201535521

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201535521 A

(43)公開日： 中華民國 104 (2015) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：104101966 (22)申請日： 中華民國 104 (2015) 年 01 月 21 日

(51)Int. Cl.： *H01L21/3205(2006.01)*

(30)優先權：2014/03/04 世界智慧財產權組織 PCT/FI2014/050155

(71)申請人：皮寇桑公司 (芬蘭) PICOSUN OY (FI)
芬蘭

(72)發明人：黎 微明 LI, WEI-MIN (FI)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 16 頁

(54)名稱

鍺沈積技術

DEPOSITION OF GERMANIUM

(57)摘要

一種沈積鍺於一基板上的方法，包含在一腔內以一含鍺前體和一還原或氧化前體連續地暴露該基板於至少一沈積循環(deposition cycle)。

A process of depositing germanium on a substrate comprising sequentially exposing in at least one deposition cycle the substrate inside a chamber with a Ge-containing precursor and a reducing or oxidizing precursor.

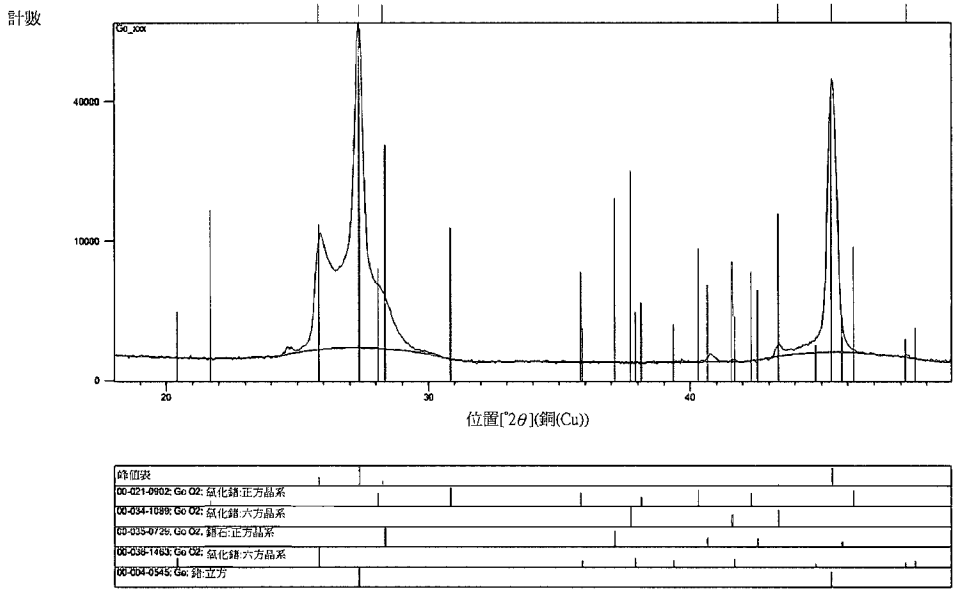


圖1

201535521
201535521

發明摘要

※ 申請案號：104101966

※ 申請日：104.1.21　　※IPC 分類：H01L 21/3205 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鍺沈積技術
DEPOSITION OF GERMANIUM

【中文】

一種沈積鍺於一基板上的方法，包含在一腔內以一含鍺前體和一還原或氧化前體連續地暴露該基板於至少一沈積循環(deposition cycle)。

【英文】

A process of depositing germanium on a substrate comprising sequentially exposing in at least one deposition cycle the substrate inside a chamber with a Ge-containing precursor and a reducing or oxidizing precursor.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

(110.6095)【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

鍺沈積技術
DEPOSITION OF GERMANIUM

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於以原子層沈積技術(ALD)於基板上沈積鍺及氧化鍺的方法。

【先前技術】

發明背景

[0002]原子層外延或磊晶法(ALE)爲托莫．桑陀拉(Tuomo Suntola)博士於1970年代初期所發明。此方法另一通用名稱爲原子層沈積技術(ALD)，其現今已被用於代替ALE之稱呼。ALD是一種特殊化學沈積法，其基於循序導入至少兩種活性前體物(reactive precursor species)到至少一基板上。

