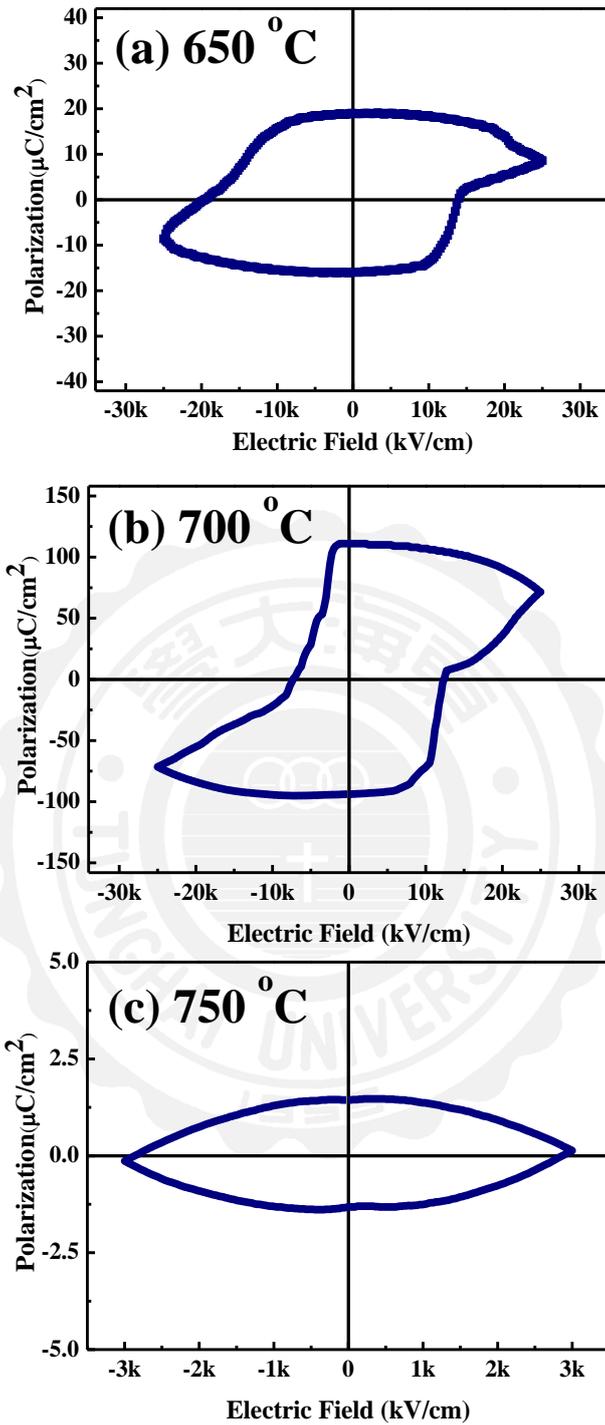


圖 4-1-7 沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 650 至 750 °C 後退火之 P-E 曲線圖。

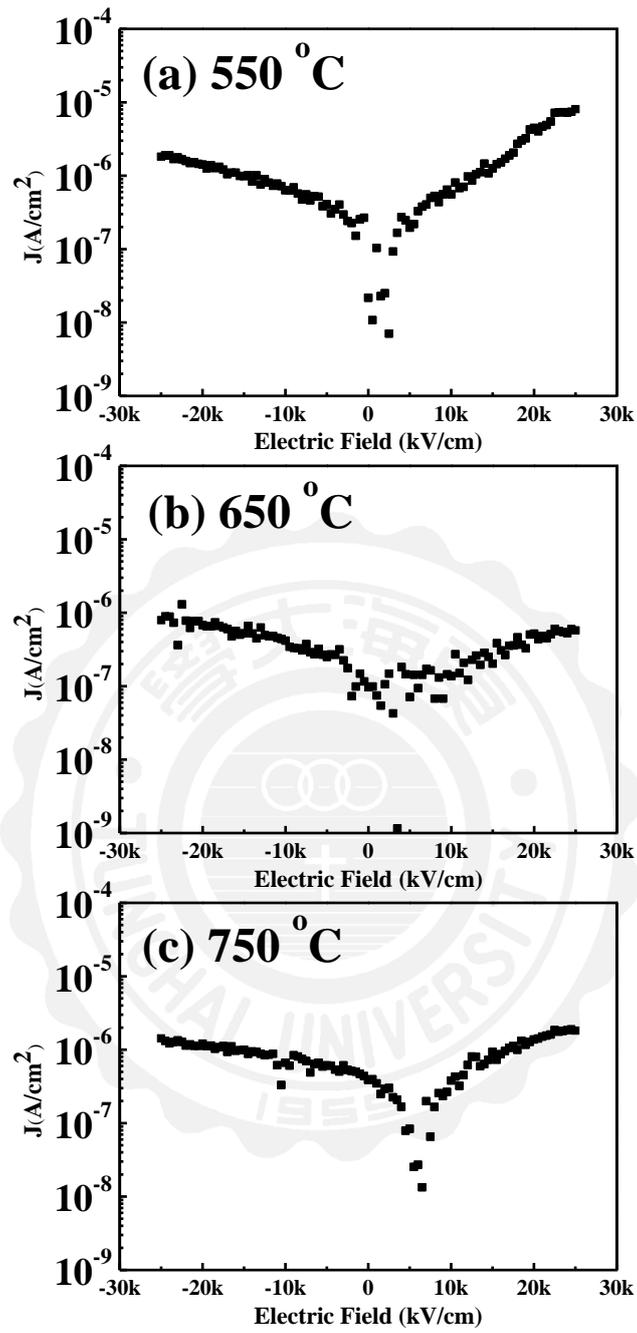


圖 4-1-8 純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜並進行 550 至 750 °C 後退火之漏電流。

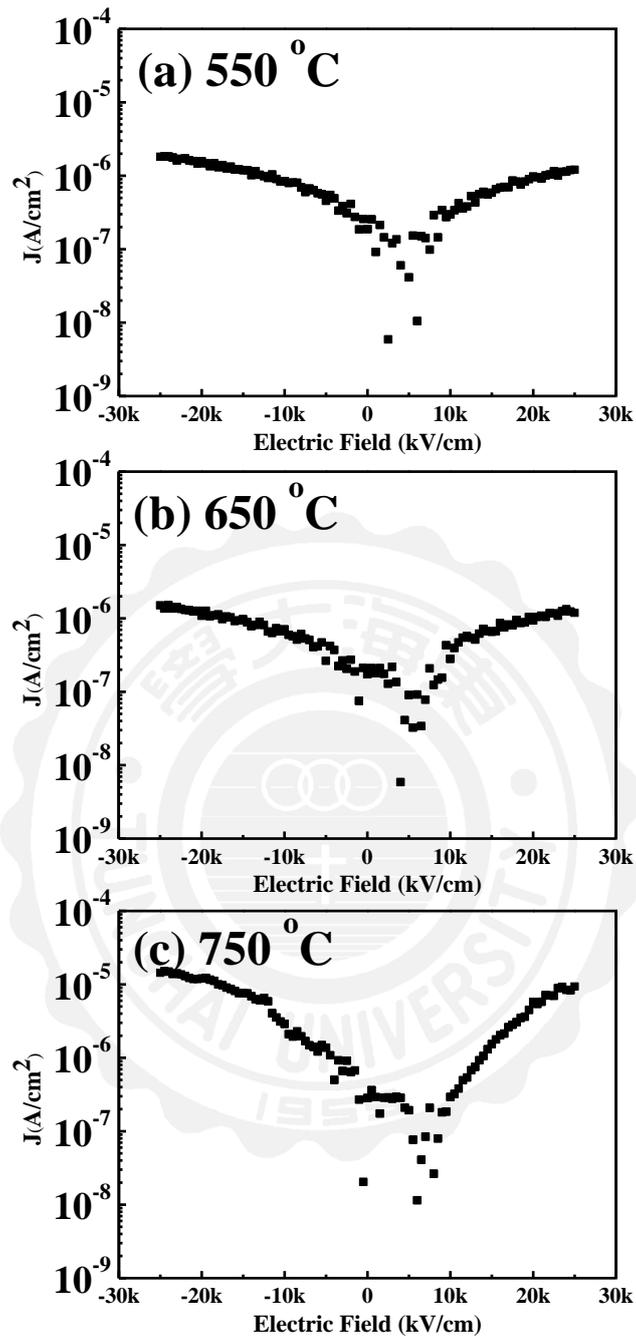


圖 4-1-9 沉積過程中通入 20 % 氧氣沉積 HZO 薄膜，並進行 650 至 750 °C 後退火之漏電流圖。

4-1-5 小結

本實驗以射頻濺鍍法製備 HZO 薄膜，研究 HZO 薄膜結構及鐵電性。欲製備出具鐵電性之正交相(111)/四方相(011)的 HZO 薄膜，必須在室溫下沉積 HZO 薄膜後，並進行後退火。與沉積時，通入 20 % 氧氣並進行後退火的 HZO 薄膜相比，純 Ar 氣氛下沉積之 HZO 薄膜，在退火溫度為 550 °C 時，就已呈現出較高的正交相(111)/四方相(011)相比率，並可獲高的 $2P_r$ 為 $145 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。而沉積 HZO 時，通入 20 % 氧氣的 HZO 薄膜則是在退火溫度為 700 °C，才呈現出較多的正交相(111)/四方相(011)比率，與更高的 $2P_r$ 為 $188 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

由此可知，在沉積時通入 20 % 氧氣將會增加約 150 °C 之正交相(111)/四方相(011)成相溫度，但沉積過程中通入氧氣有助於殘餘電極化量的提升。而兩樣品都在純氧氣氛下進行後退火，故皆呈現出低的漏電流。

4-2 不同沉積壓力、Pt 底層狀態及後退火條件對 HZO 薄膜結構之影響

在 4-1 節中，已找出最佳熱處理方式及退火溫度，並且也討論在不同氧含量下沉積 HZO 薄膜對其結構與鐵電性之影響。與其它文獻相比，本實驗製備出 HZO 薄膜之正交相(111)/四方相(011)結晶性稍差，故本節實驗期望能藉由調整工作壓力、改變 Pt 底層狀態及後退火條件來增強 HZO 薄膜之正交相(111)/四方相(011)結晶性。詳細製程參數如表 4-2-1。

表 4-2-2 改變工作壓力沉積 HZO 薄膜之製程參數。

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
濺鍍功率	60 W
工作壓力	10-90 mTorr
反應氣體	Ar
O ₂ 含量(沉積時)	0 %
退火溫度	550、700 °C
退火時間	3-15 min
O ₂ 含量(退火時)	0-100 %
膜厚	10 nm

4-2-1 不同沉積壓力對 HZO 薄膜結構之影響

圖 4-2-1 為純 Ar 氣氛在 10-90 mTorr 工作壓力下沉積 HZO 薄膜並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。由圖中可以得知，在 70 mTorr 工作壓力下呈現出較強的正交相(111)/四方相(011)繞射峰。圖 4-2-2 為 20 % 氧氣在 10-90 mTorr 工作壓力下沉積 HZO 薄膜，並進行 700 °C 後退火之 XRD 圖。由圖中可以得知，在 70 mTorr 工作壓力下呈現出較強的正交相(111)/四方相(011)繞射峰。



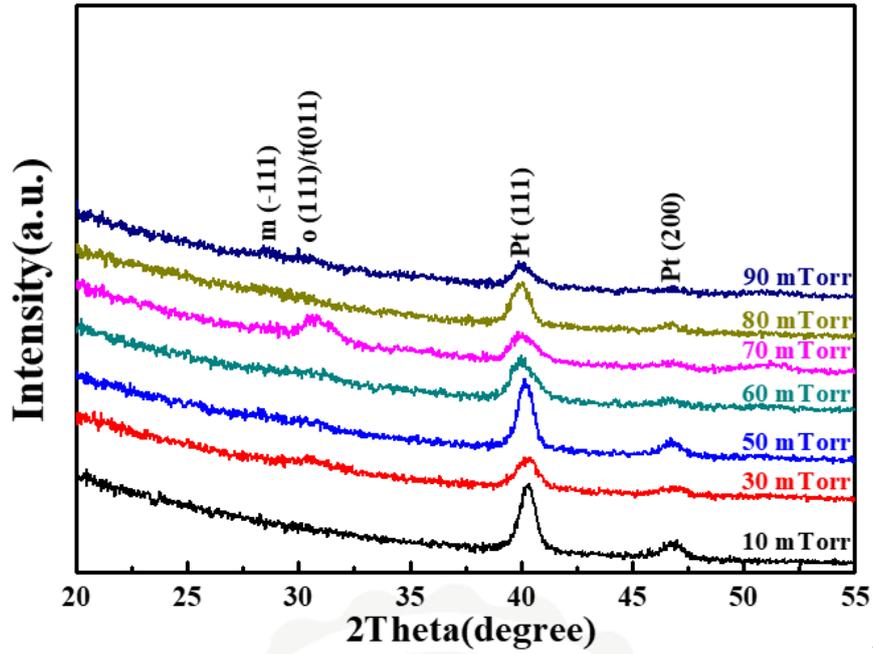


圖 4-2-1 純 Ar 氣氛在 10-90 mTorr 工作壓力下沉積 HZO 薄膜並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。

