

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 29/22

C30B 25/18 C30B 23/02

H01L 41/22 H01L 39/24

H01L 37/02 H01L 21/316

H01F 41/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01813243. X

[43] 公开日 2003 年 10 月 15 日

[11] 公开号 CN 1449458A

[22] 申请日 2001.7.19 [21] 申请号 01813243. X

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 24 [33] US [31] 09/624,877

[86] 国际申请 PCT/US01/22679 2001. 7. 19

[87] 国际公布 WO02/09159 英 2002. 1. 31

[85] 进入国家阶段日期 2003. 1. 23

[71] 申请人 摩托罗拉公司

地址 美国伊利诺斯

[72] 发明人 K·费森贝瑟 J·M·芬德

J·瑞姆达尼 R·德鲁派德

W·J·欧姆斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

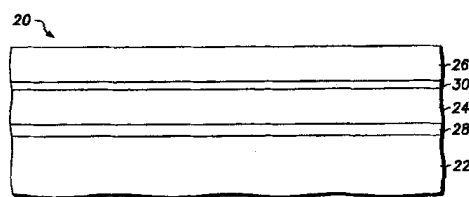
代理人 蔡胜有

权利要求书 5 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称 薄膜金属氧化物结构及其制造方法

[57] 摘要

通过首先在硅晶片上生长调节缓冲层(24)可以生长氧化物材料的高质量外延层(26), 覆盖大的硅晶片(22)。调节缓冲层是通过氧化硅的非晶界面层(28)与硅晶片间隔开的单晶氧化物层。非晶界面层驱散应力并允许高质量单晶氧化物调节缓冲层的生长。通过非晶界面层照顾了调节缓冲层和底层硅衬底之间的任何晶格不匹配。氧化物材料可以是压电、铁电、热电、铁磁、磁阻或者超导材料, 最好是钙钛矿型。



ISSN 1008-4274

1. 一种钙钛矿氧化物结构，包括：
单晶半导体衬底；
覆盖单晶半导体衬底的非晶层；
包括 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的单晶层，覆盖所述非晶层，其中 x 为 $0-1$ ；
和
单晶钙钛矿氧化物层，覆盖该单晶层。
2. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构，其中单晶半导体衬底包括硅。
3. 权利要求 2 的钙钛矿氧化物结构，其中非晶层包括氧化硅。
4. 权利要求 3 的钙钛矿氧化物结构，其中非晶氧化物层足够厚以便缓解单晶层中的应变。
5. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构，其中单晶钙钛矿氧化物层包括具有其性能选自压电、铁电、热电、铁磁、巨磁阻或者超导性能的材料。
6. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构，其中，单晶层由通过 x 值部分确定的第一晶格常数表征，其中，钙钛矿氧化物层由第二晶格常数表征，并且其中变化 x 值以便基本上匹配第一和第二晶格常数。
7. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构，其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 ABO_3 ，其中 A 选自由铅、镧、铈、钕及其组合构成的组，B 选自由锆、钛及其组合构成的组。
8. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构，其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 ABO_3 ，其中 A 选自由锶、钡、钙及其组合构成的组，B 选自由锆、铪、钛及其组合构成的组。
9. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构，其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 ACoO_3 ，其中 A 选自由镧、铈、钡、锶及其组合。
10. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构，其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 ABMnO_3 ，A 是稀土元素，B 是碱土金属元素。

11. 权利要求 10 的钙钛矿氧化物结构, 其中稀土元素包括镧, 碱土金属元素选自钙、锶和钡。

12. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 $ABa_2Cu_3O_n$, 其中 A 选自钇、镨及其组合, n 是 7 或 8。

13. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 $ARuO_3$, 其中 A 选自锶、钡及其组合。

14. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 $PbAO_3$, 其中 A 选自镁、铈及其组合。

15. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 $BaAO_3$, 其中 A 选自铅、铋及其组合。

16. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶钙钛矿氧化物层具有成份 $LaAO_3$, 其中其中 A 选自铝、铊及其组合。

17. 权利要求 1 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶钙钛矿氧化物层的组成选自 $GdFeO_3$ 、 $YAlO_3$ 、 $LaAlO_3$ 、 $SrCrO_3$ 、 $SrVO_3$ 、 $LaCoO_3$ 、 $KNbO_3$ 、 $NaWO_3$ 、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $YMnO_3$ 和 $LaScO_3$ 。

18. 一种钙钛矿氧化物结构, 包括:

单晶半导体衬底;

在半导体衬底上外延生长的第一钙钛矿层;

形成在半导体衬底上的应力缓解氧化物层, 位于第一钙钛矿层下面; 和

在第一钙钛矿层上外延生长的第二钙钛矿层, 第二钙钛矿层具有与第一钙钛矿层不同的成份。

19. 权利要求 18 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶半导体衬底包括 IV 族元素。

