



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 30 858 T2** 2008.07.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 205 576 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 30 858.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP01/02632**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 917 597.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/083846**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.03.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.11.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.10.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.07.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 16/40** (2006.01)

H01L 21/31 (2006.01)

H01L 21/316 (2006.01)

H01L 27/10 (2006.01)

H01L 41/22 (2006.01)

H01L 41/24 (2006.01)

C23C 16/448 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2000091604 29.03.2000 JP

(73) Patentinhaber:
Seiko Epson Corp., Tokyo, JP

(74) Vertreter:
**Hoffmann, E., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 82166
Gräfelfing**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
NATORI, Eiji, Suwa-shi, Nagano 392-8502, JP

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KERAMIK**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Keramik, z. B. eines Oxidfilms, Nitridfilms und ferroelektrischen Films.

STAND DER TECHNIK

[0002] Ein Verfahren zur Abscheidung eines ferroelektrischen Produkts, ein Verfahren zur Abscheidung aus einer Lösung, ein Sputtering-Verfahren, ein Laser-Abtrageverfahren, ein MOCVD-Verfahren (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition), ein LSMCD-Verfahren (Liquid Source Misted Chemical Deposition) und dergl. sind bekannt. Auf dem Gebiet der Halbleiterbauelemente, wo eine hohe Integration erforderlich ist, sind das MOCVD-Verfahren und das LSMCD-Verfahren auf Aufmerksamkeit gestoßen. Insbesondere hat man sich für das LSMCD-Verfahren als ein Verfahren zur Bildung eines ferroelektrischen Films, der einen Kondensator aus ferroelektrischen Speicherbauelementen bildet, interessiert. Der Grund hierfür ist, dass das LSMCD-Verfahren eine einfache Kontrolle der Zusammensetzung des Films ermöglicht, Ungleichmäßigkeiten zwischen Wafern und Fertigungslosen verringert und im Vergleich zum MOCVD-Verfahren stabil ist.

[0003] Da jedoch im Fall der Bildung eines Halbleiterbauelements, einschließlich eines ferroelektrischen Kondensators, durch das LSMCD-Verfahren ein Nebel (feine Teilchen) des Rohmaterials im allgemeinen einen Teilchendurchmesser von 0,1 µm bis 0,3 µm aufweist, kann dieses Verfahren nicht auf ein Design-Rule von 0,5 µm oder weniger für Halbleiterbauelemente angewandt werden. Im Fall der Abnahme des Teilchendurchmessers des Nebels aus dem Ausgangsmaterial, das auf ein Design-Rule für Halbleiterbauelemente aufzubringen ist, nimmt die Abscheidungsrate erheblich ab, wodurch die Boden- oder Seitenbedeckung schlecht wird.

[0004] Im Fall der Bildung von ferroelektrischen Materialien, wie PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) und SBT ($\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$) ist eine hohe Prozesstemperatur erforderlich. Beispielsweise erfordert die Abscheidung von PZT im allgemeinen eine Temperatur von 600 bis 700°C und die Abscheidung von SBT eine Temperatur von 650 bis 800°C. Die Eigenschaften der ferroelektrischen Materialien hängen von ihrer Kristallinität ab. Im allgemeinen weisen ferroelektrische Materialien eine höhere Kristallinität mit besseren Eigenschaften auf.

[0005] In Halbleiterbauelementen, die mit einem Kondensator unter Einschluss eines ferroelektrischen Films (ferroelektrischer Kondensator) ausgerüstet sind, wie ferroelektrische Speicherbauelemente, werden Eigenschaften, wie Restpolarisationsei-

genschaften, Koerzitivfeldeigenschaften, Ermüdungseigenschaften und Aufdruckeigenschaften, in erheblichem Maße durch die Kristallinität der ferroelektrischen Materialien beeinflusst. Da die ferroelektrischen Materialien mehratomig sind und eine komplizierte Perovskit-Kristallstruktur aufweisen, müssen die Atome zum Zeitpunkt der Kristallisation mit einer großen Wanderungsenergie versehen werden, um ferroelektrische Materialien mit guter Kristallinität zu erhalten. Daher ist für die Kristallisation der ferroelektrischen Materialien eine hohe Prozesstemperatur erforderlich.

[0006] Wenn jedoch die Prozesstemperatur für den ferroelektrischen Film erhöht wird, besteht bei ferroelektrischen Speicherbauelementen die Tendenz zu einer Beschädigung. Speziell erfordert die Kristallisation der ferroelektrischen Materialien eine Hochtemperaturbehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre. Isolierschichten, die während der Hochtemperaturbehandlung aufgrund einer Oxidation von Polysilicium oder Elektrodenmaterialien entstehen, bewirken eine Verschlechterung der Eigenschaften des ferroelektrischen Kondensators. Pb und Bi, die bei PZT und SBT Elementbestandteile darstellen, neigen leicht zu einer Diffusion. Diese Elemente diffundieren in die Halbleiterbauelemente und bewirken bei ihnen eine Beeinträchtigung. Derartige Beeinträchtigungen entstehen in erheblichem Maße bei steigender Prozesstemperatur für den ferroelektrischen Film und bei einer stärkeren Integration der Halbleiterbauelemente (beispielsweise Halbleiterbauelemente mit einem Integrationsgrad von 1 Mbit oder mehr).