[0003]一基本ALD沈積循環是由四個序列性步驟所組成：脈衝A、驅淨A、脈衝B和驅淨B。脈衝A典型由金屬前體蒸汽構成，而脈衝B則爲氮或氧前體蒸汽。惰性氣體(例如氮或氬)以及一真空泵被用於驅淨氣態反應副產物和來自反應空間(reaction space)之殘餘反應物分子。一沈積序列包含至少一沈積循環。沈積循環係經反覆進行直至該沈積序列已產生所欲厚度的薄膜爲止。

[0004]前體物質經由化學吸附作用而對經加熱之表面的反應部位形成化學鍵。反應條件通常經安排以使得在一次前體脈衝(precursor pulse)期間，有不超過一分子單層或原子單層的固體材料形成在表面上。因此，其生長過程爲自終止式(self-terminating)，亦即飽和生長(saturative growth)。例如，第一前體可包括配體(ligands)，其保持附接於吸附物(adsorbed species)並使表面飽和，這避免了進一步的化學吸附。反應空間溫度被維持在高於凝結溫度以及低於所用前體的熱分解溫度下，以使化學吸附於基板上之前體分子物質基本上爲完好的。此化學吸附步驟通常跟隨著一第一驅淨步驟(驅淨A)，在該步驟中過量的第一前體及可能的反應副產物被移出反應空間。第二前體蒸汽然後被導入該反應空間中。第二前體分子通常與第一前體分子之吸附物反應，從而形成所欲的薄膜材料。一旦經吸附的第一前體已全數消耗，則該生長終止。過量的第二前體蒸汽及可能的反應副產物蒸汽然後被第二驅淨步驟(驅淨B)所移除。然後重複此循環直至薄膜生長至所欲厚度時爲止。

[0005]鍺由於其具有極高的遷移率(mobility)以及通常具有極佳的輸送特性，因此爲一種用於半導體和光電元件的理想候選材料。相較於矽或鍀，鍺較爲規整以及具有較佳遷移率而使其利於作爲例如矽或鍺類電晶體中的閘極氧化層。

[0006]儘管例如半導體工業對鍺沈積技術有極大的興

趣，用於沈積鍺之ALD方法仍未成功過。因此，仍亟需一種用於沈積鍺和氧化鍺層於各種基板上之工業上能應用的方法。

【發明內容】

發明概要

[0007]根據本發明之第一態樣，提供一種沈積鍺於一基板上的方法，包含在一腔內以一含鍺前體和一還原或氧化前體序列式暴露該基板於至少一沈積循環。

[0008]根據某些示範性具體實施例，本發明提供一種於基板上沈積鍺元素(Ge)或二氧化鍺(GeO_2)的方法，該沈積方法包含在一沈積腔內分別以鍺前體和還原或氧化氣體序列式暴露該基板於至少一沈積循環。

[0009]在某些示範性具體實施例中，該基板之序列式暴露包含進行一沈積序列，其包括鍺前體脈衝之至少一沈積循環；一以惰性氣體之驅淨；還原或氧化脈衝；以及一以惰性氣體之驅淨。因此，在某些示範性具體實施例中，該至少一沈積循環包含：

a. 含鍺前體脈衝；

b. 以一惰性氣體驅淨；

c. 還原或氧化脈衝；以及

d. 以一惰性氣體驅淨。

[0010]在某些示範性具體實施例中，步驟c中該還原前體係選自由H_2和氫游離氣所構成之群組。

[0011]在某些示範性具體實施例中，使用H_2作爲沈積

循環步驟c中的還原脈衝，其數量在與一惰性氣體的混合物中爲約4-100%，較佳爲約5-50%，最佳爲約15%(體積/體積)。

[0012]在某些示範性具體實施例中，步驟c之氧化前體係選自O_2、O_3、H_2O_2、氧游離氣、水和水游離氣。

[0013]ALD內的循序自飽和表面反應會在沈積腔內的基板上產生所欲塗層。因此，在某些示範性具體實施例中，該基板藉由利用ALD來塗覆以使基板之基本上全部表面被暴露至反應物而塗覆。

[0014]本發明之用於以鍺或氧化鍺來沈積基板的方法，可利用WO 2009/144371中所描述之裝置來進行。

[0015]根據本發明之第二態樣，提供一種使用四(二甲胺基)鍺於原子層沈積法的用途。

[0016]在某些示範性具體實施例中，所述原子層沈積法是用於沈積一矽基板。

[0017]根據本發明之第三態樣，提供一種鍺沈積物件(Ge deposited article)，其係藉由第一態樣或其具體實施例之方法來塗覆一作爲基板的未沈積物件所製成。

