

## (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 9 月 25 日 (25.09.2014)



(10) 国际公布号  
WO 2014/146418 A1

- (51) 国际专利分类号:  
H01L 21/28 (2006.01) H01L 21/283 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/084721
- (22) 国际申请日: 2013 年 9 月 30 日 (30.09.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201310084986.0 2013 年 3 月 18 日 (18.03.2013) 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)。李志强 (LI, Zhiqiang); 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, Quanyin); 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, 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: PREPARATION METHOD FOR GERMANIUM-BASED SCHOTTKY JUNCTION

(54) 发明名称: 一种锗基肖特基结的制备方法

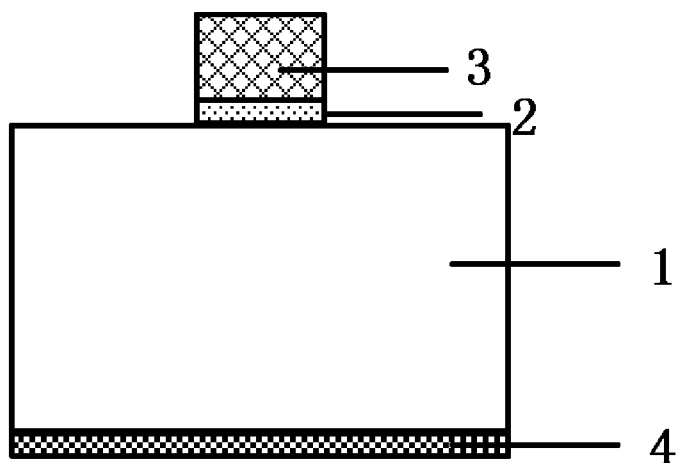


图 6 /Fig.6

(57) Abstract: A preparation method for a germanium-based schottky junction, comprising: cleaning the surface of an N-type germanium-based substrate (1); depositing a layer of CeO<sub>2</sub> (2) on the surface thereof; and then depositing a layer of metal (3) thereon. Rare earth vapour CeO<sub>2</sub> is in contact with a germanium substrate, so that a stable Ce-O-Ge bond can be formed at an interface, which is beneficial for reducing the interface state density, improving the quality of the interface, reducing the MIGS, and suppressing Fermi-level pinning. Meanwhile, the tunnelling resistance introduced by the CeO<sub>2</sub> between the metal and the germanium substrate is lower than the tunnelling resistance introduced by Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the like. In view of the good interfacial characteristic and small conduction band offset to the germanium substrate, the insertion of a CeO<sub>2</sub> dielectric layer is suitable for preparing the germanium-based schottky junction with low resistivity.

(57) 摘要:

[见续页]



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)。

一种锆基肖特基结的制备方法，包括：对 N 型锆基衬底（1）进行表面清洗，然后在其表面淀积一层  $\text{CeO}_2$ （2），再淀积一层金属（3）。稀土氧化物  $\text{CeO}_2$  与锆衬底接触，可在界面处形成稳定的 Ce-O-Ge 键，有利于降低界面态密度，提高界面质量，并减小 MIGS，抑制费米级钉扎。同时， $\text{CeO}_2$  在其金属与锆衬底之间引入的隧穿电阻相对于  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  等情况要小。鉴于与锆衬底良好的界面特性与小的导带偏移量， $\text{CeO}_2$  介质层的插入适合制备低电阻率的锆基肖特基结。

## 一种锆基肖特基结的制备方法

### 技术领域

5            本发明属于半导体器件领域，具体涉及一种锆基肖特基结的制备方法。

### 背景技术

随着硅基 CMOS 器件尺寸缩小到纳米尺度，传统通过缩小尺寸提高器件性能的方法正面临物理与技术极限的双重考验。为了进一步提高器件工作速度，需要采用高迁移率沟道材料。锆材料在低电场下的空穴迁移率是硅材料的 4 倍，电子迁移率是硅材料  
10        材料的 2 倍，因此，锆材料作为一种新的沟道材料以其更高、更加对称的载流子迁移率成为高性能 MOSFET 器件很有潜力的发展方向之一。但是目前锆基 MOS 器件的制备技术还不成熟，NMOSFET 器件性能不理想。高源漏串联电阻是影响锆基 NMOSFET 性能提高的关键因素之一。

