



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201248791 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：100117873

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 20 日

(51) Int. Cl. : *H01L21/8252(2006.01)*

H01L21/314 (2006.01)

H01L21/316 (2006.01)

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：張翼 CHANG, YI (TW)；張嘉華 CHANG, CHIA HUA (TW)；林岳欽 LIN, YUEH

CHIN (TW)；金海光 TRINH, HAI-DANG (VN)

(74) 代理人：蔡清福

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 17 頁

(54) 名稱

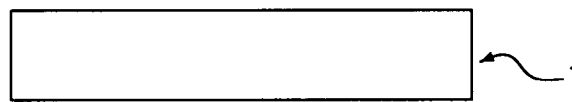
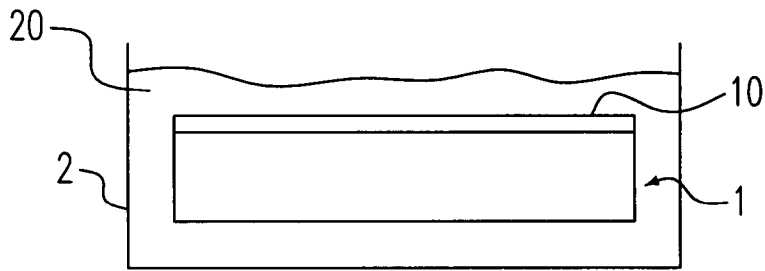
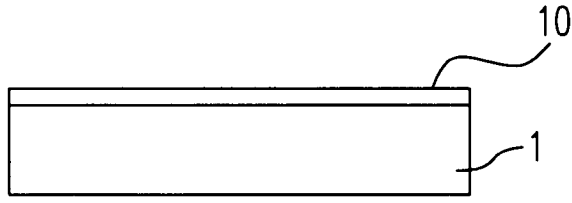
於半導體上沉積絕緣層的方法及於該沉積之前的表面處理方法

METHOD FOR DEPOSITING THE INSULATING LAYER ON THE SEMICONDUCTOR AND THE SURFACE TREATMENT THEREBEFORE

(57) 摘要

一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層的方法，包括下列步驟，提供該半導體；利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及沉積該高介電係數氧化層於該表面。

- 1：半導體
- 2：浸泡槽
- 10：原生氧化層
- 20：腐蝕性液體



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100117873

※申請日：100.5.20

※IPC 分類：

H01L 21/8252 (2006.01)

H01L 21/314 (2006.01)

H01L 21/316 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

於半導體上沉積絕緣層的方法及於該沉積之前的表面
處理方法 /Method for Depositing The Insulating Layer On The
Semiconductor And The Surface Treatment Therebefore

○ 二、中文發明摘要：

一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層的方法，包括下列步驟，提供該半導體；利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及沉積該高介電係數氧化層於該表面。

三、英文發明摘要：

○ A method for depositing a high K dielectric material on a semiconductor is provided. The method includes the following steps. Step one is providing the semiconductor. Step two is using a corrosive solution to clean a surface of the semiconductor. Step three is performing a surface treatment for the surface with a TMA. Step four is depositing the high K dielectric material on the semiconductor.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：半導體

10：原生氧化層

2：浸泡槽

20：腐蝕性液體

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本案係關於半導體製程，尤指一種使用於半導體之絕緣層的沉積作業中所運用到的表面處理方法。

【先前技術】

半導體材料依據整個晶片的設計，會以沉積不同材料的方式來製造各式各樣的元件，以期達到所欲的各式各樣的效果，然而，在沉積各種材料時，母材，即被沉積的材料之表面通常會有一原生氧化層，此原生氧化層其實就是母材因接觸空氣而產生的氧化層，此氧化層對於之後的沉積作業有時候是一個阻礙，有時則否。以目前使用最多的矽而言，其本身的氧化層是良好的氧化層介面，因此在其上沉積絕緣層是很容易的，亦即矽的原生氧化層與絕緣層之間的介面特性良好，故以矽為主的技術其原生氧化層通常不會有太大的問題。

