# ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЗАРЯДА, НАКОПЛЕННОГО В СТРУКТУРАХ Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

Н. И. Горбачук<sup>1</sup>, Н. А. Поклонский<sup>1</sup>, Е. А. Ермакова<sup>1</sup>, С. В. Шпаковский<sup>2</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь, e-mail: Gorbachuk@bsu.by <sup>2)</sup> ОАО «Интеграл», ул. Казинца 121А, 220108, Минск, Беларусь, e-mail: shpaks@tut.by

Изучались МДП-структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si и МДОП-структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si. Установлено, что структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si могут накапливать как положительный, так и отрицательный заряд, структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si — только отрицательный. Наличие слоя оксида кремния приводит за счет дополнительного энергетического барьера к повышению температурной стабильности накопленного в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> заряда. В интервале температур 300–550 К величина захваченного на ловушки заряда уменьшается не более чем на 20%.

*Ключевые слова:* энергонезависимая память; МДП-структуры; МДОП-структуры; электрический заряд; ВФХ.

## TEMPERATURE STABILITY OF THE CHARGE, ACCUMULATED IN Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si STRUCTURES

N. I. Gorbachuk<sup>1</sup>, N. A. Poklonsky<sup>1</sup>, K. A. Yermakova<sup>1</sup>, S. V. Shpakovski<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> Belarusian State University, Nezavisimosti Ave. 4, 220030 Minsk, Belarus <sup>2)</sup> JSC "Integral", Kazinets St. 121A, 220108, Minsk, Belarus Corresponding author: N. I. Gorbachuk (gorbachuk@bsu.by)

The MIS-structures Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si and MIOS-structures Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si were studied. It was found that Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si structures can accumulate both positive and negative charge, while Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si structures — only negative charge. The presence of silicon oxide layer leads, due to an additional energy barrier, to an increase in temperature stability of the charge accumulated in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. In the temperature range of 300–550 K the value of trapped charge decreases by no more than 20%.

Key words: nonvolatile memory; MIS-structures; MIOS-structures; electric charge; C-V.

### введение

Основой ячеек энергонезависимой памяти являются приборные структуры, в которых реализуется процесс накопления заряда [1, 2]. В их качестве могут выступать структуры металл/оксид кремния/полупроводник (далее МОП-структуры) с плавающим затвором (на основе поликремния, силицидов металлов и т.п.), легированные МОП-структуры, структуры с массивами квантовых точек, либо структуры с многослойным диэлектриком. Простейшим примером структур с многослойным диэлектриком являются т.н. МДОП-структуры. В качестве диэлектрика в МДОП-структурах могут выступать оксид алюминия, гафния и т.п., или нитрид кремния [2–4]. Технологии формирования слоев нитрида кремния являются базовыми в производстве интегральных микросхем и хорошо отработаны. Поэтому использование нитрида кремния для создания элементов ячеек энергонезависимой памяти не должно встречать значительных технологических затруднений. Преимуществом нитридных структур перед памятью на транзисторах с плавающим затвором является меньшее требуемое напряжение для записи бита информации, меньшая деградация диэлектрика в процессе записи, большая радиационная стойкость [4–6]. Одним из важнейших параметров является температурная стабильность заряда, хранящегося в ячейках памяти.

Цель работы – исследовать возможность накопления заряда в МДП- и МДОПструктурах с нитридом кремния и его температурную стабильность.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе изучались МДП-структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si и МДОП-структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si.

Структуры изготавливались на пластинах монокристаллического кремния КЭФ-4,5 с кристаллографической ориентацией (100), выращенного методом Чохральского. Толщина пластин – 380 мкм. Слой нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> толщиной 70 нм формировался методом химического осаждения из газовой фазы, содержащей смесь аммиака (NH<sub>3</sub>) и моносилана (SiH<sub>4</sub>), при пониженном давлении. Слой диоксида кремния SiO<sub>2</sub> толщиной 5 нм формировался термическим окислением кремния в сухом кислороде при температуре 800 °C.

Для создания омического контакта к непланарной стороне при температуре 1000 °С предварительно проводилась диффузия фосфора из газовой фазы PCl<sub>3</sub> в течение 6 мин. Удельное поверхностное сопротивление кремния после диффузии фосфора составляло 4,55 Ом/ $\Box$ . Металлизированные контакты формировались термическим напылением алюминия с последующим вжиганием при температуре 400 °С в атмосфере азота. Толщина слоя алюминия — 0,7 мкм. Площадь алюминиевой металлизации на планарной стороне структур составляла 1,85×1,85 мм<sup>2</sup>. Пластины кремния механическим скрайбированием разделялись на чипы площадью 2,5×2,5 мм<sup>2</sup>.

