

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 29/92

H01L 21/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03800949.8

[43] 公开日 2004 年 11 月 24 日

[11] 公开号 CN 1550043A

[22] 申请日 2003.5.28 [21] 申请号 03800949.8

[30] 优先权

[32] 2002.5.28 [33] JP [31] 154585/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/006671 2003.5.28

[87] 国际公布 WO2003/100824 英 2003.12.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.27

[71] 申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

共同申请人 英芬能技术公司

[72] 发明人 有隅修 今井馨太郎 山川晃司

文范基

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

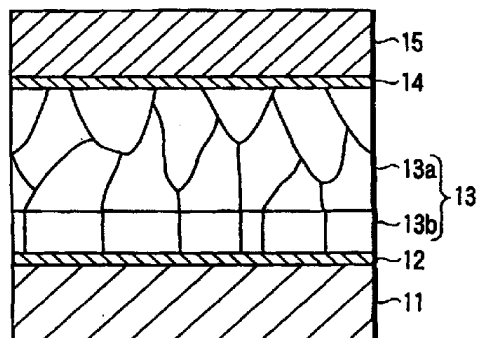
代理人 王永刚

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 5 页

[54] 发明名称 半导体器件及其制造方法

[57] 摘要

半导体器件包含底电极、顶电极和位于底电极和顶电极之间、由含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的钙钛矿型铁电体制成的介电膜，介电膜包含由许多晶粒形成的第一部分，这些晶粒被具有许多方向的晶粒边界分隔开。



ISSN 1008-4274

1. 半导体器件，包含：

底电极；

顶电极；以及

介电膜，位于底电极和顶电极之间，由含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的钙钛矿型铁电体制成，介电膜包含由许多晶粒形成的第一部分，这些晶粒被具有许多方向的晶粒边界分隔开。

2. 根据权利要求 1 的半导体器件，其中第一部分中所含的晶粒为圆锥形的或椭球形的。

3. 根据权利要求 1 的半导体器件，其中介电膜进一步包含第二部分，位于底电极和第一部分之间，由许多晶粒形成，这些晶粒被沿某一方向延伸的晶粒边界分隔开。

4. 根据权利要求 3 的半导体器件，其中第二部分中所含的晶粒为圆柱形的。

5. 根据权利要求 3 的半导体器件，其中介电膜进一步包含第三部分，位于顶电极和第一部分之间，由许多晶粒形成，这些晶粒被沿某一方向延伸的晶粒边界分隔开。

6. 根据权利要求 5 的半导体器件，其中第三部分中所含有的晶粒为圆柱形的。

7. 根据权利要求 1 的半导体器件，其中介电膜进一步包含第二部分，位于顶电极和第一部分之间，由许多晶粒形成，这些晶粒被沿某一方向延伸的晶粒边界分隔开。

8. 根据权利要求 7 的半导体器件，其中第二部分中所含有的晶粒为圆柱形的。

9. 根据权利要求 1 的半导体器件，其中底电极和顶电极中至少一个包括含有 Ru 的膜。

10. 制造半导体器件的方法，包含：

在底电极上形成由含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的钙钛矿型铁电体制成的

介电膜；以及

在介电膜上形成顶电极，

介电膜的形成包含：

通过在氧气气氛下退火在底电极上形成介电膜的第一部分；以及
通过在惰性气体气氛下退火在第一部分上形成介电膜的第二部分。

11. 根据权利要求 10 的制造半导体器件的方法，其中：

第一部分的形成包含在氧气气氛下退火含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的第一膜；以及

第二部分的形成包含在惰性气体气氛下退火第一膜。

12. 根据权利要求 10 的制造半导体器件的方法，其中：

第一部分的形成包含在氧气气氛下退火含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的第一膜；以及

第二部分的形成包含在第一膜上形成含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的第二膜并在惰性气体气氛中退火第二膜。

13. 根据权利要求 10 的制造半导体器件的方法，其中：

介电膜的形成进一步包含通过在氧气气氛下退火而在第二部分上形成介电膜的第三部分。

14. 根据权利要求 10 的制造半导体器件的方法，其中底电极和顶电极中至少一个包括含有 Ru 的膜。

15. 根据权利要求 10 的制造半导体器件的方法，其中惰性气体包括下列中至少一种：He 气、Ne 气、Ar 气、Kr 气、Xe 气、Rn 气和氮气。

半导体器件及其制造方法

技术领域

本发明涉及半导体器件及其制造方法，特别地，涉及包含使用铁电材料的电容的半导体器件及其制造方法。

背景技术

最近几年，LSI（大规模集成电路）的应用领域得到了很大的扩展。特定地，LSI 在过去主要应用于，例如，超级计算机、EWS（工程工作站）和个人计算机。然而，LSI 如今主要应用于，例如，移动设备和多媒体系统。结果，在如今，除了低功耗和高速运算之外，对于 LSI 很重要的一点是要加入非易失性功能。而且，为了对 LSI 加入更高性能和更多功能，在 LSI 中引入新材料也是很重要的。

例如，具有非易失性的铁电存储器（铁电 RAM）最近得到了很大的关注，这种铁电存储器使用铁电膜——例如钙钛矿材料膜或铋叠层材料膜——作为用于存储信息的电容的介电膜。可用于取代闪存、SRAM（静态 RAM）和 DRAM（动态 RAM）并且可用于内置逻辑电路的器件的铁电存储器非常有希望作为下一代存储器。而且，因为铁电存储器可在不使用电池的情况下高速工作，因而铁电存储器已开始应用于非接触卡——例如 RF-ID（射频识别）——中。

用于制作铁电存储器的材料包括高挥发性元素或制造过程中会扩散的元素，并且它们会与其它材料反应。结果，用于制作铁电存储器的材料极大地影响了制造过程。

PZT 膜——即 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 膜——是用作铁电膜的最常用氧化物之一。PZT 膜中所含有的铅（Pb）比 PZT 膜中所含有的其它元素具有更高的蒸汽压。因此，通常使用下面的方法来形成非晶膜：首先在低温下形成非晶膜，然后在高温下进行热处理，将非晶膜转变成晶态膜。例

