

УДК 538.956 : 538.971

## МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЁНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПЛАНАРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ МДП-СТРУКТУР НА Ge\*

Е. Б. Горохов, К. Н. Астанкова

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13  
E-mail: gorokhov@isp.nsc.ru*

На основе материаловедческих исследований композиций диэлектрических слоёв разработан новый технологический маршрут изготовления МДП-транзистора на Ge. Применив процесс gate-first и модифицированную прослойку термического GeO<sub>2</sub> с повышенной вязкостью на границе раздела с Ge-подложкой, удалось закапсулировать в ней нежелательные примеси. Увеличение плотности окисного слоя вблизи германия после взаимодействия с осаждённой плёнкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> препятствовало диффузии в канал транзистора адсорбированных поверхностью подложки примесей. Это позволило повысить подвижность электронов в МДП-транзисторе и исключить её снижение при криогенных температурах.

*Ключевые слова:* Ge-планарная технология, МДП-транзистор, подзатворный диэлектрик, модификация окислов германия, диоксида кремния, нитрида кремния, нитрида германия.

DOI: 10.15372/AUT20160502

**Введение.** До начала 1960-х годов германий являлся основным материалом для изготовления диодов и биполярных транзисторов. Позже было показано, что граница раздела GeO<sub>2</sub> — Ge, полученная в результате травления германия, обладая низкой плотностью поверхностных состояний, позволяла в широком диапазоне модулировать поверхностную проводимость поперечным электрическим полем [1, 2]. Это означало, что такая граница раздела уже пригодна для попыток создания МДП-транзистора. Однако в чистом виде окисел германия (GeO<sub>2</sub>), который определял её высокие качества, не мог применяться в планарной технологии, поскольку растворялся в воде. Открытие в середине 1960-х годов лучших диэлектрических свойств плёнок термического SiO<sub>2</sub> и его совершенной границы раздела с Si совокупно с достаточной простотой операций планарной технологии этого материала дало возможность стремительно развивать кремниевую микроэлектронику, что отодвинуло на далёкую перспективу использование германия. В настоящее время развитие кремниевой нанoeлектроники требует замены материала подзатворного пространства МДП-транзистора полупроводником с более высокой, чем у кремния, подвижностью. Исследователи и разработчики полупроводниковых приборов ведущих фирм вновь стали возвращаться к вопросу применения германия для повышения быстродействия МДП-транзисторов [3, 4]. При этом в качестве одного из слоёв составного подзатворного диэлектрика, примыкающего к Ge-подложке, предлагается ультратонкий слой оксинитрида германия (GeON) или нитрид германия (Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), полученный нитридизацией термического GeO<sub>2</sub>. Данный подход позволяет улучшить термическую и химическую стабильность GeO<sub>2</sub>, повысить его диэлектрическую проницаемость без потери качества границы раздела [5, 6]. Отметим, что эта идея была реализована в 1980-х годах в Институте физики полупроводников (ИФП СО АН СССР). Поскольку маршрут кремниевой технологии неприем-

\*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-07-00975).

лем для германия в силу его природных химических, физических и структурных свойств, требуется глубокая материаловедческая отработка всех приёмов планарной технологии на германии.

Цель данной работы заключается в поиске комплекса новых приёмов в планарной технологии МДП-структур на Ge, основанных на использовании слоёв термического оксида германия и его нитридации для улучшения главных характеристик приборов: параметров границы раздела с подзатворным диэлектриком и подвижности носителей заряда в канале.

**Специфика технологии МДП-структур на Ge.** В 1970-х годах в ИФП СО АН СССР под руководством И. Г. Неизвестного была разработана «замкнутая» технология германиевого МДП-транзистора [7–9]. Прежде всего, на роль подзатворного диэлектрика — главного элемента данного прибора — был проведён поиск изолирующего покрытия с минимальной генерацией поверхностных состояний на германии, обладающего как высокими диэлектрическими характеристиками, так и требуемыми физико-химическими свойствами. На рис. 1 видно преимущество пары осаждения из газовой фазы (ОГФ) слоёв SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, нанесением которых достигалась плотность поверхностных состояний в середине запрещённой зоны на поверхности Ge(111) (ГДГ-0,5) на уровне  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Отметим, что указанные плёнки осаждали при более низких температурах (550–700 °С) по сравнению с Si-технологией. Диэлектрические и защитные свойства ОГФ слоёв Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> предопределили высокую стабильность параметров полученного на основе этой системы изолированного затвора в МДП-транзисторах на Ge [8, 9]. Одновременно прорабатывались остальные операции маршрута Ge-технологии. Так, достаточно быстро был найден вариант технологического цикла, позволяющий производить действующие макеты МДП-структур и транзисторов, приемлемо работающих в диапазоне от гелиевых до комнатных температур. В частности, пиковая подвижность носителей заряда при комнатной температуре в *n*-канальном МДП-транзисторе достигала  $1000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [2]. Таким образом, развитие данной технологии предопределило электрофизические исследования новых для микроэлектроники МДП-элементов.

Активно велась работа над двумя не решёнными до конца задачами. Одна из них — присутствие положительного заряда в подзатворном диэлектрике, что делает открытым

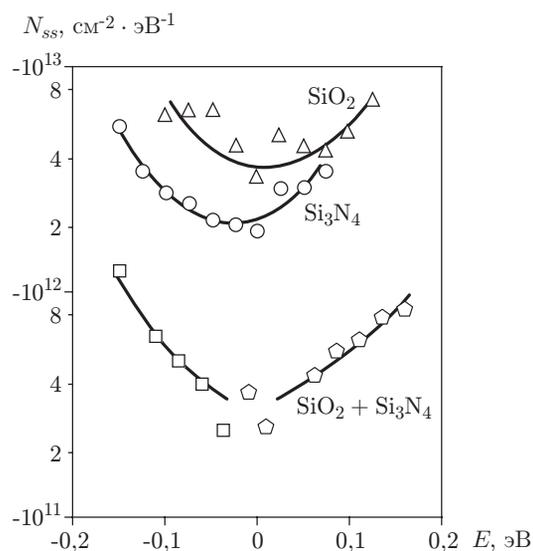


Рис. 1. Зависимости плотности поверхностных состояний от энергетического положения в запрещённой зоне германия, полученные для ОГФ диэлектриков SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и их композиции [7]

*n*-канал МДП-транзистора при отсутствии смещения на затворе. При этом не удавалось достичь характерной для объёмного германия высокой подвижности носителей заряда в канале. Кроме того, наблюдалось влияние неконтролируемых технологических факторов на другие электрические характеристики таких МДП-структур, что указывало на наличие в технологии формируемых приборов ресурса для улучшения их параметров. Анализ показал, что проявления нестабильности приборов, включая и аномальные эффекты в транспорте носителей заряда в канале, могли быть вызваны его неконтролируемым заражением в технологическом процессе в силу высокой химической активности открытой поверхности германия. Данная проблема требовала выяснения природы заражения и поиска приёмов его подавления.

В используемой технологии (так называемом процессе *gate-last*) поверхность германия в области канала вскрывалась дважды. Первый раз это происходило во время операции по очистке поверхности Ge-подложек полирующим травлением перед осаждением диэлектрика, применяемого в качестве диффузионной маски при легировании областей сток/исток транзистора. При её удалении поверхность германия снова открывалась на атмосферу для нанесения подзатворного диэлектрика. Отметим, что в обоих случаях (в отличие от Si-технологии) приходилось использовать гидрофильные поверхности германия, лучшие по электрофизическим характеристикам. Вероятно, что данный фактор способствовал заражению поверхностей Ge-подложек осадками из высыхающих в центрифуге микрокапель деионизованной воды. Далее при термообработках некоторые химические элементы из следов капель на поверхности подложки могли диффундировать в её объём. Следы капель обнаруживались по рельефу, формируемому на пластинах германия селективным травлением в растворах с низкой химической активностью [10].

Следует отметить, что подслоем для всех диэлектриков в планарной технологии германия обычно служит его тонкий окисел, природа появления которого имеет две причины. Одна из них — окисление открытой на атмосферу поверхности германия с образованием естественного оксида в несколько нанометров, вторая — окисление германия на десятки нанометров, происходящее даже сквозь осаждаемую плёнку SiO<sub>2</sub>. В таком окисном слое возможно закапсулировать нежелательные примеси, упомянутые выше. Чтобы это реализовать в технологическом маршруте изготовления *n*-канальных транзисторов, изменили очерёдность операций по созданию границы раздела Ge — подзатворный диэлектрик и *n*<sup>+</sup>-областей сток/исток. Подзатворный диэлектрик стали формировать в начале маршрута (так называемый процесс *gate-first*), используя для этого два слоя (рис. 2): нижний — термический GeO<sub>2</sub>, верхний — ОГФ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (толщиной ~25 нм каждый при температуре

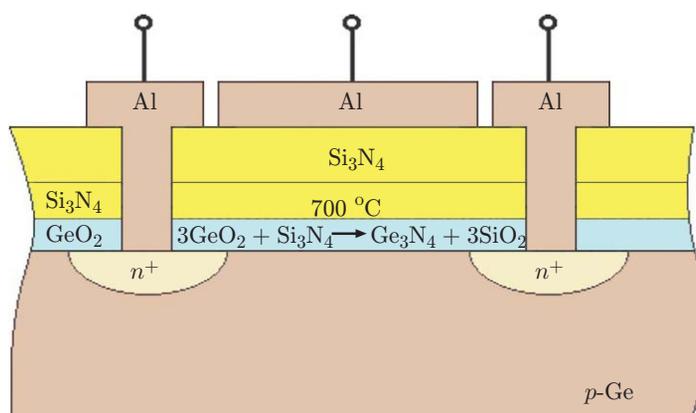


Рис. 2. Схема *n*-канального МДП-транзистора, выполненного на германии ((111), ГДГ-0,5) по типу процесса *gate-first* с полевым диэлектриком из трёхслойной плёночной композиции типа GeO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(1)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(2)

синтеза 550–580 и 700 °С соответственно). Затем наносили фоторезист и через окна в нём имплантировали ионы фосфора в стоковые/истоковые области транзисторов на подложке *p*-Ge. Последним шагом в формировании полевого диэлектрика стало нанесение второго защитного слоя ОГФ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> толщиной ~30 нм при температуре 650 °С. Новый подход в технологии позволил улучшить многие характеристики формируемых МДП-элементов на Ge: увеличилось число годных структур, снизился разброс измеряемых параметров. Это подтвердило наши предположения о неконтрольном заражении поверхностей открытого германия химически и электрически активными веществами.

**Изучение композиций диэлектрических слоёв.** Полученный результат опирался на большой цикл предварительных материаловедческих исследований структурно-химических процессов и превращений в термических и газофазных диэлектрических слоях (SiO<sub>2</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) при их синтезе и прогревах [11, 12]. Основной частью работы являлось наблюдение процессов активного взаимодействия окисных слоёв германия с разными диэлектрическими плёнками, прежде всего ОГФ SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также аммиаком в условиях, используемых в технологии обсуждаемых МДП-структур на Ge. Изменения в технологию планарных приборов на германии вносились на основе результатов этих исследований. Рассмотрим некоторые из них.

Из эффектов, наблюдаемых на границах многослойных покрытий на германии, выделяется ряд неожиданных видов взаимодействия плёнок термического GeO<sub>2</sub> и ОГФ SiO<sub>2</sub>. Первым можно считать окисление германия, которое происходит даже в ходе осаждения слоёв оксида кремния в присутствии кислорода при  $T > 500$  °С. Кинетика окисления Ge-поверхности при этом может несильно отличаться от кинетики окисления чистых пластин германия. Эффект обусловлен высокой нанодфектностью атомной сетки плёнок ОГФ SiO<sub>2</sub>, осаждаемых при температурах ниже 700 °С. В ходе роста прослойки GeO<sub>2</sub> его граница раздела с ОГФ SiO<sub>2</sub> остаётся относительно резкой, если температура двухслойной системы не превышает температуры стеклования в слое GeO<sub>2</sub> (~570 °С), когда он превращается в жидкое стекло. В таком состоянии GeO<sub>2</sub> склонен к химическим взаимодействиям и структурным модификациям решётки. Простейшим из этих процессов является кристаллизация расплавленного стекла GeO<sub>2</sub> с переходом его решётки в низкотемпературную фазу гексагонального типа, изоморфную  $\alpha$ -кварцу [11, 13]. При контакте с SiO<sub>2</sub>-слоями расплав GeO<sub>2</sub> начинает процесс взаиморастворения, образуя германо-силикатное стекло ( $x$ SiO<sub>2</sub>: $y$ GeO<sub>2</sub>). Состав этого стекла может варьироваться в широких пределах, а атомная сетка, подобно чистому стеклу GeO<sub>2</sub>, может кристаллизоваться в фазу, изоморфную  $\alpha$ -кварцу. Вязкость данного стекла и температура его кристаллизации повышаются по мере роста доли SiO<sub>2</sub> [11].

