

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年1月9日 (09.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/003471 A1

(51) 国際特許分類: H01L 29/78, 21/336, 21/316

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06032

(22) 国際出願日: 2002年6月17日 (17.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-197842 2001年6月29日 (29.06.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所(HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 門島 勝 (KADOSHIMA, Masaru) [JP/JP]; 〒319-1292 茨城県日立市

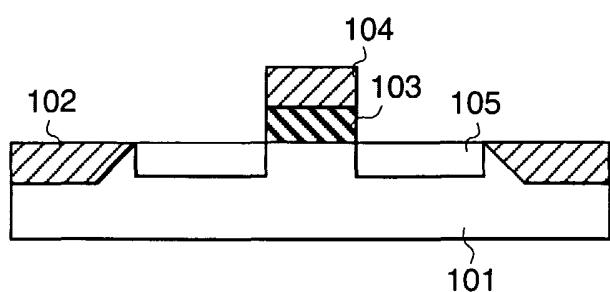
大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 Ibaraki (JP). 生田目 俊秀 (NABATAME, Toshihide) [JP/JP]; 〒319-1292 茨城県日立市 大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 Ibaraki (JP). 鈴木 孝明 (SUZUKI, Takaaki) [JP/JP]; 〒319-1292 茨城県日立市 大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 Ibaraki (JP). 村田 康彦 (MURATA, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒319-1292 茨城県日立市 大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 Ibaraki (JP). 内藤 孝 (NAITO, Takashi) [JP/JP]; 〒319-1292 茨城県日立市 大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内 Ibaraki (JP). 平谷 正彦 (HIRATANI, Masahiko) [JP/JP]; 〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 高田 幸彦 (TAKADA, Yukihiko); 〒317-0073 茨城県日立市 幸町二丁目1番48号 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体装置



(57) Abstract: A MIS transistor device using a silicon single crystal substrate as a base and a semiconductor device having an amorphous gate insulating film of high relative dielectric constant are disclosed. A semiconductor device having a dense gate insulating film of high relative dielectric constant, especially a MIS transistor device, is fabricated by forming an amorphous composite oxide film composed of three metallic elements as a gate insulating film on a silicon single crystal substrate.

(57) 要約:

本発明の目的は、シリコン単結晶基板を母材としたMIS型トランジスタ素子において、非晶質でかつ比誘電率の高いゲート絶縁膜を有する半導体装置を提供することにある。

本発明は、シリコン単結晶基板上に、ゲート絶縁膜として、3種類の金属元素から構成される非晶質の複合酸化膜を用いたことにより、比誘電率が高く、かつ緻密化したゲート絶縁膜を備えた半導体装置、特にMIS型トランジスタ素子を提供することができる。



- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特

許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

## 明細書

## 半導体装置

## 技術分野

5 本発明は、半導体装置に係わり、特にゲート絶縁膜を有するMIS型トランジ  
スタ素子に関する。

## 背景技術

MIS (Metal Insulator Semiconductor) 型半  
10 導体装置はさまざまな電子部品に利用されており、高集積化・低コスト化のため  
にその最小加工寸法の縮小が進められている。近年では、MOSFET (Met  
al-Oxide-Semiconductor Field-Effect-  
Transistor) の微細化は、 $< 0.1 \mu\text{m}$  のゲート長まで目前に迫って  
いる状況である。これに伴い、 $\text{SiO}_2$  ゲート絶縁膜の薄膜化が進められてきた。

15 しかし、 $\text{SiO}_2$  薄膜の膜厚が  $1.5 \text{ nm}$  以下になると、直接トンネル電流に起因  
してリーク電流が増大するため、薄膜化には限界があると予測されている。

そこで、ゲート絶縁膜を従来材  $\text{SiO}_2$  (比誘電率 3.9) より誘電率の高い誘  
電体材料に置き換えるという試みがなされている。高誘電体材料を用いると、物  
理膜厚を厚くしたまま、 $\text{SiO}_2$  と同一のゲート容量を得ることができる。この  
20 ため、スケーリング則に従って素子を微細化した場合にも、ゲート絶縁膜中の直  
接トンネリングによるゲート電極／シリコン基板間のリーク電流を抑えられると  
考えられている。

特開平 11-135774 号報において、高誘電体ゲート絶縁膜としてシリケ  
ート誘電体を用いた半導体装置が開示されている。 $\text{SiO}_2$  に金属酸化物を固溶  
25 したシリケート誘電体は、 $\text{Si}$  上において熱的安定性が高く、急峻なゲート絶縁  
膜／シリコン界面を形成できる利点を有する。また、これまでゲート絶縁膜とし

て用いてきた  $\text{SiO}_2$  の利点をそのまま利用することが出来る。さらに、シリケート誘電体は非晶質であるためリーク電流特性にも優れている。

シリケート誘電体に固溶させる金属元素には、ジルコニウム、セリウム、亜鉛など多くの金属元素を用いることが出来る。一般的に、酸化物が高い比誘電率を示す金属元素をより多く含有させることにより、シリケート誘電体の比誘電率をより向上することが出来る。

しかしながら、 $\text{SiO}_2$  内に他の金属元素を多量に固溶すると、金属元素は酸化物として安定に固溶できなくなる。つまり、ゲート絶縁膜内で金属酸化物の凝集や相分離が起こり、リーク電流の増加や本来得るべきゲート容量が得られないといった問題があった。

また、比誘電率の高い金属酸化物は一般的に分極率が高いため、 $\text{SiO}_2$  内に固溶すると、同時に膜が粗になり、酸素バリア性が失われてしまう。その結果、ゲート絶縁膜中を酸素が拡散し、シリコン界面で酸素とシリコンが反応する。この反応により、シリコン界面に低誘電率な  $\text{SiO}_2$  層が成長し、ゲート絶縁膜の比誘電率は実効的に低下してしまうことが問題となっていた。

本発明の目的は、ゲート絶縁膜中の金属酸化物の凝集や相分離を抑制し、かつ酸素バリア性を保持して、低誘電率な  $\text{SiO}_2$  層の形成を抑制して、ゲート絶縁膜の比誘電率を向上させた半導体装置を提供することにある。

## 20 発明の開示

本発明は、シリコン基板上にゲート絶縁膜を有する半導体装置において、ゲート絶縁膜は、3種類の金属元素を含む非晶質な複合酸化膜であることを特徴とし、好ましくはそのゲート絶縁膜は、比誘電率の低い第1の金属元素を主成分とし、該第1の金属元素より比誘電率が高くその金属元素に固溶する第2の金属元素と、前記第1の金属元素と第2の金属元素から構成される複合酸化物の相分離を抑制する第3の金属元素を含む非晶質な複合酸化膜からなる。また、そのゲート絶縁

