

# Nem-illékony nanokristályos félvezető memóriák

BASA PÉTER, HORVÁTH ZSOLT JÓZSEF, JÁSZI TAMÁS, MOLNÁR GYÖRGY,  
PAP ANDREA EDIT, DOBOS LÁSZLÓ, TÓTH LAJOS, PÉCZ BÉLA

MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet,  
basa@mfa.kfki.hu

Lektorált

**Kulcsszavak:** nanokristály, memória, memóriatranzisztor, szilícium, germánium, szilícium-nitrid

A cikk röviden tárgyalja a nem-illékony memóriaelemek működési elvét, a méretcsökkentéssel kapcsolatos technológiai problémákat, és azok lehetséges megoldását nanokristályos szerkezetek segítségével. Ismerteti a nanokristályos memóriák előállításának módszereit és az eddigi legjobb publikált eredményeket. Összefoglalja a Si és Ge nanokristályokat tartalmazó MNOS szerkezeteken a szerzők által kapott eredményeket, melyek szerint a megfelelő méretű nanokristályok jelenléte az MNOS memóriaszerkezetek töltésbeviteli és töltéstárolási tulajdonságait is javítja.

## 1. Bevezetés

A hagyományos félvezető-alapú „nem-illékony” (non-volatile) elektromosan törölhető programozható csak olvasó memóriák (EEPROM-ok) információátvitelére a fém/szigetelő/félvezető (MIS) térvezérlésű memóriatranzisztor küszöb feszültségének nagy amplitúdójú „beíró” vagy „törlő” feszültségimpulzusokkal való megváltoztatásán alapszik.

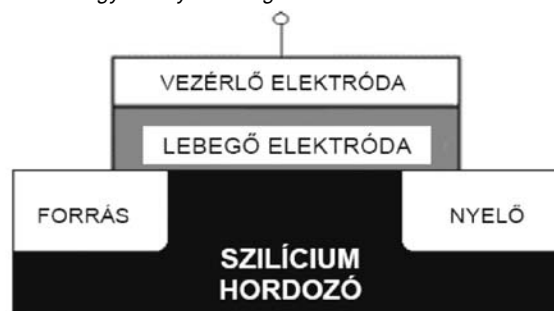
A küszöb feszültség változása a vezérlőelektróda (gate) alatti szigetelőrétegbe az impulzus ideje alatt injektált és ott befogott elektromos töltés következménye. A beírás és törlés során a töltéshordozók a szilícium hordozó felől alagút effektussal jutnak be a szigetelő rétegbe és vagy egy lebegő elektródán (floating gate) (1. ábra), vagy a szigetelő rétegben lévő csapdáknak tárolódnak. Ez utóbbira jellemző példák a fém/szilícium-nitrid/szilícium-dioxid/szilícium (MNOS) (2. ábra) és a polikristályos szilícium/szilícium-dioxid/szilícium-nitrid/szilícium-dioxid/szilícium (SONOS) szerkezetek, melyekben az injektált töltés a szilícium-nitrid rétegben lévő csapdáknak fogódik be és ott tárolódik [1].

Napjaink „flash” memóriáiban elsősorban lebegő elektródás eszközöket használnak, ahol a lebegő gate két szilícium-dioxid réteg közé van beágyazva (1. ábra). Ilyen memóriák találhatók a „pendrive”-okban, memóriakártyákban, MP3 lejátszóknak, PDA-kban vagy mobiltelefonokban is. A nem-illékony elnevezés arra utal, hogy az eszköz az információt tápfeszültség biztosítása nélkül tárolja, maga a flash szó pedig arra, hogy működés közben a memóriacellák nagy száma törölhető egyszerre.

A 2006-os International Technology Roadmap for Semiconductors szerint az egy bit tárolásához szükséges hagyományos NOR memóriacella mérete 2013-ban a 2005-ös 0,064  $\mu\text{m}^2$ -nek már csak a közel egyharmada lesz, míg a lebegő elektróda alatti, úgynevezett tunnel oxid vastagsága változatlan marad, 8 nm körüli értéken stagnál. Ez azt jelenti, hogy az eszköz méretét egyre inkább a nagy beíró/törlő feszültségek kapcsolásához szükséges viszonylag nagyméretű áramkörök

fogják meghatározni. Ha a tunnel oxidréteget vékonyíthatnánk, akkor egyrészt a beíró/törlő feszültség lenne csökkenthető, másrészt gyorsabb beírás/törlés lenne elérhető.

