

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4628954号  
(P4628954)

(45) 発行日 平成23年2月9日(2011.2.9)

(24) 登録日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 L 21/316	(2006.01) HO 1 L 21/316 X
HO 1 L 21/31	(2006.01) HO 1 L 21/31 B
C 23 C 16/40	(2006.01) C 23 C 16/40
HO 1 L 27/105	(2006.01) HO 1 L 27/10 4 4 4 C
HO 1 L 21/8246	(2006.01)

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-513346 (P2005-513346)
(86) (22) 出願日	平成16年8月25日 (2004.8.25)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/012180
(87) 国際公開番号	W02005/020311
(87) 国際公開日	平成17年3月3日 (2005.3.3)
審査請求日	平成19年8月1日 (2007.8.1)
(31) 優先権主張番号	特願2003-300014 (P2003-300014)
(32) 優先日	平成15年8月25日 (2003.8.25)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000231464 株式会社アルパック 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地
(74) 代理人	110000305 特許業務法人青義
(72) 発明者	西岡 浩 静岡県裾野市須山1220-1 株式会社 アルパック 半導体技術研究所内
(72) 発明者	梶沼 雅彦 静岡県裾野市須山1220-1 株式会社 アルパック 半導体技術研究所内
(72) 発明者	山田 貴一 静岡県裾野市須山1220-14 株式会社 アルパック 富士裾野工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化物薄膜製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、キャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、得られた混合ガスをシャワープレートを通して化学気相成長装置の反応室内で加熱された基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する方法において、

前記ガス混合器と前記シャワープレートとの間に設けられ、内壁表面積が $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \sim 1.28 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ である配管を備え、シャワープレートへ導入される際の原料ガスが所望の膜特性が得られる金属原子含有分子に気相分解される温度に加熱されたガス活性化手段を通して、前記混合ガスを前記反応室内に供給し、

前記酸化ガスの流量割合が混合ガス基準で60%以上であることを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

## 【請求項2】

酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、キャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、得られた混合ガスをシャワープレートを通して化学気相成長装置の反応室内で加熱された基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する方法において、

前記混合ガスを前記ガス混合器と前記シャワープレートとの間に設けられたガス活性化手段を通して反応室内に供給するものであって、

前記混合ガスを前記反応室内に供給してシード層としての初期層を成膜する工程と、

前記初期層を成膜する工程で供給された混合ガスよりも高い酸化ガス流量割合を有する混合ガスを前記反応室内に供給して前記初期層の上に第二層を連続して成膜する工程と、

10

20

を含むことを特徴とする酸化物薄膜製造方法。

【請求項 3】

前記初期層を成膜する工程における酸化ガスの流量割合が混合ガス基準で 60 % 未満であり、前記第二層を成膜する工程における酸化ガスの流量割合が混合ガス基準で 60 % 以上であることを特徴とする請求項 2 記載の酸化物薄膜製造方法。

【請求項 4】

前記ガス活性化手段が、シャワープレートへ導入される際の原料ガスが所望の膜特性が得られる金属原子含有分子に気相分解される温度に維持されていることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の酸化物薄膜製造方法。

【請求項 5】

前記酸化ガスは、酸素、オゾン、N<sub>2</sub>O、及びNO<sub>2</sub>から選ばれたガスであることを特徴とする請求項 1 乃至 請求項 4 のいずれか 1 項記載の酸化物薄膜製造方法。

【請求項 6】

前記キャリアガスは、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトンから選ばれた不活性ガスであることを特徴とする請求項 1 乃至 請求項 5 のいずれか 1 項記載の酸化物薄膜製造方法。

【請求項 7】

前記基板は、Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、SrTiO<sub>3</sub>、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、及びLaNiO<sub>3</sub>から選ばれた材料からなる電極を有し、この電極の上に前記酸化物薄膜を製造することを特徴とする請求項 1 乃至 請求項 6 のいずれか 1 項記載の酸化物薄膜製造方法。

【請求項 8】

前記酸化物薄膜は、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、(Ba, Sr)TiO<sub>2</sub>、及びSrTiO<sub>3</sub>から選ばれた常誘電体酸化物、または、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、及びBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>から選ばれた強誘電体酸化物からなることを特徴とする請求項 1 乃至 請求項 7 のいずれか 1 項記載の酸化物薄膜製造方法。

【請求項 9】

製造する酸化物薄膜中の所定の原子が基板中へ拡散しやすい場合、初期層中のその原子の量を拡散しにくい基板の場合より多くすることによりエピタキシャル成長を実現することを特徴とする請求項 1 乃至 請求項 8 のいずれか 1 項記載の酸化物薄膜製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物薄膜製造方法に関し、特に化学気相成長(CVD)法による酸化物薄膜の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の高集積化の要求から、段差皮膜性に優れる化学気相成長法の量産技術の開発が盛んに行われている。その中でも、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、(Ba, Sr)TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>などの常誘電体酸化物、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>などの強誘電体酸化物からなる薄膜を製造する際には、膜中の酸素が欠損して、良好なエピタキシャル成長が妨げられると、常誘電体酸化物膜及び強誘電体酸化物膜では絶縁性がそれぞれ低下する。

【0003】

これらの特性の低下は、原料に用いられる有機材料の分解過程に起因する。現時点では未だ明確には解明されていないが、有機材料はそもそもその分解過程で少なくとも数十種類の中間体や安定な分子に分解していくと推察されている。その中の極く一部の金属原子を含む分子が成膜に寄与していると考えられる。そして、分解過程のどの段階の金属原子

10

20

30

40

50

を含む分子を成膜室に導入し、基板上で反応させるかにより膜特性が異なる。分解不十分な段階の金属分子を含む分子を用いて成膜すれば、有機成分が多く膜中に取り込まれ、膜の結晶性が阻害される。分解が進み過ぎた段階の金属原子を含む分子を用いて成膜すれば、気相分解が起り、多量のパーティクルが発生する。しかるに、従来の製造方法ではこの分解過程を考慮したプロセス条件を採用しておらず、また、従来の装置もこの分解過程を考慮した装置構成となっておらず、その結果、単結晶と比較して特性を十分に引き出せていなかった。

【0004】

従来のCVD酸化物、例えばPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>（以下、PZTと称す）強誘電体酸化物においては、一般的に、結晶欠陥を防ぎ難く、リーク電流密度が1E-6程度であった。この場合、混合する酸素量（酸素流量割合）を増やせば、リーク電流密度を低減せしめることは可能だが、結晶成長中の原子の動きが妨げられることによりアモルファスや強誘電性と異なる配向の常誘電層が増え、強誘電特性が悪くなる。逆に、酸素流量割合を下げれば、エピタキシャル成長に近づき配向の整った膜が得られるが、残留有機物や酸素欠陥が多いいため、リーク電流密度が高くなる。このPZTの原料、例えば、Pb(thd)<sub>2</sub>、Zr(dmh<sub>4</sub>)<sub>4</sub>、Ti(i-PrO)<sub>2</sub>(thd)<sub>2</sub>は、常温で固体であるため、テトラヒドロフランやシクロヘキサンなどの溶媒に溶かして輸送し、高温で気化した後、酸素と混合しCVD反応室で基板上にPZTとして成膜される。この際、酸素と混合された原料ガスは分解されつつ反応室に導入される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決するものであり、酸化ガス流量割合、原料ガスの活性化を最適化することにより、有機材料からなる酸化物薄膜の酸素欠損の低下、エピタキシャル成長の促進を図って、膜質を改善し、優れた特性を有する酸化物薄膜を製造することができる化学気相成長法による薄膜製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の酸化物薄膜製造方法は、酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、原料を輸送アシストするキャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、得られた混合ガスをシャワープレートを通して化学気相成長装置の反応室内で加熱された基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する方法において、前記ガス混合器と前記シャワープレートとの間に設けられ、内壁表面積が4.8×10<sup>-3</sup>m<sup>2</sup>～1.28×10<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>である配管を備え、シャワープレートへ導入される際の原料ガスが所望の膜特性が得られる金属原子含有分子に気相分解される温度に加熱されたガス活性化手段を通して、前記混合ガスを前記反応室内に供給し、酸化ガスの流量割合が混合ガス基準で60%以上、好ましくは60%～95%であることを特徴とする。酸化ガスの流量割合が60%未満であると、酸素欠損によりリーク電流が増加する。60%以上の流量割合の酸化ガスを用いれば、所望のエピタキシャル成長が実現され、欠陥の少ない結晶が得られる。また、気化器へ不活性ガスを流していることから、酸化ガス流量割合の上限は通常95%程度となる。また、ガス活性化手段として機能する配管の内壁表面積が4.8×10<sup>-3</sup>m<sup>2</sup>～1.28×10<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>であれば、原料ガスが活性化され、良好なエピタキシャル成長が実現できる。すなわち、反応室内へ導入する原料の分解段階が適切になり、所望の金属含有分子を得ることができるので、成膜を効率良く行い、かつ、膜特性（例えば、リーク電流密度、分極反転電荷密度、分極飽和電圧等）を向上させることができる。配管の内壁表面積が4.8×10<sup>-3</sup>m<sup>2</sup>未満であると、有機材料ガスの分解が不十分で膜中酸素欠損が多くなり、また、内壁表面積が大きすぎると、原料ガスの気相分解が起り、配管内壁等への膜付着による成膜速度の減少及び原料消費量の増加や、装置表面積の増大及び温調部分の増加によるコストアップなどの問題があるので、内壁表面積は1.28×10<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>程度が許容され得る好ましい上限である。

