(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01L 21/203

(45) 공고일자 2004년02월21일
(11) 등록번호 10-0419683
(24) 등록일자 2004년02월09일

(21) 출원번호	10-2000-7015122	(65) 공개번호	10-2001-0103555
(22) 출원일자	2000년12월30일	(43) 공개일자	2001년11월23일
번역문 제출일자	2000년12월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1999/003466	(87) 국제공개번호	WO 2000/01000
(86) 국제출원출원일자	1999년06월28일	(87) 국제공개일자	2000년01월06일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 일본, 대한민국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스
,

(30) 우선권주장

60/091,329	1998년06월30일	미국(US)
09/128,249	1998년08월03일	미국(US)

(73) 특허권자
마츠시타 덴끼 산교 가부시키가이샤
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006

(72) 발명자
하야시시니치로
일본국오사카후타가츠키시나사하라2-9-3-301

아리타코지
미국콜로라도주콜로라도스프링즈2620-B제퍼스웨이

(74) 대리인
김창세
장성구
이승호

심사관 : 김종찬

(54) 평활 전극 및 향상된 메모리 유지 특성을 가지는 박막 강유전성 커패시터를 제작하는 DC 스퍼터링 공정

요약

전자메모리용 강유전체 박막커패시터(400,500)는, 강유전성커패시터가 시간이 경과함에 따라 상대적으로 강한 분극을 나타내고, 또한 피로도와 임프린트(imprint)를 거의 나타내지 않는 평활전극(412, 422)을 갖는다. 평활전극표면은 DC반응스퍼터링에 의해 생산된다.

대표도

도 4

명세서

기술분야

본 발명은 집적회로용 박막 강유전체 및 평활 전극을 포함하는 장치 및 방법을 제공한다. 보다 상세하게는, 하부 전극이, 강유전성 커패시터의 메모리 유지 특성을 향상시키기 위하여, 특수한 캐리어 가스 혼합물에서 DC-스퍼터링퇴적된다.

배경기술

박막 강유전체 물질은 다양한 비휘발성 랜덤 억세스 메모리 소자에 사용된다. 예를 들면, 코이케(Koike)씨에 의해 출원된 미국특허 제 5,600,587호는 강유전성 커패시터와 절환 트랜지스터로 구성된 메모리 셀을 사용하는 강유전체의 비휘발성 랜덤 억세스 메모리를 교시한다. 오무라(Omura)씨에 의해 출원되어 특허된 미국특허 제 5,495,438호는 병렬로 접속된 강유전성 커패시터로 형성된 강유전체 메모리를 교시한다. 커패시터는 상이한 보자력장값(coercive field value)의 강유전성물질을 가지고 있으며, 따라서, 다양한 값의 데이터를 사용하거나 또는 저장할 수 있다. 니시무라씨(Nishimura) 등에 출원된 미국특허 제 5,592,409호는 두 게이트간의 인가전압에 의해 분극화되는 강유전체층을 포함하는 비휘발성 메모리를 교시한다. 분극(polarization) 또는 메모리 기억 상태(memory storage state)는 비파괴 판독(nondestructive readout)을 행하는 강유전체층을 가로질러서 고전류 흐름 또는 저전류 흐름으로써 판독된다. 다케우치(Takeuchi)씨 등에 의해 출원된 미국특허 제 5,539,279호에는, 다이내믹 랜덤 억세스 메모리(DRAM)모드와 강유전체 랜덤 억세스 메모리("FERAM")를 포함하는 2개의 구동모드사이에서 절환하는 고속의 단일 트랜지스터와 단일 커패시터의 강유전성 메모리를 교시한다.

강유전성 메모리는 강유전체 재료가 인가 필드(applied field)에서 분극화되고 또한 인가된 필드가 제거된 후에도 분극을 유지하기 때문에 비휘발성이다. 도 1은 강유전성 박막에 대한 이상적인 분극 히스테리시스 곡선(100)을 나타낸다. 곡선(100)의 사이드(102)는 포지티브값으로부터 네거티브값으로 인가필드를 변화시키면서 강유전체 커패시터의 전하(charge)를 측정함으로써 형성된다. 곡선(100)의 사이드(104)는 네가티브값으로부터 포지티브값으로 인가필드(E)를 변화시키면서 강유전성 커패시터의 차지(charge)를 측정함으로써 형성된다. 포인트 -Ec 및 Ec는 편의를 위해 분극(P)을 제로(0)로 하기 위하여 요구되는 보자력장으로써 언급된다. 유사하게, 잔류분극(remanent polarization) Pr 또는 -Pr은 제로(0)필드값에서 강유전성 재료의 분극이다. Pr 및 -Pr은 동일한 크기를 가지는 것이 이상적이나, 그 값은 실제적으로 대부분 상이하다. 따라서, 2Pr로서 측정된 분극은 이들의 값이 크기가 비록 상이하더라도, 실제 Pr 및 -Pr값의 절대값을 가산함으로써 계산된다. 자발분극 Ps 및 -Ps는 히스테리 루프의 선형 원위단(linear distal end), 즉 분극축을 교차하는 단부(106)를 외삽(外揷)(extrapolate)함으로써 측정된다. 이상적인 강유전체에 있어서는, Ps는 Pr과 동일하나, 이들의 값은 선형유전성 동작과 비선형강유전성 동작에 기인하여 실제 강유전체에서는 상이하다. 크고, 박스형태이며, 주로 장방형의 중심영역(108)은 보자력장과 분극의 양방에 대한 곡선(102),(104)간의 넓은 간격에 의해 메모리로서 사용하기에 적합한 것을 나타낸다.

강유전성 메모리는 빠르고, 조밀하며 또한 비휘발성이다. 그러나, 강유전성메모리는, 부분적으로, 박막 강유전체 물질의 분극은 반복된 사용에 의해 열화되기때문에 넓은 상업적 이용을 누릴 수 없다. 실제의 박막 강유전체는 이상적인 강유전체로서 기능하지 않는다. 도 1의 이상적인 동작으로부터의 편차는 강유전성 임프린트(ferroelectric imprint) 및 피로도(fatigue)로서 관측된다. 이들의 편차는 일반적이고 또한 심각하기 때문에 상업적 요구를 충족시키는 박막 강유전체를 발견하는 것은 거의 불가능하다. 집적 강유전성 소자(integrated ferroelectirc devices)에 대한 가장 좋은 재료는, 종래의 집적 회로 구동 전압, 즉 3 내지 5볼트("V")로부터 얻어질 수 있는 보자력장을 사용함으로써 절환된다. 충분한 밀도를 갖는 메모리의 구조를 허용하기 위해서, 재료는 매우 높은 분극, 즉 2Pr로서 정의되는 입방센치미터당 12 내지 15 마이크로 쿨롱("μC/㎠)를 초과하는 분극을 가져야만 한다. 분극 피로도는 수억회의 절환 사이클(switching cycle)에 대해 매우 낮거나 또는 존재하지 않아야만 한다. 또한, 강유전체 재료는 임프린트되서는 안된다. 즉, 히스테리시스 곡선은 정 또는 부의 보자력장으로 편중되도록 이동해서는 안된다.

도 2는 히스테리시스곡선(100)의 환경 스트레스의 영향을 나타낸다. 곡선(200)은 곡선(100)상의 피로도의 영향을 도시한다. 피로도는 중심영역(108)을 형성하는 곡선(102)과 곡선(104)간의 간격을 줄인다. 중심영역(108)은 부가되는 피로도에 따라서 점진적으로 점점 더 작아진다. 간격의 이런 변화는 인가 필드의 전하 결함(charge defect)의 관련 스크린 효과(screening effect)와 함께 분극 절환의 결과로서 강유전성 재료에서 발생하는 점 전하 결함(point charge defect)의 발생에 주로 기인한다. 따라서 피로도는 강유전성 재료가 반복되는 분극절환에 기인하여 시간이 경과함에 따라 소멸하도록 야기시킨다.

아라우조(Araujo)씨 등에 의해 출원된 미국특허 제 5,519,234 호는, 곡선(200)의 피로도 문제는 스몰렌스키(Smolenskii)등의 "강유전체 및 관련재료(Ferroelectrics and Related Materials)", 고든 앤드 브리치(Gordon and Breach)(1984)에 기술된 "층상 퍼로브스키트형(layered perovskite-like)"재료와 같은 층상 초격자 재료의 사용에 의해 실질적으로 극복될 수 있다고 교시하고 있다. 집적회로의 박막 층상 초격자 재료의 사용은 아라우조 박사의 연구 이전에는 공지되지 않았다. 층상 초격자 재료는 분극 상태가 30% 미만의 피로도에서 적어도 10^9 회까지 절환될 수도 있는 박막 강유전성 재료를 제공하는 것으로 보고된다. 이와 같은 피로도 내구성(fatigue endurance)의 레벨은 이것이 다른 강유전체, 예를 들면 래드 지르코늄 티탄네이트(lead zirconium titanate)("PZT") 또는 래드 란타늄 지르코늄 티탄네이트(lead lanthanum zirconium titanate)("PLZT")의 피로도 내구성보다 양호한 적어도 약 3배의 크기이기 때문에

기술분야에서 상당한 진보를 형성한다. 이전의 층상 초격자 재료의 연구는 180나노메터(㎚)두께의 Pt/Ti 하부전극과 층상 초격자 재료의 사용에 의해 주로 행하여졌다. 티타늄은 기판으로부터 전극의 박리를 방지하기 위한 부착층으로서 사용된다.

스몰렌스키(Smolenskii) 책의 섹션 15.3에 의하면, 층상 페로브스키트형 재료 또는 층상 초격자 재료는 다음의 3가지 일반식으로 분리될 수 있다.

(A) 식 $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$ 을 갖는 화합물(여기서 A=Bi^{3+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, K^{+}, Na^{+} 및 비교가능한 사이즈의 다른 이온이고, M=Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Fe^{3+} 및 산소 8면체(oxygen octahedra)를 점유하는 다른 이온임)

(B) 스트론튬 티탄네이트 Sr_2TiO_4, $Sr_3Ti_2O_7$ 및 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 과 같은 화합물을 포함하는 식 $A_{m+1}M_mO_{3m+3}$ 을 갖는 화합물.

(C) $Sr_2Nb_2O_7$, $La_2Ti_2O_7$, $Sr_5TiNb_4O_{17}$ 및 $Sr_6Ti_2Nb_4O_{20}$ 과 같은 화합물을 포함하는 식 $A_mM_mO_{3m+2}$ 을 갖는 화합물.

스몰렌스키(Smolenskii)는 퍼로브스키트형의 층은 m의 값에 따라서 다른 두께를 갖는다는 것을 발견하였으며 또한 퍼로브스키트 AMO_3 는 일반적으로 m=무한대를 갖는 임의의 형태의 층상 퍼로브스키트형 구조의 한정적인 예라는 것을 관측하였다. 스몰렌스키는, 최소두께(m=1)를 갖는 층이 P로 표시되고 비스무트-산소층(bismuth-oxygen layer)이 B로 표시된다면, 형태 I 화합물은 …BP_mBP_m…으로서 표현될 수 있다는 것에 또한 주목하였다. 스몰렌스키는 m이 분수(fractional number)이면 격자는 다양한 두께의 퍼로브스키트 형태의 층을 포함하고, 또한 모든 공지된 형태 I 화합물은 강유전체인 것을 또한 주목하였다. 층상 초격자 재료로부터 유래하는 저피로도 강유전체(low fatigue ferroelectric)의 많은 개량에도 불구하고, 도 2의 곡선(202)에 의해 대표되는 임프린트 문제가 남아있다. 곡선(202)은 주변 스트레스가 곡선을 오른쪽 또는 왼쪽으로 이동시킴으로써 곡선(100)을 임프린트할 수 있다는 것을 보여준다. 이 임프린트는 강유전체 재료를 반복되는 단방향 전압펄스(unidirectional voltage pulses)를 행할 때 발생한다. 다수의 임프린트는 특히 고온에서 정규 히스터리시스 절환의 결과로서 또한 발생한다. 강유전체는 인가필드에 따라서 정 또는 부방향으로 사이드(102),(104)를 쉬프트하는 잔류 분극(residual polarization) 또는 바이어스를 유지한다. 따라서, 곡선(202)은 강유전성 커패시터의 반복되는 네가티브 펄스에 의해 포지티브 방향(204)으로 이동된다. 반대 방향으로의 이동은 반대전압의 반복펄스에 기인하여 또한 발생할 수 있다. 이런 타입의 펄스는 FERAM의 센스 동작(sense operation)과 같은 반복되는 단방향 전압 사이클링의 결과로서 강유전성 재료에 발생하는 것을 나타낸다. 임프린트는 심각할 수 있기 때문에 강유전체 재료는 논리 1 또는 0값에 대응하는 분극상태를 더 이상 유지할 수 없고, 즉 임프린트 열화는 결국에는 강유전체를 메모리용으로 부적합하게 만든다.

베르하에그(Verhaeghe)씨에 의해 출원되어 특허된 미국특허 제 5,592,410 호는 강유전성 임프린트 현상을 "보상(compensation)"으로 언급한다. 미국 특허 제 5,592,410 호는 임프린트는, 곡선(202)과 비교할때, 곡선(100)의 비임프린트화된 부분의 방향으로 히스테리시스 곡선을 되돌리기 위해서는 출력 사이클동안에 전압을 펄스화함으로써 반전될 수 있다는 것을 교시한다. 따라서, 임프린트 문제는 펄스 전압이 절환전압과 반대인 특정의 기입 동작(special write operation)에 의해 반전된다. 베르하에그의 상기 '410 특허의 교시에도 불구하고, 반전 전압 펄스(reverse voltage pulsing)는 임프린트 현상이 부분적으로 비가역적(partially irreversible)인 현상이기 때문에 전체 문제를 해결하지는 못한다. 관측된 임프린트는 강유전성 결정의 미세구조의 대응변화, 즉 분극된 결정 도메인(polarized crystal domains)의 트래핑(trapping)과 관련된 점전하 결함의 발생 등을 반영한다. 이들의 미세구조 변화의 대부분은 비가역이다.

도 3은 강유전성 메모리 입출력 제어 동작에 대한 피로도 및 임프린트의 유해한 영향을 도시한다. 메모리 제어 로직 회로(memory control logic circuits)는 최소 분극 분리 윈도우(minimum polarization separation window), 예를 들면, 영역(300)으로 표시되는 프로그래밍 윈도우(programming window)를 요구한다. 영역(300)은 메모리동작, 예를 들면, 메모리 센스 증폭회로의 동작을 위해 충분한 판독 전하(read-out charge)를 생산하기에 위해서는 충분히 커야 한다. 초기 2Pr 분리 윈도우(302)는, 약 10년간의 연속적인 일반 사용후에, 트랙(304, 306)간의 분리가 메모리 동작을 행할 수 없을 정도로 너무 작게 될 때까지 트랙(304),(306)을 따라서 강유전체 메모리 소자의 라이프 타임에 대해 감소한다. 이와 같은 정규사용의 라이프 타임은 스트레스 타임 라인(stress time line)(308)을 따른다. 곡선(310)은 곡선(100)을 산출하는 동일 재료로부터의 분극 히스터리시스 곡선이지만, 트랙(304, 306)에 따르는 어느 시점에서 감쇠하는 것으로 측정된다. 잔류분극값 (Rms, Rmn)은 피로화되고 또한 임프린트된 재료에 대한 +Pr 및 -Pr에 대응한다. Rms, Rmn는 피로화되고 또한 임프린트된 히스테리시스 곡선(310)의 제로 필드에서 잔류분극(remanent polarization)으로서 정의된다. 화살표(312)는 주로 피로도에 기인하는 포지티브 분극 유지 손실(positive polarization retention loss)의 양을 도시한다. 화살표(314)는 곡선(100)에 대해 곡선(312)의 임프린트 이동에 의해 주로 초래되는 네가티브 분극 유지 손실의 양을 나타낸다. 화살표(316)는 곡선(100)에 대해 곡선(312)의 전압 중심 이동(voltage center shifting)의 양을 나타낸다. 이 전압 중심 이동은 강유전체 재료인 임프린트를 나타낸다.

이전의 모든 연구 노력이 피로도 및 임프린트 문제를 해결하기 위한 새로운 강유전체 재료의 개발에 포커스를 맞춘 것은 아니다. 나카무라(Nakamura)는 "Ir 및 IrO_2 전극상에 Pb(Zr, Ti)O_3 박막의 제조" 33 Jpn. J. Appl. Phys. 5207-5210(Sept. 1994)에서, Pt, Ir 및 IrO_2 전극을 생산하기 위한 RF 마그네트론 반응 스퍼터링의 사용을 교시하고 있다. 기판 온도는 RF 스퍼터링이 발생하는 동안 450°C에서 유지되었고, 막은 400°C의 포스트-퇴적(post-deposition) 어닐링을 행하였다. PZT 박막은 RF 스퍼터링 퇴적된 하부 전극의 위에 퇴적되었다. 종래의 Pt/Ti전극의 PZT의 분극("Pr")은 10^8 사이클 후에는 50% 감소하였다. 대조적으로, IrO_2 상부전극과 하부전극간에 PZT를 포함하는 소자는 10^8 사이클 이후에 단지 5%만 피로화되었다. 상기 논문은 피로도 내구성의 향상은, 전극-강유전체 경계에서 PZT와 부분적으로 반응하는 불완전하게 산화된 IrO_2 에 기인한다고 가정한다.

산소 캐리어 가스는 바륨 스트론듐 티탄네이트(barium strontium titanate)의 유전체 박막을 충돌함으로써 가속된 스퍼터링 가스가 점전하 결함을 발생시키는 것을 방지하기 위하여 RF-마그네트론 반응 스퍼터링에 사용되고 있다. 주(Joo) 등은, "Pt/(Ba,Sr)TiO $_3$ /Pt 커패시터의 누설 전류의 개량", 70, Appl. Phys. Lett. 3053-3055(June 1997)에서, 박막 바륨 스트론듐 티탄네이트 재료상에 플레티늄 상부전극을 퇴적하는 RF-마그네트론 반응 스퍼터링을 나타낸다. RF-마그네트론 퇴적은 혼합 Ar/O $_2$ 캐리어 가스를 사용함으로써 행하여졌다. 논문은 상부전극을 스퍼터링하는 초기단계에서만 산소를 도입함으로써 누설전류를 충분히 저감할 수 있다는 것을 증명하였다. J.H. 안(J.H.Ahn) 등에 의한 "다양한 하부전극을 갖는 (Ba, Sr)TiO $_3$ 박막의 제조 및 특성" J. Korean Phys. Soc., Vol. 32(February 1998), pp. S1513-S1516의 논문에서는, 반응 DC 마그네트론 스퍼터링은, 루테늄, 루테늄 산화물 및 BST 고유전 상수 커패시터용 백금하부전극을 형성하기 위하여 사용되었다. 그러나, 이런 방법에 의해 형성된 루테늄 산화물 전극은 만족스럽지 않았으며 또한 이런 방법의 백금전극이 형성된 커패시터는 불안정하였다. 따라서, 퇴적비율은 순수 Ar 캐리어 가스의 사용을 통해서 다음 스테이지에서 강화되었다.
층상 초격자 재료의 피로도 내구성을 향상시키고 또한 실질적으로 임프린트가 없는 층상 초격자 재료를 만드는 박막 강유전성 층상 초격자 재료 커패시터에 대한 하부전극을 형성할 필요가 있다. 또한, 반응 캐리어 가스 혼합물이 스퍼터링 챔버에서 사용될때 스퍼터링된 금속의 퇴적비율을 증가시킴으로써 스퍼터링 공정을 향상시킬 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

도 2의 곡선(202)으로서 표시되는 임프린트 현상은, 예를 들면 강유전체막의 클러스터(clusters) 또는 공극 함유(porosity inclusions)와 함께 박막 강유전체 커패시터 소자의 하부전극상의 힐록(hilock) 또는 강유전체 박막의 상부의 유사한 표면 불규칙에 대응하는 강유전체막상의 표면불규칙 및 강유전체막의 결함에 의해 영향을 받는다는 것이 발견되고 있다. 특히, 종래 기술의 Pt/Ti 하부전극은 임프린트의 양을 특히 증가시키는 경향이 있는 첨예한 힐록을 형성하고, 또한 종래기술의 스핀온 강유전성막(spun-on ferroelectric films)은 피로도 내구성과 메모리 유지능력을 저하시키는 경향이 있는 결함을 포함한다. 따라서, 첨예한 불규칙을 갖는 전극을 가지는 강유전성 커패시터는 집적 메모리에서 열악한 전자 성능(electronic performance)을 제공한다. 또한, 상부전극을 스퍼터링하면서 산소 캐리어가스의 사용은, 실질적으로 평활한 상부전극을 생산하는 동시에 박막 층상 초격자재료의 피로도 내구성, 분극, 메모리 유지특성 및 임프린트 특성을 향상시킬 수 있다는 것이 발견되고 있다.
본 발명은 실질적으로 평활하거나 또는 힐록이 없는 전극을 생산하기 위하여 반응 캐리어 가스 혼합물(reactive carrier gas mixture)을 사용하는 DC-마그네트론반응 스퍼터링 공정을 제공함으로써 상기 언급된 문제를 극복한다. 평활 전극(smooth electrodes)은 강유전체, 특히 층상 초격자 재료와 결합하여 사용된다. 약 50㎚ 또는 80㎚이하의 층상 초격자 재료의 초박막은 이전에는 예상하지 못한 강유전체 성능의 상당하고 놀라운 이점을 제공한다.
평활 전극은 새로운 DC 스퍼터링 공정에 따라서 제작된다. DC-스퍼터링 퇴적용 캐리어 가스 혼합물은 도전성 금속 및 도전성 금속 산화물의 스퍼터링을 위하여 희가스(noble gas) 및 반응성 가스종의 혼합물을 포함한다. 강유전체 재료는 강유전체 층상에 상부전극의 수납을 위한 유사 평탄면을 제공하기 위하여 하부전극의 퇴적후에 액체 소스 안개화 화학 증착(liquid source mistd chemical deposition: LSMCD) 및 급속 열처리 공정(rapid thermal processing: RTP)를 사용하여 특별히 처리된다. LSMCD는, 스트론튬 비스무트 탄탈륨 니오브막(strontium bismuth tantalum niobate film)을 형성하기 위하여, 스트론튬-, 비스무트-, 탄탈륨-, 및 니오브-프리커서의 양을 정확하게 제어하는 단일의 화학양론적으로 정확한 액체 프리커서(precursor: 전구체: 前驅體)를 사용하는 퇴적기술이다. 액체 프리커스를 에어로졸로 변환후에, 미스트 상태(분무된)의 에어로졸은, 불활성 캐리어 가스와 함께, 진공 챔버안으로 주입되어서 회전 기판상에 평탄하게 퇴적된다. RTP는 할로겐 램프 또는 고에너지 방사열 전송 소자(high energy radiative transfer device)를 사용하는 종래수단에 의해 달성된다. 상부전극은 희가스와 반응성 가스종을 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 사용함으로써 또한 DC-마그네트론-스퍼터링 퇴적된다. DC-마그네트론의 글루우 방전에 의해 형성되는 반응성 이온종(reactive ionic species)은, 기판상에 가속이온의 임팩트에 의해 형성되는 점전하 결함을 보상하는데 이용된다. 캐리어 가스 혼합물의 반응 가스종은, 기판상에 선재 재료(preexisting material)를 발생시키거나 또는 기판상에 계속해서 퇴적되는 재료를 발생시키는 가스종의 시제(reagent)가 바람직하다. 대안적으로는, 반응가스는 격자 결함(lattice defects)을 보상하기 위하여 반응하는 임의의 가스이어도 된다. 예를 들면, 전하 반응 가스종(charge reactive gas species)은, 전극이 금속 산화물상에 스퍼터링 되고, 산소가 산소 결함을 보상하는 경우에는, 산소이다. 유사하게, 전하 보상 부분(charge compensation portion)은, 전극이 질화물상에 스퍼터링되거나, 금속산화물의 산소 결함을 보상하는 시도로서 질소가 사용되는 경우에는, 질소이다.
DC 스퍼터링된 전극을 층상 초격자 재료와 결합하여 사용되는 곳에서는, 층상 초격자 재료는 피로도에 대하여 양호한 내성을 나타내고, 평활전극에 대한 이들의 정합성(conformity)은 FERAM과 같은 집적 강유전성 메모리에서의 임프린트 성능을 향상시킨다. 층상 초격자 재료의 점전하 결함의 대응하는 감소는 피로도 내구성과 피로도에 대한 저항을 또한 향상시킨다.
평활전극은 강유전체 커패시터를 짧게 하는 일 없이, 층상 초격자 재료로 이루어진 더 얇은 박막을 사용을 가능하게 한다. 박막은, 얇은 재료의 메모리 유지 윈도우(memory retention windows)는 상대적으로 두꺼운 재료에 존재하는 것보다 더 큰 크기를 가질수 있기 때문에, 이들의 메모리 유지 윈도우에서 뛰어난 개량을 나타낸다. 두꺼운 재료의 다수의 배향된 강유전성 도메인(oriented ferroelectric domains)은 큰 누적 분극 효과를 제공하기 때문에, 반대의 효과를 기대할 수도 있으나, 이런 큰 누적 분극 효과는 실제로 관측되지 않는다. 따라서, 평활전극 및 박막의 사용은 훨씬 양호한 강유전체 메모리의 구성을 허락한다.

본 발명에 의한 바람직한 박막 강유전체 커패시터는 제 1 평활표면을 갖는 하부전극, 임의의 클러스터 또는 공극 함유가 없는 강유전체 박막의 층상 초격자 재료 및 제 2 평활표면을 갖는 상부전극을 포함한다. 가장 바람직한 층상 초격자 재료는 스트론튬 비스무트 탄탈레이트(strontium bismuth tantalate) 및 스트론튬 비스무트 니오브 탄탈레이트(strontium bismuth niobium tantalate)이다. 강유전체 박막 층상 초격자 재료는 전극의 평활표면과 접촉하고 30㎚ 내지 250㎚범위의 두께를 가진다. 하나의 전극상의 평활표면은, 박막 강유전체 층상 초격자 재료방향으로 돌출한 모든 표면 불규칙 모양이 강유전체 박막 층상 초격자 재료 두께의 20%이하의 두께로 돌출하는 평탄표면으로서 정의된다. 평활전극상의 모든 표면불규칙은 실질적으로 곡선이고 첨예한 각도를 회피하는 것이 바람직하다. 평활표면을 형성하는 다른 방법으로는, 1시간동안 700℃ 내지 800℃에서 산소에 노출되면서 어닐링된 실리콘상에 퇴적된 비교가능한 200㎚/200㎚두께의 Pt/Ti 적층 전극(stacked electrode)의 표면 불균일보다 첨예하지 않고, 크지 않으며, 또한 적은 표면불규칙을 갖음으로써, 표면은 더욱 평활하게 된다.

본 발명에서 사용되는 강유전체 박막 층상 초격자 재료는 30㎚ 내지 250㎚범위의 두께를 일반적으로 가진다. 거의 필요로 하지는 않으나, 이 범위 이상의 두께도 또한 사용된다. 층상 초격자 재료 두께의 더욱 바람직한 범위는 30㎚ 내지 110㎚이다. 이 범위는 40㎚ 내지 100㎚가 훨씬 바람직하고, 50㎚ 내지 80㎚가 가장 바람직하다. 종래 기술은, 이와 같은 적은 두께를 가지는 층상 초격자 재료를 나타내지 않으며, 약 130nm 미만이다. 본 발명의 강유전체커패시터는 우수한 전기적 성능(electrical performance)을 나타낸다. 예를 들면, 선택된 강유전체 박막 층상 초격자 재료는 75℃에서 100시간동안 저장된 후에 1.5V 분극 또는 적어도 7μC/㎠의 전하 분리 윈도우를 형성할 수 있다. 75℃에서의 저장은 일반 집적 회로 구동 온도와 비교시에 매우 엄격하고, 따라서 유지손실을 조장하는 경향이 있다. 7μC/㎠ 분리 윈도우는, 종래의 집적 메로리 제어 로직 회로(integrated memory control logic circuits)와의 적절한 상호작용을 행하기에는 충분하다. 분리 윈도우는, 막두께가 약 30㎚로 감소함에 따라 증가한다. 30㎚보다 얇은 층상 초격자 재료막은, 상이하게 결정화되고 그레인 또는 도메인 경계를 따라서 공극을 나타내는데, 이들 막은 강유전체 커패시터의 사용에 적합하지 않다.

본 발명에 따른 강유전체 박막 층상 초격자 재료의 우수한 전자적 성능의 다른 측면은 임프린트(imprint)에 대한 우수한 저항성이다. 선택된 강유전체 박막 층상 초격자 재료는, 상기한 바와 같이, 6V 사각파 피로도 내구성 스위칭의 10^{10} 사이클 이후에 3V 분극 분리 윈도우에 대응하는 0.0163V 미만의 히스테리시스 이동을 나타낸다.

우수한 전자적 성능의 다른 측면은 실질적으로 피로도가 없는 강유전성 층상 초격자 재료 초박막(ultra thin ferroelectric layered superlattice material films)의 개발이다. 평활 전극의 사용은 10,000Hz의 1V 삼각파를 사용하여 10^{10} 사이클로 절환된 이후에 2Pr 열화의 약 2% 미만인 강유전성 박막의 사용을 가능하게 한다. 이런 예외적인 강유전성 성능은, 예를 들면 두께가 30㎚ 내지 110㎚범위의 초박막으로부터 나타난다.

