

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 2 区分
 【発行日】平成 17 年 6 月 9 日 (2005.6.9)

【公開番号】特開 2003-179212(P2003-179212A)
 【公開日】平成 15 年 6 月 27 日 (2003.6.27)
 【出願番号】特願 2001-378875(P2001-378875)
 【国際特許分類第 7 版】

H 0 1 L 27/105

H 0 1 L 21/8242

H 0 1 L 27/108

【F I】

H 0 1 L 27/10 4 4 4 B

H 0 1 L 27/10 6 2 1 Z

H 0 1 L 27/10 6 5 1

【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 8 月 31 日 (2004.8.31)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 4】

このように、以上示した水素関連工程で水素が多量に発生し、または、高温水素雰囲気
 が用いられ、キャパシタ 1 2 2 が形成された集積回路が水素雰囲気に曝され、水素がキャ
 パシタ 1 2 2 に拡散し、酸化物の誘電体膜 1 1 1 を還元する。一方、以上のように形成さ
 れた酸化物等の薄膜に水素が多く含まれており、その水素は、その後の約 4 0 0 ° C での
 熱処理中にキャパシタ 1 2 2 に拡散し、キャパシタ 1 2 2 の酸化物誘電体膜 1 1 1 を還元
 する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 6】

水素劣化される金属酸化物は、例えば、バリウム・ストロンチウム・チタン酸塩 (B S
 T)、バリウム・ストロンチウム・ニオブ酸塩 B S N)、A B O₃ 型ペロブスカイト及び
 層状ペロブスカイト構造の材料を含む。特に、S B T のような層状ペロブスカイト結晶構
 造の強誘電体材料にとって、この問題は深刻である。構造が複雑、かつ、水素還元による
 性能低下を生じやすいため、フォーミングガス・アニール (F G A) 後の強誘電体特性の
 残留分極は大変低く、漏れ電流の増加も生じさせる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 5 4】

図 7 に示すように、水素バリア層 1 3 として、L a₂ O₃ 膜を形成し強誘電体キャパシ
 タ 2 2 を覆い、膜厚は 3 0 n m とする。L a₂ O₃ 膜の形成方法は、L a₂ O₃ セラミッ

クターゲットを用い、 Ar と酸素(O_2)の混合ガス雰囲気中での反応性スパッタ法により、基板温度は 200°C で成膜する。その後、形成された La_2O_3 膜の安定化のために、拡散炉を用いて、酸素雰囲気中で 500°C 、30分の熱処理を行なう。

水素バリア膜が $30\text{nm} \sim 50\text{nm}$ ぐらいで水素拡散バリア効果が良く、これより薄くなると、水素拡散バリア性が悪くなり、強誘電体が還元される恐れがある。これ以上厚くなると、水素バリア膜に対する加工が難くなる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

このように作製した強誘電体メモリセルの電気特性を公知のソーヤタワー回路を用いて測定した。ヒステリシスループの形状は良好で、印加電圧 3V で残留分極 $2Pr$ は $15\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界 E_c は $30\text{kV}/\text{cm}$ の値が得られており、強誘電体キャパシタとして十分な動作が確認された。また、印加電圧 3V でのリーク電流の値は、 $5 \times 10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ であり、強誘電体キャパシタとして十分な特性が確認された。

次に、公知の疲労特性の測定を行った。具体的には、電圧 3V 、周波数 1MHz の矩形パルスを上記の強誘電体キャパシタに印加して繰り返し分極反転を行った場合の、繰り返し分極反転回数に対する残留分極値 $2Pr$ の変化の測定である。この結果、 10^{12} サイクルの分極反転後も残留分極値 $2Pr$ に全く変化は見られず、不揮発性メモリとして良好な特性を示した。

以上の特性は、上記のキャパシタおよびメモリ素子の製造プロセスにおいて、キャパシタ22を形成したあとに、キャパシタ22は後続の水素関連する工程で水素の影響を殆ど受けていないと同時に、FGA処理を行った後にも特性が殆ど変化しておらず、水素によるキャパシタ22への拡散、並びにキャパシタの強誘電体膜の電気特性の劣化が発生しておらず、希土類金属の酸化膜である La_2O_3 膜が水素バリア層として十分に機能していることを示している。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

【発明の効果】

本発明によれば、希土類金属の酸化物を水素バリア層に用いることによって、キャパシタとキャパシタ以外のメモリ素子を製造する時に、高誘電体薄膜や強誘電体薄膜を、FGA処理や、その他のプロセスに起因する水素による劣化を完全に防止することができ、高性能かつ安定に動作するメモリ素子が得られる。

また、希土類金属の酸化物からなる水素バリア層は、 600°C 以下の比較的低温で形成することができ、キャパシタと接触する薄膜のコンタクト特性などに悪影響を及ぼすことがない。

また、希土類金属の酸化物からなる水素バリア層は従来の Al_2O_3 より加工しやすいので、従来の微細加工技術により容易に希望の微細パターンを微細加工ができ、高集積化にも適しており、実用上、極めて有用である。