



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202216606 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：110121655

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 15 日

(51)Int. Cl.：

*C01G25/02 (2006.01)**C01G27/02 (2006.01)**C23C16/40 (2006.01)**C23C16/455 (2006.01)**H01L21/02 (2006.01)*

(30)優先權：2020/06/17

美國

63/040,097

(71)申請人：德商馬克專利公司(德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：奈拉西汗 維杰 克里斯 NARASIMHAN, VIJAY KRIS (CA)；勒罕 強 瑟巴斯
堤案 LEHN, JEAN-SEBASTIEN (FR)；利陶 卡爾 LITTAU, KARL (US)；伍德洛
夫 傑可布 WOODRUFF, JACOB (US)；坎婕莉亞 拉文朵拉 KANJOLIA,
RAVINDRA (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：70 項 圖式數：7 共 49 頁

(54)名稱

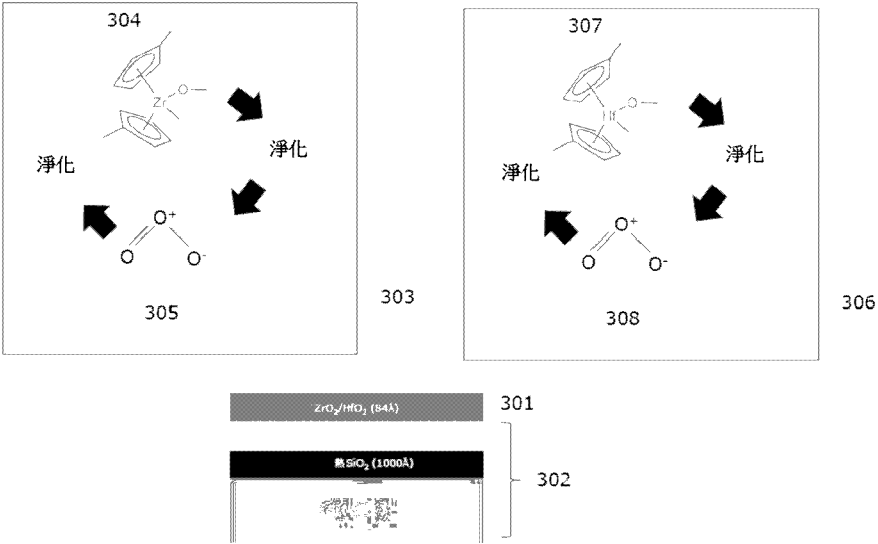
包含具固有鐵電性 Hf-Zr 之薄膜

(57)摘要

所揭示並主張之標的係關於結晶鐵電材料，其包含氧化鈦及氧化鋅之混合物，具有實質(即，約 40%或更多)或大部分之該材料沉積態(即，不需要進一步加工，諸如後續封蓋或退火)呈鐵電相，及用於製備及沉積此等材料之方法。

The disclosed and claimed subject matter relates to crystalline ferroelectric materials that include a mixture of hafnium oxide and zirconium oxide having a substantial (i.e., approximately 40% or more) or majority portion of the material in a ferroelectric phase as deposited (i.e., without the need for further processing, such as a subsequent capping or annealing) and methods for preparing and depositing these materials.

指定代表圖：

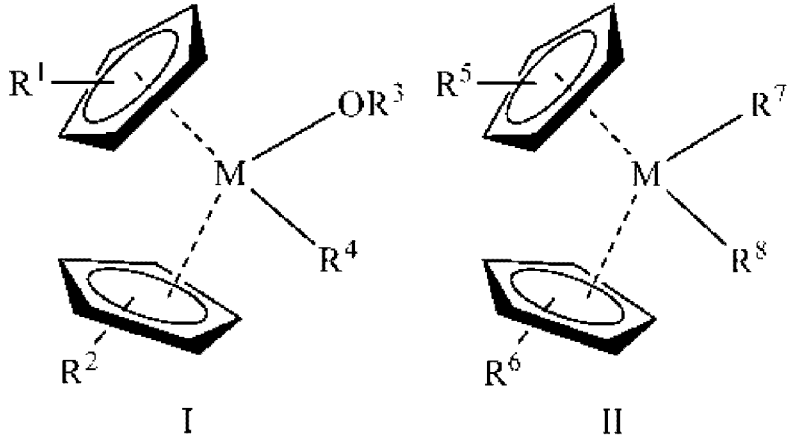


【圖3】

符號簡單說明：

- 301:層
- 302:基板
- 303:第一循環
- 304:(MeCp)₂Zr(OMe)
- Me
- 305:臭氧
- 306:第二循環
- 307:(MeCp)₂Hf(OMe)
- Me
- 308:臭氧

特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含具固有鐵電性Hf-Zr之薄膜

【英文發明名稱】

INHERENTLY FERROELECTRIC Hf-Zr CONTAINING FILMS

【中文】

所揭示並主張之標的係關於結晶鐵電材料，其包含氧化鈺及氧化鋯之混合物，具有實質(即，約40%或更多)或大部分之該材料沉積態(即，不需要進一步加工，諸如後續封蓋或退火)呈鐵電相，及用於製備及沉積此等材料之方法。

【英文】

The disclosed and claimed subject matter relates to crystalline ferroelectric materials that include a mixture of hafnium oxide and zirconium oxide having a substantial (*i.e.*, approximately 40% or more) or majority portion of the material in a ferroelectric phase as deposited (*i.e.*, without the need for further processing, such as a subsequent capping or annealing) and methods for preparing and depositing these materials.

【指定代表圖】

圖3

【代表圖之符號簡單說明】

301:層

302:基板

303:第一循環

304: $(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Me}$

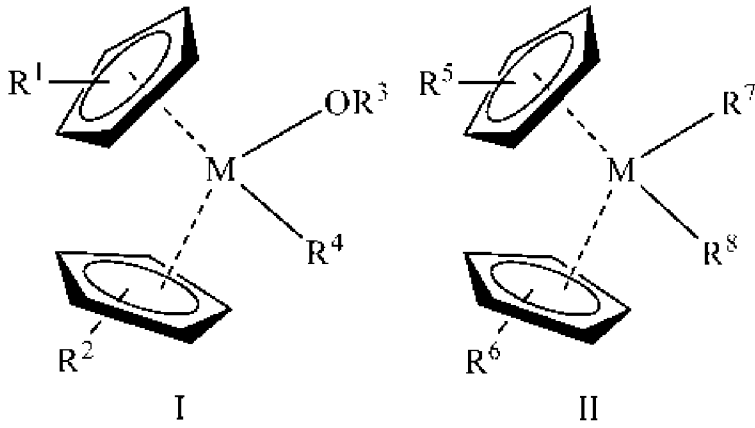
305:臭氧

306:第二循環

307: $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{OMe})\text{Me}$

308:臭氧

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含具固有鐵電性Hf-Zr之薄膜

【英文發明名稱】

INHERENTLY FERROELECTRIC Hf-Zr CONTAINING FILMS

【技術領域】

【0001】 所揭示並主張之標的大體上係關於使用氣相技術，包括原子層沉積(ALD)沉積之鐵電材料。更具體而言，所揭示並主張之標的係關於薄膜結晶鐵電材料，其包含氧化鈺及氧化鋇之混合物，具有實質(即，約40%或更多)部分之該材料呈鐵電相，及用於製備及沉積此等材料之方法。顯著地，此等材料展示鐵電性質而不需要進一步加工，諸如後續封蓋或退火。

【先前技術】

【0002】 氧化鈺及氧化鋇基鐵電材料使各種計算裝置，包括非易失性記憶體及功率高效邏輯裝置成為可能，這歸因於其強的非線性電容及剩餘極化。此等材料亦可用於各種其他熱應用及磁應用。含有氧化鈺及氧化鋇之材料為此等應用高度所需，這歸因於其與許多CMOS製造過程及材料之相容性。其亦係所需，這歸因於其作為薄膜自氣相沉積之能力，包括藉由涉及逐步引入及移除前驅體，接著引入及移除反應物氣體之ALD製程及其他已知製程(例如，化學氣相沉積(CVD)或脈衝CVD)。氧化鈺及氧化鋇基材料係多晶型。因此，其原子可以若干晶體結構排列(即，不同有序原子排列)。熟知氧化鈺及氧化鋇基材料之最穩定整體結構為單斜晶相(圖7A)；然而，此相不支持鐵電性。其他多晶型物(例如，一些正交晶相(圖

7B)及三方晶相(圖7C))具有支援鐵電切換行為所需之對稱性，而仍其他(例如，於氧化鋯薄膜中常見之四方晶相(圖7D))可係類抗鐵電性。附接於此之相關技術之列表識別更詳細描述該技術之此等一般特徵及態樣之參考材料。

【0003】 於用於混合型氧化鈺及氧化鋯材料之許多氣相及原子層沉積製程中，該等材料沉積態係非晶型。例如，於圖1中，A部分說明由在285°C下自醯胺型前驅體及臭氧交替原子層沉積之 $\text{Hf}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$ 組成之7 nm膜材料之掠入射x-射線繞射(GIXRD)圖。此GIXRD圖不顯示該沉積態材料中之強結晶峰。

【0004】 甚至利用熱處理，結晶成單斜晶或其他非鐵電相係常見，及從而降低能具有鐵電行為之材料之分率。例如，於圖1中，B部分說明於500°C下於氮氣中熱退火處理10分鐘後的與A部分中所說明相同之材料。該材料具有占主導地位之單斜晶相(如由27°及30°之2θ之間之峰面積所證實)，混合有可係鐵電性或抗鐵電性之其他相(如由30°及32°之2θ之間之峰面積所證實)。

【0005】 已開發若干技術以抑制單斜晶相有利於可支援鐵電性之相。例如，已報導藉由依序或伴隨引入其他元素(包括但不限於Si、Al、Gd、La及Y)之前驅體至氣相中將其他元素併入材料中作為抑制單斜晶相之手段。此外，已顯示在存在封蓋層下之熱處理係有效。例如，於圖1中，C部分說明已利用5 nm厚PVD氮化鈦層封蓋及然後在500°C下於氮氣中熱加工10分鐘的與A部分所說明者相同之材料。不像B部分中所示之未封蓋之膜，C部分之經封蓋之膜顯示幾乎完全抑制單斜晶相(如由27°及30°之2θ之間之峰面積所證實)。

【0006】一項研究已顯示，氧化鉛及氧化鋅之厚膜(約30 nm)可證實來自鐵電相之弱鐵電性。參見Y. Li等人，「A Ferroelectric Thin Film Transistor Based on Annealing-Free HfZrO Film」，IEEE Journal of the Electron Devices Society，第5卷，第5期，第378至383頁，2017年9月，doi: 10.1109/JEDS.2017.2732166。看來此行為由於如與更薄膜相比表面能效應之減少及延長之熱暴露所致，熱暴露充當退火之功能等效物，以產生此厚度之膜。然而，此研究承認此項技術中之一般已知的是：薄膜(約20 nm或更少)在不存在於升高之溫度下之退火(單獨或與摻雜組合)及以上提及之封蓋方法下將不展示鐵電行為。

