

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/316 (2006.01)

C23C 16/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480024317.3

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100435294C

[22] 申请日 2004.8.25

[21] 申请号 200480024317.3

[30] 优先权

[32] 2003.8.25 [33] JP [31] 300014/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/012180 2004.8.25

[87] 国际公布 WO2005/020311 日 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.24

[73] 专利权人 株式会社爱发科

地址 日本神奈川

[72] 发明人 西冈浩 梶沼雅彦 山田贵一

增田健 植松正纪 邹红罡

[56] 参考文献

JP8-83793A 1996.3.26

US6090443A 2000.7.18

US2003/0062554A1 2003.4.3

JP2000-58525A 2000.2.25

JP8-268797A 1996.10.15

审查员 朱永全

[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 王 健

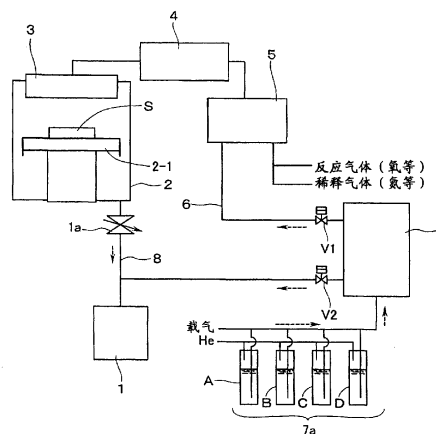
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 13 页

[54] 发明名称

氧化物薄膜制造方法及其制造装置

[57] 摘要

本发明涉及氧化物薄膜制造方法及其制造装置。本发明是通过实现氧化物薄膜的氧缺损的降低和外延生长的促进，制造有优异特性的氧化物薄膜的薄膜制造方法，通过利用加热手段维持在不引起原料的液化、析出、成膜的温度的气体活化手段由喷射板向反应室内的加热基板上供给原料气、载气及氧化气体混合得到的混合气进行反应，在基板上制造氧化物薄膜。此时，按混合气基准使氧化气体的比例为大于等于 60%。另外，使形成核形成的初期层的场合，其成膜工艺中的氧化气体流量比例不足 60%，使其后的成膜工艺中的氧化气体流量比例为大于等于 60% 进行制造。此外，在氧化物薄膜制造装置中，在混合器与喷射板之间具有加热手段。



1. 氧化物薄膜制造方法,其特征是将氧化物薄膜用原料气化了的原料气、载气及氧化气体在气体混合器中进行混合,通过喷射板向设置于作为化学气相生长装置的反应室内的加热基板上供给得到的混合气进行反应,在基板上制造氧化物薄膜的方法中,首先使用该混合气成膜为作为晶种层的初期层,然后采用具有比初期层场合高的氧化气体流量比例的混合气连续成膜为第二层。

2. 权利要求1所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,该初期层的成膜工艺中的氧化气体流量比例是不足60%,该第二层的成膜工艺中的氧化气体流量比例是大于等于60%。

3. 权利要求1所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,通过设置在混合器与喷射板之间的气体活化手段向反应室内供给该混合气。

4. 权利要求3所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,该气体活化手段维持在向喷射板导入时的原料气气相分解成可得到所期望的膜特性的含金属原子的分子的温度。

5. 权利要求4所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,该气体活化手段维持在从不产生原料气的液化、析出的温度到不引起原料气成膜的温度的范围。

6. 权利要求1~5的任何一项所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,作为氧化气体,使用选自氧、臭氧、 N_2O 及 NO_2 的气体。

7. 权利要求1~5的任何一项所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,作为载气,使用选自氮、氨、氫、氖、氦的惰性气体。

8. 权利要求1~5的任何一项所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,作为该基板,使用选自Pt、Ir、Rh、Ru、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 IrO_2 、 RuO_2 、 $SrRuO_3$ 及 $LaNiO_3$ 的材料制的基板。

9. 权利要求1~5的任何一项所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,作为氧化物薄膜用原料,使用选自 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(Ba, Sr)TiO_2$ 及 $SrTiO_3$ 的常介电氧化物,选自Pb

(Zr, Ti)O₃、SrBi₂Ta₂O₉及Bi₄Ti₃O₁₂的强介电氧化物。

10. 权利要求 1~5 的任何一项所述的氧化物薄膜制造方法,其特征是,通过使所制造的氧化物薄膜中设定的原子容易向基板中扩散的场合,比初期层中该原子的量难于扩散到基板的场合多,实现外延生长。

11. 氧化物薄膜制造装置,其特征是在将氧化物薄膜用原料气化了的原料气、载气及氧化气体在气体混合器中进行混合,通过喷射板向设置于作为化学气相生长装置的反应室内的加热基板上供给所制得的混合气进行反应,在基板上制造氧化物薄膜的装置中,在该混合器与喷射板之间设置气体活化手段,该气体活化手段是具有在不引起所述原料气体的液化、析出以及成膜的温度下加热的加热手段的配管。

氧化物薄膜制造方法及其制造装置

技术领域

本发明涉及氧化物薄膜制造方法及其制造装置，特别是涉及采用化学气相生长（CVD）法的氧化物薄膜的制造方法及其制造装置。

背景技术

近年，由于半导体器件高集成化的需求在积极地进行层错被膜性好的化学气相生长法的量产技术的开发。其中，制造由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_2$ 、 SrTiO_3 等的常介电氧化物、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 等的强介电氧化物构成的薄膜时，如果膜中的氧缺损从而影响良好的外延生长时，常介电氧化物膜及强介电氧化膜绝缘性分别降低。

这些特性的降低起因于用于原料的有机材料的分解过程。目前虽然还没有明确地解释清楚，但估计有机材料毕竟在其分解过程中至少分解成数十种的中间体和稳定的分子。可以认为其中相当一部分的含金属原子的分子可能有助于成膜。另外，根据把含分解过程哪个阶段的金属原子的分子导入成膜室，是否在基板上反应，膜特性不同。如果使用含分解不充分阶段的金属分子的分子成膜，则很多有机成分进入膜中，影响膜的结晶性。如果使用含过度分解阶段的金属原子的分子成膜，则引起气相分解，产生大量的粒子。然而，以往的制造方法不采用考虑这种分解过程的工艺条件，而且，以往的装置也不能成为考虑这种分解过程的装置构成，结果，与单结晶相比特性没有充分地引导出来。

以往的 CVD 氧化物，例如 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （以下，称 PZT）强介电氧化物，一般也难防结晶缺陷，漏泄电流密度是 $1\text{E}-6$ 左右。这种场合，如果增加混合的氧量（氧流量比例），则可使漏泄电流密度降低，但由于影响结晶生长中原子的运动，故非晶或与强介电性不同取向的

常介电层增长，强介电特性变差。反之，如果降低氧流量比例，则接近外延生长可获得取向整齐的膜，但由于残留有机物或氧缺陷多，故漏泄电流密度增高。这种 PZT 原料，例如 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{dmhd})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{thd})_2$ ，由于在常温下是固体，故溶解在四氢呋喃或环己烷等的溶剂中输送，在高温下气化后，与氧混合在 CVD 反应室基板上形成 PZT 膜。此时，与氧混合的原料气一面分解一面导入反应室。

发明内容

本发明的课题是解决上述以往技术的问题的研究，其目的在于提供通过使氧化气体流量比例，原料气的活化最佳化，谋求降低有机材料构成的氧化物薄膜的氧缺损，促进外延生长，改善膜质，可以制造有优异特性的氧化物薄膜的化学气相生长法的薄膜制造方法及其制造装置。

本发明的氧化物薄膜制造方法，其特征是将氧化物薄膜用原料气化的原料气，帮助输送原料的载气及氧化气体在气体混合器中进行混合，通过喷射板 (shower plate) 向设置于作为化学气相生长装置的反应室内的加热基板上供给得到的混合气使其进行反应，在基板上制造氧化物薄膜的方法中，氧化气体的流量比例按混合气基准为大于等于 60%，优选是 60%~95%。氧化气体的流量比例低于 60% 时，由于缺损氧故漏泄电流增加。如果使用大于等于 60% 的流量比例的氧化气体，则可实现所期望的外延生长，获得缺陷少的晶体。另外，由于向气化器通惰性气体，故氧化气体流量比例的上限通常为 95% 左右。

本发明的氧化物薄膜制造方法，其特征还是将氧化物薄膜用原料气化的原料气，载气及氧化气体在气体混合器中进行混合，通过喷射板向设置于作为化学气相生长装置的反应室内的加热基板上供给制得的混合气使其进行反应，在基板上制造氧化物薄膜的方法中，首先使用上述混合气制成作为晶种层的初期层膜，然后采用具有比初期层场合高的氧化气体流量比例的混合气连续制成第二层膜。这样通过使氧化气体流量比例在初期层和第二层变化进行连续成膜，可以制得缺陷少，并且平坦的氧化物薄膜。

在上述利用连续成膜的氧化物薄膜制造方法中，其特征在于初期层成膜工艺中的氧化气体流量比例低于 60%，优选是 0.5%~60%，第二层成膜工艺中的氧化气体流量比例是大于等于 60%，优选是 60%~95%。初期层成膜工艺中的氧化气体流量比例低于 0.5%时，因缺损氧故漏泄电流增加，而氧化气体流量比例超过 60%时，阻碍外延生长，取向变差。另外，当第二层成膜工艺中的氧化气体流量比例低于 60%时，因缺损氧故漏泄电流增加。

上述氧化物薄膜制造方法，其特征在于通过设置于混合器和喷射板之间的气体活化手段向反应室内供给混合气。这样，由于控制原料气的气相分解状态，可向反应室导入良好状态的含金属原子的分子用于成膜，故制得的薄膜的膜特性良好。

上述气体活化手段，其特征在于维持在向喷射板导入时的原料气气相分解成可得到所期望的膜特性的含金属原子的分子的温度。通过使气体活化手段可以这样地控制原料的气相分解状态，可以制造具有良好膜特性的薄膜。该场合，应该使这种气体活化手段维持在从不产生原料气的液化、析出的温度到不引起原料气成膜的温度的范围内。该温度也取决于所使用的原料，但一般是室温~400℃，优选 165~360℃，更优选是 165~250℃。作为上述氧化气体，优选使用选自氧、臭氧、 N_2O 及 NO_2 的气体。

作为上述载气优选使用选自氮、氦、氩、氙、氡的惰性气体。

作为上述基板，优选使用选自 Pt、Ir、Rh、Ru、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 IrO_2 、 RuO_2 、 $SrRuO_3$ 及 $LaNiO_3$ 的材料构成的基板。

上述氧化物薄膜制造方法中，作为氧化物薄膜用原料，可以使用选自 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(Ba, Sr)TiO_2$ 及 $SrTiO_3$ 的常介电氧化物，选自 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 及 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的强介电氧化物。

