

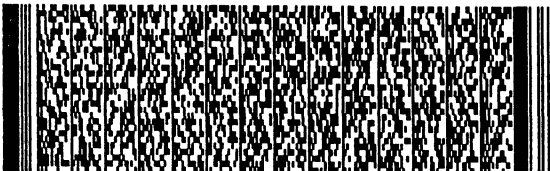
申請日期： 93.6.28	IPC分類
申請案號： 93118PP0	C23 C 14 / 46

(以上各欄由本局填註)	<b>發明專利說明書</b>	200600601
-------------	----------------	-----------

一、 發明名稱	中文	鐵電元件之製造方法及鐵電材料之熱處理方法
	英文	

二、 發明人 (共5人)	姓名 (中文)	1. 鄭晃忠 2. 王志良 3. 詹爵魁
	姓名 (英文)	1. 2. 3.
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	1. 新竹市東區軍功里23鄰建功一路86巷2弄14號2樓 2. 台北縣樹林是俊英街101巷2號6樓 3. 台北市士林區通河東街一段130巷5號1樓
	住居所 (英文)	1. 2. 3.

三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 國立交通大學
	名稱或 姓名 (英文)	1.
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中文)	1. 新竹市大學路1001號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 張俊彥
	代表人 (英文)	1.



申請日期： 92.6.24	IPC分類
申請案號： 93118PP0	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共5人)	姓名 (中文)	4. 史德智 5. 郭孟維
	姓名 (英文)	4. 5.
	國籍 (中英文)	4. 中華民國 TW 5. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	4. 桃園縣八德市大義里大義街102號 5. 高雄市三民區大昌一路140巷18號
	住居所 (英文)	4. 5.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

無

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

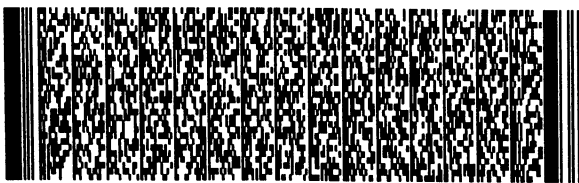
熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



## 四、中文發明摘要 (發明名稱：鐵電元件之製造方法及鐵電材料之熱處理方法)

本發明提供一種鐵電元件之製造方法及鐵電材料之熱處理方法，係在形成鐵電薄膜之後，採用低能量之雷射退火為第一階段處理，以使鐵電薄膜表面形成結晶核並改善薄膜內應力狀態，接著施以高能量之第二階段熱處理，以大幅改善整體鐵電薄膜結晶結構，進而獲得良好之鐵電特性。因此本發明提供一種低製程溫度及低熱應力之鐵電材料熱處理方法，可有效降低交互擴散及低熔點成分的揮發，具有高可靠、低熱處理成本、快速熱處理、元件產出效率高等功效。

## 五、英文發明摘要 (發明名稱：)



六、指定代表圖

(一)、本案代表圖為：第三圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

10 基材

12 二氧化矽層

14 第一電極

16 鐵電薄膜



## 五、發明說明 (1)

## 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種鐵電元件之製造方法，特別是關於一種低熱預算及低應力製程之鐵電元件熱處理方法。

## 【先前技術】

按，鐵電材料已廣泛應用於電子元件之結構中，其必需為結晶相，才能在施加一外加電場時，產生極化環之鐵電效應；而沉積後之鐵電薄膜通常必須再經過一後續熱處理之步驟，以成為結晶相者。

傳統的熱處理方式，包含爐管退火、快速退火處理 (Rapid thermal annealing, RTA) 等，對薄膜或元件本身仍有相當程度的傷害，例如熱擴散或快速升降溫導致的熱應力造成的龜裂。另一方面，雷射退火雖可以於低製程溫度下改善薄膜的表面結晶性及特性，不過雷射處理的深度仍有其限制，其處理範圍限於薄膜之表層，以致薄膜表層為結晶型態而薄膜下層未受雷射處理區域則仍為非晶型態，因此僅以雷射處理較難達到理想的薄膜特性。

在一般鐵電材料薄膜之製備過程中，通常需要高溫的製程環境或高溫的後續熱處理才能達到理想的鐵電特性。但高溫熱製程通常會對先前製備完成的元件造成破壞或導致交互擴散 (Inter-diffusion) 以及造成低熔點成分的揮發，造成其鐵電特性劣化，另外，高溫退火的熱處理方式較繁瑣，處理時間也較長，不僅成本高且不適合應用於先進製程及量產；而快速升溫退火處理 (RTA) 方式則容易導致鐵電薄膜因熱應力而龜裂，尤其鐵電薄膜通常需要一



## 五、發明說明 (2)

定厚度才能表現較佳之電極化特性，但隨著膜厚之提高，熱應力也愈大。

因此鐵電元件在製作上需要低製程溫度及低熱應力之後續熱處理。有鑑於傳統的高溫製程或快速升溫退火之熱處理方式容易導致諸多缺點，本發明提出一種改善鐵電材料薄膜特性之熱處理方法，以有效改善習知之該等缺失。

## 【發明內容】

本發明之主要目的，係在提供一種鐵電元件之製造方法及鐵電材料之熱處理方法，藉由低能量雷射退火搭配後續高能量熱處理兩階段處理方式，以便預成晶核後再藉以長晶，故可同時有效降低製程熱預算及鐵電薄膜應力，且形成理想結晶結構之鐵電薄膜，以獲得良好的鐵電特性。

