

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3664033号
(P3664033)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 14/08

C 2 3 C 14/08

K

H O 1 L 21/31

H O 1 L 21/31

B

H O 1 L 21/316

H O 1 L 21/316

M

H O 1 L 21/8242

H O 1 L 21/316

P

請求項の数 34 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-91603 (P2000-91603)
 (22) 出願日 平成12年3月29日 (2000.3.29)
 (65) 公開番号 特開2001-279443 (P2001-279443A)
 (43) 公開日 平成13年10月10日 (2001.10.10)
 審査請求日 平成15年10月9日 (2003.10.9)

早期審査対象出願

前置審査

(73) 特許権者 000002369
 セイコーエプソン株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
 (74) 代理人 100090479
 弁理士 井上 一
 (74) 代理人 100090387
 弁理士 布施 行夫
 (74) 代理人 100090398
 弁理士 大淵 美千栄
 (72) 発明者 名取 栄治
 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 宮澤 尚之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックスの製造方法およびその製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性種と電磁波とを、第1のセラミックス膜に供給して、該第1のセラミックス膜を結晶構造の異なる第2のセラミックス膜とする工程を含む、セラミックスの製造方法。

【請求項2】

請求項1において、

前記第1のセラミックス膜は、アモルファス状態のセラミックスからなる、セラミックスの製造方法。

【請求項3】

請求項1において、

前記第1のセラミックス膜は、結晶性の低いセラミックスからなる、セラミックスの製造方法。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかにおいて、

前記活性種は、酸素または窒素を含む物質を活性化させて得られるラジカルまたはイオンである、セラミックスの製造方法。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかにおいて、

前記活性種に加えて、さらに、不活性ガスを活性化させて得られるイオンを前記第1のセラミックス膜に供給する、セラミックスの製造方法。

10

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかにおいて、

前記第 2 のセラミックス膜の厚さは、5 ~ 30 nm である、セラミックスの製造方法。

【請求項 7】

第 1 のセラミックス膜を形成する第 1 の工程と、

活性種および電磁波を前記第 1 のセラミックス膜に供給して、該第 1 のセラミックス膜を結晶構造の異なる第 2 のセラミックス膜とする第 2 の工程とを含み、

前記第 1 および第 2 の工程を交互に行い、所定厚さを有する膜を形成する、セラミックスの製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 において、

前記第 1 のセラミックス膜の厚さは、5 ~ 30 nm である、セラミックスの製造方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 において、

前記第 1 のセラミックス膜は、基体に対して部分的に形成される、セラミックスの製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 において、

前記第 1 のセラミックス膜は、アモルファス状態のセラミックスからなる、セラミックスの製造方法。

【請求項 11】

請求項 7 において、

前記第 1 のセラミックス膜は、結晶性の低いセラミックスからなる、セラミックスの製造方法。

【請求項 12】

請求項 7 ~ 11 のいずれかにおいて、

前記活性種は、酸素または窒素を含む物質を活性化させて得られるラジカル、イオンまたはオゾンである、セラミックスの製造方法。

【請求項 13】

請求項 7 ~ 12 のいずれかにおいて、

前記活性種に加えて、さらに、不活性ガスを活性化させて得られるイオンを所定領域に供給する、セラミックスの製造方法。

【請求項 14】

セラミックス膜の形成領域が基体に対して部分的であって、

活性種および電磁波を、第 1 のセラミックス膜に供給しながら、該第 1 のセラミックスを結晶構造の異なる第 2 のセラミックス膜とする工程を含む、セラミックスの製造方法。

【請求項 15】

請求項 14 において、

前記基体の表面に、成膜されるセラミックスに対して親和性を有する膜形成部と、成膜されるセラミックスに対して親和性を有しない非膜形成部とを形成し、自己整合的に前記膜形成部にセラミックス膜を形成する工程を含む、セラミックスの製造方法。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 おいて、

前記第 1 のセラミックス膜は、アモルファス状態のセラミックスからなる、セラミックスの製造方法。

【請求項 17】

請求項 14 または 15 において、

前記第 1 のセラミックス膜は、結晶性の低いセラミックスからなる、セラミックスの製造方法。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

請求項 1 4 ~ 1 7 のいずれかにおいて、
前記活性種は、酸素または窒素を含む物質を活性化させて得られるラジカルまたはイオンである、セラミックスの製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 4 ~ 1 8 のいずれかにおいて、
前記活性種に加えて、さらに、不活性ガスを活性化させて得られるイオンを所定領域に供給する、セラミックスの製造方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 4 ~ 1 7 のいずれかにおいて、
前記第 2 のセラミックス膜の厚さは、5 ~ 3 0 n m である、セラミックスの製造方法。 10

【請求項 2 1】

請求項 1 4 ~ 2 0 のいずれかにおいて、
前記セラミックスを形成する工程は、複数回繰り返して行われる、セラミックスの製造方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 2 1 のいずれかにおいて、
前記活性種および前記電磁波の少なくとも一方は、基体に対して部分的に供給される、セラミックスの製造方法。

【請求項 2 3】

請求項 2 2 において、 20
前記活性種および前記電磁波の少なくとも一方は、前記基体に対して相対的に移動する状態で供給される、セラミックスの製造方法。

【請求項 2 4】

請求項 1 ~ 2 3 のいずれかにおいて、
前記第 1 のセラミックス膜は、塗布法、L S M C D 法、C V D 法またはスパッタ法によって形成される、セラミックスの製造方法。

【請求項 2 5】

請求項 2 4 において、
前記第 1 のセラミックス膜は、L S M C D 法によって形成される、セラミックスの製造方法。 30

【請求項 2 6】

請求項 1 ~ 2 5 のいずれかにおいて、
前記第 2 のセラミックス膜は、強誘電体からなる、セラミックスの製造方法。

【請求項 2 7】

請求項 1 ~ 2 6 のいずれかにおいて、
前記第 2 のセラミックス膜は、6 0 0 より低い温度で形成される、セラミックスの製造方法。

【請求項 2 8】

セラミックスが形成される基体の配置部と、加熱部と、少なくともセラミックスの原材料の一部となる物質の活性種を供給するための活性種供給部と、電磁波を供給するための電磁波発生部と、を含み、セラミックスの形成領域に、活性種および電磁波を供給できる、結晶化装置と、 40

前記結晶化装置と別のチャンバからなる成膜装置と、を含む、セラミックスの製造装置。

【請求項 2 9】

請求項 2 8 において、
前記結晶化装置と前記成膜装置との間にロードロック装置を有する、セラミックスの製造装置。

【請求項 3 0】

請求項 2 8 または 2 9 において、 50

前記基体の配置部は、前記加熱部を構成する、セラミックスの製造装置。

【請求項 3 1】

請求項 2 8 ~ 3 0 のいずれかにおいて、

前記活性種供給部および前記電磁波発生部の少なくとも一方は、活性種および電磁波の少なくとも一方を前記基体に対して部分的に供給できる、セラミックスの製造装置。

【請求項 3 2】

請求項 3 1 において、

前記活性種および前記電磁波の少なくとも一方は、前記基体に対して相対的に移動する状態で供給される、セラミックスの製造装置。

【請求項 3 3】

請求項 2 8 ~ 3 2 のいずれかにおいて、

前記成膜装置は、塗布法、L S M C D 法、C V D 法またはスパッタ法によって成膜を実施する、セラミックスの製造装置。

【請求項 3 4】

請求項 3 3 において、

前記成膜装置は、L S M C D 法によって成膜を実施する、セラミックスの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸化膜、窒化膜および強誘電体膜などのセラミックスの製造方法およびその製造装置に関する。 20

【0002】

【背景技術および発明が解決しようとする課題】

強誘電体材料である P Z T ($Pb(Zr, Ti)O_3$) や S B T ($SrBi_2Ta_2O_9$) などを形成する場合には、高いプロセス温度を必要とする。たとえば、通常、P Z T の成膜においては 600 ~ 700 、S B T の成膜においては 650 ~ 800 の温度を必要とする。これらの強誘電体の特性は、その結晶性に依存し、結晶性が高いほど一般的に優れた特性を有する。

【0003】

強誘電体膜を含むキャパシタ（強誘電体キャパシタ）を備えた半導体装置、たとえば強誘電体メモリ装置においては、強誘電体の結晶性が各特性、たとえば残留分極特性、抗電界特性、ファティーグ特性およびインプリント特性などに顕著に影響を与える。そして、結晶性のよい強誘電体を得るためには、強誘電体が多元系でかつ複雑な構造を有するペロブスカイト結晶構造を有するため、原子が高いマイグレーションエネルギーを必要とする。その結果、強誘電体の結晶化には、高いプロセス温度を必要とする。 30

【0004】

しかしながら、強誘電体膜のプロセス温度が高いと、強誘電体メモリ装置にダメージを与えやすい。すなわち、強誘電体は結晶化のために酸素雰囲気での高温処理が必要となる。その高温処理の際に、ポリシリコンや電極材料が酸化し絶縁層が形成されると、この絶縁層によって強誘電体キャパシタの特性が劣化し、さらに、熱により半導体側のトランジスタ特性が劣化する。また、P Z T あるいは S B T の構成元素である P b , B i は拡散しやすく、これらの元素が半導体デバイス側に拡散することにより、その劣化を招く。これらの劣化は、強誘電体膜のプロセス温度が高いほど顕著であり、かつ高集積化された半導体装置（たとえば 1 M ビット以上の集積度の半導体装置）であるほど顕著となる。 40

【0005】

そのため、現状では、強誘電体キャパシタは、強誘電体膜のプロセス温度が高くても比較的影響の少ない集積度（たとえば 1 ~ 256 k ビット）の半導体装置に適用している。しかし、現在、D R A M , フラッシュメモリ等では、すでに 16 M ビットから G ビットの集積度が要求され、そのため、強誘電体メモリ装置の適用分野が限定されている。一方、強誘電体のプロセス温度を低くして、上述したような高温の酸素雰囲気によるデバイスの劣 50

化を防止すると、強誘電体膜の結晶性が低下する。その結果、強誘電体キャパシタの残留分極特性が低下し、ファティグ特定、インプリント特性ならびにリテンション特性なども低下する。

【0006】

本発明の目的は、プロセス温度を低下させながら、結晶性などの特性が高いセラミックスを得ることができる製造方法、およびセラミックスの製造装置を提供することにある。

【0007】

本発明の他の目的は、本発明の方法によって得られたセラミックスを用いた半導体装置ならびに圧電素子を提供することにある。

【0008】

10

【課題を解決するための手段】

(A) 第1の製造方法

第1の製造方法は、少なくともセラミックスの原材料の一部となる物質の活性種と、電磁波とを、所定領域に供給しながら、セラミックス膜を形成する工程を含む。

【0009】

この製造方法によれば、前記活性種と前記電磁波とを膜に照射することにより、膜のマイグレーションエネルギーを相乗的に高めることができ、優れた膜質のセラミックスを形成することができる。さらに、所定領域に電磁波を供給することにより、活性種のマイグレーションエネルギーの増大だけではなく、活性種の密度を増加することができる。その結果、活性種および電磁波を供給しない場合に比べて、低温のプロセス温度でセラミックスを形成できる。たとえば、強誘電体の形成においては、好ましくは600より低い温度、より好ましくは450以下のプロセス温度を適用できる。

20

【0010】

以上の作用効果は、以下に述べる製造方法でも同様である。

【0011】

第1の製造方法においては、さらに、以下の態様がある。

【0012】

(1) 少なくともセラミックスの原材料の一部となる物質の活性種と、電磁波と、さらにセラミックスの原材料の他の反応種を所定領域に供給することができる。この製造方法では、セラミックスの成膜と同時にその結晶化を行うことができる。

30

【0013】

この製造方法では、図1に示すように、基体10上にセラミックス膜20を形成するために、膜の形成領域に、活性種100Aと、他の反応種300Aと、電磁波200Aとが供給される。そして、反応種300Aと活性種100Aとが反応することにより、セラミックス膜20が形成される。この際、電磁波200Aと活性種100Aは、反応種300Aと活性種100Aとの反応を活性化し、さらに膜中の原子のマイグレーションエネルギーを高める効果を有する。そして、活性種100A、電磁波200Aおよび反応種300Aは、得ようとするセラミックスの組成、結晶構造、セラミックス材料の使用目的、などによって選択される。

【0014】

40

活性種100Aは、活性種供給部100によって生成され、反応種300Aは反応種供給部300を介して供給され、さらに電磁波200Aは電磁波発生部200によって供給される。

【0015】

(2) 前記所定領域にセラミックスの原材料の一部となる物質からなる膜を形成することができる。この製造方法では、上記(1)の製造方法と同様に、セラミックスの成膜と同時にその結晶化を行うことができる。しかし、この製造方法では、セラミックスの原材料の一部の物質が成膜されている点で、上記(1)の製造方法と異なる。

【0016】

この製造方法では、図2に示すように、基体10上にセラミックスの原材料の一部となる

50

物質からなる膜 20a が形成されている。そして、所定領域に活性種供給部 100 によって活性種 100A を、電磁波発生部 200 によって電磁波 200A を供給することにより、膜 20a と活性種 100A とを反応させてセラミックス膜を形成する。この際、電磁波 200A と活性種 100A は、膜 20a と活性種 100A との反応を活性化し、さらに膜中の原子のマイグレーションエネルギーを高める効果を有する。

【0017】

(3) 本発明に係る製造方法は、活性種と電磁波とを、第1のセラミックス膜に供給して、前記第1のセラミックスと結晶構造の異なる第2のセラミックス膜を形成する工程を含むことができる。この製造方法によれば、あらかじめ形成されたセラミックス膜の結晶化が行われる。

10

【0018】

この製造方法においては、図2に示すように、基体10上の第1のセラミックス膜20cに、活性種供給部100によって活性種100Aを、電磁波発生部200によって電磁波200Aを供給することにより、第1のセラミックス膜20cでの原子のマイグレーションエネルギーが高まり、結晶性の高い第2のセラミックス膜を形成することができる。

【0019】

前記第1のセラミックスは、アモルファス状態あるいは結晶性の低いセラミックスであることが好ましい。このような第1のセラミックス膜は、活性種100Aおよび電磁波200Aの照射により、膜での原子のマイグレーションエネルギーが大きくなり、高い結晶性を有する第2のセラミックスとなる。

20

【0020】

以上述べた第1の製造方法での作用効果は、本発明に係る他の製造方法においても同様である。

【0021】

第1の製造方法においては、第2のセラミックス膜は、厚さが5～30nmであることが望ましい。膜の厚さがこの範囲であることにより、前記電磁波および前記活性種による原子のマイグレーションエネルギーの増大効果が膜全体において得られる。膜の厚さが5nmより小さいと、膜の組成にばらつきを生じやすい。また、膜の厚さが30nmより大きいと、原子のマイグレーションエネルギーの増大効果が膜全体において得られにくい。

【0022】

30

(B) 第2の製造方法

第2の製造方法は、前述した第1の製造方法を適用して所定厚さのセラミックスの薄膜を形成する工程を、複数回繰り返して行うことにより、所定厚さのセラミックス膜を製造できる。このような製造方法としては、次のような態様がある。

【0023】

(1) 上記(A)(1)と同様に、少なくともセラミックスの原材料の一部となる物質の活性種および電磁波の少なくとも一方を、所定領域に供給しながら、所定厚さのセラミックス膜を形成する工程を、複数回繰り返して行い、所定厚さを有する膜を形成することができる。

【0024】

40

(2) 上記(A)(2)と同様に、前記所定領域にセラミックスの原材料の一部となる物質からなる膜を形成することができる。

【0025】

(3) 本発明に係る製造方法は、第1のセラミックス膜を形成する第1の工程と、上記(A)(3)と同様に、活性種および電磁波を前記第1のセラミックス膜に供給して、前記第1のセラミックス膜と結晶構造の異なる第2のセラミックス膜を形成する第2の工程とを含み、前記第1および第2の工程を交互に行い、所定厚さを有する膜を形成することができる。

【0026】

この製造方法では、図3に示すように、成膜装置2000において、基体10上に第1の

50

セラミックス膜 20a が形成される。ついで、第 1 のセラミックス膜 20a が成膜された基体 10 は、結晶化装置 1000 に移される。結晶化装置 1000 では、活性種供給部 100 から活性種 100A が、電磁波発生部 200 から電磁波 200A が、第 1 のセラミックス膜 20a に供給され、第 1 のセラミックス膜 20a は結晶化されて第 2 のセラミックス膜 20 となる。以上の成膜および結晶化工程が繰り返し行われる。

【0027】

この第 2 の製造方法においても、第 1 の製造方法と同様に、前記セラミックス膜あるいは第 2 のセラミックス膜の厚さは、5 ~ 30 nm であることが望ましい。

【0028】

(C) 第 3 の製造方法

この製造方法においては、第 1 および第 2 の製造方法が適用され、セラミックス膜の形成領域が基体に対して全面的でなく、部分的すなわち微少な領域で行われる。この製造方法においては、以下の態様がある。

【0029】

(1) セラミックス膜の形成領域が基体に対して部分的であって、少なくともセラミックスの原材料の一部となる物質の活性種および電磁波の少なくとも一方を、所定領域に供給しながら、セラミックス膜を形成する工程を含むことができる。

【0030】

(2) 前述した (A) (2) と同様に、前記所定領域にセラミックスの原材料の一部となる物質からなる膜を形成することができる。

【0031】

(3) 本発明に係る製造方法は、セラミックス膜の形成領域が基体に対して部分的であって、

活性種および電磁波を、第 1 のセラミックス膜に供給しながら、前記第 1 のセラミックスと結晶構造の異なる第 2 のセラミックス膜を形成する工程を含むことができる。

【0032】

(4) セラミックス膜を基体に対して部分的に形成する方法として、以下の方法が好ましい。すなわち、前記基体の表面に、成膜されるセラミックスに対して親和性を有する膜形成部と、成膜されるセラミックスに対して親和性を有しない非膜形成部とを形成し、自己整合的に前記膜形成部にセラミックス膜を形成する工程を含むことができる。

【0033】

(D) 本発明に係る製造方法の他の態様

本発明の製造方法は、以下の態様をとりうる。

【0034】

(1) 前記セラミックスの原材料の一部となる物質の活性種は、酸素または窒素を含む物質を活性化させて得られるラジカルまたはイオンである。すなわち、活性種としては、酸化物の場合には酸素のラジカル、イオンまたはオゾン、窒化物の場合には窒素のラジカルやイオンを用いることができる。ラジカルあるいはイオンの発生方法としては、公知の方法、たとえば、RF (高周波)、マイクロ波、ECR (電子サイクロトン共鳴)、オゾナー、等を用いた活性種生成方法を例示できる。

【0035】

前記電磁波は、セラミックスの組成、反応種、活性種などによって選択される。電磁波は、エキシマレーザ、ハロゲンランプ、ヤングレーザ (高調波) などの発生源を用いることができる。また、電磁波として、酸素または窒素を解離できるものを選択すれば、活性種の濃度を高めることができる。

【0036】

(2) 前記活性種に加えて、さらに、不活性ガス (キセノン、アルゴン) を活性化させて得られるラジカルまたはイオンを所定領域に供給することができる。たとえば、キセノンを用いると、マイクロ波を用いた酸素の活性種 (酸素ラジカル) の生成において、その濃度が増加する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

(E) 製造装置

製造装置としては、以下の態様をとりうる。

【 0 0 3 8 】

(1) セラミックスが形成される基体の配置部と、加熱部と、少なくともセラミックスの原材料の一部となる物質の活性種を供給するための活性種供給部と、電磁波を供給するための電磁波発生部と、を含み、セラミックスの形成領域に、活性種および電磁波の少なくとも一方を供給できる。

【 0 0 3 9 】

(2) 上記 (1) の製造装置において、同じチャンバ内に、さらに、セラミックスの原材料の一部となる物質からなる膜、またはセラミックス膜を成膜するための成膜装置を有することができる。

10

【 0 0 4 0 】

(3) 本発明に係る製造装置は、セラミックスが形成される基体の配置部と、加熱部と、少なくともセラミックスの原材料の一部となる物質の活性種を供給するための活性種供給部と、電磁波を供給するための電磁波発生部と、を含み、セラミックスの形成領域に、活性種および電磁波を供給できる、結晶化装置と、

前記結晶化装置と別のチャンバからなる成膜装置と、を含むことができる。

【 0 0 4 1 】

(4) 上記 (3) の製造装置において、前記結晶化装置と前記成膜装置との間にロードロック装置を有することができる。

20

【 0 0 4 2 】

(5) 上記 (1) ~ (4) の製造装置において、前記基体の配置部は、前記加熱部を構成することができる。

【 0 0 4 3 】

(6) 上記 (1) ~ (5) の製造装置において、前記活性種供給部および前記電磁波発生部の少なくとも一方は、活性種および電磁波の少なくとも一方を前記基体に対して部分的に供給できる。

【 0 0 4 4 】

(7) 上記 (1) ~ (6) の製造装置において、前記活性種および前記電磁波の少なくとも一方は、前記基体に対して相対的に移動する状態で供給できる。

30

【 0 0 4 5 】

(8) 上記 (3) の製造装置において、前記成膜装置は、塗布法、L S M C D 法、C V D 法またはスパッタ法によって成膜を実施することができる。

【 0 0 4 6 】

(9) 上記 (2) の製造装置において、前記成膜装置は、L S M C D 法またはC V D 法によって成膜を実施することができる。

【 0 0 4 7 】

(F) 本発明に係る製造方法によって得られたセラミックスは、各種の用途に利用される。以下に、代表的な用途の装置を挙げる。

40

【 0 0 4 8 】

(1) 本発明の製造方法によって形成された誘電体膜を含むキャパシタを有する、半導体装置。このような半導体装置としては、誘電体膜として本発明の製造方法によって得られた常誘電体を用いたD R A M、強誘電体メモリ (F e R A M) 装置がある。

【 0 0 4 9 】

(2) 本発明の製造方法によって形成された誘電体膜を含む圧電素子。

【 0 0 5 0 】

【 発明の実施の形態 】

[第 1 の実施の形態]

図 4 は、本実施の形態に係るセラミックスの製造方法およびその製造装置を模式的に示す

50

図である。図4に示す製造装置は、成膜装置2000と、結晶化装置1000と、ロードロック装置3000とを有する。そして、被処理体30は、ロードロック装置3000を介して、成膜装置2000と結晶化装置1000との間を往復移動可能に配置されている。

【0051】

成膜装置2000は、基体10上に第1のセラミックス膜20aが形成される装置であれば特に制限されない。本実施の形態においてはLSMCD(Liquid Source Mist e d D e p o s i t i o n)が可能なLSMCD装置を用いている。成膜装置2000は、有機金属などのセラミックス材料が収容される原料タンク410と、原料をミスト化するミスト化部420と、キャリアガスを供給するガス供給部430と、ミスト化された原材料およびガスを載置部(配置部)40上に載置された基体10上の所定領域に供給するための原料供給部450とを有する。原料供給部450の先端にはメッシュ460が設けられている。また、基体10と原料供給部450との間には必要に応じて、形成される第1のセラミックス膜20aを所定パターンにするためのマスク470が配置されている。載置部40は、基体10を所定温度に加熱するための加熱部を有する。

10

【0052】

この成膜装置2000によれば、以下の手順で第1のセラミックス膜20aが形成される。

【0053】

まず原料タンク410からミスト化部420に供給された原料は、たとえば超音波によって、 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の径を有するミストとなる。ミスト化部420で形成されたミストと、ガス供給部430から供給されたガスとは、原料供給部450に送られる。そして、原料供給部450から基体10に向けて原料種300Aが供給され、基体10上にアモルファス状態の第1のセラミックス膜20aが形成される。

20

【0054】

原料に有機金属を用いる場合には、アモルファス状態の第1のセラミックス膜20aは、基体10を加熱して有機金属錯体を分解(いわゆる脱脂)させることで得られる。なお、この脱脂は、別室でRTAやファーンズを用いておこなってもよい。

【0055】

LSMCD法を用いて形成された第1のセラミックス膜20aは、膜内に微細で適度な分布の空乏を有するため、原子がマイグレーションしやすい状態を有する点で結晶化に有利である。また、第1のセラミックス膜20aは、次の結晶化工程において結晶化を効果的に行うために、たとえば $5 \sim 30 \text{ nm}$ の厚さで形成されることが好ましい。第1のセラミックス膜20aの厚さがこの範囲にあることにより、前述したように、結晶化処理によって、組成のばらつきがなく、結晶のグレインサイズを小さくすることができ、高い結晶性を有するセラミックスを得ることができる。

30

【0056】

結晶化装置1000は、活性種供給部100と、電磁波発生部200とを有する。活性種供給部100で形成された活性種100Aは、供給路110を介して基体10の所定領域に供給される。また、電磁波発生部200によって発生した電磁波200Aも、活性種100Aが供給される領域に照射される。活性種供給部100および電磁波発生部200の配置は、活性種100Aおよび電磁波200Aの供給を妨げないように、適宜設定される。

40

【0057】

結晶化装置1000においては、成膜装置2000で形成されたアモルファス状態の第1のセラミックス膜20aに活性種100Aと電磁波200Aとが照射されることにより、第1のセラミックス膜20aでの原子のマイグレーションエネルギーが増大する。その結果、比較的低温で、具体的には600より低い温度、より好ましくは450以下の温度で、結晶化が行われ、高い結晶性を有する第2のセラミックス膜20bが形成される。

【0058】

50

成膜装置 2000 での第 1 のセラミックス膜 20a の形成、および結晶化装置 1000 での結晶性セラミックス膜 20c の形成は、所定の厚さのセラミックス膜を得るために、複数回繰り返して行うことができる。

【0059】

特に、S B T を成膜する際には、S B T が層状ペロブスカイトのため、結晶方位により成長速度が異なり、その結果、多結晶では好ましくない溝や孔ができやすい。しかし、本実施の形態のように薄膜を繰り返して積層することにより、前述した溝や孔を埋めた状態で、均質な膜を得ることができる。

【0060】

本実施の形態によれば、成膜装置 2000 において、L S M C D 法を用いることにより、微細で適度な空乏を有することにより原子がマイグレーションしやすい状態の第 1 のセラミックス膜 20a を得ることができる。そして、結晶化装置 1000 において、第 1 のセラミックス膜 20a に、活性種 100A と電磁波 200A とを照射することにより、原子に大きなマイグレーションエネルギーを付与でき、その結果、従来の装置に比べて低温で良好な結晶化を行うことができる。

【0061】

[参考例]

図 5 は、参考例に係る成膜装置 4000 を模式的に示す図である。成膜装置 4000 は、成膜と、膜の結晶化とを同時に行うことができる装置の例である。本参考例では、成膜は M O C V D 法によって行われ、これに結晶化方法が組み合わされている。

【0062】

成膜装置 4000 は、原料を供給するシステムとして、原料タンク 510、ミスト化部 520、加熱器 540 および原料供給部 550 を有する。原料タンク 510 およびミスト化部 520 は、第 1 の実施の形態で説明した原料タンク 410 およびミスト化部 420 と同様であるため、説明を省略する。加熱器 540 は、ミスト化された原材料を加熱して気化させるものである。そして、原料供給部 550 からは、基体 10 の所定領域に反応種 300A が供給される。

【0063】

載置台 40 の上方には、反応種 300A の供給を妨げない位置に、活性種供給部 100 と、電磁波発生部 200 とが配置されている。そして、活性種供給部 100 からは基体 10 の所定領域に活性種 100A が、一方電磁波発生部 200 からは電磁波 200A が照射される。

【0064】

電磁波の波長は、P Z T , S B T などの酸化物を形成する場合、193 ~ 300 nm が好ましい。この波長の電磁波を用いると、酸化物での原子のマイグレーションが高まる。また、電磁波として 193 nm の A r F を用いると、酸素を解離し、活性種の濃度を高めることができる。

【0065】

本参考例に係る成膜装置 4000 によれば、M O C V D 法によってセラミックス膜を成膜すると同時に、活性種 100A および電磁波 200A によって膜の結晶化が行われ、セラミックス膜 20 が形成される。そして、成膜装置 4000 において、成膜と同時に、セラミックス膜に活性種 100A と電磁波 200A とを照射することにより、原子に大きなマイグレーションエネルギーを付与でき、その結果、従来の装置に比べて低温で良好な結晶化を行うことができる。

【0066】

[第 2 の実施の形態]

図 6 は、活性種 100A および電磁波 200A の供給方法の例を示す図である。本実施の形態においては、活性種 100A および電磁波 200A の少なくとも一方、好ましくは両者または少なくとも電磁波 200A は、被処理体 30 のセラミックス形成領域に部分的に供給される。

【0067】

具体的には、活性種100Aおよび電磁波200Aは、図6に示すように、ライン状の領域30aあるいはスポット状の領域30bに供給される。そして、活性種100Aおよび電磁波200Aが供給される領域30a, 30bは、被処理体30に対して相対的に移動できるように設定される。領域30a, 30bを被処理体30に対して相対的に移動させるには、被処理体30を移動させる方法、領域30a, 30bを移動させる方法、両者を移動させる方法のいずれでもよい。また、領域30a, 30bを被処理体30に対して相対的に移動させるには、活性種100Aおよび電磁波200Aがライン状に供給される場合には、両者の少なくとも一方はライン状の領域と直交する方向（たとえば図6のX方向）に移動され、活性種100Aおよび電磁波200Aがスポット状に供給される場合には、両者の少なくとも一方は一方向（たとえば図6のX方向またはY方向）に移動される。

10

【0068】

活性種100Aおよび電磁波200Aの少なくとも一方が供給される領域30a, 30bが部分的であることにより、全面に供給される場合に比べて、被処理体30の温度上昇を抑えながら、活性種100Aのエネルギーおよび電磁波200Aの強度を大きくすることができる。

【0069】

電磁波200Aの強度を大きくすると、被処理体30の温度が高くなるので、被処理体30の種類によっては熱によるダメージを受けることがある。たとえば、被処理体30の基体に半導体装置が形成されている場合には、酸化膜が形成されたり、不純物の拡散によりMOS素子がダメージを受け、半導体装置の劣化を招くことが考えられる。しかし、本実施の形態によれば、領域30a, 30bを部分的にすることで、電磁波の照射による被処理体の温度上昇を抑えることができる。

20

【0070】

電磁波200Aの強度および活性種100Aのエネルギーは、上記のような被処理体の温度上昇、セラミックスの組成、などを考慮して設定される。

【0071】

[第3の実施の形態]

図7(A)および(B)は、本発明の成膜方法の変形例を示す。図7(A)は、基体10の平面を示し、図7(B)は、図7(A)のA-A線に沿った断面を示す。

30

【0072】

本実施の形態においては、セラミックスを基体10上に部分的に成膜する例を示している。このようにセラミックスを成膜する領域を部分的にすることで、全面的にセラミックスを形成する場合に比べて加熱を必要とする部分の容量が相対的に小さくなるため、加熱処理に要するエネルギーを少なくすることができる。その結果、加熱プロセスの温度を相対的に下げることができる。したがって、この実施の形態によれば、活性種および電磁波の供給によるプロセス温度の低下に加えて、さらにプロセス温度の低下を達成できる。

【0073】

本実施の形態においては、基体10は、第1の基体12と、第1の基体12上に形成された、膜形成部14および非膜形成部16とを有する。

40

【0074】

膜形成部14は、基体10上に形成されるセラミックスと化学的または物理的に親和性の高い材料、たとえばセラミックスの原料または反応種に対して濡れ性がよい材料で構成される。これに対し、非膜形成部16は、成膜されるセラミックスと化学的または物理的に親和性が悪く、たとえばセラミックスの原料または反応種に対して濡れ性が小さい材料で形成される。このように基体10の表面を構成することにより、セラミックス膜を形成したい領域に膜形成部14を配置することにより、所定パターンのセラミックス膜20が形成される。

【0075】

たとえば、セラミックス膜として強誘電体膜を形成する場合には、膜形成部14の材料と

50

して酸化イリジウムを用い、非膜形成部 16 の材料としてフッ素系化合物を用いることができる。

【0076】

本実施の形態に係るセラミックスの製造方法は、強誘電体をはじめとする各種セラミックスに適用することができるが、特に層状ペロブスカイトに好適に用いることができる。層状ペロブスカイトは、C 軸に対して直角方向において、酸素特にラジカル（原子状酸素）が拡散しやすいため、結晶化のための加熱プロセスにおいてセラミックス膜 20 の側面からのラジカルのマイグレーションが容易に行われる。その結果、ペロブスカイトの酸素欠損が少なくなり、分極特性が向上し、ファレーグ特性、インプリント特性などの劣化が抑制される。

10

【0077】

[参考例]

図 8 は、本発明に係る製造方法によって得られた強誘電体を用いた半導体装置（強誘電体メモリ装置 5000）の例を示す。

【0078】

強誘電体メモリ装置 5000 は、CMOS 領域 R1 と、この CMOS 領域 R1 上に形成されたキャパシタ領域 R2 と、を有する。CMOS 領域 R1 は、公知の構成を有する。すなわち、CMOS 領域 R1 は、半導体基板 1 と、この半導体基板 1 に形成された素子分離領域 2 および MOS トランジスタ 3 と、層間絶縁層 4 とを有する。キャパシタ領域 R2 は、下部電極 5、強誘電体膜 6 および上部電極 7 から構成されるキャパシタ C100 と、下部電極 5 と接続された配線層 8a と、上部電極 7 と接続された配線層 8b と、絶縁層 9 とを、有する。そして、MOS トランジスタ 3 の不純物拡散層 3a と、キャパシタ C100 を構成する下部電極 5 とは、ポリシリコンまたはタングステンプラグからなるコンタクト層 11 によって接続されている。

20

【0079】

本参考例に係る強誘電体メモリ装置 5000 においては、キャパシタ C100 を構成する強誘電体（PZT、SBT）膜 6 は、通常の強誘電体より低い温度、たとえば PZT の場合には 500 以下、SBT の場合には 600 より低い温度で形成できる。したがって、CMOS 領域 R1 に対して熱によるダメージの発生を抑制できるので、キャパシタ C100 は、高集積度の強誘電体メモリ装置に適用できる。また、強誘電体（PZT、SBT）膜 6 は、通常の強誘電体より低い温度で形成できることから、CMOS 領域 R1 の配線層（図示せず）およびキャパシタ C100 を構成する電極部 5、7 の材料としてイリジウムや白金などの高価な材料を用いなくとも、配線あるいは電極部の劣化がない。そのため、これらの配線層および電極部の材料として、安価なアルミニウム合金を用いることができ、コストの低減を図ることができる。

30

【0080】

さらに、CMOS などの半導体装置においては、強誘電体（PZT、SBT）による汚染を防ぐために、通常、半導体プロセスとキャパシタプロセスとを隔離することが行われている。しかし、本発明の製造方法によれば、強誘電体のプロセス温度を低くできるので、通常の半導体プロセスの最終工程である多層配線工程後に、連続してキャパシタの形成ができる。そのため、隔離するプロセスを少なくでき、プロセスの簡易化を図ることができる。さらに、本発明の製造方法は、半導体プロセスとキャパシタプロセスとの隔離を必要としないので、ロジック、アナログなどが混載された半導体装置の製造に有利である。

40

【0081】

本発明の製造方法によって形成される誘電体は、上記強誘電体メモリ装置に限定されず、各種半導体装置、たとえば DRAM では BST のような高誘電率の常誘電体を用いることにより、キャパシタの大容量化を図ることができる。

【0082】

また、本発明の製造方法によって形成される誘電体は、他の用途、たとえば、アクチュエータに用いる圧電素子の圧電体などに適用できる。

50

【 0 0 8 3 】

さらに、本発明の製造方法によって形成される窒化物（窒化シリコン、窒化チタン）は、たとえば、半導体装置のパッシベーション膜、ローカルインターコネクタ膜などに適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造方法の一例を模式的に示す図である。

【図 2】 本発明の製造方法の一例を模式的に示す図である。

【図 3】 本発明の製造方法の一例を模式的に示す図である。

【図 4】 本発明の製造方法および製造装置に係る第 1 の実施の形態を模式的に示す図である。

10

【図 5】 本発明の製造方法および製造装置に係る参考例を模式的に示す図である。

【図 6】 本発明の製造方法および製造装置に係る第 2 の実施の形態を模式的に示す図である。

【図 7】 本発明の製造方法および製造装置に係る第 3 の実施の形態を模式的に示す図である。

【図 8】 本発明の参考例に係る半導体装置を模式的に示す図である。

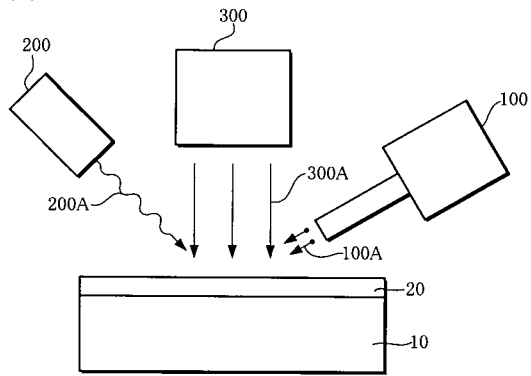
【符号の説明】

- 1 0 基体
- 1 2 第 1 の基体
- 1 4 膜形成部
- 1 6 非膜形成部
- 2 0 セラミックス膜
- 1 0 0 活性種供給部
- 1 0 0 A 活性種
- 2 0 0 電磁波発生部
- 2 0 0 A 電磁波
- 1 0 0 0 結晶化装置
- 2 0 0 0 , 4 0 0 0 成膜装置
- 5 0 0 0 強誘電体メモリ装置
- 1 半導体基板
- 3 MOS トランジスタ
- 5 下部電極
- 6 強誘電体膜
- 7 上部電極
- C 1 0 0 キャパシタ
- R 1 CMOS 領域
- R 2 キャパシタ領域

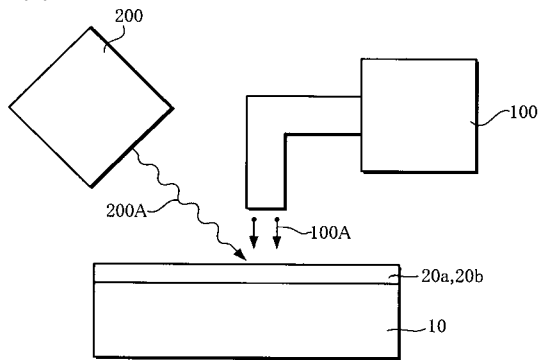
20

30

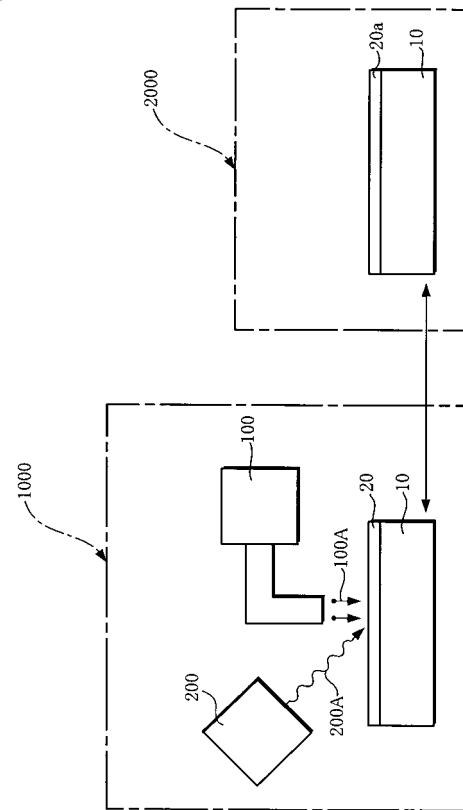
【図 1】



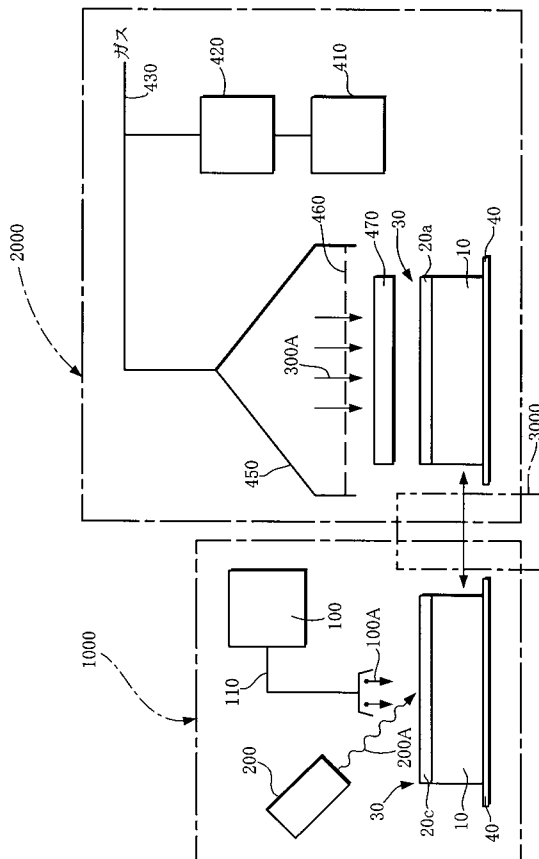
【図 2】



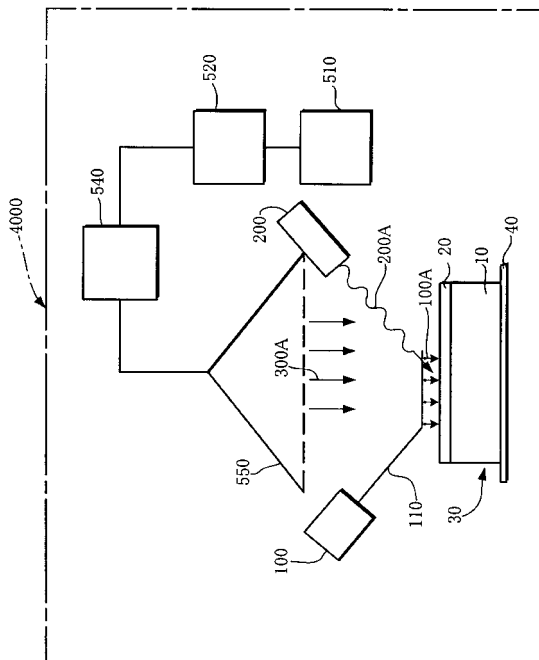
【図 3】



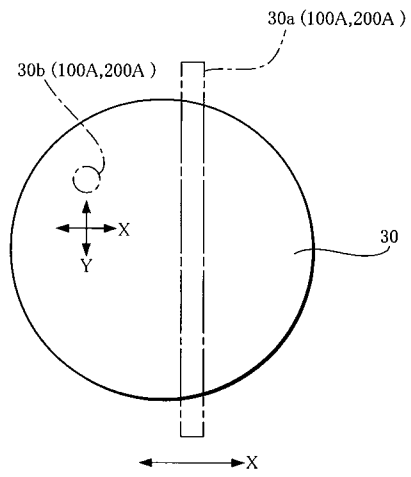
【図 4】



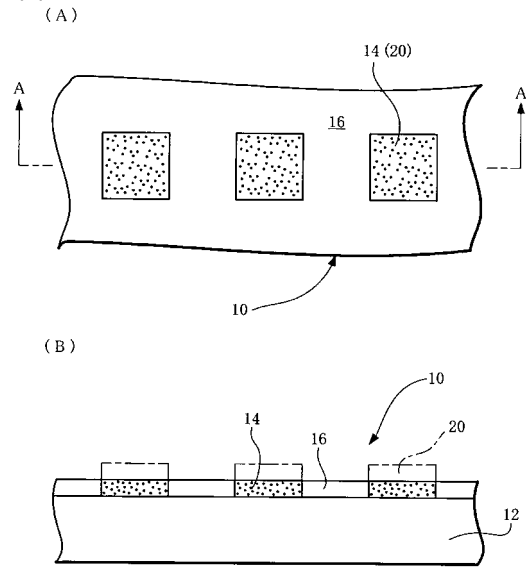
【図 5】



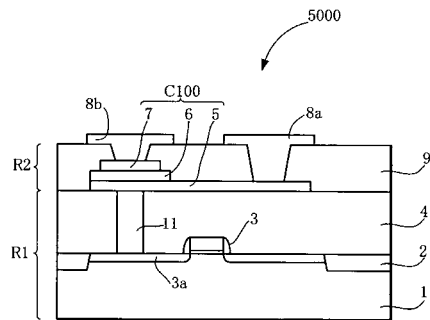
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

| | | | |
|---------------------------|----------------|---------|---|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | | |
| H 0 1 L 27/10 | H 0 1 L 21/316 | | X |
| H 0 1 L 27/108 | H 0 1 L 27/10 | 4 5 1 | |
| H 0 1 L 41/09 | H 0 1 L 27/10 | 6 5 1 | |
| H 0 1 L 41/18 | H 0 1 L 41/08 | | C |
| H 0 1 L 41/24 | H 0 1 L 41/18 | 1 0 1 Z | |
| | H 0 1 L 41/22 | | A |

- (56) 参考文献 特開平 0 9 - 0 6 4 3 0 7 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 5 3 5 9 7 (J P , A)
 特開平 0 5 - 0 7 8 1 0 3 (J P , A)
 特開平 0 9 - 0 6 4 3 0 7 (J P , A)
 特開平 0 9 - 1 5 3 5 9 7 (J P , A)
 特開平 0 5 - 0 7 8 1 0 3 (J P , A)

- (58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
 C23C 16/00-16/56
 H01L 21/31-21/32
 H01L 27/10
 H01L 41/22
 JICSTファイル(JOIS)