



(21)申請案號：101100190

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 03 日

(51)Int. Cl.：

H01L21/306 (2006.01)

C11D7/04 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：劉柏村 LIU, PO TSUN (TW)；黃震鏢 HUANG, CHEN SHUO (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：8 共 25 頁

(54)名稱

鍺次氧化物移除方法

A METHOD FOR REMOVING GEOX

(57)摘要

本發明提供一種用於移除形成於一鍺半導體基材與一介電層之間的鍺次氧化物的方法，包含準備一組成份包括一種二氧化碳超臨界流體和一氧化劑的超臨界流體組成物，且以該二氧化碳超臨界流體的體積百分比為 100%計，該氧化劑的體積百分比不大於該二氧化碳超臨界流體體積的 5~10%，接著在溫度不高於 200°C 的條件下，利用該超臨界流體組成物處理該鍺半導體元件，令該氧化劑與高介電常數材料及鍺次氧化物之間產生氧化還原反應，即可在低溫(<200°C)條件下將形成於該鍺半導體基材與介電層之間的鍺次氧化物移除。

1：步驟

2：步驟

準備一組成份包括一種二氧化碳超臨界流體、一氧化劑，及一促溶劑的超臨界流體組成物

1

在溫度不大於 200°C 的條件下，利用該超臨界流體組成物處理該鍺半導體元件，而將形成於該鍺半導體基材與介電層之間的鍺次氧化物移除

2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 101100190

※ 申請日：

101. 1. 03

※IPC 分類：

H01L²¹/₃₅₆ (2006.01)

C11D⁷/_{5k} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鍺次氧化物移除方法 / A method for removing GeO_x

二、中文發明摘要：

本發明提供一種用於移除形成於一鍺半導體基材與一介電層之間的鍺次氧化物的方法，包含準備一組成份包括一種二氧化碳超臨界流體和一氧化劑的超臨界流體組成物，且以該二氧化碳超臨界流體的體積百分比為 100% 計，該氧化劑的體積百分比不大於該二氧化碳超臨界流體體積的 5~10%，接著在溫度不高於 200°C 的條件下，利用該超臨界流體組成物處理該鍺半導體元件，令該氧化劑與高介電常數材料及鍺次氧化物之間產生氧化還原反應，即可在低溫 (<200°C) 條件下將形成於該鍺半導體基材與介電層之間的鍺次氧化物移除。

三、英文發明摘要：This invention provides a method for removing GeO_x materials which formed between a dielectric layer and a Ge-substrate, including preparing a composition comprising a supercritical CO₂ and an oxidant, then treatment with said composition under 200°C to elimination of interfacial GeO_x layer between said Ge-substrate and dielectric layer.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(1)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 步驟

2 步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種鍺電晶體元件的鍺氧化物移除方法，特別是指一種利用超臨界流體移除鍺次氧化物的方法。

【先前技術】

由於電子產品持續往輕薄短小及多功能的方向發展，因此，積體電路的製造技術也朝著微縮電晶體尺寸的方向，以達到高效能及高密度的要求。然而，傳統複晶矽/二氧化矽/矽通道的金氧半場效電晶體(MOSFET)由於矽的載子遷移率及閘極介電層的電容限制，已無法再藉由微縮技術而增加其效能，因此，開發具有高載子遷移率的半導體基材及高閘極介電層電容的材料及相關技術，使其適用於下一世代的電晶體規格要求，已是本技術領域研究者積極努力研究的方向。

其中，在提升半導體基材之載子遷移率的研究中，鍺(Ge)，由於其電子與電洞的遷移率分別為矽(Si)的電子與電洞的遷移率的二倍及四倍，而且其製程與矽半導體製程類似，因此，以鍺為主的鍺通道金氧半導體(以下簡稱 Ge-MOSFET)電晶體被視為最具有潛力成為下一代電晶體的半導體元件；此外，近年來也陸續發展出多種可應用在 Ge-MOSFET 的閘極介電層，以提高元件的電容耦合能力的介電層材料，例如二氧化鍺(GeO_2)、二氧化矽(SiO_2)，或是具有高介電係數材料，例如氧化鈦(HfO_2)、氧化鋯(ZrO_2)，或

氧化鏷(LaO)等。

然而，前述以鍺為基材所製得的 Ge-MOSFET 目前並未廣泛使用在高效能元件，其最主要的原因在於鍺本身的氧化物(氧化鍺， GeO_2)並不像矽的氧化物(二氧化矽， SiO_2)一樣具有良好的熱穩定性，因此，以鍺為半導體基材而在後續利用高溫(約 400°C)製程沉積形成由高介電常數材料構成的介電層或是進行後續的熱製程($>500^\circ\text{C}$)時，在該鍺半導體基材與介電層之間形成的氧化鍺會再與鍺反應，而在鍺通道與介電層之間形成具有低介電係數的鍺次氧化物(GeO)，而造成閘極漏電流增加且會降低電容的耦合能力。因此，如何降低及移除鍺次氧化物(GeO)，以減少閘極漏電流的現象，也為 Ge-MOSFET 元件積極改善的方向。

目前移除鍺次氧化物的方法大致有兩種：

(一)在沉積介電層之前對鍺基材進行前處理，以消除在鍺基材上的原生氧化物。例如，美國專利第 US7132372B2 號公告案揭示一種修復半導體基材表面的方法，係利用氧電漿和濕式蝕刻方式消除鍺基材上的原生氧化物，而美國專利第 US7238291B12 號公告案則是利用溴化氫(HBr)和碘化氫(HI)為蝕刻液，消除鍺基材上的原生氧化物。此外，B. Xie 等人(B. Xie, G Montaño-Miranda, C. C. Finstad, and A. J. Muscat, “Native oxide removal from SiGe using mixture of HF and water delivered by aqueous, gas, and supercritical CO_2 process” Mater. Sci. Semicond. Process, vol. 8, pp.231-237, 2005)則是利用二氧化碳超臨界流體帶動氫氟酸蝕刻液

