

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
日文 2001年03月26日 特願2001-086930 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

[發明的技術領域]

本發明係關於具有高電介質電容之半導體裝置之製造方法。

[先前技藝]

動態隨機存取記憶體(DRAM)等半導體裝置係藉著單元面積之縮小來實現高積體化，此一現象意味著電容部之佔有面積必然會減少。儘管如此，為了防止軟體錯誤，仍然必須確保記憶體讀出所需之一定的蓄積電荷量。即，為達成半導體裝置之高積體化，需要有可增大單位面積之蓄積電荷量之手段。所採行之手段之一，係將相對介電常數大的氧化物電介質應用於電容絕緣膜。目前，作為電容絕緣膜，已開始應用五氧化二鉭 Ta_2O_5 膜(相對介電常數：20以上)，以取代以往記憶體使用之二氧化矽 SiO_2 膜(相對介電常數：3.8)或四氮化三矽 Si_3N_4 膜(相對介電常數：7~8)。今後，為進一步增大蓄積電荷量，業界也正在檢討採用具有100以上之相對介電常數之氧化物電介質，以作為電容絕緣膜，例如鈦酸鋇(SrTiO_3 ；以下稱STO)、鈦酸鋇鋇((Ba、Sr) TiO_3 ；以下稱BST)、鈦酸鋯酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr、Ti})_3$ ；以下稱PZT)、鉍系層狀強電介質等。然而，包含 Ta_2O_5 膜在內之此等氧化物電介質為提高其電性特性，至少須在 300°C 至 700°C 之高溫，且在含氧化性氣體環境下，施行成膜處理及後熱處理。此時，下部電極被氣體環境中之氧氣所氧化時，會形成介電常數比電容絕緣膜更低之絕緣膜，致有降低實質之電容容量之問題。

五、發明說明(2)

因此，作為下部電極材料，對氧化性氣體環境較為安定之鉑(Pt)，或即使形成氧化物也可保有導電性之鈦(Ru)或銱(Ir)已被檢討作為具有潛力之候補材料。其中，尤以具有優異之微細加工性之Ru被認為可作為氧化物電介質之下部電極最理想之材料。另外，由於Ru電極之功函數較大，可抑制電容絕緣膜與電極界面之蕭特基障壁高度所引起之漏電流，故也可作為上部電極之理想材料。但縱使將上述Ru電極與氧化物電介質所構成之電容應用於千兆位元規模之記憶體，電容所能佔有之面積仍然很小，因此，有可能無法確保讀出所需之蓄積電荷量。因此，為增大實質的電容面積，會產生使電容立體化之必要性。即，必須要有下列工序：將下部電極之Ru加工成立體構造，然後形成電容絕緣膜之氧化物電介質之工序、預先將上述下部電極塗敷在立體加工之構造上，然後形成氧化物電介質之工序、及在氧化物電介質上形成上部電極之Ru之工序。因此，利用化學的汽相生長法形成Ru電極係必要的過程。

又，有關以有機鈦化合物為預製體之化學的汽相生長法之Ru膜形成方法，曾經記載於日本應用物理日誌第38卷(1999) 2194頁(Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) p2194)。此方法係有關利用環戊二烯基系材料之雙(環戊二烯基)鈦($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)為原料形成Ru膜之技術。

[發明所欲解決之問題]

茲利用圖11，說明有關作為立體構造之下部電極與上部電極之形成方法，在容易施行微細加工之矽氧化膜中，由

五、發明說明(3)

其表面施行深孔加工，然後用化學的汽相生長法沉積Ru電極而形成立體構造時之問題如下：

圖中全部以剖面形態表示，且所示之各部分之材質為其中之一例。首先，在氮化鈦所形成之接點1與SiO₂所形成之接點部層間絕緣膜2上，沉積厚700 nm之SiO₂所形成之電容部層間絕緣膜3，然後，利用習知之微影照相法與乾式蝕刻法，在電容部層間絕緣膜3形成開口部呈圓筒形、橢圓筒形或矩形之深孔，使其達到接點部層間絕緣膜2之表面。在千兆位元規模之記憶體中，開口部之直徑在130 nm以下。此時，為確保每1位元30 fF以上之電容容量，即使將換算成SiO₂膜之膜厚為0.4 nm之BST使用作為電容絕緣膜時，電容部層間絕緣膜3之膜厚(深孔之深度)也需要700 nm以上，深孔之縱橫比(深孔之深度與開口部之直徑之比)在5以上。又，將換算成SiO₂膜之膜厚為0.8 nm之Ta₂O₅使用作為電容絕緣膜時，電容部層間絕緣膜3之膜厚(深孔之深度)也需要1500 nm以上(縱橫比在11以上)。該深孔內，利用化學的汽相生長法沉積著膜厚20 nm之下部釘電極10(圖11(a))。

茲列舉前述以往之有機鈦化合物為預製體之化學的汽相生長法之問題如下。在此報告中，指稱以雙(環戊二烯基)鈦(Ru(C₅H₅)₂)為原料，利用0.07托(Torr)之氧氣分壓、250℃以下之成膜溫度，進行被具有2.48 eV之活性化能量之表面反應所規律加速之反應，然後，以250℃以上之溫度轉移至原料供給規律加速反應，成膜速度保持一定，約23 nm/min。由於塗敷性高，以230℃之成膜溫度，可在直徑

五、發明說明(4)

130 nm、縱橫比4之深孔中形成大致100%之塗敷率之Ru膜。但因在230°C之溫度下之成膜速度約2.8 nm，因此，例如要形成20 nm之薄膜，需要7分鐘。故晶圓之生產速度相當緩慢，不適合於量產性。又，為應用於千兆位元級之DRAM之電容，而使用BST作為電容絕緣膜時，也有必要在具有良好塗敷性之狀態下，在縱橫比12以上之深孔內形成上部電極之Ru膜。

圖11所示方法之Ru膜形成後之工序如下：為施行相鄰之電容間之電性分離，只要利用濺鍍蝕刻法除去電容部層間絕緣膜3上面所沉積之下部電極，即可形成具有立體構造之下部電極(圖11(b))。其後，利用化學的汽相生長法沉積氧化物電介質6。使用BST時，以20 nm之厚度沉積；使用Ta₂O₅時，以10 nm之厚度沉積。其後，利用化學的汽相生長法沉積Ru形成之上部電極7而完成電容部(圖11(c))。此時，Ru上部電極必須在具有良好塗敷性之狀態下，沉積於直徑60 nm以下、深度700 nm以上之深孔內(縱橫比12以上)。又，所謂塗敷率，係指假設凹部周圍表面上之沉積膜厚為a，凹部下部附近側壁之沉積膜厚(最薄處之膜厚)為b時之b/a值而言。

將以上所述加以歸納時，有機鈎化合物之化學的汽相生長法至少必須具備可在具有良好塗敷性之狀態下，形成於縱橫比12以上之深孔表面之表面反應條件。而從量產性之觀點而言，要求須具備成膜速度大(反應概率高)而無薄膜孕化時間之反應條件。

五、發明說明(5)

本發明之目的係在於提供可利用良好的量產性形成優異塗敷性之鈦(Ru)膜之半導體裝置之製造方法。

[解決問題之手段]

為達成上述目的，本發明之半導體裝置之製造方法係在具有基板上凹部之表面形成Ru膜者。即，此Ru膜係利用化學的汽相生長法，以有機鈦化合物為原料，使氧氣及阻礙基板表面吸附氧氣之氧氣吸附阻礙氣體存在於其中，以控制有機鈦化合物之表面分解反應之方式而形成者。

又，為達成上述目的，本發明之半導體裝置之製造方法係利用以有機鈦化合物為原料之化學的汽相生長法形成半導體裝置之高電介質電容之下部電極及上部電極，且此化學的汽相生長法係利用使氧氣及阻礙基板表面吸附氧氣之氧氣吸附阻礙氣體存在於其中，以控制有機鈦化合物之表面分解反應之方式而施行者。

無論何種情形，其氧氣吸附阻礙氣體最好使用在室溫呈液體狀態，且至少溶解0.001 mol/l之有機鈦化合物，且同時沸點在150℃以下之氣體。例如：最好選擇自甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、異丁醇、1-丁醇、2-丁醇、二乙醚、二異丙基醚、四氫化呋喃、四氫化吡喃、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基甲酮及甲苯組成之群中至少一種化合物。

又，在施行化學的汽相生長法之前，最好預先形成選擇自鈦、鉑、銻、銻、銻、鈹、鈷、鐵及此等合金所組成之群中至少一種金屬所形成之籽晶層。

五、發明說明(6)

利用上述之方法可控制凹部內面之表面氧氣吸附密度。以下，以 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ (雙(乙基環戊二烯基)鈦： $\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$)作為有機鈦化合物，導入四氫化呋喃(THF)作為氧氣吸附阻礙氣體之情形為例加以說明。

$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 使用加熱、氣化後供應之方式(液體起泡法)，THF利用 80°C 以上之溫度加熱，使其氣化後，導入反應室內。在此，各氣體之分壓值之定義為存在於成膜室內之有機鈦化合物、氧化性氣體、不活性氣體與氧氣吸附阻礙氣體所組成之混合氣體中，所供應之各氣體之克分子分率乘以全壓力所得之值。

成膜速度之成膜溫度依存性如圖6所示，分別顯示著不導入THF氣體時與有2.8托之THF氣體分壓時，在 SiO_2 上與在Ru上成膜之結果。此時之氧氣分壓為0.24托。為預先在凹部內形成Ru層，使用遠距濺鍍法(又稱長拋濺射法LTS法，Long Throw Sputtering法)。以 300°C 之成膜溫度將50 nm之膜厚沉積於平坦表面上時，可在凹部內側面形成約1 nm~2 nm厚之Ru籽晶層，此時凹部之大小為直徑130 nm、深800 nm(縱橫比6.1)。

不導入THF氣體時，與底層基板無關地呈現以 300°C 以下之成膜溫度，施行具有0.37 eV之活性化能量之表面反應規律加速過程。且此表面反應由後述圖7之說明可知，係屬於被表面吸附氧氣量所規律加速之反應，且呈現以 300°C 以上之成膜溫度，被原料供應量所規律加速之反應過程。其塗敷性雖在被表面吸附氧氣量所規律加速之反應過程中有較

五、發明說明(7)

好的塗敷性，但也僅止於在 230°C 之成膜溫度時約40%之塗敷率而已。又，在此反應過程中，顯然在Ru膜開始形成前，有一定之孕化時間存在，但在Ru上成膜時，其孕化時間比在 SiO_2 上成膜時之孕化時間短。以 230°C 之成膜溫度，在 SiO_2 上有5分鐘之孕化時間存在，但在Ru上之孕化時間幾乎為0。此係因為在Ru表面上比較能在短時間吸附氧氣之故。

另一方面，在2.8托之THF氣體分壓下，成膜反應在 SiO_2 上與在Ru上卻大為不同。在 SiO_2 上，雖因具有0.37 eV之活性化能量之氧化性分解反應而形成Ru膜，但與不導入THF氣體時相比，在高溫區域之溫度顯然移動約 130°C 。此一現象表示在低溫區域，THF氣體的存在會妨礙氧氣之吸附。孕化時間與不導入THF氣體時同樣存在，塗敷率在20%以下。然而，在Ru上之情形卻與在 SiO_2 上不同，在 200°C 以上成膜溫度下，可將成膜速度維持於大致一定之速度，同時發現並無孕化時間存在，且可在上述凹部內實現大致100%之塗敷率。

為詳細觀察以上之反應過程，將THF氣體分壓固定於2.8托而改變氧氣分壓。成膜速度與塗敷率之氧氣分壓依存性分別如圖7(a)(b)所示，成膜溫度為 300°C ，成膜時間為2分鐘。在圖7(a)(b)中均以0.4托之氧氣分壓為界，在低氧氣分壓下與高氧氣分壓下之表現各不相同。Ru上之成膜速度顯示在低氧氣分壓下，由0.07托附近呈現直線增加，而在高氧氣分壓下，則大致保持一定之值。另外，塗敷率在低氧氣

五、發明說明(8)

分壓下，呈現單調地減少狀態，在高氧氣分壓下，則收斂於大致50%。圖7(b)中也同時顯示在 SiO_2 上之成膜速度，顯示在0.4托以上之氧氣分壓下之成膜速度急遽增大，在0.4托以下之氧氣分壓下，因有2分鐘以上之孕化時間，故成膜速度為0。

Ru上之成膜機構可以0.4托附近之氧氣分壓為界，分成低氧氣分壓區域與高氧氣分壓區域加以考慮。低氧氣分壓下之反應由於附著概率隨氧氣分壓成正比增大，故處於氧氣供應規律加速過程之中。此規律加速區域之塗敷性之所以較好，係因為表面反應依存於吸附氧氣量，可使有機釐化合物與氧氣擴散至凹部內部，而維持與基板表面不變之一定的氧氣吸附密度之故。另一方面，高氧氣分壓下之反應則因成膜速度不受氧氣分壓影響而可維持於一定，且如圖7(a)所示，因位於成膜速度飽和之溫度區域，故處於原料供應規律加速過程之中。塗敷性較差係因為原料氣體被基板平面部所吸收，而限制原料氣體對凹部內部之供應之故。

