申請日期：88.12.12	案號：89126477
類別：C23C16/02	

（以上各欄由本局填註）

發明專利說明書 554064

一、發明名稱	中文	使用化學氣相沉積並改變方法條件以形成釕膜之方法及其形成之釕膜
	英文	METHOD OF FORMING RUTHENIUM FILM USING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION WITH CHANGE IN PROCESS CONDITIONS AND RUTHENIUM FILM FORMED THEREBY
二、發明人	姓名（中文）	1.元晳俊 2.柳次英
	姓名（英文）	1.SEOK-JUN WON 2.CHA-YOUNG YOO
	國籍	1.南韓 2.南韓
	住、居所	1.大韓民國漢城市冠岳區奉天7洞1603-25番地 2.大韓民國京畿道水原市勸善區金谷洞530番地LG VILLAGE 203棟1302號
三、申請人	姓名（名稱）（中文）	1.韓商三星電子股份有限公司
	姓名（名稱）（英文）	1.SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.
	國籍	1.南韓
	住、居所（事務所）	1.大韓民國京畿道水原市八達區梅灘洞416番地
	代表人姓名（中文）	1.尹鍾龍
	代表人姓名（英文）	1.JONG-YONG YUN

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
南韓 KR	1999/12/23	99-61337	無
南韓 KR	2000/03/10	00-12056	無

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
無		

五、發明說明（1）

發明背景

1. 發明範疇

本發明係關於釕(Ru)膜之沉積，較詳言之，係關於使用化學氣相沉積(CVD)而形成Ru膜之方法以及藉以所形成之Ru膜。

2. 相關技藝之敘述

半導體積體電路中極少使用貴金屬例如釕(Ru)、鉑(Pt)、銥(Ir)和鋨(Os)，但是最近，已積極研究使用此等貴金屬或其經氧化之物質作為電容器之下面或上面電極。這是因為電容器的所需要之電特性使用聚矽不能獲得，當使用一種物料例如具有高介電常數的Ta_2O_5、BST((Ba、Sr)TiO_3)或PZT((Pb、Zr)TiO_3)作為介電薄膜時，一般使用聚矽作為電極材料。特別，因為Ru具有優良之漏流特性且較Pt更易蝕刻，所以注意力集中在使用Ru膜作為電容器之電極。

習慣上，Ru膜係由噴濺方法予以形成。根據噴濺方法，將Ru膜稠密形成並獲得良好表面形態學，藉以獲得具有優良漏流特性和優良電阻特性之Ru膜。然而，噴濺方法具有不良階段覆蓋率之缺點，因此當形成三因次形狀之電極例如圓筒形狀或翅片形狀時它不適合。

業已建議CVD方法來克服噴濺方法的不良階段覆蓋率。在CVD方法中，Ru係使用氣化之Ru來源氣體及一種還原氣體(一種催化劑)予以沉積在基材上或中間層介電層上以便可獲得優良之階段覆蓋率。然而，經由CVD方法所形成之

五、發明說明 (2)

Ru膜的表面形態學較經由噴濺方法所形成之Ru膜者低劣以致使用CVD方法，難以獲得所需要之漏流及電阻特性。因此，需要一種CVD方法以便獲得具有良好階段覆蓋率及良好表面形態學之Ru膜。

發明總結

為了滿足上述需要，本發明的第一目的在提供形成具有良好階段覆蓋率和電特性之釕膜的方法。

本發明的第二目的在提供具有良好階段覆蓋率和電特性之釕膜。

因此，為了達到第一目的，本發明提供使用化學氣相沉積並改變方法條件以形成釕膜之方法。在起始步驟中，將沉積室維持在相當高壓力下，並將氧氣，即：反應物氣體以相當大流速而供應以便稠密形成釕晶種在基材上。在稍後步驟中，將沉積室維持在相當低壓力下，並將氧氣以相當小流速而供應來容許釕以所有方向環繞晶種而快速生長。換言之，在起始步驟中，釕的成核速率較其生長速率快速而在稍後步驟中，釕的生長速率較其成核速率快速。

起始步驟中之稠密和均勻成核作用產生良好階段覆蓋率，而在稍後步驟中，在所有方向之生長則產生良好表面形態學。因此，可獲得具有優良階段覆蓋率和優良電特性例如漏流特性和電阻特性之釕膜。

除去所述之方法條件以外，即：室壓力和氧氣流速，溫度亦影響釕膜的階段覆蓋率和電特性。在起始步驟中溫度宜較稍後步驟中者較低。

五、發明說明 (3)

為了達到第二目的，本發明提供經化學氣相沉積之釕膜。關於經包含在釕膜中之氧的濃度剖面圖，自下層的表面至經預定之厚度，它是相當高，在經預定之厚度時它快速降低，自經預定之厚度向著釕膜的頂表面，它是相當低且實質上恒定，以致氧氣濃度剖面圖實質上接近階段功能。

圖式之簡述

本發明的上述目的和優點經由參照附隨之圖式詳述其較使具體實施例將變成更顯然可見，此等圖式中：

圖1是經由掃描電子顯微鏡(SEM)所攝之在經預定沉積條件下化學氣相所沉積之釕(Ru)膜表面之照片；

圖2是經由SEM所攝之在另外經預定沉積條件下化學氣相所沉積之Ru膜表面之照片；

圖3是經由SEM所攝之在更另外經預定沉積條件下化學氣相所沉積之Ru膜表面之照片；

圖4是一幅概念圖表舉例說明在不同室壓力及在不同基材溫度下化學氣相所沉積之Ru膜的形態學上分佈；

圖5是一幅概念圖表舉例說明在不同室壓力及在不同氧氣流速下化學氣相所沉積之Ru膜的形態學上分佈；

圖6是根據本發明之具體實施例，形成Ru膜的方法之流程圖；

圖7是經由SEM所攝之根據本發明之具體實施例化學氣相所沉積之Ru膜表面之照片；

圖8是一幅圖表舉例說明：使用X射線繞射方法分析經由

五、發明說明 (5)

是固體。作為源氣體，將固體源熔化並氣化，及將液體源直接氣化。使用氧氣作為反應物氣體(催化劑)用以自Ru源氣中分離Ru源子及沉積彼等在基材上。在沉積期間，可使用一種惰性氣體例如氬或氮作為載體氣體以便順暢供應源氣體或反應物氣體以及作為沖洗氣以便沖洗沉積室。

一般情況：Ru膜係在數托至數十托之室壓力下，使用數十乃至數千sccm之氧氣流速及在250-450℃之基材溫度下予以化學氣相沉積歷數分鐘。在習用之CVD方法中，Ru膜係在恒定條件下沉積。然而，本發明係使用CVD方法同時改變方法條件而沉積Ru膜。

在敘述本發明之具體實施例前，將敘述在固定方法條件下所實施之習用沉積方法。

當Ru膜經由CVD方法予以形成時，影響電特性例如漏流特性和電阻特性之表面形態學或階段覆蓋率係以方法條件為基準而變更。根據方法條件，獲得Ru膜其上Ru粒無序生長成為無數針狀如圖1中所示(下文中稱為針形Ru膜)或獲得Ru膜其上Ru粒無序生長成為薄片如圖2中所示(下文中稱為片形Ru膜)。另種方式，獲得如圖3中所示，Ru膜其上Ru粒稀疏生長成為好像膨體岩石之形狀(下文中稱為岩石形狀Ru膜)。圖1至3中所示之Ru膜予以化學氣相沉積時之方法條件大致如下：

圖1之Ru膜-基材溫度：350℃；壓力：19托；氧氣流速：750 sccm。

圖2之Ru膜-基材溫度：350℃；壓力：1托；氧氣流速：

五、發明說明（6）

750 sccm。

圖3之Ru膜-基材溫度：350℃；壓力：1托；氧氣流速：150 sccm。

除去上述三種條件以外，由於在不同條件下沉積Ru膜之結果，可見：經由CVD方法所沉積之Ru膜顯示下列趨勢：如圖1中所示之針狀Ru膜係在低基材溫度、高室壓力及使用大氧氣流速而獲得。在另一方面，如圖3中所示之岩石狀Ru膜係在高基材溫度、低室壓力及使用小氧氣流速而獲得。如圖2中所示之薄片形Ru膜係在上述兩條件間之條件下而獲得。如圖4與5中所示，Ru膜之形態學係以基材溫度、室壓力和氧氣流速為基準而變更。以形態學為基準之針狀、薄片狀和岩石形Ru膜的特性如下。

首先，針形Ru膜係自以一個方向快速生長而在其他方向緩慢生長之Ru粒而產生。在針形Ru膜中，稠密形成核，但是表面形態學不良（即：表面極粗糙）以致薄膜電阻大且當使用Ru膜作為電容器之下面電極時漏流增加。關於岩石形Ru膜，以每一方向均勻生長之Ru粒但是核並未稠密形成。因此，當沉積厚岩石形Ru膜時，表面形態學較針形Ru膜者為佳且薄膜電阻低。然而，當將岩石形Ru膜薄沉積時，將核稀少形成，而因此暴露下面層。因此，難以沉積厚岩石形狀Ru膜。薄片形狀Ru膜之特性位於針形Ru膜和岩石形Ru膜兩者特性之間。

當使用Ru膜作為具有高整合密度之半導體裝置中三因次形狀例如圓柱形的電容器電極時，需要將薄膜（舉例而

五、發明說明 (7)

言，小於1000 Å之厚度)均勻沉積而具有良好階段覆蓋率及優良電特性。因此，難以照原樣使用針形Ru膜或岩石形Ru膜作為電容器電極。雖然可使用薄片形Ru膜(其係針形Ru膜與岩石形Ru膜間之「折衷」)，但是每一種所需要之特性不能滿意。

在本發明的具體實施例中，具有良好階段覆蓋率及良好表面形態學之Ru膜係由以至少兩個步驟沉積且改變方法條件而獲得。如圖6中所示，在起始沉積階段中，Ru係在步驟S110中，可使成核速率大於生長速率之條件下(即：在產生針形之條件下)予以沉積而形成稠密且均勻Ru粒。稍後，Ru係在步驟S130中，可使生長速率大於成核速率之條件下(即：在產生岩石形狀之條件下)予以沉積而均勻生長Ru粒。

更明確言之，在起始階段中，將Ru沉積歷5秒至5分鐘同時維持室壓在10-50托(更佳是20-40托)及維持氧氣流速在500至2000 sccm(更佳是1000至1500 sccm)。稍後，沉積Ru直至獲得所需要厚度的Ru膜同時維持室壓在0.05-10托(更佳是0.1至3托)及維持氧氣流速在10-300 sccm(更佳是50至150 sccm)。舉例而言，當使用氣化之$Ru(EtCp)_2$作為Ru源氣時，可將$Ru(EtCp)_2$的100%未經稀釋之溶液以0.01-0.3 ccm之流速供應或可將與一種溶劑(例如四氫呋喃(THF))混合之$Ru(EtCp)_2$以0.01-0.3 ccm之流速供應。可將基材溫度維持在250至450℃(更佳在300-350℃)。另種方式，在起始步驟中基材溫度可能低而在稍後步驟中可

五、發明說明（8）

能高（在上述範圍以內）。當將基材溫度在步驟間改變時，兩步驟中溫度間之差較佳是10-30℃。可將基材溫度逐步或連續改變。亦可採室壓及氧氣流速逐步或連續改變。

雖然在上述中將至少兩條件例如室壓和氧氣流速同時改變，但是在室壓力、氧氣流速和基材溫度三條件中，可改變僅一個條件來調整成核速率和生長速率，藉以轉變形成針狀Ru膜時之條件成為形成岩石形狀Ru膜之條件。即：在起始步驟中，建立形成針形Ru膜之條件然後在稍後步驟中建立形成岩石形狀Ru膜之條件，係經由僅改變圖4和5中所示之三條件中之一條件並固定其餘兩條件。在生產力方面，更佳改變室壓力或氧氣流速而非基材溫度因為為獲得所需要之溫度須時較久。

圖7是經由SEM所攝之根據本發明具體實施例經化學氣相沉積之Ru膜表面的照片。圖7的Ru膜係由以兩步驟過程來沉積連同改變室壓力和氧氣流速而獲得。在第一步驟中，將Ru沉積歷大約1分鐘同時維持室壓在大約19托及維持氧氣流速在大約750 sccm。在第二步驟中，將Ru沉積歷大約1分鐘同時維持室壓在大約5托並維持氧氣流速在大約100 sccm。在兩個步驟期間，維持基材溫度在大約350℃。

述及圖7，所產生之Ru膜相似於圖3之岩石形Ru膜但其表面較平滑且與圖3的Ru膜相比較，係較稠密而形成（圖7之照片較圖1至3者更放大大約1.5倍）。在本發明之具體實施例中，實現稠密成核，而因此在第一步驟中形成薄晶種層，而在第二步驟中Ru係環繞薄晶種層上之晶種為中心在

五、發明說明（9）

所有方向均勻生長，以致Ru生長成為岩石形或柱狀形Ru膜較圖3的岩石狀Ru膜稠密得多。可認為這現象係根據本發明具體實施例的Ru膜之表面形態學較習見之針形，薄片形或岩石形Ru膜者好得多的原因。

可將根據本發明以兩步驟沉積所形成之Ru膜的特性與習見之針形，薄片形和岩石形等Ru膜的特性比較。

圖8是一幅圖表舉例說明使用X射線繞射方法分析此等Ru膜樣品之每一方向生長速率的結果。自圖8的結果可見：在針形樣品的情況中，總尖峰強度低而Ru粒並未以(002)方向生長(002)方向是六邊形緊密堆積結構的Ru膜中最稠密表面。在岩石形狀樣品的情況中可見：粒子以(002)方向生長多於在其他樣品中。根據本發明以兩步驟沉積所形成之樣品顯示與薄片形狀樣品者相似特性。經認為：粒子係以與薄片形樣品中之相同方向而生長甚至當沉積Ru時以致使在起始步驟中將針形Ru膜形成為晶種層而在稍後步驟中形成岩石形Ru膜。然而，因為在起始步驟中實現極稠密成核作用，所以根據本發明所形成之樣品的形態學極優良。

述及圖9，此圖舉例說明：使用X射線繞射方法，分析經由噴濺方法所沉積之Ru膜的結果，主體Ru的主峰(101)例如經由CVD方法所沉積之圖8中Ru膜者不出現。所出現者是峰(002)它是主峰是最稠密表面，特別在高溫下(例如400℃)。自此事實判斷：由於在高溫下噴濺之特性，顆粒係以向著高密度之方向而生長，即：原子與基材間之物理碰

五、發明說明（10）

撞。

為了證明：經由上述之CVD方法所沉積之Ru膜不是氧化釕(RuO_2)膜而是Ru膜，使用X射線繞射方法分析經由CVD方法所沉積之氧化釕薄膜的結果示於圖10中。述及圖10，氧化釕膜的尖峰位置與經由CVD方法所沉積之圖8中Ru膜者十分不同。此現象顯示：經由本發明的CVD所形成之Ru膜不具有氧化釕膜的相唯彼等含有氧作為雜質。

圖11是一幅圖表，舉例說明：使用次級離子質譜儀（SIMS）分析經包含在Ru膜中之氧氣的濃度剖面圖，其係以根據本發明之方法及上述之習用方法經沉積在矽氧化物膜上之Ru膜深度為基準。圖11中，水平軸指示Ru膜之深度而垂直軸指示自Ru膜所分離之次級離子的所計數數目。參考數字100指示針狀Ru膜，參考數字110指示岩石形狀Ru膜，參考數字120指示薄片形狀Ru膜，參考數字130指示經由根據本發明之兩步驟沉積所形成之Ru膜而參考數字140指示經由噴濺方法所沉積之Ru膜。

述及圖11，因為針形Ru膜100係在高室壓力並具有大氧氣流速時予以沉積，所以其氧濃度剖面圖最高且恒定。關於岩石形Ru膜110和薄片形Ru膜120，當深度增加時，氧濃度剖面圖緩慢而連續增加，關於經由本發明的兩步驟沉積所形成之Ru膜130，氧濃度剖面圖是恒定且自表面下降至一經預定深度然後快速增加。如上所述，這是因為在根據本發明之兩步驟沉積中在第一步驟中，氧流速大而在第二步驟中小。關於經由噴濺方法所沉積之Ru膜140，氧濃度

五、發明說明（11）

剖面圖是低且恒定自表面下降至一經預定深度，然後緩慢增加。

然而，經假定：經由噴濺方法所形成之Ru膜顯示低而恒定氧濃度剖面圖因為由於噴濺之特性，Ru膜可能僅含有經包括在噴濺室內大氣中之少量的氧。該項事實：圖11的Ru膜140的氧濃度剖面圖自Ru膜之經預定深度而增加可認為是：經包含在矽氧化物膜（它是Ru膜的一個下面層）中之氧被分離且予以計數。因此，可能寧願認為：Ru膜140的氧濃度剖面圖之增加係由分析時SIMS設備之極限或誤差而產生。考慮到分析時SIMS設備的此誤差，在Ru膜130的實質上氧濃度剖面圖中。（此Ru膜係由本發明的兩步驟沉積予以化學氣相沉積），相對應曲線之斜率在點線150上將較為尖銳，實質上接近於階梯函數之圖。點線150指示：在兩步驟沉積期第一步驟中所沉積之Ru膜與第二步驟中所沉積之Ru膜間的邊界。

圖12是一幅圖表舉例說明：所測得之Ru膜的薄膜電阻。在圖12中，各參考數字指示具有以不同氧氣流速為基準之不同薄膜電阻之Ru膜。參考數字210指示：以150 sccm之氧氣流速所形成之Ru膜。參考數字220指示以350 sccm之氧氣流速所形成之Ru膜。參考數字230指示以750 sccm之氧氣流速所形成之Ru膜。參考數字240指示以1500 sccm之氧氣流速所形成之Ru膜。參考數字250指示整體Ru膜。述及圖12，可見：如先前所述，針形Ru膜之薄膜電阻（在高室壓力連同大氧氣流速所形成）的薄膜電阻高，岩石形Ru

五、發明說明（12）

膜（在低室壓力連同小氧氣流速所形成）的薄膜電阻低。雖然根據本發明具體實施例之Ru膜在圖12中不能予以舉例說明因為Ru膜係以兩步驟予以沉積，但是根據本發明具體實施例所形成之Ru膜的薄膜電阻是小於或等於20 $\mu\Omega\cdot$cm，它顯示良好電阻特性。

圖13是一幅圖表，舉例說明Ru膜的反射，其指示表面形態學，即：表面的粗糙度。在圖13中，每種Ru膜的反射係以對於經設定為100之矽表面的反射之相對數值而表示。述及圖13，可見：針形Ru膜的表面最粗糙，經由噴濺方法所沉積之Ru膜的表面最平滑而以根據本發明一具體實施例之兩步驟所化學氣相沉積之Ru膜表面之平滑度係相似於經由噴濺方法所形成之Ru膜者，其係良好。

同時，在經由以兩步驟沉積在矽氧化物膜上而形成Ru膜後，具有大約1 μm深度的溝，量計Ru膜的階段覆蓋率。另外，經由以兩步驟沉積在具有大約1 μm深度之溝的氧化鉭（Ta_2O_5）膜上而形成Ru膜後，量計Ru膜的階段覆蓋率。在上述兩情況中，每一Ru膜的階段覆蓋率是大約70-90%，它是良好。應特別提及：特別當第二步驟中之溫度高於第一步驟中者時，獲得較佳之階段覆蓋率。

圖14A與14B是經由SEM所攝之Ru膜的表面和截面照片，此膜係在根據本發明之下列條件下經形成在氧化鉭膜上。

室壓力：19托（第一步驟）→1托（第二步驟）

氧氣流速：750 sccm（第一步驟）→100 sccm（第二步驟）

基材溫度：315℃（第一步驟）→330℃（第二步驟）

五、發明說明（13）

沉積時間：1分鐘（第一步驟）→3分鐘（第二步驟）

述及圖14A和14B，可見：將根據本發明所形成之Ru膜均勻沉積。

經由CVD方法所形成之Ru膜可包括少量的碳（其係經包含在釕之源氣中）及氧（供應它作為反應物氣體）作為雜質。其較佳者為：經包含在Ru膜中雜質的數量少，因為雜質能使Ru膜之電特性退化，尤其，碳通常增加Ru膜之電阻。

因此，在本發明之具體實施例中，熱處理可在氧或臭氧大氣中予以實施來改良Ru膜之電特性。如圖6中所述，當以兩步驟沉積Ru時，在步驟S120或S140中，熱處理係在第一沉積步驟S110後或第二步驟S130後，1至100托之壓力和240-450℃溫度下於氧或臭氧大氣中就地或非就地實施。經由如此操作，可移除經包含在Ru膜中係為雜質之碳而藉以改良Ru膜的電特性。在熱處理期間，可供應惰性氣體例如氬或氮。

圖15是一種實例的截面圖，在此實例中將根據本發明所形成之Ru膜施加至電容器之上部及/或下部電極上。述及圖15，首先將下部電極接觸塞310形成在基材或中間層介電層300上。其次，形成具有暴露電極接觸塞310之開口部份之中間層介電層320。

隨後，將下部電極之Ru膜350經由上述之根據本發明一具體實施例之方法形成在所產生結構的整個表面上。更明確言之，在起始步驟中，Ru膜330係在致使成核速率較生長速率為快速之條件（即：容許良好階段覆蓋率之條件）下

五、發明說明（14）

沉積而在後繼步驟中，Ru膜340係在致使生長速率較成核速率為快速之條件（即：容許以所有方向均勻生長之條件）下沉積直至獲得具有所需要厚度之Ru膜350。其次，將一種方法，例如化學機械磨光實施在所產生結構之整個表面上而移除經沉積在中間層介電層320之頂表面上之Ru膜340並顯現中間層介電層320，藉以將下部電極350與接鄰之下部電極分離。

其後，將介電層360形成在所產生結構的整個表面上。雖然圖中未顯示，介電層360可在移除中間層介電層320並顯現圓柱形下部電極350的外壁後予以形成。此操作可擴大電極的有效面積。介電膜360較佳由鐵電材料例如BST或PZT或具有高介電常數之材料例如Ta_2O_5所形成。

其次，將上部電極370形成在介電膜360之整個表面上。像下部電極350一樣，上部電極370可由Ru膜予以形成且可經由如上述，根據本發明沉積Ru膜之方法予以形成。除去Ru以外，上部電極370可由經雜質摻雜之聚矽，另外貴金屬例如鉑、銥或其氧化之物料，或另外導電金屬化合物例如TiN或TiSiN所形成。另種方式，下部電極350可由除去根據本發明之Ru膜以外的導電材料所形成而上部電極370可由根據本發明之Ru膜所形成。

另外，當根據本發明形成Ru膜的方法形成下部電極350或上部電極370時，熱處理可能在沉積Ru膜之第一與第二步驟間或在第二步驟後，在氧或臭氧大氣中更進一步實施。而且，當介電膜360係由一種鐵電材料或具有高介電

五、發明說明 (15)

常數之材料予以形成時，為了材料之結晶的熱處理可在形成介電膜360後或在形成上部電極370後予以實施。

雖然本說明書中係敘述圓筒型下部電極，但是當使用根據本發明，經由CVD方法所沉積之Ru膜連同改變方法條件作為下部或上部電極時，電容器的下部電極可能是任何型式例如簡單堆列型或針型。

雖然當敘述根據本發明具體實施例形成Ru膜的方法時陳述特別之方法條件，但是條件的特定數值可能以設備或製造環境為基準而變更。舉例而言，氣氣流速可能超過以沉積室的大小為基準之例示範圍。然而，只要不脫離本發明之要旨，精於該項技藝之人士將能選擇方法條件的適當數值。其中，設定第一沉積條件可使成核速率較生長速率較速並設定第二沉積條件可使生長速率較成核速率較速。

如上所述，本發明係在下列條件下，使用CVD方法沉積Ru膜：在起始步驟中致使成核速率較生長速率快速及在稍後步驟中致使生長速率較成核速率快速，藉以獲得具有良好階段覆蓋率和良好表面形態學之Ru膜。因此，本發明容許獲得具有良好電特性之Ru膜。

另外，當形成三因次形狀例如圓筒形或針形的電容器時，經由施加根據本發明之形成Ru膜的方法至電容器的下部及/上部電極上，保證具有優良階段覆蓋率(其經由習用之噴濺方法不能實現)以及獲得近似於經由噴濺方法所形成之Ru膜所顯示者之良好程度的電特性。

習見之技術具有缺點，即：由鐵電材料或具有高介電常

五、發明說明（16）

數之材料所形成之介電薄膜經由在形成電容器後，在氫大氣中形成金屬間介電層、金屬線、鈍化層之程序期間氫通經上部電極而變質。在另一方面，經顯示：當使用根據本發明之Ru膜作為上部電極時，減少由於氫之滲透而使介電膜變質。

圖式簡單說明

四、中文發明摘要　（發明之名稱：使用化學氣相沉積並改變方法條件以形成釕膜之方法及其形成之釕膜）

本發明係關於使用化學氣相沉積方法以形成具有良好特性之釕膜之方法及提供釕膜之結構。該釕膜係隨同改變方法條件以至少兩個步驟予以形成。在起始步驟中，將釕經由在致使釕的成核速率較其生長速率為快速之條件下實施沉積予以稠密沉積而在稍後步驟中，將釕經由在致使釕的生長速率較其成核速率為快速之條件下實施沉積在所有方向予以均勻沉積，藉以獲得稠密且具有良好表面形態學之釕膜。根據此方法所獲得之釕膜具有良好階段覆蓋率及良好電特性以便可將它有效使用作為具有三因次形狀之電容器的電極。

英文發明摘要　（發明之名稱：METHOD OF FORMING RUTHENIUM FILM USING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION WITH CHANGE IN PROCESS CONDITIONS AND RUTHENIUM FILM FORMED THEREBY）

A method of forming a ruthenium film having good characteristics using a chemical vapor deposition method and the structure of the ruthenium film are provided. The ruthenium film is formed in at least two steps with a change in a process condition. In an initial step, ruthenium is densely deposited by performing the deposition under conditions that cause the nucleation rate of ruthenium to be faster than the growth rate thereof, and in a latter step, ruthenium is

四、中文發明摘要　（發明之名稱：使用化學氣相沉積並改變方法條件以形成釕膜之方法及其形成之釕膜）

英文發明摘要　（發明之名稱：METHOD OF FORMING RUTHENIUM FILM USING CHEMICAL VAPOR DEPOSITION WITH CHANGE IN PROCESS CONDITIONS AND RUTHENIUM FILM FORMED THEREBY）

uniformly deposited in all directions by performing the deposition under conditions that cause the growth rate of ruthenium to be faster than the nucleation rate thereof, thereby obtaining a ruthenium film which is dense and has a good surface morphology. The ruthenium film obtained according to this method has a good step coverage and good electrical characteristics so that it can be effectively used as the electrode of a capacitor having a three-dimensional shape.

圖式

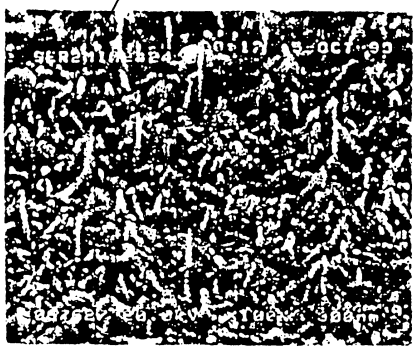

圖 1

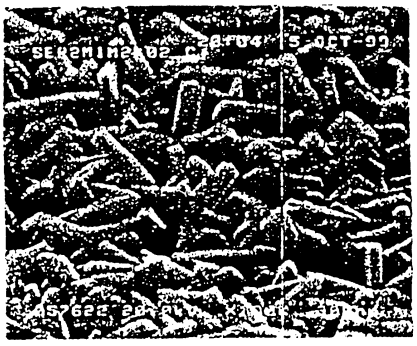

圖 2

圖 3

圖式

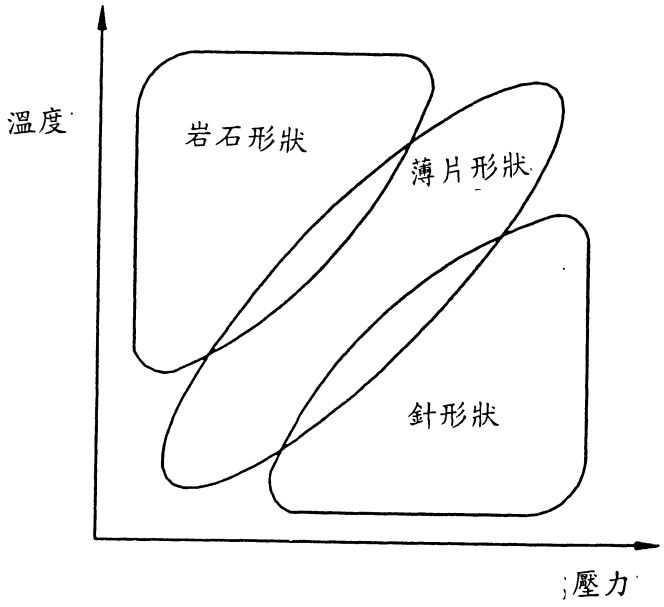

圖 4

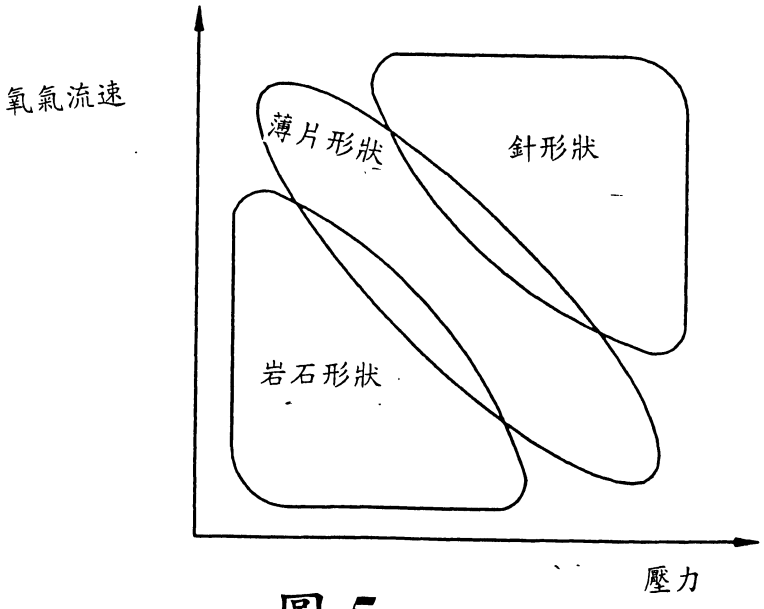

圖 5

圖式

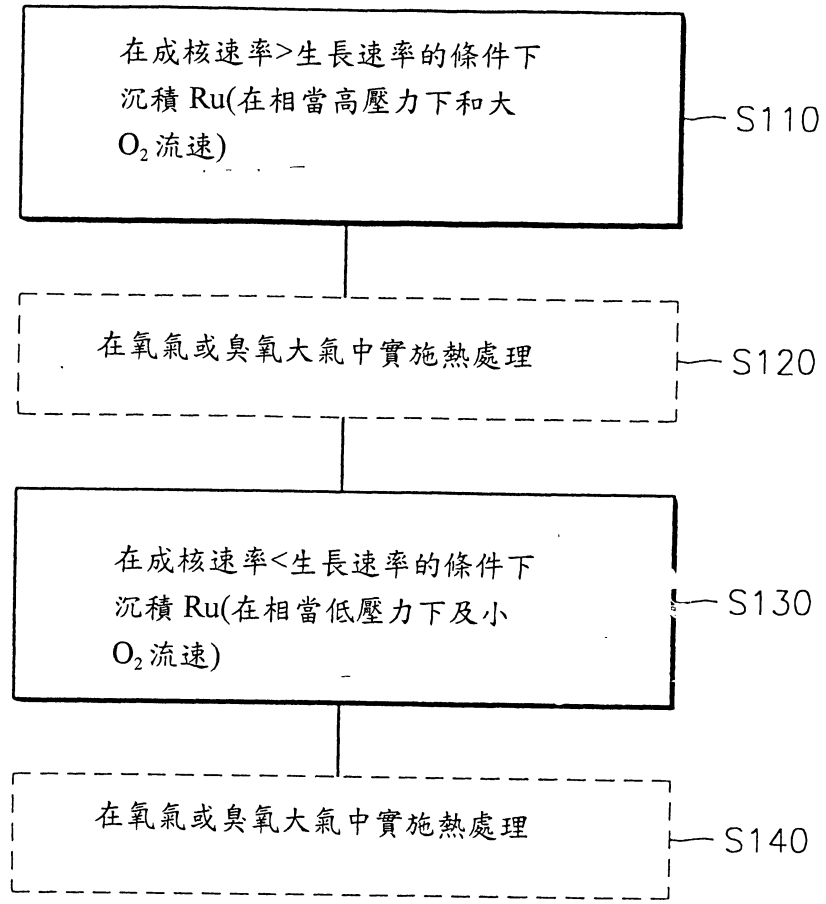
在成核速率>生長速率的條件下沉積 Ru(在相當高壓力下和大 O_2 流速)
S110
在氧氣或臭氧大氣中實施熱處理
S120
在成核速率<生長速率的條件下沉積 Ru(在相當低壓力下及小 O_2 流速)
S130
在氧氣或臭氧大氣中實施熱處理
S140

圖 6

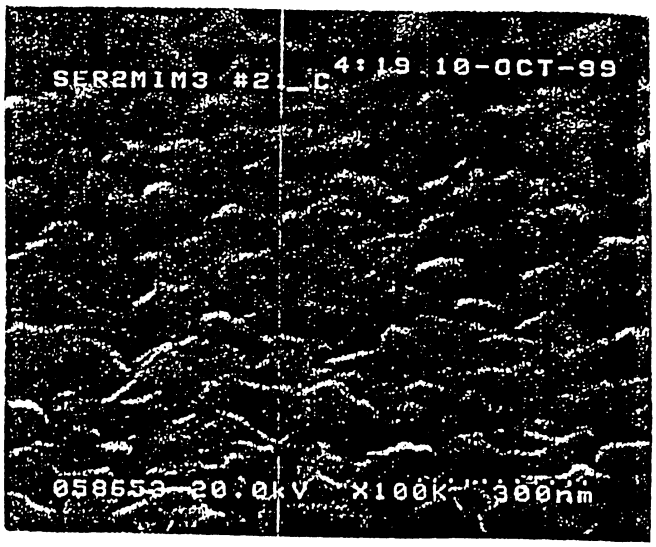
SER2M1M3 #2 C 4:19 10-OCT-99
058653 20.0kV X100K 300nm

圖 7

圖式

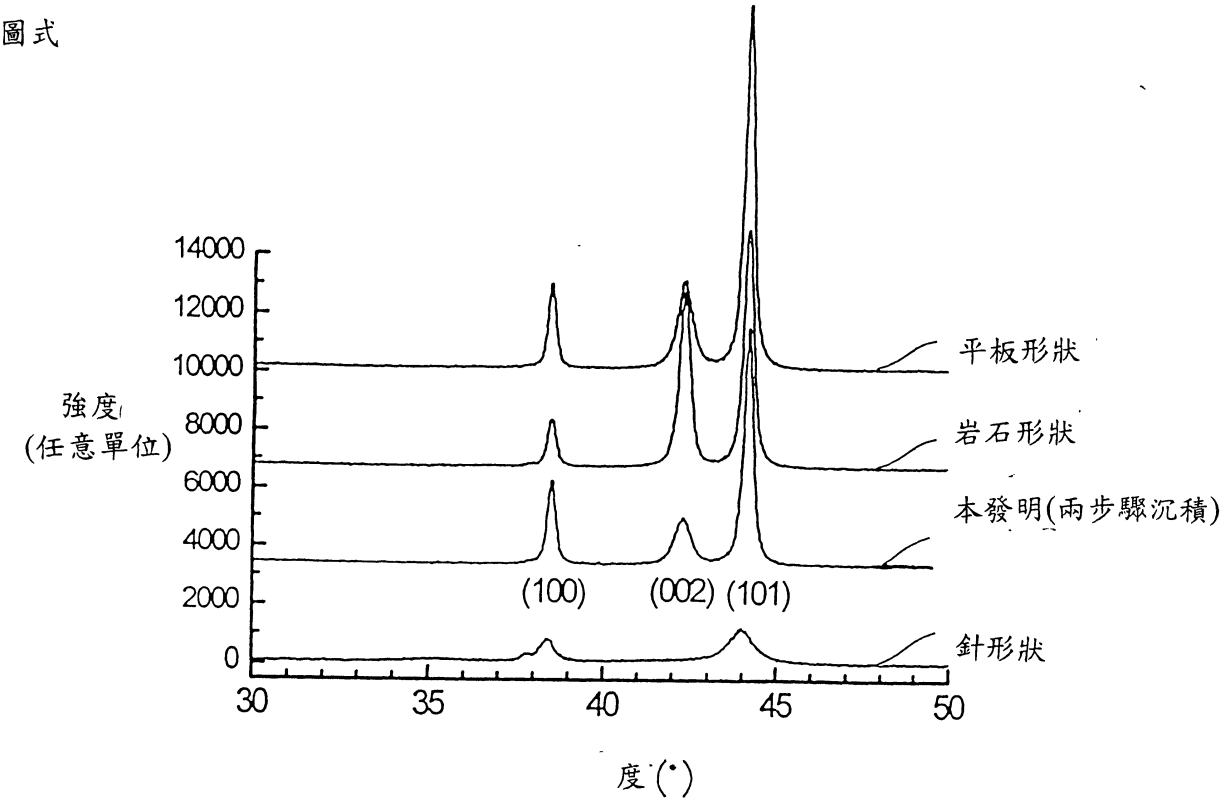
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
強度
(任意單位)
平板形狀
岩石形狀
本發明(兩步驟沉積)
針形狀
(100)
(002)
(101)
30
35
40
45
50
度(°)

圖 8

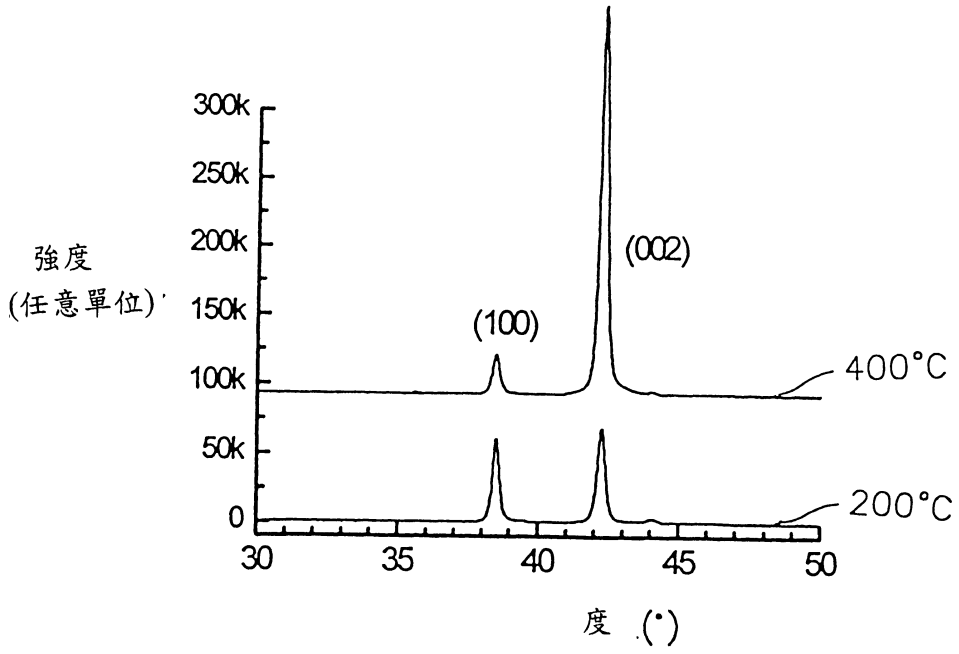
300k
250k
200k
150k
100k
50k
0
強度
(任意單位)
(100)
(002)
400°C
200°C
30
35
40
45
50
度 (°)

圖 9

圖式

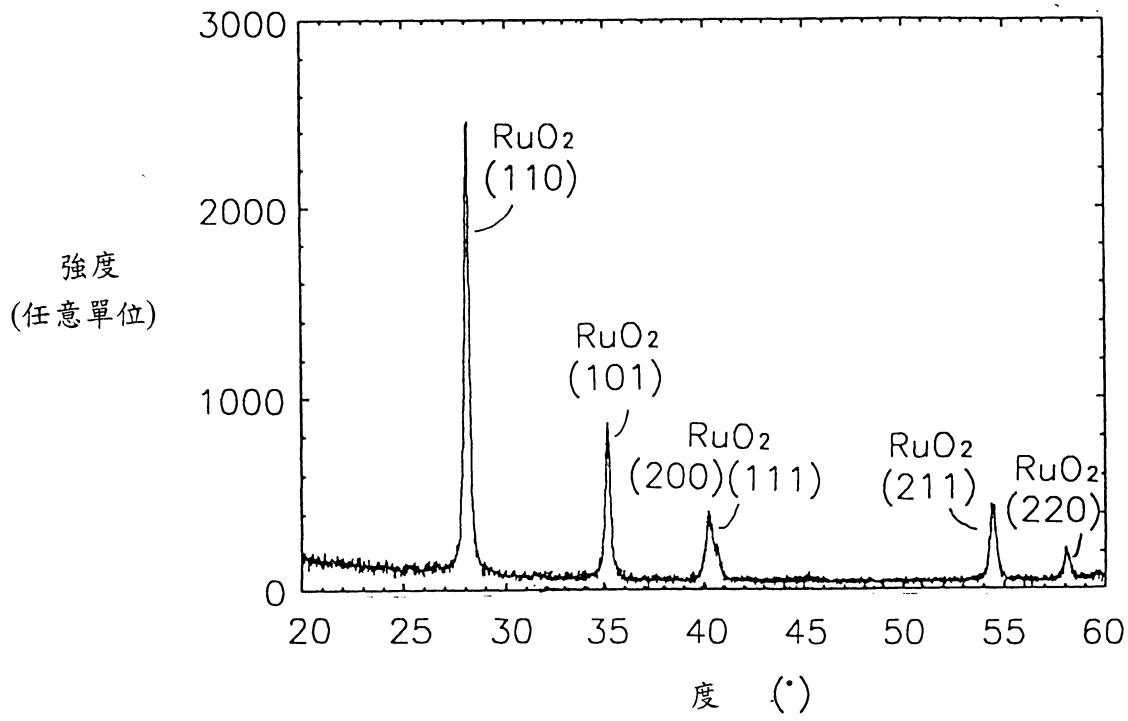
3000
2000
1000
0
強度
(任意單位)
RuO2
(110)
RuO2
(101)
RuO2
(200)(111)
RuO2
(211)
RuO2
(220)
20
25
30
35
40
45
50
55
60
度 (°)

圖 10

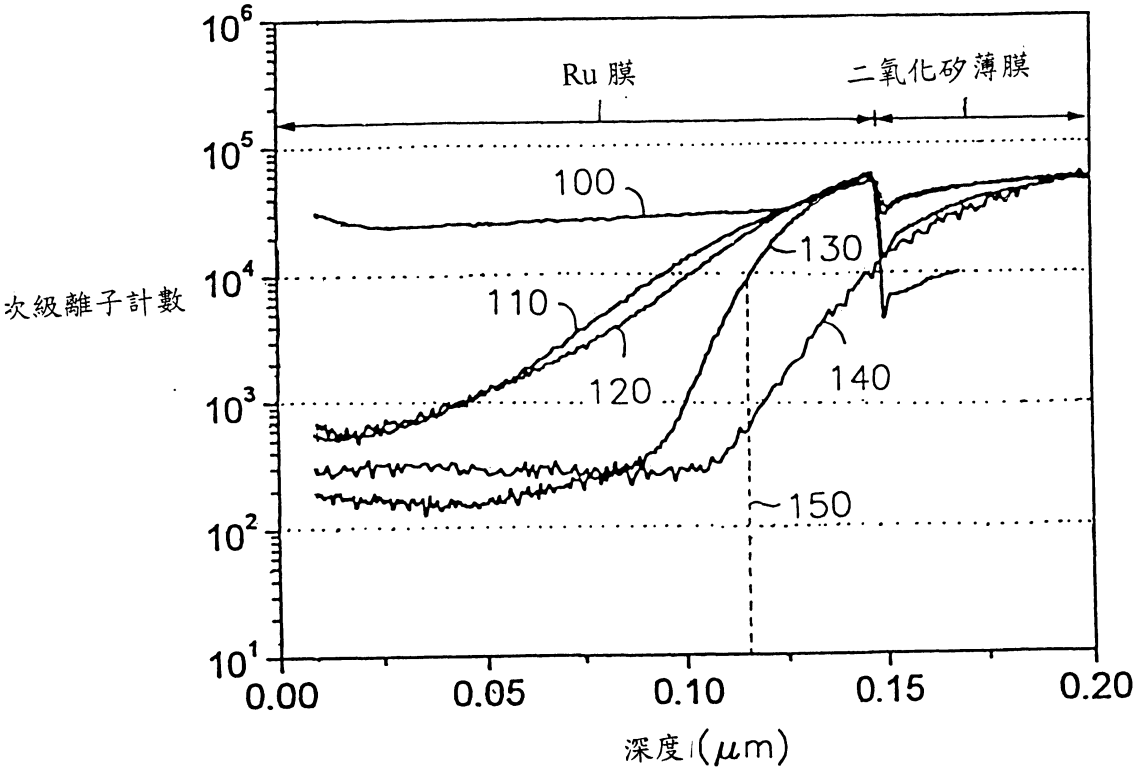
Ru 膜
二氧化矽薄膜
100
130
110
120
140
150
次級離子計數
深度 (μm)
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20

圖 11

圖式

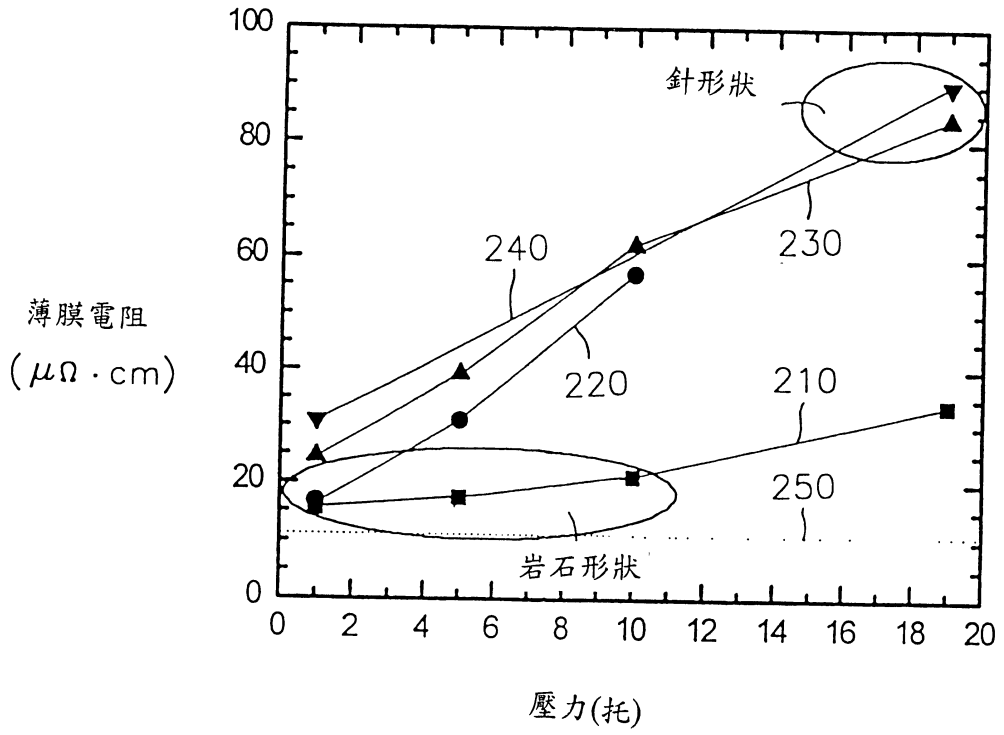
100
80
60
40
20
0
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20
針形狀
240
230
220
210
250
岩石形狀
薄膜電阻
(μΩ·cm)
壓力(托)

圖 12

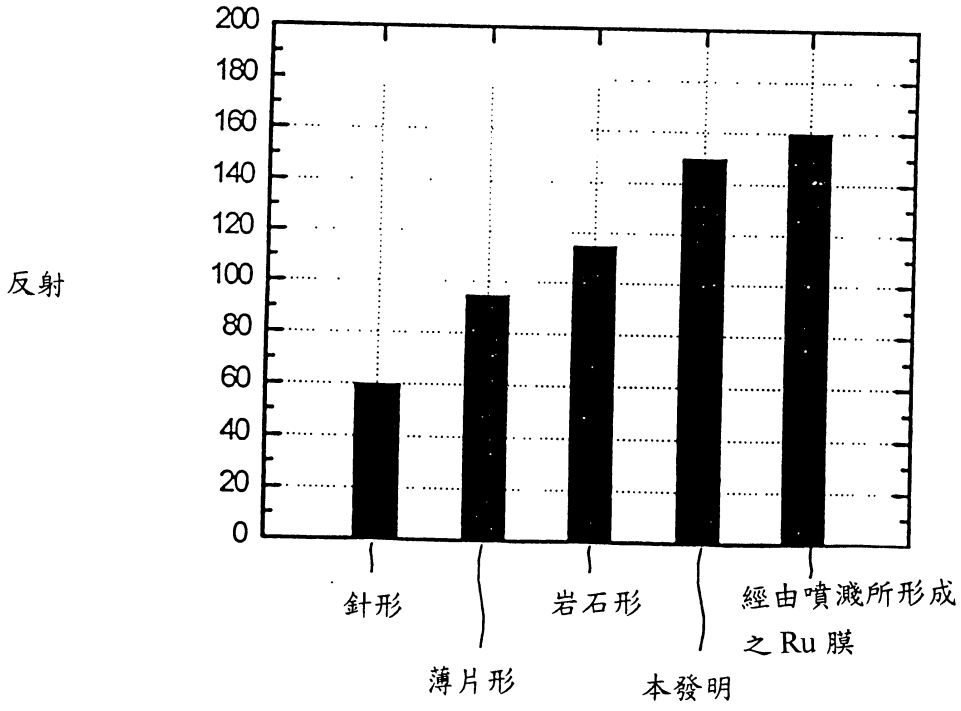
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
反射
針形
薄片形
岩石形
本發明
經由噴濺所形成之 Ru 膜

圖 13

圖式

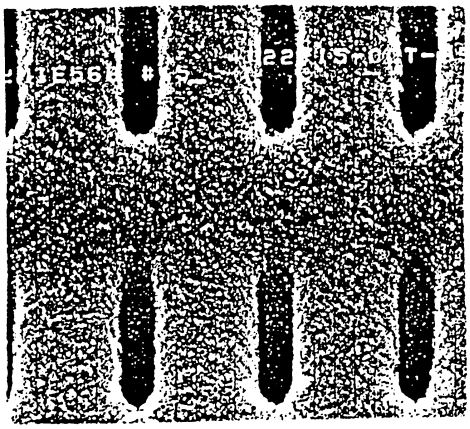

圖 14A

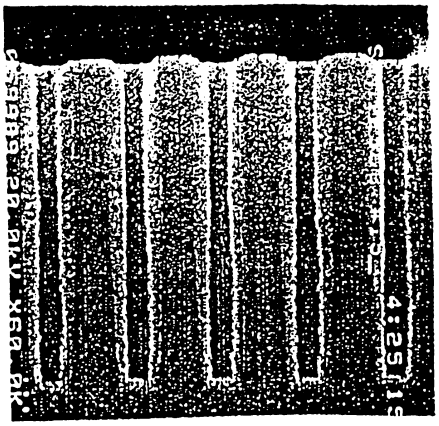

圖 14B

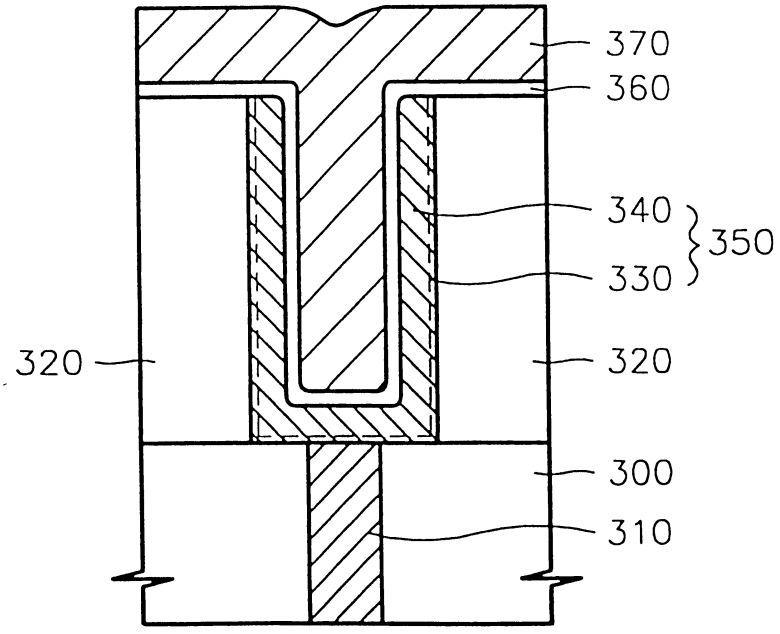

圖 15

五、發明說明 (4)

化學氣相沉積(CVD)方法所沉積之Ru膜的結果；

圖9是一幅圖表舉例說明：使用X射線繞射方法分析經由噴濺方法所沉積之Ru膜的結果；

圖10是一幅圖表舉例說明：使用X射線繞射方法分析經由CVD方法所沉積之釕氧化膜的結果；

圖11是一幅圖表舉例說明：使用次級離子質譜儀分析經由包含在Ru膜中氧氣的濃度剖面圖之結果，其係以經由CVD方法和噴濺方法所沉積之Ru膜深度為基準。

圖12是一幅圖表舉例說明：在各種室壓力和氧氣流速下化學氣相所沉積之Ru膜的經測得之薄膜電阻；

圖13是一幅圖表舉例說明：經由CVD方法和噴濺方法所沉積之Ru膜的反射；

圖14A和14B是經由SEM所攝之根據本發明經形成在預定圖案的下面層上之Ru膜的表面和截面照片；及

圖15是將根據本發明所形成之Ru膜施加至電容器的電極上之實例的截面圖。

本發明之詳述

當將釕(Ru)膜經由化學氣相沉積(CVD)方法形成在經負載入一室中之基材上時，將Ru源氣體和一種反應物氣體供應至室中。作為Ru來源，使用$Ru(C_2H_5C_5H_4)_2$(雙(乙基環戊二烯基)釕，下文中稱為$Ru(EtCp)_2$或$Ru(CH_3CH_2CH_2CH_2C(O)CH=C(O-)CH_3)_3$(三個(2,4-辛烷Dionato釕)，在室溫下它是液體，$Ru(C_{11}H_{19}O_2)_3$(三個(二特戊醯基Metanate釕)或$Ru(C_5H_5)_2$(雙(環戊二烯基)釕)其在室溫下

六、申請專利範圍

1. 一種使用釕源氣體和氧氣在化學氣相沉積中而形成釕膜在經負載在沉積室中基材上之方法，該方法包括下列步驟：

(a) 沉積釕同時維持沉積室在第一壓力下及維持氧氣流速在第一流速；及

(b) 沉積釕同時維持沉積室在第二壓力下及維持氧氣流速在第二流速，

其中第一壓力高於第二壓力，及第一流速大於第二流速，及其中該第一壓力為10-50托，該第二壓力為0.05-10托，該第一流速為500-2000 sccm，且該第二流速為10-300 sccm。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第一壓力是20至40托。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第二壓力是0.1至3托。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第一流速是1000-1500 sccm。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第二流速是50-150 sccm。

6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟(a)與(b)期間將基材恒定維持在250-450℃之溫度下。

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在步驟(a)與(b)期間將基材維持在250-450℃之溫度下，而步驟(b)中，基材的溫度係高於步驟(a)中者。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中在步驟(a)與(b)期間基材之溫度係連續增加。

9. 如申請專利範圍第1項之方法，在步驟(a)後，另外包含在氧或臭氧大氣中，對於釕膜實施熱處理之步驟。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，在步驟(b)後，另外包含在氧或臭氧大氣中對於釕膜實施熱處理之步驟。

11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中將釕源氣體氣化$Ru(C_2H_5C_5H_4)_2$(雙(乙基環戊二烯基)釕)、$Ru(C_{11}H_{19}O_2)_3$(三個(二特戊醯基Metanate)釕)、$Ru(C_5H_5)_2$(雙(環戊二烯基)釕)或$Ru(CH_3CH_2CH_2CH_2C(O)CH=C(O-)CH_3)_3$(三個(2,4-辛烷Dionato)
釕)。

12. 一種形成釕膜在基材上之方法，其中使用釕源氣體和氧氣在化學氣相沉積中，其中釕膜係以自釕的成核速率較其生長速率快速之條件下改變至釕的生長速率較其成核速率快速之條件下予以沉積，其中該條件包括沉積室之壓力、氧氣流速及基材之溫度。

13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該壓力在起始沉積時高於稍後沉積時者。

14. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該氧氣流速在起始沉積時大於稍後沉積時者。

15. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該溫度在起始沉積時低於稍後沉積時者。

16. 如申請專利範圍第12項之方法，其中在釕的沉積期

六、申請專利範圍

間，將基材的溫度恒定維持。

17. 如申請專利範圍第12項之方法，其中條件係連續改變。

18. 如申請專利範圍第12項之方法，在沉積釘後，另外包含在氧或臭氧大氣中對於釘膜實施熱處理的步驟。

19. 一種經形成在經預定之下面層上之經化學氣相沉積之釘膜，其中，關於經包含在釘膜中之氧的濃度剖面圖，氧濃度剖面圖自下面層之表面至經預定厚度是相當高，氧濃度剖面圖在經預定厚度上快速降低，及氧濃度剖面圖自經預定厚度向著釘膜之頂表面是相當低且實質上恒定，因此，釘膜的氧濃度剖面圖實質上接近於階梯函數，其中使用次級離子質譜儀所分析之氧濃度剖面圖是實質上接近於經由圖11的參考數字130所指示之形狀。