

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 21/20

H01L 21/31 H01L 29/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00135071.4

[43] 公开日 2001 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 1306299A

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00135071.4

[30] 优先权

[32] 1999.12.17 [33] US [31] 09/465,623

[71] 申请人 摩托罗拉公司

地址 美国伊利诺斯

[72] 发明人 俞志毅 王 军

拉文德拉纳特·德鲁帕德

亚历山大·德姆多夫

杰拉尔德·阿兰·哈尔马克

加迈尔·拉姆达尼

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

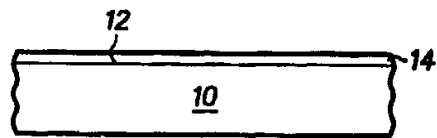
代理人 王永刚

权利要求书 9 页 说明书 5 页 附图页数 4 页

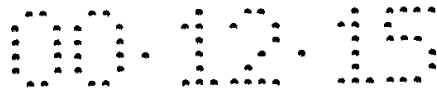
[54] 发明名称 具有结晶碱土金属硅氮化物/氧化物与硅界面的半导体结构

[57] 摘要

一种半导体结构,包括硅衬底(10),一层或多层单晶氧化物或氮化物(26),和硅衬底与一层或多层单晶氧化物或氮化物之间的界面(14),界面由与硅的晶格常数匹配的结晶材料制成。界面包括硅、氮和 $MSiN_2$ 形式的金属的原子层,M 是金属。在第二实施例中,界面包括硅、金属以及 $BaSi[N_{1-X}O_X]_2$ 形式的氮和氧的混合物,其中 M 是金属,X 是 $0 \leq X < 1$ 。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种半导体结构，其特征在于包括：

硅衬底（10）；

一层或多层单晶材料（26）；和

该硅衬底与该一层或多层单晶材料之间的界面（14），所述界面的特征在于与硅晶格常数匹配的结晶材料的原子层，所述结晶材料的特征在于硅、氮和金属。

2. 根据权利要求1的半导体结构，其中，该结晶材料还包括氧。

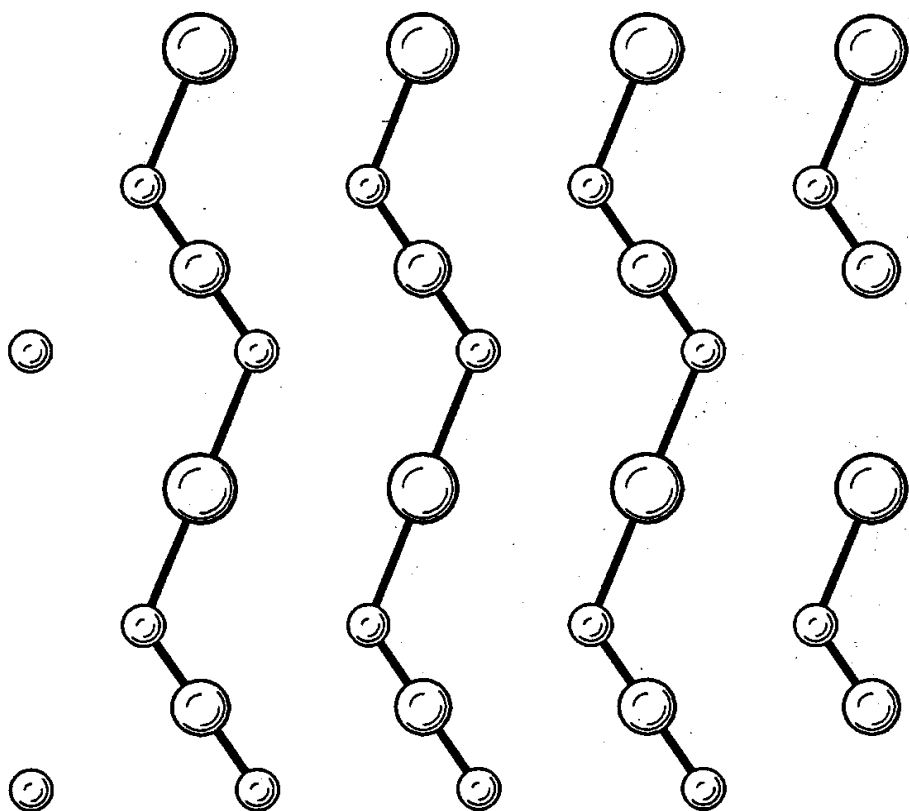
3. 根据权利要求1的半导体结构，其中，所述一层或多层单晶材料包括与界面相邻形成的氮化物层，氮化物层（16）具有与界面中的金属原子相邻并且在〈001〉方向对准的第一氮原子，并且具有与界面中的硅原子相邻并且在〈001〉方向对准的第二氮原子。

4. 根据权利要求1的半导体结构，其中，所述一层或多层单晶材料包括与界面相邻形成的氧化物层，氧化物层具有与界面中的金属原子相邻并且在〈001〉方向对准的第一氧原子，并且具有与界面中的硅原子相邻并且在〈001〉方向对准的第二氧原子。

5. 根据权利要求1的半导体结构，其中，所述一层或多层单晶材料包括与界面相邻形成的氧和氮的混合物，所述混合物具有与界面中的金属原子相邻并且在〈001〉方向对准的第一氮原子或第一氧原子，并且具有与界面中的硅原子相邻并且在〈001〉方向对准的第二氮原子或第二氧原子。

