

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 21/02 (2006.01)

H01L 27/115 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99109089.6

[45] 授权公告日 2009年9月9日

[11] 授权公告号 CN 100539013C

[22] 申请日 1999.6.18 [21] 申请号 99109089.6

[30] 优先权

[32] 1998.6.20 [33] KR [31] 23272/1998

[73] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑东镇 金奇南

[56] 参考文献

US5475248A 1995.12.12

US5481490A 1996.1.2

EP0506980A1 1992.10.7

审查员 骆素芳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 黄启行 陆锦华

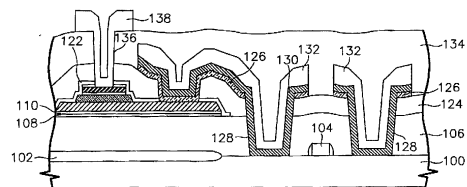
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称

铁电存储器件及其制造方法

[57] 摘要

一种带有铁电膜的铁电电容器，所述铁电膜具有比锆酸盐成分多的钛成分，以改善铁电特性。制造这种铁电电容器的方法包括以下步骤：在覆盖已形成的铁电电容器的绝缘层中形成接触开口后，在氧气氛中进行热处理。这种在氧气氛中的热处理可以使所不希望的铂电极负作用减至最小，所述负作用指对铁电膜成分的氧化。



1. 一种在半导体衬底上制造铁电存储器器件的方法，所述半导体衬底上具有晶体管，所述晶体管具有源/漏区和栅极，所述方法包括以下步骤：

在所述半导体衬底上形成第一绝缘层；

在半导体衬底上形成铁电电容器，所述铁电电容器由下电极、铁电膜和上电极构成，所述铁电膜由包括锆钛酸铅（PZT）和钛酸锆酸镧铅（PLZT）的组分组成，其中钛的组分相对地大于锆的组分；

在所述铁电电容器和所述第一绝缘层上形成第二绝缘层；

腐蚀所述第二绝缘层，以形成露出所述下电极的第一开口；

在所述第一开口中和所述第二绝缘层上形成氮化钛层；

腐蚀所述氮化钛层、第二绝缘层、和第一绝缘层以形成露出所述源/漏区的第二开口；

顺序地在所述第二开口上和所述第一开口中的所述氮化钛层上形成钛层和氮化钛层。

2. 根据权利要求1的方法，还包括在形成所述第一绝缘层的所述步骤后，形成改善粘附性的粘附层。

3. 根据权利要求2的方法，其中所述粘附层包括 TiO_2 。

4. 根据权利要求1的方法，其中由 Pt、Ir、Rh 和 Ru 中之一形成所述下电极。

5. 根据权利要求1的方法，其中所述下电极由双层结构组成，下层选自 RiO_2 、ITO、 RhO_2 、 RuO_2 和 MoO_3 构成的组，而上层选自 Pt、Ir、Rh 和 Ru 构成的组，其中所述上层堆叠在所述下层上。

6. 根据权利要求1的方法，其中 PZT 的锆与钛的原子摩尔比为

4:6、3:7 或 2:8。

7. 根据权利要求 1 的方法，其中 PLZT 的锆与钛的原子摩尔比为 4:6、3:7 或 2:8。

8. 根据权利要求 1 的方法，其中由 Pt、Ir、Ru 和 Rh 中之一形成所述上电极。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中所述上电极由双层结构组成，下层选自 RiO_2 、ITO、 RhO_2 、 RuO_2 和 MoO_3 构成的组，而上层选自 Pt、Ir、Rh 和 Ru 构成的组，其中所述上层堆叠在所述下层上。

10. 根据权利要求 1 的方法，还包括在铁电电容器的下电极和第一绝缘层之间形成扩散阻挡层，以防止周围材料扩散到所述铁电电容器。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中所述扩散阻挡层由 TiO_2 形成。

12. 根据权利要求 1 的方法，进一步包括：在形成所述第一开口之后，进行热处理以避免在所述下电极和所述铁电膜之间的界面上发生反应，其中在约 450°C 的温度下，利用处理炉和快速热处理其中之一，在氧气氛中进行所述热处理。

13. 根据权利要求 1 的方法，还包括在形成所述第一开口的所述步骤后，形成阻挡层。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中由 TiN 形成所述阻挡层。

15. 一种铁电存储器件，其包括：

形成于半导体衬底的有源区上的晶体管，所述晶体管具有栅极和

源/漏区；

形成于所述晶体管上和所述半导体衬底之上的第一绝缘层；

形成于所述第一绝缘层上的铁电电容器，所述铁电电容器由下电极、铁电膜和上电极构成，所述铁电膜由包括锆钛酸铅（PZT）和钛酸锆酸镧铅（PLZT）的组分组成，钛的组分相对地大于锆的组分；

在所述铁电电容器和所述第一绝缘层上形成的第二绝缘层；

在所述第二绝缘层中形成的第一开口，其连到所述下电极；

在所述第二和第一绝缘层中形成的第二开口，其连到所述源/漏区；

在所述第一开口中形成的第一接触层，电连接到所述下电极，所述第一接触层包括顺序堆叠的氮化钛层、钛层和氮化钛层；和

在所述第二开口中形成的第二接触层，电连接到所述源/漏区，所述第二接触层包括顺序堆叠的钛层和氮化钛层。

16. 根据权利要求 15 的铁电存储器件，还包括所述第一绝缘层和所述下电极间的粘附层，用于改善两者间的粘附性。

17. 根据权利要求 15 的铁电存储器件，其中 PZT 的锆与钛的原子摩尔比为 4:6、3:7 或 2:8。

18. 根据权利要求 15 的铁电存储器件，其中 PLZT 的锆与钛的原子摩尔比为 4:6、3:7 或 2:8。

铁电存储器件及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种半导体器件，特别涉及一种铁电存储器件及其制造方法。

背景技术

现代数据处理系统需要存储于其存储器中的信息的主要部分能够随机存取，以确保快速存取这种信息。由于这种半导体技术执行的存储器的高速度工作，已开发了铁电随机存取存储器(FRAM)，并且FRAM具有非易失性的显著优点，这是由于铁电电容器包括一对电容器极板及夹在两极板间具有两种不同稳定极化态的铁电材料获得的，这两种极化态可以用通过依据所加电压标绘极化度描述的滞后回路限定。

近来，这种铁电材料的应用已达到了商业应用于半导体工业的程度。铁电存储元件是非易失的，用例如低于5V的低电压可编程(快擦写存储器用18-22V)，具有低于纳秒级的快速存取时间(快擦写存储器为微秒级)，并相对于实际无限次数的读和写周期数耐久性强。这些存储器元件的功率消耗也低(低于1微安的备用电流)，并具有防辐射能力。

允许集成电路应用中的这种发展的铁电材料包括钙钛矿结构铁电介质化合物，例如，锆钛酸铅 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)、钛酸锶钡(BST)、PLZT(锆钛酸镧铅)和SBT(锶铋钽)。

铁电存储器的制造工艺中，关键点是在获得铁电特性，而没有任何退化以及获得一个电容器/一个晶体管结构和多级金属结构。特别

是，在 PZT 的情况下，铁电特性与利用淀积后退火制造的钙钛矿结晶结构的量直接相关。由于 PZT 膜按异质结构形式形成，所以利用淀积后退火形成钙钛矿结晶结构受与之接触的材料如电容器电极(即下电极和上电极)的影响很大。特别是，铂催化还原反应，即很容易氧化 PZT，因而在各电极和 PZT 间的界面处引起了不可接受的缺陷，造成了 PZT 的钛不足(容易氧化)，最终导致了可靠性问题。

发明内容

考虑到上述问题作出了本发明，因此本发明的目的是提供一种制造铁电存储器件的方法，具有改进的铁电特性，例如高温保持性、高读/写持久性。

为了实现这个和其它优点，根据本发明，制造铁电存储器件的方法包括在半导体衬底上形成第一绝缘层。在半导体衬底中和上的有源区上已经形成多个运行晶体管。每个晶体管包括具有绝缘帽盖层的栅极和一对从栅极的侧向边缘延伸且在有源区内到一预定深度的源/漏区。

铁电电容器组形成于第一绝缘层之上。铁电电容器组包括从第一绝缘层开始的下电极、铁电膜和上电极。还可以在下电极之下形成粘附/阻挡层。粘附/阻挡层由例如二氧化钛(TiO_2)构成。下电极由具有导电氧化物电极和铂电极的多层构成。导电氧化物电极由例如利用 DC 磁控溅射技术形成的二氧化铱(IrO_2)构成。铂电极用于有利地提供用于铁电膜淀积的良好结晶结构。还可以采用其它合适的电极。铁电膜由 PZT(锆钛酸铅)构成。所得 PZT 铁电膜具有比锆高的钛含量。例如，钛和锆的原子摩尔比约为 3:2、7:3 或 4:1。上电极由依次层叠的二氧化铱和铱的多层结构构成。进行光刻工艺，形成铁电电容器。构图电容器后，形成扩散阻挡层，以覆盖铁电电容器。下一工艺步骤是形成互连。在所得结构上形成第二层间绝缘层。在第二层间绝缘层和扩散阻挡层中形成到达下电极的第一开口。为了将作为还原剂的铂电极对 PZT 膜

的催化作用减至最小，通过快速热退火或处理炉，在约 450℃，在氧气氛中进行热处理。这种氧气氛热处理有助于稳定二氧化铌电极形成，将铁电膜和下电极间界面处的缺陷减至最少，并将二氧化铌电极的应力变化减至最小。在第一开口中和第二层间绝缘层上形成第一反应阻挡层。在阻挡层、第二和第一层间绝缘膜中形成到达源/漏区的第二开口。在所得结构上形成第二反应阻挡层，然后在其上淀积主金属层。

根据本发明的第一方面，提供了一种在半导体衬底上制造铁电存储器件的方法，所述半导体衬底上具有晶体管，所述晶体管具有源/漏区和栅极，所述方法包括以下步骤：在所述半导体衬底上形成第一绝缘层；在半导体衬底上形成铁电电容器，所述铁电电容器由下电极、铁电膜和上电极构成，所述铁电膜由包括锆钛酸铅（PZT）和钛酸锆酸镧铅（PLZT）的组分组成，其中钛的组分相对地大于锆的组分；在所述铁电电容器和所述第一绝缘层上形成第二绝缘层；腐蚀所述第二绝缘层，以形成露出所述下电极的第一开口；在所述第一开口中和所述第二绝缘层上形成氮化钛层；腐蚀所述氮化钛层、第二绝缘层、和第一绝缘层以形成露出所述源/漏区的第二开口；顺序地在所述第二开口上和所述第一开口中的所述氮化钛层上形成钛层和氮化钛层。

根据本发明的另一方面，提供了一种铁电存储器件，其包括：形成于半导体衬底的有源区上的晶体管，所述晶体管具有栅极和源/漏区；形成于所述晶体管上和所述半导体衬底之上的第一绝缘层；形成于所述第一绝缘层上的铁电电容器，所述铁电电容器由下电极、铁电膜和上电极构成，所述铁电膜由包括锆钛酸铅（PZT）和钛酸锆酸镧铅（PLZT）的组分组成，钛的组分相对地大于锆的组分；在所述铁电电容器和所述第一绝缘层上形成的第二绝缘层；在所述第二绝缘层中形成的第一开口，其到达所述下电极；在所述第二和第一绝缘层中形成的第二开口，其到达所述源/漏区；在所述第一开口中形成的第一接触层，电连接到所述下电极，所述第一接触层包括顺序堆叠的氮化钛层、钛层和氮化钛层；和在所述第二开口中形成的第二接触层，

电连接到所述源/漏区，所述第二接触层包括顺序堆叠的钛层和氮化钛层。

附图说明

结合以下介绍、所附权利要求书及附图可以更好地理解本发明的这些和其它特点、方面和优点，其中：

图 1A-1J 是根据本发明在铁电电容器的选择工艺阶段的半导体衬底的剖面图；

图 2A 展示了本发明的铁电电容器的滞后回路；及

图 2B 展示了现有技术的铁电电容器的滞后回路。

具体实施方式

下面与本发明的目的一致，具体说明制造铁电存储器件的方法。图 1A-1J 是在铁电电容器的选择工艺阶段的半导体衬底的剖面图。参见图 1A，提供具有在其有源区上的晶体管 104 及第一绝缘层 106 的半导体衬底 100。有源区被具有预定图形的器件隔离区 102 包围。晶体管 104 包括具有绝缘帽盖层的栅极，和一对从栅极的侧向边缘延伸且在有源区内到达预定深度的源/漏区。

参见图 1B，在第一绝缘层 106 上形成粘附/阻挡层 108。粘附/阻挡层 108 用于增强随后的铁电电容器的下电极与第一绝缘层 106 间的粘附性。另外，层 106 用作阻挡层，以防止材料的扩散。粘附/阻挡层 108 由例如二氧化钛(TiO_2)构成。

在粘附/阻挡层 108 上依次淀积氧化物电极层 110 和铂电极层 112，用作电容器的下电极。氧化物电极 110 由二氧化铱(IrO_2)构成，是利用 DC 磁控溅射技术形成的。在约 600°C ，在氧气氛中进行热处理，以加强电极特性。二氧化铱电极层 110 的厚度最好为约 500 埃。铂电极层 112 用于有利地提供用于铁电膜淀积的良好结晶结构，其厚度约 2700 埃。所属领域的技术人员可以明白，还可以采用其它合适的电极。例

如，可以用单层 Ir、Rh 或 Ru 代替二氧化铱层和铂层的双层结构。另外，双层结构可包括选自 IrO₂、ITO、RhO₂、RuO₂ 和 MoO₃ 中的下层和选自 Pt、Ir、Rh 和 Ru 中的上层。

铁电膜 114 形成于下电极层 110 和 112 上，可以选 PLZT 或 PZT(锆钛酸铅)作这种铁电膜。本发明如下形成铁电膜(PZT)。利用溶凝胶工艺，以非晶形式淀积包括铁电材料成分的前体层。前体层具有比锆成分多的钛成分。例如，钛与锆的原子摩尔比为 3:2、7:3 或 4:1。进行淀积后退火，以便允许所淀积层从非晶相到结晶相即具有所需铁电介质特性的钙钛矿铁电介质相的转变。通过快速热处理或通过利用处理炉，在 650°C 以上最好是约 700°C，在氧气氛中进行淀积后退火。

在铁电膜 114 上依次淀积氧化物电极层 116 和金属电极层 118 的双层结构，作为电容器的上电极。氧化物电极 116 由二氧化铱(IrO₂)构成，并由 DC 磁控溅射技术形成。进行热处理，以在约 450°C，在氧气氛中提供稳定的氧化物导电电极层。二氧化铱电极层 116 的厚度最好约 300 埃。金属电极 118 由铱构成，其厚度约 1700 埃。所属领域的技术人员应理解，也可以采用其它合适的电极。例如，用单层 Ir、Rh 或 Ru 代替二氧化铱层和铂层的双层结构。另外，双层结构可包括选自 IrO₂、ITO、RhO₂、RuO₂ 和 MoO₃ 中的下层及选自 Pt、Ir、Rh 和 Ru 中的上层。

在上电极层 118 上淀积厚约 500 埃的掩模层 120，例如二氧化钛层(TiO₂)120。通过光刻工艺，将掩模层 120 构图为所需要构形。利用这种掩模图形，利用 RIE 工艺各向异性腐蚀上电极层 118 和 116，形成上电极图形。然后通过光腐蚀工艺，腐蚀暴露的 PZT 铁电膜 114。为了去除腐蚀损伤，在约 450°C 进行热处理。此后，通过光腐蚀工艺，依次腐蚀下电极层 112 和 110 及粘附/阻挡层 108，形成图 1C 所示所要求的结构。

在图 1C 所示的所得结构上淀积扩散阻挡层 122。例如，选择二氧化钛(TiO_2)层作这种扩散阻挡层。其厚度最好是约 500 埃-1000 埃。这种扩散阻挡层用于防止电容器中的材料扩散到外部。在约 650°C 以上，在氧气氛中进行热处理，以致密化扩散阻挡层 122。然后局部腐蚀所淀积的扩散阻挡层 122，形成图 1D 所示的铁电结构。

参见图 1E，利用 CVD(化学汽相淀积)氧化层，在所得结构上常规形成第二绝缘层 124。依次腐蚀第二绝缘层 124 和扩散阻挡层 122，形成到达下电极铂层 112 的第一开口。铂可以催化还原反应。这种还原剂特性可氧化 PZT 膜，在下电极和 PZT 膜间的界面处造成缺陷。为了将作为还原剂的铂电极对 PZT 膜的催化作用降至最小，通过快速热退火工艺(RTP)或利用处理炉，在约 450°C ，在氧气氛中进行热处理。这种氧气氛热处理有助于形成稳定下电极，即二氧化铌电极，将铁电膜(PZT)和下电极(铂)间界面处的缺陷减至最少，并将二氧化铌电极的应力(由于退火期间二氧化铌向铌转变的趋势造成的)变化减至最小。

在第一开口 125 中和第二层间绝缘层 124 上形成第一反应阻挡层 126，如图 1F 所示。例如形成厚约 900 埃的氮化钛层。在第一阻挡层 126、第二和第一层间绝缘层 124 和 106 中形成到达源/漏区的第二开口 128，如图 1G 所示。

参见图 1H，在所得结构上形成第二反应阻挡层 130。第二反应阻挡层 130 由双层结构构成，即，厚约 300 埃的钛层和约 900 埃的氮化钛层。依次淀积几千埃的铝和 250 埃的氮化钛层，形成第一金属线 132。通过熟知的光腐蚀工艺，构图第一金属线 132、第二反应阻挡层 130 和第一阻挡层 126，形成电连接下电极至源/漏区的接触层，同时还形成位线，如图 1I 所示。

参见图 1J，在所得结构上淀积第三绝缘层 134。可以选择 ECR(电子回旋共振)氧化层作第三绝缘层 134。首先淀积厚约 5000 埃的 ECR

氧化层，然后对其进行平面化，再淀积到约 6500 埃厚，利用这种工艺形成 ECR 氧化层。或者，可采用 CVD 技术的 TEOS 氧化层。腐蚀第三绝缘层 134、第二绝缘层 124、扩散阻挡层 122 及掩模层 120，形成到达铁电电容器上电极的第三开口 136。尽管未示出，但同时形成暴露第一金属线的另一开口。在约 450℃，在氮气氛中进行热处理，激活第二开口 128 和硅衬底中的钛层。

下一工艺步骤是形成第二金属线。在第三开口 136 中和第三绝缘层 134 上依次淀积约 6000 埃厚的铝层和约 250 埃厚的氮化钛层。利用光刻技术，腐蚀钛层和铝层，形成第二金属线 138。在形成铝层前，还可以形成约 900 埃厚的氮化钛层。此后，在所得结构上进行钝化工艺。

本发明提供一种带有铁电膜的铁电电容器，所述铁电膜具有比锆成分较高量的钛成分，以便改善铁电特性。例如，钛与锆的原子摩尔比可以为 3:2、7:3 或 4:1。

根据本发明，在绝缘层中形成接触开口后，对已形成的铁电电容器进行热处理，以便改善铁电特性。

图 2A 展示了在进行了约 10^{10} 个疲劳周期前(见参考数字 10)和后(见参考数字 12)，前述本发明的铁电容器的滞后回路。如图所示，原始的滞后回路(参考数字 10)与进行了 10^{10} 个周期后的滞后回路间基本上没有差别。这意味着，本发明的电容器甚至在 10^{10} 个周期后仍基本上保持了原铁电特性。

图 2B 展示了现有技术的铁电容器的滞后回路，提供与图 2A 所示的本发明的比较。应注意，铁电膜中锆与钛的原子摩尔比为 13:12，且采用单层上电极(即铂)。如图所示，原始滞后回路(参考数字 13)与约 10^{10} 个疲劳周期后的滞后线(参考数字 14)间存在显著变化。

提供下表以展示本发明的优点。

表 1

参数	图 2A 所示铁电电容器	图 2B 所示铁电电容器
在 5V 切换	$70.4\mu\text{c}/\text{cm}^2$	$63.7\mu\text{c}/\text{cm}^2$
在 5V 不切换	$16.7\mu\text{c}/\text{cm}^2$	$32.8\mu\text{c}/\text{cm}^2$
在 3V 切换	$59.1\mu\text{c}/\text{cm}^2$	$51.8\mu\text{c}/\text{cm}^2$
在 3V 不切换	$12.1\mu\text{c}/\text{cm}^2$	$26.5\mu\text{c}/\text{cm}^2$
在 5V 的 2Pr	$53.7\mu\text{c}/\text{cm}^2$	$30.9\mu\text{c}/\text{cm}^2$
在 3V 的 2Pr	$47.0\mu\text{c}/\text{cm}^2$	$25.3\mu\text{c}/\text{cm}^2$
2Pr(疲劳后)	$46.4\mu\text{c}/\text{cm}^2$	$6.8\mu\text{c}/\text{cm}^2$
%2Pr	90.8%	5.8%或更小

如表 1 所示,与现有技术相比,本发明的 5V 和 3V 的切换电荷相当高。本发明的不切换电荷大约是现有技术的两倍。所以本发明的剩余极化为现有技术的两倍。约 10^{10} 个疲劳周期后(在 $\pm 5\text{V}$ 双极脉冲, 1MHz, 50% 占空度), 本发明具有约 $46.4\mu\text{c}/\text{cm}^2$ 的 2Pr, 为疲劳前 2Pr 的 90.8%($=47/46.4 \times 100$)。另一方面, 现有技术具有约 $6.8\mu\text{c}/\text{cm}^2$ 的 2Pr, 只为疲劳前的 2Pr 的 5.8%($25.3/6.8 \times 100$)。

根据本发明的电铁电容器具有良好的铁电特性, 例如, 相对于实际无限次数的读和写周期具有耐久性, 并具有高剩余极化。

所属领域的技术人员应认识到, 本申请所公开的发明思想可很广泛地应用。另外, 可以各种方式修改优选实施方式。因此, 应理解, 在以下和上述提到的改形和改变只是例示性的, 这些例子有助于展示本发明思想的范围, 但这些例子并未穷尽所公开的新思想的全部变化范围。

图 1A

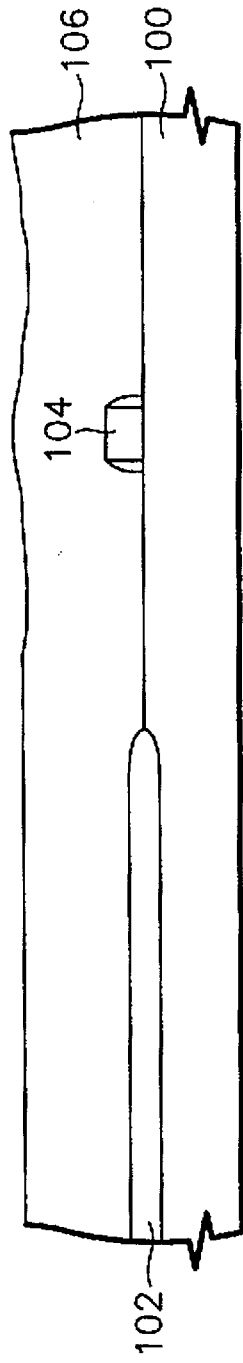


图 1B

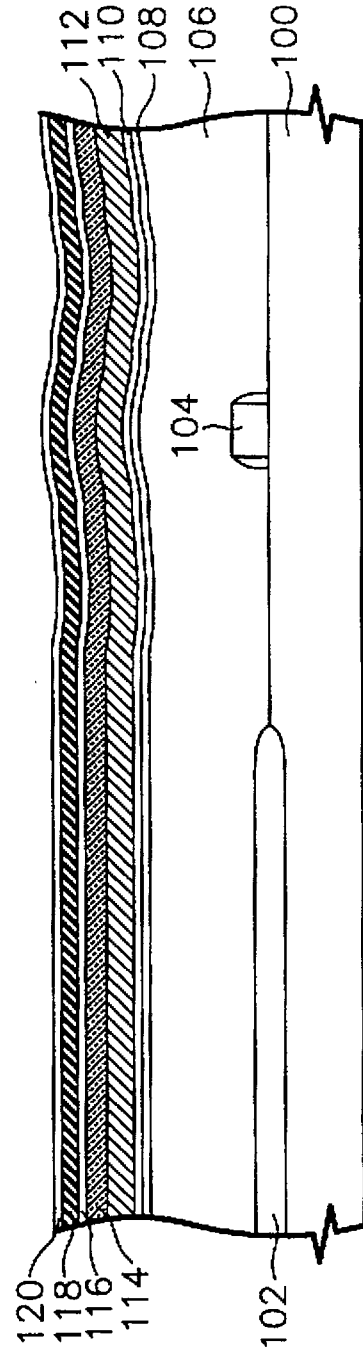


图 1C

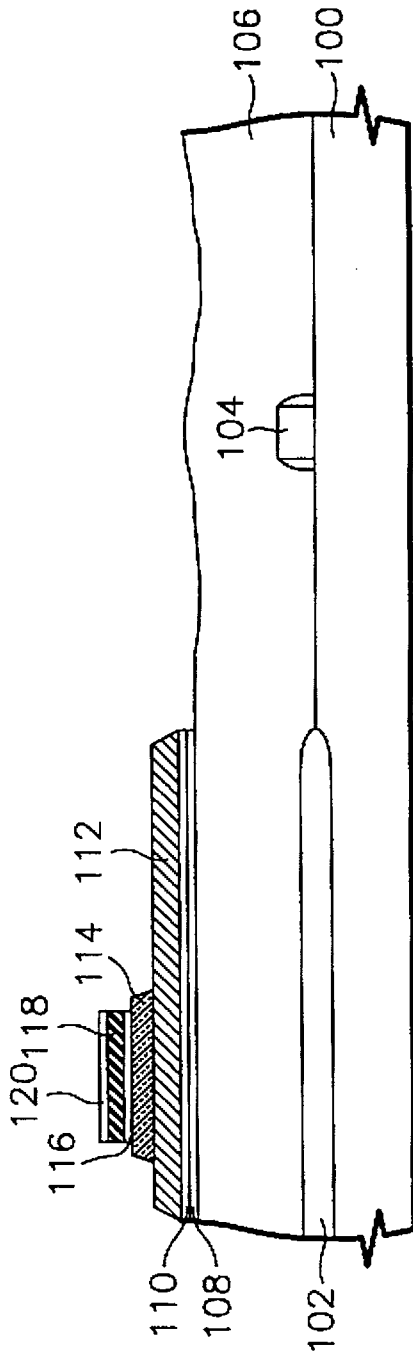


图 1D

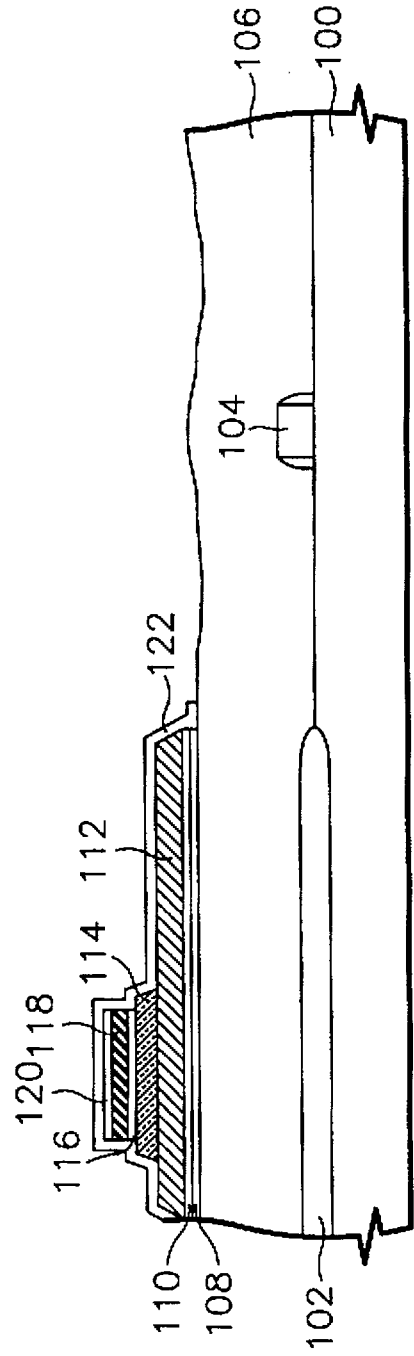


图 1E

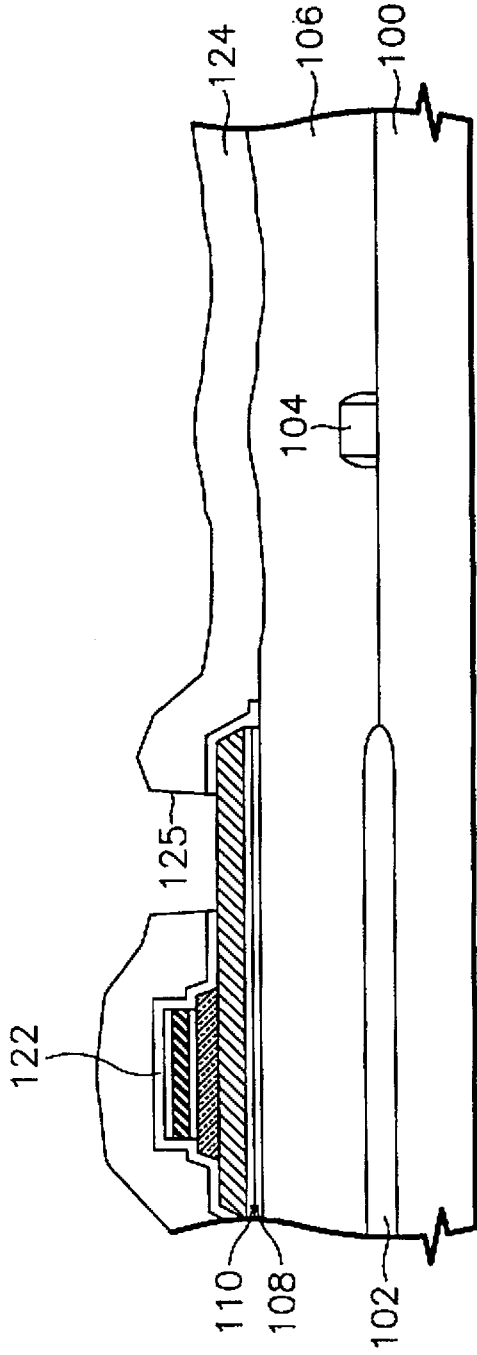


图 1F

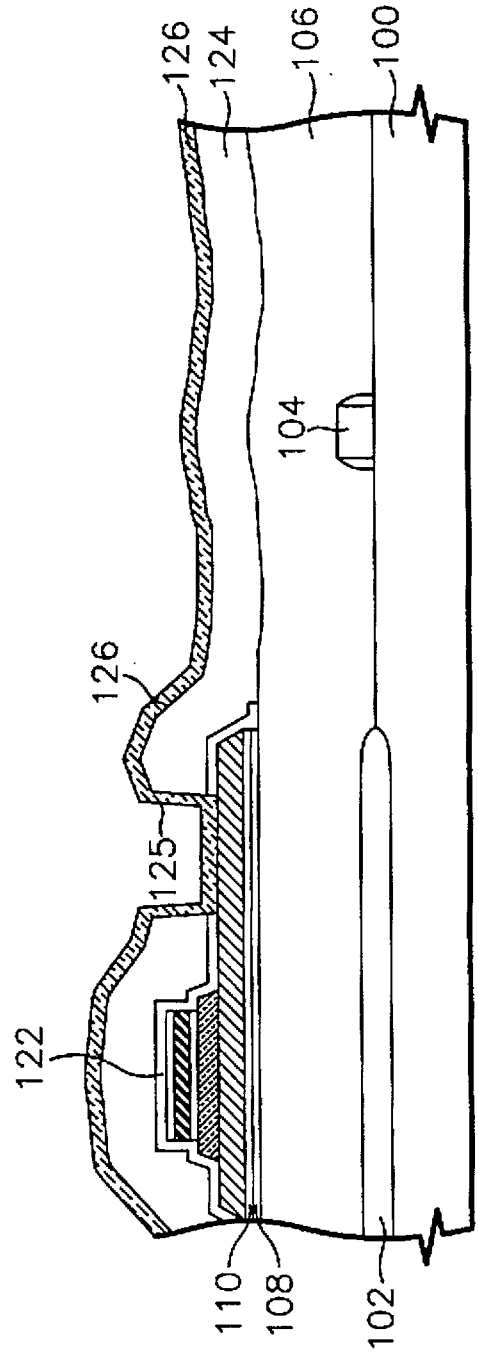


图 1G

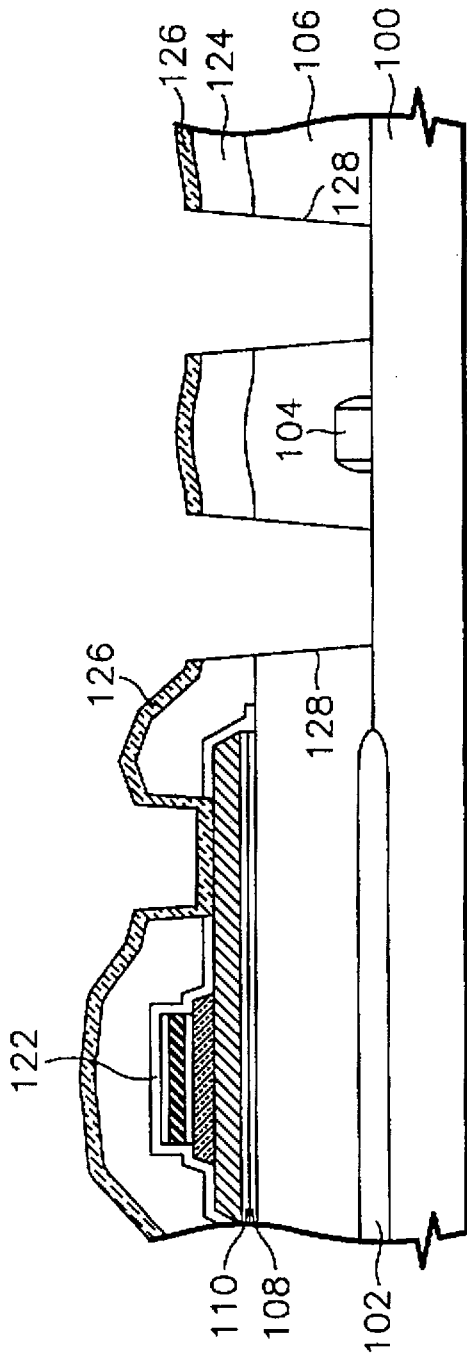


图 1H

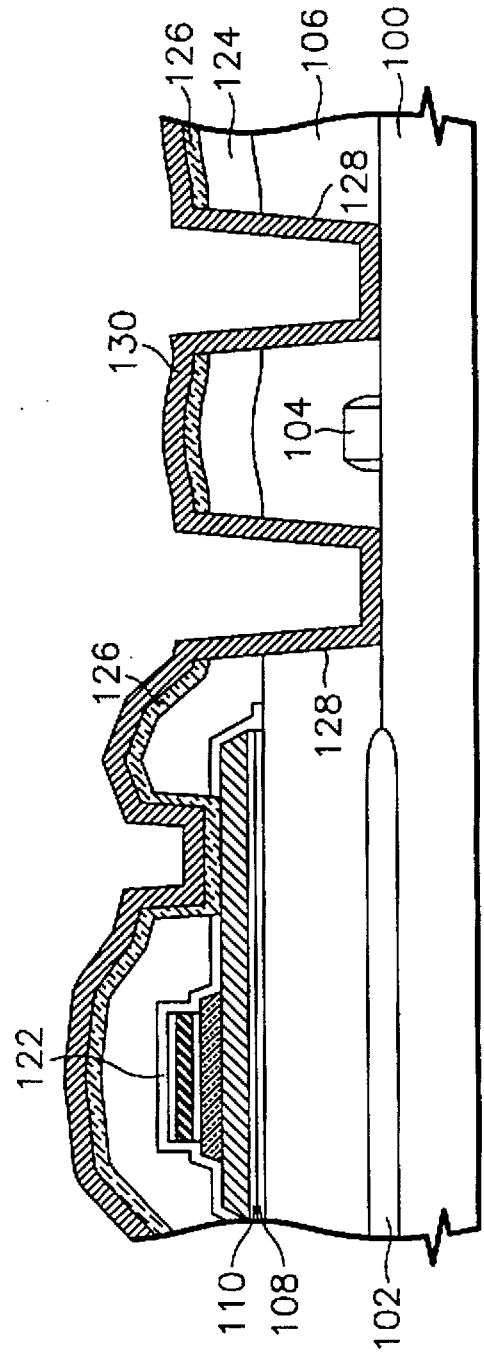


图 II

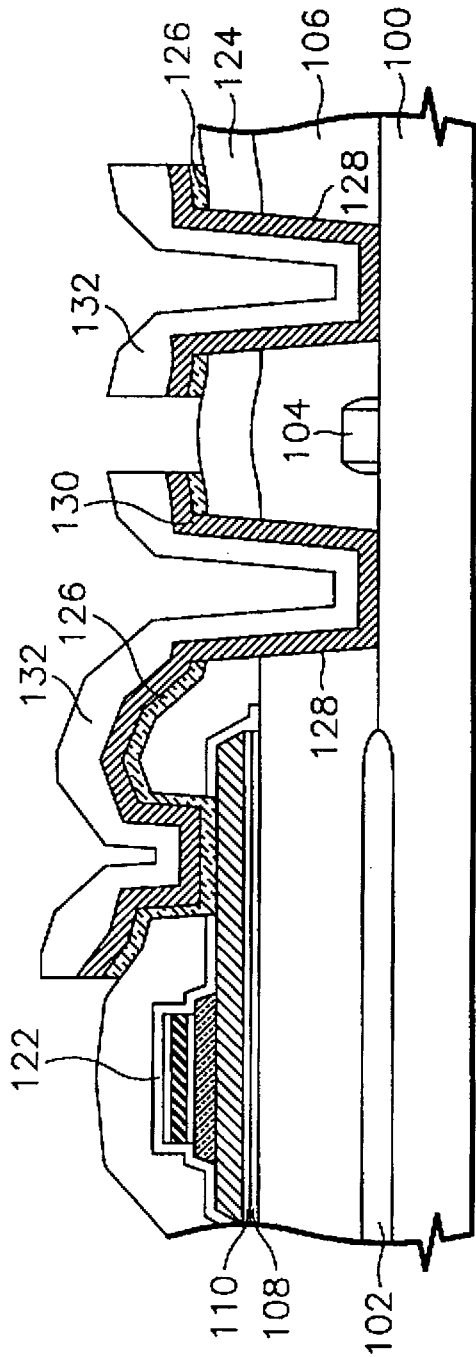


图 1J

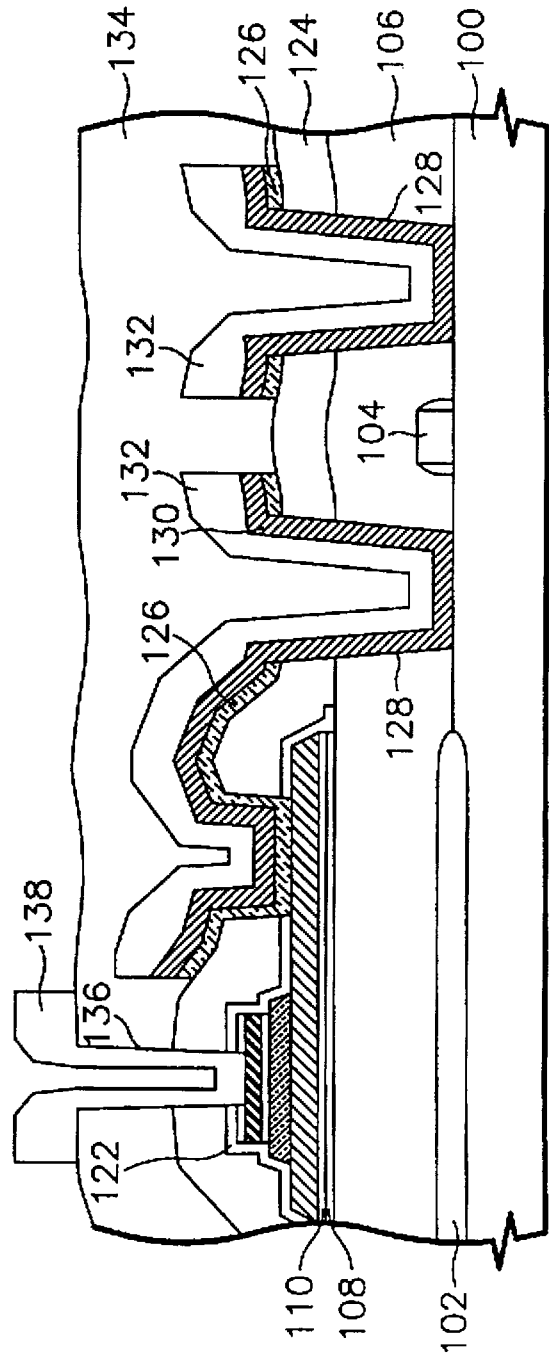


图 2A

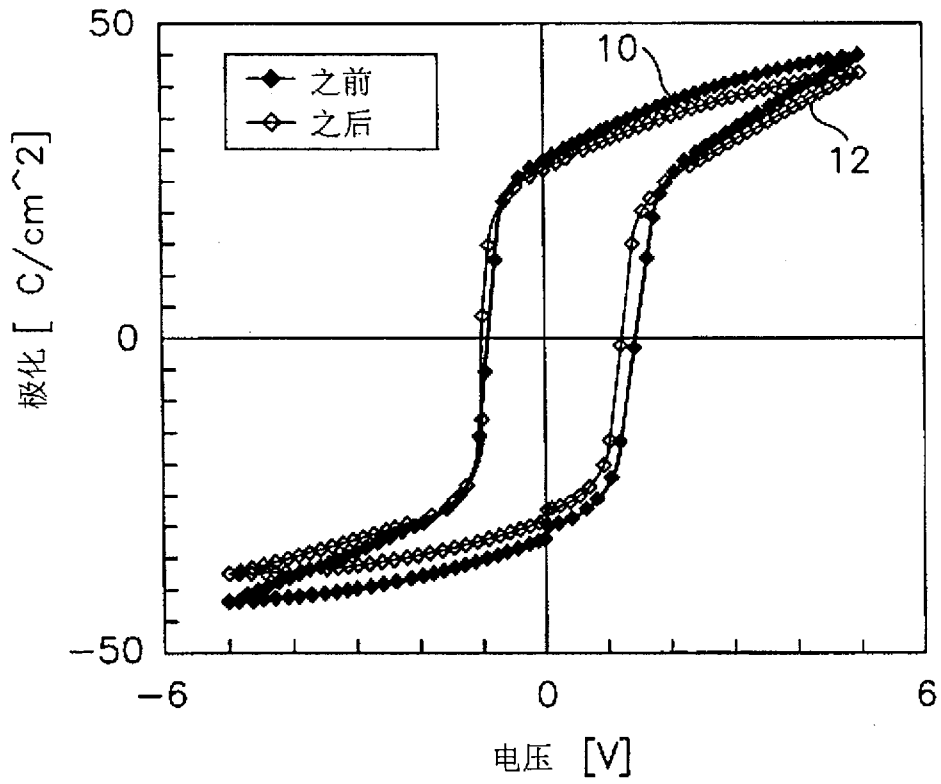


图 2B