20. 权利要求 19 的钙钛矿氧化物结构, 其中单晶半导体衬底包括硅。

21. 权利要求 20 的钙钛矿氧化物结构, 其中应力缓解氧化物包括氧化硅。

22. 权利要求 18 的钙钛矿氧化物结构, 其中第二钙钛矿层与第

一钙钛矿层基本上晶格匹配。

23. 权利要求 18 的钙钛矿氧化物结构，其中第二钙钛矿层包括具有其性能选自压电、铁电、热电、铁磁、巨磁阻或者超导性能的材料。

24. 权利要求 18 的钙钛矿氧化物结构，其中第一钙钛矿层包括 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ ，其中 x 为 0-1。

25. 一种钙钛矿氧化物结构，包括：

单晶半导体衬底；

覆盖衬底的氧化硅；

外延生长的 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 层，覆盖衬底，其中 x 为 0-1；和

外延生长的钙钛矿氧化物层，覆盖 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 层并基本与 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 层晶格匹配。

26. 一种钙钛矿氧化物结构的制造方法，包括步骤：

提供单晶硅衬底；

形成第一模板层，覆盖衬底；

生长单晶氧化物的第一层，覆盖第一模板层；

在生长第一层的步骤过程中，在衬底上生长氧化硅的第一非晶层；

形成第二模板层，覆盖第一层；和

生长单晶钙钛矿氧化物的第二层，覆盖第二模板层。

27. 权利要求 26 的方法，其中形成第一模板层的步骤包括以下步骤：

淀积锶层，覆盖衬底；和

加热衬底以便使锶反应。

28. 权利要求 26 的方法，其中形成第一模板层的步骤包括步骤：形成包括硅、锶和氧的层。

29. 权利要求 26 的方法，其中形成第一模板层的步骤包括步骤：

淀积氧化锶层，覆盖衬底；和

加热衬底以便使氧化铯反应。

30. 权利要求 26 的方法，其中生长单晶氧化物的第一层的步骤包括：生长单晶 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 层的步骤，其中 x 为 0-1。

31. 权利要求 30 的方法，其中生长单晶氧化物的第一层的步骤包括：通过选自分子束外延、化学汽相淀积、金属有机化学汽相淀积、迁移增强外延、原子层外延、物理汽相淀积、化学溶液淀积和脉冲激光淀积的工艺，生长单晶氧化物的第一层。

32. 权利要求 30 的方法，其中形成第二模板层的步骤包括步骤：形成选来以使第二层单晶生长的成核的材料 1-10 个单层。

33. 权利要求 30 的方法，其中生长第二层的步骤包括步骤：生长基本上与 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 晶格匹配的单晶钙钛矿氧化物。

34. 权利要求 30 的方法，其中生长第二层的步骤包括：通过选自分子束外延、化学汽相淀积、金属有机化学汽相淀积、迁移增强外延、原子层外延、物理汽相淀积、化学溶液淀积和脉冲激光淀积的工艺，生长单晶钙钛矿氧化物。

35. 权利要求 26 的方法，其中生长第二层的步骤包括步骤：

将衬底放在脉冲激光淀积系统中；

在脉冲激光淀积系统中提供钙钛矿氧化物靶；

加热衬底到大约 300°C 和大约 500°C 之间的温度；和

利用激光烧蚀靶。

36. 权利要求 35 的方法，其中烧蚀靶的步骤包括用准分子激光烧蚀靶的步骤。

37. 一种钙钛矿氧化物结构的制造方法，包括步骤：

提供单晶衬底；

生长单晶氧化物的第一层，覆盖衬底；

生长应变释放层，位于第一层下面；

生长单晶钙钛矿氧化物层，覆盖第一层。

38. 权利要求 37 的方法，其中生长第一层的步骤包括：生长包括 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的层的步骤，其中 x 为 0-1。

39. 权利要求 37 的方法，其中生长单晶钙钛矿氧化物层的步骤包括：生长基本上与第一层晶格匹配的钙钛矿氧化物层的步骤。

40. 权利要求 37 的方法，其中生长单晶钙钛矿氧化物层的步骤包括：通过选自分子束外延、化学汽相淀积、金属有机化学汽相淀积、迁移增强外延、原子层外延、物理汽相淀积、化学溶液淀积和脉冲激光淀积的工艺生长钙钛矿氧化物层的步骤。

41. 一种钙钛矿氧化物结构的制造方法，包括步骤：

生长包括 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ 的第一层，其中 x 为 $0-1$ ；和
生长单晶钙钛矿氧化物的第二层，覆盖第一层。

