



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **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**

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o structură de capacitor pentru memorie nevolatilă pe bază de nanocristale de Ge imersate în SiO_2 , și la un procedeu de obținere a acesteia, structura fiind utilizată în industria micro-electronică. Structura conform invenției are depusă, pe o plachetă (1) suport de Si (100) de tip p, cu rezistivitatea cuprinsă în intervalul 5...15 $\Omega \times \text{cm}$, a unui număr de trei straturi: un strat (2) de SiO_2 tunel cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 3...6 nm, un strat (3) de nanocristale de Ge în SiO_2 cu dimensiunea cuprinsă în intervalul 7...8 nm și un ultim strat de SiO_2 control, având dimensiunea cuprinsă în intervalul 20...25 nm. Procedeu conform invenției are următoarele etape: curățarea plachetei (1) de Si suport cu soluție Piranha la 65°C, ultrasonare în apă deionizată timp de 45 min, apoi scufundare în soluție diluată de HF timp de 15...60 s, și uscare în flux de N_2 ; stratul (2) de SiO_2 tunel este crescut termic la o temperatură cuprinsă în intervalul 950...1000°C, prin oxidare termică rapidă, într-o atmosferă de amestec de Ar și O_2 ; depunerea stratului (3) intermediar de Ge și a stratului (4) de SiO_2 control se realizează în atmosferă de Ar, la o presiune

de lucru de 4 mTorr, utilizând pulverizarea cu magnetron, urmată de un tratament termic în Ar, la o temperatură de 1000°C, pentru formarea stratului intermediar cu nanocristale de Ge cu densitate de ordinul 10^{17} cm^{-3} imersate în SiO_2 .

Revendicări: 2
Figuri: 4

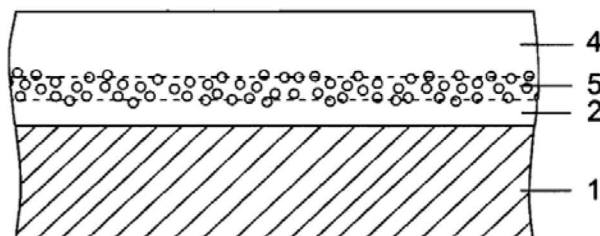


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENTIEI:

**STRUCTURA DE CAPACITOR PENTRU MEMORIE NEVOLATILA PE BAZA DE
NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE IN DIOXID DE SILICIU**

M.L. Ciurea, I. Stavarache, V.S. Teodorescu

Prezenta inventie se refera la o structura de capacitor cu trei straturi de tipul SiO_2 control/ NC Ge in SiO_2 / SiO_2 tunel/ Si substrat pentru memorie nevolatila (MNV), in care stratul intermediar este format din nanocristale (NC) de Ge imersate in SiO_2 . Stratul intermediar, cu rol de poarta flotanta, este separat de substratul de Si prin stratul de SiO_2 cu grosime tunelabila.

Inlocuirea portii flotante continue (metalice sau din polisiliciu) cu NC de Si sau Ge in dispozitive metal – oxid – semiconductor (MOS) in care NC joaca rolul de noduri de stocare de sarcina a reprezentat o treapta importanta de progres in fabricarea dispozitivelor de MNV. Astfel, dispozitivele MOS pe baza de NC prezinta cateva avantaje fata de cele cu poarta flotanta continua si anume ele opereaza la tensiuni mai mici (5-6 V), au viteza de operare mai mare (100 ns timp de scriere) si timp de retentie mai lung, prezinta fiabilitate si anduranta mai bune [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]. In plus, folosirea NC de Ge in locul celor de Si aduce noi avantaje, si anume bugetul termic necesar pentru formarea NC de Ge este mai mic decat cel pentru NC de Si [I. Capan, A. Carvalho, J. Coutinho, Beilstein J. Nanotechnol. 5 (2014) 1787], iar efectul de confinare cuantica este mai bine exploatat (timp de retentie mai lung [C. Bonafos, M. Carrada, G. Benassayag, S. 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. Proc. 15 (2012) 615]), acesta fiind mai pronuntat in Ge fata de Si (raza Bohr excitonica este 24,3 nm fata de 4,9 nm).

