

退火工艺对 LaTiON 和 HfLaON 存储层金属-氧化物-氮化物-氧化物-硅存储器特性的影响*

朱剑云 刘璐 李育强 徐静平†

(华中科技大学, 光学与电子信息学院, 武汉 430074)

(2012年6月27日收到; 2012年9月4日收到修改稿)

采用反应溅射法, 分别制备以 LaTiON, HfLaON 为存储层的金属-氧化物-氮化物-氧化物-硅电容存储器, 研究了淀积后退火气氛 (N_2 , NH_3) 对其存储性能的影响. 分析测试表明, 退火前 LaTiON 样品比 HfLaON 样品具有更好的电荷保持特性, 但后者具有更大的存储窗口 (编程 / 擦除电压为 ± 12 V 时 4.8 V); 对于退火样品, 由于 NH_3 的氮化作用, NH_3 退火样品比 N_2 退火样品表现出更快的编程 / 擦除速度、更好的电荷保持特性和疲劳特性. 当编程/擦除电压为 ± 12 V 时, NH_3 退火 HfLaON 样品的存储窗口为 3.8 V, 且比 NH_3 退火 LaTiON 样品具有更好的电荷保持特性和疲劳特性.

关键词: 金属-氧化物-氮化物-氧化物-硅存储器, LaTiON, HfLaON, 退火

PACS: 85.30.De, 73.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.62.038501

1 引言

近年来, 由于金属-氧化物-氮化物-氧化物-硅 (MONOS) 非挥发性存储器具有器件尺寸小、疲劳特性好、操作电压低、功耗低^[1]、编程/擦除 (program/erase, P/E) 速度快、工艺过程简单且与标准 CMOS 工艺兼容^[2] 等特点而引起了广泛关注. 存储窗口、操作速度、电荷保持特性和疲劳特性是 MONOS 存储器的重要性能参数. 改进存储层、阻挡层和隧穿层材料是提高 MONOS 存储器存储窗口、工作速度、电荷保持特性和疲劳特性的重要途径. 存储层是 MONOS 存储器的核心部分, 与存储窗口、P/E 速度、电荷保持特性等均有关. 因此, 寻找新型高效的高 k 存储层材料以不断提高存储器性能成为目前研究的热点之一.

在各种高 k 材料中, 稀土金属氧化物如 Tb_2TiO_5 ^[3], Yb_2O_3 ^[4], Y_2TiO_5 ^[5] 作为存储层引起了广泛的重视. 由于具有界面态密度小、介电常数大、陷阱能级深等特点, La_2O_3 是一种极好的存储层材

料, 可用于提高 P/E 速度和电荷保持特性^[6]. 但是 La_2O_3 具有吸湿性, 影响器件的可靠性, 且与 CMOS 工艺兼容具有一定的挑战性. Ti 的引入可提高材料的介电常数^[7], 且可诱导出深能级电子陷阱^[8]; Hf 的引入可提高热稳定性和电学特性^[9]; N 的引入可提高材料的热稳定性、减小漏电且可防止材料晶化^[10]. 因此, La_2O_3 中引入 N, Hf 不仅可提高器件的热稳定性, 还可以改善其吸潮性. 本文在 La_2O_3 中添加 Ti, N 形成 LaTiON 以及添加 Hf, N 形成 HfLaON 作为 MONOS 存储器的存储层, 以获得存储特性的改善.

另一方面, 淀积后退火 (post-deposition annealing, PDA) 不仅能提高存储层介质的质量, 还可改善陷阱分布及界面特性. NH_3 退火和 N_2 退火是半导体工艺中较常使用的退火工艺. 研究表明 NH_3 退火可引入电子陷阱^[11], 改善器件的存储特性; N_2 退火具有钝化作用^[12], 可改善界面特性. 因此研究不同 PDA 气氛对 MONOS 存储器特性的影响是十分必要的.