42. 权利要求 41 的方法，其中生长第二层的步骤包括：生长与第一层基本上晶格匹配的第二层。

薄膜金属氧化物结构及其制造方法

发明领域

本发明总的来说涉及微电子结构和器件及其制造方法，更具体地说，涉及薄膜金属氧化物结构和器件，并且涉及薄膜金属氧化物结构和器件的制造及使用。

发明背景

多种金属氧化物都表现出希望的特性，例如压电、铁电、铁磁、大磁阻和超导性能。在采用这些特性优点的有关的微电子器件中可以包含或者使用这些氧化物。例如，可以使用金属氧化物来形成铁电存储器件等。

通常，金属氧化物膜的希望特性随着氧化物膜结晶度的增加而增加。例如，当材料处于单晶形式时，超导材料表现出最高的导电率。此外，还希望这些氧化物与半导体元件一体化以便形成器件例如存储器件。据此，人们渴望得到在半导体衬底上生长薄膜单晶金属氧化物的方法和装置。

由于各种金属氧化物材料的希望的特性，并且由于它们目前通常的高成本和块状时(in bulk form)低的实用性，许多年来一直试图在外来衬底上生长希望的金属氧化物材料薄膜。然而，为了实现金属氧化物材料的最佳特性，希望得到高结晶质量的单晶膜。例如，已经试图在衬底例如硅上生长单晶金属氧化物材料层。通常这些努力没有获得成功，因为基质晶体(host crystal)和生长的晶体之间晶格的不匹配已经使得到的金属氧化物材料薄膜具有低的结晶质量。已经在氧化物衬底上例如块状钛酸锶生长更高质量的金属氧化物。生长在氧化物衬底上的金属氧化物经常是昂贵的，一部分是因为氧化物衬底小且昂贵。

如果大面积的高质量单晶金属氧化物材料薄膜可以便宜地得到，

那末与在金属氧化物材料的块状晶片上或者在氧化物材料的块状晶片上这种材料的外延膜中制造半导体器件的成本相比，可以利用该膜有利地制造各种便宜的半导体器件。此外，如果在块状晶片例如硅晶片上可以得到高质量单晶金属氧化物材料的薄膜，那末可以得到集成的半导体结构，该结构利用硅和金属氧化物材料两者的最好性能。

据此，需要一种微电子结构和用于制造该结构的方法，该结构提供了在另一种单晶材料之上的高质量单晶金属氧化物膜。

附图的简要描述

下面以例子方式参照附图而不是限制来说明本发明，其中相同的参考标号表示类似的部件，其中：

图 1-3 示意性地示出了根据本发明各个实施例的器件结构的截面；

图 4 示出了可得到的最大膜厚与基质晶体和生长的晶体覆盖层（overlayer）之间的晶格错配之间的关系曲线图。

技术人员应理解，为了简化和清楚，图中示出的部件没有必要按比例绘制。例如，图中的一些部件可以相对于其它的部件放大，以便帮助理解本发明的实施例。

附图的详细描述

图 1 示意性地示出了根据本发明实施例的微电子结构 20 的部分截面。微电子结构 20 包含单晶衬底 22、包括单晶材料的调节（accommodating）缓冲层 24 和单晶金属氧化物材料层 26。在上下文中，术语“单晶”应具有半导体工业内通用的含义。该术语指的应是半导体工业中经常使用的单晶材料或者基本上是单晶的材料，并且应包含具有相对少量的缺陷例如位错等的材料，这些缺陷在硅或锗或硅和锗的混合物的衬底以及这些材料的外延层中是常见的。

根据本发明的一个实施例，结构 20 还包含位于衬底 22 和调节缓冲层 24 之间的非晶中间层 28。结构 20 还包含调节缓冲层和单晶氧化物层 26 之间的模板 30。如下面将更全面地说明的，模板帮助开始调节缓冲层上金属氧化物层的生长。非晶中间层帮助缓解调节缓冲层

中的应变，借此，帮助高质量的调节缓冲层的生长。

根据本发明的实施例，衬底 22 是单晶半导体晶片，大直径较好。该晶片可以是元素周期表中的 IV 族材料，优选 IVA 族材料。IV 族半导体材料的例子包含硅；锗；混合的硅和锗；混合的硅和碳；混合的硅、锗和碳等。衬底 22 还可以是化合物半导体材料。根据具体的半导体结构的需要，衬底 22 的化合物半导体材料选自下面的任何一种：IIIA 和 VA 族元素（III-V 半导体化合物）；混合的 III-V 化合物、II 族（A 或者 B）和 VIA 元素（II-VI 半导体化合物）以及混合的 II-VI 化合物。例子包含砷化镓（GaAs）、砷化铟镓（GaInAs）、砷化铝镓（GaAlAs）、磷化铟（InP）、硫化镉（CdS）、碲化汞镉（CdHgTe）、硒化锌（ZnSe）、硒化硫锌（ZnSSe）等。