평활 전극 구조는, DC글로우 방전의 사용을 통해서 생산된다. 바람직한 실시예에서는, 하부전극은 백금층(platinum layer)을 포함한다. 이 백금층은 이리듐층상에 퇴적되는 것이 바람직하다. DC 글로우 방전을 사용함으로서 생산되는 다른 바람직한 하부 전극 구조는 이리듐 산화물층에 퇴적된 백금층, 티타늄 질화물층에 퇴적된 백금층, 티타늄 산화물층에 퇴적된 백금층, 탄탈륨 산화물 층에 퇴적된 백금층, 텅스텐 실리사이드층에 퇴적된 백금층 및 텅스텐 실리사이드 질화물층에 퇴적된 백금층을 포함한다.

다른 바람직한 실시예에서는, 플래티늄은 Ru, Ru/Ir, Ru/IrO_2, Ru/WSi 또는 Ru/WSiN 전극을 형성하기 위하여, 각각의 상기 바람직한 실시예에서 루테늄으로 대체될 수도 있다.

또 다른 바람직한 실시예에서는, 플래티늄은 IR, Ir/IrO_2, Ir/WSi 또는 Ir/WSiN 전극을 형성하기 위하여 이리듐으로 대체될 수도 있다.

강유전체 커패시터를 제작하는 공정은 열처리조건의 주의깊은 제어를 포함한다. 하부 전극상의 모든 표면 불규칙 모양이 대략 곡선적이고 또한 날카로운 각도가 없도록 평활 하부 전극은 형성된다. 이런 평활성(smoothness)은 전극재료 및 어닐링 온도의 바람직한 선택으로부터 유래한다. 예를 들면, 평탄성을 위한 필요조건은 180℃ 내지 500℃범위의 온도에서 행하여지는 어닐링을 요구하고, 또한 이 온도는 450℃를 초과하지 않는 것이 바람직하다.

FeRAM 등에 사용되는 강유전체막은 액체 프리커서를 사용하여 제작된다. 액체 프리커서는 프리커서막을 형성하기 위하여 종래의 스핀온, 보다 바람직하게는 LSMCD에 의해 하부전극상에 퇴적된다.

프리커서막은 프리커서막의 건조 및 어닐링시에 강유전체 층상 초격자 재료를 나타낼수 있는 복수의 금속을 포함한다. 프리커서막의 건조는 건조 프리커서 잔류물(dried precursor residue)을 형성하기 위하여 400℃ 미만의 온도에서 행하여진다. 건조 프리커서 잔류물은 30초 내지 5분의 범위에 있는 시간주기동안 525℃ 내지 675℃의 범위에 있는 RTP온도에서 급속열처리(RTP)를 사용하여, 소프트 베이킹된다. RTP 온도는 625℃ 내지 650℃가 더욱 바람직하고, 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물 상에 평활한 상부층을 안정적으로 형성하는 최고 온도인 650℃가 가장 바람직하다. 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물은 30분 내지 5시간의 일련의 시간범위 동안에 450℃ 내지 650℃의 어닐링 온도범위에서 산소하의 확산로(diffusion furnace)에서 어닐링된다. 어닐링 온도는 500℃내지 560℃의 범위가 가장 바람직하고, 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물로부터 강유전체층상 초격자 재료를 결정화하는데 충분한 525℃가 가장 바람직하다.

다른 특징, 목적 및 이점은 첨부 도면과 결합한 이하에 상세한 설명을 읽음으로써 당업자에게 명확하게 될것이다.

도면의 간단한 설명

도1은 곡선의 특징을 설명하기 위하여 사용되는 종래의 명칭을 참고로 한, 이상적인 종래의 강유전성 분극 히스테리시스 곡선을 나타내는 도면

도2는 종래기술의 분극 피로도 및 분극 임프린트(imprint)문제를 설명하는 다른 곡선에 인접한 이상적인 도1의 곡선을 나타내는 도면
도3은 강유전성 메모리의 강유전성 재료가 피로도 및 임프린트 문제에 기인하여 열화될 때 메모리 제어 회로가 직면하는 문제의 개략적인 표시를 나타내는 도면
도4는 본 발명에 의해 실질적으로 평활한 전극을 갖는 평활 강유전성 커패시터를 나타내는 도면
도5는 본 발명에 의해 실질적으로 평활한 전극을 갖는 적층 강유전성 커패시터를 나타내는 도면
도6은 도4 또는 도5의 강유전성 커패시터가 바람직하게 사용되는 집적 메모리의 회로 다이어그램
도7은 도6의 메모리에 이용되고 또한 도4의 강유전성 커패시터를 이용하는 개별적인 집적 회로 비휘발성 메모리 셀의 회로 다이아그램
도8은 도6의 메모리에 사용되고 또한 도5의 강유전성 커패시터를 이용하는 개별적인 집적 회로 비휘발성 메모리 셀의 회로 다이아그램
도9는 도7에 대응하는 집적 회로 메모리에 이용되는 개별적인 평면 강유전성 메모리 셀(planar ferroelectric memory cell)의 층 구조를 도시하는 도면
도10은 개개의 적층 강유전성 메모리 셀이 도8에 대응하는 집적 회로 메모리에 어떻게 공급되어 있는가를 도시하는 층 구조를 나타내는 도면
도11은 도9 및 도10의 층상 구조에 대응하는 메모리 셀을 제조하기 위하여 사용되는 계통 처리도를 나타내는 도면
도12는 산소 부분압력이 400℃에서 800℃로 가변하는 어닐링 온도에 기인하는 부가적인 효과의 비교와 더불어 각각의 샘플에 대해 25%, 50%, 75%, 100%의 산소분압을 갖는 아르곤과 산소를 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 사용하는 DC 마그네트론 스터퍼 퇴적 이리듐의 샘플로부터 얻은 굴절율 데이터(refractive index data)를 나타내는 도면
도13은 어닐링 온도가 400℃ 에서 800℃로의 어닐링 온도의 가변에 기인하는 부가적인 효과의 비교와 더불어 도 12의 25%, 50%, 75%, 100% 산소 샘플에 대응하는 DC 스퍼터링 퇴적막 상의 형상 관측(morphology observations)과 지저항 측정(sheet resistance measurement)을 포함하는 데이터를 나타내는 도면
도 14는 어닐링 온도가 400℃에서 800℃로 가변됨에 따라 기인하는 부가적인 효과의 비교와 더불어 각각의 샘플에 대해 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% 및 100%의 아르곤과 질소를 함유하는 캐리어 가스 혼압물을 사용하는 DC 마그네트론 스퍼터링-퇴적 이리듐으로부터 얻어지는 굴절률 데이터를 나타내는 도면
도15는 실리콘 기판상에 이리듐 산화물/강유전층/이리듐 산화물/실리콘 산화물을 포함하는 샘플로부터 얻어지는 분극 히스테리시스 데이터를 나타내는 도면
도16은 실리콘 기판상에 이리듐 산화물/백금/강유전성층/백금/이리듐 산화물/실리 콘산화물을 포함하는 샘플로부터 얻어지는 분극 히스테리시스 데이터를 나타내는 도면
도17은 실리콘 기판상에 이리듐 산화물/이리듐/강유전성층/이리듐/이리듐 산화물/실리콘 산화물을 포함하는 샘플로부터 얻어지는 분극 히스테리시스 데이터를 나타내는 도면
도18은 도 15,16, 및 17에 대응하는 3가지의 샘플로부터 얻은 잔류 분극 데이터(remanent polarization data)의 개요를 나타내는 도면
도19는 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클에서 도 15에 대응하는 층상 초격자 재료의 샘플로부터 얻은 분극 히스테리 곡선의 오버레이 비교(overlay comparison)를 각각 나타내는 도면
도20은 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클 사이에서 도15에 대응하는 샘플로부터 얻은 분극 피로 내구성 곡선(polarization fatigue endurance curve)을 나타내는 도면
도21은 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클에서 도 16에 대응하는 층상 초격자 재료의 샘플로부터 얻은 분극 히스테리 곡선의 오버레이 비교를 각각 나타내는 도면
도22는 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클 사이에서 도 16에 대응하는 샘플로부터 얻은 분극 피로 내구성 곡선을 나타내는 도면
도 23은 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클에서 도 17에 대응하는 층상 초격자 재료의 샘플로부터 얻은 분극 히스테리시스 곡선의 오버레이 비교를 각각 나타내는 도면
도24는 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클 사이에서 도17에 대응하는 샘플로부터 얻은 분극 피로 내구성 곡선을 나타내는 도면
도 25는 도20, 22 및 24에 대응하는 3종류의 샘플로부터 얻은 잔류 분극 데이터의 개요를 나타내는 도면
도 26은 도 19, 21 및 23에 대응하는 3개의 샘플의 보자력장의 초기치(initial value of coercive field)에 의해 정규화된 임프린트를 나타내는 V_{center} 값의 개요를 나타내는 도면
도27은 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클에서 실리콘상에 이리듐 산화물/이리듐/강유전층/이리듐/이리듐 산화물/폴리실리콘/실리콘 산화물을 구비하는 적층순서로부터 얻어진 분극 피로도 내구성 곡선의 오버레이 비교를 나타내는 도면
도28은 1 사이클과 10^{10} 사이클사이에서 도27에 대응하는 층상 초격자 재료의 샘플로부터 얻은 분극 피로도 절환 곡선(polarization fatigue endurance switching curve)을 나타내는 도면
도 29는 12.5%의 산소분압과 87.5%의 아르곤 분압을 함유하는 반응성 캐리어가스 혼합물에서 DC 스퍼터링에 의해 퇴적된 한 쌍의 백금 산화물 전극 사이에 개재된 층상 초격자 재료로부터 얻어지는 분극 피로도 내구성 곡선을 나타내는 도면
도30은 1 스위칭 사이클 및 10^{10} 사이클에서 도 29에 설명된 측정에 대응하는 분극 히스테리시스 곡선의 오버레이 비교를 나타내는 도면

도31은 0%의 산소분압과 100%의 아르곤의 분압을 함유하는 반응성 캐리어 가스 혼합물에서 DC 스퍼터링에 의해 퇴적된 한쌍의 백금 산화물 전극 사이에 개재된 층상 초격자 재료로부터 얻어지는 분극 피로도 내구성 곡선을 나타태는 도면
도32는 25%의 산소의 분압과 75%의 아르곤의 분압을 함유하는 반응성 캐리어 가스 혼합물에서 DC 스퍼터링에 의해 퇴적된 한쌍의 백금 산화물 전극 사이에 개재된 층상 초격자 재료로부터 얻어지는 분극 피로도 내구성 곡선을 나타내는 도면
도33은 50%의 산소분압과 50%의 아르곤 분압을 함유하는 반응성 캐리어 가스 혼합물에서 DC스퍼링에 의해 퇴적된 한쌍의 백금 산화물 전극 사이에 개재되는 층상 초격자 재료로부터 얻어지는 분극 피로도 내구성 곡선을 나타내는 도면
도 34는 75%의 산소분압과 25%의 아르곤 분압을 함유하는 반응성 캐리어 가스 혼합물의 DC 스퍼터링에 의해 퇴적된 한 쌍의 백금 산화물 전극 사이에 개재된 층상 초격자 재료로부터 얻어지는 분극 피로도 내구성 곡선을 나타내는 도면
도35는 도 31의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻어지는 오오거 전자 분광 데이터(auger electron spectroscopic data)를 나타내는 도면
도36은 도 31의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 2차 이온 질량 분광 데이터(secondary ion mass spectroscopic data)를 나타내는도면
도 37은 도 31의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻는 투과 전자 현미경 사진(transmission electron microscopic photograph)을 나타내는 도면
도38은 도29의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 오오거 전자 분광 데이터를 나타내는 도면
도 39는 도 29의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 2차 이온 질량 분광 데이터를 나타내는 도면
도40은 도29의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻는 투과 전자 현미경 사진을 나타내는 도면
도41은 도32의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 오오거 전자 분광 데이터를 나타내는 도면
도42는 도 32의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 2차 이온 질량 분광 데이터를 나타내는 도면
도43은 도 32의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 투과 전자 현미경 사진을 나타내는 도면
도44는 도 33의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 오오거 전자 분광 데이터를 나타내느 도면
도45는 도33의 샘플에 대응 하는 샘플로부터 얻은 2차 이온 질량 분광 데이터를 나타내는 도면
도 46은 도33의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 투과 전자 현미경 사진을 나타내는 도면
도 47은 도 34의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 오오거 전자 분광 데이터를 나타내는 도면
도48은 도 34의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻은 2차 이온 질량 분광 데이터를 나타내는 도면
도49는 도 34의 샘플에 대응하는 샘플로부터 얻는 투과 전자 현미경 사진을 나타내는 도면
도50은 층상 초격자 재료의 액체 퇴적에 대한 퇴적 속도 곡선(deposition rate curve)을 나타내는 도면
도 51은 종래기술방법에 의해 제작된 후막 소자(thicker thin film device)에 대한, 평활 전극과 초박막 층상 강유전성막을 포함하는 본 발명의 사용에 의해 메모리 유지 시간(memory retention time)의 개량을 나타내는 비교예를 도시하는 도면
도52는 스핀온 방법(spin-on method)에 의해 재조된 동일 두께 막소자에 대한, 액체 소스 안개화 화학 퇴적(liquid source misted chemical deposition)에 의해 제조된 층상 초격자 강유전성막 및 평활 전극을 포함하는 본 발명의 사용에 의한, 시간에 따른 절연 파괴 데이터의 개량(improvement in time dependent dielectric breakdown data)을 나타내는 비교를 도시하는 도면

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

(실시예)

DC 스퍼터링 퇴적 재료를 함유하는 강유전성 커패시터 소자

도 4는 본 발명에 의한 바람직한 강유전성 커패시터(400)를 도시한다. 강유전성 커패시터(400)는 평면 메모리셀(planar memory cell)로서 사용된다. 종래의 웨이퍼(402)는 강유전성 커패시터(400)를 지지하고, 실리콘웨이퍼인 것이 바람직하나, 적어도 인듐 안티몬화물, 마그네슘 산화물, 스트론튬 티탄네이트, 사파이어, 수정, 루비, 갈륨 비소화물(gallium arsenide) 및 이들 재료의 조합을 포함하는 임의의 다른 종래의 재료일 수도 있다. 적어도 200nm두께인 실리콘 이산화물(silicon dioxide)의 제 1 절연층(404)은 실리콘 웨이퍼(402)상에 형성되는 것이 바람직하다. 부착층(adhesion layer)(406)은 이리듐, 이리듐 산화물, 루테늄, 루테늄 산화물, 탄탈륨, 탄탈륨 산화물, 티타늄 산화물로 구성되고, 약 100nm 두께인 것이 바람직하다. 약 300nm두께의 제 1 도전성막(first conductive film)(410)은 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테늄, 백금 산화물, 팔라듐 산화물, 로듐 산화물, 이리듐 산화물 또는 루테늄 산화물로 형성된다.
층(406), (410)은 다수의 표면 불규칙, 예를 들면 불규칙(416), (418)을 갖는 제 1 평활 상부층(414)을 나타내는 하부전극(412)을 포함한다. 이것에 의해 표면 요철은, 의도한 윤곽에 기초한 전극의 평활하고 연속적인 흐름으로 되도록 되는 것을 파괴하는, 전극표면상의 구조적인 특징으로서 정의된다. 표면 형상의 예는 실질적으로 평활 전극 표면으로 의도되는 표면에 첨예하고 또는 날카로운 작은 언덕(hillocks), 소형의 둥근 둔덕(rounded mounds) 및 소형의 둥근 피치(rounded pitch)를 포함한다. 박막 표면 특성 및 불규칙은 주사 전자 현미경 관측하의 고배율에서 가시화된다. 불규칙(416), (418)은 모두 원형으로 되고 종래 Pt/Ti전극상의 작은 힐록에서 관측되는 타입의 예리한 각도는 배제되어 있다. 전극 평활성은 강유전성 커패시터(400)를 통하여 쇼트를 발생시키는 하부전극(412)의 스파이크(spikes)를 방지하는 데 주로 필요로 한다.
박막 강유전성 층상 초격자 재료(420)는 제 1 평활표면과 접촉한다. 제 1 평활층(414)의 표면불규칙(416), (418)의 어떤 것도 층(420)의 수직두께의 20% 이상의 거리로 강유전성층(420)의 방향으로 수직적으로 돌출하지는 않는다.

이들의 표면불균일은 14% 미만으로 돌출하는 것이 바람직하다.
상부전극(422)은 제 2 도전막(second conductive film)(424)과 선택적인 부착층(optional adhesion layer)(426)으로 구성된다. 층(424), (426)은 상부전극에 예외적인 평탄성을 제공하는 본 발명에 의한 방법에 의해 각각 DC-스퍼터링 퇴적된다. 제 2 도전막(424)은, 200nm 내지 300nm두께가 바람직하고 또한 백금, 팔라듐, 로듐, 이리둠, 루테늄, 백금산화물, 팔라듐 산화물, 로듐 산화물, 이리듐 산화물 또는 루테늄 산화물로 형성되는 것이 바람직하다. 부착층(426)은 바람직하게는 약 100nm두께인 티타늄 산화물, 탄탈륨 산화물, 팔라듐, 팔라듐 산화물, 로듐, 로듐 산화물, 이리듐, 이리듐 산화물, 루테늄 또는 루테늄 산화물로 형성된다.
강유전성층(420)은 다수의 관련된 표면 불규칙, 예를 들면 불규칙(430)을 갖는 제 2 평활면(428)을 나타낸다. 표면불규칙(surface irregularities)(430)은 모두 원형이고, 본 발명에 의한 방법에 의해 처리되지 않는 강유전성 커패시터에서 관측될 수도 있는 타입의 예리한 각도는 전혀 아니다. 실질적으로 제1평활면(414)상의 표면특성(416) 및 (418)의 어느 것도 층(420)의 수직 두께의 20%를 넘는 거리로 강유전성층(420) 방향을 향하여 수직적으로 돌출하지는 않는다. 강유전성층(420)은 강유전성층(420) 사이의 대응 접촉면과 하부전극(412)과 상부전극(422)에서, 제 1표면(414) 및 제 2표면(428)과 정합한다.
강유전성 커패시터 소자(400)는 의도된 사용환경에서 집적 메모리 회로의 부분을 형성한다. 이 기술분야의 당업자는 도 4에 도시된 유형의 강유전성 커패시터 소자는 강유전성 트랜지스터 게이트 및 로직 회로로서의 사용을 포함하여 부가적인 사용을 갖고 있다고 이해한다.
도 5는 적층 메모리셀로서 사용되는 강유전성 커패시터(500)를 나타낸다. 도 5에 있어서, 도 4에 관한 동일구성요소에 대해서는 동일번호를 사용한다. 접촉구멍(contact hole)(502)은 이온에칭 또는 웨이퍼를 노광시키는 다른 기술에 의해 산화물층(404)을 통하여 형성된다. 폴리실리콘 플러그(504)는 종래의 폴리실리콘의 화학증착 및 이소트로픽 이온에칭(isotropic ion etching)에 의해 접촉구멍을 채우기 위하여 형성된다.
약 150nm두께의 티타늄 질화물, 텅스텐 규화물, 텅스텐 실리콘 질화물, 이리듐 또는 이리듐 질화물의 확산 장벽층(diffusion barrier layer)(506)을 폴리실리콘 플러그(504)상에 형성된다. 약 250nm두께의 제 1 도전층(410)은 백금, 이리듐, 루테늄, 백금 산화물, 이리듐 산화물 또는 루테늄 산화물로 형성된다.
<u>강유전성층(420)의 결점을 제거하기 위한 액체 프리커서의 특수한 퇴적</u>
커패시터(400) 및 (500)를 제조하는 과정은, 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 벤츄리 형상의 분무기(venturi-type atomizer)를 안개(mist)를 형성하기 위하여 사용한 다음에, 4KV의 높은 전압의 산소가스를 사용하는 코로나 시스템(corona system)에 의해 안개를 대전시킨 후에 질소의 캐리어 가스에 의해 퇴적 챔버안으로 도입시키면서, 액체 프리커서를 종래의 스핀온(spin-on), 보다 바람직하게는 웨이퍼를 15rpm으로 회전시키면서 액체 프리커서막을 퇴적시키는 퇴적기술인 액체 소스안개화 화학 증착("LSMCD")에 의해 하부전극(412)상에 퇴적시켜 프리커서막을 형성한다. LSMCD에 의한 프리커서막은 프리커서막의 퇴적시에 강유전성 층형상의 초격자 재료에 있는 클러스터 또는 공극내포물을 제거할 수 있다. LSMCD 기술은 액체 프리커서로부터 프리커서막안으로의 클러스터의 전송을 충분히 회피할 수 있으며 또한 프리커서막의 내부에 공극형성을 충분히 방지할 수 있다.
<u>제 2평활막(428)의 평활화를 강화시키기 위한 액체 프리커서의 특수한 처리</u>
커패시터(400) 및 (500)를 제조하는 과정은, 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이, 액체 프리커서는 프리커서막을 건조 및 어닐링함으로써 강유전성 층상의 초격자 재료를 생산할 수 있다. 프리커서막의 건조는 건조된 프리커서 잔여물을 형성하기 위하여 400℃ 미만의 온도에서 행하여진다. 건조 프리커서 잔류물을 30초 내지 5분의 범위의 시간동안 525℃ 내지 675℃범위의 RTP 온도 범위에서 빠른 급속 열처리(RTP)를 사용하여 소프트 베이킹한다. RTP온도는 625℃ 내지 650℃의 범위가 더 바람직하고 가장 바람직하게는 650℃로서, 이 온도는 최종 소프트 베이킹된 프리커서 잔여물상에 평활한 상부표면(428)을 견고하게 생산할 수 있는 가장 높은 온도이다. 소프트 베이킹된 프리커서 잔여물은 450℃ 내지 650℃ 어닐링 온도범위에서 산소하에서의 확산로에서 어닐링된다. 어닐링 온도는 500℃ 내지 560℃의 범위가 더 바람직하고, 가장 바람직한 온도는 525℃로서, 이 온도는 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물로부터 강유전성 층형상의 초격자 재료를 결정화하는데 거의 충분한 온도이다.
<u>표면 불규칙의 치수 제한(Dimensional Restrictions)</u>
표면불규칙(416), (418), (430)이 강유전성층(420)의 두께의 20%를 넘는 거리로 강유전성층(420)안으로 돌출해서는 안되는 2개의 주요 이유가 있다. 제 1 이유는 파괴전압(breakdown voltage)을 포함한다. 지금까지 연구되어온 층상 초격자 재료는 약 1MV/㎝, 즉 0.9MV/㎝ 내지 1.1MV/㎝의 파괴전압을 가지고 있다. 따라서, 파괴됨이 없이 1V를 견디기 위해서는 약 10nm의 층상 초격자 재료를 필요로 한다. 이는 전극 사이에서 2개의 불규칙, 즉 표면 불규칙(416)과 실질적으로 정렬된 표면불규칙(430)이 서로 중첩되는 것을 수반한다. 강유전성층(420)의 완변한 분극은 브레이크다운(breakdown)이 발생하면 일어날 수 없다. 따라서 전극(412)와 (422)간의 1.5V 전위를 견디기 위해서는 적어도 15nm의 층형상의 초격자 재료가 필요하다. 3V에서 동작하도록 설계되는 50nm 두께의 강유전성층(420)은 30nm 두께를 필요로 한다. 따라서, 언덕(hillock)은 강유전성층(420)안으로 단지 20nm 돌출할 수 있다. 20nm 두께는 층(420)의 50nm두께의 40% (20/50=40%)와 동일하다. 표면 불규칙이 각 전극을 가로질러서 수직 배열될 수 있으므로 이 값의 약 반, 즉 20%가 각 전극에 대해 요구된다.
다른 예로서는, 1.5V에서 동작하도록 설계된 40nm두께의 강유전성층(420)은 15nm두께를 요구한다. 따라서, 언덕은 강유전성층(420)안으로 단지 25nm 돌출할 수 있다. 이 15nm 범위는 층(420)의 40nm두께의 38퍼센트(15/40=38%)와 동일하다. 표면 불규칙이 각 전극을 가로질러서 수직으로 배열될 수 있기 때문에, 이 값은 약 반, 즉 20%가 각 전극에 대하여 요구된다.
또 다른 예는 1V에서 동작하도록 설계된 30nm두께의 강유전성층(420)은 10nm두께를 요구한다. 따라서, 힐록은 강유전성층(420)안으로 단지 20nm 돌출할 수 있다. 10nm는 층(420)의 30nm두께의 33%(10/30=33%)와 동일하다.

표면 불규칙이 각 전극에 가로질러서 수직배열될 수 있기 때문에, 이 값의 약 반, 즉 20%가, 각 전극에 요구된다.
표면 불규칙에 대한 치수 제한의 제2의 필요 또는 이유는 강유전성층(420)을 임프린팅하는 것을 피하기 위한 필요성을 포함한다. 크기가 큰 표면 불규칙은, 이러한 큰 표면 불규칙을 갖는 전극과 접촉하는 강유전성층(420)과 같은 강유전성층을 임프린트하는데 있어서 더 큰 효과를 갖는다는 것이 정성적인 주사 전자 현미경 데이터(qualitative scanning electron microscopic data)로부터 명확하게 되고 있다.
따라서, 30nm 및 40nm두께의 강유전성층(420)용의 7퍼센트 전극을 형성하는 것은 어려우나, 각 전극상의 표면 불규칙이 강유전성층(420)안으로 20% 미만으로 돌출한다는 요구는, 바람직하게는 14퍼센트 미만이며, 더욱 바람직하게는 7퍼센트 미만이다.

도 4 또는 도 5의 강유전성 커패시터를 포함하는 강유전성 메모리 소자

도 6은 본 발명의 재료로 형성되는 강유전성 절환 커패시터(ferroelectric switching capacitors)가 사용되는 일예의 집적 회로 메모리(integrated circuit memory)(600)을 나타내는 블록도이다.
단순화하기 위하여, 도시되는 실시예는 16킬로비트(16K) FERAM에 관한 것이다. 그러나, 재료는 넓은 다양한 사이즈로 사용될 수 있고 또한 파괴적 판독(destructive read-out) 및 비파과적인 판독(non-destructive read-out) 양자의 메모리타입에 이용될 수도 있다. 도시되는 16K 실시예에서는, 행 어드레스 레지스터(604)와 열 어드레스 레지스터(606)에 연결되는 7개의 어드레스 입력 라인(602)이 있다. 행 어드레스 레지스터(604)는 7개의 라인(610)을 경유하여 행 디코더(608)에 접속되고, 열 어드레스 레지스터(606)는 7개의 라인(614)을 경유하여 열 디코더/데이터 입력/출력 멀티플렉서(612)에 접속된다. 행 디코더(608)은 128라인(618)을 경유하여 128×128 메모리 셀(161)에 접속되고, 열 디코더/데이터 입력/출력 멀티플렉서(612)는 128라인(622)을 경유하여 센스 증폭기(sense amplifier)(620)와 메모리 셀 어레이(616)에 접속된다. RAS * 신호 라인(624)는 행 어드레스 레지스터(604), 행 디코더(608) 및 열 디코더/데이타 입력/출력 멀티플렉서(612)에 접속되고, CAS * 신호 라인(626)은 열 어드레스 레지스터(606)과 열 디코더/데이타 입력/출력 멀리플렉서(612)에 접속된다(명세서상의 고찰에 있어서, *는 신호의 반전을 나타낸다). 입력/출력 데이터 라인(628)은 열 디코더/데이터 입력/출력 멀티플렉서(612)에 접속된다. 메모리 셀 어레이(616)는 편의상 16K로 표시되는 128×128=16,384 메모리 셀을 포함한다. 이와 같은 셀은 본 발명에 의거한 강유전성의 절환 커패시터형의 셀이다.
도7은 강유전성 평면 커패시터에 근거한 스위칭 셀(700)을 표시한다. 셀(700)은 2개의 전기적으로 상호접속된 전기소자, 즉 트랜지스터(702)와 강유전성 절환 커패시터(400)를 포함한다. 트랜지스터(702)의 게이트(706)은, 라인(618)의 하나에 접속되는 일반적으로 "워드선(word lind)"으로 칭하여지는 라인(618A)에 접속된다. 트랜지스터(702)의 소스/드레인(708/710)은 라인(622)의 하나에 접속되는 일반적으로 "비트선(bit line)"으로 칭하여지는 라인(622A)에 접속된다.
평면 타입의 메모리셀(planar-type memory cell)이 도 4에 표시된 바와 같이 사용되는 도 7에 있어서, 트랜지스터(702)의 소스/드레인(710)은 절환 커패시터(400)의 상부전극(422)에 접속되고 절환 커패시터(400)의 하부전극(412)은 기준전압(Vref)에 접속되는 라인(716)에 접속된다.
도8은 도5에 도시되는 타입의 적층 커패시터(500)를 형상화하는 강유전성의 적층형의 커패시터형 절환 셀(ferroelectric stacked-type capacitor-based switching cell)(800)을 나타낸다. 도8에 있어서, 동일 번호는 도7에 대하여 동일한 구성에 대해 유지되어 있다.
도8에 있어서 트랜지스터(602)의 소스/드레인(710)은 절환 커패시터(500)의 하부전극(412)에 접속되고, 절환 커패시터(500)의 상부전극(422)은 기준전압(Vref)에 접속되는 라인(716)에 접속된다. 따라서, 전극(412), (422)의 위치는 도 7의 전극위치에 대하여 반전된다.
도 9는 박막 구조의 반단면도(midsectional view)에 따른 집적회로 FERAM으로서 제작되는 메모리 셀(700)을 나타낸다. 도 9에 있어서, 도 4, 6 및 7을 참조하여 동일항목의 번호를 유지하였다. 평면 커패시터(400)는 도 4에 도시된 바와 같은 박막 강유전성층(402)을 포함한다. 웨이퍼(402)를 종래방법에 의해 도핑하여 소스/드레인 영역(708) 및 (710)을 형성한다. 층(406), (900)은 바람직하게는 스핀온 글래스(spin-on glass), 또는 인이 도핑된(phosphorous-doped) 이산화 실리콘, 붕인산이 도핑된(borophosphorous-doped) 이산화 실리콘 또는 도핑되지 않은(non-doped) 이산화 실리콘으로 형성되는 부가적인 절연층이다. 하부전극(412)은 도 4의 설명에서 상술한 바와 같이 구성된다. 게이트(706)(도 9에서 도시되지 않음)에 접속되는 비트선(622A)과 워드선(618A)은 알루미늄으로 형성되는 것이 바람직하고, 티타늄 위에 적층된 티탄 질화물의 확산 장벽 금속 위의 알루미늄(AL/TiN/Ti로 적층된 층)이 더욱 바람직하고, 티타늄 위에 퇴적된 티타늄 질화물의 확산 장벽 금속위의 알루미늄으로 형성되고, 또한 포토 마스크 처리를 위한 반사방지층 티탄늄 질화물(anti-reflective layer titanium nitride)에 의해 피복된 것이 가장 바람직하다(30nm/800nm/150mm/25nm 두께의 TiN/Al/TiN/Ti 적층된 층). 비트라인(622A)은 부분적으로 대응하는 접촉 홀(902)내에 있다.
도 10은 박막구조의 반단면도에 의한 집적회로 FERAM으로 제작된 적층 메모리 셀(800)을 나타낸다. 도 10에 있어서, 도 5, 6, 7, 8 및 9에 대한 동일항목에 대해서는 동일번호를 사용한다. 층(1000)은 바람직하게는 층(900)과 같은 재료로 형성된 절연층이다.