与硅材料相比，N 型杂质（如磷）在锆材料中激活浓度低，且扩散快，不利于  
15        浅结的制备。肖特基结由于能有效克服以上问题而成为一种非常具有发展潜力的结构。它与传统 PN 结的主要区别是：采用金属或者金属锆化物替代了传统的高掺杂区，此结构不仅避免了杂质固溶度低和扩散快的问题，而且还能获得突变结和低电阻率。对于肖特基结，影响性能的关键因素是衬底与金属之间的载流子势垒高度。但是对于金属与锆衬底接触时，费米能级被钉扎在价带顶附近，电子势垒高度大，不利于肖特  
20        基结性能的提升。导致锆表面费米能级钉扎的因素有以下两方面：第一，锆半导体表面的悬挂键和缺陷等因素形成的表面态；第二，根据海涅理论，金属的电子波函数在锆中的不完全衰减而导致在锆半导体的禁带当中产生的金属诱导带隙态（MIGS）。为了消除锆衬底与金属之间的费米能级钉扎，可在二者之间插入介质层，一方面可以钝化锆表面悬挂键，改善锆衬底与金属的界面质量；另一方面，插入的介质层可以阻挡  
25        电子波函数进入锆衬底，进而减少 MIGS 界面态。目前已被用做介质层的材料有  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  等，但这些材料与锆之间的导带偏移量较大，会在锆衬底与金属之间引入较大的隧穿电阻，不利于增大肖特基结的开态电流。

对于锆衬底表面的钝化，稀土氧化物，如  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  等，被认为是锆衬底

表面良好的钝化物。这是由于稀土氧化物与锗衬底接触，界面处可生成稳定的 X-O-Ge 键（X 指 Y，La，Ce 等稀土金属元素），有效钝化锗表面悬挂键，提高锗衬底与金属的界面质量。

## 发明内容

- 5           本发明的目的在于提供一种锗基肖特基结的制备方法，以减小锗基肖特基结的电阻率。

本发明提供的技术方案如下：

一种锗基肖特基结的制备方法：对 N 型锗基衬底进行表面清洗，然后在其表面淀积一层  $\text{CeO}_2$ ，再淀积一层金属。

- 10           上述一种锗基肖特基结的制备方法中，在淀积  $\text{CeO}_2$  之前先对锗基衬底表面进行清洗，以去除表面沾污和自然氧化层。

上述一种锗基肖特基结的制备方法中， $\text{CeO}_2$  可通过 ALD、PLD、MBE、CVD 等方法淀积，但并不局限于上述淀积  $\text{CeO}_2$  的方法。

上述一种锗基肖特基结的制备方法中，淀积  $\text{CeO}_2$  的厚度为 0.3~2nm。

- 15           上述一种锗基肖特基结的制备方法中，淀积的金属可以是 Al，Pt，Au，Ti，Ni，TiN，TaN，W 等，但并不局限于上述淀积金属。

上述一种锗基肖特基结的制备方法中，淀积金属后可进行光刻、刻蚀、退火等工艺。

- 20           本发明的锗基肖特基结的制备方法适用于体 Ge 衬底、GOI（绝缘体上锗）衬底或任何表面含有 Ge 外延层的衬底，也适用于含锗的化合物半导体衬底，比如 SiGe，GeSn 等。

本发明的优点如下：

- 25           稀土氧化物  $\text{CeO}_2$  与锗衬底接触，可在界面处形成稳定的 Ce-O-Ge 键，有利于降低界面态密度，提高界面质量，并减小 MIGS，抑制费米级钉扎。同时， $\text{CeO}_2$  在其金属与锗衬底之间引入的隧穿电阻相对于  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  等情况要小（ $\text{Si}_3\text{N}_4$  的禁带宽度为 5.3eV，与锗衬底导带偏移量为~2.03eV， $\text{Al}_2\text{O}_3$  的禁带宽度为 6.1eV，与锗衬底导带偏移量为~1.74eV， $\text{Ge}_3\text{N}_4$  的禁带宽度为 4.4eV，与锗衬底导带偏移量为~1.5eV。而  $\text{CeO}_2$  的禁带宽度为~3.3eV，与锗衬底导带偏移量为~0.4eV，如附图 1 所

示)。鉴于与锗衬底良好的界面特性与小的导带偏移量， $\text{CeO}_2$  介质层的插入适合制备低电阻率的锗基肖特基结。

### 附图说明

图 1 所示  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、 $\text{CeO}_2$  等材料与锗衬底接触的能带图；

5 图 2 - 图 6 所示实施例为锗基肖特基结制备示意图；

其中，1—体锗衬底；2— $\text{CeO}_2$ ；3—金属 Al；4—背电极 Al。

### 具体实施方式

以下结合附图，通过具体的实施例对本发明所述的方法做进一步描述，实施步骤如下：

- 10 1) 选择 N 型半导体锗衬底，可以是体锗衬底、GeOI(Germanium on Insulator)衬底或硅上外延锗(Germanium-on-silicon)等，本实施例优选为体锗衬底，如图 2 所示；
- 2) 对锗衬底进行清洗。首先对锗衬底进行有机清洗，依次用丙酮和乙醇浸泡清洗，再用 DI 水冲洗干净，去除锗衬底上的油污和有机污染物。再用盐酸清  
15 洗，在稀盐酸中加热煮沸，随后用 DI 水冲洗干净，去除无机污染物、金属颗粒等；
- 3) 去除锗衬底表面的氧化物。可以采用 HF 或 HCl 溶液浸泡的方法，亦可采用高温真空退火的方法。本实施例优选为 HF 溶液浸泡的方法。具体过程如下：先用稀释的 HF (HF:  $\text{H}_2\text{O}$ =1: 5 ~1: 60) 溶液浸泡 10~50 秒，再用 DI 水  
20 冲洗 10~50 秒，如此循环 5~10 次；
- 4) 在衬底上淀积一层  $\text{CeO}_2$ ，厚度为 0.3~2nm。 $\text{CeO}_2$  可通过 ALD、PLD、MBE、CVD 等方法淀积。本实施例优选为 0.6nm，如图 3 所示；
- 5) 淀积金属。淀积的金属可以是 Al, Pt, Au, Ti, Ni, TiN, TaN, W 等，本实施例是用溅射的方法淀积一层 200nm 的 Al，如图 4 所示；
- 25 6) 光刻，刻蚀金属形成所需要的图形，如图 5 所示；
- 7) 淀积背电极，本实施例优选为淀积 200nm 的 Al，如图 6 所示；
- 8) 淀积金属后退火。在 350℃的  $\text{N}_2$  气氛中退火 15min。

以上通过优选实施例详细描述了本发明所提出的一种锗基肖特基结的制备方

法，本领域的技术人员应当理解，以上所述仅为本发明的优选实施例，在不脱离本发明实质的范围内，可以对本发明的器件结构做一定的变形或修改；其制备方法也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. 一种锗基肖特基结的制备方法，其特征是，对 N 型锗基衬底进行表面清洗，然后在其表面淀积一层  $\text{CeO}_2$ ，再淀积一层金属。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是，所述  $\text{CeO}_2$  通过 ALD、PLD、MBE 或 CVD 方法淀积。
3. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是，淀积  $\text{CeO}_2$  的厚度为 0.3~2nm。
4. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是，淀积的金属是 Al, Pt, Au, Ti, Ni, TiN, TaN, W。
- 10 5. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是，淀积金属后进行光刻、刻蚀、退火。
6. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是，所述 N 型锗基衬底为体 Ge 衬底、GOI 衬底或任何表面含有 Ge 外延层的衬底。
7. 如权利要求 1 所述的制备方法，其特征是，所述 N 型锗基衬底为含锗的化合物半导体衬底。
- 15 8. 如权利要求 7 所述的制备方法，其特征是，所述的含锗的化合物为 SiGe, GeSn。

