

# 液相氧化及輻射技術在超薄閘極氧化層製程之應用

計畫編號：NSC-89-2215-E002-042

執行期間：89/8/1~90/7/31

主持人：胡振國

國立台灣大學電機工程學系

## 一、摘要 (關鍵詞：液相氧化、陽極氧化、超薄氧化層)

本研究開發使用直流 (DC)、交流 (AC) 與直流加交流 (DAC) 為陽極氧化電壓來備製超薄閘極氧化層的生長技術。在經過適當的氮氣高溫退火處理後，這些液相陽極氧化生長的氧化層比傳統快速熱生長的氧化層在電特性上來得均勻，且具有較小的漏電流與較高的崩潰度。對這些陽極氧化生長的氧化層特別是直流加交流陽極氧化層比其他的氧化層呈現出高度改善崩潰特性。再者，陽極氧化中以 n 型矽晶片替代鉑(白金)板當陰極的陽極氧化層甚至具有較佳的可靠度與優異的電均勻度。

## Abstract

(Keywords: liquid phase oxidation, anodization, ultra thin gate oxides)

*Ultra-thin gate oxides prepared by the novel anodic oxidation technique of using direct-current (DC), alternating-current (AC), and direct-current with ac oscillation (DAC) as anodization voltages are studied. After suitable high temperature anneal in N<sub>2</sub>, these anodic oxides (ANO) show improved uniformity in electrical characteristics with respect to conventional rapid thermal oxides. Smaller leakage current and higher breakdown endurance are observed for*

*these ANO oxides. Specially, DAC-ANO oxides present a further improved breakdown performance than the other oxides. Further, anodization is carried out with N-type Si (ANO-Si) replacing Pt as the cathode. ANO-Si oxides demonstrate even preferable reliability and superior electrical uniformity.*

## 二、緣由與目的：

在未來的技術中薄閘極氧化層的厚度已被要求小於 30 Å，在元件縮小的考慮下如此薄的氧化層具有大的直接穿隧電流是一重要議題。此外因為在高溫製程中所伴隨著不均勻的溫度分布熱應力與雜質擴散的缺點，使得另一種替代高溫熱生長閘極氧化層的需求正逐漸增加。值得注意的是較好的厚度均勻度導致較佳的氧化層可靠度製作出標準差為 0.13 nm 的 1.5 nm 厚的閘極氧化層已被證明可行。而低溫製程特徵的陽極氧化已在稍早被廣泛研究，由於陽極氧化過程中具有電流自我修補的特性，使得陽極氧化層具有較少的孔洞與較好的厚度均勻度。此外，經過快速熱氮化處理的陽極氧化層由於有氮的結合，使得介面應變被釋放，並且壓制介面缺陷的形成，所以品質較快速熱氧化層來得好。在此計畫中我們使用陽極氧化來備製超薄閘極氧化層。

傳統上，陽極氧化是以施加一定電壓或定電流於矽晶片與白金陰極之間來進行。本計畫的創新可以分做兩方面。首先，不再以直流與交流陽極氧化而是直流加交流陽極氧化。另外，在陽極氧化中以 n 型矽晶片取代傳統鉑陰極來備製高品質超薄閘極氧化層，令人驚訝的是我們發現以 n 型矽晶片為陰極所生長陽極氧化層，展現出在電流分布上有較佳的均勻性。

### 三、研究方法與成果

3 吋硼摻雜的 p 型矽晶片被使用當作基板來製作金氧半電容。在經過標準的 RCA 清洗後，矽晶片表面的氧化層已被去除。接著分別以在純水中不同的陽極氧化技術及在 850°C 200 torrs 氧氣中快速熱氧化 5 秒鐘生長氧化層。陽極氧化中所設計施加電壓形狀與直流、交流、直流加交流的實驗裝置是被展示於圖一。應該注意的是除了白金陰極外，磷摻雜 n 型矽晶片也被使用為陰極，它們分別被標記為 ANO-Pt 和 ANO-Si。所有的陽極氧化層都經過 850°C 200 torrs 氧氣中後氧化退火處理 20 秒。之後鋁薄膜被蒸鍍於氧化層上，再以微影術製作出 150  $\mu\text{m}$   $\times$  150  $\mu\text{m}$  的閘極，最後鋁薄膜再被蒸鍍當成金氧半電容的背面接觸。

