



(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 I549183 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：101117400

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(51)Int. Cl. : **H01L21/31 (2006.01)**

(30)優先權：2011/05/17 日本

2011-110680

2012/03/28 日本

2012-073402

(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：渡邊敏昭 WATANABE, TOSHIKI (JP)；櫻井英章 SAKURAI, HIDEAKI (JP)；曾山信幸 SOYAMA, NOBUYUKI (JP)；土井利浩 DOI, TOSHIHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 429238

JP 2003-188431A

JP 2004-292218A

JP 2006-199507A

JP 2006-332368A

JP 2008-42069A

JP 2011-29399A

審查人員：羅文雄

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：6 共 43 頁

(54)名稱

強介電體薄膜之製造方法

METHOD FOR PRODUCING FERROELECTRIC THIN FILM

(57)摘要

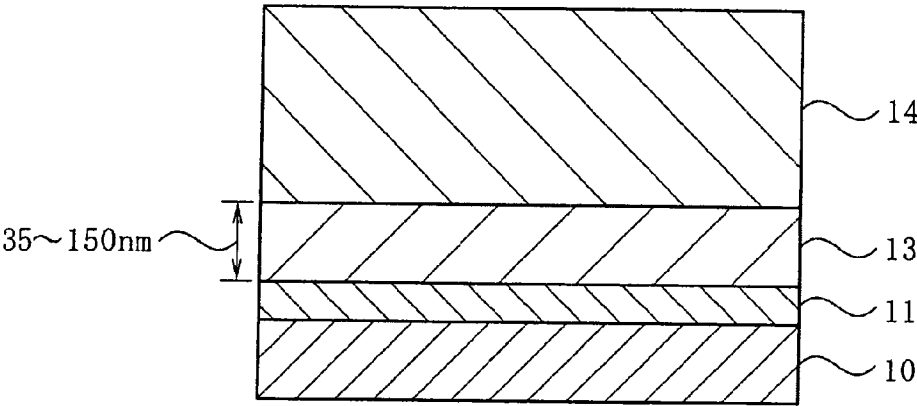
本發明提供一種可不設置種晶層或緩衝層，而可簡便地獲得於(100)面上優先控制結晶配向之強介電體薄膜之強介電體薄膜之製造方法。於具有結晶面於(111)軸方向配向之下部電極之基板之下部電極上塗佈強介電體薄膜形成用組成物，藉由加熱使其結晶化，而於下部電極上製造強介電體薄膜之方法中，強介電體薄膜包含於(100)面上優先控制結晶配向之配向控制層，且配向控制層係以使其結晶化後之層厚於 35nm~150nm 之範圍內而形成。

A method for producing a ferroelectric thin film comprising: coating a composition for forming a ferroelectric thin film on a base electrode of a substrate having a substrate body and the base electrode that has crystal faces oriented in the (111) direction, calcining the coated composition, and subsequently performing firing the coated composition to crystallize the coated composition, and thereby forming a ferroelectric thin film on the base electrode, wherein the method includes formation of an orientation controlling layer by coating the composition on the base electrode, calcining the coated composition, and firing the coated composition, where an amount of the composition coated on the base electrode is controlled such that a thickness of the orientation controlling layer after crystallization is in a range of 35 nm to 150 nm, and thereby controlling the preferential crystal orientation of the orientation controlling layer in the (100) plane.

指定代表圖：

圖1

- 符號簡單說明：
- 10 . . . 基板本體
 - 11 . . . 下部電極
 - 13 . . . 配向控制層
 - 14 . . . 膜厚調整層



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101117400

※申請日：101 年 05 月 16 日

※IPC 分類：

H01L21/31

2006.01

一、發明名稱：(中文／英文)

強介電體薄膜之製造方法

Method for producing ferroelectric thin film

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可不設置種晶層或緩衝層，而可簡便地獲得於(100)面上優先控制結晶配向之強介電體薄膜之強介電體薄膜之製造方法。於具有結晶面於(111)軸方向配向之下部電極之基板之下部電極上塗佈強介電體薄膜形成用組成物，藉由加熱使其結晶化，而於下部電極上製造強介電體薄膜之方法中，強介電體薄膜包含於(100)面上優先控制結晶配向之配向控制層，且配向控制層係以使其結晶化後之層厚於 35nm～150nm 之範圍內而形成。

三、英文發明摘要：

A method for producing a ferroelectric thin film comprising: coating a composition for forming a ferroelectric thin film on a base electrode of a substrate having a substrate body and the base electrode that has crystal faces oriented in the (111) direction, calcining the coated composition, and subsequently performing firing the coated composition to crystallize the coated composition, and thereby forming a ferroelectric thin film on the base electrode, wherein the method includes formation of an orientation controlling layer by coating the composition on the base electrode, calcining the coated composition, and firing the coated composition, where an amount of the composition coated on the base electrode is controlled such that a thickness of the orientation controlling layer after crystallization is in a range of 35 nm to 150 nm, and thereby controlling the preferential crystal orientation of the orientation controlling layer in the (100) plane.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

10：基板本體

11：下部電極

13：配向控制層

14：膜厚調整層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可簡便地製造於(100)面上優先控制結晶配向之強介電體薄膜之方法。

【先前技術】

近年來，基於電子設備尺寸要求更縮小化，而積極開發使用強介電體薄膜作為電容器或壓電元件。

銦酸鈦酸鉛(PZT)為具有鈣鈦礦(perovskite)構造，且顯示優異強介電特性之強介電體。為獲得以該PZT作為介電體薄膜材料之薄膜電容器，使用溶膠凝膠法之CSD(化學溶液沉積)法由於成膜製程便宜，可在基板面內獲得均一膜組成，故而受到矚目。

藉由使用溶膠凝膠液之CSD法使該強介電體薄膜成膜時，藉由在基板上形成結晶面係配向於(111)軸方向之鉑或銱作為下部電極，並於該下部電極上形成強介電體薄膜，因而依存於下部電極之(111)軸方向，有可能獲得在(111)面經優先結晶配向之強介電體薄膜。如此於(111)面經優先結晶配向之強介電體薄膜，由於保有高的絕緣耐壓與高的壽命信賴性，故適於IPD(整合被動裝置)或不揮發性記憶體等之用途。

且，為了於配向於(111)軸方向之下部電極上，於(100)面或(110)面優先結晶配向，已知有使用與強介電體薄膜不同之物質作為種晶層，或導入與強介電體薄膜不同

之物質作為難以受下部電極影響之緩衝層。於(100)面優先結晶配向之強介電體薄膜由於保有大的 e_{31} 壓電常數，故適於驅動器(actuator)等之用途。再者，於(110)面優先結晶配向之強介電體薄膜由於保有大的介電率，故適於電容器等之用途。

作為導入緩衝層之技術，已揭示強介電體膜之製造方法(參照例如專利文獻 1：日本特開 2011-29399 號公報，請求項 7，段落 [0003]、[0022]～[0026]、[0039]、圖 1)。該強介電體薄膜之製造方法具備有於基板上形成於特定結晶面配向之基底膜之步驟；於基底膜上形成碳膜之步驟；於碳膜上形成含有強介電體材料之非晶型薄膜之步驟；藉由加熱非晶型薄膜而結晶化，藉此於基底膜上形成強介電體膜之步驟。由該方法製造之強介電體膜配向於與特定結晶面不同之結晶面，強介電體材料係由自鈣鈦礦及鈹層狀構造氧化物、超導氧化物、鎢青銅構造氧化物、CaO、BaO、PbO、ZnO、MgO、B₂O₃、Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、Cr₂O₃、Bi₂O₃、Ga₂O₃、ZrO₂、TiO₂、HfO₂、NbO₂、MoO₃、WO₃ 及 V₂O₅ 所組成群組選出之至少一種材料、於上述至少一種材料中含 SiO₂ 之材料、及上述至少一種材料中含 SiO₂ 及 GeO₂ 之材料之至少一種所成。上述專利文獻 1 中係藉由調整作為緩衝層而形成之碳膜之膜厚，而控制該碳膜上形成之強介電體膜之結晶配向性。具體而言，係顯示碳膜 DLC(類鑽石碳)膜之膜厚 x 為 $0\text{nm} < x < 10\text{nm}$ 時，PZT 之配向性為(111)面+(001)面配向，DLC 膜之膜厚 x 為