* 国家自然科学基金 (批准号: 60976091) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: jpxu@mail.hust.edu.cn

2 实验

采用〈100〉晶向、单面抛光的 p 型 Si 片, 在标准 RCA 方法清洗后, 放入稀释的 HF 溶液 (比例为 1:50) 中去除自然氧化层, 并用去离子水清洗, N₂ 气吹干后立即将 Si 片置于氧化炉中于 900 °C 于 O₂ 气氛中热生长 4 nm SiO₂ 作为隧穿层; 然后, 采用磁控反应溅射方法, 在 Ar/N₂ = 24/6 的气氛中对 La₂O₃ 和 Ti 靶进行反应共溅射, 淀积 LaTiON 作为存储层; 在 Ar/N₂/O₂ = 24/6/3 气氛中, 溅射 HfLa 靶, 淀积 HfLaON 作为存储层. 接着, 部分样品分别在 N₂ 和 NH₃ 气氛中于 500 °C 进行淀积后退火 2 min, 样品分别标记为 Ti-N₂, Ti-NH₃, Hf-N₂ 和 Hf-NH₃; 无 PDA 样品标记为 Ti-no 和 Hf-no. 所有样品采用原子层淀积 (ALD) 方法在 300 °C 淀积 12 nm 的 Al₂O₃ 作为阻挡层; 接着蒸铝、光刻形成栅电极, 并制备背电极以减小接触电阻. 最后, 在 300 °C, H₂/N₂ 气氛 (5% H₂) 中进行金属化退火 20 min.

MONOS 电容的存储特性测试采用 HP4284 LCR 测量仪和 HP4156A 半导体参数分析仪进行. 平带电压根据样品的高频 (1 MHz) C-V 曲线, 令 $C_{fb}/C_{ox}=0.5$ (C_{fb} , C_{ox} 分别为平带电容和氧化物电容) 来提取. 所有测量均在遮光和电屏蔽条件下进行.

