



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00277**

(22) Data de depozit: **19/04/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/11/2018 BOPI nr. 11/2018

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

(72) Inventatori:
• **LAZANU SORINA, STR. PAȘCANI, NR. 3,
BL. D6, SC. F, AP. 56, S6, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **PALADE CĂTĂLIN, STR. URANUS
NR. 42E, BL. 6, ET. 1, AP. 4, SAT VÎRTEJU,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **LEPĂDATU ANA MARIA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR. 3,
BRAGADIRU, IF, RO;**
• **STĂVĂRACHE IONEL,
STR. FIZICIENILOR, NR. 16, BLOC L3, SC. 1,
ET. 2, AP. 18, MĂGURELE, IF, RO;**
• **CIUREA MAGDALENA LIDIA,
STR. EMIL GÂRLEANU, NR. 9, BLOC A4,
SC. 3, ET. 1, AP. 70, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **STRUCTURĂ DE DOZIMETRU PE BAZĂ DE CAPACITOR
MOS CU POARTA FLOTANTĂ DIN NANOCRISTALE
DE GERMANIU, ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o structură de capacitor MOS cu poartă flotantă, din nanocristale de Ge imersate în HfO_2 , și la un procedeu de realizare a acesteia, structura fiind utilizată pentru monitorizarea dozelor absorbite în aplicații spațiale, radioterapie, dozimetria personală și aplicații militare. Structura conform invenției conține trei straturi, și anume: HfO_2 de control/strat cu nanocristale de Ge imersate în $\text{HfO}_2/\text{HfO}_2$ tunel/substrat de Si. Procedeu conform invenției constă în depunerea structurii cu trei straturi pe o plachetă de Si, prin pulverizare cu magnetron, urmată de un tratament termic rapid în Ar, pentru formarea nanocristalelor de Ge imersate în HfO_2 , cu rol de poartă flotantă. Structura conform invenției are proprietăți de dozimetru, cu sensibilitate de ordinul 1 mV/Gy la doza de 200 Gy obținută de la o sursă α de ^{241}Am .

Revendicări: 2
Figuri: 2

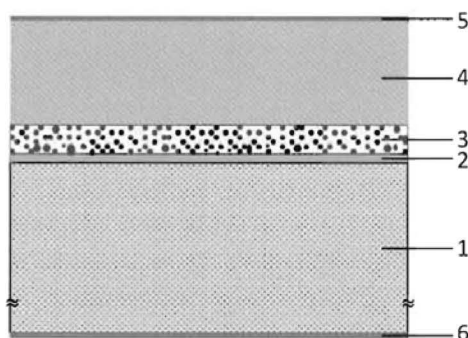
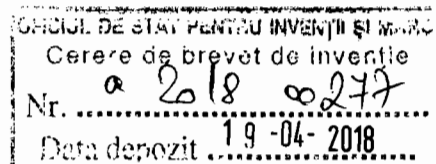


Fig. 1





DESCRIEREA INVENȚIEI:
STRUCTURĂ DE DOZIMETRU PE BAZĂ DE CAPACITOR MOS
CU POARTA FLOTANTĂ DIN NANOCRISTALE DE GERMANIU
ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA

Sorina Lazanu, Cătălin Palade, Ana Maria Lepădatu, Ionel Stăvărache,
Magdalena Lidia Ciurea

Prezenta invenție se referă la o structură de memorie nevolatilă (MNV) de tip capacitor, pentru măsurarea dozei absorbite (dozimetru) și la procedeul de obținere a acesteia. Această structură MNV de capacitor cu strat intermediar cu nanocristale (NC) de Ge este HfO_2 control / NC de Ge în HfO_2 / HfO_2 tunel / Si substrat.

