

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4407103号  
(P4407103)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl. F I  
**CO 1 G 25/00 (2006.01)** CO 1 G 25/00  
**HO 1 L 21/316 (2006.01)** HO 1 L 21/316 G

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-235288 (P2002-235288)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成14年8月12日 (2002.8.12)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2004-75424 (P2004-75424A)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(43) 公開日	平成16年3月11日 (2004.3.11)	(74) 代理人	100088719
審査請求日	平成17年3月1日 (2005.3.1)		弁理士 千葉 博史
		(72) 発明者	曾山 信幸
			兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社三田工場内
		(72) 発明者	牧 一誠
			兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社三田工場内
		審査官	佐藤 哲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐疲労特性に優れた強誘電体薄膜とその形成用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成からなる強誘電体薄膜成分に、低融点金属成分であるリチウム、カドミウムの1種または2種を残留分極に対する耐疲労成分として含有し、上記低融点金属成分の含有量が、上記強誘電体薄膜成分のモル数A、低融点金属成分のモル数Bのとき、 $0.027 \frac{B}{(A+B)} \leq 0.1$ であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項2】

チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成からなる強誘電体薄膜成分に、低融点金属成分であるリチウム、カドミウムの1種または2種と共に、Ca, Sr, Co, Zn, Fe, Y, Ge, V, Ta, Bi, Sc, Mg, Hf, K, Cr, Ga, Na、またはInを含有する請求項1に記載する強誘電体薄膜形成用組成物。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載する組成物によって形成された強誘電体薄膜。

【請求項4】

請求項3の強誘電体薄膜を有する半導体デバイス材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成からなる

強誘電体薄膜成分にリチウム、カドミウムの1種または2種を含有させてなる強誘電体薄膜形成用組成物とその薄膜等に関する。本発明の強誘電体薄膜は耐疲労特性に優れるので各種の半導体デバイス材料として好適である。

【0002】

【従来の技術】

チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、あるいはこれにランタンをドーブしたPLZTはその高い誘電率、優れた強誘電特性を有しており、その薄膜を基材表面に設けたものは各種のキャパシタや不揮発性メモリ等の半導体デバイス材料として用いられている。従来、これらのPZTおよびPLZTについては、電気的ないし半導体特性の改善を意図して、積層構造や組成あるいは成膜方法などについて検討されている。

10

【0003】

例えば、ゾルゲル法やMOD法、CSD法などの原料溶液を塗布して焼成する成膜法に用いる強誘電体薄膜形成用組成物について、一般式： $(Pb_xLa_y)(Zr_zTi_{1-z})O_3$  (式中  $0.9 < x < 1.3$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z < 0.9$ ) で示される複合金属化合物に少量の各種金属成分を混合して複合金属酸化物を形成することによって450以下の低温でも結晶化が可能なPLZT形成用組成物が提案されている。

【0004】

しかし、従来のPZT薄膜ないしPLZT薄膜は、残留分極Prは大きい疲労特性が悪いと云う問題がある。疲労特性が悪いとデバイスに適用した際に長期使用に耐えられないと云う問題が生じる。

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は従来のPZT薄膜ないしPLZT薄膜における上記問題を解決したものであり、疲労特性に優れたPZT薄膜ないしPLZT薄膜、およびこれら薄膜を形成する組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決する手段】

本発明は、以下の構成を有する強誘電体薄膜形成用組成物に関する。

〔1〕チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成からなる強誘電体薄膜成分に、低融点金属成分であるリチウム、カドミウムの1種または2種を残留分極に対する耐疲労成分として含有し、上記低融点金属成分の含有量が、上記強誘電体薄膜成分のモル数A、低融点金属成分のモル数Bのとき、 $\frac{0.027}{A+B} B > 0.1$ であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。

30

【0007】

また、本発明は以下の構成を有する強誘電体薄膜形成用組成物とその薄膜および半導体デバイス材料に関する。

〔2〕チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成からなる強誘電体薄膜成分に、低融点金属成分であるリチウム、カドミウムの1種または2種と共に、Ca, Sr, Co, Zn, Fe, Y, Ge, V, Ta, Bi, Sc, Mg, Hf, K, Cr, Ga, Na、またはInを含有する請求項1に記載する強誘電体薄膜形成用組成物。

40

〔3〕上記〔1〕または上記〔2〕に記載する組成物によって形成された強誘電体薄膜。

〔4〕上記〔3〕の強誘電体薄膜を有する半導体デバイス材料。

【0008】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明に係る組成物は以下の構成からなる強誘電体薄膜形成用組成物に関する。

〔1〕チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成からなる強誘電体薄膜成分に、低融点金属成分であるリチウム、カドミウムの1種または2種を残留分極に対する耐疲労成分として含有し、上記低融点金属成分の含有量が、上記強誘電体薄膜成分のモル数A、低融点金属成分のモル数Bのとき、 $\frac{0.027}{A+B} B > 0.1$ であることを特徴とする強誘電体薄膜形成用組成物。

50

〔2〕チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成からなる上記〔1〕の強誘電体薄膜成分に、低融点金属成分であるリチウム、カドミウムの1種または2種と共に、Ca, Sr, Co, Zn, Fe, Y, Ge, V, Ta, Bi, Sc, Mg, Hf, K, Cr, Ga, Na、またはInを含有する強誘電体薄膜形成用組成物。

上記チタン酸ジルコン酸鉛にランタンをドーブした複合金属化合物組成は下記一般式〔1〕で示される。



〔式中  $0.9 < x < 1.4$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z < 0.9$ 〕

【0009】

残留分極に対する耐疲労成分として混合される低融点金属は、リチウム(Li)、カドミウム(Cd)、およびスズ(Sn)の1種または2種以上である。これらLi、Cd、Snの融点は何れも350以下である。このうち、後述の表1に示すように、リチウムおよびカドミウムはスズよりも分極反転回数が多い。一方、後述する実施例の比較試料に示すようにNb、Ge、Siなどを混合しても残留分極に対する疲労特性を向上することはできない。これらNb、Ge、Siは何れも融点が900以上の高融点金属である。

10

【0010】

上記低融点金属成分の混合量は、上記強誘電体薄膜成分のモル数A、低融点金属成分のモル数Bのとき、 $B / (A + B) > 0.1$ が適当であり、 $B / (A + B) > 0.05$ が好ましい。このモル比が0.1を上回ると残留分極値の低下が大きくなりすぎるので好ましくない。また、後述の表1に示すように、 $0.027 < B / (A + B)$ であることが好ましい。

20

【0011】

本発明の強誘電体薄膜形成用組成物は、低融点金属成分のリチウム、カドミウムの1種または2種を含む上記強誘電体組成に、耐疲労特性を低下させない金属成分を混合してもよい。例えば、Ca, Sr, Mn, Co, Zn, Fe, Y, Al, Si, Ge, Nb, V, Ta, Bi, Sc, Mg, Ba, Hf, K, Cr, Ga, Na, Inなどを混合することができる。なお、リチウム、カドミウムまたはスズを用いずに、上記一般式〔1〕で示される強誘電体薄膜成分にこれらの金属成分を混合してもその強誘電体薄膜の耐疲労特性を向上させることはできないが、これらの金属成分を混合することによって、その強誘電体薄膜の形成液を焼成する際に結晶化温度を低下させることができる。

30

【0012】

本発明の請求項1または2に係る強誘電体薄膜形成用組成物は有機金属化合物を原料として調製することができる。具体的には、例えば、有機基がPLZT成分のPb、La、ZrおよびTiを含有する有機金属化合物を用い、耐疲労特性成分であるLi、Cd、Snを含有する有機金属化合物を用いればよい。これらは例えば、金属アルコキシド、金属ジオール錯体、金属トリオール錯体、金属カルボン酸塩、金属 - ジケトネート錯体、金属 - ジケトエステル錯体、金属 - イミノケト錯体、金属アミノ錯体よりなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。このうち、Pb化合物、La化合物としては酢酸塩(酢酸鉛、酢酸ランタン)などの有機酸塩、鉛ジイソプロポキシドなどのアルコキシドが好適であり、Ti化合物としては、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、チタニウムジメトキシジイソプロポキシドなどのアルコキシドが好適である。金属アルコキシドはそのまま使用してもよいが、分解を促進させるためにその部分加水分解物を使用してもよい。

40

【0013】

本発明の請求項1または2に係る強誘電体薄膜形成用組成物を調製するには、これらの原料有機金属化合物を、例えば上記組成に相当する量比で適量の溶媒に溶解して、塗布に適した濃度に調整する。この溶媒は、一般的には、カルボン酸、アルコール、エステル、ケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン)、エーテル類(例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル)、シクロアルカン類(例えばシクロヘキサン、シクロヘキサノール)、芳香族系(例えばベンゼン、トルエン、キシレン)、その他テトラヒドロフラン等

50

、或いはこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。なお、この有機金属化合物溶液中の有機金属化合物の合計濃度は金属酸化物換算量で0.1~20重量%程度とするのが好ましい。この有機金属化合物溶液中には必要に応じて安定化剤として - ジケトン類などを加えても良い。

【0014】

なお、上記有機金属化合物溶液は、これを濾過処理などにより、粒径0.6 μm以上、好ましくは0.2 μm以上のパーティクルを出来るだけ除去するのが良い。この粒径より大きいパーティクルが多数存在すると、この溶液の長期保存安定性が低下する。

【0015】

このようにして調製した本発明に係る強誘電体薄膜形成用溶液は、これを基板上に塗布して乾燥し、焼成して強誘電体薄膜が形成される。所望の膜厚が得られるまで塗布乾燥工程を繰り返し行った後に焼成すれば良い。乾燥工程により、溶媒が除去されると共に原料の有機金属化合物が分解して複合酸化物に転化する。乾燥は空气中、酸化雰囲気中、含水蒸気雰囲気中など処理条件に適した雰囲気で行う。また、この加熱は溶媒を除去する低温加熱と有機金属化合物を分解する高温加熱の2段階で実施しても良い。焼成は乾燥処理した塗膜を結晶化させる工程であり、これにより強誘電体薄膜が得られる。焼成雰囲気はO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar、N<sub>2</sub>OまたはH<sub>2</sub>などの処理条件に適した雰囲気で行えば良い。

【0016】

【実施例および比較例】

〔実施例1〕

有機溶媒として十分に脱水処理した2-メトキシエタノールを使用し、これに酢酸鉛3水和物と酢酸ランタン1.5水和物を溶解させ、共沸蒸留により結晶水を除去した。この溶液にジルコニウムテトラt-ブトキシド、チタンテトライソプロポキシドを表1に示すモル比になるように加え、強誘電体組成とした。さらに、この溶液に残留分極に対する耐疲労特性を高める成分として、錫テトラn-ブトキシド、2-エチルヘキサンカドミニウム、リチウムエトキシドを表1のモル比になるように添加して溶解させ、溶液安定化のためアセチルアセトンを加えて本発明の強誘電体薄膜形成用溶液を調製した。

調製した薄膜形成用溶液を基板〔Pt(200nm)/TiO<sub>2</sub>(50nm)/SiO<sub>2</sub>/Si(100)〕の白金電極表面にスピンコート法により塗布した(500rpmで3秒間塗布した後に3000rpmで15秒間塗布)。次いで、ホットプレートを用い、400で10分間加熱して乾燥および仮焼成を行った。この塗布、仮焼成の工程を4回繰り返した後、急速加熱処理装置(RTA)に入れ、酸素雰囲気下で700に1分間焼成して膜厚1600の強誘電体薄膜を形成した。

この強誘電体薄膜について、±5Vのパルス型印加電圧を100kHzの周波数を連続的に印加して疲労特性を測定した。この結果を表1に示した。なお、基準試料として耐疲労成分(Li, Cd, Sn)を含まないものの疲労特性試験結果を併せて示した。

表1の結果に示すように、強誘電体薄膜の残留分極が半減するまでの印加電圧5Vにおける分極反転回数は、基準試料では10の5乗レベルであるのに対して本発明の試料は何れも10の6乗~10の9乗レベルであり、疲労特性が格段に向上している。また、残留分極も10~22 μC/cm<sup>2</sup>であり比較的大きい。

【0017】

〔比較例〕

Sn、Cd、およびLiのアルコキシドに代えて、Si、Ge、Nbのアルコキシドを用いた他は実施例1と同様にして強誘電体薄膜を形成した。この強誘電体薄膜について実施例1と同様の疲労特性試験を行った。この結果を表2に示した。表2に示すように、何れの比較試料も分極反転回数は10の5乗レベルであり、表1の基準試料と変わらず、疲労特性の向上効果は認められなかった。

【0018】

〔実施例2〕

強誘電体薄膜成分と耐疲労成分(Li, Cd, Sn)に対して、表3に示す第三成分を加

10

20

30

40

50

えた他は実施例 1 と同様にして本発明の強誘電体薄膜を形成した。この強誘電体薄膜について実施例 1 と同様の疲労特性試験を行った。この結果を表 3 に示した。表 3 に示すように、何れの試料も第三成分を含有しても分極反転回数は  $10^7$  乗 ~  $10^8$  乗レベルであり、表 1 の本発明試料と同水準の疲労特性を有することが確認された。

【 0 0 1 9 】

【表 1】

No	PLZT成分A (モル数)					耐疲労特性成分B (モル数)				B/(A+B)	初期分極 Pr	Pr半減までの分極反転回数
	Pb	La	Zr	Ti	合計	Li	Cd	Sn	合計			
1	115	0	30	70	215	0	0	0	0	0.0	24	5E+06
2	115	3	30	70	215	0	0	0	0	0.0	21	6E+05
3	115	0	30	70	215	1	0	0	1	0.005	21	2E+06
4	115	0	30	70	215	3	0	0	3	0.014	20	9E+07
5	115	0	30	70	215	6	0	0	6	0.027	20	8E+08
6	115	0	30	70	215	10	0	0	10	0.044	19	1E+09
7	115	0	30	70	215	15	0	0	15	0.065	15	1E+09
8	115	3	30	70	218	6	0	0	6	0.027	18	1E+09
9	115	0	30	70	215	0	1	0	1	0.005	22	1E+06
10	115	0	30	70	215	0	3	0	3	0.014	21	2E+07
11	115	0	30	70	215	0	6	0	6	0.027	18	6E+07
12	115	0	30	70	215	0	10	0	10	0.044	15	2E+08
13	115	0	30	70	215	0	15	0	15	0.065	10	3E+08
14	115	3	30	70	218	6	0	0	6	0.027	16	1E+08
15	115	0	30	70	215	0	0	1	1	0.005	22	1E+06
16	115	0	30	70	215	0	0	3	3	0.014	22	4E+06
17	115	0	30	70	215	0	0	6	6	0.027	21	8E+06
18	115	0	30	70	215	0	0	10	10	0.044	20	1E+07
19	115	0	30	70	215	0	0	15	15	0.065	14	1E+07
20	115	3	30	70	218	6	0	0	6	0.027	17	7E+06
21	115	0	30	70	215	0	3	3	6	0.027	22	1E+07
22	115	0	30	70	215	3	3	0	6	0.027	21	6E+07
23	115	0	30	70	215	3	0	3	6	0.027	21	5E+07
24	115	0	30	70	215	3	3	3	9	0.040	20	4E+07
25	115	3	30	70	218	2	2	2	6	0.027	19	1E+07

10

20

30

【 0 0 2 0 】

【表 2】

No	PLZT成分A (モル数)					他の金属成分B (モル数)				B/(A+B)	初期分極 Pr	Pr半減までの分極反転回数
	Pb	La	Zr	Ti	合計	Nb	Ge	Si	合計			
B1	115	0	30	70	215	10	0	0	10	0.044	18	5E+05
B2	115	0	30	70	215	0	10	0	10	0.044	19	6E+05
B3	115	0	30	70	215	0	0	10	10	0.044	17	8E+05
B4	115	3	30	70	218	10	0	0	10	0.044	16	2E+05
B5	115	3	30	70	218	0	10	0	10	0.044	18	6E+05
B6	115	3	30	70	218	0	0	10	10	0.044	15	7E+05

40

【 0 0 2 1 】

【表 3】

No	PLZT成分A (モル数)					成分B (モル数)				B/ (A+B)	成分 C : 量	初期分極 Pr	Pr半減までの 分極反転回数
	Pb	La	Zr	Ti	合計	Li	Cd	Sn	合計				
C1	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	Ca : 3	20	4E+08
C2	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	Sr : 3	19	2E+08
C3	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	Mn : 3	21	5E+06
C4	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	Ni : 3	12	5E+08
C5	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	Co : 3	17	6E+07
C6	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	Zn : 3	14	1E+07
C7	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	Fe : 3	15	9E+08
C8	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	Y : 3	17	2E+07
C9	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	Al : 3	13	2E+06
C10	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	Si : 3	15	2E+06
C11	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	Ge : 3	13	6E+07
C12	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	Nb : 3	13	1E+06
C13	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	V : 3	14	7E+08
C14	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	Ta : 3	12	6E+07
C15	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	Bi : 3	11	1E+07
C16	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	Sc : 3	19	9E+08
C17	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	Mg : 3	12	1E+07
C18	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	Ba : 3	18	6E+06
C19	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	Hf : 3	11	3E+08
C20	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	K : 3	14	3E+07
C21	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	Cr : 3	18	1E+07
C22	115	1	30	70	216	6	0	0	6	0.027	Ga : 3	15	3E+07
C23	115	1	30	70	216	0	6	0	6	0.027	Na : 3	16	4E+07
C24	115	1	30	70	216	0	0	6	6	0.027	In : 3	14	9E+06

10

20

## 【 0 0 2 2 】

本発明の強誘電体薄膜は耐疲労特性が優れるので、信頼性および安定性の高い半導体デバイス材料等を得ることができる。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-072417(JP,A)  
特開昭60-200403(JP,A)  
特開2000-007430(JP,A)  
特開平10-256495(JP,A)  
特開平06-334140(JP,A)  
特開平08-153854(JP,A)  
特開2000-119020(JP,A)  
特開2003-002647(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- C01G 25/00 - 47/00  
C01G 1/00 - 23/08  
C04B 35/42 - 35/51  
H01L 21/316