



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 015 362 B4** 2008.07.24

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 015 362.3**  
(22) Anmeldetag: **30.03.2005**  
(43) Offenlegungstag: **03.11.2005**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **24.07.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C23C 16/56** (2006.01)  
*C23C 14/58* (2006.01)  
*C23C 28/00* (2006.01)  
*H01L 21/314* (2006.01)  
*H01L 27/108* (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:

**10 2004 016 320.0 30.03.2004**

(73) Patentinhaber:

**IHP GmbH - Innovations for High Performance  
Microelectronics/Institut für innovative  
Mikroelektronik, 15236 Frankfurt, DE**

(74) Vertreter:

**Eisenführ, Speiser & Partner, 10178 Berlin**

(72) Erfinder:

**Müssig, Hans-Joachim, Dr., 01259 Dresden, DE;  
Dabrowski, Jaroslav, Dr., 15236 Frankfurt, DE;  
Lippert, Gunther, Dr., 15230 Frankfurt, DE;  
Wenger, Christian, 10119 Berlin, DE; Lupina,  
Grzegorz, 15230 Frankfurt, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

**DE 102 38 776 A1  
US2002/00 50 608 A1  
US 2002/0 05 556 A1  
Wen-Jie Qie et al., 2000 Symposium on VLSI  
Tech-  
nology Digest of Technical Paper (2000) IEEE,  
S. 40-41;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer Praseodymsilikat-Schicht**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer Praseodymsilikat-Schicht, mit den Schritten:

- Abscheiden von metallischem Praseodym auf einer dünnen Siliziumdioxid, Siliziumoxynitrid- oder Siliziumnitrid-Schicht, entweder durch Aufdampfen in einem Ultrahochvakuum oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD),
- Herbeiführen einer Reaktion des abgeschiedenen metallischen Praseodyms mit Sauerstoff und Wasserdampf bei Raumtemperatur durch Lagern des Substrats unter atmosphärischen Bedingungen nach dem Abscheideschritt, sowie
- Erhitzen des Substrats in reinem Stickstoff unter Normaldruck für einige Minuten auf 600°C bis 800°C.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Praseodymsilikat-Schicht.

**[0002]** Die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauelemente macht es notwendig,  $\text{SiO}_2$  als das traditionelle Dielektrikum durch alternative Materialien mit vergleichsweise großer Dielektrizitätskonstante zu ersetzen. Zu den bekannten alternativen Materialien mit größerer Dielektrizitätskonstante als  $\text{SiO}_2$  zählen Lanthanoxid, insbesondere das Praseodymoxid.

**[0003]** Dabei spielt die Grenzfläche, nachfolgend auch als Interface bezeichnet, zwischen dem Si-Substrat und dem alternativen Dielektrikum eine Schlüsselrolle. Diese Zwischenschicht ist notwendig, um die Anpassung von Struktur und Ladung zu gewährleisten, und geeignet, wenn sie chemisch und thermisch stabil ist, eine geringe Defektdichte besitzt und keine Silizidphasen enthält.

**[0004]** Obwohl solche Forderungen von einer sehr dünnen  $\text{SiO}_2$ -Interfaceschicht erfüllt werden können, wird infolge der Reihenschaltung zweier Kapazitäten mit sehr unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten das Material mit der geringeren Dielektrizitätskonstante, nämlich das  $\text{SiO}_2$ , die größtmögliche Kapazität des Schichtstapels begrenzen. Deshalb favorisiert man gegenwärtig als Interfacematerialien Silikatphasen, die sowohl größere Dielektrizitätskonstanten als  $\text{SiO}_2$  besitzen als auch chemisch und thermisch stabil sind.

**[0005]** Darüber hinaus können solche Silikatphasen aber auch selbst als alternative dielektrische Materialien unmittelbar in elektronischen Bauelementen eingesetzt werden (z. B. in Kondensatorstrukturen und Feldeffekttransistoren). Sie können also die einzige dielektrische Schicht in einem Bauelement bilden oder als Teilschicht in einem Schichtstapel dielektrischer Schichten Verwendung finden.

