



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106431397 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201610821755.7

(22)申请日 2016.09.14

(71)申请人 齐鲁工业大学

地址 250333 山东省济南市长清区大学路
3501号

(72)发明人 夏国栋 姚书山 王素梅

(51)Int.Cl.

C04B 35/48(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

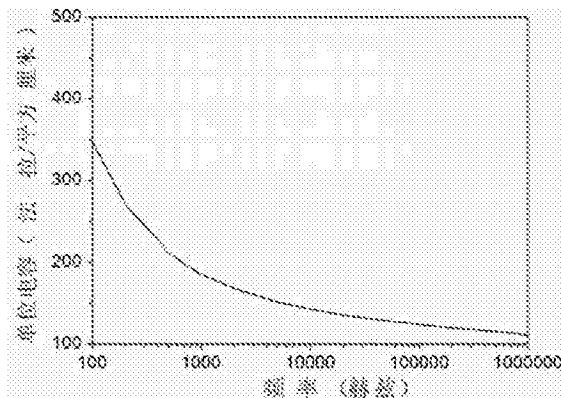
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法

(57)摘要

本发明属于新材料及微电子领域,特别涉及一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法。包括如下步骤:称取可溶性的锆盐,量取溶剂,配置浓度为0.01-0.5摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过0.1-3小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液;制备氧化锆薄膜:将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行50-150 °C的预热处理,然后经过一定功率、时间和温度的光波退火,根据氧化锆薄膜的厚度要求可多次涂覆前驱体氧化锆溶液并退火处理,即得到氧化锆介电薄膜。本发明所得氧化锆薄膜介电性能高,在晶体管、电容器等微电子领域有重要应用前景。通过本发明的工艺可以避免通常的高温溶液工艺、工艺周期长或昂贵设备等,成本低,适合工业化大规模生产。



1. 一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 制备氧化锆前驱体溶液:称取可溶性的锆盐,量取溶剂,配置浓度为0.01-0.5摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过0.1-3小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液;

(2) 制备氧化锆薄膜:将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行50-150 °C的预热处理,然后经过一定功率、时间和温度的光波退火,根据氧化锆薄膜的厚度要求可多次涂覆前驱体氧化锆溶液并退火处理,即得到氧化锆介电薄膜;

所述的光波的生成仪器为用作厨具的光波炉或具有卤素灯管的加热仪器。

2. 根据权利要求1所述的一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,其特征在于:所述的可溶性的锆盐为硝酸锆、氯化锆、氟氧化锆、硫酸锆或乙酸锆中的一种或两种以上。

3. 根据权利要求1所述的一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,其特征在于:所述的溶剂为乙二醇甲醚、乙醇、水、乙二醇或二甲基甲酰胺中的一种或两种以上。

4. 根据权利要求1所述的一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,其特征在于:所述涂覆方法为旋转涂覆法、滴涂法、浸涂法、喷雾法或喷墨打印法。

5. 根据权利要求1所述的一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,其特征在于:所述的光波退火的功率为100-900 W。

6. 根据权利要求1所述的一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,其特征在于:所述的光波退火的时间为5-120分钟。

7. 根据权利要求1所述的一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,其特征在于:所述的光波退火过程中的温度为150-300 °C。

一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新材料及微电子领域,特别涉及一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,氧化锆薄膜在晶体管、电容器等微电子领域有重要应用前景。

背景技术

[0002] 在微电子领域中,集成电路的发展是一直遵循摩尔定律的发展而发展的。随着硅基集成电路核心器件金属-氧化物-场效应晶体管(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor, MOSFET)特征尺寸的不断缩小,其等效氧化物层的厚度减小到纳米数量级别,此时作为传统的栅介质材料二氧化硅已经接近物理极限,这时由于量子效应导致MOS的隧穿漏电流急剧增大,从而影响了器件的可靠性和稳定性。因此,寻找应用于下一代的MOSFET的高介电常数材料替代传统的氧化硅成为当前微电子领域研究的热点和重点。钛酸锶,氧化钽,氧化铝,氧化锆和氧化铪等材料由于其独特的物理特性引起了研究者们广泛关注。在这些高介电常数材料中,氧化锆具有较高的介电常数,较大的禁带宽度,适中的价带和导带偏移,以及与硅基底的良好热稳定性。因此,氧化锆可以用来作为取代传统二氧化硅的一种很好的高介电常数材料。