메모리 독출, 기입 및 센스동작(Memory Read, Write, and Sense Operations)

도 4 내지 8의 메모리 동작은 다음과 같다. 라인(602)상에 위치하는 열 어드레스 신호 A_7 내지 A_{13} 및 행 어드레스 신호 A_0 내지 A_6 (도 6참조)는, 라인(624)와 (626)을 경유하여 RAS * 및 CAS * 신호를 이용하는 어드레스 레지스터(604), (606)에 의해 다중화되고, 행 디코더(608)와 열 디코더/데이타 입력/출력 멀티플렉서(612)로 각각 패스된다. 행 디코더(608)는 어드레스된 하나의 워드라인(618)상에 하이 시그널(high signal)을 위치시킨다. 열 디코더/데이터 입력/출력 멀티플렉서(612)는, 기능이 기입 기능인지 또는 독출 기능인지에 따라서, 열 어드레스에 대응하는 하

나의 비트라인(622)상에 라인(628)상에 입력된 데이터 신호를 위치시키거나 또는 열 어드레스에 대응하는 하나의 비트라인(622)상에 데이터 라인(628)상에 입력된 데이터 신호를 출력시킨다. 종래 기술에서 공지된 바와 같이, 읽기 기능은 RAS * 신호가 CAS * 신호를 선행할 때 실행되고, 쓰기 기능은 CAS * 신호가 RAS * 신호전에 도달할 때 실행된다. 고전압으로 구동되는 워드라인에 접속되는 각각의 셀(700), (800)의 트랜지스터(702)는 독출 기능 또는 기입 기능의 어느 것이 실행되느냐에 따라서, 비트라인(622A)상의 데이터 신호를 커패시터(400) 또는 (500)안으로 기입되게 하거나 또는 커패시터(400), (500)의 신호를 비트라인(622A)상에 출력하게 된다. 종래기술에서 공지된 바와 같이, 센스 증폭기(620)는 라인(622)을 따라서 위치하여 라인상에 신호를 증폭한다. 다른 공지된 메모리 기능과 같이, 상기와 같이 개략화된 기능을 실행하기 위하여 필요하거나 또는 요구되는 다른 논리는 메모리(700) 또는 (800)에 포함되나, 이는 본 발명에 직접적으로 적용되지 않기 때문에 도시되거나 또는 언급되지 않는다.

상기 개략한 바와 같이, RAS * (624), CAS * (626)라인; 레지스터(604), (606); 디코더(608); 열 디코더/데이터 입력/출력 멀티플렉서(612) 및 트랜지스터(702)는, 데이터 라인(628)상의 메모리에 입력되는 정보에 따라서, 메모리 셀(700), (800)을 각각 제 1 메모리 상태 또는 제 2 메모리 상태로 위치시키는 정보 기입 수단(information write means)(718)(도 7 및 도 8을 참조)을 구비한다. 제 1 메모리 셀 상태는 제 1 분극상태로 존재하는 강유전성 재료의 층(420)에 대응하고, 제 2 메모리셀 상태는 제 2 분극상태에 있는 층(420)에 대응한다. 센스 증폭기(620)에 의하여 이들 구성요소는 메모리셀(700), (800)의 상태를 감지하고 또한 감지된 상태에 대응하는 전기신호를 공급하기 위한 정보 독출 수단(information read means)(720)을 구비한다. 박막 강유전성층(420)의 분극상태를 감지하기 위해서, 정도 독출 수단(720)은, 박막 강유전성층(420)에 단방향 전압펄스(unidirectional voltage pulses)를 반복해서 인가한다.

강유전성 메모리 소자를 제조하기 위한 일반적인 처리계통도

도 11은 본 발명에 의한 메모리셀(700), (800)을 제조하기 위한 처리단계(P1100)의 모식 공정도(schematic process diagram)를 나타낸다. 스텝(P1102)에 있어서, 웨이퍼(도 4, 도 5참조)는 하부전극(412)를 수납하기 위하여 종래방법에 의해 이미 제작되어 있다. 따라서, 실리콘 웨이퍼(402)는 산화물층(404)을 성장시키기 위하여 산소 확산로에서 가열된다. 확산 또는 접촉 홀(502)을 이온에칭 또는 웨이퍼(402)를 노광시키는 다른 기술에 의해 산화물층(404)을 통해서 형성한 다음에, 확산 또는 접촉 홀은 소스/드레인 영역(708) 및 (710)을 형성하기 위하여 종래의 방법에 의해 n 또는 p 도핑된다. 트랜지스터 게이트(706)를 종래의 방법에 의해 형성한다. 절연층(406)은 종래의 화학증착에 의해 스핀온 글래스 또는 붕인산이 도핑된(borophosphorous-doped) 이산화 실리콘, 인산이 도핑된(phosphorous-doped) 이산화 실리콘 또는 도핑되지 않는 이산화 실리콘으로서 퇴적될 수도 있다.

도 10에 도시된 적층형태의 강유전성 메모리 셀(800)에 있어서, 접촉 홀 (502) 및 (902)은 이온에칭 또는 웨이퍼(402)를 노광시키는 다른 기술에 의해 절연층(900)을 통해서 형성될 수도 있다. 비트라인(622A)과 폴리실리콘 플러그(504)는 종래의 수단에 의해 접촉 홀(502) 및 (902)에 형성된다.

하부전극(412)은 스텝(P1104)에서 형성된다. 부착층(406)은 평면 강유전성 셀(400)을 도 4 및 도 9에 도시된 바와 같이 사용하는 경우에 50nm 내지 150nm범위의 두께를 형성하기 위하여 이리듐, 이리듐 산화물, 루테늄, 루테늄 산화물, 탄탈륨, 탄탈륨 산화물, 티타늄 및 티타늄 산화물을 DC 스퍼터링함으로써 형성된다. 스퍼터링 퇴적 재료는 노에 장입할 때의 22분의 램프(ramp)와 노로부터 꺼낼때의 22분의 램프(ramp)를 포함하는 최소 1시간동안 500℃ 내지 700℃의 확산노에서 산소어닐링에 의해 선택적으로 처리된다.

적층 강유전성 셀(500)이 사용되는 경우, 도 5 및 도 10에 도시된 바와 같이, 확산 장벽층(408)은 티타늄 질화물, 티타늄 텅스텐, 텅스텐 규화물, 텅스텐 실리콘 질화물, 탄탈륨 규화물, 탄탈륨 실리콘 질화물, 팔라듐, 팔라듐 산화물, 로듐, 로듐 산화물, 이리듐, 이리듐 산화물, 루테늄 및 루테늄 산화물을 DC 스퍼터링함으로써 100nm 내지 150nm범위의 두께로 형성된다. 스퍼터링 퇴적된 재료는 노로 장입할 때의 22분의 램프와 노 밖으로 꺼낼때의 22분의 램프를 포함한 적어도 2시간동안 400℃ 내지 700℃의 확산노에서 질소 또는 산소의 어닐링을 행한다.

제 1 도전성막(410)은 대응하는 절연층(406) 또는 장벽층(408)의 상부에 퇴적된다. 퇴적은 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테늄, 백금 산화물, 팔라듐 산화물, 로듐 산화물, 이리듐 산화물 또는 루테늄 산화물의 DC 스퍼터링에 의해 300nm의 두께로 형성되는 것이 바람직하다.

예로서, 스텝(1104)에서 사용하기 위한 적합한 스퍼터링 장치는 모델 번호가 PVD-300인 유니필름 테크놀러지(UNIFILM TECHNOLOGY)에 의해 제작된 스퍼터링 장치를 포함한다. 아넬바 코오퍼레이션(ANELVA CORPORATION)(모델번호; ILC-1051 또는 동종) 또는 어플라이드 머티리얼사(APPLIED MATERIALS, INC)(모델번호; Endura 5500-PVD 또는 동종)에 의해 제조된 종래의 DC-마그네트론 스퍼터링 장치가 더욱 바람직하다.

DC-마그네트론 스퍼터링 공정은 10^{-2} Torr(1.33파스칼"Pa")미만의 압력에서 희가스(noble gas) 및 반응성 가스종의 결합을 포함하는 반응성 플라즈마 캐리어 가스 혼합물을 사용한다. 가장 바람직한 희가스는 낮은 반응도와 상대적으로 저가인 아르곤 기체이다. 가장 바람직한 반응성 기체종은 질소와 산소이다. 질소는 캐리어 가스 혼합물의 약 70%까지의 분압에서 사용될 수 있다. 10% 내지 50%범위의 질소분압을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 산소는 캐리어 가스 혼합물의 100%까지 사용될수도 있으나, 산소분압이 75%이하와 동일하게 되거나 또는 이하일 때 더욱 좋은 결과를 얻는다. 가장 바람직한 산소분압은 5% 내지 60%범위에 있는 산소분압을 사용하는 것이다.

스텝(P1106)은 액체 프리커서의 제조를 포함한다. 박막 강유전체층(420)(도 4 및 도 5참조)은 미국특허번호 제 5,423,285호에 기재된 공정과 같은 액체 퇴적 공정(liquid deposition process)을 사용함으로써 형성되는 것이 바람직하다. 이하 반응에 따라서 제조된 금속 알콕시카르복실레이트 프리커서(metal alkoxycarboxylate precursor)를 사용하는 것이 바람직하다.

(2) alkoxides - M^{+n} + n R-OH --> $M(-O-R)_n$ + n/2 H_2;

(3) carboxylates - M^{+n} + n (R-COOH) --> $M(-OOC-R)_n$ + n/2 H_2; and

(4) alkoxycarboxylates - $M(-O-R')_n$ + b R-COOH + heat -->

$(R'-O-)_{n-b}M(-OOC-R)_b$ + b HOR;

(5) $(R-COO-)_xM(-O-C-R')_a$ + $M'(-O-C-R'')_b$ --->

$(R-COO-)_xM(-O-M'(-O-C-R'')_{b-1})_a$ + a R'-C-O-C-R''; and

(6) $(R-COO-)_xM(-O-C-R')_a$ + x $M'(-O-C-R'')_b$ --->

$(R'-C-O-)_aM(-O-M'(-O-C-R'')_{b-1})_x$ + x R-COO-C-R'',

여기서 M은 n의 전하를 갖는 금속양이온; b는 0 내지 n의 범위에 있는 카르복실산의 몰수; R'은 바람직하게는 4 내지 15개의 탄소원자를 갖는 알킬기, R은 3 내지 9개의 탄소원자를 갖는 알킬기; R"는 바람직하게는 0에서 16개의 탄소를 갖는 알킬기; a, b 및 x는 M 및 M'의 각각의 균형상태를 만족시키는 대응치환기의 상대량을 나타내는 정수이다. M과 M'는 스트론듐, 비스무트, 니오븀 및 탄탈륨으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 상기와 같이 주어진 반응 공정의 예시적인 결과는 일반화되어 있고, 따라서 제한적이지 않다. 발생하는 특정한 반응은 인가되는 열의 양뿐만 아니라 사용되는 금속, 알코올 및 카르복시산에 의존한다.

알코올, 카르복시산 및 금속을 함유하는 반응 혼합물은, 반응을 촉진하기 위하여, 1일 내지 2일 동안 약 70℃ 내지 200℃의 범위에 있는 온도에서 환류시킨 후에, 반응 혼합물은, 100℃ 이상의 온도에서 증류되어, 용액으로부터 물과 단사 에스테르(short chain esters)가 제거된다. 알코올은 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol) 도는 2-메톡시프로판올(2-methoxypropanol)이 바람직하다. 카르복시산은 2-에틸헥사노익산(2-ethylexanoic acid)이 바람직하다. 반응은 크실렌(xylene) 또는 n-옥탄 용매(n-octane solvent)에서 실행되는 것이 바람직하다. 반응 생성물을 용액 1리터당 0.1몰 내지 0.3몰의 소망의 층형상 초격자 재료를 제공할 수 있는 몰농도로 희석시킨다.

스텝 P1106으로부터 유도되는 층상 초격자 재료는, 액체 프리커서 용액이 적어도 5 내지 10%의 초과 비스무트량을 함유하도록 혼합된다면, 이들의 의도된 사용환경에서 가장 잘 발휘한다. 다소의 비스무트 휘발 손실(bismuth volatilization losses)은 열처리 스텝 P1116 및 P1120 동안에 발생한다. 초과 비스무트의 다른 이점은 격자결함의 보상을 포함한다. 강유전체층(420)에 사용되는 박막 강유전체 층형상 초격자 재료는 100% 또는 이상의 화학양론적 초과 비스무트량을 함유하도록 제조되어 있다. 이런 재료는 강유전성이나, 상기와 같은 재료는 상기 도시된 스몰렌스키 클래스 A공식(Smolenskii class A formala)를 만족시키기 위해 요구되는 약 5% 내지 10%의 비스무트량의 범위내에 초과 비스무트량을 유지시키지 않으면 저감된 분극도를 나타낼 수도 있다. 용액은 어닐링에 의한 휘발 손실이 거의 없는 프리커스 용액의 금속에 비례하는 금속을 갖는 초격자 재료를 산출한다. 따라서, 프리커서 용액은 스몰렌스키 공식에 따른 A-사이트 및 B-사이트 재료의 화학양론적 혼합물보다 많거나 또는 적게 제조될 수도 있다. 예를 들면, 용액은 초과 비스무트 및 초과 탄탈륨 B-사이트 금속을 갖도록 제조될 수도 있다. 용액은 또, 예컨대, 스트론튬 비스무트 니오븀 탄탈레이트(strontium bismuth niobium tantalate)와 같은다중 A-사이트 및 다중 B-사이트 금속의 혼합물을 함유할 수 있다. 바륨 스트론튬 티탄네이트 및 납 지르코늄 티탄네이트를 포함하는 강유전성 재료는 본 발명에서 사용하기 위하여 액체 프리커서로부터 산출될 수도 있다. 그러나, 이와 같은 다른 강유전체는 약 100nm두께 이하의 초박막 구조에서 발생하는 결함 및 다른 문제의 형성에 의해 초박막층에는 특히 사용되지 못한다. 또한, 이들의 다른 재료는 두께가 감소함에 따라서 감소하는 분극 및 피로도 내구성을 나타낼 수 있으나, 두께가 감소함에 따라서 분극이 증가하는 반대 경우도 층형상의 초격자 재료에서 발생할 수도 있다. 따라서, 본 발명에 의한 DC 스퍼터링 공정에 의해 평활전극을 형성하는 능력은 층형상의 초격자 재료보다 다른 강유전체에 덜 결정적인 것이다.

스텝 P1108에 있어서, 스텝 P1106으로부터의 프리커서 용액을 스텝 P1104로부터의 기판에 도포하고, 이는 박막 강유전체층(420)을 수용하기 위한 하부전극(412)의 최상위 표면(414)을 나타낸다. 액체 프리커서의 도포는 주위 온도 및 압력에서 전극(412)의 최상위의 표면상에 액체 프리커서 용액의 2㎖ 내지 5㎖을 떨어뜨린 다음에, 임의의 초과용액을 제거하고 박막 액체 잔류물을 남기도록 하기 위하여 것이 웨이퍼를 스핀함으로서 실행되는 것이 바람직하다. 스핀온 퇴적에 있어서, 하부전극(412)상에 존재하는 액체 프리커서 용액막의 두께를 조정하기 위하여 스핀 속도(spin rate)와 용액의 몰농도(solution molarity)를 가변하는 것은 가능하다. 스텝 1106의 상세한 예를 예 1 로서 이하 제공한다. 바람직하게는, 액체 프리커서는 액체 소스 안개화 화학 퇴적(LSMCD)기술에 의해 도포된다.

특히 액체퇴적의 바람직한 방법은, 맥밀란(McMillan) 등에 의한 미국특허 제 5,456,945호에 기재된 바와 같은, 액체 박막을 자외선 경화(ultraviolet curing) 하면서 기판상에 안개화된 에어로졸(misted aeresols)의 퇴적을 포함하거나 또는 펜실베니아주 알렌타운의 서브마이크론 시스템 주식회사(Submicron System Corporation)에 의해 제작된 프라이맥스2F 독립 LSMLD시스템(Frimaxx2F Standalone LSMCD System)과 같은 상업적으로 이용가능한 액체 소스 안개화 화학 증착장치에 의해 달성될 수도 있다. 이들의 장치는 소망의 금속 산화물에 대응하는 금속의 화학량론적으로 올바른 표시(representation)를 갖는 단일의 소스액체를 사용한다. 액체는 불활성 캐리어가스의 에어로(졸)의 안개를 형성하기 위하여 콜로이드 크기의 입자로 안개화한다. 안개입자의 직경은 약 5.5×10^{7} 입자와 일치하는 약 170nm모드에서 약 50nm 내지 500nm사이의 전형적인 분포를 갖는 것이 바람직하다. 안개를 진공 퇴적 챔버안으로 전송하여 회전기판상에 평탄하게 퇴적한다. 자외선 조사는 회전 기판상에 액체 프리커서 안개 및 액체 프리커서막의 퇴적을 용이하게 하기 위하여 사용된다. 액체 소스 안개화 화학 증착을 사용하여 형성된 강유전성막은 스핀온 퇴적을 사용하여 형성된 막보다 더 작은 결함, 양호한 스텝 커버리지(step coverage) 및 더욱 평활한 상부표면을 갖는다는 것이 관측되고 있다. 대안적으로는, 액체 프리커서는 금속 유기 소스 재료(metal organic source materials)를 갖는 화학 기상 증착 기술(chemical vapor deposition technique)에 의해 도포될 수도 있다.

스텝 P1110에서는, 스텝 P1108에 의한 프리커서막을 건조하여 용매 및 다른 휘발성 유기물을 제거한다. 프리커서를 건조 공기 분위기와 충분한 시간동안 약 150℃ 내지 400℃의 온도의 고온 평판상에서 건조시켜 액체 박막으로부터 유기재료를 실질적으로 제거하거나 또는 건조 프리커서 잔류물을 잔존시킨다. 이와 같은 주기시간은 약 1분에서 30분이 바람직하다. 가장 바람직한 건조 조건은 2분동안 150℃에서 최초 실행된 다음에, 4분동안 260℃에서 실행되는 2단계 건조를 제공한다.

스텝 P1112에서는, 스텝P1110에서 사용된 온도보다 높은 온도에서 스텝 P1110 으로부터의 건조 프리커서 잔류물을 소프트 베이킹하는 스텝을 포함한다. 소프트 베이킹은 30초에서 5분간의 시간동안 525℃내지 675℃의 종래의 RTP 할로겐 램프하에서 웨이퍼의 배치를 포함하는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 RTP 조건은 60초 동안 650℃이다. 이들의 RTP 조건은 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물이 상부전극(422)의 퇴적전에 평탄 최상부 표면을 갖도록 보증한다. 반대로, 725℃에서 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물의 광 현미경사진은 큰 비율의 힐록 구조(willock structure)와 높이 40nm이상의 큰 스케일의 표면 불규칙을 갖는 바람직하지 않은 거친 상부 표면을 나타낸다.

스텝 P1112의 650℃ RTP에 대한 대안으로서, 웨이퍼를 노안으로의 4분간의 램프와 노 바깥으로의 4분간의 램프를 포함하는 10분 정도동안 650℃의 확산로에서 소프트 베이킹할 수도 있으나, 이런 방법은 불만족스럽거나 또는 거친 소프트 베이킹된 잔류물을 때로는 생산한다. 소프트 베이킹 스텝 P1112는 공정 P1100부터 초래되는 결정 조성물의 예상가능하거나 또는 반복가능한 전자적 특성을 얻는것에 있어서 필수적이다.

이하 작업예는 스핀온 퇴적에 대한 이상조건을 개발하기 위해 사용된 파라메터를 도시한다. 1300rpm은 메탈 2-에틸헥산노이트(metal 2-ethylhexanoates) 및 크실렌(zylenes)으로 형성된 프리커서 용액 1ℓ당 0.12몰의 퇴적에 대해 이상적인 비율이었다는 것이 증명되었다.

(실시예 1)

스핀온 공정으로부터 얻어지는 재료의 두께

버지니아주 비엔나의 Hughes Technical Sevices로부터 판매되는 $SrBi_{2.61}(NB_{0.66}Ta_{1.63})O_{10.64}$ 를 리터당 0.2몰의 용액으로 조제하고, 또한 상기 용액은 크실렌에 스트론듐, 비스무스, 니오븀(niobium) 및 탄탈륨 2-에틸헥산노이트(tantalum 2-ethylhezanaotes)를 함유하였다. 점안기(eyedropper)를 사용하여 1300rpm으로 회전하는 웨이퍼상에 이 용액의 2㎖ 분취량을 위치시켜서 프리커서 용액의 막을 형성하였다. 최초, 막을 2분동안 150℃ 고온 평판에서 건조시킨 후에, 4분동안 260℃ 고온 평판에서 건조시킴으로써, 60초간 650℃의 RTP하에서 소프트베이킹 될 때, 160nm두께로 줄어드는 239.9nm두께의 잔류물을 잔류시켰다. 두께를 Gaertner Scientific Corporation에 의해 제작된 모델 번호가 L-104SA인 엘립소메터(ellipsometer)를 사용하여 측정하였다. 용액은 n부틸 아세테이트와 희석하여 리터당 0.12몰이 되었고 또한 다른 스핀온 속도를 시도하였다. 아래표 1은 60초 동안 650℃ RTP 노출될 때 막이 균열되는지의 여부를 나타내는 것과 동시에 다른막에 대한 스핀온 조건의 요약을 포함한다

[표 1]

샘플	RPM	용액몰농도	건조후의 두께 (nm)	RTP후의 두께 (nm)	균열이 있는가? (예/아니오)
A	1300	0.2	239.9	160	예
B	1000	0.2	252.7	177.3	예
C	800	0.2	259.0	196.9	예
D	700	0.2	259.2	201.3	예
E	1300	0.16	163.3	측정되지 않음	아니오
F	1300	0.14	145.2	측정되지 않음	아니오
G	1300	0.12	131.4	측정되지 않음	아니오

스텝 P1114에서는, 스텝 P1112로부터 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물이 소망의 두께가 아닌 경우에는, 소망의 두께를 얻을 때까지 스텝 P1108, P1110 및 P1112를 반복한다. 일반적으로 약 150nm내지 180nm의 두께는 명세서상에 개시되는 파라메터에서 리터당 0.12몰 용액의 2개의 코팅을 요구한다.

스텝 P1116 에서는, 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물을 어닐링하여 강유전성 박막층(420)(도 4 및 도 5참조)을 형성한다. 이 어닐링 스텝은 후술하는 어닐링스텝과 구별하기 위하여 제 1 어닐링스텝으로 언급한다. 제 1 어닐링스텝은 30분 내지 2시간 동안 450℃ 내지 650℃의 온도의 산소에서 행하여 지는 것이 바람직하다. 스텝 P1116의 120분 동안 500℃ 내지 560℃에서 행하는 것이 더 바람직하고, 가장 바람직한 어닐링 온도는 525℃이다. 이와 같은 저온 어닐링는 현재 가능하다. 왜냐하면, 바람직한 액체 금속 2-에틸헥사노에이트 프리커서 용액(liquid metal 2-ethylhexanoate precursor solutions)의 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물을 산소중에서 500℃ 내지 560℃의 최소온도범위에서 어닐링하면, 결정화하여 스몰렌스키 분류 A 타입의 박막 층상 초격자 재료의가 생기기 때문이다(X선 회절에 의해 분석된다). 저온 어닐링은 박막 강유전체층의 초격자 재료층(420)내에 열적으로 유도된 스트레스에 의한 거칠기(roughness)의 양을 저감한다.

스텝 P1116의 제 1 어닐링은 노안으로 "푸쉬(push)"하기 위한 적어도 22분과 노밖으로 "풀(pull)"하기 위한 동일시간을 포함하는 120분 처리 공정을 사용하여 산소 분위기에서 발생하는 것이 가장 바람직하다. 이와 같이 지시된 모든 어닐링 시간은 노안에서의 열 경사(ramp)와 노 밖에서의 열 경사를 형성하기 위하여 사용되는 시간을 포함한다.
스텝 P1118에서는, 상부전극(422)을 DC 스퍼터링에 의해 퇴적한다. 부착층(426)의 퇴적은 부착층(406)의 퇴적조건과 동일한 조건하에서 달성되는 것이 바람직하다. 유사하게, 제 2 도전막(424)의 퇴적은 제 1 도전막(410)의 퇴적조건과 동일한 조건하에서 달성되는 것이 바람직하다.
기술분야의 당업자에 의해 이해될 수 있는 것으로서, 이온 에칭 전에 포토 레지스터를 인가하는 스텝을 포함하는 종래의 반응성 이온 에칭 공정에 의해 스텝 P1120에서 소자를 패턴화한다. 상기 패터닝은 제 2 어닐링이 메모리 셀(400)로부터 패터닝 스트레스를 제거하고 패터닝 절차에 의해 형성된 결함을 보정하는 역할을 하도록 제 2 어닐링 스텝(P820) 전에 발생하는 것이 바람직하다.
스텝 P1122의 제 2 어닐링은 120분동안 650℃ 내지 850℃에서 행하는 것이 바람직하고, 가장 바람직한 어닐링 온도는 약 800℃이다.
스텝 P1122의 제 2 어닐링은 노안으로 "푸쉬(push)"하기 위한 적어도 22분과 노 밖으로 "풀(pull)"하기 위한 동일 시간을 포함하는 120분의 공정을 사용하여 산소 분위기에서 발생하는 것이 가장 바람직하다. 제 2 어닐링 시간은 스텝 P1116의 제 1 어닐링시간과 동일한 것이 바람직하다.
최종적으로, 스텝 P1124 에서는, 소자를 완성하고 또한 평가한다. 소자 완성은, 기술분야의 당업자에 의해 이해될 수 있는 부가층의 퇴적, 접축 홀의 이온에칭 및 다른 종래의 절차를 수반한다. 웨이퍼상에 동시에 형성되는 복수의 집적회로를 분리하기 위하여 웨이퍼(402)를 잘라서 분리부(separate units)로 형성한다.
이하 제한되지 않은 실시예는 바람직한 재료 및 바람직한 재료의 발명을 실행하기 위한 방법을 설정한다.

(실시예 2)

DC 스퍼터링에 사용되는 캐리어 가스의 산소 함유량에 대한 DC 스퍼터링-퇴적된 이리듐의 민감도

산화물층(404)(도 4 및 도 5참조)을 성장시키기 위하여 상업적으로 이용가능한 실리콘 웨이퍼 플레이싱(placing)을 확산로에 위치시킴으로써 스텝 P1102의 공정(도 11 참조)을 시작하였다. 티타늄 산화물층의 부착층(406)을 갖는 산화물층(404)을 포함하는 기판을 스텝 P1104의 완료를 위하여 유니필름 테크놀러지 주식회사 (Unifilm Technology corporation)에 의해 제작된 PVO-300의 DC 마그네트론 스퍼터링 장치에 위치한다.
제 1 도전막(410)에 대응하는 이리듐 금속층 또는 이리듐 산화물층을 DC 스퍼터링하여 44.7nm 내지 137.6nm 범위의 두께로 하였다. 진공챔버의 캐리어 가스 혼합물은 5.7E-3Torr(0.76Pa)의 산소분압과 5.7E-3Torr(0.76Pa)의 아르곤 분압, 즉 플라즈마를 안정화시키기 위한 50%의 산소분압을 포함하였다. 이들의 조건은 전형적으로 아르곤만의 플라즈마에 의한 스퍼터링과 비교할 때 상대적으로 고압이다. 스퍼터링은 0.53A의 고정전류를 갖는 DC전원과 1분 30초에 걸쳐서 스퍼터링 전압계를 자동적으로 결정하는 장치를 사용함으로써 행하여졌다.
표 2는 이들 막의 퇴적 속도(deposition rates)를 나타내고, 또한 이와 같은 공정 개량은, RF-캐리어 가스 혼합물의 산소의 함유가 퇴적 속도를 순수 아르곤 캐리어 가스를 사용하는 속도의 약 10%로 상당히 감소시키기 때문에, 종래의 RF-스퍼터링 기술에 대해 상당한 이점을 제공한다. 이런 감소된 퇴적 속도는, 주사 전자 마이크로스코피에 의해 확인된 바와 같이, 상응하는 더욱 평활한 전극의 형성을 초래하는 이점이 있다.
1분당 입력전력에 대한 퇴적 속도로서 하기 표 2에 도시된 데이터는 Joo 논문의 3054 페이지의 보고된 결과와 구별된다.

