

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-129963

(P2009-129963A)

(43) 公開日 平成21年6月11日(2009.6.11)

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)		
HO 1 L	21/316	(2006.01)	HO 1 L	21/316	X	4 K O 3 O
HO 1 L	21/31	(2006.01)	HO 1 L	21/31	B	5 F O 4 5
C 2 3 C	16/44	(2006.01)	C 2 3 C	16/44	B	5 F O 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2007-300400 (P2007-300400)  
 (22) 出願日 平成19年11月20日(2007.11.20)

(71) 出願人 308014341  
 富士通マイクロエレクトロニクス株式会社  
 東京都新宿区西新宿二丁目7番1号  
 (74) 代理人 100105360  
 弁理士 川上 光治  
 (72) 発明者 中林 正明  
 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
 1号 富士通株式会社内  
 Fターム(参考) 4K030 AA11 BA42 CA04 CA12 EA06  
 FA17 HA03 HA04 JA10 KA02  
 KA23 KA25 LA15  
 5F045 AA04 AB31 AC08 AC11 AD06  
 AF01 BB17 CA05 DP03 DQ10  
 EE02  
 5F058 BA20 BC03 BF06 BF27 BF29  
 BG02 BJ01

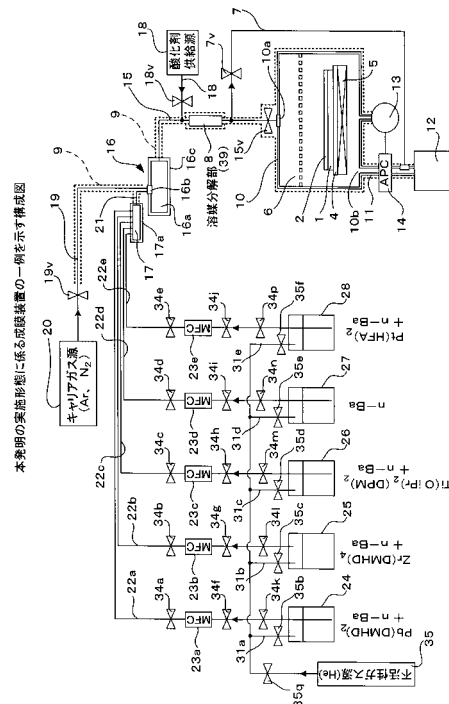
(54) 【発明の名称】 成膜方法、成膜装置及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】原料ガス中の有機溶媒成分を効率よく除去するとともに原料ガスに含まれる有機金属化合物の分解を抑制することができる成膜方法と成膜装置を提供する。

【解決手段】金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して原料ガスを生成する工程と、原料ガスを、基板1の設置された反応室10内に導入する工程と、を有し、原料ガスが基板1に到達する前に、貴金属を含む触媒と原料ガスと酸素ガスとを接触させ、有機溶媒を分解した上で、基板1上に金属を含む膜2を成膜する。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して原料ガスを生成する工程と、前記原料ガスを、基板の設置された反応室内に導入する工程と、を有し、前記原料ガスが前記基板に到達する前に、貴金属を含む触媒と前記原料ガスと酸素ガスとを接触させ、前記有機溶媒を分解した上で、前記基板上に金属を含む膜を成膜することを特徴とする成膜方法。

**【請求項 2】**

前記原料ガスを生成する工程は、280 以下、220 以上の温度で、前記溶液を気化することを特徴とする請求項 1 に記載の成膜方法。

10

**【請求項 3】**

前記原料ガスを生成する工程の前に、貴金属と第 1 の有機化合物との金属錯体を含む第 1 の有機金属化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して、前記原料ガスを前記反応室に導入する通路内に、前記触媒を堆積する工程を含むことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の成膜方法。

**【請求項 4】**

前記触媒を堆積する工程は、前記通路内を 300 ~ 350 に加熱することを特徴とする請求項 3 に記載の成膜方法。

**【請求項 5】**

基板が設置される反応室と、金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して原料ガスを生成する気化器と、前記気化器で生成された原料ガスを前記反応室に導入する通路と、前記通路内に、酸素ガスを供給する酸素ガス供給部と、前記原料ガス中の前記有機溶媒と前記酸素ガスと貴金属を含む触媒とを接触させ、前記有機溶媒を分解する溶媒分解部とを有することを特徴とする成膜装置。

20

**【請求項 6】**

前記溶媒分解部は、前記通路に配置されていることを特徴とする請求項 5 に記載の成膜装置。

**【請求項 7】**

半導体基板の上方に下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に誘電体膜を形成する工程と、前記誘電体膜上に上部電極を形成する工程と、を有し、前記誘電体膜を形成する工程は、金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して原料ガスを生成し、前記下部電極の形成された前記半導体基板に供給する工程を含み、前記原料ガスが前記下部電極の形成された前記半導体基板に到達する前に、貴金属を含む触媒と前記原料ガスと酸素ガスとを接触させ、前記有機溶媒を分解して誘電体膜を堆積することを特徴とする半導体装置の製造方法。

30

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、成膜方法、成膜装置及び半導体装置の製造方法に関し、特に、有機溶媒に有機金属化合物を溶解した液体原料を使用する成膜方法と、その成膜方法を実施するための成膜装置と、誘電体膜を有する半導体装置の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

強誘電体メモリデバイスでは、さらなる高集積化の要求に伴い、チップ内にて占有率が大きい強誘電体キャパシタの微細化が進みつつある。微細化に関わるキャパシタ製造技術

50

上の課題は、十分な大きさのキャパシタ容量を確保することである。

【0003】

強誘電体キャパシタを構成する強誘電体膜として例えばチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT :  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ) が使用され、PZT膜の形成方法としてスパッタリング法、ゾルゲル法、気相成長 (CVD : Chemical Vapor Deposition) 法等が知られている。

【0004】

それらの成膜方法のうち、必要なキャパシタ容量を確保するためにPZT膜の薄膜化が可能なCVD法が用いられている。CVD法は、原料供給方法の違いにより2種類の方法が存在する。

【0005】

第1の方法は、室温にて固体である有機金属化合物を原料容器内で加熱して昇華させ、昇華した有機金属化合物をキャリアガスにより成膜チャンバーに搬送する方法である。また、第2の方法は、室温にて固体である有機金属化合物を有機溶剤に溶解して液体原料となし、これを気化器により気化して成膜チャンバーに搬送する方法である。

【0006】

第1の方法は、例えば図10に示すような成膜装置によって実施される。

図10に示すCVD装置の成膜チャンバー101には、ヒータ102により加熱されるガス配管103、103a~103c及びガス混合器104を介して複数の原料容器105a~105cが接続されている。また、原料容器105a~105cのそれぞれには、マスフローコントローラ106a~106cを介してキャリアガス配管107a~107cが接続されている。マスフローコントローラ106a~106c、原料容器105a~105c等のガス搬送系の装置は、恒温槽108a、108bに囲まれて所定の温度に加熱される。

【0007】

複数の原料容器105a~105cのそれぞれに充填される原料109a~109cとして有機金属化合物を用いる。そして、図11Aに示すように、原料109a(109b、109c)は、原料容器105a(105b、105c)内で上下をメッシュ板110a、110bに挟まれた囲まれた領域に充填される。

【0008】

原料容器105a~105c、キャリアガス配管107a~107cを含むガス供給系の装置は、恒温槽108a、108b及びヒータ102によって有機金属化合物の昇華温度以上の温度、例えば250に加熱される。

【0009】

これにより原料容器105a~105c内で昇華した有機金属化合物は、キャリアガスとともに成膜チャンバー101内のシャワーヘッド111に導入される。なお、キャリアガスの流量はマスフローコントローラ106a~106cにより制御される。

原料容器に充填した有機金属化合物を恒温槽で昇華して基板に供給する方法については、例えば特開2001-342566(特許文献1)に記載がある。

【0010】

シャワーヘッド111に導入された各有機金属化合物は、ヒータ112により加熱された基板113に飛来する。そして、基板113に供給された各有機金属化合物は、ガス配管103の途中で導入された酸化剤との反応により基板113上にPZT膜を形成する。基板113の温度は、ヒータ112により450~600の温度範囲内となるように制御される。

【0011】

なお、成膜チャンバー101に取り付けられた排気管114には自動圧力制御器115が取り付けられていて、自動圧力制御器115は、成膜チャンバー101に接続された圧力計116の測定データに基づいて排気流量を制御する。

なお、図10において、符号107a~107m、118はバルブを示している。

【0012】

10

20

30

40

50

図10に示す成膜装置を用いる成膜方法によれば、原料容器105a~105c内で各有機金属化合物109a~109cを昇華してキャリアガスとともに成膜チャンバー101に搬送する原料供給方法を採用している。

【0013】

この原料供給方法によれば、原料容器105a~105c内で有機金属化合物を昇華させる時間が経過するにつれて、初期状態で微粉末状態の有機金属化合物109a~109cが凝集して図11Bに示す状態となる。凝集が生じた有機金属化合物109a~109cは、総表面積が小さくなり昇華量が減少するとともに、キャリアガスとの接触面積も小さくなり、有機金属化合物ガスの供給量が低下する。

【0014】

そのような凝集は、PZTを形成する場合にZrを供給するための有機金属化合物で顕著に現れる。これは、 $Zr(DPM)_4$ が、他の有機金属化合物である $Pb(DPM)_2$ と $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ よりも蒸気圧が低いからである。