10

20

30

40

50

## 【0007】

本発明の酸化物薄膜製造方法はまた、酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、キャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、得られた混合ガスをシャワープレートを通して化学気相成長装置の反応室内で加熱された基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する方法において、混合ガスをガス混合器とシャワープレートとの間に設けられたガス活性化手段を通して反応室内に供給するものであって、上記混合ガスを反応室内に供給してシード層としての初期層を成膜する工程と、この初期層を成膜する工程で供給された混合ガスよりも高い酸化ガス流量割合を有する混合ガスを反応室内に供給して初期層の上に第二層を連続して成膜する工程と、を含むことを特徴とする。このように、酸化ガス流量割合を初期層と第二層とで変化させて連続成膜することにより、欠陥が少なく、かつ、平坦な酸化物薄膜が得られる。また、混合ガスを混合器とシャワープレートとの間に設けられたガス活性化手段を通して反応室内に供給することにより、原料ガスの気相分解状態を制御し、良好な状態の金属原子を含む分子を反応室へ導入して成膜に用いることができる、得られた薄膜の膜特性が良好となる。

10

## 【0008】

上記連続成膜による酸化物薄膜製造方法において、初期層の成膜プロセスにおける酸化ガス流量割合が60%未満、好ましくは0.5%以上60%未満であり、第二層目の成膜プロセスにおける酸化ガス流量割合が60%以上、好ましくは60%~95%であることを特徴とする。初期層の成膜プロセスにおける酸化ガス流量割合が0.5%未満であると、酸素欠損によりリーク電流が増加し、また、酸化ガス流量割合が60%を超えるとエピタキシャル成長が阻害され、配向が悪くなる。また、第二層目の成膜プロセスにおける酸化ガス流量割合が60%未満であると、酸素欠損によりリーク電流が増加する。

20

## 【0009】

上記酸化物薄膜製造方法であって、混合ガスを混合器とシャワープレートとの間に設けられたガス活性化手段を通して反応室内に供給することを特徴とする。これにより、原料ガスの気相分解状態を制御し、良好な状態の金属原子を含む分子を反応室へ導入して成膜に用いることができるので、得られた薄膜の膜特性が良好となる。

## 【0010】

上記ガス活性化手段が、シャワープレートへ導入される際の原料ガスが所望の膜特性が得られる金属原子含有分子に気相分解される温度に維持されていることを特徴とする。ガス活性化手段をこのように原料の気相分解状態をコントロールできるようにすることにより、良好な膜特性を有する薄膜を製造することができる。

30

## 【0011】

上記酸化ガスとして、酸素、オゾン、N<sub>2</sub>O、及びNO<sub>2</sub>から選ばれたガスを用いることが好ましい。

## 【0012】

上記キャリアガスとして、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトンから選ばれた不活性ガスを用いることが好ましい。

## 【0013】

上記基板は、Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、SrTiO<sub>3</sub>、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、及びLaNiO<sub>3</sub>から選ばれた材料からなる電極を有し、この電極の上に前記酸化物薄膜を製造することができる。

40

## 【0014】

上記酸化物薄膜製造方法においては、酸化物薄膜は、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、(Ba, Sr)TiO<sub>2</sub>、及びSrTiO<sub>3</sub>から選ばれた常誘電体酸化物、または、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>、及びBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>から選ばれた強誘電体酸化物からなるものとすることができる。

## 【0015】

上記酸化物薄膜製造方法において、製造する酸化物薄膜中の所定の原子が基板中へ拡散

50

しやすい場合、初期層中のその原子の量を拡散しにくい基板の場合より多くすることによりエピタキシャル成長を実現することを特徴とする。

#### 【0016】

本発明の酸化物薄膜製造装置は、酸化物薄膜用原料を気化した原料ガス、キャリアガス及び酸化ガスをガス混合器で混合し、得られた混合ガスをシャワープレートを通じて化学気相成長装置である反応室内に設置される加熱基板上に供給して反応させ、基板上に酸化物薄膜を製造する装置において、混合器とシャワープレートとの間にガス活性化手段を設けることを特徴とする。

#### 【0017】

上記ガス活性化手段が加熱手段を備えていることを特徴とする。このガス活性化手段は、混合器とシャワープレートとの間の配管であってもよい。 10

#### 【0018】

本発明によれば、上記したように、特定流量割合の酸化ガスを用いることにより、また、所定のガス活性化手段を用いることにより、適切な原料ガスの分解段階が得られ、酸素欠陥のない良好なエピタキシャル成長が実現でき、その結果、優れた特性を有する酸化物薄膜を作製することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0019】

本発明によれば、所定の酸素分圧になるような酸化ガス流量割合を用いて成膜することにより、又は核成長時のシード層である初期層の酸素分圧を下げ、その後膜成長時の酸化ガス流量割合を上げて連続成膜することにより、エピタキシャル成長が促進され、配向が整い、かつ、リーク電流が少なく、低電圧で自発分極が飽和する良好な膜特性を有する酸化物薄膜の製造を実現することができるという効果を奏する。また、良好な膜特性を得る事の出来る段階に分解した金属原子を含む分子を反応室に導入して酸化物薄膜の製造に用いる事ができるので、酸素欠陥が改善された薄膜を製造することができる。また、ガス混合器とシャワープレートとの間にガス活性化手段を設けることにより、酸素欠陥が改善された薄膜の製造装置を提供できるという効果を奏する。 20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0020】

本発明によれば、単一層成膜プロセスにより得られた膜だけでなく、酸化ガス流量割合を変えて複数回連続して行う成膜プロセスにより得られた膜の場合も、リーク電流密度が少なく、分極反転飽和電圧の小さい、良好な膜特性を有する薄膜を製造することができる。後者の連続成膜の方がより良好な特性が得られる。また、本発明の製造装置によれば、上記のような酸化物薄膜を効率的に製造できる。 30

