



(21)申請案號：105102889

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C01G33/00 (2006.01)

H01L41/316 (2013.01)

H01L41/33 (2013.01)

H01L41/39 (2013.01)

H01L41/08 (2006.01)

H01L41/187 (2006.01)

(30)優先權：2015/02/04

日本

2015-020309

(71)申請人：住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED (JP)

日本

關東化學股份有限公司 (日本) KANTO KAGAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：堀切文正 HORIKIRI, FUMIMASA (JP)；柴田憲治 SHIBATA, KENJI (JP)；渡辺和俊 WATANABE, KAZUTOSHI (JP)；末永和史 SUENAGA, KAZUFUMI (JP)；野口将希 NOGUCHI, MASAKI (JP)；黒岩健次 KUROIWA, KENJI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：8 共 38 頁

(54)名稱

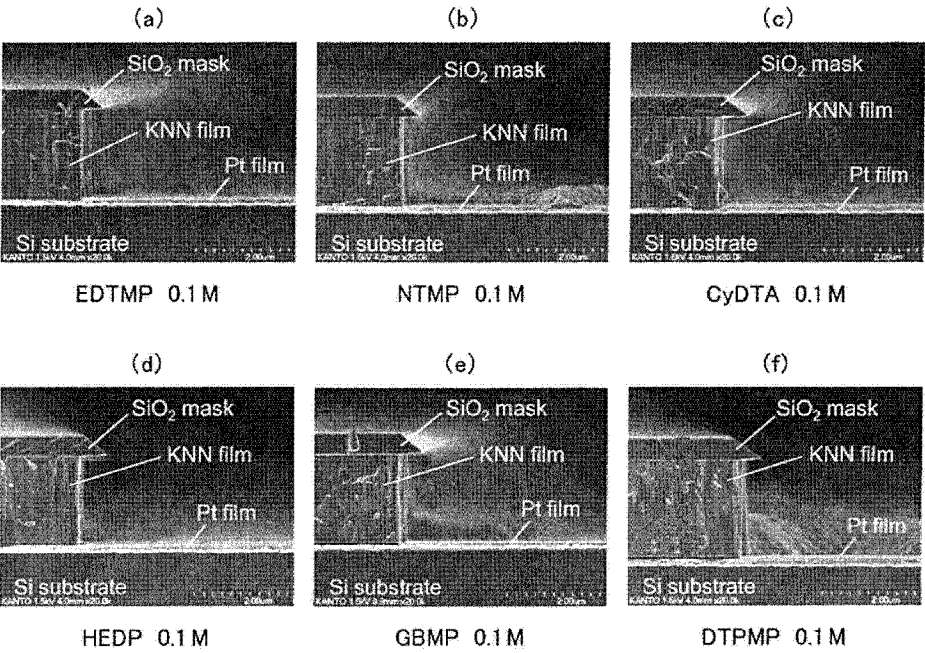
鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法

(57)摘要

本發明係以提供一種可將使用了不含鉛之鈮酸系強介電體的薄膜元件以尺寸精度佳且比以往更低成本進行微細加工之製造方法作為目的。本發明之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其特徵為具備有以下步驟：於基板上形成下部電極膜之下部電極膜形成步驟、於前述下部電極膜上形成鈮酸系強介電體薄膜之強介電體薄膜形成步驟、於前述鈮酸系強介電體薄膜上以成為所期望之圖型的方式形成蝕刻遮罩之蝕刻遮罩圖型形成步驟、以及藉由對前述鈮酸系強介電體薄膜進行濕蝕刻而對前述鈮酸系強介電體薄膜進行所期望圖型的微細加工之強介電體薄膜蝕刻步驟，該濕蝕刻係使用了包含既定之螯合劑之鹼水溶液與 H_2O_2 aq. 的蝕刻液，前述既定之螯合劑係由 EDTMP、NTMP、CyDTA、HEDP、GBMP、DTPMP 及檸檬酸中選出的至少一個，前述鹼水溶液係包含 NH_3 aq.。

指定代表圖：

第 4 圖



發明摘要

※申請案號：105102889

※申請日：105 年 01 月 29 日

※IPC 分類：

C01G33/00(2006.01)
H01L41/316(2013.01)
H01L41/33(2013.01)
H01L41/39(2013.01)
H01L41/08(2006.01)
H01L41/187(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法

【中文】

本發明係以提供一種可將使用了不含鉛之鈮酸系強介電體的薄膜元件以尺寸精度佳且比以往更低成本進行微細加工之製造方法作為目的。本發明之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其特徵為具備有以下步驟：於基板上形成下部電極膜之下部電極膜形成步驟、於前述下部電極膜上形成鈮酸系強介電體薄膜之強介電體薄膜形成步驟、於前述鈮酸系強介電體薄膜上以成為所期望之圖型的方式形成蝕刻遮罩之蝕刻遮罩圖型形成步驟、以及藉由對前述鈮酸系強介電體薄膜進行濕蝕刻而對前述鈮酸系強介電體薄膜進行所期望圖型的微細加工之強介電體薄膜蝕刻步驟，該濕蝕刻係使用了包含既定之螯合劑之鹼水溶液與 H_2O_2 aq. 的蝕刻液，前述既定之螯合劑係由 EDTMP、NTMP、CyDTA、HEDP、GBMP、DTPMP 及檸檬酸中選出的至少一個，前述鹼水溶液係包含 NH_3 aq.。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(4)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於強介電體薄膜元件，尤其是關於製造具備非鉛系之鈮酸系強介電體的薄膜元件之方法者。

【先前技術】

[0002] 強介電體係由於其特異之性質（例如，極高的比介電率、焦電性、壓電性、強介電性等）因此為極具魅力的物質，活用各性質而被利用作為陶瓷層合電容器、焦電元件、壓電元件、強介電體記憶體等。作為代表性的材料係可列舉：具有鈣鈦礦構造之鈦酸鋇（ BaTiO_3 ）或鉛鈦酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 、簡稱為 PZT）。其中，具有優異的分極性/壓電性之鉛鈦酸鉛（PZT）係被廣泛使用。

[0003] PZT 雖為含有鉛之特定有害物質，但由於目前尚無可取代作為焦電材料/壓電材料之適當的市售品，因此成為 RoHS 指令（關於電性/電子機器中所包含之特定有害物質的使用限制之歐洲議會及理事會指令）之適用免除對象。然而，世界性地球環境保全之請求越來越強烈，而強烈期望有使用了不含鉛之強介電體（非鉛系強介電體）

的焦電元件/壓電元件之開發。

[0004] 又，伴隨著近年之對於各種電子機器的小型化/輕量化之要求，利用薄膜技術之強介電體薄膜元件的要求提高。

[0005] 於本說明書中，以下，將壓電薄膜元件或焦電薄膜元件作為強介電體薄膜元件考慮來進行說明。另外，壓電元件係指利用強介電體之電壓效果的元件，作為對於強介電體（壓電體）之電壓施加來發生變位或振動的致動器、或對於強介電體之應力變形來發生電壓的應力感測器等之功能性電子零件而被廣泛利用。又，焦電元件係指藉由強介電體之焦電效果來檢測包含紅外線之光的元件，作為人體檢測用紅外線感測器等而被廣泛利用。

[0006] 作為使用了非鉛系壓電材料之壓電體薄膜元件，例如，於專利文獻 1 中係揭示有一種壓電薄膜元件，其係於基板上具有下部電極、壓電薄膜、及上部電極之壓電薄膜元件，其特徵為，將上述壓電薄膜作為以組成式 $(\text{Na}_x\text{K}_y\text{Li}_z)\text{NbO}_3$ ($0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ 、 $x+y+z=1$) 表記之鹼鈮酸化物系之鈣鈦礦化合物所構成的介電體薄膜，於該壓電薄膜與上述下部電極之間，作為緩衝層而具有鈣鈦礦型結晶構造，且於 (001)、(100)、(010)、及 (111) 之任一面方位設有容易以高配向度被配向之材料的薄膜。若依據專利文獻 1，則成為使用了無鉛之鈮酸鋰鉀鈉薄膜之壓電薄膜元件，且可得到充分的壓電特性。

