

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102776486 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201210278738. 5

(22) 申请日 2012. 08. 07

(71) 申请人 中国科学院半导体研究所

地址 100083 北京市海淀区清华东路甲 35 号

(72) 发明人 张峰 孙国胜 王雷 赵万顺

刘兴昉 曾一平

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 汤保平

(51) Int. Cl.

C23C 16/40 (2006. 01)

C23C 16/44 (2006. 01)

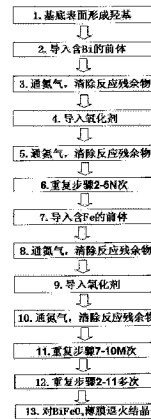
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

BiFeO₃ 薄膜的原子层沉积方法

(57) 摘要

一种 BiFeO₃ 薄膜的原子层沉积方法, 包括: 清洗薄膜生长的基底; 将形成有一层羟基的基底放入生长室并导入含 Bi 的前体; 向生长室中再通入氮气, 清除羟基与 Bi 前体的反应残余物; 向生长室导入氧化剂, 使氧化剂与含 Bi 的生成物进行反应; 向生长室通入氮气, 清除氧化剂与含 Bi 的生成物的反应残余物; 向生长室导入含 Fe 的前体; 向生长室通入氮气, 清除羟基与 Fe 前体的反应残余物; 向生长室导入氧化剂, 使氧化剂与含 Fe 的生成物进行反应; 向生长室通入氮气, 清除氧化剂与含 Fe 生成物的反应残余物; 在基底上形成一层 BiFeO₃ 薄膜; 在基底上形成多层 BiFeO₃ 薄膜; 将生长完成的 BiFeO₃ 薄膜进行退火, 使 BiFeO₃ 薄膜结晶, 完成铁酸铋薄膜的制备。



1. 一种 BiFeO_3 薄膜的原子层沉积方法,包括如下步骤:
步骤 1:清洗薄膜生长的基底,使基底表面形成一层羟基;
步骤 2:将形成有一层羟基的基底放入生长室,向生长室导入含 Bi 的前体;
步骤 3:向生长室中再通入氮气,清除羟基与 Bi 前体的反应残余物;
步骤 4:向生长室导入氧化剂,使氧化剂与含 Bi 的生成物进行反应;
步骤 5:向生长室通入氮气,清除氧化剂与含 Bi 的生成物的反应残余物;
步骤 6:重复步骤 2-5N 次;
步骤 7:向生长室导入含 Fe 的前体;
步骤 8:向生长室通入氮气,清除羟基与 Fe 前体的反应残余物;
步骤 9:向生长室导入氧化剂,使氧化剂与含 Fe 的生成物进行反应;
步骤 10:向生长室通入氮气,清除氧化剂与含 Fe 生成物的反应残余物;
步骤 11:重复步骤 7-10M 次,在基底上形成一层 BiFeO_3 薄膜;
步骤 12:重复步骤 2-11 多次,在基底上形成多层 BiFeO_3 薄膜;
步骤 13:将生长完成的 BiFeO_3 薄膜进行退火,使 BiFeO_3 薄膜结晶,完成铁酸铋薄膜的制备。
2. 根据权利要求 1 所述的 BiFeO_3 薄膜的原子层沉积方法,其中含 Bi 的前体为 $\text{Bi}(\text{Ph})_3$ (Ph = phenyl)、 $\text{Bi}(\text{mmp})_3$ (mmp = 1-Methoxy-2-methyl-2-propoxy) 或 $\text{Bi}(\text{thd})_3$ (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)。
3. 根据权利要求 1 所述的铁酸铋薄膜的原子层沉积方法,其中含 Fe 的前体可为 $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (Cp = Cyclopenta-dienyl)、 $\text{Fe}(\text{thd})_3$ 或 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (acac = Acetylacetonato)。
4. 根据权利要求 1 所述的 BiFeO_3 薄膜的原子层沉积方法,其中重复步骤 2-5N 次,N 为正整数。
5. 根据权利要求 1 所述的 BiFeO_3 薄膜的原子层沉积方法,其中重复步骤 7-10M 次, M 为正整数。

BiFeO₃ 薄膜的原子层沉积方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多铁性薄膜的沉积方法,尤其是涉及一种用于铁电存储器的铁酸铋 (BiFeO₃) 薄膜的原子层沉积方法。

背景技术

[0002] 铁酸铋 (BiFeO₃) 是一种性能优异的单相多铁性材料,它具有极强的铁电性能,其剩余极化强度在室温高达 100 μ C/cm²,大约是现在广泛应用的铁电材料 Pb(Zr, Ti)O₃(PZT) 的 2 倍左右。在薄膜厚度降低到 2nm 时,BiFeO₃ 仍然具有稳定的铁电性能,这对于以后缩小器件尺寸,增加器件的集成度,留有足够大的空间。BiFeO₃ 的另一个优点是它不含有 Pb 元素,如果能够替代 PZT 用于铁电存储器,可以极大地减少对环境的铅污染。同时其优异的铁电特性可以增加器件的集成度,这可以在很大程度上降低功耗。

[0003] 为了实现高集成 BiFeO₃ 铁电存储器,生长高质量的 BiFeO₃ 薄膜是其核心条件,生长 BiFeO₃ 薄膜的方法有很多,如:脉冲激光沉积 (PLD),射频溅射 (RFS),金属有机化学气相沉积 (MOCVD),化学溶液沉积 (CSD),分子束外延 (MBE)。在集成度日益增高的今天,为了增加芯片的集成度,器件已向 3 维方向发展,这就要求在 3 维器件中,介质薄膜的厚度具有高度的一致性。然而上述方法生长的薄膜对电子器件的台阶覆盖不够理想,不能使生长的薄膜在器件表面和侧壁厚度相同,这将大大地降低器件的稳定性,使器件容易被电击穿。基于以上理由,均匀地生长 BiFeO₃ 薄膜是研制 BiFeO₃ 铁电存储器的核心技术。原子层沉积 (ALD) 是一种自组织的各向同性的薄膜生长技术,不仅可在较低温度下均匀地将 BiFeO₃ 薄膜覆盖在电子器件台阶上,并且可以设计反应前驱体的沉积次序来简易地调节薄膜成分,这将对 BiFeO₃ 铁电存储器的发展起到很大的推动作用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种 BiFeO₃ 薄膜的原子层沉积方法,其是针对现有的 BiFeO₃ 薄膜对电子器件的台阶覆盖不够理想, BiFeO₃ 薄膜的可靠性差等缺点,实现高质量 BiFeO₃ 栅极薄膜的生长,为制备铁电存储器奠定良好的材料基础。

[0005] 本发明的技术方案是提供一种 BiFeO₃ 薄膜的原子层沉积方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤 1:清洗薄膜生长的基底,使基底表面形成一层羟基;

[0007] 步骤 2:将形成有一层羟基的基底放入生长室,向生长室导入含 Bi 的前体;

[0008] 步骤 3:向生长室中再通入氮气,清除羟基与 Bi 前体的反应残余物;

[0009] 步骤 4:向生长室导入氧化剂,使氧化剂与含 Bi 的生成物进行反应;

[0010] 步骤 5:向生长室通入氮气,清除氧化剂与含 Bi 的生成物的反应残余物;

[0011] 步骤 6:重复步骤 2-5N 次;

[0012] 步骤 7:向生长室导入含 Fe 的前体;

[0013] 步骤 8:向生长室通入氮气,清除羟基与 Fe 前体的反应残余物;

[0014] 步骤 9:向生长室导入氧化剂,使氧化剂与含 Fe 的生成物进行反应;

- [0015] 步骤 10 :向生长室通入氮气,清除氧化剂与含 Fe 生成物的反应残余物 ;
- [0016] 步骤 11 :重复步骤 7-10M 次,在基底上形成一层 BiFeO₃ 薄膜 ;
- [0017] 步骤 12 :重复步骤 2-11 多次,在基底上形成多层 BiFeO₃ 薄膜 ;
- [0018] 步骤 13 :将生长完成的 BiFeO₃ 薄膜进行退火,使 BiFeO₃ 薄膜结晶,完成铁酸铋薄膜的制备。

附图说明

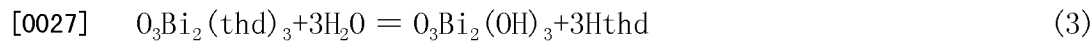
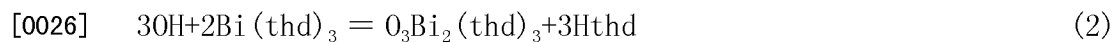
- [0019] 为进一步说明本发明的技术内容,以下结合实施例及附图详细描述,其中 :
- [0020] 图 1 为本发明 BiFeO₃ 薄膜的原子层沉积方法的流程图。
- [0021] 图 2 为本发明实施例的原子层沉积生长 BiFeO₃ 薄膜的化学反应原理图。
- [0022] 图 3 为本发明实施例的原子层沉积生长 BiFeO₃ 薄膜的电滞回线图。

具体实施方式

[0023] 本发明提供一种 BiFeO₃ 薄膜的原子层沉积方法,以下对本发明的原理与程序作简单介绍。现以前体 Bi(thd)₃ (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato), Fe(thd)₃ 和氧化剂 H₂O 为例(本发明不局限于这三种前体)进行说明。首先对基底进行标准清洗以在表面形成羟基(-OH),然后将基底放入 BiFeO₃ 薄膜生长室,准备 ALD 生长。对于 ALD 的化学反应,可以将其看作是分为两步的化学气相沉积(CVD)反应。如:Bi(thd)₃ 和 H₂O 的 CVD 反应为



[0025] 而其 ALD 反应为



[0028] BiFeO₃ 的 ALD 生长程序可分成 Bi₂O₃ 和 Fe₂O₃ 两种氧化物的 ALD 生长,请参阅图 1。首先,向生长室导入含 Bi 的前体,所述含 Bi 的前体可为 Bi(thd)₃ (Ph = phenyl)、Bi(mmp)₃ (mmp = 1-Methoxy-2-methyl-2-propoxy) 或 Bi(Ph)₃ 等。接着,向生长室中通入氮气,清除羟基与 Bi 前体反应的残余物(如 Hthd),然后向生长室导入氧化剂(如 H₂O, O₃),使氧化剂与含 Bi 的生成物进行反应,接着再向生长室通入氮气,清除氧化剂与含 Bi 生成物的反应残余物,这样理论上一层 Bi₂O₃ 分子层就形成了。同理,对于 Fe₂O₃ 分子层的 ALD 生长,在已形成一层 Bi₂O₃ 分子层的基底上,导入含 Fe 的前体,所述含 Fe 的前体可为 Fe(Cp)₂ (Cp = Cyclopenta-dienyl)、Fe(thd)₃ 或 Fe(acac)₃ (acac = Acetylacetonato) 等,接着向生长室通入氮气,清除羟基与 Fe 前体的反应残余物,然后向生长室导入氧化剂(如 H₂O, O₃),使氧化剂与含 Fe 的生成物进行反应,接着向生长室通入氮气,清除氧化剂与含 Fe 生成物的反应残余物,这样一层 Fe₂O₃ 分子层就形成了,与一层 Bi₂O₃ 分子层合在一起,可看作一层 BiFeO₃ 分子层。通常上述每个周期所得 Bi₂O₃ 和 Fe₂O₃ 分子层厚度(即生长速率)是原子量级(Å)甚至更低,所以常常需要重复上述周期步骤才能得到一个 BiFeO₃ 分子层,因此可根据这两种氧化物的生长速率设计生长 BiFeO₃ 薄膜的沉积次序,如 N(Bi-O)-M(Fe-O) 或 M(Fe-O)-N(Bi-O) (其中 N, M 为沉积次数且为正整数)。这里 N(或 M) 是指形成一层 Bi-O(或 Fe-O) 所需要原子层沉积的周期数。薄膜成分可以根据沉积次序进行调节,要求 BiFeO₃ 中

Bi : Fe : O 比例为 1 : 1 : 3, 原子层沉积形成的 BiFeO_3 薄膜, 一般为无定型状态, 需要进行退火等处理, 才会使薄膜结晶, 从而具有铁电特性, 这种原子层沉积方法生长的 BiFeO_3 薄膜, 不仅可在较低温度下均匀地将 BiFeO_3 薄膜覆盖在电子器件上, 并且可以设计反应前驱体的沉积次序来简易地调节薄膜成分, 这对 BiFeO_3 铁电存储器的发展打下良好的基础。

[0029] 实施例 1

[0030] 参见图 1 及图 2 所示, 本发明提供一种 BiFeO_3 薄膜的原子层沉积方法, 包括如下步骤:

[0031] 1) 清洗薄膜生长基底, 使基底表面形成一层羟基 (-OH) (参阅图 2(a));

[0032] 2) 向生长室导入含 Bi 的前体 $\text{Bi}(\text{thd})_3$ (参阅图 2(b));

[0033] 3) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0034] 4) 向生长室导入氧化剂 H_2O ;

[0035] 5) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0036] 6) 重复 2) 至 5) 步骤 10 次直至生成 1 层 Bi-O (参阅图 2(c));

[0037] 7) 向生长室导入含 Fe 的前体 $\text{Fe}(\text{thd})_3$ (参阅图 2(d));

[0038] 8) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0039] 9) 向生长室导入氧化剂 H_2O ;

[0040] 10) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0041] 11) 重复 7) 至 10) 步骤 10 次直至生成 1 层 Fe-O (参阅图 2(e));

[0042] 12) 重复 2) 至 11) 步骤至需要的次数以达到 BiFeO_3 薄膜厚度的要求;

[0043] 13) 将生长完成的 BiFeO_3 薄膜在 200-800°C 下退火使 BiFeO_3 薄膜结晶以具备铁电特性 (参阅图 3)。

[0044] 实施例 2

[0045] 本发明还提供一种 BiFeO_3 薄膜的原子层沉积方法, 包括如下步骤:

[0046] 1) 清洗薄膜生长基底, 使基底表面形成一层羟基 (-OH);

[0047] 2) 向生长室导入含 Fe 的前体 $\text{Fe}(\text{thd})_3$;

[0048] 3) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0049] 4) 向生长室导入氧化剂 H_2O ;

[0050] 5) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0051] 6) 重复 2) 至 5) 步骤 10 次直至生成一层 Fe-O;

[0052] 7) 向生长室导入含 Bi 的前体 $\text{Bi}(\text{thd})_3$;

[0053] 8) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0054] 9) 向生长室导入氧化剂 H_2O ;

[0055] 10) 通入氮气, 清除反应残余物;

[0056] 11) 重复 7) 至 10) 步骤 10 次直至生成 1 层 Bi-O;

[0057] 12) 重复 2) 至 11) 步骤至需要的次数以达到 BiFeO_3 薄膜厚度的要求;

[0058] 13) 将生长完成的 BiFeO_3 薄膜在 200-800°C 下退火使 BiFeO_3 薄膜结晶以具备铁电特性 (参阅图 3)。

[0059] 以上所述的具体实施例, 对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明, 所应理解的是, 以上所述仅为本发明的具体实施例而已, 并不用于限制本发明, 凡