Folosirea tranzistorilor metal-oxid-semiconductor (MOS) cu efect de câmp (FET) pentru monitorizarea dozelor de radiație a fost propusă inițial pentru aplicații spațiale [A. Holmes-Siedle, Nucl. Inst. & Meth. 121 (1974) 169]. În prezent, domeniul de aplicabilitate al MOSFET-urilor ca dozimetre s-a extins și cuprinde de asemenea dozimetria personală, radioterapia și aplicațiile militare. Pentru detecția radiației ionizante se folosesc două tipuri de MOSFET: RADFET (radiation-sensing FET) și MOSFET cu poartă flotantă (floating gate FG) FGMOSFET. RADFET este un tranzistor cu canal p, cu grosimea SiO_2 de poartă de ordinul 1 μm , în care radiația ionizantă generează perechi electron-gol. Doza integrată se determină pe baza modificării tensiunii de prag. RADFET trebuie alimentat în timpul folosirii. În FGMOSFET, poarta flotantă este încărcată înainte de iradiere prin injecție de electroni de la substrat sau de la poartă, creind un câmp electric în oxid care asigură sensibilitatea dispozitivului [J. Kassabov, N. Nedev, N. Smirnov, Rad. Eff. and Defects in Solids 116 (1991) 155-158]. Sarcina scoasă în urma iradierii din FG este o măsură a dozei absorbite.

În structurile de condensatori MOS pentru MNV s-a folosit mai întâi poarta flotantă continuă din polisiliciu (poli-Si), care a fost înlocuită ulterior cu un strat de NC izolate între ele, dintr-un material semiconductor [S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, C. Wei, and D. Buchanan, "Volatile and nonvolatile memories in silicon with nano-crystal storage," in IEEE Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig., 1995, pp. 521-524]. Folosirea NC ca noduri de stocare a sarcinii în structurile de condensatori MOS pentru MNV prezintă avantajul de

Director General INCDFM,
 Dr. Ionel Stăvărache



a reține informația chiar dacă numai o parte din NC sunt încărcate [T.R. Oldham, M. Suhail, P. Kuhn, E. Prinz, H. S. Kim, and K. A. LaBel, IEEE Trans Nucl. Sci., 52 (2005) 2366]: sarcina fiind stocată pe NC izolate, probabilitatea de descărcare a acestora prin canale de descărcare în oxid este micșorată. Poarta flotantă formată din NC din capacitorul MOS furnizează un mecanism de control al deplasării curbei $C-V$ și anume atunci când se transfera sarcina pe NC, curba $C-V$ se deplasează cu cantitatea ΔV_{BP} (variația tensiunii de bandă plată), dată de ecuația [S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E.F. Crabbe, K.Chan, Appl. Phys. Lett 68 (1996) 1377-1379]:

$$\Delta V_{BP} = \frac{enD}{\epsilon_{ox}} \left(d_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{ox}}{\epsilon_{sem}} d_{NC} \right)$$

unde e este sarcina elementară, n este numărul de sarcini/NC, D – densitatea NC pe suprafața FG, d_{CO} – grosimea oxidului de control, ϵ_{ox} și ϵ_{sem} – permitivitatea oxidului tunel și respectiv a semiconductorului din care sunt realizate NC, d_{NC} – diametrul nanocristalelor. A apărut astfel ideea folosirii structurilor de capacitor MOS cu poartă flotantă din NC pentru detecția radiației ionizante. Principiul pe care se bazează funcționarea dozimetruului pe bază de capacitor MOS, cu poarta flotantă din NC, care este obiectul prezentei invenții, este următorul: se încarcă NC și în acest mod se creează un câmp electric local, intern, în jurul fiecărui NC încărcat. În urma expunerii la radiația ionizantă se creează perechi electron-gol în oxid. Purtătorii de sarcină generați sunt separați în câmpul intern din poarta flotantă. Dacă NC sunt încărcate negativ, atunci golurile sunt atrase de NC, unde recombina cu o parte a electronilor, reducând sarcina netă de pe NC, iar electronii generați de radiație se îndreaptă spre electrodul de poartă sau spre placheta de Si. Descărcarea NC conduce la modificarea V_{BP} a capacitorului MOS, aceasta fiind o măsură a dozei absorbite.