然而，現在發現若以三五族(III-V)半導體來製造電晶體，可以充分利用三五族半導體的高載子遷移率以及高飽和速度，因此，若將三五族半導體與高介電係數氧化層(絕緣層的一種)，則可以製造出性能比以往更加優秀的場效電晶體，此場效電晶體將具有極佳的轉導特性、高截止頻率、以及較少的閘極延遲。只不過，三五族半導體與介電層之間的界面特性不良，容易形成極高的界面缺陷密度(DIT: density of interface traps)，而造成這些問題的正是三五族半導體的原生氧化層，如三氧化二鎵(Ga_2O_3)、三氧化二砷

(As₂O₃)，故而需要表面處理的技術來解決。

習知技術通常使用三甲基鋁，利用其中的鋁將原生氧化層中的氧原子予以奪取以形成氧化鋁，盡可能的將三五族半導體的原生氧化層予以還原，然而此習知技術的效果並非特別良好，對於原生氧化層的清潔力仍嫌不足。

另一習知技術則是結合了硫化銨((NH₄)₂S)與三甲基鋁來對三五族半導體原生氧化層的表面處理，原理則是先透過硫化銨將原生氧化層變成硫化層，之後再以三甲基鋁使硫化層還原，此效果比上一個習知技術好一些，但仍不是很優秀的方法，對於原生氧化層的清潔力仍不夠有效。

爰是之故，申請人有鑑於習知技術之缺失，發明出本案「於半導體上沉積絕緣層的方法及於該沉積之前的表面處理方法」，用以改善上述習用手段之缺失。

【發明內容】

本發明之目的是更有效、更簡易、更便宜的於一半導體上沉積一高介電係數氧化層，換言之就是在半導體上進行通常是高介電係數氧化層的絕緣層的沉積作業，而達到如此效果的方式就是在進行絕緣層的沉積之前，以不同於以往的方式來對半導體進行表面處理，以求將來在沉積絕緣層之後，可以大幅減少絕緣層與半導體之間介面特性不良的問題，從而使得電容頻率分散現象可以減少、閘極漏電流可被有效抑制。

為了達到上述之目的，本發明提供一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層的方法，包括下列步驟，提供該

半導體；利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及沉積該高介電係數氧化層於該表面。

為了達到上述之目的，本發明再提供一種於一半導體上沉積一絕緣層的方法，包括下列步驟，提供該半導體；利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及沉積該絕緣層於該表面上。

為了達到上述之目的，本發明再提供一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層之前的表面處理方法，包括下列步驟，提供該半導體；將該半導體置於一腐蝕性液體內，以清除該半導體之一原生氧化層。

為了達到上述之目的，本發明再提供一種於一半導體上沉積一絕緣層之前的表面處理方法，包括下列步驟：提供該半導體；將該半導體置於一腐蝕性液體內，以清除該半導體之一原生氧化層。

【實施方式】

以下針對本案之「於半導體上沉積絕緣層的方法及於該沉積之前的表面處理方法」的各實施例進行描述，請參考附圖，但實際之配置及所採行的方法並不必須完全符合所描述的內容，熟習本技藝者當能在不脫離本案之實際精神及範圍的情況下，做出種種變化及修改。

請參閱圖 1，為本發明的方法步驟示意圖。其中半導體 1 通常是指三五族半導體，其上則形成了一原生氧化層 10，此氧化層通常是天然形成的，亦即在半導體 1 製造完

成、且切割成適當的尺寸後由於接觸空氣而導致的。此原生氧化層 10 就是造成半導體 1 與介電層之間的界面特性不良，容易形成極高的界面缺陷密度的主要原因，因此，本發明的於半導體上沉積絕緣層(介電層)之前的表面處理方法，首先是提供一半導體 1，接著將此半導體 1 與一腐蝕性液體接觸，通常是準備一浸泡槽 2，內盛有腐蝕性液體 20，並將半導體 1 浸泡其中，透過腐蝕性液體的侵蝕效果，可以將原生氧化層 10 予以清除，如此即可以使得半導體 1 上的原生氧化層 10 的厚度大幅度的減小。當然，此腐蝕作業亦可以噴灑、沖刷的方式，將腐蝕性液體施加於半導體 1 上。之後，再自浸泡槽 2 內取出半導體 1。如此，即是在沉積絕緣層(如高介電係數氧化層)之前所進行的表面處理，將半導體 1 上的原生氧化層 10 去除。此外，通常在將半導體 1 取出後，其表面仍殘留有些許腐蝕性液體，因此需要以水清洗，通常是以純水清洗。

