

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/009948 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/285 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070143
- (22) 国際出願日: 2015年7月14日(14.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: リサーチ コーオペレーション ファ
ウンデーション オブ ヨンナム ユニバーシ
ティ (RESEARCH COOPERATION FOUNDATION
OF YEUNGNAM UNIVERSITY) [KR/KR]; 712749
キョンサンブクド キョンサンシ テハンノ
(テ - ドン) 280 Gyeongsangbuk-do (KR). 田
中 貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU
KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区
丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: キム・スヒョン (KIM, Soo Hyun); 706758
テグ クァンヨクシ スソング マンチョン2
ドン テワンリーダーズアパート 107-1
107 Daegu Gwangyeok-si (KR). イ・スンジュン

(LEE, Seung Joon); 790908 キョンサンブクド ポ
ハンシ ナムグ オチョヌプ ヨンドクリ
チュウンリバータウン 101-1401
Gyeongsangbuk-do (KR). 齋藤 昌幸 (SAITO, Masay-
uki); 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7
番3号 Tokyo (JP). 鍋谷 俊一 (NABEYA, Shunichi);
〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3
号 Tokyo (JP).

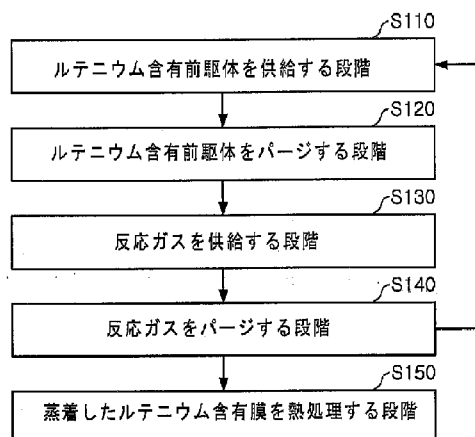
(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシ
エイツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京
都文京区本郷3丁目30番10号 本郷K&K
ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING RUTHENIUM THIN FILM BY ATOMIC LAYER DEPOSITION

(54) 発明の名称: 原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法



- S110 Step for supplying ruthenium-containing precursor
S120 Step for purging ruthenium-containing precursor
S130 Step for supplying reaction gas
S140 Step for purging reaction gas
S150 Step for heat treating deposited ruthenium-containing film

(57) Abstract: The present invention pertains to a method for forming a ruthenium thin film by atomic layer deposition. The method for forming a ruthenium thin film by atomic layer deposition according to the embodiments of the present invention includes a step for supplying a ruthenium-containing precursor to a substrate within a chamber, a step for purging the ruthenium-containing precursor from the chamber, a step for supplying a reaction gas to the substrate, a step for purging the reaction gas from the chamber, and a step for heat treating the deposited ruthenium thin film. Ammonia gas is utilized as the reaction gas.

(57) 要約: 本発明は、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法に関する。本発明の実施例による原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法は、チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、チャンバーからルテニウム含有前駆体をパージする段階と、基板に反応ガスを供給する段階と、チャンバーから反応ガスをパージする段階とを、蒸着したルテニウム薄膜を熱処理する段階とを含み、反応ガスはアンモニアガスを適用するものである。

WO 2017/009948 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] ルテニウム（Ru）は、低抵抗、相対的に大きい仕事関数（work function）、及び、熱的・化学的安定性により、半導体素子に広く用いられている。特に、ルテニウム薄膜は、半導体素子の配線構造においてシード層として用いられるか、トランジスターのゲート又はキャパシタなどの電極などとして用いられている。半導体素子の高集積化及び小型化に伴い、半導体素子に用いられるルテニウム薄膜にも、向上した均一性及び塗布性が要求されている。

[0003] また、半導体素子のような電子素子の少量化に伴ってデザインルールが減少するにつれて、低温工程、精密な厚さ制御、薄膜の均一性及び塗布性を満たす蒸着法として自己制限表面反応メカニズム（Self-limiting surface reaction mechanism）による原子層蒸着法（Atomic Layer Deposition、ALD）を用いた薄膜形成に関する研究が広く行われてきている。原子層蒸着法とは、薄膜を形成するための反応チャンバー内に一つ以上の反応物を順に投入し、各反応物の吸着によって薄膜を原子層単位で蒸着する方法である。すなわち、反応物をパルシング（pulsing）方式で供給して反応チャンバーの内部で化学的に蒸着した後、物理的に結合している残留反応物をパージ（purge）方式で除去する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-73637号公報

特許文献2：特開2003-226970号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の技術的思想が達成しようとする技術的課題の一つは、塗布性が向上し、比抵抗が低いルテニウム薄膜の形成が可能な原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一実施例による原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法は、チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、上記チャンバーから上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と、上記基板に反応ガスを供給する段階と、上記チャンバーから上記反応ガスをパージする段階と、蒸着したルテニウム薄膜を熱処理する段階と、を含み、上記反応ガスは、アンモニアガスであることを特徴とするものである。

[0007] 本発明の一部の実施例において、上記チャンバー内の圧力は、50 Torr以上とすることができる。

[0008] 本発明の一部の実施例において、上記熱処理する段階後の上記ルテニウム薄膜の比抵抗は、 $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることができる。

[0009] 本発明の一部の実施例において、上記熱処理する段階は、300℃以上の温度、及び、水素又はアンモニア雰囲気下で行われることができる。

[0010] 本発明の一部の実施例において、上記チャンバー内の温度は、230℃以上270℃以下の範囲とすることができる。

[0011] 本発明の一部の実施例において、上記温度範囲で上記ルテニウム含有前駆体又は上記反応ガスの供給時間が増加するにつれて上記ルテニウム薄膜の厚さが飽和 (saturation) することができる。

[0012] 本発明の一部の実施例において、上記各段階を順に1回ずつ行うことを一つの蒸着サイクルとしたとき、上記ルテニウム薄膜形成の潜伏期間 (incubation period) は、10回以下の蒸着サイクルとすることができる。

[0013] 本発明の一部の実施例において、上記ルテニウム含有前駆体は、dic

rbonylbis (5-methyl-2,4-hexanedionato) Ru、bis(cyclopentadienyl) Ru(II)、bis(ethylcyclopentadienyl) Ru(II)、bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) (1,5-cyclooctadiene) Ru(III)、(methylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl) Ru(II) のいずれか一つとすることができる。

[0014] 本発明の一実施例による原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法は、チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、上記チャンバーから上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と、上記基板に反応ガスを供給する段階と、上記チャンバーから上記反応ガスをパージする段階と、を含み、上記ルテニウム含有前駆体は、dicarbonylbis (5-methyl-2,4-hexanedionato) rutheniumであり、上記反応ガスは、上記ルテニウム含有前駆体を還元させる還元ガスであることができる。

発明の効果

[0015] 塗布性が向上し、比抵抗が低いルテニウム薄膜の形成が可能な原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法を提供することができる。

[0016] 本発明の多様且つ有益な利点と効果は、上述した内容に限定されず、本発明の具体的な実施形態に関する説明によってより容易に理解することができるであろう。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するためのフローチャートである。