在此，就THF氣體分壓對塗敷率之影響加以評估。塗敷率與成膜速度之THF氣體分壓依存性如圖8所示。氧氣分壓固定於0.11托，並準備改變凹部之縱橫比之三種基板。使用遠距濺鍍法將厚1 nm~2 nm之Ru籽晶層沉積於凹部內面，縱橫比最大之凹部大小為直徑130 nm、深2000 nm(縱橫比15.4)。1.0托以下之THF氣體分壓時，塗敷率與成膜速度不依存於THF氣體分壓，而與以往無氧氣吸附阻礙氣體(THF)

五、發明說明(9)

之形成方法之情形沒有兩樣。但在1.0托以上之THF氣體分壓下，塗敷率會增加，在2.9托之THF氣體分壓下，可實現大致100%之塗敷率(縱橫比15.4)。在縱橫比小的凹部之情形，實現大致100%之塗敷率之THF氣體分壓降低至1.5托。另一方面，成膜速度隨著THF氣體分壓之增加而減少。由以上可認定THF氣體分壓控制著氧氣吸附密度與凹部內之氧氣密度分布，THF氣體分壓小時，所供應之氧氣幾乎大部分被吸附於孔圖案上之平坦部或凹部內上部，而無法到達凹部內部。且由於會進行著被吸附氧氣量所規律加速之有機鈦化合物之氧化分解反應，致使凹部底部之塗敷性變差。另一方面，THF氣體分壓大時，THF氣體會充分被Ru籽晶層表面所吸附而阻礙氧氣之吸附，故可使氧氣擴散至凹部底部，實現一定之低氧氣吸附密度，因此，連凹部底部都具有良好的塗敷性。又，因氧氣吸附密度會隨著THF氣體分壓之增加而減少，故如圖8(b)所示，成膜速度也會減慢。

依據以上圖6、圖7、圖8之結果，可知：THF之導入可抑制基板表面之氧氣吸附狀態，而在無孕化時間之狀態下，以高成膜速度形成良好塗敷性之Ru膜。且因屬於被氧氣吸附密度所規律加速之原料之分解反應，故可將原料供應量控制在最適狀態。本發明與以往之方法相比，成膜時間可大幅縮短，且將原料之消耗效率控制在最適狀態，故具有可提高量產性，降低生產成本之效果，因此，作為千兆位元規模之DRAM之電容電極之形成方法，應屬有效之方法。

五、發明說明 (10)

同時可確認：在氧氣吸附阻礙氣體方面，除THF以外，使用選擇自前述甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、異丁醇、1-丁醇、2-丁醇、二乙醚、二異丙基醚、四氫化呋喃、1,4-二噁烷、丙酮、甲基乙基甲酮及甲苯所組成之群中至少一種化合物時，亦具有同樣效果。

以THF等上述液體稀釋有機鈦化合物而成一種溶液，將其加熱氣化後，即可同時供應有機鈦化合物與氧氣吸附阻礙氣體雙方。控制稀釋溶液之供應量，再利用別的系統，導入氧氣吸附阻礙氣體時，即可將成膜室內之氧氣分壓與此等液體之氣體分壓調整於前述最適當條件。例如預先準備將有機鈦化合物之 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 稀釋於THF溶媒之液體原料，將其置於 150°C 之恆溫室使其氣化而成供應源，並將成膜室內之氧氣分壓調整於0.1托，將THF氣體分壓調整於3.0托時，即可實現具有與前述同樣之高塗敷率之反應條件。

有機鈦化合物並不僅限於雙(乙基環戊二烯基)鈦($\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$)，也可使用同屬環戊二烯基系材料之雙(環戊二烯基)鈦($\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)、雙(甲基環戊二烯基)鈦： $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 β -二酮系之三(二特戊醯基甲基)鈦($\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$)等。化學的汽相生長法之機構與雙(乙基環戊二烯基)鈦($\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4)_2$)相同。此等有機鈦化合物可藉導入氧氣吸附阻礙氣體，控制最適之基板溫度、氧氣分壓。有關各有機鈦化合物之最適當之基板溫度與氧氣分壓、氧氣吸附阻礙氣體之分壓可歸納成如表1所示。除了表

五、發明說明(11)

1所示之有機鈦化合物以外，只要屬於可利用表面吸附氧氣加以分解之有機貴金屬化合物，上述形成方法均屬有效。

表 1

化合物	雙(環戊二烯基)鈦	雙(甲基環戊二烯基)鈦	雙(乙基環戊二烯基)鈦	三(二特戊酯基甲基)鈦
氧氣分壓(托)	0.01~1.0	0.01~1.0	0.01~1.0	0.001~1.0
氧氣吸附阻礙氣體之分壓(托)	>1.0	>1.0	>1.0	>1.0
成膜溫度℃	200~450	200~450	200~450	150~450

其次，說明有關為形成良好塗敷性之鈦膜而供應難以吸附於Ru表面之氣體之方法。為沉積上述良好塗敷性之鈦膜，將生長表面(Ru表面)上之氧化性氣體之吸附密度保持一定、及將其吸附密度抑制在低值兩項工作均屬必要。茲以使用有機鈦化合物之 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$] 作為原料，使用 O_2 作為氧化性氣體之情形為例加以說明。原料之供應係利用液體起泡法供應，事先利用濺鍍法形成20 nm之Ru籽晶層後，施行成膜處理，如此可藉籽晶層之形成縮短生長核生成所需之孕化時間。又， O_2 供應量、與運載氣體以外所供應之Ar之供應量係被調整至可獲得所希望之 O_2 分壓與Ar分壓之狀態。

圖13係表示在 O_2 分壓與Ar分壓之圖上顯示之 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 分解反應之活性化能量之結果。由圖13可知，由具有約1.4 eV之活性化能量之分解機構轉移至具有約0.4 eV之活性化能量之氧化性分解機構之 O_2 分壓幾乎不依存於Ar分壓，且 O_2 分壓愈小時，塗敷性愈高，同時也幾乎不依存於Ar分壓。塗

五、發明說明 (12)

敷性高之區域(縱橫比15)係圖13之斜線所示之區域。例如，為在縱橫比15之深孔內形成良好塗敷性之釘膜，與Ar分壓無關地，需將O₂分壓設定於0.007托以下。此一事實表示表面之氧氣吸附密度主要僅決定於O₂分壓。以上之特徵在不使用Ar而改用以Ne(氖)、He(氦)、Xe(氙)所代表之稀有氣體時亦同。又，在氮N₂或二氧化碳CO₂之情形，如圖13所示，其分壓增大時，活性化能量發生變化之O₂分壓會向高氧氣分壓側移動，此時，塗敷性高之區域會略微向高氧氣分壓(圖13之橫線區域)移動，此時之分壓值在0.01托以下。但與後述圖14之例相比，其變化較小，此時，表面氧氣吸附密度也可認定大致決定於O₂分壓。

此等Ar、Ne、He、Xe、N₂、CO₂氣體共通之性質在於比O₂更難以吸附於Ru上，亦即表示對Ru上之吸附熱之絕對值小於O₂。此時，Ru表面上之O₂吸附密度可認定主要決定於O₂分壓。在調整排氣量，將成膜室內之全部壓力調整於一定(例如5托)之條件下，藉增大難以吸附於Ru上之氣體之供應量來減少O₂分壓之方法，作為增大塗敷性之手段，係一種有效的方法。但如圖13所示，為實現高塗敷性，成膜室內之O₂分壓必須控制在0.01托以下之非常小值，因此，有必要調整蓮蓬頭位置及氣體供應量，以便在晶圓上使氧氣分壓保持無差異狀態。雖然如此，在0.003托以下之氧氣分壓下，因Ru膜厚在晶圓面內之分布會變大，故難以將O₂分壓控制在一定值。

以上，作為CVD原料，係以Ru(C₅H₄C₂H₅)₂為代表加以說

五、發明說明 (13)

明。但除了 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 以外， $\text{Ru}(\text{OD})_3$ 及在室溫呈現固體狀態之 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 也確認具有同樣之效果。又，為減少氧氣分壓所導入之氣體，以使用 Ar、Ne、He、Xe、 N_2 、 CO_2 等難以吸附於 Ru 上之氣體較為有效。無多重結合之無極性分子之碳氫化合物顯示同樣之效果。又，以上之說明中，係利用 O_2 作為分解 CVD 原料之用，但同時也確認改用 N_2O 、 H_2O 、NO、 O_3 等氧化性氣體也具有同樣之效果。最適當之基板溫度在 200°C 至 400°C 之範圍。

其次，說明供應容易吸附於 Ru 表面之氣體，以形成良好塗敷性之鈦膜之方法。以下，以使用有機鈦化合物之 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 作為原料，使用 O_2 作為氧化性氣體，使用 THF 作為容易吸附於 Ru 表面之氣體之情形為例加以說明。原料之供應係利用以 Ar 為運載氣體之液體起泡法供應，事先利用濺鍍法形成 20 nm 之 Ru 籽晶層後，施行成膜處理，如此可藉籽晶層之形成縮短生長核之生成所需之孕化時間。又， O_2 供應量、THF 氣體之供應量與運載氣體以外所供應之 Ar 之供應量係被調整至可獲得所希望之 O_2 分壓與 THF 分壓之狀態，又，成膜室內之壓力係利用調整排氣量之方式而保持在 5 托之壓力。

圖 14 係表示在 O_2 分壓與 THF 分壓之圖上顯示之 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 之分解反應之活性化能量之結果。由圖 14 可知，由具有約 1.4 eV 之活性化能量之分解機構轉移至具有約 0.4 eV 之活性化能量之氧化性之分解機構之 O_2 分壓呈現 THF 分壓愈大

五、發明說明 (14)

時，其值也愈大，且在 O_2 分壓愈低而THF分壓愈高之區域，塗敷率愈大。塗敷性高之區域(縱橫比15)係圖14之斜線所示之區域。例如，將THF液體之供應量控制在5 sccm，將 O_2 氣體之供應量控制在50 sccm，將含運載氣體之Ar總供應量控制在900 sccm時，即可在縱橫比15之深孔內形成良好塗敷性之鈦膜。此時，成膜室內之氧氣分壓為0.11托，THF氣體分壓為2.95托，此等事實表示表面之氧氣吸附密度係由氧氣分壓與THF分壓雙方加以決定，且顯示增大THF分壓時，可減低表面之氧氣吸附密度。以上之特徵在供應氧化碳CO、乙烯 C_2H_4 、乙炔 C_2H_2 ，以取代THF時亦同。如圖14所示，可藉增大其分壓，減低Ru表面之氧氣吸附密度。

上述圖14之結果可從在Ru表面上之混合氣體之吸附性中獲得理解。THF、CO、 C_2H_4 、 C_2H_2 具有共通特徵，即在Ru表面上之吸附熱之絕對值比上述所列舉之非活性氣體Ar、Ne、Ar、Xe、 N_2 、 CO_2 之情形為大。此表示此等氣體具有容易吸附於Ru上之性質。一般而言，在混合氣體中，金屬表面上之各氣體之吸附密度決定於各氣體之分壓、吸附熱、飽和吸附密度、基板溫度、表面粗糙度等因素。即，如THF等一般，可將容易吸附之氣體導入Ru表面上，藉控制其分壓，來改變Ru上之氧化性氣體與其他氣體之吸附密度比。藉導入容易吸附於Ru上之氣體，以減少Ru上之 O_2 吸附密度之上述方法，係一種作為增大塗敷性之手段之有效方法。又，導入此等氣體時，可將最適當之 O_2 分壓設定於0.01托以上，因此，可將晶圓上之 O_2 分壓分布控制於一

五、發明說明 (15)

定，並具有可抑制Ru膜厚與塗敷率之晶圓面內差異之優點。

以上，作為CVD原料，係以 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 為代表加以說明。但除了 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 以外， $\text{Ru}(\text{OD})_3$ 及在室溫呈現固體狀態之 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 也確認具有同樣之效果。又，為減少Ru上之氧氣吸附密度所導入之THF、CO、 C_2H_4 、 C_2H_2 等具有容易吸附於Ru上之極性分子及多重結合構造之氣體，也具有同樣之效果。此等氣體即使在常溫呈現液體狀態，只要其沸點在 150°C 以下，均可氣化加以供應。高塗敷性之條件為圖14斜線所示之區域。又，例如 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 分子等上述有機鈦化合物本身也具有容易吸附於Ru上之性質，因此，可藉增大其供應量，減少吸附氧氣量，並提高塗敷率。但為增大塗敷性，有機鈦化合物之供應量採用氣體換算方式時，需要 O_2 供應量之1/5以上。因此，具有所消耗之Ru原料會增多，成本會增高之缺點。又，在以上之說明中，係利用 O_2 作為分解CVD原料之用，但同時也確認改用 N_2O 、 H_2O 、 NO 、 O_3 等氧化性氣體也具有同樣之效果。最適當之基板溫度在 200°C 至 400°C 之範圍，而不受所使用之有機鈦化合物、氧化性氣體或其他氣體之影響。

[發明之實施形態]

(實施例一)

以下，說明利用化學的汽相生長法形成高電介質電容之Ru電極之裝置構成及其形成方法。

五、發明說明 (16)

