



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106463513 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201580025895.7

(22)申请日 2015.04.23

(30)优先权数据

14/282,520 2014.05.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/027308 2015.04.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/179062 EN 2015.11.26

(71)申请人 美光科技公司

地址 美国爱达荷州

(72)发明人 苏密特·C·潘迪 毕磊

罗伊·E·米德 陶谦

阿绍尼塔·A·恰范

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

代理人 宋献涛

(51)Int.Cl.

H01L 27/11507(2017.01)

H01L 27/1159(2017.01)

H01L 23/64(2006.01)

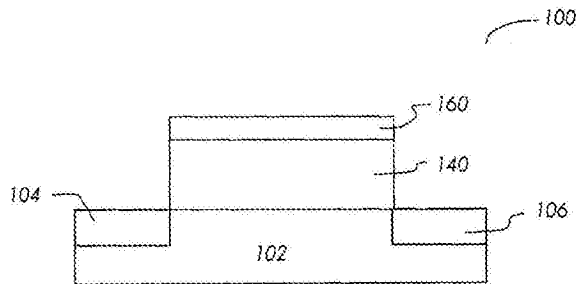
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

极性、手性及非中心对称铁电材料,包含此类材料的存储器单元及相关装置及方法

(57)摘要

本发明涉及一种铁电存储器单元,其包括铁电结晶材料,所述铁电结晶材料具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构。所述铁电结晶材料本质上并非由铪(Hf)及锆(Zr)中的至少一者的氧化物组成。



1. 一种铁电存储器单元,其包括:
铁电结晶材料,其具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构,
其中所述铁电结晶材料本质上并非由铪(Hf)及锆(Zr)中的至少一者的氧化物组成。
2. 根据权利要求1所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料具有斜方晶体结构,
所述斜方晶体结构对应于选自由Pca2₁、Pbc2₁、Pmc2₁、Pmn2₁及Pna2₁组成的群组的空间群组。
3. 根据权利要求2所述的铁电存储器单元,其中所述斜方晶体结构具有选自Pca2₁及Pbc2₁的空间群组。
4. 根据权利要求3所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料包括选自由V₂P₂O₉、K₃Mo₃ScO₁₂、BaYCo₄O₈、CaNa₂Al₄Si₄O₁₆及LaNa₃V₂O₈组成的群组的材料。
5. 根据权利要求2所述的铁电存储器单元,其中所述斜方晶体结构具有Pmc2₁空间群组,
且所述铁电结晶材料包括选自由SnGa₄Se₇、SeO₂、Ti_xTa_yLa_zO₁₁(其中x+y+z=3)及In₁₁Mo₄₀O₆₂组成的群组的材料。
6. 根据权利要求2所述的铁电存储器单元,其中所述斜方晶体结构具有Pmn2₁空间群组,
且所述铁电结晶材料包括选自由TiSO₅、V₂O₅、Sr₅Nb₅O₁₆及ZrMo₂O₈组成的群组的材料。
7. 根据权利要求2所述的铁电存储器单元,其中所述斜方晶体结构具有Pna2₁空间群组,
且所述铁电结晶材料包括选自由Si₂Y₂O₇、Sr₂P₂O₇及Ti_{0.98}Zr_{0.02}RbPO₅组成的群组的材料。
8. 根据权利要求1所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料具有四方晶体结构,
所述四方晶体结构对应于选自由P4₂2、P4₂12、P4₁22、P4₁212、P4₂22、P4₂212、P4₃22及P4₃212组成的群组的空间群组。
9. 根据权利要求1所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料包含选自由钇(Y)、镧(La)、钆(Gd)、铌(Nb)、钽(Ta)、钒(V)、磷(P)、钾(K)、钪(Sc)、铷(Rb)、硒(Se)、锡(Sn)、镁(Mg)、钙(Ca)、钡(Ba)及铟(In)组成的群组的至少一种掺杂剂。
10. 根据权利要求1所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料包括选自由Ti_{1.1}Zr_{0.893}Hf_{0.008}O₄、Ti_{1.92}Ta_{1.08}La₃O₁₁、Sr₅Nb₅O₁₆、ZrMo₂O₈、Si₂Y₂O₇及Ti_{0.98}Zr_{0.02}RbPO₅组成的群组的三元或四元氧化物材料。
11. 根据权利要求1所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料的所述晶体结构选自由斜方晶体结构、四方晶体结构、立方晶体结构、单斜晶体结构、三斜晶体结构、三方晶体结构及六方晶体结构组成的群组。
12. 根据权利要求1所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料至少基本上不含锆及铪。
13. 根据权利要求1所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料进行掺杂及机械应变中的至少一者以防止形成通过反转中心的反转对称性。
14. 一种铁电存储器装置,其包含根据权利要求1所述的至少一个铁电存储器单元。
15. 一种铁电存储器单元,其包括:
铁电结晶材料,其具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构,
其中所述铁电结晶材料选自由铪氧化物(HfO_x)、锆氧化物(ZrO_x)、钛氧化物(TiO_x)、铪锆氧化物(HfZrO_x)、铪钛氧化物(HfTiO_x)及铪硅氧化物(HfSiO_x)组成的群组,所述铁电结晶材料进一步包含选自由钇(Y)、锶(Sr)、铌(Nb)、钽(Ta)、镧(La)、钆(Gd)、钒(V)、磷(P)、钾(K)、钪(Sc)、铷(Rb)、硒(Se)、锡(Sn)、镁(Mg)、钙(Ca)、钡(Ba)及铟(In)组成的群组的至少

一种掺杂剂。

16. 根据权利要求15所述的铁电存储器单元,其中所述铁电结晶材料的所述晶体结构选自由斜方晶结构及四方结构组成的群组。

17. 一种铁电存储器装置,其包含根据权利要求15所述的至少一个铁电存储器单元。

极性、手性及非中心对称铁电材料,包含此类材料的存储器单元及相关装置及方法

[0001] 优先权主张

[0002] 本申请案主张名称为“极性、手性及非中心对称铁电材料,包含此材料的存储器单元及相关的装置及方法(Polar, Chiral, and Non-Centro-Symmetric Ferroelectric Materials, Memory Cells Including Such Materials, and Related Devices and Methods)”的2014年5月20日申请的第14/282,520号美国专利申请案的申请日的权利。

技术领域

[0003] 本发明的实施例涉及半导体装置设计及制造的领域。更明确地说,本发明的实施例涉及包含铁电材料的铁电存储器单元的形成方法及相关的半导体装置结构,例如存储器装置。

背景技术

[0004] 对具有更大存储容量及更快存取速度的半导体存储器装置的需求持续增加。可将半导体存储器装置分类为易失性存储器装置及非易失性存储器装置。动态随机存取存储器(DRAM)是允许高速及大容量数据存储的主要易失性存储器装置。非易失性存储器装置的实例包含ROM(只读存储器)、EEPROM(电可擦除可编程ROM)、FeRAM(铁电RAM)及MRAM(磁阻RAM)。