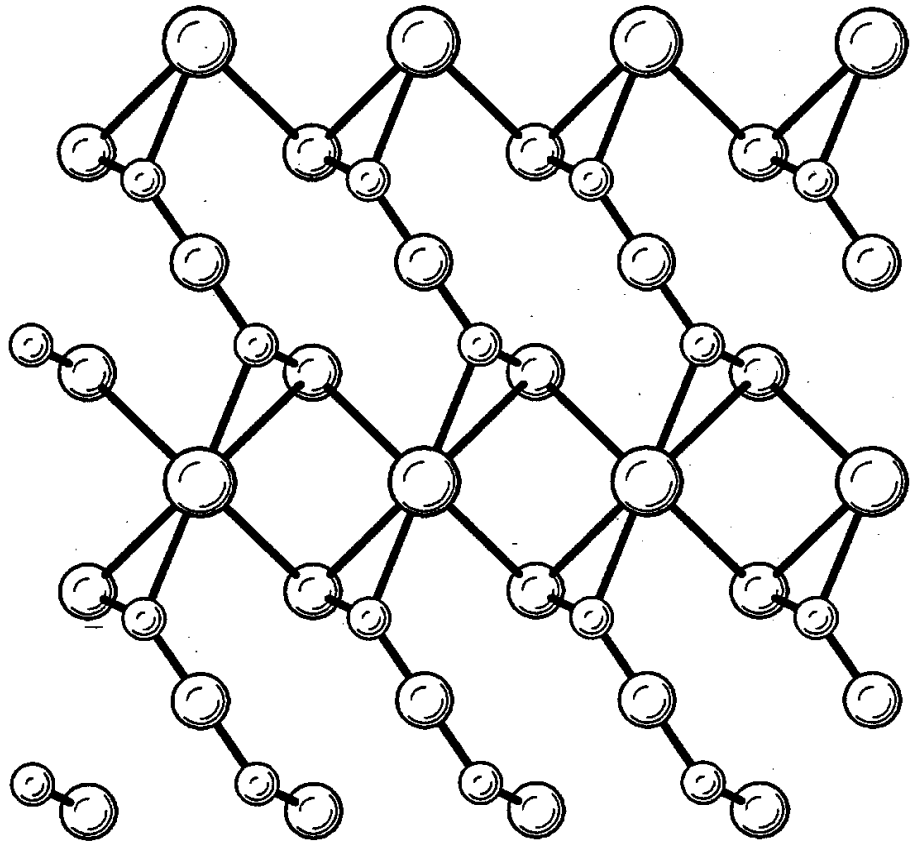
6. 根据权利要求1的半导体结构，其中，界面的原子层具有的结构包含金属原子、硅原子和X原子，从大到小的相对尺寸如图所示，其中X是氮原子或者氮与氧原子组合中的一种：

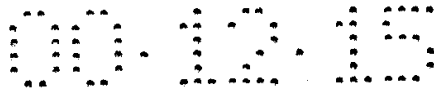
00.12.15



7. 根据权利要求 1 的半导体结构，其中，界面以及与界面相邻的硅衬底的原子层具有的结构包含金属原子、硅原子和 X 原子，从大到小的相对尺寸如图所示，其中 X 是氮原子或者氮与氧原子组合中的一种：

00.12.15





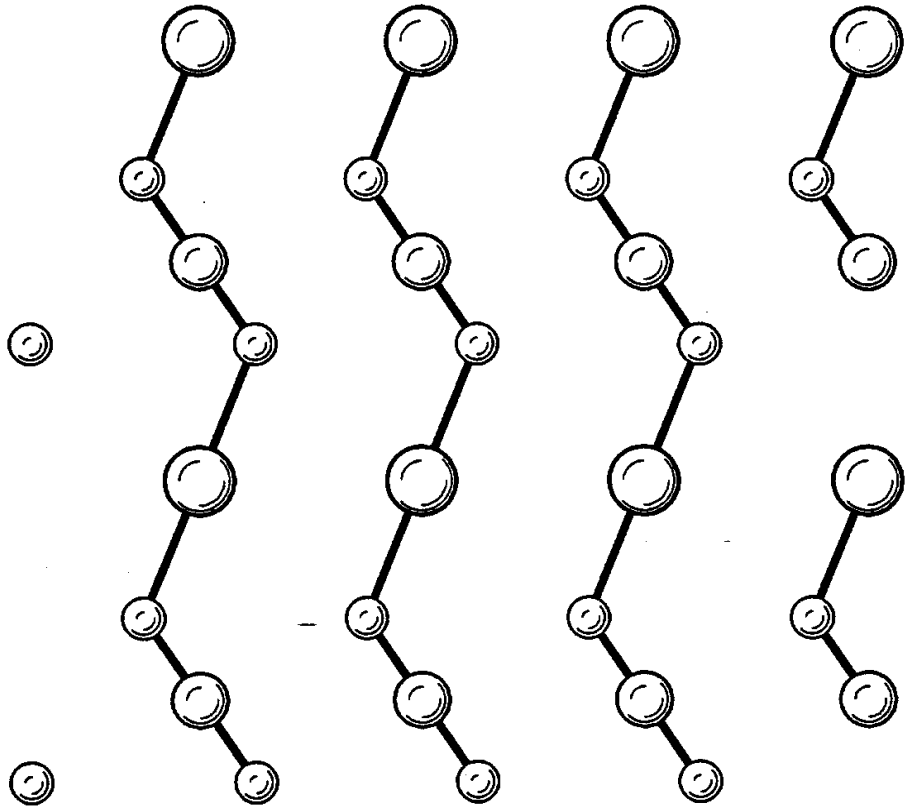
8. 根据权利要求 1 的半导体结构, 其中, 金属是碱土金属。
9. 根据权利要求 8 的半导体结构, 其中, 碱土金属选自钡和锶构成的组。
10. 根据权利要求 1 的半导体结构, 其中, 界面的原子层包括:
一半的碱土金属单层;
一半的硅单层; 和
一层氮单层或氮和氧的组合单层。
11. 根据权利要求 10 的半导体结构, 其中, 硅衬底包括与界面相邻的硅原子层, 界面的原子层中的碱土金属的每个原子与硅衬底中的四个硅原子基本等距相隔。
12. 根据权利要求 11 的半导体结构, 其中, 界面包含硅衬底 (001) 晶面上的 2×1 构型、在 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向的 $1 \times$ 和在 $\langle 110 \rangle$ 方向的 $2 \times$ 的原子行。
13. 根据权利要求 10 的半导体结构, 其中, 界面中的硅原子基本位于一行, 并且在碱土金属原子之间在 $\langle 110 \rangle$ 方向基本等距相隔。
14. 根据权利要求 1 的半导体结构, 其中, 结晶材料还包括氧, 与界面相邻的硅衬底中的原子层的每个硅原子, 与界面中的氮或氧原子键合, 界面中的每个硅原子与界面中的两个原子键合, 所述两个原子是两个氮原子、两个氧原子或一个氮原子中的一个原子和一个氧原子。
15. 根据权利要求 1 的半导体结构, 其中, 界面具有 2×1 的重构。
16. 一种半导体结构, 其特征在于包括:
具有表面的硅衬底 (10);
材料 (26); 和
特征在于 MSiN_2 的层 (14), 在硅衬底表面与所述材料之间形成界面, 其中 M 是金属。
17. 根据权利要求 16 的半导体结构, 其中, 所述层是单原子层。
18. 根据权利要求 17 的半导体结构, 其中, 所述金属包括碱土金属。

