

(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2009-266967
(P2009-266967A)

(43) 公開日 平成21年11月12日(2009.11.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H01L 21/8246 (2006.01)	H01L 27/10 4 4 4 A	4K029
H01L 27/105 (2006.01)	H01L 27/10 4 4 4 B	5F058
H01L 21/316 (2006.01)	H01L 27/10 4 4 4 C	5F083
C23C 14/08 (2006.01)	H01L 21/316 X	
C23C 14/58 (2006.01)	H01L 21/316 Y	

審査請求 未請求 請求項の数 55 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-112994 (P2008-112994)	(71) 出願人	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(22) 出願日	平成20年4月23日 (2008.4.23)	(71) 出願人	000173658 財団法人国際科学振興財団 茨城県つくば市赤塚字牛ヶ淵586-9
		(74) 代理人	100077838 弁理士 池田 憲保
		(74) 代理人	100082924 弁理士 福田 修一
		(72) 発明者	大見 忠弘 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

最終頁に続く

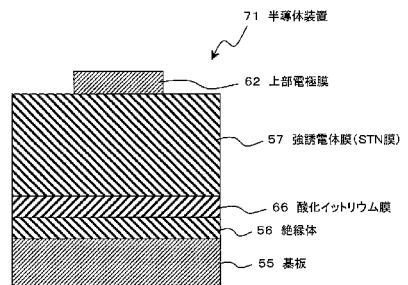
(54) 【発明の名称】強誘電体膜、強誘電体膜を有する半導体装置、及びそれらの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】従来よりも小型化が可能で安定した動作が可能であり、下地との密着性に優れた強誘電体膜、強誘電体膜を用いた半導体装置、その製造方法および強誘電体膜を用いた強誘電体デバイスを提供する。

【解決手段】半導体装置71は基板55、絶縁体56、酸化イットリウム膜66、強誘電体膜(STN膜)57、上部電極62を有している。酸化イットリウム膜66は強誘電体膜(STN膜)57を結晶化する際に下地となる。酸化イットリウム膜66は酸素を含み、格子情報が強誘電体膜(STN膜)57の結晶と近似している。そのため、酸化イットリウム膜66上にSTNを結晶化すると、酸素欠損がなく、かつ抗電界が200kV/cm以上の強誘電体膜(STN膜)57が得られる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膜材料として、Sr、Ta、及びNbを主成分とする強誘電体材料が用いられ、酸化イットリウムを含む下地上に形成されたことを特徴とする強誘電体膜。

【請求項 2】

請求項1に記載の強誘電体薄膜において、抗電界が200kV/cm以上であることを特徴とする強誘電体膜。

【請求項 3】

請求項1に記載の強誘電体薄膜において、結晶粒径が100nm以下であることを特徴とする強誘電体膜。

10

【請求項 4】

請求項1に記載の強誘電体薄膜において、前記下地はY₂O₃を含むことを特徴とする強誘電体膜。

【請求項 5】

請求項1に記載の強誘電体薄膜において、前記強誘電体材料は以下の組成式で表される材料であることを特徴とする強誘電体膜。

Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)O₇(0<x<1)…(式1)

【請求項 6】

請求項1に記載の強誘電体薄膜において、酸素ラジカルによって酸素成分が導入されていることを特徴とする強誘電体膜。

20

【請求項 7】

請求項6に記載の強誘電体膜において、希ガス元素を含有することを特徴とする強誘電体膜。

【請求項 8】

請求項7に記載の強誘電体膜において、前記希ガス元素は、Kr、Xeの内の少なくとも1種であることを特徴とする強誘電体膜。

【請求項 9】

強誘電体膜を製造する方法であって、酸化イットリウムを含む基板上にSr、Ta、及びNbを主成分とする強誘電体膜を形成する膜形成工程を有することを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

30

【請求項 10】

請求項9に記載の強誘電体膜の製造方法において、

前記強誘電体膜を酸素ラジカルによって酸化する酸素導入工程をさらに有し、

前記酸素導入工程の酸素ラジカルは、希ガス及び酸素を含むプラズマ処理によって生成されることを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

【請求項 11】

請求項10に記載の強誘電体膜の製造方法において、前記希ガスは、Kr、Xeの内の少なくとも1種からなることを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

【請求項 12】

請求項9～11の内のいずれか一つに記載の強誘電体膜の製造方法において、前記強誘電体膜を加熱する加熱工程を備えていることを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

40

【請求項 13】

請求項9～12の内のいずれか一つに記載の強誘電体膜の製造方法において、前記強誘電体膜の成膜を、塗布、スパッタリング又は有機金属化合物の気相反応によって行うことを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

【請求項 14】

請求項13に記載の強誘電体膜の製造方法において、前記有機金属化合物の気相反応による成膜は、プラズマ中において行われることを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

【請求項 15】

請求項9～12の内のいずれか一つに記載の強誘電体膜の製造方法において、前記強誘

50

電体膜の成膜を有機金属化合物の液体を霧状にして基板上に導入し、反応することにより前記強誘電体膜を成膜することを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 に記載の強誘電体膜の製造方法において、前記強誘電体膜の成膜を有機金属化合物の液体を霧状にしてプラズマ中において反応し、基板上に導入することにより成膜することを特徴とする強誘電体膜の製造方法。

【請求項 1 7】

酸化イットリウムを含む下地膜上に Sr、Ta、及びNb を主成分とする強誘電体材料からなる強誘電体膜が設けられ、さらに、その上に直接又は間接に導電性電極が設けられていることを特徴とする半導体装置。

10

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載の半導体装置において、前記強誘電体膜の抗電界が 200 kV/cm 以上であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 1 9】

請求項 1 7 に記載の半導体装置において、前記強誘電体膜の結晶粒径が 100 nm 以下であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 0】

請求項 1 7 に記載の半導体装置において、前記下地は Y₂O₃ を含むことを特徴とする半導体装置。

20

【請求項 2 1】

請求項 1 7 に記載の半導体装置において、前記強誘電体材料は以下の組成式で表される材料であることを特徴とする半導体装置。

Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)O₇(0 < x < 1) ... (式 1)

【請求項 2 2】

請求項 1 7 に記載の半導体装置において、前記強誘電体膜は、酸素ラジカルによって酸素成分が導入されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 3】

請求項 2 2 に記載の半導体装置において、前記強誘電体膜は、希ガス元素を含有することを特徴とする半導体装置。

30

【請求項 2 4】

請求項 2 3 に記載の半導体装置において、前記希ガス元素は、Kr、Xe の内の少なくとも 1 種であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 5】

請求項 1 7 ~ 2 4 の内のいずれか一つに記載の半導体装置において、前記導電性電極部分をゲートとし、前記強誘電体膜をゲート絶縁膜の一部とした電界効果型トランジスタを有することを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 に記載の半導体装置において、前記ゲート絶縁膜はさらに前記下地膜と半導体基板と前記下地膜との間に設けられた絶縁物膜とを含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 7】

請求項 1 7 ~ 2 6 の内のいずれか一つに記載の半導体装置において、Si 基板と、前記 Si 基板上に形成された絶縁物膜とを有し、前記下地膜は前記絶縁膜上に形成されていることを特徴とする半導体装置。