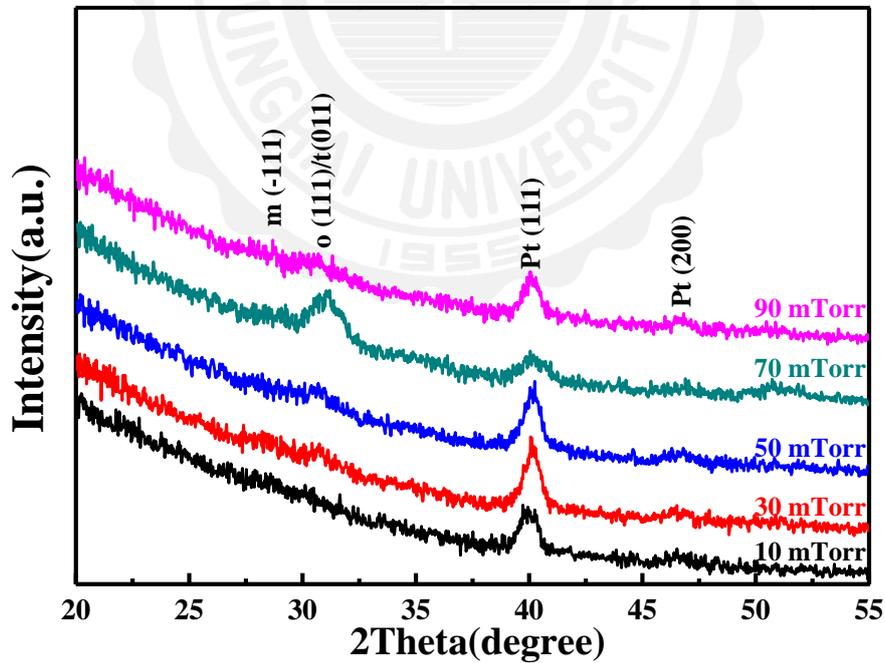


圖 4-2-2 20 % 氧氣在 10-90 mTorr 工作壓力下沉積 HZO 薄膜並進行 700 °C 後退火之 XRD 圖。

4-2-2 底層效應對 HZO 薄膜(60 W)結構之影響

有鑑於 HZO 薄膜在純 Ar 氣氛下，且濺鍍功率為 60 W、工作壓力為 70 mTorr 所製備出樣品在較低溫退火(550 °C)時，就已呈現出較高的正交相(111)/四方相(011)相比率，故本節將沿用此參數沉積 HZO 薄膜於不同生長條件之 Pt 底層，探討底層對 HZO 薄膜之正交相(111)/四方相(011)影響。

圖 4-2-3 為 HZO 沉積於不同厚度之 Pt，由圖可知，在 Pt 厚度為 20 nm 時呈現較強的正交相(111)/四方相(011)繞射峰。

圖 4-2-4 為 HZO 沉積於室溫、後退火 200 及 700 °C 之 20 nm Pt，由圖可知，HZO 沉積於室溫之 Pt 呈現出較強的正交相(111)/四方相(011)峰值。

圖 4-2-5 為 HZO 沉積於不同工作距離之 20 nm Pt 底層，由圖可知，藉由靶距可調整 Pt 底層狀態，但對 HZO 生長正交相(111)/四方相(011)並沒有顯著的影響。

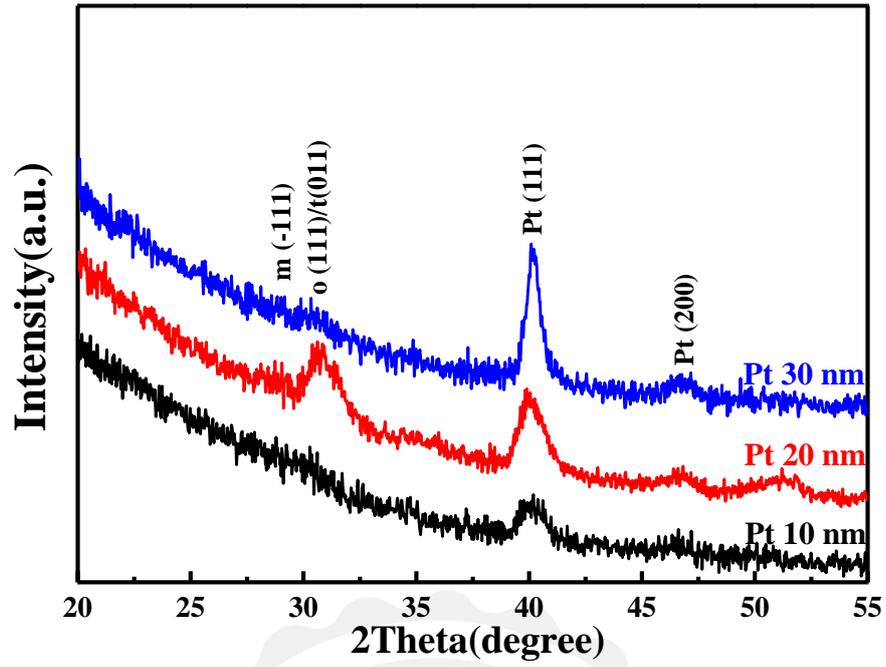


圖 4-2-3 HZO 薄膜生長於不同厚度之 Pt 的 XRD 圖。

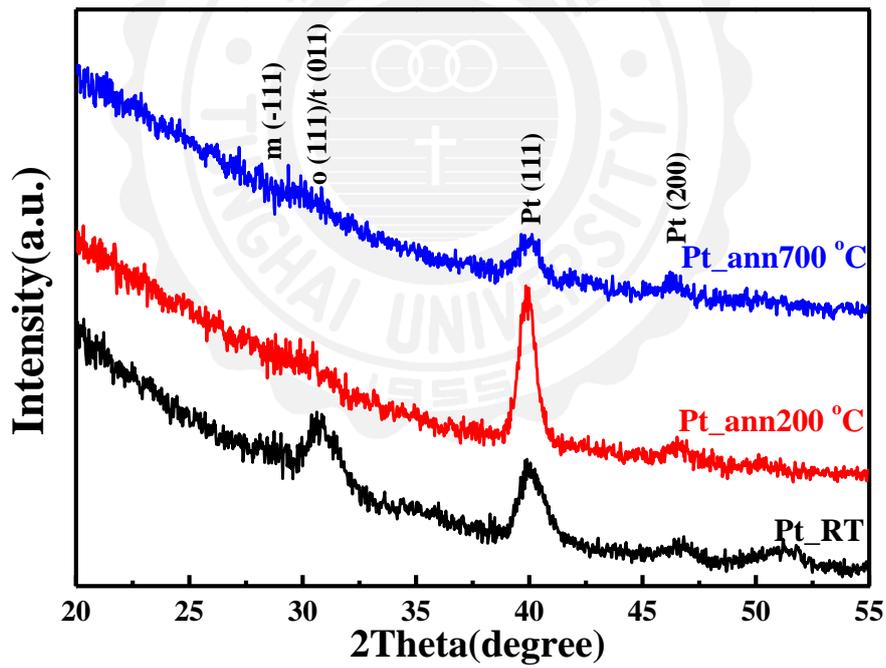


圖 4-2-4 HZO 薄膜生長於不同後退火溫度之 Pt 的 XRD 圖。

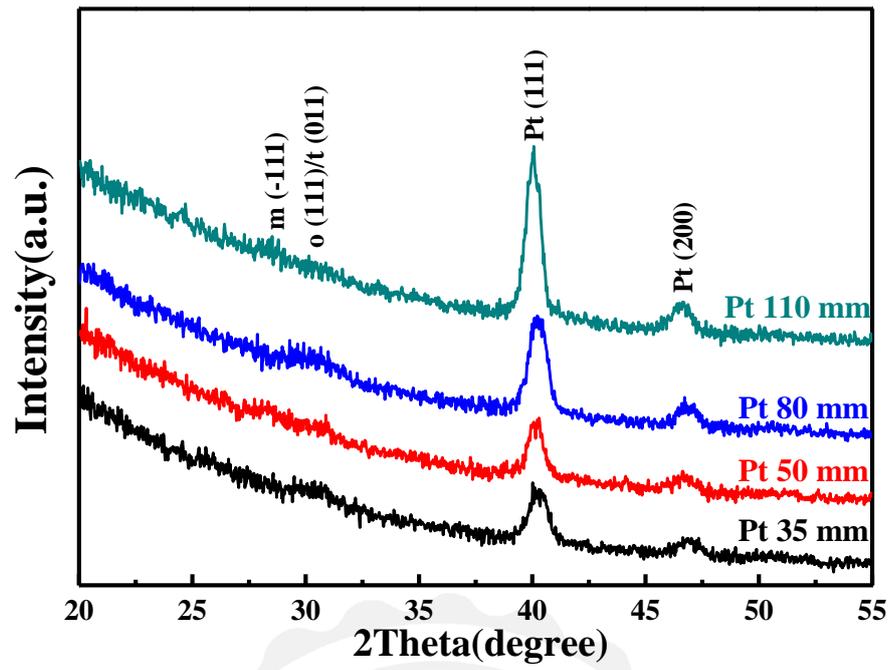


圖 4-2-5 HZO 薄膜生長於各個工作距離下沉積之 Pt 的 XRD 圖。

4-2-3 不同氧含量下退火及退火時間對 HZO 薄膜結構之影響

本節實驗沿用 4-2-2 所使用的沉積參數沉積 HZO 薄膜，並討論 HZO 薄膜於不同氧含量下進行 550 °C 後退火結構之影響。圖 4-2-6 為 HZO 薄膜於 0-100 % 氧氣氣氛下進行後退火，由圖可知，不同氧含量下進行後退火，對 HZO 生長正交相(111)/四方相(011)並沒有顯著的影響。

圖 4-2-7 為 HZO 薄膜於不同退火時間之 XRD 圖，由圖可知，退火溫度 10 分鐘能獲得最佳正交相(111)/四方相(011)相比率，其 First 代表為第一次鍍製之樣品。由於先前幾節調整過工作壓力、改變 Pt 底層、不同氧氣濃度下進行後退火，皆對 HZO 生長正交相(111)/四方相(011)並沒有顯著的影響，故本實驗將相同製程參數重新製備一次(圖 4-1-16 Second)，發現 HZO 薄膜在濺鍍功率為 60 W 時，不易形成正交相(111)/四方相(011)，故在 4-3 節將嘗試調整濺鍍功率來穩定正交相(111)/四方相(011)之形成。

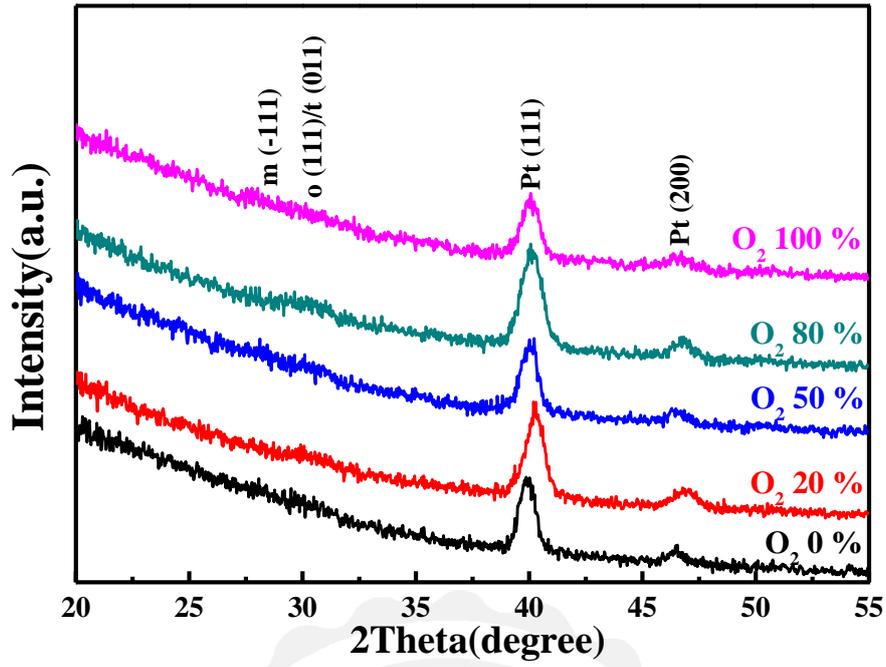


圖 4-2-6 HZO 薄膜在不同氧含量下進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。

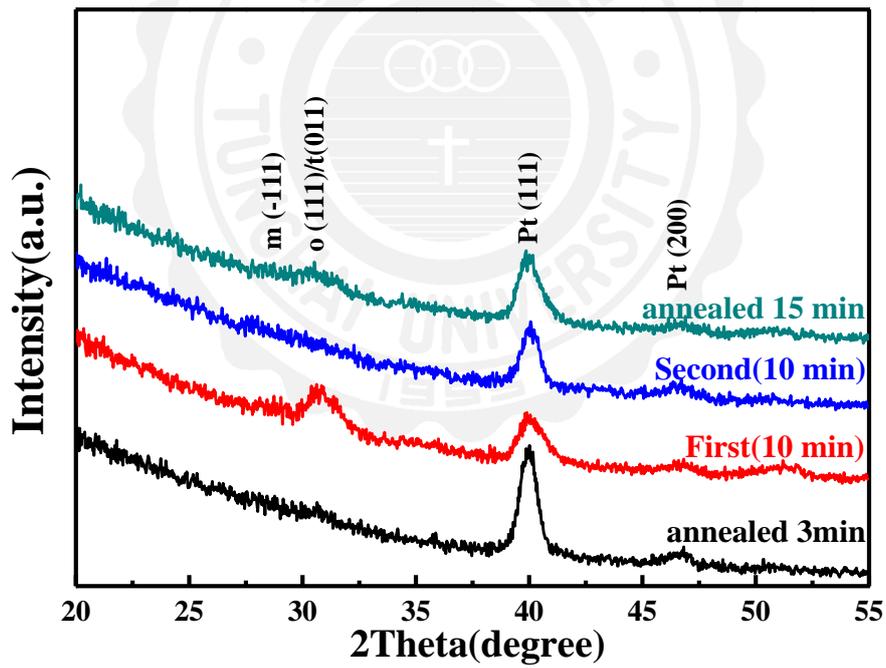


圖 4-2-7 HZO 薄膜於不同持溫時間下進行 550 °C 後退火之 XRD

圖。

4-2-4 小結

當進一步調整沉積 HZO 膜之工作壓力、改變 Pt 底層狀態、退火時的氧含量、退火時間，皆對 HZO 薄膜生長正交相(111)/四方相之形成無顯著的影響，因此本實驗將相同參數重新製備一次後，發現與第一次結果相差甚遠，其原因可能是 HZO 薄膜在濺鍍功率為 60 W 時，不易形成正交相(111)/四方相(011)，故 4-3 節將調整 HZO 薄膜濺鍍功率，嘗試穩定其正交相(111)/四方相(011)之形成。