[0007] Daher wurden ferroelektrische Kondensatoren auf Halbleiterbauelemente angewandt, die in einem solchen Ausmaß integriert sind, dass die Bauelemente auch bei einer Erhöhung der Temperatur für den ferroelektrischen Film weniger beeinträchtigt werden (beispielsweise 1 Kbit bis 256 Kbit). Jedoch ist ein Integrationsgrad von 16 Mbit bis Gbit bereits für ein DRAM, Flash-Memory und dergl. erforderlich, wodurch die Anwendungsmöglichkeiten für ferroelektrische Speicherbauelemente begrenzt sind. Für den Fall, dass eine Beeinträchtigung der Bauelemente aufgrund einer Sauerstoffatmosphäre von hoher Temperatur verhindert wird, indem man die Prozesstemperatur für die ferroelektrischen Materialien senkt, nimmt die Kristallinität des ferroelektrischen Films ab. Infolgedessen nehmen die Restpolarisationseigenschaften der ferroelektrischen Kondensatoren ab, wobei auch die Ermüdungseigenschaften, die Aufdruckeigenschaften, die Retentionseigenschaften und dergl. sich verschlechtern.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Keramikmaterialien mit hervorragenden Eigenschaften, wie Kristal-

linität, bereitzustellen, wobei die Prozesstemperatur verringert wird.

[0009] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den nachgeordneten Ansprüchen definiert.

Herstellungsverfahren

[0010] Gemäß diesem Herstellungsverfahren können die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials auf dem Substrat abgeschieden werden, während sie mit kinetischer Energie versorgt werden, indem die aktive Spezies mit hoher kinetischer Energie und die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials vermischt werden, bevor die aktive Spezies und die feinen Teilchen in Kontakt mit dem Substrat kommen. Daher kann die Abscheidungsgeschwindigkeit gesteuert werden, selbst wenn die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials einen geringen Teilchendurchmesser, der in geeigneter Weise 0,1 µm oder weniger und in noch geeigneter Weise 0,01 µm oder weniger beträgt, aufweisen, wobei ein keramischer Film mit guter Boden- oder Seitenbedeckung gebildet werden kann.

[0011] Außerdem kann die Wanderungsenergie von Atomen im Film erhöht werden, indem man die feinen Teilchen durch die aktive Spezies mit Energie versorgt. Als Ergebnis lassen sich keramische Materialien mit hervorragenden Filmeigenschaften, z. B. in Bezug auf Kristallinität, bei einer geringeren Prozesstemperatur bilden, verglichen mit dem Fall, bei dem keine aktive Spezies zugeführt wird.

[0012] Da der durch das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren erhaltene Film gleichmäßig verteilte winzige Leerstellen aufweist, können die Atome leicht wandern. Daher kann der für die Kristallisation erforderliche Energiebetrag verringert werden, was zu einer weiteren Senkung der Prozesstemperatur führt.

[0013] Wie vorstehend ausgeführt, lassen sich bei der Bildung von ferroelektrischen Materialien durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ferroelektrische Materialien mit hoher Kristallinität bei einer Prozesstemperatur von 500°C oder weniger erhalten. Beispielsweise kann im Fall von SBT eine Kristallisation bei einer Temperatur von vorzugsweise 600°C oder weniger und insbesondere von 450°C oder weniger vorgenommen werden. Im Fall von PZT kann eine Kristallisation bei einer Temperatur von vorzugsweise 500°C oder weniger und insbesondere von 450°C oder weniger vorgenommen werden. Im Fall von BST ((Ba,Sr)TiO₃) kann eine Kristallisation bei einer Temperatur von vorzugsweise 500°C oder weniger und insbesondere von 450°C oder weniger vorgenommen werden.

[0014] Nachstehend finden sich weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens.

[0015] Der Durchmesser (beispielsweise der Durchmesser, der dem Maximum der Durchmesser-Verteilung entspricht) des feinen Teilchens beträgt 0,1 µm oder weniger und insbesondere 0,01 µm oder weniger. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann auf die Herstellung von Halbleiterbauelementen angewandt werden, bei denen ein sehr feines Muster erforderlich ist, indem man beispielsweise den Teilchendurchmesser des feinen Teilchens in diesem Bereich ansiedelt.

[0016] Das feine Teilchen kann elektrisch geladen sein. Das feine Teilchen kann durch eine elektrische Entladung (Glühentladung, Bogenentladung) oder durch Reibung während eines Verfahrens, bei dem es durch ein Zufuhrrohr fließt, elektrisch geladen werden, wobei man die Größe des feinen Teilchens beispielsweise innerhalb des oben spezifizierten Bereiches ansiedelt.

[0017] Für den Fall, dass die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials auf diese Weise elektrisch geladen werden, ermöglicht die Verwendung von Ionen mit einer Polarität, die sich von der Polarität der feinen Teilchen unterscheidet, als aktive Spezies, dass die feinen Teilchen an diese Ionen gebunden werden. Infolgedessen wird das Ausgangsmaterial durch die kinetische Energie der aktiven Spezies in sicherer Weise dem Substrat zugeführt.