【0007】因此，獲得所需鐵電相傳統上依賴於以下之複雜及複合組合：(i)材料自身之沉積條件，(ii)摻雜物、介面，重要地上介面之選擇，及(iii)於沉積後之熱處理。如可容易瞭解，此種因素組合對此等材料關於可能基板、夾層、電極、組合物及製程之有用性產生重大限制。的確，實施此等鐵電材料之裝置之熱曲線可不與鐵電材料可係有用之所有必要或所需應用相容。例如，已觀察到，可需要特定電極來調節電子功函數，可需要介面以創造抵抗化學反應及原子擴散之障壁層，及可藉由於多層堆疊中之其他層中引入之應力來限制熱加工條件。

【0008】本文中所揭示之固有鐵電薄膜材料及其使用方法解決上述問題。如此做時，本文中所述之材料及方法減少加工時間，使其尤其服從目前製造程序之需求。熟習此項技術者可容易理解，於沉積此等材料後介面、電極及熱加工條件之後續最佳化之潛力。

【發明內容】

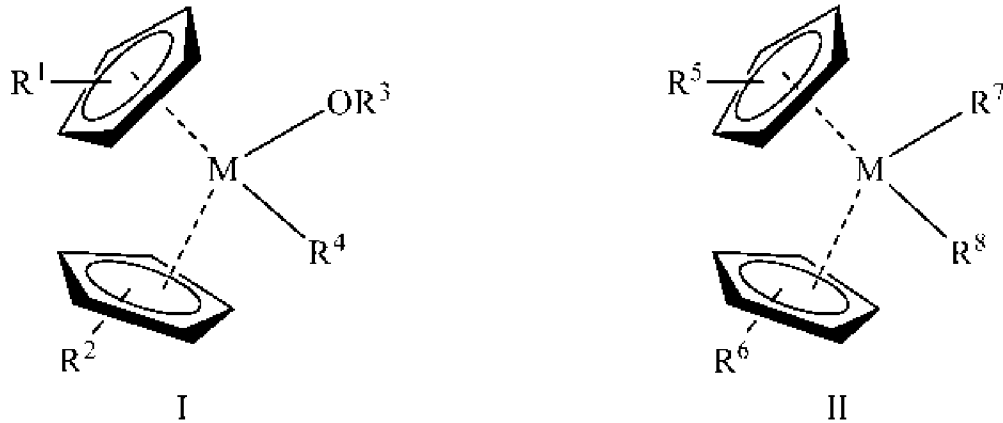
【0009】於一個態樣中，所揭示之標的係關於衍生自氧化鉛及氧化

銳之混合物，自蒸氣沉積之鐵電薄膜材料，其沉積態(即，無需進一步退火及/或封蓋)具有實質體積分率之鐵電相及如藉由熟習此項技術者已知之相測定技術或電測試(例如，x-射線繞射(XRD)、x-射線吸收光譜(XAS)、透射電子顯微鏡術(TEM)、極化電壓或極化電場測試、壓電式力顯微鏡術或其組合)所量測。於另一態樣中，該等鐵電材料沉積態具有大多數體積分率之鐵電相。

【0010】 於另一態樣中，該等材料展示作為約20 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約15 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約10 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約5 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約3 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約1 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.5 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm至約20 nm之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm至約15 nm之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm至約10 nm之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm至約5 nm之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm至約3 nm之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm至約1 nm之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm至約0.5 nm之薄膜之鐵電性質。

【0011】 於另一態樣中，該等鐵電材料係衍生自高級茂金屬前驅

體，其具有式I (「 $(R^1-Cp)(R^2-Cp)-M-(OR^3)(R^4)$ 」)，其中Cp為環戊二烯基)及/或式II (「 $(R^5-Cp)(R^6-Cp)-M-(R^7)(R^8)$ 」)，其中Cp為環戊二烯基)：



其中： $M = \text{Zr}$ 或 Hf ；且

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各獨立地選自 C_1 - C_6 直鏈烷基、 C_1 - C_6 分支鏈烷基、 C_1 - C_6 鹵代直鏈烷基及 C_1 - C_6 鹵代分支鏈烷基。

【0012】於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地乙基。於另一態樣中，於式I中， R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地乙基且 R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。

【0013】於另一態樣中，於式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於

另一態樣中，於式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式II中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地乙基。於另一態樣中，於式II中， R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式II中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地乙基且 R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。

【0014】於另一態樣中，該高級茂金屬前驅體為 $(MeCp)_2Zr(OMe)Me$ 、 $(MeCp)_2Hf(OMe)Me$ 、 $(MeCp)_2Zr(Me)_2$ 、 $(MeCp)_2Hf(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Zr(OMe)Me$ 、 $(EtCp)_2Hf(OMe)Me$ 、 $(EtCp)_2Zr(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Hf(Me)_2$ 及其組合中之一或多者。

【0015】於另一態樣中，該高級茂金屬前驅體為 $(MeCp)_2Zr(OMe)Me$ 及 $(MeCp)_2Hf(OMe)Me$ 之混合物； $(MeCp)_2Hf(Me)_2$ 及 $(MeCp)_2Hf(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Zr(OMe)Me$ 及 $(EtCp)_2Hf(OMe)Me$ 之混合物以及 $(EtCp)_2Hf(Me)_2$ 及 $(EtCp)_2Hf(Me)_2$ 之混合物中之一或多者。

【0016】於另一態樣中，該高級茂金屬前驅體為美國專利案第8,568,530號中所揭示並/或主張之前驅體中之一或多者，該案之內容之全文係併入本文中。

【0017】於另一態樣中，所揭示標的提供一種使用氣相技術在基板上製備及沉積鐵電薄膜材料之方法。於另一態樣中，鐵電材料藉由ALD製程及/或其他已知沉積製程(例如，CVD、脈衝CVD)沉積在基板上。於另一態樣中，該方法在約200°C以上及約570°C以下，更佳地在介於約265°C與約500°C之間之沉積溫度下使用含有氧(例如，臭氧、元素氧、分子氧/ O_2)、水、過氧化氫及氧化亞氮中之一或多者之反應氣體作為反應物氣體。於又一態樣中，該沉積溫度較佳地低於約340°C。於又一態樣中，該

沉積溫度較佳地介於約280°C至約300°C之間。於又一態樣中，臭氧為較佳反應物氣體。於又一態樣中，水為較佳反應物氣體。

【0018】 此發明內容部分不詳細說明所揭示並主張標的之每個實施例及/或增量新穎態樣。相反，此發明內容僅提供不同實施例及優於習知技術及已知技術之對應新穎點之初步討論。針對所揭示並主張標的及實施例之另外細節及/或可能觀點，指引讀者至本發明之實施方式部分及對應附圖，如下進一步討論。

【0019】 為了清楚起見，已呈現本文中所述之不同步驟之討論順序。一般而言，本文中所揭示之步驟可以任何適宜順序進行。另外，雖然本文中所揭示之不同特徵、技術、構型等各者可於本發明之不同地方討論，但是意圖可視情況彼此獨立或彼此組合執行概念各者。因此，所揭示並主張標的可以許多不同方式體現及查看。

【圖式簡單說明】

【0020】 包含在內以提供所揭示標的之進一步理解及併入本說明書並構成本說明書之一部分之附圖例示所揭示標的之實施例及與描述一起用於解釋所揭示標的之原理。於該等圖中：

【0021】 圖1說明由在285°C下自醯胺型前驅體及臭氧交替原子層沉積之 $\text{Hf}_{0.45}\text{Zr}_{0.55}\text{O}_2$ 組成之7 nm薄膜材料的掠入射x-射線繞射圖；

【0022】 圖2說明在基板上沉積本文中所揭示之固有鐵電材料之實施例之製程的實施例；

【0023】 圖3說明在基板上沉積本文中所揭示之固有鐵電材料之實施例之製程的另一實施例；

【0024】 圖4說明於圖3中所說明之製程中形成及沉積之固有鐵電材

料之掠入射XRD圖；

【0025】 圖5說明於圖3中所說明之製程中形成及沉積之固有鐵電材料之極化-電場曲線圖，如使用輻射鐵電測試儀所量測得；

【0026】 圖6說明在基板上沉積本文中所揭示之固有鐵電材料之實例之製程的另一實施例；及

【0027】 圖7A至D說明已知結晶相：單斜晶 $P2_1/c$ (圖7A)；正交晶 $Pca 2_1$ (圖7B)三方晶 $R3$ (圖7C)及四方晶 $P4_2/nmc$ (圖7D)。

【實施方式】

【0028】 除非另有指定，否則於說明書及申請專利範圍中所用之下列術語應具有針對本申請案之下列含義。

【0029】 於本申請案中，除非另有特定指定，否則單數之使用包含複數，及單詞「一(a/an)」及「該」意指「至少一者」。此外，術語「包含(including)」以及其他形式，諸如「包含(includes/included)」之使用為非限制性。同樣，除非另有明確指定，否則術語，諸如「要素」或「組分」涵蓋包含一個單元之要素或組分及包含超過一個單元之要素或組分二者。如本文中所用，除非另有指定，否則連詞「及」意在係包含性及連詞「或」不意在係排他性。例如，短語「或、或者」意在係排他性。如本文中所用，術語「及/或」係指上述要素之任何組合，包括使用單一要素。

【0030】 當結合可量測數值變數使用時，術語「約(about/approximately)」係指變數之指定值及指定值之實驗誤差內(例如，平均值之95%信賴限值內)或指定值之百分比(例如， $\pm 10\%$ 、 $\pm 5\%$)內之變數之所有值，以較高者為準。

【0031】 出於本發明及申請專利範圍之目的，針對週期表族之編號

方案係根據IUPAC元素週期表。

【0032】如本文中於短語諸如「A及/或B」中所用，術語「及/或」意在包含「A及B」、「A或B」、「A」及「B」。

【0033】術語「取代基」、「自由基」、「基團」及「部分」可互換使用。

【0034】如本文中所用，術語「含金屬之錯合物」(或更簡單地，「錯合物」)及「前驅體」可互換使用及係指含金屬之分子或化合物，其可用於藉由沉積製程，諸如，例如，ALD或CVD製備含金屬之膜。含金屬之錯合物可在基板或其表面上沉積、吸附至其、在其上分解、遞送至其及/或在其上方通過以形成含金屬之膜。

【0035】如本文中所用，術語「含金屬之膜」不僅包括如下更充分定義之元素金屬膜，而且包括包含金屬連同一或多種元素之膜，例如，金屬氮化物膜、金屬矽化物膜、金屬碳化物膜及類似者。