膜は、前記3種類の金属元素のうち1種類が希土類元素であることを特徴とする。

3種類の金属元素を含む非晶質な複合酸化物は、従来のSiO<sub>2</sub>より高い比誘電率を得ることができ、さらに前記3種類の金属元素のうち1種類を希土類元素に

することで、ゲート絶縁膜を緻密化することができるため、ゲート絶縁膜中の金

5 属酸化物の凝集や相分離を抑制することができる。また、同時に酸素バリア性も向上する。

本発明の半導体装置は、ゲート絶縁膜が希土類元素を含む非晶質な複合酸化膜であることを特徴とする。希土類元素によるゲート絶縁膜の緻密化は、ゲート絶縁膜が3種類の金属元素から構成される非晶質な複合酸化物である場合に最も効

10 果的であるが、必ずしも3種類に限定されるものではない。

本発明の半導体装置は、ゲート絶縁膜は、比誘電率20以上、好ましくは30～400の金属酸化物を構成する第1の金属元素と、比誘電率20未満、好ましくは2～30未満の金属酸化物を構成する第2の金属元素と、前記第1の金属元素と前記第2の金属元素から構成される複合酸化物を緻密化する第3の金属元素とを含む非晶質な複合酸化膜であることを特徴とする。第1の金属元素の酸化物は主にゲート絶縁膜の比誘電率を向上する役割を担い、第2の金属元素の酸化物は、半導体装置の作製プロセスにおける高温熱処理に対して、ゲート絶縁膜が非晶質な状態を維持する役割を担う。

非晶質な状態を形成する第2の金属元素の酸化物に対して、第2の金属元素と

20 異なる金属元素を固溶すると、密度が変化する。この現象は特にガラスの分野において利用される技術である。上述したように、酸化物が高い比誘電率を示す第1の金属元素を第2の金属元素の酸化物に固溶する場合、凝集・相分離や膜密度の減少が問題となる。本発明では、以上で示した第1と第2の金属元素から構成される複合酸化物を緻密化する第3の金属元素をさらに固溶することによって、複合金属酸化物中の金属元素が安定に固溶できるようになり、凝集や相分離の抑制が可能になる。

前記第1の金属元素として、酸化物の比誘電率が30以上を示す金属元素を選択すると、ゲート絶縁膜の比誘電率を更に向上することができる点で有利である。

前記第3の金属元素には希土類元素が好ましい。また、前記第3の金属元素の含有量は、ゲート絶縁膜中における全金属元素量に対して元素比で0.5%以上

5 20%以下であることが好ましい。この条件の範囲内で、非晶質の複合酸化膜を得ることができる。しかし、元素比で0.5%より少ないと、前記第3の金属元素による緻密化の効果は得られず、また20%より多くなると、固溶せず相分離が生じて比誘電率やリーク電流の増加が生じる。

本発明の半導体装置は、ゲート絶縁膜は比誘電率20以上の金属酸化物を構成する第1の金属元素と、比誘電率20未満の金属酸化物を構成する第2の金属元素から構成される非晶質な複合酸化窒化膜であることを特徴とする。

非晶質な複合酸化膜において、酸素原子は金属元素に対して2配位をとり平面的に結合する。これに対して、酸素原子の一部を窒素原子に置換した複合酸化窒化膜においては、窒素原子は3配位をとり立体的に結合する。ゆえに、酸素原子の一部を窒素原子に置換することにより、ゲート絶縁膜の緻密化が可能となる。

また、窒素の置換により、比誘電率を向上することができる。

前記第1の金属元素として、酸化物の比誘電率が30以上を示す金属元素を選択すると、ゲート絶縁膜の比誘電率を更に向上することができる点で有利である。

また、前記複合酸化窒化膜中の窒素元素含有量が、ゲート絶縁膜中の全非金属元素量に対して元素比で0.5%以上50%以下であることが好ましい。第2の金属酸化物の緻密化という点で窒素元素量の増加は効果的であるが、窒素を元素比で50%より多くするとゲート絶縁膜のリーク電流の増加をもたらす。

ここで、本発明のゲート絶縁膜を構成する第1の金属元素は、Ba、Nb、W、Ta、Ti、Zr、Hf及びNbの1種以上であることが好ましい。BaO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>又はNbOはそれぞれ約34、約50、約300、25-50、20-80、約25、約30

又は約4.3の高い比誘電率を示す。第1の金属元素は、元素比で5～30%が好ましい。

また、第2の金属元素としては、Si及びAlの1種以上が望ましい。酸化物であるSiO<sub>2</sub>及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>半導体装置の製造プロセスにおける高温熱処理に対して、非晶質な状態を維持することができる。前者が約3.9及び後者が1.2の低い比誘電率を示す。第2の金属元素は、2元系では元素比で65～95%、3元系では65～85%が好ましい。

第3の金属元素としては、Y, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Ym, Yb及びLnの1種以上からなる。

本発明の半導体装置は、前記ゲート絶縁膜とシリコン基板との界面に、シリコン酸化膜又はシリコン窒化膜から構成される界面制御層を具備することを特徴とする。シリコン酸化膜又はシリコン窒化膜から構成される界面制御層を具備することにより、前記ゲート絶縁膜の成膜時のような酸化プロセスによるシリコン界面の酸化を抑制し、実効的な比誘電率の低下を抑えることができる。なお、本構造では、界面制御層も絶縁膜として機能するため、前記ゲート絶縁膜と界面制御層の積層ゲート絶縁膜構造として、ゲート容量を考慮する必要がある。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係るMIS型トランジスタ素子の概略図である。

図2は、本発明に係るMIS型トランジスタ素子の製造工程を示す断面図である。

図3は、本発明に係るMIS型トランジスタ素子の製造工程を示す断面図である。

図4は、本発明に係るゲート絶縁膜であるBa-Si-Gd複合酸化膜を作製するCVD装置の概略図である。

図5は、本発明のゲート絶縁膜であるBa-Si-Gd複合酸化膜中の物理膜

厚とEOTとの関係を示す線図である。

図6は、本発明のゲート絶縁膜であるBa-Si-Gd複合酸化膜中のGd/(Gd+Ba+Si)比に対する $Gd_2O_3$ ピーク強度比の関係を示す線図である。

図7は、本発明のZr-Al-La複合酸化物の物理膜厚とEOTとの関係を  
5 示す線図である。

図8は、本発明のTi-Si複合酸化窒化膜の物理膜厚とEOTとの関係を示す線図である。

発明を実施するための最良の形態

10 (実施例1)

図1は本発明に係るMIS型トランジスタであり、図2及び図3はその製造方法を示す断面図である。Si単結晶基板101はp-typeで(100)面方位、抵抗率10~15Ω·cmの基板である(図2(a))。素子分離領域102はSi単結晶基板101に深さ約0.4μmの溝を形成した後にCVD(Che  
15 mical Vapor Deposition)法により、 $SiO_2$ 膜を全面成膜して、次にCMP(Chemical Mechanical Polishing)で平坦化させて作製した(図2(b))。

