



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I591205 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：103105484

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 19 日

(51)Int. Cl. : *C23C18/12 (2006.01)* *C04B35/634 (2006.01)*
C04B35/64 (2006.01) *C04B35/491 (2006.01)*
H01L41/187 (2006.01) *H01L41/318 (2013.01)*
H01L41/43 (2013.01) *H01B3/12 (2006.01)*
H01L41/22 (2013.01) *H01G4/12 (2006.01)*
H01G4/33 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/25 日本 2013-061938

(71)申請人：三菱綜合材料股份有限公司 (日本) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：土井利浩 DOI, TOSHIHIRO (JP)；桜井英章 SAKURAI, HIDEAKI (JP)；曾山信幸 SOYAMA, NOBUYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	200615311A1	CN	1263070A
CN	101184866A	WO	2008/058121A2

審查人員：黃鐘輝

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：6 共 44 頁

(54)名稱

P Z T 系強介電體薄膜形成用組成物及其製造方法及使用該組成物之 P Z T 系強介電體薄膜之形成方法

PZT-BASED FERROELECTRIC THIN FILM-FORMING COMPOSITION, METHOD OF PREPARING THE SAME, AND METHOD OF FORMING PZT-BASED FERROELECTRIC THIN FILM USING THE SAME

(57)摘要

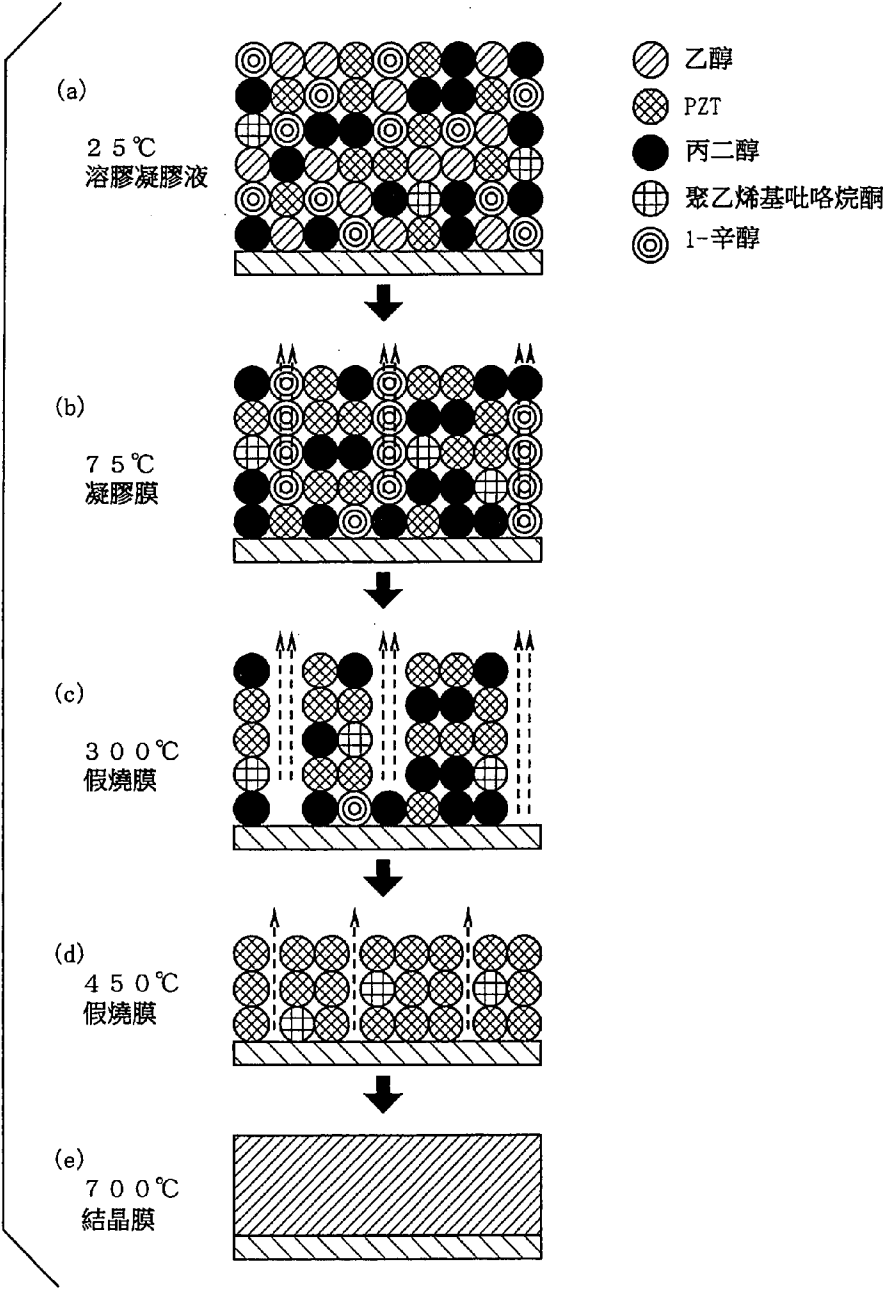
本發明係揭示一種 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物，其為含有 PZT 先驅物，與二元醇，與聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇，與水，與碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇。組成物 100 質量% 中上述 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%，組成物 100 質量% 中上述二元醇之比例為 16~56 質量%，上述聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.01~0.25 莫耳，上述水相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳，組成物 100 質量% 中直鏈狀單元醇之比例為 0.6~10 質量%。

This PZT-based ferroelectric thin film-forming composition comprises: a PZT precursor; a diol; one of polyvinyl pyrrolidones and a polyethylene glycol; water; and a linear monoalcohol having 6 to 12 carbon chains. In this composition, a concentration of the PZT precursor in 100 wt% of the composition is 17 wt% to 35 wt% in terms of oxides, the ratio of the diol to 100 wt% of the composition is 16 wt% to 56 wt%, the ratio of the one of the polyvinyl pyrrolidones and the polyethylene glycol to 1 mol of the PZT precursor is

0.01 mol to 0.25 mol, the ratio of the water to 1 mol of the PZT precursor is 0.5 mol to 3 mol, and the ratio of the linear monoalcohol to 100 wt% of the composition is 0.6 wt% to 10 wt%.

指定代表圖：

圖 1



公告本

發明摘要

※申請案號：103105484

※申請日：103 年 02 月 19 日

※IPC 分類：

C23C18/12(2006.01)
C04B35/634(2006.01)
C04B35/64(2006.01)
C04B35/491(2006.01)
H01L41/187(2006.01)
H01L41/318(2013.01)
H01L41/43(2013.01)
H01B3/12(2006.01)
H01L41/22(2013.01)
H01G4/12(2006.01)
H01G4/33(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

PZT 系強介電體薄膜形成用組成物及其製造方法及使用該組成物之 PZT 系強介電體薄膜之形成方法

PZT-based ferroelectric thin film-forming composition, method of preparing the same, and method of forming PZT-based ferroelectric thin film using the same

【中文】

本發明係揭示一種 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物，其為含有 PZT 先驅物，與二元醇，與聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇，與水，與碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇。組成物 100 質量%中上述 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%，組成物 100 質量%中上述二元醇之比例為 16~56 質量%，上述聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.01~0.25 莫耳，上述水相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳，組成物 100 質量%中直鏈狀單元醇之比例為 0.6~10 質量%。

【 英文 】

This PZT-based ferroelectric thin film-forming composition comprises: a PZT precursor; a diol; one of polyvinyl pyrrolidones and a polyethylene glycol; water; and a linear monoalcohol having 6 to 12 carbon chains. In this composition, a concentration of the PZT precursor in 100 wt% of the composition is 17 wt% to 35 wt% in terms of oxides, the ratio of the diol to 100 wt% of the composition is 16 wt% to 56 wt%, the ratio of the one of the polyvinyl pyrrolidones and the polyethylene glycol to 1 mol of the PZT precursor is 0.01 mol to 0.25 mol, the ratio of the water to 1 mol of the PZT precursor is 0.5 mol to 3 mol, and the ratio of the linear monoalcohol to 100 wt% of the composition is 0.6 wt% to 10 wt%.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)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)