【0036】如本文中所用，術語「元素金屬」、「元素金屬膜」及「純金屬膜」可互換使用及係指由純金屬組成或基本上由純金屬組成之膜。例如，元素金屬膜可包含100%純金屬或元素金屬膜可包含至少約70%、至少約80%、至少約90%、至少約95%、至少約96%、至少約97%、至少約98%、至少約99%、至少約99.9%或至少約99.99%純金屬連同一或多種雜質。然而，包含元素金屬之膜區別於包含一金屬及一非金屬(例如，C、N、O)之二元膜及包含一金屬及兩種非金屬(例如，C、N、O)之三元膜，儘管包含元素金屬之膜可包含一定量之雜質。除非上下文另有指定，否則術語「金屬膜」應解釋為意指元素金屬膜。

【0037】如本文中所用，使用術語「沉積製程」及「熱沉積」係指

任何類型之沉積技術，包括(但不限於) CVD及ALD。於各種實施例中，CVD可採用習知(即，連續流動) CVD、液體注射CVD、電漿增強CVD或光輔助CVD之形式。CVD亦可採用脈衝技術，即，脈衝CVD之形式。ALD係用於藉由在基板表面上方蒸發及/或通過本文中所揭示之至少一種金屬錯合物來形成含金屬之膜。針對習知ALD製程，參見，例如，George S. M.等人，*J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 13121-13131。於其他實施例中，ALD可採用習知(即，脈衝注射) ALD、液體注射ALD、光輔助ALD、電漿輔助ALD或電漿增強ALD之形式。術語「氣相沉積製程」進一步包含述於*Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes, and Applications*; Jones, A. C.; Hitchman, M. L.編輯，The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009；第1章，第1至36頁中之各種氣相沉積技術。

【0038】 除非另有指定，否則「烷基」係指烴基，其可係直鏈、分支鏈(例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、第三丁基及類似者)、環狀(例如，環己基、環丙基、環戊基及類似者)或多環(例如，降冰片基、金剛烷基及類似者)。適宜無環基團可為甲基、乙基、正丙基或異丙基、正丁基、異丁基或第三丁基、直鏈或分支鏈戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十二基、十四基及十六基。除非另有指定，否則烷基係指1至10個碳原子部分。環烷基可係單環或多環。單環烷基之適宜實例包括經取代之環戊基、環己基及環庚基。該等取代基可為本文所述之無環烷基中之任一者。如本文中所提及，環烷基可具有無環烷基中之任一者作為取代基。此等烷基部分可經取代或未經取代。

【0039】 「鹵代烷基」係指如上所定義之直鏈、環狀或分支鏈飽和

烷基，其中氫中之一或多者已經鹵素(例如，F、Cl、Br及I)置換。因此，例如，氟化烷基(亦稱作「氟烷基」)係指如上所定義之直鏈、環狀或分支鏈飽和烷基，其中氫中之一或多者已經氟置換(例如，三氟甲基、全氟乙基、2,2,2-三氟乙基、全氟異丙基、全氟環己基及類似者)。若非全鹵代/多鹵代，則此等鹵烷基部分(例如，氟烷基部分)可未經取代或進一步經取代。

【0040】 本文中所用之節標題係出於組織目的及不應解釋為限制所述標的。本申請案中所引用之所有文件或文件之部分，包括(但不限於)專利、專利申請案、文章、書籍及論文之全文係以引用的方式出於任何目的明確地併入本文中。於所併入文獻及相似材料中之任一者以與本申請案中術語之定義矛盾之方式定義該術語之事件中，以本申請案為準。

【0041】 應瞭解，上述一般描述及下列詳細描述二者係說明性及解釋性，且不限制所主張之標的。所揭示標的之目標、特徵、優點及想法將自說明書中所提供之描述對熟習此項技術者顯然，且所揭示標的將由熟習此項技術者基於本文中出現之描述容易實行。顯示用於實踐所揭示標的之較佳模式之任何「較佳實施例」及/或實例之描述係出於解釋之目的包括在內且不意在限制申請專利範圍之範疇。

【0042】 對熟習此項技術者亦顯然，可於如何實踐所揭示標的中基於說明書中之所述態樣在不背離本文中所揭示之揭示標的之精神及範圍下進行各種修改。

【0043】 I.固有鐵電材料

【0044】 如上所闡述，所揭示並主張之標的係關於結晶鐵電薄膜材料，其包含氧化鉛及氧化鋅之混合物，具有實質(即，約40%或更多)部分

之材料呈鐵電相，及用於製備及沉積此等材料之方法。於另一態樣中，該等鐵電材料具有大多數體積分率之鐵電相。顯著地，此等材料展示鐵電性質無需進一步加工，諸如後續封蓋步驟(如圖1中所說明)或退火步驟。為達成鐵電性，該等製備之材料具有(i)剩餘極化或(ii)具有滯後及開環之極化場曲線中之一或多者。

【0045】 為達成鐵電性，材料必須具有可支援某分率的膜中之鐵電性之原子排列。較佳地，實質部分之體積之膜具有可支援鐵電性之原子排列。應瞭解，針對薄膜、經摻雜材料及一些層壓材料，材料中之相分佈可不容易藉由x-射線繞射測定。於此情況下，用於建立膜之相之任何其他適宜技術，諸如拉曼(Raman)光譜、紅外光譜、x-射線吸收光譜、透射電子顯微鏡術或其組合可用於測定相分佈。例如，<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssb.201900285> 描述確定膜之相於至約10%內之技術。

【0046】 該材料可包含任何適宜莫耳比率之氧化鉛及氧化鋇——介於1:3與3:1之間之比率係較佳。鐵電材料之厚度為適用於給定應用之任何厚度；該材料可更厚地製造以經由材料之厚度增加剩餘極化或減少漏電電流，或因為幾何約束而更薄地製造，或以增加膜之電容。

【0047】 本發明之厚度之較佳範圍為約0.2 nm至約20 nm及更佳地約0.2 nm至10 nm。亦較佳地，該等材料形成具有約10 nm及更少之厚度之膜。於一些實施例中，較佳地，該等材料形成具有約5 nm及更少之厚度之膜。

【0048】 如上所討論，然而，較佳及/或所需厚度將取決於特定應用變化。因此，如先前所指定，於一些實施例中，該等材料展示作為約20

nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約15 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約10 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約5 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約3 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約1 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.5 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為約0.2 nm或更少之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為介於約0.2 nm至約20 nm間之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為介於約0.2 nm至約15 nm間之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為介於約0.2 nm至約10 nm間之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為介於約0.2 nm至約5 nm間之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為介於約0.2 nm至約3 nm間之薄膜之鐵電性質。於另一態樣中，該等材料展示作為介於約0.2 nm至約1 nm間之薄膜之鐵電性質。

【0049】於所揭示並主張之材料中，構成結晶材料之約40%或更多之實質部分係呈鐵電相，因此總非鐵電原子排列組分係小於約60%之材料之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約50%之材料之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約40%之材料之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約30%之材料之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約25%之材料之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約20%之材料之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約15%之材料之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約10%之材料

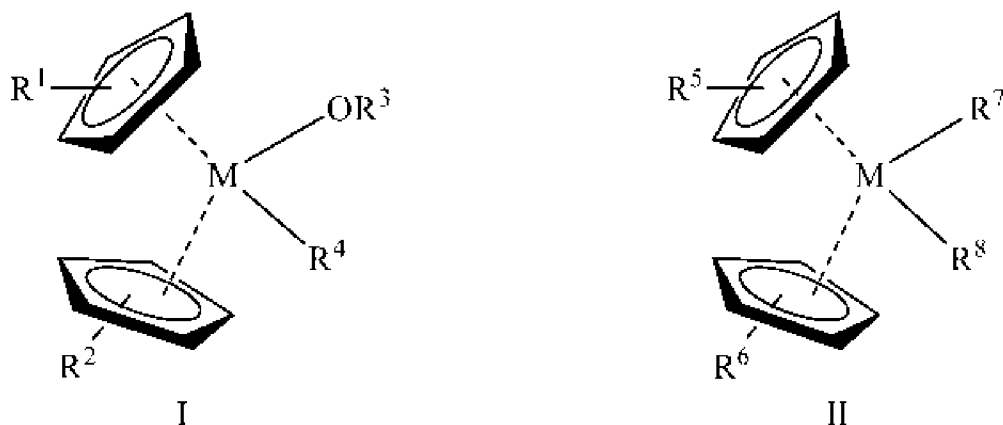
之總體積。於另一實施例中，總非鐵電原子排列組分係小於約5%之材料之總體積。

【0050】此外，於所揭示並主張之材料中，小於約60%之材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。因此，於所揭示並主張之材料之一個實施例中，單斜晶相組分係小於約50%之材料之總體積。於另一實施例中，單斜晶相組分係小於約40%之材料之總體積。於另一實施例中，單斜晶相組分係小於約30%之材料之總體積。於另一實施例中，單斜晶相組分係小於約25%之材料之總體積。於另一實施例中，單斜晶相組分係小於約20%之材料之總體積。於另一實施例中，單斜晶相組分係小於約15%之材料之總體積。於另一實施例中，單斜晶相組分係小於約10%之材料之總體積。於另一實施例中，單斜晶相組分係小於約5%之材料之總體積。於又一實施例中，大於50%之結晶材料之總體積係呈鐵電相，小於50%之結晶材料之總體積構成非鐵電相組分，及小於25%之結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【0051】於所揭示並主張之標的中，材料之較佳碳含量係低於約6原子百分比，如藉由適宜技術，諸如x-射線光電子光譜所量測。於另一態樣中，碳含量低於約5原子百分比。於另一態樣中，碳含量低於約4原子百分比。於另一態樣中，碳含量低於約3原子百分比。於另一態樣中，碳含量低於約2原子百分比。於另一態樣中，碳含量低於約1原子百分比。於另一態樣中，碳含量介於約1原子百分比與約6原子百分比之間。於另一態樣中，碳含量介於約1原子百分比與約5原子百分比之間。於另一態樣中，碳含量介於約1原子百分比與約4原子百分比之間。於另一態樣中，碳含量介於約1原子百分比與約3原子百分比之間。於另一態樣中，碳含量介於約1

原子百分比與約2原子百分比之間。

【0052】 固有鐵電材料係衍生自高級茂金屬前驅體之茂金屬前驅體，該等前驅體具有式I (「 $(R^1-Cp)(R^2-Cp)-M-(OR^3)(R^4)$ 」，其中Cp為環戊二烯基)及/或式II (「 $(R^5-Cp)(R^6-Cp)-M-(R^7)(R^8)$ 」，其中Cp為環戊二烯基)：



其中：M= Zr或Hf；且

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各獨立地選自 C_1 - C_6 直鏈烷基、 C_1 - C_6 分支鏈烷基、 C_1 - C_6 鹵代直鏈烷基及 C_1 - C_6 鹵代分支鏈烷基。

【0053】於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I中， R^1 及 R^2 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I中， R^3 及 R^4 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I中， R^1 及 R^2 各較佳地為乙基及 R^3 及 R^4 各較佳地為甲基。

