

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510134103.8

[51] Int. Cl.

H01L 27/108 (2006.01)

H01L 27/102 (2006.01)

H01L 27/10 (2006.01)

H01L 27/00 (2006.01)

H01L 29/92 (2006.01)

H01L 21/8242 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 1 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100580932C

[51] Int. Cl. (续)

H01L 21/8222 (2006.01)

H01L 21/82 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

H01B 3/02 (2006.01)

H01G 4/06 (2006.01)

C01G 1/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.12.26

[21] 申请号 200510134103.8

[30] 优先权

[32] 2004.12.27 [33] JP [31] 2004-376701

[73] 专利权人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 木岛健 滨田泰彰 古林智一

宫泽弘

[56] 参考文献

DE3718486A1 1988.12.15

EP0890980A2 1999.1.13

审查员 章放

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 李香兰

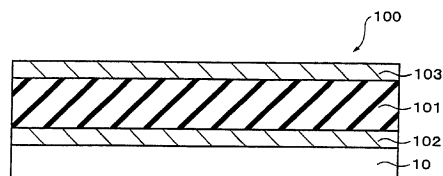
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 20 页

[54] 发明名称

铁电膜、铁电膜的制造方法、铁电电容器、以及铁电存储器

[57] 摘要

一种铁电膜、铁电膜的制造方法、铁电电容器、以及铁电存储器，所述铁电膜 101 由用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电膜构成，其中：B 由 Zr 和 Ti 中的至少一方构成，X 由 Nb 和 Ta 中的至少一方构成，a 的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$ ，d 的范围为 $0 < d < 1$ 。根据本发明可以提供具有良好的滞后特性的铁电电容器、以及铁电存储器，此外还可以提供适用于铁电存储器和上述铁电容器的铁电膜。



1. 一种铁电膜, 包括用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d) ((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体, 其中:

a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$,

d的范围为 $0 < d \leq 0.2$ 。

2. 根据权利要求1所述的铁电膜, 其中Nb存在于钙钛矿型构造的B位上。

3. 根据权利要求1所述的铁电膜, 其中Pb和Bi存在于钙钛矿型构造的A位上。

4. 根据权利要求1~3中任意一项所述的铁电膜, 其中所述铁电膜是四方晶构造、且取向拟立方晶(111)。

5. 根据权利要求1~3中任意一项所述的铁电膜, 其中所述铁电膜中含有由所述通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d) ((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体和由 BiNbO_4 构成的铁电体的共晶体。

6. 根据权利要求5所述的铁电膜, 其中所述共晶体中含有的Bi元素相对于Pb元素的摩尔比率为3/7。

7. 根据权利要求5所述的铁电膜, 其中所述由 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d) ((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 构成的结晶具有钙钛矿型构造, 所述由 BiNbO_4 构成的结晶具有铋层状钙钛矿型构造。

8. 一种铁电膜的制造方法, 是包括用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d) ((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体的铁电膜的制造方法, 其中:

a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$,

d的范围为 $0 < d \leq 0.2$,

该铁电膜的制造方法包括如下工序:

将溶胶凝胶原料、以及多元羧酸或多元羧酸酯、以及有机溶剂混合, 形成具有酯键的铁电体的前驱体溶液, 其中所述溶胶凝胶原料中包含至少含有Zr元素和Ti元素的金属醇盐的水解缩合物, 所述酯键是通过来源于所述多元羧酸或所述多元羧酸酯的多元羧酸和金属醇盐的酯化而得到的。

9. 根据权利要求8所述的铁电膜的制造方法, 其中所述铁电膜还含有由 BiNbO_4 构成的结晶, 该铁电膜的制造方法包括如下工序:

将溶胶凝胶原料、以及多元羧酸或多元羧酸酯、以及有机溶剂混合，形成具有酯键的铁电体的前驱体溶液，其中所述溶胶凝胶原料中包含至少含有Zr元素和Ti元素的金属醇盐的水解缩合物，所述酯键是通过来源于所述多元羧酸或所述多元羧酸酯的多元羧酸和金属醇盐的酯化而得到的。

10. 根据权利要求8所述的铁电膜的制造方法，其中在混合所述溶胶凝胶原料、所述多元羧酸或多元羧酸酯、和所述有机溶剂时，还含有使用了铋的羧酸盐的溶胶凝胶原料。

11. 根据权利要求8~10中任意一项所述的铁电膜的制造方法，其中在混合所述溶胶凝胶原料、所述多元羧酸或多元羧酸酯、和所述有机溶剂时，还含有使用了铅的羧酸盐的溶胶凝胶原料。

12. 根据权利要求8~10中任意一项所述的铁电膜的制造方法，其中所述多元羧酸或多元羧酸酯是2元羧酸或多元羧酸酯。

13. 根据权利要求8~10中任意一项所述的铁电膜的制造方法，其中在混合所述溶胶凝胶原料、所述多元羧酸或多元羧酸酯、和所述有机溶剂时，使用还含有Si、或Si和Ge的溶胶凝胶原料。

14. 一种铁电电容器，具有包括用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d) ((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体的铁电膜，其中：

a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$ ，

d的范围为 $0 < d \leq 0.2$ 。

15. 根据权利要求14所述的铁电电容器，其中还包括具有钙钛矿型构造的电极，所述铁电膜形成在所述电极之上。

16. 一种铁电存储器，具有包括用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d) ((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体的铁电膜，其中：

a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$ ，

d的范围为 $0 < d \leq 0.2$ 。

铁电膜、铁电膜的制造方法、铁电电容器、以及铁电存储器

技术领域

本发明涉及一种铁电膜、铁电膜的制造方法、铁电电容器、以及铁电存储器。

背景技术

近年来，关于 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT)等的铁电膜、使用该铁电膜的铁电电容器、以及铁电存储装置的研究开发正在积极地进行。铁电存储装置的构造大致分为1T、1T1C、2T2C、单纯矩阵型。其中，1T型构造在电容器发生内部电场，因此保存（数据的保持）时间较短，为1个月，因此不能保证通常对半导体要求的10年。对于1T1C、2T2C型而言，其与DRAM的构造非常相近，并且具有选择用晶体管，因此可以运用DRAM的制造技术，而且由于可以实现与SRAM同等的读入速度，因此在目前256kbit以下的小容量品正在被商品化。

到目前为止，作为用于1T1C或2T2C型的铁电存储装置中的铁电材料，主要使用PZT，在相同材料的情况下，使用Zr/Ti比为52/48或者40/60的、菱面体晶和正方晶的混在区域或者其附近的组成，并且其中掺杂La、Sr、Ca元素来使用。使用该区域是因为该区域可确保对于存储元件来讲最为必要的可靠性。

也就是，对滞后形状而言富含Ti的正方晶区域良好，但是在正方晶区域会发生由离子性晶体结构引起的肖特基缺陷。其结果，会发生漏电流特性或记忆(imprint)特性(所谓滞后变形的程度)的不良，难以保证可靠性。因此，目前使用如上所述的菱面体晶和正方晶的混在区域或者其附近的组成。

另外，单纯矩阵型与1T1C、2T2C型相比，单元尺寸小并且能够实现电容器的多层化，因此期待着高集成化、低成本化。关于以往单纯矩阵型铁电存储装置，公开于特开平9-116107号公报等中。在所述公报中，

提出了在向存储单元读入数据时施加非选择存储单元读入电压的1/3电压的驱动方法。

若要获得单纯矩阵型铁电存储装置，矩形性良好的滞后回线是不可缺少的。作为能够对应这一要求的铁电材料，其候选材料考虑到了富含Ti的正方晶的PZT，但是与所述的1T1C、2T2C型铁电存储器同样，难以确保可靠性。

专利文献1：特开平9-116107号公报

发明内容

本发明的目的在于提供一种保持良好的滞后特性的铁电电容器以及铁电存储器。

另外，本发明的另一目的在于提供一种适用于所述铁电电容器以及铁电存储器的铁电膜及其制造方法。

本发明涉及的铁电膜是由通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d) ((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体，其中：

a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$

d的范围为 $0 < d \leq 0.2$ 。

本发明涉及的铁电膜是由通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)_{1-b}(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电膜，其中：

B由Zr和Ti中的至少一方构成，

X由Nb和Ta中的至少一方构成，

a、b、和d满足 $b = (a+d)/(2+d)$ 的关系式，a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$ ，d的范围为 $0 < d < 1$ 。

本发明涉及的是由通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)_{1-b}(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_{3-c}$ 表示的铁电膜，其中：

B由Zr和Ti中的至少一方构成，

X由Nb和Ta中的至少一方构成，

a、b、c和d满足 $b = (a+d+2c)/(2+d)$ 的关系式，a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$ ，

c的范围为 $0 \leq c \leq 0.05$, d的范围为 $0 < d < 1$ 。

根据本发明, 通过用价数比Pb高的所述Bi置换PZT的A位置上的Pb, 可以保持晶体结构整体的中性, 其结果可以防止氧的缺损。由此可以防止铁电膜的漏电流。此外, 可以使铁电膜的记忆特性、保存时间、老化等诸多特性变得良好。

另外, 被认为Bi与氧的共价键性比Pb与氧的共价键性强, 因此难以从结晶脱离。共价键性的强度取决于相结合的原子之间的轨道能级的相对值。钙钛矿型构造中, 随着进入A位的原子的6p轨道能级接近2p轨道能级, A位原子和与该A位最接近的氧原子的轨道容易发生杂化, 因此Bi比Pb更难以从结晶脱离。由此, 也可以防止铁电膜的漏电流。

本发明涉及的铁电膜中, 所述X可以存在于钙钛矿型构造的B位上。

本发明涉及的铁电膜中, 所述Pb和Bi可以存在于钙钛矿型构造的A位上。

本发明涉及的铁电膜中, 所述d可以在 $0 < d \leq 0.2$ 的范围。

本发明涉及的铁电膜可以具有四方晶构造, 并且取向拟立方晶(111)。

本发明涉及的铁电膜中, 所述X可以是Nb。

本发明涉及的铁电膜中, 可以含有由所述通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体和由 BiNbO_4 构成的铁电体的共晶体。

本发明涉及的铁电膜中, 所述共晶体中含有的Bi元素相对于Pb元素的摩尔比率可以为3/7。

本发明涉及的铁电膜中, 所述由 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_3$ 构成的结晶可以具有钙钛矿型构造, 所述由 BiNbO_4 构成的结晶具有铋层状钙钛矿型构造。

本发明涉及的铁电膜的制造方法是包括用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)((\text{Zr}, \text{Ti})_{1-a}\text{Nb}_a)\text{O}_3$ 表示的铁电体的铁电膜的制造方法, 其中a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$, d的范围为 $0 < d \leq 0.2$, 该铁电膜的制造方法包括如下工序:

将溶胶凝胶原料、多元羧酸或多元羧酸酯、和有机溶剂混合, 形成具有酯键的铁电体的前驱体溶液, 其中所述溶胶凝胶原料中包含至少含有Zr元素和Ti元素的金属醇盐的水解缩合物, 所述酯键是通过来源于所述多元

羧酸或所述多元羧酸酯的多元羧酸和金属醇盐的酯化而得到的。

本发明涉及的铁电膜的制造方法中，在混合所述溶胶凝胶原料、所述多元羧酸或多元羧酸酯、和所述有机溶剂时，可以进一步含有使用了铋的羧酸盐的溶胶凝胶原料。

本发明涉及的铁电膜的制造方法中，在混合所述溶胶凝胶原料、所述多元羧酸或多元羧酸酯、和所述有机溶剂时，可以进一步含有使用了铅的羧酸盐的溶胶凝胶原料。

在本发明涉及的铁电膜的制造方法中，所述多元羧酸或多元羧酸酯可以是2元羧酸或多元羧酸酯。

作为本发明中使用的多元羧酸，可以举出如下的物质。作为三元羧酸，可以举出反乌头酸、均苯三酸，作为四元的羧酸可以举出均苯四酸、1, 2, 3, 4-环戊四羧酸等。并且，作为在醇中解离、起着多元羧酸作用的多元羧酸酯，可以举出二元的琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、草酸二丁酯、丙二酸二甲酯、己二酸二甲酯、马来酸二甲酯、富马酸二甲酯，三元的柠檬酸三丁酯、1, 1, 2-乙烷三羧酸三乙酯、1, 2, 4-苯三羧酸三甲酯，四元的1, 1, 2, 2-乙烷四羧酸四乙酯等。这些多元羧酸酯在醇的存在下解离而显示出多元羧酸的作用。此外，本发明的特征在于使用多元羧酸由酯化来连接网络，例如乙酸或乙酸甲酯等一元羧酸和其酯由于不形成酯的网络，因此这些不包括在本发明中。

在本发明的铁电膜的制造方法中，作为二元羧酸酯，优选选自琥珀酸酯，马来酸酯和丙二酸酯中的至少一种。这些酯的具体例可以举出琥珀酸二甲酯、马来酸二甲酯、丙二酸二甲酯。

在本发明涉及的铁电膜的制造方法中，在混合所述溶胶凝胶原料、所述多元羧酸或多元羧酸酯、和所述有机溶剂时，可以使用进一步含有Si、或Si和Ge的溶胶凝胶原料。

本发明涉及的铁电电容器具有所述的铁电膜。

本发明涉及的铁电电容器还可以包括具有钙钛矿型构造的电极，所述铁电膜可以形成在所述电极之上。

本发明涉及的铁电存储器具有所述的铁电电容器。

附图说明

图1是表示实施方式的铁电电容器的剖面图。

图2(a)和(b)是钙钛矿型晶体结构的说明图。

图3是表示Bi和Pb的6p轨道能级的相对值的图。

图4是Bi层状钙钛矿型晶体结构的说明图。

图5是表示本实施方式的铁电膜的前驱体溶液的生成反应的图。

图6是表示本实施方式的铁电膜的前驱体溶液的生成反应的图。

图7是用于本实施方式的金属羧酸的图。

图8(a)和(b)分别是示意性地表示实施方式的单纯矩阵型的铁电存储装置的俯视图和剖面图。

图9是实施方式中存储单元阵列与周边电路一同集成在同一基板上的铁电存储装置一例的剖面图。

图10(a)和(b)分别是示意性地表示实施方式的变形例的1T1C型铁电存储器的俯视图和其等价电路图。

图11是表示本实施方式的实验例的样品的形成方法的图。

图12是表示使用了原料溶液2的样品的铁电膜的结晶性的图。

图13是表示使用了原料溶液3的样品的铁电膜的结晶性的图。

图14是表示使用了原料溶液4的样品的铁电膜的结晶性的图。

图15是表示使用了原料溶液1的样品的滞后特性的图。

图16是表示使用了原料溶液2的样品的滞后特性的图。

图17是表示使用了原料溶液3的样品的滞后特性的图。

图18是表示使用了原料溶液4的样品的滞后特性的图。

图19是表示使用了原料溶液5~7的样品的铁电膜的结晶性的图。

图20是表示使用了原料溶液5的样品的滞后特性的图。

图21是表示使用了原料溶液6的样品的滞后特性的图。

图22是表示使用了原料溶液7的样品的滞后特性的图。

具体实施方式

下面，参照附图说明本发明的优选的实施方式。

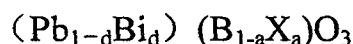
1. 铁电膜以及铁电电容器

图1是示意性地表示使用了本实施方式的铁电膜101的铁电电容器100的剖面图。

如图1所示,铁电电容器100由基板10、第1电极102、形成在第1电极102之上的铁电膜101、以及形成在铁电膜101之上的第2电极103组成。

第1电极102和第2电极103的厚度例如为50~150nm。

铁电膜101由具有钙钛矿型的晶体结构的通式(1)表示的物质组成。



通式(1)中:

B由Zr和Ti中的至少一方构成,

X由Nb和Ta中的至少一方构成,

a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$, d的范围为 $0 < d < 1$ 。

钙钛矿型是指具有图2(a)、(b)所示的晶体结构的形态,在图2(a)、(b)中,将用A表示的位置规定为A位,将用B表示的位置规定为B位。

在通式(1)中,Pb和Bi位于A位上,B和X位于B位上。此外,在图2(a)、(b)中O(氧)位于用O表示的位置上。X可以使用比Zr、Ti价数高的金属元素。作为比Zr、Ti(+4价)价数高的金属元素,例如是Nb(+5价)、Ta(+5价)。

具有Pb系的钙钛矿构造的例如PZT等,由于Pb的蒸汽压高,因此位于钙钛矿构造的A位上的Pb容易挥发。如果Pb从A位上脱离,则根据电荷中性的原理,氧同时缺损。这种现象被称为Schottky缺陷。例如在PZT中如果氧缺损,则PZT的带隙降低。由于该带隙的降低,金属电极界面上的带偏移减少,例如由PZT构成的铁电膜的漏电流特性恶化。此外,氧缺损的存在会产生氧离子电流,伴随该离子电流发生的电极界面上的电荷蓄积将引起记忆特性、保存时间、老化等诸特性的恶化。

但是,根据本发明,通过用价数比Pb高的所述Bi来置换PZT的A位上的Pb,晶体结构整体可以保持中性。其结果可以防止氧的缺损。由此,可以防止铁电膜101的漏电流。此外,可以使铁电膜101的印痕、保存时间、老化等诸特性变得良好。

此外,Bi与氧的共价键性比Pb与氧的共价键性更强,因此认为难以从结晶中脱离。共价键性的强度取决于相结合的原子之间的轨道能级的相对

值。钙钛矿型构造中,随着进入A位的原子的6p轨道能级接近氧的2p轨道能级, A位原子和与该A位最接近的氧原子的轨道容易发生杂化,因此Bi比Pb更难以从结晶脱离。由此,也可以防止铁电膜101的漏电流。另外,由于Bi的6p轨道在钙钛矿型构造的A位上属于非占有轨道,因此6p轨道有助于共价程度的增大。

图3表示以氧原子的2p轨道能级作为基准时的Bi和Pb的6p轨道能级的相对值。Bi和Pb的6p轨道能级的相对值是基于利用第一原理计算求得的各原子的轨道能量水平来得到的值。所述第一原理计算是基于密度泛函数法进行的。Bi的6p轨道能级与Pb的6p轨道能级相比更靠近氧的2p轨道能级。这样,进入A位中的原子的6p轨道能级接近氧的2p轨道能级,从而A位原子与氧的共价键性提高。如果A位原子和氧原子之间的共价键性增加,则可以提高铁电膜101的居里温度和极化矩等的铁电性。另外,Bi和Pb的6s轨道在A位中成为占有轨道,因此不会有效地有助于共价程度,不会提高铁电性。

X的添加量a优选 $0.10 \leq a \leq 0.30$,更优选 $0.20 \leq a \leq 0.25$ 。

X为+5价元素的情况例如是Nb、Ta的情况,优选元素是Nb。

当Nb 的添加量a在 $0 < a \leq 0.2$ 的范围的情况下,铁电膜101由钙钛矿型的单相膜构成,Nb存在于钙钛矿构造的B位上。

Bi 的添加量d为 $0 < d \leq 0.5$,特别优选 $0.05 \leq d \leq 0.30$ 。

当Bi的添加量d在 $0 < d \leq 0.2$ 的范围的情况下,铁电膜101由钙钛矿型的单相膜构成,Bi存在于钙钛矿构造的A位上。

另一方面,当Bi的添加量d在 $0.3 \leq d < 1$ 范围的情况下,铁电膜101不仅包括所述通式(1)表示的结晶,还包括由 BiNbO_4 构成的结晶。这是因为,如果增加Nb和Bi的添加量,则会超过固溶限的范围,被添加的Nb和Bi的一部分不进入钙钛矿构造的B位或A位中,而剩留下来。其结果,铁电体101包括具有由所述通式(1)构成的结晶和由 BiNbO_4 构成的结晶的共晶体。如图4所示,由 BiNbO_4 构成的结晶具有铋层状钙钛矿型构造。

铁电膜101的厚度例如为50~150nm。

作为用所述通式(1)表示的物质的具体例,例如是由 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)(\text{Zr},\text{Ti})_{1-n}\text{Nb}_n\text{O}_3$ 组成的物质。这是在具有钙钛矿型结晶构造的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-p}\text{Ti}_p)$

O₃（下面也叫做PZT）中添加Nb和Bi后的物质。

Nb的添加量可以用所述式的a表示。Bi的添加量可以用所述式的d表示。表示Zr和Ti的组成比的p优选在 $0.3 \leq p \leq 1.0$ 的范围，更优选在 $0.5 \leq p \leq 0.8$ 的范围。

另外，所述通式（1）可用 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_3$ 表示，虽然A位的原子不缺损，但也可以使A位的原子缺损。即，此时的组成式可用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)_{1-b}(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_3$ 表示。此时A位的缺损量b、a和d满足关系式 $b = (a+d)/(2+d)$ 。另外，a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$ ，d的范围为 $0 < d < 1$ 。

也可以使O缺损。即，此时的组成式可用通式 $(\text{Pb}_{1-d}\text{Bi}_d)_{1-b}(\text{B}_{1-a}\text{X}_a)\text{O}_{3-c}$ 表示。a、b、c、和d满足关系式 $b = (a+d+2c)/(2+d)$ ，氧的缺损量c的范围为 $0 \leq c \leq 0.05$ ，优选为 $0 < c \leq 0.03$ ，另外a的范围为 $0.05 \leq a \leq 0.4$ ，d的范围为 $0 < d < 1$ 。

2. 铁电膜以及铁电电容器的制造方法

下面说明本实施方式的铁电膜以及铁电电容器的制造方法。

（1）首先准备基板10。作为基板10例如可以使用硅等。

（2）接着，在基板10上形成第1电极102。第1电极102优选由具有铁钛矿型结构的金属氧化物构成。由于铁电膜101形成在具有铁钛矿型结构的第1电极102之上，因此容易生长品质优良的结晶。由此，可以防止铁电膜101的漏电流。

第1电极102例如通过激光消融法形成。即，准备含有所希望的电极材料的靶。并且向靶照射激光，从靶打出含氧原子和金属原子的原子，发生热柱（plume）。接着向基板10上射出该热柱使之与基板接触。其结果，第1电极102在基板10上外延生长。

作为具有钙钛矿型结构的第1电极102的材料，可以使用SrRuO₃、Nb-SrTiO₃、La-SrTiO₃、Nb-(La, Sr)CoO₃、LaNO₃、或PbBO₃等。其中，Nb-SrTiO₃是在SrTiO₃中掺杂Nb来获得的，La-SrTiO₃是在SrTiO₃中掺杂La来获得的，Nb-(La, Sr)CoO₃是在(La, Sr)CoO₃中掺杂Nb来获得的。此外，第1电极102并不限于具有钙钛矿型结构的电极，例如也可以使用Pt、Ir、IrO_x。

此外，作为第1电极102的形成方法，替代激光消融法也可以使用离子束助推器、溅射法或真空蒸镀法。

(3) 接着, 在第1电极102上形成铁电膜101。

首先, 将溶胶凝胶原料、多元羧酸或多元羧酸酯、和有机溶剂混合, 形成具有酯键的铁电体的前驱体溶液, 其中所述溶胶凝胶原料中包含至少含有Zr元素和Ti元素的金属醇盐的水解缩合物, 所述酯键通过来源于多元羧酸或多元羧酸酯的多元羧酸和金属醇盐的酯化而得到。

前驱体溶液的生成反应大致包括如图5所示的第1步的烷氧基的置换反应和如图6所示的第2步的由酯化形成高分子网络的反应。在图5和图6中, 为了方便, 举出使用琥珀酸二甲酯作为多元羧酸酯并使用正丁醇作为有机溶剂的例子。琥珀酸二甲酯虽然是非极性物质但在醇中会解离成为二羧酸。

在第1步反应中, 如图5所示, 通过琥珀酸二甲酯和溶胶凝胶原料的金属醇盐的酯化, 两者靠酯键结合。即, 琥珀酸二甲酯在正丁醇中解离, 形成质子附加在一方羧基(第1羧基)上的状态。发生该第1羧基和金属醇盐的烷氧基的置换反应, 生成第1羧基被酯化的反应生成物和醇。这里, 酯键是指羧基和氧原子的结合(-COO-)。

在第2步的反应中, 如图6所示, 在第1步反应中剩下的另一方羧基(第2羧基)和金属烷氧醇的烷氧基发生置换反应, 生成第2羧基被酯化的反应生成物和醇。

这样, 通过2步反应, 含在溶胶凝胶原料之中的金属醇盐的水解缩合物之间靠酯键结合的高分子网络。因此, 该高分子网络在该网络内具有适当有序的酯键。此外, 琥珀酸二甲酯分2步解离, 由于第1羧基的酸解离常数大于第2羧基的酸解离常数, 因此第1步反应的反应速度大于第2步反应。由此, 第2步反应进行得比第1步反应慢。

在本实施方式中, 为了促进所述酯化反应可以采用如下方法。

(a) 提高反应物浓度或反应性。具体而言, 通过提高反应体系的温度, 使多元羧酸或多元羧酸酯的解离度变大, 从而提高反应性。反应体系的温度依赖于有机溶剂的沸点等, 反应体系的温度优选高于室温且低于有机溶剂的沸点。作为反应体系的温度, 例如可以是100℃以下, 优选在50~100℃。

(b) 除去反应的副产物。具体而言, 除去酯化的同时生成的水和醇,

以使酯化进一步进行。

(c) 用物理方法加速反应物的分子运动。具体而言, 例如照射紫外线等能量线来提高反应物的反应性。

作为可以在本实施方式的铁电膜的制造方法中使用的有机溶剂, 可以是醇。如果使用醇作为溶剂, 可以使溶胶凝胶原料和多元羧酸或多元羧酸酯两者的溶解性良好。作为醇没有特别的限定, 例如可以举出丁醇、甲醇、乙醇、丙醇等一元醇、或多元醇等。作为这样的醇, 可以举出如下的物质。

1元醇类:

作为丙醇有1-丙醇(沸点97.4℃)、2-丙醇(沸点82.7℃)。

作为丁醇有1-丁醇(沸点117℃)、2-丁醇(沸点100℃)、2-甲基-1-丙醇(沸点108℃)、2-甲基-2-丙醇(熔点25.4℃、沸点83℃)。

作为戊醇有1-戊醇(沸点137℃)、3-甲基-1-丁醇(沸点131℃)、2-甲基-1-丁醇(沸点131℃)、2, 2-二甲基-1-丙醇(沸点113℃)、2-戊醇(沸点119℃)、3-甲基-2-丁醇(沸点112.5℃)、3-戊醇(沸点117℃)、2-甲基-2-丁醇(沸点102℃)。

多元醇类

乙二醇(熔点-11.5℃、沸点197.5℃)、甘油(熔点17℃、沸点290℃)。

多元羧酸或所述多元羧酸酯优选是2元羧酸或多元羧酸酯。

多元羧酸或多元羧酸酯的使用量依赖于溶胶凝胶原料和铁电体的组成比, 与多元羧酸结合的例如PZT溶胶凝胶原料、PbNb溶胶凝胶原料、PbSi溶胶凝胶原料的总的摩尔离子浓度、和多元羧酸的摩尔离子浓度优选 $1 \geq (\text{多元羧酸的摩尔离子浓度}) / (\text{原料溶液的总摩尔离子浓度})$, 更优选设定为1: 1。多元羧酸的添加量例如可以设定为0.35mol。

多元羧酸或多元羧酸酯的添加量优选与预要结合的原料溶液的总摩尔数相同或其以上的量。当两者的摩尔离子浓度比为1: 1时, 所有原料都会结合, 但由于酯在酸性溶液中稳定地存在, 因此为了使酯稳定地存在, 优选多元羧酸的加入量多于原料溶液的总摩尔数。此外, 这里多元羧酸或多元羧酸酯的摩尔数是指价数。也就是, 如果是2元的多元羧酸或多元羧酸酯, 则1分子的多元羧酸或多元羧酸酯可以与2分子的原料分子结合, 因

此如果是2元的多元羧酸或多元羧酸酯,则相对于1摩尔的原料溶液,当多元羧酸或多元羧酸酯0.5摩尔时,两者的比成为1:1。而且,多元羧酸或多元羧酸酯也并不是起初就是酸,而是使多元羧酸的酯在醇中解离而形成多元羧酸。此时,添加的醇的摩尔数优选为 $1 \geq (\text{醇的摩尔数}) / (\text{多元羧酸酯的摩尔数})$ 。是因为若要使全部的多元羧酸都充分地溶解,则要增加醇的摩尔数以便于稳定地解离。其中,醇的摩尔数也是指除以醇的价数后的所谓的摩尔离子浓度。

在本实施方式的铁电膜的制造方法中,可以还含有由金属羧酸盐组成的原料。作为所述的金属羧酸盐的代表性物质,可以举出作为所述铅的羧酸盐的乙酸铅、辛酸铅等。

此外,在本实施方式的铁电膜的制造方法中,可以与所述溶胶凝胶原料一同使用有机金属化合物(MOD原料)。作为所述有机金属化合物可以使用辛酸铌。如图7所示,辛酸铌具有Nb的2个原子靠共价键结合而在其它部分存在辛基的结构。此时,Nb—Nb中有2个原子结合,并不存在其以上的网络,因此将辛酸铌用MOD原料。

羧酸和MOD原料的网络形成主要是通过醇交换反应进行。例如在辛酸铌的情况下,在羧酸和辛基之间发生反应(醇交换反应),进行 $R-COO-Nb$ 酯化。这样,本实施方式中酯化MOD原料,通过MOD原料和醇盐的缩合可以使MOD原料分子结合在前驱体的网络上。

此外,在本实施方式的铁电膜的制造方法中,作为含有金属醇盐的水解缩合物的溶胶凝胶原料,可以使用含Si或Si或Ge的溶胶凝胶原料。这样的溶胶凝胶溶液可以单独使用 $PbSiO_3$ 用溶胶凝胶溶液,或者可以使用 $PbSiO_3$ 用溶胶凝胶溶液和 $PbGeO_3$ 用溶胶凝胶溶液两者。通过使用这样的含Si或Ge的溶胶凝胶溶液,可以降低成膜时的温度,可以从450℃左右开始进行铁电体的结晶化。

在本实施方式的铁电膜的制造方法中,若要得到PZTN,作为溶胶凝胶溶液可以使用至少混合了 $PbZrO_3$ 用溶胶凝胶溶液、 $PbTiO_3$ 用溶胶凝胶溶液以及 $PbNbO_3$ 溶胶凝胶溶液的溶液。此时,也可以进一步混合所述的含Si或Si或Ge的溶胶凝胶原料。

此外,代替Nb导入Ta的情况下,作为溶胶凝胶原料可以使用 $PbTaO_3$

用溶胶凝胶溶液。

在本实施方式中得到的前驱体组合物的前驱体，在多个分子网络之间适度地具有酯键，因此可进行可逆反应。因此，通过使前驱体进行向图5所示的左方向进行的反应，可以将被高分子化的前驱体（高分子网络）分解，将其作为金属醇盐的缩合物。

根据本实施方式的铁电膜101的制造方法，在有机溶剂中利用多元羧酸，得到溶胶凝胶溶液的金属醇盐水解缩合物（多个分子网络）之间靠酯键缩聚的高分子网络。因此，在该高分子网络中，在来自所述水解缩合物的多个分子网络之间适度地具有酯键。此外，酯化反应可以通过控制温度等来容易地进行。

另外，像这样本实施方式的前驱体组合物在多个分子网络之间适度地具有酯键，因此可进行可逆反应。因而，在铁电膜的成膜之后残留的组合物中，可以将被高分子化的前驱体（高分子网络）分解，形成金属醇盐（或由其缩合物组成的分子网络）。这样的金属醇盐（或由其缩合物组成的分子网络）可以作为前驱体原料再利用，因此可以再利用铅等有害物质，对环境保护有利。

此外，从维持滞后的矩形性的方面考虑，铁电电容器优选具有四方晶结构并且具有拟立方晶（111）取向。是因为如果采用这样的配置可以消除铁电膜101内的90度区域。

另外，若要形成拟立方晶（111）取向的铁电电容器，作为第1电极102采用具有（111）取向的Pt即可。或者作为第1电极102也可以采用具有（111）取向的钙钛矿型结构的过渡金属氧化物。作为这些过渡金属氧化物的例子，可以举出 SrRuO_3 、掺杂Nb的 SrTiO_3 。在这些（111）取向的第1电极102之上，铁电膜101可以容易地在基底的（111）取向方向进行晶体生长。

对所述前驱体溶液施加热处理使之结晶化，可以形成铁电膜101。

具体而言，按所希望的次数进行混合溶液涂布工序、醇除去工序～干燥热处理工序～脱脂热处理工序一连串工序，之后通过结晶化退火进行烧成，形成铁电膜101。各工序的条件例如为如下。

混合溶液涂布工序中，采用旋涂法等涂布法进行混合溶液的涂布。首先，向第1电极102滴下混合溶液。为了使滴下的溶液遍及整个基板而进行

旋转。旋转的转速例如为500rpm左右。接着降低转速旋转所希望的时间，由此将混合溶液涂布在第1电极102之上。此时的转速例如为50rpm以下。干燥热处理工序在150℃~180℃下进行。干燥热处理是在大气气氛下使用热板等进行。同样在脱脂热处理工序是在保持在300℃~350℃的热板上，在大气气氛下进行。用于结晶化的烧成是在氧气气氛中使用热快速退火（RTA）等进行。

烧结后的铁电膜101的膜厚可以设定为50~150nm。铁电膜101例如可以采用溅射法、分子线外延法、或激光消融法等形式。

（4）接着，在铁电膜101之上形成第2电极103。第2电极103例如可以采用溅射法或真空蒸镀法等形式。作为上部电极优选使用以Pt为主的材料构成。此外，该第2电极103并不限定在Pt，可以使用例如Ir、 IrO_x 、 SrRuO_3 、 Nb-SrTiO_3 、 La-SrTiO_3 、 Nb-(LaSr)CoO_3 、 LaNiO_3 、 PbBaO_3 等公知的电极材料。

（5）接着，根据需要在氧气气氛中使用RTA等进行后补退火。由此，可以形成第2电极103和铁电膜101的良好的界面，并且可以改善铁电膜101的结晶性。

可以按照以上的工序制造本实施方式涉及的铁电膜101和铁电电容器100。

根据本发明涉及的铁电电容器100，可以实现结晶化温度的低温化并提高滞后的矩形性。此外，铁电电容器100的滞后的矩形性的提高，在对单纯矩阵型铁电存储装置的驱动来讲比较重要的扰动的稳定性方面有效果。

3. 铁电存储器

图8（A）和图8（B）是表示本发明实施方式的单纯矩阵型的铁电存储装置300的结构的图。图8（A）是其俯视图，图8（B）是图8（A）的A-A向剖面图。如图8（A）和8（B）所示，铁电存储装置300具有形成在基板308之上的按给定数目排列的字线301~303，和按给定数目排列的位线304~306。在字线301~303和位线304~306之间插入在上述实施方式中说明的铁电膜307，在字线301~303和位线304~306的交叉区域形成铁电电容器。

在排列由该单纯矩阵构成的存储单元而形成的铁电存储装置300中，向形成在字线301~303和位线304~306的交叉区域中的铁电电容器的读入和读出，是通过未图示的周边的驱动电路、读出用的放大电路等（将这些称为周边电路）来进行。该周边电路可以在与存储单元阵列不同的基板上通过MOS晶体管形成，与字线301~303和位线304~306连接，或者是在基板308上使用单晶硅基板在同一基板上将周边电路与存储单元阵列集成化。

图9是表示本实施方式的、存储单元阵列与周边电路在同一基板上集成化的铁电存储装置400的一例的剖面图。

在图9中，在单晶硅基板上401上形成MOS晶体管402，该晶体管形成区域成为周边电路部。MOS晶体管402由单晶硅基板上401、源极·漏极区域405、栅极绝缘膜403、以及栅电极404构成。并且，铁电存储装置400具有元件分离用氧化膜406、第1层间绝缘膜407、第1配线层408、以及第2层间绝缘膜409。

并且，铁电存储装置400具有由铁电电容器420构成的存储单元阵列，铁电电容器420由形成字线或位线的下部电极（第1电极或第2电极）410、包含铁电相和顺电相的铁电膜411、以及形成在铁电膜411之上并形成字线或位线的上部电极（第2电极或第1电极）412构成。

此外，铁电存储装置400在铁电电容器420的上面具有第3层间绝缘膜413，通过第2配线层414存储单元阵列与周边电路部连接。此外，在铁电存储装置400中，在第3层间绝缘膜413和第2配线层414的上面形成有保护膜415。

通过采用具有以上结构的铁电存储装置400，可以将存储单元阵列与周边电路部集成在同一基板上。此外，图9所示的铁电存储装置400采用了在周边电路部上形成有存储单元阵列的结构，但也可以采用不在周边电路部上设置存储单元阵列而存储单元阵列与周边电路部在平面上相互连接的结构。

本实施方式中使用的铁电电容器420由上述实施方式的铁电膜构成，因此滞后的矩形性非常好，具有稳定的扰动特性。此外，该铁电电容器420通过对工序温度的低温化，对周边电路等和其它元件的损伤少，并且过程

损伤（特别是氢的还原）少，因而可以抑制由于损伤引起的滞后的劣化。因此，通过使用所述铁电电容器420，可以实现单纯矩阵型铁电存储装置300的实用化。

在图10（A）中作为变形例表示了1T1C型铁电存储装置500的结构图。图10（B）是铁电存储装置500的等价电路图。

如图10（A）所示，铁电存储装置500是由电容器504（1C）、和源/漏电极的一方与数据线505连接并具有与字线连接的栅电极506的开关用的晶体管元件507（1T）构成的、其结构与DRAM非常相似的存储元件。所述电容器504（1C）由下部电极501、与板线连接的上部电极502、以及上述实施方式的铁电膜503构成。1T1C型存储器能够高速（100ns以下）地进行写入和读出，并且写入的数据不挥发因此有望代替SRAM。

以上，对本发明的实施方式的一例进行了说明，但本发明并不限于这些实施方式，在本发明宗旨的范围内，可以采用各种实施形态。

4. 实验例

下面对本发明的实验例进行说明。

4.1 实验例1

本实施例涉及的铁电膜是使用如下的原料溶液来制造的。

按（PZ溶液）：（PT溶液）=45：55的比例混合PZ溶液和PT溶液，制作了溶液1。所述PZ溶液是在正丁醇等溶剂中无水状态下将形成Pb和Zr的 PbZrO_3 钙钛矿晶体用的乙酸铅（Pb）和丁醇锆（Zr）等缩聚物溶解后的溶液，所述PT溶液是在正丁醇等溶剂中无水状态下将形成Pb和Ti的 PbTiO_3 钙钛矿晶体用的乙酸铅（Pb）和异丙醇钛（Ti）等缩聚物溶解后的溶液。

将辛酸铋和辛酸铌按摩尔比以（辛酸铋）：（辛酸铌）=1：1的比例与Si元素一同混合在正丁醇等溶剂中，制作了溶液2。

然后，将溶液1、溶液2、和琥珀酸二甲酯混合，制作了原料溶液。并且，琥珀酸二甲酯是相对于各原料溶液中的金属元素浓度1 mol/l，按0.5 mol/l的比例混合的。接着，密闭各原料溶液，在90℃保持30分钟之后冷却至室温，充分地促进了酯化。

溶液1和溶液2的比率为如下。

原料溶液1：溶液1：溶液2=100：0

原料溶液2；溶液1：溶液2=95：5

原料溶液3；溶液1：溶液2=90：10

原料溶液4；溶液1：溶液2=80：20

使用制作的原料溶液1～原料溶液4，按图11所示的方法制作了样品。

也就是，利用溅射法形成由铂构成的下部电极，将原料溶液用旋涂法涂布在基板上，使用热板在150～180℃（150℃）下进行干燥处理，除去了醇。之后，使用热板在300～350℃（300℃）下进行脱脂热处理。接着，根据需要多次（总共3次）进行上述涂布工序、干燥处理工序和脱脂热处理，得到了所希望厚度的涂膜。进而，利用结晶化退火（烧成）得到了膜厚150 nm的铁电膜的样品。为了进行结晶化的烧成是在氧气氛中使用快速热退火（RTA）在650～700℃（650℃）下进行的。进而，用溅射法形成由铂构成的上部电极，采用RTA在650～700℃（650℃）下进行恢复退火，由此得到了铁电电容器的样品（下面将其称之为电容器样品）。

使用这些样品调查了以下特性。

（a）对使用原料溶液2～原料溶液4的3种样品的铁电膜通过X射线衍射调查了结晶性。在图12～14中表示了其结果。图12是表示使用了原料溶液2的样品的铁电膜的结晶性的图。图13是表示使用了原料溶液3的样品的铁电膜的结晶性的图。图14是表示使用了原料溶液4的样品的铁电膜的结晶性的图。

由图12～图14可知，使用了原料溶液2～原料溶液4的所有样品中都确认到了与PZT同样的（111）峰，形成有钙钛矿单相膜。即，Bi和Nb完全固溶于PZT中，Bi置换了A位，Nb置换了B位。

（b）在图15～图18中表示了对于使用了原料溶液2～原料溶液4的电容器样品求出的滞后。图15表示使用了原料溶液1的样品的滞后特性。图16表示使用了原料溶液2的样品的滞后特性。图17表示使用了原料溶液3的样品的滞后特性。图18表示使用了原料溶液4的样品的滞后特性。由图15～图18可知，所有的电容器样品中都具有良好的滞后特性。特别是，随着Bi和Nb添加量的增加，滞后的矩形性提高。

4. 2实验例2

与实验例同样地制作了按如下的比率将溶液1和溶液2混合的原料溶

液。

原料溶液5；溶液1：溶液2=70：30

原料溶液6；溶液1：溶液2=40：60

原料溶液7；溶液1：溶液2=10：90

然后，与实施例1同样地形成电容器样品，使用形成的样品调查了如下的特性。

(a) 对使用原料溶液5～原料溶液7的3种样品的铁电膜通过X射线衍射调查了结晶性。对于所有的铁电膜得到了如图19所示的结果。由图19确认出与BNO(BiNbO_4)同样的(112)、(212)、(211)峰和与PZT同样的(111)峰，确认得到的铁电膜含有由BNO构成的铋层状钙钛矿晶体和由PZT构成的钙钛矿晶体混在的共晶体。此外，Bi和Nb完全固溶于PZT中，Bi置换了A位的一部分，Nb置换了B位的一部分。

(b) 图20～图22表示对使用了原料溶液5～原料溶液7的电容器样品求出的滞后特性。图20表示使用了原料溶液5的样品的滞后特性。图21表示使用了原料溶液6的样品的滞后特性。图22表示使用了原料溶液7的样品的滞后特性。由图20～图22可知，所有的电容器样品都具有良好的滞后特性。

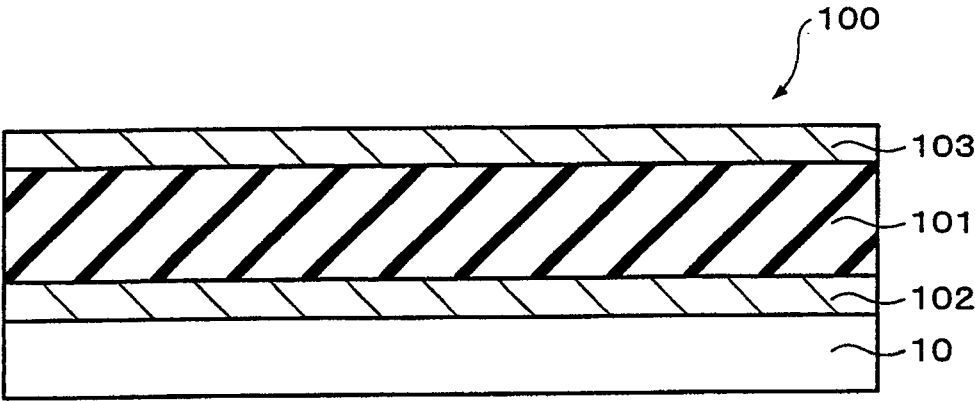


图 1

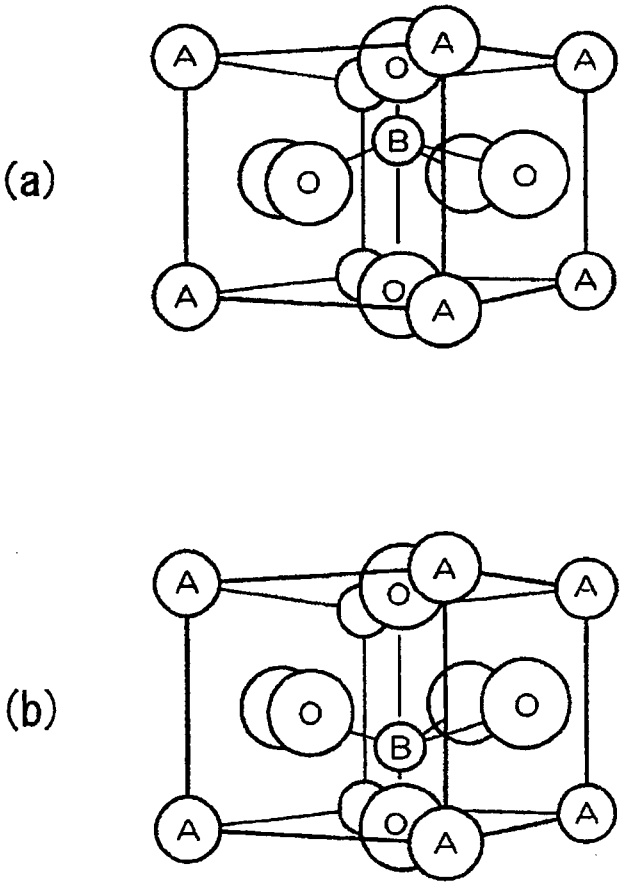


图 2

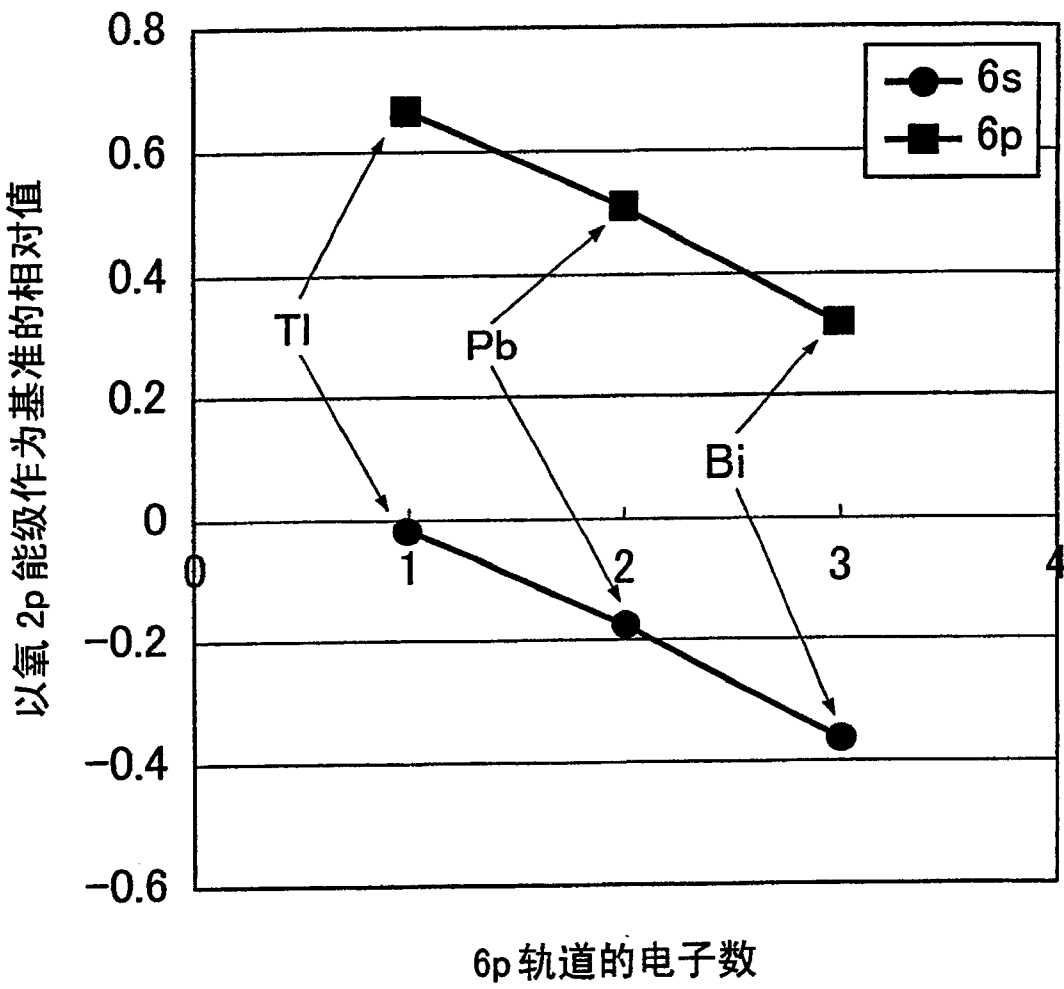


图 3

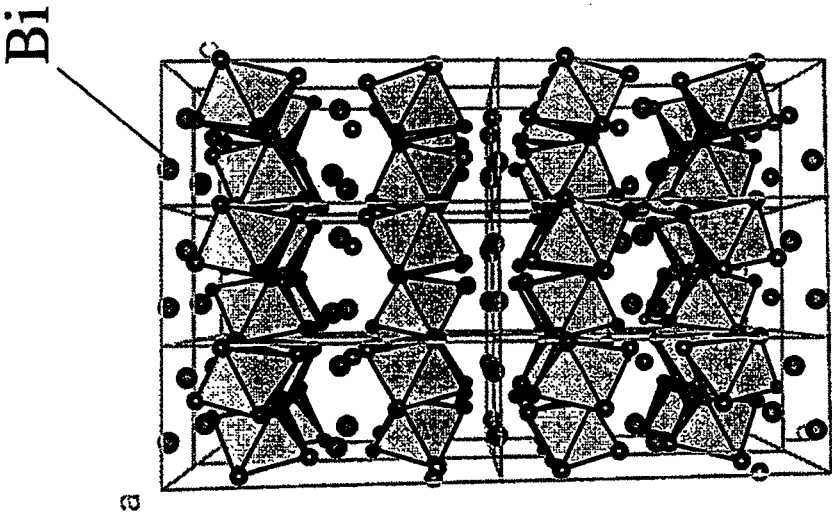


图 4

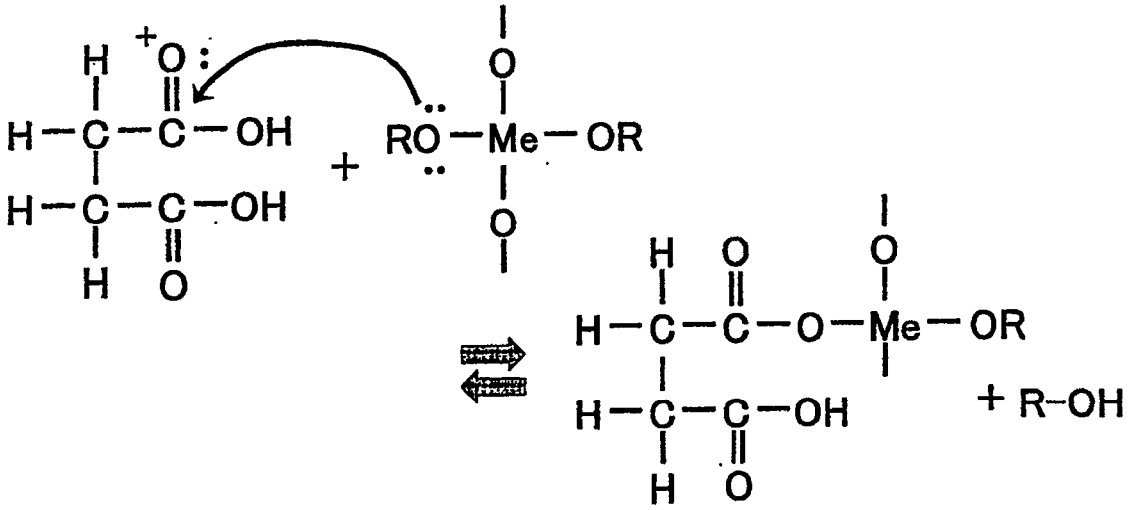


图 5

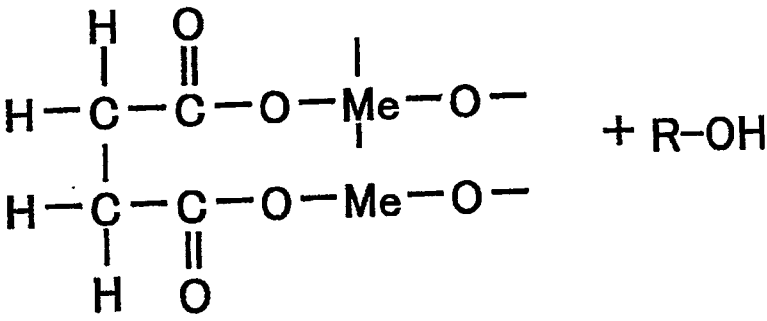


图 6

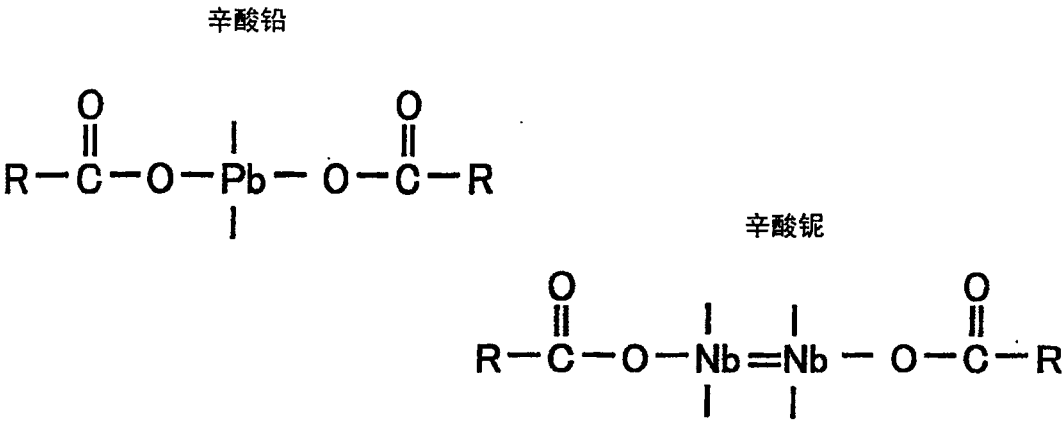


图 7

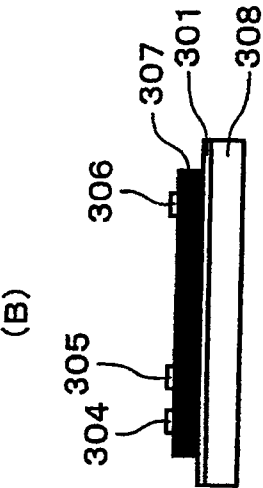
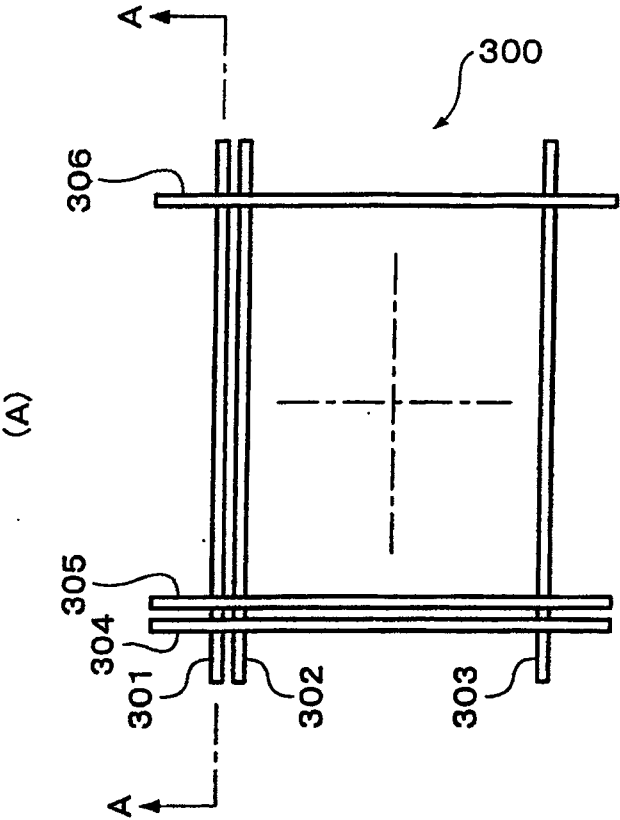


图 8

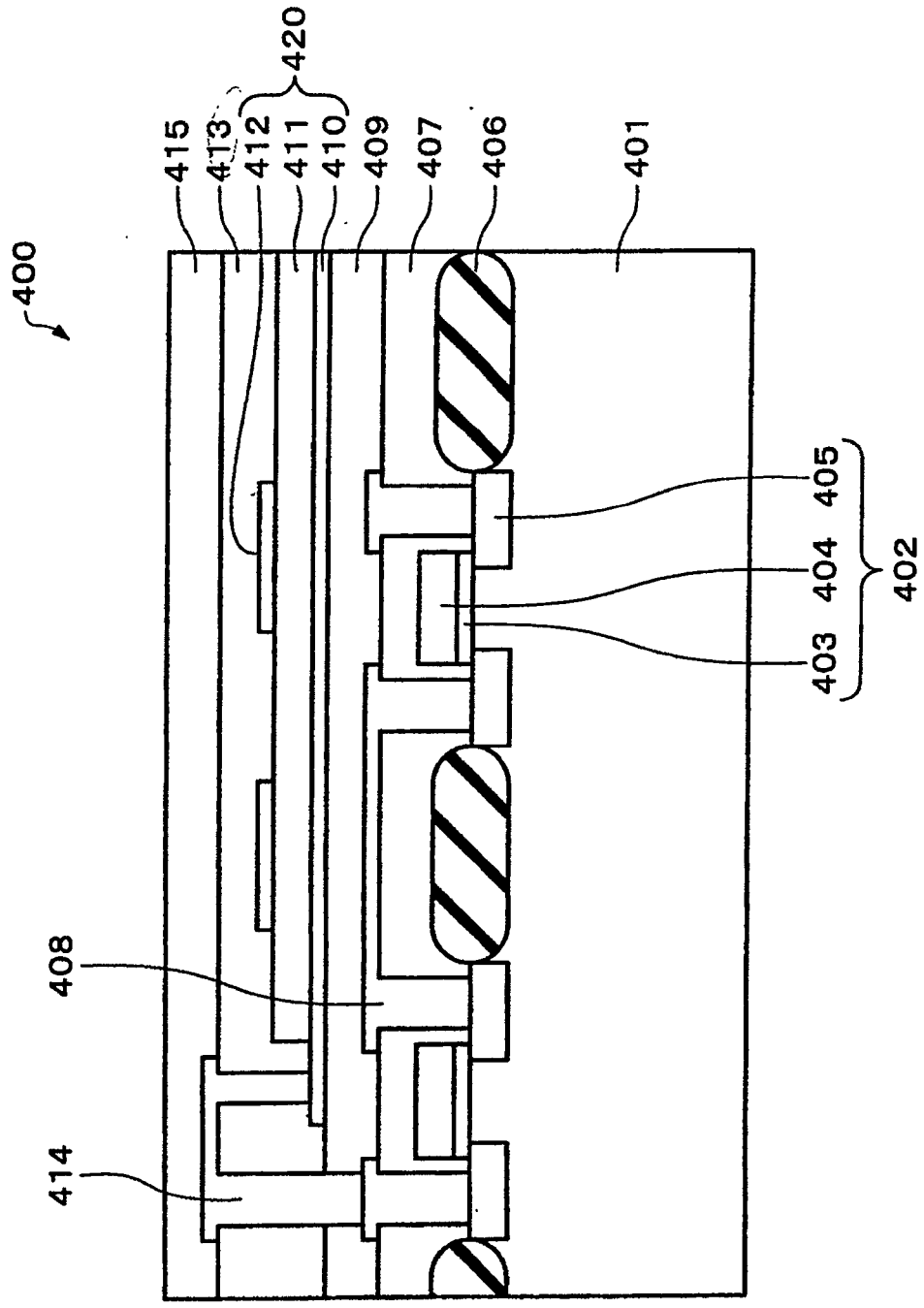


图 9

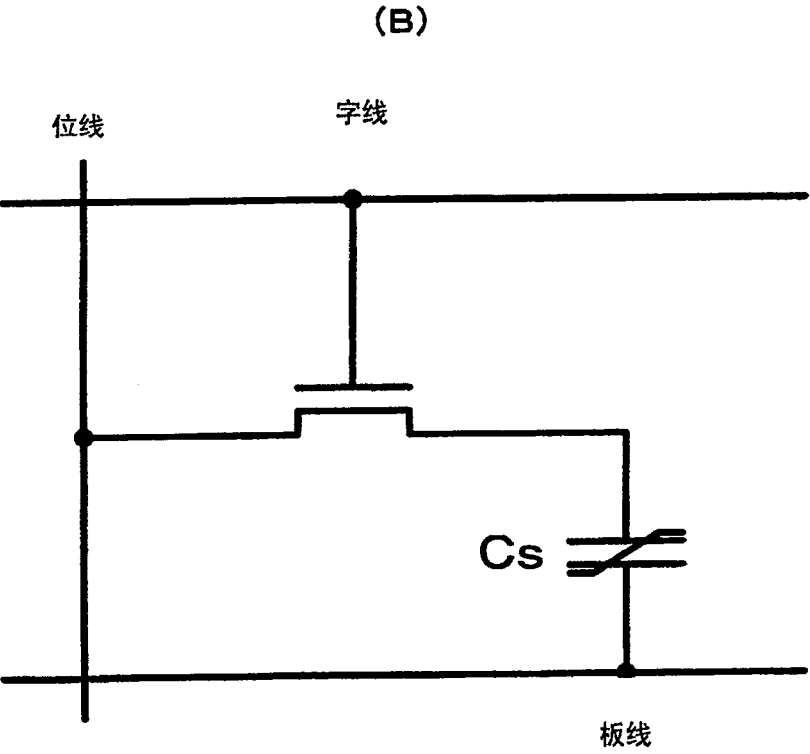
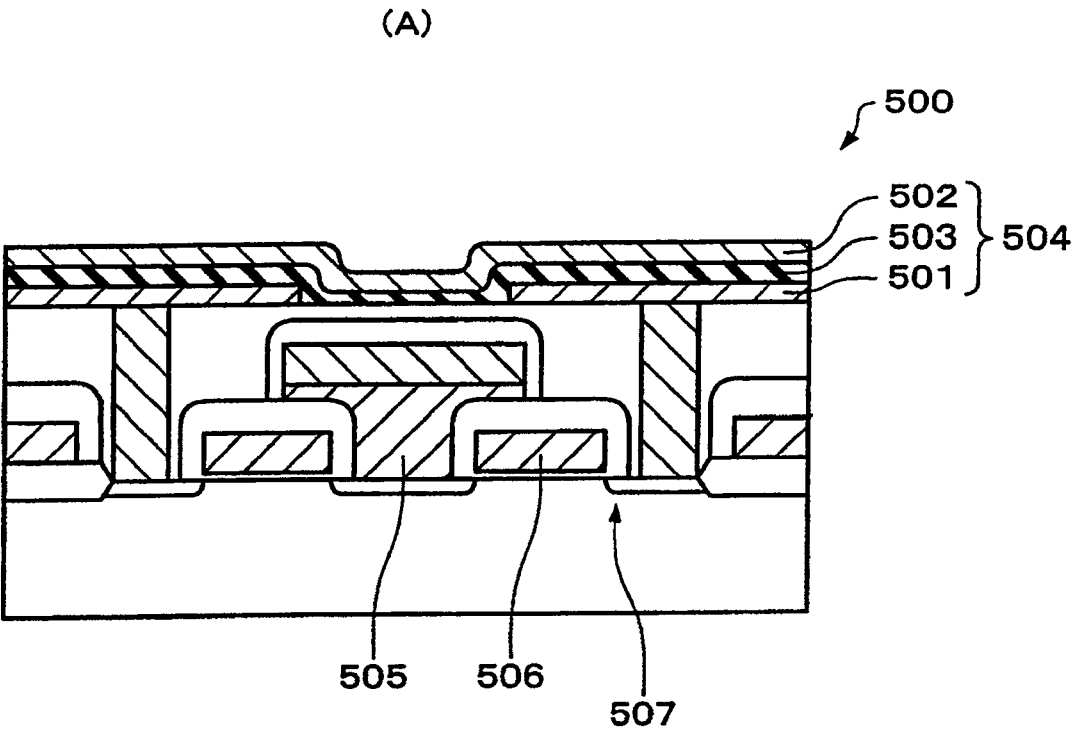


图 10

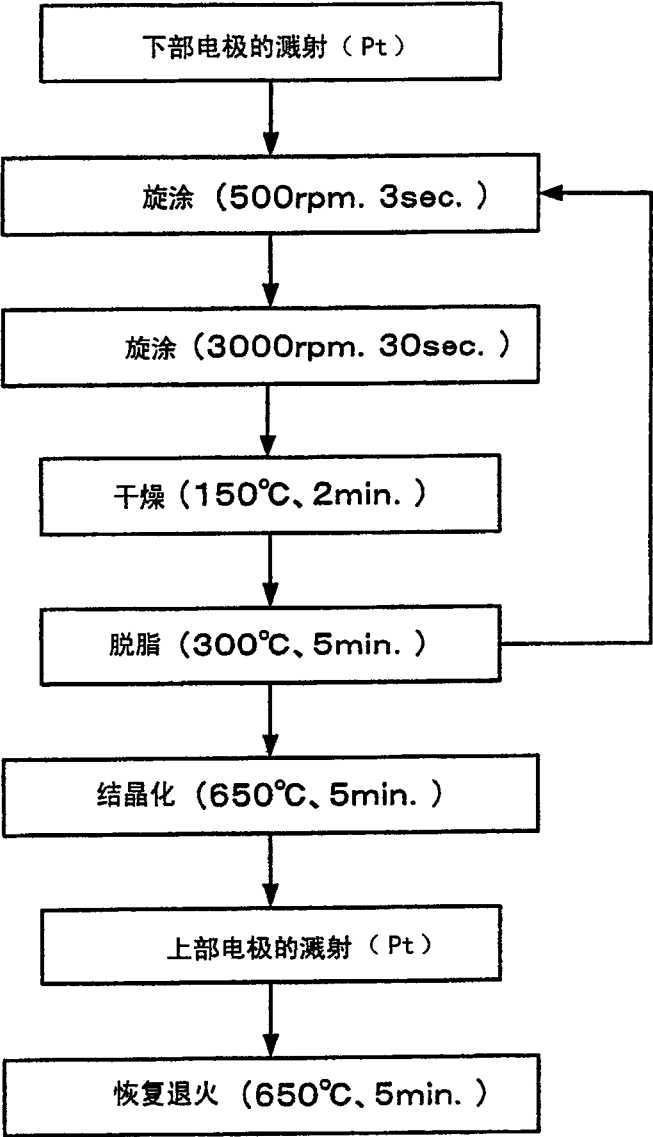


图 11

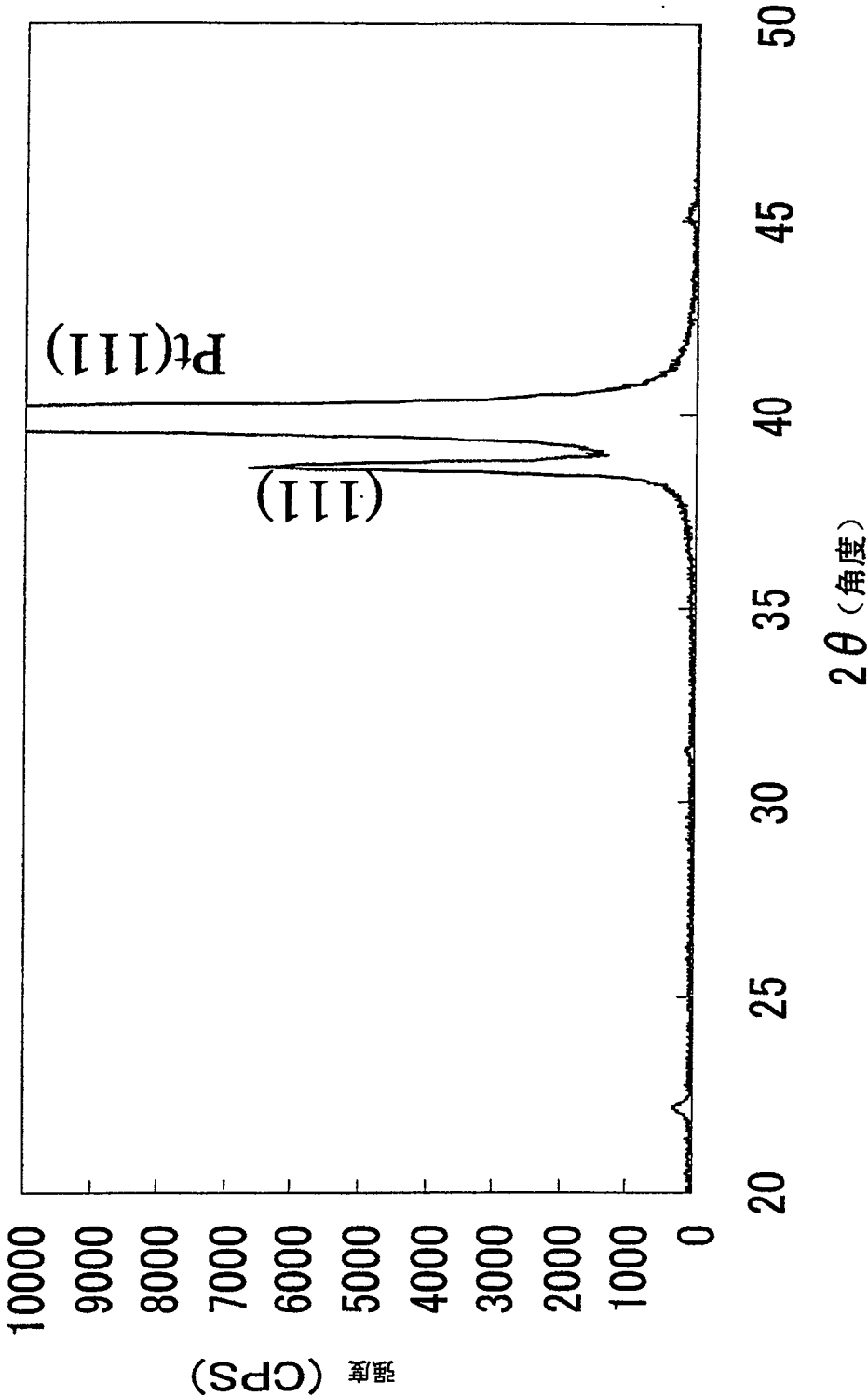


图 12

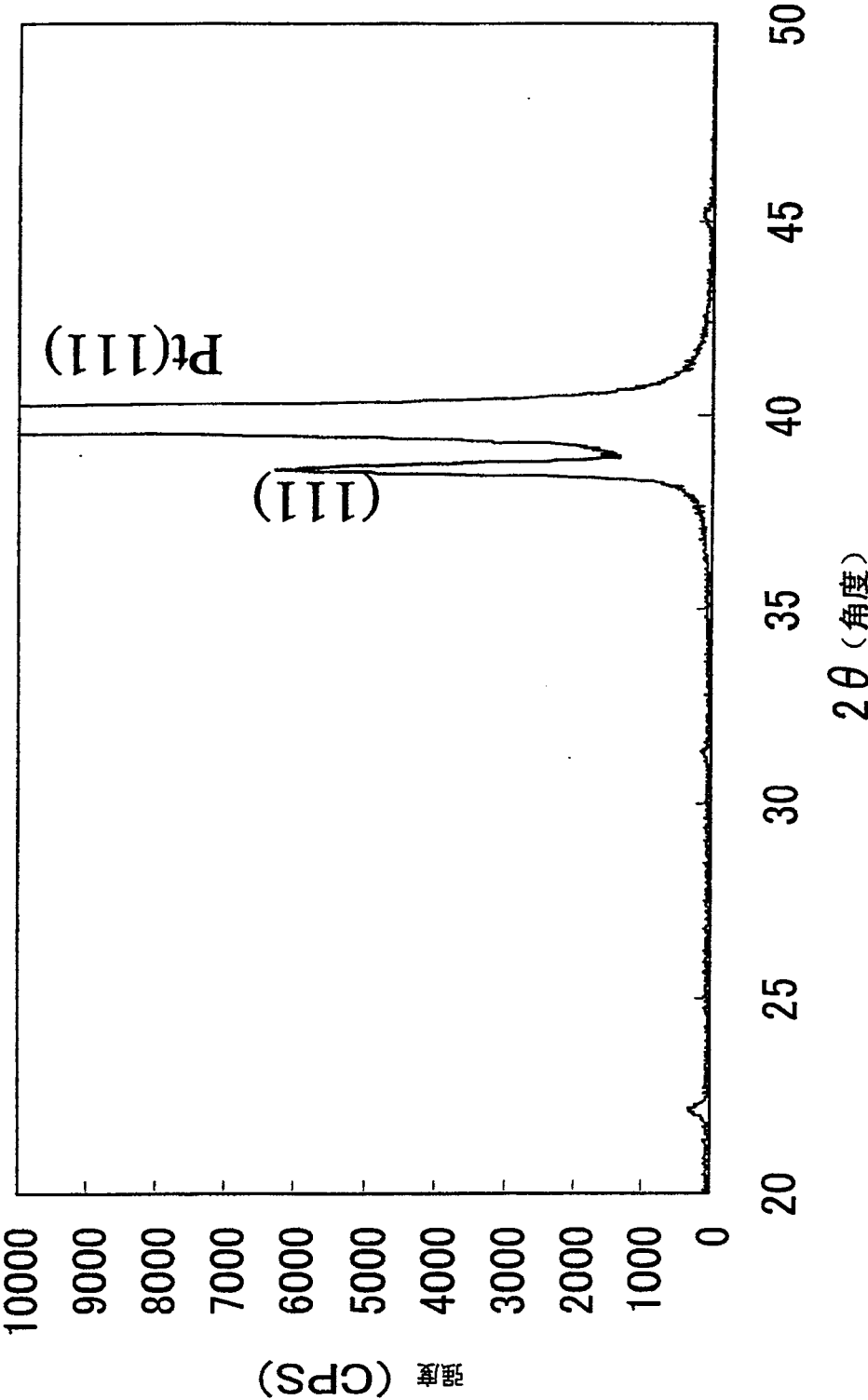


图 13

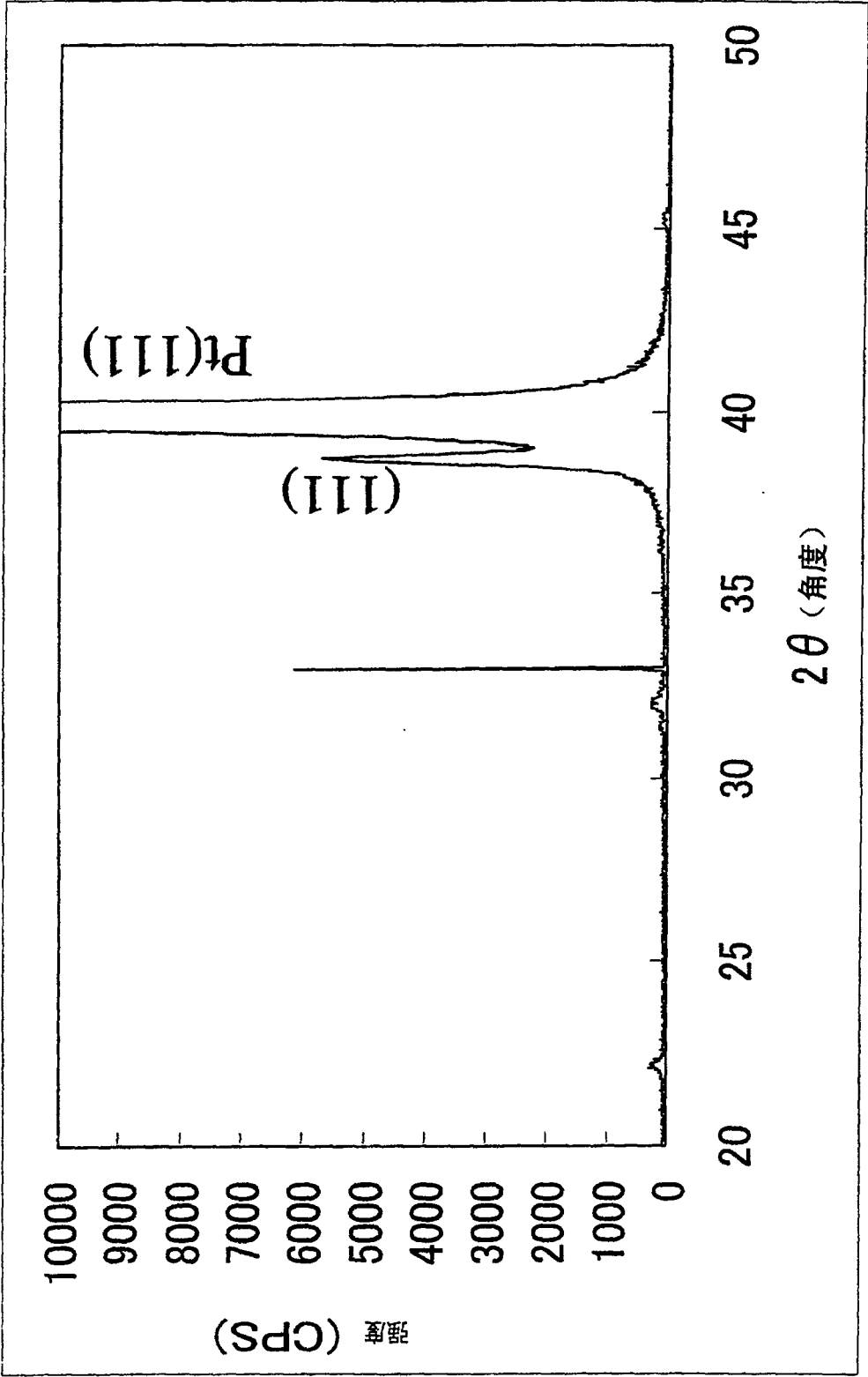


图 14

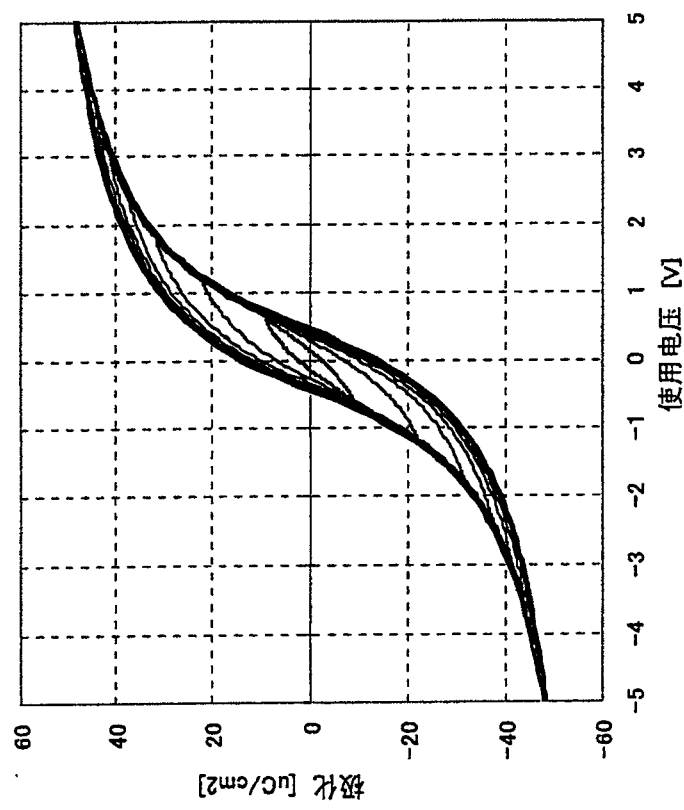


图 15

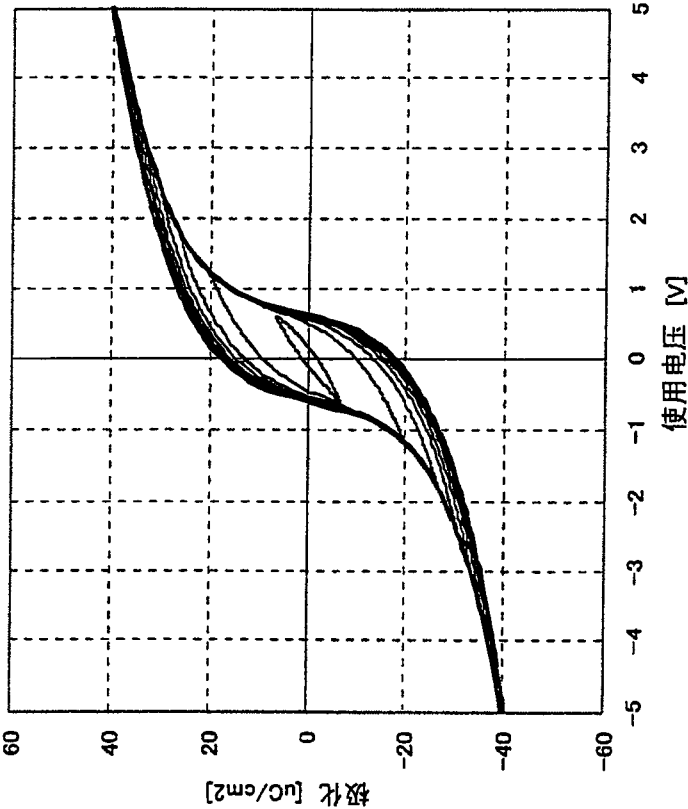


图 16

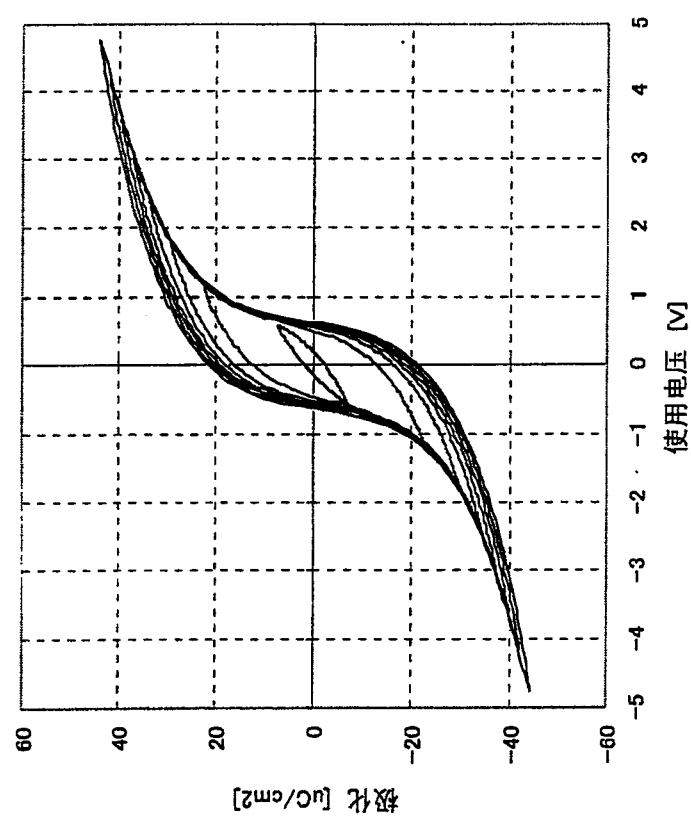


图 17

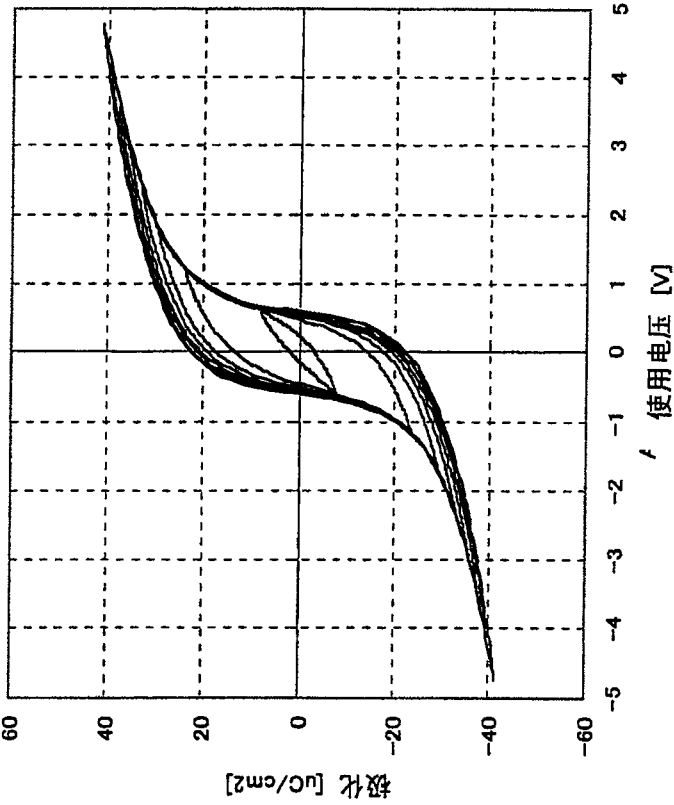


图 18

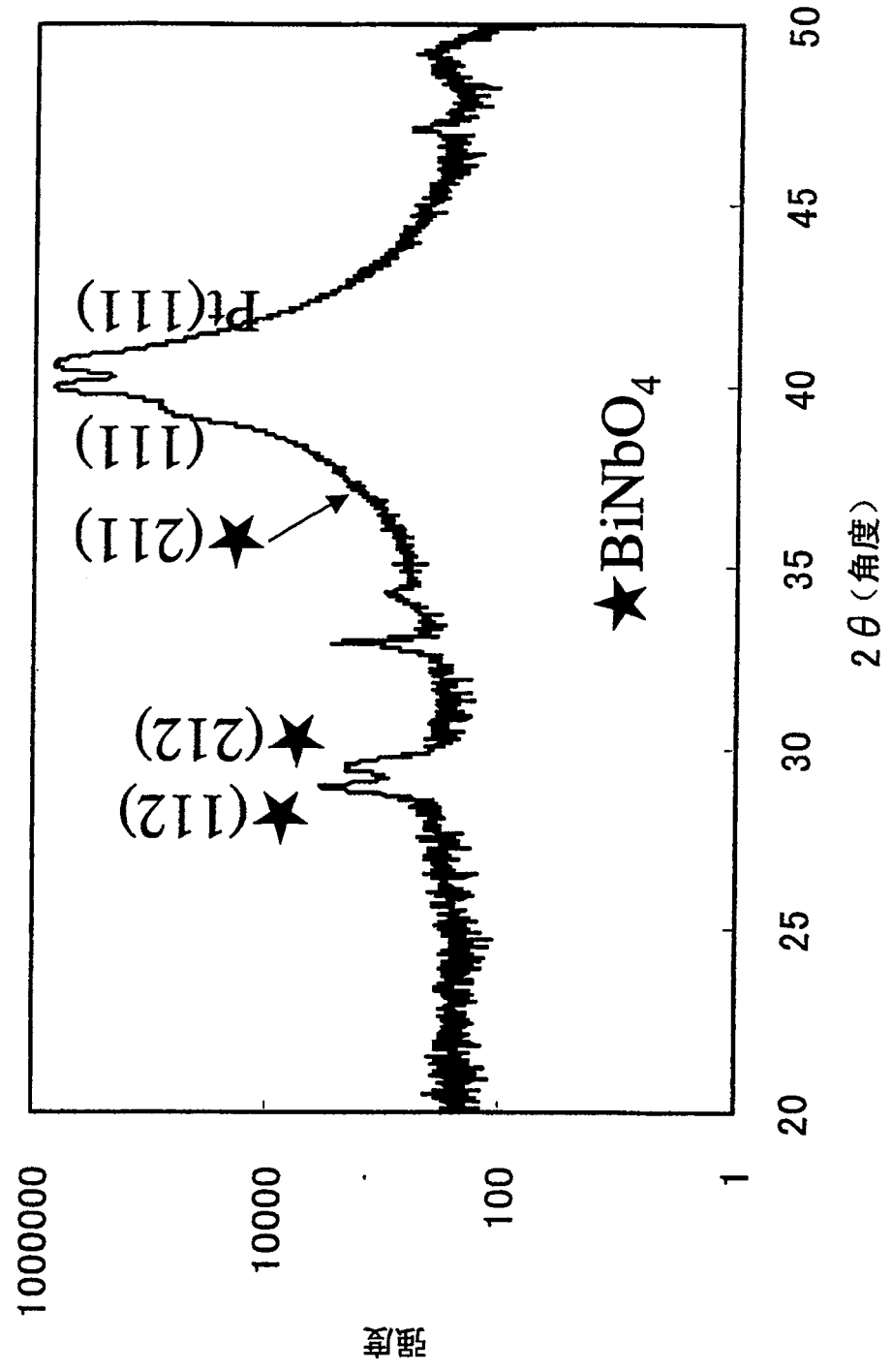


图 19

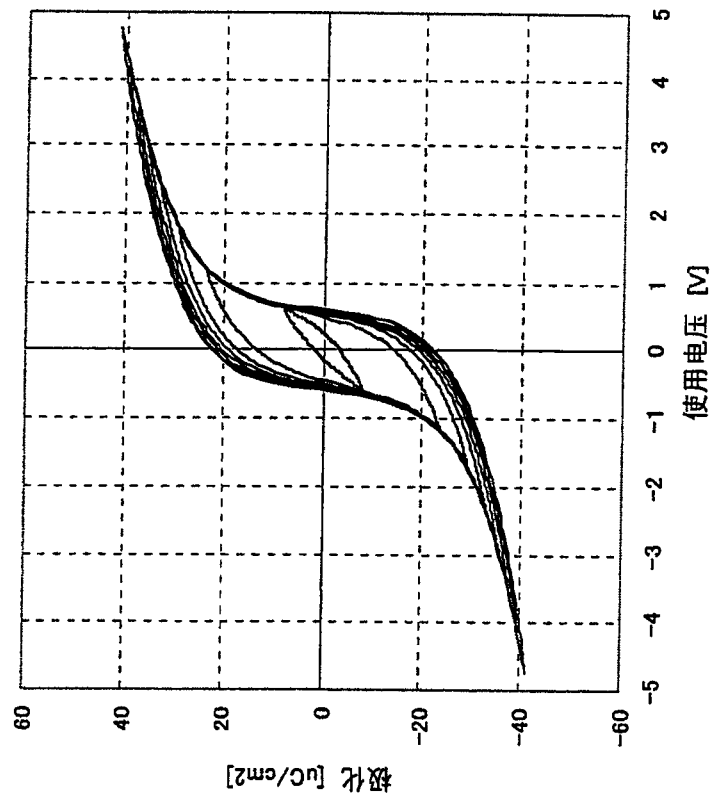


图 20

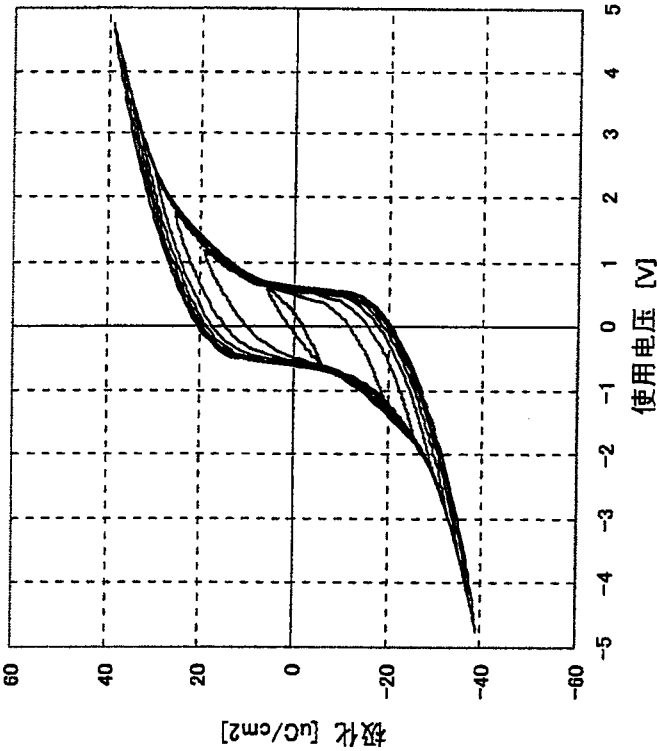


图 21

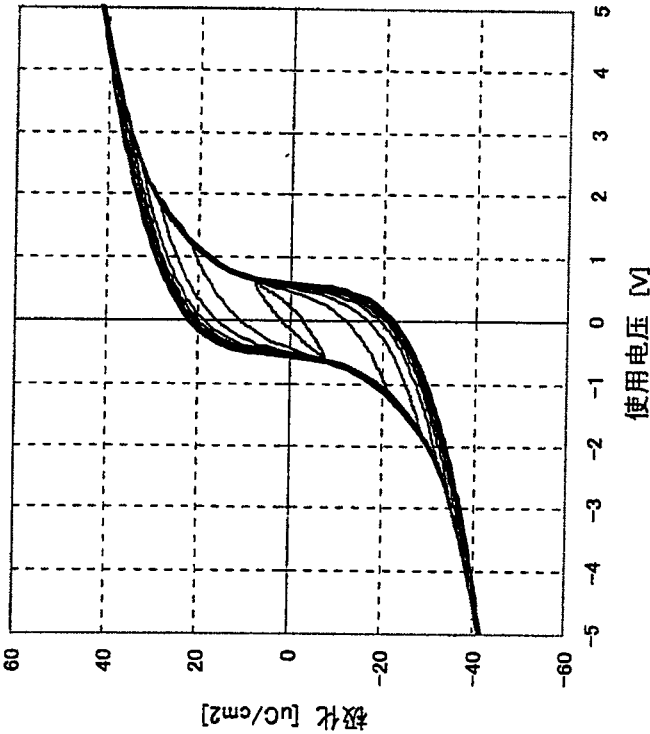


图 22