



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00869**

(22) Data de depozit: **19/11/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/04/2018** BOPI nr. **4/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2016 BOPI nr. **4/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR (INCDFM),
STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 BIS,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **CIUREA LIDIA MAGDALENA,
STR. EMIL GARLEANU NR. 9, BL. A4,
SC. 3, ET. 1, AP. 70, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STAVARACHE IONEL,
STR. FIZICIENILOR NR. 17, BL. L3, ET. 2,
AP. 18, MĂGURELE, IF, RO;**
• **TEODORESCU VALENTIN ȘERBAN,
STR. DOAMNA GHICA NR.8, BL.2, SC.E,
AP.180, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 6656792 B2; US 6962850 B2;
US 7259984 B2**

(54) **STRUCTURĂ DE CAPACITOR PENTRU MEMORIE
NEVOLATILĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GERMANIU
IMERSATE ÎN DIOXID DE SILICIU**



RO 131074 B1

1 Prezentă invenție se referă la o structură de capacitor cu trei straturi de tipul SiO₂
control/NC Ge în SiO₂/SiO₂ tunel/Si substrat pentru memorie nevolatilă (MNV).

3 Înlocuirea porții flotante continue (metalice sau din polisiliciu) cu NC de Si sau Ge în
dispozitive metal - oxid - semiconductor (MOS) în care NC joacă rolul de noduri de stocare de
5 sarcină a reprezentat o treaptă importantă de progres în fabricarea dispozitivelor de MNV.
Astfel, dispozitivele MOS pe bază de NC prezintă câteva avantaje față de cele cu poarta flotantă
7 continuă, și anume, ele operează la tensiuni mai mici (5...6 V), au viteza de operare mai mare
(100 ns timp de scriere) și timp de retenție mai lung, prezintă fiabilitate și durabilitate mai bune
9 [T.-C. Chang, F.-Y. Jian, S.-C. Chen, Y.-T. Tsai, *Mater. Today* **14** (2011) 608; S. K. Ray, S.
Maikap, W. Banerjee, S. Das, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 153001]. În plus, folosirea
11 NC de Ge în locul celor de Si aduce noi avantaje, și anume, bugetul termic necesar pentru
formarea NC de Ge este mai mic decât cel pentru NC de Si [I. Capan, A. Carvalho, J.
13 Coutinho, Beilstein *J. Nanotechnol.* **5** (2014) 1787], iar efectul de confinare cuantică este mai
bine exploatat (timp de retenție mai lung [C. Bonafos, M. Carrada, G. Benassayag, S.
15 Schamm-Chardon, J. Groenen, V. Paillard, B. Pecassou, A. Claverie, P. Dimitrakis, E.
Kapetanakis, V. Ioannou-Sougleridis, P. Normand, B. Sahu, A. Slaoui, *Mat. Sci. Semic.*
17 *Proc.* **15** (2012) 615]), acesta fiind mai pronunțat în Ge față de Si (raza Bohr excitonică este
24,3 nm față de 4,9 nm).

