



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102856185 B

(45) 授权公告日 2015.06.10

(21) 申请号 201210385259.3

(22) 申请日 2012.10.11

(73) 专利权人 中国科学院上海微系统与信息技术研究所

地址 200050 上海市长宁区长宁路 865 号

(72) 发明人 王浩敏 张有为 沈大伟 杨喜超 谢晓明

(74) 专利代理机构 上海光华专利事务所 31219  
代理人 余明伟

(51) Int. Cl.

H01L 21/28(2006.01)

H01L 21/283(2006.01)

(56) 对比文件

US 2010/0301336 A1, 2010.12.02, 全文.

CN 102184849 A, 2011.09.14,

CN 102612751 A, 2012.07.25, 全文.

CN 102097297 A, 2011.06.15, 全文.

US 2010/0025660 A1, 2010.02.04, 全文.

V. E. 鲍里先科 等. effusion (Knudsen)

cell. 《认知纳米世界 纳米科学技术手册》. 科学出版社, 2010, 82.

肖定金. 分子束外延技术. 《薄膜物理与器件》. 2011, 72-74.

W. H. Wang 等. Growth of atomically smooth MgO films on graphene by molecular beam epitaxy. 《APPLIED PHYSICS LETTERS》. 2008, 第 93 卷 18307.

Mark A. Fanton 等. Characterization of Graphene Films and Transistors Grown on Sapphire by Metal-Free Chemical Vapor Deposition. 《ACS NANO》. 2011, 第 5 卷 (第 10 期), 8062-8069.

审查员 黄宝莹

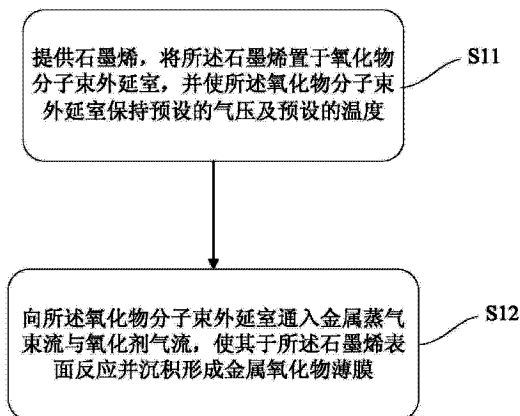
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法

(57) 摘要

本发明提供一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法, 先将石墨烯置于氧化物分子束外延室, 并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度; 然后向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流, 使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成金属氧化物薄膜。本发明通过控制气压及温度, 选择合适的金属及氧化剂, 可在石墨烯上制备出高 k 栅介质单层膜或多层膜; 薄膜的厚度、组分等可以从原子尺寸精确控制; 可以制备出沉积均匀、高质量高 k 栅介质薄膜; 可以作为成核层再通过如原子层沉积法等继续生长获得所需厚度的高质量高 k 栅介质层。



1. 一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,其特征在于:至少包括以下步骤:

1) 提供石墨烯,将所述石墨烯置于氧化物分子束外延室,并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度,所述预设的气压为  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  帕斯卡,所述预设的温度为  $25^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ;

2) 向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流,使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成金属氧化物薄膜;所述金属蒸气束流为 Al、La、Gd、Pr、Hf、Zr、Ti 的一种或一种以上,金属蒸气束流分压为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  帕斯卡,所述氧化剂气流为 O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> 中的一种或一种以上,氧化剂分压为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  帕斯卡。

2. 根据权利要求 1 所述的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,其特征在于:所述金属氧化物薄膜为包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub> 中的其中一种或者两种以上的组合。

3. 根据权利要求 1 所述的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,其特征在于:步骤 2) 中,通入金属蒸气束流与氧化剂气流后,所述氧化物分子束外延室内的气压保持在  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  帕斯卡。

4. 一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,其特征在于:至少包括以下步骤:

1) 提供石墨烯,将所述石墨烯置于氧化物分子束外延室,并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度,所述预设的气压为  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  帕斯卡,所述预设的温度为  $25^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ;

2) 向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流,使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成第一金属氧化物薄膜;所述金属蒸气束流为 Al、La、Gd、Pr、Hf、Zr、Ti 的一种或一种以上,金属蒸气束流分压为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  帕斯卡,所述氧化剂气流为 O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub> 中的一种或一种以上,氧化剂分压为  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  帕斯卡;

3) 以所述第一金属氧化物薄膜为成核层,采用原子层沉积法于所述第一金属氧化物薄膜表面沉积第二金属氧化物薄膜。

5. 根据权利要求 4 所述的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,其特征在于:所述第一金属氧化物薄膜及第二金属氧化物薄膜均为包括 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub> 中的其中一种或者两种以上的组合,且所述第一金属氧化物薄膜与所述第二金属氧化物薄膜的组分相同或不相同。

6. 根据权利要求 4 所述的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,其特征在于:步骤 2) 中,通入金属蒸气束流与氧化剂气流后,所述氧化物分子束外延室内的气压保持在  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  帕斯卡。

## 一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于半导体制备领域,特别是涉及一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法。

### 背景技术

[0002] 根据摩尔定律,芯片的集成度每 18 个月至 2 年提高一倍,即加工线宽缩小一半。利用尺寸不断减小的硅基半导体材料(硅材料的加工极限一般认为是 10 纳米线宽)来延长摩尔定律的发展道路已逐渐接近终点。随着微电子领域器件尺寸的不断减小,硅材料逐渐接近其加工的极限。

[0003] 为延长摩尔定律的寿命,国际半导体工业界纷纷提出超越硅技术(Beyond Silicon),其中最希望的石墨烯应运而生。石墨烯(Graphene)作为一种新型的二维六方蜂巢结构碳原子晶体,自从 2004 年被发现以来,在全世界引起了广泛的关注。实验证明石墨烯不仅具有非常出色的力学性能和热稳定性,还具有独特的电学性质。石墨烯是零带隙材料,其电子的有效质量为零,并以  $10^6\text{m/s}$  的恒定速率运动,行为与光子相似,由此,石墨的理论电子迁移率高达  $200000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,实验测得迁移率也超过  $15000\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,是商业硅片中电子迁移率的 10 倍,并具有常温整数量子霍尔效应等新奇的物理性质。正是其优异的电学性能使发展石墨烯基的晶体管和集成电路成为可能,并有可能完全取代硅成为新一代的主流半导体材料。

[0004] 作为新型的半导体材料,石墨烯已经被应用于 MOS(Metal-Oxide-Semiconductor, 金属-氧化物-半导体)场效应晶体管中。为制造高性能的石墨烯基场效应晶体管(G-FET),必须要在石墨烯表面制备高质量的高 k 栅介质。研究人员尝试采用物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)工艺、原子层淀积(Atomic Layer Deposition, ALD)工艺等方法在石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜,但这些方法要么会破坏石墨烯晶体结构从而降低石墨烯的电学性能,要么很难在石墨烯表面成核生长出均匀、平整的高 k 介质层,目前尚没有一种可控的、重复性好、能满足工艺应用需求的工艺或方法。

### 发明内容

[0005] 鉴于以上所述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,用于解决现有技术中难以在石墨烯表面成核生长出均匀、平整的高 k 介质层的问题。

[0006] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明提供一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,至少包括以下步骤:

[0007] 1) 提供石墨烯,将所述石墨烯置于氧化物分子束外延室,并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度;

[0008] 2) 向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流,使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成金属氧化物薄膜。

[0009] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法步骤 1) 中, 所述预设的气压为  $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$  帕斯卡, 所述预设的温度为  $25^{\circ}\text{C}$  ~ $400^{\circ}\text{C}$ 。

[0010] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法中, 所述金属蒸汽束流为包括 Al 的 III A 族金属、包括 La、Gd、Pr 的 III B 族金属、包括 Hf、Zr、Ti IV B 族过渡金属的一种或一种以上, 金属束流分压为  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  帕斯卡, 所述氧化剂气流为  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$  的一种或一种以上, 氧化剂分压为  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  帕斯卡。

[0011] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法中, 所述金属氧化物薄膜为包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 III A 族金属氧化物、包括  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$  的 III B 族稀土氧化物、包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  的 IV B 族过渡金属氧化物中的其中一种、或者它们的二元及二元以上的氧化物中的任一种。

[0012] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法步骤 2) 中, 通入金属蒸气束流与氧化剂气流后, 所述氧化物分子束外延室内的气压保持在  $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  帕斯卡。

[0013] 本发明还提供一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法, 至少包括以下步骤:

[0014] 1) 提供石墨烯, 将所述石墨烯置于氧化物分子束外延室, 并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度;

[0015] 2) 向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流, 使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成第一金属氧化物薄膜;

[0016] 3) 以所述第一金属氧化物薄膜为成核层, 采用原子层沉积法于所述第一金属氧化物薄膜表面沉积第二金属氧化物薄膜。

[0017] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法步骤 1) 中, 所述预设的气压为  $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$  帕斯卡, 所述预设的温度为  $25^{\circ}\text{C}$  ~ $400^{\circ}\text{C}$ 。

[0018] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法中, 所述金属蒸汽束流为包括 Al 的 III A 族金属、包括 La、Gd、Pr 的 III B 族金属或包括 Hf、Zr、Ti IV B 族过渡金属的一种或一种以上, 金属束流分压为  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  帕斯卡, 所述氧化剂气流为  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$  的一种或一种以上, 氧化剂分压为  $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$  帕斯卡。

[0019] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法中, 所述第一金属氧化物薄膜及第二金属氧化物薄膜均为包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 III A 族金属氧化物、包括  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$  的 III B 族稀土氧化物或包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  的 IV B 族过渡金属氧化物中的其中一种、或者它们的二元及二元以上的氧化物中的任一种, 且所述第一金属氧化物薄膜与所述第二金属氧化物薄膜的组分相同或不相同。

[0020] 在本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法步骤 2) 中, 通入金属蒸气束流与氧化剂气流后, 所述氧化物分子束外延室内的气压保持在  $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  帕斯卡。

[0021] 如上所述, 本发明提供一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法, 先将石墨烯置于氧化物分子束外延室, 并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度; 然后向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流, 使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成金属氧化物薄膜。本发明通过控制气压及温度, 选择合适的金属及氧化剂, 可在石墨烯上制备出高 k 栅介质单层膜或多层膜; 薄膜的厚度、组分等可以从原子尺寸精确控制; 可以制备出沉积均匀、高质量高 k 栅介质薄膜; 可以作为成核层再通过如原子

层沉积法等继续生长获得所需厚度的高质量高 k 栅介质层。

### 附图说明

[0022] 图 1 显示为本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法实施例 1 的流程示意图。

[0023] 图 2 显示为本发明的于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法实施例 2 的流程示意图。

[0024] 元件标号说明

[0025] S11~S13 步骤

### 具体实施方式

[0026] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0027] 请参阅图 1~图 2。需要说明的是,本实施例中所提供的图示仅以示意方式说明本发明的基本构想,遂图式中仅显示与本发明中有关的组件而非按照实际实施时的组件数目、形状及尺寸绘制,其实际实施时各组件的型态、数量及比例可为一种随意的改变,且其组件布局型态也可能更为复杂。

[0028] 实施例 1

[0029] 分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 技术其基本原理是:在超高真空的环境中,利用热蒸发等各种手段形成的中性分子束流沉积到单晶衬底上,形成的薄膜将会延续衬底的晶格结构并同时具有可准确调控的化学成分,形成所谓的外延生长。分子束外延技术最早应用于高纯度半导体薄膜的生长,而在此基础上通过在生长的过程中引入合适分压的氧化剂,例如  $O_2$ 、 $O_3$ 、 $NO_2$  等,就可以实现氧化物薄膜的外延生长,这就是氧化物分子束外延技术 (Oxide Molecular Beam Epitaxy, OMBE)。本实施例采用的分子束外延技术有很多优点:

[0030] ①是在超高真空系统中操作,所以可以得到高纯度、高性能的外延薄膜。

[0031] ②生长速率低,可以达到  $0.001\text{nm/s}$  甚至更低,因而可以在原子尺寸级别准确控制薄膜的厚度和成分。另一方面较低蒸镀速度还可以极大的降低基底所需温度,降低界面因热膨胀引起的晶格失配效应和界面的互扩散,获得十分尖锐的界面。

[0032] ③可在生长腔内安装仪器,例如配置四极质谱仪、反射式高能衍射仪、俄歇电子谱仪、二次离子谱仪和 X 射线光电子能谱仪等。通过这些仪器可以对外延生长表面情况、外延层结晶学和电学性质等进行原位检测和质量评价,保证了外延层质量。

[0033] 如图 1 所示,本实施例提供一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法,至少包括以下步骤:

[0034] 首先进行步骤 1) S11,提供石墨烯,将所述石墨烯置于氧化物分子束外延室,并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度。

[0035] 所述石墨烯为新鲜的、未经任何功能化处理的石墨烯,首先将其固定于一衬底表

面,然后将所述石墨烯放入氧化物分子束外延室的进样式进行除气处理,以去除所述石墨烯表面吸附的气体。

[0036] 对所述石墨烯进行除气处理后,将其放入氧化物分子束外延室的生长室,并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度,在本实施例中,所述预设的气压为 $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$ 帕斯卡,此高真空状态可以最大限度的减少石墨烯表面上吸附的气体。所述预设的温度为 $25^{\circ}\text{C}$ ~ $400^{\circ}\text{C}$ ,具体可根据如沉积速度等实际需求进行确定。

[0037] 然后进行步骤2)S12,向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流,使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成金属氧化物薄膜。

[0038] 所述金属蒸汽束流为包括Al的III A族金属、包括La、Gd、Pr的III B族金属、包括Hf、Zr、Ti的IV B族过渡金属的一种或一种以上,金属束流分压为 $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$ 帕斯卡,所述氧化剂蒸气束流为 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 的一种或一种以上,氧化剂分压为 $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$ 帕斯卡。所述金属氧化物薄膜为包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的III A族金属氧化物、包括 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 的III B族稀土氧化物、包括 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 的IV B族过渡金属氧化物中的其中一种、或者它们的二元及二元以上的氧化物中的任一种。通入金属蒸气束流与氧化剂气流后,所述氧化物分子束外延室内的气压保持在 $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ 帕斯卡。

[0039] 在本实施例中,所述金属蒸气束流为Al。所述氧化剂为 $\text{O}_2$ ,生成的所述金属氧化物薄膜为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0040] 在另一实施例中,所述金属蒸气束流为La。所述氧化剂为 $\text{O}_3$ ,生成的所述金属氧化物薄膜为 $\text{La}_2\text{O}_3$ 。

[0041] 在又一实施例中,所述金属蒸气束流为Zr及Ti。所述氧化剂为 $\text{O}_2$ 及 $\text{O}_3$ ,生成的所述金属氧化物薄膜为 $\text{ZrO}_2$ 及 $\text{TiO}_2$ 二元氧化物。

[0042] 当然,在其它的实施例中,可以有更多的金属及氧化剂组合,需根据实际需求进行确定。

[0043] 本实施例制备的金属氧化物薄膜可以直接作为石墨烯基场效应晶体管的高k栅介质。

[0044] 实施例2

[0045] 如图2所示,本实施例提供一种于石墨烯表面制备高k栅介质薄膜的方法,至少包括以下步骤:

[0046] 首先进行步骤1)S11,提供石墨烯,将所述石墨烯置于氧化物分子束外延室,并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度;

[0047] 然后进行步骤2)S12,向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流,使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成第一金属氧化物薄膜;

[0048] 最后进行步骤3)S13,以所述第一金属氧化物薄膜为成核层,采用原子层沉积法于所述第一金属氧化物薄膜表面沉积第二金属氧化物薄膜。

[0049] 其中,所述预设的气压为 $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$ 帕斯卡,所述预设的温度为 $25^{\circ}\text{C}$ ~ $400^{\circ}\text{C}$ 。所述金属蒸汽束流为包括Al的III A族金属、包括La、Gd、Pr的III B族金属、包括Hf、Zr、Ti的IV B族过渡金属的一种或一种以上,金属束流分压为 $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$ 帕斯卡,所述氧化剂蒸气束流为 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 的一种或一种以上,氧化剂分压为 $10^{-5}$ ~ $10^{-4}$ 帕斯卡。所述第一金属氧化物薄膜及第二金属氧化物薄膜均为包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的III A族金属氧化物、包括 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 的

III B 族稀土氧化物、包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  的 IV B 族过渡金属氧化物中的其中一种、或者它们的二元及二元以上的氧化物中的任一种，且所述第一金属氧化物薄膜与所述第二金属氧化物薄膜的组分相同或不相同。通入金属蒸气束流与氧化剂气流后，所述氧化物分子束外延室内的气压保持在  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  帕斯卡。

[0050] 综上所述，本发明提供一种于石墨烯表面制备高 k 栅介质薄膜的方法，先将石墨烯置于氧化物分子束外延室，并使所述氧化物分子束外延室保持预设的气压及预设的温度；然后向所述氧化物分子束外延室通入金属蒸气束流与氧化剂气流，使其于所述石墨烯表面反应并沉积形成金属氧化物薄膜。本发明通过控制气压及温度，选择合适的金属及氧化剂，可在石墨烯上制备出高 k 栅介质单层膜或多层膜；薄膜的厚度、组分等可以从原子尺寸精确控制；可以制备出沉积均匀、高质量高 k 栅介质薄膜；可以作为成核层再通过如原子层沉积法等继续生长获得所需厚度的高质量高 k 栅介质层。所以，本发明有效克服了现有技术中的种种缺点而具高度产业利用价值。

[0051] 上述实施例仅例示性说明本发明的原理及其功效，而非用于限制本发明。任何熟悉此技术的人士皆可在不违背本发明的精神及范畴下，对上述实施例进行修饰或改变。因此，举凡所属技术领域中具有通常知识者在未脱离本发明所揭示的精神与技术思想下所完成的一切等效修饰或改变，仍应由本发明的权利要求所涵盖。

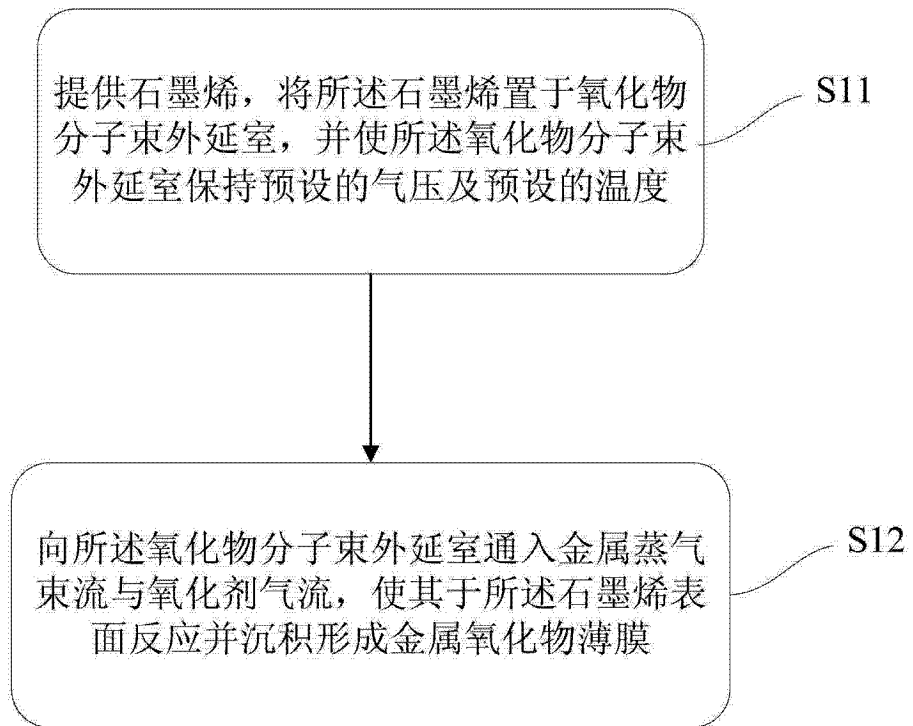


图 1



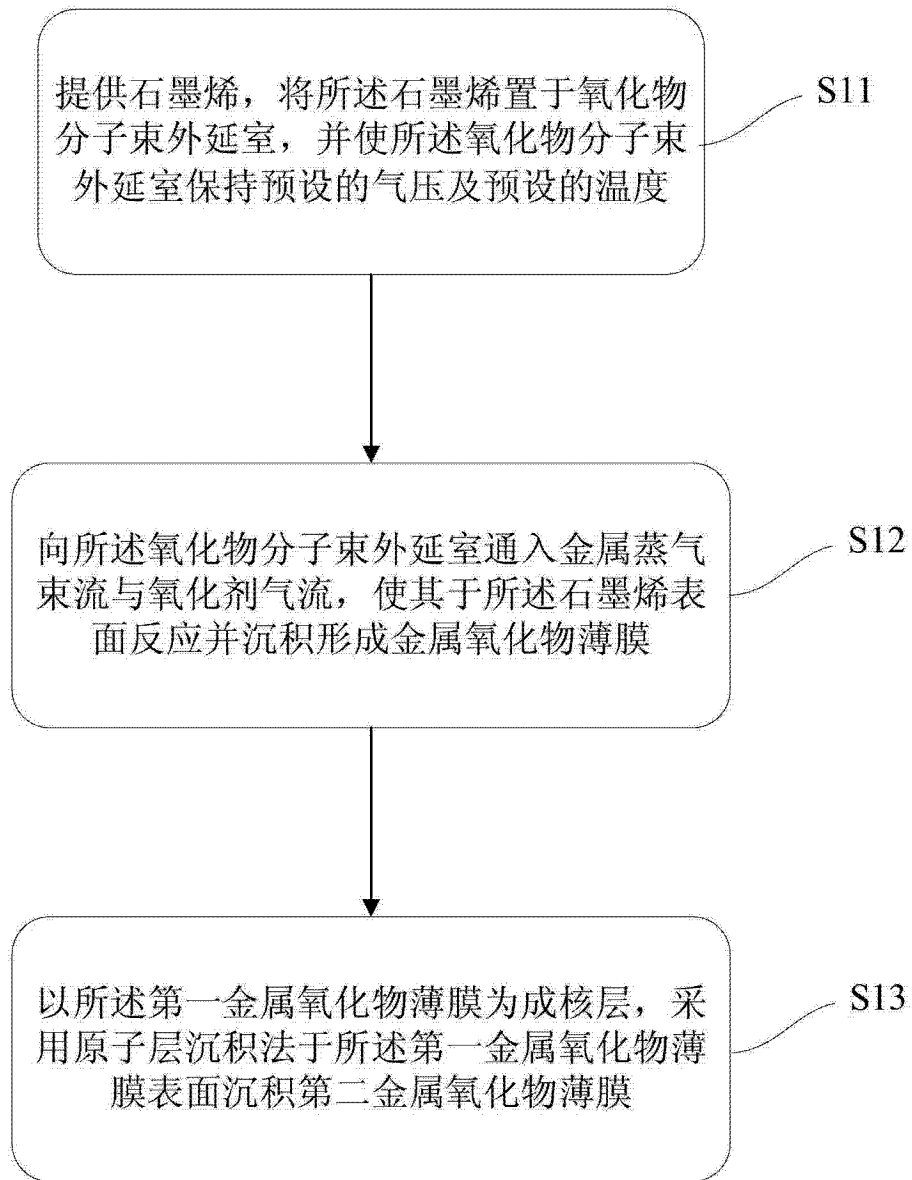


图 2