[0007] 壓電元件係將以 2 片電極挾持壓電體的構造作為基本結構，並因應用途而微細加工製作成樑形狀或音叉形狀。因此，在使用了非鉛系壓電材料的壓電元件之實用化時，微細加工製程係非常重要的技術之一。

[0008] 例如，於專利文獻 2 中係揭示有一種壓電體薄膜晶圓之製造方法，其特徵為實施以下步驟：於基板上具備有壓電體薄膜（組成式： $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ ）之壓電體薄膜晶圓，使用包含 Ar 的氣體來進行離子蝕刻之第 1 加工步驟，與繼前述第 1 加工步驟後，使用混合有氟系反應性氣體與 Ar 之混合蝕刻氣體來進行反應性離子蝕刻之第 2 加工步驟。若依據專利文獻 2，則成為可將壓電體薄膜高精度地進行微細加工，又，可得到可靠性高的壓電體薄膜元件，與低價的壓電體薄膜裝置。

[0009] 又，於專利文獻 3 中係揭示有一種壓電膜元件之製造方法，其特徵為具備以下步驟：於基板上形成下部電極之步驟、於前述下部電極上形成以組成式 $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 表示之鹼鈮酸化物系鈣鈦礦構造的壓電膜之步驟、以及對前述壓電膜進行濕蝕刻之步驟，於前述濕蝕刻步驟中，使用 Cr 膜作為遮罩。若依據專利文獻 3，則藉由將 Cr 膜作為遮罩並使用氫氟酸系蝕刻液，將壓電膜層進行濕蝕刻，而可於下部電極層中選擇性地停止加工，並且可將壓電膜層以短時間精度佳地進行微細加工。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0010]

[專利文獻 1] 日本特開 2007-19302 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2012-33693 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2012-244090 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0011] 如前述般，作為非鉛系強介電體，鈮酸系強介電體（例如，鈮酸鉀鈉， $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ ）係非常有希望的材料之一。為了如成為 PZT 薄膜元件之替代品般地，將使用了鈮酸系強介電體之薄膜元件進行實用化/量產化，確立尺寸精度佳且低成本之微細加工製程一事係非常重要。

[0012] 然而，鈮酸系強介電體由於是較新的材料群，因此關於微細加工製程現在仍處於反覆試驗的階段。例如，專利文獻 2 所記載之乾蝕刻技術係有著雖可確保高的尺寸精度，但由於是真空製程的一種因此必須有高價的蝕刻裝置，並且產量相對較低的弱點。

[0013] 另一方面，專利文獻 3 所記載之濕蝕刻技術係產量相對較高，且比乾蝕刻製程更有利於製造成本的減低。但，鈮酸系強介電體為化學性安定的材料，迄今若不使用氫氟酸系蝕刻液則難以進行微細加工。氫氟酸系蝕刻液係有著於該操作時必須有嚴格的安全對策，並且對所能

使用的蝕刻液亦有所限制等，若考慮量產化則會大幅抵觸製造成本低減之優點的弱點。

[0014] 因而，本發明之目的係解決上述課題，而提供一種可將使用了不含鉛之銨酸系強介電體的薄膜元件以尺寸精度佳且比以往更低成本進行微細加工之製造方法。

[用以解決課題之手段]

[0015] 本發明之 1 個樣態係提供一種銨酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其特徵為具有以下步驟：

於基板上形成下部電極膜之下部電極膜形成步驟、

於前述下部電極膜上形成銨酸系強介電體薄膜之強介電體薄膜形成步驟、

於前述銨酸系強介電體薄膜上以成為所期望之圖型的方式形成蝕刻遮罩之蝕刻遮罩圖型形成步驟、以及

藉由對前述銨酸系強介電體薄膜進行濕蝕刻而對前述銨酸系強介電體薄膜進行所期望圖型的微細加工之強介電體薄膜蝕刻步驟，該濕蝕刻係使用了包含既定之螯合劑與鹼水溶液與過氧化氫水（簡稱為 H_2O_2 aq.）之蝕刻液，

前述既定之螯合劑係由乙二胺四亞甲基膦酸（簡稱為 EDTMP）、氨基參（亞甲基膦酸）（簡稱為 NTMP）、環己二胺四乙酸（簡稱為 CyDTA）、1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（依替膦酸（etidronic acid））（簡稱為 HEDP）、甘胺酸-N,N-雙（亞甲基膦酸）（簡稱為 GBMP）、二伸乙三胺五（亞甲基膦酸）（簡稱為 DTPMP）、及檸檬酸中

選出的至少一個，前述鹼水溶液係包含氨水溶液（簡稱為 $\text{NH}_3 \text{ aq.}$ ）。

[0016] 又，本發明係於上述之本發明之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法中，可添加如以下所述之改良或變更。

（i）在使用 EDTMP、NTMP、CyDTA、HEDP、GBMP、或 DTPMP 作為前述既定之螯合劑的情況，前述蝕刻液中之前述螯合劑的莫耳濃度係 0.001 M （ mol/L ）以上、 0.5 M （ mol/L ）以下，在使用檸檬酸作為前述既定之螯合劑的情況，前述蝕刻液中之前述檸檬酸的莫耳濃度係 0.03 M 以上、 1 M 以下。

（ii）前述蝕刻遮罩係氧化矽（ SiO_2 ）膜。

（iii）前述強介電體薄膜蝕刻步驟係前述蝕刻液之溫度為 50°C 以上、未達 100°C 。

（iv）前述鈮酸系強介電體係鈮酸鉀鈉（ $(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{NbO}_3$ ，簡稱為 KNN）或鈮酸鋰（ LiNbO_3 ，簡稱為 LN）。

（v）前述下部電極膜係鉑（Pt）。

（vi）前述鈮酸系強介電體薄膜係以結晶系為擬立方晶或正方晶且主表面優先配向於（001）面的方式藉由濺鍍法所形成。

（vii）前述基板係其表面具有熱氧化膜之矽（Si）基板。

（viii）前述製造方法係進一步具有以下步驟：於微細加工成所期望圖型的前述鈮酸系強介電體薄膜上形成上

部電極之上部電極形成步驟、以及從具備形成有前述上部電極的鈮酸系強介電體薄膜之前述基板切取晶片狀的鈮酸系強介電體薄膜元件之切割步驟。

[發明效果]

[0017] 依據本發明，可將不含鉛之鈮酸系強介電體尺寸精度佳且藉由比以往更低成本之蝕刻液微細加工成所期望的圖型。其結果，可一邊降低製造成本，一邊提供微細加工成所期望之圖型的鈮酸系強介電體薄膜元件。

【圖式簡單說明】

[0018]

[第 1 圖] 係顯示本發明之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造步驟（至強介電體薄膜蝕刻步驟）的放大剖面模式圖。

[第 2 圖] 係顯示本發明之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造步驟（從強介電體薄膜蝕刻步驟後）的放大剖面模式圖。

[第 3 圖] 係顯示蝕刻速度與蝕刻液溫度的關係之一例的圖表。

[第 4 圖] 係顯示將各種螯合劑之濃度設為 0.1 M 的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。

[第 5 圖] 係顯示使用環己二胺四乙酸（CyDTA）作為螯合劑的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。

[第 6 圖] 係顯示使用檸檬酸作為螯合劑的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。

[第 7 圖] 係顯示將複數種螯合劑混合使用的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。

[第 8 圖] 係顯示本發明所製作之 KNN 薄膜元件及基準試料的分極值與施加電壓之關係例的圖表。

【實施方式】

[0019] 本發明者們，作為可期待與銦鈦酸鉛（ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ，PZT）同等之焦電特性/壓電特性的非鉛系強介電體而著眼於鈮酸系強介電體（鈮酸鉀鈉（ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x$ ） NbO_3 ，KNN）及鈮酸鋰（ LiNbO_3 ，LN）），並針對該材料之濕蝕刻方法進行努力探討。其結果，發現以往若不使用氫氟酸系蝕刻液則難以進行微細加工的鈮酸系強介電體係藉由使用包含既定之螯合劑與鹼水溶液與過氧化氫水之蝕刻液而可尺寸精度佳地進行濕蝕刻。進而，發現由於並非為氫氟酸系蝕刻液，因此可利用氧化矽系膜作為蝕刻遮罩。