[0018] Bei der aktiven Spezies kann es sich um ein Radikal oder ein Ion handeln. Im Fall der Verwendung eines Ions als aktiver Spezies kann die kinetische Energie der aktiven Spezies durch Erden des Substrats erhöht werden.

[0019] Bei der aktiven Spezies kann es sich um ein Radikal oder ein Ion des Ausgangsmaterials, das Bestandteil der Ausgangsmaterialien für die keramischen Materialien wird, um ein durch Aktivieren von Inertgas erhaltenes Ion oder um eine Kombination davon handeln. Bei der aktiven Spezies kann es sich um ein Radikal oder um ein Ion von Sauerstoff oder Stickstoff handeln, wenn diese als Ausgangsmaterialien für die keramischen Materialien verwendet werden. Bei der aktiven Spezies kann es sich um ein Ion eines Inertgases, wie Argon oder Xenon, handeln, wenn die aktive Spezies nicht als Ausgangsmaterial für die keramischen Materialien verwendet wird.

[0020] Als Verfahren zur Erzeugung von Radikalen oder Ionen lassen sich herkömmliche Verfahren angeben, z. B. Verfahren zur Bildung einer aktiven Spezies unter Verwendung von Hochfrequenz, Mikrowellen, ECR (Elektronen-Zyklotronresonanz) und dergl. Bei der aktiven Spezies kann es sich neben Radika-

len oder Ionen auch um Ozon handeln. Ozon lässt sich unter Verwendung eines Ozonisators bilden.

[0021] Mindestens die aktive Spezies kann dem Substrat in einem beschleunigten Zustand zugeführt werden. Die kinetische Energie des Ausgangsmaterials kann gesteuert werden, indem auf diese Weise die aktive Spezies beschleunigt wird, wodurch eine Steuerung der Filmbildungsgeschwindigkeit, eine Verbesserung der Bedeckungseigenschaften des Films und eine weitere Verringerung der Prozesstemperatur erreicht werden können. Als Verfahren zur Beschleunigung der aktiven Spezies kann ein Verfahren unter Anlegen eines elektrischen Felds oder dergl. angewandt werden.

[0022] Der keramische Film kann auf einem Teil des Substrats ausgebildet werden. Speziell wird bei diesem Herstellungsverfahren ein keramischer Film nicht auf der gesamten Oberfläche des Substrats, sondern nur in einem winzigen Teilbereich gebildet. Das folgende Verfahren eignet sich für dieses Herstellungsverfahren. Speziell kann das Herstellungsverfahren eine Stufe der Bildung einer filmbildenden Region mit Affinität für zu bildende keramische Materialien und einer nicht-filmbildenden Region ohne Affinität für die zu bildenden keramischen Materialien umfassen, wodurch sich ein keramischer Film in der filmbildenden Region selbständig anordnet.

[0023] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene keramische Materialien können für verschiedene Anwendungsarten eingesetzt werden. Die folgenden Bauelemente stellen typische Anwendungsbeispiele dar.

[0024] Ein Halbleiterbauelement, das einen Kondensator umfasst, der einen dielektrischen Film umfasst, der nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren gebildet worden ist. Als Beispiele für ein derartiges Halbleiterbauelement lassen sich ein DRAM unter Verwendung von paraelektrischen Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten worden sind, als dielektrischer Film, ein Speicherbauelement unter Verwendung von ferroelektrischen Materialien (FeRAM) und dergl. erwähnen.

[0025] Ein piezoelektrisches Bauelement, das einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Film umfasst. Dieses piezoelektrische Bauelement kann auf Betätigungsvorrichtungen, Tintenstrahlköpfe für Tintenstrahldrucker und dergl. angewandt werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0026] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung zur Erläuterung eines Herstellungsverfahrens und eines Bauelements gemäß einer ersten Ausführungsform

der vorliegenden Erfindung.

[0027] [Fig. 2A](#) und [Fig. 2B](#) zeigen in schematischer Weise ein Herstellungsverfahren und ein Bauelement gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, wobei [Fig. 2A](#) einen Grundriss eines Substrats zeigt und [Fig. 2B](#) einen Querschnitt entlang der Linie A-A von [Fig. 2A](#) zeigt.

[0028] [Fig. 3](#) zeigt eine schematische Querschnittsansicht zur Erläuterung eines Halbleiterbauelements (ferroelektrisches Speicherbauelement) gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

BESTE AUSFÜHRUNGSFORM ZUR DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Erste Ausführungsform

[0029] [Fig. 1](#) zeigt in schematischer Weise ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von keramischen Materialien gemäß der vorliegenden Ausführungsform.

[0030] In der vorliegenden Ausführungsform wird eine zur Durchführung von LSMCD geeignete Vorrichtung als Herstellungsvorrichtung **1000** für keramische Materialien verwendet. Die Herstellungsvorrichtung **1000** umfasst einen Zufuhrabschnitt **100** für eine aktive Spezies, einen Zufuhrabschnitt **200** für Ausgangsmaterial, einen Mischabschnitt **300** und einen Grundabschnitt (Anordnungsabschnitt) **40** für ein Substrat.