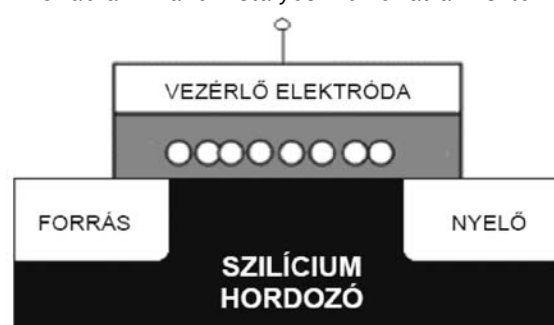
1. ábra Hagyományos lebegő elektródás memóriatranzisztor



2. ábra Az MNOS memóriatranzisztor



3. ábra A nanokristályos memóriatranzisztor



Azonban a Moore-törvénynek megfelelő rohamos méretcsökkenéssel összefüggésben az egyre vékonyabb, tunnel rétegeként használt  $\text{SiO}_2$  réteget egyre nehezebb hibamentesen, jó minőségben előállítani. Ennek következtében megnő a rétegben jelenlévő hibahelyek jelentősége. Hagyományos lebegő gate-es memóriatranzisztor esetében az esetleges hibahelyeken keresztül a lebegő gate-en tárolt töltés könnyen elszivároghat.

A lebegő gate-es memóriatranzisztorok kiváltására a közeljövőben két ígéretes módszer ajánlkozik. Az első magának a lebegő gate-nek a kiváltása: ekkor félvezető nanokristályokat használva (a sematikus elrendezés a 3. ábrán látható) a töltés egymástól szigetelő réteggel elválasztott szemcsékben, a nanokristályokban tárolódik, így a hibahelyek csak a közvetlen környezetükben elhelyezkedő nanokristályoknál okoznak töltésszivárgást – a többi szemcsé megőrzi az információt [1]. A második egy új szemléletű eszköz bevezetése, ahol egy csatornaréteg fázisállapotát kapcsolgatjuk feszültségimpulzusokkal a nanokristályos és az amorf állapot között, melyek nagy és kis vezetőképességű állapotokat jelentenek. Ez utóbbi eszköz neve a szakirodalomban „phase-change memory”, magyarul fázisállapot-váltó memória [2].

Jelen dolgozatban röviden ismertetjük a félvezető nanokristályokat tartalmazó MIS struktúrák előállítási módszereit és nem illékony memória célú felhasználásukat, kitérve saját fontosabb Si és Ge nanokristályokat tartalmazó MNOS szerkezeteken kapott eredményeinkre is.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Mintakészítési módszerek

A legáltalánosabb struktúra a fém (vagy polikristályos Si)/ $\text{SiO}_x$ /Si szerkezet, ahol a Si nanokristályok a  $\text{SiO}_x$  rétegbe vannak beágyazva. Szigetelő rétegeként a szilícium oxidok helyett  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vagy többrétegű dielektrikum is használható. A Si-on kívül gyakran használnak még Ge, vagy SiGe nanokristályokat is.

Négy fő előállítási módszer létezik. A leggyakrabban használt módszer az ionsugaras szintézis, melynek során Si-ot vagy Ge-ot implantálnak a  $\text{SiO}_x$  rétegbe. A műveletet nagyhőmérsékletű hőkezelés (vagy oxidáció) követi, melynek során végbemegy a nanokristályok kialakulása [1]. Egy másik módszer, amikor többrétegű struktúrát hoznak létre: egy vékony amorf vagy polikristályos Si vagy Ge réteget választanak le  $\text{SiO}_2$ , vagy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  rétegre. Ezután a Si vagy Ge réteget egy másik dielektrikummal borítják, vagy a Si szemcséket magukat oxidálják. A nanokristályok itt is hőkezelés hatására jönnek létre, ami vagy a párologtatás közben történik, vagy a középső Si vagy Ge réteg leválasztása után, vagy pedig a második dielektrikum réteg leválasztását követően [1,3]. A harmadik módszer szerint egy Si-ban vagy Ge-ban gazdag  $\text{SiO}_x$  vagy  $\text{SiN}_x$  réteget választanak le, a nanokristályok képződése pedig a rétegen belül, utólagos nagyhőmérsékletű hőkezelés hatására következik be [1]. A negyedik, legújabb módszer során magu-

kat a Si nanokristályokat, vagy egy Si nanokristályokat tartalmazó  $\text{SiN}_x$  réteget választanak le különböző kémiai gőzfázisú leválasztási (CVD) módszerekkel [4-6]. Itt a nanokristályok a leválasztás közben alakulnak ki, a módszer nem igényel utólagos hőkezelést.