上述氧化物薄膜制造方法，其特征是使通过所制造的氧化物薄膜中规定的原子容易向基板中扩散的场合，比初期层中该原子的量难于扩散到基板的场合多，实现外延生长。

本发明的氧化物薄膜制造装置，其特征是将氧化物薄膜用原料气化的原料气，载气及氧化气体在气体混合器中进行混合，通过喷射板向设置于作为化学气相生长装置的反应室内的加热基板上供给所制得的混合气使其进行反应，在基板上制造氧化物薄膜的装置中，在混合器与喷射板之间设气体活化手段。

上述气体活化手段，其特征在于具有加热手段。该气体活化手段可以是混合器与喷射板之间的配管。

根据本发明，如上述通过使用特定流量比例的氧化气体，并且通过使用设定的气体活化手段，可以得到适宜的原料气的分解阶段，可以实现没有氧缺陷的良好的外延生长，结果可以制造有优异特性的氧化物薄膜。

根据本发明，通过利用变成设定氧分压那样的氧化气体流量比例进行成膜，或通过降低作为核生长时的晶种层的初期层的氧分压，然后提高膜生长时的氧化气体流量比例进行连续成膜，具有促进外延生长，可以实现制造具有取向整齐，并且漏泄电流少，低压下自发极化饱和良好的膜特性的氧化物薄膜的效果。另外，由于可以将可在可获得良好膜特性阶段分解的含金属原子的分子导入反应室用于氧化物薄膜的制造，故可以制造氧缺陷得到改善的薄膜。此外，通过在气体混合器与喷射板之间设气体活化手段，具有可提供氧缺陷获得改善的薄膜的制造装置。

附图说明

图1表示本发明薄膜制造装置的一种构成例的简略图。

图2表示各实施例中评价膜特性用的样品结构的简略图。

图3表示气体活化手段的内壁表面积与PZT薄膜外加1.5V时的漏泄电流密度的依赖关系的曲线图。

图4表示气体活化手段的内壁表面积与PZT薄膜外加2.0V时极化反转电荷密度的依赖关系的曲线图。

图5表示气体活化手段的内壁表面积与PZT薄膜极化饱和电压的依赖关系的曲线图。

图 6 表示氧流量比例(混合气基准)与 PZT 薄膜外加 1.5V 时漏泄电流密度的依赖关系的曲线图。

图 7 是 PZT 薄膜的 XRD 测定图。

图 8 表示氧流量比例与 XRD 测定的 PZT 薄膜全部取向强度中的 PZT (111) 强度比例的依赖关系的曲线图。

图 9 表示初期层氧流量比例与 PZT 薄膜外加 1.5V 时的漏泄电流密度的依赖关系的曲线图。

图 10 表示初期层氧流量比例与 PZT 薄膜外加 2.0V 时的极化反转电荷密度的依赖关系的曲线图。

图 11 表示初期层氧流量比例与极化饱和电压的依赖关系的曲线图。

图 12 表示有关初期层氧流量比例与 PZT 薄膜外加 1.5V 时的漏泄电流密度的依赖关系的曲线图。

图 13 表示有关初期层氧流量比例与 PZT 薄膜外加 2.0V 时的极化反转电荷密度的依赖关系的曲线图。

图 14 表示有关初期层氧流量比例与 PZT 薄膜的极化饱和电压的依赖关系的曲线图。

图 15 是 PZT 薄膜的 XRD 测定图。

图 16 表示 Pb/(Zr+Ti)组成与 XRD 强度烧绿石相比比例的依赖性关系的曲线图。

图 17 表示初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与 XRD 强度烧绿石相比比例的依赖性关系的曲线图。

图 18 表示初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与极化反转电荷密度的依赖性关系的曲线图。

图 19 表示一层 Pb/(Zr+Ti)组成与极化饱和电压的依赖性关系的曲线图。

图 20 表示初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与 XRD 强度烧绿石相比比例的依赖关系的曲线图。

图 21 表示初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与极化反转电荷密度的依赖关

系的曲线图。

图 22 表示初期层 Pb/(Zr+Ti) 组成与极化饱和电压的依赖关系的曲线图。

图 23 表示气体活化手段的内壁表面积与 PZT 薄膜外加 1.5V 时的漏泄电流密度的依赖关系的曲线图。

图 24 表示气体活化手段的内壁表面积与 PZT 薄膜外加 2.0V 时的极化反转电荷密度的依赖关系的曲线图。

图 25 表示气体活化手段的内壁表面积与 PZT 薄膜的极化饱和电压的依赖关系的曲线图。

符号说明

- 1 真空排气系统
- 1a 压力调节阀
- 2 反应室
- 3 喷射板
- 4 气体活化手段
- 5 气体混合器
- 6 原料气体配管
- 7 气化器
- 7a 原料供给部
- 8 配管
- S 基板

具体实施方式

根据本发明，不仅采用单层成膜工艺制得的膜，而且在采用改变氧化气体流量多次连续进行成膜工艺制得膜的场合，也可以制造漏泄电流密度小，极化反转饱和电压小，有良好膜特性的薄膜。后者的连续成膜方法可以获得更好的特性。另外，若使用本发明的制造装置，可以高效率地制造如上述的氧化物薄膜。

以下，参照表示与本发明实施方案有关的薄膜制造装置的一种构成例的图 1 进行说明。

图 1 表示的 CVD 薄膜制造装置，具有真空排气系统 1，和通过压力调节阀 1a 与该排气系统相连接的反应室 2，设在该反应室上部的喷射板 3，气体活化手段 4，气体混合器 5，及作为通过原料气配管 6 与该混合器 5 相连接的气化系统的气化器 7。在气化器 7 气化的原料在混合器 5 内与反应气及稀释气混合，将该混合气导入喷射板 3 中。以往的装置是直接将该混合气导入喷射板，而本发明则在喷射板 3 与混合器 5 之间设气体活化手段 4，通过该气体活化手段把混合气导入喷射板。该气体活化手段，例如可以是气体配管。可以在气化器 7 与混合器 5 之间的配管 6 上设阀 V1，还可以在气化器 7 与排气系统 1 之间的配管 8 上设阀 V2，这种构成可以阻断气化器 7，混合器 5 及排气系统 1。这是因为气化器 7，混合器 5 及排气系统 1 的构成要素的各维修周期不同，其目的是避免因通大气而造成对成膜产生不良影响的水分等的物质粘附在这些构成要素上。其构成在一种构成要素向大气开放进行维修的场合，可不让其他的 2 种构成要素通大气，而保持真空。

上述气体活化手段 4，例如可以设加热器，紫外线加热装置，微波加热装置，或等离子加热装置等之类的加热手段。采用这种加热手段可将气体活化手段维持在不引起原料气的液化，析出，成膜的温度，在混合气通过气体活化手段的时候，在可以获得良好膜特性的阶段将原料气相分解，向反应室内供给含有含所得适宜金属原子的分子的混合气。因此，虽然也依所使用的原料不同，但将气体活化手段的温度设定在室温 ~ 400℃，优选 165 ~ 360℃，更优选设定在 165 ~ 250℃ 进行成膜工艺。该设定温度太低时，引起原料气的析出等，关系到粒子的产生，而设定温度太高时原料过分地进行分解，作为结果存在关系到粒子产生之类的问题。再者，优选向喷射板直接导入通过气体活化手段的混合气。

以下，对上述各构成要素详细地进行说明。

在反应室 2 中配设载置作为成膜对象物的基板 S 用的，有基板加热手段的基板台 2-1，从喷射板 3 向该被加热的基板上导入成膜用的混合气。在与基板 S 反应中没有使用的剩余的混合气，或与和基板等

反应产生的混合气的副产物气体，或反应物气体经排气系统 1 进行排气。喷射板 3 被适度地加热，保持在导入气体不液化，析出，成膜的温度。

设在该反应室 2 上部的喷射板 3 上，可以配设作为捕获存在于混合气中的粒子用的过滤器的粒子捕获器。该粒子捕获器也可以设在喷射板的喷孔正前方，最好适当地调节到不粘附、捕获反应所需特定气化的原料元素的温度。

利用设在上述排气系统 1 与反应室 2 之间的压力调节阀 1a，可以容易地与各种各样的成膜压力条件对应。

混合器 5 通过设有阀 V1 的配管 6 与气化器 7 相连接，同时利用阀，换热器，质量流调节器（没图示）分别与两种气源（例如，氧等的氧化气体源；氮等作为惰性气体的稀释气体源）相连接。在混合器 5 内均匀地混合得到的混合气，经气体活化手段 4 通过喷射板 3 向反应室 2 导入，在室内不形成层流而向载置于基板台 2-1 上的成膜对象物表面供给。

在混合器 5 中导入并混合由氧化气源供给的被适度加热的氧化气体，和由气化器 7 产生，经保持在不液化、析出、成膜的温度的配管 6 输送的原料气，及惰性气体，得到混合气。这种原料气是一种或多种的气体混合的气体。这样得到的混合气，经气体活化手段 4 向反应室 2 内导入。

该气体活化手段 4 及配管 6 可以用 VCR 接头连接，各接头的 VCR 垫圈不是普通的环，而是孔的部位成为粒子捕获器的 VCR 型粒子捕获器。有这种 VCR 型粒子捕获器的接头部，最好设定保持在原料气不液化，析出，成膜的温度，并且要不粘附、捕获反应所需的特定的气化的原料元素。

在气体混合器 5 和喷射板 3 之间设置的气体活化手段 4 中进行混合气切换的阀也可以设在混合器 5 的次级侧。该阀的下游侧与反应室 2 相连。成膜时打开该阀，成膜结束后关闭该阀。

气化器 7 上连接着原料供给部 7a 和气化部（没图示）。该气化器

其构成是利用加压气体（例如，He 气等的惰性气体）对有机溶剂中溶解有液体、固体原料的原料液 A、B、C 进行加压和输送，使用各液体流量控制器控制所压送的原料液的各流量，利用载气运送到气化部。气化部的构成要可以高效率地使流量得到控制的原料液气化，将气化得到的原料气供给混合器 5。该气化部液体原料为 1 种的场合可以使单液气化，液体原料为多种的场合将多种的原料液混合后使之气化。使原料液气化时，不仅是使原料液的液滴气化，而且优选使气体撞到液滴，或对液滴赋予物理性的振动或使超声波与液滴相撞，通过设在气化部壁面上的喷嘴形成更细的液粒导入气化部内进行气化，提高气化效率。在气化部的内部，为了使液滴或液粒在应当高效率气化的部位可以极力进行气化，并且为了减轻各种粒子捕获器造成的液粒气化负荷，优选配置使用 A1 等传热好的材料制造的气化部件。另外，气化部的内部，为了不使原料液气化时产生的残渣为基础的粒子排到气化部外，并且为了使少量流来的液滴不被真空吸到气化器外可以气化，也可以设置粒子捕获器。该气化部件和粒子捕获器，为了使与这些部件接触的液滴、细的液粒确实地气化，并且为了不粘附捕获反应所需的特定的气化的原料元素，最好使气化条件保持在适宜的温度。此外，该气化器 7 其构成也可以为有原料溶解用的溶剂 D，使用流量控制器控制溶剂流量向气化部导入使之在气化部气化，可形成该溶剂气。可以使用该溶剂气清扫装置内部。