$x=10\text{nm}$ 時，PZT 之配向性為(001)面配向，DLC 膜之膜厚 x 為 $10\text{nm}<x<100\text{nm}$ 時，PZT 之配向性為(001)面+(110)面配向，DLC 膜之膜厚 x 為 $x=100\text{nm}$ 時，PZT 之配向性為(110)面配向，及 DLC 膜之膜厚 x 為 $100\text{nm}<x$ 時，PZT 之配向性為弱的(110)面配向，而控制其結晶配向性。

且，上述專利文獻 1 中記載於經(111)配向之基底電極上，使用層合有於(001)方向強的自身配向之 LaNiO_3 者作為緩衝層，藉此可於其上部獲得經(001)配向之 PZT 膜。

然而，上述專利文獻 1 中所示之方法中，導入種晶層或緩衝層等必須採用複雜步驟，且，因含有該種晶層或緩衝層，而有使強介電體薄膜之特性劣化，並產生污染等之虞。

又，作為控制強介電體薄膜之結晶配向性之方法，揭示有一種控制強介電體薄膜之結晶配向性之方法，其係於結晶面係於(111)軸方向配向之鉑基板上塗佈 PZT 或 PLZT 之前驅物溶液，經加熱形成強介電體薄膜之方法，其特徵為於基板上塗佈該前驅物溶液後，首先藉由在可達成所需結晶配向之 $150\sim 550^\circ\text{C}$ 之溫度範圍進行熱處理，隨後在 $550\sim 800^\circ\text{C}$ 燒成而結晶化，藉此隨著熱處理溫度使薄膜之結晶面優先配向於特定軸方向(參照例如專利文獻 2：日本特開平 6-116095 號公報，請求項 1～4，段落[0005]、[0006]，圖 1)。該專利文獻 2 係藉由相當於預燒成之熱處理溫度範圍，控制強介電體薄膜之結晶配向性，而不導入種晶層或緩衝層，於下部電極上直接形成控制結晶配向性

之強介電體薄膜。具體而言，係顯示在 $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 之熱處理下，於 (111) 面優先配向，在 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之熱處理下，於 (111) 面與 (100) 優先配向，及在 $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 之熱處理下，於 (100) 面及 (200) 面優先配向，而控制其結晶配向性。

然而，上述專利文獻 2 所示之方法中，由於所得之優先配向為 (111) 面及 (100) 面，或 (100) 面及 (200) 面，優先配向成為複數個配向面，故其用途受限，或者，即使用於特定用途中，仍無法充分發揮其性能。

又，含有 Pb 之鈣鈦礦型強介電體薄膜之膜厚較薄時，結晶核之發生密度變少，會有結晶異常粒成長之情況，控制結晶粒徑較為困難。該種異常粒成長會有使強介電體薄膜之絕緣特性差之情況，其品質會有問題。

本發明之目的係提供一種可不設置種晶層或緩衝層而可簡便地獲得於 (100) 面優先控制結晶配向之強介電體薄膜之強介點體薄膜之製造方法。

本發明之另一目的係提供一種可配合其用途而任意調整於 (100) 面優先控制結晶配向之強介電體薄膜之膜厚之強介電體薄膜之製造方法。

本發明之再一目的係提供一種可控制於 (100) 面優先控制結晶配向之強介電體薄膜之結晶粒徑之強介電體薄膜之製造方法。

【發明內容】

本發明人等針對上述以往優先配向之強介電體薄膜積

極檢討，分別發現在使用溶膠凝膠法形成強介電體薄膜時，藉由使在具有結晶面於(111)軸方向配向之下部電極之基板之下部電極上，塗佈強介電體薄膜形成用組成物，經乾燥・預燒成獲得之凝膠膜經正式燒成並結晶化之層厚在某特定範圍內，可不設置種晶層或緩衝層，且不依存於下部電極之(111)軸方向，即可簡便地獲得於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜，且，使用上述獲得之於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜作為底層，在該底層上進一步形成強介電體薄膜時，可無關膜厚地，獲得具有與底層之結晶配向相同之結晶配向之強介電體薄膜，進而，在形成於(100)面上優先控制結晶配向之強介電體薄膜之前，藉由導入結晶粒徑控制層作為提高核之發生密度之層，可抑制結晶之異常粒成長，可獲得微細之結晶組織且於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜，因而完成本發明。

本發明之第一樣態為一種強介電體薄膜之製造方法，其為在具有基板本體及結晶面於(111)軸方向配向之下部電極之基板的前述下部電極上，塗佈強介電體薄膜形成用組成物，經預燒後，經燒成予以結晶化，而於前述下部電極上製造強介電體薄膜之方法，其特徵為於前述下部電極上塗佈前述強介電體薄膜形成用組成物、經預燒、燒成而形成配向控制層，且以使前述配向控制層之結晶化後之層厚成為 35nm～150nm 之範圍內之方式設定前述強介電體薄膜形成用組成物之塗佈量，使前述配向控制層之優先結晶

配向位於(100)面。

上述第一樣態中，亦可重複複數次強介電體薄膜形成用組成物之塗佈與預燒後，進行燒成，而形成配向控制層。

上述第一樣態中，前述基板本體亦可為矽基板或藍寶石基板。前述下部電極亦可為由Pt、Ir、Ru選出之至少一種之金屬所組成者。

本發明之第二樣態之強介電體薄膜之製造方法係前述第一樣態之強介電體薄膜之製造方法中，用以形成前述配向控制層之預燒溫度在 $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 或 $285^{\circ}\text{C} \sim 315^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。

本發明之第三樣態之強介電體薄膜之製造方法係前述第一樣態之強介電體薄膜之製造方法中，形成前述配向控制層之前，於前述下部電極上形成結晶粒徑控制層，且於前述結晶粒徑控制層上形成前述配向控制層。上述第三樣態中，前述結晶控制層亦可為由鈦酸鉛、鈦酸鋇酸鉛、鋇酸鉛所選出之至少一種化合物所組成者。

本發明之第四樣態之強介電體薄膜之製造方法係前述第一至第三樣態中任一樣態之強介電體薄膜之製造方法中，在形成前述配向控制層之後，進而具有於前述配向控制層上塗佈前述強介電體薄膜形成用組成物，經預燒、燒成，而形成具有與前述配向控制層之結晶配向相同之結晶配向之膜厚調整層之步驟。

上述第四樣態中之形成前述膜厚調整層之步驟中，亦可進行數次前述強介電體薄膜形成用組成物之塗佈、預燒

、燒成。例如，亦可在重複複數次之由組成物之塗佈與預燒所組成之步驟後，進行燒成。且，亦可在重複前述之塗佈與預燒後重複複數次之進行燒成之步驟。前述膜厚調整層之形成所用之組成物亦可為與前述配向控制層之形成所用之組成物相同者。或者，亦可使用經結晶化之成分之濃度與前述膜厚調整層之形成所用之組成物(第一組成物)不同之組成物(第二組成物)。

● 本發明之第五樣態之強介電體薄膜之製造方法係前述第四樣態之強介電體薄膜之製造方法中，形成前述膜厚調整層之步驟中，前述預燒溫度係在 $200^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。

本發明之第六樣態之強介電體薄膜之製造方法係前述第一至第五樣態中任一樣態之強介電體薄膜之製造方法中，前述強介電體薄膜係由含有 Pb 之鈣鈦礦型氧化物所成，前述強介電體薄膜形成用組成物包含 β -二酮類及多元醇類。

