

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

NANOΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΩΣ ΔΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ Σ. ΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ Φυσικού

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δ. ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

NANOΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΩΣ ΔΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ Σ. ΔΗΜΗΤΡΑΚΗΣ

Φυσικού

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- Δ. ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
- 2. Ι. Σ. ΡΑΠΤΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
- P. NORMAND, Ερευνητής Α', ΙΜΗΛ-ΕΚΕΦΕ «Δ» (Επιβλέπων)

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

- 1. Δ. ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)
- 2. Ι. Σ. ΡΑΠΤΗΣ, Αν. Καθ. Ε.Μ.Π.
- Α. ΘΑΝΑΗΛΑΚΗΣ, Καθ. Δ.Π. Θράκης
- 4. Δ. ΤΣΑΜΑΚΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
- 5. Ε. ΔΡΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
- 6. Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
- 7. Α. ΓΕΩΡΓΑΚΙΛΑΣ, Καθ. Π.Κ.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2012

Αφιερωμένο

στους γονείς μου

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελεί υποέργο του προγράμματος: «Ηράκλειτος: Υποτροφίες έρευνας με προτεραιότητα στην βασική έρευνα»

Το Πρόγραμμα «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ» συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινοτικό Ταμείο (75%) και από Εθνικούς Πόρους (25%).

The Project "HRAKLEITOS" is co-funded by the European Social Fund (75%) and National Resources (25%).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης και Νανοκρύσταλλοι	1
1.1 Εισαγωγή	2
1.2 Ηλεκτρονικές Μνήμες	2
1.3 Μνήμες ενιαίας αιωρούμενης πύλης διακριτής αποθήκευσης φορτίου	14
1.4 Μνήμες νανοκρυσταλλιτών	18
1.5 Άλλες ανερχόμενες τεχνολογίες	25
1.6 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση	29
1.7 Βιβλιογραφικές Αναφορές	32
Παράρτημα Α	38
Παράρτημα Β	46
Παράρτημα Γ	51
 Σχηματισμός νανοκρυστάλλων Si με τεχνική ULE-IBS σε λεπτά 	
στρώματα SiO2: Πειράματα και μελέτες με εργαστηριακό	
εμφυτευτή	
2.1 Εισαγωγή	55
2.2 Εμφυτευτές πολύ χαμηλών ενεργειών	57
2.3 Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών εμφύτευσης με την χρήση	
εργαστηριακού εμφυτευτή	60
2.3.1 Πειραματική διαδικασία – Σύνθεση νκ-Si	60
2.3.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός	63
2.3.3 Δομικός χαρακτηρισμός των δομών	64
2.3.3.1 Η επίδραση της ενέργειας εμφύτευσης των ιόντων Si	64
2.3.3.2 Η επίδραση της δόσης των εμφυτευμένων ιόντων Si	66
2.3.4 Οι νέες δομές πυκνωτών MOS νκ-Si	68
2.3.5 Ο ρόλος της ενέργειας εμφύτευσης των Si ⁺ στην λειτουργία διατάξεων	
μνήμης νανοκρυσταλλιτών Si	69
2.3.5.1 Η περίπτωση των 950° C	69
2.3.5.2 Η περίπτωση των 1050° C	74
2.3.6 Ο ρόλος της δόσης εμφύτευσης των Si ⁺ στην λειτουργία διατάξεων	
μνήμης νανοκρυσταλλιτών Si	85

2.3.7Ο ρόλος της θερμοκρασίας ανόπτησης των εμφυτευμένων υμενίων στον	
σχηματισμό νανοκρυσταλλιτών Si	87
2.4 Βελτιστοποιημένες συνθήκες εμφύτευσης	88
2.4.1 Ενεργειακή μόλυνση της ιοντικής δέσμης εμφύτευσης	89
2.5 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση	91
2.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές	93
3. Βελτιστοποίηση των συνθηκών και των παραμέτρων της	
εμφύτευσης ιόντων πυριτίου πολύ χαμηλής ενέργειας σε λεπτά	
υμένια διοξειδίου του πυριτίου	
3.1 Εισαγωγή	101
3.2 Η επίδραση των παραμέτρων της εμφύτευσης ιόντων Si και της	
θερμοκρασίας ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης	101
3.2.1 Η επίδραση της ενέργειας εμφύτευσης	102
3.2.2 Φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου	104
3.2.3 Η επίδραση της δόσης εμφύτευσης στα φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου	109
3.2.4 Μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της εμφύτευσης με χρήση	
μικροσκοπίας ηλεκτρονικής δέσμης διέλευσης	111
3.2.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας των εμφυτευμένων οξειδίων πάχους 10nm	114
3.3 Η επίδραση του πάχους του αρχικού υμενίου οξειδίου	122
3.3.1 Φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου σε οξείδια διαφορετικού	
πάχους	125
3.3.2 Η «άποψη» της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής δέσμης διέλευσης	129
3.4 Αναζητώντας τα όρια της τεχνικής	130
3.5 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση	133
3.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές	134
4. Βελτιστοποίηση των συνθηκών ανόπτησης εμφυτευμένων	
οξειδίων για την υλοποίηση μη πτητικών διατάξεων μνήμης	
πυκνωτών MOS νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	
4.1 Εισαγωγή	137
4.2 Σχηματισμός νκ-Si με θερμική ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον	137

4.2.1 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης στα βασικά χαρακτηριστικά	
των εμφυτευμένων οξειδίων	139
4.2.2 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης και η εξάρτηση από την δόση	
εμφύτευσης στα φαινόμενα μνήμης διατάξεων πυκνωτών MOS νκ-Si	140
4.2.3 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης και η εξάρτηση από την δόση	
εμφύτευσης στο σχηματισμό νκ-Si εντός υμενίων SiO2: Μελέτες και αναλύσεις	
ηλεκτρονικής μικροσκοπίας	148
4.2.4 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης στους μηχανισμούς	
αγωγιμότητας των εμφυτευμένων οξειδίων	149
4.3 Βελτιστοποίηση διαδικασίας ανόπτησης	159
4.3.1 Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στα χαρακτηριστικά των	
νανοκρυσταλλιτών Si και στα φαινόμενα μνήμης	159
4.3.1.1 Η επίδραση της συγκέντρωσης του O_2 στο περιβάλλον ανόπτησης στις	
χαρακτηριστικές $C ext{-}V$ και την υστέρηση της τάσης V_{FB}	159
4.3.1.2 Μελέτη των φαινομένων μνήμης με παλμική λειτουργία των πυκνωτών	
MOS με νκ-Si	163
4.3.1.3 Μετρήσεις χαρακτηριστικών J-E και επίδραση της συγκέντρωσης O_2	
στους μηχανισμούς αγωγιμότητας των εμφυτευμένων υμενίων ${ m SiO}_2$	169
4.3.1.4 Μετρήσεις του χρόνου διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου	173
4.3.2 Η επίδραση του χρόνου ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον στα	
χαρακτηριστικά των νανοκρυσταλλιτών Si και στα φαινόμενα μνήμης	175
4.3.2.1 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης	
με μετρήσεις χαρακτηριστικών C-V	177
4.3.2.2 Αποτελέσματα μικροσκοπίας ΤΕΜ και αναλύσεις EFTEM	179
4.3.2.3 Μετρήσεις χαρακτηριστικών <i>J-E</i> και μελέτη της αγωγιμότητας των	
εμφυτευμένων οξειδίων	181
4.3.2.4 Η επίδραση της αύξησης του πάχους του διηλεκτρικού της πύλης	
ελέγχου με εναπόθεση στρώματος LPCVD οξειδίου	184
4.3.2.5 Προτεινόμενο μοντέλο επίδρασης του οξειδωτικού περιβάλλοντος	
ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης	186
4.3.3 Η επίδραση του οξειδωτικού περιβάλλοντος στα χαρακτηριστικά των	
νανοκρυσταλλιτών Si και στα φαινόμενα μνήμης σε οξείδια διαφορετικού	
πάχους.	192

4.4 Σχηματισμός νκ-Si με θερμική ανόπτηση σε δύο στάδια.	196
4.4.1 Επίδραση του χρόνου οξείδωση στη διαδικασία ανόπτησης δύο σταδίων.	197
4.4.1.1 Δομικός χαρακτηρισμός με ΤΕΜ και αναλύσεις ΕΓΤΕΜ/ΕΕLS	197
4.4.1.2 C-V χαρακτηριστικές και φαινόμενα μνήμης	200
4.4.1.3 Επίδραση του χρόνου οξείδωσης στους μηχανισμούς αγωγιμότητας των	
οξειδίων.	202
4.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης στη διαδικασία ανόπτησης δύο	
σταδίων.	205
4.4.2.1 Αναλύσεις ΕΓΤΕΜ/ΕΕLS	205
4.4.2.2 <i>C-V</i> χαρακτηριστικές και φαινόμενα μνήμης	206
4.4.2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης στους μηχανισμούς	
αγωγιμότητας των οξειδίων	207
4.5 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση	211
4.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές	213
5.Ολοκληρωμένες ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης	
νανοκρυστάλλων Si	
5.1 Εισαγωγή	218
5.2 Εργαστηριακό πρωτότυπο ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης MOSFET	
vк-Si	219
5.2.1 Τεχνολογία και διαδικασίες κατασκευής εργαστηριακών ολοκληρωμένων	
διατάξεων MOSFET	219
5.2.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ολοκληρωμένων διατάξεων MOSFET νκ-Si	223
5.2.3 Χαρακτηριστικά αποθήκευσης φορτίου και επιδόσεις των	
ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης νκ-Si D-NMOSFET	226
5.2.4 Χαρακτηριστικά λειτουργίας των ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης νκ-	
Si E-NMOSFET	230
5.2.5 Μελέτη αξιοπιστίας των ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης νκ-Si	
D-NMOSFET	235
5.2.6 Γήρανση των κυττάρων μνήμης με νκ-Si σε συνθήκες παρατεταμένης	
λειτουργίας	235
5.2.7 Μελέτη διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου σε συνθήκες	
λειτουργίας υψηλής θερμοκρασίας	236

5.2.7.1 Γενικά στοιχεία	236
5.2.7.2 Πειραματικά αποτελέσματα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου	
σε κύτταρα μνήμης νκ-Si D-MOSFET	241
5.2.7.3 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων και πιθανοί μηχανισμοί	
παγίδευσης/αποπαγίδευσης φορτίων στα κύτταρα μνήμης νκ-Si	249
5.2.7.4 Πειραματικά αποτελέσματα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου	
σε κύτταρα μνήμης νκ-Si E-MOSFET	257
5.2.8 Διατάξεις μνήμης νκ-Si D-NMOSFET με χαρακτηριστικά μνημών	
πρόσκαιρης αποθήκευσης (DRAM)	259
5.3 Μεταφορά τεχνογνωσίας και βιομηχανικό πρωτότυπο μνήμης νκ-Si	262
5.3.1 Προσαρμογή των βέλτιστων εργαστηριακών συνθηκών κατασκευής νκ-	
MOSFET σε βιομηχανικό περιβάλλον	263
5.3.1.1 Εμφυτεύσεις 1keV σε βιομηχανικό περιβάλλον: Σύγκριση μεταξύ	
Axcelis και STMicroelectronics	263
5.3.1.2 Η επίδραση στα φαινόμενα μνήμης του καθαρισμού των δισκίων Si	
ύστερα από την εμφύτευση ιόντων Si	267
5.3.1.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας εκκίνησης της ανόπτησης στα	
φαινόμενα μνήμης	269
5.3.2 Ολοκληρωμένες διατάξεις μνήμης νκ-Si σε βιομηχανικό περιβάλλον	270
5.3.3 Χαρακτηριστικά λειτουργίας βιομηχανικών κυττάρων μνήμης νκ-	
MOSFET	273
5.3.2.1 Φάση 1: Η διασπορά της τάσης κατωφλίου και η ομοιομορφία του	
παραθύρου μνήμης	274
5.3.3.2 Φάση 2: Χαρακτηριστικά λειτουργίας και βελτιώσεις	280
5.3.3.3 Παρασιτικά φαινόμενα μνήμης και η αρχιτεκτονική των διατάξεων	
MOSFET νκ-Si	282
5.4 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση	296
5.5 Βιβλιογραφικές Αναφορές	298
6. Συμπεράσματα και μελλοντικές δραστηριότητες	
6.1 Συμπεράσματα	304
6.2 Προοπτικές και νέες εφαρμογές	308

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

1. Ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης και Νανοκρύσταλλοι	
1.1 Σύγκριση διατάξεων NC-NVM και κλασσικών FG-MOSFET για μνήμες	30
Flash.	
1.2 Σύγκριση διατάξεων NC-NVM και SONOS για μνήμες Flash.	31
Παράρτημα Α	
Παράρτημα Β	
B.1 Ανερχόμενες Ερευνητικές Διατάξεις Μνήμης – Τρέχουσες και	
Προβλεπόμενες Παράμετροι	47
Παράρτημα Γ	
Γ.1 Τρέχουσες Τεχνολογίες Βάσης και Πρωτότυπων Διατάξεων Μνήμης	52
2. Σχηματισμός νανοκρυστάλλων Si με τεχνική ULE-IBS σε λεπτά	
στρώματα SiO2: Πειράματα και μελέτες με εργαστηριακό	
εμφυτευτή	
2.1 Συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης των δειγμάτων που	
κατασκευάσθηκαν σε οξείδια αρχικού πάχους 10nm SiO2.	61
2.2 Αποτελέσματα μετρήσεων με μικροσκοπία TEM για δόση $10^{16} { m Si}^+ { m cm}^{-2}$ σε	
διαφορετικές ενέργειες εμφύτευσης.	66
2.3 Αποτελέσματα αναλύσεων μικροσκοπίας ΤΕΜ για εμφυτεύσεις ${\rm Si}^+$	
ενέργειας 1keV σε διαφορετικές δόσεις εντός υμενίων SiO2 πάχους 10nm	67
2.4 Συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης (και οι κωδικοί) των δειγμάτων που	
κατασκευάσθηκαν σε οξείδια αρχικού πάχους 10nm SiO2 και με πρόσθετο	
οξείδιο ελέγχου 16nmTEOS.	68
3. Βελτιστοποίηση των συνθηκών και των παραμέτρων της	
εμφύτευσης ιόντων πυριτίου πολύ χαμηλής ενέργειας σε λεπτά	
υμένια διοξειδίου του πυριτίου	
3.1 Οι συνθήκες εμφύτευσης που μελετήθηκαν για οξείδια αρχικού πάχους	
10nm και οι κωδικοί των αντίστοιχων δειγμάτων.	102
3.2 Αποτελέσματα αναλύσεων ΧΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των	
εμφυτευμένων οξειδίων 10nm	112

3.3 Αποτελέσματα αναλύσεων ΕΓΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si για	
διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 3.11	113
3.4 Συνθήκες εμφύτευσης Si με ενέργεια 1keV σε νέα οξείδια για την μελέτη	
επίδρασης του αρχικού πάχους του υμενίου οξειδίου στα φαινόμενα μνήμης.	123
3.5 Αποτελέσματα αναλύσεων XTEM για τα χαρακτηριστικά των οξειδίων 7	
και 10nm που εμφυτεύτηκαν με 1 keV / $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ και ανοπτήθηκαν	
στους 950°C για 30min σε περιβάλλον N2.	129
3.6 Αποτελέσματα αναλύσεων ΕΓΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si σε	
διαφορετικά πάχη οξειδίων, 7 και 10 nm, εμφυτευμένα με $1 \text{keV}/1 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$	
και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε περιβάλλον N2.	130
3.7 Οι συνθήκες εμφύτευσης που μελετήθηκαν για οξείδια αρχικού πάχους	
5nm και οι κωδικοί των αντίστοιχων δειγμάτων.	131
4. Βελτιστοποίηση των συνθηκών ανόπτησης εμφυτευμένων	
οξειδίων για την υλοποίηση μη πτητικών διατάξεων μνήμης	
πυκνωτών MOS νανοκρυσταλλιτών πυριτίου	
4.1 Συνοπτικός πίνακας πειραμάτων και κωδικών δειγμάτων για την μελέτη	
της επίδρασης της θερμικής ανόπτησης εμφυτευμένων οξειδίων πάχους 7nm	
σε ενέργεια 1keV.	138
4.2 Συνοπτικός πίνακας πειραμάτων και δειγμάτων που κατασκευάσθηκαν για	
την μελέτη της επίδρασης του ποσοστού οξυγόνου κατά την θερμική	
ανόπτηση εμφυτευμένων οξειδίων πάχους 7nm σε ενέργεια 1keV με δόση	160
$2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$.	
4.3 Πειράματα με διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης των βελτιστοποιημένων	176
δομών νκ-Si με ULE-IBS σε οξείδιο αρχικού πάχους 7nm.	
4.4 Πειράματα με διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης των βελτιστοποιημένων	1.5.6
δομών νκ-Si με ULE-IBS σε οξείδιο αρχικού πάχους 7nm και επιπρόσθετο	176
οξείδιο 18nm.	
4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων XTEM για τα χαρακτηριστικά των	100
εμφυτευμένων οξειδίων 7nm με 2×10 ¹⁶ Si ⁺ cm ⁻² σε ενέργεια 1keV που	180
ανοπτήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες.	101
4.6 Αποτελέσματα αναλύσεων ΕΓΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si των	181

δειγμάτων που παρουσιάζονται στο πίνακα 4.5.

4.7 Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης των βελτιστοποιημένων συνθηκών ανόπτησης σε οξείδια διαφορετικού πάχους εμφυτευμένα σε 193 ενέργεια 1keV.

4.8 Πειράματα για την μελέτη επίδρασης των συνθηκών ανόπτησης σε δύο στάδια για διαφορετικούς χρόνους χρησιμοποιώντας οξείδια πάχους 7nm 198 εμφυτευμένα σε ενέργεια 1keV.

198

200

205

223

247

4.9 Αποτελέσματα αναλύσεων ΧΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των εμφυτευμένων οξειδίων 7nm με 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² σε ενέργεια 1keV που οξειδώθηκαν για διαφορετικούς χρόνους.

4.10 Αποτελέσματα αναλύσεων EFTEM για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si σε οξείδια 7nm εμφυτευμένα με 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² σε ενέργεια 1keV που οξειδώθηκαν για διαφορετικούς χρόνους.

4.11 Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης των συνθηκών ανόπτησης σε δύο στάδια για διαφορετικές θερμοκρασίες σε οξείδια πάχους 7nm εμφυτευμένα σε ενέργεια 1keV.

5.Ολοκληρωμένες ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης

νανοκρυστάλλων Si

5.1 Οι περισσότερο ενδιαφέρουσες συνθήκες και τα αντίστοιχα δείγματα MOSFET νκ-Si για κύτταρα ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης που μελετήθηκαν.

5.2 Πειραματικά αποτελέσματα του χρόνου διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου t_R (όταν V_{th} =-0.02V) και του παραθύρου μνήμης ΔV_{th} (σε 10χρόνια) για τις καταστάσεις εγγραφής και διαγραφής, ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης MOSFET vκ-Si (W172) όπως προέκυψαν από μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

5.3 Πειραματικά αποτελέσματα των ρυθμών μεταβολής της V_{th} και του αποθηκευμένου φορτίου q_{nc} για τις καταστάσεις εγγραφής και διαγραφής, ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης MOSFET vκ-Si (W172) όπως προέκυψαν από μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

5.4 Πειραματικά αποτελέσματα του ρυθμού μεταβολής της V_{th} σε περιβάλλον
 πολύ υψηλών θερμοκρασιών για μικρούς και μεγάλους χρόνους αναμονής

5.5 Σύγκριση του πάχους και της συγκέντρωσης προσμίξεων στο υπόστρωμα	
όπως προέκυψαν από πειράματα σε δείγματα που είχαν εμφυτευτεί σε	
διαφορετικά βιομηχανικά συστήματα.	265
5.6 Βασικά στάδια και διαδικασίες κατασκευής βιομηχανικών πρωτοτύπων	
μνήμης.	272

6. Συμπεράσματα και μελλοντικές δραστηριότητες

KATAΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

1. Ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης και Νανοκρύσταλλοι	
1.1 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η ταξινόμηση των ηλεκτρονικών	
διατάξεων μνήμης τεχνολογίας MOS και τύπου Flash.	3
1.2 Σχηματική αναπαράσταση της δομής (α) ενός κυττάρου μνήμης DRAM	
με το ηλεκτρονικό του ισοδύναμο και (β) ενός κυττάρου μνήμης FG-NVM	
και ισοδύναμο μοντέλο χωρητικότητας.	4
1.3 Ενεργειακά διαγράμματα και μηχανισμοί αγωγιμότητας οξειδίου	
(διηλεκτρικών) σε δομές MOS (MIS): (α) Ενεργειακό διάγραμμα της τυπικής	
δομής ενός συμβατικού κυττάρου μνήμης ΕΕΡROM, (β) Φαινόμενο σήραγγας	
με τραπεζοειδή φραγμό δυναμικού ή Ευθύ φαινόμενο σήραγγας (Direct	
tunneling), (γ) Φαινόμενο σήραγγας με τριγωνικό φραγμό δυναμικού ή	
φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim (F-N tunneling), (δ) Έγχυση θερμών	
φορέων.	6
1.4 Τοπολογίες πόλωσης ενός FG-MOSFET μνήμης Flash-EEPROM για την	
υλοποίηση των διαδικασιών εγγραφής/ διαγραφής με μηχανισμούς F-N (α),	
(γ) και θερμών φορέων (β), (δ) αντίστοιχα.	7
1.5 Χαρακτηριστικές μεταφοράς (V _{DS} =0.1V) ενός FG-MOSFET μνήμης	
Flash-EEPROM σε κατάσταση διαγραφής (λογική κατάσταση «0») και	
εγγραφής(λογική κατάσταση «1»), οι οποίες μπορούν να επιτευχθούν	
εφαρμόζοντας μια από τις μεθόδους του προηγούμενου σχήματος. Η διαφορά	
στις τάσεις κατωφλίου ορίζει το παράθυρο μνήμης $\varDelta V_{th}$ του συγκεκριμένου	
MOSFET-κυττάρου μνήμης. (α) Προσδιορισμός της τάσης κατωφλίου με	
γραμμική προσαρμογή και (β) για μια σταθερή τιμή του ρεύματος I_{DS} .	9
1.6 (α) Συγκριτικό διάγραμμα των προβλέψεων εξέλιξης του πάχους του	
διηλεκτρικού έγχυσης των μνημών Flash (NOR & NAND) και του	
διηλεκτρικού πύλης των MOSFET για OK χαμηλής ισχύος (Low Operating	
Power, LOP) και ΟΚ λογικής υψηλών επιδόσεων (High Performance Logic,	
HPL). (β) Η ελάττωση του πάχους των στρωμάτων ΤΟ και CO πρέπει να γίνει	
με τέτοιο τρόπο ώστε να μην αυξηθεί η πιθανότητα απώλειας του	
αποθηκευμένου φορτίου εξαιτίας ρευμάτων φαινομένου σήραγγας.	10
1.7 Η προβλεπόμενη εξέλιξη του ενδιάμεσου διηλεκτρικού IPD και η	
επίδρασή τους στην τεχνολογία των μνημών Flash. (α) Συγκριτικά	

διαγράμματα του προβλεπόμενου πάχους του IPD για μνήμες Flash (NOR & NAND) και η αντίστοιχη εξέλιξη του παράγοντα χωρητικής σύζευξης. (β) πειραματικά αποτελέσματα που αποδεικνύουν την ελάττωση των τάσεων λειτουργίας που επιφέρει μείωση του πάχους του IPD και (γ), (δ) σχηματική και σε εικόνα TEM αντίστοιχα αναπαραστάσεις της χωρητικής αλληλεπίδρασης δύο γειτονικών FG-MOSFET που προκαλεί η συρρίκνωση του πάχους του στρώματος IPD.

1.8 Χωρητική σύζευξη μεταξύ δύο γειτονικών κυττάρων μνήμης (MOSFETs) (α) στην περίπτωση κλασσικής μνήμης Flash-EEPROM με αιωρούμενη πύλη από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο υψηλής αγωγιμότητας και (β)στην περίπτωση μνήμης νανοκρυσταλλιτών. Στην δεύτερη περίπτωση η παρασιτική χωρητικότητα C_X είναι σχεδόν μηδενική εξαιτίας του μικρού μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών.

1.9 Η εμφάνιση μιας ατέλειας σε οποιαδήποτε θέση στο οξείδιο (TO) μεταξύ της αιωρούμενης πύλης και του καναλιού Si ενός κυττάρου μνήμης προκαλεί (α) στην περίπτωση κλασσικής τεχνολογίας Flash-EEPROM πλήρη διαρροή του αποθηκευμένου φορτίου στην αιωρούμενη πύλη οδηγώντας σε απώλεια της αποθηκευμένης πληροφορίας, ενώ (β) στην περίπτωση της μνήμης νανοκρυσταλλιτών η απώλεια του φορτίου είναι μόνο τοπική και συνεπώς η αποθηκευμένη πληροφορία διατηρείται.

1.10 Δομές MOSFET με στρώμα αποθήκευσης φορτίου νιτρίδιο: (α) MNOSκαι (β) SONOS. (γ) Ενεργειακό διάγραμμα δομής SONOS.

1.11 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) ενός κυττάρου μνήμης NROM, όπου οι περιοχές απαγωγού και πηγής είναι ταυτόχρονα οι περιοχές στις οποίες έχουμε τοπική παγίδευση των φορέων διακρίνοντας δύο διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης - πληροφορίας (Bit1 και bit2).

1.12 Σχηματική αναπαράσταση (α) ενός κυττάρου μνήμης νανοκρυσταλλιτών και (β), (γ), (δ) τα σχετικά ενεργειακά διαγράμματα για την περίπτωση των διαδικασιών εγγραφής, διαγραφής και ανάγνωσης-αναμονής αντίστοιχα. Στην τελευταία περίπτωση το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι μηδέν (κατάσταση αναμονής) ή δεν διαταράσσει σημαντικά τις ενεργειακές καταστάσεις (κατάσταση ανάγνωσης).

1.13 (α) Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος ενός κυβικού νκ-Si από τις

 $no^{-}(\alpha) MNOS$

16

17

19

14

11

διαστάσεις του υπολογισμένη με δύο διαφορετικές μεθόδους: «ηλεκτρονίου σε κουτί» (PB) και με την μέθοδο προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης (TBA). Στην δεύτερη περίπτωση έγινε υπολογισμός για σφαιρικό νκ-Si (ανοικτοί κύκλοι), (β) το φάσμα των ενεργειών των διακριτών ιδιοκαταστάσεων (θεμελιώδους και των δύο πρώτων διεγερμένων) για κυβικό νκ-Si με διαστάσεις 1.5, 3 και 5nm.

1.14 Κύτταρο μνήμης FeRAM αρχιτεκτονικής 1T1C. Ο πυκνωτής με το PZT διηλεκτρικό επηρεάζει το δυναμικό στην περιοχή της πηγής ενός MOSFET μεταβάλλοντας έτσι την πυκνότητα ρεύματος που το διαρρέει.

21

26

27

28

40

41

42

1.15 Ο πυρήνας της μνήμης MRAM είναι η δίοδος MTJ, η αντίσταση της οποίας καθορίζεται από την κατεύθυνση των μαγνητίσεων των δύο σιδηρομαγνητικών στρωμάτων. Στην συνέχεια, η δίοδος MTJ μπορεί να ελέγχει την λειτουργία ενός στοιχείου (π.χ.MOSFET) μέσω του οποίου να γίνει εύκολη η διαδικασία υλοποίησης του κυττάρου μνήμης.

1.16 Δύο βασικές δομές αρχιτεκτονικής 1T/1R για την υλοποίηση του κυττάρου μνήμης PCRAM. Η χρήση MOSFET (α) παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα σχετικά με την χρήση BJT (β).

Παράρτημα Α

 Α.1 Σχηματική αναπαράσταση ενός στρώματος SiO₂ με κατανομή φορτίων ρ(x).

Α.2 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής των αποθηκευμένων – παγιδευμένων φορτίων σε ένα κύτταρο (α) κλασσικής μνήμης με poly-Si FG,
 (β) μνήμης MONOS/SONOS και (γ) μνήμης νανοκρυσταλλιτών.

Α.3 Τυπικές *C-V* χαρακτηριστικές ενός πυκνωτή p-MOS με νκ-Si για διαφορετικά όρια τάσεων. Στην πρώτη περίπτωση οι τάσεις πόλωσης στις οποίες καταγράφεται η χαρακτηριστική δεν προκαλούν την αποθήκευση φορτίου στους νκ-Si. Αν αυξηθούν τα όρια μέτρησης της χαρακτηριστικής τότε παρατηρείται αποθήκευση φορτίου η οποία αντικατροπτίζεται στην υστέρηση που εμφανίζει πλέον η χαρακτηριστική.

Α.4 Τυπικές *C-V* και *G-V* χαρακτηριστικές πυκνωτή p-MOS η οποία παρουσιάζει υστέρηση εξαιτίας της αποθήκευσης θετικών και αρνητικών φορτίων στους νκ-Si. Η καταγραφή των δύο χαρακτηριστικών γίνεται ταυτόχρονα από το όργανο μέτρησης (αναλυτής σύνθετης αντίστασης)

xiii

2.4 Σχηματικό διάγραμμα της λειτουργίας του PEF για την έγχυση ηλεκτρονίων πολύ μικρής ενέργειας για την ουδετεροποίηση του φορτίου της δέσμης. 60 2.5 (a) Μελέτες σε HRTEM έδειξαν την ύπαρξη νκ-Si σε όλες τις ενέργειες εμφύτευσης για δόση 10^{16} Si⁺cm⁻². (β) Χρησιμοποιώντας XTEM σε συνθήκες ελαφρώς μετατοπισμένες από αυτές της σωστή εστίασης είναι δυνατή η παρατήρηση του στρώματος των νκ και η οποία μας επιτρέπει την μέτρηση

> του πάγους των στρωμάτων που μας ενδιαφέρουν. 2.6 Κατανομές των ατόμων Si ύστερα από εμφύτευση με ενέργεια 1keV σε δόσεις (α) 0.2, (β) 0.5 και (γ) 0.8×10^{16} Si⁺cm⁻² ύστερα από ανόπτηση σε

θερμοκρασία 1050°C σε περιβάλλον N2. Στο σχήμα (γ) παρουσιάζονται οι μετρήσεις του πάχους των στρωμάτων ΤΟ, νκ-Si και CO.

2.7 (α)-(δ) Χαρακτηριστικές C-V για διαφορετικές ενέργειες εμφύτευσης σε δόση 1×10^{16} Si⁺/cm² ύστερα από ανόπτηση στους 950°C σε αδρανές 69 περιβάλλον Ν₂.

2.8 Συγκριτικό διάγραμμα των χαρακτηριστικών C-V πυκνωτών MOS με

xiv

Παράρτημα Γ 2. Σχηματισμός νανοκρυστάλλων Si με τεχνική ULE-IBS σε λεπτά στρώματα SiO₂: Πειράματα και μελέτες με εργαστηριακό

2.1 Σχηματική αναπαράσταση και εικόνες ΤΕΜ ύστερα από εμφύτευση (α) σε

2.2 Λειτουργικό σχεδιάγραμμα ιοντικού εμφυτευτή χαμηλών ενεργειών στο

2.3 Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της ηλετροστατικής άπωσης σε

ουδετεροποίηση του φορτίου της. Στα σχήματα (γ) και (δ) παρουσιάζεται σε

κάτοψη η πρόσκρουση της δέσμης στο δισκίο Si για τις περιπτώσεις (α) και

μια δέσμη ιόντων η οποία (α) χωρίς την ουδετεροποίηση και (β) με

εμφυτευτή

(β) αντίστοιχα.

υψηλές και (β) σε χαμηλές ενέργειες.

οποίο παρουσιάζονται τα βασικά του μέρη.

Παράρτημα Β

θεωρώντας ότι ο μετρούμενος πυκνωτής αποτελείται από έναν πυκνωτή και μια αντίσταση συνδεδεμένα παράλληλα.

44

56

58

59

65

οξείδια εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C σε N₂ για 30min. Οι χαρακτηριστικές μετρήθηκαν με κυκλική κλιμάκωση της τάσης πύλης: $+8V \rightarrow -8V \rightarrow +8V$.

2.9 Τυπικά διαγράμματα ενεργειακής κατανομής των διεπιφανειακών καταστάσεων *D_{it}* σε δείγματα με 16nm TEOS εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες.

2.10 (α) Διαγράμματα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών ηλεκτρικά πεδία πόλωσης στην αναστροφή και στην συσσώρευση για πυκνωτές MOS με οξείδια εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες και θερμική ανόπτηση στους 950°C σε N₂ για 30min και (β) τα αντίστοιχα παράθυρα μνήμης.

2.11 Τυπικές *J-E* χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS με οξείδια 10nm εμφυτευμένα με διαφορετικές ενέργειες για δόση 10¹⁶Si⁺cm⁻², ανόπτηση στους 950°C και 16nm TEOS: (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης (υπό λευκό φωτισμό).

2.12 (α) Συγκριτικό διάγραμμα των χαρακτηριστικών *C-V* πυκνωτών MOS με οξείδια εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες και ύστερα από ανόπτηση στους 1050°C για 30min σε περιβάλλον N₂. Οι χαρακτηριστικές μετρήθηκαν με κυκλική κλιμάκωση της τάσης πύλης: +8V \rightarrow -8V \rightarrow +8V. (β) Εξάρτηση των παραθύρων μνήμης από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατά την μέτρηση χαρακτηριστικών *C-V*.

2.13 Τυπικές J-Ε χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS με οξείδιο 10nm εμφυτευμένο με διαφορετικές ενέργειες για δόση 10¹⁶ Si⁺cm⁻², ανόπτηση στους 1050°C και 16nm TEOS: (α) για θετικές (υπό λευκό φωτισμό) και (β) αρνητικές τάσεις πόλωσης.

2.14 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές C-V (1MHz) με κυκλική κλιμάκωση της τάσης στις οποίες φαίνεται η αδυναμία έγχυσης/αποθήκευσης ηλεκτρονίων για χαμηλά ηλεκτρικά πεδία, (β) σε αντίθεση με τις οπές, των οποίων η αποθήκευση φτάνει στο μέγιστο στα ±6V. (γ) Η εξάρτηση της χωρητικότητας στην κατάσταση συσσώρευσης από την συχνότητα υποδηλώνει την δυναμική φόρτιση/εκφόρτιση των νκ-Si. Σε πολύ χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται η πλήρης σύζευξη των νκ με το υπόστρωμα Si.

2.15 (a) Μονοδιάστατη απεικόνιση ενός πυκνωτή MOS με νανοκρυσταλλίτες και (β) οι διαταραχές του ηλεκτρικού πεδίου κατά την εφαρμογή τάσης

73

72

70

71

75

76

πόλωσης στους ακροδέκτες του πυκνωτή MOS. (γ), (δ) Προσεγγιστική περιγραφή του ηλεκτρικού πεδίου το οποίο παράγει σφαιρικός φορτισμένος νκ-Si με θετικό και αρνητικό φορτίο αντίστοιχα και η επίδρασή του στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα.

2.16 (α) Ισοδύναμη διάταξη χωρητικότητας για την προσεγγιστική περιγραφή της χωρητικής συμπεριφοράς ενός πυκνωτή MOS με νκ-Si. Η χωρητικότητα *C*_I περιγράφει την συνολική απόκριση όλων των περιοχών Ι ενώ η *C*_{II} περιγράφει εκείνη των περιοχών ΙΙ. (β) Ισοδύναμα κυκλώματα περιγραφής πυκνωτή MOS με νκ-Si για μέτρηση χωρητικότητας σε υψηλές και χαμηλές συχνότητες. Σε χαμηλές συχνότητες εξαιτίας της έντονης ανταλλαγής φορτίου με το υπόστρωμα η χωρητική συμπεριφορά του TO εξαφανίζεται.

2.17 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές I-V με διαφορετικούς ρυθμούς κλιμάκωσης της τάσης σε κυκλική σάρωση. (β) Τυπικές χαρακτηριστικές του ρεύματος μετατόπισης για διαφορετικές τιμές γραμμικής μεταβολής της τάσης σε κυκλική σάρωση.

2.18 Διαγράμματα εξάρτησης της τάσης και του ρεύματος του μεγίστου που παρατηρείται στις (α), (β) *I-V* χαρακτηριστικές με διαφορετικό ρυθμό κλιμάκωσης της τάσης και (γ), (δ) χαρακτηριστικές του ρεύματος μετατόπισης για διαφορετικές τιμές τις γραμμικής μεταβολής της τάσης πόλωσης.

2.19 Ενεργειακό διάγραμμα ενός πυκνωτή MOS με νκ-Si σε κατάσταση συσσώρευσης (V_G <0). Σε υψηλές συχνότητες δεν υπάρχει σύζευξη μεταξύ υποστρώματος και νκ-Si. Συνεπώς, η μετρούμενη χωρητικότητα είναι το άθροισμα των εν σειρά χωρητικοτήτων C_{CO} , C_{nc} , C_{TO} . Σε χαμηλές συχνότητες όπου είναι εφικτή η σύζευξη υποστρώματος και νκ-Si, η μετρούμενη χωρητικότητα ισούται με C_{CO} . Η κορυφή στις χαρακτηριστικές αγωγιμότητας οφείλεται στους μηχανισμούς «1», «2» και «3». Ο μηχανισμός «4» μπορεί να προκαλέσει μόνο αλλαγές στην κλίση της C-V χαρακτηριστικής.

2.20 Πειραματικά αποτελέσματα τα οποία δείχνουν την εξάρτηση (α,β) του παραθύρου μνήμης ΔV_{FB} και (γ,δ) της αγωγιμότητας των οξειδίων σε κατάσταση συσσώρευσης για θερμοκρασίες ανόπτησης 950° και 1050° C, όπως μετρήθηκαν σε διατάξεις πυκνωτών MOS vκ-Si.

2.21 Πειραματικά αποτελέσματα [56] για την μεταβολή της θερμοκρασίας

81

82

78

77

85

xvi

τήξης με την ακτίνα νκ-Si. Όπως προκύπτει, σε θερμοκρασία ανόπτησης 1050° C οι νκ-Si με ακτίνα <3nm βρίσκονται πολύ κοντά στην θερμοκρασία τήξης τους.

2.22 Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* με κυκλική κλιμάκωση της τάσης, στις οποίες εμφανίζεται η πολύ περιορισμένη αποθήκευση ηλεκτρονίων σχετικά με την αντίστοιχη των οπών. Οι χαρακτηριστικές αυτές περιγράφουν την ίδια κατάσταση με εκείνη του σχήματος 2.14.

2.23 Διαγράμματα στα οποία καταδεικνύεται η επίδραση της θερμοκρασίας στον σχηματισμό νκ-Si εντός οξειδίων 10nm εμφυτευμένων με 1×10¹⁶ Si⁺cm⁻²
(α) στο παράθυρο μνήμης και (β) στις *J-E* χαρακτηριστικές για αρνητικές τάσεις πόλωσης.

2.24 Συγκριτικά διαγράμματα (α) *C-V* χαρακτηριστικών από αναστροφή (Inv) σε συσσώρευση (Acc) και αντίστροφα, (β) παραθύρων μνήμης και (γ) *J-E* χαρακτηριστικών των δειγμάτων που εμφυτεύτηκαν ακριβώς με τις ίδιες συνθήκες σε εργαστηριακό (w/o PEF) και σε βιομηχανικό (w PEF) εμφυτευτή. (δ) Παράθυρα μνήμης για δείγματα που εμφυτεύτηκαν με διαφορετικές ενέργειες στην εταιρία Axcelis και από τα οποία προκύπτει η ύπαρξη αμελητέας ενεργειακής μόλυνσης της δέσμης εμφύτευσης. 2.25 Διάγραμμα στο οποίο συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων ΤΕΜ για την επίδραση της ενέργειας εμφύτευσης για δόση 1×10^{16} Si⁺cm⁻² ύστερα από θερμική ανόπτηση στους 950°C και 1050°C στο πάχος του οξειδίου (∀!).

Βελτιστοποίηση των συνθηκών και των παραμέτρων της εμφύτευσης ιόντων πυριτίου πολύ χαμηλής ενέργειας σε λεπτά υμένια διοξειδίου του πυριτίου

3.1 Συγκεντρωτικά διαγράμματα εξάρτησης των κυριοτέρων παραμέτρων από την δόση και την ενέργεια εμφύτευσης: (α) πάχος οξειδίου, (β) μέση συγκέντρωση προσμίξεων υποστρώματος, (γ) D_{it} για ενέργεια $E_g/2$ και (δ) τυπικές κατανομές της συγκέντρωσης των διεπιφανειακών καταστάσεων D_{it} στο ενεργειακό χάσμα του Si, όπως προέκυψαν από μετρήσεις σε πυκνωτές

86

87

88

90

92

ΜΟΣ σε εμφυτευμένα οξείδια.

3.2 Τυπικές C-V χαρακτηριστικές (1MHz) πυκνωτών MOS με οξείδιο εμφυτευμένο σε διαφορετικές ενέργειες με δόσεις (α) 1×10^{16} , (β) 1.5×10^{16} και 105 (γ) 2×10^{16} Si⁺ cm⁻².

3.3 Διαγράμματα της ολίσθησης της κανονικοποιημένης τάσης V_{FB} ανάλογα
με την ενέργεια εμφύτευσης που προέκυψαν από ανάλυση των
105
χαρακτηριστικών του σχ. 3.2.

3.4 Σχηματική αναπαράσταση της ανταλλαγής φορτίου μεταξύ των νκ-Si και ηλεκτροδίου πύλης (1keV, 1.5keV) για πόλωση στη (α) συσσώρευση και (β) αναστροφή. Στα διαγράμματα (γ) και (δ) παρουσιάζονται οι αντίστοιχες περιπτώσεις (2keV) για ανταλλαγή φορτίου ανάμεσα στους νκ-Si και το
106 υπόστρωμα (p-Si).

3.5 Παράθυρα μνήμης για ενέργειες εμφύτευσης 1keV, 1.5keV και 2keV με παράμετρο τις δόσεις εμφύτευσης (α) 1×10^{16} Si⁺ cm⁻², (β) 1.5×10^{16} Si⁺ cm⁻² 108 και (γ) 2×10^{16} Si⁺ cm⁻².

3.6 Κατανομές της συγκέντρωσης προσμίξεων του υποστρώματος για όλες τις ενέργειες εμφύτευσης που δοκιμάστηκαν σε δόσεις (α) 1×10^{16} Si⁺ cm⁻², (β) 1.5×10^{16} Si⁺ cm⁻² και (γ) 2×10^{16} Si⁺ cm⁻². Για σύγκριση παρουσιάζουμε και την κατανομή στο δείγμα αναφοράς (χωρίς εμφύτευση). Τα φαινόμενα επιμόλυνσης βορίου είναι ανύπαρκτα.

3.7 Τυπικές C-V χαρακτηριστικές (1MHz) πυκνωτών MOS με οξείδιο εμφυτευμένο σε διαφορετικές δόσεις με ενέργειες (α) 1keV, (β) 1.5keV και
(γ) 2keV.

3.8 Διαγράμματα της ολίσθησης της κανονικοποιημένης τάσης V_{FB} ανάλογα με την δόση εμφύτευσης που προέκυψαν από ανάλυση των χαρακτηριστικών του σχήματος 3.6.

3.9 Παράθυρα μνήμης για δόσεις εμφύτευσης 1×10^{16} Si⁺ cm⁻², 1.5×10^{16} Si⁺ cm⁻² και 2×10^{16} Si⁺ cm⁻² εμφύτευσης και με παράμετρο τις ενέργειες εμφύτευσης (α) 1keV, (β) 1.5keV και (γ) 2keV.

3.10 Εικόνες ΧΤΕΜ που ελήφθησαν με ελαφρώς μη-εστιασμένη δέσμη, ώστε να φανεί η ακριβής θέση και το πάχος της ζώνης των νκ-Si, για την περίπτωση οξειδίων 10nm εμφυτευμένων σε ενέργεια 1keV με (α) 0.5×10¹⁶,
(β) 1×10¹⁶ και (γ) 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για

30min σε περιβάλλον N₂.

3.11 Εικόνες EFTEM οξειδίων πάχους 10nm εμφυτευμένων σε ενέργεια 1keV με (α) 0.5×10^{16} , (β) 1×10^{16} και (γ) 2×10^{16} Si⁺cm⁻² και ύστερα από ανόπτηση 112 στους 950°C για 30min σε περιβάλλον N₂.

3.12 Εικόνες XTEM (α) για το αρχικό οξείδιο 10nm χωρίς εμφύτευση, (β) αμέσως μετά την εμφύτευση 1keV, 2×10^{16} Si⁺ cm⁻² και (γ) μετά από ¹¹⁴ εμφύτευση και θερμική ανόπτηση στους 950°C, 30min σε N₂.

3.13 Χαρακτηριστικές *J-E* πυκνωτών MOS με οξείδια εμφυτευμένα σε ενέργειες 1, 1.5 και 2keV με δόσεις 0.5×10^{16} , 1×10^{16} και 2×10^{16} Si⁺ cm⁻² και ύστερα από θερμική ανόπτηση στους 950°C, 30min σε N₂: (α), (γ), (ε) έγχυση ηλεκτρονίων από το μέταλλο της πύλης προς το οξείδιο και (β), (δ), (στ) ¹¹⁵ έγχυση ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα προς το οξείδιο.

3.14 Διαγράμματα Fowler-Nordheim, όπως προέκυψαν από τις J-E χαρακτηριστικές του σχήματος 3.13 για τον υπολογισμό του φραγμού δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται στο οξείδιο (α), (γ), (ε) από το μέταλλο της πύλης και (β), (δ), (στ) από το υπόστρωμα.

3.15 Διαγράμματα της μεταβολής των φραγμών δυναμικού για την έγχυση ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο Φ_{BM} της πύλης και το υπόστρωμα Φ_{BS} όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα F-N του σχήματος 3.14.

3.16 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εκθετική εξάρτιση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης των υμενίων SiO₂, εμφυτευμένων και μη, μετά από θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασία 950°C σε N₂ για 30min όπως προέκυψαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα του σχήματος 3.14:(α), (γ) και (ε) για αρνητικές τάσεις πόλωσης και (β), (δ), (στ) για θετικές τάσεις της πύλης.

3.17 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης με μηδενικό εξωτερικό πεδίο υμενίων οξειδίων αρχικού πάχους
10nm από την πόλωση της πύλης για όλες τις δόσεις και ενέργειες
121 εμφύτευσης που μελετήθηκαν.

3.18 Συγκριτικά διαγράμματα εξάρτησης από την δόση εμφύτευσης (α) του πάχους οξειδίου, (β) της μέσης συγκέντρωσης προσμίξεων υποστρώματος, (γ) της συγκέντρωσης των διεπιφανειακών καταστάσεων D_{it} για τάση V_{FB}, όπως προέκυψαν από μετρήσεις σε πυκνωτές MOS με οξείδια 7, 9, και 11nm, εμφυτευμένα σε διαφορετικές δόσεις με ιόντα Si ενέργειας 1keV.

•••

118

3.19 (α), (γ) και (ε): Τυπικά διαγράμματα χαρακτηριστικών *C-V* (1MHz) στα οποία σημειώνεται (στο ένθετο) ο μηχανισμός ανταλλαγής του αποθηκευμένου ηλεκτρικού φορτίου. (β), (δ) και (στ) Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης επιπέδων ζωνών ανάλογα με την αρχική 126 τάση και την φορά σάρωσης της *C-V* χαρακτηριστικής.

3.20 Τα παράθυρα μνήμης που επιτυγχάνονται με εμφύτευση διαφορετικών δόσεων ιόντων Si ενέργειας 1keV σε υμένια SiO₂ πάχους (α) 7nm, (β) 9nm 127 και (γ) 11nm.

3.21 (α), (γ), (ε): Συγκριτικά διαγράμματα της εξάρτησης της τάσης V_{FB} από την δόση εμφύτευσης για όλα τα οξείδια με διαφορετικό πάχος και (β), (δ), 128 (στ) τα αντίστοιχα παράθυρα μνήμης.

3.22 Συγκριτικές εικόνες XTEM (με μικρή παρέκκλιση από την κατάσταση πλήρους εστίασης) για εμφύτευση σε ενέργεια 1keV με δόση 2×10¹⁶Si⁺cm⁻²
 129 σε αρχικά πάχη οξειδίου 7, 9 και 10 nm.

3.23 Εικόνες EFTEM οξειδίων πάχους 7 και 10nm εμφυτευμένων σε ενέργεια 1keV με $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε 130 περιβάλλον N₂.

3.24 Τυπικές χαρακτηριστικές (α) *C-V* και (β) *J-E* πυκνωτών MOS με οξείδια
5nm εμφυτευμένων με ιόντα Si ενέργειας 1keV για διαφορετικές δόσεις. Για
το δείγμα που εμφυτεύτηκε με 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² θεωρήσαμε ότι το πάχος του
131
οξειδίου ήταν 3.7nm.

3.25 Εικόνες (α) XTEM και (β) EFTEM οξειδίου 5nm εμφυτευμένου με 1 keV, $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε ατμόσφαιρα N₂. Ανάλυση των εικόνων έδειξε ότι TO=1.8nm, CO=3.5nm, η ¹³² διάμετρος των νκ-Si 2.1nm και η συγκέντρωσή τους $1.5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$.

 Βελτιστοποίηση των συνθηκών ανόπτησης εμφυτευμένων οξειδίων για την υλοποίηση μη πτητικών διατάξεων μνήμης πυκνωτών MOS νανοκρυσταλλιτών πυριτίου

4.1 Συγκεντρωτικά διαγράμματα της επίδρασης του περιβάλλοντος
ανόπτησης (α) στο πάχος οξειδίου, (β) στη μέση συγκέντρωση προσμίξεων
υποστρώματος και (γ) στη D_{it} για τάση V_{FB}, όπως προέκυψαν από μετρήσεις

σε πυκνωτές MOS με οξείδιο 7nm εμφυτευμένο με ενέργεια 1keV σε δόσεις 140 0.5, 1 και $2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$.

4.2 Πειραματικά αποτελέσματα από μετρήσεις χωρητικότητας σε πυκνωτές MOS του πίνακα 4.1 για την μελέτη της επίδρασης του περιβάλλοντος ανόπτησης σε οξείδια εμφυτευμένα με διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης. (α), (γ), (ϵ), (ζ), (θ). Turikéc yapaktypistikéc *C-V* (1MHz) yia ká $\theta\epsilon$ éva aró ta 141διαφορετικά περιβάλλοντα ανόπτησης που μελετήθηκαν. (β), (δ), (στ), (η), (ι) 142 Κανονικοποιημένα παράθυρα μνήμης ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση τους για διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης και συνθήκες ανόπτησης. 4.3 Η εξάρτηση των παραθύρων μνήμης από την δόση εμφύτευσης για κάθε μία διαφορετική διαδικασία ανόπτησης σε πυκνωτές MOS με οξείδια αρχικού 144 πάχους 7nm που εμφυτεύτηκαν σε ενέργεια 1keV. 4.4 Πειραματικά αποτελέσματα από μετρήσεις χωρητικότητας σε πυκνωτές MOS του πίνακα 4.1 για την μελέτη της επίδρασης του περιβάλλοντος ανόπτησης σε οξείδια εμφυτευμένα με διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης. (α), (γ), (ε) Τυπικές χαρακτηριστικές C-V (1MHz) για κάθε μία δόση από τις τρεις που μελετήθηκαν. (β), (δ), (στ) Κανονικοποιημένα παράθυρα μνήμης ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση τους για τις διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης που 145 μελετήθηκαν.

4.5 Η εξάρτηση των παραθύρων μνήμης από την διαδικασία ανόπτησης για 147 κάθε μία διαφορετική δόση από αυτές που μελετήθηκαν.

4.6 Εικόνες ΧΤΕΜ και ΕΓΤΕΜ των οξειδίων 7nm εμφυτευμένων με

 $2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$ σε ενέργεια 1keV για συνθήκες ανόπτησης (α, γ) AP1 και (β, 148 δ)AP2.

4.7 Τυπικές χαρακτηριστικές *J-E* των πυκνωτών MOS που μελετήθηκαν,
 όπου παρουσιάζεται η επίδραση της δόσης για κάθε μια διαφορετική συνθήκη 150
 ανόπτησης που εξετάσθηκε.

4.8 Διαγράμματα *J-E* χαρακτηριστικών στα οποία γίνεται σύγκριση της επίδρασης των διαφορετικών συνθηκών ανόπτησης στις ιδιότητες οξειδίων εμφυτευμένων με δόση (α) $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$, (β) $1 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$ και (γ) ¹⁵¹ $2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$.

4.9 Διαγράμματα Fowler-Nordheim όπως προέκυψαν από τις *J-E* χαρακτηριστικές για τον υπολογισμό του φραγμού δυναμικού για τα

xxi

ηλεκτρόνια όταν εγχέονται στο οξείδιο (α), (γ), (ε) από το μέταλλο της πύλης και (β), (δ), (στ) από το υπόστρωμα. Τα ένθετα ενεργειακά διαγράμματα δείχνουν την πηγή έγχυσης των ηλεκτρονίων που δημιουργούν το μετρούμενο 153 ρεύμα αγωγιμότητας.

4.10 Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής των φραγμών δυναμικού Φ_{BM} και
Φ_{BS} για όλες τις δόσεις εμφύτευσης που μελετήθηκαν ανάλογα με τις
συνθήκες ανόπτησης. Το δείγμα αναφοράς πρόκειται για πυκνωτή MOS με 154
οξείδιο 7nm χωρίς εμφύτευση που έχει ανοπτηθεί στην συνθήκη AP2.

4.11 Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής των φραγμών δυναμικού Φ_{BM} και
 Φ_{BS} για όλες τις συνθήκες ανόπτησης που μελετήθηκαν ανάλογα με την δόση 155 εμφύτευσης.

4.12 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση των υμενίων SiO_2 , εμφυτευμένων με δόσεις (α) και (β) $0.5 \times 10^{16} Si^+ cm^{-2}$, (γ) και (δ) $1 \times 10^{16} Si^+ cm^{-2}$, (ε) και (στ) $2 \times 10^{16} Si^+ cm^{-2}$, μετά από θερμική ανόπτηση σε 156

διαφορετικές συνθήκες.

4.13 Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι μεταβολές ειδικών αντιστάσεων
ρ₀ των εμφυτευμένων οξειδίων που μελετήθηκαν για διαφορετικές συνθήκες
ανόπτησης. Σε κύκλο βρίσκονται εγγεγραμμένα τα πειραματικά σημεία της ρ₀
157
που αντιστοιχούν στην περιοχή υψηλής αγωγιμότητας του ΤΟ.

4.14 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές C-V (1MHz) και (β) διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση C-V χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, στα δείγματα που ¹⁶¹ ανοπτήθηκαν σε μίγμα N₂/O₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου.

4.15 «Παράθυρα μνήμης» για τις διατάξεις με τις χαρακτηριστικές που ¹⁶² παρουσιάζονται στο σχήμα 4.14.

4.16 Διαγράμματα ολίσθησης της τάσης κατωφλίου ύστερα από παλμικές διεργασίες εγγραφής/διαγραφής των διατάξεων μνήμης (πυκνωτών MOS) που μελετήθηκαν ύστερα από ανόπτηση σε περιβάλλον N₂/O₂ με διαφορετικές ποσοστιαίες κατ' όγκο συγκεντρώσεις O2: (α) 1%, (β) 1.5%, (γ) 2%, (δ) 3% ¹⁶⁵ και (ε) 5%.

4.17 (α) Σχηματική αναπαράσταση της πλευρικής απώλειας του παγιδευμένου φορτίου στην περίπτωση όπου έχουμε σχηματισμό νησίδων Si (1keV, 2×10¹⁶Si⁺cm⁻²) και η ανόπτηση έχει γίνει σε περιβάλλον με 1%O₂. (β) Η

xxii

ανόπτηση του ίδιου δείγματος σε περιβάλλον ανόπτησης με 1.5% ή και μεγαλύτερο οδηγεί στον χωρισμό των νησίδων λόγω της οξείδωσής τους και στην δημιουργία απομονωμένων νκ-Si. Στη δεύτερη περίπτωση η ανταλλαγή 166 φορτίου μεταξύ των νκ-Si είναι πολύ πιο δύσκολη από ότι στην πρώτη.

4.18 Συγκριτικά Διαγράμματα μεταβολής της τάσης V_{FB} από το ύψος των παλμών τάσης εγγραφής/διαγραφής κι από την διάρκεια του, για κάθε δείγμα 167 που ανοπτήθηκε σε διαφορετική συγκέντρωση O₂.

4.19 Σχηματική αναπαράσταση μονοδιάστατου φραγμού δυναμικού ύψους $Φ_B$ με ή χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου για προσπίπτον 168 ηλεκτρόνιο κινούμενο από αριστερά προς τα δεξιά.

4.20 Χαρακτηριστικές *J-E* (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης πυκνωτών MOS των οποίων τα εμφυτευμένα οξείδια (1keV, 2×10¹⁶Si⁺cm⁻²) ανοπτήθηκαν σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με διαφορετικές 170 συγκεντρώσεις O₂.

4.21 Διαγράμματα F-N όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές *J-E* του 170 σχήματος 4.20 (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης.

4.22 Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πύλης ($Φ_{BM}$) και όταν εγχέονται από το υπόστρωμα ($Φ_{BS}$), 171 όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα F-N του σχήματος 4.21.

4.23 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εκθετική εξάρτιση της ειδικής αντίστασης των υμενίων SiO₂, εμφυτευμένων με δόση 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² σε ενέργεια 1keV, μετά από θερμική ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον με διαφορετικές συγκεντρώσεις O₂, όπως προέκυψαν ύστερα από επεξεργασία των αντιστοίχων διαγραμμάτων του σχήματος 4.20: (α) για αρνητικές και (β) 172 για θετικές τάσεις της πύλης.

4.24 Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι μεταβολές ειδικών αντιστάσεων ρ₀ των εμφυτευμένων οξειδίων που ανοπτήθηκαν σε οξειδωτικό περιβάλλον με διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου. Περιγεγραμμένα βρίσκονται τα πειραματικά σημεία της ρ₀ που αντιστοιχούν στην περιοχή υψηλής ¹⁷² αγωγιμότητας όπου οι φορείς διαρρέουν μέσα από το TO.

4.25 Πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου όταν η διάταξη μνήμης βρίσκεται σε κατάσταση πλήρους εγγραφής και πλήρους διαγραφής ύστερα από την εφαρμογή των κατάλληλων παλμών

xxiii

τάσης πόλωσης διάρκειας 10ms. Οι τιμές της τάσης V_{FB} είναι οι πειραματικές (χωρίς κανονικοποίηση) ενώ οι οριζόντιες διακεκομμένες ευθείες δηλώνουν 173 την αρχική τιμή V_{FB0} πριν από οποιαδήποτε διαδικασία αποθήκευσης φορτίου. 4.26 Διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου με τον χρόνο για τα δείγματα με τα 174 καλύτερα χαρακτηριστικά μνήμης.

4.27 Μεταβολή του πάχους των εμφυτευμένων οξειδίων και των οξειδίων αναφοράς από τον χρόνο ανόπτησης εντός αερίου μίγματος N₂/O₂ με 177 [O₂]=1.5% σε θερμοκρασία 950°C.

4.28 Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* (1MHz) και (β) διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών *V_{FB}* ύστερα από μέτρηση *C-V* χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, στα δείγματα που ανοπτήθηκαν για διαφορετικό χρόνο σε μίγμα N₂/O₂ με σταθερή 178 συγκέντρωση οξυγόνου 1.5% κατ'όγκο.

4.29 Διάγραμμα των «παραθύρων μνήμης» των διατάξεων πυκνωτών MOS με νκ-Si ύστερα από ανόπτησης σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον για διαφορετικούς χρόνους. Για σύγκριση δείχνεται και το «παράθυρο μνήμης» της διάταξης με τα ίδια χαρακτηριστικά εμφύτευσης αλλά με ανόπτηση στην ¹⁷⁸ ίδια θερμοκρασία σε αδρανές περιβάλλον.

4.30 Εικόνες XTEM στις οποίες διακρίνονται οι ζώνες των νκ-Si σε υμένια SiO2 αρχικού πάχους 7nm εμφυτευμένα με 2×10^{16} Si⁺cm⁻² ενέργειας 1keV και θερμική ανόπτηση (α) 950°C 30min N₂, (β) 950°C 5min [O₂]=1.5%, (γ) ¹⁸⁰ 950°C 30min [O₂]=1.5% και (δ) 50°C 120min [O₂]=1.5%.

4.31 Εικόνες EFTEM σε κάτοψη στις οποίες απεικονίζονται τα μεγέθη των νκ-Si (λευκές περιοχές) εντός λεπτών υμενίων SiO₂ (μαύρο υπόβαθρο) αρχικού πάχους 7nm εμφυτευμένων με 2×10^{16} Si⁺cm⁻² ενέργειας 1keV και θερμική ανόπτηση (α) 950°C 30min N₂, (β) 950°C 5min [O₂]=1.5%, (γ) 950°C 30min [O₂]=1.5% και (δ) 950°C 120min [O₂]=1.5%

4.32 Χαρακτηριστικές *J-E* των δειγμάτων που ανοπτήθηκαν για διαφορετικό χρόνο σε οξειδωτικό περιβάλλον για τάσεις πόλωσης (α) στην περιοχή της συσσώρευσης και (β) στην περιοχή της αναστροφής. Σε κύκλο στο σχήμα
4.32α τονίζεται η περιοχή του οροπεδίου.

4.33 Διαγράμματα F-N όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές J-E του

σχήματος 4.32 (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης.

4.34 Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το ηλεκτρόδιο της πύλης (Φ_{BM}) και όταν εγχέονται από το υπόστρωμα (Φ_{BS}), όπως 183 υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα F-N του σχήματος 4.33.

4.35 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εκθετική εξάρτηση της ειδικής αντίστασης των υμενίων SiO₂, εμφυτευμένων με δόση 2×10¹⁶Si⁺cm⁻², μετά από θερμική ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον για διαφορετικούς χρόνους, όπως προέκυψαν ύστερα από επεξεργασία των αντιστοίχων διαγραμμάτων 184 του σχήματος 4.32: (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις της πύλης.
4.36 Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι μεταβολές ειδικών αντιστάσεων ρ₀ των εμφυτευμένων οξειδίων που ανοπτήθηκαν σε οξειδωτικό περιβάλλον 184 για διαφορετικούς χρόνους.

4.37 Διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση C-V χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, στα δείγματα που ανοπτήθηκαν για διαφορετικό χρόνο σε μίγμα N₂/O₂ με σταθερή συγκέντρώση οξυγόνου 1.5% κατ' όγκο και διέθεταν πρόσθετο 185 οξείδιο πύλης ελέγχου 18nm.

4.38 Τυπικές χαρακτηριστικές *J-E* των δειγμάτων του πίνακα 4.4 στα οποία παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον ([O₂]=1.5%) στην αγωγιμότητα των οξειδίων. Στον κύκλο τονίζουμε την 186 διευρυμένη περιοχή παγίδευσης φορτίου χαμηλών ηλεκτρικών πεδίων.

4.39 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου επίδρασης του περιβάλλοντος ανόπτησης στο σχηματισμό των νκ-Si και τις ιδιότητες των εμφυτευμένων
187 οξειδίων.

4.40 Еνεργειακά διαγράμματα και μηχανισμοί αγωγιμότητας (για θετικές και αρνητικές τάσεις πόλωσης) οξειδίων που έχουν υποστεί ανόπτηση: (α), (β) σε αδρανές περιβάλλον, (γ), (δ) σε αέριο διάλυμα O_2 σε N_2 (οξειδωτικό περιβάλλον) συγκέντρωσης 1.5% κατ' όγκο στους 950°C για 30min και (ε), (στ) σε αέριο διάλυμα O_2 σε N_2 συγκέντρωσης 1.5% κατ' όγκο στους 950°C 188για >30min ή ισοδύναμα σε αέριο διάλυμα O_2 σε N_2 συγκέντρωσης 23% κατ' 189 όγκο στους 950°C για 30min.

4.41 Σύγκριση εικόνων XTEM για εμφυτευμένα οξείδια 9 και 10nm ύστερα από ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον N_2 και σε αέριο μίγμα N_2/O_2 με

περιεκτικότητα κατ' όγκο σε Ο2 1.5%.

4.42 Τυπικές C-V χαρακτηριστικές και διαγράμματα ολίσθησης της τάσης V_{FB}
για οξείδια πάχους 9, 10 και 11nm ύστερα από ανόπτηση σε οξειδωτικό 194
περιβάλλον.

4.43 Εικόνες ΧΤΕΜ και ΕΓΤΕΜ για τα δείγματα του πίνακα 4.8: (α, β) N₂, (γ, 199 δ) 5min N₂/O₂, (ε, στ) 30min N₂/O₂, (ζ, η) 120min N₂/O₂, (θ, ι) 240min N₂/O₂. 4.44 Χαρακτηριστικές *C-V* (1MHz) των δειγμάτων με νκ-Si και αναφοράς που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια. Στο ένθετο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του συνολικού πάχους του οξειδίου (από *C-V* και TEM) σαν 201 συνάρτηση του χρόνου οξείδωσης.

4.45 Διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση C-V χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, των δείγματα που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια με διαφορετικούς 201 χρόνους οξείδωσης.

4.46 *J-E* χαρακτηριστικές των δειγμάτων με οξείδια 7nm εμφυτευμένα με 1keV, 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² μετά από θερμική ανόπτηση δύο σταδίων για 202 διαφορετικούς χρόνους.

4.47 (α) Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το ηλεκτρόδιο της πύλης ($Φ_{BM}$) και από το υπόστρωμα ($Φ_{BS}$) και (β) οι αντίστοιχες ειδικές αντιστάσεις των στρωμάτων CO και TO, όπως 203 υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.46.

4.48 Εικόνες EFTEM/EELS οι οποίες δείχνουν σε κάτοψη (plane view) την εξέλιξη της συγκέντρωσης και του μεγέθους των νκ-Si σε δείγματα (7nm, 1keV, 1×10^{16} Si⁺cm⁻²) με θερμική ανόπτηση δύο σταδίων. Θερμοκρασίες οξείδωσης (α) 900°C 30min, (β) 950°C 30min, (γ) 1000°C 30min και (δ) 1050°C 30min. Οι συγκεντρώσεις των νκ-Si για τις περιπτώσεις (α) και (γ) ²⁰⁶ είναι 1.7×10^{12} cm⁻² και 8×10^{11} cm⁻², αντίστοιχα.

4.49 Χαρακτηριστικές C-V (1MHz) των δειγμάτων με νκ-Si που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια με διαφορετικές θερμοκρασίες οξείδωσης. Στο ένθετο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του συνολικού πάχους του οξειδίου
 206 από την θερμοκρασία οξείδωσης.

4.50 Διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση C-V χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της

xxvi

πύλης, των δειγμάτων που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια με διαφορετικές 206 θερμοκρασίες οξείδωσης.

4.51 J-E χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS με οξείδια 7nm εμφυτευμένα με 1keV, $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ μετά από θερμική ανόπτηση δύο σταδίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες οξείδωσης. Για σύγκριση παρουσιάζονται οι 208 αντίστοιχες χαρακτηριστικές του δείγματος αναφοράς και του δείγματος ΙΙ24. 4.52 Ενεργειακά διαγράμματα περιγραφής του μηχανισμού αγωγιμότητας των οξειδίων ύστερα από ανόπτηση σε δύο στάδια για διαφορετικές θερμοκρασίες οξείδωσης όταν εφαρμόζονται (α) αρνητικές και (β) θετικές τάσεις στην πύλη των πυκνωτών MOS που μελετήθηκαν. Η ενεργειακή στάθμη των ατελειών 209 υπάρχει και συμμετέχει στην αγωγιμότητα μόνο για θερμοκρασίες οξείδωσης 900°C.

4.53 (a) Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το ηλεκτρόδιο της πύλης (Φ_{BM}) και όταν εγχέονται από το υπόστρωμα (Φ_{BS}), και (β) οι αντίστοιχες ειδικές αντιστάσεις των στρωμάτων CO και TO, όπως 210 υπολογίστηκαν από τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.50.

5.Ολοκληρωμένες ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης

νανοκρυστάλλων Si

5.1 Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών κατασκευής E-NMOSFET νκ-Si. (α) Οξείδιο μάσκας (sacrificial oxidation), (β , γ) Εμφύτευση βορίου για δημιουργία περιοχής ηλεκτρικής απομόνωσης (field-stop implant), (δ) Ανάπτυξη θερμικού οξειδίου απομόνωσης πεδίου (field oxide growth), (ε) Απελευθέρωση ενεργού περιοχής (active area definition), (στ) Καθορισμός V_{th} 220 $(V_{th} \text{ adjustment}), (\zeta)$ Ανάπτυξη οξειδίου πύλης (gate oxide) και εφαρμογή ULE-IBS, (η) Εναπόθεση ηλεκτροδίου πύλης (n-type poly-Si). 5.2 (α) Σχηματική αναπαράσταση της δομής του εργαστηριακού MOSFET νκ-Si σε τομή κατά μήκος της ευθείας AA' όπως φαίνεται στην κάτοψη του MOSFET νκ-Si (β). (γ) Εικόνα SEM της περιοχής του MOSFET νκ-Si στην οποία παρουσιάζεται η περιοχή του καναλιού, η περιοχή dW, η περιοχή του οξειδίου απομόνωσης πεδίου (Field Oxide) και το στρώμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (poly-Si) το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο της 222 πύλης. (δ) Εικόνα SEM της περιοχής των ορίων του καναλιού και του

οξειδίου πύλης με τους νκ-Si.

5.3 Χαρακτηριστικές μεταφοράς ($I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$) των διατάξεων Ε- και D-

NMOSFET νκ-Si με τις βέλτιστες συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης

(W172). Για σύγκριση παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές των δειγμάτων 224αναφοράς με οξείδια πάχους 7, 9 και 14nm.

5.4 C-V χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS που κατασκευάστηκαν (α) σε δισκίο αναφοράς (\forall) και στο ίδιο δισκίο ("on-chip") μαζί με τα MOSFET (β) 224 αναφοράς (–) και (γ) με νκ-Si (8).

5.5 Χαρακτηριστικές εξόδου I_{DS} - V_{DS} για MOSFET vκ-Si (W172,

W/L=100μm/2μm) κατασκευασμένο ακολουθώντας τις βέλτιστες διαδικασίες
 για την υλοποίηση μη πτητικών μνημών όπως αυτές παρουσιάστηκαν στα
 225
 προηγούμενα κεφάλαια.

5.6 Χαρακτηριστικές μεταφοράς έπειτα από εφαρμογή παλμών εγγραφής (+8V) /διαγραφής (-8V) με διαφορετική χρονική διάρκεια (α) σε D-NMOSFET νκ-Si και (β) σε E-NMOSFET νκ-Si. Η συνδεσμολογία κατά την εγγραφή/διαγραφή είναι ίδια με αυτή που παρουσιάζεται στα σχήματα 1.4α 227 και 1.4γ αντίστοιχα του Κεφαλαίου 1.

5.7 Συγκριτικό διάγραμμα της ολίσθησης των τάσεων κατωφλίου για διατάξεις μνήμης D-NMOSFET και E-NMOSFET νκ-Si ύστερα από την ²²⁸ εφαρμογή παλμών τάσης V_{GS} +8V/-8V διαφορετικής χρονικής διάρκειας
5.8 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς I_{DS}-V_{GS} (W/L=100µm/2µm) για παλμούς τάσης εγγραφής /διαγραφής διαφορετικού ύψους διάρκειας 10ms και
(β) διαγράμματα ολίσθησης της τάσης κατωφλίου διατάξεων μνήμης D-NMOSFET νκ-Si ύστερα από εφαρμογή παλμών τάσης εγγραφής /διαγραφή 228

5.9 (α) Κάτοψη ενός MOSFET διαστάσεων πύλης W×L στο οποίο απεικονίζονται οι περιοχές των διατάξεων FETp και FETi. (β) Τρισδιάστατη απεικόνιση σε τομή (σε διεύθυνση κάθετη προς την ευθεία AA')ενός MOSFET με τεχνική απομόνωσης LOCOS, στην οποία παρουσιάζεται η περιοχή δράσης του FETp, (γ) Εικόνα XTEM των περιοχών οξειδίων LOCOS κατά την διεύθυνση AA', στην οποία επισημαίνονται οι περιοχές εμφάνισης του FETp, (δ) Σχηματική αναπαράσταση της υπέρθεσης των χαρακτηριστικών
231 μεταφοράς FETp και FETi.

5.10 Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας του παρασιτικού τρανζίστορ στην περίπτωση όπου η αρχιτεκτονική απομόνωσης των διατάξεων MOSFET είναι η STI. Στο σχήμα τονίζεται η ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου στα πλευρικά όρια του καναλιού και η επίδρασή του στα πλευρικά τοιχώματα των δομών STI. Η κατεύθυνση του ρεύματος *I*_{DS} του MOSFET είναι από τον 232 αναγνώστη κάθετα προς την σελίδα.

5.11 Απεικόνιση των χαρακτηριστικών μεταφοράς FETp, FETi, για την περίπτωση όπου οι τάσεις V_{th} των δύο διατάξεων διαφέρουν πολύ μεταξύ τους. Στην μετρούμενη χαρακτηριστική δεν έχουμε εμφάνιση του σημείου 235 καμπής λόγω της παράλληλης λειτουργίας του παρασιτικού τρανζίστορ.

5.12 (α) Σχηματική αναπαράσταση της αλληλουχίας των κύκλων εγγραφής/διαγραφής (W/E) που εφαρμόστηκε στις διατάξεις των κυττάρων μνήμης νκ-Si D-NMOSFETκαι (β) πειραματικά αποτελέσματα καταπόνησης των διατάξεων αυτών στο δείγμα W172 (βέλτιστες συνθήκες ULE-IBS) με 236 διαφορετικές τάσεις διαγραφής:-7V και -9V.

5.13 Ενεργειακά διαγράμματα με τα οποία περιγράφονται οι μηχανισμοί (α) «εγγραφής»/αποθήκευσης αρνητικού φορτίου στους νκ-Si, (β) «διαγραφής»/αποθήκευσης θετικού φορτίου στους νκ-Si. Η αποθήκευση των αρνητικών και θετικών φορτίων στους νκ-Si δημιουργεί ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, υπό την επίδραση του οποίου (χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής τάσης πόλωσης) τα ενεργειακά διαγράμματα (α) και (β) 239 μετασχηματίζονται στα (γ) και (δ) αντίστοιχα.

5.14 (α) Πειραματικά αποτελέσματα της εξάρτησης της τάσης κατωφλίου λόγω απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου για τις καταστάσεις εγγραφής και διαγραφής σε κύτταρο μνήμης MOSFET vκ-Si (W172), για διαφορετικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος λειτουργίας. Στο ένθετο παρουσιάζεται λεπτομέρεια από τις χαρακτηριστικές της κατάστασης εγγραφής. (β) Υπολογισμός του παραθύρου μνήμης με μέθοδο προεκβολής για χρονικό διάστημα 10ετών. (γ) Η εξάρτηση της απώλειας φορτίου όταν χρησιμοποιηθεί 242 παλμός διαγραφής -7V/10ms.

5.15 Πειραματικά αποτελέσματα της μεταβολής της επιφανειακής
συγκέντρωσης του φορτίου που αποπαγιδεύεται (αρνητικό και θετικό) σε
245
διαφορετικές θερμοκρασίες.

xxix

5.16 Η μεταβολή των εντάσεων του ρεύματος αποπαγίδευσης των αποθηκευμένων στους νκ-Si (α) ηλεκτρονίων και (β) οπών με τον χρόνο για διαφορετικές θερμοκρασίες του περιβάλλοντος λειτουργίας των κυττάρων μνήμης MOSFET με νκ-Si. Οι ευθείες αποτελούν τις ευθείες γραμμικής
246 προσαρμογής από την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

5.17 Διαγράμματα Arrhenius για τον ρυθμό μεταβολής *B* της τάση κατωφλίου
και τον εκθέτη m του ρεύματος αποπαγίδευσης, όπως προέκυψαν ύστερα από
247
πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

5.18 Πειραματικά αποτελέσματα της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου V_{th} κυττάρων μνήμης νκ-Si του δείγματος W172, λόγω απώλειας του αποθηκευμένου θετικού και αρνητικού φορτίου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Παρουσιάζονται επίσης για την κατάσταση εγγραφής οι 248 διαφορετικές κλίσεις του ρυθμού μεταβολής της V_{th}.

5.19 Ενεργειακά διαγράμματα στα οποία περιγράφονται οι δυνατοί τρόποι απώλειας του παγιδευμένου φορτίου και παρουσιάζονται οι κατανομές των διεπιφανειακών καταστάσεων στις διεπιφάνειες νκ-Si/SiO₂ και SiO₂/Si-sub καθώς και η ύπαρξη μιας βαθιάς στάθμης παγίδευσης (ηλεκτρονίων) E_T τύπου αποδέκτη εντός του κυρίου όγκου του νκ-Si σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις: (α) όταν η E_T βρίσκεται υψηλότερα από την ζώνη αγωγιμότητας των 251 υποστρώματος Si και (β) χαμηλότερα.

5.20 Εξάρτηση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργεί το αποθηκευμένο ηλεκτρικό φορτίο στο οξείδιο έγχυσης από τον χρόνο 255 αναμονής (α) για υψηλές και (β) πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

5.21 (α) Χαρακτηριστικές μεταφοράς για D-MOSFET και E-MOSFET σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα παραμονής στους 150°C ύστερα από εγγραφή με παλμό +9V/10ms. (β) Κανονικοποιημένες χαρακτηριστικές 258 ολίσθησης της τάσης κατωφλίου υπολογισμένες σε διαφορετικά ρεύματα $I_{\rm DS}$. 5.22 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ (W/L=100µm/2µm) D-NMOSFET vκ-Si (W211) για παλμούς τάσης εγγραφής /διαγραφής διαφορετικής διάρκειας και ύψους +8V/-8V, αντίστοιχα. (β) Τυπικές χαρακτηριστικές εξόδου $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm DS}$ (W/L=100µm/2µm) D-NMOSFET vκ-Si (W211) χωρίς καμία προσπάθεια αποθήκευσης φορτίου (unstressed) 5.23 Πειραματικά αποτελέσματα: (α) της εξάρτησης του παραθύρου μνήμης

XXX

από την διάρκεια των παλμών εγγραφής/διαγραφής και (β) της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου ύστερα από καταπόνηση σε κύτταρα μνήμης vκ-Si D- 261 NMOSFET (W211) με χαρακτηριστικά λειτουργίας DRAM.

5.24 Διαγράμματα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου σε διαφορετικές
θερμοκρασίες της μνήμης νκ-Si με χαρακτηριστικά λειτουργίας DRAM,
262
ύστερα από καταπόνηση με 10⁷ κύκλους εγγραφής /διαγραφής.
5.25 Τυπικές χαρακτηριστικές *C*-*V* με κυκλική μεταβολή της τάσης (δηλ.
+6V→-6V→+6V) για κάθε ένα από τα δείγματα που κατασκευάσθηκαν για
σύγκριση, (α) με και (β) χωρίς φωτισμό. (γ) Η εξάρτηση της τάσης επιπέδων

ζωνών για τα δείγματα της εταιρίας ST και της Axcelis. Εξαιρουμένης της ολίσθησης σε υψηλότερες τάσεις πόλωσης λόγω του μεγαλύτερου πάχους του οξειδίου στην περίπτωση της ST, δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά ανάμεσα 264 στα δύο δείγματα.

5.26 Εικόνες ΤΕΜ με την τεχνική της μη ορθής εστίασης από το δείγμα που εμφυτεύτηκε στην εταιρία ST και στην εταιρία Axcelis. Το αυξημένο πάχος οξειδίου που βρέθηκε στη πρώτη περίπτωση οφείλεται πιθανόν στην 265 εμφύτευση μεγαλύτερης δόσης ιόντων.

5.27 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές *J-V* για τα δείγματα των εταιριών ST και Axcelis συγκρινόμενα με το δείγμα αναφοράς (χωρίς εμφύτευση). (β) Τα αντίστοιχα διαγράμματα F-N από τα οποία υπολογίστηκαν οι φραγμοί 266 δυναμικού Φ_{BM} για κάθε ένα δείγμα.

5.28 Φάσματα ToF-SIMS από τα οποία επιβεβαιώθηκε η υψηλή συγκέντρωση στο υπόστρωμα των δειγμάτων που εμφυτεύτηκαν στην εταιρίας ST 267 συγκριτικά με εκείνα της εταιρίας Axcelis.

5.29 (a) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* για δείγματα καθαρισμένα σε διαλύματα: SPM (1:1 σε 130°C για 15min), SC1 (1:2:100 σε 70°C για 5min) και SC2 (1:1:50 σε 70°C για 5min) και SC2 (1:1:50, 70°C, 5min). (β) Η ολίσθηση της κανονικοποιημένης τάσης κατωφλίου για διαφορετικές τάσης πόλωσης και (γ) τα παράθυρα μνήμης των δειγμάτων του σχήματος (α). Στο ένθετο παρουσιάζονται οι εικόνες TEM στις οποίες φαίνεται η ελάττωση του πάχους του οξειδίου της πύλης ελέγχου στην περίπτωση καθαρισμού με ²⁶⁸ διαλύματα SC1/SC2.

5.30 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές C-V υπό φωτισμό για δείγματα τα οποία

xxxi

είχαν εμφυτευτεί στην ST και στην Axcelis με τις βέλτιστες συνθήκες και στην συνέχεια ανοπτήθηκαν επίσης στις βέλτιστες συνθήκες με θερμοκρασία εκκίνησης 600°C. Οι χαρακτηριστικές αυτές θα πρέπει να συγκριθούν με αυτές του σχήματος 5.25α όπου η θερμοκρασία εκκίνησης της ανόπτησης ήταν 400°C. (β) Σύγκριση της ολίσθησης της τάσης επιπέδων ζωνών για τα ²⁷⁰ δείγματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 5.25α και 5.30α.

5.31 (a) Σχηματικό επίπεδης όψης (layout) ενός τυπικού κυττάρου μνήμης, και φωτογραφίες σε μεγέθυνση (β) ενός κυττάρου μνήμης υπομικρονικών διαστάσεων, (γ) ενός κυττάρου μνήμης διαστάσεων 10μm×10μm και (δ) μιας ²⁷³ διάταξης CAST 512K MOSFETs.

5.32 Τυπικές χαρακτηριστικές της χωρητικότητας σε κατάσταση συσσώρευσης από την συχνότητα (τάση πόλωσης της πύλης -6V) για πυκνωτή που εμφυτεύτηκε στην ST και εν συνεχεία κατασκευάσθηκε στο
274 ΙΜΗΛ και για πυκνωτή στο chip της ST.

5.33 Τυπικές χαρακτηριστικές χωρητικότητας-τάσης (*C-V*) (υπό και χωρίς φωτισμό) πυκνωτών που κατασκευάστηκαν εξ ολοκλήρου στην ST (ST-chip) και ακολουθώντας τις διαδικασίες στο ΙΜΗΛ (ST-IMHΛ), για δύο ²⁷⁵ συχνότητες 1MHz και 100kHz.

5.34 Τυπικές χαρακτηριστικές για την αποθήκευση φορτίου στους πυκνωτές των δειγμάτων ST-chip και ST-IMHA, ύστερα από την εφαρμογή διαδοχικών ²⁷⁶ παλμών εγγραφής και διαγραφής, χρονικής διάρκειας 200ms ο καθένας.

5.35 (α) Η μεταβολή του λόγου C_{min}/C_{ox} για βιομηχανικές πρωτότυπες διατάξεις πυκνωτών MOS με νκ-Si κατά μήκος ενός δισκίου 200mm το οποίο κατασκευάσθηκε στην εταιρία ST. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ακριβής θέση των διατάξεων που μετρήθηκαν πάνω στο δισκίο. (β) Διαγράμματα στα οποία φαίνεται η σχέση ανάμεσα στον λόγο C_{min}/C_{ox} και στην συγκέντρωση των προσμίξεων του υποστρώματος, σε πυκνωτές MOS με διαφορετικά πάχη οξειδίου. Τα διαγράμματα προέκυψαν από την αριθμητική επίλυση της εμπειρικής σχέσης 5.21. Με σημεία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις ²⁷⁸ μετρήσεις στα δείγματα της εταιρίας ST.

5.36 (a), (β) Χαρακτηριστικές μεταφοράς MOSFET vκ-Si $(1 \text{keV}/2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}, 950^{\circ}\text{C}, 30 \text{min } N_2/O_2)$ σε αρχική κατάσταση (fresh) για δύο γειτονικές σειρές κατά μήκος του δισκίου 200mm της εταιρίας ST. (γ)

xxxii

Εξάρτηση της τάσης κατωφλίου V_{th} για I_{DS} =0.01nA, 1nA και 100nA, όπως 279 προέκυψε από τις χαρακτηριστικές των σχημάτων (α) και (β).

5.37 Συγκριτικά διαγράμματα του παραθύρου μνήμης και της διασποράς της τάσης κατωφλίου διατάξεων MOSFET νκ-Si κατά μήκος βιομηχανικού δισκίου 200mm. Μολονότι, βρέθηκε μεγάλη διασπορά της τάσης κατωφλίου 280 το παράθυρο μνήμης παρέμεινε σχεδόν σταθερό.

5.38 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* πυκνωτών MOS vκ-Si που ανήκουν σε δισκία της πρώτης και της δεύτερης φάσης, αντίστοιχα. (β) Διαγράμματα ολίσθησης της τάσης κατωφλίου MOSFET vκ-Si ύστερα από παλμική λειτουργία στις καταστάσεις εγγραφής/διαγραφής προερχόμενα από τα 281 δείγματα ST-chip Lot1 και Lot2 και των δειγμάτων ST-IMHA.

5.39 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των κυττάρων MOSFET νκ-Si σε κατάσταση εγγραφής. Στο ένθετο παρουσιάζονται σε γραμμικούς άξονες οι ίδιες χαρακτηριστικές τονίζοντας τις γραμμικές περιοχές που εμφανίζονται και τα σημεία τομής τους Α, Β και C. (β) Διαγράμματα εφαρμογής της μεθόδου TC για τον προσδιορισμό των τάσεων κατωφλίου των τρανζίστορ 283 FETi και FETp.

5.40 Εικόνα ΤΕΜ [56] κατά μήκος της διεύθυνσης W (πλάτος πύλης), ενός τυπικού κυττάρου μνήμης της εταιρίας ST, όμοιας τεχνολογίας με αυτήν που 284 χρησιμοποιήθηκε για τις διατάξεις νκ-Si.

5.41 (α)-(γ) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς για τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις προγραμματισμού στις οποίες τέθηκαν τα MOSFET νκ-Si M10, M9 και M06 ύστερα από την εφαρμογή των ίδιων παλμών τάσης. Στα ένθετα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα της μεθόδου TC που αποκαλύπτουν την ύπαρξη του παρασιτικού τρανζίστορ. (δ) Η εξάρτηση της V_{th} για το FETi και FETp των M10, M09 και M03 ανάλογα με την κατάσταση εγγραφής. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ολίσθηση των τάσεων V_{thI} και V_{thP} ως 286 προς την κατάσταση «1».

5.42 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των MOSFET νκ-Si 10μm/10μm (α) σε κατάσταση προγραμματισμού, με την χρήση ενός παλμού θετικής τάσης διάρκειας 200ms από την κατάσταση πλήρους διαγραφής (FE_I, -10V/200ms) και (β) σε κατάσταση διαγραφής, με την χρήση ενός παλμού αρνητικής τάσης διάρκειας 200ms από την κατάσταση πλήρους εγγραφής (FP₁, +8V/200ms). (γ) Τυπικά διαγράμματα $\partial g_m / \partial V_{GS}$ vs V_{GS} όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές μεταφοράς I_{DS} - V_{GS} του σχήματος α. (δ) Τυπικές χαρακτηριστικές ολίσθησης της τάσης κατωφλίου MOSFET vκ-Si 10μm/10μm που έχουν εξαχθεί για διαφορετικές τιμές του ρεύματος I_{DS} (CC μέθοδος) με την εφαρμογή παλμών (200ms) εγγραφής από την κατάσταση πλήρους διαγραφής. Στο ίδιο διάγραμμα για σύγκριση παρουσιάζονται και οι τιμές V_{thI} και V_{thP} όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές του σχήματος γ²⁸⁸ (TC μέθοδος).

5.43 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των καταστάσεων πλήρους εγγραφής (FP, +8V/200ms) και διαγραφής (FE, -10V/200ms) ενός κυττάρου μνήμης MOSFET νκ-Si. Επίσης παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες για παλμούς προγραμματισμού +10V και +12V προκειμένου να τονισθεί η συμπεριφορά προγραμματισμού του FETp σε αντιδιαστολή με εκείνη του ²⁹⁰ FETi.

5.44 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς ενός κυττάρου μνήμης MOSFET νκ-Si ύστερα από την εφαρμογή αρνητικών παλμών διαγραφής (200ms) όταν πριν από την εφαρμογή κάθε παλμού το κύτταρο μνήμης έχει τοποθετηθεί στην κατάσταση (α) πλήρους προγραμματισμού FP₁ (+8V/200ms) και (β) ²⁹¹ υψηλού προγραμματισμού HP₁ (+11V/200ms).

5.45 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς ενός κυττάρου μνήμης MOSFET νκ-Si ύστερα από καταπόνηση με 10⁴ παλμούς τάσης +11/-10V διάρκειας 200ms ο καθένας. Ενώ είναι εμφανής η ελάττωση του παραθύρου μνήμης λόγω της δημιουργίας ατελειών στο οξείδιο πύλης, δεν εμφανίσθηκε ποτέ ²⁹¹ παραμόρφωση των χαρακτηριστικών.

5.46 Σύγκριση των χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου πυκνωτών MOS και MOSFET νκ-Si (FETi) ύστερα από παλμική λειτουργία. Οι χαρακτηριστικές που παρουσιάζονται αποτελούν την μέση τιμή από πέντε ²⁹³ διαφορετικές διατάξεις.

5.47 Τυπικές χαρακτηριστικές παλμικής αποθήκευσης φορτίου κυττάρου μνήμης MOSFET vκ-Si 10μm×10μm υπολογισμένες με την μέθοδο σταθερού ρεύματος για διαφορετικές τιμές του I_{DS}. Τα παρασιτικά φαινόμενα μνήμης ²⁹³ εμφανίζονται για I_{DS}<0.08μA.

5.48 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των MOSFET vk-Si 0.9μm /0.6μm

xxxiv
(α) σε κατάσταση προγραμματισμού, από την κατάσταση πλήρους διαγραφής
(FE_I, -10V/200ms) και (β) σε κατάσταση διαγραφής, από την κατάσταση πλήρους εγγραφής (FP_I, +8V/200ms). (γ) Κανονικοποιημένες
χαρακτηριστικές ολίσθησης της τάσης κατωφλίου για διαφορετικούς παλμούς 294
εγγραφής/διαγραφής (200ms).

5.49 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των MOSFET νκ-Si 0.16μm /0.3μm (α) σε κατάσταση προγραμματισμού, από την κατάσταση πλήρους διαγραφής (FE_I, -10V/200ms) και (β) σε κατάσταση διαγραφής, από την κατάσταση πλήρους εγγραφής (FP_I, +8V/200ms). (γ) Κανονικοποιημένες χαρακτηριστικές ολίσθησης της τάσης κατωφλίου για διαφορετικούς παλμούς 295 εγγραφής/διαγραφής (200ms).

5.50 Σύγκριση των χαρακτηριστικών ολίσθησης της τάσης κατωφλίου ύσερα από παλμική λειτουργία των MOSFET νκ-Si M10, M06 και M03. Οι τάσεις κατωφλίου υπολογίστηκαν για *I*_{DS} στην περιοχή δράσης του FETp και FETi, 296 αντίστοιχα.

6. Συμπεράσματα και μελλοντικές δραστηριότητες

6.1 (α) Εικόνα ΧΤΕΜ δομής ΟΝΟ στην οποία φαίνεται το στρώμα των νκ-Si η σύνθεση των οποίων έγινε με ιοντική εμφύτευση $1 \text{keV} / 1.5 \times 10^{16} \text{ Si}^+ \text{cm}^{-2}$ και θερμική ανόπτηση στους 950° C για 30min σε N₂. (β) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* πυκνωτών της στοίβας ΟΝΟ αναφοράς (χωρίς νκ-Si στο 309 νιτρίδιο) και με νκ-Si στο νιτρίδιο.

6.2 (α) Εικόνα κάτοψης HRTEM στην οποία παρουσιάζονται οι σχηματισμένοι νκ-Ge εντός υμενίου Al₂O₃. (β) Τυπικές χαρακτηριστικές C-V πυκνωτών MIS (Metal-Insulator-Semiconductor, ~17nm Al₂O₃) αναφοράς,
310 αμέσως μετά την εμφύτευση και μετά από την εμφύτευση και ανόπτηση.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκε η σύνθεση ημιαγωγικών νανοκρυσταλιτών πυριτίου (νκ-Si) εντός πολύ λεπτών υμενίων διοξειδίου του πυριτίου, με σκοπό την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης, στις οποίες οι νκ-Si χρησιμοποιούνται ως διακριτές θέσεις αποθήκευσης ηλεκτρικών φορτίων. Η σύνθεση των νκ-Si πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ιοντική εμφύτευση πολύ χαμηλής ενέργειας (0.65-2keV). Έγιναν πειράματα εμφύτευσης σε εργαστηριακό και βιομηχανικό εμφυτευτή.

Στα πειράματα με βιομηχανικό εμφυτευτή μελέτες TEM απέδειξαν ότι (α) αύξηση της ενέργειας προκαλεί αύξηση του βάθους σχηματισμού του διδιάστατου στρώματος σχηματισμού των νκ-Si και (β) αύξηση της δόσης εμφύτευσης οδηγεί στο σχηματισμού νησίδων πυριτίου οι οποίες μπορούν να ανταλλάσσουν φορτία μεταξύ τους. Η καταλληλότερη ενέργεια εμφύτευσης είναι 1keV και η καταλληλότερη δόση $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$. Με την βοήθεια ηλεκτρικών μεθόδων χαρακτηρισμού των πυκνωτών MOS προσδιορίσθηκε ο ρόλος της ενέργειας και της δόσης εμφύτευσης στα φαινόμενα μνήμης και προσδιορίσθηκε ο ρόλος των πλεοναζόντων ατόμων Si στην αγωγιμότητα των οξειδίων.

Μελέτες για την βελτιστοποίηση του παραθύρου μνήμης με ταυτόχρονη διατήρησή του για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (10 χρόνια) έδειξαν ότι τα καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται κατά την θερμική ανόπτηση στους 950° C σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με συγκέντρωση O₂ 1.5%-2% κατά όγκο για 30min για οξείδια πάχους 7nm εμφυτευμένα με $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ ενέργειας 1keV. Αύξηση της συγκέντρωσης οξυγόνου ή του χρόνου ανόπτησης είχαν σαν αποτέλεσμα την αυξημένη οξείδωση των νκ-Si και του υποστρώματος, την μείωση της συγκέντρωσής τους και της αγωγιμότητας φαινομένου σήραγγας προκαλώντας την εξαφάνιση των φαινομένων μνήμης.

Ακολουθώντας τις βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας που προσδιορίσθηκαν στα προκαταρκτικά πειράματα, έγινε η κατασκευή εργαστηριακών (τεχνολογία CMOS 1μm, 100mm δισκία Si) και βιομηγανικών (τεχνολογία CMOS 0.15μm, 200mm δισκία Si) πρωτοτύπων κυττάρων μνήμης MOSFET vκ-Si. Τα κύτταρα μνήμης MOSFET νκ-Si που κατασκευάσθηκαν πληρούν τις προϋποθέσεις για την κατασκευή ηλεκτρονικών μνημών με χαρακτηριστικά μη-προσωρινής διατήρησης της πληροφορίας (περισσότερο από 10 χρόνια στους 150°C) σε χαμηλές τάσεις λειτουργίας (+9V/-7V) και ανταγωνιστικούς χρόνους λειτουργίας (10ms) σχετικά με τις συμβατικές μνήμες αιωρούμενης πύλης. Πειράματα για τη μελέτη της απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου σε υψηλές θερμοκρασίες απέδειξαν ότι η αποθήκευση των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε βαθιές στάθμες εντός των νκ-Si, ενώ των οπών σε ρηχές στάθμες ή σε παγίδες του οξειδίου με πάρα πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Επιπλέον, αποδείχθηκε ότι με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ανόπτησης και εμφύτευσης είναι δυνατό να κατασκευαστούν διατάξεις μνήμης οι οποίες προορίζονται για εφαρμογές γρήγορης (1μs) μη προσωρινής (11ημέρες στους 85°C) αποθήκευσης πληροφορίας με μικρές τάσεις λειτουργίας (+7V/-7V).

Τέλος, διερευνήθηκε η δράση του παρασιτικού τρανζίστορ το οποίο εμφανίζεται για διαφορετικούς λόγους τόσο στα εργαστηριακά όσο και στα βιομηχανικά πρωτότυπα. Αποδείχθηκε ότι σε υπομικρονικές διατάξεις μνήμης νκ-Si τα παρασιτικά φαινόμενα μνήμης είναι εξίσου σημαντικά με τα ενδογενή εξαιτίας της κυριαρχίας του παρασιτικού τρανζίστορ στις χαρακτηριστικές μεταφοράς.

ABSTRACT

In this thesis, the synthesis of semiconductor nanocrystals (Si-ncs) embedded into thin silicon dioxide layers was studied, in order to fabricate electronic memory devices where the Si-ncs should act as discrete charge storage nodes. The synthesis of Si-ncs was achieved by very low energy ion beam synthesis (0.65 - 2 keV). Ion implantation experiments were performed in laboratory and industrial implanters. Results from devices prepared by the industrial implanter were reliable for both quantitative and qualitative results because the industrial implantation system (a) has a monoenergetic ion beam and (b) has a charge neutralization system.

TEM studies on samples fabricated by an industrial implantation system revealed that (a) the fabrication of a Si-ncs 2D array occurred deeper into the silicon dioxide matrix as the implantation energy increased and (b) elongated Si-ncs that were not mutually isolated and exchange charges were formed by increase of the implantation dose. In addition, it was found that the thinnest device grade silicon dioxide layer where Si-ncs could be achieved was 7nm. The best implantation conditions were 1keV energy and $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ implantation dose.

Experimental studies on the optimization of the memory window and its retention time (10 years standard) revealed that these could be achieved by thermal annealing at 950 °C for 30min in a mixture of N₂/O₂ with $[O_2]/[N_2+O_2]$ in the range 1.5%-2% per volume using 7nm thick silicon dioxide layers implanted with 1keV 2×10^{16} Si⁺cm⁻². Increase of the oxygen concentration or the annealing time resulted to the enhanced oxidation of the Si-ncs and the substrate, the reduction of the Si-ncs surface concentration and tunneling conduction current causing the elimination of the charge storage effects. Combined electrical characterization and structural TEM studies lead to a model describing of the role of oxygen during the thermal annealing process and thus the dose dependent action of oxygen was determined.

Following these optimized processing conditions, prototype memory cells were fabricated in a laboratory (1 μ m CMOS technology, 100mm Si wafer) and a manufacturing (1 μ m CMOS 0.15 technology, 200mm Si wafer) environment. The fabricated prototypes have (a) a highly uniform density of Si-ncs and (b) a highly uniform memory window, independently on the cell dimensions. The fabricated memory cells have nonvolatile properties (10-years retention time at 150°C) and their pulse operation was achieved utilizing low program/erase pulse voltages (+9V/-7V) with competitive pulse duration times (10ms) compared to the conventional floating gate memories. Further experiments on the charge retention characteristics revealed that the electrons (programming state) were stored at deep traps into the Si-ncs, while holes are stored either at shallow states into the Si-ncs or oxide traps. Additionally, it was found that proper selection of the implantation and annealing conditions could lead to the fabrication of memory devices with low voltage (+7V/-7V) and fast (1 μ s) operating characteristics, suitable for RAM applications with 11 days retention time at 85 °C.

Finally, the parasitic transistor action in laboratory and industrial memory cells was investigated. It was found that the parasitic transistor formed at the channel edges of the cells could be responsible for parasitic memory effects in Si-ncs memory devices. The effect was maximized for cells with deep submicronic gate lengths where the parasitic memory window was similar to the intrinsic one mainly because the cell's transfer characteristics were governed by the action of parasitic transistor.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα διατριβή θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα των μελετών μας στην σύνθεση διδιάστατου πλέγματος κρυσταλλικών νανοσωματιδίων πυριτίου σε λεπτά υμένια διοξειδίου του πυριτίου, χρησιμοποιώντας ιοντική εμφύτευση χαμηλής ενέργειας.

Η διατριβή αποτελούσε ένα βασικό κομμάτι του ευρωπαϊκού προγράμματος με τίτλο «Nanocrystals for Electronics (NEON)» με επιστημονικό υπεύθυνο τον Δρ.Ρ.Normand, Ερευνητή Α', του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος», που αποτελεί και τον φυσικό χώρο εκπόνησης της. Επίσης, κατά την διάρκεια των δύο τελευταίων χρόνων υπήρξε οικονομική ενίσχυση με την μορφή υποτροφίας από το ΕΠΕΑΕΚ «Ηράκλειτος» με επιστημονικό υπεύθυνο τον Δρ.Δ.Τσουκαλά, Αναπλ. Καθηγ. της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών στον Τομέα Φυσικής. Ο σκοπός της διατριβής αναπόφευκτα ταυτίζεται με τον σκοπό του προγράμματος NEON, που ήταν η σύνθεση των νκ-Si, η μελέτη των φαινομένων μνήμης διατάξεων με νκ-Si και τέλος η μεταφορά τεχνογνωσίας στην εταιρία STMicroelectronics, η οποία ανέλαβε να υλοποιήσει στο εργοστάσιο της ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης με νκ-Si εφαρμόζοντας την προτεινόμενη τεχνική.

Η διατριβή αποτελείται από έξι κεφάλαια. Αναλυτικότερα:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στις ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης που κατασκευάζονται με τις σημερινές τεχνολογίες, στα προβλήματα τους και στην ανάγκη χρήσης υλικών στα οποία επιτυγχάνεται διακριτή αποθήκευση του φορτίου της μνήμης. Παρουσιάζονται οι διαφορετικές τεχνολογίες – προσεγγίσεις στο θέμα αυτό με σύγκριση των χαρακτηριστικών λειτουργίας τους. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στην περιγραφή της λειτουργίας των μνημών στις οποίες η αιωρούμενη πύλη αποτελείται από νανοκρυστάλλους. Τέλος, τονίζονται οι διαφορές ανάμεσα στις ποικίλες κατηγορίες νανοκρυστάλλων (μετάλλων, στοιχειακών ημιαγωγών, σύνθετων ημιαγωγών) ώστε να αποσαφηνιστούν οι ιδιαιτερότητες κάθε μιας και κατ' επέκταση τα πεδία των τεχνολογικών εφαρμογών στα οποία είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται τα προκαταρκτικά πειράματα στα οποία θα φανεί ότι η σύνθεση ενός επίπεδου πλέγματος νανοκρυσταλλιτών πυριτίου είναι δυνατό να επιτευχθεί με συγκεκριμένες δόσεις εμφύτευσης πυριτίου σε πολύ χαμηλές ενέργειες και σε λεπτότερα υμένια οξειδίου (10nm) από ότι είχαν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, χωρίς να αλλοιωθεί η ποιότητα της διεπιφάνειας πυριτίου/οξειδίου. Επιπλέον, θα αποδειχθεί ότι με τη χρήση του εργαστηριακού ιοντικού εμφυτευτή (CEMES/CNRS) κατάλληλα τροποποιημένου για εμφυτεύσεις σε πολύ χαμηλές ενέργειες μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα για την επίδραση των συνθηκών εμφύτευσης (δόση, ενέργεια κλπ) στον σχηματισμό των νκ-Si εντός υμενίων SiO₂. Όμως, η κατασκευή και η μελέτη πρότυπων διατάξεων μνήμης απαιτούν την χρησιμοποίηση σύγχρονων βιομηχανικών υψηλής τεχνολογίας προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα που αναδεικνύονται κατά την εμφύτευση ιόντων σε χαμηλές ενέργειες.

Ο σχηματισμός νανοκρυστάλλων πυριτίου με την χρήση βιομηχανικού εμφυτευτή χαμηλής ενέργειας ήταν ένα σημαντικό βήμα εξέλιξης στην όλη ερευνητική προσπάθεια και αποτέλεσε ένα στάδιο βελτιστοποίησης της δομής. Ο μεγάλος βαθμός ελέγχου της διαδικασίας εμφύτευσης απέτρεψε την επίδραση απροσδιόριστων παραγόντων που επηρεάζουν την σύνθεση των νανοκρυσταλλικών δομών πυριτίου και την γενικότερη λειτουργία των διατάξεων μνήμης. Είναι αξιομνημόνευτο ότι κατά την διάρκεια της εμφύτευσης σε βιομηχανικό εμφυτευτή ελέγχονται περισσότερες από 50 παράμετροι. Στο τρίτο κεφάλαιο θα περιγράψουμε τα αποτελέσματα από τα πειράματα σε βιομηχανικό εμφυτευτή όπου θα διαπιστωθεί ότι είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν λεπτότερα από 10nm οξείδια. Προκειμένου να βρεθούν τα βέλτιστα όρια στα οποία έπρεπε να επικεντρωθούν και να συνεχιστούν οι ερευνητικές προσπάθειες δοκιμάστηκαν πάχη οξειδίων πάχους έως και 5nm.

Η βελτιστοποίηση στο σχηματισμό των νανοκρυστάλλων πυριτίου αποτελεί ίσως το κρισιμότερο κομμάτι της προσπάθειάς στην κατασκευή των διατάξεων μνήμης, καθώς επηρεάζει ταυτόχρονα και τα χαρακτηριστικά των οξειδίων ελέγχου και σήραγγας. Την προσπάθεια αυτή πραγματεύεται το τέταρτο κεφάλαιο, στο οποίο ουσιαστικά καθορίζονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των μελλοντικών διατάξεων μνήμης. Η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών μνήμης, δηλ. η αύξηση του παραθύρου μνήμης, η ικανοποιητική ταχύτητα λειτουργίας και διατήρηση του φορτίου για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, ήταν άμεσα εξαρτώμενη από την ατμόσφαιρα και τον χρόνο της θερμικής ανόπτησης. Η θερμοκρασία ανόπτησης διατηρήθηκε σταθερή στους 950°C ώστε να μην αποτελεί εμπόδιο για τα υπόλοιπα βήματα κατασκευής των μελλοντικών διατάξεων μνήμης MOSFET τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό περιβάλλον κατασκευής.

Η πιθανότητα να έχει η τεχνική ULE-IBS μελλοντική εφαρμογή για την κατασκευή των νκ-Si σε ολοκληρωμένες διατάξεις μνήμης CMOS εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ικανότητά της να ενσωματωθεί στις διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων CMOS. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ενσωμάτωσης της τεχνικής ULE-IBS στις διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων διατάξεων MOSFET σε εργαστηριακό αλλά και βιομηχανικό περιβάλλον. Η επιτυχής ενσωμάτωση της μεθόδου στις διαδικασίες αυτές απέδειξε ότι τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διατάξεων MOSFET νκ-Si ικανοποιούν τις βιομηχανικές απαιτήσεις-προδιαγραφές των μη πτητικών μνημών, των οποίων οι χρόνοι λειτουργίας των διεργασιών εγγραφής/διαγραφής ήταν 10ms. Παράλληλα αναδείχθηκαν οι δυνατότητες τις μεθόδου με την κατασκευή και παρουσίαση διατάξεων μνήμης υψηλής ταχύτητας λειτουργίας (μs) και μικρότερης διάρκειας αποθήκευσης φορτίου, κατάλληλης για εφαρμογές DRAM.

Στο τελευταίο κεφάλαιο θα γίνει μια σύντομη ανασκόπηση των αποτελεσμάτων της διατριβής και θα παρουσιαστούν τα τελευταία αποτελέσματα σχετικά με την εφαρμογή της μεθόδου σύνθεσης νανοκρυσταλλιτών ημιαγωγού με την χρήση ιοντικής εμφύτευσης χαμηλής ενέργειας.

Τελειώνοντας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου, στα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, κκ Δ.Τσουκαλά, Ι.Ράπτη Αναπλ. Καθηγ. της ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ και P.Normand, Ερευνητή Α' του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δ», για την επιμέλεια και εμπιστοσύνη με την οποία αντιμετώπισαν την δουλειά μου. Ιδιαίτερη αναφορά θα ήθελα να κάνω στην πολύτιμη συνεισφορά του P.Normand, που στήριξε με πολύ προσωπικό κόπο και θυσίες αυτήν την προσπάθεια. Δεν θα μπορούσα να μην εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλο το προσωπικό του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής και ιδιαίτερα του φίλους μου Σταύρο, Βασίλη, Μαριλένα, Δημήτρη, Σταυρούλα και τον Γιώργη από το ΙΤΕ (Ηράκλειο) που με την ειλικρινή φιλία τους στήριξαν την προσπάθεια μου σε πολύ δύσκολους καιρούς.

> Αγ.Παρασκευή, 2006 Παναγιώτης Σ. Δημητράκης

Ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης και Νανοκρύσταλλοι

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η εισαγωγή στις ηλεκτρονικές διατάζεις μνήμης που κατασκευάζονται με τις σημερινές τεχνολογίες, στα προβλήματα τους και στην ανάγκη χρήσης υλικών στα οποία επιτυγχάνεται διακριτή αποθήκευση του φορτίου της μνήμης. Παρουσιάζονται οι διαφορετικές τεχνολογίες – προσεγγίσεις στο θέμα αυτό με σύγκριση των χαρακτηριστικών λειτουργίας τους. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στην περιγραφή της λειτουργίας των μνημών στις οποίες η αιωρούμενη πύλη αποτελείται από νανοκρυστάλλους. Τέλος, τονίζονται οι διαφορές ανάμεσα στις ποικίλες κατηγορίες νανοκρυστάλλων (μετάλλων, στοιχειακών ημιαγωγών, σύνθετων ημιαγωγών) ώστε να αποσαφηνιστούν οι ιδιαιτερότητες κάθε μιας και κατ' επέκταση τα πεδία των τεχνολογικών εφαρμογών στα οποία είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν.

1.1 Εισαγωγή

Η εισαγωγή των προϊόντων υψηλής τεχνολογίας στις ηλεκτρονικές συσκευές έχει σημειώσει τεράστια άνοδο. Υπεύθυνη για την άνοδο αυτή και ιδιαίτερης τεχνολογικής σημασίας είναι η μεταφερτότητα (portability) και η διασυνδεσιμότητα (interfacing) των συσκευών αυτών. Για παράδειγμα οι φορητοί Η/Υ και περιφερειακά τους, οι Η/Υ παλάμης, οι ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές και τα κινητά τηλέφωνα τρίτης γενιάς (3G) είναι μερικές από τις εφαρμογές αυτές, κοινό χαρακτηριστικό των οποίων είναι οι απαιτήσεις για χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, υψηλές ταχύτητες λειτουργίας και μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα δεδομένων και λογισμικού, δηλ. μνήμης.

Οι ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης για την τεχνολογία των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και της Μικροηλεκτρονικής κατείχε και συνεχίζει να κατέχει εξέχοντα ρόλο. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι διάφορες γενεές τεχνολογίας (technology nodes) που ορίζονται στον Διεθνή Οδικό Χάρτη των Ημιαγωγών (International Technology Roadmap of Semiconductors, ITRS) [1] καθορίζονται από το μέγεθος που έχει η μνήμη DRAM.

Η αγορά των ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης είναι συνεχώς εξελισσόμενη και με πολύ σκληρό ανταγωνισμό ανάμεσα στα διαφορετικά είδη τους. Είναι τέτοια η εξέλιξή τους ώστε σήμερα έχουν φτάσει στο σημείο να απειλούν την κατά πολύ ωριμότερη αγορά των μαζικών μέσων αποθήκευσης, όπως για παράδειγμα οι μαγνητικοί (σκληροί, HDD) δίσκοι.

1.2 Ηλεκτρονικές Μνήμες

Οι ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης ή μνήμες ημιαγωγών (semiconductor memories) αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (O.K.), η οποία για πάρα πολλά χρόνια προωθεί την εξέλιξη στην τεχνολογία CMOS της Μικροηλεκτρονικής. Η ταξινόμησή τους σε κατηγορίες γίνεται με βάση κυρίως την χρονική διάρκεια για την οποία μπορούν να αποθηκεύσουν την στοιχειώδη μονάδα πληροφορίας (bit) μετά την διακοπή της ηλεκτρικής τροφοδοσίας τους, καθώς επίσης και από τον τρόπο με τον οποίο γίνονται οι διαδικασίες εγγραφής, διαγραφής, ανάγνωσης, οργάνωσης και αναζήτησης της αποθηκευμένης πληροφορίας. Στο σχήμα 1.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ταξινόμηση που προαναφέρθηκε.



Μνήμες αρχιτεκτονικής FLASH





Σήμερα, με το πλήθος των εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας που κατακλύζουν την καθημερινή μας ζωή, οι κατηγορία μνημών τύπου Flash κερδίζει όλο και περισσότερο έδαφος έναντι των υπολοίπων καθώς τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της την καθιστούν απολύτως χρήσιμη σε εφαρμογές φορητών ηλεκτρονικών συσκευών (Η/Υ, κινητά τηλέφωνα κλπ). Συγκεκριμένα, μνήμες Flash υλοποιημένες με αρχιτεκτονική NAND χρησιμοποιούνται ευρέως για την αποθήκευση ψηφιακών δεδομένων (data), ενώ με αρχιτεκτονική NOR εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο για αποθήκευση εκτελέσιμου κώδικα (programming code) ενώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την αποθήκευση δεδομένων. Οι δυναμικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (Dynamic Random Access Memories, DRAM) είναι εξαιρετικά γρήγορης λειτουργίας (μερικά ns για κάθε λειτουργία) και αποτελούνται από δύο βασικές διατάξεις; Ένα τρανζίστορ MOSFET και έναν πυκνωτή (1T1C) όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.2α που ακολουθεί. Η κατάσταση φορτίου στον πυκνωτή μεταβάλει το ρεύμα *I*_D του MOSFET αφού μεταβάλει την τάση κατωφλίου *V*_{th} του τρανζίστορ. Επομένως, αν η μνήμη είναι σε κατάσταση «O» ή «1» καθορίζεται ανάλογα από το αν το τρανζίστορ άγει ή όχι. Η ύπαρξη διαρροών στο διηλεκτρικό στρώμα καθώς και φαινομένων γένεσης-επανασύνδεσης φορέων στις διεπιφάνειες διηλεκτρικού-ημιαγωγού προκαλούν την εκφόρτιση του πυκνωτή σε μικρό χρονικό διάστημα γεγονός που επιβάλλει την περιοδική επαναφόρτιση του. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο οι μνήμες αυτές ονομάζονται δυναμικές. Επιπλέον, είναι προφανές ότι η διακοπή της τάσης τροφοδοσίας του έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια της αποθηκευμένης στην μνήμη πληροφορίας.



Σχήμα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση της δομής (α) ενός κυττάρου μνήμης DRAM με το ηλεκτρονικό του ισοδύναμο και (β) ενός κυττάρου μνήμης FG-NVM και ισοδύναμο μοντέλο χωρητικότητας.

Υπάρχουν όμως πλήθος εφαρμογών στις οποίες η αποθηκευμένη πληροφορία πρέπει να διατηρείται στην μνήμη για πάρα πολύ χρόνο (μερικά χρόνια) και μάλιστα χωρίς τάση τροφοδοσίας. Η κατηγορία των μνημών αυτών ονομάζεται μη πτητικές μνήμες (nonvolatile memories, NVM). Η τεχνολογία με την οποία επιτυγχάνεται η υλοποίηση των μη πτητικών μνημών βασίζεται στην ύπαρξη ενός αγώγιμου στρώματος πολυκρυσταλλικού πυριτίου (doped poly-Si), που ονομάζεται *αιωρούμενη πύλη* (floating gate, FG), στο διηλεκτρικό της πύλης ενός MOSFET και στο οποίο γίνεται η αποθήκευση μιας ποσότητας ηλεκτρικού φορτίου (π.χ. ηλεκτρονίων). Με τα αποθηκευμένα φορτία επιτυγχάνεται η μεταβολή της τάσης κατωφλίου του τρανζίστορ. Η αιωρούμενη πύλη περιβάλλεται από δύο διηλεκτρικά στρώματα. Το πρώτο, που την απομονώνει από το κανάλι του MOSFET, είναι συνήθως ένα λεπτό στρώμα SiO₂ (≥8nm) και ονομάζεται οξείδιο έγχυσης (injection oxide,TIN) ή οξείδιο σήραγγας (tunnel oxide, TO). Το δεύτερο, που την διαχωρίζει από το ηλεκτρόδιο της πύλης ελέγχου, αποτελείται από ένα παχύ στρώμα SiO₂ ή από μια ακολουθία στρωμάτων SiO₂ – Si₃N₄ – SiO₂ (οξειδίου – νιτριδίου –οξειδίου, στοίβα ONO) με ισοδύναμο πάχος οξειδίου 15-20nm και ονομάζεται οξείδιο προσκόμματος ή αποκλεισμού (blocking oxide) ή οξείδιο πύλης ελέγχου (control oxide, CO) ή ενδιάμεσο διηλεκτρικό (interpoly dielectric, IPD) . Η μεταβολή της τάσης V_{th} του MOSFET στις δομές αυτές δίνεται από την σχέση [2]

$$\Delta V_{th} = \frac{Q}{C_{CO}} = \frac{1}{\varepsilon_{CO}\varepsilon_0 A} t_{CO} Q \tag{1.1.}$$

όπου ε_{CO}, t_{CO} είναι η διηλεκτρική σταθερά και το πάχος του διηλεκτρικού της πύλης ελέγχου (βλέπε Παράρτημα Α).

Η δομή ενός κυττάρου μιας FG-NVM περιγράφεται στο σχήμα 1.2β. Για να έχουμε αποθήκευση ηλεκτρονίων στην αιωρούμενη πύλη θα πρέπει να έχουμε έγχυση ηλεκτρονίων από το κανάλι του MOSFET ($V_{CG} > V_{th}$) διαμέσου του στρώματος του οξειδίου έγχυσης. Αυτό επιτυγχάνεται είτε μέσω του φαινομένου σήραγγας (tunneling effect) είτε με την δημιουργία θερμών φορέων (hot carriers) (Σχήμα 1.3). Στην περίπτωση του φαινομένου σήραγγας τα ηλεκτρόνια διαπερνούν τον τριγωνικό φραγμό δυναμικού που δημιουργεί το μονωτικό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου όταν υπόκειται σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία (>8MV/cm, Fowler-Nordheim tunneling) και αποθηκεύονται στην αιωρούμενη πύλη. Όταν το στρώμα αυτό του διοξειδίου είναι αρκετά λεπτό (<3nm) τότε η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να διαβεί το τετραγωνικό φραγμό που δημιουργεί το μονωτικό στρώμα είναι αρκετά μεγάλη και μακροσκοπικά αυτό αντιστοιχεί στην υψηλή τιμή ρεύματος την οποία μετρούμε σε χαμηλά ηλεκτρικά πεδία. Ο ρυθμός με τον οποίο τα ηλεκτρόνια διαπερνούν τον τετραγωνικό φραγμό δυναμικού εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τον κβαντικό συντελεστή διαπερατότητας της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου μέσα στο υλικό που υλοποιεί τον φραγμό δυναμικού. Ο κβαντομηχανικός αυτός μηχανισμός ονομάζεται άμεσο φαινόμενο σήραγγας (direct tunneling effect).



Σχήμα 1.3 Ενεργειακά διαγράμματα και μηχανισμοί αγωγιμότητας οξειδίου (διηλεκτρικών) σε δομές MOS (MIS): (α) Ενεργειακό διάγραμμα της τυπικής δομής ενός συμβατικού κυττάρου μνήμης EEPROM, (β) Φαινόμενο σήραγγας με τραπεζοειδή φραγμό δυναμικού ή Ευθύ φαινόμενο σήραγγας (Direct tunneling), (γ) Φαινόμενο σήραγγας με τριγωνικό φραγμό δυναμικού ή φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim (F-N tunneling), (δ) Έγχυση θερμών φορέων.

Στην περίπτωση των θερμών φορέων τα ηλεκτρόνια αποκτούν κινητική ενέργεια, πολύ μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια των ατόμων του πλέγματος πυριτίου, ώστε μπορούν να υπερπηδήσουν τον φραγμό δυναμικής ενέργειας 3.2eV που δημιουργεί η διαφορά ανάμεσα στις ζώνες αγωγιμότητας του πυριτίου και του οξειδίου (Σχήμα 1.3α). Η αποθήκευση του φορτίου στην αιωρούμενη πύλη δεν είναι τοπική: Το φορτίο μόλις εισέλθει σε αυτήν κατανέμεται ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του εξαιτίας των της αγωγιμότητας που έχει.

Στο σχήμα 1.4 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι διαφορετικές τοπολογίες πόλωσης του FG-MOSFET προκειμένου να επιτευχθούν οι προαναφερθέντες μηχανισμοί έγχυσης φορέων [3,4]. Η εκτεταμένη εφαρμογή των λειτουργιών εγγραφής/διαγραφής με θερμούς φορείς επιταχύνει την υποβάθμιση της ποιότητας του οξειδίου πύλης εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσης ατελειών που προκαλούν οι φορείς κατά την διέλευση.



Σχήμα 1.4 Τοπολογίες πόλωσης ενός FG-MOSFET μνήμης Flash-EEPROM για την υλοποίηση των διαδικασιών εγγραφής/ διαγραφής με μηχανισμούς F-N (α), (γ) και θερμών φορέων (β), (δ) αντίστοιχα.

Ειδικότερα στην περίπτωση εγγραφής όπου $V_D \ge 2V_{CG}$ έχουμε την περίπτωση θερμών φορέων χιονοστιβάδας στην περιοχή του απαγωγού (Drain Avalanche Hot Carriers, DAHC) στην οποία έχουμε την μέγιστη καταστροφή του οξειδίου. Η καταπόνηση του διηλεκτρικού πύλης μετριάζεται για την περίπτωση έγχυσης θερμών φορέων από το κανάλι (Channel Hot Electrons, CHE) όταν $V_D \cong V_{CG}$ και περιορίζεται αισθητά στην περίπτωση έγχυσης με μηχανισμό F-N. Η εφαρμογή των τάσεων για την εγγραφή και διαγραφή της μνήμης είναι παλμική και η διάρκεια των παλμών καθορίζει τις ταχύτητες λειτουργίας της.

Η αποθήκευση φορτίου στην αιωρούμενη πύλη όπως έχει προαναφερθεί προκαλεί την ολίσθηση της τάσης κατωφλίου, δηλ. της ελάχιστης τάσης που πρέπει να εφαρμόσουμε στην πύλη ελέγχου προκειμένου να έχουμε τον σχηματισμό του στρώματος αναστροφής στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ και το MOSFET να διαρρέεται από ρεύμα πλήρως ελεγχόμενο από τις εφαρμοζόμενες τάσεις πόλωσης του. Για πληρότητα αναφέρουμε ότι η τάση κατωφλίου ενός MOSFET περιγράφεται από τη θεωρία [2] με την ακόλουθη σχέση

$$V_{th} = \phi_{ms} + 2\phi_F - \frac{Q_{it}}{C_{ox}} - \frac{Q_d}{C_{ox}} - \frac{Q_m}{C_{ox}} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{Q_b}{C_{ox}}$$
(1.2.)

όπου φ_{ms} είναι το έργο εξαγωγής ημιαγωγού και μετάλλου πύλης, $\phi_F = \frac{kT}{q} \ln(\frac{N_A}{n_i})$

(p-Si), C_{ox} είναι η γεωμετρική χωρητικότητα της πύλης με διηλεκτρικό SiO₂, N_A , n_i είναι οι συγκεντρώσεις όγκου των προσμίξεων αποδέκτη και των φορέων ενδογενούς ημιαγωγού αντίστοιχα, q το φορτίο του ηλεκτρονίου και τέλος Q_{it} , Q_d , Q_m , Q_f , Q_b είναι οι επιφανειακές συγκεντρώσεις των διεπιφανειακών φορτίων, των φορτίων της περιοχής απογύμνωσης, των ευκίνητων ιόντων που βρίσκονται στο οξείδιο, των μόνιμων φορτίων του οξειδίου και των φορτίων όγκου του οξειδίου. Υπεροχή του θετικού φορτίου στο οξείδιο έχει σαν αποτέλεσμα την ολίσθηση της V_{th} σε υψηλότερες τιμές ενώ επικράτηση του αρνητικού φορτίου προκαλεί ολίσθηση της V_{th} σε χαμηλότερες τιμές από εκείνη του ιδανικού MOSFET, στην οποία δεν υπάρχουν φορτία στο οξείδιο.

Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές μεταφοράς I_{DS} - V_{GS} με σταθερή τιμή της τάσης V_{DS} ώστε να εξασφαλίζεται λειτουργία στην γραμμική περιοχή, για τις δύο καταστάσεις ενός MOSFET μνήμης Flash-EEPROM. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι τόσο στο σχήμα 1.4 όσο και στο σχήμα 1.5 παρουσιάζουμε τις καταστάσεις διαγραφής με τις ελάχιστες δυνατές απαιτήσεις δηλ. την απομάκρυνση των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων. Στην κατάσταση όμως αυτή θα μπορούσαμε να έχουμε επιπλέον την παγίδευση οπών γεγονός το οποίο αυξάνει κατά πολύ το παράθυρο μνήμης, δηλαδή την διαφορά των τάσεων κατωφλίου των χαρακτηριστικών μεταφοράς στην κατάσταση εγγραφής και στην κατάσταση διαγραφής.

Η ανάγνωση της κατάστασης της μνήμης μπορεί εύκολα να γίνει χρησιμοποιώντας έναν παλμό σταθερής τάσης στην πύλη του MOSFET (με κάποια θετική τιμή της V_{DS}) για μικρό χρονικό διάστημα κατά την διάρκεια του οποίου μετριέται το ρεύμα I_{DS} . Αν αυτό είναι μερικά μΑ ή μικρότερο τότε θεωρούμε ότι το τρανζίστορ δεν άγει και επομένως βρίσκεται στην κατάσταση εγγραφής. Αντίθετα, αν το I_{DS} είναι μερικές δεκάδες μΑ ή μεγαλύτερο τότε θεωρούμε ότι το τρανζίστορ άγει και επομένως βρίσκεται στην κατάσταση διαγραφής. Για παράδειγμα μια κατάλληλη τάση για το τρανζίστορ που περιγράφεται στο σχήμα 1.5 θα ήταν +1V.



Σχήμα 1.5 Χαρακτηριστικές μεταφοράς (V_{DS} =0.1V) ενός FG-MOSFET μνήμης Flash-EEPROM σε κατάσταση διαγραφής (λογική κατάσταση «0») και εγγραφής(λογική κατάσταση «1»), οι οποίες μπορούν να επιτευχθούν εφαρμόζοντας μια από τις μεθόδους του προηγούμενου σχήματος. Η διαφορά στις τάσεις κατωφλίου ορίζει το παράθυρο μνήμης ΔV_{th} του συγκεκριμένου MOSFET-κυττάρου μνήμης. (α) Προσδιορισμός της τάσης κατωφλίου με γραμμική προσαρμογή και (β) για μια σταθερή τιμή του ρεύματος I_{DS} .

Η μεγάλη πρόκληση στις μέρες μας είναι η σμίκρυνση των διατάξεων μνήμης σε βαθμό τέτοιο ώστε να μπορούν να ακολουθήσουν τον Διεθνή Οδικό Χάρτη των Ημιαγωγών (ITRS). Η ανάγκη προκύπτει κυρίως από τις απαιτήσεις ολοκλήρωσης της μνήμης στο ίδιο τσιπ με τα υπόλοιπα ολοκληρωμένα κυκλώματα (embedded memory) όπως για παράδειγμα στο τσιπ ενός επεξεργαστή. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιούμε τις διασυνδέσεις μεταξύ ΟΚ και άλλων διακριτών στοιχείων, το βάρος και την κατανάλωση ισχύος των τελικών συσκευών στις οποίες θα ενσωματωθούν τα παραπάνω ηλεκτρονικά κυκλώματα. Η σμίκρυνση όμως των κυττάρων μνήμης Flash-EEPROM όπως περιγράφηκαν παραπάνω, εισάγει εμπόδια και εγείρει προβλήματα τα οποία δεν μπορούν να ξεπεραστούν με την ίδια «σχετική ευκολία» που ξεπεράστηκαν μέχρι σήμερα τα προβλήματα στην περίπτωση της σμίκρυνσης των λογικών κυκλωμάτων και των επεξεργαστών [4-7]. Η αιτία βρίσκεται στο ότι κατά την σμίκρυνση των Flash NVM πρέπει να διατηρηθούν πολύ λεπτές ισορροπίες όπως η ισορροπία μεταξύ του λεπτού στρώματος ΤΟ (ή λεπτού στρώματος CO) που θα επιτρέπει γρήγορη λειτουργία και χαμηλότερες τάσεις εγγραφής/διαγραφής και των απωλειών του αποθηκευμένου φορτίου (retention). Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι το 20% του αποθηκευμένου φορτίου σε ένα FG-MOSFET διατηρείται για 10χρόνια με πάχος ΤΟ 7-8nm, 7μήνες-6χρόνια για ΤΟ 6nm, 1μέρα για ΤΟ 5nm και μόλις 4.4λεπτά της ώρας για ΤΟ πάχους 4nm [8]. Είναι χαρακτηριστικό ότι ενώ σήμερα

διατίθενται στο εμπόριο επεξεργαστές τεχνολογίας 90 (Intel Pentium[®]4, IBM Cell[®]) και πολύ σύντομα θα είναι διαθέσιμοι και τεχνολογίας 65nm, δεν υπάρχουν εμπορικά προϊόντα Flash αντίστοιχης τεχνολογίας. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην υιοθέτηση νέων ιδεών, υλικών και αρχιτεκτονικών για την υλοποίηση της νέας γενιάς ηλεκτρονικών μνημών με νανοδιάστατα MOSFET. Τα σημαντικότερα από τα προβλήματα που αντιμετωπίζουμε στην διαδικασία σμίκρυνσης των μνημών Flash περιγράφονται αμέσως τώρα. Η πρώτη τεχνολογική παράμετρος που επηρεάζεται σε κάθε νέα γενιά ολοκληρωμένων κυκλωμάτων σύμφωνα με τον Διεθνή Οδικό Χάρτη είναι το πάχος του οξειδίου πύλης του MOSFET [1]. Στο σχήμα 1.6α που ακολουθεί παρουσιάζεται η εξέλιξη του πάχους του ΤΟ για τις δύο τεχνολογίες Flash (NOR και NAND) μαζί με την αντίστοιχη εξέλιξη του διηλεκτρικού πύλης του MOSFET επίσης για δύο τεχνολογίες (κυκλώματα χαμηλής ισχύος και κυκλώματα λογικής υψηλών επιδόσεων). Είναι φανερό ότι η σύγκλιση των παραμέτρων αυτών είναι ακόμη πολύ μακριά διατηρώντας το κλασσικό σχήμα του FG-MOSFET ως βασικό στοιχείο των NVM.



Σχήμα 1.6 (α) Συγκριτικό διάγραμμα των προβλέψεων εξέλιξης του πάχους του διηλεκτρικού έγχυσης των μνημών Flash (NOR & NAND) και του διηλεκτρικού πύλης των MOSFET για OK χαμηλής ισχύος (Low Operating Power, LOP) και OK λογικής υψηλών επιδόσεων (High Performance Logic, HPL). (β) Η ελάττωση του πάχους των στρωμάτων ΤΟ και CO πρέπει να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να μην αυξηθεί η πιθανότητα απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου εξαιτίας ρευμάτων φαινομένου σήραγγας.

Στα λεπτά οξείδια η ύπαρξη δομικών ατελειών αλλά και η δημιουργία τους ύστερα από επανειλημμένη χρήση είναι συχνότερη σχετικά με τα παχύτερα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση παρασιτικών ρευμάτων διαρροής (μέσα από το οξείδιο, Stress induced Leakage Currents, SILC) που οδηγούν στην ολική εκφόρτιση του φορτίου της αιωρούμενης πύλης, αδιακρίτως από την θέση των ατελειών μέσα στο οξείδιο (πλησιέστερα στον απαγωγό ή στην πηγή). Επιπλέον, οι απώλειες φορτίου λόγω των κβαντικών φαινομένων σήραγγας αυξάνονται μειώνοντας έτσι την ικανότητα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου για αρκετό χρόνο (σχήμα 1.6β).



Σχήμα 1.7 Η προβλεπόμενη εξέλιξη του ενδιάμεσου διηλεκτρικού IPD και η επίδρασή τους στην τεχνολογία των μνημών Flash. (α) Συγκριτικά διαγράμματα του προβλεπόμενου πάχους του IPD για μνήμες Flash (NOR & NAND) και η αντίστοιχη εξέλιξη του παράγοντα χωρητικής σύζευξης. (β) πειραματικά αποτελέσματα που αποδεικνύουν την ελάττωση των τάσεων λειτουργίας που επιφέρει μείωση του πάχους του IPD και (γ), (δ) σχηματική και σε εικόνα TEM αντίστοιχα αναπαραστάσεις της χωρητικής αλληλεπίδρασης δύο γειτονικών FG-MOSFET που προκαλεί η συρρίκνωση του πάχους του στρώματος IPD.

Ένας δεύτερος λόγος είναι η ελάττωση του πάχους του CO ή γενικότερα του στρώματος IPD που παρεμβάλλεται μεταξύ της αιωρούμενης πύλης και του ηλεκτροδίου πύλης του MOSFET (σχήμα 1.7α). Οι λόγοι που επιβάλλουν την συρρίκνωση του πάχους του στρώματος IPD είναι κυρίως δύο: (1) η ελάττωση των τάσεων λειτουργίας εξαιτίας τις επιτάχυνσης των διαδικασιών φόρτισης / εκφόρτισης (ελάττωση του πάχους κατά 1nm προκαλεί μείωση της τάσης προγραμματισμού κατά 0.5V) όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.7β και (2) το γεγονός ότι η σμίκρυνση των διαστάσεων του MOSFET και ιδιαίτερα του μήκους της πύλης έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της απόστασης μεταξύ δύο γειτονικών MOSFET οπότε το πάχος του πολυκρυσταλλικού πυριτίου της πύλης ελέγχου που παρεμβάλλεται ανάμεσα τους κατά το στάδιο της εναπόθεσής του είναι πάρα πολύ μικρό, αυξάνοντας έτσι την χωρητική σύζευξη μεταξύ των γειτονικών στρωμάτων αιωρούμενης πύλης (σχήμα 1.7γ και δ) [9-11].

Όπως φαίνεται από την εξίσωση 1.1 το πάχος του IPD (ή του CO) επηρεάζει το «παράθυρο μνήμης» (memory window) του FG-MOSFET. Υπάρχει περίπτωση να αυξάνουμε την τάση εγγραφής (ή διαγραφής) χωρίς να μεταβάλλεται το ΔV_{th} . Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι έχουμε κορεσμό εγγραφής (ή διαγραφής) (Write or erase saturation). Αυτό συμβαίνει όταν το πεδίο στο IPD και στο TO είναι ίσα, οπότε κατά την εγγραφή για κάθε ηλεκτρόνιο που εγχέεται από το κανάλι στην αιωρούμενη πύλη ένα άλλο ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από αυτήν προς το ηλεκτρόδιο της πύλης μέσω του IPD. Όμοια κατά την διαγραφή, όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από την αιωρούμενη πύλη προς το κανάλι, ένα άλλο εγχέεται σε αυτήν από το ηλεκτρόδιο της πύλης διαμέσου του IPD. Οι περιπτώσεις αυτές αποτελούν και το θεωρητικό όριο του μέγιστου φορτίου που μπορεί να αποθηκευτεί στην αιωρούμενη πύλη. Φυσικά, ο κορεσμός στην αποθήκευση φορτίου στην αιωρούμενη πύλη και για τους δύο μηγανισμούς επέρχεται γρηγορότερα με την ύπαρξη ατελειών στο ΤΟ ή στο IPD, έχουμε δηλαδή έναν ψευδο-κορεσμό. Το πάχος του IPD καθορίζει εκτός από το παράθυρο μνήμης και τα ηλεκτρικά πεδία που αναπτύσσονται στα διηλεκτρικά εκατέρωθεν της FG. Έτσι για την περίπτωση αφόρτιστης αιωρούμενης πύλης, οι τάσεις στα άκρα των ΤΟ και IPD θα δίνονται από την σχέσεις (Σχ. 1.2β και $\Sigma \chi$.1.7 α , γ)

$$V_{IPD} = \frac{V_{CG}}{1 + \frac{\varepsilon_{IPD}}{\varepsilon_{TO}} \cdot \frac{t_{TO}}{t_{IPD}}} = \frac{V_{CG}}{1 + \frac{C_{IPD}}{C_{TO}}}$$
(1.3.)

$$V_{TO} = \frac{V_{CG}}{1 + \frac{\varepsilon_{TO}}{\varepsilon_{IPD}} \cdot \frac{t_{IPD}}{t_{TO}}} = \frac{V_{CG}}{1 + \frac{C_{TO}}{C_{IPD}}}$$
(1.4.)

Επομένως, για να καθυστερήσει ο επερχόμενος κορεσμός του αποθηκευμένου φορτίου και να αυξηθεί το αποθηκευμένο φορτίο θα πρέπει η V_{IPD} να ελαττωθεί όσο το δυνατόν περισσότερο και να αυξηθεί η V_{TO} όσο το δυνατό περισσότερο. Το οποίο σημαίνει ότι θα πρέπει η C_{IPD} (C_{TO} =σταθερό) να αυξηθεί όσο το δυνατό περισσότερο. Το οποίο σημαίνει ότι θα πρέπει η C_{IPD} (C_{TO} =σταθερό) να αυξηθεί όσο το δυνατό περισσότερο. Το οποίο περιορισμός στην ελάττωση του πάχους IPD ή αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς του. Ο

πρέπει να αποτρέψουμε την απώλεια του αποθηκευμένου φορτίου προς το ηλεκτρόδιο της πύλης εξαιτίας ρευμάτων λόγω φαινομένου σήραγγας. Επομένως, κατά την σμίκρυνση του IPD επιθυμούμε να κρατήσουμε υψηλά την χωρητική σύζευξη μεταξύ πύλης ελέγχου και αιωρούμενης πύλης.

Μία ιδέα η οποία φαίνεται ότι μπορεί να βοηθήσει στην επίλυση των προβλημάτων της σμίκρυνσης των NVM διατηρώντας ως βασικό κύτταρο της μνήμης το FG-MOSFET είναι η αποθήκευση του φορτίου σε διακριτές θέσεις αντί σε ένα ενιαίο στρώμα. Οι διακριτές θέσεις αποθήκευσης είναι είτε ενεργειακά είτε χωρικά εντοπισμένες στο μέσο αποθήκευσης του φορτίου και μπορούν να υλοποιηθούν είτε με την μορφή παγίδων φορτίου εξαιτίας ων ατελειών που υπάρχουν σε κάποιο υλικό λόγω της φύσης του (π.χ. Si₃N₄), είτε μεταλλικών ή ημιαγώγιμων νανοκρυστάλλων 2–6nm αμοιβαία απομονωμένων μεταξύ τους (π.χ. Au ή Si). Η βελτίωση που προσφέρει η λύση της διακριτής αποθήκευσης φορτίου προκύπτει από την σχεδόν μηδενική παρασιτική χωρητική σύζευξη μεταξύ γειτονικών κυττάρων μνήμης (σχ.1.8) και από την δυνατότητα λειτουργίας τους χρησιμοποιώντας στρώματα ΤΟ μικρότερου πάχους (σχ.1.9).



Σχήμα 1.8 Χωρητική σύζευξη μεταξύ δύο γειτονικών κυττάρων μνήμης (MOSFETs) (α) στην περίπτωση κλασσικής μνήμης Flash-EEPROM με αιωρούμενη πύλη από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο υψηλής αγωγιμότητας και (β)στην περίπτωση μνήμης νανοκρυσταλλιτών. Στην δεύτερη περίπτωση η παρασιτική χωρητικότητα C_X είναι σχεδόν μηδενική εξαιτίας του μικρού μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών.

Η διακριτή αποθήκευση φορτίου εξασφαλίζει την διατήρηση της αποθηκευμένης πληροφορίας ακόμη και σε λεπτότερα στρώματα ΤΟ όπου η απώλεια φορτίου εξαιτίας της ύπαρξης ατελειών είναι ευκολότερη (π.χ weak spot, SILC). Ο λόγος είναι ότι στην περίπτωση της κλασσικής Flash-EEPROM τεχνολογίας όπου η αιωρούμενη πύλη αποτελείται από ενιαίο στρώμα υψηλής αγωγιμότητας πολυκρυσταλλικό πυρίτιο μια ατέλεια αποτελεί αιτία διαρροής για όλο το αποθηκευμένο φορτίο (σχήμα 1.9α). Αντίθετα, στην περίπτωση της μνήμης νανοκρυσταλλιτών μόνο το φορτίο το οποίο βρίσκεται αποθηκευμένο στην περιοχή πάνω από την ατέλεια θα διαφύγει (σχήμα 1.9β) καθώς τα φορτία που βρίσκονται αποθηκευμένα σε γειτονικούς νανοκρυστάλλους δεν είναι δυνατό να βρεθούν στην περιοχή πάνω από την ατέλεια και να διαρρεύσουν στο υπόστρωμα πυριτίου.



Σχήμα 1.9 Η εμφάνιση μιας ατέλειας σε οποιαδήποτε θέση στο οξείδιο (TO) μεταξύ της αιωρούμενης πύλης και του καναλιού Si ενός κυττάρου μνήμης προκαλεί (α) στην περίπτωση κλασσικής τεχνολογίας Flash-EEPROM πλήρη διαρροή του αποθηκευμένου φορτίου στην αιωρούμενη πύλη οδηγώντας σε απώλεια της αποθηκευμένης πληροφορίας, ενώ (β) στην περίπτωση της μνήμης νανοκρυσταλλιτών η απώλεια του φορτίου είναι μόνο τοπική και συνεπώς η αποθηκευμένη πληροφορία διατηρείται.

1.3 Μνήμες ενιαίας αιωρούμενης πύλης διακριτής αποθήκευσης φορτίου

Η λειτουργία των μνημών αυτών στηρίζεται στην παγίδευση φορτίων σε ατέλειες που δρουν ως παγίδες φορτίων [12]. Έτσι αντί για το αγώγιμο στρώμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου πάνω από το ΤΟ εναποθέτουμε ένα στρώμα διηλεκτρικού υλικού με μεγάλη συγκέντρωση ενδογενών ατελειών. Τα περισσότερο γνωστά και μελετημένα από τα υλικά αυτά είναι το Al₂O₃ (οξείδιο του αλουμινίου) και Si₃N₄ (νιτρίδιο του πυριτίου). Ιδιαίτερης, σημασίας είναι το νιτρίδιο του οποίου η εφαρμογή του σε μνήμες ως στρώμα αποθήκευσης φορτίου μελετάται για περίπου τέσσερις δεκαετίες [13].

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του Si_3N_4 καθώς και οι διάφορες τεχνικές εναπόθεσής του έχουν μελετηθεί εκτενώς στην διεθνή βιβλιογραφία [14]. Πρόσφατα, αναπτύχθηκε μια ειδική τεχνική για την εναπόθεση νιτριδίου απευθείας πάνω σε πυρίτιο με την οποία η συγκέντρωση των διεπιφανειακών καταστάσεων είναι συγκρίσιμη με αυτή του συστήματος SiO₂/Si [15], αποδεικνύοντας ότι το νιτρίδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διηλεκτρικό υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (~7) (high-k dielectric) σε μελλοντικές τεχνολογίες CMOS. Η περιγραφή των ιδιοτήτων του Si₃N₄ ξεφεύγει από τον εισαγωγικό χαρακτήρα της παραγράφου αυτής και προτρέπουμε όποιον ενδιαφέρεται για περισσότερες λεπτομέρειες να ανατρέξει στις προτεινόμενες βιβλιογραφικές αναφορές. Είναι χρήσιμο όμως να αναφερθούμε σε ορισμένα χαρακτηριστικά του που σχετίζονται με την εφαρμογή και λειτουργία του σε διατάξεις μνήμης. Στο νιτρίδιο έχουμε μεγάλο αριθμό παγίδων όχι μόνο στην διεπιφάνεια του με το SiO₂ αλλά στον κυρίως όγκο του (παγίδες όγκου, bulk traps) οι οποίες οφείλονται κατά κύριο λόγο στην ύπαρξη Si=N- καταστάσεων ευνοώντας την αγωγιμότητα των οπών αλλά και γεφυρωμένων ατόμων Ν που φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο στην παγίδευση των ηλεκτρονίων. Η συγκέντρωσή τους είναι της τάξης του 5×10^{18} cm⁻³ [16]. Οι παγίδες αυτές έχουν ενεργό διατομή σύλληψης (capture cross-section) $\sim 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ που δείχνει ότι συμπεριφέρονται σχεδόν σαν κέντρα Coulomb. Το γεγονός αυτό εξηγεί και το ότι η αγωγιμότητα του νιτριδίου περιγράφεται με ακρίβεια από το φαινόμενο Poole-Frenkel [2, 17]. Η απόσταση που πρέπει να διανύσει μία οπή και ένα ηλεκτρόνιο μέσα στο νιτρίδιο προκειμένου να παγιδευτεί (μήκος παγίδευσης, trapping length) είναι 15-20nm και 5-10nm αντίστοιγα, ενώ έχει βρεθεί πειραματικά [17] ότι η μέση απόσταση των παγιδευμένων φορέων είναι 3.5nm από το σημείο έγχυσης των φορέων. Η ενεργειακή στάθμη των παγίδων του νιτριδίου έχει προσδιοριστεί με προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων αγωγιμότητας του από χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης (I-V) σε διάφορα τροποποιημένα μοντέλα Poole-Frenkel. Από αυτά προκύπτει ότι η ενεργειακή στάθμη των παγίδων βρίσκεται 1.15eV [13] ή 1.78eV [18] κάτω από το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας του.

Η πρώτη δομή μνήμης με νιτρίδιο ήταν η Μέταλλο-Νιτρίδιο-Οξείδιο-Ημιαγωγός (MNOS, Metal-Nitride-Oxide-Semiconductor) [17]. Σχηματικά μια δομή MNOS παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.10α που ακολουθεί. Το γεγονός ότι το παγιδευμένο φορτίο μπορούσε να κατανεμηθεί μέχρι και μερικές δεκάδες nm μέσα στο νιτρίδιο [16] όπως προαναφέραμε, δημιουργούσε ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο ευνοούσε την διαφυγή του αποθηκευμένου φορτίου προς την πύλη ή την έγχυση φορτίων από αυτήν. Με αυτό το δεδομένο, το καλύτερο πάχος νιτριδίου είναι το διπλάσιο της μέσης απόστασης \bar{x} των αποθηκευμένων φορτίων εντός του νιτριδίου γεγονός το οποίο περιόριζε την λειτουργία των μνημών σε πάρα πολύ υψηλές

15

τάσεις. Επομένως, οι δομές MNOS δεν ήταν δυνατό να παρακολουθήσουν την σμίκρυνση των υπολοίπων OK, καθώς ελάττωση του πάχους του Si_3N_4 δεν θα οδηγούσε σε ικανοποιητική αποθήκευση φορτίου με μεγάλο χρόνο διατήρησή του (retention time).



Σχήμα 1.10 Δομές MOSFET με στρώμα αποθήκευσης φορτίου νιτρίδιο: (α) MNOS και (β) SONOS. (γ) Ενεργειακό διάγραμμα δομής SONOS.

Το πρόβλημα της σμίκρυνσης του πάγους του νιτριδίου αντιμετωπίστηκε επιτυχώς τοποθετώντας ένα στρώμα οξειδίου πάνω από το νιτρίδιο. Ο ρόλος του στρώματος αυτού είναι πολλαπλός: ο περιορισμός της διαρροής φορτίων από και προς την πύλη, η ελάττωση των τάσεων λειτουργίας, η αύξηση της αντοχής της μνήμης σε πολλαπλούς κύκλους εγγραφής/διαγραφής. Οι νέες δομές που ονομάστηκαν MONOS (Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor) [19] παρουσιάστηκαν το 1968. Ακολούθησε η αντικατάσταση του μεταλλικού ηλεκτροδίου της πύλης από πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, αλλαγή που έδωσε δύο νέα είδη δομών μνήμης την SNOS (Silicon-Nitride-Oxide-Semiconductor) [20] και την SONOS (Silicon-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor) [21, 22] ($\sigma_{\chi \eta \mu \alpha}$ 1.10 β και γ). Η τελευταία δομή είναι μέγρι και σήμερα η πλέον ώριμη και κατά συνέπεια υποψήφια για την αντικατάσταση των κλασικών Flash-EEPROM [23] στα αμέσως επόμενα χρόνια. Το στρώμα του CO φτιάχνεται με τρόπο που να δημιουργεί μεγάλη συγκέντρωση διεπιφανειακών καταστάσεων με το νιτρίδιο $\sim 10^{13}$ cm⁻². Επομένως, ότι φορτίο εγγέεται μέσα στο

νιτρίδιο και δεν έχει προλάβει να παγιδευτεί εξαιτίας του μεγάλου μήκους παγίδευσης των φορέων σχετικά με το λεπτό στρώμα νιτριδίου, θα παγιδεύεται στην διεπιφάνεια CO/Si₃N₄. Ο πιο εύκολος και ευρέως χρησιμοποιούμενος τρόπος είναι η υγρή οξείδωση του νιτριδίου [22].

Η ολίσθηση της τάσης κατωφλίου ενός MONOS/SONOS MOSFET θα δίνεται από την σχέση που ακολουθεί (βλέπε Παράρτημα Α)

$$\Delta V_{th} = \left\{ \frac{t_{CO}}{\varepsilon_{CO}} + \frac{t_N - \bar{x}}{\varepsilon_N} \right\} Q_N \tag{1.5.}$$

όπου t_N , ε_N , Q_N είναι το πάχος του στρώματος νιτριδίου, η διηλεκτρική του σταθερά και η συγκέντρωση (cm⁻²) των παγιδευμένων φορτίων σε αυτό αντίστοιχα και τέλος \bar{x} η μέση απόσταση εντός του νιτριδίου μετρημένη από την διεπιφάνεια TO/Si₃N₄ των παγιδευμένων φορτίων (κεντροειδές κατανομής).

Ιδιαίτερης σημασίας για την τεχνολογία των NVM αποτελεί μια μνήμη με διαφορετική αρχιτεκτονική βασισμένη στην τεχνολογία των μνημών νιτριδίου. Αυτή ονομάζεται Μνήμη Νιτριδίου Μόνο για Ανάγνωση (Nitride Read-Only-Memory, NROMTM). Το πλεονέκτημα της μνήμης αυτής είναι ότι συνδυάζει την αρχιτεκτονική του SONOS MOSFET (Σχήμα 1.11) με την ταυτόχρονη αποθήκευση δύο bits ανά MOSFET [24].



Σχήμα 1.11 Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM) ενός κυττάρου μνήμης NROM, όπου οι περιοχές απαγωγού και πηγής είναι ταυτόχρονα οι περιοχές στις οποίες έχουμε τοπική παγίδευση των φορέων διακρίνοντας δύο διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης - πληροφορίας (Bit1 και bit2).

Πολύ πρόσφατα όμως παρουσιάστηκαν διαδικασίες με τις οποίες έγινε δυνατή η κατασκευή διατάξεων SONOS με αξιόπιστη αποθήκευση δύο bits: ένα στην περιοχή του απαγωγού και ένα στην περιοχή της πηγής [25, 26]. Στα πλαίσια υιοθέτησης των απόψεων για καλύτερο έλεγχο της έγχυσης των φορέων μέσα από πολύ καλά ορισμένους ενεργειακούς φραγμούς μεταβάλλοντας το ενεργειακό χάσμα των υλικών (band-gap engineering), την πιο σύγχρονη δομή των διατάξεων SONOS αποτελεί η

ιδέα του νιτριδίου με μεταβαλλόμενα ποσοστά πυριτίου και αζώτου. Έτσι προτάθηκε δομή SONOS στην οποία το νιτρίδιο είναι αρχικά πλούσιο σε πυρίτιο (Si-rich nitride) και καταλήγει σταδιακά σε νιτρίδιο πλούσιο σε άζωτο (N-rich nitride) [27]. Το ενεργειακό χάσμα του νιτριδίου ξεκινά από 3.96eV ενώ καταλήγει (όταν είναι πλούσιο σε Ν) στην τιμή 5.22eV.

Με την εξέλιξη των διαφόρων τεχνικών εναπόθεσης που επιτρέπουν την δημιουργία όλο και λεπτότερων υμενίων στην νανοκλίμακα, δόθηκε η δυνατότητα αντικατάστασης του στρώματος νιτριδίου ή/και του CO από άλλα υλικά με μεγάλη συγκέντρωση από ενδογενείς στάθμες παγίδευσης και με μεγαλύτερες διηλεκτρικές σταθερές. Και στην περίπτωση αυτή, η επιλογή των υλικών γίνεται με τρόπο τέτοιο ώστε τα ενεργειακά τους χάσματα να δημιουργούν σχετικά με το SiO₂ και το Si ενεργειακούς φραγμούς για τα ηλεκτρόνια και τις οπές που να διευκολύνουν τις διαδικασίες έγχυσής τους εξασφαλίζοντας μεγαλύτερους χρόνους διατήρησης του φορτίου (retention) και κατά συνέπεια της μνήμης. Παράδειγμα αποτελούν οι μνήμες SOHOS (Silicon-Oxide-HfO₂-Oxide-Semiconductor) [28] και SANOS (Silicon-Alumina-Nitride-Oxide-Semiconductor) [29].

1.4 Μνήμες νανοκρυσταλλιτών

Με την πρόοδο της νανοτεχνολογίας και των τεχνικών αυτοοργάνωσης (selfassembly) είναι δυνατή η κατασκευή κρυσταλλικών νανοδομών (νανοκρύσταλλοι) πάνω σε διάφορα υποστρώματα. Οι τεχνικές αυτές είναι στις μέρες μας πάρα πολλές, αρκετές από τις οποίες έγιναν περισσότερο αποδεκτές και εξελίχθηκαν κυρίως λόγω των φυσικών μηχανισμών στους οποίους βασίζονται, στην απλότητά τους και στην ευκολία ενσωμάτωσής τους στις διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Οι νανοκρύσταλλοι μπορεί να είναι ημιαγωγού (στοιχείου ή ένωσης) καθώς και μετάλλου, το δε σχήμα τους εξαρτάται κυρίως από την τεχνική της δημιουργίας τους και μπορεί να είναι σφαιρικό, ημισφαιρικό ή ελλειψοειδές. Οι διαστάσεις τους είναι 3–10nm. Οι τεχνικές δημιουργίας ημιαγώγιμων νανοκρυστάλλων είναι κυρίως οι ακόλουθες: τεχνική αερολυμάτων (aerosol technique) [30], τεχνικές εναπόθεσης από ατμούς χαμηλής πίεσης (Low Pressure Chemical Vapor Deposition, LPCVD) [31-36], επιταξία μοριακής δέσμης (MBE) [37, 38], καθοδική ιοντοβολή (sputtering) [39] και ιοντική εμφύτευση [40-44]. Η δομή ενός κυττάρου μνήμης νανοκρυσταλλιτών (NCM) παρουσιάζεται στο σχήμα 1.12α που ακολουθεί (σε επανάληψη από τα σχήματα 1.8 και 1.9). Σε αντιδιαστολή με τις μνήμες συνεχούς στρώματος παγίδευσης (π.χ.SONOS) οι θέσεις αποθήκευσης του φορτίου εκτείνονται σε δύο διαστάσεις και σε συγκεκριμένη απόσταση από το κανάλι του MOSFET, αντί σε τρεις διαστάσεις και σε διαφορετικές αποστάσεις από το κανάλι όπως συμβαίνει στις μνήμες νιτριδίου.



Σχήμα 1.12 Σχηματική αναπαράσταση (α) ενός κυττάρου μνήμης νανοκρυσταλλιτών και (β), (γ), (δ) τα σχετικά ενεργειακά διαγράμματα για την περίπτωση των διαδικασιών εγγραφής, διαγραφής και ανάγνωσης-αναμονής αντίστοιχα. Στην τελευταία περίπτωση το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι μηδέν (κατάσταση αναμονής) ή δεν διαταράσσει σημαντικά τις ενεργειακές καταστάσεις (κατάσταση ανάγνωσης).

Τα χαρακτηριστικά των κβαντικών τελειών (quantum dots) ή νανοκρυσταλλιτών είναι σαφώς διαφορετικά από αυτά που εμφανίζουν τα ίδια υλικά όταν έχουν μεγάλο όγκο, εξαιτίας των πολύ μικρών διαστάσεων οι οποίες προκαλούν την έγερση κβαντικών φαινομένων (κβαντικός εντοπισμός, quantum confinement) που τροποποιούν τις ιδιότητες των υλικών, όπως για παράδειγμα το ενεργειακό τους χάσμα, τον διαχωρισμό των ενεργειακών καταστάσεων στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους και κατά συνέπεια της πυκνότητας των διαθέσιμων ενεργειακών καταστάσεων σε αυτές. Οι διαστάσεις των νανοκρυστάλλων είναι τέτοιες ώστε πρακτικά οι νανοκρύσταλλοι αντιμετωπίζονται ως συστήματα δύο ή και μίας διάστασης. Η ενεργός μάζα των ηλεκτρικών φορέων στους νανοκρυστάλλους υπολογίζεται θεωρώντας ότι αυτοί συμπεριφέρονται ως ελεύθερα σωματίδια μέσα σε ένα κουτί (particle in box, PB) του οποίου τα τοιχώματα προσδιορίζονται από τον νανοκρύσταλλο. Ένα τέτοιο σύστημα [45] είναι γνωστό ότι οδηγεί σε διακριτό φάσμα ιδιοκαταστάσεων για τα ηλεκτρόνια και τις οπές, τα οποία σαν φερμιόνια κατανέμονται σύμφωνα με την στατιστική Fermi-Dirac υπακούοντας στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Με το ίδιο σκεπτικό μπορούμε να υπολογίσουμε και το ενεργειακό χάσμα ενός νανοκρυστάλ-λου E_{Gnc} , αν δηλαδή θεωρήσουμε ότι είναι κύβος πλευράς L οπότε

$$E_{Gnc} = E_{Cnc}^0 - E_{Vnc}^0$$
(1.6.)

όπου

$$E_{Cnc}^{0} = E_{C} + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{m_{t}^{*}L^{2}} + \frac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2m_{l}^{*}L^{2}} \quad \text{kat} \qquad E_{Vnc}^{0} = E_{V} - \frac{3\hbar^{2}\pi^{2}}{2m_{hh}^{*}L^{2}} \tag{1.7.}$$

είναι οι καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας (ground state) για την ζώνη αγωγιμότητας και την ζώνη σθένους αντίστοιχα, ενώ E_G , E_V είναι τα αντίστοιχα μεγέθη για υλικό μεγάλου όγκου (bulk) και m_t^* , m_l^* είναι οι ενεργές μάζες ηλεκτρονίων σε κάθετη και παράλληλη διεύθυνση και m_{hh}^* η ενεργός μάζα των βαριών οπών αντίστοιχα [2]. Η εξάρτηση της σχέσης 1.6 από το μέγεθος του νανοκρυστάλλου για την περίπτωση κυβικού νκ-Si παρουσιάζεται στο σχήμα 1.13α. Με την ίδια μέθοδο υπολογίσαμε και το ενεργειακό φάσμα των ιδιοκαταστάσεων στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους για την περίπτωση κυβικού νκ-Si με διαφορετικές διαστάσεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 1.13β. Εφαρμόζοντας με περισσότερους περιορισμούς την θεωρία EMA (Effective Medium Approximation) για τον υπολογισμό του ενεργειακού χάσματος προτάθηκε από πολλούς ερευνητές η ακόλουθη σχέση [46]

$$E_{Gnc} = E_G + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2L^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8q^2}{\varepsilon L} - 0.248 E_{Ry}^*$$
(1.8.)

όπου ε η οπτική διηλεκτρική σταθερά του υλικού του νανοκρυσταλλίτη. Ο τρίτος όρος της σχέσης (1.8) προκύπτει αν θεωρήσουμε την αλληλεπίδραση Coulomb ανάμεσα σε ηλεκτρόνια και οπές ενώ ο τέταρτος και τελευταίος όρος δηλώνει την χωρική συσχέτιση των δύο σωματιδίων, με την ενεργό ενέργεια Rydberg να δίνεται (σε eV) από την σχέση

$$E_{Ry}^{*} = 13.6058 \frac{1}{\varepsilon^{2}} \left(\frac{m_{0}}{m_{e}^{*}} + \frac{m_{0}}{m_{h}^{*}} \right)^{-1}$$



Σχήμα 1.13 (a) Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος ενός κυβικού νκ-Si από τις διαστάσεις του υπολογισμένη με δύο διαφορετικές μεθόδους: «ηλεκτρονίου σε κουτί» (PB) και με την μέθοδο προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης (TBA). Στην δεύτερη περίπτωση έγινε υπολογισμός για σφαιρικό νκ-Si (ανοικτοί κύκλοι), (β) το φάσμα των ενεργειών των διακριτών ιδιοκαταστάσεων (θεμελιώδους και των δύο πρώτων διεγερμένων) για κυβικό νκ-Si με διαστάσεις 1.5, 3 και 5nm.

Ακριβέστεροι υπολογισμοί [47] εφαρμόζοντας την μέθοδο της προσέγγισης ισχυρής δέσμευσης (tight binding, TB) έδειξαν ότι για διαστάσεις νανοκρυσταλλιτών μικρότερες των 6.5nm το σφάλμα της θεωρίας ελευθέρου ηλεκτρονίου γίνεται μεγαλύτερο από 10% (σχήμα 1.13). Φυσικά, το θέμα προσδιορισμού του ενεργειακού χάσματος των νανοκρυσταλλιτών και του διακριτού ενεργειακού φάσματος τους δεν εξαντλείται εύκολα καθώς οι υπολογισμοί μπορούν να γίνουν με μια πληθώρα υπολογιστικών μεθόδων στις οποίες να προσθέτουμε όλο και περισσότερους περιορισμούς λόγω αλληλεπιδράσεων [48-50].

Η αποθήκευση φορτίου σε νανοκρυστάλλους έχει ορισμένες θεμελιώδεις διαφορές από την παγίδευση φορτίου σε μονωτικά στρώματα όπως στο Si₃N₄, δίνοντας έτσι στις NCM μοναδικά πλεονεκτήματα και ιδιότητες συγκριτικά με τις μνήμες συνεχούς στρώματος παγίδευσης (π.χ. SONOS). Οι νανοκρύσταλλοι θεωρούνται ως κβαντικά πηγάδια σε αντίθεση με τις ατέλειες οι οποίες αποτελούν ουσιαστικά δέσμιες καταστάσεις που εισάγονται από διαταραχές σε μια περιοχή σταθερού ή περιοδικού δυναμικού. Από τις διαστάσεις τους και μόνο είναι φανερό ότι οι νανοκρύσταλλοι (~5nm) έχουν πολύ μεγαλύτερη ενεργό διατομή σύλληψης σχετικά με τις ατέλειες οι οποίες είναι ατομικών διαστάσεων. Επιπλέον, οι ενεργειακές καταστάσεις που καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια ή/και οι οπές στο κβαντικό πηγάδι ενός νκ είναι πολύ βαθύτερες από τις ενέργειες των ατελειών που είναι της τάξης του 1eV χαμηλότερα από την ζώνη αγωγιμότητας του υλικού στο οποίο βρίσκονται (π.χ.Si₃N₄). Ταυτόχρονα, η αποθήκευση ηλεκτρικών φορτίων στις διακριτές ιδιοενέργειες της ζώνης σθένους ή αγωγιμότητας έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση φραγμού αποκλεισμού Coulomb (Coulomb blockade). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διάρκεια συγκράτησης του αποθηκευμένου φορτίου στον νκ και συνεπώς εξασφαλίζεται η διατήρηση της αποθηκευμένης στην μνήμη πληροφορίας για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, δίνοντας την δυνατότητα για κατασκευή διατάξεων NVM. Απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί το γεγονός ότι οι νκ θα πρέπει μεταξύ τους αμοιβαία να είναι απομονωμένοι, ώστε να μην υπάρχει περίπτωση ανταλλαγής φορτίων μεταξύ τους. Για να εξασφαλισθεί η προϋπόθεση αυτή θα πρέπει η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών νκ να μην είναι μικρότερη από 5nm. Το γεγονός αυτό αποτελεί έναν περιορισμό σχετικά με την επιφανειακή πυκνότητα των νκ που μπορούμε να επιτύχουμε. Αντίθετα, οι ατέλειες έχουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως ενεργό διατομή σύλληψης, ρυθμούς εκπομπής και σύλληψης φορέων οι οποίες υπόκεινται σε ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση καθώς και εξάρτηση από εξωτερικά ηλεκτρικά πεδία, συγκεντρώσεις φορέων κλπ. [12, 51, 52] χωρίς να επιτρέπουν την διατήρηση του φορτίου για μεγάλα γρονικά διαστήματα (~10χρόνια). Έτσι, ενώ, θεωρητικά τουλάχιστο, στους νκ υπάρχει η δυνατότητα ελέγχου των ενεργειακών καταστάσεων αποθήκευσης των ηλεκτρικών φορέων (π.χ. μεταβάλλοντας το μέγεθος τους και τους φραγμούς δυναμικού), δεν έχουμε την δυνατότητα αυτή στην περίπτωση των ενεργειακών σταθμών των ατελειών. Ένα πολύ χαρακτηριστικό παράδειγμα της ευελιξίας και του πλουραλισμού που διακρίνει τις δομές μνήμης νανοκρυσταλλιτών είναι ο πάρα πολύ μεγάλος αριθμός συνδυασμών των υλικών των νκ (ημιαγώγιμα στοιχεία ή ενώσεις, μέταλλα, κρυσταλλικά ή άμορφα) με τα υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για TO (SiO₂, Si₃N₄, High-k, οργανικά διηλεκτρικά) και CO (SiO₂, Si₃N₄, High-k, οργανικά διηλεκτρικά), προσφέροντας την δυνατότητα ελέγχου όλων των παραμέτρων των ενεργειακών διαγραμμάτων του σχήματος 1.12. Κάτι που μέχρι σήμερα ήταν σχεδόν αποκλειστικό προνόμιο των διατάξεων ημιαγωγών ΙΙΙ-V.

Η επιλογή του υλικού των νανοκρυσταλλιτών είναι καθοριστικής σημασίας για την κατασκευή διατάξεων μνήμης νανοκρυσταλλιτών. Αν θέλουμε να παραμείνουμε πολύ στενά συνδεδεμένοι με την υπάρχουσα τεχνολογία CMOS τότε γίνεται φανερό ότι οι επιλογές μας περιορίζονται σημαντικά τόσο λόγω των εργαλείων και των τεχνικών ανάπτυξης υλικών όσο και από τις παραμέτρους που απαιτούνται για την δημιουργία των νκ (υψηλές θερμοκρασίες, προβλήματα επιμόλυνσης κλπ). Για τον

22

λόγο αυτό το ενδιαφέρον σε βιομηχανικό επίπεδο στρέφεται γύρω από γνωστά ημιαγώγιμα υλικά με κυρίαρχο το Si, και τεχνικές δημιουργίας νκ με συστήματα τα οποία ήδη χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (π.χ. LPCVD, ιοντικοί εμφυτευτές). Και αυτό συμβαίνει, παρόλο που είναι πιθανό να υπάρχουν πολύ σημαντικά πλεονεκτήματα από την χρήση κάποιων άλλων υλικών απέναντι στα οποία όμως το βιομηχανικό περιβάλλον CMOS φαντάζει αφιλόξενο. Ένα παράδειγμα αποτελούν οι νανοκρυσταλλίτες μετάλλων [53, 54]. Τα βασικά τους πλεονεκτήματα έναντι των ημιαγώγιμων νκ είναι:

Α. Η υψηλότερη πυκνότητα καταστάσεων γύρω από την στάθμη Fermi, χάρις στην οποία το κύτταρο μνήμης δεν επηρεάζεται από τις κάθε είδους μικροδιακυμάνσεις της, συμβάλλοντας στην μεγαλύτερη σταθερότητα της τάσης κατωφλίου.

B. Η ισχυρότερη σύζευξη με το αγώγιμο κανάλι του MOSFET.

Γ. Η μεγάλη ποικιλία έργων εξαγωγής, που προσφέρει ένα επιπλέον βαθμό ελευθερίας στον έλεγχο της ισορροπίας ανάμεσα σε υψηλές ταχύτητες λειτουργίας με χαμηλές τάσεις λειτουργίας και τον μεγάλο χρόνο διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου. Το έργο εξαγωγής των νανοκρυστάλλων επηρεάζει και το βάθος του πηγαδιού δυναμικού στην περιοχή του νανοκρυσταλλίτη και των αριθμό των καταστάσεων των ηλεκτρονίων του υποστρώματος που είναι δυνατό να διαπεράσουν το ΤΟ με φαινόμενο σήραγγας.

Δ. Η καλύτερη επίδοση τους όσο η τεχνολογία οδεύει σε πάρα πολύ μικρές διαστάσεις. Στους ημιαγώγιμους νκ η σμίκρυνση τους, όπως προαναφέραμε, έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του βάθους του πηγαδιού δυναμικού στην περιοχή του νκ διευκολύνοντας έτσι τα ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του να μεταβούν ευκολότερα πίσω στο κανάλι. Στην περίπτωση όμως των μεταλλικών νκ το φαινόμενο αυτό δεν είναι τόσο έντονο καθώς υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση ηλεκτρονίων εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των ενεργειακών καταστάσεων γύρω από την στάθμη Fermi.

Η εξίσωση που περιγράφει την μετατόπιση της τάσης κατωφλίου στις μνήμες νανοκρυσταλλιτών είναι η ακόλουθη [31] (βλέπε Παράρτημα Α)

$$\Delta V_{th} = \frac{q \, v n_{nc}}{\varepsilon_{CO}} \left(t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{CO}}{\varepsilon_{nc}} t_{nc} \right) \tag{1.9.}$$

23

όπου n_{nc} , t_{nc} , ε_{nc} είναι η επιφανειακή συγκέντρωση, η διάμετρος και η διηλεκτρική σταθερά των νκ αντίστοιχα και t_{CO} , ε_{CO} είναι το πάχος και η διηλεκτρική σταθερά του CO (ή γενικότερα του IPD) αντιστοίχως. Ο ακέραιος v δηλώνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποθηκεύονται σε κάθε νκ. Για παράδειγμα, αν έχουμε ένα σύστημα με νκ-Si εντός μήτρας SiO₂ με t_{nc} =5nm και t_{CO} =7nm, με τον περιορισμό ότι η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών νκ-Si είναι 5nm προκύπτει ότι n_{nc} $\cong10^{12}$ cm⁻² οπότε αν έχουμε αποθήκευση ενός ηλεκτρονίου σε κάθε νκ-Si θα είναι τελικά ΔV_{th} $\cong0.36V$. Είναι σημαντικό να προσθέσουμε στο σημείο αυτό ότι συγκέντρωση νκ-Si ίση με 10^{12} cm⁻² είναι αρκετά μεγάλη η οποία δύσκολα μπορεί επιτευχθεί και επίσης ότι είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την επιφανειακή συγκέντρωση των ατελειών στο Si₃N₄.

Από την σχέση 1.9 εάν δεχθούμε ότι v=1 μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση των νκ της μνήμης μας, χρησιμοποιώντας το πειραματικά δεδομένα για την ολίσθηση της τάσης κατωφλίου ΔV_{th} . Όμοια, αν γνωρίζουμε την συγκέντρωση των νκ (π.χ. από μετρήσεις TEM) είναι δυνατό να εκτιμήσουμε τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποθηκεύονται ανά νκ. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε ότι η ύπαρξη του φραγμού Coulomb δυσκολεύει όχι μόνο την επαναφορά του αποθηκευμένου ηλεκτρονίου πίσω στο υπόστρωμα (κανάλι) Si αλλά εμποδίζει και την αποθήκευση ενός δεύτερου ηλεκτρονίου. Συγκεκριμένα, από την θεμελιώδη ηλεκτροστατική γνωρίζουμε ότι η χωρητικότητα ενός αγώγιμου σώματος εξαρτάται μόνο από την διηλεκτρική σταθερά του περιβάλλοντος μέσου και από τις διαστάσεις του, αν φορτιστεί ένας σφαιρικός νανοκρυσταλλίτης με φορτίο Q τότε το δυναμικό που παράγει στον χώρο που το περιβάλλει σε απόσταση $r \ge 0.5t_{nc}$ θα δίνεται από την

σχέση $V(r) = \frac{Q}{4\pi \varepsilon_{CO} r}$ οπότε η χωρητικότητά του (self-capacitance) θα είναι

$$C_{tt} = \frac{Q}{V} = 4\pi\varepsilon_{CO}\left(\frac{t_{nc}}{2}\right)$$
(1.10.)

Επομένως, η μεταβολή της ηλεκτροστατικής ενέργειας του νκ μετά από την αποθήκευση ενός ηλεκτρονίου και την οποία θα πρέπει να υπερπηδήσει ένα επόμενο ηλεκτρόνιο θα είναι $\Delta E = \frac{q^2}{2C_u} \approx 0.074 eV$ για το σύστημα που περιγράψαμε στο αμέσως προηγούμενο αριθμητικό παράδειγμα. Εξαιτίας της χωρητικής σύζευξης μεταξύ του στρώματος των νκ και του καναλιού δημιουργείται σύζευξη ανάμεσα στις ενεργειακές καταστάσεις του κάθε νκ με τις ενεργειακές στάθμες στο κανάλι του MOSFET, τροποποιώντας έτσι τον μηχανισμό του φαινομένου σήρραγος. Οι διαστάσεις των νκ είναι συγκρίσιμες με το μήκος κύματος de Broglie, το ακριβές σχήμα τους (π.χ. σφαιρικό, ημισφαιρικό, ελλειψοειδές κλπ) είναι δυνατό να επηρεάσει σημαντικά τις διαδικασίες εγγραφής/διαγραφής μιας μνήμης νανοκρυσταλλιτών [55].

Τέλος, ξεχωριστή ιδιαιτερότητα αποκτούν οι μνήμες νανοκρυσταλλιτών με δύο στρώματα νανοκρυσταλλιτών, το ένα ακριβώς πάνω από το άλλο [56], κάτι που αποτελεί μοναδικό χαρακτηριστικό των μνημών με νκ έναντι των μνημών αποθήκευσης φορτίου σε παγίδες εντός νιτριδίου,. Το βασικότερο πλεονέκτημα των διατάξεων αυτών είναι το εξαιρετικά μεγάλο χρονικό διάστημα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου. Στην ίδια κατεύθυνση κινούνται και οι διατάξεις στις οποίες οι νκ-Si περιβάλλονται από ένα πολύ λεπτό στρώμα νιτριδίου το οποίο εμποδίζει την διαρροή του αποθηκευμένου ηλεκτρικού φορτίου [57]. Πρόσφατα έχουν αναφερθεί αποτελέσματα σχετικά με την υλοποίηση των NC-NVM σε βιομηχανικό περιβάλλον [32, 58-60].

1.5 Άλλες ανερχόμενες τεχνολογίες

Οι μνήμες νανοκρυσταλλιτών αποτελούν όπως έχουμε ήδη πει μια εναλλακτική λύση στην αντιμετώπιση των προβλημάτων που εμφανίζονται στην σμίκρυνση των διατάξεων μνήμης αιωρούμενης πύλης. Μαζί με τις δομές SONOS αποτελούν ίσως τις πλησιέστερες προς τις υπάρχουσες δομές μνήμης Flash.

Παρά τις πάρα πολύ καλές επιδόσεις τους, μια σειρά από άλλες δομές – υλικά έχουν αποδείξει ότι μπορούν στο μέλλον να αποτελέσουν δυνατούς ανταγωνιστές των NC-NVM. Το ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί κυρίως σε υλικά τα οποία εμφανίζουν δύο σταθερές καταστάσεις με διαφορετική αγωγιμότητα (bi-stable materials). Τα υλικά αυτά ολοκληρώνονται κυρίως με δομές/διατάξεις στις οποίες είναι εύκολη η ανίχνευση των δύο αυτών καταστάσεων αγωγιμότητας (π.χ. στην πύλη ενός MOSFET, στα άκρα μιας διόδου). Σκοπός μας είναι στην παράγραφο αυτή να δοθεί μια πολύ σύντομη εικόνα των πλέον αξιοσημείωτων τεχνικών και πρωτοτύπων που αναδεικνύουν την δυναμική στον χώρο των NVM. Με τον τρόπο αυτό γίνεται ευκολότερη η κατανόηση της θέσης και της δυναμικής την οποία έχουν οι NC-NVM που αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας διατριβής. Όλες οι λεπτομέρειες για τις ανερχόμενες τεχνολογίες μνήμης, συμβατές ή μη με την τεχνολογία CMOS, παρουσιάζονται λεπτομερέστατα στο κείμενο "Emerging Research Devices" της αναφοράς [1]. Για πληρότητα παραθέτουμε στα παραρτήματα Β και Γ του κεφαλαίου αυτού τους συγκριτικούς πίνακες των τεχνολογιών και διατάξεων αυτών. Αναλυτικά, λεπτομέρειες για τις τεχνολογίες αυτές, τις επιδόσεις και τις προοπτικές τους παραπέμπουμε στις αναφορές [61-65].

Στις επόμενες παραγράφους που ακολουθούν παραθέτουμε μια σύντομη περιγραφή των νέων αναδυόμενων τεχνολογιών NVM οι οποίες είναι συμβατές με την τεχνολογία CMOS.

Σιδηροηλεκτρική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM). Η δομή του κυττάρου μιας σιδηροηλεκτρικής μνήμης στηρίζεται σε έναν πυκνωτή του οποίου το διηλεκτρικό αποτελείται από PbZrTi (PZT) (σχήμα 1.14). Η λογική κατάσταση (bit) «1» ή «0» εξαρτάται από την φορά των διπόλων στις σιδηροηλεκτρικές περιοχές του PZT. Για να προγραμματίσουμε ένα κύτταρο μνήμης, θα πρέπει το ηλεκτρικό πεδίο το οποίο θα εφαρμόσουμε στους παράλληλους οπλισμούς του πυκνωτή με το PZT και το οποίο μπορεί να έχει φορά πάνω ή κάτω να προσανατολίσει τις σιδηροηλεκτρικές περιοχές περιοχές του PZT αντίστοιχα πάνω ή κάτω. Για να διαβάσουμε την αποθηκευμένη πληροφορία (την λογική κατάσταση στην οποία βρίσκεται το MOSFET) τροφοδοτούμε τις τάσεις V_{DD} και V_G και εφαρμόζουμε ένα βραχύ παλμό τάσης στο ένα άκρο του πυκνωτή.



Σχήμα 1.14 Κύτταρο μνήμης FeRAM αρχιτεκτονικής 1T1C. Ο πυκνωτής με το PZT διηλεκτρικό επηρεάζει το δυναμικό στην περιοχή της πηγής ενός MOSFET μεταβάλλοντας έτσι την πυκνότητα ρεύματος που το διαρρέει.

Αν το ηλεκτρικό πεδίο στον πυκνωτή έχει την ίδια φορά με τις σιδηροηλετρικές περιοχές τότε το ρεύμα που διαρρέει το MOSFET δεν θα μεταβληθεί και συνεπώς η τάση V_{DD} δεν θα μεταβληθεί (π.χ. bit 0). Αν όμως οι φορά του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζουμε έχει αντίθετη φορά από αυτή των σιδηροηλεκτρικών περιοχών τότε αυτές θα τείνουν να προσανατολισθούν σύμφωνα με το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και συνεπώς το ρεύμα που διαρρέει το MOSFET θα μεταβληθεί διαταράσσοντας την τάση V_{DD} (π.χ. bit 1).

<u>Μαγνητική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Magnetic Random Access Memory,</u> <u>MRAM).</u> Στον τύπο αυτό μνήμης αξιοποιείται το φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού για να επιτευχθεί η αποθήκευση δεδομένων. Ως γνωστόν, στα σιδηρομαγνητικά υλικά τα άτομα είναι μικροσκοπικοί μαγνήτες, οι οποίοι προσανατολιζόμενοι με τον βόρειο πόλο τους προς μια κατεύθυνση δημιουργούν τις σιδηρομαγνητικές περιοχές. Η βασική διάταξη μιας μνήμης MRAM είναι η μαγνητική δίοδος σήρραγος (Magnetic tunnel junction, MTJ), η οποία υλοποιείται με την διαδοχική επίστρωση τριών υλικών: ένα σιδηρομαγνητικό υλικό σταθερής μαγνήτισης, ένα λεπτό μονωτικό στρώμα (tunneling barrier), και ένα σιδηρομαγνητικό υλικό (σχήμα 1.15).



Σχήμα 1.15 Ο πυρήνας της μνήμης MRAM είναι η δίοδος MTJ, η αντίσταση της οποίας καθορίζεται από την κατεύθυνση των μαγνητίσεων των δύο σιδηρομαγνητικών στρωμάτων. Στην συνέχεια, η δίοδος MTJ μπορεί να ελέγχει την λειτουργία ενός στοιχείου (π.χ.MOSFET) μέσω του οποίου να γίνει εύκολη η διαδικασία υλοποίησης του κυττάρου μνήμης.

Στο τελευταίο αυτό στρώμα η φορά της μαγνήτισης μεταβάλλεται ανάλογα με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργεί ευθύγραμμος αγωγός ο οποίος διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα (bit line). Η αποθήκευση της πληροφορίας «0» ή «1» εξαρτάται από το αν οι δύο μαγνητίσεις έχουν την ίδια ή αντίθετες φορές. Η ανάγνωση της αποθηκευμένης πληροφορίας γίνεται με την ανίχνευση της αντίστασης της MTJ, η οποία έχει μικρή αντίσταση όταν τα δύο υλικά έχουν παράλληλες μαγνητίσεις και μεγάλη όταν είναι αντιπαράλληλες. Η αποθήκευση της πληροφορίας γίνεται με το να δώσουμε τον κατάλληλο προσανατολισμό των μαγνητίσεων των δύο σιδηρομαγνητικών στρωμάτων, χρησιμοποιώντας το μαγνητικό πεδίο δύο διαφορετικών ευθύγραμμων αγωγών. Στην περίπτωση του σχήματος 1.15 τα ρεύματα που διαρρέουν τους αγωγούς προσανατολίζουν παράλληλα τις μαγνητίσεις των δύο σιδηρομαγνητικών στρωμάτων. Η MTJ μπορεί στην συνέχεια να συνδεθεί με ένα από τους ακροδέκτες ενός MOSFET μεταβάλλοντας έτσι το ρεύμα που το διαρρέει και επιτρέποντας την εύκολη ανάγνωση της αποθηκευμένης πληροφορίας.

<u>Μνήμη τυχαίας προσπέλασης αλλαγής φάσης (Phase-changeMemory, PCM).</u> Η λειτουργία της μνήμης αυτής βασίζεται σε κράματα Ge₂Sb₂Te₅ (GST, chalcogenide alloys) τα οποία αφού υποστούν μια διαδικασία θέρμανσης και ψύξης αποκτούν μία μόνιμη κατάσταση που μπορεί να είναι κρυσταλλική ή άμορφη. Οι χρόνοι και οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται κατά τις διαδικασίες θέρμανσης και ψύξης καθορίζουν την τελική φάση του GST στρώματος.



Σχήμα 1.16 Δύο βασικές δομές αρχιτεκτονικής 1T/1R για την υλοποίηση του κυττάρου μνήμης PCRAM. Η χρήση MOSFET (α) παρουσιάζει περισσότερα πλεονεκτήματα σχετικά με την χρήση BJT (β).

Η κρυσταλλική φάση έχει μικρότερη αντίσταση από την άμορφη. Η λογική κατάσταση «1» ή «0», εξαρτάται από την φάση στην οποία βρίσκεται το στρώμα GST, δηλ. προσδιορίζεται από την αγωγιμότητα του στρώματος GST. Η άμορφη φάση επιτυγχάνεται με θέρμανση του στρώματος μέσω θερμαντικής αντίστασης, πάνω από το σημείο τήξης και απότομη ψύξη όταν σταματήσει η θέρμανση. Η κρυσταλλική φάση επιτυγχάνεται με θέρμανση λίγο χαμηλότερα από το σημείο τήξης μόλις για 50ns, ούτως ώστε τα άτομα να μπορέσουν να πάρουν τις κανονικές πλεγματικές τους θέσεις. Ο όγκος του στρώματος GST που αλλάζει φάση εξαρτάται από τις διαστάσεις στης θερμαντικής αντίστασης και από την διάρκεια της θέρμανσης, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.16.

Η θερμαντική αντίσταση είναι συνήθως κάποιο δύστηκτο μέταλλο ή κράμα το οποίο διαρρέεται από ρεύμα. Για πηγή ρεύματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα MOSFET (σχ.1.16α) ή ένα BJT (Bipolar Junction Transistor) (σχ.1.16β). Οι μνήμες αυτές ονομάζονται και OUM (OvonyxTM Unified Memory).

1.6 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση

Η απαίτηση για σμίκρυνση των διαστάσεων των μνημών Flash ανέδειξε πλήθος προβλημάτων στην προσπάθεια διατήρησης ως βασικό κύτταρο μνήμης το FG-MOSFET. Νέες αρχιτεκτονικές διατάξεων και νέα υλικά έχουν προταθεί κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας ώστε να ξεπεραστούν τα προβλήματα αυτά. Δύο αρχιτεκτονικές φαίνεται αυτή την στιγμή να είναι οι πιο πιθανοί αντικαταστάτες του κλασσικού FG-MOSFET για τεχνολογία Flash: οι μνήμες νιτριδίου SONOS και οι μνήμες νανοκρυσταλλιτών NC-NVM. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράψαμε αναλυτικά τους βασικούς τρόπους λειτουργίας των διατάξεων αυτών.

Στον πίνακα 1.1 συνοψίζονται τα συγκριτικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα μεταξύ NC-NVM και FG-MOSFET, όπως προκύπτουν από την ανάλυση και περιγραφή τους στις προηγούμενες παραγράφους.

Παράλληλα, το ενδιαφέρον συγκεντρώνεται στην σύγκριση και στην αξιολόγηση των διατάξεων μνήμης SONOS και NC-NVM. Στον πίνακα 1.2 παραθέτουμε, τα βασικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που διαθέτουν οι μνήμες NC-NVM σχετικά με τις μνήμες νιτριδίου SONOS.

Πρόσφατα ανακοινώθηκε ότι οι μνήμες νανοκρυσταλλιτών βρίσκονται πολύ κοντά στην εμπορική τους αξιοποίηση σε τεχνολογία 90nm [66-67].

Στα κεφάλαια που ακολουθούν θα περιγράψουμε την δική μας προσέγγιση για την κατασκευή μνημών NC-NVM και την υλοποίηση της σε βιομηχανικό περιβάλλον από την εταιρία STMicroelectronics.

29
Πίνακας 1 1 Σύνοςοιση	διατάξεων ΝC-NVM και	ικλασσικών FC-MOSFFT	Ma uvnuec Flach
111vukus 1.1 207kpioij	010105cwv 110-11 v 1v1 ku		$\gamma \iota \iota \mu \nu \eta \mu c_{S} \Gamma \eta a s \eta$

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
🖒 Οι μνήμες νκ χρησιμοποιούν πιο απλο-	🖓 Έχουν μικρή χωρητική σύζευξη μεταξύ
ποιημένες διαδικασίες κατασκευής σε σύγκριση με τις συμβατικές FG-NVM, αποφεύγοντας έτσι τις πολύπλοκες διαδικα- σίες κατασκευής και μειώνοντας το κόστος.	της πύλης ελέγχου και του στρώματος των νκ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την χρησιμο- ποίηση υψηλών τάσεων λειτουργίας, εξανεμίζοντας το πλεονέκτημα που αποκομί- ζουμε από την χρήση λεπτών στρωμάτων ΤΟ. Επιπλέον, χάνει την πρακτική του αξία ο παράγοντας σύζευξης (coupling factor), μια παράμετρος που χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό των FG-NVM για την βελτιστο- ποίηση του λόγου απόδοσης- επιδόσεις/αξιοπιστία.
Οι μνήμες νκ εμφανίζουν μειωμένο το φαινόμενο DIBL (drain-induced-barrier- leakage) εξαιτίας τις μηδενικής σύζευξης μεταξύ της αιωρούμενης πύλης και του απαγωγού. Το πλεονέκτημα αυτό μας επιτρέπει να χρησιμοποιούμε μεγαλύτερες τάσεις στον απαγωγό στην διαδικασία της ανάγνωσης, βελτιώνοντας με αυτό τον τρόπο	Δεν μπορούμε να επιτύχουμε μεγάλες συγκεντρώσεις νκ (>10 ¹² cm ⁻²), που θα εξασφαλίσουν μεγάλα παράθυρα μνήμης ΔV _{th} .
τον χρόνο προσπέλασης της μνήμης.	
Μας επιτρεπουν να χρησιμοποιησουμε πολύ μικρά μήκη καναλιών με αποτέλεσμα το μέγεθος των κυττάρων μνήμης να μικραίνει. Επομένως, το κόστος τους ελαττώνεται.	Υπαρχουν προβληματα στον ελεγχο της ομοιομορφίας τόσο του μεγέθους όσο και της επιφανειακής πυκνότητας των νκ.
Οι μνήμες νκ χαρακτηρίζονται από μεγάλη ανθεκτικότητα στην εμφάνιση παρασιτικών ρευμάτων λόγω φαινομένου SILC (Stress-Induced-Leakage-Current) και δημιουργίας ατελειών στο οξείδιο. Επομέ- νως, έχουν μεγαλύτερη αξιοπιστία και μεγάλο χρόνο ζωής.	

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
🖒 Στις μνήμες νκ οι περιοχές αποθήκευσης	🖓 Οι μνήμες νιτριδίου έχουν μελετηθεί για
είναι ελεγχόμενες καθώς προσδιορίζονται	περισσότερο από τρεις δεκαετίες και αυτήν
από την θέση του δισδιάστατου στρώματος	την στιγμή βρίσκονται πολύ κοντά στην
των νκ, σε αντίθεση με τις μνήμες νιτριδίου	εμπορική τους χρήση. Από την άλλη μεριά οι
όπου οι παγίδες κατανέμονται σε όλο τον	μνήμες νκ μελετώνται σχεδόν 10 χρόνια και
όγκο του νιτριδίου κατά τυχαίο τρόπο, όπως	έχουμε ενδείξεις ότι έχουν προοπτική για
ακριβώς και η κατανομή των ακόρεστων	εμπορική εφαρμογή στο άμεσο μέλλον.
δεσμών στις οποίες οφείλονται. Η ανομοιο-	
μορφία αυτή μπορεί να επιφέρει σημαντικές	
διακυμάνσεις στις τιμές της τάσης κατωφλί-	
ου, προσδίδοντας μεγάλη απροσδιοριστία	
στον καθορισμό των καταστάσεων εγγρα-	
φής/διαγραφής.	
🖒 Η πιθανότητα παγίδευσης είναι μεγαλύ-	🖓 Οι μνήμες νιτριδίου έχουν συγκέντρωση
τερη για τους νκ από ότι τις παγίδες στο	~10 ¹³ cm ⁻² , δηλαδή δέκα φορές μεγαλύτερη
νιτρίδιο καθώς οι διαστάσεις των νκ έχουν	από την μέγιστη συγκέντρωση νκ που
μέγεθος μερικά nm ενώ οι ατέλειες έχουν	μπορούμε να επιτύχουμε σήμερα.
διαστάσεις μερικά angstrom. Οι διαστάσεις	
αυτές προσδιορίζουν την ενεργό διατομή	
σύλληψης στην κινητική των φορέων αμέσως	
μετά την έγχυσή τους με μηχανισμό φαινομέ-	
νου σήραγγας, ιδιαίτερα σε πολύ μικρές	
τάσεις λειτουργίας.	
🖒 Οι μνήμες νκ θεωρητικά και από την	
φύση τους είναι καλύτερες για πολλαπλά	
επίπεδα εγγραφής/διαγραφής (multibit	
operation) εξαιτίας του φραγμού Coulomb.	

Πίνακας 1.2 Σύγκριση διατάξεων NC-NVM και SONOS για μνήμες Flash.

1.7 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- 1. <u>http://public.itrs.net</u>
- 2. S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Edition, John Wiley, (1988)
- R.S. Shen, et al. "Flash Memories", *chapter 51* in *The VLSI Handbook*, ed. W.-K.Chen, Boca Raton, CRC Press LLC, (2000)
- 4. R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, A. Visconti, "Introduction to Flash memory", Proceedings of the IEEE, **91** (2003) 489-502
- 5. A. Fazio, S. Keeney, S. Lai, "ETOX Flash memory technology: Scaling and integration challenges", Intel Technology Journal, 6, 23 (2002)
- A. Fazio, "Future directions of non-volatile memory technologies", in *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA, 2005), D1.1
- C. Clementi and R. Bez, "Non volatile memory technologies: Floating gate evolution", in *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA, 2005), D1.2
- 8. R. Bez and E. Camerlenghi, "Scaling of Flash memory", ESSDERC international satellite workshop on "Non volatile memories with discrete storage nodes", Portugal, September 2003.
- B. Govoreanu, D.P. Brunco, J. Van Houdt, "Scaling down the interpoly dielectric for next generation Flash memory: Challenges and opportunities", Solid-State Electronics 49 (2005) 1841–1848
- A. Ghetti, L. Bortesi, L. Vendrame, "3D Simulation study of gate coupling and gate cross-interference in advanced floating gate non-volatile memories", Solid-State Electronics 49 (2005) 1805–1812
- A. Fazio, Special issue on *Emerging Solid-State Memory Technologies*, Ed. H. Gorokin and Y. Yang, *MRS Bulletin*, **29**, 814–817 (2004)
- 12. Stoneham, The Theory of Defects in Solids, Oxford University Press
- 13. D. Frohman-Bentchkowsky, "The Metal-Nitride-Oxide-Silicon (MNOS) transistor characteristics and Applications", Proc. IEEE, **58** (1970) 1207-1219
- F.H.P.M. Habraken and A.E.T. Kuiper, "Silicon nitride and oxynitride films", Materials Science and Engineering:Reports, **R12** (1994) 123-175

- T.P. Ma, "Making silicon nitride film a viable gate dielectric", IEEE Trans. Electron Devices, ED-45 (1998) 680–690
- 16. P.C. Arnett, B.H. Yun, "Silicon nitride trap properties as revealed by chargecentroid measurements on MNOS devices", Applied Physics Letters, **26**, 94–95
- H.A.R. Wegener A. J. Lincoln, H. C. Pao, M. R. O'Connell, and R. E. Oleksiak, "The variable-threshold transistor, a new electrically-alterable, nondestructive read-only storage device", IEDM Tech. Dig. 1967 (IEEE), 70
- K. A. Nasyrov, V. A. Gritsenko, M. K. Kim, H. S. Chae, S. D. Chae, W. I. Ryu, J. H. Sok, J.-W. Lee, and B. M. Kim, "Charge Transport Mechanism in Metal– Nitride–Oxide–Silicon Structures", IEEE Electron Device Letters, EDL-23 (2002) 336–338
- B. V. Keshevan and H. C. Lin, "MONOS memory element," IEDM Tech. Dig. 1968 (IEEE), 140
- T. Hagiwara, Y. Yatsuda, R. Kondo, S. Minami, T. Aoto and Y. Itoh. "A 16 kbit electrically erasable PROM using n-channel Si-gate MNOS technology." IEEE Journal of Solid-StateCircuits SC-15 (Special Issue on the Fifth European Solid-State Circuits Conference ESSCIRC) (1980) 346-353
- P.C. Chen, "Threshold-alterable Si-gate MOS devices", IEEE Trans. Electron Devices, ED-24 (1977) 584–586
- E. Suzuki, H. Hiraishi, K. Ishii, and Y. Hayashi, "A low-voltage alterable EEPROM with metal—oxide-nitride—oxide—semiconductor (MONOS) structures", IEEE Trans. Electron Devices, ED-30 (1983) 122 - 128
- C.T. Swift, G.L. Chindalore, K. Harber, T.S. Harp, A. Hoefler, C.M. Hong, P.A. Ingersoll, C.B. Li,E.J. Prinz and J.A. Yater. "An embedded 90 nm SONOS nonvolatile memory utilizing hot electron programming and uniform tunnel erase", IEDM Technical Digest 2002 (IEEE), 927–930
- B. Eitan, P. Pavan, I. Bloom, E. Aloni, A. Frommer and D. Finzi. "NROM: A novel localized trapping, 2-bit nonvolatile memory cell." IEEE Electron Device Letters, EDL- 21 (2000) 543-545
- 25. Yong Kyu Lee, Suk Kang Sung, Jae Sung Sim, Ki Whan Song, Jong Duk Lee, Byung-Gook Park, Sung Taeg Kang, Chilhee Chung, Donggun Park, Kinam Kim, "Scalable 2-bit silicon–oxide–nitride–oxide–silicon (SONOS) memory with physically separated local nitrides under a merged gate", Solid-State

Electronics, 48 (2004) 1771-1775

- Tsz Yin Man, Mansun Chan, "A 2-bit highly scalable nonvolatile memory cell with two electrically isolated charge trapping sites", Microelectronics Reliability, 45 (2005) 349–354
- Kuo-Hong Wu, Hua-Ching Chien, Chih-Chiang Chan, Tung-Sheng Chen, and Chin-Hsing Kao, "SONOS Device With Tapered Bandgap Nitride Layer", IEEE Trans. Electron Devices, ED-52 (2005) 987–991
- Yan-Ny Tan, Wai-Kin Chim, Byung Jin Cho, Wee-Kiong Choi, "Over-Erase Phenomenon in SONOS-Type Flash Memory and its Minimization Using a Hafnium Oxide Charge Storage Layer", EEE Trans. Electron Devices, ED-51 (2004) 1143–1146
- 29 Chang-Hyun Lee, Sung-Hoi Hur, You-Cheol Shin, Jeong-Hyuk Choi, Dong-Gun Park, and Kinam Kim, "Charge-trapping device structure of SiO₂/SiN/high-k dielectric Al₂O₃ for high-density flash memory", Applied Physics Letters 86 (2005) 152908-1 –152908-3
- M. L. Ostraat, J. W. De Blauwe, M. L. Green, L. D. Bell, M. L. Brongersma, J. Casperson, R. C. Flagan, and H. A. Atwater, "Synthesis and characterization of aerosol silicon nanocrystal nonvolatile floating-gate memory devices", Applied Physics Letters 79 (2001) 433–435
- S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe and K. Chan, "A Silicon nanocrystals based memory", Applied Physics Letters 68 (1996) 1377– 379
- B. DeSalvo *et al*, "How far will Silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies?", IEDM Tech. Digest 2003 (IEEE), 597–600
- S. Lombardo, B. De Salvo, C. Gerardi, T. Baron, "Silicon nanocrystals memories", Microelectronic Engineering, 72 (2000) 388–394
- R. A. Rao et al, "Silicon nanocrystals based memory devices for NVM and DRAM applications", Solid-State Electronics, 48 (2004) 1463–1473
- M. Kanoun, A. Souifi, T. Baron and F. Mazen, "Electrical study of Genanocrystal-based metal-oxide-semiconductor structures for p-type nonvolatile memory applications", Applied Physics Letters, 84 (2004) 5079 - 5081
- 36. Scott K. Stanley, S. S. Coffee, and J. G. Ekerdt, "Influence of Thermal Treatments on the Chemistry and Self-Assembly of Ge Nanoparticles on SiO₂

Surfaces", in *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **830**, Warrendale, PA , 2005), D1.8.1

- 37. A. Kanjilal, J. Lundsgaard Hansen, P. Gaiduk, A. Nylandsted Larsen, N. Cherkashin and A. Claverie, P. Normand, E. Kapelanakis, D. Skarlatos, and D. Tsoukalas, "Structural and electrical properties of silicon dioxide layers with embedded germanium nanocrystals grown by molecular beam epitaxy", Applied Physics Letters, 82 (2003) 1212–1214
- Dengtao Zhao, Yan Zhu and Jianlin Liu, "Charge storage in a metal-oxidesemiconductor capacitor containing cobalt nanocrystals", Solid-State Electronics, 50 (2006) 268-271
- L. W. Teo, W. K. Choi, W. K. Chim, V. Ho, C. M. Moey, M. S. Tay, C. L. Heng, Y. Lei, D. A. Antoniadis and E. A. Fitzgerald, "Size control and charge storage mechanism of germanium nanocrystals in a metal-insulatorsemiconductor structure", Applied Physics Letters, 81 (2002) 3639–3641
- T. Ohzone, T. Matsuda and T. Hori, "Erase/Write cycle tests of N-MOSFET's with Si-implanted Gate-SiO2", IEEE Trans. Electron Devices, ED-43 (1996) 1374–1381
- H. I. Hanafi, S. Tiwari and I. Khan, "Fast and long retention-time nano-crystal memory", IEEE Trans. Electron Devices, ED-43 (1996) 1553–1558
- 42. E. Kapetanakis, P. Normand, D. Tsoukalas, K. Beltsios, J. Stoemenos, S. Zhang and J. van den Berg, "Charge storage and interface states effects in Sinanocrystal memory obtained using low-energy Si⁺ implantation and annealing", Applied Physics Letters, 77 (2000) 3450–3452
- P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, D. Tsoukalas, D. Skarlatos, C. Bonafos, G. Ben Asssayag, A. Claverie, M. Perego, M. Fanciulli, V. Soncini, R. Sotgiu, A. Agarwal, M. Ameen, C. Sohl, P. Normand, "Silicon nanocrystal memory devices obtained by ultra-low-energy ion-beam synthesis", Solid-State Electronics, 48 (2004) 1511–1517
- 44. C. J. Park, H. Y. Cho, S. Kim, Suk-Ho Choi, R. G. Elliman, J. H. Han, Chungwoo Kim, H. N. Hwang and C. C. Hwang, "Annealing temperature dependence of capacitance-voltage characteristics in Ge-nanocrystal-based nonvolatile memory structures", Journal of Applied Physics, **99** (2006) 036101

- 45. S. Gasiorowicz, *Quantum Physics*, 3rd Edition, John Wiley, (2003)
- Y. Kayanuma, "Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape", Phys. Rev. B 38 (1988), 9797–9805
- Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, "Method for tight-binding parametrization: Application to silicon nanostructures", Physical Review B 62 (2000), 5109–51016
- A. Zunger, "Electronic-Structure Theory of Semiconductor Quantum Dots", MRS Bulletin, 35–42 (1998)
- A. Williamson, "Energy states in quantum dots", in *Quantum Dots*, edited by E. Borovitskaya, M.S. Shur (Selected Topics in Electronics and Systems Vol. 25), 15-44, World Scientific (2002)
- J. See, P. Dollfus, S. Galdin, P. Hesto, "Simple one-dimensional model for electronic structure calculation of unbiased and biased silicon quantum dots in Coulomb blockade applications", Journal of Applied Physics, 94 (2003), 5053-5063
- B. De Salvo, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, G. Reimbold, F. Mondond, B. Guillaumot, P. Candelier, "Experimental and theoretical investigation of nonvolatile memory data-retention" IEEE Trans. Electron Devices, ED-46 (1999), 1518–1524
- Min She, Tsu-Jae King, "Impact of Crystal Size and Tunnel Dielectric on Semiconductor Nanocrystal Memory Performance", IEEE Trans. Electron Devices, ED-50 (2003), 1934–1940
- Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei, E.C. Kan, "Metal Nanocrystal Memories—Part I: Device Design and Fabrication", IEEE Trans. Electron Devices, ED-49 (2002), 1606–1613
- Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei, and E. C. Kan, "Metal nanocrystals memories—Part II: Electrical characteristics," IEEE Trans. Electron Devices, ED-49 (2002), 1614–1622
- J. S. de Sousa, J.-P. Leburton, A. V. Thean, V. N. Freire, E. F. da Silva, Jr.
 "Effects of crystallographic orientations on the charging time in silicon nanocrystal flash memories", Applied Physics Letters, 82 (2003), 2685-2687
- 56. R. Ohba, N. Sugiyama, K. Uchida, J. Koga, A. Toriumi, "Nonvolatile Si

Quantum Memory With Self-Aligned Doubly-Stacked Dots", IEEE Trans. Electron Devices, **ED-49** (2002), 1392–1398

- S. Huang and S. Oda, "Charge storage in nitrided nanocrystalline silicon dots", Applied Physics Letters, 87 (2005), 173107
- J. De Blauwe, "Nanocrystal nonvolatile memory devices", IEEE Trans. Nanotechnology, 1 (2002), 72–79
- R. Muralidhar, R.F. Steimle, M. Sadd, R. Rao, C.T. Swift, E.J. Prinz, J. Yater, L. Grieve, K. Harber, B. Hradsky, S. Straub, B. Acred, W. Paulson, W. Chen, L. Parker, S.G.H. Anderson, M. Rossow, T. Merchant, M. Paransky, T. Huynh, D. Hadad, Ko-Min Chang, Jr. White and B.E., "A 6V Embedded 90nm Silicon Nanocrystal Nonvolatile Memory", IEDM Tech. Digest 2003 (IEEE), 601–604
- P. Dimitrakis and P. Normand, "Semiconductor Nanocrystal Floating-gate Memory Devices", in *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA, 2005), D5.1
- 61. T. Mikolajick, Cay-Uwe Pinnow, "The future of nonvolatile memories", IEEE International Nonvolatile Memory Technology Conference 2002
- 62. L. Geppert, "The new indelible memories", IEEE Spectrum, 40 (2003), 48-54
- R. Bez, A. Pirovano, "Non-volatile memory technologies: emerging concepts and new materials", Materials Science in Semiconductor Processing 7 (2004) 349–355
- J. Hutchby, C. M. Garner, "CMOS extension and replacement hinge on mix of new materials and device structures", March 2005 Online, Solid State Technology, (<u>http://solid-state.com</u>)
- 65. "Nano-enabled Memory & Storage: 2006 & Beyond", Market Report February 2006, Nanomarkets, LC (<u>http://www.nanomarkets.net</u>)
- 66. <u>http://sst.pennnet.com/Articles/Article_Display.cfm?ARTICLE_ID=247462</u>
- "World's first 24-Mbit silicon nanocrystal memory", European Semiconductor, 8th December 2005

Παράρτημα Α

Υπολογισμός και μέθοδος προσδιορισμού της ολίσθηση της τάσης επιπέδων ζωνών ΔV_{FB} πυκνωτή MOS και τάσης κατωφλίου ΔV_{th} MOSFET λόγω της ύπαρξης φορτίων στο διηλεκτρικό πύλης

<u>Εζισώσεις ΔV_{FB} για διαφορετικά είδη μνήμης</u>

Η ύπαρξη φορτίων στο διηλεκτρικό της πύλης διατάξεων MIS (Metal-Insulator-Semiconductor), οφείλεται στις διαδικασίες και στις συνθήκες εναπόθεσης του.¹ Ιδιαίτερα, έχει μελετηθεί σε βάθος η δημιουργία φορτίων στο SiO₂ [A1-A3]. Τα φορτία αυτά επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του της απλής διάταξης του πυκνωτή MOS, όπως προκύπτει με εφαρμογή της ηλεκτροστατικής θεωρίας. Έτσι η τάση επιπέδων ζωνών V_{FB} για την περίπτωση του πυκνωτή MOS με φορτία θα δίνεται από την σχέση

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_{it}}{C_{ox}} - \frac{Q_m}{C_{ox}} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{Q_b}{C_{ox}}$$
(A.1)

και η τάση κατωφλίου

$$V_{th} = \phi_{ms} + 2\phi_F - \frac{Q_{it}}{C_{ox}} - \frac{Q_d}{C_{ox}} - \frac{Q_m}{C_{ox}} - \frac{Q_f}{C_{ox}} - \frac{Q_b}{C_{ox}}$$
(A.2)

όπου ϕ_{ms} είναι το έργο εξαγωγής ημιαγωγού και μετάλλου πύλης, $\phi_F = \frac{kT}{q} \ln(\frac{N_A}{n_i})$

(p-Si), C_{ox} είναι η γεωμετρική χωρητικότητα της πύλης με διηλεκτρικό SiO₂, N_A , n_i είναι οι συγκεντρώσεις όγκου των προσμίξεων αποδέκτη και των φορέων ενδογενούς ημιαγωγού αντίστοιχα, q το φορτίο του ηλεκτρονίου και τέλος Q_{it} , Q_d , Q_m , Q_f , Q_b είναι οι επιφανειακές συγκεντρώσεις (cm⁻²) των διεπιφανειακών φορτίων, των φορτίων της περιοχής απογύμνωσης, των ευκίνητων ιόντων που βρίσκονται στο οξείδιο, των μόνιμων φορτίων του οξειδίου και των φορτίων όγκου του οξειδίου. Η ολίσθηση που προκαλείται και στα δύο μεγέθη σχετικά με τον ιδανικό πυκνωτή χωρίς παγιδευμένα φορτία στο οξείδιο Q_{ot} (C/cm²) θα είναι

$$\Delta V_{FB} = V_{FB}(Q_{ot}) - V_{FB}(Q_{ot} = 0) = \pm \frac{Q_{ot}}{C_{ox}}$$
(A.3)

$$\Delta V_{th} = V_{th}(Q_{ot}) - V_{th}(Q_{ot} = 0) = \pm \frac{Q_{ot}}{C_{ox}}$$
(A.4)

όπου είναι «-» για παγίδευση ηλεκτρονίων και «+» για παγίδευση οπών ενώ C_{ox} είναι η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφάνειας (F/cm²) του στρώματος SiO₂. Δηλαδή οι μεταβολές της τάσης επιπέδων ζωνών και της τάσης κατωφλίου είναι ίδιες όταν

¹ Στην ανάλυση που θα ακολουθήσει θα αναφερθούμε σε διηλεκτρικό SiO₂ εφόσον είναι αυτό που μας ενδιαφέρει άμεσα. Η επέκταση της ανάλυσης σε άλλα διηλεκτρικά (π.χ.Si₃N₄) απαιτεί μόνον την αλλαγή της διηλεκτρικής σταθεράς του SiO₂ με αυτήν του νέου διηλεκτρικού.

έχουμε μεταβολή των συγκεντρώσεων των φορτίων εντός του οξειδίου. Αν είναι $\rho(x)$ (C/cm³) η κατανομή πυκνότητας όγκου των παγιδευμένων αυτών φορτίων τότε

$$Q_{ot} = \frac{1}{t_{ox}} \int_0^{t_{ox}} x \rho(x) dx$$
 (A.5)

όπου x=0 δηλώνει την διεπιφάνεια μετάλλου οξειδίου και $x=t_{ox}$ δηλώνει την διεπιφάνεια οξειδίου και υποστρώματος πυριτίου (σχήμα Α.1). Συνεπώς,

$$\Delta V_{FB} = \pm \frac{1}{\varepsilon_{ox} \varepsilon 0} \int_{0}^{t_{ox}} x \rho(x) dx$$
 (A.6)



Σχήμα Α.1 Σχηματική αναπαράσταση ενός στρώματος SiO₂ με κατανομή φορτίων $\rho(x)$.

Μπορούμε όμως για ευκολία μας να ορίσουμε τον παράγοντα

$$\gamma = \frac{\int_{o}^{t_{ox}} \frac{x}{t_{ox}} \rho(x) dx}{\int_{o}^{t_{ox}} \rho(x) dx}$$
(A.7)

οπότε

$$\Delta V_{FB} = \pm \gamma \frac{Q_{ot}}{C_{ox}} \tag{A.8}$$

Αν $\gamma=1$ τότε τα φορτία βρίσκονται συγκεντρωμένα στη διεπιφάνεια SiO₂/Si και προκαλούν την μέγιστη μεταβολή στην τάση V_{FB} ενώ αν $\gamma=0$ τότε τα φορτία βρίσκονται συγκεντρωμένα στην διεπιφάνεια μετάλλου πύλης/SiO₂ και δεν επηρεάζουν καθόλου την τάση V_{FB} (ΔV_{FB}) καθώς δεν επάγουν είδωλα φορτία στον ημιαγωγό. Στην περίπτωση του κυττάρου μιας κλασσικής μνήμης με αιωρούμενη πύλη από αγώγιμο πολυκρυσταλλικό πυρίτιο, η κατανομή εξαιτίας των μεταλλικών ιδιοτήτων

της FG (σχήμα A.2α) θα είναι $\rho(x) = \begin{cases} \rho, x = t_{CO} \\ 0, x \neq t_{CO} \end{cases}$ οπότε $\gamma = t_{CO}/t_{ox}$ και τελικά

$$\Delta V_{FB} = \Delta V_{th} = \frac{t_{CO}}{\varepsilon_{CO} \varepsilon_0} Q_{ot}$$
(A.9)



Σχήμα Α.2 Σχηματική αναπαράσταση της κατανομής των αποθηκευμένων – παγιδευμένων φορτίων σε ένα κύτταρο (α) κλασσικής μνήμης με poly-Si FG, (β) μνήμης MONOS/SONOS και (γ) μνήμης νανοκρυσταλλιτών.

Στην περίπτωση του κυττάρου μνήμης MONOS/SONOS (σχήμα Α.2β) θα θεωρήσουμε ότι έχουμε το ισοδύναμο στρώμα SiO₂ της στοίβας ONO, οπότε

$$t_{ox}^{eq} = t_{co} + t_N \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_N} + t_{TO} \quad \text{kal} \quad \gamma = \frac{t_{CO} + (t_N - \overline{x}) \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_N}}{t_{ox}^{eq}}.$$

Τελικά

$$\Delta V_{FB} = \frac{t_{CO} + (t_N - \bar{x})\frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_N}}{t_{ox}^{eq}} \frac{Q_{ot}}{C_{ox}^{eq}} = \frac{t_{CO} + (t_N - \bar{x})\frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_N}}{\varepsilon_{ox}} Q_{ot} = \left(\frac{t_{CO}}{\varepsilon_{ox}} + \frac{t_N - \bar{x}}{\varepsilon_N}\right) Q_{ot} \quad (A.10)$$

Για την περίπτωση της μνήμης νανοκρυσταλλιτών θεωρούμε ότι σε κάθε νανοκρυσταλλίτη γίνεται αποθήκευση ν ηλεκτρονίων, τα οποία χωρικά εντοπίζονται στο κέντρο του (σχήμα Α.1γ). Χρησιμοποιώντας πάλι τα ισοδύναμα πάχη SiO₂ του vκ-Si θα έχουμε

$$t_{ox}^{eq} = t_{co} + t_{nc} \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} + t_{TO} \quad \text{kon} \quad \gamma = \frac{t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} t_{nc}}{t_{ox}^{eq}}.$$

Τελικά,

$$\Delta V_{FB} = \frac{t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} t_{nc}}{t_{ox}^{eq}} \frac{Q_{ot}}{C_{ox}^{eq}} = \frac{t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} t_{nc}}{\varepsilon_{ox}} Q_{ot} = \frac{q \cdot v \cdot n_{nc}}{\varepsilon_{ox}} \left(t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} t_{nc} \right)$$
(A.11)

όπου λάβαμε υπόψη ότι $Q_{ot} = q v n_{nc}$ με n_{nc} την επιφανειακή συγκέντρωση των νανοκρυσταλλιτών.

Μέθοδος προσδιορισμού της ΔV_{FB}

Η μέθοδος προσδιορισμού του παραθύρου μνήμης σε έναν πυκνωτή MOS με νκ-Si γίνεται με την μέτρηση της *C-V* χαρακτηριστικής σε έναν πλήρη κύκλο, για διαφορετικά όρια σάρωσης της τάσης πόλωσης.

Συγκεκριμένα, αφού ορισθούν τα όρια των τάσεων πόλωσης στις οποίες επιθυμούμε να μελετήσουμε τα φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου (σχήμα A.3), π.χ. V_{Bias1} , V_{Bias2} , καταγράφεται η *C-V* χαρακτηριστική (συνήθως 1MHz) για τάσεις από V_{Bias1} -_{as1} \rightarrow V_{Bias2} \rightarrow V_{Bias1} .



Σχήμα Α.3 Τυπικές *C-V* χαρακτηριστικές ενός πυκνωτή p-MOS με νκ-Si για διαφορετικά όρια τάσεων. Στην πρώτη περίπτωση οι τάσεις πόλωσης στις οποίες καταγράφεται η χαρακτηριστική δεν προκαλούν την αποθήκευση φορτίου στους νκ-Si. Αν αυξηθούν τα όρια μέτρησης της χαρακτηριστικής τότε παρατηρείται αποθήκευση φορτίου η οποία αντικατροπτίζεται στην υστέρηση που εμφανίζει πλέον η χαρακτηριστική.

Κατά την εφαρμογή της τάσης V_{Bias1} (σχήμα A.3) αναμένεται η έγχυση ηλεκτρονίων (p-MOS) από το υπόστρωμα στο οξείδιο και κατά συνέπεια στους νκ-Si. Ομοίως κατά την εφαρμογή της τάσης V_{Bias2} αναμένεται η έγχυση οπών από το υπόστρωμα στους νκ-Si και η ταυτόχρονη έγχυση ηλεκτρονίων από τους νκ-Si στο υπόστρωμα.

Επομένως, η μέτρηση της C-V χαρακτηριστικής κατά την ορθή φορά σάρωσης της τάσης (V_{Bias1}→ V_{Bias2}) επιτρέπει τον προσδιορισμό της τάσης V_{FB}^+ εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που αποθηκεύεται στους νκ-Si, ενώ κατά την ανάστροφη φορά σάρωσης της τάσης (V_{Bias2}→ V_{Bias1}) επιτρέπει τον προσδιορισμό της τάσης V_{FB}^- εξαιτίας του θετικού φορτίου που αποθηκεύεται στους νκ-Si. Η διαφορά στις τάσεις V_{FB} του κλάδου τη C-V χαρακτηριστικής κατά την ορθή φορά και του αντίστοιχου κλάδου κατά την ανάστροφη φορά ονομάζεται υστέρηση της C-V χαρακτηριστικής ή παράθυρο μνήμης

$$\Delta V_{FB} = V_{FB}^+ - V_{FB}^-$$

Αν οι τάσεις V_{Bias1} V_{Bias2} δεν προκαλούν την αποθήκευση φορτίου στους νκ-Si τότε δεν παρατηρείται υστέρηση στην χαρακτηριστική, δηλ. $V_{FB}^{+}=V_{FB}^{-}=V_{FB}^{0}$ και $\Delta V_{FB}=0$, όπου V_{FB}^{0} είναι η τάση επιπέδων ζωνών το πυκνωτή p-MOS χωρίς κανένα φορτίο αποθηκευμένο στο οξείδιο. Επίσης, αν $V_{FB}^{+}=V_{FB}^{0}$ τότε δεν έχουμε αποθήκευση αρνητικού φορτίου και αν $V_{FB}^{-}=V_{FB}^{0}$ τότε δεν έχουμε αποθήκευση θετικού φορτίου.

Ακολουθώντας την ίδια λογική, η διαφορά $\Delta V_{FB}^{\ +}=V_{FB}^{\ +}-V_{FB}^{\ 0}$ εκφράζει την ποσότητα του αρνητικού φορτίου που έχει αποθηκευτεί στους νκ-Si, ενώ η διαφορά $\Delta V_{FB}^{\ -}=V_{FB}^{\ 0}-V_{FB}^{\ -}$ εκφράζει την ποσότητα του αποθηκευμένου θετικού φορτίου. Συνεπώς, διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Αν ΔV_{FB} <0 (που σημαίνει ότι ο κλάδος της C-V χαρακτηριστικής κατά την ανάστροφη φορά βρίσκεται δεξιά της χαρακτηριστικής χωρίς φορτία) τότε κατά την εφαρμογή της τάσης V_{Bias2} έχουμε μερική εξαγωγή των ηλεκτρονίων που αποθηκεύτηκαν όταν εφαρμόστηκε η τάση V_{Bias1}.
- Αν ΔV_{FB}=0 (που σημαίνει ότι ο κλάδος της C-V χαρακτηριστικής κατά την ανάστροφη φορά συμπίπτει με την χαρακτηριστική χωρίς φορτία) τότε κατά την εφαρμογή της τάσης V_{Bias2} έχουμε πλήρη εξαγωγή των ηλεκτρονίων που αποθηκεύτηκαν όταν εφαρμόστηκε η τάση V_{Bias1}.
- 3. Αν ΔV_{FB}>0 (που σημαίνει ότι ο κλάδος της C-V χαρακτηριστικής κατά την ανάστροφη φορά βρίσκεται αριστερά της χαρακτηριστικής χωρίς φορτία) τότε κατά την εφαρμογή της τάσης V_{Bias2} έχουμε πλήρη εξαγωγή των ηλεκτρονίων που αποθηκεύτηκαν όταν εφαρμόστηκε η τάση V_{Bias1} και ταυτόχρονη αποθήκευση οπών.

Η ίδια ακριβώς διερεύνηση ισχύει και για την ΔV_{FB}^{+} με την εναλλαγή των ηλεκτρονίων από οπές και το αντίστροφο. Επομένως, είναι φανερό ότι μεταβάλλοντας ανάλογα τις τάσεις V_{Bias1} και V_{Bias2} είναι δυνατό να μελετήσουμε μόνο την φόρτιση των ηλεκτρονίων ή των οπών.

Η μέτρηση της C-V χαρακτηριστικής γίνεται με την χρήση αναλυτή σύνθετης αντίστασης (impedance analyzer) θεωρώντας ότι η υπό εξέταση διάταξη του πυκνωτή (n ή p-) MOS αποτελείται από ένα αμιγώς χωρητικό μέρος και από μια αντίσταση συνδεδεμένα παράλληλα, όπως παρουσιάζεται και στο ένθετο του σχήματος A.4 [A1,A3]. Έτσι, ταυτόχρονα με την μέτρηση της χωρητικότητας (C) γίνεται και η μέτρηση της αγωγιμότητας (G). Η τελευταία εκφράζει τις απώλειες ενέργειας κατά την σάρωση της τάσης πόλωσης και η χαρακτηριστική G-V παρουσιάζει μέγιστο όταν η τάση γίνει ίση με V_{FB} (σχήμα A.4) [A1,A3]. Συνεπώς, η μέτρηση της Δ V_{FB} μπορεί να γίνει και από την διαφορά των μεγίστων της G-V χαρακτηριστικής κατά την ορθή και ανάστροφη φορά κλιμάκωσης της τάσης πόλωσης και θα πρέπει να συμπίπτει με την τιμή της Δ V_{FB} που προκύπτει από την C-V χαρακτηριστική.



Σχήμα Α.4 Τυπικές C-V και G-V χαρακτηριστικές πυκνωτή p-MOS η οποία παρουσιάζει υστέρηση εξαιτίας της αποθήκευσης θετικών και αρνητικών φορτίων στους vκ-Si. Η καταγραφή των δύο χαρακτηριστικών γίνεται ταυτόχρονα από το όργανο μέτρησης (αναλυτής σύνθετης αντίστασης) θεωρώντας ότι ο μετρούμενος πυκνωτής αποτελείται από έναν πυκνωτή και μια αντίσταση συνδεδεμένα παράλληλα.

Γενικά, η μέτρηση της ΔV_{FB} δεν αλλάζει αν μεταβάλλουμε τη συχνότητα μέτρησης ή τον ρυθμός σάρωσης ($\Delta V_{Bias}/\Delta t$) της τάσης πόλωσης κατά την μέτρηση της *C*-*V* χαρακτηριστικής. Όμως είναι αρκετές οι περιπτώσεις κατά τις οποίες παρατηρείται δυναμική φόρτιση των νκ-Si, που οφείλεται στα χαρακτηριστικά του TO, των νκ-Si και στις παραμέτρους του φαινομένου σήραγγας κατά την ανταλλαγή των φορέων μεταξύ νκ-Si και υποστρώματος.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- A1. E.H. Nicollian and J.R. Brews, *MOS Physics and Technology*, Wiley, New York, 1982
- A2. P. Balk, *The Si-SiO₂ system*, Materials Science Monographs, **32**, Elsevier, 1988
- A3. D.K. Schroder, *Semiconductor material and device Characterization*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1998

Παράρτημα Β

ITRS 2005:

Ανερχόμενες Ερευνητικές Διατάξεις Μνήμης – Τρέχουσες και Προβλεπόμενες Παράμετροι

		Nano-floating Gate Memory [A]	Engineered Tunnel Barrier Memory	Ferroelectric FET Memory	Insulator Resistance Change Memory	Polymer Memory	Molecular Memories
Storage Me	chanism	Charge on floating gate	Charge on floating gate	Remanent polarization on a ferroelectric gate dielectric	Multiple mechanisms	Not known	Not known
Cell Elemer	nts	1T	1T	1T	1T1R or 1R	1T1R or 1R	1T1R or 1R
Device Types		1 Nanocrystal 2 Direct tunneling	Graded insulator	FET with FE gate insulator	1 M-I-M 2 Solid Electrolyte 3 FE tunneling 4 FE Schottky diode 5 FE-I-FE	M-I-M (nc)-I-M	Bi-stable switch
Feature size F	Minimum required	<65 nm	<65 nm	<65 nm	<65 nm	<65 nm	<65 nm
	Best projected	25 nm	10 nm [H]	22 nm [K]	5–10 nm [O]	5–10 nm	5–10 nm [AA]
	Demonstrated	90 nm [A]	180 nm [l]	~10 µm [L]	100 nm [P]	200 μm [W]	30 nm [AB]
Cell Area	Minimum required	10F ²	10 F ²	8F ²	10 F ²	10 F ²	10 F ²
	Best projected	8-10F ²	8F ² [H]	8F ²	8/5F ² [Q]	8/5F ²	5F ²
	Demonstrated	16F ² [A]	Data not available	Data not available	Data not available	Data not available	Data not available
Read Time	Minimum required	<15 ns	<15 ns	<15 ns	<15 ns	<15 ns	<15 ns
	Best	2.5 ns	2.5 ns	2.5 ns	<10 ns	<10 ns	<10 ns [AA]
	Demonstrated	20 ns [B]	20 ns [B]	20 ns [B]	2 ms [R]	~10 ns [X]	Data not available
W/E time	Minimum required	1 µs/10 ms	1 µs/10 ms	Application dependent	Application dependent	Application dependent	Application dependent
	Best projected	1 µs/10 ms	1 ns at 9V[H]	2.5 ns [B]	<20 ns [P]	Not known	<40 ns [AA]
	Demonstrated	W: 1–10 µs [C] E: 10–100 ms [D]	E: ~10 ms [I]	500 ns [L]	25 ns [P]	<10 ns [X]	~sec [AC]
Retention Time	Minimum required	>10 y	>10 y	>10 y	>10 y	>10 y	>10 y
	Best projected	>10 y	>10 y	>1y	>10 y	Not known	Not known
	Demonstrated	>200 hours [E]	>10 y [l]	30 days [M]	1 y [S]	6 month [Y]	2 months [AC]
Write Cycles	Minimum required	>1E5	>1E5	>1E5	>1E5	>1E5	>1E5
	Best projected	>1E5	>3E16	>3E16	>3E16	>3E16	>3E16
	Demonstrated	>1E4 [A]	5E4 [J]	1E12 [O]	1E5 [T]	>1E6 [X]	>2E3 [AD]
Write Operating Voltage	Minimum required	Application dependent	Application dependent	Application dependent	Application dependent	Application dependent	Application dependent
(V)	Best projected	>3 V [F]	>3 V [F]	<0.9 V [K]	<0.5 V [U]	Not known	2 V [AE]
	Demonstrated	±6 [A]	6.5 [l]	±6 [O]	0.24 V [P]	~±2 [X]	~±1.5 V [AB]
Read	Min. required	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Voltage (V)	Best projected	0.7	0.7	0.7	<0.2 V [U]	0.7	0.3 [AA]
	Demonstrated	2.5 [B]	2.5 [B]	2.5 [B]	~0.2 V[P]	~1 [X]	0.5 [AB]
Write Energy (J/bit)	Min. required	Application dependent	Application dependent	Application dependent	Application dependent	Application dependent	Application dependent
	Best projected	5E-16 [G]	5E-16 [G]	2E-15 [N]	1E-15 [V]	Not known	2E-14 [AA]
	Demonstrated	2E-15 [G]	Data not available	Data not available	5E-14 [P]	1E-13 [Z]	Data not available
Comments		A natural evolution of the floating gate memory		Potential for non-destructive readout	Low read voltage presents a problem		
Research activity [AE]		123	12	74	39	25	68

	ŀ	Ανερχόμενες Ερευν	ητικές Διατάξι	εις Μνήμης -	- Τρέχουσες και	Προβ	λεπόμενες	Παράμετρο
--	---	-------------------	----------------	--------------	-----------------	------	-----------	-----------

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[A] For consistency, all numbers representing the nanofloating gate memory refer to one source and one type of memory: Freescale nanocrystal memory, NOR architecture—Muralidhar, R., et al., "A 6V Embedded Silicon Nanocrystal Nonvolatile Memory for the 90 nm Technology Node,", IEDM Digest. (2003).

[B] Based on floating gate and SONOS data (see Table 55). The read voltage and read time of all 1T memory devices are expected to be similar.

[C] Hot electrom injection—Muralidhar, R., et al. "A 6V Embedded Silicon Nanocrystal Nonvolatile Memory for the 90 nm Technology Node," IEDM Digest. (2003).

[D] Fowler-Nordheim injection—Muralidhar, R., et al. "A 6V Embedded Silicon Nanocrystal Nonvolatile Memory for the 90 nm Technology Node," IEDM Digest. (2003).

[E] Experimentally, retention >200 h was observed. The number in the table is projected based on experimental data and first-principle modeling—Muralidhar, R., et al. "A 6V Embedded Silicon Nanocrystal Nonvolatile Memory for the 90 nm Technology Node," IEDM Digest. (2003).

[F] Based on minimum barrier height of 1.5 eV for non-volatile charge retention.

[G] Calculation is based on the max. program voltage and interconnect capacitance – see Note [6] to the Embedded Memory Requirements table in the System Drivers chapter).

[H] Likharev, K. K., "Riding the crest of a new wave in memory," IEEE Circ. and Dev. 16.4 (2000) 16–21.

[I] Blomme, P.; B. Govoreanu, M. Rosmeulen, A. Akheyar, L. Haspeslagh, J. De-Vos, M. Lorenzini, J. Van Houdt, and K. DeMeyer. "High-k materials for tunnel barrier engineering in floating-gate flash memories," 208th Electrochemical Society Meeting. ECS, 2005. (2005) 16–21.

[J] Blomme, P., B. Govoreanu, M. Rosmeulen, J. Van Houdt, and K. De-Meyer."Multilayer tunneling barriers for nonvolatile memory application," in: 60th Device Research Conference.(2002) 153-154.

[K] Fitsilis, M., Y. Mustafa, and R. Waser. "Scaling the ferroelectric field effect transistor," Integrated Ferroelectrics. 70 (2005) 29–44.

[L] Sakai, S., and R. Ilangovan, "Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor memory FET with long retention and high endurance," IEEE Electron Dev. Lett. 25.6 (2004) 369–371.

[M] Takahashi, K., B.-E. Park, K. Aizawa, and H. Ishiwara. "30-day-long Data Retention in Ferroelectric-gate FETs with HfO2 Buffer Layers," SSDM 2004, Tokyo. Paper No. D-1–2 (2004).

[N] Calculated based on the parameters of scaled FE capacitor projected in Ref. [K].

[O Estimation is based on conductive pad size (for max ON resistance of 10 kOhms) plus insulation distance from neighbouring cells.

[P] Kozicki, M. N., M. Mitkova, M. Park, M. Balakrishnan, and C. Gopalan. "Information storage using nanoscale electrodeposition of metal in solid electrolytes," Superlat. and Microstr. 34 (2003) 459–465.

[Q] $8F^2$ for 1T1R, $5F^2$ for 1R cells.

[R] Beck, A., J. G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer. "Reproducible Switching Effect in Thin Oxide Films for Memory Applications," Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 139.

[S] Watanabe, Y., J. G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck, S. J. Wind, "Current-driven Insulator-conductor Transition and Non-volatile Memory in Chromium-doped SrTiO3 Single Crystals," Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3738.

[T] Seo, S., M. J. Lee, D. H. Seo, S. K. Choi, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. S. Byun, I. R. Hwang, S. H. Kim, and B. H. Park. "Conductivity switching characteristics and reset currents in NiO dilms," Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 093509.

[U] Electrochemical cell potentials control the write voltage. In appropriate combinations, 0.5 V will leave some safety margin. Read voltages will be significantly smaller.

[V] Estimated as $E \sim 0.5 \text{ *V}^2 / R_{ON} \text{ *t}_w$ for V=0.2 Volts, $R_{ON} = 2E5$ Ohm , $t_w = 10$ ns.

[W] Ouyang. J., C. W. Chu, C. R. Szmanda, L. P. Ma, and Y. Yang. "Programmable polymer thin film and non-volatile memory device", Nature Materials. 3.12 (2004) 918–922.

[X] Ma, L. P., J. Liu, and Y. Yang. "Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells," Appl. Phys. Lett. 80.16 (2002) 2997-2999. [Y] Ma, L. P., Q. Xu, and Y. Yang. "Organic non-volatile memory by controlling the dynamic copper-ion concentration within organic layer", Appl. Phys. Lett. 84.24 (2004) 4908–4910.

[Z] Estimated based on experimental data reported in Ref. [AB]: $E \sim 0.5 * V^2 * I_{ON} * t_w$, for $V_{ON} = 2$ Volts, $I_{ON} = 10 \mu A$, $t_w = 10$ ns.

[AA] DeHon, A., S. C. Goldstein, P. J. Kuekes, P. Lincoln. "Nonphotolithographic nanoscale memory density prospects," IEEE Trans. Nanotechnology. 4.2 (2005) 215–228.

[AB] Wu, W., G-Y. Jung, D. L. Olynick, J. Straznicky, Z. Li, X. Li, D. A. A. Ohlberg, Y. Chen, S-Y. Wang, J. A. Liddle, W. M. Tong, and R. S. Williams. "One-kilobit cross-bar molecular memory circuits at 30-nm half-pitch fabricated by nano-imprint lithography," Appl. Phys. A, 80 (2005) 1173–1178.

[AC] Chen Y., D. A. A. Ohlberg, X. M. Li, D. R. Stewart, R. S. Williams, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, D. L. Olynick, E. Anderson, "Nanoscale Molecular-switch Devices Fabricated by Imprint Lithography," Appl. Phys. Lett 82 (2003) 1610.

[AD] Wu, W., G-Y. Jung, D. L. Olynick, J. Straznicky, Z. Li, X. Li, D. A. A. Ohlberg, Y. Chen, S-Y. Wang, J. A. Liddle, W. M. Tong, and R. S. Williams. "One-kilobit cross-bar molecular memory circuits at 30-nm half-pitch fabricated by nano-imprint lithography," Appl. Phys. A. 80 (2005) 1173–1178

[AE] The number of referred articles in technical journals that appeared in the Science Citation Index database for 7/1/2003–7/1/2005.

Παράρτημα Γ

ITRS 2005:

Τεχνολογίες Βάσης και Πρωτότυπων διατάξεων μνήμης.

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1⁰</u>

			Baseli	ine Techno	ologies		Prototypical Technologies			3
		DRA	AM	SRAM	Floati [ng Gate [B]	DOLOD			DCM
		Stand- alone	Embed ded	[A]	NOR	NAND	SUNUS	Fekam	MKAM	РСМ
Storage Meci	hanism	Charg capae	e on a citor	Inter- locked state of logic gates	Charge o	on floating gate	Charge in gate insulator	Remanent polarization on a ferroelectric capacitor	Magnetization of ferroelec- tric contacts	Reversibly changing amorphous and crystalline phases
Cell Elemen	ts	1T	1C	6T		1T	1T	1T1C	1T1R	1T1R
Feature	2005	80	130	90	130	130	100	130	180	90
size F, nm	2018	18	25	18	25	25	20	25	22	18
Cell Area	2005	7.5F ²	12F ²	140 F ²	10 F ²	$5 F^2$	7F ²	34F ²	25F ²	7.2F ²
	2018	5F ²	12F ²	140 F ²	10 F ²	5 F ²	5.5F ²	16F ²	16F ²	4.7F ²
Read Time	2005	<15 ns	1 ns	0.4 ns	14 ns	70 ns	14 ns	80 ns [D]	<25 ns [G]	60 ns [l]
	2018	<15 ns	<1 ns	70 ps	2.5 ns	12 ns	2.5 ns	<20 ns [E]	<0.5 ns	< 60 ns
W/E time	2005	<15 ns	1 ns	0.4 ns	1 μs/ 10 ms	1 ms/ 0.1 ms	20µs/20 ms [J]	15 ns [F]	<25 ns [G]	50/120 ns [l]
	2018	<15 ns	0.2 ns	<0.1 ns	1 μs/ 10 ms	1 ms/ 0.1 ms	~10µs/1 0ms	1 ns	<0.5 ns [H]	Not known
Retention	2005	64 ms	64 ms	[C]	>10 y	> 10 y	>10 y	>10 y	>10 y	>10 y
Time	2018	64 ms	64 ms	[C]	>10 y	> 10 y	>10 y	>10 y	>10 y	>10 y
Write	2005	>3E16	>3E16	>3E16	>1E5	>1E5	1E7	1E13	>1E15	1E12
Cycles	2018	>3E16	>3E16	>3E16	>1E5	>1E5	1E9	>1E16	>1E15	1E15
Write	2005	2.5	2.5	1.2	12	15	5 - 6	0.9 – 3.3	1.8 [G]	3 [l]
operating voltage (V)	2018	1.5	1.5	0.7	12	15	4.0 - 4.5	0.7 – 1	<1.8	<3
Read	2005	2.5	2.5	1.2	2.5	2.5	2.5	0.9 – 3.3	1.8 [G]	3
operating voltage (V)	2018	1.5	1.5	0.8	1.2	1.2	2.5	0.7 – 1	<1.8	<3
Write	2005	1E-16	1E-16	7E-16	8E-15	8E-15	2E-15	2E-14	1E-10	1E-10
energy (J/bit)	2018	4E-17	4E-17	2E-17	3E-15	3E-15	3E-16	4E-15	2E-11	Not known
Comments								Destructive read-out	Spin-polarized Write has a potential to lower Write current density and energy [K]	

Τρέχουσες	Τεχνολογίες	Βάσης και	Πρωτότυπων	Διατάξεων	Μνήμης
1 /0 5	<i>N</i> 1 3	15		5	

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[A] High -performance embedded SRAM (see the Embedded Memory Requirements table in the System Drivers Chapter).

[B] Embedded applications (see the Embedded Memory Requirements table in the System Drivers Chapter).

[C] SRAM memory state is preserved so long as voltage is applied.

[D] Kim, K. and Y. J. Song. "Current and future high density FRAM technology" Integr. Ferroelectrics. 61 (2004) 3-15.

[E] Nanoelectronics and Information Technology, Ed. Rainer Waser, Wiley-VCH, 2003, 568-569.

[F] Moise, T., et al. IEDM 2002, session 21 (2002).

[G] Andre, T. W., J. J. Nahas, C. K. Subramanian, B. J. Garni, H. S. Lin, A. Omair, and W. L. Martino. "A 4-Mb 0.18-μm 1T1MTJ toggle MRAM with balanced three input sensing scheme and locally mirroed unidirectional write drivers"

[H] Schumacher, H. W. "Ballistic bit addressing in a magnetic memory cell array" Appl. Phys. Lett. 87.4 (2005) 42504.

[I] Cho, W. Y., B-H Cho, B-G. Choi, H-R Oh, S. Kang, K-S. Kim, K-H. Kim, D-E. Kim, C-K. Kwak, H-G. Byun, Y. Hwang, S. J. Ahn, G-H. Koh, G. Jeong. H. Jeong, and K. Kim. "A 0.18-μm 3.0-V 64-Mb nonvolatile phase-transition rndom access memory (PRAM)" IEEE J. Solid-State Circuits. 40.1 (2005) 291-300.

[J] Seo, M-K., S-H Sim, M-H Oh, H-S Lee, S-W. Kim, I-W. Cho, G-H. Kim, and M-G. Kim. "A 130-nm 0.9-V 66-Mhz 8-Mb (256 x 32) local SONOS embedded flash EEPROM," IEEE J. Sol.-State Circ.40.4 (2005) 877-883.

[K] Jiang, Y., T. Nozaki, S. Abe, T. Ochiai, A. Hirohata, N. Tezuka, K. Inomata. "Substantial reduction of critical current for magnetization switching in an exchange-biased spin valve", Nature Materials. 3 (2004) 361-364.

2 Σχηματισμός νανοκρυστάλλων Si με τεχνική ULE-IBS σε λεπτά στρώματα SiO₂: Πειράματα και μελέτες με εργαστηριακό εμφυτευτή

Το 1998 αποδείχθηκε από την ομάδα του ΙΜΗΛ/ΕΚΕΦΕ «Δ» ότι είναι δυνατό να δημιουργηθεί ένα διδιάστατο πλέγμα (2D-array) από νανοκρυστάλλους πυριτίου χρησιμοποιώντας ιοντική εμφύτευση σε χαμηλές ενέργειες. Σκοπός των πειραμάτων που περιγράφονται στο κεφάλαιο που ακολουθεί είναι να δείζουμε ότι η σύνθεση επίπεδου πλέγματος νανοκρυσταλλιτών πυριτίου είναι δυνατό να επιτευχθεί με μικρότερες δόσεις εμφύτευσης πυριτίου σε πολύ χαμηλές ενέργειες και σε λεπτότερα υμένια οζειδίου από ότι έχει χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, χωρίς να αλλοιωθεί η ποιότητα της διεπιφάνειας πυριτίου/οζειδίου. Επιπλέον, θα αποδειχθεί ότι με τη χρήση του εργαστηριακού ιοντικού εμφυτευτή (CEMES/CNRS) κατάλληλα τροποποιημένου για εμφυτεύσεις σε πολύ χαμηλές ενέργειες μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα για την επίδραση των συνθηκών εμφύτευσης (δόση, ενέργεια κλπ) στον σχηματισμό των νκ-Si εντός υμενίων SiO₂. Ομως, η κατασκευή και η μελέτη πρότυπων διατάζεων μνήμης απαιτούν την χρησιμοποίηση σύχχρονων βιομηχανικών ιοντικών εμφυτευτών υψηλής τεχνολογίας προκειμένου να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα που αναδεικνύονται κατά την εμφύτευση ιόντων σε χαμηλές ενέργειες.

2.1 Εισαγωγή

Η εμφύτευση ιόντων πυριτίου σε υμένια διοξειδίου του πυριτίου έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης κατά πολλούς και διαφορετικούς τρόπους. Αρχικά [1,2] χρησιμοποιήθηκαν οξείδια πύλης πάχους 22-32nm διατάξεων MOSFET στα οποία εμφυτεύτηκαν με $0.2-2 \times 10^{16}$ Si⁺cm⁻² σε ενέργειες 10-25keV. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν η δημιουργία μιας κατανομής εμφυτευμένων ατόμων Si της οποίας η μέγιστη συγκέντρωση θα βρισκόταν περίπου στο μέσο του υμενίου οξειδίου πύλης. Υπό τις συνθήκες αυτές βρέθηκε ότι τα πλεονάζοντα άτομα Si δημιουργούσαν μια κατανομή ατελειών στον κυρίως όγκο του οξειδίου αλλά και στη διεπιφάνεια οι οποίες παγίδευαν ηλεκτρικά φορτία δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό τα πρώτα διακριτά φαινόμενα μνήμης. Παράλληλα από τις μελέτες αυτές αναπτύχθηκε μοντέλο που περιέγραφε την αγωγιμότητα των εμφυτευμένων υμενίων SiO₂ [3] και προέβλεπε επίσης την εμφάνιση περιοχών αρνητικής διαφορετικής αντίστασης εξαιτίας της παγίδευσης φορτίου στις ατέλειες του οξειδίου και της διεπιφάνειας [4]. Συνεχίζοντας τις προσπάθειες εμπλουτισμού των θερμικών οξειδίων πύλης με ιόντα πυριτίου χρησιμοποιώντας ιοντική εμφύτευση υψηλής ενέργειας κατασκευάσθηκαν διατάξεις μνήμης στις οποίες η ενέργεια εμφύτευσης επιλέχθηκε έτσι ώστε η μέγιστη συγκέντρωση των εμφυτευμένων ατόμων πυριτίου να βρίσκεται πολύ κοντά στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ [5-8]. Με τα πειράματα αυτά έγινε κατανοητός ο ρόλος των ατελειών όγκου του SiO2 καθώς και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των πρώτων διατάξεων μνήμης με πλούσιο σε Si οξείδιο πύλης.

Ακολούθησαν μελέτες από άλλες ερευνητικές ομάδες οι οποίες χρησιμοποίησαν ενέργειες ~15keV για την δημιουργία ατελειών αλλά και νκ-Si [9-12]. Η δημιουργία των νκ-Si στην περίπτωση των πειραμάτων αυτών διακρινόταν από ανομοιομορφία τόσο στο μέγεθος των νκ-Si όσο και στην χωρική κατανομή των νανοκρυσταλλιτών στο εσωτερικό του υμενίου του οξειδίου.

Καθώς η τεχνολογία των λεπτών υμενίων αλλά και της ιοντικής εμφύτευσης αναπτύσσονταν δόθηκε η δυνατότητα να πραγματοποιηθούν ιοντικές εμφυτεύσεις ιόντων πυριτίου με πολύ χαμηλές ενέργειες. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας δόσεις 1-5×10¹⁶ Si⁺cm⁻² σε ενέργεια 1keV σε υμένια πάχους 11nm [13] αποδείχθηκε ότι είναι εφικτή η δημιουργία ενός διδιάστατου πλέγματος νκ-Si σε σαφώς καθορισμένη θέση μέσα στο οξείδιο. Οι εμφυτεύσεις έγιναν σε πρωτότυπο σύστημα εμφύτευσης

55

με περιορισμένες δυνατότητες σάρωσης μεγάλων επιφανειών, όπως π.χ. ένα δισκίο Si. Οι θερμοκρασίες ανόπτησης κυμαίνονταν από 900°-1100°C σε περιβάλλον N₂ για χρόνο μέχρι και 120min. Τα πειράματα αυτά συνοδευόμενα με έντονα φαινόμενα που προκαλεί ο κβαντικός εντοπισμός καθώς και μια σειρά μελετών σε εμφυτεύσεις έχουν παρουσιαστεί στην διδακτορική διατριβή του κ.Καπετανάκη [14-16].



Σχήμα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση και εικόνες ΤΕΜ ύστερα από εμφύτευση (α) σε υψηλές και (β) σε χαμηλές ενέργειες.

Από τις μελέτες αυτές αναδείχθηκε ο σημαντικός ρόλος που διαδραματίζουν δύο παράμετροι της τεχνικής ULE-IBS. Η πρώτη είναι ο ρόλος της θερμοκρασίας ανόπτησης του εμφυτευμένου υμενίου SiO₂. Η θερμοκρασία ανόπτησης συντελεί κυρίως στην καλύτερη συσσωμάτωση των εμφυτευμένων ατόμων, που περιγράφεται από την θεωρία Ostwald-Rippening, και στην δημιουργία σταθερών δεσμών Si-Si. Θέτοντας όμως σαν στόχο την κατασκευή κυττάρων μνήμης MOSFET νκ-Si και μάλιστα με σκοπό την μεταφορά τεχνογνωσίας σε βιομηχανική γραμμή παραγωγής, υπάρχουν αυστηροί περιορισμοί ως προς το συνολικό θερμικό φορτίο το οποίο είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί. Σε αντίθετη περίστωση τα δευτερογενή φαινόμενα λόγω της παραβίασης αυτών των περιορισμών στο χρησιμοποιούμενο θερμικό φορτίο μπορούν να καταστρέψουν οποιαδήποτε προσπάθεια για την κατασκευή διατάξεων MOSFET. Η δεύτερη παράμετρος είναι η διόγκωση του υμενίου οξειδίου (swelling) που εμφυτεύεται εξαιτίας του όγκου των πλεοναζόντων ατόμων Si που προστίθενται σε αυτό.

Η χρήση πλέον εργαστηριακού εμφυτευτή πολύ χαμηλών ενεργειών έδωσε την δυνατότητα υλοποίησης εμφυτεύσεων σε ολόκληρα δισκία πυριτίου 76mm, επιτρέποντας την πραγματοποίηση μεγάλου αριθμού πειραμάτων για τον έλεγχο και βελτιστοποίηση των παραμέτρων της τεχνικής ULE-IBS. Απαραίτητο στοιχείο για την κατανόηση των φαινομένων που προκαλεί η ιοντική εμφύτευση αποτελεί η καλή γνώση των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιούνται κατά την εμφύτευση ιόντων σε χαμηλή ενέργεια.

56

2.2 Εμφυτευτές πολύ χαμηλών ενεργειών

Η ιοντική εμφύτευση αποτελεί ίσως την περισσότερο απαραίτητη τεχνική στην κατασκευή των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων CMOS. Εκτιμάται ότι για την υλοποίηση ενός ολοκληρωμένου κυκλώματος (OK) CMOS με ενσωματωμένη μνήμη (embedded memory) απαιτούνται 35 εμφυτεύσεις [17,18]. Η συνεχής σμίκρυνση των διαστάσεων των OK έχει ως αποτέλεσμα την απαίτηση για ολοένα πιο «ρηχές» εμφυτεύσεις, καθώς είναι καθοριστικής σημασίας πλέον οι διαστάσεις επαφών πηγής και απαγωγού που χρειάζονται για να υλοποιηθούν οι διαστάσεις επαφών πηγής και απαγωγού που χρειάζονται για να υλοποιηθούν οι διαστάσεις επαφών πηγής (~1keV). Ταυτόχρονα, η ποικιλία των εφαρμογών των OK επιβάλλει την χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας δόσεων εμφυτευμένων ιόντων [17,18] η οποία αυξάνει την πολυπλοκότητα της κατασκευής και λειτουργίας ιοντικών εμφυτευτών χαμηλής ενέργειας.

Στην περίπτωση της ιοντικής σύνθεσης των νκ-Si, Ge και άλλων υλικών, οι δόσεις που απαιτούνται να εμφυτευτούν είναι αρκετά μεγάλες (~10¹⁶ ιόντα/cm²). Προκειμένου η διαδικασία της εμφύτευσης να είναι χρήσιμη σε μια τέτοια διαδικασία θα πρέπει το «ρεύμα» της ιοντικής δέσμης να είναι αρκετά υψηλό (μA-mA). Διαφορετικά ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί μια εμφύτευση σε ένα ολόκληρο δισκίο μπορεί να είναι και διψήφιος αριθμός ωρών. Για παράδειγμα αναφέρουμε ότι αν επιθυμούμε να εμφυτεύσουμε 10¹⁶ ιόντα/cm² με ιοντικό εμφυτευτή χρησιμοποιώντας δέσμη ρεύματος 1mA (= 6.25×10^{15} ιόντα/cm²) σε ένα δισκίο 8 ιντσών (=325 cm²) τότε θα χρειαστεί χρόνος 520s. Σε εμφυτευτή με ιοντική δέσμη ρεύματος 100μA θα χρειαστούν ~1.5h ενώ για δέσμη 10μA ~14.5h. Η επίτευξη υψηλού ρεύματος δεν είναι πάντοτε εύκολο να πραγματοποιηθεί. Αιτία είναι το γεγονός ότι το ρεύμα των παραγομένων ιόντων από την πηγή τους είναι συνάρτηση της ενέργειας με την οποία επιθυμούμε να τα εξάγουμε.

Το μέγιστο ρεύμα *I_{max}* μιας δέσμης ιόντων παραγόμενης από την αέρια φάση δίνεται από την σχέση Child-Langmuir [19,20]

$$I_{\max} = 8.98 \times 10^{-7} \times (d/L)^2 \times \sqrt{E^3/m_{amu}}$$
(2.1)

όπου d/L είναι η διατομή και το μήκος της δέσμης, E είναι η ενέργεια των ιόντων της δέσμης σε eVκαι m_{amu} είναι η μάζα των ιόντων σε ατομικές μονάδες. Στην περίπτωση της εμφύτευσης σε χαμηλές ενέργειες η ενέργεια εξαγωγής θα πρέπει να είναι όσο το δυνατό μικρότερη προκειμένου να γίνει ευκολότερη (π.χ. σε μικρότερο μήκος, χρόνο, υλικά κατασκευής) η επιβράδυνση των ιόντων (deceleration, σχήμα 2.2) στην επιθυμητή ενέργεια εμφύτευσης. Επομένως, η αύξηση της μάζα των εμφυτευομένων ιόντων και η χαμηλή ενέργεια εμφύτευσης προκαλεί πτώση του μέγιστου ρεύματος που είναι δυνατό να επιτευχθεί.



Σχήμα 2.2 Λειτουργικό σχεδιάγραμμα ιοντικού εμφυτευτή χαμηλών ενεργειών στο οποίο παρουσιάζονται τα βασικά του μέρη.

Το μήκος διαδρομής των ιόντων γενικά στους ιοντικούς εμφυτευτές αποτελεί μια κατασκευαστική παράμετρο η οποία θα πρέπει να έχει την μικρότερη δυνατή τιμή. Αιτία είναι το πολύ υψηλό κενό το οποίο απαιτείται σε όλη την διάρκεια της κίνησης των ιόντων [21]. Η σύγκρουση των ιόντων της δέσμης με άτομα αερίων εξαιτίας της περιορισμένης δυνατότητας για υψηλό κενό έχει σαν αποτέλεσμα κυρίως την απώλεια του φορτίου τους (ουδετεροποίηση, neutralization) ιδιαίτερα όταν η ενέργεια των ιόντων είναι χαμηλή. Τα ουδετεροποιημένα αυτά άτομα δεν υπόκεινται πλέον σε κανένα ηλεκτροστατικό έλεγχο. Με συνέπεια η δημιουργία τους ιδιαίτερα στο τελικό στάδιο πριν την εισαγωγή τους στο σύστημα επιβράδυνσης (σχήμα 2.2), αλλά και κατά την διάρκεια αυτής, να επιδρά στην «μονοχρωματικότητα» της δέσμης των προς εμφύτευση ιόντων. Η απόκλιση από την μονοενεργειακή κατάσταση της δέσμης συνεπάγεται την «ενεργειακή» της μόλυνση και με καταστροφικές συνέπειες για την κατανομή των εμφυτευμένων ιόντων καθώς στο δισκίο εμφυτεύονται και άτομα με ενέργειες σχεδόν σε όλο το φάσμα ενεργειών: από την ενέργεια εξαγωγής μέχρι την επιθυμητή ενέργεια εμφύτευση [22,23].

Όπως είναι προφανές το βασικότερο πρόβλημα σε μια δέσμη ιόντων είναι η αμοιβαία ηλεκτροστατική άπωση που ασκείται σε ένα ιόν από τα υπόλοιπα ιόντα της δέσμης. Μάλιστα, το πρόβλημα γίνεται εντονότερο όταν η ενέργεια των ιόντων ελαττώνεται σημαντικά διότι σε αυτή την περίπτωση η δύναμη ηλεκτροστατικής άπωσης είναι συγκρίσιμη με την κινητική ενέργεια των ιόντων προκαλώντας έτσι την αύξηση της διαμέτρου της, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3. Η παραμόρφωση της διαμέτρου της δέσμης έχει σαν αποτέλεσμα ανομοιόμορφη συγκέντρωση εμφυτευμένων ιόντων. Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο της δέσμης (πυκνότητα «ρεύματος») τόσο πιο έντονο είναι το φαινόμενο.



Σχήμα 2.3 Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της ηλετροστατικής άπωσης σε μια δέσμη ιόντων η οποία (α) χωρίς την ουδετεροποίηση και (β) με ουδετεροποίηση του φορτίου της. Στα σχήματα (γ) και (δ) παρουσιάζεται σε κάτοψη η πρόσκρουση της δέσμης στο δισκίο Si για τις περιπτώσεις (α) και (β) αντίστοιχα.

Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού γίνεται με την χρήση της μεθόδου εμπλουτισμού της δέσμης με ηλεκτρόνια πλάσματος (plasma electron flood, PEF) ευγενούς αερίου (π.χ. Ar, Xe) [19,24,25]. Η λειτουργία του φαίνεται στο σχήμα 2.4. Η εισαγωγή ηλεκτρονίων στην δέσμη ουδετεροποιεί το φορτίο της, ελαττώνοντας την μεταβολή της διαμέτρου της σε βαθμό ώστε αυτή να παραμένει ομοιόμορφη σε όλη την διαδρομή της μέχρι την πρόσκρουσή της στο δισκίο Si (σχ. 2.3β,δ). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η ομοιομορφία της δόσης κατά την διάρκεια της εμφύτευσης. Ταυτόχρονα, τα ιόντα μόλις έρθουν σε επαφή με το υμένιο του οξείδιο ουδετεροποιούνται και συνεπώς δεν παρατηρείται η συγκέντρωση θετικού φορτίου στην διεπιφάνεια του. Η αύξηση της συγκέντρωσης του επιφανειακού θετικού φορτίου οδηγεί στην θωράκιση του δισκίου από τα προσπίπτοντα ιόντα, οδηγώντας και πάλι σε ανομοιόμορφη εμφύτευση [26]. Συνεχιζόμενη αύξηση του φορτίου είναι δυνατό να δημιουργήσει κατά μήκος του οξειδίου ηλεκτρικό πεδίο το οποίο να προκαλέσει την τοπική κατάρρευση του (breakdown), ιδιαίτερα εάν είναι πολύ λεπτό. Το ίδιο συμβαίνει όταν η εμφύτευση γίνεται σε οποιοδήποτε άλλο διηλεκτρικό υλικό (π.χ. ρητίνη) [26].



Σχήμα 2.4 Σχηματικό διάγραμμα της λειτουργίας του PEF για την έγχυση ηλεκτρονίων πολύ μικρής ενέργειας για την ουδετεροποίηση του φορτίου της δέσμης.

2.3 Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών εμφύτευσης με την χρήση εργαστηριακού εμφυτευτή

2.3.1 Πειραματική διαδικασία – Σύνθεση νκ-Si

Για την σύνθεση των νκ-Si εμφυτεύτηκαν υμένια θερμικών οξειδίων πάχους 10nm ανεπτυγμένα σε δισκία (wafers) 200mm p-Si (100) συγκέντρωσης αποδεκτών ~ 5×10^{15} cm⁻³ και τα οποία κατασκευάσθηκαν στην STMicroelectronics. Οι εμφυτεύσεις Si έγιναν στον εργαστηριακό εμφυτευτή χαμηλών ενεργειών του CEMES/CNRS. Οι χαμηλές ενέργειες εμφύτευσης των ιόντων επιτεύχθηκαν με ηλεκτροστατική επιβράδυνση τους (decel mode) από αρχική ενέργεια 8keV. Στον εμφυτευτή αυτό δεν ήταν διαθέσιμο σύστημα PEF ουδετεροποίησης του φορτίου και το μέγιστο ρεύμα εμφύτευσης ήταν 14μA.

Τα πειράματα που έγιναν είχαν σκοπό την μελέτη της επίδρασης της ενέργειας εμφύτευσης, της δόσης των εμφυτευμένων ιόντων και της θερμοκρασίας ανόπτησης στο σχηματισμό των νκ-Si αλλά και στα χαρακτηριστικά διατάξεων με εμφυτευμένα οξείδια. Τα πειράματα αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1. Όλα τα πειράματα για την μελέτη της επίδρασης της ενέργειας εμφύτευσης έγιναν χρησιμοποιώντας δόση $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ ενώ για την μελέτη της επίδρασης της δόσης εμφύτευσης έγιναν με ενέργεια εμφύτευσης 1keV. Την εμφύτευση των υμενίων SiO₂ διαδέχθηκε η διαδικασία της θερμικής ανόπτησής τους. Για την μελέτη του ρόλου της ανόπτησης επιλέχθηκαν οι θερμοκρασίες 950°C και 1050°C και το περιβάλλον ανόπτησης αδρανές (N₂).

Συνθήκες Ε	Εμφύτευσης	Συνθήκες Α	Ανόπτησης
Ενέργεια (keV)	Δόση (×10 ¹⁶ Si⁺cm ⁻²)	950°C 30min Ν₂ Δείγμα	1050°C 30min Ν₂ Δείγμα
1	0.2	414	412
1	0.5	424	422
1	0.8	434	432
1	1	444	442
1	1.5	453	452
0.65	1	513	512
1.5	1	534	532
2	1	544	545

Πίνακας 2.1 Συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης των δειγμάτων που κατασκευάσθηκαν σε οξείδια αρχικού πάχους 10nm SiO₂.

Ο ρόλος της θερμικής ανόπτησης όπως προαναφέρθηκε είναι διπλός. Πρώτα βελτιώνει τις ατέλειες και όποιες καταστροφές (δημιουργία μετατοπισμένων ατόμων Si και O, ίχνη διέλευσης των ιόντων (ion tracks) κλπ) έχει προκαλέσει η διαδικασία της ιοντικής εμφύτευσης στο οξείδιο και στην διεπιφάνεια με το υπόστρωμα. Δεύτερον, βοηθά στην συσσωμάτωση των εμφυτευμένων ατόμων Si και στην δημιουργία νανοκρυστάλλων. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία ανόπτησης τόσο μεγαλύτερο αναμένεται να είναι και το ποσοστό των εμφυτευμένων ατόμων που συσσωματώνονται. Ο μηχανισμός σχηματισμού των νκ-Si εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία εφόσον επηρεάζει δύο σημαντικές παραμέτρους: την διαλυτότητα του Si μέσα στο στρώμα SiO₂ και την διάχυση του Si στο SiO₂. Επιπλέον επηρεάζει και την αλλαγή της συμπεριφοράς του οξειδίου. Με όριο την θερμοκρασία ~980°C (viscoelastic limit) διακρίνουμε δύο διαφορετικές συμπεριφορές με επίδραση στα φαινόμενα διάχυσης: σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτήν (π.χ. 900°C) το οξείδιο συμπεριφέρεται ακόμη ως ασυμπίεστο ρευστό ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (π.χ.1050°C) το οξείδιο συμπεριφέρεται ως συμπιεστό ρευστό [27,28]. Η συμπεριφορά αυτή επιδρά σημαντικά στις τάσεις που ασκεί το οξείδιο με τις διεπιφάνειες που βρίσκεται σε επαφή αλλά και κατ' επέκταση σε παραμέτρους που επηρεάζονται από αυτές όπως η διάχυση ενδοπλεγματικών ατόμων.

Τέλος, πρέπει να τονίσουμε ότι για τον σχηματισμό των νκ-Si ο μηχανισμός διαφοροποιείται ανάλογα με την δόση που εμφυτεύουμε. Θεωρητικές μελέτες και προσομοιώσεις [29] για εμφυτεύσεις σε ενέργειες 1keV και 2keV σε οξείδια πάγους 10nm, έδειξαν ότι η κατανομή των εμφυτευμένων ιόντων διευρύνεται από μια σειρά δευτερογενών φαινομένων (π.χ. ανάμειξη των εμφυτευμένων ιόντων με εκτοπισμένα και οπισθοσκεδαζόμενα άτομα Si, πρόσθετος εμπλουτισμός της επιφάνειας του στρώματος του οξειδίου λόγω φαινομένου sputtering, διόγκωση του SiO₂ κατά την εμφύτευση). Η διεύρυνση της κατανομής έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της συγκέντρωσης γύρω από την θέση μεγίστου της κατανομής, συμβάλλοντας στην αύξηση του απεντοπισμού των εμφυτευμένων ιόντων Si. Για δόσεις εμφύτευσης μικρότερες από $2 \times 10^{15} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, ο σχηματισμός των νκ-Si οφείλεται στην συσσωμάτωση των ατόμων Si που βρίσκονται σε περίσσεια και αυξάνουν κατά την ανόπτηση με μηγανισμό Ostwald ripening [29-31]. Για δόσεις μεγαλύτερες από 2×10^{15} Si⁺cm⁻² μέχρι 5×10^{15} Si⁺cm⁻² έχουμε φαινόμενα αυθόρμητης συσσωμάτωσης των ατόμων Si που οδηγούν στον σχηματισμό νησίδων Si (spinodal decomposition). Ακόμη μεγαλύτερες δόσεις, 1×10^{16} Si⁺ cm⁻², προκαλούν την πλευρική συνένωση των νησίδων πυριτίου οι οποίες με την αύξηση του γρόνου ανόπτησης μεγαλώνουν ακόμη περισσότερο χωρίς να διαχωρίζονται σε διακριτούς νκ-Si μερικών nm. Οι συνένωση των νησίδων (δεκάδες nm) προκαλεί την δημιουργία θαμμένων στο οξείδιο στρωμάτων Si των οποίων η ηλεκτρική συμπεριφορά είναι όμοια με εκείνη της συνεχούς αιωρούμενης πύλης που χρησιμοποιούμε μέχρι σήμερα [32]. Όλοι οι μηχανισμοί που περιγράψαμε για τον σχηματισμό των νκ-Si βασίζονται στον διαχωρισμό φάσης του Si από το οξείδιό του (phase separation).

Η πειραματική μελέτη της επίδρασης των συνθηκών εμφύτευσης στο σχηματισμό νκ-Si έγινε με την εφαρμογή ηλεκτρικών και δομικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Για τις ανάγκες του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού κατασκευάστηκαν πυκνωτές MOS με μεταλλικό ηλεκτρόδιο πύλης (Al).

62
2.3.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός βασίστηκε στην μέτρηση και ανάλυση των χαρακτηριστικών Χωρητικότητας-Τάσης (C-V, σε διάφορες συχνότητες) και Ρεύματος-Τάσης (I-V). Για τον υπολογισμό του «παραθύρου μνήμης» χρησιμοποιούμε την υστέρηση της τάσης επιπέδων ζωνών ΔV_{FB} της C-V χαρακτηριστικής υψηλής συχνότητας στην περίπτωση της κυκλικά κλιμακούμενης τάσης πόλωσης της πύλης. Δηλαδή, μεταβολή της τάσης πόλωσης της πύλης με σταθερά βήματα σε καθορισμένο χρόνο από θετικές τιμές (αναστροφή) προς αρνητικές (συσσώρευση) και επιστροφή πίσω σε θετικές τιμές. Η μεταβολή των τάσεων από την αναστροφή προς την συσσώρευση ονομάσθηκε ορθή φορά σάρωσης ενώ από την συσσώρευση στην αναστροφή ονομάσθηκε ανάστροφη φορά σάρωσης. Κατά την διάρκεια της εφαρμογής των θετικών τάσεων (και όσο υπάρχει στρώμα αναστροφής) ευνοείται η έγχυση φορέων μειονότητας (ηλεκτρόνια) από το στρώμα αναστροφής προς τα κέντρα παγίδευσης του οξειδίου, υπάρχει δηλαδή μεγάλη πιθανότητα παγίδευσης ηλεκτρονίων στους νανοκρυσταλλίτες και/ή στις παγίδες ατελειών ενώ κατά την φάση της συσσώρευσης υπάρχει μεγάλη πιθανότητα έγχυσης φορέων πλειονότητας (οπών) από το στρώμα συσσώρευσης στα κέντρα παγίδευσης και ταυτόχρονης αποπαγίδευσης ήδη παγιδευμένων ηλεκτρονίων. Για την μελέτη της επίδρασης του φαινομένου της ισχυρής απογύμνωσης (deep depletion, DD) έγιναν μετρήσεις στις οποίες ο πυκνωτής MOS βρισκόταν υπό συνεχή φωτισμό με λευκό φως κατά την διάρκεια της μέτρησης των χαρακτηριστικών C-V.

Ολα τα δείγματα που μελετήθηκαν (Πίνακας 2.1) δεν παρουσίασαν φαινόμενα μνήμης κυρίως λόγω των έντονων διαρροών φορτίου μέσα από το οξείδιο, όπως προέκυψε από μετρήσεις των χαρακτηριστικών ρεύματος-τάσης (*I-V*) των αντίστοιχων πυκνωτών MOS που μελετήθηκαν. Η υψηλή αγωγιμότητα των εμφυτευμένων στρωμάτων SiO₂ οφείλονταν στο γεγονός (α) ότι ήταν εξαιρετικά πλούσια σε Si, (β) ότι η συγκέντρωση των ατελειών που δημιούργησε η εμφύτευση ήταν εξαιρετικά υψηλή ακόμη και μετά την θερμική ανόπτηση και (γ) ότι το στρώμα των νκ-Si είχε σχηματισθεί πολύ κοντά προς το ηλεκτρόδιο της πύλης με αποτέλεσμα το στρώμα CO ήταν πολύ λεπτό και δεν μπορούσε να περιορίσει την διαφυγή των αποθηκευμένων φορτίων (με φαινόμενο σήραγγας) προς την πύλη. Για όλους αυτούς τους λόγους δεν ήταν δυνατή η παρατήρηση της αποθήκευσης ηλεκτρικών φορτίων στους νκ. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων και αντικρίζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού δημιουργείται η αίσθηση ότι η καταστροφή που δημιούργησε η εμφύτευση Si⁺ ήταν σημαντικότερη της αναμενόμενης. Σύμφωνα με προηγούμενες έρευνες [2,31,33] οι θερμοκρασίες ανόπτησης 950 και 1050°C ήταν αρκετά υψηλές και ικανές να θεραπεύσουν τις ατέλειες που δημιουργούνται κατά το στάδιο της εμφύτευσης. Πρέπει όμως να τονίσουμε την ιδιαιτερότητα των πειραμάτων που περιγράφηκαν σχετικά με αυτά της βιβλιογραφίας και η οποία βρίσκεται στα πολύ λεπτά υμένια SiO₂ τα οποία χρησιμοποιήθηκαν. Σε τόσο λεπτά υμένια περιορίζεται η δυνατότητα εκτεταμένης διάχυσης των μετατοπισμένων ατόμων και των ατελειών προκειμένου να αποκτήσουν νέες θέσεις ισορροπίας ώστε να υπάρζει ανάκαμψη της μικροδομής του οξειδίου. Επιπλέον, υπάρχει ο διττός ρόλος της διεπιφάνειας Si/SiO₂: αφενός λειτουργεί ως περιοχή απορρόφησης ατελειών αφετέρου ως πηγή ατόμων Si.

Παρά το μεγάλο πλήθος υποθέσεων που μπορούν να αναπτυχθούν για την ποιότητα της μικροδομής του εμφυτευμένου οξειδίου μετά την ανόπτηση, η κύρια αιτία για την αδυναμία αποθήκευσης φορτίου φαίνεται ότι ήταν το μικρό πάχος οξειδίου που χωρίζει την ζώνη των κέντρων παγίδευσης από την πύλη, δηλ. το πάχος του αυτο-σχηματιζόμενου οξειδίου της πύλης ελέγχου (CO).

2.3.3 Δομικός χαρακτηρισμός των δομών

2.3.3.1 Η επίδραση της ενέργειας εμφύτευσης των ιόντων Si

Ο δομικός χαρακτηρισμός των δομών που κατασκευάσθηκαν (πίνακας 2.1) στηρίχθηκε στις αναλύσεις μικροσκοπίας ηλεκτρονικής δέσμης διέλευσης (TEM) και Energy Filtered TEM (EFTEM). Από τις μεθόδους αυτές αποκομίζουμε σημαντικές πληροφορίες για τον σχηματισμό των νκ-Si, τις διαστάσεις τους, την επιφανειακή τους συγκέντρωση, την ακριβή θέση σχηματισμού τους καθώς και τα ακριβή πάχη των ΤΟ και CO. Τέλος, για την μέτρηση της κατανομής των εμφυτευμένων ιόντων πυριτίου πριν ή μετά από οποιαδήποτε θερμική ανόπτηση χρησιμοποιήθηκε η ευαίσθητη τεχνική Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy (ToF-SIMS).

Συγκεκριμένα, από τις μελέτες ΤΕΜ/ΗRTEM βρέθηκε (σχήμα 2.5α) ότι για όλες τις ενέργειες εμφύτευσης που δοκιμάσθηκαν παρατηρείται ο σχηματισμός νκ-Si σε μια εντοπισμένη χωρικά ζώνη εντός του οξειδίου. Στο σχήμα 2.5β παρουσιάζουμε τον τρόπο με τον οποίο έγιναν οι μετρήσεις των διαστάσεων των στρωμάτων που μας ενδιαφέρουν. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν εικόνες ΧΤΕΜ που ελήφθησαν σε συνθήκες εστίασης ελαφρώς μετατοπισμένες από αυτές που ορίζουν η γεωμετρία του συστήματος και η ενέργεια των ηλεκτρονίων [34-36]. Αυτό μας επιτρέπει να διακρίνουμε την ζώνη των νκ-Si με διαφορετικό επίπεδο αντίθεσης χρώματος (contrast) από τα υπόλοιπα στρώματα.



Σχήμα 2.5 (α) Μελέτες σε HRTEM έδειξαν την ύπαρξη νκ-Si σε όλες τις ενέργειες εμφύτευσης για δόση 10¹⁶Si⁺cm⁻². (β) Χρησιμοποιώντας ΧΤΕΜ σε συνθήκες ελαφρώς μετατοπισμένες από αυτές της σωστή εστίασης είναι δυνατή η παρατήρηση του στρώματος των νκ και η οποία μας επιτρέπει την μέτρηση του πάχους των στρωμάτων που μας ενδιαφέρουν.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων ΤΕΜ παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2 [37,38]. Στις μετρήσεις αυτές υπήρχε σφάλμα ±0.5nm. Όπως προκύπτει από τα στοιχεία του πίνακα 2.2, το πάχος του οξειδίου έγχυσης ΤΟ μεταβαλλόταν ανάλογα με την ενέργεια εμφύτευσης από 5 έως και 8nm. Αυτό σήμαινε ότι ήμασταν σε θέση να ελέγξουμε την απόσταση των νκ-Si από την διεπιφάνεια SiO₂/Si [38-41]. Ομοίως, έχουμε μεταβολή στο πάχος του οξειδίου ελέγχου CO. Καταδεικνύεται με τον τρόπο αυτό η αυτο-οργάνωση των διαφόρων στρωμάτων που διακρίνει την μέθοδο ULE-IBS. Έχουμε πετύχει με τον τρόπο αυτό την υλοποίηση της ιδέας της τεχνικής που εφαρμόσαμε: την δημιουργία στρώματος νκ-Si εντός λεπτών οξειδίων σε επιλεκτική απόσταση από το υπόστρωμα. Η υλοποίηση έγινε με δύο βήματα: ιοντική εμφύτευση Si⁺ και θερμική ανόπτηση.

Αποδείχθηκε επίσης (Πίνακας 2.2) ότι το πάχος του CO ήταν λεπτότερο από το ΤΟ σε κάθε δείγμα, επιβεβαιώνοντας την υπόθεση που διατυπώθηκε για την αδυναμία διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου στα κέντρα παγίδευσης εντός του οξειδίου, η οποία είναι και η αιτία εμφάνισης των φαινομένων μνήμης [Carrada-MSE]. Επομένως, το πειραματικό αυτό δεδομένο δικαιολογεί απόλυτα τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων, καθιστώντας επιτακτική την εναπόθεση ενός επιπλέον στρώματος οξειδίου ώστε να αυξηθεί ικανοποιητικά το πάχος του CO. Τέλος, η διάμετρος των νκ-Si βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 2.5-3nm, όπως επίσης και η διόγκωση του συνολικού πάχους του στρώματος οξειδίου βρέθηκε σχεδόν σταθερή, ανεξάρτητη δηλαδή από την ενέργεια εμφύτευσης ~2nm.

Πίνακας 2.2 Αποτελέσματα μετρήσεων με μικροσκοπία ΤΕΜ για δόση 10¹⁶Si⁺cm⁻² σε διαφορετικές ενέργειες εμφύτευσης.

Ενέργεια Εμφύτευσης (keV)	Πάχος ΤΟ (nm)		Πάχος στρώμα- τος νκ / Μέση διάμετρος νκ (nm)		Συνολικό πάχος εμφυ- τευμένου SiO ₂ (nm)		Πάχος CO (nm)	
	950°C	1050°C	950°C	1050°C	950°C	1050°C	950°C	1050°C
0.65	8		2		12		2	
1	7.8	8	2.5	2.5	12.5	12.8	2.2	2.3
1.5	6.5	5.5	3	2.5	12	11.5	2.5	3.5
2	6.2	5	2.8	3	11.7	12	2.7	4

2.3.3.2 Η επίδραση της δόσης των εμφυτευμένων ιόντων Si

Η επίδραση της εμφυτευμένης δόσης στον σχηματισμό των νκ-Si καθώς και στην αυτο-οργάνωση των στρωμάτων οξειδίου TO και CO μελετήθηκε επίσης με μικροσκοπία ηλεκτρονικής δέσμης διέλευσης (TEM). Τα αποτελέσματα παρουσιά-ζονται στον πίνακα 2.3. Όπως προκύπτει από τα στοιχεία του, η δόση που εμφυτεύτηκε σε οξείδιο πάχους 10nm επηρέασε το συνολικό πάχος του οξειδίου που αυξάνει κατά ~1.5–2nm ανάλογα με την δόση και κατά συνέπεια μεταβλήθηκαν και τα πάχη των στρωμάτων TO και CO. Σημαντική μεταβολή παρατηρήθηκε επίσης και στην διάμετρο των νκ-Si. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι κυμαινόταν από 2nm έως 3.4nm καθώς η δόση αυξήθηκε από 0.5 ×10¹⁶Si⁺cm⁻² σε 1.5×10¹⁶Si⁺cm⁻² αντίστοιχα [37,38].

Το συμπέρασμα που απορρέει από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα είναι ότι χρησιμοποιώντας εμφυτεύσεις χαμηλής ενέργειας είναι δυνατό να μεταβληθεί το μέγεθος των νκ-Si τροποποιώντας την δόση των εμφυτευμένων ιόντων Si, αποδει-

66

κνύοντας ότι η ULE-IBS είναι μια ευέλικτη μέθοδος για την υλοποίηση διατάξεων MOS vκ-Si.

Δόση Εμφύ- τευσης (x10 ¹⁶ Si ⁺	Πάχος ΤΟ (nm)		Πάχος στρώμα- τος νκ / Μέση διάμετρος νκ (nm)		Συνολικό πάχος εμφυτευμένου SiO₂ (nm)		Πάχος CO (nm)	
cm ⁻²)	950°C	1050°C	950°C	1050°C	950°C	1050°C	950°C	1050°C
0.2								
0.5		6.9		2		11.6		2.7
0.8	8.1	7.6	2.3	2.5	12.8	12.9	2.4	3.8
1.0	7.8	8	2.5	2.5	12.5	12.8	2.2	2.3
1.5	8.7		3.4		14		1.9	

Πίνακας 2.3 Αποτελέσματα αναλύσεων μικροσκοπίας ΤΕΜ για εμφυτεύσεις Si⁺ ενέργειας 1keV σε διαφορετικές δόσεις εντός υμενίων SiO₂ πάχους 10nm.







Σχήμα 2.6 Κατανομές των ατόμων Si ύστερα από εμφύτευση με ενέργεια 1keV σε δόσεις (α) 0.2, (β) 0.5 και (γ) 0.8×10^{16} Si⁺cm⁻² ύστερα από ανόπτηση σε θερμοκρασία 1050°C σε περιβάλλον N₂. Στο σχήμα (γ) παρουσιάζονται οι μετρήσεις του πάχους των στρωμάτων TO, νκ-Si και CO.

Όλα τα παραπάνω συμπεράσματα των αναλύσεων ΤΕΜ επαληθεύθηκαν και από μετρήσεις ToF-SIMS [42]. Τυπικά αποτελέσματα της μεθόδου αυτής παρουσιάζονται στο σχήμα 2.6. Για δόση $0.2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ (σχήμα 2.6α) παρατηρήθηκε απλώς μια αυξημένη ομοιόμορφη συγκέντρωση Si και Si₂ γεγονός που υποδηλώνει την δημιουργία ενός στρώματος οξειδίου πλούσιου σε Si (Si-rich oxide, SRO). Αντίθετα στην περίπτωση $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ (σχήμα 2.6β) παρατηρούμε την δημιουργία χωρικά

εντοπισμένης συγκέντρωσης Si_n (n>2), η οποία γίνεται πολύ ισχυρή στην περίπτωση 0.8×10^{16} Si⁺cm⁻² (σχήμα 2.6γ.). Η ζώνη αυτή αποτελούσε την ένδειξη για τον σχηματισμό του στρώματος των νκ-Si. Από τα φάσματα ToF-SIMS μετρήθηκαν επίσης τα χαρακτηριστικά μεγέθη των δομών που κατασκευάσθηκαν (σχήμα 2.6γ) και βρέθηκαν σε πλήρη συμφωνία με αυτά που παρουσιάστηκαν στους πίνακες 2.2 και 2.3 [42].

2.3.4 Οι νέες δομές πυκνωτών MOS νκ-Si

Για να μελετηθεί η παγίδευση και αποθήκευση φορτίων στα εμφυτευμένα οξείδια έπρεπε να περιορισθούν οι διαρροές φορτίου από τις περιοχές παγίδευσης προς την πύλη. Κατασκευάσθηκαν για το λόγο αυτόν πυκνωτές MOS με τις ίδιες συνθήκες που περιγράφηκαν στον πίνακα 2.1, στους οποίους εναποτέθηκε επιπρόσθετο στρώμα οξειδίου TEOS 16nm, με σκοπό να ενισχυθεί ο ρόλος του CO. Οι νέες αυτές δομές συνοψίζονται στον πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4 Συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης (και οι κωδικοί) των δειγμάτων που κατασκευάσθηκαν σε οξείδια αρχικού πάχους 10nm SiO₂ και με πρόσθετο οξείδιο ελέγχου 16nmTEOS.

Συνθήκες Αν	όπτησης (Ν₂)	Συνθήκες	Ξμφύτευσης	
950°C Δείγμα	1050°C Δείγμα	Ενέργεια (keV)	Δόση (×10 ¹⁶ Si⁺cm ⁻²)	
414	412	1	0.2	
424	422	1	0.5	
434	432	1	0.8	
444	442	1	1	
453.1	455	1	1.5	
513.2	512	0.65	1	
534	532	1.5	1	
544	545	2	1	

Η εναπόθεση του οξειδίου TEOS με μέθοδο LPCVD έγινε σε θερμοκρασία 710°C, για χρόνο 135s σε πίεση 300mTorr και ροή αερίου TEOS 40sccm. Πειράματα στα οποία η θερμική ανόπτηση έγινε πριν και μετά την εναπόθεση του επιπρόσθετου οξειδίου TEOS έδειξαν ότι τα χαρακτηριστικά της αποθήκευσης των φορτίων ήταν τα ίδια. Προτιμήθηκε όμως η διαδικασία της θερμικής ανόπτησης για την δημιουργία νκ-Si να γίνει μετά την εναπόθεση του στρώματος TEOS, ώστε ταυτόχρονα με τον σχηματισμό τους να πραγματοποιηθεί το απαραίτητο στάδιο ανόπτησης συμπύκνωσης (densification) του οξειδίου TEOS.

2.3.5 Ο ρόλος της ενέργειας εμφύτευσης των Si⁺ στην λειτουργία διατάξεων μνήμης νανοκρυσταλλιτών Si

2.3.5.1 Η περίπτωση ανόπτησης στους 950°C

<u>Φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου σε πυκνωτές MOS</u>

Μετρήσεις χαρακτηριστικών *C-V* σε πυκνωτές MOS του πίνακα 2.4 ανέδειξαν την ύπαρξη αξιοσημείωτης υστέρησης της τάσης επιπέδων ζωνών [43]. Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά διαγράμματα χαρακτηριστικών *C-V* για οξείδια που ανοπτήθηκαν στους 950°C σε αδρανές περιβάλλον όπου φαίνεται η υστέρηση λόγω παγίδευσης φορτίων στο οξείδιο¹.





Το πάχος του οξειδίου για κάθε περίπτωση εμφύτευσης υπολογίστηκε από την μέγιστη τιμή της χωρητικότητας C_{ox} θεωρώντας ότι η διηλεκτρική σταθερά του

¹ Βλ. Κεφάλαιο 1, Παράρτημα Α

εμφυτευμένου οξειδίου ήταν ίση με αυτήν του «καθαρού» οξειδίου (ε_{ox} =3.9). Οι τιμές που προέκυψαν ήταν σε πάρα πολύ καλή συμφωνία με εκείνες των μετρήσεων TEM (Πίνακας 2.2). Ακόμη, βρέθηκε ότι η διόγκωση του οξειδίου (oxide swelling) ήταν ανεξάρτητη από την ενέργεια εμφύτευσης, όπως εύκολα προκύπτει από το διάγραμμα του σχήματος 2.8.



Σχήμα 2.8 Συγκριτικό διάγραμμα των χαρακτηριστικών *C-V* πυκνωτών MOS με οξείδια εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C σε N₂ για 30min. Οι χαρακτηριστικές μετρήθηκαν με κυκλική κλιμάκωση της τάσης πύλης: +8V →-8V→+8V.

Στα διαγράμματα του σχήματος 2.7 σχεδιάσθηκε και η χαρακτηριστική του πυκνωτή αναφοράς, ο οποίος είχε οξείδιο πάχους 10nm+16nm TEOS, δεν είχε εμφυτευτεί αλλά είχε ανοπτηθεί στις ίδιες συνθήκες με τα υπόλοιπα δείγματα. Από την παρατήρηση των γαρακτηριστικών C-V προέκυψε ότι δεν υπήρχε παραμόρφωση της κλίσης τους στην περιοχή της απογύμνωσης για καμιά ενέργεια εμφύτευσης. Το δεδομένο αυτό υποδείκνυε ότι η διεπιφάνεια SiO₂/Si ύστερα από την θερμική ανόπτηση μάλλον είχε ανακτήσει τις καλές ιδιότητές της. Μετρήσεις της συγκέντρωσης των διεπιφανειακών καταστάσεων $D_{it}(eV^{-1}cm^{-2})$ με την μέθοδο της QS C-V [44] και με την μέθοδο της παράλληλης αγωγιμότητας G_p/ω [45] έδειξαν ότι κυμαίνονταν $\sim 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Τυπικά αποτελέσματα κατανομής των D_{it} παρουσιάζονται στο σχήμα 2.9. Οι τιμές D_{it} που μετρήθηκαν ήταν σε αρκετά ικανοποιητικά επίπεδα, αποβάλλοντας με τον τρόπο αυτό τις όποιες αμφιβολίες υπήρχαν αρχικά σχετικά με την καταστροφή της διεπιφάνειας Si/SiO2. Όπως ήταν αναμενόμενο, αύξηση της ενέργειας εμφύτευσης προκαλεί αύξηση των διεπιφανειακών καταστάσεων. Επιπλέον, οι κατανομές των διεπιφανειακών καταστάσεων έχουν την τυπική μορφή «σχήματος U» που παρουσιάζεται συνήθως έπειτα από μετρήσεις σε δομές πυκνωτών MOS.



Σχήμα 2.9 Τυπικά διαγράμματα ενεργειακής κατανομής των διεπιφανειακών καταστάσεων *D_{it}* σε δείγματα με 16nm TEOS εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες.

Ισχυρή εξάρτηση από την ενέργεια εμφύτευσης παρατηρήθηκε στο παράθυρο μνήμης, ΔV_{FB} (σχήμα 2.10). Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι το παράθυρο μνήμης αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας εμφύτευσης. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο και ερμηνεύεται από το γεγονός ότι αύξηση της ενέργειας εμφύτευσης προκαλεί ελάττωση του ΤΟ καθώς το στρώμα των νκ-Si σχηματίζεται πλησιέστερα προς την διεπιφάνεια SiO₂/Si, και συνεπώς διευκολύνεται η έγχυση ηλεκτρονίων και οπών από τον ημιαγωγό προς αυτούς. Επίσης από το σχήμα 2.10α προκύπτει η επίτευξη κόρου στην ολίσθηση της τάσης V_{FB} από κάποιο συγκεκριμένο πεδίο και μετά τόσο μετά την εφαρμογή θετικών τάσεων (αποθήκευση ηλεκτρονίων) όσο και μετά την εφαρμογή αρνητικών τάσεων πόλωσης (αποθήκευση οπών). Ο κορεσμός της ολίσθησης της τάσης V_{FB} είναι δυνατό να οφείλεται σε δύο κυρίως λόγους. Πρώτον στο γεγονός ότι υπάρχει καθορισμένη συγκέντρωση κέντρων παγίδευσης στα οποία μπορούν να αποθηκευτούν φορτία και δεύτερον στο γεγονός ότι πέραν μιας τιμής του ηλεκτρικού πεδίου οι επιπλέον φορείς που εγχέονται δεν παγιδεύονται και διαρρέουν στην πύλη ή ήδη παγιδευμένοι φορείς αποπαγιδεύονται. Στις διατάξεις όμως που εξετάσθηκαν το πάχος του CO ήταν περισσότερο από το διπλάσιο του πάγους του ΤΟ και συνεπώς η πιθανότητα διαρροής των παγιδευμένων φορέων στην πύλη με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου 5MV/cm ήταν εξαιρετικά μικρή. Επομένως, ο κορεσμός που παρατηρήθηκε στην μεταβολή της V_{FB} σε θετικές και αρνητικές τάσεις πόλωσης οφείλεται στην πλήρωση των κέντρων παγίδευσης.



Σχήμα 2.10 (α) Διαγράμματα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών ηλεκτρικά πεδία πόλωσης στην αναστροφή και στην συσσώρευση για πυκνωτές MOS με οξείδια εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες και θερμική ανόπτηση στους 950°C σε N₂ για 30min και (β) τα αντίστοιχα παράθυρα μνήμης.

Προσομοιώσεις που έγιναν από συνεργαζόμενη ερευνητική ομάδα², έδειξαν ότι η ιοντική εμφύτευση με ενέργεια 2keV ή μεγαλύτερη σε στρώμα SiO₂ 10nm προκαλεί την ανάμειξη των εμφυτευμένων ατόμων με άτομα Si τα οποία προέρχονται είτε από την οπισθοσκέδασή τους στο υπόστρωμα Si είτε από εξαγωγή τους από το υπόστρωμα εξαιτίας της πρόσκρουσης των εμφυτευμένων ατόμων [29,39]. Η αλληλεπίδραση αυτή του υποστρώματος είναι πολύ πιθανό να ευθύνεται για την δημιουργία κέντρων παγίδευσης πολύ κοντά στην διεπιφάνεια (εντός του TO) στα οποία να οφείλεται η παραμόρφωση της *C-V* χαρακτηριστικής που παρατηρείται στην περιοχή της συσσώρευσης, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.8. Ο ρόλος της διεπιφάνειας στην ανάμειξη των κατανομών των εμφυτευμένων ιόντων με άτομα πυριτίου που προέρχονται από το υπόστρωμα παρατηρείται σε μικρότερη ενέργεια όσο το πάχος του στρώματος οξειδίου που εμφυτεύεται ελαττώνεται.

<u>Μετρήσεις αγωγιμότητας σε πυκνωτές MOS</u>

Στο σχήμα 2.11 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων χαρακτηριστικών *J-E*, δηλ. της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει το οξείδιο για διαφορετικά ηλεκτρικά πεδία. Πρακτικά μετρήθηκαν χαρακτηριστικές *I-V* με ρυθμό μεταβολής της κλιμάκωσης της τάσης 1V/s. Όμως, η αναπαράσταση των χαρακτηριστικών *I-V* στην μορφή *J-E* προσφέρει το πλεονέκτημα της σύγκρισης αποτελεσμάτων ανάμεσα σε διατάξεις MOS με διαφορετικά πάχη οξειδίων. Η

² Forschungszentrum Rossendorf, FZR

μετατροπή της εφαρμοζόμενης τάσης σε ηλεκτρικό πεδίο στα άκρα του οξειδίου έγινε με βάση την σχέση

$$E = E_{ox} = V_G / t_{ox} \tag{2.2}$$

όπου V_G είναι η εφαρμοζόμενη τάση στην πύλη και t_{ox} είναι το συνολικό πάχος του οξειδίου.



Σχήμα 2.11 Τυπικές *J-E* χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS με οξείδια 10nm εμφυτευμένα με διαφορετικές ενέργειες για δόση 10¹⁶Si⁺cm⁻², ανόπτηση στους 950°C και 16nm TEOS: (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης (υπό λευκό φωτισμό).

 Δ ύο είναι τα σημαντικά χαρακτηριστικά που έχουμε να παρατηρήσουμε σχετικά με την αγωγιμότητα των οξειδίων. Το πρώτο είναι ότι η έγχυση ηλεκτρονίων επηρεάζεται καθοριστικά από το φαινόμενο ισχυρής απογύμνωσης. Για τον λόγο αυτό οι χαρακτηριστικές I-V (ή J-E) στην περιοχή της αναστροφής (θετικές τάσεις πόλωσης) λαμβάνονται πάντοτε με τον πυκνωτή MOS να βρίσκεται υπό συνεχή λευκό φωτισμό (φως μικροσκοπίου). Στο μετρητικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε ο φωτισμός των δειγμάτων προερχόταν από τον λαμπτήρα πυρακτώσεως του μικροσκοπίου του σταθμού ακίδων μέτρησης. Με το φως δημιουργούνται φορείς μειονότητας στα άκρα του ηλεκτροδίου πύλης, οι οποίοι μπορούν να διαχυθούν περίπου ένα μήκος Debye κάτω από αυτό, δημιουργώντας έτσι μια πηγή φορέων στα άκρα του πυκνωτή MOS [46,47]. Βέβαια, πρέπει να τονίσουμε ότι ακόμη και όταν ο πυκνωτής φωτίζεται ο περιορισμός στην πυκνότητα ρεύματος για μεγάλες θετικές τάσεις πόλωσης (ανάστροφη πόλωση) δεν εξαλείφεται πάντοτε αλλά η τιμή του πεδίου για την οποία παρατηρείται μεγαλώνει. Η δεύτερη παρατήρηση που έχουμε να κάνουμε είναι ότι η αγωγιμότητα του οξειδίου αυξάνει με την αύξηση της ενέργειας εμφύτευσης και το ηλεκτρικό πεδίο κατάρρευσης του οξειδίου (breakdown voltage, V_{BD}) ελαττώνεται,

παρότι η εμφυτευμένη δόση παραμένει σταθερή. Παρατηρείται δηλαδή υποβάθμιση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των εμφυτευμένων οξειδίων με την αύξηση της ενέργειας εμφύτευσης των ιόντων Si. Είναι μάλλον εύλογο να υποθέσουμε ότι αύξηση της ενέργειας των ιόντων συνοδεύεται από αύξηση της προκαλούμενης καταστροφής στο οξείδιο και η οποία δεν είναι δυνατό να αποκατασταθεί πλήρως από την διαδικασία θερμικής ανόπτησης που ακολουθήθηκε.

2.3.5.2 Η περίπτωση ανόπτησης στους 1050°C

<u>Φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου σε πυκνωτές MOS</u>

Στην περίπτωση της ανόπτησης των εμφυτευμένων οξειδίων στους 1050°C έχουμε να παρατηρήσουμε ότι και εδώ βρέθηκε να υπάρχει αύξηση του παραθύρου μνήμης καθώς αυξάνει η ενέργεια εμφύτευσης (σχήμα 2.12). Εξαίρεση αποτελεί η συνθήκη εμφύτευσης με ενέργεια 1keV για την οποία, όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 2.2β, το παράθυρο μνήμης ΔV_{FB} για την συνθήκη αυτή σταθεροποιείται ήδη από τα 3MV/cm.



Σχήμα 2.12 (a) Συγκριτικό διάγραμμα των χαρακτηριστικών C-V πυκνωτών MOS με οξείδια εμφυτευμένα σε διαφορετικές ενέργειες και ύστερα από ανόπτηση στους 1050°C για 30min σε περιβάλλον N₂. Οι χαρακτηριστικές μετρήθηκαν με κυκλική κλιμάκωση της τάσης πύλης: +8V→-8V→+8V. (β) Εξάρτηση των παραθύρων μνήμης από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο κατά την μέτρηση χαρακτηριστικών C-V.

<u>Μετρήσεις αγωγιμότητας και φαινόμενα φόρτισης των νκ-Si σε πυκνωτές MOS</u>

Οι χαρακτηριστικές *J-E* των πυκνωτών MOS ύστερα από εμφύτευση και ανόπτηση στους 1050°C παρουσιάζονται στο σχήμα 2.13. Είναι αξιοσημείωτη η εμφάνιση αρνητικής διαφορικής αντίστασης (Negative Differential Resistance, NDR) για την συνθήκη του 1keV σε μικρά ηλεκτρικά πεδία (<3MV/cm), τόσο για την κατάσταση συσσώρευσης όσο και στην κατάσταση αναστροφής των πυκνωτών MOS που μελετήθηκαν.



Σχήμα 2.13 Τυπικές J-Ε χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS με οξείδιο 10nm εμφυτευμένο με διαφορετικές ενέργειες για δόση 10¹⁶ Si⁺cm⁻², ανόπτηση στους 1050°C και 16nm TEOS: (α) για θετικές (υπό λευκό φωτισμό) και (β) αρνητικές τάσεις πόλωσης.

Η εμφάνιση της αρνητικής διαφορικής αντίστασης οφείλεται στην ανταλλαγή φορτίου από το υπόστρωμα προς τους νκ-Si [14,48] και/ή ατέλειες του οξειδίου (3,4, 50). Για την ερμηνεία της NDR που παρατηρούμε χρειαζόμαστε επιπλέον πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν τόσο από μετρήσεις του ρεύματος μετατόπισης όσο και δυναμικών χαρακτηριστικών *I-V*.

Στα σχήματα 2.14α και 2.14β παρουσιάζονται με λεπτομέρεια τυπικές *C-V* χαρακτηριστικές για πυκνωτές MOS με νκ-Si που δημιουργήθηκαν με ενέργεια εμφύτευσης 1keV και δόση 10¹⁶ Si⁺cm⁻². Παρατηρούμε ότι για τάσεις πόλωσης μέχρι ±6V η ΔV_{FB} αυξάνει ενώ ταυτόχρονα η χωρητικότητα εμφανίζει μέγιστο ~12.8pF. Για μεγαλύτερες τάσεις πόλωσης παρατηρούμε ότι η ΔV_{FB} παραμένει σταθερή, ενώ η χωρητικότητα της κατάστασης συσσώρευσης σταθεροποιείται στην τιμή ~11.8pF. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η παρατηρούμενη ολίσθηση ΔV_{FB} οφείλεται στην αποθήκευση οπών και όχι στην αποθήκευση ηλεκτρονίων. Αυτό αποτελεί μια σημαντική διαφορά σχετικά με την σχεδόν συμμετρική παγίδευση

75

ηλεκτρονίων και οπών που παρατηρούμε στα δείγματα που εμφυτεύτηκαν στις υπόλοιπες ενέργειες και ανοπτήθηκαν επίσης στους 1050°C (σχήμα 2.12α). Επομένως, για τις συγκεκριμένες συνθήκες φαίνεται ότι έχουμε δραματική μείωση των κέντρων παγίδευσης ηλεκτρονίων. Τέλος, στο σχήμα 2.14γ παρουσιάζουμε τυπικά αποτελέσματα (από άλλο πυκνωτή του ίδιου δείγματος) όπου φαίνεται η εξάρτηση της χωρητικότητας συσσώρευσης από την συχνότητα μέτρησης της C-V χαρακτηριστικής.







Σχήμα 2.14 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές C-V (1MHz) με κυκλική κλιμάκωση της τάσης στις οποίες φαίνεται η αδυναμία έγχυσης/αποθήκευσης ηλεκτρονίων για χαμηλά ηλεκτρικά πεδία, (β) σε αντίθεση με τις οπές, των οποίων η αποθήκευση φτάνει στο μέγιστο στα ±6V. (γ) Η εξάρτηση της χωρητικότητας στην κατάσταση συσσώρευσης από την συχνότητα υποδηλώνει την δυναμική φόρτιση/εκφόρτιση των νκ-Si. Σε πολύ χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται η πλήρης σύζευξη των νκ με το υπόστρωμα Si.

Πριν την ερμηνεία των πειραματικών αυτών αποτελεσμάτων είναι σκόπιμο να γίνει μια σύντομη ηλεκτροστατική περιγραφή του προβλήματος του πυκνωτή MOS με νκ-Si, η οποία θα βοηθήσει στην καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων των διατάξεων που μελετάμε.

Στην περίπτωση του πυκνωτή MOS με νκ-Si, το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι ομογενές (παράλληλες και ισόπυκνες δυναμικές γραμμές) καθώς γύρω από τους νανοκρυστάλλους οι δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου θα εκτρέπονται [51]. Σε μια μονοδιάστατη προσέγγιση (σχήμα 2.15) το ηλεκτρικό πεδίο στο μονωτή θα χωρίζεται σε δύο περιοχές: (Ι) σε αυτή στην οποία υπάρχει ο νκ-Si και (ΙΙ) σε αυτήν όπου δεν υπάρχει. Προφανώς, το ηλεκτρικό πεδίο στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ στις περιοχές Ι και ΙΙ δεν θα είναι το ίδιο δημιουργώντας διαφορετικό δυναμικό επιφανείας ψ_s κατά περιοχές. Κάθε φορτισμένος νκ-Si, που μπορεί προσεγγιστικά να θεωρηθεί ως αγώγιμη σφαίρα, επηρεάζει επίσης κατά τόπους την κατάσταση φορτίου στην διεπιφάνεια και κατά συνέπεια το δυναμικό επιφανείας με αποτέλεσμα την αντίστοιχη ολίσθηση της τάσης επιπέδων ζωνών (ή κατωφλίου): αποθήκευση αρνητικού (θετικού) φορτίου στους νκ-Si προκαλεί αύξηση (ελάττωση) της.



Σχήμα 2.15 (α) Μονοδιάστατη απεικόνιση ενός πυκνωτή MOS με νανοκρυσταλλίτες και (β) οι διαταραχές του ηλεκτρικού πεδίου κατά την εφαρμογή τάσης πόλωσης στους ακροδέκτες του πυκνωτή MOS. (γ), (δ) Προσεγγιστική περιγραφή του ηλεκτρικού πεδίου το οποίο παράγει σφαιρικός φορτισμένος νκ-Si με θετικό και αρνητικό φορτίο αντίστοιχα και η επίδρασή του στο ημιαγώγιμο υπόστρωμα.

Από το σχήμα 2.15β προκύπτει ότι το ηλεκτρικό πεδίο στις περιοχές Ι θα είναι μεγαλύτερο από ότι στις περιοχές ΙΙ με αποτέλεσμα $\psi_{I} > \psi_{II}$. Αυτό μπορεί πολύ εύκολα να γίνει κατανοητό προσέχοντας ότι το πάχος του διηλεκτρικού (SiO₂) t_{II} της

περιοχής ΙΙ είναι μεγαλύτερο από το ισοδύναμο πάχος διηλεκτρικού t_I της περιοχής Ι. Για παράδειγμα στην περίπτωσή μας όπου έχουμε φυσικά πάχη t_{CO} =18nm, t_{nc} =3nm και t_{TO} =7nm θα είναι t_I = 18 + $\frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}}$ 3 + 7 \cong 26nm και t_{II} = 18 + 3 + 7 = 28nm, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή Ι θα είναι μεγαλύτερο περίπου κατά 10% από αυτό της περιοχής ΙΙ για μια σταθερή εξωτερική τάση πόλωσης. Επομένως, η λειτουργία ενός πυκνωτή MOS με νκ-Si θα μπορούσε να περιγραφεί από την ισοδύναμη διάτα-ξη χωρητικότητας του σχήματος 2.16α.



Σχήμα 2.16 (α) Ισοδύναμη διάταξη χωρητικότητας για την προσεγγιστική περιγραφή της χωρητικής συμπεριφοράς ενός πυκνωτή MOS με νκ-Si. Η χωρητικότητα C_I περιγράφει την συνολική απόκριση όλων των περιοχών I ενώ η C_{II} περιγράφει εκείνη των περιοχών II. (β) Ισοδύναμα κυκλώματα περιγραφής πυκνωτή MOS με νκ-Si για μέτρηση χωρητικότητας σε υψηλές και χαμηλές συχνότητες. Σε χαμηλές συχνότητες εξαιτίας της έντονης ανταλλαγής φορτίου με το υπόστρωμα η χωρητική συμπεριφορά του TO εξαφανίζεται.

Θεωρήσαμε δηλαδή ότι όλες οι χωρητικότητες των περιοχών Ι περιγράφονται από μια ισοδύναμη χωρητικότητα C_I η οποία είναι το άθροισμα όλων των χωρητικοτήτων καθώς όλες οι περιοχές Ι υπόκεινται στο ίδιο εξωτερικό δυναμικό (συνδεδεμένες παράλληλα). Όμοια και όλες οι περιοχές ΙΙ περιγράφονται από την ισοδύναμη χωρητικότητα C_{II} . Οι ισοδύναμες αυτές χωρητικότητες υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις

$$C_{I} = \frac{\varepsilon_{ox}\varepsilon_{0}}{t_{I}}N \cdot A_{nc} = \frac{\varepsilon_{ox}\varepsilon_{0}A}{t_{I}}n \cdot A_{nc}$$
(2.3)

και

$$C_{II} = \frac{\varepsilon_{ox}\varepsilon_0}{t_{II}} \left(A - N \cdot A_{nc} \right) = \frac{\varepsilon_{ox}\varepsilon_0 A}{t_{II}} \left(1 - n \cdot A_{nc} \right)$$
(2.4)

όπου N, n είναι το πλήθος και η επιφανειακή συγκέντρωση των νκ-Si αντίστοιχα, A και A_{nc} είναι τα εμβαδά του ηλεκτροδίου της πύλης και της εγκάρσιας τομής ενός σφαιρικού νκ αντίστοιχα, δηλ. A_{nc} =0.25π t_{nc}^2 . Η συγκέντρωση n των νκ-Si μπορεί να υπολογιστεί εύκολα στην περίπτωση μας χρησιμοποιώντας την σχέση 1.9 (Κεφ.1) $n = 1.14 \times 10^{12} \cdot \Delta V_{FB}(V)$ cm⁻² δηλαδή n≅5×10¹² cm⁻², η οποία είναι αρκετά υψηλή.

Με βάση αυτή την προσεγγιστική ηλεκτροστατική ανάλυση για την περίπτωσή μας θεωρώντας ότι n $\approx 10^{12}$ cm⁻² θα έχουμε C_I =0.94pF και C_{II} =11.46pF οπότε η συνολική χωρητικότητα της διάταξης του σχήματος 2.16α θα είναι 12.4pF. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι το μέγιστο της χωρητικότητας που παρατηρείται στις C-V χαρακτηριστικές των σχημάτων 2.14α και 2.14β αντιπροσωπεύει την χωρητικότητα του συνόλου της δομής του πυκνωτή MOS με νκ-Si ενώ η σταθερή χωρητικότητα που επιτυγχάνεται σε τάσεις υψηλότερες από +6V αντιστοιχεί στην χωρητικότητα της περιοχής ΙΙ, δηλ. της περιοχής χωρίς νκ-Si. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.14α, ήδη από τα +2V έχουμε αποθήκευση οπών στους νκ-Si. Μετά τα +4V οι νκ-Si αρχίζουν να ανταλλάσσουν φορείς τόσο με το υπόστρωμα αλλά και μεταξύ τους γεγονός που εξαιτίας της μεγάλης συγκέντρωσή τους οδηγεί τις περιοχές Ι να εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα [43]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε υψηλότερες τάσεις να μην εμφανίζουν χωρητική συμπεριφορά και συνεπώς η μετρούμενη χωρητικότητα να μειώνεται καθώς πλέον οφείλεται μόνο στις περιοχές ΙΙ. Δηλαδή, το αποθηκευμένο φορτίο χάνεται πλευρικά λόγω της επικοινωνίας των νκ-Si μεταξύ τους χωρίς αυτό να μπορεί να ανιχνευθεί από τις ηλεκτρικές μετρήσεις, οι οποίες καταγράφουν φαινόμενα μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή. Στην συνέχεια, κατά την ανάστροφη μεταβολή της τάσης παρατηρούμε πάντοτε την υστέρηση που οφείλεται στο θετικό φορτίο που παραμένει παγιδευμένο (σχήμα 2.14β). Η παγίδευση των φορτίων παρατηρήθηκε μέχρι τα +6V.

Η ανταλλαγή φορτίου των νκ-Si και/ή ατελειών του οξειδίου και η σύζευξη τους με το υπόστρωμα γίνεται περισσότερο εμφανής στην περίπτωση όπου μετρούμε τις *C-V* χαρακτηριστικές σε χαμηλές συχνότητες [43,52]. Στο σχήμα 2.14γ παρουσιάζονται τυπικές χαρακτηριστικές χωρητικότητας-τάσης για έναν πυκνωτή MOS με νκ-Si στο δείγμα που εμφυτεύτηκε σε ενέργεια 1keV με δόση 10^{16} Si⁺cm⁻². Είναι σαφές ότι όσο η συχνότητα ελαττώνεται η τιμή της χωρητικότητας στην κατάσταση συσσώρευσης αυξάνει σταδιακά μέχρι να πάρει την τελική της τιμή ~17.5pF. Η τιμή αυτή της χωρητικότητας αντιστοιχεί σε πάχος οξειδίου ~19.5nm το οποίο είναι αρκετά

79

κοντά στο πάχος του CO (t_{CO}) της δομής μας. Αυτό σημαίνει ότι το οξείδιο έγχυσης (TO), $\delta\eta\lambda$. το στρώμα από την διεπιφάνεια Si/SiO₂ μέχρι το επίπεδο των vκ-Si, είναι πλήρως «διάφανο» για τους φορείς του υποστρώματος ώστε πρακτικά παίζει τον ρόλο του «πίσω ηλεκτροδίου» του πυκνωτή MOS [43] και συνεπώς τη μετρούμενη χωρητικότητα της διάταξης καθορίζει το πάχος του CO. Η σύζευξη δεν επιτυγχάνεται σε υψηλές συχνότητες καθώς σε αυτές η ανταλλαγή των φορέων δεν μπορεί να επιτευχθεί στην διάρκεια της γρήγορης μεταβολής του ηλεκτρικού πεδίου [52,53] (σχήμα 2.16β). Σε χαμηλές όμως συχνότητες αυτό είναι δυνατό να επιτευχθεί με αποτέλεσμα να μπορούμε να παρατηρήσουμε το φαινόμενο της σύζευξης των νκ-Si με το υπόστρωμα (βλ. σχήμα 2.19). Ιδιαίτερη σημασία έχει η μέτρηση της ψευδοστατικής C-V χαρακτηριστικής (quasi-static C-V, Q-S CV) που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.14γ (καμπύλη e). Η Q-S CV προκύπτει από την μέτρηση του ρεύματος μετατόπισης $C=I_{dis} \cdot (dV/dt)^{-1}$ και στην περίπτωση μας η συχνότητα στην οποία αντιστοιχεί σύμφωνα με τις παραμέτρους της μέτρησης (0.1V/s) είναι ~0.64Hz. Βρέθηκε λοιπόν ότι σε τόσο χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται μια οξεία κορυφή τόσο στην ορθή όσο και στην ανάστροφη φορά σάρωσης της τάσης, οποία υποδηλώνει μετακίνηση φορτίου: έγχυσης οπών (παγίδευση) από το υπόστρωμα στην περιοχή των νκ-Si κατά την ορθή φορά σάρωσης και αποπαγίδευση τους κατά την ανάστροφη φορά σάρωσης.

Η μελέτη της δυναμικής της φόρτισης και της αποφόρτισης των κέντρων αποθήκευσης φορτίου έγινε με μετρήσεις του ρεύματος αγωγιμότητας και του ρεύματος μετατόπισης. Στο σχήμα 2.17α παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρεύματος αγωγιμότητας του οξειδίου από την τάση πόλωσης για διαφορετικούς ρυθμούς κλιμάκωσή της (sweep rate). Η μέτρηση του ρεύματος αγωγιμότητας του οξειδίου με τους νκ-Si έγινε σε πυκνωτές MOS οι οποίοι προηγουμένως δεν είχαν υποστεί κανενός είδους πόλωση και η μέτρηση των χαρακτηριστικών έγινε ξεκινώντας από τάση πόλωσης ΟV προς θετικές τιμές. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η μετρούμενη αγωγιμότητα οφείλεται στην έγχυση ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα προς το ηλεκτρόδιο της πύλης. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη κορυφής στην *I-V* χαρακτηριστική της οποίας το ύψος αυξάνεται καθώς αυξάνεται και ο ρυθμός κλιμάκωσης της τάσης. Η τάση στην οποία παρατηρήθηκε το μέγιστο ρεύμα της κορυφής V_{pk} ολισθαίνει προς μεγαλύτερες τιμές καθώς ο ρυθμός κλιμάκωσης αυξάνει. Συγκεκριμένα, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 2.18α, βρίσκουμε ότι η V_{pk} εξαρτάται λογαριθμικά από το αντίστροφο του ρυθμού

80

κλιμάκωσης, δηλ. της μορφής $V_{pk}=A+B\cdot\log(1/Sweep\ rate)$, ενώ το μέγιστο ρεύμα της κορυφής I_{pk} εξαρτάται γραμμικά από τον ρυθμό κλιμάκωσης (σχήμα 2.18β). Η εξάρτηση αυτή της τάσης V_{pk} από τον ρυθμό κλιμάκωσης έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [54].



Σχήμα 2.17 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές Ι-V με διαφορετικούς ρυθμούς κλιμάκωσης της τάσης σε κυκλική σάρωση. (β) Τυπικές χαρακτηριστικές του ρεύματος μετατόπισης για διαφορετικές τιμές γραμμικής μεταβολής της τάσης σε κυκλική σάρωση.

Το πρώτο συμπέρασμα που βγαίνει από τα πειραματικά αυτά αποτελέσματα είναι ότι η αρνητική διαφορική αντίσταση που παρατηρήθηκε δεν οφείλεται σε φαινόμενα ενός ηλεκτρονίου (single electron) αλλά στην έγχυση φορέων από το υπόστρωμα προς στάθμες παγίδευσης στους νκ-Si. Οι λόγοι είναι δύο [55]: (α) Αν η συμπεριφορά του σχήματος 2.17 οφειλόταν σε φαινόμενα ενός ηλεκτρονίου δεν θα έπρεπε να εμφανιζόταν σε κάθε ρυθμό κλιμάκωσης της τάσης πόλωσης και (β) η ένταση του φαινομένου δεν έπρεπε να εξαρτάται από τον ρυθμό κλιμάκωσης της τάσης. Επιπλέον, δεν μπορεί να οφείλεται σε διεπιφανειακές καταστάσεις της SiO₂/Si (υπόστρωμα) καθώς οι καταστάσεις αυτές είναι γνωστό ότι αποτελούν μια συνεχή κατανομή και επομένως η φόρτισή τους δεν δικαιολογεί την εμφάνιση κορυφής σε συγκεκριμένη τάση.

Οι τάσεις στις οποίες βρέθηκε την κορυφή του ρεύματος αντιστοιχούν σε πολύ μικρά ηλεκτρικά πεδία. Πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι μετά από κάθε ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον N₂, είτε στους 950° ή στους 1050°C, δεν υπάρχει πλήρης συσσωμάτωση του συνόλου των εμφυτευμένων ιόντων Si, που σημαίνει ότι τόσο το στρώμα του οξειδίου που βρίσκεται πάνω όσο και αυτό που βρίσκεται κάτω από τους vκ-Si είναι πλούσιο σε πυρίτιο (Silicon-rich oxide, SRO). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αγωγιμότητα των οξειδίων που μελετάμε να είναι αυξημένη, υποβαθμίζοντας έτσι τις μονωτικές τους ιδιότητες. Συνεπώς, είναι δυνατή η ανταλλαγή (παγίδευση/αποπαγίδευση) φορτίων με ατέλειες του οξειδίου ή των νκ-Si [3,4,50] όσο και με τις διεπιφανειακές καταστάσεις μεταξύ των νκ-Si και στρώματος SiO₂ σε πολύ μικρά ηλεκτρικά πεδία.



Σχήμα 2.18 Διαγράμματα εξάρτησης της τάσης και του ρεύματος του μεγίστου που παρατηρείται στις (α), (β) *I-V* χαρακτηριστικές με διαφορετικό ρυθμό κλιμάκωσης της τάσης και (γ), (δ) χαρακτηριστικές του ρεύματος μετατόπισης για διαφορετικές τιμές τις γραμμικής μεταβολής της τάσης πόλωσης.

Η ύπαρξη ατελειών όγκου στο διοξείδιο εξαιτίας της εμφύτευσης μετά από τις συνθήκες ανόπτησης που ακολουθήσαμε είναι σχεδόν απίθανη [1,2,33]. Αντίθετα είναι πολύ πιθανή η δημιουργία κέντρων παγίδευσης εξαιτίας του πυριτίου που βρίσκεται σε περίσσεια καθώς και μικρών άμορφων συσσωματωμάτων του [1,3]. Η ύπαρξη τέτοιων ατελειών έχει υιοθετηθεί με επιτυχία καθώς ερμηνεύει τα αποτελέσματα άλλων ερευνητικών ομάδων [3,4,6] που μελέτησαν τις ιδιότητες παχιών στρωμάτων SRO δημιουργημένων με εμφύτευση Si σε ενέργειας μερικών δεκάδων keV, ως μέσο αποθήκευσης φορτίων για την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης. Στις διατάξεις αυτές οι ατέλειες ήταν χωρικά εντοπισμένες σε πολύ μικρή απόσταση από την διεπιφάνεια SiO₂/Si. (Πώς μπορούμε όμως να δικαιολογήσουμε την ύπαρξη αυτών των ατελειών στην περίπτωσή μας όταν η ενέργεια εμφύτευσης είναι έως και 30 φορές μικρότερη; Η απάντηση στο ερώτημα αυτό θα δοθεί με την μελέτη των δειγμάτων που εμφυτεύτηκαν σε βιομηχανικό εμφυτευτή της εταιρίας Axcelis). Όμως από τα αποτελέσματα του σχήματος 2.17α είναι φανερό ότι έχουμε συμμετοχή των νκ-Si στην ανταλλαγή φορτίων μέσω των διεπιφανειακών καταστάσεων των νκ-Si (σχήμα 2.19).



Σχήμα 2.19 Ενεργειακό διάγραμμα ενός πυκνωτή MOS με νκ-Si σε κατάσταση συσσώρευσης (V_G <0). Σε υψηλές συχνότητες δεν υπάρχει σύζευξη μεταξύ υποστρώματος και νκ-Si. Συνεπώς, η μετρούμενη χωρητικότητα είναι το άθροισμα των εν σειρά χωρητικοτήτων C_{CO} , C_{nc} , C_{TO} . Σε χαμηλές συχνότητες όπου είναι εφικτή η σύζευξη υποστρώματος και νκ-Si, η μετρούμενη χωρητικότητα ισούται με C_{CO} . Η κορυφή στις χαρακτηριστικές αγωγιμότητας οφείλεται στους μηχανισμούς «1», «2» και «3». Ο μηχανισμός «4» μπορεί να προκαλέσει μόνο αλλαγές στην κλίση της C-V χαρακτηριστικής.

Στο σχήμα 2.17β παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα των μετρήσεων του ρεύματος μετατόπισης I_{dis} πυκνωτών MOS για διαφορετικούς ρυθμούς γραμμικής μεταβολής της τάσης πόλωσης (ramp rate) σε ορθή και ανάστροφη φορά (triangular voltage sweep). Σε αυτές παρατηρούμε την ύπαρξη κορυφών τόσο κατά την ορθή όσο και κατά την ανάστροφη φορά σάρωσης της τάσης. Οι χαρακτηριστικές στα πειράματα αυτά ελήφθησαν εφαρμόζοντας τάσεις ±6V, ώστε να είμαστε σε απευθείας σύγκριση με τις χαρακτηριστικές του σχήματος 2.14. Κατά την διάρκεια της σάρωσης της τάσης πόλωσης από +6V σε –6V το ρεύμα μετατόπισης είναι αρνητικό καθώς dV/dt<0 και παρατηρούμε την ύπαρξη της κορυφής του μηχανισμού ανταλλαγής φορέων μεταξύ του υποστρώματος και των νκ (έγχυση/φόρτιση με οπές). Το φορτίο το οποίο μετακινείται σε αυτό το σημείο είναι αυτό το οποίο ευθύνεται για την αύξηση της χωρητικότητας σε χαμηλές συχνότητες. Η απόκριση της χωρητικότητας ενός πυκνωτή MOS σε χαμηλές συχνότητες όπως και το ρεύμα μετατόπισης είναι φορείς πληροφορίας των χαρακτηριστικών της διεπιφάνειας του διηλεκτρικού με τον ημιαγωγό και των μηχανισμών ανταλλαγής φορτίου στην διεπιφάνεια αυτή. Στην ανάστροφη φορά σάρωσης της τάσης (-6V σε +6V) το ρεύμα μετατόπισης είναι θετικό ελαφρώς αυξημένο κατά το ρεύμα που αντιστοιχεί στην παγίδευση των ηλεκτρονίων, ενώ εμφανίζεται η κορυφή λόγω της αποφόρτισης των κέντρων παγίδευσης από τις παγιδευμένες οπές οι οποίες εγχέονται πίσω στο υπόστρωμα. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε εκ νέου ότι η ανταλλαγή αυτή του φορτίου δεν σχετίζεται με την υστέρηση της χαρακτηριστικής C-V (δηλ. το φαινόμενο μνήμης των διατάξεων αυτών). Ωστόσο, δίνει χρήσιμα συμπεράσματα για την διαδικασία αλληλεπίδρασης των νκ-Si με το υπόστρωμα. Η τάση μεγίστου των κορυφών V_{pk} εξαρτάται επίσης λογαριθμικά από το αντίστροφο του ρυθμού γραμμικής μεταβολής (ramp rate) της τάσης (σχήμα 2.18γ). Επίσης, το μέγιστο ρεύμα είναι ανάλογο του ρυθμού γραμμικής μεταβολής της τάσης πόλωσης (σχήμα 2.18δ). Η μεταβολή της V_{pk} με την αλλαγή του ρυθμού γραμμικής σάρωσης είναι επίσης ενδεικτική ότι οι παρατηρούμενες ανταλλαγές φορτίου οφείλονται στις διεπιφανειακές καταστάσεις των νκ-Si με το στρώμα SiO2 που το περιβάλλει. Η λογαριθμική εξάρτηση οφείλεται στην κατανομή της σταθερά χρόνου των μηχανισμών σύλληψης και εκπομπής φορέων των διεπιφανειακών καταστάσεων. Επιπλέον, οι κλίσεις των ευθειών αυτών εκφράζουν τον χρόνο που χρειάζεται ένας φορέας για να μεταβεί με μηχανισμό φαινομένου σήραγγας από το υπόστρωμα στο νκ-Si. Από το σχήμα 2.18γ προκύπτει ότι υπάρχει μικρή διαφορά ανάμεσα στους χρόνους του φαινομένου σήραγγας των μηχανισμών φόρτισης και αποφόρτισης.

Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα ότι η παγίδευση και η αποπαγίδευση φορέων στους νκ-Si είναι μια δυναμική διαδικασία η οποία εξαρτάται τόσο από το μέγεθος και την συγκέντρωσή τους, όσο και από τις ηλεκτρικές ιδιότητες του μονωτή μεταξύ του υποστρώματος και των νκ-Si.

84

2.3.6 Ο ρόλος της δόσης εμφύτευσης των Si⁺ στην λειτουργία διατάξεων μνήμης νανοκρυσταλλιτών Si

Η δόση των εμφυτευμένων ιόντων αποτελεί τον καθοριστικότερο παράγοντα για τον σχηματισμό των νκ-Si. Ο ρόλος της στον σχηματισμό των νκ-Si εξηγήθηκε αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο (§2.3.1).

Για την μελέτη της επιλέχθηκε η ενέργεια 1keV και πάχος SiO₂ 10nm και η περιοχή 2×10^{15} - 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻² (Πίνακας 2.2). Παρατηρήθηκε ότι ανεξάρτητα από την θερμοκρασία ανόπτησης το παράθυρο μνήμης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η εμφυτευμένη δόση Si⁺. Στα σχήματα 2.21α και β παρουσιάζονται για σύγκριση τα παράθυρα μνήμης για θερμοκρασίες ανόπτησης 950° C και 1050° C.



Σχήμα 2.20 Πειραματικά αποτελέσματα τα οποία δείχνουν την εξάρτηση (α,β) του παραθύρου μνήμης ΔV_{FB} και (γ,δ) της αγωγιμότητας των οξειδίων σε κατάσταση συσσώρευσης για θερμοκρασίες ανόπτησης 950° και 1050° C, όπως μετρήθηκαν σε διατάξεις πυκνωτών MOS vκ-Si.

Είναι προφανές ότι στην υψηλή θερμοκρασία ανόπτησης η αποθήκευση φορτίου ελαττώνεται δραστικά. Για δόσεις $<1\times10^{16}$ Si⁺cm⁻² η αιτία της μείωσης του παραθύ-

ρου μνήμης είναι η σημαντική ελάττωση της συγκέντρωσης των νκ-Si και των ατελειών στο οξείδιο. Σύμφωνα με την θεωρία του μηχανισμού Ostwald ripening οι μικροί σε μέγεθος νκ-Si ή τα διάσπαρτα συσσωματώματα, απορροφώνται από τα μεγαλύτερα για τον σχηματισμό ακόμη μεγαλυτέρων. Επιπλέον, έχει βρεθεί [56] ότι το σημείο τήξης των νκ-Si *T_r* μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το μέγεθος της ακτίνας τους

$$\frac{T_r}{T_{bulk}} = 1 - \frac{C}{r}$$
(2.5)

όπου T_{bulk} είναι το σημείο τήξεις του κρυσταλλικού Si μεγάλου όγκου, r η ακτίνα του νκ-Si και C παράμετρος του υλικού που προσδιορίζεται από προσαρμογή του μοντέλου που περιγράφει η σχέση (2.5) σε πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας [56] που παρουσιάζονται στο σχήμα 2.21, προκύπτει ότι σε θερμοκρασία 1050° C οι νκ-Si με ακτίνα <3nm βρίσκονται πολύ κοντά στο σημείο τήξης τους. Αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης επιταχύνει δραστικά τους παραπάνω μηχανισμούς και επιπλέον προσφέρει ακόμη καλύτερες συνθήκες ανόπτησης των ατελειών του οξειδίου λόγω της εμφύτευσης.



Σχήμα 2.21 Πειραματικά αποτελέσματα [56] για την μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης με την ακτίνα νκ-Si. Όπως προκύπτει, σε θερμοκρασία ανόπτησης 1050° C οι νκ-Si με ακτίνα <3nm βρίσκονται πολύ κοντά στην θερμοκρασία τήξης τους.

Αυτά τα δύο φαινόμενα έχουν σαν αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας των εμφυτευμένων οξειδίων που έχουν ανοπτηθεί στους 1050° C σχετικά με εκείνα τα οποία ανοπτήθηκαν στους 950° C. Σε αυτό το συμπέρασμα καταλήγουμε από τα πειραματικά αποτελέσματα *J-E* που παρουσιάζονται στα σχήματα 2.20γ και δ.

Ιδιαίτερο, ενδιαφέρον παρουσιάζει (σχήμα 2.20α) η συνθήκη εμφύτευσης $1.5 \times 10^{16} \text{ Si}^+ \text{cm}^{-2}$ για ενέργεια εμφύτευσης 1keV και ανόπτηση στους 950° C. Συγκεκριμένα, βρέθηκε η επίτευξη κατάστασης κόρου του αποθηκευμένου φορτίου σε πάρα πολύ χαμηλά ηλεκτρικά πεδία. Η χαρακτηριστική αυτή συμπεριφορά φαίνεται αρκετά όμοια με εκείνη του 1keV/1×10¹⁶ Si⁺cm⁻² και ανόπτηση στους 1050° C, που

παρουσιάζεται στο σχήμα 2.20β. Η συνθήκη αυτή αναλύθηκε διεξοδικά στην προηγούμενη παράγραφο (§2.3.5.2). Στο σχήμα 2.22 παρουσιάζεται τυπική ακολουθία χαρακτηριστικών *C-V* με κυκλική σάρωση της τάσης. Από την σύγκριση των χαρακτηριστικών του σχήματος 2.22 με τις αντίστοιχες του σχήματος 2.14 προκύπτει ότι έχουμε δύο ισοδύναμες καταστάσεις.



Σχήμα 2.22 Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* με κυκλική κλιμάκωση της τάσης, στις οποίες εμφανίζεται η πολύ περιορισμένη αποθήκευση ηλεκτρονίων σχετικά με την αντίστοιχη των οπών. Οι χαρακτηριστικές αυτές περιγράφουν την ίδια κατάσταση με εκείνη του σχήματος 2.14.

2.3.7 Ο ρόλος της θερμοκρασίας ανόπτησης των εμφυτευμένων υμενίων στον σχηματισμό νανοκρυσταλλιτών Si

Από την περιγραφή των αποτελεσμάτων στις δύο προηγούμενες παραγράφους έχει αποκαλυφθεί η επίδραση της θερμοκρασίας ανόπτησης. Συγκεκριμένα, έχει δειχθεί ότι για δόση εμφύτευσης 1×10^{16} Si⁺cm⁻² σε ενέργεια 1keV έχουμε αποθήκευση φορτίων στους νκ-Si όταν η ανόπτηση γίνει στους 1050° C. Η ισοδύναμη κατάσταση για αποθήκευση σε νκ-Si με ανόπτηση στους 950° C επιτυγχάνεται για συνθήκες εμφύτευσης 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻² σε ενέργεια 1keV.

Στο σχήμα 2.23α που ακολουθεί παρουσιάζουμε για σύγκριση τα παράθυρα μνήμης για δύο διαφορετικές ενέργειες εμφύτευσης 1keV και 2keV με δόση 1×10^{16} Si⁺cm⁻² [43]. Το παράθυρο μνήμης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης και επιπλέον η αποθήκευση φορτίου αρχίζει να εμφανίζεται σε μικρότερα ηλεκτρικά πεδία για δείγματα που έχουν ανοπτηθεί στους 950° C από τα αντίστοιχα των 1050° C. Τέλος, στο σχήμα 2.23β συγκρίνονται οι *J-E* χαρακτηριστικές για οξείδια εμφυτευμένα με διαφορετικές ενέργειες και τα οποία είχαν ανοπτηθεί στους 950° C και 1050° C. Από αυτές προκύπτει ότι η αγωγιμότητα των οξειδίων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

όσα αναπτύχθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, σχετικά με τους μηχανισμούς σχηματισμού των νκ-Si.



Σχήμα 2.23 Διαγράμματα στα οποία καταδεικνύεται η επίδραση της θερμοκρασίας στον σχηματισμό νκ-Si εντός οξειδίων 10nm εμφυτευμένων με 1×10¹⁶ Si⁺cm⁻² (α) στο παράθυρο μνήμης και (β) στις *J-E* χαρακτηριστικές για αρνητικές τάσεις πόλωσης.

2.4 Βελτιστοποιημένες συνθήκες εμφύτευσης: Σύγκριση εργαστηριακού και βιομηχανικού εμφυτευτή

Καθώς υπήρχε η υποχρέωση μεταφοράς τεχνογνωσίας στη βιομηχανία (STMicroelectronics) ήταν επιβεβλημένος ο έλεγχος των αποτελεσμάτων του εργαστηριακού εμφυτευτή με αποτελέσματα τα οποία θα προέρχονταν από βιομηχανικό εμφυτευτή. Όπως αναφέρθηκε στην αρχή της περιγραφής των πειραμάτων, ο εργαστηριακός εμφυτευτής είχε τρεις διαφορές με τον βιομηχανικό: (α) δεν διέθετε σύστημα ουδετεροποίησης φορτίου, (β) δεν είχε τις καλύτερες δυνατές συνθήκες κενού και (γ) το ρεύμα εμφύτευσης ήταν πολύ μικρό.

Σε αντίθεση ο βιομηχανικός εμφυτευτής που χρησιμοποιήθηκε διέθετε βελτιστοποιημένα όλα τα παραπάνω σημεία και βρισκόταν στα εργαστήρια της εταιρίας Axcelis, USA, η οποία είναι κατασκευαστής ιοντικών εμφυτευτών και προμηθευτής της εταιρίας ST στην οποία θα γινόταν η μεταφορά τεχνογνωσίας.

Για τον έλεγχο της επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων στην ποιότητα των εμφυτευμένων οξειδίων και στην σύνθεση των νκ-Si, η εταιρία ST διέθεσε μια σειρά από δισκία 200mm με οξείδιο πάχους 10nm προκειμένου να υλοποιηθούν τα νέα πειράματα με εμφυτεύσεις στην εταιρία Axcelis. Η βασική συνθήκη από όλες όσες δοκιμάστηκαν για τον έλεγχο των διαφορών μεταξύ εργαστηριακού και βιομηχανικού εμφυτευτή ήταν 1keV, 1×10^{16} Si⁺cm⁻². Μετά την εμφύτευση εναποτέθηκε στρώμα οξειδίου LPCVD (TEOS) πάχους ~16nm.

2.4.1 Η επίδραση της ενεργειακής μόλυνσης της ιοντικής δέσμης εμφύτευσης και της ουδετεροποίησης του φορτίου

Στο σχήμα 2.24α παρουσιάζονται τυπικές C-V χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS με εμφυτευμένα οξείδια σε βιομηγανικό και εργαστηριακό εμφυτευτή. Παρατηρούμε ότι τόσο η επίδραση της ουδετεροποίησης φορτίου με την χρήση πηγής πλάσματος (PEF) όσο και η ενεργειακή μόλυνση είναι εντυπωσιακή. Η υστέρηση που εμφάνισαν οι δύο χαρακτηριστικές ύστερα από κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης στο διάστημα +8V(Inv) -8V(Acc) +8V(Inv) ήταν εντυπωσιακά διαφορετικές. Συγκεκριμένα, η υστέρηση στην περίπτωση του εργαστηριακού εμφυτευτή ήταν περίπου 30 φορές μεγαλύτερη σχετικά με την αντίστοιχη του δείγματος που είχε εμφυτευτεί στην βιομηχανία [57,58]. Αναλυτικότερα, στο σχήμα 2.24β παρουσιάζονται τα παράθυρα μνήμης που μετρήθηκαν στα δύο αυτά δείγματα. Μελέτες ΧΤΕΜ [57,58] έδειξαν ότι κύρια αιτία για την συμπεριφορά αυτή είναι η ενεργειακή μόλυνση την οποία υφίσταται η δέσμη του εργαστηριακού εμφυτευτή³. Στις εικόνες ΧΤΕΜ που παρουσιάζονται στο ένθετο του σχήματος 2.4β βρέθηκε ότι το δείγμα του εργαστηριακού εμφυτευτή αμέσως μετά την εμφύτευση διαθέτει ένα στρώμα αμορφοποιημένου πυριτίου στο υπόστρωμα κοντά στην διεπιφάνεια με το οξείδιο και ταυτόχρονα την δημιουργία εκτεταμένων ατελειών (end-of-range defects, EOR) στο υπόστρωμα Si. Η αμορφοποίηση προήλθε εξαιτίας της εμφύτευσης μεγάλης συγκέντρωσης ατόμων Si με ενέργειες σε όλο το φάσμα των ≤ 8 keV. Αντίθετα, το δείγμα του βιομηγανικού εμφυτευτή αμέσως μετά την εμφύτευση δεν παρουσιάζει τέτοια συμπεριφορά. Μετά την ανόπτηση οι θέσεις σχηματισμού των νκ-Si είναι ακριβώς οι ίδιες, ενώ το αμορφοποιημένο στρώμα έχει αποκατασταθεί. Παρόλα αυτά υπάρχει μεγάλος αριθμός ατελειών στο οξείδιο και στις διεπιφάνειες των νκ-Si με το SiO_2 που τις περιβάλλει, στις οποίες οφείλεται η τεράστια διαφορά στην αποθήκευση φορτίου. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο το οξείδιο στα δείγματα του εργαστηριακού εμφυτευτή είχε τόσες πολλές διαρροές, ώστε ήταν δυνατό να

 $^{^3}$ Gia touc lógouc pou thn prokaloún bl. Keq.2 §2.2

παρατηρήσουμε τα φαινόμενα μνήμης χωρίς την εναπόθεση επιπρόσθετου στρώματος οξειδίου TEOS. Επίσης, η μεγάλη καταστροφή που υφίσταται το οξείδιο κατά την εμφύτευσή του στο εργαστήριο δικαιολογεί και την ύπαρξη ατελειών ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες ανόπτηση.



Σχήμα 2.24 Συγκριτικά διαγράμματα (α) C-V χαρακτηριστικών από αναστροφή (Inv) σε συσσώρευση (Acc) και αντίστροφα, (β) παραθύρων μνήμης και (γ) J-E χαρακτηριστικών των δειγμάτων που εμφυτεύτηκαν ακριβώς με τις ίδιες συνθήκες σε εργαστηριακό (w/o PEF) και σε βιομηχανικό (w PEF) εμφυτευτή. (δ) Παράθυρα μνήμης για δείγματα που εμφυτεύτηκαν με διαφορετικές ενέργειες στην εταιρία Axcelis και από τα οποία προκύπτει η ύπαρξη αμελητέας ενεργειακής μόλυνσης της δέσμης εμφύτευσης.

Η εκτεταμένη καταστροφή του οξειδίου ύστερα από εμφύτευση στο εργαστήριο αποδείχθηκε και από την συντριπτική διαφορά στην αγωγιμότητα που παρατηρήθηκε ανάμεσα στα δύο δείγματα. Για σύγκριση στο σχήμα 2.24γ παρουσιάζονται τυπικές χαρακτηριστικές *J-E* για αρνητικές τάσεις πόλωσης από τις οποίες προκύπτει ότι το ρεύμα μέσα από το οξείδιο των πυκνωτών MOS vκ-Si που εμφυτεύτηκαν στο

εργαστήριο είναι αισθητά υψηλότερη σε σχέση με εκείνη που εμφανίζει το αντίστοιχο δείγμα το οποίο εμφυτεύτηκε στην βιομηχανία.

Δεν βρέθηκε να υπάρχει σημαντικό πρόβλημα από επιμόλυνση με προσμίξεις ατόμων βορίου καθώς επίσης δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στην κλίση των χαρακτηριστικών στην περιοχή απογύμνωσης που θα ήταν ένδειξη για εισαγωγή διεπιφανειακών.

Τέλος, στο σχήμα 2.24δ παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου πυκνωτών MOS τα οξείδια πύλης των οποίων είχαν εμφυτευτεί σε διαφορετικές ενέργειες με (decel) ή χωρίς (drift) την χρήση του συστήματος επιβράδυνσης των σωματιδίων. Όπως φαίνεται στην περίπτωση των 2keV δεν βρέθηκαν διαφορές εξαιτίας ενεργειακής μόλυνσης της δέσμης εμφύτευσης.

Η διαφορά στην ποιότητα των οξειδίων μετά την εμφύτευση καθιστά αναγκαία την χρήση του βιομηχανικού συστήματος εμφύτευσης στα πειράματα που θα ακολουθήσουν καθώς επηρεάζει άμεσα την δυνατότητα αποθήκευσης φορτίου και συνεπώς τα φαινόμενα μνήμης που παρατηρούνται.

2.5 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν τα προκαταρκτικά πειράματα εμφύτευσης Si⁺ με πολύ χαμηλές ενέργειες σε οξείδια πάχους 10nm και θερμικής ανόπτησης για τον σχηματισμό vκ-Si.

Μελέτες με εμφυτεύσεις σε ενέργειες από 0.65keV έως και 2keV έδειξαν ότι το παράθυρο μνήμης αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας εξαιτίας της δημιουργίας της ζώνης των νκ-Si πλησιέστερα προς την περιοχή ανταλλαγής φορτίων που είναι η διεπιφάνεια του οξειδίου με το υπόστρωμα Si. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε για πρώτη φορά την απόδειξη ότι με την μεταβολή της ενέργειας είναι δυνατό να μεταβάλλουμε την θέση των νκ-Si μέσα στο εμφυτευμένο οξείδιο. Αυτό απέδειξαν συστηματικές μελέτες TEM [37-40] τα αποτελέσματα των οποίων συνοψίζονται στο σχήμα 2.25. Μετρήσεις αγωγιμότητας των οξειδίων αυξάνει με την αύξηση της ενέργειας είναι διατών έδειξαν ότι η αγωγιμότητα των εμφυτευμένων οξειδίων αυξάνει με την αύξηση της ενέργειας εμφύτευσης. Επιπλέον, αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης από τους 950° C στους 1050° C προκαλεί μείωση της αγωγιμότητας.

Πειράματα με διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης στην περιοχή 2×10^{15} Si⁺cm⁻² έως 2×10^{16} Si⁺cm⁻² με ενέργεια 1keV έδειξαν ότι επιτυγχάνεται πολύ μικρή αύξηση

του μεγέθους των νκ-Si. Η αύξηση της δόσης προκαλεί την απότομη αύξηση του παραθύρου μνήμης για δόσεις μέχρι και 8×10¹⁵ Si⁺cm⁻².



Σχήμα 2.25 Διάγραμμα στο οποίο συνοψίζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων ΤΕΜ για την επίδραση της ενέργειας εμφύτευσης για δόση 1×10^{16} Si⁺cm⁻² ύστερα από θερμική ανόπτηση στους 950°C και 1050°C στο πάχος του οξειδίου έγχυσης(ΔΔ), στο πάχος της ζώνης των νκ-Si (∇ V) και το συνολικό πάχος του οξειδίου(**Δ**).

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των πυκνωτών MOS που κατασκευάσθηκαν για όλες τις παραπάνω συνθήκες ανέδειξε την αποθήκευση φορτίων σε νκ-Si για τις εξής περιπτώσεις: (α) 1keV, 1×10^{16} Si⁺cm⁻², 1050° C 30min N₂, και (β) 1keV, 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻², 950° C 30min N₂. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρήθηκαν φαινόμενα αρνητικής διαφορικής αντίστασης, φαινόμενα σύζευξης μεταξύ νκ-Si και υποστρώματος, καθώς και δυναμικά φαινόμενα φόρτισης των νκ-Si. Η αποθήκευση των φορτίων γίνεται σύμφωνα με όλα τα αποτελέσματα σε ατέλειες της διεπιφάνειας των νκ-Si.

Η σύγκριση των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο με αντίστοιχα πειράματα σε βιομηχανικό εμφυτευτή υπό βέλτιστες συνθήκες εμφύτευσης ανέδειξαν την ύπαρξη σημαντικής ενεργειακής μόλυνσης της δέσμης στην πρώτη περίπτωση. Επίσης, η έλλειψη συστήματος ουδετεροποίησης του φορτίου στον εργαστηριακό εμφυτευτή σε συνδυασμό με την αδυναμία μονοενεργειακής δέσμης κατά την διάρκεια της εμφύτευσης ερμηνεύουν την αδυναμία παρατήρησης φαινομένων μνήμης χωρίς την εναπόθεση επιπρόσθετου στρώματος οξειδίου TEOS. Επιπλέον, δικαιολογούν την τεράστια διαφορά στην παρατηρούμενη συγκέντρωση αποθηκευμένου φορτίου: στα δείγματα του εργαστηριακού εμφυτευτή για την συνθήκη 1keV, 1×10^{16} Si⁺cm⁻², 950° C 30min N₂, η ολίσθηση της τάσης επιπέδων ζωνών είναι έως και 30 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των αντίστοιχων βιομηχανικών διατάξεων.

Από τα τελευταία αποτελέσματα γίνεται σαφές ότι τα πειράματα σε εργαστηριακό εμφυτευτή είναι απολύτως ασφαλή σε ότι αφορά την σύνθεση των νκ-Si, ενώ

92

απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην ερμηνεία των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των αντίστοιχων διατάξεων μνήμης.

2.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- A.Kalnitsky, A.R.Boothroyd, J.P.Ellul, E.H.Poindexter, P.J.Caplan, "Electronic states at Si-SiO₂ interface introduced by implantation of Si in thermal SiO₂", Solid State Electron. 33, 523-530 (1990)
- A.Kalnitsky, J.P.Ellul, E.H.Poindexter, P.J.Caplan, R.A.Lux, A.R.Boothroyd, "Rechargeable E' centers in silicon-implanted SiO₂ layers", J. Appl. Phys. 67, 7359-7367 (1990)
- A.Kalnitsky, A.R.Boothroyd, J.P.Ellul, "A model of charge transport in thermal SiO₂ implanted with Si", IEDM Techn. Digest 1988, 516-519
- A.Kalnitsky, A.R.Boothroyd, J.P.Ellul, "A model of charge transport in thermal SiO₂ implanted with Si", Solid State Electron. 33, 893-905 (1990)
- T. Hori, T. Ohzone, Y.Odake, J. Hirase, "A MOSFET with Si-implanted gate-SiO₂ insulator for nonvolatile memory application", IEDM Techn. Digest 1992, 469-472
- T. Ohzone, T. Hori, "A MOSFET with Si-implanted gate-SiO₂ structure for analog-storage EEPROM applications", Solid State Electron. 37, 1771-1774 (1994)
- T. Matsuda, T. Ohzone, T. Hori, "Time dependent dielectric breakdown characteristics of MOS capacitors with Si-implanted SiO₂", Solid State Electron. 39, 1427-1434 (1996)
- 8. T. Ohzone, T. Matsuda, T. Hori, "Erase/Write cycle tests of n-MOSFET's with Si-implanted gate-SiO₂", IEEE Trans. Electr. Devices 43, 1374-1381 (1996)
- T. Gebel, J. von Borany, H.-J. Thees, M. Wittmaack, K.-H. Stegemann, W. Skorupa, "Non-volatile memories based on Si⁺-implanted gate oxides", Micro-electronic Engineering 59, 247–252 (2001)
- J. von Borany, T. Gebel, K.-H. Stegemann, H.-J. Thees, M. Wittmaack, "Memory properties of Si⁺ implanted gate oxides: from MOS capacitors to nvSRAM", Solid-State Electron. 46, 1729–1737 (2002)
- 11. O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, S. Cheylan, A. Perez-Rodriguez, A. Cuadras,

J.R. Morante, "Control of tunnel oxide thickness in Si-nanocrystal array memories obtained by ion implantation and its impact in writing speed and volatility", Appl. Phys. Lett. 82, 2151-2153 (2003)

- J. Carreras, B. Garrido, J. Arbiol, J.R. Morrante, "Reliable, fast and long retention time Si nanocrystal non-volatile memories", in *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA, 2005), D5.5
- P. Normand, D. Tsoukalas, E. Kapetanakis, J.A. Van Den Berg, D.G. Armour, J. Stoemenos, C. Vieu, "Formation of 2-D Arrays of Silicon Nanocrystals in Thin SiO₂ Films by Very-Low Energy Si⁺ ion implantation", Electrochem. Solid-State Lett. 1, 88 (1998)
- E. Kapetanakis, P. Normand, D. Tsoukalas, K. Beltsios, J. Stoemenos, S. Zhang and J. van den Berg, "Charge storage and interface states effects in Sinanocrystal memory obtained using low-energy Si⁺ implantation and annealing", Appl. Phys. Lett. 77, 3450–3452 (2000)
- E. Kapetanakis, P. Normand, K. Beltsios, D. Tsoukalas, "Room-temperature single-electron charging phenomena in large-area nanocrystal memory obtained by low-energy ion beam synthesis", Appl. Phys. Lett. 80, 2794–2796 (2002)
- E. Kapetanakis, P. Normand, K. Beltsios and D. Tsoukalas, Nanocrystal Memories in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Ed. H. S. Nalwa (ASP 2003), Vol. 6, p. 321-340
- L. Rubin, J. Poate, "Ion implantation in Si technology", The Industrial Physicist, 9, 12-15, AIP, June/July 2003
- P.H Rose, G. Ryding "Concepts and designs of ion implantation equipment for semiconductor processing", Rev. Sci. Instrum. 77, 111101 (2006)
- 19. T.M. Parrill, M.S. Ameen, M. Graf, R. Mazzola, "A new era for high-current, low-energy ion implantation", Solid State Technology, November, 2000
- A. Renau, J.T. Scheuer, "Comparison of Plasma Doping and Beamline Technologies for Low Energy Ion Implantation", Proc. 14th Int. Conf. Ion Implantation Technology 2002, 151-156
- 21. M. Eacobacci, Jr. F. Sinclair, "Vacuum technology: Forces of change keep reshaping vacuum systems in ion implant", Solid State Technology, April, 2004

- 22. M. Ameen, J. Hebb, "Implanter, RTP system issues for ultrashallow junction formation", Solid State Technology, September, 2001
- U. Jeong, S. Mehta, G. Li and J. Liu, "Energy Contamination in Low-Energy Implantation", Solid State Technology, October, 2003
- Y. Erokhin, R.N. Reece, R.B. Simonton, "Charge control for high-current ion implant", Solid State Technology, June, 1997
- M. Sano, M. Kabasawa, F. Sato, M. Sugitani, "Plasma Electron Flood for a Scanned Beam Implanter", Proc. 14th Int. Conf. Ion Implantation Technology 2002, 315-318 (2002)
- M.E. Mack, "Wafer cooling and wafer charging in ion implantation", in *Handbook of Ion Implantation Technology*, edited by J.F. Ziegler, Elsevier, Amsterdam, 1992, pp. 599–646
- H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin , M. Respaud, G. Ben Assayag, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Tencé, C. Colliex, and A. Claverie, "Oxidation of Si Nanocrystals Fabricated by Ultra-Low Energy Ion Implantation in Thin SiO₂ Layers", in *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA , 2005), D6.6.
- H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Respaud, P. Dimitrakis, and P. Normand, "Oxidation of Si nanocrystals fabricated by ultralow-energy ion implantation in thin SiO₂ layers", J. Appl. Phys. 99, 044302 (2006)
- 29 T. Muller,K.-H. Heinig, W. Moller, "Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films", Appl. Phys. Lett. 81, 3049-3051 (2002)
- C. Bonafos, B. Colombeau, A. Altibelli, M. Carrada, G. Ben Assayag, B. Garrido, M. López, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante and A. Claverie, "Kinetic study of group IV nanoparticles ion beam synthesized in SiO₂", Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 178, 17-24 (2001)
- W. Skorupa, L. Rebohle, T. Gebel "Group-IV nanocluster formation by ionbeam synthesis", Appl. Phys. A 76, 1049–1059 (2003)
- 32. K.-H. Heinig, T. Muller, B. Schmidt, M. Strobel, W. Moller, "Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures", Appl. Phys. A 77, 17–25

(2003)

- C.J. Nicklaw, M.P. Pagey, S.T. Pantelides, D.M. Fleetwood, R.D. Schrimpf, K.F. Galloway, J.E. Wittig, B.M. Howard, E.Taw, W.H. McNeil, and J.F. Conley, Jr. "Defects and Nanocrystals Generated by Si implantation into a-SiO₂", IEEE Trans. Nuclear Science, 47, 2269-2275 (2000)
- 34. G. Ben Assayag, M. Carrada, C. Bonafos, D. Chassaing, A. Claverie, P. Normand, D.Tsoukalas, P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, V. Soncini, M. Fanciulli, M. Perego, "Depth positioning of silicon nanoparticles created by Si ULE implants in ultrathin SiO₂", Proc. 14th Int. Conf. Ion Implantation Technology 2002, 645-648 (2002)
- G. Ben Assayag, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, P. Normand, D. Tsoukalas, "Transmission electron microscopy measurements of the injection distances in nanocrystal-based memories", Appl. Phys. Lett. 82, 200-202 (2003)
- M. Carrada, G. Ben Assayag, C. Bonafos, A.Claverie, P. Normand and D. Tsoukalas, "Accurate TEM measurements of the injection distances in nanocrystal based memories", Proc. 14th Int. Conf. Ion Implantation Technology 2002, 649-652 (2002)
- M. Carrada, C. Bonafos, G. Ben Assayag, D. Chassaing, P. Normand, D. Tsoukalas, V. Soncini, A. Claverie, "Effect of ion energy and dose on the positioning of 2D-arrays of Si nanocrystals ion beam synthesized in thin SiO₂ layers", Physica E 17, 513 515 (2003)
- M. Carrada, C. Bonafos, G. Ben Assayag, D. Chassaing, P. Normand, D. Tsoukalas, V. Soncini, A. Claverie, "Effect of ion energy and dose on the positioning of 2D-arrays of Si nanocrystals ion beam synthesized in thin SiO₂ layers", Material Science & Engineering B, 101, 204-/207 (2003)
- 39. C. Bonafos, M. Carrada, N. Cherkashin, H. Coffin, D. Chassaing, G. Ben Assayag, A. Claverie, T. Müller, K. H. Heinig, M. Perego, M. Fanciulli, P. Dimitrakis, and P. Normand, "Manipulation of two-dimensional arrays of Si nanocrystals embedded in thin SiO₂ layers by low energy ion implantation", J. Appl. Phys. 95, 5696-5702 (2004)
- 40. C. Bonafos, N. Cherkashin, M. Carrada, H. Coffin, G. Ben Assayag, S. Schamm, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Perego, M. Fanciulli, T. Muller, K.H.

Heinig, A. Argawal, and A. Claverie, "Manipulation of 2D Arrays of Si Nanocrystals by Ultra-Low-Energy Ion Beam-Synthesis for Nonvolatile Memories Applications", in Materials and Processes for Nonvolatile Memories, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA, 2005), D5.2.

- N. Cherkashin, C. Bonafos, H. Coffin, M. Carrada, S. Schamm, G. Ben Assayag, D. Chassaing, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Perego, M. Fanciulli, T. Muller, K. H. Heinig, A. Claverie, "Fabrication of nanocrystal memories by ultra low energy ion implantation", physica status solidi (c), 2,1907-1911 (2005)
- 42 M. Perego, S. Ferrari, M. Fanciulli, G. Ben Assayag, C. Bonafos, M. Carrada, and A. Claverie, "Detection and characterization of silicon nanocrystals embedded in thin oxide layers", J. Appl. Phys. 95, 257-262 (2004)
- P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, P. Normand, D. Skarlatos, D. Tsoukalas, K. Beltsios, A. Claverie, G. Benassayag, C. Bonafos, D. Chassaing, V. Soncini, "MOS Memory Structures by Very-Low Energy Implantated Si in thin SiO₂", Material Science & Engineering B, 101, 14-18 (2003)
- R. Sorge, "Double-sweep LF-CV technique for generation rate determination in MOS capacitors", Solid-State Electronics, 38, 1479-1484 (1995)
- 45. E.H. Nicollian, A. Goetzberger, "MOS conductance technique for measuring surface state parameters", Appl. Phys. Lett. 7, 216-219 (1965)
- S. Kar, S. Varma, "Determination of silicon-silicon dioxide interface state properties from admittance measurement under illumination", J. Appl. Phys. 58, 4256-4266 (1985)
- S. Morita, A. Shinozaki, Y. Morita, K. Nishimura, T. Okazaki, S. Urabe, M. Morita, "Tunneling Current through Ultrathin Silicon Dioxide Films under Light Exposure", Jpn. J. Appl. Phys. 43, 7857–7860 (2004)
- T. Maeda, E. Suzuki, I. Sakata, M. Yamanaka, K. Ishii, "Electrical properties of Si nanocrystals embedded in an ultrathin oxide", Nanotechnology 10, 127– 131(1999)
- 49. V. Ioannou-Sougleridis, A.G. Nassiopoulou, "Investigation of charging phenomena in silicon nanocrystal metal–oxide–semiconductor capacitors using ramp current–voltage measurements", J. Appl. Phys. 943, 4084–4087 (2003)

- 50. D. Stievenard, X. Letartre, M. Lannoo, "Defect-assisted resonant tunneling: A theoretical model", Appl. Phys. Lett. 61, 1582-1584 (1992)
- Y. Ishikawa, M. Kosugi, T. Tsuchiya, M. Tabe, "Concentration of Electric Field near Si Dot/Thermally-Grown SiO₂ Interface", Jpn. J. Appl. Phys. 40, 1866–1869 (2001)
- S. Tiwari, J.A. Wahl, H. Silva, F. Rana, J.J. Welser, "Small silicon memories: confinement, single-electron, and interface state considerations", Appl. Phys. A 71, 403–414 (2000)
- 53. Y. Ishikawa, M. Kosugi, M. Kumezawa, T. Tsuchiya, M. Tabe, "Capacitance– voltage study of single-crystalline Si dots on ultrathin buried SiO₂ formed by nanometer-scale local oxidation", Thin Solid Films, 369, 69-72 (2000)
- 54. S. Miyazaki, T. Shibaguchi, M. Ikeda, "Characterization of Electronic Charged States of Silicon Nanocrystals as a Floating Gate in MOS Structures", in Materials and Processes for Nonvolatile Memories, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA, 2005), D5.9
- Z. Yu, M. Aceves, J. Carrillo, F. Flores, "Single electron charging in Si nanocrystals embedded in silicon-rich oxide", Nanotechnology 14, 959-964 (2003)
- Z Zhang, M Zhao and Q Jiang, "Melting temperatures of semiconductor nanocrystals in the mesoscopic size range", Semicond. Sci. Technol. 16, L33– L35 (2001)
- 57. P. Normand, E. Kapetanakis, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas, K. Beltsios, C. Bonafos, G. Benassayag, A. Claverie, V. Soncini, A. Agarwal, M. Ameen, M.Perego, M.Fanciulli (invited), "Nanocrystals manufacturing by ultra-low-energy ion-beam-synthesis for nonvolatile memory applications", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 216, 228 (2004)
- 58. P. Normand, P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, D. Skarlatos, K. Beltsios, D. Tsoukalas, C. Bonafos, H. Coffin, G. Benassayag, A Claverie, V. Soncini, A. Agarwal, Ch. Soh, M. Ameen, "Processing issues in silicon nanocrystal manufacturing by ultra-low-energy ion-beam-synthesis for non-volatile memory applications", Microelectronic Engineering, 73-74, 730-735 (2004)
3 Βελτιστοποίηση των συνθηκών και των παραμέτρων της εμφύτευσης ιόντων πυριτίου πολύ χαμηλής ενέργειας σε λεπτά υμένια διοξειδίου του πυριτίου

Ο σχηματισμός νανοκρυστάλλων πυριτίου με την χρήση βιομηχανικού εμφυτευτή χαμηλής ενέργειας ήταν ένα σημαντικό βήμα εξέλιζης στην όλη ερευνητική προσπάθεια και αποτέλεσε ένα στάδιο βελτιστοποίησης της δομής. Ο μεγάλος βαθμός ελέγχου της διαδικασίας εμφύτευσης απέτρεψε την επίδραση απροσδιόριστων παραγόντων που επηρεάζουν την σύνθεση των νανοκρυσταλλικών δομών πυριτίου και την γενικότερη λειτουργία των διατάξεων μνήμης. Είναι αξιομνημόνευτο ότι κατά την διάρκεια της εμφύτευσης σε βιομηχανικό εμφυτευτή ελέγχονται περισσότερες από 50 παράμετροι. Επιπλέον, ήταν εφικτό να δοκιμαστούν νέες εμφυτεύσεις σε λεπτότερα από 10nm οζείδια ώστε να βρούμε πραγματικά τα βέλτιστα όρια στα οποία έπρεπε να επικεντρωθούν και να συνεχιστούν οι ερευνητικές προσπάθειες με στόχο την υλοποίηση μη πτητικών μνημών νανοκρυσταλλιτών πυριτίου.

3.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των εμφυτεύσεων στον εργαστηριακό ιοντικό εμφυτευτή χαμηλών ενεργειών του CEMES/CNRS, σχεδιάσθηκαν και υλοποιήθηκαν σε βιομηχανικό εμφυτευτή της κατασκευάστριας εταιρίας ιοντικών εμφυτευτών Axcelis σειρά πειραμάτων τα οποία αποτέλεσαν την αφετηρία για κατασκευή των νέων βελτιστοποιημένων δομών MOS με νκ-Si.

Η εταιρία Axcelis ενδιαφέρθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων εμφύτευσης σε χαμηλή ενέργεια λόγω της υφιστάμενης συνεργασίας της με την STMicroelectronics. Έτσι η Axcelis προσπάθησε η ίδια να βελτιστοποιήσει πρώτα όλες τις παραμέτρους εμφύτευσης και στην συνέχεια να δώσει όλα τα στοιχεία στην STMicroelectronics. Ως παράδειγμα αναφέρουμε την βελτιστοποίηση στην σάρωση της δέσμης των εμφυτευόμενων ιόντων για την αποφυγή της επιμόλυνσης του δισκίου από άτομα Βορίου. Η συμμετοχή της στα πειράματα ήταν καθοριστικής σημασίας καθώς εξασφαλίσθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες μελέτης των δυνατοτήτων της τεχνικής ULE-IBS και η αντίστοιχη μεταφορά τεχνογνωσίας στην STMicroelectronics.

Η νέα σειρά πειραμάτων κάλυπτε όλες εκείνες τις συνθήκες εμφύτευσης οι οποίες έχουν ενδιαφέρον για την μελέτη του σχηματισμού των νκ-Si, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο CEMES/CNRS. Επίσης, όπως είδαμε μέχρι τώρα η ανόπτηση των εμφυτευμένων οξειδίων σε θερμοκρασία 1050°C προκαλεί ενδιαφέροντα φαινόμενα για μελέτη (π.χ. αύξηση του ποσοστού ατόμων που συμμετέχουν στους νκ-Si και του μεγέθους των νκ-Si) αλλά είναι αρκετά υψηλή για τις διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Επομένως, στα πειράματα που ακολούθησαν η θερμική ανόπτηση έγινε στους 950°C σε αδρανές περιβάλλον N₂ για 30min.

3.2 Η επίδραση των παραμέτρων της εμφύτευσης ιόντων Si και της θερμοκρασίας ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης

Για την μελέτη του ρόλου που διαδραματίζουν οι παράμετροι της εμφύτευσης στον σχηματισμό των νκ-Si χρησιμοποιήσαμε θερμικά οξείδια πύλης πάχους 10nm τα οποία μας προμήθευσε η STMicroelectronics. Στην συνέχεια τα δισκία αυτά στάλθηκαν στην Axcelis η οποία ανέλαβε να υλοποιήσει τις ιοντικές εμφυτεύσεις οι

101

οποίες μας ενδιέφεραν για την μελέτη της σύνθεσης των νκ-Si και οι οποίες συνοψίζονται στον πίνακα 3.1 που ακολουθεί.

1×10¹⁶ 2×10¹⁶ 1.5×10¹⁶ Δόση (Si⁺cm⁻²) 0.5×10¹⁶ Ενέργεια (keV) X1011 X1021 X10413 X1031 1 1.5 X10513 X10713 X10613 ____ 2 X10813 X10913 X101013

Πίνακας 3.1 Οι συνθήκες εμφύτευσης που μελετήθηκαν για οξείδια αρχικού πάχους 10nm και οι κωδικοί των αντίστοιχων δειγμάτων.

Τα δισκία με τα εμφυτευμένα οξείδια στην συνέχεια παρελήφθησαν από το ΙΜΗΑ όπου και κατασκευάσθηκαν πυκνωτές MOS με μέταλλο πύλης Al ύστερα από το απαραίτητο στάδιο θερμικής ανόπτησης στους 950°C σε N₂ για 30min. Επίσης, μετά από την θερμική ανόπτηση που έγινε σε κάθε μια συνθήκη κρατήθηκαν δείγματα για μελέτες TEM/EFTEM και ToF-SIMS. Για τον πλήρη έλεγχο των διαδικασιών, κατασκευάσθηκαν επιπλέον πυκνωτές MOS και σε οξείδια αναφοράς τα οποία δεν είχαν εμφυτευτεί αλλά είχαν υποστεί την ίδια θερμική ανόπτηση με τα υπόλοιπα που μελετήθηκαν. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι σε κανένα από τα δείγματα που μελετήθηκαν δεν τοποθετήθηκε επιπρόσθετο οξείδιο TEOS.

Στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων για την επίδραση της ενέργειας και της δόσης.

3.2.1 Η επίδραση της ενέργειας εμφύτευσης

Ο ρόλος της ενέργειας κατά την εμφύτευση ιόντων Si σε λεπτά στρώματα σχετίζεται άμεσα μόνον με το βάθος διείσδυσης των ιόντων και την θέση μεγίστου της κατανομής των εμφυτευμένων ιόντων. Όμως μια σειρά από δευτερογενή φαινόμενα όπως η ανάμειξη των συγκεντρώσεων των εμφυτευμένων ιόντων με αυτή των οπισθοσκεδασμένων ιόντων από την διεπιφάνεια Si/SiO₂ έχει ως αποτέλεσμα την τροποποίηση του μηχανισμού σχηματισμού των νκ-Si. Φαινόμενα ανάμειξης των δύο κατανομών ατόμων Si έχουμε στην περίπτωση εμφύτευσης 2keV σε 10nm [1]. Είναι προφανές ότι όσο το πάχος του εμφυτευμένου οξειδίου ελαττώνεται, μειώνεται αντίστοιχα και η ενέργεια στην οποία έχουμε το φαινόμενο της ανάμειξης.

Τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού των πυκνωτών MOS που κατασκευάσαμε για τα δείγματα που περιγράφονται στον πίνακα 3.1 συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα των δειγμάτων του CEMES/CNRS είναι αρκετά διαφορετικά, ιδιαίτερα σε ότι αφορά την ποιότητα του οξειδίου μετά την εμφύτευση και την θερμική ανόπτηση. Στο σχήμα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επίδραση της ενέργειας στις σημαντικότερες παραμέτρους των διατάξεών που μελετήσαμε.



Σχήμα 3.1 Συγκεντρωτικά διαγράμματα εξάρτησης των κυριοτέρων παραμέτρων από την δόση και την ενέργεια εμφύτευσης: (α) πάχος οξειδίου, (β) μέση συγκέντρωση προσμίζεων υποστρώματος, (γ) D_{it} για ενέργεια $E_g/2$ και (δ) τυπικές κατανομές της συγκέντρωσης των διεπιφανειακών καταστάσεων D_{it} στο ενεργειακό χάσμα του Si, όπως προέκυψαν από μετρήσεις σε πυκνωτές MOS σε εμφυτευμένα οξείδια.

Από το σχήμα 3.1α γίνεται φανερό ότι η διόγκωση του εμφυτευμένου οξειδίου (oxide swelling) για κάθε δόση που εμφυτεύουμε μειώνεται όσο η ενέργεια εμφύτευσης αυξάνει. Αντίθετα, η μέση συγκέντρωση προσμίξεων αποδεκτών, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1β παραμένει σχεδόν σταθερή, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνει ότι μια από τις κυριότερες αιτίες επιμόλυνσης των δισκίων με βόριο, που είναι η ενέργεια των ιόντων της δέσμης εμφύτευσης, έχει περιοριστεί δραστικά. Τέλος, η συγκέντρωση των διεπιφανειακών καταστάσεων στο μέσο του ενεργειακού

χάσματος ($\psi_s = \varphi_F$) φαίνεται να μην επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της ενέργειας εμφύτευσης και να κυμαίνεται στα γενικά αποδεκτά επίπεδα, εκτός ίσως από την ενέργεια lkeV όπου παρατηρείται μια μικρή διαφοροποίηση. Τυπικό παράδειγμα για την μεταβολή της κατανομής των προσμίξεων των διεπιφανειακών καταστάσεων παρουσιάζεται στο σχήμα 3.1δ. Πρέπει εδώ να τονίσουμε την σχετικά χαμηλή συγκέντρωση D_{it} που είχαν τα δείγματα που εξετάσθηκαν. Στην περίπτωση των εμφυτευμένων οξειδίων θα πρέπει να έχουμε υπόψη μας τον ρόλο της υγρασίας η οποία διεισδύει σε αυτά από την στιγμή που εξέρχονται του εμφυτευτή [2]. Η διάσπαση των μορίων H₂O στην υψηλή θερμοκρασία ανόπτησης που υπόκεινται τα δείγματα έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση μεγάλης ποσότητας ατομικού Η το οποίο ουδετεροποιεί τους ακόρεστους δεσμούς Si στην διεπιφάνεια Si/SiO₂.

3.2.2 Φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου

Αναλυτικά, τυπικές χαρακτηριστικές C-V καθώς και οι μεταβολές της τάσης V_{FB} λόγω της παγίδευσης ηλεκτρονίων ή οπών στους νκ-Si ή/και σε ατέλειες του οξειδίου παρουσιάζονται στα σχήματα 3.2 και 3.3 αντίστοιχα. Ειδικά για τα διαγράμματα του σχήματος 3.3 πρέπει να πούμε ότι σε αυτά παρουσιάζουμε την μεταβολή της κανονικοποιημένης τάσης V_{FB} ως προς την τιμή της όπου έχουμε μηδενική παγίδευση φορτίου, V_{FB0}. Με τον τρόπο αυτό παρουσιάζουμε τις ολισθήσεις εξαιτίας της αποθήκευσης των ηλεκτρονίων ή των οπών ανεξάρτητα από την αρχική τιμή της τάσης V_{FB0} , η οποία διαφέρει από δείγμα σε δείγμα κυρίως λόγω της διαφοράς στο πάχος του οξειδίου μετά την εμφύτευση και τις μικροδιακυμάνσεις της συγκέντρωσης των προσμίξεων. Παρατηρούμε λοιπόν ότι για ενέργειες 1 και 1.5keV η φόρτιση των νκ-Si γίνεται από το μέταλλο της πύλης. Δηλαδή, κατά την ορθή φορά σάρωσης της τάσης (Inv-to-Acc,) έχουμε αποπαγίδευση ηλεκτρονίων από τους vk-Si στο ηλεκτρόδιο της πύλης, ενώ κατά από την αντίθετη φορά έχουμε την παγίδευση ηλεκτρονίων που εγχέονται από το μέταλλο της πύλης προς τους νκ-Si. Η παρατήρηση αυτή ισχύει ανεξάρτητα από την δόση που εμφυτεύουμε. Η αιτία για αυτή την συμπεριφορά βρίσκεται ακριβώς όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων του εργαστηριακού εμφυτευτή του CEMES/CNRS, στο γεγονός ότι το επίπεδο των νκ-Si σχηματίζεται σε μικρή απόσταση από την πύλη, με αποτέλεσμα το στρώμα οξειδίου που απομονώνει τους νκ-Si από την πύλη (δηλ. το CO) να είναι λεπτότερο από το οξείδιο που παρεμβάλλεται ανάμεσα στους νκ-Si και στο υπόστρωμα (δηλ. το TO).



Σχήμα 3.2 Τυπικές C-V χαρακτηριστικές (1MHz) πυκνωτών MOS με οξείδιο εμφυτευμένο σε διαφορετικές ενέργειες με δόσεις (α) 1×10¹⁶, (β) 1.5×10¹⁶ και (γ) 2×10¹⁶ Si⁺ cm⁻².

Σχήμα 3.3 Διαγράμματα της ολίσθησης της κανονικοποιημένης τάσης V_{FB} ανάλογα με την ενέργεια εμφύτευσης που προέκυψαν από ανάλυση των χαρακτηριστικών του σχ. 3.2.

Στα σχήματα 3.4α και β παρουσιάζονται οι μηχανισμοί ανταλλαγής φορτίων των νκ-Si με το ηλεκτρόδιο τη πύλης. Φόρτιση των νκ-Si από το υπόστρωμα παρατηρήθηκε μόνο για την περίπτωση όπου η εμφύτευση έγινε στα 2keV. Δηλαδή στην περίπτωση όπου οι νκ-Si βρίσκονται πλησιέστερα στο υπόστρωμα. Στην περίπτωση αυτή οι μηχανισμοί έγχυσης ηλεκτρικών φορέων από και προς το υπόστρωμα Si παρουσιάζονται στα σχήματα 3.4γ και δ. Φυσικά, στην περίπτωση ανταλλαγής φορέων ανάμεσα στους νκ-Si και το υπόστρωμα, η πιθανότητα αποθήκευσης οπών είναι αρκετά σημαντική. Ο μηχανισμός αυτός είναι σχεδόν αδύνατο να εμφανισθεί στην περίπτωση των σχ.3.4α και β, λόγω της μεταλλικής φύσης του ηλεκτροδίου της πύλης. Η παρατήρηση της ανταλλαγής φορτίων με το υπόστρωμα αποτελεί την καλύτερη επιβεβαίωση της κεντρικής ιδέας της ιοντικής σύνθεσης, δηλ. ότι είναι δυνατό να μεταβληθεί η θέση του στρώματος των νκ μέσα το οξείδιο με την κατάλληλη αλλαγή των παραμέτρων της εμφύτευσης [3].



Σχήμα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση της ανταλλαγής φορτίου μεταξύ των νκ-Si και ηλεκτροδίου πύλης (1keV, 1.5keV) για πόλωση στη (α) συσσώρευση και (β) αναστροφή. Στα διαγράμματα (γ) και (δ) παρουσιάζονται οι αντίστοιχες περιπτώσεις (2keV) για ανταλλαγή φορτίου ανάμεσα στους νκ-Si και το υπόστρωμα (p-Si).

Όπως φαίνεται από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα η διαφορά ανάμεσα στα δείγματα που εμφυτεύτηκαν στην Axcelis και σε εκείνα του CEMES/CNRS είναι μεγάλη. Στα δείγματα του εργαστηριακού εμφυτευτή δεν ήταν δυνατό να παρατηρηθεί παγίδευση φορτίων, όπως παρουσιάζεται τώρα στα σχήματα 3.2 και 3.3. Η έλλειψη δυνατότητας ουδετεροποίησης φορτίου (charge neutralization) όσο και η έλλειψη μονοενεργειακής δέσμης (energy contamination) ιόντων κατά την εμφύτευση στον εργαστηριακό εμφυτευτή του CEMES/CNRS είναι στοιχεία που προκαλούσαν μεγάλη καταστροφή των στρωμάτων ΤΟ και CO, μη δυνάμενη να αποκατασταθεί με την διαδικασία θερμικής ανόπτησης που ακολουθήθηκε. Επομένως, με την χρήση του βιομηχανικού εμφυτευτή είναι εφικτός ο σχηματισμός νκ-Si χωρίς την ταυτόχρονη καταστροφή των στρωμάτων ΤΟ και CO.

Από τα αποτελέσματα του σχήματος 3.5 προκύπτει ότι οι εμφυτεύσεις με ενέργεια 1keV προσφέρουν το μεγαλύτερο παράθυρο μνήμης ενώ οι εμφυτεύσεις με 1.5keV το μικρότερο. Σε κάθε περίπτωση όμως η έγχυση των φορέων πραγματοποιείται από το ηλεκτρόδιο της πύλης. Ταυτόχρονα, η αποθήκευση φορτίου όπως προκύπτει από την αντίστοιχη ολίσθηση της τάσης V_{FB} είναι σημαντική για τα δείγματα των 2keV και μάλιστα στην περίπτωση αυτή η έγχυση των φορέων γίνεται από το υπόστρωμα. Αυτό το αποτέλεσμα αποτελεί σαφή ένδειξη ότι το πάχος του αυτοσχηματιζόμενου στρώματος ΤΟ για ενέργειες μικρότερες από 2keV καθιστά απαγορευτική την φόρτιση των νκ-Si από το υπόστρωμα. Προκειμένου όμως να διατηρηθεί η ενέργεια εμφύτευσης στην περιοχή του 1keV και ταυτόχρονα να επιτύχουμε ελεγχόμενη φόρτιση από το υπόστρωμα πυριτίου είναι απαραίτητο να ελαττωθεί το πάχος του αρχικού στρώματος οξειδίου (<10nm) στο οποίο πραγματοποιούνται οι εμφυτεύσεις. Επομένως, θα πρέπει να διερευνηθεί η επίδραση του αρχικού πάχους οξειδίου στον σχηματισμό του επιπέδου των νκ-Si και στα χαρακτηριστικά των αυτοσγηματιζόμενων στρωμάτων ΤΟ και CO τα οποία επηρεάζουν άμεσα τον μηχανισμό έγχυσης των ηλεκτρικών φορέων.

Τέλος, για πληρότητα παρουσιάζουμε τις κατανομές της συγκέντρωσης των προσμίξεων στο υπόστρωμα για κάθε ενέργεια και δόση εμφύτευσης που μελετήθηκε. Στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται μόνο τα αποτελέσματα στην περιοχή $0.1W_{max} - 0.9W_{max}$, (W_{max} είναι το μέγιστο εύρος της περιοχής απογύμνωσης) στην οποία έχουμε την μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς μας. Παρατηρούμε, μόνο μικροδιακυμάνσεις της κατανομής των προσμίξεων με την ενέργεια σε σχέση με το δείγμα αναφοράς που δεν έχει εμφυτευτεί.

107







Σχήμα 3.5 Παράθυρα μνήμης για ενέργειες εμφύτευσης 1keV, 1.5keV και 2keV με παράμετρο τις δόσεις εμφύτευσης (α) 1×10^{16} Si⁺ cm⁻², (β) 1.5×10^{16} Si⁺ cm⁻² και (γ) 2×10^{16} Si⁺ cm⁻².



Σχήμα 3.6 Κατανομές της συγκέντρωσης προσμίζεων του υποστρώματος για όλες τις ενέργειες εμφύτευσης που δοκιμάστηκαν σε δόσεις (α) 1×10^{16} Si⁺ cm⁻², (β) 1.5×10^{16} Si⁺ cm⁻² και (γ) 2×10^{16} Si⁺ cm⁻². Για σύγκριση παρουσιάζουμε και την κατανομή στο δείγμα αναφοράς (χωρίς εμφύτευση). Τα φαινόμενα επιμόλυνσης βορίου είναι ανύπαρκτα.

3.2.3 Η επίδραση της δόσης εμφύτευσης στα φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου

Κατ' αναλογία με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της επίδρασης της ενέργειας εμφύτευσης στα φαινόμενα μνήμης, στα σχήματα 3.7 και 3.8 παρουσιάζουμε τις γαρακτηριστικές C-V (με κυκλική σάρωση τάσης) και τις αντίστοιχες κανονικοποιημένες ολισθήσεις των τάσεων V_{FB}. Είναι σαφές ότι για ενέργεια εμφύτευσης 1.5keV με καμία από τις δόσεις εμφυτευμένων ιόντων που εξετάσθηκαν δεν επιτεύχθηκε αξιοσημείωτη αποθήκευση φορτίου (σχήματα 3.7β, 3.8β και 3.9β). Αντίθετα, η δόση επηρεάζει περισσότερο τις περιπτώσεις όπου οι εμφυτεύσεις γίνονται με ενέργειες 1 και 2keV. Μάλιστα, για την εμφύτευση με την μεγαλύτερη ενέργεια, η ανταλλαγή φορέων γίνεται μεταξύ των νκ-Si και του υποστρώματος ανεξάρτητα από την δόση. Όμως, η αποθήκευση φορτίου στους νκ-Si φαίνεται να εξαφανίζεται (ιδιαίτερα για τα ηλεκτρόνια) στην περίπτωση όπου έχουμε εμφύτευση με την μεγαλύτερη δόση. Το γεγονός αυτό εξηγείται εύκολα σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των θεωρητικών προσομοιώσεων όπου (§2.3) είδαμε ότι για δόσεις μεγαλύτερες από $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ έχουμε των σχηματισμό μεγάλων νησίδων Si σε μικρή απόσταση μεταξύ τους (σχεδόν ενώνονται δρώντας ουσιαστικά σαν μια ενιαία αιωρούμενη πύλη) ώστε οι φορείς με απευθείας φαινόμενο σήραγγας να μεταναστεύουν από την μια νησίδα στην άλλη. Συνεπώς το αποθηκευμένο φορτίο στις νησίδες αυτές μπορεί να αποθηκεύεται αλλά εύκολα απομακρύνεται εκτός της περιοχής του πυκνωτή MOS.

Γενικό χαρακτηριστικό των αποτελεσμάτων των σχημάτων 3.8 και 3.9 είναι ότι για κάθε ενέργεια εμφύτευσης αύξηση της δόσης, από 0.5×10^{16} έως 2×10^{16} Si⁺cm⁻², ευνοεί την φόρτιση των νκ-Si σε μικρότερα ηλεκτρικά πεδία. Επιτυγχάνουμε δηλαδή την ίδια ολίσθηση της τάσης V_{FB} με μικρότερη τάση πόλωσης. Εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση της εμφύτευσης σε ενέργεια 1.5keV. Η ακριβής ερμηνεία για την συμπεριφορά αυτή της δόσης και του πεδίου φόρτισης των νκ-Si θα δοθεί σε επόμενο σημείο της παραγράφου αυτής όπου θα εξετάσουμε χαρακτηριστικές αγωγιμότητας *J-V* των διατάξεων πυκνωτή MOS που μελετήθηκαν. Και εδώ παρατηρούμε ότι το παράθυρο μνήμης ελαττώνεται για την περίπτωση της μεγαλύτερης δόσης εμφύτευσης. Η ερμηνεία είναι η ίδια που δόθηκε στην περίπτωση των 2keV, δηλαδή ο σχηματισμός νησίδων Si ή εκτεταμένων ζωνών πλούσιων σε Si μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η προσωρινή αποθήκευση των φορτίων καθώς στην συνέχεια

109

απομακρύνονται από την περιοχή ελέγχου του πυκνωτή λόγω της έλλειψης αμοιβαίας απομόνωσης τους.



Σχήμα 3.7 Τυπικές C-V χαρακτηριστικές (1MHz) πυκνωτών MOS με οξείδιο εμφυτευμένο σε διαφορετικές δόσεις με ενέργειες (α) 1keV, (β) 1.5keV και (γ) 2keV.

Σχήμα 3.8 Διαγράμματα της ολίσθησης της κανονικοποιημένης τάσης V_{FB} ανάλογα με την δόση εμφύτευσης που προέκυψαν από ανάλυση των χαρακτηριστικών του σχήματος 3.7.





Σχήμα 3.9 Παράθυρα μνήμης για δόσεις εμφύτευσης 1×10^{16} Si⁺ cm⁻², 1.5×10^{16} Si⁺ cm⁻² και 2×10^{16} Si⁺ cm⁻² εμφύτευσης και με παράμετρο τις ενέργειες εμφύτευσης (a) 1keV, (β) 1.5keV και (γ) 2keV.

3.2.4 Μελέτη της επίδρασης των παραμέτρων της εμφύτευσης με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονικής δέσμης διέλευσης

Avaλύσεις εικόνων XTEM (σχ. 3.10) που έγιναν στα δείγματα με ενέργεια εμφύτευσης 1keV μας επέτρεψαν να μετρήσουμε το πάχος του στρώματος των νκ-Si καθώς και τα πάχη των TO και CO. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2. Παρατηρούμε ότι έχουμε μια πολύ σημαντική αύξηση (~1nm) στο μέγεθος των νκ-Si καθώς η δόση αυξάνεται από 1×10^{16} σε 2×10^{16} Si⁺cm⁻². Επιπλέον αναλύσεις με EFTEM μας επέτρεψαν να προσδιορίσουμε με μεγάλη ακρίβεια τα χαρακτηριστικά των νκ-Si. Αποτελέσματα των αναλύσεων EFTEM παρουσιάζονται στο σχήμα 3.11 που ακολουθεί. Στην περίπτωση 0.5×10^{16} Si⁺cm⁻² παρατηρούμε ότι στην εικόνα EFTEM (σχ.3.11α) δεν διακρίνονται νκ σε ολόκληρο το δείγμα και συνεπώς στην περίπτωση αυτή η υστέρηση που παρατηρείται σχετίζεται με την ύπαρξη της περίσσειας ατόμων πυριτίου εντός του εμφυτευμένου SiO₂. Αντίθετα, στην περίπτωση που έχουμε εμφυτεύσει 1×10^{16} Si⁺cm⁻² στην εικόνα EFTEM (σχ.3.11β) διακρίνονται πολύ καλά σχηματισμένοι σχεδόν σφαιρικοί νκ-Si των οποίων η πυκνότητα μετρήθηκε και βρέθηκε 3.3×10^{12} vκ-Si/cm².

11,2 nm	12,5nm ▼		and the second second	15,5nm
11 2 nm	12,5nm	2,2 nm	\$ 3,1 nm	

Σχήμα 3.10 Εικόνες ΧΤΕΜ που ελήφθησαν με ελαφρώς μη-εστιασμένη δέσμη, ώστε να φανεί η ακριβής θέση και το πάχος της ζώνης των νκ-Si, για την περίπτωση οξειδίων 10nm εμφυτευμένων σε ενέργεια 1keV με (α) 0.5×10^{16} , (β) 1×10^{16} και (γ) 2×10^{16} Si⁺cm⁻² και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε περιβάλλον N₂.

Πίνακας 3.2 Αποτελέσματα αναλύσεων ΧΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά

Δόση (Si⁺cm⁻²)	Συνολικό πάχος εμφυτευμένου SiO₂ (nm)	Πάχος ΤΟ (nm)	Πάχος στρώματος νκ / Μέση διάμε- τρος νκ (nm)	Πάχος CO (nm)
0.5×10 ¹⁶	11.1	-	-	-
1×10 ¹⁶	12.5	7	2.2	3,3
2×10 ¹⁶	14.5	7.8	3.1	3.2

των εμφυτευμένων οξειδίων 10nm



Σχήμα 3.11 Εικόνες EFTEM οξειδίων πάχους 10nm εμφυτευμένων σε ενέργεια 1keV με (α) 0.5×10^{16} , (β) 1×10^{16} και (γ) $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε περιβάλλον N₂.

Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζει η εικόνα EFTEM για την περίπτωση της εμφύτευσης με δόση 2×10^{16} Si⁺cm⁻² (σχ.3.11γ). Σε αυτήν γίνεται σαφές ότι έχουμε περάσει στο στάδιο της συνένωσης των νκ-Si και για αυτό το λόγο παρατηρούμε αντί για σχεδόν σφαιρικούς νκ-Si που είχαμε στην περίπτωσης της δόσης 1×10^{16} Si⁺cm⁻² (σχ.3.11β), μεγάλες νησίδες Si ακανόνιστου σχήματος (σχ.3.11γ). Συγκε-

ντρωτικά, τυπικά αποτελέσματα των μετρήσεων και αναλύσεων των εικόνων EFTEM για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 που ακολουθεί.

Δόση (Si ⁺ cm ⁻²)	1×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶	
Παράμετρος			
Μεγάλος άξονας (nm)	2.7 ± 0.3	9.3 ± 0.9	
Μικρός άξονας (XTEM,nm)	2.2 ± 0.2	3.1 ± 0.2	
Πυκνότητα (νκ-Si/cm²)	$3.3 \times 10^{12} \pm 7 \times 10^{11}$	$1.6 \times 10^{12} \pm 3 \times 10^{11}$	
Επιφανειακή κάλυψη (%)	15 ± 6	43 ± 17	

Πίνακας 3.3 Αποτελέσματα αναλύσεων ΕΓΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si για διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 3.11

Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την θεωρία για τον σχηματισμό των νκ-Si όπως την περιγράψαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την εξαιρετική ταύτιση που παρατηρήθηκε ανάμεσα στα αποτελέσματα των θεωρητικών προσομοιώσεων και των αναλύσεων ΤΕΜ και ΕΓΤΕΜ [4]. Η μόνη διαφορά που παρατηρήθηκε είναι αυτή του συνολικού πάχους του στρώματος SiO2 μετά την εμφύτευση. Η αιτία της διαφοράς αυτής βρίσκεται στο γεγονός ότι, όπως έχει αποδειχθεί [2], το εμφυτευμένο οξείδιο έχει την τάση να απορροφά εύκολα υγρασία από το περιβάλλον, με αποτέλεσμα μέρος των εμφυτευμένων ατόμων Si να οξειδώνονται σχεδόν αμέσως και πριν το στάδιο της θερμικής ανόπτησης. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις ΧΤΕΜ του πάχους των οξειδίων πριν και μετά την θερμική ανόπτηση και οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 3.12 που ακολουθεί. Τέλος, βρέθηκε επίσης [4] ότι το πάχος του ΤΟ των προσομοιώσεων είναι σε πλήρη συμφωνία με τις μετρήσεις ΤΕΜ. Το τελευταίο αυτό αποτέλεσμα είναι αρκετά εύλογο καθώς περιμένουμε η διάχυση των μορίων H_2O στο SiO_2 σε χαμηλές θερμοκρασίες να είναι μικρή και επιπλέον να παρεμποδίζεται από τη αυξανόμενη συγκέντρωση των εμφυτευμένων ατόμων Si. Επομένως, το στρώμα το οποίο οξειδώνεται περισσότερο λόγω της υγρασίας είναι εκείνο που βρίσκεται πάνω από το στρώμα των νκ-Si, δηλαδή το CO, αφήνοντας το ΤΟ σχεδόν αμετάβλητο. Απόρροια της εντονότερης οξείδωσης του CO λόγω της απορροφημένης από το περιβάλλον υγρασίας, είναι η σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση περίσσειας ατόμων Si στο TO.



Σχήμα 3.12 Εικόνες XTEM (α) για το αρχικό οξείδιο 10nm χωρίς εμφύτευση, (β) αμέσως μετά την εμφύτευση 1keV, 2×10^{16} Si⁺ cm⁻² και (γ) μετά από εμφύτευση και θερμική ανόπτηση στους 950°C, 30min σε N₂.

3.2.5 Μηχανισμοί αγωγιμότητας των εμφυτευμένων οξειδίων πάχους 10nm

Για να διαπιστωθεί αν ισχύει ή όχι η υπόθεση που διατυπώσαμε στο τέλος της προηγούμενης παραγράφου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της πυκνότητας ρεύματος αγωγιμότητας των εμφυτευμένων οξειδίων ύστερα από την θερμική ανόπτηση σε όλους τους πυκνωτές MOS που κατασκευάστηκαν (Πίνακας 3.1). Στο σχήμα 3.13 που ακολουθεί παρουσιάζουμε τις γαρακτηριστικές J-E των διατάξεων αυτών οι οποίες ελήφθησαν στην περιοχή της συσσώρευσης (αρνητικές τάσεις πόλωσης) και στη περιοχή της αναστροφής (θετικές τάσεις πόλωσης). Όλες οι χαρακτηριστικές ελήφθησαν σε πυκνωτές MOS με εμβαδόν ηλεκτροδίου πύλης 10^{-4} cm⁻² και με ρυθμό κλιμάκωσης της τάσης 1V/s. Θεωρητικά η μετρούμενη J-E χαρακτηριστική των πυκνωτών MOS οφείλεται στο ρεύμα που περνάει μέσα από το οξείδιο εξαιτίας του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγας, όπου τα ηλεκτρόνια διαπερνούν τον τριγωνικό φραγμό δυναμικού του SiO2. Ο τριγωνικός φραγμός αρχίζει να εμφανίζεται για πεδία μεγαλύτερα από 6-7MV/cm και συχνά το συναντούμε στην βιβλιογραφία ως ρεύμα ή αγωγιμότητα Fowler-Nordheim (F-N) (Κεφ. 1). Από τα γραφήματα του σχήματος 3.13 είναι φανερό και εδώ ότι όσο μεγαλύτερη είναι η δόση εμφύτευσης τόσο μικρότερο είναι και το ηλεκτρικό πεδίο στο οποίο έχουμε την έναρξη του ρεύματος αγωγιμότητας. Για σύγκριση στα γραφήματα αυτά παρουσιάζουμε τις J-Ε χαρακτηριστικές του δείγματος αναφοράς, δηλαδή ενός οξειδίου πάχους 10nm το οποίο δεν είχε εμφυτευτεί αλλά είχε υποστεί την ίδια θερμική ανόπτηση με τα υπόλοιπα δείγματα. Με τον τρόπο αυτό κάθε φορά μπορούμε να διακρίνουμε την επίδραση της θερμικής ανόπτησης στις ιδιότητες του οξειδίου από εκείνη της εμφύτευσης.



Σχήμα 3.13 Χαρακτηριστικές *J-E* πυκνωτών MOS με οξείδια εμφυτευμένα σε ενέργειες 1, 1.5 και 2keV με δόσεις 0.5×10^{16} , 1×10^{16} και 2×10^{16} Si⁺ cm⁻² και ύστερα από θερμική ανόπτηση στους 950°C, 30min σε N₂: (α), (γ), (ε) έγχυση ηλεκτρονίων από το μέταλλο της πύλης προς το οξείδιο και (β), (δ), (στ) έγχυση ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα προς το οξείδιο.

Η σχέση που προσδιορίζει την πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το οξείδιο στην περίπτωση όπου οι φορείς διαπερνούν τον τριγωνικό φραγμό του οξειδίου δίνεται από την εξίσωση 3.1 [5]:

$$J = A \cdot E_{ox}^2 \exp(-B/E_{ox}) \tag{3.1}$$

όπου¹
$$A = 1.54 \times 10^{-6} \frac{(m_e/m_{ox}^*)}{\Phi_B} [A/V^2]$$
 και $B = 6.83 \times 10^7 \sqrt{(m_{ox}^*/m_e) \cdot \Phi_B^3} [V/cm].$

Επομένως είναι φανερό ότι στο διάγραμμα $\ln(J/E^2) - E^{-1}$ (διάγραμμα F-N) η σχέση 3.1 απεικονίζεται με μία ευθεία, από την τεταγμένη επί την αρχή και την κλίση της οποίας είναι δυνατό να προσδιορισθούν οι σταθερές Α και Β αντίστοιχα και άρα ο φραγμός δυναμικού $Φ_B$. Παλαιότερα πειράματα [6] σε οξείδια που είχαν αναπτυχθεί με εναπόθεση από ατμούς σε χαμηλή πίεσης (LPCVD) και τα οποία ήταν πλούσια σε Si έδειξαν ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση της τιμής του φραγμού Φ_B με το ποσοστό του Si που βρισκόταν σε περίσσεια. Επίσης, σε οξείδια πάχους 50nm εμφυτευμένα με άτομα Si σε ενέργειες 25-50keV παρατηρήθηκε εξάρτηση του φραγμού δυναμικού από την εμφυτευμένη δόση [7] για δόσεις μεγαλύτερες από 10¹⁴Si⁺cm⁻². Είναι προφανές ότι στην περίπτωσή μας το ΤΟ και το CO θα διαθέτουν διαφορετική συγκέντρωση πλεοναζόντων ατόμων Si λόγω της μορφής της κατανομής των εμφυτευμένων ατόμων αλλά και λόγω της επίδρασης της υγρασίας. Η διαφορά αυτή θα πρέπει να αντικατροπτίζεται και στις διαφορετικές τιμές που θα έχουν οι φραγμοί δυναμικού στην περίπτωση έγχυσης ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα, Φ_{BS} (αρνητικές τάσεις πόλωσης) και από το ηλεκτρόδιο πύλης, Φ_{BM} (θετικές τάσεις πόλωσης). Για τον υπολογισμό των φραγμών σχεδιάσαμε τα διαγράμματα F-N για όλες τις χαρακτηριστικές J-E του σχήματος 3.13 και οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 3.14 που ακολουθεί. Στα γραμμικά τμήματα των διαγραμμάτων έχουν χαραχθεί και οι προσαρμοσμένες ευθείες ελαχίστων τετραγώνων προκειμένου να υπολογιστούν οι σταθερές A και B και στη συνέχεια οι φραγμοί Φ_{BS} , Φ_{BM} . Στον υπολογισμό των τιμών των φραγμών δυναμικού $Φ_{BS}$, $Φ_{BM}$ δεχθήκαμε [8] ότι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου στο SiO₂ m_{ax}^* είναι

$$m_{ox}^* = 0.5m_e$$
 (3.2)

¹ Τα σύμβολα E και E_{ax} ορίζονται από την εξίσωση 2.1, είναι ταυτόσημα και χρησιμοποιούνται για δηλώσουν το ηλεκτρικό πεδίο στο οξείδιο του πυκνωτή MOS.

όπου m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου. Στην περίπτωση της μέτρησης της *J-E* του οξειδίου για αρνητικές τάσεις πόλωσης (συσσώρευση) δεχόμαστε [7,9] ότι τα ηλεκτρόνια εγχέονται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πύλης.



Σχήμα 3.14 Διαγράμματα Fowler-Nordheim, όπως προέκυψαν από τις *J-E* χαρακτηριστικές του σχήματος 3.13 για τον υπολογισμό του φραγμού δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται στο οξείδιο (α), (γ), (ε) από το μέταλλο της πύλης και (β), (δ), (στ) από το υπόστρωμα.



Σχήμα 3.15 Διαγράμματα της μεταβολής των φραγμών δυναμικού για την έγχυση ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο Φ_{BM} της πύλης και το υπόστρωμα Φ_{BS} όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα F-N του σχήματος 3.14.

Τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό των φραγμών δυναμικού παρουσιάζονται στο σχήμα 3.15 και είναι τα εξής:

(α) Για την περίπτωση εμφύτευσης σε ενέργεια 1keV οι δύο φραγμοί δυναμικού διαφέρουν αρκετά από τους αντίστοιχους φραγμούς του οξειδίου αναφοράς. Βρέθηκε ότι για δόσεις μέχρι και 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻² ισχύει ότι $\Phi_{BM} < \Phi_{BS}$. Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς το πάχος του CO είναι αρκετά λεπτό ώστε να κυριαρχούν μηχανισμοί αγωγιμότητας, όπως άμεσου φαινομένου σήραγγας (κατά την οποία τα ηλεκτρόνια διαπερνούν τον τετραγωνικό φραγμό του οξειδίου, βλ. Κεφ.1), η αγωγιμότητα μέσω ατελειών κλπ, με αποτέλεσμα την γρήγορη αποθήκευση φορτίων σε χαμηλά ηλεκτρικά πεδία. Η τοπική αύξηση του ηλεκτρικού φορτίου στο οξείδιο έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα του CO με αποτέλεσμα τον υπολογισμό μικρότερου φραγμού δυναμικού (σχήμα 3.15δ). Όταν όμως εμφυτεύσουμε την μέγιστη δόση, μολονότι το πάχος του CO δεν μεταβάλλεται (Πίνακας 3.2), οι φραγμοί είναι σχεδόν ίσοι. Αυτό οφείλεται στο ότι πλέον έχουν δημιουργηθεί μεγάλες νησίδες Si οι οποίες ευκολότερα παγιδεύουν φορείς που εγχέονται από το υπόστρωμα δημιουργώντας ισχυρότερο ηλεκτρικό πεδίο στα άκρα του ΤΟ. (β) Για κάθε άλλη περίπτωση ενέργειας εμφύτευσης 1.5 ή 2keV έχουμε μεγαλύτερο πάχος CO από ότι επιτυγχάνεται με ενέργεια 1keV και ισχύει $Φ_{BM} > Φ_{BS}$, δηλ. η αρχική υπόθεσή αποδεικνύεται σωστή. Αξίζει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι οι φραγμοί δυναμικού που παρουσιάζουμε στα διαγράμματα του σχήματος 3.15 αποτελούν την μέση τιμή από πέντε *J-E* χαρακτηριστικές που μετρήθηκαν σε αντίστοιχες διαφορετικές περιοχές κάθε δείγματος.

Σε παλαιότερες προσπάθειες μοντελοποίησης δομών MNOS [10] γίνεται αναφορά στην εξάρτηση της ειδικής αντίστασης $\rho(\Omega \cdot cm)$ (dielectric resistivity) των πιο γνωστών διηλεκτρικών που χρησιμοποιούνταν για δομές MIS, όπως SiO₂, Si₃N₄ και Al₂O₃. Σύμφωνα με πειραματικά αποτελέσματα για διαφορετικά διηλεκτρικά ολοκληρωμένα σε πυκνωτές MIS βρέθηκε ότι ισχύει η ακόλουθη εμπειρική σχέση

$$\rho = \rho_0 \exp(-\alpha E) \tag{3.3}$$

όπου ρ_0 είναι η ειδική αντίσταση με μηδενικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και α η σταθερά μεταβολής του ηλεκτρικού πεδίου, χαρακτηριστικές παράμετροι και οι δύο για κάθε διηλεκτρικό και οι οποίες εξαρτώνται από το πάχος και την γεωμετρία του ηλεκτροδίου πύλης. Επομένως, αξιοποιώντας τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάσαμε στο σχήμα 3.14, υπολογίστηκαν οι ειδικές αντιστάσεις των οξειδίων (εμφυτευμένων και μη) ύστερα από θερμική ανόπτηση στους 950°C σε N₂ για 30min. Η εξάρτησή της ειδικής αντίστασης από τις παραμέτρους της εμφύτευσης παρουσιάζεται στα γραφήματα του σχήματος 3.16. Παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε επαλήθευση της σχέσης 3.3 επιβεβαιώνοντας και πειραματικά πλέον την εκθετική εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ανεξαρτήτως της πολικότητάς του. Εξαίρεση αποτελούν οι περιπτώσεις των εμφυτεύσεων σε ενέργεια 1keV με δόσεις 0.5 και 1×10^{16} Si⁺cm⁻² όταν εφαρμόζουμε αρνητικές τάσεις στο ηλεκτρόδιο της πύλης (δηλ. όταν έχουμε έγχυση ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο πύλης). Υπάρχει επομένως η δυνατότητα παρακολούθησης της μεταβολής των μονωτικών ιδιοτήτων των εμφυτευμένων οξειδίων χρησιμοποιώντας την χαρακτηριστική σταθερά ρ_0 . Η μεταβολή της ρ_0 σαν συνάρτηση της δόσης εμφύτευσης για όλες τις ενέργειες εμφύτευσης που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται αναλυτικά στα διαγράμματα του σχήματος 3.17. Οι τιμές της ρ_0 για κάθε περίπτωση πόλωσης βρέθηκαν σχεδόν ίδιες (σχ.3.17) και πάρα πολύ

119

κοντά σε αυτές της βιβλιογραφίας [10] για πάχη SiO₂ μεγαλύτερα από 5nm. Μάλιστα, όπως και στην περίπτωση των φραγμών δυναμικού, φαίνεται η διαφορά στην ειδική αντίσταση των στρωμάτων TO και CO.



Σχήμα 3.16 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εκθετική εξάρτιση της ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης των υμενίων SiO₂, εμφυτευμένων και μη, μετά από θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασία 950°C σε N₂ για 30min όπως προέκυψαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα του σχήματος 3.14:(α), (γ) και (ε) για αρνητικές τάσεις πόλωσης και (β), (δ), (στ) για θετικές τάσεις της πύλης.





Σχήμα 3.17 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εξάρτηση της ειδικής αντίστασης με μηδενικό εξωτερικό πεδίο υμενίων οξειδίων αρχικού πάχους 10nm από την πόλωση της πύλης για όλες τις δόσεις και ενέργειες εμφύτευσης που μελετήθηκαν.

Για την περίπτωση της έγχυσης ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα, όπου το πάχος του ΤΟ είναι αρκετά μεγαλύτερο από 5nm, οι τιμές της ρ_0 βρέθηκε ότι είναι κατά τουλάχιστον 5 τάξεις μεγέθους μικρότερες από αυτές του οξειδίου αναφοράς (δηλ. οξείδιο ίδιου πάχους, χωρίς εμφύτευση και έχοντας υποστεί την ίδια θερμική ανόπτηση), όπως φαίνεται στα διαγράμματα του σχήματος 3.17. Η διαφορά αυτή αυξάνει όσο η δόση εμφύτευσης αυξάνει, γεγονός που επιβεβαιώνει και με μακροσκοπικά μεγέθη την αύξηση της «διαφάνειας» των εμφυτευμένων οξειδίων στους ηλεκτρικούς φορείς, ύστερα από την εμφύτευση ατόμων Si και την θερμική κατεργασία στην οποία ακολούθως υπόκεινται. Είναι δε γαρακτηριστικό ότι στην περίπτωση της έγχυσης ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα (θετικές τάσεις πόλωσης στην πύλη) η επικράτηση της εκθετικής εξάρτησης της ρ από το ηλεκτρικό πεδίο E (σχ. 3.16(β), (δ) και (στ)) κυριαρχεί σε χαμηλά πεδία για τις μικρές δόσεις εμφύτευσης και επεκτείνεται σε ακόμη μικρότερα ηλεκτρικά πεδία όσο η δόση μεγαλώνει. Αντίθετα, η ειδική αντίσταση στην περίπτωση έγχυσης ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της πύλης (αρνητικές τάσεις πόλωσης στο ηλεκτρόδιο της πύλης) παραμένει σχεδόν αμετάβλητη από την μεταβολή της δόσης και περίπου ίση με αυτή της βιβλιογραφίας

για οξείδια της τάξης των 2nm. Αυτή η παρατήρηση σημαίνει ότι το CO παρουσιάζει πράγματι υποβαθμισμένα μονωτικά χαρακτηριστικά εξαιτίας του πάχους του, τα οποία ελάχιστα επηρεάζονται από τα πλεονάζοντα άτομα Si. Χωρίς αυτό να αποτελεί άμεση απόδειξη, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι εξαιτίας της ευκολότερης οξείδωσής τους τα πλεονάζοντα άτομα Si έχουν πολύ μικρότερη συγκέντρωση στο CO από ότι στο TO και συνεπώς δεν είναι σε θέση να μεταβάλλουν σημαντικά τις μονωτικές ιδιότητες των εμφυτευμένων οξειδίων. Τέλος, είναι χαρακτηριστικό ότι η επικράτηση της εκθετικής εξάρτησης της ρ από το ηλεκτρικό πεδίο *E* (σχ. 3.16(α), (γ) και (ε)) κυριαρχεί σε υψηλά πεδία για τις μικρές δόσεις εμφύτευσης και επεκτείνεται σε μικρότερα ηλεκτρικά πεδία όσο η δόση μεγαλώνει. Ομοίως, για μια σταθερή δόση παρατηρούμε ότι το εύρος των τιμών του ηλεκτρικού πεδίου στο οποίο ισχύει ρ∝e^{-aE} μετατοπίζεται σε μικρότερα πεδία όσο η ενέργεια εμφύτευσης αυξάνει.

3.3 Η επίδραση του πάχους του αρχικού υμενίου οξειδίου

Η αναλυτική μελέτη των πειραματικών αποτελεσμάτων που περιγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο (§3.2.1) οδήγησε στο συμπέρασμα ότι εάν χρησιμοποιηθούν οξείδια λεπτότερα από 10nm είναι δυνατό, χρησιμοποιώντας πάρα πολύ χαμηλή ενέργεια εμφύτευσης (1keV), να επιτευχθούν ικανοποιητικά παράθυρα μνήμης και τα οποία να προέρχονται από την αποθήκευση φορτίων (ηλεκτρονίων και οπών) λόγω της έγχυσής τους από το υπόστρωμα Si. Η σωστή επιλογή του πάχους του οξειδίου στο οποίο εμφυτεύονται τα άτομα Si είναι καθοριστικής σημασίας για την βέλτιστη λειτουργία της μνήμης όχι μόνο από πλευράς ταχύτητας λειτουργίας και ποσότητας αποθηκευμένου φορτίου αλλά και διατήρησης του φορτίου για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (10χρόνια) καλύπτοντας μια σημαντική παράμετρο που πρέπει να πληρούν οι ηλεκτρονικές διατάξεις μη πτητικών μνημών. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε μια νέα σειρά πειραμάτων στην Axcelis η οποία περιελάμβανε την πραγματοποίηση εμφυτεύσεων σε λεπτότερα οξείδια τα οποία κατασκευάστηκαν από την STMicroelectronics. Ταυτόχρονα όμως για να συμπληρώσουμε την εικόνα αναφορικά με τον ρόλο του πάχους του οξειδίου χρησιμοποιήθηκε και ένα οξείδιο πάχους 11nm. Οι δόσεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ίδιες με αυτές των προηγούμενων πειραμάτων (Πίνακας 3.1) εκτός εκείνης των 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻², η οποία για ενέργεια 1keV δεν θα προσέφερε κάποια ιδιαίτερη πληροφορία στην μελέτη της επίδρασης του αρχικού πάχους του οξειδίου. Τέλος, η

θερμική ανόπτηση μετά την εμφύτευση για τον σχηματισμό των νκ-Si παρέμεινε η ίδια: 950°C σε N₂ για 30min. Η μελέτη έγινε με την χρήση μεθόδων ηλεκτρικού χαρακτηρισμού σε πυκνωτές MOS, ακολουθώντας τις ίδιες διαδικασίες που περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2. Συνολικά οι συνθήκες εμφύτευσης που μελετήθηκαν και τα δείγματα τα οποία κατασκευάσθηκαν αναφέρονται στον πίνακα 3.4 που ακολουθεί.

του αρχικού πάχους του υμενίου οξειδίου στα φαινόμενα μνήμης.				
Δόση (Si ⁺ cm ⁻²)	0.5×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶	

Πίνακας 3.4 Συνθήκες εμφύτευσης Si με ενέργεια 1keV σε νέα οξείδια για την μελέτη επίδρασης

Δόση (Si⁺cm⁻²)	0.5×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶
Πάχος (nm)			
7	X711	X721	X731
9	X911	X921	X931
11	X1111	X1121	X1131

Στα διαγράμματα του σχήματος 3.18 συγκρίνονται τα αποτελέσματα των κυριοτέρων παραμέτρων των διατάξεων MOS του πίνακα 3.4 που μελετήθηκαν. Στο σχήμα 3.18α παρουσιάζεται την επίδραση της δόσης στην διόγκωση των εμφυτευμένων υμενίων SiO₂. Για δόσεις 0.5×10^{16} Si⁺cm⁻² και 1×10^{16} Si⁺cm⁻² η διόγκωση είναι σχεδόν η ίδια για όλα τα πάχη εκτός από τα δείγματα των 7nm, στα οποία παρατηρούμε σημαντική αύξηση του πάχους με την δόση. Στην μεγάλη δόση όμως η διόγκωση είναι ιδιαιτέρως σημαντική για όλα τα υμένια καθώς έχουμε αύξηση του πάχους έως και 1.5 φορές του αρχικού πάχους. Στο σχήμα 3.18β παρουσιάζεται η επίδραση του πάγους στη συγκέντρωση των προσμίζεων τύπου αποδέκτη του υποστρώματος, N_4 (cm⁻³). Εύκολα προκύπτει ότι τα επίπεδα επιμόλυνσης (crosscontamination) του υποστρώματος από άτομα Βορίου είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Εάν είχαμε σημαντική εισαγωγή προσμίζεων μέσα στο οξείδιο κατά την διάρκεια της εμφύτευσης, τότε στην διάρκεια της θερμικής ανόπτηση θα είχαμε διάχυση των ατόμων των προσμίξεων τα οποία θα άλλαζαν την μετρούμενη συγκέντρωση. Η διαφορά που παρατηρούμε στην περίπτωση των 7nm οφείλεται στην αρχική τιμή της συγκέντρωσης προσμίζεων του δισκίου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη του οξειδίου, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την μέτρηση της τιμής της συγκέντρωσης των προσμίξεων στο δείγμα αναφοράς. Τέλος, οι συγκεντρώσεις των διεπιφανειακών καταστάσεων παρατηρούμε ότι κυμαίνονται σε αποδεκτά επίπεδα.

123



Είναι σημαντικό να τονίσουμε στο σημείο αυτό ότι για τον υπολογισμό των διεπιφανειακών καταστάσεων εφαρμόστηκε η μέθοδος Hill-Coleman [11] και όχι η μέθοδος με την *Q-S CV* [12] όπως είχε έγινε μέχρι τώρα. Ο λόγος είναι ότι στις δομές των 7nm οι *Q-S CV* χαρακτηριστικές δεν μπορούσαν να μετρηθούν με ακρίβεια εξαιτίας της φόρτισης των νκ-Si σε μικρά ηλεκτρικά πεδία και του υψηλότερου ρεύματος διαρροής σχετικά με τα υπόλοιπα δείγματα. Προκειμένου να είναι αξιόπιστη η σύγκριση ανάμεσα σε όλα τα δείγματα με διαφορετικά πάχη έπρεπε η μέθοδος υπολογισμού των *D_{it}* να είναι η ίδια. Η μέθοδος Hill-Coleman σε σχέση με την μέθοδο της *Q-S CV* σε όλα τα άλλα δείγματα (9, 10 και 11nm) δίνει ελαφρώς μικρότερες τιμές *D_{it}*. Ο υπολογισμός των διεπιφανειακών καταστάσεων γίνεται από το μέγιστο της *G-V* χαρακτηριστικής υψηλής συχνότητας (Κεφ.1, Παρ.Α) για τάσεις πόλωσης στις οποίες δεν έχουμε αποθήκευση φορτίου (δηλ. υστέρηση).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των φαινομένων μνήμης και αποθήκευσης φορτίου στα δείγματα με τα νέα οξείδια.

3.3.1 Φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου σε οξείδια διαφορετικού πάχους

Στο σχήμα 3.19 παρουσιάζουμε συγκριτικά διαγράμματα C-V χαρακτηριστικών υψηλής συχνότητας (1MHz) και των αντίστοιχων κανονικοποιημένων τάσεων V_{FB} όπως και σε προηγούμενα σχήματα (π.χ. σχήμα 3.8). Αυτό είναι επιβεβλημένο να γίνει διότι οι απόλυτες τιμές δεν είναι δυνατό να συγκριθούν καθώς η μεταβολή κυρίως του πάχους αλλά και της συγκέντρωσης των προσμίξεων προκαλούν την μεταβολή της V_{FB} ανάμεσα στα δείγματα που μελετήθηκαν. Το παράθυρο μνήμης ΔV_{FB} φυσικά παραμένει σταθερό και ανεξάρτητο από το αν υπολογιστεί από τις απόλυτες ή τις κανονικοποιημένες τιμές της τάσης V_{FB}. Από τα αποτελέσματα των σχημάτων 3.19(α), (γ) και (ε) γίνεται εμφανής η μεταβολή του πάχους του οξειδίου ύστερα από κάθε εμφύτευση καθώς επίσης και η προέλευση των φορέων που εγχέονται στους νκ-Si. Έτσι, ενώ για τα 9 και 11nm έχουμε ανταλλαγή φορέων μεταξύ ηλεκτροδίου πύλης και vκ-Si, για τα 7nm η ανταλλαγή των φορέων γίνεται ανάμεσα στο υπόστρωμα και τους νκ-Si για όλες τις δόσεις εμφύτευσης που μελετήθηκαν. Επομένως, γίνεται πλήρης επαλήθευση των αρχικών προβλέψεων που διατυπώθηκαν ύστερα από την ανάλυση των αποτελεσμάτων για τα δείγματα των 10nm. Η πειραματική αυτή επαλήθευση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι από εδώ και στο εξής η ερευνητική προσπάθεια συνεχίζεται χρησιμοποιώντας οξείδια πάχους 7nm. Προφανώς, το φορτίο που αποθηκεύεται στους νκ-Si (σχ. 3.19β, δ και στ) και κατά συνέπεια τα παράθυρα μνήμης εξαρτώνται σημαντικά από την δόση εμφύτευσης που χρησιμοποιήθηκαν, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.20. Το γεγονός ότι στην περίπτωση των οξειδίων των 9 και 11nm επιτυγγάνονται πολύ μεγαλύτερα παράθυρα από ότι στα οξείδια πάχους 7nm δικαιολογείται λόγω της ανταλλαγής φορτίου στις περιπτώσεις των 9 και 11nm με το ηλεκτρόδιο της πύλης. Το ρόλο του CO στις σχέσεις 1.1 και 1.9 παίζει τώρα το ΤΟ, το οποίο είναι έως και 2.5 φορές μεγαλύτερο όπως ακριβώς συμβαίνει και στα παράθυρα μνήμης που μετρήθηκαν (σχήμα 3.20). Επιπλέον, από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο ίδιο σχήμα είναι προφανές ότι αύξηση της δόσης ευνοεί την αποθήκευση φορτίου σε μικρότερα ηλεκτρικά πεδία. Αυτό όπως έχουμε ήδη αναφέρει οφείλεται στην δυνατότητα έγχυσης των ηλεκτρονίων σε χαμηλά ηλεκτρικά πεδία εξαιτίας της αυξημένης αγωγιμότητας του εμφυτευμένου οξειδίου, του μικρότερου φραγμού δυναμικού στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ κλπ.



Σχήμα 3.19 (α), (γ) και (ε): Τυπικά διαγράμματα χαρακτηριστικών *C-V* (1MHz) στα οποία σημειώνεται (στο ένθετο) ο μηχανισμός ανταλλαγής του αποθηκευμένου ηλεκτρικού φορτίου. (β), (δ) και (στ) Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η μεταβολή της τάσης επιπέδων ζωνών ανάλογα με την αρχική τάση και την φορά σάρωσης της *C-V* χαρακτηριστικής.



Στα διαγράμματα του σχήματος 3.21 συγκρίνονται απευθείας τα χαρακτηριστικά αποθήκευσης φορτίου για όλα τα πάχη οξειδίων που έχουμε εμφυτεύσει με ενέργεια lkeV για τις τρεις χαρακτηριστικές δόσεις 0.5×10^{16} Si⁺cm⁻², 1×10^{16} Si⁺cm⁻² και 2×10^{16} Si⁺cm⁻². Για την περίπτωση των 7nm επιτυγχάνονται σχετικά μικρά παράθυρα αλλά με επίτευξη του παραθύρου κορεσμού σε πάρα πολύ μικρά ηλεκτρικά πεδία. Τα αποτελέσματα αυτά είναι χαρακτηριστικά κατάστασης όπου δεν μπορούμε να αποθηκεύσουμε επιπλέον ηλεκτρικά φορτία και να αυξήσουμε το παράθυρο μνήμης διότι τα επιπλέον φορτία που εγχέονται διαρρέουν εύκολα προς την πύλη λόγω του μικρού πάχους του CO. Επομένως, το αμετάβλητο παράθυρο μνήμης εκφράζει την σταθερή κατάσταση (steady state) στην οποία έχει επέλθει η διάταξή που μελετάμε, κατά την οποία η πυκνότητα ρεύματος των φορέων που εγχέονται από το υπόστρωμα προς τους νκ-Si, J_{IN} , ισούται με την πυκνότητα ρεύματος των φορέων που διαφεύγουν, J_{OUT} , από τους νκ-Si προς το ηλεκτρόδιο της πύλης [13]. Δηλαδή $J_{IN}=J_{OUT}$.



Σχήμα 3.21 (α), (γ), (ε): Συγκριτικά διαγράμματα της εξάρτησης της τάσης V_{FB} από την δόση εμφύτευσης για όλα τα οξείδια με διαφορετικό πάχος και (β), (δ), (στ) τα αντίστοιχα παράθυρα μνήμης.

3.3.2 Η «άποψη» της μικροσκοπίας ηλεκτρονικής δέσμης διέλευσης

Οι υποθέσεις αυτές για την λειτουργία των διατάξεων μνήμης με εμφυτευμένο οξείδιο 7nm επαληθεύονται και από τις αναλύσεις TEM. Πράγματι, στο σχήμα 3.22 παρουσιάζουμε για σύγκριση τις εικόνες XTEM από τρία διαφορετικά πάχη οξειδίων εμφυτευμένα με την μέγιστη δόση. Από αυτές προκύπτει ότι το CO στην περίπτωση των 7nm είναι συγκρίσιμο με το πάχος του TO και λίγο μεγαλύτερο από το αντίστοιχο στρώμα CO των δειγμάτων των 9 και 10nm. Τυπικά αποτελέσματα για τις διαστάσεις των στρωμάτων αυτών όπως προέκυψαν από αναλύσεις εικόνων XTEM, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5.



Σχήμα 3.22 Συγκριτικές εικόνες XTEM (με μικρή παρέκκλιση από την κατάσταση πλήρους εστίασης) για εμφύτευση σε ενέργεια 1keV με δόση 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² σε αρχικά πάχη οξειδίου 7, 9 και 10 nm.

Πίνακας 3.5 Αποτελέσματα αναλύσεων ΧΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των οξειδίων 7 και 10nm που εμφυτεύτηκαν με 1 keV / 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² και ανοπτήθηκαν στους 950°C για 30min σε

Αρχικό πάχος SiO₂ (nm)	Συνολικό πάχος εμφυτευμένου SiO₂ (nm)	Πάχος ΤΟ (nm)	Πάχος στρώματος νκ / Μέση διάμε- τρος νκ (nm)	Πάχος CO (nm)
7	10	4.3	2	3.7
10	12.5	7	2.2	3.3

περιβάλλον Ν2.

Τέλος, αποτελέσματα σχετικά με την συγκέντρωση και τα χαρακτηριστικά των νκ-Si που σχηματίζονται στην περίπτωση των 7nm έχουμε από εικόνες EFTEM οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 3.23 που ακολουθεί. Αναλύσεις των εικόνων αυτών (Πίνακας 3.6) έδειξαν σχεδόν την ίδια συγκέντρωση νκ-Si για την περίπτωση 1keV/1×10¹⁶ Si⁺cm⁻² ανάμεσα στα 7 και 10nm. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πολύ σημαντικό για την τεχνική ULE-BS καθώς φανερώνει την ομοιομορφία της ως προς την συγκέντρωση των νκ-Si. Ταυτόχρονα, παρατηρείται μικρή αύξηση του ποσοστού της επιφανειακής κάλυψης στην περίπτωση του λεπτότερου οξειδίου, η οποία οφείλεται στο γεγονός ότι στα 7nm το σχήμα των νκ-Si πλησιάζει περισσότερο αυτό του ελλειψοειδούς σχετικά με το σχήμα των νκ-Si στην περίπτωση των 10nm.



Σχήμα 3.23 Εικόνες ΕΓΤΕΜ οξειδίων πάχους 7 και 10nm εμφυτευμένων σε ενέργεια 1keV με $1 \times 10^{16} Si^+ cm^{-2}$ και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε περιβάλλον N₂.

Πίνακας 3.6 Αποτελέσματα αναλύσεων ΕΓΤΕΜ για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si σε διαφορετικά πάχη οξειδίων, 7 και 10 nm, εμφυτευμένα με 1keV / 1×10^{16} Si⁺cm⁻² και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε περιβάλλον N₂.

Αρχικό πάχος (nm)	7nm	10nm	
Παράμετρος νκ-Si			
Μεγάλος άξονας (nm)	$\textbf{2.8}\pm\textbf{0.3}$	$\textbf{2.7}\pm\textbf{0.3}$	
Μικρός άξονας (XTEM,nm)	2 ± 0.2	$\textbf{2.2}\pm\textbf{0.2}$	
Πυκνότητα (νκ-Si/cm²)	$3.4{\times}10^{12}\pm7{\times}10^{11}$	$3.3 \times 10^{12} \pm 7 \times 10^{11}$	
Επιφανειακή κάλυψη (%)	18 ± 7	15 ± 6	

3.4 Αναζητώντας τα όρια της τεχνικής

Στην προσπάθεια αναζήτησης του λεπτότερου πάχους οξειδίου στο οποίο μπορούμε να σχηματίσουμε νκ-Si με την μέθοδο ULE-IBS έγιναν πειράματα με οξείδια πάχους 5nm. Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων της εμφύτευσης ιόντων Si ενέργειας 1keV σε οξείδια πάχους 5nm ήταν φανερό ότι η ποιότητα των οξειδίων δεν θα ήταν καλή. Ο κύριος λόγος γι' αυτό ήταν ότι η κατανομή των εμφυτευμένων ιόντων τα οποία «κτυπούσαν» την διεπιφάνειας Si/SiO₂ και η ανάμιξη των ατόμων αυτών με εκείνα που προέρχονταν από το υπόστρωμα [1]. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η δημιουργία σχηματισμού νκ-Si σε πάρα πολύ μικρή απόσταση από την διεπιφάνεια με το υπόστρωμα, δηλ. δομών με πολύ λεπτό TO. Για τον λόγο αυτό σε βιομηχανικά οξείδια 5nm εμφυτεύτηκαν δόσεις 0.5, 1 και $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ με ενέργεια 1keV και ακολούθησε ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον για 30min στους 950°C (πίνακας 3.7).

Ενέργεια (keV)	Δόση (Si [⁺] cm ⁻²)	Πάχος SiO₂ (nm)	Συνθήκες ανόπτη- σης	Δείγμα
1	0.5×10 ¹⁶	5	950°C N ₂ 30min	AX5114
1	1×10 ¹⁶	5	950°C N ₂ 30min	AX5214
1	2×10 ¹⁶	5	950°C N ₂ 30min	AX5314

Πίνακας 3.7 Οι συνθήκες εμφύτευσης που μελετήθηκαν για οξείδια αρχικού πάχους 5nm και οι κωδικοί των αντίστοιχων δειγμάτων.

Στο σχήμα 3.24α παρουσιάζονται οι C-V χαρακτηριστικές των δειγμάτων αυτών και του δείγματος αναφοράς. Όπως ήταν αναμενόμενο για την περίπτωση των δόσεων εμφύτευσης 0.5 και 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² παρατηρήθηκε διόγκωση του οξειδίου. Από την χαρακτηριστική του δείγματος αναφοράς επαληθεύθηκε ότι ο αρχικό πάχος του οξειδίου ήταν 5nm και μετά από τις δύο εμφυτεύσεις που προαναφέρθηκαν ήταν σχεδόν το ίδιο ~7nm. Στην περίπτωση της υψηλής δόσης εμφύτευσης η χαρακτηριστική C-V είχε τη ιδιότυπη μορφή που φαίνεται στο σχήμα 3.24α, δείχνοντας ότι για τάσεις ~2V η χωρητικότητα αυξάνει απότομα. Η μέγιστη τιμή της δείχνει ότι το πάχος του διηλεκτρικού (SiO₂) στο οποίο αντιστοιχεί είναι ~3.5nm. Το πάχος αυτό είναι περίπου ίσο με το πάχος του CO όπως προκύπτει από τις αναλύσεις XTEM (σχήμα 3.25).



Σχήμα 3.24 Τυπικές χαρακτηριστικές (α) *C-V* και (β) *J-E* πυκνωτών MOS με οξείδια 5nm εμφυτευμένων με ιόντα Si ενέργειας 1keV για διαφορετικές δόσεις. Για το δείγμα που εμφυτεύτηκε με 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² θεωρήσαμε ότι το πάχος του οξειδίου ήταν 3.7nm.

Όπως αναλύσαμε στο Κεφ.2 η συμπεριφορά αυτή της χωρητικότητας στο δείγμα που εμφυτεύτηκε με την υψηλή δόση ιόντων Si, οφείλεται στην ισχυρή χωρητική σύζευξη ανάμεσα στους vκ-Si και στο υπόστρωμα. Το αποτέλεσμα της σύζευξης αυτής είναι η πλήρης «διαφάνεια» του στρώματος οξειδίου ΤΟ για τάσεις μεγαλύτερες από 2V, επιτρέποντας την ισχυρή φόρτιση των vκ-Si. Τελικά, η μετρούμενη χωρητικότητα οφείλεται μόνο στο στρώμα CO. Φυσικά, λόγω του μικρού πάχους του στρώματος αυτού το φορτίο δεν διατηρείται στους vκ-Si ώστε να προκαλέσει σημαντική υστέρηση στην *C-V* χαρακτηριστική. Έτσι σε κανένα δείγμα δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη υστέρηση.

Από τις χαρακτηριστικές J-E του σχήματος 3.24β παρατηρούμε ότι για την περίπτωση των θετικών τάσεων το ρεύμα που διαρρέει το οξείδιο είναι πάρα πολύ μεγάλο καθώς το στρώμα οξειδίου TO είναι αρκετά λεπτό αλλά και αρκετά καταπονημένο από την εμφύτευση. Θα πρέπει εδώ να επισημάνουμε ότι το TO είναι αρκετά πλούσιο σε άτομα Si τα οποία προέρχονται από την εμφύτευση αλλά και από τα οπισθοσκεδαζόμενα άτομα Si [1].

Αναλύσεις των εικόνων XTEM και EFTEM (σχήμα 3.25) έδειξαν ότι οι σχηματιζόμενοι νκ-Si αποτελούν ένα διδιάστατο επίπεδο και σε πάρα πολύ μικρή απόσταση από το υπόστρωμα. Επίσης, είναι σφαιρικοί και με ικανοποιητική συγκέντρωση ~ 1.5×10^{12} cm⁻².



Σχήμα 3.25 Εικόνες (α) XTEM και (β) EFTEM οξειδίου 5nm εμφυτευμένου με 1keV, $1 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$ και ύστερα από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε ατμόσφαιρα N₂. Ανάλυση των εικόνων έδειξε ότι TO=1.8nm, CO=3.5nm, η διάμετρος των νκ-Si 2.1nm και η συγκέντρωσή τους $1.5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$.

3.5 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση

Η πραγματοποίηση των εμφυτεύσεων σε βιομηχανικό εμφυτευτή εξασφαλίζει την απουσία δευτερογενών, ανεξέλεγκτων και απροσδιόριστων φαινομένων (π.χ. ενεργειακή μόλυνση, ουδετεροποίηση φορτίου) τα οποία επηρεάζουν καθοριστικά τόσο την σύνθεση των νκ-Si (μεταβάλλοντας την κατανομή των εμφυτευμένων ιόντων) όσο και τα φαινόμενα μνήμης των διατάξεων που κατασκευάζουμε. Στα πειράματα με βιομηχανικό εμφυτευτή αποδείχθηκε ότι είναι δυνατή η σύνθεση νκ-Si σε συγκεκριμένη απόσταση από την διεπιφάνεια Si/SiO₂ που καθορίζεται από την ενέργεια εμφύτευσης. Το διδιάστατο στρώμα νκ-Si έχει υψηλή επιφανειακή πυκνότητα (~10¹² vκ-Si/cm⁻²) η οποία με την σειρά της καθορίζεται με ελεγχόμενο τρόπο από την δόση των ιόντων Si που εμφυτεύονται. Μάλιστα, για δόση 1×10¹⁶ Si⁺/cm² βρέθηκε ότι σχηματίζονται σχεδόν σφαιρικοί νκ-Si ενώ για μεγαλύτερες σχηματίζονται μεγάλες νησίδες Si, δημιουργώντας την εντύπωση του σχηματισμού ενιαίου στρώματος Si. Τα επίπεδα επιμόλυνσης από άτομα προσμίξεων (π.χ. Βόριο) αλλά και καταστροφής της διεπιφάνειας βρέθηκαν να είναι εξαιρετικά χαμηλά και μέσα στα αποδεκτά όρια για την κατασκευή ολοκληρωμένων διατάξεων MOS.

Με την βοήθεια ηλεκτρικών μεθόδων χαρακτηρισμού των πυκνωτών MOS προσδιορίσθηκε ο ρόλος της ενέργειας και της δόσης εμφύτευσης στα παράθυρα μνήμης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε η επιλεκτική επίδραση της υγρασίας στο αυτοσχηματιζόμενο στρώμα του CO έναντι του TO. Η ανάλυση των χαρακτηριστικών *J-E* των εμφυτευμένων οξειδίων βοήθησε στο να κατανοηθεί ο ρόλος των πλεοναζόντων ατόμων Si στην αγωγιμότητα των οξειδίων αυτών.

Πραγματοποιώντας εμφυτεύσεις σε οξείδια πάχους 7nm αποδείχθηκε ότι είναι εφικτή η δημιουργία στρώματος νκ-Si υψηλής πυκνότητας το οποίο να ανταλλάσσει φορείς με το υπόστρωμα. Η ανταλλαγή φορτίων μεταξύ των νκ-Si και του υποστρώματος αποτελεί βασική προϋπόθεση για την ελεγχόμενη λειτουργία μιας ηλεκτρονικής διάταξης μνήμης. Αποτελέσματα από εμφυτεύσεις σε 1keV σε οξείδια 5nm έδειξαν ότι το στρώμα των νκ-Si σχηματίζεται σε πολύ μικρή απόσταση από το κανάλι αλλά υπάρχει μεγάλη καταστροφή της διεπιφάνειας Si/SiO₂.

Επομένως, οι προσπάθειες επικεντρώνονται πλέον σε εμφυτεύσεις οξειδίων πάχους 7nm με κύριο στόχο την αύξηση του παραθύρου μνήμης, που σχετίζεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά του CO.

3.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- T. Muller, K.-H. Heinig, W. Moller, "Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films", Appl. Phys. Lett., 81, 3049-3051 (2002)
- W. Pilz, M. Friedrich, K.-H. Heinig, B. Schmidt, J. von Borany, "AMS depth profiling of humidity in silica", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219–220, 459–462 (2004)
- C. Bonafos, M. Carrada, N. Cherkashin, H. Coffin, D. Chassaing, G. Ben Assayag, A. Claverie, T. Müller, K. H. Heinig, M. Perego, M. Fanciulli, P. Dimitrakis, P. Normand, "Manipulation of two-dimensional arrays of Si nanocrystals embedded in thin SiO₂ layers by low energy ion implantation", J. Appl. Phys. 95 (10), 5696-5702 (2004)
- T. Müller,K.-H. Heinig, W. Möller, C. Bonafos, H. Coffin, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, S. Schamm, G. Zanchi, A. Claverie, M. Tencé, C. Colliex, "Multi-dot floating-gates for nonvolatile semiconductor memories: Their ion beam synthesis and morphology", Appl. Phys. Lett. 85, 2373-2375 (2004)
- D.K. Schroder, Semiconductor material and device Characterization, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1998
- D.J. DiMaria, D.W. Dong, C. Falcony, T.N. Theis, J.R. Kirtley, J.C. Tsang,
 D.R. Young and F.L. Pesavento, "Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films", Journal of Applied Physics, 54, 5801-5827 (1983)
- E. Kameda, T. Matsuda, Y. Emura, T. Ohzone, "Fowler-Nordheim tunneling in MOS capacitors with Si implanted SiO2", Solid-State Electronics 42, 2105-2111 (1998)
- Z.A. Weinberg, "On tunneling in metal-oxide-semiconductor structures", Journal of Applied Physics, 53, 5052-5056 (1982)
- M. Depas, B. Vermeire, P. W. Mertens, R. L. van Meirhaeghe, M. M. Heyns, "Determination of tunneling parameters in ultra-thin oxide layer poly-Si/SiO₂/Si structures", Solid-State Electron. 38, 1465-1471 (1995)
- H.C. Card and M.I. Elmasry, "Functional modeling of non-volatile MOS memory devices", Solid-State Electronics, 19, 863-870 (1976)
- 11. W. A. Hill and C. C. Coleman, "A single-frequency approximation for inter-
face-state density determination", Solid-State Electronics 23, 987-993 (1980)

- 12. E.H. Nicollian and J.R. Brews, MOS Physics and Technology, Wiley, New York, 1982
- S. Lombardo, B. De Salvo, C. Gerardi, T. Baron, "Silicon nanocrystals memories", Microelectronic Engineering, 72 (2000) 388–394

4 Βελτιστοποίηση των συνθηκών ανόπτησης εμφυτευμένων οξειδίων για την υλοποίηση μη πτητικών διατάξεων μνήμης πυκνωτών MOS νανοκρυσταλλιτών πυριτίου

Η βελτιστοποίηση στο σχηματισμό των νανοκρυστάλλων πυριτίου αποτελεί ίσως το κρισιμότερο κομμάτι της προσπάθειάς στην κατασκευή των διατάζεων μνήμης, καθώς επηρεάζει ταυτόχρονα και τα χαρακτηριστικά των οζειδίων ελέγχου και σήραγγας. Ουσιαστικά καθορίζει τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διατάζεων μνήμης. Η βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών μνήμης δηλ. αύζηση παραθύρου μνήμης, ικανοποιητική ταχύτητα λειτουργίας και διατήρηση του φορτίου για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, ήταν άμεσα εξαρτώμενη στην περίπτωσή μας από την ατμόσφαιρα και τον χρόνο της θερμικής ανόπτησης. Η θερμοκρασία ανόπτησης διατηρήθηκε σταθερή στους 950 °C ώστε να μην αποτελεί εμπόδιο για τα υπόλοιπα βήματα κατασκευής των μελλοντικών διατάξεων μνήμης MOSFET τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό περιβάλλον κατασκευής.

4.1 Εισαγωγή

Ο προσδιορισμός του βέλτιστου αρχικού πάχους του υμενίου οξειδίου το οποίο θα χρησιμοποιηθεί από εδώ και στο εξής μας επέτρεψε στο να επικεντρώσουμε την προσπάθειά μας στην αύξηση του παραθύρου μνήμης. Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα (Κεφ.3) βρέθηκε ότι αυτή η αύξηση είναι συνυφασμένη με το πάχος και τις διηλεκτρικές – μονωτικές ιδιότητες των αυτοσχηματιζόμενων στρωμάτων CO και TO.

Σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε στο κεφάλαιο 1, θα πρέπει η αύξηση του CO να είναι τέτοια που να μην οδηγεί την τελική στοίβα των διηλεκτρικών της πύλης σε μεγάλα πάχη (>10nm). Η αύξηση του πάχους του ΤΟ εξαιτίας του φαινομένου της διόγκωσης (swelling), μας θέτει περιορισμούς ως προς το κατώτερο πάχος του CO. Με δεδομένο ότι πολύ λεπτά υμένια TEOS (<4nm) δεν είναι γενικά εύκολο να ελεγχθούν με συμβατικές τεχνικές εναπόθεσης από ατμούς (LPCVD), που διαθέτει το IMHA/EKEΦE «Δ», και δεν έχουν επαναληψιμότητα τέτοια που να τα καθιστά τυπική διαδικασία (standard process), αναζητήθηκαν μέθοδοι οι οποίες επέτρεπαν την απαιτούμενη αύξηση του CO με ταυτόχρονη βελτίωση των μονωτικών τους ιδιοτήτων. Η βελτίωση αυτή συνίσταται αφενός στην ελαχιστοποίηση των ατελειών όγκου του οξειδίου αλλά κυρίως στην ελάττωση των ατόμων Si που είναι σε περίσσεια. Οι ενδείξεις που είχαμε από ηλεκτρικές μετρήσεις για την επίδραση της υγρασίας στους φραγμούς δυναμικού και στις ειδικές αντιστάσεις των οξειδίων οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αν το στάδιο της θερμικής ανόπτησης πραγματοποιηθεί σε οξειδωτικό περιβάλλον είναι πολύ πιθανό να επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Δηλαδή, την κατανάλωση των πλεοναζόντων ατόμων πυριτίου και την μικρή αύξηση του πάχους CO.

4.2 Σχηματισμός νκ-Si με θερμική ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον.

Με στόχο λοιπόν τα όσα μόλις αναφέραμε στην εισαγωγή του κεφαλαίου, σχεδιάσθηκε μια νέα σειρά πειραμάτων η οποία περιελάμβανε την μελέτη του ρόλου που διαδραματίζουν διαφορετικά οξειδωτικά περιβάλλοντα σε δείγματα των 7nm εμφυτευμένα σε ενέργεια 1keV με διαφορετικές δόσεις. Το περιβάλλον ανόπτησης θα πρέπει να είναι σχετικά μικρής οξειδωτικής ικανότητας ώστε αφενός να μπορούν να οξειδωθούν τα επιπλέον άτομα Si που βρίσκονται στο εμφυτευμένο στρώμα SiO₂, αφετέρου να μην προκαλέσει αύξηση του πάχους του ΤΟ λόγω οξείδωσης του υποστρώματος Si. Επίσης, η εφαρμογή ενός οξειδωτικού περιβάλλοντος αναμένεται ότι θα έχει επιδράσεις και στους νκ-Si, οι οποίοι θα οξειδωθούν αποκτώντας μικρότερο μέγεθος και με κίνδυνο έως και τον πλήρη αφανισμό τους. Η οξειδωτική ικανότητα ενός περιβάλλοντος προσδιορίζεται κατά κύριο λόγο από την περιεκτικότητά του σε οξυγόνο. Όμως, στις διεργασίες οξείδωσης των δειγμάτων μας η οξειδωτική ικανότητα του περιβάλλοντος ανόπτησης δεν καθορίζεται μόνο από την περιεκτικότητα σε οξυγόνο αλλά και από την θερμοκρασία και τον χρόνο. Το θερμικό φορτίο διατηρήθηκε σταθερό δοκιμάζοντας θερμοκρασία 950°C και συνολικό χρόνο ανόπτησης 30min. Συνολικά, τα πειράματα και οι αντίστοιχοι κωδικοί των δειγμάτων με πυκνωτές MOS που κατασκευάστηκαν για τον αναγκαίο ηλεκτρικό και δομικό χαρακτηρισμό, συνοψίζονται στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.1 Συνοπτικός πίνακας πειραμάτων και κωδικών δειγμάτων για την μελέτη της επίδρασης της θερμικής ανόπτησης εμφυτευμένων οξειδίων πάχους 7nm σε ενέργεια 1keV.

A/A	Συνθήκες ανόπτησης	Δόση εμφύτευσης (Si⁺cm⁻²)		
		0.5×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶
AP1 ¹	950°C N $_2$ 30min	X711	X721	X731
AP2	950°C N ₂ /O ₂ 30min	X712	X722	X732
AP3	950°C N ₂ 30min + 800°C O ₂ 10min	X715	X725	X735
AP4	950°C N ₂ 15min + 950°C N ₂ /O ₂ 15min	X717	X727	X737
AP5	950°C N₂/O₂ 15min + 950°C N₂ 15min	X718	X728	X738

Όπως φαίνεται και στον πίνακα 4.1 οι διεργασίες ανόπτησης (AP, annealing processes) που δοκιμάστηκαν περιελάμβαναν όλες τις δυνατές περιπτώσεις: (AP2) ανόπτηση σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον με περιεκτικότητα οξυγόνου [O₂]/([N₂]+[O₂])=1.5%, δηλαδή ο σχηματισμός νκ-Si γίνεται ταυτόχρονα με την οξείδωση μέρους των πλεοναζόντων ατόμων Si, (AP3) σχηματισμός νκ-Si σε αδρανές περιβάλλον και στην συνέχεια ανόπτηση σε πλήρως οξειδωτικό περιβάλλον (100%O₂) χαμηλής θερμοκρασίας για πολύ μικρό χρονικό διάστημα, (AP4) σχημα-

¹ Πρόκειται για τα πειράματα που παρουσιάστηκαν στο Κεφ.3.

τισμός νκ-Si σε αδρανές περιβάλλον (950°C, 15min) και στην συνέχεια οξείδωση περίσσειας ατόμων Si με ανόπτηση σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον ($[O_2]/([N_2]+[O_2])=1.5\%$) στην ίδια θερμοκρασία και για τον ίδιο χρόνο και (AP5) πρώτα οξείδωση περίσσειας ατόμων Si με ανόπτηση σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον ($[O_2]/([N_2]+[O_2])=1.5\%$) (950°C, 15min) και ακολουθεί ο σχηματισμός των νκ-Si σε αδρανές περιβάλλον στην ίδια θερμοκρασία και για τον ίδιο χρόνο με το πρώτο βήμα της οξείδωσης.

4.2.1 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης στα βασικά χαρακτηριστικά των εμφυτευμένων οξειδίων

Στο σχήμα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα για την επίδραση της διαδικασίας ανόπτησης στις σημαντικότερες παραμέτρους των διατάξεών που μελετήσαμε (πίνακας 4.1) εφαρμόζοντας ηλεκτρικές μεθόδους χαρακτηρισμού. Η διόγκωση του οξειδίου (σχήμα 4.1α) σε οξειδωτικό περιβάλλον (AP2-AP5) ανεξάρτητα από την δόση είναι μεγαλύτερη από ότι σε αδρανές (AP1) περιβάλλον όπως ήταν άλλωστε αναμενόμενο, εξαιτίας της οξείδωσης των ατόμων Si που είναι σε περίσσεια αλλά και της οξείδωσης του υποστρώματος. Η μεγαλύτερη αύξηση του πάγους των εμφυτευμένων οξειδίων παρατηρείται για την περίπτωση της υψηλής δόσης εμφύτευσης, κάτι το οποίο εύκολα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι καθώς αυξάνεται την δόση αυξάνεται και ο αριθμός των εμφυτευμένων ατόμων Si τα οποία μπορούν να οξειδωθούν στις δεδομένες συνθήκες και επομένως να παρατηρείται και μεγαλύτερη διόγκωση. Παρατηρήθηκε επίσης ότι για δόσεις $0.5 \times 10^{16} \text{ Si}^+ \text{cm}^{-2}$ και 1×10^{16} Si⁺cm⁻² οι διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης προκαλούν σχεδόν την ίδια διόγκωση, εξαιρουμένης μιας μικρής υπεροχής για την περίπτωση της οξείδωσης σε πλήρως οξειδωτικό περιβάλλον (AP3). Για μεγαλύτερες δόσεις παρατηρούμε μια σαφή διαφοροποίηση στην αύξηση του πάχους που προκαλούν οι διαφορετικές διαδικασίες ανόπτησης, όπου μετά την συνθήκη AP3 την μεγαλύτερη αύξηση προκαλεί η συνθήκη AP2 (δηλ. σχηματισμός και κατανάλωση της περίσσειας Si συμβαίνουν ταυτόχρονα σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον). Επίσης, για την τελευταία αυτή συνθήκη παρατηρήθηκε (σχήμα 4.1β) μια ελαφριά αύξηση της συγκέντρωσης των ατόμων προσμίζεων στο υπόστρωμα για δόσεις 1×10¹⁶ και $2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$. Τέλος, με την εφαρμογή των διαδικασιών ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον βρέθηκε ότι έχουμε μια ελαφριά μείωση των διεπιφανειακών καταστάσεων D_{it} (eV⁻¹cm⁻²) κυρίως λόγω της οξείδωσης του υποστρώματος η οποία βοηθά στην αναδόμηση της διεπιφάνειας Si/SiO₂ και βελτίωση των ιδιοτήτων της ύστερα από όποια καταστροφή έχει υποστεί από την εμφύτευση.



Implantation Dose (x10¹⁶Si⁺cm⁻²)

0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 Implantation Dose (x10¹⁶ Si⁺/cm²) Σχήμα 4.1 Συγκεντρωτικά διαγράμματα της επίδρασης του περιβάλλοντος ανόπτησης (α) στο πάχος οξειδίου, (β) στη μέση συγκέντρωση προσμίξεων υποστρώματος και (γ) στη D_{it} για τάση V_{FB}, όπως προέκυψαν από μετρήσεις σε πυκνωτές MOS με οξείδιο 7nm εμφυτευμένο με ενέργεια 1keV σε δόσεις 0.5, 1 και

4.2.2 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης και η εξάρτηση από την δόση εμφύτευσης στα φαινόμενα μνήμης διατάξεων πυκνωτών MOS νκ-Si

Στα σχήματα 4.2α,γ,ε,ζ,θ παρουσιάζονται τυπικές C-V χαρακτηριστικές υψηλής συχνότητας (1MHz) που ελήφθησαν με κυκλική κλιμάκωση της τάσης πύλης (+6V→-6V→+6V) και στις οποίες φαίνεται η επίδραση που έχει το κάθε ένα περιβάλλον ανόπτησης στα δείγματα που είναι εμφυτευμένα με διαφορετικές δόσεις. Είναι προφανής η μεταβολή της μέγιστης χωρητικότητας ανάμεσα στις διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης για κάθε περιβάλλον ξεχωριστά λόγω της διαφορετικής διόγκωσης που υφίσταται κάθε φορά το εμφυτευμένο οξείδιο. Επίσης, είναι σαφής και η επίδραση της δόσης για κάθε περιβάλλον στην αποθήκευση φορτίου, η οποία πραγματοποιείται με ανταλλαγή φορτίου πάντοτε από το υπόστρωμα προς τους νκ-Si, όπως αυτή καταγράφεται από την μεταβολή της υστέρησης που παρατηρείται στις τάσεις επιπέδων ζωνών του κάθε δείγματος.



Σχήμα 4.2 (συνεχίζεται...)



Σχήμα 4.2 Πειραματικά αποτελέσματα από μετρήσεις χωρητικότητας σε πυκνωτές MOS του πίνακα 4.1 για την μελέτη της επίδρασης του περιβάλλοντος ανόπτησης σε οξείδια εμφυτευμένα με διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης. (α), (γ), (ε), (ζ), (θ). Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* (1MHz) για κάθε ένα από τα διαφορετικά περιβάλλοντα ανόπτησης που μελετήθηκαν. (β), (δ), (στ), (η), (ι) Κανονικοποιημένα παράθυρα μνήμης ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση τους για διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης και συνθήκες ανόπτησης.

Όπως φαίνεται και στα διαγράμματα 4.2β,δ,στ,η,ι όπου παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες μεταβολές των τάσεων επιπέδων ζωνών εξαιτίας της εφαρμοζόμενης τάσης πόλωσης, παρατηρείται ότι ανεξάρτητα από το οξειδωτικό περιβάλλον ανόπτησης (AP2-AP5) όσο μεγαλύτερη είναι η εμφυτευμένη δόση στο οξείδιο τόσο μεγαλύτερη είναι και η αποθήκευση φορτίου, δηλαδή η μεταβολή των τάσεων επιπέδων ζωνών². Χαρακτηριστικό επίσης είναι το γεγονός ότι έχουμε αποθήκευση ηλεκτρονίων και οπών καθώς η τάση πύλης οδηγεί την διάταξη από

² Για μεγαλύτερη σαφήνεια όπου χρειάζεται υπάρχει ένθετο διάγραμμα σε κλίμακα τέτοια που να επιτρέπει την διάκριση πολύ λεπτών διαφορών

αναστροφή σε συσσώρευση και από συσσώρευση σε αναστροφή, αντίστοιχα. Μάλιστα, η αποθήκευση των οπών σε σχέση με αυτήν των ηλεκτρονίων είναι σημαντικότερη. Τέλος, εξαίρεση αποτελεί η περίπτωση της ανόπτησης AP3. Από τα διαγράμματα 4.2ε και (στ) είναι έκδηλη η απουσία αποθήκευσης φορτίου και κατά συνέπεια οποιουδήποτε παραθύρου μνήμης. Σύμφωνα με όσα αναφέραμε στην εισαγωγή και στην αρχή της παραγράφου αυτής κατά την ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον υπάρχουν δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί: η οξείδωση των πλεοναζόντων ατόμων Si και η οξείδωση του υποστρώματος. Στην περίπτωση της διαδικασίας ΑΡ3 παρατηρείται πάρα πολύ μικρή ικανότητα αποθήκευσης φορτίου και μάλιστα με το χαρακτηριστικό ότι η αποθήκευση αυτή συμβαίνει με έγχυση φορέων από την πύλη. Γεγονός το οποίο δικαιολογείται από την ύπαρξη ελαχίστων κέντρων παγίδευσης φορέων και από το πολύ μεγάλο πάχος του ΤΟ σχετικά με το CO. Επομένως, κατά την ανόπτηση AP3 έχουμε σχεδόν πλήρη οξείδωση των νκ-Si και πολύ μεγάλη αύξηση του πάχους του ΤΟ ως προς το πάχος του CO [1]. Τα αποτελέσματα αυτά καθιστούν την παραπάνω συνθήκη ακατάλληλη για την ανόπτηση των δειγμάτων που μελετάμε. Συνολικά, τα παράθυρα μνήμης ΔV_{FB} όπως προκύπτουν από τα διαγράμματα του σχήματος 4.2, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.3 και από τα οποία αβίαστα εξάγεται το συμπέρασμα ότι η εφαρμογή των οξειδωτικών συνθηκών ανόπτησης προκαλεί τα μεγαλύτερα παράθυρα σχετικά με την ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον, για τις δόσεις τις οποίες είχε παρατηρηθεί στα προκαταρκτικά πειράματα ο σχηματισμός νκ-Si, δηλ. 1×10^{16} και 2×10^{16} Si⁺cm⁻².

Ο ρόλος όμως που διαδραματίζει η κάθε συνθήκη ανόπτησης (AP1-AP5) σε δείγματα με την ίδια δόση εμφύτευσης παρουσιάζεται στα σχήματα 4.4 και 4.5. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση της δόσης 0.5×10^{16} Si⁺cm⁻² (σχήμα 4.4α,β) παρατηρούμε ότι μόνο σε αδρανές περιβάλλον εμφανίζεται μια πολύ μικρή αποθήκευση φορτίου, με ισχυρότερη εκείνη των ηλεκτρονίων έναντι των οπών, ενώ σε κανένα από τα οξειδωτικά περιβάλλοντα δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη αποθήκευση φορτίων. Πολύ περισσότερο μάλιστα, δεν παρατηρείται αποθήκευση και δύο ειδών φορέων. Αυτό που παρατηρούμε είναι έγχυση ηλεκτρονίων (από το υπόστρωμα ή την πύλη) που προκαλεί την φόρτιση κάποιων ατελειών και την αδυναμία αποφόρτισή τους κατά την αντίστροφη και συμμετρική κλιμάκωση της τάσης πόλωσης της πύλης. Έτσι εξηγείται το γεγονός ότι έχουμε τις καμπύλες V_{FB} «φόρτισης» και «αποφόρτισης» σχεδόν να ταυτίζονται (σχήμα 4.4α,β).

143



Σχήμα 4.3 Η εξάρτηση των παραθύρων μνήμης από την δόση εμφύτευσης για κάθε μία διαφορετική διαδικασία ανόπτησης σε πυκνωτές MOS με οξείδια αρχικού πάχους 7nm που εμφυτεύτηκαν σε ενέργεια 1keV.



Σχήμα 4.4 Πειραματικά αποτελέσματα από μετρήσεις χωρητικότητας σε πυκνωτές MOS του πίνακα 4.1 για την μελέτη της επίδρασης του περιβάλλοντος ανόπτησης σε οξείδια εμφυτευμένα με διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης. (α), (γ), (ε) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* (1MHz) για κάθε μία δόση από τις τρεις που μελετήθηκαν. (β), (δ), (στ) Κανονικοποιημένα παράθυρα μνήμης ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση τους για τις διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης που μελετήθηκαν.

Στην περίπτωση όπου εμφυτεύτηκε δόση $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ (σχήμα 4.4γ,δ) παρατηρείται έγχυση ηλεκτρονίων και οπών από το υπόστρωμα για τάσεις πόλωσης σε όλα τα δείγματα, ενώ ιδιαίτερα ενισχυμένη εμφανίζεται η αποθήκευση των οπών για συνθήκες ανόπτησης AP4 και AP5. Τέλος, για την περίπτωση της δόσης $2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$ (symma 4.4e,st) parathroups oth n meyalutern apothesist n heκτρονίων και οπών επιτυγχάνεται για την ΑΡ2 συνθήκη, ενώ με τις ΑΡ4 και ΑΡ5 παρατηρείται συμμετρική αποθήκευση ηλεκτρονίων και οπών σε χαμηλότερες τιμές της τάσης σχετικά με την ΑΡ2. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης ατελειών ή πλεοναζόντων ατόμων Si τα οποία ενισχύουν την έγχυση φορέων από το υπόστρωμα στις συνθήκες AP4 και AP5 σχετικά με την συνθήκη ΑΡ2, δηλ. εμφανίζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε μικρότερες τάσεις πόλωσης της πύλης. Η ισχύς της υπόθεσης αυτής θα πιστοποιηθεί στην συνέχεια από τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών J-E των δειγμάτων αυτών. Η μεγάλη αύξηση του παραθύρου μνήμης ύστερα από θερμική ανόπτηση σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον σχετικά με αυτά που προκύπτουν ύστερα από ανόπτηση σε αδρανές (AP1) ή πλήρως οξειδωτικό (AP3) περιβάλλον είναι η καλύτερη απόδειξη ότι οι διατάξεις μνήμης που μελετάμε διατηρούν υψηλή συγκέντρωση νκ-Si και αποκτούν CO το οποίο έχει αυξημένο πάχος με μονωτικές ιδιότητες που το καθιστούν ικανό ώστε να περιορίζει την διαρροή των αποθηκευμένων φορτίων από τους νκ-Si προς την πύλη για αρκετά υψηλές τάσεις πόλωσης [1].

Χρήσιμα όμως συμπεράσματα προκύπτουν από τα διαγράμματα του σχήματος 4.5 στα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα παράθυρα μνήμης. Από το σχήμα 4.5α είναι σαφές ότι για δόση $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ δεν προκύπτει αξιοσημείωτο παράθυρο μνήμης, από το σχήμα 4.5β προκύπτει ότι για δόση $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ καταλληλότερη συνθήκη από πλευράς παραθύρου είναι η AP5, ενώ το μεγαλύτερο παράθυρο από όλες τις συνθήκες προκύπτει για δόση $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ ύστερα από ανόπτηση σε συνθήκη AP2 [1,2]. Είναι λοιπόν σαφές ότι η καλύτερη συνθήκη ανόπτησης δεν είναι μία για όλες τις δόσεις, αλλά εξαρτάται από αυτή. Συνεπώς καλύτερη συνθήκη θερμικής ανόπτησης θα είναι εκείνη η οποία θα ικανοποιεί τα περισσότερα από τα κριτήρια τα οποία έχουμε εξ' αρχής θέσει: μεγάλα παράθυρα μνήμης και ικανοποιητικό χρόνο διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου στους νκ-Si. Στην περίπτωση της υψηλής δόσης είναι αξιοσημείωτο ότι οι χαρακτηριστικές παραθύρου μνήμης για τις συνθήκες AP4 και AP5 (σχήμα 4.5γ) ταυτίζονται για τάσεις μικρότερες των 4V,



μελετήθηκαν.

κάθε μία διαφορετική δόση από αυτές που

ενώ για μεγαλύτερες τάσεις διαφέρουν σημαντικά με μέγιστη απόκλιση στον κορεσμό της τάξης ~1V.

Μια πιθανή εξήγηση αποτελεί η προηγούμενη γνώση μας από αναλύσεις EF-TEM (Κεφ.3) ότι στην εμφύτευση $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ έχουμε σχηματισμό νησίδων Si οι οποίες βοηθούν την απώλεια του φορτίου εκτός της περιοχής που ελέγχει το ηλεκτρόδιο της πύλης. Συνεπώς, είναι πολύ πιθανό η ανόπτηση σε συνθήκες όπου προηγείται ο σχηματισμός των νκ-Si της οξείδωσής του (συνθήκη AP4) οι νησίδες δεν ελαττώνονται σε σχέση με την συνθήκη ΑΡ5 όπου η οξείδωση προηγείται του σταδίου σχηματισμού των νκ-Si.

5

Gate Voltage (V)

4

6

7

8

g

3

2

1

0

0

4.2.3 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης και η εξάρτηση από την δόση εμφύτευσης στο σχηματισμό νκ-Si εντός υμενίων SiO₂: Μελέτες και αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας

Τα αποτελέσματα αναλύσεων ΤΕΜ έδωσαν πληροφορίες οι οποίες επιβεβαιώνουν τις παραπάνω απόψεις σχετικά με τον ρόλο των διαφορετικών συνθηκών οξείδωσης [3]. Συγκεκριμένα, στο σχήμα 4.6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι εικόνες για την περίπτωση της καταλληλότερης συνθήκης AP2 συγκρινόμενη με αυτή της AP1.





Είναι προφανές ότι η ανόπτηση σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον AP2 προκαλεί αύξηση του πάχους του CO (5nm) (σχήμα 4α,β) [2,6] σε σχέση με την ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον (3.7nm, Κεφ.3) [6], συνοδευόμενη από αμελητέα αύξηση του πάχους του TO [6]. Επιπλέον, η παρουσία του μικρού ποσοστού (1.5% κατ' όγκο στο μίγμα) του O₂ έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό των μεγάλων νησίδων Si (μεγάλος άξονας 9.3nm, μικρός άξονας 3.1nm, Κεφ.3) που παρατηρούνται ύστερα από ανόπτηση σε N₂ και τον χωρισμό τους σε πολλές μικρότερου μεγέθους [4,5] που μοιάζουν με επιμήκεις νκ-Si.(μεγάλος άξονας 5.1nm, μικρός άξονας 2.2nm) με συγκέντρωση 1.7×10^{12} cm⁻². Το πάχος του CO μετρήθηκε 5nm ενώ το πάχος του TO 6.5nm [2,6]. Το φαινομενικό παράδοξο να έχουμε φαινόμενα μνήμης σε διατάξεις όπου το CO είναι λεπτότερο του TO μπορεί να εξηγηθεί, σύμφωνα με όλες τις πειραματικές ενδείξεις που περιγράψαμε παραπάνω, μόνο αν θεωρήσουμε ότι το CO έχει καλύτερες μονωτικές ιδιότητες, μικρότερη αγωγιμότητα, μικρότερη συγκέντρωση ατελειών και κατά συνέπεια παρέχει καλύτερο φραγμό δυναμικού για την μετάβαση των αποθηκευμένων φορέων από τους νκ-Si στο ηλεκτρόδιο της πύλης. Αναλύσεις με μέθοδο ToF-SIMS που ελήφθησαν στα εμφυτευμένα με την υψηλή δόση δείγματα με τις ίδιες συνθήκες ανόπτησης (AP1 και AP2) έδειξαν [6] ότι στην περίπτωση της συνθήκης AP2 η συγκέντρωση των ατόμων Si στο CO είναι έως και δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτήν του TO, σχετικά με την συνθήκη AP1. Επιπλέον, φάσματα XPS στα ίδια δείγματα καταδεικνύουν την οξείδωση των νκ-Si, των ατόμων Si που βρίσκονται σε περίσσεια και την αύξηση του πάχους του CO. Έχουμε λοιπόν τις πρώτες επιβεβαιώσεις για την ορθότητα των υποθέσεων και των ερμηνειών που δώσαμε για τα φαινόμενα μνήμης που παρατηρήσαμε ύστερα από διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης.

4.2.4 Επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης στους μηχανισμούς αγωγιμότητας των εμφυτευμένων οξειδίων

Επιπρόσθετη, απόδειξη της ορθότητας των ερμηνειών για τα φαινόμενα μνήμης που παρατηρήθηκαν δίνεται και από τα πειραματικά αποτελέσματα των *J-E* χαρακτηριστικών των δειγμάτων που μελετήθηκαν και τα οποία παρουσιάζονται αμέσως τώρα. Στα διαγράμματα του σχήματος 4.7 παρουσιάζουμε την επίδραση της κάθε μιας συνθήκης ανόπτησης ξεχωριστά στα εμφυτευμένα οξείδια, σε όλες τις δόσεις που μελετήθηκαν. Αρχικά, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι ύστερα από κάθε ανόπτηση το ηλεκτρικό πεδίο κατάρρευσης των οξειδίων ελαττώνεται όσο αυξάνει η δόση που έχει εμφυτευτεί. Τα δείγματα ύστερα από ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον (AP1) παρουσιάζουν τις μικρότερες μεταβολές ανάλογα με την δόση των Si⁺ που εμφυτεύτηκαν.

Η επίδραση της συνθήκης ανόπτησης AP3 φαίνεται να είναι η ίδια για όλες τις δόσεις τόσο στην κατάσταση συσσώρευσης όσο και στην αναστροφή, δηλ. οι χαρακτηριστικές αγωγιμότητας για κάθε δόση στις περιοχές αυτές πλησιάζουν η μία την άλλη πάρα πολύ ύστερα από την ανόπτηση. Σε κάθε άλλη συνθήκη, η επίδραση της ανόπτησης είναι ισχυρότερη για την δόση $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.7β μετά την ανόπτηση (AP2) οι χαρακτηριστικές *J-E* ταυτίζονται με αυτές του δείγματος αναφοράς και στην αναστροφή και στην συσσώρευση. Επαναλαμβά-

149

νουμε, ότι όπως και σε κάθε άλλη περίπτωση, το δείγμα αναφοράς διαθέτει το οξείδιο ίδιου αρχικού πάχους με αυτό των δειγμάτων που μελετήθηκαν, τα οποίο δεν έχει εμφυτευτεί αλλά έχει υποστεί την ίδια διαδικασία ανόπτησης με τα υπόλοιπα δείγματα.





Σχήμα 4.7 Τυπικές χαρακτηριστικές *J-E* των πυκνωτών MOS που μελετήθηκαν, όπου παρουσιάζεται η επίδραση της δόσης για κάθε μια διαφορετική συνθήκη ανόπτησης που εξετάσθηκε.

Για να φανεί η επίδραση της κάθε συνθήκης ανόπτησης σε κάθε μια δόση ξεχωριστά, στο σχήμα 4.8 παρουσιάζονται για σύγκριση οι χαρακτηριστικές *J-E* ύστερα από κάθε ανόπτηση ανάλογα με την δόση εμφύτευσης. Ύστερα από ανόπτηση στη συνθήκη AP3 (πλήρως οξειδωτικό περιβάλλον), τα οξείδια παρουσιάζουν την μεγαλύτερη διηλεκτρική αντοχή σε κάθε δόση από όλες τις συνθήκες ανόπτησης, ενώ ύστερα από ανόπτηση στην συνθήκη AP1 (αδρανές περιβάλλον) την μικρότερη.







Σχήμα 4.8 Διαγράμματα *J-E* χαρακτηριστικών στα οποία γίνεται σύγκριση της επίδρασης των διαφορετικών συνθηκών ανόπτησης στις ιδιότητες οξειδίων εμφυτευμένων με δόση (α) 0.5×10¹⁶Si⁺cm⁻², (β) 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² και (γ) 2×10¹⁶Si⁺cm⁻².

Η εξάρτηση αυτή της διηλεκτρικής αντοχής συνοδεύεται και από αντίστοιχη συμπεριφορά της αγωγιμότητας των οξειδίων. Έτσι, ύστερα από ανόπτηση τύπου AP3 παρατηρούμε την μικρότερη αγωγιμότητα και στην αναστροφή και στην συσσώρευση, ενώ ύστερα από ανόπτηση σε AP1 έχουμε την μεγαλύτερη ανεξαρτήτως δόσης. Τα αμέσως καλύτερα χαρακτηριστικά (διηλεκτρική αντοχή και αγωγιμότητα) παρουσιάζουν οι δομές ύστερα από ανόπτηση στην συνθήκη AP2. Η συνθήκη AP5 φαίνεται (σχήμα 4.8γ) ότι έχει παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της AP2 στην μεγάλη δόση $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία (>5MV/cm) ενώ εξακολουθεί να υπάρχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε μικρά ηλεκτρικά πεδία (<5MV/cm). Αυτή η συμπεριφορά δικαιολογεί την αποθήκευση φορτίου και την εμφάνιση παραθύρου μνήμης που παρατηρήθηκε (στο σχήμα 4.5γ) για μικρές τάσεις στα δείγματα που ανοπτήθηκαν στην συνθήκη AP5 από αυτά της συνθήκης AP2. Όπως προαναφέρθηκε, σε κάθε περίπτωση η αυξημένη αγωγιμότητα που καταγράφεται με τις *J-E* χαρακτηριστικές εκφράζει την ύπαρξη ατελειών στο οξείδιο, την ύπαρξη περίσσειας ατόμων Si που μειώνει τις διηλεκτρικές-μονωτικές ιδιότητες του υμενίων οξειδίου και τέλος την ύπαρξη μειωμένων φραγμών δυναμικού για την έγχυση ηλεκτρονίων και οπών. Αυτοί όμως είναι ταυτόχρονα και λόγοι για τον μικρό χρόνο διατήρησης του παγιδευμένου φορτίου (retention time) στους νκ-Si. Επομένως, είναι προφανές ότι οι διατάξεις μνήμης με αυξημένη αγωγιμότητα των οξειδίων πύλης αναμένεται να εμφανίζουν μικρό χρόνο διατήρησης του παγιδευμένου φορτίου [2].

Οι αναλύσεις των χαρακτηριστικών *J-E* που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.7 και 4.8, μπορούν να δώσουν σημαντικές πληροφορίες, όπως έγινε στο Κεφ. 3, σχετικά με την βελτίωση του φραγμού δυναμικού των υμενίων ΤΟ και CO καθώς και της ειδικής τους αντίστασης. Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στην παράγραφο που αμέσως ακολουθεί.

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Fowler-Nordheim (F-N) για θετικές τιμές της τάσης πόλωσης της πύλης (διαγράμματα α, γ και ε) και για αρνητικές τιμές (διαγράμματα β, δ και στ) όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές *J-E* που περιγράψαμε στο σχήμα 4.7. Παρατηρούμε, ότι στην περίπτωση που η ανόπτηση έγινε στην συνθήκη AP1 για την υψηλή δόση δεν είναι δυνατό να προσαρμοστεί κανένα τμήμα της καμπύλης F-N είτε για θετικές τιμές είτε για αρνητικές της τάσης με ευθεία, γεγονός που σημαίνει ότι σε αυτήν την περίπτωση ο μηχανισμός αγωγιμότητας δεν είναι τύπου F-N. Σε όλες τις άλλες συνθήκες ανόπτησης και εμφύτευσης παρατηρήθηκαν οι γραμμικές περιοχές στα αντίστοιχα διαγράμματα F-N στα οποία έγινε και η κατάλληλη γραμμική προσαρμογή προκειμένου να προσδιορισθούν οι κλίσεις των ευθειών αυτών που είναι ανάλογες των αντίστοιχων φραγμών δυναμικού. Και εδώ για τον υπολογισμό των φραγμών δυναμικού θεωρήσαμε ότι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου στο SiO₂ είναι ίση με την μισή μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου [7]. Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζουμε τους φραγμούς δυναμικού Φ_{BM} και Φ_{BS} όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα του σχήματος 4.9.

152



Σχήμα 4.9 Διαγράμματα Fowler-Nordheim όπως προέκυψαν από τις *J-E* χαρακτηριστικές για τον υπολογισμό του φραγμού δυναμικού για τα ηλεκτρόνια όταν εγχέονται στο οξείδιο (α), (γ), (ε) από το μέταλλο της πύλης και (β), (δ), (στ) από το υπόστρωμα. Τα ένθετα ενεργειακά διαγράμματα δείχνουν την πηγή έγχυσης των ηλεκτρονίων που δημιουργούν το μετρούμενο ρεύμα αγωγιμότητας.

Είναι χαρακτηριστικό ότι για τις συνθήκες ανόπτησης AP4 και AP5 των δειγμάτων που είχαν εμφυτευτεί με την μικρή δόση, 0.5×10¹⁶Si⁺cm⁻², στην περίπτωση της έγχυσης ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα Si ξεχώρισαν δύο γραμμικές περιοχές στα αντίστοιχα διαγράμματα F-N (σχήμα 4.9β), υποδηλώνοντας την ύπαρξη δύο διαφορετικών περιοχών του οξειδίου με διαφορετικούς φραγμούς δυναμικού και επομένως διαφορετικές διηλεκτρικές-μονωτικές ιδιότητες. Οι φραγμοί που υπολογίστηκαν για την περίπτωση AP4 είναι οι σχεδόν οι ίδιοι με αυτούς της περίπτωσης AP5.



Σχήμα 4.10 Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής των φραγμών δυναμικού Φ_{BM} και Φ_{BS} για όλες τις δόσεις εμφύτευσης που μελετήθηκαν ανάλογα με τις συνθήκες ανόπτησης. Το δείγμα αναφοράς πρόκειται για πυκνωτή MOS με οξείδιο 7nm χωρίς εμφύτευση που έχει ανοπτηθεί στην συνθήκη AP2.

Ο μικρότερος φραγμός (AP4: ϕ_{BS1} ~1.3eV, AP5: ~1.4, σχ.4.10) παρατηρείται σε χαμηλά ηλεκτρικά πεδία ενώ ο δεύτερος σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία (AP4, AP5: Φ_{BS2} ~2.1eV, σχ.4.10). Η εμφάνιση του πρώτου φραγμού σε χαμηλά πεδία οφείλεται κυρίως στην πολύ γρήγορη αποθήκευση φορτίων στις ατέλειες του οξειδίου που βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση από την διεπιφάνεια. Γενικά, για την περίπτωση όπου η δόση εμφύτευσης ήταν $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, οι τιμές των φραγμών δυναμικού τόσο για το CO όσο και το TO μετά από ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον (AP2-AP5) διαφέρουν ελάχιστα από αυτές του δείγματος αναφοράς ύστερα από ανόπτηση στη συνθήκη ΑΡ2. Αντίθετα, μετά από ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον οι τιμές των $Φ_{\rm BM}$ και $Φ_{\rm BS}$ είναι πάρα πολύ μικρότερες αυτών του δείγματος αναφοράς. Επομένως, το συμπέρασμα είναι ότι σε οξειδωτικό περιβάλλον για την μικρή δόση έχουμε πλήρη «ανάκαμψη» των διηλεκτρικών-μονωτικών ιδιοτήτων των εμφυτευμένων οξειδίων. Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα σε συνδυασμό με την έλλειψη αποθήκευσης φορτίου για την συνθήκη αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έγουμε σχεδόν πλήρη οξείδωση των εμφυτευμένων ατόμων Si. Για την περίπτωση δόσης εμφύτευσης $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, η επαναφορά της ποιότητας του στρώματος οξειδίου CO επιτυγγάνεται μετά από ανόπτηση στις AP2 και AP3 συνθήκες. Αντίθετα, η «ανάκαμψη» των μονωτικών ιδιοτήτων του ΤΟ φαίνεται να μην επηρεάζεται από τις διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης, εξαιρουμένης πάντα της AP3. Τέλος, στην μεγαλύτερη δόση εμφύτευσης που δοκιμάστηκε, $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, οι συνθήκες AP2 και AP5 επιφέρουν την ίδια σχεδόν βελτίωση των ιδιοτήτων τόσο για το CO όσο και για το TO και είναι σαφώς πιο αποτελεσματικές από την συνθήκη AP4. Η μικρή διαφορά ανάμεσα στις τιμές του Φ_{BS} για τις περιπτώσεις AP2 και AP5 εξηγούν και την εμφάνιση αποθήκευσης φορτίου σε χαμηλότερα ηλεκτρικά πεδία στα δείγματα που ανοπτήθηκαν σε AP5 από ότι στα δείγματα που ανοπτήθηκαν σε AP2 (σχήμα 4.5γ).

Η σύγκριση της επίδρασης της κάθε συνθήκης ανόπτησης για όλες τις δόσεις γίνεται στο σχήμα 4.11. Είναι φανερό ότι μετά από οποιαδήποτε συνθήκη ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον ο φραγμός $Φ_{\rm BM}$ είναι πάντοτε μεγαλύτερος του αντίστοιχου $Φ_{\rm BS}$. Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα αποτελεί καθαρή ένδειξη ότι η βελτίωση των διηλεκτρικών-μονωτικών ιδιοτήτων του CO επιτυγχάνεται ευκολότερα σχετικά με αυτή του TO. Ενδεικτικό αυτού είναι η μεγάλη διαφορά που επιτυγχάνεται στην συνθήκη AP2 για δόση εμφύτευσης $1 \times 10^{16} {\rm Si}^+ {\rm cm}^{-2}$ (σχήμα 4.11), όπου ο φραγμός $Φ_{\rm BM}$ (~2.9eV) είναι σχεδόν ίδιος με αυτόν του δείγματος αναφοράς ενώ ο φραγμός $Φ_{\rm BS}$ παραμένει εξαιρετικά χαμηλός (~1.1eV).



Σχήμα 4.11 Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής των φραγμών δυναμικού Φ_{BM} και Φ_{BS} για όλες τις συνθήκες ανόπτησης που μελετήθηκαν ανάλογα με την δόση εμφύτευσης.

Η επίδραση των συνθηκών ανόπτησης στους φραγμούς δυναμικού $Φ_{BM}$ και $Φ_{BS}$ των εμφυτευμένων οξειδίων σε διαφορετικές δόσεις μόλις παρουσιάστηκε. Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει και η μελέτη της επίδρασης των συνθηκών ανόπτησης γενικότερα στην ειδική αντίσταση των εμφυτευμένων οξειδίων. Για τον λόγο αυτό ακολουθώντας την σχετική θεωρία που περιγράψαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αναλύσαμε τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.8 ώστε να είναι δυνατή η μελέτη της αγωγιμότητας των οξειδίων τόσο για την περίπτωση των αρνητικών τάσεων πόλωσης στην πύλη όσο και για την περίπτωση των θετικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα του σχήματος 4.12.



Σχήμα 4.12 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η ειδική αντίσταση των υμενίων SiO₂, εμφυτευμένων με δόσεις (α) και (β) $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, (γ) και (δ) $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, (ε) και (στ) $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, μετά από θερμική ανόπτηση σε διαφορετικές συνθήκες.

Στα διαγράμματα αυτά είναι εμφανείς οι περιοχές του ηλεκτρικού πεδίου όπου έχουμε λογαριθμική εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από αυτό και η οποία μας επιτρέπει τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης $\rho_0(\Omega \text{ cm})$. Είναι αξιοσημείωτο ότι για την περίπτωση της υψηλής δόσης με συνθήκες ανόπτησης AP2 και AP5 (σχήμα 4.12ε) διακρίνουμε δύο περιοχές διαφορετικής ρ_0 για κάθε συνθήκη. Οι περιοχές αυτές είναι για E < 7.5 MV/cm και για E > 7.5 MV/cm. Στην περιοχή των υψηλών πεδίων διακρίνουμε μεγάλη πτώση της ειδικής αντίστασης (σχήμα 4.13) και για τις δύο συνθήκες η οποία πιθανότατα οφείλεται στο γεγονός ότι βρισκόμαστε στην περιοχή F-N του CO όπου οι φορείς διαπερνούν την περιοχή του TO και συλλέγονται από την επαφή στο υπόστρωμα. Δηλαδή, η ειδική αντίσταση που ανιχνεύεται σε μεγάλα ηλεκτρικά πεδία αντιστοιχεί στο TO.

Οι μεταβολές της ειδικής αντίστασης ρ_0 των οξειδίων ανάλογα με τις συνθήκες ανόπτησης για κάθε μια από τις δόσεις που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στο σχήμα 4.13. Αρχικά, θα πρέπει να τονίσουμε την βασική διαφορά που παρατηρείται στο σχήμα αυτό σχετικά με την επίδραση της συνθήκης AP1 και των υπολοίπων. Για όλες τις δόσεις εμφύτευσης τα δείγματα που ανοπτήθηκαν ακολουθώντας την συνθήκη AP1 διαθέτουν στρώμα CO το οποίο έχει μικρότερη ειδική αντίσταση από το αντίστοιχο στρώμα TO.



Σχήμα 4.13 Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι μεταβολές ειδικών αντιστάσεων ρ_{θ} των εμφυτευμένων οξειδίων που μελετήθηκαν για διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης. Σε κύκλο βρίσκονται εγγεγραμμένα τα πειραματικά σημεία της ρ_{θ} που αντιστοιχούν στην περιοχή υψηλής αγωγιμότητας του TO.

Μάλιστα, παρατηρούμε ότι αυξανομένης της δόσης, η ειδική αντίσταση του ΤΟ παρουσιάζει πολύ μικρή μεταβολή σχετικά με την αντίστοιχη μεταβολή που παρατηρείται στο CO. Δηλαδή όσο αυξάνεται η δόση και η ανόπτηση γίνεται σε αδρανές περιβάλλον το CO είναι περισσότερο αγώγιμο από ότι το TO. Αντιθέτως, με οποιαδήποτε ανόπτηση σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον (AP2, AP4 και AP5) οξειδίου εμφυτευμένου σε οποιαδήποτε δόση από $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ έως και $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ η ειδική αντίσταση του CO είναι πάντοτε υψηλότερη από την ειδική αντίσταση του ΤΟ. Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα μας δείχνει ότι ένα ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον έχει σαφέστατα μεγαλύτερη επίδραση στο CO από ότι στο TO με συνέπεια την ταχύτερη βελτίωση των διηλεκτρικών-μονωτικών ιδιοτήτων του στρώματος CO σχετικά με το TO. Η ελάττωση στην αγωγιμότητα ενός στρώματος οξειδίου CO ή TO στα δείγματα που εξετάσθηκαν με δεδομένα τα αποτελέσματα για τους φραγμούς δυναμικού³ $Φ_{BM}$ και $Φ_{BS}$ οφείλεται κατά κύριο λόγο στην μερική οξείδωση ατόμων Si η οποία και επιφέρει μια μικρή αύξηση του πάχους του εκάστοτε στρώματος που μελετάμε. Η οξείδωση όμως των ατόμων Si σχετίζεται και με τον μηχανισμό διάχυσης του Ο₂ μέσα στο εμφυτευμένο στρώμα οξειδίου. Από τα μέχρι τώρα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι η διάχυση του οξυγόνου γίνεται από την ελεύθερη επιφάνεια του οξειδίου προς το υπόστρωμα και ότι η επίδρασή του καθώς πλησιάζουμε την διεπιφάνεια SiO2 και υποστρώματος μειώνεται καθώς η συγκέντρωσή του είναι μικρή και το μεγαλύτερο μέρος της καταναλώνεται στην οξείδωση των ατόμων Si που βρίσκονται στο CO και στους νκ-Si. Ανόπτηση σε πλήρως οξειδωτικό περιβάλλον (AP3) οξειδίων εμφυτευμένων με δόσεις $0.5 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$ και $1 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$, όπως προκύπτει από το σχήμα 4.13, προκαλούν την μεγαλύτερη κατανάλωση των ατόμων Si στο TO (μεγαλύτερη ειδική αντίσταση) καθώς έχουμε σημαντική οξείδωση του στρώματος των νκ-Si που είναι πλούσιο σε άτομα Si. Με τον τρόπο αυτό το οξυγόνο επιδρά αποτελεσματικότερα στο ΤΟ. Στην περίπτωση αυτή πρέπει να τονίσουμε ότι η αύξηση της ειδικής αντίστασης του ΤΟ υποβοηθάτε και από την έντονη οξείδωση του υποστρώματος. Το αποτέλεσμα αυτό δικαιολογεί με τον καλύτερο τρόπο την ανταλλαγή φορτίου των νκ-Si με το ηλεκτρόδιο της πύλης που είχε παρατηρηθεί στα σχήματα 4.4α και 4.4β, όπου μελετήθηκε η επίδραση των διαφορετικών συνθηκών ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης. Όταν όμως η δόση εμφύτευσης γίνει $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, οπότε έχουμε τον σχηματισμό μεγάλων νησίδων Si, ακόμη και η ανόπτηση σε πλήρως οξειδωτικό περιβάλλον (AP3) δεν είναι ικανή να προσφέρει στο ΤΟ ειδική αντίσταση μεγαλύτερη από αυτήν του CO, ενισχύοντας το σενάριο της διάχυσης του οξυγόνου εντός των εμφυτευμένων οξειδίων που περιγράψαμε. Πρέπει να σημειώσουμε στο σημείο αυτό

³ Υπενθυμίζουμε ότι όπως έχει δειχθεί οι φραγμοί δυναμικού $Φ_{BM}$ και $Φ_{BS}$ δεν εξαρτώνται από το πάχος του οξειδίου [8] όσο βέβαια ο μηχανισμός αγωγιμότητας παραμένει να είναι τύπου F-N.

ότι η παρατήρηση της οξείδωσης των οξειδίων με νκ-Si από την ελεύθερη επιφάνειά τους προς την διεπιφάνεια με το υπόστρωμα έχει αναφερθεί [9] για την περίπτωση όπου χρησιμοποιήθηκαν οξείδια πάχους 100nm εμφυτευμένα σε 35keV με δόση $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, ύστερα από ανόπτηση σε 1000°C για 15min σε O₂.

Το συμπέρασμα από όλα τα πειραματικά αποτελέσματα που συζητήθηκαν στην παράγραφο αυτή, είναι ότι η καταλληλότερη συνθήκη για να κατασκευάσουμε μνήμες νκ-Si με τεχνική ULE-IBS είναι να εμφυτεύσουμε $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ με ενέργεια 1keV σε οξείδιο πάχους 7nm και στην συνέχεια να γίνει θερμική ανόπτηση στην συνθήκη AP2, δηλ. ανόπτηση σε θερμοκρασία 950°C σε περιβάλλον N₂/O₂ (1.5% κατ' όγκο O₂) για 30min.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει τόσο ο χρόνος όσο και η συγκέντρωση του O₂ στο στάδιο της ανόπτησης παίζει πάρα πολύ σημαντικό ρόλο και επομένως χρειάζεται περαιτέρω έρευνα για την βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων της ανόπτησης AP2.

4.3 Βελτιστοποίηση διαδικασίας ανόπτησης

Η ανάδειξη της συνθήκης AP2 ως της καταλληλότερης για την υλοποίηση μη πτητικών διατάξεων μνήμης με την τεχνική ULE-IBS, συνεπάγεται την διεξαγωγή μιας νέας σειράς πειραμάτων τα οποία θα αποσκοπούν στην βελτιστοποίηση των παραμέτρων ανόπτησης: (α) του ποσοστού του O₂ στο αέριο διάλυμα N₂/O₂ που χρησιμοποιείται και (β) της χρονικής διάρκειας της ανόπτησης. Τα νέα πειράματα θα μας βοηθήσουν όχι μόνο να μελετήσουμε την οξείδωση των εμφυτευμένων οξειδίων και των νκ-Si αλλά να προσδιορίσουμε και τα όρια μεταβολής των τιμών των παραμέτρων της ανόπτησης (processing window) προκειμένου να είναι η διαδικασία ανόπτησης επαναλήψιμη. Αυτό το στάδιο επομένως της βελτιστοποίησης των παραμέτρων της συνθήκης AP2 είναι εξαιρετικής σημασίας, ιδιαίτερα κατά την διαδικασία μεταφοράς τεχνογνωσίας από εργαστηριακό σε βιομηχανικό περιβάλλον.

4.3.1 Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στα χαρακτηριστικά των νανοκρυσταλλιτών Si και στα φαινόμενα μνήμης

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οξείδια 7nm εμφυτευμένα σε 1keV ενέργεια με δόσεις 2×10¹⁶Si⁺cm⁻². Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή στους 950°C καθώς επίσης και η διάρκεια της ανόπτησης στα 30min. Στην συνέχεια, επιλέχθηκε η ανόπτηση να γίνει σε περιβάλλον N₂/O₂ με διαφορετικά ποσοστά O₂: 1%, 1.5%, 2%, 3% και 5%. Συνοπτικά, οι συνθήκες που μελετήθηκαν και τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στον πίνακα 4.2 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.2 Συνοπτικός πίνακας πειραμάτων και δειγμάτων που κατασκευάσθηκαν για την μελέτη της επίδρασης του ποσοστού οξυγόνου κατά την θερμική ανόπτηση εμφυτευμένων οξειδίων πάχους 7nm σε ενέργεια 1keV με δόση 2×10¹⁶Si⁺cm⁻².

A/A	Συνθήκες ανόπτησης	$\frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \%$	Δείγμα
1	950°C, 30min	1	X7342
2	950°C, 30min	1.5	X7343
3	950°C, 30min	2	X7344
4	950°C, 30min	3	X7345
5	950°C, 30min	5	X7346

4.3.1.1 Η επίδραση της συγκέντρωσης του Ο₂ στο περιβάλλον ανόπτησης στις χαρακτηριστικές *C-V* και την υστέρηση της τάσης *V_{FB}*

Η μελέτη της επίδρασης του ποσοστού οξυγόνου στο περιβάλλον της θερμικής ανόπτησης έγινε αρχικά με την μέτρηση ων χαρακτηριστικών C-V (1MHz) με συμμετρική κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης και με τον υπολογισμό της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου για κάθε κλάδο της χαρακτηριστικής C-V ξεχωριστά και στην συνέχεια τον υπολογισμό των παραθύρων μνήμης για κάθε μια διαφορετική συνθήκη συγκέντρωσης O_2 στο αέριο μίγμα N_2/O_2 .

Από την σύγκριση των χαρακτηριστικών C-V του σχήματος 4.14(α) είναι εμφανής η επίδραση της συγκέντρωσης O₂ στην υστέρηση που παρατηρείται ανάμεσα στις τάσεις επιπέδων ζωνών V_{FB} του κλάδου της C-V όπου έχουμε φόρτιση των νκ-Si με ηλεκτρόνια (δηλ. το τμήμα της χαρακτηριστικής από +6V έως –6V, σχ. 4.14α) και του κλάδου αποφόρτισης των νκ-Si από τα ηλεκτρόνια (δηλ. το τμήμα της χαρακτηριστικής από -6V έως +6V, σχ. 4.14α) ή ισοδύναμα φόρτισης με οπές. Παρατηρούμε στο σχήμα 4.14(β) ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του O₂ στο μίγμα ανόπτησης (N₂/O₂) τόσο η συγκέντρωση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων όσο και των οπών μειώνεται ώσπου τελικά εξαφανίζεται όταν το ποσοστό του O₂ γίνει 5%.



Σχήμα 4.14 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* (1MHz) και (β) διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών *V_{FB}* ύστερα από μέτρηση *C-V* χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, στα δείγματα που ανοπτήθηκαν σε μίγμα N₂/O₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις οζυγόνου.

Επίσης, είναι σαφές (σχήμα. 4.14β) ότι όσο μικρότερο είναι το ποσοστό του Ο2 στο μίγμα ανόπτησης τόσο ευκολότερη είναι η αποθήκευσης φορτίου σε μικρά ηλεκτρικά πεδία. Το αποτέλεσμα αυτό ισχύει τόσο για την αποθήκευση των ηλεκτρονίων όσο και των οπών και οφείλεται στην παγίδευση των φορέων σε παγίδες οξειδίου που βρίσκονται πολύ κοντά στην διεπιφάνεια του εμφυτευμένου οξειδίου με το υπόστρωμα. Οι παγίδες [10-12] αυτές, η δράση των οποίων βρέθηκε και σε δείγματα που εξετάσθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια, οφείλονται κυρίως σε μικρά συσσωματώματα ατόμων Si και στην περίσσεια ατόμων πυριτίου (π.χ. κέντρα Ε'). Η συγκέντρωσή τους ελαττώνεται με την αύξηση του ποσοστού του Ο2 καθώς διαλύονται ευκολότερα όσο πιο οξειδωτικό γίνεται το περιβάλλον της ανόπτησης. Είναι αξιοσημείωτο επίσης ότι σε κάθε δείγμα παρατηρείται ότι η έγχυση των οπών ξεκινά σε υψηλότερο ηλεκτρικό πεδίο από ότι η έγχυση των ηλεκτρονίων. Είναι πολύ πιθανό η συμπεριφορά αυτή να οφείλεται στο γεγονός ότι ο φραγμός δυναμικού για την έγχυση των οπών από το υπόστρωμα στο οξείδιο είναι μεγαλύτερος από εκείνον των ηλεκτρονίων. Η σημαντικότερη όμως πληροφορία που προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα του σχήματος 4.14β είναι το γεγονός ότι κατά την διαδικασία έγχυσης ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται σχεδόν η ίδια συγκέντρωση παγιδευμένου φορτίου στους νκ-Si για ανόπτηση σε περιβάλλον με ποσοστό O_2 1%-2%, με έκδηλη την επίτευξη κορεσμού σε τάσεις +7V - +8V [1]. Παρόμοια συμπεριφορά φαίνεται (σχήμα 4.14β) ότι διακατέχει και την αποθήκευση των οπών, όπου και εδώ εμφανίζεται για τις ίδιες τιμές της τάσης (-7V – -8V) κορεσμός στην ολίσθηση της τάσης

επιπέδων ζωνών. Αυτό σημαίνει ότι στις ολοκληρωμένες διατάξεις μνήμης των οποίων τα κύτταρα μνήμης θα αποτελούνται από στοιχεία MOSFET κατασκευασμένα με τις συνθήκες ULE-IBS και ανόπτησης που μόλις περιγράφηκαν, θα χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλη σταθερότητα (stability) στον προσδιορισμό της κατάστασης εγγραφής και διαγραφής τους.

Στο σχήμα 4.15 που ακολουθεί γίνεται συγκριτική παρουσίαση των παραθύρων μνήμης ΔV_{FB} για κάθε συνθήκη διαφορετικής συγκέντρωσης O₂, όπως αυτά προέκυψαν από τα αποτελέσματα του σχήματος 4.14(β). Στο διάγραμμα αυτό γίνονται εμφανή τα όρια του ποσοστού του O₂ στο αέριο μίγμα N₂/O₂, που αποτελεί το περιβάλλον της ανόπτησης, τα οποία θα πρέπει να κυμαίνονται μεταξύ 1% και 2%.



Σχήμα 4.15 «Παράθυρα μνήμης» για τις διατάξεις με τις χαρακτηριστικές που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.14.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σχολιάσουμε την σημασία των διαγραμμάτων παραθύρου μνήμης ΔV_{FB} . Η χρησιμότητά τους βρίσκεται στο γεγονός ότι μπορούν να συγκριθούν διαφορετικά δείγματα για την συνολική γενική εικόνα της αποθήκευσης φορτίου που παρουσιάζουν. Δεν θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για την εξαγωγή παραμέτρων για την λειτουργία μιας διάταξης μνήμης π.χ. τάσεις λειτουργίας εγγραφής και διαγραφής. Ο λόγος είναι προφανής: η τάση στην οποία επιτυγχάνεται ο κορεσμός της κατάστασης εγγραφής είναι πολύ πιθανό να είναι διαφορετική από την αντίστοιχη τάση κόρου της κατάστασης διαγραφής. Δηλαδή η «εγγραφή» μπορεί να επιτυγχάνεται σε μια διάταξη με τάση +7V και η διαγραφή με τάση -9V. Στην περίπτωσή μας οι διατάξεις φαίνεται ότι λειτουργούν με συμμετρικές τάσεις (π.χ.+9V/-9V). Επιπλέον, δεν μας δίνουν μια ρεαλιστική εικόνα του ρόλου των φορέων κατά την αποθήκευσή τους στους νκ-Si. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των αποθηκευμένων οπών σχετικά με την αντίστοιχη συγκέντρωση των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων για τις συνθήκες ανόπτησης με ποσοστό O₂ 1%-2% βρέθηκε ότι είναι σχεδόν διπλάσια (σχήμα 4.14β).

4.3.1.2 Μελέτη των φαινομένων μνήμης με παλμική λειτουργία των πυκνωτών MOS με νκ-Si

Στην πραγματικότητα όμως η λειτουργία των κυττάρων μνήμης γίνεται με εφαρμογή παλμών τάσης στην πύλη οι οποίοι υλοποιούν τις διαδικασίες εγγραφής και διαγραφής⁴. Συνεπώς, στο σημείο βελτιστοποίησης όπου βρισκόμαστε είναι πλέον σκόπιμο να ελέγξουμε τις επιδόσεις των διατάξεων μνήμης που έχουμε αυτή την στιγμή (πυκνωτές MOS) με παλμούς τάσης στην πύλη. Είναι προφανές ότι αποσκοπούμε στην κατασκευή κυττάρων μνήμης MOSFET των οποίων η λειτουργία θα βασίζεται στην έγχυση φορτίου από το υπόστρωμα στους νκ-Si με μηχανισμό F-N τόσο για την εγγραφή όσο και για την διαγραφή τους. Για τον σκοπό αυτό έγιναν πειράματα σε όλα τα δείγματα με ανόπτηση σε περιβάλλον με διαφορετική συγκέντρωση Ο2, στα οποία μετρήθηκε η αποθήκευση φορτίου ύστερα από παλμική πόλωση της πύλης για χρόνους 1ms, 10ms, 100ms και 1s. Η διαδικασία για την μέτρηση της τάσης κατωφλίου ήταν η εξής: Για κάθε δείγμα πριν ξεκινήσουμε την μέτρηση προσδιορίσαμε για κάθε χρονική διάρκεια παλμού την τάση (θετική και αρνητική) στην οποία είχαμε την μέγιστη ολίσθηση της τάσης V_{FB} (δηλ. την μέγιστη αποθήκευση φορτίου). Οι καταστάσεις μέγιστης ολίσθησης ονομάστηκαν καταστάσεις πλήρους εγγραφής (Full Write ή Full Programming, FP) και πλήρους διαγραφής (Full Erase, FE) για θετικές και αρνητικές τάσεις, αντίστοιχα. Στην συνέχεια για να μελετήσουμε την επίδραση ενός παλμού εγγραφής (ή διαγραφής) θέταμε την διάταξη σε κατάσταση FE (ή FP) και στην συνέχεια εφαρμόζαμε τον θετικό παλμό εγγραφής. Ακολούθως, μετρούσαμε την τάση V_{FB} μετρώντας την C-V χαρακτηριστική σε μια πολύ περιορισμένη περιοχή τάσεων ώστε να μην επηρεάσει η μέτρηση της χαρακτηριστικής την κατάσταση φορτίου στην οποία είχε οδηγηθεί η διάταξη μετά την εφαρμογή του παλμού. Τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων μετρήσεων παρουσιάζονται στο σχήμα 4.16.

Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση της ανόπτησης όπου το ποσοστό του O₂ είναι 1% έχουμε σημαντική αποθήκευση φορτίου σε πολύ μικρές τάσεις πύλης τόσο για

⁴ Λεπτομερής περιγραφή έγινε στο Κεφάλαιο 1.

θετικές όσο και για αρνητικές τιμές τους (σχ.4.16α). Σχετικά με την ικανότητα αποθήκευση των ηλεκτρονίων παρατηρούμε ότι αυτή ελαττώνεται όταν εφαρμοστούν παλμοί διάρκειας ≥100ms. Ο λόγος είναι ότι όσο αυξάνεται η διάρκεια του παλμού αυξάνεται η πιθανότητα στα ηλεκτρόνια που εγχέονται να διαφύγουν είτε προς την πύλη είτε πλευρικά καθώς εξαιτίας του μικρού ποσοστού O₂ κατά την ανόπτηση η ποιότητα των TO και CO δεν έχει βελτιωθεί αρκετά και το σημαντικότερο οι νησίδες Si που έχουν σχηματισθεί δεν έχουν οξειδωθεί ώστε να απομονωθούν αμοιβαία συμβάλλοντας έτσι στην εύκολη πλευρική διαφυγή των ηλεκτρονίων.

Ανεξάρτητα από την χρονική διάρκεια του παλμού παρατηρούμε σαφή κορεσμό του αποθηκευμένου φορτίου, ο οποίος επέρχεται σε διαφορετική τάση ανάλογα με την χρονική διάρκεια του παλμού. Έτσι για παλμούς μικρής διάρκειας (π.χ. 1ms) επέρχεται σε τάση -10V για τις οπές (σχ.4.16α) ενώ για παλμούς μεγάλης διάρκειας (π.χ. 1s) ο κορεσμός επιτυγχάνεται σε τάση -7V. Ανάλογη είναι και η συμπεριφορά στην αποθήκευση ηλεκτρονίων και γενικότερα η παρατήρηση αυτή ισχύει για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε ότι η χρονική διάρκεια του παλμού εγγραφής ή διαγραφής καθορίζει το πλήθος των φορτίων που εγχέονται από το υπόστρωμα προς τους νκ-Si, δηλ.

$$Q_{nc} = \int_{0}^{tp} J(t) \cdot A \cdot dt \tag{4.1}$$

όπου Q_{nc} είναι το φορτίο στους νκ-Si, J η πυκνότητα ρεύματος έγχυσης (A/cm²) λόγω φαινομένου σήραγγας, A η ενεργός διατομή των νκ-Si (cm²) και t_P (s) η χρονική διάρκεια (ή πλάτος) του παλμού. Η πυκνότητα ρεύματος J όπως είδαμε στην εξίσωση 3.1 για την περίπτωση της διέλευσης των φορέων μέσα από τριγωνικό φραγμό δυναμικού εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο στο οξείδιο. Η παγίδευση/αποπαγίδευση φορτίων στους νκ-Si έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου στο οξείδιο δίνοντάς του μια ισχυρή χρονική εξάρτηση. Η χρονική αυτή εξάρτηση που μόλις περιγράψαμε ερμηνεύει την εξάρτηση του μέγιστου φορτίου που μπορούμε να αποθηκεύσουμε (αφαιρέσουμε) σε (από) έναν νκ-Si από την χρονική διάρκεια το παλμού εγγραφής (διαγραφής).

Για την περίπτωση όπου η συγκέντρωση του O₂ είναι 1.5% παρατηρήθηκε σχεδόν την ίδια συμπεριφορά με αυτή που είχε το δείγμα με ανόπτηση σε 1% O₂. Η πιο

164

σημαντική διαφορά βρίσκεται στο ότι το μέγιστο αποθηκευμένο φορτίο (φορτίο κόρου) μειώνεται ελάχιστα για παλμούς διάρκειας 1s, ενώ στην περίπτωση του δείγματος με ανόπτηση σε 1% O₂ παρατηρήθηκε έντονη ελάττωση του φορτίου από τα 100ms.



Η αιτία βρίσκεται στο ότι με 1.5%Ο₂ επιτυγχάνεται ικανοποιητική οξείδωση των νησίδων Si που οδηγεί στο σχηματισμό απομονωμένων αμοιβαία νκ-Si (όπως αποκάλυψαν και οι αναλύσεις TEM στο σχήμα 4.6) με αποτέλεσμα να περιορίζεται σημαντικά η πλευρική απώλεια των αποθηκευμένων φορτίων (σχήμα 4.17).



Σχήμα 4.17 (α) Σχηματική αναπαράσταση της πλευρικής απώλειας του παγιδευμένου φορτίου στην περίπτωση όπου έχουμε σχηματισμό νησίδων Si (1keV, 2×10¹⁶Si⁺cm⁻²) και η ανόπτηση έχει γίνει σε περιβάλλον με 1%O₂. (β) Η ανόπτηση του ίδιου δείγματος σε περιβάλλον ανόπτησης με 1.5% ή και μεγαλύτερο οδηγεί στον χωρισμό των νησίδων λόγω της οξείδωσής τους και στην δημιουργία απομονωμένων νκ-Si. Στη δεύτερη περίπτωση η ανταλλαγή φορτίου μεταξύ των νκ-Si είναι πολύ πιο δύσκολη από ότι στην πρώτη.

Στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση O₂ στο αέριο μίγμα N₂/O₂ στο οποίο γίνεται η ανόπτηση είναι 2% (σχ.4.16γ) έχουμε την αναμενόμενη συμπεριφορά σχετικά με την αποθήκευση ηλεκτρονίων, χωρίς να παρατηρείται απώλεια φορτίου ακόμη και για θετικούς παλμούς διάρκειας 1s. Αντίθετα, στην περίπτωση της εφαρμογής αρνητικών παλμών παρατηρείται μια πολύ ενδιαφέρουσα συμπεριφορά: για παλμούς διαγραφής διάρκειας 1ms και 10ms η καμπύλη μεταβολής της τάσης V_{FB} αυξάνει, φτάνοντας πρώτα σε ένα μέγιστο ($V_{FB} > 0$) και στην συνέχεια μειώνεται λαμβάνοντας τελικά αρνητικές τιμές. Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού βρίσκεται στην σταδιακή βελτίωση του ΤΟ. Συγκεκριμένα, όπως έχουμε προαναφέρει, η εφαρμογή αρνητικών παλμών τάσης πόλωσης στην πύλη (παλμοί διαγραφής) προκαλεί την αποπαγίδευση και εκπομπή των αποθηκευμένων στους νκ-Si ηλεκτρονίων πίσω στο υπόστρωμα ή/και την έγχυση οπών από το υπόστρωμα και την παγίδευση στους νκ-Si. Στην περίπτωση όπου έχουμε ανόπτηση σε 2%O₂ έχουμε για τις μικρές τάσεις επικράτηση της αποπαγίδευσης των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων μέχρι την εμφάνιση του μεγίστου (7V/1ms, 5V/10ms). Δηλαδή λόγω της ελάττωσης των παγίδων οπών και αύξηση του ήδη υψηλού φραγμού δυναμικού τους η έγχυση οπών γίνεται δυσκολότερη. Στην συνέχεια με την αύξηση της τάσης των παλμών, η έγχυση και παγίδευση των οπών γίνεται εντονότερη και φυσικά έχουμε την ολίσθηση της τάσης V_{FB} σε μικρότερες τιμές. Η συμπεριφορά αυτή γίνεται εντονότερη για 3%O₂ (σχήμα 4.16δ). Για την ανάδειξη όμως της βέλτιστης συνθήκης ανόπτησης συγκρίνουμε μεταξύ τους όλες τις συνθήκες για κάθε μια διάρκεια παλμικής λειτουργίας των διατάξεων που μελετήσαμε. Η σύγκριση γίνεται στα διαγράμματα του σχήματος 4.18.



Σχήμα 4.18 Συγκριτικά Διαγράμματα μεταβολής της τάσης V_{FB} από το ύψος των παλμών τάσης εγγραφής/διαγραφής κι από την διάρκεια του, για κάθε δείγμα που ανοπτήθηκε σε διαφορετική συγκέντρωση O₂.

Είναι προφανές ότι για χρόνους παλμικής λειτουργίας 10ms και 100ms η συνθήκη ανόπτησης σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με συγκέντρωση O₂ 1.5% είναι η καλύτερη προσφέροντας την μεγαλύτερη αποθήκευση φορτίου σε τάσεις μικρότερες από ±10V. Οι διαφορές ανάμεσα στα παράθυρα μνήμης των δειγμάτων με 1% και 2% είναι πολύ μικρές, όπως, προέκυψε και από τις μετρήσεις των παραθύρων μνήμης με μέτρηση της υστέρησης στις *C-V* χαρακτηριστικές των δειγμάτων αυτών (σχ.4.15). Για

χρόνους παλμικής λειτουργίας 1ms φαίνεται ότι έχει μια ελαφριά υπεροχή η συνθήκη ανόπτησης με ποσοστό 1% O₂ ενώ σε πολύ μεγάλους χρόνους, 1s, υπερέχει η συνθήκη ανόπτησης σε ποσοστό 2%O₂.

Γενικότερα, προκύπτει ότι όσο μικρότερο είναι το ποσοστό O₂ τόσο πιο γρήγορη παλμική λειτουργία της διάταξης μνήμης μπορούμε να επιτύχουμε. Τα αίτια αυτής της συμπεριφοράς βρίσκονται επίσης στην σταδιακή βελτίωση της ποιότητας του TO, η οποία δεν σχετίζεται μόνο με το γεγονός ότι αύξηση του ποσοστού O₂ προκαλεί την εξαφάνιση των ατελειών που βρίσκονται πολύ κοντά στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ (εξασφαλίζοντας γρήγορη ανταλλαγή φορτίου με το υπόστρωμα) αλλά και με την βελτίωση του φραγμού δυναμικού του οξειδίου. Πράγματι, από την επίλυση του κλασσικού προβλήματος του μονοδιάστατου φραγμού δυναμικού για ένα ηλεκτρόνιο το οποίο προσπίπτει πάνω του (σχήμα 4.19) γνωρίζουμε ότι η λύση της εξίσωσης Schrodinger για το εσωτερικό του φραγμού (SiO₂) είναι η κυματοσυνάρτηση [13]

$$\psi(x) = \sqrt{2\kappa_0} \exp(-\kappa_0 \cdot x), \, x \ge 0 \tag{4.2}$$

όπου $\kappa_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^* \Phi_B}$, Φ_B είναι το ύψος του φραγμού και m^* είναι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου στο εσωτερικό του φραγμού (βλ. σχέση 3.2, Κεφ.3). Αν έχουμε την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου E στα άκρα του οξειδίου (σχήμα 4.19)τότε η σχέση του κ_0 θα πάρει την μορφή $\kappa_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m^* (\Phi_B - q \cdot E \cdot x)}$. Είναι προφανές ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του φραγμού τόσο πιο γρήγορα φθίνει η $\psi(x)$, δηλ. τόσο μικρότερο είναι το βάθος διείσδυσης του ηλεκτρονίου.



Σχήμα 4.19 Σχηματική αναπαράσταση μονοδιάστατου φραγμού δυναμικού ύψους Φ_B με ή χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου για προσπίπτον ηλεκτρόνιο κινούμενο από αριστερά προς τα δεξιά.

Επιπλέον, η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο που χτυπά το οξείδιο να παγιδευτεί σε απόσταση $x+\Delta x$ μετά από χρόνο t θα δίνετε από την σχέση

$$\Delta P = \left(\frac{t}{\tau_n}\right) |\psi(x)|^2 \Delta x \tag{4.3}$$

όπου τ_n είναι ο χρόνο ζωής του ηλεκτρονίου στο οξείδιο και t/τ_n είναι η πιθανότητα ένα ηλεκτρόνιο να παγιδευτεί σε χρόνο t. Η σχέση 4.3 δηλώνει την εξάρτηση της πιθανότητας παγίδευσης των φορέων σε οποιοδήποτε σημείο μέσα στο οξείδιο από τον χρόνο του παλμού τάσης που εφαρμόζεται στην πύλη των διατάξεων που μελετήθηκαν. Επομένως, με αυτόν τον τρόπο ερμηνεύεται η παρατήρησή μας ότι όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση του O₂ κατά την ανόπτηση τόσο πιο γρήγορη είναι η λειτουργία της.

4.3.1.3 Μετρήσεις χαρακτηριστικών *J-E* και επίδραση της συγκέντρωσης O₂ στους μηχανισμούς αγωγιμότητας των εμφυτευμένων υμενίων SiO₂

Μετρήσεις των χαρακτηριστικών *J-E* σε θετικές και αρνητικές τάσεις πόλωσης της πύλης στα δείγματα που ανοπτήθηκαν σε περιβάλλον με διαφορετική συγκέντρωση O₂ ανέδειξαν την ύπαρξη αγωγιμότητας σε χαμηλά ηλεκτρικά πεδία (\leq 4.5MV/cm), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.20. Η πυκνότητα ρεύματος μειώνεται σημαντικά όταν η συγκέντρωση του O₂ ξεπεράσει το 3% του συνολικού αερίου μίγματος N₂/O₂ και τελικά παύει να υπάρχει όταν ανέλθει στο 5%. Σε υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία (\geq 5MV/cm) κυριαρχεί η αγωγιμότητα λόγω φαινομένου σήραγγας τύπου F-N (σχήμα 4.21α).

Από τα διαγράμματα F-N (σχήμα 4.21) που προκύπτουν από τις *J-E* χαρακτηριστικές γίνεται φανερή η απότομη βελτίωση που επιφέρει η ανόπτηση σε μίγμα N₂/O₂ με 5% O₂. Ειδικότερα, στην περίπτωση αυτή και για αρνητικές τάσεις πόλωσης (σχ. 4.21β) εμφανίζεται η διαφοροποίηση των φραγμών δυναμικού χαμηλών και υψηλών ηλεκτρικών πεδίων. Αυτό γίνεται με την παρουσία και δεύτερης γραμμικής περιοχής στο διάγραμμα F-N.



Σχήμα 4.20 Χαρακτηριστικές *J-E* (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης πυκνωτών MOS των οποίων τα εμφυτευμένα οξείδια (1keV, $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$) ανοπτήθηκαν σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις O₂.



Σχήμα 4.21 Διαγράμματα F-N όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές *J-E* του σχήματος 4.20 (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης.

Ο δεύτερος φραγμός δυναμικού οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια που εγχέονται από το υπόστρωμα στο οξείδιο για χαμηλά πεδία θα πρέπει να υπερβούν τον φραγμό δυναμικού του TO, παγιδεύονται στους νκ-Si και στην συνέχεια μπλοκάρονται από το CO το οποίο έχει υψηλότερο φραγμό δυναμικού. Όταν αυξάνει όμως το ηλεκτρικό πεδίο τότε η αγωγιμότητα που εμφανίζεται οφείλεται κυρίως στην διαρροή των παγιδευμένων ηλεκτρονίων από τους νκ-Si προς την πύλη. Για να συμβεί αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια διαπερνούν τον φραγμό δυναμικού μεταξύ CO και νκ-Si. Αυτός είναι ο δεύτερος φραγμός που ανιχνεύεται στην περίπτωσή του σχήματος 4.21β, ο οποίος είναι σαφώς μικρότερος από τον αντίστοιχο $Φ_{BM}$ λόγω της αύξησης του ενεργειακού χάσματος των νκ-Si.
Οι φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα F-N του σχήματος 4.21 παρουσιάζονται στο σχήμα 4.22. Είναι χαρακτηριστικό ότι για συγκεντρώσεις O₂ μέχρι και 3% οι φραγμοί παραμένουν πρακτικά σταθεροί, και μόνο στην περίπτωση του 5%O₂ έχουμε ουσιαστική διαφοροποίηση του ύψους των φραγμών δυναμικού. Συνεπώς, με την μεταβολή της συγκέντρωσης του O₂ στο αέριο μίγμα N₂/O₂ της ανόπτησης δεν παρατηρείται σημαντική αλλαγή στους φραγμούς δυναμικού.



Σχήμα 4.22 Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πύλης ($Φ_{BM}$) και όταν εγχέονται από το υπόστρωμα ($Φ_{BS}$), όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα F-N του σχήματος 4.21.

Πού οφείλεται επομένως η διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών μνήμης όταν έχουμε μεταβολή στις συγκεντρώσεις του O_2 από 1% έως 3%; Η απάντηση στο ερώτημα αυτό δίνεται από την μελέτη της αγωγιμότητας των οξειδίων.

Στο σχήμα 4.23 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ειδικής αντίστασης των οξειδίων ύστερα από ανόπτηση σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με διαφορετικές συγκεντρώσεις O₂, τόσο για θετικές όσο και αρνητικές τάσεις πόλωσης. Στην περίπτωση της έγχυσης ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της πύλης (αρνητικές τάσεις) για όλες τις συγκεντρώσεις εκτός αυτής του 5% διακρίνονται δύο περιοχές με διαφορετικές ειδικές αντιστάσεις, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του σχήματος 4.12ε. Η περιοχή των υψηλών ηλεκτρικών πεδίων καθορίζεται από την ειδική αντίσταση μέσα από το στρώμα ΤΟ. Στο σχήμα 4.24 παρουσιάζονται οι μεταβολές της ειδικής αντίστασης $ρ_0$, από τις οποίες προκύπτει ότι η τιμή της ειδικής αντίστασης του CO παραμένει σχεδόν σταθερή για συγκεντρώσεις μέχρι και 3% ενώ η ειδική αντίσταση του TO αυξάνει έως και δύο τάξεις μεγέθους. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του O₂ στο 5% προκαλεί την αύξηση της ειδικής αντίστασης του CO στα επίπεδα αυτής του SiO₂ αναφοράς ενώ η ειδική αντίσταση του TO δεν αυξάνει άλλο και παραμένει η ίδια με αυτή της συγκέντρωσης O₂ 3%. Άρα κατά την ανόπτηση σε αέριο μίγμα N_2/O_2 αύξηση της συγκέντρωσης του O_2 προκαλεί την σταδιακή βελτίωση των διηλεκτρικών-μονωτικών ιδιοτήτων του ΤΟ στην οποία οφείλονται και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά μνήμης των διατάξεων αυτών.



Σχήμα 4.23 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εκθετική εξάρτιση της ειδικής αντίστασης των υμενίων SiO₂, εμφυτευμένων με δόση $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ σε ενέργεια 1keV, μετά από θερμική ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον με διαφορετικές συγκεντρώσεις O₂, όπως προέκυψαν ύστερα από επεξεργασία των αντιστοίχων διαγραμμάτων του σχήματος 4.20: (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις της πύλης.



Σχήμα 4.24 Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι μεταβολές ειδικών αντιστάσεων ρ_θ των εμφυτευμένων οξειδίων που ανοπτήθηκαν σε οξειδωτικό περιβάλλον με διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου. Περιγεγραμμένα βρίσκονται τα πειραματικά σημεία της ρ_θ που αντιστοιχούν στην περιοχή υψηλής αγωγιμότητας όπου οι φορείς διαρρέουν μέσα από το ΤΟ.

4.3.1.4 Μετρήσεις του χρόνου διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου

Στη φάση αυτή της βελτιστοποίησης όπου βρισκόμαστε αυτή τη στιγμή πρέπει να ελεγχθεί και η ικανότητα των διατάξεων μνήμης (πυκνωτών MOS) να διατηρούν το αποθηκευμένο φορτίο ώστε να φανεί η δυνατότητα εφαρμογής τους για την κατασκευή μη-πτητικών ηλεκτρονικών μνημών. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν πυκνωτές οι οποίοι τέθηκαν σε καταστάσεις πλήρους εγγραφής (FP) και πλήρους διαγραφής (FE) εφαρμόζοντας παλμούς διάρκειας 10ms για τα δείγματα που είχαν υποστεί ανόπτηση με 1%, 1.5% και 2%O₂. Στην συνέχεια, για την επιτάχυνση της διαδικασίας απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου και την εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων, τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό φούρνο σε θερμοκρασία 85°C. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα τα δείγματα εξέρχονταν του φούρνου και γινόταν η μέτρηση της τάσης V_{FB} . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.25.



Σχήμα 4.25 Πειραματικά αποτελέσματα μετρήσεων διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου όταν η διάταξη μνήμης βρίσκεται σε κατάσταση πλήρους εγγραφής και πλήρους διαγραφής ύστερα από την εφαρμογή των κατάλληλων παλμών τάσης πόλωσης διάρκειας 10ms. Οι τιμές της τάσης V_{FB} είναι οι πειραματικές (χωρίς κανονικοποίηση) ενώ οι οριζόντιες διακεκομμένες ευθείες δηλώνουν την αρχική τιμή V_{FB0} πριν από οποιαδήποτε διαδικασία αποθήκευσης φορτίου.

Παρατηρούμε, ότι η μεταβολή της τάσης V_{FB} των καταστάσεων εγγραφής για τις περιπτώσεις 1.5% και 2%O₂ μετά από χρόνο παραμονής 10⁵s στους 85°C έχει την μορφή $V_{FB}(t)=A+B\cdot\log(t)$, επιτρέποντας τον υπολογισμό της ύστερα από χρονικό διάσημα 10 ετών. Οι διακεκομμένες προεκτάσεις των πειραματικών σημείων για τις περιπτώσεις 1.5% και 2%O₂ έγιναν με βάση τη προσαρμογή των πειραματικών σημείων στην σχέση $V_{FB}(t)$ από τις οποίες προκύπτει ότι και στις δύο περιπτώσεις οι διατάξεις μνήμης που κατασκευάστηκαν ακολουθώντας όλες τις διαδικασίες βελτιστοποίησης ικανοποιούν το κριτήριο διατήρησης του φορτίου για την υλοποίηση μηπτητικών ηλεκτρονικών μνημών. Μάλιστα, προσεκτική παρατήρηση του σχήματος 4.25 δείχνει μια μικρή υπεροχή της περίπτωση 2%O₂ έναντι της περίπτωσης 1.5%O₂. Για να γίνει περισσότερο εμφανής η διαφορά αυτή σχεδιάσαμε το ποσοστό του αποθηκευμένου φορτίου που χάνεται ύστερα από ορισμένο χρόνο. Το ποσοστό αυτό δίνεται από την σχέση [14]

Charge lose (%) =
$$\frac{V_{FB}(t=0) - V_{FB}(t)}{V_{FB}(t=0) - V_{FB0}} \times 100\%$$
 (4.4)

όπου $V_{FB}(t=0)$ και V_{FB0} είναι η τιμή της τάσης επιπέδων ζωνών στην κατάσταση FP ή FE και πριν την εφαρμογή οποιουδήποτε παλμού τάσης πόλωσης (αρχική κατάσταση, fresh), αντίστοιχα.



Σχήμα 4.26 Διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζεται η μεταβολή του ποσοστού απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου με τον χρόνο για τα δείγματα με τα καλύτερα χαρακτηριστικά μνήμης.

Εφαρμόζοντας την σχέση 4.4 στα πειραματικά αποτελέσματα του σχήματος 4.25 προκύπτουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.26, όπου φαίνεται ότι μετά από πάροδο 10 ετών στους 85°C έχουμε διατήρηση του 15% και 35% του αποθηκευμένου φορτίου ως προς την αρχική τους κατάσταση στις περιπτώσεις 1.5% και 2%O₂, αντίστοιχα. Αυτό πρέπει να τονισθεί διότι κανονικά το ποσοστό του συνολικού αποθηκευμένου φορτίου που αποπαγιδεύτηκε θα πρέπει να υπολογιστεί από την κατάσταση στην οποία βρισκόταν η διάταξη πριν την εφαρμογή του αντίστοιχου παλμού. Δηλαδή από την κατάσταση FP ή FE, αντίστοιχα [15,16]. Σε αυτή την περίπτωση ισχύει

Charge lose (%) =
$$\frac{V_{FB}(t=0) - V_{FB}(t)}{|V_{FB}(FP) - V_{FB}(FE)|} \times 100\%$$
 (4.5)

Η εξίσωση 4.5 επιτρέπει τον υπολογισμό του ποσοστού του φορτίου που χάθηκε μέχρι η τάση $V_{FB}(t)$ να γίνει ίση με $V_{FB}(FP)$ ή $V_{FB}(FE)$. Αυτό, μολονότι έχει χρησιμοποιηθεί στην βιβλιογραφία [16], δεν αποδίδει την πραγματική εικόνα της λειτουργίας της μνήμης καθώς η απώλεια του φορτίου δεν μπορεί να οδηγήσει την V_{FB} σε τιμές διαφορετικές από V_{FB0} καθώς αυτό απαιτεί την κατανάλωση ενέργειας (εφαρμογή παλμού για την έγχυση των φορέων). Η εσφαλμένη εικόνα που προσφέρει η σχέση 4.5 γίνεται περισσότερο εμφανής αν αναλογιστεί κανείς ότι απαιτούνται δύο ήδη φορέων προκειμένου να επιτύχουμε τις δύο καταστάσεις λειτουργίας της μνήμης.

Σε αντίθεση με την επίτευξη του κριτηρίου διατήρησης του φορτίου για μηπτητικές μνήμες από την κατάσταση πλήρους εγγραφής για τις περιπτώσεις 1.5% και 2%O₂, για τις καταστάσεις πλήρους διαγραφής φαίνεται (σχήματα 4.25 και 4.26) ότι το κριτήριο επιτυγχάνεται οριακά για όλες τις συγκεντρώσεις O₂. Επιπλέον δεν διακρίνεται σαφής διαφορά ανάμεσα στις διαφορετικές συγκεντρώσεις O₂, δίνοντας με τον τρόπο αυτό το μήνυμα ότι η βελτιστοποίηση του CO και του TO δεν επηρεάζει την αποπαγίδευση των οπών.

4.3.2 Η επίδραση του χρόνου ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον στα χαρακτηριστικά των νανοκρυσταλλιτών Si και στα φαινόμενα μνήμης

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα διαφορετικά στάδια βελτιστοποίησης βρέθηκε ότι το αν εμφυτευτούν 2×10^{16} Si⁺cm⁻² με ενέργεια 1keV σε οξείδιο πάχους 7nm και στην συνέχεια ανοπτηθεί στους 950°C για 30min σε αέριο περιβάλλον μίγματος N₂/O₂ με συγκέντρωση O₂ 1.5%-2%, οι διατάξεις νκ-Si που προκύπτουν έχουν χαρακτηριστικά μη –πτητικών μνημών. Η παράμετρος της οποίας η επίδραση δεν είχε μελετηθεί και κατά συνέπεια βελτιστοποιηθεί είναι ο χρόνος ανόπτησης. Για τον λόγο αυτό διεξήχθησαν πειράματα με διαφορετικό χρόνο ανόπτησης διατηρώντας όλες τις άλλες παραμέτρους που προαναφέρθηκαν και έχουν προκύψει από τα διαφορετικά βήματα βελτιστοποίησης σταθερές. Συγκεκριμένα, πειράματα που έγιναν και τα αντίστοιχα δείγματα που κατασκευάσθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3.

Παράλληλα, για να μελετηθεί και αναδειχθεί ακόμη περισσότερο ο ρόλος της βελτιστοποίησης του φραγμού δυναμικού και των διηλεκτρικών-μονωτικών ιδιοτήτων του CO, στα δείγματα του Πίνακα 4.3 τοποθετήθηκε επιπρόσθετο οξείδιο TEOS 18nm σε χαμηλή θερμοκρασία στο οποίο έγινε ανόπτηση (για την βελτίωση των ιδιοτήτων του) στους 900°C για 10min σε περιβάλλον N₂. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 4.4.

Πίνακας 4.3 Πειράματα με διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης των βελτιστοποιημένων δομών νκ-Si με ULE-IBS σε οξείδιο αρχικού πάχους 7nm.

		Συνθ	Συνθήκες ανόπτησης			
A/A	Δόση εμφύτευσης (Si⁺cm⁻²)	Θερμοκρασία (°C)	$\frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \%$	Χρόνος (min)	Δείγμα	
1	0	950	1.5	30	XP7R9	
2	2×10 ¹⁶	950	1.5	5	XP7313	
3	2×10 ¹⁶	950	1.5	15	XP7314	
4	2×10 ¹⁶	950	1.5	30	XP7315	
5	2×10 ¹⁶	950	1.5	120	XP7316	

Πίνακας 4.4 Πειράματα με διαφορετικούς χρόνους ανόπτησης των βελτιστοποιημένων δομών vκ-Si με ULE-IBS σε οξείδιο αρχικού πάχους 7nm και επιπρόσθετο οξείδιο 18nm.

	Δόση	Συνθή	κες ανόπτησης	Συνθήκες ανόπτησης		
A/A	εμφύτευσης (Si⁺cm⁻²)	Θερμοκρασία (°C)	$\frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \%$	Χρόνος (min)	TEOS (18nm)	Δείγμα
1	0	950	1.5	30	900°C, 10min N_2	XP7R5
2	0	950	1.5	120	900°C, 10min N ₂	XP7R12
3	2×10 ¹⁶	950	1.5	5	900°C, 10min N_2	XP7310
4	2×10 ¹⁶	950	1.5	15	900°C, 10min N_2	XP7311
5	2×10 ¹⁶	950	1.5	30	900°C, 10min N_2	XP735
6	2×10 ¹⁶	950	1.5	120	900°C, 10min N ₂	XP7312

4.3.2.1 Μελέτη της επίδρασης του χρόνου ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης με μετρήσεις χαρακτηριστικών C-V

Στο σχήμα 4.27 παρουσιάζεται η μεταβολή του πάχους καθώς αυξάνει ο χρόνος ανόπτησης του δείγματος σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με [O₂]=1.5%. Όπως φαίνεται, το πάχος των δειγμάτων αναφοράς βρέθηκε ότι ήταν 8.3nm, δηλ. είχε αυξηθεί κατά ~1.3nm. Το αποτέλεσμα αυτό πιστοποιεί την οξείδωση του υποστρώματος (δισκίο πυριτίου). Για τους δύο πρώτους χρόνους οξείδωσης (5 και 15min) η μεταβολή του πάχους ήταν σχεδόν η ίδια. Προκειμένου να προσδιορισθεί ακριβώς η αύξηση του πάχους που επιφέρει η οξείδωση είναι σκόπιμο να αφαιρεθεί η διόγκωση λόγω της εμφύτευσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάσθηκαν στο σχήμα 3.18α του τρίτου κεφαλαίου, το πάχος του δείγματος 7nm ύστερα από τις ίδιες συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης αλλά σε ατμόσφαιρα N₂, ήταν 11nm. Επομένως, η αύξηση του πάχους λόγω της οξείδωσης (σχ.4.27) είναι ~1.6nm. Η επίδραση του χρόνου ανόπτησης στην αύξηση του πάχους λόγω των διαδικασιών οξείδωσης βρέθηκε ότι ήταν σημαντική μετά τα 15min. Έτσι για 30 και 120min οι μεταβολές του πάχους είναι 2.5 και 4.35nm αντίστοιχα.



Σχήμα 4.27 Μεταβολή του πάχους των εμφυτευμένων οξειδίων και των οξειδίων αναφοράς από τον χρόνο ανόπτησης εντός αερίου μίγματος N₂/O₂ με [O₂]=1.5% σε θερμοκρασία 950°C.

Από τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών *C-V* (1MHz) (σχήμα 4.28α)) με κυκλική κλιμάκωση της τάσης εφαρμόζοντας διαφορετικές οριακές τιμές στα δείγματα του πίνακα 4.3, παρατηρήθηκε σημαντική αποθήκευση φορτίου μετά τα 15min (σχήμα 4.28β). Για χρόνο οξείδωσης 5min βρέθηκε ότι (α) το μέγιστο αποθηκευμένο φορτίο ήταν σχετικά μικρό, (β) επιτυγχάνεται σε πάρα πολύ μικρή τάση (και για τα ηλεκτρόνια και για τις οπές) και (γ) είναι ανεξάρτητο των ορίων της τάσης σάρωσης της χαρακτηριστικής *C-V*. Από την τελευταία παρατήρηση προκύπτει ότι η ποιότητα του CO δεν επιτρέπει την διατήρηση επιπλέον παγιδευμένων φορέων, με αποτέλεσμα την διαρροή των τελευταίων στην πύλη.



Σχήμα 4.28 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* (1MHz) και (β) διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση *C-V* χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, στα δείγματα που ανοπτήθηκαν για διαφορετικό χρόνο σε μίγμα N₂/O₂ με σταθερή συγκέντρωση οξυγόνου 1.5% κατ'όγκο.



Σχήμα 4.29 Διάγραμμα των «παραθύρων μνήμης» των διατάξεων πυκνωτών MOS με νκ-Si ύστερα από ανόπτησης σε ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον για διαφορετικούς χρόνους. Για σύγκριση δείχνεται και το «παράθυρο μνήμης» της διάταξης με τα ίδια χαρακτηριστικά εμφύτευσης αλλά με ανόπτηση στην ίδια θερμοκρασία σε αδρανές περιβάλλον.

Η ανόπτηση για χρόνο 15 και 30min, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.28β, προκαλεί σχεδόν την ίδια μέγιστη συγκέντρωση αποθηκευμένων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών), με την διαφορά ότι όσο μικρότερος είναι ο χρόνος ανόπτησης τόσο η αποθήκευση παρατηρείται σε μικρότερες τιμές της τάσης πόλωσης. Τέλος, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.28β, για χρόνο ανόπτησης 120min δεν έχουμε αποθήκευση φορτίου στους νκ-Si για τιμές της τάσης πόλωσης <8V (~5MV/cm). Για υψηλότερες τιμές παρατηρείται αποθήκευση φορτίου η οποία συμβαίνει εξαιτίας της έγχυσης ηλεκτρικών φορέων από το ηλεκτρόδιο της πύλης. Επομένως, η έλλειψη φαινομένων μνήμης ύστερα από χρόνο ανόπτησης 120min δεν οφείλεται μόνο στον σημαντικό περιορισμό της συγκέντρωσης και του μεγέθους των νκ-Si αλλά και στην αξιοσημείωτη βελτίωση των ιδιοτήτων και στην αύξηση του πάχους του ΤΟ.

4.3.2.2 Αποτελέσματα μικροσκοπίας ΤΕΜ και αναλύσεις EFTEM

Με την χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (ΤΕΜ) ελήφθησαν εικόνες σε τομή των δομών που κατασκευάστηκαν με διαφορετικό χρόνο ανόπτησης και των οποίων τα χαρακτηριστικά μνήμης μελετήθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Οι εικόνες αυτές παρουσιάζονται στο σχήμα 4.30, όπου για σύγκριση παραθέτουμε την εικόνα του δείγματος με τις ίδιες συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον N₂. Από αυτές έγινε εφικτός ο προσδιορισμός των διαστάσεων της ζώνης των νκ-Si και τα αντίστοιγα πάγη των αυτοσχηματιζόμενων στρωμάτων CO και ΤΟ. Συνοπτικά, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.5. Προσεκτική παρατήρηση των αποτελεσμάτων του πίνακα αυτού μας οδηγεί στα εξής δύο σημαντικά πειραματικά αποτελέσματα τα οποία και επαληθεύουν την ερμηνεία των χαρακτηριστικών φαινομένων μνήμης που παρατηρήθηκαν στις μετρήσεις των C-Vχαρακτηριστικών: (α) Με την αύξηση του χρόνου ανόπτησης σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με συγκέντρωση κατ'όγκο [O₂]=1.5% ελαττώνεται η διαφορά ανάμεσα στα πάχη των CO και TO, εκτός του χρόνου 120min όπου παρατηρείται σημαντική αύξηση του πάχους του ΤΟ. Στην περίπτωση αυτή το πάχος του CO είναι κατά 1.5nm λεπτότερο από εκείνο του ΤΟ, γεγονός το οποίο δικαιολογεί την φόρτιση των νκ-Si λόγω έγχυσης ηλεκτρονίων από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πύλης. Δηλαδή κατά τα πρώτα στάδια της ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον η οξείδωση των πλεοναζόντων ατόμων Si του CO είναι ευκολότερη σχετικά με την αντίστοιχη του TO. Για μεγάλα χρονικά διαστήματα όπου η συγκέντρωση των πλεοναζόντων ατόμων Si έχει μειωθεί η οξείδωση του υποστρώματος κυριαρχεί αυξάνοντας το πάχος του ΤΟ. (β) Αύξηση του χρόνου οξείδωσης προκαλεί μείωση του πάχους της ζώνης των νκ-Si λόγω της επιφανειακής οξείδωση τους.

Ανάλυση των εικόνων EFTEM επιτρέπουν στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων σχετικά με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νκ-Si αλλά και της συγκέντρωσής τους. Οι εικόνες EFTEM για τα δείγματα που μελετήσαμε παρουσιάζονται στο σχήμα 4.31, ενώ οι τιμές των χαρακτηριστικών παραμέτρων των νκ-Si που εξήχθησαν από αυτές παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6.

179



Σχήμα 4.30 Εικόνες XTEM στις οποίες διακρίνονται οι ζώνες των νκ-Si σε υμένια SiO2 αρχικού πάχους 7nm εμφυτευμένα με 2×10^{16} Si⁺cm⁻² ενέργειας 1keV και θερμική ανόπτηση (α) 950°C 30min N₂, (β) 950°C 5min [O₂]=1.5%, (γ) 950°C 30min [O₂]=1.5% και (δ) 50°C 120min [O₂]=1.5%.

Πίνακας 4.5 Αποτελέσματα αναλύσεων XTEM για τα χαρακτηριστικά των εμφυτευμένων οξειδίων 7nm με $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ σε ενέργεια 1keV που ανοπτήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες.

Δείγμα	Συνθήκη ανόπτησης	Συνολικό πάχος εμφυτευμένου SiO₂ (nm)	Πάχος ΤΟ (nm)	Πάχος στρώ- ματος νκ / Μέση διάμε- τρος νκ (nm)	Πάχος CO (nm)
X731	950°C 30min N ₂	12.8	6.4	2.2	4.2
XP7313	950°C 5min [O ₂]=1.5%	12.6	5.8	2.4	4.5
XP7315	950°C 30min [O ₂]=1.5%	13.2	6	2.2	5.1
XP7316	950°C 120min [O ₂]=1.5%	15.2	7.5	1.9	6



Σχήμα 4.31 Εικόνες EFTEM σε κάτοψη στις οποίες απεικονίζονται τα μεγέθη των νκ-Si (λευκές περιοχές) εντός λεπτών υμενίων SiO₂ (μαύρο υπόβαθρο) αρχικού πάχους 7nm εμφυτευμένων με 2×10^{16} Si⁺cm⁻² ενέργειας 1keV και θερμική ανόπτηση (α) 950°C 30min N₂, (β) 950°C 5min [O₂]=1.5%, (γ) 950°C 30min [O₂]=1.5% και (δ) 950°C 120min [O₂]=1.5%.

Δείγμα Παράμετρος	X731 (950°C N₂ 30min)	XP7313 (950°C N ₂ /O ₂ 5min)	XP7315 (950°C N ₂ /O ₂ 30min)	XP7316 (950°C N ₂ /O ₂ 120min)
Μεγάλος άξονας (nm)	11.4 ± 0.5	5.1	5.1	3.7
Πυκνότητα (×10 ¹² vκ-Si/cm ²)	1.7 ± 0.2	1.9 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.1 ± 0.1
Επιφανειακή κάλυψη (%)	35.2 ± 7	20 ± 4	23 ± 9	6 ± 2.4

Πίνακας 4.6 Αποτελέσματα αναλύσεων EFTEM για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si των δειγμάτων που παρουσιάζονται στο πίνακα 4.5.

Γίνεται φανερό ότι από τα πρώτα 5min ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον ελαττώνεται δραστικά το μέγεθος των αρχικών νησίδων πυριτίου (σχήμα 4.31β), αποκαλύπτοντας για μια ακόμη φορά τον σημαντικό ρόλο της ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον: την αποφυγή δημιουργίας νησίδων πυριτίου οι οποίες μπορούν να ανταλλάσσουν εύκολα φορτία μεταξύ τους (σχήμα 4.17). Το γεγονός ότι μεταξύ 5 και 30min δεν παρατηρείται διαφορά στο μέγεθος και τη συγκέντρωση των νκ-Si οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα παράθυρα μνήμης των δύο αυτών διατάξεων θα πρέπει να είναι ίδια. Αυτό δεν παρατηρήθηκε διότι η ποιότητα και το πάχος του CO δεν το επέτρεπαν. Για να αποδειχθεί αυτό έγιναν πειράματα με επιπρόσθετο οξείδιο πύλης ελέγχου τα οποία θα παρουσιαστούν σε επόμενη παράγραφο.

4.3.2.3 Μετρήσεις χαρακτηριστικών *J-E* και μελέτη της αγωγιμότητας των εμφυτευμένων οξειδίων

Στο σχήμα 4.32 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές *J-E* για τάσεις στις περιοχές της συσσώρευσης και αναστροφής. Όπως ήταν αναμενόμενο η αγωγιμότητα μέσα από το οξείδιο εμφανίζεται σε μικρότερα ηλεκτρικά πεδία όσο πιο σύντομος είναι ο χρόνος ανόπτησης. Ενδεικτικό της βελτίωσης της αγωγιμότητας είναι η ταύτιση των χαρακτηριστικών *J-E* του δείγματος στην περίπτωση της ανόπτησης για 120min και του δείγματος αναφοράς σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία (>7MV/cm) για τάσεις στην περιοχή της αναστροφής. Η έγχυση των ηλεκτρικών φορέων για την αποθήκευσή τους στους νκ-Si για την περίπτωση των 15 και 30min ανόπτησης, είναι εμφανής στην περίπτωση των οπών (σχήμα 4.32α, κύκλος) λόγω της παρουσίας ενός «οροπεδίου» στις *J-E* χαρακτηριστικές [17]. Δηλαδή, ενώ παρατηρείται αγωγιμότητα σε πάρα πολύ μικρά ηλεκτρικά πεδία, στην συνέχεια για ηλεκτρικά πεδία από 2 έως 4.5MV/cm η *J* παραμένει σχεδόν αμετάβλητη και στην συνέχεια για μεγαλύτερες

τιμές του πεδίου έχουμε πάλι αύξηση της αγωγιμότητας. Η περιοχή του οροπεδίου οφείλεται στην παγίδευση των φορέων στους νκ-Si, η οποία προκαλεί την ελάττωση του δυναμικού στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ με αποτέλεσμα η αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου λόγω κλιμάκωσης της τάσης πόλωσης να μην είναι αρκετή για την περαιτέρω έγχυση ηλεκτρικών φορέων παρά μόνο όταν το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο είναι >4.5MV/cm.



Σχήμα 4.32 Χαρακτηριστικές *J-E* των δειγμάτων που ανοπτήθηκαν για διαφορετικό χρόνο σε οξειδωτικό περιβάλλον για τάσεις πόλωσης (α) στην περιοχή της συσσώρευσης και (β) στην περιοχή της αναστροφής. Σε κύκλο στο σχήμα 4.32α τονίζεται η περιοχή του οροπεδίου.



Σχήμα 4.33 Διαγράμματα F-N όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές *J-E* του σχήματος 4.32 (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις πόλωσης.

Οι υπολογισμοί των αντίστοιχων φραγμών δυναμικού από τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.32 έγιναν με την χρήση των διαγραμμάτων F-N (σχήμα 4.33) και παρουσιάζονται στο σχήμα 4.34. Οι τιμές των φραγμών για την περίπτωση των 5min είναι πάρα πολύ μικρές σε βαθμό που να δικαιολογούν την εύκολη απώλεια οποιου-

δήποτε αποθηκευμένου φορτίου. Για τις περιπτώσεις των 15 και 30min ανόπτησης οι φραγμοί είναι ίδιοι, χωρίς να παρουσιάζουν αξιοσημείωτη βελτίωση ως προς την τιμή του δείγματος των 5min ($\Delta \Phi_{BM}$ =0.25eV και $\Delta \Phi_{BS}$ =0.5eV). Στην περίπτωση όπου η ανόπτηση διαρκεί 120min βρέθηκε (σχήμα 4.34) ότι ο φραγμός Φ_{BS} γίνεται ίδιος με τον αντίστοιχο φραγμό του δείγματος αναφοράς ενώ ο φραγμός Φ_{BM} είναι και αυτός πολύ κοντά στην τιμή του δείγματος αναφοράς.



Σχήμα 4.34 Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το ηλεκτρόδιο της πύλης ($Φ_{BM}$) και όταν εγχέονται από το υπόστρωμα ($Φ_{BS}$), όπως υπολογίστηκαν από τα διαγράμματα F-N του σχήματος 4.33.

Η μελέτη της μεταβολής της ειδικής αντίστασης των εμφυτευμένων οξειδίων από τον χρόνο ανόπτησης προσφέρει ουσιαστική πληροφορία αναφορικά με τον μηχανισμό της αγωγιμότητας τους. Για τον λόγο αυτό από τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.32 υλοποιήσαμε τα διαγράμματα του σχήματος 4.35 από τα οποία υπολογίστηκε η ειδική αντίσταση ρ₀ των οξειδίων και η εξάρτηση της οποίας από τον χρόνο ανόπτησης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.36. Και εδώ όπως και στα πειράματα επίδρασης της συγκέντρωσης του O₂ στο περιβάλλον ανόπτησης παρατηρείται μεγαλύτερη επίδραση του χρόνου ανόπτησης στην ειδική αντίσταση των οξειδίων έναντι των φραγμών δυναμικού. Συγκεκριμένα, αρχικά οι ειδικές αντιστάσεις για το CO και το TO είναι ίσες στην περίπτωση των 5min και σταδιακά μέχρι τα 30min παρατηρείται βελτίωση τους. Η βελτίωση αυτή γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό για την περίπτωση του CO. Στην περίπτωση των 120min παρατηρείται ότι οι τιμές των ειδικών αντιστάσεων είναι πολύ κοντά σε αυτές του δείγματος αναφοράς.

Συμπεραίνουμε επομένως ότι ο χρόνος ανόπτησης 30min αποτελεί τον βέλτιστο χρόνο ανόπτησης σε αέριο μίγμα N₂/O₂ με συγκέντρωση [O₂]=1.5% στους 950°C, για την επίτευξη διατάξεων μνήμης νκ-Si με την μέθοδο ULE-IBS (1keV, $2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$).



Σχήμα 4.35 Διαγράμματα στα οποία παρουσιάζεται η εκθετική εξάρτηση της ειδικής αντίστασης των υμενίων SiO₂, εμφυτευμένων με δόση $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$, μετά από θερμική ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον για διαφορετικούς χρόνους, όπως προέκυψαν ύστερα από επεξεργασία των αντιστοίχων διαγραμμάτων του σχήματος 4.32: (α) για αρνητικές και (β) για θετικές τάσεις της πύλης.



Σχήμα 4.36 Διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται οι μεταβολές ειδικών αντιστάσεων ρ_θ των εμφυτευμένων οξειδίων που ανοπτήθηκαν σε οξειδωτικό περιβάλλον για διαφορετικούς χρόνους.

4.3.2.4 Η επίδραση της αύξησης του πάχους του διηλεκτρικού της πύλης ελέγχου με εναπόθεση στρώματος LPCVD οξειδίου

Η μελέτη των δειγμάτων με την εναπόθεση επιπλέον LPCVD οξειδίου TEOS πάχους 18nm θα μας δώσει τις πειραματικές απαντήσεις που χρειαζόμαστε στην ερμηνεία (α) του μικρού παραθύρου μνήμης για την περίπτωση του δείγματος με χρόνο ανόπτησης 5min (§4.3.2.1 και §4.3.2.2) και (β) της εμφάνισης του οροπεδίου

στις *J-E* χαρακτηριστικές σε μικρά ηλεκτρικά πεδία των δειγμάτων με χρόνο ανόπτησης 15 και 30min.

Στο σχήμα 4.37 παρουσιάζουμε την κανονικοποιημένη μεταβολή της τάσεις V_{FB} των πυκνωτών MOS (Πίνακας 4.4) που μελετήθηκαν. Είναι προφανές ότι τώρα, που τα αποθηκευμένα φορτία στο δείγμα με ανόπτηση 5min δεν μπορούν να διαφύγουν από το παχύ και καλής ποιότητας CO, το μέγιστο παράθυρο μνήμης που επιτυγχάνεται είναι όμοιο με αυτό του δείγματος το οποίο έχει υποστεί ανόπτηση για 15min. Το παράθυρο μνήμης για το δείγμα των 30min είναι μικρότερο, γεγονός το οποίο με βάση τα αποτελέσματα του σχήματος 4.28β μας δείχνει ότι στα δείγματα με ανόπτηση 5 και 15min το επιπλέον φορτίο που παγιδεύεται οφείλεται σε παγίδες του οξειδίου η συγκέντρωση των οποίων συρρικνώνεται καθώς ο χρόνος ανόπτησης αυξάνει.



Σχήμα 4.37 Διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση C-V χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, στα δείγματα που ανοπτήθηκαν για διαφορετικό χρόνο σε μίγμα N₂/O₂ με σταθερή συγκέντρώση οξυγόνου 1.5% κατ' όγκο και διέθεταν πρόσθετο οξείδιο πύλης ελέγχου 18nm.

Οι χαρακτηριστικές *J-E* των δειγμάτων με επιπρόσθετο οξείδιο TEOS στην πύλη ελέγχου φαίνονται στο σχήμα 4.38. Τα δείγματα με χρόνο ανόπτησης 5, 15 και 30min παρουσιάζουν στις χαρακτηριστικές τους οροπέδιο το οποίο όμως εκτείνεται σε μεγαλύτερη περιοχή ηλεκτρικού πεδίου (περίπου κατά 1MV/cm). Γεγονός το οποίο αποτελεί μια επιπλέον ένδειξη ότι αυτό οφείλεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση αποθηκευμένου φορτίου πριν την έναρξη της διαρροής του από το CO. Η εξάλειψη της παγίδευσης φορτίου για χρόνο ανόπτησης 120min φαίνεται από την σύγκριση των δειγμάτων με εμφυτευμένα οξείδια και τα αντίστοιχα δείγματα αναφοράς.



Σχήμα 4.38 Τυπικές χαρακτηριστικές *J-E* των δειγμάτων του πίνακα 4.4 στα οποία παρουσιάζεται η επίδραση του χρόνου ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον ([O₂]=1.5%) στην αγωγιμότητα των οξειδίων. Στον κύκλο τονίζουμε την διευρυμένη περιοχή παγίδευσης φορτίου χαμηλών ηλεκτρικών πεδίων.

4.3.2.5 Προτεινόμενο μοντέλο επίδρασης του οξειδωτικού περιβάλλοντος ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων βελτιστοποίησης των συνθηκών ανόπτησης είμαστε σε θέση να συνοψίσουμε την επίδραση του οξειδωτικού περιβάλλοντος στο σχηματισμό των νκ-Si και στα φαινόμενα μνήμης των δομών MOS νκ-Si στο ακόλουθο μοντέλο. Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων φάσεων του μοντέλου παρουσιάζεται στο σχήμα 4.39 και τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα που περιγράφουν τους μηχανισμούς αγωγιμότητας παρουσιάζονται στο σχήμα 4.40.

<u>Ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον N</u>₂. Η ανόπτηση των εμφυτευμένων με μεγάλη δόση 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² ενέργειας 1keV οξειδίων σε αδρανές περιβάλλον N₂ θερμοκρασίας 950°C για 30min έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγάλων νησίδων πυριτίου, οι οποίες σχεδόν εφάπτονται μεταξύ τους (σχήμα 4.39α). Στην περίπτωση αυτή δεν έχουμε σημαντική αποθήκευση φορτίου στις κρυσταλλικές περιοχές του Si λόγω πλευρικών διαρροών του αποθηκευμένου φορτίου και της κακής ποιότητας των στρωμάτων CO και TO. Η κακή ποιότητα των στρωμάτων αυτών συνίσταται (α) στην υψηλή τους αγωγιμότητα λόγω της μεγάλης συγκέντρωσης των πλεοναζόντων ατόμων Si της εμφύτευσης, (β) στους χαμηλούς φραγμούς δυναμικού ανάμεσα στο οξείδιο και στο ηλεκτρόδιο της πύλης και το υπόστρωμα και (γ) στο πολύ μικρότερο πάχος του στρώματος CO σχετικά με το στρώμα TO με αποτέλεσμα την εύκολη διαρροή των αποθηκευμένων φορτίων στην πύλη (σχήμα 4.40α,β).



(a) Μετά από ανόπτηση στους 950°C για 30min σε αδρανές περιβάλλον σχηματίζονται νησίδες Si οι οποίες σχεδόν εφάπτονται μεταξύ τους. Το στρώμα αυτό εμποδίζει την διάχυση των ατόμων O₂. Τα πάχη των αυτοσχηματιζόμενων στρωμάτων CO και ΤΟ είναι πλούσια σε πλεονάζοντα άτομα Si και ισχύει t_{CO}<<t_{TO}.

(β) Απευθείας ανόπτηση σε αραιό (1.5%) αέριο διάλυμα O₂ σε N₂ στους 950°C για 30min προκαλεί τον σχηματισμό μικρότερου μεγέθους νκ-Si. Η διάχυση των ατόμων Ο προς το ΤΟ είναι περιορισμένη με αποτέλεσμα η συγκέντρωση πλεοναζόντων ατόμων Si στο CO να μειωθεί σημαντικά με αποτέλεσμα t_{CO}≈t_{TO}

(γ) Απευθείας ανόπτηση σε αραιό (1.5%) αέριο διάλυμα O₂ σε N₂ για μεγαλύτερο χρόνο (ή σε υψηλότερη θερμοκρασία ή ανόπτηση σε πυκνότερο διάλυμα O₂) προκαλεί σημαντική ελάττωση της πυκνότητας και του μεγέθους των νκ-Si. Η διάχυση των ατόμων O₂ γίνεται χωρίς εμπόδια σε όλο το πάχος του οξειδίου.

Σχήμα 4.39 Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου επίδρασης του περιβάλλοντος ανόπτησης στο σχηματισμό των νκ-Si και τις ιδιότητες των εμφυτευμένων οξειδίων.









Σχήμα 4.40 (...συνεχίζεται)



Σχήμα 4.40 Ενεργειακά διαγράμματα και μηχανισμοί αγωγιμότητας (για θετικές και αρνητικές τάσεις πόλωσης) οξειδίων που έχουν υποστεί ανόπτηση: (α), (β) σε αδρανές περιβάλλον, (γ), (δ) σε αέριο διάλυμα O_2 σε N_2 (οξειδωτικό περιβάλλον) συγκέντρωσης 1.5% κατ' όγκο στους 950°C για 30min και (ε), (στ) σε αέριο διάλυμα O_2 σε N_2 συγκέντρωσης 1.5% κατ' όγκο στους 950°C για >30min ή ισοδύναμα σε αέριο διάλυμα O_2 σε N_2 συγκέντρωσης 23% κατ' όγκο στους 950°C για 30min.

Για αρνητικές τάσεις της πύλης (σχήμα 4.40α) λόγω των χαρακτηριστικών του CO έχουμε ταχύτατη έγχυση φορέων προς το TO και από εκεί στο υπόστρωμα. Η φόρτιση των νκ-Si (παγίδευση ηλεκτρονίων) γίνεται μέσω ατελειών για θετικές τάσεις της πύλης όπως φαίνεται στο σχήμα 4.40β, με τις πυκνότητες ρεύματος J_{T1} και J_{T2} . Λόγω των ατελειών που υπάρχουν στο CO και του μικρού του πάχους η αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων είναι αρκετά εύκολη. Η πυκνότητα ρεύματος J_{T3} στο σχήμα 4.40β δηλώνει το ρεύμα των ηλεκτρονίων που αποπαγιδεύονται από τους νκ-Si προς την πύλη.

<u>Ανόπτηση σε οζειδωτικό περιβάλλον N_2/O_2 </u>. Η ανόπτηση των ίδιων δειγμάτων σε αέριο μίγμα N_2/O_2 στην ίδια θερμοκρασία και για τον ίδιο χρόνο προκαλεί τον σχηματισμό ενός επιπέδου νκ-Si πολύ υψηλής συγκέντρωσης. Το μέγεθος και η συγκέντρωση των νκ-Si εξαρτάται από την συγκέντρωση του O_2 στο αέριο μίγμα N_2/O_2 κατά την ανόπτηση και την διάρκεια της ανόπτησης. Τα καλύτερα αποτελέσματα για το αποθηκευμένο φορτίο επιτυγχάνονται για συγκέντρωση O_2 1.5%-2% κατ' όγκο στους 950°C για 30min. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης του επιπέδου των νκ-Si δεν είναι εύκολη η διάχυση ατόμων (σχήμα 4.39β). Ως αποτέλεσμα έχουμε την κατανάλωση των ατόμων O_2 στην οξείδωση των πλεοναζόντων από την εμφύτευση ατόμων Si του CO και των νκ-Si. Η οξείδωση των ατόμων Si προκαλεί (α) αύξηση του πάχους του CO και (β) βελτίωση των μονωτικών του ιδιοτήτων και του φραγμού δυναμικού του με το ηλεκτρόδιο της πύλης. Η οξείδωση των νκ-Si προκαλεί (α) μείωση του μεγέθους τους, (β) μείωση της συγκέντρωσής τους, (γ) ελάττωση των παραθύρου μνήμης. Οι επιδράσεις αυτές ενισχύονται (σχήμα 4.39γ) αν (α) χρησιμοποιηθεί αέριο μίγμα με συγκέντρωση O_2 μεγαλύτερη από 1.5%-2% ή (β) χρησιμοποιηθεί αέριο μίγμα συγκέντρωση O_2 1.5%-2% και η διάρκεια της ανόπτησης υπερβεί τα 30min στους 950°C.

Από πλευράς αγωγιμότητας των οξειδίων αυτών (σχήμα 4.40γ, δ) ισχύουν τα ακόλουθα: (α) Η παγίδευση ηλεκτρονίων στους νκ-Si γίνεται κατά την εφαρμογή θετικής τάσης στην πύλη σε δύο στάδια (σχήμα 4.40δ). Πρώτα με έγχυσή τους από το υπόστρωμα (πυκνότητα ρεύματος J_{T1}) στις ατέλειες του TO και στην συνέχεια από αυτές στους νκ-Si (πυκνότητα ρεύματος J_{T2}). (β) Η καλή ποιότητα του στρώματος CO έχει σαν αποτέλεσμα την διατήρηση του αποθηκευμένου φορτίου στους νκ-Si. (γ) Αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων παρατηρείται όταν εφαρμοστεί τάση πόλωσης μεγαλύτερη από +9V στην πύλη (σχήμα 4.40δ, πυκνότητα ρεύματος J_{T3}) ή εφαρμογή αρνητικής τάσης στην πύλη (σχήμα 4.40γ, πυκνότητα ρεύματος J_{T3}). (δ) Παρατηρείται παγίδευση οπών σε ατέλειες που βρίσκονται στο ΤΟ σε αρνητικές τάσεις στην πύλη (σχήμα 4.40γ, πυκνότητα ρεύματος J_{T1}), ενώ όπως έδειξαν τα πειραματικά αποτελέσματα η παγίδευση οπών στους νκ-Si είναι μάλλον ασήμαντη (σχήμα 4.40γ, πυκνότητα ρεύματος J_{T2}). Ανόπτηση σε συνθήκες που επιταχύνουν τα φαινόμενα της οξείδωσης (π.χ. ανόπτηση σε αέριο μίγμα με συγκέντρωση Ο₂ μεγαλύτερη από 1.5%-2% ή ανόπτηση σε αέριο μίγμα συγκέντρωση O_2 1.5%-2% όταν η διάρκεια της ανόπτησης υπερβεί τα 30min στους 950°C) έχει σαν αποτέλεσμα η ποιότητα των εμφυτευμένων οξειδίων να γίνει όμοια με αυτή των θερμικών οξειδίων (4.40ε, στ). Δηλαδή, η αγωγιμότητα οφείλεται μόνο σε μηγανισμό F-N για ηλεκτρικά πεδία >8MV/cm.

Η αγωγιμότητα των οξειδίων όπως αυτή περιγράφεται στα ενεργειακά διαγράμματα των σχημάτων 4.40α,β χαρακτηρίζεται ως αγωγιμότητα φαινομένου σήραγγας υποβοηθούμενη από παγίδες (trap-assisted tunnelling) [18, 19]. Για μικρά ηλεκτρικά πεδία η πιθανότητα παγίδευσης ηλεκτρονίων P_{T1} στις ενεργειακές στάθμες των

190

ατελειών⁵ $\Phi_t > \Phi_{BM}$, με συγκέντρωσης N_t (cm⁻³), της περιοχής του στρώματος του CO είναι αρκετά μεγάλη ευνοώντας την εμφάνιση της πυκνότητας ρεύματος J_{TI} . Δηλαδή έγχυση ηλεκτρονίων λόγω φαινομένου σήραγγας από το μέταλλο στις ατέλειες και παγίδευσή τους. Στη συνέχεια αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί στην εμφάνιση της πυκνότητας ρεύματος J_{T2} , η οποία προκαλεί την φόρτιση των νκ-Si με ηλεκτρόνια. Συνεχιζόμενη αύξηση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί την απευθείας αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων από τις στάθμες των ατελειών Φ_t ή/και από τους νκ-Si στην ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου δημιουργώντας με την σειρά τους την πυκνότητα ρεύματος J_{T3}. Τέλος, για ηλεκτρικά πεδία μεγαλύτερα από 6-8MV/cm [20] έχουμε την επικράτηση του μηχανισμού αγωγιμότητας F-N οπότε η πυκνότητα ρεύματος J_{FN} που διαρρέει το οξείδιο περιγράφεται από την σχέση (3.1) του Κεφ.3. Καθώς οι πυκνότητες ρεύματος J_{T1} και J_{T3} περιγράφουν ρεύματα φαινομένου σήραγγας, η τιμές τους θα εξαρτώνται από τις αντίστοιχες πιθανότητες να συμβεί το φαινόμενο σήραγγας σε κάθε περίπτωση. Σύμφωνα με την γνωστή θεωρία διέλευσης ηλεκτρονίου μέσα από φραγμό δυναμικού (στοιχεία της οποίας δόθηκαν στην §4.3.1.2) και υιοθετώντας την προσέγγιση WKB θα έχουμε ότι

$$P_{T1} = \exp\left(-2\int_{0}^{x} k(x)dx\right)$$
(4.6a)

και

$$P_{T3} = \exp\left(-2\int_{x}^{X_{s}} k(x)dx\right)$$
(4.6β)

όπου x είναι απόσταση της στάθμης παγίδευσης $Φ_t$ από την διεπιφάνεια έγχυσης των φορέων και $X_s = (V_G - Φ_t)/E$, E το εξωτερικό εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και V_G η αντίστοιχη τάση πόλωσης στην πύλη. Με δεδομένο ότι το κυματάνυσμα k θα περιγράφεται σε κάθε περίπτωση από την εξίσωση

$$k(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_{ox} \left(\Phi_{BM} - E \cdot x - E_{e}\right)} \approx \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_{ox} \left(\Phi_{BM} - E \cdot x\right)}$$
(4.7)

θα έχουμε τελικά

$$P_{T1} = \exp\left[\frac{-4\sqrt{2m_{ox}}}{2\hbar E} \left(\Phi(x)^{3/2} - \Phi_t^{3/2}\right)\right]$$
(4.8a)

⁵ Στο εξής οι εκφράσεις «ενεργειακές στάθμες των ατελειών» και «ατέλειες» θα χρησιμοποιούνται ισοδύναμα.

και

$$P_{T3} = \exp\left[\frac{-4\sqrt{2m_{ox}}}{2\hbar E}\Phi_t^{3/2}\right]$$
(4.8β)

όπου $\Phi(x)=\Phi_t+Ex-E_e\approx$. Φ_t+Ex , E_e η συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων στο μέταλλο (~0.2eV [21]). Τελικά, το συνολικό ρεύμα που διαρρέει την διάταξη θα δίνεται από την σχέση [18]

$$J = \int_{0}^{X_{s}} \frac{qC \cdot N_{t} P_{T1} P_{T3}}{P_{T1} + P_{T3}} dx$$
(4.9)

όπου $C = \left(\frac{m_M}{m_{ox}}\right)^{5/2} \frac{8E_e^{3/2}}{3\hbar(\Phi_t - E_e)^{1/2}}$ και το X_s παίρνει τιμές μέχρι το συνολικό πάχος

του οξειδίου, *t*_{ox}. Η σχέση αυτή περιγράφει την πυκνότητα ρεύματος των χαρακτηριστικών *J-E* δειγμάτων που εξετάσθηκαν.

Η εξίσωση (4.9) τροποποιείται ανάλογα με την περίπτωση αφαιρώντας ή προσθέτοντας συνιστώσες πυκνότητας ρεύματος.

4.3.3 Η επίδραση του οξειδωτικού περιβάλλοντος στα χαρακτηριστικά των νανοκρυσταλλιτών Si και στα φαινόμενα μνήμης σε οξείδια διαφορετικού πάχους.

Η εφαρμογή του μοντέλου που περιγράφτηκε στις προηγούμενες παραγράφους και το οποίο προτείνουμε για την ερμηνεία της επίδρασης του οξειδωτικού περιβάλλοντος σε εμφυτευμένα οξείδια δεν περιορίζεται μόνο στην περίπτωση των οξειδίων πάχους 7nm αλλά έχει γενικότερη ισχύ. Αυτό αποδείχθηκε από τα αποτελέσματα της εφαρμογής των βέλτιστων συνθηκών εμφύτευσης και ανόπτησης, που προσδιορίσθηκαν προηγούμενα, σε οξείδια πάχους 9, 10 και 11nm (Πίνακας 4.7).

Στο σχήμα 4.41 συγκρίνονται οι εικόνες XTEM ανάμεσα στα δείγματα που ανοπτήθηκαν σε αδρανές περιβάλλον N₂ και σε εκείνα που ανοπτήθηκαν σε οξειδωτικό περιβάλλον N₂/O₂ με [O₂]=1.5% για οξείδια πάχους 9 και 10nm. Από τις εικόνες αυτές γίνεται φανερό ότι έχουμε αύξηση του πάχους του CO και μικρή μείωση του πάχους του στρώματος των νκ-Si [2,6]. Τα πάχη των CO και TO που προκύπτουν από τις εικόνες XTEM είναι σε απόλυτη συμφωνία με εκείνα που υπολογίστηκαν από μετρήσεις ToF-SIMS [6]. Οι τελευταίες έδειξαν την μείωση της συγκέντρωσης Si στο CO ενώ αντίθετα η συγκέντρωση Si στο TO παρέμεινε ανεξάρτητη από το περιβάλλον ανόπτησης. Τα αποτελέσματα αυτά είναι στην ίδια κατεύθυνση με εκείνα που παρατηρήθηκαν στα δείγματα των 7nm (§4.2.1.3).

Πίνακας 4.7 Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης των βελτιστοποιημένων συνθηκών ανόπτησης σε οξείδια διαφορετικού πάχους εμφυτευμένα σε ενέργεια 1keV.

A/A	Δόση εμφύτευσης (Si ⁺ cm ⁻²)		Πάχος/Δείγμα		
		Συνθήκες ανόπτησης	9nm	10nm	11nm
1	0.5×10 ¹⁶	950°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 30min	X912	X1012	X1112
2	1×10 ¹⁶	950°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 30min	X922	X1022	X1122
3	2×10 ¹⁶	950°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 30min	X932	X1032	X1132



Σχήμα 4.41 Σύγκριση εικόνων XTEM για εμφυτευμένα οξείδια 9 και 10nm ύστερα από ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον N_2 και σε αέριο μίγμα N_2/O_2 με περιεκτικότητα κατ' όγκο σε O_2 1.5%.



Σχήμα 4.42 Τυπικές *C-V* χαρακτηριστικές και διαγράμματα ολίσθησης της τάσης *V_{FB}* για οξείδια πάχους 9, 10 και 11nm ύστερα από ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης των C-V χαρακτηριστικών υψηλής συχνότητας (1MHz) (σχήμα 4.42α,γ,ε) έδειξαν ότι για την περίπτωση των εμφυτευμένων οξειδίων 9nm με δόση εμφύτευσης 2×10^{16} Si⁺cm⁻² ύστερα από ανόπτηση σε N₂/O₂ η φόρτιση των νκ-Si γίνεται από το υπόστρωμα. Αντίθετα για οποιαδήποτε άλλη περίπτωση όπου η δόση ήταν μικρότερη ή το περιβάλλον ανόπτησης αδρανές παρατηρήθηκε φόρτιση από το ηλεκτρόδιο της πύλης. Το ίδιο ισχύει και για την περίπτωση των 10nm, ενώ για τα εμφυτευμένα οξείδια πάχους 11nm δεν παρατηρήθηκε αποθήκευση φορτίου ούτε και στην περίπτωση της υψηλής δόσης εμφύτευσης (σχήμα 4.42α,γ,ε).

Σχετικά με τα αποτελέσματα της μεταβολής της τάσης V_{FB} (σχήμα 4.42β,δ,στ) που παρατηρήθηκαν στα δείγματα του πίνακα 4.7 κατόπιν μέτρησης *C-V* χαρακτηριστικών με κυκλική εναλλαγή της τάσης έχουμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

(a) Στην περίπτωση ανόπτησης σε αδρανές περιβάλλον N₂ (σχήματα 3.8 και 3.19) η αποθήκευση φορτίου ήταν ιδιαίτερα σημαντική για όλα τα πάχη ακόμη και στην περίπτωση εμφύτευσης με την πιο μικρή δόση. Αυτό οφειλόταν όπως έχει ήδη εξηγηθεί στην ύπαρξη μεγάλης συγκέντρωσης ατελειών στο CO το οποίο ταυτόχρονα είναι λεπτότερο του TO. Η ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον επιφέρει την βελτίωση των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών και της ποιότητάς του γενικότερα, εμποδίζοντας την ανταλλαγή φορτίου με την πύλη.

Για δόσεις μέχρι και 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² τα πάχη των CO και TO είναι πλέον αρκετά μεγάλα ώστε να μην είναι εφικτή η αποθήκευση φορτίου παρά μόνο σε αρκετά υψηλά ηλεκτρικά πεδία. Η μειωμένη διηλεκτρική αντοχή των οξειδίων αυτών δεν επιτρέπει την εφαρμογή υψηλών ηλεκτρικών πεδίων και συνεπώς δεν είναι εφικτή η παρατήρηση της φόρτισης των νκ-Si. Στην περίπτωση όπου η εμφύτευση έγινε με την μέγιστη δόση 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² η φόρτιση των νκ-Si από το υπόστρωμα είναι εφικτή κυρίως λόγω του μεγέθους και τις πυκνότητας τους, καθώς η βελτίωση των ιδιοτήτων του CO συνεισφέρει στην διατήρηση του αποθηκευμένου φορτίου στους νκ-Si εμποδίζοντας την διαρροή τους προς την πύλη. Στα 11nm τούτο δεν είναι εφικτό λόγω του πολύ μεγάλου πάχους του TO και, αντίθετα, παρατηρείται μικρή αποθήκευση φορτίου για υψηλά ηλεκτρικά πεδία έγχυσης φορτίων από την πύλη.

(β) Στις περιπτώσεις των εμφυτευμένων οξειδίων 9 και 10nm με την υψηλή δόση (σχήμα 4.42β,δ) παρατηρούμε την απρόσμενη επίδραση του φωτός στην ολίσθηση της τάσης V_{FB} κατά την διάρκεια της μέτρησης των C-V χαρακτηριστικών. Συγκεκριμένα παρατηρείται το φαινόμενο να μην επηρεάζεται από τον φωτισμό και η έγχυση οπών. Όπως είναι γνωστό με το φως αυξάνεται η συγκέντρωση φορέων μειονότητας και αίρεται η περίπτωση της έντονης απογύμνωσης (deep depletion) και

195

σχηματίζεται ταχύτατα το στρώμα αναστροφής (inversion layer). Στα δείγματα που μελετήθηκαν φαίνεται ότι παρουσία φωτός επιταχύνεται η αποπαγίδευσή τους.

Η επίδραση του φωτισμού στις δομές MOS και ο ρόλος του στην παγίδευση ηλεκτρονίων και οπών στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ έχει μελετηθεί διεξοδικά στην διεθνή βιβλιογραφία [22]. Ο φωτισμός έχει σαν αποτέλεσμα τον διαχωρισμό των ψευδοσταθμών Fermi των ηλεκτρονίων και των οπών. Η μεγάλη συγκέντρωση φορέων μειονότητας (ηλεκτρονίων) στην διεπιφάνεια κατά την διάρκεια του φωτισμού είναι πολύ πιθανό να οδηγεί στην επανασύνδεση παγιδευμένων οπών σε ατέλειες πολύ κοντά στην διεπιφάνεια με ηλεκτρόνια του στρώματος αναστροφής. Μεγάλη πιθανότητα υπάρχει επίσης κάποιες από τις ατέλειες οπών να υφίστανται φωτο-ιονισμό [23] με αποτέλεσμα την έγχυση των παγιδευμένων οπών πίσω στο υπόστρωμα.

4.4 Σχηματισμός νκ-Si με θερμική ανόπτηση σε δύο στάδια.

Ενδιαφέρον από πλευράς φυσικής και τεχνολογίας υλικών παρουσιάζει η περίπτωση κατά την οποία θα ακολουθηθεί διαδικασία σχηματισμού νκ-Si σε πολύ λεπτά εμφυτευμένα στρώματα οξειδίων με θερμική ανόπτηση σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία και υπό την επίδραση οξειδωτικού περιβάλλοντος. Ενδείξεις για την δημιουργία ενός στρώματος νκ-Si μεγάλης πυκνότητας είχαμε στην περίπτωση όπου οξείδια 10nm εμφυτεύτηκαν σε ενέργεια 1keV με δόση $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ ύστερα από ανόπτηση στους 1050°C για 30min σε περιβάλλον N_2^{-6} . Προφανώς, τόσο υψηλές θερμοκρασίες ανόπτησης για τόσο μεγάλη χρονική διάρκεια δεν είναι δυνατό να εφαρμοστούν σε βιομηχανικό επίπεδο για την κατασκευή ολοκληρωμένων διατάξεων μνήμης. Σκοπός των πειραμάτων αυτών ήταν να διερευνηθεί και να γίνει περισσότερο κατανοητός ο ρόλος του οξειδωτικού περιβάλλοντος ανόπτησης τόσο στην βελτίωση των πλούσιων σε πυρίτιο στρωμάτων οξειδίου όσο και στην οξείδωση των νκ-Si. Αντίστοιχες μελέτες για την οξείδωση νκ-Si οι οποίοι είχαν σχηματισθεί με χημική εναπόθεση από ατμούς σε χαμηλή πίεση (LPCVD) [24-28], έδειξαν ότι οι οξείδωση των νκ-Si είναι αυτοπεριοριζόμενη (self-limited) για θερμοκρασίες μικρότερες από την θερμοκρασία ιξώδους ροής (viscous flow), δηλ. ~950°C.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονίσουμε ότι η θερμοκρασία των 950°C στην οποία έχουν γίνει μέχρι τώρα η πλειοψηφία των πειραμάτων είναι η θερμοκρασία

⁶ Τα δείγματα αυτά εξετάσθηκαν αναλυτικά και σε βάθος στο κεφ.2.

στην οποία το οξείδιο αρχίζει να έχει την συμπεριφορά ρευστού με μεγάλο ιξώδες (viscoelastic temperature) [29]. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτή επιταχύνεται ο ρυθμός οξείδωσης, ελαττώνονται οι τάσεις που επικρατούν ανάμεσα στο υπόστρωμα Si και το στρώμα του οξειδίου ενώ βοηθούν στην διάχυση των προσμίξεων εντός του οξειδίου. Αντίθετα, η οξείδωση Si σε χαμηλότερες από αυτήν θερμοκρασίες έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη οξειδίων με μεγάλες τάσεις οι οποίες περιορίζουν την διάχυση του O_2 της ατμόσφαιρας οξείδωσης [30]. Τα νέα πειράματα διεξήχθησαν σε οξείδια 7nm εμφυτευμένα σε ενέργεια 1keV με δόση 1×10¹⁶Si⁺cm⁻², με το στάδιο της ανόπτησης να αποτελείται από δύο στάδια: (1) θερμική ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία 1050°C σε αδρανές περιβάλλον N₂ για τον σχηματισμό των νκ-Si και (2) ανόπτηση σε περιβάλλον N₂/O₂ με συγκέντρωση [O₂]=1.5% σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους.

4.4.1 Επίδραση του χρόνου οξείδωσης στη διαδικασία ανόπτησης δύο σταδίων.

Η πρώτη σειρά πειραμάτων είχε σκοπό την διερεύνηση και μελέτη της επίδρασης του χρόνου ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον⁷ για θερμοκρασία χαμηλότερη από τη θερμοκρασία ιξώδους ροής του οξειδίου. Οι συνθήκες των πειραμάτων και τα αντίστοιχα δείγματα για ηλεκτρικές μετρήσεις (πυκνωτές MOS) και αναλύσεις TEM συνοψίζονται στον πίνακα 4.8.

4.4.1.1 Δομικός χαρακτηρισμός με ΤΕΜ και αναλύσεις EFTEM/EELS

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων των εικόνων ΧΤΕΜ και EFSTEM του σχήματος 4.43 παρουσιάζονται στους πίνακες 4.9 και 4.10, αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι ενώ με XTEM δεν είναι δυνατό να διακριθεί το επίπεδο των νκ-Si ύστερα από χρόνο οξείδωσης ≤120min, οι αναλύσεις EFTEM έδειξαν ότι οι νκ-Si έχουν ελλειψοειδές σχήμα και ότι υπάρχουν ακόμη και μετά από οξείδωση 240min διατηρώντας το πολύ μικρό μέγεθος τους [31, 32].

⁷ Η οποία στις επόμενες παραγράφους του κεφ.4 θα χρησιμοποιείται ταυτόσημα με τον όρο «οξείδωση»

A/A	Δόση εμφύτευσης (Si⁺cm⁻²)	Συνθήκες ανόπτησης	Δείγμα
1	0	1050°C, N ₂ , 30min	lir
	0	900°C, N ₂ , 30min	
2	1∨10 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min	1120
2	1×10	900°C, N ₂ , 30min	
3	110 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min	1121
5	1×10	900°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 5min	
4	1×10 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min	1122
4		900°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 30min	1122
5	110 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min	1123
5	1×10	900°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 60min	1125
6	110 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min	1124
0	IXIU	900°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 120min	1124
7	1,10 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min	1125
/	1×10	900°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 240min	1120

Πίνακας 4.8 Πειράματα για την μελέτη επίδρασης των συνθηκών ανόπτησης σε δύο στάδια για διαφορετικούς χρόνους χρησιμοποιώντας οξείδια πάχους 7nm εμφυτευμένα σε ενέργεια 1keV.

Πίνακας 4.9 Αποτελέσματα αναλύσεων XTEM για τα χαρακτηριστικά των εμφυτευμένων οξειδίων 7nm με $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ σε ενέργεια 1keV που οξειδώθηκαν για διαφορετικούς χρόνους.

Δείγμα	Χρόνος Οξείδωσης (min)	Συνολικό πάχος εμφυτευμένου SiO₂ (nm)	Πάχος ΤΟ (nm)	Πάχος στρώμα- τος νκ / Μέση διάμετρος νκ (nm)	Πάχος CO (nm)
1120	0	10.4	4.4	2.2	3.8
1121	5	10.2	4.4	2.1	3.9
1122	30	11.3	5.3	1.8	4.2
1123	60	11.3	5.3	1.9	4.1
1124	120	12.2	_	_	-
1125	240	13.2	_	_	-



Σχήμα 4.43 Εικόνες XTEM και EFTEM για τα δείγματα του πίνακα 4.8: (α, β) N₂, (γ, δ) 5min N₂/O₂, (ε, στ) 30min N₂/O₂, (ζ, η) 120min N₂/O₂, (θ, ι) 240min N₂/O₂.

χρόνους.						
Δείγμα	Χρόνος Οξείδωσης (min)	Μεγάλος άξονας (nm)	Πυκνότητα νκ (×10 ¹² νκ-Si/cm ²)			
1120	0	2.9 ± 0.3	2.2 ± 0.2			
ll21	5	2.8 ± 0.3	2.2 ± 0.2			
1122	30	2.6 ± 0.3	1.7 ± 0.1			
1123	60	2.4 ± 0.3	1.3 ± 0.1			
1125	240	1.8 ± 0.3	0.25 ± 0.1			

Πίνακας 4.10 Αποτελέσματα αναλύσεων ΕFTEM για τα χαρακτηριστικά των νκ-Si σε οξείδια 7nm εμφυτευμένα με 1×10^{16} Si⁺cm⁻² σε ενέργεια 1keV που οξειδώθηκαν για διαφορετικούς

Μάλιστα, εφαρμόζοντας το μοντέλο οξείδωσης Deal-Grove τροποποιημένο για τρεις διαστάσεις, αποδείχθηκε [4,33] ότι για την θερμοκρασία οξείδωσης που έγιναν τα πειράματα που περιγράψαμε (900°C μικρότερη της θερμοκρασίας ιξώδους ροής) η οξείδωση των νκ-Si έχει αυτοπεριοριζόμενο χαρακτήρα (self-limited oxidation). Ομοίως, η συγκέντρωσή των νκ-Si (πίνακας 4.10) μειώνεται με την αύξηση του χρόνου οξείδωσης αποκτώντας μια σταθερή τιμή ύστερα από 240min. Τέλος, η οξείδωση του υποστρώματος και κατά συνέπεια η αύξηση του ΤΟ δεν είναι μεγάλη λόγω της μικρής συγκέντρωσης του O₂ κατά την διαδικασία της οξείδωσης(1.5%). Αυτό αποδείχθηκε ύστερα από πειράματα οξείδωσης σε αέριο μίγμα με 50% και 100% O₂ στα οποία βρέθηκε το πάχος του ΤΟ να αυξάνει σημαντικά [33].

4.4.1.2 C-V χαρακτηριστικές και φαινόμενα μνήμης

Μετρήσεις των C-V χαρακτηριστικών (σχήμα 4.44) των δειγμάτων που μελετήθηκαν με TEM έδειξαν ότι το συνολικό πάχος του εμφυτευμένου στρώματος οξειδίου μετά την θερμική ανόπτηση δύο σταδίων είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του πίνακα 4.8, με μια σταθερή απόκλιση υποεκτίμησης ~0.5nm. Τα φαινόμενα μνήμης και αποθήκευσης φορτίου μετρήθηκαν από την υστέρηση της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} και παρουσιάζονται στο σχήμα 4.45. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε η εξής συμπεριφορά:

 Σε όλα τα δείγματα του πίνακα 4.8 η ανταλλαγή φορτίων γίνεται από την πύλη.

- II. Στο δείγμα αναφοράς (II20), το οποίο δεν οξειδώθηκε, παρατηρούμε ότι σε μια κυκλική σάρωση της C-V χαρακτηριστικής με συμμετρικά όρια τάσης αποπαγιδεύεται μικρότερος αριθμός ηλεκτρονίων από ότι είχε αποθηκευτεί (σχήμα 4.44).
- III. Στα δείγματα που οξειδώθηκαν για 5 60min (II21-II23), παρατηρούμε ότι αυξάνεται η τάση στην οποία αρχίζει η ανταλλαγή φορτίων μεταξύ των νκ-Si και της πύλης, ενώ εμφανίζεται κατά την αντίθετη φορά σάρωσης της τάσης της πύλης αποθήκευση οπών που εγχέονται από το υπόστρωμα σε παγίδες του οξειδίου. Αύξηση του χρόνου οξείδωσης οδηγεί σε ελάττωση των αποθηκευμένων οπών.
- IV. Στα δείγματα που οξειδώθηκαν για 120 και 240min (II24-II25), παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων ελαττώνεται σημαντικά ενώ η τάση έναρξης της παρατηρούμενης αποθήκευσης έχει αυξηθεί επίσης πάρα πολύ. Τέλος, δεν παρατηρείται αποθήκευση οπών παρά μόνο μερική αποπαγίδευση ηλεκτρονίων.





Σχήμα 4.44 Χαρακτηριστικές C-V (1MHz) των δειγμάτων με νκ-Si και αναφοράς που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια. Στο ένθετο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του συνολικού πάχους του οξειδίου (από C-V και ΤΕΜ) σαν συνάρτηση του χρόνου οξείδωσης.

Σχήμα 4.45 Διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση C-V χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, των δείγματα που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια με διαφορετικούς χρόνους οξείδωσης.

4.4.1.3 Επίδραση του χρόνου οξείδωσης στους μηχανισμούς αγωγιμότητας των οξειδίων.

Στα σχήματα 4.46α και 4.46β παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές J-E για τα δείγματα που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια με διαφορετικούς χρόνους οξείδωσης. Καθώς η τάση της πύλης γίνεται προοδευτικά περισσότερο αρνητική (σχήμα 4.46α) παρατηρήθηκε αυξημένη αγωγιμότητα χαμηλού πεδίου των οξειδίων με ανόπτηση σε οξειδωτικό περιβάλλον για χρόνο μέχρι και 60min [4]. Για χρόνους μεγαλύτερους από 60min παρατηρήθηκε η απότομη αλλαγή των χαρακτηριστικών με βασικό στοιχείο τον περιορισμό της αγωγιμότητας σε χαμηλά ηλεκτρικά πεδία και την επικράτηση του μηχανισμού F-N σε μεγαλύτερη περιοχή τιμών του ηλεκτρικού πεδίου. Οι χαρακτηριστικές J-E που ελήφθησαν για τιμές της τάσης πόλωσης στην περιοχή της αναστροφής (σχήμα 4.46β) αποκάλυψαν ότι υπάρχει σχεδόν κοινή συμπεριφορά της μεταβολής των χαρακτηριστικών J-E για χρόνους οξείδωσης μεγαλύτερους από 30min [4]. Μάλιστα, οι χαρακτηριστικές για τα δείγματα αυτά ταυτίζονται, τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου, με την αντίστοιχη J-E χαρακτηριστική του μη εμφυτευμένου δείγματος αναφοράς (δηλ. του IIR), υποδηλώνοντας με τον τρόπο αυτό την πλήρη ανάκαμψη των ιδιοτήτων του στρώματος ΤΟ.



Σχήμα 4.46 *J-E* χαρακτηριστικές των δειγμάτων με οξείδια 7nm εμφυτευμένα με 1keV, $1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ μετά από θερμική ανόπτηση δύο σταδίων για διαφορετικούς χρόνους.

Στο σχήμα 4.47α παρουσιάζονται οι φραγμοί δυναμικού για τα ηλεκτρόνια στις περιπτώσεις έγχυσής τους από το στρώμα ΤΟ και CO, αντίστοιχα. Είναι προφανής η ταχύτερη ανάκαμψη του φραγμού του TO, η οποία παρατηρείται ύστερα από 30min ανόπτησης σε σχέση με την ανάκαμψη του φραγμού του CO η οποία παρατηρείται μετά από 120min ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον. Το αποτέλεσμα αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το πάχος του ΤΟ είναι πάντοτε μεγαλύτερο από το πάχος του CO (πίνακας 4.9) ερμηνεύουν την φόρτιση των νκ-Si από ηλεκτρόνια που εγχέονται από το ηλεκτρόδιο της πύλης. Επομένως, βλέπουμε ότι ακολουθώντας την διαδικασία ανόπτησης δύο σταδίων όπως αυτή περιγράφηκε στην αρχή της §4.4.1 επιτυγχάνεται η ταχύτερη βελτίωση των διηλεκτρικών-μονωτικών ιδιοτήτων του στρώματος ΤΟ των εμφυτευμένων οξειδίων. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αντίθετο από εκείνο της ανόπτησης σε οξειδωτικό περιβάλλον σε ένα στάδιο. Έμμεσα αυτή η αντίθεση υποδηλώνει την ισχύ του μοντέλου της διάχυσης του O₂ που έχει αναπτυχθεί και αποδεχθεί μέχρι τώρα. Πιο συγκεκριμένα, καθώς η εμφυτευμένη δόση είναι μικρότερη στην περίπτωση της ανόπτησης σε δύο στάδια από εκείνης του ενός σταδίου και η θερμοκρασία συσσωμάτωσης του Si σε νκ υψηλότερη, διευκολύνεται η διάχυση του O_2 προς το υπόστρωμα βελτιώνοντας τις ιδιότητές του TO. Σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα αυτά βρίσκεται και η ειδική αντίσταση των στρωμάτων CO και TO. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.47β το TO έχει μετά τα 30min οξείδωσης υψηλότερη ειδική αντίσταση από ότι το CO.



Σχήμα 4.47 (α) Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το ηλεκτρόδιο της πύλης ($Φ_{BM}$) και από το υπόστρωμα ($Φ_{BS}$) και (β) οι αντίστοιχες ειδικές αντιστάσεις των στρωμάτων CO και TO, όπως υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.46.

Η διαφορά ανάμεσα στις βέλτιστες συνθήκες ανόπτησης σε ένα στάδιο που έχουν βρεθεί (§4.2 & 4.3) και στις συνθήκες ανόπτησης των δύο σταδίων της παραγράφου αυτής πιθανότατα οφείλεται στην θερμοκρασία του σταδίου της οξείδωσης. Κατά την οξείδωση των εμφυτευμένων οξειδίων στους 950°C (viscoelastic temperature) εκτός από τη οξείδωση των πλεοναζόντων ατόμων πυριτίου έχουμε την ταυτόχρονη οξείδωση των νκ-Si και της διεπιφάνειας Si/SiO₂ με το υπόστρωμα. Η διαφορά των όγκων των μορίων του Si και του SiO₂ επάγει την ανάγκη εξεύρεσης επιπλέον ελεύθερου χώρου αυξάνοντας τις πιέσεις (stress) στη διεπιφάνεια και προκαλώντας την δημιουργία ενδοπλεγματικών ατόμων πυριτίου (Si interstitials) [31,34]. Έχει όμως αποδειχθεί [35] ότι το οξείδιο απορροφά όλα τα ενδοπλεγματικά άτομα Si. Σε ένα οξείδιο με νκ-Si υπάρχουν οι εξής διεπιφάνειες: (α) νκ-Si/SiO₂ και (β) υπόστρωμα-Si/SiO₂. Η πρώτη ευθύνεται κατά κύριο λόγο για τον εμπλουτισμό με άτομα Si του στρώματος του CO ενώ η δεύτερη για τον εμπλουτισμό του TO. Πρέπει επομένως να υπάρχει ισορροπία ανάμεσα στα πλεονάζοντα άτομα Si λόγω της εμφύτευσης που οξειδώνονται και σε αυτά που προέρχονται από την οξείδωση των νκ-Si και υποστρώματος. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις ΤΕΜ και τις ειδικές αντιστάσεις των στρωμάτων CO και TO (σχήμα 4.47β), η οξείδωση του υποστρώματος φαίνεται ότι κυριαρχεί δημιουργώντας με την ανόπτηση στρώμα CO καλύτερης ποιότητας από ότι το στρώμα ΤΟ.

Αντίθετα, η θερμοκρασία της οξείδωσης στην διαδικασία ανόπτησης δύο σταδίων είναι χαμηλότερη από 950°C με αποτέλεσμα η οξείδωση των πλεοναζόντων ατόμων Si λόγω της εμφύτευσης να είναι σαφώς μειωμένη. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των ατόμων Si που προέρχονται από την οξείδωση των νκ-Si αλλά και του υποστρώματος είναι και αυτές μειωμένες. Ταυτόχρονα, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας ανόπτησης σε ουδέτερο περιβάλλον (πρώτο στάδιο) η συσσωμάτωση των εμφυτευμένων ατόμων Si σε νκ είναι υψηλή σε βαθμό που να επιτυγχάνεται η διάχυση του O₂ στο στάδιο της οξείδωσης σε μεγαλύτερη απόσταση προς την διεπιφάνεια. Τελικά, το αποτέλεσμα είναι η ταχύτερη βελτίωση των ιδιοτήτων του ΤΟ σχετικά με αυτές του CO.

Τέλος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων που μόλις περιγράψαμε και το μοντέλο το οποίο χρησιμοποιήσαμε για την ερμηνεία του, επαληθεύτηκαν από πειράματα φωταύγειας [36] τα οποία πραγματοποιήθηκαν στα ίδια δείγματα με αυτά που μελετήθηκαν με ηλεκτρικές μεθόδους χαρακτηρισμού.

204

4.4.2 Επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης στη διαδικασία ανόπτησης δύο σταδίων.

Η επίδραση επομένως της θερμοκρασίας οξείδωσης είναι αναγκαίο να μελετηθεί καθώς φαίνεται ότι επηρεάζει σημαντικά την ποιότητα των στρωμάτων οξειδίου που περιβάλλουν τους νκ-Si.

Πίνακας 4.11 Πειράματα για την μελέτη της επίδρασης των συνθηκών ανόπτησης σε δύο στάδια
για διαφορετικές θερμοκρασίες σε οξείδια πάχους 7nm εμφυτευμένα σε ενέργεια 1keV.

A/A	Δόση εμφύτευσης (Si⁺cm⁻²)	Συνθήκες ανόπτησης	Δείγμα
1	1×10 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min 950°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 30min	1130
2	1×10 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min 1000°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 30min	1131
3	1×10 ¹⁶	1050°C, N ₂ , 30min 1050°C, N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%, 30min	1132

Για το λόγο αυτό διεξήχθησαν πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δείγματα με εκείνα της παραγράφου 4.4.1 (δηλ. αρχικό πάχος οξειδίου 7nm εμφυτευμένα σε 1keV με 10^{16} Si⁺cm⁻²) και ανόπτηση σε δύο στάδια: (α) σχηματισμός νκ-Si και (β) οξείδωση για τον ίδιο χρόνο σε διαφορετικές θερμοκρασίες εντός ατμόσφαιρας N₂/O₂ όπου [O₂]=1.5%. Οι συνθήκες των πειραμάτων και τα αντίστοιχα δείγματα για ηλεκτρικές μετρήσεις (πυκνωτές MOS) και αναλύσεις TEM συνοψίζονται στον πίνακα 4.11.

4.4.2.1 Αναλύσεις EFTEM/EELS

Με τις εικόνες που προκύπτουν από τις αναλύσεις EFTEM/EELS δίνεται η δυνατότητα της επίπεδης απεικόνισης της κατανομής των νκ-Si μέσα στο στρώμα SiO₂ στο οποίο έχουν δημιουργηθεί. Για τα δείγματα του πίνακα 4.11 οι αντίστοιχες εικόνες παρουσιάζονται στο σχήμα 4.48 που ακολουθεί.

Η αύξηση της θερμοκρασίας από 900°C σε 1000°C προκαλεί την σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης των νκ-Si από 1.7×10^{12} cm⁻² σε 8×10^{11} cm⁻², αντίστοιχα, ενώ μικρότερη είναι η επίδραση στο μέγεθος τους. Ύστερα από οξείδωση στους 1050°C δεν είναι δυνατή η ανίχνευση νκ-Si.



Σχήμα 4.48 Εικόνες EFTEM/EELS οι οποίες δείχνουν σε κάτοψη (plane view) την εξέλιξη της συγκέντρωσης και του μεγέθους των νκ-Si σε δείγματα (7nm, 1keV, 1×10¹⁶Si⁺cm⁻²) με θερμική ανόπτηση δύο σταδίων. Θερμοκρασίες οξείδωσης (α) 900°C 30min, (β) 950°C 30min, (γ) 1000°C 30min και (δ) 1050°C 30min. Οι συγκεντρώσεις των νκ-Si για τις περιπτώσεις (α) και (γ) είναι 1.7×10¹²cm⁻² και 8×10¹¹cm⁻², αντίστοιχα.

4.4.2.2 C-V χαρακτηριστικές και φαινόμενα μνήμης

Στο σχήμα 4.49 παρουσιάζονται οι *C-V* χαρακτηριστικές των δειγμάτων του πίνακα 4.11 χωρίς να έχουν υποστεί οποιαδήποτε καταπόνηση με σκοπό την αποθήκευση φορτίου στους νκ-Si. Για σύγκριση δείχνεται κι η χαρακτηριστική του δείγματος II22. Στο ένθετο (σχ. 4.49) παρουσιάζεται η μεταβολή του συνολικού πάχους του εμφυτευμένου οξειδίου με την αύξηση της θερμοκρασίας οξείδωσης.



Σχήμα 4.49 Χαρακτηριστικές C-V (1MHz) των δειγμάτων με νκ-Si που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια με διαφορετικές θερμοκρασίες οξείδωσης. Στο ένθετο σχήμα παρουσιάζεται η μεταβολή του συνολικού πάχους του οξειδίου από την θερμοκρασία οξείδωσης. Σχήμα 4.50 Διάγραμμα μεταβολής της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} ύστερα από μέτρηση C-V χαρακτηριστικών με κυκλική σάρωση της τάσης πόλωσης της πύλης, των δειγμάτων που ανοπτήθηκαν σε δύο στάδια με διαφορετικές θερμοκρασίες οζείδωσης.
Ακολουθώντας την διαδικασία της μέτρησης της ολίσθησης της τάσης επιπέδων ζωνών V_{FB} καταγράφοντας διαδοχικές C-V χαρακτηριστικές με συμμετρικά όρια τάσεων πόλωσης στους πυκνωτές MOS που κατασκευάσθηκαν, προσδιορίσθηκαν τα φαινόμενα μνήμης και η αποθήκευση φορτίου ανάλογα με την θερμοκρασία οξείδωσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.50. Η ανταλλαγή φορτίων γίνεται μεταξύ των νκ-Si και του ηλεκτροδίου πύλης. Είναι προφανές ότι η αποθήκευση οπών παρατηρείται μόνο στην περίπτωση της οξείδωσης στην χαμηλότερη θερμοκρασίας (δηλ. 900°C). Για θερμοκρασία οξείδωσης 950°C, κατά την διαδικασία διαγραφής έχουμε απλώς την πλήρη ή μερική αποπαγίδευση των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων ανάλογα με την τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης. Σε κάθε άλλη θερμοκρασία οξείδωσης δεν παρατηρείται υστέρηση στην C-V χαρακτηριστική. Από το γεγονός ότι η αποθήκευση φορτίου γίνεται με έγχυση ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της πύλης φανερώνεται η αδυναμία του αυτο-σχηματιζόμενου στρώματος CO να ανταποκριθεί στο ρόλο του ως στρώμα παρεμπόδισης (blocking layer). Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στο λεπτό πάχος του είτε στις φτωχές διηλεκτρικές του ιδιότητες. Μετρήσεις αγωγιμότητας, που παρουσιάζονται στην επόμενη παράγραφο, έδειξαν όπως αναμενόταν ότι το λεπτό πάχος του στρώματος CO ευθύνεται για την φόρτιση των νκ-Si από την πύλη. Επιπλέον, τα φαινόμενα μνήμης σχεδόν εξαφανίζονται μετά από οξείδωση σε 1000°C και 1050°C καθώς οι νκ-Si υφίστανται σημαντική οξείδωση, η οποία προκαλεί την αξιοσημείωτη ελάττωση της συγκέντρωσής τους και της ενεργού διατομής σύλληψης που τους χαρακτηρίζει.

Στο σχήμα 4.50 παρουσιάζεται επιπλέον η ολίσθηση της τάσης V_{FB} για την περίπτωση του δείγματος (II24) όπου οι συνθήκες οξείδωσης ήταν 900°C, N₂/O₂ με [O₂]=1.5% για 120min. Παρατηρούμε ότι η ολίσθηση της τάσης V_{FB} του δείγματος αυτού είναι παρόμοια με την ολίσθηση που παρουσιάζει το δείγμα (II30) το οποίο οξειδώθηκε στους 950°C για 30min. Φαίνεται δηλαδή ότι οι δύο αυτές συνθήκες ανόπτησης προκαλούν τα ίδια αποτελέσματα, πρόκειται δηλ. για θερμοδυναμικά ισοδύναμες συνθήκες οξείδωσης.

4.4.2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας οξείδωσης στους μηχανισμούς αγωγιμότητας των οξειδίων.

Οι χαρακτηριστικές *J-E* των πυκνωτών MOS στα δείγματα του πίνακα 4.11 παρουσιάζονται στο σχήμα 4.51. Μετρήσεις των χαρακτηριστικών στην περιοχή της



συσσώρευσης (σχ.4.51α) έδειξαν ότι όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία οξείδωσης τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα σε χαμηλά ηλεκτρικά πεδία.

Σχήμα 4.51 J-E χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS με οξείδια 7nm εμφυτευμένα με 1keV, 1×10¹⁶Si⁺cm⁻² μετά από θερμική ανόπτηση δύο σταδίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες οξείδωσης. Για σύγκριση παρουσιάζονται οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές του δείγματος αναφοράς και του δείγματος II24.

Καθώς στην περίπτωση αυτή η αγωγιμότητα του οξειδίου οφείλεται στην έγχυση ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο της πύλης προς το υπόστρωμα, το προηγούμενο αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι η ποιότητα του στρώματος CO σταδιακά βελτιώνεται. Η ύπαρξη αγωγιμότητας χαμηλού ηλεκτρικού πεδίου εμφανίζεται μέχρι και την θερμοκρασία οξείδωσης 1000°C. Η αγωγιμότητα αυτή οφείλεται στην φόρτιση των νκ-Si από ηλεκτρόνια τα οποία λόγω του μικρού πάγους του CO εγγέονται απευθείας με φαινόμενο σήραγγας (direct tunneling) από το μέταλλο της πύλης στους νκ. Στο σχήμα 4.52α παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα των πυκνωτών MOS το οποίο περιγράφει τους μηχανισμούς αγωγιμότητας των οξειδίων στην περίπτωση του σχήματος 4.51α. Όσο η θερμοκρασία οξείδωσης αυξάνει η περιοχή των νκ-Si συρρικνώνεται με αποτέλεσμα η πυκνότητα ρεύματος J_{T1} να μειώνεται και τελικά στους 1050°C να χάνεται. Όμοια οι ατέλειες ενέργειας $Φ_t$ υπάρχουν μόνο για την περίπτωση της οξείδωση στους 900°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η συγκέντρωσή τους περιορίζεται σημαντικά. Αυτό ισχύει και για την περίπτωση των θετικών τάσεων στην πύλη, όπου το αντίστοιχο ενεργειακό διάγραμμα παρουσιάζεται στο σχήμα 4.52β.



Σχήμα 4.52 Ενεργειακά διαγράμματα περιγραφής του μηχανισμού αγωγιμότητας των οξειδίων ύστερα από ανόπτηση σε δύο στάδια για διαφορετικές θερμοκρασίες οξείδωσης όταν εφαρμόζονται (α) αρνητικές και (β) θετικές τάσεις στην πύλη των πυκνωτών MOS που μελετήθηκαν. Η ενεργειακή στάθμη των ατελειών υπάρχει και συμμετέχει στην αγωγιμότητα μόνο για θερμοκρασίες οξείδωσης 900°C.

Οι χαρακτηριστικές *J-E* στην περιοχή της αναστροφής για τα υπό εξέταση δείγματα (σχήμα 4.51β) δείχνουν ότι για θερμοκρασίες οξείδωσης μεγαλύτερες από 900°C το στρώμα ΤΟ παρουσιάζει χαρακτηριστικές όμοιες με αυτές του οξειδίου αναφοράς (IIR). Επομένως, οι χαρακτηριστικές αγωγιμότητας του σχήματος 4.51 αμέσως μας δηλώνουν ότι η ανάκαμψη των ιδιοτήτων του στρώματος ΤΟ ακολουθώντας την διαδικασία ανόπτησης δύο σταδίων επιτυγχάνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι στο στρώμα CO.

Στα διαγράμματα (α) και (β) του σχήματος 4.51 έχουμε συμπεριλάβει και τις χαρακτηριστικές του δείγματος (II24) όπου οι συνθήκες οξείδωσης ήταν 900°C, N₂/O₂ με [O₂]=1.5% για 120min. Παρατηρούμε και πάλι ότι οι χαρακτηριστικές του είναι ταυτόσημες με εκείνες του δείγματος (II30) το οποίο οξειδώθηκε στους 950°C για 30min. Συνεπώς και από τα χαρακτηριστικά αγωγιμότητας των οξειδίων αυτών προκύπτει ότι οι δύο αυτές συνθήκες ανόπτησης επιφέρουν στα εμφυτευμένα οξείδια τα ίδια αποτελέσματα.

Από τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.51 υπολογίστηκαν οι φραγμοί δυναμικού για τα ηλεκτρόνια όταν εγχέονται από το μεταλλικό ηλεκτρόδιο της πύλης και από το υπόστρωμα Si, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.53α. Δυστυχώς, όπως παρουσιάστηκε και στην §4.4.1.3 για την περίπτωση της οξείδωσης στους 900°C για 30min δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί η τιμή του φραγμού $Φ_{BS}$ διότι το αντίστοιχο διάγραμμα F-N δεν παρουσίαζε γραμμικό τμήμα. Στο σχήμα 4.53α φαίνεται ότι και οι δύο φραγμοί έχουν αποκτήσει τιμές ίδιες με αυτές των οξειδίων αναφοράς μετά από οξείδωση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 900°C, με το $Φ_{BS} < Φ_{BM}$. Δηλαδή, η οξείδωση έχει προκαλέσει σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των ατόμων Si που βρίσκονται σε περίσσεια και των μικρών συσσωματωμάτων τους που ευθύνονται για την τοπική αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου στο οξείδιο, η οποία με την σειρά της έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση του ενεργού φραγμού δυναμικού $Φ_{BS}$ ή $Φ_{BM}$.

Η μείωση της συγκέντρωσης των πλεοναζόντων ατόμων πυριτίου είναι ικανή και για την μείωση της αγωγιμότητας του στρώματος CO. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήξαμε ύστερα από τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης των στρωμάτων CO και TO (σχήμα 4.53β). Βρέθηκε δηλ. ότι αν η οξείδωση πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία 900°C η ειδική αντίσταση του μονωτικού στρώματος TO είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης του στρώματος CO, ενώ για θερμοκρασίες οξείδωσης μεγαλύτερες από αυτήν συμβαίνει το αντίθετο.



Σχήμα 4.53 (α) Φραγμοί δυναμικού των ηλεκτρονίων όταν εγχέονται από το ηλεκτρόδιο της πύλης (Φ_{BM}) και όταν εγχέονται από το υπόστρωμα (Φ_{BS}), και (β) οι αντίστοιχες ειδικές αντιστάσεις των στρωμάτων CO και TO, όπως υπολογίστηκαν από τις χαρακτηριστικές του σχήματος 4.50.

Όλα τα αποτελέσματα αυτά ερμηνεύονται από το μοντέλο το οποίο περιγράψαμε στην §4.4.1.3 σχετικά με την διάχυση του οξυγόνου κατά την διάρκεια της οξείδωσης και την γένεση ενδοπλεγματικών ατόμων Si από τις διεπιφάνειες Si/SiO₂ που οξειδώνονται.

4.5 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση

Στο κεφάλαιο αυτό διερευνήθηκαν οι δυνατότητες βελτιστοποίησης των δομών MOS με νκ-Si εντός οξειδίων αρχικού πάχους 7nm με την εφαρμογή διαφορετικών συνθηκών ανόπτησης. Η βελτιστοποίηση στόχο είχε την επίτευξη του μέγιστου κατά το δυνατό παραθύρου μνήμης και ταυτόχρονα την διατήρησή του για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η βασική παράμετρος της φάσης ανόπτησης που επηρεάζει τον σχηματισμό των νκ-Si, αλλά και τις ιδιότητες των αυτο-σχηματιζόμενων στρωμάτων ΤΟ και CO, είναι το αέριο περιβάλλον εντός του οποίου βρίσκεται το δείγμα. Εξετάσθηκαν πέντε διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης: (α) ανόπτηση σε αδρανές περιβάλλον (AP1), (β) ανόπτηση σε περιβάλλον οξυγόνου (AP3) και (γ) ανόπτηση σε αραιό αέριο διάλυμα O₂ σε N₂ (ελαφρώς οξειδωτικό περιβάλλον) σε διαφορετικές παραλλαγές (AP2, AP4 και AP5). Το τελευταίο αποδείχθηκε ότι είναι το καταλληλότερο αέριο περιβάλλον για την βελτιστοποίηση που επιθυμούσαμε. Μελετώντας διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχει ένα μοναδικό περιβάλλον ανόπτησης το οποίο να επιφέρει τα βέλτιστα αποτελέσματα για κάθε δόση.

Επιπλέον, πειράματα για τον ακριβή προσδιορισμό του ποσοστού του οξυγόνου στο αέριο μίγμα N₂/O₂ κατά την θερμική ανόπτηση έδειξαν την ύπαρξη της περιοχής 1.5% - 2% στην οποία επιτυγχάνονται τα μέγιστα παράθυρα. Ομοίως, πειράματα για τον προσδιορισμό του βέλτιστου χρόνου ανόπτησης στο περιβάλλον που προανα-φέρθηκε έδειξαν ότι αυτός είναι 30min, πάντοτε για θερμοκρασίες ανόπτησης 950°C.

Υπό αυτές τις συνθήκες βρέθηκε ότι στα εμφυτευμένα με $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ σε ενέργεια 1keV οξείδια αρχικού πάχους 7nm σχηματίζεται στρώμα vκ-Si με επιφανειακή συγκέντρωση $>10^{12} \text{cm}^{-2}$ όπου η μέση διάμετρος των vκ είναι 2.5nm. Οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας της μνήμης βρέθηκε ότι επιτυγχάνονται με παλμούς πόλωσης της τάξης $\pm 8 - \pm 9$ V για την εγγραφή και διαγραφή, αντίστοιχα, διάρκειας 10ms. Στις διατάξεις αυτές ο χρόνος διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου για θερμοκρασία 85°C είναι μεγαλύτερος από 10 χρόνια.

Για την ερμηνεία της διαφορετικής επίδρασης του οξυγόνου του περιβάλλοντος ανόπτησης αναπτύχθηκε ένα μοντέλο στο οποίο ελήφθησαν υπόψη τόσο η οξείδωση των νκ-Si όσο κι η οξείδωση του υποστρώματος Si. Σύμφωνα με αυτό η δράση του οξειδωτικού περιβάλλοντος εξαρτάται από την διάχυση του οξυγόνου στο εμφυτευμένο στρώμα οξειδίου. Η διάχυση του οξυγόνου στις δομές που μελετήθηκαν καθορίζεται από την συγκέντρωση των νκ-Si και γενικά από την συγκέντρωση των πλεοναζόντων ατόμων πυριτίου μέσα στο εμφυτευμένο οξείδιο.

Στην περίπτωση της εμφύτευσης των υμενίων οξειδίου με την υψηλή δόση $(2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2})$, η συγκέντρωση του στρώματος των νκ-Si είναι τόσο μεγάλη ώστε να παρεμποδίζεται η διάγυση του οξυγόνου στην περιοχή του οξειδίου κάτω από αυτό, δηλ. στην περιοχή του ΤΟ. Επομένως, το οξυγόνο είναι δυνατό να οξειδώσει ουσιαστικά τους νκ-Si και τα πλεονάζοντα άτομα που βρίσκονται στο στρώμα του CO. Με τον τρόπο αυτό το πάχος του στρώματος CO αυξάνει και αποκτά ξανά τις διηλεκτρικές ιδιότητες ενός καλής ποιότητας στρώματος SiO2. Ταυτόχρονα, το στρώμα του ΤΟ διαθέτει αρκετά υψηλότερη συγκέντρωση παγίδων, χαμηλότερο φραγμό δυναμικού έγχυσης ηλεκτρονίων και υψηλότερη αγωγιμότητα από το CO. Τα στοιχεία αυτά ευνοούν την φόρτιση των νκ-Si μέσω του ΤΟ, παρόλο που το πάγος του είναι κατά 30% μεγαλύτερο από αυτό του στρώματος CO. Αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου πάνω από 2% κατ' όγκο στο αέριο μίγμα N2/O2 της ανόπτησης επιφέρει σημαντική οξείδωση των νκ-Si ευνοώντας την διάχυση του οξυγόνου στο στρώμα του ΤΟ. Παράλληλα με την βελτίωση των ιδιοτήτων του ΤΟ έχουμε και μεγαλύτερη αύξηση στο πάχος του λόγω της οξείδωσης του υποστρώματος. Τα χαρακτηριστικά αυτά οδηγούν σε συρρίκνωση του μεγέθους των νκ-Si, μείωση της συγκέντρωσής τους και καθιστούν πάρα πολύ δύσκολη την ανταλλαγή φορέων ανάμεσα στους νκ-Si και το υπόστρωμα. Στην ίδια κατεύθυνση οδηγεί την συμπεριφορά των διατάξεων η αύξηση του χρόνου οξείδωσης, διατηρώντας την μερική πίεση του οξυγόνου στο αέριο μίγμα 1.5%-2%.

Αν η δόση εμφύτευσης είναι μικρότερη $(1 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2})$ τότε διάχυση του οξυγόνου προς το στρώμα του ΤΟ είναι ευκολότερη (ακόμη και για συγκεντρώσεις $[O_2]=1.5\%$ κατ' όγκο) καθώς η επιφανειακή συγκέντρωση των νκ-Si είναι μικρότερη. Συνεπώς, η επίδραση του οξυγόνου στο στρώμα αυτό είναι σαφώς εντονότερη για θερμοκρασίες $\leq 950^{\circ}$ C από ότι στην περίπτωση της υψηλής δόσης. Επιπλέον, έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη βελτίωση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του στρώματος

ΤΟ σχετικά με το CO. Οξείδωση του στρώματος νκ-Si σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 950°C έχουν σαν αποτέλεσμα την δραστική μείωση της συγκέντρωσης και των διαστάσεων των νκ-Si, που σε συνδυασμό με την αύξηση του πάχους TO προκαλούν την εξαφάνιση των φαινομένων μνήμης. Στην ίδια κατεύθυνση οδηγεί και η αύξηση του χρόνου οξείδωσης αν διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία οξείδωσης στους 900°C. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και από πειράματα φωτοφωταύγειας σε θερμοκρασία δωματίου.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα πειράματα και αναλύσεις που διεξήχθησαν η μεθοδολογία ηλεκτρικού χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκε και εφαρμόσθηκε για την παρακολούθηση και μελέτη της ποιότητας των εμφυτευμένων οξειδίων αποδείχθηκε συνεπής με τα αποτελέσματα του δομικού χαρακτηρισμού και αποτέλεσε την βασική πηγή άντλησης επιχειρημάτων για την ερμηνεία της λειτουργίας των διατάξεων MOS με νκ-Si και την βελτιστοποίησή τους.

4.6 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- D. Tsoukalas, P. Dimitrakis, S. Koliopoulou and P. Normand, "Recent advances in nanocrystals memories", Material Science & Engineering B, 124-125, 93-101 (2005)
- P. Normand, E. Kapetanakis, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas, K. Beltsios, N. Cherkashin, C. Bonafos, G. Benassayag, H. Coffin, A. Claverie, V. Soncini, A. Agarwal, M. Ameen "Effect of annealing environment on the memory properties of thin oxides with embedded Si nanocrystals obtained by low-energy ionbeam synthesis", Applied Physics Letters, 82(26), 168-170 (2003)
- C. Bonafos, N. Cherkashin, M. Carrada, H. Coffin, G. Ben Assayag, S. Schamm, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Perego, M. Fanciulli, T. Muller, K.H. Heinig, A. Argawal, and A. Claverie, "Manipulation of 2D Arrays of Si Nanocrystals by Ultra-Low-Energy Ion Beam-Synthesis for Nonvolatile Memories Applications", in Materials and Processes for Nonvolatile Memories, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA , 2005), D5.2
- 4. C. Bonafos, H. Coffin, S. Schamm, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Carrada, V. Paillard and A. Claverie, "Si nanocrystals

by ultra-low-energy ion beam-synthesis for non-volatile memory applications", Solid-State Electronics, 49, 1734-1744 (2005)

- N. Cherkashin, C. Bonafos, H. Coffin, M. Carrada, S. Schamm, G. Ben Assayag, D. Chassaing, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Perego, M. Fanciulli, T. Muller, K. H. Heinig, A. Claverie, "Fabrication of nanocrystal memories by ultra low energy ion implantation", physica status solidi (c), 2,1907-1911 (2005)
- M. Perego, S. Ferrari, M. Fanciulli, G. Ben Assayag, C. Bonafos, M. Carrada,
 A. Claverie, "Characterization of silicon nanocrystals embedded in thin oxide layers by TOF-SIMS", Applied Surface Science 231–232 (2004) 813–816
- Z.A. Weinberg, "On tunneling in metal-oxide-semiconductor structures", Journal of Applied Physics, 53, 5052-5056 (1982)
- Z.A. Weinberg, "Tunnelling of electrons from Si into thermally grown SiO₂", Solid-Stale Electronics, 20, 11-18 (1977)
- M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, E. Boer, T. Tambo, and H. A. Atwater, "Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO₂ by oxidation", Appl. Phys. Lett., 72, 2577-2579 (1998)
- A. Kalnitsky, A.R. Boothroyd, J.P.Ellul, "A model of charge transport in thermal SiO₂ implanted with Si" IEDM-88, 516-519 (1988)
- T. Ohzone, T. Matsuda, T. Hori, "Erase/Write cycle tests of n-MOSFET's with Si implanted SiO₂", IEEE Trans. Electr. Devices, 43, 1374-1381 (1996)
- C. J. Nicklaw, M. P. Pagey, S. T. Pantelides, D. M. Fleetwood, R. D. Schrimpf, K. F. Galloway, J. E. Wittig, B. M. Howard, E. Taw, W. H. McNeil, and J. F. Conley, Jr, "Defects and Nanocrystals Generated by Si Implantation into a-SiO₂", IEEE Trans. Nuclear Science, 2269-2275 (2000)
- 13. S. Gasiorowicz, Quantum Physics, 3rd edition, Chap.4, John Wiley, 2003
- B. De Salvo, G. Ghilbaudo, G. Pananakakis, G. Reimbold, F. Mondond, B. Guillaumot, P. Candelier, "Experimental and Theoretical Investigation of Nonvolatile Memory Data-Retention", IEEE Trans. Electr. Devices 46, 1518-1524 (1999)
- B. De Salvo, G. Ghilbaudo, G. Pananakakis, B. Guillaumot, P. Candelier and G. Reimbold, "A new physical model for NVM data-retention time-to-failure" in Proc. IEEE/IRPS, 1999, pp. 19–23

- Dong-Won Kim, T. Kim, and S. K. Banerjee, "Memory Characterization of SiGe Quantum Dot Flash Memories With HfO₂ and SiO₂ Tunneling Dielectrics", IEEE Trans. Electr. Devices 50, 1823-1829 (2003)
- D.J. DiMaria, R. Ghez, D.W. Dong, "Charge trapping studies in SiO₂ using high current injection from Si-rich SiO₂ films", J.Appl.Phys. 51, 4830-4841 (1980)
- X.R. Cheng, Y.C. Cheng and B.Y. Liu, "Nitridation-enhanced conductivity behavior and current transport mechanism in thin thermally nitrided SiO₂", J. Appl. Phys. 63, 797-802 (1988)
- S. Fleischer, P.T. Lai, Y.C Cheng, "Simplified closed-form trap-assisted tunneling model applied to nitrided oxide dielectric capacitors", J. Appl. Phys. 72, 5711-5715 (1992)
- Mau Phon Houng, Yeong Her Wang, Wai Jyh Chang, "Current transport mechanism in trapped oxides: A generalized trap-assisted tunneling model", J.Appl.Phys. 86, 1488-1491 (1999)
- C. Svensson and I. Lundstrom, "Trap-assited charge injection in MNOS structures", J. Appl. Phys. 44, 4657-4663 (1973)
- S. Kar, S. Varma, "Determination of silicon-silicon dioxide interface states properties from admittance measurements under illumination", J. Appl. Phys. 58, 4256- 4266 (1985)
- 23. S. Stoneham, Defects in Solids, Oxford (2000)
- 24. Y. Chen, Y. Chen, "Modeling silicon dots fabrication using self-limiting oxidation", Microelectron. Engineer. 57-58, 897-901 (2001)
- J. Omachi, R. Nakamura, K. Nishiguchi and S Oda, "Retardation in the oxidation rate of nanocrystalline silicon quantum dots", F5.3.1, MRS Symp. Proc. 638 (2001)
- K.C. Scheer, R.A. Rao, R. Muralidhar, S. Bagghi, J. Conner, L. Lozano, C. Perez, M. Sadd and B. E. White Jr, "Thermal oxidation of silicon nanocrystals in O₂ and NO ambient", J. Appl. Phys. 93, 5637-5642 (2003).
- J. Dalla Torre, J.L. Bocquet, Y. Limoge, J.–P Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin and P. Mur, "Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations", J. Appl. Phys., 92, 1084-1094 (2002)

- R. Krishnan, Q. Xie, J. Kulik, X.D. Wang, S. Lu, M. Molinari, Y. Gao, T.D. Krauss, P.M. Fauchet, "Effect of oxidation on charge localization and transport in a single layer of silicon nanocrystals", J. Appl. Phys., 96, 654-660 (2004)
- C.L. Clayes, R.F. De Keersmaecker, D.J. Declerck, "The oxidation process and Si-SiO2 system properties", in The Si-SiO₂ System ed. P. Balk, Materials Science Monographs, 32, p.130, Elsevier (1988)
- S.M. Sze, Semiconductor devices: Physics and Technology, 2nd ed., p.377, John Wiley, 2002
- H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin , M. Respaud, G. Ben Assayag, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Tencé, C. Colliex, and A. Claverie, "Oxidation of Si Nanocrystals Fabricated by Ultra-Low Energy Ion Implantation in Thin SiO₂ Layers", in Materials and Processes for Nonvolatile Memories, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA , 2005), D6.6
- H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, M. Carrada, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Respaud and A. Claverie, "Si nanocrystals by ultra-low energy ion implantation for non-volatile memory applications", Material Science & Engineering B, 124-125, 499-503 (2005)
- H. Coffin, C. Bonafos, S. Schamm, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, A. Claverie, M. Respaud, P. Dimitrakis and P. Normand, "Oxidation of Si nanocrystals fabricated by ultra-low energy ion implantation in thin SiO₂ layers", J. Appl. Phys., 99, 044302 (2006)
- S.M Hu, "Formation and stacking faults and enhanced diffusion in the oxidation of Si", J. Appl. Phys. 45, 1567-1573 (1974)
- S.T. Dunham, "Interactions of silicon point defects with SiO₂ films", J. Appl. Phys. 71, 685-696 (1992)
- M. Carrada, A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, A. Claverie "Photoluminescence of Si nanocrystal memory devices obtained by ion beam synthesis", Appl. Phys. Lett. 87, 251911 (2005)

5 Ολοκληρωμένες ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης νανοκρυστάλλων Si

Η οργάνωση και λειτουργία των ολοκληρωμένων μνημών Flash περιγράφηκε σε γενικές γραμμές στο Κεφάλαιο 1. Κάθε μονάδα πληροφορίας (bit) αντιστοιχεί σε ένα τρανζίστορ MOSFET (κύτταρο μνήμης) στην (ή από την) αιωρούμενη πύλη του οποίου αποθηκεύεται (ή απομακρύνεται) το φορτίο που απαιτείται για να έχουμε αντίστοιχα την τιμή «1» ή «0». Επομένως, η πιθανότητα να έχει η τεχνική ULE-IBS μελλοντική εφαρμογή για την κατασκευή των νκ-Si σε ολοκληρωμένες διατάζεις μνήμης CMOS εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ικανότητά της να ενσωματωθεί στις διεργασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων CMOS. Στο κεφάλαιο αυτό, λοιπόν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ενσωμάτωσης της τεχνικής ULE-IBS στις διεργασίες κατασκευής ολοκληρωμένων διατάζεων MOSFET σε εργαστηριακό αλλά και σε βιομηχανικό περιβάλλον. Η επιτυχής ενσωμάτωση της μεθόδου στις διεργασίες αυτές αποδείχθηκε με το ότι τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των διατάξεων MOSFET νκ-Si ικανοποιούν τις βιομηχανικές απαιτήσεις-προδιαγραφές των μη πτητικών μνημών, των οποίων οι χρόνοι εγγραφής/διαγραφής ήταν 10ms. Παράλληλα αναδείχθηκαν οι δυνατότητες της μεθόδου με την κατασκευή και παρουσίαση διατάζεων μνήμης υψηλής ταχύτητας λειτουργίας (μs) και μικρότερης διάρκειας αποθήκευσης φορτίου, κατάλληλης για εφαρμογές DRAM.

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ενσωμάτωσης της τεχνικής ULE-IBS στις διαδικασίες CMOS κατασκευής διατάξεων MOSFET με vκ-Si στο οξείδιο πύλης. Η τεχνική αρχικά ενσωματώθηκε στις διαδικασίες τεχνολογίας CMOS 2μm που διαθέτει το Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δ». Ακολούθως αφού έγιναν και οι τελευταίες βελτιώσεις στις διαδικασίες κατασκευής των MOSFET vκ-Si, έγινε μεταφορά τεχνογνωσίας στην STMicrolectronics, όπου στα εργαστήρια Central R&D, Agrate, Italy, πραγματοποιήθηκε η επιτυχής ενσωμάτωση της τεχνικής στην κατασκευή μνημών vκ-Si σε βιομηχανικό περιβάλλον.

Μεγάλο μέρος του κεφαλαίου αφιερώνεται στην μελέτη της φυσικής των διατάξεων MOSFET νκ-Si και της αρχιτεκτονικής τους. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της αρχιτεκτονικής των συμβατικών δομών MOSFET (εργαστηριακών και βιομηχανικών) στην κατασκευή MOSFET νκ-Si. Από τα αποτελέσματα της εφαρμογής αυτής αναδεικνύεται μια σειρά παρασιτικών φαινομένων. Επιπλέον, εκφράζεται η άποψη ότι τα φαινόμενα αυτά δεν πρέπει να αφορούν μόνο την τεχνική ULE-IBS αλλά γενικότερα όλες τις μεθόδους κατασκευής νκ-Si. Η επιβεβαίωση της άποψης αυτής μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας μνήμες νανοκρυσταλλιτών πυριτίου που έχουν σχηματισθεί με διαφορετικές μεθόδους. Επιπροσθέτως, μια σειρά από πειραματικά αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί είτε σε εργαστηριακά είτε σε βιομηχανικά πρωτότυπα MOSFET με νκ-Si επιβεβαίωσαν την μεγάλη ομοιομορφία που διαθέτουν στα χαρακτηριστικά τους τα διδιάστατα πλέγματα νκ-Si που κατασκευάζονται με την τεχνική ULE-IBS.

Τέλος, οι δυνατότητες της τεχνικής ULE-IBS αποδεικνύεται ότι δεν περιορίζονται μόνο στην κατασκευή μη πτητικών διατάξεων μνήμης αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την κατασκευή μνημών πρόσκαιρης αποθήκευσης με υψηλότερες ταχύτητες λειτουργίας.

5.2 Εργαστηριακό πρωτότυπο ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης MOSFET vκ-Si

Με τον όρο «εργαστηριακό πρωτότυπο» εννοούμε τις διατάξεις που κατασκευάσθηκαν στο Εργαστήριο Καθαρού Χώρου του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δ» χρησιμοποιώντας την τεχνολογία και τον εξοπλισμό του για την κατασκευή MOSFET με μήκος καναλιού 2μm. Ορισμένες διαδικασίες στα στάδια της κατασκευής των τρανζίστορ τροποποιήθηκαν ανάλογα με τα αποτελέσματα των σταδίων βελτιστοποίησης (π.χ. καθαρισμός οξειδίου πύλης) που έγιναν και περιγράφηκαν στα κεφάλαια που προηγήθηκαν.

5.2.1 Τεχνολογία και διαδικασίες κατασκευής εργαστηριακών ολοκληρωμένων διατάξεων MOSFET

Οι διατάξεις MOSFET νκ-Si κατασκευάσθηκαν σε δισκία 3-in, p-type Si (100). Η τεχνολογία σχεδιασμού των διατάξεων MOSFET ήταν 2μm, τύπου προσαύξησης (Enhancement mode¹) με αυτο-ευθυγράμμιση (self-aligned) του ηλεκτροδίου της πύλης το οποίο ήταν n-type πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (poly-Si). Βασικό στοιχείο το οποίο απουσιάζει στην τεχνολογία που χρησιμοποιήθηκε είναι η απουσία αυτόευθυγραμμισμένου οξειδίου απομόνωσης πεδίου (field oxide, FOX) π.χ. τεχνική LOCOS κλπ. Τα βήματα κατασκευής παρουσιάζονται στο σχήμα 5.1. Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή τους:

(α) Ανάπτυξη οξειδίου μεγάλου πάχους που θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια ως μάσκα εμφύτευσης. Το πλάτος του οξειδίου αυτού είναι μικρότερο κατά $2 \times dW \approx 4 \mu m$ του κανονικού πλάτους του καναλιού W όπως αποτυπώνεται στην μάσκα λιθογραφίας.

(β, γ) Αφαίρεση του οξειδίου από τις περιοχές όπου θα γίνει εμφύτευση Βορίου (10¹⁴ cm⁻², 240keV) με σκοπό την δημιουργία περιοχής υψηλής συγκέντρωση αποδεκτών για την πλευρική απομόνωση του MOSFET από τα ηλεκτρικά πεδία των γειτονικών διατάξεων.

(δ) Ανάπτυξη οξειδίου απομόνωσης πεδίου (FOX) μεγάλου πάχους (~0.6μm, υγρή οξείδωση1000°C/120min+1000°C/30min N₂ ανόπτηση) στις εμφυτευμένες περιοχές.

¹ Τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως Ε-NMOSFET.

Η διεργασία της οξείδωσης προκαλεί την διάχυση των εμφυτευμένων ατόμων βορίου προς την περιοχή του καναλιού.



Σχήμα 5.1 Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών κατασκευής Ε-NMOSFET νκ-Si. (α) Οξείδιο μάσκας (sacrificial oxidation), (β, γ) Εμφύτευση βορίου για δημιουργία περιοχής ηλεκτρικής απομόνωσης (field-stop implant), (δ) Ανάπτυξη θερμικού οξειδίου απομόνωσης πεδίου (field oxide growth), (ε) Απελευθέρωση ενεργού περιοχής (active area definition), (στ) Καθορισμός V_{th} (V_{th} adjustment), (ζ) Ανάπτυξη οξειδίου πύλης (gate oxide) και εφαρμογή ULE-IBS, (η) Εναπόθεση ηλεκτροδίου πύλης (n-type poly-Si).

(ε) Αφαίρεση οξειδίου από την περιοχή της πύλης, πλάτους W. Η αφαίρεση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την αποκάλυψη περιοχής dW από το οξείδιο απομόνωσης πεδίου, με αποτέλεσμα την εμφάνιση σκαλοπατιού σε κάθε άκρο του καναλιού το οποίο οφείλεται στην έντονη οξείδωση της περιοχής αυτής κατά την διάρκεια του βήματος (δ). Επίσης, λόγω του βήματος (δ) στην περιοχή dW η συγκέντρωση αποδεκτών είναι υψηλότερη από ότι στο υπόλοιπο κανάλι εξαιτίας της πλευρικής διάχυση του βορίου (βήμα β).

(στ) Ανάπτυξη οξειδίου (25nm) μέσα από το οποίο γίνεται η εμφύτευση βορίου (40keV, 4×10^{12} cm⁻²) με σκοπό τον καθορισμό της τάσης κατωφλίου V_{th} του MOSFET σε θετικές χαμηλές τιμές (~0.5V).

(στ) Αφαίρεση του οξειδίου της εμφύτευσης, καθαρισμός RCA και ανάπτυξη υψηλής ποιότητας οξειδίου πύλης 7nm με ξηρή οξείδωση.

(ζ) Εμφύτευση ιόντων Si στην Axcelis ακολουθώντας την βελτιστοποιημένη διαδικασία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2. Πριν την θερμική ανόπτηση στις επιθυμητές συνθήκες για τον σχηματισμό των νκ-Si, έγινε καθαρισμός τω δισκίων σε διάλυμα Piranha (H₂O₂:H₂SO₄, 1:1 για 15min) το οποίο όπως δείξαμε δεν επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των εμφυτευμένων οξειδίων (Κεφ. 2)[1-3].

(η) Εναπόθεση πολυκρυσταλλικού πυριτίου και ιοντική εμφύτευση αρσενικού για την νόθευση του σε n-type. Ταυτόχρονα στην κάθετη διάσταση από αυτή που απεικονίζουμε στο σχήμα 5.1 (δηλ. στην διεύθυνση κατά μήκος της πύλης, σχήμα 5.2β) έχουμε αφαιρέσει από το οξείδιο απομόνωσης τις περιοχές στις οποίες θα δημιουργηθούν οι περιοχές πηγής (Source) και απαγωγού (Drain). Στην συνέχεια ακολουθεί θερμική ανόπτηση για την ενεργοποίηση των προσμίξεων (900°C, 20min, N₂) και εναποτίθενται οι μεταλλικές επαφές Al συνοδευόμενες από θερμική ανόπτηση γΜΑ) σε αέριο μίγμα N₂/H₂ με [H₂]=5%.

Η σχηματική αναπαράσταση της κάθετης τομής (κατά μήκος του πλάτους W της ενεργού περιοχής) ενός τυπικού κυττάρου μνήμης MOSFET νκ-Si παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2α [4]. Η πραγματική δομή φαίνεται στις εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) 5.2γ,δ. Από αυτές προκύπτει ότι το πάχος του οξειδίου απομόνωσης είναι ~0.6μm και ότι το ύψος του σκαλοπατιού ανάμεσα στην περιοχή dW και το κεντρικό μέρος του καναλιού είναι ~0.25μm. Δηλαδή, όσο ακριβώς αντιστοιχεί στο πάχος από το υπόστρωμα Si το οποίο καταναλώνεται κατά την θερμική ανάπτυξη οξειδίου (40% του πάχους SiO₂) απομόνωση πεδίου.



Σχήμα 5.2 (α) Σχηματική αναπαράσταση της δομής του εργαστηριακού MOSFET νκ-Si σε τομή κατά μήκος της ευθείας AA' όπως φαίνεται στην κάτοψη του MOSFET νκ-Si (β). (γ) Εικόνα SEM της περιοχής του MOSFET νκ-Si στην οποία παρουσιάζεται η περιοχή του καναλιού, η περιοχή dW, η περιοχή του οξειδίου απομόνωσης πεδίου (Field Oxide) και το στρώμα του πολυκρυσταλλικού πυριτίου (poly-Si) το οποίο αποτελεί το ηλεκτρόδιο της πύλης. (δ) Εικόνα SEM της περιοχής των ορίων του καναλιού και του οξειδίου πύλης με τους νκ-Si.

Οι διατάξεις MOSFET νκ-Si που κατασκευάσθηκαν είχαν πλάτος W 100μm και μήκη πύλης L από 2-10μm. Για να αντιμετωπίσουμε όμως το ενδεχόμενο της επιμόλυνσης και της πλευρικής διάχυσης βορίου κατά την διάρκεια της εμφύτευσης, σε ορισμένα MOSFET του κάθε δισκίου που κατασκευάσθηκε έγινε εμφύτευση As $(5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}, 130 \text{ keV})$ αντί B (σχήμα 5.1στ). Τα MOSFET αυτά υπό συνθήκες μηδενικής επιμόλυνσης ή πλευρικής διάχυσης B θα είχαν $V_{th} < 0$, ονομάζονται τρανζίστορ τύπου κένωσης (depletion mode)².

Τέλος, εκτός από τις βέλτιστες συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης (δείγμα W172, πίνακας 5.1) δοκιμάστηκαν και άλλες συνθήκες. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες των δειγμάτων με το περισσότερο ενδιαφέρον, τα οποία και μελετήθηκαν διεξοδικά. Πρέπει να τονισθεί ότι για κάθε δισκίο που κατασκευάσθηκε με νκ-Si υπήρχε και το αντίστοιχο χωρίς τους νκ-Si (δισκίο αναφοράς) το οποίο κατασκευάσθηκε έχοντας την ίδια θερμική κατεργασία με αυτό των νκ-Si αλλά δεν είχε υποστεί την εμφύτευση Si⁺.

Δείγμα	Πάχος SiO₂ (nm)	Συνθήκες εμφύτευσης	Συνθήκες ανόπτησης
W172	7	1keV 2×10 ¹⁶ Si⁺cm⁻²	950°C 30min N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%
W211	7	1.5keV 1.5×10 ¹⁶ Si⁺cm ⁻²	950°C 15min N ₂ 950°C 30min N ₂ /O ₂ [O ₂]=1.5%

Πίνακας 5.1 Οι περισσότερο ενδιαφέρουσες συνθήκες και τα αντίστοιχα δείγματα MOSFET νκ-Si για κύτταρα ηλεκτρονικών διατάζεων μνήμης που μελετήθηκαν.

5.2.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ολοκληρωμένων διατάξεων MOSFET vk-Si

Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταφοράς $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ των διατάξεων MOSFET vκ-Si τύπου προσαύξησης (E-mode) και κένωσης (D-mode) για τάση $V_{\rm DS}$ =0.1V [7]. Οι χαρακτηριστικές μετρήθηκαν σε περιοχή τάσεων πύλης $V_{\rm GS}$ στις οποίες δεν είχαμε αποθήκευση φορτίου, δηλ. οι $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ χαρακτηριστικές δεν παρουσίαζαν υστέρηση. Για το E-NMOSFET vκ-Si παρατηρούμε ότι έχει τάση κατωφλίου 1.36V ενώ τα αντίστοιχα MOSFET αναφοράς με οξείδιο 7nm (δείγμα R7D) και 9nm (δείγμα R9D) έχουν τάση κατωφλίου 0.39V και 0.48V, αντίστοιχα. Ο υπολογισμός της τάσης κατωφλίου V_{th} έγινε για τιμή του ρεύματος $I_{\rm DS}$ =10nA×(W/L) [5]. Η μέθοδος αυτή υπολογισμού της τάσης κατωφλίου ονομάζεται μέθοδος σταθερού ρεύματος (constant current method) χρησιμοποιείται ευρέως για τον υπολογισμό της V_{th} σε πειράματα αξιοπιστίας.

² Τα MOSFET αυτά στο εξής θα αναφέρονται ως D-NMOSFET.



Σχήμα 5.3 Χαρακτηριστικές μεταφοράς (I_{DS} - V_{GS}) των διατάξεων Ε- και D-NMOSFET νκ-Si με τις βέλτιστες συνθήκες εμφύτευσης και ανόπτησης (W172). Για σύγκριση παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές των δειγμάτων αναφοράς με οξείδια πάχους 7, 9 και 14nm.

Σχήμα 5.4 C-V χαρακτηριστικές πυκνωτών MOS που κατασκευάστηκαν (α) σε δισκίο αναφοράς (\Box) και στο ίδιο δισκίο ("on-chip") μαζί με τα MOSFET (β) αναφοράς (O) και (γ) με νκ-Si (Δ).

Από τα αποτελέσματα των πυκνωτών και των αναλύσεων ΤΕΜ στο προηγούμενο κεφάλαιο, είναι γνωστό ότι το πάγος του εμφυτευμένου οξειδίου είναι \sim 14nm και συνεπώς η προσδοκώμενη θεωρητική τιμή της τάσης κατωφλίου είναι 0.77 . Στο σχήμα 5.3 παρουσιάζουμε την θεωρητική χαρακτηριστική μεταφοράς του MOSFET με οξείδιο πύλης 14nm. Υπάρχει δηλαδή μια ολίσθηση της V_{th} του MOSFET νκ-Si κατά 0.6V ως προς την θεωρητική, γεγονός το οποίο οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των προσμίξεων (doping) στο κανάλι του τρανζίστορ, κυρίως στη επιμόλυνση με Β [1,2,7]. Πράγματι, μετρήσεις χωρητικότητας υψηλής συχνότητας πυκνωτών MOS (σχήμα 5.4), οι οποίοι κατασκευάσθηκαν στο ίδιο δισκίο ταυτόχρονα με τα MOSFET, επιβεβαίωσαν το αποτέλεσμα αυτό. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση των προσμίζεων των δισκίων που χρησιμοποιήθηκαν μετά από την ανάπτυξη του οξειδίου 7nm (Sub.Ref. 7nm) ήταν 1×10^{16} cm⁻³, στο δισκίο των MOSFET αναφοράς ήταν 1.8×10^{17} cm⁻³ και στο δισκίο των MOSFET vκ-Si (W172) ήταν 4×10¹⁷ cm⁻³. Τα D-NMOSFET νκ-Si τα οποία κατασκευάσθηκαν με την πρόσθετη εμφύτευση As είχαν τάσεις κατωφλίου V_{th} οι οποίες ήταν πολύ κοντά στο 0V (σχήμα 5.3).

Η μεταβολή του ρεύματος I_{DS} για τάσεις πύλης V_{GS} μικρότερες της τάσης V_{th} χαρακτηρίζεται από την παράμετρο S, γνωστή με το όνομα subthreshold swing, η οποία ορίζεται από την σχέση [5, 6]

$$S = \left(\frac{d\log I_{DS}}{dV_{GS}}\right)^{-1}$$
(5.1)

δηλαδή από το αντίστροφο της κλίσης της χαρακτηριστικής $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ για $V_{\rm GS}$
 V_{th} . Οι τιμές της S για το MOSFET αναφοράς (7nm, R7D) και τα MOSFET vκ-Si του δείγματος W172 βρέθηκαν αντίστοιχα 0.084V/dec και 0.115V/dec. Το ρεύμα $I_{\rm DS}$ για $V_{\rm GS}$
 V_{th} οφείλεται στην διάχυση των φορέων από την πηγή (S) στον απαγωγό (D) μέσω των καταστάσεων της διεπιφάνειας Si/SiO₂ [5-7]. Η παράμετρος S μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της πυκνότητας διεπιφανειακών καταστάσεων D_{it} (eV⁻¹cm⁻²) εφαρμόζοντας την σχέση [6,7]

$$D_{it} = \frac{1}{q} \left(\frac{qS}{2.3k_B T} - 1 \right) C_{ox} - C_b$$
(5.2)

όπου T η θερμοκρασία, C_{ox} η χωρητικότητα του οξειδίου πύλης (F/cm²) και C_b (F/cm²) η χωρητικότητα απογύμνωσης του υποστρώματος Si (bulk capacitance)

$$C_{b} = \frac{\varepsilon_{Si}\varepsilon_{0}}{\sqrt{\frac{4\varepsilon_{Si}\varepsilon_{0}}{qN_{B}}\left|\frac{k_{B}T}{q}\ln\left(\frac{N_{B}}{n_{i}}\right)\right|}}$$
(5.3)

 N_B , n_i οι συγκεντρώσεις προσμίξεων του υποστρώματος (καναλιού) και η ενδογενής συγκέντρωση φορέων του Si, αντίστοιχα. Έχοντας γνωστά όλα τα δεδομένα εύκολα βρίσκουμε ότι οι συγκεντρώσεις διεπιφανειακών καταστάσεων D_{it} για το δείγμα αναφοράς R7D είναι ~1×10¹¹ eV⁻¹ cm⁻² και για το W172 ~5×10¹¹ eV⁻¹ cm⁻².

Τέλος, στο σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές εξόδου I_{DS} - V_{DS} του MOSFET νκ-Si (W172). Παρατηρούμε το πολύ υψηλό ρεύμα κόρου το οποίο επιτυγχάνεται χωρίς την εμφάνιση φαινομένου kink κλπ.



Σχήμα 5.5 Χαρακτηριστικές εξόδου I_{DS}-V_{DS} για MOSFET νκ-Si (W172, W/L=100μm/2μm) κατασκευασμένο ακολουθώντας τις βέλτιστες διαδικασίες για την υλοποίηση μη πτητικών μνημών όπως αυτές παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια.

5.2.3 Χαρακτηριστικά αποθήκευσης φορτίου και επιδόσεις των ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης νκ-Si D-NMOSFET

Η μελέτη των φαινομένων αποθήκευσης έγινε με την εφαρμογή συμμετρικών παλμών εγγραφής/διαγραφής. Συγκεκριμένα, για κάθε διάταξη που μελετήθηκε αρχικά καταγραφόταν η $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ χαρακτηριστική της σε μικρό εύρος τάσεων της πύλης, ώστε να μην μπορεί να συμβεί αποθήκευση φορτίου στους νκ-Si και να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της αρχικής τιμής (fresh) της τάσης V_{th} . Ακολούθως, εφαρμόζονταν δύο κύκλοι παλμών W/E με σταθερό ύψος, +8V για τον παλμό εγγραφής και -8V για τον παλμό διαγραφής, και διαφορετική χρονική διάρκεια, από 0.5ms – 500ms. Στην συνέχεια εφαρμοζόταν ένας τρίτος παλμός εγγραφής (ή διαγραφής), καταγραφόταν η I_{DS} - V_{GS} χαρακτηριστική σε μικρή περιοχή τάσεων πύλης για $V_{\rm DS}$ =0.1.V, ακολουθούσε ένας κύκλος E/W (ή W/E) και στην συνέχεια εφαρμοζόταν ο παλμός διαγραφής (ή εγγραφής) οπότε και καταγραφόταν η αντίστοιχη I_{DS}-V_{GS} χαρακτηριστική. Από τις χαρακτηριστικές μεταφοράς που είχαν καταγραφεί αμέσως μετά από την εφαρμογή ενός παλμού (παρουσιάζονται στο σχήμα 5.6) προσδιορίζονταν οι αντίστοιχες τάσεις κατωφλίου με τον ίδιο τρόπο με αυτόν που περιγράψαμε προηγουμένως, δηλ. για τιμή του ρεύματος I_{DS} =10nA×(*W*/*L*). Οι χαρακτηριστικές μεταφοράς για τα D-NMOSFET vκ-Si και για τα E-NMOSFET νκ-Si αμέσως μετά την εφαρμογή των παλμών +8V/-8V διαφορετικής χρονικής διάρκειας παρουσιάζονται στα σχήματα 5.6α και 5.6β αντίστοιχα [4]. Η τιμή του I_{DS} που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της V_{th} προκύπτει από την εξίσωση του I_{DS} στην κατάσταση που το MOSFET δεν άγει (sub-threshold region) [5] αν εφαρμόσουμε το κριτήριο σχηματισμού του στρώματος αναστροφής $\psi_s=2\varphi_F$, όπου $\psi_{\rm s}$ είναι το δυναμικό στην διεπιφάνεια Si/SiO₂ και $\varphi_{\rm F}$ η σχετική θέση της στάθμης Fermi όπως αυτή ορίσθηκε στην εξίσωση 1.2 του κεφαλαίου 1. Τελικά,

$$I_{DS}(V_{th}) = \frac{W}{L} \mu \left(\frac{kT}{q}\right)^2 \sqrt{\frac{\varepsilon_S q N_A}{\phi_F}} = \frac{W}{L} I_0$$
(5.4)

όπου $\mu \approx 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ είναι μια τυπική τιμή για την ευκινησία των ηλεκτρονίων στο πυρίτιο, $I_0=10-160\text{nA}$ ανάλογα με την τιμή της συγκέντρωσης προσμίξεων του καναλιού N_A .



Σχήμα 5.6 Χαρακτηριστικές μεταφοράς έπειτα από εφαρμογή παλμών εγγραφής (+8V) /διαγραφής (-8V) με διαφορετική χρονική διάρκεια (α) σε D-NMOSFET νκ-Si και (β) σε E-NMOSFET νκ-Si. Η συνδεσμολογία κατά την εγγραφή/διαγραφή είναι ίδια με αυτή που παρουσιάζεται στα σχήματα 1.4α και 1.4γ αντίστοιχα του Κεφαλαίου 1.

Από το σχήμα 5.6α, είναι προφανές ότι η λειτουργία του D-NMOSFET νκ-Si έχει την συμπεριφορά την οποία περιμέναμε από την μελέτη των αντίστοιχων πυκνωτών MOS στο κεφάλαιο 4: σαφή έγχυση – αποθήκευση ηλεκτρονίων ύστερα από την εφαρμογή θετικών παλμών τάσης και εντονότερη έγχυση – αποθήκευση οπών κατά την εφαρμογή αρνητικών παλμών. Μάλιστα, και εδώ παρατηρούμε ότι αύξηση της χρονικής διάρκειας των παλμών εγγραφής και διαγραφής επιφέρει αύξηση του αποθηκευμένων φορτίου προκαλώντας μεγαλύτερες ολισθήσεις στην τάση κατωφλίου. Το διάγραμμα ολίσθησης των τάσεων κατωφλίου για παλμούς +8V/-8V διαφορετικής διάρκειας όπως προκύπτει από τις χαρακτηριστικές του σχήματος 5.6α παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα αυτό, για παλμούς διάρκειας μεγαλύτερης από 20ms αρχίζει να επέρχεται κορεσμός στην συγκέντρωση των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων. Γεγονός, το οποίο προσδιορίζει την περιοχή της παλμικής λειτουργίας της μνήμης. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών λειτουργίας του D-NMOSFET νκ-Si, έγιναν μετρήσεις του παραθύρου μνήμης εφαρμόζοντας παλμούς διαφορετικού ύψους και διάρκειας. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις του παραθύρου μνήμης περιγράφεται αμέσως τώρα.

Μετά από την μέτρηση της χαρακτηριστικής μεταφοράς πριν από οποιαδήποτε καταπόνηση για αποθήκευση φορτίου, εφαρμόζονταν δύο κύκλοι παλμών W/E με συμμετρικές τάσεις και ίδια χρονική διάρκεια (π.χ. +3V/10ms για τον παλμό εγγρα-

φής W και -3V/10ms για τον παλμό διαγραφής Ε). Στην συνέχεια εφαρμοζόταν ένας τρίτος παλμός εγγραφής (ή διαγραφής) καταγραφόταν η $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ χαρακτηριστική σε μικρή περιοχή τάσεων πύλης για $V_{\rm DS}$ =01.V, ακολουθούσε ένας κύκλος Ε/W (ή W/E) και στην συνέχεια εφαρμοζόταν ο παλμός διαγραφής (ή εγγραφής) οπότε και καταγραφόταν η αντίστοιχη $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ χαρακτηριστική. Ακολουθούσε η επανάληψη της ίδιας διαδικασίας για διαφορετική τάση (ύψος) παλμού. Η διαδικασία τερματιζόταν όταν η εφαρμογή του παλμού δεν επέφερε επιπλέον αποθήκευση φορτίου. Από τις χαρακτηριστικές μεταφοράς που είχαν καταγραφεί αμέσως μετά από την εφαρμογή ενός παλμού προσδιοριζόταν η τάση κατωφλίου.



Σχήμα 5.7 Συγκριτικό διάγραμμα της ολίσθησης των τάσεων κατωφλίου για διατάξεις μνήμης D-NMOSFET και E-NMOSFET νκ-Si ύστερα από την εφαρμογή παλμών τάσης V_{GS} +8V/-8V διαφορετικής χρονικής διάρκειας.



Σχήμα 5.8 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς I_{DS}-V_{GS} (W/L=100µm/2µm) για παλμούς τάσης εγγραφής /διαγραφής διαφορετικού ύψους διάρκειας 10ms και (β) διαγράμματα ολίσθησης της τάσης κατωφλίου διατάξεων μνήμης D-NMOSFET νκ-Si ύστερα από εφαρμογή παλμών τάσης εγγραφής /διαγραφής με διαφορετικά ύψη και διαφορετικές χρονικές διάρκειες.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσιάζονται στο σχήμα 5.8. Οι ακραίες περιπτώσεις στον χρόνο προγραμματισμού, 1ms και 1s, παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τα οποία διακρίνονται από σημαντική απόκλιση σχετικά με όλους τους άλλους χρόνους εγγραφής/διαγραφής της μνήμης. Συγκεκριμένα, για χρόνο προγραμματισμού 1ms δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί κορεσμός στην αποθήκευση των οπών, ενώ το παράθυρο μνήμης που επιτυγχάνεται είναι εξαιρετικά μικρό σχετικά με τους άλλους χρόνους προγραμματισμού. Από την λειτουργία της μνήμης με παλμούς διάρκειας 1s παρατηρούμε ότι υπάρχει αύξηση στο παράθυρο μνήμης η οποία είναι αξιοσημείωτη σχετικά με το αντίστοιχο παράθυρο μνήμης των 500ms και μάλιστα επιδεικνύοντας ελαφριά τάση ανόδου αντί για σταθεροποίηση λόγω κορεσμού του αποθηκευμένου φορτίου. Τα χαρακτηριστικά αυτά υποδεικνύουν ότι για τόσο υψηλούς χρόνους λειτουργίας είναι πολύ πιθανό να συμβαίνει φόρτιση ατελειών διεπιφάνειας ή όγκου του οξειδίου TO οι οποίες έχουν μεγάλους χρόνους σύλληψης φορέων (slow oxide traps) [8] και γι' αυτό δεν αποκρίνονται σε παλμούς τάσης μικρότερης χρονικής διάρκειας.

Για όλους τους υπόλοιπους χρόνους παλμικής λειτουργίας των κυττάρων μνήμης D-NMOSFET νκ-Si είναι φανερό ότι ο κόρος στην λειτουργία εγγραφής παρατηρείται στις ίδιες σχεδόν τιμές του πλάτους των παλμών τάσης +8 (100-500 ms) - +9V (10-30 ms) [4]. Ομοίως, η σταθεροποίηση της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου στην διαδικασία της διαγραφής παρατηρείται σε τάση -9V - -10V. Επίσης, το μέγιστο παράθυρο μνήμης (στην τάση κόρου) για παλμούς διάρκειας 10-500ms είναι το ίδιο. Μικρή διαφορά ~200mV παρατηρείται στο παράθυρο διαγραφής για την περίπτωση των 10ms σχετικά με τους υπόλοιπους χρόνους. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της §4.3.1.4 η μικρή διακύμανση στο παράθυρο διαγραφής δικαιολογείται καθώς οφείλεται κυρίως στην αποθήκευση οπών σε ατέλειες του ΤΟ. Εφόσον η λειτουργία της μνήμης γίνεται στην περιοχή μέγιστης αποθήκευσης φορτίου (κορεσμός παραθύρου μνήμης) έπεται ότι οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας θα είναι παλμοί εγγραφής/διαγραφής πλάτους +9V/-9V αντιστοίχως και διάρκειας 10ms. Πρέπει στο σημείο αυτό να τονίσουμε ότι τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία τα αποτελέσματα των μελετών σε πυκνωτές MOS κατά την φάση της βελτιστοποίησης που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4.

5.2.4 Χαρακτηριστικά λειτουργίας των ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης vk-Si E-NMOSFET

Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς διατάξεων μνήμης νκ-Si E-NMOSFET για διαφορετικούς χρόνους λειτουργίας παρουσιάσθηκαν στο σχήμα 5.6β για σύγκριση μαζί με τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές των διατάξεων νκ-Si D-NMOSFET. Στο σχήμα αυτό παρατηρούμε ότι ύστερα από παλμούς εγγραφής ύψους +8V και διάρκειας μεγαλύτερης από 500 μ s, οι χαρακτηριστικές I_{DS} - V_{GS} για τάσεις πύλης μικρότερες της τάσης κατωφλίου (subthreshold region), εμφανίζουν δύο περιοχές διαφορετικών κλίσεων. Αυτό εκδηλώνεται αρχικά με την εμφάνιση ενός σημείου καμπής στην «υπο-κατωφλιακή» περιοχή λειτουργίας της μνήμης και το οποίο ολισθαίνει ανάλογα με την διάρκεια των παλμών εγγραφής. Η εφαρμογή των αντίστοιχων παλμών διαγραφής (-8V) δεν προκαλεί το φαινόμενο αυτό [4]. Η συμπεριφορά αυτή και η μορφή της χαρακτηριστικής γύρω από το σημείο καμπής, παραπέμπουν στην ύπαρξη παρασιτικών ρευμάτων τα οποία οφείλονται στην λειτουργία παρασιτικών τρανζίστορ (σχήμα 5.2β). Η εμφάνιση και δράση παρασιτικών τρανζίστορ στις διάφορες τεχνολογίες CMOS που έχουν αναπτυχθεί όλα αυτά τα χρόνια είναι γνωστή [9-13] και απαιτείται πολύ προσεκτική σχεδίαση των διαφόρων σταδίων κατασκευής των MOSFET προκειμένου να μην δημιουργηθούν οι συνθήκες που ευνοούν την εμφάνισή τους [14].

Η δράση του παρασιτικού τρανζίστορ (σχήμα 5.9α) αρχικά εντοπίστηκε σε δομές MOSFET οι οποίες ήταν κατασκευασμένες με τεχνική απομόνωσης LOCOS (Local Oxidation of Silicon, σχήμα 5.9β) [9-11] και με την αποδοχή του ερμηνεύτηκαν φαινόμενα όπως αυτό της αντίστροφης επίδρασης του πλάτους του καναλιού στην τάση κατωφλίου (Inverse narrow width effect, INWE). Στην δομές αυτές το πάχος του οξειδίου LOCOS στο τέλος του καναλιού του MOSFET είναι αρκετά λεπτό, φαινόμενο γνωστό ως «ράμφος πτηνού» (bird's beak) (σχήμα 5.9β). Η περιοχή κάτω από το λεπτό οξείδιο διαθέτει αυξημένη συγκέντρωση προσμίζεων λόγω της πλευρικής διάχυσης των προσμίζεων απομόνωσης πεδίου κατά την διάρκεια της οξείδωσης [9,10]. Οι δύο αυτές παράμετροι σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το στρώμα πολυκρυσταλλικού πυριτίου κάλυπτε την περιοχή αυτή του οξειδίου έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου (λόγω της καμπυλότητας του οξειδίου LOCOS) στα άκρα εκατέρωθεν του καναλιού με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ταχύτατα στην περιοχή αυτή στρώμα αναστροφής, για τάσεις πύλης

μικρότερες από την τάση V_{th} , δημιουργώντας έτσι ένα παρασιτικό (parasitic) MOSFET. Άμεσο επακόλουθο είναι η εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος από την πηγή στον απαγωγό. Όταν η τάση της πύλης γίνει στην συνέχεια μεγαλύτερη από την V_{th} του ενδογενούς (intrinsic) τρανζίστορ, η δράση του εντοπίζεται κάτω από την πύλη στην κεντρική περιοχή (channel central region, CCR) του καναλιού του MOSFET (σχήμα 5.2α). Όπως προκύπτει λοιπόν (σχήμα 5.9γ) με το όρο «παρασιτικό τρανζίστορ» ουσιαστικά εννοούμε την παράλληλη και ταυτόχρονη δράση δύο όμοιων MOSFET, ένα σε κάθε πλευρικό άκρο του καναλιού. Το αποτέλεσμα είναι ότι η μετρούμενη χαρακτηριστική μεταφοράς αποτελεί την υπέρθεση των ρευμάτων του παρασιτικού (FETp) και του ενδογενούς (FETi) τρανζίστορ MOSFET (σχήμα 5.9δ).



Σχήμα 5.9 (α) Κάτοψη ενός MOSFET διαστάσεων πύλης W×L στο οποίο απεικονίζονται οι περιοχές των διατάξεων FETp και FETi. (β) Τρισδιάστατη απεικόνιση σε τομή (σε διεύθυνση κάθετη προς την ευθεία AA')ενός MOSFET με τεχνική απομόνωσης LOCOS, στην οποία παρουσιάζεται η περιοχή δράσης του FETp, (γ) Εικόνα ΧΤΕΜ των περιοχών οξειδίων LOCOS κατά την διεύθυνση AA', στην οποία επισημαίνονται οι περιοχές εμφάνισης του FETp, (δ) Σχηματική αναπαράσταση της υπέρθεσης των χαρακτηριστικών μεταφοράς FETp και FETi.



Σχήμα 5.10 Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας του παρασιτικού τρανζίστορ στην περίπτωση όπου η αρχιτεκτονική απομόνωσης των διατάξεων MOSFET είναι η STI. Στο σχήμα τονίζεται η ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου στα πλευρικά όρια του καναλιού και η επίδρασή του στα πλευρικά τοιχώματα των δομών STI. Η κατεύθυνση του ρεύματος *I*_{DS} του MOSFET είναι από τον αναγνώστη κάθετα προς την σελίδα.

Η αλλαγή της μεθόδου αμοιβαίας ηλεκτρικής απομόνωσης των τρανζίστορ από την τεχνική LOCOS στην τεχνική STI (surface trench isolation) σαφώς μείωσε την εμφάνιση του παρασιτικού τρανζίστορ. Όταν όμως οι διαστάσεις των MOSFET έγιναν μικρότερες του μισού ενός μικρομέτρου (<0.5μm) τα φαινόμενα του παρασιτικού τρανζίστορ άρχισαν να εμφανίζονται και στις δομές αυτές [13,14]. Η αιτία για την εμφάνιση αυτή την φορά παρασιτικής αγωγιμότητας στα πλευρικά όρια του καναλιού των υπομικρονικών MOSFET οφείλεται (α) στην τεχνολογία κατασκευής των δομών STI και (β) σε φαινόμενα ηλεκτροστατικής φύσης. Οι περιπτώσεις αυτές παρουσιάζονται σχηματικά στο σχήμα 5.10. Οι τεχνικές εναπόθεσης του διηλεκτρικού υλικού για την δημιουργία της περιοχής STI έχουν το πρόβλημα ότι ποτέ δεν μπορεί η επιφάνεια του διηλεκτρικού υλικού STI να είναι στο ίδιο επίπεδο με το κανάλι. Με αποτέλεσμα να υπάρχει πλευρική κάλυψη του καναλιού από το πολυκρυσταλλικό ηλεκτρόδιο της πύλης το οποίο περιβάλλει πλευρικά το κανάλι, δημιουργώντας στα όρια του καναλιού ισχυρότερο ηλεκτρικό πεδίο [10-14]. Επιπλέον, η διείσδυση του πλευρικού ηλεκτρικού πεδίου βαθύτερα μέσα στο υπόστρωμα μέσω του διηλεκτρικού υλικού της δομής STI προκαλεί την ταχύτερη αναστροφή των πλευρικών περιοχών. Για την αναστροφή (inversion) των περιοχών αυτών απαιτείται μικρότερη τάση εξαιτίας της μικρής συγκέντρωσης προσμίξεων του υποστρώματος. Η εμφάνιση της δράσης του παρασιτικού τρανζίστορ έχει παρατηρηθεί και σε διατάξεις μνήμης με οξείδιο πύλης πλούσιο σε Si (ύστερα από εμφύτευση) [15, 16]. Η αιτία ήταν η αρχιτεκτονική απομόνωσης LOCOS των τρανζίστορ.

Στα κύτταρα μνήμης Ε-ΝΜΟSFET νκ-Si (σχήμα 5.6β) παρατηρήθηκαν οι εξής δύο ιδιαιτερότητες σχετικά με όλα τα προηγούμενα αποτελέσματα της διεθνούς βιβλιογραφίας. Η πρώτη είναι ότι το παρασιτικό τρανζίστορ FETp έχει μεγαλύτερη

τάση V_{th} από το «κανονικό» FETi. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι το παρασιτικό τρανζίστορ FETp δεν εμφανίζεται στην αρχική (fresh) χαρακτηριστική μεταφοράς $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ και αναδεικνύεται όταν η τάση κατωφλίου του FETi ολισθήσει σε μεγαλύτερες τιμές λόγω της αποθήκευσης φορτίου στους νκ-Si. Ο λόγος που παρατηρείται αυτό οφείλεται καθαρά στη γεωμετρία και την συγκέντρωση των προσμίξεων στις πλευρικές περιογές (channel edge, CE) του καναλιού [4]. Σχετικά με την γεωμετρία των πλευρικών ορίων του καναλιού έγινε εκτενής αναφορά στη παράγραφο 5.2.1 (σχήμα 5.2). Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των προσμίζεων έγινε προσομοίωση των διαδικασιών που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή των διατάξεων μνήμης (σχήμα 5.1) χρησιμοποιώντας το λογισμικό Suprem. Έτσι, προσδιορίσθηκε ότι η επιφανειακή συγκέντρωση των προσμίξεων βορίου στην αρχή της περιοχής dW ήταν 2×10^{17} cm⁻³ ενώ σε απόσταση ~2μm από το κανάλι (περιοχή CE, σχήμα 5.2α) ήταν $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Δηλαδή, η συγκέντρωση των προσμίζεων είναι συγκρίσιμη με αυτή του καναλιού και δεδομένου ότι στα άκρα όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2 το οξείδιο έχει μεγαλύτερο πάχος από ότι το οξείδιο πύλης οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το FETp θα έχει μεγαλύτερη τάση κατωφλίου V_{th} από ότι το FETi. Επομένως, στις χαρακτηριστικές του σχήματος 5.6β μετά από την εφαρμογή +8V, η περιοχή της καμπύλης που βρίσκεται κάτω από το σημείο καμπής οφείλεται στην δράση του FETp (σχήμα 5.9δ), ενώ η περιοχή της κάθε καμπύλης πάνω από το σημείο καμπής οφείλεται στην δράση του FETi. Η διάκριση αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό του παραθύρου μνήμης για τις διατάξεις νκ-Si E-NMOSFET. Για τον υπολογισμό της τάσης κατωφλίου εφαρμόσαμε πάλι την μέθοδο σταθερού ρεύματος, δηλ. η Vth είναι η τάση για την οποία το ρεύμα στην χαρακτηριστική είναι I_{DS}=100nA×(W/L). Η τιμή του ρεύματος που επιλέχθηκε στην περίπτωση αυτή είναι 10 φορές υψηλότερη από εκείνη που χρησιμοποιήσαμε στην περίπτωση των D-NMOSFET και είναι η πιο συνηθισμένη. Η επιλογή αυτή έγινε ώστε να βρισκόμαστε μακριά από την περιοχή του σημείου καμπής. Το παράθυρο μνήμης που υπολογίστηκε με τον τρόπο αυτό παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7. Παρατηρούμε ότι τα παράθυρα μνήμης των Ε-NMOSFET και των D-NMOSFET νκ-Si είναι τα ίδια [4], βρίσκονται όμως μετατοπισμένα σε διαφορετικές τάσεις εξαιτίας της αρχικής ολίσθησης της τάσης κατωφλίου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι πάρα πολύ σημαντικό καθώς αποδεικνύει ότι η συγκέντρωση των νκ-Si είναι η ίδια σε όλες τις διατάξεις MOSFET νκ-Si ανεξάρτητα από την τιμή της τάσης κατωφλίου. Με τον τρόπο αυτό

αποδεικνύεται αφενός η ομοιομορφία της μεθόδου ULE-IBS και αφετέρου ότι η ολίσθηση της τάσης κατωφλίου είναι αποτέλεσμα της διάχυσης των προσμίξεων και της επιμόλυνσης με άτομα Β κατά την εμφύτευση ιόντων Si και δεν σχετίζεται άμεσα με την ύπαρξη των νκ-Si.

Η δεύτερη ιδιαιτερότητα της λειτουργίας του FETp στις διατάξεις μνήμης νκ-Si E-NMOSFET είναι η ολίσθηση της τάσης κατωφλίου που παρατηρείται μετά την εφαρμογή θετικών παλμών εγγραφής με χρονική διάρκεια μεγαλύτερη από 0.5ms (σχήμα 5.6β). Εμφανίζεται δηλαδή ότι το FETp έχει χαρακτηριστικά μνήμης. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε καμία από τις προηγούμενες διατάξεις μνήμης MOSFET της βιβλιογραφίας [15,16] με οξείδιο πύλης εμπλουτισμένο με Si ύστερα από ιοντική εμφύτευση και στις οποίες υπήρχε η δράση του FETp, δεν παρατηρήθηκε η συμπεριφορά αυτή. Τα χαρακτηριστικά μνήμης και η αποθήκευση φορτίου που εμφανίζονται στο FETp είναι πολύ πιθανό ότι οφείλονται στους νκ-Si και στα κέντρα παγίδευσης που σχηματίζονται στο οξείδιο της περιοχής dW και στο οξείδιο απομόνωσης πεδίου (σχήμα 5.2α). Όπως προκύπτει από την περιγραφή των διαδικασιών κατασκευής των MOSFET νκ-Si η εμφύτευση ιόντων Si γίνεται ταυτόγρονα στην περιοχή dW και στην περιοχή του οξειδίου απομόνωσης (σχήμα 5.1ζ). Επομένως, ο σχηματισμός νκ-Si στην περιοχή του FETp είναι εξίσου πιθανός με τον σχηματισμό των νκ-Si στην κεντρική περιοχή του οξειδίου πύλης. Όμως, η επίδραση των νκ-Si στην περιοχή του FETp θα είναι αρκετά μικρή σχετικά με αυτή της περιοχής του FETi και επιπλέον το πάχος του TO στο FETp είναι λίγο μεγαλύτερο από ότι στο FETi. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά έχουν σαν αποτέλεσμα η φόρτιση των νκ-Si στις περιοχές FETp να είναι λιγότερο αποτελεσματική (μικρές ολισθήσεις V_{th} για ίδιες τάσεις παλμών) και περισσότερο αργή σχετικά με την φόρτιση των νκ-Si στην περιοχή του FETi.

Κατά την εφαρμογή αρνητικών παλμών τάσης στην πύλη των Ε-ΝΜΟSFET νκ-Si, δεν εμφανίζεται η δράση του παρασιτικού τρανζίστορ καθώς η τάση κατωφλίου για το FETi έχει ολισθήσει πλέον σε πολύ μικρότερες τιμές τάσης ως προς το FETp [4], με αποτέλεσμα στην μετρούμενη χαρακτηριστική, όπου έχουμε την υπέρθεση των ρευμάτων των δύο τρανζίστορ, να μην εμφανίζεται το σημείο καμπής (σχήμα 5.11). Για τον ίδιο λόγο δεν παρατηρείται η δράση του FETp στα D-NMOSFET νκ-Si. Η εμφύτευση As προκαλεί την ολίσθηση της τάσης κατωφλίου του FETi σε αρνητικές τιμές, όπως παρουσιάστηκε στο σχήμα 5.2α, με αποτέλεσμα το FETp να έχει πάντοτε πολύ μεγαλύτερη V_{th} .



Σχήμα 5.11 Απεικόνιση των χαρακτηριστικών μεταφοράς FETp, FETi, για την περίπτωση όπου οι τάσεις V_{th} των δύο διατάξεων διαφέρουν πολύ μεταξύ τους. Στην μετρούμενη χαρακτηριστική δεν έχουμε εμφάνιση του σημείου καμπής λόγω της παράλληλης λειτουργίας του παρασιτικού τρανζίστορ.

Ακόμη και στην περίπτωση εφαρμογής θετικών παλμών τάσης στην πύλη των D-NMOSFET νκ-Si η ολίσθηση της V_{th} του FETi που προκαλείται δεν είναι ποτέ τόσο κοντά στη V_{th} του FETp [5].

5.2.5 Μελέτη αξιοπιστίας των ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης νκ-Si D-NMOSFET

Η αξιοπιστία των κυττάρων μη προσωρινής μνήμης στις ποικίλες εφαρμογές τους κρίνεται κυρίως από (α) την ικανότητα να διατηρούν το παράθυρο μνήμης (endurance) ύστερα από την εφαρμογή 10⁶ διαδοχικών κύκλων λειτουργίας W/E (εγγραφής/διαγραφής), (β) την διατήρηση του αποθηκευμένου φορτίου (ηλεκτρονίων ή οπών) για τουλάχιστον 10χρόνια (charge retention) ακόμη και σε περιβάλλον λειτουργίας υψηλής θερμοκρασίας (π.χ. 150°C). Οι μνήμες νκ-Si που κατασκευάσθηκαν σε εργαστηριακό περιβάλλον εξετάσθηκε αν ικανοποιούν τα βασικά αυτά κριτήρια. Τα αποτελέσματα των αντίστοιχων πειραμάτων παρουσιάζονται στις δύο παραγράφους που ακολουθούν.

5.2.6 Γήρανση των κυττάρων μνήμης με νκ-Si σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας

Η καταπόνηση των διατάξεων νκ-Si D-NMOSFET κατασκευασμένες με τις βέλτιστες συνθήκες ULE-IBS (W172) έγινε με την εφαρμογή διαδοχικών παλμών τάσης εγγραφής/διαγραφής στις συνθήκες βέλτιστης λειτουργίας της μνήμης. Σε τακτά χρονικά διαστήματα η καταπόνηση διακοπτόταν προσωρινά για την μέτρηση της $I_{\rm DS}$ -V_{GS} χαρακτηριστικής, ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της τάσης κατωφλίου μετά από την εφαρμογή ορισμένου αριθμού κύκλων καταπόνησης (σχήμα 5.12α). Όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο §5.2.4, οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας την μνήμης ήταν +9V/-9V όπου ο κάθε παλμός είχε διάρκεια 10ms. Η καταπόνηση με 2×10⁶ κύκλων W/E σε αυτές τις συνθήκες έδειξε ότι δεν υπάρχει καθόλου μεταβολή στο παράθυρο μνήμης των διατάξεων D-NMOSFET νκ-Si που κατασκευάστηκαν ακολουθώντας τις βέλτιστες συνθήκες ULE-IBS [4]. Τα πειραματικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.12β. Επομένως, τα εργαστηριακά πρωτότυπα των διατάξεων μνήμης νκ-Si ικανοποιούν ένα ακόμη βασικό κριτήριο της βιομηχανίας προκειμένου να θεωρηθούν αξιόπιστες για εφαρμογές μη προσωρινών μνημών.



(α)

Σχήμα 5.12 (α) Σχηματική αναπαράσταση της αλληλουχίας των κύκλων εγγραφής/διαγραφής (W/E) που εφαρμόστηκε στις διατάξεις των κυττάρων μνήμης νκ-Si D-NMOSFETκαι (β) πειραματικά αποτελέσματα καταπόνησης των διατάξεων αυτών στο δείγμα W172 (βέλτιστες συνθήκες ULE-IBS) με διαφορετικές τάσεις διαγραφής:-7V και -9V.

5.2.7 Μελέτη διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου σε πρωτότυπα κύτταρα μνήμης νκ-Si

5.2.7.1 Γενικά στοιχεία

Η διατήρηση του φορτίου για μεγάλο χρονικό διάστημα (≥10χρόνια) αποτελεί το σημαντικότερο χαρακτηριστικό μιας μη προσωρινής μνήμης. Δύο είναι τα πειραματικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό, την σύγκριση και την αξιολόγηση μιας μνήμης ως μη προσωρινής: (α) ο ρυθμός απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου ή ισοδύναμα ο ρυθμός ολίσθησης της τάσης κατωφλίου (επαναφοράς της V_{th} στην τιμή της όταν η μνήμη ήταν αφόρτιστη, κατάσταση fresh), που μετριέται σε V/s και (β) ο χρόνος διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου t_R (retention time). Στο εξής η αναφορά στην απώλεια φορτίου, στα πειράματα και τα αποτελέσματα τα οποία θα παρουσιαστούν θα αφορά την απώλεια του αποθηκευμένου φορτίου όταν η διάταξη μνήμης δεν βρίσκεται υπό τάση. Δηλαδή, όλοι οι ακροδέκτες του MOSFET είναι αιωρούμενοι.

Ο ορισμός του χρόνου t_R μπορεί να ορισθεί με διαφορετικό κάθε φορά τρόπο, ανάλογα με τα κριτήρια τα οποία έχει ορίσει ο κατασκευαστής ή ο χρήστης [17,18]. Για παράδειγμα μπορούμε να ορίσουμε t_R τον χρόνο στον οποίο η V_{th} ισούται με το 50% της αρχικής τιμής της ή τον χρόνο στον οποίο η V_{th} έχει γίνει ίση με την τιμή της πριν την αποθήκευση του φορτίου (fresh V_{th}). Αιτίες για την απώλεια του αποθηκευμένου φορτίου και την επακόλουθη ολίσθηση της τάσης κατωφλίου είναι συνήθως [19]: (α) Η φυσιολογική αποπαγίδευση (intrinsic detrapping) των ηλεκτρικών φορέων [19]. Στην περίπτωση αυτή η αποπαγίδευση οδηγεί σε διατήρηση του φορτίου ακόμη και εκατομμύρια χρόνια καθώς δεν υπάρχει κάποιο εξωτερικό αίτιο το οποίο να ευνοήσει την αποπαγίδευση του φορτίου (π.χ. εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, ατέλειες). (β) Η ύπαρξη ατελειών τόσο στο ΤΟ όσο και στο CO (ή τη στοίβα ONO). Οι ατέλειες μπορεί να είναι τόσο διεπιφανειακές όσο και όγκου (bulk), τα δε αίτια για την δημιουργία τους μπορεί να οφείλονται σε ενδογενείς παράγοντες (π.χ. διεπιφανειακές στάθμες SiO₂/Si, SiO₂/Si₃N₄, ατέλειες Si₃N₄) είτε σε εξωγενείς (π.χ. SILC, ατέλειες από θερμούς φορείς κλπ) [19,20] και (γ) η ύπαρξη ευκίνητων ιόντων (π.χ. Na⁺, K⁺, H⁺) [21,22] εντός των διηλεκτρικών στρωμάτων. Τα ιόντα αυτά σε υψηλή θερμοκρασία παρουσιάζουν αυξημένη ευκινησία και ολισθαίνουν ανάλογα με την φορά του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται στο διηλεκτρικό. Αποτέλεσμα της κίνησής τους είναι η θωράκιση του υποστρώματος από τα αποθηκευμένα αρνητικά φορτία και κατά συνέπεια την μεταβολή της τάσης κατωφλίου. Η μέτρηση του χρόνου διατήρησης του φορτίου t_R έχει συνεπώς αξία και πρακτικό αποτέλεσμα (α) να μετρηθεί ύστερα από μεγάλο αριθμό εφαρμογής παλμών εγγραφής/διαγραφής ώστε να φανεί η επίδραση των ατελειών που εισάγονται μετά από την καταπόνηση στην απώλεια των αποθηκευμένων φορτίων και (β) να μετρηθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες υψηλότερες από την θερμοκρασία δωματίου ώστε επιταχυνθεί η διαδικασία αποπαγίδευσης των φορέων και να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού που ευθύνεται για την απώλεια του φορτίου.

Σε αντίθεση με τον μεγάλο πλήθος των εργασιών της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικά με την αξιοπιστία των κλασσικών μη προσωρινών μνημών αιωρούμενης πύλης, οι μελέτες σχετικά με την διατήρηση φορτίου για τις μνήμες νανοκρυσταλλι-

τών είναι αρκετά περιορισμένες. Από αυτές οι περισσότερες αφορούν μνήμες νκ-Si. Στην εργασία [23] επιχειρείται μια ανακεφαλαίωση των βασικότερων χαρακτηριστικών της διατήρησης του φορτίου στις μνήμες νκ-Si. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των μνημών νκ-Si είναι το γεγονός ότι το φαινόμενο του φραγμού Coulomb (Coulomb blockade) που εμφανίζεται κυρίως όσο το μέγεθος των νκ-Si μειώνεται έχει αρνητική επίδραση στην διατήρηση του φορτίου [24]. Ο λόγος βρίσκεται στην αύξηση της δυναμικής ενέργειας του νκ-Si με την αποθήκευση ενός ηλεκτρονίου η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του φραγμού δυναμικού μεταξύ νκ-Si/SiO2, ευνοώντας με τον τρόπο αυτό την επαναφορά του ηλεκτρονίου πίσω στο υπόστρωμα μέσω μηχανισμού φαινομένου σήραγγας. Στην ίδια κατεύθυνση είναι και η επίδραση της αύξησης του ενεργειακού χάσματος εξαιτίας του κβαντικού εντοπισμού³: Ένα επιπλέον σημαντικό χαρακτηριστικό σε συνδυασμό με το προηγούμενο είναι η επίτευξη μεγάλων γρόνων διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου στους νκ-Si. Αν η αποθήκευση γινόταν στις διακριτές στάθμες τις ζώνης αγωγιμότητας, δεν είναι εύκολο να αιτιολογηθεί η παραμονή των παγιδευμένων φορτίων για μεγάλο χρόνο σε υψηλή θερμοκρασία (π.χ. για 10χρόνια στους 150°C) [24,25], καθώς όπως αναφέρθηκε η ζώνη αγωγιμότητας των νκ-Si θα βρίσκεται υψηλότερα από την ζώνη αγωγιμότητας του υποστρώματος Si. Συνεπώς, θα πρέπει η αποθήκευση των φορτίων να γίνεται σε παγίδες όγκου των νκ-Si. Συγκεκριμένα, το μοντέλο περιγραφής της αποθήκευσης του ηλεκτρικού φορτίου είναι το ακόλουθο [24-26]: Κατά την εφαρμογή θετικού παλμού στην πύλη έχουμε την έγχυση ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα στην ζώνη αγωγιμότητας των νκ-Si. Τα ηλεκτρόνια αυτά στην συνέχεια παγιδεύονται στις ενεργειακές καταστάσεις των ατελειών των νκ-Si (σχήμα 5.13α). Είναι σκόπιμο στο σημείο αυτό να τονίσουμε ότι η διεπιφάνεια νκ-Si/SiO₂ βρίσκεται υπό την επιρροή ισχυρών τάσεων (stresses) [26-28], οι οποίες σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος των νκ-Si προκαλούν την μετατροπή των διεπιφανειακών ενεργειακών καταστάσεων σε εκτεταμένες ενεργειακές καταστάσεις εντός του ενεργειακού χάσματος του Si [29]. Κατά την εφαρμογή του παλμού διαγραφής (σχήμα 5.13β) έχουμε την αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων που παγιδεύτηκαν κατά την διαδικασία της εγγραφής και την παγίδευση οπών στους νκ-Si. Τα ενεργειακά διαγράμματα του συστήματος SiO₂/νκ-Si/SiO₂ των καταστάσεων εγγρα-

³ Είναι σκόπιμη μια αναδρομή στο Κεφάλαιο 1, για την υπενθύμιση των φαινομένων αυτών.

φής και διαγραφής χωρίς εξωτερική τάση πόλωσης (στάδιο αναμονής, retention mode) παρουσιάζονται στα σχήματα 5.13γ και δ.



Σχήμα 5.13 Ενεργειακά διαγράμματα με τα οποία περιγράφονται οι μηχανισμοί (α) «εγγραφής»/αποθήκευσης αρνητικού φορτίου στους νκ-Si, (β) «διαγραφής»/αποθήκευσης θετικού φορτίου στους νκ-Si. Η αποθήκευση των αρνητικών και θετικών φορτίων στους νκ-Si δημιουργεί ένα εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, υπό την επίδραση του οποίου (χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής τάσης πόλωσης) τα ενεργειακά διαγράμματα (α) και (β) μετασχηματίζονται στα (γ) και (δ) αντίστοιχα.

Η μελέτη της απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου σε μια μη προσωρινή διάταξη μνήμης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας T επιτρέπει τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης του χρόνου t_R , για τον οποίο έχει βρεθεί πειραματικά ότι ισχύει η ακόλουθη σχέση Arrhenius ("1/T model")

$$t_R = t_0 \exp(E_a / kT) \tag{5.5}$$

όπου t_0 είναι ο χρόνος διατήρησης το φορτίου σε άπειρη θερμοκρασία και E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (eV). Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή της E_a αποτελεί εμπειρική παράμετρο για την τεχνολογία της κάθε εταιρείας [30]. Παρόλα αυτά

υπάρχει διεθνές βιομηχανικό πρωτόκολλο [31] στο οποίο είναι καταχωρημένες οι τιμές E_a που έχουν βρεθεί πειραματικά και οι πιθανοί μηχανισμοί στους οποίους οφείλεται η απώλεια φορτίου. Έχει όμως διατυπωθεί και θεωρία [17] σύμφωνα με την οποία για υψηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η θερμοκρασιακή μεταβολή του ενεργειακού φραγμού $Φ_B$ μεταξύ Si/SiO₂. Στην περίπτωση αυτή ή σχέση (5.5) παίρνει την μορφή [17]

$$t_{R} = t_{0} \exp(-T/T0_{DR})$$
(5.6)

όπου TO_{DR} είναι η χαρακτηριστική θερμοκρασία του μηχανισμού διατήρησης του φορτίου. Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης δίνει την δυνατότητα υπολογισμού του χρόνου t_R , για οποιαδήποτε θερμοκρασία λειτουργίας και συνεπώς προσδιορισμού της ανώτατης θερμοκρασίας λειτουργίας μιας διάταξης μη προσωρινής μνήμης. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι πειράματα σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία (>200°C) εμπεριέχουν την πιθανότητα ανόπτησης ορισμένων ατελειών, τροποποιώντας έτσι την ακριβή εικόνα της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου διατήρησης το αποθηκευμένου φορτίου, t_R [19].

Πειραματικά η μελέτη της απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου γίνεται με την καταγραφή της τάσης κατωφλίου σε τακτά χρονικά διαστήματα από την στιγμή που το προς εξέταση κύτταρο μνήμης τίθεται σε κατάσταση εγγραφής ή διαγραφής. Επειδή η μελέτη γίνεται χωρίς την εφαρμογή τάσης και με τις επαφές της πηγής και του απαγωγού αιωρούμενες ή γειωμένες, μπορούμε να περιγράψουμε την απώλεια του αποθηκευμένου φορτίου με την αποφόρτιση ενός επίπεδου πυκνωτή με παράλληλους οπλισμούς (δηλ. της στοίβας των διηλεκτρικών της πύλης του τρανζίστορ). Το ρεύμα αποφόρτισης *I*_{dis} περιγράφεται από την σχέση

$$I_{dis} = -C \cdot dV/dt \tag{5.7}$$

Όπου C είναι η γεωμετρική χωρητικότητα του πυκνωτή και V η τάση στα άκρα του. Αν υποθέσουμε ότι η διαρροή του φορτίου γίνεται μέσου του οξειδίου έγχυσης με μηχανισμό FN τότε

$$J_{dis} = A \times E^2 \exp(-B/E)$$
(5.8)

όπου J η πυκνότητα ρεύματος, $E=V/t_{ox}$ το ηλεκτρικό πεδίου και $A=2\mu A/(V^2 cm^2)$, B=2.37×10⁸V/cm οι σταθερές FN. Ύστερα από μερικές πράξεις καταλήγουμε στην σχέση

$$\frac{-1}{C}\int_{0}^{t} dt' = \int_{V_0}^{V_t} \left[\left(\frac{V^{-2}}{A'} \right) \times \exp\left(\frac{B'}{V} \right) \right] dV$$
(5.9)

όπου $A'=A \cdot (W \times L)/t_{ox}^2$, $B'=B \cdot t_{ox}$ και V_t , V_0 η τάση στα άκρα του πυκνωτή ύστερα από χρόνο t και την χρονική στιγμή t=0. Τελικά, αν η V_t ικανοποιεί το κριτήριο για τον υπολογισμό του χρόνου διατήρησης του φορτίου, π.χ. $V_t=0.5$ V₀ ή $V_t=V_{fresh}$, τότε η ολοκλήρωση της (5.9) μας επιτρέπει τον υπολογισμό του χρόνου διατήρησης του φορτίου

$$t_{R} = \frac{C}{A'B'} \left\{ \exp\left(\frac{B'}{V_{0}}\right) - \exp\left(\frac{B'}{V_{t}}\right) \right\}$$
(5.10)

Αν η παραπάνω διαδικασία επαναληφθεί για διαφορετική θερμοκρασία τότε προσδιορίζεται εύκολα η $t_R = f(T)$.

5.2.7.2 Πειραματικά αποτελέσματα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου σε κύτταρα μνήμης νκ-Si D-MOSFET.

Η μελέτη της εξάρτησης της απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου από την θερμοκρασία περιβάλλοντος λειτουργίας της μνήμης, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διατάξεις MOSFET νκ-Si (W/L=100μm/2μm) του δείγματος W172, οι οποίες προηγουμένως είχαν καταπονηθεί με την εφαρμογή 10°κύκλων εγγραφής/διαγραφής με παλμούς αντίστοιχα +9V/-9V διάρκειας 10ms ο καθένας. Ακολούθως, οι διατάξεις τέθηκαν σε κατάσταση εγγραφής (αποθήκευση ηλεκτρονίων) με την εφαρμογή παλμού προγραμματισμού +9V/10ms ή σε κατάσταση διαγραφής (αποθήκευση οπών) με την εφαρμογή παλμού προγραμματισμού -9V/10ms και τοποθετήθηκαν σε ειδικό φούρνο προκαθορισμένης θερμοκρασίας. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, οι διατάξεις έβγαιναν από τον φούρνο και τοποθετούνταν στο σταθμό ακίδων σε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να μετρηθούν οι χαρακτηριστικές μεταφοράς I_{DS}-V_{GS} και στην συνέχεια να υπολογιστούν οι τάσεις κατωφλίου. Καθ' όλη διάρκεια της διαδικασίας των μετρήσεων αυτού του τύπου, λαμβάνονταν όλα τα απαραίτητα μέτρα για την αποφυγή ηλεκτροστατικών επιδράσεων, θερμοηλεκτρικών ρευμάτων ή μεταβατικών ρευμάτων αποκατάστασης στην κατάσταση φορτίου των διατάξεων.

Στο σχήμα 5.14α, παρουσιάζεται η εξάρτηση της τάσης κατωφλίου για τις καταστάσεις εγγραφής και διαγραφής της μνήμης σαν συνάρτηση του χρόνου, για διαφορετικές θερμοκρασίες [3,4,32,33]. Ως τάση κατωφλίου δεχθήκαμε και εδώ την
τάση πύλης για την οποία I_{DS} =100nA×(W/L) όταν V_{DS} =0.1V. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προεκβολή (extrapolation) των πειραματικών χαρακτηριστικών σε χρονικό διάστημα 10ετών. Αυτό έγινε θεωρώντας ότι οι πειραματικές τιμές της V_{th} είναι λογαριθμική συνάρτηση του χρόνου, δηλ. $V_{th}(t)=A+B\cdot\log(t)$. Τα αποτελέσματα της προεκβολής παρουσιάζονται στο σχήμα 5.14β





Σχήμα 5.14 (α) Πειραματικά αποτελέσματα της εξάρτησης της τάσης κατωφλίου λόγω απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου για τις καταστάσεις εγγραφής και διαγραφής σε κύτταρο μνήμης MOSFET νκ-Si (W172), για διαφορετικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος λειτουργίας. Στο ένθετο παρουσιάζεται λεπτομέρεια από τις χαρακτηριστικές της κατάστασης εγγραφής. (β) Υπολογισμός του παραθύρου μνήμης με μέθοδο προεκβολής για χρονικό διάστημα 10ετών. (γ) Η εξάρτηση της απώλειας φορτίου όταν χρησιμοποιηθεί παλμός διαγραφής -7V/10ms.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.14β, η κατάσταση εγγραφής (αποθηκευμένα ηλεκτρόνια) διατηρείται για 10 χρόνια ακόμα και στους 150°C. Αντίθετα, η κατάσταση διαγραφής (αποθηκευμένες οπές) φαίνεται ότι μόνο για θερμοκρασία περιβάλλοντος διατηρείται για 10χρόνια. Επομένως, το τελικό παράθυρο μνήμης σε 10χρόνια, για λειτουργία της μνήμης σε υψηλή θερμοκρασία, καθορίζεται αποκλειστικά από την απώλεια των ηλεκτρονίων. Εφόσον, οι οπές δεν συνεισφέρουν στο τελικό παράθυρο μνήμης δεν είναι αναγκαίο να χρησιμοποιείται για την διαγραφή της μνήμης παλμός -9V/10ms ο οποίος προκαλεί τον κόρο του αποθηκευμένου θετικού φορτίου (βλ. Σχ.5.8β), αλλά απλώς ένας παλμός ο οποίος θα επιτρέπει την πλήρη αποπαγίδευση του αποθηκευμένου αρνητικού φορτίου. Ακολουθώντας την λογική αυτή ο παλμός -7V/10ms είναι κατάλληλος για την διαγραφή της μνήμης. Η λειτουργία κατά συνέπεια της μνήμης με παλμούς +9V και -7V 10ms για την εγγραφή και διαγραφή της έχει σαν αποτέλεσμα περιορισμό της καταπόνησης των διηλεκτρικών στρωμάτων της πύλης (βλ. Σχ.5.12β). Στο σχήμα 5.14γ παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα τις απώλειας φορτίου σε θερμοκρασία 150°C. Συγκεκριμένα για την κατάσταση εγγραφής συγκρίνονται τρία διαφορετικά κύτταρα μνήμης τα οποία είχαν υποστεί διαφορετική καταπόνηση: (A) με 1.5×10⁶ κύκλους+9V/-9V 10ms, (B) με 1.5×10^6 κύκλους+9V/-9V 10ms και επιπλέον 10^6 κύκλους +9V/-7V 10ms και (Γ) με 10^6 κύκλους +9V/-7V 10ms. Όπως προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα του σχήματος 5.14γ είναι σχεδόν ίδια η συμπεριφορά της απώλειας του αρνητικού φορτίου. Για την κατάσταση διαγραφής, η σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων Α και Β έδειξε ότι το θετικό φορτίο στην περίπτωση Β αποπαγιδεύτηκε σημαντικά γρηγορότερα από ότι στην περίπτωση Α. Επομένως, το συνολικό παράθυρο μνήμης σε υψηλές θερμοκρασίες εξαρτάται αποκλειστικά από την απώλεια των αρνητικών φορτίων και συνεπώς προγραμματισμός με υψηλές αρνητικές τάσεις δεν προσφέρει ουσιαστικά βελτίωση που παραθύρου μνήμης, αντιθέτως ενισχύει σημαντικά την πιθανότητα καταπόνησης των διηλεκτρικών της πύλης από την ισχυρή έγχυση οπών [4].

Με την μέθοδο της προεκβολής έγινε δυνατή η εκτίμηση του χρόνου διατήρησης του φορτίου t_R καθώς και «παραθύρου μνήμης» ΔV_{th} ύστερα από 10χρόνια. Αξιοποιώντας τα αποτελέσματα της γραμμικής παρεμβολής των πειραματικών δεδομένων (σχ. 5.14β) στην σχέση $V_{th}(t)=A+B\cdot\log(t)$, έγινε εύκολος ο υπολογισμός του χρόνου διατήρησης του φορτίου και του παραθύρου μνήμης ύστερα από 10χρόνια χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις

$$t_{R} = 10^{\frac{V_{tR}-A}{B}} \qquad \qquad \gamma \iota \alpha \ V_{tR} = V_{th,fresh} \ \acute{\eta} \ V_{tR} = 0.5 V_{th0} \ (5.7\alpha)$$

και

$$\Delta V_{thR} = (A_W - A_E) + (B_W - B_E) \log(t_R) \qquad \text{ yi} \alpha \ t_R = 10 \chi \rho = 3.1536 \times 10^8 \text{ s} \ (5.7\beta)$$

μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες.
και διαγραφής, ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης MOSFET νκ-Si (W172) όπως προέκυψαν από
(όταν V_{th} =-0.02V) και του παραθύρου μνήμης ΔV_{th} (σε 10χρόνια) για τις καταστάσεις εγγραφής
$\frac{1}{100}$

Πίναικας 5 2 Παιοαιια

Θερμοκρασία	<i>t_R</i> (s) / (~yrs)		V _{thR} (V)		۸V ₄₅ (V)
<i>T</i> (°C)	«Εγγραφή»	«Διαγραφή»	«Εγγραφή»	«Διαγραφή»	— - uik (-
25	1.747×10 ²⁷ (~5.5×10 ¹⁸)	1.28×10 ⁹ (~4.1)	0.591	-0.116	0.707
85	1.522×10 ¹⁶ (~48×10 ⁸)	1.15×10 ⁸ (~0.36)	0.423	-0.02	0.443
115	8.242×10 ¹³ (~26×10 ⁴)	1.8×10 ⁷ (~0.057)	0.349	-0.02	0.369
150	1.226×10 ¹⁰ (~39)	5.26×10 ⁶ (~0.017)	0.141	-0.02	0.161

Επίσης, δόθηκε η δυνατότητα υπολογισμού του ρυθμού μεταβολής της τάσης κατωφλίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες και εμμέσως του ρυθμού απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου, θετικού ή αρνητικού. Πράγματι, όπως έχουμε αποδείξει στο Κεφ. 1 για την περίπτωση του πυκνωτή MOS, η ολίσθηση της τάσης κατωφλίου λόγω της φόρτισης των νκ-Si περιγράφεται από την σχέση

$$\Delta V_{th} = \frac{q_{nc}}{\varepsilon_{ox}} \left(t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} t_{nc} \right)$$
(5.8)

όπου φυσικά $\Delta V_{th} = V_{th} V_{th0}$, με V_{th0} την τάση κατωφλίου όταν δεν υπάρχει παγιδευμένο φορτίο στους νκ-Si και q_{nc} είναι συγκέντρωση του παγιδευμένου φορτίου. Προφανώς, η μέγιστη τιμή της ΔV_{th} βρίσκεται όταν όλοι οι νκ-Si έχουν φορτιστεί ή ισοδύναμα

$$\Delta V_{th,\max} = \frac{q \cdot v \cdot n_{nc}}{\varepsilon_{ox}} \left(t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_{ox}}{\varepsilon_{Si}} t_{nc} \right)$$
(5.9)

όπου ν ο αριθμός των φορτίων που παγιδεύονται σε κάθε νκ-Si. Κατά συνέπεια

$$\Delta V_{th}(t) = \mathbf{K} \cdot q_{nc}(t) \tag{5.10}$$

όπου Κ σταθερά που εξαρτάται από τα πάχη των διηλεκτρικών στρωμάτων και τις διηλεκτρικές τους σταθερές. Για τα δείγματα W172 που μελετήθηκαν K= $1.53 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{F}$. Στο σχήμα 5.15, παρουσιάζεται η μεταβολή της q_{nc} με τον χρόνο για



κάθε μια θερμοκρασία, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά αποτελέσματα $V_{th}(t)$ και την σχέση 5.10.

Σχήμα 5.15 Πειραματικά αποτελέσματα της μεταβολής της επιφανειακής συγκέντρωσης του φορτίου που αποπαγιδεύεται (αρνητικό και θετικό) σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Επιπλέον, η πυκνότητα ρεύματος που δημιουργούν οι φορείς κατά την αποπαγίδευσή τους (detrapping current) υπολογίζεται από την

$$J_{\text{det}} = R^{-1} dq_{nc}/dt \tag{5.11}$$

Όπου $R=0.25\pi(t_{nc})^2 n_{nc}$ είναι η επιφανειακή κάλυψη (surface coverage), και n_{nc} η επιφανειακή συγκέντρωση νκ-Si. Ο παράγοντας R είναι καθαρός αριθμός και χρησιμοποιείται εξαιτίας της διακριτής κατανομής των παιδευμένων φορτίων. Για μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε η πειραματική τιμή του R όπως προέκυψε από τις αναλύσεις EFTEM (πίν.4.16, Κεφ.4), δηλ. R=0.23. Στα σχήματα 5.16α και 5.16β παρουσιάζονται οι εντάσεις του ρεύματος αποπαγίδευσης των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι η ένταση του ρεύματος αποπαγίδευσης, ηλεκτρονίων ή οπών, σαν συνάρτηση του χρόνου αναμονής ακολουθεί μια σχέση της μορφής

$$J_{\text{det}}(t) = H \cdot t^m \tag{5.12}$$

όπου Η σταθερά. Ο εκθέτης *m* υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας που προκύπτει από την γραφική παράσταση log*J*_{det} vs. log*t*.

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού του ρυθμού της τάσης κατωφλίου $B=dV_{th}/d\log t$, του ρυθμού απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου $D=dq_{nc}/d\log t$ καθώς και του εκθέτη *m* για κάθε κατάσταση μνήμης σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του πίνακα, στην περίπτωση της απώλειας του θετικού αποθηκευμένου φορτίου για διαφορετικές θερμοκρασίες, ο ρυθμός ολίσθησης της τάσης κατωφλίου βρέθηκε ότι

245

είναι πρακτικά ανεξάρτητος της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος λειτουργίας. Δηλαδή ο μηχανισμός αποπαγίδευσης των οπών είναι πρακτικά ανεξάρτητος από την θερμοκρασία. Το ίδιο αποτέλεσμα έχει βρεθεί επίσης πρόσφατα σε σύγχρονες διατάξεις μνήμης SONOS [34,35]. Αντίθετα, η αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων εξαρτάται ισχυρά από την θερμοκρασία, που σημαίνει ότι ο μηχανισμός απώλειας του αρνητικού αποθηκευμένου φορτίου είναι θερμικά ενεργοποιούμενος (thermally activated). Η ανεξαρτησία της απώλειας του παγιδευμένου θετικού φορτίου από την θερμοκρασία είναι ένδειξη ότι αποπαγίδευση των οπών γίνεται μέσω μηχανισμού σήραγγας (tunneling mechanism). Η αγωγιμότητα λόγω φαινομένου σήραγγας, είτε μέσω τραπεζοειδούς είτε μέσω τριγωνικού φραγμού δυναμικού, δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή της θερμοκρασίας [6,36]. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της απώλειας του φορτίου της κατάστασης εγγραφής, αποτελεί ένδειξη ότι ο μηχανισμός αποπαγίδευσης των ηλεκτρονίων είναι άμεσα συνδεδεμένος με διαδικασίες εκπομπής φορέων (emission process).



Σχήμα 5.16 Η μεταβολή των εντάσεων του ρεύματος αποπαγίδευσης των αποθηκευμένων στους νκ-Si (α) ηλεκτρονίων και (β) οπών με τον χρόνο για διαφορετικές θερμοκρασίες του περιβάλλοντος λειτουργίας των κυττάρων μνήμης MOSFET με νκ-Si. Οι ευθείες αποτελούν τις ευθείες γραμμικής προσαρμογής από την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

Στην περίπτωση της αποπαγίδευσης των οπών παρατηρήθηκε για τον εκθέτη *m* ότι ακριβώς είχε βρεθεί και στην περίπτωση του ρυθμού Β: ο εκθέτης *m* είναι πρακτικά ανεξάρτητος από την θερμοκρασία. Αντιθέτως, για την απώλεια του αρνητικού φορτίου βρέθηκε ότι αυτή διέπεται από έναν θερμικά ενεργοποιούμενο μηχανισμό. Η εξάρτηση από την θερμοκρασία τόσο για τον ρυθμό μεταβολής *B* όσο

και για τον εκθέτη *m* περιγράφεται με πολύ καλή ακρίβεια από σχέση Arrhenius, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.17.

Πίνακας 5.3 Πειραματικά αποτελέσματα των ρυθμών μεταβολής της V_{th} και του αποθηκευμένου φορτίου q_{nc} για τις καταστάσεις εγγραφής και διαγραφής, ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης MOSFET vk-Si (W172) όπως προέκυψαν από μετρήσεις σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Θερμοκ- Ρυθμός μεταβολής V _{th} , βασία <i>Β</i> (V/dec)		Ρυθμός μεταβολής <i>q_{nc},</i> <i>D</i> (×10 ⁻⁹ C/cm²/dec)		Εκθέτης, <i>m</i>		
<i>T</i> (°C)	«Εγγραφή»	«Διαγραφή»	Ηλεκτρόνια	Οπές	Ηλεκτρόνια	Οπές
25	-0.033	0.158	40.10	191.98	0.359	-0.848
85	-0.058	0.165	70.47	200.49	0.560	-0.936
115	-0.068	0.182	82.62	221.14	0.610	-0.945
150	-0.101	0.174	122.72	211.42	0.700	-0.958



Σχήμα 5.17 Διαγράμματα Arrhenius για τον ρυθμό μεταβολής *B* της τάση κατωφλίου και τον εκθέτη m του ρεύματος αποπαγίδευσης, όπως προέκυψαν ύστερα από πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Δηλαδή

$$B(T) = B_0 \exp(-E_{AB}/kT) \tag{5.13}$$

και

$$m(T) = m_0 \exp(-E_{Am}/kT) \tag{5.14}$$

Οι ενέργειες ενεργοποίησης *E*_{AB} και *E*_{Am} υπολογίστηκαν όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.17 ύστερα από γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων από τις σχέσεις 5.13 και 5.14. Βρέθηκε ότι για τα ηλεκτρόνια

$$E_{AB,e} = (0.040 \pm 0.004) \text{eV} \text{ kat } E_{Am,e} = (0.025 \pm 0.002) \text{eV}$$
(5.15)

Ενώ για τις οπές

$$E_{AB,h} = (0.005 \pm 0.002) \text{eV} \text{ kat } E_{Am,h} = (0.005 \pm 0.001) \text{eV}$$
 (5.16)

Είναι φανερό ότι για τις οπές οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι εξαιρετικά χαμηλές και ίδιες τόσο για τον ρυθμό *B* όσο και για τον εκθέτη *m*. Στην περίπτωση αυτή χωρίς βλάβη της γενικότητας, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι για τις οπές ο ρυθμός B είναι σταθερός και εκφράζεται από την μέση τιμή του καθώς επίσης ότι ο εκθέτη m είναι σταθερός και εκφράζεται επίσης από την μέση τιμή του:

$$=(0.170\pm0.005)V/dec$$
 (5.17 α)

και
$$< m_h >= 0.92175 \pm 0.025$$
 (5.17β)

Τα παραπάνω αποτελέσματα καταδεικνύουν ότι συγκριτικά με τις σύγχρονες ανταγωνιστικές διατάξεις μνήμης SONOS [34,35], οι πρωτότυπες μνήμες νκ-Si διαθέτουν εξαιρετικά καλύτερες επιδόσεις. Πριν επιδιώξουμε την διερεύνηση του μηχανισμού που ευθύνεται για την απώλεια φορτίου της μνήμης, διεξήχθησαν συμπληρωματικά πειράματα μελέτης της απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπως 200°C και 250°C [4,32]. Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα αυτά δεν είχαν υποστεί προηγουμένως καταπόνηση με παλμούς +9V/-9V 10ms. Πρέπει στο σημείο αυτό να τονίσουμε ότι οι θερμοκρασίες αυτές είναι στα όρια λειτουργίας των διατάξεων Si, ενώ αντιμετωπίσθηκαν επιτυχώς προβλήματα αξιοπιστίας των μεταλλικών επαφών Al.



Σχήμα 5.18 Πειραματικά αποτελέσματα της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου V_{th} κυττάρων μνήμης νκ-Si του δείγματος W172, λόγω απώλειας του αποθηκευμένου θετικού και αρνητικού φορτίου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Παρουσιάζονται επίσης για την κατάσταση εγγραφής οι διαφορετικές κλίσεις του ρυθμού μεταβολής της V_{th}.

Στο σχήμα 5.18 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου για τις καταστάσεις εγγραφής και διαγραφής σε θερμοκρασίες 200°C και 250°C [4,32]. Τα πειραματικά αποτελέσματα για την κατάσταση εγγραφής καταδεικνύουν την ύπαρξη δύο διαφορετικών ρυθμών μεταβολής: έναν ταχύ ρυθμό για χρόνους μικρότερους από ~5×10⁴s και ένα δεύτερο βραδύ ρυθμό για χρόνους μεγαλύτερους από ~5×10⁴s.

Παρατηρείται δηλαδή τροποποίηση του ρυθμού απώλειας του αρνητικού φορτίου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ύστερα από αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Συγκεκριμένα, από την προσαρμογή των πειραματικών σημείων στο διάγραμμα $V_{th}=f(\log t)$ στην ευθεία ελαχίστων τετραγώνων υπολογίστηκαν οι ρυθμοί μεταβολής της τάσης κατωφλίου B(V/dec) και οι οποίοι παρατίθενται στον πίνακα 5.4. Η αλλαγή του ρυθμού μεταβολής B είναι ενδεικτική για την εξάρτηση του μηχανισμού αποπαγίδευσης των ηλεκτρονίων από το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο διαμορφώνουν τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια, γεγονός το οποίο επιτρέπει τον χαρακτηρισμό του μηχανισμού αποπαγίδευσης ως «θερμικά ενεργοποιούμενο μηχανισμό

Πίνακας 5.4 Πειραματικά αποτελέσματα του ρυθμού μεταβολής της V_{th} σε περιβάλλον πολύ υψηλών θερμοκρασιών για μικρούς και μεγάλους χρόνους αναμονής

Θερμοκρασία	<i>Β</i> (V/dec) «Εγγραφής»			
<i>T</i> (°C)	Χρόνος αναμονής μικρός (<5×10⁴s)	Χρόνος αναμονής μεγάλος (>5×10⁴s)		
200	-0.1674±0.0017	-0.116±0.011		
250	-0.213±0.002	-0.124±0.005		

Για την κατάσταση διαγραφής δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή των χαρακτηριστικών της απώλειας του θετικού φορτίου για θερμοκρασίες 150°C και 200°C για μεγάλα χρονικά διαστήματα αναμονής. Τέλος, βρέθηκε ότι ο ρυθμός μεταβολής της τάσης κατωφλίου της κατάστασης διαγραφής δεν επηρεάζεται καθόλου από το αν το κύτταρο μνήμης είχε υποστεί καταπόνηση ή όχι (σχήμα 5.18).

5.2.7.3 Συζήτηση πειραματικών αποτελεσμάτων και πιθανοί μηχανισμοί παγίδευσης/αποπαγίδευσης φορτίων στα κύτταρα μνήμης vk-Si.

Από όσα αναφέρθησαν ήδη για την αποπαγίδευση των παγιδευμένων στους νκ-Si φορέων είναι εμφανές ότι αυτή προσδιορίζεται από δύο βασικές παραμέτρους: (α) το μέγεθος των νκ-Si και (β) την «διαφάνεια» του οξειδίου έγχυσης. Το μέγεθος των νκ-Si προσδιορίζει τον φραγμό δυναμικού ανάμεσα στην ζώνη αγωγιμότητας του νκ-Si και της αντίστοιχης ζώνης του SiO₂. Συρρίκνωση του μεγέθους των νκ-Si επιφέρει αύξηση του ενεργειακού χάσματος των νκ- Si⁴ προκαλώντας την ελάττωση του

⁴ Το κβαντικό αυτό φαινόμενο αναλύθηκε στο Κεφ.1

φραγμού δυναμικού στην διεπιφάνεια νκ-Si/SiO2. Επομένως, η αποθήκευση ηλεκτρονίων (οπών) στην ζώνη αγωγιμότητας (σθένους), τόσο στην βασική όσο πολύ περισσότερο στις διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις, ενός νκ-Si δεν είναι δυνατό να ευθύνεται για την διατήρηση του αποθηκευμένου φορτίου για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα όσο προσδιορίζεται τουλάχιστον πειραματικά. Ο μειωμένος φραγμός δυναμικού ευνοεί την αποπαγίδευση των φορτίων αυτών [24-26, 37]. Το γεγονός αυτό αποτελεί και τον σημαντικότερο λόγο για τον οποίο δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα Coulomb-blockade ή φαινόμενα ενός ηλεκτρονίου (single electron phenomena). Επιπλέον, ειδικά για τους νκ-Si η ζώνη αγωγιμότητας βρίσκεται ενεργειακά πολύ υψηλότερα από εκείνη του υποστρώματος Si, καθιστώντας την δεύτερη ενεργειακά προτιμητέα για τους παγιδευμένους φορείς. Με βάση τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των διατάξεων (W172) που μελετήθηκαν (δηλ. διάμετρος νκ-Si 2.5nm) είναι αδύνατη η ερμηνεία της διατήρησης του φορτίου ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου για 10χρόνια. Συνεπώς, η μόνη εξήγηση για τον μεγάλο χρόνο παραμονής των ηλεκτρονίων στους νκ-Si μπορεί να δοθεί με την εισαγωγή του ρόλου των ατελειών των νκ-Si. Δηλαδή, αρχικά λόγω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου τα ηλεκτρόνια εγχέονται στην ζώνη αγωγιμότητας των νκ-Si και στην συνέχεια συλλαμβάνονται από τις ατέλειες τους. Οι ατέλειες αυτές είναι «βαθιές ενεργειακές στάθμες» (deep levels) παγίδευσης φορέων [38,39], που χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες:

Ι. Στάθμες παγίδευσης με χαρακτηριστικά δότη (donor-like traps). Η θέση τους, E_{TD} , στο ενεργειακό χάσμα του Si βρίσκεται $E_V < E_{TD} < E_{Fi}$. Έχουν δύο καταστάσεις φορτίου: θετικά φορτισμένη και ουδέτερη (+/0). Η μετάβαση από την φορτισμένη στην ουδέτερη κατάσταση γίνεται με την σύλληψη ενός ηλεκτρονίου.

ΙΙ. Στάθμες παγίδευσης με χαρακτηριστικά αποδέκτη (acceptor-like traps). Η θέση τους, E_{TD} , στο ενεργειακό χάσμα του Si βρίσκεται $E_C > E_{TA} < E_{Fi}$. Έχουν δύο καταστάσεις φορτίου: αρνητικά φορτισμένη και ουδέτερη (-/0). Η μετάβαση από την φορτισμένη στην ουδέτερη κατάσταση γίνεται με την σύλληψη μιας οπής.

III. Επαμφοτερίζουσες στάθμες παγίδευσης (amphoteric traps). Μπορούν να έχουν και τις τρεις καταστάσεις φορτίου: θετικά φορτισμένη, αρνητικά φορτισμένη και ουδέτερη. Ως εκ τούτου μπορούν να αλληλεπιδρούν τόσο με οπές όσο και με ηλεκτρόνια.

Η μέθοδος σχηματισμού των νκ-Si καθορίζει την προέλευση των παγίδων αυτών και επηρεάζει δραματικά την συγκέντρωσή τους. Συνήθως, οφείλονται σε διεπιφα-

νειακές καταστάσεις που υπάρχουν στην διεπιφάνεια των νκ-Si με το περιβάλλον στρώμα SiO₂ εξαιτίας της ατελούς οξείδωσής της ή γενικότερα της μορφολογίας της. Από τις πιο γνωστές διεπιφανειακές ατέλειες είναι το κέντρο P_b (σε όλες τις δυνατές ατομικές διαμορφώσεις του) [40] το οποίο έχει χαρακτηριστικά επαμφοτερίζουσας στάθμης παγίδευσης. Δηλαδή, δρα σαν παγίδα τύπου αποδέκτη με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου E_C-0.3eV και σαν παγίδα τύπου δότη με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου E_V +0.3eV [41]. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονίσουμε τις ιδιαιτερότητες της διεπιφάνειας νκ-Si/SiO2 σχετικά με την διεπιφάνεια SiO2/Si-υποστρώματος (καναλιού) (βλ. Σχ.5.19α,β). Η τελευταία είναι μια επίπεδη διεπιφάνεια που με την σημερινή τεχνολογία διαθέτει διεπιφανειακές καταστάσεις σε συγκέντρωση ${\sim}5{\times}10^{10} {\rm cm}^{-2}$. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα προηγούμενης παραγράφου (§5.2.2) στα κύτταρα μνήμης που μελετήθηκαν, η συγκέντρωση των διεπιφανειακών καταστάσεων βρέθηκε $\sim 10^{11}$ cm⁻², δηλαδή υπάρχουν 10 καταστάσεις για κάθε 100nm×100nm διεπιφάνειας. Η συγκέντρωση αυτή αν αναχθεί στην επιφάνεια ενός νκ-Si διαμέτρου 2.5nm, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι υπάρχει πάρα πολύ μικρή συγκέντρωση διεπιφανειακών καταστάσεων. Όμως η διεπιφάνεια vκ-Si/SiO2 δεν είναι επίπεδη, αντίθετα έχει πολύ μεγάλη καμπυλότητα ευνοώντας την ανάπτυξη τάσεων (stresses) κατά την οξείδωσή της που ως γνωστό προκαλούν την σημαντική αύξηση διεπιφανειακών καταστάσεων [26,40].



Σχήμα 5.19 Ενεργειακά διαγράμματα στα οποία περιγράφονται οι δυνατοί τρόποι απώλειας του παγιδευμένου φορτίου και παρουσιάζονται οι κατανομές των διεπιφανειακών καταστάσεων στις διεπιφάνειες νκ-Si/SiO₂ και SiO₂/Si-sub καθώς και η ύπαρξη μιας βαθιάς στάθμης παγίδευσης (ηλεκτρονίων) E_T τύπου αποδέκτη εντός του κυρίου όγκου του νκ-Si σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις: (α) όταν η E_T βρίσκεται υψηλότερα από την ζώνη αγωγιμότητας των υποστρώματος Si και (β) χαμηλότερα.

Οι διαδικασίες ανόπτησης διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο καθώς επιδρούν σημαντικά στην μορφολογία και την οξείδωση της διεπιφάνειας. Αυτό αποδείχθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ. 4) όπου το ποσοστό του οξυγόνου κατά την διάρκεια της ανόπτησης των εμφυτευμένων οξειδίων ελαττώνει την ικανότητα παγίδευσης φορτίου χωρίς η μείωση της συγκέντρωσης των νκ-Si να είναι τόσο δραματική (π.γ. 1.5% και 2%) και ταυτόγρονα αυξάνεται η ικανότητα διατήρησης του παγιδευμένου φορτίου. Ο ρόλος και η δράση των καταστάσεων στην διεπιφάνεια νκ-Si/SiO2 σε συνδυασμό με τις συνθήκες ανόπτησης έχει μελετηθεί με πειράματα φωτοφωταύγειας [42,43,44]. Σημαντική πιθανότητα σχηματισμού έχουν επίσης και οι «παγίδες όγκου» (bulk traps) του Si όπως για παράδειγμα το πλεγματικό κενό (vacancy) λόγω έλλειψης ενός ατόμου Si από το πλέγμα των vk-Si. Μια συνοπτική παρουσίαση των ενεργειακών σταθμών παγίδευσης στο Si γίνεται στην αναφορά [5]. Τέλος, πρέπει να τονισθεί ότι η ενεργειακή θέση μιας στάθμης παγίδευσης μέσα στο ενεργειακό χάσμα του νκ-Si δεν εξαρτάται από την τιμή του ενεργειακού χάσματος, που σημαίνει ότι μια στάθμη παγίδευσης δεν αλλάζει την θέση της E_T , δηλ. απόσταση από την ζώνη αγωγιμότητας ή σθένους, ανάλογα με το αν βρίσκεται σε vκ-Si 2nm ή 5nm.

Η δεύτερη παράμετρος που καθορίζει την αποπαγίδευση των φορέων είναι η διαφάνεια των στρωμάτων οξειδίου που περιβάλλουν την επίπεδη κατανομή των νκ-Si. Η διαφάνεια εκφράζεται από τον συντελεστή διέλευσης T [5] ενός ηλεκτρονίου το οποίο προσκρούει με ενέργεια E σε έναν φραγμό δυναμικού που δημιουργεί ένα στρώμα SiO₂. Επομένως, θα εξαρτάται από την μορφή την οποία θα έχει ο φραγμός⁵

$$T_{tri}(E) = \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^{*}}}{3hq} \cdot \frac{(\Phi_{B} - E)^{3/2}}{E_{ox}}\right]$$
για τριγωνικό φραγμό (FN) (5.18α)
$$T_{tra}(E) = \exp\left[-\frac{8\pi\sqrt{2m_{ox}^{*}}}{3hq} \cdot \frac{(\Phi_{B} - E)^{3/2} - (\Phi_{B} - E - E_{ox})^{3/2}}{E_{ox}}\right]$$
για τραπεζοειδή

φραγμό (5.18β)

όπου m_{ox}^{*} ορίζεται από την σχέση (3.2), *E* είναι η ενέργεια του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου μετρημένη ως προς την ζώνη αγωγιμότητας του Si και τα υπόλοιπα σύμβολα έχουν την γνωστή τους έννοια. Στις παραπάνω σχέσεις καταλήξαμε εφαρμόζοντας την κβαντική θεωρία στην περίπτωση κατά την οποία η αγωγιμότητα του

⁵ Βλέπε §1.2, Κεφ.1

φραγμού είναι μηδέν και δεν υπάρχει πιθανή ενεργειακή κατάσταση για το προσπίπτον ηλεκτρόνιο μέσα στον φραγμό. Στην πραγματικότητα όμως, πολύ δε περισσότερο στα δείγματα νκ-Si που μελετήθηκαν, υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες προκύπτουν από τις ατέλειες όγκου των οξειδίων. Επιπλέον, όπως αποδείχθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ.4) η αγωγιμότητα του οξειδίου μεταβάλλεται από την ύπαρξη περίσσειας εμφυτευμένων ατόμων Si που δεν συμμετείχαν στον σχηματισμό νκ-Si. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα ανόπτησης των εμφυτευμένων οξειδίων σε οξειδωτικό περιβάλλον, στα κύτταρα μνήμης που μελετήθηκαν (W172) το οξείδιο έγχυσης είναι σχετικά μεγάλου πάχους (6.5nm) αλλά πλούσιο σε συγκέντρωση ατελειών. Σε αντίθεση, το οξείδιο της πύλης ελέγχου (5nm) διαθέτει τα χαρακτηριστικά καλής ποιότητας στρώματος οξειδίου. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι η διαφάνεια ή ο συντελεστής διέλευσης των ηλεκτρονίων μέσα από το οξείδιο έγχυσης θα είναι πολλές φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του οξειδίου της πύλης ελέγχου.

Λαμβάνοντας υπόψη τα όσα μόλις αναφέρθηκαν σχετικά με τα χαρακτηριστικά της αποπαγίδευσης των φορέων από τους νκ-Si, είναι δυνατό να ερμηνεύσουμε τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης του χρόνου αποπαγίδευσης υιοθετώντας το ακόλουθο μοντέλο. Για την κατάσταση εγγραφής, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται παγιβαθιές παγίδες τύπου αποδέκτη σε απόσταση Ε_T από την ζώνη δευμένα σε αγωγιμότητας των νκ-Si, όπως παρουσιάζεται στα σχήματα 5.19. Λόγω του μικρού μεγέθους των νκ (2.5nm) η ζώνη αγωγιμότητάς τους βρίσκεται υψηλότερα⁶ από την αντίστοιχη ζώνη του υποστρώματος Si (σχ. 5.19α). Δύο είναι οι δυνατοί μηχανισμοί αποπαγίδευσης. Ο πρώτος μηχανισμός περιγράφεται από τις διαδικασίες «1» και «2» του σχήματος 5.19α. Πρόκειται δηλαδή για την θερμική εκπομπή των παγιδευμένων ηλεκτρονίων από τις στάθμες παγίδευσης του νκ-Si (διαδικασία 1) και στην συνέχεια την διάτρηση ή υπέρβαση του φραγμού του οξειδίου έγχυσης από τα αποπαγιδευμένα ηλεκτρόνια (διαδικασία 2). Η διαδικασία «2'» έχει πάρα πολύ μικρή συνεισφορά στην αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων, εξαιτίας της καλής ποιότητας του διηλεκτρικού της πύλης ελέγχου. Η διαδικασία «1» περιγράφεται από την θεωρία των βαθιών σταθμών παγίδευσης [26,38,45,46] το βασικό χαρακτηριστικό των οποίων είναι η σχέση εξάρτησης του ρυθμού εκπομπή $e_{n,p}$ (s⁻¹)των παγιδευμένων φορέων από την θερμοκρασία

⁶ Βλέπε §1.4, Κεφ.1

$$e_{n,p} = \gamma_{n,p} \exp(-E_A / kT) = C_{n,p} \cdot T^2 \exp(-E_A / kT)$$
(5.19)

όπου οι δείκτες n, p αναφέρονται σε ηλεκτρόνια και οπές αντίστοιχα, $E_A = E_C - E_T$ (= $E_T - E_V$) (eV) η ενέργεια ενεργοποίησης της παγίδας ηλεκτρονίων (οπών), k η σταθερή του Boltzmann, T η θερμοκρασία (K) και $\gamma_{n,p} = 2g\sigma_{n,p}\bar{v}_t N_{C,V} = C_{n,p} \cdot T^2$, g παράγοντας εκφυλισμού της ενεργειακής στάθμης, $\sigma_{n,p}$ (cm²) είναι η ενεργός διατομή σύλληψης της στάθμης, \bar{v}_{th} (cm/s) η μέση θερμική ταχύτητα των φορέων και $N_{C,V}$ (cm⁻³) οι πυκνότητες καταστάσεων στην ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους του Si αντίστοιχα. Επομένως, πρόκειται για μια διαδικασία θερμικά ενεργοποιούμε-νη και με σαφή θερμοκρασιακή εξάρτηση.

Η διαδικασία «2» είναι άμεσα εξαρτώμενη από την διαφάνεια του οξειδίου έγχυσης και το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο προκαλούν τα παγιδευμένα ηλεκτρόνια, καθώς στα πειράματα μελέτης της απώλειας του παγιδευμένου φορτίου δεν εφαρμοζόταν εξωτερική τάση πόλωσης στην πύλη των κυττάρων μνήμης νκ-Si. Στην περίπτωση όπου ένα ηλεκτρόνιο κινείται υπό την επίδραση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (δηλ. από την περιοχή των νκ-Si προς το υπόστρωμα Si) ο συντελεστής διέλευσης είναι μεγαλύτερος από ότι αν είχε την αντίθετη κατεύθυνση (δηλ. από το υπόστρωμα Si προς τους νκ-Si) εξαιτίας της μικρότερης τιμής του φραγμού δυναμικού $Φ_B$ στην πρώτη περίπτωση από ότι στην δεύτερη. Επιπλέον, ο συντελεστής διέλευσης μεγαλώνει αυξανομένης της θερμοκρασίας καθώς η ενέργεια των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας των νκ-Si είναι μεγαλύτερη και συνεπώς ο όρος $Φ_B$ -E στις σχέσεις 5.18 ελαιτώνεται ακόμη περισσότερο στην περίπτωση της αποπαγίδευσης των ηλεκτρονίων. Το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται στα άκρα του οξειδίου έγχυσης εξαιτίας των παγιδευμένων ηλεκτρονίων χωρίς εξωτερική τάση πόλωσης θα δίνεται από την σχέση [6,45,46]

$$E_{TO} = \frac{Q_{FG}}{\varepsilon_{CO} \frac{t_{TO}}{t_{CO}} + \varepsilon_{TO}} = \frac{q_{nc}}{\left(\varepsilon_{CO} \frac{t_{TO}}{t_{CO}} + \varepsilon_{TO}\right) \cdot R}$$
(5.20)

και επειδή $q_{nc}=f(t,T)$ θα ισχύει ότι $E_{TO}=f(t,T)$. Χρησιμοποιώντας τα πειραματικά δεδομένα του σχήματος 5.15 υπολογίστηκε το E_{TO} σε κάθε θερμοκρασία και για τις δύο καταστάσεις της μνήμης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.20α. Όπως προκύπτει από το σχήμα αυτό, κατά τη διαδικασία «2» τα ηλεκτρόνια λόγω ου υψηλού πεδίου διαπερνούν τον τριγωνικό φραγμό δυναμικού του οξειδίου έγχυσης και διαρρέουν στο υπόστρωμα πυριτίου. Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες 200°C και 250°C, μετά από το χρονικό διάστημα των ~50000s το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο των παγιδευμένων ηλεκτρονίων γίνεται μικρότερο από 5.5MV/cm (σχήμα 5.20β) λόγω των απωλειών, με αποτέλεσμα να αλλάζει ο μηχανισμός διάτρησης του φραγμού δυναμικού του οξειδίου έγχυσης από τα θερμικά αποπαγιδευμένα ηλεκτρόνια. Έτσι, ο αρχικός μηχανισμός διάτρησης του οξειδίου έγχυσης από FN μεταπίπτει σε μηχανισμό φαινομένου σήραγγας υποβοηθούμενος από παγίδες (trap-assisted tunneling,TAT) ή απευθείας φαινόμενου σήραγγας (direct tunneling,DT). Συνεπώς, η διαδικασία «2» πραγματοποιείται πλέον με διαφορετικό μηχανισμό, το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο έχει ελαττωθεί και η διάτρηση του φραγμού γίνεται περισσότερο δύσκολη. Στο γεγονός αυτό οφείλεται η αλλαγή του ρυθμού μεταβολής της τάσης κατωφλίου που παρατηρήθηκε στα πειραματικά αποτελέσματα του σχήματος 5.18.

Ένας επιπρόσθετος λόγος ο οποίος μπορεί να συνεισφέρει στην μεταβολή του ρυθμού απώλειας των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες είναι η αποπαγίδευση των φορέων από βαθύτερες ενεργειακά στάθμες. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.19, είναι δυνατό τα ηλεκτρόνια να έχουν παγιδευτεί στους νκ-Si σε δύο στάθμες: μια ρηχή (σχ.5.19α) και μια πιο βαθιά (σχ.5.19β). Μέχρι ~50000s κυριαρχεί η απώλεια φορτίου από την ρηχή στάθμη. Στην συνέχεια, η απώλεια φορτίου οφείλεται στην αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων από την βαθιά στάθμη. Λόγω της μεγαλύτερης διαφοράς ενέργειας από την ζώνη αγωγιμότητας ο μηχανισμός της θερμικής εκπομπής των παγιδευμένων ηλεκτρονίων γίνεται πιο δύσκολος, πιο αργός και επομένως ο ρυθμός απώλειας του φορτίου ελαττώνεται.



Σχήμα 5.20 Εξάρτηση του εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργεί το αποθηκευμένο ηλεκτρικό φορτίο στο οξείδιο έγχυσης από τον χρόνο αναμονής (α) για υψηλές και (β) πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

Η αλλαγή του ρυθμού μεταβολής της τάσης κατωφλίου είναι επίσης πιθανό να οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος των νκ-Si. Αρχικά για χρόνους μικρότερους από ~50000s κυριαρχεί η απώλεια φορτίου από τους νκ-Si με πιο μικρό μέγεθος, καθώς αυτοί θα έχουν το μεγαλύτερο ενεργειακό χάσμα και συνεπώς τα αποπαγιδευμένα ηλεκτρόνια αντιμετωπίζουν μικρότερο φραγμό δυναμικού στην προσπάθειά τους να διαρρεύσουν στο υπόστρωμα πυριτίου. Ακολούθως, για χρόνο μεγαλύτερο από ~50000s, τα ηλεκτρόνια που αποπαγιδεύονται προέρχονται κυρίως από τους νκ-Si με μεγαλύτερο μέγεθος (με ενεργειακό χάσμα πλησιέστερα προς αυτό του υποστρώματος) αντιμετωπίζουν έναν υψηλότερο φραγμό, ο οποίος καθιστά την διαρροή τους πιο δύσκολη, με αποτέλεσμα να παρατηρείται η αλλαγή στον ρυθμό απώλειας του παγιδευμένου φορτίου.

Η διαδικασία «3», περιγράφει την απώλεια των παγιδευμένων ηλεκτρονίων σε μια βαθιά στάθμη του νκ-Si στο υπόστρωμα Si μέσω των διεπιφανειακών καταστάσεων SiO₂/Si-sub με μηχανισμό απευθείας φαινομένου σήραγγας [26,45]. Ο μηχανισμός αυτός αποπαγίδευσης είναι πρακτικά ανεξάρτητος από την θερμοκρασία και ως εκ τούτου το ποσοστό συμμετοχής του στην απώλεια των παγιδευμένων ηλεκτρονίων είναι πιθανότατα πολύ μικρός καθώς όπως προέκυψε από η απώλεια των παγιδευμένων ηλεκτρονίων είναι ένας ισχυρά εξαρτώμενος από την θερμοκρασία μηχανισμός. Τέλος, ο μηχανισμός «3'» θεωρείται εξαιρετικά δύσκολος.

Για την <u>κατάσταση διαγραφής</u>, οι οπές βρίσκονται παγιδευμένες σε παγίδες τύπου δότη σε απόσταση E_T από την ζώνη σθένους των νκ-Si. Η ανεξαρτησία της απώλειας των οπών από την θερμοκρασία λειτουργίας της μνήμης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι διαδικασίες «1» και «2» δεν υφίστανται. Αντιθέτως, η διαδικασία «3» η οποία είναι εκ φύσεως ανεξάρτητη της θερμοκρασίας είναι πολύ πιθανό ότι αποτελεί τον κύριο μηχανισμό διαφυγής των παγιδευμένων οπών. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ερμηνεύσουμε δυο παρατηρήσεις που προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα. Η πρώτη σχετίζεται με την μετατόπιση των χαρακτηριστικών απώλειας των οπών του σχήματος 5.14α, 5.14β και του σχήματος 5.15 ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας. Δηλαδή, ενώ παρατηρείται ότι όλες οι χαρακτηριστικές έχουν την ίδια κλίση η τεταγμένη επί την αρχή διαφέρει. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για τα πρώτα 100-200s έχουμε την διαφυγή των αποθηκευμένων οπών σε παγίδες εντός του οξειδίου έγχυσης (π.χ. Ε' κέντρα). Η εκπομπή των παγιδευμένων οπών από τις παγίδες του οξειδίου είναι ένας εξαιρετικά ευαίσθητος στην θερμοκρασία μηχα-

256

νισμός καθώς οι παγίδες θεωρούνται ρηχές στάθμες. Αυτή ακριβώς η πλεονάζουσα συγκέντρωση οπών που έχουν παγιδευτεί σε παγίδες του οξειδίου έγχυσης είναι υπεύθυνη για την δημιουργίας του φαινόμενου ηλεκτρικού πεδίου >10MV/cm που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.20. Τέλος, η ασυμμετρία στο παράθυρο μνήμης μεταξύ ηλεκτρονίων και οπών (σχ.5.14) ή ισοδύναμα η ασυμμετρία ανάμεσα στις συγκεντρώσεις των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων και οπών (σχ.5.15) θα μπορούσε να αποδοθεί κατά ένα μέρος στην ύπαρξη μεγάλης συγκέντρωσης παγίδων οπών εντός του οξειδίου έγχυσης σχετικά με την ύπαρξη παγίδων ηλεκτρονίων.

Μια εξήγηση που θα ήταν δυνατόν να δοθεί για την έλλειψη θερμοκρασιακής εξάρτησης της διαφυγής των οπών είναι η πολύ μεγάλη τιμή της απόστασης των παγίδων δότη από την ζώνη σθένους, δηλ. της τιμής E_T . Στην περίπτωση αυτή όπου έχουμε πολύ βαθιές στάθμες παγίδευσης, η θερμική εκπομπή των παγιδευμένων οπών στην περιοχή των θερμοκρασιών που μελετήσαμε είναι πάρα πολύ μικρή. Φαινόμενα θερμικής διέγερσης είναι δυνατό να παρατηρηθούν σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες. Μια τέτοια εξήγηση δεν είναι δυνατό να δικαιολογήσει τα πειραματικά αποτελέσματα του σχήματος 5.14. Ο λόγος είναι ότι αν πράγματι οι οπές ήταν παγιδευμένες σε βαθύτερες στάθμες μέσα στους νκ-Si τότε θα παρατηρούσαμε διατήρηση της κατάστασης διαγραφής για περισσότερο από 10χρόνια, κάτι το οποίο φυσικά δεν βρέθηκε.

5.2.7.4 Πειραματικά αποτελέσματα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου σε κύτταρα μνήμης νκ-Si E-MOSFET.

Στην αρχή του κεφαλαίου αυτού έγινε αναφορά στα χαρακτηριστικά των κυττάρων μνήμης νκ-Si στα οποία δεν έγινε εμφύτευση As και είχαν χαρακτηριστικά λειτουργίας όμοια με αυτά των E-MOSFETs. Υπενθυμίζουμε ότι αυτές οι διατάξεις μνήμης είχαν χαρακτηριστικές μεταφοράς οι οποίες προέκυπταν από την παράλληλη δράση δύο διαφορετικών MOSFET: του ενδογενούς και του παρασιτικού. Όπως έδειξαν τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου των E-MOSFET (§5.2.3-§5.2.4), η αποθήκευση φορτίων στην περιοχή του παρασιτικού τρανζίστορ επιτυγχάνεται με αρκετά μεγαλύτερες τάσεις και με πιο αργές διαδικασίες σχετικά με τις αντίστοιχες διαδικασίες στα D-MOSFET. Αποτέλεσμα, αυτών των δύο χαρακτηριστικών είναι η εμφάνιση «γόνατου» (subthreshold hump) στην υπο-κατωφλιακή περιοχή των χαρακτηριστικών μεταφοράς των κυττά-

257

ρων μνήμης νκ-Si E-MOSFET (βλ. Σχήμα 5.6α), ύστερα από την εφαρμογή διαφορετικών παλμών εγγραφής και διαγραφής. Πρέπει στο σημείο αυτό να τονίσουμε ότι πειραματικά βρέθηκε ότι το «παράθυρο μνήμης» λόγω της δράσης του ενδογενούς τρανζίστορ στα κύτταρα μνήμης E-MOSFET είναι ακριβώς το ίδιο με εκείνο των κυττάρων μνήμης D-MOSFET.



Σχήμα 5.21 (a) Χαρακτηριστικές μεταφοράς για D-MOSFET και E-MOSFET σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα παραμονής στους 150°C ύστερα από εγγραφή με παλμό +9V/10ms. (β) Κανονικοποιημένες χαρακτηριστικές ολίσθησης της τάσης κατωφλίου υπολογισμένες σε διαφορετικά ρεύματα I_{DS}.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η απώλεια του αποθηκευμένου φορτίου σε μια τέτοια διάταξη μνήμης νκ-Si. Στο σχήμα 5.21α παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταφοράς σε διάφορες χρονικές στιγμές σε θερμοκρασία 150°C δύο κυττάρων μνήμης νκ-Si, ενός D-MOSFET και ενός E-MOSFET, από την ίδια κυψελίδα (cell) στο ίδιο chip του δείγματος W172, ύστερα από την εφαρμογή του ίδιου παλμού διαγραφής +9V/10ms. Όπως είναι φανερό, οι χαρακτηριστικές μεταφοράς του D-MOSFET διακρίνονται από την έλλειψη του «γόνατου» και την παράλληλη μετατόπισή τους με την πάροδο του χρόνου αναμονής. Αντίθετα, στις χαρακτηριστικές του E-MOSFET διακρίνεται η ύπαρξη του «γόνατου» καθώς επίσης ότι μόνο η περιοχή της χαρακτηριστικής μεταφοράς στην οποία κυριαρχεί η λειτουργία του ενδογενούς τρανζίστορ (>1μΑ) ολισθαίνει με την πάροδο του χρόνου. Για την σύγκριση των μηγανισμών απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου, η τάση κατωφλίου μετρήθηκε για διαφορετικές τιμές του ρεύματος I_{DS} και στις δύο διατάξεις μνήμης. Για την καλύτερη δυνατή σύγκριση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η διαφορά της τιμής της τάσης κατωφλίου $V_{th}(t)$ σε διάφορες χρονικές στιγμές από την τιμή της τάσης κατωφλίου αμέσως μετά τον παλμό εγγραφής $V_{th}(0)$, δηλ. $V_{th}(0)$ - $V_{th}(t)$. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.21β. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ότι για την διάταξη μνήμης νκ-Si D-MOSFET σε οποιαδήποτε τιμή του ρεύματος I_{DS} και αν μετρηθεί η τάση κατωφλίου, όλες οι χαρακτηριστικές $V_{th}(0)-V_{th}(t)=f(t)$ ταυτίζονται (απόδειξη της παράλληλης μετατόπισης της $I_{DS}-V_{GS}$ με την πάροδο του χρόνου), ενώ για τη μνήμη νκ-Si E-MOSFET για ρεύματα μικρότερα από 0.1μΑ δεν παρατηρείται μεταβολή της τάσης κατωφλίου εξαιτίας της μη αποπαγίδευσης των φορέων (ηλεκτρονίων) που βρίσκονται παγιδευμένοι στην περιοχή του παρασιτικού τρανζίστορ. Το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα είναι σαφής ένδειξη των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών μνήμης τα οποία έχει το παρασιτικό τρανζίστορ. Η αδυναμία απώλειας των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων του παρασιτικού τρανζίστορ οφείλεται πιθανόν στο γεγονός ότι οι θέσεις παίδευσης τους (νκ-Si, ατέλειες οξειδίου κλπ)⁷ βρίσκονται σε μεγαλύτερη απόσταση από ότι στο ενδογενές τρανζίστορ που σχηματίζεται ακριβώς πάνω από τη κεντρική περιοχή του καναλιού. Δηλαδή οι φορείς αυτοί χωρίζονται από το κανάλι του παρασιτικού τρανζίστορ με πιο παχύ οξείδιο έγχυσης [3,4].

Τέλος, οι ρυθμοί απώλειας του ενδογενούς τρανζίστορ όπως υπολογίστηκαν για I_{DS}=1μΑ και στα δύο κύτταρα μνήμης βρέθηκαν, όπως ήταν αναμενόμενο, ίδιοι.

5.2.8 Διατάξεις μνήμης νκ-Si D-NMOSFET με χαρακτηριστικά μνημών πρόσκαιρης αποθήκευσης (DRAM)

Το μεγάλο πλήθος των παραμέτρων που υπεισέρχονται στην τεχνική ULE-IBS παρέχει την δυνατότητα κατασκευής μνημών με χαρακτηριστικά διαφορετικά από αυτά των μη πτητικών. Πρωταγωνιστικό ρόλο διαδραματίζει το πάχος και οι ηλεκτρικές ιδιότητες του αυτο-σχηματιζόμενου στρώματος ΤΟ. Στην τεχνική ULE-IBS έχουμε την δυνατότητα ελέγχου των χαρακτηριστικών αυτών με την ενέργεια και την δόση εμφύτευσης αλλά και με την εφαρμογή των κατάλληλων συνθηκών ανόπτησης.

Για να αναδείξουμε τις δυνατότητες της τεχνικής κατασκευάσαμε όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1 διατάξεις μνήμης νκ-Si (W211) οι οποίες υλοποιήθηκαν με εμφύτευση ιόντων Si ενέργειας 1.5keV και δόσης $1.5 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$ εντός οξειδίων 7nm

⁷ Βλ. Σχήμα 5.2α και τα όσα αναφέρονται στην §5.2.4

[32,49]. Προκειμένου να εξασφαλισθεί η γρήγορη ανταλλαγή φορτίων με το υπόστρωμα με χαμηλή τάση λειτουργίας, αλλά ταυτόχρονα να εξασφαλίζεται και η διατήρηση του αποθηκευμένου φορτίου για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από αυτό των δυναμικών μνημών (DRAM, κεφάλαιο 1), εφαρμόστηκε η διαδικασία θερμικής ανόπτησης AP4⁸: 950°C για 15min σε N₂ + 950°C για 15min σε N₂/O₂ με [O₂]=1.5%. Με την θερμική αυτή διαδικασία που ακολουθήθηκε εξασφαλίζεται ο σχηματισμός των νκ-Si και στην συνέχεια το σύντομο στάδιο της οξείδωσης προκαλεί την μερική βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του TO. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η φόρτιση των νκ-Si σε χαμηλή τάση.



Σχήμα 5.22 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς *I*_{DS}-*V*_{GS} (W/L=100μm/2μm) D-NMOSFET νκ-Si (W211) για παλμούς τάσης εγγραφής /διαγραφής διαφορετικής διάρκειας και ύψους +8V/-8V, αντίστοιχα. (β) Τυπικές χαρακτηριστικές εξόδου *I*_{DS}-*V*_{DS} (W/L=100μm/2μm) D-NMOSFET νκ-Si (W211) χωρίς καμία προσπάθεια αποθήκευσης φορτίου (unstressed).

Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς για τις διατάξεις D-NMOSFET νκ-Si του δείγματος W211, παρουσιάζονται στο σχήμα 5.22α. Οι χαρακτηριστικές έχουν ληφθεί ύστερα από αποθήκευση φορτίου που προκλήθηκε από διέγερση της πύλης με παλμούς τάσης +8V/-8V διαφορετικής διάρκειας. Για σύγκριση παρουσιάζεται και η χαρακτηριστική μεταφοράς της διάταξης πριν από οποιαδήποτε προσπάθεια αποθήκευσης φορτίου (unstressed ή fresh). Σχετικά με την κατάσταση εγγραφής (+8 V) παρατηρούμε για χρόνους μεγαλύτερους από 10μs φτάνουμε σε κορεσμό του αποθηκευμένου φορτίου, ενώ για χρόνο 10μs το παράθυρο είναι σχεδόν ίδιο με αυτό των μεγαλύτερων χρόνων. Επομένως, η διάταξη είναι κατάλληλη για χρόνους λειτουργίας 10μs. Τυπικές χαρακτηριστικές εξόδου παρουσιάζονται στο σχήμα 5.22β.

⁸ Βλ. Πίνακα 4.1 κεφάλαιο 4.

Στο σχήμα 5.23α παρουσιάζονται τα διαγράμματα ολίσθησης της τάσης κατωφλίου ύστερα από παλμική διέγερση της πύλης για εγγραφή/διαγραφή της μνήμης με παλμούς τάσης διαφορετικού ύψους και χρονικής διάρκειας [32]. Όπως φαίνεται από τα πειραματικά αποτελέσματα του σχήματος 5.23α τα κύτταρα μνήμης μπορούν να λειτουργήσουν επιτυχώς με χρήση παλμών της τάξης του 1μs. Στο σχήμα 5.23β παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα καταπόνησης με διαδοχικούς κύκλους εγγραφής/διαγραφής. Από αυτά προέκυψε ότι χρησιμοποιώντας παλμούς τάσης +7V/-7V διάρκειας 10μs δεν υπάρχει μείωση του παραθύρου μνήμης μέχρι και 10⁷ κύκλους. Στο σχήμα 5.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου σε D-NMOSFET ύστερα από καταπόνηση με10⁷ κύκλους εγγραφής/διαγραφής, σε θερμοκρασία δωματίου και στους 85°C.



Σχήμα 5.23 Πειραματικά αποτελέσματα: (α) της εξάρτησης του παραθύρου μνήμης από την διάρκεια των παλμών εγγραφής/διαγραφής και (β) της ολίσθησης της τάσης κατωφλίου ύστερα από καταπόνηση σε κύτταρα μνήμης νκ-Si D-NMOSFET (W211) με χαρακτηριστικά λειτουργίας DRAM.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι σε θερμοκρασία δωματίου η κατάσταση εγγραφής διατηρείται μέχρι και 10 χρόνια για παλμούς διάρκειας 10μs +7V ή +8V. Ο ρυθμός απώλειας φορτίου για παλμούς +7V/10μs είναι 61mV/dec σχεδόν ίδιος με τον αντίστοιχο για +8V/10μs (59mV/dec). Επίσης, παρατηρούμε ότι μολονότι ο ρυθμός απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου στην κατάσταση διαγραφής είναι 51mV/dec, το φορτίο διατηρείται μόνο για ~11μέρες. Αυτό οφείλεται στο μικρό παράθυρο μνήμης που επιτυγχάνεται κατά την διαγραφή της μνήμης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 85°C ο ρυθμός απώλειας φορτίου της κατάστασης εγγραφής αυξάνει σημαντικά, 82mV/dec, με αποτέλεσμα η αποθηκευμένη στην μνήμη πληροφορία να χάνεται ύστερα από περίπου 11μέρες [32].



Σχήμα 5.24 Διαγράμματα διατήρησης του αποθηκευμένου φορτίου σε διαφορετικές θερμοκρασίες της μνήμης νκ-Si με χαρακτηριστικά λειτουργίας DRAM, ύστερα από καταπόνηση με 10⁷ κύκλους εγγραφής /διαγραφής.

Επομένως, η προτεινόμενη διάταξη μνήμης νκ-Si D-NMOSFET μπορεί να λειτουργεί σε χαμηλές τάσεις (±7V) διατηρώντας πολύ γρήγορους χρόνους λειτουργίας (10μs) και επιδεικνύοντας μεγάλη αντοχή σε παρατεταμένη χρήση (10⁷ κύκλους εγγραφής/διαγραφής). Η κατάσταση εγγραφής μπορεί να διατηρηθεί σε θερμοκρασία δωματίου για 10χρόνια, ενώ όπως είναι αναμενόμενο σε υψηλή θερμοκρασία δεν μπορεί αν διατηρηθεί για περισσότερο από περίπου 11μέρες.

5.3 Μεταφορά τεχνογνωσίας και βιομηχανικό πρωτότυπο μνήμης νκ-Si

Οι επιδόσεις των εργαστηριακών πρωτοτύπων διατάξεων μνήμης νκ-Si απέδειξαν ότι η τεχνική ULE-IBS μπορεί να συνδυαστεί με τις υπόλοιπες διαδικασίες για την κατασκευή διατάξεων τεχνολογίας CMOS προσφέροντας κύτταρα μνήμης με αξιόλογα κι αξιόπιστα χαρακτηριστικά λειτουργίας.

Επομένως, αποφασίσθηκε η μεταφορά τεχνογνωσίας στην STMicroelectronics, Agrate, προκειμένου να γίνει η κατασκευή των διατάξεων μνήμης στο Central R&D Fab της εταιρίας, ακολουθώντας τα πρότυπα και τις διαδικασίες κατασκευής εμπορικών διατάξεων μνήμης Flash.

Για τον λόγο αυτό χρειάστηκε μια γίνει μια προεργασία, η οποία σχετιζόταν με τις τροποποιήσεις των παραμέτρων και συνθηκών στα διάφορα στάδια κατασκευής, έτσι ώστε να έχουμε όσο το δυνατό πλησιέστερα αποτελέσματα μεταξύ εργαστηριακών πρωτοτύπων και βιομηχανικών διατάξεων.

5.3.1 Προσαρμογή των βέλτιστων εργαστηριακών συνθηκών κατασκευής νκ-MOSFET σε βιομηχανικό περιβάλλον

Οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην ενσωμάτωση της τεχνικής ULE-IBS (εμφύτευση και ανόπτηση) και στην τροποποίηση κρίσιμων παραμέτρων οι οποίες ήταν δυνατό να επηρεάσουν την σύνθεση των νκ-Si. Από όλες τις διαφορές που εντοπίσθηκαν ανάμεσα στις εργαστηριακές διαδικασίες κατασκευής και τις αντίστοιχες βιομηχανικές, δύο κρίθηκαν ως οι πλέον κρίσιμες και μελετήθηκαν ώστε να τροποποιηθούν κατάλληλα.

Η πρώτη διαδικασία ήταν η εμφύτευση πολύ χαμηλής ενέργειας ιόντων Si. Η δεύτερη ήταν η διαδικασία καθαρισμού των δισκιδίων μετά την ιοντική εμφύτευση, προκειμένου να μπορούν αυτά να χρησιμοποιηθούν χωρίς τον κίνδυνο να μολύνουν άλλα μέσα (π.χ. φούρνοι, αντιδραστήρες CVD κλπ) που θα χρησιμοποιηθούν σε επόμενα βήματα. Και τελευταία ήταν η διαδικασία της θερμικής ανόπτησης μετά την εμφύτευση Si και ιδιαίτερα η θερμοκρασία εκκίνησης της θερμικής ανόπτησης μετά την κατάσταση αναμονής, ενώ στα εργαστήρια της εταιρίας ST σε θερμοκρασία 600°C. Για τον λόγο αυτό έγιναν πειράματα στα εργαστήρια του ΙΜΗΛ ώστε να μελετηθούν (α) οι διαφορές στην διαδικασία της εμφύτευσης στην εταιρίας ST ώστε να υπάρξει όσο το δυνατό καλύτερη σύγκλιση των αποτελεσμάτων ανάμεσα στις εταιρίες Αxcelis και STM, (β) η επίδραση των διαδικασιών καθαρισμού στις επιδόσεις των διατάξεων μνήμης καθώς (γ) κι η επίδραση της διαφορετικής θερμοκρασίας εκκίνησης της ανόπτησης.

5.3.1.1 Εμφυτεύσεις 1keV σε βιομηχανικό περιβάλλον: Σύγκριση μεταξύ Axcelis και STMicrolectronics

Τα πειράματα σύγκρισης των ιοντικών εμφυτεύσεων έγινε χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συνθήκες ανόπτησης, δηλ. οξείδια πάχους 7nm της εταιρίας ST, ενέργεια εμφύτευσης 1keV⁹ και δόση ιόντων $2 \times 10^{16} \text{Si}^+ \text{cm}^{-2}$. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν διατάξεις μνήμης (πυκνωτές MOS, Al-gate) κατασκευασμένες στο IMHA εφαρμόζοντας συνθήκες ανόπτησης 950°C σε περιβάλλον N₂ με 1.5% κατ΄όγκο O₂ για 30min. Οι εμφυτεύσεις έγιναν στον ίδιο τύπο εμφυτευτή. Παράλληλα, κατασκευά-

⁹ Όπως για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν σε deceleration mode από 5keV σε 1keV.



σθηκε και δείγμα αναφοράς το οποίο δεν είχε εμφυτευτεί αλλά είχε υποστεί όλες τις θερμικές διεργασίες ανόπτησης με τα εμφυτευμένα δείγματα.



Σχήμα 5.25 Τυπικές χαρακτηριστικές C-V με κυκλική μεταβολή της τάσης (δηλ. +6V→-6V→+6V) για κάθε ένα από τα δείγματα που κατασκευάσθηκαν για σύγκριση, (α) με και (β) χωρίς φωτισμό. (γ) Η εξάρτηση της τάσης επιπέδων ζωνών για τα δείγματα της εταιρίας ST και της Axcelis. Εξαιρουμένης της ολίσθησης σε υψηλότερες τάσεις πόλωσης λόγω του μεγαλύτερου πάχους του οξειδίου στην περίπτωση της ST, δεν υπάρχει ουσιαστική διαφορά ανάμεσα στα δύο δείγματα.

Στο σχήμα 5.25α και β παρουσιάζονται τυπικές χαρακτηριστικές C-V με κυκλική μεταβολή της τάσης (δηλ. +6V→-6V→+6V) για κάθε ένα από τα δείγματα που κατασκευάσθηκαν για σύγκριση, με ή χωρίς φωτισμό. Εξαιτίας του διαφορετικού πάχους οξειδίου, οι χαρακτηριστικές παρουσιάζονται κανονικοποιημένες. Τα πάχη των οξειδίων σε κάθε δείγμα υπολογίστηκαν από της χαρακτηριστικές C-V (με την παραδοχή ότι η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου ήταν 3.9) και συγκρίθηκαν με αυτές που προέκυψαν από τις μετρήσεις μικροσκοπίας TEM, που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.26. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται επίσης και τα αποτελέσματα από τον υπολογισμό της συγκέντρωσης των προσμίξεων του υποστρώματος.

Δείγμα (1keV, 2×10 ¹⁶ Si⁺cm ⁻² , 950°C, №/1 5%O ₂	Συνολικό πάχος οξειδίου (nm)		Συγκέντρωση προσμίξεων υποστρώματος p-Si (cm ⁻³)
30min)	C-V	TEM	C-V
Αναφοράς (STR01)	7.5	7	1.2×10 ¹⁶
ST (ST7351)	14	15	1.5×10 ¹⁸
Axcelis (X732)	13.5	13.5	2×10 ¹⁶

Πίνακας 5.5 Σύγκριση του πάχους και της συγκέντρωσης προσμίξεων στο υπόστρωμα όπως προέκυψαν από πειράματα σε δείγματα που είχαν εμφυτευτεί σε διαφορετικά βιομηχανικά συστήματα.

Είναι φανερό ότι για το δείγμα που εμφυτεύτηκε στην εταιρία ST το συνολικό πάχος του οξειδίου είναι μεγαλύτερο από εκείνο του δείγματος που εμφυτεύτηκε στην εταιρία Axcelis. Αν λάβουμε υπόψη ότι τα αρχικά οξείδια ήταν δυνατό να διαφέρουν κατά 0.5nm τότε έχουμε αυξημένο πάχος για το δείγμα της ST κατά 1nm περίπου το οποίο δεν μπορεί παρά να αποδοθεί στην διόγκωση του οξειδίου μετά την εμφύτευση. Αυτό προκύπτει και από τις εικόνες TEM που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.26.

Όπως έχουμε δείξει σε προηγούμενο κεφάλαιο, η διόγκωση του οξειδίου μετά την εμφύτευση εξαρτάται αποκλειστικά σχεδόν από την δόση των εμφυτευμένων ιόντων Si. Επομένως, το συμπέρασμα το οποίο προκύπτει είναι ότι η δόση των ιόντων που εμφυτεύτηκαν στην περίπτωση των δειγμάτων της ST ήταν μεγαλύτερη από εκείνη στα δείγματα της Axcelis.



Σχήμα 5.26 Εικόνες ΤΕΜ με την τεχνική της μη ορθής εστίασης από το δείγμα που εμφυτεύτηκε στην εταιρία ST και στην εταιρία Axcelis. Το αυξημένο πάχος οξειδίου που βρέθηκε στη πρώτη περίπτωση οφείλεται πιθανόν στην εμφύτευση μεγαλύτερης δόσης ιόντων. Στο σχήμα 5.25γ φαίνεται ότι η διαφορά στο πάχος του οξειδίου έχει σαν αποτέλεσμα την ολίσθηση του παραθύρου μνήμης σε υψηλότερες τάσης πόλωσης, ενώ ο συνολικό παράθυρο μνήμης παραμένει σχεδόν το ίδιο. Ταυτόχρονα, το παχύτερο δείγμα της εταιρίας ST είχε αυξημένο ηλεκτρικό πεδίο κατάρρευσης σε σχέση με το λεπτότερο δείγμα της εταιρίας Axcelis. Αυτό προέκυψε από μετρήσεις των χαρακτηριστικών ρεύματος – τάσης. Στο σχήμα 5.27α παρουσιάζονται οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές *J-V* από τις οποίες δόθηκε επιπλέον η δυνατότητα υπολογισμού του φραγμού δυναμικού $Φ_{BM}$ (σχήμα 5.27β). Βρέθηκε ότι για τα ίδια ηλεκτρικά πεδία ο φραγμός δυναμικού είναι ο ίδιος και για τα δύο βιομηχανικά δείγματα. Για τον υπολογισμό του ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιήθηκε το πάχος του οξειδίου όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα ΤΕΜ. Σε υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία ο φραγμός δυναμικού μεγαλώνει (σχήμα 5.27β) για το δείγμα της εταιρίας ST εξαιτίας του μεγαλύτερου σε πάχος στρώματος οξειδίου έγχυσης όπως επαληθεύεται και από τις εικόνες ΤΕΜ του σχήματος 5.26.



Σχήμα 5.27 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές *J-V* για τα δείγματα των εταιριών ST και Axcelis συγκρινόμενα με το δείγμα αναφοράς (χωρίς εμφύτευση). (β) Τα αντίστοιχα διαγράμματα F-N από τα οποία υπολογίστηκαν οι φραγμοί δυναμικού Φ_{BM} για κάθε ένα δείγμα.

Τέλος, είναι φανερό από τις C-V χαρακτηριστικές του σχήματος 5.25 ότι η συγκέντρωση προσμίξεων (Βόριο) στα υποστρώματα (τύπου p) των βιομηχανικών δειγμάτων μετά από την εμφύτευση και την ανόπτηση, έχει μεταβληθεί δραματικά. Συγκεκριμένα, όπως προκύπτει και από τα αποτελέσματα του πίνακα 5.5 η αύξηση αυτή είναι μικρότερη στην περίπτωση των εμφυτεύσεων της εταιρίας Axcelis. Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων C-V επιβεβαιώθηκαν από αναλύσεις φασματοσκοπίας ToF-SIMS, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο σχήμα 5.28. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η αύξηση της συγκέντρωσης των προσμίξεων οφείλεται στην επιμόλυνση των δειγμάτων με άτομα Bopíou, το οποίο εισάγεται κατά την διάρκεια της εμφύτευσης. Τα ιόντα Si συγκρούονται καθώς κινούνται προς το δισκίο-στόχο κυρίως με τα μεταλλικά μέρη της βάσης στήριξης του δισκίου Si μέσα στον εμφυτευτή αλλά και με τα τοιχώματα του μεταλλικού σωλήνα που περιβάλλει την ιοντική δέσμη εμφύτευσης. Οι συγκρούσεις αυτές επιφέρουν την απελευθέρωση των ατόμων B τα οποία έχουν απορροφηθεί από τα μεταλλικά μέρη και εμφυτεύονται ταυτόχρονα με τα ιόντα Si.



Σχήμα 5.28 Φάσματα ToF-SIMS από τα οποία επιβεβαιώθηκε η υψηλή συγκέντρωση στο υπόστρωμα των δειγμάτων που εμφυτεύτηκαν στην εταιρίας ST συγκριτικά με εκείνα της εταιρίας Axcelis.

5.3.1.2 Η επίδραση στα φαινόμενα μνήμης του καθαρισμού των δισκίων Si ύστερα από την ιοντική εμφύτευση ιόντων Si

Στην διαδικασία της σύνθεσης νκ-Si με την τεχνική ULE-IBS, μετά το στάδιο της εμφύτευσης ακολουθεί η θερμική ανόπτηση του δείγματος στο κατάλληλο περιβάλλον. Μεταξύ των δύο διαδικασιών μεσολαβεί πάντοτε ένα στάδιο καθαρισμού του δείγματος, έτσι ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά στον φούρνο ανόπτησης (υψηλών θερμοκρασιών) ξένων σωματιδίων επικίνδυνων να προκαλέσουν πηγές μόλυνσης για όλο το σύστημα.

Η εταιρία ST εφάρμοζε τον καθαρισμό RCA [50] ο οποίος περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο, SC1, χρησιμοποιείται διάλυμα NH₄OH:H₂O₂:H₂O και στο δεύτερο, (SC2), διάλυμα HCl:H₂O₂:H₂O. Σε πειράματα τα οποία έγιναν στο IMHΛ, σε δείγματα κατεργασμένα με τις βέλτιστες συνθήκες (πίνακας 5.5), βρέθηκε ότι η

χρήση του καθαρισμού RCA προκαλεί την ελάττωση του πάχους του στρώματος του οξειδίου της πύλης ελέγχου t_{CO} , προκαλώντας έτσι την εύκολη διαρροή του φορτίου από τους νκ-Si στην πύλη, με αποτέλεσμα το παράθυρο μνήμης να ελαττώνεται σημαντικά. Μάλιστα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.29α, την σημαντικότερη επίδραση την έχει το διάλυμα SC1, το οποίο έχει την δυνατότητα αφαίρεσης τμήματος του SiO₂ ανάλογα με την συγκέντρωση του NH₄OH και την θερμοκρασία του διαλύματος.



Σχήμα 5.29 (a) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* για δείγματα καθαρισμένα σε διαλύματα: SPM (1:1 σε 130°C για 15min), SC1 (1:2:100 σε 70°C για 5min) και SC2 (1:1:50 σε 70°C για 5min) και SC2 (1:1:50, 70°C, 5min). (β) Η ολίσθηση της κανονικοποιημένης τάσης κατωφλίου για διαφορετικές τάσης πόλωσης και (γ) τα παράθυρα μνήμης των δειγμάτων του σχήματος (a). Στο ένθετο παρουσιάζονται οι εικόνες TEM στις οποίες φαίνεται η ελάττωση του πάχους του οξειδίου της πύλης ελέγχου στην περίπτωση καθαρισμού με διαλύματα SC1/SC2.

Αντίθετα, η χρήση διαλυμάτων SPM (Piranha, H₂O₂:H₂SO₄ σε αναλογία 1:1) ή SC2 έδειξε ότι δεν επηρεάζουν το συνολικό πάχος του οξειδίου. Αυτό αποδεικνύεται πάλι από τις μετρήσεις *C-V* του σχήματος 5.29α, όπου η μέγιστη χωρητικότητα και για τις δύο αυτές περιπτώσεις είναι ίση με την αντίστοιχη τιμή της χωρητικότητας για το δείγμα το οποίο δεν είχε υποστεί κανέναν καθαρισμό. Κατά συνέπεια, τα δείγματα αυτά δεν παρουσίασαν διαφορές στα φαινόμενα μνήμης, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.29β και γ [2].

Τα παραπάνω αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων επαληθεύτηκαν από αναλύσεις ΤΕΜ. Στο σχήμα 5.29γ παρουσιάζονται οι εικόνες μικροσκοπίας ΤΕΜ για το δείγμα που δεν είχε υποστεί καθαρισμό και εκείνο το οποίο καθαρίστηκε με την διαδικασία SC1/SC2 (RCA). Είναι φανερό ότι στη δεύτερη περίπτωση έχουμε αφαίρεση περίπου 1.5nm από το οξείδιο της πύλης ελέγχου [2].

Επομένως, ο καθαρισμός RCA και ιδιαίτερα η χρήση του διαλύματος SC1 θα πρέπει να αποφευχθεί κατά την κατασκευή των δειγμάτων σε βιομηχανικό περιβάλλον και να αντικατασταθεί από τον καθαρισμό με διάλυμα SPM ή SC2.

5.3.1.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας εκκίνησης της ανόπτησης στα φαινόμενα μνήμης

Οι συνθήκες λειτουργίας των διαφόρων συστημάτων στην βιομηχανία είναι προσαρμοσμένες ώστε αφενός να ικανοποιούν ορισμένα πρωτόκολλα και προδιαγραφές, αφετέρου να ικανοποιούν τις απαιτήσεις των εσωτερικών αναγκών και μεθόδων.

Στην εταιρία ST όπου θα γινόταν η μεταφορά τεχνογνωσίας για την τεχνική ULE-IBS, έπρεπε να διερευνηθεί η επίδραση που θα είχε η θερμοκρασία αναμονής (standby temperature) των φούρνων θερμικής ανόπτησης. Όλα τα πειράματα θερμικής ανόπτησης στο IMHA είχαν γίνει με τους φούρνους να βρίσκονται σε θερμοκρασία 400°C. Στην εταιρία ST η θερμοκρασία αυτή ήταν 600°C. Για να διερευνηθεί η επίδραση αυτής της διαφοράς, έγιναν πειράματα χρησιμοποιώντας δείγματα εμφυτευμένα με τις βέλτιστες συνθήκες (πίνακας 5.5) στην ST. Στα πειράματα αυτή ήταν 600°C και 600°C αντίστοιχα.

Στο σχήμα 5.30α παρουσιάζονται οι τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* των δειγμάτων που ανοπτήθηκαν σε περιβάλλον με θερμοκρασία εκκίνησης 600°C. Οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές για τα ίδια δείγματα που ανοπτήθηκαν στο ίδιο περιβάλλον με θερμοκρασία εκκίνησης 400°C παρουσιάστηκαν στο σχήμα 5.25α. Δεν παρατηρήθηκε διαφορά τόσο στο πάχος του συνολικού οξειδίου όσο και στην

269

συγκέντρωση προσμίξεων στο υπόστρωμα. Στο σχήμα 5.30β συγκρίνονται τα παράθυρα μνήμης όπως προέκυψαν από τα δείγματα που εμφυτεύτηκαν στις εταιρίες ST και Axcelis και ανοπτήθηκαν σε περιβάλλον με διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης. Είναι φανερό ότι τα δείγματα με υψηλότερη θερμοκρασία εκκίνησης, ανεξαρτήτως κατασκευαστή, εμφάνισαν φαινόμενα αποθήκευσης φορτίου σε μικρότερες τάσεις αλλά τελικά το συνολικό φορτίο το οποίο αποθηκεύτηκε στους vκ-Si στον κόρο ήταν το ίδιο για όλα τα δείγματα. Συνεπώς, η υψηλότερη θερμοκρασία εκκίνησης της ανόπτησης δεν επηρέασε την συγκέντρωση του αποθηκευμένου φορτίου στους vκ-Si και ως εκ τούτου τα παράθυρα μνήμης των καταστάσεων λειτουργίας (πλήρους εγγραφής και διαγραφής) παρέμειναν τα ίδια.



Σχήμα 5.30 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* υπό φωτισμό για δείγματα τα οποία είχαν εμφυτευτεί στην ST και στην Axcelis με τις βέλτιστες συνθήκες και στην συνέχεια ανοπτήθηκαν επίσης στις βέλτιστες συνθήκες με θερμοκρασία εκκίνησης 600°C. Οι χαρακτηριστικές αυτές θα πρέπει να συγκριθούν με αυτές του σχήματος 5.25α όπου η θερμοκρασία εκκίνησης της ανόπτησης ήταν 400°C. (β) Σύγκριση της ολίσθησης της τάσης επιπέδων ζωνών για τα δείγματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 5.25α και 5.30α.

5.3.2 Ολοκληρωμένες διατάξεις μνήμης νκ-Si σε βιομηχανικό περιβάλλον

Μετά τις απαραίτητες επεμβάσεις για την σύγκλιση των αποτελεσμάτων της ιοντικής εμφύτευσης μεταξύ Axcelis και ST αλλά και τις αναγκαίες τροποποιήσεις στις διαδικασίες καθαρισμού, έγινε η κατασκευή των διατάξεων μνήμης νκ-Si στο Central R&D της εταιρίας STMicroelecronics, Agrate, Italy. Η τεχνολογία που ακολουθήθηκε ήταν η R2 0.15μm (200mm Si wafers) που χρησιμοποιείται για την κατασκευή εμπορικά διαθέσιμων FLASH-EEPROM 3V/5V μεγέθους 16MB. Τα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνολογίας αυτής είναι η χρησιμοποίηση διπλών στρωμάτων πολυκρυσταλλικού πυριτίου στην πύλη των MOSFET, η εφαρμογή τριών επιπέδων μετάλλου, η χρήση της τεχνικής STI (shallow-trench-isolation) για την αμοιβαία απομόνωση των περιοχών λειτουργίας γειτονικών MOSFET, τεχνολογία SAS (self-aligned source), η τεχνική deep UV-phase shift για λιθογραφία και η εφαρμογή WSi₂ ως υλικό επιμετάλλωσης.

Στον πίνακα 5.6 παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα βήματα κατασκευής των βιομηχανικών πρωτοτύπων. Στις διαδικασίες σημειώνονται με λατινικούς αριθμούς τα σημεία στα οποία έγιναν τροποποιήσεις. Αυτές παρατίθενται αναλυτικά τώρα:

(Ι) Μετά την εναπόθεση του οξειδίου έγχυσης ΤΟ έγινε η εμφύτευση ιόντων Si στις βέλτιστες συνθήκες (1keV deceleration 5:1, 2×10^{16} Si⁺cm⁻²) και ακολούθησε η θερμική ανόπτηση για τον σχηματισμό των νκ-Si στις βέλτιστες συνθήκες (950°C, N₂ με 1.5% κατ΄όγκο O₂ για 30min). Ο καθαρισμός των δισκίων πριν την ανόπτηση έγινε με SC2:H₂O για 90s και HCl/H₂O₂/H₂O <1:1:50> στους 50°C για 300s σε δοχείο καθαρισμού με υπέρηχους (megasonic). Στην συνέχεια ακολούθησε η εναπόθεση πολυκρυσταλλικού πυριτίου της πύλης ελέγχου και της μεταλλικής επαφής WSi₂. Αυτές οι φαινομενικά απλές αλλαγές επέφεραν μια σειρά από τροποποιήσεις κυρίως στα στάδια εγχάραξης και στην οριοθέτηση του σχήματος των επαφών (contact definition).

(II) Υλοποιήθηκαν 54 επιπλέον δομές για τον έλεγχο των διατάξεων μνήμης. Από αυτές ξεχωρίζουμε τις διατάξεις CAST (Cell array stress test) μεγέθους 512Kb, όπου 512 χιλιάδες κύτταρα μνήμης νκ-Si είναι ενωμένα παράλληλα, τυπικά κύτταρα μνήμης και πυκνωτών MOS μεγάλης επιφάνειας. Πρέπει στο σημείο αυτό να τονισθεί ότι κατά την κατασκευή των κυττάρων μνήμης δεν πραγματοποιήθηκαν τα βήματα της εμφύτευσης στην περιοχή του καναλιού πλησίον του απαγωγού (Drain) για την δυνατότητα λειτουργίας των κυττάρων με μηχανισμούς θερμών φορέων από το κανάλι (CHE).

Στο σχήμα 5.31 που ακολουθεί παρουσιάζονται το σχηματικό ενός τυπικού κυττάρου μνήμης και φωτογραφίες από οπτικό μικροσκόπιο των διαφόρων διατάξεων μεμονωμένων κυττάρων και CAST. Οι διατάξεις που μελετήθηκαν βρίσκονταν ομαδοποιημένες σε κυψελίδες οι οποίες ονομάζονταν TEG (Test Element Group).

271

200mm Si wafers Module		Mask	Process	
d)	Shallow Trench Isolation (STI)		Active area mask Trench filling CMP Sacrificial oxidation	
FRONT-END Phase	Wells and Channel doping		p-well	
	Cell formation 2		EPM mask Tunnel oxidation (I) Polycide deposition Array gate mask (II)	
	Junction doping 2/3		SAS mask Periphery gate mask S/D reoxidation S/D implant	
BACK-END Phase	Pre-Metal Dielectric		BPSG deposition RTA reflow CMP	
	Contacts	2	Contact mask N+ contact implant mask Barrier deposition W depos. / Etch back	
	Metallizations	5	AI:Cu deposition Metal 1 mask IMD1 dielectric Via 1 mask Barrier deposition W depos. / Etch back AI:Cu deposition Metal 2/Via 2/Metal 3 Passivation	
	Passivation	1	Pad Mask Back lapping	
	TOTAL	15-16	280	

Πίνακας 5.6 Βασικά στάδια και διαδικασίες κατασκευής βιομηχανικών πρωτοτύπων μνήμης.

5.3.3 Χαρακτηριστικά λειτουργίας βιομηχανικών κυττάρων μνήμης νκ-MOSFET

Η μελέτη των χαρακτηριστικών των βιομηχανικών κυττάρων μνήμης έγινε σε δύο παρτίδες (φάσεις). Στην πρώτη παρτίδα (Batch Lot 1) κατασκευάσθηκαν βιομηχανικά κύτταρα μνήμης νκ-Si τα οποία στόχευαν στην προκαταρκτική μελέτη της επίδρασης της εισαγωγής της τεχνικής ULE-IBS στην διαδικασία κατασκευής ολοκληρωμένων διατάξεων μνήμης. Στην δεύτερη παρτίδα (Batch Lot 2) κατασκευάσθηκαν βιομηχανικά κύτταρα μνήμης νκ-Si με βελτιστοποιημένες τις διαδικασίες ULE-IBS στο βιομηχανικό περιβάλλον.



Σχήμα 5.31 (α) Σχηματικό επίπεδης όψης (layout) ενός τυπικού κυττάρου μνήμης, και φωτογραφίες σε μεγέθυνση (β) ενός κυττάρου μνήμης υπομικρονικών διαστάσεων, (γ) ενός κυττάρου μνήμης διαστάσεων 10μm×10μm και (δ) μιας διάταξης CAST 512K MOSFETs.

5.3.3.1 Φάση 1: Η διασπορά της τάσης κατωφλίου και η ομοιομορφία του παραθύρου μνήμης

Στην φάση αυτή για τις ανάγκες των μελετών χρησιμοποιήθηκαν πυκνωτές MOS και διατάξεις MOSFET. Τα δείγματα της φάσης αυτής διέθεταν ένα κοινό γνώρισμα: η εμφύτευση σε 1keV της δόσης 2×10¹⁶Si⁺cm⁻² έγινε σε τρία στάδια. Γεγονός, το οποίο εκ των προτέρων αναμένουμε να έχει προκαλέσει διαφοροποιήσεις σχετικά με τα χαρακτηριστικά των εργαστηριακών MOSFET vκ-Si.

Σε προηγούμενη παράγραφο (§5.3.1.1) κατά την φάση της προετοιμασίας ενσωμάτωσης της τεχνικής ULE-IBS, είχε εντοπιστεί η αυξημένη συγκέντρωση ατόμων Βορίου στο υπόστρωμα στην περίπτωση όπου οι εμφυτεύσεις Si έγιναν στην ST. Επομένως, ήταν ιδιαίτερα ενδιαφέρον να μελετηθεί η επίδραση της επιπρόσθετης συγκέντρωσης βορίου στο κανάλι των κυττάρων μνήμης νκ-Si MOSFET.

<u>Μελέτη διατάξεων νκ-Si πυκνωτών MOS.</u>

Η μελέτη έγινε αρχικά με την χρήση πυκνωτών MOS οι οποίοι είχαν κατασκευασθεί και είχαν εμβαδόν πύλης 0.0096cm², δηλαδή περίπου 100φορές μεγαλύτερο από αυτό που είχαν οι αντίστοιχοι πυκνωτές που κατασκευάσθηκαν στο IMHA (0.0001cm²). Το πολύ μεγάλο εμβαδόν των πυκνωτών MOS σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση προσμίζεων αποδεκτών στο υπόστρωμα, είχαν σαν αποτέλεσμα την ισχυρή εξάρτηση της μέγιστης χωρητικότητας (δηλ. σε κατάσταση συσσέρευσης) από την συχνότητα, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.32.



Σχήμα 5.32. Τυπικές χαρακτηριστικές της χωρητικότητας σε κατάσταση συσσώρευσης από την συχνότητα (τάση πόλωσης της πύλης -6V) για πυκνωτή που εμφυτεύτηκε στην ST και εν συνεχεία κατασκευάσθηκε στο ΙΜΗΛ και για πυκνωτή στο chip της ST.

Τόσο η συγκέντρωση προσμίξεων του ημιαγωγού όσο και η μεγάλη επιφάνεια της πύλης σε συνδυασμό με το πάχος του οξειδίου είναι σε θέση να προκαλέσουν

274

την έντονη εξάρτηση της παράλληλης χωρητικότητας σε κατάσταση συσσώρευσης από την συχνότητα της εναλλασσόμενης τάσης που εφαρμόζεται στην πύλη [51,52].

Για σύγκριση σχεδιάστηκε στο ίδιο διάγραμμα και η εξάρτηση της χωρητικότητας για το δείγμα της ST του σχήματος 5.30 το οποίο ανοπτήθηκε στο IMHA. Η εξάρτηση αυτή είναι σε πλήρη αντίθεση με εκείνη που παρατηρήθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφ.2) και η οποία οφειλόταν στην δυναμική φόρτιση των νκ-Si. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του σχήματος 5.32 παρατηρούμε ότι για τον πυκνωτή που βρίσκεται στο chip της ST (βιομηχανικό πρωτότυπο) η χωρητικότητα στην συσσώρευση παραμένει σταθερή στην περιοχή 500Hz έως 100kHz, ενώ στην περιοχή από 100kHz μέχρι 1MHz αυξάνει σταδιακά μέχρι ~40%. Συνεπώς, το πάχος του οξειδίου που υπολογίζεται σε συχνότητα 100kHz (περιοχή σταθερής χωρητικότητας) είναι 13.8nm ενώ σε συχνότητα 1MHz υπολογίζεται 9.7nm. Σε αντίθεση για τον πυκνωτή που εμφυτεύτηκε στην ST αλλά ανοπτήθηκε στο IMHA η χωρητικότητα του οξειδίου από 1kHz έως 1MHz παραμένει σχεδόν σταθερή δίνοντας πάχος οξειδίου από 14.04nm έως 14.16nm. Αυτό επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις χαρακτηριστικών *C-V* οι οποίες παρουσιάζονται στο σχήμα 5.33.



Σχήμα 5.33. Τυπικές χαρακτηριστικές χωρητικότητας-τάσης (C-V) (υπό και χωρίς φωτισμό) πυκνωτών που κατασκευάστηκαν εξ ολοκλήρου στην ST (ST-chip) και ακολουθώντας τις διαδικασίες στο ΙΜΗΛ (ST-IMHΛ), για δύο συχνότητες 1MHz και 100kHz.

Από την σύγκριση των χαρακτηριστικών *C-V* μεταξύ των πυκνωτών ST-chip και ST-IMHA (σχ.5.33), βρέθηκε ότι υπάρχει μια μικρή διαφορά στο πάχος ~0.4nm υπέρ του δείγματος ST-IMHA. Δύο είναι οι πιθανές αιτίες της διαφοράς αυτής. Πρώτον, η διακύμανση του πάχους του οξειδίου σε όλη την επιφάνεια του δισκίου και από μια παρτίδα παραγωγής στην άλλη (batch-to-batch). Δεύτερον, η διόγκωση του εμφτευμένου οξειδίου είναι διαφορετική (μεγαλύτερη) όταν εμφυτεύεται όλη η δόση εφ άπαξ στο λεπτό στρώμα του SiO₂ από ότι αν εμφυτευτεί η ίδια δόση σταδιακά. Ο λόγος είναι ότι μάλλον κατά την εμφύτευση σε στάδια, σε κάθε στάδιο εμφύτευσης έχουμε την επίδραση της διόγκωσης του προηγούμενου σταδίου που έχει σαν αποτέλεσμα η νέα δόση να εμφυτεύεται σε πιο παχύ και μερικά κατεστραμμένο οξείδιο¹⁰. Επομένως, δεν υπάρχει η ίδια χωρική κατανομή της συγκέντρωσης των εμφυτευμένων Si⁺ μέσα στο οξείδιο.

Αυτή είναι και η αιτία για την οποία αναμένεται οι νκ-Si που σχηματίζονται στο δείγμα ST-chip και στο ST-IMHA να έχουν διαφορετική συγκέντρωση (δηλ. μικρότερη στην περίπτωση του δείγματος ST-chip) αλλά και η ποιότητα των οξειδίων της πύλης ελέγχου να είναι επίσης διαφορετική (δηλ. χειρότερη στην περίπτωση του δείγματος ST-chip). Η υστέρηση που βρέθηκε στα δύο δείγματα (σχ.5.33) επιβεβαιώνει τις παραπάνω υποθέσεις.



Σχήμα 5.34. Τυπικές χαρακτηριστικές για την αποθήκευση φορτίου στους πυκνωτές των δειγμάτων ST-chip και ST-IMHA, ύστερα από την εφαρμογή διαδοχικών παλμών εγγραφής και διαγραφής, χρονικής διάρκειας 200ms ο καθένας.

Στο σχήμα 5.34 παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από πειράματα για την μελέτη των χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου σε πυκνωτές από τα δείγματα ST-chip και ST-IMHA με την χρήση παλμών τάσης διάρκειας 200ms. Και στα δύο δείγματα παρατηρήθηκε διαφορά ανάμεσα στο ύψος του παλμού τάσης στον οποίο επιτυγχάνεται η μέγιστη αποθήκευση ηλεκτρονίων και οπών. Το ύψος του (θετικού) παλμού στο οποίο επιτυγχάνεται μέγιστη αποθήκευση ηλεκτρονίων (εγγραφή μνήμης) υπό φωτισμό είναι το ίδιο και για τα

¹⁰ Υπενθυμίζεται ότι η διόγκωσης (swelling) του εμφυτευμένου οξειδίου βρέθηκε ότι εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από την δόση εμφύτευσης.

δύο δείγματα. Όμως οι συγκεντρώσεις των αποθηκευμένων φορτίων είναι πάρα πολύ διαφορετικές.

Έτσι το δείγμα ST-IMHΛ έχουμε τέσσερις φορές μεγαλύτερη μέγιστη συγκέντρωση αποθηκευμένων ηλεκτρονίων από ότι στο δείγμα ST-chip. Στο τελευταίο μάλιστα δείγμα παρατηρήθηκε το φαινόμενο κατά το οποίο όταν ο αρνητικός παλμός (διαγραφή μνήμης) υπερβεί τα -9V επιτυγχάνεται τόσο μεγάλη συγκέντρωση οπών που είναι αδύνατο να την αντισταθμίσει η συγκέντρωση ηλεκτρονίων που αποθηκεύεται κατά την εφαρμογή ενός θετικού παλμού. Με αποτέλεσμα ο θετικός παλμός ίδιου ύψους να μην είναι δυνατό να προκαλέσει θετική ολίσθηση της τάσης επιπέδων ζωνών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ποιότητα του οξειδίου της πύλης ελέγχου είναι κακή ή αυτό είναι αρκετά λεπτό ώστε για ύψη παλμών μεγαλύτερα από +9V να έχουμε διαρροή των ηλεκτρονίων στα κέντρα παγίδευσης στην πύλη. Τέλος, από την σύγκριση των χαρακτηριστικών υπό φωτισμό και στο σκοτάδι για το δείγμα ST-chip βρέθηκε ότι η ενίσχυση του στρώματος αναστροφής (αυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρονίων) όταν το δείγμα φωτίζεται προκαλεί την μέγιστη αποθήκευση φορτίου σε μικρότερες τάσεις από ότι στο σκοτάδι.

Η επιμόλυνση (cross-contamination) των υποστρωμάτων μελετήθηκε με την βοήθεια των πυκνωτών MOS. Για την μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο λόγος της ελάχιστης προς την μέγιστη χωρητικότητα (C_{min}/C_{ox}) κατά την μεταβολή της τάσης από -7V έως +7V. Ο λόγος αυτός μετρήθηκε κατά μήκος του δισκίου 200mm και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.35α. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των προσμίξεων τύπου αποδέκτη N_4 (cm⁻³) έγινε με την αριθμητική επίλυση της εμπειρικής σχέσης [5]

 $\log(N_A) = 30.38759 + 1.68278\log(F) - 0.03177[\log(F)]^2$ (5.21)

όπου $F=R \cdot C_{ox}/(1-R)$ με $R=C_{min}/C_{ox}$. Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.35β οι συγκεντρώσεις του υποστρώματος υπολογίστηκαν ότι κυμαίνονται στο διάστημα 1.4 – 1.9×10^{18} cm⁻³.


Σχήμα 5.35. (a) Η μεταβολή του λόγου C_{min}/C_{ox} για βιομηχανικές πρωτότυπες διατάξεις πυκνωτών MOS με νκ-Si κατά μήκος ενός δισκίου 200mm το οποίο κατασκευάσθηκε στην εταιρία ST. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ακριβής θέση των διατάξεων που μετρήθηκαν πάνω στο δισκίο. (β) Διαγράμματα στα οποία φαίνεται η σχέση ανάμεσα στον λόγο C_{min}/C_{ox} και στην συγκέντρωση των προσμίξεων του υποστρώματος, σε πυκνωτές MOS με διαφορετικά πάχη οξειδίου. Τα διαγράμματα προέκυψαν από την αριθμητική επίλυση της εμπειρικής σχέσης 5.21. Με σημεία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις στα δείγματα της εταιρίας ST.

<u>Μελέτη διατάζεων νκ-Si MOSFET.</u>

Για την μελέτη των χαρακτηριστικών των MOSFET με νκ-Si χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις με διαστάσεις πύλης πλάτος (W) × μήκος (L) 10μm ×10μm. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του υποστρώματος-καναλιού και η επίδρασή του στην τάση κατωφλίου V_{th} και στο παράθυρο μνήμης μελετήθηκαν διεξοδικά σε δύο γειτονικές στήλες κατά μήκος του δισκίου 200mm στο οποίο είχαν κατασκευαστεί οι διατάξεις, όπως ακριβώς έγινε και στις μετρήσεις του σχήματος 5.35α. Σε κάθε MOSFET μετρήθηκαν οι χαρακτηριστικές μεταφοράς $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$ για $V_{\rm DS}$ =0.1V όταν αυτό βρισκόταν (α) στην αρχική του κατάσταση (fresh), (β) σε κατάσταση εγγραφής στην οποία τέθηκε με την χρήση παλμού +9V διάρκειας 200ms και (γ) σε κατάσταση διαγραφής στην οποία τέθηκε με την χρήση παλμού -10V διάρκειας 200ms.

Τα αποτελέσματα από τα πειράματα όπου οι διατάξεις MOSFET vκ-Si βρίσκονταν στην αρχική τους κατάσταση, χωρίς να έχει προηγηθεί οποιαδήποτε ενέργεια αποθήκευσης φορτίου, παρουσιάζονται στα σχήματα 5.36. Στα σχήματα 5.36α και β παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταφοράς των διατάξεων των δύο γειτονικών στηλών κατά μήκος του δισκίου 200mm. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε όλες τις διατάξεις υπήρχε έντονη η παρουσία του «γόνατου» στην υποκατωφλιακή περιοχή εξαιτίας της δράσης του παρασιτικού τρανζίστορ. Για τον λόγο αυτό ο υπολογισμός της τάσης κατωφλίου έγινε σε τρεις διαφορετικές τιμές του ρεύματος $I_{\rm DS}$ =0.01nA, 1nA και 100nA (constant current method [5]) και αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.36γ.





Σχήμα 5.36. (α), (β) Χαρακτηριστικές μεταφοράς MOSFET νκ-Si (1keV/2×10¹⁶Si⁺cm⁻², 950°C, 30min N₂/O₂) σε αρχική κατάσταση (fresh) για δύο γειτονικές σειρές κατά μήκος του δισκίου 200mm της εταιρίας ST. (γ) Εξάρτηση της τάσης κατωφλίου V_{th} για $I_{\rm DS}$ =0.01nA, 1nA και 100nA, όπως προέκυψε από τις χαρακτηριστικές των σχημάτων (α) και (β).

Οι τιμές των τάσεων κατωφλίου είναι αρκετά υψηλές εξαιτίας της υψηλής συγκέντρωσης των προσμίξεων στο κανάλι. Από το σχήμα 5.6γ βρέθηκε ότι η τάση κατωφλίου ανεξαρτήτως τις τιμής του ρεύματος που χρησιμοποιήθηκε, έχει μικρή διαφορά μεταξύ δύο γειτονικών στηλών, ενώ μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά από την μια άκρη του δισκίου 200mm στην άλλη. Η διασπορά της τιμής της τάσης κατωφλίου οφείλεται στην αντίστοιχη διασπορά της συγκέντρωσης των προσμίξεων που βρέθηκε από την μελέτη των πυκνωτών MOS (σχ. 5.35). Η διαφορά της V_{th} ανάμεσα στο πρώτο και το τελευταίο MOSFET νκ-Si της κάθε στήλης είναι ~0.7V, ανεξαρτήτως της τιμής του ρεύματος I_{DS} .

Η διασπορά των χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου και του παραθύρου μνήμης, μελετήθηκε στα ίδια κύτταρα μνήμης νκ-Si που χρησιμοποιήθηκαν στο σχήμα 5.36, με την εφαρμογή παλμών +9V/-10V διάρκειας 200ms ο καθένας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.37. Για σύγκριση σχεδιάσθηκε και η

διασπορά της τάσης κατωφλίου για τις ίδιες τιμές I_{DS} . Η διασπορά υπολογίστηκε ως η διαφορά της V_{th} για κάθε MOSFET από το πρώτο. Το παράθυρο μνήμης ΔV_{th} υπολογίστηκε κατά τα γνωστά

$$\Delta V_{th} = |V_{th}(+9V/200\,\text{ms}) - V_{th}(-10V/200\,\text{ms})|$$
(5.22)

Βρέθηκε λοιπόν ότι παρόλο που η διασπορά της V_{th} είναι αρκετά σημαντική (~0.7V), το παράθυρο μνήμης ΔV_{th} δεν μεταβλήθηκε ανάλογα κατά μήκος του δισκίου 200mm. Η παρατήρηση αυτή είναι αρκετά σημαντική καθώς καταδεικνύει την ομοιομορφία της κατανομής των νκ-Si στο οξείδιο της πύλης των MOSFET. Επομένως, υπάρχει πολύ καλή ομοιομορφία του παραθύρου μνήμης των κυττάρων μνήμης MOSFET νκ-Si κατά μήκος του δισκίου 200mm [3].



Σχήμα 5.37. Συγκριτικά διαγράμματα του παραθύρου μνήμης και της διασποράς της τάσης κατωφλίου διατάξεων MOSFET νκ-Si κατά μήκος βιομηχανικού δισκίου 200mm. Μολονότι, βρέθηκε μεγάλη διασπορά της τάσης κατωφλίου το παράθυρο μνήμης παρέμεινε σχεδόν σταθερό.

Στην συνέχεια παράχθηκε από την εταιρία ST η επόμενη ομάδα δισκίων (παρτίδα-φάση, Batch Lot 2) 200mm, στα οποία έγινε προσπάθεια να ελαχιστοποιηθούν οι αποκλίσεις από τα αποτελέσματα των διατάξεων του ΙΜΗΛ και να περιοριστούν τα φαινόμενα επιμόλυνσης. Τέλος, στην νέα παρτίδα δισκίων η εμφύτευση ολοκληρώθηκε σε ένα στάδιο και όχι σε τρία όπως είχε γίνει στην πρώτη φάση.

5.3.3.2 Φάση 2: Χαρακτηριστικά λειτουργίας και βελτιώσεις

Η επιμόλυνση των νέων δισκίων με προσμίξεις ατόμων Βορίου μειώθηκε σχετικά με τα δείγματα της πρώτης φάσης. Στο συμπέρασμα αυτό καταλήξαμε μελετώντας τις χαρακτηριστικές *C-V* των νέων δισκίων. Στο σχήμα 5.38α παρουσιάζεται η σύγκριση τυπικών χαρακτηριστικών *C-V* πυκνωτών MOS vκ-Si από την φάση 1 και την φάση 2.

Όπως προκύπτει από την σύγκριση των χαρακτηριστικών, ο λόγος C_{min}/C_{ox} για τα δείγματα της πρώτης φάσης έχει την τιμή 0.6 ενώ για τα δείγματα της δεύτερης

φάσης έχει την τιμή 0.57. Σύμφωνα με τα διαγράμματα του σχήματος 5.35β καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ελάττωση της συγκέντρωσης των προσμίξεων είναι περίπου στο μισό, δηλ. 10¹⁸ cm⁻³.

Οι διατάξεις MOSFET νκ-Si της νέα σειράς δισκίων διέθεταν βελτιωμένα χαρακτηριστικά αποθήκευσης φορτίου σχετικά με τις διατάξεις της πρώτης φάσης. Στο σχήμα 5.38β παρουσιάζονται οι τυπικές χαρακτηριστικές αποθήκευσης φορτίου των διατάξεων MOSFET νκ-Si προερχόμενες από την πρώτη και την δεύτερη φάση. Οι χαρακτηριστικές αυτές ελήφθησαν με παλμούς διάρκειας 200ms οι οποίοι εφαρμόζονταν ενώ η διάταξη βρισκόταν στην κατάσταση μέγιστης αποθήκευσης φορτίου (ηλεκτρονίων ή οπών). Έτσι για την μελέτη της επίδρασης των αρνητικών (θετικών) παλμών τάσης που επιτρέπουν την αποθήκευση οπών (ηλεκτρονίων), η εξεταζόμενη διάταξη MOSFET νκ-Si πριν την εφαρμογή του αρνητικού παλμού είχε τεθεί σε κατάσταση μέγιστης αποθήκευση ηλεκτρονίων (οπών) με την εφαρμογή παλμού τάσης +9V(-10V)/200ms. Όπως είχε γίνει για όλες τις διατάξεις που μελετήθηκαν μέχρι τώρα, η ολίσθηση της τάσης κανοικοποιήθηκε ως προς την ελάχιστη τιμή της. Οι τιμές που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.38β έχουν κανοικοποιηθεί ώστε να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους ανεξάρτητα από τις απόλυτες τιμές τους.



Σχήμα 5.38 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* πυκνωτών MOS νκ-Si που ανήκουν σε δισκία της πρώτης και της δεύτερης φάσης, αντίστοιχα. (β) Διαγράμματα ολίσθησης της τάσης κατωφλίου MOSFET νκ-Si ύστερα από παλμική λειτουργία στις καταστάσεις εγγραφής/διαγραφής προερχόμενα από τα δείγματα ST-chip Lot1 και Lot2 και των δειγμάτων ST-IMHA.

Είναι φανερό ότι στα δείγματα της δεύτερης φάσης η αποθήκευση τόσο των ηλεκτρονίων όσο και των οπών παρατηρείται σε πολύ μικρότερες τάσεις. Επιπλέον οι συγκεντρώσεις των αποθηκευμένων φορτίων είναι αισθητά μεγαλύτερες. Η βελτίωση αυτή οφείλεται στο λεπτότερο στρώμα του οξειδίου έγχυσης που διαθέτουν οι διατάξεις που κατασκευάσθηκαν στην δεύτερη φάση εξαιτίας της εμφύτευσης σε ένα βήμα αντί σε τρία. Μολονότι υπάρχει σαφής αύξηση του παραθύρου μνήμης από την πρώτη φάση στην δεύτερη, δεν επετεύχθη η πλήρης σύγκλιση με το παράθυρο μνήμης των δειγμάτων ST-IMHA. Η αιτία βρίσκεται στην ποιότητα του οξειδίου πύλης, γεγονός το οποίο υποδεικνύει την διαφοροποίηση του μηχανισμού της ανόπτησης σε περιβάλλον N₂/(1.5%)O₂ από το εργαστήριο στην βιομηχανία. Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να τονίσουμε ότι η έρευνα πλέον σε αυτό το επίπεδο ξεφεύγει από τα όρια της ανάπτυξης νέων πρωτοποριακών ερευνητικών προϊόντων ή της απλής μεταφοράς τεχνογνωσίας και εφάπτεται της αμιγώς βιομηχανικής έρευνας. Επομένως, η επιπλέον διερεύνηση του θέματος των «λεπτών ρυθμίσεων» της ανόπτησης είναι πέρα από τα όρια και τα ενδιαφέροντα της παρούσας διατριβής.

Αντίθετα, με τις βιομηχανικές διατάξεις που αναπτύχθηκαν δόθηκε η δυνατότητα μελέτης νέων φαινομένων σε υπομικρονικές διατάξεις καθώς επίσης και της επίδρασης της υιοθέτησης της αρχιτεκτονικής των συμβατικών MOSFET για την κατασκευή MOSFET vκ-Si.

5.3.3.3 Παρασιτικά φαινόμενα μνήμης και η αρχιτεκτονική των διατάξεων MOSFET vκ-Si

Γενικά χαρακτηριστικά των βιομηχανικών κυττάρων μνήμης MOSFET νκ-Si

Με τις διατάξεις των δισκίων της δεύτερης φάσης έγινε δυνατή η μελέτη της λειτουργίας των MOSFET νκ-Si με διαφορετικές διαστάσεις πύλης. Στο σχήμα 5.39 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταφοράς $I_{\rm DS}$ - $V_{\rm GS}$, για μικρές τιμές της τάσης $V_{\rm DS}$ =0.05V, τριών MOSFET σε κατάσταση εγγραφής με διαφορετικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά πύλης (πλάτος/μήκος, W/L): (α)10μm/10μm, (β)0.9μm/0.6μm και (γ)0.16μm/0.3μm. Τα MOSFET αυτά στο εξής θα αναφέρονται χάριν συντομίας ως (α)M10, (β)M06 και (γ)M03, αντίστοιχα. Είναι εμφανής η παρουσία του «γονάτου» στην υποκατωφλιακή περιοχή των χαρακτηριστικών των M10 και M06. Αντίθετα, στο M03 δεν ήταν δυνατό να διακριθεί η ύπαρξη γονάτου σε καμιά περιοχή λειτουργίας του. Το χαρακτηριστικό αυτό στις καμπύλες μεταφοράς οφείλεται στην ύπαρξη παρασιτικού τρανζίστορ, τα αίτια που προκαλούν την δράση του έχουν αναλυθεί με λεπτομέρεια σε προηγούμενη παράγραφο (§5.2.3).



Σχήμα 5.39 (α) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των κυττάρων MOSFET νκ-Si σε κατάσταση εγγραφής. Στο ένθετο παρουσιάζονται σε γραμμικούς άξονες οι ίδιες χαρακτηριστικές τονίζοντας τις γραμμικές περιοχές που εμφανίζονται και τα σημεία τομής τους Α, Β και C. (β) Διαγράμματα εφαρμογής της μεθόδου TC για τον προσδιορισμό των τάσεων κατωφλίου των τρανζίστορ FETi και FETp.

Αξίζει μόνο να θυμίσουμε εδώ ότι το παρασιτικό τρανζίστορ (FETp) έχει το ίδιο μήκος πύλης με το ενδογενές (FETi) αλλά διαφορετικό πλάτος. Κατά το στάδιο της ανόπτησης σε υψηλή θερμοκρασία προκαλείται ελάττωση της συγκέντρωσης των προσμίξεων στις περιοχές πλησίον τον δομών απομόνωσης STI (σχήμα 5.10) ως προς την τιμή στο κέντρο του καναλιού, μειώνοντας, έτσι την τιμή της τάσης κατωφλίου V_{thP} του FETp σχετικά με την αντίστοιχη τιμή V_{thI} του FETi. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά αυτή, τόσο πιο εύκολη γίνεται η εμφάνιση της δράσης του FETp [53]. Στα βιομηχανικά δείγματα του σχήματος 5.39α, η διαφορά αυτή αμβλύνεται εξαιτίας της επιμόλυνσης με άτομα Βορίου. Με μια προσεκτική παρατήρηση των χαρακτηριστικών μεταφοράς του σχήματος 5.39α, διακρίνονται δύο γραμμικές περιοχές στην τρίοδο περιοχή της λειτουργίας των FET M10, M09 και M03. Αυτές έχουν σχεδιαστεί στο ένθετο του σχήματος 5.39α στο οποίο παρουσιάζονται και τα σημεία τομής των γραμμικών τμημάτων Α, Β και C, αντίστοιχα. Η κλίση της δεύτερης γραμμικής περιοχής του MOSFET M10, η οποία εμφανίζεται για μικρές τάσεις V_{GS} , είναι πάρα πολύ μικρή σχετικά με την δεύτερη, η οποία εμφανίζεται για υψηλές τάσεις V_{GS} . Τόσο ώστε σε γραμμικούς άξονες ταυτίζεται με τον οριζόντιο άξονα. Από την βασική θεωρία της λειτουργίας του MOSFET είναι γνωστό ότι οι δύο αυτές γραμμικές περιοχές θα πρέπει να υποδηλώνουν την ύπαρξη δύο διαφορετικών τάσεων κατωφλίου [15]: μία η οποία αντιστοιχεί στην δράση του FETp, την V_{thP} , και μια που αντιστοιχεί στην δράση FETi, την V_{thI} .

Προκειμένου να γίνει εφικτός ο διαχωρισμός ανάμεσα στις τάσεις V_{thP} και V_{thI} εφαρμόστηκε η μέθοδος της «αλλαγής της διαγωγιμότητας» (transconductance change, TC) ή «δεύτερης παραγώγου» (second derivative, SD) της $I_{DS}=f(V_{GS}, V_{DS}=0.05\text{V})$ [54,55]. Στην μέθοδο αυτή, παρατηρείται η ύπαρξη μεγίστου στην γραφική παράσταση της $\partial^2 I_{DS} / \partial V_{GS}^2 = \partial g_m / \partial V_{GS} = f(V_{GS})$ όταν $V_{GS}=V_{th}$. Ουσιαστικά, στην παραγώγιση της διαγωγιμότητας εμφανίζεται μέγιστο κάθε φορά όπου έχουμε τον σχηματισμό στρώματος αναστροφής. Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.39β από την εφαρμογή της μεθόδου TC προκύπτουν δύο κορυφές εκ των οποίων οι κορυφές υψηλών τάσεων συμπίπτουν με τις τετμημένες των σημείων A, B και C. Επομένως, οι τετμημένες των μεγίστων που βρέθηκαν με την TC μέθοδο αντιστοιχούν στις τιμές V_{thI} ενώ οι αντίστοιχες τιμές των μεγίστων για μικρές τιμές της V_{GS} αντιστοιχούν στις V_{thP} .

Στην διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κατασκευή των βιομηχανικών κυττάρων μνήμης νκ-Si (πίνακας 5.6), η εμφύτευση των ιόντων Si⁺ έγινε τόσο στις περιοχές του οξειδίου πύλης όσο και στις περιοχές απομόνωσης STI. Είναι επομένως αναμενόμενο ότι στα όρια του καναλιού με τις περιοχές οξειδίου STI, θα σχηματιστούν συσσωματώματα εμφυτευμένων ατόμων Si και ίσως ακόμη και νκ-Si (σχήμα 5.40). Συνεπώς, κατά την δράση του FETp είναι δυνατό να υπάρξει παγίδευση ηλεκτρονίων και οπών στις περιοχές αυτές, οι οποίες είναι χωρικά απομακρυσμένες από την περιοχή δράσης του FET_I, δηλ. την κεντρική περιοχή του καναλιού (σχήματα 5.10α,5.40).



Σχήμα 5.40 Εικόνα ΤΕΜ [56] κατά μήκος της διεύθυνσης W (πλάτος πύλης), ενός τυπικού κυττάρου μνήμης της εταιρίας ST, όμοιας τεχνολογίας με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για τις διατάξεις vκ-Si.

Το γεγονός αυτό θα επιτρέψει στα κέντρα εντός του οξειδίου της περιοχής του FET_P να φορτίζονται σχεδόν ανεξάρτητα από την φόρτιση των νκ-Si του διηλεκτρικού πύλης ακριβώς πάνω από την κεντρική περιοχή του MOSFET. Κατά συνέπεια, το παρασιτικό τρανζίστορ FETp θα εμφανίζει τα δικά του ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αποθήκευσης φορτίου τα οποία προφανώς θα διαφέρουν από εκείνα του ενδογενούς τρανζίστορ FETi.

Πράγματι, αυτό προκύπτει αμέσως από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.41. Συγκεκριμένα, στα σχήματα 5.41α,β και γ παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταφοράς των κυττάρων μνήμης νκ-Si M10, Μ09 και Μ03 σε τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις εγγραφής, που προέκυψαν εφαρμόζοντας τους ίδιους παλμούς τάσης προγραμματισμού. Είναι χαρακτηριστικό ότι ενώ στις διατάξεις M10 και M09 είναι εμφανής η ύπαρξη του «γονάτου» στην υποκατωφλιακή περιοχή τάσεων εξαιτίας της δράσης του FETp στις χαρακτηριστικές της διάταξης M03 δεν παρατηρείται αντίστοιχη συμπεριφορά. Από τα αποτελέσματα όμως της εφαρμογής της μεθόδου ΤC στις χαρακτηριστικές των διατάξεων Μ10, Μ09 και Μ03, που παρουσιάζονται στα ένθετα των σχημάτων 5.41α,β και γ, είναι φανερή η ύπαρξη και δράση του FETp. Η ολίσθηση των τάσεων κατωφλίου V_{thP} και V_{thI} για τις καταστάσεις προγραμματισμού «1» έως «4» παρουσιάζεται στον σχήμα 5.41, στο οποίο η διαφορά των φαινομένων μνήμης ανάμεσα στο FETi και στο FETp είναι σαφής: η V_{thP} εμφανίζει μια συνεχή αύξηση για διαφορετικές καταστάσεις προγραμματισμού, όταν η V_{thI} για τις ίδιες καταστάσεις φαίνεται ότι έχει σχεδόν διπλάσια τιμή και δείχνει τάση για κόρο. Από τα διαγράμματα του σχήματος 5.41 έγινε φανερό ότι τόσο ο ρυθμός όσο και η τάση που εμφανίζουν οι χαρακτηριστικές του FETp είναι εντελώς διαφορετικές από εκείνες του FETi. Επομένως, η αργική υπόθεση ότι το παρασιτικό τρανζίστορ εμφανίζει διαφορετικά χαρακτηριστικά μνήμης από το ενδογενές επαληθεύτηκε πειραματικά. Η αποθήκευση φορτίου στην περιοχή του FETp συνιστά ένα παρασιτικό φαινόμενο μνήμης [57]. Το γεγονός ότι η δράση του παρασιτικού τρανζίστορ δεν γίνεται εμφανής στην υποκατωφλική περιοχή λειτουργίας του MOSFET vκ-Si M03 οφείλεται στο γεγονός ότι το FETp «ελέγχει» την λειτουργία του τρανζίστορ, δηλ. τα ρεύματα οδήγησης των FETp και FETi είναι συγκρίσιμα. Η πλέον πιθανή αιτία για αυτή την κατάσταση είναι το γεγονός ότι όσο το μήκος πύλης L του MOSFET μικραίνει, το μήκος καναλιού του FETi γίνεται συγκρίσιμο με εκείνο του FETp. Λαμβάνοντας, υπόψη ότι έχουν κοινό πλάτος W και ότι το $V_{thP} < V_{thI}$ συμπεραίνουμε ότι το FETp βρίσκεται ήδη σε κατάσταση λειτουργίας (on) ενώ το FETi βρίσκεται στην υποκατωφλική περιοχή λειτουργίας (off).



Σχήμα 5.41 (α)-(γ) Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς για τέσσερις διαφορετικές καταστάσεις προγραμματισμού στις οποίες τέθηκαν τα MOSFET νκ-Si M10, M9 και M06 ύστερα από την εφαρμογή των ίδιων παλμών τάσης. Στα ένθετα παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα της μεθόδου TC που αποκαλύπτουν την ύπαρξη του παρασιτικού τρανζίστορ. (δ) Η εξάρτηση της V_{th} για το FETi και FETp των M10, M09 και M03 ανάλογα με την κατάσταση εγγραφής. Στο ένθετο παρουσιάζεται η ολίσθηση των τάσεων V_{thI} και V_{thP} ως προς την κατάσταση «1».

Δράση του παρασιτικού τρανζίστορ σε κύτταρα μνήμης MOSFET νκ-Si 10μm/10μm

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αναλυτική και σε βάθος μελέτη της δράσης του FETp στα MOSFET νκ-Si με διαφορετικές διαστάσεις πύλης. Τα γενικά χαρακτηριστικά των φαινομένων παρασιτικής μνήμης γίνονται περισσότερο κατανοητά, λόγω της εμφάνισης του «γόνατου» στις υποκατωφλικές χαρακτηριστικές μεταφοράς, σε MOSFET νκ-Si με μήκος πύλης μεγαλύτερο από ~0.5μm.

Στα σχήματα 5.42α και β παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταφοράς MOSFET vκ-Si 10µm/10µm ύστερα από την εφαρμογή παλμών εγγραφής και διαγραφής διάρκειας 200ms. Πριν την εφαρμογή των παλμών διαγραφής και εγγρα-

φής το FETi είχε τοποθετηθεί σε κατάσταση πλήρους εγγραφής (FP, full programming) ή διαγραφής (FE, full erasing), αντίστοιχα.

Έπειτα από συστηματικές μετρήσεις σε μεγάλο αριθμό MOSFET νκ-Si βρέθηκε ότι οι καταστάσεις FP και FE επέρχονται αν εφαρμοστούν παλμοί τάσης +8V/200ms και -10V/200ms, αντίστοιχα. Από τις χαρακτηριστικές των σχημάτων 5.42α και β βρέθηκαν οι παρακάτω ιδιότητες:

Α. Οι χαρακτηριστικές εγγραφής που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.42α, δείχνουν ότι στην κατάσταση FE το παρασιτικό τρανζίστορ δεν είναι ενεργό και ότι η δράση του αρχίζει για παλμούς μεγαλύτερους από +5V. Αυτό προκύπτει τόσο από την έλλειψη του γονάτου στις αντίστοιχες καμπύλες μεταφοράς όσο και από τα αποτελέσματα της μεθόδου TC του σχήματος 5.42γ.

Β. Η ολίσθηση των τάσεων V_{thI} και V_{thP} ύστερα από την εφαρμογή του ίδιου παλμού εγγραφής (PP) βρέθηκε ότι ήταν σαφώς μεγαλύτερη για το FETi σχετικά με το FETp. Δηλαδή $\Delta V_{thI} > \Delta V_{thP}$. Τέλος, βρέθηκε (σχήμα 5.42γ) να ισχύει ότι $d\Delta V_{thI}/dV_{PP} > d\Delta V_{thP}/dV_{PP}$ γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι η φόρτιση των νκ-Si που βρίσκονται πάνω από την κεντρική περιοχή του καναλιού (FETi) είναι περισσότερο αποτελεσματική από ότι όλων εκείνων που βρίσκονται στην περιοχή του παρασιτικού τρανζίστορ (FETp).

Γ. Η εξάρτηση των τάσεων κατωφλίου V_{thI} και V_{thP} από την τάση προγραμματισμού όπως αυτή υπολογίστηκε με εφαρμογή της μεθόδου TC βρέθηκε να είναι σε πλήρη συμφωνία με την εξάρτηση που προκύπτει εφαρμόζοντας την μέθοδο σταθερού ρεύματος (CC μέθοδος) για τις τιμές 0.6μA και 4nA. Το αποτέλεσμα αυτό αποδεικνύει ότι το τμήμα της υποκατωφλικής περιοχής της χαρακτηριστικής μεταφοράς I_{DS} - V_{GS} καθορίζεται από την ρεύμα του παρασιτικού τρανζίστορ και ότι η αντίστοιχη ολίσθηση που εμφανίζει με την εφαρμογή παλμών προγραμματισμού οφείλεται στα παρασιτικά φαινόμενα μνήμης [57].

Δ. Τέλος, παρακολουθώντας την αλληλουχία των χαρακτηριστικών μεταφοράς ύστερα από διαφορετικούς παλμούς προγραμματισμού (σχ. 5.42α) βρέθηκε ότι μετά από την εφαρμογή του παλμού +8V, το τμήμα της χαρακτηριστικής που βρίσκεται υψηλότερα από 0.1μA (δηλ. εκεί όπου το ρεύμα καθορίζεται από την δράση του FETi) ολισθαίνει προς μικρότερες τιμές τάσης εξαιτίας της ελάττωσης της τάσης κατωφλίου του V_{thl} .



Σχήμα 5.42 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των MOSFET vκ-Si 10μm/10μm (α) σε κατάσταση προγραμματισμού, με την χρήση ενός παλμού θετικής τάσης διάρκειας 200ms από την κατάσταση πλήρους διαγραφής (FE₁, -10V/200ms) και (β) σε κατάσταση διαγραφής, με την χρήση ενός παλμού αρνητικής τάσης διάρκειας 200ms από την κατάσταση πλήρους εγγραφής (FP₁, +8V/200ms). (γ) Τυπικά διαγράμματα $\partial g_m / \partial V_{GS}$ vs V_{GS} όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές του σχήματος α. (δ) Τυπικές χαρακτηριστικές ολίσθησης της τάσης κατωφλίου MOSFET vκ-Si 10μm/10μm που έχουν εξαχθεί για διαφορετικές τιμές του ρεύματος I_{DS} (CC μέθοδος) με την εφαρμογή παλμών (200ms) εγγραφής από την κατάσταση πλήρους διαγραφής. Στο ίδιο διάγραμμα για σύγκριση παρουσιάζονται και οι τιμές V_{thI} και V_{thP} όπως προέκυψαν από τις χαρακτηριστικές του σχήματος γ (TC μέθοδος).

Η ελάττωση αυτή οφείλεται στην απώλεια των παγιδευμένων φορτίων και την διαρροή τους προς την πύλη. Αντίθετα με την συμπεριφορά αυτή, το τμήμα της χαρακτηριστικής που καθορίζεται από το παρασιτικό τρανζίστορ εξακολουθεί να ολισθαίνει προς τα δεξιά ακόμη και για τάσεις μεγαλύτερες από +8V, λόγο της συνεχιζόμενης αύξησης της τάσης κατωφλίου του V_{thP} . Η συμπεριφορά αυτή δηλώνει ότι τα κέντρα παγίδευσης που βρίσκονται στην περιοχή του FETp εξακολουθούν να φορτίζονται παρόλο που την ίδια στιγμή το παγιδευμένο φορτίο των νκ-Si της περιοχής του FETi διαρρέει προς την πύλη (αποφόρτιση). Αποδεικνύεται δηλαδή ότι τα φαινόμενα μνήμης του FETi είναι ανεξάρτητα από τα αντίστοιχα του FETp. Η συμπεριφορά αυτή του προγραμματισμού του παρασιτικού τρανζίστορ περιγράφεται για ευκολότερη κατανόηση στο σχήμα 5.43.

Ε. Η συμπεριφορά που περιγράφηκε μόλις τώρα (εδάφιο Δ), εμφανίζεται και στην περίπτωση της λειτουργίας της μνήμης με παλμούς διαγραφής. Παρατηρήθηκε (σχ. 5.42β) δηλαδή ότι μετά από την εφαρμογή παλμών διαγραφής τάσης μεγαλύτερης από -7V, έχουμε εξαφάνιση του γονάτου στην υποκατωφλιακή περιοχή των χαρακτηριστικών μεταφοράς. Η εξαφάνιση του γονάτου οφείλεται στο γεγονός ότι η απώλεια των παγιδευμένων ηλεκτρονίων και η παγίδευση οπών στους νκ-Si που βρίσκονται ακριβώς πάνω από το κανάλι είναι πολύ πιο αποτελεσματική από εκείνη του παρασιτικού τρανζίστορ. Με αποτέλεσμα η χαρακτηριστική μεταφοράς για παλμούς διαγραφής μεγαλύτερους από -7V να καθορίζεται από την λειτουργία του FETi. Η επανεμφάνιση του γονάτου παρατηρήθηκε όταν ο παλμός διαγραφής έγινε μεγαλύτερος από -10V (κατάσταση πλήρους διαγραφής), όπως χαρακτηριστικά παρουσιάζεται στο σχήμα 5.42β. Αυτό συμβαίνει διότι στο FETi δεν είναι δυνατό να αποθηκευτούν περισσότερες οπές, ενώ αντίθετα στα κέντρα της περιοχής του FETp μπορούν, προκαλώντας έτσι την επιπλέον ολίσθηση της τάσης κατωφλίου της υποκατωφλικής περιοχής σε ακόμη μικρότερες τάσεις.

Προκειμένου να επαληθευτεί το σενάριο για την λειτουργία του FETp σε κατάσταση προγραμματισμού, πραγματοποιήθηκε το ακόλουθο πείραμα. Σε ένα MOSFET νκ-Si εφαρμόστηκε θετικός παλμός τάσης +11V για 200ms (HPi, highprogramming state of FETi). Αν οι μέχρι τώρα υποθέσεις μας για την συνεχιζόμενη φόρτιση των κέντρων παγίδευσης της περιοχής FETp σε μεγαλύτερες τάσεις από +8V και την ταυτόχρονη αποφόρτιση των νκ-Si ακριβώς πάνω από την κεντρική περιοχή του τρανζίστορ ισχύουν, τότε, όπως περιγράφηκε και στο σχήμα 5.43, πρέπει στη υποκατωφλική χαρακτηριστική μεταφοράς του τρανζίστορ να μην εμφανίζεται το χαρακτηριστικό «γόνατο» διότι η V_{thP} θα έχει ολισθήσει σε πολύ θετικές τιμές και επομένως η χαρακτηριστική θα καθορίζεται από την δράση του FETi.



Σχήμα 5.43 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των καταστάσεων πλήρους εγγραφής (FP, +8V/200ms) και διαγραφής (FE, -10V/200ms) ενός κυττάρου μνήμης MOSFET νκ-Si. Επίσης παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες για παλμούς προγραμματισμού +10V και +12V προκειμένου να τονισθεί η συμπεριφορά προγραμματισμού του FETp σε αντιδιαστολή με εκείνη του FETi.

Στο σχήμα 5.44 παραθέτουμε τα αποτελέσματα της παλμικής λειτουργίας διαγραφής (α) από την κατάσταση πλήρους προγραμματισμού του FETi (FPi, +8V/200ms) και (β) από την ισχυρή κατάσταση προγραμματισμού του FETi (HPi, +11V/200ms).

Η ερμηνεία των χαρακτηριστικών του σχήματος 5.44α είναι η ίδια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω (εδάφιο Δ). Για την περίπτωση όπου η λειτουργία διαγραφής είχε κατάσταση εκκίνησης την HP, δεν εμφανίστηκε ποτέ «γόνατο» στην υποκατωφλική χαρακτηριστική μεταφοράς γεγονός που σημαίνει ότι ποτέ το FETp δεν απέκτησε τάση κατωφλίου μικρότερη από εκείνη του FETi. Αυτό συμβαίνει λόγω της μειωμένης αποτελεσματικότητας των παλμών διαγραφής στην αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων των κέντρων της περιοχής του FETp. Η μειωμένη αποτελεσματικότητα οφείλεται, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, στο γεγονός ότι η φόρτιση/αποφόρτιση των κέντρων παγίδευσης της περιοχής του FETp γίνεται με έγχυση φορέων από το κανάλι του FETp διαμέσου ενός παχύτερου στρώματος οξειδίου.

Η περίπτωση στην οποία το «γόνατο» της υποκατωφλικής χαρακτηριστικής μεταφοράς να οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών στο διηλεκτρικό της πύλης, όπως έχει δειχθεί σε περιπτώσεις καταπόνησης διατάξεων MOSFET [58,59], επίσης διερευνήθηκε. Συγκεκριμένα διεξήχθη το ακόλουθο πείραμα. Ένα κύτταρο μνήμης MOSFET νκ-Si καταπονήθηκε με την εφαρμογή διαδοχικών παλμών εγγραφής/διαγραφής +11/-10V διάρκειας 200ms ο καθένας. Συνολικά εφαρμόστηκαν 10⁴ κύκλοι εγγραφής/διαγραφής.



Σχήμα 5.44 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς ενός κυττάρου μνήμης MOSFET νκ-Si ύστερα από την εφαρμογή αρνητικών παλμών διαγραφής (200ms) όταν πριν από την εφαρμογή κάθε παλμού το κύτταρο μνήμης έχει τοποθετηθεί στην κατάσταση (α) πλήρους προγραμματισμού FP₁ (+8V/200ms) και (β) υψηλού προγραμματισμού HP₁ (+11V/200ms).

Στο σχήμα 5.45 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές μεταφοράς για κατάσταση εγγραφής (+11V/200ms) και διαγραφής (-10V/200ms) που καταγράφηκαν ύστερα από την καταπόνηση με συγκεκριμένο αριθμό παλμών. Μολονότι, οι συνθήκες καταπόνησης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αρκετές ώστε να προκαλέσουν σημαντική καταστροφή στην διάταξη, κάτι το οποίο επαληθεύεται από την σημαντική μείωση του παραθύρου μνήμης ύστερα από 10⁴ κύκλους εγγραφής/διαγραφής, δεν διαπιστώθηκε η εμφάνιση παραμόρφωσης στην υποκατωφλική περιοχή των χαρακτηριστικών μεταφοράς.



Σχήμα 5.45 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς ενός κυττάρου μνήμης MOSFET νκ-Si ύστερα από καταπόνηση με 10⁴ παλμούς τάσης +11/-10V διάρκειας 200ms ο καθένας. Ενώ είναι εμφανής η ελάττωση του παραθύρου μνήμης λόγω της δημιουργίας ατελειών στο οξείδιο πύλης, δεν εμφανίσθηκε ποτέ παραμόρφωση των χαρακτηριστικών.

Επομένως, η εμφάνιση του «γονάτου» στις χαρακτηριστικές μεταφοράς των κυττάρων μνήμης MOSFET νκ-Si δεν οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών στο οξείδιο ή γενικότερα στην ενεργό περιοχή λειτουργίας της διάταξης.

Η σύγκριση των χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου και των παραθύρων μνήμης ανάμεσα σε πυκνωτές MOS vκ-Si και τα κύτταρα μνήμης MOSFET vκ-Si (όλα κατασκευασμένα στο ίδιο chip) απέδειξε ότι η δράση του παρασιτικού τρανζίστορ ευθύνεται για τα φαινόμενα μνήμης στην υποκατωφλική περιοχή λειτουργίας των κυττάρων μνήμης.

Πράγματι, στο σχήμα 5.46 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές αποθήκευσης φορτίου σε MOS vκ-Si ύστερα από την εφαρμογή παλμών εγγραφής (PP) και διαγραφής (EP). Το εμβαδόν της πύλης των πυκνωτών ήταν 0.0096cm² και προκειμένου να περιορίσουμε την επίδραση των παραμέτρων οι οποίες μεταβάλλονται από θέση σε θέση πάνω στο δισκίο πυριτίου, μετρήθηκαν οι χαρακτηριστικές αποθήκευσης φορτίου σε πέντε διαφορετικούς πυκνωτές και τελικά παρουσιάζετε η μέση τιμή τους $<\Delta V_{fb}>$, όπου $\Delta V_{fb}=V_{fb}-V_{fbFE}$ (εγγραφή) ή $\Delta V_{fb}=V_{fb}-V_{fbFP}$ (διαγραφή) με V_{fb} η τάση επιπέδων ζωνών μετά την εφαρμογή του εκάστοτε παλμού και V_{fbFE} , V_{fbFP} οι τάσεις επιπέδων ζωνών της κατάστασης πλήρους εγγραφής και διαγραφής, αντίστοιχα.

Είναι προφανές ότι στην περίπτωση του πυκνωτή MOS νκ-Si δεν υπάρχει η δράση του FET_P και συνεπώς η χαρακτηριστική αποθήκευσης φορτίου καθορίζεται αποκλειστικά και μόνο από την παγίδευση ηλεκτρονίων/οπών από τους νκ-Si που βρίσκονται ακριβώς πάνω από την ενεργό περιοχή λειτουργίας που ορίζει το ηλεκτρόδιο της πύλης. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και για την χαρακτηριστική αποθήκευσης φορτίου $<\Delta V_{th}>$ των κυττάρων μνήμης MOSFET νκ-Si που εμφανίζεται για σύγκριση στο ίδιο σχήμα, όπου $\Delta V_{th} = V_{th} - V_{thFEi}$ (εγγραφή) ή $\Delta V_{th} = V_{th} - V_{thFPi}$ (διαγραφή) με V_{th} η τάση κατωφλίου μετά την εφαρμογή του εκάστοτε παλμού και V_{thFEi}, V_{thFPi} οι τάσεις κατωφλίου της κατάστασης πλήρους εγγραφής και διαγραφής, αντίστοιχα. Η χαρακτηριστική των κυττάρων μνήμης υπολογίστηκε με την μέθοδο του σταθερού ρεύματος IDS, για τιμές μεγαλύτερες από 0.1μA, δηλαδή στην περιοχή λειτουργίας του ενδογενούς τρανζίστορ FET_I (σχ.5.47). Παρατηρήθηκε απόλυτη συμφωνία μεταξύ των δύο χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η αποθήκευση φορτίου σε πυκνωτές MOS vκ-Si που οφείλεται στους νκ-Si που βρίσκονται ακριβώς πάνω από την περιοχή λειτουργίας που ορίζει το ηλεκτρικό πεδίο της πύλης, είναι ακριβώς ίδια με εκείνη που μετρήθηκε στα κύτταρα μνήμης για τιμές ρεύματος μεγαλύτερες από την περιοχή εμφάνισης του «γονάτου». Επομένως, το συμπέρασμα στο οποίο αμέσως καταλήγουμε [3,57] είναι ότι η περιοχή της χαρακτηριστικής μεταφοράς ενός κυττάρου μνήμης

1.5 PP from FE <∆V_{TH}>, <∆V_{FB}> (V) 1.0 0.5 0.0 EP from FP -0.5 -1.0 FET₁ (10x10µm²) Capacitor (96x10⁻⁴ cm²) -1.5 6 8 12 2 4 10 PP/EP Amplitude (V)



Σχήμα 5.46 Σύγκριση των χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου πυκνωτών MOS και MOSFET νκ-Si (FETi) ύστερα από παλμική λειτουργία. Οι χαρακτηριστικές που παρουσιάζονται αποτελούν την μέση τιμή από πέντε διαφορετικές διατάξεις. Σχήμα 5.47 Τυπικές χαρακτηριστικές παλμικής αποθήκευσης φορτίου κυττάρου μνήμης MOSFET vκ-Si 10μm×10μm υπολογισμένες με την μέθοδο σταθερού ρεύματος για διαφορετικές τιμές του *I*_{DS}. Τα παρασιτικά φαινόμενα μνήμης εμφανίζονται για *I*_{DS}<0.08μA.

Τέλος, για πληρότητα στο σχήμα 5.47 παρουσιάζονται τυπικές χαρακτηριστικές αποθήκευσης ηλεκτρονίων και οπών, δηλαδή ολίσθησης της τάσης κατωφλίου, με εφαρμογή παλμών θετικών και αρνητικών παλμών διάρκειας 200ms, αντίστοιχα. Είναι εμφανής η διαφορά μεταξύ των χαρακτηριστικών που έχουν υπολογισθεί για I_{DS} <0.08μA και για I_{DS} <0.08μA.

MOSFET νκ-Si για τιμές ρεύματος μεγαλύτερες από 0.1μΑ καθορίζεται πλήρως και

οφείλεται στην λειτουργία του ενδογενούς τρανζίστορ FET_I.

Δράση του παρασιτικού τρανζίστορ σε κύτταρα μνήμης MOSFET νκ-Si 0.9μm/0.6μm

Η συμπεριφορά των φαινομένων μνήμης του παρασιτικού τρανζίστορ FETp στην περίπτωση των κυττάρων μνήμης MOSFET vκ-Si 0.9μm/0.6μm επηρεάζει περισσότερο από την δράση του ενδογενούς τρανζίστορ FETi. Η εκτεταμένη επίδρασή του προκύπτει από την αύξηση της περιοχής επιρροής του στις χαρακτηριστικές μεταφοράς ύστερα από παλμική λειτουργία εγγραφής/διαγραφής, όπως παρουσιάζονται στα σχήματα 5.48α και β.

Επίσης, οι χαρακτηριστικές αποθήκευσης φορτίου του σχήματος 5.48γ, που υπολογίστηκαν από τις χαρακτηριστικές αναδεικνύουν περισσότερο την συμπεριφορά αυτή. Συγκεκριμένα, όπως προκύπτει από τα διαγράμματα του σχήματος 5.48γ, το

παρασιτικό τρανζίστορ κυριαρχεί για $I_{DS} \le 1\mu$ A ενώ στην περίπτωση του MOSFET νκ-Si διαστάσεων 10µm/10µm κυριαρχούσε για $I_{DS} < 0.08\mu$ A. Παρόλα αυτά οι καταστάσεις πλήρους εγγραφής FP και πλήρους διαγραφής FE επιτυγχάνονται με την εφαρμογή των ίδιων παλμών που χρησιμοποιήθηκαν για τα MOSFET 10µm/10µm, δηλ. +8V/200ms και -10V/200ms, αντίστοιχα [3,57].





Σχήμα 5.48 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των MOSFET νκ-Si 0.9μm /0.6μm (α) σε κατάσταση προγραμματισμού, από την κατάσταση πλήρους διαγραφής (FE_I, -10V/200ms) και (β) σε κατάσταση διαγραφής, από την κατάσταση πλήρους εγγραφής (FP₁, +8V/200ms). (γ) Κανονικοποιημένες χαρακτηριστικές ολίσθησης της τάσης κατωφλίου για διαφορετικούς παλμούς εγγραφής/διαγραφής (200ms).

Δράση του παρασιτικού τρανζίστορ σε κύτταρα μνήμης MOSFET vκ-Si 0.16μm/0.3μm

Στην περίπτωση των διατάξεων αυτών η επίδραση του παρασιτικού τρανζίστορ είναι τόσο ισχυρή ώστε στις χαρακτηριστικές μεταφοράς δεν διακρίνεται όπως προαναφέρθηκε το «γόνατο» στην υποκατωφλική περιοχή των χαρακτηριστικών μεταφοράς, μολονότι αποδείξαμε την ύπαρξή του με την μέθοδο αλλαγής της διαγωγιμότητας (μέθοδος TC). Τυπικά αποτελέσματα παλμικής εγγραφής και διαγραφής, παρουσιάζονται στα σχήματα 5.49α και β. Οι συνθήκες μέτρησης είναι όμοιες με εκείνες των προηγουμένων MOSFET. Από τις χαρακτηριστικές αποθήκευσης φορτίου (σχ.5.49γ) έγινε σαφές ότι η συμπεριφορά του FETi ελάχιστα διαφέρει από εκείνη του FETp καθώς μόνο σε πολύ υψηλά ρεύματα φαίνεται να υπάρχει μικρός διαχωρισμός των παρασιτικών φαινομένων μνήμης από τα ενδογενή φαινόμενα μνήμης, δηλ την αποθήκευση σε νκ-Si που βρίσκονται ακριβώς πάνω από την κεντρική περιοχή του τρανζίστορ.





Σχήμα 5.49 Τυπικές χαρακτηριστικές μεταφοράς των MOSFET νκ-Si 0.16μm /0.3μm (α) σε κατάσταση προγραμματισμού, από την κατάσταση πλήρους διαγραφής (FE_I, -10V/200ms) και (β) σε κατάσταση διαγραφής, από την κατάσταση πλήρους εγγραφής (FP_I, +8V/200ms). (γ) Κανονικοποιημένες χαρακτηριστικές ολίσθησης της κατωφλίου διαφορετικούς τάσης για παλμούς εγγραφής/διαγραφής (200ms).

Πιθανά αίτια της ισχυρής επίδρασης του παρασιτικού τρανζίστορ στα κύτταρα μνήμης MOSFET vκ-Si 0.16μm/0.3μm είναι [3,57] (α) η αύξηση της ανομοιομορφίας των διαδικασιών για την κατασκευή των δομών STI διηλεκτρικής απομόνωσης γειτονικών διατάξεων MOSFET και (β) οι συγκρίσιμες διαστάσεις των καναλιών των FETp και FETi.

Τέλος, στο σχήμα 5.50 γίνεται η σύγκριση των χαρακτηριστικών αποθήκευσης φορτίου και για τα τρία κύτταρα μνήμης που εξετάσθηκαν: M10, M06 και M03. Παρατηρούμε ότι για τις διατάξεις M10 και M06 οι χαρακτηριστικές είναι όμοιες τόσο για τα φαινόμενα μνήμης του FETi όσο και του FETp. Αποδεικνύοντας με τον τρόπο αυτό ότι με την τεχνική ULE-IBS επιτυγχάνεται εξαιρετική ομοιομορφία στην

συγκέντρωση των νκ-Si και η οποία δεν αλλοιώνεται με την σμίκρυνση των διαστάσεων των κυττάρων μνήμης [3,57].

Ιδιαίτερη συμπεριφορά παρουσιάζει μόνο το M03. Το γεγονός ότι οι χαρακτηριστικές στην περίπτωση αυτή έχουν περισσότερο ομοιόμορφη συμπεριφορά που ελάχιστα διαφοροποιείται από εκείνη του παρασιτικού τρανζίστορ είναι ένα επιπλέον στοιχείο της ισχυρής επίδρασης του στα τελικά χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς των φαινομένων μνήμης των κυττάρων MOSFET vκ-Si.



Σχήμα 5.50 Σύγκριση των χαρακτηριστικών ολίσθησης της τάσης κατωφλίου ύσερα από παλμική λειτουργία των MOSFET νκ-Si M10, M06 και M03. Οι τάσεις κατωφλίου υπολογίστηκαν για *I*_{DS} στην περιοχή δράσης του FETp και FETi, αντίστοιχα.

Επίσης, παρατηρούμε ότι οι χαρακτηριστικές μνήμης του FETp για τα M06 και M03 είναι ίδιες τόσο για την λειτουργίας εγγραφής όσο και διαγραφής, ενώ διαφέρουν πολύ από εκείνες του FETi. Αυτή η συμπεριφορά εκφράζει την εξάρτηση της δράσης του FETp από την ομοιομορφία των διαδικασιών σχηματοποίησης της περιοχής STI.

5.4 Συμπεράσματα – Ανακεφαλαίωση

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα της κατασκευής των εργαστηριακών και βιομηχανικών πρωτοτύπων κυττάρων μνήμης MOSFET vκ-Si. Αποδείχθηκε λοιπόν η ευελιξία της τεχνικής ULE-IBS με την ενσωμάτωσή τής στις διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων CMOS. Ιδιαίτερη έμφαση θα πρέπει να δοθεί (α) στην ομοιομορφία της συγκέντρωσης των νκ-Si η οποία επιτεύχθηκε τόσο στα εργαστηριακά αλλά πολύ περισσότερο στα βιομηχανικά κύτταρα μνήμης και (β) στο γεγονός ότι η ομοιομορφία της συγκέντρωσης των νκ-Si πραγματοποιήθηκε σε διατάξεις με διαφορετικές διαστάσεις πύλης, δείχνοντας την δυναμική της στην προσπάθεια της τεχνολογίας Flash για ταχύτερη σμίκρυνση των διατάξεων. Τα κύτταρα μνήμης MOSFET νκ-Si που κατασκευάσθηκαν πληρούν τις προϋποθέσεις για την κατασκευή ηλεκτρονικών μνημών με χαρακτηριστικά μηπροσωρινής διατήρησης της πληροφορίας (περισσότερο από 10χρόνια στους 150°C) σε χαμηλές τάσεις λειτουργίας (+9V/-7V) και ανταγωνιστικούς χρόνους λειτουργίας (10ms) σχετικά με τις συμβατικές μνήμες πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Γεγονός το οποίο αποτελεί την εκπλήρωση του στόχου που τέθηκε στην αρχή της διατριβής. Ταυτόχρονα, αποδείχθηκε ότι με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ανόπτησης και εμφύτευσης είναι δυνατό να κατασκευαστούν διατάξεις μνήμης οι οποίες προορίζονται για εφαρμογές γρήγορης (1μs) μη προσωρινής (11ημέρες στους 85°C) αποθήκευσης πληροφορίας με μικρές τάσεις λειτουργίας (+7V/-7V).

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων υψηλών θερμοκρασιών αποδείχθηκε ότι η αποθήκευση των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε βαθιές στάθμες εντός των νκ-Si, ενώ των οπών σε ρηχές στάθμες ή σε παγίδες του οξειδίου με μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών στο οποίο μελετήθηκαν τα φαινόμενα διατήρησης του παγιδευμένου φορτίου μας έδωσε την δυνατότητα προσδιορισμού των μηχανισμών απώλειάς του. Βρέθηκε, λοιπόν, ότι η απώλεια των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων διέπεται από έναν θερμικά διεγειρόμενο μηχανισμό ο οποίος έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης ενώ αντίθετα οι οπές εγκαταλείπουν τις θέσεις παγίδευσής τους με μηχανισμό ανεξάρτητο της θερμοκρασίας.

Τέλος, μελετήθηκε η δράση του παρασιτικού τρανζίστορ το οποίο εμφανίζεται για διαφορετικούς λόγους τόσο στα εργαστηριακά όσο και στα βιομηχανικά πρωτότυπα. Η αρχιτεκτονική απομόνωσης των κυττάρων μνήμης τύπου MOSFET και η επιμόλυνση με προσμίξεις βορίου είναι οι δύο βασικές αιτίες για την εμφάνιση των παρασιτικών φαινομένων μνήμης τόσο στα εργαστηριακά όσο και στα βιομηχανικά πρωτότυπα μνήμης. Φυσικά υπάρχουν λύσεις οι οποίες σχετίζονται με την εισαγωγή μικρών τροποποιήσεων ορισμένων διαδικασιών κατασκευής των ολοκληρωμένων κυττάρων μνήμης, όπως η ισχυρή εμφύτευση στις περιοχές καναλιού/διηλεκτρικού απομόνωσης κλπ. Καταλήγοντας, αποδείχθηκε ότι σε υπομικρονικές διατάξεις μνήμης νκ-Si τα παρασιτικά φαινόμενα μνήμης είναι εξίσου σημαντικά με τα ενδογενή εξαιτίας της κυριαρχίας του παρασιτικού τρανζίστορ στις χαρακτηριστικές μεταφοράς. Συνεπώς, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην ερμηνεία των φαινομένων μνήμης σε υπομικρονικές διατάξεις.

5.5 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- P. Normand, E. Kapetanakis, P. Dimitrakis, D. Skarlatos, K. Beltsios, D. Tsoukalas, C. Bonafos, G. Ben Asssayag, N. Cherkashin, A. Claverie, J. A. Van Den Berg, V. Soncini, A. Agarwal, M. Ameen, M. Perego and M. Fanciulli, "Nanocrystals manufacturing by ultra-low-energy ion-beam-synthesis for nonvolatile memory applications", Nucl. Instrum. Meth. B216, 228-238 (2004).
- P. Normand, P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, D. Skarlatos, K. Beltsios, D. Tsoukalas, C. Bonafos, H. Coffin, G. Benassayag, A Claverie, V. Soncini, A. Agarwal, Ch. Soh, M. Ameen, "Processing issues in silicon nanocrystal manufacturing by ultra-low-energy ion-beam-synthesis for non-volatile memory applications", Microelectronic Engineering, 73-74, 730-735 (2004)
- P. Dimitrakis and P. Normand, "Semiconductor Nanocrystal Floating-gate Memory Devices", in *Materials and Processes for Nonvolatile Memories*, edited by A. Claverie, D. Tsoukalas, T-J. King, and J.M. Slaughter (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 830, Warrendale, PA, 2005), D5.1
- P. Dimitrakis, E. Kapetanakis, D. Tsoukalas, D. Skarlatos, C. Bonafos, G. Ben Asssayag, A. Claverie, M. Perego, M. Fanciulli, V. Soncini, R. Sotgiu, A. Agarwal, M. Ameen, C. Sohl, P. Normand, "Silicon nanocrystal memory devices obtained by ultra-low-energy ion-beam synthesis", Solid-State Electronics, 48 (2004) 1511–1517
- D.K. Schroder, Semiconductor material and device Characterization, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1998.
- 6. S. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd Edition, John Wiley, 1988
- Taur, T.H. Ning, Fundamentals of Modern VLSI Devices, Cambridge University Press, 2001
- 8. C. Svensson, "Charge trapping in silicon dioxide and at the silicon dioxidesilicon interface", Chapter 5, in The Si-SiO₂ System, ed. P.Balk, Elesevier (1998)
- 9. T. Hori, Gate Dielectrics and MOS ULSIs: Principles, Technologies, and Applications, Berlin: Springer; 1997, p. 114.
- S. Wolf, Silicon processing in the VLSI era, Vol. 2, Lattice Press, California, 1994
- 11. N. Shigyo, T. Hiraoka, "A review of narrow-channel effects for STI MOSFET's:

A difference between surface- and buried-channel cases", Solid-State Electron., 43, 2061-2066 (1999).

- S.C. Lin, J.B. Kuo, K.T. Huang, S.W. Sun, "Analytical subthreshold current hump model for deep-submicron shallow-trench-isolated CMOS devices", Solid State Electron. 42, 1871-1879, (1998)
- T. Oishi, K. Shiozawa, A. Furukawa, Y. Abe and Y. Tokuda, Isolation edge effect depending on gate length of MOSFET's with isolation structures, IEEE Trans. Elec. Devices, 47, 822-827 (2000)
- M Nandakumar, A. Chatterjee, S. Sridhar, K. Joyner, M. Redder, I.-C. Chen, "Shallow Trench Isolation for advanced ULSI CMOS Technologies", IEDM Techn.Digest., 133-136, IEEE 1998
- 15. T. Ohzone, A. Michii, T. Hori, "Parasitic current characteristics of a MOSFET with a Si-implanted gate SiO₂", Solid State Electron. 38, 1165-1170 (1995)
- K.H. Stegemann, H.J. Thees, M. Wittmaack, J.v. Borany, K.H. Heinig, T. Gebel, "Microstructure and Electrical Properties of Ge- and Si-Nanoclusters in im-planted Gate Oxide for embedded Memory Applications", IIT 2000, IEEE 2000
- B. De Salvo, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, G. Reimbold, F. Mondond, B. Guillaumot, P. Candelier, "Experimental and Theoretical Investigation of Non-volatile Memory Data-Retention", IEEE Trans. Elec. Dev. 46 (1999) 1518-1524
- B. De Salvo, G. Ghibaudo, G. Pananakakis, B. Guillaumot, P. Candelier, G. Reimbold, "A new physical model for NVM data retention time-to-failure", Proc. of IRPS, 19-23, IEEE 1999
- A. Modeli, "Reliability of thin dielectric for non-volatile applications", Microelectronic Engineering 48, 403-410 (1999)
- J.-D. Lee, J.-H. Choi, D. Park, K. Kim, "Effects of Interface Trap Generation and Annihilation on the Data Retention Characteristics of Flash Memory Cells", IEEE Trans. Device and Materials Reliability, 4, 110-117 (2004)
- W.H. Lee, D.-K Lee, K.-S Kim, K.-O. Ahn, and K.-D. Suh, "Mobile Ion-Induced Data Retention Failure in NOR Flash Memory Cells", IEEE Trans. Device and Materials Reliability, 1, 128-132 (2001)
- G. Crisenza, G. Ghidini, S. Manzini, A. Modelli, and M. Tosi, "Charge loss in EPROM due to ion generation and transport in interlevel dielectric", IEDM Tech. Dig., pp. 107 - 110, IEEE 1990

- 23. B. De Salvo, C. Gerardi, R. van Schaijk, S.A. Lombardo, D. Corso, C. Plantamura, S. Serafino, G. Ammendola, M. van Duuren, P. Goarin, W.Y. Mei, K. van der Jeugd, T. Baron, M. Gély, P. Mur, S. Deleonibus, "Performance and Reliability Features of Advanced Nonvolatile Memories Based on Discrete Traps (Silicon Nanocrystals, SONOS)", IEEE Trans. Device and Materials Reliability, 4, 377-389 (2004)
- M. She, T.-J. King, "Impact of Crystal Size and Tunnel Dielectric on Semiconductor Nanocrystal Memory Performance", IEEE Trans. Electron Devices, ED-50 (2003), 1934–1940
- Y. Shi, K. Saito, H. Ishikuro, T. Hiramoto, "Effects of traps on charge storage characteristics in metal-oxide-semiconductor memory structures based on silicon nanocrystals", J. Appl. Phys. 84, 2358-2360 (1998)
- S.J. Baik, S. Choi, U.-I. Chung, J.T. Moon, "Engineering on tunnel barrier and dot surface in Si nanocrystal memories", Solid-State Electronics 48,1475–1481 (2004)
- A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, A. Claverie, B. Schmidt, K. H. Heinig, "Stress measurements of germanium nanocrystals embedded in silicon oxide", J. Appl. Phys. 94, 5639-5642 (2003)
- T. Arguirov, T. Mchedlidze, M. Kittler, R. Rölver, B. Berghoff, M. Först, B. Spangenberg, "Residual stress in Si nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix", Appl.Phys.Lett. 89, 053111 (2006)
- 29. P.A. Cox, The Electronic Structure and Chemistry of Solids, p.233, Oxford, New York, 2003
- M. Niset and P. Kuhn, "Typical Data Retention for Nonvolatile Memory", EB618/D Rev.2, 6/2003, Motorola, Austin, Texas
- 31. Failure mechanisms and models for semiconductor devices, JEP-122A, JEDEC
- C. Bonafos, H. Coffin, S. Schamm, N. Cherkashin, G. Ben Assayag, P. Dimitrakis, P. Normand, M. Carrada, V. Paillard and A. Claverie, "Si nanocrystals by ultra-low-energy ion beam-synthesis for non-volatile memory applications", Solid-State Electronics, 49, 1734-1744 (2005)
- D. Tsoukalas, P. Dimitrakis, S. Koliopoulou and P. Normand, "Recent advances in nanocrystals memories", Material Science & Engineering B, 124-125, 93-101 (2005)
- 34. Y. Yang, M.H. White, "Charge retention in scaled SONOS nonvolatile memory

devices at elevated temperatures", Solid-State Electronics, 44, 949-958 (2000)

- Y. Wang, M.H. White, "An analytical retention model for SONOS nonvolatile memory devices in the excess electron state", Solid-State Electronics, 49, 97-107 (2005)
- J.C. Ranuarez, M.J. Deen, C.-H. Chen, "A review of gate tunneling current in MOS devices", Microelectronics Reliability 46, 1939–1956 (2006)
- Y. Shi, K. Saito, H. Ishikuro, T. Hiramoto, "Effects of Interface Traps on Charge Retention Characteristics in Silicon-Quantum-Dot-Based Metal-Oxide-Semiconductor Diodes", Jpn. J. Appl. Phys. 38, 425–428 (1999)
- M. Lanoo, J. Bourgoin, Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects, Springer-Verlag, NY 1981
- T. Hori, Gate Dielectrics and MOS ULSIs: Principles, Technologies, and Applications, Berlin: Springer; 1997, p. 40-43.
- 40. C.R. Helms and E.H. Poindexter, "The silicon-silicon-dioxide system: its microstructure and imperfections", Rep. Prog. Phys. 57, 191-852 (1994)
- 41. M. J. Uren, J. H. Stathis and E. Cartier, "Conductance measurements on Pb centers at the (111) Si:SiO₂ interface", J. Appl. Phys. 80, 3915-3922 (1996).
- 42. T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, I.W. Boyd, "Mechanism of photoluminescence of Si nanocrystals in SiO₂ fabricated by ion implantation: the role of interactions of nanocrystals and oxygen", J. Phys.: Condens. Matter 11, 6595–6604 (1999)
- T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, P.D. Townsend, "Optical properties of interacting Si nanoclusters in SiO₂ fabricated by ion implantation and annealing", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 147, 350-355 (1999)
- T. Shimizu-Iwayama, D.E. Hole, P.D. Townsend, "Excess Si concentration dependence of the photoluminescence of Si nanoclusters in SiO₂ fabricated by ion implantation", Journal of Luminescence 80, 235-239 (1999)
- B.H. Koh, E.W.H. Kan, W.K. Chim, W.K. Choi, D.A. Antoniadis and E.A. Fitzgerald, "Traps in germanium nanocrystal memory and effect on charge retention: Modeling and experimental measurements", J. Appl. Phys 97, 124305 (2005)
- P.J. McWhorter, S.L. Miller, T.A. Dellin, "Modeling the memory retention characteristics of silicon-nitride-oxide-silicon nonvolatile transistors in a varying thermal environment", J. Appl. Phys. 68, 1902-1909 (1990)

- C.M. Compagnoni, D. Ielmini, A.S. Spinelli, A.L. Lacaita, C. Gerardi, S. Lombardo, "Statistical analysis of nanocrystal memory reliability", IEEE 42th Annual International Reliability Physics Symposium, 2004, pp.509-514
- C.M. Compagnoni, D. Ielmini, A.S. Spinelli, A.L. Lacaita, C. Gerardi, "Study of nanocrystal memory reliability by CAST structures", Solid-State Electronics 48, 1497–1502 (2004)
- Y. King, T.-J. King, and C. Hu, "MOS memory using Germanium nanocrystals formed by thermal oxidation of Si_{1-x}Ge_x," IEDM Tech. Dig., p.115-118., IEEE 1998
- W. Kern, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes Publ., 1993.
- 51. S.V. Walstra, C.-T. Sah, "Thin Oxide Thickness Extrapolation from Capacitance– Voltage Measurements", IEEE Trans. Electron Devices, 44, 1136–1142 (1997).
- A. Nara, N. Yasuda, H. Satake, A. Toriumi, "Applicability Limits of the Twofrequency Capacitance Measurement Technique for the Thickness Extraction of Ultrathin Gate Oxide", IEEE Trans. Semiconductor Manufacturing, 15 (2002), 209-213
- P. Sallagoity, M. Ada-Hanifi, M. Paoli, M. Haond, "Analysis of width edge effects in advanced isolation schemes for deep submicron CMOS technologies", IEEE Trans. Elec. Devices, 4, 1900–6 (1996)
- H.S. Wong, M.H. White, T.J. Krutsick, R.V. Booth, "Modeling of transconductance degradation and extraction of threshold voltage in thin oxide MOSFET's", Solid-State Electron., 30, 953-68 (1987).
- A. Ortiz-Conde, F.J. Garcia Sanchez, J.J. Liou, A. Cerdeira, M. Estrada, Y. Yue, "A review of recent MOSFET threshold voltage extraction methods", Microelectronics Reliability, 42, 583–96 (2002)
- G. Ginami, D. Canali, D. Fattori, G. Girardi, P. Scintu, L. Tarchini, D. Tricarico, "Survey on Flash technology with specific attention to the critical process parameters related to manufacturing", Proc. IEEE, 91, 503-22 (2003).
- P. Dimitrakis and P. Normand, "Parasitic memory effects in shallow-trenchisolated nanocrystal memory devices", Solid-State Electron (2006), doi:10.1016/j.sse.2006.10.016, in press
- 58. P. Dimitrakis, J.Jomaah, F.Balestra and G.J.Papaioannou, "Hot-carrier effects in

deep submicron SOI-MOSFETs during off-state operation: Aging characteristics and defect evaluation", Proceedings of the Sixth International Symposium on Silicon-On-Insulator Technology and Devices X, The Electrochemical Society, Washington D.C., Proc. Vol. 2001-3, pp.169-174

59. S. Lombardo (CNR-IMM, Catania, Italy) and C. Gerardi (STMicroelectronics, Catania, Italy) private communication

6 Συμπεράσματα και μελλοντικές δραστηριότητες

6.1 Συμπεράσματα

Η σύνθεση νανοσωματιδίων με την εφαρμογή της ιοντικής εμφύτευσης σε χαμηλές ενέργειες είναι μια δυναμική μέθοδος με ιδιαίτερα και μοναδικά πλεονεκτήματα. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι απόρροια των πολλών παραμέτρων τις οποίες είναι σε θέση να μεταβάλει κάποιος (ενέργεια και δόση εμφύτευσης, θερμοκρασία και περιβάλλον ανόπτησης, είδος ιόντων, υποστρώματα κλπ) και από το γεγονός ότι οι μηχανισμοί της σύνθεσης παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτοι με την αλλαγή του υποστρώματος και των ιόντων εμφύτευσης. Στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκε η σύνθεση ημιαγωγικών νανοκρυσταλιτών πυριτίου (νκ-Si) εντός πολύ λεπτών υμενίων διοξειδίου του πυριτίου, με σκοπό την κατασκευή ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης, στις οποίες οι νκ-Si χρησιμοποιούνται ως διακριτές θέσεις αποθήκευσης ηλεκτρικών φορτίων. Η σύνθεση των νκ-Si πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ιοντική εμφύτευση πολύ χαμηλής ενέργειας.

Πειραματικά αποτελέσματα από εμφυτεύσεις σε ενέργειες από 0.65keV έως και 2keV έδειξαν ότι το παράθυρο μνήμης αυξάνεται με την αύξηση της ενέργειας εξαιτίας της δημιουργίας της ζώνης των νκ-Si πλησιέστερα προς την περιοχή ανταλλαγής φορτίων που είναι η διεπιφάνεια του οξειδίου με το υπόστρωμα Si. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε για πρώτη φορά την απόδειξη ότι με την μεταβολή της ενέργειας είναι δυνατό να μεταβάλλουμε την θέση των νκ-Si μέσα στο εμφυτευμένο οξείδιο. Αυτό απέδειξαν συστηματικές μελέτες TEM. Μετρήσεις αγωγιμότητας των οξειδίων αυτών χρησιμοποιώντας δομές MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) έδειξαν ότι η αγωγιμότητα των εμφυτευμένων οξειδίων αυξάνει με την αύξηση της ενέργειας εμφύτευσης. Η θερμική ανόπτηση των οξειδίων σε θερμοκρασίες 950° C και 1050° C

προκαλεί μείωση της αγωγιμότητας εξαιτίας της διάλυσης των μικρών συσσωματωμάτων ατόμων Si.

Πειράματα με διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης στην περιοχή 2×10¹⁵ Si⁺cm⁻² έως 2×10¹⁶ Si⁺cm⁻² με ενέργεια 1keV έδειξαν ότι επιτυγχάνεται πολύ μικρή αύξηση του μεγέθους των νκ-Si. Η αύξηση της δόσης προκαλεί την απότομη αύξηση του παραθύρου μνήμης για δόσεις μέχρι και 8×10¹⁵ Si⁺cm⁻². Για υψηλότερες δόσεις εμφύτευσης επιτυγχάνεται ο σχηματισμός νκ-Si μεγάλης διαμέτρου και υψηλής πυκνότητας.

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των πυκνωτών MOS που κατασκευάσθηκαν ακολουθώντας τις παραπάνω συνθήκες ανέδειξε την αποθήκευση φορτίων σε νκ-Si για τις εξής περιπτώσεις: (α) 1keV, 1×10^{16} Si⁺cm⁻², 1050° C 30min N₂, και (β) 1keV, 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻², 950° C 30min N₂. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρήθηκαν φαινόμενα αρνητικής διαφορικής αντίστασης, φαινόμενα σύζευξης μεταξύ νκ-Si και υποστρώματος, καθώς και δυναμικά φαινόμενα φόρτισης των νκ-Si. Αναπτύχθηκε μοντέλο με βάση το οποίο ερμηνεύτηκε η επίδραση της φόρτισης των νκ-Si στις χαρακτηριστικές *C-V*. Η αποθήκευση των φορτίων γίνεται σύμφωνα με όλα τα αποτελέσματα σε ατέλειες της διεπιφάνειας των νκ-Si.

Η σύγκριση των εμφυτεύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο με αντίστοιχα πειράματα σε βιομηχανικό εμφυτευτή, υπό τις βέλτιστες συνθήκες εμφύτευσης, ανέδειξαν την ύπαρξη σημαντικής ενεργειακής μόλυνσης της δέσμης στην πρώτη περίπτωση. Επίσης, η έλλειψη συστήματος ουδετεροποίησης του φορτίου στον εργαστηριακό εμφυτευτή σε συνδυασμό με την αδυναμία χρήσης μονοενεργειακής δέσμης κατά την διάρκεια της εμφύτευσης ερμηνεύουν την απουσία φαινομένων μνήμης χωρίς την εναπόθεση επιπρόσθετου στρώματος οξειδίου TEOS. Τα στοιχεία αυτά ερμηνεύουν επίσης και την ενισχυμένη συγκέντρωση αποθηκευμένου φορτίου στα δείγματα του εργαστηριακού εμφυτευτή. Η ανομοιόμορφη εμφύτευση ιόντων Si με ενέργειες σε όλο το φάσμα των ενεργειών από 1keV έως 8keV δημιουργούν αυξημένη συγκέντρωση ατελειών στο λεπτό υμένιο του SiO₂. Η παγίδευση φορτίου στις ατέλειες του οξειδίου είναι έως και 30 φορές μεγαλύτερη από εκείνη των αντίστοιχων διατάξεων που εμφυτεύτηκαν στη βιομηχανία.

Στα πειράματα με βιομηχανικό εμφυτευτή αποδείχθηκε ότι είναι δυνατή η σύνθεση νκ-Si σε συγκεκριμένη απόσταση από την διεπιφάνεια Si/SiO₂

μεταβάλλοντας το πάχος των λεπτών υμενίων SiO₂ στα οποία γίνεται η εμφύτευση. Η «ενεργειακή καθαρότητα» της δέσμη ιόντων εμφύτευσης επέτρεψε τη σύνθεση του πλέγματος δύο διαστάσεων των νκ-Si σε οξείδια πάχους μέχρι και 7nm. Το δύο διαστάσεων στρώμα νκ-Si έχει υψηλή επιφανειακή πυκνότητα (~10¹² vκ-Si/cm⁻²) η οποία προσδιορίζεται από την δόση των ιόντων Si που εμφυτεύονται. Μάλιστα, για δόση 1×10¹⁶ Si⁺/cm² βρέθηκε ότι σχηματίζονται σχεδόν σφαιρικοί νκ-Si ενώ για μεγαλύτερες σχηματίζονται μεγάλες νησίδες Si, δημιουργώντας την εντύπωση του σχηματισμού ενιαίου στρώματος Si.

Με την βοήθεια ηλεκτρικών μεθόδων χαρακτηρισμού των πυκνωτών MOS προσδιορίσθηκε ο ρόλος της ενέργειας και της δόσης εμφύτευσης στα παράθυρα μνήμης. Επιπλέον, διαπιστώθηκε η επιλεκτική επίδραση της υγρασίας στο αυτοσχηματιζόμενο στρώμα του οξειδίου της πύλης ελέγχου έναντι του στρώματος του οξειδίου έγχυσης. Η ανάλυση των χαρακτηριστικών *J-E* των εμφυτευμένων οξειδίων βοήθησε στο να κατανοηθεί ο ρόλος των πλεοναζόντων ατόμων Si στην αγωγιμότητα των οξειδίων αυτών. Πραγματοποιώντας εμφυτεύσεις σε οξείδια πάχους 7nm αποδείχθηκε ότι είναι εφικτή η δημιουργία στρώματος νκ-Si υψηλής πυκνότητας το οποίο να ανταλλάσσει φορείς με το υπόστρωμα. Τα επίπεδα επιμόλυνσης από άτομα βορίου αλλά και καταστροφής της διεπιφάνειας ήταν χαμηλά και μέσα στα αποδεκτά όρια για την κατασκευή ολοκληρωμένων διατάξεων MOS.

Διερευνήθηκαν οι δυνατότητες βελτιστοποίησης ηλεκτρικών των χαρακτηριστικών διατάξεων MOS με νκ-Si εντός οξειδίων αρχικού πάχους 7nm με την εφαρμογή διαφορετικών συνθηκών ανόπτησης. Η βελτιστοποίηση είχε σαν στόχο την επίτευξη του μεγίστου παραθύρου μνήμης και ταυτόγρονα την διατήρησή του για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα. Εξετάσθηκαν πέντε διαφορετικές συνθήκες ανόπτησης, από τις οποίες προέκυψε τελικά ότι τα καλύτερα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά επιτεύχθηκαν κατά την θερμική ανόπτηση στους 950° C σε αέριο μίγμα N_2/O_2 με συγκέντρωση O_2 1.5%-2% κατά όγκο για 30min για οξείδια πάχους 7nm εμφυτευμένα με $2 \times 10^{16} \text{Si}^{+} \text{cm}^{-2}$. Αύξηση της συγκέντρωσης οξυγόνου ή του χρόνου ανόπτησης είχαν σαν αποτέλεσμα την αυξημένη οξείδωση των νκ-Si και του υποστρώματος, την μείωση της συγκέντρωσής τους και της αγωγιμότητας φαινομένου σήραγγας προκαλώντας την εξαφάνιση των φαινομένων μνήμης. Από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό διατάξεων με διαφορετικές δόσεις εμφύτευσης βγήκε το

συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει ένα και μοναδικό περιβάλλον ανόπτησης το οποίο να επιφέρει τα βέλτιστα αποτελέσματα για οποιαδήποτε δόση.

Για τον προσδιορισμό της επίδρασης των πλεοναζόντων ατόμων πυριτίου στην αγωγιμότητα των οξειδίων και κατ' επέκταση στα φαινόμενα μνήμης, αναπτύχθηκε ειδική μεθοδολογία χρησιμοποιώντας μετρήσεις αγωγιμότητας από τις οποίες υπολογίστηκαν οι φραγμοί δυναμικού έγχυσης των ηλεκτρικών φορτίων στο οξείδιο. Με εφαρμογή της μεθοδολογίας αυτής κατέστη εφικτό με ηλεκτρικές μεθόδους να προσδιορισθεί η επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης. Με τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων από τις ηλεκτρικές και δομικές μεθόδους χαρακτηρισμού αναπτύχθηκε μοντέλο που περιγράφει τη δράση του οξυγόνου κατά την διαδικασία της ανόπτησης και ερμηνεύτηκε η επιλεκτική του επίδραση ανάλογα με την συγκέντρωση της εμφυτευμένης δόσης.

Ακολουθώντας τις βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας που προσδιορίσθηκαν στα προκαταρκτικά πειράματα, έγινε η κατασκευή εργαστηριακών και βιομηχανικών πρωτοτύπων κυττάρων μνήμης MOSFET vκ-Si. Η ενσωμάτωση της τεχνικής σύνθεσης με χρήση ιοντικής δέσμης χαμηλής ενέργειας στις διαδικασίες κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων CMOS απέδειξε την ευελιξία της και τις προοπτικές της. Ιδιαίτερη έμφαση θα πρέπει να δοθεί (α) στην ομοιομορφία της συγκέντρωσης των vκ-Si η οποία επιτεύχθει τόσο στα εργαστηριακά αλλά πολύ περισσότερο στα βιομηχανικά κύτταρα μνήμης και (β) στο γεγονός ότι η ομοιομορφία της συγκέντρωσης των vκ-Si πραγματοποιήθηκε σε διατάξεις με διαφορετικές διαστάσεις πύλης, δείχνοντας την δυναμική της στην προσπάθεια της τεχνολογίας Flash για ταχύτερη σμίκρυνση των διατάξεων.

Τα κύτταρα μνήμης MOSFET νκ-Si που κατασκευάσθηκαν πληρούν τις προϋποθέσεις για την κατασκευή ηλεκτρονικών μνημών με χαρακτηριστικά μηπροσωρινής διατήρησης της πληροφορίας (περισσότερο από 10χρόνια στους 150°C) σε χαμηλές τάσεις λειτουργίας (+9V/-7V) και ανταγωνιστικούς χρόνους λειτουργίας (10ms) σχετικά με τις συμβατικές μνήμες πολυκρυσταλλικού πυριτίου. Γεγονός το οποίο αποτελεί την εκπλήρωση του στόχου που τέθηκε στην αρχή της διατριβής. Ταυτόχρονα, αποδείχθηκε ότι με την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ανόπτησης και εμφύτευσης είναι δυνατό να κατασκευαστούν διατάξεις μνήμης οι οποίες προορίζονται για εφαρμογές γρήγορης (1μs) μη προσωρινής (11ημέρες στους 85°C) αποθήκευσης πληροφορίας με μικρές τάσεις λειτουργίας (+7V/-7V).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

Η διεξαγωγή πειραμάτων για τη μελέτη της απώλειας του αποθηκευμένου φορτίου σε υψηλές θερμοκρασίες απέδειξαν ότι η αποθήκευση των ηλεκτρονίων πραγματοποιείται σε βαθιές στάθμες εντός των νκ-Si, ενώ των οπών σε ρηχές στάθμες ή σε παγίδες του οξειδίου με μικρή ενέργεια ενεργοποίησης. Το μεγάλο εύρος θερμοκρασιών στο οποίο μελετήθηκαν τα φαινόμενα διατήρησης του παγιδευμένου φορτίου μας έδωσε την δυνατότητα προσδιορισμού των μηχανισμών απώλειάς του. Βρέθηκε ότι η απώλεια των αποθηκευμένων ηλεκτρονίων διέπεται από έναν θερμικά διαγειρόμενο μηχανισμό ο οποίος έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης ενώ αντίθετα οι οπές εγκαταλείπουν τις θέσεις παγίδευσης τους με μηχανισμό

Τέλος, διερευνήθηκε η δράση του παρασιτικού τρανζίστορ το οποίο εμφανίζεται για διαφορετικούς λόγους τόσο στα εργαστηριακά όσο και στα βιομηχανικά πρωτότυπα. Αποδείχθηκε ότι στις μνήμες νκ-Si το παρασιτικό τρανζίστορ αποτελεί την πηγή εμφάνισης παρασιτικών φαινομένων μνήμης. Καταλήγοντας, αποδείχθηκε ότι σε υπομικρονικές διατάξεις μνήμης νκ-Si τα παρασιτικά φαινόμενα μνήμης είναι εξίσου σημαντικά με τα ενδογενή εξαιτίας της κυριαρχίας του παρασιτικού τρανζίστορ στις χαρακτηριστικές μεταφοράς. Συνεπώς, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην ερμηνεία των φαινομένων μνήμης σε υπομικρονικές διατάξεις.

6.2 Προοπτικές και νέες εφαρμογές

Οι μνήμες νανοσωματιδίων αποτελούν μια εναλλακτική λύση στην προσπάθεια που γίνεται για την σύγκλιση της τεχνολογίας κατασκευής των ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης Flash-EPROM και των λογικών ολοκληρωμένων κυκλωμάτων CMOS. Οι αυστηρές προδιαγραφές της τεχνολογίας CMOS σε υλικά, τεχνικές και διαδικασίες κατασκευής δεν επιτρέπουν πολλά περιθώρια αυτοσχεδιασμού.

Αναγνωρίζοντας τα πλεονεκτήματα της σύνθεσης νκ-Si σε χαμηλές ενέργειες, εφαρμόστηκε για την δημιουργία νανοκρυσταλλιτών ημιαγωγού σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις υποστρωμάτων τα οποία φέρουν πολλές πιθανότητες χρήσης τους σε μελλοντικές δομές ηλεκτρονικών διατάξεων μνήμης. Συγκεκριμένα έχουν ξεκινήσει προκαταρκτικά πειράματα για την κατασκευή διατάξεων μνήμης (α) νκ-Si εντός λεπτών υμενίων νιτριδίου (~6nm Si₃N₄) σε δομές Oxide-Nitride-Oxide (ONO) και (β)

νκ-Ge εντός λεπτών υμενίων μονωτών υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς: Al₂O₃ (5nm, 7nm) και HfO₂ (5nm, 7nm).

Στην πρώτη περίπτωση, οι δοκιμές εμφύτευσης Si σε υμένια Si₃N₄ πάχους 6nm, έδειξαν ότι είναι δυνατός ο σχηματισμός νκ-Si χρησιμοποιώντας ενέργεια εμφύτευσης 1keV, δόση 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻² και θερμική ανόπτηση στους 950° C για 30min σε N₂ (σχήμα 6.1α).



Σχήμα 6.1 (α) Εικόνα ΧΤΕΜ δομής ΟΝΟ στην οποία φαίνεται το στρώμα των νκ-Si η σύνθεση των οποίων έγινε με ιοντική εμφύτευση 1keV / 1.5×10^{16} Si⁺cm⁻² και θερμική ανόπτηση στους 950° C για 30min σε N₂. (β) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* πυκνωτών της στοίβας ONO αναφοράς (χωρίς νκ-Si στο νιτρίδιο) και με νκ-Si στο νιτρίδιο.

Τα υμένια νιτριδίου είχαν αναπτυχθεί πάνω σε λεπτά στρώματα SiO₂ πάχους ~3nm, τα οποία αποτελούσαν τα στρώματα οξειδίου έγχυσης των διατάξεων πυκνωτών MONOS (Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor) που κατασκευάσθηκαν για την μελέτη των φαινομένων μνήμης. Στο σχήμα 6.1β παρουσιάζονται τα τυπικά αποτελέσματα C-V χαρακτηριστικών από το δείγμα αναφοράς (πυκνωτής MONOS χωρίς νκ-Si στο Si₃N₄) και από το δείγμα με νκ-Si (MONOS με νκ-Si στο Si₃N₄). Σε αυτές είναι φανερή η μεγάλη διαφορά στην υστέρηση που παρατηρείται εξαιτίας της παρουσίας των νκ-Si.

Στην πρώτη περίπτωση των υποστρωμάτων υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (high-k dielectrics), οι δοκιμές εμφύτευσης Ge σε υμένια ALD (Atomic Layer Deposition) Al₂O₃ (5nm, 7nm) και HfO₂ (5nm, 7nm) έδειξαν ότι στην περίπτωση της Al₂O₃ (7nm) σχηματίζονται νκ-Ge σε συνθήκες εμφύτευσης 1keV/5×10¹⁵ Si⁺cm⁻² και θερμική ανόπτηση στους 800° C για 20min σε N₂ (σχήμα 6.2α). Αναμένονται τα αποτελέσματα για την περίπτωση του HfO₂. Μετρήσεις χαρακτηριστικών C-V σε πυκνωτές MIS (Metal-Insulator-Semiconductor, ~17nm Al₂O₃) με επιπλέον στρώμα Al₂O₃ 10nm (διηλεκτρικού πύλης ελέγχου) έδειξαν έντονα φαινόμενα υστέρησης τα οποία οφείλονται στην ύπαρξη των νκ-Ge.



Σχήμα 6.2 (α) Εικόνα κάτοψης ΗRTEM στην οποία παρουσιάζονται οι σχηματισμένοι νκ-Ge εντός υμενίου Al_2O_3 . (β) Τυπικές χαρακτηριστικές *C-V* πυκνωτών MIS (Metal-Insulator-Semiconductor, ~17nm Al_2O_3) αναφοράς, αμέσως μετά την εμφύτευση και μετά από την εμφύτευση και ανόπτηση.

Τέλος, ιδιαίτερης σημασίας είναι η μελέτη των δομών νκ-Si που κατασκευάστηκαν στα πλαίσια της διατριβής (α) ως προς την αντοχή τους σε ακτινοβολίες και (β) ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες. Έρευνες σχετικές και με τα δύο αυτά θέματα βρίσκονται ήδη σε εξέλιξη με ενθαρρυντικά αποτελέσματα.