在純水中我們知道氫離子與氫氧離子是被解離存在於電解溶液中如圖二所示。在陽極氧化過程中氫氧離子往陽極移動並與矽晶片發生反應生成氧化層，而漏電路徑將遭逢較高電場，因此有較高氧化速率，所以我們相信陽極氧化是具有電流自我修補特性的。

#### A. 直流陽極氧化 DC-ANO(ANO-Pt)

圖三顯示直流陽極氧化層與快速熱氧化層的電流電壓曲線，很清楚的陽極氧化層的漏電流比快速熱氧化層的來得小。圖四顯示陽極氧化層在退火處理前後的 FTIR 頻譜，它證明為了去除在氧化層中大部份與氫相關的缺陷，適當的高溫退火是必要的。

圖五顯示陽極氧化層與快速熱氧化層的 F-N 圖，陽極氧化層與鋁金屬間的位障高度是 3.34eV，之所以有較高的位障是因為負電荷的關係，這是所觀察到陽極氧化層擁有較小的注入電流的一可能原因，其他的可能是因為陽極氧化層具有比快速熱氧化層更均勻的厚度分布，圖六顯示金氧半電容所具有的組合式不同厚度氧化層的理論模擬，在簡單兩區域並聯的假設下，可以見到局部較薄的部份將使得整個元件電流變大，且接近較薄氧化層的行為，所以像陽極氧化層那樣有較均勻的厚度分布，將比由橢圓儀測量出相同厚度的快速熱氧化層擁有較小的漏電流。

#### B. 交流陽極氧化 AC-ANO(ANO-Pt)

在圖七中觀察到以 200Hz 備製的陽極氧化層比 0.2Hz 來得均勻，TZDB 的 Weibull 分布展示於圖八，明顯地所有的陽極氧化層特別是交流陽極氧化層展現出比快速熱氧化層好的崩潰特性，再者交流 20Hz、200Hz、2kHz 所生長的陽極氧化層甚至呈現出比 0.2Hz 的還高的崩潰電場特性。TDDB 的特性也顯示出以高頻生長的陽極氧化層有較佳的改善度如圖九。然而在圖十中顯示在基板注入的情況下，當閘極電壓增加時，以 200Hz 所生長氧

化層的元素其電流緩慢地到達飽和，而 2kHz 所生長的元件卻發生崩潰。圖十中的插圖總指出飽和與崩潰在 6V 下的百分比，因此可以說以 200Hz 所生長氧化層的介面缺陷是比 2kHz 所生長的來得少。

一般相信由於離子再分布的補償效應導致改善了陽極氧化層厚度的均勻度與較佳的崩潰忍受度，在交流陽極氧化過程中連接到矽晶片上的電壓極性是週期性地改變，當電壓由正切換至負時氫氧離子會折回白金板，當電壓再回到正時，氫氧離子會再分布，並且調整它們的方向往那些較漏的路徑移動，一再重複的電壓極性轉換，增加了在氧化層中減少漏電路徑的機率。

### C. 直流加交流陽極氧化 DAC-ANO(ANO-pt)

圖十一顯示了直流加交流陽極氧化層的電容-電壓曲線，發現對一 20 Å 厚度的絕緣層而言，其累積與反轉區的行為是相當好的。圖十二中 TZDB 的 Weibull 分布顯示所有的直流加交流陽極氧化層展現出比直流陽極氧化層來得高的崩潰電場，且發現 5V 是最佳的交流振幅。圖十三更顯示出直流加交流陽極氧化層比直流陽極氧化層來得好的忍受度，這些改善的崩潰特性指出直流加交流震盪的陽極氧化，可以藉由透過電壓切換來修補氧化層的漏電路徑。

對於直流加交流陽極氧化技術，施加於晶片上的電壓是由直流和交流信號所構成，直流偏壓提供陽極氧化電壓，而附加上去的交流震盪是具有陰離子再分布的補償效應，因此，直流加交流陽極氧化由於有交流震盪可