**[0006]** Aus der DE 102 38 776 A1 ist ein Verfahren zur direkten Ausbildung einer Silikatschicht mittels eines CVD-Verfahrens bekannt. Es werden eine metallorganische Verbindung und eine Siloxanverbindung, jeweils gelöst in einem organischen Lösungsmittel, verdampft und zur Ausbildung eines Films des Silikats auf einem Substrat abgeschieden.

**[0007]** Aus der US 2002/0005556 A1 und aus der US 2002/0050608 A1 sind Verfahren zur Herstellung eines Dielektrikums aus Silikat bekannt, wobei das Silikat durch Abscheiden von metallischem Praseodym auf Silizium mit einer anschließenden Oxidation des Praseodyms mit Sauerstoff hergestellt werden kann. Die Verfahrensführung dieser Verfahren ist jedoch aufwändig.

**[0008]** Problematisch diesem und bei anderen bekannten Verfahren zur Herstellung einer Praseodymsilikat-Schicht ist, dass hohe Defektdichten sowie Silizidphasen beobachtet werden.

**[0009]** Das der Erfindung zugrunde liegende technische Problem ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer Praseodymsilikat-Schicht anzugeben, das die genannten Nachteile nicht aufweist.

**[0010]** Das technische Problem wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Praseodymsilikat-Schicht, mit den Schritten:

- Abscheiden von metallischem Praseodym auf einer dünnen Siliziumdioxid, Siliziumoxynitrid- oder Siliziumnitrid-Schicht, entweder durch Aufdampfen in einem Ultrahochvakuum oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD),
- Herbeiführen einer Reaktion des abgeschiedenen metallischen Praseodyms mit Sauerstoff und Wasserdampf bei Raumtemperatur durch Lagern des Substrats unter atmosphärischen Bedingungen nach dem Abscheideschritt, sowie
- Erhitzen des Substrats in reinem Stickstoff unter Normaldruck für einige Minuten auf  $600^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$ .

**[0011]** Weder aus US 2002/0005556 A1 noch aus US 2002/0050608 A1 ist das Herbeiführen einer Reaktion von Praseodym zusätzlich mit Wasserdampf bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen nach dem Abscheideschritt bekannt.

**[0012]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, eine defektarme Silikatphase herzustellen, deren chemische Zusammensetzung sowohl durch das gewählte Temperaturregime beim abschließenden Erhitzen als auch durch die aus  $\text{SiO}_2$ , Oxynitrid oder Siliziumnitrid bestehende Interfaceschicht zwischen dem Silikat und dem Si-Substrat gezielt beeinflussbar ist.

**[0013]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert.

**[0014]** Zunächst wird metallisches Praseodym auf einer dünnen  $\text{SiO}_2$ -, Oxynitrid- oder Siliziumnitrid-Schicht, die sich auf dem siliziumhaltigen Substrat befindet, entweder im Ultrahochvakuum (UHV) aufgedampft oder in einer CVD-Anlage abgeschieden. Danach wird eine Reaktion des abgeschiedenen metallischen Praseodyms mit Sauerstoff und Wasserdampf herbeigeführt. Vorzugsweise werden die so behandelten Wafer für mehrere Stunden atmosphärischen Bedingungen ausgesetzt. Dabei kann sich das Substrat auf Raumtemperatur oder auf einer gegenüber der Raumtemperatur erhöhten Temperatur befinden. Das metallische Praseodym reagiert hierbei mit dem Sauerstoff und dem Wasserdampf der At-

mosphäre. Danach erfolgt ein Erhitzen des Substrats in reinem Stickstoff unter Normaldruck für einige Minuten. Beispielsweise wird dieser Wafer in reinem Stickstoff unter Normaldruck für einige Minuten bei 600°C bis 800°C geheizt.