Сложнее жидкое стекло GeO<sub>2</sub> реагирует со слоями нитрида кремния:  $3\text{GeO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + \text{Ge}_3\text{N}_4$ . Эффект реакции между слоями GeO<sub>2</sub> (25 нм) и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (100 нм) в структуре Ge—GeO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> хорошо наблюдался по изменениям в её ИК-спектрах пропускания после отжига при температуре 750 °С в течение 3,5 ч в атмосфере Ar (рис. 3). Послойное структурно-чувствительное травление в этом случае позволяло судить об изменениях в химическом составе по толщине системы из двух плёнок. Полоса ИК-поглощения с пиком при 830 см<sup>-1</sup> (спектры 1–3), принадлежащая слою Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, является основной частью спектра всей исходной двухслойной системы Ge/GeO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Вначале из неё сверху вытравливался избыток слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, до которого при отжиге не дошёл фронт реакции на границе GeO<sub>2</sub> — Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. По мере растворения толстого верхнего слоя Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> постепенно исчезает его вклад в ИК-поглощение системы на связях Si-N. При этом начинает проявляться более слабая новая полоса ИК-поглощения от прослойки, обогащённой аморфным Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (755 см<sup>-1</sup>). Судя по спектрам, она тесно граничит с Ge-подложкой и стравливается последней (см. рис. 3, спектры 4–9). Между слоями Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в отожжённой структуре находится слой, обогащённый аморфной фазой SiO<sub>2</sub> (спектры 2–7). На это указывает

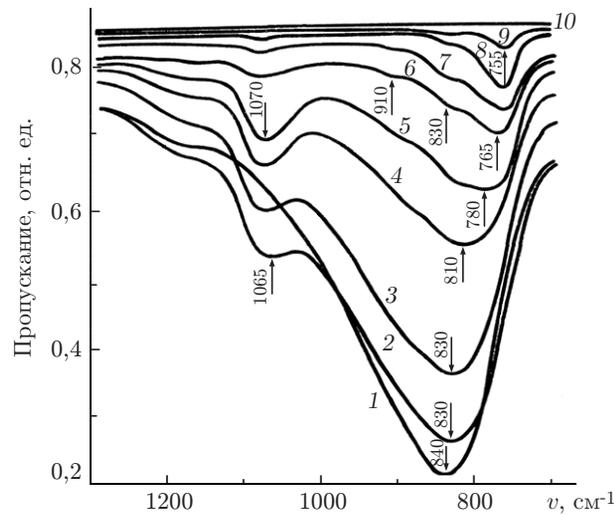


Рис. 3. ИК-спектры пропускания структуры  $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $d = 125$  нм) после отжига при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 3,5 ч (кривая 1 — до отжига; 2 — после отжига; 3–9 — после послойного травления (время травления (мин)/толщина  $d$  (нм)): 3 —  $7/d \sim 110$ , 4 —  $25/d \sim 70$ , 5 —  $31/d \sim 50$ , 6 —  $36/d \sim 33$ , 7 —  $39/d \sim 28$ , 8 —  $43/d \sim 21$ , 9 —  $49/d \sim 15$ ; 10 — Ge после стравливания плёнок (прозрачен для ИК-излучения))

полоса поглощения с пиком при  $1070\text{ см}^{-1}$ , который обычно связывают с валентными колебаниями связей Si-O в атомной сетке кварцевого стекла. Полоса быстро убывает после того, как сверху стравится остаток слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (спектр 4). В работе [12] показано, что ИК-спектры стекловидных плёнок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{GeO}_2$  на германии, взятых по отдельности, в аналогичных отжигах не испытывают сильных изменений.

