

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-265915

(P2004-265915A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I                 | テーマコード (参考) |
|----------------------------|---------------------|-------------|
| HO 1 L 21/316              | HO 1 L 21/316 Y     | 4 K O 2 9   |
| C 2 3 C 14/06              | C 2 3 C 14/06 K     | 5 F O 5 8   |
| HO 1 B 3/00                | HO 1 B 3/00 F       | 5 F O 8 3   |
| HO 1 B 3/12                | HO 1 B 3/12 3 1 2   | 5 F 1 0 1   |
| HO 1 L 21/8247             | HO 1 B 3/12 3 1 3 L | 5 G 3 0 3   |

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-28256 (P2003-28256)  
 (22) 出願日 平成15年2月5日(2003.2.5)

(71) 出願人 000205041  
 大見 忠弘  
 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301  
 (71) 出願人 000219967  
 東京エレクトロン株式会社  
 東京都港区赤坂五丁目3番6号  
 (74) 代理人 100096389  
 弁理士 金本 哲男  
 (74) 代理人 100095957  
 弁理士 亀谷 美明  
 (74) 代理人 100101557  
 弁理士 萩原 康司

最終頁に続く

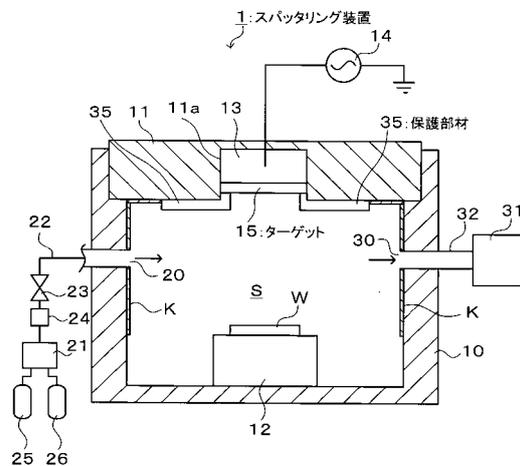
(54) 【発明の名称】 強誘電体膜、半導体装置、強誘電体膜の製造方法及び強誘電体膜の製造装置

(57) 【要約】

【課題】  $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)O_7$  ( $0 < x < 1$ ) の強誘電体膜の比誘電率を低下させつつ、抗電界を増大させる。

【解決手段】 スパッタリング装置1の処理室Sの内側表面であってターゲット15の周辺に、ターゲット15と同じ材質の保護部材35が取り付けられる。そして、金属酸化物からなる下部導電体膜の形成されたウェハWが、前記装置1においてスパッタ処理され、下部導電体膜上に強誘電体膜が形成される。強誘電体膜が形成されたウェハWは、アニール装置において加熱され、強誘電体膜が酸化される。こうすることによって、従来実現できなかった比誘電率が35で、抗電界が50 kV/cmを超える強誘電体膜が形成される。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

膜材料として、Sr, Ta, Nbを主成分とする強誘電体材料が用いられ、比誘電率が40未満で、かつ抗電界が50kV/cmを超えることを特徴とする、強誘電体膜。

## 【請求項 2】

酸素ラジカルによって酸素成分が導入された膜層を有することを特徴とする、請求項1に記載の強誘電体膜。

## 【請求項 3】

前記膜層は、希ガス成分を含有することを特徴とする、請求項2に記載の強誘電体膜。

## 【請求項 4】

前記希ガス成分は、Krであることを特徴とする、請求項3に記載の強誘電体膜。

## 【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載の強誘電体膜を有する半導体装置。

## 【請求項 6】

前記強誘電体膜の下地の材料には、金属酸化物が用いられていることを特徴とする、請求項5に記載の半導体装置。

## 【請求項 7】

前記強誘電体膜の両面に、前記強誘電体膜を挟むように上部導電体膜と下部導電体膜を有し、

前記強誘電体膜、前記上部導電体膜及び前記下部導電体膜によってキャパシタが形成されていることを特徴とする、請求項5又は6のいずれかに記載の半導体装置。

## 【請求項 8】

ゲートに前記キャパシタが接続された電界効果型トランジスタを有することを特徴とする、請求項7に記載の半導体装置。

## 【請求項 9】

強誘電体膜の製造方法であって、

処理室の少なくともターゲット周辺の内側表面がターゲットと同様の構成材質で形成されている処理室内において、ターゲットに対しプラズマ中のイオンを衝突させ、当該衝突によって発生したターゲット原子を下地に堆積させることによって、強誘電体膜を形成する膜形成工程と、

前記強誘電体膜を加熱し、酸化する加熱工程と、を有することを特徴とする、強誘電体膜の製造方法。

## 【請求項 10】

前記膜形成工程は、

下地上に比較的薄い下層強誘電体膜を形成する第1の膜形成工程と、

その後、前記下層強誘電体膜に、プラズマによって発生させた酸素ラジカルによって酸素成分を導入する酸素導入工程と、

その後、前記下層強誘電体膜の上に、比較的厚い上層強誘電体膜を形成する第2の膜形成工程と、を有することを特徴とする、請求項9に記載の強誘電体膜の製造方法。

## 【請求項 11】

前記加熱工程は、

強誘電体膜を結晶化させるための結晶化工程と、

強誘電体膜上に上部膜が形成された後に前記強誘電体膜の酸素分量を回復させるための酸素成分回復工程と、を有することを特徴とする、請求項9又は10のいずれかに記載の強誘電体膜の製造方法。

## 【請求項 12】

前記酸素成分回復工程では、プラズマにより発生させた酸素ラジカルによって強誘電体膜が酸化されることを特徴とする、請求項11に記載の強誘電体膜の製造方法。

## 【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記強誘電体膜の温度がキュリー温度以上になるように前記強誘電体膜を加熱し、その後当該強誘電体膜が降温し強誘電体膜の温度がキュリー温度を通過する際に、前記強誘電体膜に所定方向の電界を印可する工程を有することを特徴とする、請求項 9、10、11 又は 12 のいずれかに記載の強誘電体膜の製造方法。

【請求項 14】

前記強誘電体膜の膜材料として、Sr、Ta、Nb を主成分とする強誘電体材料が用いられ、

前記処理室の少なくともターゲット周辺の内側表面は、Sr、Ta、Nb を主成分とする材質で形成されていることを特徴とする、請求項 9、10、11、12 又は 13 のいずれかに記載の強誘電体膜の製造方法。

10

【請求項 15】

強誘電体膜の温度がキュリー温度以上になるように強誘電体膜を昇温し、その後、当該強誘電体膜が降温し強誘電体膜の温度がキュリー温度を通過する際に、強誘電体膜に所定方向の電界を印可することを特徴とする、強誘電体膜の製造方法。

【請求項 16】

被処理体を收容する処理室において、ターゲットにプラズマ中のイオンを衝突させ、当該衝突によって飛び出したターゲット原子を被処理体に堆積させることによって、被処理体に強誘電体膜を形成する強誘電体膜の製造装置であって、

