

## Estudio de las propiedades eléctricas de películas de óxido de silicio crecidas térmicamente en ambiente de óxido nítrico

Adán Luna –Flores<sup>1</sup>

Fac. de Ing. Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.  
18 Sur y Av. San Claudio, C. U., C. P. 72570 Puebla, Pue.

Jesús Carrillo–López<sup>2</sup>

<sup>+</sup>Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores del ICUAP.  
14 Sur y Av. San Claudio, C. U., Puebla, Pue.

Arturo Morales–Acevedo<sup>3</sup>

Departamento de Ing. Eléctrica del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN.  
Avenida IPN No. 2508, C. P. 07360 México, D. F.

En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades dieléctricas de óxido de silicio nitrado ( $\text{SiO}_2\text{:N}$ ) y en la interfaz silicio /  $\text{SiO}_2\text{:N}$ . Las capas dieléctricas de  $\text{SiO}_2\text{:N}$  se depositaron térmicamente en un ambiente de óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ), variando la presión y temperatura en un rango de 1 a 3 atm y de 1000 a 1150 °C, respectivamente. También se hace una comparación entre las películas de  $\text{SiO}_2\text{:N}$  y  $\text{SiO}_2$  depositado térmicamente en un ambiente de oxígeno seco a 1000 °C y 1 atm de presión. La caracterización se hizo utilizando dispositivos MIS mediante: (1) mediciones Capacitancia–Voltaje (C–V) a alta frecuencia, cuantificando la densidad de estados en la interfaz; (2) la obtención del campo eléctrico crítico, utilizando la técnica de rompimiento con rampa de voltaje (TZDB), y (3) la determinación de la carga a la ruptura ( $Q_{\text{BD}}$ ), mediante la técnica de esfuerzo con corriente constante (TDDB–I). Los resultados obtenidos nos indican que el  $\text{SiO}_2\text{:N}$  presenta mejores propiedades dieléctricas que el  $\text{SiO}_2$  térmico, principalmente en lo que a pasivación superficial del silicio se refiere.

In this work, a study on the dielectric characteristics of nitrated silicon oxide films ( $\text{SiO}_2\text{:N}$ ) and at the Si /  $\text{SiO}_2\text{:N}$  interface is presented. The dielectric films were thermally deposited in  $\text{N}_2\text{O}$  ambient with pressures in the range from 1 to 3 atm and temperatures from 1000 to 1150 °C. A comparison between  $\text{SiO}_2\text{:N}$  and  $\text{SiO}_2$  films thermally-deposited in oxygen ambient at 1 atm and 1000 °C is also presented. The electric characterization was made with MIS devices by means of: (1) C–V measurements at high frequencies, with density interfacial traps quantification; (2) measurements of the critical electric field by Ramped Voltage Breakdown (TZDB) technique; (3) determination of the charge to breakdown ( $Q_{\text{BD}}$ ) by Constant Current Stress (TDDB–I) measurements. The results indicate that  $\text{SiO}_2\text{:N}$  films have better dielectric characteristics when compared to  $\text{SiO}_2$  films, mainly those characteristics related to silicon surface passivation.

**Keywords:** Oxidos nitrados; Estados superficiales; Método Terman; Campo crítico; Carga a la ruptura

### 1. Introducción

Actualmente, los problemas que presentan las películas de óxido de silicio térmico ( $\text{SiO}_2$ ) en la fabricación de dispositivos metal–aislante–semiconductor (MIS) con espesores nanométricos son bien conocidos. Problemas como son: aumento en las corrientes de fuga [1], degradación por electrones calientes y disminución en la integridad del óxido. En el caso de dispositivos MOSFET, se tiene la difusión de boro desde la compuerta al semiconductor a través del óxido [2], entre otros.

En los últimos años ha llamado la atención un nuevo tipo de películas dieléctricas que puede sustituir al  $\text{SiO}_2$  en aplicaciones donde se requieren películas delgadas (menores que 100 Å). Este tipo de películas corresponde al oxinitruro de silicio ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ). Existen varios métodos para su fabricación [3]. Entre ellos están el depósito mediante LPCVD (depósito químico en fase vapor a baja presión) y la oxinitridación térmica en ambiente de óxido nítrico

( $\text{N}_2\text{O}$ ), o bien de óxido nítrico (NO). La oxinitridación térmica en ambiente de  $\text{N}_2\text{O}$ , o de NO, tiene la ventaja sobre el depósito en LPCVD, en que está libre de H el cual es un generador de trampas en la interfaz [4], además de que se tiene un mejor control en el crecimiento de las películas debido a su lenta razón de crecimiento. Se ha reportado que en el crecimiento de películas de oxinitruro de silicio mediante la oxinitridación térmica, la incorporación de nitrógeno a la capa de  $\text{SiO}_2$  es menor en comparación con otras técnicas de crecimiento, por lo que se considera que la capa obtenida es una película de  $\text{SiO}_2$  contaminada con nitrógeno ( $\text{SiO}_2\text{:N}$ ) [5]. Se han realizado varios trabajos sobre estas películas con el fin de obtener información acerca de sus propiedades, considerando variaciones de temperatura a presión constante [6-11].

En este trabajo se muestra y analiza el comportamiento de las propiedades dieléctricas de las películas de  $\text{SiO}_2\text{:N}$ , al variar la presión y temperatura en los rangos de 1 a 3 atm y de 1000 a 1150 °C, respectivamente.

<sup>1</sup>adanluna@siu.buap.mx

<sup>2</sup>jecarril@siu.buap.mx

<sup>3</sup>amorales@gasparin.solar.cinvestav.mx

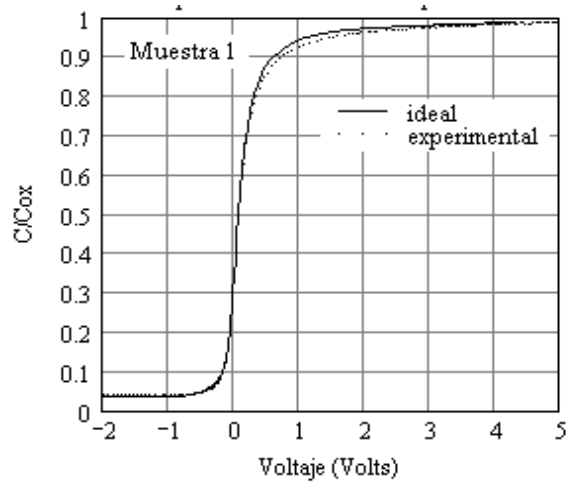


Figura 1. Comparación entre las curvas C-V experimental e ideal para las muestras de SiO<sub>2</sub>:N.

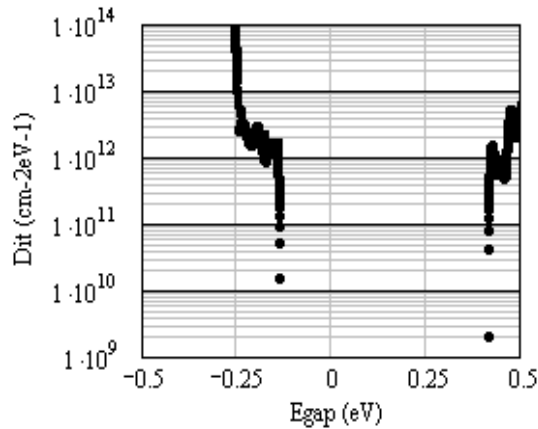


Figura 2. Gráfica de densidad de estados ( $D_{it}$ ) contra la energía de la banda prohibida del silicio ( $E_{gap}$ ), para las películas de SiO<sub>2</sub>:N.

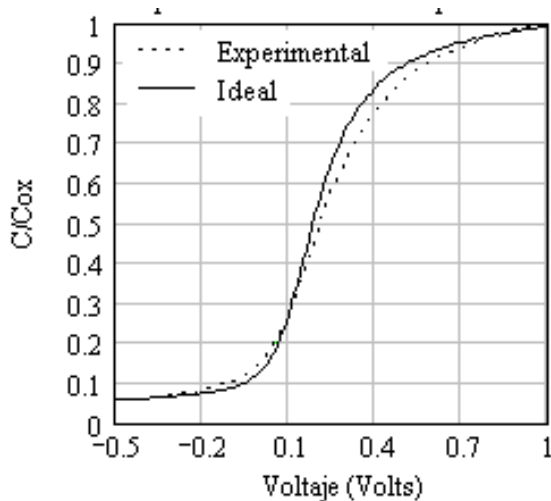


Figura 3. Comparación entre las curvas C-V experimental e ideal para las muestras de SiO<sub>2</sub> térmico.

## 2. Parte Experimental

Para la fabricación de las estructuras MIS se utilizaron obleas de silicio tipo n con orientación (100) y una resistividad de 1 a 5  $\Omega$ -cm. Antes de depositar las películas de SiO<sub>2</sub>:N las obleas pasaron por un proceso de limpieza RCA I y RCA II estándar. Las obleas se oxidaron en un horno horizontal en un ambiente de N<sub>2</sub>O a razón de 1 lt/min. El planteamiento de los depósitos se muestra en la tabla 1.

El control de la presión en la cámara de oxidación se logró con la ayuda de un manómetro situado a la salida del horno, con lo cual se pudo registrar la presión del gas oxidante. Una vez obtenidas las películas, se depositó aluminio por ambas caras de la oblea. Se definió la geometría de los dispositivos mediante ataque de aluminio con una solución de ácido fosfórico. Finalmente se empleó un tratamiento térmico en una mezcla de Hidrógeno y Nitrógeno (40:60) a una temperatura de 450 °C por 30 min. El área de los dispositivos empleados es de  $1 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>.

Para cuantificar la densidad de estados, ( $D_{it}$ ), en la interfaz SiO<sub>2</sub>:N/Si, se utilizaron curvas Capacitancia-Voltaje (C-V) a alta frecuencia usando como herramienta analítica el método Terman y el uso de un programa en MathCad desarrollado en el CIDS-ICUAP [12]. El equipo utilizado fue un capacitómetro Boonton 7200.

Para la determinación del campo crítico se utilizó la técnica de rompimiento mediante rampa de voltaje (TZDB). La rampa de voltaje utilizada fue de 0.2 V/seg. En este método, conforme el voltaje en el dispositivo aumenta, también lo hace la corriente que pasa a través de él. El límite de corriente se determina de acuerdo al espesor de los óxidos. En este experimento, para definir el campo crítico, se tomó  $1 \times 10^{-6}$  A, como corriente máxima.

Mediante la técnica de rompimiento a una corriente constante (TDDB-I) se determinó la carga a la ruptura ( $Q_{BD}$ ) usando una corriente de  $1 \times 10^{-6}$  A.

## 3. Resultados

Entre los primeros resultado obtenidos se tiene el espesor de las películas, el cual se muestra en la tabla 2, así como también los tiempos empleados para cada depósito. El espesor se obtuvo mediante elipsometría, tomando como índice de refracción el del SiO<sub>2</sub> (1.46) para las películas de SiO<sub>2</sub>:N, ya que la cantidad de nitrógeno que se incorpora a la película de óxido térmico es muy pequeña y no afecta las características ópticas del dispositivo, pero sí se ven afectadas las características de la interfaz SiO<sub>2</sub>:N/Si, como se verá más adelante. Esta suposición se comprobó al observar que los espesores medidos por elipsometría, de esta manera, coincidieron con las mediciones hechas por medio de un perfilómetro.

En la tabla 2 podemos ver que para la película de SiO<sub>2</sub> crecida en N<sub>2</sub>O, la razón de crecimiento es menor, si la comparamos con la razón de crecimiento de la película de

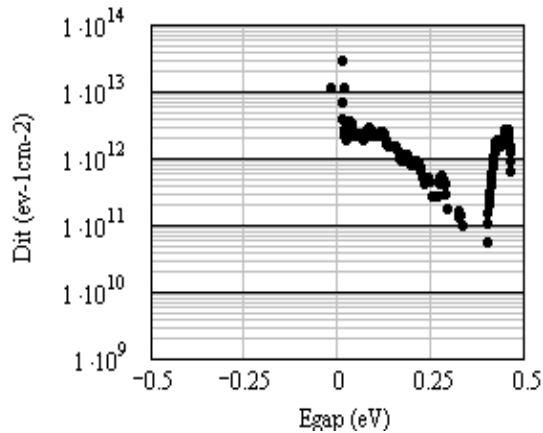


Figura 4. Gráfica de densidad de estados ( $D_{it}$ ) contra la energía de la banda prohibida del silicio ( $E_{gap}$ ), para las películas de  $\text{SiO}_2$  térmico.

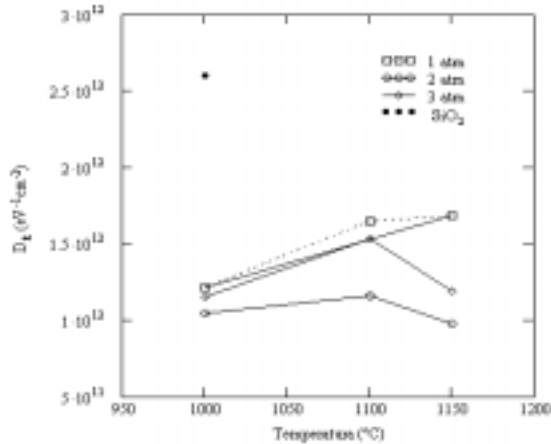


Figura 5. Densidad de estados ( $D_{it}$ ) en la cola de la de la banda de conducción dentro de la banda prohibida para las películas de  $\text{SiO}_2$ :N y  $\text{SiO}_2$  térmico.

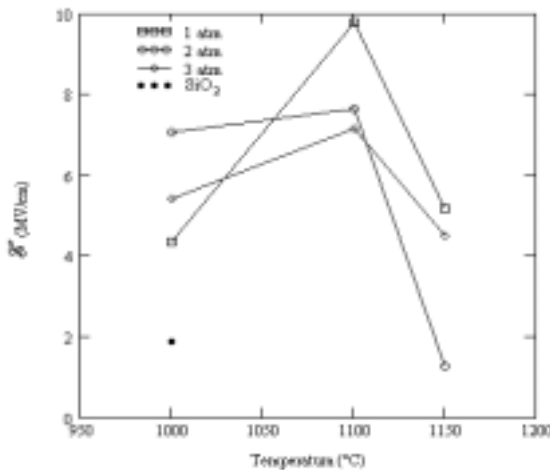


Figura 6. Valores promedio para el campo de los dispositivos fabricados con  $\text{SiO}_2$ :N. También se presenta el valor promedio para las películas de  $\text{SiO}_2$ .

$\text{SiO}_2$ . Esto también ha sido reportado [13] y está asociado a la mayor energía de activación para la difusión de la especie oxidante en el primer caso [14].

En la figura 1 se presenta la curva C-V de la muestra 1 obtenida mediante mediciones a alta frecuencia (denominada curva experimental), y la curva C-V ideal correspondiente. Cabe señalar que para todas las muestras de  $\text{SiO}_2$ :N se obtuvieron curvas similares. Como lo podemos apreciar en esta figura, existe muy poca diferencia entre ambas curvas (experimental e ideal), por lo que esperaríamos una densidad de estados muy baja.

Mediante el método de Terman se cuantificó la densidad de estados en la interfaz, empleando la ecuación:

$$D_{it} = \frac{C_{ox}}{q} \left( \frac{dV_G}{d\phi_s} - 1 \right) - \frac{C_s}{q} \tag{1}$$

donde  $D_{it}$  es la densidad de estados en la interfaz, en unidades de  $\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ,  $C_{ox}$  es la capacitancia del óxido por unidad de área,  $\text{Fcm}^{-2}$ ,  $q$  es la carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $V_G$  es el voltaje aplicado en la compuerta,  $\phi_s$  es el potencial superficial, y  $C_s$  es la capacitancia del semiconductor en  $\text{Fcm}^{-2}$ . Podemos obtener una gráfica de la densidad de estados contra la energía de la banda prohibida del semiconductor. Esta gráfica se muestra en la figura 2 para el caso de las películas de  $\text{SiO}_2$ :N, donde se aprecia claramente que a la mitad de la energía de la banda prohibida la densidad de estados es muy baja. El hecho de que no se observen puntos en esta región es porque nos encontramos en el límite de precisión del método, ya que éste es adecuado para densidades de estados del orden de  $10^{10} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$  o mayores.

La comparación entre las curvas C-V ideal y experimental para el  $\text{SiO}_2$  térmico se muestra en la figura 3. Para las películas de  $\text{SiO}_2$  térmico la diferencia entre las curvas C-V es notoriamente mayor que para las películas de  $\text{SiO}_2$ :N, lo que se ve reflejado en una densidad de estados mayor.

En la figura 4 se muestra la gráfica de densidad de estados en la interfaz contra la energía de la banda prohibida. A diferencia de las películas de  $\text{SiO}_2$ :N, para las películas de  $\text{SiO}_2$  térmico se pudieron hallar puntos cerca de la mitad de la energía de la banda prohibida.

Debido a que no se puede cuantificar la densidad de estados en la mitad de la banda prohibida para el caso de las películas de  $\text{SiO}_2$ :N, para efectos de comparación, se cuantifica la densidad de estados en la cola de la banda de conducción (energías positivas) dentro de la banda prohibida. Esto se efectuó tanto para las películas de  $\text{SiO}_2$ :N como para las películas de  $\text{SiO}_2$ , sin olvidar que en una curva típica de densidad de estados, la densidad de estados es menor a la mitad de la banda prohibida, que en las colas de las bandas de valencia y de conducción. El promedio de los valores obtenidos en la cola de la banda de conducción se presenta en la figura 5.

En la figura 5, se observa claramente el efecto pasivante que tiene la incorporación de nitrógeno a la capa de  $\text{SiO}_2$ , ya que a la misma temperatura, las películas de  $\text{SiO}_2$ :N

**Tabla 1.** Planteamiento de los depósitos de SiO<sub>2</sub>:N y SiO<sub>2</sub>.

Muestra	Temperatura (°C)	Presión (atm)
1	1000	1
2		2
3		3
4	1100	1
5		2
6		3
7	1150	1
8		2
9		3
SiO <sub>2</sub>	1000	1

exhiben una menor densidad de estados que las películas de SiO<sub>2</sub> térmico, sin importar la presión empleada.

También en la figura 5 observamos que se presenta una temperatura crítica, la cual es de 1100 °C, donde la densidad de estados presenta un máximo, que es independiente de la presión. Cabe aclarar el hecho de que para el caso de la muestra que corresponde a la temperatura de 1100 °C con 1 atmósfera (muestra 4), no se obtuvieron las mediciones suficientes para obtener un promedio confiable, sin embargo el comportamiento que se espera bajo estas condiciones es el de la línea punteada que se indica.

La figura 6 nos muestra la gráfica de campo crítico para los dispositivos MIS fabricados con las películas de SiO<sub>2</sub>:N y también se hace la comparación con los dispositivos fabricados con películas de SiO<sub>2</sub> térmico.

Cabe mencionar que para efectos de comparación, se fabricaron dispositivos con SiO<sub>2</sub> térmico crecidos en el mismo sistema, por lo que las características eléctricas obtenidas no necesariamente son características típicas. Sin embargo, se esperaría un comportamiento similar al comparar las características típicas de un óxido térmico con aquellas para películas de SiO<sub>2</sub>:N crecidas en el mismo sistema. Al comparar el valor del campo crítico entre los dispositivos, aquellos fabricados con películas de SiO<sub>2</sub> térmico se ven ampliamente superados por los dispositivos fabricados con películas de SiO<sub>2</sub>:N, sin importar la presión empleada para el crecimiento de dichas películas. A la temperatura de 1100 °C es donde el campo crítico tiene un máximo para las curvas de 1, 2 y 3 atmósferas de depósito de SiO<sub>2</sub>:N. Otro hecho importante es que se pueden alcanzar campos eléctricos críticos de hasta 9 MV/cm si se depositan películas de SiO<sub>2</sub>:N a una temperatura de 1100 °C y 1 atmósfera de presión.

En la figura 7 se muestra la gráfica de carga a la ruptura obtenida mediante la técnica de rompimiento a corriente constante. Al observar el comportamiento que tiene la curva correspondiente a 1 atmósfera, conforme aumenta la temperatura, vemos que la carga a la ruptura disminuye. Este comportamiento ha sido observado también por G. W. Yoon *et al* [15], pero, al aumentar la presión el comportamiento cambia. Así, para las curvas a 2 y 3 atmósferas, la carga a la ruptura presenta un máximo a la

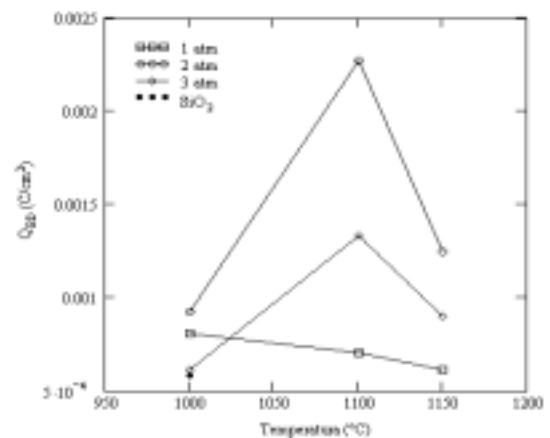
**Tabla 2.** Tiempos de oxidación utilizados para obtener espesores alrededor de 100 Å dentro de diferentes condiciones.

Muestra	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Espesor (Å)	Tiempo (min)
1	1000	1	89	90
2		2	87	30
3		3	89	21
4	1100	1	98	19
5		2	85	7
6		3	78	4
7	1150	1	105	9
8		2	139	3
9		3	93	2
SiO <sub>2</sub>	1000	1	127	7

temperatura de 1100 °C. Cuando comparamos los valores de carga a la ruptura de las películas depositadas a la misma temperatura, nuevamente, los dispositivos fabricados con películas de SiO<sub>2</sub> térmico se ven superados por aquellos fabricados con SiO<sub>2</sub>:N independientemente de la presión de depósito.

#### 4. Conclusiones

Al incorporarse nitrógeno a la película de SiO<sub>2</sub> durante su crecimiento, la razón de depósito de la película disminuye considerablemente, lo que hace posible que se tenga un mejor control en el crecimiento de películas nanométricas. Es de suponerse que la incorporación de nitrógeno a las películas de SiO<sub>2</sub> mediante oxinitridación térmica se lleva a cabo principalmente en la interfaz ya que los dispositivos fabricados con películas de SiO<sub>2</sub>:N presentan una densidad de estados menor que aquellos fabricados con SiO<sub>2</sub>, poniendo en evidencia el efecto pasivante que tiene el nitrógeno. En la literatura se ha reportado que la incorporación de nitrógeno a la capa de SiO<sub>2</sub> mediante esta técnica es de 2 a 3 % [3]. En lo que se refiere al campo crítico y carga a la ruptura, también las películas de SiO<sub>2</sub>:N superan en gran medida a las películas de SiO<sub>2</sub> térmico, sin duda debido a la incorporación de nitrógeno.



**Figura 7.** Gráfica que muestra los valores promedio de carga a la ruptura para las películas de SiO<sub>2</sub>:N v SiO<sub>2</sub>.

## Referencias

- [1] D. A. Buchanan, "Scaling the gate dielectric: Materials, integration, and reliability". IBM J. Res. Develop. **43**, No. 3, 245 (1999).
- [2] K. A. Ellis, R. A. Buhrman, "Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) processing for silicon oxynitride gate dielectrics". IBM J. Res. Develop. **43**, No. 3, 287 (1999).
- [3] E. P. Gusev, H. C. Lu, E. L. Garfunkel, T. Gustafsson, M. L. Green, "Growth and characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films". IBM J. Res. Develop. **43**, No. 3, 265 (1999).
- [4] M. Bhat, L. K. Han, D. Wristers, J. Yan, and D. L. Kwong, "Effects of chemical composition on the electrical properties of NO-nitrided SiO<sub>2</sub>". Appl. Phys. Lett. **66** (10), 1225 (1995).
- [5] H. C. Lu, E. P. Gusev, T. Gustafsson, and E. Garfunkel, "Effect of near-interfacial nitrogen on the oxidation behavior of ultrathin silicon oxynitrides". J. Appl. Phys. **81** (10), 6992 (1997).
- [6] G. W. Yoon, A. B. Joshi, J. Kim, and Dim-Lee Kwong, "MOS Characteristics of NH<sub>3</sub>-nitrided N<sub>2</sub>O-grown oxides". IEEE Electron Device Lett., **14**, No. 4, 179 (1993).
- [7] M. Bhat, L. K. Han, D. Wristers, J. Yan, D. L. Kwong, and J. Fulford, "Effects of chemical composition on the electrical properties of NO-nitrided SiO<sub>2</sub>". Appl. Phys. Lett. **66** (10), 1225 (1995).
- [8] J. Ahn, W. Ting, and Dim-Lee Kwong, "Furnace Nitridation of thermal SiO<sub>2</sub> in pure N<sub>2</sub>O ambient for ULSI MOS applications". IEEE Electron Device Lett., **13**, No. 2, 117 (1992).
- [9] M. Beichele, A. J. Bauer, and H. Ryssel, "Reliability of ultrathin nitrided oxides grown in low pressure N<sub>2</sub>O ambiente". Microelectronic Reliability **41**, 1089 (2001).
- [10] G. Q. Lo, J. Ahn, and Dim-Lee Kwong, "AC hot-carrier effects in MOSFET's with furnace N<sub>2</sub>O-nitrided gate oxides". IEEE Electron Device Lett., **13**, No. 6, 341 (1992).
- [11] Hyunsang Hwang and Jack Lee, "Anomalous breakdown behavior in ultrathin oxides and oxynitrides under dynamic electrical stress". IEEE Electron Devices Lett., **13**, No. 9 485 (1992).
- [12] Gerardo Francisco Pérez Sánchez, "Caracterización Eléctrica de Dispositivos MIS mediante C-V y C-t con oxinitruros de silicio depositados por LPCVD", Tesis de Maestría en Ciencias, CIDS de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, diciembre de 2001.
- [13] Sug Bong Kang, Sun-Oo Kim, Jeong Byun, and Hyeong Joon Kim, "Comparison on ultrathin SiO<sub>2</sub> films grown by thermal oxidation in an N<sub>2</sub>O ambient with those in a 33% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ambient". Appl. Phys. Lett. **65** (19), 2448 (1994).
- [14] G. F. Pérez-Sanchez y A. Morales-Acevedo, "Energía de Activación para la Oxinitridación Térmica de Películas de Óxido de Silicio en ambiente de Óxido Nitroso", Memorias de la 8ª Conferencia de Ingeniería Eléctrica, México, D. F., 324 (2002).
- [15] G. W. Yoon, A. B. Joshi, G. Q. Lo, and Dim-Lee Kwong, "Effects of growth temperature on TDDB characteristics of N<sub>2</sub>O-grown oxides". IEEE Electron Devices Lett., **13**, 606 (1992).