**[0015]** Die Silikatbildung erfolgt, weil Pr elektropositiver als Si ist, d. h., die Bildung von Si-O-Pr-Komplexen verringert im Vergleich zum Si-O-Si-Komplex die Ionizität in der Si-O-Bindung. Deshalb ist ein Nebeneinander von SiO<sub>2</sub> und Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus thermodynamischer Sicht ungünstig.

**[0016]** Demnach wird zunächst Pr im Ultrahochvakuum z. B. auf der SiO<sub>2</sub>-Schicht abgeschieden, wobei die Bedingungen beim Abscheideschritt noch keine Reaktion oder allenfalls nur eine Reaktion im geringen Umfang zwischen Pr und SiO<sub>2</sub> erlauben. Eine Reaktion zwischen Pr und SiO<sub>2</sub> ist unerwünscht, da sich einerseits Praseodymsilizid bilden kann und andererseits die stark exotherme Reaktion zu einer erhöhten Defektdichte führen kann. Bei der Reaktion von SiO<sub>2</sub> mit Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist dagegen eine Silizidbildung ausgeschlossen und die Reaktion ist weniger exotherm, so dass thermisch bedingte Defekte verhindert oder zumindest zurückgedrängt werden. Daher wird nach dem Abscheideschritt Pr durch Oxidation mit Sauerstoff und Wasserdampf in Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überführt. Danach wird das Substrat in Stickstoff für einige Minuten auf 600°C bis 800°C erhitzt, wobei SiO<sub>2</sub> mit Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum gewünschten Praseodymsilikat abreagiert.

**[0017]** Durch nachträgliches Erwärmen der Schicht in Stickstoff wird zudem der in der Schicht verbliebene Wasserstoff blockiert bzw. gegettert und so die Defekterzeugungsrate verringert. Gleichzeitig wird die Schicht gegenüber atmosphärischen Einflüssen stabilisiert.

**[0018]** Der Vorteil dieses Reaktionsregimes gegenüber anderen Verfahren zur Herstellung von Praseodymsilikatschichten auf sauberen Si-Wafern besteht darin, dass man von einer dünnen, elektrisch perfekten SiO<sub>2</sub>-, Oxynitrid- oder Siliziumnitrid-Schicht ausgehen kann, die mit bewährten etablierten Verfahren auf Si hergestellt wird, und durch die anschließende Silikatbildung die gute Interfacequalität zum Si-Substrat hin erhalten bleibt.

**[0019]** Beim direkten Wachstum der Silikatschichten auf Si findet dagegen, in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen, eine aktive bzw. passive Oxydation der Si-Oberfläche statt. Insbesondere die aktive Oxydation, die bei Temperaturen oberhalb von 600°C und geringen Sauerstoffpartialdrücken dominiert, führt infolge einer SiO<sub>x</sub>-Desorption zur Aufrauung der Si-Oberfläche und somit zu einer schlechten Interfacequalität.

**[0020]** Die Bildung einer störenden Silizidphase wird nicht beobachtet. So hergestellte Schichtstapel zeigen Dielektrizitätskonstanten zwischen 13 und 18.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Praseodymsilikat-Schicht, mit den Schritten:

– Abscheiden von metallischem Praseodym auf einer dünnen Siliziumdioxid, Siliziumoxynitrid- oder Siliziumnitrid-Schicht, entweder durch Aufdampfen in einem Ultrahochvakuum oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD),

– Herbeiführen einer Reaktion des abgeschiedenen metallischen Praseodyms mit Sauerstoff und Wasserdampf bei Raumtemperatur durch Lagern des Substrats unter atmosphärischen Bedingungen nach dem Abscheideschritt, sowie

– Erhitzen des Substrats in reinem Stickstoff unter Normaldruck für einige Minuten auf 600°C bis 800°C.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen