

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

754126

發明專利說明書 公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93125554

※申請日期：93 年 08 月 26 日

※IPC 分類：

H01L 21/28
C23C 16/40.
(2006.01).

一、發明名稱：

(中) 氧化物薄膜之製造方法及其製造裝置
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 優貝克科技股份有限公司

(英) ULVAC, INC.

代表人：(中) 1. 中村久三

(英)

地 址：(中) 日本國神奈川縣茅崎市萩園二五〇〇番地

(英) 日本国神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

1. 姓 名：(中) 西岡浩

(英) NISHIOKA, YUTAKA

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 梶沼雅彦

(英) KAJINUMA, MASAHIKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 山田貴一

(英) YAMADA, TAKAKAZU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 増田健

(英) MASUDA, TAKESHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 植松正紀
(英) UEMATSU, MASAKI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓 名：(中) 鄒紅罈
(英) SUU, KOUKOU

國 籍：(中) 大陸地區
(英) CHINA

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/08/25 ; 2003-300014 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 植松正紀
(英) UEMATSU, MASAKI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

6. 姓 名：(中) 鄒紅罈
(英) SUU, KOUKOU

國 籍：(中) 大陸地區
(英) CHINA

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/08/25 ; 2003-300014 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於氧化物薄膜之製造方法及其製造裝置，特別是關於藉由化學氣相成長(CVD)法之氧化物薄膜製造方法及其製造裝置者。

【先前技術】

近年來因為對半導體元件之高積體化的要求，積極進行開發段差外膜性優異之化學氣相成長法之量產技術，其中製造由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_2$ 、 SrTiO_3 等之常介電體氧化物、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 等之強介電體氧化物所成之薄膜時，膜中的氧氣損失，阻礙優良的磊晶成長，則常介電體氧化物膜及強介電體氧化物膜之絕緣性分別降低。

此等的特性降低為起因於原料所使用之有機材料分解過程，現階段尚未明確的了解其原因，但推測有機材料於最初的分解過程中至少分解成數十種之中間體及安定的分子，認為其中極小部分之含金屬原子的分子有助於成膜。然而視其所導入的為哪一個階段分解過程的含金屬原子之分子至成膜室於基板上反應，其膜特性也因此不同。如果使用分解不充份階段的含金屬原子之分子進行成膜，膜中會進入過多的有機成份，而阻礙膜的結晶性；如果使用分解過度階段的含金屬原子之分子進行成膜，會引起氣相分解而產生多量的分子。然而以往的裝置也並非考慮此分解

(2)

過程所構成的裝置，其結果，與單結晶比較下無法激發充分的特性。

以往的 CVD 氧化物，例如 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (以下稱為 PZT) 強介電體氧化物中，一般而言，難以防止結晶缺陷且漏電密度為 $1\text{E}-6$ 的程度，此時若增加混合的氧氣量 (氧氣流量比例)，雖然可減低漏電密度，但是因為防礙結晶成長中的原子動向而增加非結晶形及與強介電性定向相異的常介電層，強介電特性變差，相反的，若降低氧氣流量比例，雖然可得到與磊晶成長相近之定向整齊之膜，但是因為有很多殘留有機物及氧氣缺陷，故漏電密度變高。此 PZT 原料，例如 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{dmhd})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-Pro})_2(\text{thd})_2$ 因為於常溫下為固體，故溶於四氫呋喃及環六烷等溶劑輸送，高溫下氣化後與氧氣混合，於 CVD 反應室中之基板上形成 PZT 膜，此時，氧氣及混合的原料氣體逐漸被分解並導入反應室。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明的課題為解決上述之以往的技術問題點，試圖藉由使氧氣流量比例、原料氣體的活性化最適當化，降低由有機材料所形成氧化物薄膜的氧氣損失、促進磊晶成長，提供經由可製造改善膜質、具有優異特性的氣化物薄膜的化學氣相成長法之薄膜製造方法及其製造裝置。

(6)

氣體流量比例進行成膜，或降低核成長時作為種晶層之初期層的氧氣分壓，這之後藉由提高膜成長時的氧化氣體流量比例進行連續成膜，促進磊晶成長，達到可實現製造具有定向整齊、且漏電少、低電壓下自發極化飽和之優良膜特性之氧化物薄膜的效果，又，因為可將於可得到優良的膜特性階段分解之含金屬原子的分子導入反應室，用於製造氧化物薄膜，故可製造改善氧氣缺陷的薄膜，又，藉由於氣體混合器與噴灑板之間設置氣體活性化手段，產生可提供改善氧氣缺陷之薄膜的製造裝置的效果。

[實施發明之最佳形態]

依照本發明，不僅是由單一層成膜製程所得到的膜，就連改變氧化氣體流量比例進行複數次的成膜製程所得到的膜時，皆可製造具有漏電密度少、極化反轉飽和電壓小、優良膜特性的薄膜，後者之連續成膜較能得到優良特性，又，若依照本發明的製造裝置，可有效率的製造如上述之氧氧化物薄膜。

參照圖1所示之與本發明的實施形態有關之薄膜製造裝置之一的構成例並說明如下述。

圖1中所示之CVD薄膜製造裝置，具有真空排氣系統1及、此排氣系統介由壓力調整閥1a連接於反應室2及、此反應室上部所設置之噴灑板3及、氣體活性化手段4及、氣體混合器5及、此混合器2介由原料氣體管線6連接於氣化系統之氣化器7。氣化器7中氣化後的原料於混合器5內

(7)

與反應氣體及稀釋氣體混合，此混合氣體被導入噴灑板3。以往的裝置，此混合氣體直接導入噴灑板，但本發明則於噴灑板3與混合器5之間設置氣體活性化手段4，混合氣體通過此氣體活性化手段導入噴灑板，此氣體活性化手段亦可為例如氣體管線，氣化器7與混合器5之間的管線6上設置有閥V1，而氣化器7與排氣系統1之間的管線8上設置有閥V2，藉此構成可阻斷氣化器7、混合器5、排氣系統1，此為因為氣化器7、混合器5及排氣系統1之構成要件的各自維護循環不同，目的在於避免因為與大氣相通時對成膜產生壞影響之水分等物質附著於此等構成要件，既使其其中一個構成要件維護與大氣相通時，其它2個構成要件也可不與大氣相通而可保持真空的構成。

上述的氣體活性化手段4設置例如加熱器、紫外線加熱裝置、微波加熱裝置、或電漿加熱裝置等之加熱手段，使用此加熱手段使氣體活性化手段維持於不引起原料氣體液化、析出、成膜之溫度，通過混合氣體活性化手段期間，於可得到優良膜特性階段氣相分解原料，使所得到含有含適切金屬原子的分子之混合氣體可供給至反應室內，為此，雖然視其使用原料而不同，氣體活性化手段的溫度設定於室溫~400℃、較佳為165~360℃、更佳為165~250℃進行成膜，此設定溫度過低時，會引起原料氣體的析出等，與分子的產生有關連，又，溫度太高則原料分解進行過度，其結果有與分子的產生相關連的問題，再者，通過氣體活性化手段之混合氣體直接導入噴灑板為佳。

(8)

關於上述各構成要件詳細說明如下述。

反應室2中設置爲了放置成膜對象物的基板S之具有基板加熱手段之基板腳手架2-1，此被加熱的基板上由噴灑板導入成膜用之混合氣體，基板S反應未使用到的剩餘混合氣體及、經由與基板等反應所產生的混合氣體及其副產物氣體及、反應物氣體經由排氣系統1排出，噴灑板3適度加熱，使導入氣體保持於不產生液化、析出、成膜的溫度。

此反應室2的上部所設置的噴灑板3中，亦可設置爲了捕捉存在於混合氣體中之分子之做爲過濾用的分子捕捉器，此分子捕捉器亦可設置於噴灑板的噴灑孔的正前方，希望將溫度適當調整至不會附著。捕捉反應時必要之特定氣化原料元素。

藉由上述排氣系統1及反應室2之間設置壓力調整閥1a，可容易對應各種成膜壓力條件。

混合器5藉由有設置閥V1之管線6連接於氣化器7，同時藉由閥、熱交換器、質量流調節器(未圖示)分別與二個氣體源(例如氧氣等氧化氣體源：氮等之隋性氣體之稀釋氣體源)連結。混合器5內均勻混合後所得到的混合氣體，經由氣體活性化手段4介由噴灑板3導入反應室2，於室內不形成層流，供給至基板腳手架2-1上所放置之成膜對象物表面。

混合器5內導入、混合，自氣化氣體源供給之被適度加熱的氧化氣體，及藉由氣化器7保持於不產生液化、析

(10)

，以提高氣化效率為佳。為了達到可於氣體部內部中之液滴或液粒於應有效率氣化之處極力氣化，且，藉由各種分子捕捉器減液粒氣化的負荷，配置使用 A1 等之導熱性優良的材料所製作的氣化部材為佳，又，為了不使氣化部的內部中原料液氣化時所發生的殘渣再還原之分子跑到氣化部外，又，為了使少量流量之液滴比真空更能吸入到氣化器外可氣化，亦可設置分子捕捉器，此氣化部材及分子捕捉器中，為了使與此等接觸之液滴、微細的液粒可確實氣化，且，不會附著。捕捉反應時必要的特定氣化之原料元素，希望保有適切溫度之氣化條件。再者，此氣化器 7 的構成，亦可為具有原料溶解用之溶劑 D，使用流量控制器製流量導入氣化部使其於氣化部氣化，製作此溶劑的氣體，使用此溶劑氣體可清潔裝置內部。

如同上述，本發明的薄膜製造裝置，較佳為具有圓筒狀之反應室 2，此反應室內部中設置可放置矽晶圓等基板之圓筒形的基板腳手架 2-1，此基板腳手架中組入為了加熱基板之加熱手段，又，反應室 2 亦可具備為了構成使基板腳手架 2-1 於反應室的成膜位置與反應室下方的基板搬送位置之間自由昇降之手段。反應室 2 上側的中央部的構成，設置與基板腳手架 2-1 相對之噴灑板 3，將除去分子之混合氣體自噴灑板 3 朝向基板中央部噴出。

可是藉由 MOCVD 法等之 CVD 法製造基板上的薄膜時，原料氣體降至某溫度以下，則原料氣體以分子析出，也成為反應室內的成膜粉末的原因，因此，於氧化氣體用

(11)

管線上設置氣體溫度調節手段之熱交換器，又，為了防止原料氣體的析出，於反應室2的外壁及基板腳手架2-1上設置加熱器等之加熱手段。

若使用圖1的薄膜製造裝置實施本發明的製造方法，作為原料源之有機金屬化合物，例如可使用作為液體原料之 $\text{Pb}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{DMHD})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{DPM})_2$ 進行強介電體膜 PZT 的 CVD 成膜，及可使用作為液體原料之 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{DPM})_2$ 進行強介電體膜 BST 的 CVD 成膜，同時可藉由 CVD 法製造 Cu、Al 等之以金屬管線用途為主之薄膜，及 TiN、TaN、ZrN、VN、NbN、 Al_2O_3 等以屏障用途為主之薄膜，另外 SBT、STO 等之介電體薄膜。

本發明使用常溫下為氣體、液體或固體之原料，可使用此原料加熱氣化後之原料氣體，此原料氣體可使用液體原料或固體原料溶解於溶劑後氣化之氣體。

依照本發明的其它的實施形態，使用具有上述加熱手段之管線作為圖1所示之混合器5與噴灑板3之間設置氣體活性化手段4之機能，可通過此管線，將混合氣體導入反應室內，此管線例如其內壁表面積若為 $4.8 \times 10^{-3} \text{m}^2 \sim 1.28 \times 10^{-1} \text{m}^2$ 範圍內，可達到所希望的氣體活性化。藉由如此構成的管線，將原料活性化，可實現優良的磊晶成長，即，被導入反應室內之原料為於適切分解階段所形成者，可得到含所希望金屬之分子，可有效率的進行成膜，而且，可提高膜特性（例如漏電密度、極化反轉電荷密度

(12)

、極化飽和電壓等)。管線的內壁面積為未達 $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 時，有機材料氣體的分解不充分而使膜中氧氣損失變多，又，內壁面積過大時，引起原料氣體的氣相分解，因為膜附著於管線內壁等而減低成膜速度及增加原料消耗，而有成本增加的問題，內壁面積 $1.28 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ 為可被容許之最佳上限，再者，此為視其管線內徑而不同，通常使用內徑 (10.5~25 mm 程度) 時，若管線長度為 150~1625 mm 程度，可得到同樣的效果。