[0020] 一般認為螯合劑係相較於氫氟酸，其對於生物/環境之有害性較低，而可大幅減低包含蝕刻設備費用之製造成本。又，由於可利用較一般性的氧化矽系膜作為蝕刻遮罩，因此可將蝕刻製程簡化而進一步減低製程成本。本發明係根據此等見解而完成者。

[0021] 以下，針對本發明之實施形態一邊參照附圖一邊進行說明。又，作為鈮酸系強介電體係將 KNN 作為

主要題材來進行說明。但，本發明並不限定於在此所採用的實施形態，在不脫離發明之技術性思想的範圍可適當組合或改良。

[0022] 第 1 圖係顯示本發明之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造步驟（至強介電體薄膜蝕刻步驟）的放大剖面模式圖。另外，於以下之說明中，雖省略洗淨步驟或乾燥步驟，但該等步驟較佳係因應需要而適當進行。

[0023] 首先，準備基板 11。基板 11 之材料並無特別限定，可因應於焦電元件或壓電元件之用途而適當選擇。例如，可使用矽（Si）、SOI（Silicon on Insulator）、石英玻璃、砷化鎵（GaAs）、藍寶石（ Al_2O_3 ）、不鏽鋼等之金屬、氧化鎂（ MgO ）、鈦酸鋇（ SrTiO_3 ）。在基板 11 由導電性材料所構成的情況，較佳係其表面具有電絕緣膜（例如氧化膜）。對於氧化膜之形成方法雖無特別限定，但例如，可適宜使用熱氧化處理或化學氣相成長（Chemical Vapor Deposition, CVD）法。

[0024]

（下部電極膜形成步驟）

於本步驟中係於基板 11 上形成下部電極膜 12（參照第 1 圖（a））。下部電極膜 12 之材料雖無特別限定，但較佳為使用鉑（Pt）或者將 Pt 作為主成分之合金。Pt 係由於對於在後述之強介電體薄膜蝕刻步驟中使用的蝕刻液為惰性，因此可作為蝕刻停止而發揮功能。對於下部電極膜 12 之形成方法並無特別限定，但例如，可適宜使用濺

鍍法。另外，下部電極膜 12 較佳係為了使鈮酸系強介電體薄膜之焦電特性或壓電特性充分發揮，而算術平均表面粗度 R_a 為 0.86nm 以下。

[0025]

（強介電體薄膜形成步驟）

於本步驟中係於下部電極膜 12 上形成鈮酸系強介電體薄膜 13（參照第 1 圖（a））。作為鈮酸系強介電體之材料較佳係使用 KNN（ $(K_{1-x}Na_x)NbO_3$ 、 $0.4 \leq x \leq 0.7$ ）。作為鈮酸系強介電體薄膜 13 之形成方法較佳係使用了 KNN 燒結體靶之濺鍍法或電子束蒸鍍法。濺鍍法或電子束蒸鍍法係在成膜再現性、成膜速度及運轉成本方面表現優異，除此之外，亦可控制 KNN 結晶之配向性。所形成之鈮酸系強介電體薄膜 13 係 KNN 結晶之結晶系為擬立方晶或正方晶，且薄膜之主表面優先配向於（001）面者係焦電特性/壓電特性上較佳。

[0026] 另外，KNN 薄膜可在合計 5 原子%以下之範圍包含鋰（Li）、鉭（Ta）、銻（Sb）、鈣（Ca）、銅（Cu）、鋇（Ba）及鈦（Ti）之雜質。

[0027] 又，作為鈮酸系強介電體之材料較佳係使用 $LN(LiNbO_3)$ 。其他係與上述 KNN 之情況相同。

[0028]

（蝕刻遮罩形成步驟）

於本步驟中，於成膜後之壓電體薄膜 13 上，形成對後述之濕蝕刻之蝕刻遮罩。首先，藉由光微影製程，於壓

電體薄膜 13 上形成光阻圖型 14（參照第 1 圖（b））。接著，於光阻圖型 14 上成膜蝕刻遮罩膜 15（參照第 1 圖（c））。接著，藉由掀離（lift-off）製程，形成具有所期望之圖型的蝕刻遮罩圖型 15'（參照第 1 圖（d））。

[0029] 作為蝕刻遮罩膜 15（蝕刻遮罩圖型 15'）只要為對蝕刻液具有充分的耐性則無特別限定，例如，可適宜使用以濺鍍法所為之貴金屬膜（例如，Au 膜、Pt 膜、Pd 膜）或氧化物膜（例如，氧化矽膜）。其中，就操作之容易性及成本之觀點而言，特佳為氧化矽膜（例如，SiO₂ 膜）。另外，亦可藉由光微影/掀離以外之製程來形成蝕刻遮罩圖型 15'。

[0030]

（強介電體薄膜蝕刻步驟）

於本步驟中，對鈦酸系強介電體薄膜 13 進行濕蝕刻，並對依據蝕刻遮罩圖型 15'所規定的圖型進行微細加工。作為蝕刻液較佳係使用包含螯合劑與鹼水溶液與過氧化氫水之不含氫氟酸的蝕刻液。藉此，可減低對以往之氫氟酸系蝕刻液而言為必要之安全對策成本。

[0031] 更具體地說明蝕刻液。作為螯合劑係可較佳使用由乙二胺四亞甲基膦酸（EDTMP）、氨基參（亞甲基膦酸）（NTMP）、環己二胺四乙酸（CyDTA）、1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（依替膦酸（etidronic acid））（HEDP）、甘胺酸-N,N-雙（亞甲基膦酸）（GBMP）、二伸乙三胺五（亞甲基膦酸）（DTPMP）、及檸檬酸中選

出的至少一個。

[0032] 在使用 EDTMP、CyDTA、NTMP、HEDP、GBMP、或 DTPMP 作為螯合劑的情況，蝕刻液中之螯合劑的莫耳濃度較佳為 0.001 M (mol/L) 以上、0.5 M (mol/L) 以下，更佳為 0.003 M 以上、0.3 M 以下，再更佳為 0.01 M 以上、0.2 M 以下。若此等螯合劑之莫耳濃度為未達 0.001 M 則蝕刻反應活性會變得不充分，若超過 0.5 M 則蝕刻反應活性會降低。

[0033] 又，在使用檸檬酸作為螯合劑的情況，蝕刻液中之檸檬酸的莫耳濃度較佳為 0.03 M (mol/L) 以上、1 M (mol/L) 以下，更佳為 0.05 M 以上、0.7 M 以下，再更佳為 0.1 M 以上、0.6 M 以下。若檸檬酸之莫耳濃度為未達 0.03 M 則蝕刻反應活性會變得不充分，若超過 1 M 則蝕刻反應活性會降低。

[0034] 作為此等螯合劑之溶劑較佳係使用鹼水溶液與過氧化氫水 (H_2O_2 aq.)。作為鹼水溶液雖可使用氨水溶液 (NH_3 aq.) 或氫氧化鈉水溶液 (NaOH aq.) 或氫氧化鉀水溶液 (KOH aq.)，但以主要包含氨水溶液為佳。

[0035] 蝕刻液較佳為以使其氫離子指數 (pH) 成為 7.5 以上、12 以下的方式進行調整，更佳為以成為 8 以上、10 以下的方式進行調整。若 pH 成為未達 7.5，則蝕刻反應活性會不充分，若成為超過 10，則蝕刻反應活性會開始降低，若成為超過 12，則蝕刻反應活性會在降低的狀態下飽和。

[0036] 在使用氨水溶液作為鹼水溶液的情況，氨濃度較佳為例如 3 M (mol/L) 以上、10 M (mol/L) 以下。pH 之調整係可藉由強酸（例如，鹽酸）或強鹼（例如，氫氧化鈉、氫氧化鉀）之添加來進行。

[0037] 過氧化氫之濃度較佳為 4 M (mol/L) 以上、9 M (mol/L) 以下，更佳為 5 M 以上、8 M 以下。若過氧化氫濃度為未達 4 M 則蝕刻反應活性會變得不充分，若超過 9 M 則蝕刻液之調整會變得困難。