次に、希HF処理により基板表面の $SiO_2$ 膜を除去した後、CVD法により  
103ゲート絶縁膜となるBa-Si-Gd複合酸化膜を作製した(図2(c))。  
20 この場合、第1の金属元素はBa、第2の金属元素はSi、第1と第2の複合酸化膜を緻密化する第3の金属元素はGdである。

図4は、本実施例に用いたCVD装置の概略図である。Ba原料としてジピバロイルメタナート・バリウム(Ba(dpm)<sub>2</sub>)、Si原料としてシリコン・イソプロポキサイド(Si(O-iPr)<sub>4</sub>)及びGd原料としてジピバロイルメ  
25 タナート・ガドリニウム(Gd(dpm)<sub>3</sub>)、を用い、それぞれBa原料容器1  
14、Si原料容器115及びGd原料容器116に封入した。十分な蒸気を得

るため、各原料を封入した原料容器を100～250°Cに加熱し、アルゴンキャリアガスにより薄膜形成室111に導入した。アルゴンキャリアガスはアルゴンボンベ117より供給した。各原料のアルゴンキャリアガスの流量を100～500 sccmに制御して、ゲート絶縁膜中の金属元素の組成を調整した。

5 反応ガスであるO<sub>2</sub>ガスは酸素ボンベ118から供給し、その流量を100 sccmとした。以上のガスは、シャワヘッド119により均一にSi単結晶基板101上へと供給した。薄膜形成室はホットウォール型で、薄膜形成室加熱用ヒータ120により150°Cに加熱した。CVD反応における残留ガスは真空ポンプ122により排気した。圧力調整バルブ121で薄膜形成室の圧力を0.1 torrに調整し、基板加熱用ヒータ113により基板温度を300°C以上500°C以下に加熱した。成膜時間を1～5分として、膜厚5～25 nmを得た。AES (Auger Electron Spectroscopy) 分析によって、Ba、Si及びGd、の元素を調べたところ、25：70：5であった。XRD (X-Ray Diffraction) 分析を行った結果、作製した膜からはピークは同定されず、非晶質な膜であることが分かった。

次にゲート電極104となる多結晶Si膜を300 nm成膜した(図2(d))。その後nチャンネル領域にはリンを、pチャンネル領域にはボロンをそれぞれ注入し、800°C、10～30 minの窒素雰囲気中熱処理して活性化した。ゲート電極104は多結晶Si膜を通常のホトリソグラフィー法を用いてパターニングし、セルファアラインにてRIEによりエッチングして形成した(図2(e))。また同様にゲート絶縁膜103を加工して形成した。

次にゲート電極104をマスクしてソース/ドレイン領域105に周期率表の第5族の原子(P, As, Sb)或いは第3族の原子(B, Al, Ga, In)のイオン注入を行い、800°C、30 secのAr中熱処理を施す事により低抵抗の拡散領域を形成した(図3(f))。次にCVD法によりSiO<sub>2</sub>保護膜106を形成した(図3(g))。さらにソース/ドレイン105上にスルーホールを作

製した後、CVD法によりW-プラグ電極107を作製した(図3(h))。最後にA1配線108をW-プラグ107上に作製してMIS型トランジスタ素子を作製した(図3(i))。

図3(i)に示したように、本実施例の半導体装置(MIS型トランジスタ素子)は、シリコン単結晶基板上に、素子分離絶縁膜と、ゲート絶縁膜と、ゲート絶縁膜上に形成されたゲート電極と、前記素子分離絶縁膜と前記ゲート絶縁膜との間で前記ゲート絶縁膜を挟んで両側に形成されたソース及びドレイン領域と、前記素子分離絶縁膜とゲート絶縁膜とゲート電極とソース及びドレイン領域とを保護する保護膜と、ソース及びドレイン領域の各々に接して前記保護膜を貫通して形成されたプラグ電極と、プラグ電極に接して保護膜上に形成された配線とを有する構成となる。

片方のA1配線108をアースにして、ゲート電極104に-2~2V変化させた場合のC-V特性よりEOT(SiO<sub>2</sub>換算膜厚)を算出した。その結果を図5にまとめて示す。5~25nm膜厚間で最小2乗法から求めた勾配は誘電率を意味し、約1.8であった。5nmの膜に対して、リーク電流密度を測定したところ、1Vの電圧印加時に $4 \times 10^{-4} A/cm^2$ であった。

また、物理膜厚がゼロの場合にEOTが約0.2nmであり、103ゲート絶縁膜と101Si単結晶基板界面に低誘電率なSiO<sub>2</sub>層の形成を薄く抑えることができた。さらに、100時間大気中に放置した後に同様のC-V特性を評価したところ、特性の劣化は認められなかった。

比較のために、Gdを固溶しないBa-Si複合酸化膜を作製した。Gd(dpm),<sub>3</sub>原料の供給を停止した以外は、作製条件と同じにした。成膜時間を1~5分として、膜厚5~25nmを得た。AES分析によって、Ba及びSiの元素を調べたところ、25:75であった。同様のC-V測定からEOTを算出した結果を図5に併記した。誘電率は約1.3であり、Gdを固溶した場合と比較して低下した。また、5nmの膜に対して、リーク電流密度を測定したところ、1

Vの電圧印加時に $2 \times 10^{-1} A/cm^2$ であった。これは、BaOが相分離したことによるものであった。このことから、Gdの固溶によりBaOの相分離を抑制できることがわかった。

また、物理膜厚がゼロの場合にEOTが約0.7nmであり、Gdを固溶した場合と比較してSi界面に形成するSiO<sub>2</sub>の膜厚は増加した。この結果から、Ba-Si複合酸化膜へGdを固溶することにより、酸素バリア性が向上し、低誘電率なSiO<sub>2</sub>の形成を抑制できることが分かった。

更に、100時間大気中に放置した後に同様のC-V特性を評価したところ、比誘電率は約7まで低下した。これは、凝集したBaOが大気中の水と反応し、Ba(OH)<sub>2</sub>等が形成したことによるものである。Gdの固溶により、BaOが相分離に伴う吸湿反応も抑制できることが分かった。

以上のように、本実施例より、Ba-Si複合酸化膜にGdを固溶することで、BaOの凝集や吸湿反応による析出にともなう劣化を抑制できることを確認した。

ここで、Ba-Si複合酸化膜に、第3の金属元素としてGdを固溶した場合を示したが、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbのいずれの元素であっても、同様の効果を得ることが出来た。

また、第1の金属元素としてBa以外に、酸化物が高い比誘電率を示すNb、W、Nb、Ta、Ti、Zr、Hfのいずれ金属元素を用いてもよい。

本実施例において、ゲート絶縁膜の作製方法としてCVD法を用いたが、電子ビーム蒸着法やスパッタ法など良好な薄膜を作製できる方法であれば、何れの方法を用いても良い。

また、ゲート電極として多結晶Siを用いているが、上記誘電体材料と反応しない金属、例えばW、Mo、TiN、TiSi<sub>2</sub>等を用いてもよい。さらに、多結晶Siにリンをドープしてもよい。Al配線を説明したが、低抵抗な金属材料ならよく、例えばCu材料を用いてもよい。