4-3 改變 HZO 薄膜濺鍍參數探討其結構及鐵電性

在前兩節中，已經討論製備方式、工作壓力、退火溫度及氧氣含量等參數對 HZO 薄膜生長正交相(011)/四方相(111)之影響，也發現在濺鍍功率為 60 W 的情況下沉積 HZO 薄膜，其正交相(011)/四方相(111)不易形成。此外，正交相(011)/四方相(111)屬亞穩態相，故要形成正交相(011)/四方相(111)相當困難。在本節實驗中，將調整 HZO 薄膜濺鍍功率，穩定正交相(011)/四方相(111)之形成，並進一步優化其正交相(011)/四方相(111)之結晶性，並探討 HZO 薄膜鐵電性。

表 4-3-3 不同濺鍍功率沉積 HZO 薄膜之製程參數。

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	5 cm
濺鍍功率	40-180 W
工作壓力	10-90 mTorr
反應氣體	Ar
O ₂ 含量(沉積時)	0 %
退火溫度	550 °C
退火時間	10 min
O ₂ 含量(退火時)	100 %
膜厚	10 nm

4-3-1 改變 HZO 薄膜濺鍍功率對其結構影響

圖 4-3-1 為 HZO 薄膜在不同濺鍍功率下沉積 HZO 薄膜，並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。由圖(a)可知，濺鍍功率為 40 W 時，HZO 薄膜呈現出單斜相($\bar{1}11$)織構，當進一步從 60 W 增加至 180 W 時，可以明顯地從圖(b)觀察到正交相(111)/四方相(011)薄膜往高角度偏移，這可能是與相變化有關。

圖 4-3-2 為 HZO 薄膜在 60 至 180 W 功率下的正交相(111)/四方相(011)繞射峰位置，由圖中可以得知，隨著濺鍍功率的提升，呈現出先上升後下降之趨勢。在 60 W 增加至 120 W 時，正交相(111)/四方相(011)繞射峰位置由 30.74 ° 往低角度移至 30.48 °，當進一步由 120 W 增加至 180 W 時，正交相(111)/四方相(011)繞射峰轉往高角度偏移至 30.95 °。此結果表明，藉由調整濺鍍功率將會導致 HZO 薄膜的相轉變[22]。

圖 4-3-3 為 HZO 薄膜在不同濺鍍功率下沉積，並進行 550 °C 後退火之電滯曲線圖。當濺鍍功率為 100 W 時，HZO 薄膜展現出較好的鐵電性，此與正交相(111)的出現有關，而其殘餘極化量與矯頑電場分別為 $2P_r = 269 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 12.2 \text{ MV}/\text{cm}$ 。當進一步增加濺鍍功率至 120 W 之後，殘餘極化量大幅度的減少。

由上述結果可以推測，在 60 W 時，HZO 薄膜大部分皆是由非鐵電之四方相(011)組成，當增加至 100 W 後，薄膜內有部分四方相轉變為正交相(111)，故可測出較佳的電滯曲線。120 W 製備之 HZO 薄膜幾乎是由正交相(111)所組成，但量測不出鐵電性，須進一步研究其原因。

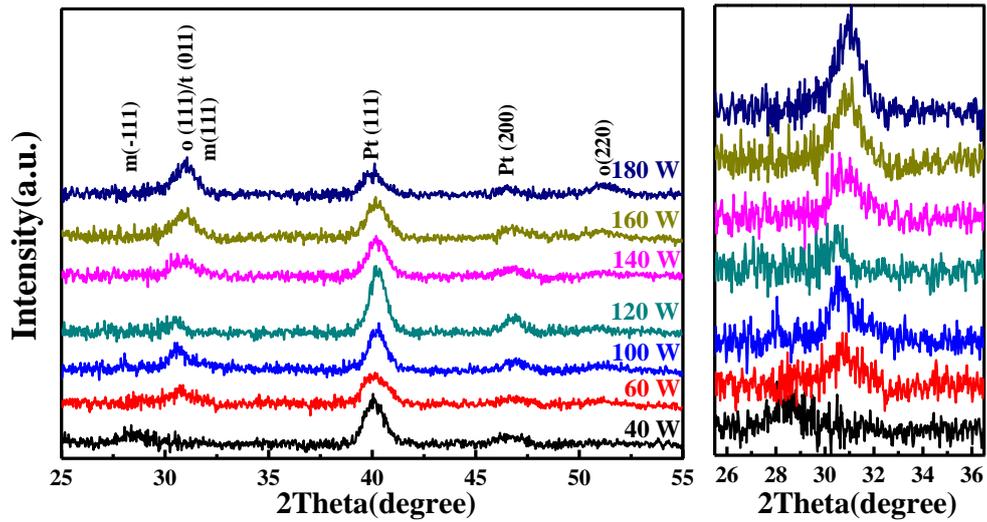


圖 4-3-1 圖(a)為 HZO 薄膜在不同濺鍍功率下沉積 HZO 薄膜，並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖，圖(b)為 26-36° 之 XRD 圖。

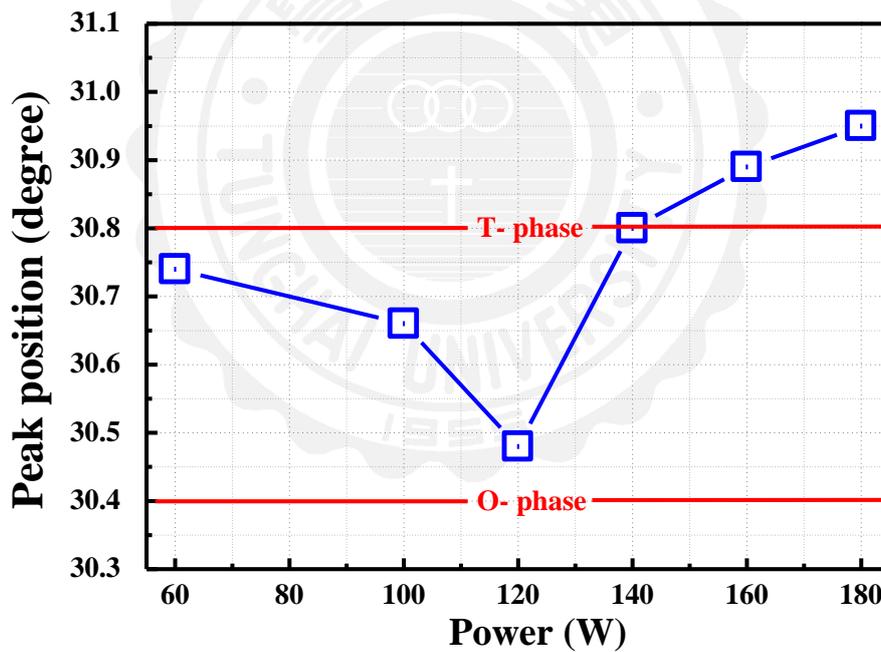


圖 4-3-2 HZO 薄膜在 60 至 180 W 功率下正交相(111)/四方相(011)繞射峰位置。

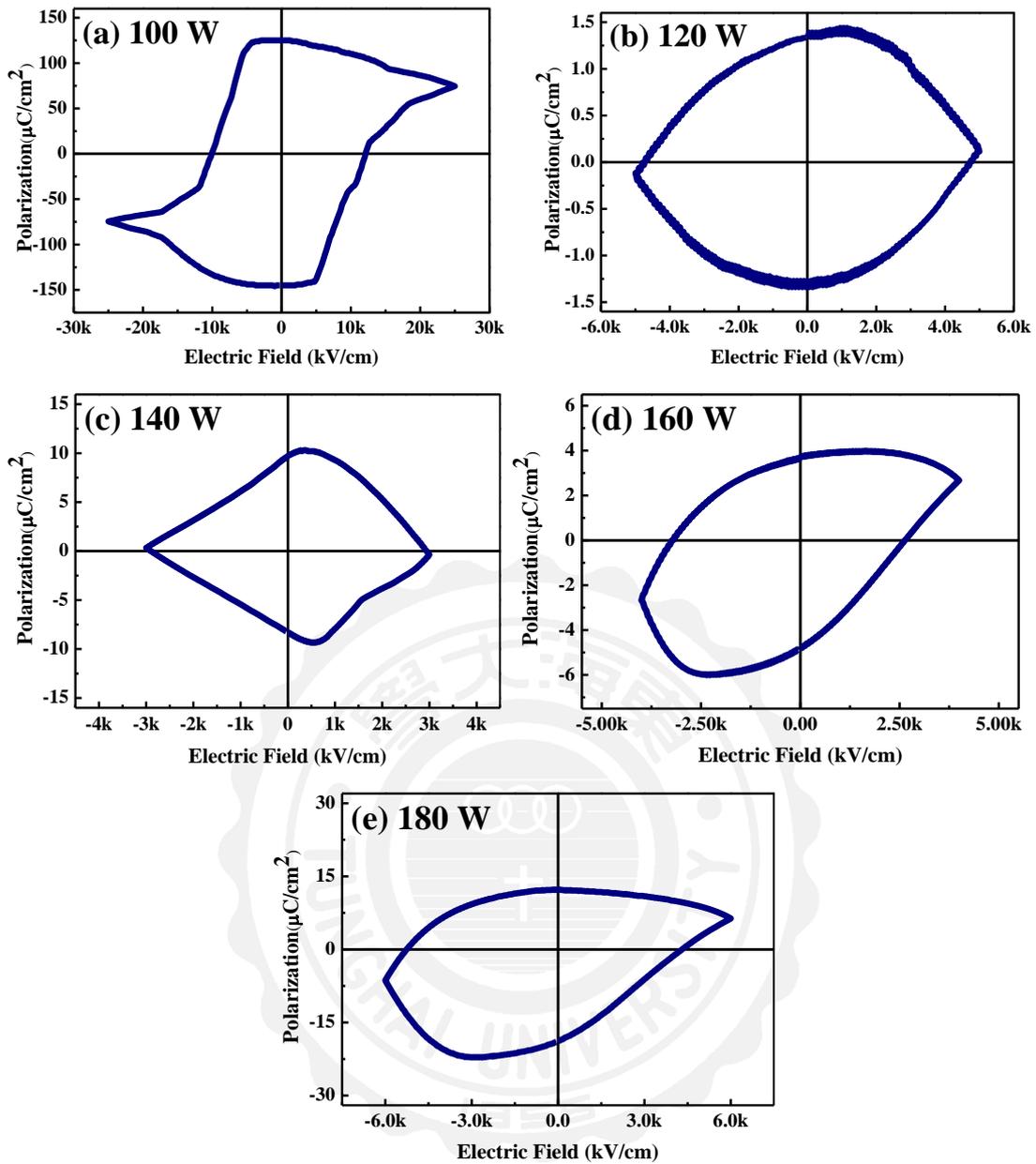


圖 4-3-3 HZO 薄膜在不同濺鍍功率下沉積，並進行 550 °C 後退火之電滯曲線圖。

4-3-2 改變 HZO 薄膜工作壓力對其結構影響及鐵電性影響

圖 4-3-4 及 4-3-5 為 HZO 薄膜在不同工作壓力下沉積，並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖和電滯曲線圖。由圖可知，沉積壓力在 10 mTorr 以下時，呈現出未結晶狀態，故量測不出鐵電性。隨著工作壓力增加至 30 mTorr，可以看出其具有較寬的半高寬，而這說明了在薄膜中除了具有正交相(011)織構外，可能還包含非鐵電之單斜相(111)、四方相(011)，導致量測不到鐵電性。當工作壓力在 50 至 70 mTorr 時，可以觀察到正交相(111)/四方相(011)織構，其 $2P_r$ 由 172 增加至 269 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而 E_c 分別為 11、12.2 MV/cm。最後增加至 90 mTorr 時，因單斜相($\bar{1}11$)出現，導致薄膜呈現出順電性。

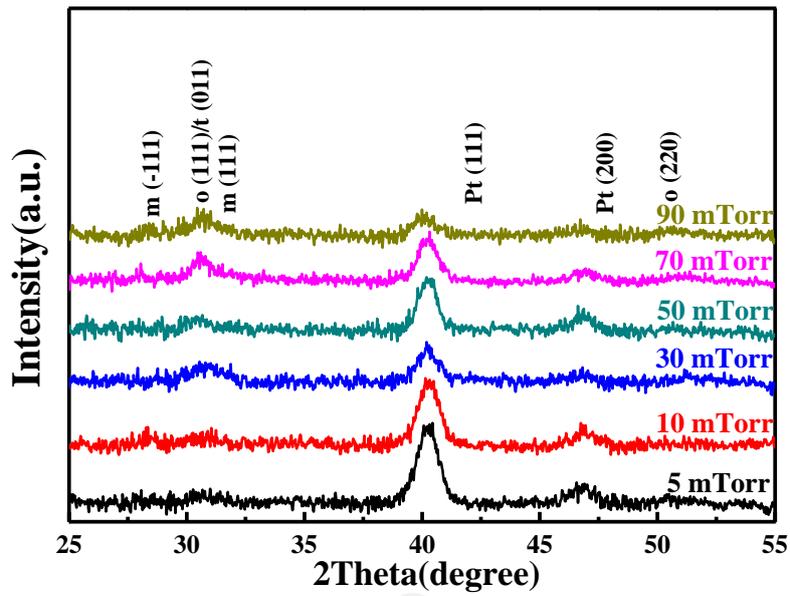


圖 4-3-4 不同沉積壓力下沉積 HZO 薄膜，並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖。