[0018]本發明非限制性實例之各種態樣和具體實施例已描述如上。上述具體實施例僅用於解釋可被用於執行本發明的擇定態樣或步驟。一些具體實施例僅供對應於本發明的某些實例態樣。應瞭解對應的具體實施例亦可被應用於其他實例之態樣。可形成具體實施例的任何適當組合。

[0019]因此，下述詳細說明並非用於限制性的意義，

且本發明之範圍僅由隨附之申請專利範圍所定義。

【圖式簡單說明】

[0020]

圖1是一XRD圖，提供使用本發明之沈積方法的沈積數據。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0021]下列說明中，原子層沈積(LAD)技術係被用於製作在基板上的Ge或GeO_2塗層。ALD沈積的基本原理已爲技術人員所習知。如上所述，ALD是一種循序導入至少兩種活性前體物到至少一基板的特殊化學沈積法。本發明之方法同樣適用於塗佈超過一個以上相同或不同類型的基板。該至少一基板被暴露於一反應腔內的短暫分隔前體脈衝以藉由序列式自飽和表面反應而將材料沈積於基板表面上。在此申請書的上下文中，ALD一詞包含所有可應用之ALD類技術以及任何相等或密切相關的工藝，例如分子層沈積(MLD)技術。

[0022]一基本ALD沈積循環係由四個連續步驟所構成：脈衝A、驅淨A、脈衝B和驅淨B。脈衝A由第一前體蒸汽和另一前體蒸汽之脈衝B所構成。惰性氣體和真空泵通常在驅淨A和驅淨B期間被用於驅淨氣態反應副產物及來自反應空間之殘餘反應物分子。一沈積序列包含至少一沈積循環。重複沈積循環直至該沈積序列已產生所欲厚度的薄膜爲止。

[0023]藉由下述說明進一步闡明根據某些示範性具體實施例之ALD法。Ge或GeO_2是來自經加熱的鍺前體和還原/氧化前體而生長在基板上。經加熱的Ge前體源是被加熱到一擇定的來源溫度，以產生在約0.1-10Torr下足以傳遞到反應腔的Ge前體蒸汽壓。在一些使用熱敏性前體或基板的具體實施例中，較有利的是在盡可能低溫下蒸發該前體，以避免前體或基板不必要的分解，同時仍可產生用於覆蓋整個基板表面之足夠大量的前體蒸汽量。一技術人員能夠根據特定前體和基板調整該所需溫度。

[0024]於低壓下之揮發性前體的優勢，是低壓會增加氣體分子的擴散速度，而有助於儘早回復其平衡蒸氣壓。

[0025]在某些示範性具體實施例中，該第一前體係選自由下列所構成之群組：四(二甲胺基)鍺及脒基鍺之衍生物、烷基鍺；烷基鹵化鍺；四甲基鍺、$(CH_3)_3GeCl$；β-二酮酸鍺、乙醯基丙酮酸鍺和鹵化鍺。該第二前體係選自由下列所構成的群組：H_2、氫游離氣，以及O_2、O_3、H_2O_2、氧游離氣、水和水游離氣。

[0026]在某些示範性具體實施例中，具有結構式$[(CH_3)_2N]_4Ge$的四(二甲胺基)鍺，被用於原子層沈積法。

[0027]在某些示範性具體實施例中，四(二甲胺基)鍺係被用作爲第一前體，且第二前體爲O_3。其可獲得下列沈積反應：

$[(CH_3)_2N]_4Ge + O_3 \rightarrow GeO_2 +$ 副產物

在某些示範性具體實施例中，具有結構式$[(CH_3)_2N]_4Ge$的

四(二甲胺基)鍺被使用作爲第一前體，而第二前體爲H_2。

[0028]其可獲得下列沈積反應：

$[(CH_3)_2N]_4Ge + H^* \rightarrow Ge +$ 副產物

H*指基團、游離氣和其他能量體(energetic species)。

[0029]在此方法中作爲第二前體之氫氣的數量可爲各式各樣。以在一惰性載體氣體內之氫氣體積計，此態樣中H_2的適當量爲4%-100%。H_2的數量可爲約4%-90%、約4%-80%、約4%-70%、約4%-60%、約4%-50%、約4%-40%、約4%-30%、約4%-20%、約4%-10%、約10%-90%、約10%-80%、約10%-70%、約10%-60%、約10%-50%、約10%-40%、約10%-30%，或約10-20%，例如約95%、90%、85%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%或4%。適當地，該惰性載體氣體可爲N_2或Ar。在使用氫游離氣時，該惰性氣體較佳爲Ar。