この結果、成膜チャンバーに供給されるZrの濃度が使用時間の経過とともに変化しやすくなり、PZT膜の膜質を低下させる原因となる。

【0015】

これに対し、第2の方法を実施するための成膜装置は、特に図示しないが、有機金属化合物を有機溶剤に溶解した液体原料を気化器により気化し、気化した原料をガス配管を通して成膜チャンバーに供給する構成となっている。そのような液体原料が充填された原料容器内では、有機金属化合物の凝集は殆ど問題にならない。

【0016】

しかし、有機溶剤を含む有機金属化合物を気化した原料ガスを基板上に供給してPZT膜を形成すると、有機溶剤の膜質への影響が無視できない状態となる。

【0017】

有機溶剤を除去する方法として、特開2002-305194号公報(特許文献2)には、成膜チャンバーに原料ガスを供給するガス配管の途中に燃焼室を設けて、その燃焼室に酸化剤を導入して原料ガスを320以上で予備加熱することが記載されている。これにより、基板への有機溶剤の供給を抑制することができると特許文献2に記載されている。

【0018】

また、特開2004-335607号公報(特許文献3)には、PZT、SBT等を形成するための原料ガスに酸素を添加する前に、ロジウム、又はロジウムを主成分とする貴金属の触媒により有機溶剤成分を加熱分解する触媒加熱分解手段を成膜チャンバーの上流側に設けることが記載されている。

【特許文献1】特開2001-342566号公報

【特許文献2】特開2002-305194号公報

【特許文献3】特開2004-335607号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

しかし、特許文献2に記載の有機溶剤の除去方法によれば、原料ガスに含まれる有機金属化合物も同時に320以上で加熱されるので、有機金属化合物が基板に到達する前に分解してしまうおそれがある。

また、特許文献3には、有機溶媒成分の加熱分解について温度等の具体的な記載はなく、低温で分解できるとだけ記載されている。

【0020】

本発明の目的は、原料ガス中の有機溶媒成分を効率よく除去することができる成膜方法、成膜装置及び半導体装置の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0021】

10

20

30

40

50

本発明の1つの観点によれば、金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して原料ガスを生成する工程と、原料ガスを、基板の設置された反応室内に導入する工程と、を有し、原料ガスが前記基板に到達する前に、貴金属を含む触媒と原料ガスと酸素ガスとを接触させ、有機溶媒を分解した上で、基板上に金属を含む膜を成膜することを特徴とする成膜方法が提供される。

本発明の別の観点によれば、基板が設置される反応室と、金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して原料ガスを生成する気化器と、気化器で生成された原料ガスを反応室に導入する通路と、通路内に、酸素ガスを供給する酸素ガス供給部と、原料ガス中の有機溶媒と酸素ガスと貴金属を含む触媒とを接触させ、有機溶媒を分解する溶媒分解部とを有することを特徴とする成膜装置が提供される。

10

本発明の別の観点によれば、半導体基板の上方に下部電極を形成する工程と、下部電極上に誘電体膜を形成する工程と、誘電体膜上に上部電極を形成する工程と、を有し、前記誘電体膜を形成する工程は、金属有機化合物を有機溶媒に溶解した溶液を気化して原料ガスを生成し、下部電極の形成された半導体基板に供給する工程を含み、原料ガスが前記下部電極の形成された半導体基板に到達する前に、貴金属を含む触媒と原料ガスと酸素ガスとを接触させ、有機溶媒を分解して誘電体膜を堆積することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、有機溶媒を含む膜形成用原料ガスと酸素ガスと触媒を接触させることにより、原料ガスに含まれる有機溶媒を効率よく分解することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下に、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

図1は、本発明の実施形態に係る成膜装置の一例を示す構成図である。

【0024】

図1に示す成膜装置は、有機金属化合物を原料に用いてCVD法により膜を形成する装置であって、成膜チャンバー10内には、基板1を載置するウェーハステージ4と、基板1を加熱するヒータ5と、ウェーハステージ4の上方に配置されたシャワーヘッド6とを有している。

30

【0025】

シャワーヘッド6は、成膜チャンバー10の上部のガス導入ポート10aから導入するガスを拡散しつつ多数の孔を通してムラなく基板1に供給する構造を有するガス分散装置であり、シャワーノズルともいう。

【0026】

また、成膜チャンバー10の下部には、排気管11を介して外部の真空ポンプ12に接続される排気ポート10bが設けられている。排気管11には、成膜チャンバー10に取り付けられた圧力計13の測定値に基づいて排気量を制御する自動圧力制御器(APC: Auto Pressure Controller)14が設けられている。

【0027】

40

成膜チャンバー10のガス導入ポート10aは、第1のガス配管15を介して気化器16のガス放出ポートに接続される。また、第1のガス配管15のうち成膜チャンバー10寄りには第1のバルブ15vが接続され、さらにバルブ15vより上流側には、排気管11に繋がるバイパス配管7が接続されている。

【0028】

バイパス配管7には第2のバルブ7vが取り付けられており、第1のガス配管15を流れるガスの流路は、第1、第2のバルブ15v, 7vの操作によって成膜チャンバー10かバイパス配管7のいずれかを選択することが可能になっている。

【0029】

第1のガス配管15のうちバイパス配管7との接続部より上流側には、第2のガス配管

50

18 aを介して酸化剤供給源18が接続されている。酸化剤供給源18から供給される酸化剤(酸化ガス)として、例えば、酸素( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )、一酸化窒素( $N_2O$ )、二酸化窒素( $NO_2$ )のうち少なくとも1つのガスが使用され、以下の説明では酸化剤として、酸素ガスを例に挙げる。なお、第2のガス配管18 aには、バルブ(不図示)を介して水素ガス源が接続され、酸化ガスを水素ガスに切替えることが可能になっている。

【0030】

第1のガス配管15と第2のガス配管18 aとバイパス配管7とそれらの接続部分はそれぞれステンレスから形成されている。なお、第2のガス配管18 aにはバルブ18 vが取り付けられている。

【0031】

第1のガス配管15のうち第2のガス配管18 aとの接続部分よりも下流側、即ち成膜チャンパー10寄りの領域には、有機溶媒を分解するための溶媒分解部8が設けられている。

【0032】

溶媒分解部8は、例えば図2に示すような断面構造のように、少なくとも第2のガス配管18 aよりも成膜チャンパー10寄りの領域の内面に形成された触媒膜8 aを有している。触媒膜8としては、プラチナ(Pt)、イリジウム(Ir)等のような貴金属を有する膜からなる触媒が形成されている。なお、以下の説明では触媒としてPtを例に挙げて説明する。

【0033】

プラチナ、イリジウム等の貴金属またはその酸化物は、例えば強誘電体キャパシタの電極を構成する材料であって、成膜チャンパー10内の基板1上に下部電極としてCVD法により形成されることもある。

【0034】

溶媒分解部8は、第1のガス配管15を通して流入する有機溶媒と酸素ガスの双方を触媒に接触させることにより有機溶媒を燃焼反応により分解する。その詳細については後述する。

【0035】

気化器16は、原料導入ポートから導入した液体原料を気化してガス排出ポートから第1のガス配管15に放出する装置であり、キャリアガスとともに導入した液体原料を霧化して気化チャンパー16 a内に放出する気化ノズル16 bと、気化チャンパー16 aを液体原料の気化温度に予め加熱し且つ保温するヒータ16 cとを有している。

【0036】

気化チャンパー16 aの温度は、有機金属化合物を含む液体原料を気化する際に吸熱作用により低下し易いので、これを防止するために熱容量を稼げるステンレスなどの材質で気化チャンパー16 aを構成する。

【0037】

気化チャンパー16 a内の圧力は、気化したガスの搬送先となる成膜チャンパー10内の圧力にも影響されるが、気化ノズル16 bに導入する液体原料の流量及びキャリアガス流量によって制御される。なお、特に図示しないが、気化器16には、気化チャンパー16 aの圧力を測定する圧力計が取り付けられている。

【0038】

気化ノズル16 bには、第3のガス配管19と第1の給液管21が接続されている。第3のガス配管19の上流側には、アルゴン(Ar)、窒素( $N_2$ )等のキャリアガスを気化ノズル16 bに供給するためのキャリアガス源20が接続されている。また、第1の給液管21の上流側には、気化ノズル16 bに液体原料を供給するマニホールド17の原料出力ポートが接続されている。なお、第3のガス配管19にはバルブ19 vが取り付けられている。

【0039】

マニホールド17は、原料導入ポートに並列に接続された第2～第6の給液管22 a～

10

20

30

40

50

2 2 e から導入する液体原料を混合して原料放出ポートから放出する構造を有するとともに、液体原料の気化温度より低い温度に内部を加熱するヒータ 1 7 a を有している。

【 0 0 4 0 】

第 1 の給液管 2 1、第 1、第 3 のガス管 1 5、1 9 及び成膜チャンバー 1 0 等にはヒータ 9 が設けられ、気化した有機金属化合物の凝集を防止している。ヒータ 9 は、温度分布制御が可能な構造を有し、通常 2 2 0 ~ 2 8 0 に設定されるが、第 1 のガス配管 1 5 のうち少なくとも第 2 のガス配管 1 8 a の接続部より下流側の領域では加熱温度を 3 0 0 ~ 3 5 0 まで上昇可能になっている。

【 0 0 4 1 】

マニホールド 1 7 の原料入力ポートに接続される第 2 ~ 第 6 の給液管 2 2 a ~ 2 2 e のそれぞれは、液体用のマスフローコントローラ ( M F C ) 2 3 a ~ 2 3 e を介して第 1 ~ 第 5 の原料容器 2 4 ~ 2 8 に接続されている。