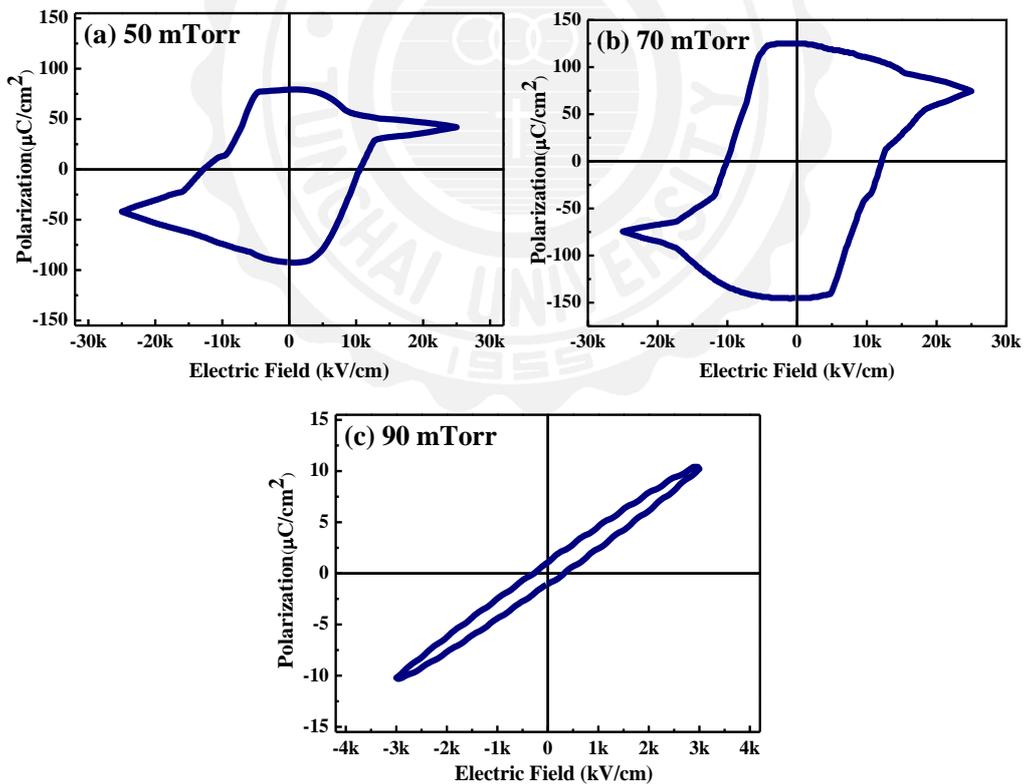


圖 4-3-5 不同沉積壓力下沉積 HZO 薄膜，並進行 550 °C 後退火之電滯曲線圖。

4-3-3 改變 HZO 薄膜厚度對其結構影響

圖 4-3-6 及圖 4-3-7 為 濺鍍功率為 100 和 120 W 沉積 10-40 nm HZO 膜並進行 550 °C 後退火之 XRD 圖，由圖可知，兩系列樣品皆在 HZO 薄膜厚度為 10 nm 時，呈現出正交相(111)/四方相(011)織構，隨著薄膜厚度增加至 40 nm 時正交相(111)/四方相(011)逐漸轉變為單斜相($\bar{1}11$)及單斜相(111)的出現。



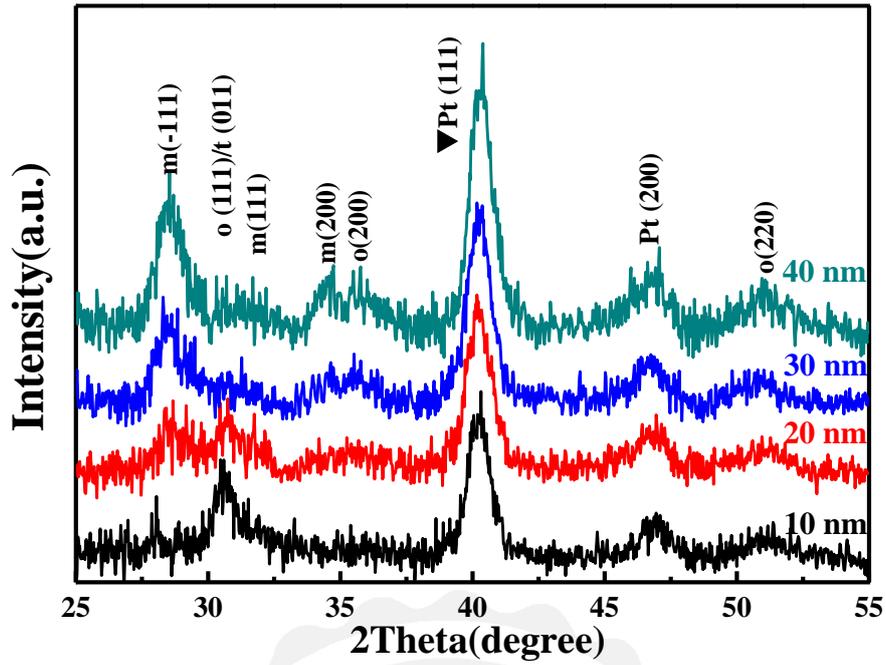


圖 4-3-6 濺鍍功率為 100 W 沉積 10-40 nm HZO 膜並進行 550 °C 後
退火之 XRD 圖。

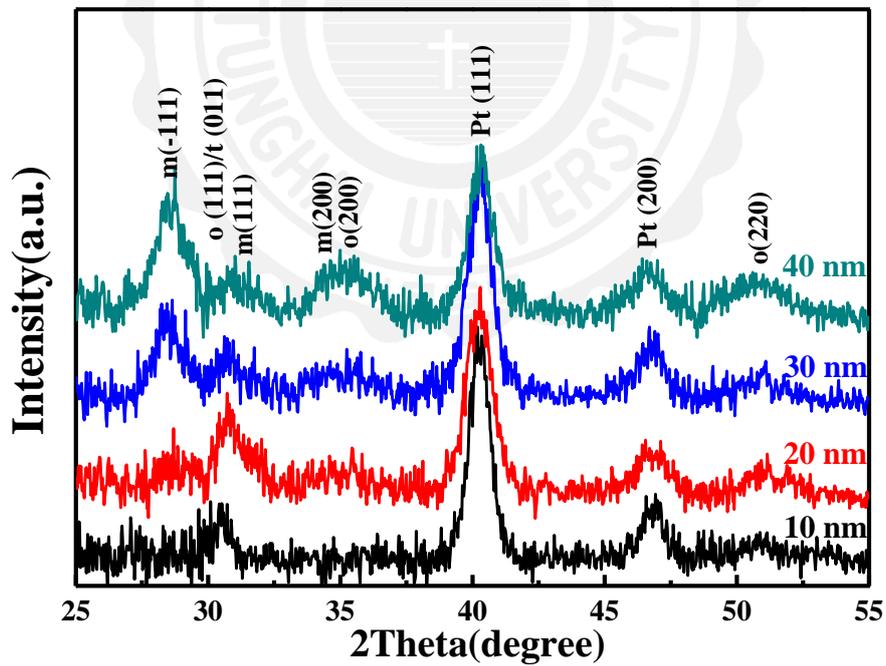


圖 4-3-7 濺鍍功率為 120 W 沉積 10-40 nm HZO 膜並進行 550 °C 後
退火之 XRD 圖

4-3-4 後退火條件對 HZO 薄膜結構之影響

圖 4-3-8 及圖 4-3-9 分別為濺鍍功率 100 W 和 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同持溫時間之退火 XRD 圖，由圖可知，兩系列樣品之正交相(111)/四方相(011)在退火 5 至 15 分鐘並沒有太大的相變化。

圖 4-3-10 及圖 4-3-11 分別濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在持溫時間為 10 分鐘進行不同溫度之退火 XRD 圖。由圖可知，正交相(111)/四方相(011)成相溫度約為 550 °C，隨著退火溫度增加至 750 °C 後，正交相(111)/四方相(011)繞射峰下降，並伴隨著單斜相($\bar{1}11$)的出現。

圖 4-3-12，濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在持溫時間為 10 分鐘進行不同溫度之退火電滯曲線圖。由圖可知，當退火溫度由 550 增加至 650 °C 時，可以觀察到正交相(111)/四方相(011)織構，其 $2P_r$ 由 269 減少至 104 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，而 E_c 分別為 12.2、8.5 MV/cm。最後退火溫度到達 750 °C 時，可能是由單斜相($\bar{1}11$)的出現，或者是 HZO 與 Pt 介面相互擴散，導致薄膜呈現出典型的電阻態。