[0005] 关于FeRAM装置,使用铁电材料来存储信息。所述FeRAM装置可包含具有类似于DRAM存储器单元的构造的1T-1C(1个晶体管-1个电容器)存储器单元设计,其中一个电容器及一个存取晶体管形成存储器单元。当DRAM单元电容器的电介质材料是线性电介质材料时,FeRAM单元电容器的电介质材料包含铁电电介质材料。所述FeRAM装置可包含基于铁电场效应晶体管(FeFET)的1T(1个晶体管)存储器单元设计。对于FeFET存储器单元,栅极隔离材料包含铁电电介质材料。

[0006] 铁电(FE)材料是具有至少两个极化状态的电可极化材料,可通过施加外部电场而切换所述极化状态。即使在移除所述施加电场达至少某一段时间之后,FE材料的每一极化状态仍保持稳定。归因于极化状态的此稳定性,FE材料已用于存储器应用。将所述极化状态中的一者视为逻辑“1”且将另一状态视为逻辑“0”。FE材料具有所述施加电场与表观存储电荷之间的非线性关系,其导致呈磁滞回路的形式铁电特性。已报告若干类型的FE存储器装置,例如FeRAM装置及用于NAND装置及NOR装置的FeFET。

[0007] 例如锆钛酸铅(PZT)的钙钛矿材料已常用作FE存储器装置应用的FE材料。然而,此类常规FE存储器装置通常在位密度及可扩充性方面存在不足,这是因为钙钛矿材料展现低残余极化强度(P_r)。对于FeRAM,铁电PZT膜的厚度必须高达200纳米(nm)。因此,已限制将常规FE材料用于亚20纳米-Fe存储器装置。此外,例如PZT的常规FE材料具有与标准半导体处理技术的受限兼容性。

[0008] 已研究,使斜方晶相的掺硅二氧化铪(SiHfO_2)的薄膜作为FE存储器装置的FE材

料。然而， SiHfO_2 的斜方晶相不稳定，且必须利用某些限制性处理技术来使斜方晶相稳定。例如，在通过高温退火工艺而诱发 SiHfO_2 材料的结晶之前，可使氮化钛(TiN)顶部电极形成于 SiHfO_2 材料的薄膜上。通过在存在上覆TiN顶部电极帽时使 SiHfO_2 材料结晶而形成 SiHfO_2 材料的斜方晶相，且通过TiN顶部电极的机械围束(即，封盖)效应(其使下伏 SiHfO_2 材料机械应变)而使 SiHfO_2 材料的斜方晶相稳定。据报告，可通过使用此 SiHfO_2 材料作为FE存储器装置的FE材料，可将FE材料的所需厚度减小到小于10纳米。

[0009] 波艾斯克(Boescke)在2012年11月6日发布的美国专利8,304,823揭示一种用于制造铁电存储器单元的方法。使Hf、Zr或(Hf,Zr)的非晶氧化物层形成于载体上，且接着使覆盖层形成于所述非晶氧化物层上。一旦在覆盖层的围束(即，机械封盖)下将所述非晶氧化物层加热到高于其结晶温度的温度，所述非晶氧化物层的至少部分就使其晶体状态从非晶态变为晶态，其导致适合作为FE存储器单元的FE材料的结晶氧化物层。

附图说明

[0010] 图1是根据本发明的实施例的1T-FeRAM存储器单元的横截面图；

[0011] 图2是根据本发明的另一实施例的1T-FeRAM存储器单元的横截面图；

[0012] 图3是根据本发明的又一实施例的1T-FeRAM存储器单元的横截面图；

[0013] 图4A是静止状态中的1T-FeRAM存储器单元(如图1的1T-FeRAM存储器单元)的横截面图，其中将电压 V_d 、 V_g 、 V_s 及 V_b 设置为0伏特；

[0014] 图4B是“写入0”操作状态中的1T-FeRAM存储器单元(如图1的1T-FeRAM存储器单元)的横截面图，其中将栅极电压 V_g 设置为高于0伏特，且将 V_d 、 V_s 、 V_b 设置为0伏特；

[0015] 图4C是“写入1”操作状态中的1T-FeRAM存储器单元(如图1的1T-FeRAM存储器单元)的横截面图，其中将栅极电压 V_g 设置为低于0伏特，且将 V_d 、 V_s 、 V_b 设置为0伏特；

[0016] 图5是根据本发明的另一实施例的1T-1C FeRAM存储器单元的横截面图；及

[0017] 图6是根据本发明的一实施例的FeRAM存储器单元阵列的部分的简化平面图。

具体实施方式

[0018] 本发明揭示半导体结构，其包含铁电材料，所述铁电材料包括不具有关于反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构，其中所述铁电(FE)结晶材料本质上并非由铪(Hf)及锆(Zr)中的至少一者的氧化物组成。所述铁电结晶材料可经掺杂、经机械应变，或经掺杂及机械应变两者以防止形成通过反转中心的反转对称性。本发明还揭示包含此铁电材料的半导体结构的形成方法及相关半导体装置。

[0019] 以下描述提供具体细节(例如材料类型、材料厚度及处理条件)以提供本发明的实施例的透彻描述。然而，所属领域的一般技术人员应理解，可在不采用此类具体细节的情况下实践本发明的实施例。实际上，可结合行业中所采用的常规制造技术来实践本发明的实施例。此外，本文所提供的描述不形成用于形成半导体装置结构的完整工艺流程，且下文所描述的半导体装置结构中的每一者不形成完整半导体装置。下文仅详细地描述理解本发明的实施例所需的过程动作及结构。可由常规制造技术执行用于形成完整半导体装置的额外动作。此外，应注意，本申请案的任何附图仅用于说明目的，且因此未按比例绘制。此外，图之间的共同元件可保有相同数字标示。

[0020] 如本文所使用,除非上下文有另外明确指示,否则单数形式“一”及“所述”旨在还包含复数形式。

[0021] 如本文所使用,除非上下文有另外明确指示,否则关系术语(例如“顶部”、“底部”、“上方”、“下方”等等)用于清楚且方便地理解本发明及附图,且不暗示或取决于任何特定偏好、定向或顺序。

[0022] 如本文所使用,术语“衬底”意指及包含其上形成组件(例如半导体装置结构内的组件)的基座材料或构造。所述衬底可为半导体衬底、支撑结构上的基底半导体材料、金属电极,或具有形成于其上的一或多种材料、结构或区域的半导体衬底。所述衬底可为常规硅衬底或包含半导体材料的其它块状衬底。如本文所使用,术语“块状衬底”不仅意指及包含硅晶片,且意指及包含绝缘体上硅(“SOI”)衬底(例如蓝宝石上硅(“SOS”)衬底或玻璃上硅(“SOG”)衬底)、基底半导体基座上的外延硅层或其它半导体或光电子材料(例如硅锗($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$,其中 x 是(例如)0.2到0.8之间的莫耳分数)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)、氮化镓(GaN)或磷化铟(InP)等等)。此外,当以下描述中参考“衬底”时,可利用先前过程阶段来使材料、区域或结形成于基底半导体结构或基座中或基底半导体结构或基座上。

[0023] 所揭示的铁电材料可适合于FeRAM装置。作为非限制性实例,所述FeRAM装置可包含(但不限于)1T-1C(1个晶体管-1个电容器)FE存储器单元或基于铁电场效晶体管(FeFET)的1T(1个晶体管)FE存储器单元。

[0024] 图1到4展示1T-FeRAM存储器单元的非限制性实例,且图5展示1T-1C FeRAM存储器单元的非限制性实例。

[0025] 图1展示具有类似于金属氧化物半导体场效晶体管(MOSFET)的结构在所揭示的1T-FeRAM(FeFET)存储器单元的非限制性实例,其中线性电介质氧化物材料由所揭示的FE结晶材料替换。1T-FeRAM存储器单元100包含衬底102、源极104、漏极106、衬底102上的FE结晶材料140及FE结晶材料140上的栅极材料160。

[0026] FE结晶材料140可包含不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构,其中所述铁电结晶材料本质上并非由铪(Hf)及锆(Zr)中的至少一者的氧化物组成。

[0027] 一旦结晶,FE结晶材料140就可形成多晶微结构,其中所述多晶微结构内的至少一些颗粒或晶体具有铁电性质。所述多晶微结构内的一些颗粒或晶体可不展现出铁电性质。一般来说,极性、手性、非中心对称相展现铁电特性。

[0028] 在一些实施例中,FE结晶材料140可包括选自自由斜方晶相、四方相、立方相、单斜晶相、三斜晶相、三方相及六方相组成的群组的极性、手性、非中心对称相。

[0029] 在一些实施例中,FE结晶材料140可包括选自自由斜方晶相及四方相组成的群组的极性、手性、非中心对称相。

[0030] 在一些实施例中,FE结晶材料140可包括对应于选自自由Pca₂₁、Pbc₂₁、Pmc₂₁、Pmn₂₁及Pna₂₁组成的群组的非中心对称斜方晶结构。

[0031] FE结晶材料140的非限制性实例(其具有对应于Pca₂₁空间群组的非中心对称斜方晶结构)可包含(但不限于)V₂P₂O₉、K₃Mo₃ScO₁₂、BaYCo₄O₈、CaNa₂Al₄Si₄O₁₆或LaNa₃V₂O₈。

[0032] FE结晶材料140的非限制性实例(其具有对应于Pbc₂₁空间群组的非中心对称斜方晶结构)可包含(但不限于)V₂P₂O₉、K₃Mo₃ScO₁₂、BaYCo₄O₈、CaNa₂Al₄Si₄O₁₆或LaNa₃V₂O₈。

[0033] FE结晶材料140的非限制性实例(其具有对应于Pmc₂₁空间群组的非中心对称斜方

晶结构)可包含(但不限于) SnGa_4Se_7 、 SeO_2 、 $\text{Ti}_x\text{Ta}_y\text{La}_z\text{O}_{11}$ (其中 $x+y+z=3$) 或 $\text{In}_{11}\text{Mo}_{40}\text{O}_{62}$ 。在一个实施例中,具有对应于 $\text{Pmc}2_1$ 空间群组的非中心对称斜方晶结构的 FE 结晶材料 140 可为 $\text{Ti}_{1.92}\text{Ta}_{1.08}\text{La}_3\text{O}_{11}$ 。

[0034] FE 结晶材料 140 的非限制性实例(其具有对应于 $\text{Pmn}2_1$ 空间群组的非中心对称斜方晶结构)可包含(但不限于) TiSO_5 、 V_2O_5 、 $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 或 ZrMo_2O_8 。

[0035] FE 结晶材料 140 的非限制性实例(其具有对应于 $\text{Pna}2_1$ 空间群组的非中心对称斜方晶结构)可包含(但不限于) $\text{Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{RbPO}_5$ 。

[0036] 在一些实施例中,FE 结晶材料 140 可包括非中心对称四方结构,其对应于选自 $\text{P}4_22$ 、 $\text{P}4_212$ 、 $\text{P}4_122$ 、 $\text{P}4_1212$ 、 $\text{P}4_222$ 、 $\text{P}4_2212$ 、 $\text{P}4_322$ 及 $\text{P}4_3212$ 组成的群组的空间群组。

[0037] 在一些实施例中,FE 结晶材料 140 可至少基本上不含锆及钨。

[0038] 在一些实施例中,FE 结晶材料 140 可经掺杂,经机械应变,或经掺杂及机械应变两者以防止形成通过反转中心的反转对称性。

[0039] 在一些实施例中,FE 结晶材料 140 还可包括选自 $\text{Ti}_{1.1}\text{Zr}_{0.893}\text{Hf}_{0.008}\text{O}_4$ 、 $\text{Ti}_{1.92}\text{Ta}_{1.08}\text{La}_3\text{O}_{11}$ 、 $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{16}$ 、 ZrMo_2O_8 、 $\text{Si}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ 及 $\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02}\text{RbPO}_5$ 组成的群组的三元或四元氧化物材料。

[0040] 在一些实施例中,FE 结晶材料 140 可包含选自钇 (Y)、镧 (La)、钆 (Gd)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、钒 (V)、磷 (P)、钾 (K)、钪 (Sc)、铷 (Rb)、硒 (Se)、锡 (Sn)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、钡 (Ba) 及铟 (In) 组成的群组的至少一种掺杂剂。

[0041] 可利用包含于 FE 结晶/多晶材料中的掺杂剂来增强 FE 存储器单元的耐久性,降低矫顽电场/电压 (E_c/V_c),调制电容/介电常数及其频率响应,提高界面处或相对块中的氧化还原电阻,减少氧空位产生/迁移及重新分布,以及使 FE 相稳定,从而导致残余/自发极化增强。

[0042] 在一些实施例中,FE 结晶材料 140 可包括高 k 电介质材料,其掺杂有选自钆 (Gd)、镧 (La)、钒 (V)、磷 (P)、钾 (K)、钪 (Sc)、铷 (Rb)、硒 (Se)、锡 (Sn)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、钡 (Ba) 及铟 (In) 组成的群组的至少一种金属。所述高 k 电介质材料包括铪氧化物 (HfO_x)、锆氧化物 (ZrO_x)、钛氧化物 (TiO_x)、铪钛氧化物 (HfZrO_x)、铪钛氧化物 (HfTiO_x) 或铪硅氧化物 (HfSiO_x)。FE 结晶材料 140 可包括具有约 0.5 重量% 到约 30 重量% 之间的含量的所述至少一种金属。

[0043] 在一个实施例中,FE 结晶材料 140 可包括掺杂有钇 (Y) 的高 k 电介质材料,其中所述高 k 电介质材料包括铪氧化物 (HfO_x)、锆氧化物 (ZrO_x)、钛氧化物 (TiO_x)、铪钛氧化物 (HfZrO_x)、铪钛氧化物 (HfTiO_x) 或铪硅氧化物 (HfSiO_x)。FE 结晶材料 140 可包括具有约 0.5 重量% 到约 25 重量% 之间的含量的 Y。

[0044] 在一个实施例中,FE 结晶材料 140 可包括掺杂有锶 (Sr) 的高 k 电介质材料,其中所述高 k 电介质材料包括铪氧化物 (HfO_x)、锆氧化物 (ZrO_x)、钛氧化物 (TiO_x)、铪钛氧化物 (HfZrO_x)、铪钛氧化物 (HfTiO_x) 或铪硅氧化物 (HfSiO_x)。FE 结晶材料 140 可包括具有约 0.05 重量% 到约 20 重量% 之间的含量的 Sr。