10

【 0 0 4 2 】

また、第 1 ~ 第 5 の原料容器 2 4 ~ 2 8 のそれぞれの上部に形成される空間には、ネオン、窒素、アルゴン等の不活性ガスを封入した不活性ガス源 3 0 に接続される不活性ガス導入管 3 1 a ~ 3 1 e が差し込まれている。

【 0 0 4 3 】

第 1 ~ 第 5 の原料容器 2 4 ~ 2 8 のそれぞれに充填された液体原料には、第 2 ~ 第 6 の給液管 2 2 a ~ 2 2 e が差し込まれている。これにより、第 1 ~ 第 5 の原料容器 2 4 ~ 2 8 内に充填された液体原料は、不活性ガスの供給により、第 2 ~ 第 6 の給液管 2 2 a ~ 2 2 e を介してマニホールド 1 7 に圧送されることになる。

20

【 0 0 4 4 】

第 1 ~ 第 5 の原料容器 2 4 ~ 2 8 のそれぞれは、密封状態で液体原料を収納する容器であって、その液体原料に対して耐腐食性が優れるステンレスなどの材料から構成されている。第 1 ~ 第 5 の原料容器 2 4 ~ 2 8 に付随する第 2 ~ 第 6 の給液管 2 2 a ~ 2 2 e、不活性ガス導入管 3 1 a ~ 3 1 e の他、リング、ガスケット及びバルブ等も同様にステンレスから構成される。

【 0 0 4 5 】

なお、図中符号 3 4 a ~ 3 4 p は、第 2 ~ 第 7 の給液管 2 2 a ~ 2 2 e に接続されるバルブを示し、符号 3 5 a ~ 3 5 f は、不活性ガス導入管 3 1 a ~ 3 1 e のそれぞれに接続されるバルブを示している。

30

【 0 0 4 6 】

ところで、上記の溶媒分解部 8 は、第 1 のガス配管 1 5 の内面に形成された貴金属を含む触媒膜 8 a から構成されている。その触媒膜 8 a は、メッキ法により形成してもよいし C V D 法により形成してもよい。

【 0 0 4 7 】

C V D 法により形成する場合には例えば次のような方法を採用する。

まず、触媒作用を有する金属と有機化合物との金属錯体を含む有機金属化合物、より具体的には  $Pt(HFA)_2$  を原料とし、これを有機溶媒に溶解して構成される Pt 用 C V D 原料を第 5 の原料容器 2 8 に充填する。 $Pt(HFA)_2$  に示す H F A はヘキサフルオロアセトン ( hexafluoroacetone ) である。

40

【 0 0 4 8 】

プラチナ ( Pt ) を成膜するための有機金属化合物として、 $Pt(HFA)_2$  の他に  $Pt(DPM)_2$  等があるが、以下の説明では  $Pt(HFA)_2$  を例に挙げている。なお、 $Pt(DPM)_2$  に示す D P M の化学式は  $(CH_3)_3C-CO-CH-CO-C(CH_3)_3$  である。

また、有機溶媒として、テトラヒドロフラン (以下、T H F とともに記載する)、或いは酢酸ブチル (以下、n - B a とともに記載する)、オクタン等を使用し、以下の説明では酢酸ブチルを使用することを例に挙げている。

【 0 0 4 9 】

その Pt 用 C V D 原料における Pt 濃度は、酢酸ブチルにおける飽和溶解度以下とする。具

50

体的には、 $\text{Pt}(\text{HFA})_2$ 濃度を0.1モル/リットル(mol/l)～3.0mol/lの濃度範囲に調整すること望ましい。

また、第4の原料容器27には有機溶剤を充填する。

【0050】

まず、第5の原料容器28に充填されたPt用CVD原料は、不活性ガス源30から供給される不活性ガス、例えばヘリウムガスにより第5の給液管22eに圧送され、さらにマスフローコントローラ23e及びマニホールド17を介して気化器16に送られる。アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスは酢酸ブチルへの溶解度が小さいので問題はない。

【0051】

第1の給液管21でのPt用CVD原料の流量は、マスフローコントローラ23eにより制御され、気化器16の気化能力、第1のガス配管15でのガス流量などの条件によって決定される。

【0052】

気化器16内では、Pt用CVD原料は気化ノズル16bから不活性ガスとともに噴霧され、さらに気化チャンパー16a内で気化され第1のガス配管15に搬送される。第1のガス配管15は、第2のガス配管18aの接続部分より上流側でヒータ9によって予めPt(HFA)<sub>2</sub>の気化温度より高い温度に加熱されている。酢酸ブチルは、Pt(HFA)<sub>2</sub>の気化温度により気化する。

なお、Ptを含む有機金属原料を気化するための気化器を、他の有機金属原料を気化するための気化器とは別に設けてもよい。

【0053】

そして、図2に示すように、ガス流路に沿って温度分布の制御が可能なヒータ9により、第1のガス配管15のうち少なくとも第2のガス配管との接続部分より下流側を、気化温度より高い300～350に加熱する。具体的には、例えば、第2の配管18aの接続部分とバイパス配管7の接続部分との間の第1領域15aを300とし、さらにバイパス配管7より下流側の第2領域15bを350とし、第2領域15bと第1領域15aの間の第3領域15cとその他の領域15eをPt用CVD原料の気化温度に設定する。

【0054】

これにより、第1のガス配管15内を流れるPt(DPM)<sub>2</sub>は、第1、第2領域15a、15bで分解して第1のガス配管15の内面にPtからなる触媒膜8aを形成する。

この方法により形成されたPtを有する触媒膜8aは炭素を含んでいる。その炭素は、Pt(HFA)<sub>2</sub>と酢酸ブチルの反応による分解物である。触媒膜8aに残留する炭素は、触媒作用には寄与しないので除去することが望ましい。

【0055】

残留炭素の除去方法として、Ptの触媒膜8aを被覆した第1のガス配管15内に水素(H<sub>2</sub>)ガスを流す方法がある。水素ガスを触媒膜8aの表面に供給することにより、蒸気圧を有する炭化水素(CH<sub>x</sub>)が形成されて触媒膜8a中から炭素が除外される。この際、CH<sub>x</sub>の生成を促進するために第1のガス配管15を例えば350程度で加熱することが望ましい。なお、水素ガスは、第2のガス配管18aから供給してもよい。

【0056】

以上のような方法により、第1のガス配管15のうち酸化ガス導入部よりも下流側の内面に触媒膜8aが形成される。

次に、溶媒分解部8を備えた成膜装置を使用して基板1上にPZT膜2を形成する方法について説明する。

【0057】

まず、Pb(DMHD)<sub>2</sub>を酢酸ブチルに溶解させて液化した第1のCVD原料を第1の原料容器24の中に充填し、また、Zr(DMHD)<sub>4</sub>を酢酸ブチルに溶解させて液化した第2のCVD原料を第2の原料容器25の中に充填し、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>を酢酸ブチルに溶解させて液化した第3のCVD原料を第3の原料容器26の中に充填し、第4の原料容器

10

20

30

40

50

27の中に有機溶剤として酢酸ブチルを充填する。

$Pb(DMH D)_2$ 、 $Zr(DMH D)_4$ 、 $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ はそれぞれ金属と有機化合物との金属錯体を含む有機金属化合物である。 $Pb(DMH D)_2$ 、 $Zr(DMH D)_4$ に示す $DMHD$ の化学式は $(CH_3)_2CHCOCHCOCH(CH_3)_2$ である。 $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ の代わりに $Ti(OiPr)_2(DMH D)_2$ を使用しても効果は同じである。

【0058】

そして、第1のCVD原料中の $Pb(DMH D)_2$ の濃度、第2のCVD原料中の $Zr(DMH D)_4$ の濃度、および第3のCVD原料中の $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ の濃度をそれぞれ0.5 mol/l ~ 1.0 mol/lの範囲で調整する。

【0059】

$Pb(DMH D)_2$ 、 $Zr(DMH D)_4$ 、 $Ti(OiPr)_2(DPM)_2$ のそれぞれの有機金属化合物は室温において白色の固体であって微粉末状になっている。

【0060】

PZT膜を形成するために用いる有機溶剤としてはテトラヒドロフラン或いは酢酸ブチルのどちらの有機溶剤を選択しても同じ効果を得ることができる。

【0061】

PZT膜を形成するために、まず、不活性ガスを第1~第4の原料容器24~27に充填することにより、それらの内部空間の圧力を高くし、さらに、第2~第5の給液管22a~22dにそれぞれ接続されたバルブ34a~34pを制御することにより、第1~第3の原料容器24~26内のCVD原料と第4の原料容器28内の有機溶剤をマニホールド17に圧送する。

【0062】

これにより、第1~第3のCVD原料は有機溶剤とともにマニホールド17内で混合され、さらに第1の給液管21を通して気化器16に搬送される。

第1の給液管21での液体原料の流量は、気化器16の気化能力、成膜チャンパー10へのガス流量などの条件によって決定され、マスフローコントローラ23a~23eにより制御される。

【0063】

そしてマニホールド17から圧送された第1~第3のCVD原料及び有機溶剤はキャリアガスとともに気化ノズル16bから気化チャンパー16a内に噴霧され、さらに霧化された第1~第3のCVD原料及び有機溶剤は、ヒータ16cによって気化されてCVD原料ガスとなる。

【0064】

その気化条件として、気化チャンパー16a内での温度を220 ~ 280、好ましくは250 ~ 270の範囲内に設定し、また、気化チャンパー16a内での気化圧力を20 Torr (2666.4 Pa)以下に設定する。温度制御はヒータ16cによって行われる。

