

公告本

申請日期：89-7-28

案號：89105139

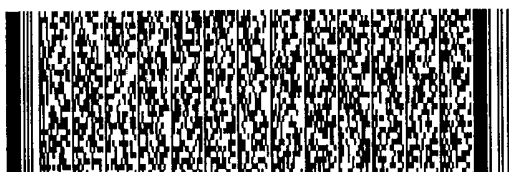
類別：H01L 21/20 : 29/04

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

454246

一、發明名稱	中文	製造具有結晶形鹼土金屬氧化物與矽介面之半導體結構的方法
	英文	METHOD FOR FABRICATING A SEMICONDUCTOR STRUCTURE HAVING A CRYSTALLINE ALKALINE EARTH METAL OXIDE INTERFACE WITH SILICON
二、發明人	姓名 (中文)	1. 辛奇 游 2. 瑞唯德雷那斯 德魯普德 3. 克利 丹尼爾 歐福葛德 4. 詹姆爾 雷得倪
	姓名 (英文)	1. ZHIYI YU 2. RAVINDRANATH DROOPAD 3. COREY DANIEL OVERGAARD 4. JAMAL RAMDANI
	國籍	1. 中國 2. 美國 3. 美國 4. 法國
	住、居所	1. 美國亞歷桑那州吉爾柏特市西枚利爾路449號 2. 美國亞歷桑那州查德勒市西泰森路4515號 3. 美國亞歷桑那州鳳煌市西幕爾柏利路2034號 4. 美國亞歷桑那州吉爾柏特市西丹夫路822號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商摩托羅拉公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. MOTOROLA INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國伊利諾州史堪伯市東阿崗崑路1303號摩托羅拉中心
	代表人 姓名 (中文)	1. F. 強 莫辛格
	代表人 姓名 (英文)	1. F. JOHN MOTSINGER

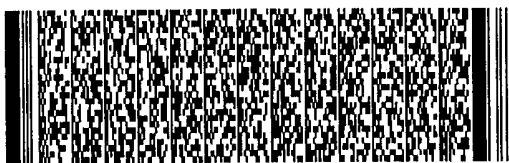


申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 傑 A. 柯爾利斯 6. 吉瑞德 亞倫 哈爾馬克 7. 威利恩 傑 歐姆斯 8. 郡 王
	姓名 (英文)	5. JAY A. CURLESS 6. JERALD ALLEN HALLMARK 7. WILLIAM JAY OOMS 8. JUN WANG
	國籍	5. 美國 6. 美國 7. 美國 8. 美國
	住、居所	5. 美國亞歷桑那州坦普市東衫索路1522號 6. 美國亞歷桑那州吉爾柏特市東瓦夫路1544號 7. 美國亞歷桑那州查德勒市西珊譚路1725號 8. 美國亞歷桑那州吉爾柏特市東惟德所路442號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

案號

主張優先權

1999/03/22 09/273,929

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明(1)

本申請書已在1999年3月22日在美國申請為專利申請號09/273,929。

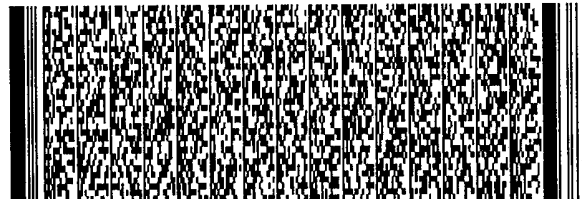
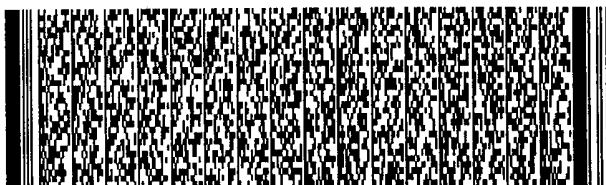
本發明之領域

本發明係一般性地關於一種製造半導體結構的方法，包括結晶形鹼土金屬氧化物與矽基材及其他氧化物的介面，且更特別地關於製造包括鹼土金屬、矽及氧之原子層的介面。

本發明之背景

有序且穩定的矽(Si)表面是用於許多裝置用途、在矽上單晶薄膜的後續磊晶(epitaxial)生長最想要的，例如：電鐵或高介電常數氧化物，用於非揮發性高密度記憶及邏輯裝置。重要的是：在Si表面上建立有序的過渡層，特別是單晶氧化物的後續生長，例如：perovskites。

有一些報告了這些氧化物的生長，如：在Si(100)的BaO及BaTiO₃，是以BaSi₂（立方）樣板(template)為基礎，使用反應性磊晶(epitaxy)在大於850℃的溫度下，在Si(100)上沉積四分之一單層的Ba。見例如：R. 麥基(McKee)等人，Appl. Phys. Lett. 59(7)，782-784頁(1991年8月12日)；R. 麥基(McKee)等人，Appl. Phys. Lett. 63(20)，2818-2820頁(1993年11月15日)；R. 麥基(McKee)等人，Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 21冊，131-135頁(1991年)；1993年7月6日頒發之美國專利5,225,031號，標題為"磊晶地沉積氧化物於矽基材上的方法及以該方法製備的結構(Process for Depositing an