依照本發明，使用所製造的氧化物薄膜中所定的原子易擴散之基板時，使初期層中之此原子量更多比不易擴散的基板時為佳，藉此可實現所希望的磊晶成長，例如使用 Pt 及 SRO 等之 Pb 易擴散的基板時，藉由增加種晶層 (初期層) 的 Pb 組成比例，可製造無異相、低電壓下自發極化飽和之強介電體膜，關於此點由後述之圖 15~22 可以很清楚。

【實施方式】

關於使用圖 1 所示之薄膜製造裝置遵照本發明的薄膜製造方法，藉由 MOCVD 法製造 PZT 強介電體膜之例，說明如下。

[實施例 1]

裝有將固體原料之 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 、 $\text{Zr}(\text{dmhd})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{thd})_2$ 分別以 0.3 mol/L 濃度溶入四氫呋喃 (THF) 溶劑

(14)

強介電體氧化物薄膜的電氣特性，此薄膜上藉由直徑 0.3mm 光罩穿透濺鍍形成作為上部電極之 Pt 膜，此構造物作為以下實施例的樣品使用，進行各種評價。

[實施例 2]

本實施例敘述關於 PZT 薄膜特性與設置於混合器-噴灑板之間之氣體活性化手段的內壁表面積的相對依賴性。

圖 3 中，顯示 PZT 薄膜外加 1.5V 時的漏電密度 (A/m^2) 與氣體活性化手段的內壁表面積 (m^2) 的相對依賴性，此時，反應室 2 中流通的氧氣相對於全供給氣體的比例為 91%，基板為使用 Ir(111) 定向膜。漏電密度於未使用氣體活性化手段時 (內壁表面積 $0m^2$) 為 $2.5E-6A/cm^2$ ，內壁表面積 $4.8E-3m^2$ 時為 $2.0E-7$ ，加大內壁表面積則減少，內壁表面積 $2.1E-2m^2$ 時最小值顯示為 $7.5E-8A/cm^2$ ，再加大內壁表面積，則漏電密度上昇，內壁表面積 $5.2E-2m^2$ 時為 $1.7E-7A/cm^2$ 。

圖 4 中，顯示 PZT 薄膜外加 2.0V 時的極化反轉電荷密度與氣體活性化手段的內壁表面積的相對依賴性，此時，氧氣氣體的流量及基板如同上述，極化反轉的電荷密度於未使用氣體活性化手段時為 $28\mu C/cm^2$ ，內壁表面積為 $4.8E-3m^2$ 時為 $39\mu C/cm^2$ ，加大內壁表面積時上昇，內壁表面積為 $2.1E-2m^2$ 時顯示最大值為 $48\mu C/cm^2$ ，更加大內壁表面積時極化反轉電荷密度會下降，內壁表面積為 $5.2E-2m^2$ 時為 $40\mu C/cm^2$ 。

(15)

圖 5 中，顯示 PZT 薄膜的極化飽和電壓與氣體活性化手段的內表面積的相對依賴性，氧氣氣體的流量及基板如同上述，極化飽和電壓於未使用氣體活性化手段時為 2.2 V， $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 時為 1.9 V，加大內壁表面積時則減少，內壁表面積為 $2.1 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ 時顯示最大值為 1.7 V，更加大內壁表面積時極化飽和密度上昇，內壁表面積為 $5.2 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ 時為 1.83 V。

如同上述，雖然目前尚未明確了解，但推想本發明所使用的有機材料於最初的分解過程中至少分解成數十種之中間體及安定的分子(若為 THF 溶劑時，200 種類以上的中間體及安定分子)，認為其中極小部分之含金屬原子的分子有助於成膜。而本實施例的結果顯示，視導入含哪一個階段分解過程的金屬原子之分子至成膜室於基板上反應，而有不同的膜特性(漏電密度、極化反轉電荷密度、極化飽和電壓)。

本發明者等，看清楚含金屬原子的分子之分解階段，發現為了有效率的進行成膜且提升膜特性，氣化後所得到的原料氣體與氧化氣體混合後，設置控制氣相分解狀態之氣體活性化手段，將可製得優良之膜特性階段分解之含金屬原子的分子通過噴灑板導入反應室。

[實施例 3]

本實施例為敘述關於 PZT 薄膜特性與氧氣流量比例的相對依賴性。

圖 6 中，顯示 PZT 薄膜外加 1.5 V 時的漏電流密度與依

(16)

混合氣體中依照全導入氣體基準的氧氣流量比例的相對依賴性。此時，氧氣流量比例於0.5~95%做變化，氣體活性化手段的內壁表面積為設定於 $2.1\text{E}-2\text{m}^2$ ，基板中使用Ir(111)定向膜，氧氣流量比例為1%時，漏電密度為 $1\text{E}-1$ ，隨著氧氣流量比例的上昇，漏電密度則依序降低。

但是如圖7所示，PZT薄膜的XRD測試結果，與氧氣流量比例5%(圖中之a)比較，氧氣流量比例80%(圖中之b)的定向強度明顯的降低，圖7的情況， $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.15$ ，圖8中顯示經由XRD測定之PZT薄膜的所有定向強度中的PZT(111)強度比例與氧氣流量比例之間依賴性，氧氣流量比例於0.5~95%做變化，XRD(111)強度的比例為隨著氧氣流量比例的增加而減少，漏電密度的降低及磊晶成長有互動(trade-off)的關係。

在此本實施例，變化(0.5~95%)使用於核發生時的初期層成膜之混合氣體中的氧氣流量比例(以下稱為初期層氧氣流量比例)進行磊晶成長，於其上以氧氣流量比例91%連續製作第二層膜，於是檢討相對於PZT薄膜之膜特性，其結果表示於圖9~14。

圖9中，顯示PZT薄膜外加1.5V時的漏電流密度與初期層氧氣流量比例的相對依賴性，此時，使初期層的厚度為5nm，使第二層膜的厚度為100nm，漏電密度，初期層氧氣流量比例5%時顯示最小值為 $2\text{E}-9$ ，與初期層氧氣流量比例的增加時同時增加，由圖9知道初期層氧氣流量比例即使為0.5%漏電密度還是十分的低，未達60%程度為止。

(17)

皆可得到所希望的值，較佳為20%程度為止者。

圖10中，顯示PZT薄膜外加2.0V時的極化反轉電荷密度與初期層氧氣流量比例的相對依賴性，極化反轉電荷密度，初期層氧氣流量比例5%時顯示最大值為 $66\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，之後，隨著初期層氧氣流量比例的增加而降低，由圖10知道初期層氧氣流量比例即使為0.5%程度，極化反轉電荷密度還是十分高，未達60%程度為止皆可得到所希望的值，較佳為20%程度為止者。

圖11中，顯示極化飽和電壓與初期層氧氣流量比例的相對依賴性，極化飽和電壓於初期層氧氣流量比例為5%時顯示1.29V，之後，隨著初期層氧氣流量比例的增加而降低，由圖11知道初期層氧氣流量比例為0.5%時非常低，未達60%程度為止可得到所希望的值，較佳為20%程度為止者。

圖12、13、14中，關於PZT薄膜外加1.5V時的漏電流密度、PZT薄膜的外加2.0V時的極化反轉電荷密度及極化飽和電壓與初期層氧氣流量比例的相對依賴性，顯示具有氣體活性化手段時(圖中之a、內壁表面積 $2.1\text{E}-2\text{m}^2$)與沒有時之數據，從此等的圖知道，具有氣體活化性手段時與沒有氣體活化性手段時比較，相對於所有的氧氣流量比例(0.5~95%)，顯示得到低漏電密度、高極化反轉電荷密度及低極化飽和電壓之優異的膜特性。

[實施例4]

(18)

本實施例為敘述關於 Pt 基板上所成膜之 PZT 薄膜特性與形成初期核之初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性，此時，氣體混合器-噴灑板之間的氣體活性化手段的內壁表面積設定為 $2.08E-2m^2$ ，使用 $Pt/Ti/SiO_2/Si$ 基板作為基板。

首先，單一層成膜為以氧氣流量比例為 91% 實施成膜製程，圖 15 中，顯示所得到之 PZT 薄膜的 XRD 測定結果， $Pb/(Zr+Ti)=1.15$ (圖 15 中的 a) 的膜，未觀測到 PZT 的鈣鈦礦相之相關波峰，僅觀測到燒綠石相之相關波峰。又， $Pb/(Zr+Ti)=1.80$ (圖 15 中的 b) 的膜，未觀測到 PZT 的鈣鈦礦單相，圖 16 中，顯示 XRD 強度燒綠石相比例與 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性， $Pb/(Zr+Ti)=1.80$ 以上時僅 PZT 有觀測到定向，但是，此等的 PZT 單相膜漏電密度極大，無法得到強介電特性。

接著，藉由作為種晶層的初期層及第二層的連續成膜，試圖改善特性，形成初期核之初期層以氧氣流量比例 5%、膜厚 5nm，改變 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成比進行成膜者，此初期層上形成氧氣流量比例 91%、膜厚 100nm 的膜。

圖 17 中，顯示 XRD 強度燒綠石相比例與初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性，由此圖推測得到 $Pb/(Zr+Ti)=1.69$ 以上的 PZT 單相。

圖 18 中，顯示極化反轉電荷密度與初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性，極化反轉電荷密度為於 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成增加時也同時增加， $Pb/(Zr+Ti)=1.75$ 時顯示最大值為 52

(19)

$\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，超過此數則極化反轉電荷密度緩慢減少。

圖 19 中，顯示極化飽和電壓與初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成的相對依賴性，極化飽和電壓為 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成增加時也同時減少， $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.75$ 時顯示最小值為 1.5V ，超過 1.75 則緩慢上昇。

由此等的結果，推測 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.69$ 至 1.82 為止之間得到 PZT 單相， $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.93$ 則 PbO 的常介電層混在一起。

[實施例 5]

本實施例為敘述關於於 $\text{SrRuO}_3(\text{SRO})$ 基板上成膜的 PZT 薄膜特性與初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成的相對依賴性。

於 SRO 基板， Pb 會擴散至 SRO 中，本實施例也調查進行初期層及第二層的連續成膜，PZT 膜特性與初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成的相對依賴性。

圖 20 中，顯示 XRD 強度燒綠石相比比例與初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成的相對依賴性，此時，氣體活化性手段的內壁表面積設定於 $2.08\text{E}-2\text{m}^2$ ，使用 $\text{SRO}/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板做為基板，使初期層成膜時的氧氣流量比例為 91% ，第二層成膜時的氧氣流量比例為 91% 進行成膜，由此圖可以很清楚 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成增加的同時燒綠石相比比例減少， $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})=1.31$ 以上時變為零。

圖 21 中，顯示極化反轉電荷密度與初期層 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成的相對依賴性，極化反轉電荷密度於 $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ 組成

(20)

增加的同時也增加， $Pb/(Zr+Ti)=1.31$ 時顯示最大值之 $56 \mu C/cm_2$ 。

圖 22 中，顯示極化飽和電壓與初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性，極化反轉密度於 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成增加的同時減少， $Pb/(Zr+Ti)=1.31$ 時顯示最小值之 $1.41V$ 。

由圖 20~22 知道， $Pb/(Zr+Ti)=1.31$ 以上可得到 PZT 單相，膜特性也可為所希望的值，但是認為膜厚成為 $100nm$ 程度時，則過剩的 Pb 會析出成晶界，漏電密度會變大，在此，藉由將如圖 20~22 所示之 Pb 豐富的膜利用於初期層，第二層則減少 Pb 進行連續成膜，可達成本發明的目的。

接著，使用作為氣體活性化手段之內徑不同的管線，遵照上述實施例製造 PZT 薄膜，比較其特性，下列表 1 為表示管線內徑為 $10.2mm$ 及 $25mm$ 時之管線內壁表面積與管線長度的關係。

(表 1)

管線長度 (mm)	管線內徑 $10.2mm$	配管內徑 $25mm$
	內壁表面積 (m^2)	內壁表面積 (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	$5.20E-02$	$1.28E-01$

(21)

