

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2014 年 12 月 4 日 (04.12.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/190771 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/070302
- (22) 国际申请日: 2014 年 1 月 8 日 (08.01.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201310208388.X 2013 年 5 月 30 日 (30.05.2013) CN
- (71) 申请人: 北京大学 (PEKING UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。
- (72) 发明人: 黄如 (HUANG, Ru); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。林猛 (LIN, Meng); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。安霞 (AN, Xia); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。黎明 (LI, Ming); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。云全新 (YUN, Quanxin); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。李志强 (LI, Zhiqiang); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。李敏 (LI, Min); 中国北京市

海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。刘朋强 (LIU, Pengqiang); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。张兴 (ZHANG, Xing); 中国北京市海淀区颐和园路 5 号, Beijing 100871 (CN)。

- (74) 代理人: 北京弘权知识产权代理事务所 (普通合伙) (CHINABLE IP); 中国北京市朝阳区安定路 35 号六层 35-10-2 内 620 室, Beijing 100029 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[见续页]

(54) Title: PROCESSING METHOD FOR GATE DIELECTRIC DEPOSITED ON GE-BASED OR III-V GROUP COMPOUND BASED SUBSTRATE

(54) 发明名称: 淀积在锗基或三五族化合物基衬底上的栅介质的处理方法

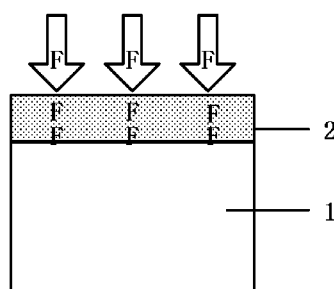


图 1 (c) / FIG. 1 (c)

(57) Abstract: A processing method for gate dielectric deposited on a Ge-based or III-V compound based substrate is provided. The method comprises: depositing a high-k gate dielectric (2) on the Ge-based or III-V group compound based substrate (1), performing F plasma processing to the high-k gate dielectric (2) and applying introducing electric field during the processing, wherein, the electric field makes F ion energy attain 5-50eV when the ion is accelerated and arrives at the surface of the gate dielectric, and F ion drifts into the gate dielectric, the density ratio in the high-k dielectric (2) of F ion to O atom being 0.01-0.15:1. The method improves the quality of the gate dielectric and the passivation fault efficiency, reduces the interface state density, and improves the performance of the Ge based or III-V group compound based MOS device.

(57) 摘要: 提供一种沉积在锗基或三五族化合物基衬底上的栅介质的处理方法。该方法包括: 在锗基或三五族化合物基衬底 (1) 上沉积高 K 栅介质 (2), 对高 K 栅介质 (2) 进行氟等离子体处理, 并在处理过程中施加引导电场, 电场使得氟离子加速到栅介质表面时能量达到 5-50eV, 氟等离子体漂移到栅介质中, 高 K 介质 (2) 中的氟离子密度与氧原子密度比为 0.01-0.15:1。该方法提高了栅介质质量和钝化缺陷效率, 减小了界面态密度, 提高了锗基或三五族化合物基 MOS 器件的性能。



WO 2014/190771 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, **本国际公布:**

CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, — 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。
TG)。

淀积在锗基或三五族化合物基衬底上的栅介质的处理方法

相关申请的交叉引用

5 本申请要求于 2013 年 5 月 30 日提交的中国专利申请（201310208388.X）的优先权，其全部内容通过引用合并于此。

技术领域

本发明属于半导体器件领域，具体涉及一种淀积在锗基或三五族化合物基衬底上的栅介质的处理方法。

背景技术

10 随着硅基金属-氧化物-半导体场效应晶体管（MOSFET）几何尺寸缩小到纳米尺度，传统通过缩小器件尺寸提升性能和集成度的方法正面临物理和技术的双重极限考验。为了提高器件性能，有效方法之一是引入高迁移率沟道材料。

15 锗和三五族化合物半导体由于高的空穴和电子移率，被认为是下一代实现高速 CMOS 电路的优选材料。但是目前锗基和三五族化合物基 MOS 器件的制备技术还不成熟，将高 K 栅介质直接淀积在衬底上后，存在界面处界面态密度高、界面质量差的缺陷，影响了锗基和三五族化合物基 MOS 器件的性能。

发明内容

为了提高锗基和三五族化合物基 MOS 器件性能，本发明提出了一种淀积在锗基或三五族化合物基衬底上的栅介质的处理方法。

20 本发明的具体技术方案如下：

一种淀积在锗基或三五族化合物基衬底上的栅介质的处理方法，具体包括：在锗基或三五族化合物基衬底上淀积高 K 栅介质后，对高 K 栅介质进行氟等离子体处理，并在处理过程中施加引导电场，电场使氟离子加速到栅介质表面时能量达到 5~50eV，氟等离子体漂移到栅介质中，高 K 介质中的氟离子的密度与高 K 介质中氧原子密度比为 0.01~0.15:1。

25

上述方法中，在淀积栅介质前，可对锗基或三五族化合物基衬底表面进行清洗，

-2-

以去除表面沾污和自然氧化层。

上述方法中，淀积栅介质前，可对锗基或三五族化合物基衬底进行表面钝化处理，钝化处理的方法有，淀积钝化层，如 Si, SiO₂, Al₂O₃, AlN_x, GeN_x, GeO₂, Y₂O₃, La₂O₃, CeO₂ 等；也可进行单原子层钝化处理，S、N 和 P 等原子钝化处理。

5 上述方法中，淀积栅介质可以是 HfO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, TaO₂, ZrO₂, Y₂O₃, La₂O₃, GeO₂, GeN_x 等，但不局限于上述栅介质材料。

上述方法中，产生氟等离子体的气体可以是 CF₄, CHF₃, CH₂F₂, CH₃F，但不局限于上述含氟气体。反应气体可以是以上气体中的一种，或者两种、两者两种以上气体的组合，含氟气体流量为 20~100sccm；可以在反应气体中添加 Ar, He 等惰性气体，
10 流量为 0~100sccm；为了防止碳等污染，可在反应气体中添加 O₂，添加的 O₂ 与含氟气体（如 CF₄）的流量比例为 1:20~1:5。

上述方法中，产生氟等离子体的设备可以是感应耦合等离子体（ICP）设备，也可以是其它任何可以产生等离子体的设备。

上述方法中，氟等离子体处理过程中的气压为 10~200mTorr；用于产生等离子体的功率一般为 15~60W；等离子体处理时间为 30s~60min。
15

上述方法中，氟等离子体处理过程中所施加的引导电场可以利用现有的等离子体处理设备来产生所述引导电场，例如利用等离子体腔设备（如 ICP 刻蚀系统）中的 RIE（反应离子刻蚀）功率产生引导电场。

上述方法中，氟等离子体处理后可以进行退火，退火温度与时间分别为
20 350~550℃，30s~5min。然后进行后续工艺以制备 MOS 电容或器件。

本发明的锗基衬底可以是体 Ge 衬底、GOI 衬底或任何表面含有 Ge 外延层的衬底，也可以是含锗的化合物半导体衬底，比如 SiGe, GeSn 等。本发明的三五族化合物基衬底可以是 GaAs、InP、GaSb、InGaAs 等，也可以是其它三五族化合物衬底。

本发明优点如下：本发明对栅介质采用氟等离子体处理，实现衬底与栅介质界面处缺陷和栅介质中缺陷的钝化，但如直接采用氟等离子体处理，氟等离子体在等离子体源处产生，通过扩散运输到栅介质及界面处，在扩散过程中由于碰撞会发生使等离子体活性失效，运输效率低，本发明进一步在处理过程中施加引导电场，引导氟等离子体漂移向栅介质，实现了高 K 介质中的氟离子的密度与高 K 介质中氧原子的密度比为 0.01~0.15:1，从而提高了栅介质质量和钝化缺陷效率，减小界面态密度，提高
25

界面质量。

附图说明

图 1 (a) 至图 1 (c) 示出根据实施例的表面钝化方法的示意图；

图中：1—半导体锗衬底；2— HfO_2 。

5 具体实施方式

以下结合附图和体锗衬底，通过具体的实施例对本发明所述的方法做进一步描述。

步骤 1. 对锗衬底进行清洗，并清除表面氧化层，如图 1 (a) 所示；

步骤 2. 锗衬底上淀积栅介质。其中栅介质可以是 HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , TaO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , La_2O_3 , GeO_2 , GeN_x 等，可以采用溅射、CVD、ALD、PLD、MBE 等方法；本实施优选例为 HfO_2 ，栅介质厚度在 2~20nm 之间，如 5nm，如图 1 (b) 所示；

步骤 3. 将淀积有 HfO_2 的锗衬底放入等离子体腔，利用反应气体产生等离子体并对锗片进行等离子体处理，并在等离子体处理的同时施加引导电场，引导等离子体漂移向栅介质，使离子加速到栅介质表面时，能量为 5~50eV。产生氟等离子体的气体可以为 CF_4 , CHF_3 , CH_2F_2 , CH_3F ，但不局限于上述含氟气体。反应气体可以是以上气体中的一种，或者两种、两者两种以上气体的组合，含氟气体流量为 20~100sccm；并可以在含氟气体中添加 Ar, He 等惰性气体，流量为 0~100sccm；为了防止碳等污染，可在反应气体中添加 O_2 ，添加的 O_2 与含氟气体（如 CF_4 ）的比例为 1:20~1:5。本实施优选例为用 CF_4 与 O_2 混合气体。 CF_4 与 O_2 的流量为 50sccm、5sccm。产生氟等离子体的设备可以是感应耦合等离子体（ICP）设备，也可以是其它任何可以产生等离子体的设备。本实施优选例采用感应耦合等离子体（ICP）设备。等离子体处理时的气压为 10~200mTorr，本实施优选例为 100mTorr；等离子体处理的功率为 15~60W，本实施优选例为施加 20W 的 ICP 功率；本实施例利用 ICP 刻蚀系统中的 RIE 功率产生引导电场，施加的 RIE 功率为 10W；等离子体处理的时间为 30s~60min，如 3min，如图 1 (c) 所示；

对于 HfO_2 介质，其理想的氧原子密度为 $5.55 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ，最终进入到 HfO_2 中的氟离子密度为 $5.55 \times 10^{20} \sim 8.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ；而对于 Al_2O_3 介质，其理想的氧原子密度为

—4—

$7.02 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, 最终进入到 Al_2O_3 中的氟离子密度为 $7.0 \times 10^{20} \sim 1.0 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 。

步骤 4. 对等离子体处理后的基片进行退火处理。退火温度与时间分别为 $350 \sim 550^\circ\text{C}$, $30\text{s} \sim 5\text{min}$ 。本实施优选例为 500°C , 60s 。

5 以上通过特定实施例详细描述了本发明。本领域的技术人员应当理解, 以上所述仅为本发明的特定实施例, 在不脱离本发明实质的范围内, 可以使用其它材料实现本发明的钝化效果, 亦可以采用同样方法在实施例中锗衬底之外的其它半导体衬底上获得同样的效果, 制备方法均不限于实施例中所公开的内容, 凡依本发明权利要求所做的均等变化与修饰, 皆应属本发明的涵盖范围。

权 利 要 求

1. 一种淀积在锗基或三五族化合物基衬底上的栅介质的处理方法，包括：
在锗基或三五族化合物基衬底上淀积高 K 栅介质后，对高 K 栅介质进行氟等离子体处理，并在处理过程中施加引导电场，电场使氟离子加速到栅介质表面时能量达到 5~50eV，氟等离子体漂移到高 K 栅介质中，高 K 栅介质中的氟离子的密度与高 K 介质中氧原子密度比为 0.01~0.15:1。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在淀积高 K 栅介质前，对锗基或三五族化合物基衬底表面进行清洗，以去除表面沾污和自然氧化层。

10

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，淀积高 K 栅介质前，对锗基或三五族化合物基衬底进行表面钝化处理，钝化处理的方法有，淀积钝化层 Si、SiO₂、Al₂O₃、AlN_x、GeN_x、GeO₂、Y₂O₃、La₂O₃ 或 CeO₂；或者进行单原子 S、N 或 P 原子钝化处理。

15

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，高 K 栅介质为 HfO₂、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、TaO₂、ZrO₂、Y₂O₃、La₂O₃、GeO₂ 或 GeN_x。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，产生氟等离子体的含氟气体是 CF₄、CHF₃、CH₂F₂ 或 CH₃F 中的一种，或者两种、两种以上气体的组合，含氟气体流量为 20~100sccm；或者在含氟气体中添加 Ar、He 惰性气体，流量为 0~100sccm；或者在含氟气体中添加 O₂，添加的 O₂ 与含氟气体的流量比例为 1:20~1:5。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，产生氟等离子体的设备是感应耦合等离子体 ICP 设备，氟等离子体处理过程中的气压为 10~200mTorr；用于产生等离子体的功率为 15~60W；等离子体处理时间为 30s~60min。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，氟等离子体处理过程中所施加的引导电场是利用等离子体腔设备 ICP 刻蚀系统中的反应离子刻蚀 RIE 功率产生的电场。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，氟等离子体处理后进行退火，退火温度为 350~550℃，退火时间为 30s~5min。