【0054】於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為

甲基。於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式II中， R^5 及 R^6 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式II中， R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式II中， R^5 及 R^6 各較佳地為乙基及 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。

【0055】於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地獨立地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地為乙基及 R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。

【0056】於另一態樣中，高級茂金屬前驅體為 $(MeCp)_2Zr(OMe)Me$ 、 $(MeCp)_2Hf(OMe)Me$ 、 $(MeCp)_2Zr(Me)_2$ 、 $(MeCp)_2Hf(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Zr(OMe)Me$ 、 $(EtCp)_2Hf(OMe)Me$ 、 $(EtCp)_2Zr(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Hf(Me)_2$ 及其組合中之一或多者。

【0057】於另一態樣中，高級茂金屬前驅體為 $(MeCp)_2Zr(OMe)Me$ 及 $(MeCp)_2Hf(OMe)Me$ 之混合物； $(MeCp)_2Hf(Me)_2$ 及 $(MeCp)_2Hf(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Zr(OMe)Me$ 及 $(EtCp)_2Hf(OMe)Me$ 之混合物及 $(EtCp)_2Hf(Me)_2$ 及 $(EtCp)_2Hf(Me)_2$ 之混合物中之一或多者。

【0058】於另一態樣中，高級茂金屬前驅體為美國專利第8,568,530號(其內容之全文係併入本文中)中所揭示並/或主張之前驅體中之一或多

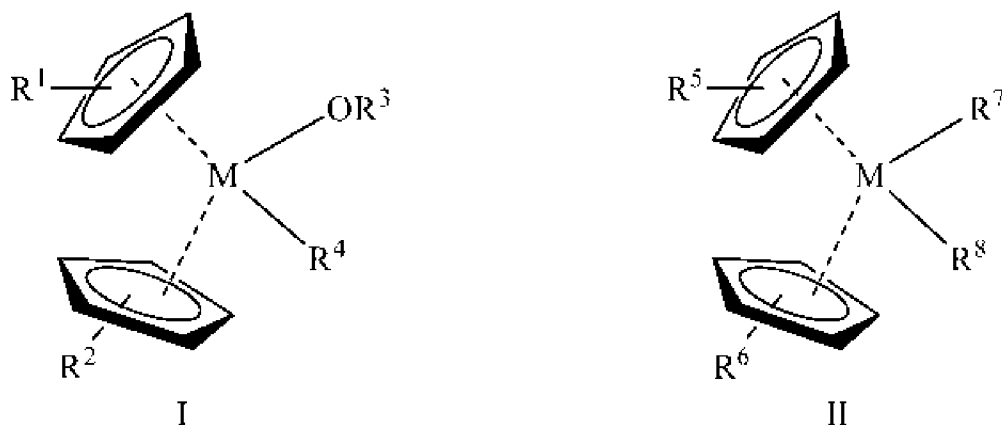
者。

【0059】 II.製備及沉積固有鐵電材料之方法

【0060】 如上所指出，於另一態樣中，所揭示並主張之標的係關於一種製備及/或沉積本文中所揭示之固有鐵電材料之方法。於此方法中，所揭示並主張之固有鐵電材料係藉由(i)茂金屬前驅體及(ii)反應物之反覆沉積及淨化製備。

【0061】 A.茂金屬前驅體

【0062】 如上所指出，該等鐵電材料係衍生自高級茂金屬前驅體，其具有式I (「 $(R^1-Cp)(R^2-Cp)-M-(OR^3)(R^4)$ 」)，其中Cp為環戊二烯基)及/或式II (「 $(R^5-Cp)(R^6-Cp)-M-(R^7)(R^8)$ 」)，其中Cp為環戊二烯基)：



其中：M = Zr或Hf；且

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各獨立地選自 C_1 - C_6 直鏈烷基、 C_1 - C_6 分支鏈烷基、 C_1 - C_6 鹵代直鏈烷基及 C_1 - C_6 鹵代分支鏈烷基。

【0063】 於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I中， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I中， R^1 及 R^2 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I中， R^3

及 R^4 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I中， R^1 及 R^2 各較佳地為乙基及 R^3 及 R^4 各較佳地為甲基。

【0064】於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式II中， R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式II中， R^5 及 R^6 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式II中， R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式II中， R^5 及 R^6 各較佳地為乙基及 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。

【0065】於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地獨立地為 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為相同 C_1 - C_6 直鏈烷基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地為乙基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。於另一態樣中，於式I及式II中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各較佳地為乙基及 R^3 、 R^4 、 R^7 及 R^8 各較佳地為甲基。

【0066】於另一態樣中，高級茂金屬前驅體為 $(MeCp)_2Zr(OMe)Me$ 、 $(MeCp)_2Hf(OMe)Me$ 、 $(MeCp)_2Zr(Me)_2$ 、 $(MeCp)_2Hf(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Zr(OMe)Me$ 、 $(EtCp)_2Hf(OMe)Me$ 、 $(EtCp)_2Zr(Me)_2$ 、 $(EtCp)_2Hf(Me)_2$ 及其組合中之一或多者。

【0067】於另一態樣中，高級茂金屬前驅體為 $(MeCp)_2Zr(OMe)Me$

及 $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{OMe})\text{Me}$ 之混合物； $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$ 及 $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$ 、 $(\text{EtCp})_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Me}$ 及 $(\text{EtCp})_2\text{Hf}(\text{OMe})\text{Me}$ 之混合物及 $(\text{EtCp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$ 及 $(\text{EtCp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$ 之混合物中之一或多者。

【0068】 於另一態樣中，高級茂金屬前驅體為美國專利第8,568,530號(其內容之全文係併入本文中)中所揭示並/或主張之前驅體中之一或多者。

【0069】 一般而言，用於製備固有鐵電材料之適宜前驅體能在所需鐵電材料之結晶溫度下或附近，通常介於約 200°C 與約 570°C 之間沉積，尤其取決於材料之組成、基板及反應器設計等因素。較佳溫度為約 300°C (或一般介於約 280°C 與約 300°C 之間)，及較佳溫度範圍係低於約 450°C 及更佳地低於約 340°C 。然而，熟習此項技術者應知曉，其他溫度可係可能，取決於所用之特定前驅體，及此等前驅體亦落入所揭示並主張之標的之範圍內。應進一步指出，利用除了本文中所列者以外之某些前驅體，前驅體之分解可於所述溫度範圍內發生。分解產物，特定言之碳及有機物質可變成併入沉積之氧化鈣或氧化鋅材料中。雖然碳之此併入可幫助鐵電相之穩定，但是出於材料純度原因其可係非所需。因此，如上所討論，材料之較佳碳含量係低於約6原子百分比。

【0070】 B.反應物

【0071】 反應物為含有氧(例如，臭氧、元素氧、分子氧/ O_2)、水、過氧化氫及氧化亞氮中之一或多者之反應氣體。於一個實施例中，臭氧為較佳反應物氣體。於另一實施例中，水為較佳反應物氣體。

【0072】 C.製程步驟

【0073】 所揭示並主張之標的之態樣為一種沉積結晶材料之方法，

該方法包括：

- (i)在沉積溫度下提供基板；
- (ii)將該基板暴露於在該沉積溫度下不分解之第一前驅體；
- (iii)將該基板暴露於第一反應氣體；
- (iv)將該基板暴露於在該沉積溫度下不分解之第二前驅體；及
- (v)將該基板暴露於第二反應氣體，

其中該第一前驅體及該第二前驅體中之一者包含鋅及該第一前驅體及該第二前驅體中之另一者包含鉛。於一些實施例中，該方法進一步包含至少一個淨化步驟。

【0074】 於一個實施例中，該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含有氧、水、過氧化氫及氧化亞氮中之一或多者之氣體。於另一實施例中，該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含有氧之氣體。於另一實施例中，該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含有臭氧之氣體。於另一實施例中，該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含有水之氣體。於另一實施例中，該第一反應氣體及該第二反應氣體為相同氣體。於另一實施例中，該第一反應氣體及該第二反應氣體為不同氣體。

【0075】 於一個實施例中，該第一前驅體及該第二前驅體各獨立地為具有如上所述之式I或式II之前驅體。

【0076】 於一個實施例中，該方法包括ALD製程。於另一實施例中，該方法包括CVD製程。

【0077】 於一個實施例中，於本發明方法中沉積之結晶材料具有介於約0.2 nm與約20 nm之間之厚度。

【0078】 於一個實施例中，於所揭示並主張方法中沉積之結晶材料

展示剩餘極化而無需另外熱加工。於另一實施例中，於所揭示並主張方法中沉積之結晶材料具有大於 $8\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之剩餘極化(Pr)或大於 $16\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之總開環。於另一實施例中，於所揭示並主張方法中沉積之結晶材料於極化-電場量測中具有滯後及剩餘極化。

【0079】圖2說明製備及沉積本文中所述之固有鐵電材料之方法之實施例。如所說明，基板202經歷ALD循環204，其中基板202暴露於蒸氣201中以形成並沉積固有鐵電材料作為薄膜層200。形成層200無需進一步熱加工或封蓋及本身(即，沉積態)展示鐵電性質。熟習此項技術者當然知曉，層200可按所需後續退火及/或封蓋，但是這樣做非必要以觀察沉積態該層之鐵電性質。例如，隨後可藉由(但不限於)熱、電漿、脈衝電漿、螺旋波電漿、高密度電漿、電感耦合電漿、X-射線、電子束、光子、遠程電漿方法及其組合將能量施加至材料。

【0080】蒸氣201之成分在ALD循環204期間變化。特定言之，基板202交替性地暴露於茂金屬前驅體205，接著淨化及然後暴露於反應物206，接著另一淨化。此製程繼續直至獲得層200之所需厚度。雖然ALD為較佳氣相沉積技術，但是可利用任何適宜氣相沉積技術，諸如CVD或脈衝CVD。因此，例如，於圖2中，ALD循環204可由CVD製程替代，其中茂金屬前驅體205及反應物206呈混合物以蒸氣201提供及同時提供至基板202。

【0081】氧化鉛與氧化鋇之適宜莫耳比率可藉由若干方法產生，包括在此等循環之一部分期間引入含鉛之前驅體，及在其他循環期間引入含鋇之前驅體。該等循環可交替、成團在一起或以任何其他適宜順序排列以產生總體所需莫耳比率，因為經密切混合材料及經奈米層壓材料二者已顯

示具有所需鐵電性質。應注意，可藉由連同鈣及鋇前驅體或以分開循環添加適宜前驅體將其他元素添加至氧化鈣-氧化鋇材料中。

【0082】 其上例如作為層200形成固有鐵電材料之基板(例如，基板202)可包含任何適宜材料，包括半導體材料(如矽、鍺、III至V族材料、過渡金屬二硫屬化物及其混合物)、金屬及導電陶瓷(如氮化鈦、鈦、鉭、氮化鉭、鎢、鉬、銻、鉬、鈷、鈦、鈹或其混合物)或電介質(如氧化矽、氮化矽、氧化鋁、氧化鈦)，其他鐵電材料，包括氧化鈣及氧化鋇之組合物、磁性材料及其混合物或堆疊。