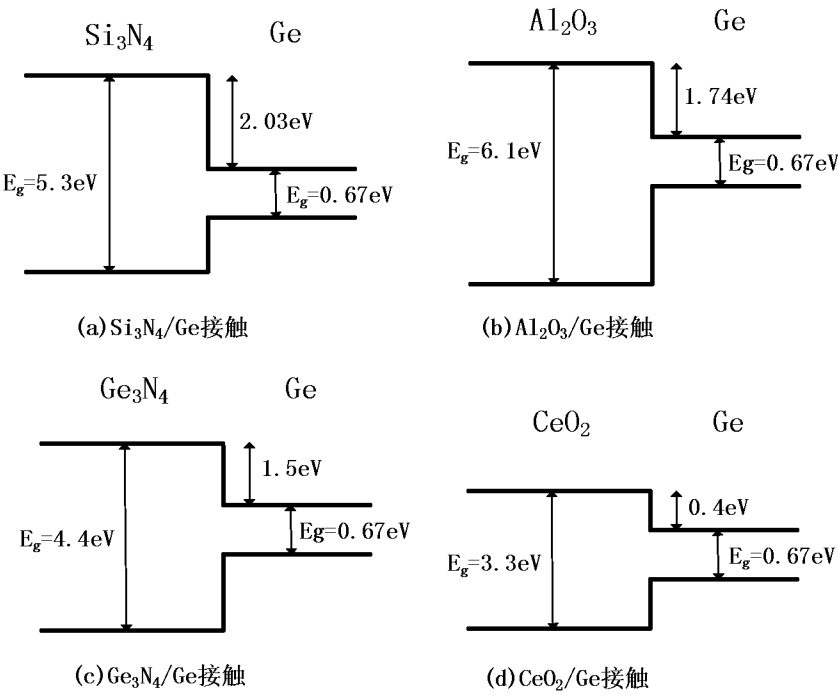


图 1

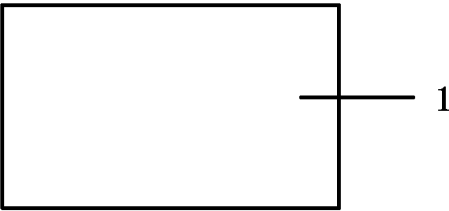


图 2

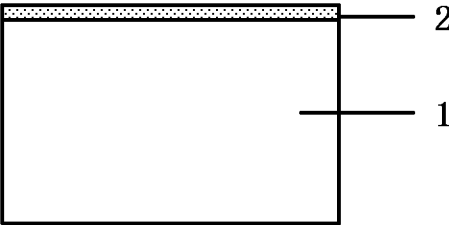


图 3

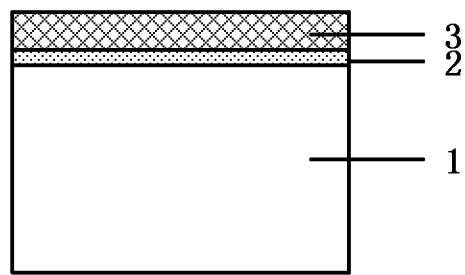


图 4

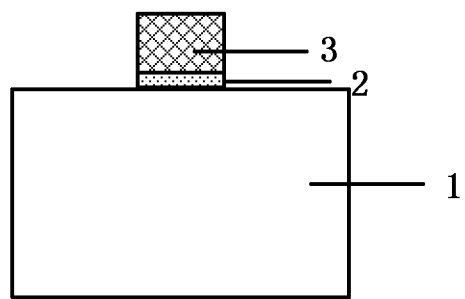


图 5

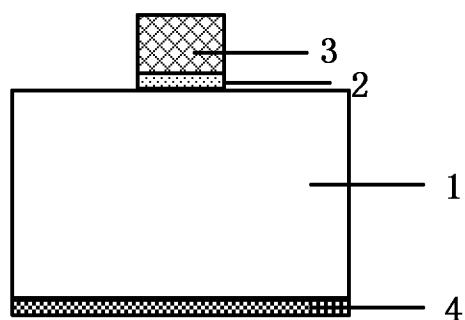


图 6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2013/084721

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: H01L21/-; H01L29/-

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

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

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, IEEE: germanium, schottky, cerium, metal, junction, resist+, thulium, interface, surface, femi, Ge, GeO2, tombarthite