### 2.2. Alkalmazás nem-illékony memóriaeszközökben

Mint a bevezetésben említettük, az információtárolás a flash memóriákban térvezérlésű tranzisztorok (FET-ek) küszöbfeszültségének megfelelő feszültségimpulzusokkal történő megváltoztatásán alapszik.

A memóriatranzisztorok legfontosabb jellemzői:

- a beíró/törölő feszültségimpulzusok amplitúdója és időbeli szélessége,
- a memóriaablak szélessége (a „beírt” és „törölt” állapotokat jelentő küszöbfeszültségek közötti feszültségkülönbség),
- a tartósság (endurancia), mely megmutatja, hány beíró/törölő ciklust visel el a tranzisztor degradáció nélkül), és
- a retenció (a küszöbfeszültség változásának sebessége a töltésszivárgás következtében).

Az eszközökkel szemben követelmény, hogy minél kisebb feszültségekkel tudjunk minél gyorsabban írni/törölni. Kisebb és rövidebb feszültségimpulzusok hatására ugyanakkor kisebb memória ablak szélességet és gyakran rosszabb retenciós tulajdonságot kapunk. Jelenleg a flash memóriákban egy tranzisztor szükséges egy bit tárolásához, ami a legnagyobb eszközsűrűséget teszi lehetővé mind az illékony (SRAM, DRAM), mind a nem-illékony memóriák (ROM, EPROM, EEPROM) között [1].

Ígéretesek a kisenergiájú ionsugaras szintézissel előállított Si nanokristályos memória eszközökkel kapcsolatban újabban publikált eredmények [1,7-8]. Ennél a módszernél 0.5-2 keV közötti energiákat használnak az ionimplantáció során, amit nagyhőmérsékletű hőkezelés követ. Az így előállított eszközök viselkedése ugyanakkor nem csak az implantációs energiától és dózistól, valamint a hőkezelési paramétereiktől függ, hanem a minta felületének az implantáció során bekövetkező szennyeződésétől és elektromos feltöltődésétől, az oxidréteg vastagságának megváltozásától, a hőkezelés előtti mintatisztítási körülményektől, vagy az iongyorsítás körülményeitől [1,7]. Az említett paramétereket optimalizálva az utóbbi időben a következő eredmények születtek:  $\pm 9$  V, 10 ms beíró/törölő feszültség hatására 2 V-os memória ablak szélességet kaptak, ami 1,5 millió beíró/törölő ciklus után sem változott, a 10 évre extrapolált memória ablak szélesség pedig 0,4 V [1,7].

Egy másik tanulmányban 1 V-os memória ablak szélességet kaptak  $\pm 12$  V, 1  $\mu\text{s}$ -os beíró/törölő feszültségekkel, szintén kisenergiás ionsugaras szintézis segítségével előállított eszközökön. A 10 évre extrapolált memória ablak szélessége 0.3 V [8].

2003-ban a Freescale Semiconductor bemutatta a világ első 4 Mbit-es nanokristályos flash memória termékét, majd 2005-ben az első 24 Mbit-es elrendezést [9].

### 3. Nanokristályos MNOS szerkezetek kutatása

Kutatócsoportunk az MTA MFA-ban Si [6,10-11] és Ge [11] nanokristályokat tartalmazó fém/szilícium-nitrid/félvezető (MNS) [10] és MNOS [6] szerkezetek töltésbeviteli (memória ablak) és töltéstároló (retenciós) tulajdonságait vizsgálta az előállítási körülmények függvényében. Itt a legfontosabb eredményeket foglaljuk röviden össze.

#### 3.1. Motiváció

Az MNOS szerkezetek esetében a bevitt töltés a nitridrétegben lévő csapdáknál tárolódik, melyek `a priori` el vannak szigetelve egymástól. Így egy esetleges lokális oxidhiba esetén a teljes töltés nem szivárog el, a beírt információ megmarad. A nitridréteg alkalmazásának további előnye, hogy a nitrid nagyobb dielektromos állandója miatt ugyanakkora rétegvastagságok esetében ugyanakkora amplitúdójú feszültségimpulzus hatására a tunnel oxidban erősebb elektromos tér alakul ki, ami elősegíti a töltésbevitelt.

Ugyanakkor elméleti megfontolások alapján arra számítottunk, hogy ha az oxid/nitrid határfelületre félvezető nanokristályokat építünk be, azok várhatóan javítják mind a töltésbeviteli, mind a retenciós tulajdonságokat.

#### 3.2. Mintakészítés, vizsgálatok

A Si nanokristályos minták esetében az n-típusú szilícium hordozókra tisztítás után először egy 2,5 nm vastag kémiai oxidot növesztettünk HNO<sub>3</sub> oldat alkalmazásával [6,11]. Erre növesztettük alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztással (LPCVD) SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> segítségével a Si nanokristályokat [6,10-11]. Ezt egy 40 nm vastag Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> réteggel borítottuk, melyet szintén alacsony nyomású kémiai gőzfázisú leválasztással állítottunk elő SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> és NH<sub>3</sub> keverékből. A középső Si nanokristály réteg leválasztási idejének a hatását vizsgáltuk [6,11].

A Ge nanokristályos minták esetében két fajta kémia oxidot alkalmaztunk tunnel réteggént. Az egyiket a Si nanokristályos mintákhoz hasonlóan salétromsav segítségével állítottuk elő, a másikat pedig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> segítségével. A Ge nanokristályokat elektronsugaras párologtatással növesztettük. Párologtatás közben a

hordozót 350°C-on tartottuk [3,11]. A Ge nanokristályokat 75 nm vastag LPCVD Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> réteggel borítottuk.

A szeletek hátoldalán ohmos kontaktusokat készítettünk, az előoldalon pedig kondenzátor fegyverzeteket alakítottunk ki Al párologtatásával és fotolitográfiával. A kondenzátorok felülete 0,64 mm<sup>2</sup> volt. A memória tulajdonságokat a flat-band feszültség változásának a mérésével vizsgáltuk, ugyanis a kondenzátorok flat-band feszültsége hasonló módon változik a szigetelőben tárolt töltéssel, mint a FET-ek küszöbfeszültsége.

#### 3.3. Eredmények

A Si nanokristályos minták memória tulajdonságait az 1. táblázat szemlélteti, mely a ±20V, 100 ms-os impulzusok hatására kapott kiindulási memóriaablak-szélességet és a retenció mérésekből 1 évre és 10 évre extrapolált memóriaablak-szélesség értékeket tartalmazza a Si nanokristály réteg leválasztási idejének a függvényében. A 0 s leválasztási idő a nanokristály nélküli referencia mintának felel meg. A táblázatból látható, hogy a 30 s leválasztási idővel készült nanokristályos minta esetében mind a töltésbeviteli, mind a töltéstárolási tulajdonságok valamivel jobbak, mint a referencia minta esetében. A 60 s-os Si nanokristály leválasztás rontott a töltéstárolási tulajdonságon. A még hosszabb leválasztási idő drasztikusan rontott a töltéstároláson [10]. Ennek valószínű oka, hogy a nanokristályok már nincsenek teljesen elszigetelve egymástól és így a töltés szétfolyik a nanokristály rétegben.

A Ge nanokristályokat tartalmazó szerkezetek hasonló paraméterei a 2. táblázatban találhatóak. Itt ±25V, 100 ms-os impulzusokat alkalmaztunk, hogy a legjobb töltésbeviteli tulajdonságot mutató szerkezet esetében (HNO<sub>3</sub>, 30 s) hasonló ablakszélességet kapjunk, mint a Si nanokristályos szerkezetek esetében. (Itt vastagabb a felső nitrid réteg, ezért kell nagyobb amplitúdójú impulzust alkalmazni.)

A táblázat alapján látszik, hogy a salétromsavval növesztett oxid réteget tartalmazó minták esetében könnyebb a töltésbevitel, mint a kénsav és hidrogénperoxidos minták esetében. Az is megfigyelhető, hogy a legjobb töltésbevitelt mutató minta esetében (HNO<sub>3</sub>, 30 s) a retenció rosszabb, mint a többi salétromsavas mintánál. A salétromsavas 60 s-os minta viszont mind a töl-

1. táblázat

A Si nanokristályos mintákon ±20V, 100 ms-os impulzusok hatására kapott kiindulási memóriaablak-szélesség és az 1 évre és 10 évre extrapolált értékek a Si nanokristály réteg leválasztási idejének a függvényében. A zárójelben lévő számok a 10 év utáni ablakszélességet adják meg a kiindulási érték százalékában.