PZT 系強介電體薄膜形成用組成物及其製造方法及使用該組成物之 PZT 系強介電體薄膜之形成方法

PZT-based ferroelectric thin film-forming composition, method of preparing the same, and method of forming PZT-based ferroelectric thin film using the same

【技術領域】

[0001] 本發明係有關 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物及其製造方法及使用該組成物之 PZT 系強介電體薄膜之形成方法。其詳細為，本發明係有關藉由溶膠凝膠法形成使用於薄膜電容器之介電體層等的 PZT 系強介電體薄膜用之組成物及其製造方法及使用該組成物之 PZT 系強介電體薄膜之形成方法。更詳細為，係有關即使每 1 次塗佈厚度較厚，也不會發生空隙或裂化，可得細緻及高特性之薄膜，且可以 1 次焙燒而結晶化之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物等。

本申請書係基於 2013 年 3 月 25 日所申請的日本專利申請第 2013-61938 號主張優先權，且援用其內容。

【先前技術】

[0002] 使用於薄膜電容器等之介電體層的強介電體

薄膜雖稱為薄膜，但為了得到耐使用之信賴性，需形成為具有某程度厚度之膜。又，某程度確保電容器等所佔有之面積的裝置等，也可於不犧牲介電體層之厚度下形成較厚之膜。但溶膠凝膠法中，一般的假燒及焙燒需經歷高溫步驟，因此 1 次塗佈量較多而得厚膜時，會增加焙燒等時膜中所發生的拉伸應力，而有形成後膜發生裂化之問題。

[0003] 形成後膜發生裂化時會降低強介電體薄膜之電氣特性等，因此先前之溶膠凝膠法中，塗佈 1 次可形成之膜厚極限為 100nm 程度，故形成具有厚度之強介電體薄膜時，係採用重覆數次組成物塗佈及焙燒等之方法。但該方法會降低生產效率及提升製造成本。因此由材料面進行改良時，即不發生裂化下，盛行開發研究可以 1 次塗佈形成較厚之膜的原料溶液。

[0004] 例如特開 2001-261338 號公報（請求項 1，段落 [0015]~[0024]，表 1）所揭示，使含有 Ti 之金屬氧化物薄膜成膜用之原料溶液中，該原料溶液添加丙二醇之金屬氧化物薄膜形成用原料溶液等。該原料溶液可於不發生裂化下，以 1 次塗佈形成具有 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上之厚度的膜。又，曾提案高濃度之溶膠凝膠液添加高分子，以緩和成膜時所發生的拉伸應力，而可於不發生裂化下，以 1 次塗佈形成更厚之膜厚的方法等（例如參考 J Sol-Gel Sci Technol (2008) 47:316-325）。

【發明內容】

發明所欲解決之課題

[0005] 上述特開 2001-261338 號公報及 J Sol-Gel Sci Technol (2008) 47:316-325 所揭示之原料溶液等，藉由添加丙二醇及高分子可某程度防止裂化發生，但有關備有實用上充分特性之膜需進一步抑制裂化發生，且形成細緻膜構造之膜，故仍有改良空間。又，就形成較厚之膜時的成膜步驟之簡單化及低成本化之方面，也需求進一步改良。另外膜中形成空隙時，難形成工業使用時充分細緻之高特性的 PZT 膜。

[0006] 本發明之目的為，提供即使每 1 次之塗佈厚度較厚，也不會發生空隙及裂化，可得細緻之高特性的薄膜，且可以 1 次焙燒而結晶化的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物及其製造方法及使用該組成物之 PZT 系強介電體薄膜之形成方法。

解決課題之方法

[0007] 本發明之第 1 觀點為，特徵係形成 PZT 系強介電體薄膜用之組成物中，組成物係含有 PZT 先驅物，與二元醇，與聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇，與水，與碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇，組成物 100 質量%中上述 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%，組成物 100 質量%中上述二元醇之比例為 16~56 質量%，上述聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為單體換算下 0.01~0.25 莫耳，上述

水相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳，組成物 100 質量%中碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇的比例為 0.6~10 質量%。

[0008] 本發明之第 2 觀點為，特徵係製造 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物的方法中包含，混合使組成物 100 質量%中所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%的 PZT 先驅物，與使組成物 100 質量%中之比例為 16~56 質量%的二元醇，與使相對於 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳的水進行反應調製合成液之步驟，與 130~175℃之溫度下使該合成液回流 0.5~3 小時之步驟，與將使組成物 100 質量%中之比例為 0.6~10 質量%的碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇加入回流後之合成液中調製溶膠凝膠液之步驟，與 100~175℃之溫度下使該溶膠凝膠液再回流 0.5~10 小時之步驟，與將使相對於 PZT 先驅物 1 莫耳為 0.01~0.25 莫耳的聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇加入再回流後之溶膠凝膠液中均勻分散之步驟。

[0009] 本發明之第 3 觀點為基於第 1 觀點之發明，其中上述二元醇較佳為丙二醇或乙二醇。

[0010] 本發明之第 4 觀點為基於第 2 觀點之發明，其中上述二元醇較佳為丙二醇或乙二醇。

[0011] 本發明之第 5 觀點為，藉由將第 1 觀點之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物或第 2 觀點之方法所製造的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物塗佈於具有底層電極之基板的前述底層電極上，假燒後焙燒進行結晶化，

而於前述底層電極上形成薄膜之 PZT 系強介電體薄膜之形成方法。

[0012] 本發明之第 6 觀點為，具有藉由第 5 觀點之方法所形成的 PZT 系強介電體薄膜之薄膜電容器、電容器、IPD、DRAM 儲存器用電容器、層合電容器、電晶體之閘絕緣體、不揮發性儲存器、焦電型紅外線檢驗元件、壓電元件、電氣光學元件、執行器、共振子、超音波馬達、或 LC 噪音濾器元件之複合電子構件。

發明之效果

[0013] 本發明之第 1 觀點的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物為，含有 PZT 先驅物、與二元醇、與聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇、與水、與碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇，組成物 100 質量%中上述 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%，組成物 100 質量%中上述二元醇之比例為 16~56 質量%。又，上述聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為單體換算下 0.01~0.25 莫耳，上述水相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳，組成物 100 質量%中碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇的比例為 0.6~10 質量%。藉此以溶膠凝膠法形成強介電體薄膜時，使用該組成物即使每 1 次之塗佈厚度較厚為 100~250nm，也不會發生空隙及裂化，可得細緻之高特性的薄膜。又即使塗佈 2 次使塗佈厚度為 200~500nm，也可以 1 次焙燒而結晶

化。另外因聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇之含量較少，故可使成膜時之高溫步驟簡單化，提升生產效率。又，可得減少膜之殘留應力的效果。

[0014] 本發明之第 2 觀點的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物之製造方法中包含，混合使組成物 100 質量%中所佔濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%之 PZT 先驅物，與使組成物 100 質量%中之比例為 16~56 質量%的二元醇，與使相對於 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳的水進行反應調製合成液之步驟，與 130~175℃ 之溫度下使該合成液回流 0.5~3 小時之步驟，與將使組成物 100 質量%中之比例為 0.6~10 質量%的碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇加入回流後之合成液中調製溶膠凝膠液的步驟，與 100~175℃ 之溫度下使該溶膠凝膠液再回流 0.5~10 小時之步驟，與將使相對於 PZT 先驅物 1 莫耳為 0.01~0.25 莫耳的聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇加入再回流後之溶膠凝膠液中均勻分散之步驟。本發明之製造方法中因適度水解，且減少聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇之含量，故可使成膜時之高溫步驟簡單化，以提升生產效率得組成物。

[0015] 本發明之第 3 觀點的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物中，因上述二元醇係含有丙二醇或乙二醇，故具有優良保存安定性。

[0016] 本發明之第 4 觀點的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物中，因上述二元醇係使用丙二醇或乙二醇，故可得高黏度而具有優良厚膜形成性之組成物。

[0017] 本發明之第 5 觀點的 PZT 系強介電體薄膜之形成方法中，係藉由將上述本發明之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物或上述本發明之方法所製造的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物，塗佈於具有底層電極之基板上的前述底層電極上，假燒後焙燒進行結晶化，而於前述底層電極上形成薄膜。該形成方法中，因係使用本發明之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物或本發明之方法所製造的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物，故即使每 1 次之塗佈厚度較厚為 100~250nm，也不會發生空隙及裂化，可得細緻之高特性的薄膜。又即使塗佈 2 次後之塗佈厚度較厚為 200~500nm，也可以 1 次焙燒而結晶化。另外因所使用的組成物中所含之聚乙炔基吡咯烷酮或聚乙二醇的含量較少，故可使成膜時之高溫步驟簡單化，而提升生產效率。且容易促進膜構造之緻密化，故亦可促進生產效率之提高。

