

公告本

申請日期	87.4.13
案 號	87105577
類 別	H01L ²¹ / ₁₀

A4
C4

434785

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	含經改良TaO _x 基底介電層之電容器
	英 文	CAPACITOR COMPRISING IMPROVED TaO _x -BASED DIELECTRIC
二、發明 創作人	姓 名	1. 羅伯 麥里莫 費力名 2. 琳 法蘭西絲 史奇尼枚耳 3. 羅伯 布魯斯 芬 多福
	國 籍	1-3均美國
	住、居所	1. 美國新澤西州凱森市東克曼道32號 2. 美國新澤西州威世福市夏克曼森道871號 3. 美國新澤西州枚普伍市傑福遜道58號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商朗訊科技公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國新澤西州摩里山丘市山脈大道600號
	代 表 人 姓 名	麥克·R·格林

裝 訂 線

434785

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國 國(地區) 申請專利，申請日期： 1997年5月23日 案號： 08/862,907

· 有 無主張優先權
有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明與以於TaO_x為基底的介電材料有關，特別是與用於積體電路的介電層有關。

背景

氧化鈮(TaO_x，通常x~2.5)之相當高的介電常數和崩潰電場強度使得TaO_x薄膜在積體電路的應用上具有極高的潛力。然而，在以TaO_x基底之介電材料被應用來生產元件之前，還有許多材料特性必須被改進，其中至少在IC應用上希望如漏電流能比先前的技術更低。而在崩潰電壓方面則希望能提高。

主要有兩種方法可改善介電特性，一是鍍膜後續退火或是加入一種或是一種以上的金屬氧化物，如二氧化二鋁Al₂O₂，二氧化鈦TiO₂，三氧化鎢WO₃，二氧化矽SiO₂或是二氧化鋯ZrO₂到薄膜中。第一種方法需要相當高的溫度，並且可能造成TaO_x的結晶而產生破壞性的改變。在任何情形下，鍍膜後續退火至今在漏電流及崩潰電壓上僅產生些許的改進。

第二種方法至今則仍沒有在介電特性上產生想要的改進。

先前代表性的研究如H. Fujikawa et al., J. Applied Physics, vol. 75 (5), p. 2538 (1994), K. Nomura et al., J. Electrochemical Soc., vol. 134, p. 924 (1987)。第一篇報告利用磁控濺鍍在氬和氧氣中鍍五氧化二鈦Ta₂O₅和另外兩種氧化物(如三氧化二鋁 + 二氧化鋯)。第二篇報告利用微波濺鍍在氬和氧氣中鍍TaO_x + 三氧化二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

鋁。

而在 J. H. Thomas, J. Applied Physics, Vol. 45 (12), p.5349 (1974) 的論文中亦報告在參雜氮的鈮薄膜中形成之陽極五氧化二鈮 (anodic Ta₂O₅) 缺陷的研究結果。美國專利文獻 4,038,167 揭露在氧-氮惰性氣體氣氛下利用微波濺鍍氧化鈮以形成薄膜電容器的方法。

在 TaO_x 具有高的介電常數及其他優點特性之下，很希望能製成具有相對較低漏電流及相對較高的崩潰電壓的以 TaO_x-基底的介電薄膜。本應用揭示具有上述特性的薄膜及一種製造此薄膜的方法。

發明概要

本發明如專利申請範圍所定義，我們已經完成預料之外的發明將鋁和氮添加到鈮的氧化物 (Ta-oxide) 薄膜中可以顯著地改進其介電特性。例如以鋁取代 5-40 原子百分比的鈮及以氮取代 10-25 體積百分比的氧在濺鍍氣體中可以大幅地改進介電特性，而且獲得高且統計上較均勻的崩潰電壓及低漏電流值。

圖示概述

圖 1-3 表示先前材料所獲得結果的分佈圖；

圖 4 表示鈮-氮氧化物所獲得結果的分佈圖；

圖 5 表示根據本發明之應用例材料所獲得結果之分佈圖；

圖 6 表示根據本發明所使用的材料之優點參數隨鋁含量變化之範例數據；

圖 7 表示根據本發明之範例材料其電流密度跟施加電場的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

關係；和

圖8利用示意圖表示根據本發明的物件，也就是，包含根據本發明介電材料的電容器。

詳細敘述

爲了有意義地比較不同成份甚至不同製備方法的介電薄膜的介電性質，必須選擇有意義的優點參數。例如，在IC應用中通常存在有極大設計彈性來改變電容器介電薄膜的厚度。因此不管介電常數(ϵ)或是崩潰電場(Breakdown Field, E_{br})都不是一個獨立的優點參數。取而代之最相關的優點參數是兩者的乘積 $\epsilon E_{br} = CV_{br}/A$ ，其中C是量得的電容值， V_{br} 是量得的崩潰電壓而A是電容器的已知面積。

習於本行技藝的人可以看出 CV_{br}/A 對應於電容器可以儲存的^二最大電荷量。在此 V_{br} 的值是藉由通過一最久10秒的DC電流經過電容器並且量測橫跨電容器的電壓，產生的最大電壓被用來作為 V_{br} 的估計值(以 V^* 表示)。對某些電容器而言，這種方法可能會明顯的低估真正的崩潰電壓，但是對一些典型的電容器而言這是一個好的估計方法。值得注意的是只要 ϵ 和 E_{br} 與厚度無關則介電層的優點參數 CV^*/A 也會與厚度無關。 V^* 的值通常會與量測電流的極性有關。在此所選擇的極性是電子從汞探針電極注入介電層的方向。

先前的技術結果通常報告單一種電容器的特性，如此可能會導致錯誤的結論產生。例如某一特別的成份改變可能會造成最好的電容器特性的改進，但是卻造成大部分電容器特性的降低。爲了避免這種潛在的問題，我們利用統計

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

的方法來評估我們數據，利用分佈圖來表示獲得某一特定電容值範圍的相對可能機率。這些分佈圖主要特徵是兩個獨立的參數。一個是 $Y_{3.0} = (CV^*/A \text{ 大於 } 3.0 \text{ 微庫倫/平方公分的電容器數目}) / (\text{所有的電容器數目})$ 。因此， $Y_{3.0}$ 表示優良的電容器的產率。另一個參數 $M_{3.0}$ 表示 大於某一特定臨界值，也就是 3.0 微庫倫/平方公分所有數據點的中位數。

介電層是在目前商用的儀器設備中以已知的偏軸反應性共鍍法鍍上去的。然而，可以預期到的是其他適當的鍍膜技術(如複合靶的軸向反應性濺鍍，化學氣相蒸鍍)也可以產生相類似的結果。

鈮槍的功率通常為 100 瓦特，而鋁槍的功率則調到可以在基板中點鍍上適當的 Al/Ta 比例。典型的鍍膜參數列在表 I。典型的鍍膜條件為總壓力為 30 毫脫耳 (30mT) (4 Pa)，分別通入 40，10 和 2.5 sccm 的 氬氣，氧氣，和 氮氣。對於偏軸向濺鍍，我們會直接在試片座上加上一 RF 偏壓。在 60 平方公分的試片座上加 10 瓦特的功率可以得到好的結果。

表 I

材料	RF 功率 (瓦)	偏壓 (V _{dc})	沈積速率 (ng-cm ⁻² -s ⁻¹)
基板偏壓	10	-120	-
Ta-O	100	-330	25
Ta-O-N	100	-330	26
Al-O	40	-215	.9
Al-O-N	40	-207	.9

五、發明說明(5)

基材是傳統上長有 550 nm 熱氧化層的矽晶片，再鍍上 45 nm 的鈦和及 60 nm 的氮化鈦 (TiN)。在一個典型二十分鐘的沈積製程中基材的溫度通常不會超過 50°C。根據本發明的介電薄膜成分是 $Ta_{1-y}Al_yO_xN_z$ ，可能會含有一些微量非故意摻雜的氫。

膜厚度和陽離子的成份是隨晶圓上位置的函數，可以用傳統的方法如拉塞福背向散射儀來量測。陽離子 y 的組成參數通常在 0.05 到 0.5 這個範圍，如果參數值小於下限的話，則不能給予介電性質明顯的改進，如果參數值超過了上限值則會明顯地降低優點參數值，因為低介電常數的 AlO_x 的影響變的較大，而在崩潰電場上 (E_{br}) 卻沒有補償性地增加。

陰離子的組成參數 x 通常小於 2.5 (典型的大約 2.35)，而典型的 z 參數則在 0.01 到 0.1 這個範圍內， $x+z$ 則大約是 2.4，誤差在 10% 之內。

薄膜的介電性質是利用掃瞄式汞針來量測，圓形的接觸面積半徑是 0.9 mm，對應於一個電容器的面積 $A = 6.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 。電容器的電容值是由汞針以市面上可以買到的電感電容電阻計 (LCR meter) 在 10 kHz 及 1 Vac 的訊號下來量測。V* 是由市面上可以買到的電流供應源和三用電表計 (Electrometer) 予以決定。量測通常在 15 × 50 mm 的長方形中取 1 mm 量 750 個點。表二顯示了比較下面這些薄膜的範例資料 (使用商用的軸向式濺鍍設備製備的氧化鈮薄膜，使用商用的偏軸式濺鍍設備製備的氧化鈮薄膜，氧化鋁鈮薄膜 Ta-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

Al-oxide, 氮氧化鉭薄膜 Ta-O-N。), 同時也和本發明的氮氧化鋁鉭薄膜 Ta-Al-O-N 比較。根據本發明的薄膜其意料之外介電性質的改進超過了其他的薄膜, 可由表二的資料得到驗證。具有根據本發明介電層的電容器的多電容器樣本的優點參數 ($Y_{3.0}$) 遠超過了其他以原先技術製備的氧化鉭做介電層的電容器。典型前者 $Y_{3.0}$ 至少可以達到 75%, 好一點的可以超過 80%。

表 II

材料	量測的電容器數目	$Y_{3.0}$	$M^{3.0}$ ($\mu C/cm^2$)
Ta-O(CVC標準薄膜)	100	74%	3.9
Ta-O	750	66%	4.5
Ta-Al-O	750	27%	5.8
Ta-O-N	750	61%	4.8
Ta-Al-O-N	750	88%	5.9

圖 1 顯示對應於表 II 第一行的資料。很清楚地, 大部分的電容器的 CV^*/A 的值大約是 4 微庫倫/平方公分。氧化鉭電容器是使用商用的軸向式濺鍍機 (CVC, Inc., of Rochester, NY), 標準的沈積 TaO_x 薄膜電容器製程, 結果顯示典型的薄膜性質。圖 1 的資料被當成和根據本發明所得的介電層做比較的標準 (Benchmark)。

圖 2 顯示了根據表 II 第二行的資料, 主要是指利用我們的偏軸式濺鍍沈積儀器所製備之 TaO_x 薄膜。和圖 1 的標準相比, 它的 $Y_{3.0}$ 的值稍微小了一點, 而 $M_{3.0}$ 則較大。造成較低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(5)

五、發明說明(7)

的 $Y_{3.0}$ 的原因部分可以歸於邊緣效應，因此不是固有的特性。事實上，我們可以結論圖2的偏軸式薄膜在性質上，可以和標準薄膜做比較。

圖3顯示了在經由偏軸式共濺鍍鈮和鋁在氬和氧氣氛中的 $Ta_{1-y}Al_yO_x$ 薄膜的量測結果。有報導指出(如 Nomura et al., op. cit.) 在 TaO_x 中增加鋁的含量會增加崩潰電壓的值，因此改進了 CV^*/A 的值。儘管我們的結果顯示了某一些電容器的優點參數可以改善到 8.0 微庫倫/平方公分的值，然而摻雜鋁的優良電晶體的產出值 ($Y_{3.0}$) 會遠小於標準的薄膜。檢視這資料並視為鋁含量的函數的話，結果顯示在 $Ta_{1-y}Al_yO_x$ $0.05 < y < 0.5$ 的範圍是很一致的。

圖4顯示利用上述的偏軸式濺鍍，另外加 5% 體積百分率的氮氣在 Ar/O_2 的混和氣體中所製備 TaO_xN_z 介電層的量測結果。由圖4可看出，在 TaO_x 中摻雜氮和標準的薄膜做比較時，並不會明顯地影響薄膜的介電性質。雖然具有最高優點參數的電晶體比例會增加，但是也會造成優良電晶體產出值 ($Y_{3.0}$) 的降低。

可以由圖5看出來在氧化鈮 ($Ta_{1-y}Al_yO_xN_z$) 裡摻雜鋁和氮則會有很大不同的結果。不論是和標準薄膜或是只摻雜鋁或氮其中一項的氧化鈮基底的薄膜相比， $Y_{3.0}$ 和 $M_{3.0}$ 兩者都有明顯的改善。這結果顯示增效效應會明顯地超越僅部分鋁取代和氮取代的加成效果。的確，鋁和氮取代的結果無法從現有的理論或是從個別鋁取代和氮取代的效應預測。

原始資料的檢查指出了 $Y_{3.0}$ 在 $y \sim 0.4$ 時開始下降，代表了有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

利於鋁取代效果的上限值。這個上限被認為至少在某種程度上與 z ，氮在薄膜中的比例有關。然而，我們現在相信在鋁的含量 $y \sim 0.5$ 的時候才是真的上限。含有較高鋁含量的 $Ta_{1-y}Al_yO_xN_z$ 薄膜的測量結果和上面討論的結論一致，顯示了當 y 增加到超過0.4時 CV^*/A 值單純地下降。

圖6顯示根據本發明的介電薄膜而言 CV^*/A 是鋁含量的函數。這些資料顯示了優點參數在 $y > 0.4$ 時降低了。

圖7顯示了根據由我們現今製造的最好的介電薄膜之一的電流密度和施加電場的關係。該薄膜在未達崩潰時的漏電流和崩潰電場和我們所知及目前文獻中最好的數據相同。然而我們發明的薄膜是在普通實驗室環境中下，並不是最佳化的製程製作(如不是在無塵室)，薄膜如圖7的結果顯示進一步的改善是有可能達到的。舉例來說，在高溫的環境下鍍膜(100到400°C的範圍)可能會有較佳的結果。的確，我們可以預期 $Y_{3.0} > 88\%$ 是可以達到的。

雖然鋁可能不是唯一可以改善介電性質的陽離子取代物，到目前為止，我們沒有發現其他有利的陽離子取代物。特別的是，添加5-50%原子百分比的矽，鋅，錫或鈦，不管在有沒有氮氣的濺鍍氣氛下，不是沒有效果就是降低了 $Y_{3.0}$ 。

圖8，描繪出了一個根據本發明在基材81(以矽晶片為例)上的電容器80，電容器主要由電極82和84以及根據本發明在兩電極間的介電層83所構成。典型地，電容器是積體電路的一部分。這樣的一個電路是類似傳統的而不需要詳細敘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(9)

述。

熟於此技術的人能夠瞭解到介電層83是不需要整層在厚度方向上厚度都維持固定成分。的確，在某些根據本發明具體實例的電容器中會有一個化合物的介電材料。例如，根據本發明的材料和其他介電材料(如三氧化二鋁)交互所構成的層狀結構，由根據本發明的材料層不是像三明治包夾在兩層其他介電材料(如三氧化二鋁)，或是一層其他介電材料和一層導體層之間。

實例1

根據本發明的材料利用如下的偏軸式共濺鍍沈積來製程如下。傳統含有60 nm氮化鈦的矽基材，鑲嵌到濺鍍機器的鋁試片座，如此一來，試片將被置於離鈹金屬磁控濺鍍槍靶材3公分的位置，離鋁金屬磁控濺鍍靶材8公分的位置。這兩個濺鍍槍的靶材被置於面對面的位置。這個試片被置於能讓它的平面會平行於連接兩個靶材中心的連接線，並且偏離那條線3.5公分處。鑲嵌完基材後，系統被抽真空到小於 5×10^{-6} 脫耳(torr)，接著通入2.5 sccm流量的氮氣，以及10 sccm的氧氣，以及40 sccm的氬氣。這個高真空幫浦調節來獲得一個總氣壓為30.0脫耳。施加了10瓦的微波功率在基材上面，以及分別在鈹槍和鋁槍施加100瓦和40瓦微波功率。調整匹配電路以獲得最小的反射功率維持這些條件二十分鐘，結果鈹鋁氧氣的薄膜厚度及成分會隨在基材上的位置所決定。在取出在沈積腔裡的有介電層的基材，利用上述的方法去量測電容值。量測出來的優點參數可以從圖

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

錄

五、發明說明(10)

5 看到。

實例 2

根據本發明的材料是利用軸向式濺鍍如下所述製程製作。基材如實例 1 所述。 $Ta_{0.9}Al_{0.1}$ 的 2 英寸直徑的複合靶材被鑲嵌在磁控濺鍍槍上。基材則利用鈿製的夾子鑲嵌在具有鈿邊加熱裝置試片座上，面對濺鍍靶材間隔 9.0 cm 的距離。在把沈積腔內抽至 1×10^{-6} 脫耳以下，然後將基材加熱到 $250^{\circ}C$ ，引進氣體 (1 sccm N_2 ，5 sccm O_2 ，5 sccm Ar)，以高真空幫浦調節總氣體氣壓達到 10 毫脫耳。在 112 kHz, 83% Duty Cycle 施加 200 瓦直流脈衝波到 $Ta_{0.9}Al_{0.1}$ 槍。維持這些狀況 5 分鐘。再關掉電源，讓試片冷卻到 $60^{\circ}C$ 以下，然後將試片取出。隨後如上述立刻量測電容值。介電層的成分大約為 $Ta_{1.85}Al_{0.15}O_{4.84}N_{0.1}Ar_{0.06}$ ，它的優點參數 ($Y_{3.0}$) 如圖 5 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 含經改良TaO_x基底介電層之電容器)

我們已經製成一種預期之外必須包含鈮(Ta), 鋁, 氧和氮元素的介電層(83), 此介電層具有優良的特性可以作為薄膜電容器(80), 典型如矽積體電路所使用的電容器。例如, 根據此發明之電容器的特定大部份與先前的氧化鈮電容器相比可以儲存3微庫倫/平方公分(μ coulomb/cm²)的電荷。在本較佳應用實例中, 介電層的成份是Ta_{1-y}Al_yO_xN_z, y~0.1, x~2.4, z~0.02。此介電層可以用濺鍍的方式製造或是其他適合的方式如化學氣相蒸鍍的方式製造。

英文發明摘要(發明之名稱: CAPACITOR COMPRISING IMPROVED TaO_x- BASED DIELECTRIC)

We have made the unexpected discovery that a dielectric layer (83) consisting essentially of Ta, Al, oxygen and nitrogen can have advantageous properties that make such a layer useful for thin film capacitors (80), typically capacitors for Si integrated circuits. For instance, a significantly greater fraction of capacitors according to the invention than of prior art tantalum oxide capacitors can store a charge of 3 μ coulomb/cm². In a currently preferred embodiment, the dielectric layer has composition Ta_{1-y}Al_yO_xN_z, with y ~ 0.1, x ~ 2.4, and z ~ 0.02. The dielectric layer can be formed by sputter deposition or any other appropriate deposition technique, e.g., chemical vapor deposition.

六、申請專利範圍

1. 一種包含一電容器(80)之物件，該電容器包含兩個導電的薄膜(82, 84)的電容器(80)，並且在該薄膜之間具有第一介電層(83)；有其特徵如下，
第一介電層必須由坦(Ta)，鋁(Al)，氧(O)，氮(N)組成，且其組成為 $Ta_{1-y}Al_yO_xN_z$ ， $0.05 \leq y \leq 0.5$ ， $2.0 \leq x \leq 2.5$ ， $0.01 < z \leq 0.1$ 。
2. 如申請專利範圍第1項之物件，其中該y約為0.1，x約為2.4，而z約為0.02。
3. 如申請專利範圍第1項之物件，其中該物件為矽積體電路。
4. 如申請專利範圍第1項之物件，其中電容器為眾多電容器的樣本中的一個，至少75%樣品中的個數可以儲存3微庫倫/平方公分的電荷或更多。
5. 如申請專利範圍第1項之物件，其中電容器尚包含至少一層與第一介電層成份不同的第二介電材料，其中該第二介電材料為鋁氧化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂

圖 1
(先前技術)

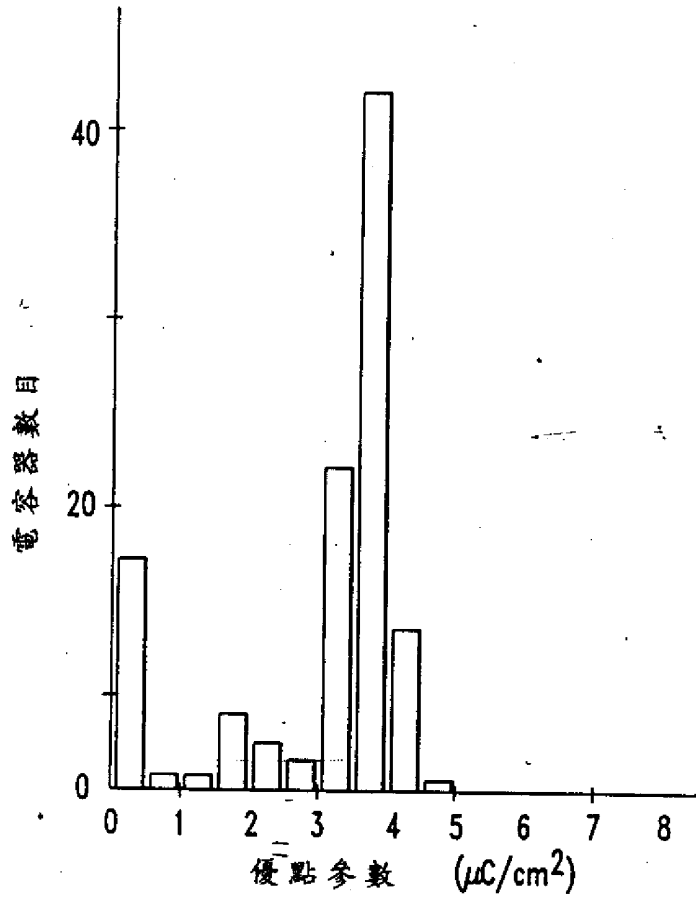


圖 2
(先前技術)

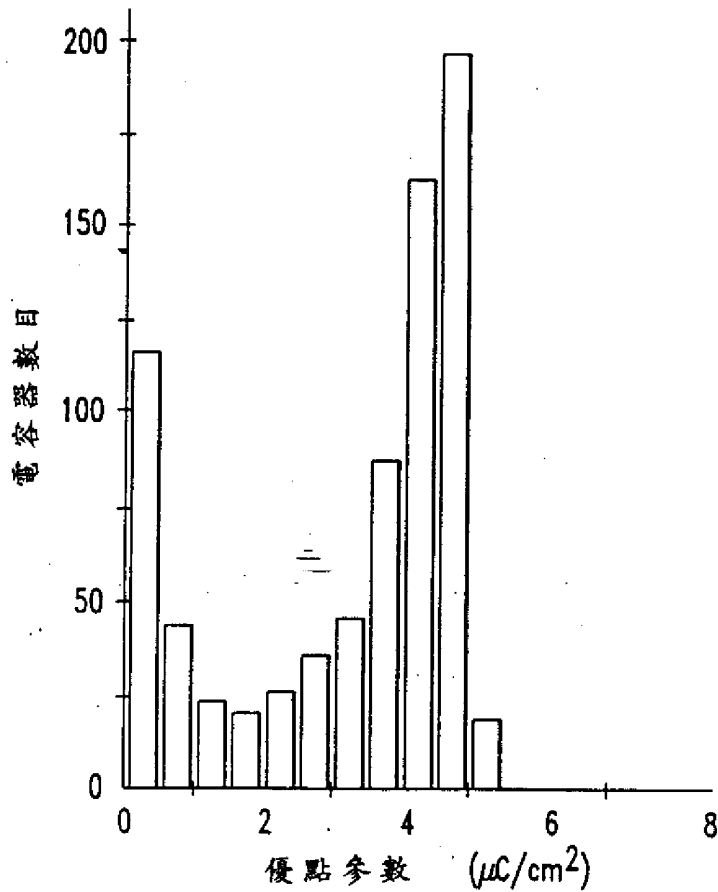


圖 3
(先前技術)

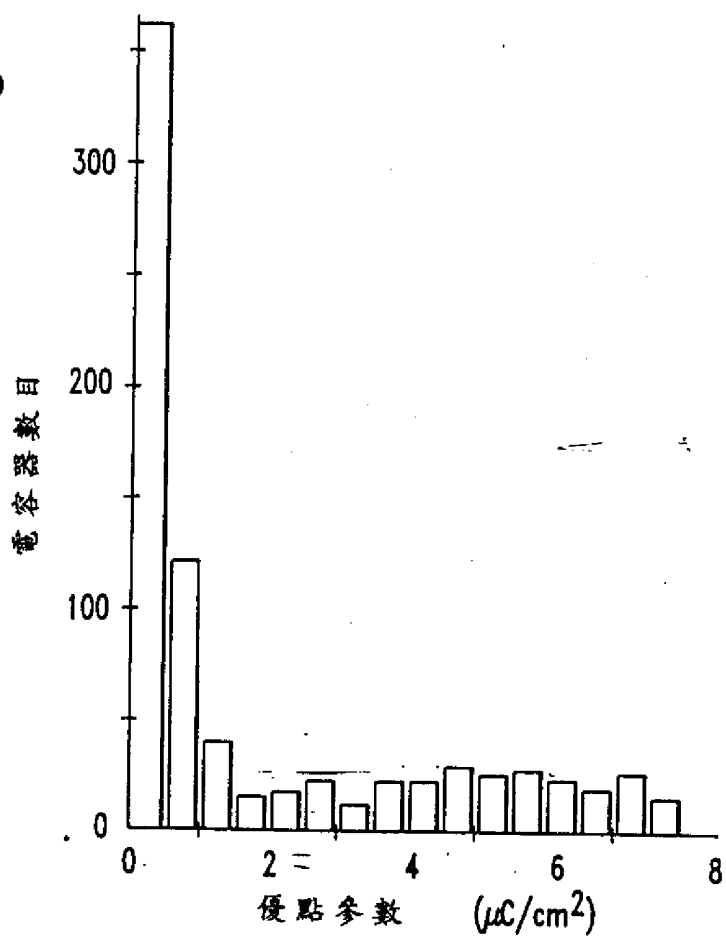


圖 4

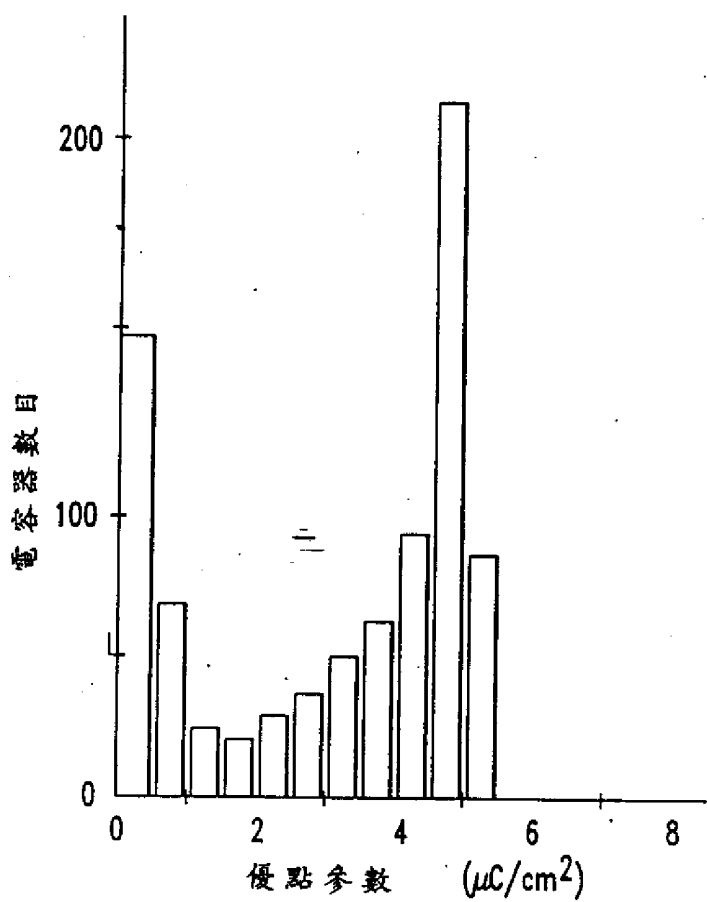


圖 5

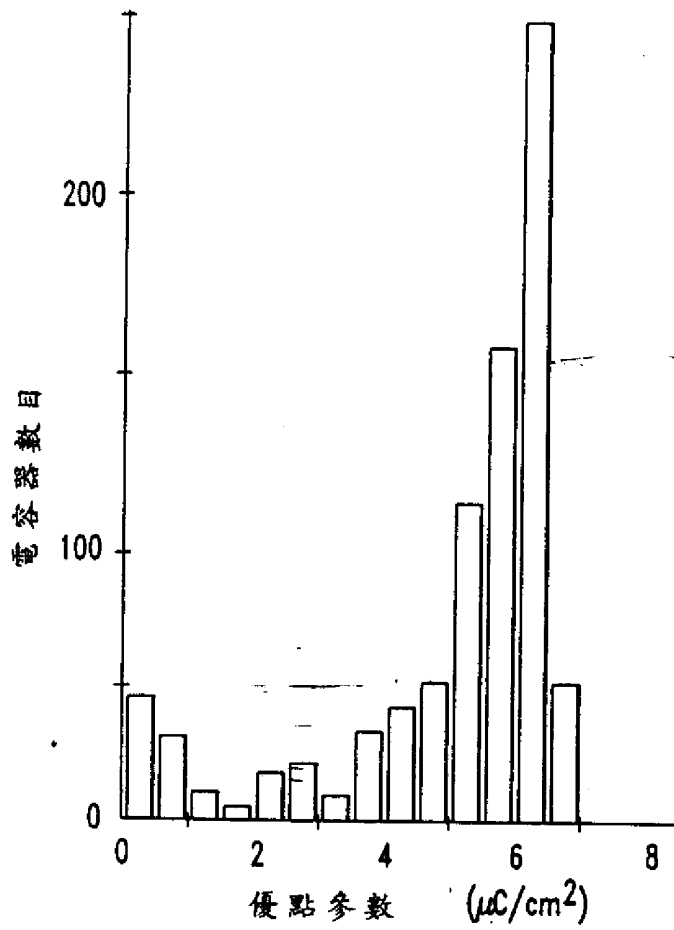


圖 6

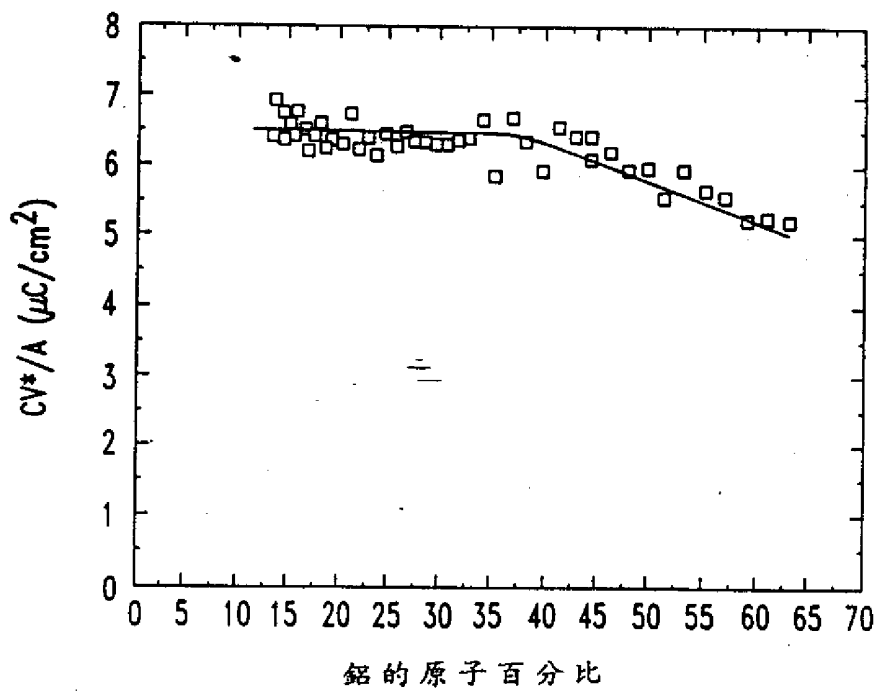


圖 7

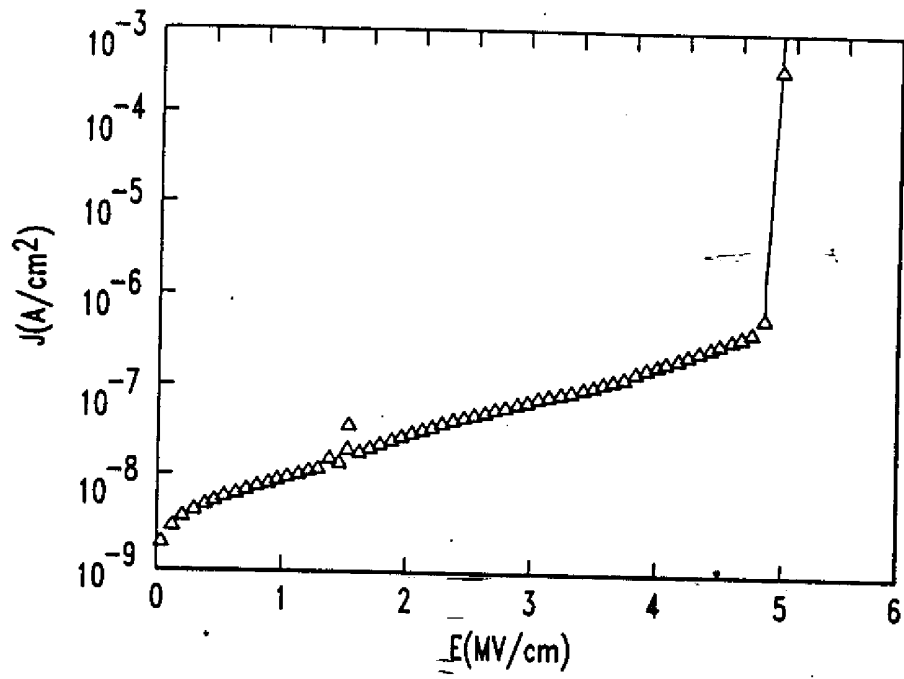
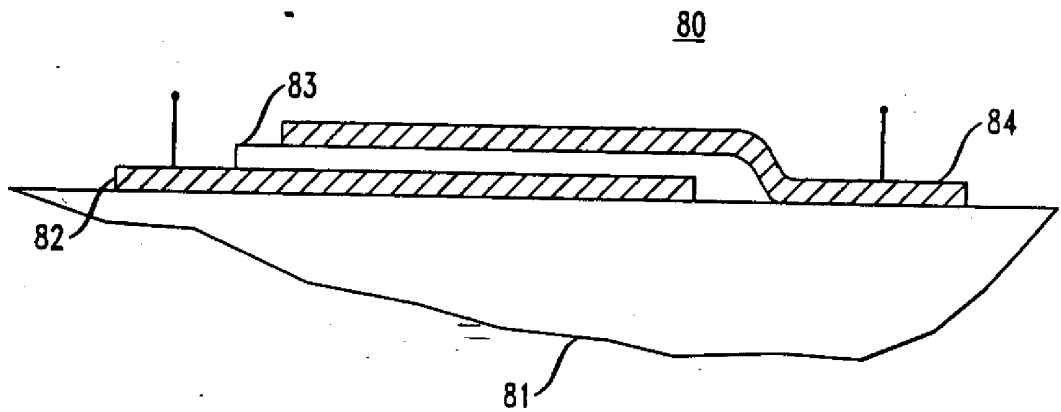


圖 8



六、申請專利範圍

1. 一種包含一電容器(80)之物件，該電容器包含兩個導電的薄膜(82, 84)的電容器(80)，並且在該薄膜之間具有第一介電層(83)；有其特徵如下，
第一介電層必須由坦(Ta)，鋁(Al)，氧(O)，氮(N)組成，且其組成為 $Ta_{1-y}Al_yO_xN_z$ ， $0.05 \leq y \leq 0.5$ ， $2.0 \leq x \leq 2.5$ ， $0.01 < z \leq 0.1$ 。
2. 如申請專利範圍第1項之物件，其中該y約為0.1，x約為2.4，而z約為0.02。
3. 如申請專利範圍第1項之物件，其中該物件為矽積體電路。
4. 如申請專利範圍第1項之物件，其中電容器為眾多電容器的樣本中的一個，至少75%樣品中的個數可以儲存3微庫倫/平方公分的電荷或更多。
5. 如申請專利範圍第1項之物件，其中電容器尚包含至少一層與第一介電層成份不同的第二介電材料，其中該第二介電材料為鋁氧化物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

本

訂