[0031] Der Zufuhrabschnitt **100** für aktive Spezies bildet aktive Spezies, wie Radikale oder Ionen, nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren. Die aktiven Spezies werden in den Mischabschnitt **300** übertragen.

[0032] Im Fall der Verwendung von Ionen als aktiven Spezies können Ar^+ , Kr^+ , Xe^+ , O^+ , O^{2+} , N^+ und dergl. verwendet werden. In diesem Fall kann die kinetische Energie dieser aktiven Spezies durch Erden des Grundabschnitts **40** erhöht werden. Im Fall der Bildung eines Oxids, wie SBT oder PZT, können O^+ und O^{2+} als aktive Spezies verwendet werden. Im Fall der Bildung eines Nitrids, kann N^+ als aktive Spezies verwendet werden. Die gemeinsame Verwendung von Ionen eines Inertgases ermöglicht es, Sauerstoff oder Stickstoff in wirksamer Weise in die Kristalle einzuführen, wodurch ferroelektrische Materialien mit besserer Kristallinität erhalten werden können.

[0033] Der Zufuhrabschnitt **200** für das Ausgangsmaterial umfasst einen Ausgangsmaterialbehälter **210** zur Aufbewahrung von keramischen Materialien, wie Organometallverbindungen oder Organometallkomplexen, und einen Nebelbildungsabschnitt **220** zur Bildung eines Nebels der Ausgangsmaterialien.

Die vernebelten Ausgangsmaterialien werden in den Mischabschnitt **300** übertragen.

[0034] Hinsichtlich des Mischabschnittes **300** gibt es keine speziellen Beschränkungen, sofern das aus dem Zufuhrabschnitt **200** für das Ausgangsmaterial zugeführte Ausgangsmaterial mit der aus dem Zufuhrabschnitt **100** für die aktiven Spezies zugeführten aktiven Spezies vermischt werden kann. Ein Sieb **320** ist am Ende des Mischabschnittes **300** vorgesehen.

[0035] Der Grundabschnitt (Anordnungsabschnitt) **40** weist einen Heizabschnitt zum Erwärmen des Substrats **10** auf eine vorgegebene Temperatur auf. Der Grundabschnitt **40** ist geerdet.

[0036] In der vorliegenden Ausführungsform kann ein elektrisches Feld zwischen dem Mischabschnitt **300** und dem Grundabschnitt **40** anstelle einer Erdung des Grundabschnittes **40** angelegt werden, wodurch die Ionenspezies (die aktiven Spezies und das Ausgangsmaterial), die dem Grundabschnitt **40** aus dem Mischabschnitt **300** zugeführt werden, beschleunigt werden. Beispielsweise können die Ionenspezies mit positiven und negativen Ladungen durch Anlegen einer Vorspannung an den Grundabschnitt **40** beschleunigt werden. Ein elektrisches Feld kann angelegt werden, so dass das Substrat entweder positiv oder negativ geladen wird. In diesem Fall wird die Polarität des Substrats in unterschiedlicher Weise zur Polarität der aktiven Spezies eingestellt. Die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials können in sicherer Weise dem Substrat **10** zugeführt werden, indem auf diese Weise mindestens die aktiven Spezies unter Anwendung eines elektrischen Feldes beschleunigt werden. Daher kann die Prozesstemperatur, die zur Steuerung der Abscheidungsgeschwindigkeit und für die Kristallisation erforderlich sind, weiter gesenkt werden.

[0037] Mit der Herstellungsvorrichtung **1000** wird ein keramischer Film **20** durch die folgenden Stufen gebildet.

[0038] Im Zufuhrabschnitt **200** für das Ausgangsmaterial wird das dem Nebelbildungsabschnitt **220** aus dem Ausgangsmaterialbehälter **210** zugeführte Ausgangsmaterial beispielsweise unter Verwendung von Ultraschallwellen vernebelt, um einen Nebel (feine Teilchen des Ausgangsmaterials) mit einem Teilchendurchmesser mit einem Verteilungsspeak innerhalb von $0,1 \mu\text{m}$ oder weniger und vorzugsweise von $0,01 \mu\text{m}$ oder weniger zu bilden. Der Teilchendurchmesser des Nebels kann durch die Frequenz der Ultraschallwellen, die Ausgangsleistung und dergl. verändert werden. Der im Nebelbildungsabschnitt **220** gebildete Nebel wird in den Mischabschnitt **300** übertragen. Die aktiven Spezies werden aus dem Zufuhrabschnitt **100** für die aktive Spezies dem

Mischabschnitt **300** zugeführt. Der Nebel und die aktiven Spezies, die im Mischabschnitt **300** vermischt worden sind, werden aus dem Mischabschnitt **300** dem Substrat **10** zugeführt, wodurch der keramische Film **20** auf dem Substrat **10** gebildet wird.

[0039] Erfindungsgemäß werden die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials auf dem Substrat **10** abgeschieden, wobei eine Versorgung mit kinetischer Energie durch Vermischen der aktiven Spezies mit hoher kinetischer Energie und des Nebels (feine Teilchen des Ausgangsmaterials) im Mischabschnitt **300** vorgesehen ist, bevor man die aktiven Spezies und den Nebel in Kontakt mit dem Substrat **10** gelangen lässt. Daher kann die Abscheidungsgeschwindigkeit gesteuert werden, selbst wenn die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials einen Teilchendurchmesser von $0,01 \mu\text{m}$ oder weniger aufweisen, wodurch ein keramischer Film **20** mit guter Boden- oder Seitenbedeckung gebildet werden kann.

[0040] Außerdem kann die Wanderungsenergie von Atomen im Film erhöht werden, indem man die feinen Teilchen des Ausgangsmaterials durch die aktiven Spezies mit Energie versorgt. Infolgedessen lassen sich keramische Materialien mit hervorragenden Filmbildungseigenschaften, z. B. in Bezug auf die Kristallinität, bei einer niedrigeren Prozesstemperatur bilden, verglichen mit dem Fall, bei dem keine aktiven Spezies zugeführt werden.

[0041] Da der gemäß der vorliegenden Ausführungsform erhaltene Film durch ein LSMCD-Verfahren gebildet wird und gleichmäßig verteilte winzige Leerstellen aufweist, können die Atome leicht wandern. Daher kann der Energiebetrag, der für die Kristallisation erforderlich ist, verringert werden, wodurch sich eine weitere Verringerung der Prozesstemperatur ergibt.

Zweite Ausführungsform

[0042] Die [Fig. 2A](#) und [Fig. 2B](#) erläutern ein modifiziertes Beispiel des erfindungsgemäßen Abscheidungsverfahrens. [Fig. 2A](#) ist ein Grundriss zur Darstellung des Substrats **10**. [Fig. 2B](#) ist eine Querschnittansicht entlang der Linie A-A von [Fig. 2A](#).

[0043] Die vorliegende Ausführungsform erläutert ein Beispiel der partiellen Abscheidung der keramischen Materialien auf dem Substrat **10**. Da die Fläche, bei der ein Aufheizen erforderlich ist, in relativer Weise durch die partielle Abscheidung der keramischen Materialien verringert wird, verglichen mit dem Fall, bei dem die keramischen Materialien auf der gesamten Oberfläche ausgebildet werden, lässt sich der Energiebetrag, der für die Aufheizbehandlung erforderlich ist, senken. Infolgedessen kann die Temperatur des Aufheizverfahrens in relativer Weise verringert werden. Daher lässt sich erfindungsgemäß eine

weitere Verringerung der Prozesstemperatur erreichen, zusätzlich zu einer Verringerung aufgrund der Verwendung der aktiven Spezies.

[0044] In der vorliegenden Ausführungsform umfasst das Substrat **10** einen Körperbereich **12** und filmbildende Abschnitte **14** und einen nicht-filmbildenden Abschnitt **16**, die im Körperbereich **12** ausgebildet sind.

[0045] Die filmbildenden Abschnitte **14** werden unter Verwendung eines Materials mit hoher chemischer oder physikalischer Affinität für die auf dem Substrat **10** ausgebildeten keramischen Materialien gebildet, z. B. unter Verwendung eines Materials mit guter Benetzbarkeit durch das Ausgangsmaterial der keramischen Materialien. Dagegen wird der nicht-filmbildende Abschnitt **16** unter Verwendung eines Materials gebildet, das eine schlechte chemische oder physikalische Affinität für die abzuscheidenden keramischen Materialien aufweist, z. B. ein Material, das eine schlechte Benetzbarkeit mit dem Ausgangsmaterial der keramischen Materialien aufweist. Der keramische Film **20** wird mit einem speziellen Muster ausgebildet, indem man auf diese Weise auf der Oberfläche des Substrats **10** in spezieller Weise die filmbildenden Abschnitte **14** in den Regionen ausbildet, in denen die Bildung eines keramischen Films **20** angestrebt wird.

[0046] Im Fall der Bildung eines ferroelektrischen Films als keramischer Film kann beispielsweise Iridiumoxid als Material für die filmbildenden Abschnitte **14** verwendet werden und eine Fluorverbindung kann als Material für den nicht-filmbildenden Abschnitt **16** verwendet werden.

[0047] Das Verfahren zur Herstellung von keramischen Materialien gemäß der vorliegenden Ausführungsform kann auf verschiedene Typen von keramischen Materialien, wie ferroelektrischen Materialien, angewandt werden. Das Verfahren kann in geeigneter Weise insbesondere auf schichtförmigem Perovskit angewandt werden. Bei schichtförmigem Perovskit besteht die Tendenz, dass Sauerstoff, insbesondere Radikale (atomarer Sauerstoff), einer Diffusion in einer Richtung, die die c-Achse rechtwinklig schneidet, unterliegen. Daher unterliegen Radikale beim Aufheizverfahren für die Kristallisation leicht einer Wanderung von der Seite des keramischen Films **20** aus. Im Ergebnis wird der Sauerstoffverlust in Perovskit verringert und die Polarisationsseigenschaften werden verbessert, wodurch eine Beeinträchtigung der Ermüdungseigenschaften, der Aufdruckeigenschaften und dergl. vermieden wird.