40

【請求項 2 8】

請求項 2 6 または 2 7 に記載の半導体装置において、前記絶縁膜はシリコン酸化膜を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項 2 9】

請求項 2 6 ~ 2 8 の内のいずれか一つに記載の半導体装置において、前記絶縁膜は窒化シリコン膜を含むことを特徴とする半導体装置。

【請求項 3 0】

50

請求項 17～26 の内のいずれか一つに記載の半導体装置において、シリコン基板上に形成された窒化シリコン膜とその上に形成されたシリコン酸化膜とを含む絶縁膜を有し、前記下地膜は前記絶縁膜上に形成されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 31】

請求項 17～30 の内のいずれか一つに記載の半導体装置において、強誘電体メモリに用いられるこれを特徴とする半導体装置。

【請求項 32】

半導体装置を製造する方法であって、酸化イットリウムを含む下地膜上に Sr、Ta、及びNb を主成分とする強誘電体膜を形成する膜形成工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

【請求項 33】

請求項 32 に記載の半導体装置の製造方法において、前記強誘電体膜を酸素ラジカルによって酸化する酸素導入工程および前記強誘電体膜をアニールする熱処理工程をさらに有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 34】

請求項 32 または 33 に記載の半導体装置の製造方法において、半導体基板上に絶縁膜を形成する工程と前記絶縁膜上に前記下地膜を形成する工程をさらに有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

20

【請求項 35】

請求項 32～34 の内のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法において、前記絶縁膜を形成する工程は、前記半導体基板表面を窒化して窒化膜を形成する工程および酸化膜を形成する工程の少なくとも一つを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 36】

請求項 32～35 の内のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法において、前記下地膜を形成する工程は、イットリウムを酸化雰囲気中でスパッタ形成する工程、酸化イットリウムを不活性ガス雰囲気中でスパッタ形成する工程、酸化イットリウムを酸化雰囲気中でスパッタ形成する工程、酸化イットリウムをゾル・ゲル法により形成する工程、および酸化イットリウム膜を酸素ラジカルで酸化する工程の少なくとも一つを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

30

【請求項 37】

請求項 32～36 の内のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法において、前記強誘電体膜を形成する膜形成工程は、前記強誘電体膜をゾル・ゲル法により形成する工程、前記強誘電体膜をスパッタリング形成する工程、および前記強誘電体膜を有機金属化合物の気相反応によって形成する工程の少なくとも一つを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 38】

請求項 32～37 の内のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法において、前記下地膜を形成する工程および前記強誘電体膜を形成する膜形成工程の一方または両方は、前工程から半導体装置を外気に曝すことなく行うことを特徴とする半導体装置の製造方法。

40

【請求項 39】

請求項 32 に記載の半導体装置の製造方法において、前記下地は Y₂O₃ を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 40】

請求項 32 に記載の半導体装置の製造方法において、前記膜形成工程では、処理室の少なくともターゲット周辺の内側表面がターゲットと同様の構成材質で形成されている処理室内において、前記ターゲットに対しプラズマ中のイオンを衝突させ、当該衝突によって発生したターゲット原子を下地に堆積させることによって、前記強誘電体膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 41】

請求項 33 に記載の半導体装置の製造方法において、前記酸素導入工程の酸素ラジカル

50

は、希ガス及び酸素を含むプラズマ処理によって生成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4 2】

請求項 4 1 に記載の半導体装置の製造方法において、前記希ガスは、Kr、Xe の内の少なくとも 1 種からなることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4 3】

請求項 3 7 に記載の半導体装置の製造方法において、前記有機金属化合物の気相反応による成膜は、プラズマ中において行われることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4 4】

請求項 3 2 ~ 4 3 の内のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法において
前記強誘電体膜の成膜をプラズマ中における有機金属化合物の気相反応によって行うこと
を特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4 5】

請求項 3 2 に記載の半導体装置の製造方法において、前記強誘電体膜を有機金属化合物
の液体を霧状にして基板上に導入し、反応することにより成膜することを特徴とする半導
体装置の製造方法。

【請求項 4 6】

請求項 4 5 に記載の半導体装置の製造方法において、前記強誘電体膜の成膜を有機金属化合物
の液体を霧状にしてプラズマ中において反応し、基板上に導入することにより成膜
することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4 7】

請求項 3 2 ~ 4 3 の内のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法において、
Si 基板の表面上に SiN 層を形成する工程と、
前記 SiN 層上に酸化雰囲気で酸化イットリウムを含む下地を形成する工程と、
を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4 8】

酸化イットリウムを含む下地と、
前記下地上に設けられ、Sr、Ta、及びNb を主成分とする強誘電体材料からなる強
誘電体膜と、
を有することを特徴とする強誘電体デバイス。

【請求項 4 9】

請求項 4 8 に記載の強誘電体デバイスにおいて、前記強誘電体膜の抗電界が 200 kV
/ cm 以上であることを特徴とする強誘電体デバイス。

【請求項 5 0】

請求項 4 8 に記載の強誘電体デバイスにおいて、前記強誘電体膜の結晶粒径が 100 nm
以下であることを特徴とする強誘電体デバイス。

【請求項 5 1】

請求項 4 8 に記載の強誘電体デバイスにおいて、前記下地は Y₂O₃ を含むことを特徴
とする強誘電体デバイス。

【請求項 5 2】

請求項 4 8 に記載の強誘電体デバイスにおいて、前記強誘電体材料は以下の組成式で表
される材料であることを特徴とする強誘電体膜。

Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)O₇(0 < x < 1) ... (式 1)

【請求項 5 3】

請求項 5 2 に記載の強誘電体デバイスにおいて、前記強誘電体膜は、酸素ラジカルによ
って酸素成分が導入されていることを特徴とする強誘電体デバイス。

【請求項 5 4】

請求項 5 2 に記載の強誘電体デバイスにおいて、前記強誘電体膜は、希ガス元素を含有
することを特徴とする強誘電体デバイス。

【請求項 5 5】

10

20

30

40

50

請求項 5 4 に記載の強誘電体デバイスにおいて、前記希ガス元素は、Kr、Xe の内の少なくとも 1 種であることを特徴とする強誘電体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、強誘電体膜、強誘電体膜を有する半導体装置、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

不揮発性の半導体メモリとして、強誘電体の自発分極を利用した強誘電体メモリがある。この強誘電体メモリは、電界印加によって生じる 2 つの安定した電気分極状態を「0」、「1」に対応させることによって情報を記憶させている。この強誘電体メモリは、他の不揮発性メモリに比べて消費電力が少なく、高速動作が可能なことが知られている。

【0003】

強誘電体メモリの具体的な構造としては、例えば、キャパシタ部分に強誘電体膜を有するものがあり、FET (電界効果型トランジスタ) 型の強誘電体メモリには、シリコン半導体基板のチャネル形成領域上に、ゲート絶縁膜、強誘電体膜、上部導電体膜が順に積層されているもの (MFTS-FET) 、ゲート絶縁膜、下部導電体膜、強誘電体膜、上部導電体膜が順に積層されているもの (MFMS) がある。

【0004】

上記強誘電体膜の膜材料には、従来、 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (0 < x < 1) (PZT) 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT) 等が用いられて来たが、近年、比較的比誘電率を低く押さえることができ、かつ水素雰囲気等に対して劣化し難い $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)O_7$ (0 < x < 1) (STN) が注目されている。

