



國立中山大學材料與光電科學學系

博士論文

Department of Materials and Optoelectronic Science

National Sun Yat-sen University

Doctorate Dissertation

超臨界流體技術應用於半導體元件及機制研究

Study on Reaction Mechanism of Supercritical Fluid Technique

for Semiconductor Device

研究生：楊智程

Chih-Cheng Yang

指導教授：蔡宗鳴 博士

Dr. Tsung-Ming Tsai

中華民國111年1月

January 2022



國立中山大學材料與光電科學學系

博士論文

Department of Materials and Optoelectronic Science

National Sun Yat-sen University

Doctorate Dissertation

超臨界流體技術應用於半導體元件及機制研究

Study on Reaction Mechanism of Supercritical Fluid Technique

for Semiconductor Device

研究生：楊智程

Chih-Cheng Yang

指導教授：蔡宗鳴 博士

Dr. Tsung-Ming Tsai

中華民國111年1月

January 2022

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校材料與光電科學學系博士班

研究生楊智程（學號：D053100008）所提論文

超臨界流體技術應用於半導體元件及機制研究
Study on Reaction Mechanism of Supercritical Fluid Technique for
Semiconductor Device

於中華民國 111 年 | 月 9 日經本委員會審查並舉行口試，符合博士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 張鼎張 張鼎張 委員 蔡宗鳴 蔡宗鳴

委員 莫亦先 莫亦先 委員 陳柏勳 陳柏勳

委員 王喻生 王喻生 委員 _____

委員 _____ 委員 _____

委員 _____ 委員 _____

指導教授(蔡宗鳴) 蔡宗鳴 (簽名)

論文公開授權書

國立中山大學博碩士論文公開授權書



std-0018122-170844 2022-01-18 17:28:42

本授權書所授權之論文為授權人 楊宗鳴 在 國立中山大學材料與光電科學學系 110 學年度 第 1 學期 取得 碩士 學位之論文。

論文題目：超境界流體技術應用於半導體元件及機制研究

指導教授：蔡宗鳴

注意事項：

1. 依本校109年4月29日108學年度第2學期第6次行政會議修正通過，研究所畢業生可於上傳電子論文時，與指導教授討論後選擇學位論文紙本及電子檔之開放年限，紙本論文若選擇「四至五年後公開」者，電子論文若選擇「四至五年後公開」或「其他」者，應提供涉及機密、專利事項或依法令規定限制公開之證明資料，經指導教授及系所(學程)主管認定始能作上述選擇。
2. 因專利申請涉及論文公開時間，為避免因喪失新穎性而無法申請專利，請各位老師及同學至經濟部智慧財產局網站參考「專利各項申請案件處理時限表」後再選定論文公開時間。另有網著作權相關資訊，請參考「經濟部智慧財產局著作權專區」。若尚有任何專利申請與著作權等相關問題，歡迎洽詢本校全球產學營運及推廣處技術移轉中心，分機2651。
3. 授權書一式兩份，務請於論文公開授權書正本裝訂於畢業證書之後，辦理畢業手續時，除繳交一本論文至圖書館與資訊處外，另一本繳交並教務處註冊課務組。

• **電子論文** 此項授權同意以非專屬、加價方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以紙網、光碟或數位化方式將論文全文(含摘要)進行重製、及公開傳輸，亦提供讀者非營利使用線上檢索、閱覽、下載或列印。

立即公開 傳輸數位檔案

因特殊原因，校內 請於3年後 公開，校外(含國家圖書館) 請於3年後 公開或上載網路公開閱覽。

※ 電子論文延後公開原因：涉及機密。

延後公開理由：涉及機密。

※ 電子論文公開日期：校內 民國114年01月18日，校外(含國家圖書館) 民國114年01月18日

• **紙本論文** 此項授權同意以非專屬、無償方式授權予本校圖書館，不限地域、時間與次數，以紙本方式將論文全文(含摘要)進行收錄、重製與利用；於著作權法合理使用範圍內，讀者得進行閱覽或列印。

同意 立即公開

因特殊原因，請於3年後 公開就覽

※ 紙本論文延後公開原因：涉及機密。

延後公開理由：涉及機密。

※ 紙本論文公開日期：民國114年01月18日

學 號：D053100008

授 權 人：楊宗鳴 (簽章)
楊宗鳴

指導教授：蔡宗鳴 (簽章)
蔡宗鳴

中華民國 111 年 1 月 18 日

※ 此授權書嚴禁塗改

- 若欲修改權限，請登入系統修改後重新列印此授權書。
- 若論文定稿核准後欲異動授權書，請洽詢old@mail.nsysu.edu.tw或校內分機2452。
- 授權書需自行列印兩份，請於畢業處和教務處辦理離校手續時，裝訂於繳交的紙本論文內。