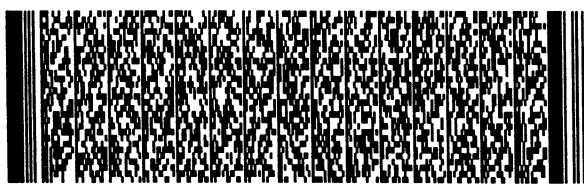
本發明之另一目的，係在提出一種低製程溫度及低熱應力之鐵電材料熱處理方法，其係可有效降低交互擴散及低熔點成分的揮發，具有高可靠及熱處理成本低之優點。

本發明之再一目的，係在提供一種改善鐵電材料薄膜特性之低溫熱處理方法，其係具有快速熱處理之優點，故可有效提高鐵電元件之產出效率。

底下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

## 【實施方式】

本發明所揭露之鐵電元件製造方法係可有效改善鐵電薄膜之材料特性，該鐵電元件之製造方法包括下列步驟，

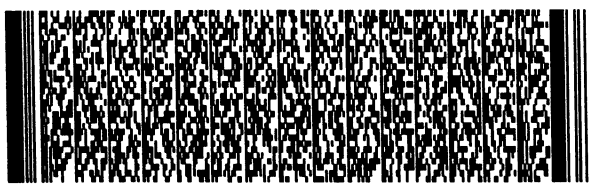


## 五、發明說明 (3)

首先，如第一圖所示，提供一基材10，常用者為矽基材，在基材10上形成一二氧化矽層12，接著在二氧化矽層12表面形成第一電極14，第一電極14之材料係可為金屬或氧化物電極，常用之材料為鉑(Pt)電極，其形成方式通常係利用濺鍍(Sputter)、蒸鍍(Evaporation)、凝膠懸覆法(Sol-Gel)、有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)、高密度電漿輔助化學氣相沉積(HDPCVD)、有機金屬裂解法(MOD)或雷射剝鍍沉積(PLD)等方式，且第一電極16之形成溫度為室溫至450°C。

接著，如第二圖所示，在第一電極14表面形成一鐵電薄膜16，其材料結構可為鉛系鈣鈦礦結構或非鉛系之鈣鈦礦結構，鉛系材料如 $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (通稱PZT)、 $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$  (通稱PST)或 $(Pb_{1-y}La_y)(Ti_{1-x}Zr_x)$  (通稱PLZT)；非鉛系材料如 $SrBi_2Ta_2O_9$  (通稱SBT)。該鐵電薄膜16之形成方式通常為濺鍍(Sputter)、蒸鍍(Evaporation)、凝膠懸覆法(Sol-Gel)、有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)、高密度電漿輔助化學氣相沉積(HDPCVD)、有機金屬裂解法(MOD)或雷射剝鍍沉積(PLD)等方式，且形成溫度係為室溫至450°C。

在第一電極14上形成鐵電薄膜16之後，接續如第三圖所示，對鐵電薄膜16進行二階段之熱處理。首先，進行第一階段之低能量退火處理，此步驟較佳者係藉由準分子雷射退火(Excimer laser annealing, ELA)方式來處理該





## 五、發明說明 (4)

鐵電薄膜16之表面，以使鐵電薄膜16之表面形成一初始結晶相層，其中，雷射退火處理可為單點區域處理或大面積掃描處理等方式，且雷射能量源可為固體雷射或氣體雷射，該固體雷射可為紅寶石雷射或釹-雅各(Rb-YAG)雷射，而氣體雷射可為CO<sub>2</sub>雷射、KrF雷射、XeCl雷射或ArF雷射等雷射；另外，在進行第一階段之低能量退火處理時，所提供之能量密度係在5 mJ/cm<sup>2</sup>至1 J/cm<sup>2</sup>之間。

在完成第一階段之低能量退火處理以便使鐵電薄膜16表面形成適當之初始結晶層之後，旋即再進行第二階段之高能量熱處理，以使鐵電薄膜16吸收能量且利用該初始結晶相層為晶核，進而使鐵電薄膜16成長為完整結晶相。該高能量熱處理之方式通常係為雷射退火、快速升溫退火(Rapid thermal annealing, RTA)或照光(Irradiation)等方式，在此高能量熱處理步驟中，當藉由快速升溫退火來進行熱處理時，熱處理溫度較佳者係為100°C至900°C；當藉由雷射退火來進行熱處理時，則所提供之能量密度較佳者為5 mJ/cm<sup>2</sup>至10 J/cm<sup>2</sup>，而不論以哪一方式進行此步驟，高能量熱處理之熱處理時間通常為0.1分鐘至60分鐘。