五、發明說明(3)

之齡土金屬氧化物的剖面圖。在圖1-8的結構上形成之圖9-12說的剖面圖。

圖 14 在圖 13 之介面、沿著觀察線 A A 的正面圖，包括介面及圖 15 的鄰近實體。較佳材料之具體實施例之詳細敘述

現在轉向圖示，其中相似的元素都是以相似的數字的Si表示，圖1及2說明半導體結構，包括具有清潔的表面12的Si材料10。清潔(2×1)表面12可以任何習用的清潔步驟得到，例如：在溫度大於或等於850°C下，以SiO₂熱脫附，或在溫度大於或等於300°C的超高真空中，從氫終端的Si(1×1)結構中移除氫。氫終端的是已熟知的步驟，其中氫弛地地結晶於表面12之上。矽原子在溫度小於或等於900°C下、在結晶物質的介面14上可在溫度小於或等於1×10⁻⁹毫巴(mBar)中，以同時生長室、O₂分壓小於或等於1×10⁻⁹毫巴(mBar)中，以同時



五、發明說明 (4)

或連續供應(如圖1中箭號所示)控制量的金屬、Si及 O_2 到表面12而形成。使用於表面12、以形成介面14的金屬可以是任何金屬，但在較佳具體實施例中包含鹼土金屬，如：鋇(Ba)或鍶(Sr)。

使用Ba、Si及 O_2 形成 $BaSiO_2$ 做為介面14，是使用反射高能電子繞射(RHEED)技術來監測生長，其在習知技藝中已良好地敘述，並可就地使用，即：在生長室中進行曝露步驟時。RHEED技術可用來偵測或感應表面結晶結構，且在本方法中，以 $BaSiO_2$ 原子層的形成，快速地改變為強烈且尖銳的條紋。當然要了解：一旦提供並照著特定的製造方法，不一定在每一個基材上需要進行RHEED技術。

介面14的新穎原子結構會在後續的段落中敘述。

習知此藝者必須了解：這些方法所給的溫度及步驟是對所述之特別具體實施例的建議，但本發明不限於特別的溫度或壓力範圍。

參照圖3-6，另一個方法包含形成具有表面12的Si基材10及其上的 SiO_2 層16。一旦Si基材10曝露於空氣(氧氣)中， SiO_2 層16自然地存在(自然氧化物)，或以此藝中已熟知的控制方式特意地形成，例如：在表面12上加熱地加上(箭號)氧氣。新穎的介面14可以在至少兩個所建議的具體實施例之一中如下地形成：在700-900℃、超高真空下，將鹼土金屬塗覆到 SiO_2 層16的表面18上。更特定地，Si基材10及無結晶性的 SiO_2 層16被加熱到低於 SiO_2 層16之昇華溫度的溫度(通常低於900℃)。此可在分子束磊晶室中完

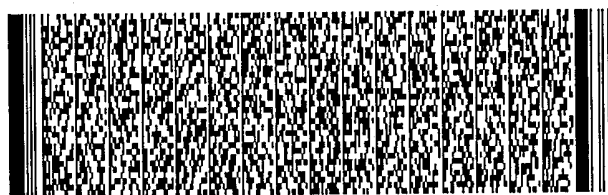
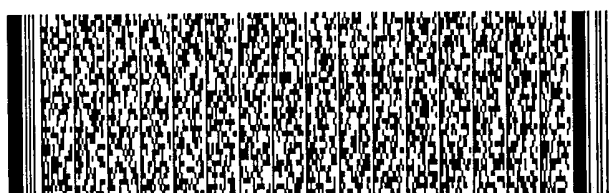
五、發明說明 (5)

成，或在其轉到生長室並加熱完成之後，Si 基材10至少可在製備室中被部分加熱。一旦Si 基材10被適當地加熱，且在生長室中的壓力被適當地降低，其上具有SiO₂層16之Si 基材10的表面12，被曝露於金屬束中，較佳的是鹼土金屬，如圖5所示。在較佳具體實施例中，該束為Ba或Sr，其是由抗熱擴散電池或從e-束蒸發來源所產生。在特定實例中，Si 基材10及SiO₂層16被曝露於Ba束中。Ba聯結SiO₂並將SiO₂層16轉換成包含結晶形之BaSiO₂的介面14。另外，鹼土金屬可在較低的溫度下被提供到表面18上，在700-900℃、超高真空下將該結果退火。