[0038] 另外，作為構成上述蝕刻液之藥品係可分別使用市售之試藥。又，所使用之蝕刻液較佳為在即將濕蝕刻處理之前進行調配。

[0039] 在調配蝕刻液時，尤其是在所欲調配之蝕刻液量較多的情況（例如，在蝕刻液量為 2L 以上的情況），較佳係以於過氧化氫水中添加另外準備之由螯合劑與氨水所構成的濃厚溶液（螯合劑/氨濃厚溶液）來進行稀釋混合之二液混合方式進行調配。螯合劑/氨濃厚溶液係由於具有保存性優異的優點因此可事前先準備。

[0040] 藉由將上述蝕刻液以二液混合方式進行調配，可在即將濕蝕刻處理之前以極短時間準備必要量的蝕刻液，而可大幅縮短作為本蝕刻步驟全體之所需時間（結果，可更加減低製程成本）。

[0041] 此等之蝕刻液係由於對前述之由氧化矽膜所構成的蝕刻遮罩圖型 15' 及由 Pt（包含 Pt 合金）所構成之下部電極膜 12 為惰性，因此可形成具有所期望之圖型的

鈮酸系強介電體薄膜圖型 13'（參照第 1 圖（e））。蝕刻溫度（蝕刻液之溫度）係從常溫加熱後者較可提高蝕刻反應活性。具體而言，較佳為 50℃ 以上，更佳為 60℃ 以上，再更佳為 80℃ 以上。但，就作業環境之安全性確保的觀點而言，較佳為未達 100℃。

[0042] 於本發明中之蝕刻反應的機制雖尚未完全查明，但可推測藉由使螯合劑與過氧化氫共存，而生成化學性非常安定的過氧化氫螯合劑（例如，Nb-H₂O₂-EDTMP），藉此可蝕刻鈮酸系強介電體。

[0043] 在上述之濕蝕刻後，藉由使用氧化矽膜用之蝕刻液（例如，氟化氫酸）來去除蝕刻遮罩圖型 15'，而可得到具備微細加工成所期望之圖型的鈮酸系強介電體薄膜的強介電體薄膜層合基板 10（參照第 1 圖（f））。

[0044]

（上部電極形成步驟）

第 2 圖係顯示本發明之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造步驟（從強介電體薄膜蝕刻步驟之後）的放大剖面模式圖。於本步驟中係於微細加工成藉由先前的步驟得到之所期望的圖型之鈮酸系強介電體薄膜（鈮酸系強介電體薄膜圖型 13'）上形成上部電極。首先，藉由光微影製程，留下上部電極之形成空間而形成光阻圖型 21，於光阻圖型 21 上成膜上部電極膜 22（參照第 2 圖（a））。接著，藉由掀離製程，留下上部電極 22'而去除其他部分（參照第 2 圖（b））。作為上部電極膜 22（上部電極 22'）之材

料，例如，可適宜使用鋁（Al）、金（Au）、鎳（Ni）、Pt 等。

[0045]

（切割步驟）

於本步驟中，從具備形成有上部電極 22'之鈮酸系強介電體薄膜圖型 13'的基板切取晶片狀之鈮酸系強介電體薄膜元件 20（參照第 2 圖（c））。符號 11'係表示晶片狀基板，符號 12'係表示下部電極。藉此，可得到具備微細加工成所期望之圖型的鈮酸系強介電體薄膜的鈮酸系強介電體薄膜元件 20。另外，於切割步驟進行的時機方面並無特別限定，只要在製造製程全體最適化的觀點而言為適當的時機下進行即可。

[實施例]

[0046] 以下，根據實施例具體地說明本發明。但，本發明並不限定於此等之實施例。

[0047]

探討 1

[鈮酸鉀鈉薄膜元件]

（KNN 薄膜層合基板之製作）

按照第 1 圖所示之製造步驟來製作 KNN 薄膜層合基板。作為基板 11 係使用附熱氧化膜之 Si 基板（（100）面方位之 4 吋晶圓，晶圓厚度 0.525 mm，熱氧化膜厚度 200 nm）。

[0048] 首先，藉由 RF 磁控濺鍍法將厚度 2.2 nm 之 Ti 層成膜於 Si 基板上作為用以提高基板 11 與下部電極膜 12 之密著性的密著層。接著，藉由 RF 磁控濺鍍法將厚度 205 nm 之 Pt 層成膜於 Ti 層上（參照第 1 圖（a））作為下部電極膜 12。密著層及下部電極膜之濺鍍成膜條件係使用純 Ti 靶及純 Pt 靶，並設為基板溫度 250℃、放電功率 200 W、Ar 環境、壓力 2.5 Pa。對成膜後之下部電極膜 12 測定表面粗度，確認算術平均粗度 Ra 為 0.86nm 以下。另外，作為濺鍍裝置係使用 RF 濺鍍裝置（股份有限公司 ULVAC，型式：SH-350-T10）（以下相同）。

[0049] 接著，藉由 RF 磁控濺鍍法將厚度約 $1.9\ \mu\text{m}$ 之 KNN 薄膜（ $(\text{K}_{0.35}\text{Na}_{0.65})\text{NbO}_3$ ）成膜於下部電極膜 12 上作為鈮酸系強介電體薄膜 13（參照第 1 圖（a））。KNN 薄膜之濺鍍成膜條件係使用 $(\text{K}_{0.35}\text{Na}_{0.65})\text{NbO}_3$ 燒結體靶，設為基板溫度 400～600℃、放電功率 700～800 W、氧氣與氬氣之混合環境（混合比： $\text{O}_2/\text{Ar}=0.005$ ）、壓力 0.3～1.3 Pa。

[0050]

（蝕刻實驗）

接著，於上述成膜後的 KNN 薄膜上塗佈光阻劑（東京應化工業股份有限公司製，OFPR-800）進行曝光、顯像，而形成光阻圖型 14（參照第 1 圖（b））。然後，藉由使用了四乙氧基矽烷（TEOS）原料的電漿 CVD 法，成膜厚度 500 nm 之 SiO_2 膜作為蝕刻遮罩膜 15（參照第 1 圖

(c))。其後，使用阻劑去除液（關東化學股份有限公司製，JELK 系列）來去除光阻圖型 14（掀離），於 KNN 薄膜上形成蝕刻遮罩圖型 15'（參照第 1 圖（d））。

[0051] 從形成有上述之蝕刻遮罩圖型 15'之 KNN 薄膜層合基板切取小片（6mm×9mm），對 KNN 薄膜以各種蝕刻條件進行濕蝕刻，形成 KNN 薄膜圖型（參照第 1 圖（e）、（f））。

[0052] 作為蝕刻液之構成藥品係使用既定之螯合劑、氨水（ NH_3 aq.，關東化學股份有限公司製，試藥等級，含量 29%）以及過氧化氫水（ H_2O_2 aq.，關東化學股份有限公司製，試藥等級，含量 35%），製作各種蝕刻液。作為既定之螯合劑係使用乙二胺四亞甲基膦酸（EDTMP，CHELEST 股份有限公司製，純度 90%以上）、氨基參（亞甲基膦酸）（NTMP，東京化成工業股份有限公司製，純度 50%以上）、環己二胺四乙酸·一水合物（CyDTA· H_2O ，CHELEST 股份有限公司製）、1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（依替膦酸）（HEDP，CHELEST 股份有限公司製，純度 60%以上）、甘胺酸-N,N-雙（亞甲基膦酸）（GBMP，東京化成工業股份有限公司製，純度 97%以上）、二伸乙三胺五（亞甲基膦酸）（DTPMP，Italmatch Japan 股份有限公司製，Dequest（R）2060S）、及檸檬酸·一水合物（關東化學股份有限公司製，純度 99.5%以上）。

[0053] 又，作為參考例，參照在學術演講會上的發

表（第 74 次應用物理學會秋季學術演講會 演講預備稿集 2013 秋 同志社大學 19a-D1-10），亦製作將螯合劑設為乙二胺四乙酸（EDTA，和光純藥工業股份有限公司製，試藥研究用，純度 99.5%）的蝕刻液。

[0054]

（蝕刻性評估）

（1）蝕刻速度

調查蝕刻速度與蝕刻溫度（蝕刻液溫度）的關係。作為蝕刻液係使用混合了 0.1 M 之螯合劑與 3.5 M 之氨水與 7.5 M 之過氧化氫水的蝕刻液。蝕刻液之初期 pH 為 9.6～9.7。蝕刻液溫度係設為 70～95℃。

[0055] 於各蝕刻實驗中，在進行既定時間之蝕刻後，以氟化氫酸（BHF 16，關東化學股份有限公司製，半導體用，含量 22%）去除 SiO_2 遮罩。其後，藉由計測 KNN 薄膜之段差來評估蝕刻性（在此係將 KNN 薄膜之段差除以蝕刻時間的平均蝕刻速度）。將結果顯示於第 3 圖及表 1。

[0056] 第 3 圖係顯示蝕刻速度與蝕刻液溫度的關係之一例的圖表。如第 3 圖所示般，於作為螯合劑而使用有 EDTMP 的蝕刻液及使用有 NTMP 的蝕刻液中，可確認越高蝕刻液溫度（蝕刻溫度）蝕刻速度越增加。又，另行確認即使於使用其他螯合劑的蝕刻液中，也可得到與第 3 圖相同的結果。

[0057] 表 1 係彙整表示螯合劑濃度 0.1 M、於蝕刻液

溫度 85℃（85±1℃ 左右）中之各種螯合劑與蝕刻速度的關係。如由表 1 之結果所得知般，可確認使用任一螯合劑，皆可得到充分高的蝕刻速度。又，可確認相對於使用作為參考例之 EDTA 的蝕刻液，本發明之蝕刻液係顯示同等以上之蝕刻速度。

[0058]

【表 1】

表1 於螯合劑濃度0.1 M、蝕刻液溫度85℃時之各種螯合劑與蝕刻速度的關係

螯合劑 (0.1 M)	蝕刻液溫度	蝕刻速度 (nm/min)
EDTMP	85℃	67
NTMP		58
CyDTA		64
HEDP		63
GBMP		56
DTPMP		55
檸檬酸		55
EDTA		45

[0059] 在此，針對量產性的觀點而言所能容許的蝕刻速度來簡單地考察。以往技術之乾蝕刻製程中之蝕刻速度係 10～40 nm/min 之水準。另一方面，本發明之製程係濕蝕刻製程，可將遠比乾蝕刻製程更多數片的試料同時進行蝕刻。例如，若想定將 1 台乾蝕刻裝置之對應片數的 10 倍同時進行濕蝕刻，則製造上之產量係等同於乾製程的 10 倍之蝕刻速度。基於此，可說即使本發明之製程的

蝕刻速度與乾蝕刻製程同等，就量產性的觀點而言亦具有充分的效果。基於此觀點，只要得到 10 nm/min 左右以上之蝕刻速度，則可對製造成本之低減有充分助益。

[0060]

(2) 螯合劑濃度

針對蝕刻液中之螯合劑濃度的影響進行調查。使各種螯合劑濃度在 0.0001~1.2 M 之範圍內變化，來評估 KNN 薄膜之蝕刻性。氨水濃度與過氧化氫水濃度係成為與先前之蝕刻液相同（分別為 3.5 M、7.5M）。又，蝕刻液溫度係設為 85~90℃，蝕刻時間係設為 30 分鐘。另外，30 分鐘之蝕刻時間係若依據先前之蝕刻速度實驗的結果進行推定，則約 1.9 μ m 厚度之 KNN 薄膜會充分地被蝕刻去除而露出下部電極膜 12（在此係 Pt 膜）的時間長度。

[0061] 30 分鐘之蝕刻處理後，取出小片試料進行水洗、乾燥。接著，切割該小片試料，以掃描型電子顯微鏡（SEM）觀察其破斷面。將結果顯示於第 4 圖~第 7 圖。

[0062] 第 4 圖係顯示將各種螯合劑之濃度設為 0.1 M 的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。如第 4 圖所示般，可確認使用任一螯合劑，皆可以 30 分鐘之蝕刻充分地去去除 KNN 薄膜的樣子。

[0063] 第 5 圖係顯示使用 CyDTA 作為螯合劑的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。如第 5 圖所示般，CyDTA 濃度 0.0001 M 係蝕刻速度會不充分。另一方面，可確認於 CyDTA 濃度 0.001~0.5 M 中係可得到充分的蝕

刻速度。但，於 CyDTA 濃度 0.7 M 中，蝕刻速度明確地降低。又，另行確認即使在使用 EDTMP、NTMP、HEDP、GBMP、DTPMP 作為螯合劑的情況，也可得到與上述 CyDTA 的情況相同的結果。

[0064] 第 6 圖係顯示使用檸檬酸作為螯合劑的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。如第 6 圖所示般，檸檬酸濃度 0.01 M 係蝕刻速度會不充分。另一方面，可確認於檸檬酸濃度 0.03~1 M 中係可得到充分的蝕刻速度。但，於檸檬酸濃度 1.2 M 中，蝕刻速度明確地降低。

[0065] 第 7 圖係顯示將複數種螯合劑混合使用的情況之蝕刻結果之例的 SEM 觀察影像。如第 7 圖所示般，可確認於「EDTMP+檸檬酸」、「NTMP+檸檬酸」、「HEDP+檸檬酸」中可得到充分的蝕刻速度。又，另行確認即使於螯合劑之其他的組合中，也可得到與第 7 圖相同的結果。

[0066] 如由第 4 圖~第 7 圖所理解般，可確認蝕刻液中之螯合劑濃度係對蝕刻速度之影響小。

[0067]

(3) 氫離子指數

針對蝕刻液中之氫離子指數 (pH) 的影響進行調查。pH 之調整係藉由氨濃度與鹽酸濃度與氫氧化鈉濃度的控制來進行。蝕刻液之其他的成分係設為 0.1 M 之 EDTMP 與 7.5 M 之過氧化氫水。其結果，可確認在 pH 範圍 8~10 下對蝕刻速度的影響小，若 pH 為未達 7.5 及超過 12，

則蝕刻速度會明確地降低。

[0068]

(4) 過氧化氫濃度

針對蝕刻液中之過氧化氫濃度的影響進行調查。蝕刻液之其他的成分係設為 0.1 M 之 EDTMP 與 3.5 M 之氨水。其結果，可確認在 4~9 M 之過氧化氫濃度下對蝕刻速度的影響小，若過氧化氫濃度為未達 4 M，則蝕刻速度會明確地降低。

[0069]

(5) 蝕刻精度

如第 4 圖~第 7 圖所示般，可確認對 SiO_2 系蝕刻遮罩可非常完美且精度佳地加工。側蝕刻 (side etching) 量係膜厚的 20~40% 左右。又，使用一部分的試料，調查 KNN 薄膜/ SiO_2 系蝕刻遮罩之蝕刻選擇比，確認可得到 60 以上之蝕刻選擇比。進而，確認不會引起成為下部電極之 Pt 膜之蝕刻或剝離等，而可將下部電極膜 12 作為蝕刻停止而活用。

[0070]

(壓電體薄膜元件之製作)

於實施本發明之濕蝕刻來圖型形成的 KNN 薄膜上，按照第 2 圖所示之製造步驟，形成光阻圖型 21，並藉由 RF 磁控濺鍍法形成作為上部電極膜 22 之 Pt 層 (厚度 100 nm) (參照第 2 圖 (a))。上部電極膜之成膜條件係與下部電極膜 12 的情況相同，使用純 Pt 靶，並設為基板溫

度 250℃、放電功率 200 W、Ar 環境、壓力 2.5 Pa。其後，藉由丙酮洗淨而去除光阻圖型 21（掀離），於 KNN 薄膜上留下上部電極膜 22'而製作 KNN 薄膜元件（參照第 2 圖（b）、（c））。

[0071] 又，作為基準試料，亦準備了於未藉由本發明之濕蝕刻進行圖型形成的 KNN 薄膜上形成有上部電極膜 22（Pt 層，厚度 100 nm）的試料。本試料係完全未受到強介電體薄膜蝕刻步驟之影響的試料，其係準備來作為成為成膜之 KNN 薄膜的強介電體特性之基準的試料。

[0072]