気化圧力は、成膜チャンパー10の圧力に影響されるが、第1~第3のCVD原料の流量、キャリアガスの流量などの調整によって制御される。

【0065】

気化器16において気化されたCVD原料は、キャリアガスとともに第1のガス配管15に搬送され、さらに、第1のガス配管15の途中で酸化剤供給源18から酸素ガスが加えられて溶媒分解部8を通過する。第1のガス配管15はヒータ9によって220 ~ 280の範囲に加熱される。

なお、酸素ガスの流量は、溶媒分解部8を有しない従来の成膜装置における流量よりも多くする。

【0066】

溶媒分解部8では、CVD原料ガス中の酢酸ブチルは酸素と燃焼反応を生じて分解する。その燃焼反応はさらに溶媒分解部8内の触媒膜8aによって促進される。この場合、溶媒分解部8は、第1のガス配管15の他の領域と同じ温度、即ち280以下、220

10

20

30

40

50

以上の範囲に設定される。なお、溶媒分解部 8 における触媒作用の詳細については後述する。

【0067】

このように有機溶媒成分が低減された CVD 原料ガスと酸素ガスは、第 1 のガス配管 15 からシャワーヘッド 6 内に流入してその中で拡散し、さらに基板 1 に向けて放出される。

【0068】

これにより、CVD 原料ガスと酸化ガスは基板 1 表面にムラ無く到達し、そこで反応及び分解を繰り返すことにより PZT 膜 2 が基板 1 上に形成される。なお、イリジウム或いは酸化イリジウム、プラチナ或いはプラチナ酸化物からなる膜が基板 1 の表面に形成されている場合には、PZT 膜 2 の結晶は (111) 優先配向性を示す。

10

【0069】

なお、PZT 膜 2 の成膜終了後には、第 1 のガス配管 15 内を流れるガスは、開閉バルブ 15v、7v の切り替えにより流路が変更されてバイパス配管 7 を通して排気管 11 に搬送される。

【0070】

次に、本実施形態に係る成膜装置を使用して形成された PZT 膜から構成される強誘電体キャパシタと、従来技術の成膜装置を使用して形成された PZT 膜から構成される強誘電体キャパシタとを比較する。

【0071】

強誘電体キャパシタにおいては、誘電体膜である PZT 膜を薄膜化すればするほど容量が増加傾向となるのが理想的である。しかし、PZT 膜を薄くしても容量が増加しないこともあり、この場合には、強誘電体キャパシタの微細化を図るために、少なくとも PZT 膜の薄膜化に伴ってキャパシタ容量が減少しないことが好ましい。

20

【0072】

図 1 に示した本実施形態の成膜装置を使用し、酸素ガスが加えられた CVD 原料ガスを溶媒分解部 8 に通過させて基板 1 に供給して PZT 膜 2 を形成し、PZT 膜の厚さと強誘電体キャパシタの容量との関係を調べたところ図 3 の実線に示すような特性が得られた。

【0073】

その特性によれば、120nm から 80nm に PZT 膜を薄くしてもキャパシタ容量は殆ど変化せず、また、80nm から 60nm に薄くするとキャパシタ容量が減少するがその量は僅かである。これにより、本実施形態の成膜方法を強誘電体キャパシタの製造工程に適用することによりキャパシタ容量の低下の抑制が可能になる。

30

なお、図 3 における縦軸に示すキャパシタ容量は、PZT 膜の厚さを 120nm とした場合のキャパシタ容量 (単位:  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) を「1」として規格化した値である。

【0074】

一方、図 10 に示した従来技術の成膜装置を使用し、有機金属化合物を加熱して昇華させた原料ガスを基板に供給して PZT 膜を形成したところ、PZT 膜の厚さとキャパシタ容量との関係は図 3 の破線に示すような特性となった。

その特性によれば、本実施形態と同様に、PZT 膜の厚さを 120nm から 60nm まで薄くしてもキャパシタ容量は殆ど変化しない。

40

【0075】

これに対して、溶媒分解部 8 の無い状態で構成される従来技術の成膜装置を用いて、酸素ガスが加えられた CVD 原料ガスを基板に供給して PZT 膜を形成したところ、PZT 膜の厚さと強誘電体キャパシタの容量との関係は図 3 の一点鎖線に示すような特性となった。

【0076】

その特性によれば、PZT の膜厚を 120nm から 100nm まで薄くしてもキャパシタ容量は殆ど変化しないが、その膜厚を 100nm から薄くするにつれてキャパシタ容量が大幅に低下してしまい強誘電体キャパシタの微細化には向かない特性となっている。

【0077】

50

以上のことから、CVD原料ガスに酸素を加えて溶媒分解部8で有機溶媒を分解した原料ガスによって膜質の良いPZT膜を形成でき、これによりPZT膜の薄層化に伴うキャパシタ容量の低下を抑制できることが明らかになった。

【0078】

また、有機金属化合物を昇華して得られた原料ガスを使用してPZT膜を形成しても、PZT膜の薄層化に伴うキャパシタ容量の低下を抑制できる。しかし、この成膜方法によれば、図4の破線で示すように、成膜チャンバーでの基板の累積処理枚数が増えるにつれてキャパシタ容量が低下するので、量産性が劣る。これは、背景技術の欄で説明したように、原料容器内で有機金属化合物の凝集が生じるからである。

【0079】

有機金属化合物を有機溶媒に溶解して形成されたCVD原料を使用する場合には、図4の一点鎖線で示すように、成膜チャンバーでの基板の累積処理枚数が150枚となってもキャパシタ容量に大きな変化はない。これにより、CVD原料を成膜チャンバーに安定して供給できることがわかる。

【0080】

次に、本実施形態に係る成膜装置の溶媒分解部8における有機溶媒の燃焼について説明する。

まず、触媒膜を基板上に形成し、その基板を真空チャンバー内に置き、さらに基板に熱電対を接続した。そして、真空チャンバー内で基板をヒータで加熱し、さらにガス配管を通して真空チャンバー内にガスを導入するとともに、排気管を通して真空チャンバー内部を減圧した。なお、触媒膜としてPtの代わりにIrを形成して実験を行ったが、どちらの材料でも触媒作用があるので違いはない。

【0081】

このような装置では、通常、基板加熱温度と基板表面温度は線形関係となる。

そこで、基板に酸素のみを供給した場合と、酢酸ブチルと酸素の混合ガスを基板に供給した場合のそれぞれについて、基板加熱温度を変化させて基板表面温度を調査したところ、図5に示すような関係が得られた。

【0082】

図5の横軸と縦軸は、それぞれ基板加熱温度の値と基板上昇温度の値である。基板上昇温度は、熱電対により測定された基板温度と、ヒータの加熱温度との差を示している。

【0083】

酢酸ブチルと酸素のそれぞれのガス流量を1ccm、5slmとした。また、真空チャンバー内の圧力を1Torr(約133Pa)とした。さらに、基板加熱温度を100から300まで変化した。

【0084】

図5の破線に示すように、酸素ガスのみを真空チャンバー内に導入した場合には、基板上昇温度は数度程度となった。即ち、加熱温度と基板表面温度の差は殆どなく、基板表面温度は、加熱温度とともに増加し、加熱温度に対して線形関係となっている。

【0085】

これに対し、酸素と酢酸ブチルの混合ガスを真空チャンバーに導入すると、図5の実線に示すように、酸素のみの場合に比べて基板上昇温度は高くなり、しかも基板表面温度は基板加熱温度に対して線形関係にはなっていない。これは、酸素と酢酸ブチルの燃焼反応によるものである。

【0086】

また、酸素と酢酸ブチルの混合ガスを基板に供給する場合には、基板加熱温度を150以上にすると基板上昇温度も少しずつ高くなり、さらに基板加熱温度が200前後になると基板上昇温度はピークとなり、さらに基板加熱温度を約200から高くするにつれて基板上昇温度は徐々に低くなって300付近で基板加熱温度より少し高い状態となる。

【0087】

10

20

30

40

50

このように基板加熱温度が150以上になると基板上昇温度が急激に高くなるという現象は、Irの触媒作用が寄与するからである。即ち、酸素と酢酸ブチルの燃焼反応がIrの触媒作用により加速されて加熱温度以上に基板の温度が高くなるからである。

【0088】

ところで、従来技術の欄に示した特開2004-335607号公報には、有機金属原料ガスに酸素を添加せずに、ロジウムの触媒により有機溶媒成分を加熱分解することが記載されている。しかし、この加熱分解では、酸素添加による燃焼反応を伴っていないので、触媒による燃焼反応の促進といった作用は生じない。また、ロジウムの触媒により有機溶媒成分を加熱分解する際には、基板測定温度と基板加熱温度はほぼ同じになる。

【0089】

以上のように本実施形態の成膜方法及び成膜装置によれば、CVD原料ガスと酸素ガスと触媒を接触させると、有機金属化合物の分解温度以下の温度でも有機溶媒を分解することができる。この結果、PZT膜を形成する際の有機溶剤による影響を大幅に低減することができる。

【0090】

なお、上記した実施形態による成膜方法はPZT膜を形成するためにのみ適用されるものではなく、ランタン(La)、カルシウム(Ca)などのドーパントをPZTに添加したPZT系膜の形成についても適用できる。また、PZT以外の膜、例えばストロンチウム・ビスマス・タンタル酸化物(SBT)膜を形成する場合にも適用できる。