致謝

博士生涯時光飛逝，轉眼已到尾聲，我很榮幸能加入實驗室這個大家庭，我在博士班期間過的忙碌且充實。我最感謝的是指導教授，張鼎張老師，老師總能將艱深難懂的半導體物理知識，轉換成連高中生都能懂的語言，讓我這個非本科系的學生能快速進入狀況。在實驗方面，老師更提供全國最完善的電性量測設備，使我能快速取得實驗數據，發表國際期刊。老師更支持我在博士班期間開發超臨界流體技術，並與公司產學合作，共同開發半導體製程技術，協助業界解決問題。在工作方面，老師更大力推薦我給公司部門主管，使我能進入台積電工作。此外，我也很感謝材料系的指導教授，蔡宗鳴老師，謝謝老師在研究及論文上的指導，使我能順利完成博士論文。感謝口試委員海軍官校陳柏勳老師、台積電王喻生主管及台積電莫亦先主管撥空審閱，並在口試時適時給予指正與教導，特此感謝。

在博士班生涯中，感謝所有實驗室夥伴的幫忙及協助。特別感謝我的指導學長蘇郁庭，謝謝學長在研究上非常有耐心的教導；也謝謝施志承學長帶領我在超臨界流體技術的開發；非常謝謝陳柏勳學長在研究及國際期刊撰寫上給予指導；謝謝敏甄學姐在公共事務上給予相當大的幫助。非常感謝天健學長、致宏學長、信儒學長、柏瑋學長及孝承學長在我博士班低年級時給我適時的指導及鼓勵；謝謝惠君學姊在 TEM 分析上的協助；也謝謝我碩士班時期的好夥伴，証期、文彥、伶宜、富宸、俐卉。感謝實驗室的夥伴們，志陽、懿霆、政憲、建佑、馨平、宏誌、俞慶、茂洲、福源、皓軒、穩仲、宇哲，謝謝各位在實驗及公共事務上的協助；非常感謝實驗室的學弟妹，建傑、珮瑜、俊曲、娟瑋、聖堯、偉傑、宇哲、沛君、昱安在超臨界實驗上的協助，未來實驗室的超臨界技術需要由各位發揚光大。特別感謝仕鎧、娟瑋及聖堯在計畫執行上的協助，有你們才能完成多項產學計畫。感謝皓軒、穩仲、宇哲、沛君在每天忙碌過後一起放風用餐，未來實驗室大小事還需要你

們的協助。

最後我要感謝我的家人，父親楊宗翊先生、母親張碧芬女士及妹妹楊佳靜，謝謝你們在我念書期間一路上的支持與陪伴，讓我能順利完成博士學位，進入人生下一階段。在此也感謝國防工業發展基金會提供獎學金，讓我在博士班就讀期間沒有經濟負擔。最後感謝在博士班期間幫助過我的老師及實驗室的大家，無論是課業、研究、團隊合作及人際關係上我都獲益良多，未來我會朝向人生下一階段邁進，繼續為彩色人生努力。

楊智程 謹識

摘要

隨著大數據、人工智慧及物聯網等科技蓬勃發展，電子產品的運算速度及數據存取能力日益受到重視，因此高效能運算晶片及記憶體儲存元件的開發是勢在必行。然而，半導體元件的微縮已逐漸接近其物理極限，現今的半導體製程技術以無法延續電晶體尺寸微縮，若沒有破壞性的技術突破，預期半導體技術很有可能無法持續降低功耗以滿足更多樣的運算需求，製造成本也無法有效隨著技術的推進而下降。

本研究開發突破性的半導體製程技術 - 「新穎超臨界流體製程技術」，可在低溫(RT~250°C)下鈍化電子元件與材料的缺陷，大幅提升元件性能與可靠度。本研究將此技術應用於電晶體閘極氧化層缺陷鈍化、次世代電阻式記憶體性能優化及太陽能電池效率優化。此外，本技術亦開發低表面張力清洗技術，透過超臨界流體的低表面張力特性，維持 3 nm 鰭式電晶體結構清洗後的完整性。

在第三章中，利用低溫超臨界流體鈍化技術，修補電晶體閘極氧化層內部的材料及介面缺陷。利用電性量測分析，計算出平帶電壓的漂移，探討氧化層內部的缺陷分布，並釐清通道間的介面缺陷。在超臨界處理後，可大幅降低閘極氧化層漏電流，並大幅減少氧化層內部缺陷，同時增加崩潰電場。最後結合材料分析提出相關物理機制模型。

在第四章中，透過超臨界流體技術，修補次世代電阻式記憶體之切換層材料缺陷，並提升元件性能。藉由超臨界流體的高穿透性及高溶解性，將元素帶入元件內部，修補材料內部的空缺及懸鍵。藉由缺陷修補，改善電子傳導路徑，提升元件記憶窗口。