(HF+H₂O)，藉以清除鍺基材上的原生氧化物。以前處理方式雖然可移除鍺基材的原生氧化物，但是卻無法消除因為後續熱製程所形成的鍺次氧化物。

(二)在沉積介電層之後再進行後處理移除鍺次氧化物。例如 X. Zou 等人(X. Zou, J. P. Xu, C. X. Li, and P. T. Lai, “Suppressed growth of unstable low-k GeO_x interlayer in Ge metal-oxide-semiconductor capacitor with high-k gate dielectric by annealing in water vapor”, Appl. Phys. Lett., vol. 90, p.163502, 2007)提出在鍺基材表面沉積閘極介電層後，以水氣在高溫(500°C)條件下對該閘極介電層進行熱退火，消除形成在鍺基材與閘極介電層之間的鍺次氧化物；又或是 S. Rangan 等人(S. Rangan, E. Bersch, R. A. Bartynski, E. Garfunkel, and E. Vescovo, “GeO_x interface layer reduction upon Al-gate deposition on a HfO₂/GeO_x/Ge(001) stack”, Appl. Phys. Lett., vol.92, p.172906, 2008)提出，以鋁為閘極金屬沉積在該介電層上，利用鋁吸收鍺氧化物中的氧原子形成氧化鋁，以消除形成在該鍺基材與介電層之間的鍺次氧化物。但是，前述利用 500°C 水氣消除鍺次氧化物的方式相對需要較高的熱預算(thermal budget)，而以鋁消除鍺次氧化物的方式則會因為生成的氧化鋁具有低介電常數，會有降低閘極電容耦合能力的缺點。

因此，如何發展出可有效消除鍺次氧化物的方式以改善鍺金氧半導體(Ge-MOSFET)的閘極漏電流問題，仍有進一步改良的空間。

【發明內容】

因此，本發明之目的，即在提供一種銻次氧化物的移除方法，利用二氧化碳超流體搭載高壓水氣，可在低溫條件下有效移除銻次氧化物。

於是，本發明一種銻次氧化物的移除方法，係用於移除形成於一銻半導體元件的銻次氧化物，其中，該銻半導體元件具有一銻半導體基材與一形成於該銻半導體基材表面由高介電常數材料構成的介電層，該銻次氧化物為形成於該銻半導體基材與該介電層之間，該移除方法包含以下兩個步驟。

步驟 A，準備一超臨界流體組成物，該超臨界流體組成物包括一種二氧化碳超臨界流體和一氧化劑，且以該二氧化碳超臨界流體的體積百分比為 100%計，該氧化劑的體積百分比不大於該二氧化碳超臨界流體體積的 5~10%。

步驟 B，在溫度不大於 200°C 的條件下，利用該超臨界流體組成物處理該銻半導體元件，令該氧化劑、介電層及銻次氧化物之間產生氧化還原反應，而將形成於該銻半導體基材與介電層之間的銻次氧化物移除，即完成該方法。

本發明之功效在於：利用超臨界流體具有高擴散係數極低表面張力的特性，令該超臨界流體組成物中的氧化劑在高壓條件下與該介電層及銻次氧化物之間產生氧化還原反應，而可有效移除形成於該銻半導體基材與高介電常數材料之間的銻次氧化物。

【實施方式】

有關本發明之前述及其他技術內容、特點與功效，在以下配合參考圖式之一個較佳實施例的詳細說明中，將可清楚的呈現。

本發明鍺次氧化物移除方法的一較佳實施例係用於移除形成於一鍺半導體元件的鍺次氧化物，該鍺半導體元件具有一由鍺構成的鍺半導體基材與一形成於該鍺半導體基材表面的介電層，該介電層是由氧化鈦(HfO_2)、氧化鋯(ZrO_2)、氧化釷(LaO)等高介電常數材料於高溫下沉積形成於該鍺半導體基材表面，該鍺次氧化物及鍺的氧化物為該鍺半導體基材的原生氧化物、或是在沉積介電層的過程，或是在其它高溫熱製程的過程中形成於該鍺半導體基材與該介電層之間。於本實施例中是以移除形成在鍺半導體基材與二氧化鋯構成之介電層間的鍺次氧化物為例做說明。

具體的說，應用於本發明該較佳實施例之移除方法的該鍺半體元件是利用射頻濺鍍方式在一經由 RCA 標準程序清洗後之鍺晶圓(100)表面沉積形成一層由二氧化鋯構成的介電層後，接著再於壓力為 5×10^{-6} Torr、溫度為 250°C 的真空爐管進行高溫退火，最後為了模擬一般半導體元件在後續製程中進行的熱製程，因此，再將經高溫真空退火的半導體元件在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 下 1 分鐘進行快速退火(rapid thermal annealing, RTA)，即可製得用於本發明該較佳實施例之鍺半體元件。

參閱圖 1，本發明鍺次氧化物移除方法的該較佳實施例包含以下兩個步驟。

步驟 1，準備一組成份包括一種二氧化碳超臨界流體、一氧化劑，及一促溶劑的超臨界流體組成物。

該二氧化碳超臨界流體是維持在溫度大於 30°C，且壓力為 1170psi。進一步說，該氧化劑是選自水、過氧化氫，或其中一組合，且，以該二氧化碳超臨界流體的體積百分比為 100%計，該氧化劑的體積百分比不大於該二氧化碳超臨界流體體積的 5~10%。

此外，由於該二氧化碳為非極性，而該氧化劑(例如水、過氧化氫)為極性化合物，因此為了增加該氧化劑於該二氧化碳超臨界流體的溶解度，該超臨界流體組成包含一體積百分比不大於該二氧化碳超臨界流體體積的 5~10%的促溶劑，用以幫助該二氧化碳超臨界流體與水的溶解度，較佳地，該促溶劑選自醇類，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇，或前述其中一組合，且該促溶劑與該氧化劑的體積比值介於 0.5~2 之間；更佳地，該促溶劑的體積百分比不大於 5%，且該促溶劑與該氧化劑的體積比值介於 0.5~1 之間。於本較佳實施例中，該二氧化碳超臨界流體組成包含二氧化碳超臨界流體、體積百分比為 5%的水，及體積百分比為 5%的丙醇。

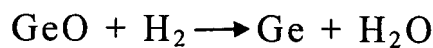
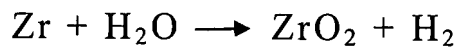
具體的說，該步驟 1 之超臨界流體組成物的製備方式是先將二氧化碳加溫、加壓至溫度大於 30°C，壓力為 1170psi 的超臨界狀態後，再將 5%水及 5%丙醇與該二氧化碳超臨界流體混合，而得到該超臨界流體組成物。

該步驟 2 是在溫度不大於 200°C 的條件下，利用該超臨

界流體組成物處理該鍺半導體元件，而將形成於該鍺半導體基材與介電層之間的鍺次氧化物移除。

較佳地，為了令該氧化劑與二氧化碳超臨界流體可具有更好的相容性，而可提升該氧化劑利用該二氧化碳超臨界流體為傳輸介質的傳輸性及反應效率，該步驟 B 是在溫度介於 100~200°C、壓力介於 1175~3500psi 的條件下利用該超臨界流體組成物處理該鍺半導體元件，且該超臨界流體組成物與該鍺半導體元件的反應時間不小於 30 分鐘。

利用高壓水氣與金屬氧化物反應後形成的氫氣進一步與鍺次氧化物或鍺氧化物進行還原反應而將鍺次氧化物或鍺氧化物還原成鍺，即可消除形成於該鍺半導體基材與該介電層之間的鍺次氧化物或鍺氧化物，其總反應機制如下所示：



由於水在高壓環境下具有強氧化力，但是超臨界水體因其臨界點限制太高(臨界溫度 374°C，臨界壓力 3209psi)不易達成，因此本發明以二氧化碳超臨界流體搭載水，利用二氧化碳超臨界流體為傳輸媒介，而讓具有高氧化力的高壓水氣可在低溫下(<200°C)深入介電層與鍺半導體基材的界面進行氧化還原反應。由於超臨界流體具有相似於氣體及液體的特性，使得該超臨界流體組成物具有高擴散係數、低表面張力，因此，能有效滲入細微結構而不造成任

何結構上的破壞；而由於超臨界流體同時具有液體的特性，因此該超臨界流體組成物還具有高溶解性及高傳輸性，而可有效的將形成於該介電層與鍺半導體基材界面的鍺次氧化物移除；此外，還可將經過高溫熱製程($>500^{\circ}\text{C}$)後形成的鍺次氧化物及介電層與鍺半導體基材界面間的劣化，藉由高壓水的後處理過程而予以重建被破壞的表面，並鈍化因為鍺擴散進入介電層所造成的電性缺陷，因此，本發明技術可使一般複晶矽電晶體元件的前閘極(gate-first)製程應用於鍺電晶體元件的製程。

參閱圖 2、圖 3，圖 2 是前述該預備用於本較佳實施例的鍺半導體元件的穿透式電子顯微鏡(以下簡稱 TEM)照片，圖 3 則是該鍺半導體元件的 XPS 縱深結構分析。

由圖 2 可看到該鍺半導體元件的二氧化鋯介電層的厚度約為 5.3nm，而在該鍺(Ge)晶圓與介電層(ZrO_2)之間存在一層厚度約為 2.9nm 的鍺次氧化物(GeO)，而由圖 3 的 XPS 縱深結構分析結果也可清楚觀察到在 Ge 跟 ZrO_2 之間存在一層鍺次氧化物(GeO)，而且在經過快速退火(以 RTA 表示)後含有較高濃度 Ge 的鍺次氧化物也較容易擴散到該二氧化鋯介電層中。

參閱圖 4、圖 5，圖 4~5 是將該鍺半導體元件利用本發明該較佳實施例進行鍺次氧化物移除後的 TEM 照片，及 XPS 縱深結構分析。

由圖 4 可看出，經由本發明該鍺次氧化物移除方法處理後之鍺半導體元件，原本存在該鍺晶圓(Ge)與介電層

(ZrO₂)之間的鍺次氧化物(GeO)已明顯消失，而配合圖 5 之 XPS 縱深結構分析結果也可明顯觀察到經由高壓水氣(圖中以 HP H₂O 表示)處理後，該鍺晶圓(Ge)與介電層(ZrO₂)之間的鍺次氧化物(GeO)已明顯消失，且該二氧化鍺介電層內的鍺次氧化物含量也明顯降低，此與圖 4 顯示的結果一致。

再參閱圖 6~7，圖 6、7 分別為該鍺半導體元件利用本發明該較佳實施例進行鍺次氧化物移除前與移除後之 XPS 頻譜圖。ZrO₂ 的 Zr 3p_{3/2} 鍵能峰值訊號大約在 333.2eV 處，由圖 6 可觀察到，經過高壓水處理後的 Zr 3p_{3/2} 的鍵能峰值會隨著介電層厚度的增加而往高鍵能方向移動且愈明顯，顯示經高壓水氣處理(圖中以 HP H₂O 表示)後介電層會被進一步氧化，且該氧化反應傾向發生在 Ge/ZrO₂ 界面。而再由圖 7 可知，鍺(Ge)及鍺氧化物(GeO_x)之 Ge 2p_{3/2} 的鍵能峰值大約是 1217.26eV 及 1219.5eV，經過快速退火(以 RTA 表示)後的 Ge 與介電層的界面幾乎都是鍺氧化物(氧化鍺及鍺次氧化物)，且該些鍺氧化物經過高壓水氣處理後都可被有效消除；也就是說，鍺氧化物(GeO_x)會在介電層的沉積製程或是後續的熱製程過程形成在鍺及二氧化鍺的界面，而該些鍺氧化物(GeO_x)則可在經過本發明之高壓水氣處理後有效被移除。

參閱圖 8，圖 8 是分別利用前述該未經過鍺次氧化物移除方法處理的鍺半導體元件及經由本發明該鍺次氧化物移除方法處理後之鍺半導體元件製作成一簡易之 MOS 電容結構，進行閘極漏電流測試的結果，由於該 MOS 電容結構的

製作方式為本技術領域所周知且非為本發明之重點因此不再多加說明。

圖 8 中 RTA 所指曲線為經過快速退火處理但未經過鍺次氧化物移除方法處理的鍺半導體元件；RTA+HP H₂O 所指曲線為經過快速退火及本發明該鍺次氧化物移除方法處理後之鍺半導體元件。由圖 8 結果可明顯看出利用經過本發明高壓水氣移除鍺次氧化物之半導體元件所製得的 MOS 電容結構，可有效減少閘極漏電流。

本發明為一種用於 Ge-MOSFET 電晶體元件的鍺次氧化物移除技術，利用二氧化碳超流體搭載高壓水氣，在低溫下 (<200°C) 即可有效消除因為高溫熱製程而形成於該介電層與 Ge 晶圓之間的鍺次氧化物及鍺氧化物，並可鈍化因為鍺擴散進入介電層所造成的電性缺陷，而可有效降低元件的漏電流，故確實可達到本發明之目的。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是一流程方塊圖，說明本發明鍺次氧化物移除方法的較佳實施例；

圖 2 是一 TEM 圖，說明用於本發明該較佳實施例的 Ge-MOSFET 的 TEM 照片；

圖 3 是一 XPS 縱深結構分析圖，說明用於本發明該較

佳實施例的 Ge-MOSFET 的分析結果；

圖 4 是一 TEM 圖，說明經過本發明該較佳實施例移除鍺次氧化物後的 Ge-MOSFET 的 TEM 照片；

圖 5 是一 XPS 縱深結構分析圖，說明經過本發明該較佳實施例移除鍺次氧化物後的 Ge-MOSFET 的分析結果；

圖 6 是一 XPS 頻譜圖，說明用於本發明該較佳實施例的 Ge-MOSFET 的 XPS 頻譜分析結果；

圖 7 是一 XPS 頻譜圖，說明經過本發明該較佳實施例移除鍺次氧化物後的 Ge-MOSFET 的 XPS 頻譜分析結果；
及

圖 8 是一閘極電流變化圖，說明利用本發明該鍺次氧化物移除方法處理前及處理後之鍺半導體元件製得的 MOS 電容結構的閘極漏電流測試結果。

【主要元件符號說明】

1 步驟

2 步驟

七、申請專利範圍：

1. 一種鍺次氧化物移除方法，用於移除形成於一鍺半導體元件的鍺次氧化物，該鍺半導體元件具有一鍺半導體基材與一形成於該鍺半導體基材表面的高介電常數材料，該鍺次氧化物為形成於該鍺半導體基材與該高介電常數材料之間，該移除方法包含：

步驟 A，準備一超臨界流體組成物，該超臨界流體組成物包括一種二氧化碳超臨界流體和一氧化劑，且以該二氧化碳超臨界流體的體積百分比為 100% 計，該氧化劑的體積百分比不大於該二氧化碳超臨界流體體積的 5~10%；及

步驟 B，在溫度不高於 200°C 的條件下，利用該超臨界流體組成物處理該鍺半導體元件，令該氧化劑與該高介電常數材料及鍺次氧化物之間產生氧化還原反應，而將形成於該鍺半導體基材與高介電常數材料之間的鍺次氧化物移除，即完成該方法。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述鍺次氧化物移除方法，其中，該氧化劑選自水、過氧化氫，或其中一組合。
3. 依據申請專利範圍第 1 項所述鍺次氧化物移除方法，其中，該步驟 A 的超臨界流體組成物還包含一用於促進該二氧化碳超臨界流體與水的溶解度的促溶劑，且該促溶劑的體積百分比不大於該二氧化碳超臨界流體體積的 10%。
4. 依據申請專利範圍第 3 項所述鍺次氧化物移除方法，其

中，該促溶劑與該氧化劑的體積比值介於 0.5~2 之間。

5. 依據申請專利範圍第 1 項所述鍺次氧化物移除方法，其中，該促溶劑選自甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇，或前述其中一組合。
6. 依據申請專利範圍第 1 項所述鍺次氧化物移除方法，其中，該二氧化碳超臨界流體是維持在溫度不小於 30°C 且壓力介於 1170psi~3500psi 之間。
7. 依據申請專利範圍第 1 項所述鍺次氧化物移除方法，其中，該步驟 B 是在溫度介於 100°C~200°C 的條件下利用該超臨界流體組成物處理該半導體基材。

八、圖式：

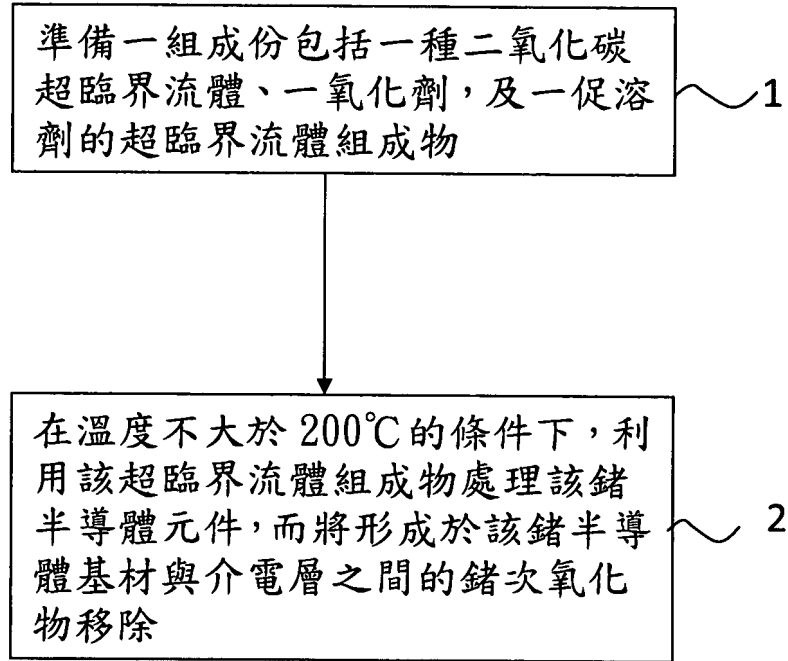


圖 1

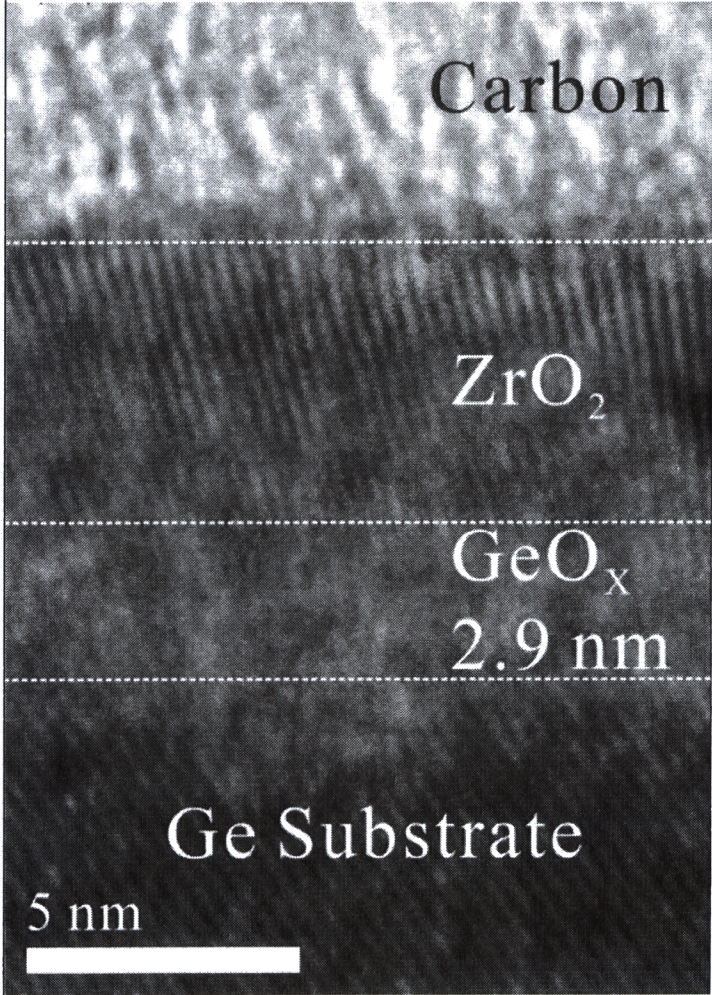


圖 2

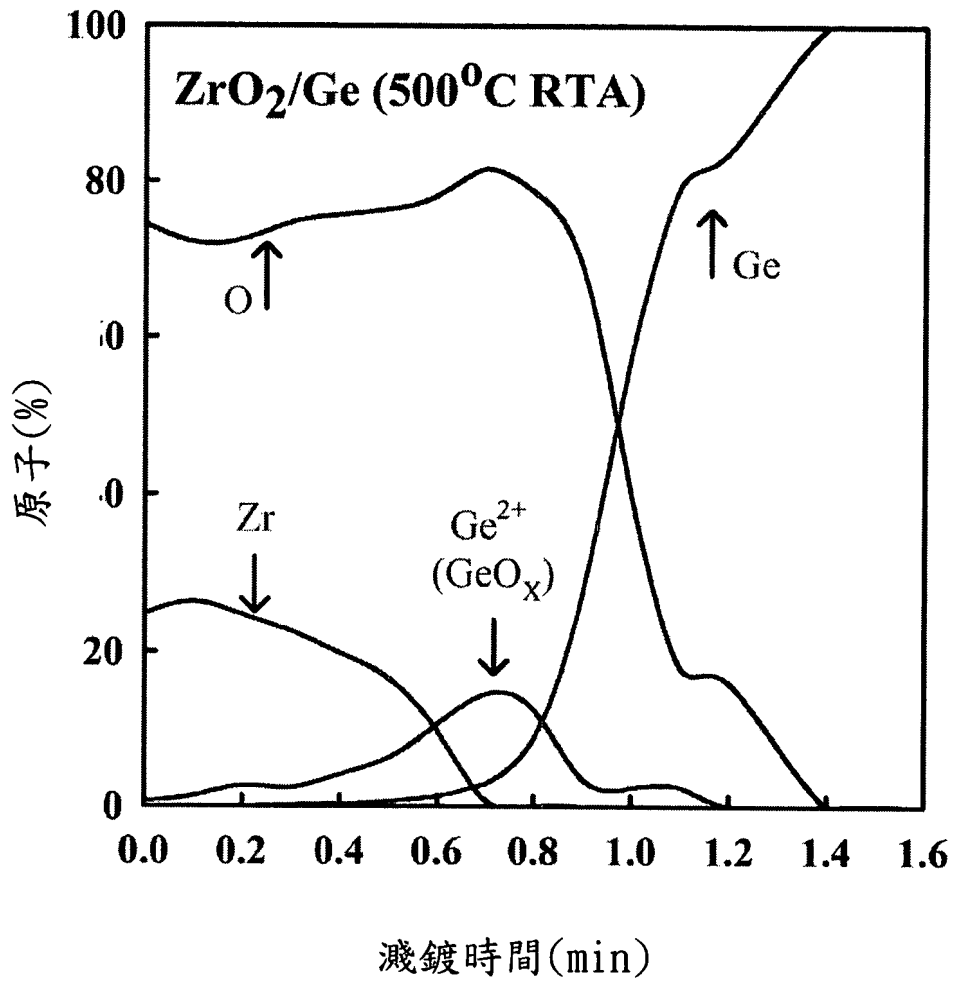


圖 3

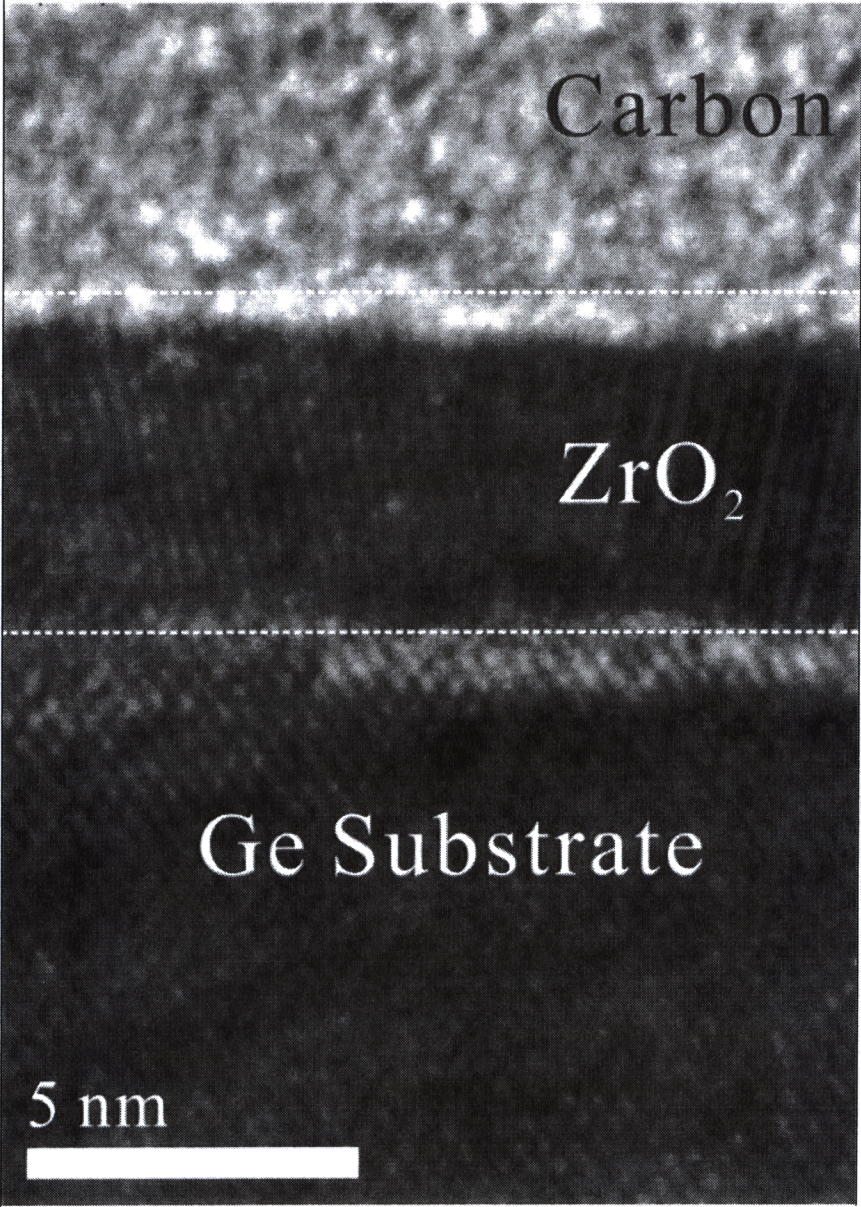


圖 4

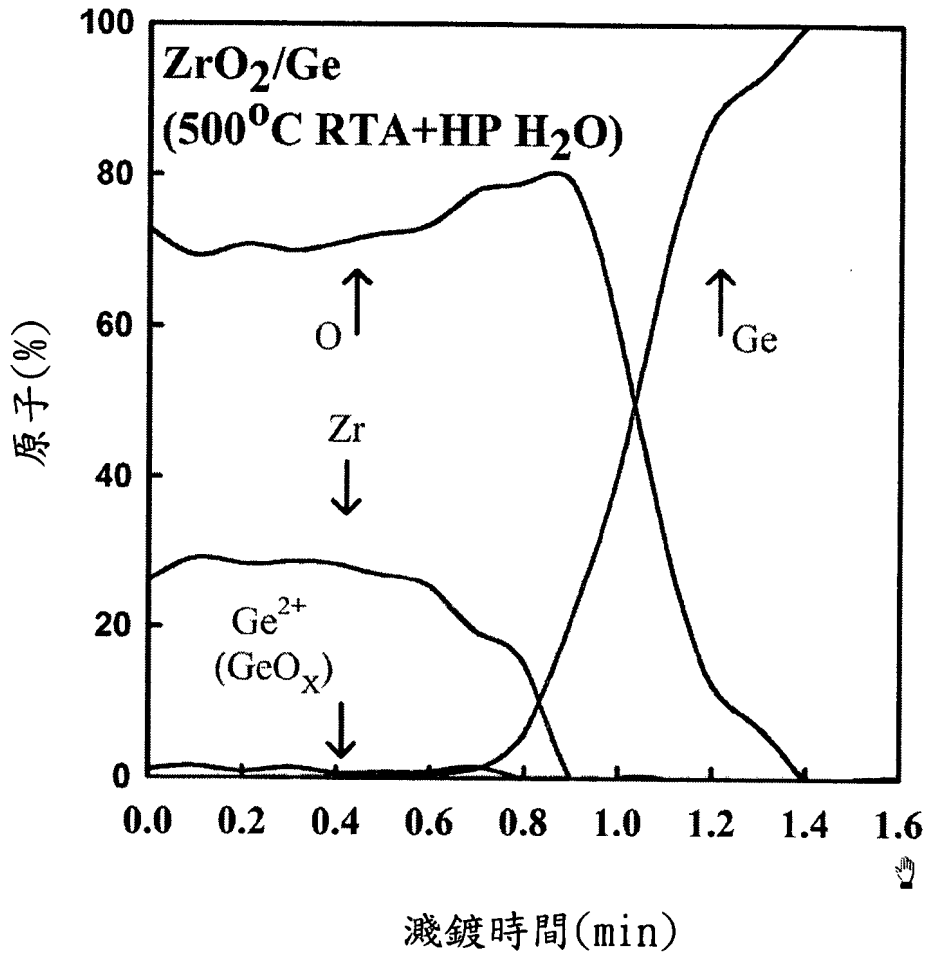


圖 5

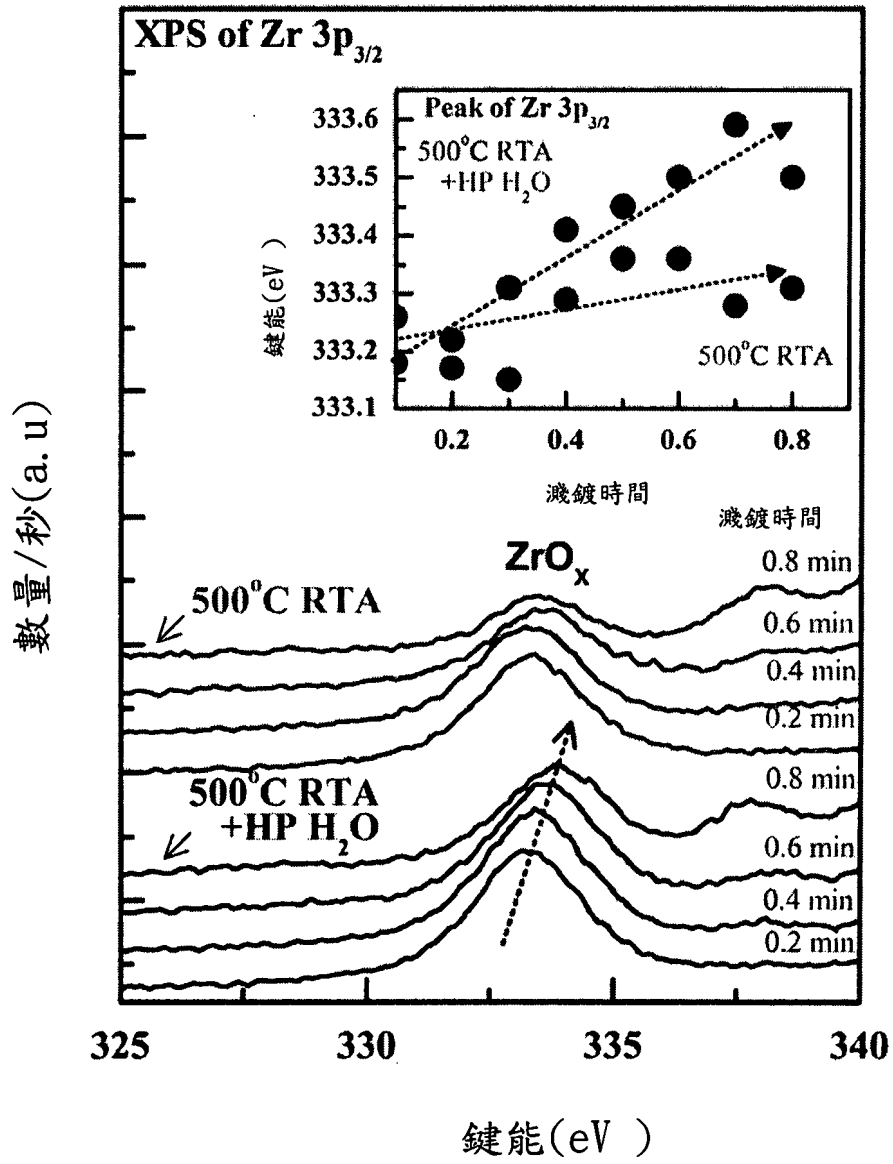


圖 6

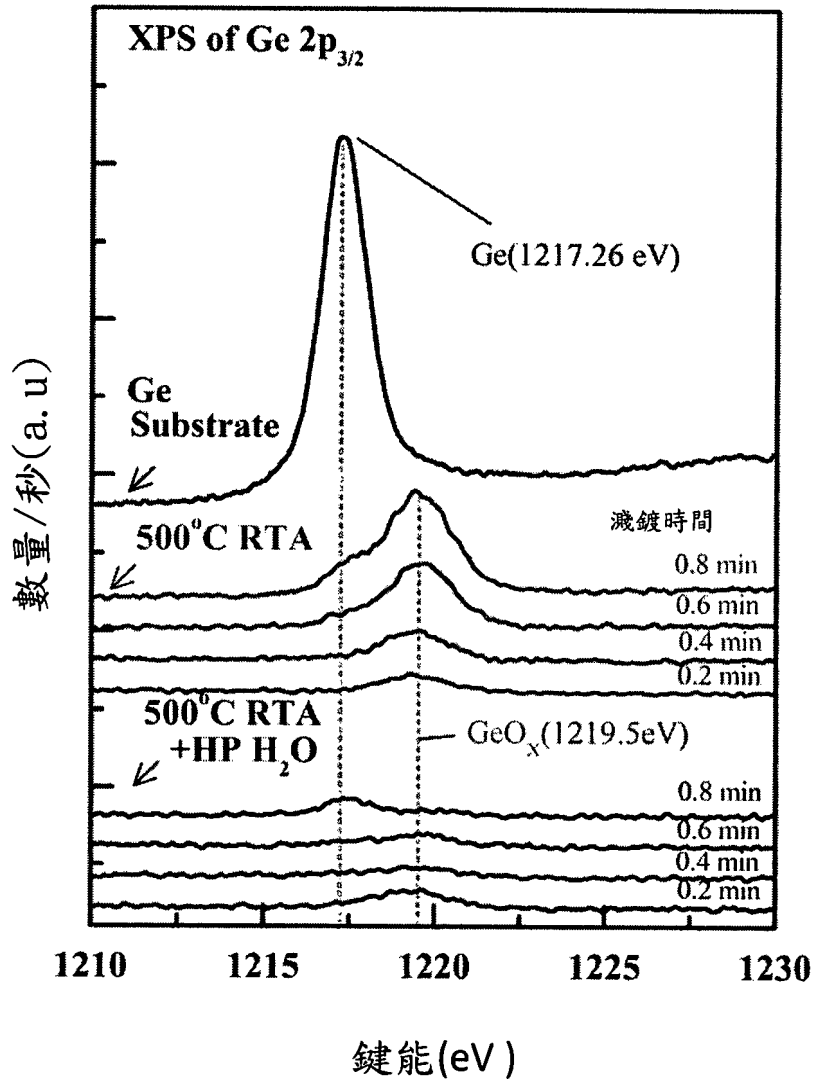


圖 7

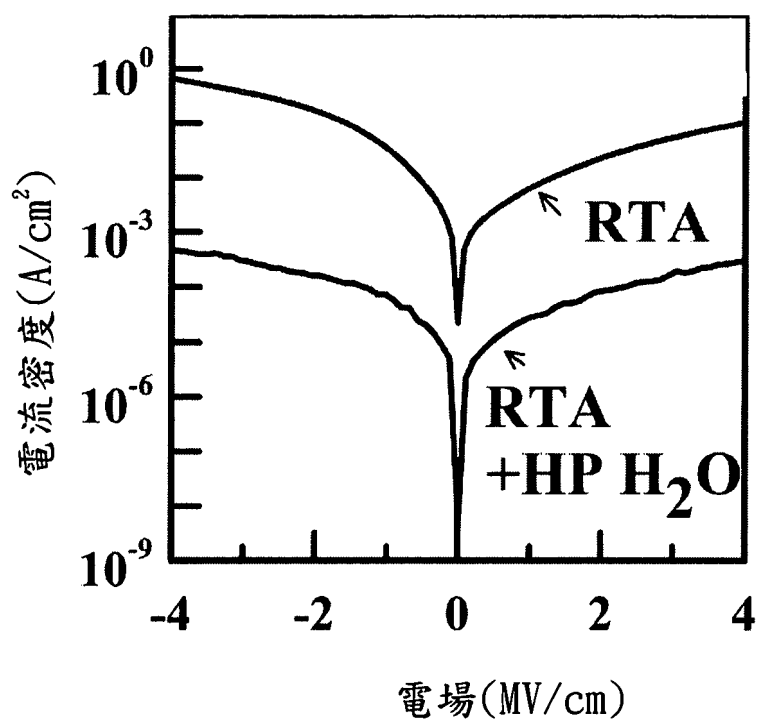


圖 8