Регистрация вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилась на источникеизмерителе Keithley 2450 в режиме источника напряжения в диапазоне напряжений смещения от 0 до 60 В. Измерения модуля импеданса и угла сдвига фаз выполнялись с помощью прецизионного LCR измерителя Agilent 4980A. Амплитуда синусоидального измерительного сигнала составляла 40 мВ. Значение электрической емкости структур *C* рассчитывалось по стандартной методике [7]. Обзорные вольт-фарадные характеристики (ВФХ) измерялись в интервале от -40 до +40 В с шагом 0,1 В. Все измерения выполнялись при комнатной температуре, в темноте.

Для исследования термостимулированной релаксации накопленного заряда Q инжекция электронов осуществлялась подачей постоянного напряжения смещения U = 40 В в течение 10 минут. Кинетика релаксации заряда изучалась в изохронных условиях. Структуры выдерживались при определенной температуре T на воздухе в течение  $\tau = 15$  минут. Температура варьировалась в интервале 175–400 °C. Время установления требуемой T составляло 3–7 минут. Релаксация заряда Q изучалась по изменению напряжения плоских зон, рассчитанному по стандартной методике из вольт-фарадных характеристик [8]. ВФХ регистрировались при комнатной температуре на частоте переменного тока f = 1 МГц в интервале U, обеспечивающем минимальную перезарядку центров захвата в диэлектрике в процессе измерения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Функционирование ячеек энергонезависимой памяти основано на изменении порогового напряжения МДП-транзистора под действием накопленного заряда. Зафиксировать накопление заряда в структурах с плавающим затвором, МОП- или МДОПструктурах можно по изменению напряжения плоских зон U<sub>fb</sub>, что проявляется в «параллельном относительно оси напряжений» сдвиге вольтфарадных характеристик.

Регистрация ВФХ в диапазонах от -5 до +5 В и от +5 до -5 В не приводит к изменению напряжения плоских зон  $U_{\rm fb}$ . Для исходных структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si напряжение плоских зон составило  $U_{\rm fb} = -2,3$  В. На рисунке 1 представлены ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si, зарегистрированные в диапазоне  $\pm$  40 В. Видно, что смена полярностей сканирования напряжения U при регистрации ВФХ, т.е. смена сканирования от отрицательных U («-») к положительным («+») на сканирование от «+» к «-», приводит к вышеупомянутому «сдвигу» ВФХ. Наблюдается то, что можно определить как гистерезис ВФХ вдоль оси напряжений U. Сдвиг ВФХ I в сторону отрицательных напряжений ( $U_{\rm fb} = -9,5$  В < 0) свидетельствует о накоплении положительного заряда, сдвиг ВФХ 2 в сторону положительных напряжений ( $U_{\rm fb} = 13,5$  В > 0) — отрицательного.



Рисунок 1. ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si. Зависимость 1 получена при регистрации ВФХ в диапазоне от -40 В до +40 В; 2 — при регистрации в диапазоне от +40 В до -40 В



Отметим, что при многократном последовательном повторении циклов регистрации от «--» к «+-» и наоборот наблюдается качественная воспроизводимость результатов. Таким образом, можно заключить, что структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si могут накапливать как положительный, так и отрицательный заряд. Однако эксперименты по определению времени удержания как положительного, так и отрицательного заряда в структурах Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si показали неудовлетворительные результаты. Время, в течение которого накопленный заряд уменьшался в два раза, не превышало нескольких часов. С точки зрения хранения накопленного в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> заряда структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si представляются предпочтительными. Наличие слоя оксида кремния создает дополнительный энергетический барьер и способствует удержанию заряда. На рисунке 2 представлены BФX структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si. Видно, что в отличие от структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si происходит накопление только отрицательного заряда ( $U_{\rm fb} =$ 12 B > 0). Вторым существенным отличием является то, что при многократных повторных регистрациях BФX «–» к «+» и наоборот воспроизводится кривая 2, т.е. величина накопленного заряда сохраняется. Для исходных структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si  $U_{\rm fb} = -1,1$  B.