接著請看圖 2，為本發明的方法步驟示意圖。完成圖 2 的步驟，即完成了本發明所述於半導體上沉積絕緣層的方法。首先請看圖 2 上半部，其中，當半導體 1 自浸泡槽 2 內取出後，即進入一沉積腔室 4，此為一原子層沉積腔室，並於沉積腔室 4 內進行三甲基鋁 3(TMA)的沉積作業，之後，請接著看圖 2 下半部，在沉積腔室 4 內進行絕緣層 5 的沉積作業，將絕緣層 5 沉積於半導體 1 上。絕緣層 5 可選自高介電係數氧化層。因此，由圖 1 至圖 2，即完成了本發明所述於半導體上沉積絕緣層的方法。與習用技術的

不同之處在於，本發明多了腐蝕性液體的使用，使得後續的三甲基鋁的使用量可以減少，成本降低，雖然多了使用腐蝕性液體，但是不論其是選自酸性溶液如鹽酸、硫酸、硝酸、有機酸，或鹼性溶液如氫氧化鈉、氫氧化鉀，都是十分便宜的材料，意即省下的三甲基鋁的費用足以負擔新增的腐蝕性液體的成本，故而總體而言，本發明還是降低了於半導體上沉積絕緣層的花費。另外，本發明的方法仍不與習用技術有所衝突，因此，在以腐蝕性液體進行表面處理後，亦即完成了圖 1 的步驟之後而在圖 2 的步驟之前，仍可以硫化銨對半導體 1 進行表面處理，以達到使用者所欲的效果。

若僅以三甲基鋁對半導體進行表面處理，則在進行多個三甲基鋁沉積的循環後，確實可以降低五氧化二砷 (As_2O_5) 的含量，但是對於三氧化二砷 (As_2O_3) 的含量則無明顯降低。但如以本發明所述先用腐蝕性液體對半導體表面的原生氧化層進行處理，之後才再以三甲基鋁進行表面處理，則更可以有效的降低五氧化二砷與三氧化二砷的含量，因此，使用本發明的於半導體上沉積絕緣層的方法，可以有效的降低空乏電容 (C_{dep})，而低的空乏電容即表示並聯之介面狀態電容較小，界面品質有所提昇，閘極漏電也可大幅降低。

綜上所述，本發明「於半導體上沉積絕緣層的方法及於該沉積之前的表面處理方法」亦即，在半導體的絕緣層的沉積作業當中，增加一個利用腐蝕性液體將半導體原生

氧化層予以清洗、清除的步驟，而此原生氧化層腐蝕步驟則是在沉積絕緣層之前進行。透過使用腐蝕性液體，可以更有效的清除半導體的原生氧化層，尤其是三五族半導體的原生氧化層，如此使得沉積絕緣層如高介電係數氧化層等材料之後，整個元件的空乏電容可以大幅降低、減少電容頻率分散現象、而閘極漏電也大幅降低，換言之，半導體元件的良率大幅提昇，且由於利用了腐蝕性液體，使得三甲基鋁的用量以及使用循環次數亦可減少，故成本也可以顯著降低，此即表示透過本發明的表面處理方法以及沉積絕緣層的方法所製造的半導體元件性能是更優秀的、而價格也更具競爭力，對於半導體製程技術領域，本發明具有莫大的貢獻。

實施例：

1. 本發明提供一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層的方法，包括下列步驟：提供該半導體；利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及沉積該高介電係數氧化層於該表面。
2. 如實施例 1 所述的方法，其中該腐蝕性液體是自酸性液體、鹼性液體中選擇一種。
3. 如實施例 2 所述的方法，其中所述的酸性液體是自鹽酸、硝酸、硫酸、醋酸中選擇一種。
4. 如實施例 2 所述的方法，其中所述的鹼性液體是自氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液中選擇一種。
5. 如實施例 1 所述的方法，其中該半導體是三五族(III-V)

半導體。

6. 本發明再提供一種於一半導體上沉積一絕緣層的方法，包括下列步驟：提供該半導體；利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及沉積該絕緣層於該表面上。
7. 如實施例 6 所述的表面處理方法，其中該絕緣層是一高介電係數氧化層。
8. 如實施例 6 所述的表面處理方法，其中該半導體是三五族半導體。
9. 如實施例 6 所述的表面處理方法，其中該腐蝕性液體是選自鹽酸、硝酸、硫酸、與有機酸中的一種。
10. 本發明又提供一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層之前的表面處理方法，包括下列步驟：提供該半導體；將該半導體置於一腐蝕性液體內，以清除該半導體之一原生氧化層。
11. 如實施例 10 所述的表面處理方法，於該半導體的原生氧化層被清除後，更包括一步驟：將該半導體以水清洗。
12. 如實施例 10 所述的表面處理方法，其中該半導體是三五族(III-V)半導體。
13. 如實施例 10 所述的表面處理方法，其中該腐蝕性液體是選自鹽酸、硝酸、硫酸、與有機酸中的一種。
14. 本發明又再提供一種於一半導體上沉積一絕緣層之前的表面處理方法，包括下列步驟：提供該半導體；將該半導體置於一腐蝕性液體內，以清除該半導體之一原生

氧化層。

15.如實施例 14 所述的表面處理方法，其中該半導體是三五族半導體。

16.如實施例 14 所述的表面處理方法，其中該腐蝕性液體是選自鹽酸、硝酸、硫酸、與有機酸中的一種。

17.如實施例 14 所述的表面處理方法，更包含一步驟：將該半導體浸泡於硫化銨溶液中。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例，雖遭熟悉本技藝之人士任施匠思而為諸般修飾，然皆不脫如附申請專利範圍所欲保護者。

【圖式簡單說明】

圖 1，為本發明的方法步驟示意圖；以及

圖 2，為本發明的方法步驟示意圖。

【主要元件符號說明】

1：半導體

10：原生氧化層

2：浸泡槽

20：腐蝕性液體

3：三甲基鋁

4：沉積腔室

5：絕緣層

七、申請專利範圍：

1. 一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層的方法，包括下列步驟：
 - 提供該半導體；
 - 利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；
 - 以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及
 - 沉積該高介電係數氧化層於該表面。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該腐蝕性液體是自酸性液體、鹼性液體中選擇一種。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中所述的酸性液體是自鹽酸、硝酸、硫酸、醋酸中選擇一種。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述的方法，其中所述的鹼性液體是自氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液中選擇一種。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中該半導體是三五族(III-V)半導體。
6. 一種於一半導體上沉積一絕緣層的方法，包括下列步驟：
 - 提供該半導體；
 - 利用一腐蝕性液體清洗該半導體之一表面；
 - 以三甲基鋁對該表面進行表面處理；以及
 - 沉積該絕緣層於該表面上。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述的表面處理方法，其中該絕緣層是一高介電係數氧化層。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述的表面處理方法，其中該半

導體是三五族半導體。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述的表面處理方法，其中該腐蝕性液體是選自鹽酸、硝酸、硫酸、與有機酸中的一種。

10. 一種於一半導體上沉積一高介電係數氧化層之前的表面處理方法，包括下列步驟：

提供該半導體；

將該半導體置於一腐蝕性液體內，以清除該半導體之一原生氧化層。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的表面處理方法，於該半導體的原生氧化層被清除後，更包括一步驟：將該半導體以水清洗。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述的表面處理方法，其中該半導體是三五族(III-V)半導體。

13. 如申請專利範圍第 10 項所述的表面處理方法，其中該腐蝕性液體是選自鹽酸、硝酸、硫酸、與有機酸中的一種。

14. 一種於一半導體上沉積一絕緣層之前的表面處理方法，包括下列步驟：

提供該半導體；

將該半導體置於一腐蝕性液體內，以清除該半導體之一原生氧化層。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述的表面處理方法，其中該半導體是三五族半導體。

16. 如申請專利範圍第 14 項所述的表面處理方法，其中該

腐蝕性液體是選自鹽酸、硝酸、硫酸、與有機酸中的一種。

17.如申請專利範圍第 14 項所述的表面處理方法，更包含一步驟：將該半導體浸泡於硫化銨溶液中。

八、圖式：

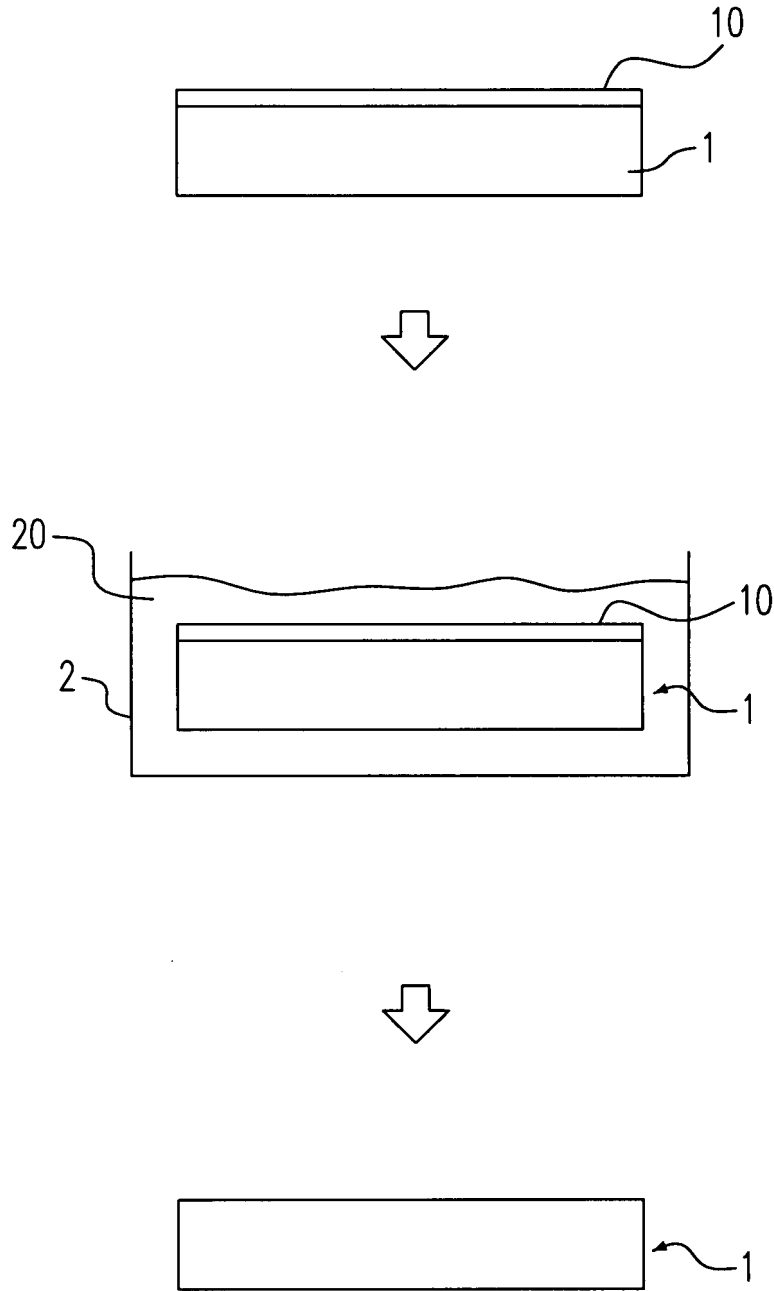


圖 1

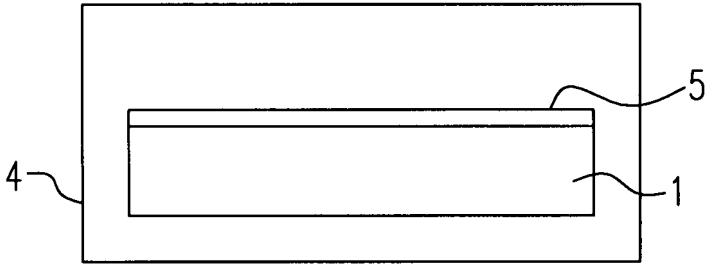
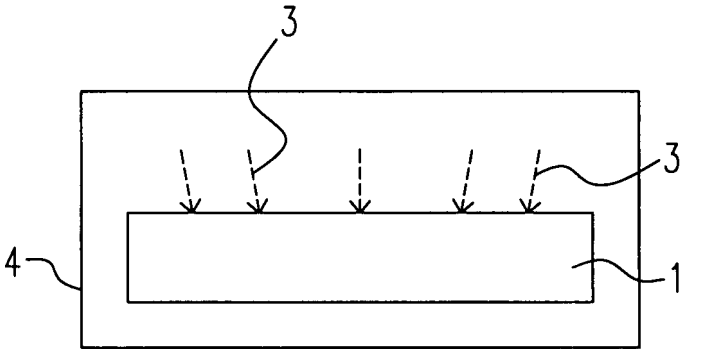


圖 2