[0003] 目前制备氧化锆薄膜的方法多种多样,主要包括气相法和液相法两大类。例如,磁控溅射、电子束蒸发、原子层沉积及化学气相沉积等方法都被用来制备氧化锆薄膜。然而,这些气相方法通常需要真空环境,增加了设备的复杂及成本的提高。近年来,液相方法日益引起了广泛的关注和迅速的发展,例如溶胶-凝胶法、喷雾热解法等。近年来发展的液相法合成氧化锆薄膜的研究报道有许多。例如,公开号为CN104599947A的中国发明专利公开了一种氧化锆绝缘薄膜及其制备方法:通过将乙酰丙酮锆溶于二甲基甲酰胺中,并添加乙醇胺、油酸作为稳定剂混合制成前驱体溶液,通过将前驱体溶液涂覆在衬底上经退火处理制成氧化锆绝缘薄膜。公开号为CN104009093A的中国发明专利公开了一种高k介电层水性氧化锆薄膜晶体管的制备方法:先将乙酰丙酮锆溶于二甲基甲酰胺中,同时加入与乙酰丙酮锆等摩尔量的乙醇胺作为稳定剂形成前驱体溶液;再在清洗后的低阻硅衬底上旋涂前驱体溶液得到样品,将样品放到高压汞灯下进行紫外光照处理得到光退火后的样品;然后将光退火后的样品进行退火得到薄膜样品。公开号为CN101476104B的中国发明专利公开了一种高介电系数锆硅氧薄膜和制备方法:使用合适配比的 ZrO_2 和 SiO_2 烧结后制成陶瓷靶材,然后使用激光脉冲沉积方法制备高介电系数锆硅氧薄膜。由上述发明专利可以看出,虽然液相法可以制备较高性能的氧化锆薄膜,但液相法通常需要高温(高于 $400^\circ C$)退火,才能促使前驱体薄膜分解并致密化,形成致密无针孔的氧化锆薄膜。因此,寻找一种新的低温溶液技术制备技术,对于氧化锆薄膜在各种领域的大规模应用是极为重要和迫切的。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高介电氧化锆薄膜的低温溶液制备方法,实现氧化锆的简易高效制备,更易于大规模生产和应用。本发明的创新点主要在于:发展了新的低温光

波方法高效合成高介电性能的氧化锆薄膜。

[0005] 本发明的技术方案,具体包括以下步骤:

(1) 制备前驱体溶液:称取可溶性的锆盐,量取溶剂,配置浓度为0.01-0.5摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过0.1-3小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液;

(2) 制备氧化锆薄膜:将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行50-150 °C的预热处理,然后经过一定功率、时间和温度的光波退火,根据氧化锆薄膜的厚度要求可多次涂覆氧化锆前驱体溶液并退火处理,即得到氧化锆介电薄膜。

[0006] 本发明所述制备方法的步骤(1)中,所述的可溶性的锆盐为硝酸锆、氯化锆、氯氧化锆、硫酸锆或乙酸锆中的一种或两种以上。

[0007] 本发明所述制备方法的步骤(1)中,所述的溶剂为乙二醇甲醚、乙醇、水、乙二醇或二甲基甲酰胺中的一种或两种以上。

[0008] 本发明所述制备方法的步骤(1)中,所述涂覆方法为旋转涂覆法、滴涂法、浸涂法、喷雾法或喷墨打印法。

[0009] 本发明所述制备方法的步骤(1)中,所述的光波的生成仪器为用作厨具的光波炉或具有卤素灯管的加热仪器。

[0010] 本发明所述制备方法的步骤(1)中,所述的光波退火的功率为100-900 W。

[0011] 本发明所述制备方法的步骤(1)中,所述的光波退火的时间为5-120分钟。

[0012] 本发明所述制备方法的步骤(1)中,所述的光波退火过程中的温度为150-300 °C。

[0013] 本发明的有益效果是:本发明工艺简单容易操作,原料廉价易得,所制备的氧化锆薄膜介电性能高,有望在晶体管、电容器等微电子器件中得到应用。通过本发明的工艺可以避免通常的高温溶液工艺、工艺周期长或昂贵设备等,成本低,适合工业化大规模生产。