Таким образом, из приведённых данных следует, что если в плёночной структуре  $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  нитрид кремния находится в избытке, то в описанной выше реакции происходит более полный расход  $\text{GeO}_2$  на формирование под толстым слоем  $\text{Si}_3\text{N}_4$  двух новых пространственно разделённых прослоек, обогащённых  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiO}_2$  с относительно небольшими добавками  $\text{GeO}_2$  (см. рис. 3). Если же в исходной двухслойной структуре  $\text{Ge}/\text{GeO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  толщина стекла  $\text{GeO}_2$  будет заметно преобладать над толщиной слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , то после отжига при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 3,5 ч будет наблюдаться практически полное исчезновение слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При этом продукты реакции —  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  — растворятся в избытке размягчённого стекла  $\text{GeO}_2$  с образованием германо-силикатного стекла и оксинитрида германия [12].

Эллипсометрические исследования совместно с послойным травлением двухслойных структур  $\text{GeO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  на Ge показали, что взаимодействие между тонким слоем  $\text{GeO}_2$  ( $\sim 25$  нм) и плёнкой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\sim 100$  нм) активизируется ещё в процессе её осаждения при температуре  $700^\circ\text{C}$  и продолжается при нагревах. Обработку данных эллипсометрии проводили по номограмме, рассчитанной для этой двухслойной системы. На рис. 4 приведено сопоставление ожидаемой и экспериментальной зависимостей толщины такого двухслойного диэлектрического покрытия от времени травления. Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что скорость травления слоя вблизи германия значительно ниже скорости травления чистого  $\text{GeO}_2$ , который удаляется в травителе мгновенно. Кроме того, толщина этого слоя на 15 нм больше, чем исходная толщина термического оксида до осаждения плёнки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Отжиг такой системы приводит к дальнейшему её расслоению и уплотнению всех прослоек диэлектрика, что и обуславливает снижение скорости их травления [12].

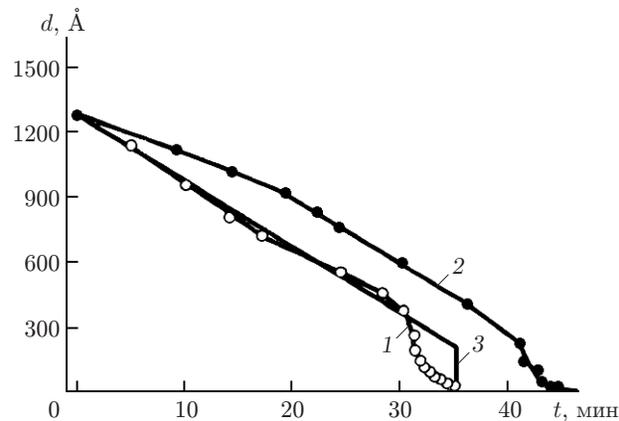


Рис. 4. Зависимость толщины плёнки в структуре Ge/GeO<sub>2</sub> (25 нм)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (700 °С, 100 нм) от времени травления: кривая 1 — до отжига; 2 — после отжига при температуре 700 °С и времени 1 ч; 3 — ожидаемая зависимость изменения толщины плёнки от времени травления, не учитывающая взаимодействие между GeO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

**Заключение.** В данной работе представлен новый технологический маршрут изготовления МДП-транзистора на Ge с более совершенной границей раздела. В частности, путём окисления приповерхностного слоя подложки германия захватывались нежелательные примеси, о которых упоминалось в начале работы. Взаимодействие осаждаемого покрытия Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> со слоем GeO<sub>2</sub> повышает плотность и вязкость материала, граничащего с поверхностью Ge-подложки, за счёт чего подавляется диффузия нежелательных примесей в её объём. Эффект помог улучшить основные характеристики МДП-транзистора, а именно повысить подвижность электронов в канале до 1500 см<sup>2</sup>/(В·с) и устранить её снижение при охлаждении до криогенных температур.

Проведены материаловедческие исследования свойств плёнок GeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и их многослойных композиций, а также процессов структурно-химических модификаций в контексте разработки планарной технологии МДП-структур на германии. Полученные данные расширили пределы применимости этой технологии для изготовления не только простых МДП-структур, но и МДП-транзисторов, фотоприёмных интегральных матриц и некоторых элементов в ПЗС-структурах на германии. МДП-транзисторы на Ge, созданные в ИФП СО АН СССР в 1980-х годах, не уступают появившимся аналогам, описанным в современной литературе [3–6]. В настоящее время разработанный материаловедческий потенциал дал толчок развитию широкого направления «Квантовые точки Ge в диэлектрической матрице GeO<sub>2</sub>», признанного перспективным для наноэлектроники и нанофотоники [14]. Все приведённые в данной работе материалы из пяти абсолютно независимых исследований [2–6] объединяют принципы и подходы в решении больших и малых проблем технологии МДП-транзисторов на Ge. Прежде всего, это касается выбора технологического процесса gate-last или gate-first; приёмов жидкостной химической обработки пластин Ge; формирования бездефектной границы раздела Ge — полевой диэлектрик с помощью тонкой прослойки термического оксида германия и его последующей нитридации; имплантации ионов P для формирования карманов сток/исток и т. д. В то же время главными преимуществами предложенной технологии остаются относительная простота и низкие затраты на сложные технологические процессы, дорогие материалы и оборудование.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ржанов А. В., Новотоцкий-Власов Ю. Ф., Неизвестный И. Г. Исследование эффекта поля и поверхностной рекомбинации в образцах германия // ЖТФ. 1957. **27**, вып. 11. С. 2440–2450.
2. Неизвестный И. Г. Германиевый полевой транзистор с изолированным затвором (Ge-MDPT) // Вестн. СибГУТИ. 2009. № 3. С. 5–9.
3. Kamata Y. High-k/Ge MOSFETs for future nanoelectronics // Materials Today. 2008. **11**, Is. 1–2. P. 30–38.
4. Zhang R., Huang P.-C., Lin J.-C. et al. High-mobility Ge p- and n-MOSFETs with 0,7-nm EOT using  $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GeO}_x/\text{Ge}$  gate stacks fabricated by plasma postoxidation // IEEE Trans. Electron Devices. 2013. **60**, Is. 3. P. 927–934.
5. Bhatt P., Chaudhuri K., Kothari S. et al. Germanium oxynitride gate interlayer dielectric formed on Ge(100) using decoupled plasma nitridation // Appl. Phys. Lett. 2013. **103**, N 17. 172107.
6. Minoura Y., Kasuya A., Hosoi T. et al. Design and control of Ge-based metal-oxide-semiconductor interfaces for high-mobility field-effect transistors with ultrathin oxynitride gate dielectrics // Appl. Phys. Lett. 2013. **103**, N 3. 033502.
7. Rzhanov A. V., Neizvestny I. G. Germanium MIS structures // Thin Solid Films. 1979. **58**, Is. 1. P. 37–42.
8. Квон З. Д., Неизвестный И. Г., Овсяк В. Н., Ржанов А. В. Германиевый МДП-транзистор // Микроэлектроника. 1976. **5**, № 4. С. 363–366.
9. Горохов Е. Б., Каменкович Е. Л., Неизвестный И. Г., Покровская С. В. Электрофизические свойства МДП-структур на основе Ge— $\text{SiO}_2$ — $\text{Si}_3\text{N}_4$ —Al // Микроэлектроника. 1976. **5**, № 4. С. 354–358.
10. Горохов Е. Б., Покровская С. В. Влияние сульфидной очистки поверхности германия на свойства границы раздела германий — диэлектрик // Электронная техника. Материалы. 1982. **6**, № 4(165). С. 20–22.
11. Горохов Е. Б., Покровская С. В., Неизвестный И. Г. Исследование взаимодействия пленок  $\text{GeO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  на Ge методом ИК-спектроскопии // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 4. С. 103–108.
12. Горохов Е. Б., Мищенко А. М., Коваленко И. Г. и др. Взаимодействие пленок  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в структурах Ge— $\text{GeO}_2$ — $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 5. С. 67–72.
13. Свойства структур металл—диэлектрик—полупроводник /Под ред. А. В. Ржанова. М.: Наука, 1976. 280 с.
14. Quantum Dots: Research, Technology and Applications /Ed. R. W. Knoss. N. Y.: Nova Science Publishers, 2008. 691 p. Ge nanoclusters in  $\text{GeO}_2$  films: Synthesis, structural researchers and optical properties /V. A. Volodin. P. 331–370.

*Поступила в редакцию 30 марта 2016 г.*