(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3966479号

(P3966479)

(45)発行日　平成19年8月29日(2007.8.29)　(24)登録日　平成19年6月8日(2007.6.8)

(51)Int.Cl.		F I		
C01B 13/32	(2006.01)	C01B	13/32	
C04B 35/49	(2006.01)	C04B	35/49	Y
H01B 3/00	(2006.01)	H01B	3/00	F
H01G 4/12	(2006.01)	H01G	4/12	

請求項の数 9　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平5-113974
(22)出願日　平成5年4月16日(1993.4.16)
(65)公開番号　特開平6-305714
(43)公開日　平成6年11月1日(1994.11.1)
審査請求日　平成12年4月4日(2000.4.4)
審判番号　不服2003-4480(P2003-4480/J1)
審判請求日　平成15年3月19日(2003.3.19)

(73)特許権者　390020248
日本テキサス・インスツルメンツ株式会社
東京都新宿区西新宿六丁目２４番１号
(74)代理人　100086564
弁理士　佐々木　聖孝
(72)発明者　青木　克裕
茨城県稲敷郡美浦村木原２３５５番地　日本テキサス・インスツルメンツ株式会社内
(72)発明者　福田　幸夫
茨城県稲敷郡美浦村木原２３５５番地　日本テキサス・インスツルメンツ株式会社内
(72)発明者　西村　明俊
茨城県稲敷郡美浦村木原２３５５番地　日本テキサス・インスツルメンツ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゾルーゲル法による強誘電体膜の形成方法及びキャパシタの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

シリコン基板上に形成された白金層を表層として有する電極上に強誘電体膜を形成する方法であって、

強誘電体膜の構成金属元素の有機金属化合物とアルカノールアミン及びβ－ジケトンの一方又は双方を含有する安定剤と溶剤とを含む原料溶液を上記白金層上に塗布する工程と、

上記塗布された原料溶液を上記溶剤の沸点よりも高く上記安定剤の沸点よりも低い温度で乾燥させて乾燥ゲル膜を形成する工程と、

上記乾燥ゲル膜を焼結してペロブスカイト結晶を含む１０００Å以下の膜厚の強誘電体膜を形成する工程と

を有するゾルーゲル法による強誘電体膜の形成方法。

【請求項２】

上記乾燥ゲル膜を形成する工程における温度が１３０～２００℃の範囲にある請求項１に記載のゾルーゲル法による強誘電体膜の形成方法。

【請求項３】

上記安定剤がジエタノールアミンを含み、上記溶剤がメトキシエタノールを含む請求項２に記載のゾルーゲル法による強誘電体膜の形成方法。

【請求項４】

上記有機金属化合物が酢酸鉛、チタニウムイソプロポキシド及びジルコニウムイソプロ

ポキシドを含む請求項１、２又は３に記載のゾルーゲル法による強誘電体膜の形成方法。
【請求項５】
上記有機金属化合物が脂肪酸鉛、チタンアルコキシド及びジルコニウムアルコキシドを含む請求項１、２又は３に記載のゾルーゲル法による強誘電体膜の形成方法。
【請求項６】
シリコン基板上にキャパシタの一方の電極となる第１の導電膜を白金層を表層として形成する工程と、
上記第１の導電膜の白金層を含む上記シリコン基板の全面に強誘電体膜の構成金属元素の有機金属化合物とアルカノールアミン及びβ－ジケトンの一方又は双方を含有する安定剤と溶剤とを含む原料溶液を塗布する工程と、
上記塗布された原料溶液を上記溶剤の沸点よりも高く上記安定剤の沸点よりも低い温度で乾燥させて乾燥ゲル膜を形成する工程と、
上記乾燥ゲル膜を焼結してペロブスカイト結晶を含む１０００Å以下の膜厚の強誘電体膜を形成する工程と、
上記強誘電体をパターニングして上記第１の導電膜の白金層上にキャパシタの誘電膜を形成する工程と、
上記誘電体膜上にキャパシタの他方の電極となる第２の導電膜を形成する工程と
を有するキャパシタの製造方法。
【請求項７】
上記乾燥ゲル膜を形成する工程における温度が１３０～２００℃の範囲にある請求項６に記載のキャパシタの製造方法。
【請求項８】
上記安定剤がジエタノールアミンを含み、上記溶剤がメトキシエタノールを含む請求項７に記載のキャパシタの製造方法。
【請求項９】
上記有機金属化合物が酢酸鉛、チタニウムイソプロポキシド及びジルコニウムイソプロポキシドを含む請求項６、７又は８に記載のキャパシタの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ゾルーゲル法による強誘電体膜（特にチタン酸ジルコン酸鉛（ＰＺＴ）膜）の形成方法及びキャパシタ（特に半導体メモリセルのキャパシタ）の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
例えばダイナミックＲＡＭのメモリセルのキャパシタを構成する絶縁膜（誘電体膜）としては、SiO_2 と Si_3N_4 と SiO_2 とが順次積層された構造のＯＮＯ膜が使われている。
【０００３】
しかし、このＯＮＯ膜の実効的な比誘電率は約５程度と小さいため、２５６Ｍｂ以降の大容量メモリに適用した場合、面積的な制約下でキャパシタ誘電体膜の膜厚を薄くしたり、面積を拡張するために複雑な形状が要求される等、プロセス的に大きな困難を伴う。
【０００４】
これに対して、ペロブスカイト結晶構造型の強誘電体材料は、比誘電率が数１００から数１０００と極めて大きいことから、将来のダイナミックＲＡＭ用のキャパシタの絶縁膜材料として注目されている。
【０００５】
こうした強誘電体材料のうち $Pb(Zr,Ti)O_3$ で示されるＰＺＴ膜を形成するには、薄膜形成法の一つであるゾルーゲル法を用いることが知られている。
【０００６】

図18について、ゾルーゲル法による$Pb(Zr,Ti)O_3$薄膜の形成方法を説明する。

【０００７】

まず、工程１において金属アルコキシドの加水分解、縮重合を経てプレカーサとしてのゾルーゲル原料溶液を調製し、これを工程２において例えばスピンコート法又はデイップコート法によって基板上に塗布した後、工程３において１００～３００℃の温度で乾燥させ、塗布したゾルーゲル薄膜を乾燥ゲル状態（ポリマーゲル）にする。次に工程４において６００℃以上の高温酸素雰囲気中で酸化焼結処理を行い、乾燥ゲルからペロブスカイト結晶構造の$Pb(Zr,Ti)O_3$の薄膜焼結体を得て工程を完了する。得られるＰＺＴ膜の厚膜化を図る場合には、上記の工程２と工程３とを繰り返し行う。

【０００８】

ここで、従来、$Pb(Zr,Ti)O_3$用のゾルーゲル原料溶液としては、構成金属元素の有機金属化合物である$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$（酢酸鉛）、$Ti(i-OC_3H_7)_4$（チタニウムイソプロポキシド）及び$Zr(i-OC_3H_7)_4$（ジルコニウムイソプロポキシド）、そして安定剤である$NH(C_2H_4OH)_2$（ジエタノールアミン：以下、ＤＥＡと称する。）を溶剤である$CH_3OC_2H_4OH$（メトキシエタノール）で希釈した溶液が用いられている。

【０００９】

ところで、ＰＺＴ膜の電気的特性は、その結晶配向に強く依存するため、これを制御することは優れた電気的特性を得る上で、極めて重要である。しかし、従来、優れた電気的特性を示す結晶配向膜を得ることが困難であった。

【００１０】

例えば鈴木らの〔「日本セラミックス協会学術論文誌」９８〔８〕７５４－７８（１９９０）〕によって形成されたＰＺＴ薄膜では、結晶配向性は明確には認められない。また、山村らの〔「強誘電体薄膜集積化技術」第３章（第４節の２）〕には、酢酸を溶媒とした溶液から結晶配向性の良い薄膜を形成したとの報告がある。しかし、これは膜厚数μｍという厚膜化に適した方法であって、$CH_3OC_2H_4OH$を溶媒とする従来の溶液からは結晶性の良い薄膜は得られていない。

【００１１】

このように、これまで、$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$、$Ti(i-OC_3H_7)_4$、$Zr(i-OC_3H_7)_4$、ＤＥＡ及び$CH_3OC_2H_4OH$で構成される溶液から、ゾルーゲル法によって結晶配向性の良いＰＺＴ薄膜を形成することは困難とされていた。

【００１２】

また、図18に示した一連の工程のうち、工程３における乾燥処理の温度設定は、以下の理由で極めて重要となる。

【００１３】

まず、乾燥温度が高すぎると、乾燥ゲル膜に多数のクラックが発生してしまう。しかも、このクラックは工程４の酸化焼結処理では修復されない。一方、乾燥温度が低すぎると、前工程で形成した下層の乾燥ゲル膜の乾燥が不十分であり、この上に新たに塗布したゾルーゲル薄膜に再溶解してしまい、厚膜化が困難となる。

【００１４】

このように、ゾルーゲル法による薄膜形成技術において、ゾルーゲル原料から乾燥ゲル状態を形成する際の温度設定は極めて重要であるが、従来、乾燥条件に対する明確な指針が示されていなかったため、材料毎に繰り返して実験を行い、最適条件を見出してきた。

【００１５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記したゾルーゲル法において、強誘電体膜の結晶配向性を制御し、優れた電気的特性を示す強誘電体膜を形成することにある。

【００１６】

本発明の他の目的は、クラックがなく、厚膜化が容易な強誘電体膜を得ることにある。更に、本発明の他の目的は、本発明による上記強誘電体膜を電極間の誘電膜とするキャパシ

タを提供することにある。
【００１７】
【課題を解決するための手段】
本発明は、シリコン基板上に形成された白金層を表層として有する電極上に強誘電体膜を形成する方法であって、強誘電体膜の構成金属元素の有機金属化合物とアルカノールアミン及びβ－ジケトンの一方又は双方を含有する安定剤と溶剤とを含む原料溶液を上記白金層上に塗布する工程と、上記塗布された原料溶液を上記溶剤の沸点よりも高く上記安定剤の沸点よりも低い温度で乾燥させて乾燥ゲル膜を形成する工程と、上記乾燥ゲル膜を焼結してペロブスカイト結晶を含む１０００Å以下の膜厚の強誘電体膜を形成する工程とを有するゾル－ゲル法による強誘電体膜の形成方法に係るものである。
【００１８】
この方法において、原料溶液の塗布、乾燥及び焼結の一連の工程を繰り返すことによって、膜厚１０００Å以下の強誘電体膜を順次積層することができる。
【００１９】
本発明者は、強誘電体膜の結晶配向性の膜厚依存性を鋭意調べた結果、その膜厚（複数の塗布、乾燥による膜を積層するときには、各層の膜厚）を１０００Å以下とすれば、ペロブスイカイト結晶が形成される温度で酸化焼結処理することによって、特に（１００）結晶配向を示す薄膜が容易に形成されることを見出したのである。
【００２２】
本発明者は、上記ゾルーゲル法において、ゾルーゲル原料に対する熱重量測定（ＴＧＡ）の結果をもとに、乾燥処理温度の最適設定を可能にする方法を見出したのである。
【００２３】
即ち、従来の強誘電体膜についてＴＧＡを測定し、その結果から、乾燥ゲル膜内に発生するクラックの発生原因が、ゾルーゲル原料に含まれる安定剤の急激な蒸発に伴って発生する熱収縮によることを見出した。図19には、上記ゾルーゲル原料に対して求めたＴＧＡの結果を示す。ここで、約２００℃前後に見られるピークがＤＥＡの急激な蒸発（突沸）に伴う重量変化である。
【００２４】
また、厚膜化を阻む要因が乾燥ゲル膜内に残留する溶媒であることをつきとめ、クラック発生を防止する目的で乾燥温度を低く設定しすぎると乾燥状態が不完全となり、前工程で形成した乾燥ゲル膜が新たに塗布したゾルーゲル薄膜に再溶解してしまうことを明らかにした。
【００２５】
本発明者は、これらの結果をもとに、乾燥温度を１３０～２００℃の範囲に特定し、特に、ゾルーゲル原料に含まれる安定剤の沸点よりも低くかつゾルーゲル原料に含まれる溶媒の沸点よりも高く設定すれば、完全にクラックフリーな膜を厚く形成できることを見出した。
【００２６】
本発明の方法の一態様では、$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$で表される酢酸鉛と例えば$Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$で表されるチタンアルコキシドと例えば$Zr(i\text{-}OC_3H_7)_4$で表されるジルコニウムアルコキシドとジエタノールアミン（ＤＥＡ）等のアルカノールアミン及び／又はアセチルアセトン等のβ－ジケトンとを含有する原料溶液を塗布、乾燥し、得られた乾燥膜を酸化焼結してチタン酸ジルコン酸鉛の強誘電体膜を形成する。
【００２７】
また、本発明は、シリコン基板上にキャパシタの一方の電極となる第１の導電膜を白金層を表層として形成する工程と、上記第１の導電膜の白金層を含む上記シリコン基板の全面に強誘電体膜の構成金属元素の有機金属化合物とアルカノールアミン及びβ－ジケトンの一方又は双方を含有する安定剤と溶剤とを含む原料溶液を塗布する工程と、上記塗布された原料溶液を上記溶剤の沸点よりも高く上記安定剤の沸点よりも低い温度で乾燥させて乾燥ゲル膜を形成する工程と、上記乾燥ゲル膜を焼結してペロブスカイト結晶を含む１０