如上所述本发明的薄膜制造装置，优选有圆筒形状的反应室 2，在该反应室的内部可以设载置硅片等基板的圆筒形状的基板台 2-1。该基板台组合有加热基板用的加热手段。另外，反应室 2 也可以在反应室的成膜位置与反应室下方的基板搬送位置之间备置构成升降自如的基板台 2-1 用的手段。反应室 2 的构成在反应室 2 上侧的中央部，与基板台 2-1 相对地设置喷射板 3，除去粒子的混合气从喷射板 3 朝基板的中央部喷出。

然而，采用 MOCVD 法等的 CVD 法在基板上制造薄膜的场合，如果原料气降到某温度以下，则原料气作为粒子析出，也成为反应室内的

成膜粉尘的原因。因此，在氧化气体用配管上设作为气体温度调节手段的换热器，或者，为了防止原料气的析出，而在反应室2的外壁或基板2-1上设加热器等的加热手段。

如果使用图1的薄膜制造装置，实施本发明的制造方法，则可以使用作为原料源的有机金属化合物，例如，使用 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{DMHD})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{DPM})_2$ 作为液体原料进行强介电膜PZT的CVD成膜，或使用 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{DPM})_2$ 作为液体原料进行强介电膜BST的CVD成膜，同时可以采用CVD法制造Cu、Al等的以金属配线用途为主的薄膜，或TiN、TaN、ZrN、VN、NbN、 Al_2O_3 等的以阻隔用途为主的薄膜，或其他SBT、STO等的介电薄膜。

本发明中使用常温下是气体，液体或固体的原料，可以使用将该原料加热气化的原料气。作为这种原料气，也可以使用将液体原料或固体原料溶解于溶剂中的溶液气化的气体。

根据本发明的另外的实施方案，也可以使用作为设在图1表示的混合器5与喷射板3之间的气体活化手段4起作用的上述加热手段的配管，通过该配管，将混合气导入反应室内。该配管，例如管的内壁表面积是 $4.8 \times 10^{-3} \text{m}^2 \sim 1.28 \times 10^{-1} \text{m}^2$ 的范围时，可实现所期望的气体活化。通过这样地构成配管，原料气被活化，可实现良好的外延生长。即，由于导入反应室内的原料的分解阶段变得适宜，可以获得含所期望金属的分子，故可以高效率地进行成膜，并且提高膜特性（例如，漏泄电流密度，极化反转电荷密度，极化饱和电压等）。配管的内壁表面积低于 $4.8 \times 10^{-3} \text{m}^2$ 时，有机材料气体的分解不充分且膜中氧缺损增多，另外，内壁表面积太大时，引起原料气体的气相分解，由于存在膜对配管内壁等的粘附造成的成膜速度的降低及原料消耗量的增加，或装置表面积的增大及温度调节部分的增加导致的成本升高的问题，故内壁表面积优选可容许的上限是 $1.28 \times 10^{-1} \text{m}^2$ 。此外，虽然也取决于配管的内径，但在通常所使用的内径（10.5~25mm左右）的场合，如果配管长度为150~1625mm左右，则可得到同样的效果。

根据本发明，优选使用所制造的氧化物薄膜中设定的原子容易扩

散的基板の場合，比初期层中其原子的量难于扩散到基板の場合多。因此，可以实现所期望的外延生长。例如，使用 Pt 或 SRO 等 Pb 容易扩散的基板时，通过增加晶种层（初期层）的 Pb 组成比，可以制造没有异相，低电压下自发极化饱和的强介电膜。关于这一点，由后述的图 15 ~ 22 可看出。

根据具有如上述构成的本发明，可以改善氧缺陷。此外，通过降低核生长时晶种层（初期层）成膜时的氧化气体流量比例，使其后膜生长时的氧化气体流量比例比初期层の場合高地进行连续成膜，可以实现促进外延长生长，制造取向整齐，漏泄电流密度低，低电压下自发极化饱和的强介电膜。

以下，使用图 1 表示的薄膜制造装置按照本发明的薄膜制造方法，对采用 MOCVD 法制造 PZT 强介电薄膜的例子进行说明。

实施例 1

把加有在四氢呋喃（THF）溶剂中分别按 0.3mol/L 的浓度溶解有固体原料 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{dmhd})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{thd})_2$ 的原料的容器 A、B 及 C 以及加有 THF 的容器 D 利用氮进行加压，利用作为载气的氮向气化器 7 输送。在气化器进行气化。通过配管 6 向气体混合器 5 输送气化得到的原料气，在气体混合器 5 中与作为氧化气体的氧（流量 3500sccm）及作为稀释气（载气）的氮（300sccm）混合，然后经气体活化手段 4 向喷射板 3 输送该混合气，通过该喷射板，导入到载置于反应室 2 内加热到 620℃ 的基板 S 上，使 PZT 薄膜堆积，成膜。

上述工艺中，反应室压力利用压力调节阀 1a 调节到 667Pa 左右。一般地，由于反应室压力调节到 133.3Pa ~ 3999Pa 左右，故气体活化手段 4 的压力变成略比反应室高的压力。另外，气体活化手段的温度必须调节到使之不引起原料的析出，在本实施例中使用的 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 配位化合物的场合，调节到 210℃ ~ 250℃ 左右。

此外，如上所述，本实施例中利用基板台 2-1 的加热将基板 S 的温度维持在 620℃ 进行成膜，但一般成膜工艺在 500 ~ 650℃ 左右的温度下进行。

作为上述基板,使用在 Si 上所形成的热氧化 SiO_2 膜表面上有下部电极成膜的基板。作为该下部电极,可以使用 Pt、Ir、Rh、Ru、 MgO 、 SrTiO_3 、 IrO_2 、 RuO_2 、 SrRuO_3 、 LaNiO_3 等之类的,在某面方向取向的物质,而本发明中使用 Ir/ SiO_2 /Si、Pt/Ti/ SiO_2 /Si 及 $\text{SRO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 。

如图 2 所示,在下部电极上,按照上述的顺序以 100nm 的厚度形成 PZT 强介电氧化物薄膜,此外,为了对所得 PZT 强介电氧化物薄膜的电气特性进行评价,采用直径 0.3mm 掩膜穿透溅射在该薄膜上形成作为上部电极的 Pt 膜。在以下的实施例中使用该结构物作为样品进行各种评价。

实施例 2

本实施例描述有关设置在气体混合器和喷射板之间的气体活化手段的内壁表面相对于 PZT 薄膜特性的依赖关系。

图 3 表示气体活化手段的内壁表面积(m^2)与 PZT 薄膜外加 1.5V 时的漏泄电流密度(A/m^2)的依赖关系。该场合,流到反应室 2 的氧气与总供给气体的比为 91%。基板使用 Ir(111)取向膜。漏泄电流密度在不使用气体活化手段时(内部表面积 0m^2)是 $2.5\text{E}-6\text{A}/\text{cm}^2$ 、内壁表面积为 $4.8\text{E}-3\text{m}^2$ 时是 $2.0\text{E}-7$,但增大内壁表面积时减少,内壁表面积为 $2.1\text{E}-2\text{m}^2$ 时显示出最小值 $7.5\text{E}-8\text{A}/\text{cm}^2$ 。如果再增大内壁表面积,则漏泄电流密度上升,内壁表面积为 $5.2\text{E}-2\text{m}^2$ 时,是 $1.7\text{E}-7\text{A}/\text{cm}^2$ 。

图 4 表示气体活化手段的内壁表面积与 PZT 薄膜外加 2.0V 时极化反转电荷密度的依赖关系。该场合,氧气流量及基板与上述相同。极化反转电荷密度在不使用气体活化手段时,是 $28\mu\text{C}/\text{cm}^2$,内壁表面积为 $4.8\text{E}-3\text{m}^2$ 时是 $39\mu\text{C}/\text{cm}^2$,如果增大内壁表面积则上升,内壁表面积为 $2.1\text{E}-2\text{m}^2$ 时,显示出最大值 $48\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。如果再增大内壁表面积,则极化反转电荷密度下降,内壁表面积为 $5.2\text{E}-2\text{m}^2$ 时是 $40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

图 5 表示气体活化手段的内壁表面积与 PZT 薄膜的极化饱和电压的依赖关系。该场合,氧气的流量及基板与上述相同。极化饱和电压在不使用气体活化手段时是 2.2V, $4.8\text{E}-3\text{m}^2$ 时是 1.90V,而如果增

大内壁表面积则极化饱和电压降低,内壁表面积为 $2.1\text{E}-2\text{m}^2$ 时显示出最小值 1.7V 。如果再增大内壁表面积则极化饱和密度上升,内壁表面积为 $5.2\text{E}-2\text{m}^2$ 时是 1.83V 。

如上述目前虽然还没有明确地解释清楚,但估计本发明使用的这种有机原料毕竟在其分解过程中至少分解成数十种的中间体和稳定的分子(THF 溶剂的场合,分解成大于等于 200 种的中间体或稳定分子)。可以认为其中相当一部分的含金属原子的分子可能有助于成膜。本实施例的结果显示出根据把含哪个分解阶段的金属原子的分子导入反应室在基板上是否反应,膜特性(漏泄电流密度,极化反转电荷密度,极化饱和电压)不同。

本发明人为了搞清含金属原子的分子的分解阶段,高效率地进行成膜并且提高膜特性,发现必须在气化得到的原料气中混合氧化气体后,设控制气相分解状态的气体活化手段,通过喷射板把成为可获得良好膜特性阶段的含金属原子的分子导入反应室。

实施例 3

本实施例描述有关氧流量比例与 PZT 薄膜特性的依赖关系。

图 6 表示混合气体中总导入气体基准的氧流量比例与 PZT 薄膜外加 1.5V 时的漏泄电流密度的依赖关系。该场合,使氧流量比例在 $0.5 \sim 95\%$ 变化,气体活化手段的内壁表面积设定成 $2.1\text{E}-2\text{m}^2$,基板使用 Ir(111)取向膜。氧气流量比例为 1% 时,漏泄电流密度是 $1\text{E}-1$,随着氧流量比例的上升,漏泄电流密度慢慢降低。

但是,如图 7 所示,PZT 薄膜的 XRD 测定结果中,与氧流量比例 5% (图中的 a)相比,氧流量比例 80% (图中的 b)时,(111)取向强度显著降低。图 7 的场合, $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.15$ 。图 8 表示氧气流量比例与 XRD 测定的 PZT 薄膜所有取向强度中的 PZT(111)强度比例的依赖关系。使氧流量比例在 $0.5 \sim 95\%$ 变化进行。XRD(111)强度的比例随氧流量比例的增加而减少。因此,说明漏泄电流密度的降低与外延生长处于拆衷(trade off)关系。

因此,本实施例中,改变晶核发生时的初期层成膜中使用的混

合气中的氧流量比例（以下，称初期层氧流量比例）（0.5~60%）进行外延生长，而且连续地制造氧流量比例 91%的第二层的膜。研究相对于这样制得的 PZT 薄膜的膜特性，把研究结果示于图 9~14。

图 9 表示初期层氧流量比例与 PZT 薄膜外加 1.5V 时漏泄电流密度的依赖关系。该场合，初期层的厚度为 5nm，第二层的厚度为 100nm。漏泄电流密度在初期层氧流量比例为 5%时显示最小值 $2\text{E}-9$ ，随着初期层氧流量比例的增加一起增加。由图 9 看出初期层的氧流量比例即使是 0.5%漏泄电流密度也十分低，直到不足 60%左右可得到所期望的值，优选是到 20%左右。

图 10 表示初期层氧流量比例与 PZT 薄膜外加 2.0V 时极化反转电荷密度的依赖关系。极化反转电荷密度在初期层氧流量比例为 5%时显示最大值 $66\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。其后随着初期层氧流量比例的增加而减少。由图 10 看出，初期层氧流量比例即使是 0.5%左右极化反转电荷密度也十分高，直到不足 60%左右可得到所期望的值，优选是到 20%左右。

图 11 表示初期层氧流量比例与极化饱和电压的依赖关系。极化饱和电压在初期层氧流量比例为 5%时显示最小值 1.29V，其后，随着初期层氧流量比例的增加而减少。由图 11 可以看出，即使初期层氧流量比例是 0.5%左右，极化饱和电压也十分低，直到不足 60%左右可得到所期望的值，优选是到 20%左右。

图 12、13、14 中，就初期层氧流量比例与 PZT 薄膜外加 1.5V 时的漏泄电流密度的依赖关系，与 PZT 薄膜外加 2.0V 时的极化反转电荷密度的依赖关系，及与极化饱和电压的依赖关系，给出了有气体活化手段的场合（图中的 a、内壁表面积 $2.1\text{E}-2\text{m}^2$ ）和没有气体活化手段场合的数据。由这些图看出，有气体活化手段的场合若与没有气体活化手段的场合相比，相对于总的氧流量比例（0.5~95%），可获得低漏泄电流密度，高极化反转电荷密度及低极化饱和电压，显示出优异的膜特性。

实施例 4

本实施例描述形成初期晶核的初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与 Pt 基

板上成膜的 PZT 薄膜特性的依赖关系。该场合, 气体混合器一喷射板间的气体活化手段的内壁表面积设定成 $2.08 \times 10^{-2} \text{m}^2$, 作为基板使用 Pt/Ti/SiO₂/Si 基板。

首先, 作为单层成膜, 氧流量比例为 91% 实施成膜工艺。图 15 表示所得 PZT 薄膜的 XRD 测定结果。Pb/(Zr+Ti)=1.15 (图 15 中的 a) 的膜没观测到与 PZT 的钙钛矿相相关的峰, 只观测到了烧绿石相。而 Pb/(Zr+Ti)=1.80 (图 15 中的 b) 的膜, 观测到了 PZT 钙钛矿单相。图 16 表示 Pb/(Zr+Ti) 组成与 XRD 强度烧绿石相比比例的依赖关系。Pb/(Zr+Ti)=1.80 或更高时, 只观测到 PZT 取向。但这样的 PZT 单相膜漏泄电流密度非常大, 不能得到强介电特性。

然后, 利用作为晶种层的初期层及第二层的连续成膜实现特性的改善。使氧流量比例为 5%, 使膜厚为 5nm, 改变 Pb/(Zr+Ti) 组成比进行形成初期晶核的初期层成膜。在该初期层上, 氧流量比例 91%, 形成膜厚 100nm 的膜。

图 17 表示初期层 Pb/(Zr+Ti) 组成与 XRD 强度烧绿石相比比例的依赖关系。由该图可推测, Pb/(Zr+Ti)=1.69 或更高时可得到 PZT 单相。

图 18 表示初期层 Pb/(Zr+Ti) 组成与极化反转电荷密度的依赖关系。极化反转电荷密度随 Pb/(Zr+Ti) 组成的增加而增加, 在 Pb/(Zr+Ti)=1.75 时显示出最大值 $52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。大于 1.75 时极化反转电荷密度慢慢地减少。

图 19 表示初期层 Pb/(Zr+Ti) 组成与极化饱和电压的依赖关系。极化饱和电压随 Pb/(Zr+Ti) 组成的增加而减少, 在 Pb/(Zr+Ti)=1.75 时显示最小值 1.56V, 超过 1.75 时慢慢地上升。

由这些的结果可推测在 Pb/(Zr+Ti)=1.69 ~ 1.82 之间可得到 PZT 单相, 在 Pb/(Zr+Ti)=1.93 时混有 PbO 的常介电层。

实施例 5

本实施例描述有关初期层 Pb/(Zr+Ti) 组成与在 SrRuO₃ (SRO) 基板上成膜的 PZT 薄膜特性的依赖关系。

SRO 基板, 也确认 Pb 扩散在 SRO 中, 本实施例也进行初期层及

第二层的连续成膜,研究了初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与 PZT 膜特性的依赖关系。

图 20 表示初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与 XRD 强度烧绿石相比比例的依赖关系。该场合,将气体活化手段的内壁表面积设定在 $2.08\text{E}-2\text{m}^2$,作为基板使用 $\text{SrO/Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 基板。初期层成膜时的氧流量比例为 91%,第二层成膜时的氧流量比例为 91%进行成膜。由该图明显地看出,烧绿石相比比例随 Pb/(Zr+Ti)组成的增加而减少,在 Pb/(Zr+Ti)=1.31 或更高时成为 0。

图 21 表示初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与极化反转电荷密度的依赖关系。极化反转电荷密度随 Pb/(Zr+Ti)组成的增加而增加, Pb/(Zr+Ti)=1.31 时显示出最大值 $56\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。

图 22 表示初期层 Pb/(Zr+Ti)组成与极化饱和电压的依赖关系。极化反转电压随 Pb/(Zr+Ti)组成的增加而降低, Pb/(Zr+Ti)=1.31 时显示出最小值 1.41V。

由图 20~22 看出,在 Pb/(Zr+Ti)=1.31 或更高时得到 PZT 单相,膜特性也变成所期望的值。但是,当膜厚变成 100nm 左右时,过量的 Pb 在晶粒边界析出,估计漏泄电流密度增大。另外,如图 20~22,通过初期层利用富 Pb 膜,第二层减少 Pb 进行连续成膜可达到本发明的目的。

然后,作为气体活化手段使用内径不同的配管,按照上述实施例制造 PZT 薄膜,对其特性进行比较。以下的表 1 中示出配管内径为 10.2mm 及 25mm 的场合的配管内壁表面积与配管长度的关系。

(表 1)

配管长度 (mm)	配管内径 10.2mm	配管内径 25mm
	内壁表面积 (m^2)	内壁表面积 (m^2)
40	$1.28\text{E}-03$	$3.14\text{E}-03$
150	$4.80\text{E}-03$	$1.18\text{E}-02$
650	$2.08\text{E}-02$	$5.10\text{E}-02$
1250	$4.00\text{E}-02$	$9.81\text{E}-02$
1625	$5.20\text{E}-02$	$1.28\text{E}-01$

作为气体活化手段使用具有上述配管的薄膜制造装置制造 PZT

薄膜の場合，流入反应室 2 的氧气与总供给气体（混合气）的比，与图 3 的场合同样地为 91%。图 23 表示对所得 PZT 薄膜，作为活化手段的配管的内壁表面积与外加 1.5V 时漏泄电流密度 (A/cm^2) 的依赖关系。由该图清楚地说明如果内壁表面积相同，则即使是内径不同漏泄电流密度也得到大致相同效果。

对与上述同样地制得的 PZT 薄膜，在图 24 中表示出作为气体活化手段的配管的内壁表面积与外加 2.0V 时极化反转电荷密度的依赖关系，图 25 中表示出作为气体活化手段的配管的内壁表面积与极化饱和电压的依赖关系。由这些图清楚地说明与漏泄电流密度的场合同样地，如果内壁表面积相同，则即使是内径不同也得致大致相同效果。

工业实用性

根据本发明通过采用可变成设定氧分压的氧化气体流量比例进行成膜，或者通过降低核生长时作为晶种层的初期层的氧分压，然后提高膜生长时的氧化气体流量比例进行连续成膜，可以实现促进外延生长，取向整齐，并且漏泄电流少，低电压下自发极化饱和的强介电薄膜。另外，由于将在可获得良好膜特性的阶段分解的含有金属原子的分子导入反应室可以用于制造强介电薄膜，故可以制造氧缺陷得到改善的薄膜。因此，可以提供制造有良好膜性的强介电薄膜的方法。另外，通过在气体混合器与喷射板之间设置气体活化手段，可以提供氧缺陷得到改善的薄膜的制造装置。因此，该制造方法及制造装置在半导体器件的制造领域中极为有用。

图1

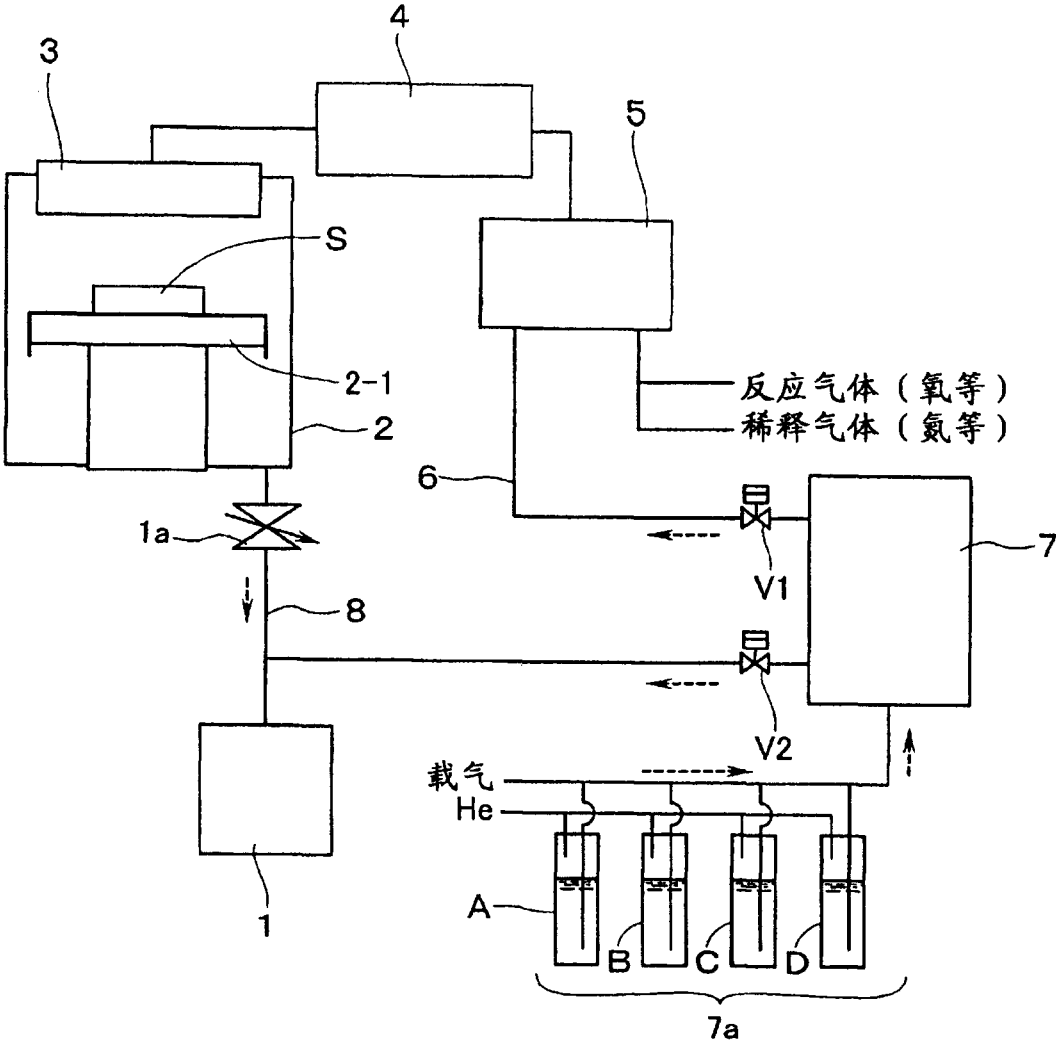


图2

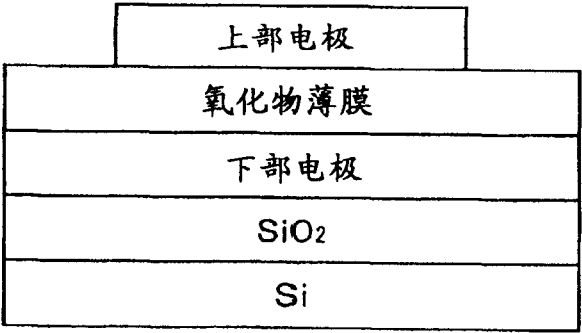


图 3

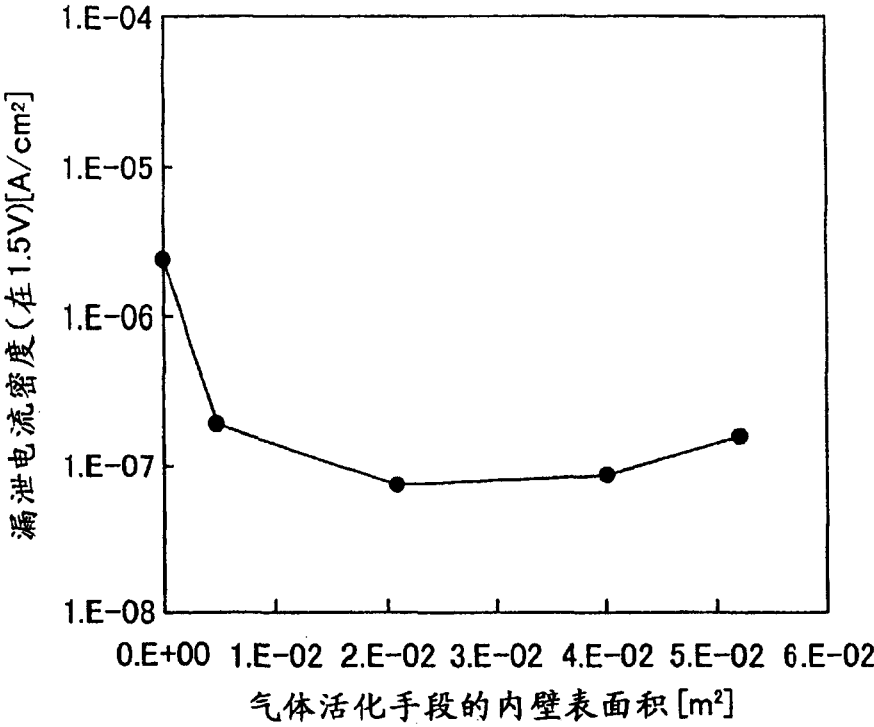


图 4

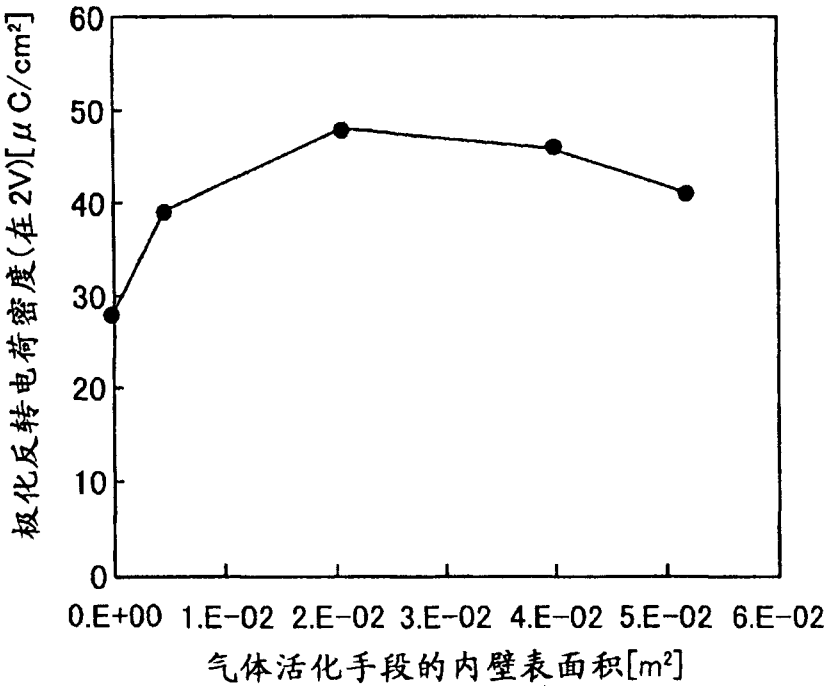


图 5

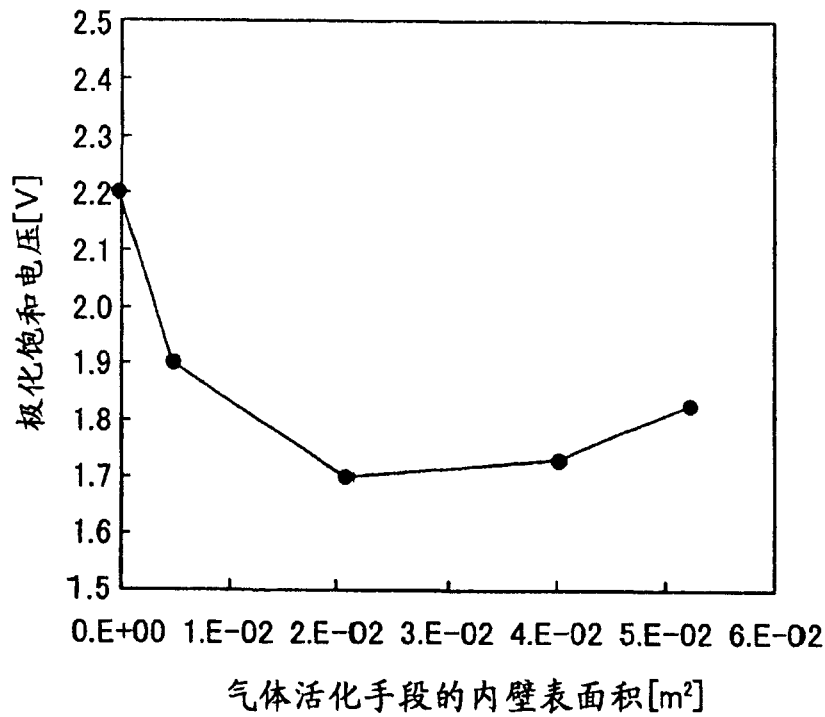


图 6

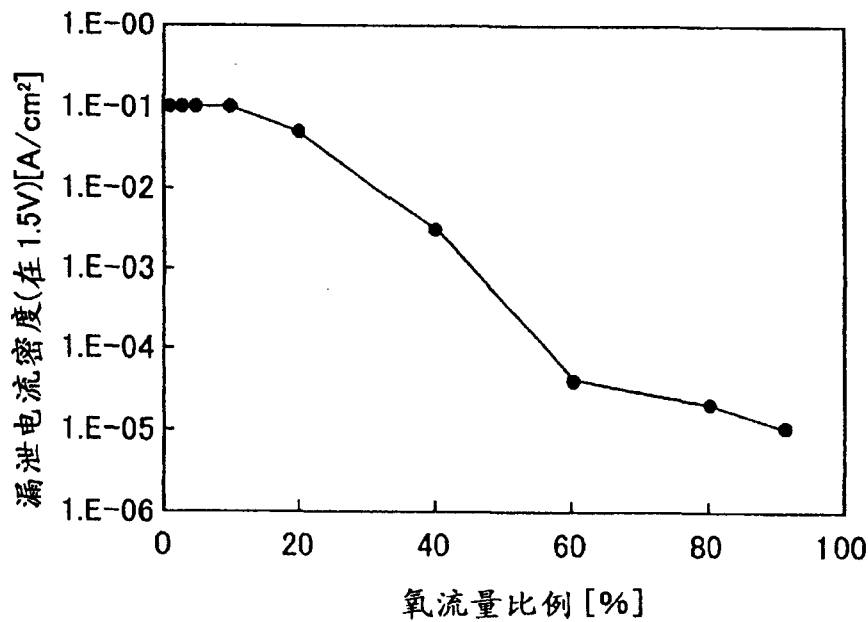


图 7