在第五章中，本研究針對 3nm 鰭式電晶體結構在清洗製程下的倒塌問題，開發低表面張力清洗技術。隨著電晶體的尺寸微縮，傳統晶圓清洗會因溶劑表面張力過大，使鰭式結構往中間拉近，使鰭式結構倒塌，影響製程良率。本研究利用超臨界流體幾乎無表面張力特性，深入多孔或高深寬比結構中，達到清

洗的效果，並維持鱗式結構完整性。

在第六章中，太陽能電池於材料間介面存在的懸鍵缺陷，會造成電子電洞的復合，影響光電轉換效率。本研究利用低溫缺陷鈍化技術，將元素帶入材料內部，有效鈍化介面缺陷。在電性部分，元件的開路電壓與缺陷為直接相關，透過量測開路電壓分析缺陷修補情形，並由填充因子分析元件整體電阻及漏電情形，並量測元件光電轉換效率探討低溫缺陷鈍化技術對太陽能電池效率的改善。

關鍵字：超臨界流體技術、缺陷鈍化、電晶體閘極氧化層、電阻式記憶體、晶圓清洗、太陽能電池

Abstract

With the booming technology of artificial intelligence (A.I.), big data, and the internet of things (IoT), the requirement for computing speed and storage capacity of electron devices become higher nowadays, so development in high computing speed transistors and high storage capacity memory devices become important. However, MOSFET scaling has reached its physical limit, which cannot be overcome by traditional semiconductor manufacturing technology. Therefore, a breakthrough in semiconductor technology is required for improving computing performance, power consumption, and fabrication cost.

In this study, an innovative technology, advanced supercritical fluid (SCF) technology, is developed. The SCF technology can passivate material defects in electron devices and enhance device performance and reliability. The SCF technology is developed in transistor gate oxide defect passivation, resistive random access memory performance enhancement, and solar cell efficiency improvement. In addition, the SCF technology with the advantage of low surface tension is successfully demonstrated in the wafer drying process of the 3-nm FinFET node without structure destruction.

In character 3, the SCF technique is developed in defect passivation of the gate oxide and channel interface. To analyze the defect profile of gate oxide and channel interface trap, their electrical characteristics are investigated by extraction of flat band voltage, and conductance method, respectively. The SCF treatment reduces gate oxide current leakage and oxide defects, which also improves breakdown voltage. Finally, combined with material analyses, a physical model is proposed.

In character 4, the supercritical fluid technique is developed in defect passivation of resistive random access memory for improving device performance. With the high

penetration and high solubility, elements for passivation are brought into material with supercritical fluid for passivating dangling bonds and vacancies of material. With defect passivation, properties of current the ath are improved with a larger memory window.

In character 5, the advanced low surface tension wafer drying process in the 3-nm FinDET node is developed with the SCF technique. With the evolution of MOSFET scaling, fin nano-pillar structures collapse due to too large surface tension of solvents in a traditional wafer drying process, which influences process yield. An SCF technique with the advantage of near-zero surface tension is used to remove residue of etching processes from high aspect ratio structures without destruction of fin structures.

In character 6, interface defects of a solar cell induce electron-hole recombination and affect efficiency deterioration. In this study, low temperature passivation technique is used to passivate interface defects by bringing reactants for passivation into materials. Besides, to investigate the improvement of the SCF technique, the electrical measurements of device Voc and fill factor are performed for verifying an improvement in defects and leakage, respectively.

Keywords: Supercritical Fluid Technique, Defect Passivation, High-k Gate Oxide, Resistive Random Access Memory, Wafer Drying, Solar Cell

Contents

論文審定書.....	i
論文公開授權書.....	ii
致謝.....	iii
摘要.....	v
Abstract.....	vii
Figure Captions.....	xi
Table Captions	xiv
Chapter 1. Introduction.....	1
1-1. Introduction of supercritical fluid	1
1-2. Research Motivation	3
Chapter 2. Literature Review	4
2-1. Supercritical Fluid Technique.....	4
2-2. Solar Cell.....	5
2-3. Nano pillar fin collapse	6
2-4. Advanced Memory	7
Chapter 3. Reduce Gate Oxide Defect and Interface traps with Supercritical Defect passivation Technique.....	8
3-1. Motivation.....	8
3-2. Experimental Setup.....	8
3-3. Results and Discussion	12
3-4. Summary.....	18
Chapter 4. Enhancement of Surface Chemical and Physical Properties of Germanium–Sulfur Thin Film Using a Water-Supplemented Carbon Dioxide Supercritical Fluid Treatment Technique.....	19
4-1. Motivation.....	19
4-2. Experimental Setup.....	20