3 结果与讨论

图 1 是 Ti-no 和 Hf-no 样品的存储窗口和

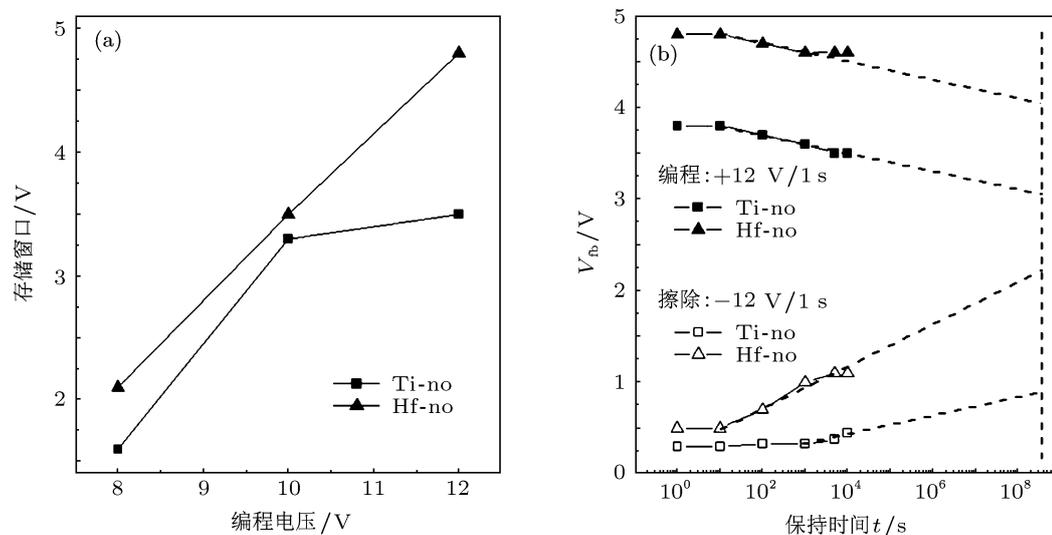


图 1 Ti-no 和 Hf-no 样品的存储窗口和电荷保持特性 (a) 存储窗口; (b) 电荷保持特性

电荷保持特性. 可以看到, 在 P/E 电压分别为 ± 8 V/ ± 10 V/ ± 12 V 时, Ti-no 样品的存储窗口为 1.6 V/3.3 V/3.5 V, Hf-no 样品为 2.1 V/3.5 V/4.8 V. 后者的存储窗口大于前者. 外拓 10 年后, Ti-no 样品的窗口损失率为 42.86%, Hf-no 样品为 55.12%, 即前者的电荷保持特性较好. 这可能是由于 HfLaON/SiO₂ 界面附近具有较多的浅能级陷阱, 俘获了更多的电荷, 使存储窗口增加; 而 La, Ti 结合减少了存储层中的氧空位^[13], 从而减小了陷阱密度, 使得 Ti-no 样品的存储窗口较小. 另一方面, HfLaON/SiO₂ 界面附近的浅能级陷阱使得电荷容易泄漏, 导致 Hf-no 样品的电荷保持特性变差; 而 Ti 的结合引入了深能级陷阱^[8], 且 LaTiON 与 SiO₂ 的势垒差为 2.33 eV^[14], HfLaON 与 SiO₂ 的势垒差为 1.54 eV, 这使得 Ti-no 样品存储层中的电荷不易逸出, 电荷泄漏率降低, 电荷保持特性好.

图 2 为淀积后退火 LaTiON 和 HfLaON 样品的存储窗口. 可以看出, 对于 ± 8 V/ ± 10 V/ ± 12 V 的 P/E 电压, Ti-N₂ 样品的存储窗口为 2.2 V/2.8 V/3.2 V, Ti-NH₃ 样品为 2.6 V/3.8 V/3.9 V, Hf-N₂ 样品为 1.4 V/2.1 V/3 V, Hf-NH₃ 样品为 1.7 V/3.1 V/3.8 V. 与 Hf-no 样品比较发现, Hf-NH₃, Hf-N₂ 样品的存储窗口变小, 其原因是退火钝化了 HfLaON/SiO₂ 界面附近的浅能级陷阱, 使存储电荷减少. 另外, NH₃ 退火样品的存储窗口大于 N₂ 退火样品. 这是由于 NH₃ 退火能引入电子陷阱^[11], 使电子陷阱密度增加, 而 N₂ 退火具有钝化作用^[12], 使存储层中的陷阱减少.