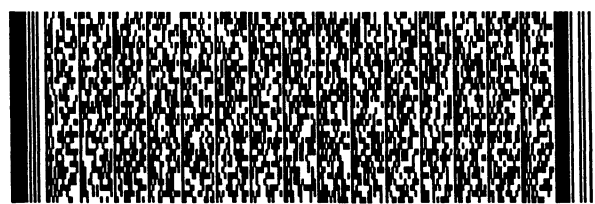
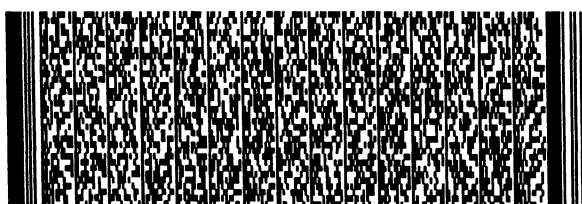
在完成鐵電薄膜16之熱處理以使其形成最佳狀態結晶相之後，接下來如第四圖所示，在鐵電薄膜16表面形成一第二電極18，此第二電極之材料可為金屬或氧化物電極，常用者為鉑電極，其形成方式同第一電極之形成方式，且第二電極18之形成溫度亦為室溫至450°C。



## 五、發明說明 (5)

本發明之鐵電元件製造方法及鐵電材料之熱處理方法係可應用於半導體、記憶體產業、微機電(MEMs)、通訊產業之元件，例如半導體高介電(high K)元件、動態隨機記憶體(DRAM)、非揮發性記憶體(Non-volatile memory)、微波或高頻通訊元件、壓力感測元件、溫度/紅外線感測元件及光閘元件等；本發明所適用之元件結構可為金屬/鐵電/金屬 (Metal/Ferroelectrics/Metal, MFM)、金屬/鐵電/矽 (Metal/Ferroelectrics/Silicon, MFS)、金屬/鐵電/絕緣/金屬 (Metal/Ferroelectrics/Insulator/Metal, MFIS) 以及金屬/鐵電/金屬/絕緣/矽 (Metal/Ferroelectrics/Metal/Insulator/Silicon, MFMIS) 等多層結構。

在了解本發明之各步驟做法之後，接下來，將以一具體範例來說明及驗證本發明之功效。在此，以濺鍍方式沉積Pt電極，雷射剝鍍沉積 (Pulsed laser deposition, PLD) 鈦酸鋇鉛( $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ ，通稱PST)鐵電薄膜，並以KrF雷射源進行ELA處理搭配RTA之兩階段後續熱處理步驟為例說明，本發明所製得之鐵電材料元件與習知處理方法(僅ELA)所製得之鐵電材料元件經電性測試後，其極化特性及電容量之測試結果分別如第五圖第六圖所示。由第五圖可知，在一外加電場作用下，剛沉積好之鐵電元件(As Deposited)沒有極化環產生，顯示其未具有結晶相，另，僅以習知ELA處理之鐵電元件，在外加電場之作用下，其



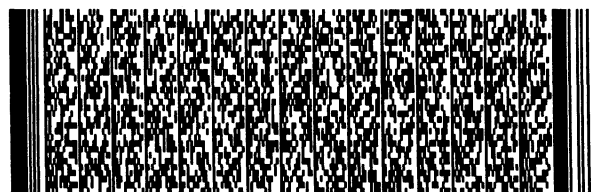
## 五、發明說明 (6)

極化環非常不明顯，顯示其結晶結構很不理想；而在經過本發明之ELA及RTA二階段處理後之鐵電元件，在外加電場之作用下，此鐵電元件有明顯之極化環，顯示其具有較完美之結晶結構。

在第六圖中，顯示在一外加電場作用下，剛沉積好之鐵電元件(As Deposited)沒有C-V磁滯環(hysteresis loop)產生，另，僅以習知ELA處理之鐵電元件，在外加電場之作用下，其C-V磁滯環非常不明顯，顯示其結晶結構很不理想；而在經過本發明之ELA及RTA二階段處理後之鐵電元件，在外加電場之作用下，此鐵電元件有明顯之C-V磁滯環，顯示其具有較佳元件之電子特性。

因此，本發明採用低能量雷射退火為第一階段處理，以使鐵電薄膜表面形成結晶核並改善薄膜內應力狀態，搭配後續高能量之第二階段處理，大幅改善整體鐵電薄膜結晶結構，以獲得良好之鐵電特性。本發明之鐵電元件熱處理方法不僅可製得良好鐵電性之鐵電元件，且為低製程溫度及低熱應力之熱處理方法，其係可有效降低交互擴散及低熔點成分的揮發，故兼具有高可靠及低熱處理成本之優點，且該二階段之處理方式均具有快速熱處理之優點，故本發明並同時可有效提高鐵電元件之產出效率。

以上所述係藉由實施例說明本發明之特點，其目的在使熟習該技術者能瞭解本發明之內容並據以實施，而非限定本發明之專利範圍，故，凡其他未脫離本發明所揭示之精神所完成之等效修飾或修改，仍應包含在以下所述之申



五、發明說明 (7)