#### 【0021】

以下、本発明の実施の形態に係わる薄膜製造装置の一構成例を示す図1を参照して説明する。

#### 【0022】

図1に示すCVD薄膜製造装置は、真空排気システム1と、この排気システムに圧力調整バルブ1aを介して接続された反応室2と、この反応室の上部に設けられたシャワープレート3と、ガス活性化手段4と、ガス混合器5と、この混合器5に原料ガス配管6により接続された気化システムである気化器7とを有している。気化器7で気化された原料は、混合器5内で反応ガス及び希釈ガスと混合され、この混合ガスがシャワープレート3に導入される。従来の装置では、この混合ガスを直接シャワープレートへ導入していたが、本発明では、シャワープレート3と混合器5との間にガス活性化手段4を設け、混合ガスをこのガス活性化手段を通してシャワープレートに導入する。このガス活性化手段は、例えばガス配管であってもよい。気化器7と混合器5との間の配管6にはバルブV1が、また、気化器7と排気システム1との間の配管8にはバルブV2が設けられ、これにより気化器7、混合器5、排気システム1を遮断できるように構成されている。これは、気化器7、混合器5及び排気システム1の構成要素の各々のメンテナンスサイクルが異なるため 40

、大気開放により成膜に悪影響を及ぼす水分等の物質がこれら構成要素に付着するのを避けることが目的である。1つの構成要素を大気開放してメンテナンスしている場合に、他の2つの構成要素をも大気開放することなく、真空を保持しうるよう構成されている。

【0023】

上記ガス活性化手段4には、例えばヒーター、紫外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、又はプラズマ加熱装置等のような加熱手段が設けられている。この加熱手段で、ガス活性化手段を原料ガスの液化、析出、成膜が起こらない温度に維持し、混合ガスがガス活性化手段を通過する間に、良好な膜特性を得ることができる段階に原料を気相分解し、得られた適切な金属原子含有分子を含む混合ガスを反応室内へ供給できるようにする。そのため、使用する原料にも依るが、ガス活性化手段の温度を室温～400、好ましくは165～360、より好ましくは165～250に設定して成膜プロセスを行う。この設定温度が低すぎると、原料ガスの析出等が起こって、パーティクルの発生につながり、また、高すぎると原料の分解が進みすぎ、その結果としてパーティクルの発生につながるという問題がある。なお、ガス活性化手段を通った混合ガスは直接シャワープレートへ導入することが好ましい。

【0024】

以下、上記各構成要素について詳細に説明する。

【0025】

反応室2には、成膜対象物である基板Sを載置するための、基板加熱手段を有する基板ステージ2-1が配設されており、この加熱された基板上にシャワープレート3から成膜用の混合ガスが導入される。基板Sとの反応に使用されなかった余剰の混合ガスや、基板等との反応により生じた混合ガスとの副生成物ガスや、反応物ガスが排気システム1により排気される。シャワープレート3は適度に加熱され、導入ガスが液化、析出、成膜しない温度に保たれている。

【0026】

この反応室2の上部に設けられたシャワープレート3には、混合ガス中に存在するパーティクルを捕獲するためのフィルターとしてのパーティクル捕獲器が配設されていてもよい。このパーティクル捕獲器は、シャワープレートのシャワーホール直前に設けられても良く、反応に必要な特定の気化した原料元素を付着・捕獲しない温度に適切に調整されていることが望ましい。

【0027】

上記排気システム1と反応室2との間に設けられた圧力調整バルブ1aにより、様々な成膜圧力条件に容易に対応することが出来る。

【0028】

混合器5は、バルブV1が設けられている配管6により気化器7に接続されると共に、バルブ、熱交換器、マスフローコントローラ（図示せず）を介してそれぞれ二つのガス源（例えば、酸素などの酸化ガス源：窒素などの不活性ガスである希釀ガス源）にも連結されている。混合器5内で均一に混合されて得られた混合ガスは、ガス活性化手段4を経てシャワープレート3を介して反応室2へ導入され、室内において層流になることなく基板ステージ2-1上に載置された成膜対象物表面に供給される。

【0029】

混合器5では、酸化ガス源から供給される適度に加熱された酸化ガスと、気化器7により生じ、液化、析出、成膜しない温度に保たれた配管6を経て送られる原料ガスと、不活性ガスとが導入・混合され、混合ガスが得られる。この原料ガスは、1種類の又は複数の種類のガスが混じったガスである。かくして得られた混合ガスは、ガス活性化手段4を経て反応室2内に導入される。

【0030】

このガス活性化手段4及び配管6はVCR継手で接続されていてもよく、各継手のVCRガスケットは、ただのリングではなく穴のところがパーティクル捕獲器となっているVCR型パーティクル捕獲器であっても良い。このVCR型パーティクル捕獲器のある継手

10

20

30

40

50

部は、原料ガスが液化、析出、成膜しない温度に設定・保持され、かつ、反応に必要な特定の気化した原料元素を付着・捕獲しないようにすることが望ましい。

【0031】

ガス混合器5とシャワープレート3との間に設けたガス活性化手段4には、混合ガスの切替えを行うバルブが混合器5の2次側に設けてあってもよい。このバルブの下流側は、反応室2に接続されている。成膜時にはこのバルブを開け、成膜終了後にこのバルブを閉じる。

【0032】

気化器7には、原料供給部7aと気化部(図示せず)とが接続されている。この気化器は、加圧ガス(例えば、Heガス等の不活性ガス)により液体・固体原料を有機溶媒に溶解した原料液A、B、Cを加圧・搬送し、圧送された原料液のそれぞれの流量を各液体流量制御器で制御して、キャリアガスにより気化部に運ぶように構成されている。気化部は、流量の制御された原料液を効率よく気化させ、気化して得られた原料ガスを混合器5へ供給することができるように構成されている。この気化部では、液体原料が1種の場合は単液を、液体原料が複数の場合は複数の原料液を混合して気化させることができる。原料液を気化させる際は、原料液の液滴を気化させるだけでなく、液滴にガスを当てたり、物理的な振動を与えることなく又は超音波を当てたりして、気化部の壁面に設けたノズルを介して更に細かい液粒として気化部内に導入して気化させ、気化効率を上げることが好ましい。気化部の内部には、液滴又は液粒が、効率良く気化すべき箇所で極力気化することができるよう、かつ、各種パーティクル捕獲器による液粒気化負荷の軽減のために、A1等の熱伝導の良い材料で作製された気化部材が配置されることが好ましい。また、気化部の内部には、原料液が気化する際に発生する残渣を元とするパーティクルを気化部外に出さないようにするために、また、少量流れ来る液滴が気化器外に真空により吸い込まれることなく気化できるようにするために、パーティクル捕獲器を設けてもよい。この気化部材とパーティクル捕獲器においては、これらに接触した液滴、細かい液粒が確実に気化できるよう、かつ、反応に必要な特定の気化した原料元素を付着・捕獲しないように、適切な温度に気化条件が保たれていることが望ましい。なお、この気化器7は、原料溶解用の溶媒Dを有し、その流量を流量制御器で制御して気化部へ導入して気化部で気化させ、この溶媒ガスを作ることが可能なように構成されていてもよい。この溶媒ガスを用いて装置内部をクリーニングできる。

【0033】

上記したように、本発明の薄膜製造装置は、好ましくは円筒形状の反応室2を有しており、この反応室の内部には、シリコンウェハー等の基板が載置される円筒形状の基板ステージ2-1が設けられている。この基板ステージには、基板を加熱するための加熱手段が組み込まれている。また、反応室2は、基板ステージ2-1を反応室の成膜位置と反応室下方の基板搬送位置との間で昇降自在に構成するための手段を備えていてもよい。反応室2上側の中央部には、基板ステージ2-1に対向してシャワープレート3が設けられ、パーティクルの除去された混合ガスがシャワープレート3から基板の中央部に向かって噴出されるように構成されている。

【0034】

ところで、MOCVD法等のCVD法により基板上に薄膜を製造する場合、原料ガスがある温度以下に低下すると、原料ガスがパーティクルとして析出し、反応室内での成膜ダストの原因ともなる。そのため、酸化ガス用配管にガス温度調節手段である熱交換器を設けたり、また、原料ガスの析出を防止するために反応室2の外壁や基板ステージ2-1にヒータ等の加熱手段を設けてある。