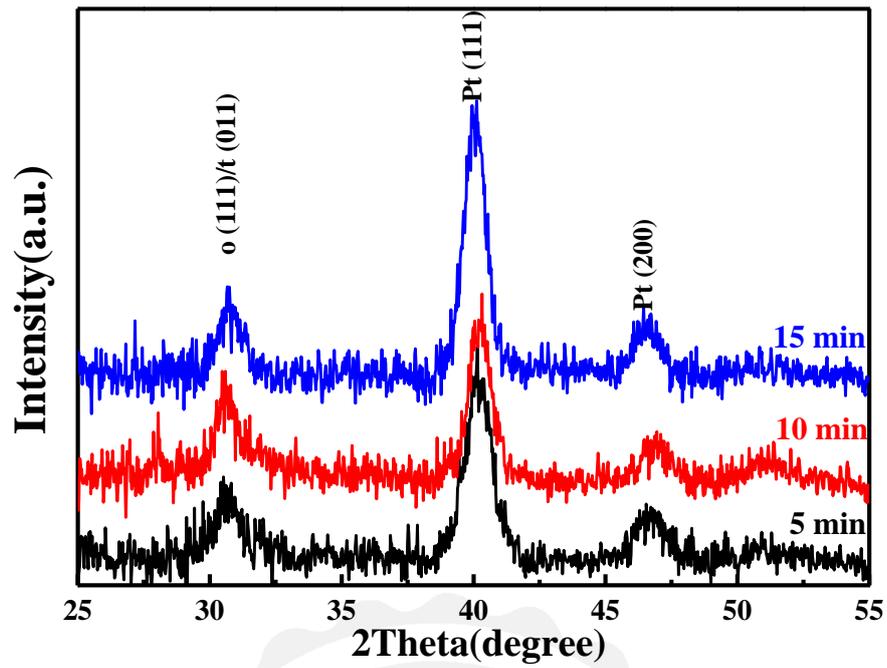


圖 4-3-8 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同持溫時間之退火 XRD 圖。

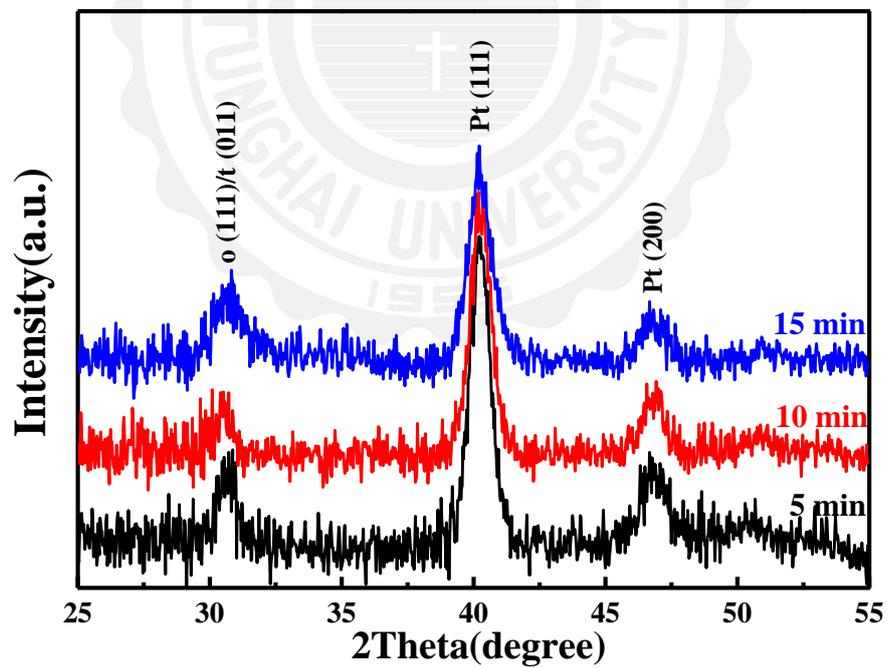


圖 4-3-9 濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同持溫時間之退火 XRD 圖。

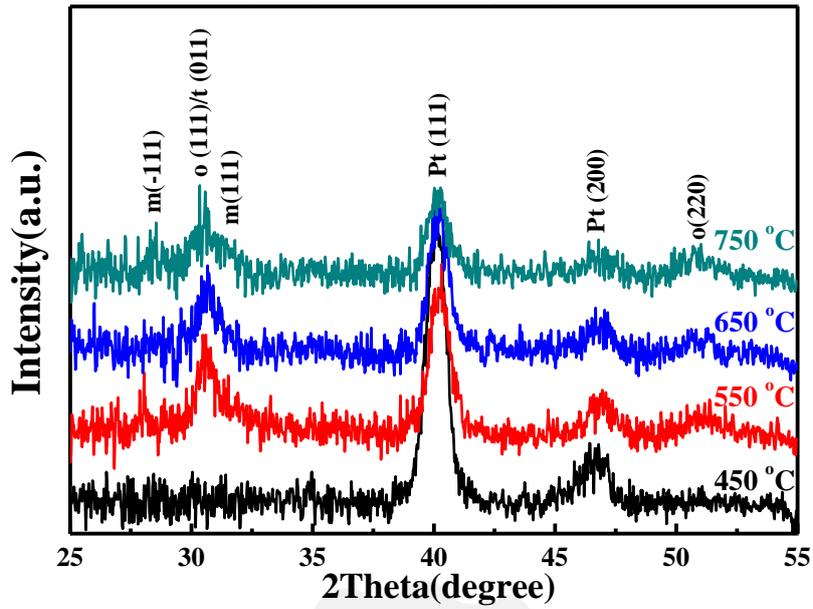


圖 4-3-10 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同溫度之退火 XRD 圖。

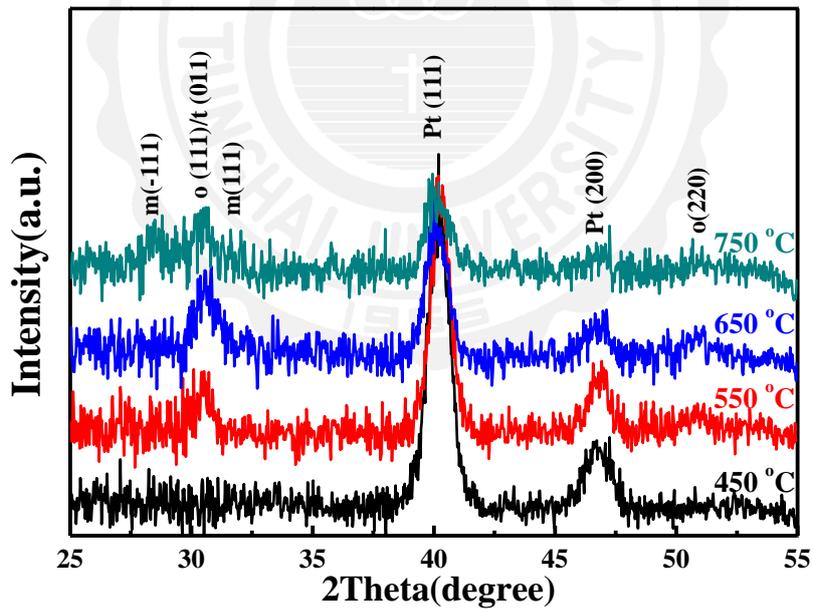


圖 4-3-11 濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行不同溫度之退火 XRD 圖。

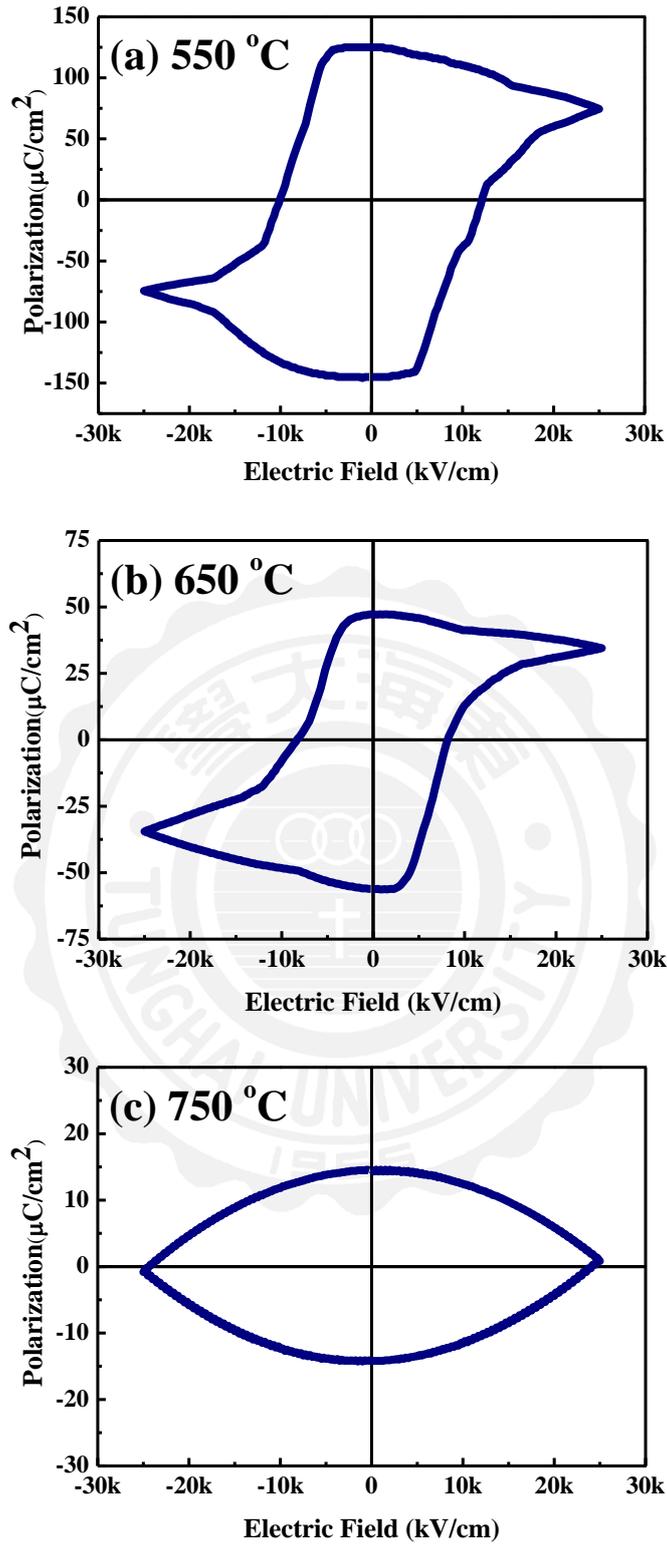


圖 4-3-12 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550°C 下進行

不同溫度之退火電滯曲線。

4-3-5 不同量測頻率對 HZO 薄膜鐵電性之影響

圖 4-3-13、15 及 16 為濺鍍功率 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並退火 650 °C 之樣品在不同頻率下量測電滯曲線。由圖可知，隨著頻率由 1 Hz 增加至 200 Hz 時， $2P_r$ 值由 1 Hz 的 $15668 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 急遽下降至 50 Hz 的 $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，隨後趨於穩定。而大的 $2P_r$ 屬於空間電荷極化 (圖 4-3-14)，可能是由 HZO 膜中的氧空缺或缺陷所造成。



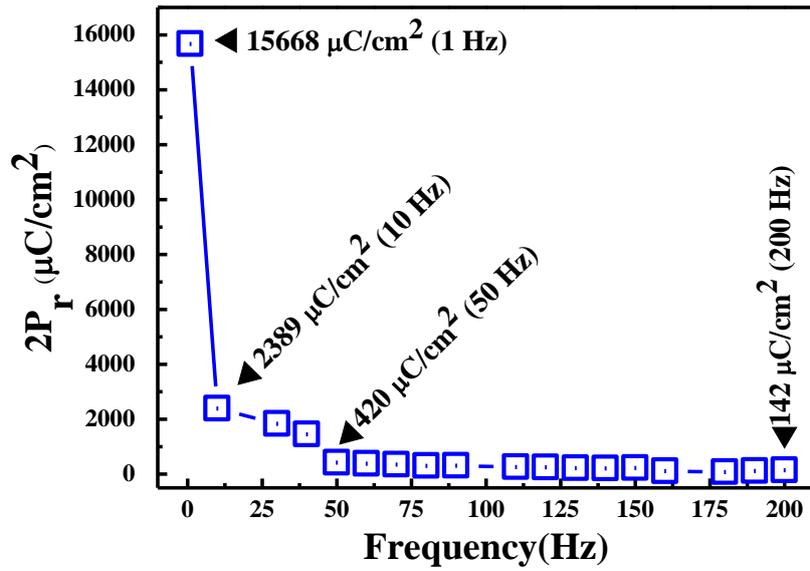


圖 4-3-13 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並退火 650 °C 之樣品在不同頻率下量測電滯曲線。

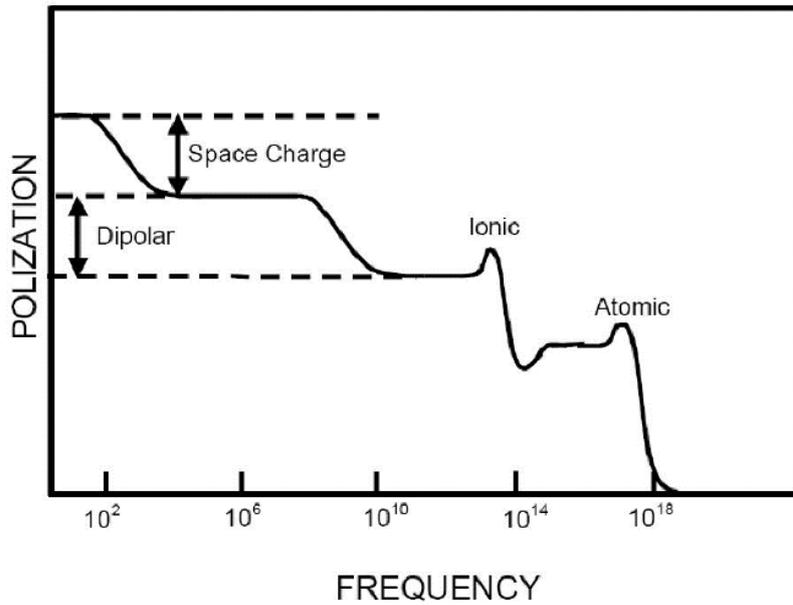


圖 4-3-14 各種極化機制之響應頻率。[35]