19 În ultimii 10...15 ani, în literatură sunt publicate numeroase articole privind investigarea
de materiale cu proprietăți optime pentru aplicații de dispozitive MNV, proprietăți evidențiate pe
21 structuri de tip capacitor și tranzistor MOS [C. Bonafos, Y. Spiegel, P. Normand, G. Ben-
Assayag, J. Groenen, M. Carrada, P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, B. S. Sahu, A. Slaoui, F.
23 Torregrosa, *Appl. Phys. Lett.* **103** (2013) 253118; D. Lehninger, P. Seidel, M. Geyer, F.
Schneider, V. Klemm, D. Rafaja, J. von Borany, J. Heitmann, *Appl. Phys. Lett.* **106** (2015)
25 023116; M. Carrada, B. S. Sahu, C. Bonafos, F. Gloux, J. Groenen, D. Muller, A. Slaoui,
Thin Solid Films **543** (2013) 94; D.-W. Kim, T. Kim, S. K. Banerjee, *IEEE T. Electron. Dev.*
27 **50** (2003) 1823; R. Tang, K. Huang, H. Lai, C. Li, Z. Wu, J. Kang, *Nanoscale Res. Lett.* **8**
(2013) 368; G. Zhou, B. Wu, Z. Li, Z. Xiao, S. Li, P. Li, *Curr. Appl. Phys.* **15** (2015) 279; J.
29 Wang, X. Zou, X. Xiao, L. Xu, C. Wang, C. Jiang, J. C. Ho, T. Wang, J. Li, L. Liao, *Small* **11**
(2015) 208]. Dintre acestea, structurile de tip capacitor și tranzistor MOS, cu poarta flotantă
31 formată din NC de Ge imersate în oxid [A. Slav, C. Palade, A.M. Lepadatu, M. L. Ciurea, V.
S. Teodorescu, S. Lazanu, A. V. Maraloiu, C. Logofatu, M. Braic, A. Kiss, *Scripta Mater.*
33 **113** (2016) 135; R. Bar, R. Aluguri, S. Manna, A. Ghosh, P. V. Satyam, S. K. Ray, *Appl.*
Phys. Lett. **107** (2015) 093102; S. Das, R. Aluguri, S. Manna, R. Singha, A. Dhar, L. Pavesi,
35 S. K. Ray, *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 143; S. Wang, W. Lu, Q. Wan, J.Y. Dai, P.F. Lee,
L. Suhua, Q. Shen, M. Zhang, Z. Song, C. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 113105], în
37 particular SiO₂ [D. H. Kim, H. Y. Cho, W.-C. Yang, Y. H. Han, B. C. Lee, *Phys. Status Solidi*
B **246** (2009) 747; S. Das, R. K. Singha, K. Das, A. Dhar, S. K. Ray, *J. Nanosci.*
39 *Nanotechnol.* **9** (2009) 5484; M. C. Kim, S. H. Hong, S.-H. Choi, *J. Kor. Phys. Soc.* **57** (2010)
742; M. Buljan, J. Grenzer, V. Holý, N. Radić, T. Mišić-Radić, S. Levichev, S. Bernstorff,
41 B. Pivac, I. Capan, *Appl. Phys. Lett.* **97** (2010) 163117], sunt intens studiate.

Pentru realizarea capacitorilor MOS, pe substratul de Si curățat în condiții standard
43 (Radio Corporation of America - RCA), se crește termic (în cuptor sau prin oxidare termică
rapidă - RTO) un strat de SiO₂ de bună calitate, foarte subțire (2...10 nm) care permite
45 încărcarea NC de Ge prin tunelarea purtătorilor de sarcină [D. Vasilache, A. Cismaru, M.
Dragoman, I. Stavarache, C. Palade, A.-M. Lepadatu, M.L. Ciurea, *Phys. Status Solidi A*
47 **1-5** (2015), DOI 10.1002/pssa.201532376; J. K. Kim, H. J. Cheong, Y. Kim, J.-Y. Yi, H. J.

Bark, S. H. Bang, J. H. Cho, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 2527; V. Ho, L. W. Teo, W. K. Choi, W. K. Chim, M. S. Tay, D. A. Antoniadis, E. A. Fitzgerald, A. Y. Du, C. H. Tung, R. Liu, A. T. S. Wee, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3558; K. H. Chiang, S. W. Lu, Y. H. Peng, C. H. Kuan, C. S. Tsai, J. Appl. Phys. 104 (2008) 014506; M. Mederos, S. N. M. Mestanza, I. Doi, J. A. Diniz, 2014 29th Symposium On Microelectronics Technology And Devices: Chip în Aracaju, Sbmicro 2014, „*Effect of annealing time on memory behavior of MOS structures based on Ge nanoparticles*”, IEEE 2014].