【0083】 視情況，基板202可酌情利用任何適宜地形(包括平坦表面、溝槽、通孔或奈米結構表面)圖案化或紋理化。此列表表示可用於鐵電應用之典型基板，但是不應認為限制性，因為許多其他適宜組合物及表面圖案將對熟習此項技術者明顯。就此而言，已知的是基板可對其上形成之膜之原子排列及相具有一定影響，包括影響膜之結晶定向及結晶溫度。不管特定基板及此效應之程度，本文中所述及此等基板上沉積之固有鐵電材料沉積態仍然具有其體積之實質部分呈鐵電相。

【0084】 圖3說明製備及沉積本文中所述之固有鐵電材料之方法之另一實施例。於此實施例中，製備及沉積混合型氧化鈣及氧化鋇固有鐵電材料作為層301，其中約8.4 nm之厚度係在PVD TiN之堆疊基板302 (其與鐵電材料直接接觸)上，熱生長SiO₂層及Si晶圓。形成層301無需進一步熱加工或封蓋。於此實施例中，氧化鈣與氧化鋇之莫耳比率為約1:1，具有約10%之誤差界限。鐵電材料自蒸氣藉由ALD以交替第一循環303 (其包含以下步驟：(i)脈衝(MeCp)₂Zr(OMe)Me 304，(ii)淨化，(iii)脈衝臭氧305 及 (iv) 淨化) 及第二循環306 (其包含以下步驟：(i)脈衝

(MeCp)₂Hf(OMe)Me 307，(ii)淨化，(iii)脈衝臭氧308及(iv)淨化)來製備及沉積作為層301。

【0085】 熟習此項技術者應知曉，亦可或或者可使用其他前驅體(諸如(MeCp)₂HfMe₂及(MeCp)₂ZrMe₂)及其他反應物(諸如水、過氧化氫或氧氣電漿)。熟習此項技術者將進一步知曉，脈衝及淨化時間各可取決於設備相應變化。於一個實施例中，脈衝持續約2至約3秒，接著淨化約10秒。於另一實施例中，脈衝持續約10秒至約15秒，接著淨化約30秒至約60秒。於另一實施例中，可逆轉沉積前驅體之順序。

【0086】 圖4說明於圖3中製備及沉積作為層301而無需進一步熱加工或封蓋之固有鐵電材料之掠入射XRD圖。如圖4中所示，構成層301之材料之結晶峰顯示單斜晶401及非單斜晶402組分。藉由擬合峰及使用峰面積利用由 McBriarty 等人，<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pssb.201900285> 所述之技術，該材料之構成層301之單斜晶體積分率計算值係小於25%，其為單斜晶非鐵電材料之較佳最大體積分率。

【0087】 圖5說明於圖3中所說明之製程中形成及沉積之固有鐵電材料之極化-電場曲線圖，如使用輻射鐵電測試儀所量測。上電極觸點藉由透過蔭罩501施加PVD TiN在鐵電材料之頂部上形成。第一曲線502係使用自-3V至3V之三角雙極波形以.25V之步長與250 Hz之頻率及8 ms之時期量測。第一曲線502顯示清晰開口，證實在0 V下之剩餘(非0)極化及因此鐵電行為。第二曲線503顯示於施加1000個循環之以1 ms之時期及1 kHz之頻率的自-3V至3V之雙極方波形後來自相同裝置之更大剩餘極化。此行為於包含氧化鉛及氧化鋅之鐵電材料中係常見。應注意，針對所有應

用不需要極化-電場曲線；其他技術(諸如壓電力顯微鏡術或光學實驗)亦可建立鐵電性。

【0088】圖6說明使用ALD製備及沉積本文中所述之固有鐵電材料之方法之另一實施例。該方法包含若干步驟，該等步驟可利用另外及/或可選步驟增強。步驟1包括在介於約265°C與約500°C之間之沉積溫度下，但是較佳地在或約300°C (例如，以上約285°C及在或低於約300°C)及低於340°C下提供基板。步驟2包括(i)將該基板暴露於在沉積溫度下不分解之含有鉛或銻或鉛及銻二者之第一前驅體及(ii)淨化。步驟3包括(i)將該基板暴露於含氧之反應氣體中及(ii)淨化。步驟4包括(i)將該基板暴露於在沉積溫度下不分解之含有銻或鉛或鉛及銻二者之第二前驅體及(ii)淨化。步驟5包括將該基板暴露於含氧之反應氣體中。視情況可選的步驟6包括重複步驟2至5直至形成具有介於約1:3與約3:1之間之莫耳比率之所需厚度之氧化鉛及氧化銻的膜。

【0089】於圖6之製程中，將固有鐵電材料形成及沉積作為膜，其沉積態(即，無需進一步退火及/或封蓋)具有實質體積分率之鐵電相及如藉由熟習此項技術者已知之相測定技術或電測試(例如，XRD、XAS、TEM、極化-電壓測試、壓電力顯微鏡術或其組合)所量測。於圖6之製程中利用及/或可利用之茂金屬前驅體包括以上揭示並討論之所有彼等及特定言之，包括 $(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Me}$ 、 $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{OMe})\text{Me}$ 、 $(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{Me})_2$ 及 $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{Me})_2$ 。步驟3及/或步驟5之含氧反應氣體較佳地為臭氧。熟習此項技術者應知曉，可使用其他反應氣體，包括以上特定描述之彼等(例如，水、過氧化氫)。

【0090】所揭示並主張之標的之另一態樣為薄膜，其包含如上所述

之薄膜結晶材料。於一個實施例中，該膜具有約0.2 nm至約10 nm之厚度。於另一實施例中，該膜具有約0.2 nm至約5 nm之厚度。於另一實施例中，該膜具有約0.2 nm至約1 nm之厚度。於另一實施例中，該膜具有約0.2 nm至約0.5 nm之厚度。於另一實施例中，該膜具有約15 nm或更少之厚度。於另一實施例中，該膜具有約10 nm或更少之厚度。於另一實施例中，該膜具有約5 nm或更少之厚度。於另一實施例中，該膜具有約3 nm或更少之厚度。於另一實施例中，該膜具有約1 nm或更少之厚度。於一些實施例中，該膜具有大於8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之剩餘極化(Pr)或大於16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之總開環。

【0091】 所揭示並主張之標的之另一態樣為如上所述之薄膜結晶材料之用途，其用於形成展示鐵電行為之薄膜。

【0092】 所揭示並主張之標的之另一態樣為如上所述之薄膜作為計算裝置中之鐵電材料的用途。

【0093】 實例

【0094】 現將參考本發明之更特定實施例及為此等實施例提供支援之實驗結果。以下提供實例以更充分說明所揭示標的及不應解釋為以任何方式限制所揭示標的。

【0095】 對熟習此項技術者顯然，可在不背離所揭示標的之精神或範圍下於所揭示標的及本文中所提供之特定實例中作出各種修改及變化。因此，意圖所揭示標的(包括藉由下列實例所提供之描述)覆蓋在任何申請專利範圍及其等效物之範圍內之所揭示標的之修改及變化。

【0096】 材料及方法：

【0097】 茂金屬前驅體係根據美國專利第8,568,530號(其內容之全

文係併入本文中)製備或以其他方式可製備。

【0098】將材料於Cambridge Nanotech Savannah 200 mm 錯流ALD反應器中沉積，其中基板溫度為300°C及外環溫度為290°C。將基板在250°C下於Applied Materials 200 mm Endura PVD工具中濺鍍，該基板由覆蓋有1000 Å之熱生長之氧化矽之45 mm x 45 mm p型Si晶圓及5 nm PVD TiN層組成。為沉積8.4 nm之混合型ZrO₂及HfO₂，使用95個ALD循環之(MeCp)₂Zr(OMe)Me及臭氧及95個循環之(MeCp)₂Hf(OMe)Me及臭氧，在兩種類型之循環之間交替。使用InUSA臭氧發生器(型號AC-2025)提供臭氧，設置為200 g/m³之臭氧。進入臭氧發生器之氧流量為約300 sccm。在臭氧供應與反應器室之間存在針閥，其調節臭氧之流量。安瓿溫度為125°C，前驅體劑量為3秒，反應物劑量為2秒，及淨化為10秒。將底部壓力在淨化步驟期間維持在0.37至0.42托之間，在前驅體脈衝期間維持在0.42與0.48托之間，及在反應物脈衝期間維持在1與1.5托之間的平均壓力下。該製程可間歇或持續地採用更高的壓力。於一個實施例中，例如，在前幾個臭氧脈衝期間採用6托之最大瞬時壓力。

【0099】於沉積後，將膜藉由在Bruker D8 Discover繞射儀上使用單色Cu X-射線管(Cu K α ， $\lambda = 1.5418$ Å)的掠入射XRD表徵。將入射束角度固定在0.7°，及使用位置靈敏檢測器在 2θ 20°至40°範圍內以0.05°步長收集XRD圖。針對鐵電測試，TiN上觸點(100 nm厚)藉由PVD在250°C下(即，在低於ALD生長之溫度的非退火溫度下)於Applied Materials Endura PVD工具中沉積。圓形觸點(直徑0.305 mm；面積0.073 mm²)藉由蔭罩限定。使用Radiance Precision II鐵電測試儀及Cascade探針臺收集極化曲線。在1 kHz下施加 ± 3 V之喚醒應力1秒之前及之後利用雙極三角

波形(0.25 kHz，-3V至3V以0.25V步長)收集極化場數據。如圖5中所示，當使用三角雙極波形利用約3.8M V/cm之最大施加場量測時，沉積態層具有大於8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之剩餘極化(Pr)或大於16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之總開環。

【0100】雖然已以某個程度之特定性描述及說明本發明，但是應瞭解，本發明僅經由實例進行，且在不背離本發明之精神及範圍下，步驟之條件及順序之許多變化可訴諸於熟習此項技術者。

【符號說明】

【0101】

200:層

201:蒸氣

202:基板

204: ALD循環

205:茂金屬前驅體

206:反應物

301:層

302:基板

303:第一循環

304: $(\text{MeCp})_2\text{Zr}(\text{OMe})\text{Me}$

305:臭氧

306:第二循環

307: $(\text{MeCp})_2\text{Hf}(\text{OMe})\text{Me}$

308:臭氧

401:單斜晶組分

402:非單斜晶組分

501:蔭罩

502:第一曲線

503:第二曲線

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種包含氧化鉛及氧化鋅之薄膜結晶材料，其中該結晶材料沉積態展示鐵電行為。

【請求項2】

如請求項1之結晶材料，其中

(i)大於40%之該結晶材料之總體積係呈鐵電相；及

(ii)小於60%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項3】

如請求項1之結晶材料，其中小於50%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項4】

如請求項1之結晶材料，其中小於40%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項5】

如請求項1之結晶材料，其中小於30%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項6】

如請求項1之結晶材料，其中小於25%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項7】

如請求項1之結晶材料，其中小於20%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項8】

如請求項1之結晶材料，其中小於15%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項9】

如請求項1之結晶材料，其中小於10%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項10】

如請求項1之結晶材料，其中小於5%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分。

【請求項11】

如請求項1之結晶材料，其中

(iii)小於60%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項12】

如請求項11之結晶材料，其中小於50%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項13】

如請求項11之結晶材料，其中小於40%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項14】

如請求項11之結晶材料，其中小於30%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項15】

如請求項11之結晶材料，其中小於25%之該結晶材料之總體積構成

非鐵電單斜晶相組分。

【請求項16】

如請求項11之結晶材料，其中小於20%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項17】

如請求項11之結晶材料，其中量測時小於15%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項18】

如請求項11之結晶材料，其中量測時小於10%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項19】

如請求項11之結晶材料，其中量測時小於5%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項20】

如請求項1之結晶材料，其中

(i)大於50%之該結晶材料之總體積係呈鐵電相；

(ii)小於50%之該結晶材料之總體積構成非鐵電相組分；及

(iii)小於25%之該結晶材料之總體積構成非鐵電單斜晶相組分。

【請求項21】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中氧化鉛與氧化鋇比率係介於約1:3與約3:1之間。

【請求項22】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有低於約6

原子百分比之碳含量。

【請求項23】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有低於約5原子百分比之碳含量。

【請求項24】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有低於約4原子百分比之碳含量。

【請求項25】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有低於約3原子百分比之碳含量。

【請求項26】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有低於約2原子百分比之碳含量。

【請求項27】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有低於約1原子百分比之碳含量。

【請求項28】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有介於約1原子百分比與約6原子百分比之間之碳含量。

【請求項29】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有介於約1原子百分比與約5原子百分比之間之碳含量。

【請求項30】

如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有介於約1原子百分比與約4原子百分比之間之碳含量。

【請求項31】

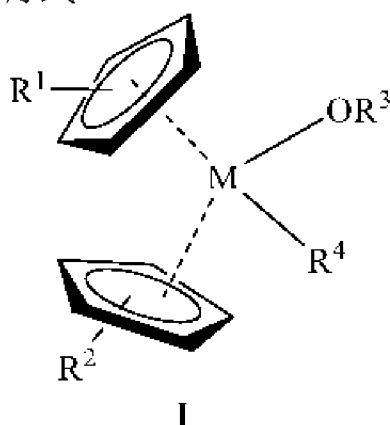
如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有介於約1原子百分比與約3原子百分比之間之碳含量。

【請求項32】

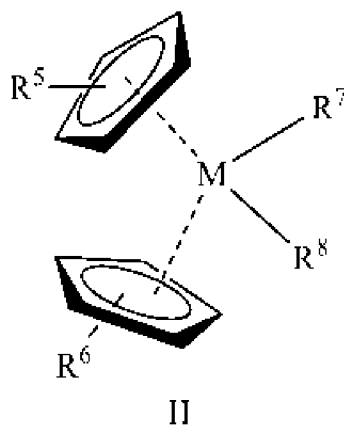
如請求項1至20中任一項之結晶材料，其中該結晶材料具有介於約1原子百分比與約2原子百分比之間之碳含量。

【請求項33】

如請求項1至32中任一項之結晶材料，其中該結晶材料係衍生自一或多種茂金屬前驅體，其具有式I：



或式II：

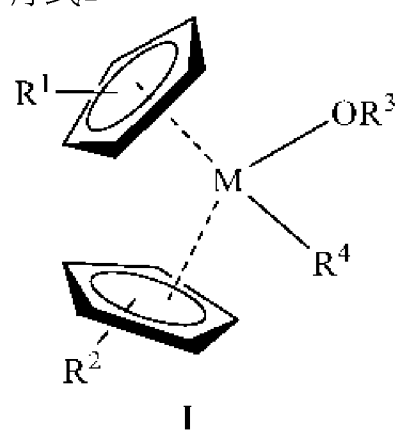


其中(i) M係選自Zr及Hf且(ii) R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各

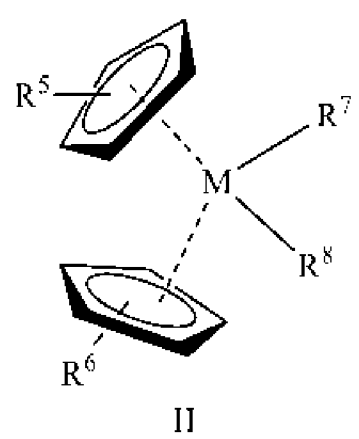
獨立地選自C₁-C₆直鏈烷基、C₁-C₆分支鏈烷基、C₁-C₆鹵代直鏈烷基及C₁-C₆鹵代分支鏈烷基。

【請求項34】

如請求項1至32中任一項之結晶材料，其中該結晶材料係衍生自一或多種茂金屬前驅體，其具有式I：



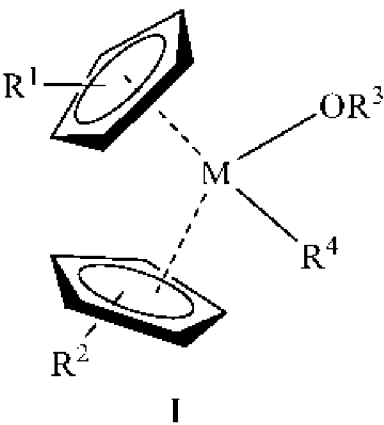
或式II：



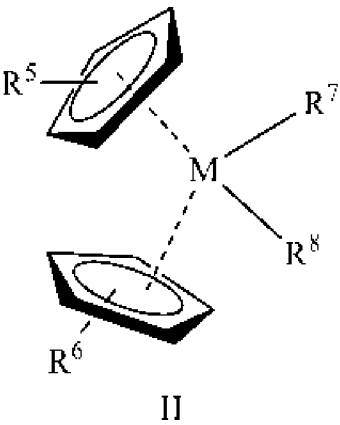
其中(i) M係選自Zr及Hf且(ii) R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各獨立地為C₁-C₆直鏈烷基。

【請求項35】

如請求項1至32中任一項之結晶材料，其中該結晶材料係衍生自一或多種茂金屬前驅體，其具有式I：



或式II：



其中(i) M係選自Zr及Hf且(ii) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各為甲基。

【請求項36】

如請求項1至32中任一項之結晶材料，其中於極化-電場量測中存在滯後及剩餘極化。

【請求項37】

一種沉積如請求項1至32中任一項之結晶材料之方法，其包括：

- (i)在沉積溫度下提供基板；
- (ii)將該基板暴露於在該沉積溫度下不分解之第一前驅體；
- (iii)將該基板暴露於第一反應氣體；
- (iv)將該基板暴露於在該沉積溫度下不分解之第二前驅體；及
- (v)將該基板暴露於第二反應氣體，

其中該第一前驅體及該第二前驅體中之一者包含鋅及該第一前驅體及該第二前驅體中之另一者包含鉛。

【請求項38】

如請求項37之方法，其進一步包含至少一個淨化步驟。

【請求項39】

如請求項37之方法，其中該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含有氧氣、水、過氧化氫及氧化亞氮中之一或多者之氣體。

【請求項40】

如請求項37之方法，其中該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含氧之氣體。

【請求項41】

如請求項37之方法，其中該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含有臭氧之氣體。

【請求項42】

如請求項37之方法，其中該第一反應氣體及該第二反應氣體各獨立地為含水之氣體。

【請求項43】

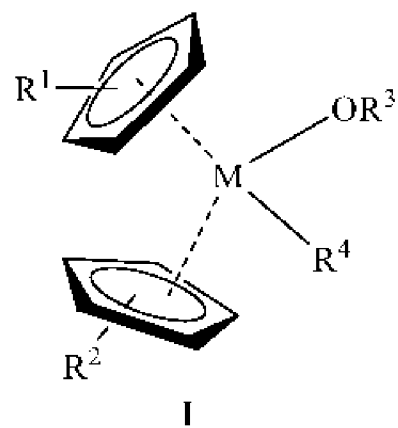
如請求項37之方法，其中該第一反應氣體及該第二反應氣體為相同氣體。

【請求項44】

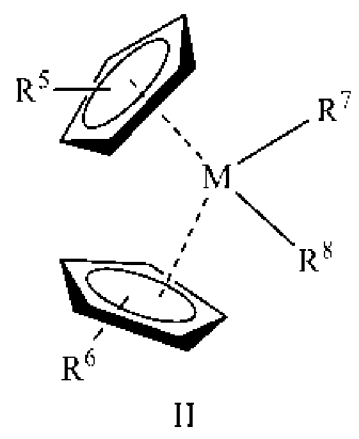
如請求項37之方法，其中該第一反應氣體及該第二反應氣體為不同氣體。

【請求項45】

如請求項37之方法，其中該第一前驅體及該第二前驅體各獨立地為前驅體，其具有式I：



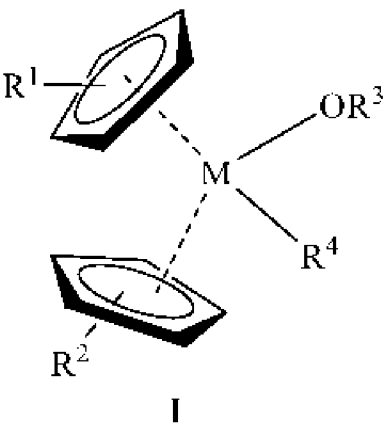
或式II：



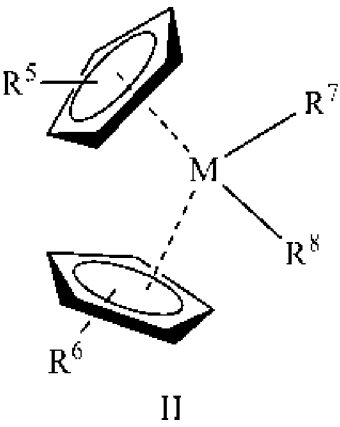
其中(i) M係選自Zr及Hf且(ii) R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各獨立地選自C₁-C₆直鏈烷基、C₁-C₆分支鏈烷基、C₁-C₆鹵代直鏈烷基及C₁-C₆鹵代分支鏈烷基。

【請求項46】

如請求項37之方法，其中該第一前驅體及該第二前驅體各獨立地為前驅體，其具有式I：



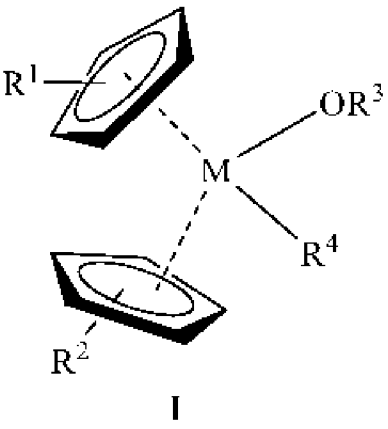
或式II：



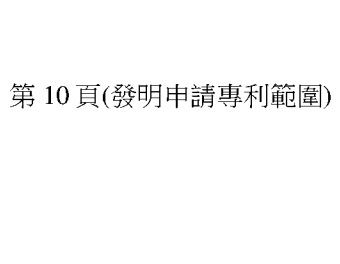
其中(i) M係選自Zr及Hf且(ii) R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及R⁸各獨立地為C₁-C₆直鏈烷基。