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 103151254 A (UNIV PEKING) 12 June 2013 (12.06.2013) claims 1-8                                               | 1-8                   |
| X         | CN 102136428 A (UNIV PEKING) 27 July 2011 (27.07.2011) description, paragraphs [0002]-[0038], figures 1(a)-1(j) | 1-8                   |
| A         | CN 102222687 A (UNIV PEKING) 23 June 2011 (23.06.2011) the whole document                                       | 1-8                   |
| A         | CN 102206799 A (UNIV PEKING) 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<br>31 October 2013 (31.10.2013)                                                                                                                     | Date of mailing of the international search report<br>09 January 2014 (09.01.2014) |
| Name and mailing address of the ISA<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No. (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><br>ZHEN, Lijuan<br>Telephone No. (86-10) 62411856           |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2013/084721

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family      | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|--------------------|------------------|
| CN 103151254 A                             | 12.06.2013       | None               |                  |
| CN 102136428 A                             | 27.07.2011       | CN 102136428 B     | 25.07.2012       |
|                                            |                  | US 20120289004 A1  | 15.11.2012       |
|                                            |                  | WO 2012100563 A1   | 02.08.2012       |
|                                            |                  | DE 112011104775 T5 | 31.10.2013       |
| CN 102222687 A                             | 23.06.2011       | CN 102222687 B     | 19.12.2012       |
|                                            |                  | US 2013069126 A1   | 21.03.2013       |
|                                            |                  | WO 2012174872 A1   | 27.12.2012       |
| CN 102206799 A                             | 05.10.2011       | CN 102206799 B     | 19.12.2012       |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/CN2013/084721

Continuation of: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/28 (2006.01) i

H01L 21/283 (2006.01) i

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/084721

## A. 主题的分类

参见附加页

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)

IPC: H01L21/-, H01L29/-

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, CNTXT, CNKI, DWPI, IEEE: 锗 肖特基 铈 金属 结 电阻 稀土 界面 表面 费米 Ce CeO2 Ge  
schottky metal resist+ junction surface interface femi.

## 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   | CN103151254 A (北京大学) 12.6 月 2013(12.06.2013) 权利要求 1-8                     | 1-8     |
| X    | CN102136428 A (北京大学) 27.7 月 2011(27.07.2011)<br>说明书第 2-38 段, 附图 1(a)-1(j) | 1-8     |
| A    | CN102222687 A(北京大学) 23.6 月 2011(23.06.2011) 全文                            | 1-8     |
| A    | CN102206799 A(北京大学)05.10 月 2011(05.10.2011) 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

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

31.10 月 2013(31.10.2013)

国际检索报告邮寄日期

09.1 月 2014 (09.01.2014)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

甄丽娟

电话号码: (86-10) 62411856

**国际检索报告**  
关于同族专利的信息

国际申请号  
**PCT/CN2013/084721**

| 检索报告中引用的<br>专利文件 | 公布日期       | 同族专利             | 公布日期       |
|------------------|------------|------------------|------------|
| CN103151254 A    | 12.06.2013 | 无                |            |
| CN102136428 A    | 27.07.2011 | CN102136428 B    | 25.07.2012 |
|                  |            | US20120289004 A1 | 15.11.2012 |
|                  |            | WO2012100563 A1  | 02.08.2012 |
|                  |            | DE112011104775T5 | 31.10.2013 |
| CN102222687 A    | 23.06.2011 | CN102222687 B    | 19.12.2012 |
|                  |            | US2013069126 A1  | 21.03.2013 |
|                  |            | WO2012174872 A1  | 27.12.2012 |
| CN102206799 A    | 05.10.2011 | CN102206799 B    | 19.12.2012 |

续：主题的分类

H01L 21/28 (2006.01) i

H01L 21/283 (2006.01) i