Для определения условий инжекции отрицательного заряда в структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si и Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si регистрировались BAX. Полученные зависимости представлены на рисунке 3 в координатах Пула-Френкеля (lg $I - U^{1/2}$ ).

Как следует из представленных данных, начиная со значений напряжения  $U_p = 36$  B, что соответствует напряженности электрического поля  $E_p = 5,1$  MB/см, BAX структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si испытывает резкий рост. Согласно [8], это может быть связано с непосредственным участием ловушек Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в переносе заряда. Для структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/*n*-Si «граничное» напряжение больше — оно составляет 43 B, соответственно  $E_p = 6,1$  MB/см. При меньших напряжениях смещения, согласно [8, 9], перенос заряда подчиняется закону Ома. Вид BAX при малых значениях разности потенциалов ( $U < U_p$ ) вероятно определяется сочетанием омических токов и токов эмиссии Шоттки, развивающихся вдоль периметра металлического контакта.



 $1 - \text{Al/Si}_3\text{N}_4/n\text{-Si};$  $2 - \text{Al/Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/n\text{-Si}$ 

Рисунок 4. ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si, зарегистрированные: после инжекции (*I*) и после выдержки при температурах T = 270 °C (*2*); 315 °C (*3*); 350 °C (*4*); 375 °C(5); 395 °C (*6*); 400 °C (*7*)

На рисунке 4 представлена серия ВФХ структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/n-Si. Прослеживается закономерный сдвиг ВФХ: напряжение плоских зон U<sub>fb</sub> снижается от  $U_{\rm fb}$  = 13,2 В (для структур сразу после инжекции) до  $U_{\rm fb} = 2,8$  В (для структур после выдержки при  $T = 400 \,^{\circ}\text{C}$ ). Это свидетельствует об уменьшении заряда, накопленного в диэлектрике. Зависимость относительного уменьшения заряда  $Q/Q_0$  от температуры термообработки представлена на рисунке 5. Видно, что быстрое уменьшение заряда начинается при температурах  $T \ge 550$  К. Это превышает верхний предел рабочих температур интегральных микросхем на кремнии и приближается к значениям температур,



Рисунок 5. Зависимость относительного уменьшение заряда *Q/Q*<sub>0</sub> от температуры термообработки

при которых начинается деградация полимеров. Таким образом, энергонезависимая память, разработанная на основе структур Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si будет способна хранить информацию в достаточно экстремальных условиях.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ *n*-Si могут накапливать как положительный, так и отрицательный заряд, структуры Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/*n*-Si — только отрицательный. Показано, что наличие слоя оксида кремния приводит за счет дополнительного энергетического барьера к повышению температурной стабильности накопленного в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> заряда. Установлено, что в интервале температур 300–550 К величина заряда уменьшается не более чем на 20 %.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

- Brewer, J. E. Nonvolatile memory technologies with emphasis on flash / Ed. by J. E. Brewer, M. Gill. – Hoboken: Wiley, 2208. – 779 p.
- Sharma, A.K. Semiconductor Memories: Technology, Testing, and Reliability / A.K. Sharma. Hoboken: Wiley, 1997. – 473 p.
- SONOS Memories: Advances in Materials and Devices / K. Ramkumar [et al.] // MRS Advances. 2017. – Vol. 2, №4. – P. 209–221.
- 4. Gentil, P. Multilayer dielectrics for memory applications / P. Gentil // Instabilities in Silicon Devices / Ed. by B. Gerard, V. Andre. The Netherlands: North Holland, 1999. Ch. 5, Vol. 3. P. 341–404.
- A low voltage SONOS nonvolatile semiconductor memory technology / M.H. White [et al.] // Proceedings of Nonvolatile Memory Technology Conference, Albuquerque, June 24–26, 1996 / IEEE, 1996. – P. 52.
- Memory characteristics of MNOS capacitors fabricated with PECVD silicon nitride / M.A. Khaliq [et al.] // Solid-State Electronics. – 1988. – Vol. 31, №8. – P. 1229-1233.
- Impedance spectroscopy: Theory experiment and applications / Ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – New York: Wiley, 2005. – 595 p.
- Физика полупроводниковых приборов: в 2-х кн. / под ред. С. Зи. М.: Мир, 1984. Кн. 1. 456 с.; Кн. 2. – 460 с.
- 9. Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films / S.M. Sze // J. Appl. Phys. 1967. Vol. 38. P. 2951.