[0030]該沈積層之形成可被驗證，例如藉由X光繞射法(XRD)、X-光光子光譜法(XPS)，或X-光反射法(XRR)。

[0031]該沈積方法可在約300°C-約800°C的溫度範圍下進行，例如於約800°C、750°C、700°C、650°C、600°C、550°C、500°C、450°C、440°C、430°C、420°C、410°C、400°C、390°C、380°C、370°C、360°C、350°C、340°C、330°C、320°C、310或300°C。適當的較低溫度是較佳的，此時前體分解的風險較低。

提供下列具體實施例：

[0032]具體實施例1. 一種沈積鍺於一基板上的方法，包含在一腔內於至少一沈積循環中以一含鍺前體和一還原或氧化前體序列式暴露該基板。

[0033]具體實施例2. 根據具體實施例1之方法，其中該至少一沈積循環包含：

a. 含鍺前體脈衝；

b. 以一惰性氣體驅淨；

c. 還原或氧化脈衝；以及

d. 以一惰性氣體驅淨。

[0034]具體實施例3. 根據具體實施例1或2之方法，其中步驟c中該還原前體係選自由H_2和氫游離氣所構成之群組。

[0035]具體實施例4. 根據具體實施例1至3中任一者之方法，其中H_2用於沈積循環之步驟c中作爲還原脈衝，其於一惰性氣體的混合物中的數量爲約4-100%，較佳爲約5-50%，最佳爲約15 %(體積/體積)。

[0036]具體實施例5. 根據具體實施例1或2之方法，其中步驟c中該氧化前體係選自O_2、O_3、H_2O_2、氧游離氣、水和水游離氣。

[0037]具體實施例6. 根據具體實施例1至5中任一者之方法，其中該沈積循環是在約50°C-約800°C的溫度下進行，較佳於約100°C-約500°C，更佳於約300°C-約400°C，最佳於約350°C。

[0038]具體實施例7. 根據具體實施例1至6中任一者之

方法，其中該惰性氣體爲氮或氬，且在使用游離氣前體(plasma precursor)時其惰性氣體爲氬。

[0039]具體實施例8. 根據具體實施例1至7中任一者之方法，其中該含鍺前體在溫度範圍從室溫至200°C下具有一至少1 hPa之揮發性(volatility)。

[0040]具體實施例9. 根據具體實施例1至8中任一者之方法，其中該含鍺前體係選自由烷基鍺、烷基胺鍺、四(二甲胺基)鍺、二酮酸鍺、鹵化鍺和鍺烷氧化物所構成的群組。

[0041]具體實施例10. 根據具體實施例1至9中任一者之方法，其中該基板係一矽基板、鍺基板、III-V半導體、矽氧化物，或氧化鍺基板，或一以無機和有機/聚合物材料爲主的基板。

[0042]具體實施例11. 根據具體實施例1至10中任一者之方法，其中該方法係基於自飽和表面反應。

[0043]具體實施例12. 根據具體實施例1至11中任一者之方法，其中該沈積循環係反覆進行直至具有厚度10至100 nm之沈積層。

[0044]具體實施例13. 一種四(二甲胺基)鍺於原子層沈積法中之用途。

[0045]具體實施例14. 根據具體實施例13之用途，其中該原子層沈積法係用於沈積一矽基板。

[0046]具體實施例15. 根據具體實施例13至14中任一者之用途，其中該用途包含沈積Ge或GeO_2。

[0047]具體實施例16. 一種Ge或GeO_2沈積物件，其係藉由如具體實施例1至12中任一者之方法來藉由塗佈一作爲基板的未沈積物件所製成者。

實例

[0048]下列實例係提供用於說明本發明的各種態樣。其非擬侷限在本發明，本發明係由隨附之申請專利範圍所定義。

實例1-鍺元素的沈積

[0049]四(二甲胺基)鍺和H_2被用作爲沈積Ge於矽基板上的前體。

[0050]使用下述在350℃下的沈積循環，運轉1000次循環。用於前體源管路之適當管路壓力爲1-10 torr，反應容器壓力1-10 torr，惰性載體氣體流速30-300 sccm：