前記処理室の内側表面の少なくとも前記ターゲットの周辺部は、前記ターゲットと同様の構成材質で形成されていることを特徴とする、強誘電体膜の製造装置。

20

【請求項 17】

前記ターゲットの周辺部には、前記ターゲットと同様の構成材質の保護部材が取り付けられていることを特徴とする、請求項 16 に記載の強誘電体膜の製造装置。

【請求項 18】

前記強誘電体膜の膜材料として、Sr、Ta、Nb を主成分とする強誘電体材料が用いられており、

前記ターゲットと同様な構成材質は、Sr、Ta、Nb を主成分とする材質であることを特徴とする、請求項 16 又は 17 のいずれかに記載の強誘電体膜の製造装置。

【請求項 19】

強誘電体膜をキュリー温度以上に加熱するための加熱手段と、

キュリー温度以上になった強誘電体膜が降温し強誘電体膜の温度が前記キュリー温度を通過する際に、当該強誘電体膜に所定方向の電界を印加するための電界印加手段と、を備えたことを特徴とする、強誘電体膜の製造装置。

30

【請求項 20】

前記強誘電体膜の膜材料として、Sr、Ta、Nb を主成分とする強誘電体材料が用いられていることを特徴とする、請求項 19 に記載の強誘電体膜の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体膜、半導体装置、強誘電体膜の製造方法及び強誘電体膜の製造装置に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

不揮発性の半導体メモリとして、強誘電体の自発分極状態を利用した強誘電体メモリがある。この強誘電体メモリは、電界の付加によって引き起こされる 2 つの安定した電気分極状態を「0」、「1」に対応させることによって記憶させている。この強誘電体メモリは、他の不揮発性のメモリに比べて消費電力が少なく、高速動作が可能なることで知られている。

【0003】

強誘電体メモリは、例えばキャパシタ部分に強誘電体膜を有しており、例えば FET (電

50

界効果型トランジスタ)型の強誘電体メモリには、シリコン半導体基板のチャンネル形成領域上に、ゲート絶縁膜、下部導電体膜、強誘電体膜、上部導電体膜が順に積層されているもの(MFMIS-FET)やシリコン半導体基板上に、ゲート絶縁膜、強誘電体膜、上部導電体膜が順に積層されているもの(MFIS-FET)がある。

【0004】

上記強誘電体膜の膜材料には、従来より $Pb_2(Zr_{1-x}Ti_x)(O_x-1)(PZT)$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT)などの強誘電体材料が用いられてきたが、近年、比較的比誘電率が低く抑えることができ、かつ劣化し難いSr、Ta、Nbを主成分とする $Sr_2(Ta_{1-x}Nb_x)O_7$ ( $0 < x < 1$ ) (以下「STN」という)が注目されている。

10

【0005】

ところで、現在、STNの強誘電体膜の成膜方法として、強誘電体材料の前駆体溶液を塗布し、乾燥し、有機物を蒸発させた後、高温で加熱して結晶化するゾル-ゲル法が用いられている(例えば、特許文献1参照。)。STNはイオン化エネルギーの高いTaやNbで組成されているため、TaやNb原子の酸化には、極めて高いエネルギーが必要である。ゾル-ゲル法が採用されているのは、初めから前駆体内に酸素成分を含有し、比較的酸化エネルギーが少なくて済むためである。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-326872号公報

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述のゾル-ゲル法を用いて成膜されたSTNの強誘電体膜は、現在報告されているもので、比誘電率が40で、強誘電性を示す抗電界が50kV/cmのものが最良であり、それ以上の特性を有するものが実現されていない。

【0008】

強誘電体メモリは、強誘電体膜に電界を掛けたり電界を取り去ったりすることによって安定した分極状態を引き起こすものであり、強誘電体膜をより省電力で分極させるためには、強誘電体膜の比誘電率をより小さくする必要がある。また、強誘電体メモリの記憶等の動作をより安定して行うには、強誘電体膜の抗電界を大きくする必要がある。このように半導体メモリの省電力化、動作の安定化を図るため、さらに比誘電率が低く、抗電界の高い強誘電体膜の開発が重要な課題になっている。

30

【0009】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、比誘電率がさらに低く、抗電界の大きいSTNの強誘電体膜、当該強誘電体膜を有する半導体装置、強誘電体膜の製造方法及び強誘電体膜の製造装置を提供することをその目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明の強誘電体膜は、膜材料として、Sr、Ta、Nbを主成分とする強誘電体材料が用いられ、比誘電率が40未満で、かつ抗電界が50kV/cmを超えることを特徴としている。

40

【0011】

発明者らの検証によれば、スパッタリング処理を行う処理室のターゲット周辺の内側表面をターゲットと同じ材質で形成し、当該処理室内でスパッタリング処理により下地の表面に強誘電体膜を形成し、その後、当該強誘電体膜を加熱して酸化することによって、比誘電率が40未満で、抗電界が50kV/cmを超えるSTNの強誘電体膜が製造されることが分かった。この強誘電体膜によって、例えばより電力消費量が少なく、かつ動作の安定した強誘電体メモリが製造できる。

【0012】

本発明の強誘電体膜は、酸素ラジカルによって酸素成分が導入された膜層を有していても

50

よい。強誘電体膜の一部の膜層に酸素成分が導入されていることによって、強誘電体膜内の酸素成分が不足することがなくなり、強誘電体膜の酸化が十分に行われる。したがって、強誘電体膜に、STNのようなイオン化エネルギーの高い原子を有する膜材料を用いても、酸化が十分に行われ、抗電界などの特性の向上が図られる。

【0013】

本発明の強誘電体膜の前記膜層は、希ガス成分を含有していてもよい。また、当該希ガス成分は、Krが好ましい。

【0014】

本発明は、以上で記載した強誘電体膜を有する半導体装置であってもよい。この半導体装置の強誘電体膜の下地の材料には、金属酸化物が用いられていてもよい。

10

【0015】

また、本発明の半導体装置は、前記強誘電体膜の両面に、前記強誘電体膜を挟むように上部導電体膜と下部導電体膜を有し、前記強誘電体膜、前記上部導電体膜及び前記下部導電体膜によってキャパシタが形成されていてもよい。さらに、本発明の半導体装置は、ゲートに前記キャパシタが接続された電界効果型トランジスタを有していてもよい。

【0016】

本発明の強誘電体膜の製造方法は、処理室の少なくともターゲット周辺の内側表面がターゲットと同様の構成材質で形成されている処理室内において、ターゲットに対しプラズマ中のイオンを衝突させ、当該衝突によって発生したターゲット原子を下地に堆積させることによって、強誘電体膜を形成する膜形成工程と、前記強誘電体膜を加熱し、酸化する加熱工程と、を有することを特徴とする。

20

【0017】

発明者らの検証によれば、本発明のように、処理室の内側表面のターゲット周辺をターゲットと同様な構成材質で形成し、当該処理室内でスパッタリング処理によって強誘電体膜の膜形成を行い、その後強誘電体膜を加熱し、酸化することによって、従来よりも比誘電率が低く、抗電界が大きく強誘電体膜が製造されることが分かった。本発明のようなスパッタリング法による成膜方法では、プラズマ中のイオンが過ぎてターゲット周辺に衝突することがある。本発明によれば、ターゲットの周辺をターゲット同様な材質で形成したため、当該ターゲットの周辺にイオンが衝突してもターゲットと同じターゲット原子しか飛び出すことはない。かかる点から、下地上に不純物のない高純度の膜が形成され、その結果、比誘電率が低く、抗電界の高い良質の強誘電膜が形成されていると推察できる。

