[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01L 21/3205

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800229.9

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1132234C

[22] 申请日 1998.3.3 [21] 申请号 98800229.9
[30] 优先权
[32] 1997. 3. 3 [33] US [31] 08/810,538
[86] 国际申请 PCT/IB98/00515 1998.3.3
[87] 国际公布 WO98/39801 英 1998.9.11
[85] 进入国家阶段日期 1998.11.3
[71] 专利权人 松下电器产业株式会社
地址 美国科罗拉多
[72] 发明人 林慎一郎 大槻男
审查员 唐跃强

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 蹇 炜

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图 9 页

[54] 发明名称 通过采用光滑底电极结构具有改进的存储保持的薄膜铁电电容器

[57] 摘要

一种铁电薄膜电容器(400)具有光滑的电极(412、420)，随着铁电电容器老化允许相对较强的极化、较少疲劳及较少印记。光滑电极表面(414、428)是用小心地控制的干燥、轻烘烤及退火条件生成的。



ISSN1008-4274

1、一种用于集成存储器的薄膜铁电电容器（400），所述薄膜铁电电容器的特征在于：

具有第一光滑表面（414）的底电极（412）；

与所述基本上光滑的表面接触并具有500埃到2300埃的厚度的铁电薄膜分层超晶格材料（420）；以及

在所述铁电薄膜分层超晶格材料上方的顶电极（422），

所述顶电极具有与所述第一光滑表面对面的所述铁电薄膜分层超晶格材料接触的第二光滑表面（428），

所述第一与第二光滑表面分别基本上没有向所述薄膜铁电分层超晶格材料突出大于所述铁电薄膜分层超晶格材料的厚度的20%的表面不规则性特征（416、418、426）。

2、权利要求1的薄膜铁电电容器，其中所述铁电薄膜分层超晶格材料在经过10^{10}个周期的6V方波转换的疲劳之后能提供至少7μC/cm^2的3V极化分离窗。

3、权利要求1的薄膜铁电电容器，其中所述铁电薄膜分层超晶格材料对应于所述3V极化分离窗能显示小于0.11V的V_{center}磁滞移位。

4、权利要求1的薄膜铁电电容器，其中所述铁电薄膜分层超晶格材料在经过用10,000Hz 的1.5V三角形波转换10^{10}个周期之后能显示小于大约2%的2Pr降低。

5、权利要求1的薄膜铁电电容器，其中所述薄膜铁电分层超晶格材料为钽酸锶铋铌。

6、权利要求1的薄膜铁电电容器，其中所述薄膜铁电分层超晶格材

料具有 500 埃到 1100 埃的厚度。

7、一种包含铁电电容器（400）的铁电集成电路存储器单元，其特征在于：

具有光滑表面（414）的底电极（412）；

与所述基本上光滑表面接触并具有 500 埃至 2300 埃的厚度的铁电薄膜分层超晶格材料（420）；以及

所述铁电薄膜分层超晶格材料上方的顶电极（422），

所述光滑表面中向所述薄膜铁电分层超晶格材料突出的所有表面不规则性特征（416、418）都突出小于 27％所述铁电薄膜分层超晶格材料的厚度的距离；

存储器读/写装置（618、620）；以及

用于可操作地耦合所述存储器读/写与所述铁电电容器的装置（518A、522A）。

8、权利要求 7 的薄膜铁电电容器，其中所述薄膜铁电分层超晶格材料具有 500 埃到 1100 埃的厚度。

9、一种制造铁电电容器（400）的方法（P800），所述方法的特征在于下述步骤：

形成（P804）基本上光滑的底电极（412）；

在所述底电极上淀积（P808）液态前体以提供前体膜，在干燥及退火所述前体膜时，所述前体膜能产生铁电分层超晶格材料；

在低于 400℃的温度上干燥（P810）所述前体膜以提供干燥的前体残留物；

用 RTP 在 625℃至 725℃的 RTP 温度上轻烘烤（P812）所述干燥的前体残留物 30 秒至 5 分钟在以提供轻烘烤的前体残留物；以及

在 520℃至 650℃的退火温度上在氧中在扩散炉中退火（P816）所述

轻烘烤前体残留物。

10、权利要求 9 的方法，其中所述淀积所述液态前体的步骤包括旋转晶片同时在允许所述干燥、轻烘烤及退火步骤的条件下将所述晶片与所述液态前体接触以生成对应于所述前体膜的固体铁电分层超晶格材料，所述固体分层超晶格材料具有 500 埃至 1100 埃的厚度。

11、权利要求 9 的方法，其中所述轻烘烤步骤包括从 625℃至 650℃的所述 RTP 温度。

通过采用光滑底电极结构
具有改进的存储保持的薄膜铁电电容器

本发明背景

1.本发明领域

本发明涉及包含供在集成电路中使用的薄膜铁电体的方法与装置。更具体地，邻接铁电薄膜分层的超晶格材料的光滑底电极结构通过较少的印记与较长的存储保持时间而改进铁电电容器的存储保持特征。

2.对问题的概述

薄膜铁电材料用在各种非易失性随机存取存储器中。例如，颁布给Koike的美国专利No.5,600,587讨论了采用由铁电电容器与开关晶体管构成的存储单元的铁电非易失性随机存取存储器。颁布给Omura的美国专利No.5,495,438讨论了由并联的铁电电容器构成的铁电存储器。这些电容器具有不同矫顽磁场值的铁电材料，从而能使用或存储多值数据。颁布给Nishimura等人的美国专利NO.5,592,409讨论了包含由两个门之间的外加电压极化的铁电层的非易失性存储器。极化或存储器存储状态是作为跨越铁电层流过的高或低电流读取的，它允许非破坏性读出。颁布给Takeuchi等人的美国专利No.5,539,279讨论了在包含动态随机存取存储器（“DRAM”）模式与铁电随机存取存储器（“FERAM”）模式这两种操作模式之间切换的高速一个晶体管一一个电容器铁电存储器。

图1描绘了铁电薄膜的理想极化滞后曲线100。曲线100的边102是

通过测定将作用场 E 从正值改变到负值时铁电电容器上的电荷而生成的。曲线 100 的边 104 是通过测定将作用场 E 从负值改变到正值时铁电电容器上的电荷而生成的。点－Ec 与 Ec 为将极化 P 归零所需的磁场，传统上称作矫顽磁场。类似地，剩余极化 Pr 或－Pr 为在零磁场值上铁电材料中的极化。理想上 Pr 与－Pr 具有相同的幅值，但实际上在多数情况下这两个值通常是不同的。从而，即使这两个值的幅值不同，作为 2Pr 测定的极化是将实际的 Pr 与－Pr 值的绝对值相加而计算的。自发极化值 Ps 与－Ps 是通过外插磁滞环路的线性远端（例如端 106）与极化轴相交来测定的。在理想铁电体中，Ps 等于 Pr， 但由于线性电介质与非线性铁电现象而在实际铁电体中这两个值是不同的。大的四方的基本上矩形的中心区 108 示出由于其相对于矫顽磁场与极化强度两者的曲线 102 与 104 之间的宽的分隔而适合于用作存储器。

当前可得到的铁电材料与图 1 中所示的理想磁滞有所不同。从 70 年代起研究人员已研究了用在集成铁电器件中的材料，但由于偏离理想磁滞的材料的开发而使这些研究尚未在商业上获得成功。例如，颁布给 Rohrer 的美国专利 No. 3,939,292 报告用在铁电体存储器中的铁电材料的早期研究是在相 III 硝酸钾上进行的。实践中，硝酸钾材料具有如此低的极化性及如此经不起疲劳与印记，使得这些材料实际上在微电子存储器中是无用的。几乎不可能找到符合商业要求的铁电体。集成铁电体器件的最佳材料是利用能从传统的集成电路工作电压（即 3 至 5 伏）得到的矫顽磁场开关的。这些材料应具有非常高的极化性，例如作为 2Pr 确定的超过 12 至 15 微库仑每平方厘米（“$\mu C/cm^2$”），以便允许构成具有足够密度的存储器。极化疲劳应非常低或不存在。此外，铁电材料不应印记，即磁滞曲线不应偏移以有利于正或负矫顽磁场。

图 2 描绘了环境应力在磁滞曲线 100 上的影响。曲线 200 示出疲劳在

曲线 100 上的影响。疲劳缩小限定中心区 108 的曲线 102 与 104 之间的间隔。随着疲劳的增加，中心区 108 逐渐变小。间隔的这一改变是由于作为极性转换连同作用场上的电荷缺陷的相关屏蔽效应的后果在铁电材料中产生的点电荷缺陷的建立引起的。从而疲劳导致铁电材料由反复的极性转换引起的随时间的损耗。

颁布给 Araujo 等人的美国专利 No. 5,519,234 讨论了利用诸如在 Smolenskii 等人的“铁电体与相关材料”，Gordon 与 Breach（1984）中所描述的“分层钙钛状”材料等分层超晶格材料基本上克服了曲线 200 的疲劳问题。分层超晶格材料能提供薄膜铁电材料，其中在 30％的疲劳下极化状态可转换到多达 10^9 次。这一耐疲劳强度提供了技术上的明显进步，因为它至少高出诸如锆钛酸铅（“PZT”）或镧锆钛酸铅（“PLZT”）等其它铁电体的耐疲劳强度三个数量级。现有分层超晶格材料加工主要是用 Pt/Ti 底电极及厚度为 1800 埃的数量级的分层超晶格材料膜完成的。钛用作防止电极从基板上剥落的粘合层。

按照 Smolenskii 的书的第 15.3 节，分层的钙钛状材料或分层的超晶格材料可分成下述三大类：

（A）具有分子式 $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$ 的化合物，其中 A＝Bi^{3+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Ca^{2+}、Pb^{2+}、K^+、Na^+及可比数量的其它离子，而 M＝Ti^{4+}、Nb^{5+}、Ta^{5+}、Mo^{6+}、W^{6+}、Fe^{3+}及占据氧八面体的其它离子；

（B）具有分子式 $A_{m+1}M_mO_{3m+1}$ 的化合物，其中包含诸如钛酸锶 Sr_2TiO_4、$Sr_3Ti_2O_7$ 及 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 等化合物；以及

（C）具有分子式 $A_mM_mO_{3m+2}$ 的化合物，其中包含诸如 $Sr_2Nb_2O_7$、$La_2Ti_2O_7$、$Sr_5TiNb_4O_{17}$ 及 $Sr_6Ti_2Nb_4O_{20}$ 等化合物。

Smolenskii 指出钙钛状层可具有不同厚度，这取决于 m 的值，而钙钛 AMO_3 主要是 m＝无穷大的任何类型的分层钙钛状结构的极限示例。

Smolenskii 还指出如果用 P 表示最小厚度（m=1）的层，并用 B 表示铋氧层，则类型 1 化合物可描述为...BP_m BP_m.....。Smolenskii 进一步指出如果 m 为小数，则晶格包含各种厚度的钙钛状层，并且所有已知的类型 1 化合物是铁电体。

尽管低疲劳铁电体中的巨大进步对分层超晶格材料能作出贡献，仍存在着用图 2 的曲线 202 典型化的印记问题。曲线 202 示出环境应力能通过将其向右或左移位而在曲线 100 上加印记。当铁电材料重复遭受单方向电压脉冲时出现这一印记。某些印记也作为正常的磁滞转换的后果。铁电材料保留残余的极化或偏压，后者相对于作用场在正或负方向上移位边 102 与 104。从而铁电电容器的反复负脉冲在正方向 204 上移位曲线 202。而由反向电压的重复脉冲引起产生反方向上的移位。这种脉冲表示重复的单方向电压周期对铁电材料产生的后果，诸如在 FERAM 中的感测操作。印记能严重到使铁电材料不再保持对应于逻辑 1 或 0 的极化状态的程度。

颁布给 Verhaeghe 的美国专利 No. 5,592,410 将铁电体印记现象称作‘补偿’。‘410 专利认为能用写周期中的脉冲电压逆转印记问题，将磁滞回线向曲线 100 的无印记位置返回，如与曲线 202 相比。从而，脉冲电压与转换电压相反的特殊写操作逆转印记问题，然而，推荐的电压脉冲并不解决整个问题，因为印记现象是部分不可逆的。观察到的印记反映了铁电晶体的微结构中的对应改变，例如带有关联的极化晶体域的截获的点电荷缺陷的产生。微结构中的这些改变不是完全可逆的。