Dritte Ausführungsform

[0048] **Fig. 3** erläutert ein Beispiel für ein Halbleiterbauelement (ferroelektrisches Speicherbauelement

5000) unter Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren erhaltenen ferroelektrischen Materialien.

[0049] Das ferroelektrische Speicherbauelement **5000** umfasst eine CMOS-Region R1 und eine Kondensatorregion R2, die auf der CMOS-Region R1 ausgebildet ist. Die CMOS-Region R1 weist eine herkömmliche Struktur auf. Speziell umfasst die CMOS-Region R1 ein Halbleitersubstrat **1**, eine Bauteilisolierungsregion **2** und einen auf dem Halbleitersubstrat **1** gebildeten MOS-Transistor **3** sowie eine dielektrische Zwischenschicht **4**. Die Kondensatorregion R2 umfasst einen Kondensator C100, der aus einer unteren Elektrode **5**, einem ferroelektrischen Film **6**, einer oberen Elektrode **7**, einer Verbindungsschicht **8a**, die an die untere Elektrode **5** angeschlossen ist, eine Verbindungsschicht **8b**, die an die obere Elektrode **7** angeschlossen ist, und eine Isolierschicht **9**. Eine Dotierungsdiffusionsschicht **3a** des MOS-Transistors **3** und die untere Elektrode **5**, die Bestandteile des Kondensators C100 sind, sind über eine Kontaktschicht **11**, die aus Polysilicium oder einem Wolframstecker gebildet sind, verbunden.

[0050] Im ferroelektrischen Speicherbauelement **5000** gemäß der vorliegenden Ausführungsform kann der ferroelektrische (PZT, SBT) Film **6**, der Bestandteil des Kondensators C100 ist, bei einer Temperatur gebildet werden, die unter der Temperatur für herkömmliche ferroelektrische Materialien ist. Beispielsweise kann im Fall von PZT der ferroelektrische Film **6** bei 500°C oder weniger gebildet werden. Im Fall von SBT kann der ferroelektrische Film **6** bei 600°C oder weniger gebildet werden. Gemäß der vorliegenden Ausführungsform kann die Kristallisationstemperatur auf 450°C oder weniger gesenkt werden, indem man die Restpolarisation auf etwa 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Fall von PZT festlegt, oder auf etwa 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ im Fall von SBT, wobei die Ermüdungseigenschaften, die Aufdruckeigenschaften und die Retentionseigenschaften gleichwertig wie bei herkömmlichen ferroelektrischen Materialien sind.

[0051] Da daher verhindert werden kann, dass die CMOS-Region R1 zum Zeitpunkt der Bildung des ferroelektrischen Films **6** gemäß der vorliegenden Ausführungsform durch Wärmeeinwirkung beschädigt wird, kann der Kondensator C100 für hochgradig integrierte ferroelektrische Speicherbauelemente eingesetzt werden. Da außerdem der ferroelektrische (PZT, SBT) Film **6** bei einer Temperatur gebildet werden kann, die unter der Temperatur für herkömmliche ferroelektrische Materialien liegt, kann eine Beeinträchtigung der Verbindungsschichten oder Elektrodenabschnitte selbst dann verhindert werden, wenn keine teuren Materialien, wie Iridium und Platin, als Materialien für die Verbindungsschichten (nicht dargestellt) in der CMOS-Region R1 und den Elektrodenabschnitten **5** und **7**, die Bestandteile des Kon-

densators C100 sind, verwendet werden. Somit können billige Aluminiumlegierungen als Materialien für die Verbindungsschicht und die Elektrodenabschnitte verwendet werden, wodurch die Kosten gesenkt werden können.

[0052] Bei Halbleiterbauelementen, wie CMOS, werden im allgemeinen ein Halbleiterprozess und ein Kondensatorprozess voneinander isoliert, um eine Verunreinigung aufgrund von ferroelektrischen Materialien (PZT, SBT) zu verhindern. Da jedoch beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren die Prozesstemperatur für die ferroelektrischen Materialien verringert werden kann, können Kondensatoren kontinuierlich nach Durchführung einer Multilager-Verbindungsstufe, die die letzte Stufe bei einem herkömmlichen Halbleiterprozess darstellt, gebildet werden. Daher kann die Anzahl an Prozessen, die voneinander isoliert werden müssen, verringert werden, wodurch das Verfahren vereinfacht werden kann. Da außerdem das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren keine Isolierung des Halbleiterprozesses und des Kondensatorprozesses erforderlich macht, erweist sich das Verfahren als vorteilhaft für die Herstellung eines Halbleiterbauelements, einschließlich Logikschaltungen, analogen Schaltungen und dergl. in Kombination miteinander.

[0053] Unter Anwendung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens gebildete dielektrische Materialien können nicht nur auf das vorstehende ferroelektrische Speicherbauelement angewandt werden, sondern auch auf verschiedene Typen von Halbleiterbauelementen. Beispielsweise kann im Fall eines DRAM die Kapazität eines Kondensators erhöht werden, indem man paraelektrische Materialien mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten, wie BST, verwendet.

[0054] Unter Anwendung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens gebildete ferroelektrische Materialien können auf andere Anwendungen, wie piezoelektrische Materialien von piezoelektrischen Vorrichtungen für Betätigungsvorrichtungen oder Tintenstrahlköpfe für Tintenstrahldrucker, angewandt werden.

