

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

93123465

※ 申請日期：

93.8.5

※IPC 分類：

C23C 18/16

一、發明名稱：(中文/英文)

以液相沉積成長二氧化鈣薄膜之方法

PROCESS FOR GROWING FILM OF HAFNIUM DIOXIDE BY LIQUID PHASE
DEPOSITION

二、申請人：(共 1 人)

姓姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文)

張俊彥/Chun-Yen Chang

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國/R.O.C

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 蕭智文/Chin-Wen Hsiao

2. 羅正忠/Jen-Chung Lou

3. 陳昶維/Chang-Wei Chen

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 3. 中華民國/R.O.C

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：
本案未在國外申請專利

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明關於利用液相沉積法以成長具有高介電常數之絕緣膜，特別是二氧化鈺絕緣層之方法，包括：

- (a) 將二氧化鈺 (HfO_2) 粉末加入氫氟酸 (HF) 溶液中，形成氫氟鈺酸鹽 ($\text{H}_x\text{Hf}_y\text{F}_z$) 溶液，並於低溫下加以攪拌溶解，使成爲飽和溶液；
- (b) 加入去離子水於該飽和溶液中，使其成爲過飽和溶液；
- (c) 將矽基板置入該過飽和溶液中，由於化學逆反應，可沉積高介電常數二氧化鈺 (HfO_2) 薄膜於該矽基板上。

六、英文發明摘要：

This invention relating to process using liquid phase deposition to form film of high dielectric material, particularly hafnium dioxide, which comprises:

- (1) applying powdered hafnium dioxide into solution of hydrogen fluoride for preparing solution of $\text{H}_x\text{Hf}_y\text{F}_z$ salts, and stirring the solution at low temperature to dissolve the salts to a saturated state;
- (2) adding de-ion water into said saturated solution and making it be a super-saturated state;
- (3) applying a silicon substrate into the super-saturated solution and depositing high dielectric hafnium dioxide on the surface of the substrate due to reversed chemical reaction in said solution.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 2 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 氫氟酸溶液
- 2 二氧化鈺粉末
- 3 氫氟鈺酸鹽溶液
- 4 液相沉積之二氧化鈺薄膜

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

(一)發明所屬之技術領域

本發明提供一種新穎的半導體製程技術，其利用液相沉積法以成長具有高介電常數之絕緣膜，可以廣泛地應用在任何半導體元件，特別是微小化技術相關之製作。

(二)先前技術

隨著積體電路密度不斷的提升，電晶體元件尺寸必須跟著微縮化，其中電晶體之閘極二氧化矽絕緣層的厚度薄化是最重要的關鍵技術；然而，當二氧化矽絕緣層厚度薄化以維持足夠的元件驅動電流時，其穿隧電流大幅增加並導致閘極端的大量漏電流，而使得元件之特性變差。因此，以高介電常數材料來取代傳統的二氧化矽絕緣膜，作為金氧半場效電晶體之閘極絕緣層，將使其在維持足夠的元件驅動電流條件下，能增加厚度並同時降低閘極之漏電流。

一般高介電常數絕緣膜之沈積方法大多採用氣相沉積，包括濺鍍、化學氣相沉積（例如有機金屬化學氣相沉積和原子磊晶成長法）等方式。已公告之 US 6,486,080 號專利案揭示一種傳統 CVD 方法，其以各種不同的金屬化合物作為先驅物，來成長高介電常數之金屬氧化物；再者，US 6,420,279 號專利案係使用原子磊晶成長法（Atomic Layer Epitaxy, ALD, 或稱 ALCVD），來成長高介電常數薄膜，其主要以氣-固相化學反應方式，使氣相金屬先驅物與基板表面之官能基鍵結（共價鍵為主），而達到基板表面飽和狀

態 (Surface Saturation)。

另外，T. Shimizu, et al. 於 IWGI 2001, Extended Abstracts of International Workshop (Page(s): 196 -198) 所發表之文獻 "Metalorganic chemical vapor deposited thin films of high-k La-oxides Gate Insulator" 揭示一種利用有機金屬化學氣相沉積法 (MOCVD) 成長氧化釷 (La_2O_3) 高介電常數薄膜，其經由氣流傳輸反應物到基板上，以氣閥控制氣流，藉由氣體管路系統特殊設計，去除管路的暗空間，並降低成長速率，最後達到超結晶格子結構的成長需求；MOCVD 有利於大量生產，但卻不易控制厚度，其使用之金屬有機先驅物為 $\text{La}(\text{dpm})_3$ ，沉積溫度為 650°C 、沉積壓力為 2 Torr，所需之沈積溫度高、其膜厚控制不易、設備與製程複雜且成本昂貴。

因此，綜上習用以氣相沉積高介電常數絕緣膜之方法，存在著普遍性的缺點，包括其製程之複雜性高、製程條件嚴苛（例如需要高真空度及沉積溫度）、設備昂貴及製程成本高、所沉積之薄膜純度差，及對矽基板會造成輻射傷害等問題。相對地，液相沈積法較氣相沉積法具有製程簡單、沈積溫度低以及成本低廉等優點，已被廣泛運用於沈積高品質的二氧化矽薄膜。

已知液相沈積法應用於沈積高品質的二氧化矽薄膜，但不是具高介電常數材料（如絕緣層）的技術，包括 US 6,153,539 及中華民國專利公告第 388073 號等，揭示在砷化鎵基板上沈積二氧化鈦 (TiO_2) 薄膜，以獲得二氧化鈦

特殊之光電性質，並應用於波導管（Wave guide）、光學濾色鏡（Optic-filter）等領域。再者，US 5,766,692 揭示在基板上沈積氮氧化矽（SiON）膜，其特點是改善了二氧化矽對於金屬離子屏障性。

有關氮氧化矽膜之沉積，由於氮化矽之密度較高，使金屬離子（如鈉、鉀）不易移動，因此解決金屬離子進入膜內之方法，一般常採用氮化處理，即沉積氮化矽來作為金屬離子之障壁，以達到減少膜內金屬離子之目的。

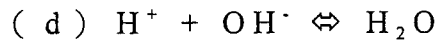
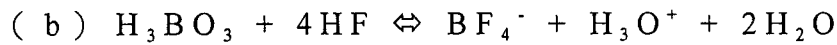
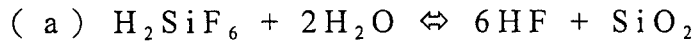
(三)發明內容

本發明主要目的是利用液相沉積法成長具有高介電常數材料，例如二氧化鈦 (HfO_2)，二氧化鋯 (ZrO_2)，氧化鋁 (Al_2O_3) 形成絕緣膜以應用於電晶體中之閘極絕緣層，使電晶體有大的驅動電流與較小的漏電流與介面的缺陷密度 (interface trap density)；該具有高介電常數材料將用以取代二氧化矽薄膜。

為達成本發明目的，即提供一種液相沈積法以成長具有高介電常數絕緣膜之方法，其包括下列步驟：

- (I) 提供二氧化鈦粉末並加入氫氟酸溶液中，經加以攪拌，然後過濾，靜置而形成飽和之氫氟鈦酸鹽溶液；
- (II) 加入去離子水於該飽和氫氟鈦酸鹽溶液中，使其過飽和，以得到成長溶液；
- (III) 將矽基板置入步驟 (II) 所得之成長溶液中，該過飽和溶液中藉由化學逆反應，以沈積高介電常數之二氧化鈦絕緣膜於矽基板上。

在 M. K. Lee, et al. 所發表的研究 "Characteristics of Oxynitride Prepared by Liquid Phase Deposition" (J. Electrochem. Soc. 148, 2001, Page(s):F1-F4) , 係揭示以液相沉積成長氮氧化矽 (SiON) 薄膜之方法 , 其使用氨水 (NH₄OH_(aq))、六氟矽酸 (H₂SiF₆) 以及硼酸 (H₃BO₃) 的混合水溶液 , 存在著如下之反應平衡式 (a) ~ (d) :



其中 , (a) 當首先加入二氧化矽 (SiO₂) 至六氟矽酸 (H₂SiF₆) 中 , 六氟矽酸 (H₂SiF₆) 並與 H₂O 形成二氧化矽之飽和溶液 ; (b) 硼酸 (H₃BO₃) 與氫氟酸 (HF) 之反應會消耗掉氫氟酸 , 使得六氟矽酸溶液變成二氧化矽之過飽和溶液 ; (c) 氨水 (NH₄OH) 會分解成銨離子 (NH₄⁺) 與氫氧根離子 (OH⁻) ; (d) 另一方面 , 氫氧根離子與氫離子 (H⁺) 結合成水分子 。 因此水分子 H₂O 數量之變動將導致全反應式 (a) ~ (d) 之反應右移而形成二氧化矽沉積 , 且銨離子則進入二氧化矽薄膜中 , 於經過退火處理之後 , 將可得到氮氧化矽 (SiON) 薄膜。

然而 , 本發明之步驟包括 :

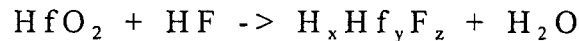
- (I) 提供二氧化矽粉末並加入氫氟酸溶液中 , 經加以攪拌 , 然後過濾 , 靜置而形成飽和之氫氟矽酸鹽溶液 ;
- (II) 加入去離子水於該飽和氫氟矽酸鹽溶液中 , 使其過

飽和，以得到成長溶液；

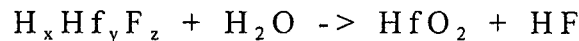
(III) 將矽基板置入步驟 (II) 所得之成長溶液中，該過飽和溶液中藉由化學逆反應，以沈積高介電常數之二氧化鈦絕緣膜於矽基板上。

由於類似 M. K. Lee, et al. 所發表的研究，特別是水分子數量變異對於整體反應方向之影響，因此本發明人提議暫將本發明中步驟 (I) 及步驟 (II)，即沉積具高介電常數之二氧化鈦絕緣膜之反應機構推定如下：

步驟 (I) 之反應方程式為：



步驟 (II) 之反應方程式為：



雖然本發明之反應機制類似於 M. K. Lee, et al. 所發表的研究，但不同的是，該研究欲形成氮氧化矽 SiON、SiO₂ 薄膜，即沉積氮化矽來作為金屬離子之障壁，以達到減少膜內金屬離子之目的；然而本發明所欲得到的卻是具有高介電常數的二氧化鈦薄膜而非 SiON 薄膜、且本發明二氧化鈦薄膜之介電常數亦明顯高於習知 (不同薄膜材料之介電常數列於表一)，並作為應用在任何半導體元件，特別是微小化技術相關之製作。

表一

材料	介電常數
SiO ₂	3.9
SiON	3.9~4
Si ₃ N ₄	4~7
Al ₂ O ₃	11~13
Ta ₂ O ₅	25
ZrO ₂	12~20
HfO ₂	18~40
La ₂ O ₃	21

(四)實施方式

請參閱第 2 圖所示，係為本發明在矽晶片上成長二氧化鈣薄膜之液相沉積方法之實驗流程圖，其係於在 49 wt% 的氫氟酸溶液中，在室溫之下將二氧化鈣粉末溶解於其中，使其成為氫氟鈣酸鹽溶液，並且不斷的攪拌讓二氧化鈣粉末能完全溶解於氫氟酸溶液中，直到形成飽和的氫氟鈣酸鹽溶液後，將飽和的氫氟鈣酸鹽溶液以濾紙或過濾器過濾溶液中一些尚未完全溶解的二氧化鈣粉末，得到更純化的氫氟鈣酸鹽溶液。將經過洗淨後的矽晶片放入純化的氫氟鈣酸鹽溶液，然後加入去離子水，使得飽和的氫氟鈣酸鹽溶液變成過飽和的氫氟鈣酸鹽溶液，進而析出二氧化鈣，使得矽晶片上沉積出二氧化鈣的薄膜。

(五)圖式簡單說明

第 1 圖 為半導體電晶體構造圖，為二氧化矽閘極絕緣層及沉積著複晶矽閘極。

第 2 圖 為根據本發明之液相沉積法 (LPD) 成長高介電常數絕緣層之流程方塊圖。

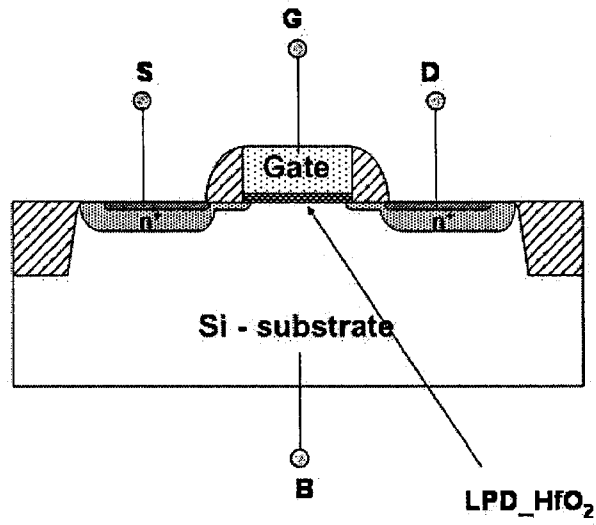
元件代表符號說明

- 1 氫氟酸溶液
- 2 二氧化鉛粉末
- 3 氫氟鉛酸鹽溶液
- 4 液相沉積之二氧化鉛薄膜

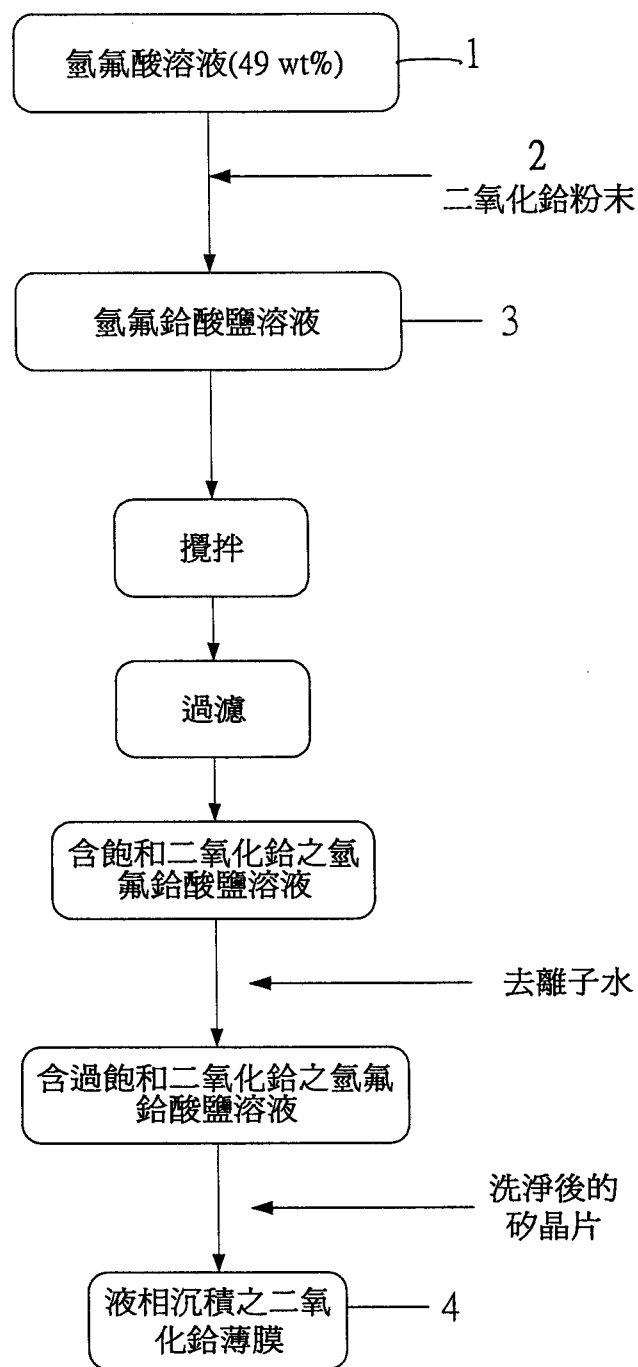
十、申請專利範圍：

1. 一種以液相沉積法成長二氧化鈺絕緣層之方法，包括：
 - (a) 將二氧化鈺 (HfO_2) 粉末加入氫氟酸 (HF) 溶液中，形成氫氟鈺酸鹽 ($\text{H}_x\text{Hf}_y\text{F}_z$) 溶液，並於低溫下加以攪拌溶解，使成爲飽和溶液；
 - (b) 加入去離子水於該飽和溶液中，使其成爲過飽和溶液；
 - (c) 將矽基板置入該過飽和溶液中，由於化學逆反應，可沉積高介電常數二氧化鈺 (HfO_2) 薄膜於該矽基板上。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，藉由調整各溶液濃度及體積，以控制成長速率及薄膜折射率。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，藉由調整成長溫度，以控制成長速率及薄膜折射率。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，藉由調整成長時間，以達到需求之薄膜厚度。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中矽基板可被其他材料取代。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更可加入其他酸至溶液中。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中其他酸包括硼酸或硝酸。

十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