较好的是，衬底 22 是包含硅或者锗的晶片，最好是用在半导体工业中的高质量单晶硅晶片。调节缓冲层 24 是外延生长在下伏衬底上的单晶氧化物或者氮化物材料较好。根据本发明的一个实施例，在层 24 生长过程中，通过衬底 22 的氧化，非晶中间层 28 生长在衬底 22 上衬底 22 和生长的调节缓冲层之间的界面处。非晶中间层起到缓解应变的作用，否则该应变会由于衬底和缓冲层的晶格常数不同而出现在单晶调节缓冲层中。这里所使用的晶格常数指的是在表面的平面中测得的晶胞的原子之间的距离。如果这种应变不通过非晶中间层缓解，该应变会引起调节缓冲层的晶体结构缺陷。结果，调节缓冲层的晶体结构缺陷将使其难以在单晶金属氧化物层 26 中得到高质量的晶体结构。

调节缓冲层 24 是根据其与下伏的衬底和上覆的金属氧化物材料的晶体兼容性而选择的单晶氧化物或者氮化物材料较好。例如，该材料可以是具有与衬底和后来形成的金属氧化物材料匹配的晶格结构的氧化物或者氮化物。适用于调节缓冲层的材料包含：金属氧化物，例如碱土金属钛酸盐、碱土金属锆酸盐、碱土金属铪酸盐、碱土金属钽酸盐、碱土金属钽酸盐、碱土金属钨酸盐、碱土金属钼酸盐；钙钛矿氧化物，例如碱土金属锡基钙钛矿、铝酸镧、镧钪氧化物和氧化钪。

此外，各种氮化物也可以用于调节缓冲层，例如氮化镓、氮化铝和氮化硼。尽管例如钽酸铌是导体，但这些材料中的大部分是绝缘体。通常，这些材料是金属氧化物或者金属氮化物，更具体地说，这些金属氧化物或者氮化物一般包含至少两种不同的金属元素。在一些具体的应用中，该金属氧化物或者氮化物可以包含三种或者更多中不同的金属元素。

非晶界面层 28 最好是由衬底 22 的表面氧化形成的氧化物构成，由氧化硅构成更好。层 28 的厚度足以缓解由于衬底 22 和调节缓冲层 24 的晶格常数之间的不匹配造成的应变。通常，层 28 的厚度为约 0.5-5 纳米。

根据具体结构或者应用的需要，可以选择层 26 的金属氧化物材料。例如，层 26 可以包含具有希望特性的金属氧化物材料，例如显示压电、热电、铁磁、巨磁阻或者超导特性的材料。这种材料包含单斜的、四方的、立方的或者钙钛矿的金属氧化物结构，具有化学通式： ABO_3 ，其中 A 选自由铅、镧、铌、钽及其组合构成的组，B 选自由锆、钛、及其组合构成的组： $(Pb, La, Na, Sc)(Zr, Ti)O_3$ ，例如， $PbZrTiO_3$ 、 $PbNbZrTiO_3$ 、 $PbScZrTiO_3$ 、 $PbSrNbZrTiO_3$ 、 $PbLiZrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ ； ABO_3 ，其中 A 选自由铌、钡、钙及其组合构成的组，B 选自由锆、铪、钛及其组合构成的组： $(Sr, Ba, Ca)(Zr, Hf, Ti)O_3$ ，例如， $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaSrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ 、 $BaZrO_3$ ； $ACoO_3$ ，其中 A 选自由镧、铌、钡、锆及其组合： $(La, Sr, Ba, Zr)CoO_3$ ，例如， $LaSrCoO_3$ 、 $LaZrCoO_3$ ； $ABMnO_3$ ，其中 A 是稀土元素（例如镧），B 是碱土金属元素（例如钙、钡或铌）： $(La, Sr, Ba, Ca)MnO_3$ ，例如 $LaSrMnO_3$ 、 $LaCaMnO_3$ ； $ABa_2Cu_3O_n$ ，其中 A 选自钇、镨及其组合，n 是 7 或 8： $(Y, Pr)Ba_2Cu_3O_{7-8}$ ，例如 YBa_2Cu_3O 、 $YPrBa_2Cu_3O$ ； $ARuO_3$ ，其中 A 选自由铌、钡及其组合： $(Sr, Ba)RuO_3$ ； $PbAO_3$ ，其中 A 选自镁、铌及其组合： $Pb(Mg, Nb)O_3$ ； $GdFeO_3$ ； $YAlO_3$ ； $LaAlO_3$ ； $SrVO_3$ ； $SrCrO_3$ ； $BaAO_3$ ，其中 A 选自铅、铋及其组合： $Ba(Pb, Bi)O_3$ ； $LaCoO_3$ ； $KNbO_3$ ； $NaWO_3$ ； $Bi_4Ti_3O_{12}$ ；