图 1 (a)

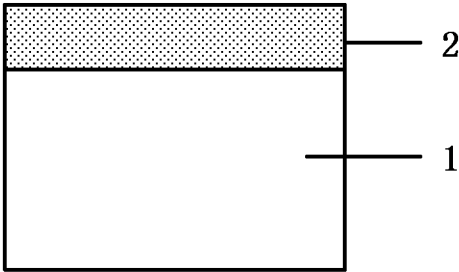


图 1 (b)

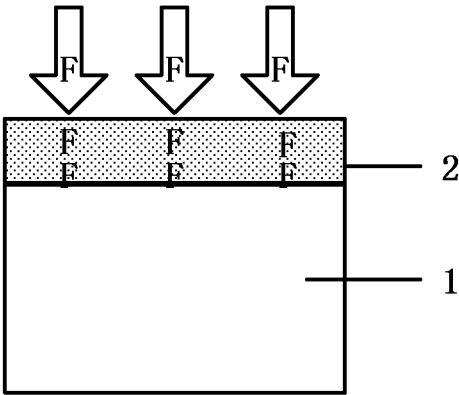


图 1 (c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/070302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/28 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

IPC: H01L

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, DWPI, CNTXT, CNKI: Ge, group, high-k, halogen, fluorin, dielectric, insulat+, plasm?, density, electric field

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 103295890 A (UNIV PEKING) 11 September 2013 (11.09.2013) claims 1-8	1-8
Y	CN 101427363 A (FREESCALE SEMICONDUCTOR INC.) 06 May 2009 (06.05.2009) description, page 2, line 20 to page 6, line 13	1-8
Y	CN 102610765 A (UNIV FUDAN) 25 July 2012 (25.07.2012) description, paragraph [0004]	1-8
A	JP 08330302 A (SONY CORP.) 13 December 1996 (13.12.1996) the whole document	1-8
A	CN 102206866 A (CHANGZHOU TRINA SOLAR ENERGY CO LTD) 05 October 2011 (05.10.2011) the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 April 2014	Date of mailing of the international search report 16 April 2014
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer CHE, Xiaolu Telephone No. (86-10) 62089965

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/070302

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103295890 A	11 September 2013	None	
CN 101427363 A	06 May 2009	WO 2007092657 A3	27 November 2008
		WO 2007092657 A2	16 August 2007
		US 2007190711 A1	16 August 2007
		TW 200737362 A	01 October 2007
CN 102610765 A	25 July 2012	None	
JP 08330302 A	13 December 1996	None	
CN 102206866 A	05 October 2011	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/070302

A. 主题的分类

H01L 21/28(2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, DWPI, CNTXT, CNKI: 锗, 族, 高K, 介电, 介质, 绝缘, 氟, 卤素, 等离子, 电场, 密度, Ge group high-k, halogen, fluorin, dielectric, insulat+, plasm?, density, electric field

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 103295890 A (北京大学) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 权利要求1-8	1-8
Y	CN 101427363 A (飞思卡尔半导体公司) 2009年 5月 06日 (2009 - 05 - 06) 说明书第2页第20行到第6页第13行	1-8
Y	CN 102610765 A (复旦大学) 2012年 7月 25日 (2012 - 07 - 25) 说明书第[0004]段	1-8
A	JP 08330302 A (SONY CORP) 1996年 12月 13日 (1996 - 12 - 13) 全文	1-8
A	CN 102206866 A (常州天合光能有限公司) 2011年 10月 05日 (2011 - 10 - 05) 全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2014年 4月 04日

国际检索报告邮寄日期

2014年 4月 16日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

授权官员

车晓璐

电话号码 (86-10)62089965

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/070302

检索报告引用的专利文件		公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
CN	103295890 A	2013年 9月 11日	无		
CN	101427363 A	2009年 5月 06日	WO	2007092657 A3	2008年 11月 27日
			WO	2007092657 A2	2007年 8月 16日
			US	2007190711 A1	2007年 8月 16日
			TW	200737362 A	2007年 10月 01日
CN	102610765 A	2012年 7月 25日	无		
JP	08330302 A	1996年 12月 13日	无		
CN	102206866 A	2011年 10月 05日	无		

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)