

Conducción electrónica en capas delgadas de SiO₂:N crecidas por oxidación térmica de silicio en N₂O

Arturo Morales Acevedo*, Guillermo Santana# y Eric Morales Tzompa
 Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
 Departamento de Ingeniería Eléctrica
 Av. IPN No. 2508, 07360 México, D. F.

Se realizaron crecimientos de películas delgadas de SiO₂:N mediante la oxidación de silicio en presencia de N₂O, a 900°, 1000° y 1100° C, y a 1 y 2 atmósferas de presión. Se muestra que el mecanismo de conducción que prevalece en estas películas para campos eléctricos intensos es la emisión térmica asistida por campo desde las trampas (mecanismo Poole-Frenkel), y no el tunelamiento directo o el de Fowler-Nordheim, como ocurre en óxidos de silicio crecidos térmicamente con espesores similares. Se argumenta que esto se debe a concentraciones de trampas que varían con la presión y temperatura de depósito, posiblemente como consecuencia de la cantidad y distribución del nitrógeno obtenido para los diferentes crecimientos.

Keywords: Dieléctricos; Óxidos y Oxinitruros de silicio; Estructuras MIS.

1. Introducción

Recientemente ha surgido un gran interés en los oxinitruros de silicio como materiales que pueden reemplazar al óxido de silicio convencional, particularmente en la compuerta de dispositivos MOSFET. La motivación es que, gracias a la incorporación de nitrógeno en el volumen y la interfaz de Si/SiO₂ se observa una mejoría de las características eléctricas del óxido: El nitrógeno actúa como una barrera efectiva para la difusión del boro desde compuertas de polisilicio tipo p; y por otro lado, el nitrógeno enlazado en la interfaz reduce grandemente la densidad de estados en la misma^{1,2,3}.

El comportamiento eléctrico de estos materiales ha sido vinculado a la concentración, distribución y tipo de enlace del nitrógeno en el volumen de las películas crecidas. Así, por ejemplo, a partir de análisis realizados por XPS y SIMS en diferentes películas de oxinitruros crecidas por técnicas convencionales, en hornos de paredes calientes y en presencia de N₂O puro, muchos autores han reportado que existe nitrógeno con bajas concentraciones (menores a 10%)^{2,3,4,5}.

Además, para películas crecidas en hornos de paredes calientes en presencia de N₂O puro, se ha encontrado por mediciones de XPS que se obtienen dos picos de energía asociados a N_{1s}, los cuales se encuentran a 397.6 y 399.8 eV, respectivamente^{5,6}. Estos picos se asocian a los enlaces del nitrógeno con oxígeno y con silicio. Los átomos de nitrógeno localizados en la interfaz, donde más abundan, se enlazan con 2 átomos de silicio y uno de oxígeno (Si₂=N-O), o con tres de silicio (Si₃N) los cuales tienen una alta energía de enlace (3.5 eV), por lo que son enlaces muy fuertes y estables. Por otro lado, los átomos de nitrógeno en el volumen tienden a enlazarse con dos átomos de oxígeno y uno de silicio (Si-N=O₂), cuya energía de enlace es más débil (1.7 eV). Este tipo de enlace es poco estable y puede dar origen a trampas de electrones. El resto de los enlaces formados dentro de la película son los de Si-Si, con energía del orden de 2.8 eV, el cual es también un enlace

débil y da origen a la migración de átomos de silicio, y los enlaces Si=O₂ con energía de enlace de 4.8 eV que son mucho más estables. También ha sido ampliamente reportado que los oxinitruros crecidos por oxidación térmica del silicio en presencia de N₂O, tiene mejores características eléctricas y de confiabilidad que otros, ya que al tener bajos niveles de nitrógeno, mantienen una constante dieléctrica parecida al del SiO₂ térmico pero se hacen resistentes a la difusión de boro^{2,3,4,5}.