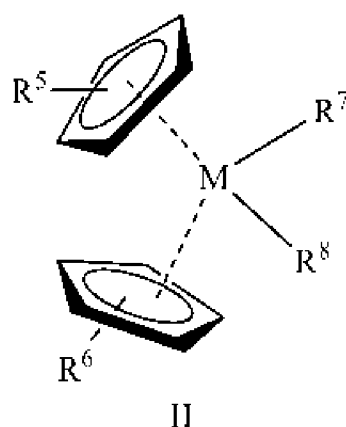
【請求項47】

如請求項37之方法，其中該第一前驅體及該第二前驅體各獨立地為前驅體，其具有式I：



或式II：





其中(i) M係選自Zr及Hf且(ii) R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 各為甲基。

【請求項48】

如請求項37之方法，其中該方法包括ALD製程。

【請求項49】

如請求項37之方法，其中該方法包括CVD製程。

【請求項50】

如請求項37之方法，其中該沉積溫度係介於約200°C與約570°C之間。

【請求項51】

如請求項37之方法，其中該沉積溫度係介於約265°C與約500°C之間。

【請求項52】

如請求項37之方法，其中該沉積溫度係介於約280°C與約300°C之間。

【請求項53】

如請求項37之方法，其中該沉積溫度係低於約340°C。

【請求項54】

如請求項37之方法，其中該沉積溫度為約300°C。

【請求項55】

如請求項37之方法，其中該基板包含矽、鍺、III至V族材料、過渡金屬二硫屬化物、氮化鈦、鈦、鉭、氮化鉭、鎢、鉑、銻、鉬、鈷、鈦、鈳或其混合物，或介電質，如氧化矽、氮化矽、氧化鋁、氧化鈦。

【請求項56】

如請求項37之方法，其中該沉積之結晶材料具有介於約0.2 nm及約20 nm之間之厚度。

【請求項57】

如請求項37之方法，其中該沉積之結晶材料展示剩餘極化而無需另外熱加工。

【請求項58】

如請求項37之方法，其中該沉積之結晶材料具有大於8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之剩餘極化(Pr)或大於16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之總開環。

【請求項59】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約0.2 nm至約10 nm之厚度。

【請求項60】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約0.2 nm至約5 nm之厚度。

【請求項61】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約0.2 nm至約1 nm之厚度。

【請求項62】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約0.2 nm至約0.5 nm之厚度。

【請求項63】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約15 nm或更小之厚度。

【請求項64】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約10 nm或更小之厚度。

【請求項65】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約5 nm或更小之厚度。

【請求項66】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約3 nm或更小之厚度。

【請求項67】

一種包含如請求項1至32中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有約1 nm或更小之厚度。

【請求項68】

一種包含如請求項1至32或請求項59至67中任一項之材料的薄膜，其中該薄膜具有大於8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之剩餘極化(Pr)或大於16 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 之總開環。

【請求項69】

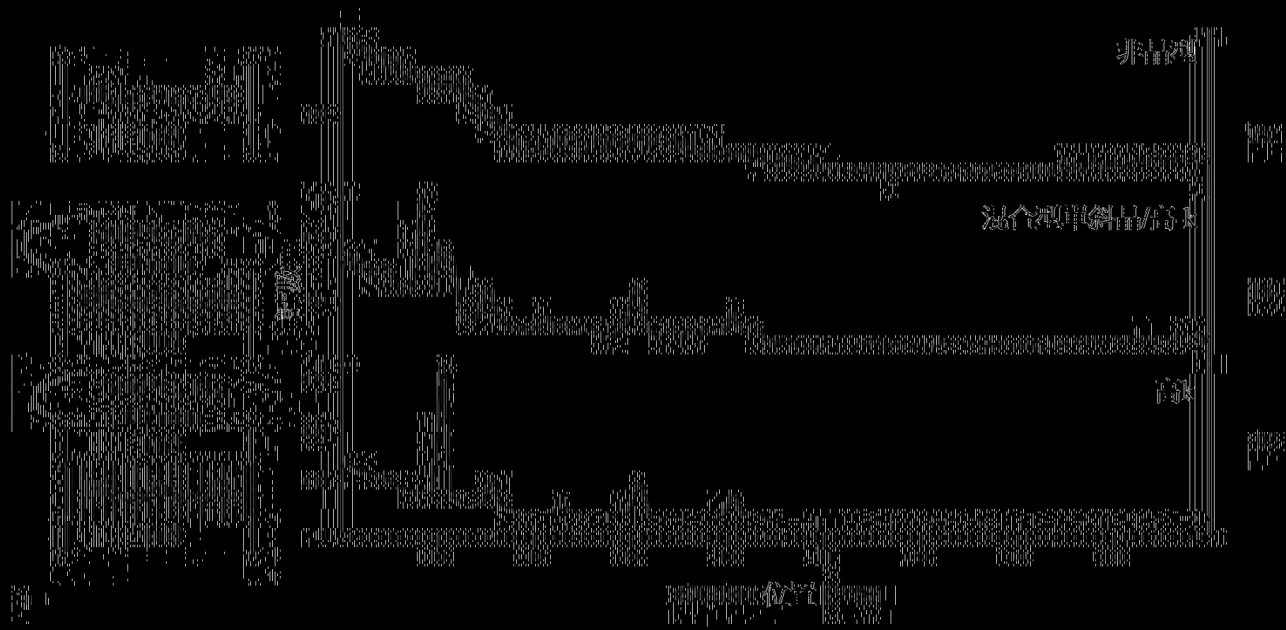
一種如請求項1至32中任一項之薄膜結晶材料之用途，其用於形成展

示鐵電行為之薄膜。

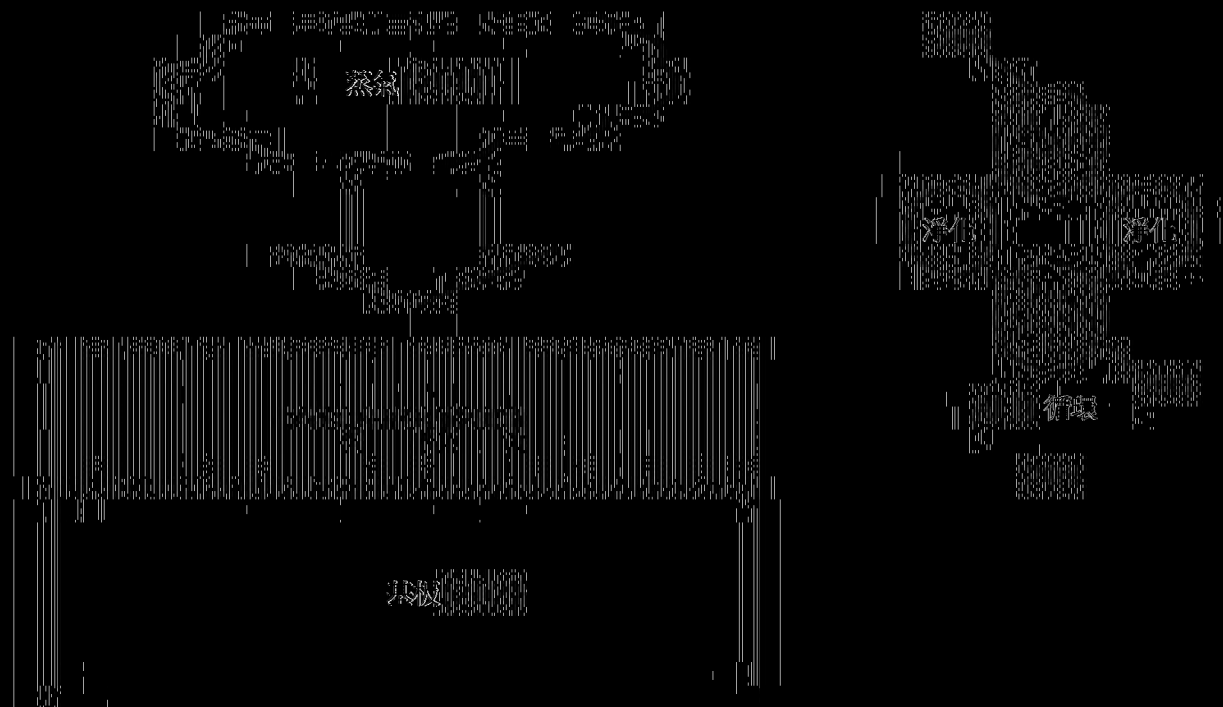
【請求項70】

一種如請求項59至68中任一項之薄膜作為計算裝置中之鐵電材料的用途。

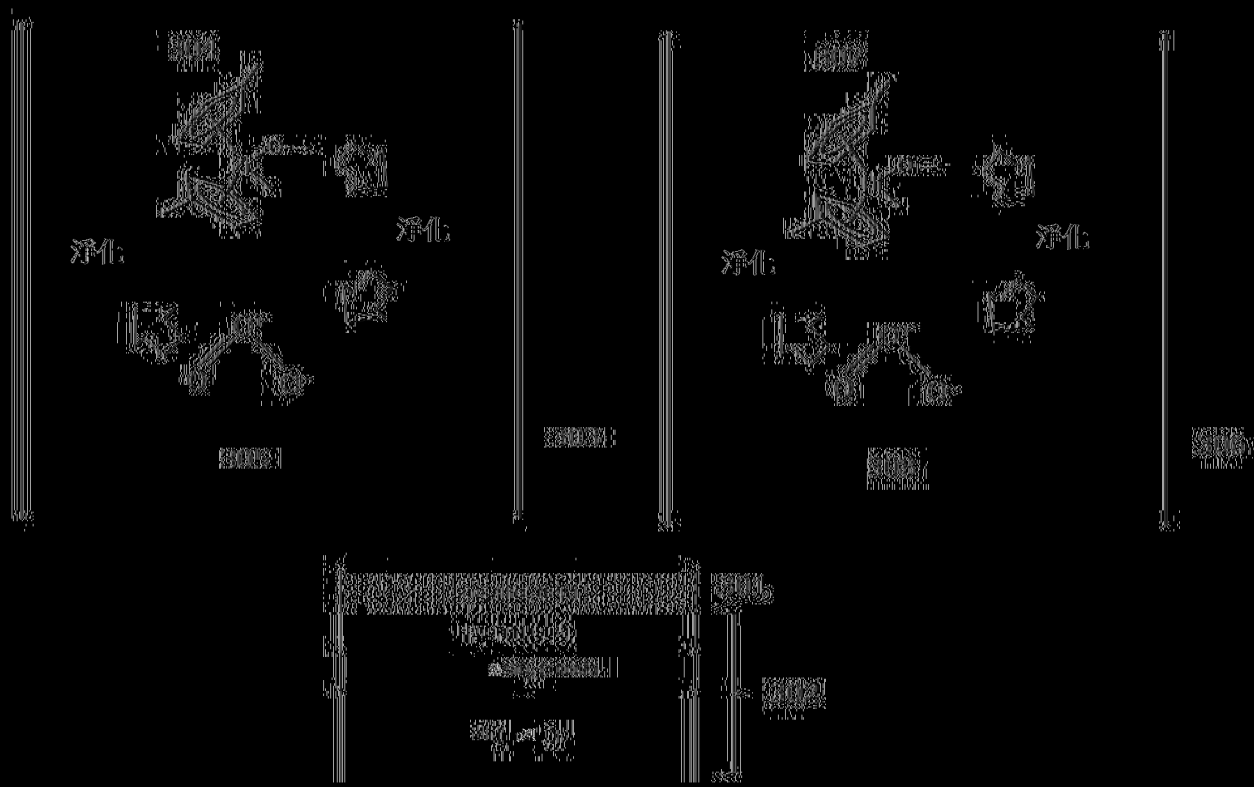
|(發明圖式)|



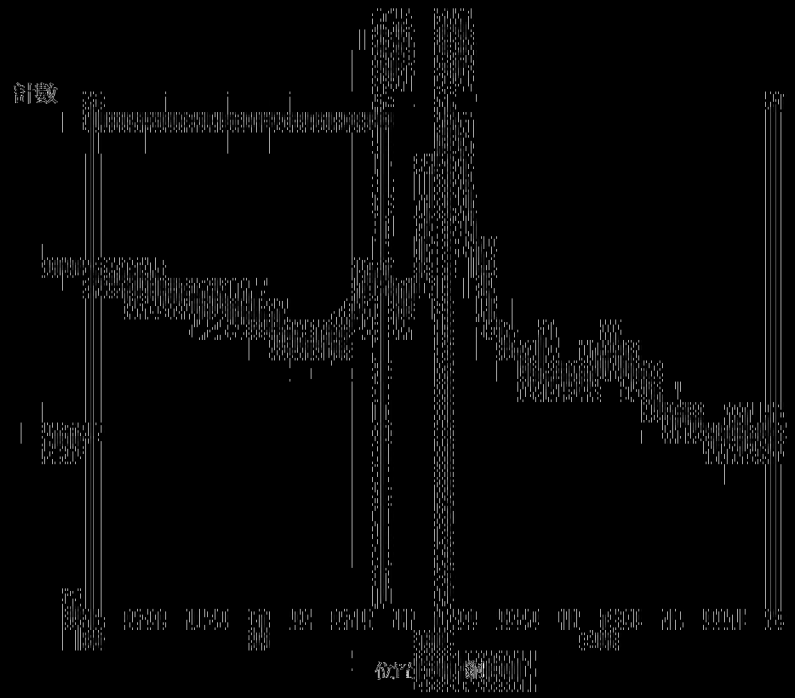
(圖1)



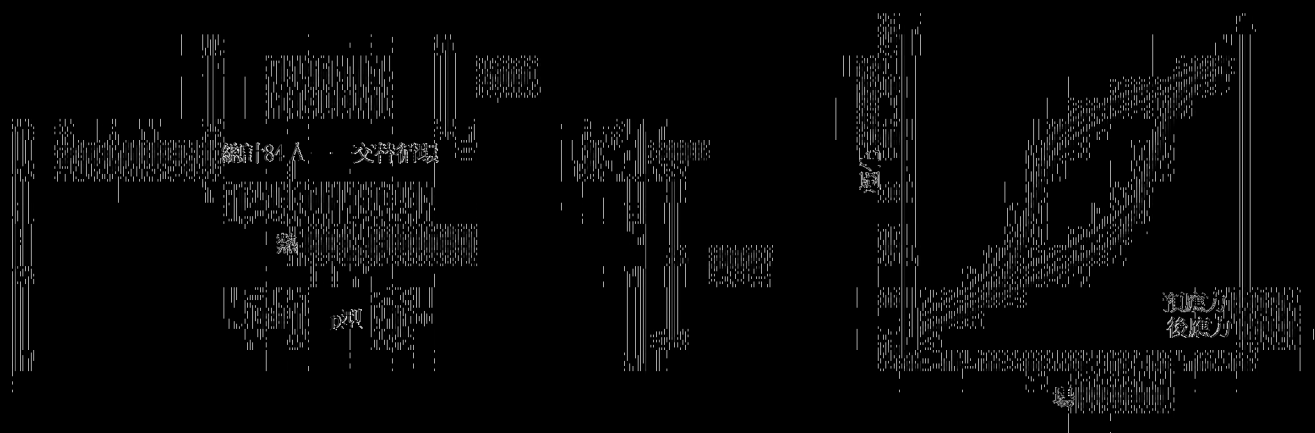
(圖2)



(圖3)



(圖4)


$$(\| \cdot \|_5)$$

在低於265°C之溫度下提供基板。

將該木板暴曬於在該沸騰溫度下不分解之含有鉛或鎘或鉛及鎘三者之第一前驅體

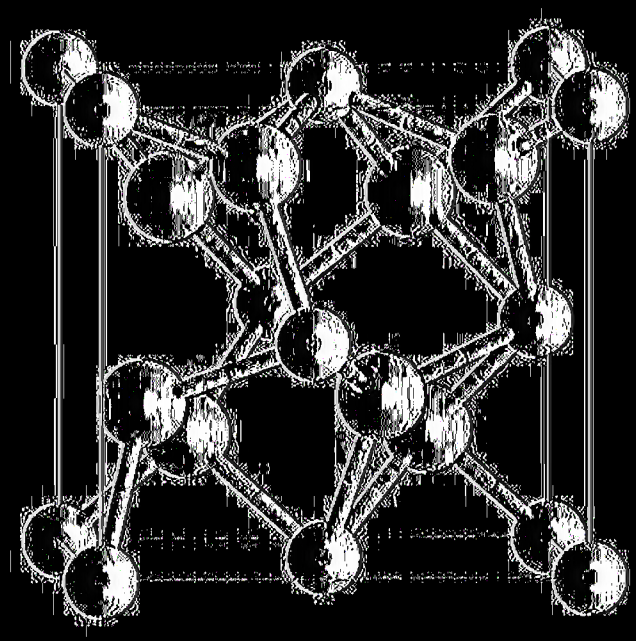
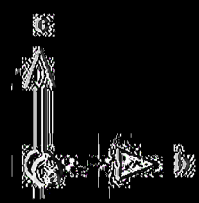
將該根線裝於各子反應網籠

將該法根據其於在該力能溫度下不分解之含有銻或銻或鉛及銻二者之第一前處理

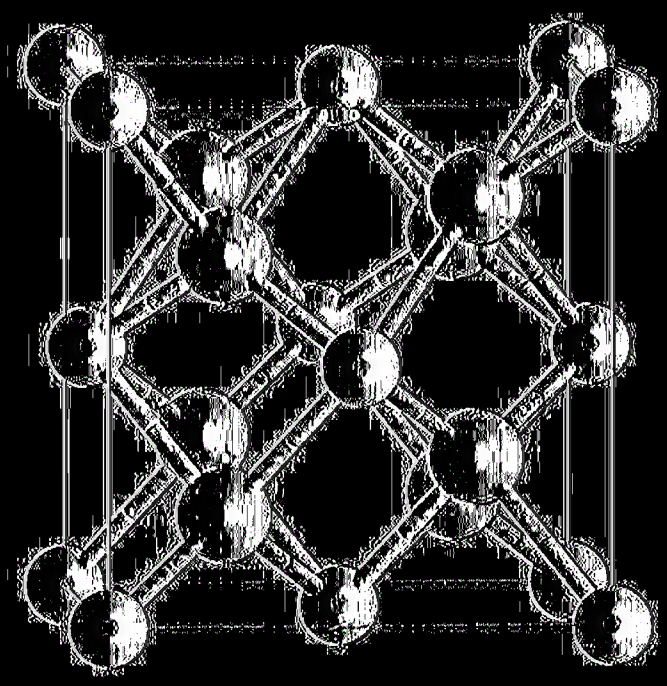
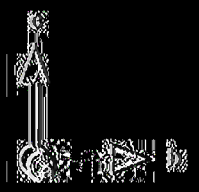
將該其股集轉於今行之反照系屬

重複步驟2及3，與4及5合併形成以介於1:3與3:1之間之英1:出沖之所指厚度之氣化鉛及氣化鋅的膜。該膜功能應適合於人體積分之鐵也。

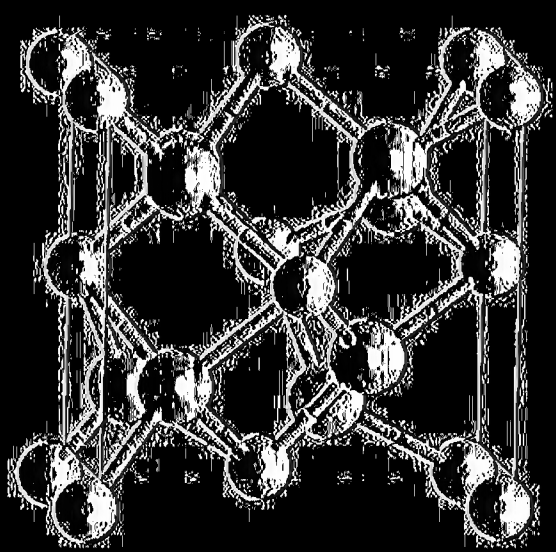
(146)



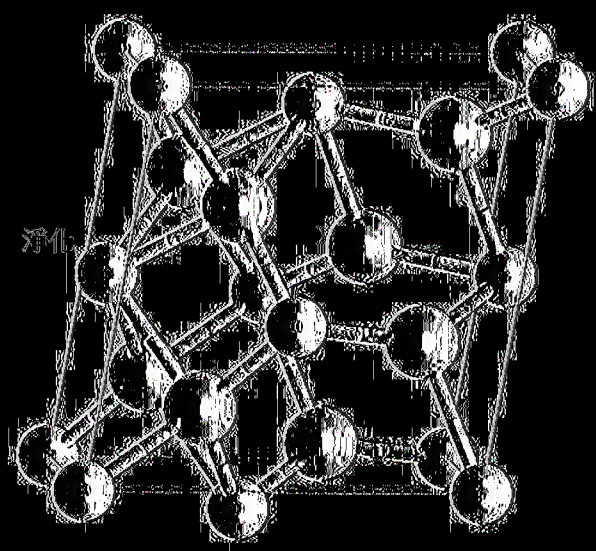
(圖 1A)



(圖 1B)



(圖/C)



(圖/D)