如，广泛使用的是下面这种方法：首先通过，例如，溅射的方法在室温下形成非晶 PZT 膜，然后在氧气气氛中对非晶 PZT 膜进行 RTA（快速热退火）处理，以使该非晶 PZT 膜快速结晶。

然而，由于在整个制造过程中难以控制 Pb 总量，因而非常难以高的成品率制造具有高精确重复性的半导体器件。还应指出的是，为了改善半导体器件的可靠性，使用氧化物——例如 IrO_2 、 RuO_2 、SRO（ SrRuO_3 ）或 LSCO（ $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ ）——来形成电容的电极。应当指出的是，电极材料中所含有的这些元素会扩散到 PZT 膜中并与 Pb 在晶粒边界发生反应，导致 I-V 特性退化和差的铁电特性。

此外，在传统的结晶情形中，非晶 PZT 膜在氧气氛围中进行退火。这样，PZT 膜的结晶呈现出柱状结构，如后所述，导致高的泄漏电流和开关持久性的恶化。

在，例如，Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 2000-156473 和 U.S. Patent No. 6,287,637B1 中提到了 PZT 膜的使用。这些出版物中的每一篇都指出首先形成的 PZT 膜在 Ar 气气氛中进行退火，然后在氧气气氛中进一步将 PZT 膜进行退火。然而，退火处理之后 PZT 膜的结构在这些出版物的每一篇中都没有考虑。通常，难以获得泄漏特性非常好的铁电电容。

如上所述，在传统铁电电容中，泄漏电流增大，疲劳特性退化，使得难以得到 I-V 特性和可靠性非常好的电容。通常，开发包含特性和可靠性非常好的电容的半导体器件以及制造该半导体器件的方法是极为重要的。

发明内容

根据本发明第一方面，给出半导体器件，包含：底电极；顶电极；以及处于底电极和顶电极之间、由含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的钙钛矿型铁电体制成的介电膜，介电膜包含第一部分，该第一部分由许多被具有许多方向的晶粒边界分隔开的晶粒形成。

根据本发明第二方面，给出制造半导体器件的方法，包含：在底电

极上形成由含有 Pb、Zr、Ti 和 O 的钙钛矿型铁电体制成的介电膜；在介电膜上形成顶电极，形成介电膜包含：通过在氧气气氛中退火在底电极上形成介电膜的第一部分；通过在惰性气体气氛中退火在第一部分上形成介电膜的第二部分。

附图说明

图 1 为一剖视图，示意性示出根据本发明第一实施方案的电容的结构；

图 2 为一剖视图，示意性示出用作比较例（传统情形）的电容的结构；

图 3 为一 TEM 图，示出根据本发明第一实施方案的电容的剖面结构；

图 4 为一 TEM 图，示出用作比较例（传统情形）的电容的剖面结构；

图 5 示出根据本发明的实施方案的电容的 I-V 特性；

图 6 示出用作比较例（传统情形）的电容的 I-V 特性；

图 7 涉及本发明某一实施方案，示出 PZT 膜中所含 Ru 的分析结果，该分析使用 TEM-EDX 来进行；

图 8 涉及比较例（传统情形），示出 PZT 膜中所含 Ru 的分析结果，该分析使用 TEM-EDX 来进行；

图 9 示出关于电容中所含 Pb 总量对温度的依赖关系的 ICP 分析结果；

图 10 示出关于电容疲劳特性的测量结果；

图 11 示出关于电容印迹特性的测量结果；

图 12 为一剖视图，示意性示出根据本发明第二实施方案的电容的结构；以及

图 13 为一剖视图，示意性示出根据本发明第三实施方案的电容的结构。

具体实施方式

现在将参考附图描述本发明的某些实施方案。

第一实施方案:

图 1 示意性示出根据本发明第一实施方案的半导体器件中的电容的结构。

图 1 中所示的电容在半导体衬底(未示出)——硅衬底——之上形成,用作非易失性铁电存储器中用于存储电荷的电容。

现在将描述制造图 1 所示的电容的方法。

第一步中,通过 DC 磁控溅射方法在下层膜——例如 LP-TEOS 氧化膜——上形成厚度 100 nm 的 Pt 膜 11。用于形成 Pt 膜 11 的溅射处理在 Ar 气气氛中进行 20 秒,输入功率设置在 3 kW。然后,通过 DC 磁控溅射方法在室温下形成 SrRuO₃ 膜(SRO 膜) 12。用于形成 SRO 膜 12 的溅射处理在 Ar 气气氛中进行 11.5 秒,输入功率设置在 700 W。然后,在氧气气氛中进行 30 秒 550 至 600 的热处理,以使 SRO 膜 12 结晶。

下一步中,在 SRO 膜 12 上形成 PZT 膜 13,即, Pb(Zr,Ti)O₃ 膜。PZT 是钙钛矿型铁电材料,由 ABO₃ 表示,至少含有 Pb、Zr、Ti 和 O。铅(Pb)相当于位置 A 元素,Zr 或 Ti 相当于位置 B 元素。在某些情形中,少量的另一种元素取代了位置 A 元素或位置 B 元素。

现在将描述形成 PZT 膜 13 的步骤。第一步中,在室温下通过 RF 磁控溅射方法在 SRO 膜 12 上沉积非晶 PZT,然后通过 RTA 处理在 550 至 600 下对非晶 PZT 膜进行 30 秒热处理,以使非晶 PZT 膜结晶。然后,在晶化 PZT 膜上沉积附加的非晶 PZT 膜,然后在 550 至 600 下对附加非晶 PZT 进行 30 秒 RTA 处理,以使附加非晶 PZT 膜结晶。结果,所形成的是总厚度 130 nm 的晶化 PZT 膜 13。如上所述,非晶 PZT 膜的沉积和退火重复两次以降低 PZT 膜 13 的表面粗糙度并且使得 PZT 膜 13 中的 Pb 均匀扩散。附带地,使用组分为,例如, (Pb_{1.15},La_{0.03})(Zr_{0.4},Ti_{0.6})O₃ 的高密度标靶作为 PZT 标靶。此外,用于形成每层非晶 PZT 膜的溅射沉积在 Ar 气气氛中进行 72 秒,输入功率设