[0055] Nitride (Siliciumnitrid, Titannitrid), die beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren gebildet worden sind, können zur Passivierung von Filmen und lokalen Verbindungsfilm von Halbleiterbauelementen und dergl. eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von keramischen Materialien, umfassend
das Bilden von feinen flüssigen Teilchen von Ausgangsmaterialarten, die zumindest einen Teil von Ausgangsmaterialien für keramische Materialien darstellen, wobei jedes der feinen flüssigen Teilchen ei-

nen Durchmesser von 0,1 µm oder weniger aufweist, das Bilden von aktiven Spezies, bei denen es sich um Radikale oder Ionen handelt,
das Vermischen der feinen flüssigen Teilchen und der Radikale oder Ionen in einem Mischabschnitt (**300**),
das Zuführen der vermischten feinen flüssigen Teilchen und der Radikale oder Ionen zu einem Substrat (**10**) und
das Bilden eines keramischen Films (**20**) auf dem Substrat (**10**) durch ein Liquid-Source-Misted-Chemical-Deposition-Verfahren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der Durchmesser der einzelnen feinen flüssigen Teilchen 0,01 µm oder weniger beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die feinen flüssigen Teilchen elektrisch geladen sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem es sich bei den aktiven Spezies um Radikale oder Ionen der Ausgangsmaterialarten, die Bestandteil der Ausgangsmaterialien für die keramischen Materialien wird, handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem es sich bei den aktiven Spezies um Radikale oder Ionen von Sauerstoff oder Stickstoff handelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem es sich bei den aktiven Spezies um Ionen handelt, die durch Aktivieren von Inertgas erhalten worden sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem es sich beim Inertgas um Ionen von Argon oder Xenon handelt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem mindestens die aktiven Spezies dem Substrat (**10**) in einem beschleunigten Zustand zugeführt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem der keramische Film (**20**) auf einem Teil des Substrats (**10**) ausgebildet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, ferner umfassend eine Stufe der Bildung einer filmbildenden Region (**14**) mit Affinität für die zu bildenden keramischen Materialien und einer nicht-filmbildenden Region (**16**) ohne Affinität für die zu bildenden keramischen Materialien, wodurch ein keramischer Film (**20**) sich in der filmbildenden Region (**14**) selbständig anordnet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem es sich beim keramischen Film (**20**) um ein ferroelektrisches Material handelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das

ferroelektrische Material bei einer Temperatur von 600°C oder weniger gebildet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das ferroelektrische Material bei einer Temperatur von 450°C oder weniger gebildet wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