19. 根据权利要求 18 的半导体结构，其中，所述碱土金属选自钡和锶构成的组。

20. 根据权利要求 16 的半导体结构，其中，所述材料包括与界面相邻形成的氮化物层（16），氮化物层具有与界面中的金属原子相邻并且在〈001〉方向对准的氮原子，并且具有与界面中的硅原子相邻并且在〈001〉方向对准的氮原子。

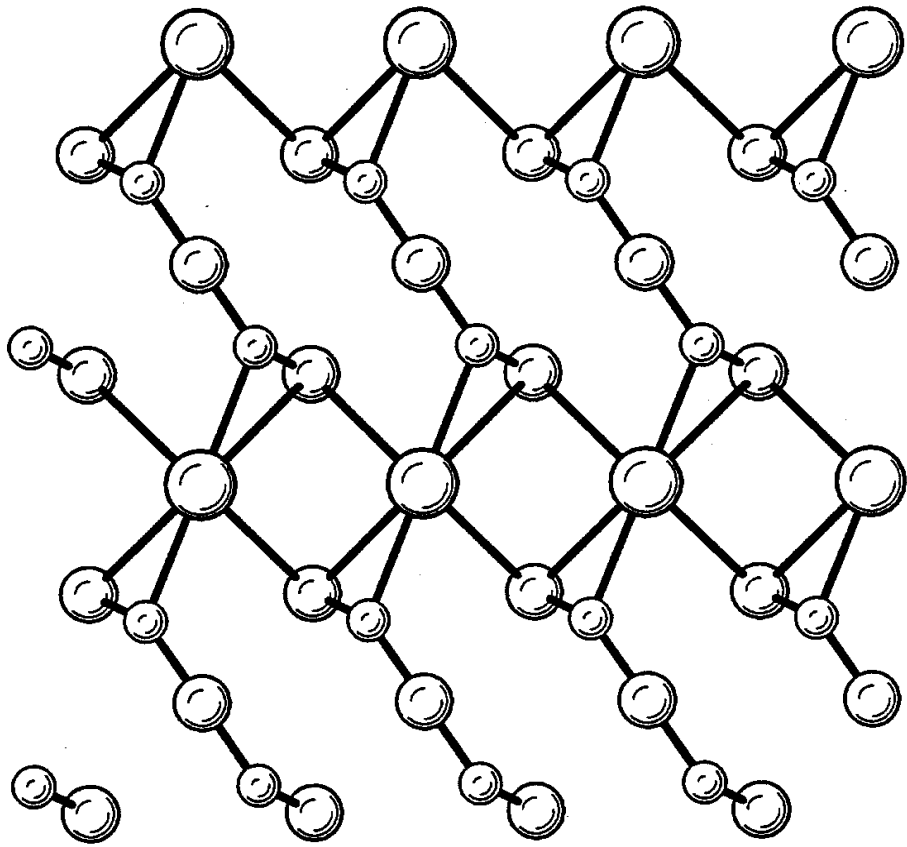
21. 根据权利要求 16 的半导体结构，其中，界面的原子层具有的结构包含金属原子、硅原子和氮原子，相对尺寸从大到小：