4-3. Results and Discussion	22
4-4. Summary	29
Chapter 5. Solving Beyond N3 Nano-pillar Pattern Collapse Issue by Advanced Surface Engineering Technology in Semiconductor Manufacture	30
5-1. Motivation	30
5-2. Experimental Setup	31
5-3. Results and Discussion	32
5-4. Summary	35
Chapter 6. Reducing Interface Traps with High Density Hydrogen Treatment to Increase Passivated Emitter Rear Contact Cell Efficiency	36
6-1 Motivation	36
6-2 Experimental setup	37
6-3. Results and Discussion	39
6-4. Summary	45
Chapter 7. Conclusion	46
Reference	47
Appendix	58
Publication List	58

Figure Captions

Chapter 1

Fig. 1- 1 Three-phase diagram and materials supercritical physical properties ...1

Fig. 1- 2 supercritical fluid system.....2

Chapter 3

Fig. 3- 1 MOS capacitor structure and film thickness9

Fig. 3- 2 the band diagram and C-V curve in the accumulation region.....9

Fig. 3- 3 the band diagram and C-V curve in the depletion region10

Fig. 3- 4 the ideal case of MOS capacitor with band diagram and structure..... 11

Fig. 3- 5 the real case of MOS capacitor with band diagram and structure 11

Fig. 3- 6 the initial V_{FB} is calculated at 0.61V 13

Fig. 3- 7 different frequency (a)C-V and (b)G-V curves are measured to analyze D_{it} 13

Fig. 3- 8 the V_{FB} shift is reduced over 56% after treatment..... 14

Fig. 3- 9 current leakage is reduced 2order after treatment 15

Fig. 3- 10 breakdown voltage is reduced 10% after treatment..... 15

Fig. 3- 11 (a)the oxygen peak in XPS before and after the treatment and (b)the oxygen peak of XPS with different chemical bonding 16

Fig. 3- 12 (a) non lattice oxygen and (b) Hf-O bonding before and after treatment 17

Fig. 3- 13 the model of defect passivation after SCF treatment 17

Chapter 4

Fig. 4- 1 Process flows of RRAM device fabrication and supercritical fluid treatment..... 21

Fig. 4- 2 Electrical measurements for treated and untreated Ag/GeS/TiN devices, including (a) forming process, (b) statistics of forming voltages for ten random points. 23

Fig. 4- 3 DC sweeping properties with negative SET and positive RESET operations for treated and untreated Ag/GeS/TiN devices. 23

Fig. 4- 4 Electrical measurements with (a) 100 continuous HRS and LRS distributions and (b) coefficient of variation (CV) for HRS and LRS in devices w/ and w/o SCF treatment.....	24
Fig. 4- 5 X-ray diffraction (XRD) results for treated and untreated GeS films...26	26
Fig. 4- 6 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) results for treated and untreated GeS films.	26
Fig. 4- 7 The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) wide scan results for the GeS film before (blue line) and after (red line) SCF treatment. The right insets show the mole fraction ratio for each element.	27
Fig. 4- 8 Comparison of XPS narrow scan results for a,b) Ge3d5/2, c) O 1s, and d) S 2p3/2 peaks for the GeS film before (blue line) and after (red line) SCF treatment.....	27
Fig. 4- 9 Proposed reaction models including oxidation and polycrystallization effects of the SCF treatment on the GeS film.	28

Chapter 5

Fig. 5- 1 the capillary force at the clean solvent and fin nano-pillar structure	31
Fig. 5- 2 solvent surface tension is decreased as the supercritical pressure enhanced	33
Fig. 5- 3 the interface at IPA and supercritical fluid with high and low pressure	34

Chapter 6

Fig. 6- 1 passivated emitter rear contact (PERC) fabrication process flow and cell structure.....	37
Fig. 6- 2 High-density hydrogen (HDH) treatment process flow	38
Fig. 6- 3 Emitter SiN passivation layer thin film measured with FTIR spectrum	39
Fig. 6- 4 Emitter SiN passivation layer thin film measured with SIMS.....	40
Fig. 6- 5 Al/SiN/p-Si/Al device is analyzed by conductance-voltage characteristic with interface traps	41
Fig. 6- 6 Analysis of I-V characteristics under dark conditions with current leakage and ideal factor.	42
Fig. 6- 7 PERC I-V characteristics for an efficiency, b short circuit current	

density (J_{sc}), c series resistance (R_s), and d fill factor (F.F.).....43

Fig. 6- 8 External quantum efficiency (EQE) is measured from 300 to 1200 nm 43

Fig. 6- 9 PERC emitter of Ag/SiN/n-type Si structure and SiN/Si interface trap structure at initial and after treatment44

Table Captions

Chapter 3

Table 3- 1 the HfO₂ element ratio before and after treatment16

Chapter 5

Table 5- 1 the fin collapse ratio before and after a traditional drying31

Table 5- 2 the collapse ratio with different solvents under supercritical process.33

Table 5- 3 the collapse ratio with high and low pressure.....34