YMnO_3 ; 和 LaAO_3 , 其中 A 选自铝、钪及其组合: $\text{La}(\text{Al}, \text{Sc})\text{O}_3$ 。

在选择的位置, 适当的模板材料化学结合到调节缓冲层 24 表面, 为接续的金属氧化物层 26 的外延生长提供晶核形成的位置。当使用时, 模板层 30 具有大约 1-10 个单层的厚度。

图 2 显示了根据本发明更进一步的实施例的微电子结构 40 的部分截面图。结构 40 与前面描述的结构 20 类似, 除了使附加的缓冲层 32 位于调节缓冲层 24 和单晶金属氧化物材料层 26 之间。具体地说, 附加的缓冲层位于可选择的模板 30 (如果没有模板, 那末就是层 24) 和单晶金属氧化物材料覆盖层之间。当调节缓冲层的晶格常数与覆盖的金属氧化物材料层不能适当地匹配时, 由单晶氧化物材料形成的附加缓冲层起到提供晶格补偿的作用。

图 3 示意性地显示了根据本发明另一个仿效实施例的微电子结构 34 的部分截面图。结构 34 与结构 20 类似, 除了结构 34 包含非晶层 36 和附加的金属氧化物层 38, 而不包含调节缓冲层 24 和非晶界面层 28。

如下面更详细描述, 按照与上述方式类似的方式可以通过首先形成调节缓冲层和非晶界面形成非晶层 36。然后 (通过外延生长) 形成单晶金属氧化物层 38, 覆盖单晶调节缓冲层。然后将调节缓冲层暴露于退火工艺, 以便将单晶调节缓冲层转变为非晶层。按该方式形成的非晶层 36 包括来自调节缓冲层和界面层的材料, 该非晶层可以合并 (amalgamate) 或者可以不合并。这样, 层 36 可以包括一个或者两个非晶层。在衬底 22 和金属氧化物层 38 (层 38 的形成后) 之间非晶层 36 的形成缓解了层 22 和 38 之间的应力, 为后续的工艺例如金属氧化物层 26 的形成提供了真正适用的衬底。

上面结合图 1 和 2 描述的工艺适于在单晶衬底上生长单晶金属氧化物层。然而, 包含将单晶调节缓冲层转换为非晶氧化物层、结合图 3 描述的工艺对于生长单晶金属氧化物层来说可能更好, 因为它允许在形成层 26 之前缓解了层 38 中任何应变。

金属氧化物层 38 可以包含在本申请中结合金属氧化物层 26 或者

附加的缓冲层 32 描述的任何材料。例如，层 38 可以包含上面列出的适用于层 26 的钙钛矿金属氧化物。

根据本发明的一个实施例，层 38 作为层 36 形成过程中的退火盖层 (anneal cap) 和用于后续的金属氧化物层 26 形成的模板。据此，层 38 最好足够厚，以便提供适合层 26 生长的模板 (至少一个单层)，并且足够薄，以便允许层 38 形成为基本上没有缺陷的单晶金属氧化物 (经常少于大约 10 个单层)。

根据本发明的另一个实施例，单晶金属氧化物层 38 包括金属氧化物材料 (例如上面结合层 26 讨论的材料)，该层足够厚以便使用用于希望的微电子器件的膜。在这种情况下，根据本发明的微电子结构不包含层 26。换句话说，根据该实施例的微电子结构仅包含设置在非晶氧化物层 36 上的一个金属氧化物层。

下面非限定的、说明性的例子说明了根据本发明的各个可选择的实施例、可用于结构 20、40 和 34 的材料的各种组合。这些例子仅是说明性的，本发明不仅限于这些说明性的例子。

例 1

根据本发明的一个实施例，单晶衬底 22 是在 (100) 方向上定向的硅衬底。该硅衬底例如可以是通常用来制造大约 200 - 300mm 直径的互补金属氧化物半导体 (CMOS) 集成电路的硅衬底。根据本发明的该实施例，调节缓冲层 24 是 $\text{Sr}_z\text{Ba}_{1-z}\text{TiO}_3$ 的单晶层，其中 z 从 0 - 1，非晶中间层是形成在硅衬底和调节缓冲层之间的界面处的氧化硅 (SiO_x) 层。选择 z 的值以便得到与接着形成的层 26 的晶格常数紧密配合的一个或者多个晶格常数。调节缓冲层可以具有大约 2 - 100 纳米 (nm) 的厚度，最好具有大约 10nm 的厚度。总之，希望调节缓冲层足够厚以便隔离金属氧化物层和衬底，得到希望的特性。比 100nm 厚的层通常几乎不能提供附加的好处，同时增加了不必要的成本。然而，如果需要可以制造更厚的层。氧化硅的非晶中间层可以具有大约 0.5-5nm 的厚度，最好具有大约 1.5-2.5nm 的厚度。

根据本发明的该实施例，金属氧化物材料层 26 是钽酸锶

(SrRuO_3) 层, 具有大约 5 - 500nm 的厚度, 最好具有大约 10 - 100nm 的厚度。该厚度通常根据该层准备作何用而定。

例 2

根据本发明的另一个实施例, 提供一种结构, 该结构适于覆盖硅衬底的外延膜 (Pb, La, Nb, Sc) (Zr, Ti) O_3 膜的生长。该衬底最好是如上所述的硅晶片。适合的调节缓冲层材料是 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$, 其中 x 从 0 - 1, 具有大约 2 - 100nm 的厚度, 最好具有大约 5 - 15nm 的厚度。金属氧化物材料例如可以是 PbZrTiO_3 , 具有大约 50 - 500nm 的厚度。

再参考图 1 - 3, 衬底 22 是单晶衬底, 例如单晶硅或者砷化镓衬底。单晶衬底的晶体结构由晶格常数和晶格定向来表征。同样, 调节缓冲层 24 也是单晶材料, 该单晶材料的晶格由晶格常数和晶体定向表征。调节缓冲层和单晶衬底的晶格常数必须紧密配合, 或者必须使当一个晶体定向相对于另一个晶体定向旋转时实现晶格常数基本匹配。在该文中“基本相等”和“基本匹配”的含义是晶格常数之间充分类似, 以便允许在底层上生长高质量的晶体层。

图 4 绘出了可以得到的高结晶质量的晶体生长层的膜厚作为基质晶体和生长晶体的晶格常数之间的失配的函数关系曲线图。曲线 42 说明了高结晶质量材料的边界。曲线 42 的右侧区域代表趋向多晶的层。没有晶格不匹配, 理论上能够在基质晶体上生长无限厚、高质量的外延层。随着晶格常数不匹配的增加, 可以得到的、高质量结晶层的厚度迅速减小。作为参考点, 例如, 如果基质晶体和生长层之间的晶格常数失配大于约 2%, 那末不能得到超过大约 20nm 的单晶外延层。

根据本发明的一个实施例, 衬底 22 是 (100) 或者 (111) 定向的单晶硅晶片, 调节缓冲层 24 是钛酸锶钡层。通过将钛酸盐材料的晶体取向相对于硅衬底晶片的晶体取向旋转 45° 实现这两个材料之间晶格常数的基本匹配。如果足够厚, 包含在所述结构中的非晶界面层 28 (在该例中是氧化硅层) 起到减小钛酸盐单晶层中的应变的作用, 该应变可能是由于基质硅晶片和生长的钛酸盐层的晶格常数的任何不

匹配造成的。结果，根据本发明的一个实施例，可以得到高质量的、厚的、单晶钛酸盐层。

仍然参考图 1-3，层 26 是外延生长的金属氧化物材料层，并且结晶材料也由晶体的晶格常数和晶体定向表征。根据本发明的一个实施例，层 26 的晶格常数不同于衬底 22 的晶格常数。为了在该外延生长的单晶层中得到高的结晶质量，调节缓冲层必须具有高的结晶质量。此外，为了在层 26 中实现高的结晶质量，希望在基质晶体（此时为单晶调节缓冲层）和生长的晶体之间的晶格常数之间基本匹配。通过适当选择材料，作为生长晶体的晶体取向相对于基质晶体的取向旋转的结果，实现了晶格常数的基本匹配。在有些情况下，可以使用基质氧化物和生长的金属氧化物层之间的结晶缓冲层来减小生长的单晶金属氧化物层中由晶格常数的微小不同而导致的应变。从而可以在生长的单晶金属氧化物层中得到更好的结晶质量。

下面的例子说明了根据本发明一个实施例的方法，该方法用于制造如图 1-3 所描述微电子结构。该方法由提供包括硅或者锗的单晶半导体衬底开始。根据本发明的最佳实施例，半导体衬底是具有 (100) 取向的硅晶片。该衬底最好定向在轴上，或者至多偏移轴大约 0.5° 。尽管如下所述半导体衬底的其它部分可以包括其它结构，但至少半导体衬底的一部分具有裸露的表面。在上下文中术语“裸露”指的是已经清洁了衬底的一部分表面以便除去任何氧化物、污染物或者其它外来材料。众所周知，裸露的硅是易反应的并且容易形成本身的氧化物。术语“裸露”意指包括这种本身氧化物。薄的氧化硅还可以故意生长在半导体衬底上，尽管这种生长的氧化物不是根据本发明的工艺必须的。为了外延生长覆盖单晶衬底的单晶氧化物层，必须首先除去本身的氧化物层以便露出下方衬底的晶体结构。尽管根据本发明可以使用其它的外延工艺，但最好通过分子束外延生长 (MBE) 进行下面的工艺。首先可以通过在 MBE 装置中热淀积铯、钡、铯和钡的组合、其它碱土金属或碱土金属的组合的薄层除去该本身氧化物。在使用铯的情况下，然后将衬底加热到大约 750°C 的温度，以便使铯和