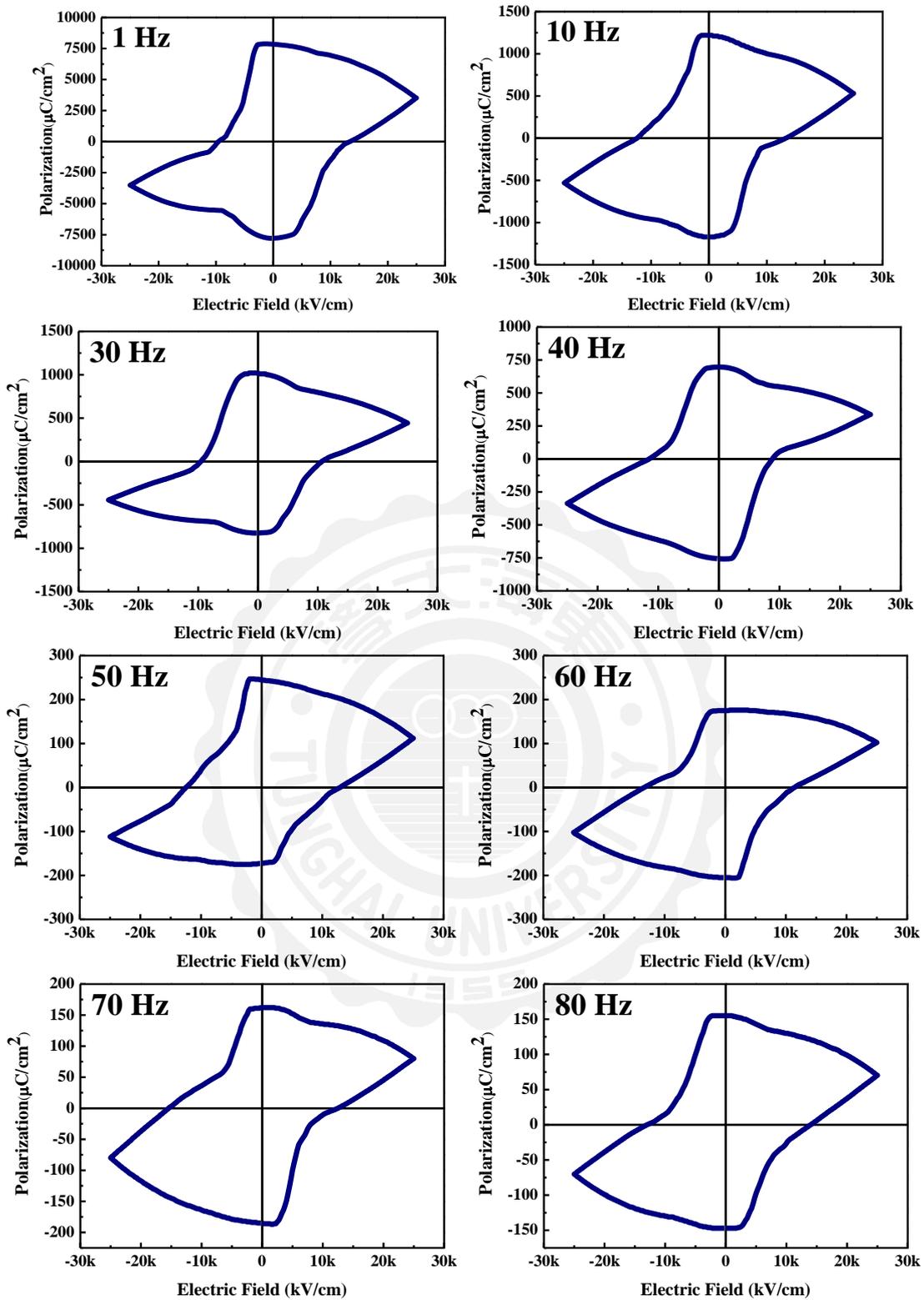


圖 4-3-15 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並退火 650 °C 之樣

品在 1-80 Hz 下量測電滯曲線。

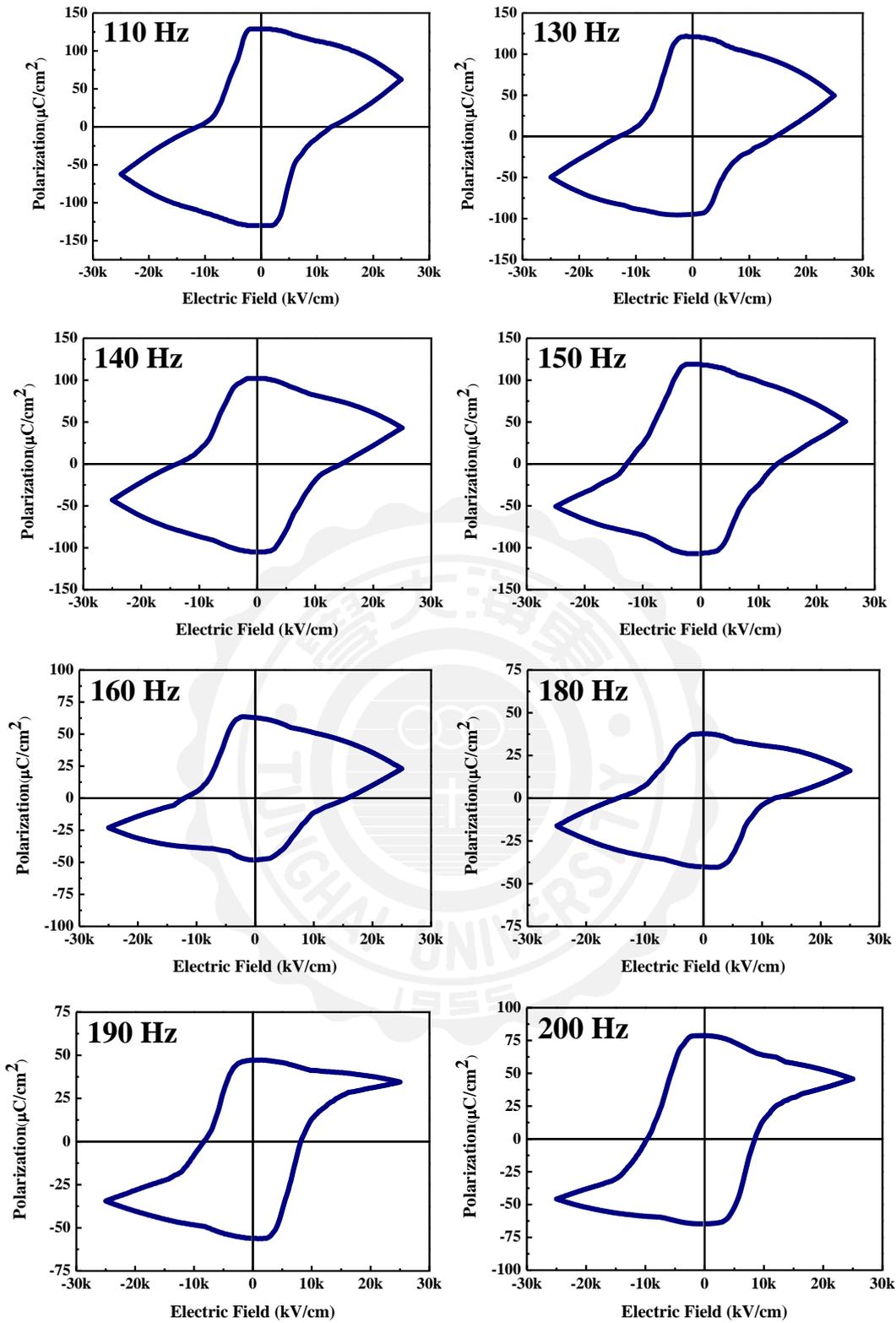


圖 4-3-16 濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並退火 650 °C 之樣

品在 110 - 200 Hz 下量測電滯曲線。

4-3-6 小結

本節已探討藉由改變 HZO 薄膜之濺鍍功率來穩定正交相(111)/四方相(011)的形成，其結構會隨著濺鍍功率的增加而改變。在 60 W 時，HZO 薄膜為四方相(011)織構，故在此時的 HZO 薄膜量測不出鐵電性，隨著濺鍍功率增加至 100 W 時，有部分四方相(011)織構轉變為正交相(111)，其殘餘極化量與矯頑電場分別為 $2P_r = 269 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 12.2 \text{ MV}/\text{cm}$ 。而在 120 W 時，繞射峰位置出現在 30.48° 與文獻中正交相(111)的位置最為相近，因此可以判定 120 W 的濺鍍功率下最為適合生長正交相(111)之 HZO 薄膜，但在此條件下量測不出鐵電性，仍須進一步研究其原因。

由改變 HZO 薄膜厚度、退火溫度及退火時間的結果中可以得知，本節已經初步優化了 HZO 之正交相(111)/四方相(011)，並且也穩定了相形成。此外，在低頻下量測 HZO 薄膜時，測得大的 $2P_r$ 值，其原因可能是 HZO 膜中的缺陷或氧空缺所導致。

4-4 Pt 底層效應對 HZO 薄膜(100 W)結構之影響

4-3 節已經優化了 HZO 薄膜之正交相(111)/四方相(011)的形成，因此在本節中，將討論不同生長條件下的 Pt 對 HZO 薄膜結構之影響，並分成兩個部分作為探討：

1. Pt 厚度對 HZO 薄膜結構之影響
2. 不同工作距離下沉積 Pt 膜對 HZO 結構之影響

Pt 生長參數及 HZO 薄膜生長參數如表 4-1-1 及 4-1-2：

表 4-4-1 Pt 底層製程參數。

基板	Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	35-110 mm
濺鍍功率	20 W
工作壓力	10 mTorr
基板溫度	25 °C
膜厚	20 nm

表 4-4-2 HZO 薄膜製程參數。

基板	Pt/Glass
背景壓力	5×10^{-6} Torr
工作距離	50 mm
濺鍍功率	100、120 W
工作壓力	70 mTorr
反應氣體	Ar
O ₂ 含量(沉積時)	0 %
退火溫度	550 °C
退火時間	10 min
O ₂ 含量(退火時)	100 %
膜厚	10 nm

Pt 製備方式分為兩種：

1. 在工作距離(靶材與基板之距離)為 5 cm 時，於室溫下以 20 W 的濺鍍功率沉積 10 - 40 nm Pt，之後再以 100 W 及 120 W 沉積 HZO 薄膜，在一併進行後退火(詳細 HZO 製備參數如表 4-1-2)。
2. 分別在工作距離為 3.5-11 cm 時，於室溫下製備 20 nm Pt 膜，之後再以 100 W 及 120 W 沉積 HZO 薄膜，在一併進行後退火(詳細 HZO 製備參數如表 4-1-2)。

4-4-1 Pt 厚度對 HZO 薄膜之影響

圖 4-4-1 及圖 4-4-2 分別為不同厚度之 Pt 上以濺鍍功率 100 W 和 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並進行 550 °C 之退火 XRD 圖，由圖可知，除了 120 W 下沉積 HZO 薄膜於 10 nm Pt 的樣品呈現出較高的正交相 (111)/四方相(011)相比率，其餘的樣品並無明顯的變化，其原因需進一步研究。



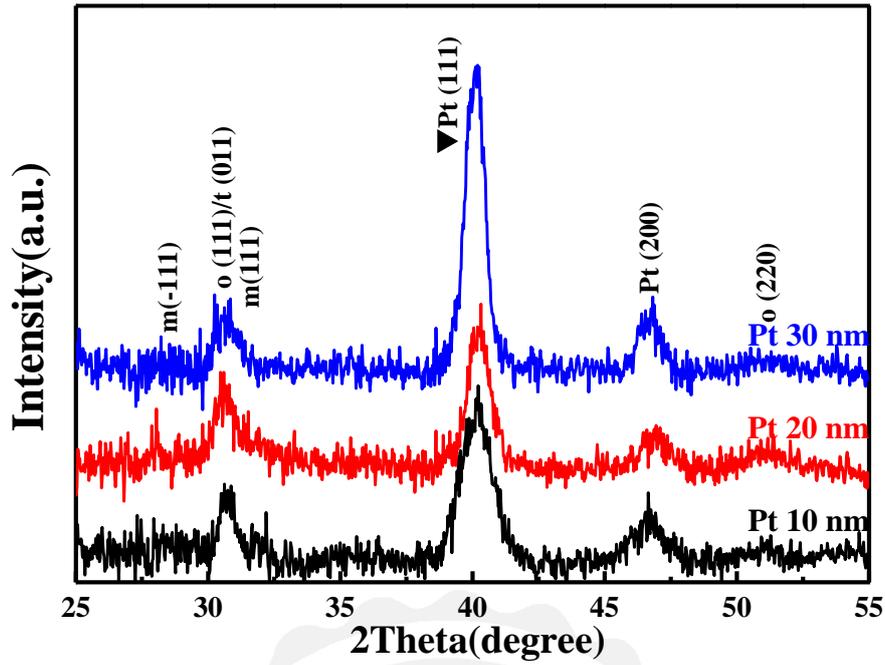


圖 4-4-1 於 10-30 nm Pt 底層上以濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。

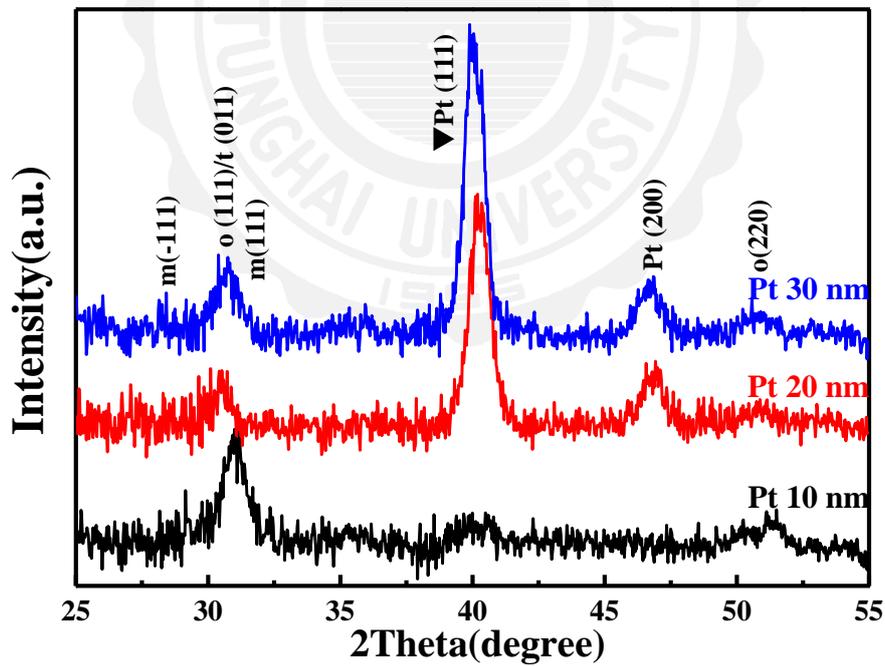
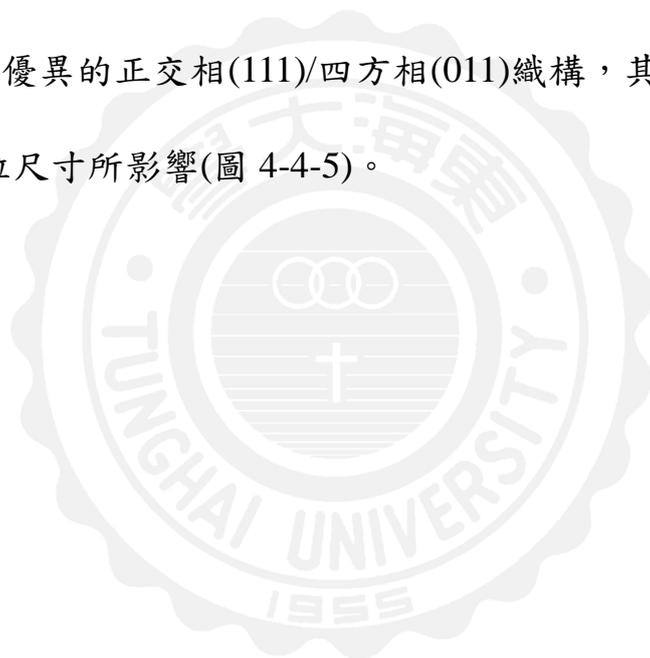


圖 4-4-2 於 10-30 nm Pt 底層上以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。

4-4-2 不同工作距離下沉積 Pt 膜對 HZO 結構之影響

圖 4-4-3 及圖 4-4-4 為不同工作距離下沉積 Pt 膜後，在沉積以濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火之 XRD 圖。由圖可知，兩者樣品的正交相(111)/四方相(011)織構，皆隨著沉積 Pt 工作距離的增加而往高角度偏移，此現象可能是由於相轉變所造成的偏移。而以 120 W 濺鍍 HZO 薄膜於 Pt 工作距離為 11 cm 的底層上，呈現出優異的正交相(111)/四方相(011)織構，其原因可能是由於 Pt 底層晶粒尺寸所影響(圖 4-4-5)。