● 本發明之第七樣態之強介電體薄膜之製造方法係前述第六樣態之強介電體薄膜之製造方法中，前述 β -二酮類為乙醯基丙酮，前述多元醇類為丙二醇。

本發明之第八樣態為一種強介電體薄膜，其係以前述第一至第七樣態中任一樣態之方法製造之於(100)面上優先結晶配向之強介電體薄膜。

本發明之第九樣態為一種複合電子零件，係具有前述第八樣態之強介電體薄膜之複合電子零件，且為薄膜電容、電容器、IPD、DRAM 記憶體用之電容、層合電容、電

晶體之閘極絕緣體、不揮發性記憶體、焦電型紅外線檢測元件、壓電元件、電光學元件、驅動器、共振元件、超音波馬達、或 LC 雜訊濾波元件之任一種設備之複合電子零件。

[發明效果]

本發明之第一樣態中，在具有結晶面於(111)軸方向配向之下部電極之基板的下部電極上塗布強介電體薄膜形成用組成物，經加熱予以結晶化，而於下部電極上製造強介電體薄膜之方法中，強介電體薄膜包含於(100)面優先控制結晶配向之配向控制層，配向控制層之結晶化後之層厚成為 35nm ~ 150nm 之範圍內。如此，可藉由使形成之配向控制層之結晶化後之層厚在上述範圍內，在不設置種晶層或緩衝層下簡便地獲得於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜。

本發明之第二樣態中，藉由使用以形成配性控制層之預燒溫度落在 150℃ ~ 200℃ 或 285℃ ~ 315℃ 之範圍內，而可藉由配向控制層，更安定地形成於(100)面優先控制結晶配向之強介電體之薄膜。

本發明之第三樣態中，在形成配向控制層之前，藉由於下部電極上形成結晶粒徑控制層，且於結晶粒徑控制層上形成配向控制層，而可抑制配向控制層之結晶異常粒成長，其結果，可獲得微細之結晶組織且於(100)面優先結晶配向之配向控制層。

本發明之第四樣態中，在形成配向控制層之後，於配向控制層上塗佈強介電體薄膜形成用組成物，經預燒、燒成而形成具有與配向控制層之結晶配向相同之結晶配向之膜厚調整層，可獲得與配向控制層之結晶配向性有依存之於(100)面優先控制結晶配向之膜厚調整層。據此，可配合強介電體薄膜之用途而任意調整於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜之膜厚。

本發明之第五樣態中，於形成膜厚調整層之步驟中，藉由使塗佈強介電體薄膜形成用組成物後之預燒溫度落在 $200^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，可更安定地形成與膜厚調整層之結晶配向性有依存之於(100)面優先控制結晶配向之強介電體之薄膜。

【實施方式】

以下依據圖式說明實施本發明之形態。

本發明為於具有結晶面於(111)軸方向配向之下部電極之基板的下部電極上塗佈強介電體薄膜形成用組成物，經加熱並結晶化，藉此於前述下部電極上製造強介電體薄膜之方法之改良。

本發明之強介電體薄膜包含配性控制層(第一強介電體層)。形成前述配向控制層之步驟包含於下部電極上直接或透過結晶粒徑控制層塗佈強介電體膜形成用組成物，並形成塗膜之步驟，預燒(乾燥及預燒成)前述塗膜而形成凝膠膜之步驟，及燒成(正式燒成)前述凝膠膜而結晶化之

步驟。前述強介電體薄膜形成用組成物之塗佈量係以使前述配向控制層之結晶化後之層厚落在 $35\text{nm} \sim 150\text{nm}$ 之範圍內之方式設定。藉此，可使作為多結晶膜而形成之前述配向控制層之優先結晶配向位於(100)面。例如，以 X 射線繞射測定前述配向控制層之結晶方位時，構成配向控制層之結晶的結晶面之繞射強度中，(100)面之繞射強度變得最大。強介電體薄膜亦可為由上述配向控制層所成者。或者，亦可進一步包含於上述配向控制層上形成之膜厚調整層。形成膜厚調整層之步驟包含於前述配向控制層上塗佈強介電體薄膜形成用組成物而形成塗膜之步驟，預燒前述塗膜而形成凝膠膜之步驟，及燒成前述凝膠膜並結晶化之步驟。由於形成配向控制層作為底層，故於配向控制層上形成之膜厚調整層(第二強介電體層)成為於(100)面優先控制結晶配向之多結晶膜。

形成結晶粒徑控制層時，在下部電極上形成厚度 $1 \sim 10\text{nm}$ 左右之凝膠膜作為結晶粒徑控制層，於前述結晶粒徑控制層上形成配向控制層。形成結晶粒徑控制層之步驟包含塗佈結晶粒徑控制層用之組成物而形成塗膜之步驟，及預燒前述塗膜而形成凝膠膜之步驟。

由前述配向控制層或者由配向控制層及膜厚調整層所成之強介電體薄膜較好為由以 PZT、PLZT、PMnZT、PNbZT 作為供選擇之含 Pb 鈣鈦礦型氧化物所成者。結晶粒徑控制層可由以鈦酸鉛、鈦酸鋯酸鉛、鋯酸鉛等作為供選擇之化合物所形成。強介電體薄膜形成用組成物及結晶

粒徑控制層用組成物亦可為包含任何有機溶劑與溶解於前述有機溶劑中之有機金屬化合物者。

上述說明之形成配向控制層、膜厚調整層之各步驟中，預燒、燒成及形成結晶粒徑控制層之步驟中之預燒，可藉由在特定溫度、特定環境中熱處理形成塗膜後之基板而進行。

以下，針對本發明之實施形態，參照圖式加以說明。

圖 1 為顯示以本發明第一實施形態形成之構成之概略剖面圖。如圖 1 所示，第一實施形態中，在基板本體 10 上形成結晶面於(111)軸方向配向之下部電極 11，在下部電極 11 上形成強介電體薄膜。

本發明中，強介電體薄膜包含於(100)面優先控制結晶配向之配向控制層 13(第一強介電體層)，使前述配向控制層 13 之結晶化後之層厚在 35nm~150nm 之範圍內。如此，藉由使形成之配向控制層 13 之結晶化後之層厚落在 35nm~150nm 之範圍內，在不設置種晶層或緩衝層下，即可簡便地獲得(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜。如此，藉由使結晶化後之層厚落在上述範圍內，可使所得配向控制層 13 於(100)面優先的結晶配向，推測係結晶以表面能量為最小之方式進行自我配向之故。配向控制層 13 之結晶化後之層厚為 35nm~150nm。未達 35nm 時，由於成為(110)配向等之其他配向故不佳，超過 150nm 時由於同樣成為其他配向故不佳。更好為 45nm~90nm。該較佳範圍之理由係因為未達 45nm 時，預燒條件之最適溫度寬

度較狹窄，難以安定地獲得(100)配向，超過 90nm 時，同樣地預燒最適溫度變狹窄之故。

製造強介電體薄膜用之基板本體 10 係使用矽基板或藍寶石基板等之耐熱性基板。於該基板本體 10 上形成結晶面於(111)軸方向配向之下部電極 11。下部電極係由具有導電性且不與強介電體薄膜反應之材料所形成。例如，下部電極可由 Pt、Ir、Ru 所選出之至少一種金屬形成。又，所謂「結晶面於(111)軸方向配向」，換言之，意指構成下部電極之結晶之結晶面配向於以(111)軸作為法線之結晶面上。上述之下部電極可使用濺鍍法等之方法，於基板本體上形成。

所製造之強介電體薄膜較好為由含有 Pb 之鈣鈦礦型氧化物(具有鈣鈦礦構造之含 Pb 之氧化物)所成，列舉為 PZT(銦酸鈦酸鉛)或 PLZT(摻雜釧之銦酸鈦酸鉛)、PMnZT(摻雜錳之銦酸鈦酸鉛)、PNbZT(摻雜鈮之銦酸鈦酸鉛)等。

強介電體薄膜形成用組成物係由以使用以構成複合金屬氧化物之原料可提供所需金屬原子比之比例之方式溶解於有機溶劑中之有機金屬化合物溶液所成。

複合金屬氧化物原料較好為於 Pb、La、Zr 及 Ti 之各金屬元素透過氧或氮原子而鍵結有機基之化合物。例示為例如由金屬烷氧化物、金屬二醇錯合物、金屬三元醇錯合物、金屬碳酸鹽、金屬 β -二酮酸酯錯合物、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組成群組選出之一種或兩種以上。最佳之化合物為金屬烷氧