（強介電體特性之測定）

對所得到的 KNN 薄膜元件，使用強介電體特性評估系統來測定分極特性與介電率與洩漏電流密度。第 8 圖係顯示本發明所製作之 KNN 薄膜元件及基準試料的分極值與施加電壓之關係例的圖表。第 8 圖之 KNN 薄膜元件係以使用有 EDTMP 的蝕刻液進行微細加工。如第 8 圖所示般，本發明所製作之 KNN 薄膜元件與基準試料係分極值之磁滯曲線（hysteresis loop）幾乎完全一致，可說其分極特性方面實質上無變化。

[0073] 於介電率中，本發明所製作之 KNN 薄膜元件與基準試料的差異為 1%左右。此程度的差異係試料個體差或測定誤差之範疇，可說實質上無變化。又，於洩漏電流密度中，該差異亦為試料個體差或測定誤差之範疇，可說實質上無變化。

[0074] 由上述之強介電體特性之測定結果，可確認本發明之強介電體薄膜蝕刻步驟係可不使 KNN 薄膜之強介電體特性劣化地進行微細加工。

[0075]

探討 2

[鋰酸鋰薄膜元件]

(LN 基板之準備)

在此，為了實驗之簡化，而準備了鋰酸鋰 (LiNbO_3 、LN) 之單晶基板 ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$)。與先前之 KNN 薄膜層合基板的情況相同地，於所準備的 LN 單晶基板上形成光阻圖型 14，接著，將作為蝕刻遮罩膜 15 之厚度 500 nm 之 SiO_2 膜藉由使用了 TEOS 原料的電漿 CVD 法進行成膜。然後，藉由掀離形成蝕刻遮罩圖型 15'。

[0076]

(蝕刻實驗及蝕刻性評估)

與先前之 KNN 薄膜元件相同地進行蝕刻實驗及蝕刻性評估。其結果，確認可得到與 KNN 薄膜元件相同的蝕刻性。

[0077]

探討 3

[蝕刻液準備方法之探討]

以強介電體薄膜蝕刻步驟中之作業效率提昇為目的，進行蝕刻液準備方法之探討。作為進行蝕刻之強介電體薄膜係使用與先前之探討 1 相同的 KNN 薄膜層合基板。

[0078]

（蝕刻實驗）

作為蝕刻液係以二種類之方法調配由 0.4 M 之檸檬酸與 3.5 M 之氨水與 7.5 M 之過氧化氫水所構成的蝕刻液（各為容積 2L）。其中之一係藉由一次混合該三試藥之三試藥混合方式來調配（稱為蝕刻液 A）。另一種是藉由於過氧化氫水中添加混合預先另外準備的檸檬酸/氨濃厚溶液（檸檬酸 1.43 M/氨 12.5 M）之二液混合方式來調配（稱為蝕刻液 B）。

[0079] 此時，測定混合所需要的時間。於蝕刻液 A 中係測定從三試藥之混合攪拌開始起至檸檬酸之溶解完成（目視判斷）為止所需時間，結果為約 30 分鐘。另一方面，於蝕刻液 B 中係測定從二液之混合攪拌開始起至均質混合（目視判斷）為止所需時間，結果為約 30 秒鐘。

[0080] 使用所準備的蝕刻液 A、B，與先前之探討 1 相同方式，進行了 KNN 薄膜之濕蝕刻的結果，並未觀察到因蝕刻液 A、B 導致的差異，可確認兩者皆具有同等之蝕刻性能。若換言之，則由於蝕刻性能方面無差異，因此可確認藉由利用二液混合方式之蝕刻液，而可縮短作為蝕刻步驟全體之所需時間（作業效率提昇）。

[0081] 接著，進行針對蝕刻液及螯合劑/氨濃厚溶液之保存性的確認實驗。分別以蝕刻液 B'與蝕刻液 B''進行蝕刻實驗，該蝕刻液 B'係以二液混合方式於蝕刻液調配後經一週保管；該蝕刻液 B''係使用經一週保管後的檸檬

酸/氨濃厚溶液剛調配而成。

[0082] 其結果，蝕刻液 B'雖無法蝕刻 KNN 薄膜，但蝕刻 B''係顯示與蝕刻液 A、B 同等之蝕刻性能。由此實驗，可確認蝕刻液自體雖以在即將濕蝕刻處理之前進行調配者為佳，但螯合劑/氨濃厚溶液係保存性優異。

[0083] 上述之實施形態或實施例係為了幫助本發明之理解而進行說明者，本發明並不僅限定於所記載之具體的構成。例如，可將某實施例之構成的一部分置換成其他實施例之構成，又，亦可於某實施例之構成中添加其他實施例之構成。亦即，本發明係可針對本說明書之實施例或實施例之構成的一部分，進行刪除、置換成其他構成、追加其他構成。

【符號說明】

[0084]

10：壓電體薄膜層合基板

11：基板

11'：晶片狀基板

12：下部電極膜

12'：下部電極

13：壓電體薄膜

13'：壓電體薄膜圖型

14：光阻圖型

15：蝕刻遮罩膜

15'：蝕刻遮罩圖型

20：壓電體薄膜元件

21：光阻圖型

22：上部電極膜

22'：上部電極

申請專利範圍

1.一種鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其特徵為，具有以下步驟：

於基板上形成下部電極膜之下部電極膜形成步驟、

於前述下部電極膜上形成鈮酸系強介電體薄膜之強介電體薄膜形成步驟、

於前述鈮酸系強介電體薄膜上以成為所期望之圖型的方式形成蝕刻遮罩之蝕刻遮罩圖型形成步驟、以及

藉由對前述鈮酸系強介電體薄膜進行濕蝕刻而對前述鈮酸系強介電體薄膜進行所期望圖型的微細加工之強介電體薄膜蝕刻步驟，該濕蝕刻係使用了包含既定之螯合劑與鹼水溶液與過氧化氫水之蝕刻液，

前述既定之螯合劑係由乙二胺四亞甲基膦酸、氨基參（亞甲基膦酸）、環己二胺四乙酸、1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（依替膦酸（etidronic acid））、甘胺酸-N,N-雙（亞甲基膦酸）、二伸乙三胺五（亞甲基膦酸）、及檸檬酸中選出的至少一個，

前述鹼水溶液係包含氨水溶液。

2.如請求項 1 之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其中，

在使用乙二胺四亞甲基膦酸、氨基參（亞甲基膦酸）、環己二胺四乙酸、1-羥基乙烷-1,1-二膦酸（依替膦酸（etidronic acid））、甘胺酸-N,N-雙（亞甲基膦酸）、或二伸乙三胺五（亞甲基膦酸）作為前述既定之螯

合劑的情況，前述蝕刻液中之前述螯合劑的莫耳濃度係 0.001 M 以上、0.5 M 以下，

在使用檸檬酸作為前述既定之螯合劑的情況，前述蝕刻液中之前述檸檬酸的莫耳濃度係 0.03 M 以上、1 M 以下。

3.如請求項 1 或 2 之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其中，

前述蝕刻遮罩係氧化矽膜。

4.如請求項 1 至 3 中任一項之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其中，

前述強介電體薄膜蝕刻步驟係前述蝕刻液之溫度為 50℃ 以上、未達 100℃。

5.如請求項 1 至 4 中任一項之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其中，

前述鈮酸系強介電體係鈮酸鉀鈉或鈮酸鋰。

6.如請求項 1 至 5 中任一項之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其中，

前述下部電極膜係鉑。

7.如請求項 1 至 6 中任一項之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其中，

前述鈮酸系強介電體薄膜係以結晶系為擬立方晶或正方晶且主表面優先配向於 (001) 面的方式藉由濺鍍法所形成。

8.如請求項 1 至 7 中任一項之鈮酸系強介電體薄膜元

件之製造方法，其中，

前述基板係其表面具有熱氧化膜之矽基板。

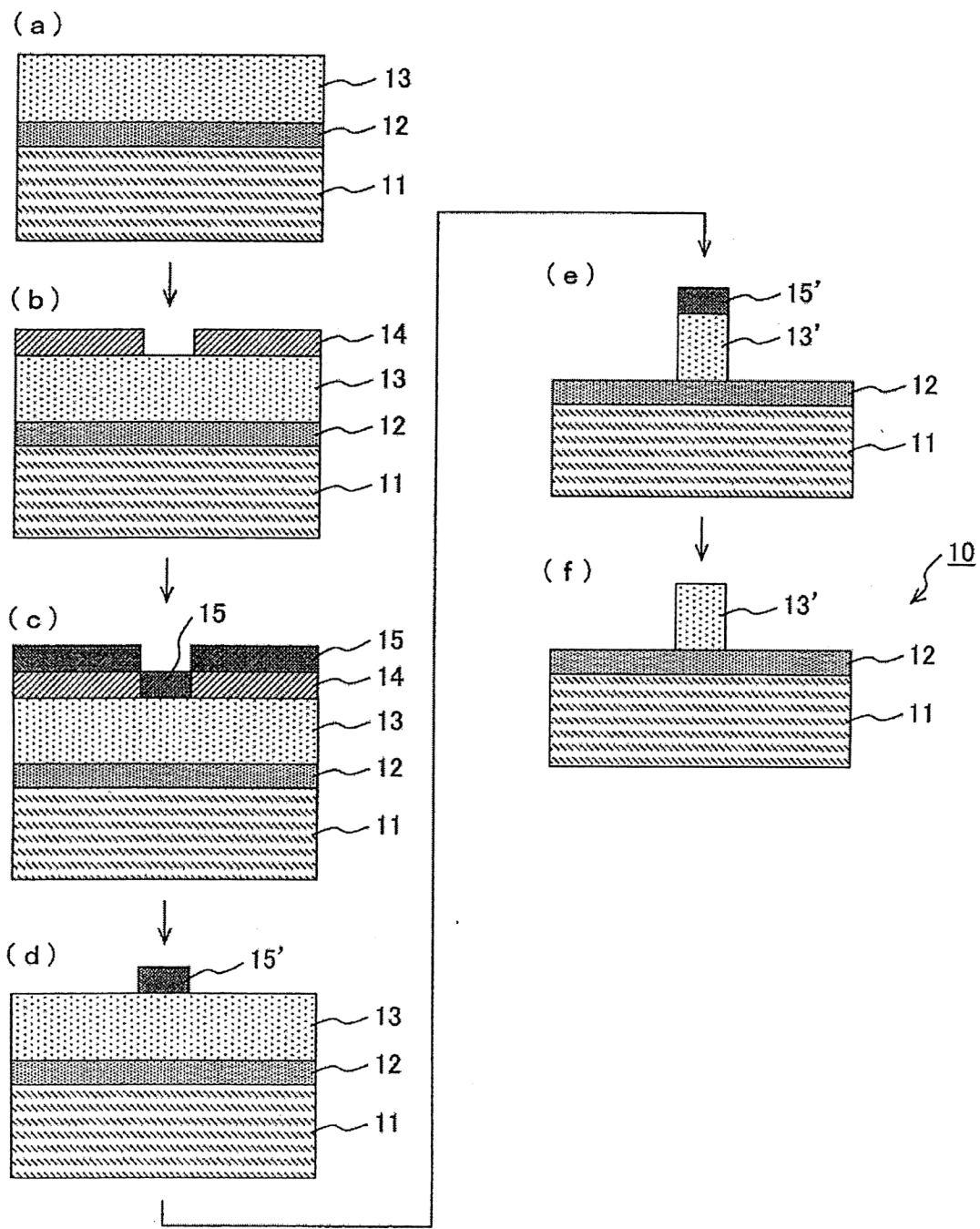
9.如請求項 1 至 8 中任一項之鈮酸系強介電體薄膜元件之製造方法，其係進一步具有以下步驟：

於微細加工成所期望圖型的前述鈮酸系強介電體薄膜上形成上部電極之上部電極形成步驟、以及

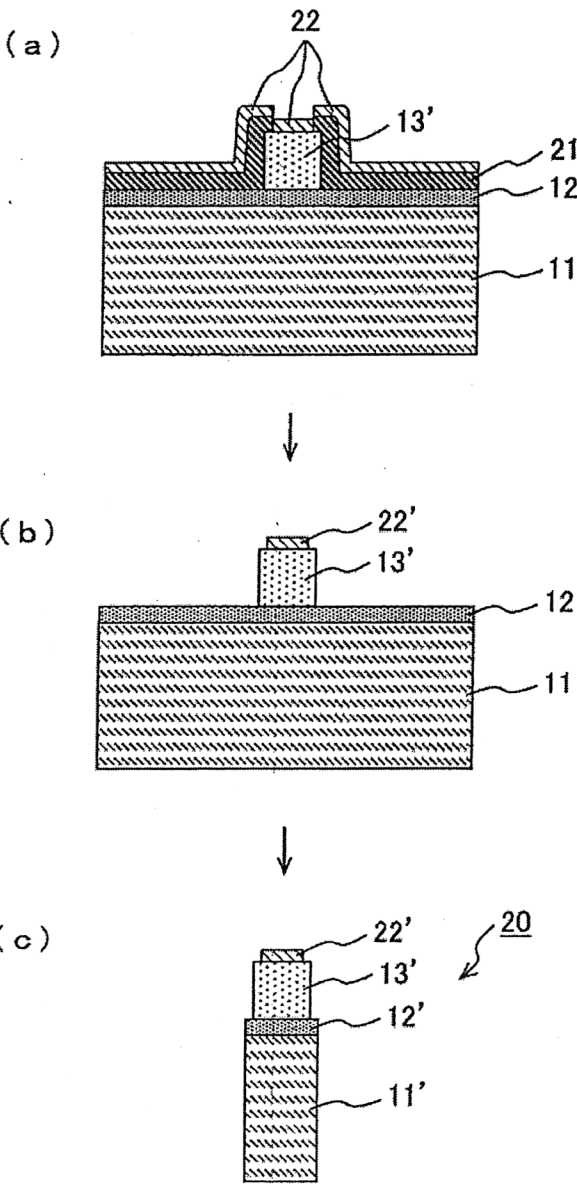
從具備形成有前述上部電極的鈮酸系強介電體薄膜之前述基板切取晶片狀的鈮酸系強介電體薄膜元件之切割步驟。