00.12.15



22. 根据权利要求 16 的半导体结构，其中，界面的原子层和与界面相邻的硅衬底的原子层具有的结构包含金属原子、硅原子和氮原子，相对尺寸从大到小：

00.12.15



说 明 书

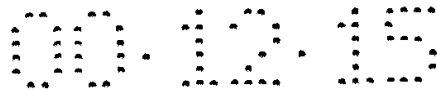
具有结晶碱土金属硅
氮化物/氧化物与硅界面的半导体结构

本发明一般而言涉及在硅衬底与氧化物或其他氮化物之间有结晶碱土金属氮化物基界面的半导体结构，特别是涉及包括碱土金属、硅和氮原子层的界面。

对于在多种器件应用的硅上后续外延生长单晶薄膜，例如对于非易失性高密度存储器和逻辑器件的铁电或高介电常数氧化物，大多需要有序且稳定的硅（Si）表面。特别是对于单晶氧化物例如钙钛矿的后续生长，在 Si 表面上建立有序过渡层是关键。

关于在 Si（100）上生长这些氧化物例如 BaO 和 BaTiO₃ 的某些报道是基于 BaSi₂（立方晶）模型，这是采用在大于 850℃ 的温度反应外延，在 Si（100）上淀积四分之一单层 Ba。例如可见 R. McKee 等在 Appl. Phys. Lett. 59（7），pp 782-784（1991. 8. 12）；R. McKee 等在 Appl. Phys. Lett. 63（20），pp 2818-2820（1993. 11. 15）；R. McKee 等在 Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 21, pp. 131-135（1991）；R. A. McKee, F.J.Walker 和 M.F.Chisholm, “硅上的结晶氧化物：五分之一单层”，Phys.Rev.Lett.81（14），3014-7（1998.10.5）；1993.7.6 授予的美国专利 5225031，名称是“在硅衬底上外延淀积氧化物的工艺和采用这种工艺制备的结构”；1996.1.9 授予的美国专利 5482003，名称是“在衬底上淀积外延碱土金属氧化物的工艺和采用这种工艺制备的结构”。但是，这种结构的原子级别模拟表明温度升高时其不易稳定。

已经完成采用 SrO 缓冲层在硅（100）上生长 SrTiO₃。参见 T.Tambo 等在 Jpn.J.Appl.Phys.,Vol.37（1998），pp.4454-4459。但是，SrO 缓冲层较厚（100 埃），因而限制了晶体管薄膜的应用，在整个生长过程不能保持结晶性。



而且, 已经采用 Sr 或 Ti 的厚金属氧化物缓冲层 (60-120 埃) 在硅上生长 SrTiO_3 。参见 B.K.Moon 等在 *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.33 (1994), pp.1472-1477。这些厚缓冲层会限制晶体管的应用。

因此, 需要一种与硅的稳定结晶的薄界面。

图 1-2 是其上形成有根据本发明界面的洁净半导体衬底的剖面图。

图 3-6 是具有根据本发明由氮化硅形成的界面的半导体衬底的剖面图。

图 7-8 是根据本发明在图 1-6 所示结构上形成的碱土金属氮化物层的剖面图。

图 9-12 是根据本发明在图 1-8 的结构上形成的钙钛矿的剖面图。

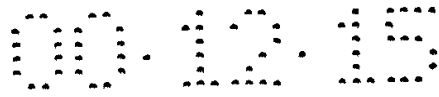
图 13 是根据本发明的图 12 各层的一个实施例的原子结构的侧视图。

图 14 是沿图 13 的界面的视线 AA 的顶视图。

图 15 是包括衬底界面和邻近原子层的沿图 13 视线 AA 的顶视图。

为了在硅 (Si) 衬底与一层或多层单晶氧化物或氮化物之间形成新型界面, 可以采用各种方法。对于以下两种情况将提供几个例子, 即初始 Si 衬底具有洁净表面, 和初始 Si 衬底表面上具有氮化硅 (Si_3N_4 等)。 Si_3N_4 是非晶的而不是单晶, 为了在衬底上另外生长单晶材料, 设置单晶氮化物作为界面是必需的。

现在参见附图, 其中对相同元件通篇采用相同的数字标记表示, 图 1 和 2 是具有洁净表面 12 的 Si 衬底 10 的半导体结构。采用任何传统的清洁工艺可以获得洁净 (2x1) 表面 12, 例如通过在大于或等于 850°C 的温度热淀积 SiO_2 , 或者通过在大于或等于 300°C 的温度, 在超高真空中从氢终端的 Si (1x1) 表面去除氢。氢终端是一个公知工艺, 其中氢在表面 12 与硅原子的悬挂键松散地键合, 构成结晶结构。在 N_2 分压小于或等于 $1 \times 10^{-6} \text{mBar}$ 的生长室内, 在小于或



等于 900℃ 的温度，通过向表面 12 同时或依次提供可控量的金属、Si 和活性氮，可以形成结晶材料的界面 14。施加于表面 12 形成界面 14 的金属可以是任何金属，但是在优选实施例中包括碱土金属，例如钡 (Ba) 或锶 (Sr)。

在使用 Ba、Si 和活性氮形成 BaSiN_2 作为界面 14 时，采用反射高能电子衍射 (RHEED) 技术监测生长，这种技术在已有技术中有许多资料并且能够在原地使用，即在进行曝光的同时在生长室内进行。RHEED 技术用于检测或检出表面结晶结构，在本工艺中由于形成 BaSiN_2 原子层而快速改变为强烈尖锐的条纹。当然应该知道一旦提供特定的制造工艺，随之也可以不必对每一衬底实施 RHEED 技术。

以下将说明界面 14 的新型原子结构。

本领域技术人员应该知道，在所说明的具体实施例中，对于这些工艺推荐给定的温度和压力，但是本发明并不限于这些特定温度和压力范围。

另外，形成界面 14 时，氧可以与金属、硅和氮一起提供，形成混合物。氮与氧的比例实质上可以变化，但是最好在大约 80%。

参见图 3-6，另一种方法包括形成具有表面 12 的 Si 衬底 10，并在其上形成氮化硅层 16。可以采用公知可控方式有目的地形成氮化硅层 16，例如在表面 12 上施加 (箭头) 活性氮。也可以在超高真空中采用硅和活性氮在 Si 衬底上形成氮化硅层。例如可见 1999.5.25 授予 R.Droopad 等的美国专利 5907792，名称是“形成氮化硅层的方法”。至少在如下建议的两个实施例之一形成新型界面 14：通过在超高真空中在 700-900℃ 对氮化硅层 16 表面 18 施加碱土金属。更具体地，Si 衬底 10 和非晶氮化硅层 16 加热到氮化硅层 16 的升华温度以下的温度。这种加热可以在分子束外延室中完成，或者在制备室中至少部分加热 Si 衬底 10，之后输送到生长室完成加热。一旦 Si 衬底被适当加热，而且生长室压力适当地降低，则将其上具有氮化硅层 16 的 Si 衬底 10 的表面 12 暴露在金属束、最好是碱土金属束下，

如图 5 所示。在优选实施例中，该束是由电阻加热喷射室产生的或者来自电子束蒸发源的 Ba 或 Sr。在特定实施例中，Si 衬底 10 和氮化硅层 16 暴露在 Ba 束中。Ba 与氮化硅结合，把氮化硅层 16 转变成特征在于结晶形式的 BaSiN_2 的界面 14。另外，可以在超高真空在较低温度对表面 18 提供碱土金属，随后在 700-1000℃ 进行退火。在另一实施例中，可以与氮一起提供氧，形成界面 14，结果是有序的 $\text{BaSi}[\text{N}_{1-x}\text{O}_x]_2$ 。

一旦形成了界面 14，可以在界面 14 表面上形成一层或多层的单晶氧化物、氮化物或者他们的结合。但是，可选择地在界面 14 与单晶氧化物之间设置碱土金属氧化物层，例如 BaO 或 SrO。这种碱土金属氧化物提供低的介电常数（对一定的用途例如存储单元是有利的），还可以防止氧从单晶氧化物迁移到 Si 衬底 10。

参见图 7 和 8，通过在小于或等于 700℃ 的温度，在小于或等于 1×10^{-5} mBar 的 N_2 分压下，同时或交替地向界面 14 提供碱土金属和活性氮，由此形成碱土金属氮化物层 22。这种碱土金属氮化硅层 22 的厚度例如可以是 50-500 埃。

参见图 9-12，通过在小于或等于 700℃ 的温度，在小于或等于 1×10^{-5} mBar 的氧分压下，同时或交替地提供碱土金属氧化物、氧和过渡金属例如钛，可以在界面 14 的表面 20 或碱土金属氮化物层 22 的表面 24 上形成单晶氧化物层 26，例如碱土金属钙钛矿。这种单晶氧化物层 26 的厚度例如可以是 50-1000 埃，并且将与底下的界面 14 或碱土金属氧化物层 22 基本晶格匹配。应该知道，在其他实施例中，单晶氧化物层 26 可以包括一层或多层。

参见图 13，展示了 Si 衬底、界面 14 和碱土金属氧化物层 26 的原子构成的侧视图（在 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向看）。为了便于观察，在相对尺寸上从大到小，所示构成包含锶原子 30、硅原子 32、氮原子 34 和钛原子 36。Si 衬底 10 仅包含硅原子 32。界面 14 包含金属原子（在优选实施例中是锶原子 30）、硅原子 2 和氮原子 34。碱土金属氮化物层 26 包含锶原子 30、氮（或者氮与氧的结合）原子 34 和钛原子

36.

参见图 14, 是沿图 13 的视线 AA 的界面顶视图, 展示了锶、硅和氮原子 30、32、34 的配置。

参见图 15, 是沿图 13 的视线 AA 的顶视图, 展示了 Si 衬底 10 的界面 14 和顶原子层 11。

对于此详述, 单层等于 6.8×10^{14} 个原子/cm², 原子层是一个原子厚。可见图中所示界面 14 包括单原子层, 但是会比一个原子层更多, 而 Si 衬底 10 和碱土金属金属氮化物层可能是许多原子层。注意图 13, 展示了仅有四个原子层的 Si 衬底 10 和仅有两个原子层的碱土金属金属氮化物层 26。界面 14 包含一半的碱土金属单层和一半的硅单层、以及氮单层。在 Si 衬底 10 中每个锶原子 30 与四个硅原子 32 基本等距相隔。界面 14 中的硅原子 32 基本位于一行, 并且在碱土金属原子之间在 $\langle 110 \rangle$ 方向基本等距相隔。在 Si 衬底 10 的原子顶层中的每个硅原子 32 与界面 14 中的氮原子 34 键合, 界面 14 中的每个硅原子 32 与界面 14 中的两个氮原子 34 键合。界面 14 的氮原子在此界面结构中满足三点键合配位, 这就极大地降低了界面层 14 的总能量, 于是提高了其稳定性。界面 14 包括在 Si 衬底 10 表面上按 2x1 构型的、在 $\langle 110 \rangle$ 方向的 1x 和在 $\langle 110 \rangle$ 方向的 2x 的锶、硅和氮原子 30、32、34 的行。