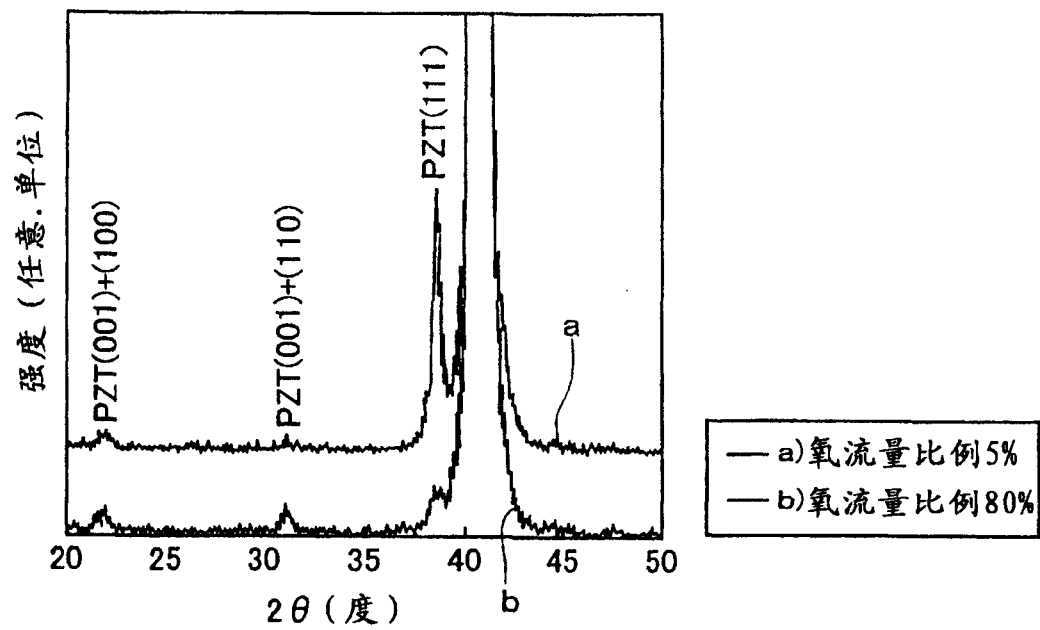


图 8

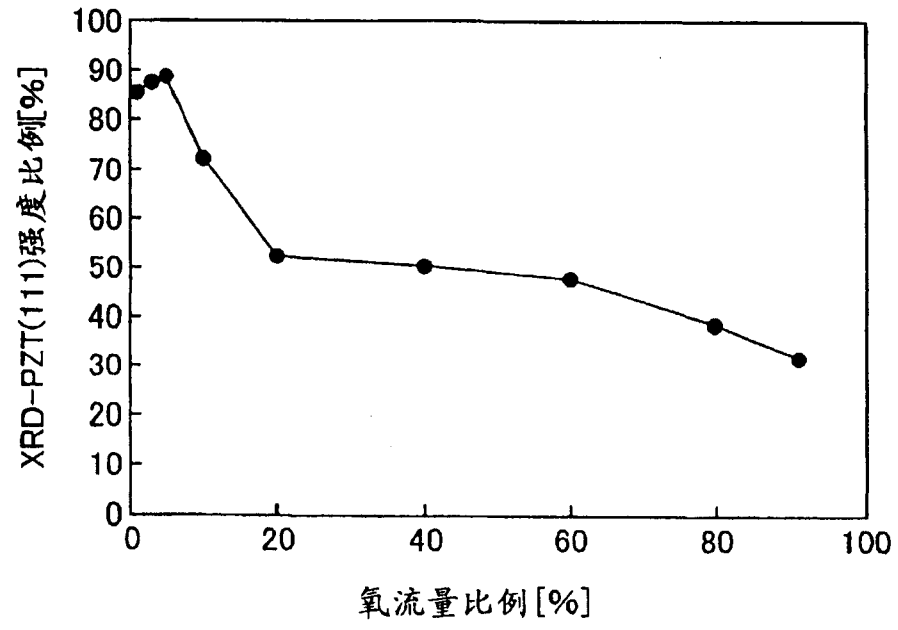


图 9

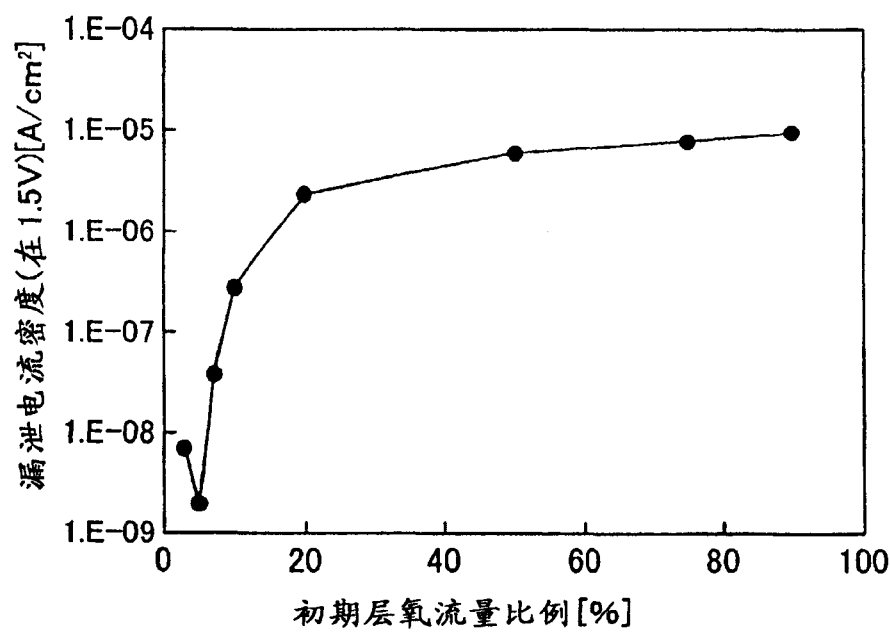


图 10

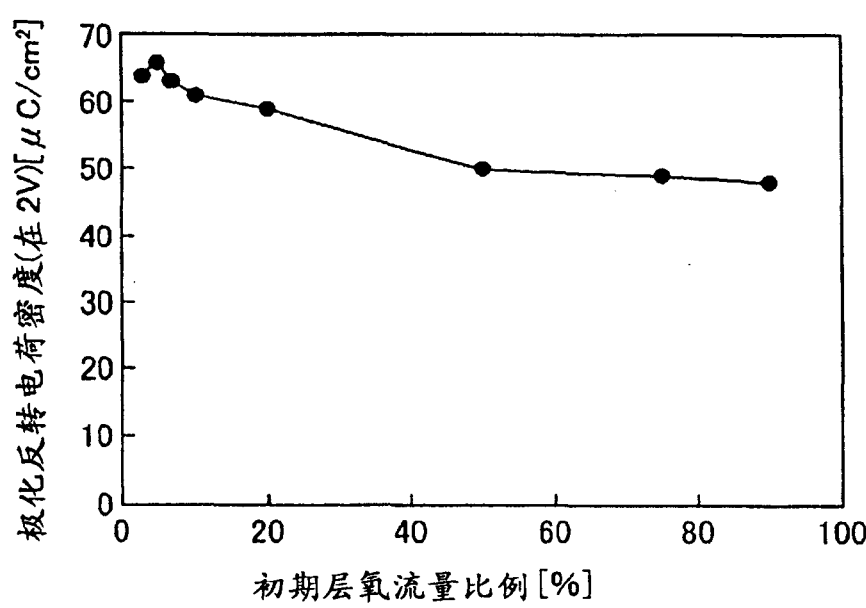


图 11

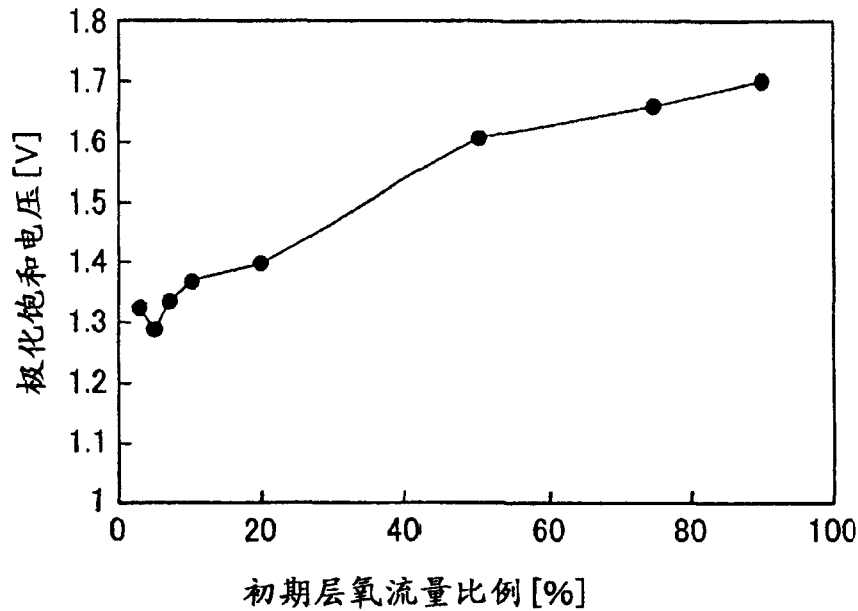


图 12

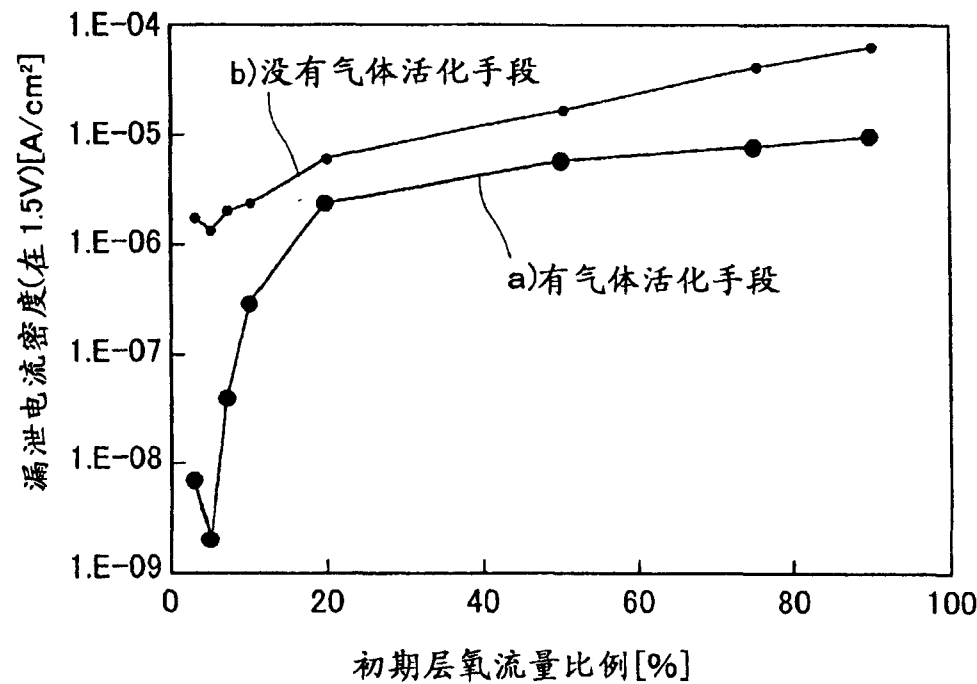


图13