圖式

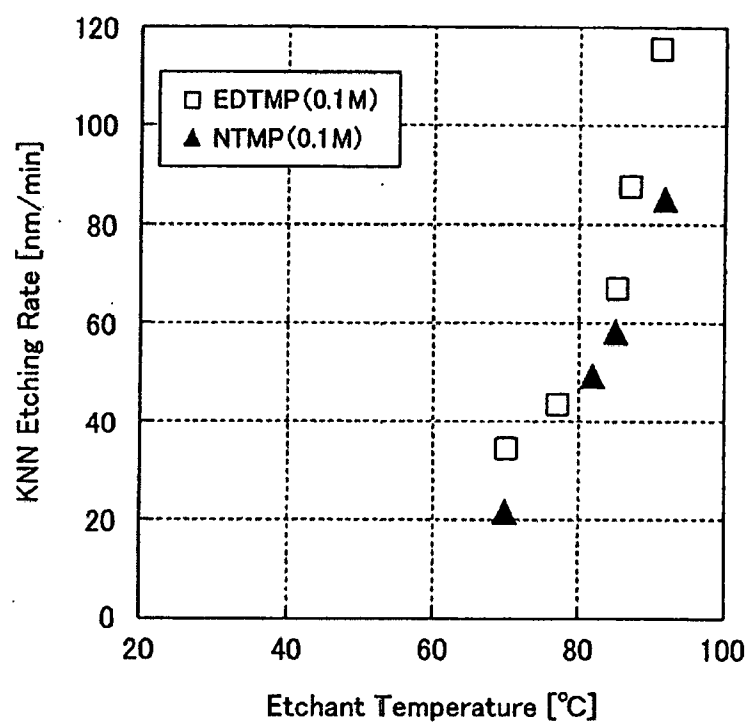
第 1 圖



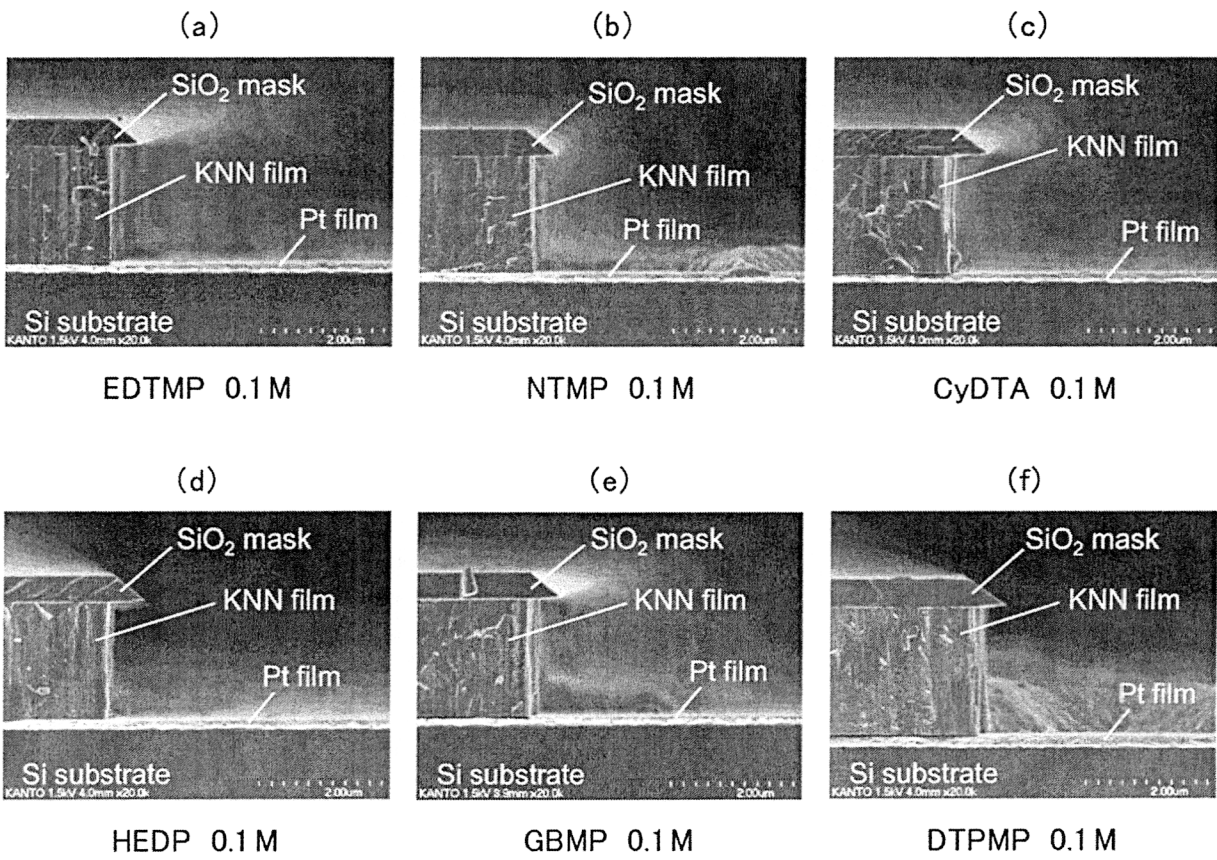
第 2 圖



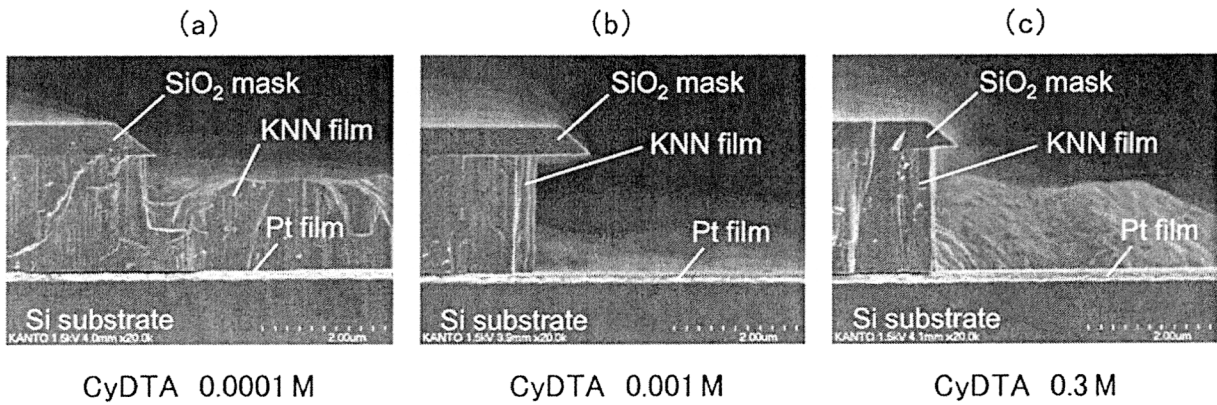
第 3 圖



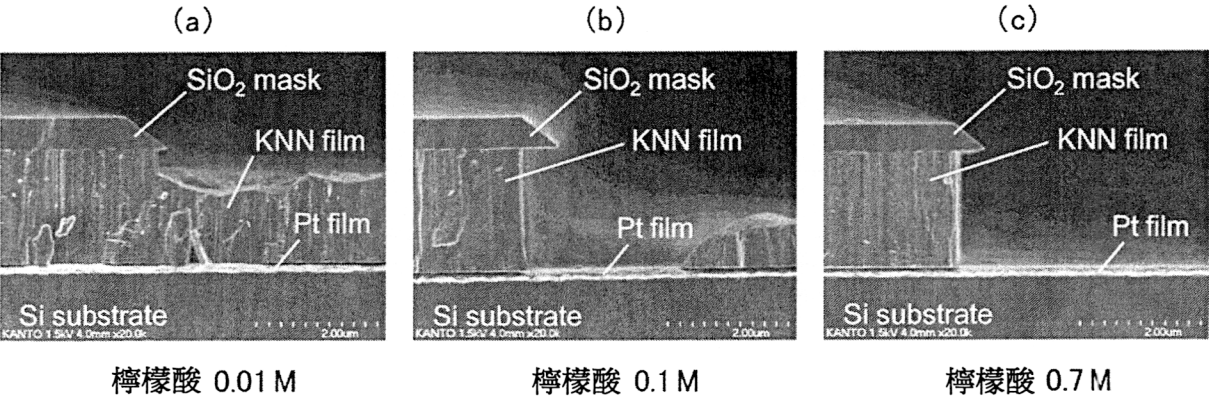
第 4 圖



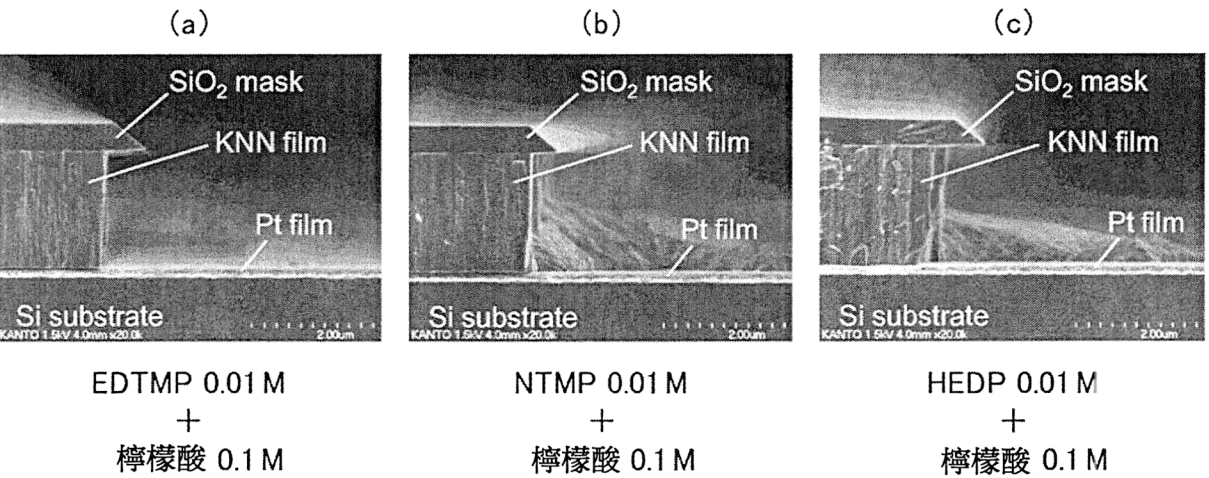
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖

