

# 新穎溶膠－凝膠法應用於非揮發性奈米微晶粒記憶體元件

## Novel Sol-Gel Derived Nonvolatile Nanocrystal Memory Devices

蔡依蓁、吳其昌、劉品麟、柯富祥

Yi-Jen Tsai, Chi-Chang Wu, Pin-Lin Liu, Fu-Hsiang Ko

本文所探討的內容係以經由溶膠－凝膠法配製的化學溶液，研究成長奈米微晶粒的機制。我們以四氯化鋇、四氯化鈣及四氯化矽為溶膠－凝膠溶液之前驅物，旋轉塗佈於晶圓上形成薄膜，經高溫退火後形成含有鋇及鈣之金屬矽氧化物。在本實驗中溫度效應及溶劑效應是影響奈米微晶粒形成的關鍵因素。此外，我們利用溶膠－凝膠法形成之奈米微晶粒材料運用於快閃式記憶體元件中作為記憶體元件之電荷捕陷層，並探討其電性表現。

In this study, the formation mechanism of nanocrystals (NCs) from the sol-gel spin-coating method had been studied. The  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ , and  $SiCl_4$  were used as the sol-gel precursors to form the hafnium and zirconium silicate after rapid thermal annealing at high temperature. We evaluated the impact of temperature and preparation solvent type for the formation of sol-gel derived nanocrystals. In addition, the performance of flash memory with the nanocrystal as the charge trapping layer was also demonstrated.

### 一、前言

隨著半導體產業的快速發展，大眾對於記憶體 (memory) 相關的材料與技術越發重視，而過去十年的電子產品演進中，各類電子產品如手機以及其他可攜帶式的電子型產品 (如 MP3 音樂播放器、數位相機、隨身碟、及 PDA 等) 的快速發展，輕、薄、短、小及可攜帶性成為業者及消費者追求的目標，相關產業也隨之蓬勃發展。記憶體依所存入的資料是否會受供電 (power) 影響，可分為揮發性記憶體

(volatile memory) 及非揮發性記憶體 (non-volatile memory) 兩大類<sup>(1)</sup>。所謂的非揮發性記憶體，是指記憶體內的資料必須仰賴持續性的電源供應，才能夠維持或保有；相對的，非揮發性記憶體優勢在於即使遭遇電源中斷，其內部記憶體的資料仍可以保存一段足夠長的時間。非揮發性記憶體的速度雖然比不上揮發性記憶體的速度，但由於內部資料在電源中斷後仍得以保存一段時間，這個突破性的優點使得非揮發性記憶體受到市場的青睞，普遍應用於各式各樣的電子用品上，並影響人類的的生活。

1967 年 Kahng 博士與施敏教授於貝爾實驗室發明了非揮發性浮動式閘極記憶體，到目前為止堆疊式結構的浮動式閘極記憶體仍廣泛地被使用著<sup>(2)</sup>。而其中最具普遍應用性的記憶體陣列 (array) 組織則稱作快閃記憶體，它具有位元組選擇性 (byte-selectable) 的寫入功能，並同時擁有快速的抹除操作特性。快閃記憶體是近年來最常見的非揮發性記憶體，亦是目前工廠生產線上及學術研究上非揮發性記憶體中最先進的一種，其儲存方式與可程式唯讀記憶體 (PROM) 相同，但客戶可靠加電壓抹除記憶體元件中的電子，在系統上自行更改資料。因此快閃記憶體的使用彈性大且可即時在系統中修改程式，此外，更具有使用壽命長 (可重複使用千萬次)、製造成本低與穩定性高等幾項主要的優點，被廣泛地運用於資訊、通訊與消費性電子產品中。

傳統的快閃記憶體結構是使用金屬懸浮閘 (floating gate) 結構，將金屬懸浮閘作為電荷儲存處，並藉由電場的操作控制電荷的寫入及抹除<sup>(3)</sup>。然而此傳統的浮動式閘極記憶體仍有其缺點以及限制，其最大的限制在於底面氧化層的厚度問題。此元件的底面氧化層必須具備能夠讓載子快速且大量地流入浮動式閘極的特性，而同時又能夠有效地提供阻絕的能力，讓元件擁有較好的保存性 (retention) 及耐久性 (endurance)<sup>(4)</sup>，因為一旦底層氧化層產生了漏電流的路徑，所有已存入的載子便會從浮動式閘極中藉由此路徑而流失。由此可知，底面氧化層需要高品質的氧化層，且厚度越厚時，對於載子保存性會有越正面的效果；但相對而言，卻因此嚴重地限制了載子在寫入動作時進入浮動式閘極的效率，所以浮動式閘極元件的底面氧化層是其未來發展上最大的問題。

為了克服此傳統的浮動式閘極記憶體的問題，因此研發出一種有別於浮動閘極結構的矽氧氮氧矽 (silicon oxide nitride oxide silicon, SONOS) 非揮發性記憶體<sup>(5)</sup>。在此種記憶體的結構中，氮化矽被用以取代傳統的浮動式閘極，由於氮化矽材料具有載子捕捉的能力，所以可被用作為載子儲存層 (charge trapping layer)。雖然 SONOS 記憶體擁有上述的多項優點，可是仍有其缺點以及限制存在。較大的細胞尺寸 (cell size  $6F^2$ ,  $F$ : feature size) 以及寫入/抹