[図2]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するための原子層蒸着法におけるガス注入のフローダイヤグラムである。

[図3]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法に用いられるルテニウム含有前駆体の構造式を示す図である。

[図4a]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、ルテニウム含有前駆体の供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さを示すグラフである。

[図4b]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、ルテニウム含有前駆体の供給時間に対するルテニウム薄膜の比抵抗を示すグラフである。

[図5a]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、反応ガスの供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さを示すグラフである。

[図5b]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、反応ガスの供給時間に対するルテニウム薄膜の比抵抗を示すグラフである。

[図6]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、蒸着サイクル数に対する蒸着特性を示すグラフである。

[図7]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の比抵抗に関する分析結果を示すグラフである。

[図8]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の結晶構造に関する分析結果を示すグラフである。

[図9]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の電子顕微鏡写真である。

[図10]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の組成分析結果を示すグラフである。

[図11a]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の蒸着特性を説明するための電子顕微鏡写真である。

[図11b]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の蒸着特性を説明するための電子顕微鏡写真である。

[図11c]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の蒸着特性を説明するための電子顕微鏡写真である。

[図12]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子の配線構造を示す概略的な断面図である。

[図13]本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子のキャパシ

タ構造を示す概略的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、添付の図面を参照して本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0019] 図1は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するためのフローチャートである。

[0020] 図2は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法を説明するための原子層蒸着法におけるガス注入のフローダイアグラムである。

[0021] 図3は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法に用いられるルテニウム含有前駆体の構造式を示す図である。

[0022] 図1及び図2を参照すると、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法は、ルテニウム含有前駆体を供給する段階（S110）と、上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階（S120）と、反応ガスを供給する段階（S130）と、上記反応ガスをパージする段階（S140）と、を含む。上記段階は、原子層蒸着装置のチャンバー内において、蒸着対象物、例えば、基板に対して行われることができる。上記段階は、順に1回ずつ行われて一つの蒸着サイクルをなすことができる。上記蒸着サイクルは、目的とするルテニウム薄膜の厚さに応じて複数回繰り返して行われてもよい。また、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法は、上記蒸着サイクルを行った後、蒸着したルテニウム薄膜を熱処理する段階（S150）をさらに含んでもよい。

[0023] 具体的に、ルテニウム薄膜の形成方法は、ソースガスであるルテニウム含有前駆体の供給及び反応ガスの供給の順に構成され、各供給段階の後、上記ソースガス及び反応ガスをパージする段階でパージガスを注入することができる。その他、上記チャンバー内の圧力を調節するために不活性ガスを供給してもよい。この場合、不活性ガスとしては、パージガスと同じガスを用いてもよく、これに限定されない。上記ガスは、チャンバー内に供給されて基板上に噴射されることができる。上記基板は、その上面に導電物質、半導体

物質又は絶縁物質を含むことができる。上記チャンバー内の温度は、例えば、 230°C 以上 270°C 以下の範囲であってもよく、チャンバー内の圧力は、 50 Torr 以上、例えば、 80 Torr 以上 120 Torr 以下の範囲であってもよい。上記温度より高いか低い場合には、原子層蒸着、すなわち自己制限成長が起こらないことがあり、上記圧力より低い場合には、上記基板上でルテニウム薄膜を形成するための前駆体と反応ガスとの反応が十分に起こらないことがある。

[0024] 本実施例において、上記ルテニウム含有前駆体及び上記反応ガスの供給時間及び上記パージガスの供給時間は、実施例に応じて多様に選択してもよく、形成しようとするルテニウム薄膜の特性などを考慮して決定してもよい。これについては、以下で図4 aから図5 bを参照して詳細に説明する。

[0025] 図1及び図2に示すように、まず、ルテニウム含有前駆体を供給する段階（S110）を行うことができる。上記ルテニウム含有前駆体を供給する段階は、ルテニウムのソースガスとしてルテニウム含有前駆体をチャンバー内に注入する段階である。

[0026] 選択的に、ルテニウム含有前駆体を供給する前に、予備洗浄（*pre cleaning*）工程を行って、上記基板上に存在しうるエッチング残渣又は表面不純物を除去してもよい。上記予備洗浄工程としては、アルゴン（*Ar*）スパッタリングを用いた洗浄又は湿式洗浄剤を用いた洗浄工程を用いることができる。

[0027] 本段階において、ルテニウム含有前駆体として、図3に示す構造式及び $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{Ru}$ の化学式を有するジカルボニルビス（5 - メチル - 2, 4 - ヘキサンジオナト）ルテニウム（*dicarbonylbis (5 - methyl - 2, 4 - hexanedionato) Ru*）が用いられることができる。実施例に応じて、ルテニウム含有前駆体は、*bis (cyclopentadienyl) Ru (II) [RuCp₂]*、*bis (ethylcyclopentadienyl) Ru (II) [Ru (EtCp)₂]*、*bis (2, 2, 6, 6 - tetramethyl - 3, 5 - heptanedi*

nonato) (1, 5-cyclooctadiene) Ru (III) [Ru (thd) ₂ (cod)], (methylcyclopentadienyl) (Pyrrolyl) Ru (II) [MeCpPyRu]のいずれか一つであってもよい。上記前駆体は、気体状で上記チャンバー内に供給されてもよく、必要に応じて、不活性ガスをキャリア (carrier) ガスとして用いて上記チャンバー内に供給してもよい。

[0028] 次に、上記ルテニウム含有前駆体をパージする段階 (S 1 2 0) を行うことができる。パージガスとしては、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He) 又は窒素 (N₂) ガスなどを用いることができる。上記パージガスにより、残存する副生成物及び吸着されていないルテニウム含有前駆体を除去することができる。

[0029] 次に、反応ガスを注入する段階 (S 1 3 0) を行うことができる。上記反応ガスは、基板上に吸着されたルテニウム含有前駆体の核生成 (nucleation) を補助するためのものであって、上記ルテニウム含有前駆体を還元させる還元ガスであることができる。特に、上記反応ガスは、アンモニア (NH₃) であってもよい。

[0030] 実施例によると、酸素を含有しない還元ガスを反応ガスとして用いることで、蒸着工程中に下部膜を酸化させないようにすることができ、形成後にも、ルテニウム薄膜の下部膜を酸化させないようにすることができる。これにより、下部膜との界面に形成された酸化物によるルテニウム薄膜と下部膜との接触抵抗の増加を防止することができる。

[0031] 実施例に応じて、上記反応ガスを注入する際に、上記ルテニウム含有前駆体との反応性を高めるために、上記チャンバーの内部にプラズマが印加されてもよい。つまり、プラズマ原子層蒸着法 (Plasma Enhanced ALD、PEALD) が用いられることができ、アンモニア (NH₃) プラズマ、窒素 (N₂) と水素 (H₂) との混合プラズマ、水素 (H₂) プラズマなどが用いられることができる。

[0032] 次に、上記反応ガスをパージする段階 (S 1 4 0) を行うことができる。

パージガスとしては、アルゴン（Ar）、ヘリウム（He）又は窒素（N₂）ガスなどを用いることができる。

[0033] 上記のような蒸着サイクルが少なくとも1回行われた後、蒸着したルテニウム薄膜を熱処理（annealing）する段階（S150）がさらに行われてもよい。熱処理は、例えば、300℃以上の温度、及び、水素（H₂）又はアンモニア（NH₃）雰囲気下で行われることができる。

[0034] 熱処理前の蒸着した状態のルテニウム薄膜の比抵抗は、相対的に高い値、例えば、700 μΩ・cm以上の比抵抗値を有することができる。そのため、熱処理により結晶品質を向上させることで比抵抗を低減することができ、熱処理後のルテニウム薄膜の比抵抗は、例えば、50 μΩ・cm以下とすることができる。これについては、下記図7から図10を参照してより詳細に説明する。

[0035] 以下、図4a～図11cを参照して、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成結果を中心に本発明を説明する。

[0036] 図4a及び図4bは本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、ルテニウム含有前駆体の供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さ及び比抵抗をそれぞれ示すグラフである。

[0037] 本実施例において、チャンバー内の温度が250℃、圧力が100 Torr、ルテニウム含有前駆体の供給後のパージガスの供給時間が30秒、反応ガスの供給時間が60秒、反応ガスの供給後のパージガスの供給時間が60秒の条件下でルテニウム薄膜を形成した。

[0038] 図4aを参照すると、ルテニウム含有前駆体の供給時間、すなわち、パルシング時間が増加するにつれてルテニウム薄膜の厚さが線形的に増加せず飽和（saturation）する自己制限成長を示している。このような自己制限成長は、ルテニウム含有前駆体の供給時間が45秒以上の場合に現れる。ただし、このような前駆体、反応ガス及びパージガスの供給時間は、実施例に応じて、ポンプ容量、チャンバーの大きさなどに応じて異なりうるため、特定の実施例に応じて適宜選択してもよい。

[0039] 図4 bを参照すると、ルテニウム薄膜は、 $720 \mu\Omega \cdot \text{cm} \sim 800 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の相対的に高い比抵抗特性を示している。特に、ルテニウム含有前駆体の供給時間が20秒以下の場合には、偏差が大きい比抵抗特性を示し、ルテニウム含有前駆体の供給時間が30秒以上の場合には、偏差が大きい安定した比抵抗特性を示す。

[0040] 図5 a及び図5 bは本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、反応ガスの供給時間に対するルテニウム薄膜の厚さ及び比抵抗をそれぞれ示すグラフである。

[0041] 本実施例において、チャンバー内の温度が 250°C 、圧力が 100 Torr 、ルテニウム含有前駆体の供給時間が45秒、ルテニウム含有前駆体の供給後のパージガスの供給時間が30秒、反応ガスの供給後のパージガスの供給時間が60秒の条件下でルテニウム薄膜が形成された。

[0042] 図5 aを参照すると、反応ガスの供給時間が増加するにつれてルテニウム薄膜の厚さが線形的に増加せず飽和する自己制限成長を示している。このような自己制限成長は、反応ガスの供給時間が60秒以上の場合に現れる。

[0043] 図5 bを参照すると、反応ガスの供給時間が60秒以上の場合に偏差が大きい安定した比抵抗特性を示し、 $700 \mu\Omega \cdot \text{cm} \sim 760 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の比抵抗特性を示している。

[0044] 図6は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法において、蒸着サイクル数に対する蒸着特性を示すグラフである。

[0045] 図6を参照すると、蒸着サイクルの増加に伴うルテニウム薄膜の厚さの変化が示されている。

[0046] 本実施例において、チャンバー内の温度が 250°C 、圧力が 100 Torr 、ルテニウム含有前駆体の供給時間が45秒、ルテニウム含有前駆体の供給後のパージガスの供給時間が30秒、反応ガスの供給時間が60秒、反応ガスの供給後のパージガスの供給時間が60秒の条件下でルテニウム薄膜が形成された。ルテニウム含有前駆体及び反応ガスの供給時間は、上記図4 a～図5 bの結果を考慮して選択される。以下の図面には、上記条件下でd i

carbonylbis (5-methyl-2,4-hexanedionato) Ruのルテニウム前駆体を用いてシリコン酸化物 (SiO_2) 基板上に形成したルテニウム薄膜に関する分析結果が示されている。

[0047] 図6に示すように、ルテニウム薄膜の厚さは、蒸着サイクルに対して線形的な関係を示すことが分かる。蒸着率は 0.09 nm/cycle であり、データから延長した線によって、ルテニウム薄膜の潜伏期間が5回の蒸着サイクルより少ないことが分かる。

[0048] 図7～図10を参照して、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜に対する熱処理結果を中心に本発明を説明する。

[0049] 図7は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の比抵抗に関する分析結果を示すグラフである。

[0050] 図7を参照すると、熱処理を施していないルテニウム薄膜 (Ref.) と比較して、 300°C 及び 400°C で熱処理を施したルテニウム薄膜は、比抵抗が $50 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下と低くなることが分かる。

[0051] 図8は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の結晶構造に関する分析結果を示すグラフである。

[0052] 図8を参照すると、X線回折分析 (X-Ray Diffraction、XRD) によるルテニウム薄膜の結晶構造の分析結果が熱処理温度別に示されている。グラフにおいて、ルテニウムの結晶面である $(10-10)$ 、 $(10-12)$ 、 $(10-11)$ 、 $(11-20)$ 及び $(10-13)$ 面に信号が現れ、 50° と 60° との間ではルテニウム薄膜が形成された基板のシリコン (Si) に該当する信号が現れる。尚、ミラー指数の数値の前に付した「-」はその後の数値のバーを示す。

[0053] 図8に示すように、熱処理を施していないルテニウム薄膜 (Ref.) と比較して、 300°C 及び 400°C で熱処理を施したルテニウム薄膜は、上記結晶面に該当する信号が明確に現れ、これにより、熱処理によってルテニウム薄膜が結晶化したことが分かる。

[0054] 図9は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の電子顕微鏡写真である。

- [0055] 図9を参照すると、分析に用いられたルテニウム薄膜は、300℃の熱処理段階を行ったものであり、透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope、TEM）で分析した。
- [0056] ルテニウム薄膜は、300℃の熱処理後に多結晶質（poly-crystalline）を有することが分かる。
- [0057] 図10は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の組成分析結果を示すグラフである。
- [0058] 図10を参照すると、300℃で熱処理を施したルテニウム薄膜に対する二次イオン質量分析計（Secondary Ion Mass Spectrometer、SIMS）による組成分析結果が示されている。
- [0059] ルテニウム薄膜は、相対的に微量の酸素（O）及び炭素（C）元素を含有しており、95%以上のルテニウム（Ru）元素を含有している。図面に示されていないが、熱処理前のルテニウム薄膜に関する組成分析結果と比較すると、炭素（C）元素の含量が著しく減少した。つまり、ルテニウム薄膜に熱処理を施す場合、ルテニウム薄膜の蒸着中に取り込まれた（incorporation）炭素（C）元素が除去されることで結晶化が促進され、これにより比抵抗特性が向上するものと考えられる。
- [0060] 図7～図10の結果をまとめると、蒸着したルテニウム薄膜に対して熱処理段階を行う場合、ルテニウム薄膜の比抵抗が著しく低減し、これは、熱処理によってルテニウム薄膜が結晶化されて結晶品質が向上するためであると解釈することができる。また、熱処理温度が300℃以上の場合に、このような効果が現れることが分かる。
- [0061] 図11a～図11cは本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の蒸着特性を説明するための電子顕微鏡写真である。
- [0062] 図11a～図11cを参照すると、分析に用いられたルテニウム薄膜は、図6を参照して詳述した条件下でトレンチ（trench）パターン上に蒸着され、300℃で熱処理を施して形成され、透過型電子顕微鏡（TEM）で分析された。上記トレンチパターンは、上部の直径が約60nmであり、