30

【0018】

また、本発明の強誘電体膜の製造方法における前記膜形成工程は、下地上に比較的薄い下層強誘電体膜を形成する第1の膜形成工程と、その後、前記下層強誘電体膜に、プラズマによって発生させた酸素ラジカルによって酸素成分を導入する酸素導入工程と、その後、前記下層強誘電体膜の上に、比較的厚い上層強誘電体膜を形成する第2の膜形成工程と、を有していてもよい。かかる場合、強誘電体膜の下層に酸素成分が導入された薄い下層強誘電体膜が形成される。この下層強誘電体膜は、上層強誘電体膜内の酸素成分が下地側に拡散するのを防止する拡散防止層としての機能を果たす。したがって、強誘電体膜中の酸素成分が下地側に流出することがなくなるので、強誘電体膜が十分に酸化され、抗電界の高い良質の膜が形成される。

40

【0019】

本発明の強誘電体膜の製造方法における前記加熱工程は、強誘電体膜を結晶化させるための結晶化工程と、強誘電体膜上に上部膜が形成された後に前記強誘電体膜の酸素分量を回復させるための酸素成分回復工程と、を有していてもよい。

【0020】

前記酸素成分回復工程では、プラズマにより発生させた酸素ラジカルによって強誘電体膜が酸化されてもよい。かかる場合、酸素ラジカルによって強誘電体膜がより強い酸化力で酸化されるので、比較的低温の加熱により強誘電体膜の酸素分量の回復を行うことができる。

50

## 【0021】

本発明は、前記強誘電体膜の温度がキュリー温度以上になるように前記強誘電体膜を加熱し、その後当該強誘電体膜が降温し強誘電体膜の温度がキュリー温度を通過する際に、前記強誘電体膜に所定方向の電界を印可する工程を有していてもよい。このようにキュリー温度の通過時に強誘電体膜に電界を印加することによって、強誘電体膜内の分極軸が一方向化される。この結果、抗電界が大きい良質の強誘電体膜が製造される。なお、「キュリー温度を通過する際」には、キュリー温度になった時点で電界を印加する場合のみならず、キュリー温度になる以前から電界を印可する場合をも含まれる。

## 【0022】

また、本発明によれば、前記強誘電体膜の膜材料として、Sr, Ta, Nbを主成分とする強誘電体材料が用いられ、前記処理室の少なくともターゲット周辺の内側表面は、Sr, Ta, Nbを主成分とする材質で形成されていてもよい。

10

## 【0023】

本発明によれば、強誘電体膜の温度がキュリー温度以上になるように強誘電体膜を昇温し、その後、当該強誘電体膜が降温し強誘電体膜の温度がキュリー温度を通過する際に、強誘電体膜に所定方向の電界を印可することを特徴とする強誘電体膜の製造方法が提供される。

## 【0024】

この発明によれば、電界の印加によって強誘電体膜内の分極軸が一方向化される。この結果、より抗電界の大きい良質の強誘電体膜が形成される。

20

## 【0025】

本発明の強誘電体膜の製造装置は、被処理体を収容する処理室において、ターゲットにプラズマ中のイオンを衝突させ、当該衝突によって飛び出したターゲット原子を被処理体に堆積させることによって、被処理体に強誘電体膜を形成する強誘電体膜の製造装置であって、前記処理室の内側表面の少なくとも前記ターゲットの周辺部は、前記ターゲットと同様の構成材質で形成されていることを特徴とする。

## 【0026】

本発明によれば、イオンが過ってターゲットを外し、ターゲットの周辺に衝突した場合であっても、その衝突部からターゲットと同じ原子が飛び出す。したがって、被処理体に堆積される強誘電体膜に不純物が混入することがなく、純度の高い強誘電体膜が形成される。発明者らの検証によれば、かかる強誘電体膜の製造装置を用いることにより比誘電率が低く、抗電界が高い高品質の強誘電体膜が形成されることが確認されている。

30

## 【0027】

本発明の強誘電体膜の製造装置において、前記ターゲットの周辺部には、前記ターゲットと同様の構成材質の保護部材が取り付けられていてもよい。また、本発明の強誘電体膜の製造装置では、前記強誘電体膜の膜材料として、Sr, Ta, Nbを主成分とする強誘電体材料が用いられており、前記ターゲットと同様の構成材質は、Sr, Ta, Nbを主成分とする材質であってもよい。

## 【0028】

本発明の強誘電体膜の製造装置は、強誘電体膜をキュリー温度以上に加熱するための加熱手段と、キュリー温度以上になった強誘電体膜が降温し強誘電体膜の温度が前記キュリー温度を通過する際に、当該強誘電体膜に所定方向の電界を印加するための電界印加手段と、を備えたことを特徴とする。本発明における前記強誘電体膜の膜材料として、Sr, Ta, Nbを主成分とする強誘電体材料が用いられていてもよい。

40

## 【0029】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明の強誘電体膜の製造方法を実施するために用いた強誘電体膜の製造装置としてのスパッタリング装置1の縦断面の様子を模式的に示している。図2は、アニール装置2の縦断面の様子を模式的に示している。

50

## 【0030】

スパッタリング装置1は、例えば上部が開口し、有底円筒状の処理容器10と、処理容器10の上部を閉鎖可能な蓋体11とを備えている。蓋体11により処理容器10の上部を閉鎖することによって処理室Sが形成される。処理容器10の底部には、強誘電体膜が形成される基板、例えば半導体ウェハ（以下「ウェハ」という）Wを載置する載置台12が設けられている。この載置台12には、図示しない吸引手段が設けられており、載置台12は、載置したウェハWを吸着保持できる。

## 【0031】

載置台12と対向する処理室Sの天井面、すなわち蓋体11の下面の中央部には、例えば凹部11aが設けられており、この凹部11aには、電極13が埋設されている。電極13は、処理容器10の外部に設けられた高周波電源14からの電圧が印加自在になっている。電極13の下面、つまり載置台12と対向する面には、ターゲット15が設けられている。ターゲット15の材質は、ウェハWに形成される強誘電体膜の種類によって定められており、STN( $Sr_2(Ta_xNb_x)O_7(0 < x < 1)$ )の強誘電体膜を形成する本実施の形態においては、ターゲット15の材質には、Sr, Ta, Nbを主成分とする $Sr_{2.5}(Ta_{0.7}Nb_{0.3})_2O_7$ が用いられている。

10

## 【0032】

例えば処理容器10の一端の側面には、処理ガス導入口20が設けられており、処理ガス導入口20には、処理ガス供給源21に通じる処理ガス供給管22が接続されている。処理ガス供給管22には、バルブ23、マスフローコントローラ24が設けられており、処理室S内には、所定圧の処理ガスを供給できる。本実施の形態においては処理ガス供給源21に、処理ガスとして、酸素ガス( $O_2$ )と希ガスであるアルゴンガス(Ar)の各供給源25, 26が接続されている。なお、アルゴンガス(Ar)の代わりにクリプトン(Kr)、キセノン(Xe)等の他の希ガスを用いてもよい。