【0035】

図1の薄膜製造装置を用い、本発明の製造方法を実施すれば、原料源としての有機金属化合物、例えば、液体原料としてPb(DPM)<sub>2</sub>、Zr(DMH<sub>D</sub>)<sub>4</sub>、Ti(i-PrO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を用いて行う強誘電体膜PZTのCVD成膜や、液体原料としてBa(DPM)<sub>2</sub>、Sr(DPM)<sub>2</sub>、Ti(i-PrO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を用いて行う強

10

20

30

40

50

誘電体膜 BST の CVD 成膜が可能であると共に、Cu、Al 等のメタル配線用途を主とした薄膜や、TiN、TaN、VN、NbN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等のバリア用途を主とした薄膜や、その他に SBT、STO 等の誘電体薄膜を CVD 法により製造することができる。

【0036】

本発明では、常温で気体、液体又は固体である原料を用い、この原料を加熱気化した原料ガスを用いることができる。この原料ガスとして、液体原料又は固体原料が溶媒に溶解されているものを気化したガスを用いることもできる。

【0037】

本発明の別の実施の形態によれば、図 1 に示す混合器 5 とシャワープレート 3 との間に設けられたガス活性化手段 4 として機能する上記加熱手段を備えた配管を用い、この配管を通して、混合ガスを反応室内へ導入することもできる。この配管は、例えばその内壁表面積が  $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \sim 1.28 \times 10^{-1} \text{ m}^2$  の範囲であれば、所望のガス活性化を図れる。配管をこのように構成することにより、原料ガスが活性化され、良好なエピタキシャル成長が実現できる。すなわち、反応室内へ導入する原料の分解段階が適切になり、所望の金属含有分子を得ることができるので、成膜を効率良く行い、かつ、膜特性（例えば、リーク電流密度、分極反転電荷密度、分極飽和電圧等）を向上させることができ。配管の内壁表面積が  $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  未満であると、有機材料ガスの分解が不十分で膜中酸素欠損が多くなり、また、内壁表面積が大きすぎると、原料ガスの気相分解が起こり、配管内壁等への膜付着による成膜速度の減少及び原料消費量の増加や、装置表面積の増大及び温調部分の増加によるコストアップなどの問題があるので、内壁表面積は  $1.28 \times 10^{-1} \text{ m}^2$  程度が許容され得る好ましい上限である。なお、配管の内径にもよるが、通常用いられる内径（10.5 ~ 25 mm 程度）の場合、配管長さは 150 ~ 162.5 mm 程度あれば、同様な効果が得られる。

10

20

30

【0038】

本発明によれば、製造する酸化物薄膜中の所定の原子が拡散しやすい基板を用いる場合、初期層中のその原子の量を拡散しにくい基板の場合より多くすることが好ましい。これにより、所望のエピタキシャル成長を実現することができる。例えば、Pt や SRO 等の Pb が拡散しやすい基板を用いる場合、シード層（初期層）の Pb 組成割合を多くすることにより、異相が無く、低電圧で自発分極が飽和する強誘電体膜を製造できる。この点に関しては、後述する図 15 ~ 22 から明らかである。

30

【0039】

上記したような構成を有する本発明によれば、酸素欠陥を改善することができる。更に、核成長時のシード層（初期層）を成膜する際の酸化ガス流量割合を低くし、その後膜成長時の酸化ガス流量割合を初期層の場合より高くして連続成膜することにより、エピタキシャル成長が促進され、配向が整い、リーク電流密度が低く、低電圧で自発分極が飽和する強誘電体薄膜の製造を実現できる。

【0040】

以下、図 1 に示す薄膜製造装置を用いて本発明の薄膜製造方法に従い、MOCVD 法により PZT 強誘電体薄膜を製造する例について説明する。

40

【実施例 1】

【0041】

固体原料の Pb (thd)<sub>2</sub>、Zr (dmhd)<sub>4</sub>、Ti (i - PrO)<sub>2</sub> (thd)<sub>2</sub> をそれぞれテトラヒドロフラン (THF) 溶媒に 0.3 mol/L の濃度で溶かした原料の入った容器 A、B 及び C 並びに THF の入った容器 D をヘリウムにより加圧し、キャリアガスである窒素により気化器 7 へ輸送し、そこで気化した。気化して得られた原料ガスを配管 6 を通してガス混合器 5 へ輸送し、そこで酸化ガスである酸素（流量 3500 sccm）及び希釈ガス（キャリアガス）である窒素（300 sccm）と混合し、次いでこの混合ガスをガス活性化手段 4 を経てシャワープレート 3 へ輸送し、このシャワープレートを通して、反応室 2 内に載置された 620 に加熱された基板 S 上に導入し、PZT

50

薄膜を堆積させ、成膜せしめた。

【0042】

上記プロセスにおいて、反応室圧力は、圧力調整バルブ1aにより667Pa程度に調圧した。一般的に、反応室は133.3Pa~3999Pa程度に調圧されるので、ガス活性化手段4の圧力は、反応室よりやや高い圧力になる。また、ガス活性化手段の温度は、原料の析出が起こらないように調整する必要があり、本実施例で用いるPb(thd)<sub>2</sub>錯体等の場合は、210~250程度に調整した。

【0043】

なお、本実施例では、上記したように、基板Sの温度を基板ステージ2-1の加熱により620に維持して成膜を行ったが、一般には、成膜プロセスは500~650程度の温度で行われる。

10

【0044】

上記基板としては、Si上に形成された熱酸化SiO<sub>2</sub>膜表面に下部電極が成膜された基板を用いた。この下部電極としては、Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、SrTiO<sub>3</sub>、IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、LaNiO<sub>3</sub>などのような、ある面方位に配向したものを用いることができるが、本実施例では、Ir/SiO<sub>2</sub>/Si、Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si及びSRO/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Siを用いた。

【0045】

図2に示すように、下部電極上に、上記した手順に従ってPZT強誘電体酸化物薄膜を100nmの厚さで成膜し、更に、得られたPZT強誘電体酸化物薄膜の電気特性を評価するために、この薄膜上に上部電極としてPt膜を直径0.3mmマスクルースパッタにより形成せしめた。この構造物を以下の実施例でサンプルとして用いて、各種評価を行った。

20

【実施例2】

【0046】

本実施例では、PZT薄膜特性に対するガス混合器-シャワープレート間に設けたガス活性化手段の内壁表面積依存性について述べる。。

【0047】

図3に、PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度(A/m<sup>2</sup>)に対するガス活性化手段の内壁表面積(m<sup>2</sup>)依存性を示す。この場合、反応室2に流れる酸素ガスの全供給ガスに対する割合は91%とした。基板にはIr(111)配向膜を用いた。リーク電流密度は、ガス活性化手段を用いない時(内壁表面積0m<sup>2</sup>)、2.5E-6A/cm<sup>2</sup>であり、内壁表面積が4.8E-3m<sup>2</sup>の時、2.0E-7であったが、内壁表面積を大きくすると減少し、内壁表面積が2.1E-2m<sup>2</sup>の時、最小値7.5E-8A/cm<sup>2</sup>を示した。内壁表面積をさらに大きくすると、リーク電流密度は上昇し、内壁表面積が5.2E-2m<sup>2</sup>の時、1.7E-7A/cm<sup>2</sup>であった。

30

【0048】

図4に、PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度に対するガス活性化手段の内表面積依存性を示す。この場合、酸素ガスの流量及び基板は上記と同じとした。分極反転電荷密度は、ガス活性化手段を用いない時、28μC/cm<sup>2</sup>であり、内壁表面積が4.8E-3m<sup>2</sup>の時、39μC/cm<sup>2</sup>であったが、内壁表面積を大きくすると上昇し、内壁表面積が2.1E-2m<sup>2</sup>の時、最大値48μC/cm<sup>2</sup>を示した。内壁表面積をさらに大きくすると、分極反転電荷密度は下降し、内壁表面積が5.2E-2m<sup>2</sup>の時、40μC/cm<sup>2</sup>であった。