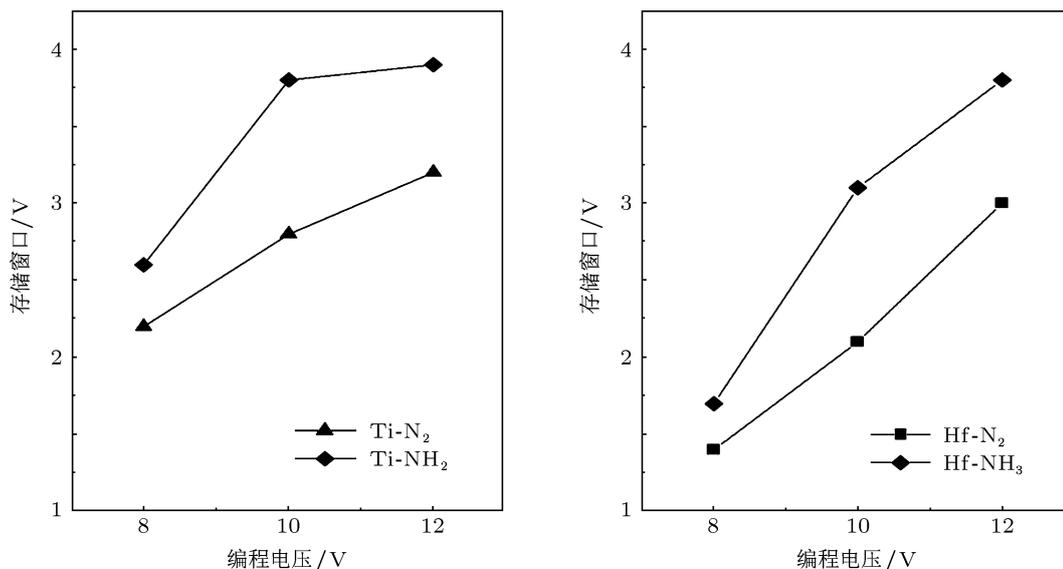


图2 淀积后退火 LaTiON 和 HfLaON 样品的存储窗口

淀积后退火 LaTiON 和 HfLaON 样品在不同 P/E 时间下的平带电压漂移 ΔV_{fb} 如图 3 所示. 可以看出, NH₃ 退火样品在初始 100 μ s 编程窗口即达到最大, 而擦除窗口增加速率也明显大于 N₂ 退火样品. 这是因为 NH₃ 退火具有氮化作用^[15], N 的结合提高了存储层介质的介电常数, 隧穿层电场增大, 电子隧穿几率增大, 使得 NH₃ 退火样品的 P/E 速度高于 N₂ 退火样品. 对于 Ti-N₂ 样品和 Hf-N₂ 样品, 由于 N₂ 退火使溅射淀积存储层时引入的 N 发生移动^[16], 可能调整了存储层的陷阱分布, 使其更为分散, 从而, 两者在编程/擦除时呈现出几乎一致的较慢的 P/E 速度.

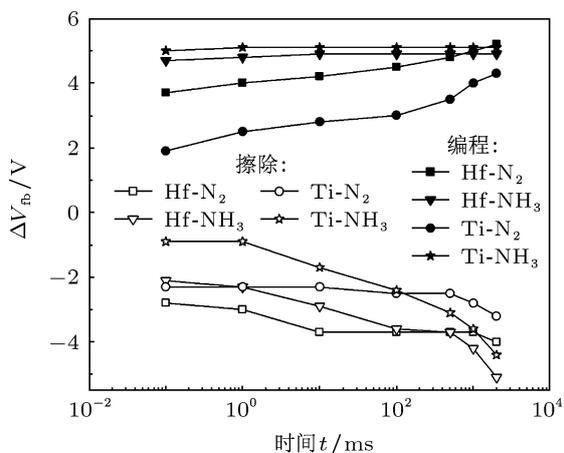


图3 淀积后退火 LaTiON 和 HfLaON 样品在不同 P/E 时间下的平带电压漂移

图 4 为淀积后退火 LaTiON 和 HfLaON 样品的

电荷保持特性. 表 1 是从图 4 提取的 PDA 样品外拓 10 年后的窗口损失率, ((初始存储窗口值 - 10 年后存储窗口值)/初始存储窗口值). 可见, NH₃ 退火的氮化作用和 N₂ 退火的钝化作用使得退火后 HfLaON 样品的电荷保持特性优于退火前 HfLaON 样品. 而且, NH₃ 退火样品的电荷保持特性好于 N₂ 退火样品; 退火后 HfLaON 样品的电荷保持特性好于 LaTiON 样品. 可能的原因是: 1) NH₃ 退火的氮化作用降低了存储层/隧穿层的界面态密度, 改善了界面质量, 减少了电荷泄漏, 而 N₂ 退火对界面的钝化作用不及 NH₃ 退火; 2) N₂ 退火的钝化作用在一定程度上改善了 Hf-N₂ 样品的电荷保持特性, 但对 Ti-N₂ 样品效果不明显, 主要由于 Ti 易扩散, 以至 Ti 在界面处容易与 SiO₂ 反应生成 Ti 的硅化物^[17], 增大了界面态密度, 界面特性变差, 使电荷泄漏增加, 从而导致 Ti-N₂ 样品的电荷保持特性较差. 综合上述因素, NH₃ 退火最大程度地改善了 Hf-NH₃ 样品的电荷保持特性, 使其呈现出最好的电荷保持特性.

图 5 是淀积后退火 HfLaON 和 LaTiON 样品的疲劳特性, 测试条件为: P/E 电压 +/ - 12 V, P/E 时间 100 μ s/100 ms. 可见, 随 P/E 循环周期增加, 所有样品表现出擦除窗口增加而编程窗口减小的现象. 这是由于在重复 P/E 应力作用下, 存储层/隧穿层界面处产生了一些深能级空穴陷阱, 积累了较多的空穴 (使擦除窗口增加), 阻碍了电子的注入 (使编程窗口减小). 比较发现 HfLaON 样品的疲劳特性好

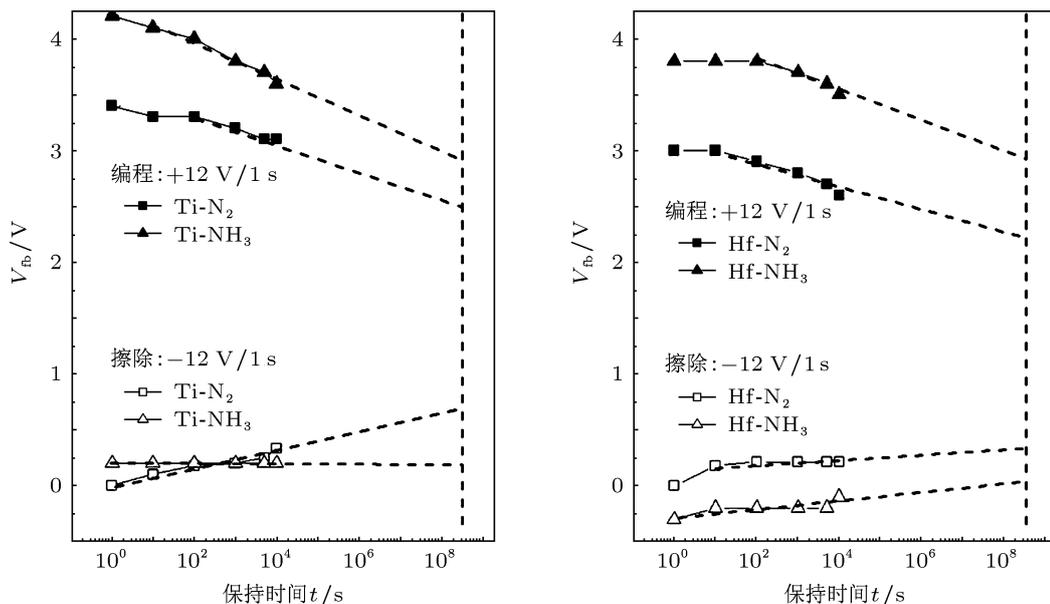


图4 淀积后退火 LaTiON 和 HfLaON 样品的电荷保持特性

于 LaTiON 样品. 其原因在于 Hf 的引入可提高材料的热稳定性, 增强了器件可靠性; 而 Ti 易扩散, 易与 Si 结合却很难与 N 结合^[18], 使得界面处生成 Ti 金属硅化物, 增大了界面态密度, 使界面特性变差, 影响了器件可靠性. 而且, 正如上面所述, NH₃ 退火的氮化作用改善界面质量好于 N₂ 退火, 从而使

Hf-NH₃ 和 Ti-NH₃ 样品的疲劳特性分别好于 Hf-N₂ 和 Ti-N₂ 样品.

表1 从图4提取的 PDA 样品外拓 10 年后的窗口损失率

存储层材料	退火气氛	
	NH ₃ /%	N ₂ /%
LaTiON	33.50	47.05
HfLaON	29.75	36.33

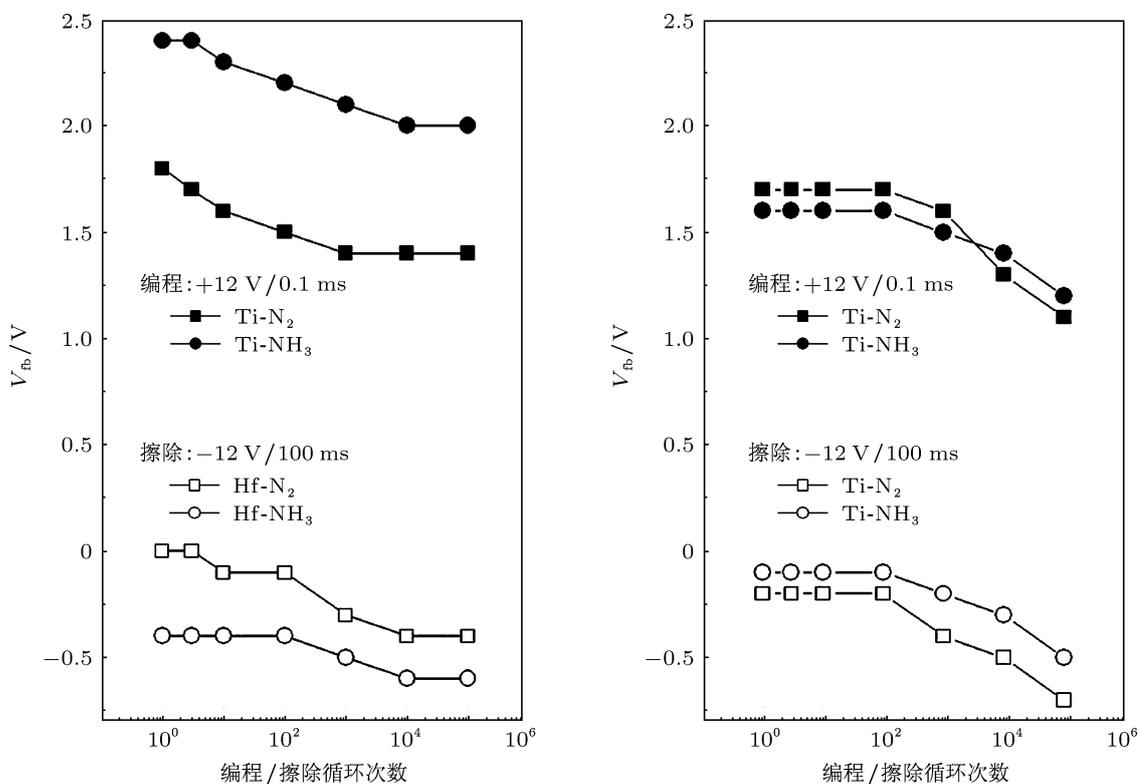


图5 淀积后退火 LaTiON 和 HfLaON 样品的疲劳特性

4 结 论

实验结果表明,退火前, HfLaON 样品的存储窗口大于 LaTiON 样品 (P/E 电压为 $+/-12$ V 时,前者为 4.8 V, 后者为 3.5 V); 但 Ti 可引入深能级陷阱以及 HfLaON/SiO₂ 的势垒差小于 LaTiON/SiO₂ 势垒差, 使得 LaTiON 样品比 HfLaON 样品具有更好的电荷保持特性. NH₃ 退火具有强的氮化作用, 可引入更多的 N, 提高了存储层介电常数, 改善了界

面质量, 故 NH₃ 退火样品表现出更快的编程/擦除速度、更好的电荷保持特性和疲劳特性. 由于 Ti 易扩散, 易与 Si 结合形成 Ti 金属硅化物, 使器件的界面特性变差; 而 Hf, N 的引入可改善存储层/SiO₂ 的界面特性, 提高器件热稳定性, 使 Hf-NH₃ 样品呈现出最好的电荷保持特性和疲劳特性, 最快的 P/E 速度, 且在 P/E 电压为 $+/-12$ V 时, 获得较大的存储窗口 (3.8 V). 因此, 作为 MONOS 存储器的存储层材料, NH₃ 退火的 HfLaON 是一种合适的选择.