本身的氧化硅层反应。铈起到减少氧化硅以便留下没有氧化硅的表面。所得到的表面表现为有序的 2×1 结构，该表面包含铈、氧和硅。有序的 2×1 结构形成了用于单晶氧化物的覆盖层有序生长的模板。该模板提供需要的化学和物理特性，以便成为覆盖层的结晶生长的核。

根据本发明的另一个实施例，可以使本身的氧化硅转变，并且可以在低温利用 MBE 将碱土金属氧化物例如氧化铈、氧化铈钡或氧化钡淀积到衬底表面上、接着将该结构加热到大约 750°C 的温度，制备用于单晶氧化物层生长的衬底表面。在该温度，在氧化铈和该本身的氧化硅之间发生固态反应，引起该本身的氧化硅减少，留下有序的 2×1 结构，铈、氧和硅留在衬底的表面上。这样也形成了用于有序的单晶氧化物层后续生长的模板。

根据本发明的一个实施例，从衬底表面上除去氧化硅之后，将衬底冷却到大约 $200 - 800^{\circ}\text{C}$ 的温度，利用分子束外延生长在模板上生长钛酸铈层。通过打开 MBE 装置中的窗板 (shutters) 以便露出铈、钛和氧源启动 MBE 工艺。铈和钛的比大约为 $1:1$ 。氧的分压最初设定在最小值，以便在大约 $0.3 - 0.5\text{nm}$ 每分钟的生长速度下生长化学计量比的钛酸铈。钛酸铈的最初生长之后，将氧分压增加到高于最初的最小值。氧的过压导致在下方衬底和正在生长的钛酸铈层之间的界面处生长非晶氧化硅层。氧化硅层的生长来源于氧扩散通过正在生长的钛酸铈层到达下方衬底表面处的界面，在该界面氧与硅反应。钛酸铈生长为有序的单晶，结晶取向相对于下方衬底的有序 2×1 晶体结构旋转 45° 。在非晶氧化硅中间层中，缓解了由于硅衬底和正在生长的晶体之间晶格常数的微小不匹配而可能存在于钛酸铈层中应变。

钛酸铈层已经生长到希望的厚度之后，可以利用模板覆盖单晶钛酸铈层，这有益于希望的金属氧化物材料外延层的后续生长。例如，可以通过使具有钛的 $1 - 2$ 单层、钛 - 氧的 $1 - 2$ 单层或者铈 - 氧的 $1 - 2$ 单层终结所述生长盖住钛酸铈单晶层的 MBE 生长。模板形成之后（如果形成了一个），利用 MBE 或者其它适当的技术生长金属氧化物材料。

酸盐和铈酸盐；钙钛矿氧化物例如碱土金属锡基钙钛矿、铝酸镧、氧化镧铈和氧化钆。此外，通过类似的工艺例如 MBE，可以淀积其它的金属氧化物层，覆盖单晶氧化物调节缓冲层。例如，可以通过用准分子激光烧蚀希望材料的靶并加热衬底到大约 300 - 500℃ 的温度下，通过 PLD 生长金属氧化物。

金属氧化物材料和单晶氧化物调节缓冲层的每种变化可以使用适当的用于启动各个层生长的模板。在这种情况下，可以根据上面联系生长层 26 所描述方法生长适当的模板材料。

在前面的说明中，已经参考具体实施例描述了本发明。然而，本领域技术人员应理解，如在下面权利要求中提出的，在不离开本发明的范围的情况下可以作出各种修改和变化。据此，应将说明书和附图看作是说明性的而不是限定性的。所有的这些修改都应包含在本发明的范围内。

上面已经根据具体实施例描述了利益、其它优点和问题的解决方案。然而，利益、优点、解决问题的技术方案以及将出现或变得更显著的任何会带来任何利益、优点或技术方案的要素 (element) 都不应解释为任何或所有权利要求的临界的、需要的或必要的技术特征或要素。这里所使用的术语“包括”或其任何其它变化都应指的是非排外的包含，使得包括要素清单的工艺、方法、制品或装置不仅包含这些要素，而且可以包含没有列出清单的或者这些工艺、方法、制品或装置固有的其它要素。