[표 2]

샘플	아르곤과 산소혼합가스에 의한 DC반응스퍼터링된 이리듐				
	전압	전류	퇴적시간(min)	두께(nm)	입력전력 · 분당퇴적비율
A-0%O_2 전체:9.0E-3 Ar:9.0E-3	124	0.53	1.5	60.1	.610
B-25%O_2 전체:9.0E-3 Ar:8.1E-3 O_2:2.7E-3	163	0.53	1.5	137.6	1.04
C-50%O_2 전체:9.2E-3 Ar:5.7E-3 O_2:5.7E-3	167	0.53	1.5	137.5	1.04
D-75%O_2 전체:9.2E-3 Ar:2.9E-3	158	0.53	1.5	112.0	0.892

O_2:8.0E-3					
E-100%O_2 전체:9.2E-3 O_2:2.7E-3	131	0.53	1.5	44.7	0.429

도 12는 퇴적된 이리듐 산화물의 굴절률이 산소 캐리어 가스의 분압의 25% 내지 50%의 범위에서 상대적으로 일정하고 또한 산소 캐리어 가스의 분압의 50%주위에서 가장 일정하게 유지됐다는 것을 도시한다. 굴절률의 이런 안정성은, 캐리어가스 혼합물의 산소 반응 가스종에서 DC 스퍼터링 퇴적이 반-산화막(semi-oxidized film)을 형성하지 않고, 또한 종래의 RF 스퍼터링 기술에 대한 비교를 포함하는 것을 나타낸다.
도 13은 퇴적후에 400℃ 내지 800℃의 열 어닐링 스트레스후에 도 12의 25%, 50%, 75% 및 100% 산소 샘플에 대응하는 DC-스퍼터링 퇴적막에 대한 종래의 피코암메터(picoampmeter) 및 현미경을 사용하여 얻은 시트 저항 측정(sheet resistance measurements)과 형태관측(morphology observation)에 대한 결과를 도시한다. 25% 내지 50% 산소함유를 사용하여 얻은 막은 상대적으로 낮은 저항을 갖고 또한 800℃이상의 어닐링에서도 힐록(hillocks)을 갖지 않았다. 증가한 저항은 이리듐 금속의 증가된 산화에 대응한다.

(실시예 3)

DC 스퍼터링에서 사용되는 캐리어 가스의 질소 함유량에 대한 DC 스퍼터링-퇴적 이리듐의 민감도

실시예 2의 절차는 이리듐 질화물막의 중간 생성을 경유하여 이리듐 산화물 또는 이리듐 옥시-질화물막을 형성하는 가능성을 조사하기 위하여, 캐리어 가스 혼합물의 산소 부분에 대한 질소의 치환으로 반복되었다.
도 14는 도 13에 도시된 산소-퇴적 데이터와 질소 퇴적 데이터간의 비교용 열 스트레스 곡선에 따른 굴절률의 결과를 도시한다. 산소퇴적의 경우에 있어서는, 막의 안정성은 50%이상의 퇴적치에서 부분 압력 질소에 대해 상대적으로 빈약하게 잔존하였다. 불안정한 플라즈마에 기인하여 70%이상의 분압 질소값에 대한 퇴적은 발생하지 않았다. 힐록(hillocks)은 600℃이상의 온도에서 어닐링된 모든 샘플에서 관측되었다. 이리듐 질화물로부터 이리듐 산화물로의 형성은 중간 이리듐 금속 형성과 함께 발생하고, 금속 이리듐이 산화될 때 힐록(hillocks)이 형성되었다.

(실시예 4)

강유전성 캐패시터 디바이스의 제조

복수의 강유전성 커패시터 소자(400)를 일본 사이타마 고준도 화학 주식회사(kojundo Chemical Corporation of Saitama, Japan)로부터 상업적 주문에 의해 구입된 리터당 0.2몰의 층형상의 초격자 재료 프리커서 용액을 사용하여 단일웨이퍼(402)상에 제작하였다. 용액의 화학 분석은 용액이 실험적 공식 $SrBi_{2.53}(Nb_{0.38}Ta_{1.71})O_{10.02}$의 금속에 대응하는 비율의 금속을 갖고 있으면서 n-옥탄의 금속 헥사노네이트를 함유한다는 것을 증명하였다. 따라서, 용액은, m=2인 클래스 A 스클렌스키 공식(상기 참조)과 비교할때, 화학양론적으로 초과한 양의 비스무트와 화학양론적으로 초과한 양의 Nb 및 Ta B-사이트 금속을 가졌다. 이하 도 4 및 11을 참조하여 검토를 행한다.
공정스텝 P1102(도 11참조)은 산화물층(404)(도 4참조)을 형성하기 위하여 확산로에 상업적으로 이용가능한 웨이퍼 플레이싱(placing)을 위치시킴으로써 행하여졌다. 산화물층(404)을 포함하는 기판을 스텝 1104의 완성을 위해 유니필름 테크놀러지 주식회사(Unifilm Technology Corporation)에 의해 제작된 모델번호 PVD-300의 DC-마그네트론 스퍼터링 장치에 위치시켰다. 부착층(406)과 제 1 도전성막(410)의 양 기능을 갖는 이리듐 산화물층을 스텝 P1104에서 하부전극(412)으로서 형성하였다. 이리듐 산화물층을 DC스퍼터링하여 302.5㎚의 두께로 하였다. 진공 챔버의 캐리어 가스 혼합물은 5.7E-3Torr(0.76Pa)의 산소(O_2)의 분압과 5.7E-3Torr(0.76Pa)의 아르곤의 분압, 즉 플라즈마를 안정화시키기 위한 50%의 산소분압을 포함하고, 이들의 조건으로부터의 전체 압력은 전형적인 아르곤만의 플라즈마와 비교할때 상대적으로 높은 압력이다. 스퍼터링을 3.2분 이상의 166V 및 0.53A를 사용하여 행하였다.
스텝 P1108은 5초 동안 회전하는 웨이퍼상에 4㎖의 용액을 위치시키기 위하여 점안기(eyedropper)를 사용하면서, 종래의 스핀 코트 장치(spin-coat machine)에 웨이퍼를 위치시키고 500rpm으로 웨이퍼를 회전시킴으로써 행하였다. 회전속도는 기판을 피복하는 프리커서 용액의 균일막을 제공하기 위하여 40초동안 1300rpm으로 5초동안 3000rpm으로 증가되었다.
스텝 P1110에서는, 액체 프리커서를 건조시키기 위하여 웨이퍼를 대기에서 2분동안 150℃의 고온 평판상에 위치시킨 다음에, 4분동안 260℃의 제 2 고온 평판상에 위치시켰다. 스탭 P1112에서는, 건조된 프리커서 잔류물을 소프트 베이킹하기 위하여 건조된 액체 프리커서 잔류물을 대기에서 60초동안 650℃의 종래의 급속열처리 램프(rapid thermal processing lamp)에 노출시켰다.
스텝 P1114의 결과로서, 프리커서 용액을 도포하고, 건조하고 또한 소프트 베이킹하는 스텝을 2회 반복함으로써 약 200㎚에 달하는 소프트 베이킹된 재료의 층두께를 형성하였다.
소프트 베이킹된 프리커서의 잔류물의 제 1 어닐링(P1116)을 노안으로의 22분의 온도경사와 노밖으로의 22분의 온도경사를 포함하는 104분동안 525℃의 산소흐름하에서 확산로에서 행하였다. 웨이퍼를 노로부터 옮겨서 상온으로 되게 하였다.
스텝 P1118동안에 이리듐 산화물층을 DC 스퍼터링하여 약 300㎚의 두께를 형성하였다. 이리듐 산화물 재료는 제 2 도전성막(424)과 부착층(426)의 양자를 포함하는 상부전극(422)으로서 기능하였다. 스퍼터링은 5.7E-3Torr(0.76Pa) 아르곤과 5.7E-3Torr(0.76Pa) 산소를 함유하는 반송 가스 혼합물을 사용하여 행하였다. DC 스퍼터링 조건은 302.

5㎚ 두께를 얻기 위하여 3.2분동안 166V 및 0.53A의 사용을 포함하였다.
스텝 P1120에서는, 상부전극(422)을 종래의 스핀온 네가티브 포토레지스트로 피복하였다. 레지스트를 포함하는 웨이퍼를 대기에서 5분동안 100℃의 고온 평판상에서 베이킹하고, 이 시간후에 레지스터를 패턴화하기 위하여 웨이퍼를 1.8초동안 마스크하에서 자외선 복사에 노광시킨다. 레지스트를 질소 분위기하에서 n-부틸아세테이트수지로 1.5분동안 현상하였다. 현상된 패턴을 5분동안 140℃의 고온 평판상에서 하드 베이킹하였다. 다음으로 웨이퍼를 이온 밀에칭(ion mill etching)을 행하였다. 레지스트를 종래의 플라즈마 스트립핑(stripping)에 의해 제거하였다.
스텝 P1122는 노안으로의 22분의 온도경사와 노밖에서의 22분의 온도경사를 포함하는 2시간동안 800℃의 산소 확산로에서 상부전극을 어닐링하는 스텝을 포함하였다.
이 처리공정의 결과로서, 최종 웨이퍼는 6940㎛ ^{2} 표면 영역과 표면으로부터 실리콘 기판의 상부로 적층된 이리듐 산화물/강유전체층/이리듐 산화물/실리콘 산화물의 구조를 각각 갖는 복수의 평활 타입 강유전성 커패시터(400)를 지녔다. 최종 웨이퍼를 샘플 AA로 지정하였다.

(실시예 5)

커패시터 구조의 변동

복수의 웨이퍼를, 상이한 금속과 금속 산화물을 스퍼터링하기 위하여 스텝 P1104 및 스텝 P1118을 변화시키는 것을 제외하고는, 실시예 4의 제 1웨이퍼(AA)에 관한 동일한 방식으로 제작하였다. 제 2 웨이퍼상의 커패시터(400)는 하부전극(412)을 형성하기 위하여 제 1 도전막(410)을 위한 백금과 부착층(406)을 위한 이리듐 산화물을 함유하였다. 제 2 웨이퍼상의 커패시터는 상부전극을 형성하기 위하여 부착층(426)을 위한 이리듐 산화물과 제 2 도전막(424)을 위한 백금을 함유하고, 전체적인 커패시터 구조(AB)는 실리콘 기판상에 이리듐 산화물/백금/강유전성층/백금/이리듐 산화물/실리콘 산화물을 포함한다.
샘플(AC)는 상부전극(422)을 형성하기 위하여 부착층(426)용 이리듐 산화물과 제 2 도전성막(424)용 이리듐뿐만 아니라, 하부전극(412)을 형성하기 위하여 제 1 도전성막(410)용 이리듐과 부착층(406)용 이리듐 산화물로 구성되도록 제작하였다. 즉 샘플의 전체 커패시터 구조(AC)는 실리콘 기판상에 이리듐 산화물/이리듐/강유전체층/이리듐/이리듐 산화물/실리콘 산화물을 포함하였다. 부가적으로, 이 샘플(AC)은 강유전체층과 이리듐 사이의 표면에서 산화 반응에 기인하여 실리콘 기판상에 이리듐 산화물/이리듐/기능적으로 산화된 이리듐/강유전체층/기능적으로 산화된 이리듐/이리듐/이리듐 산화물/실리콘 산화물을 포함하는 구조로 변환한다고 믿어진다. 구조 차이는 스퍼터링 퇴적 재료의 결과로서 존재하지는 않으나, 형성 공정은 금속 산화물의 형성에 의한 내부층의 표면산화, 예를 들면, 강유전체층으로부터 이리듐 금속으로의 산화 기울기(oxidation gradient)를 갖는 산화 이리듐 금속계의 이리듐 산화 조성물을 초래한다.
"A"샘플을 커패시터(400)의 구조를 갖도록 제조하면서, 대응하는 일련의 "B"전극 샘플을 확산 장벽층(506)밑의 폴리실리콘 플러그(504)를 포함하는 도 5로부터 커패시터(500)을 포함하는 동일한 방식으로 제작하였다.

(실시예 5)

비교 테스트 측정

대표적인 테스트 커패시터를 실시예 4에서 생산된 각각의 웨이퍼, 즉 샘플 AA, AB, AC, BA, BB 및 BC로부터 선택하였다. 엘립소메터의 사용에 의해, 샘플 AA 및 BA에 대한 강유전체층(420)의 두께는 222㎚, 샘플 AB 및 BB에 대해서는 229.5㎚ 및 샘플AC 및 BC에 대해서는 240nm의 두께로 계산되었다. 휴렛팩커드 8115A 함수 발생기 및 휴렛팩커드 54502A 디지탈 오실로스코프를 25℃로 유지되는 항온을 갖는 샘플의 잔류 분극 측정을 행하기 위하여 9.91nF의 부하 커패시터에 사용가능하게 접속시켰다. 프로브는 커패시터를 접촉시키기 위하여 사용되었고, 잔류 분극 측정은 125kV/㎝의 진폭을 갖는 25℃에서 10,000Hz의 삼각파를 사용하여 실행하였다.
도 15는 샘플AA(이리듐 산화물 전극)에 대한 히스테리시스 측정이고, 도 16은 샘플AB(실리콘기판상에 이리듐산화물/백금/강유전체층/백금/이리듐 산화물/실리콘 산화물)에 대한 히스테리시스 측정이며, 도 17은 샘플AC(실리콘 기판상에 이리듐 산화물/이리듐/강유전체층/이리듐/이리듐 산화물/실리콘 산화물)에 대한 히스테리시스 측정에 관한 것이다.
도 18은 도 15, 16 및 17에 대응하는 3개의 샘플 AA, AB 및 AC에 대한 잔류분극데이터의 개요를 도시한다. 샘플AA 및 AB 또는 샘플 AC 및 AB사이의 SEM 조직사진(micrograph)의 비교는 이리듐 산화물 또는 기능적으로 산화된 이리듐은 백금이 산소에 대해 더욱 침투성이 있다고 믿어지는 주상 구조를 갖는 반면에, 이리듐 및 이리듐 산화물은 입상구조를 갖기 때문에 백금보다 산화 장벽용으로서는 더 양호한 재료라는 것을 표시한다. 이 표시는 백금/강유전체 경계에서의 증가된 산화가 강유전체 재료의 잔류분극을 약화시키는 IrO_2/Pt 샘플에 대응하는 곡선(1800)에 의해 증명되었다. 샘플 AA와 AC의 이리듐과 이리듐 산화물 순서(sequence)사이에는 상당한 차이는 없다.
도 19, 20, 21, 22, 23 및 24는 샘플AA, AB 및 AC에 대한 히스테리시스 피로도의 내구성 측정결과를 각각 도시한다. 도 19, 20 및 21의 각각의 절환 곡선은 초기 히스테리시스 곡선과 10^{10} 사이클 후의 최종 히스테리시스 곡선을 포함한다. 10^{6}, 10^{7}, 10^{8}, 10^{9} 및 10^{10} 사이클의 분극곡선과 같이, 초기 분극곡선은 125kV/㎝의 진폭을 갖는 3V 삼각파를 사용하여 측정하였다. 수집된 분극 측정 데이터가 없는 절환곡선을 1,000,000Hz의 6V 사각파를 사용하여 행하였다. 이 경우에는, 10^{10} 사이클에서의 잔류분극은 미사용 재료(virgin material)에 대한 분극값의 10%내에 존재하였으며, 0 전압에 대한 히스테리시스 곡선의 중심의 이동으로서 결정되는 임프린트는 연령과 함께 향상되고 전자적 메모리의 강유전성 재료의 사용을 방해하지 않았다.
도 19에 대해서는, 222nm막에 대한 2.78V의 인가전압, 즉 125kV/㎝의 인가전계하에서 125℃에서의 1사이클에서의 미사용 강유전성 커패시터는 10.75μC/㎠의 2Pr 분극을 가졌다. 분극은 10^{9} 사이클 후에 11.41μC/㎠의 최대값까지 증가한 후에, 10^{10} 사이클 후에는 9.92μC/㎠로 감소하였다. 10^{10} 사이클에서의 최종 2Pr값은, 도 20에 도시된 바와 같이, 최초 2Pr값보다 7.7%더 작았다. 미사용 곡선의 임프린트에 대한 Vcenter 값은 Ec-와 Ec+값을 함께 더

하고 2로 나눔으로써 계산되고, 그 계산값은 -5.80kV/㎝였다. 10^{10} 사이클후의 비교가능한 Vcenter값은 -0.65kV/㎝였다. Vcenter이동량은 222㎚막에 대해 +5.15kV/㎝, 즉 0.114V였다.

도 21에 대해서는, 125℃에서 1사이클에 대한 미사용 강유전성 커패시터는 229.5㎚막에 대한 2.87v의 인가전압, 즉 125kV/㎝의 인가 전계하에서, 8.06μC/㎠의 2Pr분극을 가졌다. 분극은 10^{9} 사이클 후에 9.35μC/㎠의 최대값으로 증가한 후에 10^{10} 사이클 후에 8.77μC/㎠로 감소하였다. 10^{10} 사이클에서의 최종 2Pr값은, 도 22에 도시된 바와 같이, 최초 2Pr값보다 8.5%컸다. 초기곡선에 대한 Vcenter값은 Ec-와 Ec+값을 함께 더함으로써 계산되었고, 그 값은 -5.33의 kV/㎝값에 도달하였다. 10^{10} 사이클 후의 비교가능한 Vcenter값은 -1.67kV/㎝였다. Vcenter 이동량은 229.5㎚막에 대해 +3.66kV/㎝, 즉 0.084V였다.

도 23에 대해서는, 125℃의 1사이클에서의 미사용 강유전성 커패시터는, 240㎚막에 대해 3.00V의 인가전압, 즉 125kV/㎝의 인가전계하에서, 10.7μC/㎠의 2Pr분극을 가졌다. 분극은 3.16×10^{8} 사이클까지는 그대로이든지, 또는 10.8μc/㎠값 주변까지 다소 증가한 후에, 10^{10} 사이클 후에는 9.95μC/㎠로 감소하였다. 10^{10} 사이클에서의 최종 2Pr값은, 도 24에 도시된 바와 같이, 최초 2Pr값보다 7.0% 작았다. 초기곡선에 대한 Vcenter값은 Ec-와 Ec+를 함께 더함으로써 계산되었고, 그 계산값은 -3.33kV/㎝의 값에 도달하였다. 10^{10} 사이클후의 비교가능한 Vcenter값은 +0.97kV/㎝였다. Vcenter이동량은 240㎚막에 대해 +5.15kV/㎝, 즉 0.023V였다.

도 25는 3개의 샘플 AA, AB 및 AC의 잔류분극데이터의 요약을 도시한다. 실리콘기판의 상부에 이리듐 산화물/이리듐/강유전체층/이리듐/이리듐 산화물/실리콘산화물의 샘플AC는 가장 안정적이고 10^{10} 사이클 후에 9.95μC/㎠의 최고 잔류분극값을 가진다.

도 26은 10^{10} 사이클까지 피로도 내구성 스트레스를 따라서 Ec-와 Ec+를 함께 더함으로써 계산된 "A"시리즈 Vcenter값의 개요로서의 선형회귀분석(linear regressioon analysis)을 제공한다. 샘플 AC는, 최초 Vcenter값에 대한 이론값에 정규화된 Vcenter값에 비례한 이동에 의해 계산되기 때문에, 다른 샘플보다 덜 임프린트되었다.

히스테리시스 피로도의 내구성 측정은 "B"시리즈의 샘플BA, BB, 및 BC에 대해서 동일한 방법으로 각각 완료되었다. "B"시리즈 조사는 낮은 유전 폴리실리콘 플러그(502)로부터 확산을 방지할 때 장벽층(506)의 확산 장벽 유효성(diffusion barrier efficacy)을 평가하였다. 이들의 3개의 샘플중에서, 실리콘 기판상에 이리듐 산화물/이리듐/강유전체층/이리듐/이리듐 산화물/폴리실리콘 플러그/실리콘 산화물을 포함하는 샘플 BC만이 심각한 피로 스트레스를 나타냈다. 결과 데이터를 도 27 및 도 28에 도시하였다.

도 27에 있어서, 미사용 강유전체 분극은 10.53μC/㎠의 2Pr분극을 가졌다. 분극은 10^{9} 사이클 이후 11.25μC/㎠의 최대값으로 증가한 후에, 도 28에 도시된 바와 같은 250kV의 인가된 피로 내구성 필드하에서 10^{10} 사이클 이후 10.63μC/㎠로 감소하였다. 10^{10} 사이클에서의 최종 2Pr값은 최초 2Pr값보다 0.9% 작았다. 초기 곡선에 대한 Vcenter값은 Ec-와 Ec+를 함께 더함으로써 계산되었고, 그 계산값은 -0.92kV/㎝의 값에 도달했다. 10^{10} 사이클 이후의 비교가능한 Vcenter값은 -1.57kV/㎝였다. Vcenter이동량은 240㎚막에 대해 -0.65kV/㎝, 즉 0.016V였다.

분극 히스테리시스의 이들의 개량, 즉 10^{10} 사이클 이후의 분극의 크기 및 10^{10} 사이클 이후의 저감된 임프린트의 개량 등은 지금까지 박막 강유전체에는 전례가 없었다.

(실시예 6)

DC스퍼터링에 사용되는 반송가스의 산소량에 대한 분극개량의 감도

복수의 강유전체 커패시터 소자(400)를 일본 사이타마의 고준도 화학 주식회사(kojundo Chemical Corporation)로부터 상업적 거래에 의해 구입한 리터당 0.2몰의 층형상의 초격자 재료 프리커서 용액을 사용하여 단일 웨이퍼(402)상에 제작하였다. 용액의 화학적 분석에 의하면, 용액은 실험식 $SrBi_{2.53}(Nb_{0.38}Ta_{1.71})O_{10.02}$ 의 금속에 대응하는 비율로 존재하는 금속과 함께 n-옥탄의 금속 헥사논에이트(metal hexanoates)를 함유하고 있다는 것을 증명하였다. 따라서, 용액은, m=2인 글래스 A스몰렌스키식(상기 창조)와 비교시에, 비스무트의 화학양론적 초과량과 Nb 및 Ta의 B-사이트 금속의 화학양론적 초과량을 가졌다. 이 결과는 이하 도 4 및 도 5를 참고한다.

공정 스텝 P1102(도 11참조)는 산화물층(도 4참조)을 성장시키기 위하여 확산로에 상업적으로 이용가능한 실리콘 웨이퍼 플래이싱을 위치시킴으로써 개시되었다. 산화물층(404)을 포함하는 기판을 스텝(P804)의 완료를 위하여 유니필름 테크놀러지 주식회사(Unifilm Technology Corporation)에 의해 제작된 DC 마그네트론 스퍼터링 장치 모델 PVD-300에 위치시켰다. 티타늄 산화물의 부착층(406)을 스텝 P1104에서 형성하였다. 플래티늄 금속층(410)을 279.3㎚의 두께로 스퍼터링하였다. 진공챔버의 반송 가스 혼합물은 산소(O_2)의 1.3E-3Torr분압(0.17Pa)과 아르곤의 9.0E-3Torr(1.2Pa)분압, 즉 플라즈마를 안정화시키기 위한 12.5%분압의 산소를 포함하였고, 이들 조건의 전체압력은 전형적인 아르곤만의 플라즈마와 비교할때 상대적으로 고압이다. 스퍼터링은 3.2분에 걸쳐 166V 및 0.53A를 사용하여 행하였다.

스텝 P1108을 종래의 스핀 코팅 장치(spin-coater machine)에 웨이퍼를 위치시키고 500rpm으로 웨이퍼를 회전시킴으로써 행하였고 점안기를 사용하여 5초동안 회전하는 웨이퍼상에 4㎖의 용액을 위치시켰다. 회전각을 40초동안 1300rpm과 5초동안 3000rpm으로 증가시켜서 기판을 피복하는 프리커서액체의 균일막을 제공하였다.

스텝 P1110에서는, 액체 프리커서를 건조시키기 위해 웨이퍼를 대기에서 2분동안 150℃ 고온 평판에 위치시킨 후 4분동안 260℃의 제 2 고온 평판으로 이동시킨 즉시 위치시켰다. 스텝 P1112에서는, 건조된 프리커서 잔류물을 소프트 베이킹하기 위하여 건조된 액체 프리커서 잔류물을 대기에서 60초동안 650℃의 종래의 급속 열처리 온도경사에 노출시켰다.

스텝 P1114의 결과로서, 액체 프리커서의 도포, 건조 및 소프트 베이킹의 스텝을 2회 반복하여 약 200㎚의 소프트 베이킹된 재료의 층두께를 제작하였다. 최종층은 6000rpm로 스핀온되어서 표면 거칠기를 커버하는 약 50㎚을 갖는다. 소프트베이킹된 프리커서 잔류물의 제 1어닐링 P1116은 노안으로의 22분의 온도경사와 노밖으로의 22분의 온도경사를 포함하는 54분동안 800℃의 산소 흐름하에서 확산로에서 행하였다. 웨이퍼를 노로부터 이동시켜 상온이

되도록 하였다. 최초 어닐링 상태의 어닐링후에 800℃에서 노안으로의 22분의 온도경사와 노밖에서의 22분의 온도경사를 포함하는 104분의 제 2스테이지를 행하였다. 제 3 스테이지 어닐링을 650℃에서 노안으로의 22분의 온도경사와 노밖으로의 22분의 온도경사를 포함하는 104분동안 행하였다.
약 200㎚두께의 백금을 스텝 P1118동안에 스퍼터링하였다. DC 스퍼터링은 상부전극(422)을 형성하기 위한 퇴적 부착층(426)없이 제 2도전막(424)을 퇴적하기 위하여 행하여졌다. 백금 금속을 9.0E-3Torr(1.2Pa)아르곤과 1.3E-3Torr(0.17Pa)산소를 포함하는 반송가스혼합물을 사용하여 DC스퍼터링하였다. DC 스퍼터링 조건은 스퍼터링 퇴적된 금속의 191.1㎚두께를 얻기 위하여 2.6분동안 151V 및 0.53A의 사용을 포함하였다.
스텝 P1120에서는, 상부전극(422)을 종래의 스핀온 네가티브 포토레지스트로 피복하였다. 레지스트를 포함하는 웨이퍼를 대기에서 5분동안 100℃의 고온평판에서 베이킹하고, 웨이퍼를 마스크하에서 1.8초동안 자외선에 노광시켜서 레지스트를 패턴화하였다. 레지스트를 질소 분위기하에서 n부틸 아세테이트 수지에서 1.5분동안 현상하였다. 현상된 패턴을 5분동안 140℃의 고온평판에서 하드 베이킹하였다. 다음으로는 웨이퍼를 이온 밀 에칭하였다. 레지스트를 종래의 플라즈마 스트리핑에 의해 제거하였다.
스텝 P1122는 노안으로의 22분의 온도경사와 노밖으로의 22분의 온도경사를 포함하는 104분동안 800℃의 산소확산로에서 상부전극을 어닐링하는 스텝을 포함하였다. 이 공정에서의 결과로서, 최종 웨이퍼 샘플#SS10-4는 6940㎛^{2} 표면적을 각각 갖는 복수의 사각 강유전체 커패시터(400)를 유지한다.
대표적인 테스트 커패시터를 샘플#SS10-4에서 생산된 웨이퍼로부터 선택하였다. 엘립소메터를 사용하여 223.5㎚의 강유전체층(420)의 두께를 계산하였다. 휴렛패커드 8115A 함수 발생기와 휴렛패커드 54502A 디지털 오실로스코프를 125℃로 유지되는 상온을 갖는 샘플의 절환 피로도 내구 측정을 행하기 위하여 9.91nF 부하 커패시터에 동작가능하게 접속하였다. 프로브는 커패시터를 접속하기 위하여 사용되었고, 피로도 내구성 절환은 223.5㎚막에 대해 5.59V의 진폭을 갖는 1,000,000Hz의 사각파, 즉 250kV/㎝의 인가된 피로도 내구성하에서 행하여졌다.
최초분극곡선을 223.5㎚막에 대한 2.79V의 진폭을 갖는 삼각파, 즉 125kV/㎝의 인가전계하에서 측정하였으며, 10^6, 10^7, 10^8, 10^9 및 10^{10} 사이클에서 분극곡선을 측정하였다.
도 29는 히스테리시스 피로도 내구성 측정결과를 도시한다. X축은 절환 사이클의 수를 나타낸다. 분극은 약 10^9 사이클까지는 실제적으로 개선되었으나 그 이후 10^{10} 사이클에서 느리게 쇠퇴하기 시작하였다. 1사이클에서 미사용 강유전체 커패시터는 9.95μC/㎠의 2Pr분극을 가졌다. 분극은 10^9 사이클 이후 11.05μC/㎠의 최대값까지 증가한 후에 10^{10} 사이클 이후 10.34μC/㎠로 감퇴하였다. 10^{10} 사이클에서의 최종 2Pr값은 최초 2Pr값보다 3.9%컸다. 초기 곡선에 대한 Vcenter값은 Ec-와 Ec+값을 함께 더함으로써 계산되었고 그 계산값은 0.69kV/㎝의 값에 이르렀다. 10^{10} 사이클 이후의 비교가능한 Vcenter값은 +0.04kV/㎝였다. Vcenter 이동량은 223.5㎚막에 대해 -0.73kV/㎝, 즉 0.016V였다.
도 30은 10^{10} 사이클에서의 분극곡선(3002)상에서 1사이클의 미사용 분극의 오버레이(overlay)를 도시한다. 곡선(3000)과 (3002)는 거의 분별할 수 없다.
복수의 웨이퍼를, 스텝 P1104 및 P1108의 DC 스퍼터링에서 사용되는 반송 가스의 산소 농도를 아르곤에서 0%, 25%, 50% 및 75%의 산소분압을 사용하기 위하여 변화시키는 것을 제외하고는, 샘플#SS10-4와 동일한 방법으로 제작하였다. 실제 스퍼터링의 미세차이를 표 3에 기재하였다.