下部の直径が約30nmであり、アスペクト比 (aspect ratio) が約43:1である。図11a～図11cは、それぞれ、上記トレンチパターンの上部、中間部及び下部の領域を示す。

[0063] 図11a～図11cに示すように、ルテニウム薄膜は、高いアスペクト比を有するパターン上にも均一且つコンフォーマル (conformal) に蒸着されていることが分かる。これは、原子層蒸着法により、前駆体と反応体の気相反応を抑制し、基板の表面で行われる自己制限表面反応メカニズムを用いることで、薄膜の厚さを容易に制御することができるためである。したがって、本発明によるルテニウム薄膜は、半導体素子の小型化による高いアスペクト比を有するトレンチ、コンタクト又はビアパターンに対して、均一で優れたステップカバレッジ (Step coverage) を有して蒸着することができる。

[0064] 図12は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子の配線構造を示す概略的な断面図である。

[0065] 図12を参照すると、半導体素子は、基板100と、第1配線膜110と、絶縁膜120と、ルテニウム薄膜130と、第2配線膜140と、を含むことができる。

[0066] 基板100は、半導体物質、例えば、ⅠⅤ族半導体、ⅠⅠⅠ-Ⅴ族化合物半導体、又はⅠⅠ-ⅤⅠ族酸化物半導体を含んでもよい。基板100としては、バルクウェハ (bulk wafer) 又はエピタキシャル (epitaxial) 層が提供されてもよい。また、基板100は、SOI (Silicon On Insulator) 基板であってもよい。基板100には、図12に示されていない半導体素子の他の領域、例えば、トランジスタ領域などがさらに形成されていてもよい。

[0067] 第1及び第2配線膜110、140は、それぞれ、下部及び上部配線を示すものであり、導電性物質を含むことができる。第1及び第2配線膜110、140は、例えば、銅 (Cu)、アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni)、銀 (Ag)、金 (Au)、白金 (Pt)、スズ (Sn)、鉛 (Pb)、

チタン (Ti)、クロム (Cr)、パラジウム (Pd)、インジウム (In)、亜鉛 (Zn) 及び炭素 (C) からなる群から選択される少なくとも一つの金属、金属合金又は金属酸化物を含むことができる。第1及び第2配線膜110、140は、電解めっき法 (electroplating)、PVD又はCVD方式を用いて形成することができる。特に、第2配線膜140は、第1配線膜110に隣接したビア (via) 領域を含むことができ、デュアルダマシン (dual damascene) 工程によって形成することができる。

[0068] 絶縁膜120は、絶縁物質、例えば、低誘電率 (low-k) 物質を含むことができる。上記低誘電率物質は、4未満の誘電定数 (dielectric constant) を有することができる。上記低誘電率物質は、例えば、シリコン炭化物 (SiC)、シリコン酸化物 (SiO₂)、フッ素含有シリコン酸化物 (SiOF) 又はフッ素含有酸化物であってもよい。あるいは、HSQ (Hydrogen silsesquioxane)、FSG (Fluorinated Silicate Glass)、MSQ (Methyl Silsesquioxane) 及びHOSP (Organosiloxane Polymer; アメリカ合衆国のAlliedSignal Inc. によって製造販売される商標名) のようなドーパされた酸化物、SiLK (Silica Low-K; アメリカ合衆国のDow Chemical Companyによって製造販売される商標名)、BCB (BenzoCycloButene)、及びFLARE (アメリカ合衆国のAlliedSignal Inc. によって製造販売される商標名) のような有機物、又はエアロゲル (aerogel) のような多孔性物質を含むことができる。

[0069] ルテニウム薄膜130は、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法によって形成することができる。ルテニウム薄膜130は、第2配線膜140を形成するためのシード (seed) 層及び／又は拡散防止層として用いられることができる。一実施例において、ルテニウム薄膜130がシー

ド層としてのみ用いられる場合、別の拡散防止層がルテニウム薄膜 130 の下部に配置されてもよい。特に、第2配線膜 140 が銅 (Cu) からなる場合、ルテニウム薄膜 130 は、第2配線膜 140 との固溶体の形成が難しく、接着性に優れる利点を有することができる。

[0070] ルテニウム薄膜 130 は、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の形成方法によって形成されるため、高いアスペクト比を有するパターンに対しても高いステップカバレッジを有し、低い比抵抗を示すことができる。また、本実施例によると、酸素を含有しないアンモニアを反応ガスとして用いて原子層蒸着を行うことができ、下部膜、例えば、第1配線膜 110 又は下部の拡散防止層が酸化されることを防止することができる。

[0071] 図 13 は本発明の一実施例によるルテニウム薄膜を含む半導体素子のキャパシタ構造を示す概略的な断面図である。

[0072] 図 13 を参照すると、半導体素子は、基板 200 と、導電膜 210 と、絶縁膜 220 と、キャパシタ (capacitor) 240 と、を含むことができる。キャパシタ 240 は、下部電極 242 と、誘電膜 244 と、上部電極 246 と、を含むことができる。

[0073] 基板 200 は、半導体物質、例えば、ⅠⅤ族半導体、ⅠⅠⅠ-Ⅴ族化合物半導体、又はⅠⅠ-ⅤⅠ族酸化物半導体を含むことができる。基板 200 には、図 13 に示されていない半導体素子の他の領域、例えば、トランジスタ領域などがさらに形成されていてもよい。導電膜 210 は、基板 200 上に配置された導電性領域であり、キャパシタ 240 を半導体素子の他の領域に連結するプラグ (plug) になることができる。導電膜 210 は、導電性物質、例えば、チタン窒化物 (TiN) 又はタングステン (W) を含むことができる。絶縁膜 220 は、絶縁性物質を含むことができ、キャパシタ 240 を形成するためのホール H を形成することができる。

[0074] 下部電極 242 は、隣接するホール H 内において互いに連結されるように配置されることができ、上部電極 246 もホール H 内において互いに連結されるように埋め込まれることができる。ただし、実施例に応じて、キャパシ