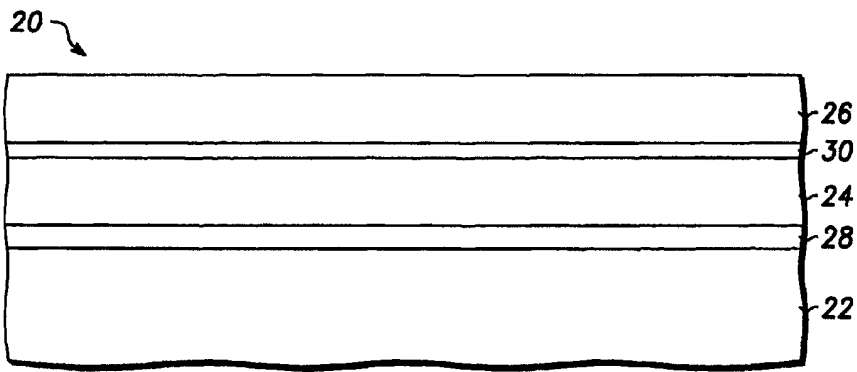


图1

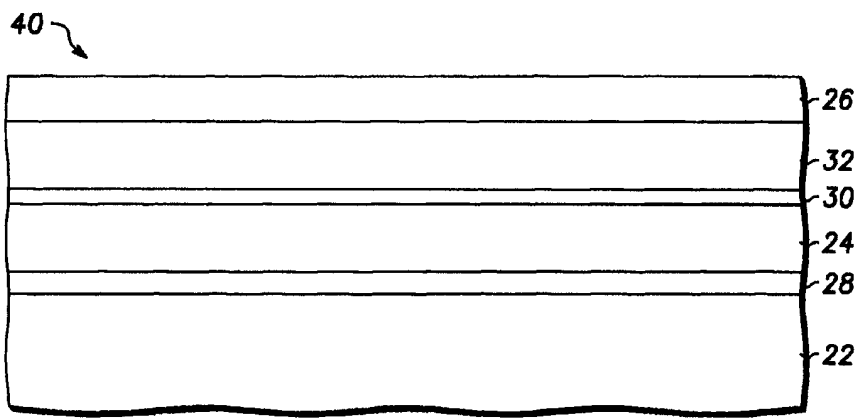


图2

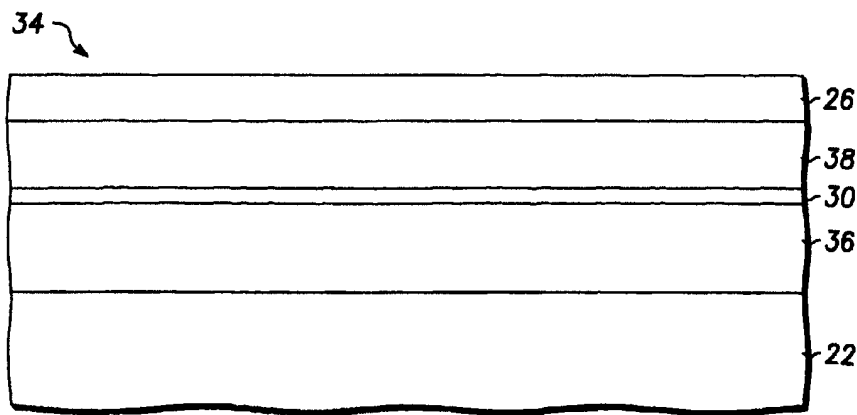


图3

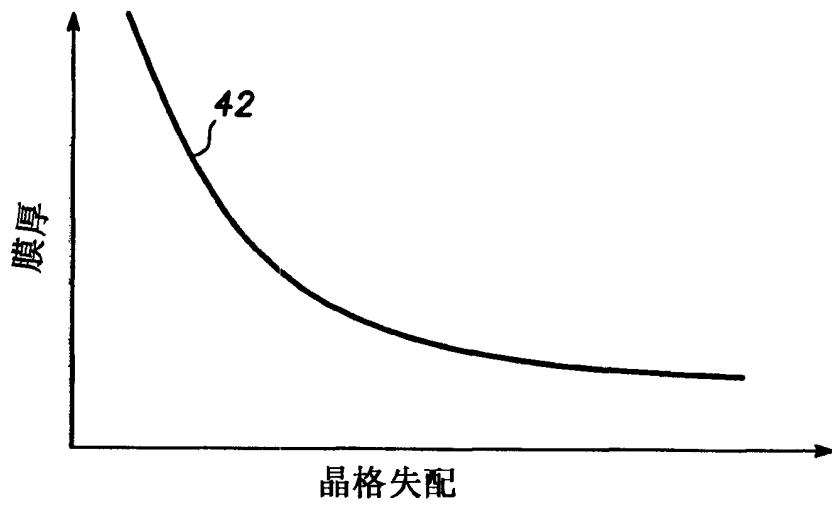


图4