Se ha comprobado que la incorporación de nitrógeno en las películas de oxinitruros, para los procesos que utilizan N₂O esta dado por las especies oxidantes del tipo NO, la cual es un producto de la disociación de la molécula N₂O^{6,7}. Las moléculas de N₂O de acuerdo a los cálculos realizados por Tobin et al.⁶ se disocia en NO (4.7 %), N₂ (64.3 %) y O₂ (31 %). Estas moléculas actúan en competencia, ya que mientras el NO incorpora nitrógeno, el O₂ continúa la oxidación por reacción con el sustrato de silicio y el N₂ reduce la presión parcial de las especies nitridentes. Es importante notar que para lograr la incorporación de nitrógeno se necesitan altas temperaturas (> 850 °C) ya que la presión parcial de NO depende fuertemente de la presión y la temperatura a la que se realiza el crecimiento⁷. En este trabajo estudiamos las características del transporte de carga eléctrica en películas de oxinitruros crecidas térmicamente en presencia de N₂O a diferentes temperaturas y presiones. En películas ultradelgadas (≤ 10 nm) de óxido de silicio puro, típicamente el transporte eléctrico es por tunelamiento directo o de Fowler-Nordheim, mientras que, como demostraremos aquí, gracias a la incorporación de nitrógeno en las películas crecidas de SiO₂:N, la conducción eléctrica es fundamentalmente debida a efecto Poole-Frenkel⁸. Además, en este trabajo se estudia la dependencia del campo eléctrico crítico (a partir del cual hay fuerte conducción eléctrica a través del dieléctrico) con la temperatura y la presión. También estudiamos la dependencia de la profundidad de la barrera de las trampas dentro de las capas, en función de las condiciones de

*amorales@gasparin.solar.cinvestav.mx

Dirección permanente: IMRE-Universidad de la Habana, Cuba.

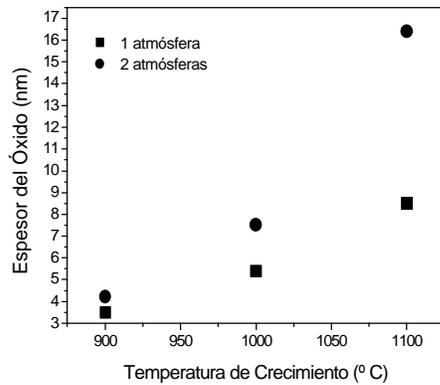


Figura 1. Espesores de los óxidos crecidos en diferentes condiciones.

crecimiento, y asociadas al nitrógeno incorporado en las mismas.

2. Detalles experimentales

En todos los experimentos se utilizaron obleas de silicio tipo p con orientación (100) y resistividad de 20-30 Ω-cm, a las cuales se les realizó un proceso de limpieza tipo RCA, y por último una inmersión en HF al 10% para eliminar el óxido de la superficie, antes de introducir las al horno para el crecimiento de las capas de oxinitruro de silicio. Posteriormente se realizó el proceso de oxidación en ambiente de N₂O puro (99.9999) para obtener los óxidos de silicio nitridados. Las temperaturas de crecimiento fueron de 900 °C, 1000 °C y 1100 °C a 1 y 2 atmósferas del N₂O para cada temperatura. En todos los casos, el flujo fue de 1 slm durante 20 minutos. Los espesores de las películas fueron medidos por elipsometría usando un elipsómetro Gaertner con láser de He-Ne. En la tabla 1 aparecen las condiciones de crecimiento de cada película además del espesor que se midió para cada una de ellas.

En la figura 1 se muestran los espesores de las películas de oxinitruros obtenidas bajo las condiciones señaladas en la tabla 1. Se puede apreciar la influencia de la temperatura y de la presión en los espesores de las diferentes películas crecidas confirmando lo obtenido por Tobin, Ellis y Morales-Acevedo^{6,7,9,10}. Lo anterior confirma el efecto de la temperatura y de la presión sobre la formación de las especies oxidantes y nitridantes, lo cual implica que habrá diferentes distribuciones y contenido de nitrógeno a lo largo de las películas crecidas, así como diferentes tipos de enlaces

Así que esperamos que las películas tengan características eléctricas diferentes en función del espesor y condiciones de crecimiento, pues en las películas más delgadas el nitrógeno se encuentra fundamentalmente en la interfaz, posiblemente formando enlaces estables, disminuyendo la presencia de trampas. Mientras que las capas más gruesas tendrán nitrógeno en la interfaz, pero también a lo largo de la película, formando enlaces menos estables que pueden causar trampas en el volumen del

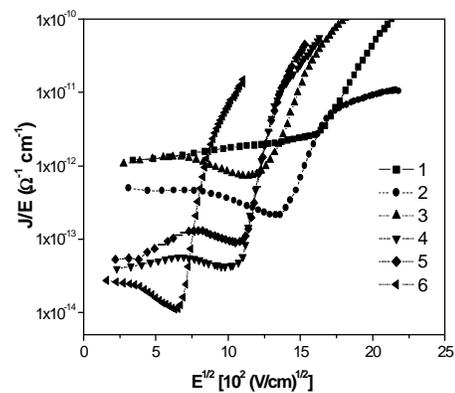


Figura 2. J/E en función de E^{1/2} a temperatura ambiente para diferentes condiciones de crecimiento.

dieléctrico. Se procedió a realizar dispositivos MIS con compuertas de aluminio circulares con un área de 2.3 x 10⁻³ cm², y también se utilizó aluminio para el contacto posterior de estos capacitores. Se realizaron mediciones I-V en oscuridad para diferentes temperaturas, en un rango desde 173 hasta 383 °K. A todas las muestras se les polarizó negativamente, es decir, se aplicó un voltaje negativo a la compuerta, barriendo de 0 a -2 Volts, en la cual se presenta acumulación en la superficie del semiconductor. También se realizaron mediciones con polaridad opuesta para comprobar que ambas curvas eran bastantes simétricas de forma que la conducción eléctrica estaba limitada por el dieléctrico y no por las interfaces metal-óxido-semiconductor. Debe notarse que en dispositivos similares, con óxido de silicio como dieléctrico, se han reportados alturas de barreras para Al/SiO₂ de 2.74 eV y de 3.06 eV para Si/SiO₂⁴.

3. Modelo para el transporte de carga

Según el modelo de Poole-Frenkel, el comportamiento de la corriente a través de un dieléctrico (que contiene trampas donadoras), en función del campo eléctrico está dada por la siguiente expresión⁸:

$$J = em_0 \exp\left[-\frac{(\Phi_{PF} - bE^{1/2})}{rkT}\right] E \tag{1}$$

en donde Φ_{PF} es la profundidad de la barrera para los electrones en las trampas, $bE^{1/2} = \left(\frac{e^3}{pe_0\epsilon}\right)^{1/2} E^{1/2}$ es la disminución de la barrera debida al campo eléctrico E, y es lo que causa la emisión Poole-Frenkel; n₀ es la densidad efectiva de electrones que está disponible en las trampas a la temperatura T; k es la constante de Boltzman, r es un parámetro que depende de la posición del nivel de Fermi, es decir, del grado de compensación de las trampas donadoras por trampasceptoras, y típicamente se ha reportado en el rango entre 1 y 2. La ecuación anterior se puede re-escribir como:

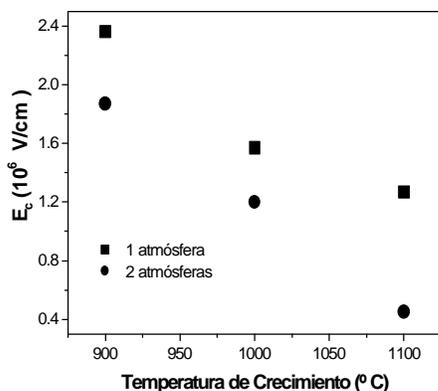


Figura 3. Comportamiento del campo eléctrico crítico como función de las condiciones de crecimiento.

$$J/E = s(E) = s_0 \exp\left(\frac{bE^{1/2}}{rkT}\right) \quad (2)$$

en donde

$$s_0 = s_{00} \exp\left(-\frac{\Phi_{PF}}{rkT}\right) \quad (3)$$

Si suponemos una pequeña dependencia con la temperatura para la movilidad de portadores en el dieléctrico, σ_{00} será casi constante con la temperatura.

Por lo tanto, para una temperatura dada, en la región lineal del gráfico de $\log(J/E)$ vs $E^{1/2}$, podemos asociar la pendiente a β/rkT , mientras que la intercepción con el eje vertical (y) será proporcional a $\log(\sigma_0)$. Luego, a partir de la pendiente de $\log(\sigma_0)$ vs $1/kT$ podemos determinar el valor de Φ_{PF}/r , de forma que la profundidad de la barrera será conocida, una vez que r se conozca. En todos los casos asumimos $\epsilon = 3.9$, ya que la cantidad de nitrógeno esperada en la películas es relativamente pequeña. Esto se verificó midiendo el índice de refracción por elipsometría ($n \cong 1.46$) y con espectroscopia de absorción en el infra-rojo, correspondiendo fundamentalmente a espectros de óxido de silicio¹¹.

En la figura 2 se muestran las curvas de corriente contra raíz cuadrada del campo eléctrico en las estructuras MIS medidas a temperatura ambiente.

Se puede observar que los dispositivos con dieléctrico crecido a 1 atmósfera (1, 3, y 5) presentan un campo crítico

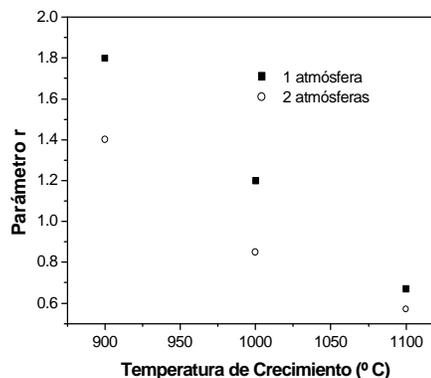


Figura 4. Comportamiento del parámetro r para diferentes condiciones de crecimiento.

(a partir del cual una pequeña variación de campo produce una gran variación de la corriente) mayor que aquellos con dieléctrico obtenido a 2 atmósferas (2, 4 y 6). Por ejemplo, las películas crecidas a 1 atm y 900 °C tienen un campo crítico del orden de 2.4×10^6 V/cm, mientras que las crecidas a 2 atm y 1100 °C tienen valores de campo crítico de 4.5×10^5 V/cm. Lo anterior se puede apreciar en la figura 3. Esta diferencia puede estar relacionada con el aumento de la cantidad de nitrógeno incorporado en el volumen del óxido.

Como se puede ver en la figura 4, los valores de r calculados a partir de las pendientes en las zonas rectas de la figura 2, arriba del campo crítico, las películas crecidas van desde materiales poco compensados $r \cong 2$ (cuando la concentración de niveles aceptores es pequeña comparada a la concentración de donadores y de electrones libres en la banda de conducción) hasta materiales con fuerte compensación con $r \leq 1$ (la concentración de electrones es pequeña comparada a la concentración de aceptores y donadores).

Este resultado indica que el contenido de nitrógeno está variando con la presión y con la temperatura, lo que provoca un corrimiento en el nivel de Fermi dentro del óxido, siendo la conducción eléctrica en estos materiales principalmente por efecto Poole-Frenkel, y no por tunelamiento Fowler-Nordheim o directo como es común para óxidos térmicos de silicio con espesores ultra-finos.

Tabla 1. Condiciones de Crecimiento

Película	Presión (atm)	Temperatura (° C)	Espesor (nm)
1	1	900	3.5
2	2	900	4.2
3	1	1000	5.4
4	2	1000	7.5
5	1	1100	8.5
6	2	1100	16.4

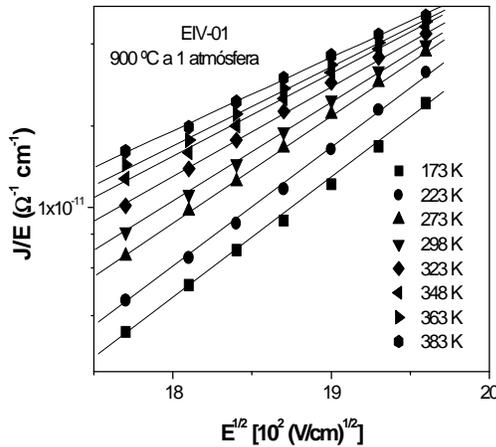


Figura 5. Comportamiento Poole-Frenkel para la muestra 1.

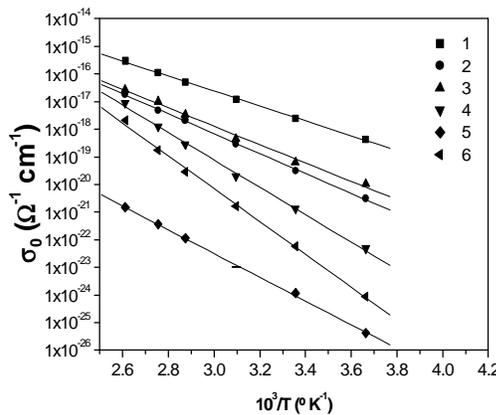


Figura 6. Dependencia de σ_0 con el inverso de la temperatura para los diferentes dispositivos.

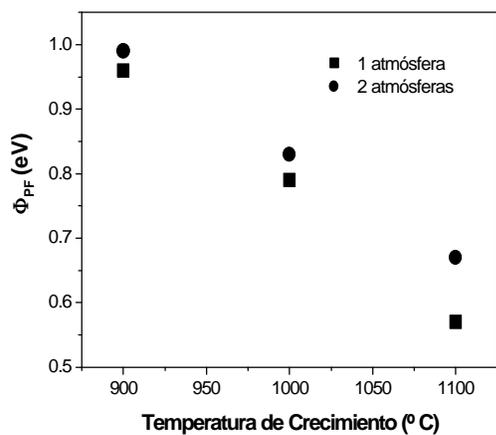


Figura 7. Dependencia de la profundidad de barrera Φ_{PF} en función de la temperatura y presión de crecimiento.

4. Profundidad de la barrera obtenida a partir de la dependencia con la temperatura

Se realizaron mediciones I-V en función de la temperatura para poder determinar la profundidad de la barrera de potencial en las trampas. El procedimiento delineado anteriormente se muestra en la figura 5 para la muestra 1 como un ejemplo, en donde σ_0 se determinó a partir de las intercepciones de las líneas rectas ajustadas a $\log(J/E)$ vs $E^{1/2}$, para cada temperatura. Luego el valor de la profundidad de la barrera Φ_{PF}/r se puede determinar de la pendiente de $\log(\sigma_0)$ vs $1/kT$.

En la figura 6 se muestran las curvas de $\log(\sigma_0)$ vs $1/T$ para los diferentes dispositivos bajo estudio, mostrando que para temperaturas arriba de 273° K el comportamiento es lineal como se esperaba.

En la figura 7 se muestran los valores obtenidos para Φ_{PF} en función de la temperatura y la presión de depósito, obtenidos a partir de las pendientes de la figura 6. Es importante notar cómo disminuyen los valores de las profundidades de las barreras de potencial con la temperatura y con la presión de crecimiento; los valores están entre 0.5 y 1 eV. De nuevo, estos diferentes valores podrían deberse a la diferente cantidad y tipo de enlace que forma el nitrógeno con el silicio y el oxígeno dentro de las capas.

Todo lo anterior demuestra que la conducción en este tipo de materiales es por efecto Poole-Frenkel, es decir, por la emisión de electrones desde trampas con un nivel de energía cercano a la banda de conducción entre 0.5 y 1 eV. En general, podemos decir que las capas con mayor calidad son aquellas crecidas a baja temperatura y presión, ya que dan campos eléctricos críticos mayores, una profundidad de barrera mayor y menos donadores compensados por niveles aceptores que aquellas crecidas a altas temperaturas y presiones.

5. Conclusiones

Se comprobó que para películas ultradelgadas de SiO₂:N crecidas térmicamente en N₂O puro, el mecanismo de conducción que prevalece para altos campos y altas temperaturas es la conducción por emisión térmica desde trampas asistida por campo eléctrico (efecto Poole-Frenkel). Esto es diferente al óxido de silicio crecido térmicamente en presencia de O₂, en donde el tunelamiento directo o de Fowler-Nordheim es el mecanismo de conducción que predomina. También se mostró que la temperatura y la presión de crecimiento tienen un efecto en la posición del nivel Fermi y la profundidad de la barrera asociados posiblemente al cambio en la concentración, la distribución y el tipo de enlace del nitrógeno con silicio y oxígeno a lo largo de las películas crecidas, creando con esto un rango de niveles de trampa desde 0.5 hasta 1 eV por debajo de la banda de conducción.

Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado parcialmente por CONACyT mediante el proyecto G32044-A.

Referencias

- [1] M. Bhat, L. K. Han, J. Yan and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. 66 (10), 1225-1227 (1995).
- [2] E. C. Carr, K. A. Ellis and R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 66 (12), 1492-1494 (1995).
- [3] C. Gerardi, R. Zonca, B. Crivelli and M. Alessandri, J. Electrochem. Soc. 146 (8), 3058-3064 (2000).
- [4] Z. A. Weinberg, J. Appl. Phys. 53 (7), 5052-5056 (1982).
- [5] A. Teramoto, H. Umeda, H. Tamura, Y. Nishida, H. Sayama, K. Terada, K. Kawase; Y. Ohno and A. Shigetomi, J. Electrochem. Soc. 147 (5), 1888-1892 (2000).
- [6] Ph. Tobin, Y. Okada, S. A. Ajuro, V. Lakhtia, W. A. Fiel and R. I. Hegde, J. Apply. Phys. 75, 1811-1816 (1994).
- [7] K. A. Ellis and R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. 68 (12), 1696-1698 (1996).
- [8] J. R. Yeagan and H. L. Taylor, J. Appl. Phys 39 (12), 5600-5604 (1968).
- [9] Arturo Morales-Acevedo, Guillermo Santana and Jesús Carrillo-López, J. Electrochem. Soc. 148 (10), F200-F202 (2001).
- [10] Marco A. García-Hurtado, Arturo Morales-Acevedo and Jesús Carrillo-López, J. Electrochem. Soc. 149 (7), F73-F75 (2002).
- [11] G. Francisco Pérez-Sánchez y Arturo Morales-Acevedo, "Caracterización por Espectroscopia en el Infrarrojo de Óxidos de Silicio Depositados en Ambiente de N₂O", Enviado a Superficies y Vacío.