使用具備作為氣體活性化手段之上述管線之薄膜製造裝置製造 PZT 薄膜時之反應室 2 中所流通之氧氣氣體，相對於全供給氣體(混合氣)的比例為與圖 3 時同樣使用 91%，圖 23 中，所得到的 PZT 薄膜、外加 1.5V 時的漏電密度 (A/cm^2) 與作為活性化手段之管線的內壁表面積的相對依賴性，由此圖可以很清楚的知道，若內壁表面積相同時，既使內徑不同也可得到大約相同的效果之漏電密度。

關於與上述相同的做法可得到的 PZT 薄膜，圖 24 中顯示外加 2.0V 時與極化反轉電荷密度、圖 25 中顯示極化飽和電壓與作為氣體活性化手段之管線的內壁表面積的相對依賴性，由此等的圖可以很清楚知道，與漏電密度的情況相同，若內壁表面積為相同，內徑不同也可得到大約相同的效果。

[產業上利用的可能性]

依照本發明，藉由使用可達到所定之氧氣分壓之氧化氣體流量比例進行成膜，或降低核成長時為種晶層之初期層的氧氣分壓，這之後藉由提高膜成長時的氧化氣體流量比例進行連續成膜，促進磊晶成長，達到可實現製造具有定向整齊、且漏電少、低電壓下自發極化飽和之優良膜特性之氧化物薄膜的效果，又，因為可將於可得到優良的膜特性階段分解之含金屬原子的分子導入反應室，用於製造強介電體薄膜，可製造改善氧氣缺陷的薄膜，因此可提供製造具有優良膜特性之強介電體薄膜的方法，又，藉由於

(22)

氣體混合器與噴灑板之間設置氣體活性化手段，可提供改善氧氣缺陷之薄膜的製造裝置，因此，此製造方法及製造裝置於半導體元件的製造領域中極為有用。

【圖式簡單說明】

圖1列示本發明的薄膜製造裝置其中之一構成例之概略圖。

圖2表示各實施例中為了評價膜特性之樣本的構造之概略圖。

圖3此圖為顯示 PZT 薄膜外加 1.5V 時的漏電密度 (A/m^2) 與氣體活性化手段的內壁表面積 (m^2) 的相對依賴性。

圖4此圖為顯示 PZT 薄膜外加 2V 時的極化反轉電荷密度與氣體活性化手段的內壁表面積 (m^2) 的相對依賴性。

圖5此圖為顯示 PZT 薄膜的極化飽和電壓與氣體活性化手段的內壁表面積 (m^2) 的相對依賴性。

圖6此圖為顯示 PZT 薄膜外加 1.5V 時的漏電密度 (A/m^2) 與氧氣流量比例 (以混合氣體為基準) 的相對依賴性。

圖7 PZT 薄膜的 XRD 測定圖。

圖8此圖為顯示經由 XRD 測定之 PZT 薄膜的所有定向強度中的 PZT(111)強度比例與氧氣流量比例的相對依賴性。

圖9此圖為顯示 PZT 薄膜外加 1.5V 時的漏電流密度與

(23)

初期層氧氣流量比例的依賴性

圖 10 此圖為顯示 PZT 薄膜外加 2.0V 時的極化反轉電荷密度與初期層氧氣流量比例的相對依賴性。

圖 11 此圖為顯示極化飽和電壓與初期層氧氣流量比例的相對依賴性。

圖 12 此圖為 PZT 薄膜外加 1.5V 時的漏電流密度與初期層氧氣流量比例的相對依賴性。

圖 13 此圖為顯示 PZT 薄膜外加 2.0V 時的極化反轉電荷密度與初期層氧氣流量比例的相對依賴性。

圖 14 此圖為顯示極化飽和電壓與初期層氧氣流量比例的相對依賴性。

圖 15 此圖為 PZT 薄膜的 XRD 測定圖。

圖 16 此圖為顯示 XRD 強度燒綠石相比例與 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性。

圖 17 此圖為顯示 XRD 強度燒綠石相比例與初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性。

圖 18 此圖為顯示極化反轉電荷密度與初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性。

圖 19 此圖為顯示極化飽和電壓與一層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性。

圖 20 此圖為顯示 XRD 強度燒綠石相比例與初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性。

圖 21 此圖為顯示極化反轉電荷密度與初期層 $Pb/(Zr+Ti)$ 組成的相對依賴性。

(24)

圖 22 此圖為顯示極化飽和電壓與初期層 Pb/(Zr+Ti)組成的相對依賴性。

圖 23 此圖為外加 1.5V 時的漏電密度 (A/cm^2) 與作為活性化手段之管線的內壁表面積的相對依賴性。

圖 24 此圖為顯示外加 2.0V 時之極化反轉電荷密度與管線的內壁表面積的相對依賴性。

圖 25 此圖為顯示極化飽和電壓與作為氣體活性化手段之管線的內壁表面積的相對依賴性。

【主要元件符號說明】

- 1：真空排氣系統
- 1a：壓力調整閥
- 2：反應室
- 3：噴灑板
- 4：氣體活性化手段
- 5：氣體混合器
- 6：原料氣體管線
- 7：氣化器
- 7a：原料供給部
- 8：管線
- S：基板