一旦形成介面14，一或多層的單晶氧化物可在介面14的表面形成。然而，視情況之鹼土金屬氧化物層，如：BaO或SrO，可被置於介面14及單晶氧化物之間。此鹼土金屬氧化物提供低介電常數（對某些用途有優點，如：記憶電池），且避免氧氣從單晶氧化物移動到Si 基材10上。

參考圖7及8，鹼土金屬氧化物層22的形成，可以在小於或等於700℃且O₂分壓小於或等於 1×10^{-5} 毫巴下，同時或另外供應到鹼土金屬及氧氣之介面14的表面20而完成。此鹼土金屬氧化物層22可以包含例如：50-500 Å的厚度。

參考圖9-12，單晶氧化物層26，如：鹼土金屬 perovskite，可以在小於或等於700℃、氧氣分壓小於或等於 1×10^{-5} 毫巴下，同時或另外供應鹼土金屬、氧氣及過渡金屬，如：鈦，到介面14之表面20上、或鹼土金屬氧化物層22的表面24上而形成。例如：此單晶氧化物層26可



五、發明說明 (6)

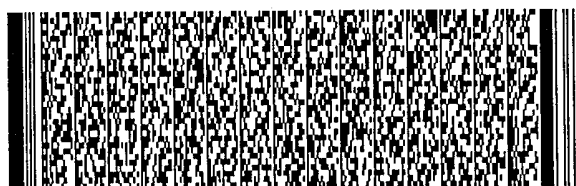
包含50-500 Å 的厚度，且與下面介面14或鹼土金屬氧化物層22的結晶格相當地相合。必須了解：單晶氧化物層26在其他具體實施例中可包含一或多層。

參考圖13，顯示Si基材10、介面14及鹼土金屬氧化物層26之原子形態的側面(以 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 的方向看)。所顯示的形態包含：以相對大小做說明的目的，從較大到較小：鋇原子30、矽原子32、氧原子34、及鈦原子36。Si基材10只包含矽原子32。介面14包含金屬原子(在較佳具體實施例中被說明為鋇原子30)、矽原子32及氧原子34。鹼土金屬氧化物層26包含鋇原子30、氧原子34及鈦原子36。

參考圖14，為沿著圖13之觀察線AA的介面正面圖，顯示鋇、矽及氧原子30、32、34的排置。

參考圖15，為沿著圖13之線AA的正面圖，顯示介面14及Si基材10之頂部原子層11。

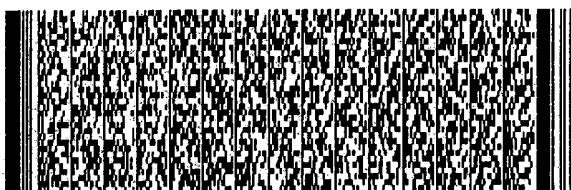
對此討論，單層等於 6.8×10^{14} 原子/平方公分，且原子層是一個原子厚。可見：顯示於圖中的介面14包含單一原子層，但可多於一個原子層，而Si基材10及鹼土金屬氧化物層可以是許多原子層。要注意：在圖13中，顯示只有四個原子層的Si基材10及只有三個原子層鹼土金屬氧化物層26。介面14包含半個單層鹼土金屬、半個單層矽、及單層氧。每一個鋇原子30與在Si基材10中的四個矽原子32大概等距。在介面14的矽原子32大致在一條線上，且在 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 的方向上在鹼土金屬原子之間等距。在Si基材10頂層原子中每一個矽原子32，在介面14中鍵結到氧原子34，



五、發明說明 (7)

且在介面14中的每一個矽原子32鍵結到介面14中的兩個氧原子34。介面14在Si基材10之(001)表面上的 2×1 形態中、 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向的 $1 \times$ 及 $\langle 110 \rangle$ 方向的 $2 \times$ 中，包含成行的銀、矽、及氧原子30、32、34。介面14具有 2×1 的再建構。

製造有矽10之薄結晶形介面14的方法已在此敘述。介面14可包含單一原子層。較佳的電晶體用途可以薄的介面14達到，其中堆疊氧化物層對Si基材10的偶電不會被犧牲，且其中介面14更穩定，因為原子會在加工中更偏向維持其結晶性。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造具有結晶形鹼土金屬氧化物與矽介面之半導體結構的方法)

製造半導體結構的方法，包含的步驟為：提供具有表面(12)的矽基材(10)；在矽基材表面上形成介面(14)，其包含矽、氧及金屬的單一原子層；並在介面上形成一或多層的單晶氧化物(26)。介面包含以 $XSiO_2$ 形式之矽、氧、及金屬的原子層，其中X是金屬。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD FOR FABRICATING A SEMICONDUCTOR STRUCTURE HAVING A CRYSTALLINE ALKALINE EARTH METAL OXIDE INTERFACE WITH SILICON)

A method for fabricating a semiconductor structure comprises the steps of providing a silicon substrate (10) having a surface (12); forming on the surface of the silicon substrate an interface (14) comprising a single atomic layer of silicon, oxygen, and a metal; and forming one or more layers of a single crystal oxide (26) on the interface. The interface comprises an atomic layer of silicon, oxygen, and a metal in the form $XSiO_2$, where X is a metal.