Pentru obținerea stratului intermediar de NC de Ge se depune mai întâi un strat de Ge sau se co-depune un strat de Ge-SiO₂ folosind diferite metode, cum ar fi depunere chimică în faza de vapori la presiune joasă (LPCVD) [P.-Y. Kuo, T.-S. Chao, J.-S. Huang, T.-F. Lei, IEEE Electron Device Lett. 30 (2009) 234; M. Kanoun, A. Souifi, T. Baron, F. Mazen, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 5079; M. Mederos, S. N. M. Mestanza, I. Doi, J. A. Diniz, 2014 29th Symposium On Microelectronics Technology And Devices: Chip în Aracaju, Sbmicro 2014, „*Effect of annealing time on memory behavior of MOS structures based on Ge nanoparticles*”, IEEE 2014], evaporare în fascicul de electroni (EBE) [D. H. Kim, H. Y. Cho, W.-C. Yang, Y. H. Han, B. C. Lee, Phys. Status Solidi B 246 (2009) 747; K. H. Chiang, S. W. Lu, Y. H. Peng, C. H. Kuan, C. S. Tsai, J. Appl. Phys. 104 (2008) 014506] sau pulverizare cu magnetron (MS) [V. Ho, L. W. Teo, W. K. Choi, W. K. Chim, M. S. Tay, D. A. Antoniadis, E. A. Fitzgerald, A. Y. Du, C. H. Tung, R. Liu, A. T. S. Wee, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 3558]. Depunerea stratului intermediar se realizează în general pe substrat menținut la temperatura camerei, dar în unele cazuri, pe substrat încălzit [P.-Y. Kuo, T.-S. Chao, J.-S. Huang, T.-F. Lei, IEEE Electron Device Lett. 30 (2009) 234]. Formarea NC de Ge ca noduri de stocare de sarcină se realizează prin tratament termic efectuat ulterior depunerii oxidului de control, adică după realizarea structurii cu trei straturi. Stratul intermediar de Ge poate fi, de asemenea, obținut prin implantarea de ioni de Ge în SiO₂ [R. Beyer, J. von Borany, J. Appl. Phys. 105 (2009) 064513; M. Yang, T. P. Chen, Z. Liu, J. I. Wong, W. L. Zhang, S. Zhang, Y. Liu, J. Appl. Phys. 106 (2009) 103701].

Deasupra stratului intermediar se depune stratul de SiO₂ de control, cu grosime mult mai mare (20...50 nm), pentru blocarea transportului de sarcină. Metodele utilizate cel mai frecvent pentru depunere sunt LPCVD, depunere chimică în faza de vapori asistată de plasmă (PECVD) și MS (literatura citată anterior).

Spre deosebire de rezultatele publicate în articole, brevetele de invenție se referă la dispozitive de MNV, cea mai mare parte dintre acestea fiind tranzistori MOS cu efect de câmp (MOSFET) cu configurație de trei straturi, integrați pe plachete de Si de tip p. Există două abordări pentru nodurile de stocare de sarcină, și anume, NC și centri de captură, ambele imersate în oxid. În cazul NC cu rol de noduri de stocare de sarcină, acestea sunt realizate din Si, Ge, metale și siliciuri metalice. Astfel, în brevetul **US 6656792 B2/2003** se raportează un dispozitiv MOSFET cu structura de trei straturi, p-Si/RTO SiO₂ (5 nm)/Ge + SiO₂ (20 nm)/SiO₂ (50 nm), în care primul strat de SiO₂ este crescut pe plachetă de Si prin RTO, stratul Ge-SiO₂ se obține prin co-pulverizare MS pe substrat neîncălzit, iar stratul SiO₂ de control (de poartă), de asemenea, prin MS pe substrat rece. Formarea NC de Ge se realizează prin tratament termic rapid (RTA) la 1000°C, timp de 300 s. Caracteristica capacitate-tensiune (C-V) prezintă histerezis datorat NC de Ge, fapt demonstrat în brevet prin absența buclei de histerezis în structuri fără conținut de Ge în stratul intermediar, fabricate în condiții identice. În brevetul **US 6962850 B2/2005** se raportează un dispozitiv MOSFET cu structură de trei straturi, asemănător cu cel prezentat în brevetul anterior, folosind pentru depunerea straturilor metodele LPCVD sau PECVD. În locul NC de Ge se pot folosi NC metalice de Au, Ag, Pt, într-o structură similară -

RO 131074 B1

1 brevet **US 7259984 B2/2007**. NC metalice se formează prin RTA, la diferite temperaturi, optime
2 pentru fiecare dintre metale. SiO_2 de control este obținut prin PECVD. O altă posibilitate este
3 folosirea de NC de Si acoperite cu siliciuri metalice (Ti, Co, Ni, Mn, Cr, Mo, Ta, Pt, W) - brevet
4 **US 8481386 B2/2013**. În brevetul **US 7851850 B2/2010** se abordează o structură MOSFET cu
5 inginerie de dispozitiv elaborată, în care se introduc straturi barieră (blocking) pentru diferiți
6 purtători, aceste straturi având banda energetică interzisă optimă.