化物、其部分水解物、有機酸鹽。其中，Pb 化合物、La 化合物列舉為乙酸鹽（乙酸鉛： $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 、乙酸鏷： $\text{La}(\text{OAc})_3$ ）、二異丙氧化鉛： $\text{Pb}(\text{OiPr})_2$ 、三異丙氧化鏷： $\text{La}(\text{OiPr})_3$ 等。Ti 化合物列舉為四乙氧化鈦： $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 、四異丙氧化鈦： $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ 、四正丁氧化鈦： $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ 、四異丁氧化鈦： $\text{Ti}(\text{OiBu})_4$ 、四第三丁氧化鈦： $\text{Ti}(\text{OtBu})_4$ 、二甲氧基二異丙氧化鈦： $\text{Ti}(\text{OMe})_2(\text{OiPr})_2$ 等烷氧化物。至於 Zr 化合物較好為與上述 Ti 化合物同類之烷氧化物。例如可使用四乙氧化鋯： $\text{Zr}(\text{OEt})_4$ 、四異丙氧化鋯： $\text{Zr}(\text{OiPr})_4$ 、四正丁氧化鋯： $\text{Zr}(\text{OnBu})_4$ 、四異丁氧化鋯： $\text{Zr}(\text{OiBu})_4$ 、四第三丁氧化鋯： $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$ 、二甲氧基二異丙氧化鋯： $\text{Zr}(\text{OMe})_2(\text{OiPr})_2$ 等烷氧化物作為鋯化合物。

金屬烷氧化物可直接使用，但為促進分解亦可使用其部分水解物。

調製強介電體薄膜形成用組成物時，係使該等原料以相當於所需強介電體薄膜組成之比率溶解於適當溶劑中，調製成適合塗佈之濃度。

該調製典型上藉由如下之液合成流程，可獲得成為前驅物溶液之強介電體薄膜形成用組成物。於反應容器加入 Zr 源（例如四正丁氧化 Zr）、Ti 源（例如異丙氧化 Ti）、與安定化劑（例如乙醯基丙酮），在氮氣環境中回流。接著於回流後之化合物中添加 Pb 源（例如乙酸鉛三水合物），同時添加溶劑（例如丙二醇），在氮氣環境中回流，經減壓蒸餾去除副產物後，再於該溶液中添加丙二醇調節濃度，接

著，於該溶液中添加正丁醇。結果，獲得該強介電體薄膜形成用組成物。

此處使用之強介電體薄膜形成用組成物之溶劑可依據使用之原料適當決定，但一般可使用羧酸、醇類(例如，多元醇之丙二醇)、酯類、酮類(例如，丙酮、甲基乙基酮)、醚類(例如，二甲醚、二乙醚)、環烷類(例如，環己烷)、環烷醇類(例如，環己醇)、芳香族系(例如，苯、甲苯、二甲苯)、以及四氫呋喃等、或該等之兩種以上之混合溶劑。

至於羧酸具體較好使用正丁酸、 α -甲基丁酸、異戊酸、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。

又，酯類較好使用乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸第二丁酯、乙酸第三丁酯、乙酸異丁酯、乙酸正戊酯、乙酸第二戊酯、乙酸第三戊酯、乙酸異戊酯，至於醇類較好使用 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。

又，強介電體薄膜形成用組成物之有機金屬化合物溶液中之有機金屬化合物之合計濃度，以金屬氧化物換算量，較好為 1~20 質量%左右。

該有機金屬化合物溶液中，亦可以(安定化劑分子數)/(金屬原子數)計為 0.2~3 左右，視需要添加作為安定化

劑之 β -二酮類(例如，乙醯基丙酮、七氟丁醯基特戊醯基甲烷、二特戊醯基甲烷、三氟乙醯基丙酮、苯甲醯基丙酮等)、 β -酮酸類(例如，乙醯基乙酸、丙醯基乙酸、苯甲醯基乙酸等)、 β -酮酯類(例如，上述酮酸之甲基、丙基、丁基等之低級烷酯類)、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酯類、含氧酮類(例如二乙醯基醇、3-羥基丁酮(acetoin)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)、多元胺等。

強介電體薄膜形成用組成物較好包含 β -二酮類及多元醇類。其中， β -二酮類最好為乙醯基丙酮，多元醇類最好為丙二醇。

上述調製之有機金屬化合物溶液較好藉由過濾處理等，去除顆粒，使粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以上(尤其 $0.3\mu\text{m}$ 以上，最好為 $0.2\mu\text{m}$ 以上)之顆粒個數成為每 1mL 溶液 50 個以下(50 個/ mL 以下)。有機金屬化合物溶液中之粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以上之顆粒個數超過 50 個/ mL 時，會成為長期儲存安定性差者。該有機金屬化合物溶液中之粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以上之顆粒個數愈少愈好，最好為 30 個/ mL 以下。

以成為上述顆粒個數之方式，處理調製後之有機金屬化合物溶液之方法並無特別限制，列舉為例如以下方法。第一種方法係使用市售之 $0.2\mu\text{m}$ 孔徑之薄膜過濾器，以注射器壓送之過濾法。第二種方法為組合市售之 $0.05\mu\text{m}$ 孔徑之薄膜過濾器與加壓槽之加壓過濾法。第三種方法為組

合上述第二種方法中使用之過濾器與溶液循環槽之循環過濾法。

於任一種方法，過濾器之顆粒捕捉率均隨著溶液壓送壓力而不同。一般已知壓力愈低則捕捉率愈高，尤其，針對第一種方法、第二種方法，爲了實現粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以上之顆粒個數爲 50 個以下之條件，較好在低壓下使溶液非常緩慢的通過過濾器。

使用強介電體薄膜形成用組成物形成構成強介電體薄膜之強介電體層，係藉由在於(111)軸方向配向之下部電極上，使用旋轉塗佈、浸漬塗佈、LSMCD(液體源霧化之化學沉積)法等塗佈法，塗佈上述組成物，使用加熱板等進行乾燥・預燒成，形成凝膠層，接著進行正式燒成使前述凝膠層結晶化而獲得。亦可重複數次上述自塗佈至乾燥・預燒成之前之凝膠層製作步驟，形成所需範圍內之層厚之凝膠膜後，一次進行正式燒成。藉此，可形成所需厚度之強介電體層。圖 1 所示之第一實施形態中，藉由上述方法，可在下部電極 11 表面上直接製膜配向控制層 13(第一強介電體層)。

乾燥・預燒成係爲了去除溶劑同時使有機金屬化合物熱分解或水解而轉化成複合氧化物所進行，故係在空氣中、氧化環境中、或含水蒸氣之環境中進行。即使在空氣中加熱，水解所需要之水分亦可由空氣中之濕氣而充分確保。該加熱亦可藉用以去除溶劑之低溫加熱及用以使有機金屬化合物分解之高溫加熱之二階段進行。

正式燒成爲用以在結晶化溫度以上之溫度下燒成經乾燥・預燒成獲得之薄膜並結晶化之步驟，據此獲得強介電體薄膜。該結晶化步驟之燒成環境較好爲 O_2 、 N_2 、 Ar 、 N_2O 或 H_2 等或該等之混合氣體等。

乾燥・預燒成係在 $150 \sim 550^\circ C$ 下進行 $1 \sim 10$ 分鐘左右。

此處，關於上述溫度範圍，於未於強介電體薄膜中導入上述結晶粒徑控制層時，宜爲 $150^\circ C \sim 200^\circ C$ 或 $285^\circ C \sim 315^\circ C$ 之範圍內。此係因爲在 $250^\circ C$ 前後之溫度下膜的加熱溫度並不適當，不會在基板與膜之界面生成(100)配向的初期核之故。另一方面，如下述實施例 2 所示，於強介電體薄膜中導入結晶粒徑控制層時，宜成爲 $175^\circ C \sim 315^\circ C$ 之範圍內。此係因爲藉由導入結晶化溫度低之結晶粒徑控制層，可在 $175^\circ C \sim 315^\circ C$ 之間生成(100)配向之初期核之故。