În ultimii 10 ani, în literatură sunt publicate o serie de articole privind posibilitatea realizării de dozimetre folosind structuri de capacitori MOS cu diferiți oxizi de poartă (SiO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , HfSiO_4) [E. Yilmaz, B. Kaleli, R. Turan, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 264 (2007) 287–292; E. Yilmaz, I. Dogan, R. Turan, Instr. Meth. Phys. Res. B 266 (2008) 4896–4898; R. Loka, S. Kaya, H. Karacali, E. Yilmaz, Radiation Physics and Chemistry 141 (2017) 155–159]. De asemenea, au fost raportate rezultate privind utilizarea capacitorilor MOS cu NC de Si sau Ge ca noduri de stocare de sarcină [N Nedev, D Nesheva, M Curiel, E Manolov, I Petrov, B Valdez and I Bineva, J. Phys.: Conf. Ser. 253 (2010) 012034; A.

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enache



Brevetele de invenție privitoare la dispozitive MNV pe baza de NC înglobate în oxizi se refera la capacitatori MOS izolați sau cuplați în matrice pe placheta de Si, așa cum au fost raportați, de exemplu, în cererea de brevet de invenție nr. **RO131074-A0 / 2016 STRUCTURĂ DE CAPACITOR PENTRU MEMORIE NEVOLATILĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE ÎN DIOXID DE SILICIU** și respectiv în cererea de brevet nr. **RO131968-A0/2017**, cu titlul **MATRICE CAPACITIVA PENTRU MEMORIE NEVOLATILA, BAZATA PE NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE IN DIOXID DE HAFNIU, SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**, elaborate în cadrul grupului de cercetare (care conține autorii prezentului brevet). Având altă destinație (MNV) decât obiectul prezentei invenții, dispozitivele raportate în cele două brevete anterioare au fost obținute folosind parametri diferiți de tehnologie, de morfologie și electrici de dispozitiv dedicați funcției de MNV.

De cele mai multe ori în brevetele de invenție sunt raportați tranzistori MOS cu efect de câmp, eventual integrați pe placheta de Si, stocarea de sarcină realizându-se fie pe NC, fie pe centri de captură. În brevetul **US6090666 A /1998** se descrie o metodă controlabilă de formarea a NC de densitate și dimensiune uniformă, folosite ca noduri de stocare de sarcină în NMV: pe substratul de Si se crește un strat de SiO_2 tunel de 2 nm prin RTO la 1050 °C, apoi se depune prin CDV la presiune joasă, la 500 °C, un strat de Si sau Ge amorf; formarea de NC sferice, de diametru 8 nm și separate între ele la distanța de 6 nm se realizează într-un gaz inert, la temperatura de 750 °C; se depune apoi tot prin CVD un strat de oxid de control de 7 nm. În brevetul **US6656792 B2/2003** se raportează un dispozitiv MOSFET cu structură de trei straturi, pSi/ SiO_2 (5 nm)/Ge + SiO_2 (20 nm)/ SiO_2 (50 nm), în care primul strat de SiO_2 este crescut pe placheta de p-Si prin RTO și stratul de Ge- SiO_2 se obține prin copulverizare MS; formarea NC de Ge se obține în urma unui tratament termic RTA de 300 s la 1000 °C. Se demonstrează că pe această structură bucla de histerezis obținută în caracteristica capacitate-tensiune este datorată NC de Ge. În brevetul **US9153594 B2/2015** se propune ca poarta flotantă să fie formată din doturi cuantice de Si înglobate în SiO_2 , suficient de distanțate astfel încât să nu fie posibilă tunelarea purtătorilor de sarcină între acestea; structura propusă funcționează ca MNV, sau ca MNV cu acces aleator (NVRAM) sau ca FET cu trei stări, depinzând de structura oxidului de poarta în care se află doturile cuantice.