以上说明了具有硅 10 的结晶薄界面 14。界面 14 可以包括单原子层。通过使界面 14 较薄而实现了较好的晶体管应用, 没有牺牲覆盖氧化物层与 Si 衬底 10 的电耦合, 界面 14 更加稳定, 因为在处理过程中原子更易于保持其结晶性。这种碱土金属-Si-氮基界面也可以用做对氧和其他可能的元素的扩散阻挡层。

说明书附图

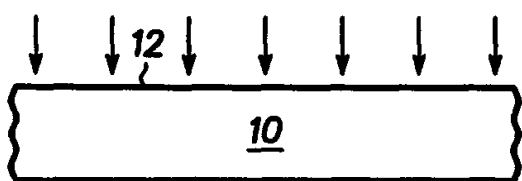


图 1

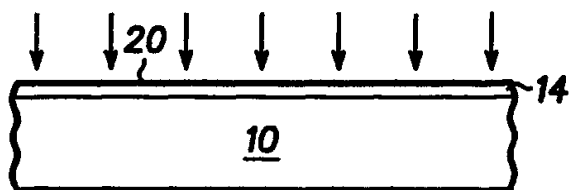


图 7

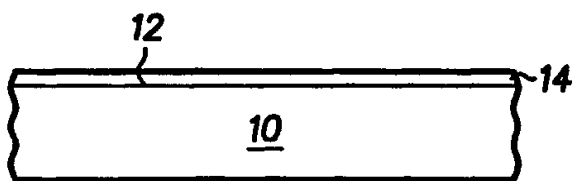


图 2

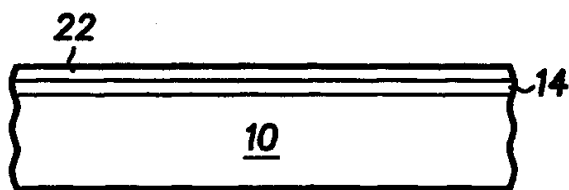


图 8

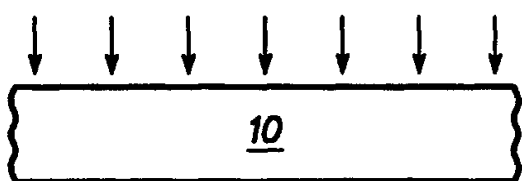


图 3

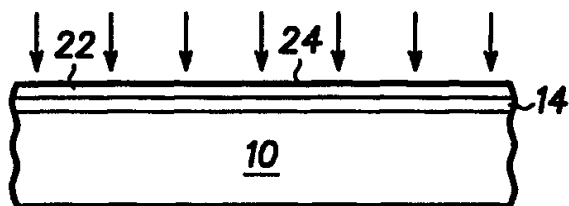


图 9

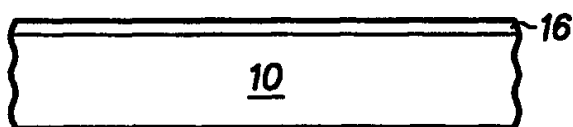


图 4

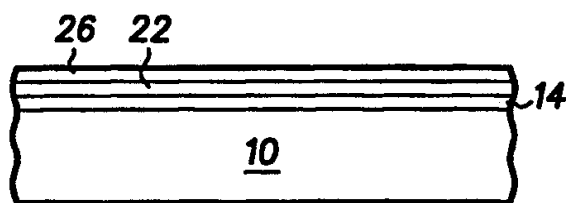


图 10

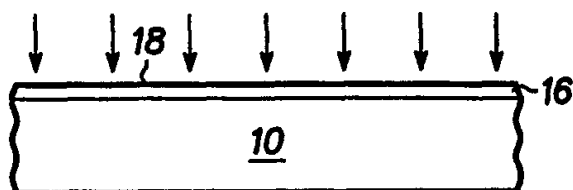


图 5

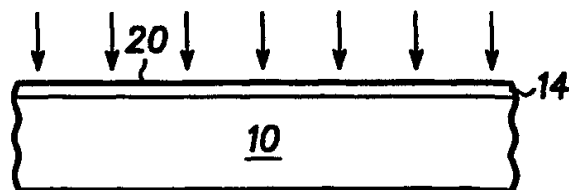


图 11

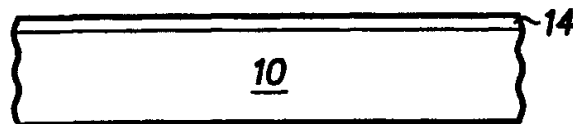


图 6

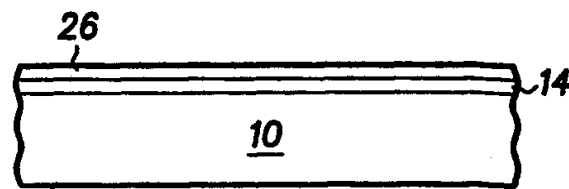
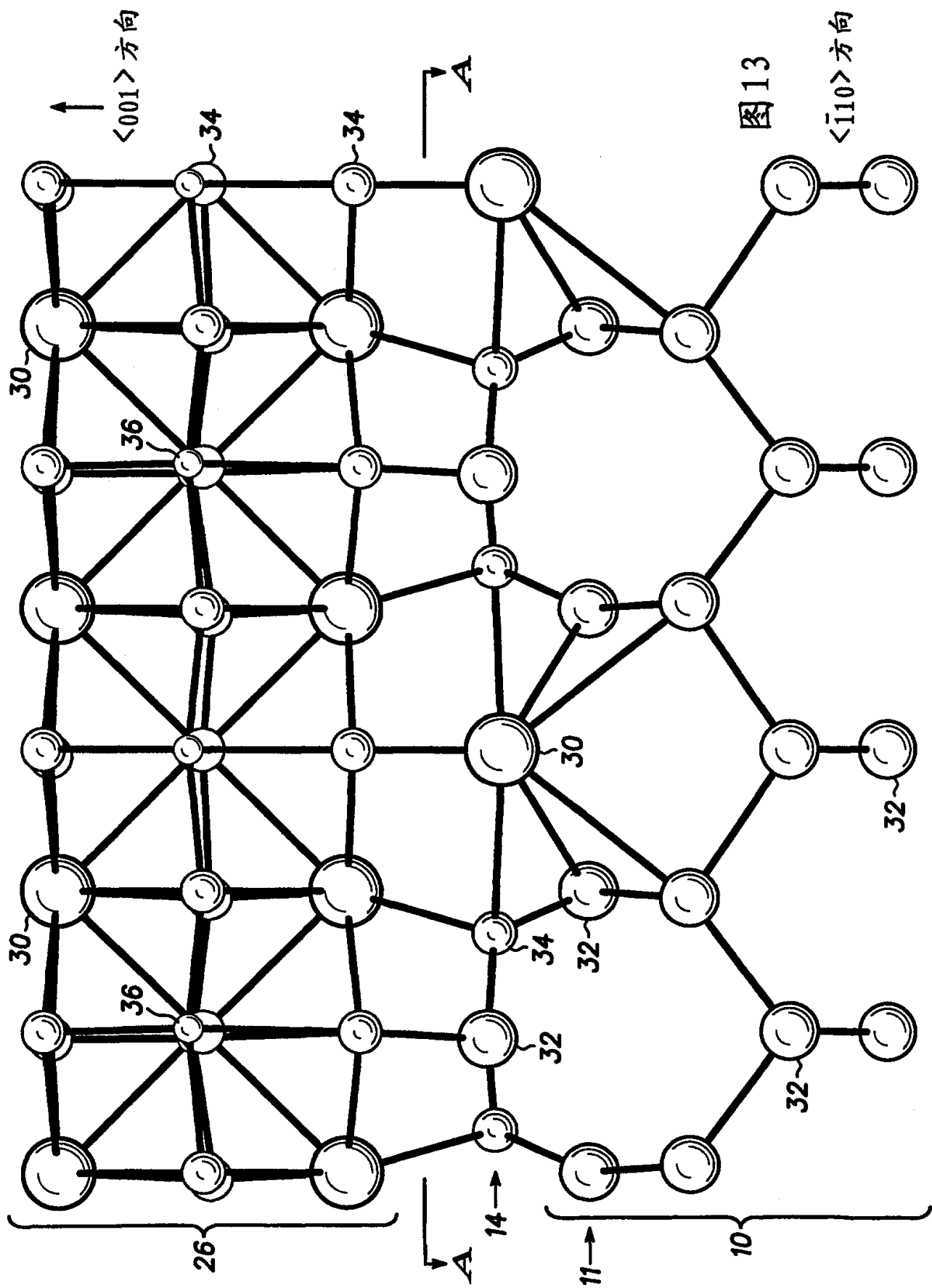
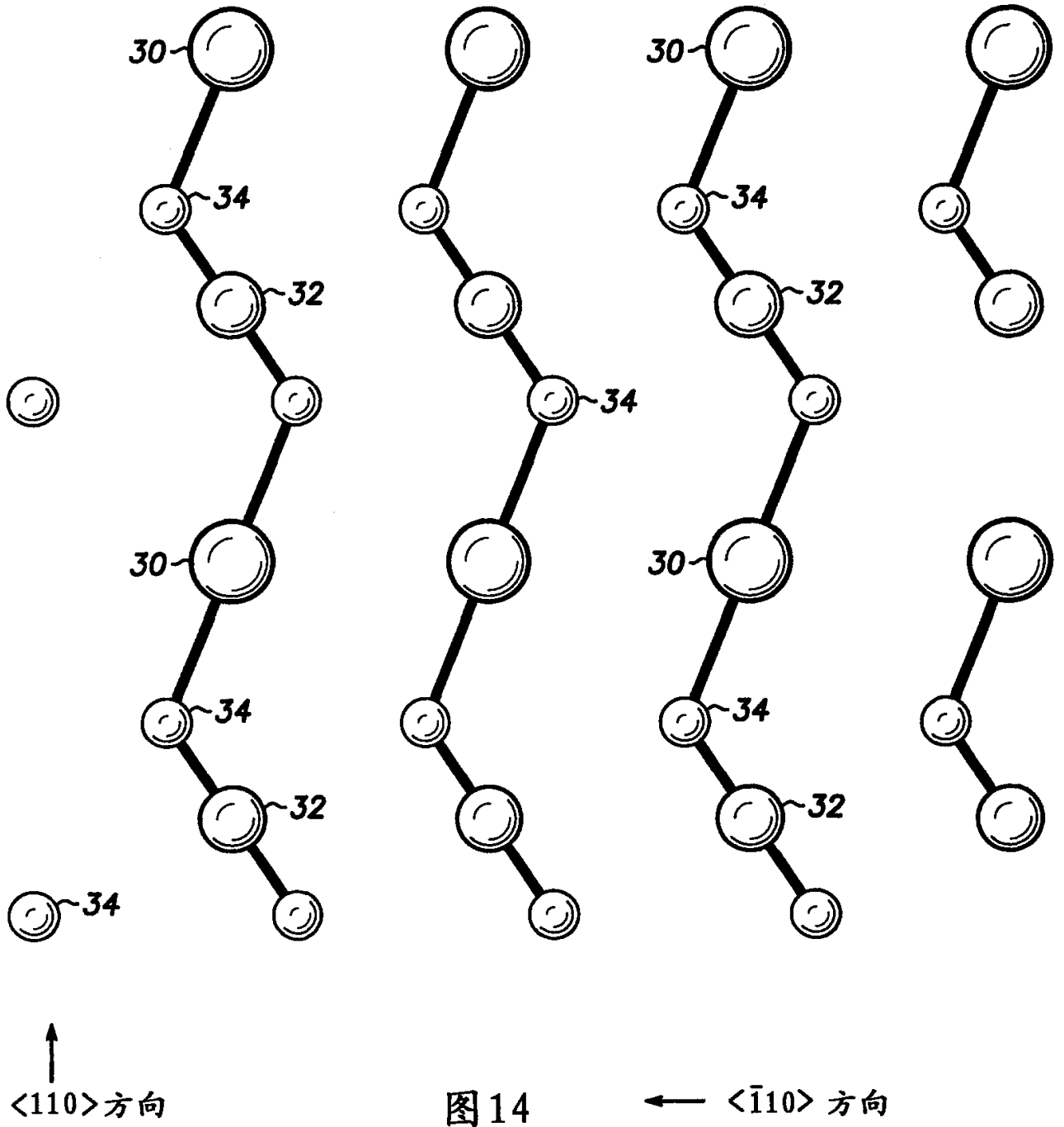


图 12





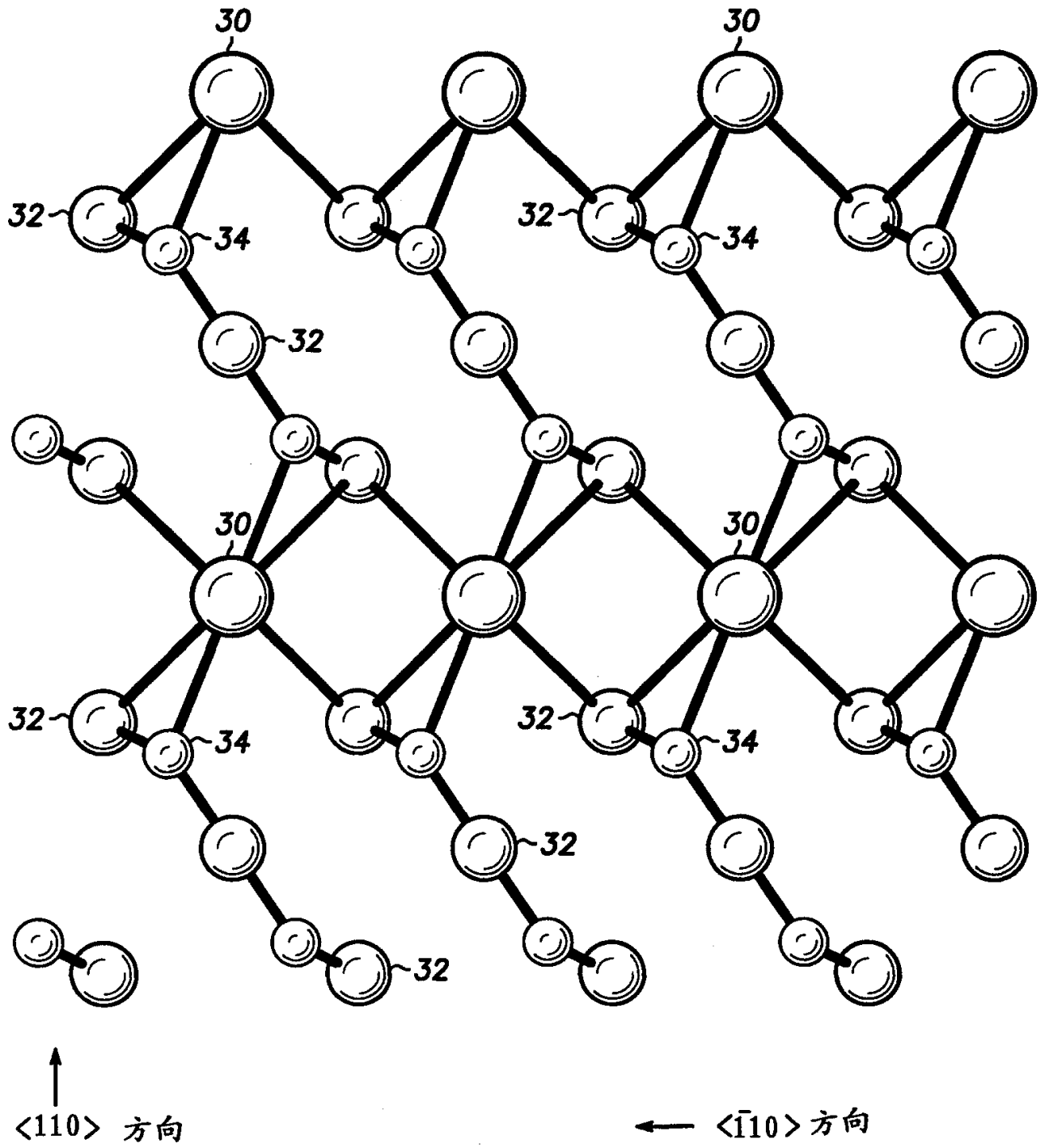


图15