图 3 描绘了铁电存储器读/写控制操作上的疲劳与印记的有害效应。存储器控制逻辑电路要求最小的极化分离窗，它是用阴影区 300 表示的。区 300 必须大到足以为存储器操作，例如为存储器感测放大器电路的操作产生足够的读出电荷。初始 2Pr 分离窗 302 在铁电存储器器件的使用

期上沿迹线 304 与 306 减小，直到大约十年的经常正常使用之后，迹线 304 与 306 之间的分离小到不能进行存储器操作。这一正常使用寿命跟随应力时间线 308。曲线 310 是来自产生曲线 100 的同一材料的极化磁滞曲线，但是是在沿迹线 304 与 306 的时间点上的倾斜上测定的。残留的极化值 Rms 与 Rmn 对应于疲劳的与加印记的材料的＋Pr 与-Pr。将 Rms 与 Rmn 定义为疲劳的磁滞曲线 310 中零磁场上的残留极化强度。箭头 312 示出正极化保持损失量，它主要是由于疲劳。箭头 314 示出负极化印记损失量，它主要是由曲线 312 相对于曲线 100 的印记移位导致的。箭头 316 示出曲线 312 相对于曲线 100 的电压中心移位量。这一电压中心移位表示铁电材料的印记。

仍存在着对抗疲劳性强、具有长的存储保持时间及基本上没有印记问题的铁电薄膜电容器的需求。

解决方法

已经发现表示为图 2 中的曲线 202 的印记现象是受铁电膜上的表面不规则性影响的，例如对应于薄膜铁电电容器器件中的底电极上的小丘或铁电薄膜顶上的类似表面不规则性。尤其是，先有技术 Pt/Ti 底电极形成的尖锐小丘特别容易增加印记量。从而，具有带尖锐的不规则性的电极的铁电电容器在集成存储器中产生低劣的电子性能。

本发明通过提供基本上光滑的或无小丘的底电极供与分层的超晶格材料结合作用而克服上述问题。铁电材料在淀积中经过特殊处理而呈现类似光滑的表面用于接纳顶电极。分层超晶格材料抗疲劳性强并且它们对平滑的底电极的符合改进了它们在诸如 FERAM 等集成铁电存储器中的印记性能。

光滑的电极还能使用更薄的分层超晶格材料膜而不会短路铁电电容

器。这种薄膜在它们的存储保持窗中显示出惊人的改进，因为更薄的材料中的存储保持窗比在可比的较厚材料中的具有更大的幅度。人们只能期望反效应，因为在较厚的材料中的较大数目的定向铁电域应提供较大的累积极化效应，但在实践中并未观察到这一较大的累积极化效应。从而，采用光滑的电极与薄膜能构成好得多的铁电存储器。

按照本发明的薄膜铁电电容器包括具有第一光滑表面的底电极、铁电薄膜分层超晶格材料、及具有第二光滑表面的顶电极。最佳分层超晶格材料为钽酸锶铋与钽酸锶铋铌。铁电薄膜分层超晶格材料与电极的光滑表面接触并具有 500 埃至 2300 埃范围内的厚度。在这里将电极之一上的光滑表面定义为其中所有向薄膜铁电分层超晶格材料突出的表面不规则特征突出的距离小于 20%铁电薄膜分层超晶格材料厚度。最好光滑电极上的基本上所有表面不规则物都磨圆并且基本上没有锐角。定义光滑表面的另一种方式为该表面更光滑，即具有比淀积在硅上的经过退火的同时在 500℃至 800℃上暴露在氧中一个小时的可比的 2000 埃/200 埃厚的 Px/Ti 电极的表面不规则物更不尖锐、更低、及更少的表面不规则物。

本发明中使用的铁电薄膜分层超晶格材料通常具有从 500 埃到 2300 埃范围内的厚度。但这一范围以上的厚度也是有用的，虽然它们很少需要。更好的分层超晶格材料厚度范围是从 500 埃到 1100 埃。这一范围从 500 埃到 1000 埃更好，而从 500 埃到 800 埃最好。现有技术并未示出小于大约 1300 埃的这样的厚度的分层超晶格材料。

本发明的铁电电容器显示超级电子性能。例如，经过在 125℃上 6 伏方波转换 10^{10} 个周期的疲劳之后，该铁电薄膜分层超晶格材料仍能提供 3 伏极化或至少 7 μ C/cm^2 的电荷分离。这些 6V 转换脉冲与正常的集成电路工作电压相比是非常高的，因此趋向于加速疲劳。7 μ C/cm^2 分离窗对于与传统的集成存储器控制逻辑电路的正常交互作用是足够的。分离窗随膜

厚度降至大约 500 埃而增加。比大约 500 埃更薄的分层超晶格材料膜晶化不同并且沿颗粒或域边界显示多孔性，从而使它们不适合用在铁电电容器中。

按照本发明的铁电薄膜分层超晶格材料中的优越电子性能的另一方面是优越的耐印记。该铁电薄膜分层超晶格材料在经过上述 6V 方波转换的 10^{10} 个周期之后，对应于 3V 极化分离窗还能表现小于 0.11V 的磁滞位移。

优越电子性能的又另一方面是开发基本上无疲劳的超薄型铁电分层超晶格材料膜。采用光滑电极允许使用在用 10,000Hz 上的 1.5V 三角波转换 10^{10} 个周期之后具有小于大约 2%的 2Pr 降低的铁电薄膜。这一优异的铁电性能来自超薄膜，例如厚度在 500 埃至 800 埃范围中的超薄膜。

在较佳实施例中，底电极包含淀积在二氧化钛层上的铂层。

在另一较佳实施例中，底电极包括淀积在钛粘合层上的例如 TiN 等金属氮化物扩散阻挡层上的铂层。

在不是最佳的实施例中，底电极包括钛粘合层上的铂层。这些实施例不是最佳的，因为需要附加处理来提供基本上没有尖锐的小丘的底电极。光滑的电极具有 Pt/Ti 金属间阻挡区。金属是在金属氧化物的临时保护层下在 600℃至 800℃上退火 30 分钟至 2 小时，随后用 HF 浸蚀剂清除保护层并用第二铂层来替代。作为替代，分层超晶格材料可用作插入 Pt/Ti 层叠底电极与诸如硅片等基板之间的热应力缓冲层。顶电极最好是铂。

制造铁电电容器的工艺包括小心地控制热处理条件。构成了光滑的底电极，其中底电极上的基本上所有表面不规则特征都磨圆了并基本上没有锐角。这一光滑度是从适当的选择材料与退火温度取得的。例如，光滑度的取得要求二氧化钛电极上的铂在不高于几乎精确的 450℃的温度上在氧下退火。

将液态前体涂覆在底电极上以提供前体膜。该前体膜能在其干燥与退

火中产生铁电分层超晶格材料。前体膜的干燥是在低于400℃的温度上进行的以提供干燥的前体残留物。干燥的前体残留物在525℃至725℃的RTP温度范围内快速热处理（“RTP”）30秒到5分钟的时段加以轻烘烤。RPT温度从625℃至650℃更好，而最好是650℃，这是持久地在得出的轻烘烤的前体残留物上产生平滑的上表面的最高温度。将轻烘烤后的前体残留物在500℃至650℃的退火温度上在氧下在扩散炉中退火。退火温度从520℃至560℃更好，而最好是550℃，这刚好足以从轻烘烤的前体残留物中结晶出铁电分层超晶格材料。

在读过下面结合附图的详细说明之后，本技术中的普通技术人员将清楚其它特征、目的与优点。

对附图的简要说明

图1描绘了参照用于描述曲线的各方面的传统术语的理想化的传统铁电极化磁滞曲线；

图2描绘了靠近其它说明极化疲劳及极化印记问题的曲线的理想化的图1曲线；

图3描绘了在铁电存储器中的铁电材料由于疲劳与印记问题而降级时存储器控制电路面临的问题的示意性图；

图4描绘了按照本发明的具有基本上光滑的电极的铁电电容器；

图5描绘了作为图4的铁电电容器的较佳用途的集成电路存储器的电路图；

图6描绘了诸如可用在图5的存储器并利用图4的铁电电容器的单个集成电路非易性存储器单元的电路图；

图7描绘了说明单个存储器单元如何实现在对应于图5与6的集成电路存储器中的分层结构；

图 8 描绘了供在制造对应于图 7 的分层结构的存储器单元中使用的示意性工艺图；

图 9 描绘了用于测试相对于时间的铁电疲劳与印记连同存储保持的工艺；

图 10 描绘了在按照不同的工艺条件制备的若干铁电电容器中的印记指标的比较；

图 11 描绘了从按照本发明制造的超薄铁电电容器得出的极化磁滞曲线；

图 12 描绘了从用在图 11 的磁滞测定中的样品中得出的极化疲劳耐受力曲线；

图 13 描绘了在本发明中使用不理想的粗糙底电极的扫描电子显微镜照片；以及

图 14 描绘了按照本发明使用的光滑底电极上的薄膜铁电分层超晶格材料的透射电子显微镜照片。

优选实施例的详细描述

图 4 描绘了按照本发明的较佳铁电电容器 400。传统的晶片 402 支承铁电电容器 400，并且最好是硅晶片，但也可以是至少包括锑化铟、氧化镁、钛酸锶、兰宝石、石英红宝石、砷化镓及这些材料的组合的任何其它传统材料。在硅晶片 402 顶上最好形成例如至少大约 2000 埃厚的二氧化硅的第一绝缘层 404。粘合层 406 由二氧化钛制成，它也最好大约 1000 埃厚，上面是 3000 埃厚的铂层 410。在粘合层 406 上面可选择地构成大约 1500 埃厚的氮化钛扩散阻挡层 408。当采用扩散阻挡层 408 时，粘合层 406 可包含 200 埃厚度的阴极真空喷镀的钛，并且铂层 410 可以是 1500 埃厚。

层 406、408 与 410 包括底电极 412，它提供带有例如不规则物 416 与 418 的多个表面不规则物的第一光滑的上表面 414。这里将表面不规则性定义为电极表面上的结构特征，它破坏否则是按照设计外形的电极的光滑与不间断的流道。表面特征的实例包含尖锐的小丘、小的磨圆的丘、及小的磨圆的坑，它们是在设计成基本上平的电极表面上的。薄膜表面特征或不规则性在高倍扫描电子显微镜观察下是可见的。表面不规则物 416 与 418 都是磨圆的并且基本上没有锐角之类可以在传统 Pt/Ti 电极上的小丘中观察到的。

其它光滑电极结构可替代图 4 中所示的底电极 412。这些替代光滑电极结构中包含 Pt/Ni 与 Pt/SiO_2 层叠电极。Pt/Ni 电极通常是不理想的，因为它们太粗糙，除非它们是用共同未决申请序号 08/427,897 与 08/473,432 中所描述的特殊工艺制造的。任何光滑的电极都可用作底电极 412，并且可以理解可根据需要及只要保持底电极基本上光滑的任何原因在图 4 中所示的示例结构上加上附加层或使之包含较少的层。为了防止在底电极 412 上的尖峰导致穿过铁电电容器 400 的短路，尤其需要光滑性。电极光滑性还防止表面不规则物在薄膜铁电分层超晶格材料层 420 中导致点电荷或线缺陷。

薄膜铁电分层超晶格材料层 420 与第一光滑表面 414 接触。基本上没有一个第一光滑表面 414 上的表面不规则物 416 与 418 垂直地向铁电层 420 突出大于层 414 中的垂直厚度的 20%的距离。最好这些表面不规则物突出小于 14%。

2000 埃厚的铂顶电极 422 提供具有例如不规则物 426 等多个相关的表面不规则物的第二光滑表面 424。表面不规则物 426 是完全磨圆的并且基本上没有可以在传统的 Pt/Ti 层叠电极的小丘中观察到的那种锐角。第一光滑表面 414 上基本上没有表面特征 416 与 418 垂直向铁电层 420

突出大于层 414 中的垂直厚度的 20%的距离。铁电层 420 在铁电层 420、铂层 410 与顶电极 422 之间的对应接触交界面上与第一表面 414 及第二表面 428 符合。

表面不规则物 416、418 及 426 不突出到铁电层 420 中大于 20%铁电层 420 中的厚度的距离有两个主要原因。第一原因涉及击穿电压。迄今已研究过的分层超晶格材料具有大于 1 MV/cm,即从 0.9MV 至 1.1MV 的击穿电压。从而，需要大约 100 埃的分层超晶格材料来抵抗 1 V 而不击穿。两个不规则物有可能在电极之间互相重叠，例如表面不规则物 426 基本上与表面不规则物 416 对准。如果出现击穿，便不能产生铁电层 420 的完全极化。因此，至少需要 150 埃的分层超晶格材料才能对抗电极 412 与 422 之间的 1.5V 电位。设计成在 3V 上操作的 500 埃厚的铁电层 420 需要 300 埃的厚度。从而，小丘只能突出到铁电层 420 中 200 埃。200 埃等于层 420 中的 500 埃厚度的 40%（200/500＝40%）。由于表面不规则物可能跨越各自的电极垂直对准，各电极要求这一值的大约一半，即 20%。

第二个原因涉及防止印记铁电层 420 的需要。从定性扫描电子显微镜数据中已确定较大高度的表面不规则性在印记与具有这些大的表面不规则性的电极接触的诸如铁电层 420 等铁电层中具有较大的效应。从而，各电极上的表面不规则物突出到铁电层 420 中小于 20%的要求最好小于 14%，甚至小于 7%更好，虽然难于制造 7%的电极供与 500 埃和 600 埃厚的铁电层 420 一起使用。

铁电电容器器件 400 构成在设计使用环境中的集成存储器电路的一部分。熟悉本技术的人员理解铁电电容器器件具有附加的用途，其中包括用作铁电晶体管栅极及逻辑电路。

图 5 为示出示范性集成电路存储器 500 的方框图，其中采用了用本发

明的材料制成的铁电开关电容器或高介电常数电容器。为了简单起见，所示的实施例是用于 16 千位（“16K”）DRAM 的；然而这一材料可用在各种规模与类型的存储器中，易失性与非易失性均可。在所示的 16K 实施例中，有 7 条地址输入线 502 连接在行地址寄存器 504 及列地址寄存器 506 上。行地址寄存器 504 通过 7 条线 510 连接在行解码器 508 上，而列地址寄存器 506 通过 7 条线 514 连接在列解码器/数据输入输出多路复用器 512 上。行解码器 508 通过 128 条线 518 连接在一个 128×128 存储器单元阵列 516 上，而列解码器/数据输入输出多路复用器 512 通过 128 条线 522 连接在感测放大器 520 及存储器单元阵列 516 上。RAS*信号线 524 连接在行地址存储器 504、行解码器 508 及列解码器/数据输入/输出多路复用器 512 上，而 CAS*信号线 526 连接在列地址寄存器 506 及列解码器/数据输入输出多路复用器 512 上。（在这里的讨论中，*表示信号的反。）输入/输出数据线 528 连接在列解码器/数据输入输出多路复用器 512 上。存储器单元阵列包含 128×128＝16,384 个存储单元，它是传统地指定为 16K 的。这些单元是按照本发明的基于铁电开关电容器的单元。

图 6 描绘了基于铁电电容器的开关单元 600。单元 600 包含两个电互连的电器件，即晶体管 602 与铁电开关电容器 400。晶体管 602 的栅极 606 连接在线 518A 上，它是总称“字线”的线 518（见图 5）之一。晶体管 602 的源极/漏极 608 连接在线 522A 上，它是总称“位线”的线 522 之一。晶体管 602 的另一源极/漏极 610 连接在开关电容器 400 的底电极 412 上。开关电容器 400 的顶电极 422 连接在线 616 上，后者连接在基准电压 V_{ref} 上。

可将单元 600 制成集成电路 FERAM，如图 7 所示。刚结合图 6 描述的单个元件用图 6 中相同的数字标记。如图 7 中所示，存储单元 600 包含薄膜铁电层 420。掺杂晶片 402 以提供源极/漏极区 608 与 610。层 706

为附加绝缘层，它最好用旋转涂覆玻璃或其它掺杂磷或不掺杂的二氧化硅制成。底电极 412 的构造如图 4 的讨论中所述。位线 522A 最好用铂或铝制成。

图 5 至 7 中的存储器操作如下。地址寄存器 524 与 526 利用 RAS*与 CAS*信号将放置在线路 502 上的行地址信号 A_0 至 A_6（见图 5）与列地址信号 A_7 至 A_{13} 多路复用并分别传输给行解码器 508 与列解码器/数据输入/输出多路复用器 512。行解码器 508 将高信号放置在字线 518 中寻址的一条上。列解码器/数据输入输出多路复用器 518 根据功能，是写还是读功能，或者将在线 528 上输入的数据信号放置在位线 522 中对应于列地址的一条上，或者在数据线 528 上输出位线 522 中对应于列地址的一条上的信号。如本技术中已知的，当 RAS*信号在 CAS*信号之前时触发读功能，而在 CAS*信号在 RAS*信号之前到达时则触发写功能。连接在高字线上的各单元 600 中的晶体管 602 接通，取决于所实现的是读还是写功能，允许位线 522A 上的数据信号被读入电容器 400 中或者在位线 522A 上输出电容器 400 上的信号。如本技术中众所周知的，感测放大器 520 沿线 522 定位以放大这些线上的信号。执行上述功能以及其它已知的存储器功能所需或有用的其它逻辑也包含在存储器 500 中，但由于它并不直接应用在本发明中所以未示出或讨论。

如上所述，RAS*与 CAS*线 524 与 526；寄存器 504 与 506；解码器 508 与 510；以及晶体管 602 构成信息写装置 618（见图 6），用于根据 输入到数据线 528 上的存储器中的信息将存储器单元 600 置于第一存储器状态或第二存储器状态。第一存储器单元状态对应于铁电材料层 420 在第一极化状态中，而第二存储器单元状态对应于层 420 在第二极化状态中。这些部件加上感测放大器 520 构成信息读装置 620，用于感测存储器单元 600 的状态并提供与该状态对应的电信号。感测薄膜铁电层 420 的极化状

态的必要性导致信息读装置使薄膜铁电层 420 遭受到重复的单方向电压脉冲。

薄膜铁电层 420 最好用液体沉积工艺构成，例如美国专利 No.5,423,285 中所描述的工艺。在这一工艺中，以设计的相对比例混合金属烷氧基羰化物（alkoxycarboxylate）以生成要求的化学计量的对应金属氧化物。干燥前体溶液的液体膜并加以退火以生成要求的金属氧化物。

图 8 描绘了用于制造本发明的存储器单元 600 的工艺 P800 的示意性工艺图。在步骤 P802 用传统方法准备好晶片 402 来接受薄膜铁电层 420。从而，可在氧扩散炉中加热硅晶片 402 以生长氧化物层 404。可用离子蚀刻或其它技术形成通过氧化物层 404 的接触孔 707 以暴露晶片 402，然后用传统方法掺杂 n 或 p 以提供源极/漏极区 608 与 610。晶体管栅极 606 是用传统方法形成的。绝缘层 706 可作为旋转涂覆玻璃或用传统的化学汽相淀积的其它掺杂磷或不掺杂的二氧化硅淀积。

在步骤 P804 中形成底电极 412。二氧化钛的形成方法是首先阴极真空喷镀钛到 500 埃至 1500 埃范围内的厚度，接着在 500℃至 700℃上在扩散炉中用氧退火至少两个小时，包括 22 分钟斜坡进入扩散炉及 22 分钟斜坡退出扩散炉。然后阴极真空喷镀铂到 3000 埃的厚度。作为替代，可将铂直接喷镀在晶片上，但当电容器区域大时在以后的工艺步骤中以这一方式喷镀的铂电极有时会剥落。又另一种较佳的替代方法是阴极真空喷镀相应的钛（200 埃）、氮化钛（500－1500 埃），同时在 400℃至 450℃上在氮环境中的扩散炉中退火喷镀淀积的层至少两小时，包括 22 分钟斜坡进入扩散炉及 22 分钟斜坡退出扩散炉。然后喷镀铂（1000 至 2000 埃）并以基本上相同的方式退火以完成底电极。步骤 P806 包括制备液态前体。最好使用按下述反应制备的金属烷氧基羰化物前体：

（2）烃氧化物类—$M^{+n}+nR\text{-}OH \rightarrow M(\text{-}O\text{-}R)_n+n/2\ H_2$；

（3）羰化物—$M^{+n}+n(R\text{-}COOH) \rightarrow M(\text{-}OOC\text{-}R)_n+n/2\ H_2$；及

（4）烷氧基羰化物—$M(\text{-}O\text{-}R')_n+b\ R\text{-}COOH+heat \rightarrow$

$(R'\text{-}O\text{-})_{n-b}M(\text{-}OOC\text{-}R)_b+b\ HOR$；

（5）$(R\text{-}COO\text{-})_xM(\text{-}O\text{-}C\text{-}R')_a+M'(\text{-}O\text{-}C\text{-}R'')_b \rightarrow$

$(R\text{-}COO\text{-})_xM(\text{-}O\text{-}M'(\text{-}O\text{-}C\text{-}R'')_{b-1})_a+a\ R'\text{-}C\text{-}O\text{-}C\text{-}R''$，及

（6）$(R\text{-}COO\text{-})_xM(\text{-}O\text{-}C\text{-}R')_a+xM'(\text{-}O\text{-}C\text{-}R'')_b \rightarrow$

$(R'\text{-}C\text{-}O\text{-})_aM(\text{-}O\text{-}M'(\text{-}O\text{-}C\text{-}R'')_{b-1})_x+x\ R\text{-}COO\text{-}C\text{-}R''$，

其中 M 为具有电荷 n 的金属阳离子；b 为从 0 至 n 范围内的羧酸的克分子数；R’最好是具有 4 至 15 个碳原子的烷基；R 为具有 3 至 9 个碳原子的烷基；R”为最好具有大约从 0 至 16 个碳的烷基；以及 a、b 与 x 为表示满足 M 与 M’各自的化合价状态的对应取代基的相对量的整数。M 与 M’最好选自由锶、铋、铌与钽构成的族。上面给出的反应过程的示范性讨论是广义的，因此不是限制性的。发生的特定反应取决于所用的金属、醇以及羟酸以及作用的热量。下面作为例 1 提供步骤 P806 的详细示例。

为了促进反应，将包含醇、羟酸与金属的反应混合物在大约 70℃至 200℃的温度范围内回流加热一至两天。然后在 100℃以上的温度上蒸馏以便从溶液中除去水与短链酯类。醇最好是 2 甲基乙醇或 2 甲基丙醇。羧酸最好是 2 乙基己醇酸。反应最好在二甲苯或 n 辛烷溶剂中进行。将反应生成物稀释到每升溶液产生 0.1 至 0.3 克分子所需要的分层超晶格材料的克分子浓度。最佳溶液具有 0.10 至 0.13 范围内的克分子浓度。

如果液态前体溶液混合成包含至少 5%至 10%的超量铋，则从步骤 P806 得到的分层超晶格材料在它们的设计使用环境中工作得最好。在退火步骤 P816 与 P820 中会出现一些铋挥发损失。超量铋的其它优点包括补偿晶格缺陷。已将供在铁电层 420 中使用的薄膜铁电分层超晶格材料

制备成包含100%及更多的化学计量的超量铋。这些材料是铁电体，但除非将超量的铋保持在满足上述Smolenskii类A化学式所需的铋量的5%—10%的范围内，它会显示降低极化。溶液产生具有与前体溶液中在退火中较少挥发损失的金属成比化的金属的分层超晶格材料，从而，按照Smolenskii化学式可以用比化学计量或多或少的A位置与B位置材料混合物来制备前体溶液。例如，可用超量铋与超量B位置钽金属来制备溶液。这些溶液也可包含多份A位置与多份B位置金属的混合物，例如在锶、铋、铌、钽中。

在步骤P808中，将从步骤P806得到的前体溶液施加在来自步骤P804的基板上，后者提供底电极412的最上面的表面414来接受薄膜铁电层420。液态前体的施加最好这样进行，在环境温度与压力下滴三至五ml液态前体溶液在电极412的上表面上，然后旋转晶片402以清除任何过量的溶液而留下薄膜液体残留物。对于旋转涂覆，有可能改变旋转速率及溶液的克分子浓度来调节留在底电极402上的液态前体溶液薄膜的厚度。作为替代，可用雾化涂覆技术或带金属有机源材料的化学汽相淀积来施加液态前体。

在步骤P810中，将来自步骤P808的前体膜干燥以清除溶剂及其它挥发性有机物。在干燥空气环境及在大约150℃至400℃的温度上在热板上干燥前体足够长的持续时间以便从液体薄膜上基本上清除所有的有机材料并留下干燥的金属氧化物残留物。时间段最好从大约一分钟至大约30分钟。最佳干燥条件提供首先在150℃上执行2分钟然后在260℃上4分钟的两阶段干燥。

步骤P812包括在比步骤P808中使用的更高的温度上轻烘烤来自步骤P808的干燥的前体残留物。轻烘烤最好包括将晶片放置在525℃至675℃上的传统RTP灯下从30秒到5分钟的持续时间。最佳RTP条件为650℃ 60

秒。这些 RTP 条件保证轻烘烤的前体残留物在涂覆顶电极 422 之前具有光滑的顶部表面。反之，在 725℃上轻烘烤的前体残留物的显微照片显示具有大比例的小丘结构及高度大于 400 埃的大尺寸表面不规则物的不能接受的粗糙顶表面。作为 650℃RTP 的替代，晶片可在 650℃上在扩散炉中轻烘烤大约十分钟，其中包含 4 分钟斜坡进入及退出扩散炉，但这一方法有时产生不满意的或粗糙的轻烘烤残留物。轻烘烤步骤 P812 主要在于在要从工艺 P800 中得出的结晶合成物中获得可预测的或可重复的电子性质。

下面的工作示例示出用来为旋转涂覆产生理想条件的参数。已经确定对于涂覆由金属 2 乙基己酸盐及二甲苯制成 0.12M 前体溶液，1300rpm 是理想的转速。

示例 1·

从旋转涂覆工艺得出的材料厚度

根据来自 Hughes 技术服务公司，Vienna,Virginia 的商业定单制备了 0.2M 溶液以产生 $SrBi_{2.61}(Nb_{0.66}Ta_{1.63})O_{10.64}$ 并在二甲苯中包含锶、铋、铌及钽 2 乙基酸盐。用滴眼器将 2ml 等分这一溶液滴在以 1300rpm 旋转的晶片上以提供前体溶液的膜。首先在 150℃热板上干燥得出的膜两分钟，然后在 260℃热板上干燥四分钟，留下 2399 埃厚的残留物，在 650℃上的 RTP 下轻烘烤 60 秒时收缩到 1600 埃。用椭圆计测定厚度。用 n 醋酸丁酯将溶液稀释到 0.12M 并试验其它旋转涂覆速度。下面的表 1 包含其它膜的旋转涂覆条件的概要及在暴露在 650℃RTP 下 60 秒时这些膜是否裂开的表示。

表 1

样品	RPM	溶液克分子浓度	干燥后厚度 埃	RTP 后厚度 埃	裂开? (是/否)
A	1300	0.2	2399	1600	是
B	1000	0.2	2527	1773	是
C	800	0.2	2590	1969	是
D	700	0.2	2592	2013	是
E	1300	0.16	1633	未测	否
F	1300	0.14	1452	未测	否
G	1300	0.12	1314	未测	否

在步骤 P814 中，如果从步骤 P812 得出的轻烘烤前体残留物不具有要求的厚度，则重复步骤 P808、P810 及 P812 直到得到要求的厚度为止。大约 1500 埃到 1800 埃的厚度在这里所公开的参数下通常需要两层 0.12M 溶液涂覆。

在步骤 P816 中，将干燥的前体残留物退火以形成铁电薄膜层 420（见图 4）。将这一退火步骤称作第一次退火以区别于以后的退火步骤。第一次退火最好在 500℃至 650℃的温度上在氧中进行从 30 分钟到两小时的时间。步骤 P816 在 520℃至 560℃上进行 120 分钟更好，最好的退火温度为大约 550℃。这一低温退火现在是可能的，因为当在 520℃到 540℃范围内的最低温度上在氧中退火干燥的残留物时，Smolenskii A 类型的薄膜分层超晶格材料的 X 射线衍射分析从较佳的液体金属 2 乙基己酸盐前体溶液的干燥残留物中结晶，低温退火减少了薄膜铁电分层超晶格材

料层 420 中来自热感应应力的粗糙性量。步骤 P816 的第一次退火最好用 120 分钟推/拉工艺（至少包含 22 分钟用于“推”进炉中及相等时间的“拉”出炉子）在氧气中进行。所有这些指示的退火时间都包含用于产生进入与退出炉子的热斜坡的时间。

在步骤 P818 中，用阴极真空喷镀淀积第二电极 422。然后用包含施加光刻胶跟着用离子蚀刻的传统反应离子蚀刻工艺将器件形成图案，如熟悉本技术的人员所能理解的。这一图案形成最好在第二退火步骤 P820 之前进行，以便第二次退火能起到从存储器单元 400 消除图案形成应力的作用并校正图案形成过程产生的任何缺陷。

第二退火步骤 P820 最好在 650℃至 850℃上进行 120 分钟，最佳退火温度为大约 800℃。步骤 P820 的第二次退火最好用 120 分钟推/拉工艺（至少包含 22 分钟用于“推”入炉中及相等的时间用于“拉”出炉子）在氧气中进行。第二退火的时间最好与第一次退火 P816 的时间相同。

最后，在步骤 P822 中，完成该器件并加以评定。完成必然需要淀积附加层、离子蚀刻接触孔及其它传统过程，如熟悉本技术的人员所理解的。可将晶片 402 锯成独立的单元以分成多个已同时在它们上面生成的集成电路器件。

下面的非限制性示例陈述实施本发明的较佳材料及方法。

示例 2

铁电电容器器件的制备

用向 Hughes 技术服务公司，Vienna, Virginia 以商业订单购买的 0.2M 分层超晶格材料前体溶液在单片晶片 402 上制备多个铁电电容器器件 400。溶液的化学分析确认它在二甲苯中包含金属己酸盐，金属的比例对应于经验化学式 $SrBi_{2.61}(Nb_{0.66}Ta_{1.63})O_{10.27}$ 中的金属。从而，与其中 m＝2 的类 A Smolenskii 化学式（见上面）相比，该溶液含有化学计量的过量

铋与化学计量的过量 Nb 及 B 位金属。参照图 8 进行下述讨论。

工艺步骤 P802 是从将市场上购得的硅晶片放置在扩散炉中生成氧化物层 404（见图 4） 开始的。通过首先阴极真空喷镀钛到大约 1000 埃的厚度，随后在 650℃上在氧气下在扩散炉中氧化两个小时（包含 22 分钟斜坡进入及 22 分钟斜坡退出扩散炉）而形成二氧化钛。然后阴极真空喷镀铂到厚度 3000 埃以完成步骤 P804。

步骤 P808 通过将晶片置在传统的旋转涂覆机中并且在 1300rpm 上转动晶片，同时用滴眼器放置 4ml 溶液在旋转中的晶片上而完成。

在步骤 810 中，在空气中将晶片放置在 150℃热板上两分钟然后拿掉并立即放置在 260℃的第二块热板上四分钟来干燥液态前体。在步骤 P812 中，在空气中将干燥的液态前体残留暴露在传统的 650℃上的快速热处理灯下 60 秒钟以轻烘烤干燥的前体残留物。

作为步骤 P814 的结果，第二次重复施加液态前体溶液、干燥及轻烘烤的步骤以生成厚度达大约 2000 埃的轻烘烤材料层。

轻烘烤的前体残留物的第一次退火 P816 是在 550℃上在氧流下在扩散炉中进行二个小时（包含 22 分钟斜坡进入及 22 分钟斜坡退出扩散炉）。将 2000 埃厚的铂顶电极喷镀就位来开始步骤 P818。用传统的旋转涂覆负光刻胶涂覆顶电极。在空气中在 100℃的热板上烘烤包括光刻胶的晶片 5 分钟，然后在掩膜下将晶片暴露在紫外辐射下以构成光刻胶图案。在氮气中在 n 丁醋酸中漂洗 1.5 分钟显影光刻胶。在 140℃的热板上强烘烤显影的图案 5 分钟。接着使晶片经受离子切削蚀刻。用传统的等离子剥离清除光刻胶。

步骤 P820 包括在 800℃上在氧扩散炉中退火顶电极二个小时，其中包含 22 分钟斜坡进入及 22 分钟斜坡退出扩散炉。

作为这一工艺的结果，最终的晶片上具有表面积为 6940 μm^2 的许多

正方形铁电电容器 400。

示例 3

铁电电容器器件的制备

使用从日本 Kojundo 化学公司用商业订单购买的 0.2M 分层超晶格材料前体溶液在单片晶片 402 上制备多个铁电电容器器件 400。溶液的化学分析确认它在辛烷中包含金属己酸盐，其中这些金属与设计成在氧退火条件下产生 $SrBi_{2.6}(Nb_{0.4}Ta_{1.8})O_{10.4}$ 的成比例。从而，与其中 m＝2 的类 A Smolenskii 分子式（见上面）相比，该溶液具有化学计量超量的铋以及化学计量超量的 Nb 与 Ta B 位金属。下面参照图 8 进行讨论。

工艺步骤 P802 从将市场上购得的硅晶片置于扩散炉中以生长氧化物层开始。首先喷镀钛到 1000 埃厚度，接着在 650℃的氧气中在扩散炉中氧化至少两个小时（包含 22 分钟斜坡进入及 22 分钟斜坡退出扩散炉）以形成二氧化钛。喷镀铂到 3000 埃厚度而完成步骤 P804。步骤 P808 的执行是通过将晶片放入 Pennsylvania, Allentown 的亚微米系统公司制造的液源雾化化学淀积机（型号 Primaxx 2F）中，并在大约 595 毛上淀积晶片 10 分钟，同时用雾化器雾化前体溶液然后用氮作为运载气体将其引入淀积室中在 5rpm 上转动的晶片上，虽然调节成 10 分钟的淀积时间来形成要求厚度的膜，可以减少它来产生小于 1000 埃的超薄膜。

在步骤 P810 中，在空气中将晶片放置在 150℃的热板上两分钟然后取下并立即放置在 260℃的第二块热板上四分钟以干燥液态前体。在步骤 P812 中，在空气中将干燥的液态前体残留物暴露在 650℃的快速热处理灯下 60 秒以轻烘烤前体残留物。作为步骤 P814 的结果，第二次重复施加液态前体溶液、干燥及轻烘烤步骤以产生大约 2000 埃的轻烘烤材料层厚度。轻烘烤前体残留物的第一次退火 P816 是在 550℃的氧气流下在扩散炉中进行两个小时，其中包含 22 分钟斜坡进入及 22 分钟斜坡退出扩

散炉。将2000埃厚的铂顶电极阴极真空喷镀到位以开始步骤P818。用传统的旋转涂覆负光刻胶覆盖顶电极。在空气中将包含光刻胶的晶片在100℃的热板上烘烤5分钟，然后在掩膜下将晶片暴露在紫外辐射下来制成光刻胶图案。在氮气下在n醋酸丁酯中漂洗1.5分钟来显影光刻胶。将显影的图案在140℃的热板上强烘烤5分钟。接着使晶片经受离子切削蚀刻。用传统的等离子蚀刻剥离光刻胶。

步骤P820包括在800℃的氧扩散炉中退火顶电极两个小时，包含22分钟斜坡进入及22分钟斜坡退出扩散炉。作为这一工艺的结果，最终的晶片上持有各具有6940 μm^2 表面积的许多正方形铁电电容器400。

示例4

测试测定值

从示例2中生产的晶片中选择一对代表性测试电容器。将Hewlett Packard 8115A函数发生器及Hewlett Packard 54502A数字化示波器可操作地连接在9.91 nF负荷电容器上，用于在具有保持在75℃恒温下的样品上进行耐转换疲劳测定。用探针接触电容器，按照图9中所示的工艺P900开始耐力测定。用3伏脉冲初始充电未用过的铁电电容器来定向域。步骤P902包含完全转换电容器以提供图1中所示的完全的磁滞回路。来自这一周期的2Pr值为21.0 $\mu C/cm^2$。通过将矫顽电压$\pm Vc$加在一起计算出$\triangle V_{center}$值以得出从零理想标准的偏移。$-Vc$与Vc值是作为对应于磁滞周期的矫顽场$-E_c$与E_c的电压测定的。这一$-\triangle V_{center}$值大约为$-0.12V$。

在步骤P904中，将双脉冲发生器配置成用在5MHZ周期上的± 6伏幅度的交变方波作为电应力作用10^{10}个疲劳周期在电容器上。以与步骤P902相同的极性出现转换。

在步骤P904结束时，通过写到与步骤P902第一次写到的相同状态进行‘写’操作P906。步骤P908包括读疲劳后分离窗接着写操作，后者将

极化带回到原来的极化状态。将包含这一原始状态中的电容器的晶片放置在炉中并贮存在125℃的热应力下两个小时。在贮存结束时，执行读操作P912从贮存的极化状态中读取分离窗R（“Rwindow”;在10^{10}印记材料中的2Pr），并执行写操作P914到相反的极化状态，即与步骤P902中第一次写入不同的极化状态。RWindow等于存储Rms-Rmn后的值，如图3中所示，并具有4.2μC/cm^2的值。

步骤P916包括在热应力下将晶片与电容器贮存在125℃的炉中两个小时。最后，从贮存的电容器中读取逆分离窗I。I窗具有大约等于RWindow的值或幅度。

示例5

印记参数Vcenter 及Rwindow对轻烘烤条件的敏感度

以与示例2相同的方式制备多块晶片，但除外在轻烘烤步骤P812及第一次退火步骤P816中作出的一些偏离。下面的表3概括了这些偏离。在表3的步骤P812列中，“R”表示工艺步骤是用RTP执行的，“F”表示工艺步骤是在扩散炉中进行的。为各淀积周期示出的厚度，例如P812第一及P812第二，对应于在该周期结束时的轻烘烤前体残留物的厚度。调节步骤P808中的旋转涂覆rpm条件来改变试图在各样品中组合总厚度大约2000埃的铁电分层超晶格材料的厚度。“2Vc”表示对应于尚未经受10^{10}个磁滞周期的未用过的材料的图1中的+Ec与-Ec之间的距离的电压。“V_{BD}”表示击穿电压，它是作为场值表示的。“2Pr”与“RWindow”分别指从-Pr至Pr及Rms至Rmn的各极化窗，如图3中所示。

表3为样品1示出第一部分薄膜铁电分层超晶格材料层420是在步骤P812第一中用1300rpm 的旋转涂覆机淀积，并用得出的干燥残留物在氧中在725℃经RTP干燥30秒钟以获得厚度为1000埃的干燥的前体残留物。步骤P812第二用3500rpm及在氧中在725℃上RTP 30秒以获得附加的500

埃厚度。步骤P812第三使用6000rpm并在725℃上RTP以获得附加的500埃厚度。步骤P816包括在氧中650℃炉子退火获得2080埃的累积厚度。

表3

样品号	P812第一	P812第二	P812第三	P816	测定值
4	R725℃/30 sec. O_2 1300 rpm 1000埃	R725℃/30 sec. O_2 3500 rpm 500埃	R725℃/30 sec. O_2 6000 rpm 500埃	F650℃/60 min. O_2 2080埃	2Pr@ 3V:21.0μC/cm^2 2Vc@3V:2.34V V_{BD}@125℃:1.01MV/cm RWindow:4.2μC/cm^2 ΔV_{center}:-0.12V
6	F800℃/10 min. O_2 1300 rpm 1000埃	F800℃/60 min. O_2 3500 rpm 500埃	F650℃/30 min. O_2 6000 rpm 500埃	F650℃/60 min. O_2 2010埃	2Pr@ 3V:19.2μC/cm^2 2Vc@3V:2.33V V_{BD}@125℃:1.07MV/cm RWindow:3.4μC/cm^2 ΔV_{center}:-0.12V
7	R725℃/30 sec. O_2 1100 rpm 1000埃	R725℃/30 sec. O_2 1100 rpm 1000埃	未进行	F800℃/60 min. O_2 2010埃	2Pr@ 3V:24.4μC/cm^2 2Vc@3V:2.16V V_{BD}@125℃:0.99MV/cm RWindow:6.4μC/cm^2 ΔV_{center}:-0.12V
8	R650℃/30 sec. O_2 1250 rpm 1000埃	R725℃/30 sec. O_2 1100 rpm 1000埃	未进行	F800℃/60 min. O_2 1930埃	电容器短路
9	R725℃/30 sec. O_2 1100 rpm 1000埃	R650℃/30 sec. O_2 1250 rpm 1000埃	未进行	F650℃/60 min. O_2 2030埃	2Pr@ 3V:21.8μC/cm^2 2Vc@3V:2.23V RV_{BD}@125℃:1.01MV/cm RWindow:6.0μC/cm^2 ΔV_{center}:-0.105V

样品号	P812 第一	P812 第二	P812 第三	P816	测定值
10	R650℃/30 Sec. O_2 1250 rpm 1000 埃	R650℃/30 sec. O_2 1250 rpm 1000 埃	未进行	F650℃/60 min. O_2 1950 埃	2Pr@ 3V:21.2μC/cm^2 2Vc@3V:2.11V V_{BD}@125℃:1.01MV/cm RWindow:7.4μC/cm^2 $\triangle V_{center}$:-0.10V
11	R725℃/30 sec. O_2 700 rpm 2000 埃	未进行	未进行	F800℃/60 min. O_2 1930 埃	电容器短路
12	R650℃/30 sec. O_2 800 rpm 2000 埃	未进行	未进行	F650℃/60 min. O_2 1890 埃	2Pr@ 3V:21.3μC/cm^2 2Vc@3V:2.08V RV_{BD}@125℃:0.90MV/cm RWindow:4.2μC/cm^2 $\triangle V_{center}$:-0.07V
13	F800℃/10 min. O_2 1300 rpm 1000 埃	F800℃/60 min. O_2 3500 rpm 510 埃	F650℃/60 min. O_2 6000 rpm 500 埃	未进行 2010 埃	2Pr@ 3V:18.7μC/cm^2 2Vc@3V:2.25V RV_{BD}@125℃:1.09MV/cm RWindow:3.0μC/cm^2
14	F800℃/10 min. O_2 1300 rpm 1000 埃	F800℃/10 min. O_2 3500 rpm 520 埃	F800℃/60 min. O_2 6000 rpm 500 埃	未进行 2010 埃	2Pr@ 3V:19.5μC/cm^2 2Vc@3V:2.25V V_{BD}@125℃:1.04MV/cm RWindow:2.7μC/cm^2

样品号	P812 第一	P812 第二	P812 第三	P816	测定值
15	F650℃/10 min. O_2 1300 rpm 1000 埃	F650℃/60 min. O_2 3500 rpm 500 埃	F650℃/60 min. O_2 6000 rpm 500 埃	未进行 2010 埃	2Pr@ 3V:14.9μC/cm^2 2Vc@3V:2.34V V_{BD}@125℃:1.28MV/cm RWindow:3.5μC/cm^2
16	R650℃/30 sec. O_2 1300 rpm 1000 埃	R650℃/30 sec. O_2 3500 rpm 500 埃	R650℃/30 min. O_2 6000 rpm 500 埃	F650℃/60 min. O_2 2120 埃	2Pr@ 3V:15.5μC/cm^2 2Vc@3V:2.15V V_{BD}@125℃:1.10MV/cm RWindow:4.9μC/cm^2
17	R650℃/60 sec. O_2 1300 rpm 1000 埃	R650℃/60 sec. O_2 3500 rpm 500 埃	R650℃/60 sec. O_2 6000 rpm 500 埃	F650℃/60 Min. O_2 2010 埃	2Pr@ 3V:18.8μC/cm^2 2Vc@3V:2.24V V_{BD}@125℃:1.16MV/cm RWindow:6.0μC/cm^2
18	R650℃/5 min. O_2 1300 rpm 1000 埃	R650℃/5 min. O_2 3500 rpm 500 埃	R650℃/5 min. O_2 6000 rpm 500 埃	F650℃/60 Min. O_2 2110 埃	2Pr@ 3V:18.1μC/cm^2 2Vc@3V:2.13V V_{BD}@125℃:1.17MV/cm RWindow:4.6μC/cm^2
21	R650℃/30 sec. O_2 1300 rpm 1000 埃	R650℃/30 sec. O_2 3500 rpm 500 埃	R650℃/30 sec. O_2 6000 rpm 500 埃	F650℃/60 Min. 2hrO_2 2010 埃	2Pr@ 3V:19.2μC/cm^2 2Vc@3V:2.19V V_{BD}@125℃:0.86MV/cm RWindow:3.8μC/cm^2

样品号	P812 第一	P812 第二	P812 第三	P816	测定值
22	R650℃/30 sec. O_2 1300 rpm 1000 埃	R650℃/30 sec. O_2 3500 rpm 500 埃	R650℃/30 sec. O_2 6000 rpm 500 埃	F650℃/5 hr. O_2 2010 埃	2Pr@ 3V:20.2μC/cm^2 2Vc@3V:2.17V V_{BD}@125℃:0.83MV/cm RWindow:3.8μC/cm^2
53*	不用 RTP 干燥 1300 rpm 1000 埃	F350℃/30 min. 10%H_2 +R650/60 sec. O_2 1000 rpm 900 埃	未进行	F650℃/60 min. O_2 1880 埃	2Pr@ 3V:14.7μC/cm^2 2Vc@3V:1.99V V_{BD}@125℃:1.16MV/cm RWindow:7.1μC/cm^2
54*	不用 RTP 干燥 1300 rpm 1000 埃	F400℃/30 min. 10%H_2 +R650/60 sec. O_2 1000 rpm 900 埃	未进行	F650℃/60 min. O_2 1890 埃	2Pr@ 3V:13.7μC/cm^2 2Vc@3V:2.17V V_{BD}@125℃:1.07MV/cm RWindow:7.1μC/cm^2
55*	无 RTP 1300 rpm 1000 埃	F450℃/30 min 10%H_2 +R650/60 sec O_2 1000 rpm 1000 埃	未进行	F650℃/60 Min. O_2 2010 埃	2Pr@ 3V:13.1μC/cm^2 2Vc@3V:2.38V V_{BD}@125℃:1.03MV/cm RWindow:5.7μC/cm^2
58*	无 RTP 1300 rpm 1000 埃	R650℃/60 sce O_2 1000 rpm 1000 埃	未进行	F650℃/60 min. O_2 1870 埃	2Pr@ 3V:18.0μC/cm^2 2Vc@3V:1.99V V_{BD}@125℃:1.00MV/cm RWindow:9.7μC/cm^2

样品号	P812 第一	P812 第二	P812 第三	P816	测定值
59*	R650℃/60 sce O_2 1300 rpm 1000 埃	R650℃/60 sce O_2 1000 rpm 1000 埃	未进行	F650℃/60 min. O_2 1870 埃	2Pr@ 3V:18.0μC/cm^2 2Vc@3V:1.99V V_{BD}@125℃:1.00MV/cm RWindow:9.7μC/cm^2
60*	R650℃/60 sce O_2 1300 rpm 1000 埃	R650℃/60 sce O_2 1000 rpm 1000 埃	未进行	F650℃/60 min. O_2 1930 埃	2Pr@ 3V:20.9μC/cm^2 2Vc@3V:2.71V V_{BD}@125℃:1.10MV/cm RWindow:12μC/cm^2
61*	R725℃/60 sce O_2 1300 rpm 1000 埃	R725℃/60 sce O_2 1000 rpm 1000 埃	未进行	F800℃/60 min. O_2 1940 埃	2Pr@ 3V:22.0μC/cm^2 2Vc@3V:2.74V V_{BD}@125℃:1.05MV/cm RWindow:10μC/cm^2

* 在步骤 P904 中用 1MHZ 周期上的 6V 的 10^9 个周期，样品 53－61 疲劳。

上述结果显示，当不使用 RTP 轻烘烤及在 725℃执行 RTP 轻烘烤时，2Pr 值及 RWindow 分离通常是较低的。扫描电子显微镜研究显示在 650℃上 RTP 轻烘烤干燥的前体残留物 30 秒至 5 分钟在铁电层 420 顶上留下基本上光滑的表面。另一方面，显微照片确认 725℃上的 RTP 并不在薄膜铁电分层超晶格材料层 420 顶上留下基本上光滑的表面。从而，从平坦与光滑的电极结构导出与 650℃的 RTP 关联的 RWindow 值中改进是显而易见的。此外，较低的工艺 RTP 及退火温度可产生较低的 2Pr，但也产生疲劳后较大的 RWindow。

样品 7 是对 650℃RTP 与 650℃炉内退火导致改进的 RWindow 的通用规则的例外。样品 7 在样品 4－12 中测定的 RWindow 中具有次最高的

RWindow，而这是从725℃RTP与炉内退火中获得的。后面的实验并未重复这些结果。样品7的改进的RWindow来自V_{BD}中几个百分点的代价。此外，样品7具有最高的初始2Pr，但在10^{10}个转换周期之后也构成最明显的在百分比方向上倾斜出疲劳RWindow。从而，认为样品7代表优化的工艺结果是有些误导的。

图10提供了来自表3的样品的比较，显示增加RTP步骤P812及退火步骤P816中的热存积导致印记量的对应增加。这是用在作用作为10^{10}个磁滞周期的应力之前的原始薄膜铁电分层超晶格材料中测定的$_{\triangle}V_{center}$表示的。

示例6

超薄膜的电性能

在工艺P800的步骤P808中将0.12M 前体液体施加在以大约6000rpm旋转的基板上提供具有大约500埃厚度的薄膜铁电层420。所生成的厚度小于500埃的全部铁电分层超晶格材料膜都短路。另一方面，以示例2的方式生成且具有厚度647埃的膜显示20.93μC/cm²的2Pr及－0.01V的$_{\triangle}V_{center}$。类似地，以示例3的方式生成的且具有厚度708埃的膜显示21.49μC/cm²的2Pr。从而，具有表3中所示的膜50%或更少厚度的超薄铁电分层超晶格材料膜显示相等或更好的2Pr值及更低的电压饱和。这些特征允许它们在新的高密度FERAM存储器单元中使用带有明显的优点，例如在图7中所示的类型中。表3中报告的类型的其它电子测定值确认超薄铁电分层超晶格材料膜也具有相等或更好的耐印记性。

图11描绘了在26℃上从具有示例3中所使用的$SrBi_{2.6}(Nb_{0.4}Ta_{1.8})O_{10.4}$分层超晶格材料的707埃厚度的铁电电容器得出的多条磁滞曲线。这些曲线中包含通过在0.25、0.5、0.75、1、1.5、2、2.5及3V上转换这些材料得出的曲线。3V上的2Pr值为21.32μC/cm²。$_{\triangle}V_{center}$为0.1。

图 12 描绘在图 11 的样品上进行耐疲劳测试的结果。样品显示在使用 10,000Hz 的 1.5V 三角形波转换 10^{10} 个周期之后小于大约 1.5%的 2Pr 降低。用 2Ec 表示了类似的强大耐疲劳性，它也向下倾斜小于大约 1.5%。

示例 7

电子显微镜分析

图 13 描绘了以美国专利 NO.5,423,285 中所描述的方式制备的 Pt/Ti 层叠底电极结构的扫描电子显微镜照片。这便是，将作为各自 2000 埃/2000 埃厚度的 Pt/Ti 的底电极喷镀到覆盖硅晶片的二氧化硅层上，并在 650℃上氧化 30 分钟，包括 10 分钟斜坡进入与退出扩散炉。图 13 示出 3 微米或 30,000 埃宽度的底电极，在互相 9 平方微米内它具有 30 个或更多的实质性小丘，诸如小丘 1300，全都升高到大约 300 埃到 500 埃的高度上。这一电极具有非常粗糙的表面，如用小丘计数确定的。

按照示例 3 在晶片上制造多个铁电电容器。利用并不明显地干扰顶电极下面的铁电材料的传统蚀刻工艺去掉铂制顶电极。图 14 描绘了得到的晶片的 3 微米或 3000 埃宽段的透射电子显微镜照片。图 14 示出光滑的 Pt/TiO_2 底电极 412 上的薄膜铁电分层超晶格材料 420 的基本上光滑的上表面 1400。基本上没有表面不规则物，例如不规则物 1402，升高到表面 1400 以上大约 100 埃到 200 埃。底电极 412 基本上没有表面不规则物。图 14 示出按照本发明的光滑底电极及铁电层 420 的光滑上表面。

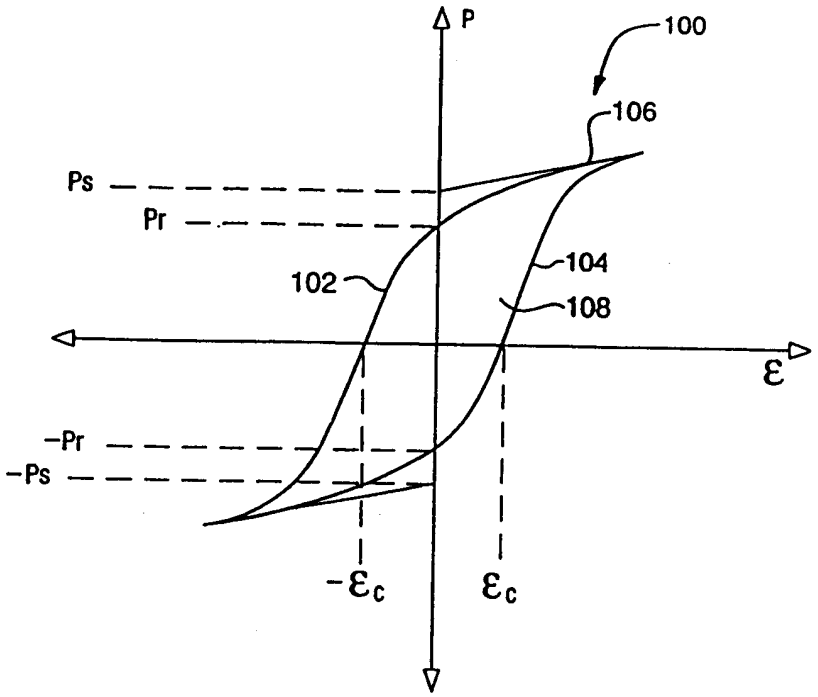
P
100
106
Ps
Pr
102
104
108
ε
-Pr
-Ps
-εc
εc

图1

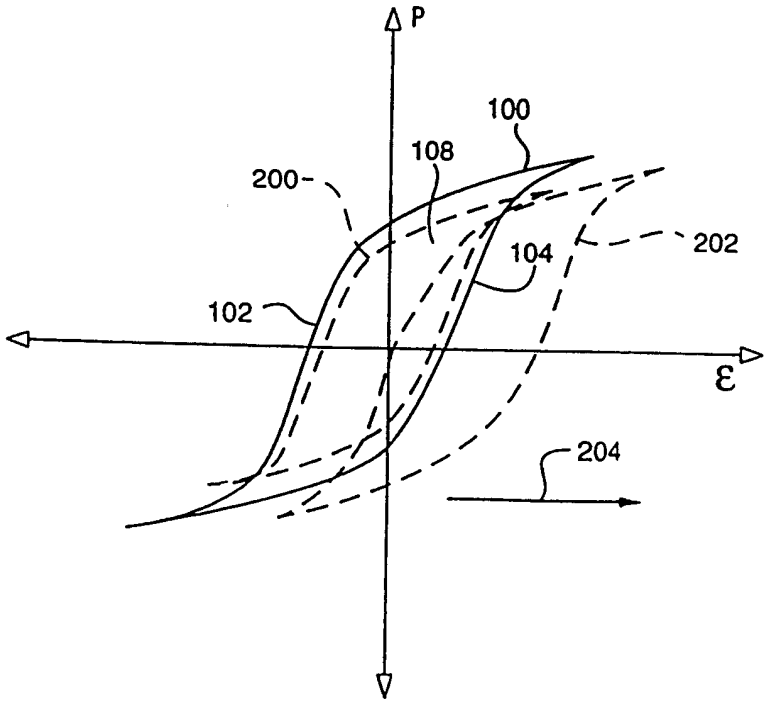
P
100
108
200
104
202
102
ε
204

图2

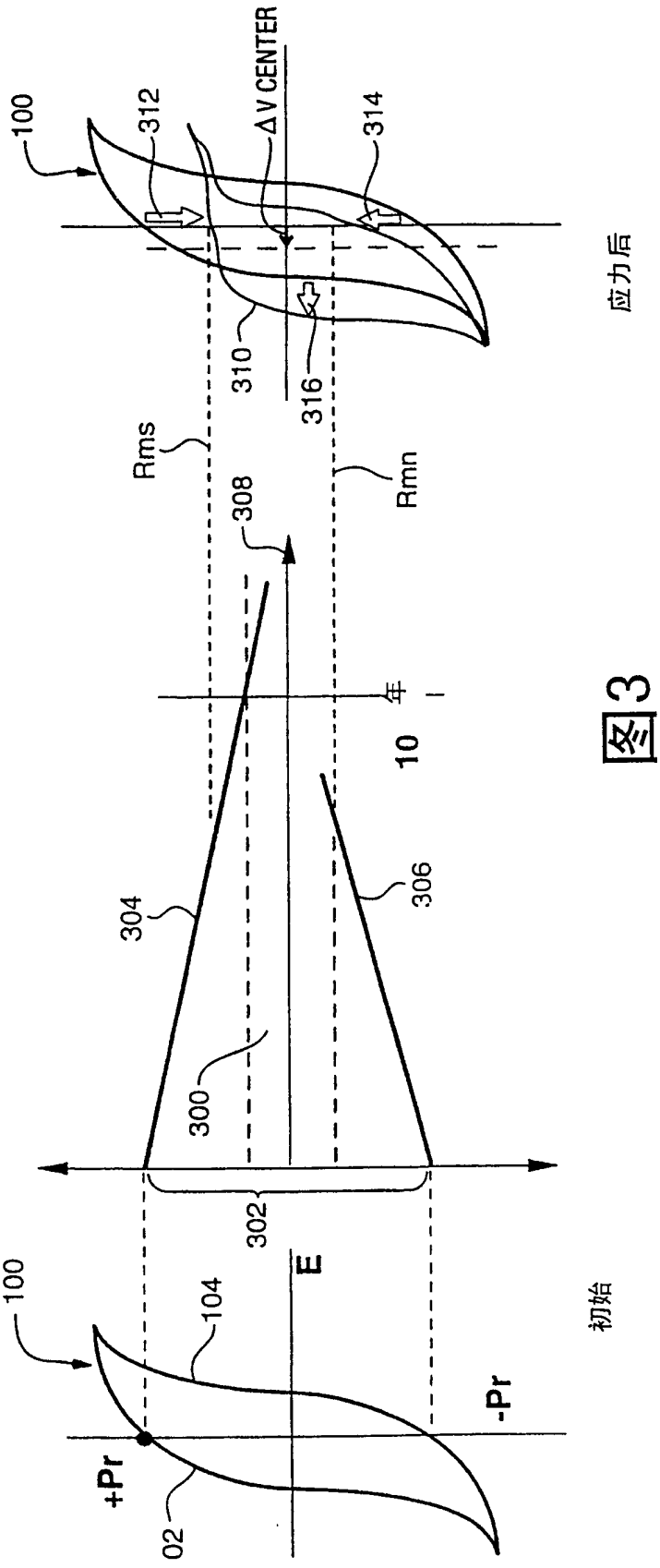
100
312
ΔV CENTER
314
310
316
Rms
Rmn
308
10
年
304
306
300
302
E
100
104
-Pr
+Pr
02
应力后
初始

图3

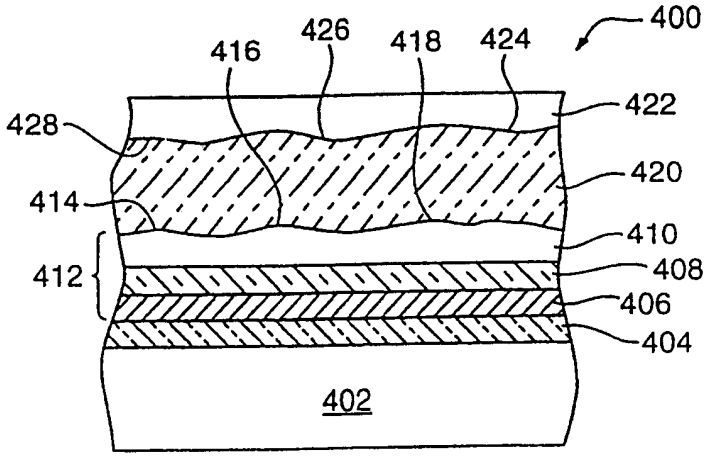
400
426
416
418
424
422
428
420
414
410
412
408
406
404
402

图4

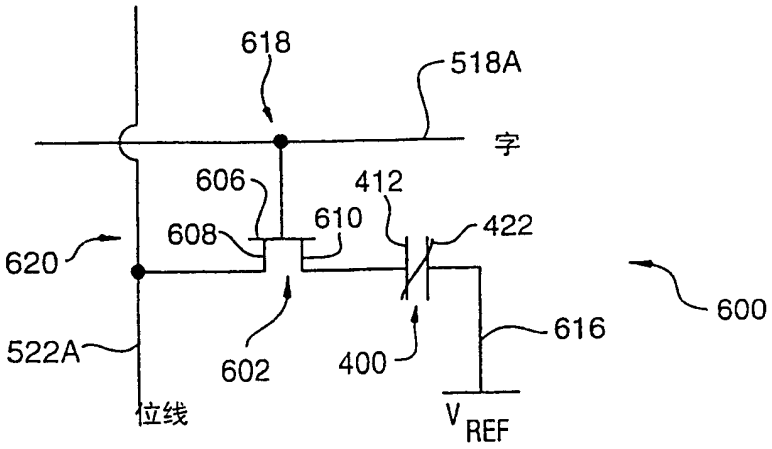
618
518A
字
606
412
608
610
422
620
600
616
522A
602
400
位线
V_{REF}

图6

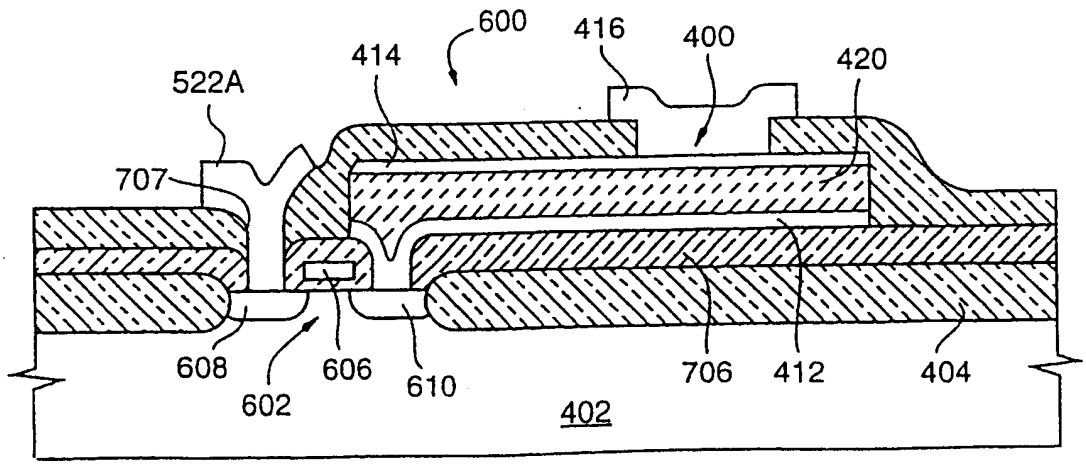
600
416
400
414
420
522A
707
608
606
610
706
412
404
602
402

图7

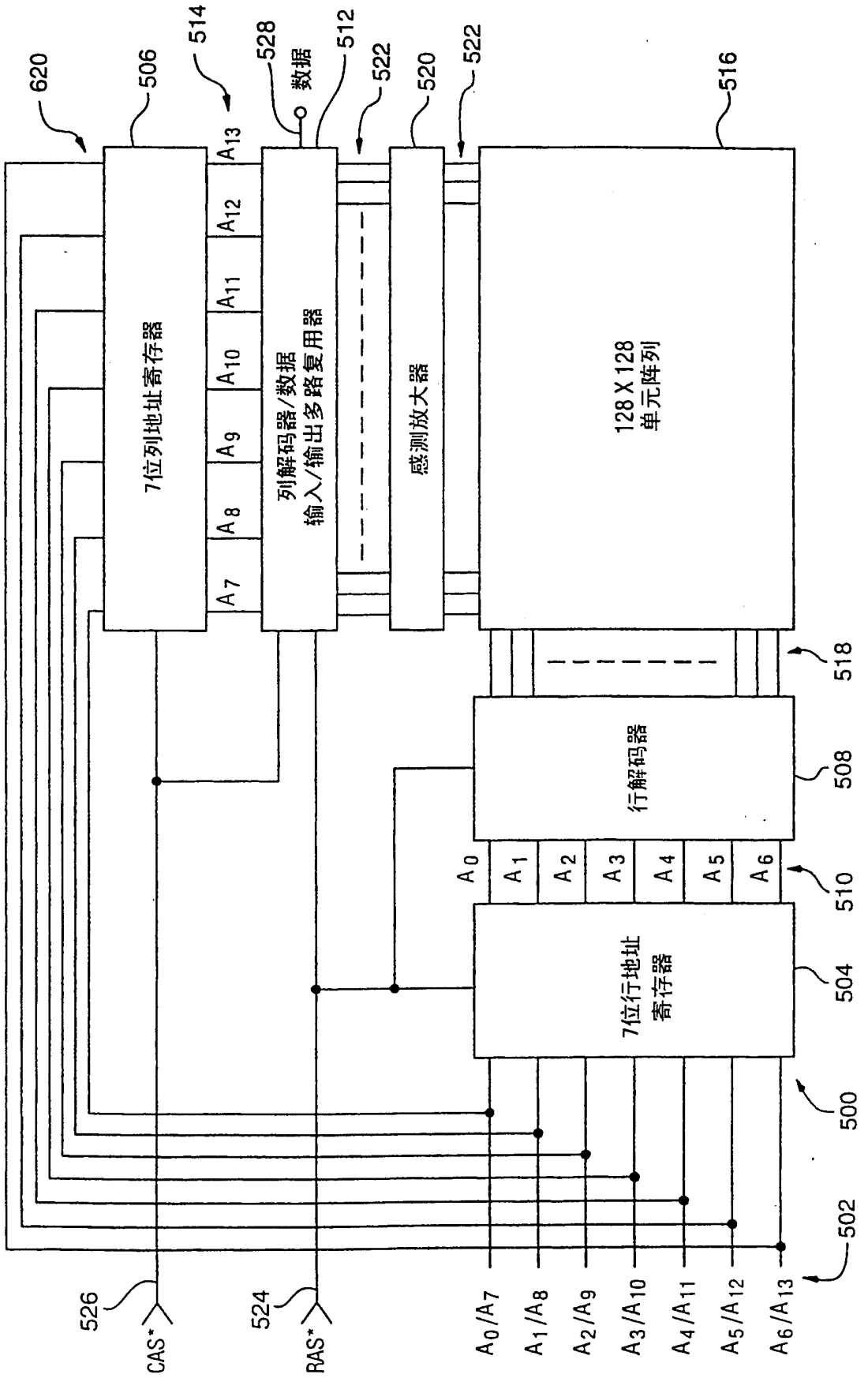
620
506
514
528
数据
512
522
520
522
516
7位列地址寄存器
A13
A12
A11
A10
A9
A8
A7
列解码器/数据
输入/输出多路复用器
感测放大器
128 X 128
单元阵列
518
行解码器
508
A0
A1
A2
A3
A4
A5
A6
510
7位行地址
寄存器
504
500
502
526
CAS*
524
RAS*
A0/A7
A1/A8
A2/A9
A3/A10
A4/A11
A5/A12
A6/A13

图5

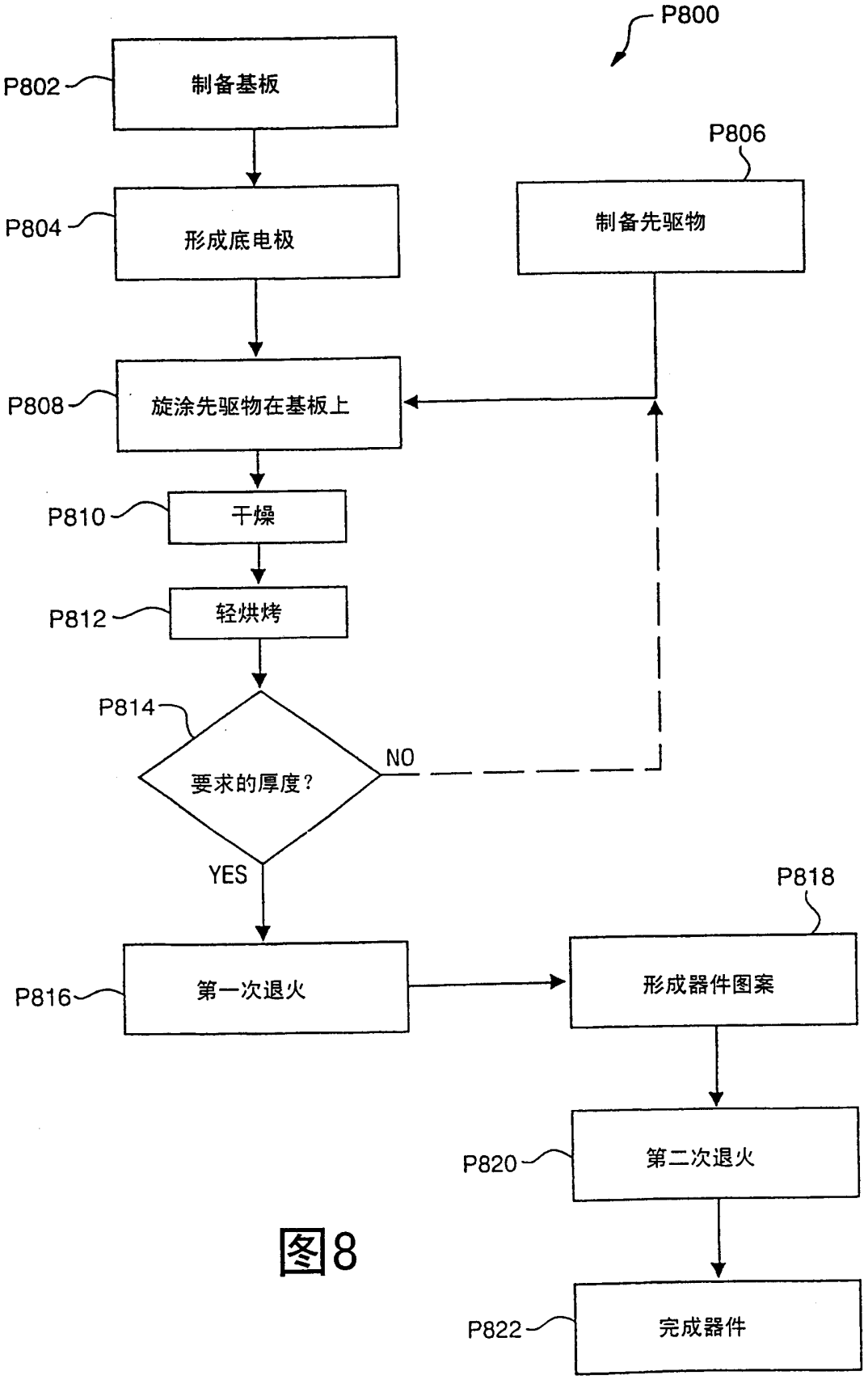
P800
P802
制备基板
P804
形成底电极
P806
制备先驱物
P808
旋涂先驱物在基板上
P810
干燥
P812
轻烘烤
P814
要求的厚度?
NO
YES
P816
第一次退火
P818
形成器件图案
P820
第二次退火
P822
完成器件

图8

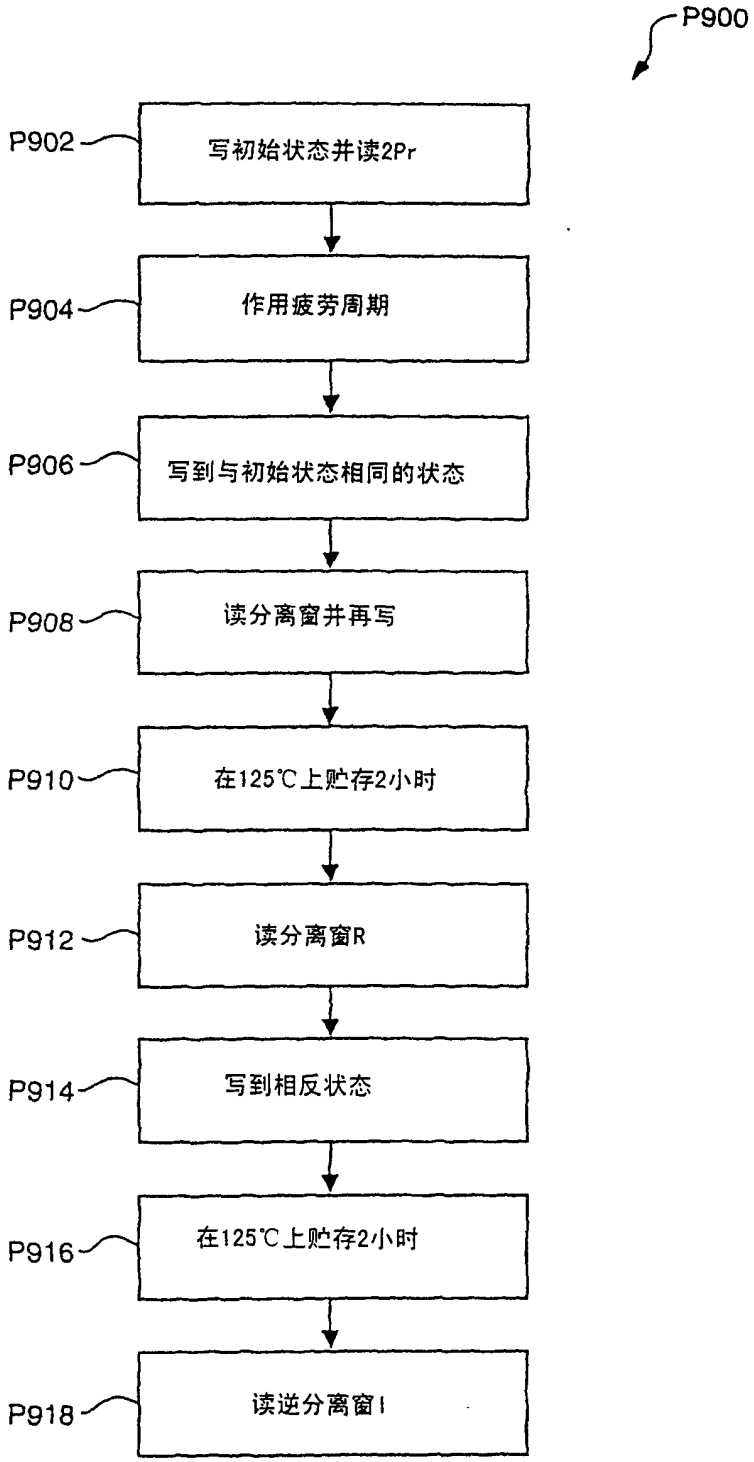
P900
P902
写初始状态并读2Pr
P904
作用疲劳周期
P906
写到与初始状态相同的状态
P908
读分离窗并再写
P910
在125℃上贮存2小时
P912
读分离窗R
P914
写到相反状态
P916
在125℃上贮存2小时
P918
读逆分离窗I

图9

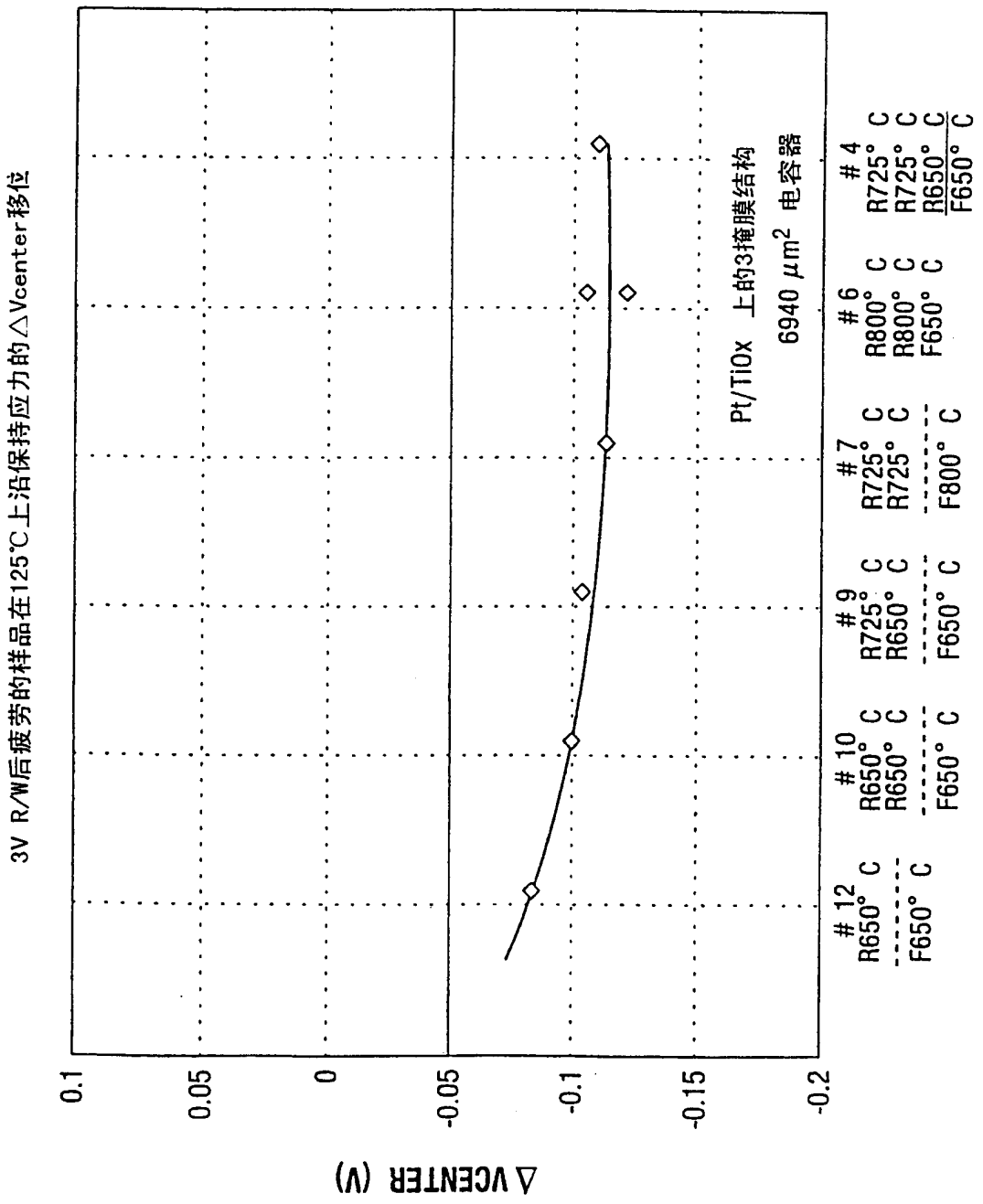
3V R/W后疲劳的样品在125℃上沿保持应力的△Vcenter移位
Δ VCENTER (V)
0.1
0.05
0
-0.05
-0.1
-0.15
-0.2
Pt/TiOx 上的3掩膜结构
6940 μm² 电容器
12 R650° C ---- F650° C
10 R650° C R650° C ---- F650° C
9 R725° C R650° C ---- F650° C
7 R725° C R725° C ---- F800° C
6 R800° C R800° C F650° C
4 R725° C R725° C R650° C F650° C

图10

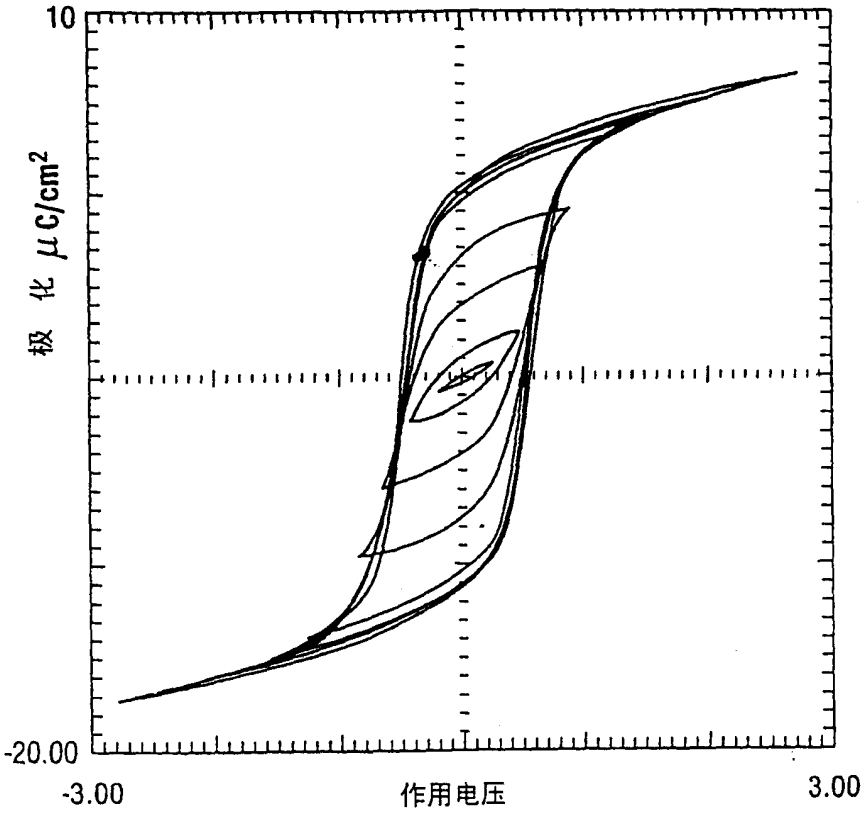
10
极 化 μC/cm²
-20.00
-3.00
作用电压
3.00

图11

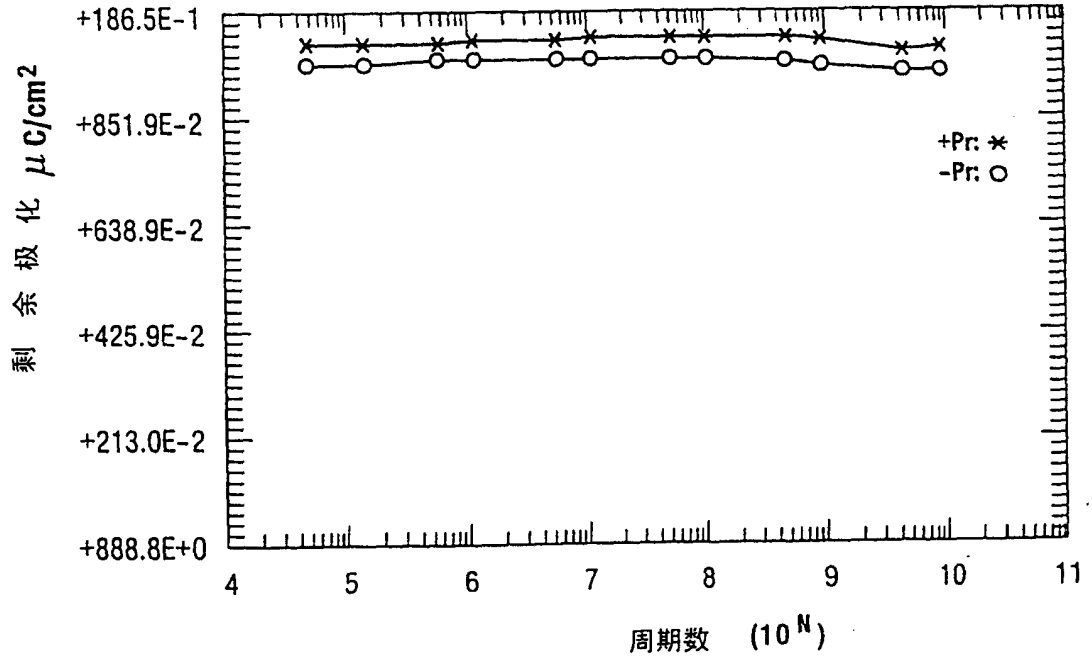
+186.5E-1
+851.9E-2
+638.9E-2
+425.9E-2
+213.0E-2
+888.8E+0
剩 余 极 化 μC/cm²
+Pr: *
-Pr: O
4
5
6
7
8
9
10
11
周期数 (10^N)

图12



图13

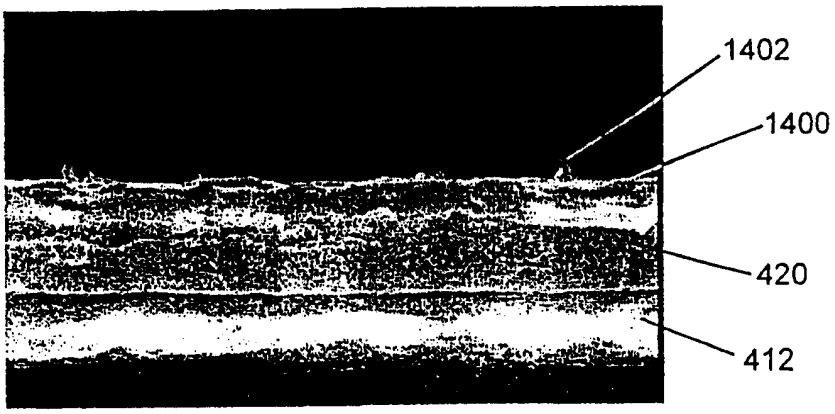

图14