００Å以下の膜厚の強誘電体膜を形成する工程と、上記強誘電体をパターニングして上記導電膜の白金層上にキャパシタの誘電膜を形成する工程と、上記誘電体膜上にキャパシタの他方の電極となる第２の導電膜を形成する工程とを有するキャパシタの製造方法に係るものである。

【００２８】

【実施例】

以下、本発明を実施例について説明する。

【００２９】

まず、本実施例によるゾルーゲル法に用いた原料溶液は、下記の表１に示すように、Ｐｂ（$CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$、Ｔｉ（ｉ－$OC_3H_7)_4$、Ｚｒ（ｉ－$OC_3H_7)_4$及びＤＥＡ（ジエタノールアミン）を$CH_3OC_2H_4OH$で希釈したものである。

【００３０】

表１（溶液の組成）　　（単位：モル／１）

構成化合物	溶液組成
$(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$	０．１０
$Zr(i-OC_3H_7)_4$	０．０５
$Ti(i-OC_3H_7)_4$	０．０５
$NH(C_2H_4OH)_2$	０．２０

【００３１】

そして、図３に概略図示するように、この原料溶液をＰｔ電極１上に、図18に示した工程２と工程３に従って塗布、乾燥した。この際、乾燥後の酸化焼結で得られる膜厚Ｔが４８０Å、７２０Å、９６０Å、１２００Å、１４４０Å及び２４００Åとなるように、６種類の乾燥ゲル膜７を形成した。

【００３２】

なお、上記の原料溶液の塗布厚は１回塗りでは４８０Åが限度であるので、実際には４８０Å又はそれ以下の膜厚を重ね塗りすることによって、４８０Å（１回～２回塗り）、７２０Å（２回～３回塗り）、９６０Å（２回～４回塗り）、１２００Å（３回～５回塗り）、１４４０Å（３回～６回塗り）、２４００Å（５回～10回塗り）の膜厚をそれぞれ得た。

【００３３】

次に、６００℃で１時間の酸化焼結処理を行った後、上記の各試料の結晶配向をＸ線回折法によって調べた。図１にそれぞれの膜厚に対するＸ線回折パターンを示した。

【００３４】

このＸ線回折パターンによれば、膜厚４８０Å、７２０Å及び９６０Åでは、ペロブスカイト結晶の（１００）と（２００）回折ピークが認められ、これらの膜厚の薄膜は（１００）結晶配向膜であることが分かる。

【００３５】

一方、膜厚１２００Å、１４４０Å及び２４００Åでは、（１００）、（１１０）、（２

００）及び（２１１）回折ピークが認められ、無配向であることが分かる。このように、これらの膜厚の薄膜では、１０００Åを超える厚膜化に伴って結晶配向性が悪くなった。

【００３６】

以上のことから明らかなように、薄膜の配向性が膜厚に大きく依存しており、膜厚を特定範囲に設定することによって（１００）結晶配向を得ることができる。即ち、膜厚を１０００Å以下と薄膜化することによって、（１００）結晶配向薄膜が形成されるが、膜厚が１０００Åを超えると、無配向性の薄膜しか形成されない。膜厚は更に５００Å以上、１０００Å以下とするのがよい。また、膜厚の下限は実測可能性の点からみて２４０Åとするのがよい。

【００３７】

このように、ゾルーゲル法によるＰＺＴ強誘電体薄膜の形成に関して、酸化焼結処理を施す膜厚が、薄膜の結晶配向特性に大きな影響を及ぼすことが、本発明によってはじめて明らかになった。

【００３８】

次に、図４に示すように、ＰＺＴ強誘電体薄膜を１回塗りではなく、図18に示す工程２、工程３及び工程４に従って一層目７ａ、二層目７ｂ・・・・と順次積層することによって、配向性膜の厚膜形成を行った。例えば各４８０Å厚の層７ａ、７ｂ・・・・を５層積層することによって、膜厚２４００Åの（１００）配向性膜７を形成した。

【００３９】

この積層に際しては、図４のように、一層目７ａの原料溶液17ａをt_1の厚さに塗布し、これを１００～３００℃で乾燥ゲル化し、更に６００℃で１時間、酸化焼結してT_1の厚みの一層目の焼結膜７ａを形成した。この上に、同様にして、二層目７ｂの原料溶液17ｂをt_2の厚さに塗布、乾燥し、酸化焼結し、厚さT_2の二層目の焼結膜７ｂを形成した。更にt_3の厚みに原料溶液17ｃを塗布、乾燥、焼結・・・・の如くにして、５層の焼結膜７ａ、７ｂ、７ｃ・・・・からなる厚さＴのＰＺＴ薄膜７を形成した。

【００４０】

ここで、積層された各焼結膜厚みT_1、T_2・・・・はそれぞれ４８０Åとし、合計厚みＴを２４００Åとした。得られたＰＺＴ薄膜７のＸ線回折パターンを図２に示した。

【００４１】

これによれば、ＰＺＴ薄膜７は（１００）と（２００）にペロブスカイト結晶の回折ピークを示し、（１００）結晶配向膜であることが分かる。これは、ＰＺＴ薄膜のトータル厚Ｔが２４００Åであっても、それを構成する各膜７ａ、７ｂ・・・・の各膜厚が４８０Åであって本発明の範囲内（１０００Å以下）であるため、各膜の（１００）結晶配向性が得られていることによるものである。

【００４２】

図５には、本発明に基いて得られた合計厚みＴが２４００Åの上記ＰＺＴ（１００）結晶配向膜７と、厚みが２４００Åの上記した無配向性膜（図１参照）とについて、それぞれ測定した電流（リーク電流）－印加電圧特性を示している。

【００４３】

この結果から、本発明に基づく薄膜では図５（Ａ）のように、０Ｖから２Ｖの電圧範囲において漏れ電流は増加するが、２Ｖから１０Ｖの電圧範囲においては漏れ電流はほぼ一定の値を示しており、電圧３Ｖ（電界強度１２５kV／cm）における値は 1.2×10^{-7} Ａ／cm^2 である。しかし、無配向性膜では、図５（Ｂ）のように電圧３Ｖにおける値は 2.2×10^{-5} Ａ／cm^2 である。従って、本発明に基づく配向性膜の漏れ電流は、無配向性膜よりも著しく減少することが分かる。

【００４４】

一方、図６には、本発明に基いて得られた合計厚みＴが２４００Åの上記ＰＺＴ（１００）結晶配向膜７について、測定した電流（リーク電流）－電圧印加時間特性を示している。

【００４５】

この結果から、漏れ電流は、印加時間に依存して単調に減少する。電圧３Ｖを印加し、約５分経過後の値は３nA／cm^2 である。このように配向性膜にすることによって、ＬａやＦｅを添加しないで漏れ電流の低減を図ることができる。

【００４６】

次に、ゾルーゲル法による薄膜形成に際し、原料溶液の熱分解特性をもとに、乾燥温度を種々に設定し、得られる薄膜の状態を調べた。

【００４７】

ここで使用したゾルーゲル溶液は上述した表１のものと同じとした。そして、図18に示した工程に従って、Ｐｔ電極１上に、厚さ２４００Åの乾燥ゲル膜を上記したと同様にして形成し、その表面を観察した。

【００４８】

図７（Ａ）は、乾燥温度を、ＤＥＡの沸点（２６９℃）よりも低くかつ溶媒の沸点（９４℃）よりも高い１７０℃に設定した場合の結果であり、クラックの発生は見られない。しかしながら、乾燥温度を上記ＤＥＡの沸点よりも高い２８０℃に設定した場合、図７（Ｂ）のように、多数のクラックが発生していることが分かる。

【００４９】

このことは、安定剤（ＤＥＡ）の沸点よりも低い温度で乾燥処理を行うことにより、ＤＥＡの突沸を防止し、クラックフリーな乾燥ゲル膜が得られることを示している。

【００５０】

次に、上述した重ね塗りをする時の厚膜化の結果について述べる。図８は、図18に示した工程２と工程３とを繰り返し行った場合に得られた、繰り返し塗布回数と乾燥ゲル膜の厚さとの関係を示し、これを工程３の乾燥温度をパラメータとして示している。但し、塗布はスピンコート法で３０００rpm ×２０秒とした。

【００５１】

この結果から、乾燥温度が溶媒である$CH_3OC_2H_4OH$の沸点（９４℃）よりも低い場合、繰り返し回数に対して膜厚の増加が見られないこと、そして、乾燥温度を溶媒の沸点よりも高い１７０℃に設定すれば、繰り返し回数に比例して膜厚が増加していくことが分かる。

【００５２】

即ち、乾燥温度が溶媒の沸点よりも低いと、乾燥状態が不完全となり、前工程で形成した乾燥ゲル膜が新たに塗布したゾルーゲル薄膜に再溶解してしまい、厚膜化できないが、本発明に基いて溶媒の沸点よりも乾燥温度を高く設定すれば、下層のゲル膜の乾燥を十分に行え、上層ゲル膜を良好に積層して、全体として膜を厚く形成できる。

【００５３】

こうして、乾燥温度を１３０～２００℃の範囲内（この例では１７０℃）に特定し、特に、ゾルーゲル原料に含まれる安定剤の沸点よりも低くかつゾルーゲル原料に含まれる溶媒の沸点よりも高く設定すれば、完全にクラックフリーな膜を厚く形成できる。乾燥温度は更に１５０～１９０℃とすれば、上記した効果は一層顕著となる。

【００５４】

そして、ゾルーゲル法における乾燥温度の最適値は、用いる安定剤や溶媒の種類等によって異なり、そのためには数多くの実験が必要となるが、本発明によれば、熱重量測定の結果をもとに最適な乾燥条件を短期間に容易に決定できる。

【００５５】

上記したように、本発明によるＰＺＴ結晶薄膜は、（１００）配向性による電気特性の向上（例えばリーク電流の減少）、クラックフリーで所望の膜厚に成膜可能であること等から、例えばダイナミックＲＡＭのメモリセルのキャパシタ（例えばスタック型のもの）に用いると極めて有利である。図９及び図10に、ダイナミックＲＡＭのメモリセルの一例を示す。

【００５６】

P^- 型シリコン基板１の一主面には、フィールド酸化膜２で区画された素子領域が形成さ

れ、ここに、ＭＯＳトランジスタからなるトランスファゲートＴＲとキャパシタＣＡＰとからなるメモリセルＭ－ＣＥＬが設けられている。

【００５７】

トランスファゲートＴＲにおいては、N^+ 型ソース領域３とN^+ 型ドレイン領域４が不純物拡散でそれぞれ形成され、これら両領域間にはゲート酸化膜５を介してワードラインＷＬが設けられ、ドレイン領域４にはSiO_2 等の絶縁層９、10のコンタクトホール11を介してビットラインＢＬが接続されている。

【００５８】

キャパシタＣＡＰはスタック型と称されるものであって、ソース領域３に絶縁層10のコンタクトホール12を介して下部電極６が接続され、この下部電極上にＰＺＴ強誘電体膜７及び上部電極８が順次積層されている。

【００５９】

キャパシタＣＡＰを構成する強誘電体膜７は、上記した原料溶液を用い、本発明に基いてゾルーゲル法で形成したＰＺＴ、即ちＰｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3 膜からなっている。また、下部電極６は、例えばタングステンまたは窒化チタン層の上にＰｔ等を付着したものからなっている（但し、Ｐｔ等は図示省略）。また、強誘電体膜と接する上部電極８はアルミニウムまたはＰｔ等からなっている。

【００６０】

次に、このメモリセルＭ－ＣＥＬの作製方法を図11～図17について説明する。

【００６１】

まず、図11のように、P^- 型シリコン基板（ウェハ）１上に選択酸化法によりフィールド酸化膜２を形成し、熱酸化法によるゲート酸化膜５及び化学的気相成長法によるポリシリコンワードラインＷＬをそれぞれ形成し、更に、Ａｓ等のＮ型不純物の熱拡散でN^+ 型ソース領域３及びドレイン領域４をそれぞれ形成する。

【００６２】

そして、全面に化学的気相成長法で堆積させたSiO_2 絶縁層10に対し、ソース領域３上にフォトリソグラフィでコンタクトホール12を形成する。

【００６３】

次いで、図12のように、コンタクトホール12においてソース領域３に接合するように、タングステン又は窒化チタン層の上にＰｔ層を有する下部電極６を形成する。これは、全面に被着したタングステン又は窒化チタン層及びＰｔ表面層をフォトリソグラフィでパターニングすることにより形成可能である。

【００６４】

次いで、図13のように、下部電極６を含め全面にスピンコート法又はディップコート法によって、ゾルーゲル原料溶液17を塗布する。この原料溶液17は、上述した溶液（表１参照）と同一組成のものである。

【００６５】

次いで、原料溶液17を塗布したウェハを所定の温度（１００～３００℃、特に１３０～２００℃）で加熱し、塗布した溶液の乾燥を行い、図14のように、乾燥ゲル膜27を形成する。

【００６６】

次いで、乾燥を完了したウェハをペロブスカイト結晶が形成する温度で酸化焼結し、図15のように、強誘電体薄膜７を全面に形成する。

【００６７】

なお、強誘電体薄膜７を所定の膜厚（例えば２４００Å）に形成するには、必要に応じて図13の塗布工程と図14の乾燥工程とを繰り返し、一度に目的とする塗布厚にするのではなく、乾燥膜を積層して１０００Å以下の焼結膜の形成を繰り返し、最終焼結膜厚を得ることが望ましい。

【００６８】

そして、各膜の乾燥を本発明に基いて１３０～２００℃で行うことが望ましい。これと同

時に、各膜を酸化焼結させて焼結膜とした後、その上に上層を塗布、乾燥、酸化焼結して、合計厚が１０００Å以下の本発明に基づく薄膜７とすることを併用するのが望ましい。但し、これは、上記した乾燥条件（１３０～２００℃）を採用するときは必ずしも採用する必要はない（この逆の場合も同様）。

【００６９】

次いで、図16のように、全面に形成した強誘電体薄膜７の不要な部分をドライエッチング法などによって除去し、下部電極６上にＰＺＴ強誘電体膜７を所定パターンに形成する。

【００７０】

次いで、図17のように、フォトリソグラフィによって、強誘電体薄膜７との接合部にアルミニウム又はＰｔ等からなる上部電極８を所定パターンに形成する。

【００７１】

上記に説明したようにしてメモリセルを作製するが、特にＰＺＴ強誘電体膜７の膜厚（複数の塗布、乾燥による膜を積層するときには、各層の膜厚）を１０００Å以下とすれば、ペロブスカイト結晶が形成される温度で酸化焼結処理することによって、特に（１００）結晶配向を示す薄膜を容易に形成できるため、リーク電流の減少等、要求される電気特性を示すものとなる。

【００７２】

また、ＰＺＴ膜７の乾燥温度を１３０～２００℃の範囲内に特定し、特に、ゾルーゲル原料に含まれる安定剤の沸点よりも低くかつゾルーゲル原料に含まれる溶媒の沸点よりも高く設定しているので、完全にクラックフリーな膜を厚く形成できる。

【００７３】

以上、本発明の実施例を説明したが、上述の実施例は本発明の技術的思想に基いて更に変形が可能である。

【００７４】

例えば、上述したゾルーゲル原料溶液の成分としては、ＤＥＡ以外にもジプロパノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン又はアセチルアセトン等のβ－ジケトンがそれぞれ単独に或いは併用して使用可能である。

【００７５】

また、酢酸鉛以外に、２－エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛等の脂肪酸鉛や鉛－ジ－ｎ－ブトキシド、鉛－ジ－ｎ－ペントキシド等の鉛アルコキシドが使用可能である。

【００７６】

チタニウムイソプロポキシド以外に、チタン－テトラ－ｎ－ブトキシド、チタン－テトラ－ｎ－ペントキシド等のチタニウムアルコキシドや２－エチルヘキサン酸チタニウム、ナフテン酸チタニウム等の脂肪酸のチタン塩が使用可能である。

【００７７】

ジルコニウムイソプロポキシド以外に、ジルコニウム－テトラ－ｎ－ブトキシド、ジルコニウム－テトラ－ｎ－ペントキシド等のジルコニウムアルコキシドや２－エチルヘキサン酸ジルコニウム、ナフテン酸ジルコニウム等の脂肪酸のジルコニウム塩が使用可能である。

【００７８】

原料溶液の溶媒もメトキシエタノール以外に、イソプロパノール、ｎ－ブタノール等が使用可能である。

【００７９】

本発明による強誘電体の組成も種々変更してよい。また、その適用対象も上述したスタック型キャパシタに限らず、SiO_2 膜上に上述のスタック型キャパシタを設けてこのキャパシタの下部電極を延設してトランスファゲートのソース領域と接続する構造としてよいし、或いはスタック型ではなく、いわゆるトレンチ（溝）内にキャパシタを組み込んだ構造のキャパシタにも適用可能である。

【００８０】

【発明の効果】

本発明は上述した如く、ゾルーゲル法によって強誘電体膜を形成するに際し、白金層を有する電極上に塗布された原料溶液を原料溶液に含まれる溶剤の沸点よりも高くかつ原料溶液に含まれる安定剤の沸点よりも低い温度で乾燥させ、ペロブスカイト結晶を含む１００Å以下の膜厚の強誘電体膜となるように焼結処理することによって、特に（１００）結晶配向を示す薄膜を容易に形成することができる。特に好ましくは、原料溶液の乾燥温度を１３０～２００℃の範囲内に特定することで、完全にクラックフリーな膜を所望の膜厚に形成できる。

【００８１】

また、本発明によれば、優れた電気特性を有し、クラックがなく、厚膜化の容易な誘電膜を電極間に設けたキャパシタが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図１】ゾルーゲル法により薄膜を形成したときの各膜厚毎のＸ線回折スペクトル図である。

【図２】本発明の基いて膜を５層積層して得られた薄膜のＸ線回折スペクトル図である。

【図３】基板上にＰＺＴ薄膜を形成した状態の概略断面図である。

【図４】基板上にＰＺＴ薄膜を複数層の積層によって形成するときの概略断面図である。

【図５】（Ａ）はＰＺＴ配向性膜の電流－電圧特性図、（Ｂ）は無配向性膜の電流－電圧特性図である。

【図６】ＰＺＴ配向性膜の電流－時間特性図（電圧３Ｖ印加時）である。

【図７】（Ａ）はクラックフリーな膜の顕微鏡写真図、（Ｂ）はクラックの入った膜の顕微鏡写真図である。

【図８】塗布回数による膜厚変化を乾燥温度毎に示すグラフである。

【図９】ダイナミックＲＡＭのメモリセルの拡大断面図（図10のIX－IX線断面図）である。

【図１０】同メモリセルの拡大平面図である。

【図１１】同メモリセルの製造方法の一工程段階の拡大断面図である。

【図１２】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図１３】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図１４】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図１５】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図１６】同メモリセルの製造方法の他の一工程段階の拡大断面図である。

【図１７】同メモリセルの製造方法の更に他の一工程段階の拡大断面図である。

【図１８】ゾルーゲル法によりＰｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3 薄膜を形成するためのプロセスフロー図である。

【図１９】ゾルーゲル法によりＰｂ（Ｚｒ，Ｔｉ）O_3 薄膜を形成するときの乾燥温度による重量変化（ＴＧＡ）を示すグラフである。

【符号の説明】

１・・・基板（Ｐｔ電極）

３・・・N^+ 型ソース領域

４・・・N^+ 型ドレイン領域

６・・・下部電極

７、７ａ、７ｂ・・・強誘電体膜（ＰＺＴ薄膜）

８・・・上部電極

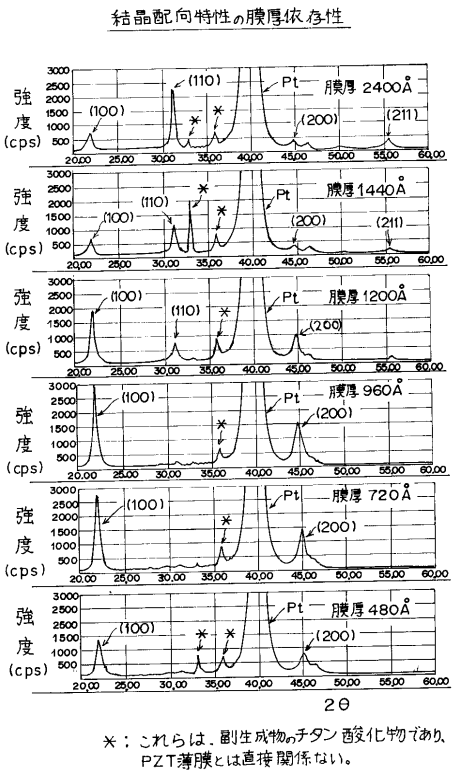
17ａ、17ｂ、17ｃ・・・塗布液

ＣＡＰ・・・キャパシタ

ＴＲ・・・トランスファゲート

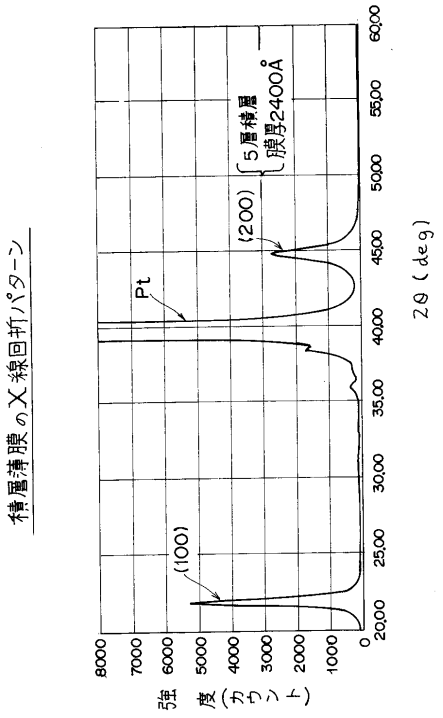
Ｍ－ＣＥＬ・・・メモリセル

【図１】

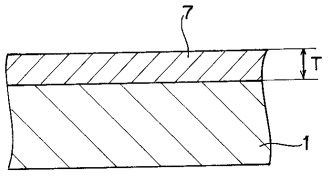


＊：これらは、副生成物のチタン酸化物であり、PZT薄膜とは直接関係ない。

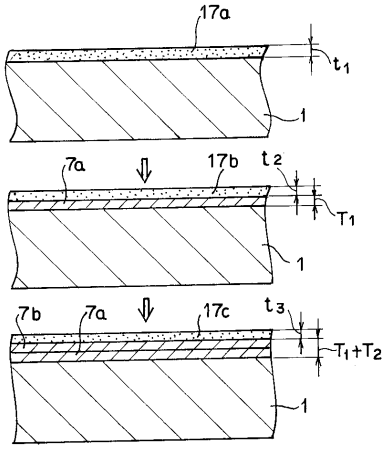
【図２】



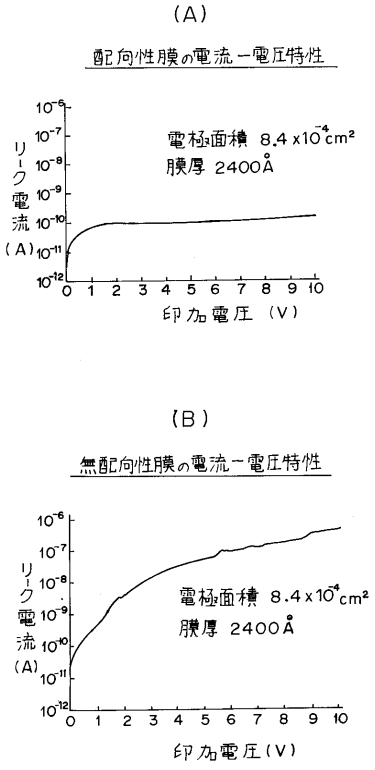
【図３】



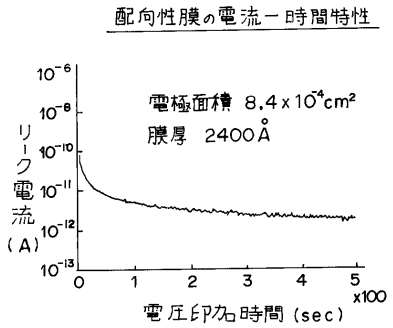
【図４】



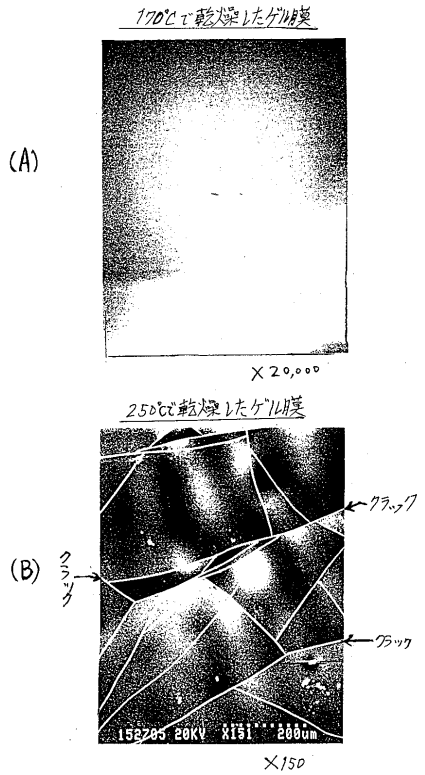
【図５】



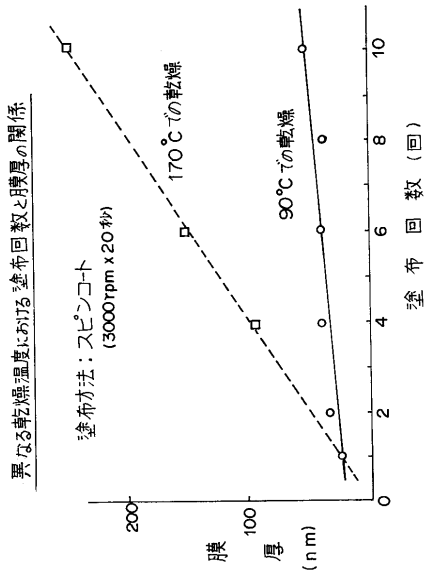
【図６】


配向性膜の電流－時間特性
電極面積 8.4×10⁻⁴cm²
膜厚 2400Å
リーク電流 (A)
10⁻⁶
10⁻⁸
10⁻¹⁰
10⁻¹¹
10⁻¹²
10⁻¹³
0 1 2 3 4 5
x100
電圧印加時間 (sec)

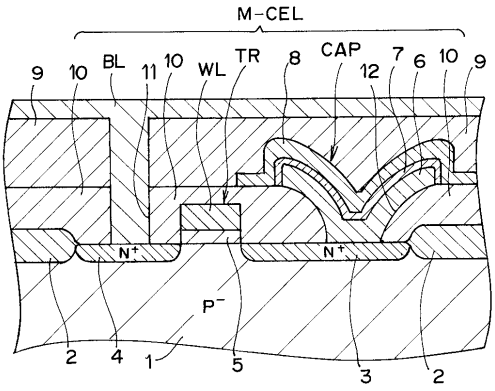
【図７】


170℃で乾燥したゲル膜
(A)
×20,000
250℃で乾燥したゲル膜
(B)
クラック
クラック
クラック
×150

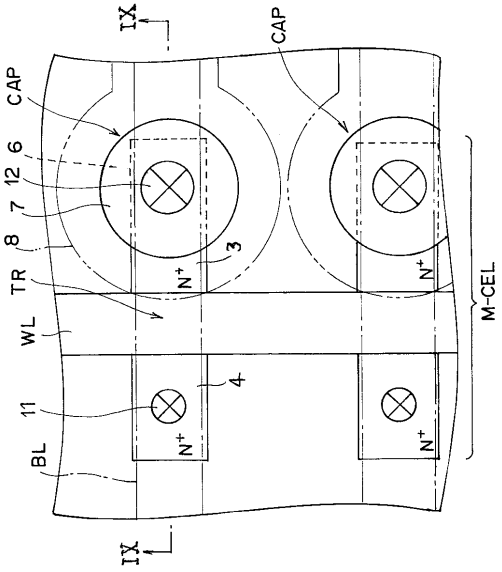
【図８】


異なる乾燥温度における塗布回数と膜厚の関係
塗布方法：スピンコート
(3000rpm×20秒)
170℃での乾燥
90℃での乾燥
膜厚 (nm)
200
100
0
2
4
6
8
10
塗布回数 (回)

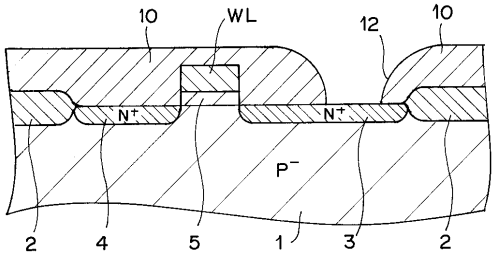
【図９】


M-CEL
9 10 BL 11 10 WL TR 8 CAP 12 7 6 10 9
N⁺
N⁺
P⁻
2 4 1 5 3 2

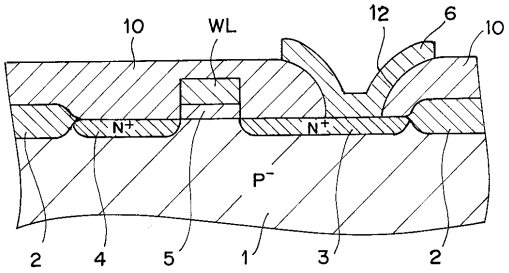
【図１０】



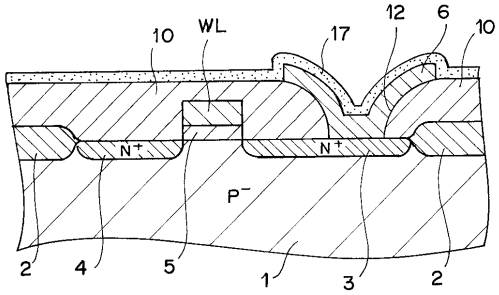
【図１１】



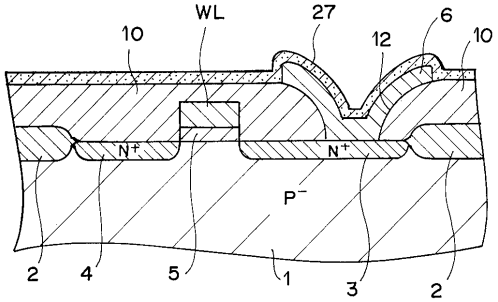
【図１２】



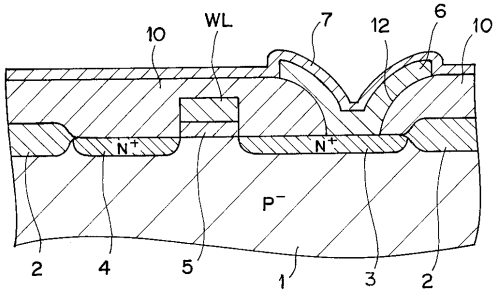
【図１３】



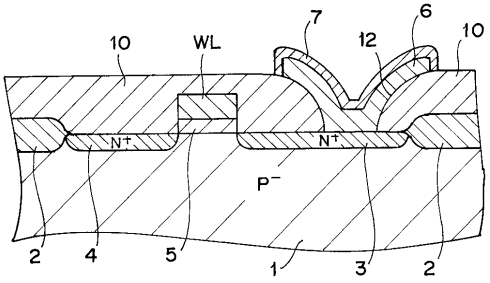
【図１４】



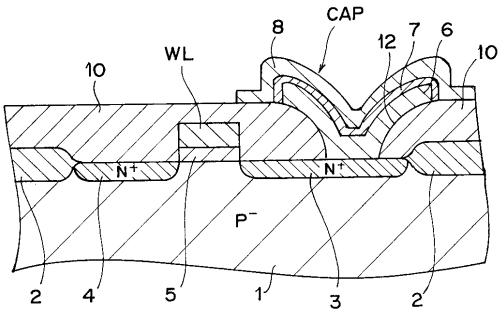
【図１５】



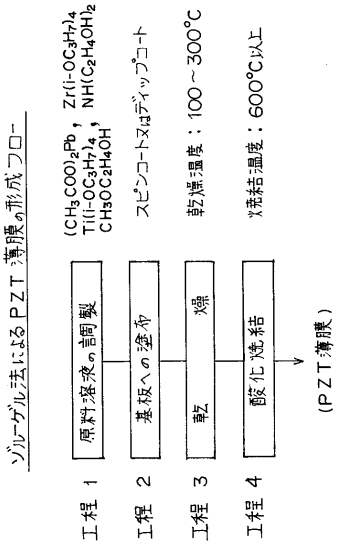
【図１６】



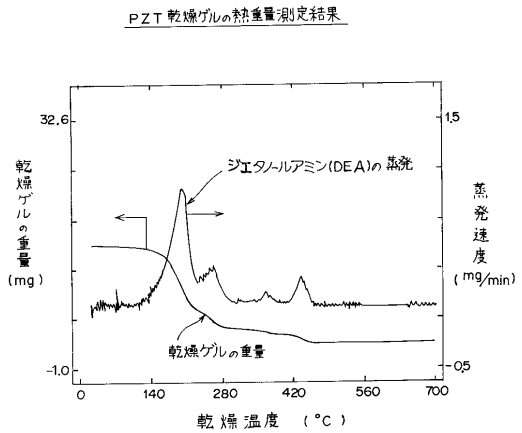
【図１７】



【図１８】


ゾルーゲル法によるPZT薄膜の形成フロー
(CH3COO)2Pb , Zr(i-OC3H7)4
Ti(i-OC3H7)4 , NH(C2H4OH)2
CH3OC2H4OH
工程 1
原料溶液の調製
工程 2
基板への塗布
スピンコートまたはディップコート
工程 3
乾燥
乾燥温度：100～300℃
工程 4
酸化焼結
焼結温度：600℃以上
(PZT薄膜)

【図１９】


PZT乾燥ゲルの熱重量測定結果
32.6
-1.0
乾燥ゲルの重量
(mg)
1.5
0.5
蒸発速度
(mg/min)
ジエタノールアミン(DEA)の蒸発
0
140
280
420
560
700
乾燥温度 (℃)

フロントページの続き

合議体
審判長　多喜　鉄雄
審判官　宮澤　尚之
審判官　松本　貢

(56)参考文献　特開平２－６３３５（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２５９３８０（ＪＰ，Ａ）
特開平１－２８６９２２（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２８６７０２（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１６１１０（ＪＰ，Ａ）
特開平５－９０５３２（ＪＰ，Ａ）
L. E. SANCHEZ. et al.,“PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF SOL−GEL DERIVRD VERY THIN FILM FERROELECTEIC CAPACITORS”, FERROELECTRICS, 1991年, Vol. 116, pp. 1−7