附图说明

[0014] 下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0015] 附图1为实施例之一的氧化锆薄膜的电容-频率曲线;

附图2是实施例之一的氧化锆薄膜的漏电流密度-偏压曲线。

具体实施方式

[0016] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步的说明。

[0017] 实施例1:

称取0.023 g氯化锆,量取10毫升乙醇溶液,配置浓度为0.01摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过3小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液。将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行50 °C的预热处理,然后经过500W、20分钟和250 °C的光波退火,即得到氧化锆介电薄膜。

[0018] 实施例2:

称取1.775 g硫酸锆,量取10毫升乙二醇甲醚溶液,配置浓度为0.5摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过0.1小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液。将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行150 °C的预热处理,然

后经过100W、120分钟和150 °C的光波退火,即得到氧化锆介电薄膜。

[0019] 实施例3:

称取0.215 g硝酸锆,量取5毫升水溶液,配置浓度为0.1摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过1小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液。将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行90 °C的预热处理,然后经过700W、30分钟和280 °C的光波退火,即得到氧化锆介电薄膜。

[0020] 实施例4:

称取0.327 g乙酸锆,量取20毫升乙二醇溶液,配置浓度为0.05摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过2小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液。将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行120 °C的预热处理,然后经过300W、60分钟和200 °C的光波退火,即得到氧化锆介电薄膜。

[0021] 实施例5:

称取3.218 g硝酸锆,量取15毫升二甲基甲酰胺溶液,配置浓度为0.5摩尔/升的氧化锆前驱体溶液,经过3小时的磁力搅拌和超声分散形成澄清透明的氧化锆前驱体溶液。将氧化锆前驱体溶液涂覆到清洗好的衬底上形成氧化锆前驱体薄膜,进行70 °C的预热处理,然后经过900W、5分钟和300 °C的光波退火,即得到氧化锆介电薄膜。

[0022] 上述实施例结合附图对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对本发明保护范围的限制。所属领域技术人员应该明白,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的对本发明的各种修改或变形,仍在本发明的保护范围以内。

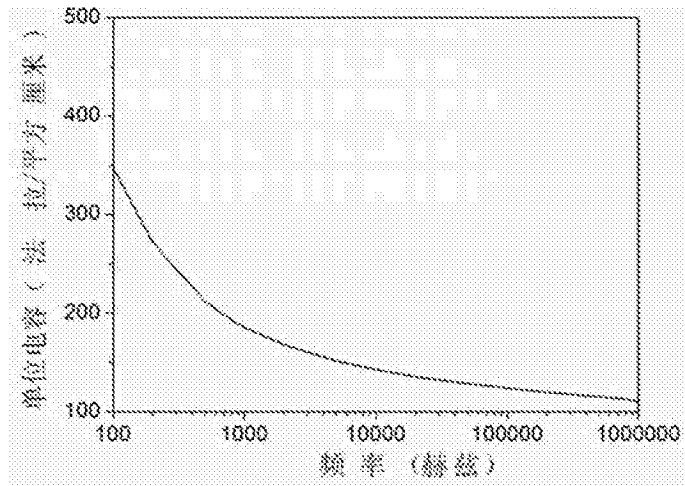


图1

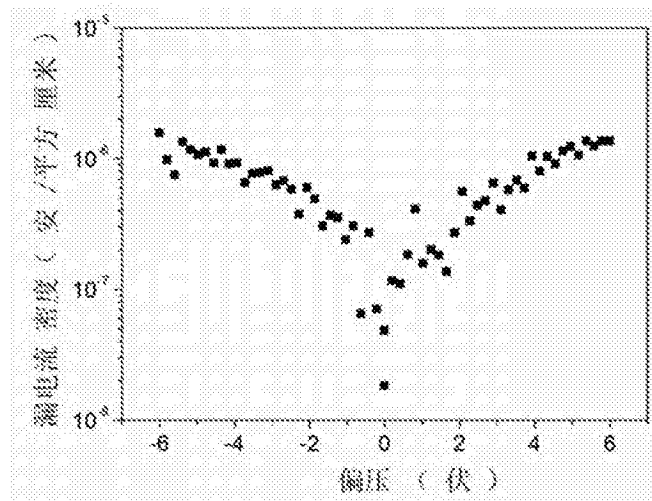


图2