## (実施例2)

実施例1と同様に、CVD法によりゲート絶縁膜103となるBa-Si-Gd複合酸化膜を作製した。Gdの固溶量(Gd/(Gd+Ba+Si))を元素比で0、0.5、5、20、30%としたBa-Si-Gd複合酸化膜を約100nm作製した。この膜の結晶性について、XRD分析を行った。Gd固溶量30%時のGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>回折ピーク強度を100%として、Gdの固溶量に対するGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>回折ピーク強度を図6に示した。

20%以下のGd固溶量において、作製した膜が非晶質であるために、ピークは認められなかった。これに対して、Gdの固溶量30%では、立方晶Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークが同定でき、相分離していることが分かった。また、Gdの固溶量が0%のときに、BaOピークが同定され、BaOが相分離していることが分かった。

以上のように、本実施例より、Gd固溶量を元素比で0.5%以上20%以下とすることで、相分離せずに、本発明の非晶質な複合酸化膜が得られることを確認した。

## 15 (実施例3)

本実施例では、第1の金属元素としてZr、第2の金属元素としてAlを選び、第3の金属元素としてLaとした、Zr-Al-La複合酸化膜をゲート絶縁膜に用いたMIS型トランジスタを作成した。

実施例1と同様に、素子分離領域102はSi単結晶基板101に深さ約0.204μmの溝を形成した後にCVD法により、SiO<sub>2</sub>膜を全面成膜し、次にCMPで平坦化させて作製した。

また、実施例1と同様に、希HF処理により基板表面のSiO<sub>2</sub>膜を除去した。ゲート絶縁膜103であるZr-Al-La複合酸化膜をスパッタ法により作製した。スパッタターゲットには、組成比をZr:Al:La=17:80:3としたZr-Al-La複合酸化物焼結体を用いた。不活性雰囲気中、100°Cで成膜することにより、物理膜厚3~15nmのZr-Al-La複合酸化膜を得

た。なお、成膜後には、窒素雰囲気中、800°Cでの後熱処理を行った。

次に、実施例1と同様にして、MIS型トランジスタ素子を作製した。片方の

A1配線108をアースにして、ゲート電極104に-2~2V変化させた場合

のC-V特性よりEOTを算出した。その結果を図7に示す。3~15nm膜厚

5 間で最小2乗法から求めた勾配は誘電率を意味し、約17であった。また物理膜

厚がゼロの場合にEOTが約0.2nmであり、ゲート絶縁膜103とSi単結晶

基板101界面に低誘電率なSiO<sub>2</sub>層の形成を薄く抑えることができた。さら

に、100時間大気中に放置した後にC-V特性を評価したところ、特性の劣化

は認められなかった。

10 比較例として、組成比をZr:A1=20:80としたZr-A1複合酸化物

焼結体をターゲットとして成膜したZr-A1複合酸化膜3~15nmに対して、

同様のC-V特性よりEOTを算出した。その結果を図7にまとめて示す。3~

15 15nm膜厚間で誘電率は約12であった。また、物理膜厚がゼロの場合にEOTが約0.6nmであり、Si界面に0.6nmのSiO<sub>2</sub>層が形成した。このよ

うに、Laを固溶した場合と比較して、比誘電率及び酸素バリア性は小さいこと

が分かった。

以上のように、Zr-A1複合酸化膜中にLaを固溶することによって膜を緻密化した結果、ゲート絶縁膜として良好な特性が得られることが確認できた。

#### (実施例4)

20 本実施例では、第1の金属元素としてTi、第2の金属元素としてSiを選び、

Ti-Si複合酸化窒化膜をゲート絶縁膜に用いたMIS型トランジスタを作成

した。

実施例1と同様に、素子分離領域102はSi単結晶基板101に深さ約0.

4μmの溝を形成した後にCVD法により、SiO<sub>2</sub>膜を全面成膜し、次にCM

25 Pで平坦化させて作製した。

また、実施例1と同様に、希HF処理により基板表面のSiO<sub>2</sub>膜を除去した。

ゲート絶縁膜 103 である Ti-Si 複合酸化窒化膜を作成する上で、まず Ti-Si 複合酸化膜を CVD 法により作製した。Ti 及び Si 原料には、それぞれイソプロポキサイド・チタニウム ( $Ti(O-iPr)_2$ ) 及び  $Si(O-iPr)_4$  原料を用いた。Ti-Si 複合酸化膜の組成は  $Ti : Si = 10 : 90$  とした。

サンプルを大気中に暴露する前に、Ti-Si 複合酸化膜をアンモニアガス雰囲気中  $700^{\circ}C$  の窒化処理を行い、本発明のゲート絶縁膜 103 である Ti-Si 複合酸化窒化膜を作成した。膜厚は  $5 \sim 25 nm$  とした。AES により、窒素の含有量を測定したところ、酸素と窒素の元素量に対して窒素は約 22 % であった。

次に、実施例 1 及び実施例 3 と同様にして MIS 型トランジスタ素子を作製した。片方の A1 配線 108 をアースにして、ゲート電極 104 に  $-2 \sim 2 V$  変化させた場合の C-V 特性より EOT を算出した。その結果を図 8 に示す。 $5 \sim 25 nm$  膜厚間で最小 2 乗法から求めた勾配は誘電率を意味し、約 15 であった。また物理膜厚がゼロの場合に EOT が約  $0.3 nm$  であり、ゲート絶縁膜 103 と Si 単結晶基板 101 界面に低誘電率な  $SiO_2$  層の形成を薄く抑えることができた。さらに、100 時間大気中に放置した後に C-V 特性を評価したところ、特性の劣化は認められなかった。

比較例として、窒化処理を行う前の Ti-Si 複合酸化膜に対して、同様の C-V 特性より EOT を算出した。その結果を図 8 にまとめて示す。 $5 \sim 25 nm$  膜厚間で誘電率は約 12 であった。また、物理膜厚がゼロの場合に EOT が約  $0.5 nm$  であり、Si 界面に  $0.5 nm$  の  $SiO_2$  層が形成した。このように、窒素を固溶した場合と比較して、比誘電率及び酸素バリア性は小さいことが分かった。

以上のように、Ti-Si 複合酸化膜中の酸素を窒素に置換することで膜を緻密化した結果、ゲート絶縁膜として良好な特性が得られることが確認できた。

## (実施例 5 )

本実施例では、第1の金属元素としてHf、第2の金属元素としてSi、及び第3の金属元素としてNdから構成される非晶質な複合酸化膜をゲート絶縁膜に用いたMIS型トランジスタを作成した

- 5 実施例1と同様に、素子分離領域102はSi単結晶基板101に深さ約0.4μmの溝を形成した後にCVD法により、SiO<sub>2</sub>膜を全面成膜して、次にCMPで平坦化させて作製した。

希HF処理により基板表面のシリコン酸化膜を除去した後、NH<sub>3</sub>ガス中700°C30秒の熱処理によって、シリコン基板表面にシリコン窒化膜を形成した。

- 10 次に、HfとSiとNdからなる混合層を成膜した。成膜には、3元系イオンビームスパッタ法を用いて行った。Hfターゲット、Siターゲット及びNdターゲットをセットし、3つのイオン源を同時に使用し形成した。ターゲットを照射するイオンビームの出力を変化させることによって、Hf : Si : Ndの元素比が10 : 85 : 5である混合層を作製した。得られた混合層を、酸素雰囲気中、  
15 350°Cで熱処理を行い、非晶質なHf-Si-Nd複合酸化膜からなるゲート絶縁膜103を作製した。

- 以下、実施例1と同様にして、MIS型トランジスタ素子を作製した。片方のアルミ配線109をアースにして、ゲート電極105に-2~2Vの電圧を変化させた場合のC-V特性よりEOT(SiO<sub>2</sub>換算膜厚)を算出した。膜厚10  
20 ~40nmのゲート絶縁膜に対して評価を行った。非晶質なHf-Si-Nd複合酸化膜の比誘電率を求めた結果、約1.6であった。また、物理膜厚がゼロの場合にEOTが約0.2nmであった。

- 本実施例より、HfとSiとNdからなる混合層を形成し、前記混合層を酸化したゲート絶縁膜を作製することによって、良好なゲート絶縁膜が得られることを確認した。

また、非晶質なHf-Si-Nd複合酸化膜とシリコン基板の間にシリコン窒

化膜を挟んだ構造にすることで、シリコン基板の酸化を抑制できることも確認した。

### 産業上の利用可能性

5 以上のように、本発明によれば、シリコン単結晶基板を母材としたM I S型トランジスタ素子において、ゲート絶縁膜として、3種類の金属元素から構成される非晶質な複合酸化膜、特に、比誘電率20以上の金属酸化物を構成する第1の金属元素と、比誘電率20未満の金属酸化物を構成する第2の金属元素と、前記第1の金属元素と前記第2の金属元素から構成される複合酸化物を緻密化する第10 3の金属元素から構成される非晶質な複合酸化膜とすることで、緻密化したゲート絶縁膜が得られるために、第1の金属元素酸化物の相分離に伴う膜質の劣化を抑制し、かつ酸素バリア性を向上した半導体装置を提供することができた。また、本発明によって形成したゲート絶縁膜を用いることで、ゲート長0.1μm以下のM I Sトランジスタを提供することができた。

## 請求の範囲

1. シリコン基板上にゲート絶縁膜を有する半導体装置において、前記ゲート絶縁膜は、比誘電率の低い第1の金属元素を主成分とし、該第1の金属元素より  
5 比誘電率が高くその金属元素に固溶する第2の金属元素と、前記第1の金属元素と第2の金属元素から構成される複合酸化物の相分離を抑制する第3の金属元素を含む非晶質な複合酸化膜であることを特徴とする半導体装置。
2. シリコン基板上にゲート絶縁膜を有する半導体装置において、前記ゲート絶縁膜は、比誘電率20以上の金属酸化物を構成する第1の金属元素と、比誘電率20未満の金属酸化物を構成する第2の金属元素と、前記第1の金属元素と前記第2の金属元素から構成される複合酸化物を緻密化する第3の金属元素とを含む非晶質な複合酸化膜であることを特徴とする半導体装置。  
10
3. シリコン基板上にゲート絶縁膜を有する半導体装置において、前記ゲート絶縁膜は、比誘電率30以上の金属酸化物を構成する第1の金属元素と、比誘電率30未満の金属酸化物を構成する第2の金属元素と、前記第1の金属元素と前記第2の金属元素から構成される複合酸化物を緻密化する第3の金属元素とを含む非晶質な複合酸化膜であることを特徴とする半導体装置。  
15
4. シリコン基板上にゲート絶縁膜を有する半導体装置において、前記ゲート絶縁膜は比誘電率20以上の金属酸化物を構成する第1の金属元素と、比誘電率20未満の金属酸化物を構成する第2の金属元素とを含む非晶質な複合酸化窒化膜であることを特徴とする半導体装置。  
20
5. シリコン基板上にゲート絶縁膜を有する半導体装置において、前記ゲート絶縁膜は比誘電率30以上の金属酸化物を構成する第1の金属元素と、比誘電率30未満の金属酸化物を構成する第2の金属元素とを含む非晶質な複合酸化窒化膜であることを特徴とする半導体装置。  
25

6. 請求項 4 又は 5において、前記複合酸化窒化膜中の窒素元素含有量が、前記ゲート絶縁膜中の全非金属元素量に対して元素比で 0.5～50%であることを特徴とする半導体装置。
7. 請求項 1～6 のいずれかにおいて、前記第 1 の金属元素が、Ba、Nb、  
5 W、Ta、Ti、Zr、Hf 及び Pb の 1種以上であることを特徴とする半導体装置。
8. 請求項 1～7 のいずれかにおいて、前記第 2 の金属元素が、Si 及び Al  
の 1種以上であることを特徴とする半導体装置。
9. 請求項 1～3、7、8 のいずれかにおいて、前記第 3 の金属元素が希土類  
10 元素であることを特徴とする半導体装置。
10. 請求項 9において、前記第 3 の金属元素の含有量が、前記ゲート絶縁膜  
中の全金属元素量に対して元素比で 0.5～20%であることを特徴とする半導  
体装置。
11. シリコン基板上にゲート絶縁膜を有する半導体装置において、前記ゲー  
ト絶縁膜は、元素比で 0.5～20%の希土類元素を含む非晶質な複合酸化膜で  
あることを特徴とする半導体装置。
12. 請求項 1～3、7～11 のいずれかにおいて、前記希土類元素が、Y、  
Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Ym、  
Yb 及び Ln の 1種以上からなることを特徴とする半導体装置。
- 20 13. 請求項 1～12 のいずれかにおいて、前記ゲート絶縁膜と前記シリコン基  
板との界面に、シリコン酸化膜又はシリコン窒化膜から構成される界面制御層を  
具備することを特徴とする半導体装置。