[0018] 本發明之第 6 觀點的薄膜電容器等為，備有藉由本發明之方法所形成的極少發生空隙及裂化，且具有細緻膜構造之 PZT 系強介電體薄膜，因此具有優良之電氣特性及壽命信賴性。

【圖式簡單說明】

[0019]

圖 1 為，表示使用本發明實施形態之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物液成膜時不會發生空隙之機構的模式

圖。

圖 2 為，表示使用先前例之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物液成膜時發生空隙之機構的模式圖。

圖 3 為，表示實施例之薄膜形成時的高溫步驟中溫度輪廓一例之曲線圖。

圖 4 為，以 SEM (Scanning Electron Microscope, 掃描型電子顯微鏡) 觀察實施例 1 所得之 PZT 系強介電體薄膜剖面時之照片圖。

圖 5 為，以 SEM 觀察實施例 22 所得之 PZT 系強介電體薄膜剖面時之照片圖。

圖 6 為，以 SEM 觀察比較例 1 所得之 PZT 系強介電體薄膜剖面時之照片圖。

【實施方式】

較佳之實施態樣

[0020] 下面將基於圖面說明實施本發明用之形態。

[0021] 本實施形態之組成物為，形成 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物的改良物。其特徵性之結構為，組成物係含有 PZT 先驅物，與二元醇，與聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇，與水，與碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇，組成物 100 質量%中上述 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%，組成物 100 質量%中上述二元醇之比例為 16~56 質量%，上述聚乙烷基吡咯烷酮或聚乙二醇相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為單體換算

下 0.01~0.25 莫耳，上述水相對上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳，組成物 100 質量%中碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇的比例為 0.6~10 質量%。

[0022] 藉由本實施形態之組成物所形成的 PZT 系強介電體薄膜為，係藉由鈦酸鋇酸鉛（PZT）等之含有 Pb 的具有產氫構造之複合金屬氧化物所構成，除了 PZT 外，也包含 PZT 添加 La 元素所得的 PLZT。組成物中所含的 PZT 先驅物為，構成所形成之強介電體薄膜中上述複合金屬氧化物等用之原料，PZT 或 PLZT 之含量為能賦予所希望的金屬原子比之比例。具體上較佳為，以一般式： $(\text{Pb}_x\text{La}_y)(\text{Zr}_z\text{Ti}_{1-z})\text{O}_3$ 所表示時之 x 、 y 、 z 符合 $1.00 < x < 1.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.05$ 、 $0.4 < z < 0.6$ 之金屬原子比的比例。又，PZT 系強介電體薄膜也包含添加 Mn 之 PMnZT，及添加 Nb 之 PNbZT 等。

[0023] PZT 先驅物較佳為，Pb、La、Zr 或 Ti 等之各金屬元素介由其氧或氮原子鏈結有機基之化合物。例如由金屬烷氧化物、金屬二元醇錯合物、金屬三元醇錯合物、金屬羧酸鹽、金屬 β -二酮基錯合物、金屬 β -二酮酯錯合物、金屬 β -亞胺基酮錯合物及金屬胺基錯合物所成群中所選出的 1 種或 2 種以上。特佳之化合物為金屬烷氧化物，其部分水解物、有機酸鹽。

[0024] 具體上 Pb 化合物、La 化合物如，乙酸鉛： $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 、乙酸鏷： $\text{La}(\text{OAc})_3$ 等之乙酸鹽、或鉛二異丙氧化物： $\text{Pb}(\text{OiPr})_2$ 、鏷三異丙氧化物： $\text{La}(\text{OiPr})_3$ 等之烷氧

化物。Ti 化合物如，鈦四乙氧化物： $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 、鈦四異丙氧化物： $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、鈦四 n-丁氧化物： $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ 、鈦四異丁氧化物： $\text{Ti}(\text{OiBu})_4$ 、鈦四 t-丁氧化物： $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ 、鈦二甲氧基二異丙氧化物： $\text{Ti}(\text{OMe})_2(\text{OiPr})_2$ 等之烷氧化物。Zr 化合物較佳為與上述 Ti 化合物相同之烷氧化物類。金屬烷氧化物可直接使用，又為了促進分解可使用其部分水解物。又，Mn 化合物如，乙酸錳、2-乙基己酸錳或環烷酸錳等。又，Nb 化合物如，鈮五乙氧化物或 2-乙基己酸鈮等。

[0025] 組成物 100 質量%中上述 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%之理由為，未達下限值時將無法得到充分之膜厚，又，超過上限值時易發生裂化。其中組成物 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度較佳為氧化物濃度下 20~25 質量%。此時組成物中 PZT 先驅物所佔有之濃度的氧化物濃度係指假設組成物所含的全部金屬元素為目的之氧化物時所算出的組成物 100 質量%中金屬氧化物所佔有之濃度。

[0026] 組成物中所含的二元醇為，作為組成物之溶劑用的成分。具體如，丙二醇、乙二醇或 1,3-丙二醇等。其中較佳為丙二醇或乙二醇。藉由以二元醇作為必須之溶劑成分用，可提高組成物之保存安定性。

[0027] 組成物 100 質量%中上述二元醇所佔有之比例為 16~56 質量%之理由為，未達下限值時會生成沈澱物而不宜，又，超過上限值時厚膜化時易發生空隙（微孔）。

其中二元醇之比例較佳為 28~42 質量%。

[0028] 又，其他溶劑如，羧酸、醇（例如乙醇、1-丁醇，或二元醇以外之多價醇）、酯、酮類（例如丙酮、甲基乙基酮）、醚類（例如二甲基醚、二乙基醚）、環鏈烷類（例如環己烷、環烷醇）、芳香族系（例如苯、甲苯、二甲苯）、其他四氫呋喃等、二元醇可另添加該等之 1 種或 2 種以上形成混合溶劑。

[0029] 具體上羧酸較佳為使用 n-丁酸、 α -甲基丁酸、i-戊酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、3,3-二甲基丁酸、2,3-二甲基丁酸、3-甲基戊酸、4-甲基戊酸、2-乙基戊酸、3-乙基戊酸、2,2-二甲基戊酸、3,3-二甲基戊酸、2,3-二甲基戊酸、2-乙基己酸、3-乙基己酸。

[0030] 又，酯較佳為使用乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸 n-丁酯、乙酸 sec-丁酯、乙酸 tert-丁酯、乙酸異丁酯、乙酸 n-戊酯、乙酸 sec-戊酯、乙酸 tert-戊酯、乙酸異戊酯。醇較佳為使用 1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、異丁醇、1-戊醇、2-戊醇、2-甲基-2-戊醇、2-甲氧基乙醇。

[0031] 又，本實施形態之組成物為，含有高分子化合物之聚乙烷基吡咯烷酮（PVP）或聚乙二醇。聚乙烷基吡咯烷酮及聚乙二醇之使用目的為，調整組成物中之液黏度。特別是聚乙烷基吡咯烷酮之使用目的為，調整藉由 k 值決定之相對黏度。該 k 值係指相關於分子量之黏性特性值，其為下述 Fikentscher 式使用藉由毛細管黏度計測得之相對黏度值（25℃）算出之值。

[0032]

$$k \text{ 值} = (1.5 \log \eta_{\text{rel}} - 1) / (0.15 + 0.003c)$$

$$+ (300 \log \eta_{\text{rel}} + (c + 1.5 \log \eta_{\text{rel}})^2)^{1/2} / (0.15c + 0.003c^2)$$

上述式中， $[\eta_{\text{rel}}]$ 表示聚乙炔基吡咯烷酮水溶液相對於水之相對黏度， $[c]$ 表示聚乙炔基吡咯烷酮水溶液中之聚乙炔基吡咯烷酮濃度（wt%）。

[0033] 本實施形態之組成物所含的聚乙炔基吡咯烷酮之 k 值較佳為 30~90。形成一定厚度之強介電體薄膜時，將組成物塗佈基板等時為了使塗佈所得的塗膜（凝膠膜）維持其厚度，需具有充分之黏度，但 k 值未達下限值將無法得到。另外超過上限值時會過度提升黏度，而難均勻塗佈組成物。又，使用聚乙二醇時較佳為使用聚合度 200~400 之物。聚合度未達下限值時將無法得到充分之上述黏度，另外聚合度超過上限值時會過度提升黏度，而難均勻塗佈組成物。又，以聚乙炔基吡咯烷酮之抑制裂化效果大而特佳。

[0034] 聚乙炔基吡咯烷酮或聚乙二醇相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為單體換算下 0.01~0.25 莫耳之理由為，未達下限值時易發生裂化，另外超過上限值時易發生空隙。其中聚乙炔基吡咯烷酮或聚乙二醇之比例，相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳較佳為 0.025~0.075 莫耳。又，因聚乙炔基吡咯烷酮（PVP）或聚乙二醇之分解溫度較高，而易增加與 PZT 先驅物之親和力，故會成為不易由膜中去除之空隙的原因。因此添加量又以盡可能少為

佳，但本實施形態之組成物中，適度水解先驅物時易由膜中去除有機物，故可將該等添加量抑制於較低量。

該單體換算下之莫耳值係指，以構成高分子之單體的分子量為基準之莫耳值，相對於 PZT 先驅物 1 莫耳之單體換算的莫耳值係指，相對於以構成高分子之單體的分子量為基準的 PZT 先驅物 1 莫耳之莫耳值。

[0035] 又，本實施形態之組成物為，含有離子交換水、超純水等之水。藉由組成物中含有一定比例之水，可適度水解先驅物，而得提升膜構造之細緻化的效果。水相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳之理由為，未達下限值時將無法充分水解而無法充分進行膜構造細緻化等故不宜，另外超過上限值時會過度水解而產生沈澱物，及膜易發生裂化故不宜。其中水相對於上述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例較佳為 0.8~2 莫耳。

[0036] 又，本實施形態之組成物為，含有上述碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇。藉由組成物中含有一定比例之直鏈狀單元醇，假燒時可形成能有效將有機物放出於膜外之凝膠膜，故即使膜厚超過 100nm 也可得細緻之高特性的 PZT 膜。上述直鏈狀單元醇之碳鏈為 6 以上 12 以下之理由為，未達下限值時將無法充分提升沸點，而無法充分使膜細緻化，超過上限值時雖可使膜細緻化，但會降低相對於溶膠凝膠液之溶解度，而難溶解充分量，又會過度提升液黏性，而發生條紋（striation，細線、紋路）等而難均勻塗佈。又，直鏈單元醇之碳鏈較佳為 7~9。又組

成物 100 質量%中之直鏈狀單元醇的比例為 0.6~10 質量%之理由為，未達下限值時將無法於膜中製作充分之間隙，而使過程中無法有效去除膜中之有機物，故無法進行膜之細緻化，另外超過上限值時會減緩膜乾燥，而使乾燥耗時故會使膜厚薄化。又，組成物 100 質量%中之直鏈狀單元醇的比例較佳為 1~3 質量%。又，碳鏈 6 之直鏈單元醇為 1-己醇，碳鏈 7 之直鏈單元醇為 1-庚醇，碳鏈 8 之直鏈單元醇為 1-辛醇，碳鏈 9 之直鏈單元醇為 1-壬醇。又，碳鏈 10 之直鏈單元醇為 1-癸醇，碳鏈 11 之直鏈單元醇為 1-十一烷醇，碳鏈 12 之直鏈單元醇為 1-十二烷醇。

[0037] 又，除了上述成分，必要時可添加作為安定劑用之（安定化劑分子數）/（金屬原子數）為 0.2~3 程度的 β -二酮類（例如乙醯丙酮、五氟丁醯三甲基乙醯甲烷、二三甲基乙醯甲烷、三氟乙醯丙酮、苯醯丙酮等）、 β -酮酸類（例如丙酮乙酸、丙醯乙酸、苯醯乙酸等）、 β -酮酯類（例如上述酮酸之甲酯、丙酯、丁酯等之低級烷基酯類）、含氧酸類（例如乳酸、乙醇酸、 α -氧基丁酸、水楊酸等）、上述含氧酸之低級烷基酯類、氧基酮類（例如二丙酮醇、乙偶姻等）、二元醇、三元醇、高級羧酸、烷醇胺類（例如二乙醇胺、三乙醇胺、單乙醇胺）、多價胺等。其中安定化劑較佳為 β -二酮類之乙醯丙酮。

[0038] 又，本實施形態之組成物可含有作為有機摻雜劑用之甲醯胺系溶劑等之極性溶劑。甲醯胺系溶劑較佳為使用甲醯胺、N-甲基甲醯胺或 N,N-二甲基甲醯胺任一

種。本實施形態之組成物中，因 PZT 先驅物被水解，故即使未添加上述甲醯胺系溶劑等，也可形成裂化較少之厚膜。另外併用該等時，藉由組合上述聚乙烯基吡咯烷酮等，可形成裂化更少且具有細緻膜構造之膜。又，塗佈組成物時可形成更均勻之塗膜，且焙燒時可更有效去除溶劑。上述甲醯胺系溶劑以外之有機摻雜劑如，單乙醇胺或二乙醇胺等之乙醇胺類，又可與上述甲醯胺系溶劑併用。該等配位於金屬烷氧化物時可得提高溶液之保存安定性的效果而為佳。含有甲醯胺系溶劑之有機摻雜劑的比例較佳為，組成物 100 質量%中為 3~13 質量%之比例。

[0039] 又，本實施形態之組成物可含有鐳 (La)、錳 (Mn)、鈮 (Nb) 等之金屬摻雜劑。該等之金屬摻雜劑相對於 PZT 先驅物之 Pb 源中的 Pb 1 莫耳較佳為，以 0.002~0.03 莫耳之低濃度添加。藉由組成物中含有一定比例之金屬摻雜劑，可得減少漏電流、提升電容率、提升壓電特性、機械品質係數（壓電元件等開始固有振動時表示共振周波數附近機械式振動之敏銳性的定數）等之效果。上述金屬摻雜劑之添加比例為 0.002~0.03 莫耳之理由為，未達下限值時將無法得到充分之摻雜效果，超過上限值時易析出異相而降低壓電特性等。該金屬摻雜劑相對於 PZT 先驅物之 Pb 源中的 Pb 1 莫耳更佳為 0.005~0.01 莫耳。

[0040] 其次將說明本實施形態之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物之製造方法。首先各自準備上述 Pb 化合物等之 PZT 先驅物，秤取該等可賦予上述所希望之金屬

原子比的添加量。將秤取之上述 PZT 先驅物與二元醇與水投入反應容器中混合，較佳於氮環境中以 $130\sim 175^{\circ}\text{C}$ 之溫度回流反應 $0.5\sim 3$ 小時調製合成液。回流後較佳為藉由常壓蒸餾或減壓蒸餾之方法進行脫溶劑。又，添加乙醯丙酮等之安定化劑時較佳為，將該等加入脫溶劑後之合成液內，氮環境中以 $130\sim 175^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行 $0.5\sim 5$ 小時回流。其後藉由放冷至室溫下，使合成液冷卻至室溫（ 25°C 程度）。

[0041] 將直鏈狀單元醇加入冷卻後之合成液中調製溶膠凝膠液。此時係使組成物 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 $17\sim 35$ 質量%，二元醇之比例為 $16\sim 56$ 質量%。又以上述溶膠凝膠液添加二元醇以外之溶劑為佳。其次於一定環境中，例如氮環境中，以 $100\sim 175^{\circ}\text{C}$ 之溫度將上述溶膠凝膠液再回流 $0.5\sim 10$ 小時。又，添加含有甲醯胺系溶劑等之極性溶劑的有機摻雜劑時較佳為，同時添加二元醇以外之溶劑（乙醯等）。

[0042] 接著加入使相對於 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為單體換算下 $0.01\sim 0.25$ 莫耳的聚乙炔基吡咯烷酮或聚乙二醇，攪拌使其均勻分散。藉此得本實施形態之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物。

[0043] 又，調製組成物後又以藉由過濾處理等去除微粒，使粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上（特別是 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上更特別為 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上）之微粒個數為組成物每 1 毫升 50 個以下為佳。組成物中粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上之微粒個數為組成物每 1

毫升超過 50 個時，會使長期保存安定性變差。該組成物中粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上之微粒個數以較少為佳，特佳為組成物每 1 毫升 30 個以下。

[0044] 使微粒個數為上述範圍之處理調製後之組成物的方法無特別限制，例如下述之方法。第 1 種方法為，使用市售孔徑 $0.2\ \mu\text{m}$ 之膜濾器，以注射器壓送之過濾法。第 2 種方法為，組合市售孔徑 $0.05\ \mu\text{m}$ 之膜濾器與加壓槽之加壓過濾法。第 3 種方法為，組合上述第 2 種方法所使用之濾器與溶液循環槽之循環過濾法。

[0045] 任何方法中也會因組成物之壓送壓力，而使濾器之微粒捕捉率不同。已知一般壓力較低時捕捉率較高，特別是第 1 種方法或第 2 種方法中，為了實現組成物每 1 毫升中粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上之微粒個數為 50 個以下之條件，較佳為以低壓使組成物極緩慢通過濾器為佳。

[0046] 其次將說明本實施形態之 PZT 系強介電體薄膜的形成方法。該形成方法為，使用溶膠凝膠法之強介電體薄膜的形成方法，原料溶液係使用上述本實施形態之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物或由本實施形態之方法所製造的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物。

[0047] 首先將上述 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物塗佈於基板上，形成具有所希望之厚度的塗膜（凝膠膜）。塗佈法無特別限定，例如旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、LSMCD（Liquid Source Mist Chemical Deposition）法或靜電噴霧法等。形成強介電體薄膜之基板係使用形成底

層電極之矽基板或藍寶石基板等之耐熱性基板。形成於基板上之底層電極係藉由 Pt、 TiO_x 、Ir、Ru 等具有導電性，且與強介電體薄膜無反應性之材料所形成。例如可為由基板側起依序為 TiO_x 膜及 Pt 膜之雙層構造的底層電極。上述 TiO_x 膜之具體例如 TiO_2 膜。又基板係使用矽基板時，可於該基板表面上形成 SiO_2 膜。

[0048] 基板上形成塗膜後，將該塗膜假燒，再焙燒進行結晶化。假燒時係使用熱板或急速加熱處理（RTA）等，以一定條件進行。進行假燒之目的為，去除溶劑的同時將金屬化合物熱分解或水解而轉化為複合氧化物，因此較佳於空氣中、氧化環境中或含水蒸氣環境中進行。因既使於空氣中加熱，也可藉由空氣中之濕氣充分確保水解所必要的水分。又假燒前為了去除特別是低沸點溶劑或吸附之水分子，可使用熱板等以 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 之溫度進行 0.5~5 分鐘低溫加熱。

[0049] 假燒時為充分去除溶劑等以進一步提高抑制空隙或裂化之效果，及促進膜構造之細緻化，較佳為藉由變更升溫速度與加熱保持溫度之二段假燒進行。進行二段假燒時，第一段為 $250\sim 300^\circ\text{C}$ 下保持 3~10 分鐘之假燒，第二段為 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 下保持 3~10 分鐘之假燒。又以由室溫至第一段之假燒溫度的升溫速度為較緩之 $2.5\sim 5^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，由第一段之假燒溫度至第二段之假燒溫度的升溫速度為較快之 $30\sim 100^\circ\text{C}/\text{秒}$ 較佳。如圖 1(a)~(d) 所示般，係藉由 Scherer 們之研究，提倡利用毛細管力使凝膠膜內部之

液體上升至表面附近，而使凝膠乾燥之模式。即，本實施形態之組成物的溶膠凝膠液因添加表面張力較大，與 PZT 先驅物質之親和力較低，且蒸氣壓較低的碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈單元醇（例如碳鏈 8 之 1-辛醇）（圖 1（a）），故藉由室溫緩升至第一段之假燒溫度時，利用毛細管力使凝膠膜中之 1-辛醇上升至凝膠膜表面而蒸發（圖 1（b）），以形成適度之空隙（圖 1（c））。其次藉由較快之升溫速度由第一段之假燒溫度升至第二段之假燒溫度，可使丙二醇或聚乙炔基吡咯烷酮氣體化以通過上述空隙而快速蒸發，因此內部不會生成丙二醇碳化所得之似金剛石碳，而得內部無似金剛石碳之細緻的假燒膜（圖 1（d））。該結果為假燒後得內部無空隙之細緻的結晶膜（圖 1（e））。

[0050] 相對地，先前係如圖 2（a）～（d）所示般，既使由室溫緩升至第一段之假燒溫度，也會因未存在 1-辛醇般可利用毛細管力上升至凝膠膜表面而蒸發之溶劑（圖 2（a）），而無法於假燒膜之內部形成空隙，又既使凝膠膜或假燒膜之表面附近的丙二醇蒸發，也會因粒子之再配列而無氣體出口（圖 2（b）及（c））。因此以較快之升溫速度由第一段之假燒溫度升至第二段之假燒溫度時，會使內部之丙二醇碳化，而於假燒膜內生成似金剛石碳（圖 2（d））。該似金剛石碳於焙燒後會成為結晶膜內發生空隙（圖 2（e））之原因。

[0051] 此時將第一段之假燒溫度限定為 250~300℃ 之

範圍的原因為，未達下限值時先驅物質之熱分解將不足而易發生裂化，超過上限值時基板附近之先驅物質於完全分解前會先分解基板上部之先驅物質，而使有機物殘留於膜之基板附近而易發生空隙。又將第一段之假燒時間限定為 3~10 分鐘之範圍的原因為，未達下限值時先驅物質之分解將無法充分進行，超過上限值時會拉長步驟時間而降低生產性。又將第二段之假燒溫度限定為 400~450℃ 之範圍的原因為，未達下限值時無法完全去除殘留於先驅物質中之有機物而無法充分進行膜細緻化，超過上限值時會進行結晶化而難控制配向性。另外將第二段之假燒時間限定為 3~10 分鐘之範圍的原因為，未達下限值時將無法充分去除殘留之有機物而使結晶化時發生較強之應力，故易發生膜剝離或裂化，超過上限值時會拉長步驟時間而降低生產性。

[0052] 又，該形成方法所使用之組成物如上述般，聚乙烷基吡咯烷酮等之添加量較少，且易去除有機物而形成凝膠，因此即使假燒較厚之塗膜，也可進行一段假燒，故可提升生產效率。藉由一段假燒進行假燒時之溫度較佳為 400~500℃，該溫度下之保持時間較佳為 1~5 分鐘。又，所使用之組成物為無關聚乙烷基吡咯烷酮等之添加量較少，可得較高之抑制裂化的效果。因此即使假燒較厚之塗膜也無需降低升溫速度，可得較高生產效率。由室溫~200℃至假燒溫度之升溫速度較佳為 10~100℃/秒。

[0053] 又，塗佈組成物起至假燒之步驟中，可重覆

數次至假燒之步驟以得所希望之膜厚，最後一併焙燒，但該形成方法之原料溶液為，使用上述本實施形態之組成物等。因此可形成 1 次塗佈數百 nm 程度之厚度的膜，故可減少上述重覆進行之步驟數量。

[0054] 焙燒為，以結晶化溫度以上之溫度焙燒假燒後之塗膜而結晶化的步驟，藉此可得強介電體薄膜。該結晶化步驟之焙燒環境較佳為 O_2 、 N_2 、Ar、 N_2O 或 H_2 等或該等之混合氣體等。焙燒時係以 $600\sim 700^\circ C$ 進行 1~5 分鐘。焙燒可以急速加熱處理（RTA）進行。以急速加熱處理（RTA）進行焙燒時，其升溫速度較佳為 $2.5\sim 100^\circ C / \text{秒}$ 。

[0055] 藉由上述步驟可得 PZT 系強介電體薄膜。該強介電體薄膜為，既使成膜時以較少之步驟數，而較簡便得到較厚之膜，也可具有極少裂化之細緻的膜構造，故電氣特性非常優良。

[0056] 因此藉由本實施形態之方法而得到 PZT 系強介電體薄膜適用為薄膜電容器、電容器、IPD、DRAM 儲存器用電容器、層合電容器、電晶體之閘絕緣體、不揮發性儲存器、焦電型紅外線檢驗元件、壓電元件、電氣光學元件、執行器、共振子、超音波馬達、或 LC 噪音濾器元件之複合電子構件中的構成材料（電極）。

[實施例]

[0057] 其次將詳細說明本發明之實施例與比較例。

[0058]

<實施例 1>

首先以金屬原子比為 115/52/48/ (Pb/Zr/Ti) 之方式各自秤取作為 PZT 先驅物用之乙酸鉛三水合物 (Pb 源)、鈦四異丙氧化物 (Ti 源)、鋇四丁氧化物 (Zr 源)，將該等加入反應容器內之丙二醇 (二元醇)、乙醯丙酮及超純水 (水) 之混合液中進行反應，調製合成液。此時之超純水 (水) 之添加量為，相對於 PZT 先驅物 1 莫耳為 2 莫耳。氮環境中以 150°C 之溫度將該合成液回流 1 小時後，進行減壓蒸餾去除不必要之溶劑，而使上述合成液 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度為，氧化物濃度下 35%。此時合成液中 PZT 先驅物所佔有之濃度中的氧化物濃度係指，假設合成液所含有之全部的金屬元素為目的之氧化物時所算出的，合成液 100 質量%中金屬氧化物所佔有之濃度。

[0059] 其次室溫下將合成液放冷至 25°C 後，加入 1-辛醇 (碳鏈 8 之直鏈狀單元醇) 與乙醇 (溶劑) 與 N-甲基甲醯胺 (極性溶劑)，得溶膠凝膠液 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度為，氧化物濃度下 25 質量%之溶膠凝膠液。此時溶膠凝膠液中 PZT 先驅物所佔有之濃度的氧化物濃度係指，假設溶膠凝膠液所含有之全部的金屬元素為目的之氧化物時所算出的，溶膠凝膠液 100 質量%中金屬氧化物所佔有之濃度。

[0060] 其次以相對於 PZT 先驅物 1 莫耳為 0.025 莫耳之

方式將聚乙炔基吡咯烷酮（ k 值=30）加入上述溶膠凝膠液中，室溫（ 25°C ）下攪拌24小時，得PZT系強介電體薄膜形成用之組成物。使用市售之 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 孔徑的膜濾器，以注射器壓送該組成物進行過濾，使粒徑 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上之微粒個數為，各溶液每1毫升為3個。又，上述組成物100質量%中PZT先驅物所佔有之濃度為，氧化物濃度下25質量%。又，1-辛醇（碳鏈8之直鏈狀單元醇）相對於上述組成物100質量%之含量為0.6質量%。另外丙二醇（二元醇）相對於上述組成物100質量%之含量為36質量%。

[0061] 將所得之組成物滴在安裝於旋轉塗佈機上之Si/SiO₂/TiO₂/Pt基板之Pt（底層電極）上，以1800rpm之回轉速度進行旋轉塗佈1分鐘，於上述基板上形成塗膜（凝膠膜）。

[0062] 另外以圖3所表示之溫度輪廓對形成於上述基板上之塗膜進行二段假燒及焙燒，形成PZT系強介電體薄膜。具體為，首先進行二段假燒及焙燒之前先使用熱板，於大氣環境中將形成塗膜之上述基板保存於 75°C 之溫度下1分鐘，以去除低沸點溶劑及吸附之水分子。

[0063] 其次使用熱板以 300°C 保持5分鐘之方式進行第一段之假燒使凝膠膜加熱分解。其次以 450°C 之熱板上保持5分鐘之方式完全去除膜中微小之殘留有機物。再重覆一次相同之操作，得400nm之假燒膜（PZT非晶質膜）。另外於氧環境中如圖3所表示般以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 由室溫升溫至 700°C ， 700°C 下保持1分鐘進行焙燒。

藉此於上述基板之底層電極上形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0064]

<實施例 2>

除了使相對於組成物 100 質量%之實施例 1 的 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）的含量為 6.3 質量%外，同實施例 1 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0065]

<實施例 3>

除了使相對於組成物 100 質量%之實施例 1 的 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）的含量為 10 質量%外，同實施例 1 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0066]

<實施例 4>

除了使相對於組成物 100 質量%之實施例 2 的丙二醇（二元醇）含量為 16 質量%外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0067]

<實施例 5>

除了使相對於組成物 100 質量%之實施例 2 的丙二醇（二元醇）含量為 56 質量%外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0068]

<實施例 6>

除了相對於 PZT 先驅物 1 莫耳添加 0.5 莫耳之實施例 2 的超純水（水）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0069]

<實施例 7>

除了相對於 PZT 先驅物 1 莫耳添加 3 莫耳之實施例 2 的超純水（水）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0070]

<實施例 8>

除了相對於 PZT 先驅物 1 莫耳添加 0.01 莫耳之實施例 2 的聚乙烯基吡咯烷酮（k 值=30）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0071]

<實施例 9>

除了相對於 PZT 先驅物 1 莫耳添加 0.25 莫耳之實施例 2 的聚乙烯基吡咯烷酮（k 值=30）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0072]

<實施例 10>

除了以金屬原子比為 115/3/52/48（Pb/La/Zr/Ti）之方式各自秤取作為 PZT 先驅物用之乙酸鉛三水合物（Pb 源）、乙酸鐳 1.5 水合物（La 源）、鈦四異丙氧化物（Ti 源）、鋯四丁氧化物（Zr 源）外，同實施例 2 形成 PZT

系強介電體薄膜。又，該 PZT 系強介電體薄膜摻雜作為金屬摻雜劑用之 La。

[0073]

<實施例 11>

除了以金屬原子比為 115/1/52/48 (Pb/Mn/Zr/Ti) 之方式各自秤取作為 PZT 先驅物用之乙酸鉛三水合物 (Pb 源)、2-乙基己酸錳 (Mn 源)、鈦四異丙氧化物 (Ti 源)、鋯四丁氧化物 (Zr 源) 外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。又，該 PZT 系強介電體薄膜摻雜作為金屬摻雜劑用之 Mn。

[0074]

<實施例 12>

除了以金屬原子比為 115/0.2/52/48 (Pb/Nb/Zr/Ti) 之方式各自秤取作為 PZT 先驅物用之乙酸鉛三水合物 (Pb 源)、鉕五乙氧化物 (Nb 源)、鈦四異丙氧化物 (Ti 源)、鋯四丁氧化物 (Zr 源) 外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。又，該 PZT 系強介電體薄膜摻雜作為金屬摻雜劑用之 Nb。

[0075]

<實施例 13>

除了以 1-庚醇 (碳鏈 7 之直鏈狀單元醇) 取代實施例 2 之 1-辛醇 (碳鏈 8 之直鏈狀單元醇) 外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0076]

<實施例 14>

除了以 1-十二烷醇（碳鏈 12 之直鏈狀單元醇）取代實施例 2 之 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0077]

<實施例 15>

除了以 1-癸醇（碳鏈 10 之直鏈狀單元醇）取代實施例 2 之 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0078]

<實施例 16>

除了實施例 10 之強介電體薄膜的厚度不為 460nm 而為 380nm 外，同實施例 10 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0079]

<實施例 17>

除了實施例 10 之強介電體薄膜的厚度不為 460nm 而為 400nm 外，同實施例 10 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0080]

<實施例 18>

除了實施例 10 之強介電體薄膜的厚度不為 460nm 而為 420nm 外，同實施例 10 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0081]

<實施例 19>

除了以 1-己醇（碳鏈 6 之直鏈狀單元醇）取代實施例

2 之 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0082]

<實施例 20>

除了使實施例 2 之組成物 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度為，氧化物濃度下 17 質量%外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0083]

<實施例 21>

除了使實施例 2 之組成物 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度為，氧化物濃度下 35 質量%外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0084]

<比較例 1>

除了未添加使實施例 1 之 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）外，同實施例 1 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0085]

<比較例 2>

除了使相對於組成物 100 質量%之實施例 1 的 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）含量為 0.3 質量%外，同實施例 1 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0086]

<比較例 3>

除了使相對於組成物 100 質量%之實施例 1 的 1-辛醇

(碳鏈 8 之直鏈狀單元醇) 含量為 12 質量%外，同實施例 1 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0087]

<比較例 4>

除了以 1-戊醇 (碳鏈 5 之直鏈狀單元醇) 取代實施例 2 之 1-辛醇 (碳鏈 8 之直鏈狀單元醇) 外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0088]

<比較例 5>

除了以 1-十三烷醇 (碳鏈 13 之直鏈狀單元醇) 取代實施例 2 之 1-辛醇 (碳鏈 8 之直鏈狀單元醇) 外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0089]

<比較例 6>

除了使實施例 2 之組成物 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度為，氧化物濃度下 16 質量%外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0090]

<比較例 7>

除了使實施例 2 之組成物 100 質量%中 PZT 先驅物所佔有之濃度為，氧化物濃度下 36 質量%外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0091]

<比較例 8>

除了相對於組成物 100 質量%含有 15 質量%之實施例 2 的丙二醇（二元醇）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0092]

<比較例 9>

除了相對於組成物 100 質量%含有 57 質量%之實施例 2 的丙二醇（二元醇）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0093]

<比較例 10>

除了相對於 PZT 先驅物 1 莫耳添加 0.4 莫耳之實施例 2 的超純水（水）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0094]

<比較例 11>

除了相對於 PZT 先驅物 1 莫耳添加 3.1 莫耳之實施例 2 的超純水（水）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0095]

<比較例 12>

除了未添加實施例 2 之聚乙炔基吡咯烷酮（ k 值 = 30）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0096]

<比較例 13>

除了相對於 PZT 先驅物 1 莫耳添加 0.26 莫耳之實施例 2 的聚乙炔基吡咯烷酮（ k 值=30）外，同實施例 2 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0097]

<比較試驗 1 及評估>

對實施例 1~21 及比較例 1~13 所形成之 PZT 系強介電體薄膜各自測定膜厚、有無裂化、漏電流密度及折射率。具體為，膜厚係藉由分光橢圓對稱儀（J. A. Woollam 公司製，模型：M-2000D1）測定強介電體薄膜之剖面的厚度（總厚度）而得。又，有無裂化係藉由上述測定膜厚所使用之掃描型電子顯微鏡以 SEM 畫像觀察膜表面及膜剖面之組織，由該 SEM 畫像確認而無裂化。此時將未觀察到裂化之狀態視為「無裂化」，觀察到裂化之狀態視為「有裂化」。又漏電流密度係由，利用濺鍍法於膜上形成長×寬為 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 且厚為 200nm 之 Pt 上層電極後，使用 RTA 於氧環境下進行 1 分鐘損害回復退火，再使用強介電體試驗機（aix ACCT 公司製之 TF-Analalyzer 2000）測定而得。另外折射率係使用分光橢圓對稱儀測定後再算出折射率。該等結果如表 1 及表 2 所示。

[0098]

【表 1】

	直鏈狀單元醇		PZT 先驅物 之濃度 (質量%)	有無金屬摻雜 劑及種類	二元醇 (質量%)	超純水 (莫耳)	PVP (莫耳)	膜厚 (nm)	有無裂化	漏電流密度 (A/cm ²)	屈折率
	碳鏈	含有比例 (質量%)									
實施例 1	8	0.6	25	無	36	2	0.025	490	無	1.2×10 ⁻⁶	2.51
實施例 2	8	6.3	25	無	36	2	0.025	460	無	1.0×10 ⁻⁶	2.52
實施例 3	8	10	25	無	36	2	0.025	360	無	1.2×10 ⁻⁶	2.52
實施例 4	8	6.3	25	無	16	2	0.025	400	無	2.0×10 ⁻⁶	2.51
實施例 5	8	6.3	25	無	56	2	0.025	470	無	3.2×10 ⁻⁶	2.51
實施例 6	8	6.3	25	無	36	0.5	0.025	460	無	1.4×10 ⁻⁶	2.49
實施例 7	8	6.3	25	無	36	3	0.025	460	無	1.7×10 ⁻⁶	2.47
實施例 8	8	6.3	25	無	36	2	0.01	420	無	1.2×10 ⁻⁶	2.52
實施例 9	8	6.3	25	無	36	2	0.25	500	無	3.9×10 ⁻⁶	2.52
實施例 10	8	6.3	25	La	36	2	0.025	460	無	1.2×10 ⁻⁷	2.55
實施例 11	8	6.3	25	Mn	36	2	0.025	460	無	2.3×10 ⁻⁷	2.46
實施例 12	8	6.3	25	Nb	36	2	0.025	460	無	8.9×10 ⁻⁸	2.59
實施例 13	7	6.3	25	無	36	2	0.025	460	無	1.9×10 ⁻⁶	2.49
實施例 14	12	6.3	25	無	36	2	0.025	500	無	2.5×10 ⁻⁶	2.45
實施例 15	10	6.3	25	無	36	2	0.025	460	無	1.2×10 ⁻⁶	2.50
實施例 16	8	6.3	25	無	36	2	0.025	380	無	2.3×10 ⁻⁶	2.49
實施例 17	8	6.3	25	無	36	2	0.025	400	無	1.9×10 ⁻⁶	2.50
實施例 18	8	6.3	25	無	36	2	0.025	420	無	2.9×10 ⁻⁶	2.51
實施例 19	6	6.3	25	無	36	2	0.025	400	無	2.0×10 ⁻⁶	2.51
實施例 20	8	6.3	17	無	36	2	0.025	360	無	1.6×10 ⁻⁶	2.52
實施例 21	8	6.3	35	無	36	2	0.025	560	無	2.7×10 ⁻⁶	2.45

【表 2】

	直鏈狀單元醇		PZT 先驅物 之濃度 (質量%)	有無金屬摻雜 劑及種類	二元醇 (質量%)	超純水 (莫耳)	PVP (莫耳)	膜厚 (nm)	有無裂化	漏電流密度 (A/cm ²)	屈折率
	碳鏈	含有比例 (質量%)									
比較例 1	8	0	25	無	36	2	0.025	540	有	4.3×10^{-2}	2.35
比較例 2	8	0.3	25	無	36	2	0.025	500	無	1.2×10^{-6}	2.41
比較例 3	8	12	25	無	36	2	0.025	280	無	4.2×10^{-5}	2.42
比較例 4	5	6.3	25	無	36	2	0.025	500	有	4.9×10^{-2}	2.38
比較例 5	13	6.3	25	無	36	2	0.025	240	無	4.9×10^{-4}	2.43
比較例 6	8	6.3	16	無	36	2	0.025	290	無	1.7×10^{-6}	2.50
比較例 7	8	6.3	36	無	36	2	0.025	600	有	2.9×10^{-3}	2.38
比較例 8	8	6.3	25	無	15	2	0.025	410	有	4.5×10^{-3}	2.48
比較例 9	8	6.3	25	無	57	2	0.025	600	無	9.4×10^{-5}	2.43
比較例 10	8	6.3	25	無	36	0.4	0.025	500	無	9.9×10^{-5}	2.40
比較例 11	8	6.3	25	無	36	3.1	0.025	450	有	3.9×10^{-2}	2.50
比較例 12	8	6.3	25	無	36	2	0	400	有	5.2×10^{-3}	2.51
比較例 13	8	6.3	25	無	36	2	0.26	500	無	7.2×10^{-4}	2.43

[0100] 由表 1 及表 2 得知，相對於比較例 1、4、7、8、11、12 會發生膜裂化，比較例 2、3、5、6、9、10、13 及實施例 1~21 不會發生膜裂化，又相對於比較例 1~2 之膜的折射率較低為 2.35~2.41，實施例 1~21 之膜的折射率較高為 2.45~2.52。推斷其因為，相對於組成物 100 質量%添加 0.6~10 質量%之直鏈狀單元醇的實施例 1~21 中，可有效去除膜中之有機物，既使每 1 層之膜厚十分厚，也可以 1 次焙燒而結晶化，形成不會發生裂化且細緻之膜。又，實施例 1~21 之膜的漏電流密度，比較比較例 1、3~5 及 7~13 之膜的漏電流密度時，可減少一位數或二位數以上。又，比較例 6 不會發生膜裂化、膜之折射率較高且膜之漏電流密度較小的原因為，膜厚較小為 290nm，又，比較例 6 之膜厚較小的原因為 PZT 先驅物之濃度太低，故無法得到充分之膜厚。