[표 3]

샘플	하부전극				상부전극			
	전압	전류	퇴적시간 (min.)	두께 (㎚)	전압	전류	퇴적시간 (min.)	두께 (㎚)
#SS10-4 12.5%산소(O_2) 아르곤(Ar):9.0E-3 산소(O_2):1.3E-3	151	0.53	3.8	279.3	151	0.53	2.6	191.1
#SS10-3 0%산소(O_2) 아르곤(Ar):9.7E-3	135	0.53	5.0	295.4	133	0.53	3.2	189.1
#SS10-5 25%산소(O_2) 아르곤(Ar):8.1E-3 산소(O_2):2.7E-3	164	0.53	3.2	297.4	163	0.53	2.1	195.2
#SS10-6 50%산소(O_2) 아르곤(Ar):5.7E-3 산소(O_2):5.7E-3	172	0.53	2.6	341.0	172	0.53	1.5	196.7

#SS10-7 75%산소(O_2) 아르곤(Ar):2.9E-3 산소(O_2):8.0E-3	162	0.53	3.2	330.5	167	0.53	2.1	216.9

도 31은 0%산소, 즉 100% 아르곤하에서 생산된 샘플#SS10-3으로부터 선택된 대표적인 커패시터에 대한 분극 히스테리시스 곡선을 나타낸다. 엘립소메터 측정에 의해, 강유전체층(420)은 21.6㎚두께였다는 것이 확증되었다. 종합적인 분극은 10^{10} 사이클 이후에 8.75μC/㎠의 미사용 샘플에서 7.51μC/㎠값으로 14.2% 감소하였다. 피로도 샘플은, 미사용 샘플에 대해서 -1.36kV/㎝이고 10^{10} 사이클 이후 2.22kV/㎝의 Vcenter값에 의해 반영될 때, 더욱 심각하게 임프린트되었다. 제로에서 10^{10} 에서의 Vcenter 이동량은 219.6㎚막에 대해 -3.58kV/㎝, 즉 0.079V이다.
도 32는, 25%산소하에서 제작원 샘플#SS10-5로부터 선택된 대표 커패시터에 대한 분극 히스테리시스 곡선을 나타낸다. 엘립소메터 측정에 의해 강유전체층(420)은 225㎚두께인 것이 증명되었다. 전체 분극은 8.80μC/㎠에서 10^{10} 사이클 이후 8.01μC/㎠의 값으로 미사용 샘플로부터 9.0% 감소하였다. 피로도 샘플은, 미사용 샘플에 대한 -1.58kV/㎝와 10^{10} 사이클 이후의 0.27kV/㎝의 Vcenter값에 의해 반명될 때 덜 심각하게 임프린트되었다. 제로(0)에서 10^{10} 사이클간의 Vcenter이동량은 225㎚막에 대해 -1.85kV/㎝, 즉 0.042V였다.
도 33은 50%산소하에서 제작된 샘플#SS10-6으로부터 선택된 대표적인 커패시터에 대한 분극 히스테리시스 곡선을 도시한다. 엘립소메터 측정에 의해 강유전체층(420)은 235㎚두께였다는 것을 증명하였다. 전체 분극은 1.75μC/㎠에서의 미사용 샘플로부터 10^{10} 사이클이후 2.14μC/㎠의 값으로 감소하였다. 피로도 샘플은, 미사용 샘플에 대한 -1.64kV/㎝와 10^{10} 사이클 이후의 3.62kV/㎝의 Vcenter값에 의해 반영될 때, 훨씬 심각하게 임프린트되었다. Vcenter이동량은 235㎚막에 대해 5.26kV/㎝, 즉 0.12V였다.
도 34는 75%산소하에서 제작된 샘플 #SS10-7로부터 선택된 대표적인 커패시터에 대한 분극 히스테리시스 곡선을 도시한다. 엘립소메터 측정에 의해, 강유전체층(420)는 235㎚두께임이 증명되었다. 전체분극은 2.12μC/㎠에서의 미사용 샘플로부터 10^{10} 사이클이후 2.51μC/㎠의 값으로 18.4%증가하였다. 피로도 샘플은, 미사용샘플에 대한 -1.07kV/㎝와 10^{10} 사이클이후의 3.85kV/㎝의 Vcenter값에 의해 반영될 때, 더욱 심각하게 임프린트되었다. Vcenter이동량은 235㎚두께막에 대해 4.92kV/㎝, 즉 0.12V였다.
이상의 결과는 제로(0)에서 25%범위의 산소분압을 갖는 DC 스퍼터링 퇴적은 최고분극, 최저 피로 및 최저 임프린트를 초래하고, 12.5%산소가 가장 적합한 농도임을 나타낸다.

(실시예 7)

물리분석

오오거 전자 분광 데이터(auger electron spectroscopic data)를 실시예 6의 표 3에 열거된 각 샘플의 대표적인 커패시터로부터 얻었다. 이들의 측정은 각각의 샘플에 대한 백금, 티타늄 및 산소량을 조사하기 위하여 커패시터에 관측된 주요 원자의 심도 단면(depth profile)을 분석하기 위하여 행하여졌다. 오오거 측정은 3kV의 가속전압과 1×10^{-7} A의 전류를 사용하여 행하였다. 또한, 2차 이온 질량 분광장치는 실시예 6의 표 3에 열거된 각 샘플로부터 대표적인 커패시터의 2차 이온으로서 스트론튬, 비스무트, 니오브의 강유전체층 구성 성분을 분석하기 위하여 일차 이온으로서 세슘을 사용하였다. 대략 200K 배율를 나타내는 터널링 전자 현미경 사진을 각 샘플로부터 또한 제작하였다.
도 35는 제로퍼센트의 산소분압을 사용하여 스퍼터링된 샘플#SS10-3으로부터 얻은 오오거 전자분광데이터를 나타내는 그래프이다. 도 36은 샘플#SS10-3에 대한 대응 2차이온질량분광데이터를 제공한다. 도 35 및 도 36은 강유전체층의 산소결핍은 전극, 특히 도 35의 3500의 화살표에 의해 강조된 표면영역주변으로부터의 산소에 의해 보상된다는 것을 증명한다. 도 35와 도 36은 상대적으로 적은 내부층확산이 강유전체층과 백금전극사이의 계면에서 발생했다는 것을 또한 입증하고 있다.
도 37은 전극이 종래기술의 전형적인 백금전극의 주상구조를 갖고 있다는 것을 증명하는 샘플#SS10-3의 전송전자현미사진(TEM)을 제공한다.
도 38은 12.5%의 산소분압을 사용하여 스퍼터링된 샘플#SS10-4로부터 얻은 오오거 전자분광데이터를 나타내는 그래프이다. 도 39는 샘플#SS10-4에 대한 대응하는 2차이온질량분광데이터를 제공한다. 도 38과 도 39는 강유전체층의 산소결핍은 전극, 특히 도 38의 3800의 화살표에 의해 강조된 표면영역주변으로부터의 산소에 의해 보상된다는 것을 증명한다. 도 38과 도 39는 상대적으로 적은 내부층확산이 강유전체층과 백금전극사이의 계면에서 발생하였다는 것을 또한 증명한다.
도 40은 전극이 도 37의 주상구조와 이들의 전극을 구별하는 격자결함이 거의 없는 작은 그레인사이즈를 갖는 다는 것을 증명하는 샘플#SS10-4의 전송전자현미사진(TEM)을 제공한다.
도 41은 25%의 산소분압을 사용하여 스퍼터링된 샘플#SS10-5로부터 얻은 오오거 전자분광데이터를 나타내는 그래프이다. 도 42는 샘플3SS10-5에 대한 대응하는 2차이온질량분광데이터를 제공한다. 도 41과 42는 대응하는 도 35 내지 40에 존재하는 원자분포와 상이한 원자분포, 즉 제 1도전막을 통해서 확산된 하부전극으로부터의 티타늄이 강유전체층의 계면에 도달하는 상이한 원자분포를 나타낸다. 또한, 스트론듐, 비스무트, 니오브 및 탄탈륨의 강유전성구성요소는 #SS10-5샘플의 전극안으로 확산되었다. 전극영역에서 관측되는 산소는 금속산화물강유전체층으로부터 야기되었다는 것으로 이해되어야 한다.
도 43은 전극이 도 37에 도시된 전극을 구별하는 작은 그레인사이즈를 갖고, 그레인사이즈는 상당히 크며 도 40에

도시된 전극보다 더 많은 결함을 가진다는 것을 증명하는 샘플#SS10-6의 전송전자현미사진(TEM)을 제공한다.
도 44는 50%의 산소분압을 사용하여 스퍼터링된 샘플#SS10-6으로부터 얻은 오오거 전자분광데이터를 나타내는 그래프이다. 도 45는 샘플#SS10-6에 대한 대응하는 2차이온질량분광데이터를 제공한다. 도 44와 도 45는 대응하는 도 35 내지 46에 존재하는 원자분포와 상이한 원자분포, 즉 제 1도전막을 통해서 확산된 하부전극으로부터의 티타늄이 강유전체층의 계면까지 도달하는 상이한 원자분포를 나타내고 있다. 또한, 스트론듐, 비스무트, 니오브 및 탄탈륨의 강유전체구성요소는 #SS10-6샘플에 대해 전극안으로 확산되었다. 전극영역에서 관측되는 산소는 금속산화물강유전체층으로부터 형성되었다고 이해된다.
도 46은 전극이 도 37에 도시되는 전극과 구별하는 작은 그레인사이즈를 갖고, 그레인사이즈는 상당히 크고 도 40 및 도 43에 도시되는 전극보다 많은 결함을 갖는다는 것을 증명하는 샘플#SS10-6의 전송전자현미사진(TEM)을 제공한다.
도 47은 산소의 75%분압을 사용하여 스퍼터링된 샘플#SS10-7로부터 얻은 오오거 전자분광데이타를 나타내는 그래프이다. 도 48은 샘플#SS10-7에 대한 대응하는 2차이온질량분광데이타를 제공한다. 도 47과 도 48은 대응하는 도 35 내지 40에 존재하는 원자분포와는 상이한 원자분포, 즉 제 1도전막을 통해 확산된 하부전극으로부터의 티타늄이 강유전체층의 계면에 도달하는 상이한 원자분포를 나타낸다. 또한, 스트론듐, 비스무트, 니오브 및 탄탈륨의 강유전체구성요소는 #SS10-7샘플에 대해 전극안으로 확산됐다. 전극영역에서 관측되는 산소는 금속산화물강유전체층으로부터 형성되었다고 이해된다.
도 49는 전극이 도 37에 도시되는 전극과 구별되고, 그레인사이즈는 상당히 크고 도 40, 43 및 도 46에 도시된 전극보다 많은 결점을 갖는 작은 그레인사이즈를 갖는다는 것을 증명하는 샘플#SS10-7의 전송전자현미사진(TEM)에 제공한다.
표 4는 도 36, 39, 42, 45 및 48에 의거한 5개의 샘플에 대한 1차이온으로서 산소(O_2)를 갖는 SIMS에 의한 백금전극의 평균2차이온계수를 나타낸다.

[표 4]

샘플	평균2차이온계수
#SS10-3 0% 산소(O_2) 아르곤(Ar):9.7E-3	1.3×10^{1}
#SS10-4 12.5% 산소(O_2) 아르곤(Ar):9.0E-3, O_2 : 1.3E-3	2.2×10^{1}
#SS10-5 25% 산소(O_2) 아르곤(Ar):8.1E-3, O_2 :2.7E-3	3.3×10^{2}
#SS10-6 50% 산소(O_2) 아르곤(Ar):5.7E-3, O_2 :5.7E-3	6.1×10^{3}
#SS10-7 75% 산소(O_2) 아르곤(Ar):2.9E-3, O_2 :8.0E-3	9.2×10^{3}

도 37, 40, 43, 46 및 49에 표시된 TEM의 결정도 및 형태학분석에 의거한 데이터로부터, 플래티늄의 산소함유는 1.3×10^{1} 내지 3.3×10^{2} 까지가 바람직하다.
이들의 샘플중에서 비교되는 백금의 결정도에 관해서는, 도 37은 산소분압없이 DC스퍼터링된 백금은 모든 샘플들중에서 전형적인 주상구조와 가장 큰 그레인사이즈를 나타낸다는 것을 도시한다. 도 40은 12.5%의 산소분압으로 DC스퍼터링된 플레티늄은 입상구조와 가장 작은 그레인사이즈를 나타낸다는 것을 입증하고 있다. 25%이상의 산소분압으로 스퍼터링된 다른 DC스퍼터링된 샘플에 있어서는, 그레인사이즈는 샘플#SS10-3보다는 여전히 작으나, 도 35, 36, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 47 및 48로부터 초래되는 분광학에 의해 증명된 바와 같이, 다수의 격자결함이 그레인에서 관측되고 이들의 결함은 강유전체층으로부터의 확산에 의해 야기된다.

(실시예 9)

초박막의 전기성능

복수의 강유전체 커패시터소자(400)를 일본 고준도화학 주식회사로부터 상업적 주문에 의해 구입된 층상초격자 재료의 프리커서 용액을 사용하여 6"실리콘웨이퍼(402)상에 제작하였다. 용액의 화학분석에 의해, 용액은 실험식 $SrBi_{2.4}(Nb_{0.35}Ta_{1.65})O_{9.6}$ 의 몰농도에 의거한 리터당 0.2몰농도의 n옥탄의 금속헥사노에이트를 가지고 있었다. 따

라서, 용액은, m=2인 클래스A 스몰렌스키식(상기 참조)과 비교할때, 비스무트의 화학양론초과양을 가졌다. 도 4와 도11을 참조하여 이하 고찰한다.
산화물층(404)(도 4참조)을 성장시키기 위하여 확산로에 상업적으로 이용가능한 실리콘웨이퍼 플레이싱(placing)을 위치시킴으로써 공정스텝 P1102(도 11참조)의 완료를 위해 유니필름테크놀로지주식회사에 의해 제작된 PVD-300의 DC마그네트론 스퍼터링장치에 위치시켰다. 티타늄산화물의 부착층(406)을 스텝P1104에서 형성하였다. 백금금속층(410)을 DC스퍼터링하여 279.3㎚의 두께로 하였다. 진공챔버의 반송가스는 1.3E-3Torr의 산호(O_2)분압과 9.0E-3Torr의 아르곤분압, 즉 플라즈마를 안정화시키기 위한 12.5%의 산소분압을 포함하였고, 이들 조건의 전체압력은 전형적인 아르곤만의 플라즈마와 비교할때 상대적으로 고압이다. 스퍼터링은 3.8분동안 153V와 0.53A를 사용하여 행하였다.
스텝P1108은 펜실베니아주, 알렌타운의 서브마이크론시스템주식회사에서 제작된 프리맥스2F 독립 LSMCD시스템(Primaxx2F Standalone LSMCD system)인 액체소스안개화 화학증착장치에 웨이퍼를 위치시키고 웨이퍼를 15rpm으로 회전시키면서 액체프리커서막을 퇴적시킴으로써 행하였고 또한 벤츄리형태의 분무관을 사용하여 안개를 형성한 후에 4kV의 고압을 갖는 산소가스를 사용하는 코로나시스템에 의해 안개를 충전한 후에 질소의 반송가스에 의해 퇴적챔버안으로 유입시켰다.
도 50은 고온어닐링후에 54.3㎚(543Å)과 동일한 강유전체박막을 형성하기 위해 7분을 요구하는 퇴적비율로부터의 층성장을 나타낸다. 연속데이터포인트는 상이한 시간동안 동일한 방법으로 처리된 상이한 샘플을 나타낸다. 데이터 포인트를 다음의 선형상관관계인
Y=90.5×-90
(여기서 곡선피트(curve fit)는 데이터에 대해 매우 양호한 1차 리니어피트 를 나타내는 0.9704의 R^2 상관벡터를 갖는다)를 형성하는 1차 최소2승법리니어핏(a first least squares linear fit)하였다.
스텝P1110에서는, 웨이퍼는 액체프리커서를 건조시키기 위하여 저온처리모듈안으로 이동시켜서 대기에서 2분동안 150℃의 고온평탄상에 위치시킨 후 4분동안 260℃의 제 2고온평판상에 즉시 옮겨 위치시켰다.
스텝P1112에서는, 건조액체프리커서잔류물은, 바람직하게는 60초동안 650℃의 급속열처리모듈에서 1Torr에 이른 진공하에서 O_2, N_2O 또는 O_3와 같은 산소함유분위기에서 소프트베이킹됐다. 이 소프트베이킹에 앞서서, 웨이퍼는 열예산을 줄이고 거칠기를 억누르기 위하여 금속산화물핵의 스트론튬 비스무트 니오브 탄탈레이트를 형성하기 시작하는데는 충분하고 금속탄산염을 형성하는데도 충분하지 않는 60초동안 400℃에서 N_2 또는 N_2O와 같은 질소성분 분위기에서 소프트베이킹되는 것이 바람직하다.
소프트베이킹된 프리커서 잔류물의 제 1어닐링(P1116)은 노안으로의 22분의 온도경사와 노밖에서의 22분의 온도경사를 포함하는 104분동안 525℃의 산소흐름하에서 확산로에서 행하여졌다. 웨이퍼를 노로부터 옮겨서 상온을 유지하도록 하였다.
약 200㎚두께의 백금을 스텝P1118동안 스퍼터링하였다. DC스퍼터링은 상부전극(422)을 형성하기 위한 부착층(426)를 퇴적시키지 않으면서 제 2도전막(424)을 퇴적시키기 위하여 행하여졌다. 백금금속은 9.0E-3 Torr 아르곤(Ar)과 1.3E-3Torr산소(O_2)를 포함하는 반송가스혼합물을 사용함으로써 DC스퍼터링되었다. DC스퍼터링조건은 스퍼터링퇴적금속의 191.1㎚두께를 얻기위하여 2.6분동안 151V 및 0.35A의 사용을 포함하였다.
스텝P1120에서는, 상부전극(422)을 종래의 스핀온 네거티브 포토레지스트로 피복하였다. 레지스트를 포함하는 웨이퍼를 대기에서 5분동안 100℃의 고온평판상에서 베이커하였고, 5분후에 웨이퍼는 레지스트를 패턴화하기 위하여 1.8초동안 마스크하에서 자외선에 노광시켰다. 레지스트를 질소분위기에서 n-부틸아세테이트수지로 1.5분동안 현상하였다. 현상된 패턴을 5분동안 140℃의 고온평판에서 하드베이커하였다. 다음으로 웨이퍼를 이온밀에칭을 행하였다. 레지스트를 종래의 플라즈마스트립칭에 의해 제거하였다.
스텝P1122는 노안에서의 22분의 온도경사와 노밖에서의 22분의 온도경사를포함하는 104분동안 750℃의 산소확산로에서 상부전극을 어닐링하는 스텝을 포함하였다. 이 처리공정의 결과로서, 최종웨이퍼는 각각 6940㎛^{2} 표면점을 갖는 복수의 스퀘어(square)강유전체커패시터(400)를 소유하였다.
대표적인 테스트커패시터를 샘플에서 생산된 웨이퍼로부터 선택하였다. 엘립소메터(elipsometer)는 54.3㎚의 강유전체층(420)의 두께를 계산하는 데 사용되었다. 분극곡선은 25℃에서 1.5V의 진폭을 갖는 삼각파를 사용하여 측정되었으며, 최초, 1, 10 및 10^2 시간에서 75℃에서 용량이 축적되었다.
도 51은 54.3㎚(543Å)두께샘플로부터 얻은 잔류분극데이터를 나타내는 곡선(5100)에 대응하는 초박막강유전체층에 대한 잔류측정결과를 도시한다. X축은 축적시간을 나타낸다. X축은 잔류분극을 나타낸다.
비교가능한 강유전체재료 240㎚(2400Å)두께의 종래 샘플과 비교할 때, 분극잔류특성은 초기값과 감소기울기의 양자를 향상시켰다. 1사이클에서 곡선(5100)에 대응하는 미사용 강유전체 커패시터는 17μC/㎠의 2Pr분극을 가졌다. 축적의 10년후의 분극은 11μc/㎠의 값으로 외삽(外揷)되었다.
(실시예 10)
LSMCD 박막의 전기적 성능
복수의 웨이퍼를 스텝(P1108)의 퇴적시간이 고온어닐링후에 140㎚의 의 강유전체성박막을 형성하기 위해 가변된 것을 제외하고는 실시예 9에 대해서 동일한 방법으로 제작하였다.
대표적인 테스트 커패시터를 샘플에서 생산된 웨이퍼로부터 선택하였다. 엘립소메터는 140㎚의 강유전체층(420)의 두께를 계산하기 위하여 사용되었다. 시간종속 유전체 브레이크다운("TDDB")측정은 125℃에서 1.5V의 진폭을 갖는 360, 400 및 460kV/㎝의 인가전계를 사용함으로써 행하여 졌다.
도 52는 샘플에 대응하는 LSMCD 퇴적 강유전체층에 대한 TDDB 특성을 도시한다. X축은 전계의 반전을 나타낸다. Y축는 0.1% 누적 결함을 나타낸다. 스핀온의 비교가능한 강유전체성 재료 퇴적 방법에 의해 제작된 종래의 기술예와

비교할 때, LSMCD막은 3V, 즉 214kV/㎝의 인가 전계하에서 100배 이상의 긴 수명의 고신뢰성을 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
집적 회로 디바이스에서 사용되는 실질적으로 평활한 전극(essentially smooth electrode)(412)을 스퍼터링 퇴적하는 방법(P1100)으로서, DC 스퍼터링 디바이스의 진공 챔버안으로 집적 회로 기판(402,404)을 위치시키는 단계과,
상기 진공 챔버안으로 희가스(noble gas)와 반응성 가스종(reactive gas species)을 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 도입하는 단계를 포함하는 스퍼터링 방법에 있어서,
상기 스퍼터링 방법은, 상기 캐리어 가스 혼합물의 존재하에, 타겟 금속 재료(target metal meterial)를 사용하여, 도전성 막(410)을 상기 기판위로 스퍼터링하기 위해서, DC 글로우 방전을 사용하는 단계(P1104)를 포함하고,
상기 타겟 금속 재료는, 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테늄, 이들의 혼합물 및 이들의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되되,
상기 반응성 가스종은, 상기 캐리어 가스의 50% 미만의 체적인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 캐리어 가스를 도입하는 상기 단계에서 사용된 상기 희가스는 아르곤인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 3.
제 1 항에 있어서, 캐리어 가스를 도입하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 산소인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 캐리어 가스를 도입하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성가스종은 오존인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 5.
제 1 항에 있어서, 캐리어가스를 도입하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성가스종는 수소와 산소를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 스퍼터링방법.

청구항 6.
삭제

청구항 7.
제 1 항에 있어서, DC 글로우 방전을 사용하는 상기 단계동안에 상기 캐리어가스 혼합물을 9×10^{-3} 내지 2×10^{-2} Torr(1.2Pa 내지 2.7Pa)의 범위로 유지하는 단계을 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 8.
제 1 항에 있어서, 상기 도전성 막의 퇴적 이전에 부착층(adhesion layer)(406)을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 9.
제 8 항에 있어서, 상기 부착층을 형성하는 단계는,
DC 스퍼터링 장치의 진공 챔버안으로 집적 회로 기판(402, 404)를 삽입하는 단계와;
상기 진공 챔버안으로 희가스와 반응성 가스종을 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 단계와;
상기 캐리어 가스 혼합물의 존재하에 상기 기판상에 상기 그룹으로부터 선택된 타겟 금속을 사용한 부착층을 상기 기판상에 스퍼터링하기 위하여 DC 글로우 방전을 사용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 10.
제 9 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 희가스는 아르곤인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 11.
제 9 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 산소인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 12.
제 9 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 오존인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 13.
제 9 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 수소와 산소를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 14.
제 9 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 상기 캐리어 가스의 1.5% 내지 50% 범위의 분압을 가지는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 15.
제 9 항에 있어서, 상기 글로우 방전을 사용하는 상기 단계동안에 상기 캐리어 가스 혼합물을 9×10^{-3} Torr 내지 2

×10 $^{-2}$ Torr(1.2Pa 내지 2.7Pa)의 범위로 유지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 16.

제 1 항에 있어서, 상기 도전성 막을 퇴적하기 전에 장벽층(barrier layer)(506)을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 17.

제 16 항에 있어서, 장벽층을 형성하는 상기 단계는,
DC 스퍼터링 장치의 진공 챔버안으로 집적 회로 기판을 삽입하는 단계와;
상기 진공 챔버안으로 희가스와 반응성 가스종을 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 단계와;
상기 캐리어 가스 혼합물의 존재하에, 기판상에 타겟 금속을 사용하여 장벽층을 퇴적하기 위하여 DC 글로우 방전을 사용하는 단계를 포함하고,
상기 타겟 금속은 티타늄, 티타늄 텅스테이트, 탄탈륨, 탄탈륨 실리사이드, 텅스텐, 텅스텐 실리사이드, 몰리브데늄, 몰리브데늄 실리사이드, 팔라듐, 로듐, 이리듐 및 루테늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 희가스는 아르곤인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 19.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 질소인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 20.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 N_2O인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 21.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 산소인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 22.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 오존인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 23.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 산소 및 수소의 혼합물인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 24.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에 사용된 상기 반응성 가스종은 질소, N_2O, 산소, 오존 및 수소로 이루어진 그룹으로부터 적어도 2종류의 가스를 포함하도록 선택되는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 25.

제 17 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은, 상기 캐리어 가스 중 70체적% 미만의 양이 존재하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 26.

제 17 항에 있어서, 상기 글로우 방전을 사용하는 상기 단계동안에 상기 캐리어 가스 혼합물을 9×10 $^{-3}$ Torr 내지 2×10 $^{-2}$ Torr(1.2 ~ 2.7Pa)의 범위로 유지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 27.

제 1 항에 있어서, 상기 강유전체층은 층형상의 초격자 재료인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 28.

제 1 항에 있어서, 상기 강유전체층을 형성하는 상기 단계는 상기 집적 회로 기판상에 상기 프리커서 막을 형성하기 위하여 액체 프리커서를 퇴적하는 단계(P1108)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 29.

제 28 항에 있어서, 상기 액체 프리커서를 퇴적하는 상기 단계는, 건조 프리커서 잔류물을 형성하기 위하여 400℃이하의 온도에서 상기 프리커서막을 건조하는 단계(P1110) 이전에 행하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 30.

제 29 항에 있어서, 상기 프리커서의 상기 막을 건조시키는 단계는,
소프트 베이킹된 프리커서 잔류물을 제공하기 위하여 30초 내지 5분의 범위의 시간 주기동안 525℃ 내지 675℃ 범위의 RTP온도에서 RTP를 사용하여 상기 건조프리커서 잔류물을 소프트 베이킹(soft baking)하는 단계(P1112)와;
확산로(diffusion furnace)의 상기 소프트 베이킹된 프리커서 잔류물을 산소하에서 450℃ 내지 650℃범위의 어닐링 온도에서 어닐링하는 단계 이전에 행하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 31.

제 1 항에 있어서, 상기 강유전체층을 형성하는 상기 단계 이후에,

상기 진공 챔버안으로 희가스와 반응성 가스종을 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 단계와;
상기 캐리어 가스 혼합물의 존재하에, 상기 그룹으로부터 선택된 타겟 금속재료를 사용하여 2차 도전성막(424)을 상기 기판상에 스퍼터링하기 위하여 2차 DC글로우 방전을 사용하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 32.
제 31 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 희가스는 아르곤인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 33.
제 31 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 산소인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 34.
제 31 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 오존인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 35.
제 31 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 흐르게 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 수소와 산소의 혼합물인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 36.
삭제

청구항 37.
제 31 항에 있어서, 상기 글로우 방전을 사용하는 상기 단계동안에 상기 캐리어 가스 혼합물을 9×10^{-3} Torr 내지 2×10^{-2} Torr(1.2Pa 내지 2.7Pa)범위로 유지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 38.
제 31 항에 있어서, 상기 제 2 도전성 막(second conductive film)을 형성하는 상기 단계후에,
상기 진공 챔버에 희가스와 반응성 가스종을 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 첨가하는 단계와;
상기 캐리어 가스 혼합물의 존재하에, 상기 기판상에 제 2 부착층(424)을 형성하기 위하여 DC 글로우 방전을 사용하는 단계를 포함하고, 상기 타겟 금속은 티타늄, 탄탈륨, 팔라듐, 로듐, 이리듐 및 루테늄으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 39.
제 38 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 첨가하는 상기 단계에서 사용된 상기 희가스는 아르곤인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 40.
제 38 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 첨가하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 산소인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 41.
제 38 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 첨가하는 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 오존인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 42.
제 38 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 첨가하는 하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 수소와 산소의 혼합물인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 43.
제 38 항에 있어서, 캐리어 가스 혼합물을 첨가하는 상기 단계에서 사용된 상기 반응성 가스종은 상기 캐리어 가스의 25% 내지 50%의 범위의 체적인 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 44.
제 38 항에 있어서, 상기 글로우 방전을 사용하는 상기 단계동안에 상기 캐리어 가스 혼합물을 9×10^{-3} Torr 2×10^{-2} Torr(1.2Pa 내지 2.7Pa)범위로 유지하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 방법.

청구항 45.
제 38 항에 있어서, 집적 회로 메모리(400, 500, 600, 700, 800)를 완성하는 단계(P1124)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링방법.

청구항 46.
집적 회로 디바이스에 사용되는, 실질적으로 평활한 전극의 스퍼터링 퇴적을 이용한 강유전성 커패시터(ferroelectric capacitor)를 제조하는 방법(P1100)에 있어서,
상기 방법은, DC 스퍼터링 디바이스의 진공 챔버안으로 집적 회로 기판(402,404)을 위치시키는 단계;
상기 진공 챔버안으로 희가스와 반응성 가스종을 포함하는 캐리어 가스 혼합물을 도입시키는 단계;
상기 캐리어 가스 혼합물의 존재하에, 상기 기판상에 플래티늄, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테늄, 이들의 혼합물 및 이들의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제 1 타겟 금속 재료를 사용하여 제 1 도전성 막(410)을 스퍼터링하기 위하여, DC 글로우 방전을 사용하는 단계;
화학 기상 증착 공정(chemical vapor deposition process)을 이용하여 상기 도전성 막을 층형상의 초격자 재료(420)

로 코팅하는 단계(P1108);
상기 코팅의 상부에 평활한 표면을 제공하기 위하여 30초 내지 5분 범위의 시간동안 525℃ 내지 675℃ 범위의 급속 열처리(RTP)온도에서 상기 코팅을 급속 열처리하는 단계(P1112);
상기 캐리어 가스 혼합물의 존재하에, 상기 기판상에 플래티늄, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테늄, 이들의 혼합물 및 이들의 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제 2 타겟 금속 재료를 사용하여 제 2 도전막을 스퍼터링하기 위하여, DC 글로우 방전을 사용하는 단계;
상술한 단계로부터 얻어지는 층을 어닐링하는 단계(P1122); 및
강유전체 커패시터(400, 500)를 형성하기 위하여 상술한 단계로부터 얻어지는 층을 패터닝하는 단계(P1120)를 포함하되,
상기 반응성 가스종은 상기 캐리어 가스의 50% 미만의 체적인 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

청구항 47.
제 46 항에 있어서, 상기 코팅 단계는 액체 소스 안개화 화학 증착(liquid source misted chemical deposition)에 의해 실행되는 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

청구항 48.
제 46 항에 있어서, 상기 도전성 막을 코팅하는 상기 단계는, 30㎚ 내지 250㎚범위의 두께를 갖는 상기 층형상의 초격자 재료를 생성하기 위하여 충분한 양의 액체 프리커서로 상기 도전성 막을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

청구항 49.
제 46 항에 있어서, 상기 도전성 막을 코팅하는 상기 단계는, 30㎚ 내지 110㎚범위의 두께를 갖는 상기 층형상의 초격자 재료를 생성하기 위하여 충분한 양의 액체 프리커서로 상기 도전성 막을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

청구항 50.
제 46 항에 있어서, 상기 도전성 막을 코팅하는 상기 단계는, 40㎚ 내지 100㎚범위의 두께를 갖는 상기 층형상의 초격자 재료를 생성하기 위하여 충분한 양의 액체 프리커서로 상기 도전성 막을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

청구항 51.
제 46 항에 있어서, 상기 도전성 막을 코팅하는 상기 단계는, 50㎚ 내지 80㎚범위의 두께를 갖는 상기 층형상의 초격자 재료를 생성하기 위하여 충분한 양의 액체 프리커서로 상기 도전성 막을 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

청구항 52.
제 46 항에 있어서, 상기 건조 프리커서 잔류물을 급속열처리하는 상기 단계는, 625℃ 내지 650℃범위의 RTP온도에서 실행하는 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

청구항 53.
제 46 항에 있어서, 상기 건조 프리커서 잔류물을 급속열처리하는 상기 단계는, 650℃의 RTP온도에서 실행되는 것을 특징으로 하는 강유전성 커패시터 제조방법.

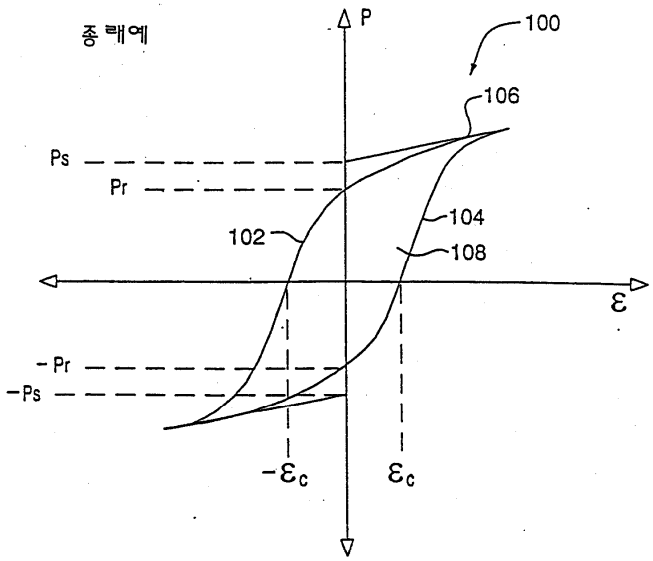
청구항 54.
한쌍의 전극(412,422) 사이에 협지(interposed)된 강유전체(420)를 포함하는 강유전체 커패시터를 갖는 전자 메모리 디바이스(400, 500, 600, 700, 800)에 있어서, 상기 전자 메모리 디바이스는,
130㎚ 미만의 두께를 갖는 층형상의 초격자 재료인 강유전체층과;
팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테늄, 이들의 혼합물 및 이들이 산화물로 구성된 그룹으로부터 선택된 도전성 재료를 포함하는 전극과;
상기 강유전체층과 실질적으로 평활한 표면을 갖는 전극으로서, 상기 실질적으로 평활한 표면은, 상기 강유전체층의 130nm 두께의 약 20% 이상의 거리로 상기 강유전체 속으로 돌출되는 어떠한 표면 불균일성(surface irregularities)도 실질적으로 가지고 있지 않는 전극을 구비하는 것을 특징으로 하는 전자 메모리 디바이스.

청구항 55.
제 54 항에 있어서, 상기 강유전체층은 상기 실질적으로 결함이 없고 또한 상기 강유전체층에 클러스터 및 공극 함유(porosity inclusions)를 실질적으로 가지고 있지 않는 것을 특징으로 하는 전자 메모리 디바이스.

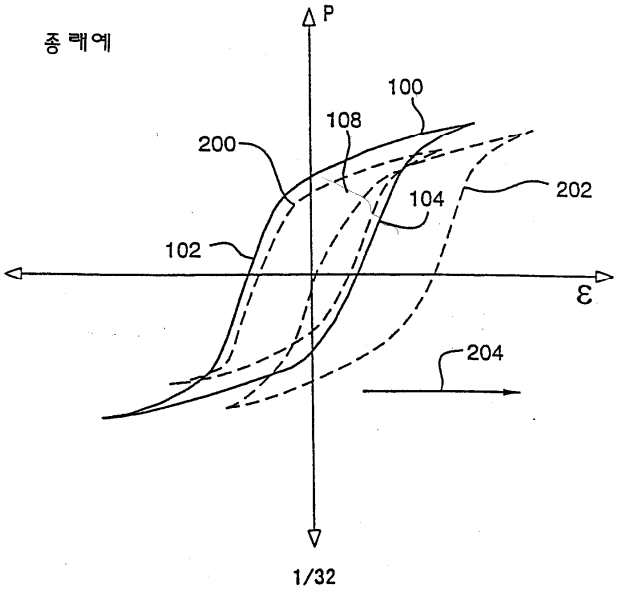
청구항 56.
삭제

도면

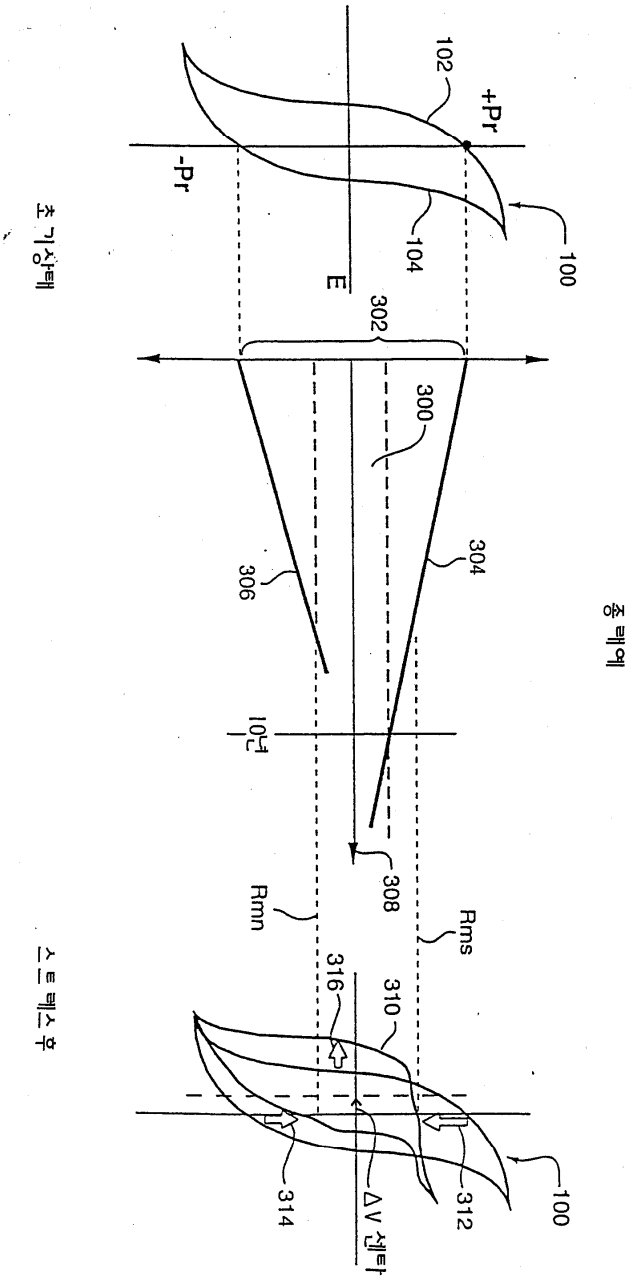
도면1


종래예
P
100
106
Ps
Pr
102
104
108
ε
-Pr
-Ps
-εc
εc

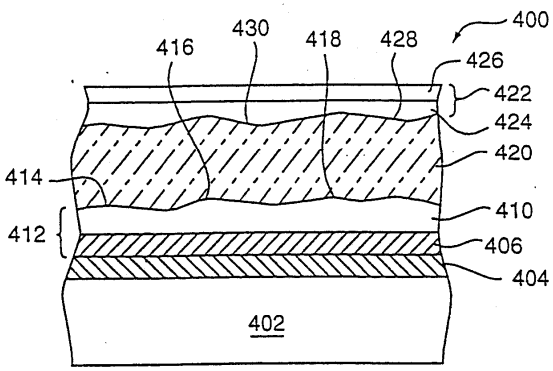
도면2


종래예
P
100
108
200
104
202
102
ε
204

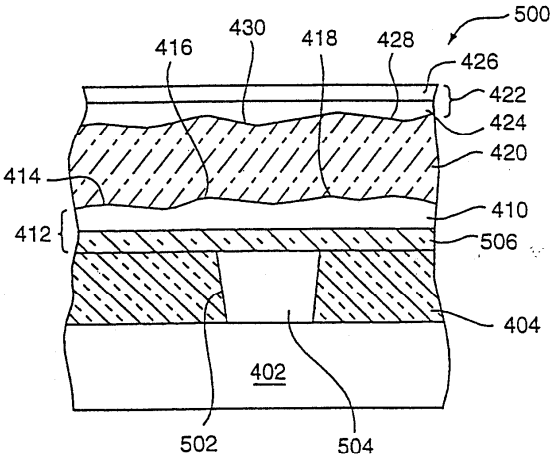
도면3


초기상태
102
+Pr
-Pr
104
100
E
302
300
304
306
10년
308
중간에
Rmn
Rms
316
310
312
314
ΔV 센타
100
스트레스후

도면4

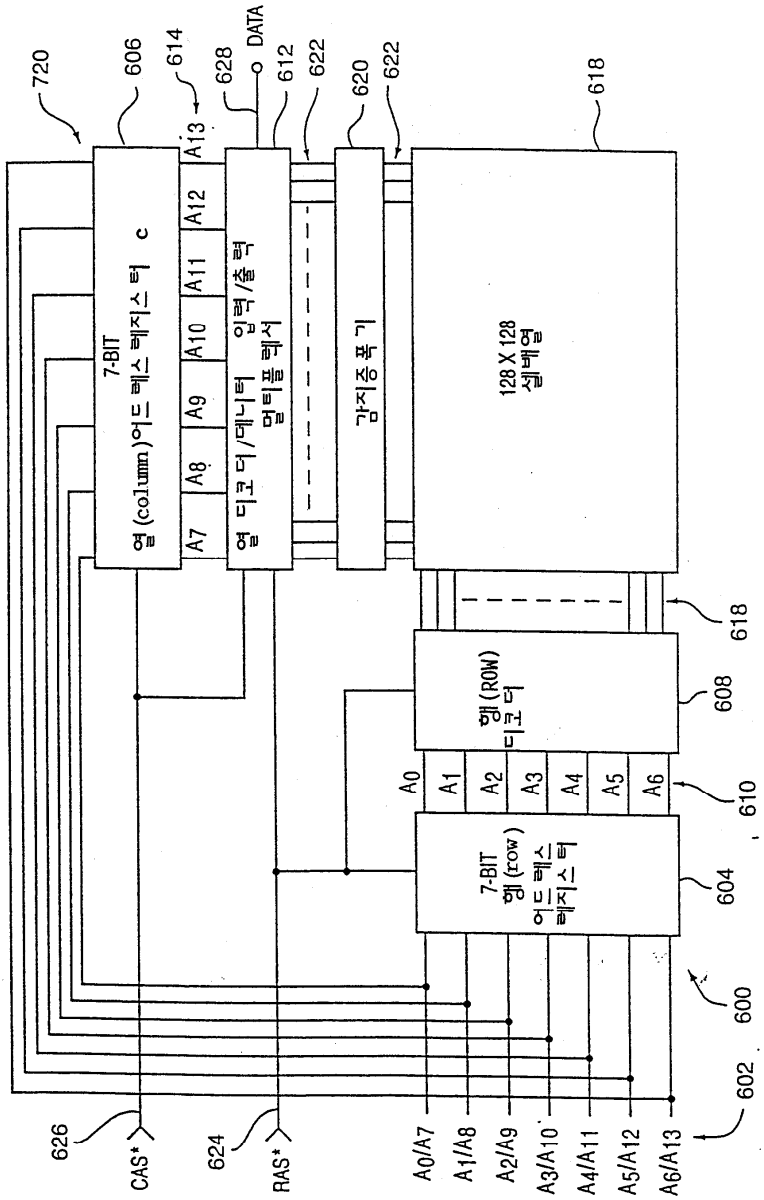

400
416
430
418
428
426
422
424
420
414
410
412
406
404
402

도면5

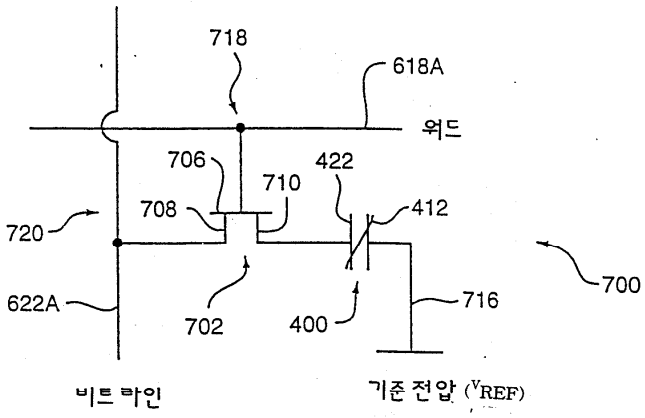

500
430
416
418
428
426
422
424
420
414
410
412
506
404
402
502
504

3/32

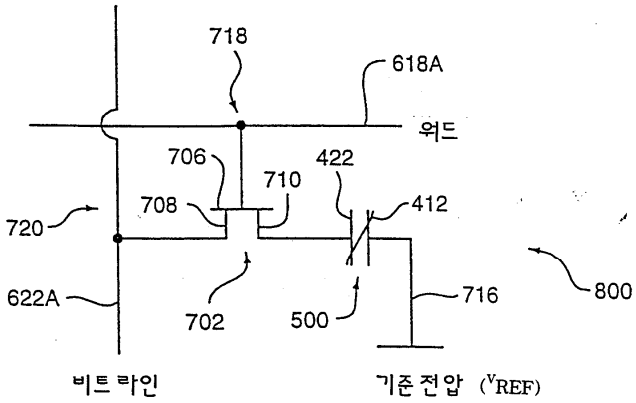
도면6


720
606
614
628
DATA
612
622
620
622
618
7-BIT
열 (column) 어드레스 레지스터
A13
A12
A11
A10
A9
A8
A7
열 디코더/데이터 입력/출력
멀티플렉서
감지증폭기
128 X 128
셀배열
618
608
행 (ROW)
디코더
A0
A1
A2
A3
A4
A5
A6
610
604
7-BIT
행 (row)
어드레스
레지스터
600
602
626
CAS*
624
RAS*
A0/A7
A1/A8
A2/A9
A3/A10
A4/A11
A5/A12
A6/A13

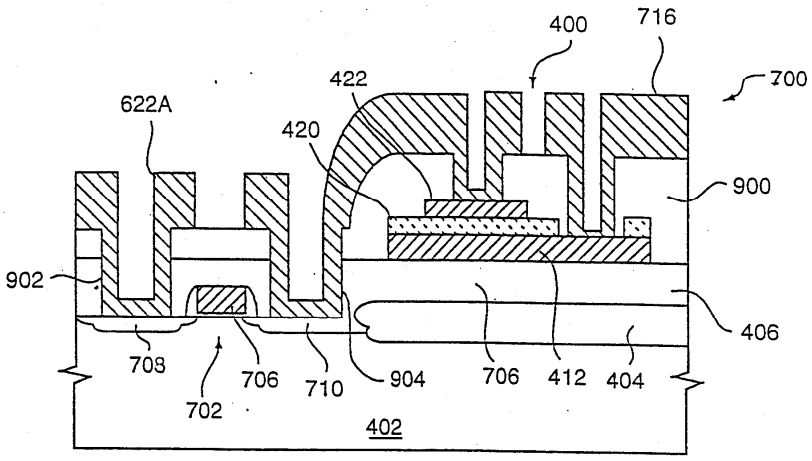
도면7


718
618A
워드
706
710
422
708
412
720
700
622A
702
400
716
비트라인
기준전압 (V_{REF})

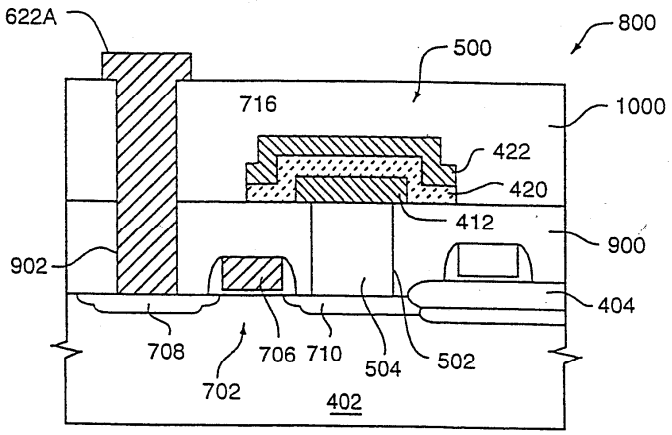
도면8


718
618A
워드
706
710
422
708
412
720
800
622A
702
500
716
비트라인
기준전압 (V_{REF})

도면9

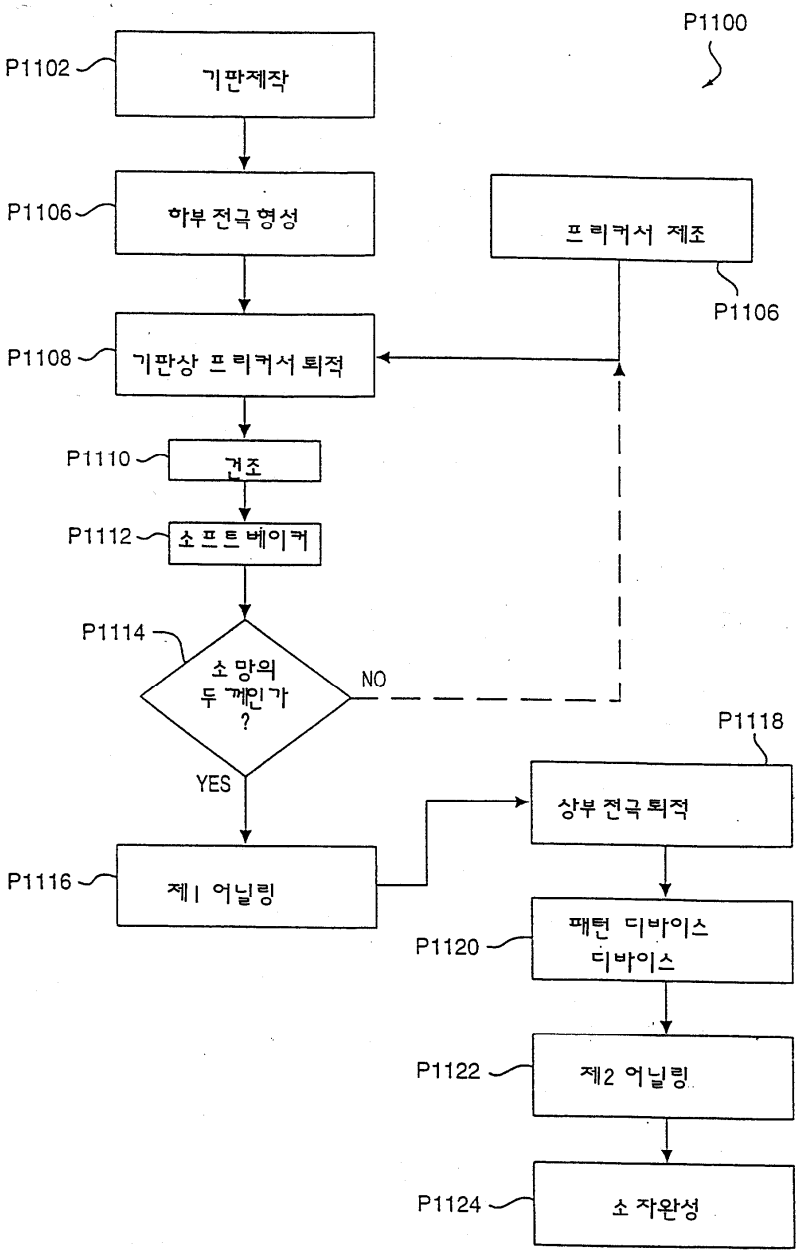

400
716
700
422
622A
420
900
902
406
708
706
710
904
706
412
404
702
402

도면10

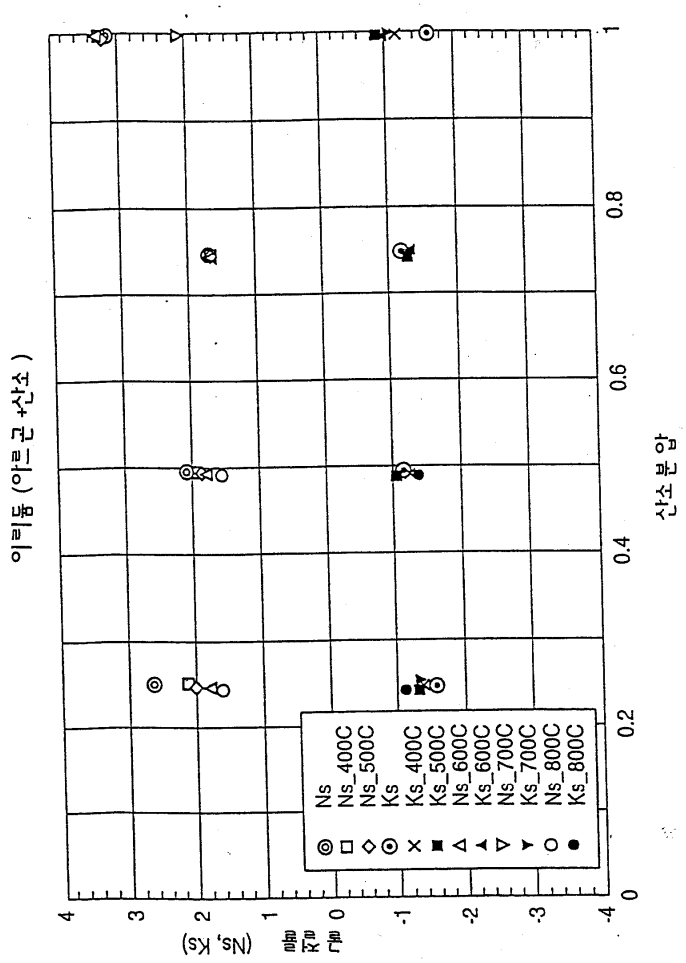


6/32

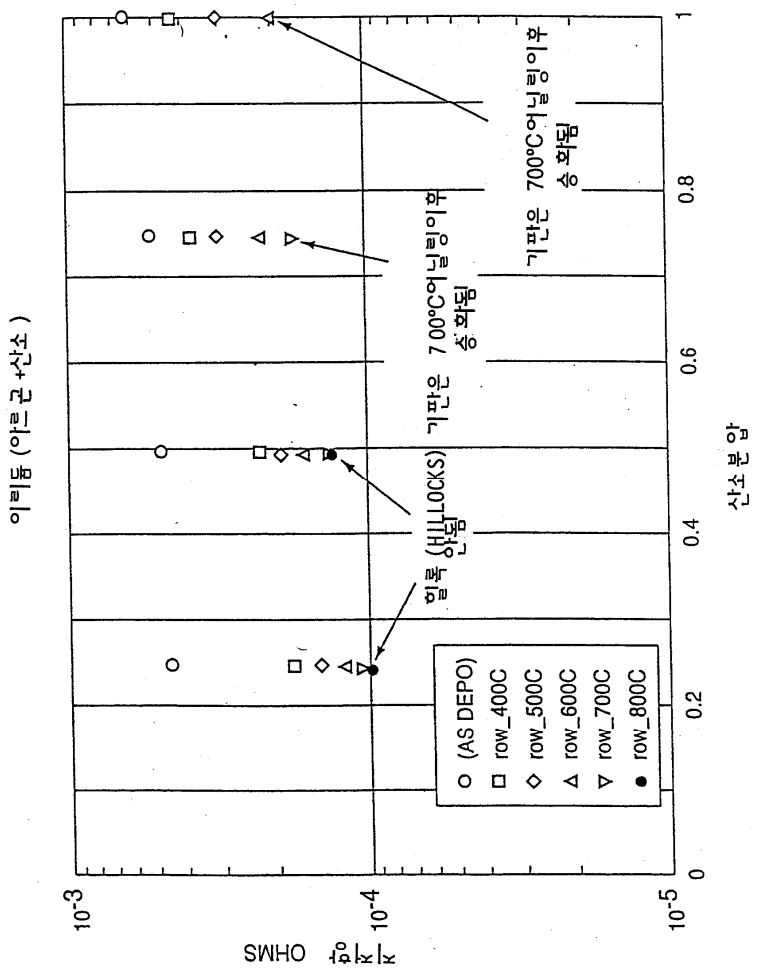
도면11



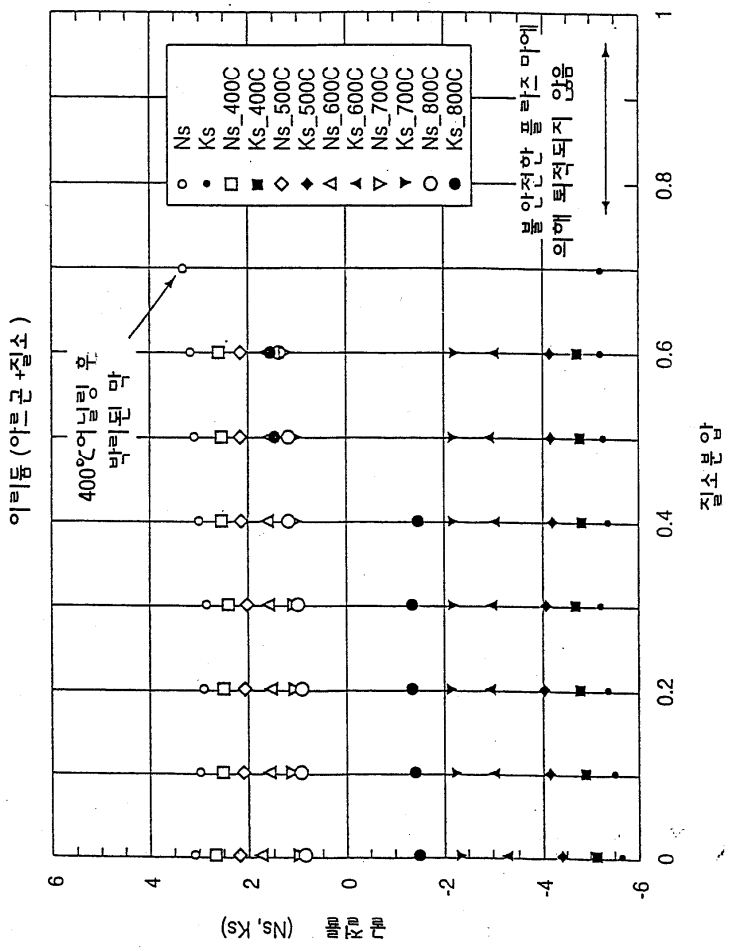
도면12


이리듐 (아르곤 +산소)
산소분압
Ns
Ns_400C
Ns_500C
Ks
Ks_400C
Ks_500C
Ns_600C
Ks_600C
Ns_700C
Ks_700C
Ns_800C
Ks_800C
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
-4
(Ns, Ks)

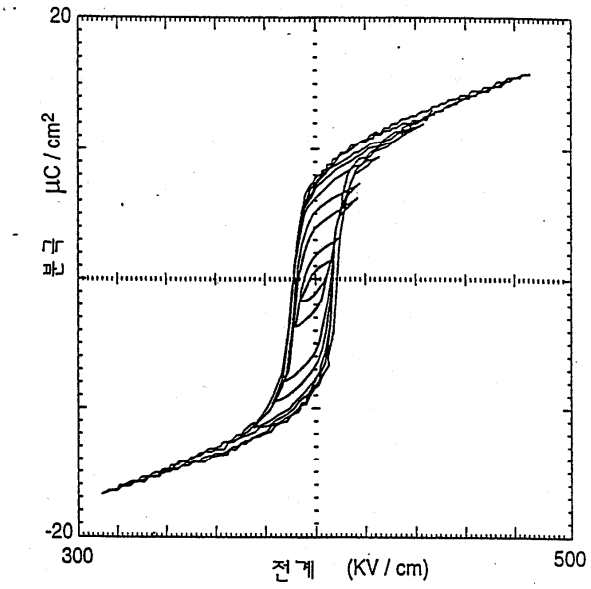
도면13


이리듐 (아르곤+산소)
산소 분압
시트저항 OHMS
10-3
10-4
10-5
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
(AS DEPO)
row_400C
row_500C
row_600C
row_700C
row_800C
힐록 안됨 (HILLOCKS)
기판은 700°C어닐링이후 승화됨
기판은 700°C어닐링이후 승화됨

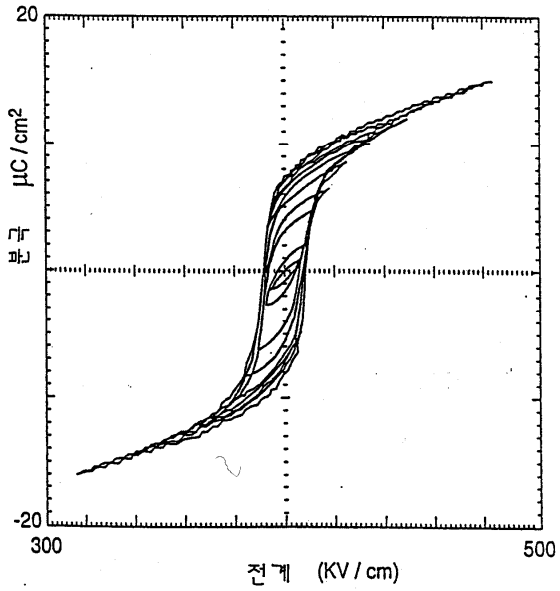
도면14


이리듐 (아르곤+질소)
400℃어닐링 후
박리된 막
불안정한 플라즈마에
의해 퇴적되지 않음
Ns
Ks
Ns_400C
Ks_400C
Ns_500C
Ks_500C
Ns_600C
Ks_600C
Ns_700C
Ks_700C
Ns_800C
Ks_800C
질소분압
굴절률 (Ns, Ks)

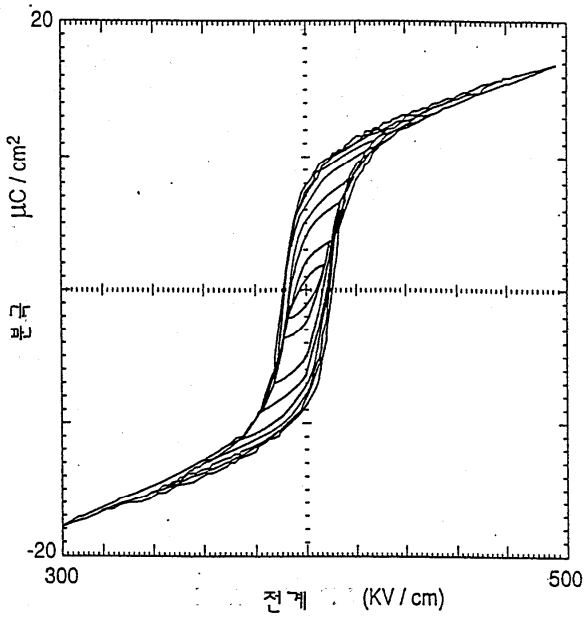
도면15


분극 μC / cm²
전계 (KV / cm)

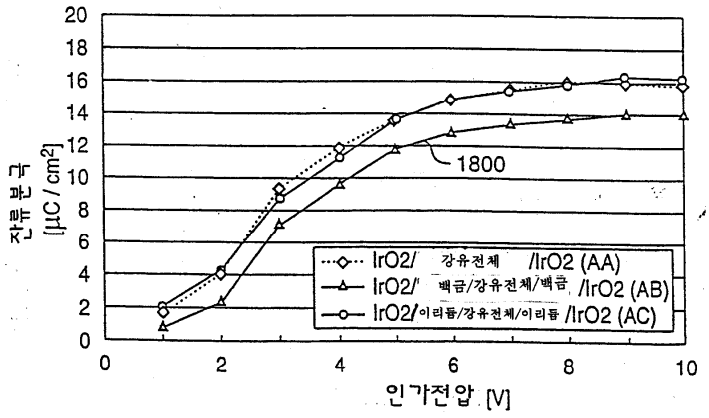
도면16



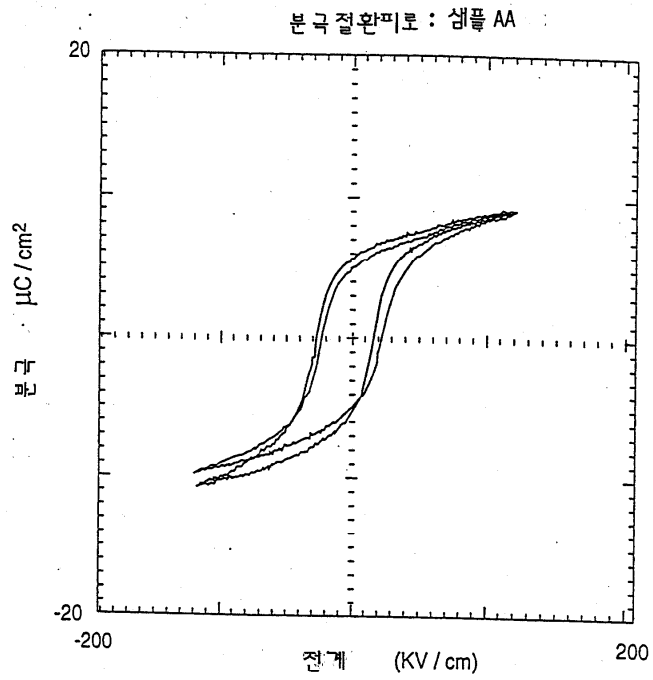
도면17



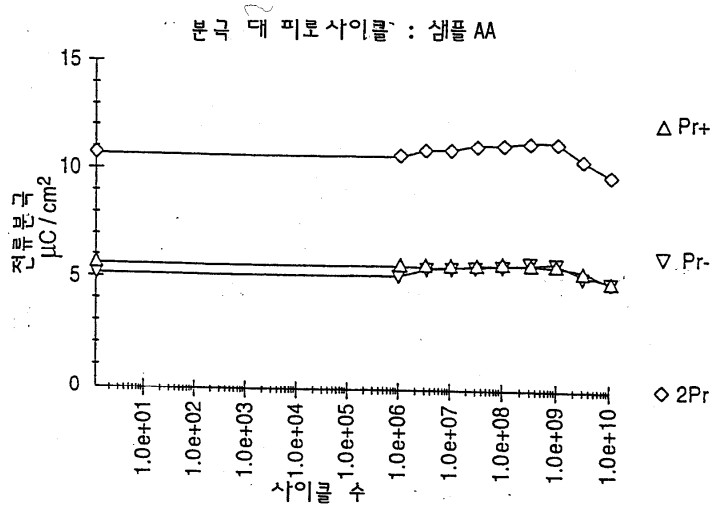
도면18



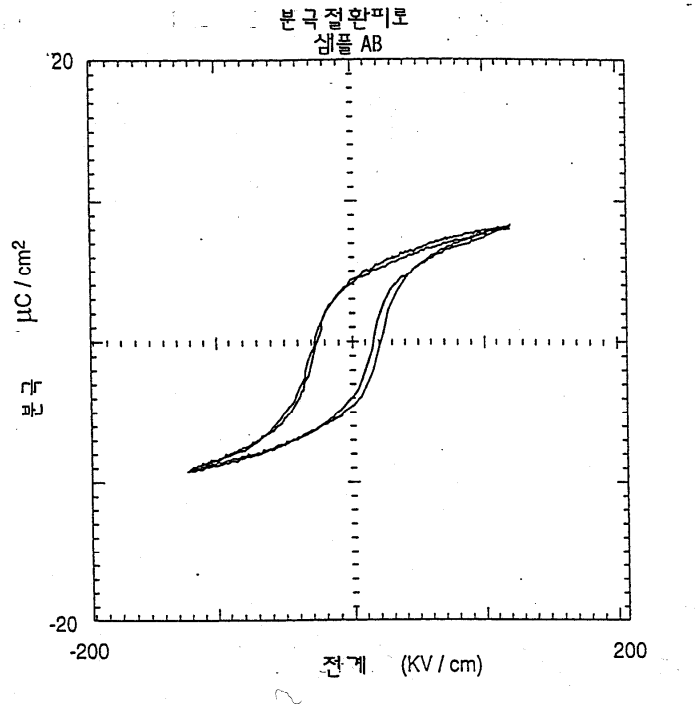
도면19


분극절환피로 : 샘플 AA
20
-20
-200
200
분극 μC/cm²
전계 (KV/cm)

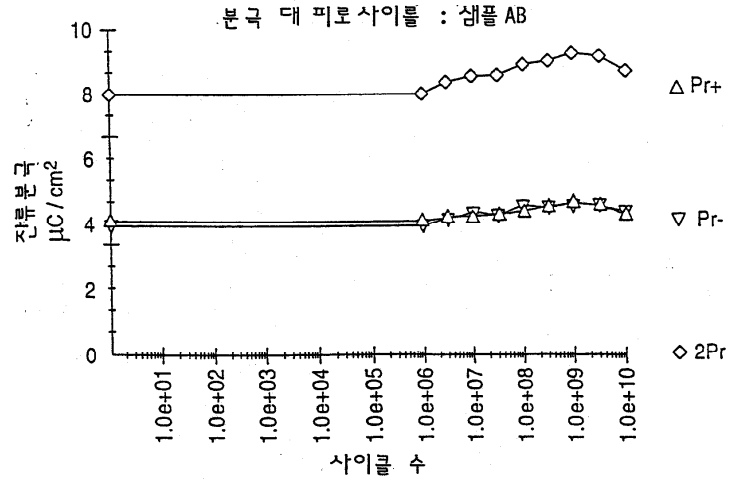
도면20


분극 대 피로사이클 : 샘플 AA
15
10
5
0
전류분극 μC/cm²
△ Pr+
▽ Pr-
◇ 2Pr
1.0e+01
1.0e+02
1.0e+03
1.0e+04
1.0e+05
1.0e+06
1.0e+07
1.0e+08
1.0e+09
1.0e+10
사이클 수

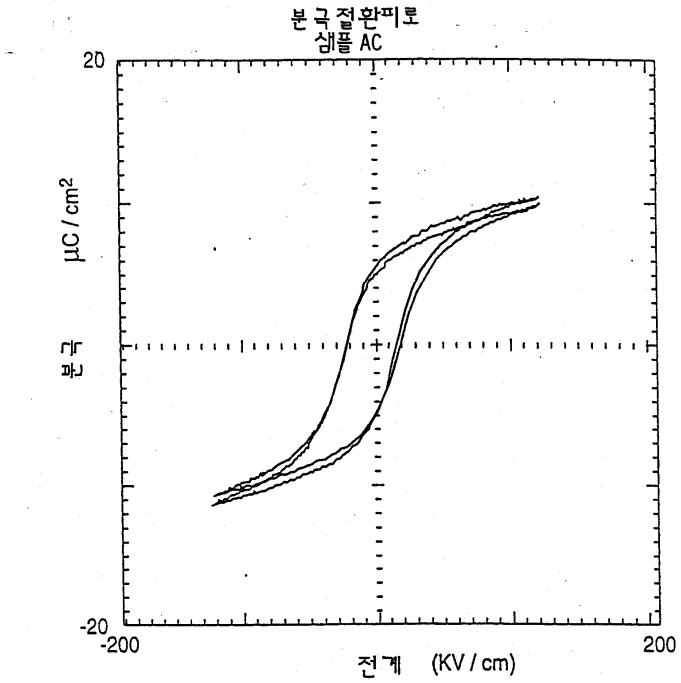
도면21


분극절환피로
샘플 AB
20
-20
-200
200
분극 μC / cm²
전계 (KV / cm)

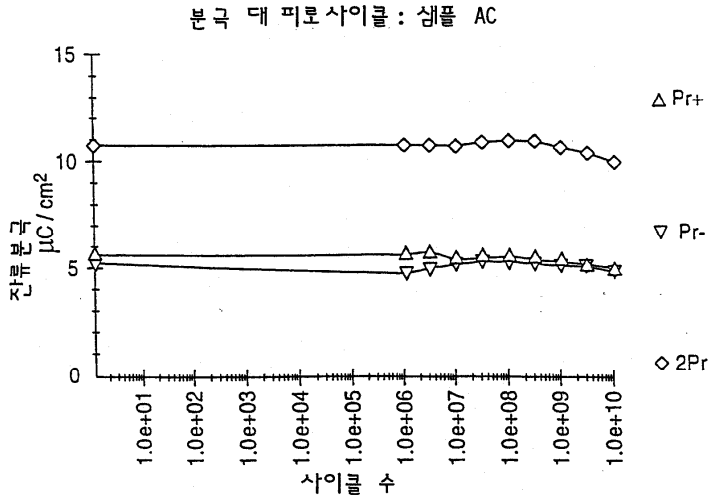
도면22


분극 대 피로사이클 : 샘플 AB
10
8
6
4
2
0
잔류분극 μC / cm²
△ Pr+
▽ Pr-
◇ 2Pr
1.0e+01
1.0e+02
1.0e+03
1.0e+04
1.0e+05
1.0e+06
1.0e+07
1.0e+08
1.0e+09
1.0e+10
사이클 수

도면23

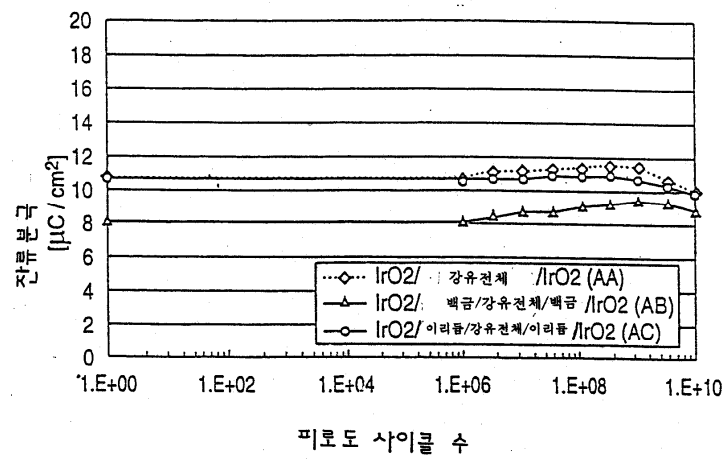

분극전환피로
샘플 AC
20
-20
-200
200
μC / cm²
분극
전계 (KV / cm)

도면24


분극 대 피로사이클 : 샘플 AC
15
10
5
0
잔류분극 μC / cm²
△ Pr+
▽ Pr-
◇ 2Pr
1.0e+01
1.0e+02
1.0e+03
1.0e+04
1.0e+05
1.0e+06
1.0e+07
1.0e+08
1.0e+09
1.0e+10
사이클 수

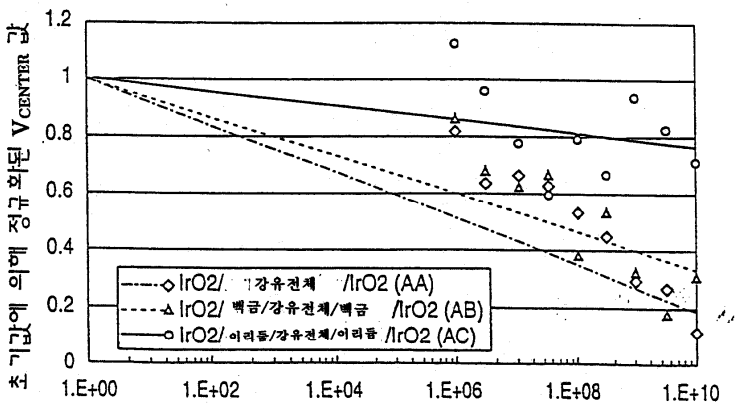
도면25

"A"시리즈 분극피로의 요약

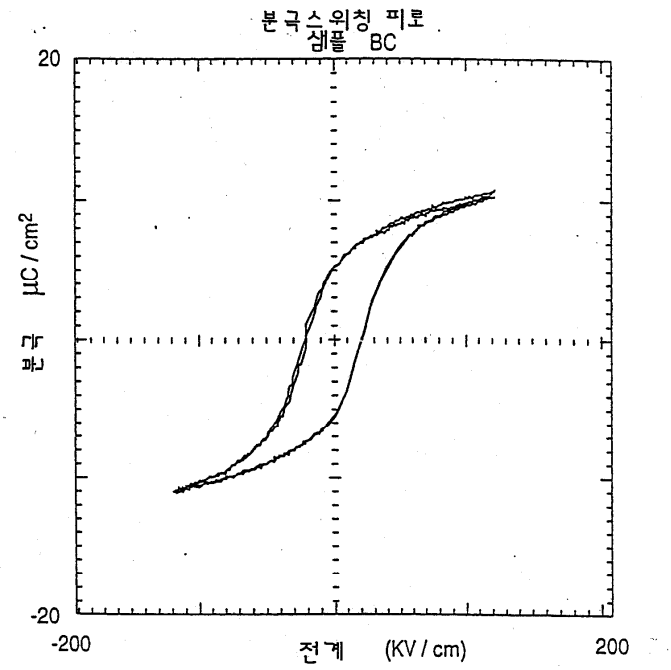


도면26

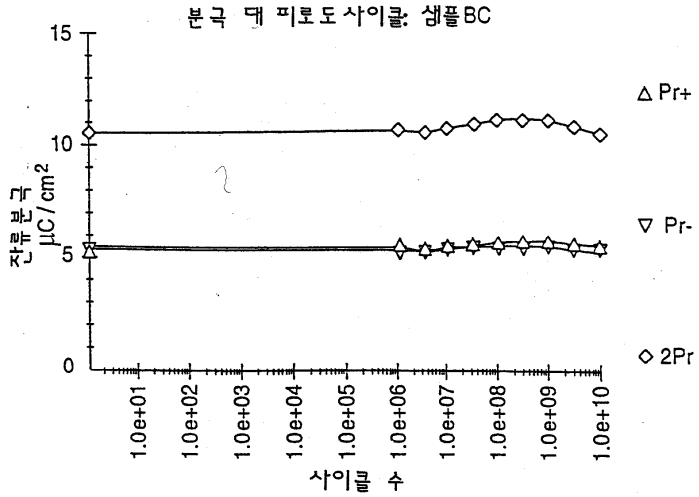
"A"시리즈 분극 임프린트의 요약



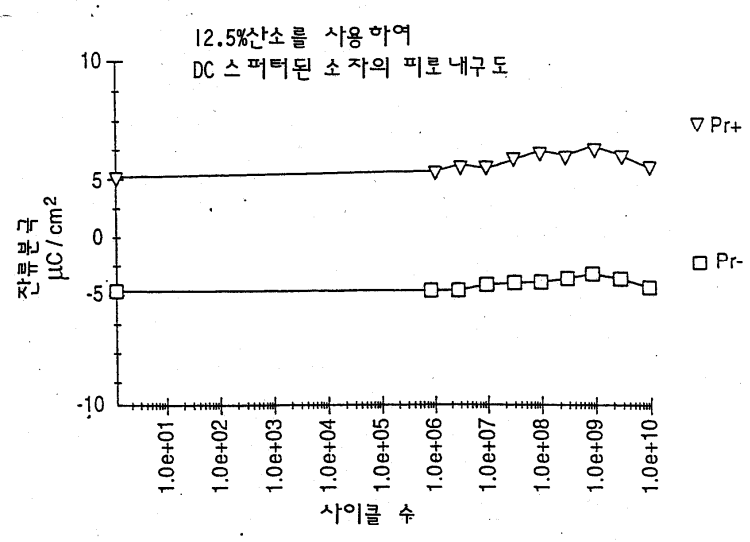
도면27


분극스위칭 피로
샘플 BC
20
-20
분극 μC / cm²
-200
전계 (KV / cm)
200

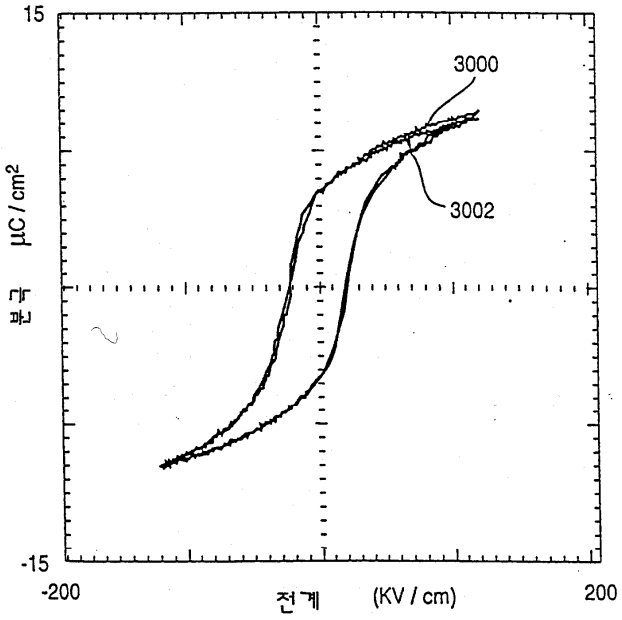
도면28


분극 대 피로도 사이클: 샘플BC
15
10
5
0
잔류분극 μC / cm²
△ Pr+
▽ Pr-
◇ 2Pr
1.0e+01
1.0e+02
1.0e+03
1.0e+04
1.0e+05
1.0e+06
1.0e+07
1.0e+08
1.0e+09
1.0e+10
사이클 수

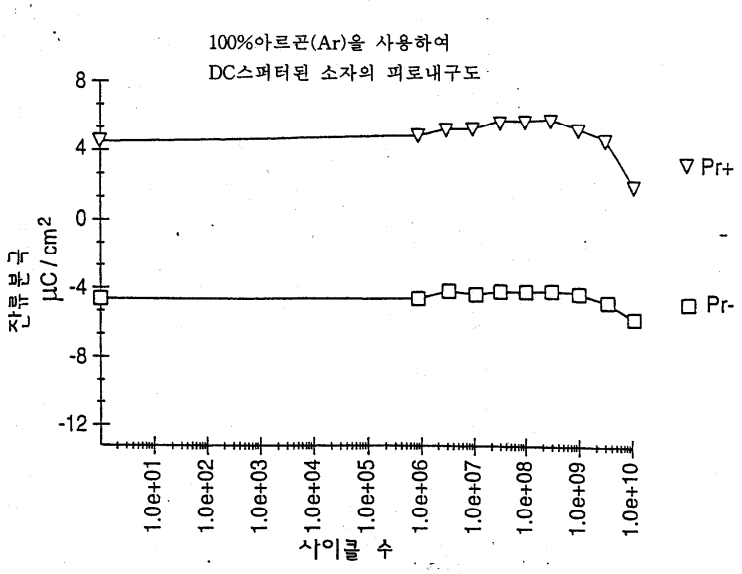
도면29


12.5%산소를 사용하여
DC 스퍼터된 소자의 피로 내구도
10
5
0
-5
-10
잔류분극 μC/cm²
▽ Pr+
□ Pr-
1.0e+01
1.0e+02
1.0e+03
1.0e+04
1.0e+05
1.0e+06
1.0e+07
1.0e+08
1.0e+09
1.0e+10
사이클 수

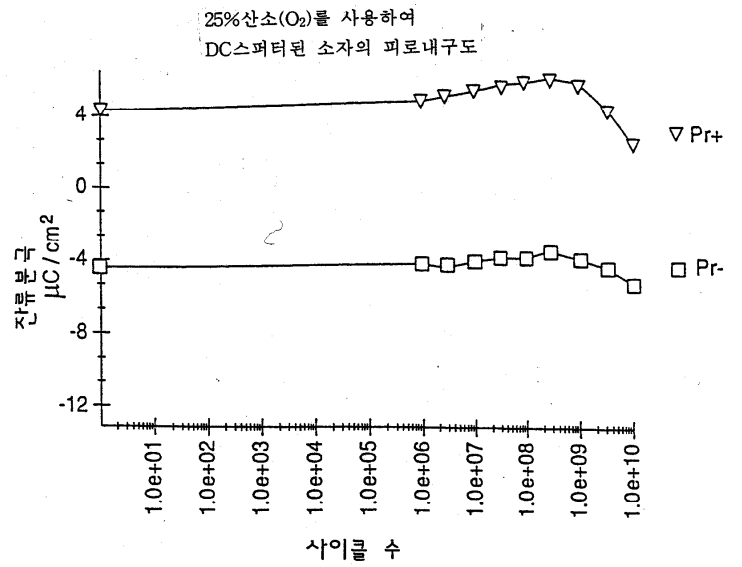
도면30


15
-15
-200
200
분극 μC/cm²
전계 (KV/cm)
3000
3002

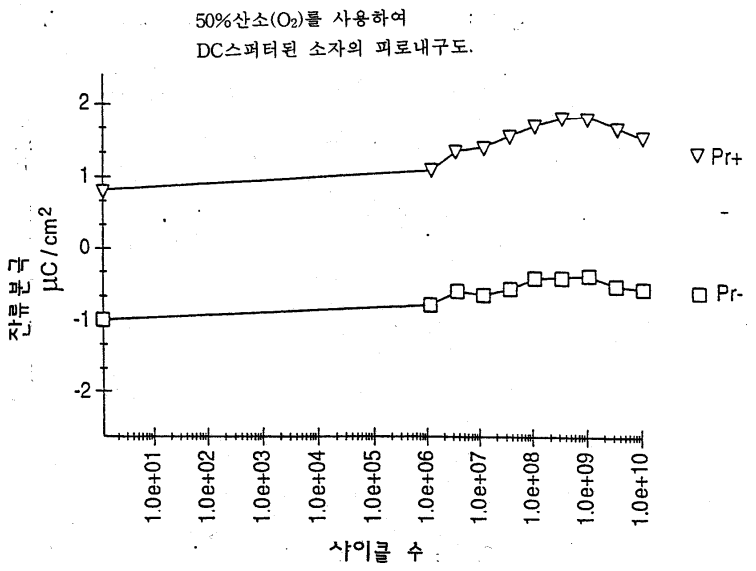
도면31


100%아르곤(Ar)을 사용하여
DC스퍼터된 소자의 피로내구도
잔류분극 μC/cm²
8
4
0
-4
-8
-12
1.0e+01
1.0e+02
1.0e+03
1.0e+04
1.0e+05
1.0e+06
1.0e+07
1.0e+08
1.0e+09
1.0e+10
사이클 수
▽ Pr+
□ Pr-