備製出高品質的氧化層，也由於有直流偏壓可比交流陽極氧化技術來得有時間效率。

### D. 陽極氧化-矽(ANO-Si)

為了避免金屬污染，在陽極氧化中第一次使用 n 型矽晶片為陰極，各種不同厚度的氧化層是有系統地以直流加交流陽極氧化-矽技術生長，它們的電流-電壓與電容-電壓特性分別於圖十四與十五被探討。值得注意的是 18 Å 的直流加交流陽極氧化-矽生長的氧化層於 -3V 時的  $3.66 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  電流密度甚至低於 20 Å 快速熱氧化層的  $8.58 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  電流密度。直流加交流陽極氧化-矽生長的氧化層的平帶電壓是從 -0.83、-0.86、-0.83、到 -0.86 V，而快速熱氧化層是 -1.23V，這差別歸因於之前所提的一些存在於氧化層中預先缺陷負電荷。

### E. 陽極氧化鉑與陽極氧化矽的比較

直流-鉑(DC-Pt)、直流-矽(DC-Si)、直流加交流-鉑(DAC-Pt)與直流加交流-矽(DAC-Si)之間的比較亦被探討，圖十六顯示這些有 20 Å 氧化層厚度樣品的電流-電壓曲線，發現陽極氧化-矽比陽極氧化-鉑有稍大的電流，真實的原因仍不是很清楚。然而，陽極氧化-矽的崩潰忍受度比陽極氧化-鉑來得優異，圖十七顯示這些樣品的 TZDB 與 TDDB，在檢示這些樣品正偏壓的電流-電壓曲線如圖十八所示，可以發現陽極氧化-矽在矽表面的損害比陽極氧化-鉑來得少，這是因為前者有較小的飽和電流。

20 Å 氧化層在閘極電壓 -2V 的漏電流密度變化是被展示在圖十九，陽

極氧化-矽比陽極氧化-鉑與快速熱氧化有著較小的電流變化，這可能是 n 型矽晶片比鉑不易彎曲與形變有關，因此在陰極陽極間的不均勻電場是被大幅減少。

最後，比較從 11 到 32Å 各種不同厚度的陽極氧化-矽氧化層與陽極氧化-鉑與快速熱氧化層的電流密度的變化顯示於圖二十，觀察到陽極氧化-矽氧化層是有較佳的電均勻性，圖二十一顯示各種陽極氧化層的 FTIR 頻譜，對於 Si-O-Si stretching mode 的峰值信號，所有的陽極氧化層幾乎是相同的。

#### 四、結論與討論

在本計畫中幾種新穎的薄氧化層陽極氧化技術是被提出的，交流與直流加交流陽極氧化層的崩潰忍受度都比直流陽極氧化與快速熱氧化層來得好，高頻的交流陽極氧化層對所施加的應力比低頻的交流陽極氧化層有較好的阻抗。然而，似乎發現高頻的交流陽極氧化製程可能會對在 Si/SiO<sub>2</sub> 介面的鍵結結構造成破壞，進而增加介面缺陷，200Hz 是被發現的最佳頻率。對直流加交流陽極氧化技術而言，觀察到一小的交流信號加到直流偏壓上可以大幅改善氧化層品質，對交流陽極氧化與直流加交流陽極氧化層具有之優異特性，相信是在電壓切換過程中由於陰離子再分布的補償效應所導致的。n 型矽晶片是首次使用於陽極氧化中當陰極，陽極氧化-矽氧化層比陽極氧化-鉑氧化層在可靠度與電均勻度上來得優異，因此相信陽極氧化-矽是具有潛力且可使用於備製高品質超薄閘極氧化層之技術。

#### 五. 參考文獻

- [1] K.B Clark, J.A. Bardwell, and J.-M. Baribeau, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, 3114 (1994).
- [2] B. E. Weir, P. J. Silverman, M. A. Alam, F. Baumann, D. Monroe, A. Gheiti, J. D. Bude, G.L. Timp, A. Hamad, T.M. Oberdick, N.X. Zhao, Y. Ma, M.M. Brown, D. Hwang, T.W. Sorsch, and J. Madic, *IEDM Technical Digest*, (Washington, DC, USA, 1999) p.437.
- [3] H.S. Momose, S. Nakamura, T. Ohguro, T. Yoshitomi, E. Morifuji, T. Morimoto, Y. Katsumata, and H. Iwai, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-45, 691(1998).
- [4] G.C. Jain, A. Prasad, and B.C. Chakravarty, *J. Electrochem Soc.*, vol. 126, 89 (1979)
- [5] K. Ghowsi, and R.J. Gale, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, 867 (1989).
- [6] S.K. Sharma, B.C. Chakravarty, S.N. Singh, B.K. Das, D.C. Parashar, J. Rai, and P.K. Gupta, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 50, 679 (1989).
- [7] M. J. Jeng and J. G. Hwu, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, 3875 (1996).
- [8] M. J. Jeng and J. G. Hwu, *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 17, 575 (1996).

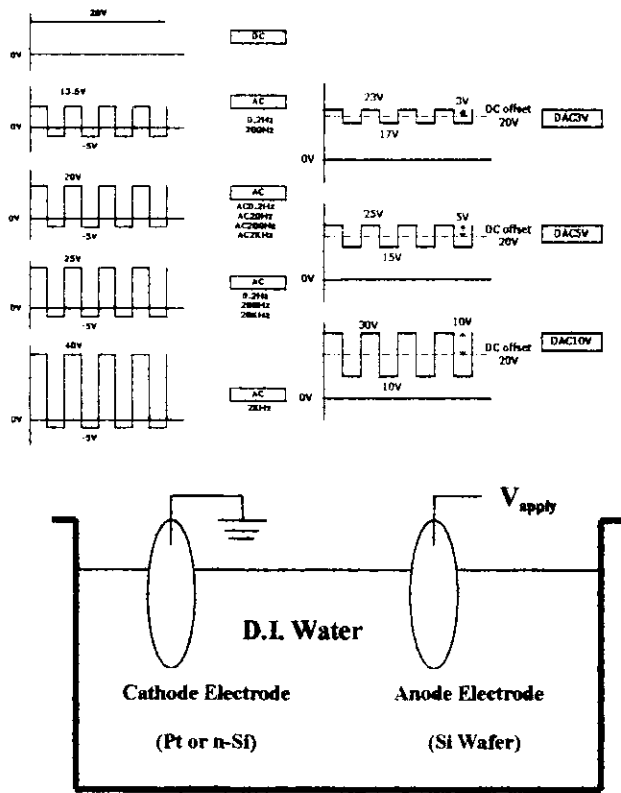


Fig. 1: Experimental setup for anodic oxidation.

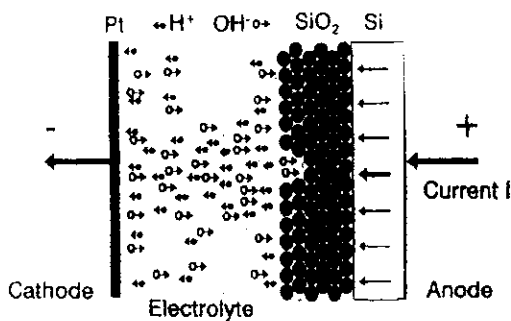


Fig. 2: Self-adjustment nature of anodic oxide.

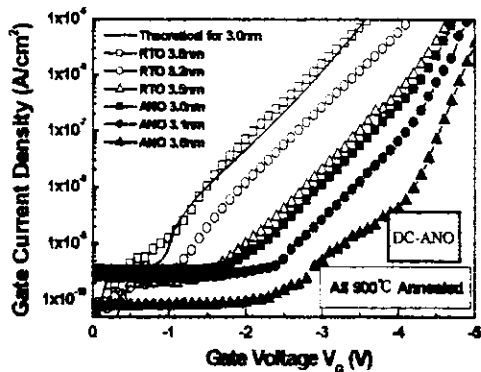
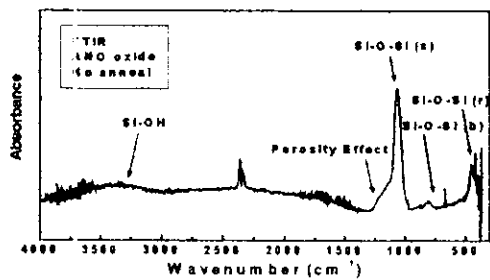
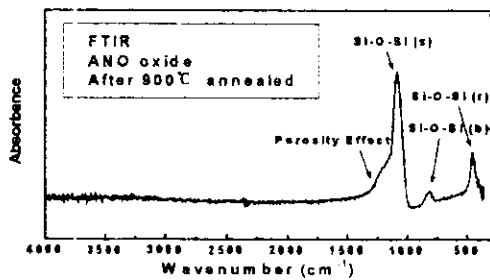


Fig. 3: J-V curves of DC-ANO and RTO oxides.