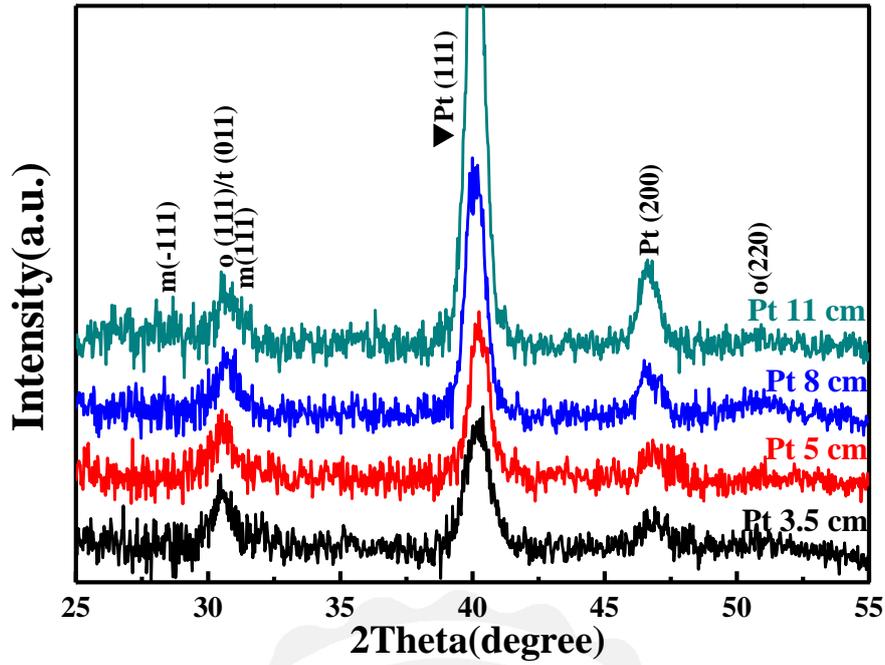


圖 4-4-3 於不同工作距離下沉積 Pt 膜上沉積以濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。

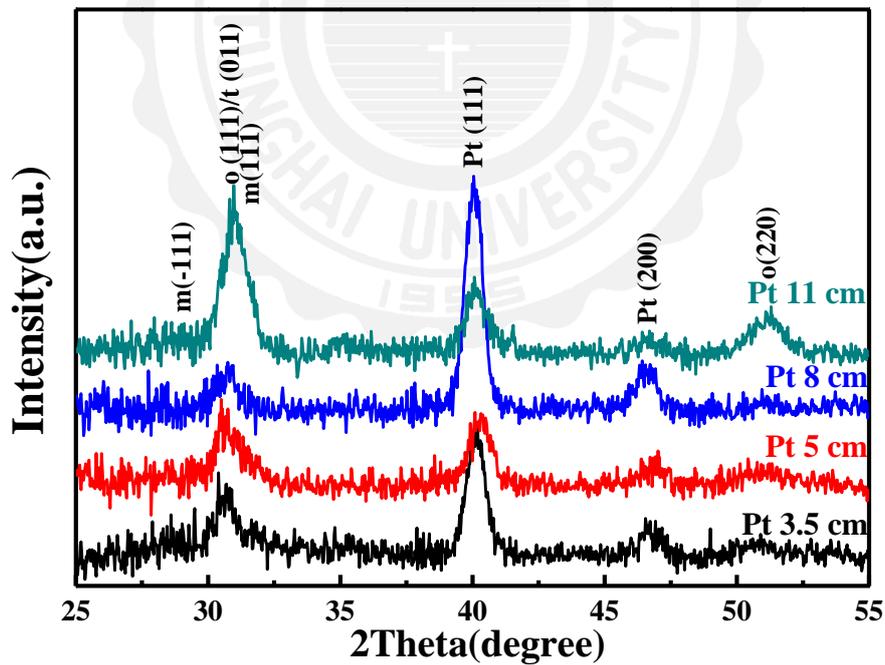


圖 4-4-4 於不同工作距離下沉積 Pt 膜上沉積以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 XRD 圖。

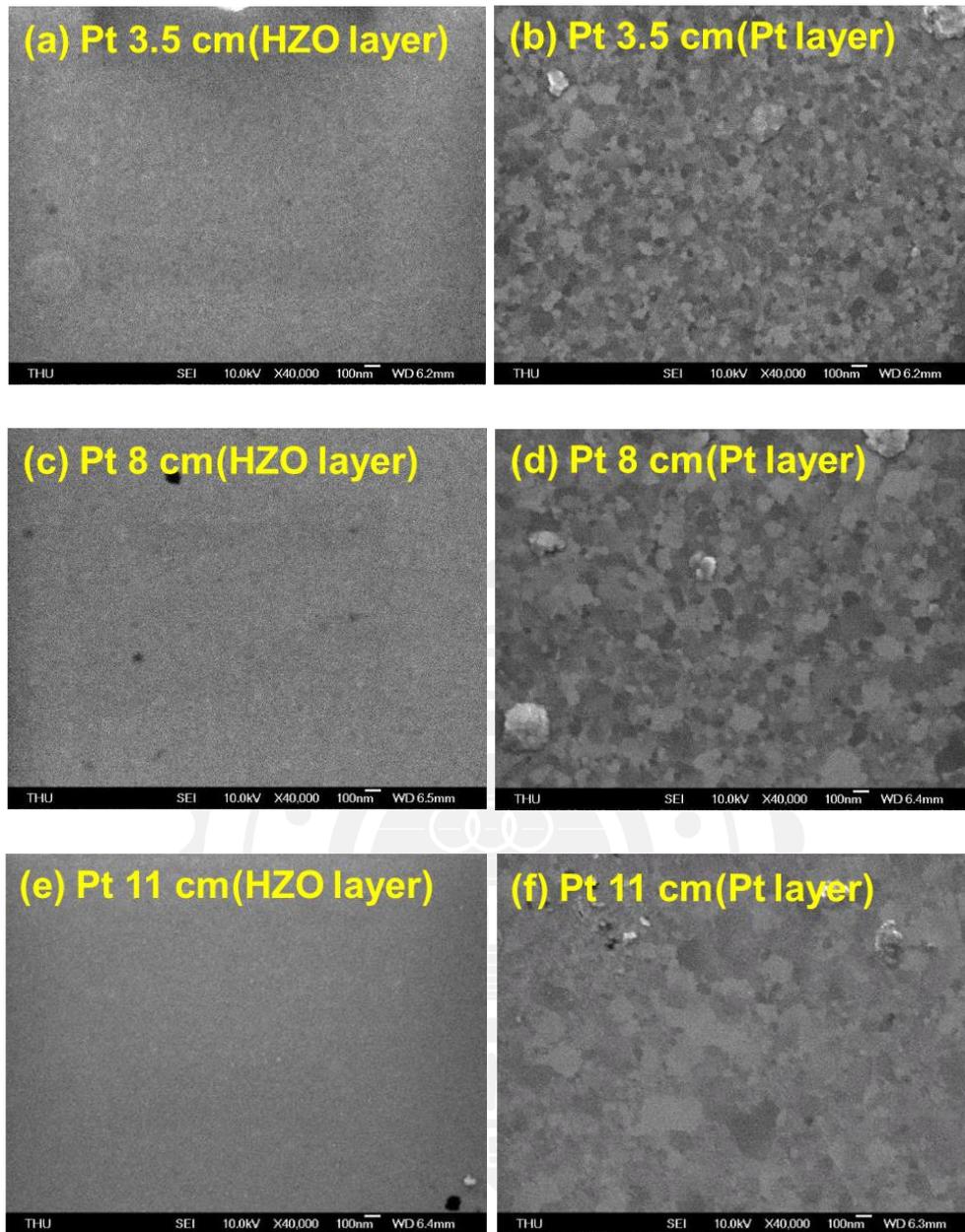


圖 4-4-5 於不同工作距離下沉積 Pt 膜上沉積以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火 SEM 圖。

第五章 結論

本研究以射頻磁控濺鍍法於 Pt/glass 基板上製備 HZO 薄膜，並藉由調整熱處理條件、HZO 薄膜生長條件、Pt 底層狀態等方法研究其結構與鐵電性，所獲結果顯示如下：

1. HZO 薄膜熱處理條件對結構與鐵電性之影響

首先，比較了基板加溫下沉積 HZO 薄膜與室溫下沉積 HZO 薄膜，並進行氧氣氛下後退火之 HZO 結構及鐵電性。由實驗結果可以得知，若要獲得具鐵電特性之正交相，必須在室溫且純 Ar 氣氛下沉積 HZO 薄膜，並進行 750 °C 後退火。此外，一旦在濺鍍過程中通入 10-25 % 氧氣後可明顯抑制 HZO 薄膜結晶。以純 Ar 作為工作氣體，在沉積壓力為 70 mTorr，濺鍍功率為 60 W，沉積 10 nm 之 HZO 薄膜並進行 350 至 750 °C 後退火，HZO 薄膜在退火 550 °C 時，呈現出較高的正交相(111)/四方相(011)相比率，並可獲高的 $2P_r$ 為 145 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。而在上述的相同條下，沉積時通入 20 % O_2 將會導致 HZO 薄膜在退火溫度為 700 °C，才呈現出較多的正交相(111)/四方相(011)比率，與更高的 $2P_r$ 為 188 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

2. 不同沉積壓力、Pt 底層狀態(60 W)及後退火條件對 HZO 薄膜結構之影響

本實驗選用退火 550 °C 樣品進一步調整 HZO 沉積壓力、不同 Pt 底層狀態及不同 O₂ 含量氣氛下後退火。實驗結果發現，HZO 薄膜在濺鍍功率為 60 W 時，正交相(111)之形成不穩定。當進一步調整沉積 HZO 膜之工作壓力、改變 Pt 底層狀態、退火時的氧含量、退火時間，皆對 HZO 薄膜生長正交相(111)/四方相之形成無顯著的影響，將相同參數重新製備一次後，發現與第一次結果有所差異，其原因可能是 HZO 薄膜在濺鍍功率為 60 W 時，不易形成正交相(111)/四方相(011)。

3. 不同濺鍍功率沉積 HZO 薄膜結構之影響

若將 HZO 薄膜濺鍍功率由 60 W 提高至 120 W 時，可以觀察到 HZO 薄膜之正交相(111)/四方相(011)繞射峰位置由 30.74 ° 偏移至 30.48 °，此可證明改變 HZO 薄膜濺鍍功率將有助於非鐵電相轉變為鐵電相。而在 HZO 薄膜濺鍍功率為 100 W 且在 70 mTorr 的工作壓力下沉積 10 nm HZO 薄膜，並進行 550 °C 退火，其展現出較好的鐵電性，此與正交相(111)的出現有關，殘餘極化量與矯頑電場分別為 $2P_r = 269 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、 $E_c = 12.2 \text{ MV}/\text{cm}$ 。

4. 底層效應對 HZO 薄膜(100 W)結構之影響

此外，濺鍍功率分別為 100 W 及 120 W 下沉積 HZO 薄膜於不同 Pt 厚度並進行 550 °C 後退火，其 HZO 之正交相(111)/四方相(011)相比率並沒有明顯的差異。在不同工作距離下沉積 Pt 膜後，在沉積以濺鍍功率為 100 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火，其正交相(111)/四方相(011)相比率並沒有明顯的差異，值得注意的是，在 11 cm 的工作距離下沉積 Pt 膜後，在沉積以濺鍍功率為 120 W 沉積 10 nm HZO 膜並在 550 °C 下進行退火，可呈現出優異的正交相(111)/四方相(011)結構，其原因可能是由於 Pt 底層晶粒尺寸所影響，但仍需進一步研究。

參考文獻

- [1] A. Moser, K. Takano, D. T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun and E.E. Fullerton. 2002. Magnetic recording: advancing into the future. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35, R157.
- [2] E. Adlber, J. K. DeBrosse, S. F. Geissler, S. J. Holmes, M. D. Jaffe, J. B. Johnson, C. W. Koburger, J. B. Lasky, B. Lloyd, G. L. Miles, J. S. Nakos, W. P. Noble, Jr, S. H. Voldman, M. Armacost and R. Ferguson. 1995. The evolution of IBM CMOS DRAM technology. *IBM J. RES. DEVELOP.* VOL. 39 NO. 1/2.
- [3] US 4531203, Fujio Masuoka, "Semiconductor memory device and method for manufacturing the same".
- [4] Y. Wang, C. Ganpule, B. T. Liu, H. Li, K. Mori, B. Hill, M. Wuttig, R. Ramesh, J. Funder, Z. Yu, R. Droopad and K. Eisenbeiser. 2002. Epitaxial ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ thin films on Si using $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ template layers, *Appl. Phys. Lett.* 80, 97.
- [5] J. Fousek. 1995. Joseph Valasek and the Discovery of Ferroelectricity. *IEEE*. 1-5.
- [6] J. Valasek. 1921. PIEZO—ELECTRIC AND ALLIED PHENOMENA IN ROCHELLE SALT. *Phys. Rev.* 17, 475.
- [7] J. F. Scott. 2007. Applications of Modern Ferroelectrics. *Science* 315,954.
- [8] B. T. Matthias, 1949. New Ferroelectric Crystals. *Phys. Rev.* 75, 1771.
- [9] B. T. Matthias, J. P. Remeika. 1949. Ferroelectricity in the Ilmenite Structure. *Phys. Rev.* 76, 1886.
- [10] G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki. 1950. X-Ray Study of the Phase

Transition in Lead Titanate. *Phys. Rev.* 80, 1105.