1s $[(CH_3)_2N]_4Ge$/2s N_2/1s 15% H_2於N_2/1s N_2

[0051]如示於圖1中XRD分析所顯示，鍺薄膜被沈積於矽基板上。分析中所看到的少量氧化鍺是大氣中存在氧氣造成沈積鍺層之氧化所致。

[0052]一或多種下列含鍺前體可代替四(二甲胺基)鍺被用於沈積Ge或GeO_2於基板上：烷基鍺、烷基鹵化鍺、烷基鹵化鍺、四甲基鍺、$(CH_3)_3GeCl$、β-二酮酸鍺、乙醯基丙酮酸鍺，以及脒基鍺。適當時，可調整沈積參數，例如溫度以及反應壓力、前體管路壓力等，以適應特定前體。

[0053]上述沈積方法祇要其溫度低於前體之分解溫度

亦可於上文中列舉的各種溫度下進行。

實例2-二氧化鍺的沈積

[0054]四(二甲胺基)鍺和O_3被用作爲沈積GeO_2於矽基板上的前體。

[0055]使用下述在350℃下的沈積循環，運轉1000次循環：

1s $[(CH_3)_2N]_4Ge$/2s N_2/1s O_3/1s N_2

該基板被塗佈以氧化鍺薄膜。

[0056]可使用下列一或多種含鍺前體以代替四(二甲胺基)鍺：烷基鍺、烷基鹵化鍺、烷基鍺、烷基鹵化鍺、四甲基鍺、$(CH_3)_3GeCl$、β-二酮酸鍺、乙醯基丙酮酸鍺，以及脒基鍺。

[0057]上述沈積方法亦可於低於前體之分解溫度在各種溫度下進行。

申請專利範圍

1. 一種將鍺沈積在一基板上的方法，包括在至少一沈積循環中，在一腔內以一含鍺前體和一還原或氧化前體序列式暴露該基板。
2. 如請求項1之方法，其中該至少一沈積循環包含：
   a. 含鍺前體脈衝；
   b. 以一惰性氣體驅淨；
   c. 還原或氧化脈衝；以及
   d. 以一惰性氣體驅淨。
3. 如請求項1或2之方法，其中步驟c中該還原前體係選自由H_2和氫游離氣所構成之群組。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中H_2係使用在該沈積循環之中步驟c中以作爲還原脈衝，其數量爲在與一惰性氣體的混合物中佔約4-100%(體積/體積)，較佳爲約5-50%(體積/體積)，最佳爲約15 %(體積/體積)。
5. 如請求項1或2之方法，其中步驟c中該氧化前體係選自O_2、O_3、H_2O_2、氧游離氣、水和水游離氣。
6. 如請求項1至5中任一項之方法，其中該沈積循環是在約50°C-約800°C的溫度下進行，較佳於約100°C-約500°C，更佳於約300°C-約400°C，以及最佳於約350°C。
7. 如請求項1至6中任一項之方法，其中該惰性氣體是氮或氬，且在使用游離氣前體時該惰性氣體爲氬。
8. 如請求項1至7中任一項之方法，其中該含鍺前體在從室