1 / 4

図 1

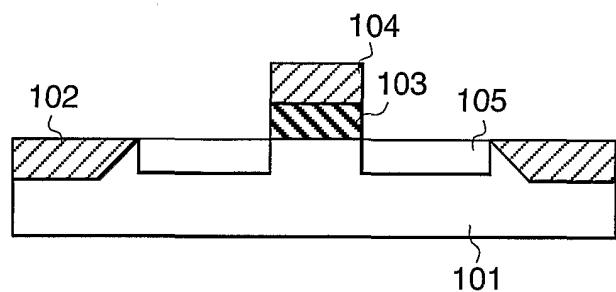
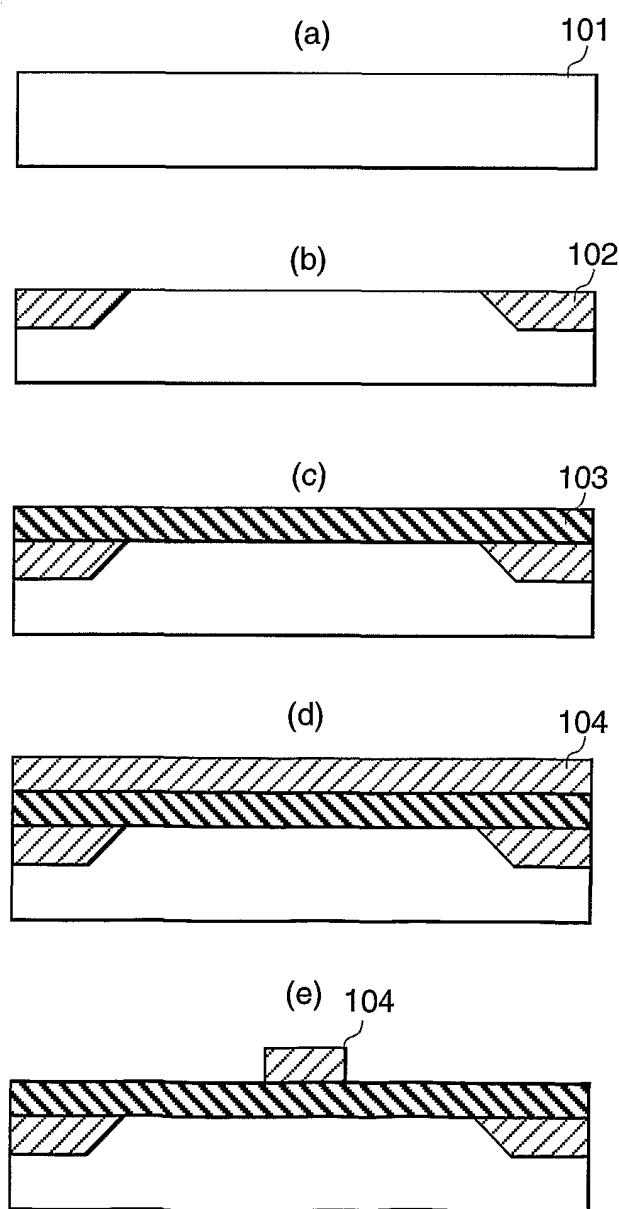


図 2



2 / 4

図 3

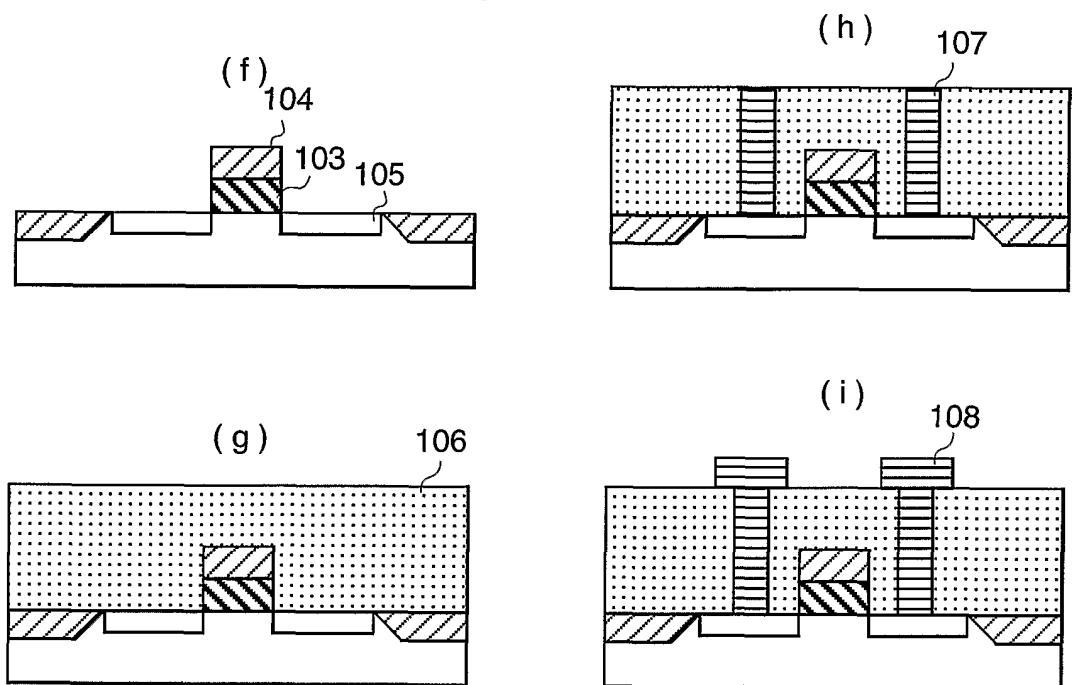
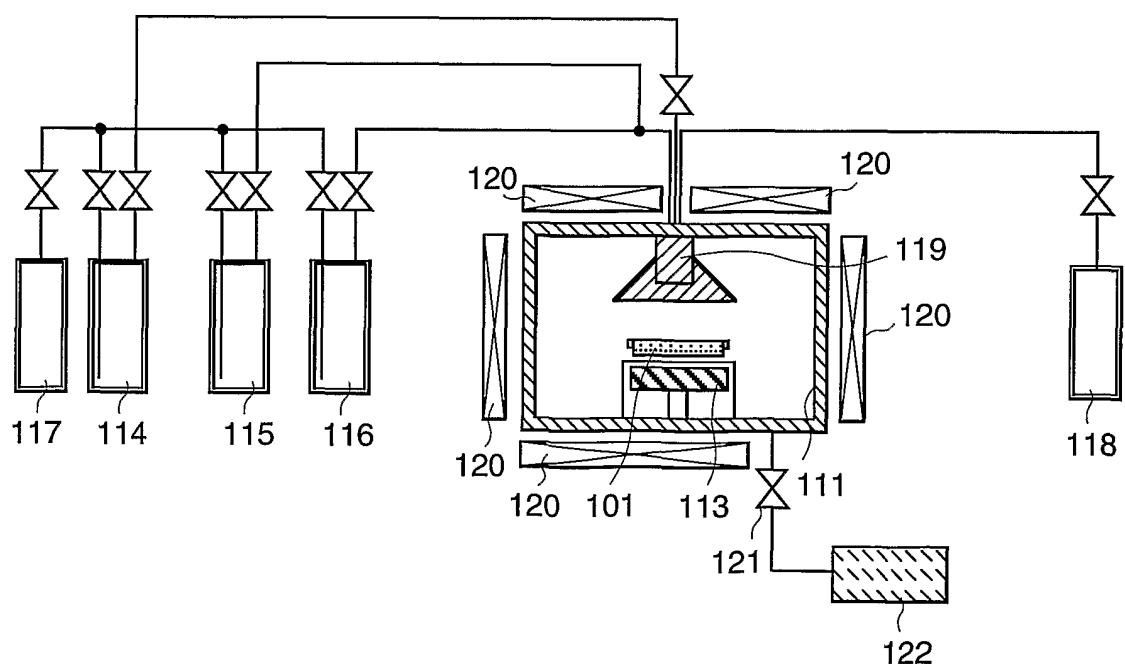


図 4



3 / 4

図 5

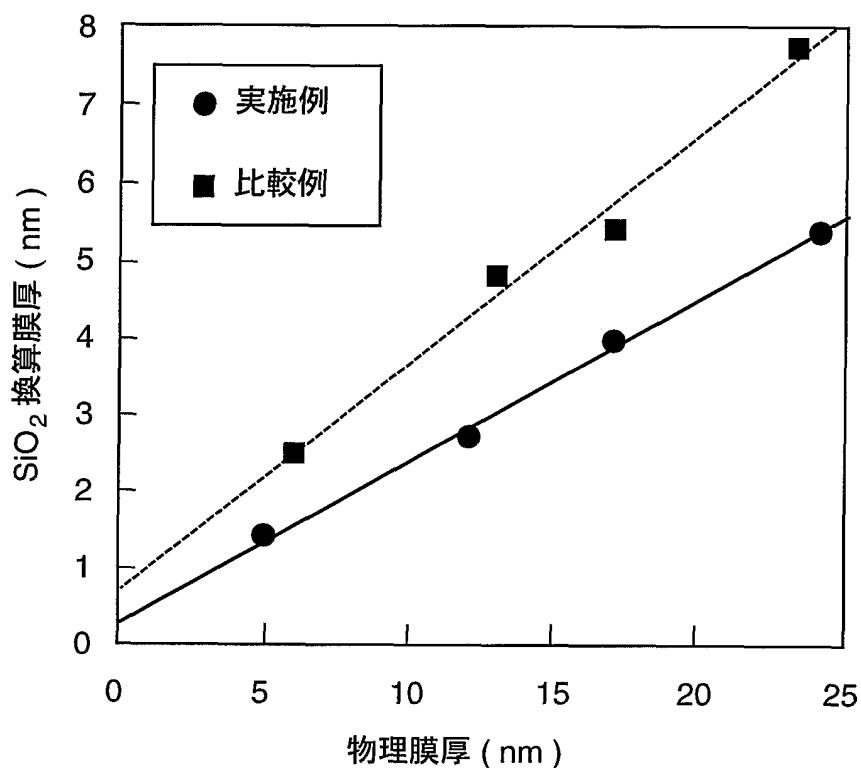
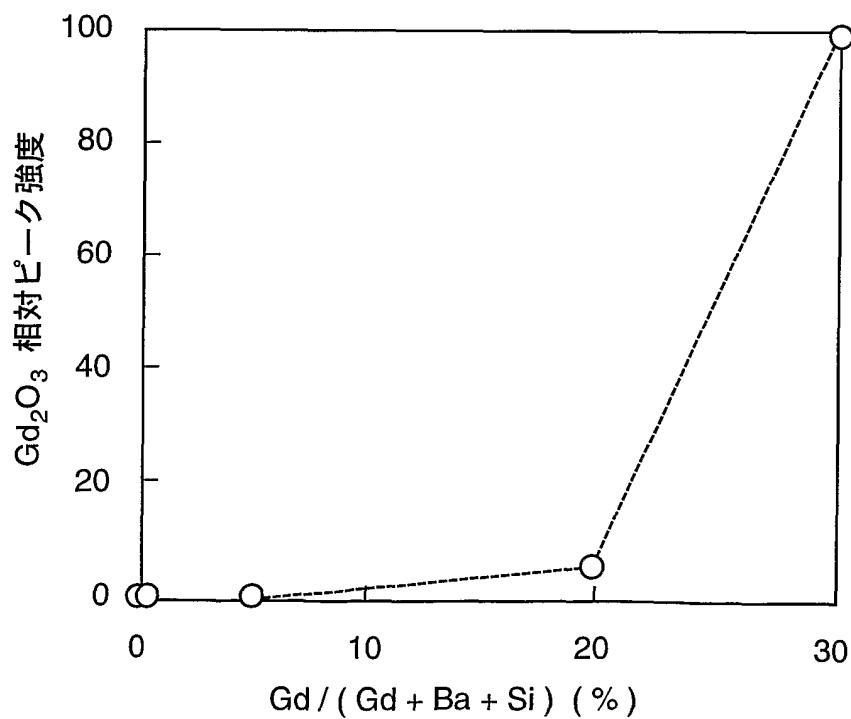