40

【0049】

図5に、PZT薄膜の分極飽和電圧に対するガス活性化手段の内壁表面積依存性を示す。この場合、酸素ガスの流量及び基板は上記と同じとした。分極飽和電圧は、ガス活性化手段を用いない時、2.2Vであり、4.8E-3m<sup>2</sup>の時、1.90Vであったが、内壁表面積を大きくすると減少し、内壁表面積が2.1E-2m<sup>2</sup>の時、最小値1.7Vを示した。内壁表面積をさらに大きくすると、分極飽和電圧は上昇し、内壁表面積が5.2

50

$E - 2 \text{ m}^2$  の時、1.83V であった。

【0050】

上記したように、現在でも明確には解明されていないが、本発明で用いるような有機原料はそもそもその分解過程で少なくとも数十種類の中間体や安定な分子 (THF 溶媒の場合には、200種類以上の中間体や安定分子) に分解していくと推察されている。その中の極く一部の金属原子を含む分子が成膜に寄与していると考えられている。本実施例の結果は、どの分解段階の金属原子を含む分子を反応室に導入し、基板上で反応させるかにより膜特性 (リーク電流密度、分極反転電荷密度、分極飽和電圧) が異なる事を示している。

【0051】

10

本発明者らは、金属原子を含む分子の分解段階を見極めて、成膜を効率良く行いかつ膜特性を向上させるためには、気化して得た原料ガスに酸化ガスを混合した後、気相分解状態をコントロールするガス活性化手段を設け、良好な膜特性を得ることができる段階にした金属原子含有分子をシャワープレートを通して反応室へ導入しなければならないことを見出した。

【実施例3】

【0052】

本実施例では、PZT 薄膜特性に対する酸素流量割合依存性について述べる。

【0053】

20

図6に、PZT 薄膜の1.5V 印加時のリーク電流密度に対する混合ガス中の全導入ガス基準の酸素流量割合依存性を示す。この場合、酸素流量割合は0.5~95%と変化させ、ガス活性化手段の内壁表面積は、 $2.1E - 2 \text{ m}^2$  に設定し、基板にはIr(111)配向膜を用いた。酸素流量割合が1%の時、リーク電流密度は1E-1であり、酸素流量割合の上昇に伴い、徐々にリーク電流密度は低下していった。

【0054】

しかし、図7に示すように、PZT 薄膜のXRD 測定結果では、酸素流量割合5% (図中のa)と比較して、酸素流量割合80% (図中のb)では、(111)配向強度が著しく低下していた。図7の場合、 $Pb / (Zr + Ti) = 1.15$  である。図8に、XRD 測定によるPZT 薄膜のすべての配向強度中のPZT(111)強度割合に対する酸素流量割合依存性を示す。酸素流量割合は0.5~95%と変化させて行った。XRD(111)強度の割合は、酸素流量割合の増加に伴い減少した。このように、リーク電流密度の低減とエピタキシャル成長とはトレードオフの関係にあることが分かる。

30

【0055】

そこで、本実施例では、核発生時の初期層成膜で用いる混合ガス中の酸素流量割合 (以下、初期層酸素流量割合と称す) を変化させて (0.5~60%) エピタキシャル成長を行い、その上に連続して酸素流量割合91%の第二層目の膜を作製せしめた。かくして得られたPZT 薄膜に対する膜特性を検討し、その結果を図9~14に示す。

【0056】

図9に、PZT 薄膜の1.5V 印加時のリーク電流密度に対する初期層酸素流量割合依存性を示す。この場合、初期層の厚さは5nmとし、第二層目の厚さは100nmとした。リーク電流密度は、初期層酸素流量割合5%で最小値2E-9を示し、初期層酸素流量割合の増加と共に増加した。図9から、初期層の酸素流量割合が0.5%でも十分リーク電流密度は低く、60%未満程度までは所望の値が得られ、好ましくは20%程度まであることが分かる。

40

【0057】

図10に、PZT 薄膜の2.0V 印加時の分極反転電荷密度に対する初期層酸素流量割合依存性を示す。分極反転電荷密度は、初期層酸素流量割合5%で最大値 $6.6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  を示し、その後、初期層酸素流量割合の増加と共に減少した。図10から、初期層酸素流量割合0.5%程度でも十分分極反転電荷密度が高く、60%未満程度までは所望の値が得られ、好ましくは20%程度まであることが分かる。

50

## 【0058】

図11に、分極飽和電圧に対する初期層酸素流量割合依存性を示す。分極飽和電圧は、初期層酸素流量割合5%で最小値1.29Vを示し、その後、初期層酸素流量割合の増加と共に減少した。図11から、初期層酸素流量割合0.5%程度でも十分低く、60%未満程度までは所望の値が得られ、好ましくは20%程度までであることが分かる。

## 【0059】

図12、13、14に、PZT薄膜の1.5V印加時のリーク電流密度、PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度及び分極飽和電圧に対する初期層酸素流量割合依存性について、ガス活性化手段がある場合(図中のa、内壁表面積2.1E-2m<sup>2</sup>)とない場合とのデータを示す。これらの図から、ガス活性化手段がある場合には、ガス活性化手段がない場合と比べると、全ての酸素流量割合(0.5~95%)に対して、低リーク電流密度、高分極反転電荷密度及び低分極飽和電圧が得られ、優れた膜特性を示すことがわかる。

10

## 【実施例4】

## 【0060】

本実施例では、Pt基板上に成膜されたPZT薄膜特性について初期核を形成する初期層Pb/(Zr+Ti)組成依存性について述べる。この場合、ガス混合器-シャワープレーント間のガス活性化手段の内壁表面積は、2.08E-02m<sup>2</sup>に設定し、基板としてPt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板を用いた。

## 【0061】

20

まず、単一層成膜として、酸素流量割合を91%として成膜プロセスを実施した。図15に、得られたPZT薄膜のXRD測定結果を示す。Pb/(Zr+Ti)=1.15(図15中のa)の膜は、PZTのペロブスカイト相に関するピークが観測されず、パイロクロア相のみが観測された。また、Pb/(Zr+Ti)=1.80(図15中のb)の膜は、PZTペロブスカイト単相が観測された。図16に、XRD強度パイロクロア相割合に対するPb/(Zr+Ti)組成依存性を示す。Pb/(Zr+Ti)=1.80以上では、PZTのみに配向が観測された。ただし、これらのPZT単相膜は非常にリーク電流密度が大きく、強誘電特性が得られない。

## 【0062】

次いで、シード層としての初期層及び第二層の連続成膜により、特性の改善を図った。初期核を形成する初期層を、酸素流量割合5%、膜厚5nmとし、Pb/(Zr+Ti)組成比を変化させて成膜した。この初期層の上に、酸素流量割合91%、膜厚100nmの膜を形成した。

30

## 【0063】

図17に、XRD強度パイロクロア相割合に対する初期層Pb/(Zr+Ti)組成依存性を示す。この図から、Pb/(Zr+Ti)=1.69以上でPZT単相が得られていることが推測される。

## 【0064】

図18に、分極反転電荷密度に対する初期層Pb/(Zr+Ti)組成依存性を示す。分極反転電荷密度は、Pb/(Zr+Ti)組成の増加と共に増加し、Pb/(Zr+Ti)=1.75で最大値52μC/cm<sup>2</sup>を示した。それ以上では、分極反転電荷密度は緩やかに減少した。

40

## 【0065】

図19に、分極飽和電圧に対する初期層Pb/(Zr+Ti)組成依存性を示す。分極飽和電圧は、Pb/(Zr+Ti)組成の増加と共に減少し、Pb/(Zr+Ti)=1.75で最小値1.56Vを示し、1.75を超えると緩やかに上昇した。

## 【0066】

これらの結果より、Pb/(Zr+Ti)=1.69から1.82までの間でPZT単相が得られており、Pb/(Zr+Ti)=1.93ではPbOの常誘電層が混在していると推測される。