溫至200°C的溫度範圍下具有一至少1 hPa之揮發性。

9. 如請求項1至8中任一項之方法，其中該含鍺前體係選自由烷基鍺、烷基胺鍺、四(二甲胺基)鍺、二酮酸鍺、鹵化鍺和鍺烷氧化物所構成的群組。

10. 如請求項1至9中任一項之方法，其中該基板係一矽基板、鍺基板、III-V半導體、矽氧化物，或氧化鍺基板，或一以無機和有機/聚合物材料爲主的基板。

11. 如請求項1至10中任一項之方法，其中該方法係基於自飽和表面反應。

12. 如請求項1至11中任一項之方法，其中該沈積循環係反覆進行直至具有厚度10-100 nm之沈積層。

13. 一種四(二甲胺基)鍺於原子層沈積法中之用途。

14. 如請求項13之用途，其中該原子層沈積法係用於沈積一矽基板。

15. 一種鍺沈積物件，其係藉由如請求項1至12中任一項之方法來塗佈一作爲基板之未沈積物件而製成者。

圖式

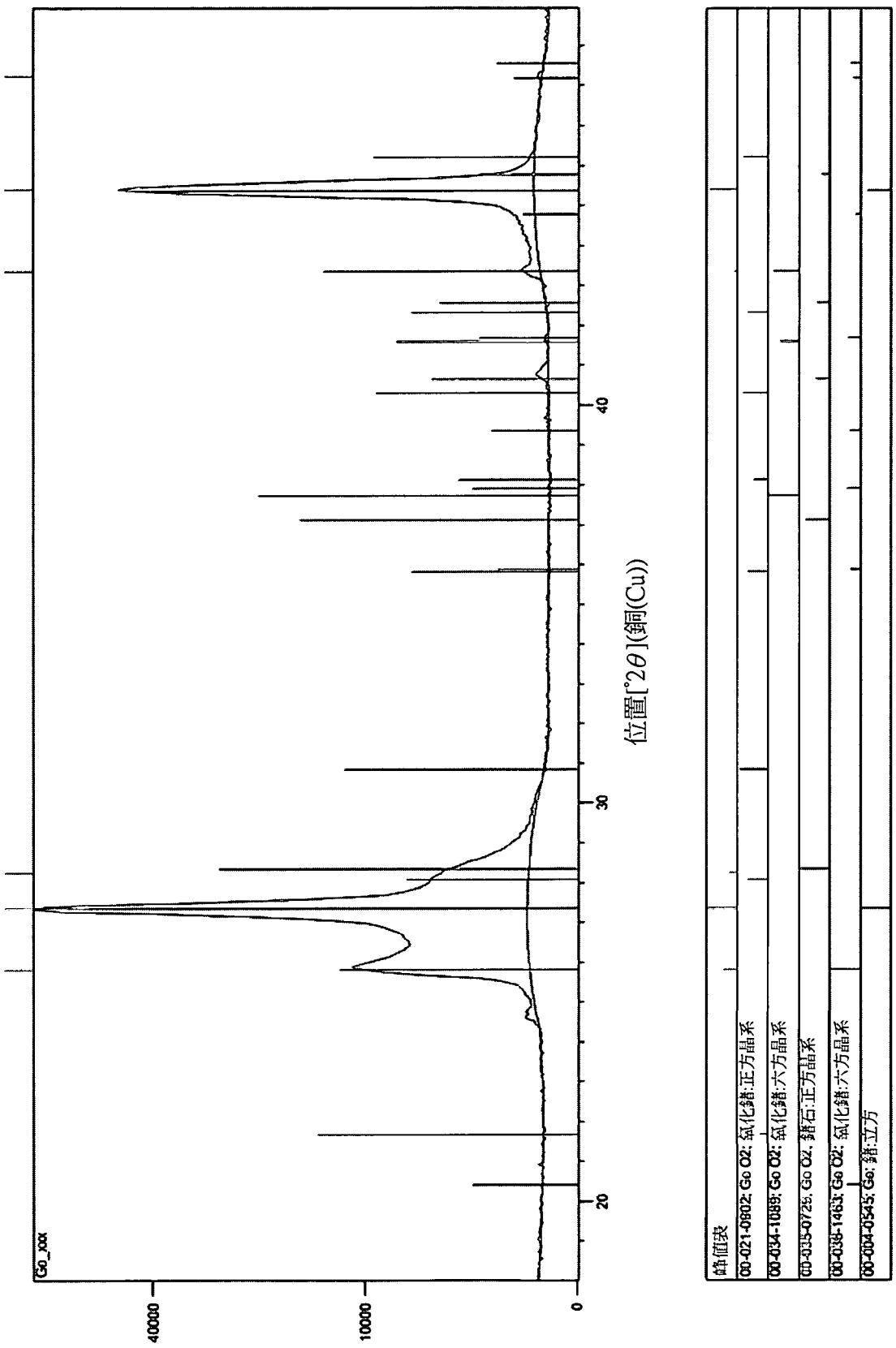

計數
40000
10000
0
20
30
40
位置[°2θ](銅(Cu))
Go_xxx
峰值表
00-021-0802: Go O2: 氧化鍺:正方晶系
00-034-1089: Go O2: 氧化鍺:六方晶系
00-035-0725: Go O2: 鍺石:正方晶系
00-036-1463: Go O2: 氧化鍺:六方晶系
00-004-0545: Ge: 鍺:立方

圖 1