十一、圖式：

圖1

754126

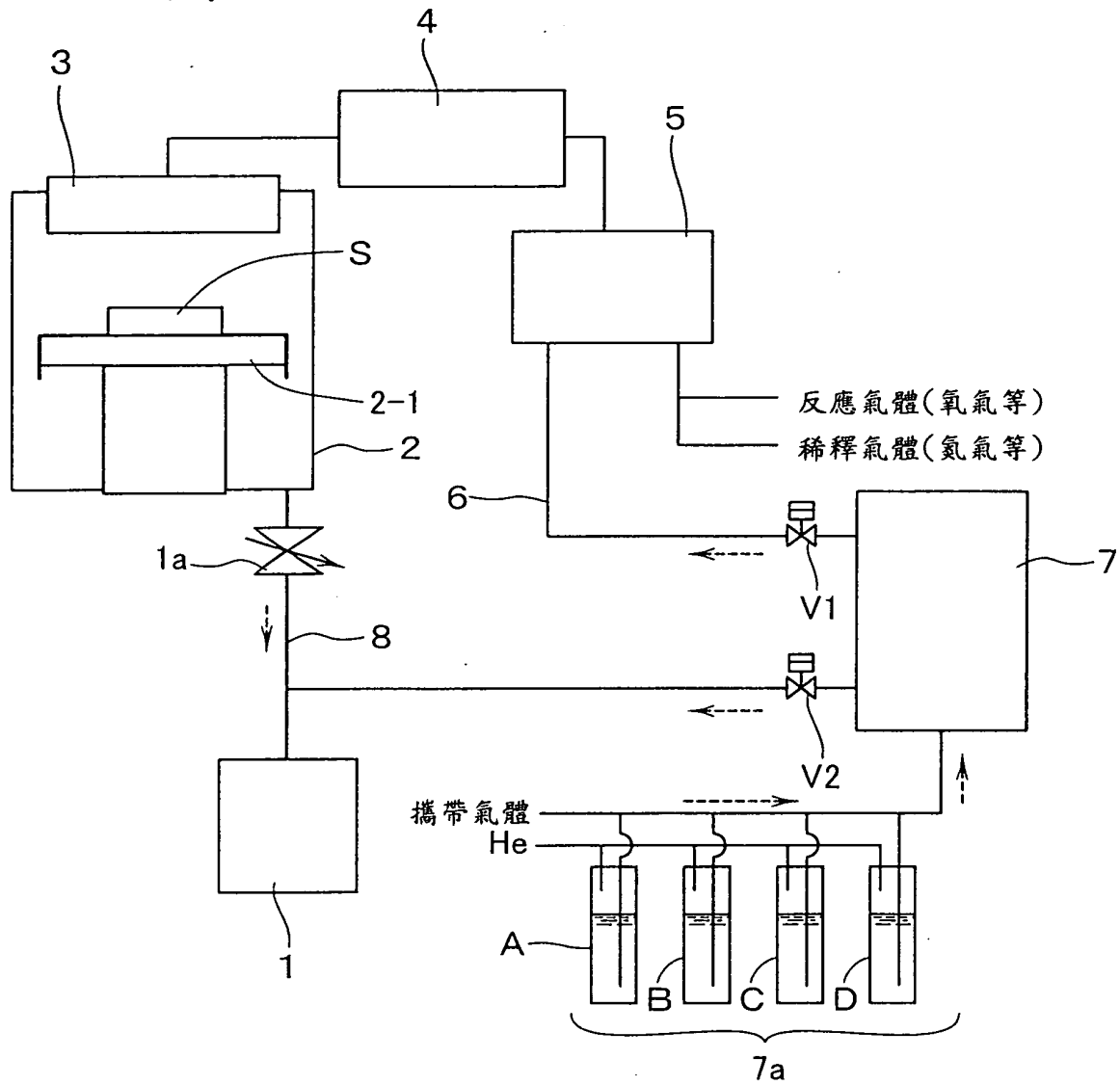


圖2

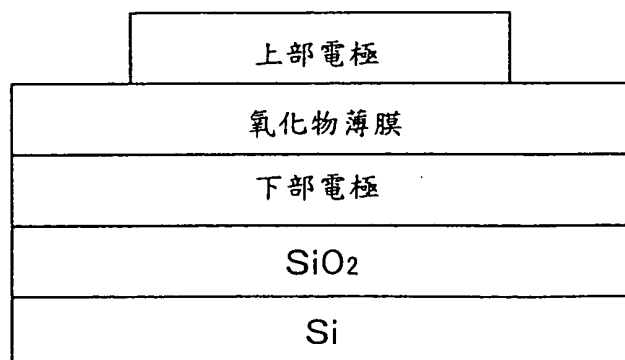


圖 3

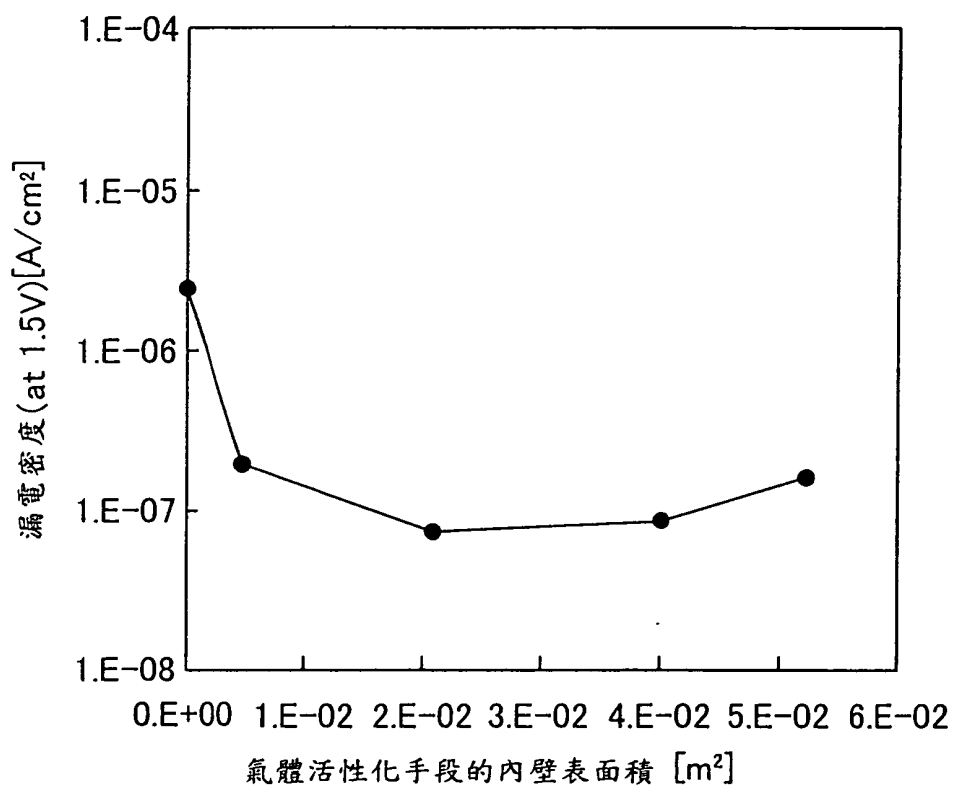


圖 4

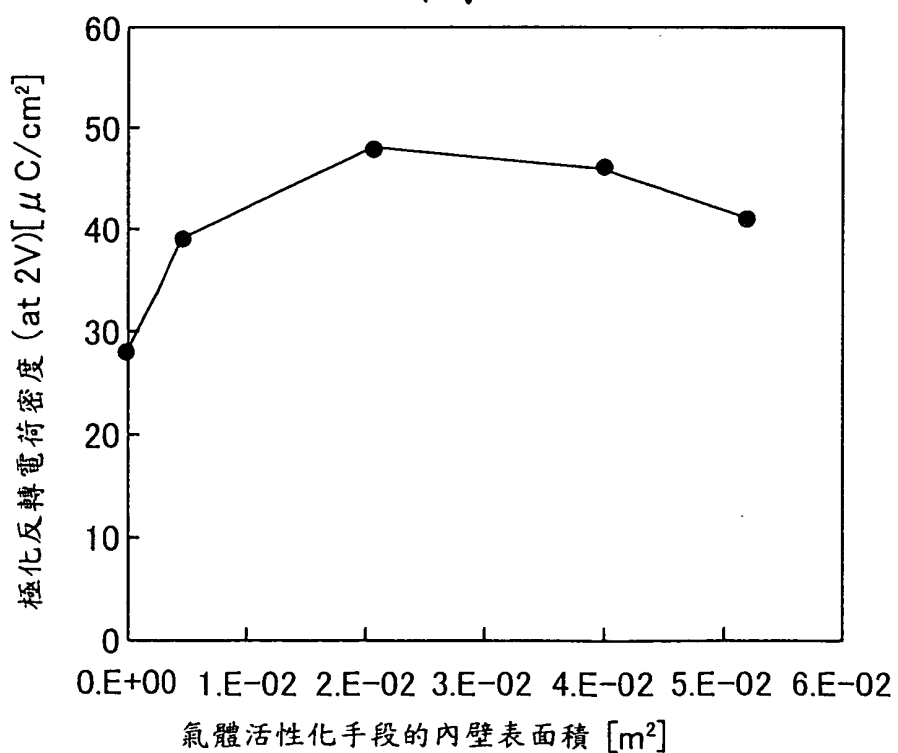


圖5

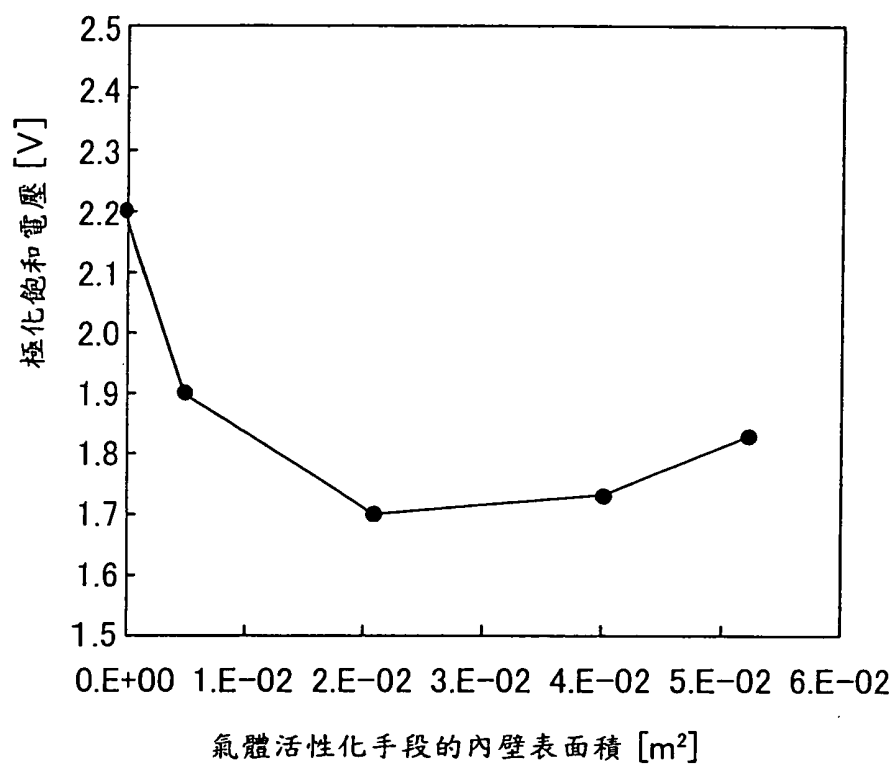


圖6

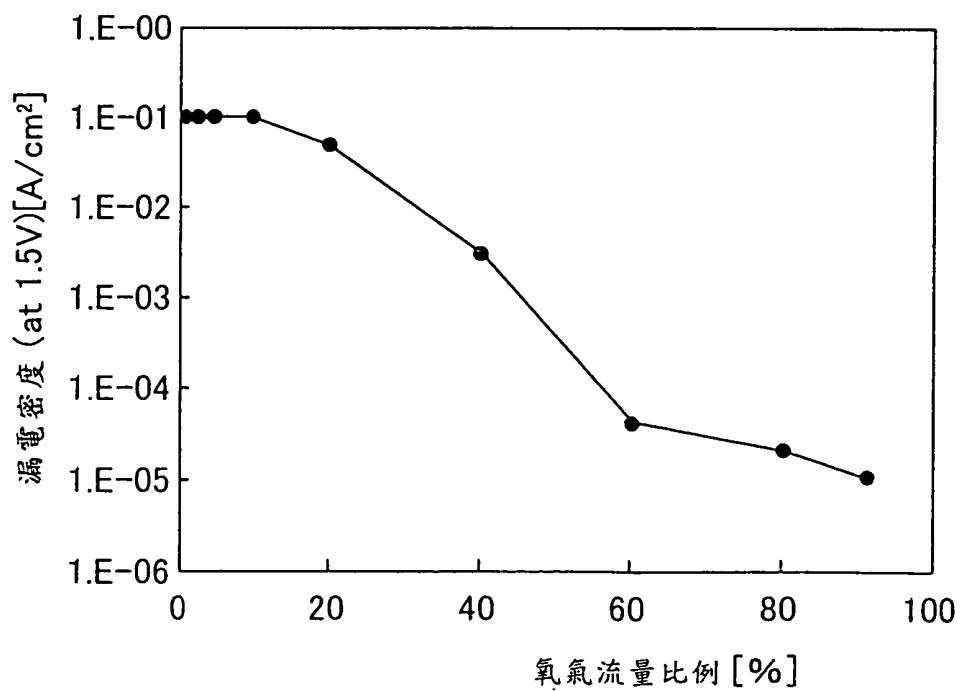


圖 7

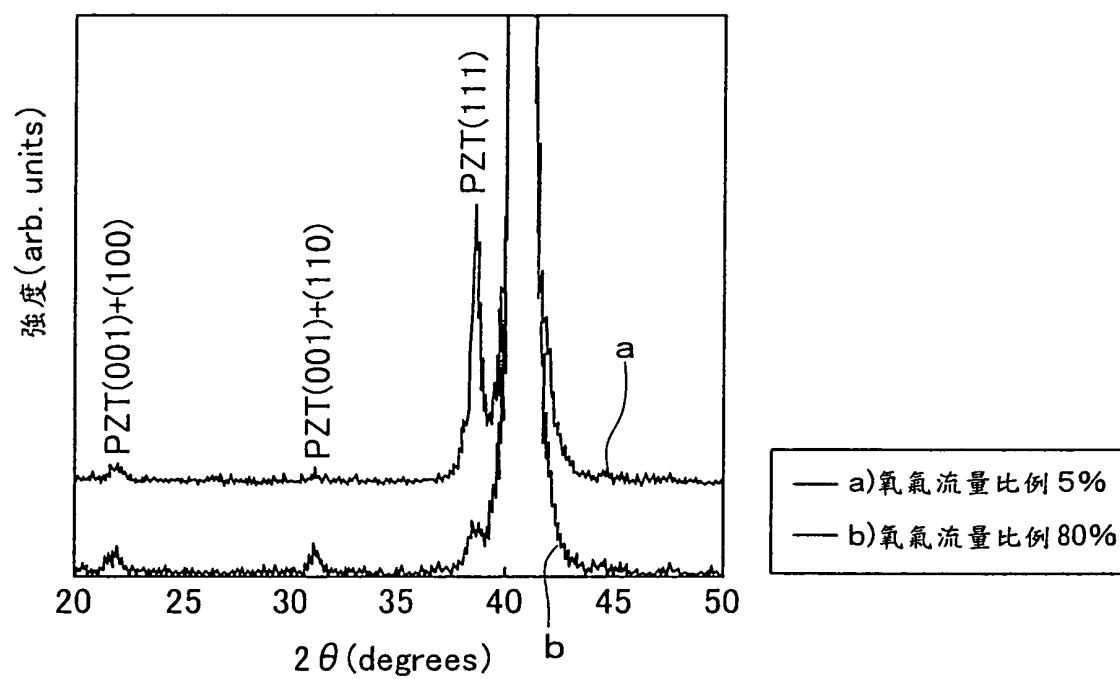


圖 8

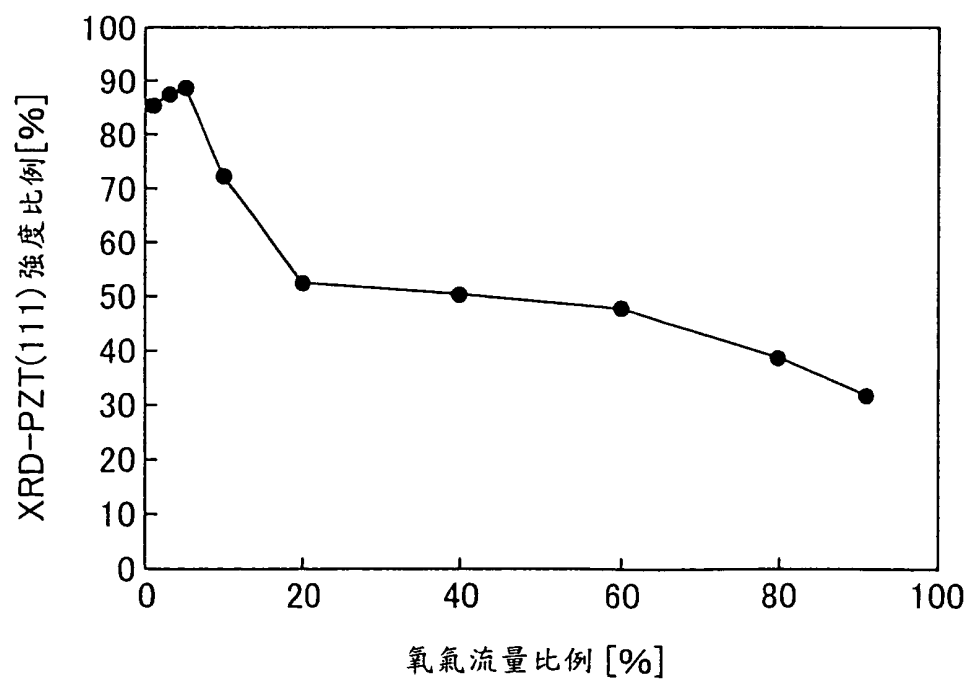


圖9

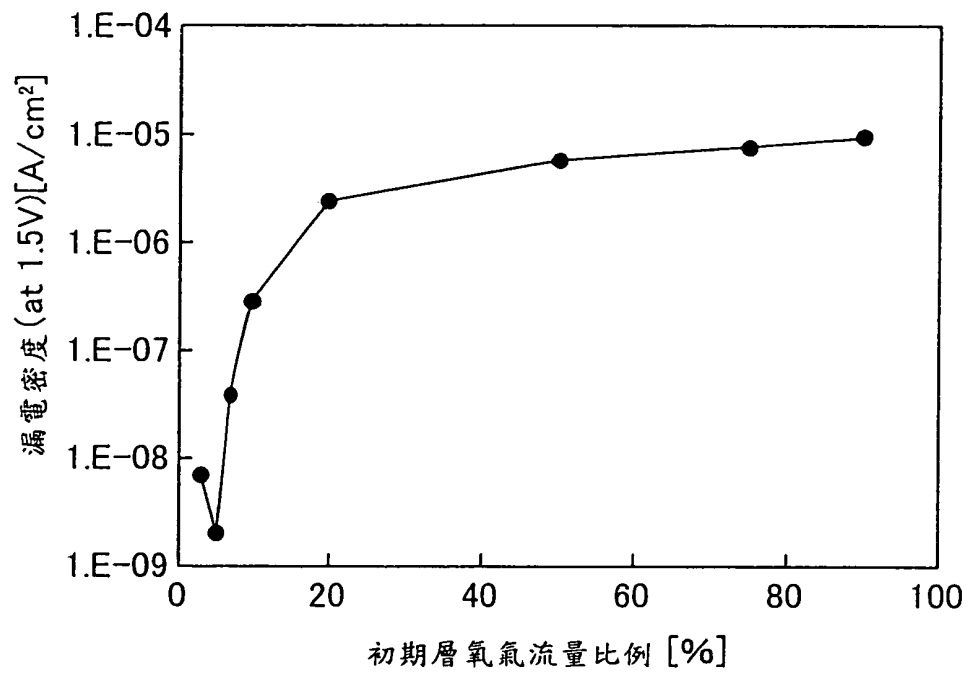


圖10

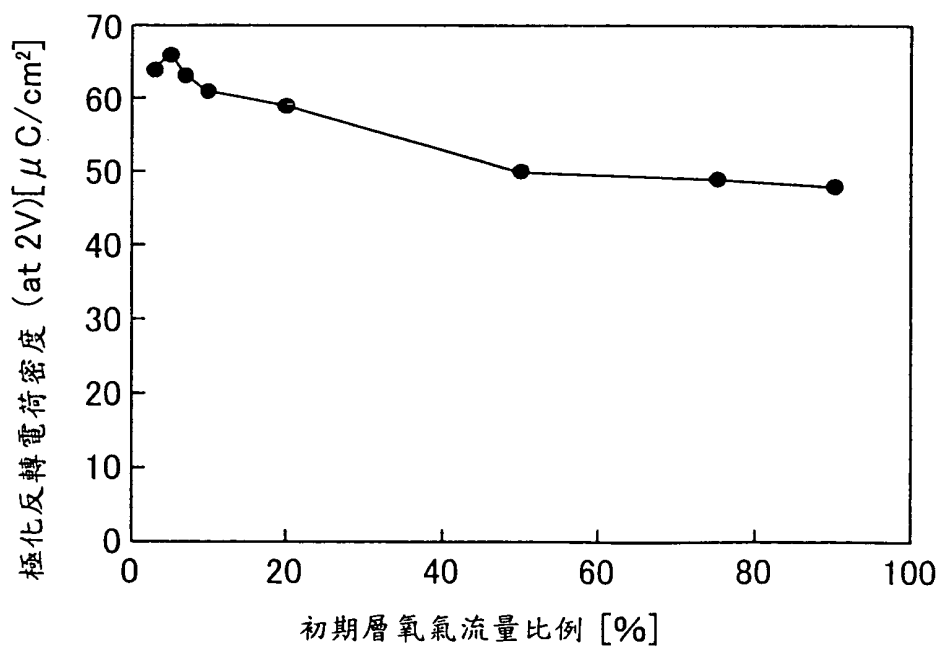


圖 11

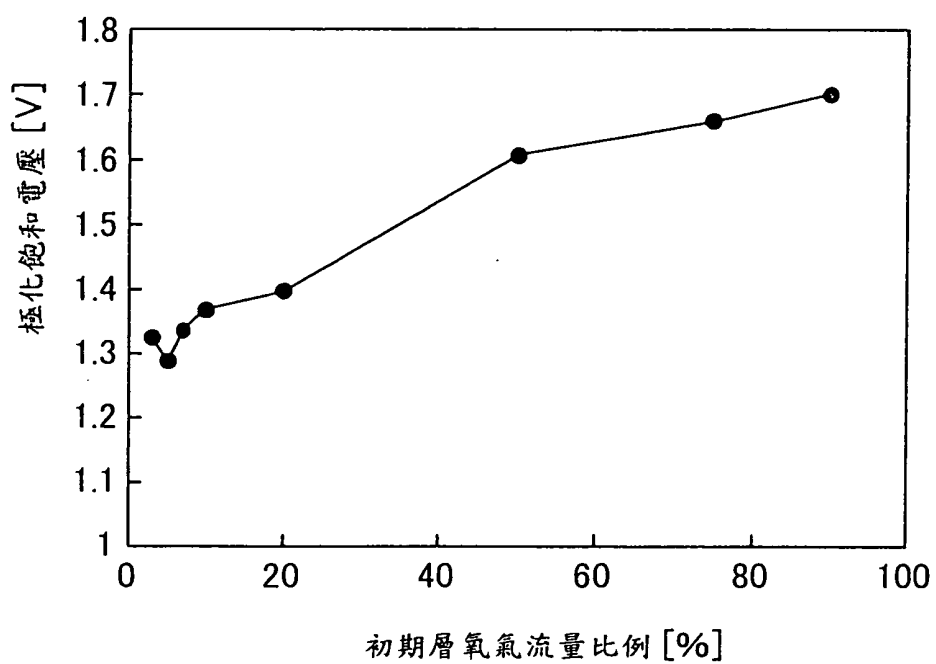


圖 12

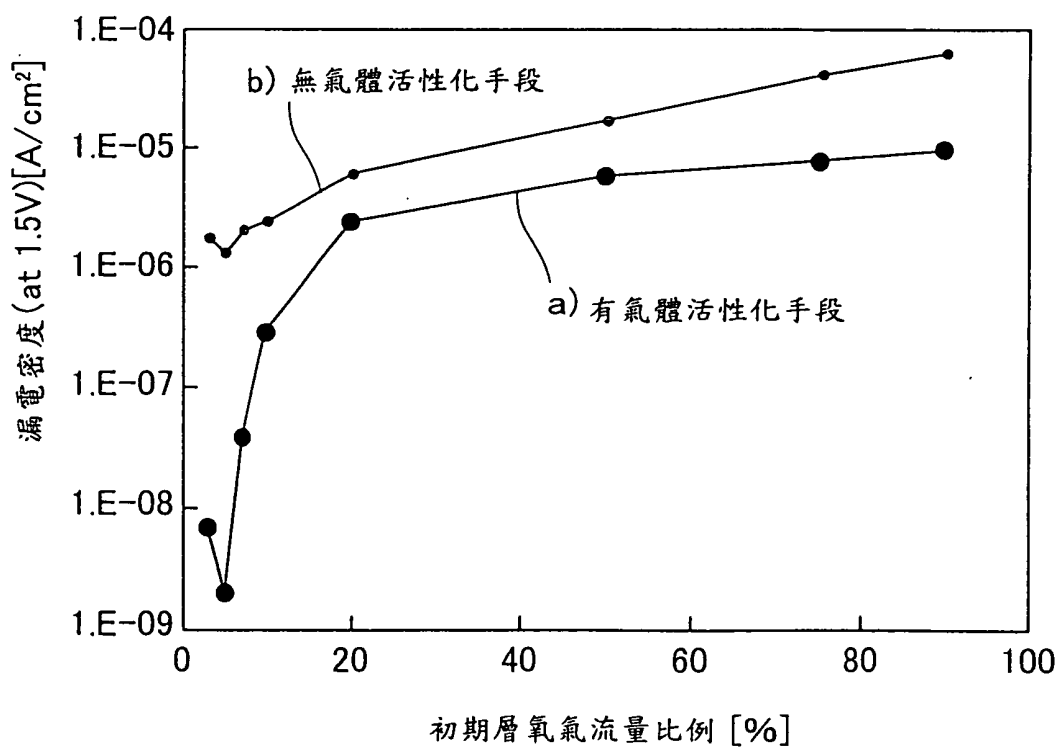


圖 13

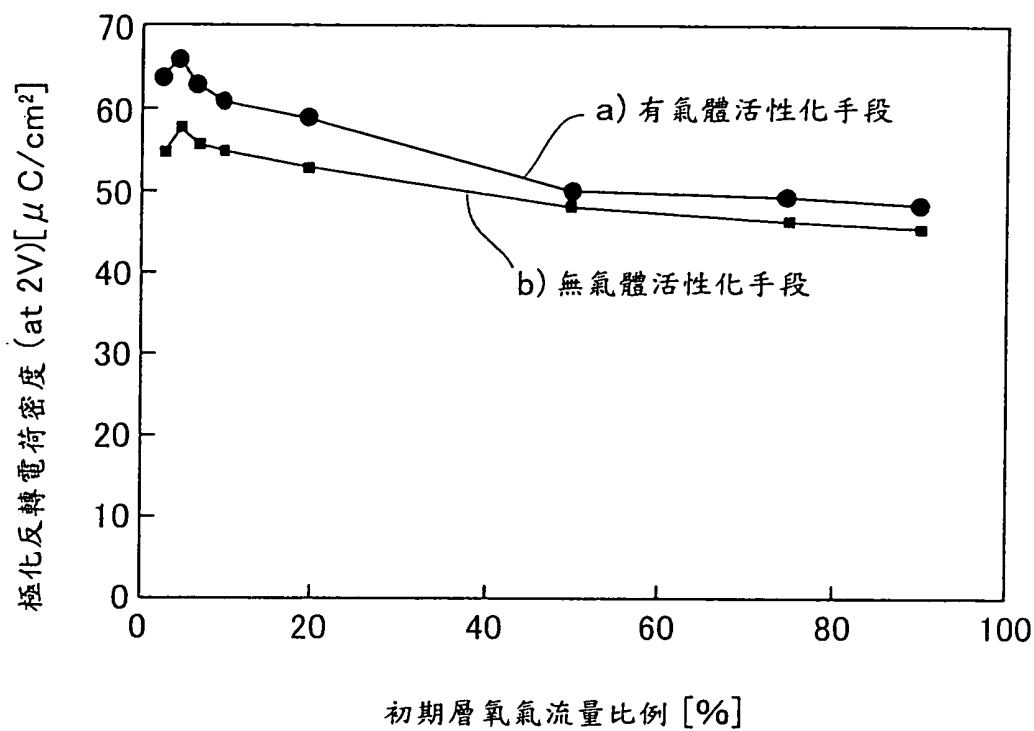


圖 14

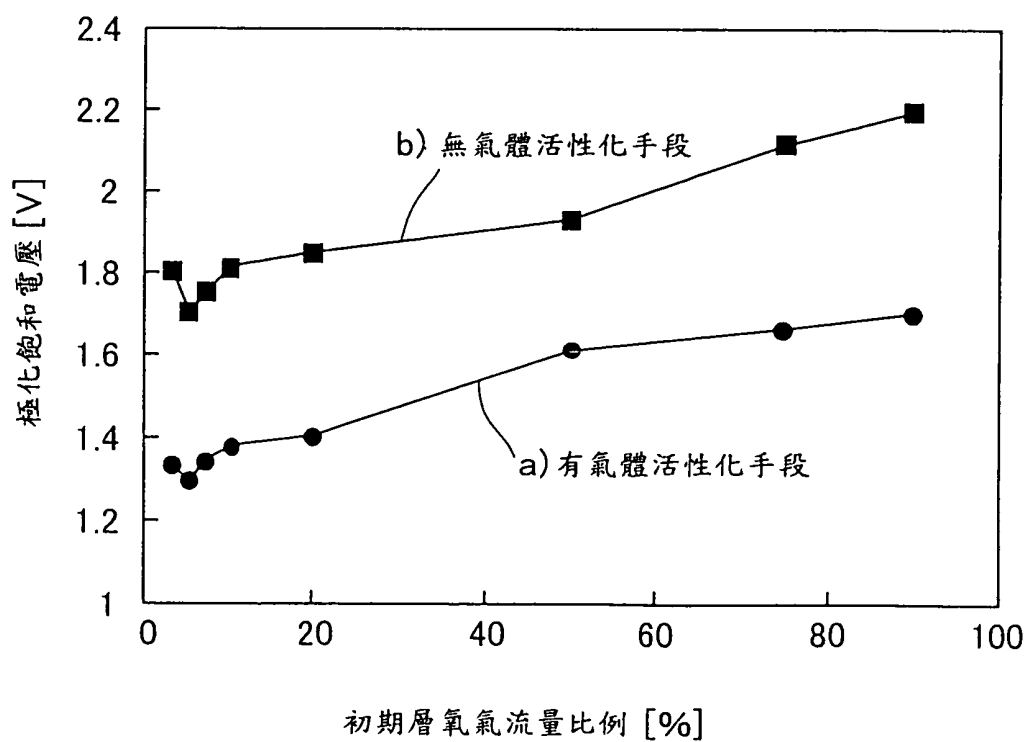


圖 15

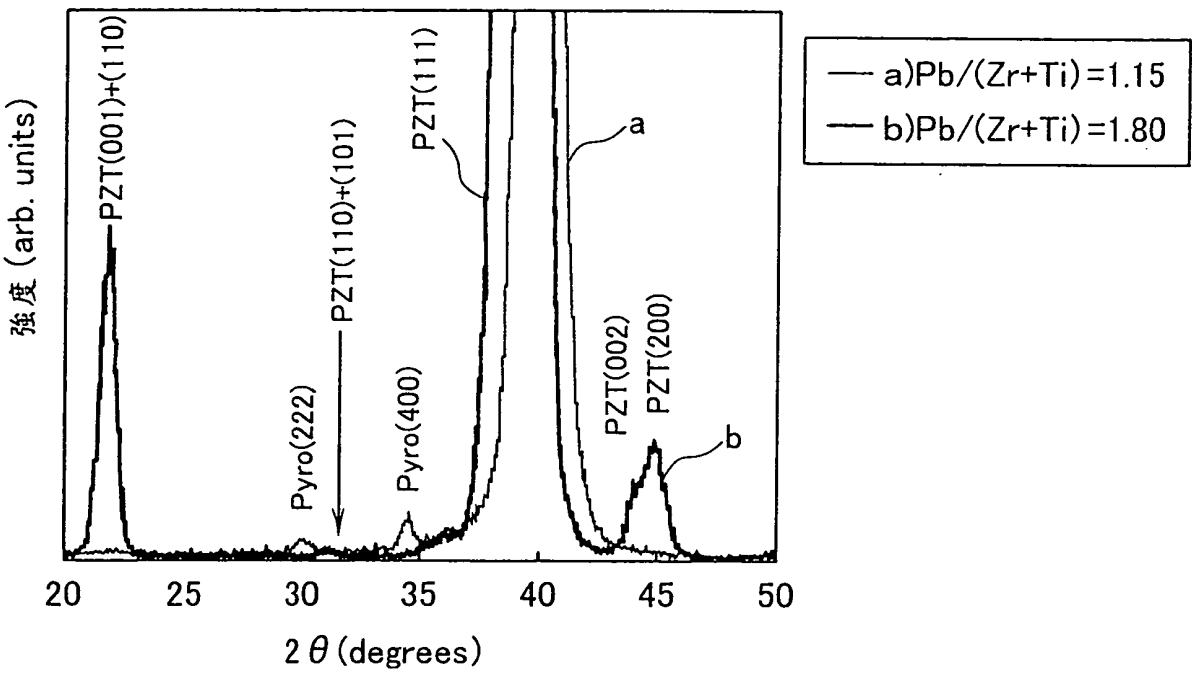


圖 16

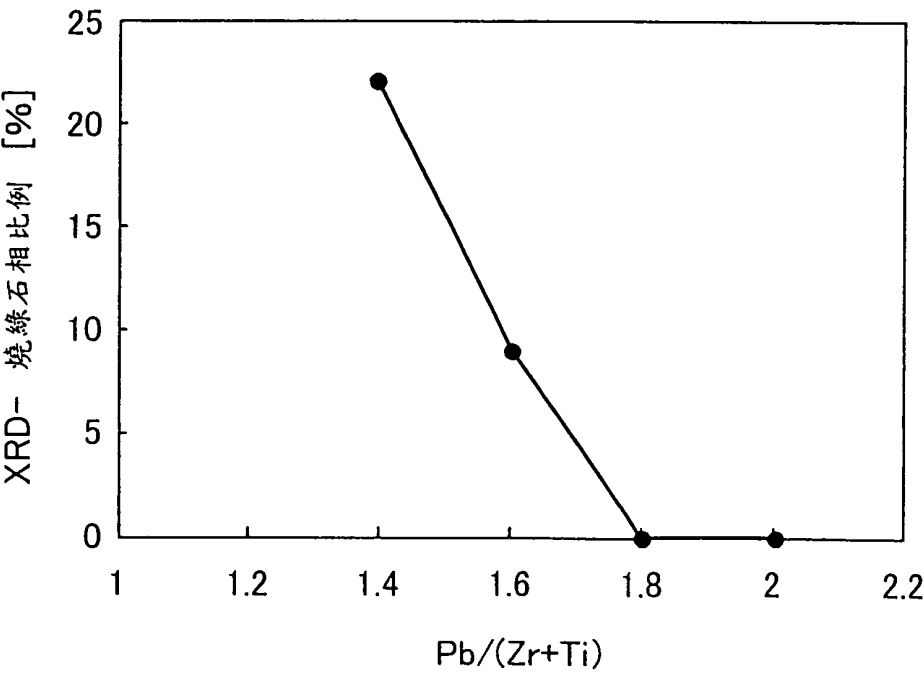


圖 17

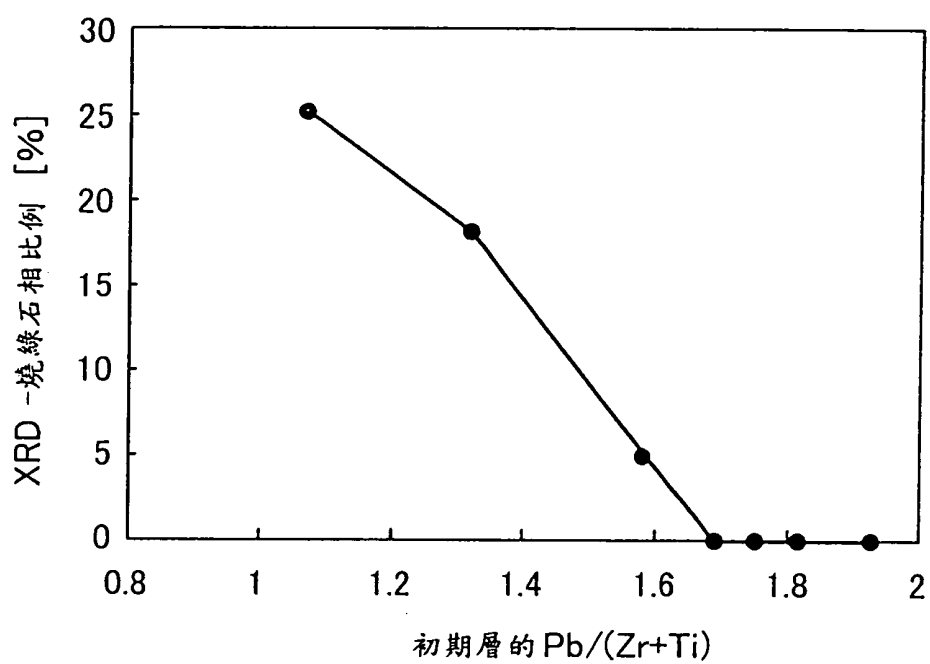


圖 18

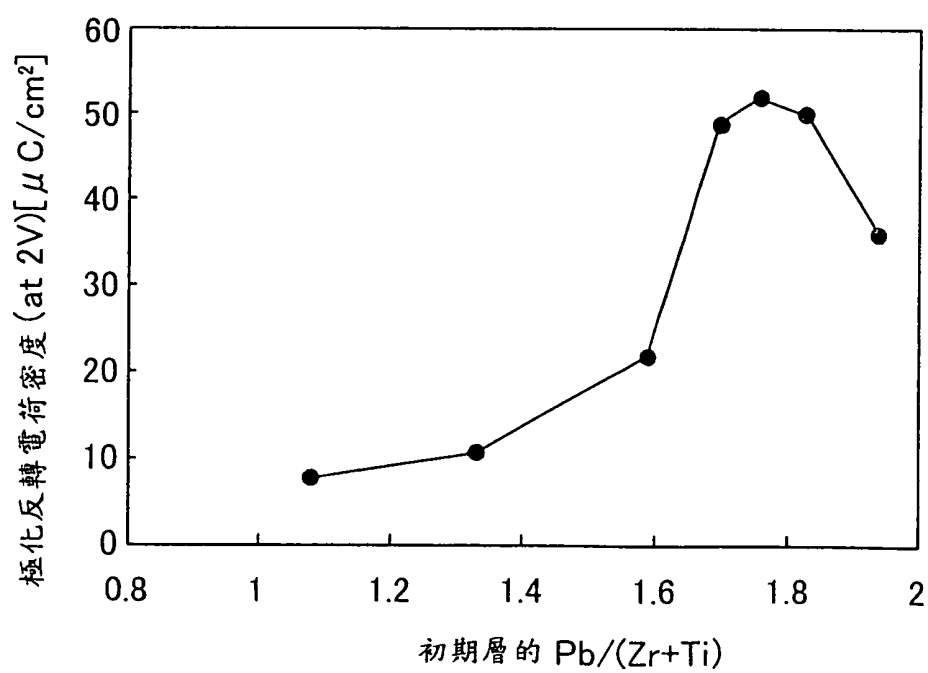