正式燒成係在 $450 \sim 800^\circ C$ 下進行 $1 \sim 60$ 分鐘左右。正式燒成亦可藉急速加熱處理(RTA 處理)進行。以 RTA 處理進行正式燒成時，較好使其升溫速度成爲 $10 \sim 100^\circ C/秒$ 。

圖 2 爲顯示實施形態 2 之構成之概略剖面圖。如圖 2 所示，較好在形成配向控制層 13 之前，於基板 10 之下部電極 11 上形成結晶粒徑控制層 12，且於該結晶粒徑控制層 12 上形成配向控制層 13。藉由如此設置結晶粒徑控制層 12，由於提高了核之產生密度，故可抑制配性控制層 13 之結晶之異常粒徑成長，結果，可獲得微細之結晶組織且於(100)面優先結晶配向之配向控制層 13。

至於結晶粒徑控制層 12 之材料可列舉為鈦酸鉛、鈦酸鋯酸鉛、鋯酸鉛等。又，結晶粒徑控制層 12 之層厚較好為 $1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 。使結晶粒徑控制層 12 之層厚在上述範圍內之原因係超過 10nm 時，無法獲得核產生密度之提高效果，結果無法獲得微細之結晶組織。

結晶粒徑控制層 12 係與上述形成配向控制層 13 同樣，藉由在於(111)軸方向配向之下部電極上，使用旋轉塗佈、浸漬塗佈、LSMCD(液體源霧化之化學沉積)法等塗佈法，塗佈結晶粒徑控制層用組成物，使用加熱板等，在大氣環境中， $150 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 下進行乾燥・預燒成 1~10 分鐘，且重複進行一次或複數次之自塗佈至乾燥・預燒成之前之步驟，形成所需範圍內之層厚之凝膠膜(凝膠層)而獲得。設置該結晶粒徑控制層 12 時，配向控制層 13 係形成於結晶粒徑控制層 12 上。形成配向控制層 13 之正式燒成時，上述凝膠膜亦結晶化。又結晶粒徑控制層用組成物之調製可以與上述之強介電體薄膜形成用組成物之調製相同之方法進行，但依據目標之膜厚，而調整有機金屬氧化物對有機溶劑之濃度。例如，強介電體薄膜形成用組成物以金屬氧化物之量換算，具有 5~12 質量%之濃度時，結晶粒徑控制層用組成物以金屬氧化物之量換算，亦可成為 1~2 質量%之濃度。

實施形態 1 中、或實施形態 2 中，較好在形成配向控制層 13 後，以該配向控制層 13 作為底層，在底層上再形成具有與底層之結晶配向相同結晶配向之膜厚調整層 14。

藉由於底層上形成膜厚調整層 14，由於仿效配向控制層 13 之優先配向面，形成與配向控制層 13 相同傾向之結晶配向面，故藉由該膜厚調整層 14，可藉由配向控制層，配合其用途任意調整於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜之膜厚。

膜厚調整層 14 為與配向控制層 13 同種之含 Pb 之鈣鈦礦型強介電體膜。膜厚調整層 14 之層厚較好未達 5000nm。使膜厚調整層 14 之層厚成為上述範圍內之原因係，若在 5000nm 以上會使製程時間拉長，使仿效配向控制層 13 之優先配向面之傾向變小，結果，使(100)面之配向度變小。

膜厚調整層 14 係與形成上述配向控制層 13 同樣，於配向控制層 13 上，使用旋轉塗佈、浸漬塗佈、LSMCD(液體源霧化之化學沉積)法等塗佈法，塗佈膜厚調整層用組成物，且使用加熱板等，在大氣環境中，150~550℃進行乾燥・預燒成 1~10 分鐘，且重複自塗佈至乾燥・預燒成之前之步驟，形成所需範圍內之膜厚之凝膠膜厚，在氧環境中、450~800℃正式燒成 1~60 分鐘而獲得。至於膜厚調整層用組成物，可與配向控制層同樣，使用上述說明之強介電體薄膜形成用組成物。配向控制層 13 與膜厚調整層 14 亦可使用相同之強介電體薄膜形成用組成物形成。或者，亦可使用氧化物成分濃度不同之強介電體薄膜形成用組成物，作為配性控制層 13 形成中所用之組成物，及膜厚調整層 14 之形成中所用之組成物。

如此製造之本發明之強介電體薄膜成為於(100)面優先控制結晶配向者，且具有大的 e_{31} 壓電常數。

例如，以上述方法製造之強介電體薄膜以 X 射線繞射測定時之強介電體結晶之(100)面繞射強度設為 I_{100} ，(110)面繞射強度設為 I_{110} 、(111)面之繞射強度設為 I_{111} 時，以 $I_{100}/(I_{100}+I_{110}+I_{111})$ 表示之配向度，在強介電體薄膜係由配向性控制膜組成時，顯示高達 0.86 以上之值，於強介電體薄膜係由配向控制層與膜厚調整層組成時，顯示高達 0.78 以上(例如 0.78~0.91)之值。

又，本發明之強介電體薄膜可使用作為薄膜電容、電容器、IPD、DRAM 記憶體用之電容、層合電容、電晶體之閘極絕緣體、不揮發性記憶體、焦電型紅外線檢測元件、壓電元件、電光學元件、驅動器、共振元件、超音波馬達、或 LC 雜訊濾波元件之複合電子零件中之構成材料。

[實施例]

以下與比較例一起詳細說明本發明之實施例。

〈結晶粒徑控制層用組成物、配向控制層用組成物及膜厚調整層用組成物之調製〉

該等組成物之液合成流程典型上係依循以下製程。

首先，於反應容器中投入四正丁氧化鋯(Zr 源)及/或四異丙氧化鈦(Ti 源)，與乙醯基丙酮(安定化劑)，在氮氣環境中回流。接著於該化合物中添加乙酸鉛三水合物(Pb

源)，同時添加丙二醇(溶劑)，在氮環境中回流，經減壓蒸餾去除副產物後，於該溶液中再添加丙二醇而調節濃度，再於該溶液中添加正丁醇，獲得成為前驅溶液之上述組成物。

又，組成物之液合成流程具體而言係依循以下製程。

首先，於反應容器中投入異丙氧化鈦(Ti 源)、乙醯基丙酮(安定化劑)，在氮氣環境中回流。接著於該化合物中添加乙酸鉛三水合物(Pb 源)，同時添加丙二醇(溶劑)，在氮環境中回流，經減壓蒸餾去除副產物後，於該溶液中再添加丙二醇而調節濃度，進而添加稀釋醇調整成期望濃度，以氧化物換算各金屬比獲得含有 $Pb/Ti=125/100$ 之金屬化合物之結晶粒徑控制層用組成物。如表 1、2 所示，利用上述之調製方法，準備金屬化合物之濃度以換算成鈦酸鉛(PT)成分量之濃度表示，分別成為 1 質量%、2 質量%之結晶粒徑控制層用組成物。

首先，於反應容器中投入四正丁氧化 Zr(Zr 源)、異丙氧化 Ti(Ti 源)、及乙醯基丙酮(安定化劑)，在氮氣環境中回流。接著於該化合物中添加乙酸鉛三水合物(Pb 源)，同時添加丙二醇(溶劑)，在氮環境中回流，經減壓蒸餾去除副產物後，於該溶液中再添加丙二醇調節濃度，進而添加稀醇調整成表 1、表 2 所示之期望濃度，獲得含有以氧化物換算各金屬比為 $Pb/Zr/Ti=110/52/48$ 之金屬化合物之強介電體薄膜形成用組成物。如表 1、2 所示，利用上述之調製方法，準備金屬化合物濃度以換算成 PZT 成分量之濃

度計，分別成爲 5 質量 %、10 質量 %、11 質量 %、12 質量 % 之四種類之強介電體薄膜形成用組成物，作爲配向控制層用組成物、膜厚調整層用組成物使用。

構成上述結晶粒徑控制層用組成物、配向控制層用組成物及膜厚調整層用組成物之各有機金屬化合物溶液爲使用市售之 $0.2\mu\text{m}$ 孔徑之薄膜過濾器，以注射器壓送而過濾之粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 以上之個數，每 1 mL 之各溶液爲 1 個、2 個及 1 個。

〈強介電體薄膜之製膜〉

準備 23 片以濺鍍法於表面形成 Pt 下部電極膜之 6 英吋矽基板作爲基板。使用如上述調製之組成物，以分別不同之製膜條件，將實施例 1~20、比較例 1~3 之強介電體薄膜製膜於各基板之 Pt 下部電極上。表 1、表 2 中顯示實施例 1~實施例 20、比較例 1~比較例 3 中之強介電體薄膜之製膜條件。組成物之塗佈係使用旋轉塗佈法。表中，塗佈次數表示組成物之塗佈與預燒成之重複次數，旋轉速度與旋轉時間表示塗佈組成物時之旋轉塗佈器之旋轉速度與旋轉時間。又，不管任一塗佈條件，均最初在 500rpm 下旋轉 3 秒後，以表中所示之條件進行旋轉塗佈器之旋轉。預燒(乾燥及預燒成)均使用加熱板，且在大氣環境中進行。形成配向控制層、膜厚調整層之步驟中，正式燒成均藉由在氧之環境中，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 在氧環境中加熱至 700°C ，且在 700°C 加熱 1 分鐘之方法而進行，使預燒後

之膜結晶化。正式燒成次數表示組成物塗佈、乾燥、預燒成後，進行正式燒成之步驟之次數。配向控制層、膜厚調整層、結晶粒徑控制層之具體製膜製程之例分別記載於實施例 1、4、12 之說明中。

〈實施例 1〉

準備以濺鍍法於表面形成 Pt 下部電極膜之 6 英吋矽基板作為基板。在該基板之 Pt 下部電極膜上，利用旋轉塗佈法，以在 500rpm 下 3 秒鐘，隨後在 3500rpm 下 15 秒之條件，塗佈上述調製之 10 質量%濃度之配向控制層用組成物。接著，使用加熱板，在大氣環境中，於 300℃加熱 5 分鐘進行乾燥、預燒成。進行該配向控制層用組成物之塗佈、預燒成之步驟 1 次後，在氧環境中以升溫速度 10℃/秒升溫至 700℃，且在 700℃加熱 1 分鐘進行正式燒成並結晶化，獲得層厚 35nm 之配向控制層。將此作為實施例 1 之強介電體薄膜。

〈實施例 2、3、6、7〉

實施例 2、3、6、7 係以表 1 所示之製膜條件，於基板之 Pt 下部電極膜上形成表 3 所示層厚之配向控制層，作為強介電體膜。

表1

		實施例										
編號		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
配向控制層	組成物濃度(質量%)	10	12	12	10	12	5	12	12	12	12	12
	塗佈次數	1	1	1	2	1	3	1	1	1	1	1
	旋轉速度(rpm)	3500	2000	3000	3000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
	旋轉時間(秒)	15	20	15	15	15	15	20	20	20	20	20
	預燒溫度(°C)	300	150	175	175	175	175	200	200	200	315	175
	預燒時間(分鐘)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
膜厚調整層	正式燒成次數	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	組成物濃度(質量%)				10	10			5	12	10	10
	塗佈次數				6	6			1	4	6	6
	旋轉速度(rpm)				3000	2000			2000	2000	3000	3000
	旋轉時間(秒)				15	15			20	20	15	15
	預燒溫度(°C)				175	175			300	300	300	300
	預燒時間(分鐘)				5	5			5	5	5	5
	正式燒成次數				1	1			1	1	1	1

表2

編號	實施例												比較例		
	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	1	2	3			
結晶粒徑控制層	組成物濃度(質量%)	1	1	2	1	1	1	1	1	1					
	塗佈次數	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
	旋轉速度(rpm)	2000	2000	2000	2000	3000	3000	3000	3000	2000					
	旋轉時間(秒)	20	20	20	20	20	20	15	15	20					
	預燒溫度(℃)	175	200	200	200	200	200	250	250	200					
	預燒時間(分鐘)	5	5	5	5	5	5	5	5	5					
配性控制層	組成物濃度(質量%)	12	12	12	12	10	10	12	12	5	11	10			
	塗佈次數	1	1	1	2	1	2	1	1	(2)	3	6			
	旋轉速度(rpm)	2000	2000	2000	2000	3000	3000	3000	3000	2000	3000	3000			
	旋轉時間(秒)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20			
	預燒溫度(℃)	175	200	300	200	200	200	250	250	200	200	200			
	預燒時間(分鐘)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
膜厚調整層	正式燒成次數	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
	組成物濃度(質量%)		12	12	12	10	10			12					
	塗佈次數		4	4	4	6	6			4					
	旋轉速度(rpm)		2000	2000	2000	3000	3000			2000					
	旋轉時間(秒)		20	20	20	20	20			20					
	預燒溫度(℃)		300	300	300	300	300			300					
	預燒時間(分鐘)		5	5	5	5	5			5					
	正式燒成次數		1	1	1	1	1								

〈實施例 4、5、8、9、10、11〉

於實施例 4，以表 1 所示之條件，於基板之 Pt 下部電極膜上形成層厚 90nm 之配向控制層後，利用旋轉塗佈法於配向控制層上，以在 500rpm 下 3 秒鐘，隨後在 3000rpm 下 15 秒之條件，塗佈上述調製之 10 質量%濃度之膜厚調整層用組成物。接著，使用加熱板，在大氣環境中，於 175℃加熱 5 分鐘進行乾燥・預燒成。進行該膜厚調整層用組成物之塗佈、預燒成之步驟 6 次後，進行正式燒成並結晶化，獲得層厚 270nm 之膜厚調整層。將其作為實施例 4 之強介電體薄膜。

實施例 5、8、9、10、11 中，亦在基板之 Pt 下部電極上形成配向控制層後，於其配向控制層上形成膜厚調整層，獲得強介電體薄膜。製膜條件示於表 1，配向控制層及膜厚調整層之厚度示於表 3、4。

〈實施例 12、19、20〉

於實施例 12，於基板之 Pt 下部電極膜上利用旋轉塗佈法，以在 500rpm 下 3 秒鐘，隨後在 2000rpm 下 20 秒之條件，塗佈上述調製之 1 質量%濃度之結晶粒徑控制層用組成物。接著，使用加熱板，在大氣環境中，於 175℃加熱 5 分鐘進行乾燥・預燒成，獲得層厚 2mm 之結晶粒徑控制層。接著，於結晶粒徑控制層上，以表 2 所示之條件形成層厚 60nm 之配向控制層，將此作為強介電體薄膜。

實施例 19、20 中，亦在基板之 Pt 下部電極上形成結晶粒徑控制層後，於其結晶粒徑控制層上形成配向調整層，獲得強介電體薄膜。製膜條件示於表 2，結晶粒徑控制層及配向控制層厚度示於表 4。

〈實施例 13-18〉

實施例 13-18 中，在基板之 Pt 下部電極上形成結晶粒徑控制層，且在結晶粒徑控制層上形成配向控制層後，於配向控制層上形成膜厚調整層，獲得強介電體薄膜。實施例 16 中，以表 2 所示之條件，重複膜厚調整層用組成物之塗佈、預燒 4 次後，再進行一次正式燒成之步驟重複進行 10 次，獲得層厚 3000nm 之膜厚調整層。各層之製膜條件示於表 2，層厚示於表 4。

〈比較例 1-3〉

比較例 1 係在表 2 所示之條件下，於基板之 Pt 下部電極膜上形成結晶粒徑控制層，於結晶粒徑控制層上形成配向控制層，且於配向控制層上形成膜厚調整層，獲得強介電體薄膜。比較例 2、3 係在 Pt 下部電極膜上形成配向控制層並作為強介電體薄膜。製膜條件示於表 2，層厚示於表 4。

〈比較試驗〉

針對實施例 1~20 及比較例 1~3 獲得之強介電體薄

膜，藉由以下方法，求得各層之層厚、優先配向面、配向度、平均粒徑。其結果分別示於表 3、4。又，實施例 1、2、5、6、9、11、12、13、15、16、19、20 之 XRD 圖型示於圖 3，比較例 1~3 之 XRD 圖型示於圖 4，實施例 5 之表面 SEM 相片(倍率 10000 倍)示於圖 5，實施例 6 之表面 SEM 相片(倍率 50000 倍)示於圖 6。

(1)層厚(膜厚)測定：各層之層厚係利用分光橢圓分光儀(J.A.Woolan 公司製造：M-2000)測定強介電體薄膜，分別求得「結晶粒徑控制層與配向控制層之合計層厚」、「配向控制層之層厚」及「膜厚調整層之層厚」。且，「結晶粒徑控制層之層厚」係由「結晶粒徑控制層與配向控制層之合計層厚」減去「配向控制層之層厚」而算出。

(2)優先配向面：介電體結晶之優先配向面係利用 X 射線繞射裝置(XRD：Bruker 公司製造：MXP18HF)測定強介電體薄膜，所得繞射結果中，以強度最高之配向面作為優先配向面，

(3)配向度：介電體結晶之(100)面之配向度係由上述(2)獲得之繞射結果，藉由計算(100)面之強度/((100)面之強度+(110)面之強度+(111)面之強度)算出。

(4)平均粒徑：介電體結晶之平均粒徑係利用掃描型電子顯微鏡(SEM：HITACHI 公司製造：S-900)攝影強介電體薄膜表面，且沖印成電子顯微鏡照片(表面像)，針對 30 個任意之結晶粒子，使用游標尺(Nonius)測定結晶粒子之粒徑(最長徑與最短徑)，由該等測定結果算出平均粒徑。

[表3]

	結晶粒徑 控制層層 厚[nm]	配向控 制層層 厚[nm]	膜厚調 整層層 厚[nm]	優先 配向面	(100)面 之配向度	平均粒徑 [μ m]
實施例 1	0	35	0	(100)	0.87	1.88
實施例 2	0	60	0	(100)	0.85	1.89
實施例 3	0	75	0	(100)	0.91	1.67
實施例 4	0	90	270	(100)	0.89	0.98
實施例 5	0	75	270	(100)	0.84	1.53
實施例 6	0	60	0	(100)	0.86	1.75
實施例 7	0	75	0	(100)	0.87	1.55
實施例 8	0	75	20	(100)	0.88	1.61
實施例 9	0	75	300	(100)	0.88	1.49
實施例 10	0	75	270	(100)	0.91	1.43

[表4]

	結晶粒徑 控制層層 厚[nm]	配向控 制層層 厚[nm]	膜厚調 整層層 厚[nm]	優先 配向面	(100)面 之配向度	平均粒徑 [μ m]
實施例 11	0	60	270	(100)	0.96	1.12
實施例 12	2	60	0	(100)	0.89	0.11
實施例 13	2	75	300	(100)	0.82	0.11
實施例 14	2	75	300	(100)	0.8	0.14
實施例 15	2	150	300	(100)	0.78	0.13
實施例 16	2	75	3000	(100)	0.91	0.11
實施例 17	2	45	270	(100)	0.85	0.12
實施例 18	2	90	270	(100)	0.86	0.11
實施例 19	2	60	0	(100)	0.89	0.1
實施例 20	2	60	0	(100)	0.86	0.12
比較例 1	2	20	300	(110)	0.04	2.13
比較例 2	0	170	0	(111)	0.03	0.13
比較例 3	0	270	0	(111)	0.03	0.12

由表 3、表 4 及圖 3、圖 4 可了解，配向控制層之厚度落在 30nm~150nm 之範圍內之實施例 1~20 可獲得高達 0.78~0.96 之配向度且於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜。且，設置薄膜調整層之實施例 4、5、8~

11、13～18 中，由於(100)面優先結晶配向，故膜厚調整層維持與配向控制層之優先配向面相同之結晶配向面，而確認利用該膜厚調整層可任意調整於(100)面優先控制結晶配向之強介電體薄膜之厚度。

另一方面，配向控制層之厚度為 20nm 之比較例 1 係(110)面優先配向，配向控制層之厚度為 170nm 之比較例 2 係(111)面優先配向，配向控制層厚度為 270nm 之比較例 3 係(111)面優先配向。

又如由圖 5、圖 6 所了解，相較於實施例 2～12 之未設置結晶粒徑控制層形成之強介電體薄膜，實施例 13～20 之設置結晶粒控制層，於其上形成強介電體薄膜確認到最表層之平均粒徑成為極微細之結晶組織。

以本發明之製造方法，可不設置種晶層或緩衝層，而簡便地獲得於(100)面優先結晶配向之強介電體薄膜，且所得之(100)面優先配向之 PZT 膜等之含有 Pb 之鈣鈦礦型強介電體薄膜具有大的 e_{31} 壓電常數，可使用作為驅動器、感應器、陀螺儀、噴墨頭、自動對焦等之 MEMS 應用。

【圖式簡單說明】

圖 1 為說明本發明第一實施形態之製造方法之剖面圖。

圖 2 為說明本發明第二實施形態之製造方法之剖面圖。

圖 3 為顯示實施例 1、2、5、6、9、11、12、13、15、16、19、20 之 XRD 圖型之圖。

圖 4 為顯示比較例 1、2、3 之 XRD 圖型之圖。

圖 5 為實施例 9 之表面 SEM 相片(倍率 10000 倍)。

圖 6 為實施例 13 之表面 SEM 相片(倍率 50000 倍)。

【主要元件符號說明】

10：基板本體

11：下部電極

12：結晶粒徑控制層

13：配向控制層

14：膜厚調整層

昭4)

空白頁

七、申請專利範圍：

1.一種強介電體薄膜之製造方法，其為在具有基板本體及結晶面於(111)軸方向配向之下部電極之基板的前述下部電極上，塗布強介電體薄膜形成用組成物，經預燒後，經燒成予以結晶化，而於前述下部電極上製造強介電體薄膜之方法，其特徵為

於前述下部電極上塗佈前述強介電體薄膜形成用組成物，經預燒、燒成而形成配向控制層，且以使前述配向控制層之結晶化後之層厚成為 35nm～150nm 之範圍內之方式設定前述強介電體薄膜形成用組成物之塗佈量，使前述配向控制層之優先結晶配向位於(100)面，

形成前述配向控制層之前，於前述下部電極上形成結晶粒徑控制層，且於前述結晶粒徑控制層上形成前述配向控制層。

2.如申請專利範圍第 1 項之強介電體薄膜之製造方法，其中用以形成前述配向控制層之預燒溫度在 150℃～200℃或 285℃～315℃之範圍內。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之強介電體薄膜之製造方法，其在形成前述配向控制層之後，進而具有於前述配向控制層上塗佈前述強介電體薄膜形成用組成物，經預燒、燒成，而形成具有與前述配向控制層之結晶配向相同之結晶配向之膜厚調整層之步驟。

4.如申請專利範圍第 3 項之強介電體薄膜之製造方法，其中形成前述膜厚調整層之步驟中，前述預燒溫度係在

200℃～450℃之範圍內。

5.如申請專利範圍第 1 項之強介電體薄膜之製造方法，其中前述強介電體薄膜為含有 Pb 之鈣鈦礦(perovskite)型氧化物，前述強介電體薄膜形成用組成物包含 β -二酮類及多元醇類。

6.如申請專利範圍第 5 項之強介電體薄膜之製造方法，其中前述 β -二酮類為乙醯基丙酮，前述多元醇類為丙二醇。

7.一種強介電體薄膜，其係以如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之方法製造之於(100)面上優先結晶配向者。

8.一種複合電子零件，係具有如申請專利範圍第 7 項之強介電體薄膜之薄膜電容、電容器、IPD、DRAM 記憶體用之電容、層合電容、電晶體之閘極絕緣體、不揮發性記憶體、焦電型紅外線檢測元件、壓電元件、電光學元件、驅動器(actuator)、共振元件、超音波馬達、或 LC 雜訊濾波元件之複合電子零件。

9.如申請專利範圍第 1 項之強介電體薄膜之製造方法，其中前述基板為矽基板或藍寶石基板。

10.如申請專利範圍第 1 項之強介電體薄膜之製造方法，其中前述下部電極係由選自 Pt、Ir、Ru 之至少一種金屬所構成。

11.如申請專利範圍第 1 項之強介電體薄膜之製造方法，其中前述結晶粒徑控制層係由鈦酸鉛、鈦酸鋇酸鉛、鋇酸鉛所選出之至少一種化合物所組成。

12.如申請專利範圍第3項之強介電體薄膜之製造方法，其中於形成前述膜厚調整層之步驟中，在進行多次前述強介電體薄膜形成用組成物之塗佈及預燒後，至少進行一次燒成步驟。

圖1

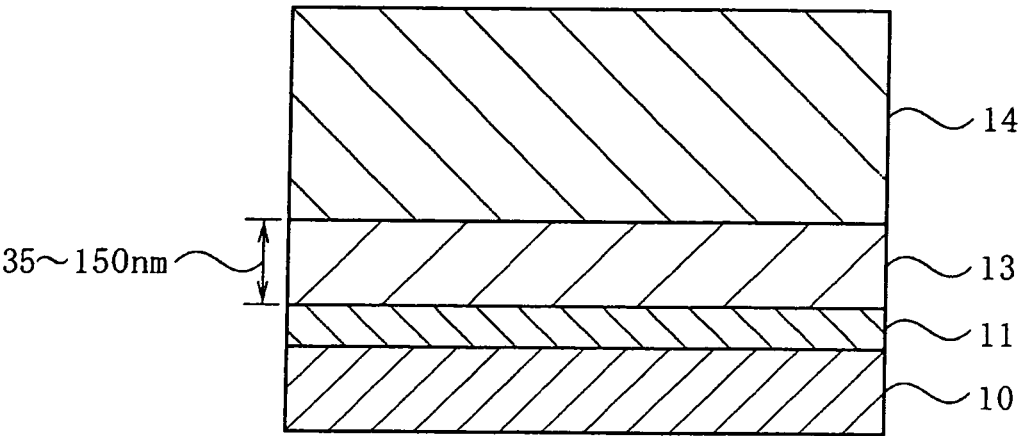


圖2

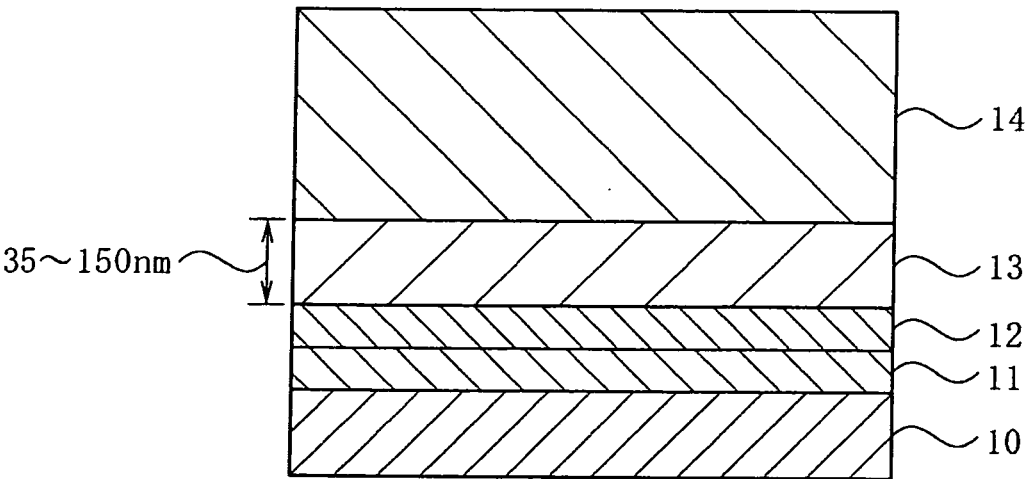


圖3

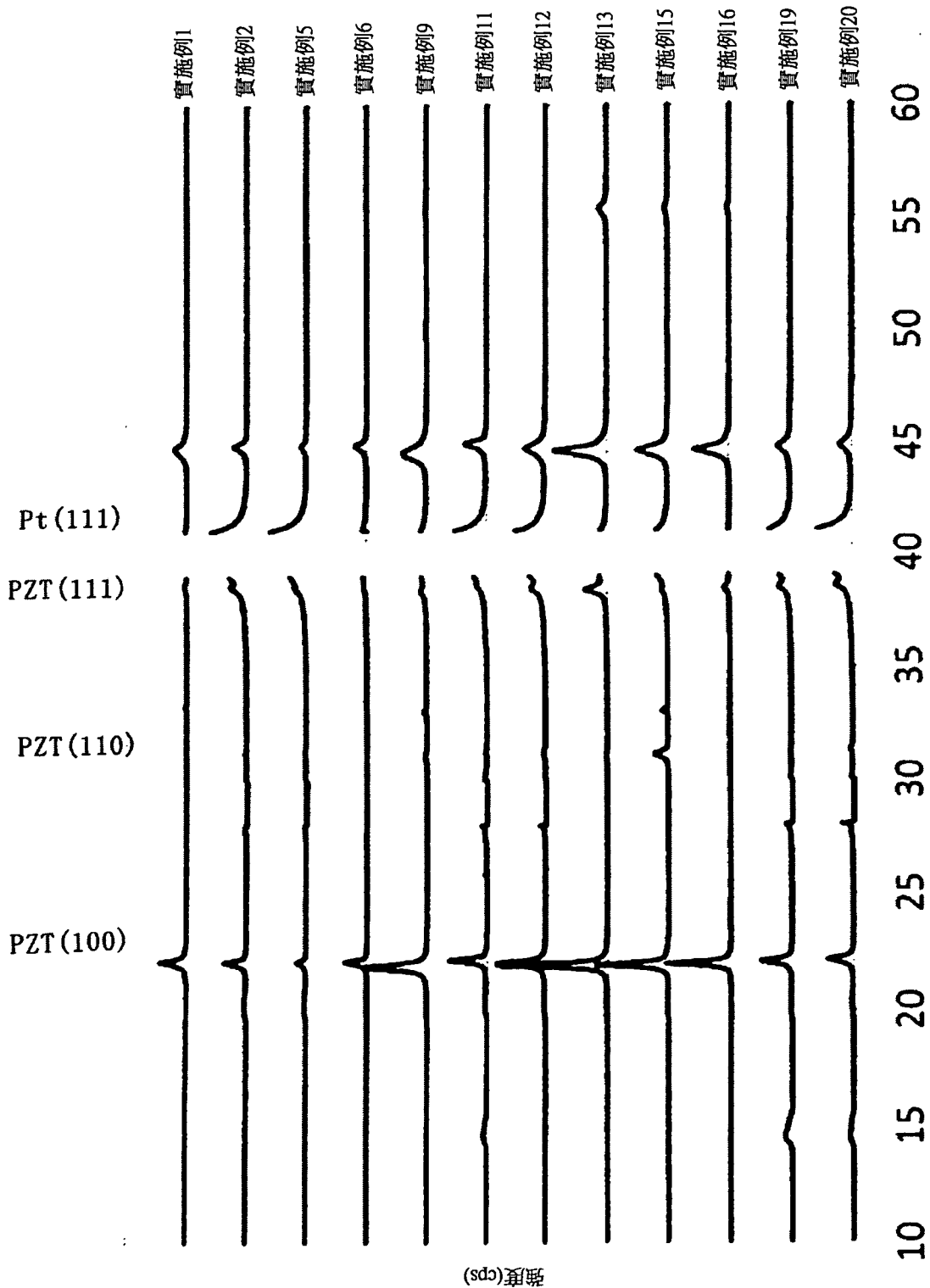


圖4