In ultimii 10-15 ani, in literatura sunt publicate numeroase articole privind investigarea de materiale cu proprietati optime pentru aplicatii de dispozitive MNV, proprietati evidentiata pe structuri de tip capacitor si 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.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

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) 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. 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. 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 si tranzistor MOS cu poarta flotanta formata din NC de Ge imersate in 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. 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, 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], in 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. 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, B. Pivac, I. Capan, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 163117], sunt intens studiate.

Pentru realizarea capacitorilor MOS, pe substratul de Si curatat in conditii standard (Radio Corporation of America – RCA), se creste termic (in cuptor sau prin oxidare termica rapida – RTO) un strat de SiO₂ de buna calitate, foarte subtire (2 – 10 nm) care permite incarcarea NC de Ge prin tunelarea purtatorilor de sarcina [D. Vasilache, A. Cismaru, M. Dragoman, I. Stavarache, C. Palade, A.-M. Lepadatu, M.L. Ciurea, Phys. Status Solidi A 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

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

Microelectronics Technology And Devices: Chip In Aracaju, Sbmicro 2014, „Effect of annealing time on memory behavior of MOS structures based on Ge nanoparticles”, IEEE 2014].

Pentru obtinerea stratului intermediar de NC de Ge se depune mai intai un strat de Ge sau se co-depune un strat de Ge-SiO₂ folosind diferite metode cum ar fi depunere chimica in faza de vapori la presiune joasa (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 In Aracaju, Sbmicro 2014, „Effect of annealing time on memory behavior of MOS structures based on Ge nanoparticles”, IEEE 2014], evaporare in 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 realizeaza in general pe substrat mentinut la temperatura camerei, dar in unele cazuri pe substrat incalzit [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 sarcina se realizeaza prin tratament termic efectuat ulterior depunerii oxidului de control, adica dupa realizarea structurii cu trei straturi. Stratul intermediar de Ge poate fi de asemenea obtinut prin implantarea de ioni de Ge in 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 sarcina. Cele mai frecvent utilizate metode pentru depunere sunt LPCVD, depunere chimica in faza de vapori asistata de plasma (PECVD) si MS (literatura citata anterior).

Spre deosebire de rezultatele publicate in articole, brevetele de inventie se refera la dispozitive de MNV, cea mai mare parte dintre acestea fiind tranzistori MOS cu efect de camp (MOSFET) cu configuratie de trei straturi, integrati pe plachete de Si de tip p. Exista doua abordari pentru nodurile de stocare de sarcina, si anume NC si centri de captura, ambele imersate

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

in oxid. In cazul NC cu rol de noduri de stocare de sarcina, acestea sunt realizate din Si, Ge, metale si siliciuri metalice. Astfel in brevetul **US 6.656.792 B2 / 2003** se raporteaza un dispozitiv MOSFET cu structura de trei straturi, p-Si / RTO SiO₂ (5 nm) / Ge+ SiO₂ (20 nm) / SiO₂ (50 nm), in care primul strat de SiO₂ este crescut pe placheta de Si prin RTO, stratul Ge-SiO₂ se obtine prin co-pulverizare MS pe substrat neincalzit, iar stratul SiO₂ de control (de poarta), de asemenea prin MS pe substrat rece. Formarea NC de Ge se realizeaza prin tratament termic rapid (RTA) la 1000 °C, timp de 300 s. Caracteristica capacitate – tensiune (C – V) prezinta histerezis datorat NC de Ge, fapt demonstrat in brevet prin absenta buclei de histerezis in structuri fara continut de Ge in stratul intermediar, fabricate in conditii identice. In brevetul **US 6.962.850 B2 / 2005** se raporteaza un dispozitiv MOSFET cu structura de trei straturi asemenator cu cel prezentat in brevetul anterior, folosind pentru depunerea straturilor metodele LPCVD sau PECVD. In locul NC de Ge se pot folosi NC metalice de Au, Ag, Pt, intr-o structura similara – brevet **US 7.259.984 B2 / 2007**. NC metalice se formeaza prin RTA, la diferite temperaturi, optime pentru fiecare dintre metale. SiO₂ de control este obtinut prin PECVD. O alta posibilitate este folosirea de NC de Si acoperite cu siliciuri metalice (Ti, Co, Ni, Mn, Cr, Mo, Ta, Pt, W) – brevet **US 8.481.386 B2 / 2013**. In brevetul **US 7.851.850 B2 / 2010** se abordeaza o structura MOSFET cu inginerie de dispozitiv elaborata, in care se introduc straturi bariera (blocking) pentru diferiti purtatori, aceste straturi avand cu banda energetica interzisa optima.