タ 2 4 0 は、一つのホール H にのみ形成されるか、隣接するホール H 同士が互いに連結されないように配置されてもよい。下部電極 2 4 2 及び上部電極 2 4 6 は、例えば、ドーパされたポリシリコン、チタン窒化物 (TiN)、タングステン (W)、タングステン窒化物 (WN)、ルテニウム (Ru)、ルテニウム酸化物 (RuO₂)、イリジウム (Ir)、イリジウム酸化物 (IrO₂)、白金 (Pt) のいずれか一つで形成されることができる。特に、下部電極 2 4 2 及び上部電極 2 4 6 の少なくともいずれか一つは、本発明の一実施例により形成されたルテニウム薄膜であることができる。本発明の一実施例によるルテニウム薄膜は、アスペクト比の高いシリンダー型キャパシタ又は円柱型キャパシタに適用される場合にも、高い均一性を有して蒸着されることができる。また、本実施例によると、酸素を含有しないアンモニアを反応ガスとして用いて原子層蒸着を行うことができ、下部膜、例えば、導電膜 2 1 0 又は下部の拡散防止層が酸化されることを防止することができる。

[0075] 誘電膜 2 4 4 は、例えば、ZrO₂、Al₂O₃、Hf₂O₃ のような高誘電率 (high-k) 物質のいずれか一つを含むことができる。誘電膜 2 4 4 は、上記高誘電率物質を二層以上含む複合層からなってもよい。

[0076] 上記実施例において、ルテニウム薄膜が半導体素子の配線構造及びキャパシタに用いられる例を示しているが、本発明の一実施例によるルテニウム薄膜の用途はこれに限定されず、様々な用途に半導体素子に適用されてもよい。

産業上の利用可能性

[0077] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明の権利範囲はこれに限定されず、特許請求の範囲に記載された本発明の技術的思想から外れない範囲内で多様な修正及び変形が可能であるということは、当技術分野の通常の知識を有するものには明らかである。本発明は、半導体素子の配線構造、電極等の製造に好適であり、半導体素子の高集積化及び小型化にも対応することができる。

請求の範囲

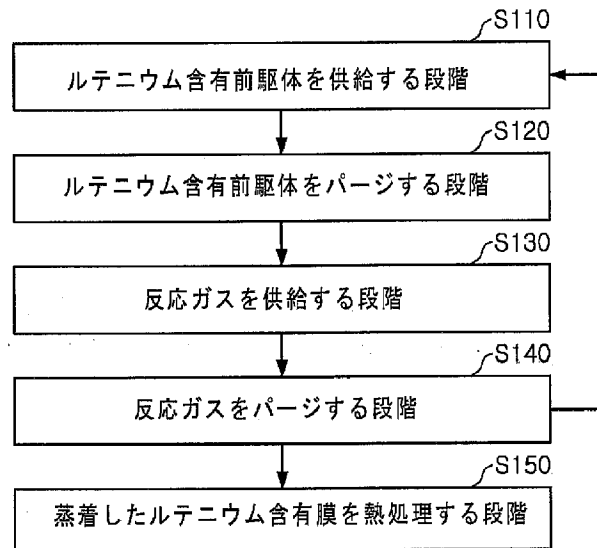
- [請求項1] チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、
前記チャンバーから前記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と、
、
前記基板に反応ガスを供給する段階と、
前記チャンバーから前記反応ガスをパージする段階と、
蒸着したルテニウム薄膜を熱処理する段階と、を含み、
前記反応ガスは、アンモニアガスであることを特徴とする、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項2] チャンバー内の圧力は、 50 Torr 以上であることを特徴とする、
請求項1に記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項3] 熱処理する段階の後のルテニウム薄膜の比抵抗は、 $50\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$
以下であることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項4] 熱処理する段階は、 300°C 以上の温度、及び、水素又はアンモニア雰囲気下で行われることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項5] チャンバー内の温度は、 230°C 以上 270°C 以下の範囲であることを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項6] 前記温度範囲で、ルテニウム含有前駆体又は反応ガスの供給時間が増加するにつれてルテニウム薄膜の厚さが飽和（saturation）することを特徴とする、請求項5に記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。
- [請求項7] 各段階を順に1回ずつ行うことを一つの蒸着サイクルとしたときに、
、
ルテニウム薄膜形成の潜伏期間（incubation period）は、10回以下の蒸着サイクルであることを特徴とする、請求

項1～請求項6のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。

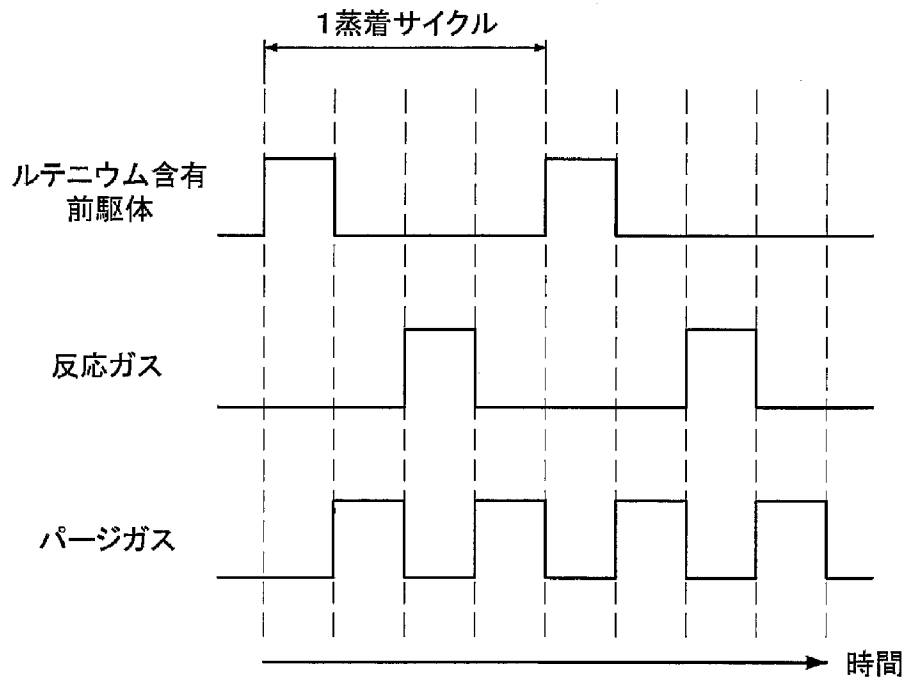
[請求項8] ルテニウム含有前駆体は、dicarbonylbis(5-methyl-2,4-hexanedionato)Ru、bis(cyclopentadienyl)Ru(II)、bis(ethylcyclopentadienyl)Ru(II)、bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)(1,5-cyclooctadiene)Ru(III)、(methylcyclopentadienyl)(Pyrrolyl)Ru(III)のいずれか一つであることを特徴とする、請求項1～請求項7のいずれかに記載の原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。

[請求項9] チャンバー内の基板にルテニウム含有前駆体を供給する段階と、
前記チャンバーから前記ルテニウム含有前駆体をパージする段階と、
、
基板に反応ガスを供給する段階と、
前記チャンバーから前記反応ガスをパージする段階と、を含み、
前記ルテニウム含有前駆体は、dicarbonylbis(5-methyl-2,4-hexanedionato)rutheniumであり、前記反応ガスは、前記ルテニウム含有前駆体を還元させる還元ガスであることを特徴とする、原子層蒸着法によるルテニウム薄膜の形成方法。

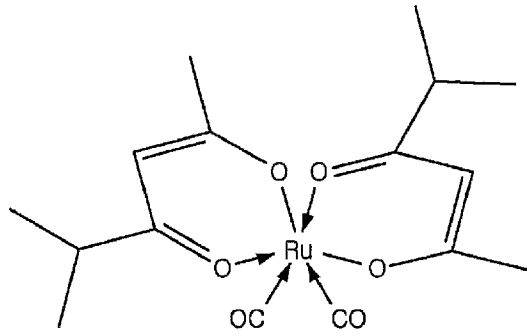
[図1]



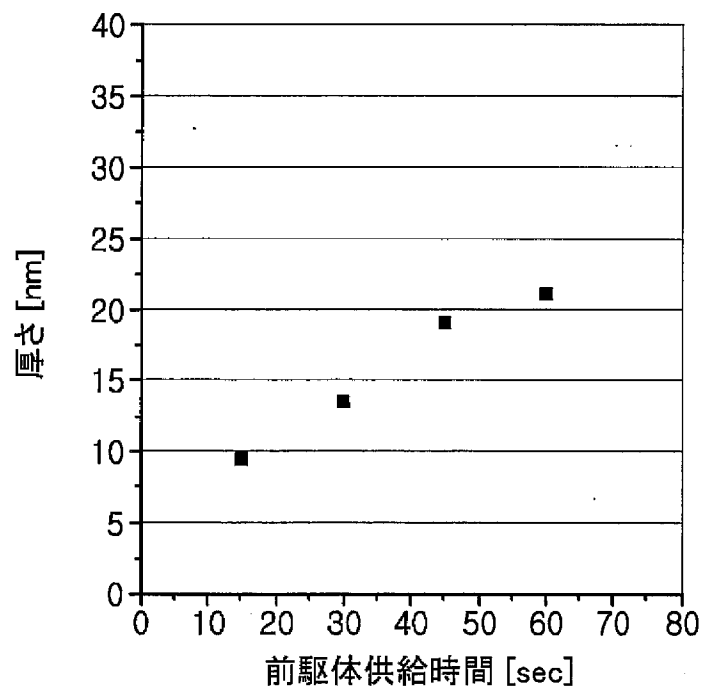
[図2]



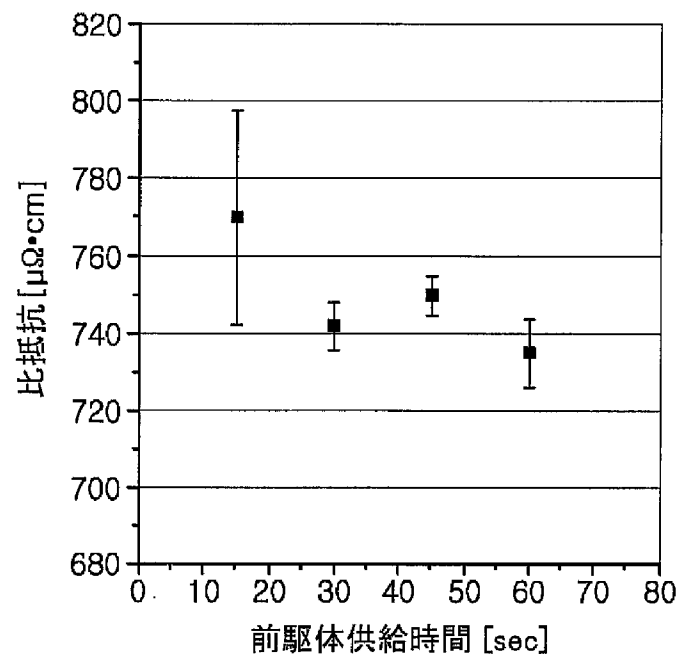
[図3]



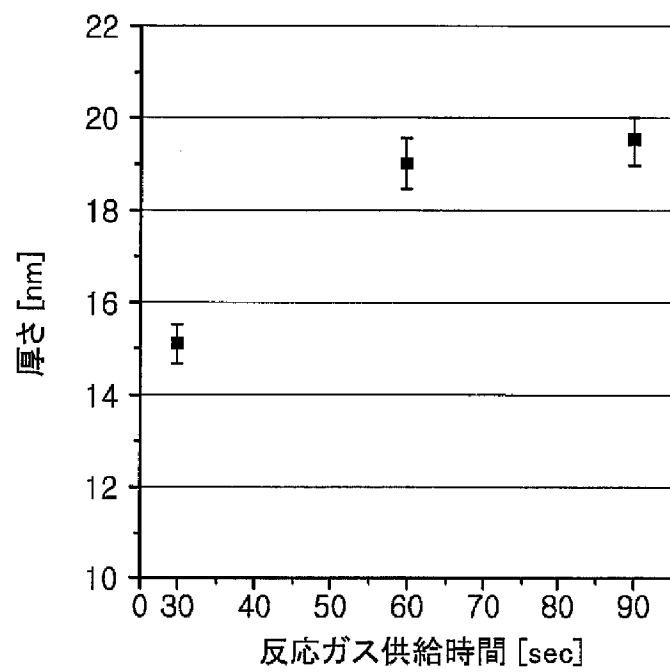
[図4a]



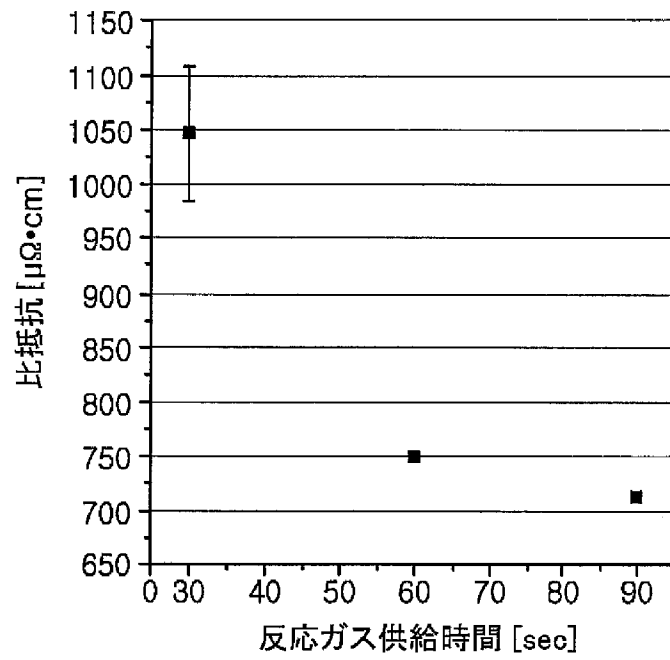
[図4b]



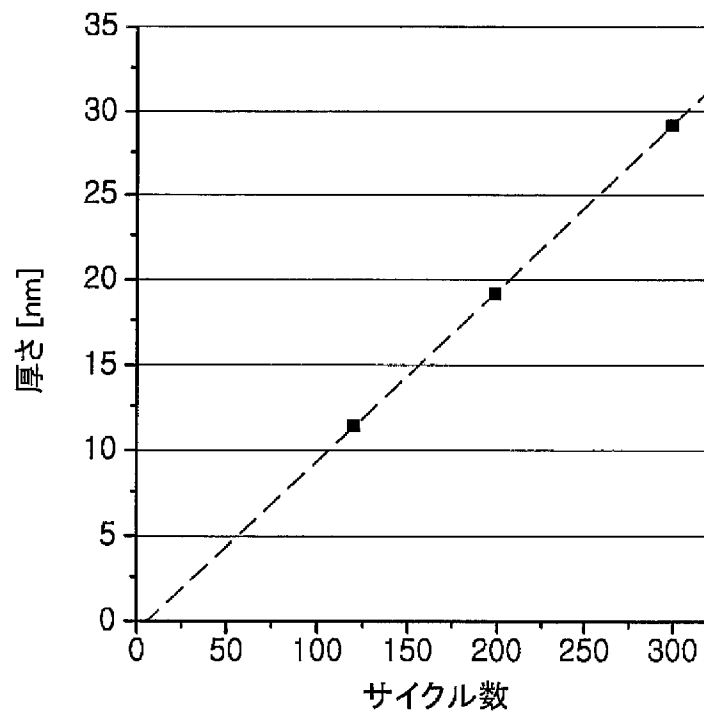
[図5a]



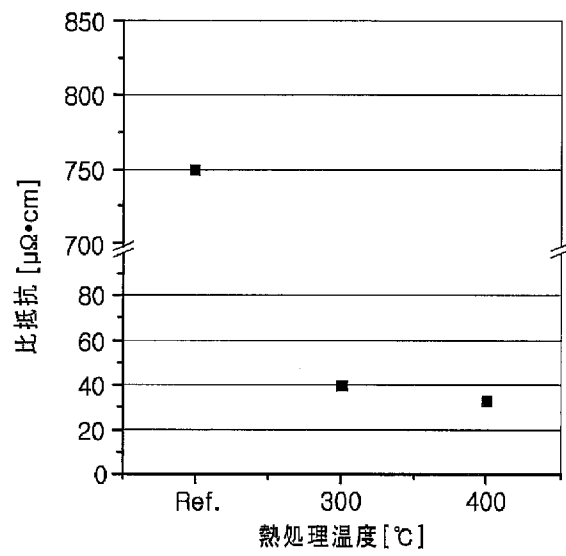
[図5b]



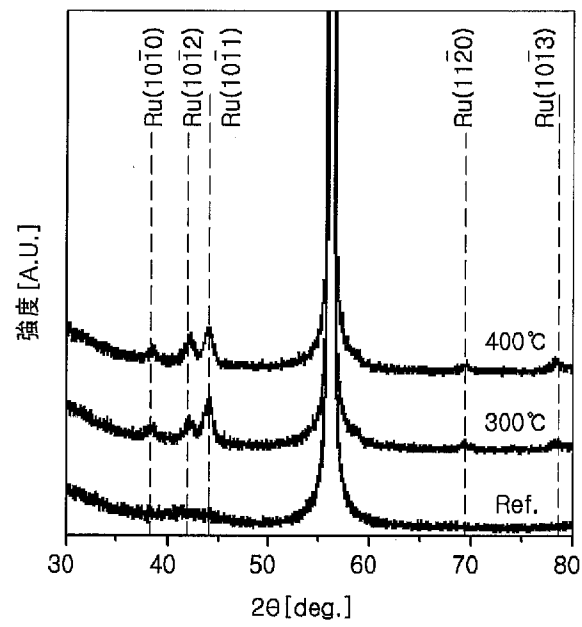
[図6]



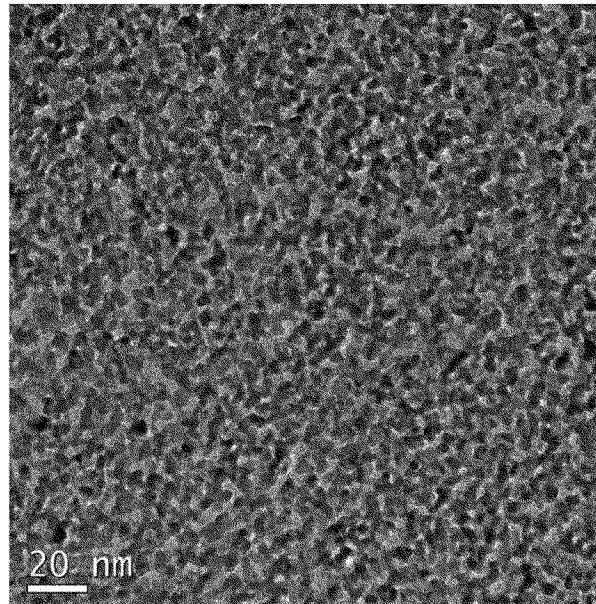
[図7]



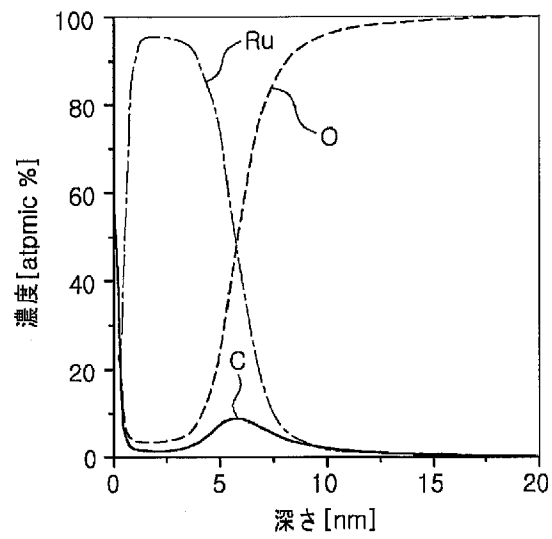
[図8]



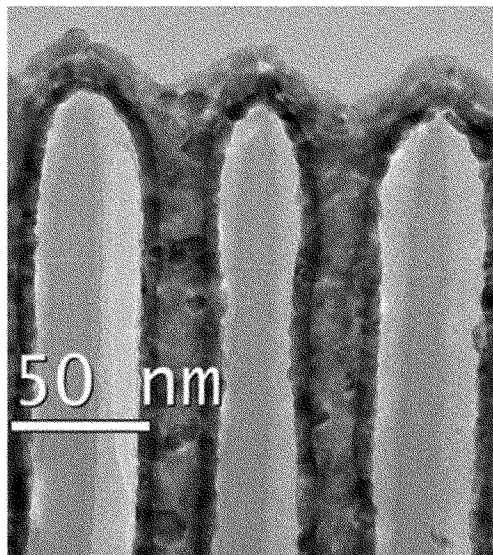
[図9]



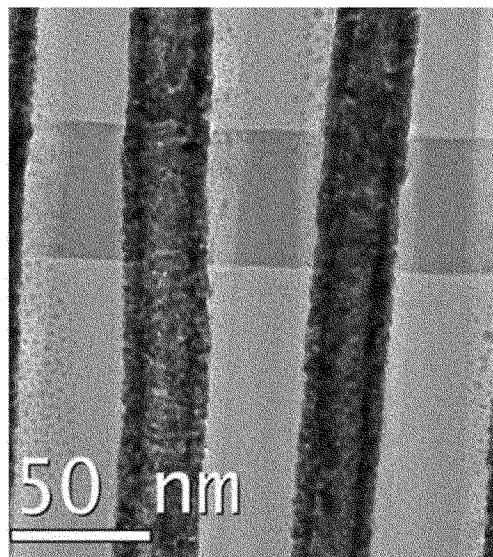
[図10]



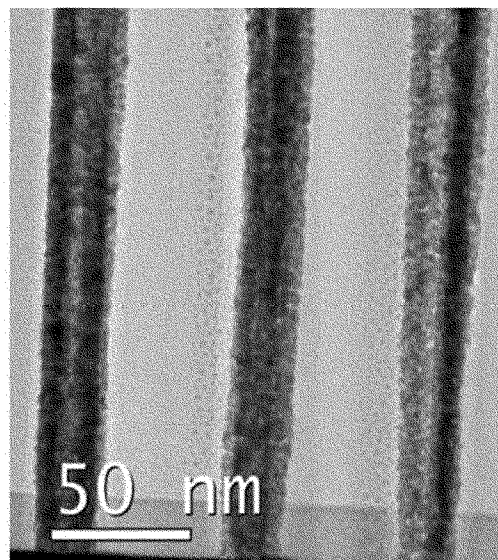
[図11a]



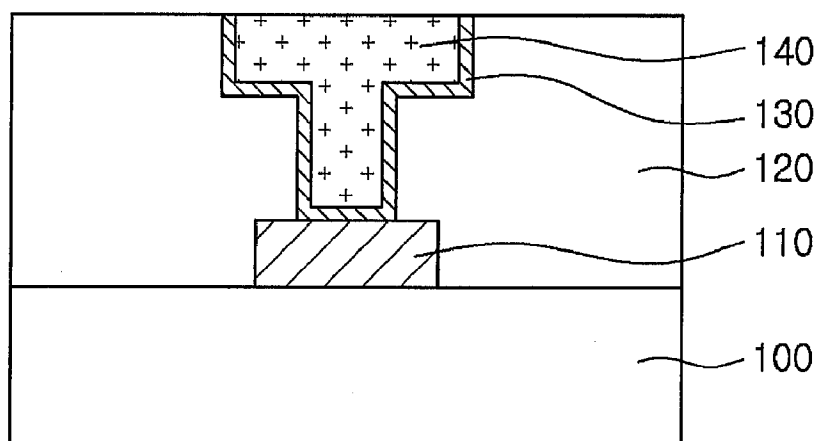
[図11b]



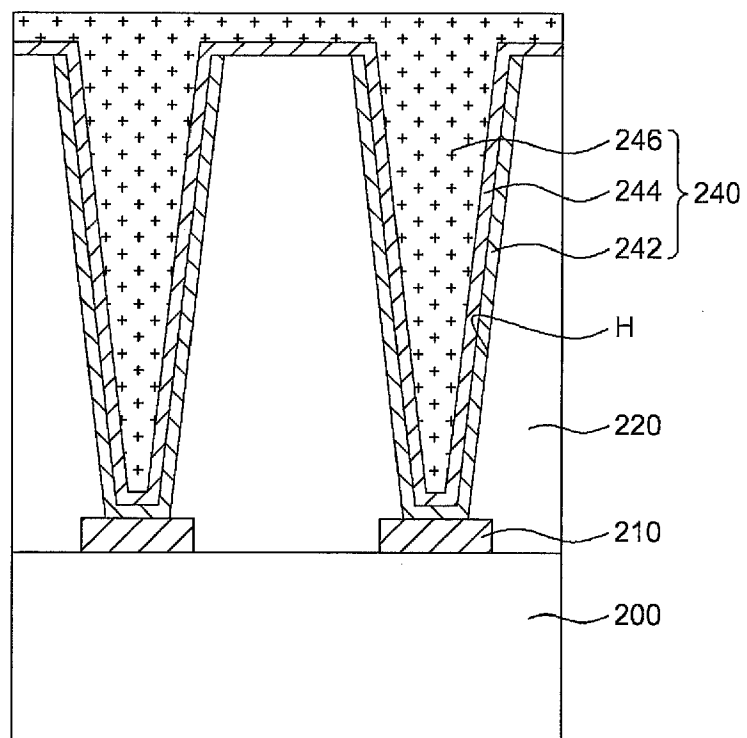
[図11c]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/285(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/285, C23C16/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-513983 A (Tokyo Electron Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), paragraph [0023] & US 2009/0226611 A1 & WO 2009/109934 A1 & KR 10-2010-0124807 A & CN 101965636 A & TW 200947559 A	1-9
Y	JP 2012-6858 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraph [0043] & US 2011/0318488 A1 & EP 2399923 A1 & KR 10-2011-0140097 A & TW 201211301 A	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 2015 (31.07.15)

Date of mailing of the international search report

11 August 2015 (11.08.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070143

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-106026 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 02 June 2011 (02.06.2011), paragraph [0054] & US 2011/0064879 A1 & CN 102031495 A & KR 10-2011-0029102 A & TW 201127979 A & EP 2339048 A1	1-9
A	JP 2010-165864 A (Fujitsu Semiconductor Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraph [0031] (Family: none)	1-9
A	JP 2009-46440 A (Tosoh Corp.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0044] to [0045] (Family: none)	1-9
A	JP 2013-253035 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 December 2013 (19.12.2013), entire text & US 2015/0087851 A1 & WO 2013/183703 A1 & TW 201410685 A & CN 104350061 A & KR 10-2015-0014532 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/285(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L21/285, C23C16/44			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y	JP 2011-513983 A（東京エレクトロン株式会社）2011.04.28, [0023] & US 2009/0226611 A1 & WO 2009/109934 A1 & KR 10-2010-0124807 A & CN 101965636 A & TW 200947559 A	1-9	
Y	JP 2012-6858 A（田中貴金属工業株式会社）2012.01.12, [0043] & US 2011/0318488 A1 & EP 2399923 A1 & KR 10-2011-0140097 A & TW 201211301 A	1-9	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 31.07.2015		国際調査報告の発送日 11.08.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 河合 俊英 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50 3238

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-106026 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ, エル. エル. シー.) 2011.06.02, [0054] & US 2011/0064879 A1 & CN 102031495 A & KR 10-2011-0029102 A & TW 201127979 A & EP 2339048 A1	1-9
A	JP 2010-165864 A (富士通セミコンダクター株式会社) 2010.07.29, [0031] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-46440 A (東ソー株式会社) 2009.03.05, [0044]-[0045] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-253035 A (田中貴金属工業株式会社) 2013.12.19, 全文 & US 2015/0087851 A1 & WO 2013/183703 A1 & TW 201410685 A & CN 104350061 A & KR 10-2015-0014532 A	1-9