【0005】

現在、STN の強誘電体膜の成膜方法として、強誘電体材料の前駆体溶液を塗布、乾燥し、有機物を除去した後、加熱して結晶化するゾル-ゲル法が用いられている (例えは、特許文献 1 、 参照) 。 STN はイオン化工エネルギーの高い Ta や Nb で構成されている為、Ta、Nb 原子の酸化には極めて高いエネルギーが必要である。ゾル-ゲル法が採用されているのは、初めから前駆体内に酸素成分を含有し、比較的酸化工エネルギーが少なくてすむため、及び STN 膜組成が合わせ易いためである。

【0006】

一方、ゾル-ゲル法では得られた強誘電体膜の膜厚がメモリに使用するには厚いことや、抗電界が低いことから、STN の強誘電体膜の成膜方法として、スパッタリング法も用いられている (特許文献 2) 。

【0007】

この場合、まず、スパッタリング処理により下地の表面に強誘電体膜を形成し (膜形成手段による膜形成工程) 、その後強誘電体膜を加熱し (加熱手段による加熱工程) 、ラジカル酸化することによって STN が得られる。

【0008】

ここで、いずれの方法を用いるにせよ、STN を結晶化させる場合は、結晶体を下地とし、下地上に STN を生成する必要がある。

【0009】

これは、STN は下地となる結晶体の格子情報 (格子定数等) を引き継いで結晶化するためである。

【0010】

そのため、下地としては、従来、格子定数が STN に近い Pt (単体) が用いられていた (非特許文献 1) 。

【0011】

一方、Pt は酸化物ではないため、STN の結晶化の際に STN から酸素が抜けてしま

10

20

30

40

50

い、酸素欠損の結晶相が生成されるという問題がある。

【0012】

そこで、STNと格子情報が近似しており、かつ酸素を含む材料としてIrO₂を用いた構造がある（非特許文献1、特許文献2）。

【0013】

【特許文献1】特開平10-326872号公報

【特許文献2】特開平2004-265915号公報

【非特許文献1】高橋一郎、「強誘電体STN薄膜の形成技術とそのデバイス応用に関する研究（博士学位論文の要旨及び審査結果の要旨）」、東北大学、2006年12月15日、p.390-394

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

特許文献2のようなIrO₂を用いた構造は、酸素欠損を防止しつつSTNの結晶化を推進するという観点からは有用な構造である。

【0015】

しかしながら、上記構造では結晶化したSTNの粒径が1μm以上であり、半導体メモリとして利用するには適さないという問題があった。

【0016】

また、上記構造では、得られたSTNの抗電界が数10V/cm程度であり、半導体メモリとして用いた場合、動作の安定化という観点からは、実用的ではなかった。

20

【0017】

さらに、上記構造では、STNと下地の密着性という観点からも、上記構造は実用的ではなかった。

【0018】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その技術的課題は、安定した動作が可能であり、下地との密着性に優れた強誘電体膜、強誘電体膜を用いた半導体装置、その製造方法および強誘電体膜を用いた強誘電体デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記した課題を解決するために、第1の発明は、膜材料として、Sr、Ta、及びNbを主成分とする強誘電体材料が用いられ、酸化イットリウムを含む下地上に形成されたことを特徴とする強誘電体膜である。

30

【0020】

第2の発明は、強誘電体膜を製造する方法であって、酸化イットリウムを含む基板上にSr、Ta、及びNbを主成分とする強誘電体膜を形成する膜形成工程を有することを特徴とする強誘電体膜の製造方法である。

【0021】

第3の発明は、酸化イットリウムを含む下地膜上にSr、Ta、及びNbを主成分とする強誘電体材料からなる強誘電体膜が設けられ、さらに、その上に直接又は間接に導電性電極が設けられていることを特徴とする半導体装置である。

40

【0022】

第4の発明は、半導体装置を製造する方法であって、酸化イットリウムを含む下地膜上にSr、Ta、及びNbを主成分とする強誘電体膜を形成する膜形成工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0023】

第5の発明は、酸化イットリウムを含む下地と、前記下地上に設けられ、Sr、Ta、及びNbを主成分とする強誘電体膜と、を有することを特徴とする強誘電体デバイスである。

【発明の効果】

50

【0024】

本発明においては、安定した動作が可能であり、下地との密着性に優れた強誘電体膜、強誘電体膜を用いた半導体装置、その製造方法および強誘電体膜を用いた実用的な強誘電体デバイスを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0026】

まず、強誘電体メモリの構造の概略について図13を参照して説明する。

【0027】

図13に示すように、強誘電体メモリ201は、例えば半導体基板202と、半導体基板202上に形成された絶縁体層203、絶縁体層上に形成された強誘電体層204、強誘電体層205上に形成された電極層205を有する構造である。

10

【0028】

半導体基板202表面の絶縁体層203両端にはソース領域202aとドレイン領域202bとが形成されている。

【0029】

次に、強誘電体メモリの動作について簡単に説明する。

【0030】

例えば、電極層205に一定以上の正または負の電圧を与えると、強誘電体層204は分極し、電圧を除去しても分極した状態が保持される。

20

【0031】

この2通りの分極の向きをそれぞれ「1」「0」という情報とすれば、強誘電体メモリ201をメモリとして利用することができる。

【0032】

なお、情報の読み出しの際は電極層205に読み出し電圧を与え、ソース領域202aとドレイン領域202bとの間にドレイン電流が流れたか否かによって記憶された情報が「1」か「0」かを判断する。

20

【0033】

次に、強誘電体メモリ201として利用可能な、本発明に係る半導体装置71の構造について、図1を参照して説明する。

30

【0034】

図1に示すように、半導体装置71はSi等の半導体基板55、基板55上に設けられた絶縁体56、絶縁体56上に設けられた酸化イットリウム膜66、酸化イットリウム膜66上に設けられた強誘電体膜(STN膜)57、強誘電体膜(STN膜)57上に設けられた上部電極62(導電性電極)を有している。

【0035】

なお、電極62と基板55間で強誘電体キャパシタを構成している。

【0036】

具体的には、基板55は、Siのような半導体基板であるが、シリコン酸化膜のような絶縁膜あるいは、金属酸化物であっても、導電性膜であっても良い。

40

【0037】

絶縁体56は酸化シリコン(SiO₂)等の絶縁材料からなる。

【0038】

酸化イットリウム膜66は酸化イットリウム(Y₂O₃)の結晶を有する膜であり、強誘電体膜(STN膜)57を結晶化する際に下地となる部分である。

【0039】

膜の材料として酸化イットリウムを選択した利点は、酸素を含んでおり、かつ格子情報が強誘電体膜(STN膜)57の結晶と近似していることである。

【0040】

50

また、強誘電体膜（SNT膜）57との密着性がIrO₂を用いた場合よりも良好である。

【0041】

そのため、詳細は後述するが、酸化イットリウム膜66上にSNTを結晶化すると、酸素欠損がなく、かつ抗電界が200kV/cm以上の強誘電体膜（SNT膜）57が得られる。

【0042】

さらに、得られた強誘電体膜（SNT膜）57は結晶粒径が100nm以下の微細な膜となる。

【0043】

また、酸化イットリウムはIrO₂やPtと比べて低コストであり、コスト面でも有利である。

【0044】

強誘電体膜（SNT膜）57は膜材料としてSr、Ta、Nbを含有する材料であり、具体的な組成は例えばSr₂(Ta_{1-x}Nb_x)O₇(0<x<1)(SNT)である。

【0045】

上部電極62は導電体であればよく、例えばAl等が用いられる。

【0046】

半導体装置71は強誘電体メモリ201として用いることができる。

【0047】

この場合、基板55が強誘電体メモリ201の半導体基板202に相当し、半導体基板202のチャネル領域上に、絶縁体層203として酸化シリコン(SiO₂)等のゲート絶縁膜（絶縁体56）が形成される。さらに、絶縁体56上に酸化イットリウム膜66、および強誘電体204としての強誘電体膜（SNT膜）57を形成し、電極層205として上部電極62を設ける。

【0048】

なお、半導体装置71を強誘電体メモリ201として用いる場合、その構成は1Tr型であっても1T-1C型、2T-2C型、1T-2C型、あるいはその他の構成であっても良い。

【0049】

次に、半導体装置71の製造方法について説明する。

【0050】

本実施形態に係る半導体装置71の製造方法としては、スパッタリング法、塗布法（先に述べたゾル-ゲル法）、有機金属化合物の気相反応(MOCVD)、有機金属化合物の液体を霧状にして基板上に導入するミスト法等が挙げられる。

【0051】

ここではスパッタリング法を例にして説明する。

【0052】

スパッタリング法を用いる場合、まず、スパッタリング処理により下地の表面に強誘電体膜を形成し（膜形成手段による膜形成工程）、その後強誘電体膜をラジカル酸化（酸素導入工程）し、加熱する（加熱手段による加熱工程）ことによって半導体装置71が得られる。

【0053】

まず、スパッタリング装置101の構造について図2を参照して説明する。

【0054】

図2に示すように、スパッタリング装置101は、例えば、上部が開口し、有底円筒状の処理容器1と、処理容器1の上部を閉鎖可能に設けられた、内部が中空な円板状の筐体2とを備えている。筐体2により処理容器1の上部を閉鎖することによって処理室3が形成される。

10

20

30

40

50

【0055】

処理室3内には強誘電体膜が形成される半導体ウエハ等の被処理基板10を載置する載置台4が設けられている。

【0056】

処理容器1における載置台4との対向面には、電極5が埋設されている。電極5は、処理容器1の外部に設けられた高周波電源6から電圧を印加可能な構造となっている。電極5は、保護部材17によって支持され、載置台4と対向する電極5にはターゲット7が設けられている。ターゲット7の材質は、被処理基板10に形成される強誘電体膜の種類によって定められている。

【0057】

また、処理容器1の一端の側面には、処理ガス導入口8が設けられており、処理ガス導入口8には、処理ガス供給源9に通じる処理ガス供給管11a、11b、11cが接続されている。処理ガス供給管11a、11b、11cにはバルブ12、マスフローコントローラ13等が設けられており、処理ガス供給管11cは、処理容器1の壁部を貫通して処理室3の処理ガス導入口8に通じている。従って、処理室3内には、所定圧のガスを供給できる。本実施形態においては、処理ガス供給源9に処理ガスとして、Ar、Kr、Xe等の希ガスと酸素ガスが接続されている。

10

【0058】

前記処理ガス導入口8に対向する処理容器1の他端には、処理室3内を排気するための排気口14が設けられている。排気口14には真空ポンプ15などの排気装置に通じる排気管16が接続されている。この排気口14からの排気によって、例えば、処理室3内を所定の圧力に減圧できる。

20

【0059】

このようなスパッタリング装置101において、電極の高周波電源6によって、処理室3内に供給された処理ガスがプラズマ化し、希ガスイオンが発生する。電極5の電位を負電位に維持することにより、正電荷の希ガスイオンがターゲット7側に向かって飛翔し、衝突する。この衝突によってターゲット7からターゲット種が飛び出す。この希ガスイオンが衝突する可能性のある部分、例えば、ターゲット7の周辺部には、ターゲット7と同様の構成材質で形成された保護部材17が取り付けられている。これにより、希ガスイオンが誤ってターゲットの周辺に衝突しても、その衝突部からターゲット種以外の不純物が飛び出ることがない。

30

【0060】

処理ガスがプラズマ化された際に、処理室3内には酸素ラジカルが生じる。ターゲット7から飛び出したターゲット種は酸素ラジカルによって酸化され、被処理基板10の表面に堆積される。処理室3における酸素ラジカルに曝される部分、例えば、処理室3の内側表面であって被処理基板10とターゲット7間には、石英の皮膜が設置されている。この石英の皮膜によって酸素ラジカルの消失が抑制され、処理室3内のターゲット種が酸化される。

30

【0061】

次に、強誘電体膜に酸素ラジカルにより酸素を導入するためのプラズマ処理装置について図3を参照して説明する。

40

【0062】

図3はプラズマ処理装置103の縦断面の様子を模式的に示しており、プラズマ処理装置103は、天井部に開口部32を備えた略円筒状の処理容器33を備えている。この処理容器33は接地されている。この処理容器33の底部には被処理基板10を載置するためのサセプタ34が設けられている。このサセプタ34は処理容器33の外部に設けられた交流電源35からの給電によって、サセプタ34内のヒータ36を発熱させることにより、サセプタ34上の被処理基板10を例えば500程度まで加熱できる。

【0063】

処理容器33の底部には、ターボ分子ポンプなどの排気装置38に通じ、処理容器33

50

内の気体を排気するための排気口 37 が設けられている。排気口 37 のサセプタ 34 を挟んだ反対側であって、処理容器 33 の天井部には、供給口 39 が設けられている。供給口 39 には処理ガス供給源 41 に通じる供給管 42a、42b がマスフローコントローラ 43 を介して接続されている。本実施形態においては処理ガス供給源 41 には、酸素ガスと希ガスのクリプトンガス (Kr) の各供給源が接続されている。供給口 39 から処理容器 33 に供給されたガスはサセプタ 34 の被処理基板 10 を通過し、排気口 37 から排気される。なお、クリプトンガスの代わりに他の希ガスを用いても良い。

【0064】

処理容器 33 の開口部 32 には気密性を確保するための O リング 44 などのシール材を介して、例えば石英ガラスからなる誘電体窓 45 が設けられている。この誘電体窓 45 によって処理容器 33 が閉鎖され、処理容器 33 内に処理空間 46 が形成される。

10

【0065】

誘電体窓 45 の上方にはアンテナ部材 47 が設けられている。アンテナ部材 47 の上部には同軸導波管 48 が接続されている。同軸導波管 48 は、処理容器 33 の外部に設置されたマイクロ波供給装置 51 に接続されている。マイクロ波供給装置 51 で発生させた、例えば、2.45 GHz のマイクロ波は、同軸導波管 48 を通じて前記アンテナ部材 47 に伝播され、誘電体窓 45 を介して処理空間 46 内に放射される。処理容器 33 の側部には、被処理基板 10 を搬入する為の搬入口 52 を開閉するシャッタ 53 が設けられている。