20

## 【0033】

前記処理ガス導入口20に対向する処理容器10の他端の側面には、処理室S内を排気するための排気口30が設けられている。排気口30には、真空ポンプなどの排気装置31に通じる排気管32が接続されている。この排気口30からの排気によって、例えば処理室S内を所定の圧力に減圧できる。

30

## 【0034】

電極13の高周波電圧によって、処理室S内に供給された処理ガスがプラズマ化し、アルゴンイオンが発生する。電極13の電位を負電位に維持することによって、正電荷のアルゴンイオンがターゲット15側に向けて飛翔し、衝突する。この衝突によって、ターゲット15からターゲット原子であるSTN堆積種が飛び出す。このアルゴンイオンが衝突する可能性のある部分、例えば蓋体11の下面におけるターゲット15周辺部には、ターゲット15と同様の構成材質で形成された保護部材35が取り付けられている。つまり、保護部材35は、Sr, Ta, Nbを主成分とする $Sr_{2.5}(Ta_{0.7}Nb_{0.3})_2O_7$ の材質で形成されている。こうすることによって、アルゴンイオンが過ってターゲット15の周辺部に衝突しても、その衝突部からSTN堆積種以外の他の不純物が飛び出ることがない。

40

## 【0035】

また、処理ガスがプラズマ化された際に、処理室S内には酸素ラジカルが生じる。ターゲット15から飛び出したSTN堆積種は、この酸素ラジカルによって酸化され、ウェハW表面に堆積する。処理室Sにおける酸素ラジカルに曝される部分、例えば処理室Sの内側表面であってウェハWの高さより高い部分には、石英の被膜Kが被覆されている。この石英の被膜Kによって、酸素ラジカルの消失が抑制され、処理室S内のSTN堆積種がより確実に酸化される。

## 【0036】

一方、アニール装置2は、図2に示すように例えば軸が水平方向に向けられた略円筒形状の筐体40を有する。筐体40の軸方向の側面部40a, 40bは、フランジによって閉

50

鎖されており、筐体40内には、閉鎖された処理室Hが形成されている。筐体40内の中央部には、ウェハWを載置する載置板41が設けられている。筐体40の径方向の側面を覆う円筒部40cは、肉厚に形成され、その中にヒータ42が内蔵されている。ヒータ42は、図3に示すように円筒部40cの全周に渡って均等に内蔵されており、載置板41上のウェハWを全周方向から偏り無く加熱できる。図2に示すようにヒータ42は、筐体40の外部に設置された電源43に接続されており、この電源43からの給電によって発熱する。電源43は、例えば温度コントローラ44により制御されており、温度コントローラ44は、電源43の給電出力を変えることによってヒータ42温度を制御できる。例えば載置板41には、温度センサとしての熱電対Tが設けられている。熱電対Tによる温度測定結果は、温度コントローラ44に出力でき、温度コントローラ44は、この温度測定結果に基づいてヒータ42温度を調整できる。

10

#### 【0037】

筐体40の一端の側面部40aには、処理ガス導入口45が開口しており、処理ガス導入口45には、処理ガス供給源46に通じる処理ガス供給管47が接続されている。処理ガス供給管47には、バルブ48、マスフローコントローラ49が設けられており、処理室H内に所定圧の処理ガスを供給できる。本実施の形態においては処理ガス供給源46に、処理ガスとして、酸素ガスとアルゴンガスの各供給源50、51が接続されている。なお、アルゴンガスの代わりに窒素ガス( $N_2$ )を用いてもよい。

#### 【0038】

処理ガス導入口45に対向する筐体40の他端の側面部40bには、筐体40の外部に設置された排気装置52に通じ処理室H内の雰囲気気を排気するための排気口53が設けられている。

20

#### 【0039】

スパッタリング装置1とアニール装置2は、以上のような構成を有しており、次に本発明の実施の形態にかかる強誘電体膜の製造方法を、半導体装置としての強誘電体メモリを製造する場合を例に採って説明する。

#### 【0040】

本実施の形態における強誘電体メモリは、例えば電界効果型トランジスタを用いた半導体メモリであり、例えば図4に示すようにシリコン(Si)からなるウェハWのチャンネル領域R上に、酸化シリコン( $SiO_2$ )のゲートとしてのゲート絶縁膜Iが形成される。ゲート絶縁膜I上に、金属酸化膜、例えば $IrO_2$ 膜からなる下部導電体膜 $M_1$ が形成される。この下部導電体膜 $M_1$ は、後述する強誘電体膜の下地膜として形成される。なお、この下部導電体膜 $M_1$ は、後述する強誘電体膜と同じスパッタリング処理により形成されてもよい。

30

#### 【0041】

下部導電体膜 $M_1$ が形成されたウェハWは、スパッタリング装置1に搬送され、図1に示すように載置台12上に保持される。ウェハWが載置台12に保持されると、排気口30から処理室S内の気体が排気され、処理室S内が例えば4Pa程度に減圧される。処理ガス供給口20からは、アルゴンガスと酸素ガスが供給され、処理室S内がアルゴンガスと酸素ガスで満たされる。続いて、電極13に負電位の高周波電圧が印加され、この高周波電圧によって処理室S内のガスがプラズマ化され、アルゴンガスはアルゴンイオンになる。このアルゴンイオンは、負電位の電極13側に引き寄せられ、高速でターゲット15に衝突する。ターゲット15にアルゴンイオンが衝突すると、ターゲット15からSTN堆積種が飛び出す。この飛び出したSTN堆積種は、酸素ガスがプラズマになることによって生じた酸素ラジカルによって酸化され、ウェハWの表面に堆積される。こうしてウェハWはスパッタリング処理され、図5に示すように下部導電体膜 $M_1$ 上にSTNを膜材料とする強誘電体膜Fが形成される。

40

#### 【0042】

このSTN堆積種の堆積が所定時間継続され、例えば下部導電体膜 $M_1$ 上に260nmの強誘電体膜Fが形成されると、高周波電圧の印加が停止され、スパッタリング装置1にお

50

けるスパッタリング処理が終了する。スパッタリング処理が終了すると、図2に示すようにウェハWはアニール装置2に搬送され、ヒータ42によって例えば900に昇温された載置板41上に載置される。処理ガス供給口45から処理室H内に酸素ガスとアルゴンガスが導入されると共に、排気口53からは処理室H内の気体が排気される。こうして処理室H内には、軸方向に流れる気流が形成され、処理室H内がパージされ続けると共に、処理室H内が酸素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気置換される。900に維持された載置板41上に載置されたウェハWは加熱され、強誘電体膜Fが酸化されて結晶化される。強誘電体膜Fが結晶化されると、ウェハWがアニール装置2から取り出され、アニール処理が終了する。

#### 【0043】

アニール処理が終了すると、強誘電体膜F上に図6に示すような上部導電体膜M<sub>2</sub>が形成される。この上部導電体膜M<sub>2</sub>の成膜は、例えば上述したようなスパッタリング処理により行われる。上部導電体膜M<sub>2</sub>が形成されると、ウェハWは、再びアニール装置2に搬送され、酸素ガス雰囲気内で加熱される。これにより、強誘電体膜Fの表面が再度酸化され、上部導電体膜M<sub>2</sub>の形成時に欠損した強誘電体膜F表面の酸素成分量が回復、補填される。その後、フォトリソグラフィ工程などが行われて、電界効果型トランジスタ型の強誘電体メモリが完成する。

10

#### 【0044】

次に、以上の方法で製造された強誘電体メモリの強誘電体膜Fの特性を図7、図8のグラフを用いて説明する。上記強誘電体膜Fのスパッタリング処理における処理条件は、

20

印加電圧の周波数：13, 56 MHz

処理室圧力：4 Pa (30 Torr)

酸素分圧：6%

であり、強誘電体膜Fは、下地の下部導電体膜M<sub>1</sub>にIrO<sub>2</sub>が用いられ、ターゲット15の周辺部に保護部材35が取り付けられたスパッタリング装置1により形成された。図7は、強誘電体膜Fのヒステリシス特性を示すものであり、強誘電体膜Fの抗電界E<sub>c</sub>は52 kV/cmであった。図8は、強誘電体膜FのC (Capacitance) - E (Electric field)特性を示すものであり、強誘電体膜Fのキャパシタ面積Sが1.2 × 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>で、膜厚d<sub>f</sub>が260 nmの条件で、強誘電体膜Fの容量Cは1.44 × 10<sup>-4</sup> Fであった。これらの数値を、比誘電率 $\epsilon_f$ を算出する数式1：

30

$$\epsilon_f = (C \cdot d_f) / (\epsilon_0 \cdot S), \quad (\epsilon_0 : 8.854 \times 10^{-14} \text{ F/cm})$$

に代入すると、強誘電体膜Fの比誘電率 $\epsilon_f$ は35であった。

#### 【0045】

したがって、以上で記載した強誘電体膜の製造方法によれば、従来には無い比誘電率が40以下で抗電界が50 kV/cmを超える強誘電体膜Fが形成できる。発明者の知見によると、前記方法で実現された比誘電率の低下と抗電界の上昇は、ターゲット15の周辺部に保護部材35を取り付けたことによる。保護部材35によって、アルゴンイオンの衝突部からSTN以外の堆積種が飛び出しウェハWに堆積することを防止できるので、強誘電体膜Fへの不純物の混入を防止できる。この結果、純度の高い膜が形成され、比誘電率、抗電界の向上が図られている。また、強誘電体膜Fの下地に金属酸化膜を用いたので、強誘電体膜Fから下地を通じて酸素成分が流出し強誘電体膜Fの酸素成分が欠損することが防止できる。この結果、強誘電体膜F内のTa, Nb原子の酸化が十分に行われる。こうして製造された強誘電体膜Fを用いた強誘電体メモリは、例えば強誘電体膜Fとその両側の導電体膜M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>で構成されるキャパシタ部分に電界が掛かりやすくなる。この結果、より小さい電圧で強誘電体膜Fの分極状態を作り出すことができ、消費電力の少ない半導体メモリが実現できる。また、抗電界が大きいいため、分極状態の安定した半導体メモリが実現できる。

40

#### 【0046】

以上の実施の形態で記載した強誘電体膜の製造方法では、一度のスパッタリング処理により強誘電体膜Fを形成していたが、先ず、薄い下層強誘電体膜を形成し、その薄い下層強

50

誘電体膜に酸素ラジカルにより酸素を導入し、その後厚い上層強誘電体膜を形成するようにしてもよい。かかる場合を第2の実施の形態として説明する。

【0047】

ここで、強誘電体膜に酸素ラジカルにより酸素を導入するためのプラズマ処理装置について説明する。図9は、プラズマ処理装置60の縦断面の様子を模式的に示しており、このプラズマ処理装置60は、例えばアルミニウム合金により形成されている。プラズマ処理装置60は、天井部に開口部を備えた略円筒状の処理容器61を備えている。この処理容器61は接地されている。この処理容器61の底部には、例えばウェハWを載置するためのサセプタ62が設けられている。このサセプタ62は、処理容器61の外部に設けられた交流電源63からの給電によって、サセプタ62内のヒータ64が発熱し、サセプタ62上のウェハWを例えば400程度まで加熱できる。 10

【0048】

処理容器61の底部には、ターボ分子ポンプなどの排気装置70に通じ処理容器61内の気体を排気するための排気口71が設けられている。排気口71は、例えば処理容器61の側面部よりに設けられている。排気口71のサセプタ62を挟んだ反対側であって、処理容器61の天井部には、供給口72が設けられている。供給口72には、処理ガス供給源73に通じる供給管74が接続されている。本実施の形態においては処理ガス供給源73には、酸素ガスと希ガスのクリプトンガス(Kr)の各供給源75、76が接続されている。供給口72から処理容器61内に供給されたガスは、サセプタ62のウェハW上を通過し、排気口71から排気される。なお、クリプトンガスの代わりに他の希ガスを用いてもよい。 20

【0049】

処理容器61の上部開口には、気密性を確保するためのOリングなどのシール材80を介して、たとえば石英ガラスからなる誘電体窓81が設けられている。この誘電体窓81によって処理容器61が閉鎖され、処理容器61内に処理空間Uが形成される。

【0050】

誘電体窓81の上方には、アンテナ部材82が設けられている。アンテナ部材82の上部には、同軸導波管83が接続されている。同軸導波管83は、処理容器61の外部に設置されたマイクロ波供給装置84に接続されている。当該マイクロ波供給装置84で発生させた例えば2.45GHzのマイクロ波は、同軸導波管83を通じて、前記アンテナ部材82に伝搬され、誘電体窓81を介して処理空間U内に放射される。処理容器61の側部には、ウェハWを搬入出するための搬入出口90と、当該搬入出口90を開閉するシャッター91が設けられている。 30

【0051】

次に、第2の実施の形態における強誘電体膜の製造方法について説明すると、例えば下部導電体膜M<sub>1</sub>の形成されたウェハWがスパッタリング装置1に搬送される。このスパッタリング装置1において、上記第1の実施の形態と同様のプロセスで、例えば図10に示すように下部導電体膜M<sub>1</sub>上に1nm以上、例えば20nm程度の薄い膜層としての下層強誘電体膜F<sub>1</sub>が形成される。下層強誘電体膜F<sub>1</sub>が形成されると、ウェハWはスパッタリング装置1から搬出され、プラズマ処理装置60に搬送される。 40

【0052】

プラズマ処理装置60では、ウェハWが搬入出口90から搬入され、図9に示したように例えば400に維持されたサセプタ62上に載置される。続いて供給口72から、酸素ガスとクリプトンガスの混合ガスが処理空間U内に供給され、処理空間U内が混合ガス雰囲気置換される。排気管71からは、処理空間U内の気体が排気され、処理空間S<sub>2</sub>内が所定の圧力、例えば133Pa程度に減圧される。さらに、マイクロ波供給装置84によってマイクロ波を発生させて、このマイクロ波がアンテナ部材82に伝搬される。そして処理空間U内の混合ガスがマイクロ波によってプラズマ化され、それによって処理空間U内に発生した酸素ラジカルによって図11に示すように下層強誘電体膜F<sub>1</sub>に酸素が導入される。なお、この際、下層強誘電体膜F<sub>1</sub>内には、少量のクリプトン成分も導入され 50