圖 19

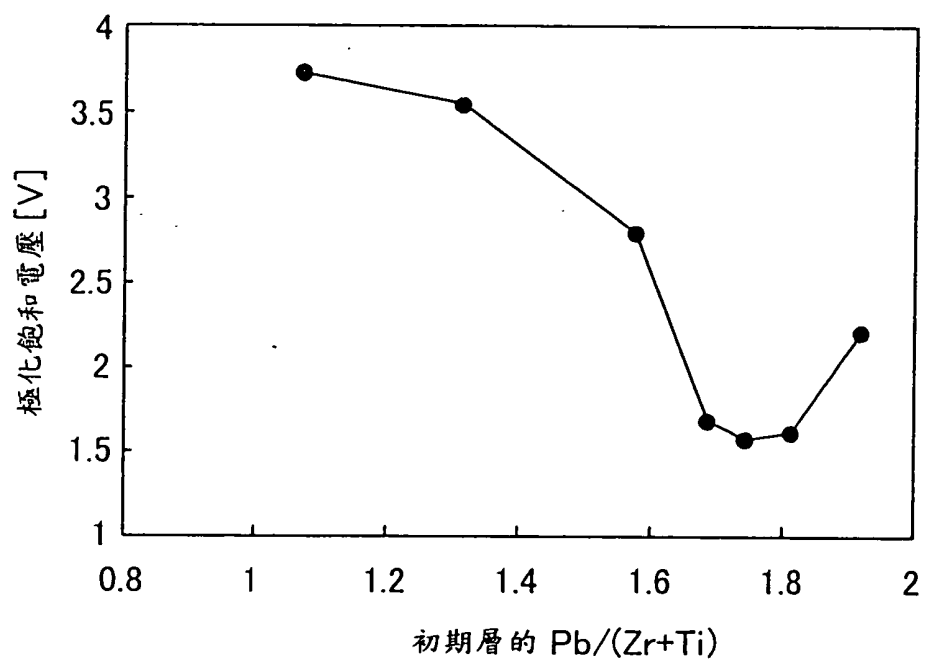


圖 20

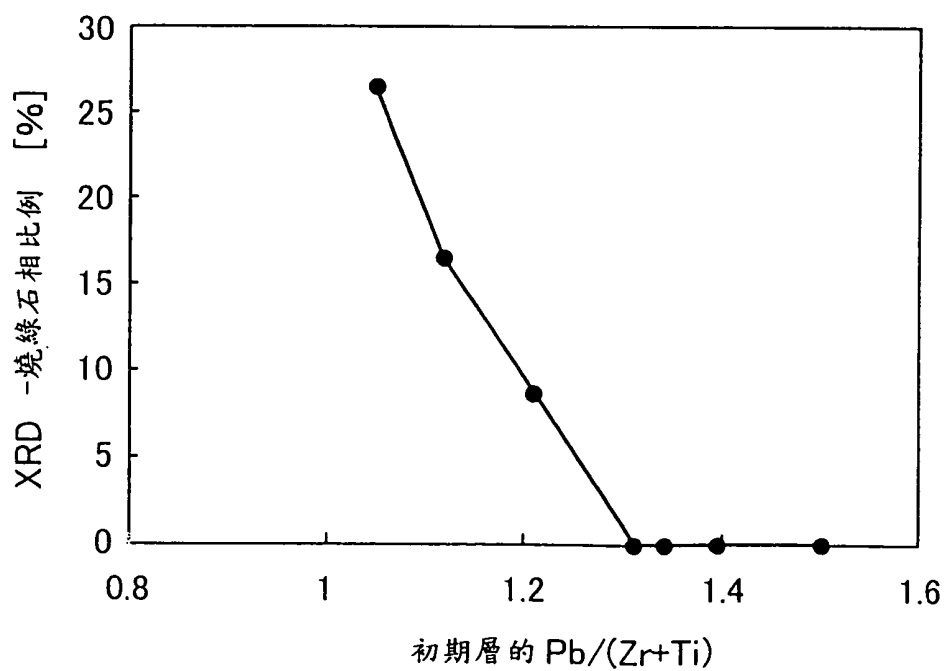


圖 21

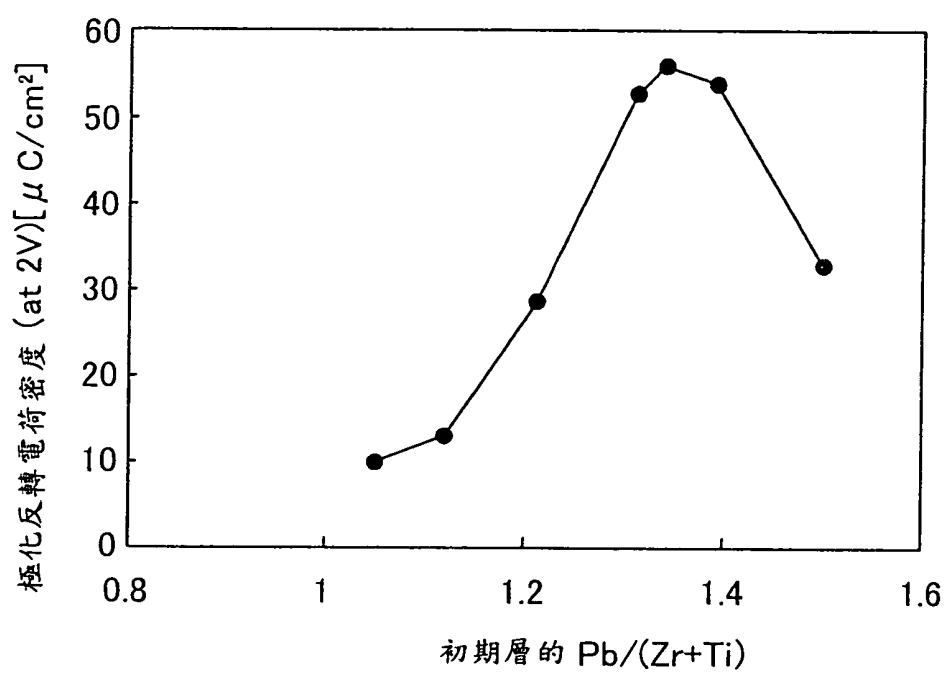


圖 22

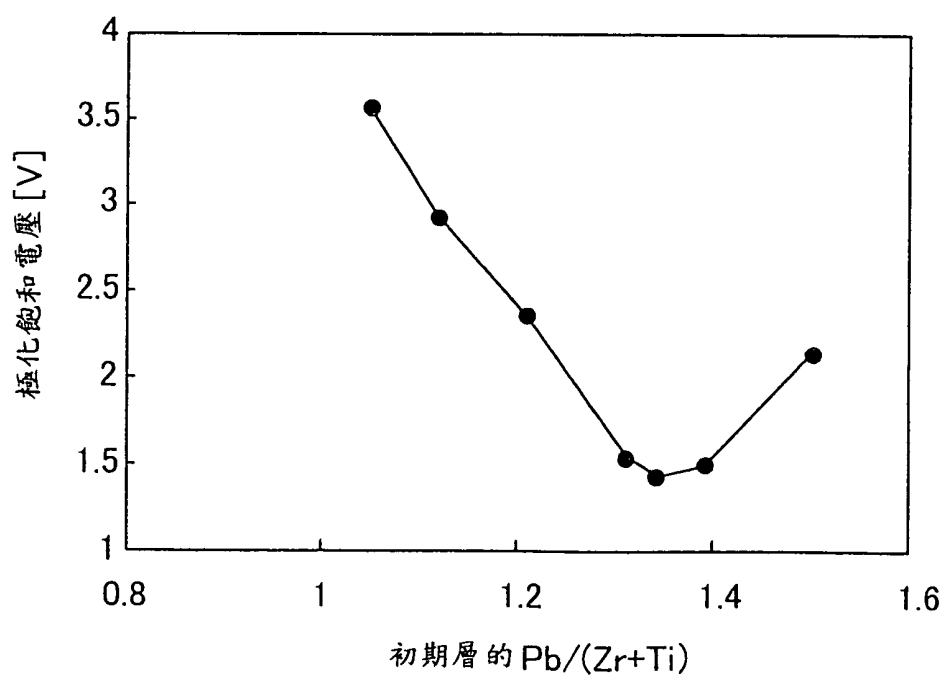


圖 23

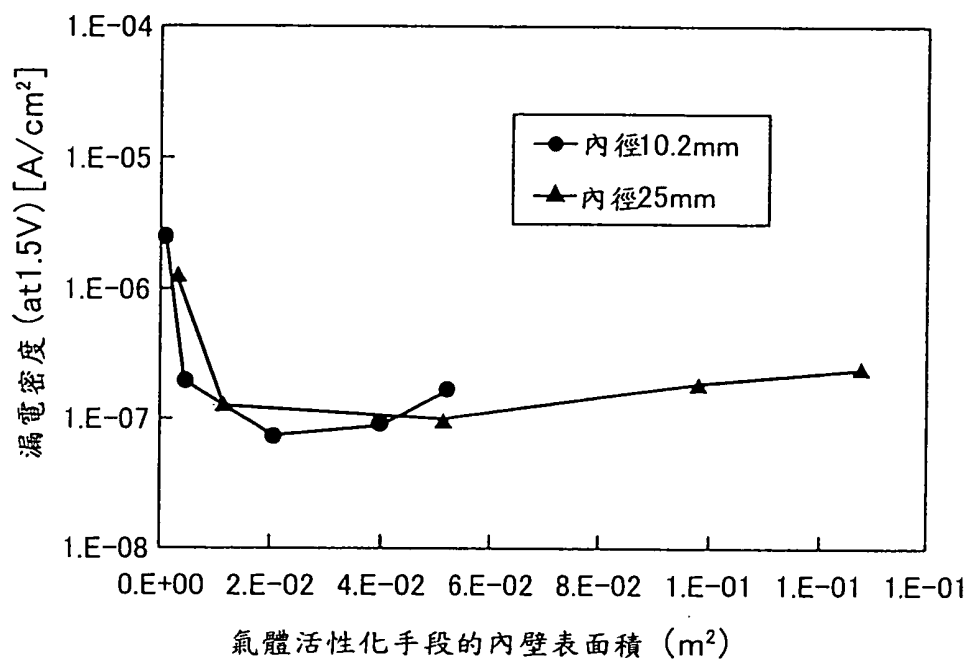


圖 24

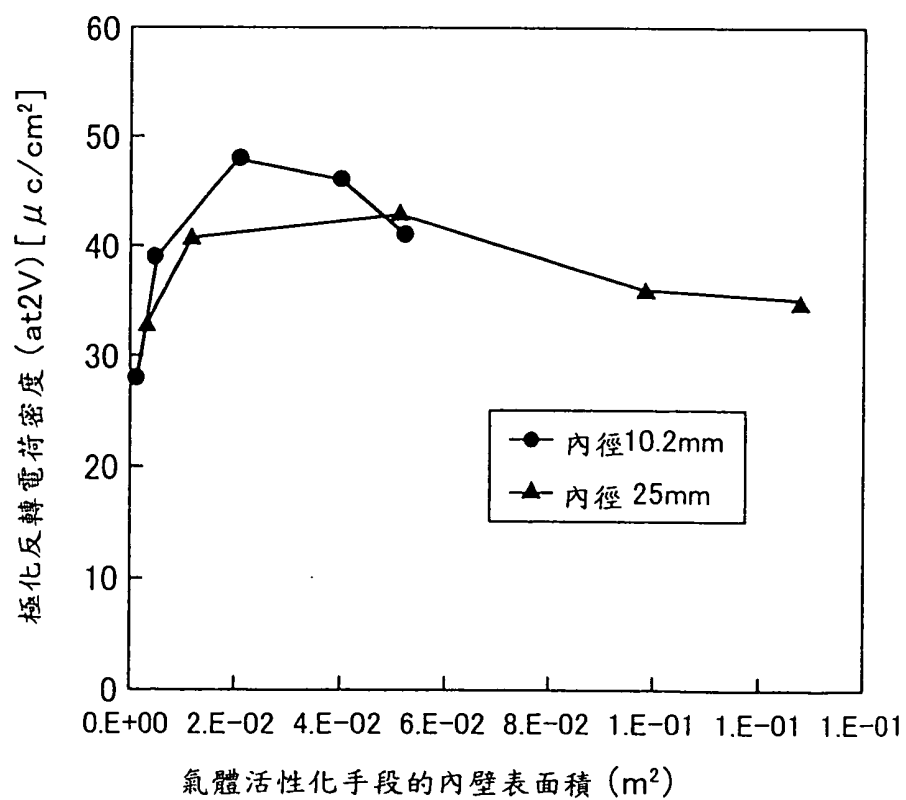
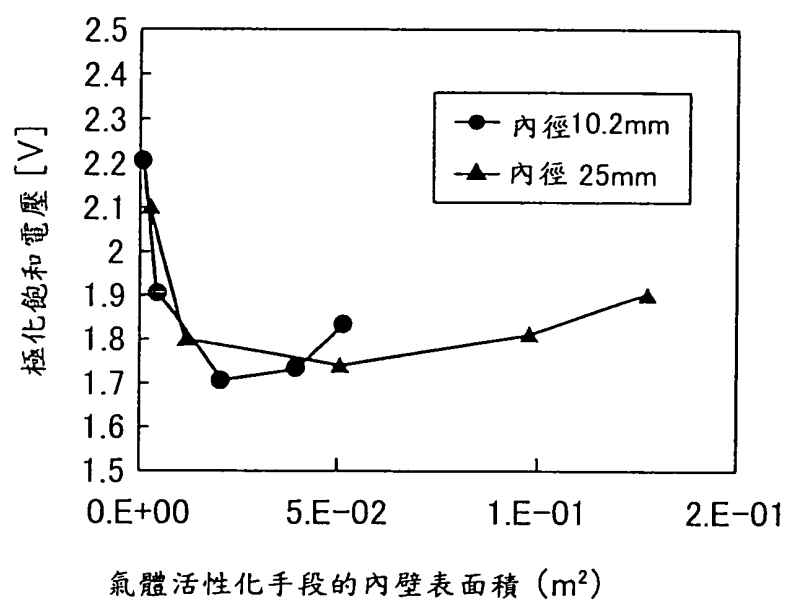


圖 25



七、（一）、本案指定代表圖為：第 1 圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：真空排氣系統
1a：壓力調整閥
2：反應室
3：噴灑板
4：氣體活性化手段
5：氣體混合器
6：原料氣體管線
7：氣化器
7a：原料供給部
8：管線
S：基板
2-1：基板腳手架
V1，V2：閥
A，B，C：原料液
D：溶劑

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[用以解決課題之手段]

1990年3月9日修正補充

本發明的氧化物薄膜之製造方法為將氧化物薄膜用原料氣化之原料氣體、幫忙運送原料之載體氣體及氧化氣體使用氣體混合器混合，所得到的混合氣體通過噴灑板供給至化學氣相成長裝置之反應室內所設置之加熱基板上使其反應，於基板上製造氧化物薄膜的方法，其特徵為氧化氣體的流量比例依照混合氣體基準為60%以上，較佳為60%~95%。氧化氣體的流量比例未達60%時，因為氧氣損失而增加漏電，若使用60%以上的流量比例之氧化氣體，實現所希望的磊晶成長，可得到缺陷少的結晶，又，因為氣化器有引入隋性氣體，故氧化氣體的流量比例上限一般為95%的程度。