- [1] Fang S H, Cheng X L, Huang Y, Gu H H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6634 (in Chinese) [房少华, 程秀兰, 黄晔, 顾怀怀 2007 物理学报 **56** 6634]
- [2] Li L L, Yu Z G, Xiao Z Q, Zhou X J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098502 (in Chinese) [李蕾蕾, 于宗光, 肖志强, 周昕杰 2011 物理学报 **60** 098502]
- [3] Pan T M, Chen F H, Jung J S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 102904
- [4] Pan T M, Yeh W W 2009 *J. Vac. Sci. Technol. A* **27** 700
- [5] Pan T M, Yeh W W, Chang W T, Chen K M, Chen J W, Huang K C 2007 *Semiconductor Device Research Symposium 2007* International College Park, MD, USA Dec. 12–14 2007 (Piscataway, NJ, USA: IEEE) p435
- [6] Huang X D, Sin J K O, Lai P T 2012 *Device and Materials Reliability* **12** 306
- [7] Xu H X, Xu J P, Li C X, Liu L, Lai P T, Chan C L 2009 *IEEE International Conference of Electron Devices and Solid-State Circuits* Xi'an Dec. 25–27 2009 (Piscataway, NJ, USA: IEEE) p435
- [8] Arimura H, Kitano N, Naitou Y, Oku Y, Minami T, Kosuda M, Hosoi T, Shimura T, Watanabe H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 212902
- [9] Tao Q B, Lai P T 2010 *IEEE International Conference of Electron Devices and Solid-State Circuits* Hongkong, China Dec. 15–17 2010 (Piscataway, NJ, USA: IEEE) p1
- [10] Xu H X, Xu J P, Li C X, Chan C L, Lai P T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 903
- [11] Ji F, Xu J P, Zhang H Q, Li P T, Li C X, Guan J G 2008 *Research & Progress of Solid State Electronics* **28** 330 (in Chinese) [季峰, 徐静平, 张洪强, 黎沛涛, 李春霞, 官建国 2008 固体电子学研究进展 **28** 330]
- [12] Gavartin J L, Shluger A L, Foster A S, Bersuker G I 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 053704
- [13] van Dover R B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3041
- [14] Huang X D, Lai P T, Sin J K O 2012 *Appl. Phys. A Mater. Sci. Proc.* **106** 6881
- [15] Huang X D, Lai P T 2010 *2010 10th IEEE International Conference on Solid-State and Integrated Circuit Technology* Shanghai Nov. 1–4 2010 (Piscataway, NJ, USA: IEEE) p900
- [16] Sato S, Tachi K, Kakushima K, Ahmet P, Tsutsui K, Sugii N, Hattori T, Iwai H 2007 *Microelectronic Engineering* **84** 1894
- [17] Hamamura H, Itoh H, Shimogaki Y, Aoyama J, Yoshimi T, Ueda J, Komiyama H 1998 *Thin Solid Films* **320** 31
- [18] Lee W G, Lee J G 2002 *Journal of The Electrochemical Society* **149** G1

Effect of annealing atmosphere on characteristics of MONOS with LaTiON or HfLaON as charge storage layer*

Zhu Jian-Yun Liu Lu Li Yu-Qiang Xu Jing-Ping[†]

(School of optical and electronic information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 27 June 2012; revised manuscript received 4 September 2012)

Abstract

Charge-trapping memory capacitor with LaTiON or HfLaON serving as charge storage layer is fabricated by reactive sputtering method, and influences of post-deposition annealing (PDA) in NH_3 or N_2 ambient on its memory characteristics are investigated. It is found that before PDA, the LaTiON sample exhibits better retention characteristic than the HfLaON sample, but the later shows larger memory window (4.8 V at $+/- 12$ V/1 s), and after PDA, the NH_3 -annealed sample has faster program/erase speed, better retention and endurance properties than the N_2 -annealed sample, owing to nitridation role of NH_3 . Furthermore, the HfLaON sample with PDA in NH_3 achieves a large memory window of 3.8 V at $+/- 12$ V/1 s, and also shows better retention and endurance properties than the LaTiON sample with PDA in NH_3 .

Keywords: MONOS memory, LaTiON, HfLaON, annealing

PACS: 85.30.De, 73.40.Qv

DOI: 10.7498/aps.62.038501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60976091).

[†] Corresponding author. E-mail: jpxu@mail.hust.edu.cn