20

【0066】

次に、加熱手段としてのアニール装置（炉）102 の構造について図 4 および図 5 を参考して説明する。

【0067】

アニール装置（炉）102 は、例えば、図 4 に示す様に軸が水平方向に向けられた略円筒形状の筐体 18 を有する。筐体 18 の軸方向の側面部はフランジ 19 によって閉鎖されており、筐体 18 内には閉鎖された処理室 20 が形成されている。筐体 18 の中央部には、被処理基板 10 を載置する載置板 21 が設けられている。

30

【0068】

筐体 18 の径方向の側面を覆う円筒部は肉厚に形成され、図 5 に示すように、円筒部を均一に加熱するためにヒータ 22 が全周に渡って設置されている。載置板 21 上の被処理基板 10 を全周方向から偏りなく加熱できる。ヒータ 22 は筐体 18 の外部に設置された電源 23 に接続されており、この電源 23 からの給電によって発熱する。電源 23 は、例えば、温度コントローラ 28 により制御されており、温度コントローラ 28 は電源 23 の給電出力を変えることによって、ヒータ温度を制御できる。例えば、載置板 21 には、温度センサとして熱電対が設けられている。熱電対による温度測定結果は、温度コントローラに出力でき、温度コントローラは温度測定結果に基づいてヒータ温度を調節できる。なお、符号 27 は石英管である。

30

【0069】

筐体 18 の一端の側面には、処理ガス導入口 24 が開口されており、処理ガス導入口 24 には処理ガス供給源 25 に通じる処理ガス供給管 26a、26b、26c が接続されている。処理ガス供給管 26a、26b、26c にはバルブ 12、マスフローコントローラ 13 が設けられており、処理室 20 内に所定圧のガスを供給できる。

40

【0070】

本実施形態においては処理ガス供給源 25 に、処理ガスとして、酸素ガスとアルゴンガスの各供給源が接続されている。なおアルゴンガスの代わりに窒素ガスを用いても良い。

【0071】

処理ガス導入口 24 に対向する筐体の他端の側面には筐体の外部に設置された排気装置 29 に通じ、処理室 20 内の雰囲気を排気するための排気口 31 が設けられている。

【0072】

図 2 に示したスパッタリング装置 101、図 3 に示したプラズマ処理装置 103、及び

50

図4、図5に示したアニール装置102は、以上の様な構成を有している。次に本発明の実施形態に係る強誘電体膜57(STN膜)の製造方法を、半導体装置1としての強誘電体メモリ201を製造する場合を例に挙げて説明する。

【0073】

最初に、図6に示すように、被処理基板10として、シリコンウエハである基板55上に絶縁体56および酸化イットリウム膜66が形成されたものを用意し、スパッタリング装置101に搬送し、図2に示す様に載置台4上に固定する。被処理基板10が載置台4に保持されると、排気口14から処理室3内の気体が排気され、処理室3内が例えば10⁻⁷Pa程度に減圧される。処理ガス導入口8から、アルゴンガスと酸素ガスが供給され、処理室3内がアルゴンガスと酸素ガスで満たされる。なお、処理室3内の圧力は例えば4Pa程度である。

10

【0074】

続いて、電極5に負電位の高周波電圧が印加され、この高周波電圧によって処理室3内のガスがプラズマ化され、アルゴンはアルゴンイオンになる。このアルゴンイオンは負電位の電極5側に引き寄せられ、高速でターゲット7に衝突する。ターゲット7にアルゴンイオンが衝突すると、ターゲット7からターゲット種が飛び出す。この飛び出したターゲット種は酸素ガスがプラズマ中で生じた酸素ラジカルによって酸化され、図7に示すように酸化イットリウム膜66上に強誘電体膜(STN膜)57が形成される。

20

【0075】

強誘電体膜(STN膜)57の堆積が所定時間継続されると高周波電圧の印加が停止され、スパッタリング装置におけるスパッタリング処理が終了する。

【0076】

強誘電体膜(STN膜)57が形成されると、被処理基板10は、スパッタリング装置101から搬出されプラズマ処理装置103に搬送される。

【0077】

プラズマ処理装置103では、被処理基板10が搬入出口52から搬入され、図3に示したように、例えば400に維持されたサセプタ34上に載置される。続いて供給口39から、酸素ガスとクリプトンガスの混合ガスが処理空間内に供給され処理空間内が混合ガス雰囲気に置換される。排気口37からは、処理空間内の気体が排気され、処理空間内が所定の圧力、例えば、133Pa程度に減圧される。さらに、マイクロ波供給装置51によってマイクロ波を発生させて、このマイクロ波がアンテナ部材47に伝播される。そして処理空間内の混合ガスがマイクロ波によってプラズマ化され、それによって処理空間内に発生した酸素ラジカル58によって図8に示す様に強誘電体膜(STN膜)57に酸素が導入される。なおこの際、強誘電体膜(STN膜)57には少量のクリプトンも導入される。

30

【0078】

所定時間、強誘電体膜(STN膜)57に酸素ラジカルによって酸素が導入されると、アンテナ部材47からのマイクロ波の放射が停止され、被処理基板10はプラズマ処理装置103から搬出される。

40

【0079】

なお、図9に示すように、搬出された被処理基板10を再度スパッタリング装置101に搬送して、スパッタリング処理とプラズマ処理を繰り返すことにより、多層の強誘電体膜(STN膜)57a、57b…57cを形成してもよい。

【0080】

この場合、強誘電体膜(STN膜)57a、57b…57cの厚さは例えば1nm以上10nm程度である。

【0081】

スパッタリング処理が終了すると、図4および図5に示すように被処理基板10はアニール装置102に搬送され、ヒータ22によって例えば900に昇温された載置板21上に載置される。処理ガス導入口24から処理室20内に酸素ガスあるいはアルゴンガス

50

が導入されると共に、排気口 31 からは処理室 20 内の気体が排気される。このように、処理室内には、軸方向に流れる気流が形成され、処理室 20 内がバージされ続けると共に、処理室 20 内が酸素ガスとアルゴンガスの雰囲気に置換される。900 に維持された載置板 21 上に載置された被処理基板 10 は加熱され、強誘電体膜 (STN 膜) 57 が酸化されて結晶化する。強誘電体膜 (STN 膜) 57 が結晶化されると、被処理基板 10 がアニール装置 102 から取り出され、アニール処理が終了する。

【0082】

アニール処理が終了すると、図 1 に示すように、強誘電体膜 (STN 膜) 57 上に上部電極 62 として上部導電体膜が形成される。上部導電体膜の成膜は、例えば、上述したようなスパッタリング処理により行われる。

10

【0083】

成膜時に使用するガス種を衝突断面積の大きな Kr、Xe を用いると強誘電体膜 (STN 膜) 57 へのダメージが低減するため回復アニール工程を省略できる。

【0084】

上部電極 62 をスパッタリングによって成膜する場合、導入ガスとして例えば希ガスである Kr、Xe、あるいは Kr、Xe と酸素を用いた場合、Xe の衝突断面積が Ar のものより大きい為、下層にある強誘電体膜 (STN 膜) 57 に対するダメージが低減されるため通常行われる回復アニール工程を省略することが可能である。