六、申請專利範圍

1. 一種製造半導體結構的方法，包含的步驟為：
提供具有表面的矽基材；
在矽基材的表面上形成一個介面，其包含矽、氧及金屬；且
在介面上形成一或多層的單晶氧化物。
2. 如申請專利範圍第1項中之製造半導體結構的方法，其中形成介面的步驟包括形成一個 2×1 的形態。
3. 如申請專利範圍第1項中之製造半導體結構的方法，其中形成介面的步驟包括在超高真空系統中形成介面。
4. 如申請專利範圍第1項中之製造半導體結構的方法，其中形成介面的步驟包括在化學氣相沉積系統中形成介面。
5. 如申請專利範圍第1項中之製造半導體結構的方法，其中形成介面的步驟包括在化學氣相沉積系統中形成介面。
6. 如申請專利範圍第1項中之製造半導體結構的方法，其中形成介面的步驟包括形成矽、氧、及鹼土金屬的單一原子層。
7. 如申請專利範圍第6項中之製造半導體結構的方法，其中鹼土金屬是選自鋇及鐳的族群。
8. 如申請專利範圍第1項中之製造半導體結構的方法，其中形成介面之步驟所包含的步驟為：
形成一半的單層鹼土金屬；
形成一半的單層矽；且



六、申請專利範圍

形成單層氧。

9. 一種製造半導體結構的方法，包含的步驟為：

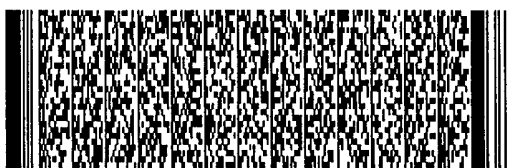
提供具有表面的矽基材；

在矽基材的表面上形成無結晶性之二氧化矽；

在無結晶性之二氧化矽上提供鹼土金屬；且

將半導體結構加熱，以在鄰近矽基材的表面形成包含單一原子層的介面。

10. 如申請專利範圍第9項中之製造半導體結構的方法，其中加熱步驟包括形成 2×1 再建構的介面。



89105137

圖式

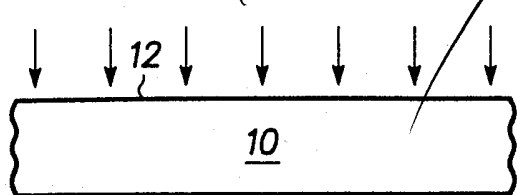


圖 1

