

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4473378号
(P4473378)

(45) 発行日 平成22年6月2日 (2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日 (2010.3.12)

(51) Int.Cl.
H O 1 L 21/318 (2006.01)

F I
H O 1 L 21/318 C

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-289430	(73) 特許権者	599143601 チュ ジュ ワン 大韓民国 ソンナムシ プンダンク ソー ユンドン ハンヤン タウン 320-1 601
(22) 出願日	平成11年10月12日 (1999.10.12)		
(65) 公開番号	特開2000-195859 (P2000-195859A)		
(43) 公開日	平成12年7月14日 (2000.7.14)		
審査請求日	平成18年10月12日 (2006.10.12)		
(31) 優先権主張番号	1998-42154	(74) 代理人	100075258 弁理士 吉田 研二
(32) 優先日	平成10年10月9日 (1998.10.9)	(74) 代理人	100096976 弁理士 石田 純
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(72) 発明者	チュ ジュ ワン 大韓民国 ソンナムシ プンダンク ソー ユンドン ハンヤン タウン 320-1 601
		審査官	今井 淳一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高誘電体膜形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体工程装備で高誘電体膜を形成する方法において、
前記工程装備の反応器内に半導体基板を位置させる段階と、
前記半導体基板の上部にタンタル成分含有膜を形成する段階と、
前記タンタル成分含有膜を反応気体内で処理してタンタル窒化酸化膜に変換させる段階と、

前記タンタル窒化酸化膜の形成後に前記タンタル窒化酸化膜を非活性気体雰囲気内で熱処理する段階と、

を備え、

前記タンタル成分含有膜がタンタル酸化膜であり、

前記タンタル成分含有膜の形成段階でタンタルの原料として、 $TaCl_5$ 、 $Ta[N(CH_2O)_2]_5$ 、 $Ta[N(C_2O_5)_2]_5$ 、 $Ta[N(COR)_2]_5$ 、 $Ta[NR_2]_5$ 、 $Ta(OC_2H_5)_{5-n}(OCH_2CH_2OR)_n$ 及び $Ta(OC_2H_5)_5$ (但し、 $1 \leq n \leq 5$ 、 n は整数、 R はアルキル基) からなるタンタル成分含有化合物群から選択されたいずれか一つを使用し、

前記タンタル成分含有膜をタンタル窒化酸化膜に変換させる段階は熱処理またはプラズマ処理で行われ、

前記反応気体が、少なくとも、 N_2 、 NH_3 及び N_2O からなる窒素成分含有気体群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする高誘電体膜形成方法。

【請求項 2】

半導体工程装備で高誘電体膜を形成する方法において、
 前記工程装備の反応器内に半導体基板を位置させる段階と、
 前記半導体基板の上部にタンタル成分含有膜を形成する段階と、
 前記タンタル成分含有膜を反応気体内で処理してタンタル窒化酸化膜に変換させる段階と、
 前記タンタル窒化酸化膜の形成後に前記タンタル窒化酸化膜を非活性気体雰囲気内で熱処理する段階と、
 を備え、
 前記タンタル成分含有膜がタンタル窒化膜であり、
 前記タンタル成分含有膜の形成段階でタンタルの原料として、 $TaCl_5$ 、 $Ta[N(CH_3O)_2]_5$ 、 $Ta[N(C_2O_5)_2]_5$ 、 $Ta[N(COR)_2]_5$ 、 $Ta[NR_2]_5$ 、 $Ta(OC_2H_5)_{5-n}(OCH_2CH_2OR)_n$ 及び $Ta(OC_2H_5)_5$ (但し、 $1 \leq n \leq 5$ 、 n は整数、 R はアルキル基) からなるタンタル成分含有化合物群から選択されたいずれか一つを使用し、
 前記タンタル成分含有膜をタンタル窒化酸化膜に変換させる段階は熱処理またはプラズマ処理で行われ、
 前記反応気体が、少なくとも、 O_2 、 O_3 及び N_2O からなる酸素成分含有気体群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする高誘電体膜形成方法。

10

【請求項 3】

前記タンタル窒化酸化膜内で窒素対酸素の化学量論的組成比が $1 : 9 \sim 3 : 2$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高誘電体膜形成方法。

20

【請求項 4】

前記タンタル窒化酸化膜の形成後に前記タンタル窒化酸化膜を酸素成分含有化合物気体、窒素成分含有化合物気体及び水素成分含有化合物気体からなる気体群から選択されたいずれか一つのプラズマを用いてプラズマ処理する段階をさらに備えることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高誘電体膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は誘電体膜形成方法に係り、特に半導体素子に用いられる高誘電体膜を形成する方法に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

半導体素子の集積度が高くなるにつれて、セルの面積は急激に縮小する趨勢にあるが、セル面積の減少にも拘わらず半導体素子が優れた特性をもつためにはセル静電容量を一定量以上に保たなければならない。従って、セル動作に要する静電容量はそのまま維持しながら半導体素子の信頼性も確保できる工程開発が、現在いろいろの半導体装置で解決すべき一番大きい課題として台頭している。

【0003】

半導体素子のキャパシタにおいて、シリコン窒化物及びシリコン酸化膜の複合層を誘電体膜として用いる $NO(Nitride-Oxide)$ キャパシタが従来は多く用いられた。ところが、このような NO キャパシタは、キャパシタ用電極の表面積を増加させるために半球形シリコンを利用しても、現在半導体素子で要求される高誘電率を満していない実状である。その理由はシリコン窒化膜とシリコン酸化膜の誘電率がそれぞれ 7 と 3.5 で、低い値を有するためである。

40

【0004】

一方、シリコン窒化膜及びシリコン酸化膜の複合層が有する低誘電率の短所を補完するために、最近、高誘電体膜材料として採用されて用いられるタンタル酸化膜 Ta_2O_5 は誘電率が 25 程度で、比較的高い値を有する。しかし、タンタル酸化膜内の酸素が欠乏する現

50

象がよく生ずるため、誘電率が低下し漏れ電流が大きく増加して所望の電気的特性を満たしていない実状である。なお、上部電極として普通用いられる多結晶シリコンや金属窒化膜などとの界面特性が悪く、且つ高い固有応力 (i n t r i n s i c s t r e s s) 状態にあるため電気的特性も劣悪であり、改善点が多く残っている状態である。

【 0 0 0 5 】

しかも、従来技術の方法によってキャパシタ用誘電体膜としてタンタル酸化膜を用いる場合、残留ガスや副産物、そして大気に露出される時に吸着された水分によってタンタル酸化膜内で酸素欠乏が深化して漏れ電流が増加するという問題がある。また、タンタル酸化膜の形成後、酸素雰囲気中でウェーハを熱処理する時に、800以上の高温でガスがオーバーフロー (o v e r - f l o w) され、非晶質としてのタンタル酸化膜が柱状 (c o l u m n a r) 構造に決定化される。この際、結晶粒界に沿って酸素が速く拡散するため、下部電極として多結晶シリコンを用いる場合、多結晶シリコン層とタンタル酸化膜との間にシリコン窒化酸化膜 SiON が厚く形成されるが、これは全体キャパシタの静電容量を減少させる原因となる。一方、キャパシタの上部電極として金属窒化物が主に用いられるが、この金属窒化物がタンタル酸化膜と反応を生じて誘電特性を劣化させるのみならず、タンタル酸化膜と金属窒化物間の接着性 (a d h e s i o n) が悪くてキャパシタの電気的特性が劣化する。

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

そこで、出願人は韓国特許出願 (出願番号 : 第 9 8 - 3 1 7 6 6 号、第 9 8 - 3 2 1 0 6 号) においてタンタル酸化膜 Ta_2O_5 の代わりにタンタル窒化酸化膜を用いる半導体素子製造方法を提案した。しかし、前記先行出願で提示した方法はタンタル、窒素及び酸素成分を含んだそれぞれの気体を互いに反応させてタンタル窒化酸化膜を直接形成するものであって、既存の半導体製造工程で既に工程条件の確立されたタンタル酸化膜またはタンタル窒化膜の形成工程をそのまま利用することができない。よって、タンタル窒化酸化膜を直接形成するための最適化された工程条件を見つける必要がある。