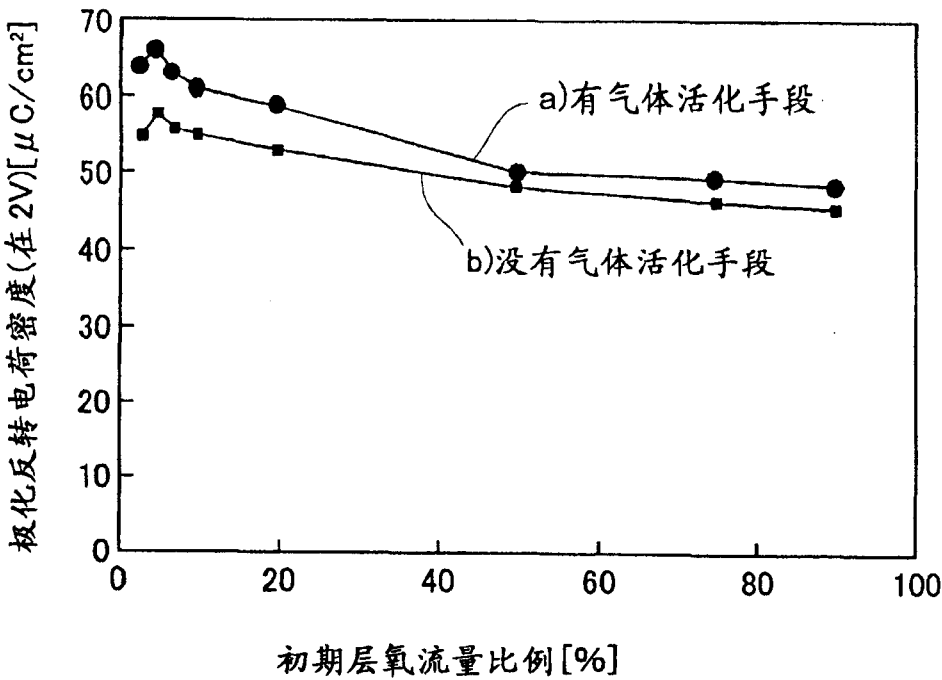


图14

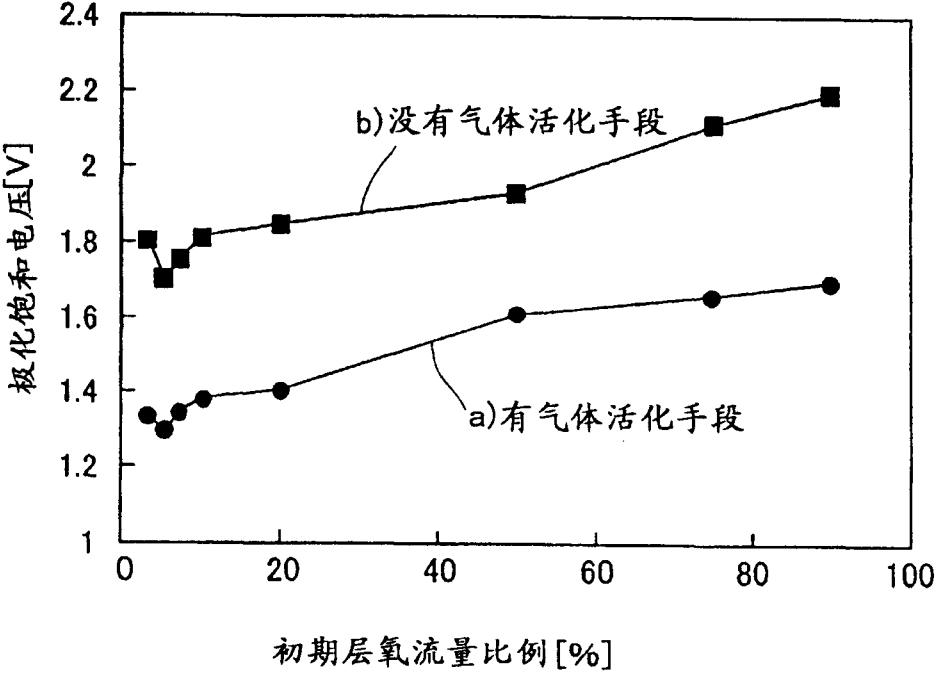


图15

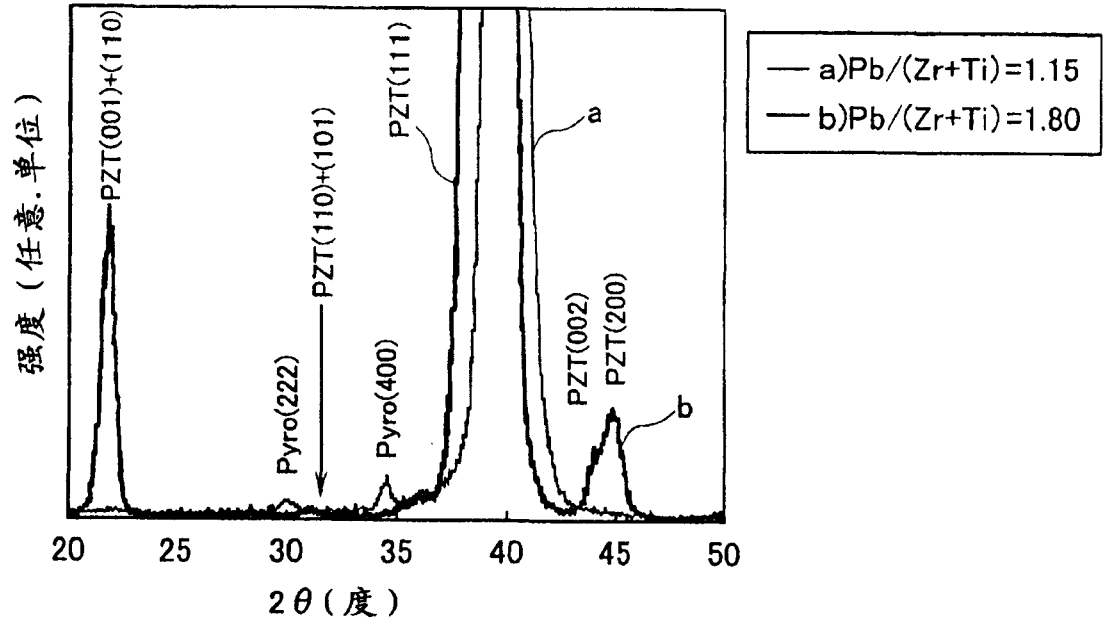


图16

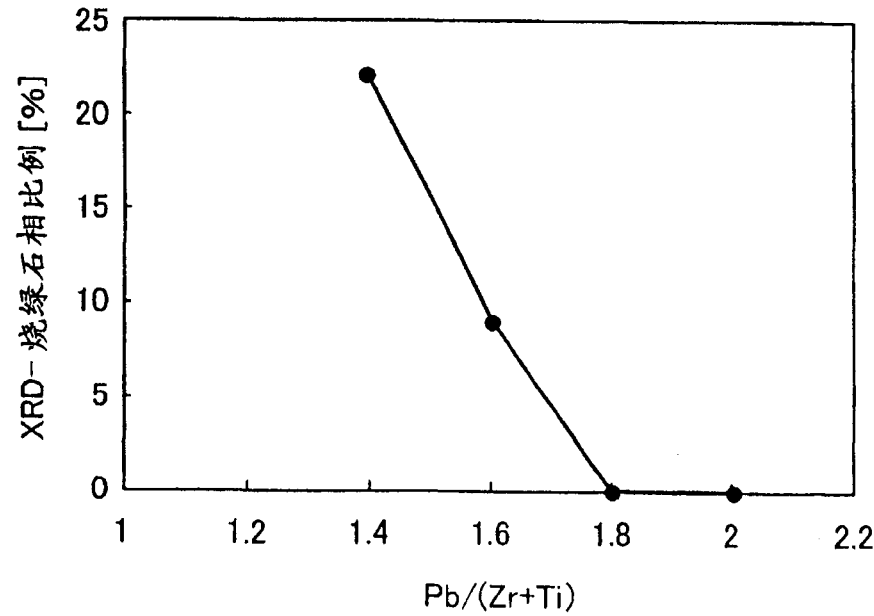


图17

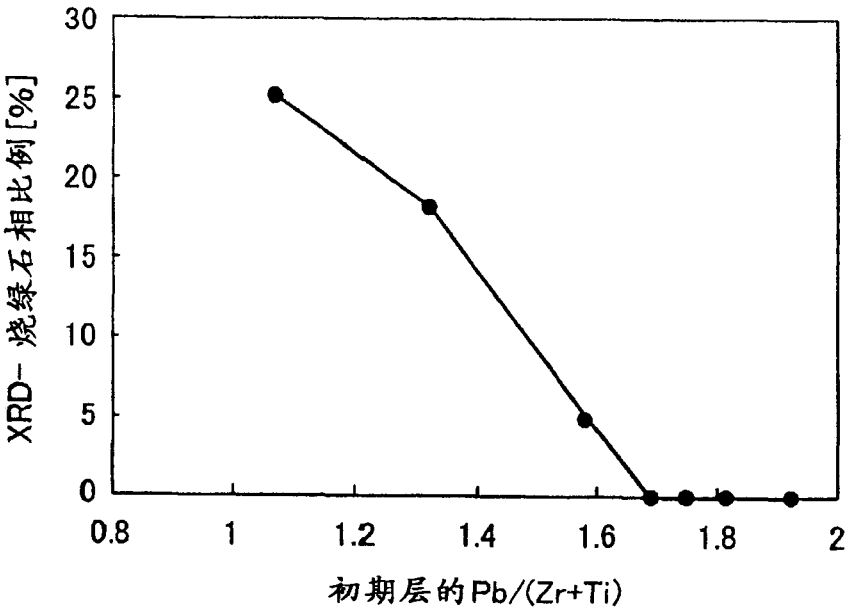


图18

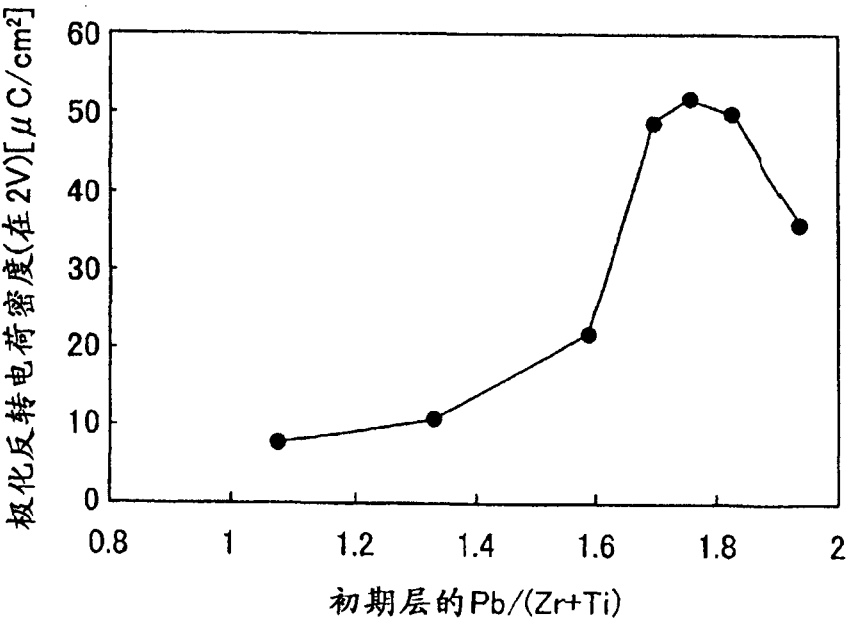


图 19