Privind a doua abordare, brevetele **US 8.664.709 B2 / 2014** si **US 8.481.388 B2 / 2013** se refera la dispozitive MOSFET in care nodurile de stocare de sarcina sunt centri de captura (de regula defecte) prezenti in diferiti dielectrics cum ar fi Si₃N₄, SiO_xN_x, Al₂O₃, HfO₂ depusi prin diferite metode, care constituie stratul intermediar. Intr-o varianta prezentata in brevetul **US 8.664.709 B2 / 2014** stratul intermediar cu rol de poarta flotanta este realizat din polisiliciu dopat. Straturile adiacente stratului intermediar sunt dielectrice, pot fi alcatuite dintr-un strat de SiO₂ sau Al₂O₃ (**US 8.481.388 B2 / 2013** si **US 8.664.709 B2 / 2014**) sau pot fi de tip multistrat cu straturile individuale optimizate din punctul de vedere al structurii de banda energetica (**US 8.481.388 B2 / 2013**).

Structura de capacitor pentru MNV conform prezentei inventii are o serie de avantaje in raport cu solutiile raportate in literatura sau realizate in brevetele de inventie, si anume:

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

- stratul intermediar cu rol de poarta flotanta din structura cu trei straturi, care contine NC de Ge imersate in SiO_2 se formeaza prin depunerea unui strat continuu de Ge urmata de procesare RTA, care asigura formarea de NC de Ge cu concentratie mare, pozitionate la distanta controlata fata de substratul de Si; astfel prin tratamentul RTA se controleaza procesele opuse de difuzie a atomilor de Ge si de clusterizare (segregare) a acestora in NC de Ge;

- stratul intermediar si stratul de SiO_2 de control se depun folosind metoda MS, care presupune costuri mai mici in raport cu LPCVD, PECVD si implantare.

Problema tehnica pe care o rezolva prezenta inventie se refera la obtinerea unei structuri de tip capacitor cu trei straturi pentru MNV, in care stratul intermediar cu rol de poarta flotanta, pozitionat la o distanta controlata fata de substrat si format din NC de Ge cu densitate mare, imersate in SiO_2 se obtine prin depunerea unui strat continuu de Ge si tratament RTA ulterior, in conditii tehnologice controlate. Conform inventiei, structura de capacitor cu trei straturi de tipul SiO_2 control/ NC Ge in SiO_2 / SiO_2 tunel/ Si substrat se fabrica printr-un procedeu simplu, cu costuri mici. Conform inventiei, realizarea structurii de capacitor pentru MNV implica procese de oxidare termica pentru SiO_2 tunel, depunere MS a straturilor intermediar si oxid de control, si procesare RTA.