50

## 【実施例 5】

## 【0067】

本実施例では、 $\text{SrRuO}_3$  (SRO) 基板上に成膜されたPZT薄膜特性に対する初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成依存性について述べる。

## 【0068】

SRO基板においても、 $\text{Pb}$ がSRO中に拡散することが確認されており、本実施例でも、初期層及び第二層の連続成膜を行い、PZT膜特性の初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成依存性を調べた。

## 【0069】

図20に、XRD強度パイロクロア相割合に対する初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成依存性を示す。この場合、ガス活性化手段の内壁表面積を $2.08 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ に設定し、基板としてSRO/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板を用いた。初期層成膜の際の酸素流量割合を91%、二層目成膜の際の酸素流量割合を91%にして成膜した。この図から明らかのように、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成の増加とともにパイロクロア相割合は減少し、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.31$ 以上でゼロになった。

## 【0070】

図21に、分極反転電荷密度に対する初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成依存性を示す。分極反転電荷密度は、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成の増加とともに増加し、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.31$ で最大値 $56 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示した。

## 【0071】

図22に、分極飽和電圧に対する初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成依存性を示す。分極反転密度は、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成の増加とともに減少し、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.31$ で最小値 $1.41 \text{ V}$ を示した。

## 【0072】

図20～22から、 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 1.31$ 以上でPZT単相が得られ、膜特性も所望の値になることが分かる。しかし、膜厚が100nm程度になると、過剰な $\text{Pb}$ が粒界に析出して、リーク電流密度が大きくなることが考えられる。そこで、図20～22に示すよう $\text{Pb}$ リッチな膜を初期層に利用して、第二層では $\text{Pb}$ を減らして連続成膜するようにすることにより本発明の目的が達成されうる。

## 【0073】

次いで、ガス活性化手段として内径の異なる配管を用い、上記実施例に従ってPZT薄膜を製造して、その特性を比較した。以下の表1に、配管内径が10.2mm及び25mmである場合の配管内壁表面積と配管長さとの関係を示す。

## 【0074】

## 【表1】

配管長さ (mm)	配管内径10.2mm	配管内径25mm
	内壁表面積( $\text{m}^2$ )	内壁表面積( $\text{m}^2$ )
40	$1.28 \times 10^{-3}$	$3.14 \times 10^{-3}$
150	$4.80 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-2}$
650	$2.08 \times 10^{-2}$	$5.10 \times 10^{-2}$
1250	$4.00 \times 10^{-2}$	$9.81 \times 10^{-2}$
1625	$5.20 \times 10^{-2}$	$1.28 \times 10^{-1}$

## 【0075】

ガス活性化手段として上記配管を備えた薄膜製造装置を用いてPZT薄膜を製造した場

10

20

30

40

50

合の反応室 2 に流れる酸素ガスの全供給ガス（混合ガス）に対する割合は、図 3 の場合と同様に 91 % とした。図 23 に、得られた P Z T 薄膜に対して、1.5 V 印加時のリーク電流密度 (A / cm<sup>2</sup>) に対する活性化手段である配管の内壁表面積依存性を示す。この図から明らかなように、リーク電流密度は、内壁表面積が同じであれば、内径が異なってもほぼ同じ効果が得られることが分かる。

## 【0076】

上記と同様にして得られた P Z T 薄膜について、図 24 に 2.0 V 印加時の分極反転電荷密度、図 25 に分極飽和電圧に対するガス活性化手段である配管の内壁表面積依存性をそれぞれ示す。これらの図から明らかなように、リーク電流密度の場合と同様に、内壁表面積が同じであれば、内径が異なってもほぼ同じ効果が得られることが分かる。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0077】

【図 1】本発明の薄膜製造装置の一構成例を示す概略図。

【図 2】各実施例で膜特性を評価するためのサンプルの構造を示す概略図。

【図 3】P Z T 薄膜の 1.5 V 印加時のリーク電流密度に対するガス活性化手段の内壁表面積依存性を示すグラフ。

【図 4】P Z T 薄膜の 2.0 V 印加時の分極反転電荷密度に対するガス活性化手段の内壁表面積依存性を示すグラフ。

【図 5】P Z T 薄膜の分極飽和電圧に対するガス活性化手段の内壁表面積依存性を示すグラフ。

20

【図 6】P Z T 薄膜の 1.5 V 印加時のリーク電流密度に対する酸素流量割合（混合ガス基準）依存性を示すグラフ。

【図 7】P Z T 薄膜の XRD 測定図。

【図 8】XRD 測定による P Z T 薄膜のすべての配向強度中の P Z T (111) 強度割合に対する酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図 9】P Z T 薄膜の 1.5 V 印加時のリーク電流密度に対する初期層酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図 10】P Z T 薄膜の 2.0 V 印加時の分極反転電荷密度に対する初期層酸素流量割合依存性を示すグラフ。

【図 11】分極飽和電圧に対する初期層酸素流量割合依存性を示すグラフである。

30

【図 12】P Z T 薄膜の 1.5 V 印加時のリーク電流密度に対する初期層酸素流量割合依存性について示すグラフ。

【図 13】P Z T 薄膜の 2.0 V 印加時の分極反転電荷密度に対する初期層酸素流量割合依存性について示すグラフ。

【図 14】P Z T 薄膜の分極飽和電圧に対する初期層酸素流量割合依存性について示すグラフ。

【図 15】P Z T 薄膜の XRD 測定図。

【図 16】XRD 強度パイルクロア相割合に対する Pb / (Zr + Ti) 組成依存性を示すグラフ。

【図 17】XRD 強度パイルクロア相割合に対する初期層 Pb / (Zr + Ti) 組成依存性を示すグラフ。

40

【図 18】分極反転電荷密度に対する初期層 Pb / (Zr + Ti) 組成依存性を示すグラフ。

【図 19】分極飽和電圧に対する一層 Pb / (Zr + Ti) 組成依存性を示すグラフ

【図 20】XRD 強度パイルクロア相割合に対する初期層 Pb / (Zr + Ti) 組成依存性を示すグラフ。

【図 21】分極反転電荷密度に対する初期層 Pb / (Zr + Ti) 組成依存性を示すグラフ。

【図 22】分極飽和電圧に対する初期層 Pb / (Zr + Ti) 組成依存性を示すグラフ。

【図 23】P Z T 薄膜の 1.5 V 印加時のリーク電流密度に対するガス活性化手段の内壁

50

表面積依存性を示すグラフ。

【図24】PZT薄膜の2.0V印加時の分極反転電荷密度に対するガス活性化手段の内壁表面積依存性を示すグラフ。

【図25】PZT薄膜の分極飽和電圧に対するガス活性化手段の内壁表面積依存性を示すグラフ。

【符号の説明】

【0078】

- 1 真空排気システム
- 2 反応室
- 4 ガス活性化手段
- 6 原料ガス配管
- 7 a 原料供給部
- S 基板

- 1 a 圧力調整バルブ
- 3 シャワープレート
- 5 ガス混合器
- 7 気化器
- 8 配管

10

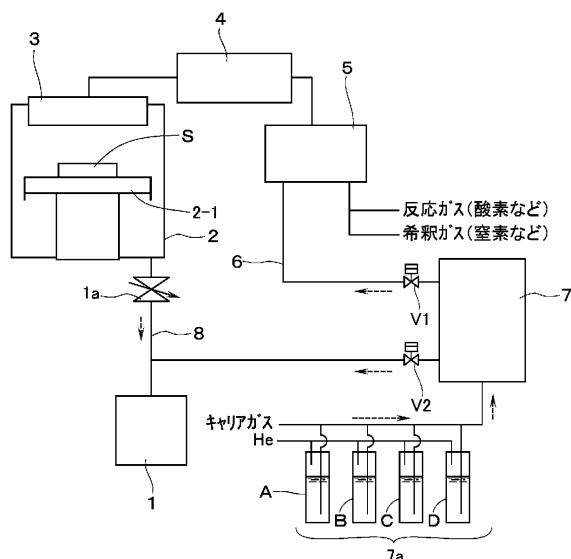
【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明によれば、所定の酸素分圧になるような酸化ガス流量割合を用いて成膜することにより、又は核成長時のシード層である初期層の酸素分圧を下げ、その後膜成長時の酸化ガス流量割合を上げて連続成膜することにより、エピタキシャル成長が促進され、配向が整い、かつ、リーク電流が少なく、低電圧で自発分極が飽和する強誘電体薄膜を実現することができた。また、良好な膜特性を得る事の出来る段階に分解した金属原子を含む分子を反応室に導入して強誘電体薄膜の製造に用いる事ができるので、酸素欠陥が改善された薄膜を製造することができた。かくして、良好な膜特性を有する強誘電体薄膜を製造する方法を提供できた。また、ガス混合器とシャワープレートとの間にガス活性化手段を設けることにより、酸素欠陥が改善された薄膜の製造装置を提供できた。かくして、この製造方法及び製造装置は、半導体素子の製造分野において極めて有用である。

20

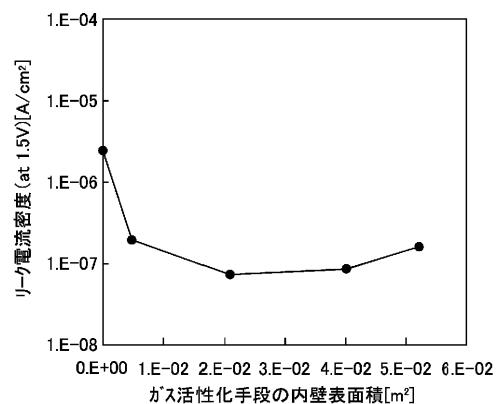
【図1】



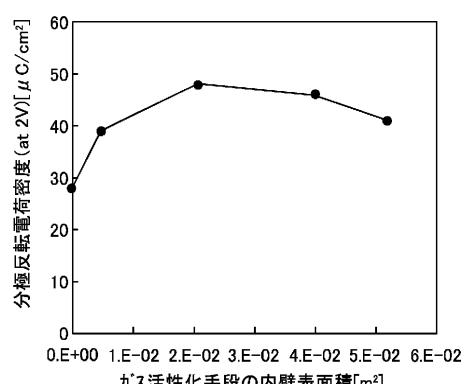
【図2】



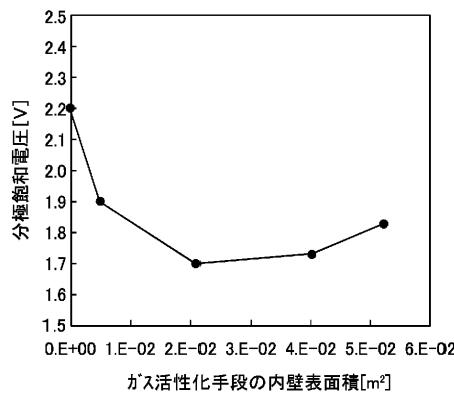
【図3】



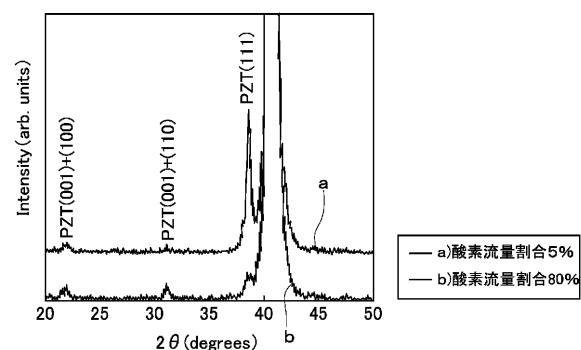
【図4】



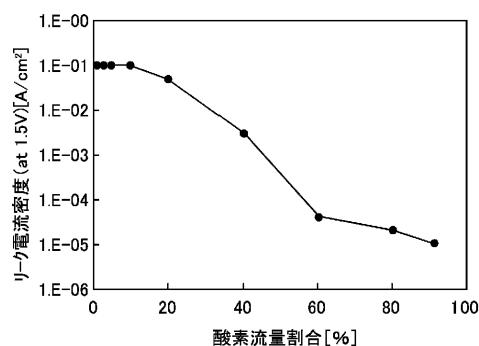
【図5】



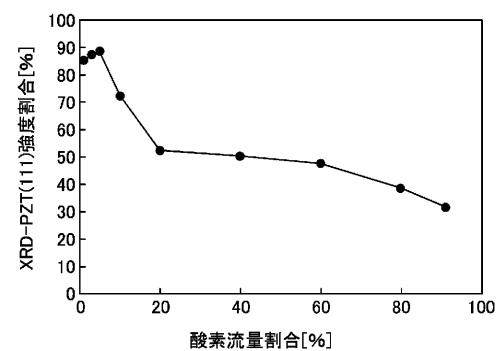
【図7】



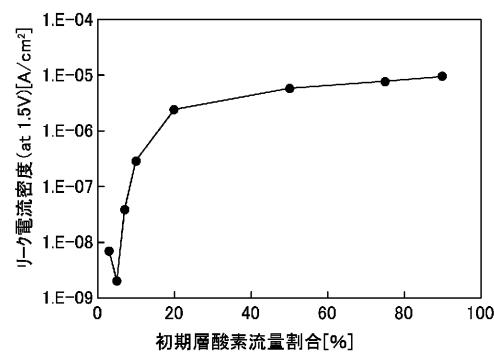
【図6】



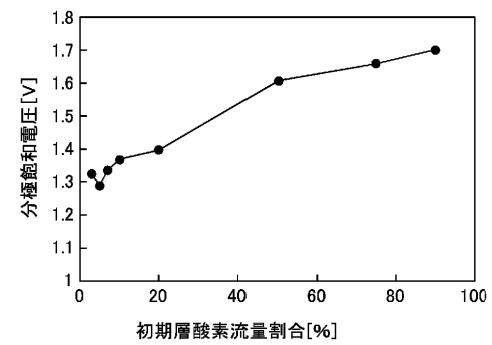
【図8】



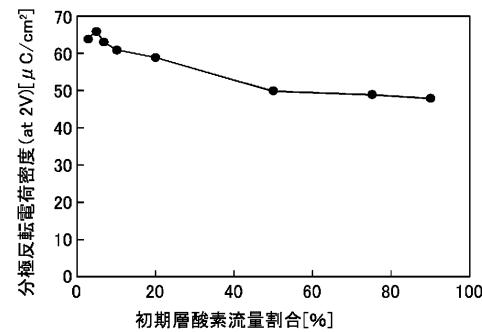
【図9】



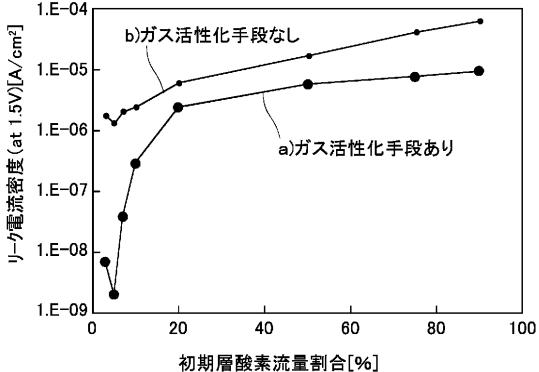
【図11】



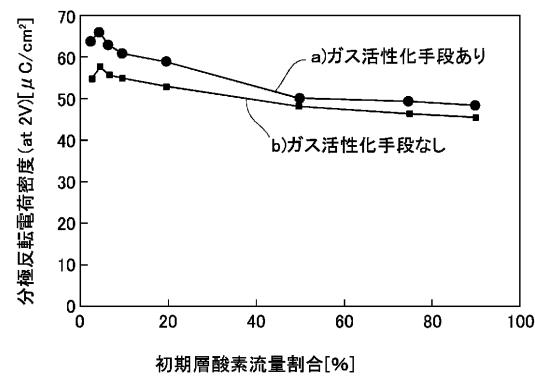
【図10】



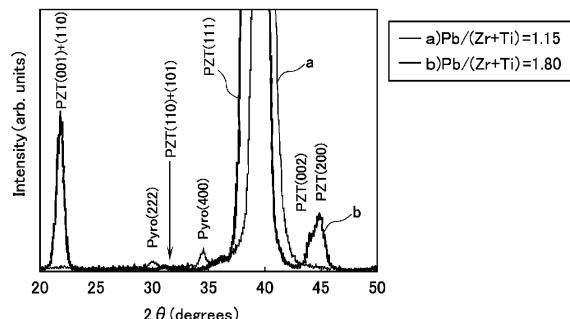
【図12】



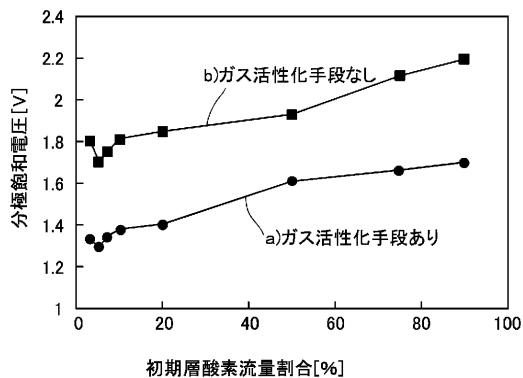
【図13】



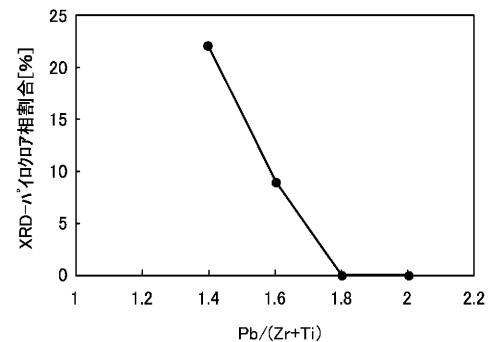
【図15】



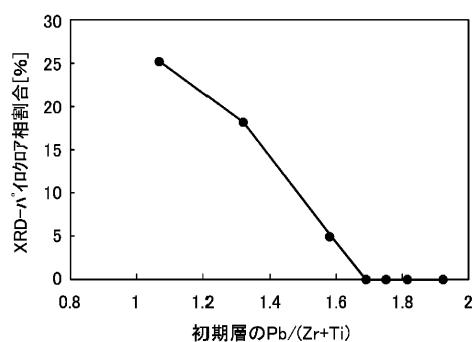
【図14】



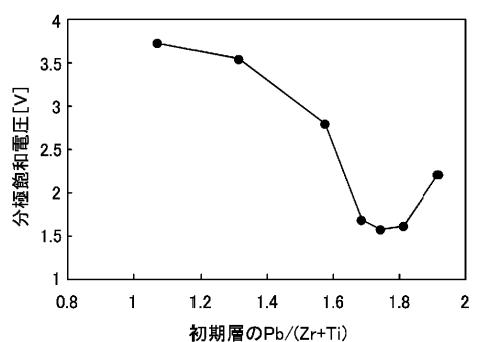
【図16】



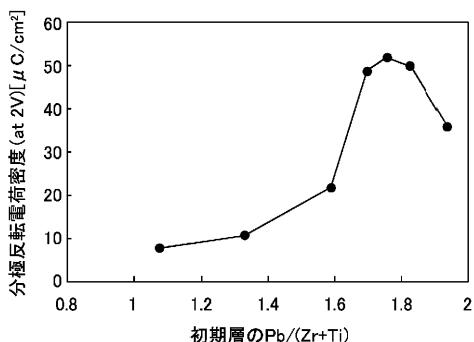
【図17】



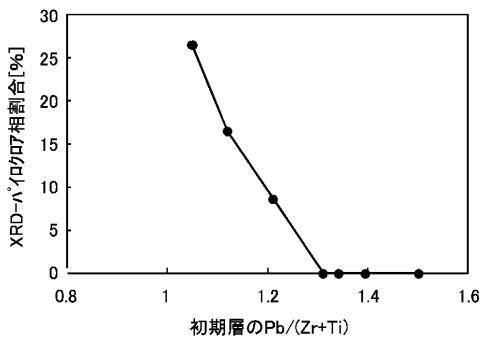
【図19】



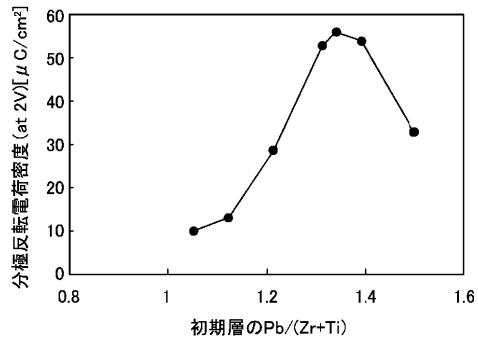
【図18】



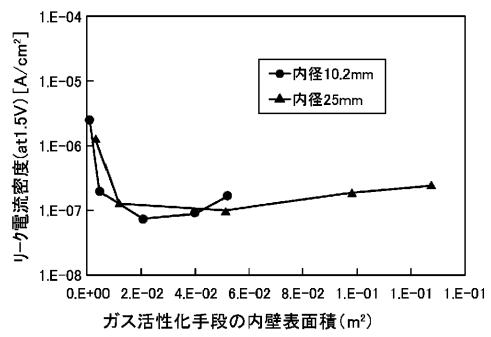
【図20】



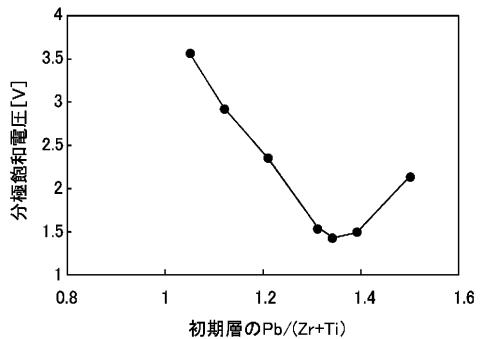
【図21】



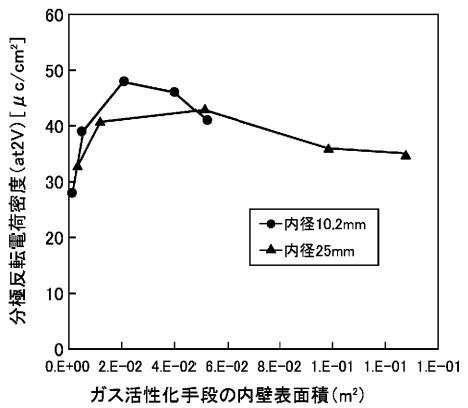
【図23】



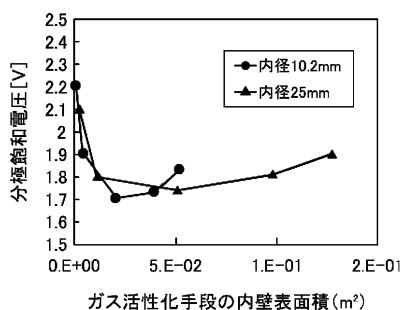
【図22】



【図24】



【図25】



---

フロントページの続き

(72)発明者 増田 健

静岡県裾野市須山1220-1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内

(72)発明者 植松 正紀

静岡県裾野市須山1220-14 株式会社アルバック 富士裾野工場内

(72)発明者 郷 紅コウ

静岡県裾野市須山1220-1 株式会社アルバック 半導体技術研究所内

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開平08-268797(JP, A)

特開2003-086586(JP, A)

特開平08-083793(JP, A)

特開2000-058525(JP, A)

特開平11-126877(JP, A)

特開2003-324101(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205

H01L 21/31

H01L 21/316

C23C 16/00~16/56