

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4399521号
(P4399521)

(45) 発行日 平成22年1月20日(2010.1.20)

(24) 登録日 平成21年11月6日(2009.11.6)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/8242 (2006.01)	HO 1 L 27/10 6 5 1
HO 1 L 27/108 (2006.01)	HO 1 L 27/10 6 2 1 C
C 2 3 C 16/18 (2006.01)	HO 1 L 27/10 6 2 1 Z
HO 1 L 21/28 (2006.01)	HO 1 L 27/10 6 2 1 B
HO 1 L 21/285 (2006.01)	C 2 3 C 16/18

請求項の数 47 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-566534 (P2002-566534)	(73) 特許権者	594201869
(86) (22) 出願日	平成14年2月11日(2002.2.11)		モスエイド テクノロジーズ インコーポ レイテッド
(65) 公表番号	特表2004-532512 (P2004-532512A)		Mosaid Technologies Incorporated
(43) 公表日	平成16年10月21日(2004.10.21)		カナダ国 ケー2ケー 2エックス1 オ ンタリオ カナタ ハイNZ・ロード 1 1番地
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/004090		
(87) 国際公開番号	W02002/067302	(74) 代理人	100106851
(87) 国際公開日	平成14年8月29日(2002.8.29)		弁理士 野村 泰久
審査請求日	平成16年3月8日(2004.3.8)	(74) 代理人	100074099
(31) 優先権主張番号	09/789,335		弁理士 大菅 義之
(32) 優先日	平成13年2月20日(2001.2.20)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャパシタ、キャパシタ用電極、集積回路キャパシタ、及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集積回路内のキャパシタであって、
 貴金属、合金、金属化合物、多結晶シリコン及びそれらの組合せからなるグループから
 選択された物質で構成され、プラグに接触した第1導電層と、
 該第1導電層に接触し、厚さが20nm~100nmであり、50原子%を超えるRh
 を含有する高ロジウム構造と、
 厚さが1nm~20nmであり、前記高ロジウム構造と直接接触した酸化ロジウム層と
 、
 該酸化ロジウム層と直接接触したキャパシタ誘電体層と、
 該キャパシタ誘電体層上に形成され、50原子%を超えるRhを含有する貴金属合金層
 で構成された上部電極と
 を備えたキャパシタ。

【請求項2】

前記貴金属合金層が、Rh-Pt合金で構成されている、請求項1に記載のキャパシタ
 。

【請求項3】

前記上部電極が、前記キャパシタ誘電体層と、前記上部電極との間に、第2の酸化ロジ
 ウム層を含む、請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項4】

10

20

それぞれの前記酸化ロジウム層の厚さが、 $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である、請求項3に記載のキャパシタ。

【請求項5】

前記上部電極の厚さが、 $20\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ である、請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項6】

前記キャパシタが、コンテナ形に形成されている、請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項7】

前記キャパシタが、スタッド形に形成されている、請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項8】

前記キャパシタ誘電体層が、5を超える誘電率を有する材料で構成されている、請求項1に記載のキャパシタ。 10

【請求項9】

前記キャパシタ誘電体層が、10を超える誘電率を有する材料で構成されている、請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項10】

前記キャパシタ誘電体層が、20を超える誘電率を有する材料で構成されている、請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項11】

前記キャパシタ誘電体層が、チタン酸バリウムストロンチウム(BST)で構成されている、請求項1に記載のキャパシタ。 20

【請求項12】

前記BSTの厚さが、 $8\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ である、請求項11に記載のキャパシタ。

【請求項13】

前記キャパシタ誘電体層が、酸化タンタル(Ta_2O_5)を含む、請求項1に記載のキャパシタ。

【請求項14】

前記 Ta_2O_5 の厚さが、 $3\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である、請求項13に記載のキャパシタ。

【請求項15】

一連の層からなるキャパシタ用電極であって、
少なくとも70原子%のRhを含有するRh-Pt合金である貴金属合金で構成された第1の層と、
50原子%を超えるRhを含む第2の層とを備えたキャパシタ用電極。 30

【請求項16】

前記第1の層の厚さが、 $20\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ である、請求項15に記載のキャパシタ用電極。

【請求項17】

5を超える誘電率を有する誘電体層と、
該誘電体層と接触した電極とを備え、
該電極が、少なくとも70原子%のRhを含有するRh-Pt合金で構成された高ロジウム構造を含む集積回路キャパシタ。 40

【請求項18】

ポリシリコンプラグを介して、下層の半導体基板と電氣的に接続している状態に形成された、請求項17に記載の集積回路キャパシタ。

【請求項19】

少なくとも70原子%のRhを含有するRh-Pt合金で構成された高ロジウム層を成膜するステップ、および
該高ロジウム層の上に、5を超える誘電率を有する誘電体層を成膜するステップを含む集積回路の製造方法。 50

【請求項 20】

前記誘電体層の上に、少なくとも70原子%のRhを含有するRh-Pt合金で構成された第2の高ロジウム層を成膜するステップをさらに含む、請求項19に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 21】

それぞれの前記高ロジウム層のRh含有量が、96原子%を超えている、請求項20に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 22】

前記誘電体層を成膜する前に、前記高ロジウム層の上に、直接酸化ロジウム層を成膜するステップをさらに含む、請求項19に記載の集積回路の製造方法。

10

【請求項 23】

前記第2の高ロジウム層を成膜する前に、前記誘電体層の上に、直接酸化ロジウム層を成膜するステップをさらに含む、請求項20に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 24】

