



(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 I603607 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：104114941

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(51)Int. Cl. : **H04N19/00 (2014.01)**

(30)優先權：2014/05/20 美國

14/282,520

(71)申請人：美光科技公司 (美國) MICRON TECHNOLOGY, INC. (US)

美國

(72)發明人：潘迪 蘇密特 C PANDEY, SUMEET C. (IN)；畢磊 BI, LEI (CN)；米迪 羅伊 E MEADE, ROY E. (US)；陶 謙 TAO, QIAN (SG)；查文 亞許尼塔 A CHAVAN, ASHONITA A. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101645446

審查人員：陳哲賢

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 29 頁

(54)名稱

極性、對掌及非中心對稱鐵電材料，包含此材料之記憶體單元及相關之裝置及方法

POLAR, CHIRAL, AND NON-CENTRO-SYMMETRIC FERROELECTRIC MATERIALS, MEMORY CELLS INCLUDING SUCH MATERIALS, AND RELATED DEVICES AND METHODS

(57)摘要

本發明揭示一種鐵電記憶體單元，其包括一鐵電結晶材料，該鐵電結晶材料具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構。該鐵電結晶材料本質上並非由鈹(Hf)及鋯(Zr)之至少一者之氧化物組成。

A ferroelectric memory cell comprises a ferroelectric crystalline material having a polar and chiral crystal structure without inversion symmetry through an inversion center. The ferroelectric crystalline material does not consist essentially of an oxide of at least one of hafnium (Hf) and zirconium (Zr).

指定代表圖：

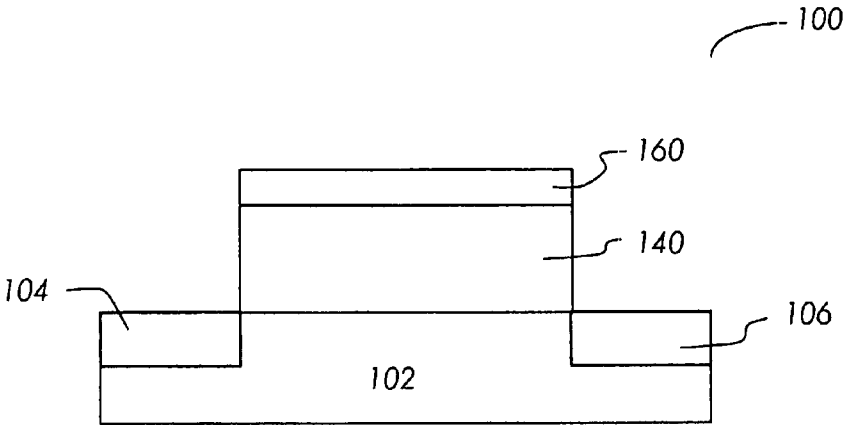


圖 1

符號簡單說明：

100 . . . 1 個電晶體-
鐵電隨機存取記憶體
(1T-FeRAM)記憶體單
元/半導體結構

102 . . . 基板

104 . . . 源極

106 . . . 汲極

140 . . . 鐵電(FE)結
晶材料

160 . . . 閘極材料/
頂部電極

發明摘要

公告本

※ 申請案號：104114941

※ 申請日：

104.5.11

※IPC 分類：G11C 11/22 (2006.01)

【發明名稱】

極性、對掌及非中心對稱鐵電材料，包含此材料之記憶體單元及相關之裝置及方法

POLAR, CHIRAL, AND NON-CENTRO-SYMMETRIC

FERROELECTRIC MATERIALS, MEMORY CELLS INCLUDING SUCH MATERIALS, AND RELATED DEVICES AND METHODS

【中文】

本發明揭示一種鐵電記憶體單元，其包括一鐵電結晶材料，該鐵電結晶材料具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構。該鐵電結晶材料本質上並非由鈹(Hf)及鋯(Zr)之至少一者之氧化物組成。

【英文】

A ferroelectric memory cell comprises a ferroelectric crystalline material having a polar and chiral crystal structure without inversion symmetry through an inversion center. The ferroelectric crystalline material does not consist essentially of an oxide of at least one of hafnium (Hf) and zirconium (Zr).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100 1個電晶體-鐵電隨機存取記憶體(1T-FeRAM)記憶體單元/半導體結構

102 基板

104 源極

106 汲極

140 鐵電(FE)結晶材料

160 閘極材料/頂部電極

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

極性、對掌及非中心對稱鐵電材料，包含此材料之記憶體單元及相關之裝置及方法

POLAR, CHIRAL, AND NON-CENTRO-SYMMETRIC

FERROELECTRIC MATERIALS, MEMORY CELLS INCLUDING SUCH MATERIALS, AND RELATED DEVICES AND METHODS

【優先權主張】

本申請案主張名稱為「Polar, Chiral, and Non-Centro-Symmetric Ferroelectric Materials, Memory Cells Including Such Materials, and Related Devices and Methods」之2014年5月20日申請之美國專利申請案第14/282,520號之申請日之權利。

【技術領域】

本發明之實施例係關於半導體裝置設計及製造之領域。更明確言之，本發明之實施例係關於包含一鐵電材料之鐵電記憶體單元之形成方法及相關之半導體裝置結構，諸如記憶體裝置。

【先前技術】

對具有更大儲存容量及更快存取速率之半導體記憶體裝置之需求已持續增加。可將半導體記憶體裝置分類為揮發性記憶體裝置及非揮發性記憶體裝置。動態隨機存取記憶體(DRAM)係允許高速及高容量資料儲存之一主要揮發性記憶體裝置。非揮發性記憶體裝置之實例包含ROM (唯讀記憶體)、EEPROM (電可擦除可程式化ROM)、FeRAM (鐵電RAM)及MRAM (磁阻RAM)。

關於FeRAM裝置，使用一鐵電材料來儲存資訊。該等FeRAM裝置可包含具有類似於一DRAM記憶體單元之建構之一1T-1C (1個電晶體-1個電容器)記憶體單元設計，其中一個電容器及一個存取電晶體形成一記憶體單元。當DRAM單元電容器之介電材料係一線性介電材料時，FeRAM單元電容器之介電材料包含一鐵電介電材料。該等FeRAM裝置可包含基於一鐵電場效電晶體(FeFET)之一1T (1個電晶體)記憶體單元設計。對於FeFET記憶體單元，閘極隔離材料包含一鐵電介電材料。

鐵電(FE)材料係具有至少兩個極化狀態之電可極化材料，可藉由施加一外部電場而切換該等極化狀態。即使在移除該施加電場達至少某一時間段之後，FE材料之各極化狀態仍保持穩定。歸因於極化狀態之此穩定性，FE材料已用於記憶體應用。將該等極化狀態之一者視為一邏輯「1」且將另一狀態視為一邏輯「0」。FE材料具有該施加電場與表觀儲存電荷之間之一非線性關係，其導致呈一磁滯迴路之形式之一鐵電特性。已報告若干類型之FE記憶體裝置，諸如FeRAM裝置、及用於反及裝置及反或裝置之FeFET。

諸如鋇鈦酸鉛(PZT)之鈣鈦礦材料已常用作為FE記憶體裝置應用之FE材料。然而，此等習知FE記憶體裝置通常在位元密度及可擴充性方面存在不足，此係因為鈣鈦礦材料展現低殘餘極化強度(P_r)。對於FeRAM，鐵電PZT膜之厚度必須高達200奈米(nm)。因此，已限制習知FE材料用於亞20奈米-FE記憶體裝置。此外，諸如PZT之習知FE材料具有與標準半導體處理技術之受限相容性。

吾人已研究，使斜方晶相之摻矽二氧化鈦(SiHfO_2)之薄膜作為FE記憶體裝置之一FE材料。然而， SiHfO_2 之斜方晶相不穩定，且必須利用某些限制性處理技術來使斜方晶相穩定。例如，在透過一高溫退火程序而誘發 SiHfO_2 材料之結晶之前，可使氮化鈦(TiN)頂部電極形成

於SiHfO₂材料之薄膜上。藉由在存在一上覆TiN頂部電極帽時使SiHfO₂材料結晶而形成SiHfO₂材料之斜方晶相，且藉由TiN頂部電極之機械圍束(即，封蓋)效應(其使下伏SiHfO₂材料機械應變)而使SiHfO₂材料之斜方晶相穩定。據報告，可藉由使用此SiHfO₂材料作為一FE記憶體裝置之FE材料而將FE材料之所需厚度減小至小於10奈米。

Boescke於2012年11月6日發佈之美國專利8,304,823揭示一種用於製造一鐵電記憶體單元之方法。使Hf、Zr或(Hf, Zr)之一非晶氧化物層形成於一載體上，且接著使一覆蓋層形成於該非晶氧化物層上。一旦在覆蓋層之圍束(即，機械封蓋)下將該非晶氧化物層加熱至高於其結晶溫度之一溫度，則該非晶氧化物層之至少部分使其晶體狀態自非晶態變為晶態，其導致適合作為一FE記憶體單元之一FE材料之一結晶氧化物層。

【圖式簡單說明】

圖1係根據本發明之一實施例之一1T-FeRAM記憶體單元之一橫截面圖；

圖2係根據本發明之另一實施例之一1T-FeRAM記憶體單元之一橫截面圖；

圖3係根據本發明之又一實施例之一1T-FeRAM記憶體單元之一橫截面圖；

圖4A係靜止狀態中之一1T-FeRAM記憶體單元(如圖1之1T-FeRAM記憶體單元)之一橫截面圖，其中將電壓V_d、V_g、V_s及V_b設定為0伏特；

圖4B係一「寫入0」操作狀態中之一1T-FeRAM記憶體單元(如圖1之1T-FeRAM記憶體單元)之一橫截面圖，其中將閘極電壓V_g設定為高於0伏特，且將V_d、V_s、V_b設定為0伏特；

圖4C係一「寫入1」操作狀態中之一1T-FeRAM記憶體單元(如圖1之1T-FeRAM記憶體單元)之一橫截面圖，其中將閘極電壓 V_g 設定為低於0伏特，且將 V_d 、 V_s 、 V_b 設定為0伏特；

圖5係根據本發明之另一實施例之一1T-1C FeRAM記憶體單元之一橫截面圖；及

圖6係根據本發明之一實施例之一FeRAM記憶體單元陣列之一部分之一簡化平面圖。

【實施方式】

本發明揭示半導體結構，其包含一鐵電材料，該鐵電材料包括不具有關於一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構，其中該鐵電(FE)結晶材料本質上並非由鈐(Hf)及鋇(Zr)之至少一者之氧化物組成。該鐵電結晶材料可經摻雜，經機械應變，或經摻雜及機械應變兩者以防止形成透過一反轉中心之反轉對稱性。本發明亦揭示包含此鐵電材料之一半導體結構之形成方法、及相關之半導體裝置。

以下描述提供具體細節(諸如材料類型、材料厚度及處理條件)以提供本發明之實施例之一完全描述。然而，一般技術者應瞭解，可在不採用此等具體細節之情況下實踐本發明之實施例。其實，可結合業界所採用之習知製造技術來實踐本發明之實施例。此外，本文所提供之描述不形成用於形成一半導體裝置結構之一完整程序流程，且下文所描述之半導體裝置結構之各者不形成一完整半導體裝置。下文僅詳細地描述瞭解本發明之實施例所需之程序動作及結構。可由習知製造技術執行用於形成一完整半導體裝置之額外動作。此外，應注意，本申請案之任何附圖僅用於繪示目的，且因此未按比例繪製。此外，圖間之共同元件可保有相同元件符號標示。

如本文所使用，若內文無另外明確指示，則單數形式「一」及「該」意欲亦包含複數形式。

如本文所使用，若內文無另外明確指示，則關係術語(諸如「頂部」、「底部」、「上方」、「下方」等等)用於清楚且方便地理解本發明及附圖，且不暗示或取決於任何特定偏好、定向或順序。

如本文所使用，術語「基板」意指及包含其上形成組件(諸如一半導體裝置結構內之組件)之一基座材料或建構。該基板可為一半導體基板、一支撐結構上之一基底半導體材料、一金屬電極、或具有形成於其上之一或多個材料、結構或區域之一半導體基板。該基板可為一習知矽基板或包含一半導體材料之其他塊狀基板。如本文所使用，術語「塊狀基板」不僅意指及包含矽晶圓，且意指及包含絕緣體上矽(「SOI」)基板(諸如藍寶石上矽(「SOS」)基板或玻璃上矽(「SOG」)基板)、一基底半導體基座上之磊晶矽層、或其他半導體或光電子材料(諸如矽鍺($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ，其中 x 係(例如) 0.2至0.8之間之一莫耳分率)、鍺(Ge)、砷化鎵(GaAs)、氮化鎵(GaN)或磷化銦(InP)等等)。此外，當以下描述中參考一「基板」時，可利用先前程序階段來使材料、區域或接面形成於基底半導體結構或基座中或基底半導體結構或基座上。

所揭示之鐵電材料可適合於FeRAM裝置。作為非限制性實例，該等FeRAM裝置可包含(但不限於)一1T-1C (1個電晶體-1個電容器) FE記憶體單元、或基於一鐵電場效電晶體(FeFET)之一1T (1個電晶體) FE記憶體單元。

圖1至圖4展示1T-FeRAM記憶體單元之非限制性實例，且圖5展示1T-1C FeRAM記憶體單元之一非限制性實例。

圖1展示具有類似於金屬氧化物半導體場效電晶體(MOSFET)之結構之所揭示之1T-FeRAM (FeFET)記憶體單元之一非限制性實例，其中線性介電氧化物材料由所揭示之FE結晶材料替換。1T-FeRAM記憶體單元100包含一基板102、一源極104、一汲極106、基板102上之一FE結晶材料140、及FE結晶材料140上之一閘極材料160。

FE結晶材料140可包含不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構，其中該鐵電結晶材料本質上並非由鈐(Hf)及鋇(Zr)之至少一者之氧化物組成。

一旦結晶，則FE結晶材料140可形成多晶微結構，其中該多晶微結構內之至少一些顆粒或晶體具有鐵電性質。該多晶微結構內之一些顆粒或晶體可不展現出鐵電性質。一般而言，一或若干極性、對掌、非中心對稱相展現鐵電特性。

在一些實施例中，FE結晶材料140可包括選自由斜方晶相、四方相、立方相、單斜晶相、三斜晶相、三方相及六方相組成之群組之一極性、對掌、非中心對稱相。

在一些實施例中，FE結晶材料140可包括選自由斜方晶相及四方相組成之群組之一極性、對掌、非中心對稱相。

在一些實施例中，FE結晶材料140可包括對應於選自由 $Pca2_1$ 、 $Pbc2_1$ 、 $Pmc2_1$ 、 $Pmn2_1$ 及 $Pna2_1$ 組成之群組之一空間群組之一非中心對稱斜方晶結構。

FE結晶材料140之非限制性實例(其具有對應於 $Pca2_1$ 空間群組之一非中心對稱斜方晶結構)可包含(但不限於) $V_2P_2O_9$ 、 $K_3Mo_3ScO_{12}$ 、 $BaYCo_4O_8$ 、 $CaNa_2Al_4Si_4O_{16}$ 或 $LaNa_3V_2O_8$ 。

FE結晶材料140之非限制性實例(其具有對應於 $Pbc2_1$ 空間群組之一非中心對稱斜方晶結構)可包含(但不限於) $V_2P_2O_9$ 、 $K_3Mo_3ScO_{12}$ 、 $BaYCo_4O_8$ 、 $CaNa_2Al_4Si_4O_{16}$ 或 $LaNa_3V_2O_8$ 。

FE結晶材料140之非限制性實例(其具有對應於 $Pmc2_1$ 空間群組之一非中心對稱斜方晶結構)可包含(但不限於) $SnGa_4Se_7$ 、 SeO_2 、 $Ti_xTa_yLa_zO_{11}$ (其中 $x+y+z=3$)或 $In_{11}Mo_{40}O_{62}$ 。在一實施例中，具有對應於 $Pmc2_1$ 空間群組之一非中心對稱斜方晶結構之FE結晶材料140可為 $Ti_{1.92}Ta_{1.08}La_3O_{11}$ 。

FE結晶材料140之非限制性實例(其具有對應於 $Pmn2_1$ 空間群組之一非中心對稱斜方晶結構)可包含(但不限於) $TiSO_5$ 、 V_2O_5 、 $Sr_5Nb_5O_{16}$ 或 $ZrMo_2O_8$ 。

FE結晶材料140之非限制性實例(其具有對應於 $Pna2_1$ 空間群組之一非中心對稱斜方晶結構)可包含(但不限於) $Si_2Y_2O_7$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 或 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}RbPO_5$ 。

在一些實施例中，FE結晶材料140可包括一非中心對稱四方結構，其對應於選自由 $P422$ 、 $P4_12$ 、 $P4_122$ 、 $P4_12_12$ 、 $P4_222$ 、 $P4_22_12$ 、 $P4_322$ 及 $P4_32_12$ 組成之群組之一空間群組。

在一些實施例中，FE結晶材料140可至少實質上不含鋳及鉛。

在一些實施例中，FE結晶材料140可經摻雜，經機械應變，或經摻雜及機械應變兩者以防止形成透過一反轉中心之反轉對稱性。

在一些實施例中，FE結晶材料140可進一步包括選自由 $Ti_{1.1}Zr_{0.893}Hf_{0.008}O_4$ 、 $Ti_{1.92}Ta_{1.08}La_3O_{11}$ 、 $Sr_5Nb_5O_{16}$ 、 $ZrMo_2O_8$ 、 $Si_2Y_2O_7$ 及 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}RbPO_5$ 組成之群組之三元或四元氧化物材料。

在一些實施例中，FE結晶材料140可包含選自由釔(Y)、鐳(La)、釷(Gd)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、釩(V)、磷(P)、鉀(K)、釷(Sc)、銣(Rb)、硒(Se)、錫(Sn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Ba)及銦(In)組成之群組之至少一摻雜劑。

可利用包含於FE結晶/多晶材料中之摻雜劑來增強FE記憶體單元之耐久性，降低矯頑電場/電壓(E_c/V_c)，調變電容/介電常數及其頻率回應，提高界面處或相對塊中之氧化還原電阻，減少氧空位產生/遷移及重新分佈，以及使FE相穩定以導致殘餘/自發極化增強。

在一些實施例中，FE結晶材料140可包括一高k介電材料，其摻雜有選自由釷(Gd)、鐳(La)、釩(V)、磷(P)、鉀(K)、釷(Sc)、銣(Rb)、硒(Se)、錫(Sn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Ba)及銦(In)組成之群組

之至少一金屬。該高k介電材料包括鈺氧化物(HfO_x)、鋯氧化物(ZrO_x)、鈦氧化物(TiO_x)、鈺鋯氧化物(HfZrO_x)、鈺鈦氧化物(HfTiO_x)及鈺矽氧化物(HfSiO_x)。FE結晶材料140可包括具有約0.5重量%至約30重量%之間之一含量之該至少一金屬。

在一實施例中，FE結晶材料140可包括摻雜有釔(Y)之一高k介電材料，其中該高k介電材料包括鈺氧化物(HfO_x)、鋯氧化物(ZrO_x)、鈦氧化物(TiO_x)、鈺鋯氧化物(HfZrO_x)、鈺鈦氧化物(HfTiO_x)或鈺矽氧化物(HfSiO_x)。FE結晶材料140可包括具有約0.5重量%至約25重量%之間之一含量之Y。

在一實施例中，FE結晶材料140可包括摻雜有銦(Sr)之一高k介電材料，其中該高k介電材料包括鈺氧化物(HfO_x)、鋯氧化物(ZrO_x)、鈦氧化物(TiO_x)、鈺鋯氧化物(HfZrO_x)、鈺鈦氧化物(HfTiO_x)或鈺矽氧化物(HfSiO_x)。FE結晶材料140可包括具有約0.05重量%至約20重量%之間之一含量之Sr。

在一實施例中，FE結晶材料140可包括摻雜有鈮(Nb)及鉭(Ta)之至少一者之一高k介電材料，其中該高k介電材料包括鈺氧化物(HfO_x)、鋯氧化物(ZrO_x)、鈦氧化物(TiO_x)、鈺鋯氧化物(HfZrO_x)、鈺鈦氧化物(HfTiO_x)或鈺矽氧化物(HfSiO_x)。Nb及Ta之至少一者可以約0.2重量%至約10重量%之間之一含量存在於FE結晶材料140中。

FE結晶材料140可藉由任何習知技術而形成於基板102上。該等習知技術之非限制性實例可包含(但不限於)原子層沈積(ALD)、有機金屬原子層沉積(MOALD)、化學氣相沈積(CVD)、有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)及物理氣相沈積(PVD)。

在一些特定實施例中，FE結晶材料140可藉由ALD或MOALD程序(其基於FE金屬氧化物、氧化劑及(視情況)摻雜劑(其能夠中斷FE金屬氧化物之反轉對稱性)之前驅體)而形成於基板102上。可在約150°C

至約350°C之間之一溫度及約10毫托至約10托之間之一壓力處執行ALD或MOALD程序。

各種已知氧化劑可用於程序。作為非限制性實例，氧化劑可包含(但不限於)水蒸氣(H_2O)、過氧化氫(H_2O_2)、臭氧(O_3)或氧氣(O_2)。

當FE結晶材料140包括Zr基材料時，可藉由基於任何已知Zr前驅體之ALD程序而形成FE結晶材料140。Zr前驅體之非限制性實例可包含(但不限於) ZrCl_4 、 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Zr}$ 或 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Zr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 。

當FE結晶材料140包括Hf基材料時，可藉由基於任何已知Hf前驅體之ALD程序而形成FE結晶材料140。Hf前驅體之非限制性實例可包含(但不限於) HfCl_4 、 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Hf}$ 或 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 。

當FE結晶材料140包括Ti基材料時，可藉由基於任何已知Ti前驅體之ALD程序而形成FE結晶材料140。Ti前驅體之非限制性實例可包含(但不限於) TiCl_4 、 $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Ti}$ 或 $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ 。

當FE結晶材料140包括一摻雜劑時，可藉由變動前驅體之循環比而界定FE結晶材料140中之摻雜劑之含量。可藉由任何習知技術而監測及判定摻雜劑之含量，且因此本文不再詳細描述。此等技術之非限制性實例可包含(但不限於)二次離子質譜法、X射線光電子光譜法(XPS)、高解析透射光譜法(HR-TEM)等等。在一些實施例中，FE結晶材料140中之摻雜劑之含量可在約0.05重量%至約30重量%之一範圍內。摻雜劑之含量可取決於FE結晶材料140之厚度、FE結晶材料140或頂部電極160之處理溫度、或退火條件(諸如金屬化後退火(PMA)條件)。例如，當增大FE結晶材料140之厚度時，亦可增加摻雜劑之含量以達成具有鐵電性質之一所要結晶。

在一些實施例中，FE結晶材料140之厚度可在約1奈米至約100奈米之一範圍內。在一些實施例中，FE結晶材料140之厚度可在約2奈米至約20奈米之一範圍內。

閘極材料160可形成於FE結晶材料140上以提供半導體結構100。閘極材料160可藉由任何習知技術而形成於FE結晶材料140上。此等習知技術之非限制性實例可包含(但不限於)原子層沈積(ALD)、電漿增強型原子層沈積(PE-ALD)、原子氣相沈積(AVD)、紫外線輔助型原子層沈積(UV-ALD)、化學氣相沈積(CVD)、電漿增強型化學氣相沈積(PECVD)或物理氣相沈積(PVD)。

任何習知閘極材料可用於閘極材料160。此等材料可包括一金屬元素、兩個或兩個以上金屬元素之一合金、一導電金屬化合物、一導電摻雜半導體材料、或其等之混合物。非限制性實例可包含(但不限於) TiN、TiCN、TiAlN、TiAlCN、Ti-W、Ru-TiN或RuCN。

相應地，本發明描述一種鐵電記憶體裝置，其包含複數個記憶體單元。該等記憶體單元之各者包括至少一電極及安置於該至少一電極接近處之一鐵電結晶材料。該鐵電結晶材料可由一帶電狀態中之該至少一電極產生之一電場極化。該鐵電結晶材料具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構。該鐵電結晶材料包括選自由鈮氧化物(HfO_x)、鋯氧化物(ZrO_x)、鈦氧化物(TiO_x)、鈮鋯氧化物(HfZrO_x)、鈮鈦氧化物(HfTiO_x)及鈮矽氧化物(HfSiO_x)組成之群組之一材料。該鐵電結晶材料進一步包括選自由釔(Y)、鋇(Sr)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鐳(La)、釷(Gd)、釩(V)、磷(P)、鉀(K)、釷(Sc)、銣(Rb)、硒(Se)、錫(Sn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Ba)及銦(In)組成之群組之至少一摻雜劑。

此外，本發明描述一種形成一半導體結構之方法。該方法包括：使一鐵電結晶材料形成於一基板上；及使至少一電極形成於該鐵電結晶材料接近處。該鐵電結晶材料具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構。該鐵電結晶材料本質上並非由鈮(Hf)及鋯(Zr)之至少一者之氧化物組成。

在一些實施例中，該方法可進一步包括：使該鐵電結晶材料退火；及改變該鐵電結晶材料之一晶體結構。

FE結晶材料140可經退火以起始變為所要鐵電相之結晶。可藉由沈積後退火(PDA)或金屬化後退火(PMA)程序而執行使FE結晶材料140退火成所要鐵電相。

在該PDA程序中，在使閘極材料160形成於FE結晶材料140上之前使FE結晶材料140退火成所要鐵電相。

在該PMA程序中，在使閘極材料160形成於FE結晶材料140上之後使FE結晶材料140退火成所要鐵電相。在一些實施例中，可在氮氣(N₂)或氬氣(Ar)氛圍條件下藉由一快速熱處理(RTP)退火技術而執行該PMA退火。

因此，在一些實施例中，該方法可進一步包括：使該鐵電結晶材料機械應變以使該鐵電結晶材料之該極性及對掌晶體結構穩定。

是否藉由PDA或PMA程序而使FE結晶材料140退火取決於各種因數，其包含(但不限於)高k介電材料之類型、摻雜劑之類型及含量、或FE結晶相之所要結構。

可基於各種控制因數而界定該等PDA或PMA退火條件。作為非限制性實例，此控制因數可包含(但不限於) FE結晶材料140之組合物、FE結晶材料140之厚度、及覆蓋於FE結晶材料140上之閘極材料160之組合物及厚度(就PMA程序而言)。相對較薄之FE結晶/多晶材料140需要一較高退火溫度及較長退火時間。該退火要求主要取決於FE材料140之選擇，使得在本發明之一些實施例中，可無需金屬化後退火，而是僅需要一沈積後退火就足夠。除FE結晶/多晶材料140及/或閘極材料160之厚度之外，基板誘發應力亦可起重要作用且亦可顯著地影響該等退火條件。

當FE結晶材料140包括至少一摻雜劑時，FE結晶材料140之退火

條件亦可依據存在於FE結晶材料140中之摻雜劑之含量及類型而變化。在相對較高之摻雜劑濃度處，FE結晶材料140之退火溫度可高於具有較低摻雜劑含量之FE結晶材料140之退火溫度。

在其中FE結晶材料140包括選自由釔(Gd)、鐳(La)、釩(V)、磷(P)、鉀(K)、釷(Sc)、銣(Rb)、硒(Se)、錫(Sn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Ba)及銦(In)組成之群組之至少一摻雜金屬的實施例中，可藉由在約500°C至約800°C之間之一溫度處進行約20秒至約600秒之PMA退火而達成FE結晶材料140之退火。

當FE結晶材料140包括摻雜有釔(Y)之一高k介電材料時，可藉由在約450°C至約800°C之間之一溫度處進行約20秒至約600秒之沈積後退火(PDA)或金屬化後退火(PMA)而達成FE結晶材料140之退火。

當FE結晶材料140包括摻雜有鋇(Sr)之一高k介電材料時，可藉由在約450°C至約800°C之間之一溫度處進行約20秒至約600秒之PMA退火而達成FE結晶材料140之退火。

當FE結晶材料140包括摻雜有鈮(Nb)及鉭(Ta)之至少一者之一高k介電材料時，可藉由在約450°C至約800°C之間之一溫度處進行約20秒至約300秒之PMA退火而達成FE結晶材料140之退火。

相應地，本發明描述一種形成一半導體結構之方法。該方法包括：使一鐵電結晶材料形成於一基板上。該鐵電結晶材料具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構。該鐵電結晶材料選自由鈮氧化物(HfO_x)、鋯氧化物(ZrO_x)、鈦氧化物(TiO_x)、鈮鋯氧化物(HfZrO_x)、鈮鈦氧化物(HfTiO_x)或鈮矽氧化物(HfSiO_x)組成之群組。該鐵電結晶材料摻雜有選自由釔(Y)、鋇(Sr)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鐳(La)、釔(Gd)、釩(V)、磷(P)、鉀(K)、釷(Sc)、銣(Rb)、硒(Se)、錫(Sn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Ba)及銦(In)組成之群組之至少一摻雜劑。該方法進一步包括：使至少一電極形成於該鐵電結晶材料接近處。

在一些實施例中，FE結晶材料140可經退火及結晶成一穩定鐵電結晶相，且無需封蓋效應來使此鐵電結晶相穩定。作為一非限制性實例，此穩定鐵電結晶相可為斜方晶Pbc2₁相。相應地，在此等實施例中，無需在存在機械圍束(封蓋)(諸如美國專利8,304,823中所描述之機械圍束(封蓋)，其中必須在存在一遮蓋層時執行FE結晶材料之結晶)時執行FE結晶材料140之結晶。

因此，在一些實施例中，形成一半導體結構之該方法包括：在不存在封蓋之情況下使FE結晶材料140結晶成一鐵電相。

可在使FE結晶材料140結晶成所要鐵電相之前圖案化FE結晶材料140。替代地，可在圖案化FE結晶材料140之前或與圖案化FE結晶材料140同時地使FE結晶材料140結晶成所要鐵電相。FE結晶材料140之圖案化可適應於此FE結晶材料140之意欲用途。作為非限制性實例，FE結晶材料140可經圖案化以界定一1T-FeRAM (FeFET)之一閘極堆疊之至少部分或界定1T-1C FeRAM之一電容器介電材料。

圖2展示所揭示之1T-FeRAM (FeFET)記憶體單元之另一非限制性實例。1T-FeRAM記憶體單元200包含一基板202、一源極204、一汲極206、基板202上之一FE結晶材料240、基板202與FE結晶材料240之間之一絕緣緩衝材料220、及FE結晶材料240上之一閘極材料260。在一些實施例中，絕緣緩衝材料220可包含與基板202及FE結晶材料240相容之一結晶材料。在一些實施例中，絕緣緩衝材料可為矽氧化物(諸如SiO₂)或氮氧化矽(SiON)。在一些實施例中，絕緣緩衝材料220之厚度可在約0.3奈米至約6奈米之間之一範圍內。在一些實施例中，絕緣緩衝材料220之厚度可在約0.05奈米至約3奈米之間之一範圍內。

圖3展示所揭示之1T-FeRAM (FeFET)記憶體單元之又一非限制性實例。1T-FeRAM記憶體單元300包含一基板302、一源極304、一汲極306、基板302上之一FE結晶材料340、基板302與FE結晶材料340之間

之一絕緣緩衝材料320、FE結晶材料340上之一閘極材料360、及FE結晶材料340與閘極材料360之間之一界面材料350。

相應地，本發明描述一種鐵電記憶體單元。該鐵電記憶體單元包括一鐵電結晶材料，其具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構。該鐵電結晶材料本質上並非由鈺(Hf)及鋇(Zr)之至少一者之氧化物組成。

圖4A至圖4C繪示1T-FeRAM記憶體單元400之橫截面圖，1T-FeRAM記憶體單元400包括一基板402、一源極404、一汲極406、基板402上之一FE結晶材料440、及FE結晶材料440上之一閘極材料460。閘極材料460耦合至一閘極電壓 V_g ；源極404耦合至一源極電壓 V_s ；汲極406耦合至一汲極電壓 V_d ；且包含嵌入其內之源極404/汲極406之一塊狀區域耦合至一塊體電壓 V_b 。

圖4A展示一靜止狀態中之1T-FeRAM記憶體單元400，其中將電壓 V_d 、 V_g 、 V_s 及 V_b 設定為零(0)伏特(V)。

圖4B展示一「寫入0」操作狀態中之1T-FeRAM記憶體單元400。藉由將閘極電壓 V_g 設定為高於0伏特且將 V_d 、 V_s 、 V_b 設定為0伏特而將二進位資訊狀態「0」寫入至1T-FeRAM記憶體單元400。因此，塊體(402、404、406)與閘極460之間之一電場使FE結晶材料440轉變為與資訊狀態「0」相關聯之一第一極化狀態440B。例如，如圖4B中所展示，FE結晶材料440B極化，使得其偶極矩具有一向下箭頭方向。當移除所施加之電壓時，維持極化狀態「0」。

圖4C展示一「寫入1」操作狀態中之1T-FeRAM記憶體單元400。藉由將閘極電壓 V_g 設定為低於0伏特且將 V_d 、 V_s 、 V_b 設定為0伏特而使塊體(402、404、406)與閘極460之間之電場反轉且設定操作狀態「寫入1」。在此操作狀態中，將FE結晶材料440設定成與二進位資訊狀態「1」相關聯且與第一極化狀態440B相反之一第二極化狀態

400C。例如，如圖4C中所展示，FE結晶材料440C極化，使得其偶極矩具有一向上箭頭方向。當移除所施加之電壓時，使FE結晶材料保持反轉極化狀態「1」。

因此，操作狀態「0」及「1」可歸因於FE結晶材料440之不同極化狀態(440B、440C)。此等不同極化狀態(440B、440C)導致1T-FeRAM裝置之不同臨限電壓。

在一「讀取」操作狀態下，藉由感測源極404與汲極406之間之電流而自1T-FeRAM記憶體單元400讀取資訊。自1T-FeRAM記憶體單元400之讀出可不具破壞性。

圖5展示具有類似於一DRAM記憶體單元之建構之所揭示1T-1C FeRAM記憶體單元之一非限制性實例，其中一個電容器及一個存取電晶體形成一記憶體單元。當DRAM單元電容器之介電材料係一線性介電材料時，FeRAM單元電容器之介電材料包含一鐵電介電材料。

如圖5中所展示，1T-1C FeRAM記憶體單元500包含：一源極504及一汲極506，其等形成於一基板502內；一習知電晶體，其充當一存取電晶體且包括一線性介電材料545及一閘極560；及一電容器510，其經由一互連結構570 (例如一接觸插塞)而耦合至汲極506。電容器510包括一底部電極590、一頂部電極595、及底部電極590與頂部電極595之間之一FE結晶材料540。

可使用早先針對圖1之FE結晶材料140所描述之方法來使FE結晶材料540形成於底部電極590上。可在使一頂部電極595形成於FE結晶材料540上之前執行使FE結晶材料540結晶成所要鐵電相。替代地，可在使一頂部電極595形成於FE結晶材料540上之後或與使一頂部電極595形成於FE結晶材料540上同時地執行使FE結晶材料540結晶成所要鐵電相。

底部電極590及頂部電極595可為任何習知電極材料。底部電極

590及頂部電極595可由相同或不同材料形成。底部電極590可形成為(諸如)具有自約20埃至約200埃、自約50埃至約130埃或自約40埃至約70埃範圍內之一厚度之一連續材料。在一些實施例中，底部電極590具有約60埃之一厚度。

雖然圖1至圖5展示1T-FeRAM (FeFET)記憶體單元及1T-1C FeRAM記憶體單元，但應瞭解，本發明可應用於任何適合類型之FE記憶體單元(例如2T-2C FeRAM記憶體單元)。此外，可藉由習知製造技術而執行用於形成一完整FeRAM裝置之額外動作。

所揭示之FE結晶材料可展現顯著高於通常用作為FE記憶體裝置之FE材料之鈣鈦礦材料的殘餘極化強度(P_r)。因此，所揭示之FE結晶材料可適用於各種FE記憶體裝置應用。作為非限制性實例，所揭示之FE結晶材料可用於FeRAM裝置或反及應用及反或應用之FeFET裝置。

所揭示之FE結晶材料可因其固有微觀結構而滿足用於FE記憶體裝置中所需之性質，諸如高極化強度、快速切換速率、低矯頑電場、高保持性、低疲勞性及低壓印性。此外，此等FE結晶材料可滿足外在製造要求，諸如低處理溫度、良好CMOS相容性、易用性、低成本、較佳可擴充性等等。

應瞭解，圖1至圖5中所繪示之FeRAM記憶體單元100、200、300、400及500之橫截面圖僅係指半導體裝置之部分。因此，半導體裝置可包括配置成一鐵電記憶體單元陣列之形式之複數個FeRAM記憶體單元。此外，額外半導體結構可形成於基板中。作為非限制性實例，此等額外半導體結構可包含(但不限於)字線驅動電路、位元線驅動電路、源極線驅動電路、感測電路或控制電路。

圖6展示一FeRAM記憶體單元陣列之一部分之一非限制性實例。FeRAM記憶體單元陣列600包含複數個記憶體單元601、複數個數位線611 (呈虛線以展示其被隱埋)及複數個字線612 (呈虛線以展示其被

隱埋)。FeRAM記憶體單元601配置成列(其耦合至一共同數位線611)及行(其耦合至一共同字線612)。個別 FeRAM記憶體單元 601位於一數位線611與一字線612之一交叉點處。

相應地，本發明描述一種鐵電記憶體裝置，其包含複數個記憶體單元。該等記憶體單元之各者包括至少一電極及安置於該至少一電極接近處之一鐵電結晶材料。該鐵電結晶材料可由一電場回應於該至少一電極之一電荷而極化。該鐵電結晶材料具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構。該鐵電結晶材料本質上並非由鈐(Hf)及鋯(Zr)之至少一者之氧化物組成。

在使用及操作期間，本發明之FE記憶體單元可展現改良記憶體單元效能，諸如改良循環、改良資料保持、較低鐵電矯頑性(E_c)及較低電場飽和度。

包括FE結晶材料之本發明之半導體結構可在除記憶體裝置之外之積體電路中獲得應用。

雖然本發明容許各種修改及替代形式，但圖式中已以舉例方式展示且本文中已詳細地描述特定實施例。然而，本發明不意欲受限於所揭示之特定形式。確切而言，本發明將涵蓋落於由以下附屬申請專利範圍及其法定等效物界定之本發明之範疇內之所有修改、等效物及替代物。

【符號說明】

100	1個電晶體-鐵電隨機存取記憶體(1T-FeRAM)記憶體單元/半導體結構
102	基板
104	源極
106	汲極
140	鐵電(FE)結晶材料

160	閘極材料/頂部電極
200	1個電晶體-鐵電隨機存取記憶體(1T-FeRAM)記憶體單元
202	基板
204	源極
206	汲極
220	絕緣緩衝材料
240	鐵電(FE)結晶材料
260	閘極材料
300	1個電晶體-鐵電隨機存取記憶體(1T-FeRAM)記憶體單元
302	基板
304	源極
306	汲極
320	絕緣緩衝材料
340	鐵電(FE)結晶材料
350	界面材料
360	閘極材料
400	1個電晶體-鐵電隨機存取記憶體(1T-FeRAM)記憶體單元
402	基板
404	源極
406	汲極
440	鐵電(FE)結晶材料
440B	第一極化狀態/鐵電(FE)結晶材料
440C	第二極化狀態/鐵電(FE)結晶材料
460	閘極材料
500	1個電晶體-1個電容器(1T-1C)鐵電隨機存取記憶體 (FeRAM)記憶體單元

502	基板
504	源極
506	汲極
510	電容器
540	鐵電(FE)結晶材料
545	線性介電材料
560	閘極
570	互連結構
590	底部電極
595	頂部電極
600	鐵電隨機存取記憶體(FeRAM)記憶體單元陣列
601	鐵電隨機存取記憶體(FeRAM)記憶體單元
611	數位線
612	字線
Vb	塊體電壓
Vd	汲極電壓
Vg	閘極電壓
Vs	源極電壓

申請專利範圍

1. 一種鐵電記憶體單元，其包括：

一鐵電結晶材料，其具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構，

其中該鐵電結晶材料具有一斜方晶體結構或一個四方晶體結構，該斜方晶體結構對應於選自由 $Pca2_1$ 、 $Pbc2_1$ 、 $Pmc2_1$ 、 $Pmn2_1$ 及 $Pna2_1$ 組成之群組之一空間群組，該四方晶體結構對應於選自由 $P422$ 、 $P42_12$ 、 $P4_122$ 、 $P4_12_12$ 、 $P4_222$ 、 $P4_22_12$ 、 $P4_322$ 及 $P4_32_12$ 組成之群組之一空間群組，且該鐵電結晶材料本質上並非由鈐(Hf)及鋇(Zr)之至少一者之一個氧化物組成。

2. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該斜方晶體結構具有選自 $Pca2_1$ 及 $Pbc2_1$ 之一空間群組。
3. 如請求項2之鐵電記憶體單元，其中該鐵電結晶材料包括選自由 $V_2P_2O_9$ 、 $K_3Mo_3ScO_{12}$ 、 $BaYCo_4O_8$ 、 $CaNa_2Al_4Si_4O_{16}$ 及 $LaNa_3V_2O_8$ 組成之群組之一材料。
4. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該斜方晶體結構具有一 $Pmc2_1$ 空間群組，且該鐵電結晶材料包括選自由 $SnGa_4Se_7$ 、 SeO_2 、 $Ti_xTa_yLa_zO_{11}$ (其中 $x+y+z=3$)及 $In_{11}Mo_{40}O_{62}$ 組成之群組之一材料。
5. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該斜方晶體結構具有一 $Pmn2_1$ 空間群組，且該鐵電結晶材料包括選自由 $TiSO_5$ 、 V_2O_5 、 $Sr_5Nb_5O_{16}$ 及 $ZrMo_2O_8$ 組成之群組之一材料。
6. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該斜方晶體結構具有一 $Pna2_1$ 空間群組，且該鐵電結晶材料包括選自由 $Si_2Y_2O_7$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 及 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}RbPO_5$ 組成之群組之一材料。

7. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該鐵電結晶材料包含選自由釷(Y)、鐳(La)、釷(Gd)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、釩(V)、磷(P)、鉀(K)、鈦(Sc)、銣(Rb)、硒(Se)、錫(Sn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Ba)及銦(In)組成之群組之至少一摻雜劑。
8. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該鐵電結晶材料包括選自由 $\text{Ti}_{1.1}\text{Zr}_{0.893}\text{Hf}_{0.008}\text{O}_4$ 、 $\text{Ti}_{1.92}\text{Ta}_{1.08}\text{La}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 、 ZrMo_2O_8 、 $\text{Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{RbPO}_5$ 組成之群組之一個三元或四元氧化物材料。
9. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該鐵電結晶材料之該晶體結構選自由斜方晶體結構、四方晶體結構、立方晶體結構、單斜晶體結構、三斜晶體結構、三方晶體結構及六方晶體結構組成之群組。
10. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該鐵電結晶材料至少實質上不含鋇及鉛。
11. 如請求項1之鐵電記憶體單元，其中該鐵電結晶材料進行摻雜及機械應變之至少一者以防止形成透過一反轉中心之反轉對稱性。
12. 一種鐵電記憶體裝置，其包含如請求項1之至少一鐵電記憶體單元。
13. 一種鐵電記憶體單元，其包括：
 - 一鐵電結晶材料，其具有不具有透過一反轉中心之反轉對稱性之一極性及對掌晶體結構，
 - 其中該鐵電結晶材料具有一斜方晶體結構或一個四方晶體結構，該斜方晶體結構對應於選自由 $\text{Pca}2_1$ 、 $\text{Pbc}2_1$ 、 $\text{Pmc}2_1$ 、 $\text{Pmn}2_1$ 及 $\text{Pna}2_1$ 組成之群組之一空間群組，該四方晶體結構對應於選自由 $\text{P}422$ 、 $\text{P}42_12$ 、 $\text{P}4_122$ 、 $\text{P}4_12_12$ 、 $\text{P}4_222$ 、 $\text{P}4_22_12$ 、 $\text{P}4_322$ 及 $\text{P}4_32_12$

組成之群組之一空間群組，且該鐵電結晶材料選自由鈹氧化物 (HfO_x)、鋯氧化物 (ZrO_x)、鈦氧化物 (TiO_x)、鈹鋯氧化物 (HfZrO_x)、鈹鈦氧化物 (HfTiO_x)及鈹矽氧化物 (HfSiO_x)組成之群組，該鐵電結晶材料進一步包含選自由釔(Y)、鐳(Sr)、鈮(Nb)、鉭(Ta)、鐳(La)、釷(Gd)、釩(V)、磷(P)、鉀(K)、鈳(Sc)、銣(Rb)、硒(Se)、錫(Sn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鋇(Ba)及銲(In)組成之群組之至少一摻雜劑。

14. 如請求項13之鐵電記憶體單元，其中該鐵電結晶材料之該晶體結構選自由一斜方晶體結構及一四方晶體結構組成之群組。
15. 一種鐵電記憶體裝置，其包含如請求項13之至少一鐵電記憶體單元。

圖式

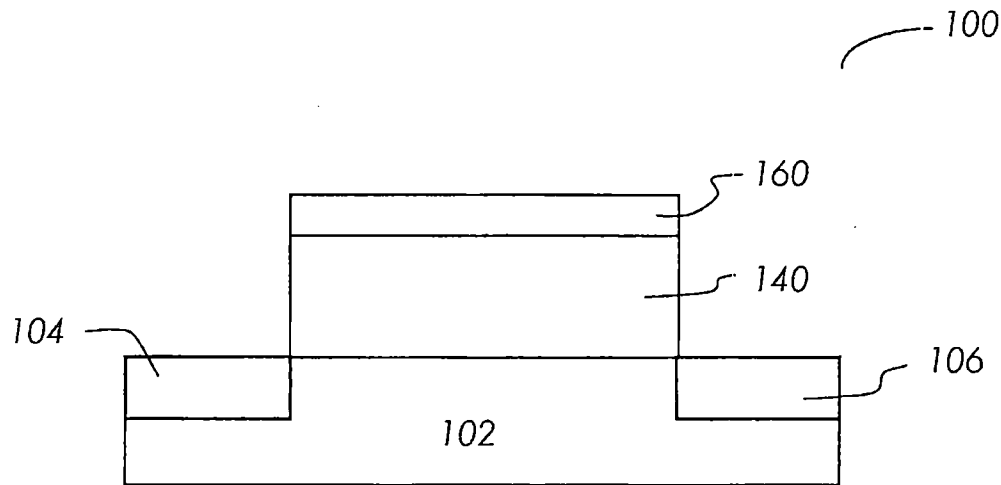


圖 1

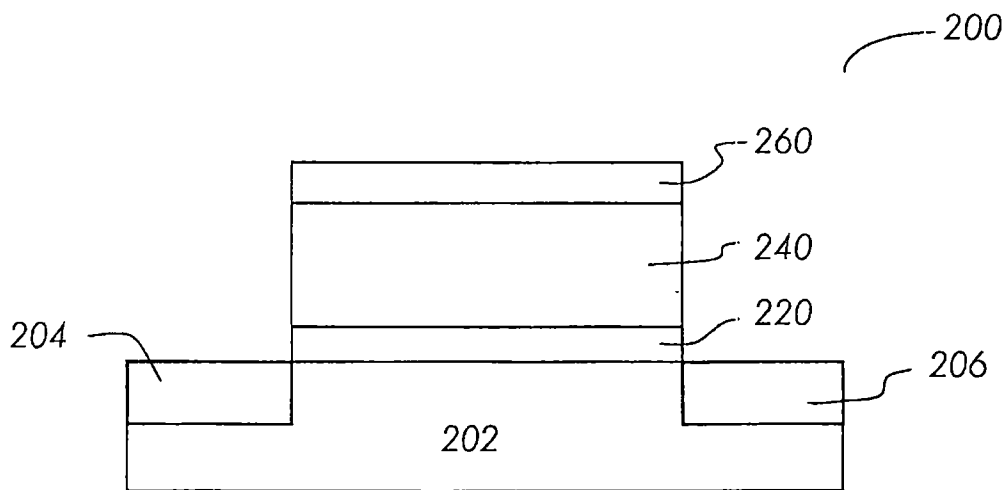


圖 2

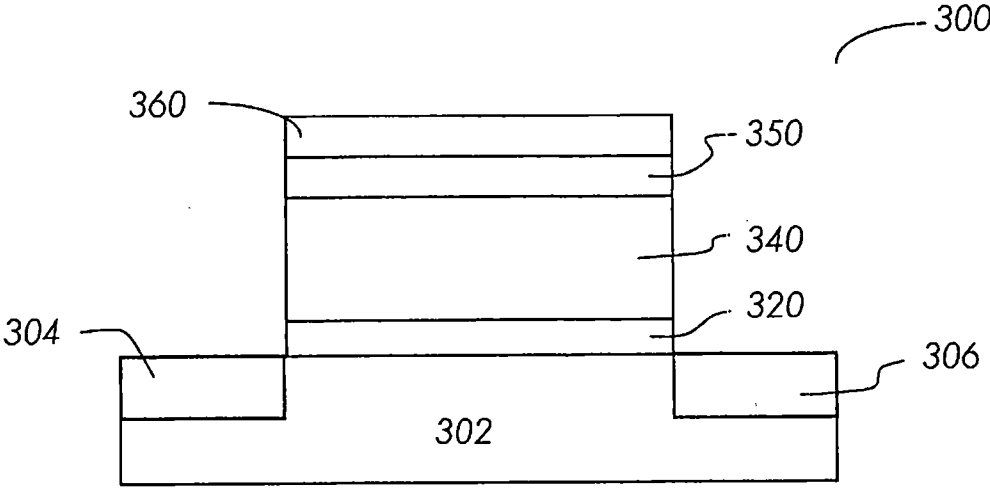


圖 3

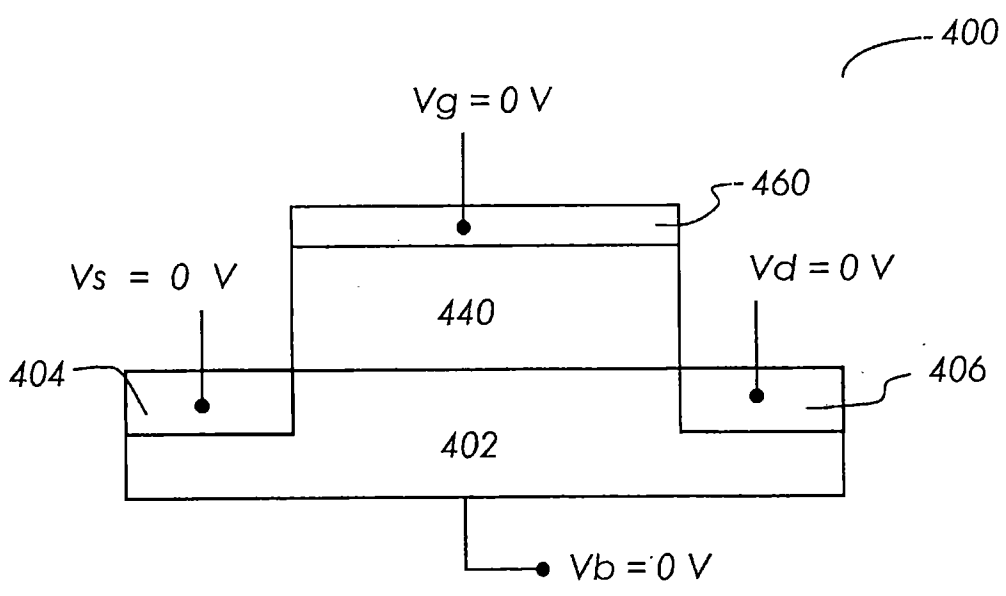


圖 4A

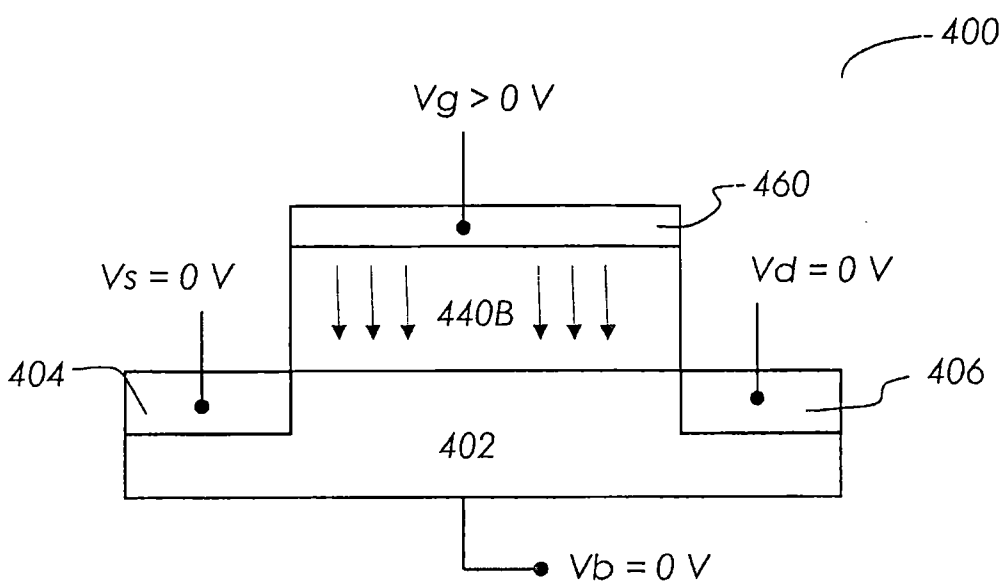


圖 4B

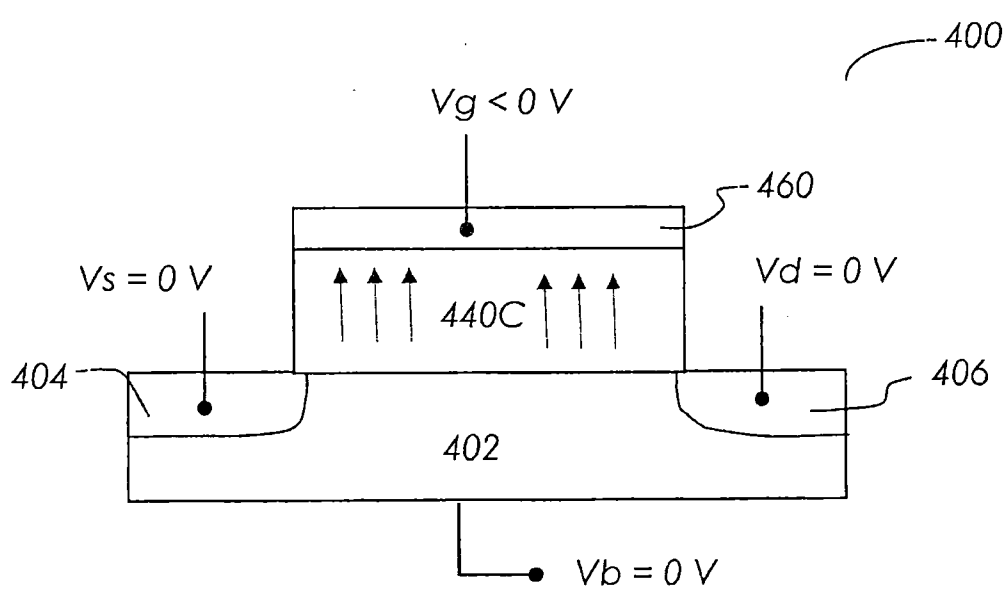


圖 4C

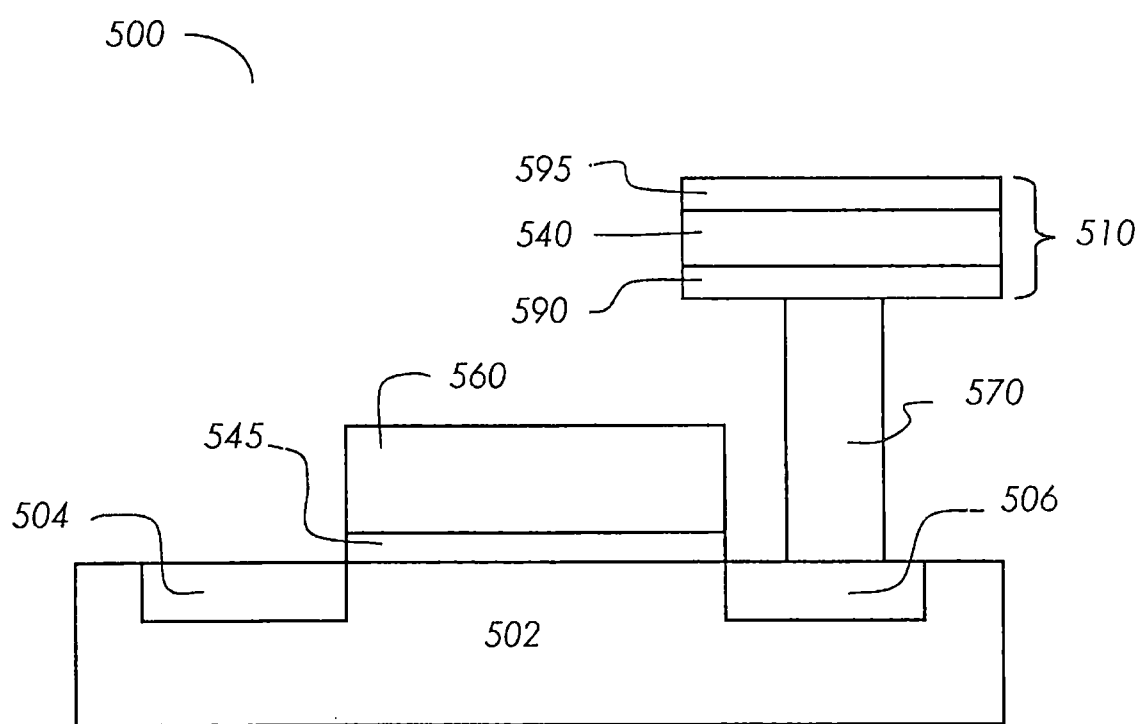


圖 5

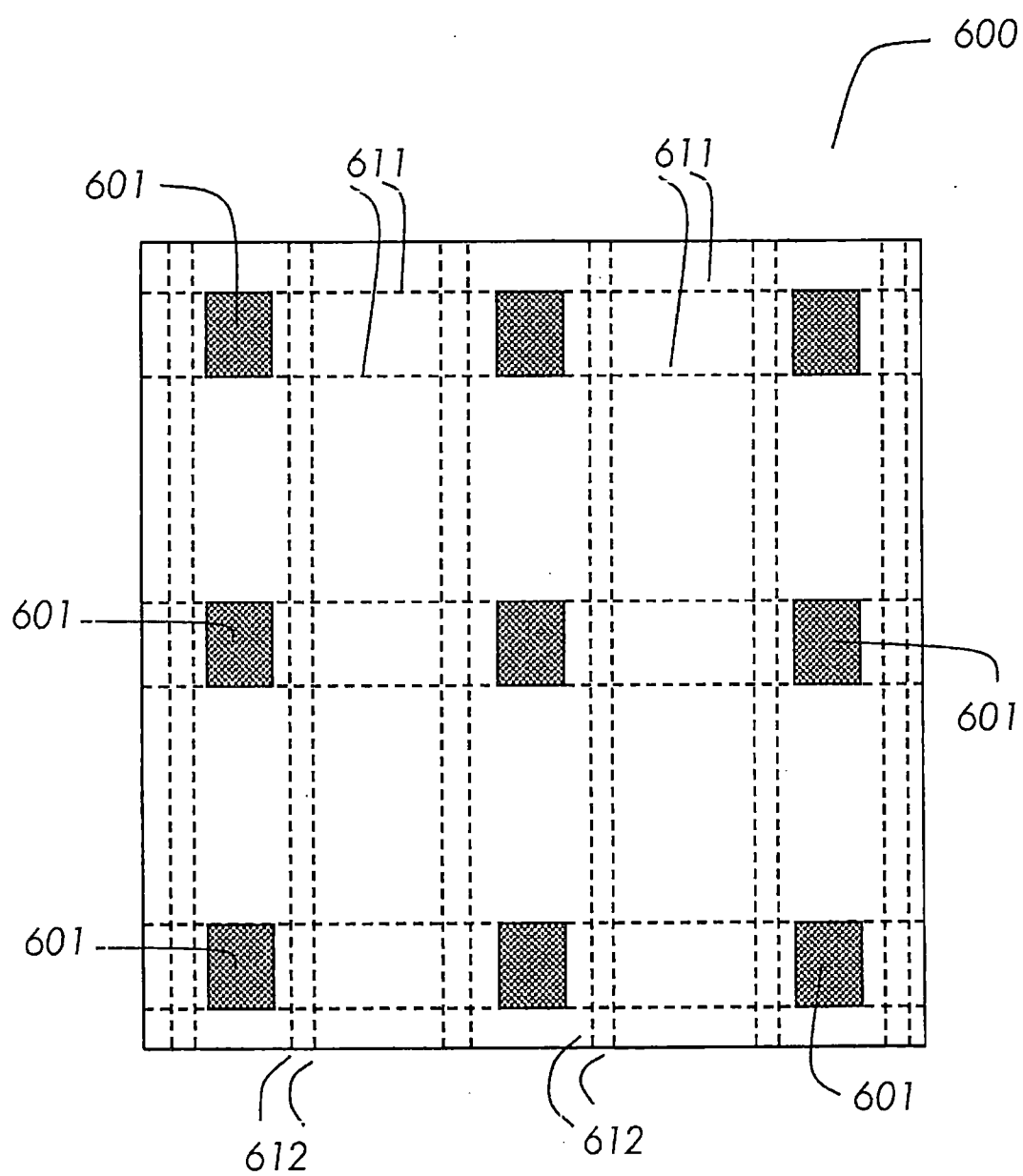


圖 6