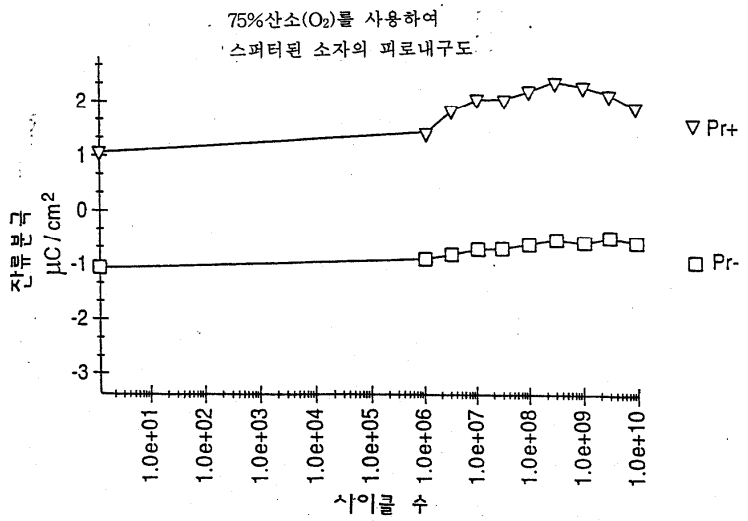
도면32


25%산소(O2)를 사용하여
DC스퍼터된 소자의 피로내구도
잔류분극 μC/cm²
4
0
-4
-8
-12
1.0e+01
1.0e+02
1.0e+03
1.0e+04
1.0e+05
1.0e+06
1.0e+07
1.0e+08
1.0e+09
1.0e+10
사이클 수
▽ Pr+
□ Pr-

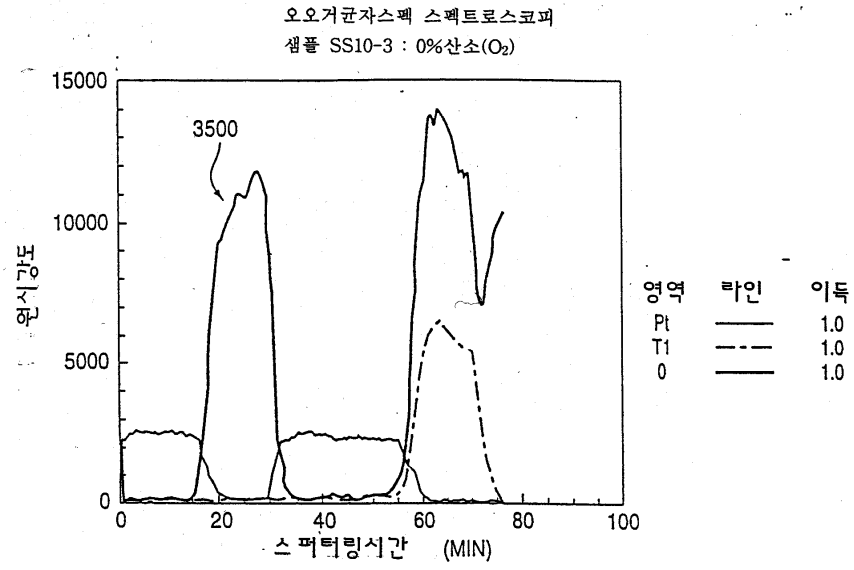
도면33



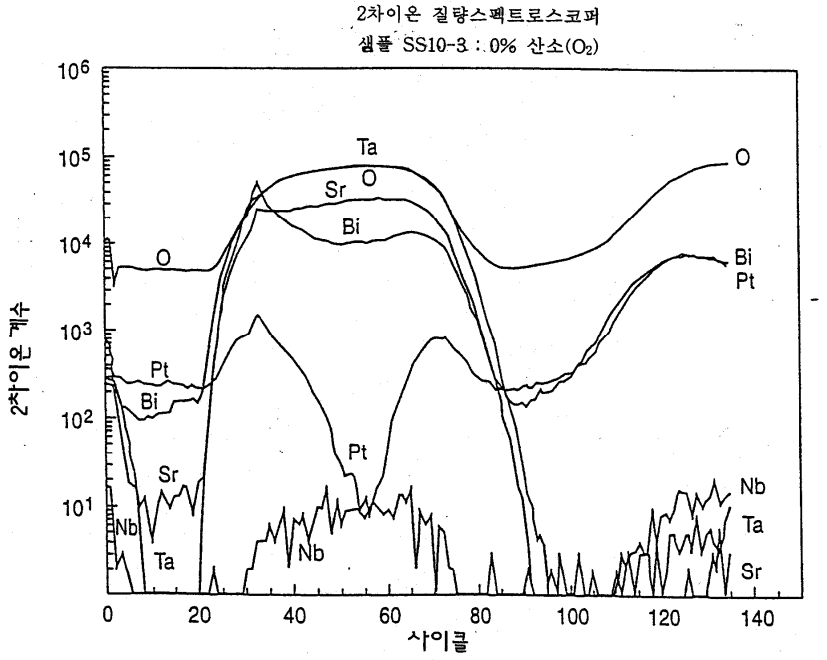
도면34



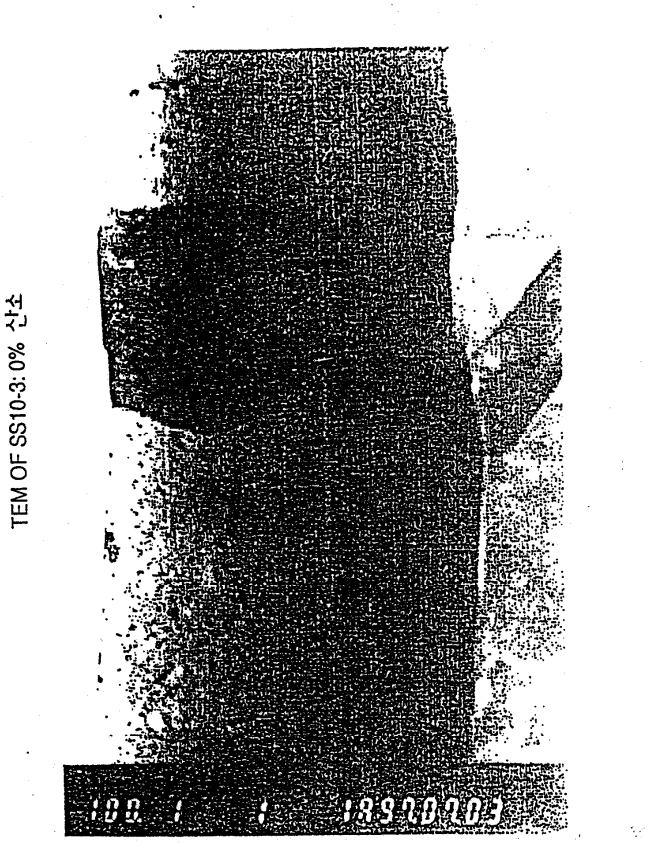
도면35



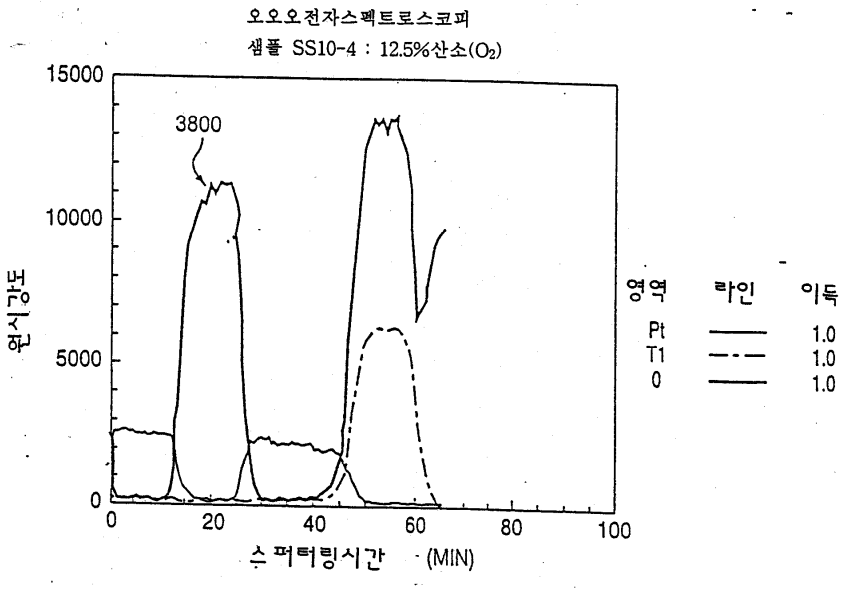
도면36


2차이온 질량스펙트로스코퍼
샘플 SS10-3 : 0% 산소(O_2)
2차이온 계수
사이클
Ta
O
Sr
Bi
Pt
Nb

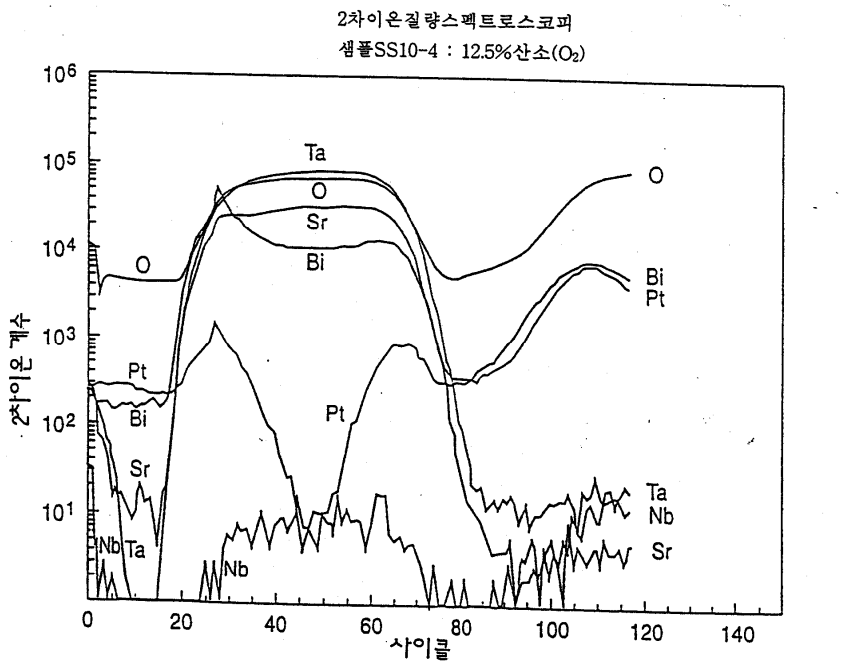
도면37


TEM OF SS10-3: 0% 산소

도면38

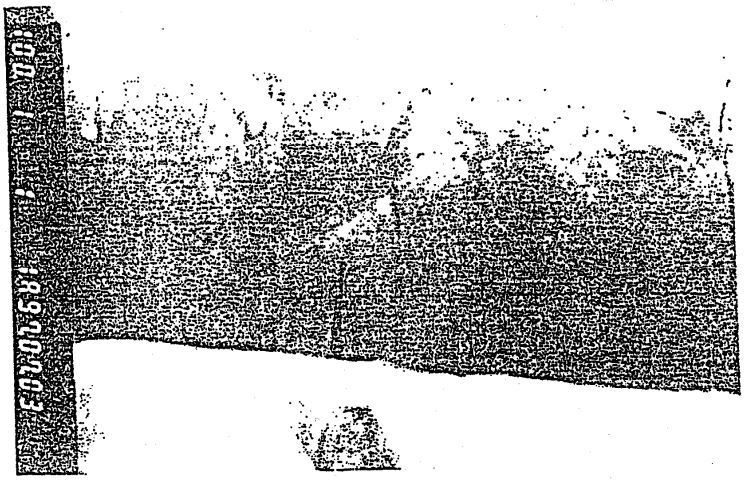

오오오전자스펙트로스코피
샘플 SS10-4 : 12.5%산소(O2)
15000
10000
5000
0
3800
원시강도
0
20
40
60
80
100
스퍼터링시간 (MIN)
영역 라인 이득
Pt 1.0
T1 1.0
0 1.0

도면39


2차이온질량스펙트로스코피
샘플SS10-4 : 12.5%산소(O2)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
2차이온계수
Ta
O
Sr
Bi
O
Pt
Bi
Sr
Nb
Ta
Pt
Nb
O
Bi
Pt
Ta
Nb
Sr
0
20
40
60
80
100
120
140
사이클

도면40

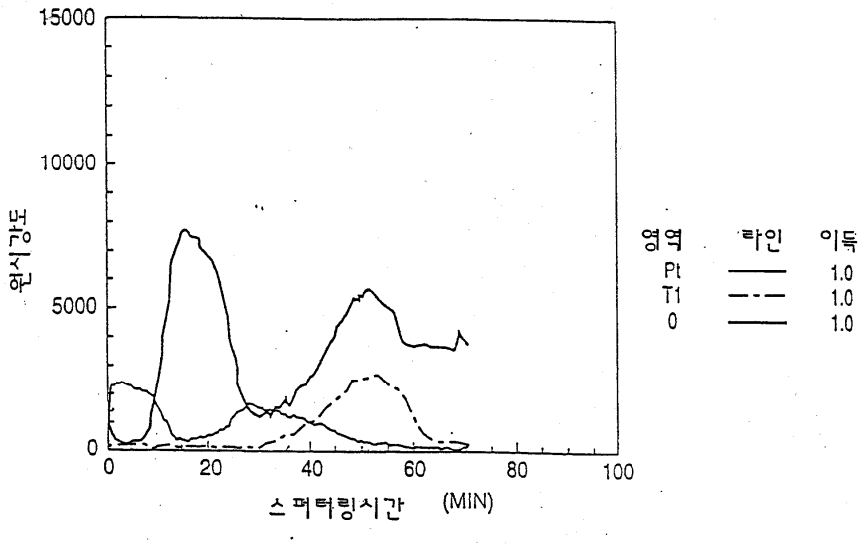
TEM OF SS10-4: 12.5%산소



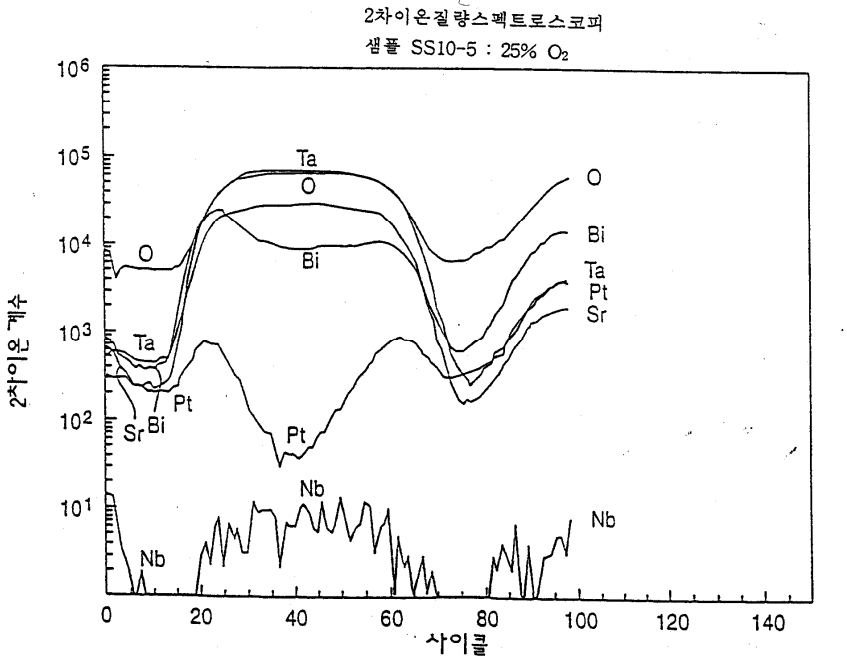
도면41

오오거전자스펙트로스코피

샘플 SS10-5 : 25% O_2



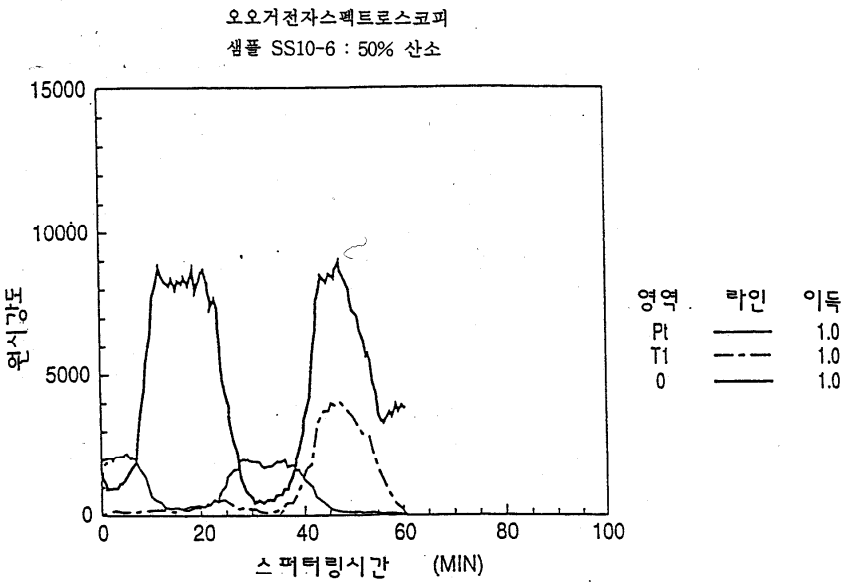
도면42


2차이온질량스펙트로스코피
샘플 SS10-5 : 25% O2
2차이온 계수
사이클
Ta
O
Bi
Pt
Sr
Nb

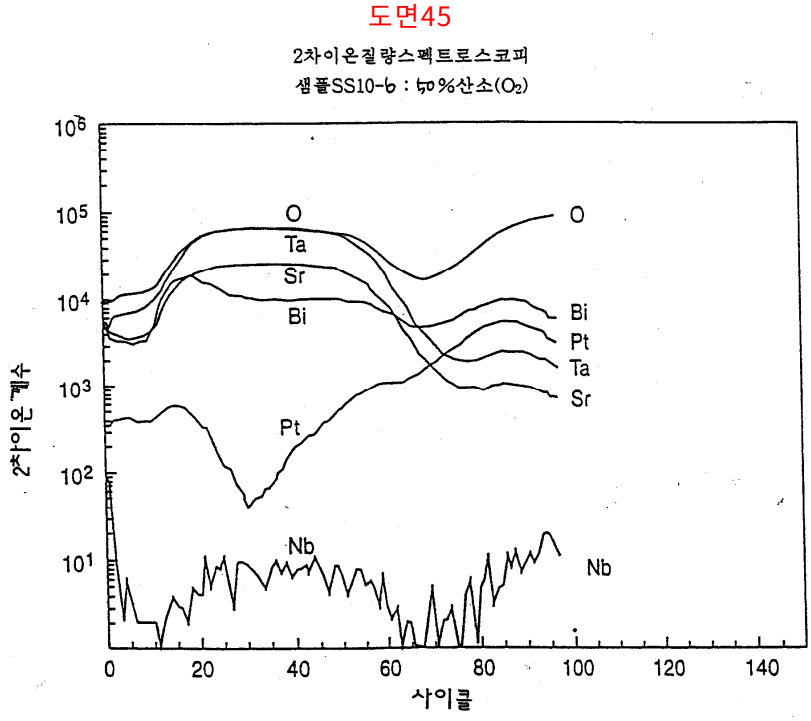
도면43


TEM OF SS10-5: 25% 산소

도면44

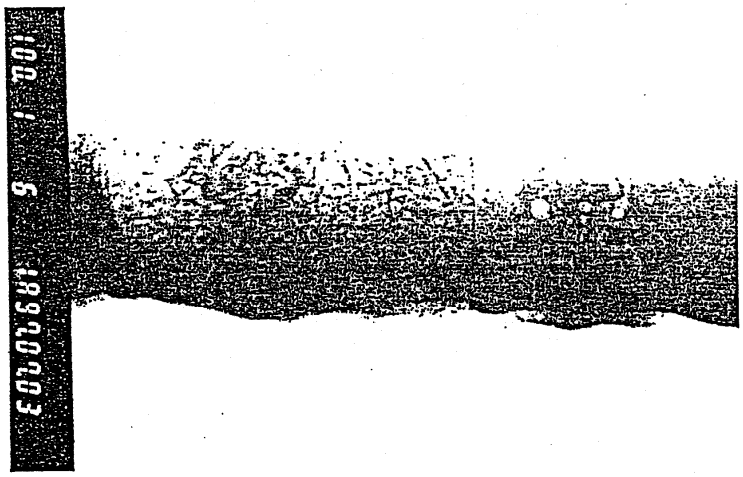

오오거전자스펙트로스코피
샘플 SS10-6 : 50% 산소
15000
10000
5000
0
원시강도
0
20
40
60
80
100
스퍼터링시간 (MIN)
영역 라인 이득
Pt 1.0
T1 1.0
0 1.0

도면45


2차이온질량스펙트로스코피
샘플SS10-6 : 50%산소(O2)
10^6
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
2차이온계수
O
Ta
Sr
Bi
Pt
Nb
0
20
40
60
80
100
120
140
사이클

도면46

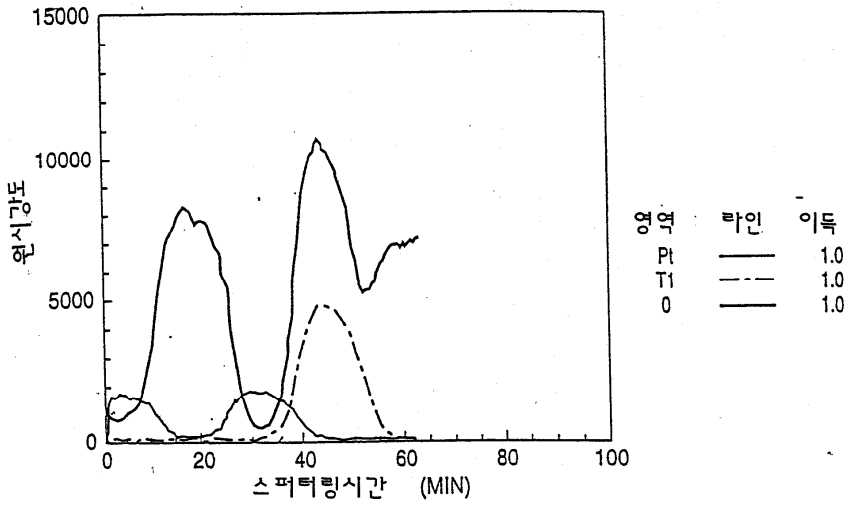
TEM OF SS10-6: 50% 산소



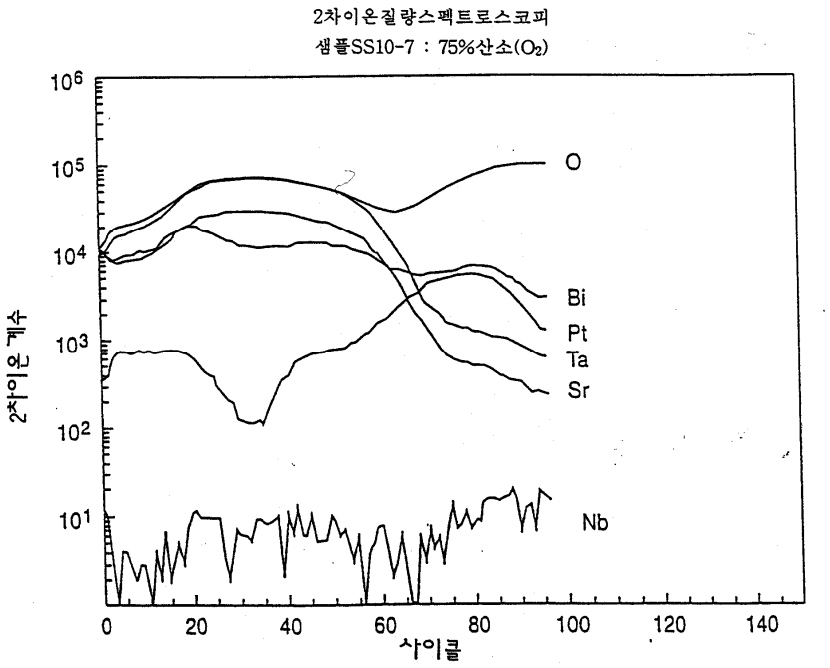
도면47

오오거전자스펙트로스코피

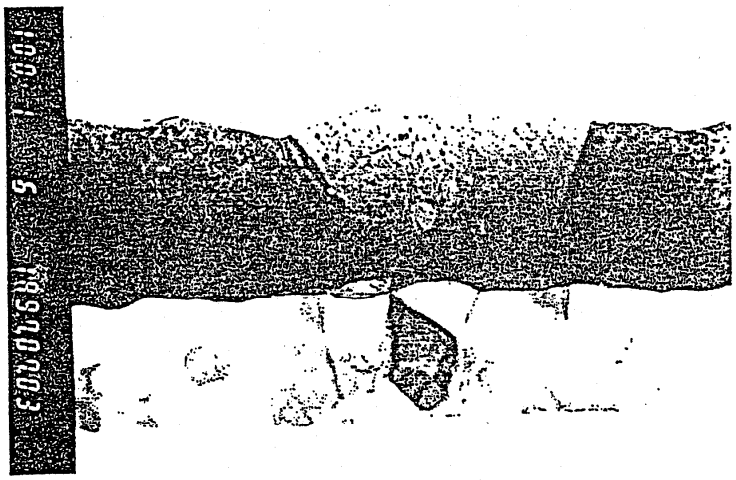
샘플 SS10-7 : 75%산소(O_2)



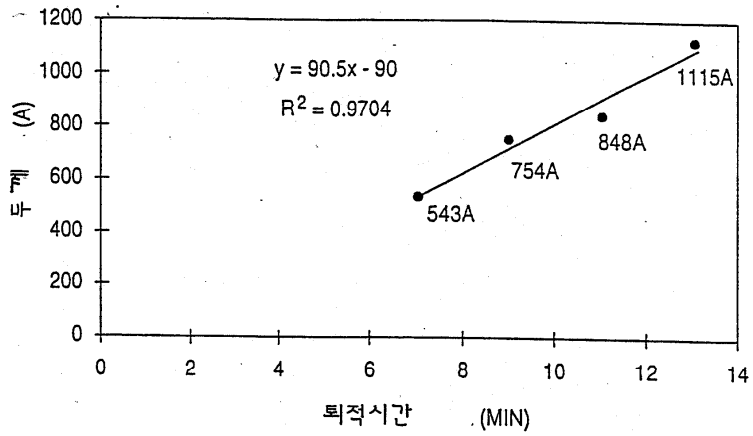
도면48



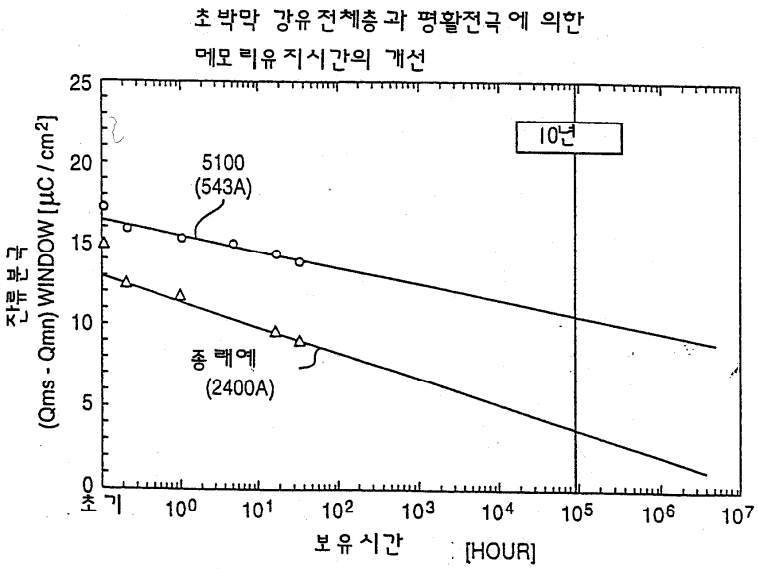
도면49



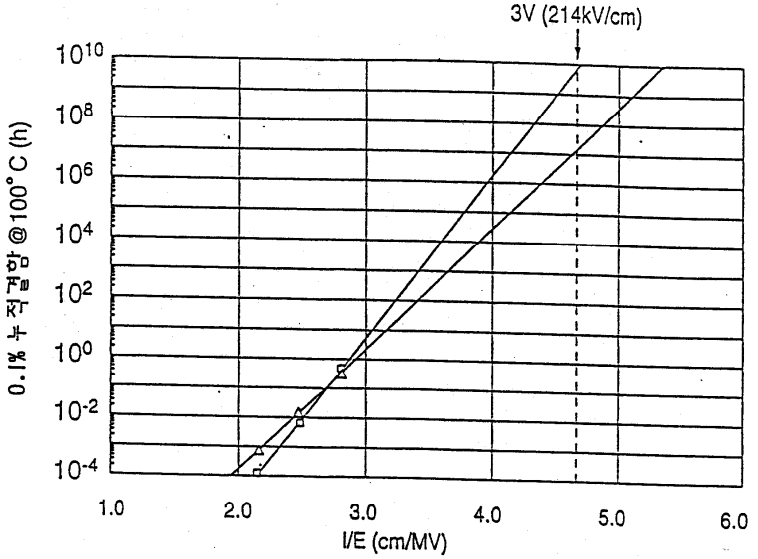
도면50



도면51


초박막 강유전체층과 평활전극에 의한
메모리유지시간의 개선
잔류분극
(Qms - Qmn) WINDOW [μC / cm²]
25
20
15
10
5
0
10년
5100
(543A)
종래예
(2400A)
초기
10⁰
10¹
10²
10³
10⁴
10⁵
10⁶
10⁷
보유시간 [HOUR]

도면52


3V (214kV/cm)
0.1% 누적결함@100°C (h)
10¹⁰
10⁸
10⁶
10⁴
10²
10⁰
10⁻²
10⁻⁴
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
I/E (cm/MV)