- [11] 陳韋安 東海大學應用物理系碩士論文 2015。
- [12] T. S. Böске, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schröder and U. Böttger. 2011. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.* 99, 102903.
- [13] Y. H. Lee, H. J. Kim, T. Moon, S. D. Hyun, H. W. Park, Y. B. Lee and M. H. Park, C. S. Hwang. 2017. Preparation and characterization of ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films grown by reactive sputtering. *Nanotechnology* 28, 305703.
- [14] J. Robertson. 2000. Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 1875.
- [15] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim and C. S. Hwang. 2014. Thin $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ Films: A New Lead-Free System for Electrostatic Supercapacitors with Large Energy Storage Density and Robust Thermal Stability. *Adv. Energy Mater.* 4, 1400610.
- [16] J. Wang, H. P. Li, R. Stevens. 1992. Hafnia and hafnia-toughened ceramics. *J. Mater. Sci.* 27, 20, 5397-5430.
- [17] X. Sang, E. D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, J. M. LeBeau. 2015. On the structural origins of ferroelectricity in HfO_2 thin films. *Appl. Phys. Lett.* 106, 162905.
- [18] S. Mueller. 2012. Incipient Ferroelectricity in Al-Doped HfO_2 Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* 22, 11, 2412-0107.
- [19] J. Müller, U. Schröder, T. S. Böске, I. Müller, U. Böttger, L. Wilde, J. Sundqvist, M. Lemberger, P. Kücher, T. Mikolajick and L. Frey. 2011.

- Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide. *J. Appl. Phys.* 110, 114113.
- [20] J. Müller, T. S. Böске, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhaus, U. Böttger, L. Frey, T. Mikolajick. 2012. Ferroelectricity in Simple Binary ZrO_2 and HfO_2 . *Nano Lett.* 12, 4318.
- [21] J. Müller, T. S. Böске, D. Bräuhaus, U. Schröder, U. Böttger, J. Sundqvist, P. Kücher, T. Mikolajick and L. Frey. 2011. Ferroelectric $Zr_{0.5}Hf_{0.5}O_2$ thin films for nonvolatile memory applications. *Appl. Phys. Lett.* 99, 112901.
- [22] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, W. Lee, T. Moon and C. S. Hwang. 2013. Evolution of phases and ferroelectric properties of thin $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ films according to the thickness and annealing temperature. *Appl. Phys. Lett.* 102, 242905.
- [23] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon and C. S. Hwang. 2014. The effects of crystallographic orientation and strain of thin $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ film on its ferroelectricity. *Appl. Phys. Lett.* 104, 072901.
- [24] Y. H. Lee, H. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, S. D. Hyun, H. W. Park, Y. B. Lee, M. H. Park and C. S. Hwang. 2017. Preparation and characterization of ferroelectric $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ thin films grown by reactive sputtering. *IOP science Nanotechnology.* 28, 305703.
- [25] K. D. Kim, M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, Y. H. Lee, S. D. Hyun, T. Gwona and C. S. Hwang. 2016. Ferroelectricity in undoped- HfO_2 thin films induced by deposition temperature control during atomic layer deposition. *J. Mater. Chem. C*, 4, 6864.
- [26] R. Materlik, C. Künneth and A. Kerscha. 2015. The origin of

- ferroelectricity in $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$: A computational investigation and a surface energy model. *J. Appl. Phys.* 117, 134109.
- [27] U. Schroeder, E. Yurchuk, J. Müller, D. Martin, T. Schenk, P. Polakowski, C. Adelman, M. I. Popovici, S. V. Kalinin and T. Mikolajick. 2014. Impact of different dopants on the switching properties of ferroelectric hafniumoxide. *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 08LE02.
- [28] S. Mueller, C. Adelman, A. Singha, S. V. Elshocht, U. Schroeder and T. Mikolajicka. 2012. Ferroelectricity in Gd-Doped HfO_2 Thin Films. *ECS J. Solid State Sci Technol.* 1, N123.
- [29] T. Schenk, S. Mueller, U. Schroeder, R. Materlik, A. Kersch, M. Popovici. 2013. Strontium Doped Hafnium Oxide Thin Films: Wide Process Window for Ferroelectric Memories. *Solid-State Device Research Conf. (ESSDERC). 2013 Proc. of the European.* pp 260–263.
- [30] H. Yang, Y. Q. Wang, H. Wang, and Q. X. Jia. 2010. Oxygen concentration and its effect on the leakage current in BiFeO_3 thin films. *Appl. Phys. Lett.* 96, 012909
- [31] J. G. Simmons. 1965. Richardson-Schottky Effect in Solids. *Volume 15, Number 25 Phys. Rev. Lett.* pp. 967-968.
- [32] R. L. Angle and H. E. Talley. 1978. Electrical and charge storage characteristics of the tantalum oxide-silicon dioxide device. *IEEE Transactions on Electron Devices.* 25, 1277.
- [33] F. C. Chiu. 2014 Thin Film Applications in Advanced Electron Devices. *Hindawi publishing Corporation, Advances in Materials Science and Engineering.*

- [34] F. C. Chiu, P. W. Li and W. Y. Chang. 2012. Reliability characteristics and conduction mechanisms in resistive switching memory devices using ZnO thin films. *Nanoscale Res. Lett.* 7:178.
- [35] 王春雷、李吉超、趙明磊編著，壓電鐵電物理，科學出版社(2009)。
- [36] 曲遠方主編，功能陶瓷的物理特性，化學工業出版社 2006。
- [37] 符春林著，鐵電薄膜材料及其應用，科學出版社 2009。
- [38] 原著麻蒔立男，陳國榮等人譯，薄膜製備技術基礎，化學工業出版社 2009。
- [39] 袁輔德 逢甲大學博士論文 2005。
- [40] 李文慶 東海大學碩士論文 2010。
- [41] 田士宏 東海大學碩士論文 2013。
- [42] A. Chouprik, A. Chernikova, A. Markeev, V. Mikheev, D. Negrov, M. Spiridonov, S. Zarubin, A. Zenkevich. 2017. Electron transport across ultrathin ferroelectric $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ films on Si. *Microelectron. Eng.* 178, 250–253.
- [43] M. G. Kozodaev, A. G. Chernikova, R. R. Khakimov, M. H. Park, A. M. Markeev and C. S. Hwang. 2018. La-doped $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin films for high-efficiency electrostatic supercapacitors. *Appl. Phys. Lett.* 113, 123902.
- [44] S. Starschich, T. Schenk, U. Schroeder and U. Boettger. 2017. Ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ and pure ZrO_2 films. *Appl. Phys. Lett.* 110, 182905.

- [45] A. Pal, V. K. Narasimhan, S. Weeks, K. Littau, D. Pramanik and T. Chiang. 2017. Enhancing ferroelectricity in dopant-free hafnium oxide. *Appl. Phys. Lett.* 110, 022903.
- [46] S. Starschich, S. Menzel and U. Böttger. 2016. Evidence for oxygen vacancies movement during wake-up in ferroelectric hafnium oxide. *Appl. Phys. Lett.* 108, 032903.
- [47] P. Polakowski and J. Müller. 2015. Ferroelectricity in undoped hafnium oxide. *Appl. Phys. Lett.* 106, 232905.
- [48] M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, Y. H. Lee, S. D. Hyun and C. S. Hwang. 2015. Study on the internal field and conduction mechanism of atomic layer deposited ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films. *J. Mater. Chem.* 3, 6291.
- [49] A. G. Chernikova, M. G. Kozodaev, D. V. Negrov, E. V. Korostylev, M. H. Park, U. Schroeder, C. S. Hwang and A. M. Markeev. 2018. Improved Ferroelectric Switching Endurance of La-Doped Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Thin Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10, 2701–2708.
- [50] Y. Wei, P. Nukala, M. Salverda, S. Matzen, H. J. Zhao, J. Momand, A. S. Everhardt, G. Agnus, G. R. Blake, P. Lecoeur, B. J. Kooi, J. Íñiguez, B. Dkhil and B. Noheda. 2018. A rhombohedral ferroelectric phase in epitaxially strained Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ thin films. *Nature Mater.* 17, 1095.
- [51] S. E. Moon, J. H. Kim, J. P. Im, J. Lee, S. Y. Im, S. H. Hong, S. Y. Kang and S. M. Yoon. Deposition Pressure Dependent Electric Properties of (Hf, Zr)O₂ Thin Films Made by RF Sputtering Deposition Method. 2018. *J KOREAN PHYS SOC.* 73, 11, 1712.
- [52] T. Yamaguchi, T. Zhang, K. Omori, Y. Shimada, Y. Kunimune, T. Ide,

- M. Inoue, and M. Matsuura. 2018. Highly Reliable Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Film with Al Nanoclusters Embedded by Novel Sub-Monolayer Doping Technique IEDM. 18-168.
- [53] B. Zeng, W. Xiao, J. Liao, H. Liu, M. Liao, Q. Peng, S. Zheng and Y. Zhou. 2018. Compatibility of HfN Metal Gate Electrodes with Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ Ferroelectric Thin Films for Ferroelectric Field Effect Transistors. *IEEE ELECTRON DEVICE L.* 0741-3106.
- [54] M. Hoffmann, B. Max, T. Mittmann, U. Schroeder, S. Slesazeck and T. Mikolajick. 2018. Demonstration of High-speed Hysteresis-free Negative Capacitance in Ferroelectric Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂. *IEDM.* 18-168.
- [55] Y. Goh and S. Jeon. 2018. The effect of the bottom electrode on ferroelectric tunnel junctions based on CMOS-compatible HfO₂. *Nanotechnology.* 29, 335201.
- [56] T. Onaya, T. Nabatame, N. Sawamoto, A. Ohi, N. Ikeda, T. Chikyow and A. Ogura. 2017. Improvement in ferroelectricity of Hf_xZr_{1-x}O₂ thin films using ZrO₂ seed layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* 10, 081501.
- [57] S. Nakayama, H. Funakubo and H. Uchida. 2018. Crystallization behavior and ferroelectric property of HfO₂-ZrO₂ films fabricated by chemical solution deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.* 57, 11UF06.
- [58] E' amon O'Connor, M. Halter, F. Eltes, M. Sousa, A. Kellock, S. Abel and J. Fompeyrine. 2018. Stabilization of ferroelectric Hf_xZr_{1-x}O₂ films using a millisecond flash lamp annealing technique. *APL Mater.* 6, 121103.
- [59] X. Tian, S. Shibayama, T. Nishimura, T. Yajima, S. Migita and A. Toriumi. 2018. Evolution of ferroelectric HfO₂ in ultrathin region

- down to 3 nm. *Appl. Phys. Lett.* 112, 102902.
- [60] T. Onaya, T. Nabatame, N. Sawamoto, K. Kurishima, A. Ohi, N. Ikeda, T. Nagata and A. Ogura. 2018. Ferroelectricity of $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ thin films fabricated using TiN stressor and ZrO_2 nucleation techniques, *ECSTrans.* 86, 6, 31.
- [61] G. Walters, A. Shekhawat, N. G. Rudawski, S. Moghaddam and T. Nishida. 2018. Tiered deposition of sub-5 nm ferroelectric $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ films on metal and semiconductor substrates. *Appl. Phys. Lett.* 112, 192901.
- [62] Y. H. Lee, S. D. Hyun, H. J. Kim, J. S. Kim, C. Yoo, T. Moon, K. D. Kim, H. W. Park, Y. B. Lee, B. S. Kim, J. Roh, M. H. Park and C. S. Hwang. 2018. Nucleation-Limited Ferroelectric Orthorhombic Phase Formation in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ Thin Films. *Adv. Electron. Mater.* 1800436.
- [63] M. H. Park, T. Schenk, C. M. Fancher, E. D. Grimley, C. Zhou, d C. Richter, J. M. LeBeau, J. L. Jones, T. Mikolajick and U. Schroeder. 2017. A comprehensive study on the structural evolution of HfO_2 thin films doped with various dopants. *J. Mater. Chem. C.* 5, 4677.
- [64] A. G. Chernikova, D. S. Kuzmichev, D. V. Negrov, M. G. Kozodaev, S. N. Polyakov and A. M. Markeev. 2016. Ferroelectric properties of full plasma-enhanced ALD TiN/La: HfO_2 /TiN stacks. *Appl. Phys. Lett.* 108, 242905.
- [65] T. Mittmann, M. Materano, P. D. Lomenzo, M. H. Park, I. Stolichnov, M. Cavalieri, C. Zhou, C. C. Chung, J. L. Jones, T. Szyjka, M. Müller, A. Kersch, T. Mikolajick and U. Schroeder. 2019. Origin of Ferroelectric Phase in Undoped HfO_2 Films Deposited by Sputtering. *Adv. Mater. Interfaces.* 1900042.
- [66] H. Liu, S. Zheng, Q. Chen, B. Zeng, J. Jiang, Q. Peng, M. Liao,

- Y. Zhou. 2019. Structural and ferroelectric properties of Pr doped HfO₂ thin films fabricated by chemical solution method. *J. Mater. Sci.: Mater.* 30: 5771.
- [67] M. Hoffmann, U. Schroeder, T. Schenk, T. Shimizu, H. Funakubo, O. Sakata, D. Pohl, M. Drescher, C. Adelman, R. Materlik, A. Kersch and T. Mikolajick. 2015. Stabilizing the ferroelectric phase in doped hafnium oxide. *J. Appl. Phys.* 118, 072006.
- [68] M. H. Park, Y. H. Lee, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. D. Kim, J. Müller, A. Kersch, U. Schroeder, T. Mikolajick and C. S. Hwang. 2015. Ferroelectricity and Antiferroelectricity of Doped Thin HfO₂-based Films. *Adv. Mater.* 27, 1811.
- [69] L. Xu, T. Nishimura, S. Shibayama, T. Yajima, S. Migita and A. Toriumi. 2016. Ferroelectric phase stabilization of HfO₂ by nitrogen doping. *Appl Phys Express.* 9, 091501.
- [70] M. Pešić, Franz Paul Gustav Fengler, A. Padovani, T. Schenk, E. D. Grimley, X. Sang, J. M. LeBeau, S. Slesazeck, U. Schroeder and T. Mikolajick. 2016. Physical Mechanisms behind the Field-Cycling Behavior of HfO₂-Based Ferroelectric Capacitors. *Adv. Funct. Mater.* 26, 4601.