圖1係表示裝置構成之模式圖。原料容器內裝著有機鈦化合物。利用以質量流量控制器(MFC)調整流量之氬(Ar)作為運載氣體，並利用起泡法輸送原料，在成膜室之前混合作為反應氣體之氧氣(O₂)與氧氣吸附阻礙氣體。原料也可利用固體昇華法輸送。原料容器設有未予圖示之加熱手段，氧氣吸附阻礙氣體使用常溫呈現液體狀態之THF之情形，利用以液體質量流量控制器(MFC)調整流量之THF液體，經氣化器加熱、氣化後，以氬(Ar)作為運送氣體加以輸送。而原料、氧氣、氧氣吸附阻礙氣體及運送氣體係經由分配器供應至被加熱器所加熱之晶圓上。成膜室內之各氣體之分壓係利用使另一系統所供應之不活性氣體流量與成膜室內之全部壓力保持一定之方式加以調整。

以下，說明利用化學的汽相生長法在具有深孔直徑130 nm、深度2000 nm之孔圖案之基板上形成Ru電極之方法。深孔之縱橫比為15。首先，利用濺鍍法將Ru形成之籽晶層形成於上述基板上，籽晶層之底層(基板表面)係SiO₂等之絕緣層、接點金屬材料、絕緣層與籽晶層間之黏接層或高電介質膜。濺鍍法係使用適合於基板與電極間之距離較長時使用之長距離飛沫型之濺鍍法，以300℃之基板溫度形成籽晶層。此時，將50 nm之Ru沉積於孔上面之平坦部時，即可在孔側面部形成1 nm左右或以下之籽晶層。

在原料之供應方法上，係將有機鈦化合物之Ru(EtCp)₂(Ru(C₂H₅C₅H₄)₂：雙(乙基環戊二烯基)鈦)保持於50℃之恆溫室內，利用一定流量之Ar氣體(不活性氣體)輸

五、發明說明(17)

送氣化原料之方法。在此係供應100 sccm之Ar氣體。原料供應量可利用恆溫室之溫度與Ar氣之流量加以調整。又，為分解原料，將50 sccm之氧氣供應至反應室。另外，為控制籽晶層上之氧吸附量，供應四氫化呋喃(THF)。THF在常溫雖為液體，但可藉80°C以上之恆溫室加熱、氣化而供應至反應室內。例如，以5 sccm之比率供應THF液體，在保持150°C之恆溫室氣化而導入於反應室內。另外，以800 sccm之比率，由另一系統供應不活性氣體(Ar氣)，以作為壓力調整之用，並將反應室之全部壓力維持於5托。此時，反應室內之氧氣分壓為0.11托，THF氣分壓為2.95托。在此，各氣體之分壓值之定義為存在於成膜室內之有機鈦化合物、氧化性氣體、不活性氣體與氧氣吸附阻礙氣體所組成之混合氣體之各氣體之克分子分率乘以全壓力所得之值。

在以上之條件下，利用化學的汽相生長法將Ru膜形成於籽晶層上，利用上述形成方法，可以10 nm/min以上之速度，在無孕化時間之情況下，形成達到深孔底部之良好塗敷性薄膜。且可在基板溫度200°C至450°C之廣闊的溫度範圍形成所希望之薄膜。由於可利用以片為單位之處理裝置減少調整基板溫度所需之時間，故具有可大幅縮短成膜時間之優點。又，在深孔之縱橫比15以下時，可藉降低THF氣體分壓或增加氧氣分壓之方式，以具有更大反應概率(成膜速度)之反應條件形成良好塗敷性之薄膜。另外，如形成上部電極時之情形一般，在深孔之縱橫比15以上之情形，增加THF氣體分壓或降低氧氣分壓時，反應概率雖會減少，

五、發明說明 (18)

但卻可維持大致100%之塗敷性。為獲得所希望之薄膜，必須符合氧氣分壓0.01托以上、1.0托以下之範圍，THF氣體分壓0.1托以上、10.0托以下之範圍。又，鈦膜係以被氧吸附量所規律加速之氧化分解反應方式生長，因此，有機鈦化合物之供應量只要對應於氧吸附量與基板表面積之供應量即已足夠。例如，在8吋基板之情形，只要以 1×10^{-4} mol/min以上之比率供應即可。

可使用作為氧氣吸附阻礙氣體之氣體，有THF、甲苯、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、異丁醇、1-丁醇、2-丁醇、二乙醚、二異丙基醚、四氫化呋喃、四氫化呋喃、1,4-二噁烷、丙酮、丁酮等氣體。又，作為上述籽晶層，觸媒作用強的Ru(鈦)、Rh(銻)、Pd(鈀)、Os(銱)、Ir(銲)、Pt(鉑)等鉑族金屬或Co(鈷)、Fe(鐵)或此等合金均屬有效。即使使用此等氧氣吸附阻礙氣體或此等金屬，也都可獲得同樣效果。

有機鈦化合物並不僅限於Ru(EtCp)₂，也可使用同樣環戊二烯基系材料之雙(環戊二烯基)鈦(Ru(C₅H₅)₂)、雙(甲基環戊二烯基)鈦(Ru(CH₃C₅H₄)₂)、β-二酮系之三(二特戊醯基甲基)鈦(Ru(C₁₁H₁₉O₂)₃)。化學的汽相生長法之機構與Ru(EtCp)₂相同。另外，可藉導入氧氣吸附阻礙氣體，控制最適之基板溫度、氧氣分壓。有關各有機鈦化合物之最適當之基板溫度與氧氣分壓、氧氣吸附阻礙氣體之分壓係與表1相同。

(實施例二)

五、發明說明 (19)

以下，說明利用化學的汽相生長法形成高電介質電容之Ru電極之裝置構成及其形成方法。本裝置係使用預先將有機釐化合物稀釋於氧氣吸附阻礙溶媒之液體原料。

裝置之構成如圖2所示。原料容器內裝著將有機釐化合物稀釋於氧氣吸附阻礙溶媒之液體原料。以液體質量流量控制器(MFC)調整流量之稀釋原料經氣化器加熱、氣化後，以氬(Ar)氣體作為運載氣體加以輸送，在成膜室之前，混合作為反應氣體之氧氣(O₂)與另一系統所供應之氧氣吸附阻礙氣體。另外，原料、氧氣、氧氣吸附阻礙氣體及運送氣體係經由分配器供應至被加熱器所加熱之晶圓上。利用與稀釋原料不同系統導入氧氣吸附阻礙氣體時，即使在縱橫比不同之深孔內，也可以最適當之原料消費效率之條件形成Ru膜。成膜室內之各氣體之分壓係利用使另一系統所供應之不活性氣體流量與成膜室內之全部壓力保持一定之方式加以調整。

利用化學的汽相生長法形成高電介質電容之Ru電極之方法如下：就實施例一所說明之氧氣吸附阻礙氣體，選擇常溫呈液體狀態，且有有機釐化合物之溶解度大之溶媒。此種溶媒有實施例一所示之THF、甲苯、醇類、醚類、酮類等。以上述溶媒稀釋有機釐化合物而成一種溶液，將其加熱、氣化後加以供應。此方法可提高有機釐化合物之供應控制性。又，控制不同於該供應量之另一系統所供應之氧氣吸附阻礙氣體之供應量時，可將成膜反應條件調整於實施例一所示之條件。例如，預先準備將有機釐化合物之

五、發明說明(20)

$\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ，以 0.1 mol/l 之濃度稀釋於 THF 溶媒之液體原料，以 150°C 之氯化器使其氯化而導入於反應室，液體原料之供應量為 2 sccm。此時， $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 係以 2×10^{-4} mol/min 被供應。

另外，作為氯化原料之運載氣體，供應 150 sccm 之 Ar 氣體，並供應 50 sccm 之氧氣。又，為調整各氣體分壓，作為不活性氣體，將 750 sccm 之氫氣與 3 sccm 之 THF 液體加熱、氯化而供應至成膜室內。反應室之全壓維持於 5 托時，反應室內之氧氣分壓為 0.11 托，THF 氣體分壓為 2.95 托。

在以上之條件下，利用化學的汽相生長法，將 Ru 膜形成於沉積實施例一所示籽晶層之基板上，利用本發明之形成方法，可以 10 nm/min 以上之速度，在無孕化時間之情況下，形成達到深孔底部之良好塗敷性薄膜。且可在基板溫度 200°C 至 450°C 之廣闊的溫度範圍形成所希望之薄膜。此現象由於可利用以片為單位之處理裝置減少調整基板溫度所需之時間，故具有可大幅縮短成膜時間之優點。又，在深孔之縱橫比 15 以下時，可藉減少稀釋原料溶液，以降低 THF 氣體分壓，或增加氧氣分壓之方式，以具有更大反應概率(成膜速度)之反應條件，形成良好塗敷性之薄膜。另外，如形成上部電極時之情形一般，在深孔之縱橫比 15 以上之情形，增加 THF 氣體分壓或降低氧氣分壓時，成膜速度雖會減少，但卻可維持大致 100% 之塗敷性。

為獲得所希望之薄膜，與實施例一同樣地將壓力值設定為：氧氣分壓 0.01 托以上、1.0 托以下之範圍，THF 氣體分

五、發明說明 (21)

壓0.1托以上、5.0托以下之範圍。又，鈦膜係以被氧吸附量所規律加速之氧化分解反應方式生長，因此，有機鈦化合物之供應量只要對應於氧吸附量與基板表面積之供應量即已足夠。例如，在8吋基板之情形，只要以 1×10^{-4} mol/min以上之比率供應即可。因此，可以 1×10^{-4} mol/min之比率供應稀釋原料，以另一系統供應THF氣體，並調整於最適當條件，或也可調整有機鈦化合物對THF溶媒之稀釋濃度，以便使THF氣體分壓與原料供應量呈現最適當狀態。任何一種方法均可提高原料消耗效率，故可降低成本。

上述籽晶層除了Ru以外，使用實施例一所示之金屬也同樣有效。有機鈦化合物並不僅限於 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ，也可使用實施例一所示之環戊二烯基系材料、及 β -二酮系材料。化學的汽相生長法之機構與 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 相同。有關各有機鈦化合物之最適當之基板溫度與氧氣分壓、氧氣吸附阻礙氣體之分壓係與實施例一所示表1相同。

(實施例三)

利用實施例一、實施例二所示之Ru電極形成方法形成高電介質電容之形成方法如下：茲利用圖3，說明有關在容易施行微細加工之矽氧化膜中，由其表面施行深孔加工，然後用化學的汽相生長法沉積Ru電極而形成立體構造之方法。圖中全部為剖面模式圖。首先，在氮化鈦所形成之接點1與 SiO_2 所形成之接點部層間絕緣膜2上，利用以甲矽烷氣為原料之電漿CVD法，沉積厚1500 nm之 SiO_2 所形成之電容部層間絕緣膜3，然後，利用習知之微影照相法與乾式蝕

五、發明說明 (22)

刻法，在電容部層間絕緣膜3以加工成開口部呈圓筒形方式形成深孔，使其達到接點部層間絕緣膜2之表面，開口部之形狀也可呈橢圓筒形或矩形等。在千兆位元規模之記憶體中，開口部之直徑或短邊以加工至130 nm以下為佳。除去光阻後，利用遠距濺鍍法將Ru之下部籽晶層4沉積於深孔內，再沉積膜厚20 nm之下部釘電極10。籽晶層與下部釘電極之形成方法如同實施例一或實施例二所示方法(圖3(a))。

利用此方法，可在短時間內，沉積下部釘電極而呈現良好的塗敷性。其次，為施行相鄰之電容間之電性分離，利用化學機械研磨法或濺鍍蝕刻法，除去沉積於層間絕緣膜上面之釘膜(圖3(b))。又，在形成開口部之前，最好預先在電容部層間絕緣膜3表面部形成 Si_3N_4 等，以作為化學機械研磨之際之阻擋層。此阻擋層可在化學機械研磨後除去，如不除去而一直留著也無妨。又，在化學機械研磨時，為防止微粒掉落於電容部層間絕緣膜之凹部，最好預先埋入矽氧化膜。此矽氧化膜有必要在化學機械研磨後加以除去。在此，基於防止下部釘電極因後熱處理而變形之目的及除去Ru膜中所含氧氣之目的，最好利用熱處理將下部釘電極燒固。具體而言，只要在不活性氣體環境中，例如在氬氣中，以 700°C 施行1分鐘之熱處理即可。熱處理之理想溫度在 $450\sim 700^\circ\text{C}$ 之範圍，更理想溫度在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 之範圍。熱處理時間一般在1~5分鐘，理想的熱處理時間在1~2分鐘。

五、發明說明 (23)

其後，利用化學的汽相生長法沉積10 nm厚之 Ta_2O_5 所形成之氧化物電介質6，其厚度換算成 SiO_2 膜時，為0.8 nm；或利用化學的汽相生長法沉積20 nm厚之BST所形成之氧化物電介質6，其厚度換算成 SiO_2 膜時，為0.4 nm。BST之情形，電容部層間絕緣膜3之厚度只要在700 nm以上即可。BST膜之沉積條件為：Ba原料使用 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ （（二特戊醯基甲烷）鋇： $\text{Ba}((\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3)_2$ ），Sr原料使用 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ （（二特戊醯基甲烷）鋇： $\text{Sr}((\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3)_2$ ），Ti原料使用 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ （三異丙氧基鈦），利用以Ar作為運載氣體之液體起泡法供應原料，沉積溫度為400℃，壓力為0.5托。另外，為使氧化物電介質結晶化，以溫度550℃至700℃施行熱處理。

其後，利用實施例一或實施例二所示方法，在直徑70 nm、深1500之深孔（縱橫比22）內，利用遠距濺鍍法形成Ru之上部籽晶層8。沉積BST作為氧化物電介質時，利用實施例一所示方法，在直徑50 nm、深700之深孔（縱橫比14）內，利用遠距濺鍍法形成Ru之上部籽晶層8。另外，利用實施例一、實施例二所示之其中一種化學的汽相生長法，將上部鈦電極9沉積於深孔內。縱橫比超過15時，如實施例一、實施例二所示，可藉增加氧氣吸附阻礙氣體之分壓來確保塗敷性。利用以上之方法，可在短時間內，將上部鈦電極沉積於深孔內。

另外，在氧化性氣體環境下，施以300℃至500℃之熱處

五、發明說明 (24)

理時，可形成漏電流較低之電容。圖9係表示上部電極形成後之氧化性氣體環境之熱處理溫度與施加電容之耐電壓(10^{-7} A/cm²)之電流的施加電壓(將正電壓施加至下部電極側)之關係。同圖中也一併顯示與以往技術所製造之電容之耐電壓比較之結果。在利用化學的汽相生長法在以往之高電介質上形成Ru上部電極之以往方法之情形，在原料之氧化分解反應時，會由氧化物絕緣體奪走氧氣，因此，在膜形成時，其耐壓已經非常小，即使經過其後之氧化性氣體環境下之熱處理，也不會變化。但本發明之方法所製造之電容由於有籽晶層保護著氧化物電介質膜，故與以往之技術相比，膜形成時之耐壓較高，且如同圖所示，膜形成後，在含氧氣環境下，施行400°C以上之熱處理時，在1V之施加電壓情形下，可將其漏電流抑制在 1×10^{-7} A/cm²以下。

上述籽晶層不限於使用Ru，實施例一所示之金屬也同樣可形成籽晶層。籽晶層也可使用非連續膜之厚度極薄的薄膜。氧化物電介質膜之材料不限於使用上述之BST與Ta₂O₅，也可使用鈦酸鋇、鈦酸鋁酸鉛、鉍系層狀強電介質等。有機釐化合物不限於使用Ru(EtCp)₂，也可使用實施例一所示之環戊二烯基系材料及β-二酮系材料等。化學的汽相生長法之機構與Ru(EtCp)₂相同。有關各有機釐化合物之最適當之基板溫度與氧氣分壓、氧氣吸附阻礙氣體之分壓與實施例一所示表1相同。

(實施例四)

以下，利用圖4說明以實施例一、實施例二所示之Ru電極

五、發明說明 (25)

形成方法形成高電介質電容之方法。此係利用化學的汽相生長法形成凸型下部釘電極與上部釘電極之例。圖中全部為剖面模式圖。首先，在氮化鈦所形成之接點1與 SiO_2 所形成之接點部層間絕緣膜2上，沉積膜厚1500 nm之 SiO_2 所形成之電容部層間絕緣膜3，然後，利用習知之微影照相法與乾式蝕刻法，將電容部層間絕緣膜3加工成開口部呈圓筒形，使其達到接點部層間絕緣膜2之表面，開口部之形狀也可呈橢圓筒形或矩形等。在千兆位元規模之記憶體中，開口部之直徑或短邊以加工至130 nm以下為佳。除去光阻後，利用遠距濺鍍法將Ru之下部籽晶層4沉積於凹部內(圖4(a))，再利用化學的汽相生長法全面地沉積膜厚80 nm之下部釘電極5(圖4(b))。籽晶層與下部釘電極之形成方法如實施例一或實施例二所示方法。利用此方法可埋入層間絕緣膜之開口部。

其次，為施行相鄰之電容間之電性分離，利用化學機械研磨法或濺鍍蝕刻法，除去沉積於層間絕緣膜上面之釘膜(圖4(c))。又，在形成開口部之前，最好預先在電容部層間絕緣膜3表面部形成 Si_3N_4 等，以作為化學機械研磨法除去Ru膜之際之阻擋層。此阻擋層可在化學機械研磨後除去，如不除去而一直留著也無妨。在此，基於防止下部釘電極因後熱處理而變形之目的及除去Ru膜中所含氧氣之目的，最好利用熱處理將下部釘電極燒固。具體而言，只要在不活性氣體環境中，例如在氫氣中，以 $450^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 施行1分鐘之熱處理即可。埋入釘膜後，除去電容部層間絕緣膜3

五、發明說明(26)

時，即可形成凸型之下部釘電極。

其後，利用化學的汽相生長法沉積10 nm厚之 Ta_2O_5 所形成之氧化物電介質6，其厚度換算成 SiO_2 膜時，為0.8 nm；或利用化學的汽相生長法沉積20 nm厚之BST所形成之氧化物電介質6，其厚度換算成 SiO_2 膜時，為0.4 nm。BST之情形，電容部層間絕緣膜3之厚度只要在700 nm以上即可。BST膜之沉積條件與實施例三相同。另外，為使氧化物電介質結晶化，以溫度550°C至700°C施行熱處理。

其後，利用實施例一或實施例二所示方法，在凸部間最窄部分之距離110 nm、深1500之凹部(縱橫比13)內，利用遠距濺鍍法形成Ru之上部籽晶層8。沉積BST作為氧化物電介質時，利用實施例一或實施例二所示方法，在凸部間最窄部分之距離90 nm、深700之凹部(縱橫比8)內，利用遠距濺鍍法形成Ru之籽晶層。另外，利用實施例一、實施例二所示之其中一種化學的汽相生長法，將上部釘電極9沉積於凹部內。利用實施例所示之方法，可在短時間內，將上部釘電極沉積於凹部內。

另外，在氧化性氣體環境下，施以300°C至500°C之熱處理時，可形成漏電流較低之電容。本實施例所形成之電容，其上部電極形成後之氧化性氣體環境之熱處理溫度與施加電容之耐電壓(10^{-7} A/cm^2)之電流的施加電壓(將正電壓施加至下部電極側)之關係與圖9相同。本發明之方法所製造之電容由於有籽晶層保護著氧化物電介質膜，故與以往之技術相比，膜形成時之耐壓較高，且膜形成後，在含

五、發明說明(27)

氧氣環境下，施行400°C以上之熱處理時，在1 V之施加電壓情形下，可將其漏電流抑制在 $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下。

上述籽晶層不限於使用Ru，實施例一所示之金屬也同樣可形成籽晶層。籽晶層也可使用非連續膜之厚度極薄的薄膜。氧化物電介質膜之材料不限於使用上述之BST與 Ta_2O_5 ，也可使用鈦酸鋇、鈦酸鋅酸鉛、鈹系層狀強電介質等。有機鈦化合物不限於使用 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 也可使用實施例一所示之環戊二烯基系材料或 β -二酮系材料。化學的汽相生長法之機構與 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 相同。有關各有機鈦化合物之最適當之基板溫度與氧氣分壓、氧氣吸附阻礙氣體之分壓與實施例一所示表1相同。

(實施例五)

以下，利用圖5說明在利用濺鍍法形成凸型下部電極後，以實施例一、實施例二所示之Ru電極形成方法形成上部鈦電極之方法之例。圖中全部為剖面模式圖。首先，在氮化鈦所形成之接點1及 SiO_2 所形成之接點部層間絕緣膜2上，沉積膜厚1500 nm之下部鈦電極10，然後，利用微影照相法與乾式蝕刻法，將下部鈦電極10加工成開口部呈圓筒形，而形成儲存節點，使其達到接點部層間絕緣膜2之表面，下部鈦電極10之形狀也可呈橢圓筒形或矩形等。在千兆位元規模之記憶體中，儲存節點之直徑或短邊以加工至130 nm以下為佳。在此，為防止下部鈦電極因後熱處理而變形，最好利用熱處理將下部鈦電極燒固。具體而言，只要在不活性氣體環境中，例如在氬氣中，以700°C施行1分鐘之熱

五、發明說明(28)

處理即可。

其後，利用化學的汽相生長法沉積10 nm厚之 Ta_2O_5 所形成之氧化物電介質6，其厚度換算成 SiO_2 膜時，為0.8 nm；或利用化學的汽相生長法沉積20 nm厚之BST所形成之氧化物電介質6，其厚度換算成 SiO_2 膜時，為0.4 nm。BST之情形，下部電極10之厚度只要在700 nm以上即可。BST膜之沉積條件與實施例三相同。另外，為使氧化物電介質結晶化，以溫度 550°C 至 700°C 施行熱處理。

其後，利用實施例一或實施例二所示方法，在氧化物電介質6表面，利用遠距濺鍍法形成Ru之上部籽晶層8。另外，利用實施例一、實施例二所示之其中一種化學的汽相生長法，將上部釘電極9沉積於凹部內。利用實施例所示之方法，可在短時間內，將上部釘電極沉積於凹部內。

另外，在氧化性氣體環境下，施以 300°C 至 500°C 之熱處理時，可形成漏電流較低之電容。本實施例所形成之電容，其上部電極形成後之氧化性氣體環境之熱處理溫度與施加電容之耐電壓(10^{-7} A/cm^2)之電流的施加電壓(將正電壓施加至下部電極側)之關係與圖9相同。本發明之方法所製造之電容由於有籽晶層保護著氧化物電介質膜，故與以往之技術相比，膜形成時之耐壓較高，且膜形成後，在含氧氣環境下，施行 400°C 以上之熱處理時，在1V之施加電壓情形下，可將其漏電流抑制在 $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 以下。

上述籽晶層不限於使用Ru，實施例一所示之金屬也同樣可形成籽晶層。籽晶層也可使用非連續膜之厚度極薄的薄

五、發明說明(29)

膜。氧化物電介質膜之材料不限於使用上述之BST與 Ta_2O_5 ，也可使用鈦酸鋇、鈦酸鋳酸鉛、鈹系層狀強電介質等。有機鈦化合物不限於使用 $Ru(EtCp)_2$ 也可使用實施例一所示之環戊二烯基系材料或 β -二酮系材料。化學的汽相生長法之機構與 $Ru(EtCp)_2$ 相同。有關各有機鈦化合物之最適當之基板溫度與氧氣分壓、氧氣吸附阻礙氣體之分壓與實施例一所示表1相同。

(實施例六)

茲利用圖10說明本發明之實施例六，此實施例六係有關利用以實施例三所述之化學的汽相生長法形成凹型之下部鈦電極與上部鈦電極之工序，製造電容記憶元件之實施例。

在矽基板11上形成利用熱氧化所形成之元件分離區12與利用離子植入所形成之擴散層13，在其上形成多晶矽與二矽化鎢 WSi_2 之疊層所形成之字線14與15，然後，在 Si_3N_4 所形成之障壁層17上，形成多晶矽與 WSi_2 之疊層所形成之位元線18與19。又，在 SiO_2 形成之接點部層間絕緣膜22與 Si_3N_4 形成之層間絕緣膜23，形成多晶矽形成之第一接點16、第二接點20及氮化鈦 TiN 形成之障壁21。利用此疊層接點，使電晶體之擴散層13與電容之下部電極26保持電性連接。即，利用實施例三所述之工序，形成 SiO_2 形成之電容部層間絕緣膜24、濺鍍法形成之下部 Ru 籽晶層25、化學的汽相生長法形成之下部 Ru 電極26、 Ta_2O_5 形成之電容絕緣膜27。然後，利用同樣實施例三所述之工序，形成上部 Ru 籽

五、發明說明(30)

晶層28與化學的汽相生長法形成之上部Ru電極29。在電容之上部形成SiO₂形成之配線部層間絕緣膜30與鎢形成之第二配線層31。確認此電容記憶元件之記憶體動作之結果，確實可獲得所希望之特性。

不僅如此，利用以實施例四所述之化學的汽相生長法形成之凸型下部鈦電極之工序與形成上部鈦電極之工序，製造電容記憶元件；或利用以實施例五所述之濺鍍法形成凸型下部鈦電極之工序與化學的汽相生長法形成上部鈦電極之工序，製造電容記憶元件時，亦可獲得所希望之記憶體動作之特性。

(實施例七)

本實施例所揭示之方法係在具有基板上凹部之表面上，利用化學的汽相生長法形成鈦膜之方法中，使有機鈦化合物原料與其氧化性氣體、及難以吸附於Ru表面上之氣體存在於其中，藉減少成膜室內之氧氣分壓，來降低表面之氧氣吸附量，以形成良好塗敷性之鈦膜之方法。

茲以使用有機鈦化合物之Ru(C₅H₄C₂H₅)₂[Ru(EtCp)₂]，作為原料，使用O₂作為氧化性氣體之情形為例，將本實施例說明於下：膜之形成係利用圖12所示之裝置所完成。CVD裝置係由準備室、成膜室與氣體供應系統所構成。又，氣體供應系統係由CVD原料之供應系統、氧化性氣體等其他氣體之供應系統所構成。原料之供應係利用液體起泡法所供應。使Ar運載氣體流通至被保持於60℃之恆溫室之液體Ru(EtCp)₂，藉以將氣化原料輸送至混合室。然後由另一系

五、發明說明(31)

統供應 O_2 及 Ar，在混合室中混合此等 $Ru(EtCp)_2$ 氣體、Ar 運載氣體、另一系統供應之 O_2 及 Ar，並經由分配器將其供應至基板上。由氣化器至成膜室之氣體供應系統與成膜室之外壁保持 $150^\circ C$ 至 $180^\circ C$ 之溫度，以防止原料發生液化、分解。又，為防止 Ru 膜沉積在加熱器部上，也同時由反應室側面及晶圓下部導入氫氣。又，利用實施例一所示方法，預先用濺鍍法形成 20 nm 之 Ru 籽晶層後，施行成膜工序。利用籽晶層之形成，以縮短生長核之生成所需之孕化時間。在此，運載氣體之 Ar 供應量係固定於 150 sccm 之比率。又， O_2 供應量與運載氣體以外所供應之 Ar 供應量及成膜室內之壓力係被調整至可獲得所希望之 O_2 分壓與 Ar 分壓之狀態。

圖 13 係表示在 O_2 分壓與 Ar 分壓之圖上顯示之 $Ru(EtCp)_2$ 分解反應之活性化能量之結果。塗敷性高之區域(縱橫比 15)係圖 13 之斜線所示之區域。例如，為在縱橫比 15 之深孔內形成良好塗敷性之鈦膜，與 Ar 分壓無關地，需將 O_2 分壓設定於 0.007 托以下。以上之特徵在不使用 Ar 而改用以 Ne(氖)、He(氦)、Xe(氙)所代表之稀有氣體時亦同。又，在氮 N_2 及二氧化碳 CO_2 等之情形，如圖 13 所示，其分壓增大時，活性化能量發生變化之 O_2 分壓會向高氧氣分壓側移動，此時，塗敷性高之區域會略微向高氧氣分壓側移動，包含圖 13 之橫線區域在內，此時之分壓值在 0.01 托以下。

以上，作為 CVD 原料，係以 $Ru(C_5H_4C_2H_5)_2$ 為代表加以說明。但除了 $Ru(C_5H_4C_2H_5)_2$ 以外， $Ru(OD)_3$ 及在室溫呈現固

五、發明說明(32)

體狀態之 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 也確認具有同樣之效果。又，為減少氧氣分壓所導入之氣體以使用 Ar 、 Ne 、 He 、 Xe 、 N_2 、 CO_2 等難以吸附於 Ru 上之氣體較為有效。無多重結合之無極性分子之碳氫化合物顯示同樣之效果。塗敷性較高之條件在於不依賴難以吸附於 Ru 上之氣體之圖13所示之斜線與橫線所示之區域。又，以上之說明中，係利用 O_2 作為分解CVD原料之用，但同時也確認改用 N_2O 、 H_2O 、 NO_2 、 O_3 等氧化性氣體也具有同樣之效果。最適當之基板溫度在 200°C 至 400°C 之範圍，不受使用之有機鈦化合物及其他氣體等之影響。又，作為上述籽晶層，使用 Ru (鈦)、 Rh (銻)、 Pd (鈮)、 Os (銱)、 Ir (銱)、 Pt (鉑)等鉑族金屬或 Co (鈷)、 Fe (鐵)或此等合金均屬有效。

又，利用本實施例所說明之鈦電極之製造方法，形成實施例三、實施例四、實施例五所說明之高電介質電容之結果，確認可獲得所希望之動作效果。

(實施例八)

本實施例所揭示之方法係在具有基板上凹部之表面上，利用化學的汽相生長法形成鈦膜之方法中，使有機鈦化合物原料與其氧化性氣體、及難以吸附於 Ru 表面上之不活性氣體存在於其中，藉降低表面之氧氣吸附量，以形成良好塗敷性之鈦膜之方法。

茲以使用有機鈦化合物之 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ ，作為原料，使用 O_2 作為氧化性氣體，使用 THF 作為容易吸附於 Ru 表面之氣體之情形為例，將本實施例說明於下：膜之形成係利用圖12

五、發明說明(33)

所示之裝置所完成。原料之供應方法如實施例七所述，係利用以Ar為運載氣體之液體起泡法所供應。在本實施例中，容易吸附於Ru表面之氣體係由另一系統供應。THF之情形，如圖12所示，以液體質量流量控制器控制供應量之THF液體，在保持於150°C之氣化器內氣化後，被作為運送氣體之150 sccm Ar氣體供應至混合器。容易吸附於Ru表面之氣體在常溫呈液態時，不需要使用氣化器。Ru(EtCp)₂氣體、Ar運載氣體、另一系統供應之O₂、Ar、THF氣體在混合室中混合後，經由分配器供應至基板上。由氣化器至成膜室之氣體供應系統與成膜室之外壁保持150°C至180°C之溫度，以防止原料發生液化、分解。又，為防止Ru膜沉積在加熱器部上，也同時由反應室側面及晶圓下部導入Ar。又，利用實施例一所示方法，預先用濺鍍法形成Ru籽晶層後，再施行成膜工序。利用籽晶層之形成，可縮短生長核之生成所需之孕化時間。在此，運載氣體之Ar供應量係固定於150 sccm之比率。又，O₂供應量、THF氣體供應量與運載氣體以外所供應之Ar供應量係被調整至可獲得所希望之O₂分壓與THF分壓之狀態。又、成膜室內之壓力係藉排氣量之調整而保持於5托之壓力。

圖14係表示在O₂分壓與THF分壓之圖上顯示之Ru(EtCp)₂分解反應之活性化能量之結果。塗敷性高之區域(縱橫比15)係圖14之斜線所示之區域。例如，將THF液體之供應量控制在5 sccm，將O₂氣體之供應量控制在50 sccm，將運載氣體以外之Ar供應量控制在600 sccm時，即可在縱橫比15之深孔

五、發明說明(34)

內形成良好塗敷性之鈱膜。此時，成膜室內之氧氣分壓為0.11托，THF分壓為2.95托。THF氣體之供應方法，如不使用上述方法，也可改用預先將 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ 溶解於THF溶媒之稀釋原料，而同時供應THF氣體與原料之方法。此時，被液體質量流量控制器控制於5 sccm供應量之 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ / THF液體(濃度0.1 mol/l)，在保持於 150°C 之氣化器內氣化後，被作為運送氣體之150 sccm Ar氣體供應至混合器時，即可實現高塗敷性。如不使用上述所供應之Ar，也可改用以Ne(氖)、He(氦)、Xe(氙)等之稀有氣體或 N_2 (氮)、 CO_2 (二氧化碳)。以上之特徵在不供應THF而改供應一氧化碳CO、乙烯 C_2H_4 、乙炔 C_2H_2 時亦同。如圖14所示，可藉增大其分壓，減低Ru表面之氧氣吸附密度。

以上，作為CVD原料，係以 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 為代表加以說明。但除了 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 以外， $\text{Ru}(\text{OD})_3$ 及在室溫呈現固體狀態之 $\text{Ru}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ 也確認具有同樣之效果。又，為減少氧氣分壓所導入之氣體，使用THF、CO、 C_2H_4 、 C_2H_2 等具有容易吸附於Ru上之極性分子或多重結合構造之氣體時，也顯示同樣之效果。此等氣體即使在常溫呈現液體狀態，只要其沸點在 150°C 以下，均可氣化加以供應。高塗敷性之條件(縱橫比15)為圖14斜線所示之區域，氧氣分壓在0.5托以下。又， $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 分子等上述有機鈱化合物本身也具有容易吸附於Ru上之性質，因此，可藉增大其供應量，減少吸附氧氣量，並提高塗敷率。但為增大塗敷性，有機鈱化合物之供應量採用氣

五、發明說明 (35)

體換算方式時，需要 O_2 供應量之 $1/5$ 以上。因此，具有所消耗之Ru原料會增多，成本會增高之缺點。又，在以上之說明中，係利用 O_2 作為分解CVD原料之用，但同時也確認改用 N_2O 、 H_2O 、 NO 、 O_3 等氧化性氣體也具有同樣之效果。最適當之基板溫度在 $200^\circ C$ 至 $400^\circ C$ 之範圍，不受使用之有機鈦化合物及其他氣體等之影響。又，作為上述籽晶層，Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt等鉑族金屬或Co、Fe或此等合金均屬有效。

又，利用本實施例所述之鈦電極之製造方法形成實施例三、四、五所述之高電介質電容之結果，確認可獲得所希望之動作效果。

[發明之功效]

依據本發明之製造方法，可利用兼具量產性與塗敷性之化學的汽相生長法形成鈦膜，因此，例如可利用半導體電容元件之微細化實現高積體化，利用工序之簡化提高良率，並利用工序數之縮減而達成低成本化等功效。

[圖式之簡單說明]

圖1係說明本發明之實施例一之裝置構成圖。

圖2係說明本發明之實施例二之裝置構成圖。

圖3(a)至(d)係表示本發明之實施例三之製造工序之半導體裝置之剖面圖。

圖4(a)至(d)係表示本發明之實施例四之製造工序之半導體裝置之剖面圖。

圖5(a)至(d)係表示本發明之實施例五之製造工序之半導

五、發明說明(36)

體裝置之剖面圖。

圖6係表示有關Ru膜成膜速度之成膜溫度依存性之氧氣吸附阻礙氣體與底層基板之影響之圖。

圖7(a)至(b)係表示Ru膜塗敷率與成膜速度之氧氣分壓之關係圖。

圖8(a)至(b)係表示Ru膜塗敷率與成膜速度之氧氣吸附阻礙氣體之分壓之關係圖。

圖9係表示上部電極形成後之氧化氣體環境之熱處理溫度與電容之耐電壓之關係圖。

圖10係說明本發明之實施例六之半導體裝置之剖面圖。

圖11(a)至(c)係表示以往製造方法之半導體裝置之剖面圖。

圖12係說明本發明之實施例七與實施例八之裝置構成圖。

圖13係有關 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 分解反應之活性化能量變化之條件，在難以吸附於Ru上之氣體之分壓與氧氣分壓圖上所示之圖。

圖14係有關 $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 分解反應之活性化能量變化之條件，在容易吸附於Ru上之氣體之分壓與氧氣分壓圖上所示之圖。

[元件符號之說明]

1....接點

2....接點部層間絕緣膜

3....電容部層間絕緣膜

五、發明說明(37)

- 4....下部籽晶層
- 5...(化學的汽相生長法形成之)下部鈎電極
- 6....氧化物電介質膜
- 7....上部電極
- 8....上部籽晶層
- 9...(化學的汽相生長法形成之)上部鈎電極
- 10....下部鈎電極
- 11....矽基板
- 12...元件分離區(SiO_2)
- 13....擴散層
- 14....字線(多晶矽)
- 15...字線(WSi_2)
- 16....第一接點(多晶矽)
- 17....障壁層(Si_3N_4)
- 18....位元線(多晶矽)
- 19....位元線(WSi_2)
- 20....第二接點(多晶矽)
- 21....障壁(TiN)
- 22....接點部層間絕緣膜(SiO_2)
- 23....層間絕緣膜(Si_3N_4)
- 24....電容部層間絕緣膜(SiO_2)
- 25...下部Ru籽晶層
- 26...下部Ru電極
- 27....電容絕緣膜

五、發明說明 (38)

28....上部Ru籽晶層

29....上部Ru電極

30....配線部層間絕緣膜(SiO_2)

31....第二配線層(W)

裝
訂
線

四、中文發明摘要（發明之名稱：半導體裝置之製造方法）

本發明之目的係在於提供可利用良好之量產性形成優異塗敷性之鈦(Ru)膜之半導體裝置之製造方法。

本發明係有關利用以有機鈦化合物為原料之化學的汽相生長法，形成半導體裝置之高電介質電容之下部電極及上部電極之製造方法，即利用有機鈦化合物、氧化性氣體、Ar(氬)等難以吸附於鈦表面上之氣體或乙烯等容易吸附於鈦表面上之氣體，進行此化學的汽相生長法之半導體裝置之製造方法。

英文發明摘要（發明之名稱：PROCESS FOR FABRICATION OF SEMICONDUCTOR DEVICE）

【課題】被覆性に優れたルテニウム膜を量産性よく形成する半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】半導体装置の高誘電体キャパシタの下部電極及び上部電極を有機ルテニウム化合物を原料とする化学的気相成長法によって形成するものであって、この化学的気相成長法を、有機ルテニウム化合物と、酸化性気体と、Ar等のルテニウム表面上に吸着しにくい気体又はエチレン等のルテニウム表面上に吸着しやすい気体とを用いて行うようにした半導体装置の製造方法。

六、申請專利範圍

1. 一種半導體裝置之製造方法，其係在具有基板上凹部之表面形成鈣膜者，其特徵在於上述鈣膜係利用化學的汽相生長法，以有機鈣化合物為原料，使氧化性氣體及難以吸附於鈣表面上之不活性氣體存在於其中，以減低鈣表面之氧化性氣體之吸附密度而形成者。
2. 一種半導體裝置之製造方法，其係在具有基板上凹部之表面形成鈣膜者，其特徵在於上述鈣膜係利用化學的汽相生長法，以有機鈣化合物為原料，使氧化性氣體及容易吸附於鈣表面上之氣體存在於其中，以控制鈣表面之氧化性氣體之吸附密度而形成者。
3. 如申請專利範圍第1或2項之半導體裝置之製造方法，其中上述氧化性氣體係由 O_2 、 N_2O 、 NO 、 O_3 及 H_2O 組成之群中所選擇之至少一種氣體者。
4. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中上述氧化性氣體之成膜室內之分壓在0.01托以下者。
5. 如申請專利範圍第1項之半導體裝置之製造方法，其中上述難以吸附於鈣表面上之不活性氣體係由Ar、Ne、He、Xe、 N_2 及 CO_2 組成之群中所選擇之至少一種者。
6. 如申請專利範圍第2項之半導體裝置之製造方法，其中上述容易吸附於鈣表面上之氣體係在供應一定量之氧化性氣體之條件下，藉增大其供應量而減低鈣表面之氧化性氣體之吸附密度者。
7. 如申請專利範圍第2項之半導體裝置之製造方法，其中

六、申請專利範圍

上述容易吸附於鈎表面上之氣體係由四氫化呋喃、CO、 C_2H_4 及 C_2H_2 組成之群中所選擇之至少一種者。

8. 如申請專利範圍第2項之半導體裝置之製造方法，其中上述容易吸附於鈎表面上之氣體係作為原料之有機鈎化合物者。
9. 如申請專利範圍第2項之半導體裝置之製造方法，其中成膜室之上述氧化性氣體之分壓在0.5托以下者。
10. 如申請專利範圍第1或2項之半導體裝置之製造方法，其中上述化學的汽相生長法係在預先形成籽晶層之後所施行，且該籽晶層係由鈎、鉑、銨、銻、銲、鈮、鈷、鐵及此等之合金組成之群中所選擇之至少一種金屬所形成者。
11. 如申請專利範圍第1或2項之半導體裝置之製造方法，其中上述有機鈎化合物係由雙(環戊二烯基)鈎、雙(甲基環戊二烯基)鈎、雙(乙基環戊二烯基)鈎及三(二特戊醯基甲基)鈎組成之群中所選擇之至少一種者。

圖6

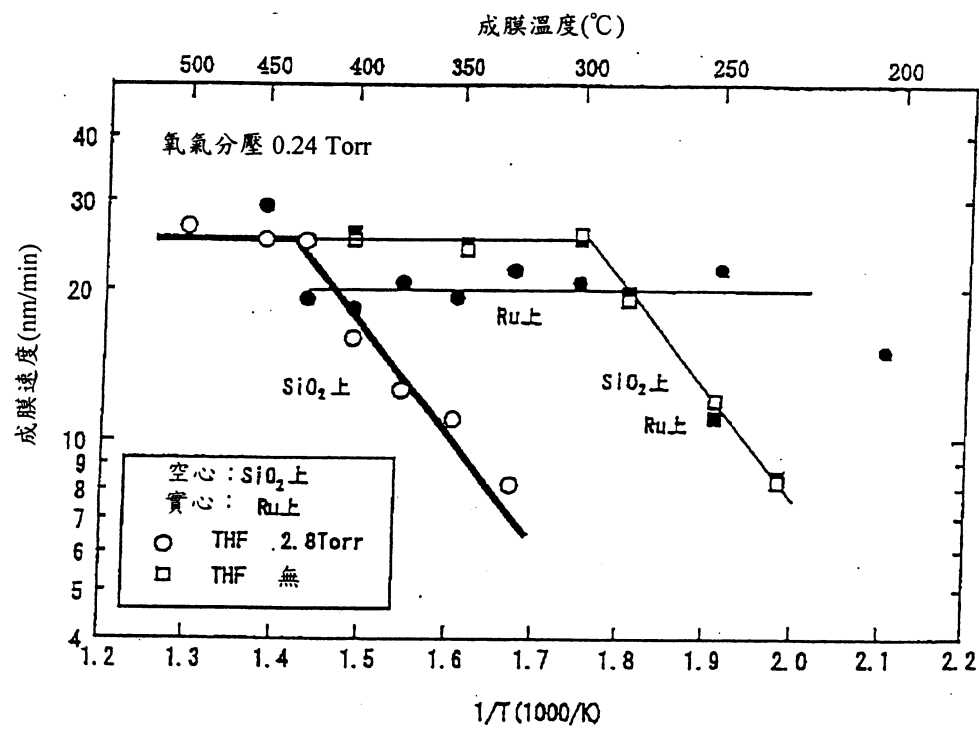
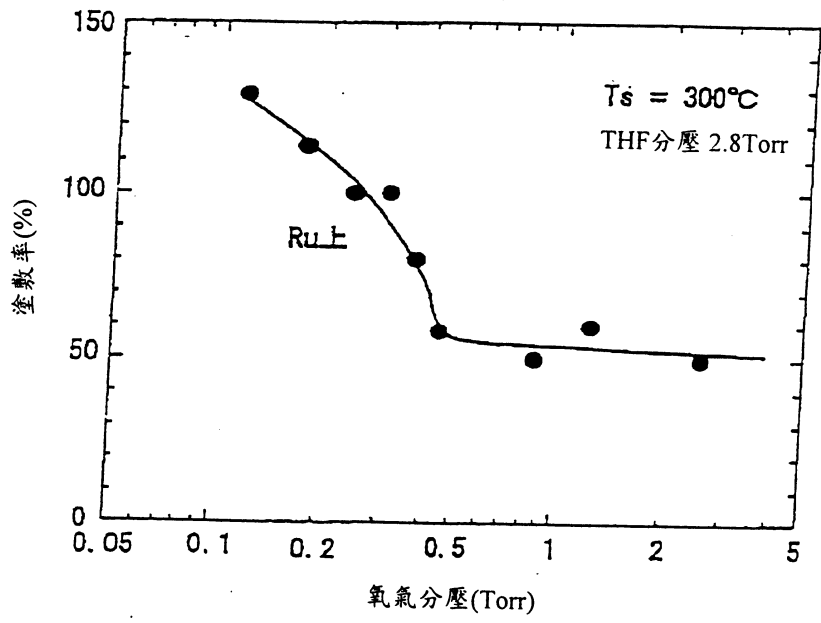


圖 7

(a)



(b)

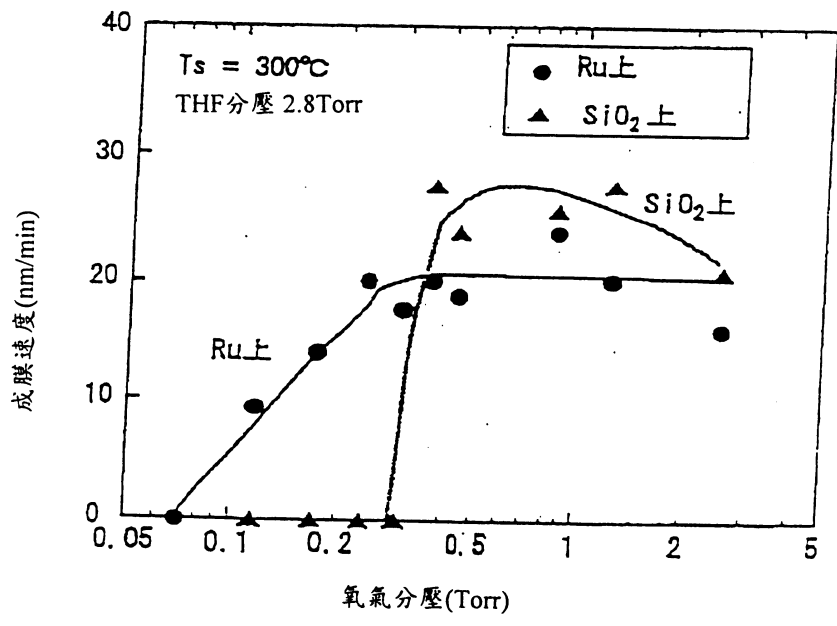


圖8

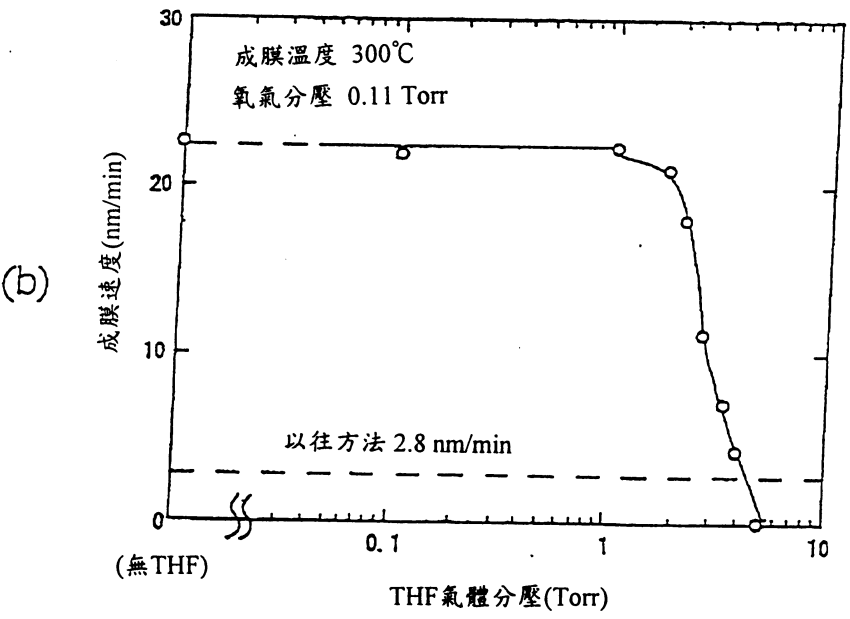
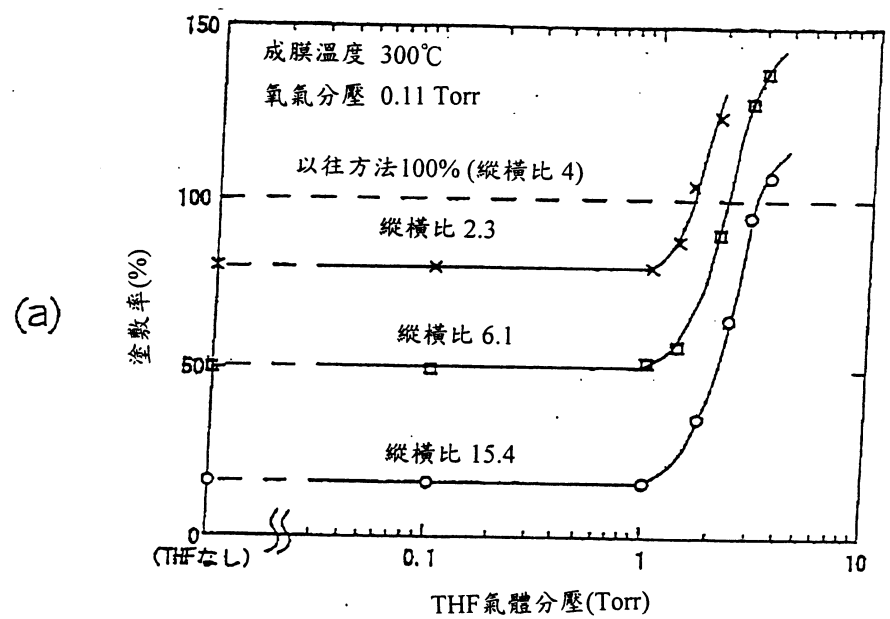
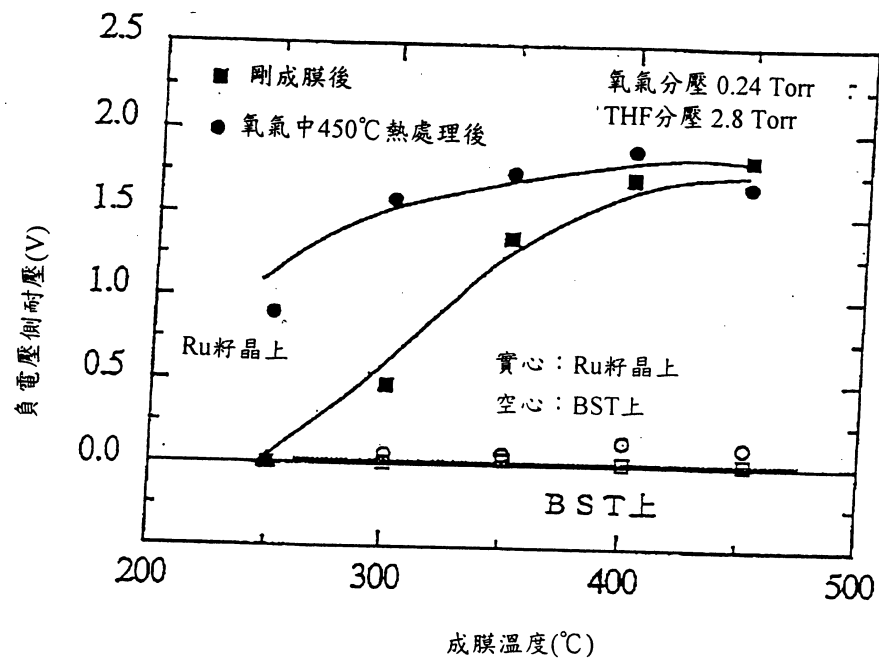


圖9



公告本

申請日期	91. 3. 6.
案 號	091104128
類 別	H01L 21/28

A4

C4

92. 5. 20

中文說明書替換本(92年5月)

(以上各欄由本局填註)

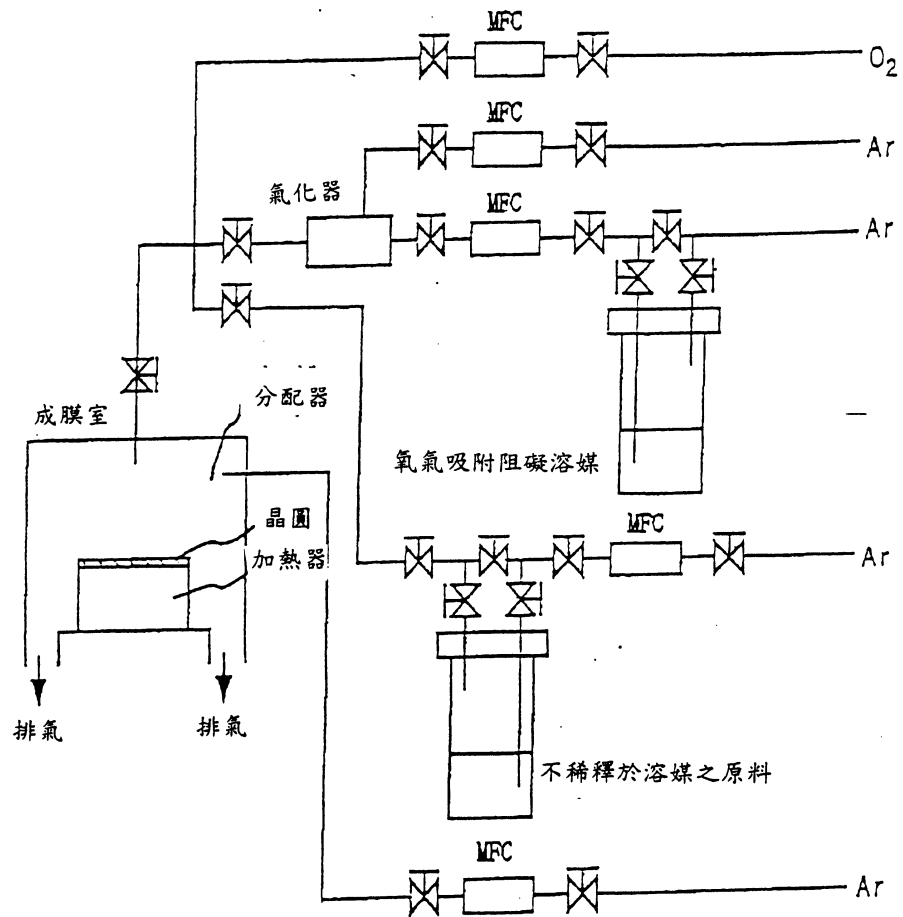
557501

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	半導體裝置之製造方法
	英 文	PROCESS FOR FABRICATION OF SEMICODUCTOR DEVICE
二、發明人	姓 名	1.島本 泰洋 YASUHIRO SHIMAMOTO 2.平谷 正彦 MASAHIKO HIRATANI 3.松井 裕一 YUICHI MATSUI 4.生田目 俊秀 TOSHIHIDE NABATAME
	國 籍	1-4均日本 JAPAN
	住、居所	1-4均日本國東京都千代田區丸內1丁目5番1號新丸大樓日立製作所股份有限公司知的財產權本部
三、申請人	姓 名 (名 稱)	日商日立製作所股份有限公司 HITACHI, LTD.
	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區神田駿河台四丁目6番地
	代 表 人 姓 名	庄山 悅彦 ETSUHIKO SHOYAMA

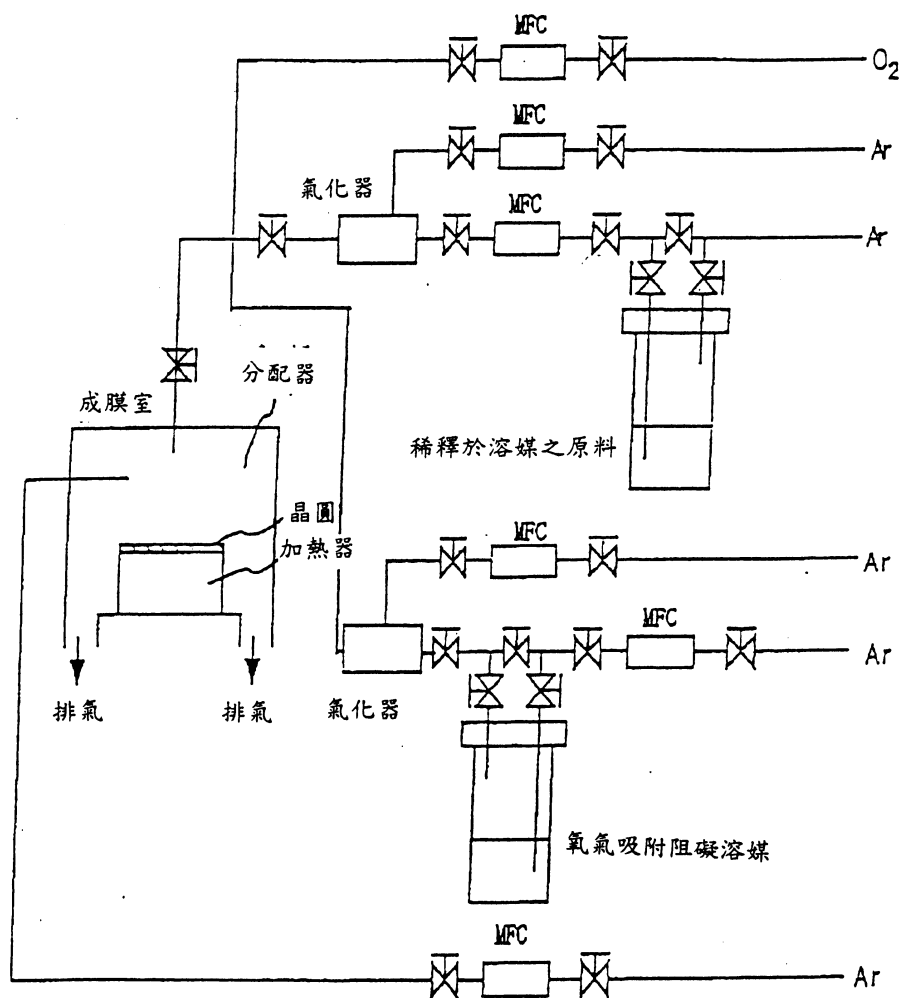
第091104128號專利申請案
中文圖式替換頁(92年5月)

圖 1



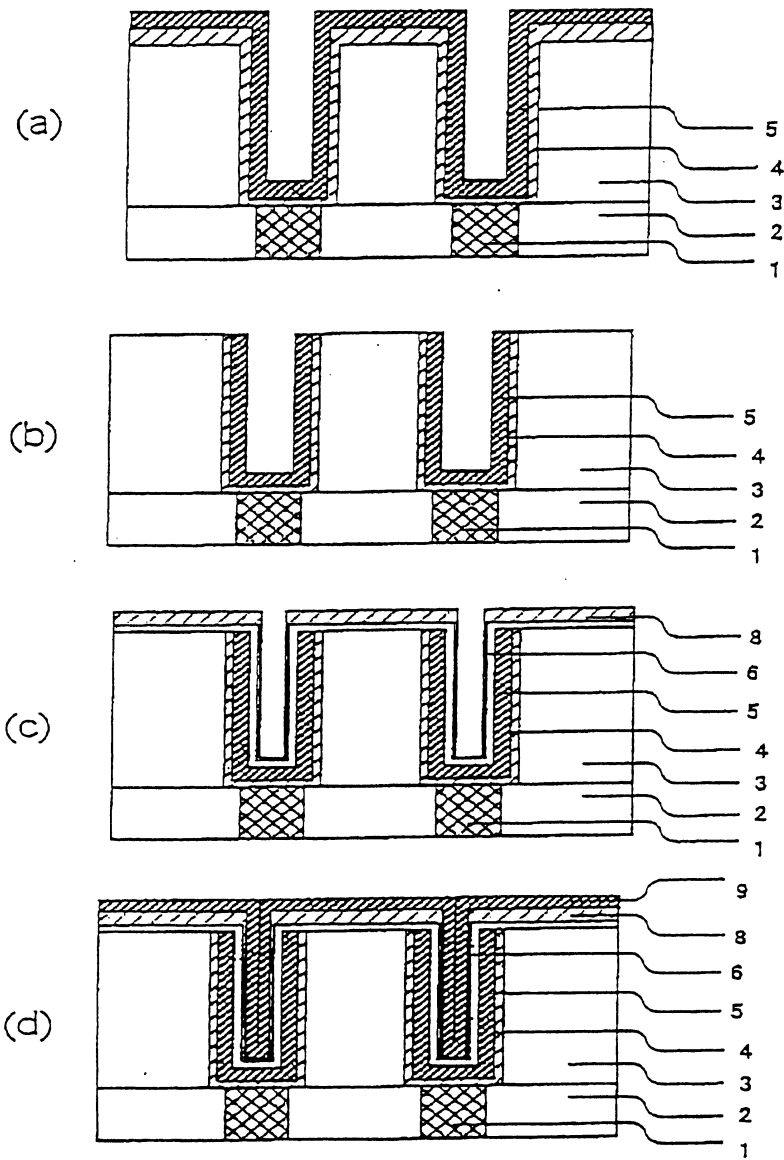
第091104128號專利申請案
中文圖式替換頁(92年5月)

圖2



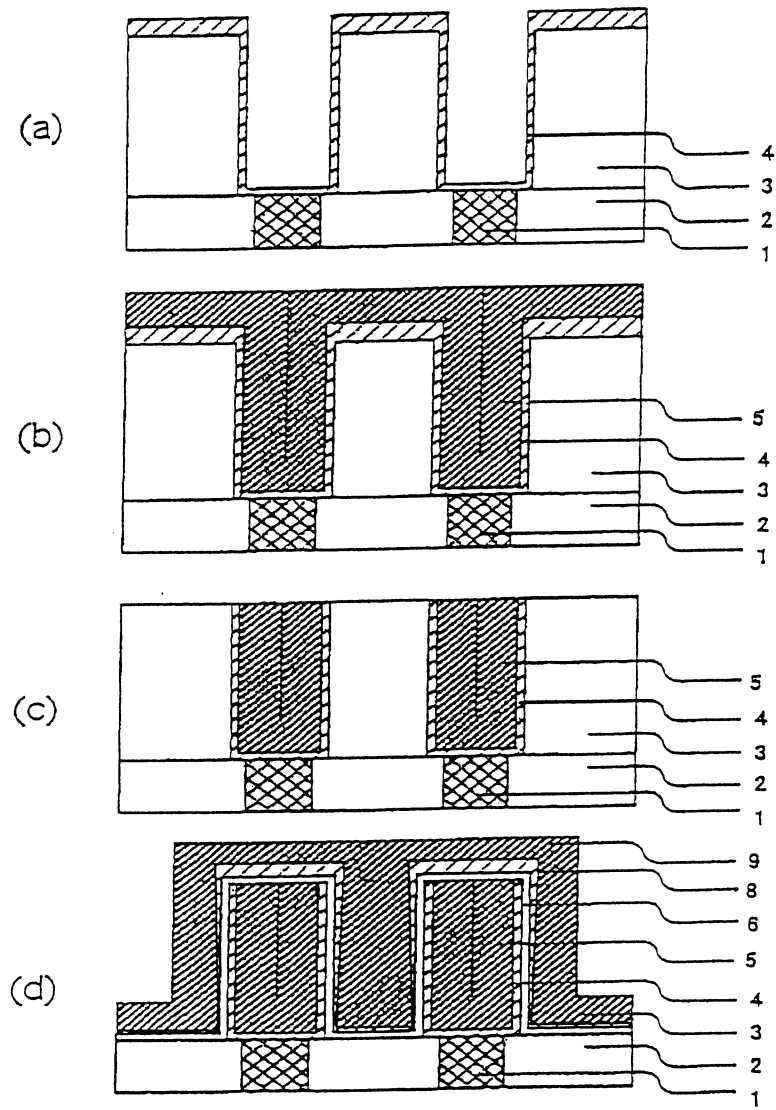
第091104128號專利申請案
中文圖式替換頁(92年5月)

圖3



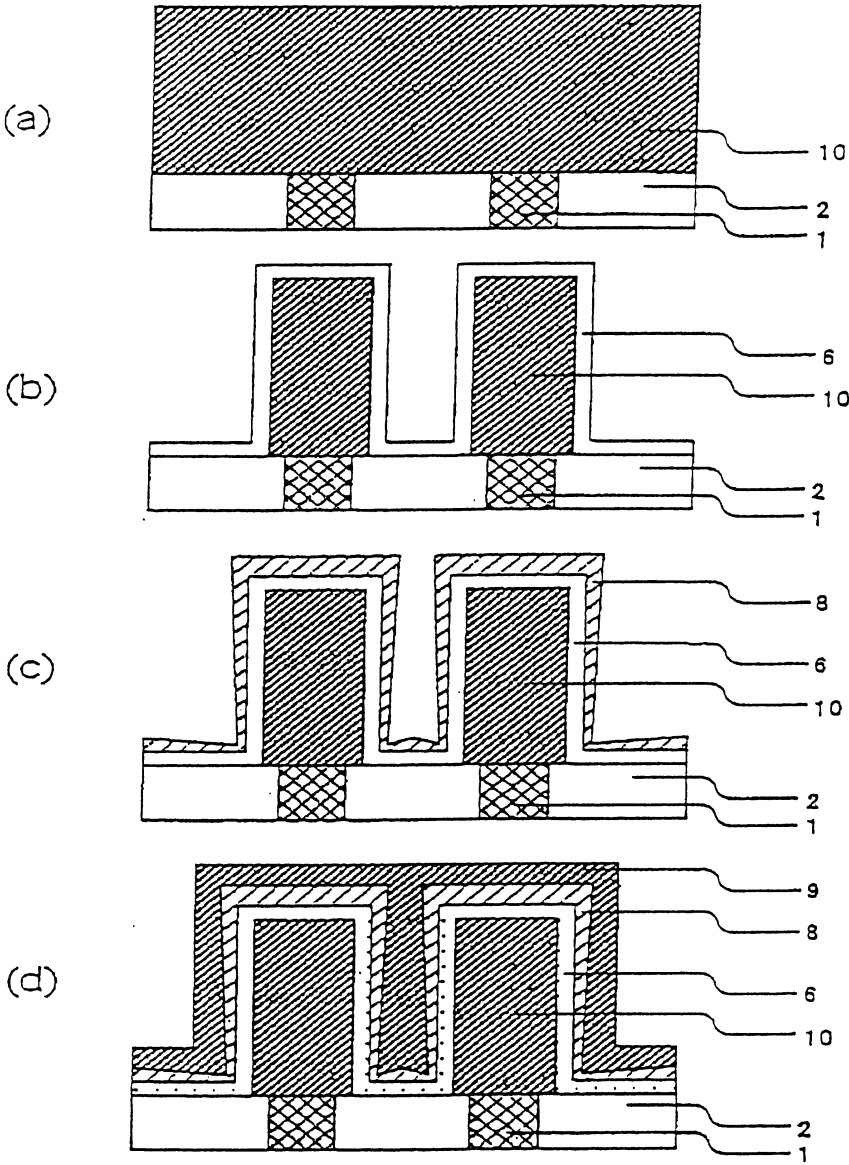
第091104128號專利申請案
中文圖式替換頁(92年5月)

圖 4



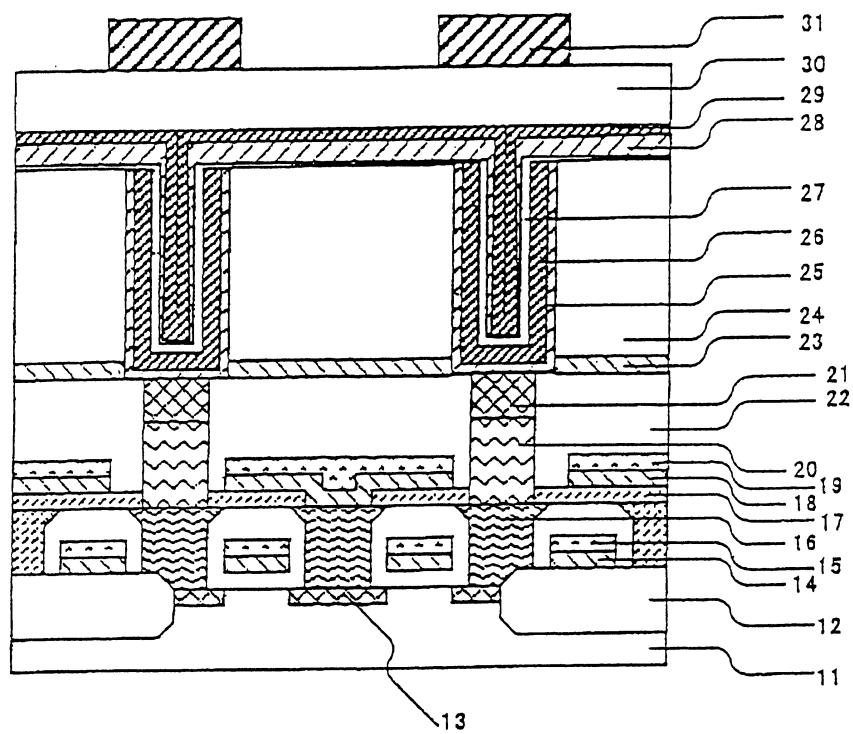
第091104128號專利申請案
中文圖式替換頁(92年5月)

圖5



第091104128號專利申請案
中文圖式替換頁(92年5月)

圖 10



第091104128號專利申請案
中文圖式替換頁(92年5月)

圖 11

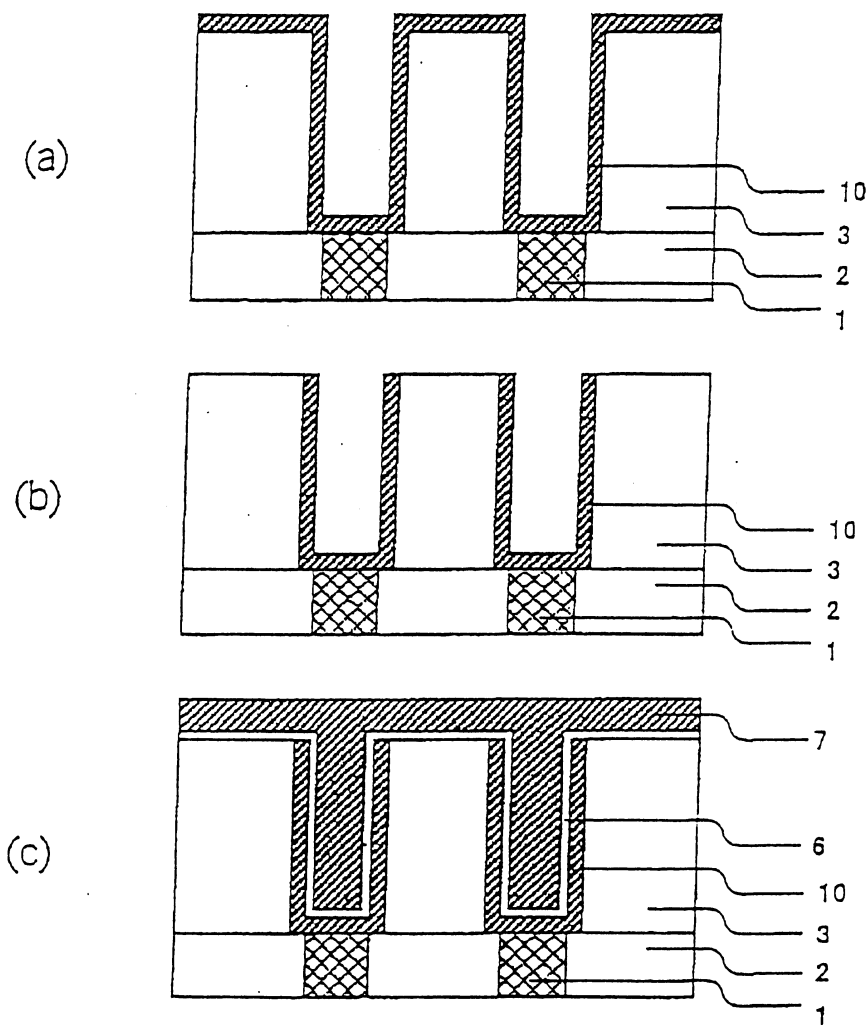


圖 12

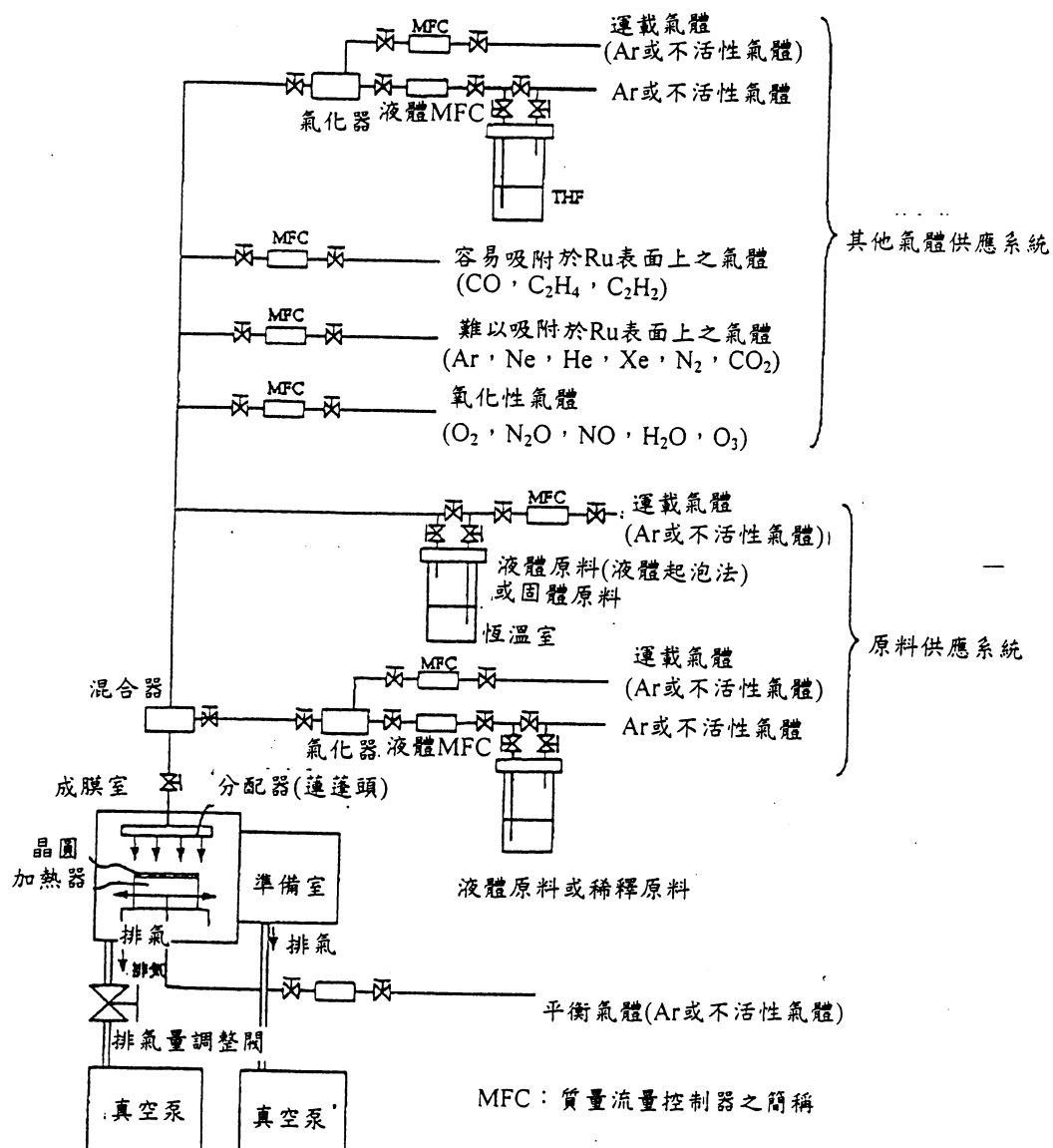


圖 13

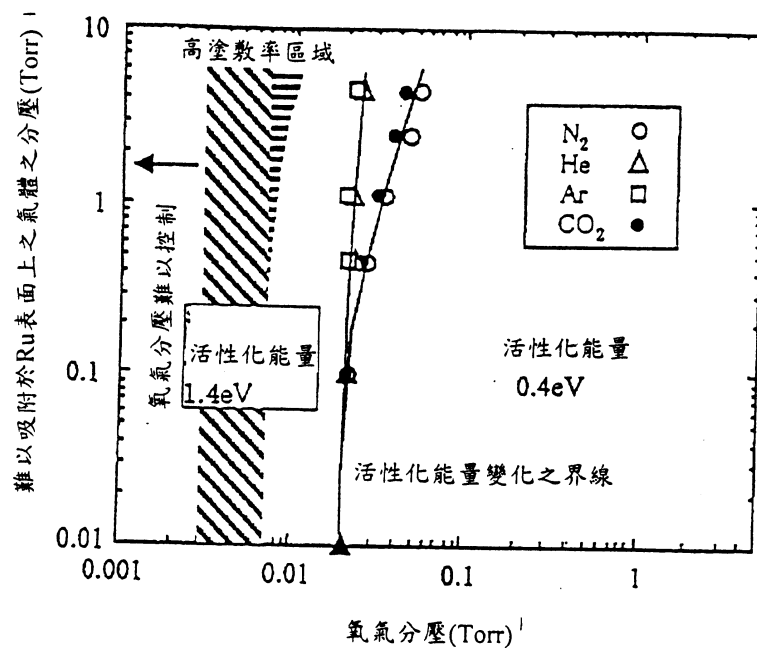


圖 14