Figurile atasate reprezinta:

fig. 1, structura cu trei straturi, SiO_2 control/ Ge/ SiO_2 tunel/ Si substrat, in care stratul de SiO_2 tunel este crescut prin RTO, straturile de Ge si SiO_2 control sunt depuse prin MS;

fig. 2, structura cu trei straturi din fig. 1 dupa tratament RTA pentru formarea NC de Ge, SiO_2 control/ NC Ge in SiO_2 / SiO_2 tunel/ Si substrat;

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

fig. 4, caracteristica capacitate – tensiune (C-V) masurata pe structura de capacitor Al / SiO_2 control/ NC Ge in SiO_2 / SiO_2 tunel/ Si substrat / Al.

In continuare se prezinta un exemplu de realizare a inventiei. Structura a fost realizata pe plachete de Si (100) de tip p, cu rezistivitatea in domeniul 5 – 15 Ωcm .

Plachetele de Si (reper 1) sunt mai intai curatate in camera alba utilizand o reteta standard (in solutie Pirahna $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{H}_2\text{O}_2$ in proportie de 3:1 la 65 °C si apoi in apa deionizata si supuse

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

unui proces de ultrasonare timp de 3x15 min). Apoi se indeparteaza oxidul nativ in solutie diluata de HF (2%) timp de 15 – 60 s si se usuca in flux de N₂ (5N).

In continuare, se creste stratul de SiO₂ tunel (reper 2) in atmosfera de amestec de Ar (flux 2000 sccm, standard cubic centimeter per minute) si O₂ (flux 20 – 25 sccm), la temperatura de 950 – 1000 °C, timp 30 – 60 s, prin oxidare termica rapida (in echipamentul de procesare termica rapida RTP). Placheta astfel oxidata se monteaza pe suportul de probe al echipamentului MS de vid inalt (~10⁻⁷ Torr), prevazut cu geometrie confocala. Suportul cu probe se rotește in timpul depunerii (15 rot/min). Depunerea urmatoarelor doua straturi, si anume a stratului de Ge (reper 3) si a stratului de SiO₂ de control (reper 4) se realizeaza in atmosfera de Ar la o presiune de lucru de 4 mTorr. Stratul intermediar de Ge se depune in regim continuu folosind puterea de 5 W, iar stratul de SiO₂ de control in regim RF la 100 W. Dupa depunere, placheta se trateaza RTA in Ar la 1000 °C, pentru formarea de NC de Ge, pozitionate la distanta controlata fata de substratul de Si. Prin procesarea RTA se controleaza procesele opuse de difuzie a atomilor de Ge si de segregare a acestora cu formarea de NC de Ge. Astfel se formeaza un strat intermediar de NC de Ge cu diametrul de 5 – 6 nm si densitate ridicata de ordinul 5x10¹⁷ cm⁻³ imersate in SiO₂ (reper 5). Structura rezultata in urma tratamentului termic are dimensiunile de 3 – 6 nm pentru SiO₂ tunel, 7 – 8 nm pentru stratul intermediar cu NC de Ge in SiO₂ si 20 – 25 nm pentru SiO₂ de control. In urma procesarii RTA, SiO₂ ramane amorf in intreaga structura cu trei straturi. Apoi se depun contacte metalice de Al pe fata (reper 6) si pe spatele (reper 7) structurii, prin evaporare termica in vid. Se obtine structura Al / SiO₂ control/ NC Ge in SiO₂/ SiO₂ tunel/ Si substrat / Al.

Structura conform inventiei are proprietati de memorie, evidentiate in fig. 4. Caracteristica C-V, masurata la frecventa de 1 MHz, in intervalul de tensiuni -5 – 5 V prezinta histerezis cu fereastra de memorie de 4 V. Pentru comparatie am fabricat o structura de capacitor fara strat de Ge depus, utilizand aceleasi conditii tehnologice, care nu are proprietati de memorie, si anume caracteristica C-V nu prezinta histerezis. Aceasta demonstreaza ca NC de Ge sunt responsabile de proprietatile de memorie ale structurii, avand rol de noduri de stocare de sarcina.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

REVENDICARI

1. Structura cu trei straturi SiO₂ control/ NC Ge in SiO₂/ SiO₂ tunel / Si substrat, **caracterizata prin aceea ca** stratul intermediar format din nanocristale de Ge imersate in SiO₂ este obtinut dintr-un strat continuu de Ge depus prin pulverizare cu magnetron.
2. Structura cu trei straturi conform revendicarii 1, este **caracterizata prin aceea ca** substratul este Si (100) de tip p cu rezistivitatea 5 – 15 Ωcm, SiO₂ tunel este crescut termic la 950 – 1000 °C prin oxidare termica rapida, stratul SiO₂ control este depus prin pulverizare cu magnetron, dupa care se efectueaza un tratament termic in Ar la 1000 °C pentru formarea stratului intermediar cu nanocristale de Ge de 5 – 6 nm diametru si densitate de ordinul 5x10¹⁷ cm⁻³ imersate in SiO₂, structura cu trei straturi avand dimensiunile SiO₂ control (20 – 25 nm) / NC Ge in SiO₂ (7 – 8 nm) / SiO₂ tunel (3 – 6 nm) / Si substrat.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

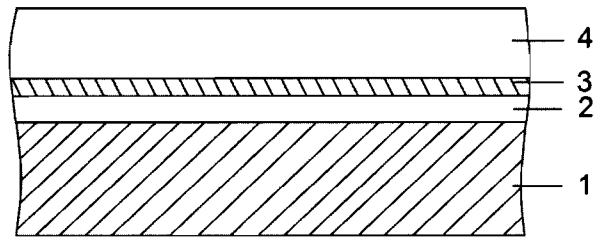


Fig. 1

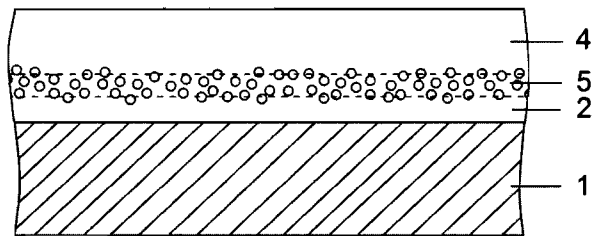


Fig. 2

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

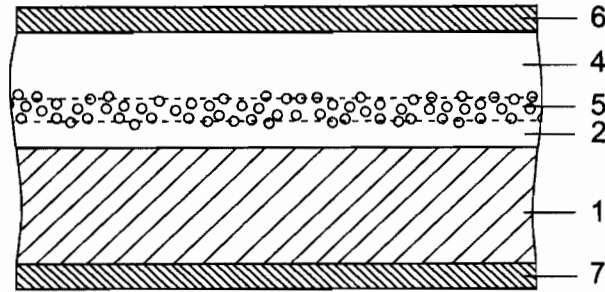


Fig. 3

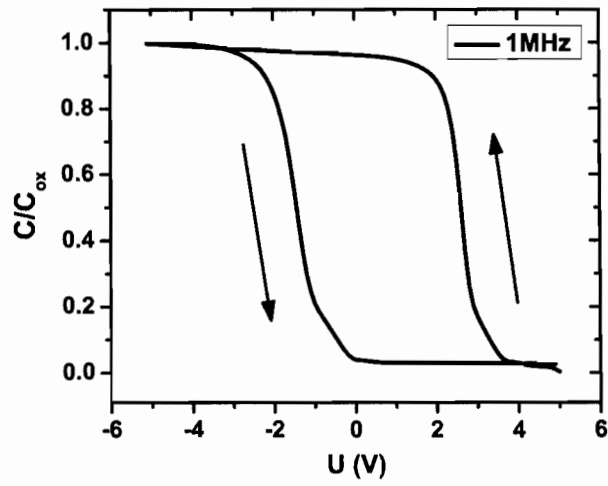


Fig. 4

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu