

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

低漏流高穩定性超薄閘極氧化層製程研究

A Study of the Process Development for Reliable Ultra-thin Gate Oxide with Low Leakage Property

計畫編號：NSC89-2215-E-002-010

執行期間：88/8/1 至 89/7/31

主持人：胡振國 壹大電機系教授

計畫參與人員：黃嘉宏、施彥豪、陳詠杰、葉彥宏、李壯原 壹大電機系

一、中文摘要

本計畫研究在超薄閘極氧化層(< 4 nm)之備製過程中如何利用特殊製程得到較低漏流且兼顧高穩定性的新技術開發，利用純水中進行陽極氧化，水中的 OH⁻負離子會被引入氧化層表面，之後進行高溫快速熱密化，所得氧化層在超薄厚度範圍內直接穿遂現象展現時，前述負電荷發揮阻擋電子之效，使金屬與氧化層界面之等效位障提高，而崩潰特性因已發生直接穿遂現象之故，比起傳統有更佳的穩定性呈現，這對未來超薄氧化層及相關元件之備製，有著極重要的參考。而且，利用交流的陽極氧化法備製氧化層，前述之負離子分布會受到控制，使超薄氧化層的電特性得以掌控，增加製程之可用性。

關鍵詞：薄氧化層、低漏流、高穩定度、
陽極氧化

Abstract

The purpose of this study is to develop a special process in thin gate oxide preparation so that it can exhibit lower leakage and higher reliability than the conventional in ultra thin regime (< 4 nm). By using the anodization in pure water, the

OH⁻ anion will be introduced into the surface of oxide. These anions will retard the tunneling property of electron from gate and therefore increase the effective barrier between metal and oxide. The breakdown property of these oxides will be better than the conventional since the carriers were mainly controlled by the tunneling through the thin oxide in this case. This observation is important to the preparation of thin gate oxide. Besides, the distribution of anions can be controlled by using AC anodization method which enhances the applicability of this proposed technique.

Keywords: Thin Oxide, Low Leakage, High Reliability, Anodization

二、緣由與目的

在 ULSI 進入 $0.13 \mu m$ 技術之際，金
氧半元件之間極氧化層厚度已被要求進入
小於 5 nm 的範圍，在此情況下氧化層的
漏流將因直接穿遂機率的提升而大幅增
加，使得積體電路之整體漏流變大，功率
消耗增加，在技術發展上明顯會因漏流而
有所限制，而更影響深遠的是氧化層漏流
將更敏感於厚度的變化，幾個 Å 的變化

將造成電流幾百倍的改變，因此如何有效降低氧化層之漏流而不影響其崩潰特性，對現今積體電路技術之開發是相當重要且具參考價值的。

在超薄氧化層範圍，電流直接穿過氧化層之機制主要受控於氧化層厚度及入射界面之位障，因為氧化層厚度變薄為趨勢所需，因此如何有效提高入射界面之位障成了較可行的方法。本單位在國科會歷年之補助下已開發出利用純水進行陽極氧化，之後在予以高溫密化，所得之氧化層在較厚之情況下已被證實具有較佳界面特性。在本計畫中將利用此技術進行超薄氧化層之備製，經由本計畫之執行，得知負電荷在氧化層表面扮演之角色，所得超薄氧化層的漏流明顯下降，而崩潰特性較傳統為佳，且負電荷之分布可經由交流的陽極氧化而獲改變，對近代超薄氧化層之生長技術提供了相當的參考性。

三、研究方法及成果

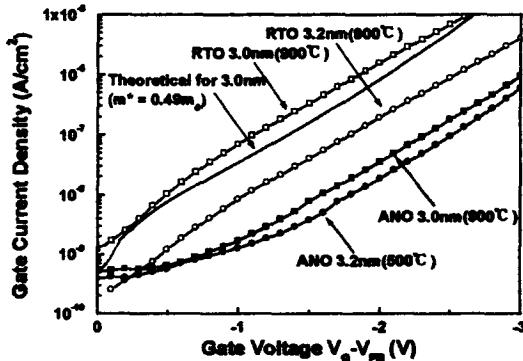
本計畫所執行之工作及成果分二大部份介紹：

(一) 利用 DC 陽極氧化法備製低漏流超薄氧化層

在純水中加上定電流，晶片做為正電極而另一白金電極加負電壓，適當控制生長時間可得超薄氧化層，陽極氧化生長後及加上不同溫度快速熱退火後之橢圓儀厚度量測值如表一所示，可看出厚度標準誤差在 0.1 nm 左右，而且退火溫度有其效應。所得之 MOS 元件 I-V 特性如圖一所示，可看出經陽極氧化之元件(ANO)較傳統之快速熱氧化層(RTO)漏電流較小，而理論之 I-V 曲線亦指出 ANO 有較小之電流值，由於這樣的特性在本計畫之執行時重覆出現，雖然厚度量測有其不準性，但不至於影響結論。

表一：陽極氧化再快速熱退火氧化層厚度

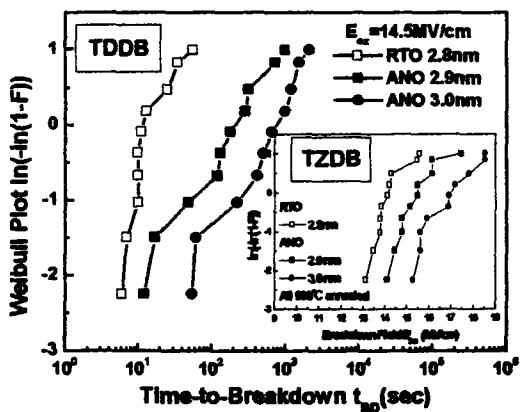
Time (min)	Anodization Current Density : $10 \mu A/cm^2$			RTA Temp.	
	Thickness Information(nm)		Thickness Information(nm) After anneal		
	Average	Before anneal			
15	3.3	Max : 3.6 Min : 2.9 S.D. : 0.158	3.2	Max : 3.4 Min : 2.8 S.D. : 0.156	500°C
15	3.4	Max : 3.6 Min : 3.0 S.D. : 0.163	3.3	Max : 3.6 Min : 3.0 S.D. : 0.115	700°C
11.5	2.7	Max : 2.9 Min : 2.5 S.D. : 0.1	2.7	Max : 2.9 Min : 2.6 S.D. : 0.061	
13	2.8	Max : 3.1 Min : 2.5 S.D. : 0.141	2.9	Max : 3.1 Min : 2.7 S.D. : 0.127	900°C
15	3.0	Max : 3.3 Min : 2.6 S.D. : 0.172	3.0	Max : 3.3 Min : 2.7 S.D. : 0.162	
20	3.6	Max : 4.0 Min : 3.3 S.D. : 0.183	3.6	Max : 3.9 Min : 3.3 S.D. : 0.163	



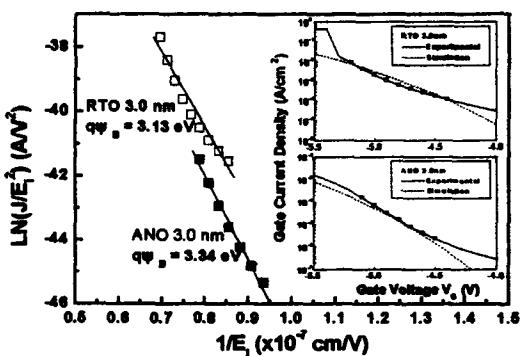
圖一：ANO、RTO 及理論之電流曲線比較

圖二為 ANO 及 RTO 元件之 TDDB 及 TZDB 崩潰特性比較，可看出 ANO 之氧化層有較大的耐壓能力，這和它有較小的漏電流特性有關，這樣的特性對超薄氧化層而言是相當重要的。

若對 ANO 及 RTO 元件之 I-V 特性進行 F-N 曲線擬合，可找出金屬與氧化層間之等效位障，圖三為實驗數據與理論擬合之特性曲線，可看出 ANO 之位障較 RTO 為高，這和陽極氧化會引入負電荷至氧化層表面有關，也就是這樣的特性使得 ANO 之漏電流減少。值得注意的是，圖三之理論擬合與實驗數據是相當吻合的，表示所得位障有其參考性。

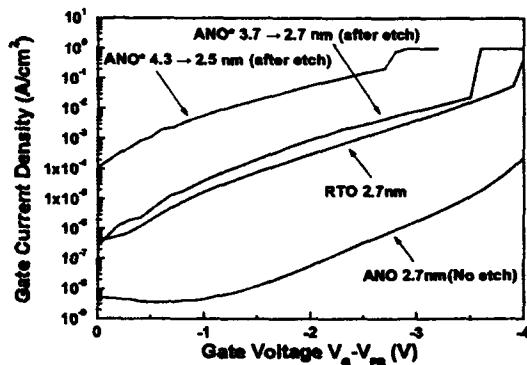


圖二：ANO 及 RTO 之 TDDB 及 TZDB 特性比較

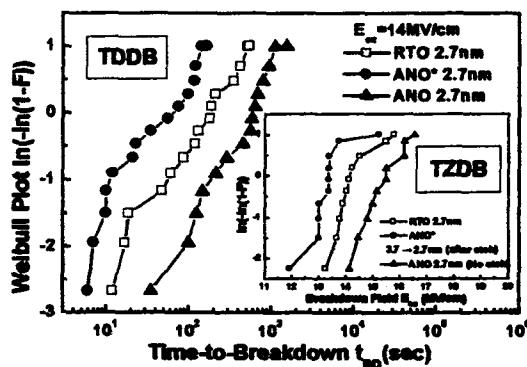


圖三：ANO 及 RTO 之 F-N 曲線分布及理論擬合

為了證明陽極氧化是在氧化層表面引入負電荷，進而造成電流之下降，故安排將 ANO 氧化層之表面予以蝕刻，然後進行有無表面蝕刻之特性差異比較，圖四為最後厚度相近之 ANO 蝕刻前後及 RTO 之 I-V 特性曲線，可看出經表面蝕刻後之 ANO 電流回升至與 RTO 相近，表示原先在表面之負電荷已因蝕刻而消失，金屬與氧化層之界面位障減小，顯示表面負電荷對漏流之影響甚大。圖五為厚度相近之 ANO 蝕刻前後及 RTO 之崩潰特性比較，由此圖可看出當表面負電荷被蝕刻掉後，漏流變大，崩潰特性變差，顯示出對超薄氧化層而言，欲提高耐壓及穩定性，降低其漏流是可行的方法之一，而本計畫所提之 ANO 製程是相當值得注意的。

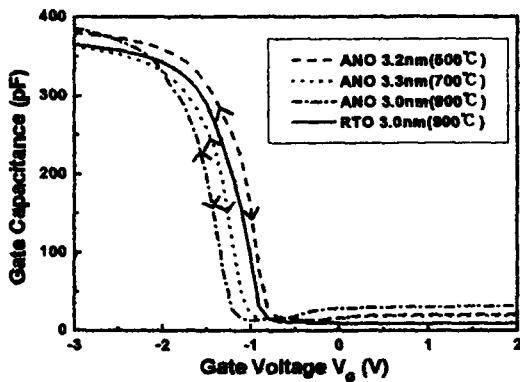


圖四：ANO 蝕刻前後及 RTO 之 I-V 特性曲線

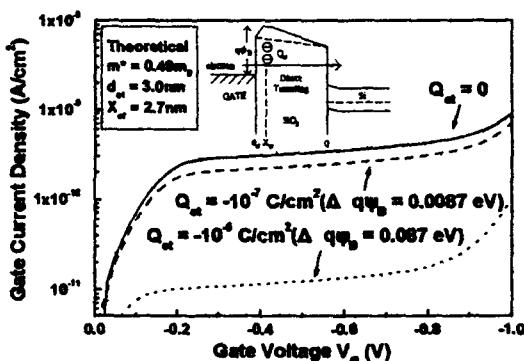


圖五：ANO 蝕刻前後及 RTO 之崩潰特性比較

在 ANO 之快速熱退火過程中，氧化層之電荷會重分布及部份消失，除了前述表面之負電荷外，在氧化層與矽之界面仍存有正電荷，整體之效應由正負電荷之數量消長決定其平能帶電壓移。圖六為 ANO 氧化層經不同溫度快速熱退火後之金氧半元件高頻 C-V 特性曲線，可看出較低溫之退火時，ANO 呈現較多的等效負電荷，若經較高溫之退火處理，則氧化層內呈現等效正電荷，但因負電荷之位置主要位於金屬與氧化層界面，對 C-V 之影響較小，但由前面之分析知其數量仍大，不可忽視。根據以上之論點，可理論計算在金屬與氧化層界面放置不同量之負電荷後，位障升高，入射載子數量減少，元件之 I-V 曲線下降，如圖七所示，也就是說在超薄氧化層放置適量之負電荷可減少漏流。



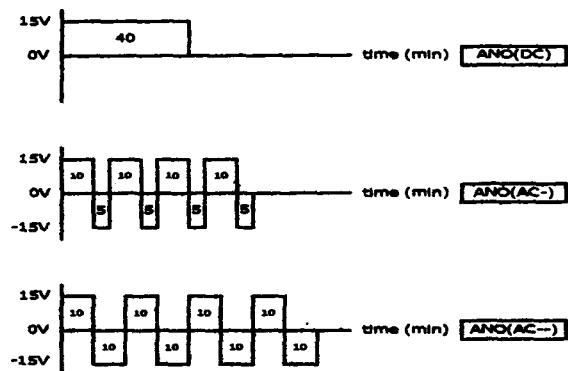
圖六：ANO 在不同溫度退火後之 C-V 特性



圖七：不同負電荷量於入射界面之理論 I-V 曲線

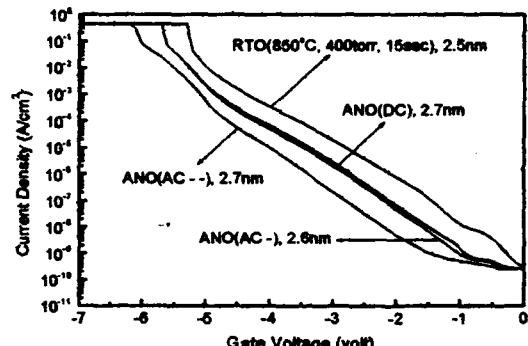
(二) 利用 AC 陽極氧化法改善超薄 閻極氧化層之電特性

由於在純水中負離子被電場帶往矽晶片表面時會自行尋找較漏電之路徑移動，因此陽極氧化會有自動修補漏流不均勻之效，而負離子在液體中之移動速度應會影響自動修補漏電路徑之快慢。在本計畫中特別設計了利用交流電場之方式來間斷式地生長氧化層，構想是建立在負離子移動需要時間，若有足夠時間讓其移動，則自動修補之功能將可較完整，而所得氧化層也會較均勻且漏流較少。在初期之研究中採用了兩種不同之 AC 電壓波形，如圖八所示，純 DC 之情形亦同時做比較。

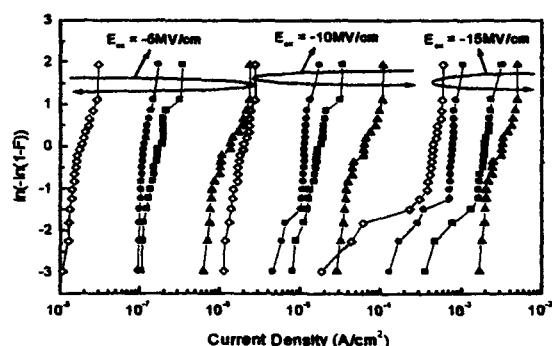


圖八：DC 及 AC 陽極氧化之施加電壓波形

經由不同 DC 及 AC 陽極氧化所生長之氧化層 I-V 特性如圖九所示，可看出 AC 之 ANO 較 DC 為漏流小，而生長時間斷停留較久者(AC--)，其漏流更小，顯示負離子移動之控制的確可影響氧化層電特性。圖十為不同電場下之各樣品電流密度分布，可清楚看出(AC--)者最佳。



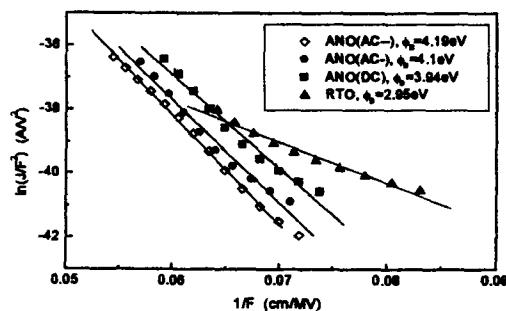
圖九：DC 及 AC 陽極氧化之氧化層 I-V 特性



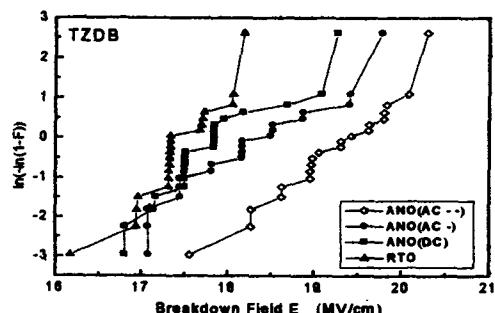
◇ ANO(AC--) ◉ ANO(AC-) ■ ANO(DC) ▲ RTO

圖十：DC 及 AC 陽極氧化之氧化層漏流分布

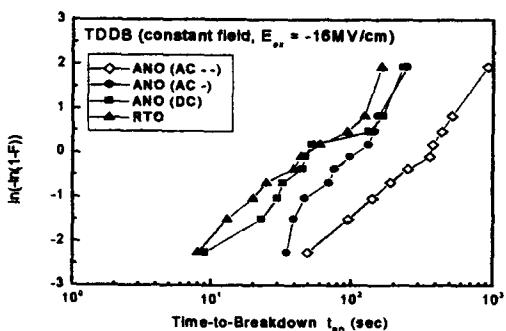
對不同 DC 及 AC 陽極氧化之元件 I-V 曲線進行 F-N 之擬合，可得到金屬與氧化層界面之等效位障如圖十一所示，可看出陽極氧化之位障較傳統 RTO 為高，而(AC--)略高於(AC-)，而後者又略高於 DC，顯示負離子在表面之均勻度前者較佳。若對上述元件進行 TZDB 及 TDDB 測試，可得知(AC--)者最佳，其次是(AC-)，然後是 DC，最差者為傳統之 RTO，如圖十二及十三所示。



圖十一：DC 及 AC 陽極氧化之氧化層 F-N 曲線分
布及理論擬合



圖十二：DC 及 AC 陽極氧化之 TZDB 特性比較



圖十三：DC 及 AC 陽極氧化之 TDDB 特性比較

四、結論與討論

本研究計畫探討現今 IC 界極度重視之超薄氧化層製程開發，所得之主要成果為利用純水進行陽極氧化後再予以高溫快速熱退火處理，此技術可在金屬與氧化層界面處引入負電荷，藉此可有效提高入射載子之位障，使得電流降低，上述論點在本計畫中有所證明。另外，利用交流電場控制負離子之移動，可使得氧化層特性更加改善。本計畫所提之技術具有創新性及可行性，相關成果也陸續發表，希望能有所貢獻於業界及學術界。

五、計畫相關發表文獻

- [1]. J.Y.Yen and LGHwu, 2000, "Enhancement of Silicon Oxidation Rate due to Tensile Mechanical Stress", *Applied Physics Letters*, April, Vol.76, No.14, PP.1834-1835.
- [2]. C.H.Huang and LGHwu, 2000, "Enhancement in Soft Breakdown Occurrence Frequency for Ultra-thin Gate Oxides Caused by Photon Effect in Rapid Thermal Post Oxidation Annealing", *Solid-State Electronics*, Vol.44, PP.1405-1410.
- [3]. Y.H. Shih and LG Hwu, 1999, "Improvement of Thin Gate Oxide's Reliability by Current Stress Followed by Rapid Thermal Annealing", *Proceedings of Electronic Devices and Materials Symposium*, Taoyuan, Taiwan, Republic of China, PP.531-534.
- [4]. C.C. Ting and LG Hwu, 1999, "Characteristics of Ultra-thin Gate Oxides (~ 3 nm) Prepared by Anodization in Deionized Water and Then Followed by High Temperature Anneal", *Proceedings of Electronic Devices and Materials Symposium*, Taoyuan, Taiwan, Republic of China, PP.37-40.