Dozimetrele pe bază de capacitatori MOS cu poarta flotantă din NC au aceeași structură

Director General INC-DFM,
Dr. Ionut Marinus Enculescu



cu trei straturi. În literatura de specialitate au fost propuse variante de realizare a acestora cu NC de Si în SiO₂ fabricate prin evaporare termică a SiO urmată de două tratamente termice la temperaturi diferite în Ar, respectiv N₂ [N Nedev, D Nesheva, M Curiel, E Manolov, I Petrov, B Valdez and I Bineva, J. Phys.: Conf. Ser. 253 (2010) 012034; D. Nesheva, N. Nedev, M. Curiel, V. Dzhurkov, A. Arias, E. Manolov, D. Mateos, B. Valdez, I. Bineva, and R. Herrera, Open Physics 13 (2015) 63-71], și cu NC de Ge în SiO₂ depuse prin MS urmată de tratament termic [N.A.P. Mogaddam, G. Aygun, A. Cantas. R. Turan, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 268 (2010) 3417–3420].

Dozimetrele din brevetele de invenție publicate nu se referă la tranzistori sau la condensatori MOS cu poartă flotantă din NC și în cea mai mare parte sunt dispozitive MOSFET. De exemplu, în brevetul US 4484076/1984 se raportează o structură de tranzistor MOS, de tranzistor bipolar sau de condensator MOS care la trecerea radiației ionizante capturează sarcini pozitive. La aplicarea unui curent se măsoară diferența între tensiunea de poartă în prezența și în absența radiației ionizante, care este proporțională cu doza absorbită. În brevetul US 4589224/1985 se propune un dozimetru spectral, care detectează atât fluenta cât și spectrul energetic al radiației ionizante, pentru se care folosesc condensatori MOS integrați pe aceeași placă și care sunt citiți individual. Prin integrarea a două MOSFET-uri pe aceeași placă de Si, unul funcționând în mod alimentat și celălalt în mod test, în brevetul US 5117113/1992 se rezolvă problema citirii continue a dozei. În brevetul US 879418/2008 se raportează creșterea rezoluției spațiale a dozimetrelor până la valori sub 100 nm, prin integrarea unei matrici 2D de celule de memorie pe aceeași placă.

Dozimetrul pe baza de condensator MOS cu poartă flotantă din NC de Ge conform prezentei invenții are următoarele avantaje în raport cu dispozitivele similare raportate anterior în literatură:

- NC de Ge sunt cele mai promițătoare privitor la retenția de sarcină [Y.V. Pershin, M. Di Ventri, Adv. in Phys. 60 (2011) 145-227], astfel NC de Ge prezintă un efect de confinare cuantică a purtătorilor de sarcină mai puternic decât NC de Si;

- folosirea HfO₂ ca oxid tunel și oxid de poartă în locul SiO₂ conduce la tensiuni mai mici de operare și la retenție de sarcină îmbunătățită [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,

Director General INCDFM,
Dr. Ionut M. Popescu



2

Mat. Sci. Semicond. Proc. 15 92012) 615-626];

- în raport cu dispozitivele fabricate și raportate în brevete de invenție (fără NC), dozimetrul cu poartă flotantă din NC de Ge este mai avantajos prin faptul ca NC de Ge adăugate structurii MOS furnizează un mecanism de control al deplasării curbei C-V prin transferul de sarcină între NC și substrat; de asemenea, poarta flotantă din NC asigură reținerea informației chiar dacă numai o parte din NC sunt încărcate.

Subliniem că în realizarea dozimetrului de tip capacitor MOS cu poarta flotantă din NC de Ge conform invenției, utilizăm procese tehnologice controlate. Dozimetrul pe baza de capacitor MOS cu NC de Ge, care face obiectul prezentei invenții, se deosebește structurile MNV de capacitor raportate în cererea de brevet de invenție nr. **RO131074-A0 / 2016 STRUCTURĂ DE CAPACITOR PENTRU MEMORIE NEVOLATILĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE ÎN DIOXID DE SILICIU** și respectiv în cererea de brevet nr. **RO131968-A0/2017**, cu titlul **MATRICE CAPACITIVA PENTRU MEMORIE NEVOLATILA, BAZATA PE NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE IN DIOXID DE HAFNIU, SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**, elaborate în cadrul aceluiași grup de cercetare, prin parametri diferiți de tehnologie, de morfologie și electrici de dispozitiv, dedicați funcției de MNV.

Problema tehnică pe care prezenta invenție o rezolvă se referă la realizarea unui dozimetru pe bază de capacitor MOS cu poarta flotantă din NC de Ge, care funcționează nealimentat electric și care dă o măsură a dozei absorbite. Conform invenției, dozimetrul se realizează prin depunerea prin MS a unei succesiuni de straturi care conduc la obținerea unei structuri capacitive MOS cu trei straturi, urmată de tratament RTA pentru formarea NC de Ge și apoi depunerea de contacte metalice.

Figurile atașate reprezintă:

- fig. 1, structura cu trei straturi: HfO_2 de control/strat intermediar cu NC de Ge în $\text{HfO}_2/\text{HfO}_2$ tunel/substrat de Si cu contacte de Al pe spatele și pe fața structurii;
- fig. 2, variația tensiunii de bandă plată cu doza absorbită.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției. S-au folosit ca substrat plachete de Si (100) de tip p, având rezistivitatea în domeniul 7...14 Ωcm .

Primul pas tehnologic constă în curățarea plachetelor de Si 1 în camera albă folosind o rețetă standard (succesiv: imersare în soluție Piranha $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ în proporție 3:1, la 65.°C,

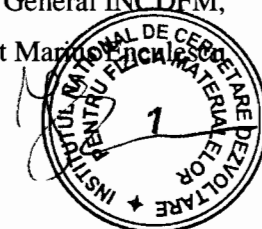
Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Gheorghe Gheorghiu



spălare în apă deionizată și ultrasonare în trei cicluri a 15 min fiecare). Urmează înlăturarea oxidului nativ în soluție de HF de concentrație 2 %, timp de 15...60 sec, și uscarea plachetelor în flux de N₂ de puritate 5N. În continuare plachetele se așează pe suportul de probe al echipamentului MS, care este un echipament de vid înalt ($\sim 10^{-7}$ Torr), cu geometrie confocală. Pentru a asigura uniformitatea stratului depus, suportul de probe se rotește în timpul depunerii cu 15 rot/min. Cele trei straturi ale structurii se depun succesiv prin MS în atmosferă de Ar de puritate 6N, la o presiune de lucru de 4 mTorr. Se depune mai întâi stratul de oxid tunel **2** în regim RF la 50...60 W, după care se codepune Ge în regim continuu (6 W) și HfO₂ în regim RF (50...60 W) în raportul volumic de 65:35, pentru formarea stratului intermediar **3**. Urmează depunerea stratului de oxid de control **4**, care este HfO₂ și care se depune în RF (50...60 W). După depunere, placheta se introduce în instalația RTA, unde se tratează la 620...670 °C, timp de 400 sec. în scopul nanocristalizării Ge. Stratul intermediar **3** conține, după tratamentul RTA, NC de Ge înglobate în HfO₂. În urma tratamentului termic se produce și nanocristalizarea HfO₂ în întreaga structura depusa, în toate cele 3 straturi. Grosimile celor trei straturi sunt următoarele: oxid tunel de HfO₂ (**2**) de 8...13 nm, strat intermediar (**3**) de 7...9 nm, și oxid de poarta (**4**) de 60...65 nm. Urmează depunerea contactelor de Al prin evaporare termică în vid: pe fața structurii (**5**), și pe spatele acesteia (**6**).

Structura conform invenției are proprietăți de dozimetru, cu sensibilitatea de ordinul 1 mV/Gy la 200 Gy.

Director General INCDEM,
Dr. Ionut Marian



REVENDICĂRI

1. Structură de dozimetru pe bază de capacitor MOS cu trei straturi HfO_2 control / NC de Ge în $\text{HfO}_2/\text{HfO}_2$ tunel/substrat de Si, având ca părți constitutive:

- placheta de Si substrat (1) cu orientarea (100) și de rezistivitate 7...14 Ωcm ;
- strat de HfO_2 tunel (2) de grosime 8...13 nm, poziționat pe placheta de Si (1);
- strat intermediar (3) format din NC de Ge înglobate în HfO_2 , cu rol de poartă flotantă, cu grosimea de 7...9 nm, poziționată deasupra stratului de HfO_2 tunel (2);
- strat de HfO_2 control (4), de grosime 60...65 nm, poziționat deasupra stratului intermediar (3);
- electrozi de Al pe fata structurii (5) și pe spatele acesteia (6),

caracterizată prin aceea ca are sensibilitatea de ordinul 1 mV/Gy la doza de 200 Gy.

2. Procedeu de realizare a unui dozimetru pe bază de capacitor MOS conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că pentru obținerea structurii se urmează pașii tehnologici următori:

- curățarea plachetei substrat de Si (1) în camera curată în soluție Piranha la 65 °C, ultrasonare 45 min în apa deionizată, înlăturarea oxidului nativ în soluție de HF 2%;
- depunerea succesivă prin pulverizare cu magnetron în atmosfera de Ar la o presiune de lucru de 4 mTorr a unui strat de HfO_2 tunel (2) pe substratul de Si (1) urmată de codepunerea Ge și a HfO_2 prin pulverizare cu magnetron în atmosfera de Ar la o presiune de lucru de 4 mTorr, pe stratul de HfO_2 tunel (2) și de depunerea prin pulverizare cu magnetron în atmosfera de Ar la o presiune de lucru de 4 mTorr a unui strat de HfO_2 control (4) pe stratul intermediar (3);
- efectuarea unui tratament termic în atmosfera de Ar la 620...650 °C pentru formarea stratului intermediar (3) cu nanocristale de Ge imersate în HfO_2 ;
- depunerea prin evaporare termică în vid de contacte de Al pe fata structurii (5), și pe spatele acesteia (6).

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



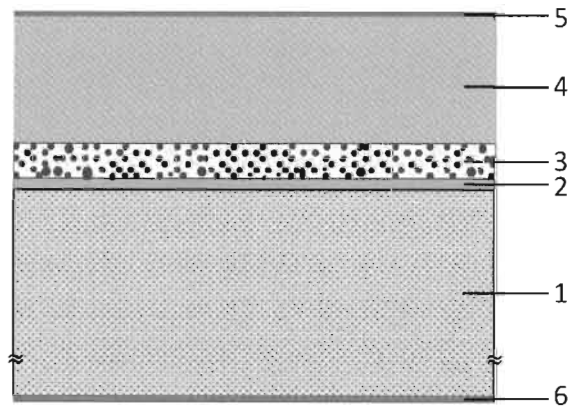


Fig. 1

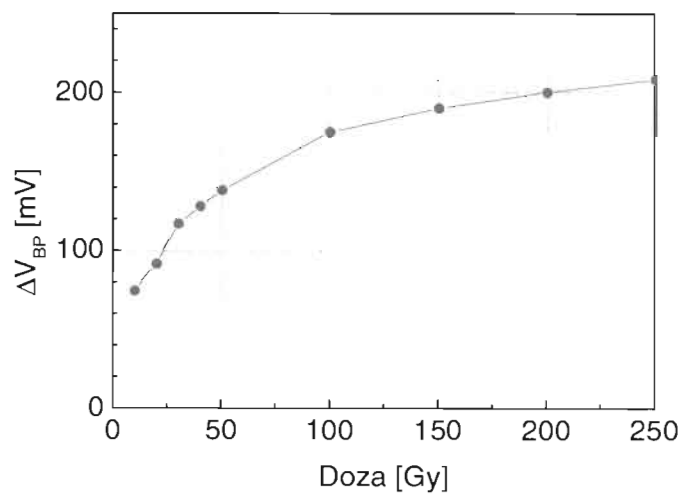


Fig. 2

Director General INCDFM,

Dr. Ionut Marius Enculescu