集積回路用のキャパシタを形成する方法であって、
 所定のキャパシタ形状を形成するステップと、
 該キャパシタ形状に合致するように、貴金属、合金、金属化合物、ポリシリコン及びそれらの組合せからなるグループから選択された物質で構成された第1導電層を形成するステップと、

前記キャパシタ形状に合致するように、50原子%を超えるRhを含有する高ロジウム構造を前記第1導電層上に形成するステップと、

20

該高ロジウム構造の上に、直接酸化ロジウム層を形成するステップと、

高い誘電率を有する誘電体層を、直接前記酸化ロジウム層の上に成膜するステップと、

前記誘電体層の上に、直接酸化ロジウム層を形成するステップと、

50原子%を超えるRhと他の貴金属との合金で構成された高ロジウム構造を、前記誘電体層上の酸化ロジウム層の上に形成するステップと

を含むキャパシタの形成方法。

【請求項 25】

前記第1導電層上の前記高ロジウム構造及び前記酸化ロジウム層上の前記高ロジウム構造のうちの少なくとも一方のRh含有量が、96原子%を超えている、請求項24に記載のキャパシタの形成方法。

30

【請求項 26】

前記第1導電層上の前記高ロジウム構造及び前記酸化ロジウム層上の前記高ロジウム構造のうちの少なくとも一方を形成するステップを、化学気相成長法によって行う、請求項24に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 27】

前記化学気相成長法が、有機金属化学気相成長(MOCVD)法である、請求項26に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 28】

前記MOCVD法で使用される前駆体ガスが、 $Rh(C_5H_5)_5(CO)_2$ と N_2O である、請求項27に記載のキャパシタの形成方法。

40

【請求項 29】

前記MOCVDにおける成膜温度が、200 ~ 550 である、請求項28に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 30】

前記第1導電層上に形成された前記高ロジウム構造が、Rhと他の貴金属との合金で構成されている、請求項24に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 31】

前記第1導電層上の前記高ロジウム構造の上に、直接酸化ロジウム層を形成するステップが、前記高ロジウム構造の上面を酸化する処理を含む、請求項24に記載のキャパシタ

50

の形成方法。

【請求項 3 2】

前記誘電体層の上に、直接酸化ロジウム層を形成するステップが、最初に金属ロジウム層を成膜し、次いで該金属ロジウム層全体を酸化する処理を含む、請求項 2 4 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 3 3】

前記酸化する処理が、O、O₂、NO、N₂O および H₂O からなるグループから選択された、酸素を含む雰囲気、前記金属ロジウム層を曝露することを含む、請求項 3 2 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 3 4】

前記酸化する処理が、300 ~ 800 の温度で実施される、請求項 3 3 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 3 5】

前記酸化ロジウム層を形成するステップが、化学気相成長を含む、請求項 2 4 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 3 6】

前記化学気相成長による処理において、Rh (⁵ - C₅H₅) (CO)₂ ガス及び酸化剤を使用する、請求項 3 5 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 3 7】

前記化学気相成長が、200 ~ 550 で実施される、請求項 3 6 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 3 8】

前記誘電体層を成膜するステップが、前駆体 Ba (DPM)₂ (t e t)、Sr (DPM)₂ (t e t) および Ti (O - i - C₃H₇)₄ を使用したチタン酸バリウムストロンチウム (BST) の化学気相成長を含み、DPM がビス (ジピパロイルメタナト) であり、t e t がテトラグリムである、請求項 2 4 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 3 9】

前記化学気相成長が、400 ~ 700 で実施され、続いて、BST が、酸素を含む雰囲気中で 400 ~ 650 でアニールされる、請求項 3 8 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 0】

前記誘電体層を成膜するステップが、前駆体 Ba (t h d)₂ および Sr (t h d)₂、ならびに Ti (イソプロポキシ)₂ (t h d)₂ または Ti (O - i - Pr)₂ (t h d)₂ を使用したチタン酸バリウムストロンチウム (BST) の化学気相成長を含み、t h d がテトラメチルヘプタンジオナートである、請求項 2 4 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 1】

前記化学気相成長が、500 ~ 800 で実施され、続いて、BST が、酸素を含む雰囲気中で 400 ~ 650 でアニールされる、請求項 4 0 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 2】

前記誘電体層を成膜するステップが、Ar と O₂ の混合ガス中で、Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ で構成されたターゲットを、高周波マグネトロンによりスパッタリングし、前記チタン酸バリウムストロンチウム (BST) を形成することを含む、請求項 2 4 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 3】

急速熱処理装置 (RTP) を使用して、N₂ 環境中で 1 分間、BST をアニールするステップをさらに含む、請求項 4 2 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 4】

前記誘電体層を成膜するステップが、ヘリウムによって運ばれた Ta (OC₂H₅)₅

10

20

30

40

50

ガスを使用して、酸化タンタル (TaO_x) を形成する化学気相成長を含む、請求項 2 4 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 5】

前記化学気相成長が、350 ~ 550 で実施される、請求項 4 4 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 6】

前記 TaO_x を、400 ~ 500 で、紫外光の中で、30秒 ~ 10分間、 O_2 または O_3 雰囲気中でアニールするステップをさらに含む、請求項 4 5 に記載のキャパシタの形成方法。

【請求項 4 7】

前記 TaO_x を、700 ~ 850 で、10分 ~ 2時間、酸素または水蒸気雰囲気中でアニールするステップをさらに含む、請求項 4 5 に記載のキャパシタの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い誘電率を有する絶縁材料に対して良好な、信頼できる、強固(robust)な接触を有する電極構造に関し、詳細には、これらの電極構造および高誘電率材料を用いてマイクロエレクトロニクスデバイス中にキャパシタを形成することに関する。

【背景技術】

【0002】

キャパシタは、集積回路設計、特にダイナミックランダムアクセスメモリ(DRAM)などの高密度メモリチップの設計において極めて重要なデバイスである。

【0003】

静電容量は、誘電体と接触する電極の面積と絶縁材料の誘電率とに比例する。1枚のチップ上のデバイス数が増やされる傾向にあり、デバイスをますます小さくする必要性が生じてきたため、キャパシタを製造する方法も変更を余儀なくされた。チップの表面積をあまり使用せずに、電極の接触面積をどうやって増やすかという問題に対しては、キャパシタのトポグラフィを変更するという方法が採られた。とりわけ、上下に積み上げられた平面層からデバイスがなる以前の「フラットサンドイッチ(flat sandwich)」構成に代わって、「コンテナ(container)」構成、「スタッド(stud)」構成などが使用されるようになった。

【0004】

コンテナキャパシタは、絶縁材料層に穴またはバイアの中に作られる。キャパシタを構成する積層構造は、これらの層が順々に成膜されるので、バイアの形状に一致する。したがって、電極の接触面積には、コンテナの円筒形の側面と円形の底面とが含まれる。いくつかの設計では、円筒形の外表面も使用することができる。それでもこのキャパシタは、バイア頂部の円形開口の大きさしかチップ表面積(「フットプリント」)を占有しない。

【0005】

同様に、一連の成膜、フォトリソグラフィおよびエッチング段階を通して電極材料の柱(column)を形成し、その上に柱の外表面に合致した追加のキャパシタ層を成膜するスタッド構成のキャパシタを作ることでもできる。この場合も、全電極/誘電体接触面積、すなわちキャパシタの有効表面積に比べて、キャパシタが占有するチップの表面積は小さい。このキャパシタの有効表面積には、柱の円筒形の側面および頂部が含まれる。

【0006】

小さな面積からより多くの静電容量を得る別の方法は、チタン酸バリウムストロンチウム(BST)、酸化タンタル(Ta_2O_5)などの高い誘電率(k)を有する誘電材料、いわゆるHDCを使用する方法である。これらの材料の難点は、高温下での処理中に酸素を失う傾向があることである。これによって誘電特性の望ましくない変化が生じ、周囲の材料が酸化される可能性がある。さらに、これらの材料を形成するほとんどのプロセスは、

10

20

30

40

50

これらの下にあるポリシリコンプラグなどの集積回路の導電性要素を腐食させる可能性がある酸化性の強い雰囲気下での処理を含んでいる。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

したがって、集積回路中にキャパシタを形成するためのプロセスおよび材料であって、高誘電率材料の使用と両立するプロセスおよび材料が求められている。HDCからの酸素の拡散に対する障壁（バリア）となり、かつキャパシタ電極に必要な導電特性を有する材料を使用するのが有利であろう。

【0008】

本発明に係る一態様によれば、集積回路内のキャパシタが提供される。このキャパシタは、貴金属、合金、金属化合物、多結晶シリコン及びそれらの組合せからなるグループから選択された物質で構成され、プラグに接触した第1導電層と、第1導電層に接触し、厚さが20nm～100nmであり、50原子%を超えるRhを含有する高口ジウム構造と、厚さが1nm～20nmであり、高口ジウム構造と直接接触した酸化ロジウム層と、酸化ロジウム層と直接接触したキャパシタ誘電体層と、キャパシタ誘電体層上に形成され、50原子%を超えるRhを含有する貴金属合金層で構成された上部電極とを備える。例示した実施の形態では、キャパシタが、スタッドまたはコンテナの形状であってもよく、高口ジウム構造中に貴金属合金を含んでいてもよい。また、キャパシタ誘電体層には、高誘電率材料を使用することが好ましい。

【0009】

本発明に係る別の態様によれば、一連の層からなるキャパシタ用電極が提供される。この電極は、少なくとも70原子%のRhを含有するRh-Pt合金である貴金属合金で構成された第1の層と、50原子%を超えるRhを含む第2の層とを備えている。

【0010】

本発明に係る別の態様によれば、集積回路の製造方法が提供される。この方法は、少なくとも70原子%のRhを含有するRh-Pt合金で構成された高口ジウム層を成膜すること、およびその上に誘電体層を成膜することを含んでいる。この誘電体層を構成する材料は5を超える誘電率を有することが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に係るこれらの態様およびその他の態様は、以下の詳細な説明および添付図面を検討することによって、当業者には容易に明白となろう。添付図面は本発明を例示するものであって本発明を限定するものではない。

【0012】

本発明に係る好ましい実施の形態を、以下に図面を参照して説明する。当業者であれば、本明細書に開示する原理および利点を他の電子装置に容易に適用することができよう。本発明に係る電極は、揮発性材料に隣接した領域で、または高酸化性雰囲気中で処理されるときに、特に有用である。

【0013】

チタン酸バリウムストロンチウム(BST)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、酸化ハフニウム(HfO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、ケイ酸ハフニウム(HfO_2-SiO_2)、ケイ酸ジルコニウム(ZrO_2-SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)などのHDC(高誘電率)材料では、これらの材料よりも小さな誘電率を有する材料で得られる静電容量密度よりも大きな静電容量密度が得られる。したがって、より小さな表面積でより大きな静電容量が得られるので、HDC材料を集積回路のキャパシタに使用することは非常に望ましい。残念なことに、これらの材料は、その後の高温下での処理中に酸素を失う傾向があり、成膜、キュアリングおよび集積回路製造の全

10

20

30

40

50

体を通じて、周囲の材料が酸化される可能性がある。そのために、キャパシタを通り抜ける漏れ電流が生じることになる。

【0014】

HDC材料と接触する導電性電極層は、完全なキャパシタ構造を形成するのに必要なもう1つの構成要素である。下部電極は、HDC材料と基板との間の良好な電氣的接触を維持することができなければならず、かつHDCの成膜およびアニール中における一般に600を超える高酸化性雰囲気には耐えることができない。白金などのいくつかの貴金属は酸素と反応しないが、これらの貴金属を通り抜けて酸素が拡散する。これによって、その下にあるコンタクトプラグ、シリコン基板などの近くの材料が酸化される可能性がある。当然ながら酸化によってこれらの要素の導電性が低下し、または破壊される。

10

【0015】

本発明に係る好ましい実施の形態では、ロジウム(Rh)含有量の高いキャパシタ電極構造を使用する。この電極は、酸素拡散バリアと導体の両方の役割を果たす。Rhを含んだこの層は、純粋な金属Rh、または高濃度のRhを含む合金を含むことができる。この電極は、後に述べるように、いくつかの方法で形成することができる。この電極を形成した後は、Rhを含んだこの電極構造によって、HDCを劣化させることなく、かつ周囲の材料を酸化させることなく、かつ電極の導電特性を失うことなく、後続の高温下での処理を実施することが可能になる。開示した電極は、誘電体層と直接接触した少なくとも1層の薄いRhO_x界面層を含んでいる。さらに、酸化ロジウムは、RhまたはRh合金電極構造の結晶粒界に沿って優先的に形成され、通常は酸素が素速く拡散する経路を封鎖する。

20

【0016】

図1は、好ましい実施の形態に従って形成されたキャパシタ10を示す模式的断面図である。この図の倍率は一律ではない。キャパシタ10は、その下の回路構成要素への導電経路を形成しているコンタクト12の上に形成されている。好ましい実施の形態では、このコンタクト12がポリシリコンプラグを含み、より好ましくはコンタクト12が、その表面に、薄い窒化チタン層などの導電性を有する拡散バリア14を含む。コンタクト12は、一般に、絶縁層16を貫通して、半導体基板中のトランジスタの活性領域(図示せず)まで延びている。この基板は一般に、デバイスが形成された半導体材料の最下層を構成する。例えば、基板には、単結晶シリコンウェーハ、エピタキシャルシリコン層、ガリウムヒ素およびその他のIII-V属の材料層が含まれる。

30

【0017】

キャパシタ10は、複数の導電層を含む第1の電極または下部電極20を含んでいる。これらの導電層の少なくとも1層が、高ロジウム(ロジウム含有量が高い)層である。すなわち約50原子パーセントを超えるロジウムを含む。高ロジウム層は、好ましくは約60原子パーセントを超えるロジウムを含有し、約70原子パーセントから90原子パーセントのロジウムを含有することがより好ましい。

【0018】

図示した下部電極20は、第1の導電層または構造導電層22を含む。この層は、貴金属、金属合金、金属化合物、ポリシリコンまたはこれらの組合せ(例えばポリシリコンの上に窒化チタン)を含むことができる。図3~5の例から理解されるように、構造導電層22は、キャパシタ10の基本形状を画定することができる。しかし、当業者なら容易に理解できるとおり、高ロジウム構造24を用いてキャパシタの形状を直接画定する場合には、この第1の層を省略することができる。

40

【0019】

図示した下部電極20は、第1の導電層22の上に高ロジウム構造24が設けられている。高ロジウム構造24は、1つまたは複数の高ロジウム層を含むことができる。好まし

50

い例には、「純粋」(> 96 原子%)なロジウム；高ロジウム合金、好ましくは貴金属との高ロジウム合金；および高ロジウムの貴金属合金の上に純粋なロジウム層が形成された2重層が含まれる。本明細書で使用するとき、貴金属には、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀および金が含まれる。白金は、高ロジウム合金に最も好ましい貴金属である。2重層では、ロジウム合金が高ロジウム合金であることが好ましいが、合金に含まれるロジウムが少量であっても、比較的厚い純粋なロジウム層が合金の上にある場合には、高ロジウム構造24は高ロジウムとなりうることを理解されたい。

【0020】

図示したとおり、下部電極20は、さらに、高ロジウム構造24の上に直接形成された酸化ロジウム(RhO_x)層26を含む。後に示す図2の説明から理解されるように、酸化ロジウム層26は、高 k (誘電率)誘電体層の成膜およびキュアリングの間に、自然に形成される薄い界面層を含んでいてもよいが、成膜または成長させた層を含むことがより好ましい。酸化ロジウム層26は、化学量論的に Rh_2O_3 の形態をしていることがより好ましい。

10

【0021】

図示した誘電体層30は、高い誘電率 k を有する材料である。本明細書で使用するとき、HDCとして知られる高誘電率材料には、誘電率が5よりも大きい、好ましくは10よりも大きい、最も好ましくは20よりも大きい材料が含まれる。これらの基準を満たす好ましい材料には、チタン酸バリウムストロンチウム(BST)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、酸化ハフニウム(HfO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、ケイ酸ハフニウム($HfO_2 - SiO_2$)、ケイ酸ジルコニウム($ZrO_2 - SiO_2$)、アルミナ(Al_2O_3)および酸化ニオブ(Nb_2O_3)が含まれる。

20

【0022】

キャパシタ10は、複数の導電層を含む第2の電極または上部電極40を備えている。酸化ロジウム層(RhO_x)42は、下部電極20の RhO_x 層26に類似した層である。この上部電極の RhO_x 層42は、高ロジウム層44を成膜した後にHDC層をキュアリングする際に、またはその後の集積回路に対する別の熱処理中に、薄い界面層として形成することができる。

30

【0023】

他の構成では、純粋なロジウムの薄膜を成膜し、次いでそれを完全に酸化させることによって RhO_x 層42を形成する。化学気相成長によって、HDC層上に RhO_x 層42を直接成膜することがより好ましい。その結果得られる酸化物が、化学量論的に Rh_2O_3 の形態であることが最も好ましい。

【0024】

図示した上部電極40の RhO_x 層42の上には、下部電極20の高ロジウム構造24に類似した高ロジウム構造44がある。高ロジウム構造44は、1つまたは複数の高ロジウム層を含むことができる。先の高ロジウム構造24に対する説明と同様に、好ましい例には、「高純度」(> 96 原子%)のロジウム；高ロジウム合金、好ましくは貴金属を含む高ロジウム合金；および高ロジウムの貴金属合金の上に純粋なロジウム層が形成された2重層が含まれる。この場合もやはり、高ロジウム合金に最も好ましい貴金属は白金である。当技術分野で周知のとおり、次いでこの上部電極を、それぞれのセルまたはアレイにパターンニングすることができる。

40

【0025】

図2は、キャパシタを形成する方法の概要を示すフローチャートである。目標のキャパシタ形状はいくつかの構成で形成することができるが、図1を参照して説明したように構造導電層22を成形することによって形成することが好ましい(ステップ200)。さまざまな可能性には、図1に示したデバイスが平面層からなるフラットサンドイッチ構造、

50

フォールディングスタック構造またはトレンチ構造、および凸凹の表面 (r u g g e d s u r f a c e) を有する構造が含まれる。これらの例は、本発明に係る実施の形態の説明を助けるためのものであり、当業者が使用することができる他の構成を排除しようとするものではない。

【 0 0 2 6 】

キャパシタ形状の好ましい実施の形態には、コンテナ構造およびスタッド構造が含まれる。コンテナ構造は、絶縁材料層に形成された穴の中に作られる。例えば、図 1 に示した構造導電層 2 2 をこの穴の形状に合わせて成膜することができ、後に論じるように、穴の中のこの層の上に、キャパシタを構成する他の構造を形成する。スタッド構造は、構造導電層 2 2 が材料の柱を構成するときを得られ、以降のキャパシタ構造はこの柱の表面に形成される。当業者には、この最初の穴 / 柱構造の形成に含まれる手順は周知である。これには成膜、フォトリソグラフィおよびエッチング処理が含まれる。

10

【 0 0 2 7 】

続けて図 2 を参照する。このキャパシタ形状の上に、このキャパシタ形状に合致した高ロジウム構造 2 4 を成膜する (ステップ 2 2 0) 。好ましい実施の形態では、この構造を化学気相成長 (C V D) 、より好ましくは有機金属化学気相成長 (M O C V D) によって形成する。図 1 に関して先に説明したとおり、高ロジウム構造 2 4 は、1 つまたは複数の高ロジウム層を含むことができ、高ロジウムという用語は、純粋なロジウム、すなわちロジウム含有量が 9 6 原子パーセントを超えるロジウム、またはロジウム含有量が少なくとも 5 0 原子パーセント、好ましくは 6 0 原子パーセントを超え、より好ましくは 7 0 原子パーセントから 9 0 原子パーセントであるロジウム含有量が高い貴金属合金を意味する。

20

【 0 0 2 8 】

C V D または M O C V D による純粋なロジウム層の形成に使用する前駆体ガスは、 $Rh_2(\mu-Cl)_2(CO)_4$ 、 $Rh(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2$ 、 $Rh(\eta^5-C_5H_5)(1.5-COD)$ 、 $Rh(\eta^3-allyl)(CO)_2$ 、 $Rh(\eta^3-allyl)_3$ および $(PF_3)_2RhCl_2$ を含む、いくつかの揮発性ロジウム化合物の中から選択することができる。他の周知の揮発性ロジウム化合物およびまだ開発されていない揮発性ロジウム化合物を使用することもできる。好ましい実施の形態では、 $Rh(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2$ が使用される。成膜温度は、好ましくは約 2 0 0 から 5 5 0 、より好ましくは 2 5 0 から 5 0 0 である。好ましいキャリアガスは、ヘリウムおよびアルゴンである。実験を行って、それぞれの前駆体ガスに最適な成膜条件を選ばなければならないことを当業者は理解されたい。有機原料ガスを用いて真空下で形成した膜は、炭素および酸素でかなり汚染されている可能性がある。しかし、前駆体ガスに水素を組み合わせると、成膜するロジウム膜の純度を 9 0 原子% 超えに高め、場合によっては 9 8 原子% まで高めることができる。

30

【 0 0 2 9 】

他の構成において、M O C V D によって高ロジウム合金を成膜させるときには、この層の形成に使用するガスが、純粋な元素を形成する複数のガスの組合せである。最も好ましい高ロジウム合金は R h - P t 合金である。白金の前駆体ガスの例には、メチル - シクロペンタジエニル白金 (I V) - トリメチル (M e C p P t (M e) _ 3) がある。このガスを、成膜する膜の目標の合金組成が得られる割合で、ロジウムの前駆体ガスと組み合わせる。R h 前駆体ガスの流量は、約 1 5 s c c m から 1 0 0 s c c m であることが好ましい。P t 前駆体ガスの流量は、約 5 s c c m から 2 0 0 s c c m であることが好ましい。反応室の圧力は、約 1 T o r r (1 . 3 × 1 0 ^ 2 P a) から 8 0 (1 . 0 × 1 0 ^ 4 P a) である。R h - P t の M O C V D 処理の温度は、3 0 0 から 5 0 0 、より好ましくは 3 5 0 から 4 6 0 である。好ましい酸化ガスは一酸化二窒素 (N _ 2 O) であり、流量は約 1 0 0 s c c m から 1 5 0 0 s c c m とするのが好ましい。N O 、 O _ 2 、 O _ 3 、 H _ 2 O などの他の酸化ガスを、約 1 0 0 s c c m から 1 5 0 0 s c c m の流量で使用することもできる。

40

50

【0030】

高ロジウム構造の上に、直接酸化ロジウムを形成する(ステップ230)。一実施の形態では、高ロジウム層の一部を酸化することによって RhO_x を形成する。この酸化は、 O 、 O_2 、 NO 、 N_2O 、 H_2O などの酸素を含んだ、好ましくは約300 から800、より好ましくは約400 から700 の雰囲気中で実行する。反応室の圧力は、約1 Torr (1.3×10^2 Pa) から660 (8.6×10^4 Pa) とし、酸化は、約0.5分から3.0分間続ける。

【0031】

他の構成では、酸化ロジウム構造を、直接化学気相成長によって形成することができる。このときには、流量約10 sccmから100 sccmの前駆体ガス $Rh(C_5H_5)(CO)_2$ 、約50 sccmから1500 sccmの酸化剤(例えば N_2O)を使用し、反応室内の圧力は約1 Torr (1.3×10^2 Pa) から80 (1.0×10^4 Pa) とすることが好ましい。成膜温度は、200 から550、より好ましくは300 から500 である。好ましい実施の形態では、続いてこの膜を、約0.5分から2.0分間、好ましくは約350 から460 でアニールして、結晶粒を粗大化させ、膜の炭素含有量を低下させる。

【0032】

一般に、積極的な形成処理を行わなくても、後続の高ロジウム構造への高誘電率(HDC)誘電体層の成膜およびアニーリングの間に(ステップ240)、ある程度の酸化ロジウム層が界面に形成される(ステップ230)。

【0033】

HDC層は、高い誘電率を有する任意の材料によって形成することができるが、HDC層は、チタン酸バリウムストロンチウムを含むことが好ましい。チタン酸バリウムストロンチウム(BST)は、一般に、バリウム、ストロンチウムおよびチタンを含む揮発性反応物を、酸素雰囲気中の化学気相成長室(反応室)に導入することによって形成することができる。1つのプロセスの例では、テトラメチルヘプタンジオナート(thd)を含む有機金属前駆体を使用して、処理室(反応室)内の高酸化性雰囲気中で反応させる。このグループの前駆体の例には、 $Ba(thd)_2$ および $Sr(thd)_2$ 、ならびに $Ti(イソプロポキシ)_2(thd)_2$ または $Ti(O-i-Pr)_2(thd)_2$ がある。この化学気相成長は、好ましくは約500 から800、より好ましくは600 から700 の温度で実施する。他のプロセスの例では、 $Ba(DPM)_2(tet)$ 、 $Sr(DPM)_2(tet)$ および $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ を含む前駆体を使用する。DPMは、ビス(ジピバロイルメタナト)であり、tetはテトラグリムである。この成膜は、約400 から約700 で実施することが好ましい。続いてこのBST層を、酸素を含んだ雰囲気中で、400 から650、より好ましくは約550Cの温度でアニールする。アニール雰囲気の例には、50 Torr (6.5×10^3 Pa) から660 Torr (8.8×10^4 Pa)、より好ましくは約660 Torr (8.8×10^4 Pa)の O_2 と N_2O の混合物が挙げられる。

【0034】

あるいは、酸化タンタル(Ta_2O_5)をHDC層として使用してもよい。酸化タンタルは、ヘリウムガスによって運ばれた $Ta(OC_2H_5)_5$ ガスを使用し、約350 から550、より好ましくは約430 から500 で化学気相成長を行うことによって成膜することができる。酸素ガスの流量は、約100 sccmから1500 sccm、反応室内の圧力は約1 Torr (1.3×10^2 Pa) から20 Torr (2.6×10^3 Pa) である。この Ta_2O_5 を、400 から500 で、紫外光の中で、約30秒から10分間、好ましくは約3分間、 O_2 または O_3 雰囲気中でアニールする。あるいは、この Ta_2O_5 を、700 から850、好ましくは約750 で、10分から2時間、より好ましくは約1時間、酸素または水蒸気雰囲気中でアニールしてもよい。

【0035】

HDCの成膜(ステップ240)に続いて、HDC層の上に、直接上部酸化ロジウム層

を形成する（ステップ250）。一実施の形態では、ステップ230に関して先に述べたとおり、酸化ロジウム構造を化学気相成長によって形成してもよい。あるいは、厚さ約1nmから10nm、より好ましくは約2nmから5nmの金属ロジウムの層を、HDC層の上に成膜する。次いで、第1の酸化ロジウム層の形成（ステップ230）で、1つの可能性として説明したとおり、この層を完全に酸化する。完成した酸化層の厚さは、最初の金属ロジウム層の約2倍になる。

【0036】

酸化ロジウム層の上に上部高ロジウム構造を成膜する（ステップ260）。この成膜ステップ260には、先にステップ220に関して説明した方法と同じ方法を使用することができる。

10

【0037】

本発明に係る好ましい実施の形態に従って形成された構造の例を図3～5に示す。

【0038】

図3は、スタッドキャパシタの例を示す断面図である。この図を参照することにより、スタッドキャパシタを理解することができる。図の倍率は一律ではない。シリコン基板100の一部が、その上の絶縁層112とともに示されている。絶縁層112にはコンタクトホールがあり、このコンタクトホールには、ポリシリコンが埋め込まれたプラグ114が形成されており、その上に薄い窒化チタン（TiN）または窒化チタンシリコン（TiSi_xN_y）拡散バリア層116が被覆されている。拡散バリア層116の厚さは、約40nmから200nmであることが好ましい。最初の白金柱118、その上の高RhのRh-Pt合金層120、HDC層122、別の高RhのRh-Pt合金層124、最も上の別のPt層126を有するキャパシタ構造が形成されている。白金柱118の直径は、好ましくは約50nmから1000nm、より好ましくは約50nmから500nmである。高RhのRh-Pt合金層120、124の厚さは、好ましくは約20nmから100nm、より好ましくは20nmから50nmである。HDC層122の厚さは、BSTでは約8nmから40nm、Ta₂O₅では約3nmから20nmであることが好ましい。Pt層126の厚さは約10nmから100nmであり、より好ましくは約20nmから50nmである。

20

【0039】

図4は、コンテナキャパシタの例を示す断面図である。この図の倍率は一律ではない。この場合も、シリコン基板100、および拡散バリア層116で覆われたポリシリコンプラグ114がある。プラグ114は、絶縁層112のコンタクトホールに形成されている。厚い絶縁層130の中にコンテナホールが形成されている。現状の技術によるDRAM回路設計では、コンテナホールの直径は好ましくは約50nmから1000nm、より好ましくは約50nmから500nmである。コンテナの形状に合致したロジウム（Rh）層132を有するキャパシタ構造が形成されている。Rh層132の厚さは好ましくは約20nmから100nm、より好ましくは20nmから50nmである。この層を、RhO_x層134、HDC層136および別のRhO_x層138が覆っている。それぞれのRhO_x層の厚さは、好ましくは約1.0nmから20.0nm、より好ましくは5.0nmから10.0nmである。HDC層136の厚さは、BSTでは約10nmから40nm、Ta₂O₅では約3nmから20nmであることが好ましい。残った開口にはRh140が埋め込まれている。

30

40

【0040】

図5は、別のスタッドキャパシタの例を示す断面図である。この図の倍率は一律ではない。基礎をなす構造は、図3および4に関して先に説明したものと同一である。このキャパシタ構造は、Rhからなるスタッドの形状をした下部電極150、これを覆うHDC層152、およびこのHDC層152を覆い上部電極を構成するRh層154を含む。スタッドの直径は、好ましくは約50nmから1000nm、より好ましくは約50nmから500nmである。HDC層152の厚さは、BSTでは約10nmから40nm、Ta₂O₅では約3nmから20nmであることが好ましい。上部Rh層は、好ましくは約20

50

nmから100nm、より好ましくは20nmから50nmである。Rh層(下部電極)150、154およびHDC層152の境界に酸化ロジウムの薄い界面層が形成されている。

【0041】

本発明の好ましい実施の形態は、集積回路内にキャパシタを形成するためのプロセスおよび材料であって、高誘電率材料の使用と両立するプロセスおよび材料を提供するものである。ロジウムは、電極として、特にHDCに隣接した電極として非常に有用である。ロジウムは、また、良好な酸素拡散バリアであり、したがってHDCからの酸素の外部拡散を防止し、それによって有害な酸化の影響から、集積回路内の近傍の材料を保護する。さらに、HDC材料からの酸素の損失は、HDC材料の誘電特性の望ましくない変化をもたらす。酸素が外部へ拡散することができない場合には、酸素がHDC層の中に閉じ込められ、それによってHDC層の誘電特性が維持される。

10

【0042】

これらの構造を形成するほとんどのプロセスは、強い酸化性雰囲気で行うことが適しており、酸化性雰囲気下では、HDC/Rh界面の一部のロジウムが酸化される。しかし、ロジウムと酸化ロジウムはともに良好な電気導電性を有するので、電極はその導電性を維持する。高ロジウム構造とHDCの界面にある酸化ロジウムは、さらに、拡散バリアとしての役割を果たす。HDC材料およびロジウムを用いて形成されたキャパシタは、時間が経過しても劣化しにくい。

【0043】

従来は、電極材料として酸化ルテニウム(RuO_x)を使用してきたが、酸化ルテニウムは強い酸化剤であり、周囲の材料を酸化させる傾向がある。白金も使用された。白金は酸化されないが、酸素拡散に対する有効なバリアとはならない。したがって、酸素は白金を通り抜けて拡散し、周囲の材料と反応する。一方、ロジウム含有量の高い電極は、これらの問題を克服することができる。

20

【0044】

以上の発明は、ある好ましい実施の形態に関して説明してきたが、本明細書に開示されている事項を検討すれば、当業者には他の実施の形態が明白であろう。例えば、好ましい実施の形態としては、スタッド構成およびコンテナ構成の例を説明したが、当業者であれば、本明細書に開示した原理を、より単純なまたはより複雑なキャパシタ設計に適用することができるであろう。したがって、本発明は、上記の好ましい実施の形態に係る説明によって限定されるものではなく、唯一、添付する請求項に記載された事項を参照することによって定義されるものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】好ましい実施の形態に従って形成されたキャパシタの構造を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の好ましい実施の形態に係るキャパシタの形成方法の手順を示すフローチャートである。

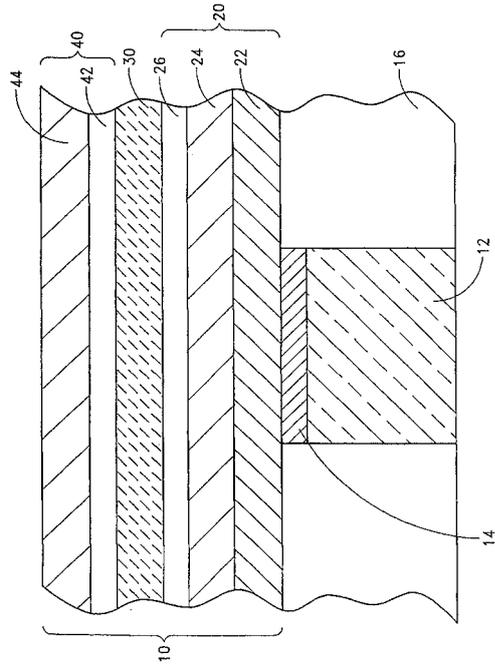
【図3】本発明に係る一実施の形態に従って形成された、5層構造を有するスタッドキャパシタの例を示す模式的断面図である。

40

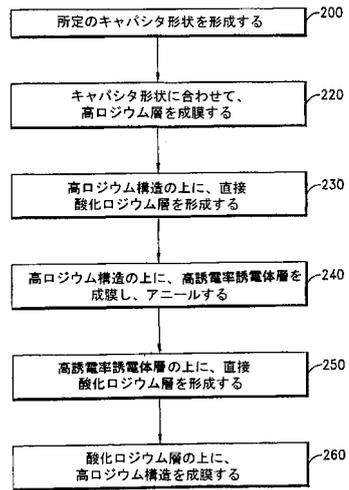
【図4】本発明に係る一実施の形態に従って形成された、5層構造を有するコンテナキャパシタの例を示す模式的断面図である。

【図5】本発明に係る一実施の形態に従って形成された、3層構造を有するスタッドキャパシタの例を示す模式的断面図である。

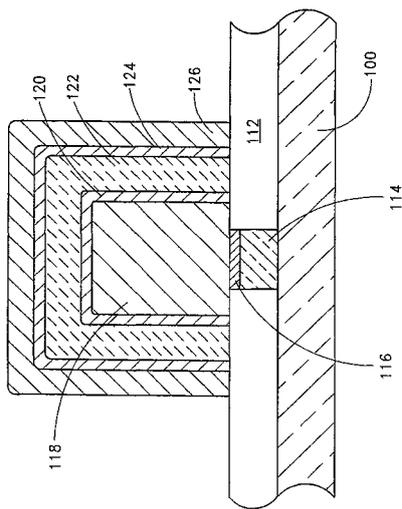
【図1】



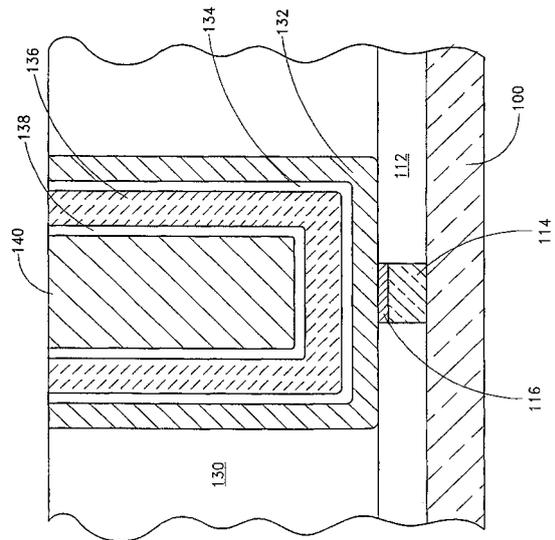
【図2】



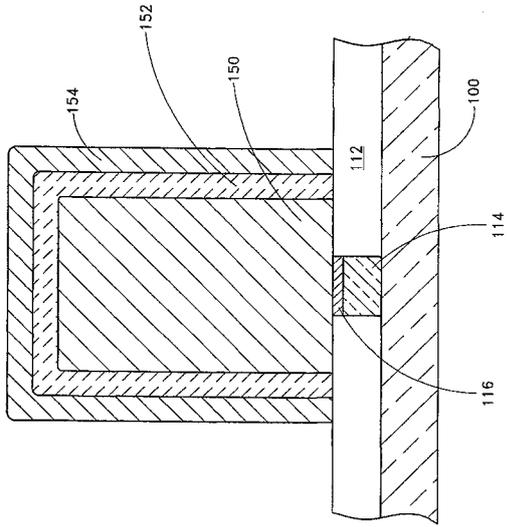
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 L 21/28 3 0 1 R

H 0 1 L 21/285 C

(72)発明者 ヤング ハイニング

アメリカ合衆国 8 3 7 1 6 アイダホ州 ボイシ エス.スウィート ガム ウエイ 5 9 2 3

(72)発明者 ゲアリィ ダン

アメリカ合衆国 8 3 6 3 4 アイダホ州 クナ ジュナヨ レーン 4 3 0 0

(72)発明者 サンデュー ガーテジュ エス.

アメリカ合衆国 8 3 7 0 5 アイダホ州 ボイシ イー.パークリバー ドライブ 2 9 6 4

(72)発明者 ローデス ハワード

アメリカ合衆国 8 3 7 0 6 アイダホ州 ボイシ イー.リッジフィールド ドライブ 6 3 1

(72)発明者 ビソケイ マーク

アメリカ合衆国 7 5 0 8 2 テキサス州 リチャードソン ミルウッド ドライブ 2 7 0 5

審査官 井原 純

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

特開 2 0 0 0 - 1 8 3 2 8 7 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 1 7 3 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 1 2 7 4 2 (J P , A)

特開平 0 8 - 2 6 4 7 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01L 21/8242

C23C 16/18

H01L 21/28

H01L 21/285

H01L 27/108