本發明的氧化物薄膜之製造方法，又為將氧化物薄膜用原料氣化之原料氣體、載體氣體及氧化氣體使用氣體混合器混合，所得到的混合氣體通過噴灑板供給至化學氣相成長裝置之反應室內所設置的加熱基板上使其反應，於基板上製造氧化物薄膜之方法，其特徵為使用該混合氣體形成做為種晶層之初期層膜，接著使用比該初期層時具更高之氧化氣體流量比例之混合氣體連續形成第二層膜。像這樣藉由變化氧化氣體的流量比例連續形成初期層膜及第二層膜，缺陷少且可得到平坦的氧化物薄膜。

上述藉由連續成膜之氧化物薄膜之製造方法，其特徵為初期層的成膜製程中之氧化氣體流量比例未達60%，較佳為0.5%以上、未達60%；該第二層的成膜製程中之氧化

氣體流量比例為60%以上，較佳為60%~95%為其特徵者。

初期層的成膜製程中之氧化氣體流量比例為未達0.5%時

修正
補充
9月

則因為氧氣損失而增加漏電，又，氧化氣體流量超過60%

則磊晶成長受到阻礙，定向變差，又，第二層的成膜製程

中氧化氣體流量比例未達60%時，則因為氧氣損失而增加

漏電。

上述之氧化物薄膜之製造方法，其中該混合氣體為通過混合器與噴灑板之間所設置之氣體活性化手段，供給至反應室內，因為藉此可控制原料氣體的氣相分解狀態，可將優良狀態的含金屬原子之分子導入反應室用於成膜，所製得之薄膜的膜特性變優異。

上述之氣體活性化手段，係維持於導入噴灑板時之原料氣體被氣相分解成可製得所希望的膜特性之含金屬原子的分子之溫度。氣體活化性手段可如此的控制原料的氣相分解狀態，可製造具有優良膜特性的薄膜，此時，該氣體活性化手段係應維持於不使原料氣體產生液化、析出之溫度起，至不使原料氣體成膜之溫度止的範圍內。此溫度也視其所使用的原料而不同，一般為室溫~400℃，較佳為165~360℃，更佳為165~250℃。

上述之氧化氣體為使用選自氧、臭氧、 N_2O 及 NO_2 之氣體者為佳。

上述載體氣體為使用選自氮、氦、氬、氖、氬之隋性氣體者為佳。

上述基板為使用由選自 Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、

10年7月9日修正
補充

SrTiO_3 、 IrO_2 、 RuO_2 、 SrRuO_3 及 LaNiO_3 之材料所成者為佳。

上述氧化物薄膜之製造方法，其中氧化物薄膜用原料可使用選自 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 MgO 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_2$ 及 SrTiO_3 之常介電體氧化物，選自 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 之強介電體氧化物。

上述氧化物薄膜之製造方法，其中所製造的氧化物薄膜中之所定的原子易擴散至基板中時，藉由使初期層中之此原子的量多於不易擴散的基板時的量，以實現磊晶成長。

本發明的氧化物薄膜之製造裝置，係將氧化物薄膜用原料氣化之原料氣體、載體氣體及氧化氣體使用氣體混合器混合，所得到的混合氣體通過噴灑板供給至化學氣相成長裝置之反應室內所設置的加熱基板上使其反應，於基板上製造氧化物薄膜之裝置，其特徵為該混合器與噴灑板之間設置氣體活性化手段。

上述氣體活性化手段的特徵為具備加熱手段，此氣體活性化手段亦可為混合器及噴灑板之間的管線。

依照本發明，如上述，藉由使用特定流量比例的氧化氣體，又，藉由使用所定之氣體活性化手段，得到適切的原料氣體的分解階段，可實現無氧氣缺陷之優良的磊晶成長，其結果，可製作具有優異特性之氧化物薄膜。

依照本發明，藉由使用可達到所定之氧氣分壓之氧化

修正
補充
60年3月9日

出、成膜的溫度之經由管線6輸送之原料氣體，及隋性氣體，得到混合氣體，此原料氣體為單一種類或複數種類的氣體混合之氣體，如此得到之混合氣體經由氣體活性化手段導入反應室2內。

此氣體活性化手段4及管線6亦可用 VCR 接頭連接，各接頭的 VCR 墊片並非僅是墊圈，亦可將中間挖空部分做成分子捕捉器之 VCR 型分子捕捉器，此 VCR 型分子捕捉器之接頭部設定，保持於原料氣體不產生液化、析出、成膜之溫度，而且，希望使其不會附著，捕捉反應時必要的特定氯化原料元素。

氣體混合器5與噴灑板3之間所設置的氣體活性化手段4中，亦可於混合器5的出口側上設置進行切換混合氣體之閥，此閥的下流側與反應室2連接，成膜時將此閥打開，成膜結束後將此閥關閉。

氯化器7上連接原料供給部7a及氯化器(未圖示)，此氯化器的構成，為加壓，運送藉由加壓將液體，固體原料溶解於有機溶劑之原料液A、B、C，使用各液體流量控制器控制被壓送之原料液，再藉由載體氣體運送至氯化部。氯化部的構成為有效率的氯化流量被控制的原料液，可將氯化後所得到之原料氣體供給至混合器5。此氯化部可氯化液體原料單獨一種之單液、液體原料為複數時之混合原料液，氯化原料液時不僅氯化原料液的液滴，更使用氣體撞擊液滴、給予氣物理振動或超音波碰撞、介由氯化部壁面上所設置之噴嘴將更細的液粒導入氯化部內使其氯化

100年3月9日修正補充

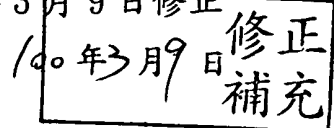
之原料的容器 A、B 及 C、以及裝入 THF 的容器 D 經由氮加壓，藉由載體氣體之氮輸送至氣化器 7，在此氣化。氣化後所得到之原料氣體通過管線 6 輸送至混合器 5，在此混合氧化氣體之氧氣(流量 3500sccm)及稀釋氣體(載體氣體)之氮氣(300sccm)，接著將此混合氣體經由氣體活性化手段 4 輸送至噴灑板 3，通過此噴灑板導入反應室 2 內所放置之經加熱至 620℃ 之基板 S 上，使其堆積 PZT 薄膜而成膜。

上述製程中，反應室壓力為藉由壓力調整閥 1a 調壓至 667Pa 程度，一般而言，因為反應室為調壓至 133.3Pa~3999Pa 程度，氣體活性化手段 4 的壓力微高於反應室之壓力，又，氣體活性化手段的溫度有必要調整為不引起原料析出之溫度，本實施例所使用之 $\text{Pb}(\text{thd})_2$ 配位基等時，調整至 210℃~250℃ 程度。

再者，本實施例如上述，將基板 S 的溫度藉由基板腳手架 2-1 加熱維持於 620℃ 進行成膜，但一般而言，成膜製程於 500~650℃ 程度的溫度進行。

作為上述基板，為使用於 Si 上形成熱氣化 SiO_2 膜表面上形成下部電極膜的基板，此下部電極為可使用 Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、 SrTiO_3 、 IrO_2 、 RuO_2 、 SrRuO_3 、 LaNiO_3 等之某面方位上定向者，本實施例為使用 $\text{Ir/SiO}_2/\text{Si}$ 、 $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 及 $\text{SRO/Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}$ 。

如圖 2 所示，上部電極上遵照上述之順序形成厚度為 100nm 之強介電體氣化物薄膜，為了評價所得到之 PZT



五、中文發明摘要

發明之名稱：氧化物薄膜之製造方法及其製造裝置

本發明係為藉由試圖促進氧化物薄膜之氧氣損失的降低及磊晶成長，以製造具有優異特性的氧化物薄膜之薄膜製造方法，混合原料氣體、載體氣體及氧化氣體所得到之混合氣體，通過藉由加熱手段以維持於不引起原料的液化、析出、成膜的溫度之氣體活性化手段，由噴灑板供給至反應室內的加熱基板上使其反應，於基板上製造氧化物薄膜，此時，使氧化氣體的比例依照混合氣體的基準為 60% 以上，又，藉由形成核來形成初期層時，使此成膜製程中的氧化氣體流量比例未達 60%，使之後的成膜製程中的氧化氣體流量比例達 60% 以上進行，又，氧化物薄膜的製造裝置，為混合器及噴灑板之間具備加熱手段所成者。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

第093125554號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 100 年 12 月 21 日

修正
100年12月21日
修正
補充

十、申請專利範圍

1.一種氧化物薄膜之製造方法，其係將氧化物薄膜用原料氣化之原料氧體、載體氣體及氧化氣體使用氣體混合器混合，使所得到的混合氣體通過噴灑板供給至化學氣相成長裝置之反應室內所設置的加熱基板上使其反應，於基板上製造氧化物薄膜之方法，

其特徵為使該混合氣體通過氣體活性手段而供給至反應室內，而該氣體活性手段係設置於混合器與噴灑板之間，且具備內壁表面積為 $4.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \sim 1.28 \times 10^{-1} \text{ m}^2$ 的管線，並維持於導入噴灑板時之原料氣體被氣相分解成可製得所希望的膜特性之含金屬原子的分子之溫度，

氧化氣體的流量比例依照混合氣體基準為60%以上者。

2.一種氧化物薄膜之製造方法，其係將氧化物薄膜用原料氣化之原料氧體、載體氣體及氧化氣體使用氣體混合器混合，所得到的混合氣體通過噴灑板供給至化學氣相成長裝置之反應室內所設置的加熱基板上使其反應，於基板上製造氧化物薄膜之方法，

其特徵為先使用該混合氣體形成做為種晶層之初期層膜，接著使用比該初期層時具有更高的氧化氣體流量比例之混合氣體連續形成第二層膜。

3.如申請專利範圍第2項之氧化物薄膜之製造方法，

其中，該初期層的成膜製程中之氧化氣體流量比例未達60%，該第二層的成膜製程中之氧化氣體流量比例為60%以上者。

4.如申請專利範圍第1項之氧化物薄膜之製造方法，其中該氣體活性化手段係維持於不使原料氣體產生液化、析出之溫度起，至不使原料氣體成膜之溫度為止的範圍內。

5.如申請專利範圍第1項之氧化物薄膜之製造方法，其中氧化氣體為使用選自氧、臭氧、 N_2O 及 NO_2 之氣體者。

6.如申請專利範圍第1項之氧化物薄膜之製造方法，其中載體氣體為使用選自氮、氦、氬、氖、氬之隋性氣體者。

7.如申請專利範圍第1項之氧化物薄膜之製造方法，其中該基板具有選自Pt、Ir、Rh、Ru、MgO、 $SrTiO_3$ 、 IrO_2 、 RuO_2 、 $SrRuO_3$ 及 $LaNiO_3$ 之材料所成的電極，且於該電極上製造該氧化物薄膜。

8.如申請專利範圍第1項之氧化物薄膜之製造方法，其中氧化物薄膜為由使用選自 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、MgO、 ZrO_2 、 HfO_2 、 $(Ba,Sr)TiO_2$ 及 $SrTiO_3$ 之常介電體氧化物，選自 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 及 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 之強介電體氧化物所構成者。

9.如申請專利範圍第2項之氧化物薄膜之製造方法，其中所製造之氧化物薄膜中之所定的原子容易擴散至基板

中時，藉由使初期層中之此原子量多於不易擴散至基板時的量，以實現磊晶成長。

10.一種氧化物薄膜之製造裝置，係將氧化物薄膜用原料氣化之原料氣體、攜帶氣體及氧化氣體使用氣體混合器混合，所得到的混合氣體通過噴灑板供給至化學氣相成長裝置之反應室內所設置的加熱基板上使其反應，於基板上製造氧化物薄膜之裝置，

其特徵為設置有氣體活性手段，而該氣體活性手段係設置於該混合器與噴灑板之間，並維持於導入噴灑板時之原料氣體被氣相分解成可製得所希望的膜特性之含金屬原子的分子之溫度。

11.如申請專利範圍第10項之氧化物薄膜之製造裝置，其中該氣體活性化手段具備加熱手段。

12.如申請專利範圍第10項之氧化物薄膜之製造裝置，其中該氣體活性手段為混合器及噴灑板之間的管線。