7 Privind a doua abordare, brevetele **US 8664709 B2/2014** și **US 8481388 B2/2013** se
8 referă la dispozitive MOSFET în care nodurile de stocare de sarcină sunt centri de captură (de
9 regulă defecte) prezenți în diferiți dielectrici, cum ar fi Si_3N_4 , SiO_xN_x , Al_2O_3 , HfO_2 depuși prin
10 diferite metode, care constituie stratul intermediar. Într-o variantă prezentată în brevetul
11 **US 8664709 B2/2014**, stratul intermediar cu rol de poartă flotantă este realizat din polisiliciu
12 dopat. Straturile adiacente stratului intermediar sunt dielectrice, pot fi alcătuite dintr-un strat de
13 SiO_2 sau Al_2O_3 (**US 8481388 B2/2013** și **US 8664709 B2/2014**), sau pot fi de tip multistrat, cu
14 straturile individuale optimizate din punctul de vedere al structurii de bandă energetică
15 (**US 8481388 B2/2013**).

16 Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție se referă la obținerea în condiții
17 tehnologice controlate a unei structuri de tip capacitor cu trei straturi pentru MNV.

18 Conform invenției, în structura de capacitor MOS cu trei straturi SiO_2 control/ NC Ge în
19 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ tunel/Si substrat, în care stratul intermediar, cu rol de poartă flotantă, poziționat la
20 distanța optimă față de substrat, este format din NC de Ge cu densitate mare, imersate în SiO_2 ,
21 caracteristica C-V măsurată la frecvența standard de 1 MHz, în intervalul de tensiuni -5...5 V
22 prezintă histerezis cu sensul de parcurs invers sensului acelor de ceasornic, și cu fereastra de
23 memorie de 4 V.

24 Conform invenției, realizarea structurii de capacitor cu trei straturi SiO_2 control/NC Ge
25 în $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ tunel/Si substrat pentru MNV implică procese de oxidare termică pentru SiO_2 tunel,
26 depunere MS a straturilor intermediar și oxid de control, și procesare RTA. Astfel, stratul
27 intermediar cu rol de poartă flotantă, din structura cu trei straturi care conține NC de Ge
28 imersate în SiO_2 , se formează prin depunerea unui strat continuu de Ge pe stratul de SiO_2 tunel,
29 urmată de procesarea RTA a întregii structuri, procesare care asigură formarea de NC de Ge
30 cu concentrație mare, poziționate la distanță controlată față de substratul de Si.

31 Structura de capacitor pentru MNV, conform prezentei invenții, are o serie de avantaje
32 în raport cu soluțiile raportate în literatură sau realizate în brevetele de invenție, și anume:

33 - stratul intermediar cu rol de poartă flotantă, cu NC de Ge imersate în SiO_2 , se formează
34 prin depunerea prin MS a unui strat continuu de Ge, și procesarea RTA care conduce la
35 formarea de NC de Ge cu concentrație mare, poziționate la distanță optimă controlată
36 tehnologic față de substratul de Si; astfel, prin tratamentul RTA se controlează procesele opuse
37 de difuzie a atomilor de Ge și de clusterizare (segregare) a acestora în NC de Ge;

38 - stratul intermediar și stratul de SiO_2 de control se depun folosind metoda MS, care
39 presupune costuri mai mici în raport cu LPCVD, PECVD și implantare.

40 Figurile atașate reprezintă:

41 - fig. 1, structura cu trei straturi, SiO_2 control/Ge/ SiO_2 tunel/Si substrat, în care stratul de
42 SiO_2 tunel este crescut prin RTO, straturile de Ge și SiO_2 control sunt depuse prin MS;

43 - fig. 2, structura cu trei straturi din fig. 1, după tratament RTA, pentru formarea NC de
44 Ge, SiO_2 control/NC Ge în $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ tunel/Si substrat;

45 - fig. 3, structura cu trei straturi din fig. 2, cu electrozii de Al;

46 - fig. 4, caracteristica capacitate-tensiune (C-V) măsurată pe structura de capacitor
47 Al/ SiO_2 control/NC Ge în $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ tunel/Si substrat/Al.

RO 131074 B1

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției. Structura a fost realizată pe plachete de Si [100] de tip p, cu rezistivitatea în domeniul 5...15 Ωcm . 1

Plachetele **1** de Si sunt mai întâi curățate în camera albă, utilizând o rețetă standard (în soluție Pirahna $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ în proporție de 3:1 la 65°C și apoi în apă deionizată, și supuse unui proces de ultrasonare timp de 3 x 15 min). Apoi se îndepărtează oxidul nativ în soluție diluată de HF (2%) timp de 15...60 s, și se usucă în flux de N_2 (5N). 3 5

În continuare, se crește stratul de SiO_2 tunel **2** în atmosferă de amestec de Ar (flux 2000 sccm, standard cubic centimeter per minute) și O_2 (flux 20...25 sccm), la temperatura de $950...1000^\circ\text{C}$, timp 30...60 s, prin oxidare termică rapidă (în echipamentul de procesare termică rapidă RTP). Placheta astfel oxidată se montează pe suportul de probe al echipamentului MS de vid înalt ($\sim 10^{-7}$ Torr), prevăzut cu geometrie confocală. Suportul cu probe se rotește în timpul depunerii (15 rot/min). Depunerea următoarelor două straturi, și anume, a stratului de Ge **3** și a stratului de SiO_2 de control **4**, se realizează în atmosferă de Ar la o presiune de lucru de 4 mTorr. Stratul intermediar de Ge se depune în regim continuu, folosind puterea de 5 W, iar stratul de SiO_2 de control, în regim RF la 100 W. După depunere, placheta se tratează RTA în Ar la 1000°C , pentru formarea de NC de Ge, poziționate la distanță optimă față de substratul de Si. Prin procesarea RTA se controlează procesele opuse de difuzie a atomilor de Ge și de segregare a acestora, cu formarea de NC de Ge. Astfel se formează un strat intermediar **5** de NC de Ge cu diametru de 5...6 nm și densitate ridicată, de ordinul $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, imersate în SiO_2 . Structura rezultată în urma tratamentului termic are dimensiunile de 3...6 nm pentru stratul de SiO_2 tunel **2**, 7...8 nm pentru stratul intermediar **5** cu NC de Ge în SiO_2 , și 20...25 nm pentru stratul de SiO_2 de control **4**. În urma procesării RTA, SiO_2 rămâne amorf în întreaga structură cu trei straturi. Apoi se depun contacte metalice de Al pe fața structurii **6** și pe spatele **7** structurii, prin evaporare termică în vid. Se obține structura Al/ SiO_2 control/ NC Ge în SiO_2 / SiO_2 tunel/Si substrat/Al. 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25

Structura conform invenției are proprietăți de memorie, evidențiate în fig. 4. Caracteristica C-V, măsurată la frecvența standard de 1 MHz, în intervalul de tensiuni -5...5 V, prezintă histerezis cu fereastra de memorie de 4 V. Sensul de parcurgere a buclei de histerezis, invers sensului acelor de ceasornic, relevă încărcarea nodurilor de stocare de sarcină cu purtători de sarcină proveniți din substratul de Si, prin procesul de tunelare a stratului de SiO_2 tunel. Pentru comparație, am fabricat o structură de capacitor fără strat de Ge depus, utilizând aceleași condiții tehnologice. Această structură de capacitor nu are proprietăți de memorie, și anume, caracteristica C-V nu prezintă histerezis, ceea ce demonstrează că NC de Ge sunt responsabile de proprietățile de memorie ale structurii, având rol de noduri de stocare de sarcină. 27 29 31 33 35

RO 131074 B1

Revendicări

1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29

1. Structură de capacitor MOS cu trei straturi SiO₂ control/ NC Ge în SiO₂/SiO₂ tunel/Si substrat, având ca părți constitutive:

- plachetă (1) de Si substrat cu orientarea [100] și rezistivitatea de 5...15 Ωcm;
- strat de SiO₂ tunel (2) cu grosimea de 3...6 nm, poziționat pe placheta de Si (1);
- strat intermediar (5) format din NC Ge în SiO₂ cu rol de poartă flotantă cu grosimea de 7...8 nm, în care NC au diametru de 5...6 nm și densitate de ordinul $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, poziționat deasupra stratului de SiO₂ tunel (2);
- strat de SiO₂ de control (4) de grosime 20...25 nm, poziționat deasupra stratului intermediar (5);
- electrozi de Al pe fața structurii (6) și pe spatele structurii (7),

caracterizată prin aceea că această caracteristică C-V măsurată la frecvența standard de 1 MHz, în intervalul de tensiuni -5...5 V, prezintă histerezis cu sensul de parcurs invers sensului acelor de ceasornic, și cu fereastra de memorie de 4 V.

2. Procedeu de realizare a unui capacitor MOS cu trei straturi SiO₂ control/ NC Ge în SiO₂/SiO₂ tunel/Si substrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** obținerea structurii constă în:

- creșterea stratului de SiO₂ tunel (2) prin oxidare termică rapidă a plachetei (1) de Si [100] substrat de tip p, la temperatura de 950...1000°C, în atmosferă de amestec de Ar (flux 2000 sccm) și O₂ (flux 20...25 sccm);
- depunerea prin pulverizare cu magnetron a unui strat continuu de Ge (3), în atmosferă de Ar, la o presiune de lucru de 4 mTorr, pe stratul de SiO₂ tunel (2);
- depunerea stratului de SiO₂ de control (4) pe stratul continuu de Ge (3), prin pulverizare cu magnetron, în atmosferă de Ar, la presiunea de lucru de 4 mTorr;
- efectuarea unui tratament termic în atmosferă de Ar la 1000°C, pentru formarea stratului intermediar (5) cu nanocristale de Ge imersate în SiO₂ prin procesare RTA;
- depunerea de electrozi de Al prin evaporare termică în vid pe fața structurii (6) și pe spatele structurii (7).

(51) Int.Cl.

H01L 29/792 (2006.01);

C23C 14/35 (2006.01)

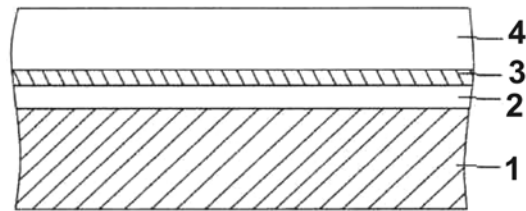


Fig. 1

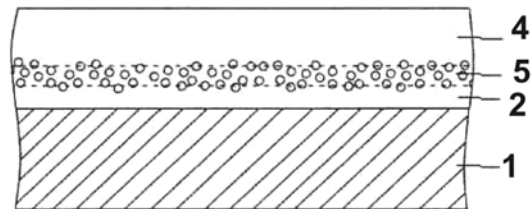


Fig. 2

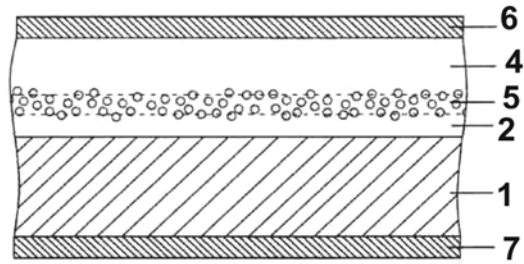


Fig. 3

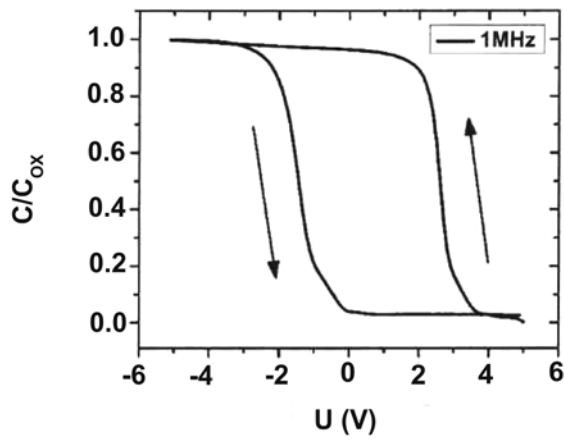


Fig. 4