置在 1.5 kW。

现在将详细描述 PZT 膜 13 的退火步骤。考虑下层 PZT 膜 (PZT 膜的下层部分), 在温度达到 550 至 600 的最高温度之后, 在氧气气氛中进行前 15 秒退火, 然后在 Ar 气气氛中进行后 15 秒退火。从氧气向 Ar 气的切换顺序进行。另一方面, 考虑上层 PZT 膜 (PZT 膜的上层部分), 在温度达到 550 至 600 之后, 在 Ar 气气氛中进行前 15 秒退火, 然后在氧气气氛中进行后 15 秒退火。从 Ar 气向氧气的切换顺序进行。PZT 膜 13b 主要在在氧气气氛中进行的下层 PZT 膜退火步骤中得到, 而 PZT 膜 13a 主要在随后的步骤中得到。

下一步中, 在 PZT 膜 13 上形成厚度 10 nm 的 SRO 膜 14, 然后在 SRO 膜 14 上形成厚度 50 nm 的 Pt 膜 15。应当指出, SRO 膜 14 和 Pt 膜 15 的每一层都是通过使用, 例如, 遮光板来形成, 都是具有 160 μm 直径的圆形图形。然后, 通过使用电炉在氧气气氛中, 在 550 至 600 下进行一个小时的热处理。

如上所述, 所得到的是包含下列部分的电容结构: 包括 Pt 膜 11 和 SRO 膜 12 的底电极、包括 SRO 膜 14 和 Pt 膜 15 的顶电极, 以及夹在上面提到的底电极和顶电极之间的 PZT 膜 13 形成的铁电膜。

图 2 示意性示出用作比较情形的电容结构。图 2 中所示的 Pt 膜 11、SRO 膜 12、SRO 膜 14 和 Pt 膜 15 通过类似于用于形成图 1 中所示的 Pt 膜 11、SRO 膜 12、SRO 膜 14 和 Pt 膜 15 的方法的方法来形成。然而, 用于形成图 2 中所示的 PZT 膜 13 的退火方法不同于用于形成图 1 中所示的 PZT 膜 13 的方法。在图 2 所示的比较情形中, 非晶 PZT 膜的沉积和退火过程也是重复两次。然而, 在比较情形中, 退火过程 (RTA 处理) 每次在氧气气氛中、550 至 600 下进行 30 秒。

图 3 示出根据图 1 所示的本发明第一实施方案的电容的剖面结构, 是由 TEM (透射电子显微镜) 观察到的。图 3 中所示的是形成包括 SRO 膜和 Pt 膜的顶电极之前的结构。

在由根据本发明第一实施方案的退火方法得到的 PZT 膜 13a 中, 晶粒是圆锥形的或椭球形的。更特定地, 晶粒的剖面是楔形的或椭圆形

的，如图 1 和 3 所示。由于晶粒的特殊形状，晶粒边界的方向是没有对准的，即，晶粒边界具有许多方向，并且晶粒边界的方向是随机排列的。换句话说，晶粒边界在 PZT 膜的下表面和上表面之间形成锯齿形。另一方面，在 PZT 膜 13b 中，晶粒的形状是圆柱形的，和图 2 所示的比较情形的 PZT 膜 13 中的一样。

图 4 示出图 2 所示的用作比较情形的电容的剖面结构，是由 TEM 观察到的。在比较情形中，PZT 膜的晶粒是圆柱形的，具有矩圆形（矩形）剖面形状。此外，晶粒边界是对准的，沿基本垂直于 PZT 膜下表面和上表面的方向延伸。换句话说，晶粒边界沿一个方向延伸。

现在将就根据本发明第一实施方案的电容和用作比较情形的电容描述铁电电容的电学特性。

图 5 和 6 示出泄漏电流特性（I-V 特性）的测量结果。图 5 中所示曲线（O₂-Ar/Ar-O₂）代表根据本发明第一实施方案的电容的特性，而图 6 示出用作比较情形（传统情形）的电容的特性。在图 6 所示的比较情形中，泄漏电流密度在电压 +2.5 V 时高达 8.3×10^{-6} A/cm²。然而，在根据本发明第一实施方案的电容中，泄漏电流在电压 +2.5 V 时低至 5.9×10^{-7} A/cm²，说明第一实施方案明显可行，改善了泄漏电流特性。

为了研究造成图 5 和 6 所给出的实验数据的原因，用 TEM-EDX 分析了 PZT 膜的晶粒边界中出现的元素。图 7 示出关于根据本发明第一实施方案的电容的结果，而图 8 示出关于用作比较情形的电容的结果。在图 8 所示的比较情形中，在 PZT 膜的晶粒边界中强烈探测到了显著的 Ru 峰。然而，在根据本发明第一实施方案的电容中，在 PZT 膜中没有观察到显著的 Ru 峰。造成这一现象的原因之一在于，由于本发明第一实施方案在晶粒形状上与比较情形有所不同，如图 3 和图 4 所示，垂直于 PZT 膜和 SRO 膜之间界面的 Ru 扩散被改变了。更特定地，有理由这么理解，由于本发明第一实施方案中的晶粒边界形成锯齿形，有效扩散长度变长，抑制了 Ru 向 PZT 膜表面的扩散。

另一原因可如下这么理解。图 9 示出关于 Pb 总量对温度依赖关系的 ICP 分析结果。ICP 分析通过改变 RTA 气体的类型来进行。如图 9

所示，在在氧气气氛中进行 RTA 的情形中，当温度落在 300 和 700 之间的范围中时，Pb 减少总量较小。然而，在在 Ar 气气氛中进行 RTA 的情形中，在结晶温度附近 Pb 总量迅速减少，导致达到接近化学计量值的 Pb 含量。上面所给出的实验数据支持了下面这点：在比较情形中，大量 Pb 或 Pb 化合物残留在 PZT 膜的晶粒边界中，Ru 扩散并发生反应形成由化学式 $Pb_2Ru_2O_{7-x}$ 表示的导电氧化物。这样形成的导电氧化物被认为形成了泄漏通路。

有理由这么理解：本发明第一实施方案在上述情况下在泄漏电流特性方面与比较情形有所不同。重申一遍，在本发明第一实施方案中，晶粒边界形成锯齿形，抑制了垂直于 PZT 膜和 SRO 膜之间的界面的 Ru 扩散。此外，通过在 Ar 气气氛中进行的 RTA 减少了 PZT 膜中的 Pb 总量。情况既然如此，有理由这么认为，抑制了上面提到的导电氧化物的形成，从而降低了泄漏电流。

图 10 示出疲劳特性的测量结果。在疲劳特性的测量中，转换极性处的驱动电压设置在 ± 6 V，脉冲宽度设置在 10 μ 秒，测量极化的外加电压设置在 ± 4 V。在比较情形中 (O_2/O_2)，在 10^5 至 10^6 开关周期附近，剩余极性开始减少。另一方面，在本发明第一实施方案情形中 ($O_2 - Ar/Ar - O_2$) 情形中，甚至在极性转换 10^{10} 个周期之后，剩余极性也没有减少。有理由这么理解，在本发明第一实施方案中，膜被致密化了，Pb 总量得到优化，从而导致上述优异效果。

图 11 示出印迹特性的测量结果。在 150 下加热 600 小时或更长时间之后，与比较情形 (O_2/O_2) 相比，本发明第一实施方案 ($O_2 - Ar/Ar - O_2$) 中相对初始值的电压漂移减小了大约 0.1 V，支持了下面这点：在本发明第一实施方案中可得到好的印迹特性。

如上所述，在本发明第一实施方案中，非晶 PZT 膜在 Ar 气气氛中退火，结果是，在退火处理之后的晶化 PZT 膜中，有可能得到致密且精细的晶粒，并且晶粒边界排成锯齿形。此外，有可能控制晶粒边界中和界面中的 Pb 总量。结果，PZT 膜中所含有的 Pb 总量减少了，抑制了电极中所含有的 Ru 的扩散，使得有可能显著地异质泄漏电流。另

外，优化了 PZT 膜和电极之间的界面中的 Pb 比率，从而使得有可能改善电容的可靠性。例如，有可能改善疲劳特性。

第二实施方案：

图 12 示意性示出包括在根据本发明第二实施方案的半导体器件中的电容的结构。图 12 所示的电容在基本结构上与根据图 1 所示的本发明第一实施方案的电容基本相同，除了第二实施方案与第一实施方案在 PZT 膜的结构上有所不同。

现在将描述制作图 12 所示电容的方法。附带地，图 12 所示第二实施方案与图 1 所示第一实施方案在 Pt 膜 11、SRO 膜 12、SRO 膜 14 和 Pt 膜 15 的结构和形成方法上基本相同。情况既然如此，现在将描述形成 PZT 膜 13a 和 13b 的方法。

与本发明第一实施方案一样，在第二实施方案中，非晶 PZT 膜的沉积和退火过程都重复两次。第二实施方案在用于形成非晶 PZT 膜的成膜条件等上与第一实施方案相同，但是在退火过程（RTA 过程）上与第一实施方案不同。特定地，在本发明第二实施方案中，首先沉积第一层非晶 PZT 膜，然后将已沉积的非晶 PZT 膜在 Ar 气气氛中退火以形成第一层 PZT 膜 13a。另一方面，首先在第一层 PZT 膜 13a 上沉积第二层非晶 PZT 膜，然后将已沉积的非晶 PZT 膜在氧气气氛中退火以形成第二层 PZT 膜 13b。在这些退火步骤的每一步中，退火温度设置在 550 至 600 °C，退火处理进行 30 秒。

由于上述方法，第二实施方案的第一层 PZT 膜 13a 在结构上与图 1 所示的第一实施方案的 PZT 膜 13a 相同。另一方面，第二实施方案的第二层 PZT 膜 13b 与图 2 所示的比较情形的 PZT 膜 13 相同。

现在将关于本发明第二实施方案描述铁电电容的介电特性。

前面提到过的图 5 还示出了关于泄漏电流特性（I-V 特性）的测量结果。在本发明第二实施方案（Ar/O₂）中，泄漏电流密度在电压 +2.5 V 时低至大约 6.5×10^{-7} A/cm²，说明了泄漏电流特性的显著改善。本发明第二实施方案中所获得的泄漏电流特性改善，被认为是前面结合本发明第一实施方案所描述的效果的贡献。

前面提到过的图 10 还示出了关于本发明第二实施方案的疲劳特性的测量结果。在测量疲劳特性中，转换极性处的驱动电压设置在 ± 6 V，脉冲宽度设置在 10 μ 秒，测量极性的外加电压设置在 ± 4 V。在本发明第二实施方案 (Ar/O₂) 中，即使在极性转换 10¹⁰ 个周期之后，剩余极性的总量也没有减少。图 10 还示出测量结果，覆盖了这样的情形：对于退火气氛来说形成第一层 PZT 膜的过程和形成第二层 PZT 膜的过程反转了，即这样的情形：第一层 PZT 膜在氧气气氛中退火而第二层 PZT 膜在 Ar 气氛中退火 (O₂/Ar)。在此情形中，转换持久性的退化达到某种程度。有理由这么理解，由于 RTA 处理在 Ar 气氛中进行导致第二层 PZT 膜上表面附近的区域中氧的总量不足，从而 SRO 膜中所含有的氧原子被 PZT 膜拉出，降低了 SRO 膜的结晶度，因而导致上面提到的退化。然而，即使在关于退火气氛的 O₂/Ar 情形中，第二层 PZT 膜在结构上也与图 1 所示的本发明第一实施方案的 PZT 膜 13a 相同，这使得难以改善电容的特性。

前面提到过的图 11 还示出本发明第二实施方案的印迹特性的测量结果。特定地，在 150 下退火 600 小时或更长时间之后，与比较情形 (O₂/O₂) 相比，在本发明第二实施方案 (Ar/O₂) 中，电压相对于初始值的偏移减少了大约 0.1 V，支持了下面这点：在本发明第二实施方案中可得到好的印迹特性。

如上所述，与前述本发明第一实施方案类似，本发明第二实施方案同样使得有可能抑制高泄漏电流并改善电容的铁电性和可靠性。

第三实施方案：

图 13 示意性示出包括在根据本发明第三实施方案的半导体器件中的电容的结构。根据本发明第三实施方案的电容在基本结构上与根据图 1 所示的本发明第一实施方案的电容基本相同，除了第三实施方案与第一实施方案在 PZT 膜的结构上有所不同。

现在将描述制作图 13 所示电容的方法。附带地，图 13 所示的 Pt 膜 11、SRO 膜 12、SRO 膜 14 和 Pt 膜 15 的结构和形成方法与本发明第一实施方案中的相同。情况既然如此，现在将描述形成 PZT 膜 13a、

13b1 和 13b2 的方法。

在本发明第三实施方案中，沉积和退火非晶 PZT 膜的步骤重复三次。第三实施方案在非晶膜 PZT 膜的成膜条件等上与第一实施方案相同。然而，在第三实施方案中将形成每层非晶 PZT 膜的时间设置在 48 秒，从而使得 PZT 膜的总厚度等于第一实施方案中的总厚度。特定地，在本发明第三实施方案中，首先沉积第一层非晶 PZT 膜，然后将所沉积的非晶 PZT 膜在氧气气氛中退火，以形成第一层 PZT 膜 13b1。然后，首先在第一层 PZT 膜 13b1 上沉积第二层非晶 PZT 膜，然后将所沉积的非晶 PZT 膜在 Ar 气气氛中退火，以形成第二层 PZT 膜 13a。此外，在第二层 PZT 膜 13a 上首先沉积第三层非晶 PZT 膜，然后将所沉积的非晶 PZT 膜在氧气气氛中退火，以形成第三层 PZT 膜 13b2。在每一步退火步骤中，退火温度设置在 550 至 600 ，退火处理进行 20 秒。

由于上述方法，第二层 PZT 膜 13a 在结构上与图 1 所示的本发明第一实施方案的 PZT 膜 13a 相同。并且，第一层 PZT 膜 13b1 和第三层 PZT 膜 13b2 中的每一层在结构上都与图 2 所示的比较情形中的 PZT 膜 13 相同。

如上所述，与前述本发明第一实施方案类似，本发明第三实施方案也使得有可能抑制高泄漏电流、改善疲劳特性，并改善电容的特性和可靠性。

在上述本发明第三实施方案中，沉积和退火非晶 PZT 膜的过程重复三次。作为选择，也可以首先沉积非晶 PZT 膜，然后推非晶 PZT 膜陆续进行氧气气氛中的退火处理、Ar 气气氛中的退火处理以及氧气气氛中的退火处理。在该情形中，也有可能得到图 13 所示的结构。还有可能甚至在使用前述本发明第一实施方案中使用的过程的情形中，通过改变，例如，退火条件来得到图 13 所示的结构。

上述实施方案中的每一个都没有包含 BEOL（后端工艺）过程，例如形成接触、布线和层间膜，以及为平面化而进行的抛光。然而，即使在使用完整工艺的情形中也能得到上述效果。此外，在上述每个实施方

案中，通过溅射方法形成非晶 PZT 膜等。然而，当然有可能使用另一种成膜技术。

此外，在制造使用多晶性硅（多晶硅）或钨作为栓塞材料的具有 COP（栓塞上电容）结构的存储器件的情形中，通过使用用于上述每个实施方案的方法，有可能抑制氧化剂向栓塞表面的扩散，使得有可能实现大规模集成的半导体存储器件。

此外，在上述每个实施方案中，用于退火下层侧 SRO 膜 12 的退火温度 T1、用于退火 PZT 膜 13 的退火温度 T2 以及用于退火上层侧 SRO 膜 14 的退火温度 T3 需要具有如下关系：T1 T2 T3。此外，考虑 PZT 膜 13，对于用于退火上层侧的退火温度，应当不高于用于退火下层侧的退火温度。

还有，在上述每个实施方案中，有可能使用 He 气、Ne 气、Kr 气、Xe 气、Rn 气或氮气作为惰性气体来取代 Ar 气用于进行退火处理。

对于本领域技术人员来说，很容易看到其它的优点和修改。因此，本发明在其更广的方面并不局限于明确提出的细节以及此处所示出和描述的代表性实施方案。因此，只要不超出所附权利要求及其等同所定义的一般发明构思的精神或范围，那么就可做出各种修改。

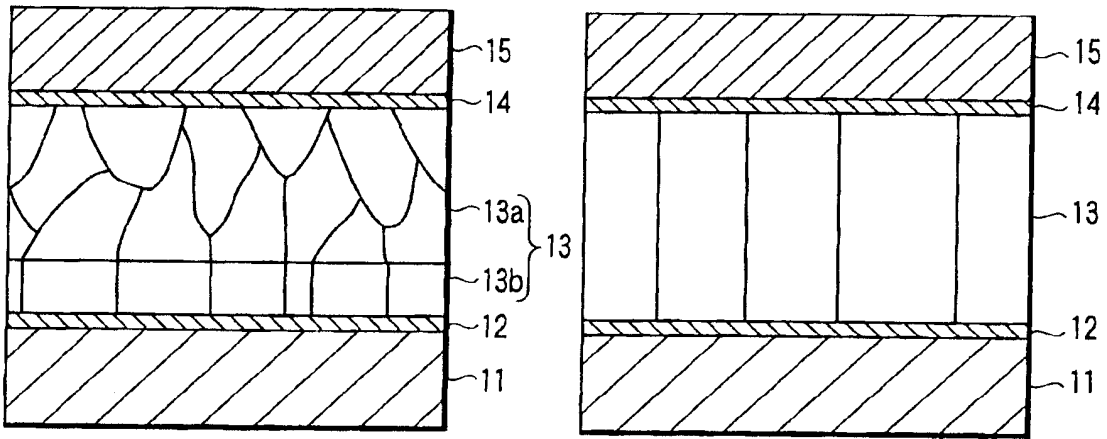


图 1

图 2
现有技术

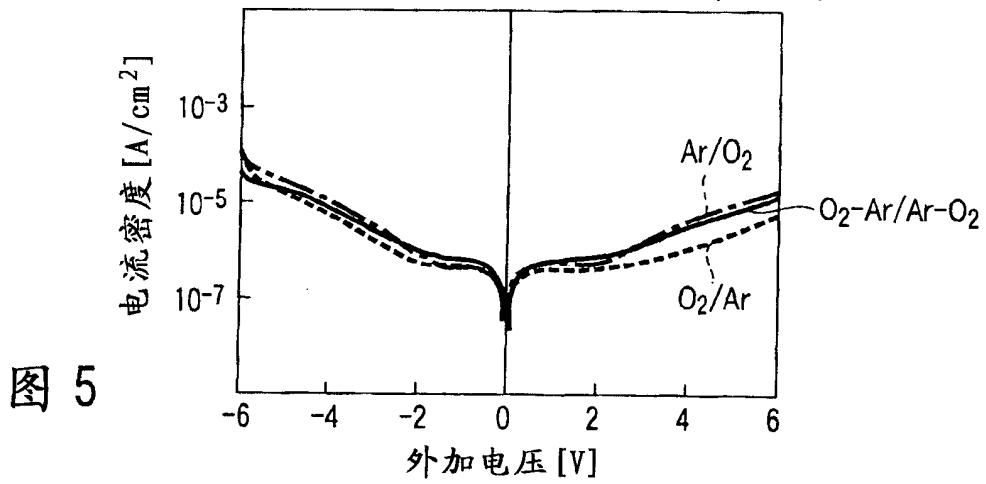


图 5

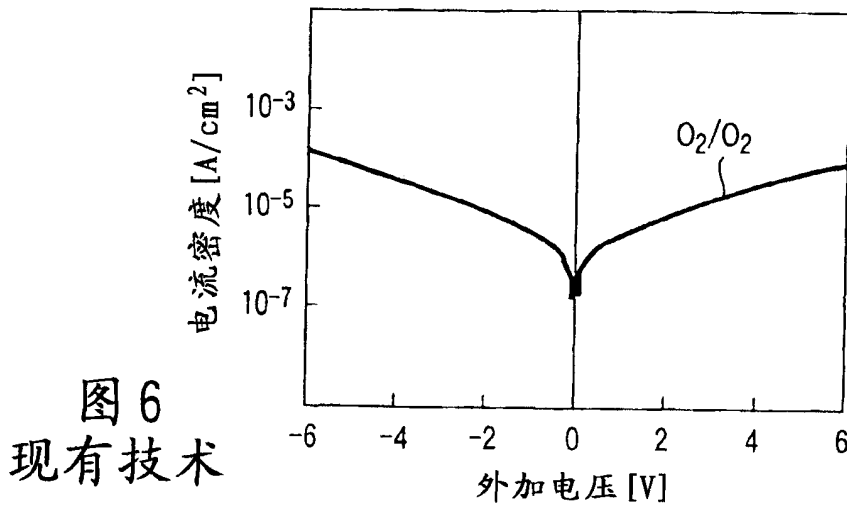


图 6
现有技术

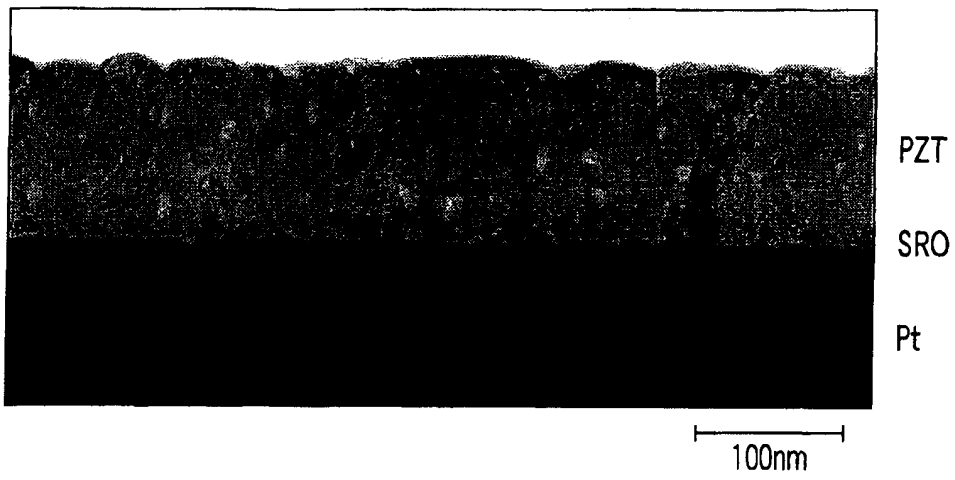


图 3

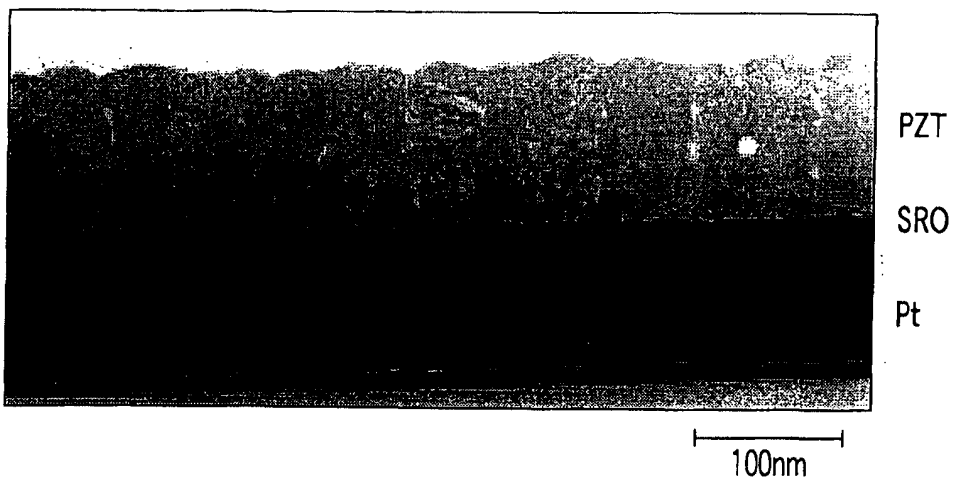


图 4
现有技术

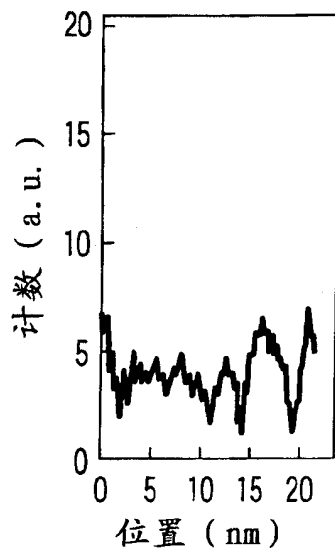


图 7

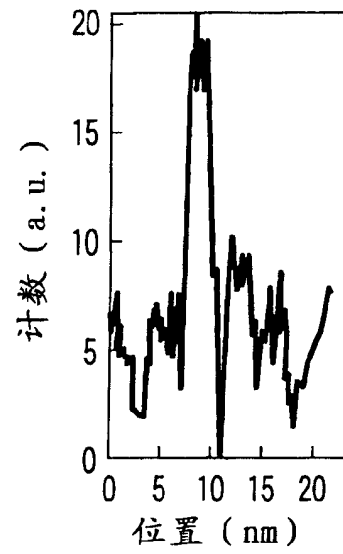


图 8

现有技术

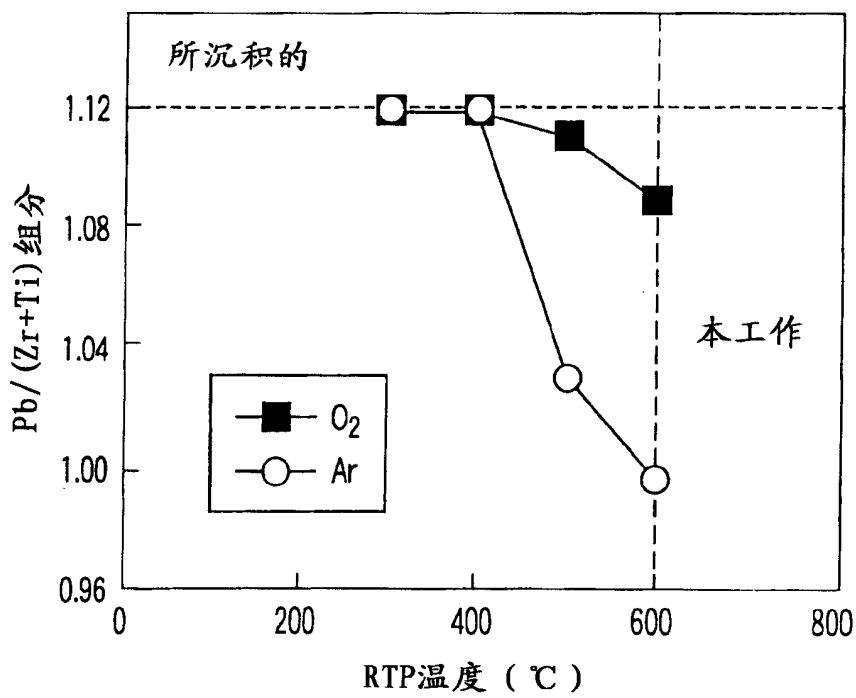


图 9

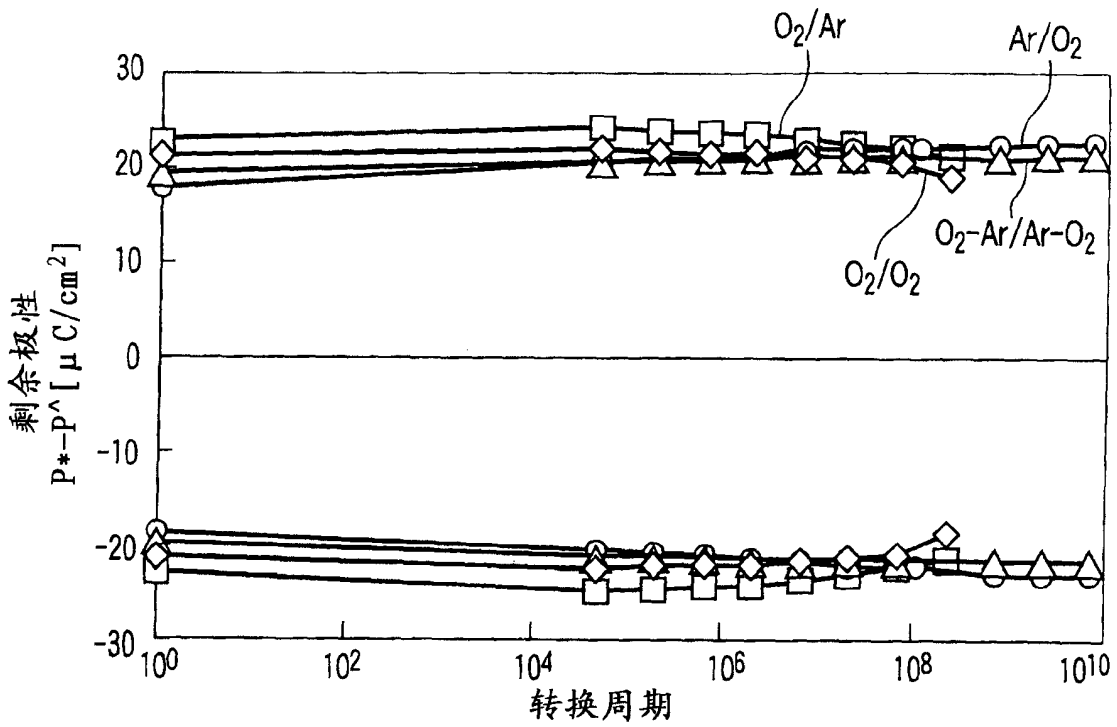


图 10

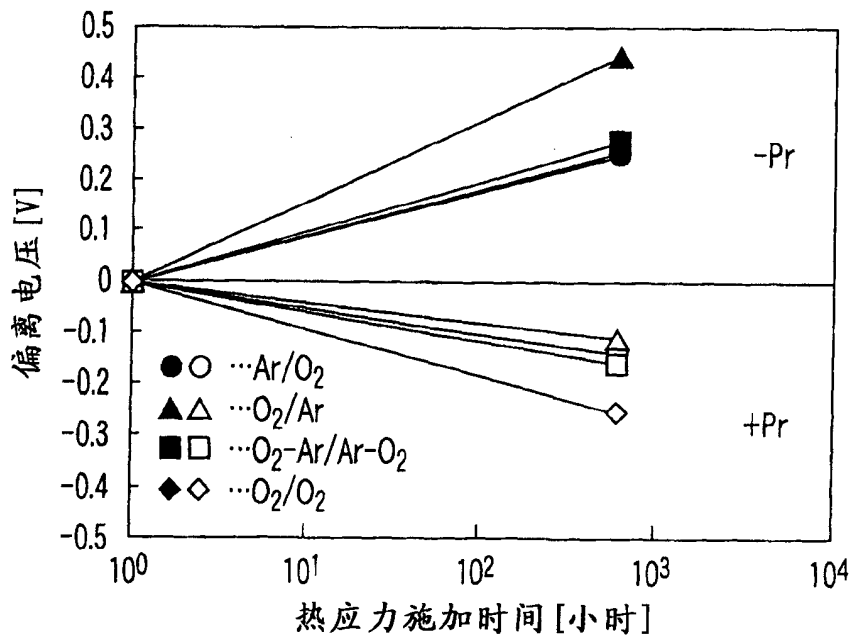


图 11

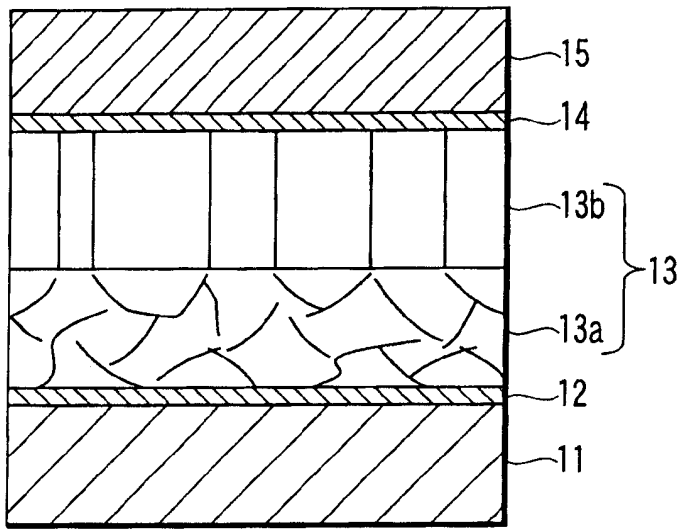


图 12

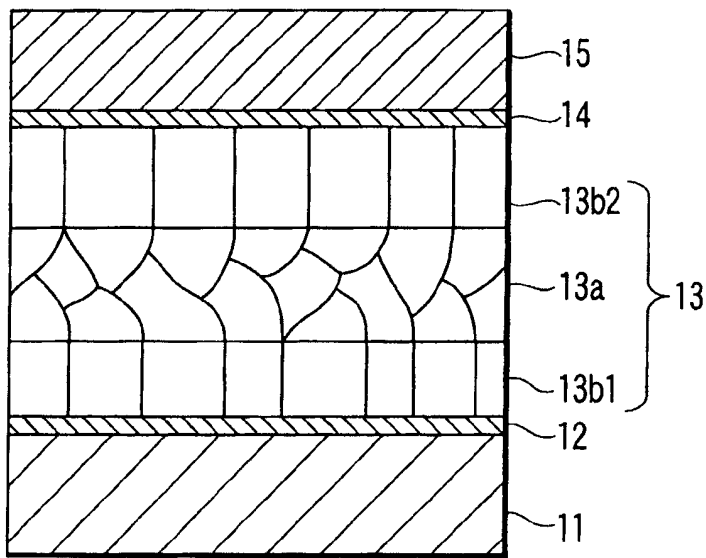


图 13