【0091】

ところで、上記の溶媒分解部8は、第1のガス配管15の内面に形成された触媒膜8aから構成しているが、そのような構造に限られるものではない。例えば、溶媒分解部8を図6に示すようにシャワーヘッド6に設けてもよい。

図6に示すシャワーヘッド6は、その内面に触媒膜を被覆して構成される溶媒分解部38を併設した構造を有し、その触媒膜の形成方法は、図2に示した触媒膜8aの形成方法と同様の方法を採用する。

【0092】

即ち、気化器16と成膜チャンバー10を接続する第1のガス配管15及びバルブ15vをCVD原料の気化温度に設定するとともに、シャワーヘッド6をその気化温度より高い300~350に加熱する。シャワーヘッド6の温度制御方法について、シャワーヘッド6にヒータが装備されている場合にはそのヒータによって前記温度に制御するが、ヒータを装備していない場合には基板加熱用のヒータ5を利用してヒータ5からの放射熱によって300~350の温度に制御する。

【0093】

そして、有機溶媒及びPt用有機金属化合物を含む原料ガスを気化器16から第1のガス配管15を通して成膜チャンバー10に導入する。Pt用有機金属化合物として例えばPt(HFA)<sub>2</sub>を使用する。この場合、第1のガス配管15の温度を280以下に設定することでその内面にPtを積極的に被覆しない。

【0094】

成膜チャンバー10に導入された原料ガスは、シャワーヘッド6の内部において加熱分解してその内部にPt膜を被覆する。Pt膜中の残留炭素は、上述した方法にて除去することが可能である。このPt膜は、触媒膜として使用され、溶媒分解部38を構成する。触媒膜は、シャワーヘッド6のうち基板1との対向面に形成されてもよい。

【0095】

シャワーヘッド6に設けられた溶媒分解部38は、図1に示す溶媒分解部8と併用されることもある。

上記した溶媒分解部8、38は、第1のガス配管15の表面、シャワーヘッド6の内面に形成された触媒膜によって構成されているが、溶媒分解部はそれらの構造に限られない。例えば、図7A~図7Cに示す構造のガスフィルターを溶媒分解部39として使用してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0096】

図7Aに示す溶媒分解部39は、少なくとも表面がPtからなるビーズの集合体39aを上と下からメッシュ板39b、39cにより挟んで触媒容器39dに充填した構造を有している。また、図7Bに示す溶媒分解部39は、少なくとも表面がPtからなるメッシュ39eを触媒容器39d内に配置した構造を有している。さらに、図7Cに示す溶媒分解部39は、少なくともガスが通過する部分がPtからなる多孔質体39fを触媒容器39dに配置した構造を有している。

## 【0097】

触媒容器39dは、原料容器24~28と同様に有機触媒に反応しない材料、例えばステンレスから構成される。

図7A~図7Cに示す触媒容器39d内のビーズ集合39a体又はメッシュ39e又は多孔質体39fのPtは、それぞれ気化器16の気化圧力に影響を与えない構造にする。例えば、図7Aに示すビーズ集合体39aを構成するビーズの最小直径を1mmとする。

## 【0098】

ビーズ集合体39a、メッシュ39e又は多孔質体39fの表面にPtを被覆する方法は、図2に示す触媒膜8aの形成方法と同じ方法を採用してもよい。

溶媒分解部39であるガスフィルターは、第1のガス配管15のうち酸化剤導入部よりも下流側、即ち成膜チャンパー10寄りに設置される。また、ガスフィルター39において燃焼反応と触媒作用により有機溶媒を分解する際には、ガスフィルター39を囲むヒータ9により触媒容器39dを220以上、280以下に加熱する。

## 【0099】

PZTを作製するためのCVD原料ガスは、ガスフィルターから構成される溶媒分解部39を通過して成膜チャンパー10に導入され、溶媒分解部39では、Ptの触媒作用により酢酸ブチルが燃焼する。

なお、図7A~図7Cにおいて、符号39g、39hはそれぞれバルブを示している。

## 【0100】

ところで、酢酸ブチルと酸素の燃焼反応、即ち酢酸ブチルの酸化により生成される $H_2O$ 、 $CH_x$ 等は、気化温度が低いために成膜チャンパー10内に導入されても多くは排気ポート10bから排出される。しかし、そのような生成物は基板1に到達する前に除去されることが好ましい。その生成物を除去するために、図8に示すように、生成物を捕獲するための分子篩(モレキュラーシーブ)40を溶媒分解部8のガス下流側に配置してもよい。

## 【0101】

なお、上記の溶媒分解部8, 38, 39を構成する触媒としてPtを例に挙げて説明したが、Ptの他にロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)等の貴金属、又はその貴金属を含む材料を用いてもよい。Rhの有機金属化合物として $Rh(DPM)_2$ があり、Irの有機金属化合物として $Ir(DPM)_2$ があり、さらにPdの有機金属化合物として $Pd(DPM)_2$ がある。

## 【0102】

次に、上記した成膜方法を適用する例として半導体装置の製造方法を説明する。

図9A~図9Iは、本発明の第1実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図である。

## 【0103】

まず、図9Aに示す断面構造を形成するまでの工程を説明する。

図9Aにおいて、p型又はn型のシリコン(半導体)基板41のメモリセル領域Aと周辺回路領域Bにおける所定の活性領域にp型不純物とn型不純物のいずれかを選択して導入することにより、メモリセル領域Aの活性領域に第1のウェル42aを形成し、周辺回路領域Bの活性領域には第2のウェル42bを形成する。

## 【0104】

なお、シリコン基板41のうち活性領域の周囲には素子分離絶縁膜43が形成されている。

10

20

30

40

50

シリコン基板 4 1 の表面上に、ゲート絶縁膜 4 4 として例えばシリコン酸化膜を熱酸化法により形成する。さらに、第 1 のウェル 4 2 a 上のゲート絶縁膜 4 4 の上に、間隔をおいて第 1、第 2 のゲート電極 4 5 a , 4 5 b を形成する。

【 0 1 0 5 】

第 1 のウェル 4 2 a の上にゲート絶縁膜 4 4 を介して形成された 2 つのゲート電極 4 5 a、4 5 b の両側で、第 1 のウェル 4 2 a と逆導電型の不純物をシリコン基板 1 にイオン注入してエクステンション領域 4 7 a、4 7 b、4 7 c を形成する。

次に、図 9 B に示す構造を形成するまでの工程を説明する。

【 0 1 0 6 】

まず、シリコン酸化膜の形成とその後のエッチバックにより、ゲート電極 4 5 a , 4 5 b の側面に絶縁性のサイドウォール 5 0 を形成する。続いて、ゲート電極 4 5 a , 4 5 b 及びサイドウォール 5 0 をマスクにして第 1 のウェル 4 2 a にエクステンション領域 4 7 a , 4 7 b , 4 7 c と同じ導電型の不純物をイオン注入することにより、エクステンション領域 4 7 a , 4 7 b , 4 7 c の一部に重なる第 1、第 2 及び第 3 の高濃度不純物拡散領域 4 8 a , 4 8 b , 4 8 c を形成する。第 1、第 2 及び第 3 の高濃度不純物拡散領域 4 8 a , 4 8 b , 4 8 c は、それぞれエクステンション領域 4 7 a、4 7 b、4 7 c とともに第 1、第 2 及び第 3 のソース/ドレイン領域 4 9 a , 4 9 b , 4 9 c を構成する。

10

【 0 1 0 7 】

続いて、全面に、例えばスパッタリング法により、例えばコバルト膜を形成する。さらに、コバルト膜を熱処理することにより、ゲート電極 4 5 a , 4 5 b を構成するドーフトシリコン膜とコバルト膜がシリサイド反応し、ゲート電極 4 5 a , 4 5 b の上面にシリサイド層 4 6 を形成する。また、図示はしていないが、高濃度不純物拡散領域 4 8 a , 4 8 b , 4 8 c の上層部においてもシリサイド層が形成される。その後、フッ酸等を用いて未反応のコバルト膜を除去する。

20

【 0 1 0 8 】

これにより、第 1 のウェル 4 2 a、ゲート絶縁膜 4 4、第 1 のゲート電極 4 5 a、第 1、第 2 のソース/ドレイン領域 4 9 a、4 9 b 等により第 1 の MOS トランジスタ  $T_1$  が構成され、また、第 1 のウェル 4 2 a、ゲート絶縁膜 4 4、第 2 のゲート電極 4 5 b、第 2、第 3 のソース/ドレイン領域 4 9 b、4 9 c 等により第 2 の MOS トランジスタ  $T_2$  が構成される。

30

【 0 1 0 9 】

続いて、MOS トランジスタ  $T_1$ 、 $T_2$  をカバー絶縁膜 5 1、第 1 の層間絶縁膜 5 2 で覆い、さらに、第 1、第 2 及び第 3 の高濃度不純物拡散領域 4 8 a , 4 8 b , 4 8 c のそれぞれの上に第 1、第 2 及び第 3 のプラグ電極 5 5 a , 5 5 b , 5 5 c を形成する。第 1、第 2 及び第 3 のプラグ電極 5 5 a , 5 5 b , 5 5 c は、次のような工程により形成される。

【 0 1 1 0 】

まず、第 1、第 2 の MOS トランジスタ  $T_1$ 、 $T_2$  を覆う例えば酸窒化シリコン ( SiON ) のカバー絶縁膜 5 1 をプラズマ化学気相成長 ( P - CVD ) 法によりシリコン基板 4 1 の上に形成する。