【 0 0 0 7 】

従って、本発明の目的は、従来の技術で採用した誘電体膜の代わりに優れた高誘電体膜特性と安定性を有する新しい誘電体膜としてのタンタル窒化酸化膜を形成する方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の他の目的は、既に確立された工程条件をできる限り変わりなく用いるタンタル窒化酸化膜形成方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

前記目的を解決するために、本発明の高誘電体膜形成方法は、半導体工程装置で高誘電体膜を形成する方法において、前記工程装置の反応器内に半導体基板を位置させる段階と、前記半導体基板の上部にタンタル成分含有膜を形成する段階と、前記タンタル成分含有膜を反応気体内で処理してタンタル窒化酸化膜に変換させる段階とを備えることを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

前記タンタル成分含有膜を形成する過程では、タンタルの原料として、 TaCl_5 、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{CHO})_2]_5$ 、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{O}_5)_2]_5$ 、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{COR})_2]_5$ 、 $\text{Ta}[\text{NR}_2]_5$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{5-n}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR})_n$ 及び $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ からなるタンタル含有化合物群から選択されたいずれか一つを使用することが好ましい。但し、 $1 \leq n \leq 5$ 、 n は整数、 R はアルキル基である。

【 0 0 1 1 】

本発明において、タンタル成分含有膜をタンタル窒化酸化膜に変換させる段階は、熱処理またはプラズマ処理で行うことができる。

【 0 0 1 2 】

この際、前記タンタル成分含有膜がタンタル酸化膜であれば、前記反応気体は少なくとも N_2 、 NH_3 及び N_2O からなる窒素成分含有気体群から選択されたいずれか一つであることが好ましい。

【0013】

もし、前記タンタル成分含有膜がタンタル窒化膜であれば、前記反応気体は少なくとも O_2 、 O_3 及び N_2O からなる酸素成分含有気体群から選択されたいずれか一つであることが好ましい。

【0014】

また、変換されたタンタル窒化酸化膜 (TaO_xN_y) 内で窒素対酸素の化学量論的組成比 ($y:x$) が $1:9 \sim 3:2$ の範囲内にあるように処理することが好ましい。

10

【0015】

一方、前記タンタル窒化酸化膜の膜質を向上させるために、その形成段階後に前記タンタル窒化酸化膜を非活性気体雰囲気内で熱処理することもでき、前記タンタル窒化酸化膜を酸素成分含有化合物気体、窒素成分含有化合物気体及び水素成分含有化合物気体からなる気体群から選択されたいずれか一つのプラズマを用いてプラズマ処理することもできる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態（以下、実施形態とする）をタンタル成分含有膜によって次の2種に分けて説明する。

【0017】

20

〔第1実施形態〕

まず、半導体基板上にタンタル成分含有膜であるタンタル酸化膜を形成する。タンタル成分含有膜の形成段階でタンタルの原料として、 $TaCl_5$ 、 $Ta[N(CHO)_2]_5$ 、 $Ta[N(C_2O_5)_2]_5$ 、 $Ta[N(COR)_2]_5$ 、 $Ta[NR_2]_5$ 、 $Ta(OC_2H_5)_{5-n}(OCH_2CH_2OR)_n$ 及び $Ta(OC_2H_5)_5$ からなる、タンタル成分含有化合物群から選択されたいずれか一つを使用することができる（但し、ここで $1 \leq n \leq 5$ 、 n は整数、 R は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_8 または C_4H_{10} などのアルキル基）。この際、タンタル酸化膜の形成段階では、タンタル原料化合物ガスを $1.667 \times 10^{-10} [m^3/S]$ ($0.01 [sccm]: sccm$ は $standard\ ccm/min$) $\sim 1.667 \times 10^{-5} [m^3/S]$ ($1 [slm]: 1 [standard\ liter/min]$) の範囲内の流量（流動速度）で反応器内に供給し、蒸着圧力を $0.1333 [Pa]$ ($1 [mTorr]$) $\sim 13330 [Pa]$ ($100 [Torr]$) の範囲内で、蒸着温度を $100 \sim 900$ 範囲内でそれぞれ設定して蒸着工程を行うことが好ましい。そして、前記タンタル酸化膜の形成段階において、タンタル原料化合物ガスに酸素成分含有気体、水素成分含有気体、非活性気体及び非活性元素含有気体よりなる気体群から選択された少なくともい

ずれか一つの気体を一緒に使用することもできる。その次に形成されたタンタル酸化膜を N_2 、 NH_3 及び N_2O からなる窒素成分含有気体群から選択された少なくともい

ずれか一つの反応気体内で熱処理またはプラズマ処理してタンタル窒化酸化膜に変換させる。この時、工程条件を適切に調節し、変換されたタンタル窒化酸化膜 (TaO_xN_y) 内の窒素対酸素の化学量論的組成比 ($y:x$) が $1:4$ ($20:80$) となるようにする。その後、

タンタル窒化酸化膜の膜質を改善するために非活性気体の雰囲気中で熱処理を行う。ここで、非活性気体の代わりに酸素成分含有化合物気体、窒素成分含有化合物気体及び水素成分含有化合物気体よりなる気体群から選択されたいずれか一つを反応器に供給し、このプラズマでタンタル窒化酸化膜を処理してもよい。

30

40

【0018】

〔第2実施形態〕

まず、半導体基板上にタンタル窒化膜を形成する。前記タンタル窒化膜の形成段階でタンタルの原料として、 $TaCl_5$ 、 $Ta[N(CHO)_2]_5$ 、 $Ta[N(C_2O_5)_2]_5$ 、 $Ta[N(COR)_2]_5$ 、 $Ta[NR_2]_5$ 、 $Ta(OC_2H_5)_{5-n}(OCH_2CH_2OR)_n$ 及び $Ta(OC_2H_5)_5$ からなるタンタル成分含有化合物群から選択されたいずれか一つを

50

使用することができる（但し、ここで $1 \leq n \leq 5$ 、 n は整数、 R は CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_8 または C_4H_{10} などのアルキル基）。この際、タンタル酸化膜の形成段階は、タンタル原料化合物ガスを $1.667 \times 10^{-10} [\text{m}^3/\text{S}]$ ($0.01 [\text{sccm}]$: sccm は standard cc/min) $\sim 1.667 \times 10^{-5} [\text{m}^3/\text{S}]$ ($1 [\text{slm}]$: $1 [\text{standard liter/min}]$) の範囲内の流量（流動速度）で反応器内に供給し、蒸着圧力を $0.1333 [\text{Pa}]$ ($1 [\text{mTorr}]$) $\sim 13330 [\text{Pa}]$ ($100 [\text{Torr}]$) 範囲内で、蒸着温度を $100 \sim 900$ 範囲内でそれぞれ設定して蒸着工程を行うことが好ましい。そして、前記タンタル窒化膜の形成段階において、タンタル原料化合物ガスに NH_3 、窒素成分含有気体及び水素成分含有気体またはこれらの組合せを使用することができる。その次に形成されたタンタル窒化膜を O_2 、 O_3 及び N_2 からなる酸素成分含有気体群から選択された少なくともいずれか一つの反応気体内で熱処理またはプラズマ処理してタンタル窒化酸化膜に変換させる。この時にも、工程条件を適切に調節し、変換されたタンタル窒化酸化膜 (TaO_xN_y) 内の窒素対酸素の化学量論的組成比 ($y : x$) が $1 : 4$ ($20 : 80$) となるようにする。その後、タンタル窒化酸化膜の膜質を改善するための処理は第 1 実施形態と同様の方法を行ってもよい。

10

【0019】

【発明の効果】

本発明による効果は次の通りである。

【0020】

第 1 として、既存のシリコン窒化膜及びシリコン酸化膜の複合層もしくはタンタル酸化膜を代替することのできる、高い誘電率と熱安定性を有するタンタル窒化酸化膜を形成することにより、上・下部電極との界面異質感が少なく、酸素空隙による漏れ電流の問題がなく、静電容量に優れたキャパシタを形成することができる。

20

【0021】

第 2 として、タンタル窒化酸化膜をタンタル酸化膜もしくはタンタル窒化膜から変換させて形成するため、既に確立された工程を用いることができる。従って、別途の工程確立のための努力を節減することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 4 4 3 6 4 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 6 3 4 4 2 (J P , A)
特開昭 6 3 - 1 2 6 2 6 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01L 21/318