

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4164701号  
(P4164701)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

|                          |  |              |         |  |
|--------------------------|--|--------------|---------|--|
| (51) Int.Cl.             |  | F I          |         |  |
| HO 1 L 21/8246 (2006.01) |  | HO 1 L 27/10 | 4 4 4 B |  |
| HO 1 L 27/105 (2006.01)  |  | HO 1 L 27/10 | 4 4 4 C |  |
|                          |  | HO 1 L 27/10 | 4 4 4 Z |  |

請求項の数 17 (全 19 頁)

|           |                               |           |                               |
|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-151313 (P2006-151313)  | (73) 特許権者 | 000002369                     |
| (22) 出願日  | 平成18年5月31日 (2006.5.31)        |           | セイコーエプソン株式会社                  |
| (65) 公開番号 | 特開2007-324281 (P2007-324281A) |           | 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号              |
| (43) 公開日  | 平成19年12月13日 (2007.12.13)      | (74) 代理人  | 100090387                     |
| 審査請求日     | 平成19年3月5日 (2007.3.5)          |           | 弁理士 布施 行夫                     |
|           |                               | (74) 代理人  | 100090398                     |
|           |                               |           | 弁理士 大淵 美千栄                    |
|           |                               | (72) 発明者  | 木島 健                          |
|           |                               |           | 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 |
|           |                               | 審査官       | 河合 俊英                         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体キャパシタ、強誘電体キャパシタの製造方法、強誘電体メモリおよび強誘電体メモリの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、  
前記基板の上方に形成された第1電極と、  
前記第1電極の上方に形成された、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  で表される複合酸化物からなる第1強誘電体層と、  
前記第1強誘電体層の上方に形成され、 $Pb(Zr, Ti)_{1-x}Nb_xO_3$  で表される複合酸化物からなる第2強誘電体層と、  
前記第2強誘電体層の上方に形成された第2電極と、を含み、  
前記第2強誘電体層は、前記第1強誘電体層より膜厚が小さい、強誘電体キャパシタ。

10

【請求項2】

請求項1において、  
前記第2強誘電体層の複合酸化物において、 $0.1 < x < 0.3$  である、強誘電体キャパシタ。

【請求項3】

請求項1または2において、  
さらに、前記第2強誘電体層は、0.5モル%以上のSi、あるいはSiおよびGeを含む、強誘電体キャパシタ。

【請求項4】

請求項1または2のいずれかにおいて、

20

さらに、前記第2強誘電体層は、0.5モル%以上、5モル%以下のSiを含む、強誘電体キャパシタ。

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれかにおいて、

前記第2電極は、前記第2強誘電体層上に形成された酸化イリジウム層と、該酸化イリジウム層上に形成されたイリジウム層とを有する、強誘電体キャパシタ。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれかにおいて、

前記第1電極は、白金層、イリジウム層および酸化イリジウム層から選択される少なくとも1つの層を有する、強誘電体キャパシタ。

10

【請求項7】

基板の上方に第1電極を形成する工程と、

前記第1電極の上方に、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ で表される複合酸化物からなる第1強誘電体層をCVD法で形成する工程と、

前記第1強誘電体層の上方に、 $Pb(Zr, Ti)_{1-x}Nb_xO_3$ で表される複合酸化物からなる第2強誘電体層を溶液法で形成する工程と、

前記第2強誘電体層の上方に第2電極を形成する工程と、を含み、

前記第2強誘電体層は、前記第1強誘電体層より膜厚が小さい、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項8】

請求項7において、

前記第1強誘電体層は、MOCVD法で形成される、強誘電体キャパシタの製造方法。

20

【請求項9】

請求項7または8において、

前記溶液法は、ゾルゲル法である、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項10】

請求項7または8において、

前記溶液法は、MOD法である、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項11】

請求項7ないし10のいずれかにおいて、

前記第2強誘電体層の複合酸化物において、 $0.1 < x < 0.3$ である、強誘電体キャパシタの製造方法。

30

【請求項12】

請求項7ないし11のいずれかにおいて、

さらに、前記第2強誘電体層は、0.5モル%以上のSi、あるいはSiおよびGeを含む、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項13】

請求項7ないし11のいずれかにおいて、

さらに、前記第2強誘電体層は、0.5モル%以上、5モル%以下のSiを含む、強誘電体キャパシタの製造方法。

40

【請求項14】

請求項7ないし13のいずれかにおいて、

前記第2電極は、前記第2強誘電体層上に形成された酸化イリジウム層と、該酸化イリジウム層上に形成されたイリジウム層とを有する、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項15】

請求項7ないし14のいずれかにおいて、

前記第1電極は、白金層、イリジウム層および酸化イリジウム層から選択される少なくとも1つの層を有する、強誘電体キャパシタの製造方法。

【請求項16】

請求項1ないし6のいずれかに記載の強誘電体キャパシタを含む、強誘電体メモリ。

50

## 【請求項 17】

請求項 7 ないし 15 のいずれかに記載の強誘電体キャパシタの製造方法を含む、強誘電体メモリの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、Pb系ペロブスカイト型酸化物を用いた強誘電体キャパシタ、強誘電体キャパシタの製造方法、および本発明の強誘電体キャパシタを用いた強誘電体メモリに関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

PZT ( $Pb(Zr, Ti)O_3$ ) などの Pb 系ペロブスカイト型酸化物は、優れた強誘電特性あるいは圧電特性を有する。そのため、例えば強誘電体キャパシタの強誘電体膜として注目されている（特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】特開 2001-139313 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

本発明の目的は、信頼性に優れた強誘電体キャパシタおよびその製造方法を提供することにある。

20

## 【0004】

本発明の他の目的は、本発明にかかる強誘電体キャパシタを含む強誘電体メモリを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明にかかる強誘電体キャパシタは、  
 基板と、  
 前記基板の上方に形成された第 1 電極と、  
 前記第 1 電極の上方に形成された、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  で表される複合酸化物からなる第 1 強誘電体層と、  
 前記第 1 強誘電体層の上方に形成され、 $Pb(Zr, Ti)_{1-x}Nb_xO_3$  で表される複合酸化物からなる第 2 強誘電体層と、  
 前記第 2 強誘電体層の上方に形成された第 2 電極と、を含む。

30

## 【0006】

本発明の強誘電体キャパシタによれば、第 1 強誘電体層の上方に特定の第 2 の強誘電体層を有することにより、第 1 強誘電体層の結晶欠陥の発生を防止し、優れた強誘電特性を發揮できる。

## 【0007】

本発明において、特定の A 部材（以下、「A 部材」という。）の上方に設けられた特定の B 部材（以下、「B 部材」という。）というとき、A 部材の上に直接 B 部材が設けられた場合と、A 部材の上に他の部材を介して B 部材が設けられた場合とを含む意味である。

40

## 【0008】

本発明の強誘電体キャパシタにおいて、  
 前記第 2 強誘電体層の複合酸化物において、 $0.1 < x < 0.3$  であることができる。

## 【0009】

本発明の強誘電体キャパシタにおいて、  
 さらに、前記第 2 強誘電体層は、0.5 モル%以上の Si、あるいは Si および Ge を含むことができる。

## 【0010】

本発明の強誘電体キャパシタにおいて、

50

前記第2強誘電体層は、前記第1強誘電体層より膜厚が小さいことができる。

【0011】

本発明の強誘電体キャパシタにおいて、

前記第2電極は、前記第2強誘電体層上に形成された酸化イリジウム層と、該酸化イリジウム層上に形成されたイリジウム層とを有することができる。

【0012】

本発明の強誘電体キャパシタにおいて、

前記第1電極は、白金層、イリジウム層および酸化イリジウム層から選択される少なくとも1つの層を有することができる。

【0013】

本発明にかかる強誘電体キャパシタの製造方法は、

基板の上方に第1電極を形成する工程と、

前記第1電極の上方に、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ で表される複合酸化物からなる第1強誘電体層をCVD法で形成する工程と、

前記第1強誘電体層の上方に、 $Pb(Zr, Ti)_{1-x}Nb_xO_3$ で表される複合酸化物からなる第2強誘電体層を溶液法で形成する工程と、

前記第2強誘電体層の上方に第2電極を形成する工程と、を含む。

【0014】

本発明の製造方法によれば、第1強誘電体層の上方に特定の第2強誘電体を形成することにより、第1強誘電体層の結晶欠陥の発生を防止し、優れた強誘電特性を有する強誘電体キャパシタを製造方法できる。

【0015】

本発明の製造方法において、

前記第1強誘電体層は、MOCVD法で形成されることができる。

【0016】

本発明にかかる強誘電体メモリは、本発明にかかる強誘電体キャパシタを含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0018】

1. 強誘電体キャパシタ

図1は、本実施形態にかかる強誘電体キャパシタ100を模式的に示す断面図である。

【0019】

本実施形態にかかる強誘電体キャパシタ100は、基板20と、基板20の上方に形成された第1電極22と、第1電極22の上方に形成された、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ で表される複合酸化物からなる第1強誘電体層24と、第1強誘電体層24の上方に形成され、 $Pb(Zr, Ti)_{1-x}Nb_xO_3$ で表される複合酸化物からなる第2強誘電体層26と、第2強誘電体層26の上方に形成された第2電極30と、を含む。

【0020】

基板20としては、本実施形態の強誘電体キャパシタ100の種類や用途によって各種のものを用いることができる。例えば、強誘電体キャパシタ100を強誘電体メモリのキャパシタに用いる場合には、基板20としては、トランジスタなどの素子が形成されたシリコン基板を用いることができる。

【0021】

図1に示す例では、基板20上に、第1電極22が形成されている。第1電極22は、例えば白金、イリジウムなどの白金族金属あるいは酸化イリジウムなどの導電性酸化膜から構成されている。第1電極22は、上記導電層の単層あるいは2種以上の積層であってもよい。

【0022】

10

20

30

40

50

第1強誘電体層24および第2強誘電体層26の膜厚は、本実施形態が適用される強誘電体メモリによって適宜選択される。主には第1強誘電体層24がキャパシタ100の強誘電体膜を構成する。第2強誘電体層26は、第1強誘電体層24の特性劣化を抑制する機能を有する。したがって、第2強誘電体層26の膜厚は、少なくとも、第1強誘電体層24の表面を覆い、かつ第1強誘電体層24の最表面に形成された異相を吸収するように設定される。例えば、図1に示すキャパシタ100の例では、第2強誘電体層26の膜厚は、100~1000nmとすることができる。

【0023】

本実施形態では、第1強誘電体層24は、 $Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ (PZT)であることができる。ここで、0.35 y 0.65であることができる。

10

【0024】

また、第2強誘電体層26は、TiサイトにNbをドーピングした $Pb(Zr, Ti)_{1-x}Nb_xO_3$ (PZTN)であることができる。この場合、0.1 x 0.3の範囲でNbを含むことができる。また、ZrとTiとの比( $Zr/Ti$ )は、0.2~0.8であることができる。以下、第2強誘電体層26について詳細に説明する。

【0025】

Nbは、Tiとサイズ(イオン半径が近く、原子半径は同一である)がほぼ同じで、重さが2倍あり、格子振動による原子間の衝突によっても格子から原子が抜けにくい。また原子価は、+5価で安定であり、たとえPbが抜けても、 $Nb^{5+}$ によりPb抜けの価数を補うことができる。また結晶化時に、Pb抜けが発生したとしても、サイズの大きなOが抜けるより、サイズの小さなNbが入る方が容易である。

20

【0026】

また、Nbは+4価も存在するため、 $Ti^{4+}$ の代わりは十分に行うことが可能である。更に、実際にはNbは共有結合性が非常に強く、Pbも抜け難くなっていると考えられる(H. Miyazawa, E. Natori, S. Miyashita; Jpn. J. Appl. Phys. 39(2000)5679)。

【0027】

第2強誘電体層26をPZTNで構成し、Nbを特定の割合で含むことにより、Pbの欠損による悪影響を解消し、優れた組成制御性を有する。その結果、PZTNは、通常のPZTに比べて極めて良好なヒステリシス特性、リーク特性、耐還元性および絶縁性などを有する。

30

【0028】

これまで、PZTへのNbドーピングは、主にZrリッチの稜面体晶領域で行われてきたが、その量は、0.2~0.025モル%(J. Am. Ceram. Soc., 84(2001)902; Phys. Rev. Lett., 83(1999)1347)程度と、極僅かなものである。このようにNbを多量にドーピングすることができなかつた要因は、Nbを例えば10モル%添加すると、結晶化温度が800以上上昇してしまうことによるものであったと考えられる。

【0029】

そこで、第2強誘電体層26の前駆体組成物に、更に $PbSiO_3$ シリケートを例えば、0.5~10モル%の割合で添加することが好ましい。これによりPZTNの結晶化エネルギーを軽減させることができる。すなわち、強誘電体層の材料としてPZTNを用いる場合、Nb添加とともに、 $PbSiO_3$ シリケートを添加することでPZTNの結晶化温度の低減を図ることができる。また、シリケートの代わりに、シリケートとゲルマネートを混合して用いることもできる。本願発明者らは、シリコンが、焼結剤として働いた後、Aサイトイオンとして、結晶の一部を構成していることを確認した(図2参照)。すなわち、図2に示すように、チタン酸鉛中にシリコンを添加すると、Aサイトイオンのラマン振動モードE(1TO)に変化が見られた。また、ラマン振動モードに変化が見られたのは、Si添加量が8モル%以下の場合であった。従って、Siの微少添加では、SiはペロブスカイトのAサイトに存在していることが確認された。

40

50

## 【0030】

以上のように、本実施形態では、 $Pb(Zr, Ti, Nb)O_3$  (PZTN) で表される強誘電体は、好ましくは0.5モル%以上のSi、あるいはSiおよびGe、より好ましくは0.5ないし10モル%のSi、あるいはSiおよびGeを含むことができる。

## 【0031】

本実施形態では、第2強誘電体層26上に、第2電極層30が形成されている。第2電極層30は、第2強誘電体層26上に形成された酸化物電極32と、酸化物電極32上に形成された金属電極34とを有する。酸化物電極32は、例えば、酸化イリジウムからなり、金属電極34は、例えば、イリジウムからなる。このように酸化物電極32を形成することにより、第2強誘電体層26上に直接金属電極を形成する場合に比べて、第2強誘電体層26の酸素欠損をより確実に少なくできる。これは、酸化イリジウム中の酸素によって第2強誘電体層26を構成するPZTNの酸素が電極側に拡散することを防止できることによる。また、金属電極34を形成することにより、第2電極層30の導電性をより高くできる。さらに、金属電極34としてイリジウムを用いることにより、例えば白金を用いた場合に比べて顕著な柱状構造を有さないため、金属電極34を介して外部から強誘電体層26、24に悪影響を与えるような気体（例えば還元性ガス）の侵入を防止することができる。本実施形態では、第2電極層30は、酸化物電極32と金属電極34の積層構造を有するが、酸化イリジウムなどの導電性複合酸化物層あるいはイリジウムなどの金属層の単層構造であってもよい。

## 【0032】

本実施形態では、さらに、必要に応じて、表面に保護層30を有することができる。保護層30は、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、アルミナなどの絶縁性の膜から構成される。保護層30は、第1強誘電体層24および第2強誘電体層26が還元性のガス（例えば水素）によって劣化することを防止する機能を有する。

## 【0033】

本実施形態にかかる強誘電体キャパシタ100によれば、第1強誘電体層24 (PZT層) 上に特定の第2強誘電体層 (PZTN層) 26を形成することにより、後述するように、第1強誘電体層24は非常に高い絶縁性を有し、優れた強誘電特性および圧電特性を有することができる。

## 【0034】

すなわち、PZT層は、熱処理することにより、PZT層内から鉛および酸素が抜けて欠損を生じやすい。特に酸素欠損ができると、酸素原子は他の元素よりも動きやすいため酸素原子の拡散が起こる。さらに、酸素欠損により電荷のバランスが崩れてPZTのPb, Zr, Tiが不安定になることにより、これらの元素の拡散係数も大きくなる。これに対し、PZTN層においては、結晶中の欠陥が極めて少なく、特に酸素欠損を防ぐことができるため、PZT層の酸素元素の拡散を抑えることができる。そのために熱処理によるPZTの結晶欠陥の発生を抑えることができ、その絶縁性を高く維持することができる。

## 【0035】

また、本実施形態にかかる強誘電体キャパシタ100は、第2電極層30として、酸化物電極32と、金属電極34とを有する。酸化物電極32は酸素を有することから、第2強誘電体層26の酸素の拡散を防止することができ、該第2強誘電体層26の酸素欠損を少なくできる。その結果、この点からも強誘電体キャパシタの疲労特性、インプリント特性を良好にできる。

## 【0036】

## 2. 強誘電体キャパシタの製造方法

本発明の実施形態にかかる強誘電体キャパシタの製造方法は、少なくとも以下の工程を有する。

## 【0037】

基板20の上方に第1電極22を形成する工程と、第1電極22の上方に、Pb(Zr

10

20

30

40

50

、 $TiO_3$  で表される強誘電体からなる第1強誘電体層24をCVD法で形成する工程と、第1強誘電体層24の上方に、 $Pb(Zr, Ti)_{1-x}Nb_xO_3$  で表される強誘電体からなる第2強誘電体層26を溶液法で形成する工程と、第2強誘電体層26の上方に第2電極30を形成する工程と、を含む。

【0038】

以下、本実施形態にかかる製造方法について図1を参照して具体的に述べる。

【0039】

(1) 第1電極22の形成

基板20上に第1電極22を形成する。この第1電極層22は、白金層、イリジウム層および酸化イリジウム層から選択される少なくとも1つの層を有する。第1電極22は、第1強誘電体層24の結晶配行性を制御するためのシード層あるいはバッファ層として機能することができる。例えば、第1強誘電体層24を(111)の結晶配向にする場合には、第1電極22として、Pt, Ir, Ruなどの白金族を用いることができる。

10

【0040】

(2) 第1強誘電体層24の形成

第1電極22の上に、 $Pb(Zr, Ti)O_3$  からなる第1強誘電体層24をCVD法、好ましくはMOCVD法で形成する。具体的には、Pb、ZrまたはTiを有する有機金属化合物を含む原料ガスと酸化性ガスとを加熱した基板20(第1電極22)に向けて吹き付ける。このときの加熱温度(成膜温度)は、例えば400~600で行うことができる。これにより、有機金属化合物を熱分解させて、第1電極22上にPZTからなる第1強誘電体層24を形成する。ついで、例えばRTA(ラピッドサーマルアニール)によって熱処理を行う。この熱処理は、前記成膜温度より高いことが好ましい。第1強誘電体層24をMOCVD法で形成することにより、比較的低い成膜温度でPZT層を形成することができる反面、第1強誘電体層24の表面モフォロジーはやや劣ったものとなる。

20

【0041】

PZTを成膜するための有機金属化合物としては、公知のものを用いることができる。かかる有機金属化合物としては、以下のものを例示することができる。

【0042】

Pbを含む有機金属化合物；

$Pb(CH_3)_4$ 、 $Pb(C_2H_5)_4$ 、 $Pb(dpm)_2$ 、

Tiを含む有機金属化合物；

$TiCl_4$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-tC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_2(dpm)_2$ 、 $TiO(dpm)_2$ 、 $TiO(dpm)_2$ 、 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 、

Zrを含む有機金属化合物；

$ZrCl_4$ 、 $Zr(O-iC_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-tC_4H_9)_4$ 、 $Zr(dpm)_4$ 。

30

【0043】

なお、上記式において、「dpm」は、 $(C(CH_3)_3)_2(CO)_2CH_2$ を表す。

40

【0044】

第1強誘電体層24は、前述したように、第1電極22に対してエピタキシャル成長させることによって形成することができる。この場合、第1強誘電体層24は、第1電極22と同じ面方位をもって成長する。例えば、第1電極22として白金を用いると、第1強誘電体層24は(111)配向を有する。

【0045】

(3) 第2強誘電体層26の形成

第2強誘電体層26は溶液法、例えば、ゾルゲル法、MOD法を用いて形成される。本実施形態では、第2強誘電体層26は、 $Pb(Zr, Ti, Nb)O_3$  で表される強誘電

50

体を形成するための前駆体を含む特定の前駆体組成物を塗布した後、熱処理を行うことにより形成することができる。

【0046】

以下に、前駆体組成物およびその製造方法について詳述する。

【0047】

前記前駆体組成物は、Pb、Zr、TiまたはNbを含む熱分解性有機金属化合物、Pb、Zr、TiまたはNbを含む加水分解性有機金属化合物、その部分加水分解物および/または重縮合物の少なくとも1種と、ポリカルボン酸およびポリカルボン酸エステルの少なくとも1種と、有機溶媒と、を含む。

【0048】

前駆体組成物は、複合金属酸化物となる材料の構成金属をそれぞれ含んでなる有機金属化合物、あるいはその部分加水分解物および/または重縮合物を各金属が所望のモル比となるように混合され、さらにアルコールなどの有機溶媒を用いてこれらを溶解、または分散させることにより作製することができる。有機金属化合物は、溶液状態で安定なものをを用いることが好ましい。

【0049】

本実施形態において、使用可能な有機金属化合物としては、加水分解または酸化されることにより、その金属有機化合物に由来する金属酸化物を生成し得るものであり、各金属のアルコキシド、有機金属錯体、および有機酸塩などから選ばれる。

【0050】

複合金属酸化物の構成金属をそれぞれ含む熱分解性有機金属化合物としては、例えば、金属アルコキシド、有機酸塩、ジケトン錯体などの有機金属化合物を用いることができる。複合金属酸化物の構成金属をそれぞれ含む加水分解性有機金属化合物としては、金属アルコキシドなどの有機金属化合物を用いることができる。有機金属化合物の例として以下のものが挙げられる。

【0051】

Pbを含む有機金属化合物としては、酢酸鉛、オクチル酸鉛を例示できる。ZrまたはTiを含む有機金属化合物としては、これらのアルコキシド、酢酸塩、オクチル酸塩などを例示できる。

【0052】

Nbを含む有機金属化合物としては、オクチル酸ニオブ、オクチル酸鉛ニオブを例示できる。オクチル酸ニオブは、図3に示したように、Nbが2原子共有結合して、その他の部分にオクチル基が存在する構造である。

【0053】

本実施形態の原料組成物において、有機溶媒としては、アルコールを用いることができる。溶媒としてアルコールを用いると、有機金属化合物とポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルの両者を良好に溶解することができる。アルコールとしては、特に限定されないが、ブタノール、メタノール、エタノール、プロパノールなどの1価のアルコール、または多価アルコールを例示できる。かかるアルコールとしては、例えば以下のものをあげることができる。

【0054】

1価のアルコール類；

プロパノール（プロピルアルコール）として、1-プロパノール（沸点97.4）、2-プロパノール（沸点82.7）、  
 ブタノール（ブチルアルコール）として、1-ブタノール（沸点117）、2-ブタノール（沸点100）、2-メチル-1-プロパノール（沸点108）、2-メチル-2-プロパノール（融点25.4、沸点83）、  
 ペンタノール（アミルアルコール）として、1-ペンタノール（沸点137）、3-メチル-1-ブタノール（沸点131）、2-メチル-1-ブタノール（沸点128）、2,2ジメチル-1-プロパノール（沸点113）、2-ペンタノール（沸点11

10

20

30

40

50

9 )、3 - メチル - 2 - ブタノール ( 沸点 1 1 2 . 5 )、3 - ペンタノール ( 沸点 1 1 7 )、2 - メチル - 2 - ブタノール ( 沸点 1 0 2 )、  
多価アルコール類；  
エチレングリコール ( 融点 - 1 1 . 5 ，沸点 1 9 7 . 5 )、グリセリン ( 融点 1 7 ，沸点 2 9 0 )。

**【 0 0 5 5 】**

前駆体組成物において、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルは、2 価以上であることができる。本発明に用いるポリカルボン酸としては、以下のものを例示できる。3 価のカルボン酸としては、T r a n s - アコニット酸、トリメシン酸、4 価のカルボン酸としては、ピロメリット酸、1 , 2 , 3 , 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸等が挙げられる。また、ポリカルボン酸エステルとしては、2 価のコハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、マロン酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、3 価のクエン酸トリブチル、1 , 1 , 2 - エタントリカルボン酸トリエチル、4 価の 1 , 1 , 2 , 2 - エタンテトラカルボン酸テトラエチル、1 , 2 , 4 - ベンゼントリカルボン酸トリメチル等が挙げられる。ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルの例を図 4 . A ~ 図 4 . D に示す。

10

**【 0 0 5 6 】**

前駆体組成物において、2 価のカルボン酸エステルとしては、好ましくは、コハク酸エステル、マレイン酸エステルおよびマロン酸エステルから選択される少なくとも 1 種であることができる。これらのエステルの具体例としては、コハク酸ジメチル、マレイン酸ジメチル、マロン酸ジメチルをあげることができる。

20

**【 0 0 5 7 】**

ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルは、有機溶媒より高い沸点を有することができる。ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルの沸点が有機溶媒より高いことにより、後述するように、原料組成物の反応をより速やかに行うことができる。

**【 0 0 5 8 】**

前記ポリカルボン酸エステルの分子量は、1 5 0 以下であることができる。ポリカルボン酸エステルの分子量が大きすぎると、熱処理時においてエステルが揮発する際に膜にダメージを与えやすく、緻密な膜を得られないことがある。

**【 0 0 5 9 】**

前記ポリカルボン酸エステルは、室温において液体であることができる。ポリカルボン酸エステルが室温で固体であると、液がゲル化することがある。

30

**【 0 0 6 0 】**

上述した前駆体組成物によって得られる複合金属酸化物は、好ましくは  $0 . 0 5 \times < 1$  の範囲で、さらに好ましくは  $0 . 1 \times 0 . 3$  の範囲で N b を含むことができる。また、前記複合金属酸化物は、好ましくは 0 . 5 モル% 以上、より好ましくは 0 . 5 モル% 以上、5 モル% 以下の S i、あるいは S i および G e を含むことができる。本実施形態では、複合金属酸化物は、T i サイトに N b をドーピングした P b ( Z r、T i、N b ) O<sub>3</sub> ( P Z T N ) であることができる。

**【 0 0 6 1 】**

本実施形態の第 2 強誘電体層 2 6 を構成する P Z T N によれば、N b を特定の割合で含むことにより、P b の欠損による悪影響を解消し、優れた組成制御性を有する。

40

**【 0 0 6 2 】**

ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルの使用量は、複合金属酸化物の組成に依存する。たとえば複合金属酸化物を形成するための金属の合計モルイオン濃度とポリカルボン酸 ( エステル ) のモルイオン濃度は、好ましくは 1 ( ポリカルボン酸 ( エステル ) のモルイオン濃度 ) / ( 原料溶液の金属の総モルイオン濃度 ) とすることができる。

**【 0 0 6 3 】**

ここで、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルのモル数とは、価数のことである。つまり、2 価のポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルであれば、1 分子のポ

50

リカルボン酸またはポリカルボン酸エステルが、原料溶液の金属 1 モルに対して、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステル 0.5 モルで 1 : 1 ということになる。

【 0 0 6 4 】

第 2 の強誘電体層 2 6 は、上述した前駆体組成物を、第 1 の強誘電体層 2 4 上に塗布した後、熱処理することにより得られる。

【 0 0 6 5 】

具体的には、前駆体組成物をたとえばスピン塗布法によって基体上に塗布し、ホットプレートなどを用いて 150 ~ 180 で乾燥処理を行い、溶媒を除去する。その後、ホットプレートなどを用いて 300 ~ 350 で脱脂熱処理（主に有機成分の分解除去）を行う。その後、必要に応じて上記塗布工程、乾燥処理工程および脱脂熱処理を複数回所望の膜厚の塗布膜を得る。さらに、結晶化アニール（焼成）により、所望の膜厚の第 2 強誘電体層 2 6 を形成する。結晶化のための焼成は、酸素雰囲気中でラピッドサーマルアニール（RTA）などを用いて、650 ~ 700 で行うことができる。

10

【 0 0 6 6 】

（ 4 ）第 2 電極 3 0 の形成

第 2 強誘電体層 2 6 上に、第 2 電極 3 0 を形成する。図 1 に示す例では、第 2 電極 3 0 は、例えば以下の方法で形成することができる。すなわち、まず、第 2 強誘電体層 2 6 上に、反応性スパッタ法にて酸化イリジウム層からなる酸化電極 3 2 を形成し、ついで、酸化電極 3 2 上に、反応性スパッタ法によってイリジウム層からなる金属電極 3 4 を形成する。第 2 電極 3 0 は、スパッタ法、CVD法などによって形成することができる。

20

【 0 0 6 7 】

（ 5 ）キャパシタの形成

第 1、第 2 強誘電体層 2 4、2 6 および第 2 電極 3 0 を公知のリソグラフィーおよびエッチングによってパターンニングする。

【 0 0 6 8 】

さらに必要に応じて、基板 2 0、第 1 電極 2 2、強誘電体層 2 4、2 6 および第 2 電極層 3 0 の露出面に、酸化層（酸化シリコン）、窒化物（窒化シリコン）、アルミナなどからなる保護層 3 0 を公知の方法（CVD法等）で形成することができる。

【 0 0 6 9 】

本実施形態の製造方法によれば、第 1 強誘電体層 2 4 上に第 2 強誘電体層 2 6 を形成することにより、以下の作用効果を有する。すなわち、第 1 強誘電体層（PZT層）2 4 上に第 2 強誘電体層（PZTN層）2 6 を形成することにより、PZT層の結晶欠陥の発生を抑制することができ、かつ、PZT層の原子が拡散することを防止することができる。その結果、本実施形態の強誘電体キャパシタは、PZT層の絶縁性が劣化することがなく、優れた強誘電特性、圧電特性を發揮することができる。

30

【 0 0 7 0 】

以下、PZT層 2 4 と PZTN層 2 6 の組み合わせについて、上記作用効果を具体的に述べる。

【 0 0 7 1 】

強誘電体層は、結晶欠陥が層の最上部に集中して存在しやすい。特に PZT の場合、結晶化温度が 500 程度と低く、デバイス应用到しているものの、鉛（Pb）の高い蒸気圧によって、層の最上部に鉛欠損が生じやすい。鉛欠損による欠陥を生じると、電荷中性の原理により、同時に酸素欠損を生じる（ショットキー欠陥）。この結果、PZTは、高いリーク電流を示すことが知られている。このように、PZT層を形成する場合、低い結晶化温度により良好な PZT 結晶膜を得ることは比較的容易であるが、PZT層の最上部において生じる鉛欠損と酸素欠損を含む異相によって大きなリーク電流が発生しやすい。そのために、PZT層は、良好な保持特性、例えばファティーグ特性、インプリント特性などを得ることが困難であった。

40

【 0 0 7 2 】

一方、PZTNは、鉛の高い蒸気圧により欠陥を形成しても、ニオブの高い共有結合性

50

と多価元素であることを利用して酸素欠損を防止できる強誘電体である。この結果、PZTNはPZTの約1/10,000のリーク電流を示すことが、すでに本願発明者によって確認されている。しかしながら、PZTと比較して結晶化温度が若干高くなる傾向がある。

#### 【0073】

本発明は、PZTとPZTNの両者のメリットを足し合わせ、かつデメリットを互いに補完したものである。たとえば、初めに膜厚（例えば1 $\mu$ m）のPZT結晶層を形成する。この時、PZTは結晶化温度が低いために、良好な結晶膜を得ることは比較的容易である。次に、最上層にPZTNの薄い層（例えば100nm）を形成する。PZTN層が結晶化する際に、PZTの結晶配向性を有効に活用し、いわゆるエピタキシャル成長により、PZTN層を低い温度で結晶化することができる。加えて、PZTN層が結晶化する際に、PZT層の最上部の異相を吸収してしまう。そして、既述のとおり、PZTN層は異相を発生し難いセラミックスであるため、積層体の最上層に異相が発生しにくい。このような理由により、本発明の強誘電体キャパシタは、高い絶縁性を有し、後述する実施例からも明らかのように、優れた強誘電特性と圧電特性を有する。

10

#### 【0074】

##### 3. 実施例

以下、本発明の実施例について述べるが、本発明はこれらに限定されない。

#### 【0075】

##### 3.1. 実施例1

実施例1にかかる強誘電体キャパシタは、以下のようにして得た。実施例1では、第1強誘電体層としてPZT層を用い、第2強誘電体層としてPZTN層を用いた。なお、部材の参照番号は図1に示すものと同じである。

20

#### 【0076】

##### (1) 第1電極および第1強誘電体層の形成

まず、シリコン基板20上に、90nmのPt層（第1電極）22を形成した。Pt層は、スパッタ法で形成した。

#### 【0077】

ついで、第1電極22上に、PZTからなる第1強誘電体層（以下、「PZT層」ともいう）24をMOCVD法で形成した。すなわち、Pb、ZrまたはTiを有する有機金属化合物としては、例えば、Pb(dpm)<sub>2</sub>、Zr(dpm)<sub>4</sub>およびTi(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(dpm)<sub>2</sub>を用いた。これらの有機金属化合物を含む溶液を気化させた後、酸素ガスとともにこれらを反応室に導入する。そして、これらの原料ガスを温度600に設定された基板20（第1電極22）にシャワーヘッドを介して吹き付け、PZT層を形成した。PZT層の膜厚は、約1 $\mu$ mであった。また、PZTの組成比は、Pb(Zr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>)O<sub>3</sub>であった。

30

#### 【0078】

##### (2) 第2強誘電体層の形成

次いで、前駆体組成物を調整し、これを用いてPZTNからなる第2強誘電体層（以下、「PZTN層」ともいう）26を形成した。この工程で用いた前駆体組成物は、以下の方法で得た。

40

#### 【0079】

PZTN膜のための前駆体組成物は、Pb、Zr、Ti、およびNbの少なくともいずれかを含む第1ないし第3の原料溶液と、ポリカルボン酸エステルとしてのコハク酸ジメチルと、有機溶媒としてのn-ブタノールとを混合して得た。混合液は、ゾルゲル原料とコハク酸ジメチルとを1:1の割合でn-ブタノールに溶解したものである。

#### 【0080】

第1の原料溶液としては、PbおよびZrによるPbZrO<sub>3</sub>ペロブスカイト結晶を形成するための縮重合体をn-ブタノールの溶媒に無水状態で溶解した溶液を用いた。

#### 【0081】

50

第2の原料溶液としては、PbおよびTiによる $PbTiO_3$ ペロブスカイト結晶を形成するための縮重合体をn-ブタノールの溶媒に無水状態で溶解した溶液を用いた。

【0082】

第3の原料溶液としては、PbおよびNbによる $PbNbO_3$ ペロブスカイト結晶を形成するための縮重合体をn-ブタノールの溶媒に無水状態で溶解した溶液を用いた。

【0083】

上記第1、第2および第3の原料溶液を用いて、 $PbZr_{0.33}Ti_{0.47}Nb_{0.2}O_3$  (PZTN) からなる強誘電体層を形成する場合、(第1の原料溶液) : (第2の原料溶液) : (第3の原料溶液) = 33 : 47 : 20 の比で混合する。さらに、強誘電体層の結晶化温度を低下させる目的で、第4の原料溶液として、 $PbSiO_3$  結晶を形成するための縮重合体をn-ブタノールの溶媒に無水状態で溶解した溶液を、2モル%の割合で上記混合溶液中に添加し、前駆体組成物を得た。

【0084】

このようにして得られた前駆体組成物を第1強誘電体層24上にスピン塗布によって塗布し、塗膜を150~180 で乾燥させた後、300~350 で脱脂熱処理を行った。その後、RTA法によって700 で塗膜を焼成し、約100nmのPZTN層を得た。

【0085】

(3) 上部電極、保護層の形成

ついで、第2強誘電体層(PZTN層) 26上に、スパッタ法にて、60nmのIrO<sub>2</sub>層(酸化物電極)32と、50nmのIr層(金属電極)34を順次形成した。さらに、公知のリソグラフィおよびドライエッチングによって、金属電極34、酸化物電極32、第2強誘電体層26および第1強誘電体層24をパターニングし、キャパシタを形成した。ついで、トリメチルシランを用いたCVD法によって保護層(酸化シリコン層)32を形成した。

【0086】

このようにして得られた実施例1のキャパシタについて、ヒステリシスを求めた。その結果を図5(A)に示す。また、実施例1のキャパシタについて求めた、電圧と分極量(2Pr)との関係を図6に符号aで示す。

【0087】

図5(A)から、実施例1のキャパシタは、強誘電特性に優れ、良好なヒステリシスを有することが確認された。図6から、実施例1のキャパシタによれば、広い電圧範囲で安定した大きな分極量を得ることができることがわかった。

【0088】

3.2. 比較例1

第2強誘電体層26を形成しない他は、実施例1と同様にして比較用キャパシタを得た。この比較用キャパシタについて、ヒステリシスを求めたところ、図5(B)の結果が得られた。図5(B)から、比較用キャパシタでは、ある電圧でヒステリシス特性が得られないことが確認された。

【0089】

また、比較例1の比較用キャパシタについて求めた、電圧と分極量(2Pr)との関係を図6に符号bで示す。図6から、比較例1のキャパシタによれば、実施例1のキャパシタに比べて分極量が小さく、しかも、約50Vより大きい電圧でキャパシタが破壊され、強誘電特性を得ることができないことがわかった。

【0090】

以上のように、本実施例によれば、PZT層の上にPZTN層を有することにより、当該PZTN層を有さない比較例1に比べて、極めて高い絶縁性を有し、優れた強誘電特性を有することが確認された。また、実施例1の残留分極値は、比較例1に比べて約2倍であった。残留分極値は、圧電定数を反映していることから、本実施例では、比較例に比べて2倍近い大きな圧電定数が得られることを示している。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 1 】

## 4 . 強誘電体メモリ

## 4 . 1 . 第 1 強誘電体メモリ

次に、本発明の強誘電体キャパシタを含む強誘電体メモリについて説明する。

## 【 0 0 9 2 】

図 7 には、本発明の強誘電体キャパシタを有する 1 T 1 C 型強誘電体メモリ 5 0 0 の構造図を示す。図 8 は、強誘電体メモリ 5 0 0 の等価回路図である。

## 【 0 0 9 3 】

強誘電体メモリ 5 0 0 は、図 7 に示すように、下部電極 5 0 1 ( 図 1 の第 1 電極 2 2 に対応する )、プレート線に接続される上部電極 5 0 2 ( 図 1 の第 2 電極 3 0 に対応する )、および強誘電体層 5 0 3 ( 図 1 の第 1 , 第 2 強誘電体層 2 4 , 2 6 に対応する ) からなるキャパシタ 5 0 4 ( 図 1 の強誘電体キャパシタ 1 0 0 に対応する ) と、ソース / ドレイン電極の一方がデータ線 5 0 5 に接続され、ワード線に接続されるゲート電極 5 0 6 を有するスイッチ用のトランジスタ素子 5 0 7 からなる D R A M に良く似た構造のメモリ素子である。図 7 において、符号 3 2 は、図 1 の保護層 3 2 に対応する。1 T 1 C 型の強誘電体メモリは、書き込みおよび読み出しが 1 0 0 n s 以下と高速で行うことができ、かつ書き込んだデータは不揮発であるため、S R A M の置き換え等に有望である。

10

## 【 0 0 9 4 】

本実施形態の強誘電体メモリによれば、上記実施形態の強誘電体キャパシタを用いて形成されているため、リーク電流が小さく、疲労特性、インプリント特性に優れる。本実施形態の強誘電体メモリは、上述したものに限定されず、2 T 2 C 型強誘電体メモリなどにも適用できる。

20

## 【 0 0 9 5 】

## 4 . 2 . 第 2 強誘電体メモリ

図 9 ( A ) および図 9 ( B ) は、本発明の強誘電体キャパシタを有する強誘電体メモリ 1 0 0 0 を模式的に示す図である。なお、図 9 ( A ) は、強誘電体メモリ 1 0 0 0 の平面的形状を示すものであり、図 9 ( B ) は、図 9 ( A ) における I - I 断面を示すものである。

## 【 0 0 9 6 】

強誘電体メモリ 1 0 0 0 は、図 9 ( A ) に示すように、メモリセルアレイ 2 0 0 と、周辺回路部 3 0 0 とを有する。そして、メモリセルアレイ 2 0 0 は、行選択のための下部電極 2 1 0 ( 図 1 の第 1 電極 2 2 に対応する ) と、列選択のための上部電極 2 2 0 ( 図 1 の第 2 電極 3 0 に対応する ) とが交叉するように配列されている。また、下部電極 2 1 0 および上部電極 2 2 0 は、複数のライン状の信号電極から成るストライプ形状を有する。なお、信号電極は、下部電極 2 1 0 がビット線、上部電極 2 2 0 がワード線となるように形成することができる。また、周辺回路部 3 0 0 は、前記メモリセルアレイ 2 0 0 に対して選択的に情報の書き込み若しくは読み出しを行うための各種回路を含み、例えば、下部電極 2 1 0 を選択的に制御するための第 1 の駆動回路 3 1 0 と、上部電極 2 2 0 を選択的に制御するための第 2 の駆動回路 3 2 0 と、その他にセンスアンプなどの信号検出回路 ( 図示省略 ) とを含んで構成される。

30

40

## 【 0 0 9 7 】

図 9 ( B ) に示すように、下部電極 2 1 0 と上部電極 2 2 0 との間には、強誘電体層 2 1 5 ( 図 1 の強誘電体層 2 4 , 2 6 に対応する ) が配置されている。メモリセルアレイ 2 0 0 では、この下部電極 2 1 0 と上部電極 2 2 0 との交叉する領域において、強誘電体キャパシタ 2 3 0 ( 図 1 の強誘電体キャパシタ 1 0 0 に対応する ) として機能するメモリセルが構成されている。強誘電体キャパシタ 2 3 0 は、本発明の強誘電体キャパシタ 1 0 0 によって構成される。なお、強誘電体膜 2 1 5 は、少なくとも下部電極 2 1 0 と上部電極 2 2 0 との交叉する領域の間に配置されていけばよい。

## 【 0 0 9 8 】

また、周辺回路部 3 0 0 は、図 9 ( B ) に示すように、半導体基板 4 0 0 上に形成され

50

たM O Sトランジスタ3 3 0を含む。M O Sトランジスタ3 3 0は、ゲート絶縁膜3 3 2、ゲート電極3 3 4、およびソース/ドレイン領域3 3 6を有する。各M O Sトランジスタ3 3 0間は、素子分離領域4 1 0によって分離されている。このM O Sトランジスタ3 3 0が形成された半導体基板4 0 0上には、第1の層間絶縁膜4 2 0が形成されている。そして、周辺回路部3 0 0とメモリセルアレイ2 0 0とは、配線層5 1によって電氣的に接続されている。さらに、強誘電体メモリ1 0 0 0は、第2の層間絶縁膜4 3 0および絶縁性の保護層4 4 0が形成されている。

【0 0 9 9】

なお、本発明は、上述した実施の形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。たとえば、本発明は、実施の形態で説明した構成と実質的に同一の構成（たとえば、機能、方法および結果が同一の構成、あるいは目的および効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成または同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施の形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

【図面の簡単な説明】

【0 1 0 0】

【図1】本実施形態にかかる強誘電体キャパシタを示す断面図。

【図2】本実施形態において、チタン酸鉛中にS iを添加した場合の、Aサイトイオンのラマン振動モードの変化を示す図。

【図3】本実施形態において用いられる、鉛を含むカルボン酸を示す図。

【図4 . A】本実施形態において用いられる、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルを示す図。

【図4 . B】本実施形態において用いられる、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルを示す図。

【図4 . C】本実施形態において用いられる、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルを示す図。

【図4 . D】本実施形態において用いられる、ポリカルボン酸またはポリカルボン酸エステルを示す図。

【図5】( A )は、実施例1の強誘電体メモリのヒステリシスを示す図であり、( B )は、比較例1の強誘電体メモリのヒステリシスを示す図。

【図6】実施例1および比較例1の分極量の変化を示す図。

【図7】本実施形態に係る1 T 1 C型強誘電体メモリを模式的に示す断面図。

【図8】図7に示す強誘電体メモリの等価回路を示す図。

【図9】( A ) , ( B )は本実施形態にかかる強誘電体メモリを示す図。

【符号の説明】

【0 1 0 1】

2 0 基板、2 2 第1電極、2 4 第1強誘電体層、2 6 第2強誘電体層、3 0 第2電極、3 2 酸化物電極、3 4 金属電極、1 0 0 強誘電体キャパシタ、5 0 0 第1強誘電体メモリ、1 0 0 0 第2強誘電体メモリ

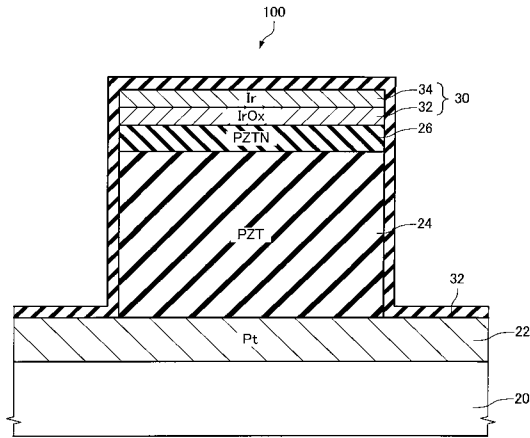
10

20

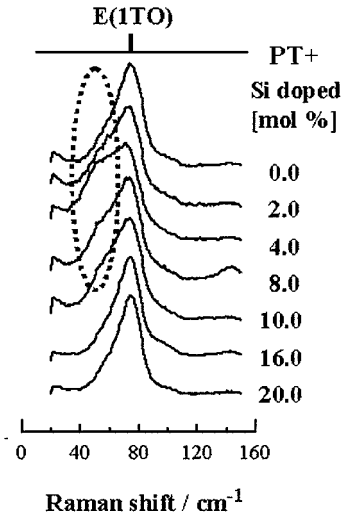
30

40

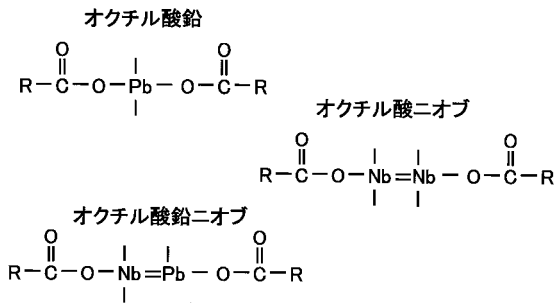
【図1】



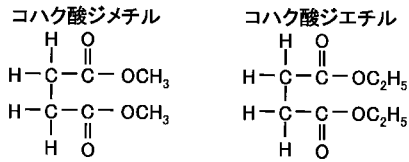
【図2】



【図3】

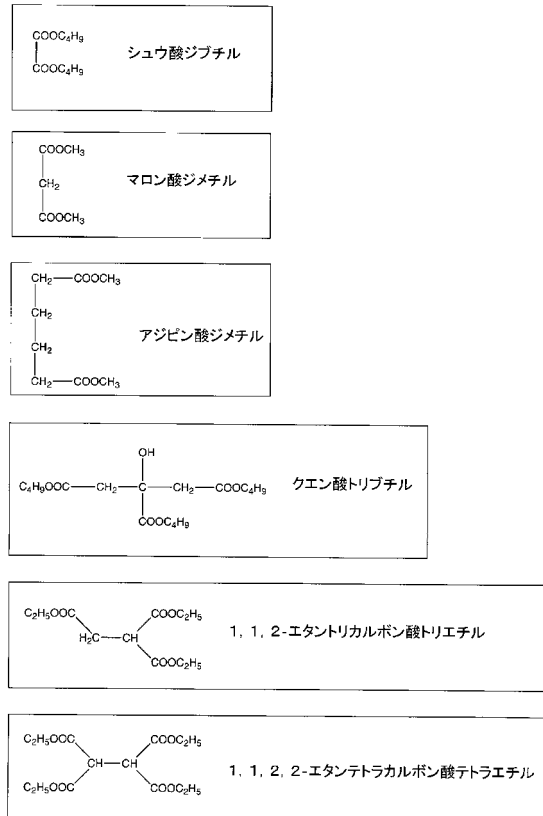


【図4 . A】



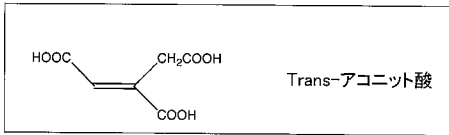
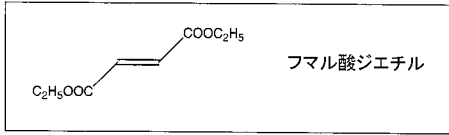
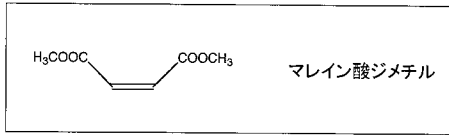
【図4 . B】

【鎖状飽和ポリカルボン酸】



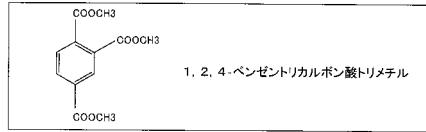
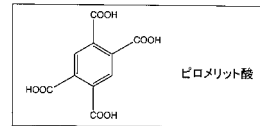
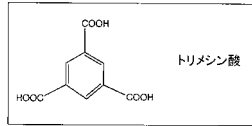
【図4.C】

【鎖状不飽和ポリカルボン酸】

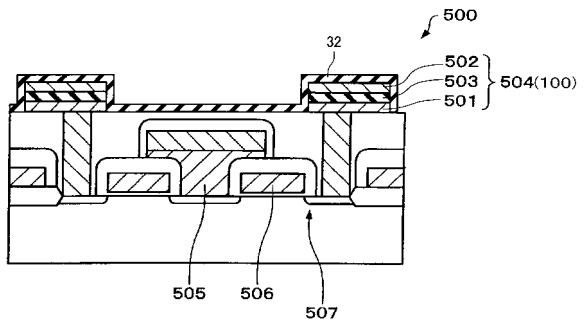


【図4.D】

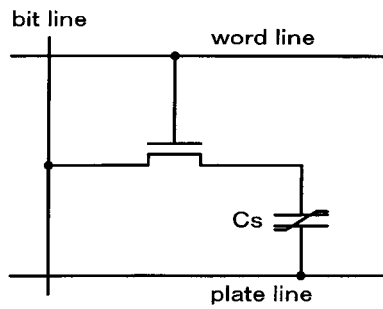
【環状ポリカルボン酸】



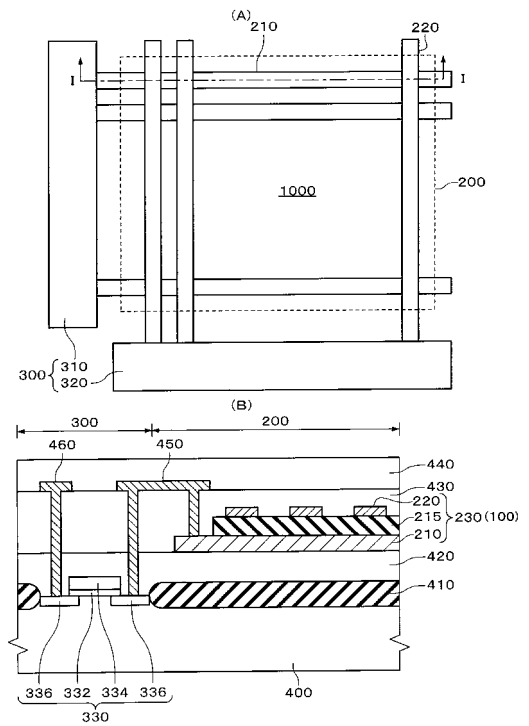
【図7】



【図8】

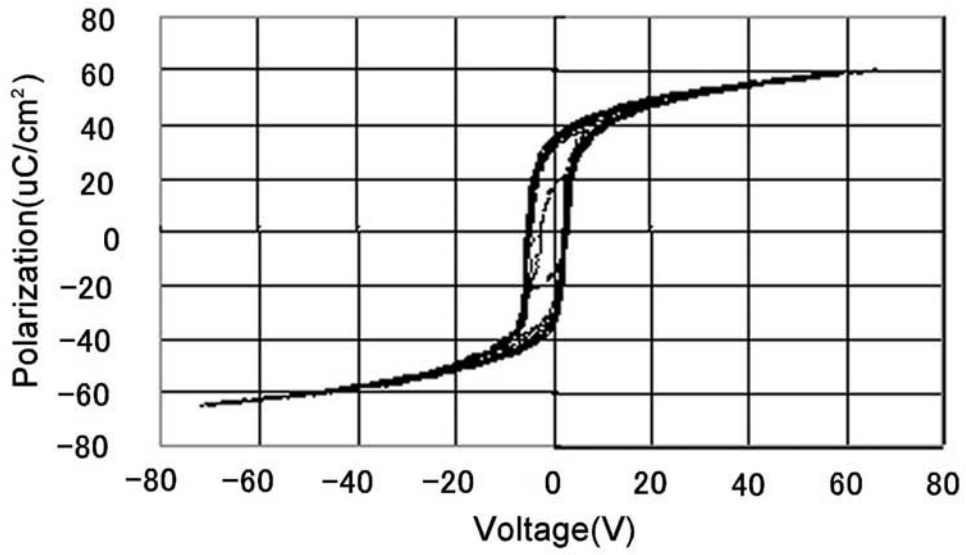


【図9】

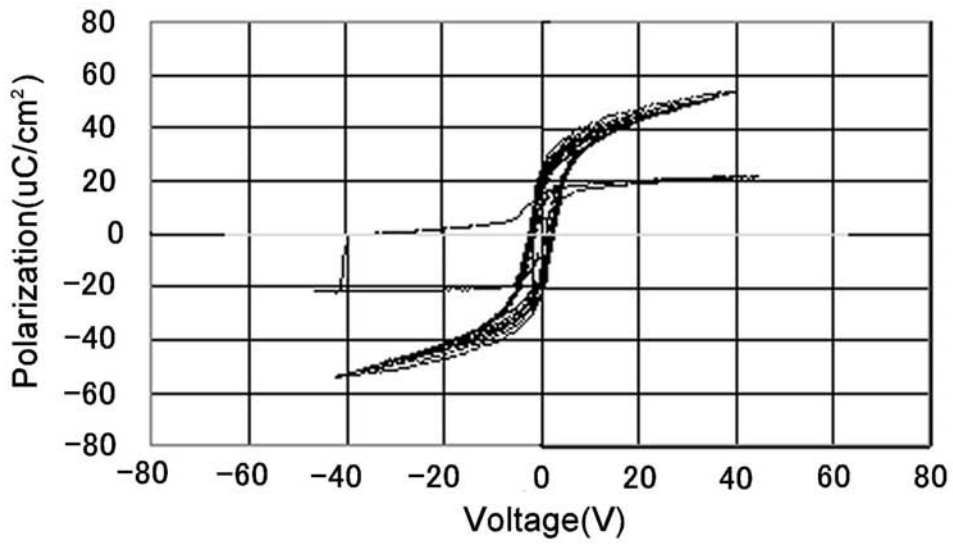


【 図 5 】

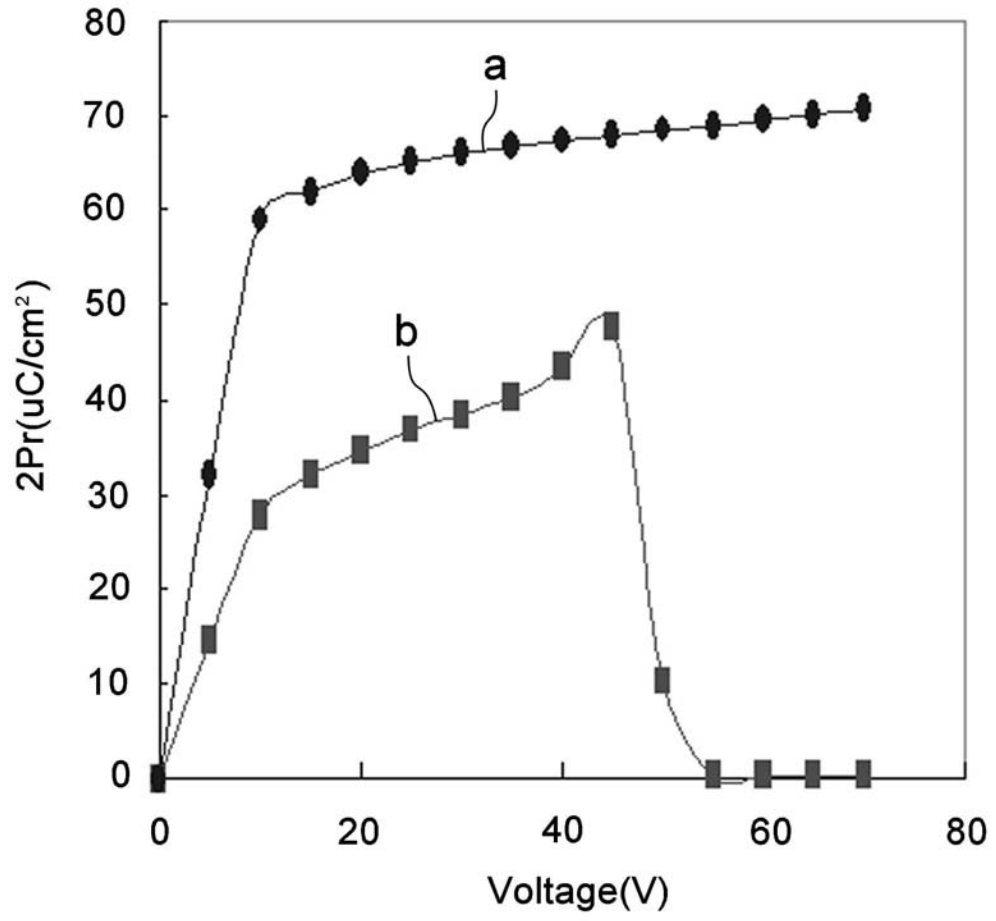
(A)



(B)



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-024748(JP,A)  
特開2005-333105(JP,A)  
特開2005-311294(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/8246  
H01L 27/105