図 6



4 / 4

図 7

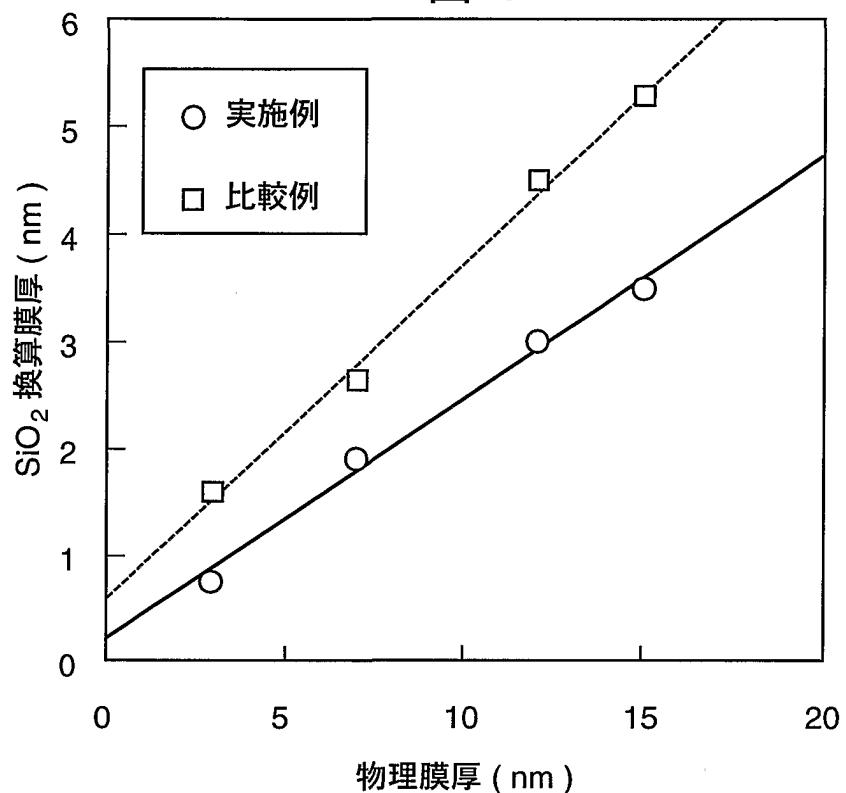
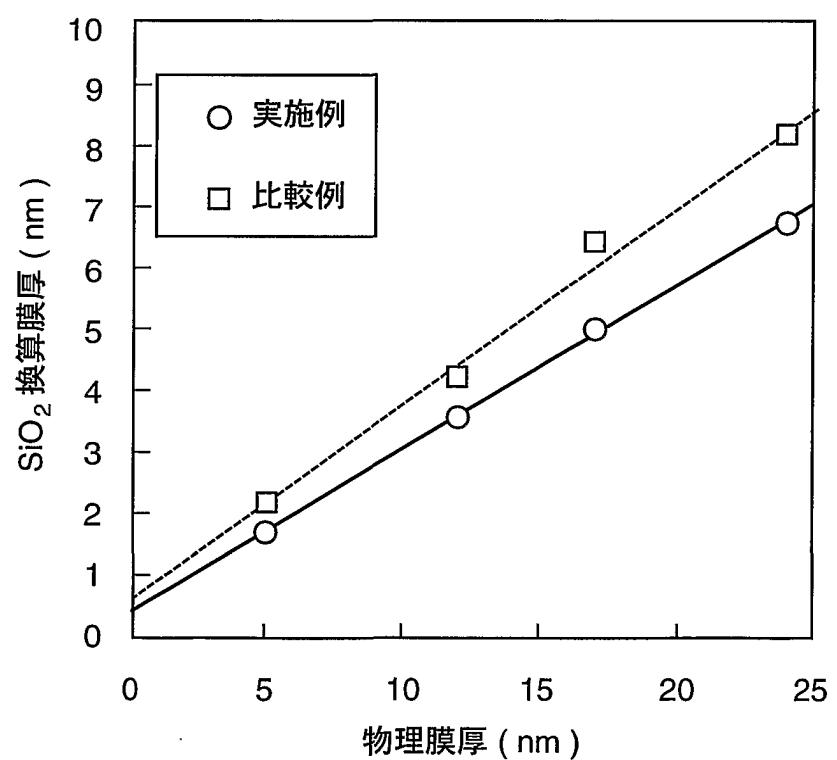


図 8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06032

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L21/316

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-135774 A (Texas Instruments Inc.), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims; Par. No. [0011]; Fig. 5	2, 3, 7-9, 12, 13
A	Claims; Par. No. [0011]; Fig. 5 & KR 99014155 A & TW 402779 A	10
X	US 6020243 A (Texas Instruments Inc.), 01 February, 2000 (01.02.00), Claims; column 2, lines 56 to 61; column 6, lines 32 to 42; Fig. 5	4, 5, 7, 8, 13
Y	Claims; column 2, lines 56 to 61; column 6, lines 32 to 42; Fig. 5	13
A	Claims; column 2, lines 56 to 61; column 6, lines 32 to 42; Fig. 5 & JP 2000-49349 A Claims; Par. Nos. [0008], [0026]; Fig. 5	6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* "A" Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 September, 2002 (06.09.02)	Date of mailing of the international search report 01 October, 2002 (01.10.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/06032

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6060755 A (Sharp Laboratories of America, Inc.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims; column 5, line 60 to column 6, line 6 & JP 2001-77111 A Claims; Par. Nos. [0068], [0069] & KR 2001029968 A & TW 463385 A  EP 1028458 A (Texas Instruments Inc.), 16 August, 2000 (16.08.00), Claims; Par. No. [0014]	11-13
X	Claims; Par. No. [0014]	2-5, 7-9, 12
Y	Claims; Par. No. [0014]	13
A	Claims; Par. No. [0014] & JP 2000-208508 A Claims; Par. No. [0012] & KR 2000052627 A & TW 440970 A	6, 10
P, X	JP 2001-332547 A (Toshiba Corp.), 30 November, 2001 (30.11.01), Par. Nos. [0014], [0015], [0048] (Family: none)	4-8, 11, 12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/06032

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.: 1  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claim 1 contains wordings "a first metallic element of low relative dielectric constant" and "a second metallic element of relative dielectric constant higher than that of the first metallic element (forming a solid solution with the first metal element). (continued to extra sheet)
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**     The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
                             No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/06032

Continuation of Box No.I-2 of continuation of first sheet(1)

However the meaning of the relative dielectric constant of a metallic element cannot be technically understood and the relative dielectric constant of a metallic element is not general terms.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1<sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L21/316

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1<sup>7</sup> H01L29/78, H01L21/336, H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-135774 A(テキサス インスツルメンツ インコーポレイテッド) 1999.05.21 【特許請求の範囲】，【0011】，図5	2, 3, 7-9, 12, 13
A	【特許請求の範囲】，【0011】，図5 & KR 99014155 A & TW 402779 A	10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願目前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.09.02

国際調査報告の発送日

01.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠



4M

9836

電話番号 03-3581-1101 内線 3460

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	US 6020243 A (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) 2000.02.01 請求項, 第2欄56行-61行, 第6欄32行-42行, 図5	4, 5, 7, 8, 13
Y	請求項, 第2欄56行-61行, 第6欄32行-42行, 図5	13
A	請求項, 第2欄56行-61行, 第6欄32行-42行, 図5 & JP 2000-49349 A 【特許請求の範囲】 , 【0008】 , 【0026】 , 図5	6
X	US 6060755 A (SHARP LABORATORIES OF AMERICA, INC.) 2000.05.09 請求項, 第5欄60行-第6欄6行 & JP 2001-77111 A 【特許請求の範囲】 , 【0068】 , 【0069】 & KR 2001029968 A & TW 463385 A	11-13
X	EP 1028458 A (TEXAS INSTRUMENTS INCORPORATED) 2000.08.16 請求項, 【0014】	2-5, 7-9, 12
Y	請求項, 【0014】	13
A	請求項, 【0014】 & JP 2000-208508 A 【特許請求の範囲】 , 【0012】 & KR 2000052627 A & TW 440970 A	6, 10
P X	JP 2001-332547 A (株式会社東芝) 2001.11.30 【0014】 , 【0015】 , 【0048】 (ファミリーなし)	4-8, 11, 12

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ 1 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
請求の範囲1には、「比誘電率の低い第1の金属元素」及び「該第1の金属元素より比誘電率が高くその金属元素に固溶する第2の金属元素」との記載がなされているが、金属元素の比誘電率とは如何なることを示しているのか良くわからず、一般的用語とはいえない。
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。