(a)



(b)

Fig. 4: FTIR spectrum of an anodic oxide (a) before and (b) after 900°C anneal.

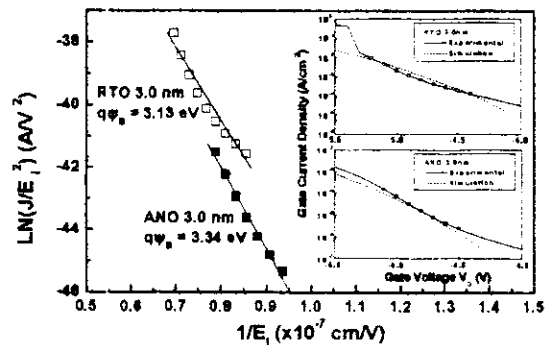


Fig. 5: FN plots of DC-ANO and RTO oxides.

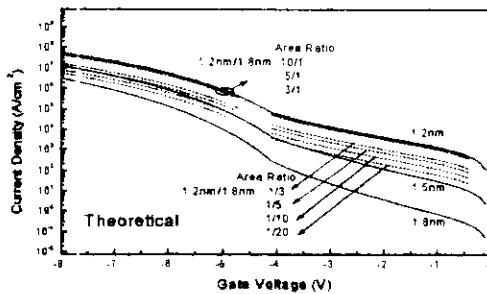
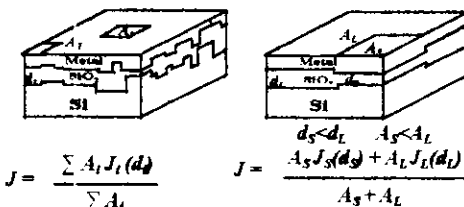


Fig. 6: Theoretical J-V curves of composite oxides.

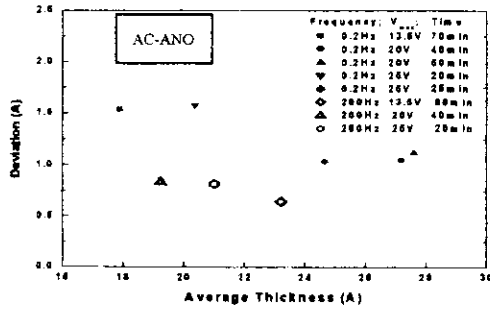


Fig.7: Effect of switching frequency on AC-ANO oxide thickness uniformity.

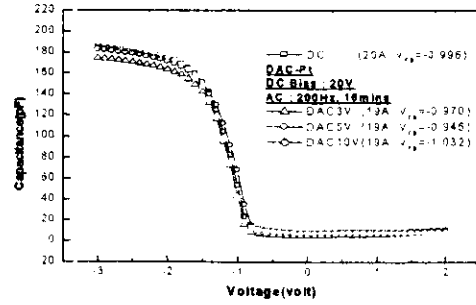


Fig.11: The C-V curves of DAC-ANO oxides.

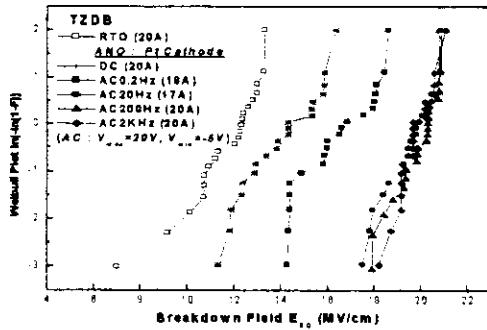


Fig.8: The Weibull plots of TZDB for AC-ANO, DC-ANO and RTO oxides.

