



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월25일  
(11) 등록번호 10-1246499  
(24) 등록일자 2013년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 21/205* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7021973(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2004년08월25일  
심사청구일자 2011년09월20일
- (85) 번역문제출일자 2011년09월20일
- (65) 공개번호 10-2011-0116065
- (43) 공개일자 2011년10월24일
- (62) 원출원 특허 10-2006-7003747  
원출원일자(국제) 2004년08월25일  
심사청구일자 2009년06월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2004/012180
- (87) 국제공개번호 WO 2005/020311  
국제공개일자 2005년03월03일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2003-300014 2003년08월25일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP06158329 A\*  
JP11031650 A\*  
KR1020010093162 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 7 항

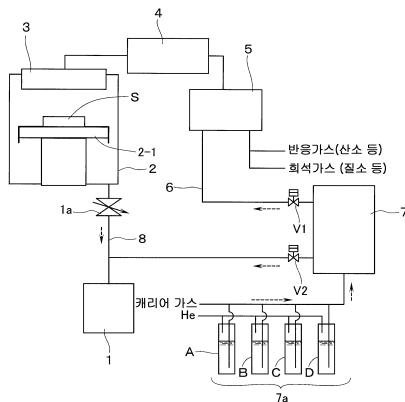
심사관 : 홍종선

(54) 발명의 명칭 산화물 박막 제조 방법 및 그 제조 장치

**(57) 요 약**

산화물 박막의 산소 결손의 저하와 에피택셜 성장의 촉진을 도모함으로써, 우수한 특성을 갖는 산화물 박막을 제조하는 박막 제조 방법으로서, 원료 가스, 캐리어 가스 및 산화 가스를 혼합하여 얻은 혼합 가스를, 가열 수단에 의해 원료의 액화, 석출, 성막이 일어나지 않는 온도로 유지된 가스 활성화 수단을 통해서 샤워 플레이트로부터 반응실 내의 가열 기판 상에 공급하여 반응시키고, 기판 상에 산화물 박막을 제조한다. 그 때, 산화 가스의 비율을 혼합 가스 기준으로 60% 이상으로 한다. 또한, 핵 형성에 의한 초기층을 형성하는 경우, 그 성막 프로세스에 있어서의 산화 가스 유량 비율을 60% 미만으로 하고, 그 후의 성막 프로세스에 있어서의 산화 가스 유량 비율을 60% 이상으로 하여 실시한다. 또한, 산화물 박막 제조 장치에 있어서, 혼합기와 샤워 플레이트사이에 가열 수단을 구비하여 이루어진다.

**대 표 도 - 도1**



(72) 발명자

**야마다 다카카즈**

일본 시즈오카케 스소노시 스야마 1220-14 가부시  
키가이샤 아루박 후지스소노고죠 나이

**마스다 다케시**

일본 시즈오카케 스소노시 스야마 1220-1 가부시키  
가이샤 아루박 한도타이기쥬츠겐큐쇼 나이

**우에마츠 마사키**

일본 시즈오카케 스소노시 스야마 1220-14 가부시  
키가이샤 아루박 후지스소노고죠 나이

**스우 고우쿄우**

일본 시즈오카케 스소노시 스야마 1220-1 가부시키  
가이샤 아루박 한도타이기쥬츠겐큐쇼 나이

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

산화물 박막용 원료를 기화시킨 원료 가스, 캐리어 가스 및 산화 가스를 혼합기에서 혼합하고, 얻어진 혼합 가스를 샤큐 플레이트를 통해서 화학 기상 성장 장치인 반응실 내에 설치되는 가열 기판 상에 공급하여 반응시키고, 기판 상에 산화물 박막을 제조하는 방법으로서,

상기 원료 가스, 캐리어 가스 및 산화 가스를 함유하는 제 1 혼합 가스를 사용하여 시드층으로서의 초기층을 성막하고, 이어서 상기 원료 가스, 캐리어 가스 및 산화 가스를 함유하고, 상기 제 1 혼합 가스의 산화 가스 유량 비율보다도 높은 산화 가스 유량 비율을 갖는 제 2 혼합 가스를 사용하여 제 2 층째를 연속 성막하고,

상기 제 1 및 제 2 혼합 가스는 상기 혼합기와 상기 샤큐 플레이트 사이에 형성된 가스 활성화 수단을 통해서 상기 반응실 내에 각각 도입되고, 상기 가스 활성화 수단은 샤큐 플레이트에 도입될 때의 상기 원료 가스가 원하는 막 특성이 얻어지는 금속 원자 함유 분자로 기상 분해되는 온도로 유지되어 있는 것을 특징으로 하는 산화물 박막 제조 방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 혼합 가스의 산화 가스 유량 비율이 60% 미만이고, 상기 제 2 혼합 가스의 산화 가스 유량 비율이 60% 이상인 것을 특징으로 하는 산화물 박막 제조 방법.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 가스 활성화 수단이 상기 원료 가스의 액화, 석출이 생기지 않는 온도에서부터 상기 원료 가스의 성막이 일어나지 않는 온도까지의 범위로 유지되어 있는 것을 특징으로 하는 산화물 박막 제조 방법.

### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산화 가스로서 산소, 오존,  $N_2O$ , 및  $NO_2$ 로부터 선택된 가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 산화물 박막 제조 방법.

### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 캐리어 가스로서 질소, 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤으로부터 선택된 불활성 가스를 사용하는 것을 특징으로 하는 산화물 박막 제조 방법.

### 청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 기판은, Pt, Ir, Rh, Ru, MgO, SrTiO<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, 및 LaNiO<sub>3</sub>으로부터 선택된 재료로 이루어진 전극을 갖고, 상기 전극 상에 상기 산화물 박막을 제조하는 것을 특징으로 하는, 산화물 박막 제조 방법.

## 청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 산화물 박막이  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_2$ , 및  $\text{SrTiO}_3$  으로부터 선택된 상유전체 산화물, 또는  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , 및  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  로부터 선택된 강유전체 산화물로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 산화물 박막 제조 방법.

## 청구항 10

삭제

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 산화물 박막 제조 방법 및 그 제조 장치에 관한 것으로, 특히 화학 기상 성장 (CVD) 법에 의한 산화물 박막의 제조 방법 및 그 제조 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

최근, 반도체 소자의 고집적화의 요구로부터, 단차 피막성이 우수한 화학 기상 성장법의 양산 기술의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서도,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$  등의 상유전체 산화물,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  등의 강유전체 산화물로 이루어진 박막을 제조할 때에는, 막 중의 산소가 결손되어, 양호한 에피택셜 성장이 방해되면, 상유전체 산화물막 및 강유전체 산화물막에서는 절연성이 각각 저하된다.

[0003]

이들 특성의 저하는, 원료에 사용되는 유기 재료의 분해 과정에 기인한다. 현시점에서는 아직 명확하게는 해명되어 있지 않지만, 유기 재료는 처음부터 그 분해 과정에서 적어도 수십 종류의 중간체나 안정적인 분자로 분해되어가는 것으로 추찰되고 있다. 그 중 극히 일부의 금속 원자를 함유하는 분자가 성막에 기여하고 있는 것으로 생각된다. 그리고, 분해 과정의 어느 단계의 금속 원자를 함유하는 분자를 성막실에 도입하고, 기판 상에서 반응시킬지에 따라 막 특성이 달라진다. 분해 불충분한 단계의 금속 분자를 함유하는 분자를 사용하여 성막하면, 유기 성분이 다량으로 막 중에 함유되어 막의 결정성이 저해된다. 분해가 너무 많이 진행된 단계의 금속 원자를 함유하는 분자를 사용하여 성막하면, 기상 분해가 일어나 다량의 파티클이 발생한다. 그런데, 종래의 제조 방법에서는 이 분해 과정을 고려한 프로세스 조건을 채용하고 있지 않고, 또한, 종래의 장치도 이 분해 과정을 고려한 장치로 구성되어있지 않으며, 그 결과, 단결정과 비교하여 특성을 충분히 끌어낼 수 없었다.

[0004]

종래의 CVD 산화물, 예를 들어  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (이하, PZT 라고 한다) 강유전체 산화물에 있어서는, 일반적으로, 결정 결함을 막기 어렵고, 리크 전류 밀도가  $1\text{E}-6$  정도였다. 이 경우, 혼합하는 산소량 (산소 유량 비율) 을 늘리면, 리크 전류 밀도를 저감시키는 것은 가능하지만, 결정 성장 중의 원자의 움직임이 방해됨으로써 아몰퍼스나 강유전성과 상이한 배향의 상유전층이 증가하고, 강유전 특성이 나빠진다. 반대로, 산소 유량 비율을 낮추면, 에피택셜 성장에 가까워지고 배향이 정돈된 막을 얻을 수 있지만, 잔류 유기물이나 산소 결함이 많기 때문에, 리크 전류 밀도가 높아진다. 이 PZT 의 원료, 예를 들어,  $\text{Pb}(\text{thd})_2$ ,  $\text{Zr}(\text{dmhd})_4$ ,  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{thd})_2$  는 상온에서 고체이기 때문에, 테트라히드로푸란이나 시클로헥산 등의 용매에 녹여 수송하고, 고온에서 기화시킨 후, 산소와 혼합하여 CVD 반응실에서 기판 상에 PZT 로서 성막된다. 이 때, 산소와 혼합된 원료 가스는 분해되면서 반응실에 도입된다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005]

본 발명의 과제는, 상기 종래 기술의 문제점을 해결하는 것이고, 산화 가스 유량 비율, 원료 가스의 활성화를 최적화함으로써, 유기 재료로 이루어진 산화물 박막의 산소 결손의 저하, 에피택셜 성장의 촉진을 도모하고, 막

질을 개선하여, 우수한 특성을 갖는 산화물 박막을 제조할 수 있는 화학 기상 성장법에 의한 박막 제조 방법 및 그 제조 장치를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0006]

본 발명의 산화물 박막 제조 방법은, 산화물 박막용 원료를 기화시킨 원료 가스, 원료를 수송 어시스트하는 캐리어 가스 및 산화 가스를 가스 혼합기에서 혼합하고, 얻어진 혼합 가스를 샤큐 플레이트를 통해서 화학 기상 성장 장치인 반응실 내에 설치되는 가열 기판 상에 공급하여 반응시키고, 기판 상에 산화물 박막을 제조하는 방법에 있어서, 산화 가스의 유량 비율이 혼합 가스 기준으로 60% 이상, 바람직하게는 60%~95% 인 것을 특징으로 한다. 산화 가스의 유량 비율이 60% 미만이면, 산소 결손에 의해 리크 전류가 증가한다. 60% 이상의 유량 비율의 산화 가스를 사용하면, 원하는 에피택셜 성장이 실현되어 결함이 적은 결정이 얻어진다. 또한, 기화기에 불활성 가스를 흐르게 하고 있는 점에서, 산화 가스 유량 비율의 상한은 통상 95% 정도가 된다.

[0007]

본 발명의 산화물 박막 제조 방법은 또한, 산화물 박막용 원료를 기화시킨 원료 가스, 캐리어 가스 및 산화 가스를 가스 혼합기에서 혼합하고, 얻어진 혼합 가스를 샤큐 플레이트를 통해서 화학 기상 성장 장치인 반응실 내에 설치되는 가열 기판 상에 공급하여 반응시키고, 기판 상에 산화물 박막을 제조하는 방법에 있어서, 먼저 상기 혼합 가스를 사용하여 시드층으로서의 초기층을 성막하고, 이어서 이 초기층의 경우보다 높은 산화 가스 유량 비율을 갖는 혼합 가스를 사용하여 제 2 층째를 연속 성막하는 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 산화 가스 유량 비율을 초기층과 제 2 층으로 변화시켜 연속 성막함으로써, 결함이 적고, 또한, 평坦한 산화물 박막이 얻어진다.

[0008]

상기 연속 성막에 의한 산화물 박막 제조 방법에 있어서, 초기층의 성막 프로세스에 있어서의 산화 가스 유량 비율이 60% 미만, 바람직하게는 0.5% 이상 60% 미만이고, 제 2 층째의 성막 프로세스에 있어서의 산화 가스 유량 비율이 60% 이상, 바람직하게는 60%~95% 인 것을 특징으로 한다. 초기층의 성막 프로세스에 있어서의 산화 가스 유량 비율이 0.5% 미만이면, 산소 결손에 의해 리크 전류가 증가하고, 또한, 산화 가스 유량 비율이 60% 를 초과하면 에피택셜 성장이 저해되고, 배향이 나빠진다. 또한, 제 2 층째의 성막 프로세스에 있어서의 산화 가스 유량 비율이 60% 미만이면, 산소 결손에 의해 리크 전류가 증가한다.

[0009]

상기 산화물 박막 제조 방법으로서, 혼합 가스를 혼합기와 샤큐 플레이트사이에 형성된 가스 활성화 수단을 통해서 반응실 내에 공급하는 것을 특징으로 한다. 이것에 의해, 원료 가스의 기상 분해 상태를 제어하고, 양호한 상태의 금속 원자를 함유하는 분자를 반응실에 도입하여 성막에 사용할 수 있기 때문에, 얻어진 박막의 막 특성이 양호해진다.

[0010]

상기 가스 활성화 수단이, 샤큐 플레이트에 도입될 때의 원료 가스가 원하는 막 특성이 얻어지는 금속 원자 함유 분자에 기상 분해되는 온도로 유지되어 있는 것을 특징으로 한다. 가스 활성화 수단을 이와 같이 원료의 기상 분해 상태를 컨트롤할 수 있도록 함으로써, 양호한 막 특성을 갖는 박막을 제조할 수 있다. 이 경우, 이 가스 활성화 수단을 원료 가스의 액화, 석출이 생기지 않는 온도에서 원료 가스의 성막이 일어나지 않는 온도까지의 범위로 유지해야 한다. 이 온도는 사용하는 원료에 따라서도 다르지만, 일반적으로 실온~400°C, 바람직하게는 165~360°C, 보다 바람직하게는 165~250°C 이다.

[0011]

상기 산화 가스로서, 산소, 오존, N<sub>2</sub>O, 및 NO<sub>2</sub>로부터 선택된 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0012]

상기 캐리어 가스로서, 질소, 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤으로부터 선택된 불활성 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0013]

상기 기판으로서, Pt, Ir, Rh, Ru, MgO, SrTiO<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, 및 LaNiO<sub>3</sub>로부터 선택된 재료로 이루어진 기판을 사용하는 것이 바람직하다.

[0014]

상기 산화물 박막 제조 방법에 있어서는, 산화물 박막용 원료로서, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, (Ba,Sr)TiO<sub>2</sub>, 및 SrTiO<sub>3</sub>로부터 선택된 상유전체 산화물, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 및 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>로부터 선택된 강유전체 산화물을 사용할 수 있다.

[0015]

상기 산화물 박막 제조 방법에 있어서, 제조하는 산화물 박막 중의 소정의 원자가 기판 중에 확산되기 쉬운 경우, 초기층 중의 그 원자의 양을 확산되기 어려운 기판의 경우보다 많이 함으로써 에피택셜 성장을 실현하는 것

을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 산화물 박막 제조 장치는, 산화물 박막용 원료를 기화시킨 원료 가스, 캐리어 가스 및 산화 가스를 가스 혼합기에서 혼합하고, 얻어진 혼합 가스를 샤워 플레이트를 통하여 화학 기상 성장 장치인 반응실 내에 설치되는 가열 기판 상에 공급하여 반응시키고, 기판 상에 산화물 박막을 제조하는 장치에 있어서, 혼합기와 샤워 플레이트사이에 가스 활성화 수단을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 가스 활성화 수단이 가열 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 한다. 이 가스 활성화 수단은, 혼합기와 샤워 플레이트사이의 배관이어도 된다.

[0018] 본 발명에 의하면, 상기한 바와 같이, 특정 유량 비율의 산화 가스를 사용함으로써, 또한, 소정의 가스 활성화 수단을 사용함으로써, 적절한 원료 가스의 분해단계가 얻어지고, 산소 결함이 없는 양호한 에피택셜 성장이 실현되며, 그 결과, 우수한 특성을 갖는 산화물 박막을 제작할 수 있다.

### 발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 소정의 산소 분압이 되는 산화 가스 유량 비율을 이용하여 성막함으로써, 또는 핵 성장시의 시드층인 초기층의 산소 분압을 내리고, 그 후 막 성장시의 산화 가스 유량 비율을 올려 연속 성막함으로써, 에피택셜 성장이 촉진되어, 배향이 정돈되고, 또한, 리크 전류가 적고, 저전압에서 자발 분극이 포화되는 양호한 막 특성을 갖는 산화물 박막의 제조를 실현할 수 있다는 효과를 나타낸다. 또한, 양호한 막 특성을 얻을 수 있는 단계로 분해한 금속 원자를 함유하는 분자를 반응실에 도입하여 산화물 박막의 제조에 사용할 수 있기 때문에, 산소 결함이 개선된 박막을 제조할 수 있다. 또한, 가스 혼합기와 샤워 플레이트 사이에 가스 활성화 수단을 형성함으로써, 산소 결함이 개선된 박막의 제조 장치를 제공할 수 있다는 효과를 나타낸다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 은 본 발명의 박막 제조 장치의 일 구성예를 도시하는 개략도이다.

도 2 는 각 실시예에서 막 특성을 평가하기 위한 샘플의 구조를 나타내는 개략도이다.

도 3 은 PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 4 는 PZT 박막의 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 5 는 PZT 박막의 분극 포화 전압에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 6 은 PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도에 대한 산소 유량 비율 (혼합 가스 기준) 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 7 은 PZT 박막의 XRD 측정도이다.

도 8 은 XRD 측정에 의한 PZT 박막의 모든 배향 강도 중의 PZT (111) 강도 비율에 대한 산소 유량 비율 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 9 는 PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도에 대한 초기층 산소 유량 비율 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 10 은 PZT 박막의 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도에 대한 초기층 산소 유량 비율 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 11 는 분극 포화 전압에 대한 초기층 산소 유량 비율 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 12 는 PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도에 대한 초기층 산소 유량 비율 의존성에 관해서 나타내는 그래프이다.

도 13 은 PZT 박막의 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도에 대한 초기층 산소 유량 비율 의존성에 관해서 나타내는 그래프이다.

도 14 는 PZT 박막의 분극 포화 전압에 대한 초기층 산소 유량 비율 의존성에 관해서 나타내는 그래프이다.

도 15 는 PZT 박막의 XRD 측정도이다.

도 16 은 XRD 강도 파이로클로어상 비율에 대한 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 17 은 XRD 강도 파이로클로어상 비율에 대한 초기총 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 18 분극 반전 전하 밀도에 대한 초기총 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 19 는 분극 포화 전압에 대한 일총 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 20 은 XRD 강도 파이로클로어상 비율에 대한 초기총 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 21 은 분극 반전 전하 밀도에 대한 초기총 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 22 는 분극 포화 전압에 대한 초기총 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 23 은 PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 24 는 PZT 박막의 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성을 나타내는 그래프이다.

도 25 는 PZT 박막의 분극 포화 전압에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성을 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

본 발명에 의하면, 단일층 성막 프로세스에 의해 얻어진 막뿐만 아니라, 산화 가스 유량 비율을 바꿔 복수회 연속하여 실시하는 성막 프로세스에 의해 얻어진 막의 경우도, 리크 전류 밀도가 적고, 분극 반전 포화 전압이 작은, 양호한 막 특성을 갖는 박막을 제조할 수 있다. 후자의 연속 성막 쪽이 보다 양호한 특성을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 장치에 의하면, 상기한 바와 같은 산화물 박막을 효율적으로 제조할 수 있다.

[0022]

이하, 본 발명의 실시 형태에 관련된 박막 제조 장치의 일 구성예를 나타내는 도 1 을 참조하여 설명한다.

[0023]

도 1 에 나타내는 CVD 박막 제조 장치는, 진공 배기 시스템 (1) 과, 이 배기 시스템에 압력 조정 밸브 (1a) 를 통하여 접속된 반응실 (2) 과, 이 반응실의 상부에 형성된 샤큐 플레이트 (3) 와, 가스 활성화 수단 (4) 과, 가스 혼합기 (5) 와, 이 혼합기 (5) 에 원료 가스 배관 (6) 에 의해 접속된 기화 시스템인 기화기 (7) 를 갖고 있다. 기화기 (7) 에서 기화시킨 원료는, 혼합기 (5) 내에서 반응 가스 및 회석 가스와 혼합되고, 이 혼합 가스가 샤큐 플레이트 (3) 에 도입된다. 종래의 장치에서는, 이 혼합 가스를 직접 샤큐 플레이트에 도입했지만, 본 발명에서는, 샤큐 플레이트 (3) 와 혼합기 (5) 사이에 가스 활성화 수단 (4) 을 형성하고, 혼합 가스를 이 가스 활성화 수단을 통해서 샤큐 플레이트에 도입한다. 이 가스 활성화 수단은, 예를 들어 가스 배관이 어도 된다. 기화기 (7) 와 혼합기 (5) 사이의 배관 (6) 에는 밸브 (V1) 가, 또한, 기화기 (7) 와 배기 시스템 (1) 사이의 배관 (8) 에는 밸브 (V2) 가 형성되고, 이것에 의해 기화기 (7), 혼합기 (5), 배기 시스템 (1) 을 차단할 수 있도록 구성되어 있다. 이것은, 기화기 (7), 혼합기 (5) 및 배기 시스템 (1) 의 구성 요소의 각각의 메인더너스 사이클이 다르기 때문에, 대기 개방에 의해 성막에 악영향을 미치는 수분 등의 물질이 이를 구성 요소에 부착되는 것을 피하는 것이 목적이다. 1 개의 구성 요소를 대기 개방하여 메인더너스하고 있는 경우에, 다른 2 개의 구성 요소도 대기 개방하지 않고, 진공을 유지할 수 있도록 구성되어 있다.

[0024]

상기 가스 활성화 수단 (4) 에는, 예를 들어 히터, 자외선 가열 장치, 마이크로파 가열 장치, 또는 플라즈마 가열 장치 등과 같은 가열 수단이 형성되어 있다. 이 가열 수단에서, 가스 활성화 수단을 원료 가스의 액화, 석출, 성막이 일어나지 않는 온도로 유지하고, 혼합 가스가 가스 활성화 수단을 통과하는 동안에, 양호한 막 특성을 얻을 수 있는 단계로 원료를 기상 분해하여, 얻어진 적절한 금속 원자 함유 분자를 함유하는 혼합 가스를 반응실 내에 공급할 수 있도록 한다. 그 때문에, 사용하는 원료에 따라서도 다르지만, 가스 활성화 수단의 온도를 실온~400°C, 바람직하게는 165~360°C, 보다 바람직하게는 165~250°C 로 설정하여 성막 프로세스를 행한다. 이 설정 온도가 지나치게 낮으면, 원료 가스의 석출 등이 일어나 파티클의 발생으로 이어지고, 또한, 지나치게 높으면 원료의 분해가 너무 많이 진행되어, 그 결과로서 파티클의 발생으로 이어진다는 문제가 있다.

또, 가스 활성화 수단을 통한 혼합 가스는 직접 샤워 플레이트에 도입하는 것이 바람직하다.

[0025] 이하, 상기 각 구성 요소에 관해서 상세히 설명한다.

[0026] 반응실 (2)에는, 성막 대상물인 기판 (S)을 탑재하기 위한, 기판 가열 수단을 갖는 기판 스테이지 (2-1)가 배치되어 있고, 이 가열된 기판 상에 샤워 플레이트 (3)로부터 성막용의 혼합 가스가 도입된다. 기판 (S)과의 반응에 사용되지 않은 잉여의 혼합 가스나, 기판 등과의 반응에 의해 발생한 혼합 가스와의 부생성물 가스나, 반응물 가스가 배기 시스템 (1)에 의해 배기된다. 샤워 플레이트 (3)는 적절하게 가열되어, 도입 가스가 액화, 석출, 성막되지 않는 온도로 유지되어 있다.

[0027] 이 반응실 (2)의 상부에 형성된 샤워 플레이트 (3)에는, 혼합 가스 중에 존재하는 파티클을 포획하기 위한 필터로서의 파티클 포획기가 배치되어 있어도 된다. 이 파티클 포획기는, 샤워 플레이트의 샤워홀 직전에 형성되어 있어도 되고, 반응에 필요한 특정 기화시킨 원료 원소를 부착·포획하지 않는 온도로 적절하게 조정되어 있는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 배기 시스템 (1)과 반응실 (2) 사이에 형성된 압력 조정 밸브 (1a)에 의해, 여러 가지 성막 압력 조건에 용이하게 대응할 수 있다.

[0029] 혼합기 (5)는, 밸브 (V1)가 형성되어 있는 배관 (6)에 의해 기화기 (7)에 접속됨과 함께, 밸브, 열교환기, 매스 플로우 컨트롤러 (도시 생략)를 통하여 각각 두 개의 가스원 (예를 들어, 산소 등의 산화 가스원: 질소 등의 불활성 가스인 희석 가스원)에도 연결되어 있다. 혼합기 (5) 내에서 균일하게 혼합되어 얻어진 혼합 가스는, 가스 활성화 수단 (4)을 거쳐 샤워 플레이트 (3)를 통하여 반응실 (2)에 도입되고, 실내에서 총류가 되지 않고 기판 스테이지 (2-1) 상에 탑재된 성막 대상을 표면에 공급된다.

[0030] 혼합기 (5)에서는, 산화 가스원으로부터 공급되는 적절하게 가열된 산화 가스와, 기화기 (7)에 의해 발생하고, 액화, 석출, 성막되지 않는 온도로 유지된 배관 (6)을 거쳐 보내지는 원료 가스와, 불활성 가스가 도입·혼합되어 혼합 가스가 얻어진다. 이 원료 가스는, 1 종류의 또는 복수의 종류의 가스가 섞인 가스이다. 이렇게 얻어진 혼합 가스는, 가스 활성화 수단 (4)을 거쳐 반응실 (2) 내에 도입된다.

[0031] 이 가스 활성화 수단 (4) 및 배관 (6)은 VCR 이음새로 접속되어 있어도 되고, 각 이음새의 VCR 개스켓 (gasket)은, 단순한 링이 아니라 구멍이 파티클 포획기가 되어있는 VCR 형 파티클 포획기이어도 된다. 이 VCR 형 파티클 포획기가 있는 이음새부는, 원료 가스가 액화, 석출, 성막되지 않는 온도로 설정·유지되고, 또한, 반응에 필요한 특정 기화시킨 원료 원소를 부착·포획하지 않도록 하는 것이 바람직하다.

[0032] 가스 혼합기 (5)와 샤워 플레이트 (3) 사이에 형성한 가스 활성화 수단 (4)에는, 혼합 가스의 전환을 실시하는 밸브가 혼합기 (5)의 2 차측에 형성되어 있어도 된다. 이 밸브의 하류측은, 반응실 (2)에 접속되어 있다. 성막시에는 이 밸브를 열고, 성막 종료 후에 이 밸브를 닫는다.

[0033] 기화기 (7)에는, 원료 공급부 (7a)와 기화부 (도시 생략)가 접속되어 있다. 이 기화기는, 가압 가스 (예를 들어, He 가스 등의 불활성 가스)에 의해 액체·고체 원료를 유기 용매에 용해한 원료액 A, B, C를 가압·반송하고, 압송된 원료액의 각각의 유량을 각 액체 유량 제어기로 제어하여, 캐리어 가스에 의해 기화부에 운반하도록 구성되어 있다. 기화부는, 유량의 제어된 원료액을 효율적으로 기화시키고, 기화하여 얻어진 원료 가스를 혼합기 (5)에 공급할 수 있도록 구성되어 있다. 이 기화부에서는, 액체 원료가 1 종인 경우에는 단액을, 액체 원료가 복수인 경우에는 복수의 원료액을 혼합하여 기화시킬 수 있다. 원료액을 기화시킬 때는, 원료액의 액적을 기화시킬 뿐만 아니라, 액적에 가스를 쏘거나, 물리적인 진동을 가하거나 또는 초음파를 쏘기도 하여, 기화부의 벽면에 형성된 노즐을 통하여 더욱 세밀한 액 입자로서 기화부 내에 도입하여 기화시켜, 기화 효율을 올리는 것이 바람직하다. 기화부의 내부에는, 액적 또는 액 입자가, 효율적으로 기화되어야 할 개소에서 최대한 기화될 수 있도록, 또한, 각종 파티클 포획기에 의한 액 입자 기화 부하의 경감을 위해, A1 등의 열전도가 좋은 재료로 제작된 기화 부재가 배치되는 것이 바람직하다. 또한, 기화부의 내부에는, 원료액이 기화될 때에 발생하는 잔사를 바탕으로 하는 파티클을 기화부 외에 드러내지 않도록 하기 위해서, 또한, 소량 흘러오는 액적이 기화기 밖으로 전공에 의해 흡입되지 않고 기화될 수 있도록 하기 위해서 파티클 포획기를 설치해도 된다. 이 기화 부재와 파티클 포획기에 있어서는, 이들에 접촉한 액적, 세밀한 액 입자가 확실히 기화될 수 있도록, 또한, 반응에 필요한 특정 기화시킨 원료 원소를 부착·포획하지 않도록, 적절한 온도로 기화 조건이 유지되어 있는 것이 바람직하다. 또, 이 기화기 (7)는, 원료 용해용의 용매 D를 갖고, 그 유량을 유량 제어기로 제어하고 기화부에 도입하여 기화부에서 기화시키고, 이 용매 가스를 만드는 것이 가능하도록 구성되어 있어도 된다. 이 용매 가스를 사용하여 장치 내부를 클리닝할 수 있다.

- [0034] 상기한 바와 같이, 본 발명의 박막 제조 장치는, 바람직하게는 원통 형상의 반응실 (2) 을 갖고 있고, 이 반응 실의 내부에는, 규소 웨이퍼 등의 기판이 탑재되는 원통 형상의 기판 스테이지 (2-1) 가 형성되어 있다. 이 기판 스테이지에는, 기판을 가열하기 위한 가열 수단이 설치되어 있다. 또한, 반응실 (2) 은, 기판 스테이지 (2-1) 를 반응실의 성막 위치와 반응실 하방의 기판 반송 위치사이에서 승강이 자유롭게 구성하기 위한 수단을 구비하여 있어도 된다. 반응실 (2) 상측의 중앙부에는, 기판 스테이지 (2-1) 에 대향하여 샤워 플레이트 (3) 가 형성되고, 파티클이 제거된 혼합 가스가 샤워 플레이트 (3) 로부터 기판의 중앙부를 향하여 분출되도록 구성되어 있다.
- [0035] 그런데, MOCVD 법 등의 CVD 법에 의해 기판 상에 박막을 제조하는 경우, 원료 가스가 어느 온도 이하로 저하되면, 원료 가스가 파티클로서 석출되고, 반응실 내에서의 성막 더스트의 원인이 되기도 한다. 그 때문에, 산화 가스용 배관에 가스 온도 조절 수단인 열교환기를 형성하거나, 또한, 원료 가스의 석출을 방지하기 위해서 반응실 (2) 의 외벽이나 기판 스테이지 (2-1) 에 히터 등의 가열 수단이 형성되어 있다.
- [0036] 도 1 의 박막 제조 장치를 사용하여, 본 발명의 제조 방법을 실시하면, 원료원으로서의 유기 금속 화합물, 예를 들어, 액체 원료로서 Pb(DPM)<sub>2</sub>, Zr(DMHD)<sub>4</sub>, Ti(i-PrO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub> 를 사용하여 실시하는 강유전체막 PZT 의 CVD 성막이나, 액체 원료로서 Ba(DPM)<sub>2</sub>, Sr(DPM)<sub>2</sub>, Ti(i-PrO)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub> 를 사용하여 실시하는 강유전체막 BST 의 CVD 성막이 가능함과 함께, Cu, Al 등의 메탈 배선 용도를 주로 한 박막이나, TiN, TaN, ZrN, VN, NbN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 배리어 용도를 주로 한 박막이나, 그 외에 SBT, STO 등의 유전체 박막을 CVD 법에 의해 제조할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서는, 상온에서 기체, 액체 또는 고체인 원료를 사용하여, 이 원료를 가열 기화시킨 원료 가스를 사용할 수 있다. 이 원료 가스로서, 액체 원료 또는 고체 원료가 용매에 용해되어 있는 것을 기화시킨 가스를 사용할 수도 있다.
- [0038] 본 발명의 다른 실시 형태에 의하면, 도 1 에 나타내는 혼합기 (5) 와 샤워 플레이트 (3) 사이에 형성된 가스 활성화 수단 (4) 으로서 기능하는 상기 가열 수단을 구비한 배관을 사용하고, 이 배관을 통해서, 혼합 가스를 반응실 내에 도입할 수도 있다. 이 배관은, 예를 들어 그 내벽 표면적이  $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \sim 1.28 \times 10^{-1} \text{ m}^2$  의 범위이면, 원하는 가스 활성화를 도모할 수 있다. 배관을 이와 같이 구성함으로써, 원료 가스가 활성화되어, 양호한 에피택셜 성장이 실현된다. 즉, 반응실 내에 도입하는 원료의 분해 단계가 적절하게 되어, 원하는 금속 함유 분자를 얻을 수 있기 때문에, 성막을 효율적으로 실시하고, 또한, 막 특성 (예를 들어, 리크 전류 밀도, 분극 반전 전하 밀도, 분극 포화 전압 등) 을 향상시킬 수 있다. 배관의 내벽 표면적이  $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  미만이면, 유기 재료 가스의 분해가 불충분하여 막중 산소 결손이 많아지고, 또한, 내벽 표면적이 지나치게 크면, 원료 가스의 기상 분해가 일어나고, 배관 내벽 등으로의 막 부착에 의한 성막 속도의 감소 및 원료 소비량의 증가나, 장치 표면적의 증대 및 온조 (溫調) 부분의 증가에 의한 비용 증가 등의 문제가 있기 때문에, 내벽 표면적은  $1.28 \times 10^{-1} \text{ m}^2$  정도가 허용될 수 있는 바람직한 상한이다. 또, 배관의 내경에 따라 다르지만, 통상 사용되는 내경 (10.5~25mm 정도) 의 경우, 배관 길이는 150~1625mm 정도이면 동일한 효과가 얻어진다.
- [0039] 본 발명에 의하면, 제조하는 산화물 박막 중의 소정의 원자가 확산되기 쉬운 기판을 사용하는 경우, 초기층 중의 그 원자의 양을 확산되기 어려운 기판의 경우보다 많게 하는 것이 바람직하다. 이로써, 원하는 에피택셜 성장을 실현할 수 있다. 예를 들어, Pt 나 SRO 등의 Pb 가 확산되기 쉬운 기판을 사용하는 경우, 시드층 (초기층) 의 Pb 조성 비율을 많이 함으로써, 이상(異相) 이 없고, 저전압에서 자발 분극이 포화되는 강유전체막을 제조할 수 있다. 이 점에 관해서는, 후술하는 도 15~도 22 로부터 분명하다.
- [0040] 상기한 바와 같은 구성을 갖는 본 발명에 의하면, 산소 결함을 개선할 수 있다. 또한, 핵 성장시의 시드층 (초기층) 을 성막할 때의 산화 가스 유량 비율을 낮게 하고, 그 후 막 성장시의 산화 가스 유량 비율을 초기층의 경우보다 높게 하여 연속 성막함으로써, 에피택셜 성장이 촉진되고, 배향이 정돈되며, 리크 전류 밀도가 낮고, 저전압에서 자발 분극이 포화되는 강유전체 박막의 제조를 실현할 수 있다.
- [0041] 이하, 도 1 에 나타내는 박막 제조 장치를 사용하여 본 발명의 박막 제조 방법에 따라, MOCVD 법에 의해 PZT 강유전체 박막을 제조하는 예에 관해서 설명한다.
- [0042] 실시예
- [0043] 실시예 1

- [0044] 고체 원료의  $Pb(thd)_2$ ,  $Zr(dmhd)_4$ ,  $Ti(i-PrO)_2(thd)_2$  를 각각 테트라히드로푸란 (THF) 용매에 0.3mol/L 의 농도에서 녹인 원료가 들어간 용기 A, B 및 C 그리고 THF 가 들어간 용기 D 를 헬륨에 의해 가압하고, 캐리어 가스인 질소에 의해 기화기 (7) 에 수송하고, 그곳에서 기화하였다. 기화하여 얻어진 원료 가스를 배관 (6) 을 통해서 가스 혼합기 (5) 에 수송하고, 그곳에서 산화 가스인 산소 (유량 3500sccm) 및 희석 가스 (캐리어 가스) 인 질소 (300sccm) 와 혼합하고, 이어서 이 혼합 가스를 가스 활성화 수단 (4) 을 거쳐 샤워 플레이트 (3) 에 수송하고, 이 샤워 플레이트를 통해서, 반응실 (2) 내에 탑재된 620°C 로 가열된 기판 (S) 상에 도입하여, PZT 박막을 퇴적시키고 성막시켰다.
- [0045] 상기 프로세스에 있어서, 반응실 압력은 압력 조정 밸브 (1a) 에 의해 667Pa 정도로 압력조절하였다. 일반적으로, 반응실은 133.3Pa~3999Pa 정도로 압력조절되기 때문에, 가스 활성화 수단 (4) 의 압력은 반응실보다 약간 높은 압력이 된다. 또한, 가스 활성화 수단의 온도는 원료의 석출이 일어나지 않도록 조정할 필요가 있어, 본 실시예에서 사용하는  $Pb(thd)_2$  착물 등의 경우는 210°C~250°C 정도로 조정하였다.
- [0046] 또한, 본 실시예에서는, 상기한 바와 같이, 기판 (S) 의 온도를 기판 스테이지 (2-1) 의 가열에 의해 620°C 로 유지하여 성막을 실시하였지만, 일반적으로는, 성막 프로세스는 500~650°C 정도의 온도에서 실시된다.
- [0047] 상기 기판으로서는, Si 상에 형성된 열산화  $SiO_2$  막 표면에 하부 전극이 성막된 기판을 사용하였다. 이 하부 전극으로서는, Pt, Ir, Rh, Ru, MgO,  $SrTiO_3$ ,  $IrO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $SrRuO_3$ ,  $LaNiO_3$  등과 같은, 일정한 면 방위로 배향된 것을 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는,  $Ir/SiO_2/Si$ ,  $Pt/Ti/SiO_2/Si$  및  $SRO/Pt/Ti/SiO_2/Si$  를 사용하였다.
- [0048] 도 2 에 나타내는 바와 같이, 하부 전극 상에, 상기한 순서에 따라 PZT 강유전체 산화물 박막을 100nm 의 두께로 성막하고, 또한, 얻어진 PZT 강유전체 산화물 박막의 전기 특성을 평가하기 위해서, 이 박막 상에 상부 전극으로서 Pt 막을 직경 0.3mm 마스크를 통한 스팍터에 의해 형성되었다. 이 구조물을 이하의 실시예에서 샘플로서 사용하고, 각종 평가를 실시하였다.
- [0049] 실시예 2
- [0050] 본 실시예에서는, PZT 박막 특성에 대한 가스 혼합기-샤워 플레이트 사이에 형성한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성에 관해서 기술한다.
- [0051] 도 3 에, PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도 ( $A/m^2$ ) 에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 ( $m^2$ ) 의존성을 나타낸다. 이 경우, 반응실 (2) 에 흐르는 산소 가스의 전체 공급 가스에 대한 비율은 91% 로 하였다. 기판에는 Ir (111) 배향막을 사용하였다. 리크 전류 밀도는, 가스 활성화 수단을 사용하지 않을 때 (내벽 표면적  $0m^2$ )  $2.5E-6A/cm^2$  이고, 내벽 표면적이  $4.8E-3m^2$  일 때  $2.0E-7$  이었지만, 내벽 표면적을 크게 하면 감소하고, 내벽 표면적이  $2.1E-2m^2$  일 때 최소값  $7.5E-8A/cm^2$  를 나타내었다. 내벽 표면적을 더욱 크게 하면 리크 전류 밀도는 상승하고, 내벽 표면적이  $5.2E-2m^2$  일 때  $1.7E-7A/cm^2$  이었다.
- [0052] 도 4 에, PZT 박막의 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도에 대한 가스 활성화 수단의 내표면적 의존성을 나타낸다. 이 경우, 산소 가스의 유량 및 기판은 상기와 동일하다고 하였다. 분극 반전 전하 밀도는, 가스 활성화 수단을 사용할 때  $28 \mu C/cm^2$  이고, 내벽 표면적이  $4.8E-3m^2$  일 때  $39 \mu C/cm^2$  이었지만, 내벽 표면적을 크게 하면 상승하고, 내벽 표면적이  $2.1E-2m^2$  일 때 최대값  $48 \mu C/cm^2$  를 나타내었다. 내벽 표면적을 더욱 크게 하면, 분극 반전 전하 밀도는 하강하고, 내벽 표면적이  $5.2E-2m^2$  일 때  $40 \mu C/cm^2$  이었다.
- [0053] 도 5 에, PZT 박막의 분극 포화 전압에 대한 가스 활성화 수단의 내벽 표면적 의존성을 나타낸다. 이 경우, 산소 가스의 유량 및 기판은 상기와 동일하다고 하였다. 분극 포화 전압은, 가스 활성화 수단을 사용하지 않을 때 2.2V 이고,  $4.8E-3m^2$  일 때 1.90V 였지만, 내벽 표면적을 크게 하면 감소하고, 내벽 표면적이  $2.1E-2m^2$  일 때 최소값 1.7V 를 나타내었다. 내벽 표면적을 더욱 크게 하면, 분극 포화 밀도는 상승하고, 내벽 표면적이  $5.2E-2m^2$  일 때 1.83V 이었다.
- [0054] 상기한 바와 같이, 현재도 명확하게는 해명되어 있지 않지만, 본 발명에서 사용하는 것과 같은 유기 원료는 원래 그 분해 과정에서 적어도 수십 종류의 중간체나 안정적인 분자 (THF 용매인 경우에는, 200 종류 이상의 중간

체나 안정분자)로 분해되어 가는 것으로 추찰되고 있다. 그 중 극히 일부의 금속 원자를 함유하는 분자가 성막에 기여하고 있다고 생각되고 있다. 본 실시예의 결과는, 어느 분해 단계의 금속 원자를 함유하는 분자를 반응실에 도입하고, 기관 상에서 반응시킬지에 따라 막 특성 (리크 전류 밀도, 분극 반전 전하 밀도, 분극 포화 전압)이 다른 것을 나타내고 있다.

[0055] 본 발명자 등은, 금속 원자를 함유하는 분자의 분해 단계를 확인하여, 효율적으로 성막하고, 또한 막 특성을 향상시키기 위해서는, 기화하여 얻은 원료 가스에 산화 가스를 혼합한 후, 기상 분해 상태를 컨트롤하는 가스 활성화 수단을 형성하고, 양호한 막 특성을 얻을 수 있는 단계로 한 금속 원자 함유 분자를 샤크 플레이트를 통해서 반응실에 도입하지 않으면 안되는 것을 발견하였다.

[0056] 실시예 3

[0057] 본 실시예에서는, PZT 박막 특성에 대한 산소 유량 비율 의존성에 관해서 기술한다.

[0058] 도 6 예, PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도에 대한 혼합 가스 중의 전체 도입 가스 기준의 산소 유량 비율 의존성을 나타낸다. 이 경우, 산소 유량 비율은 0.5~95%로 변화시키고, 가스 활성화 수단의 내벽 표면적은  $2.1E-2m^2$ 로 설정하여, 기관에는 Ir(111) 배향막을 사용하였다. 산소 유량 비율이 1% 일 때, 리크 전류 밀도는  $1E-1$ 이고, 산소 유량 비율의 상승에 따라 서서히 리크 전류 밀도는 저하되어 갔다.

[0059] 그러나, 도 7에 나타내는 바와 같이, PZT 박막의 XRD 측정 결과에서는, 산소 유량 비율 5% (도면 중 a)와 비교하여, 산소 유량 비율 80% (도면 중 b)에서는 (111) 배향 강도가 현저히 저하되어 있었다. 도 7의 경우,  $Pb/(Zr+Ti)=1.15$ 이다. 도 8 예, XRD 측정에 의한 PZT 박막의 모든 배향 강도 중의 PZT (111) 강도 비율에 대한 산소 유량 비율 의존성을 나타낸다. 산소 유량 비율은 0.5~95%으로 변화시켜 갔다. XRD (111) 강도의 비율은, 산소 유량 비율의 증가에 따라 감소하였다. 이와 같이, 리크 전류 밀도의 저감과 에피택셜 성장과는 트레이드 오프의 관계에 있는 것을 알 수 있다.

[0060] 그래서, 본 실시예에서는, 핵 발생시의 초기충 성막에서 사용하는 혼합 가스 중의 산소 유량 비율 (이하, 초기충 산소 유량 비율이라 한다)을 변화시켜서 (0.5~60%)에 에피택셜 성장을 실시하고, 그 위에 연속하여 산소 유량 비율 91%의 제 2 충째의 막을 제작시켰다. 이렇게 하여 얻어진 PZT 박막에 대한 막 특성을 검토하여, 그 결과를 도 9~도 14에 나타낸다.

[0061] 도 9 예, PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도에 대한 초기충 산소 유량 비율 의존성을 나타낸다. 이 경우, 초기충의 두께는 5nm로 하고, 제 2 충째의 두께는 100nm로 하였다. 리크 전류 밀도는, 초기충 산소 유량 비율 5%에서 최소값  $2E-9$ 를 나타내고, 초기충 산소 유량 비율의 증가와 함께 증가하였다. 도 9로부터, 초기충의 산소 유량 비율이 0.5%에서도 충분히 리크 전류 밀도는 낮고, 60% 미만 정도까지는 원하는 값을 얻을 수 있으며, 바람직하게는 20% 정도까지 인 것을 알 수 있다.

[0062] \*도 10 예, PZT 박막의 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도에 대한 초기충 산소 유량 비율 의존성을 나타낸다.

분극 반전 전하 밀도는, 초기충 산소 유량 비율 5%에서 최대값  $66\mu C/cm^2$ 를 나타내고, 그 후, 초기충 산소 유량 비율의 증가와 함께 감소하였다. 도 10에서, 초기충 산소 유량 비율 0.5% 정도에서도 충분히 분극 반전 전하 밀도가 높고, 60% 미만 정도까지는 원하는 값을 얻을 수 있으며, 바람직하게는 20% 정도까지인 것을 알 수 있다.

[0063] 도 11 예, 분극 포화 전압에 대한 초기충 산소 유량 비율 의존성을 나타낸다. 분극 포화 전압은, 초기충 산소 유량 비율 5%에서 최소값 1.29V를 나타내고, 그 후, 초기충 산소 유량 비율의 증가와 함께 감소하였다.

도 11에서, 초기충 산소 유량 비율 0.5% 정도에서도 충분히 낮고, 60% 미만 정도까지는 원하는 값을 얻을 수 있으며, 바람직하게는 20% 정도까지인 것을 알 수 있다.

[0064] 도 12, 도 13, 도 14 예, PZT 박막의 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도, PZT 박막의 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도 및 분극 포화 전압에 대한 초기충 산소 유량 비율 의존성에 관해서, 가스 활성화 수단이 있는 경우 (도면 중 a, 내벽 표면적  $2.1E-2m^2$ )와 없는 경우의 데이터를 나타낸다. 이들 도면으로부터, 가스 활성화 수단이 있는 경우에는, 가스 활성화 수단이 없는 경우와 비교하면, 모든 산소 유량 비율 (0.5~95%)에 대하여, 낮은 리크 전류 밀도, 낮은 분극 반전 전하 밀도 및 낮은 분극 포화 전압이 얻어지고, 우수한 막 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0065] 실시예 4

[0066] 본 실시예에서는, Pt 기판 상에 성막된 PZT 박막 특성에 관해서 초기핵을 형성하는 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성에 관해서 기술한다. 이 경우, 가스 혼합기-샤워 플레이트 사이의 가스 활성화 수단의 내벽 표면적은,  $2.08E-02m^2$ 로 설정하고, 기판으로서 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 사용하였다.

[0067] 먼저, 단일층 성막으로서, 산소 유량 비율을 91%로 하여 성막 프로세스를 실시하였다. 도 15 예, 얻어진 PZT 박막의 XRD 측정 결과를 나타낸다. Pb/(Zr+Ti)=1.15(도 15 중의 a)의 막은, PZT의 페로브스카이트 상에 관한 피크가 관측되지 않고, 파이로클로어상(pyrochlore phase) 만이 관측되었다. 또한, Pb/(Zr+Ti)=1.80(도 15 중의 b)의 막은, PZT 페로브스카이트 단상이 관측되었다. 도 16 예, XRD 강도 파이로클로어상 비율에 대한 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타낸다. Pb/(Zr+Ti)=1.80 이상에서는, PZT에만 배향이 관측된다. 다만, 이들 PZT 단상막은 매우 리크 전류 밀도가 크고, 강유전 특성을 얻을 수 없다.

[0068] 이어서, 시드층으로서의 초기층 및 제2층의 연속 성막에 의해, 특성의 개선을 도모하였다. 초기핵을 형성하는 초기층을 산소 유량 비율 5%, 막두께 5nm으로 하고, Pb/(Zr+Ti) 조성비를 변화시켜 성막하였다. 이 초기층의 위에, 산소 유량 비율 91%, 막두께 100nm의 막을 형성하였다.

[0069] 도 17 예, XRD 강도 파이로클로어상 비율에 대한 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타낸다. 이 도면으로부터, Pb/(Zr+Ti)=1.69 이상에서 PZT 단상이 얻어지고 있는 것이 추측된다.

[0070] 도 18 예, 분극 반전 전하 밀도에 대한 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타낸다. 분극 반전 전하 밀도는, Pb/(Zr+Ti) 조성의 증가와 함께 증가하고, Pb/(Zr+Ti)=1.75에서 최대값  $52\mu C/cm^2$ 를 나타내었다. 그 이상에서는, 분극 반전 전하 밀도는 완만하게 감소하였다.

[0071] 도 19 예, 분극 포화 전압에 대한 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타낸다. 분극 포화 전압은, Pb/(Zr+Ti) 조성의 증가와 함께 감소하고, Pb/(Zr+Ti)=1.75에서 최소값 1.56V를 나타내며, 1.75를 초과하면 완만하게 상승하였다.

[0072] 이를 결과로부터, Pb/(Zr+Ti)=1.69에서 1.82까지의 사이에서 PZT 단상이 얻어지고 있고, Pb/(Zr+Ti)=1.93에서는 PbO의 상유전층이 혼재하고 있다고 추측된다.

[0073] 실시예 5

[0074] 본 실시예에서는, SrRuO<sub>3</sub>(SRO) 기판 상에 성막된 PZT 박막 특성에 대한 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성에 관해서 기술한다.

[0075] SRO 기판에 있어서도, Pb가 SRO 중에 확산되는 것이 확인되어 있고, 본 실시예에서도, 초기층 및 제2층의 연속 성막을 실시하여, PZT 막 특성의 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 조사하였다.

[0076] 도 20 예, XRD 강도 파이로클로어상 비율에 대한 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타낸다. 이 경우, 가스 활성화 수단의 내벽 표면적을  $2.08E-2m^2$ 로 설정하고, 기판으로서 SRO/Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판을 사용하였다.

초기층을 성막할 때의 산소 유량 비율을 91%, 2층째 성막할 때의 산소 유량 비율을 91%로 하여 성막하였다. 이 도면으로부터 분명하듯이, Pb/(Zr+Ti) 조성의 증가와 함께 파이로클로어상 비율은 감소하고, Pb/(Zr+Tj)=1.31 이상에서 제로가 되었다.

[0077] 도 21 예, 분극 반전 전하 밀도에 대한 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타낸다. 분극 반전 전하 밀도는, Pb/(Zr+Ti) 조성의 증가와 함께 증가하고, Pb/(Zr+Ti)=1.31에서 최대값  $56\mu C/cm^2$ 를 나타내었다.

[0078] 도 22 예, 분극 포화 전압에 대한 초기층 Pb/(Zr+Ti) 조성 의존성을 나타낸다. 분극 반전 밀도는, Pb/(Zr+Ti) 조성의 증가와 함께 감소하고, Pb/(Zr+Ti)=1.31에서 최소값 1.41V를 나타내었다.

[0079] 도 20~도 22로부터, Pb/(Zr+Ti)=1.31 이상에서 PZT 단상이 얻어지고, 막 특성도 원하는 값이 되는 것을 알 수 있다. 그러나, 막두께가 100nm 정도가 되면, 과잉의 Pb가 입계에 석출되고, 리크 전류 밀도가 커질 것으로 생각된다. 그래서, 도 20~도 22에 나타내듯이 Pb가 풍부한 막을 초기층에 이용하고, 제2층에서는 Pb를 감소시켜 연속 성막하도록 함으로써 본 발명의 목적이 달성될 수 있다.

[0080] 이어서, 가스 활성화 수단으로서 내경이 다른 배관을 사용하고, 상기 실시예에 따라 PZT 박막을 제조하여, 그

특성을 비교하였다. 이하의 표 1 예, 배관내경이 10.2mm 및 25mm 인 경우의 배관 내벽 표면적과 배관 길이 와의 관계를 나타낸다.

표 1

[0081]	배관 길이 (mm)	배관 내경 10.2mm 내벽 표면적( $m^2$ )	배관 내경 25mm 내벽 표면적( $m^2$ )
40	1.28E-03	3.14E-03	
150	4.80E-03	1.18E-02	
650	2.08E-02	5.10E-02	
1250	4.00E-02	9.81E-02	
1625	5.20E-02	1.28E-01	

[0082] 가스 활성화 수단으로서 상기 배관을 구비한 박막 제조 장치를 사용하여 PZT 박막을 제조한 경우의 반응실 (2)에 흐르는 산소 가스의 전체 공급 가스 (혼합 가스)에 대한 비율은, 도 3의 경우와 같이 91%로 하였다. 도 23 예, 얻어진 PZT 박막에 대하여, 1.5V 인가시의 리크 전류 밀도 ( $A/cm^2$ )에 대한 활성화 수단인 배관의 내벽 표면적 의존성을 나타낸다. 이 도면으로부터 분명하듯이, 리크 전류 밀도는 내벽 표면적이 같으면 내경이 다르더라도 거의 동일한 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0083] 상기와 마찬가지로 하여 얻어진 PZT 박막에 관해서, 도 24에 2.0V 인가시의 분극 반전 전하 밀도, 도 25에 분극 포화 전압에 대한 가스 활성화 수단인 배관의 내벽 표면적 의존성을 각각 나타낸다. 이를 도면으로부터 분명하듯이, 리크 전류 밀도의 경우와 마찬가지로, 내벽 표면적이 같으면 내경이 다르더라도 거의 동일한 효과가 얻어지는 것을 알 수 있다.

#### 산업상 이용 가능성

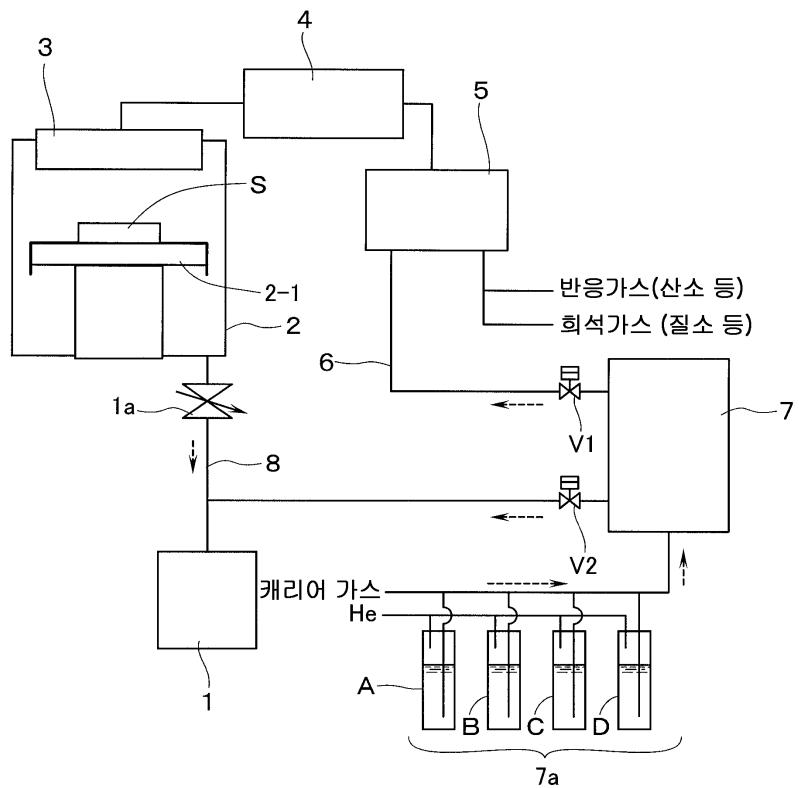
[0084] 본 발명에 의하면, 소정의 산소 분압이 되는 산화 가스 유량 비율을 이용하여 성막함으로써, 또는 핵 성장시의 시드층인 초기층의 산소 분압을 내리고, 그 후 막 성장시의 산화 가스 유량 비율을 올려 연속 성막함으로써, 에피택셜 성장이 촉진되고, 배향이 정돈되며, 또한, 리크 전류가 적고, 저전압에서 자발 분극이 포화되는 강유전체 박막을 실현할 수 있었다. 또한, 양호한 막 특성을 얻을 수 있는 단계로 분해한 금속 원자를 함유하는 분자를 반응실에 도입하여 강유전체 박막의 제조에 사용할 수 있기 때문에, 산소 결함이 개선된 박막을 제조할 수 있었다. 이렇게 하여, 양호한 막 특성을 갖는 강유전체 박막을 제조하는 방법을 제공할 수 있었다. 또한, 가스 혼합기와 샤크 플레이트사이에 가스 활성화 수단을 형성함으로써, 산소 결함이 개선된 박막의 제조 장치를 제공할 수 있었다. 이렇게 하여, 이 제조 방법 및 제조 장치는, 반도체 소자의 제조 분야에서 매우 유용하다.

#### 부호의 설명

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1 진공 배기 시스템 | 1a 압력 조정 밸브 |
| 2 반응실       | 3 샤크 플레이트   |
| 4 가스 활성화 수단 | 5 가스 혼합기    |
| 6 원료 가스 배관  | 7 기화기       |
| 7a 원료 공급부   | 8 배관        |
| S 기판        |             |

## 도면

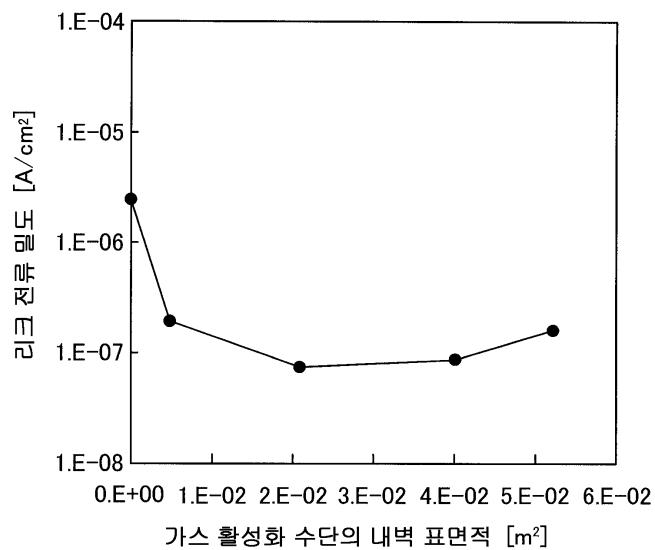
## 도면1



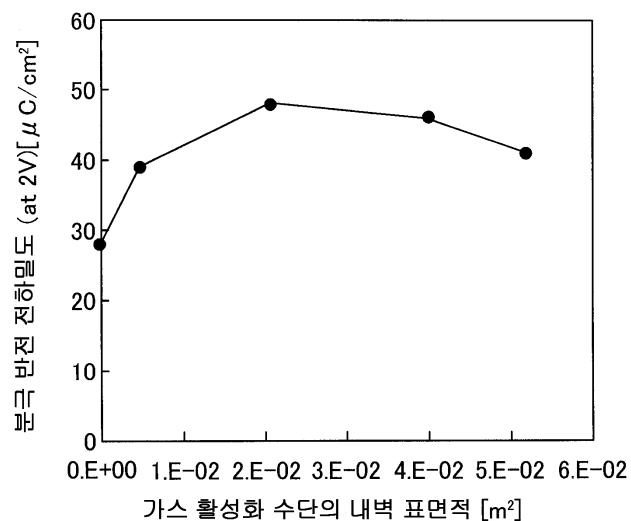
## 도면2



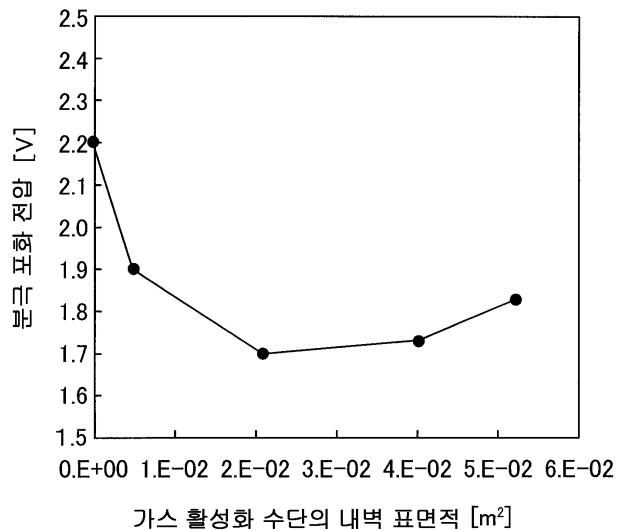
## 도면3



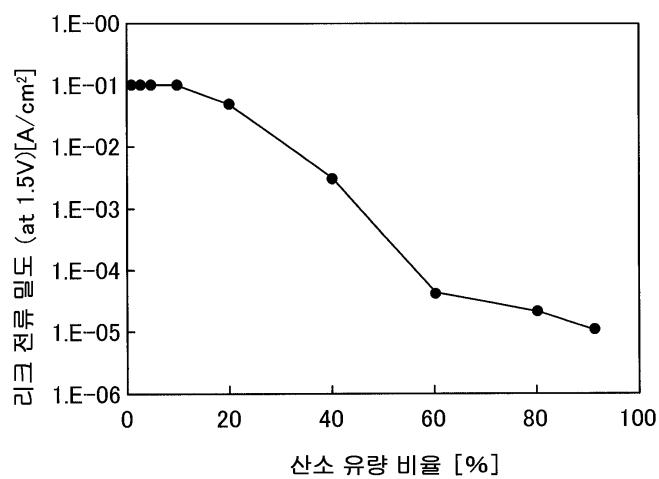
## 도면4



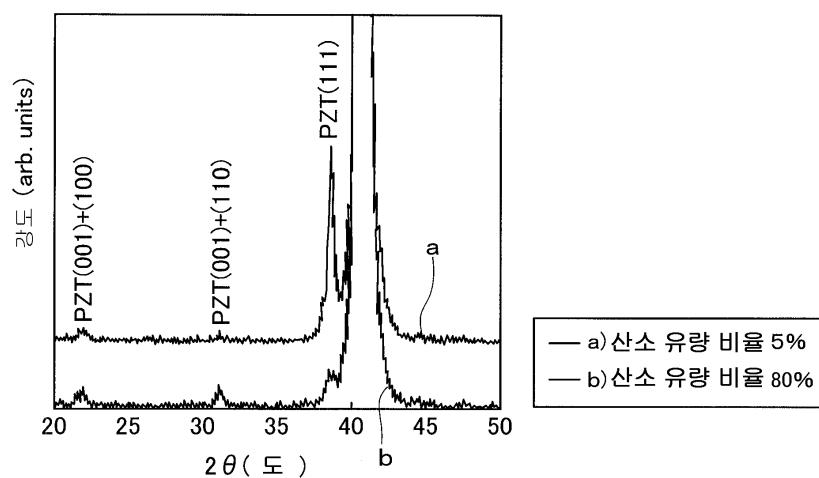
## 도면5



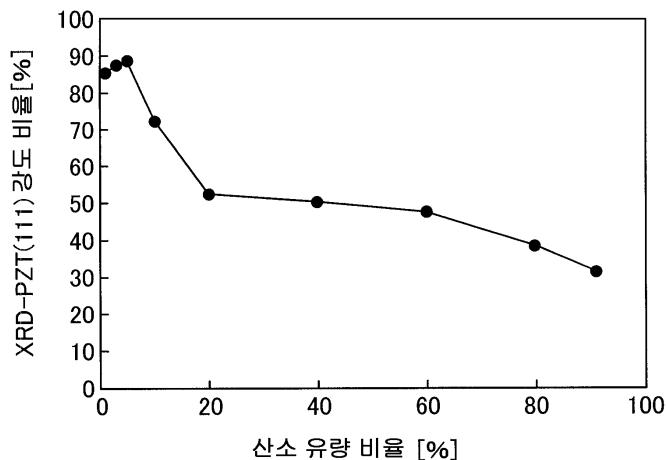
## 도면6



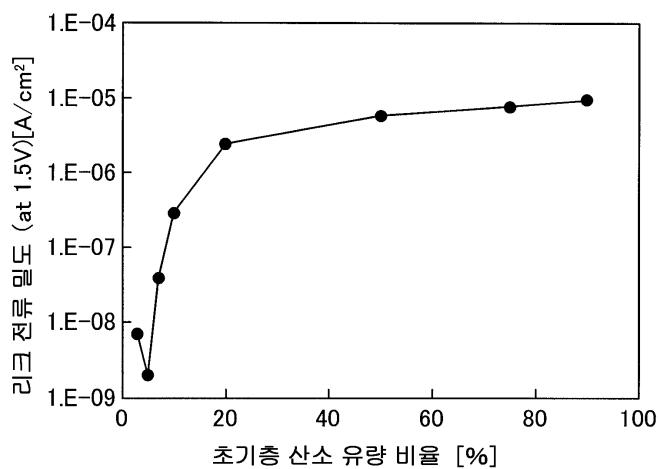
## 도면7



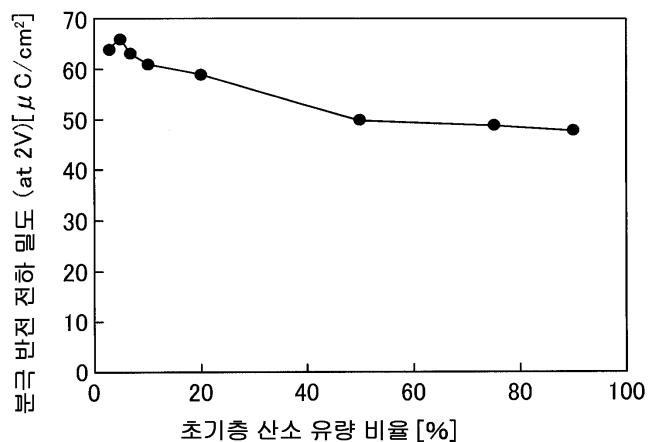
도면8



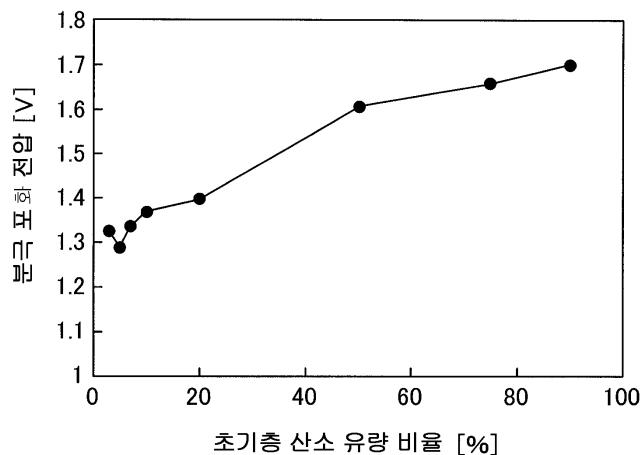
도면9



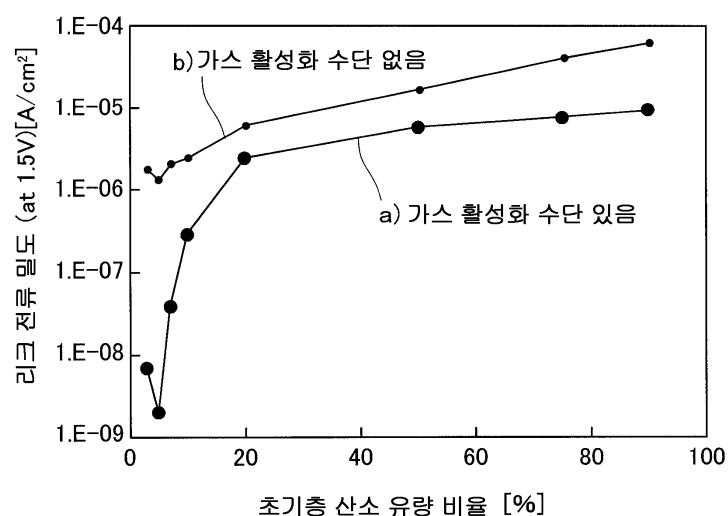
도면10



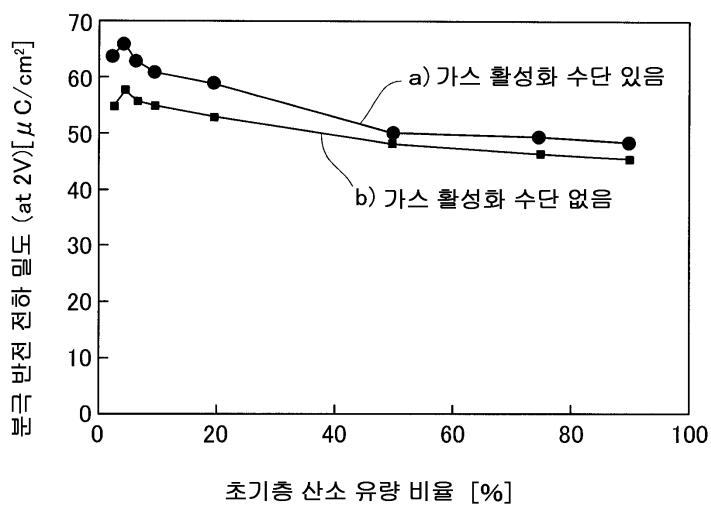
도면11



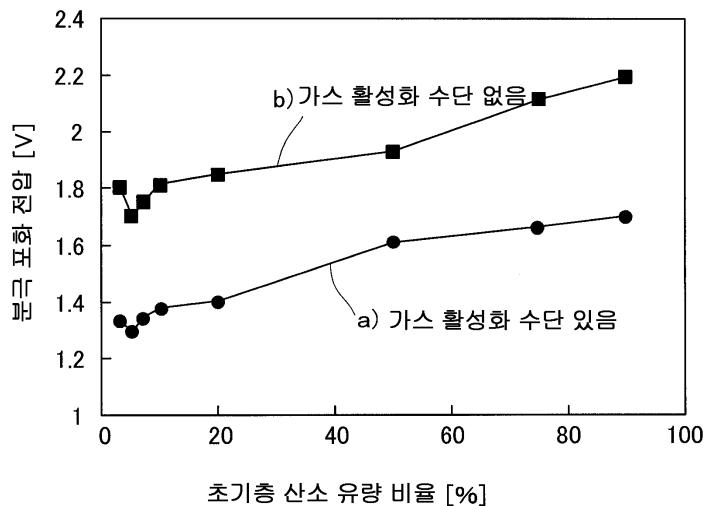
도면12



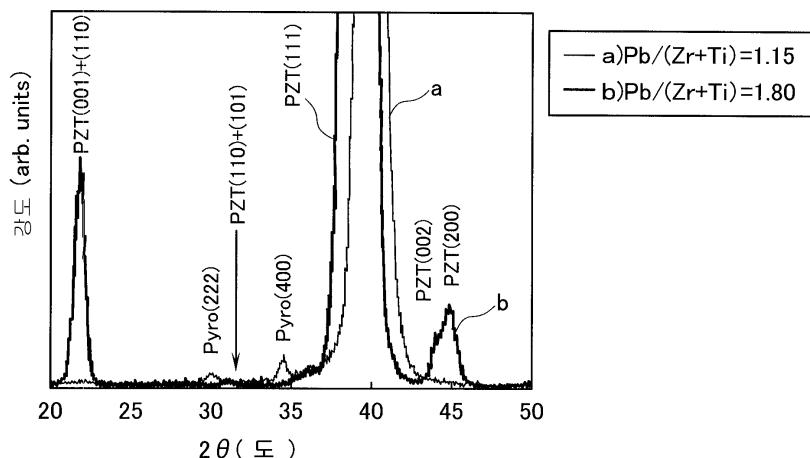
도면13



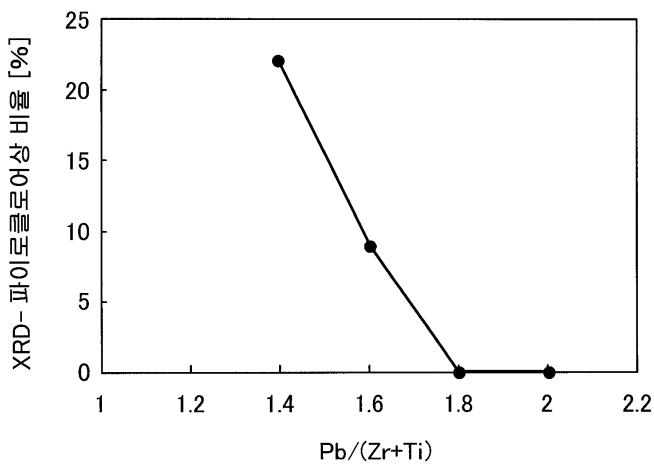
도면14



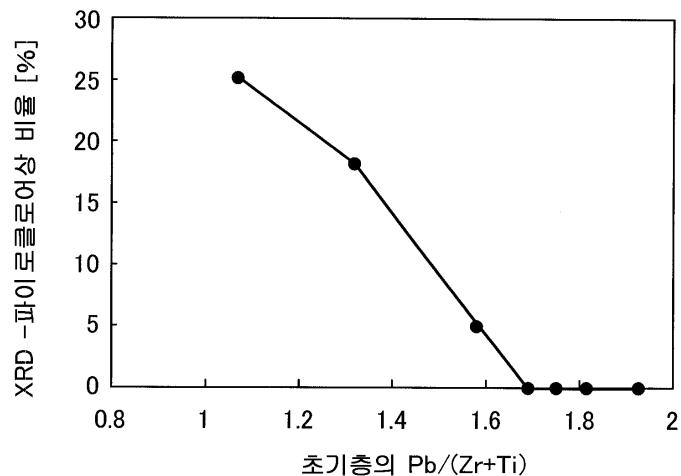
도면15



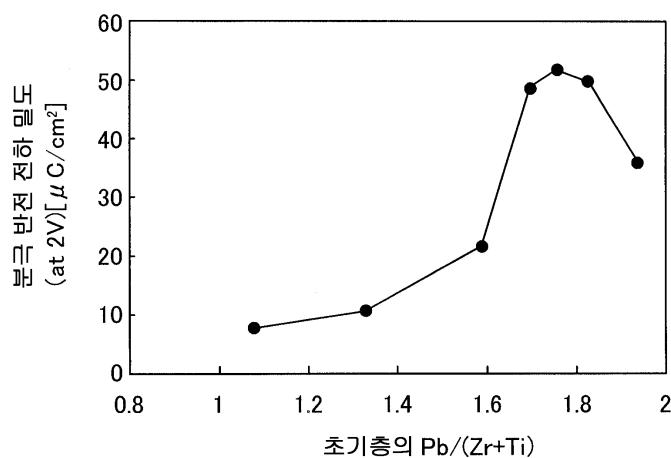
도면16



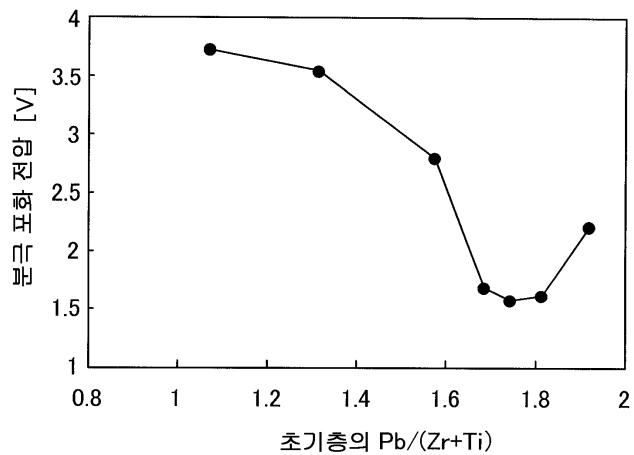
도면17



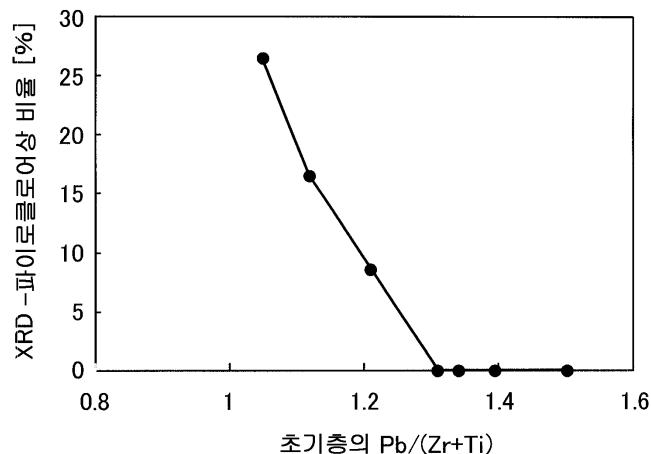
도면18



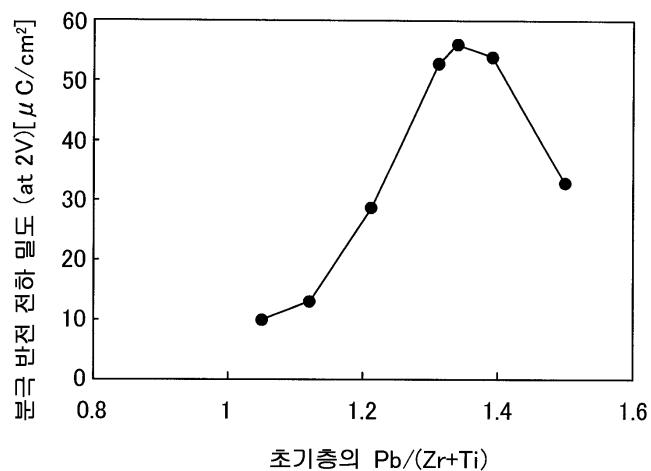
도면19



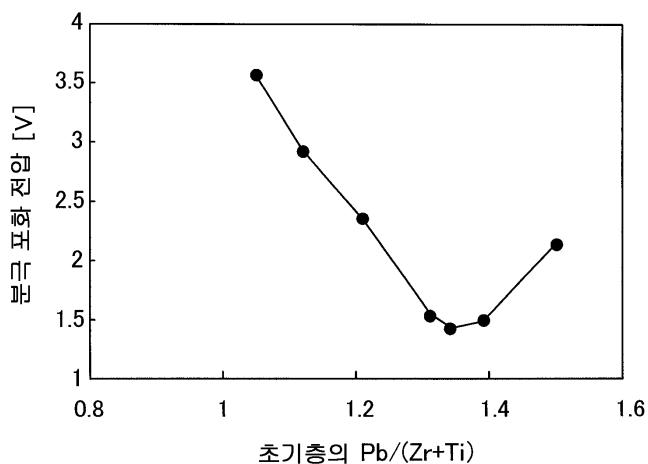
도면20



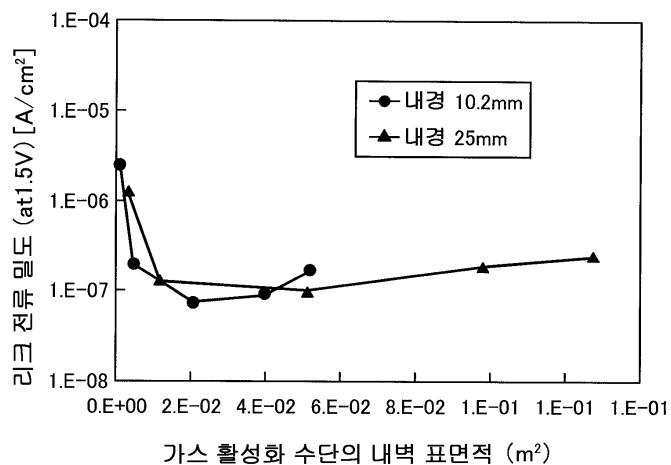
도면21



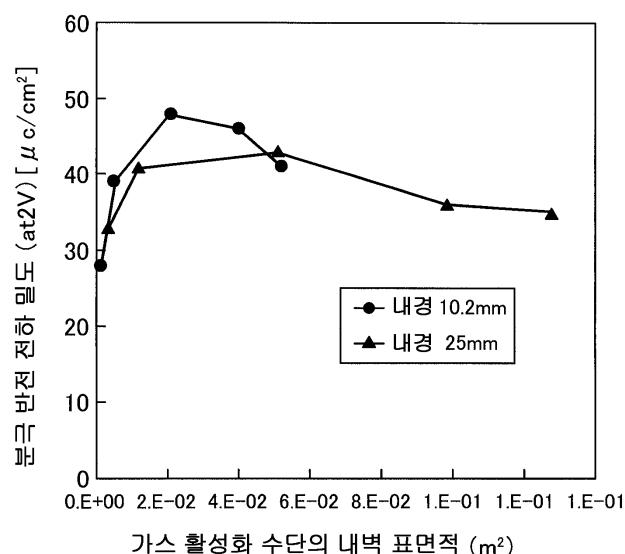
도면22



도면23



도면24



도면25