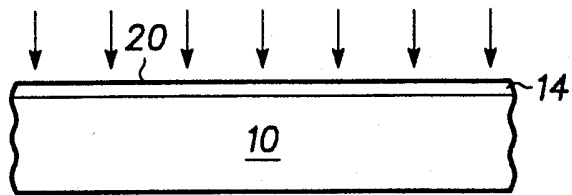


圖 7

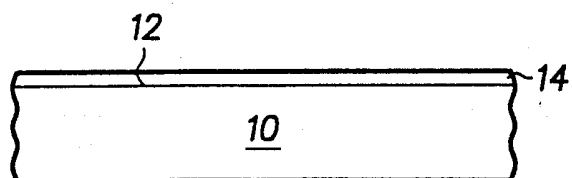


圖 2

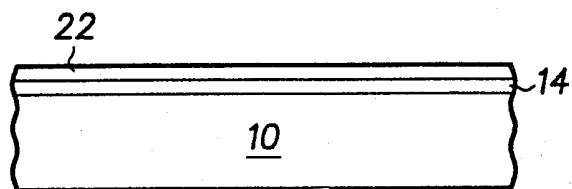


圖 8

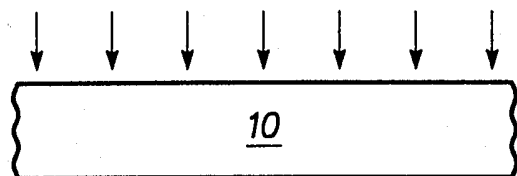


圖 3

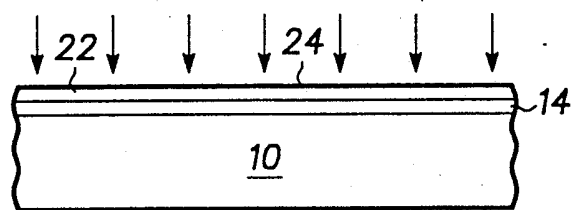


圖 9

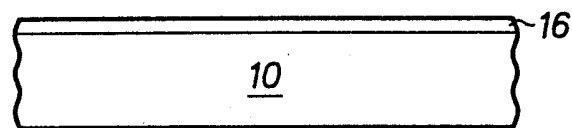


圖 4

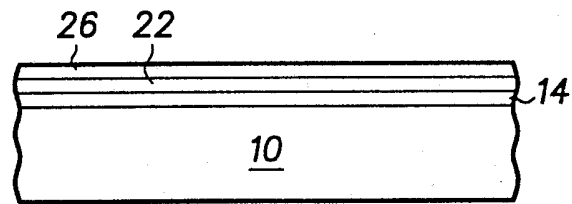


圖 10

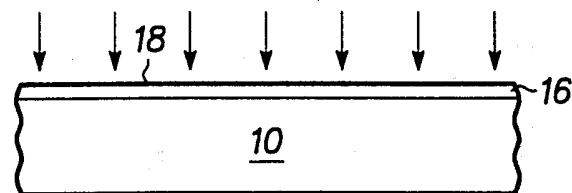


圖 5

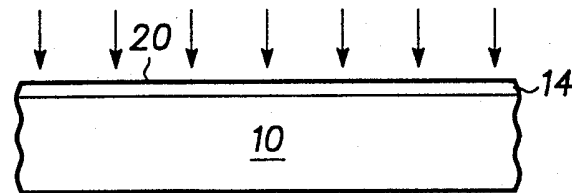


圖 11

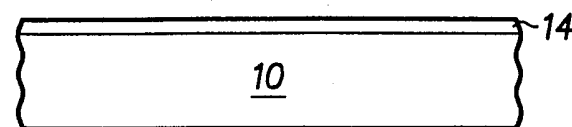


圖 6

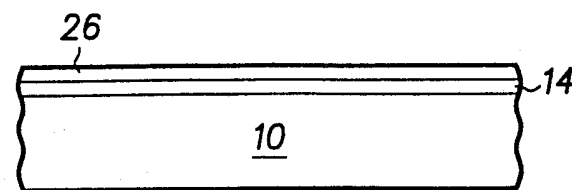


圖 12

圖式

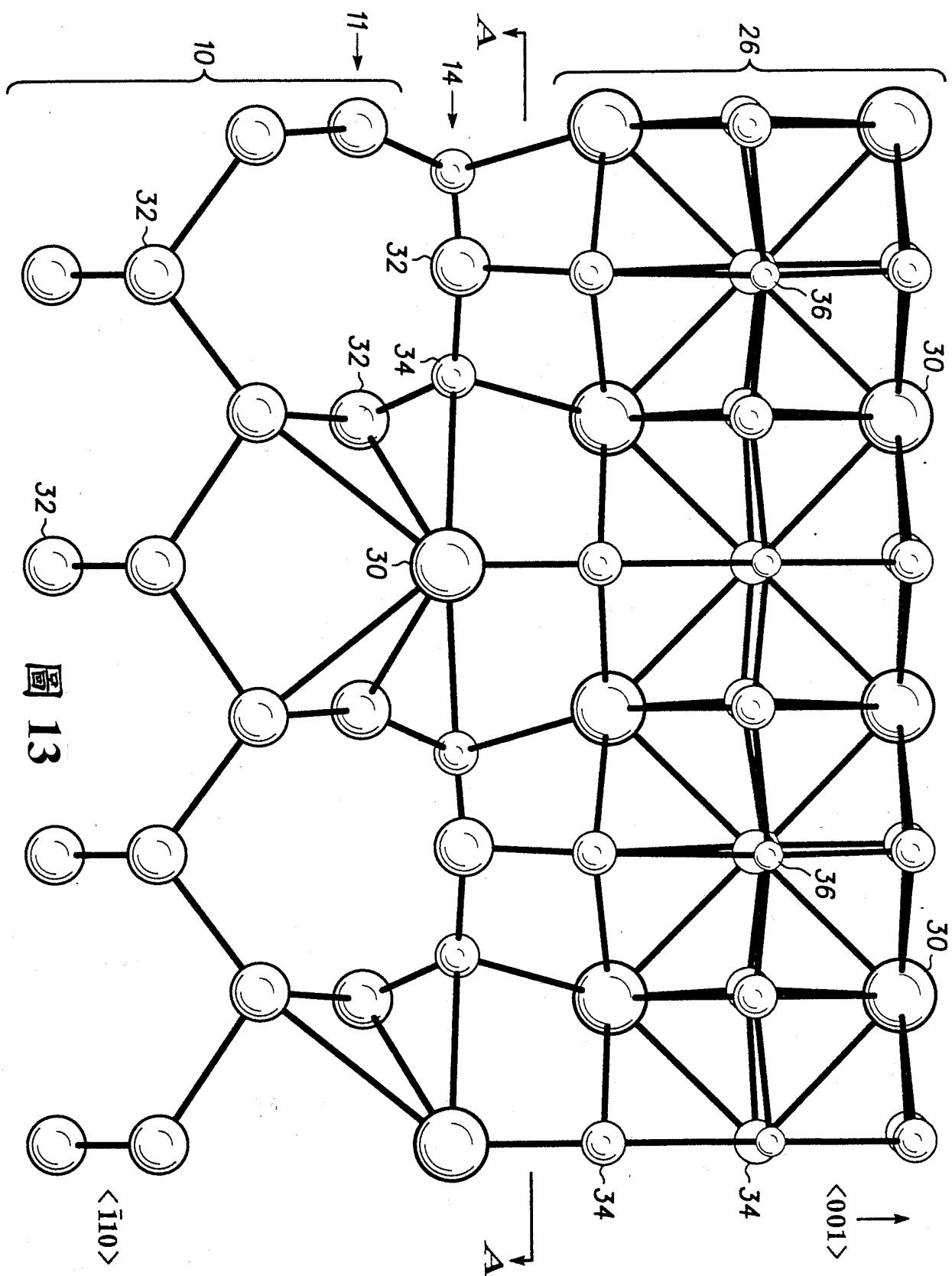


圖 13

圖式

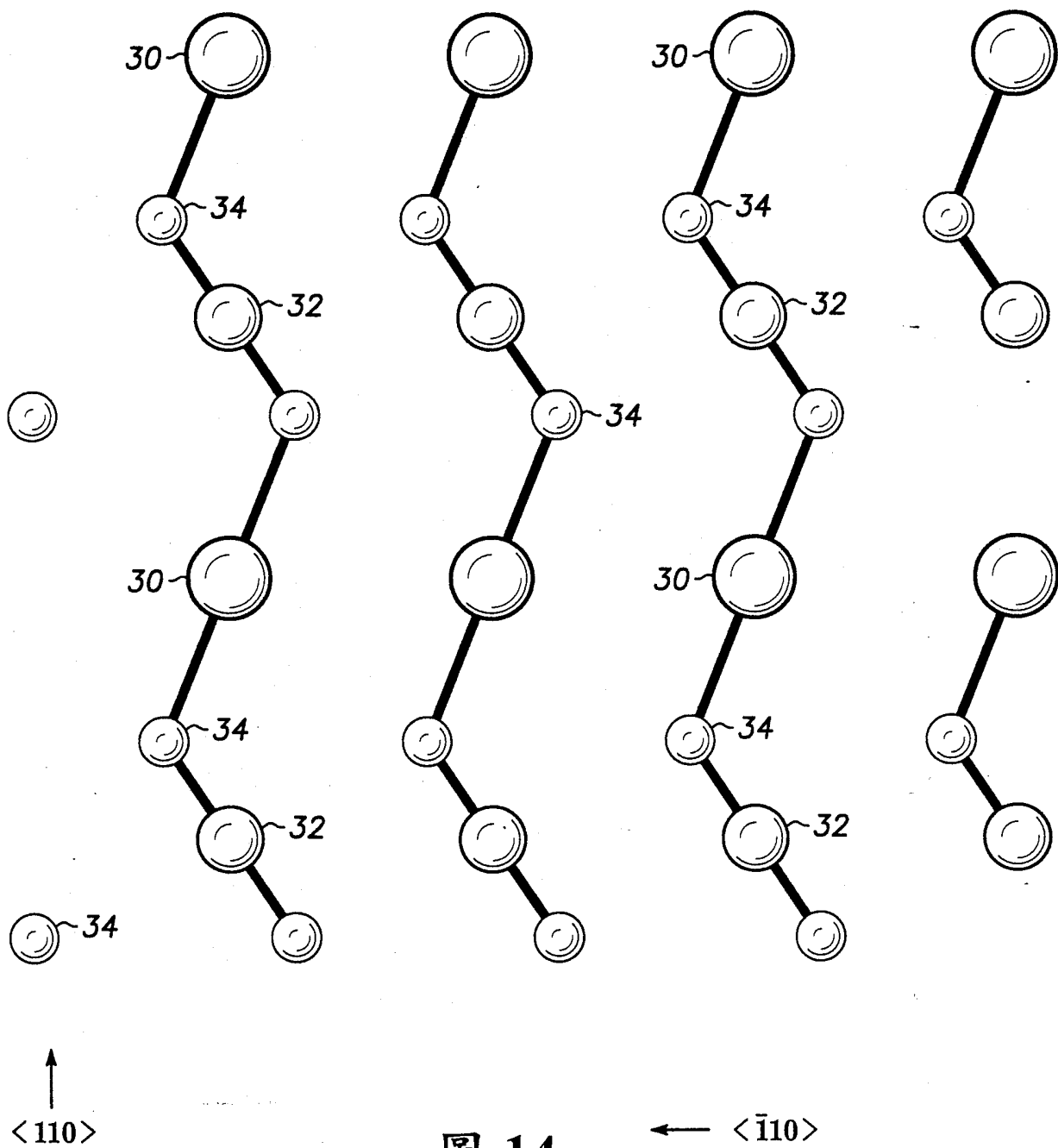


圖 14

圖式

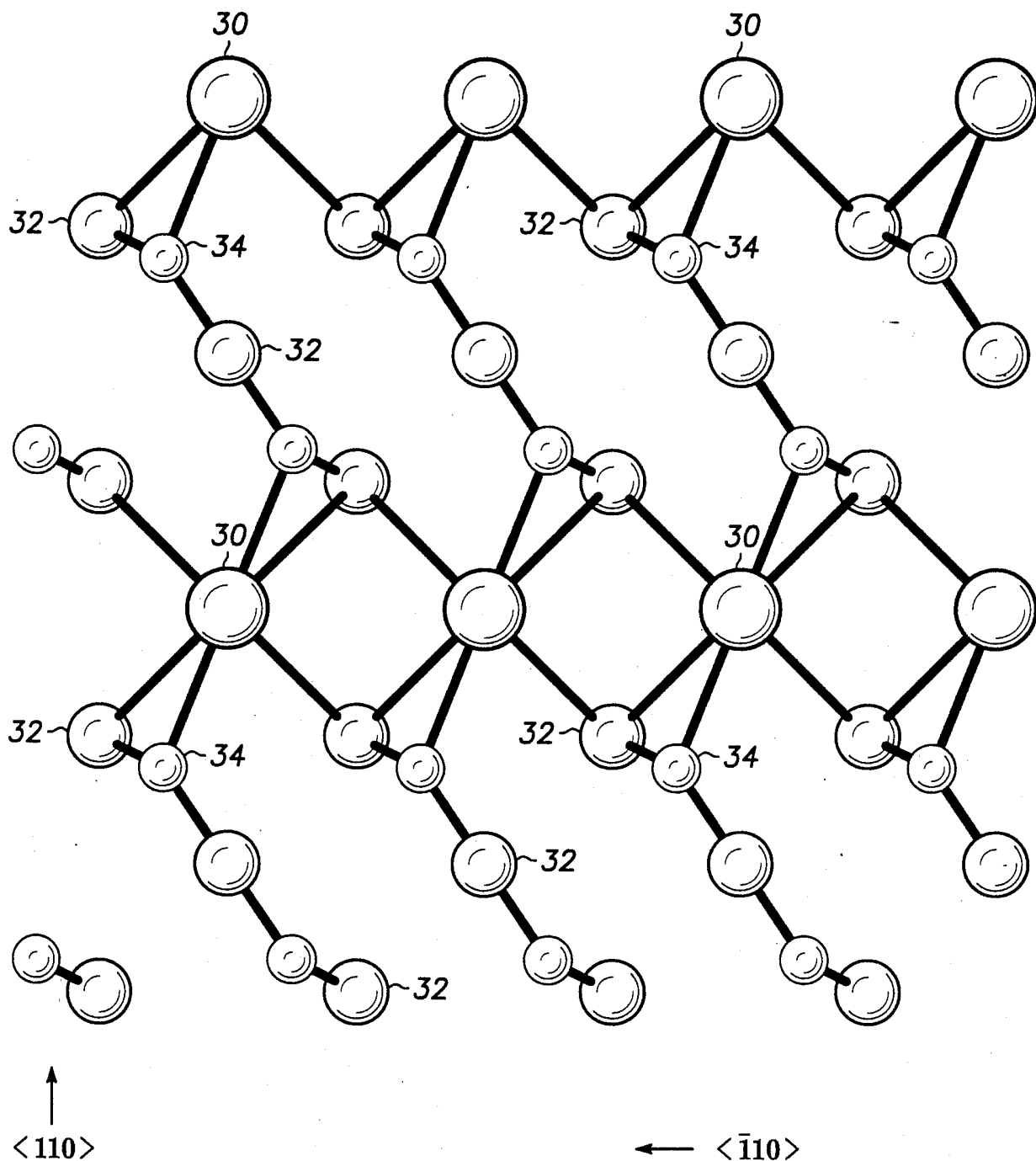


圖 15

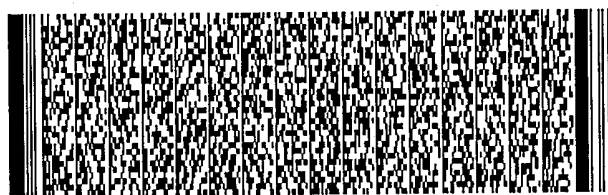
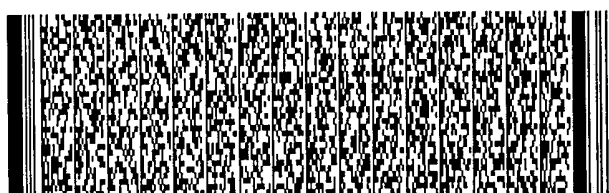
五、發明說明 (5)

成，或在其轉到生長室並加熱完成之後，Si 基材10至少可在製備室中被部分加熱。一旦Si 基材10被適當地加熱，且在生長室中的壓力被適當地降低，其上具有SiO₂層16之Si 基材10的表面12，被曝露於金屬束中，較佳的是鹼土金屬，如圖5所示。在較佳具體實施例中，該束為Ba或Sr，其是由抗熱擴散電池或從e-束蒸發來源所產生。在特定實例中，Si 基材10及SiO₂層16被曝露於Ba束中。Ba聯結SiO₂並將SiO₂層16轉換成包含結晶形之BaSiO₂的介面14。另外，鹼土金屬可在較低的溫度下被提供到表面18上，在700-900℃、超高真空下將該結果退火。

一旦形成介面14，一或多層的單晶氧化物可在介面14的表面形成。然而，視情況之鹼土金屬氧化物層，如：BaO或SrO，可被置於介面14及單晶氧化物之間。此鹼土金屬氧化物提供低介電常數（對某些用途有優點，如：記憶電池），且避免氧氣從單晶氧化物移動到Si 基材10上。

參考圖7及8，鹼土金屬氧化物層22的形成，可以在小於或等於700℃且O₂分壓小於或等於 1×10^{-5} 毫巴下，同時或另外供應到鹼土金屬及氧氣之介面14的表面20而完成。此鹼土金屬氧化物層22可以包含例如：50-500 Å的厚度。

參考圖9-12，單晶氧化物層26，如：鹼土金屬 perovskite，可以在小於或等於700℃、氧氣分壓小於或等於 1×10^{-5} 毫巴下，同時或另外供應鹼土金屬、氧氣及過渡金屬，如：鈦，到介面14之表面20上、或鹼土金屬氧化物層22的表面24上而形成。例如：此單晶氧化物層26可



五、發明說明 (6)

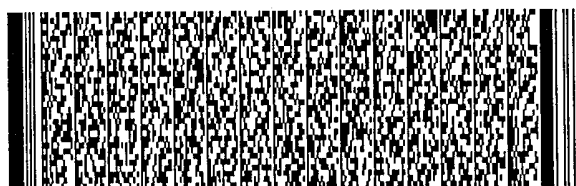
包含50-500 Å 的厚度，且與下面介面14或鹼土金屬氧化物層22的結晶格相當地相合。必須了解：單晶氧化物層26在其他具體實施例中可包含一或多層。

參考圖13，顯示Si基材10、介面14及鹼土金屬氧化物層26之原子形態的側面(以 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 的方向看)。所顯示的形態包含：以相對大小做說明的目的，從較大到較小：鋇原子30、矽原子32、氧原子34、及鈦原子36。Si基材10只包含矽原子32。介面14包含金屬原子(在較佳具體實施例中被說明為鋇原子30)、矽原子32及氧原子34。鹼土金屬氧化物層26包含鋇原子30、氧原子34及鈦原子36。

參考圖14，為沿著圖13之觀察線AA的介面正面圖，顯示鋇、矽及氧原子30、32、34的排置。

參考圖15，為沿著圖13之線AA的正面圖，顯示介面14及Si基材10之頂部原子層11。

對此討論，單層等於 6.8×10^{14} 原子/平方公分，且原子層是一個原子厚。可見：顯示於圖中的介面14包含單一原子層，但可多於一個原子層，而Si基材10及鹼土金屬氧化物層可以是許多原子層。要注意：在圖13中，顯示只有四個原子層的Si基材10及只有三個原子層鹼土金屬氧化物層26。介面14包含半個單層鹼土金屬、半個單層矽、及單層氧。每一個鋇原子30與在Si基材10中的四個矽原子32大概等距。在介面14的矽原子32大致在一條線上，且在 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 的方向上在鹼土金屬原子之間等距。在Si基材10頂層原子中每一個矽原子32，在介面14中鍵結到氧原子34，



五、發明說明 (7)

且在介面14中的每一個矽原子32鍵結到介面14中的兩個氧原子34。介面14在Si基材10之(001)表面上的 2×1 形態中、 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向的 $1 \times$ 及 $\langle 110 \rangle$ 方向的 $2 \times$ 中，包含成行的銀、矽、及氧原子30、32、34。介面14具有 2×1 的再建構。

製造有矽10之薄結晶形介面14的方法已在此敘述。介面14可包含單一原子層。較佳的電晶體用途可以薄的介面14達到，其中堆疊氧化物層對Si基材10的偶電不會被犧牲，且其中介面14更穩定，因為原子會在加工中更偏向維持其結晶性。

