

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4145509号
(P4145509)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/316 (2006.01)		HO 1 L 21/316	C
C 2 3 C 16/40 (2006.01)		C 2 3 C 16/40	
HO 1 L 21/8246 (2006.01)		HO 1 L 27/10	4 4 4 B
HO 1 L 27/105 (2006.01)			

請求項の数 12 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-191316 (P2001-191316)</p> <p>(22) 出願日 平成13年6月25日 (2001.6.25)</p> <p>(65) 公開番号 特開2002-93797 (P2002-93797A)</p> <p>(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)</p> <p>審査請求日 平成17年3月16日 (2005.3.16)</p> <p>(31) 優先権主張番号 00P35708</p> <p>(32) 優先日 平成12年6月27日 (2000.6.27)</p> <p>(33) 優先権主張国 韓国 (KR)</p>	<p>(73) 特許権者 390019839 三星電子株式会社 SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞416 416, Maetan-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 442-742 (KR)</p> <p>(74) 代理人 100072349 弁理士 八田 幹雄</p> <p>(74) 代理人 100102912 弁理士 野上 敦</p> <p>(74) 代理人 100110995 弁理士 奈良 泰男</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素を含む絶縁膜の少なくとも一部を、前記絶縁膜の少なくとも一部上に第1金属酸化膜を形成させるために酸素と反応性のある金属前駆ガスに露出させる段階を備える絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法において、

前記集積回路素子上に前記金属前駆ガスをパルシングし、前記絶縁膜上のみ、前記絶縁膜に含まれる酸素と反応を起こして前記第1金属酸化膜を形成する段階と、

前記第1金属酸化膜を形成した後の集積回路素子を不活性ガスに露出させる段階とを含むことを特徴とする絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【請求項2】

前記金属前駆ガスをパルシングする段階は0.1ないし2秒間50ないし300 s c c mの流量で行うことを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【請求項3】

前記集積回路素子を不活性ガスに露出させる段階は0.1ないし10秒間50ないし300 s c c mの流量で行うことを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【請求項4】

前記金属前駆ガスをパルシングする段階は前記集積回路素子上に前記金属前駆ガスとキャリアガスをパルシングすることを特徴とする請求項1に記載の絶縁膜を含む集積回路

素子の製造方法。

【請求項 5】

前記キャリアガスはアルゴンであることを特徴とする請求項 4 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【請求項 6】

急速熱処理装置または炉タイプの熱処理装置のうちいずれか一方を使用して酸素雰囲気中で前記集積回路素子を熱処理する段階をさらに具備することを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【請求項 7】

前記集積回路を熱処理する段階は、10 秒ないし10 分間 400ないし600 の温度で急速熱処理装置を使用して前記集積回路素子を熱処理することを特徴とする請求項 6 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

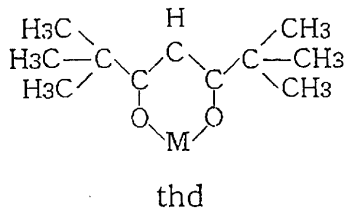
10

【請求項 8】

前記金属前駆ガスは TMA、DMAH、DMEA、TIBA、TEA、TaCl₅、Ta(OC₂H₅)₄、TiCl₄、Ti(OC₂H₅)₄、ZrCl₄、HfCl₄、Nb(OC₂H₅)₅、Mg(thd)₂、Ce(thd)₃、及び Y(thd)₃ よりなるガスの群から選択されたいずれか 1 つのガスを含み、ここで使われる前記 thd の構造式は次の通りであることを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【化 1】

20



【請求項 9】

酸素を含む前記絶縁膜の少なくとも一部を前記金属前駆ガスに露出させる段階は、100ないし400 の温度で 0.1ないし 1 torr の圧力で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

30

【請求項 10】

前記絶縁膜はキャパシタ誘電膜を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【請求項 11】

前記絶縁膜は TiO₂、SiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃、BaTiO₃、SrTiO₃、(Ba, Sr)TiO₃、Bi₄Ti₃O₁₂、PbTiO₃、PZT((Pb, La)(Zr, Ti)O₃)、(SrBi₂Ta₂O₉)(SBT) よりなる物質群から選択されたいずれか 1 つの物質を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【請求項 12】

40

前記第 1 金属酸化膜と前記絶縁膜を第 2 金属酸化膜でカプセル化する段階をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は集積回路素子の製造方法及びその方法によって製造された集積回路素子に係り、詳しくは製造過程において水素のような不純物の集積回路素子の層への拡散を抑制しうる集積回路素子の製造方法及びこれによる集積回路素子に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

最近、半導体メモリ素子のキャパシタ誘電膜を強誘電体として形成するための研究が注目を浴びている。不揮発性半導体メモリ素子の場合、強誘電体の自発分極(remnant polarization: 以下、 P_r と称する)現象が、現在広く使われるデジタル記憶素子の基本となっている2進記憶(binary memory)概念と合致するからである。現在、広く使われている強誘電体物質としては、PZT($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$)、SBT($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$)などがある。

【0003】

ところが、半導体メモリ素子のキャパシタ誘電膜を強誘電体として形成するにあたって、最も障害となる問題の1つは、キャパシタ誘電膜として採用された強誘電体の強誘電特性がキャパシタの形成工程以後に行われる半導体メモリ素子の集積工程(integration process)で劣化するという点にある。したがって、以下では半導体メモリ素子の集積過程で強誘電体からなるキャパシタ誘電膜が劣化する問題を具体的に説明する。

10

【0004】

半導体メモリ素子の製造において、キャパシタ形成工程を行った後にILD(Inter Layer Dielectric)工程、IMD(Inter Metal Dielectric)工程、パッシベーション(Passivation)工程などが行われる。ところが、このような工程を行う間にキャパシタ誘電膜を劣化させる不純物、特に水素が誘発される。誘発された水素は、工程進行中に直接キャパシタ誘電膜に浸透したり、前記工程で形成されるILD膜、IMD膜またはパッシベーション膜内に流れ込んだりしてキャパシタ誘電膜に徐々に浸透する。その結果、キャパシタ誘電膜として用いられた強誘電体の強誘電特性の1つである P_r が減少することになる。

【0005】

20

例えば、強誘電体キャパシタを半導体基板に形成した後、シリコン酸化膜からなる層間絶縁膜を形成するためにILD工程を行えば、キャパシタ誘電膜が劣化する問題が生じる。すなわち、PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)方法によりシリコン酸化膜からなる層間絶縁膜を形成するILD工程では、シランガス(SiH_4)と酸素ガス(O_2)が反応ガスとして用いられ、シランガスと酸素ガスとの反応後、水素が副産物として派生する。派生した水素は強誘電体キャパシタの誘電膜に直接拡散してキャパシタ誘電膜を劣化させたり、ILD工程で形成される層間絶縁膜内に封じ込められて徐々にキャパシタ誘電膜を劣化させたりする。その結果、キャパシタ誘電膜の P_r 値が減少し、キャパシタ誘電膜の強誘電特性が喪失する問題が生じる。このように、半導体メモリ素子の集積過程でキャパシタの誘電膜が劣化する問題は層間絶縁膜を形成するためのILD工程でのみ生じるものではなく、金属間絶縁膜を形成するためのIMD工程及びパッシベーション膜を形成するためのパッシベーション工程でも実質的に同一な問題が生じることになる。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする技術的課題は、水素のような不純物が製作過程において集積回路内に拡散することを抑制しうる集積回路素子の製造方法及びこれによる集積回路素子を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記技術的課題を達成するための本発明の一態様による絶縁膜を含む集積回路素子の製造方法は、酸素を含む絶縁膜の少なくとも一部を、前記絶縁膜の少なくとも一部上に第1金属酸化膜を形成させるために酸素と反応性のある金属前駆ガスに露出させる段階を含む方法において、前記集積回路素子上に前記金属前駆ガスをパルシングし、前記絶縁膜上のみ、前記絶縁膜に含まれる酸素と反応を起こして前記第1金属酸化膜を形成する段階と、前記第1金属酸化膜を形成した後の集積回路素子を不活性ガスに露出させる段階とを含む。前記金属酸化膜は水素のような不純物が前記絶縁膜に拡散して前記絶縁膜の電気的特性を低下させることを抑制する。

40

【0008】

酸素を含む絶縁膜の少なくとも一部を前記金属前駆ガスに露出させる段階は、前記集積回路素子上に前記金属前駆ガスを約0.1ないし2秒間約50ないし300sccmの流量でパ

50

ルシング(pulse)する段階及び前記集積回路素子を不活性ガスに約0.1ないし10秒間約50ないし300 sccmの流量で露出させる段階を含む。

【0009】

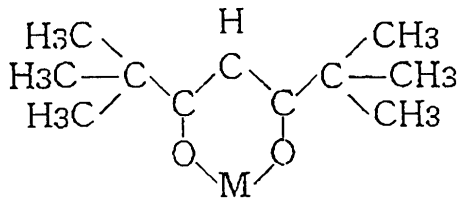
本発明の他の実施例によれば、前記集積回路素子は急速熱処理装置または炉タイプの熱処理装置のうちいずれか一方を使用して酸素雰囲気中で前記集積回路素子を熱処理する段階をさらに具備し、前記集積回路を熱処理する段階は、約10秒ないし10分間約400ないし600の温度で急速熱処理装置を用いて行える。

【0010】

前記金属前駆ガスはTMA(TriMethyl Aluminum)、DMAH(DiMethylAluminum Hydride)、DMEAA(DiMethylEthylAmine Alane)、TIBA(TriIsoButylAluminum)、TEA(TriEthyl Aluminum)、TaCl₅、Ta(OC₂H₅)₄、TiCl₄、Ti(OC₂H₅)₄、ZrCl₄、HfCl₄、Nb(OC₂H₅)₅、Mg(thd)₂、Ce(thd)₃、及びY(thd)₃よりなるガスの群から選択されたいずれか1つのガスを含み、ここで使われる前記thd(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedionate)の構造式は次の通りである。

【0011】

【化2】



thd

【0012】

前記絶縁膜は、TiO₂、SiO₂、Ta₂O₅、Al₂O₃、BaTiO₃、SrTiO₃、(Ba,Sr)TiO₃、Bi₄Ti₃O₁₂、PbTiO₃、PZT((Pb,La)(Zr,Ti)O₃)、(SrBi₂Ta₂O₉)(SBT)よりなる物質群から選択されたいずれか1つの物質を含むことができる。

【0013】

水素のような不純物が後続集積処理工程によって絶縁膜に拡散することを抑制するために前記第1金属酸化膜と前記絶縁膜上に第2金属酸化膜が配置されうる。前記第2金属酸化膜は、前記集積回路素子上に前記第2金属前駆ガスをパルシングする段階と、前記集積回路素子を不活性ガスに露出させる段階と、前記集積回路素子上に酸素ガスをパルシングする段階と、前記集積回路素子を不活性ガスに露出させる段階とを行って形成しうる。本発明の実施例によれば、前記第2金属酸化膜は第1金属酸化膜より緻密で有り得る。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、添付した図面に基づいて本発明に係る望ましい実施例を詳しく説明する。しかし、本発明の実施例は多様な他の形に変形でき、本発明の範囲が後述する実施例に限定されるものと解釈してはならない。以下の図面に基づく説明は、当業者に本発明をさらに完全に説明するために提供されるものである。図面において同じ番号は同じ要素を示す。また、何れの層が他の層または基板の上部にあると記載された場合、前記何れの層が前記他の層または基板の上部に直接存在しても、その間に第3の層が介在しても良い。

【0017】

(第1実施例)

第1実施例は本発明に係る集積回路素子の製造方法を半導体メモリ素子のキャパシタプセル化工程に適用した場合である。

【0018】

図1を参照すれば、半導体メモリ素子のキャパシタCをカプセル化する工程に本発明に係る集積回路素子の製造方法を適用するために、下部電極100/キャパシタ誘電膜110/上部電極120が順次積層されたキャパシタCが形成されている半導体基板Sを準備する。

前記半導体基板Sには、キャパシタC以外にも活性領域を定義する素子分離膜130、下部にはゲート酸化膜140が介在し、側壁には窒化膜スペーサ150を備えたゲート電極160及びソース/ドレイン領域170、171からなる電界効果トランジスタT、前記素子分離膜130及び電界効果トランジスタTを覆う層間絶縁膜180、及び前記層間絶縁膜180内に備えられて前記ソース領域170と電気的に連結するコンタクトプラグ190が形成されている。

【0019】

前記半導体基板Sは通常の方法により準備され、図示されていないが、場合に応じて前記構成要素以外にも他の構成要素が半導体基板Sにより形成されうる。例えば、層間絶縁膜180及びコンタクトプラグ190と下部電極100との間には界面膜が介在しうる。前記界面膜は順次積層された接着膜と拡散防止膜とを含む。前記接着膜はコンタクトプラグ190及び層間絶縁膜180と拡散防止膜間の接着力を向上させる物質膜であって、例えば、遷移金属膜(例えば、Ti膜)で有り得る。前記拡散防止膜は、界面膜の上部に形成される物質膜と界面膜下部に形成されたコンタクトプラグ190とが後続工程を行う過程で相互反応することを防止するだけでなく、酸素雰囲気で行われる後続工程における酸素拡散によるコンタクトプラグ190の劣化を防止する物質膜であって、例えば、遷移金属の窒化膜(例えば、TiN膜)で有り得る。また、前記ゲート電極160の上面には窒化膜からなるキャッピング絶縁膜が形成されうる。

10

【0020】

前記下部電極100及び上部電極120は金属膜、導電性金属酸化物膜またはこれらの組み合わせ膜で有り得る。ここで、金属膜は、Pt膜、Ir膜、Ru膜、Rh膜、Os膜またはPd膜であり、導電性金属酸化物膜はIrO₂膜、RuO₂膜、(Ca、Sr)RuO₃膜またはLaSrCoO₃膜で有り得る。例えば、前記下部電極100はPt膜であり、前記上部電極120はIrO₂膜とIr膜とが順次積層された2重膜で有り得る。

20

【0021】

前記キャパシタ誘電膜110は、TiO₂膜、SiO₂膜、Ta₂O₅膜、Al₂O₃膜、BaTiO₃膜、SrTiO₃膜、(Ba,Sr)TiO₃膜、Bi₄Ti₃O₁₂膜、PbTiO₃膜、PZT((Pb,La)(Zr,Ti)O₃)膜、(SrBi₂Ta₂O₉)(SBT)膜またはこれらの組み合わせ膜で有り得る。

【0022】

図1のII部分を拡大した図2を参照すれば、半導体基板Sを原子層蒸着装置(図示せず)にローディングした後、反応チャンバの圧力を0.1ないし1 torrに保った状態で半導体基板Sを100~400の温度、望ましくは300に加熱する。次いで、本発明に係る半導体素子の製造方法を適用して金属酸化物膜、例えば、Al₂O₃膜をキャパシタ誘電膜110上に選択的に形成する。

30

【0023】

具体的に、酸素と反応性のあるアルミニウム前駆ガス及び不活性ガスを各々パルシングガス及びパージガスとして原子層蒸着工程を行う。まず、金属前駆ガス、例えば、アルミニウム前駆ガスで半導体基板Sの全面をパルシングする。例えば、前記アルミニウム前駆ガスは、TMA、DMAH、DMEAA、TIBA、TEAまたはこれらの組み合わせガスで、パルシング時間は0.1ないし2秒であり、パルシング流量は50ないし300 sccmで有り得る。前記アルミニウム前駆ガスは、望ましくはアルゴンガスのようなキャリアガスと共にパルシングされる。

40

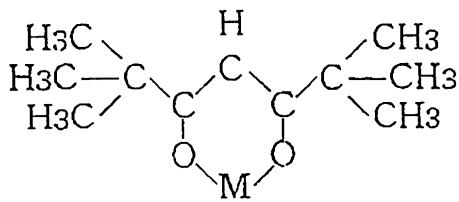
【0024】

一方、原子層蒸着工程の金属前駆ガスとして、前記アルミニウム前駆ガス以外のものを使用することもできる。例えば、タンタルの前駆ガスとしてTaCl₅またはTa(OC₂H₅)₄が、チタン前駆ガスとしてTiCl₄またはTi(OC₂H₅)₄が、ジルコニウム前駆ガスとしてZrCl₄が、ハフニウム前駆ガスとしてHfCl₄が、ニオブ前駆ガスとしてNb(OC₂H₅)₅が、マグネシウム前駆ガスとしてMg(thd)₂が、セリウム前駆ガスとしてCe(thd)₃が、イットリウム前駆ガスとしてY(thd)₃が、各々使用されうる。ここで、使われる前記thdの構造式は次の通りである。

50

【 0 0 2 5 】

【 化 3 】



thd

10

【 0 0 2 6 】

また、前記パルシングされたアルミニウム前駆ガスは半導体基板Sの全面に化学的または物理的に吸着する。前記アルミニウム前駆ガスは酸素と反応性があるので、酸素を含む物質膜に吸着されると吸着界面で Al_2O_3 膜に変化する傾向を有する。したがって、酸素を構成原子として含むキャパシタ誘電膜110の露出面に吸着したアルミニウム前駆ガスのうち特に化学的に吸着したアルミニウム前駆ガスは、キャパシタ誘電膜110に含まる-酸素と反応を起こす。これにより、キャパシタ誘電膜110の露出面には、 Al_2O_3 膜200が選択的に原子層レベルに形成されることになる。しかし、上部電極120及び下部電極100に酸素原子が含まれない場合、その露出面に化学的または物理的に吸着したアルミニウム前駆ガスは金属酸化膜に変化せず、そのまま残留する。上部電極120または下部電極100に IrO_2 膜のような導電性金属酸化物膜（図示せず）が含まれた場合、上部電極120または下部電極100に含まれた導電性金属酸化物膜の露出面にも原子層レベルの Al_2O_3 膜が形成されうる。

20

【 0 0 2 7 】

前述したようにアルミニウム前駆ガスのパルシングでキャパシタ誘電膜110上におのみ原子層レベルの Al_2O_3 膜200を形成した後、半導体基板Sの全面を不活性ガスとしてパージする。例えば、不活性ガスはアルゴンガスであって、不活性ガスのパージ時間及びパージ流量は各々0.5ないし10秒及び50ないし300 sccmで有り得る。このように、半導体基板Sの全面を不活性ガスとしてパージすれば、下部電極100及び上部電極120上に物理的に吸着したアルミニウム前駆ガスとキャパシタ誘電膜110上の未反応アルミニウム前駆ガスは反応チャンバの外部に排出される。ところが、下部電極100及び上部電極120上に化学的に吸着したアルミニウム前駆ガスはパージされず、大部分が残留することになる。しかし、本発明の実施例においてさらに望ましくは、上部電極120及び下部電極100上に吸着した金属前駆ガスを実質的に全て除去できるように不活性ガスのパージ流量及びパージ時間を適切に調節しうる。

30

【 0 0 2 8 】

前記アルミニウム前駆ガスパルシング段階及び不活性ガスパージ段階は、原子層蒸着工程の1サイクルをなし、所望の厚さの Al_2O_3 膜200'を得るまで前記サイクルを繰り返す。後続サイクルにおいても、キャパシタ誘電膜110上にはアルミニウム前駆ガスとキャパシタ誘電膜110に含まれた酸素原子が拡散方式で相互反応して、 Al_2O_3 膜200が原子層レベルに形成し続けられる。そして、前記上部電極120及び下部電極100上ではアルミニウム前駆ガスが吸着するだけで Al_2O_3 膜が実質的に形成されない。

40

【 0 0 2 9 】

一方、アルミニウム前駆ガスは通常水素原子を含んでいる。これにより、本発明に係る半導体素子の製造方法を適用してキャパシタ誘電膜110上に選択的に Al_2O_3 膜を形成する過程で、キャパシタ誘電膜110の誘電特性が劣化する。特に、キャパシタ誘電膜110がPZT膜またはSBT膜のような強誘電物質からなる場合、アルミニウム前駆ガスに含まれた水素によりキャパシタ誘電膜110の強誘電特性、例えば、残留分極値が減少する。したがって、キャパシタ誘電膜110上に Al_2O_3 膜を所定の厚さに形成した後、水素によるキャパシタ誘電膜110の劣化を回復させて Al_2O_3 膜の絶縁特性、例えば、密度を強化する

50

ために酸素雰囲気下の熱処理工程(矢印参照)を行う。

【0030】

前記熱処理工程は急速熱処理装置または炉タイプの熱処理装置で行われる。前記熱処理工程が急速熱処理装置で行われる場合、熱処理温度及び熱処理時間は各々400ないし600及び10秒ないし10分で有り得る。

【0031】

図3を参照すれば、前述したように実質的にキャパシタ誘電膜110上のみ選択的に Al_2O_3 膜200'を形成した後、キャパシタCを含む半導体基板の全面を直接覆うさらに他の金属酸化膜のカプセル化膜210を形成する。前記カプセル化膜210は後続のILD工程、IMD工程またはパッシベーション工程においてキャパシタ誘電膜110への水素拡散を防止する機能を有するので、膜質が稠密な物質膜となる。また、カプセル化膜210が形成される半導体基板Sの全面にはキャパシタCが形成されていて表面トポロジーが大きいので、前記カプセル化膜210は原子層蒸着方法により形成することが望ましい。

10

【0032】

例えば、 Al_2O_3 膜でカプセル化膜210を形成する場合、半導体基板Sの全面をアルミニウムソースガスでパルシングする段階、不活性ガスをパージする段階、酸素ソースガスでパルシングする段階、及び不活性ガスでパージする段階を含む一連の過程を1サイクルとし、所望の厚さにカプセル化膜210が形成されるまで前記サイクルを繰り返す。

【0033】

前記アルミニウムソースガスとしては前記アルミニウム前駆ガスがそのまま使用され、前記酸素ソースガスとしては H_2O ガス、 O_3 ガスまたは N_2O ガスが、前記不活性ガスとしてはアルゴンガスが使用されうる。

20

【0034】

前記アルミニウムソースガス、酸素ソースガス及び不活性ガスとして各々TMAガス、 H_2O ガス、及びアルゴンガスが使われる場合、TMAガスのパルシング時間は0.1ないし2秒、 H_2O ガスのパルシング時間は0.1ないし2秒、アルゴンガスのパージ流量及びパージ時間は各々50ないし300sccm及び1ないし10秒、及び半導体基板Sの温度は300で有り得る。

【0035】

前記第1実施例では本発明に係る半導体素子の製造方法を適用してキャパシタ誘電膜110上に Al_2O_3 膜を選択的に形成したが、キャパシタ誘電膜110上にTa、Ti、Zr、Mg、Ce、Y、Nb、Hf、SrまたはCaを含む酸化膜を形成できるのは当業者にとって当然である。このために、酸素と反応性がある公知のTa、Ti、Zr、Mg、Ce、Y、Nb、Hf、SrまたはCaを含む金属前駆ガスが、前記第1実施例のアルミニウム前駆ガスパルシング段階で使用されうる。

30

【0036】

(第2実施例)

第2実施例は本発明に係る集積回路素子の製造方法を半導体素子のコンタクト形成工程に適用した場合である。

【0037】

図4を参照すれば、本発明に係る第2実施例では、まず酸素を含まない所定の導電領域220、前記導電領域220を覆って酸素を含む層間絶縁膜230、及び前記導電領域220を露出させる開口240が備えられた半導体基板Sを準備する。前記導電領域220はキャパシタの上部電極または下部電極、ゲート電極、ビットライン、ワードラインまたは多層配線の下部導電ラインで有り得る。前記層間絶縁膜230はシリコン酸化膜またはシリコン酸化窒化膜で有り得る。

40

【0038】

次いで、前記第1実施例と実質的に同一に、原子層蒸着方法により層間絶縁膜230の露出面にのみ選択的金属酸化膜250として Al_2O_3 膜を形成する。もちろん、前記第1実施例と同様に、前記層間絶縁膜230の露出面にはTa、Ti、Zr、Mg、Ce、Y、Nb、Hf、Srま

50

たはCaを含む酸化膜を形成してもよい。

【0039】

第2実施例の場合にも、前述したように選択的金属酸化膜250を形成した後に、その絶縁特性を強化するために第1実施例と同様に酸素雰囲気下の熱処理工程が行える。

【0040】

前記第2実施例のように、金属酸化膜250を層間絶縁膜230の露出面にのみ選択的に形成すれば、後続工程で層間絶縁膜230の上部に所定物質膜を形成する時、金属酸化膜250の下部に半導体素子を劣化させる物質の拡散を防止しうる。

【0041】

以下、本発明に係る半導体素子の製造方法を半導体メモリ素子のキャパシタカプセル化工程に適用する場合に生じる技術的な効果を、実験例を通じて詳しく説明する。

10

【0042】

(実験例1)

まず、Pt膜(下部電極)、PZT膜(キャパシタ誘電膜)及びIr/IrO₂膜(上部電極)が順次積層されたスタック状キャパシタパターンを半導体基板に形成した。次いで、半導体基板を原子層蒸着装置にローディングした後、チャンバ圧力及び半導体基板の温度を各々0.1ないし1 torr及び300程度に保って工程進行前の安定化段階を行った。次いで、前記本発明の第1実施例によって原子層蒸着工程のサイクルを100回反復して実験サンプルを得た。この際、アルミニウム前駆ガスとしてはTMAガスが使われ、サイクル毎のパルシング時間は0.1秒程度であった。そして、パージガスとしてはアルゴンガスが使われ、

20

サイクル毎のパージ時間は1秒程度であった。前述したような一連の段階でサンプルを得た後、キャパシタ誘電膜上にAl₂O₃膜の形成有無を確認するためにサンプルについてXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析を実施し、その結果を図5に示した。図5において、横軸は結合エネルギー(binding energy)で、縦軸は任意強度(arbitrary intensity)である。図5を参照すれば、アルミニウムと酸素との結合エネルギーを示すアルミニウム2pピーク(111参照)が観察されることを確認しうる。したがって、サンプルのキャパシタ誘電膜上にAl₂O₃膜が選択的に形成されていることを確認しうる。特に、酸素ソースガスはパルシングしなかったためにAl₂O₃膜の酸素はキャパシタ誘電膜から供給されたことがわかる。

20

【0043】

30

(実験例2)

まず、前記第1実施例と実質的に同じ条件でキャパシタパターンを半導体基板に形成して、サンプル1及び2を別々に製造した。次いで、サンプル1及び2について次の工程段階を順次行いながら各工程段階が終わる度にキャパシタ誘電膜の残留分極値を測定して図6に示した。図6において、横軸はサンプル1及び2に適用した各工程段階を、縦軸は残留分極値を各々表す。

【0044】

-サンプル1

まず、本発明の第1実施例によってキャパシタ誘電膜上に選択的にAl₂O₃膜を形成した(段階A₁)。この際、段階A₁の工程条件は前記実験例1と実質的に同一である。次いで、半導体基板を急速熱処理装置にローディングして酸素雰囲気及び700の温度で10秒間熱処理工程を行った(段階A₂)。次いで、本発明の第1実施例によって前記キャパシタパターンを覆うカプセル化膜をAl₂O₃膜として形成した(段階A₃)。この際、アルミニウムソースガス、酸素ソースガス及びパージガスはTMAガス、H₂Oガス及びアルゴンガスを使用した。そして、TMAガスのパルシング時間は0.5秒、H₂Oガスのパルシング時間は0.3秒、アルゴンガスのパージ時間及びパージ流量は各々6秒及び150 sccm、ウェーハの温度は300であった。

40

【0045】

-サンプル2

まず、キャパシタパターンが形成された半導体基板を急速熱処理装置にローディングして

50

熱処理した(段階B₁)。この際、段階B₁の工程条件は前記一段階A₂の場合と同一である。次いで、前記キャパシタパターンを覆うカプセル化膜をAl₂O₃膜として形成した(段階B₂)。この際、段階B₂の工程条件は前記段階A₃の場合と同一である。

【0046】

図6を参照すれば、サンプル1の場合、段階A₁で水素を含むTMAガス及びH₂Oガスの影響で残留分極値が多少減少したが、酸素雰囲気下の急速熱処理工程の段階A₂を経ると残留分極値が初期値以上に向上することがわかる。一方、キャパシタカプセル化工程の段階A₃を経ると残留分極値が再びすこし減少したが、残留分極値が初期値と実質的に同一であることがわかる。サンプル1の場合、段階A₃で水素を含むTMAガス及びH₂Oガスが使われたにも拘らず、残留分極値がほとんど減少しなかった。

10

【0047】

サンプル2の場合には、酸素雰囲気下の急速熱処理工程の段階B₁を経るとキャパシタ誘電膜の残留分極値が初期値より増加したが、キャパシタのカプセル化工程の段階B₂を経るとキャパシタ誘電膜の残留分極値がサンプル1に比べて著しく減少したことがわかる。

【0048】

サンプル1は酸素雰囲気下で熱処理された選択的金属酸化膜を有するという点でサンプル2と差異を有する。図6において、サンプル1が水素を基礎とするガスの提供される段階A₃を経ながらもサンプル2のように残留分極値が減少しなかったのは、熱処理された選択的金属酸化膜がキャパシタ誘電膜への水素拡散を効率よく遮断しているとの事実を示唆する。したがって、前記熱処理された選択的金属酸化膜が、後続のILD工程、IMD工程及びパッシベーション工程でもキャパシタ誘電膜への水素拡散を遮断するという事は明白である。

20

【0049】

以上、図面に基づいて本発明に関する望ましい実施例を詳しく説明した。しかし、本発明はこれに限定されず、本発明の技術的思想の範囲内で当分野の通常の知識でその変形や改良が可能である。例えば、本発明の技術的思想は下部にゲート酸化膜が介在したゲート電極パターンにおいてゲート酸化膜の露出面にのみ選択的に金属酸化膜を形成する場合に適用されうる。

【0050】

【発明の効果】

30

本発明によれば、酸素が含まれた絶縁膜にのみ金属酸化膜を選択的に形成しうる。特に、本発明に係る集積回路素子の製造方法を、原子層蒸着方法を用いた半導体メモリ素子のキャパシタカプセル化工程に適用する場合、水素を含むソースガスを使用してもキャパシタ誘電膜の劣化を防止しうる。また、キャパシタカプセル化工程後に行われるILD工程、IMD工程またはパッシベーション工程でキャパシタ誘電膜の水素による劣化がさらに効率よく防止しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る集積回路素子の製造方法の第1実施例を示す工程断面図である。

【図2】本発明に係る集積回路素子の製造方法の第1実施例を示す工程断面図である。

【図3】本発明に係る集積回路素子の製造方法の第1実施例を示す工程断面図である。

40

【図4】本発明に係る集積回路素子の製造方法の第2実施例を示す工程断面図である。

【図5】実験例1で製作されたサンプルに対するXPS分析結果を示すグラフである。

【図6】実験例2で得たサンプル1及びサンプル2に対する残留分極値の測定結果を示すグラフである。

【符号の説明】

100 ... 下部電極

110 ... キャパシタ誘電膜

120 ... 上部電極

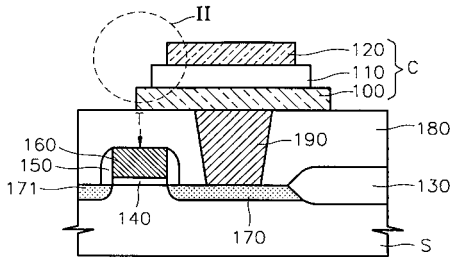
130 ... 素子分離膜

140 ... ゲート酸化膜

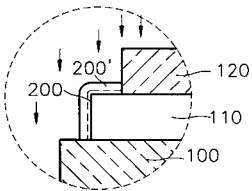
50

- 150 ... 窒化膜スペーサ
- 160 ... ゲート電極
- 170、171 ... ソース/ドレイン領域
- 180 ... 層間絶縁膜
- 190 ... コンタクトプラグ
- 200' ... Al₂O₃膜
- 210 ... カプセル化膜
- C ... キャパシタ
- S ... 半導体基板

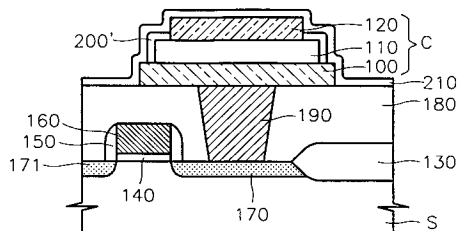
【図1】



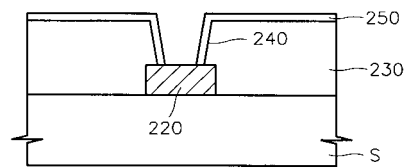
【図2】



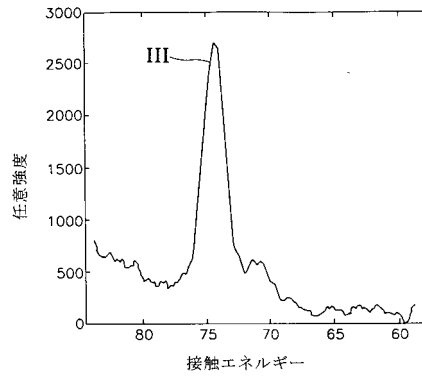
【図3】



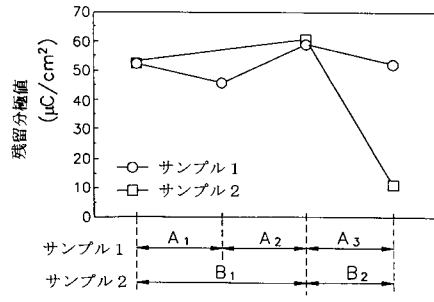
【図4】



【図5】



【 図 6 】



フロントページの続き

(74)代理人 100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74)代理人 100114649

弁理士 宇谷 勝幸

(72)発明者 趙 學 柱

大韓民国ソウル特別市瑞草区方背2洞974-16番地

審査官 大塚 徹

(56)参考文献 特開平11-054718(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/316

C23C 16/40

H01L 21/8246

H01L 27/105