[0101]

<實施例 22>

除了實施例 1 之 1-辛醇（碳鏈 8 之直鏈狀單元醇）相對於組成物 100 質量%的添加量為 6.3 質量%外，同實施例 1 形成 PZT 系強介電體薄膜。

[0102]

<比較試驗 2 及評估>

以 SEM 觀察實施例 1、實施例 22 及比較例 1 所形成的 PZT 系強介電體薄膜之剖面有無空隙。結果如圖 4~圖 6 所示。

[0103] 由圖 4~圖 6 得知，相對於比較例 1 之 PZT 系強介電體薄膜觀察到較多之空隙（圖 6），實施例 1 之 PZT 系強介電體薄膜無乎未觀察到空隙，又實施例 22 之 PZT 系強介電體薄膜完全未觀察到空隙。因此實施例 1 及 22 之 PZT 系強介電體薄膜可形成具有非常細緻之膜構造之薄膜。

[0104] 以上所說明係為本發明之較佳實施例，但本發明非限定為該等實施例。未脫離本發明之要旨的範圍內，可進行附加結構、省略、取代及其他變更。本發明非限定於前述所說明，但僅受限於附加之申請專利範圍。

[產業上利用可能性]

[0105] 本發明適用於製造薄膜電容器、電容器、IPD、DRAM 儲存器用電容器、層合電容器、電晶體之閘絕緣膜、不揮發性儲存器、焦電型紅外線檢驗元件、壓電元件、電氣光學元件、執行器、共振子、超音波馬達、或 LC 噪音濾器元件之複合電子構件的構成材料（電極）。

申請專利範圍

1.一種 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物，其特徵為，形成 PZT 系強介電體薄膜用之組成物中，

前述組成物含有 PZT 先驅物，與二元醇，與聚乙炔基吡咯烷酮或聚乙二醇，與水，與碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇，

前述組成物 100 質量%中前述 PZT 先驅物所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%，

前述組成物 100 質量%中前述二元醇之比例為 16~56 質量%，前述聚乙炔基吡咯烷酮或聚乙二醇相對於前述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.01~0.25 莫耳，

前述水相對於前述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳，前述組成物 100 質量%中前述直鏈狀單元醇之比例為 0.6~10 質量%。

2.一種 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物之製造方法，其特徵為，製造 PZT 系強介電體薄膜形成用之組成物的方法中係包含，

混合使前述組成物 100 質量%中所佔有之濃度為氧化物濃度下 17~35 質量%的 PZT 先驅物，與使前述組成物 100 質量%中之比例為 16~56 質量%的二元醇，與使相對於前述 PZT 先驅物 1 莫耳之比例為 0.5~3 莫耳的水進行反應調製合成液之步驟，及

130~175℃之溫度下使前述合成液回流 0.5~3 小時之步驟，及

將使前述組成物 100 質量%中之比例為 0.6~10 質量%的碳鏈 6 以上 12 以下之直鏈狀單元醇加入前述回流後之合成液中，調製溶膠凝膠液之步驟，及

100~175℃之溫度下使前述溶膠凝膠液再回流 0.5~10 小時之步驟，及

將使相對於 PZT 先驅物 1 莫耳為 0.01~0.25 莫耳之聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙二醇加入前述再回流後之溶膠凝膠液中，均勻分散之步驟。

3.如請求項 1 之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物，其中前述二元醇為丙二醇或乙二醇。

4.如請求項 2 之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物之製造方法，其中前述二元醇為丙二醇或乙二醇。

5.一種 PZT 系強介電體薄膜之形成方法，其為藉由將如請求項 1 之 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物或以如請求項 2 之方法製造的 PZT 系強介電體薄膜形成用組成物塗佈於具有底層電極之基板的前述底層電極上，假燒後焙燒進行結晶化，而於前述底層電極上形成薄膜。

6.一種複合電子構件，其為具有請求項 5 之方法所形成的 PZT 系強介電體薄膜之薄膜電容器、電容器、IPD、DRAM 記憶體用電容器、層合電容器、電晶體之閘絕緣體、不揮發性記憶體、焦電型紅外線檢驗元件、壓電元件、電氣光學元件、執行器、共振子、超音波馬達、或 LC 雜訊濾波器元件之複合電子構件。

圖 式

圖 1

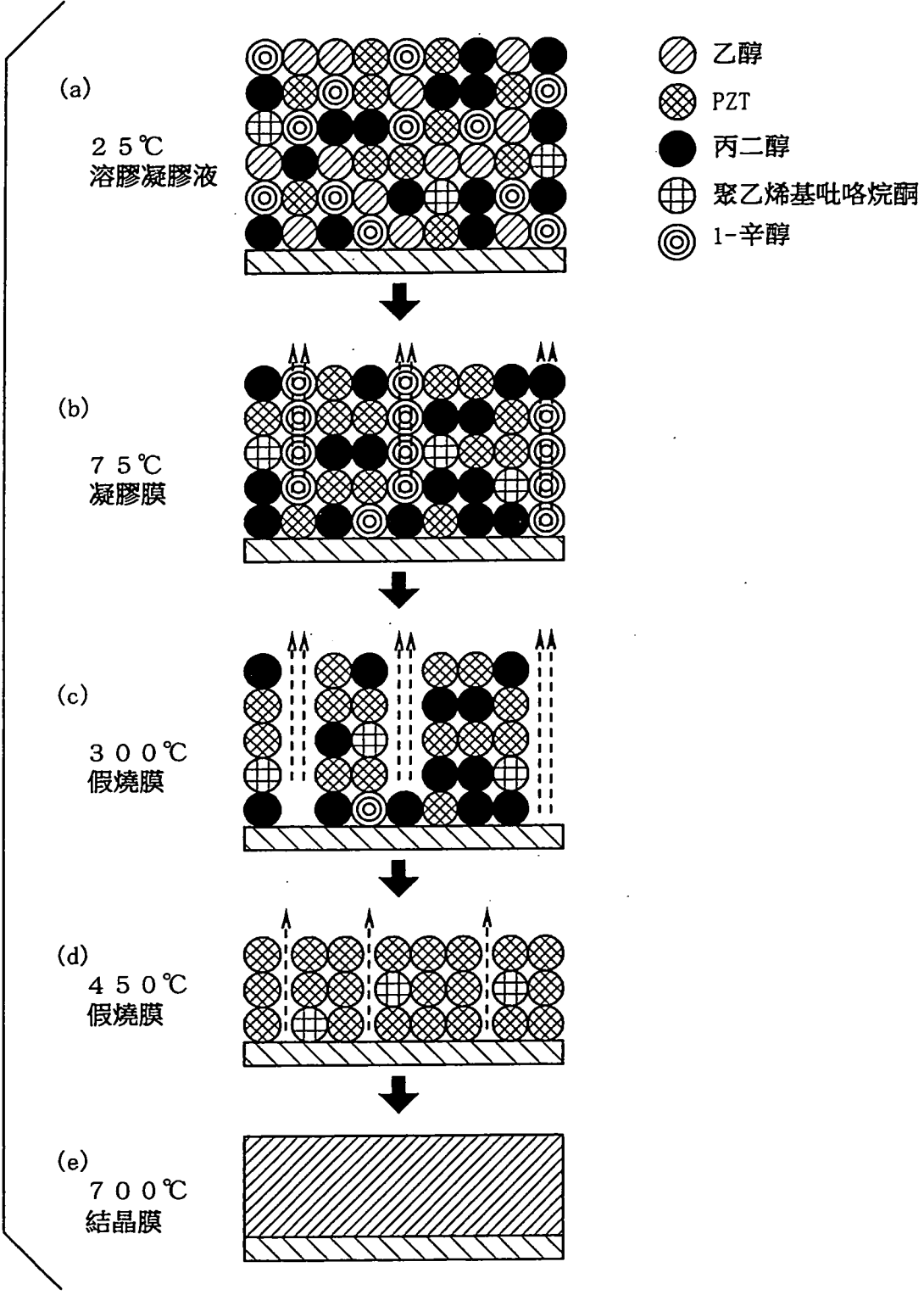


圖 2