Leválasztási idő [s]	Memóriaablak kezdeti szélessége [V]	Memóriaablak szélessége 1 év után [V]	Memóriaablak szélessége 10 év után [V]
0	14,0	2,09	0,85 (6,07%)
30	14,4	2,10	0,95 (6,60%)
60	14,6	1,52	0,31 (2,12%)

tésbevitel, mind a töltéstárolás szempontjából jobb, mint a referencia minta. A kénsav és hidrogénperoxid oldattal készült minták esetében mind a 30 s-os, mind a 60 s-os Ge nanokristály leválasztás javította a töltésbeviteli és töltéstárolási tulajdonságokat.

#### 4. Összefoglalás

Röviden ismertettük a nem-illékony memóriaelemek működési elvét, a méretcsökkentéssel kapcsolatos technológiai problémákat és azok lehetséges megoldását nanokristályos szerkezetek segítségével, valamint a nanokristályos memóriák előállításának módszereit és az eddigi legjobb publikált eredményeket. Összefoglaltuk a Si és Ge nanokristályokat tartalmazó MNOS szerkezeteken kapott saját eredményeinket, melyek segítségével kimutattuk, hogy a megfelelő méretű nanokristályok jelenléte az MNOS memóriaszerkezetek töltésbeviteli és töltéstárolási tulajdonságait is javítja.

#### Köszönetnyilvánítás

A munkát részben az Európai Bizottság SEMINANO projektje (az NMP4-CT-2004-505285 számú szerződésen keresztül), részben pedig az OTKA T048696 számú programja támogatta.

#### Irodalom

- [1] Zs. J. Horváth, Current Appl. Phys. 6 (2006), p.145. és a benne szereplő hivatkozások.  
 [2] S. Hosaka, K. Miyauchi, T. Tamura, H. Sone, H. Koyanagi, Microel. Eng. 73-74 (2004), p.736.  
 [3] P. Basa, G. Molnár, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, A.L. Tóth, A.A. Koós, L. Dózsa, Á. Nemcsics, Zs.J. Horváth, J. Nanosci. Nanotechnol. – megjelenés alatt.

- [4] R.A. Rao, R.F. Steimle, M. Sadd, C.T. Swift, B. Hradsky, S. Straub, T. Merchant, M. Stoker, S.G.H. Anderson, M. Rossow, J. Yater, B. Acred, K. Harber, E.J. Prinz, B.E. White Jr., R. Muralidhar, Solid-State Electron. 48 (2004), p.1463.  
 [5] K.S. Cho, N.-M. Park, T.-Y. Kim, K.-H. Kim, G.Y. Sung, J.H. Shin, Appl. Phys. Lett. 86, 071909 (2005).  
 [6] Zs.J. Horváth, P. Basa, T. Jászi, A.E. Pap, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, P. Szöllősi, K. Nagy, J. Nanosci. Nanotechnol. – megjelenés alatt.  
 [7] 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. Sohl, M. Ameen, Microel. Eng. 73-74 (2004), p.730. és a benne szereplő hivatkozások.  
 [8] C.Y. Ng, T.P. Chen, D. Sreeduth, Q. Chen, L. Ding, A. Du, Thin Solid Films 25 (2006), pp.504.  
 [9] E. Prinz, 43rd Design Automation Conference 2006, San Diego, California, <http://www.dac.com/44th/44talkindex.html>  
 [10] P. Basa, Zs.J. Horváth, T. Jászi, A.E. Pap, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, P. Szöllősi, Physica E 38 (2007), p.71.  
 [11] Zs.J. Horváth, T. Jászi, A.E. Pap, G. Molnár, Cs. Dücső, P. Basa, K. Nagy, L. Dobos, B. Pécz, L. Tóth, P. Szöllősi, T. Szabó, Appl. Surf. Sci., beküldve.

#### 2. táblázat

A Ge nanokristályos mintákon  $\pm 25V$ , 100 ms-os impulzusok hatására kapott kiindulási memóriaablak-szélesség és az 1 és 10 évre extrapolált értékek az oxidnövesztés és a Ge nanokristály réteg leválasztási idejének a függvényében

Oxidnövesztés	Leválasztási idő [s]	Memóriaablak kezdeti szélessége [V]	Memóriaablak szélessége 1 év után [V]	Memóriaablak szélessége 10 év után [V]
<b>HNO<sub>3</sub></b>	0	10,9	1,18	0,13
	30	14,5	0,96	0
	60	11,8	1,43	0,33
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	0	10,5	0,92	0
	30	11,2	1,17	0,07
	60	11,1	1,2	0,14