在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

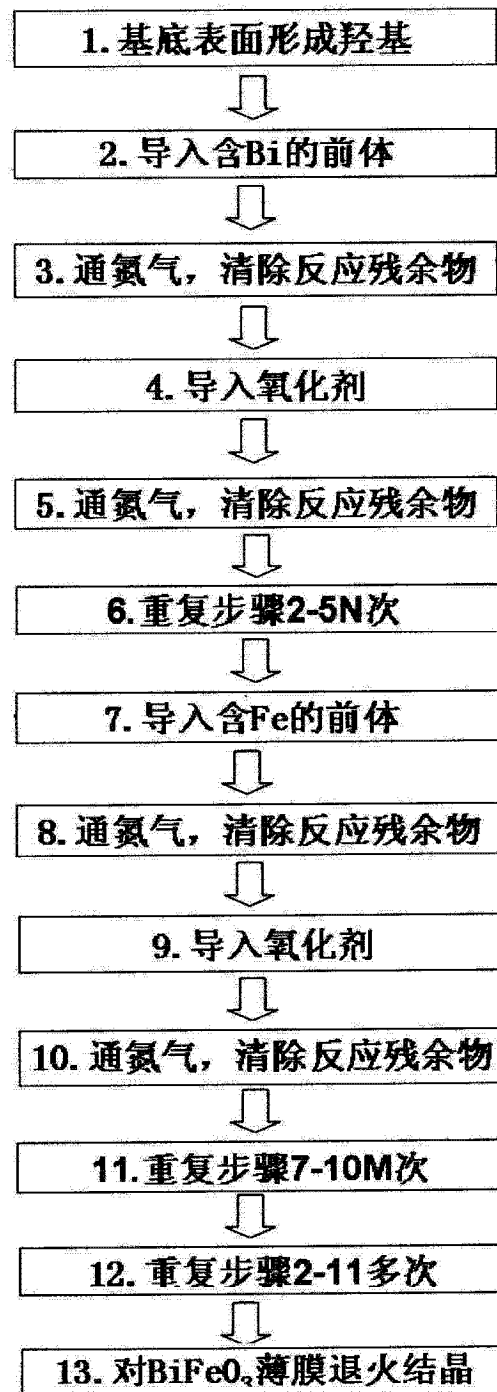


图 1

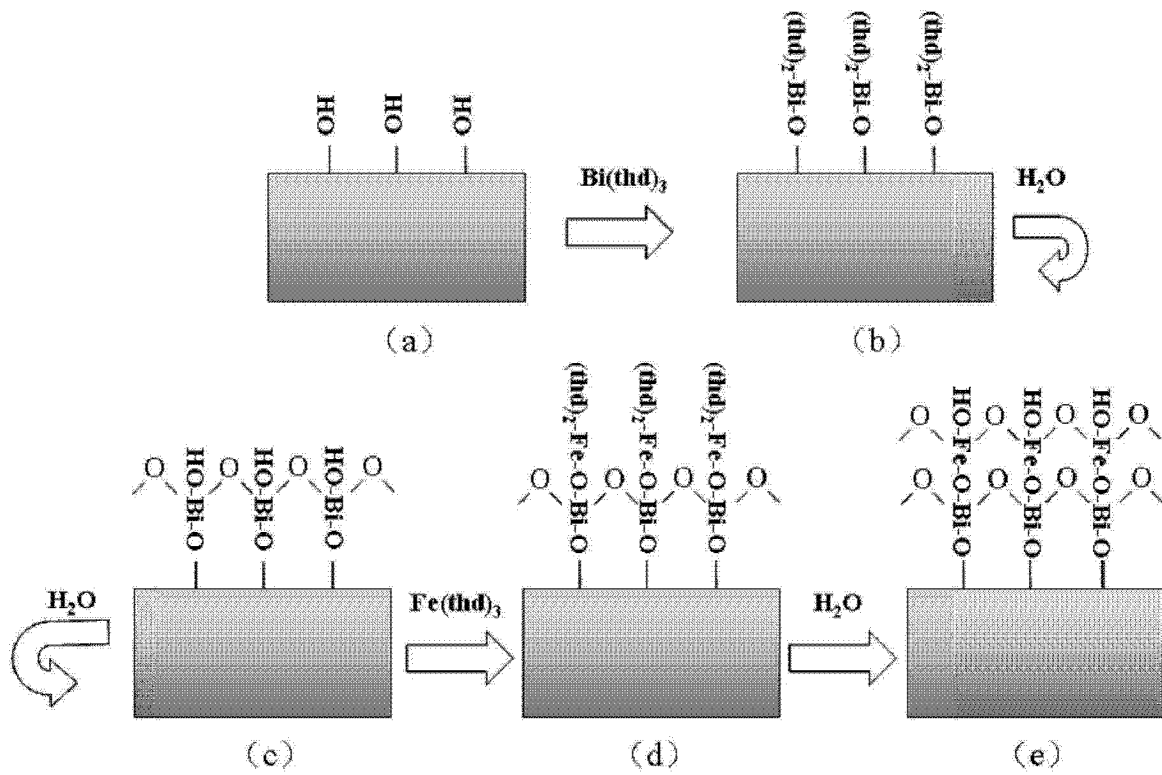


图 2

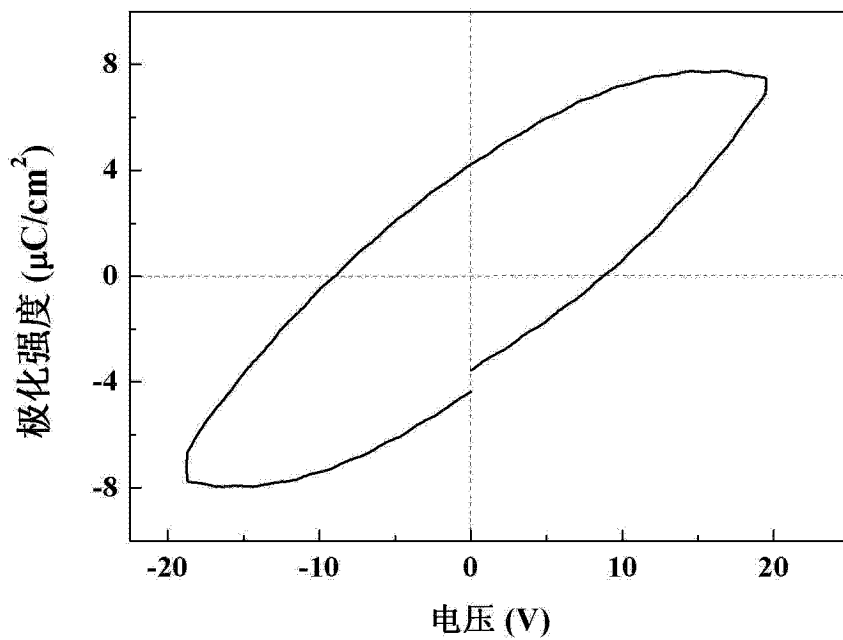


图 3