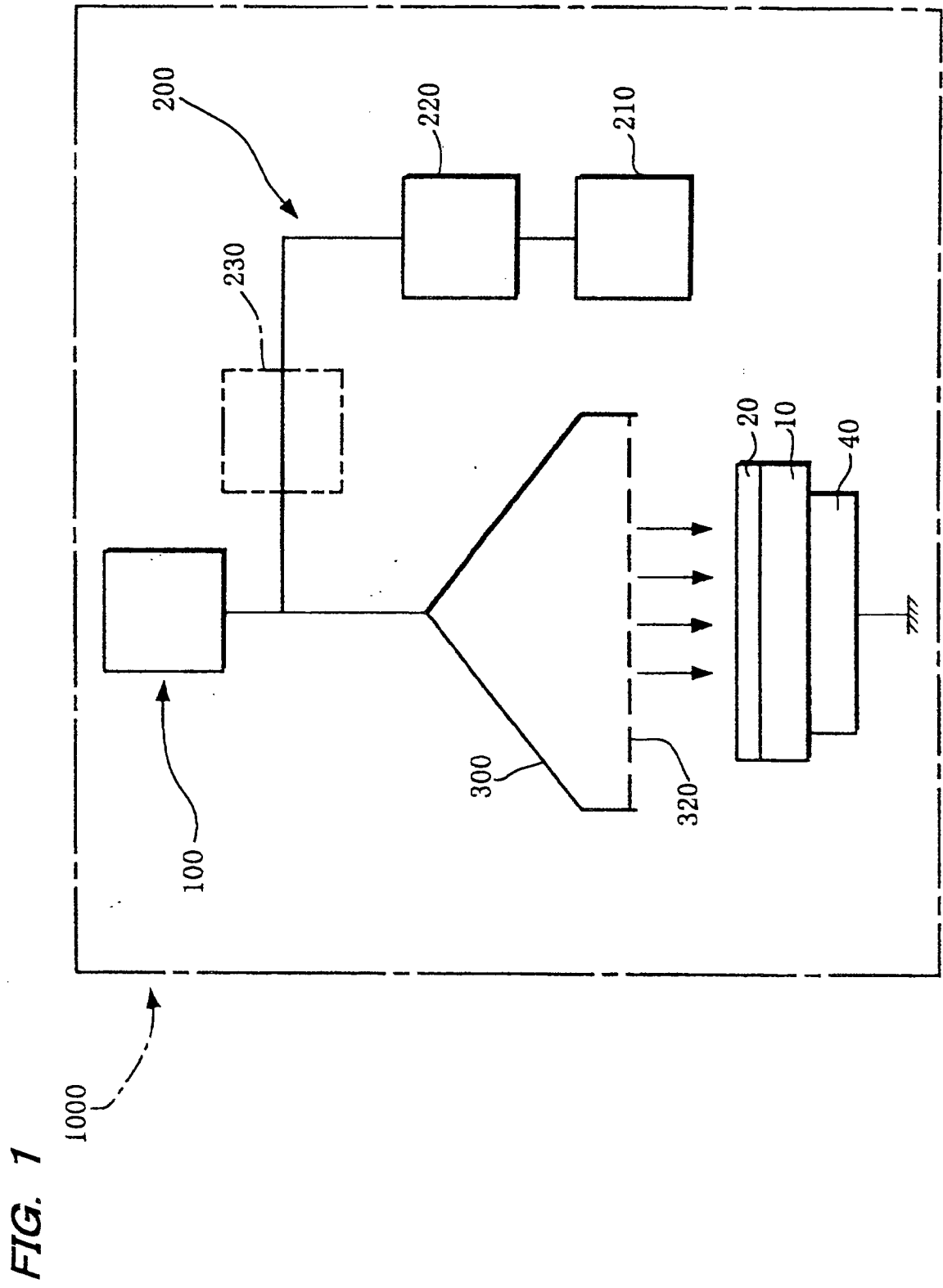


FIG. 1

1000

FIG. 2A

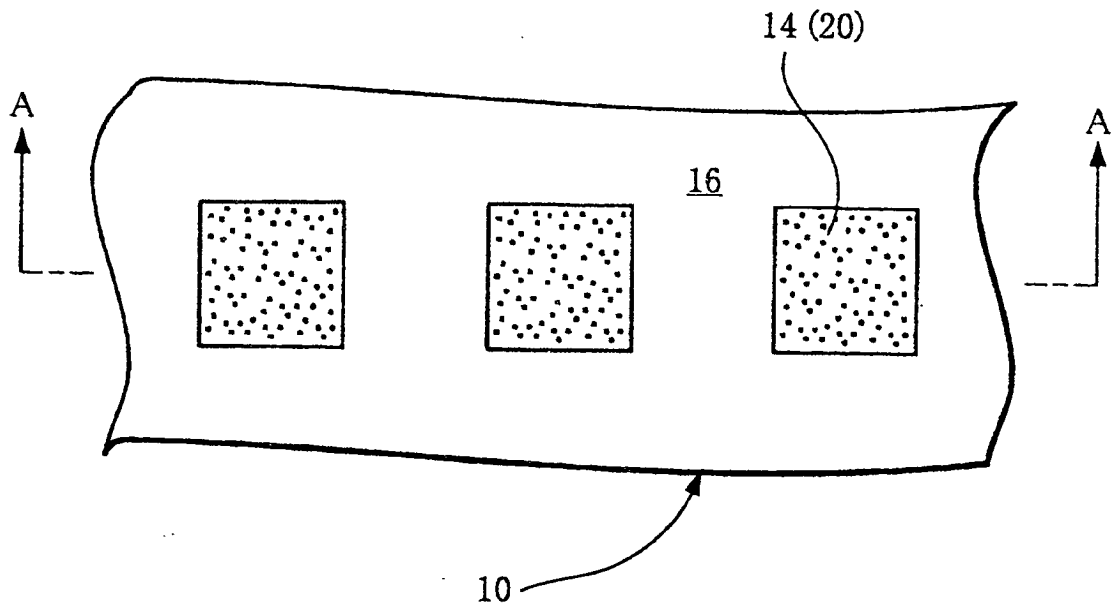


FIG. 2B

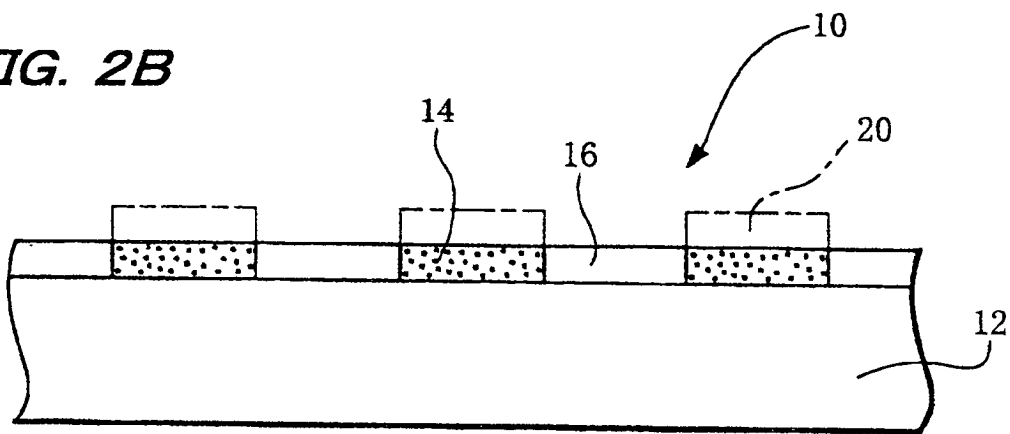


FIG. 3