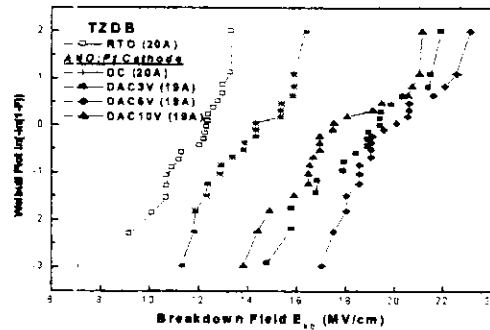


Fig.12: The Weibull plots of TZDB for DAC-ANO, DC-ANO, and RTO oxides.

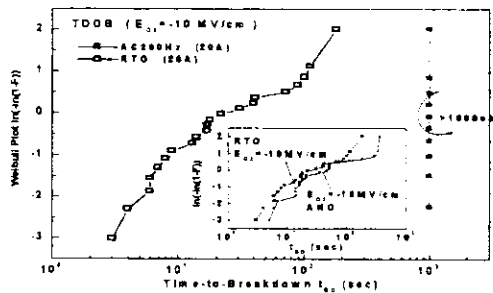


Fig.9: The Weibull plots of TDDB for AC-ANO and RTO oxides.

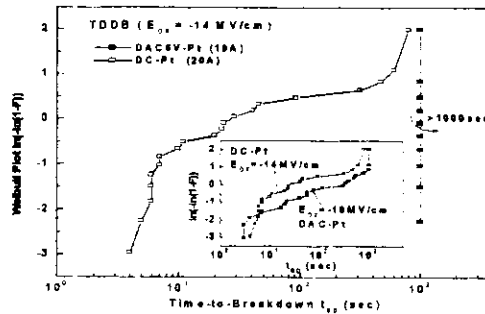


Fig.13: The Weibull plots of TDDB for DAC5V-ANO and DC-ANO oxides.

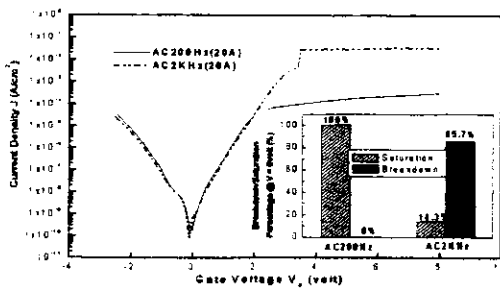


Fig.10: J-V curves and saturation/breakdown percentage at 6V for AC200Hz and AC2KHz -ANO oxides.

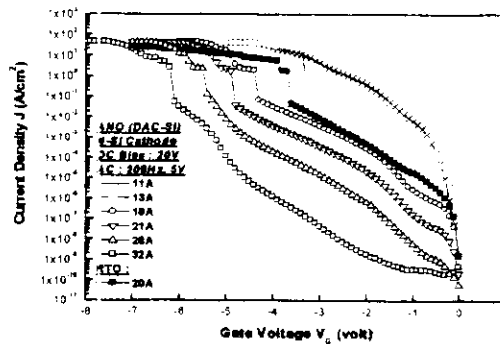


Fig.14: The J-V curves of DAC-Si and RTO oxides.

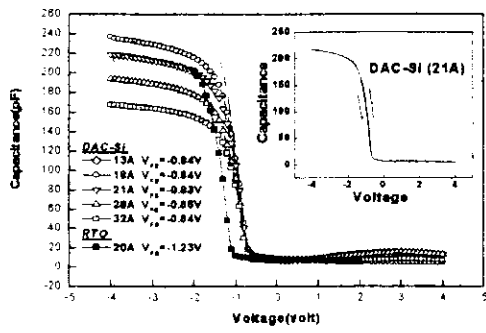


Fig.15: The C-V curves of DAC-Si and RTO oxides.

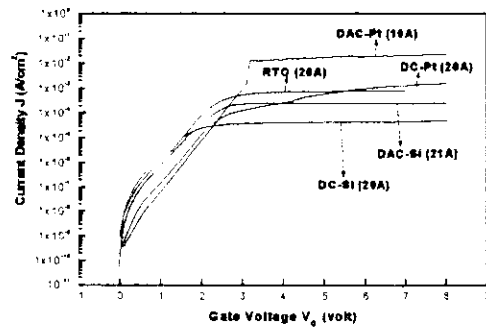


Fig.18: The positive bias J-V curves of DC-Pt, DAC-Pt, DC-Si, DAC-Si and RTO oxides.

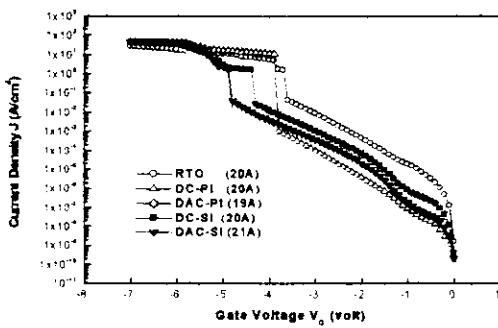


Fig.16: The J-V curves of DC-Pt, DAC-Pt, DC-Si, DAC-Si, and RTO oxides.

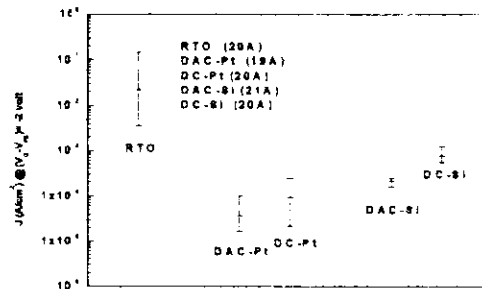
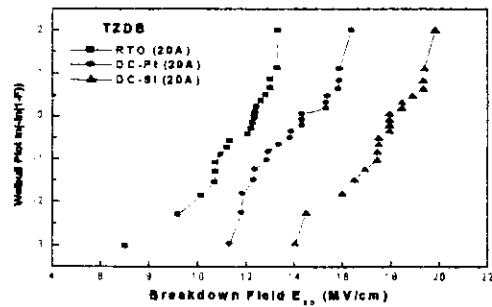
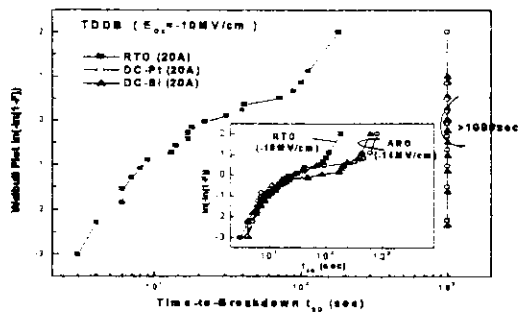


Fig.19: Variation of the leakage current for DC-Pt, DAC-Pt, DC-Si, DAC-Si and RTO oxides.



(a)



(b)

Fig.17: The Weibull plots of (a)TZDB and (b)TDDB for DC-Pt, DC-Si, and RTO oxides.

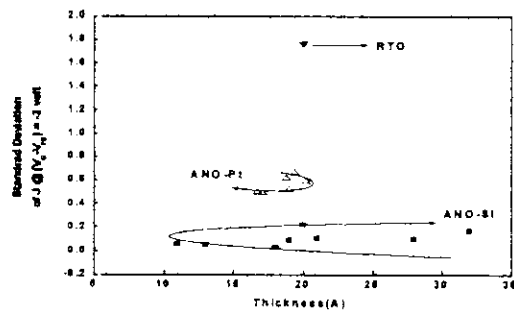


Fig.20: Current variation versus thickness for various ANO-Pt, ANO-Si, and RTO oxides.

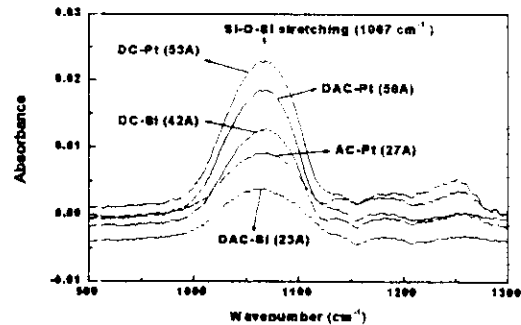


Fig.21. FTIR spectrum of various ANO oxides.