請專利範圍中。



圖式簡單說明

圖式說明：

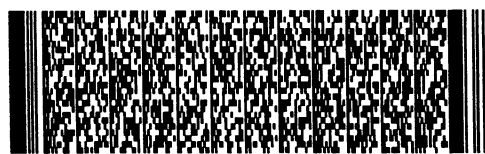
第一圖至第四圖分別為本發明於製作鐵電元件之各步驟構造剖視圖。

第五圖為本發明與二對照組之極化測試曲線圖。

第六圖為本發明與二對照組之電容測試曲線圖。

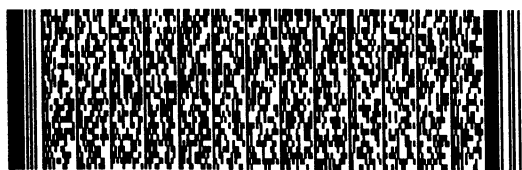
圖號說明：

- 10 基材
- 12 二氧化矽層
- 14 第一電極
- 16 鐵電薄膜
- 18 第二電極



## 六、申請專利範圍

1. 一種鐵電材料之熱處理方法，包括下列步驟：  
提供一基材，其上係形成有一鐵電薄膜；  
進行第一階段之低能量退火處理，處理該鐵電薄膜之表面，以使該鐵電薄膜之表面形成一初始結晶相層；以及  
進行第二階段之高能量熱處理，使該鐵電薄膜吸收能量且利用該初始結晶相層為晶核來成長為完整結晶結構。
2. 如申請專利範圍第1項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，該第一階段之低能量退火處理為雷射退火處理。
3. 如申請專利範圍第2項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，該雷射退火處理係選自單點區域處理及大面積掃瞄處理其中之一方式。
4. 如申請專利範圍第1項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，該第一階段處理之能量源為固體雷射及氣體雷射其中之一者。
5. 如申請專利範圍第4項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，該固體雷射係選自紅寶石雷射及釹-雅各(Rb-YAG)雷射其中之一者。
6. 如申請專利範圍第4項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，該氣體雷射係選自CO<sub>2</sub>雷射、KrF雷射、XeCl雷射及ArF雷射所組成之群組的其中之一者。
7. 如申請專利範圍第1項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，在進行第一階段之低能量退火處理時，所提供之能量密度係在5 mJ/cm<sup>2</sup>至1 J/cm<sup>2</sup>之間。
8. 如申請專利範圍第1項所述之鐵電材料之熱處理方法，



## 六、申請專利範圍

其中，該高能量熱處理之方式係選自雷射退火、快速升溫退火及照光(Irradiation)其中之一方式。

9. 如申請專利範圍第8項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，當該高能量熱處理之方式為快速升溫退火時，熱處理溫度係為 $100^{\circ}\text{C}$ 至 $900^{\circ}\text{C}$ 。

10. 如申請專利範圍第8項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，當該高能量熱處理之方式為雷射退火時，提供之能量密度係為 $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 至 $10\text{ J}/\text{cm}^2$ 。

11. 如申請專利範圍第1項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，該高能量熱處理之處理時間為0.1分鐘至60分鐘。

12. 如申請專利範圍第1項所述之鐵電材料之熱處理方法，其中，該鐵電薄膜之材料結構為鉛系鈣鈦礦結構及非鉛系鈣鈦礦結構其中之一者。

13. 一種鐵電元件之製造方法，包括下列步驟：

在一基材上形成一第一電極；

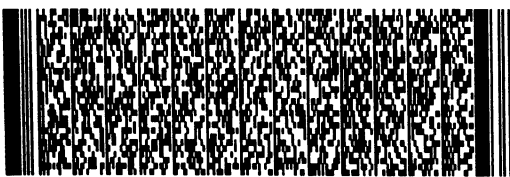
在該第一電極表面形成一鐵電薄膜；

進行第一階段之低能量退火處理，處理該鐵電薄膜之表面，以使該鐵電薄膜之表面形成一初始結晶相層；

進行第二階段之高能量熱處理，使該鐵電薄膜吸收能量且利用該初始結晶相層為晶核來成長為完整結晶相；以及在該鐵電薄膜表面形成一第二電極。

14. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該低能量退火處理為雷射退火處理。

15. 如申請專利範圍第14項所述之鐵電元件之製造方法，



## 六、申請專利範圍

其中，該雷射退火處理之方式係選自單點區域處理及大面積掃描處理其中之一方式。

16. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該第一階段處理之能量源為固體雷射及氣體雷射其中之一者。

17. 如申請專利範圍第16項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該固體雷射係選自紅寶石雷射及鉍-雅各(Rb-YAG)雷射其中之一者。

18. 如申請專利範圍第16項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該氣體雷射係選自CO<sub>2</sub>雷射、KrF雷射、XeCl雷射及ArF雷射所組成之群組的其中之一者。

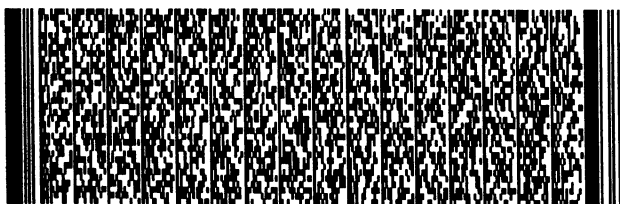
19. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，在進行第一階段之低能量退火處理時，所提供之能量密度係在5 mJ/cm<sup>2</sup>至1 J/cm<sup>2</sup>之間。

20. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該高能量熱處理之方式係選自雷射退火、快速升溫退火及照光(Irradiation)其中之一方式。

21. 如申請專利範圍第20項所述之鐵電元件之製造方法，其中，當該高能量熱處理之方式為快速升溫退火時，熱處理溫度係為100°C至900°C。

22. 如申請專利範圍第20項所述之鐵電元件之製造方法，其中，當該高能量熱處理之方式為雷射退火時，提供之能量密度係為5 mJ/cm<sup>2</sup>至10 J/cm<sup>2</sup>。

23. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，





## 六、申請專利範圍

其中，該高能量熱處理之處理時間為0.1分鐘至60分鐘。

24. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該鐵電薄膜之材料結構為鉛系鈣鈦礦結構及非鉛系鈣鈦礦結構其中之一者。

25. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該鐵電薄膜之之形成方式係選自濺鍍

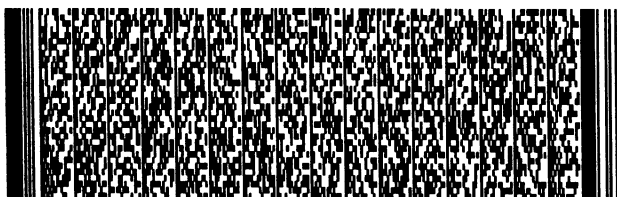
(Sputter)、蒸鍍(Evaporation)、凝膠懸覆法(Sol-Gel)、有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)、高密度電漿輔助化學氣相沉積(HDPCVD)、有機金屬裂解法(MOD)及雷射剝鍍沉積(PLD)其中之一方式。

26. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該鐵電薄膜之形成溫度為室溫至450°C。

27. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該第一電極之材料係選自金屬及氧化物電極其中之一者。

28. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該第二電極之材料係選自金屬及氧化物電極其中之一者。

29. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該二電極之形成方式係選自濺鍍(Sputter)、蒸鍍(Evaporation)、凝膠懸覆法(Sol-Gel)、有機金屬化學氣相沉積(MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積(PECVD)、高密度電漿輔助化學氣相沉積(HDPCVD)、



## 六、申請專利範圍

有機金屬裂解法 (MOD) 及雷射剝鍍沉積 (PLD) 其中之一方式。

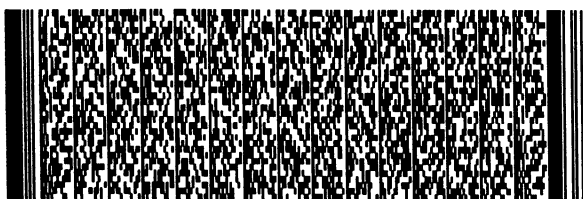
30. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其所適用之元件結構為金屬/鐵電/金屬 (MFM)、金屬/鐵電/矽 (MFS)、金屬/鐵電/絕緣/金屬 (MFIS) 以及金屬/鐵電/金屬/絕緣/矽 (MFMIS) 其中之一者。

27. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該第一電極之材料係選自金屬及氧化物電極其中之一者。

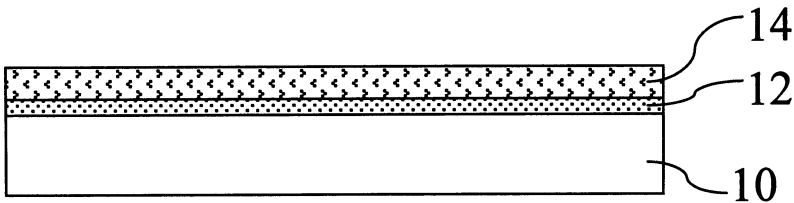
28. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該第二電極之材料係選自金屬及氧化物電極其中之一者。

29. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其中，該二電極之形成方式係選自濺鍍 (Sputter)、蒸鍍 (Evaporation)、凝膠懸覆法 (Sol-Gel)、有機金屬化學氣相沉積 (MOCVD)、電漿輔助化學氣相沉積 (PECVD)、高密度電漿輔助化學氣相沉積 (HDPCVD)、有機金屬裂解法 (MOD) 及雷射剝鍍沉積 (PLD) 其中之一方式。

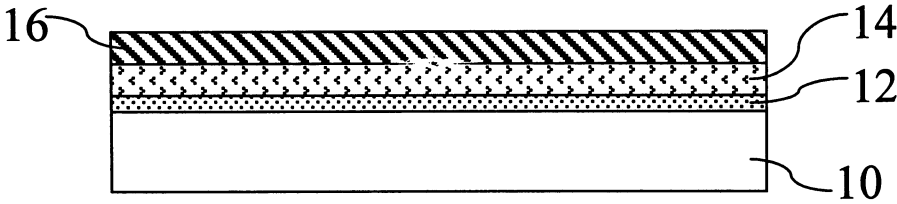
30. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其所適用之元件結構為金屬/鐵電/金屬 (MFM)、金屬/鐵電/矽 (MFS)、金屬/鐵電/絕緣/金屬 (MFIS) 以及金屬/鐵電/金屬/絕緣/矽 (MFMIS) 其中之一者。



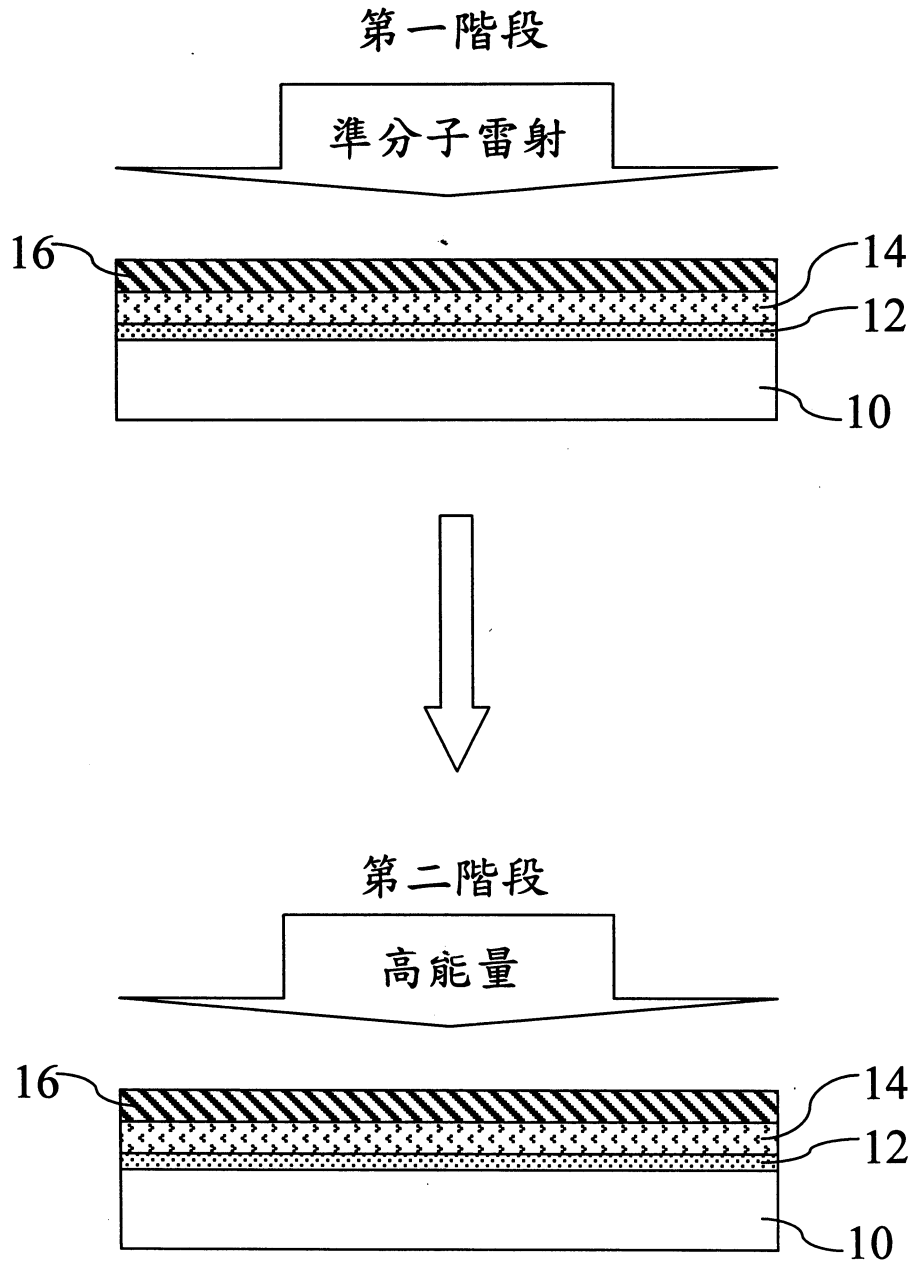
六、申請專利範圍



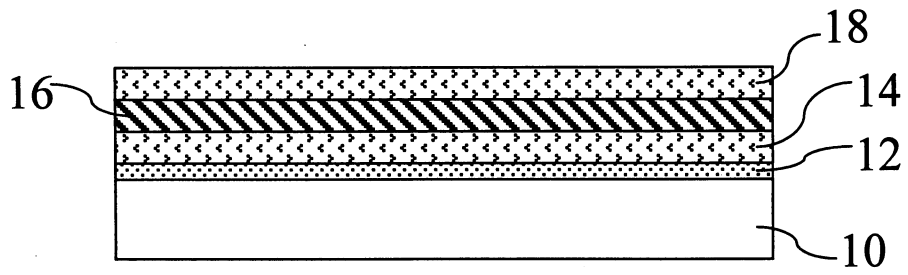
第一圖



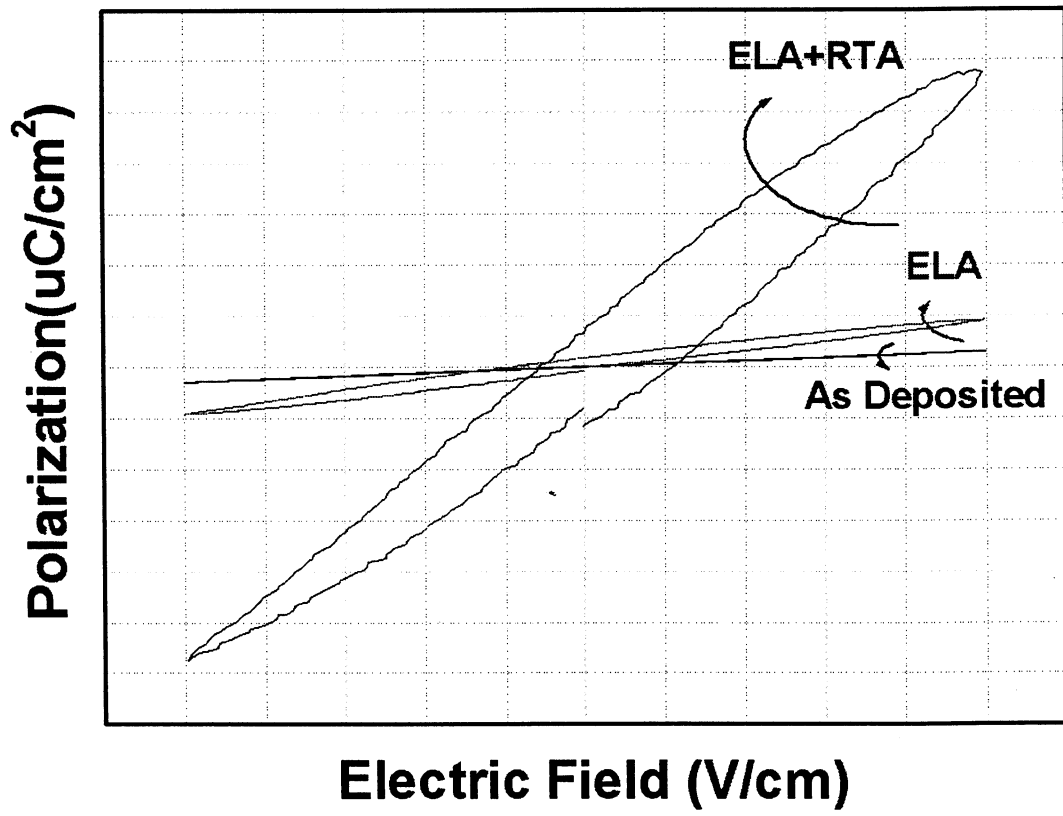
第二圖



第三圖

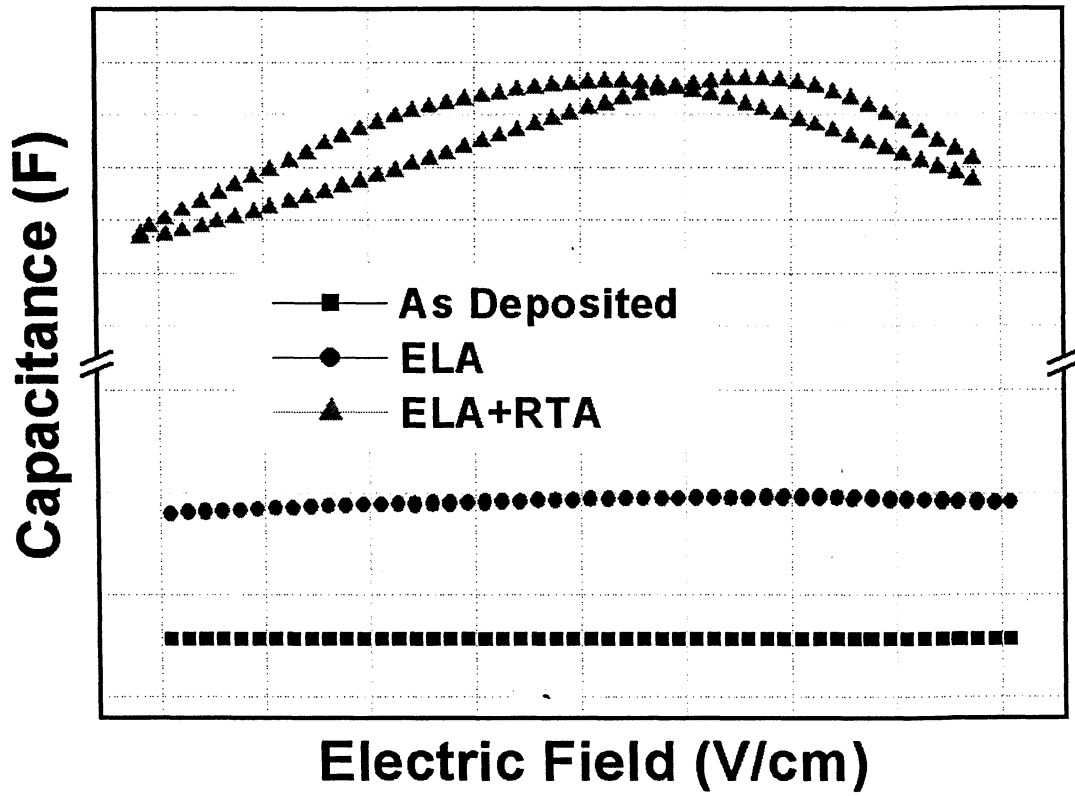


第四圖



第五圖





第六圖

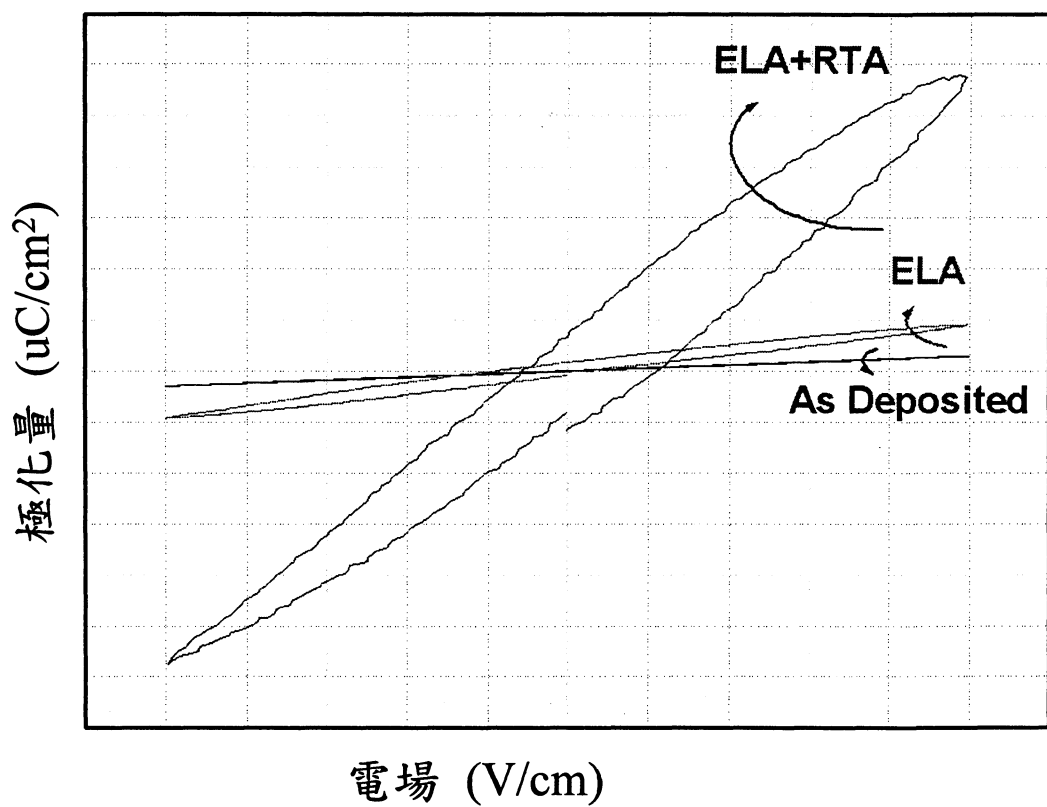
修正 補充
----------

## 六、申請專利範圍

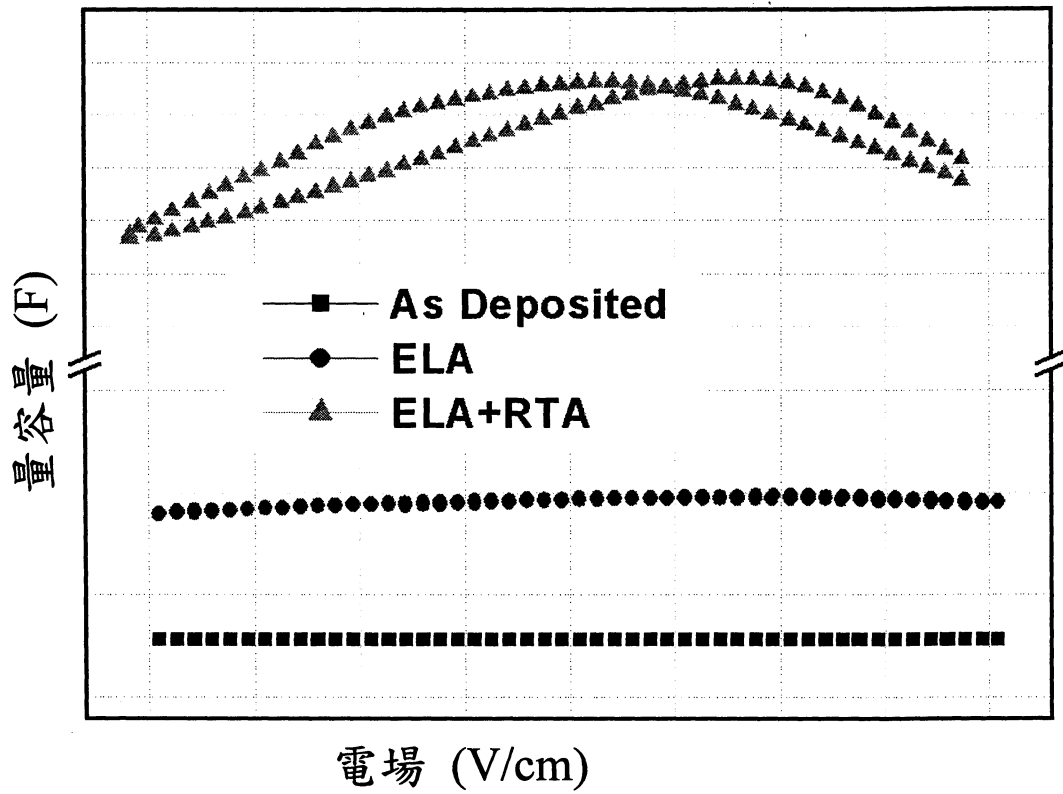
有機金屬裂解法 (MOD) 及雷射剝鍍沉積 (PLD) 其中之一方式。

30. 如申請專利範圍第13項所述之鐵電元件之製造方法，其所適用之元件結構為金屬/鐵電/金屬 (MFM)、金屬/鐵電/矽 (MFS)、金屬/鐵電/絕緣/金屬 (MFIS) 以及金屬/鐵電/金屬/絕緣/矽 (MFMIS) 其中之一者。





第五圖



第六圖