【0085】

以上の工程により、図 1 に示すような半導体装置 71 が作製される。

20

【0086】

このように、第 1 の実施形態によれば、半導体装置 71 が基板 55、絶縁体 56、酸化イットリウム膜 66、強誘電体膜 (STN 膜) 57、上部電極 62 を有し、強誘電体膜 (STN 膜) 57 は下地としての酸化イットリウム膜 66 上に設けられている。

【0087】

そのため、強誘電体膜 (STN 膜) 57 は酸素欠損がなく、抗電界が 200 kV/cm 以上で、微細な結晶粒径を有し、下地との密着性に優れている。

【0088】

また、半導体装置 71 は酸化イットリウム膜 66 上に強誘電体膜 (STN 膜) 57 を設けた構造となっているため、従来よりも小型化が可能で、安定した動作が可能であり、かつ低コストである。

30

【0089】

次に、第 2 の実施形態に係る半導体装置 71a について図 14 ~ 図 16 を参照して説明する。

【0090】

第 2 の実施形態に係る半導体装置 71a は、第 1 の実施形態において、窒化シリコン (SiN) 膜 76 をさらに設けたものである。

【0091】

まず、図 14 を参照して半導体装置 71a の概略構成を説明する。

40

【0092】

図 14 に示すように、半導体装置 71a は絶縁体としての SiO₂ 膜 77 と、基板 55 の間に SiN 膜 76 が設けられている。

【0093】

このように、SiO₂ 膜 77 と基板 55 の間に SiN 膜 76 を設けてもよく、このような構造とすることにより、ゲート絶縁物の誘電率を増加させることができる。

【0094】

次に、半導体装置 71a の製造方法について図 15 および図 16 を参照して説明する。

【0095】

まず、基板 55 として Si 基板を用意し、図 15 に示すように、基板 55 の表面を窒化して SiN 膜 76 を形成する。

50

【0096】

窒化処理の方法は特に限定しないが、例えばプラズマ処理が挙げられる。

【0097】

次に、窒化処理を施した基板55の表面に酸化イットリウム膜66を形成する。

【0098】

酸化イットリウム膜66の形成は、イットリウムを酸化雰囲気中でスパッタ形成する工程、酸化イットリウムを不活性ガス雰囲気中でスパッタ形成する工程、酸化イットリウムを酸化雰囲気中でスパッタ形成する工程、酸化イットリウムをゾル・ゲル法により形成する工程、のいずれかを用いてよいが、いずれの場合も形成された酸化イットリウム膜を酸素ラジカルで酸化することが好ましい。ここではイットリウムを酸化雰囲気中でスパッタ形成した。酸化雰囲気中でスパッタが行なわれるため、酸化イットリウム膜66の形成の際には図16に示すようにSiN膜76の表面が酸化されてSiO₂膜77が形成され、SiO₂膜77上に酸化イットリウム膜66が形成される。

10

【0099】

このようにして、SiO₂膜77と基板55の間にSiN膜76を設けることができる。

【0100】

なお、強誘電体膜(STN膜)57の形成方法は特に限定されないが、ゾル・ゲル法により形成する方法、スパッタリング形成する方法、および有機金属化合物の気相反応によって形成する方法のどれであってもよい。

20

【0101】

ここでは、酸化イットリウム膜66上に強誘電体膜(STN膜)57および上部電極62を形成する工程は、第1の実施形態と同様としたため、説明を省略する。

【0102】

このように、第2の実施形態によれば、半導体装置71が基板55、SiN膜76、SiO₂膜77、酸化イットリウム膜66、強誘電体膜(STN膜)57、上部電極62を有し、強誘電体膜(STN膜)57は下地としての酸化イットリウム膜66上に設けられている。

【0103】

従って、第1の実施形態と同様の効果を奏する。

30

【0104】

また、第2の実施形態によれば、半導体装置71がSiO₂膜77と基板55の間に設けられたSiN膜76を有している。

【0105】

そのため、第1の実施形態と比べて半導体装置71aの強誘電体メモリとしての特性をさらに向上させることができる。

【実施例】

【0106】

次に、具体的な実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。

40

【0107】

【実施例1】

図2～図5に示すスパッタリング装置101、プラズマ処理装置103、アニール装置(炉)102を用いて酸化イットリウム膜6nm上にSTN膜を130nm形成し、STN膜の表面を倍率10万倍にて観察した。

【0108】

結果を図10に示す。

【0109】

図10から明らかなように、STN膜は数10nmサイズの結晶粒径を有する微細な結晶を有しており(例えば図10の白矢印A、Bの示す領域)、酸化イットリウム薄膜上にSTN膜を形成することによって、結晶粒の微細化が図れることが分かった。

50

【0110】

【実施例2】

図2～図5に示すスパッタリング装置101、プラズマ処理装置103、アニール装置(炉)102を用いて実施例1と同様に酸化イットリウム薄膜上にSTN膜を形成し、X線回折装置(XRD)を用いて、 $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ の範囲にて結晶構造を分析した。

【0111】

結果を図11に示す。

【0112】

図11から明らかなように、酸化イットリウム薄膜上に、STN膜として、ペロブスカイトSTN(2/2/7)が形成されていることが分かった。

10

【0113】

【実施例3】

図2～5に示すスパッタリング装置101、プラズマ処理装置103、アニール装置(炉)102を用いて図1に示す半導体装置71を作製し、高周波CV特性を評価した。

【0114】

まず、基板55としてCzP型Siを用意し、基板55上に絶縁体56としてSiO₂を7nm形成した。

【0115】

さらに、絶縁体56に実施例1と同様の条件で酸化イットリウム膜66としてY₂O₃を6nm形成し、強誘電体膜(STN膜)57として比誘電率(STN)=30を130nm形成した。

20

【0116】

上部電極62としてはA1をスパッタリングにより形成した。

【0117】

強誘電体膜(STN膜)57のキャパシタ面積が $4.9 \times 10 - 4 \text{ cm}^2$ 、印加電圧の周波数が1MHzの条件下で高周波CV特性を評価した。

【0118】

結果を図12に示す。

【0119】

図12から明らかなように、半導体装置71のCV特性は、強誘電性を示す反時計回りのヒステリシス曲線を描いており、強誘電体膜(STN膜)57の抗電界は230kV/cmという驚異的な高さであることが分かった。

30

【0120】

また、強誘電体膜(STN膜)57に由来するメモリウインド(V_g)は6Vであることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0121】

以上説明の通り本発明の強誘電体膜、半導体装置、及びそれらの製造方法並びに強誘電体デバイスは、強誘電体メモリ装置等の電子部品や電子機器の製造に適用される。

40

【図面の簡単な説明】

【0122】

【図1】第1の実施形態に係る半導体装置71の縦断面図である。

【図2】スパッタリング装置101の縦断面図である。

【図3】プラズマ処理(酸素ラジカル処理)装置103を示す図である。

【図4】アニール装置(炉)102を側面から見た時の縦断面図である。

【図5】図3のアニール装置(炉)102を正面から見た時の縦断面図である。

【図6】本発明の実施形態による基板55上に絶縁体56および酸化イットリウム膜66が形成された被処理基板10の断面図である。

【図7】第1の実施形態に係る酸化イットリウム膜66上に強誘電体膜(STN膜)57が形成された被処理基板10の断面図である。

50

【図 8】第 1 の実施形態に係る強誘電体膜 (S T N 膜) 5 7 に酸素ラジカルが導入された被処理基板 1 0 の断面図である。

【図 9】図 8 の変形例である。

【図 10】酸化イットリウム膜上に形成された強誘電体膜 (S T N 膜) 5 7 の電子顕微鏡写真である。

【図 11】第 1 の実施形態に係る酸化イットリウム膜 6 6 上に形成された強誘電体膜 (S T N 膜) 5 7 の X 線回折 (X R D) による解析結果を示す図である。

【図 12】本発明の実施形態による酸化イットリウム膜 6 6 上に形成された強誘電体膜 (S T N 膜) 5 7 の C V 特性を示す図である。

【図 13】強誘電体メモリ 2 0 1 の構造を示す図である。

【図 14】第 2 の実施形態に係る半導体装置 7 1 a の縦断面図である。

【図 15】第 2 の実施形態に係る基板 5 5 上に S i N 膜 7 6 が形成された被処理基板 1 0 a の断面図である。

【図 16】第 2 の実施形態に係る基板 5 5 上に S i N 膜 7 6 が形成され、S i N 膜 7 6 上に酸化イットリウム膜 6 6 が形成された被処理基板 1 0 a の断面図である。

【符号の説明】

【0 1 2 3】

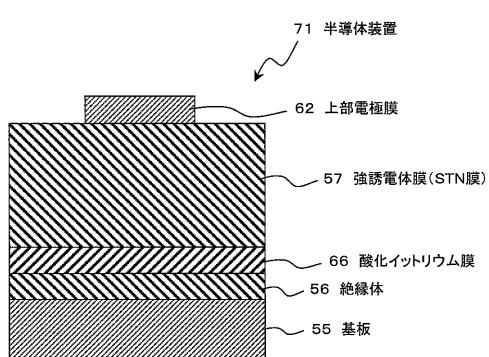
1	処理容器	10
2	筐体	
3	処理室	20
4	ウエハ載置台	
5	電極	
6	高周波電源	
7	ターゲット	
8	処理ガス導入口	
1 0	被処理基板	
1 1 a、1 1 b、1 1 c	処理ガス供給管	
1 2	バルブ	
1 3	マスフローコントローラ	30
1 4	排気口	
1 5	真空ポンプ	
1 6	排気管	
1 7	保護部材	
1 8	筐体	
1 9	フランジ	
2 0	処理室	
2 1	載置板	
2 2	ヒータ	
2 3	電源	
2 4	処理ガス導入口	40
2 5	処理ガス供給源	
2 6 a、2 6 b、2 6 c	処理ガス供給管	
2 7	石英管	
2 8	温度コントローラ	
2 9	排気装置	
3 1	排気口	
3 2	開口部	
3 3	処理容器	
3 4	サセプタ	
3 5	交流電源	50

- 3 6 ヒータ
 3 8 排気装置
 3 7 排気口
 3 9 供給口
 4 1 処理ガス供給源
 4 2 a、4 2 b 供給管
 4 3 マスフローコントローラ
 4 4 Oリング
 4 5 誘電体窓
 4 6 処理空間
 4 7 アンテナ部材
 4 8 同軸導波管
 5 1 マイクロ波供給装置
 5 2 搬入出口
 5 3 シャッタ
 5 5 基板
 5 6 絶縁体
 5 7 強誘電体膜 (STN膜)
 5 8 酸素ラジカル
 6 2 上部電極膜
 6 6 酸化イットリウム膜
 1 0 1 スパッタリング装置
 1 0 2 アニール装置 (炉)
 1 0 3 プラズマ処理装置

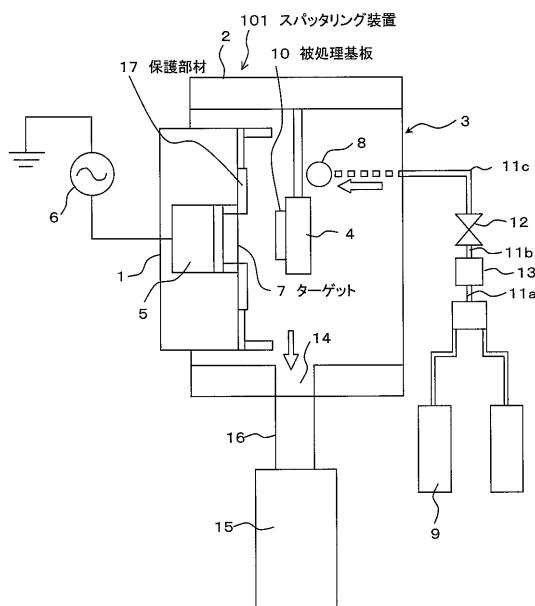
10

20

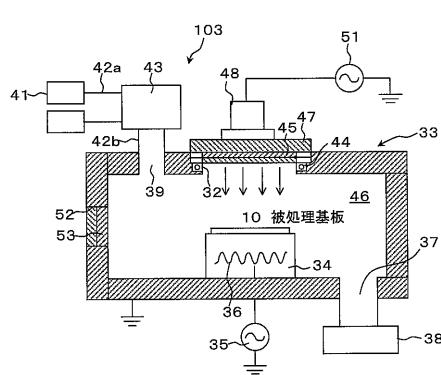
【図1】



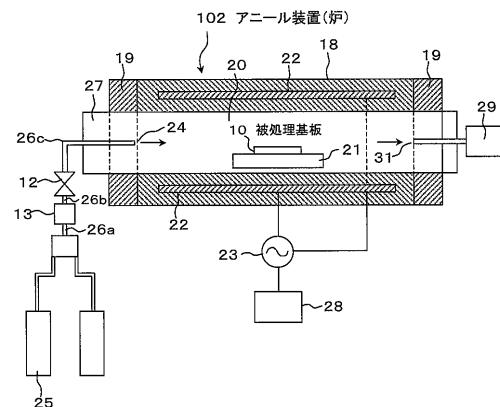
【図2】



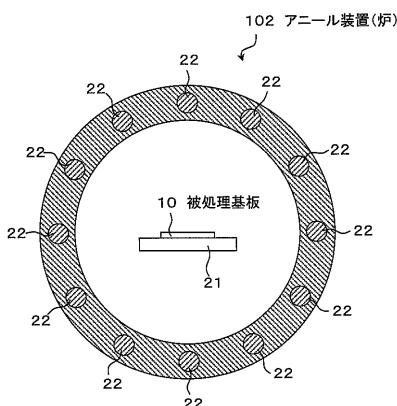
【 図 3 】



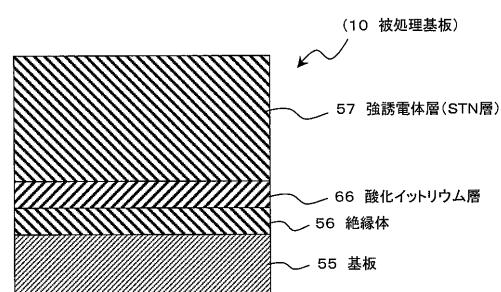
【 図 4 】



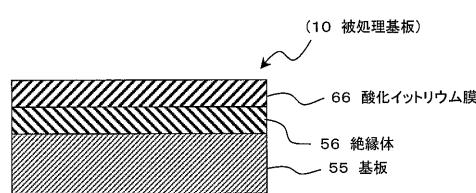
【図5】



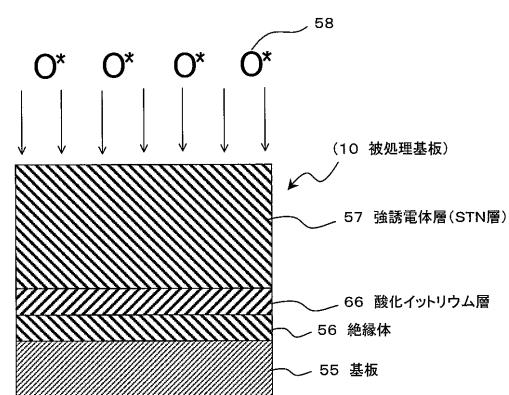
【図7】



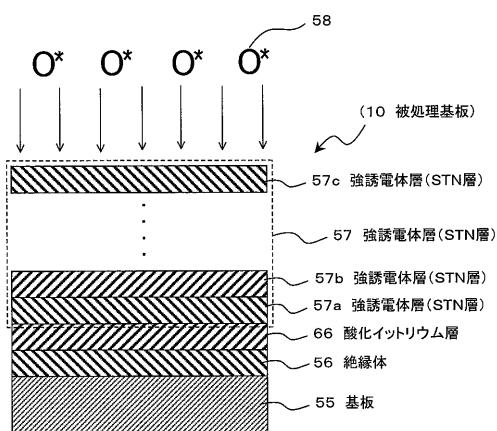
【 図 6 】



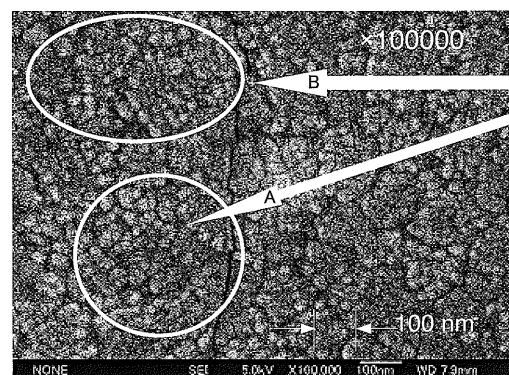
〔 8 〕



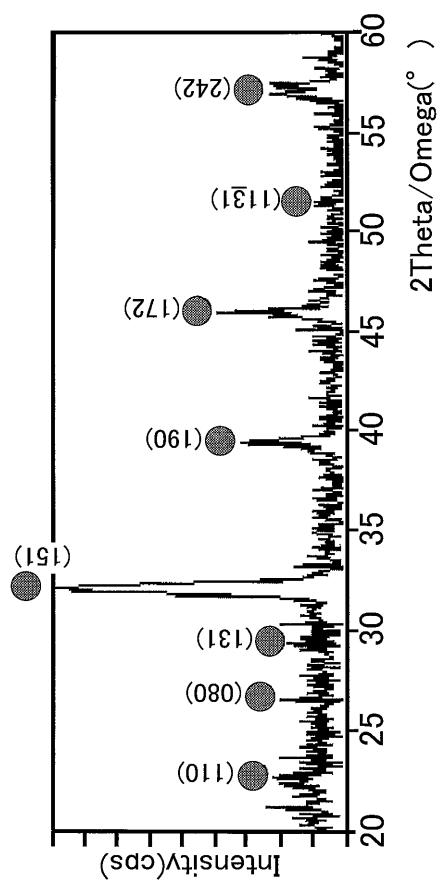
【図 9】



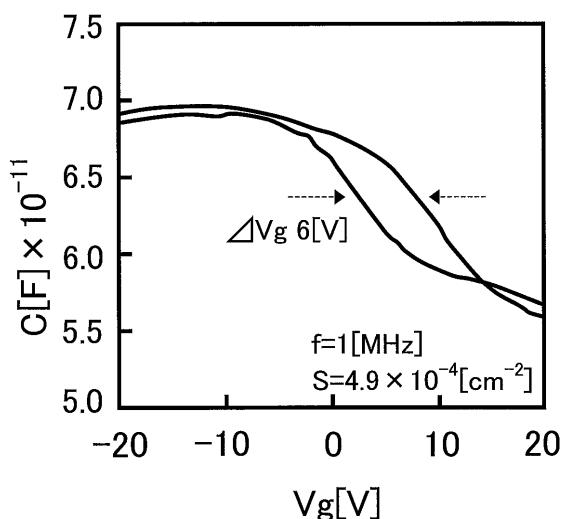
【図 10】



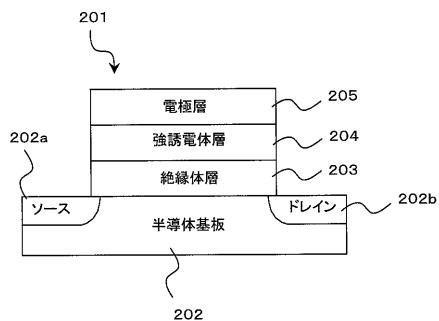
【図 11】



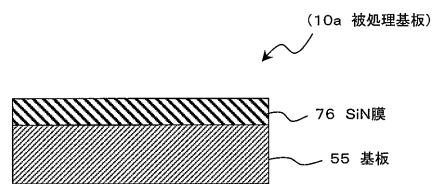
【図 12】



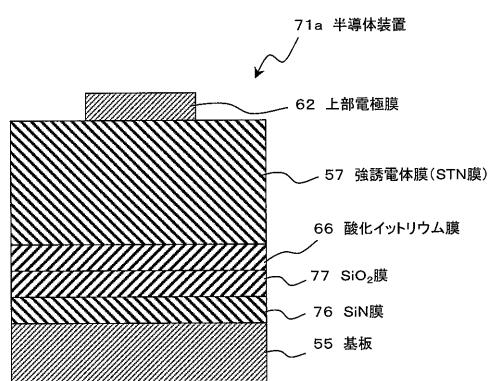
【図13】



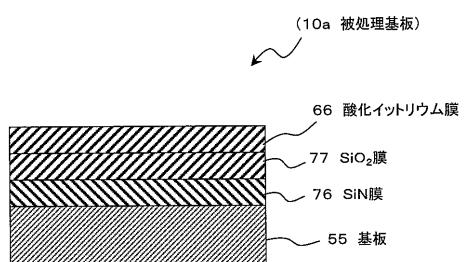
【図15】



【図14】



【図16】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 2 3 C 14/08

K

C 2 3 C 14/58

Z

(72)発明者 高橋 一郎

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大大学内

F ターム(参考) 4K029 AA06 AA24 BA50 BB02 BD01 CA06 DC05 DC35 GA01 GA02
5F058 BA10 BC03 BD01 BD05 BF06 BF14 BF46 BH02 BH03 BH16
BJ01
5F083 FR01 FR02 FR03 FR05 FR06 FR07 GA11 GA27 JA13 JA15
JA17 JA36 JA38 JA42 JA43 PR22 PR33