[0045] 在一个实施例中,FE 结晶材料 140 可包括掺杂有铌 (Nb) 及钽 (Ta) 中的至少一者的高 k 电介质材料,其中所述高 k 电介质材料包括铪氧化物 (HfO_x)、锆氧化物 (ZrO_x)、钛氧化物 (TiO_x)、铪钛氧化物 (HfZrO_x)、铪钛氧化物 (HfTiO_x) 或铪硅氧化物 (HfSiO_x)。Nb 及 Ta 中的至

少一者可以约0.2重量%到约10重量%之间的含量存在于FE结晶材料140中。

[0046] FE结晶材料140可通过任何常规技术而形成于衬底102上。所述常规技术的非限制性实例可包含(但不限于)原子层沉积(ALD)、有机金属原子层沉积(MOALD)、化学气相沉积(CVD)、有机金属化学气相沉积(MOCVD)及物理气相沉积(PVD)。

[0047] 在一些特定实施例中,FE结晶材料140可通过ALD或MOALD工艺(其基于FE金属氧化物、氧化剂及(任选地)掺杂剂(其能够中断FE金属氧化物的反转对称性)的前体)而形成于衬底102上。可在约150℃到约350℃之间的温度及约10毫托到约10托之间的压力下执行ALD或MOALD工艺。

[0048] 各种已知氧化剂可用于工艺。作为非限制性实例,氧化剂可包含(但不限于)水蒸气(H₂O)、过氧化氢(H₂O₂)、臭氧(O₃)或氧气(O₂)。

[0049] 当FE结晶材料140包括Zr基材料时,可通过基于任何已知Zr前体的ALD工艺而形成FE结晶材料140。Zr前体的非限制性实例可包含(但不限于)ZrCl₄、C₈H₂₄N₄Zr或(C₅H₅)Zr[N(CH₃)₂]₃。

[0050] 当FE结晶材料140包括Hf基材料时,可通过基于任何已知Hf前体的ALD工艺而形成FE结晶材料140。Hf前体的非限制性实例可包含(但不限于)HfCl₄、C₈H₂₄N₄Hf或(C₅H₅)Hf[N(CH₃)₂]₃。

[0051] 当FE结晶材料140包括Ti基材料时,可通过基于任何已知Ti前体的ALD工艺而形成FE结晶材料140。Ti前体的非限制性实例可包含(但不限于)TiCl₄、C₈H₂₄N₄Ti或(C₅H₅)Ti[N(CH₃)₂]₃。

[0052] 当FE结晶材料140包括掺杂剂时,可通过改变前体的循环比而界定FE结晶材料140中的掺杂剂的含量。可通过任何常规技术而监测及确定掺杂剂的含量,且因此本文不再详细描述。此类技术的非限制性实例可包含(但不限于)二次离子质谱法、X射线光电子光谱法(XPS)、高分辨透射光谱法(HR-TEM)等等。在一些实施例中,FE结晶材料140中的掺杂剂的含量可在约0.05重量%到约30重量%的范围内。掺杂剂的含量可取决于FE结晶材料140的厚度、140或顶部电极160的处理温度或退火条件(例如金属化后退火(PMA)条件)。例如,当增大FE结晶材料140的厚度时,还可能必须增加掺杂剂的含量以实现具有铁电性质的所需结晶。

[0053] 在一些实施例中,FE结晶材料140的厚度可在约1纳米到约100纳米的范围内。在一些实施例中,FE结晶材料140的厚度可在约2纳米到约20纳米的范围内。

[0054] 栅极材料160可形成于FE结晶材料140上以提供半导体结构100。栅极材料160可通过任何常规技术而形成于FE结晶材料140上。此类常规技术的非限制性实例可包含(但不限于)原子层沉积(ALD)、等离子体增强型原子层沉积(PE-ALD)、原子气相沉积(AVD)、紫外线辅助型原子层沉积(UV-ALD)、化学气相沉积(CVD)、等离子体增强型化学气相沉积(PECVD)或物理气相沉积(PVD)。

[0055] 任何常规栅极材料可用于栅极材料160。此类材料可包括金属元素、两种或两种以上金属元素的合金、导电金属化合物、导电掺杂半导体材料或其混合物。非限制性实例可包含(但不限于)TiN、TiCN、TiAlN、TiAlCN、Ti-W、Ru-TiN或RuCN。

[0056] 因此,本发明描述一种铁电存储器装置,其包含多个存储器单元。所述存储器单元中的每一者包括至少一个电极及安置于接近所述至少一个电极的铁电结晶材料。所述铁电

结晶材料可由带电状态中的所述至少一个电极产生的电场极化。所述铁电结晶材料具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构。所述铁电结晶材料包括选自由铪氧化物 (HfO_x)、锆氧化物 (ZrO_x)、钛氧化物 (TiO_x)、铪锆氧化物 (HfZrO_x)、铪钛氧化物 (HfTiO_x) 及铪硅氧化物 (HfSiO_x) 组成的群组的材料。所述铁电结晶材料还包括选自由钇 (Y)、锶 (Sr)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、镧 (La)、钆 (Gd)、钒 (V)、磷 (P)、钾 (K)、钪 (Sc)、铷 (Rb)、硒 (Se)、锡 (Sn)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、钡 (Ba) 及铟 (In) 组成的群组的至少一种掺杂剂。

[0057] 此外,本发明描述一种形成半导体结构的方法。所述方法包括:使铁电结晶材料形成于衬底上;及使至少一个电极接近所述铁电结晶材料而形成。所述铁电结晶材料具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构。所述铁电结晶材料本质上并非由铪 (Hf) 及锆 (Zr) 中的至少一者的氧化物组成。

[0058] 在一些实施例中,所述方法还可包括:使所述铁电结晶材料退火;及改变所述铁电结晶材料的晶体结构。

[0059] FE结晶材料140可经退火以起始结晶成所需铁电相。可通过沉积后退火 (PDA) 或金属化后退火 (PMA) 工艺而执行使FE结晶材料140退火成所需铁电相。

[0060] 在所述PDA工艺中,在使栅极材料160形成于FE结晶材料140上之前使FE结晶材料140退火成所需铁电相。

[0061] 在所述PMA工艺中,在使栅极材料160形成于FE结晶材料140上之后使FE结晶材料140退火成所需铁电相。在一些实施例中,可在氮气 (N_2) 或氩气 (Ar) 氛围条件下通过快速热处理 (RTP) 退火技术而执行所述PMA退火。

[0062] 因此,在一些实施例中,所述方法还可包括:使所述铁电结晶材料机械应变以使所述铁电结晶材料的所述极性及手性晶体结构稳定。

[0063] 是否通过PDA或PMA工艺而使FE结晶材料140退火取决于各种因素,其包含(但不限于)高k电介质材料的类型、掺杂剂的类型及含量或FE结晶相的所需结构。

[0064] 可基于各种控制因素而界定所述PDA或PMA退火条件。作为非限制性实例,此控制因素可包含(但不限于)FE结晶材料140的组合物、FE结晶材料140的厚度及覆盖于FE结晶材料140上的栅极材料160的组合物及厚度(就PMA工艺来说)。相对较薄的FE结晶/多晶材料140需要较高退火温度及较长退火时间。所述退火要求主要取决于FE材料140的选择,使得在本发明的一些实施例中,可无需金属化后退火,而是仅需要沉积后退火就可满足要求。除FE结晶/多晶材料140及/或电极材料160的厚度之外,衬底诱发应力还可起重要作用且还可显著地影响所述退火条件。

[0065] 当FE结晶材料140包括至少一种掺杂剂时,FE结晶材料140的退火条件还可依据存在于FE结晶材料140中的掺杂剂的含量及类型而变化。在相对较高的掺杂剂浓度处,FE结晶材料140的退火温度可高于具有较低掺杂剂含量的FE结晶材料140的退火温度。

[0066] 在其中FE结晶材料140包括选自由钆 (Gd)、镧 (La)、钒 (V)、磷 (P)、钾 (K)、钪 (Sc)、铷 (Rb)、硒 (Se)、锡 (Sn)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、钡 (Ba) 及铟 (In) 组成的群组的至少一种掺杂金属的实施例中,可通过在约500°C到约800°C之间的温度下进行约20秒到约600秒的PMA退火而实现FE结晶材料140的退火。

[0067] 当FE结晶材料140包括掺杂有钇 (Y) 的高k电介质材料时,可通过在约450°C到约800°C之间的温度下进行约20秒到约600秒的沉积后退火 (PDA) 或金属化后退火 (PMA) 而实

现FE结晶材料140的退火。

[0068] 当FE结晶材料140包括掺杂有锶 (Sr) 的高k电介质材料时,可通过在约450°C到约800°C之间的温度下进行约20秒到约600秒的PMA退火而实现FE结晶材料140的退火。

[0069] 当FE结晶材料140包括掺杂有铌 (Nb) 及钽 (Ta) 中的至少一者的高k电介质材料时,可通过在约450°C到约800°C之间的温度下进行约20秒到约300秒的PMA退火而实现FE结晶材料140的退火。

[0070] 因此,本发明描述一种形成半导体结构的方法。所述方法包括:使铁电结晶材料形成于衬底上。所述铁电结晶材料具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构。所述铁电结晶材料选自自由铅氧化物 (HfO_x)、锆氧化物 (ZrO_x)、钛氧化物 (TiO_x)、铅锆氧化物 (HfZrO_x)、铅钛氧化物 (HfTiO_x) 或铅硅氧化物 (HfSiO_x) 组成的群组。所述铁电结晶材料掺杂有选自自由钇 (Y)、锶 (Sr)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、镧 (La)、钆 (Gd)、钒 (V)、磷 (P)、钾 (K)、铊 (Sc)、铷 (Rb)、硒 (Se)、锡 (Sn)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、钡 (Ba) 及铟 (In) 组成的群组的至少一种掺杂剂。所述方法还包括:使至少一个电极接近所述铁电结晶材料而形成。

[0071] 在一些实施例中,FE结晶材料140可经退火及结晶成稳定铁电结晶相,且无需封盖效应来使此铁电结晶相稳定。作为非限制性实例,此稳定铁电结晶相可为斜方晶 $\text{Pbc}2_1$ 相。因此,在此类实施例中,无需在存在机械围束(封盖)(例如美国专利8,304,823中所描述的机械围束(封盖),其中必须在存在遮盖层时执行FE结晶材料的结晶)时执行FE结晶材料140的结晶。

[0072] 因此,在一些实施例中,形成半导体结构的所述方法包括:在不存在封盖的情况下使FE结晶材料140结晶成铁电相。

[0073] 可在使FE结晶材料140结晶成所需铁电相之前图案化FE结晶材料140。替代地,可在图案化FE结晶材料140之前或与图案化FE结晶材料140同时地使FE结晶材料140结晶成所需铁电相。FE结晶材料140的图案化可适应于此FE结晶材料140的期望用途。作为非限制性实例,FE结晶材料140可经图案化以界定1T-FeRAM (FeFET) 的栅极堆叠的至少部分或界定1T-1C FeRAM的电容器电介质材料。

[0074] 图2展示所揭示的1T-FeRAM (FeFET) 存储器单元的另一非限制性实例。1T-FeRAM存储器单元200包含衬底202、源极204、漏极206、衬底202上的FE结晶材料240、衬底202与FE结晶材料240之间的绝缘缓冲材料220及FE结晶材料240上的栅极材料260。在一些实施例中,绝缘缓冲材料220可包含与衬底202及FE结晶材料240兼容的结晶材料。在一些实施例中,绝缘缓冲材料可为硅氧化物(例如 SiO_2)或氮氧化硅(SiON)。在一些实施例中,绝缘缓冲材料220的厚度可在约0.3纳米到约6纳米之间的范围内。在一些实施例中,绝缘缓冲材料220的厚度可在约0.05纳米到约3纳米之间的范围内。

[0075] 图3展示所揭示的1T-FeRAM (FeFET) 存储器单元的又一非限制性实例。1T-FeRAM存储器单元300包含衬底302、源极304、漏极306、衬底302上的FE结晶材料340、衬底302与FE结晶材料340之间的绝缘缓冲材料320、FE结晶材料340上的栅极材料360及FE结晶材料340与栅极材料360之间的界面材料350。

[0076] 因此,本发明描述一种铁电存储器单元。所述铁电存储器单元包括铁电结晶材料,其具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构。所述铁电结晶材料本质上并非由铅 (Hf) 及锆 (Zr) 中的至少一者的氧化物组成。

[0077] 图4A到4C说明1T-FeRAM存储器单元400的横截面图,1T-FeRAM存储器单元400包括衬底402、源极404、漏极406、衬底402上的FE结晶材料440及FE结晶材料440上的栅极材料460。栅极材料460耦合到栅极电压 V_g ;源极404耦合到源极电压 V_s ;漏极406耦合到漏极电压 V_d ;且包含嵌入其内的源极404/漏极406的块状区域耦合到体电压 V_b 。

[0078] 图4A展示静止状态中的1T-FeRAM存储器单元400,其中将电压 V_d 、 V_g 、 V_s 及 V_b 设置为零(0)伏特(V)。

[0079] 图4B展示“写入0”操作状态中的1T-FeRAM存储器单元400。通过将栅极电压 V_g 设置为高于0伏特且将 V_d 、 V_s 、 V_b 设置为0伏特而将二进制信息状态“0”写入1T-FeRAM存储器单元400。因此,块体(402、404、406)与栅极460之间的电场使FE结晶材料440转变为与信息状态“0”相关联的第一极化状态440B。例如,如图4B中所展示,FE结晶材料440B极化,使得其偶极矩具有向下箭头方向。当移除所施加的电压时,维持极化状态“0”。

[0080] 图4C展示“写入1”操作状态中的1T-FeRAM存储器单元400。通过将栅极电压 V_g 设置为低于0伏特且将 V_d 、 V_s 、 V_b 设置为0伏特而使块体(402、404、406)与栅极460之间的电场反转且设置操作状态“写入1”。在此操作状态中,将FE结晶材料440设置成与二进制信息状态“1”相关联且与第一极化状态440B相反的第二极化状态440C。例如,如图4C中所展示,FE结晶材料440C极化,使得其偶极矩具有向上箭头方向。当移除所施加的电压时,反转极化状态“1”保持在FE结晶材料中。

[0081] 因此,操作状态“0”及“1”可归因于FE结晶材料440的不同极化状态(440B、440C)。这些不同极化状态(440B、440C)导致1T-FeRAM装置的不同阈值电压。

[0082] 在“读取”操作状态下,通过感测源极404与漏极406之间的电流而从1T-FeRAM存储器单元400读取信息。从1T-FeRAM存储器单元400的读出可不具破坏性。

[0083] 图5展示在构造上类似于DRAM存储器单元的所揭示1T-1C FeRAM存储器单元的非限制性实例,其中一个电容器及一个存取晶体管形成存储器单元。当DRAM单元电容器的电介质材料是线性电介质材料时,FeRAM单元电容器的电介质材料包含铁电电介质材料。

[0084] 如图5中所展示,1T-1C FeRAM存储器单元500包含:源极504及漏极506,其形成于衬底502内;常规晶体管,其充当存取晶体管且包括线性电介质材料545及栅极560;及电容器510,其经由互连结构570(例如接触插塞)而耦合到漏极506。电容器510包括底部电极590、顶部电极595及底部电极590与顶部电极595之间的FE结晶材料540。

[0085] 可使用早先针对图1的FE结晶材料140所描述的方法来使FE结晶材料540形成于底部电极590上。可在使顶部电极595形成于FE结晶材料540上之前执行使FE结晶材料540结晶成所需铁电相。替代地,可在使顶部电极595形成于FE结晶材料540上之后或与使顶部电极595形成于FE结晶材料540上同时地执行使FE结晶材料540结晶成所需铁电相。

[0086] 底部电极590及顶部电极595可为任何常规电极材料。底部电极590及顶部电极595可由相同或不同材料形成。底部电极590可形成为(例如)具有从约20埃到约200埃、从约50埃到约130埃或从约40埃到约70埃范围内的厚度的连续材料。在一些实施例中,底部电极590具有约60埃的厚度。

[0087] 虽然图1到5展示1T-FeRAM(FeFET)存储器单元及1T-1C FeRAM存储器单元,但应了解,本发明可应用于任何适合类型的FE存储器单元(例如2T-2C FeRAM存储器单元)。此外,可通过常规制造技术而执行用于形成完整FeRAM装置的额外动作。

[0088] 所揭示的FE结晶材料可展现显著高于通常用作FE存储器装置的FE材料的钙钛矿材料的残余极化强度(P_r)。因此,所揭示的FE结晶材料可适用于各种FE存储器装置应用。作为非限制性实例,所揭示的FE结晶材料可用于FERAM装置或NAND应用及NOR应用的FeFET装置。

[0089] 所揭示的FE结晶材料可因其本征微观结构而满足用于FE存储器装置中所需的性质,例如高极化强度、快速切换速率、低矫顽电场、高保持性、低疲劳性及低压印性。此外,这些FE结晶材料可满足外在制造要求,例如低处理温度、良好CMOS兼容性、易用性、低成本、优选可扩充性等等。

[0090] 应了解,图1到5中所说明的FeRAM存储器单元100、200、300、400及500的横截面图仅是指半导体装置的部分。因此,半导体装置可包括布置成铁电存储器单元阵列的形式的多个FeRAM存储器单元。此外,额外半导体结构可形成于衬底中。作为非限制性实例,这些额外半导体结构可包含(但不限于)字线驱动电路、位线驱动电路、源极线驱动电路、感测电路或控制电路。

[0091] 图6展示FeRAM存储器单元阵列的部分的非限制性实例。FeRAM存储器单元阵列600包含多个存储器单元601、多个数字线611(呈虚线以展示其被掩埋)及多个字线612(呈虚线以展示其被掩埋)。FeRAM存储器单元601布置成行(其耦合到共同数字线611)及列(其耦合到共同字线612)。个别FeRAM存储器单元601位于数字线611与字线612的交叉点处。

[0092] 因此,本发明描述一种铁电存储器装置,其包含多个存储器单元。所述存储器单元中的每一者包括至少一个电极及接近所述至少一个电极安置的铁电结晶材料。所述铁电结晶材料可由电场响应于所述至少一个电极的电荷而极化。所述铁电结晶材料具有不具有通过反转中心的反转对称性的极性及手性晶体结构。所述铁电结晶材料本质上并非由铪(Hf)及锆(Zr)中的至少一者的氧化物组成。

[0093] 在使用及操作期间,本发明的FE存储器单元可展现改善存储器单元性能,例如改善循环、改善数据保持、较低铁电矫顽性(E_c)及较低电场饱和度。

[0094] 包括FE结晶材料的本发明的半导体结构可在除存储器装置之外的集成电路中得到应用。

[0095] 虽然本发明允许各种修改及替代形式,但图式中已以举例方式展示且本文中已详细地描述特定实施例。然而,本发明不旨在受限于所揭示的特定形式。而是,本发明将涵盖落于由以所附权利要求书及其法定等效物界定的本发明的范围内的所有修改、等效物及替代物。

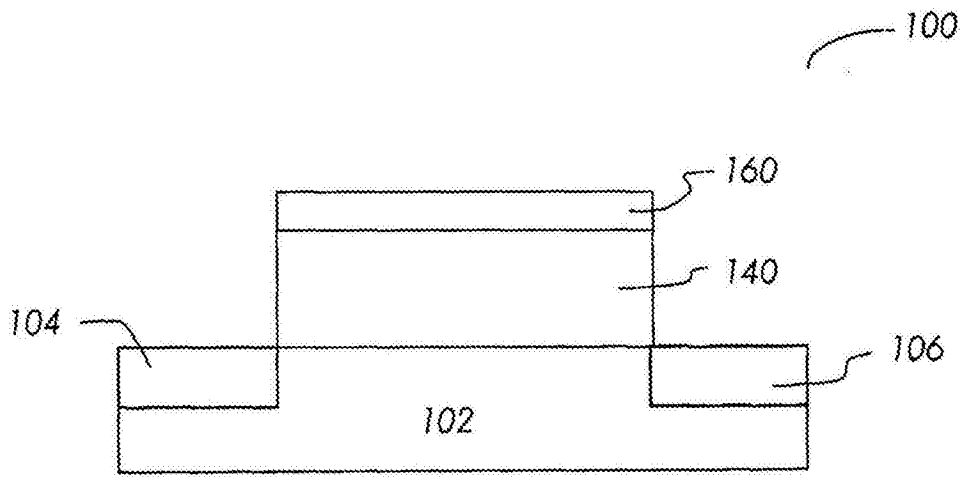


图1

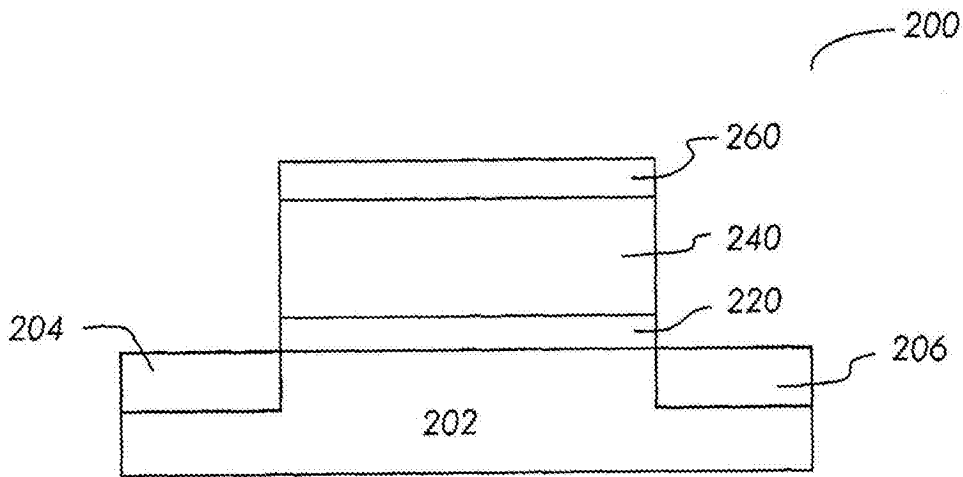


图2

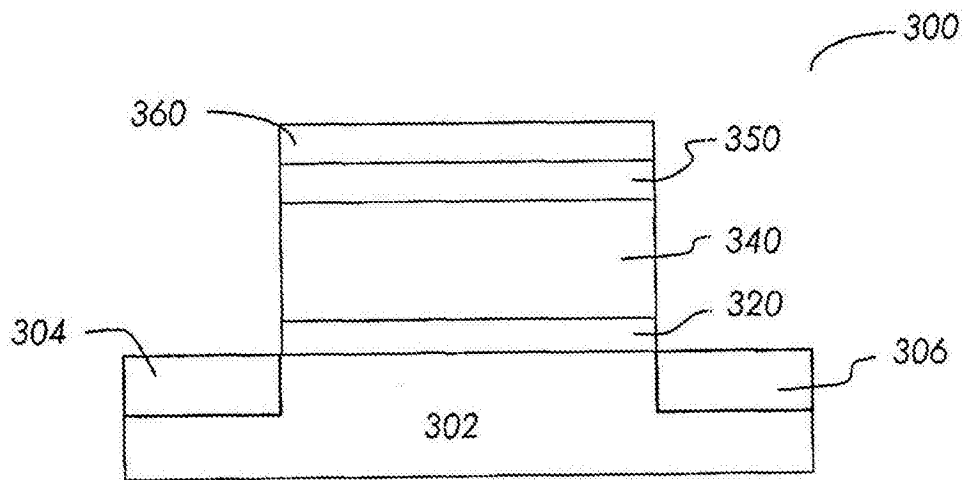


图3

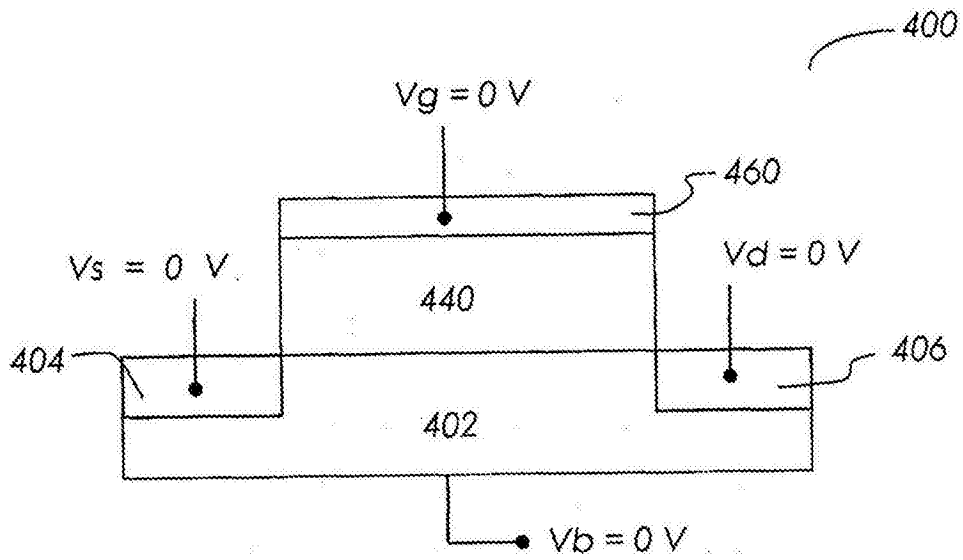


图4A

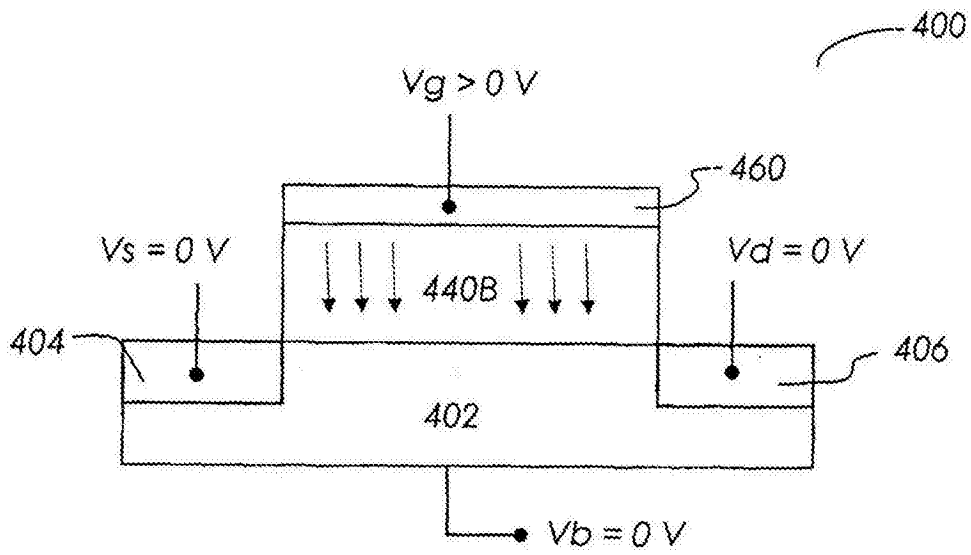


图4B

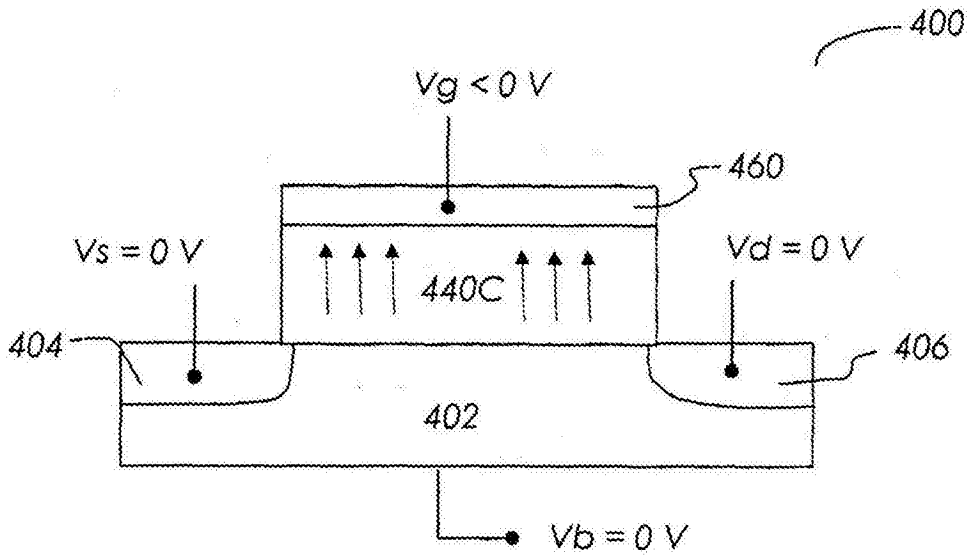


图4C

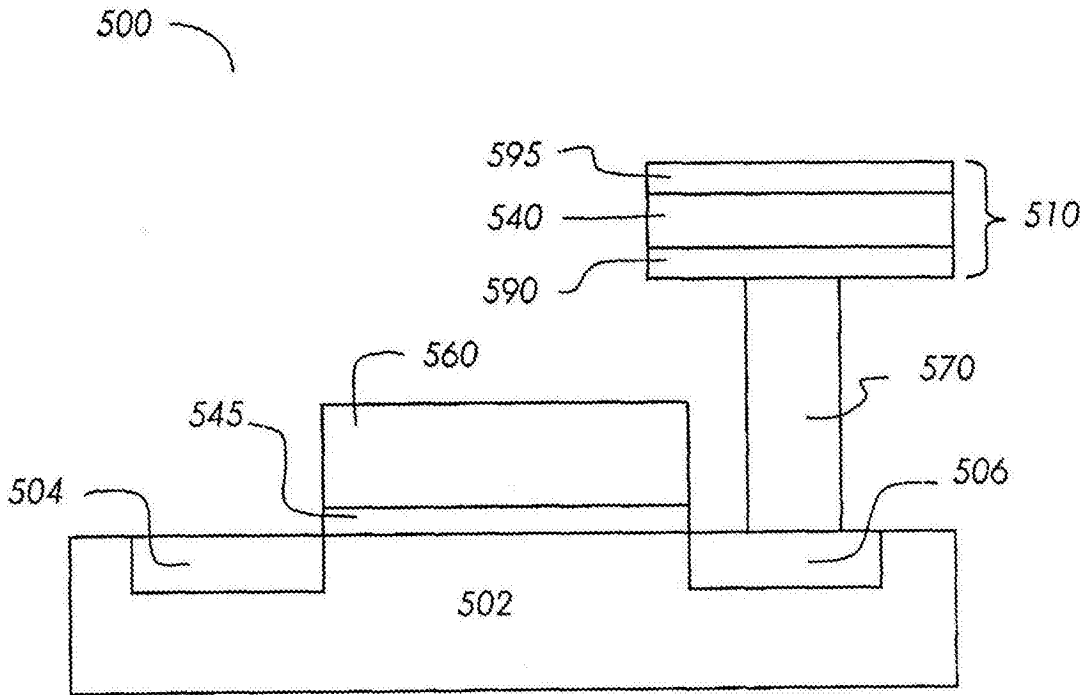


图5

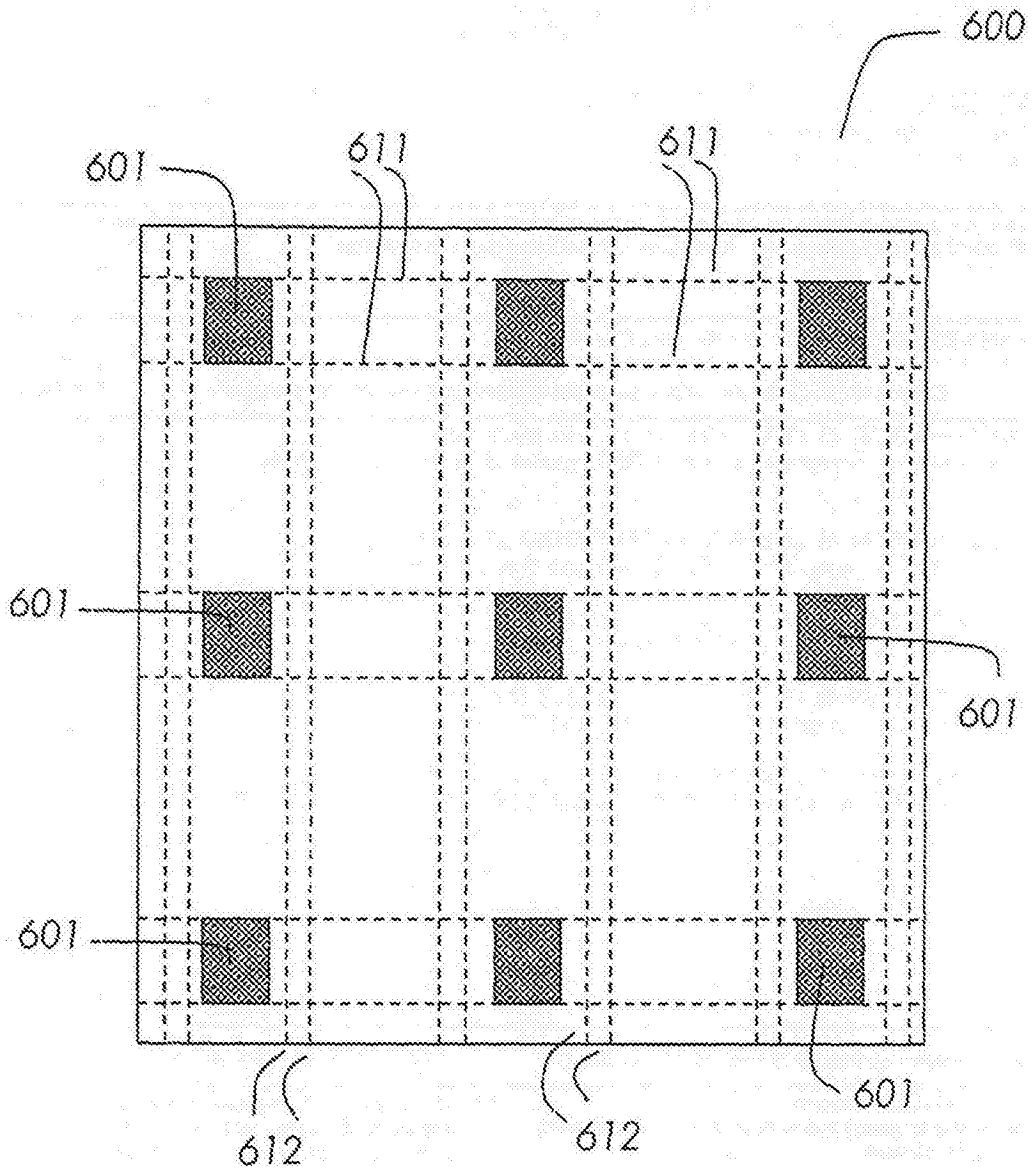


图6