40

【 0 1 1 1 】

次に、TEOS ( テトラエトキシシラン ) ガスを用いる P - CVD 法により、カバー膜 5 1 上にシリコン酸化膜 ( SiO<sub>2</sub> 膜 ) を成長し、このシリコン酸化膜を第 1 の層間絶縁膜 5 2 とする。続いて、第 1 の層間絶縁膜 5 2 の緻密化処理として、常圧の窒素雰囲気中で第 1 の層間絶縁膜 5 2 を所定温度、所定時間で熱処理する。その後、第 1 の層間絶縁膜 5 2 の上面を化学機械研磨 ( CMP ) 法により研磨して平坦化する。

【 0 1 1 2 】

カバー絶縁膜 5 1 及び第 1 の層間絶縁膜 5 2 をフォトリソグラフィ法によりパターンングすることにより、第 1、第 2 及び第 3 のソース/ドレイン領域 4 9 a , 4 9 b , 4 9 c のそれぞれの上に、第 1、第 2 及び第 3 のコンタクトホール 5 2 a , 5 2 b , 5 2 c を

50

形成する。さらに、第1、第2及び第3のコンタクトホール52a, 52b, 52cの内壁及び底面には、グルー(密着)膜53として厚さ30nmのTi膜、厚さ50nmのTiN膜をスパッタリング法により順に形成する。

【0113】

さらに、第1、第2及び第3のコンタクトホール52a, 52b, 52cを埋め込む厚さのタングステン(W)膜54をCVD法によりグルー膜53上に形成する。その後、W膜54とグルー膜53をCMP法により研磨して第1の層間絶縁膜52の上面を露出させる。

【0114】

これにより、第1、第2及び第3のコンタクトホール51a, 52b, 52c内に残されたW膜54及びグルー膜53は、それぞれ第1、第2及び第3のプラグ電極55a, 55b, 55cとなる。

10

【0115】

次に、図9Cに示す構造を形成するまでの工程を説明する。

まず、第1の層間絶縁膜52と第1、第2及び第3のプラグ電極55a, 55b, 15cの上に、チタン(Ti)膜56aをスパッタリング法により20nmの厚さに形成する。Ti膜は、自己配向性の強い性質を有する金属膜の1つであり、c軸に配向する良好な結晶性を有する。続いて、Ti膜を窒素(N<sub>2</sub>)雰囲気中で急速熱アニール(RTA)処理を行って窒化することによりTiN膜56を形成する。

【0116】

TiN膜56は、酸化防止膜であり、Ti膜の結晶性を受け継ぐために、強く<111>に配向した良好な結晶性を有する。Ti膜を窒化させるのはTiが酸化し易いからであり、窒化により耐酸化性が向上する。TiN膜56は、第1の層間絶縁膜52及びプラグ電極55a, 55b, 55cを覆うとともに、次の工程で形成される膜の結晶性を向上させる配向性向上膜として機能する。

20

【0117】

さらに、TiN膜56の上に酸素バリア膜57、電極膜58を順に形成する。酸素バリア膜47は、例えばスパッタリング法により形成された厚さ100nmのチタンアルミナイトライド(TiAlN)膜のような酸化防止機能を有する膜である。また、電極膜58は、スパッタリング法により形成されたIr膜であり、例えば100nmの厚さを有している。なお、電極膜58として、Pt膜のような他の貴金属膜、又は酸化イリジウムのような貴金属酸化膜を採用してもよい。それらの膜は、例えば有機金属化合物を溶媒に溶解した有機金属原料を図1に示す第5の原料容器28に充填し、図1に示す成膜装置により形成してもよい。

30

【0118】

次に、図9Dに示すように、電極膜58上に強誘電体膜として例えばPZT膜59を例えば150nm以下の厚さに形成する。

PZT膜59は、図1に示す成膜装置を使用し、有機金属材料としてPb(DMHD)<sub>2</sub>、Zr(DMHD)<sub>4</sub>、Ti(OiPr)<sub>2</sub>(DPM)<sub>2</sub>をそれぞれ有機溶剤に溶解したCVD原料を用いてCVD法により形成する。その液体原料は図1に示す気化器16により気化された後に、図2、図6又は図7に示す溶媒分解部8(38, 39)内を通過して成膜チャンバー10に供給される。溶媒分解部8(38, 39)では、220以上、280以下の温度で、CVD原料ガス中の有機溶剤と酸素ガスの燃焼反応が触媒により促進されて分解する。

40

【0119】

これにより、有機溶媒が低減されたCVD原料の反応によって電極膜58上にPZT膜59が形成される。PZT膜59の成膜時の基板温度は例えば620であり、成長雰囲気中の圧力は例えば5 Torr(約667 Pa)である。

【0120】

なお、PZT膜59の他の強誘電体膜として、PZTにCa、Sr、La、Nbなどのドーパントを添加したPZT系膜をCVD法により形成してもよく、ドーパント原料として有機金

50

属原料が使用される。

【0121】

次に、P Z T 膜 5 9 を酸素含有雰囲気中の減圧下でアニールし、これにより、P Z T 膜 5 9 中の酸素欠損を減少させておく。

【0122】

次に、図 9 E に示す構造を形成するまでの工程を説明する。

まず、P Z T 膜 5 9 上に、例えば厚さ 1 5 0 n m の酸化イリジウム ( $\text{IrO}_x$ ) 膜 6 1 をスパッタ法により形成する。ここで、導電性酸化物である酸化イリジウムを用いたのは、P Z T 膜 5 9 の水素劣化耐性を向上させるためであるが、Pt 膜、 $\text{SrRuO}_3$  (S R O) を用いてもよい。

【0123】

続いて、酸化イリジウム膜 6 1 上に、膜厚 1 0 0 n m のイリジウムなどの貴金属膜 6 2 をスパッタリング法により形成する。なお、貴金属膜 6 2 とその下の酸化イリジウム膜 6 1 は、強誘電体キャパシタ用の上部電極膜となる。

【0124】

さらに、貴金属膜 6 2 の上にキャパシタ形成領域を覆うハードマスク 6 3 を形成する。ハードマスク 6 3 の形成は、膜厚 2 0 0 n m の TiN 膜 6 3 a をスパッタ法により形成し、その上に膜厚 7 0 0 n m のシリコン酸化膜 6 3 b を T E O S 使用のプラズマ C V D 法により成膜し、これをフォトリソグラフィ法によりパターニングすることにより形成される。

【0125】

次に、ハードマスク 6 3 から露出した領域の貴金属膜 6 2 から下側の Ir 電極膜 5 8 までの各層を誘導結合プラズマ ( I C P ) 型エッチング装置を用いて連続して一括で高温エッチングする。その後、ハードマスク 6 3 を構成するシリコン酸化膜 6 3 b を反応性イオンエッチングによる除去する。さらに、ハードマスク 6 3 を構成する TiN 膜 6 3 a、および TiNAIN 膜 5 7、TiN 膜 5 6 を反応性イオンエッチングにより除去した後に、それらのエッチング残渣をウェット処理により除去する。これにより、図 9 F に示すスタック構造の強誘電体キャパシタ Q が形成される。

【0126】

ここで、TiN 膜 5 6、酸素バリア膜 5 7 及び電極膜 5 8 は強誘電体キャパシタ Q の下部電極 6 4 を構成し、強誘電体膜 5 9 は強誘電体キャパシタ Q のキャパシタ誘電体膜となり、また、第 1 及び第 2 の酸化イリジウム膜 6 0、6 1 及び貴金属膜 6 2 は強誘電体キャパシタ Q の上部電極 6 5 を構成する。スタック型のキャパシタ構造においては、強誘電体キャパシタ Q の下部電極 6 4 は、各々のプラグ電極 5 5 a、5 5 c とその周辺領域を覆って島状に形成されている。

【0127】

次に、図 9 G に示す構造を形成するまでの工程を説明する。

まず、第 1 の酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 以降、AL O と表記する) 膜 6 6 を保護膜として強誘電体キャパシタ Q、層間絶縁膜 5 2 及び第 2 のプラグ電極 5 5 b の表面の上に形成する。ここでは、ステップカバレッジが良好な第 1 の AL O 膜 6 6 を AL D (AL D ; Atomic Layer Deposition) 法により 4 0 n m の厚さに形成する。

【0128】

続いて、強誘電体キャパシタ Q を覆う第 1 の AL O 膜 6 6 の上に、第 2 の層間絶縁膜 6 7 として例えば T E O S を用いたプラズマ C V D 法によりシリコン酸化膜を膜厚 1 5 0 0 n m ~ 2 5 0 0 n m 程度に形成する。その後、第 2 の層間絶縁膜 6 7 の上面を C M P 処理により研磨する。

【0129】

C M P 処理後に、第 2 の層間絶縁膜 6 7 の脱水を目的として、例えば  $\text{N}_2\text{O}$  のプラズマアニール処理を施す。続いて、脱水処理された第 2 の層間絶縁膜 6 7 上に、第 2 の AL O 膜 6 8 を高周波スパッタ法により 5 0 n m の膜厚に形成する。さらに、第 2 の AL O 膜 6 8

10

20

30

40

50

の上に、TEOSを用いたプラズマCVD法により第3の層間絶縁膜69としてシリコン酸化膜を成膜する。

【0130】

次に、図9Hに示す構造を形成するまでの工程を説明する。

まず、フォトレジストをマスクとするフォトリソグラフィ法により第3の層間絶縁膜69、第2のALO膜68、第2の層間絶縁膜67及び第1のALO膜66の一部をエッチングし、これにより第1、第3のプラグ電極55a, 55cの上方の上部電極65の表面を露出させる第1、第3のビアホール70a, 70cを形成する。

【0131】

その後、強誘電体キャパシタQの膜質改善のための最後の回復アニールを行う。この場合の回復アニールとしては、例えば、温度500程度、O<sub>2</sub>雰囲気の中でアニールを60分間程度行う。

【0132】

続いて、フォトレジストをマスクとするフォトリソグラフィ法により、第3の層間絶縁膜69、第2のALO膜68、第2の層間絶縁膜67及び第1のALO膜66の一部をエッチングすることにより、第2のプラグ電極55bの上面に達する深さの第2のビアホール70bを形成する。

【0133】

さらに、第1～第3のビアホール70a～70c内と第3の層間絶縁膜69上に、例えば、スパッタリング法により厚さ100nm程度のTiN膜を堆積して、これをグルー膜71とする。

【0134】

続いて、第1～第3のビアホール70a～70c内を埋めるのに足る厚さのタンゲステン膜72を堆積した後、CMP法により第3の層間絶縁膜69の表面が露出までタンゲステン膜72とグルー膜71を研磨及び平坦化することにより、第1～第3のビアホール70a～70c内にそれぞれ第1～第3のビアプラグ電極73a～73cを形成する。この段階で、第2のビアプラグ電極73bとその下の第2のプラグ電極55bとで、via-to-viaコンタクトが実現できる。

【0135】

次いで、図9Iに示すように、下側グルー膜74a、配線膜74b及び上側グルー膜74cから構成される金属配線75a、金属パッド75bを形成する。

具体的には、まず、全面に例えばスパッタリング法により、厚さ60nm程度のTi膜、厚さ30nm程度のTiN膜からなる下側グルー膜74aを形成し、さらに厚さ400nm程度のAlCu合金からなる配線膜74bを形成し、続いて厚さ5nm程度のTi膜、及び厚さ70nm程度のTiN膜からなる上側グルー膜74cを順次積層する。

【0136】

続いて、フォトリソグラフィ技術を用いて、下側グルー膜74a、配線膜74b及び上側グルー膜74cを所定形状にパターンングすることにより、第1、第3のビアプラグ電極73a, 73cに接続される金属配線75aと、第2のビアプラグ電極72bに接続される金属パッド75bを形成する。

【0137】

その後、特に図示しないが層間絶縁膜や更なる上層配線の形成等の諸工程を経て、本実施形態によるスタック型の強誘電体メモリを完成させる。

【0138】

以上のような工程によれば、強誘電体膜であるPZT膜59の形成に使用するCVD原料ガスに酸素ガスを添加した後に、CVD原料ガス中の有機溶媒と酸素ガスの燃焼反応を溶媒分解部8(38、39)により促進している。これにより、強誘電体キャパシタQを構成するPZT膜59を薄く形成して、キャパシタ容量の低下を防止し、強誘電体キャパシタQの微細化が図れる。

【0139】

10

20

30

40

50

以上説明した実施形態は典型例として挙げたに過ぎず、各構成要素を組み合わせること、その変形およびバリエーションは当業者にとって明らかであり、当業者であれば本発明の原理および請求の範囲に記載した発明の範囲を逸脱することなく上述の実施形態の種々の変形を行えることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】図1は、本発明の実施形態に係る成膜装置を示す構成図である。

【図2】図2は、本発明の実施形態に係る成膜装置を構成する第1の溶媒分解部を示す構成図である。

【図3】図3は、本発明の実施形態に係る成膜装置と従来装置による成膜装置のそれぞれにより形成されたPZT膜について、PZT膜から構成される強誘電体キャパシタの容量とPZT膜厚との関係を示す図である。

【図4】図4は、本発明の実施形態に係る成膜方法及び成膜装置に使用される有機溶媒の分解について基板加熱温度と実際の基板温度との関係を示す図である。

【図5】図5は、本発明の実施形態に係る成膜方法及び成膜装置に使用される有機溶媒の分解について、基板加熱温度と実際の基板温度との関係を示す図である。

【図6】図6は、本発明の実施形態に係る成膜装置を構成する第2の溶媒分解部を示す断面図である。

【図7】図7は、本発明の実施形態に係る成膜装置を構成する第3の溶媒分解部を示す断面図である。

【図8】図8は、本発明の実施形態に係る成膜装置の溶媒分解部に分子篩を接続した状態を示す部分断面図である。

【図9A】図9A～図9Cは、本発明の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図（その1）である。

【図9D】図9D、図9Eは、本発明の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図（その2）である。

【図9F】図9F、図9Gは、本発明の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図（その3）である。

【図9H】図9H、図9Iは、本発明の実施形態に係る半導体装置の製造工程を示す断面図（その4）である。

【図10】図10は、従来技術に係る成膜装置を示す構成図である。

【図11】図11A、図11Bは、従来の成膜装置に使用される原料容器の断面図である。

【符号の説明】

【0141】

- 1 基板
- 2 PZT膜
- 4 ウェーハステージ
- 5 ヒータ
- 6 シャワーヘッド
- 7 バイパス配管
- 8、38、39 溶媒分解部
- 9 ヒータ
- 10 成膜チャンバー
- 15 ガス配管
- 16 気化器
- 17 マニホールド
- 18 酸化剤供給源
- 23a～23e マスフローコントローラ
- 24～28 原料容器

10

20

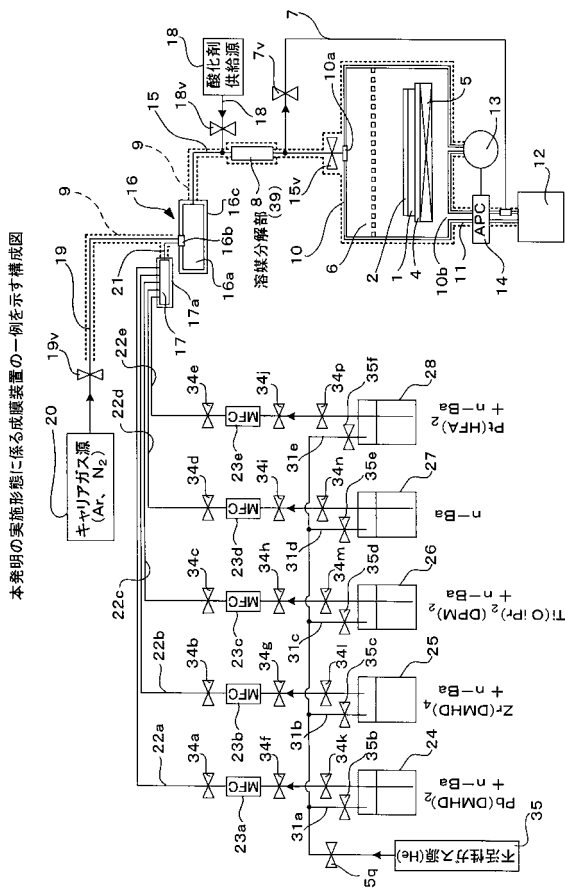
30

40

50

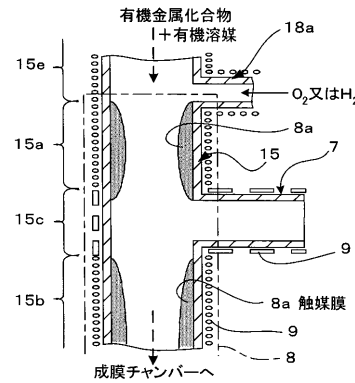
- 21、22a ~ 22e 給液管
- 40 分子篩
- 41 シリコン基板 (半導体基板)
- 59 PZT膜
- 64 下部電極
- 65 上部電極
- Q キャパシタ

【 図 1 】



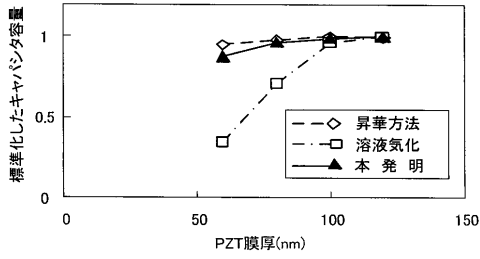
【 図 2 】

本発明の実施形態に係る成膜装置を構成する第1の溶媒分解部を示す構成図



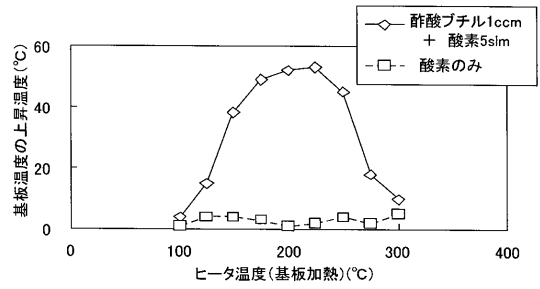
【 図 3 】

本発明の実施形態に係る成膜方法及従来技術による成膜方法のそれぞれにより形成されたPZT膜から構成される強誘電体キャパシタの容量とPZT膜厚との関係を示す図



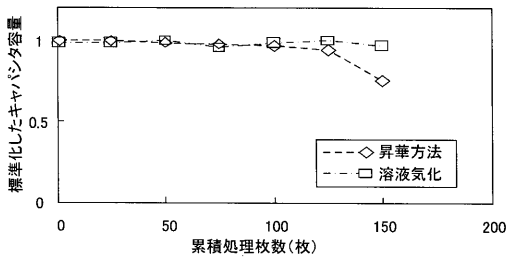
【 図 5 】

本発明の実施形態に係る成膜方法及び成膜装置に使用される有機溶媒の分解について、基板加熱温度と実際の基板温度との関係を示す図



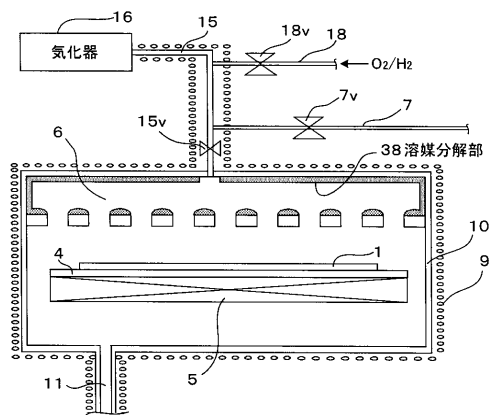
【 図 4 】

本発明の実施形態に係る成膜方法及び成膜装置に使用される有機溶媒の分解について基板加熱温度と実際の基板温度との関係を示す図



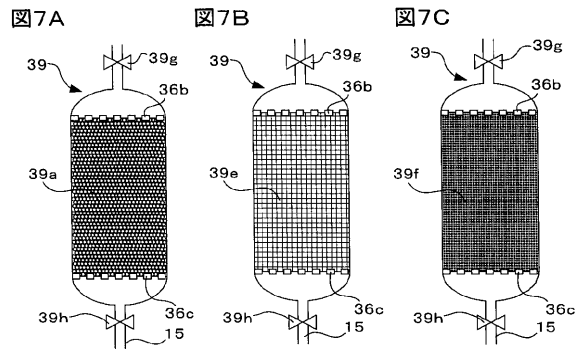
【 図 6 】

本発明の実施形態に係る成膜装置を構成する第2の溶媒分解部を示す断面図



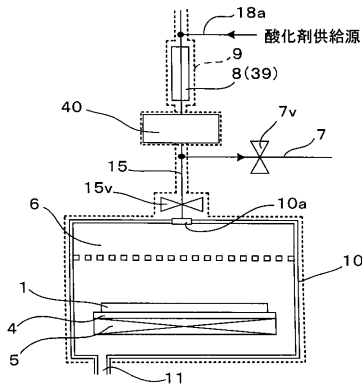
【 図 7 】

本発明の実施形態に係る成膜装置を構成する第3の溶媒分解部を示す断面図



【 図 8 】

本発明の実施形態に係る成膜装置の溶媒分解部に分子篩を接続した状態を示す部分断面図



【 図 9 A 】

本発明の実施形態に係る半導体装置の形成工程を示す断面図(その1)

図9A

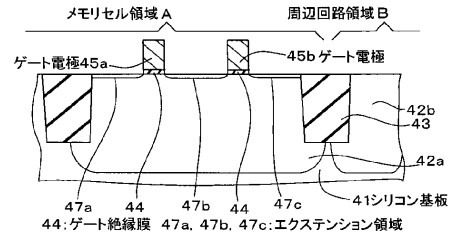


図9B

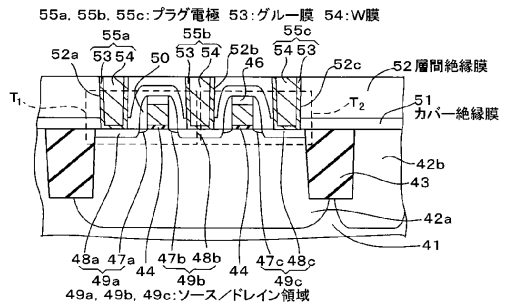
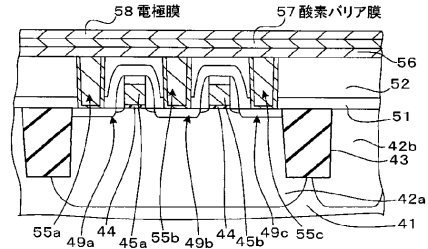


図9C



【 図 9 D 】

本発明の実施形態に係る半導体装置の形成工程を示す断面図(その2)

図9D

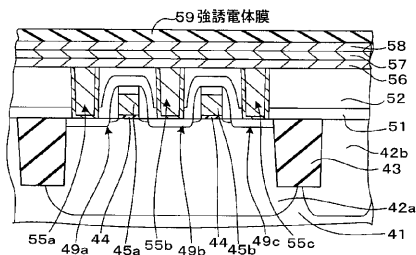
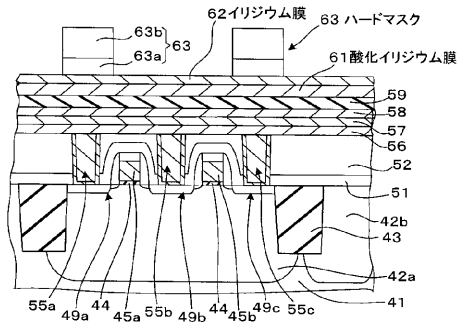


図9E



【 図 9 F 】

本発明の実施形態に係る半導体装置の形成工程を示す断面図(その3)

図9F

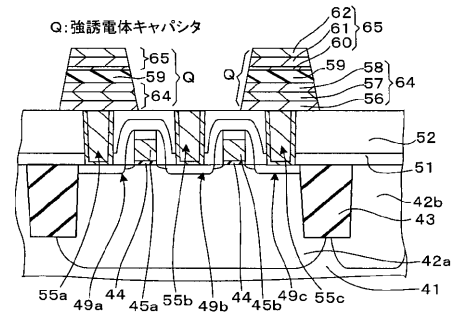
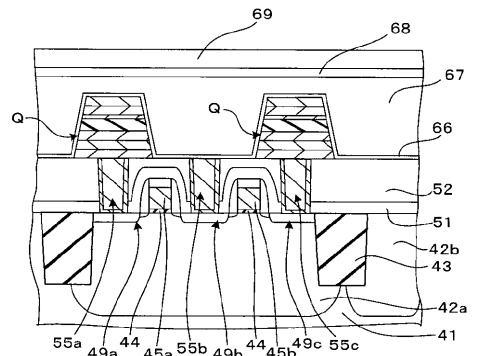


図9G



【 図 9 H 】

本発明の実施形態に係る半導体装置の形成工程を示す断面図(その4)

図9H

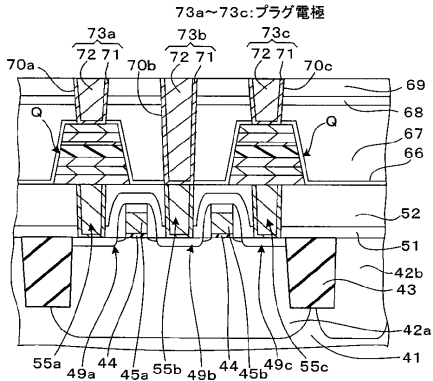
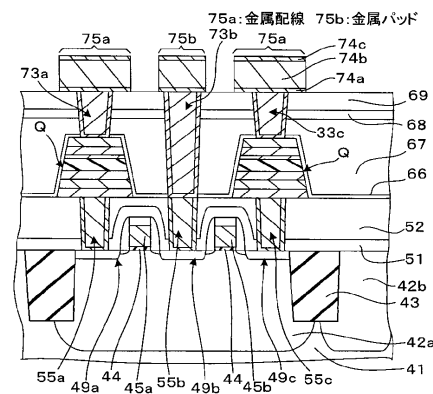
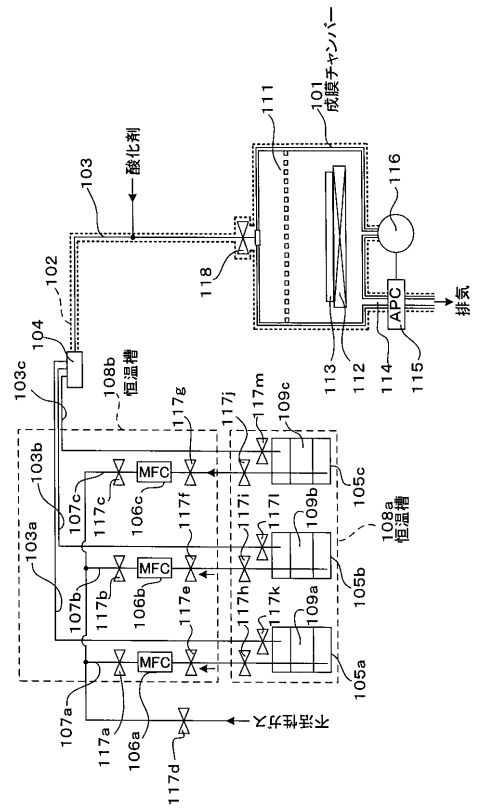


図9I



【 図 1 0 】

従来技術に係る成膜装置を示す構成図



【 図 1 1 】

従来の成膜装置に使用される原料容器の断面図

図11A

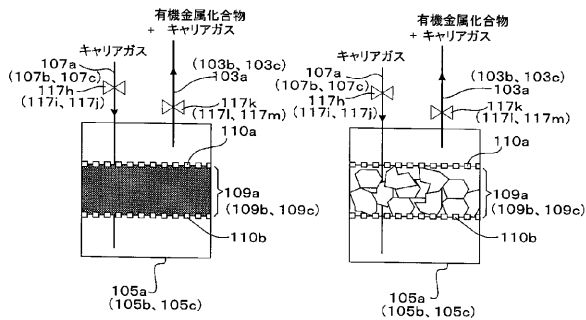


図11B