る。

【0053】

所定時間、下層強誘電体膜  $F_1$  に酸素ラジカルによって酸素が導入されると、アンテナ部材 82 からのマイクロ波の放射が停止され、ウェハ W はプラズマ装置 60 から搬出される。搬出されたウェハ W は、再度スパッタリング装置 1 に搬送され、図 12 に示すように下層強誘電体膜  $F_1$  上に、240 nm 程度のより厚い上層強誘電体膜  $F_2$  が形成される。こうして、下部導電体膜  $M_1$  上に、二層構造の強誘電体膜  $F (F_1 + F_2)$  が形成される。その後、ウェハ W は、アニール装置 2 に搬送され、強誘電体膜  $F$  が結晶化され、その後上述した実施の形態と同様に上部導電体膜  $M_2$  が形成され、その後ウェハ W には酸素回復のためのアニール処理が施される。

10

【0054】

図 13 は、上記製造方法のように下層強誘電体膜  $F_1$  にプラズマ処理によって酸素が導入された場合（プラズマ処理あり）と、酸素の導入が行われなかった場合（プラズマ処理なし）の強誘電体膜  $F$  のヒステリシス特性を比較したものである。図 14 は、プラズマ処理ありとプラズマ処理なしの場合を C-E 特性を示すものである。なお、このデータを採取する実験では、下地の下部導電体膜  $M_1$  に非酸化物である白金が用いられた。図 13 に示したように、プラズマ処理を行った強誘電体膜  $F$  の抗電界  $E_{c1}$  は 35 kV/cm であり、プラズマ処理を行わない強誘電体膜の抗電界  $E_{c2}$  は 17 kV/cm であった。また、図 14 に示すようにプラズマ処理ありの場合、キャパシタ面積  $S$  が  $1.35 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 、膜厚が 240 nm の条件で、容量  $C$  が  $1.95 \times 10^{-10} \text{ F}$  であり、プラズマ処理なしの場合、キャパシタ面積  $S$  が  $1.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 、膜厚が 240 nm の条件で、容量  $C$  が  $1.95 \times 10^{-10} \text{ F}$  であった。したがって、上記数式 1 より、プラズマ処理ありの場合の強誘電体膜  $F$  の比誘電率  $\epsilon_f$  は 39 であり、プラズマ処理なしの場合の比誘電率  $\epsilon_f$  は 44 であった。

20

【0055】

かかる結果から、下層強誘電体膜  $F_1$  を形成し、当該下層強誘電体膜  $F_1$  に酸素ラジカルによって酸素を導入することによって、強誘電体膜  $F$  全体の比誘電率を低下させ、抗電界を増大させることが分かる。これは、酸素ラジカルによる酸素の導入によって下層強誘電体膜  $F_1$  が酸素成分の遮断壁になり、上層強誘電体膜  $F_2$  内の酸素成分が下部導電体膜  $M_1$  に流出し強誘電体膜  $F$  全体の酸素成分が欠損することを抑制できたためであると考えられる。

30

【0056】

上記第 2 の実施の形態の強誘電体膜の製造方法によれば、下層強誘電体膜  $F_1$  が形成されるので、強誘電体膜  $F$  の下地の材料に酸素成分を吸収しやすい非酸化物が用いられたときであっても、酸素成分の流出を防止して、比誘電率が低く抗電界が高い強誘電体膜が形成される。また、強誘電体膜  $F$  の下層に薄膜を形成しておくことによって、上層部分に下層の面方位に追従した所望の面方位を持つ強誘電体膜を形成できる。したがって、仮に下地がアモルファスであっても、抗電界の大きい良質の強誘電体膜が形成される。

【0057】

以上の実施の形態で記載した強誘電体膜  $F$  の酸素成分を補充させるアニール処理において、ウェハ W を強誘電体膜  $F$  のキュリー温度まで昇温し、その後強誘電体膜  $F$  の温度が降温しキュリー温度を通過する際に、強誘電体膜  $F$  に電界を印加するようにしてもよい。かかる場合の強誘電体膜の製造方法を、第 3 の実施の形態として説明する。

40

【0058】

図 15 に示すように第 3 の実施の形態で用いられる製造装置としてのアニール装置 100 には、上記アニール装置 2 の構成に加えて、例えば直流電源 101 と、一端が直流電源 101 の陽極端子に接続され他端がウェハ W に接続可能な陽極導線 102 と、一端が直流電源 101 の陰極端子に接続され他端がウェハ W に接続可能な陰極導線 103 が設けられている。なお、本実施の形態における電界印加手段は、直流電源 101、陽極導線 102 及び陰極導線 103 によって構成され、加熱手段は、ヒータ 42、交流電源 43 及び温度コ

50

ントローラ 44 によって構成されている。また，アニール装置 100 のその他の部材は，アニール装置 2 と同様であるので，説明を省略する。

【0059】

そして，第 3 の実施の形態における強誘電体膜の製造プロセスでは，上部導電体膜  $M_2$  が形成されたウェハ W がアニール装置 100 に搬送され，図 15 に示すように載置板 41 上に載置されると，図 16 に示すように陽極導線 102 が上部導電体膜  $M_2$  に接続され，陰極導線 103 が下部導電体膜  $M_1$  に接続される。このとき，直流電源 101 は OFF になっており，強誘電体膜 F には電界が付加されていない。続いて，ウェハ W はヒータ 42 によって強誘電体膜 F のキュリー温度以上の温度，例えば 900 程度まで昇温され，このとき強誘電体膜 F の酸素成分量が回復される。酸素成分量が回復されると，例えばヒータ 42 の電源が切られ，ウェハ W が緩やかに冷却される。この冷却の間，例えば熱電対 T によってウェハ W の温度が継続的に測定される。そして，ウェハ W の温度が強誘電体膜 F のキュリー温度，例えば 600 を通過する際に，直流電源 101 が入れられ，上部導電体膜  $M_2$  と下部導電体膜  $M_1$  との間に電圧が印加される。これにより，強誘電体膜 F に電界が付加され，強誘電体膜 F の分極軸の一方向化が図られる。この結果，強誘電体膜 F の残留分極が増大し，抗電界も広げられる。

10

【0060】

以上の第 3 の実施の形態では，強誘電体膜 F への電界の印加工程を，酸素回復のための加熱処理時に行っていたが，例えば強誘電体膜 F を結晶化する結晶化加熱処理時や強誘電体膜 F の成膜するスパッタリング処理時に行ってもよい。

20

【0061】

なお，第 3 の実施の形態で記載したような強誘電体膜に電界の印加する処理は，強誘電体膜 F の成膜方法が上述したようなスパッタリング法でない，例えばゾルーゲル法，CVD 法等を用いた場合にも適用可能であり，いずれの方法を用いた場合であっても強誘電体膜の特性の向上が図られる。

【0062】

また，以上の実施の形態で記載した強誘電体膜 F の酸素を回復するアニール処理は，酸素ラジカルによって酸化させることによって行われてもよい。かかる場合，例えば酸素回復のアニール処理を，上述のプラズマ処理装置 60 を用いて行ってもよい。例えば上部導電体膜  $M_2$  が形成されたウェハ W がプラズマ処理装置 60 に搬送され，ウェハ W が比較的低温の 400 程度に維持されたサセプタ 62 に載置される。そして，ウェハ W が 400 で加熱されると共に，アンテナ部材 82 によって処理空間 U 内の処理ガスがプラズマ化され，酸素ラジカルを発生させる。この発生させた酸素ラジカルによって強誘電体膜 F が酸化され，酸素が回復される。かかる場合，酸化能力の高い酸素ラジカルを用いて酸化が行われるので，強誘電体膜 F の酸素成分の回復を低温で行うことができる。

30

【0063】

以上の実施の形態で記載した強誘電体膜の製造方法は，強誘電体メモリを製造する場合に限られず，強誘電体膜を用いた他の半導体装置の製造にも適用することができる。また，強誘電体膜の膜材料として STN のみを用いていたが，STN と PZT，SBT 等との混材の場合にも本発明は適用できる。

40

【0064】

【発明の効果】

本発明によれば，強誘電体膜の比誘電率が低下し，抗電界が上がるので，例えば強誘電体膜を用いて，省電力で，かつ分極状態が安定したメモリを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態を実施するためのスパッタリング装置の縦断面図である。

【図 2】アニール装置を側面から見た縦断面図である。

【図 3】アニール装置を正面から見たときの縦断面図である。

【図 4】ゲート絶縁膜と下部導電体膜が形成されたウェハの縦断面図である。

【図 5】図 4 の下部導電体膜上に強誘電体膜が形成されたウェハの縦断面図である。

50

- 【図6】図5の強誘電体膜上に上部導電体膜が形成されたウェハの縦断面図である。
- 【図7】図1のスパッタリング装置と図2のアニール装置を用いて製造された強誘電体膜のステリシス特性を示すグラフである。
- 【図8】図7の強誘電体膜のC-E特性を示すグラフである。
- 【図9】プラズマ処理装置の縦断面図である。
- 【図10】薄い下層強誘電体膜が形成されたウェハの縦断面図である。
- 【図11】下層強誘電体膜に酸素ラジカルにより酸素が導入されたウェハの縦断面図である。
- 【図12】図11の下層強誘電体膜上に上層強誘電体膜が形成されたウェハの縦断面図である。
- 【図13】プラズマ処理を行った下層強誘電体膜を有する強誘電体膜と、プラズマ処理を行わない強誘電体膜とのステリシス特性を比較するグラフである。
- 【図14】図13の強誘電体膜のC-E特性を示すグラフである。
- 【図15】電界印加手段を設けたアニール装置の縦断面図である。
- 【図16】ウェハに電界を印加した様子を示すウェハの縦断面図である。

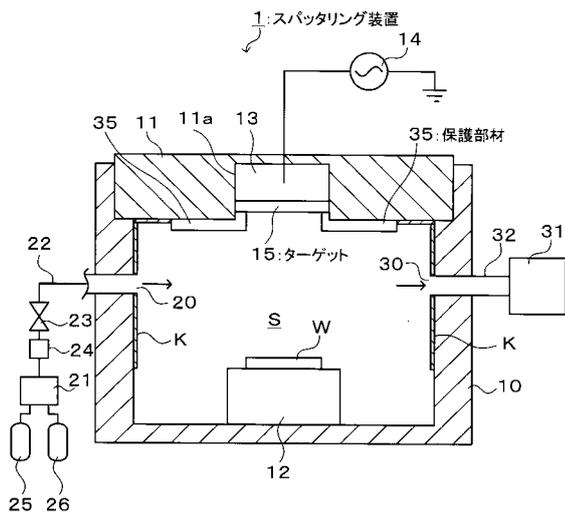
10

20

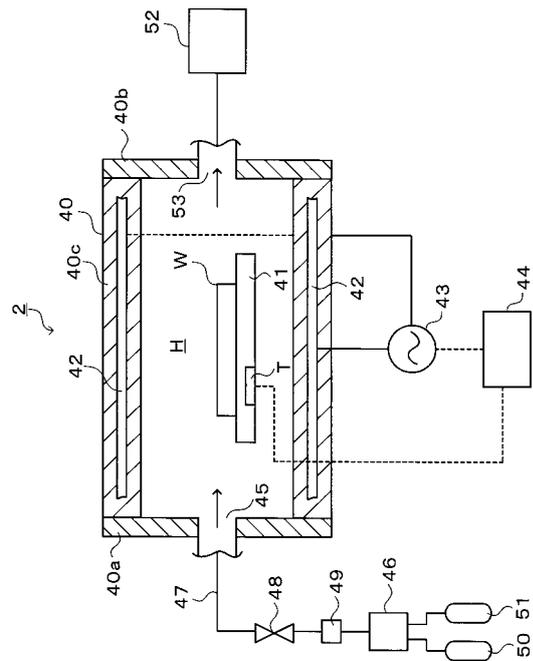
【符号の説明】

- 1 スパッタリング装置
- 2 アニール装置
- 15 ターゲット
- 35 保護部材
- M<sub>1</sub> 下部導電体膜
- M<sub>2</sub> 上部導電体膜
- F 強誘電体膜
- W ウェハ

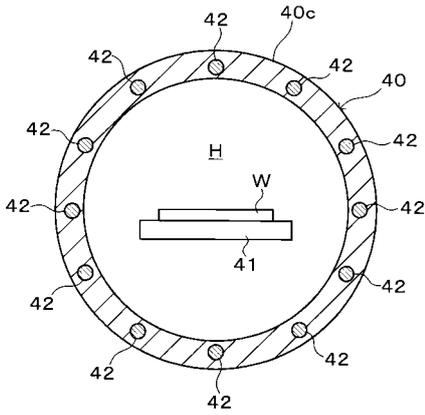
【図1】



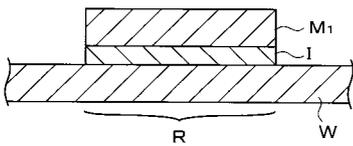
【図2】



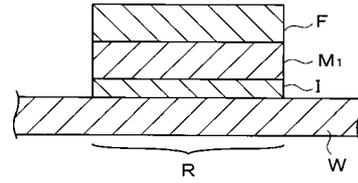
【 図 3 】



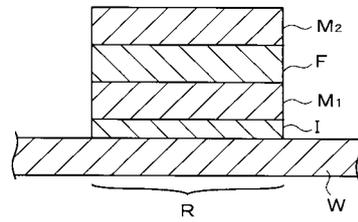
【 図 4 】



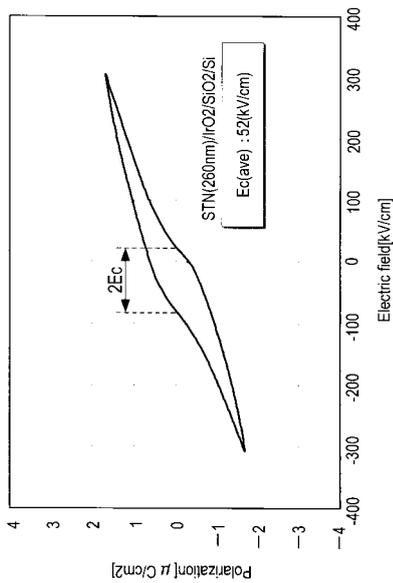
【 図 5 】



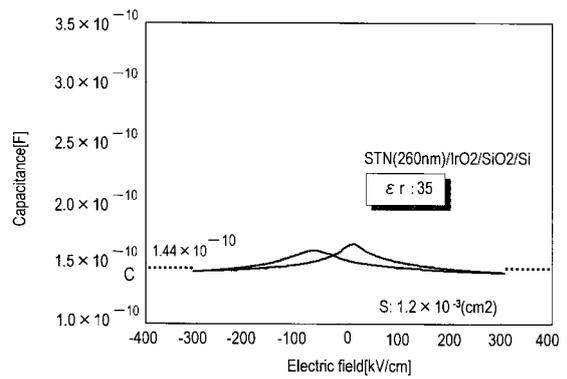
【 図 6 】



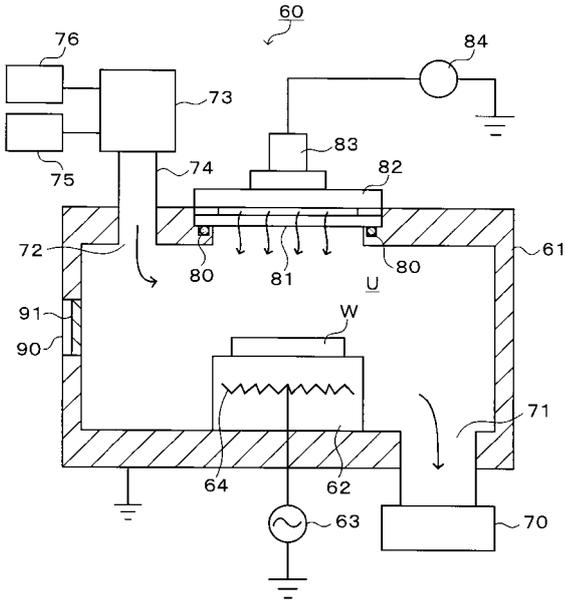
【 図 7 】



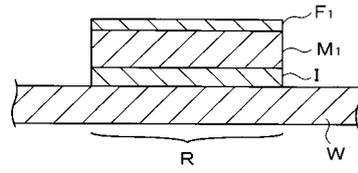
【 図 8 】



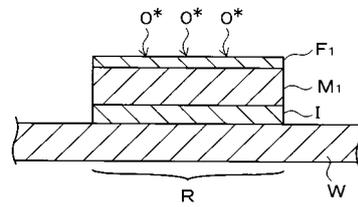
【図 9】



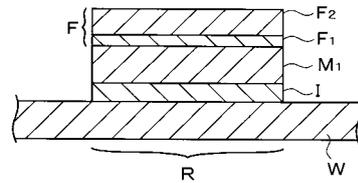
【図 10】



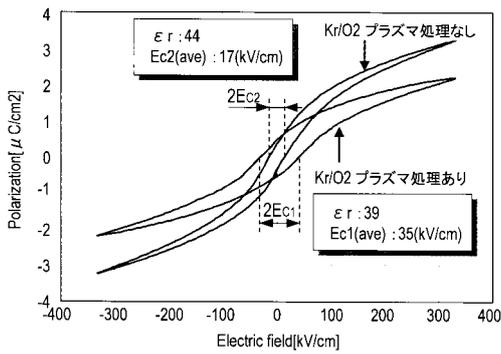
【図 11】



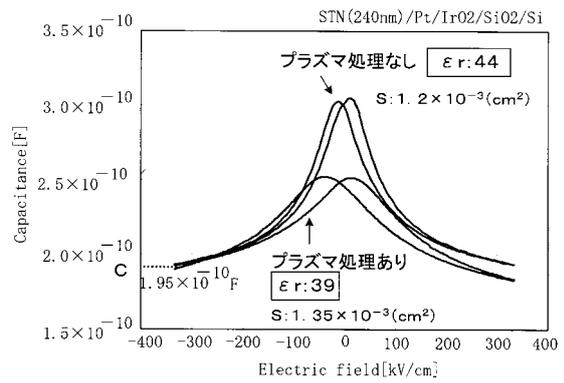
【図 12】



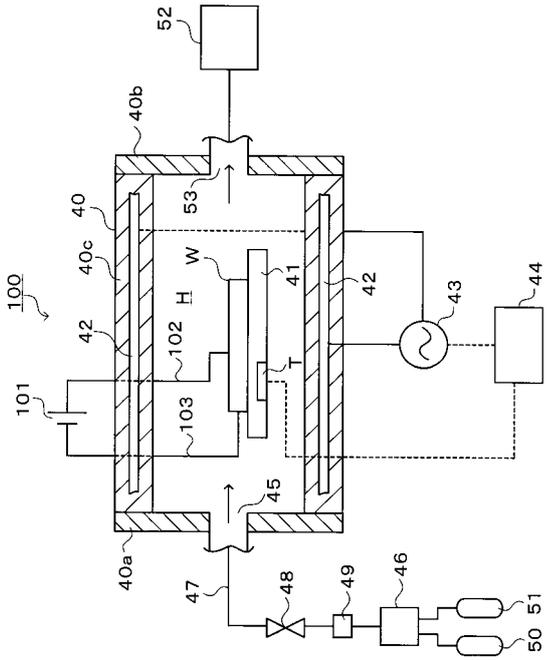
【図 13】



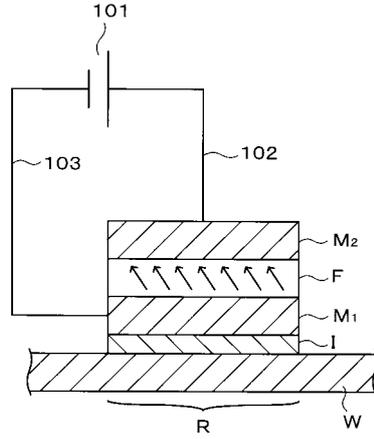
【図 14】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



## フロントページの続き

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | F I           | テーマコード(参考) |
|---------------------------|---------------|------------|
| H 0 1 L 27/105            | H 0 1 B 3/12  | 3 2 6      |
| H 0 1 L 29/788            | H 0 1 L 27/10 | 4 4 4 A    |
| H 0 1 L 29/792            | H 0 1 L 27/10 | 4 4 4 C    |
|                           | H 0 1 L 29/78 | 3 7 1      |

(72)発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1-17-301

(72)発明者 高橋 一郎

宮城県仙台市太白区八木山東2-17-28-406

(72)発明者 山田 敦彦

宮城県仙台市太白区西中田5丁目23-10

(72)発明者 桜井 弘之

宮城県仙台市青葉区荒巻本沢2丁目8-20

Fターム(参考) 4K029 AA24 BA50 BB02 BC00 BD01 CA06 DC02 DC05 DC20  
 5F058 BA11 BC03 BD05 BF12 BH16 BJ02 BJ04 BJ10  
 5F083 FR07 JA01 JA14 JA15 JA17 JA43 PR33  
 5F101 BA62  
 5G303 AA10 AB06 AB20 BA03 CA01 CB21 CB32 CB33 DA01