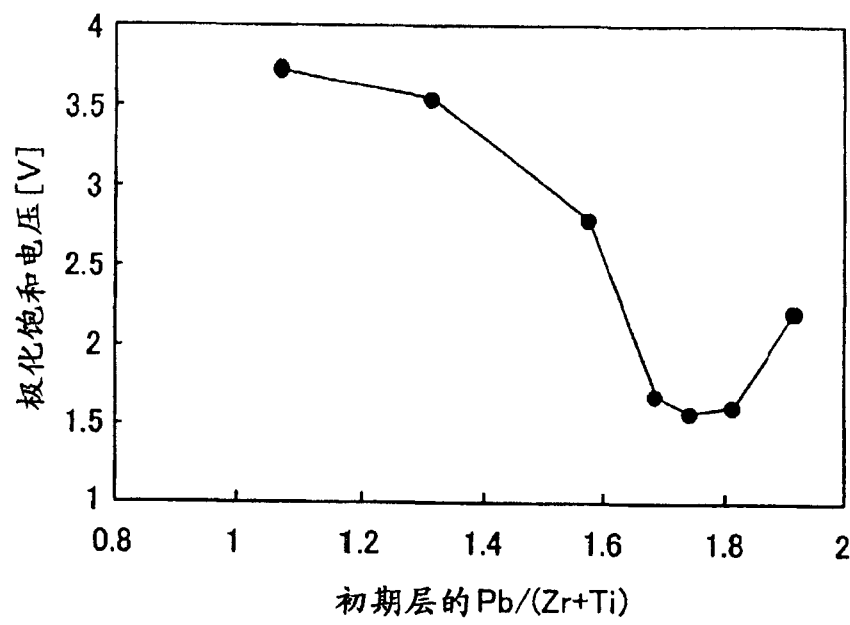


图 20

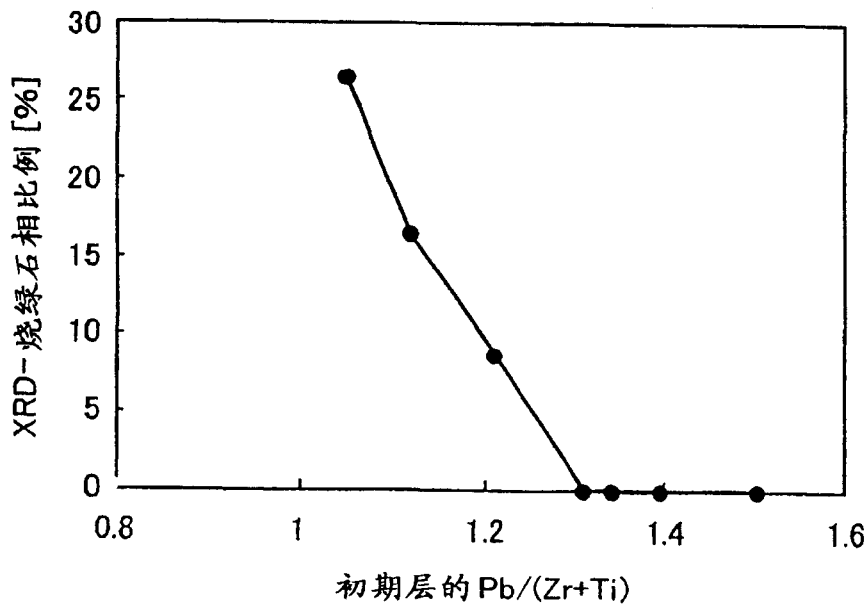


图 21

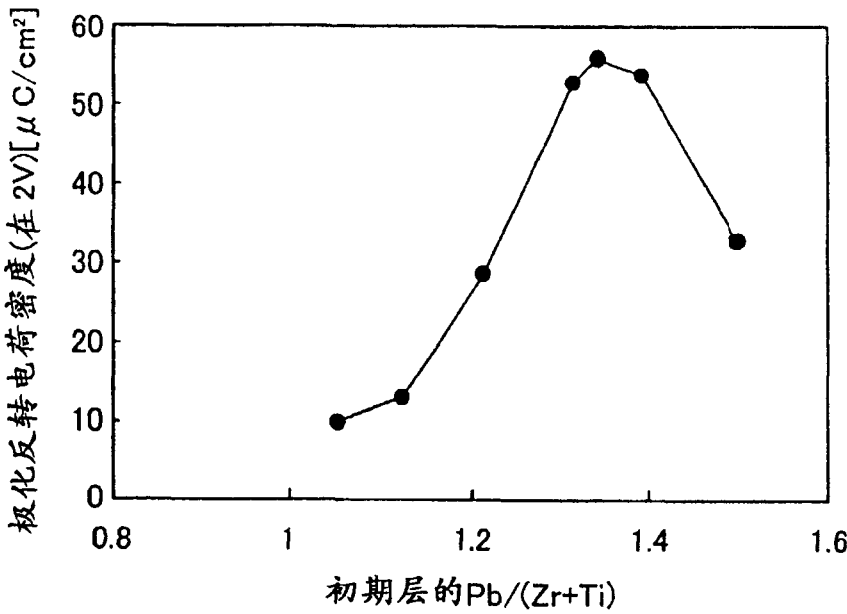


图 22

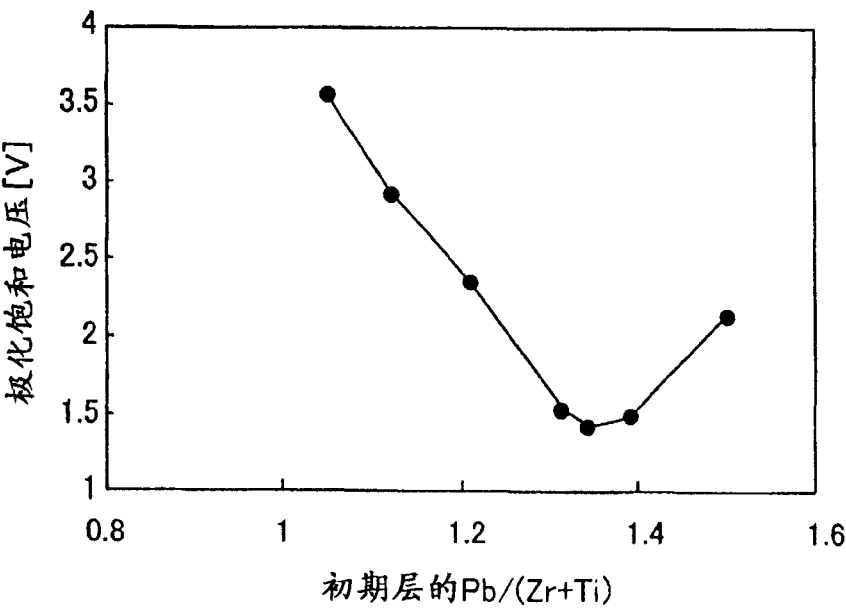


图 23

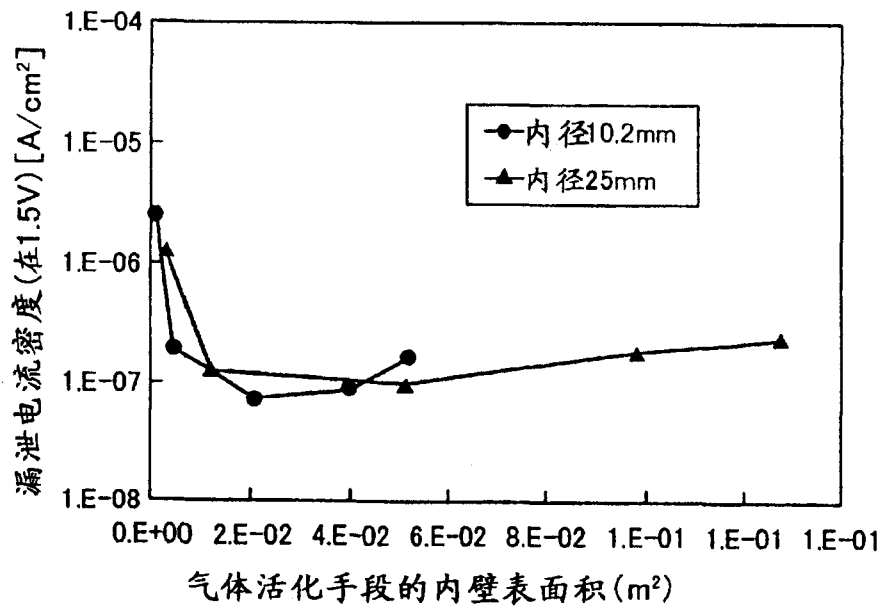


图 24

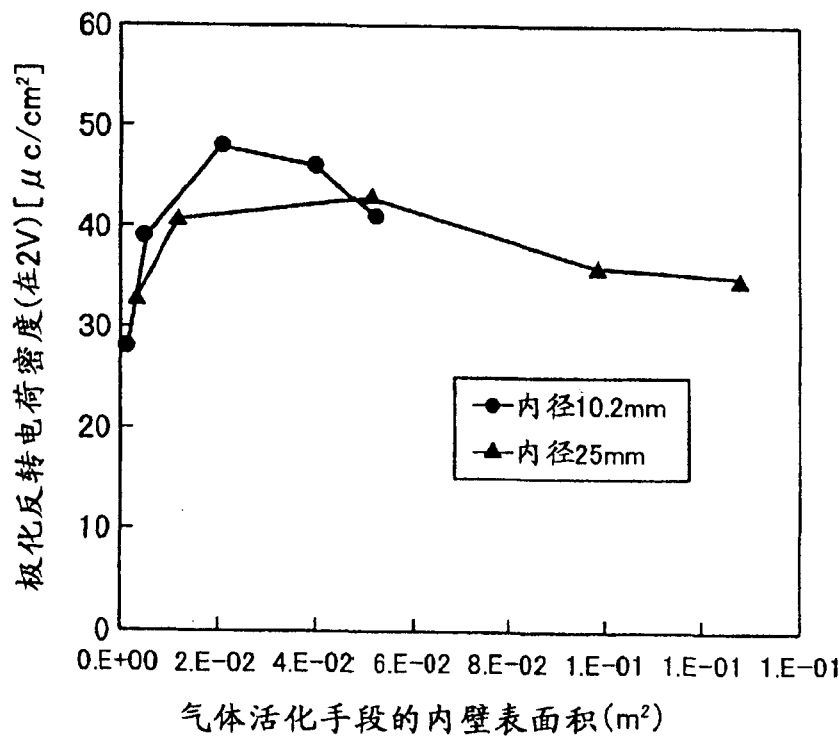


图 25