除速度較慢，就大大地限制了 SONOS 記憶體元件的應用<sup>(6)</sup>。

在西元 1995 年 IBM 公司 Tiwari 等人首先發表了矽奈米晶體記憶體 (silicon nanocrystal memory)，是第一個提出使用奈米微晶粒來控制介電質中電荷儲存點的位置和分布<sup>(7)</sup>。比起傳統的浮動式閘極結構記憶體，奈米晶體記憶體 (nanocrystal memory) 有許多優點，它可以在較薄的穿隧氧化層 (tunneling oxide) 下使用，還不會犧牲掉非揮發特性，由於浮動式閘極結構記憶體是把電子儲存在浮動式閘極內，但是由於浮動式閘極是用複晶矽 (Poly-Si) 做成的，所以電子沿著晶粒邊界 (grain boundary) 是整層導通的，假設穿透氧化層有缺陷的話，儲存的電荷就會經由氧化層內缺陷所造成的漏電路徑流失。而奈米晶體記憶體由於有介電層的包覆，所以每個奈米晶體是絕緣的狀態，因為這項特性也就可以在減少氧化層厚度下增加操作速度與操作電壓，所以奈米晶體記憶體因應力引起的漏電流 (stress-induced leakage current, SILC) 較小，且較不會發生氧化層缺陷 (oxide defects)<sup>(8)</sup>。

近幾年來由於奈米科技的日新月異，金屬奈米微晶粒記憶體因可克服傳統浮動閘極記憶體在操作上及可靠度上的問題，受到廣泛的注意及研究投入，有機會成為下一世代記憶體元件的主流結構<sup>(9)</sup>。在元件設計上，金屬奈米點不但可降低操作電壓、增加電荷保存時間，還可提高寫入/抹除速度。在目前的研究中有各種製作金屬奈米微晶粒的方法被提出，包含低壓化學氣相沉積 (LPCVD)、物理氣相沉積 (PVD) 及原子層沉積 (atomic layer deposition, ALD)。上述各種奈米微粒製造方法必須使用高真空設備之系統，也必須使用適合之前驅分子或靶材進行製程，因此導致製程設備相當昂貴及製作成本較高，有必要尋找更為廉價及可靠度高的方法來取代。

本實驗室在過去幾年來發展出成本低廉、可靠度高的溶膠-凝膠技術，運用於製造奈米微晶粒快閃記憶體元件<sup>(10-12)</sup>。溶膠-凝膠法係利用金屬烷氧化物作為前驅物，利用烷氧基為良好離去基之特性，搭配適當之溶劑及催化劑，調配成適當比例之溶膠-凝膠溶液，並以旋轉塗佈法使其均勻地在六

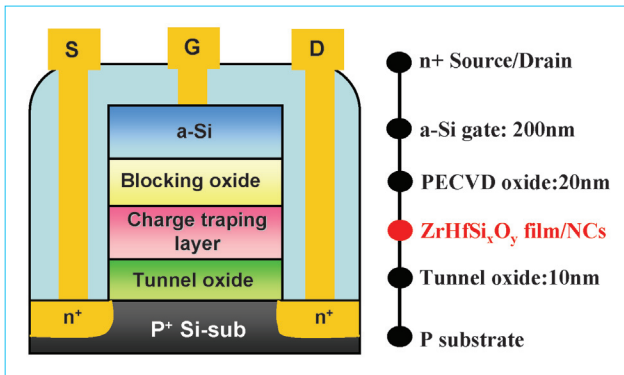


圖 1. 非揮發性記憶體元件結構示意圖。

吋晶圓上成膜。矽烷氧化物與金屬烷氧化物初期在溶膠的狀態下，經酸催化反應進行水解、縮合反應，形成凝膠狀態的網狀結構<sup>(13)</sup>。使用溶膠－凝膠法的優點包括低溫製程、良好的均勻性、元素組成不受限制及可與目前半導體廠之生產線相容。

## 二、以溶膠－凝膠法合成前驅物溶液

此法步驟是先合成合適的前驅物，利用水解與凝縮而產生聚合作用，再經過乾燥，最後加以鍛燒而成。本文以四氯化鋇 (ZrCl<sub>4</sub>)、四氯化鈣 (HfCl<sub>4</sub>) 與四氯化矽 (SiCl<sub>4</sub>) 為溶膠－凝膠溶液之前驅物，將上述三種金屬氯化物分別溶解於乙醇，再調整四氯化鋇：四氯化鈣：四氯化矽：乙醇之莫耳濃度比為 1：1：1：1000 之溶膠－凝膠溶液。為幫助溶膠－凝膠法中的水解及縮合反應發生，加入少量稀釋之氫氯酸 (HCl) 作為催化劑，在常溫 (25 °C) 下攪拌 30 分鐘，使溶膠－凝膠溶液呈均勻相。

## 三、記憶體元件製造

在直徑 150 mm 的 P-type 矽基板上，應用傳統的 LOCOS 絕緣方式製作奈米微晶粒記憶體元件。在垂直式爐管系統中，於溫度 925 °C 下成長厚度為 10 nm 之穿隧氧化層 (tunneling oxide)。緊接著利用以上述方法合成好之溶膠－凝膠溶液，其中成分比例為四氯化鋇：四氯化鈣：四氯化矽：乙醇之莫耳濃度比為 1：1：1：1000，經旋轉塗佈法將溶膠－凝膠溶液沉積於穿隧氧化層之上，再利用快速升溫退火設備 (rapid thermal annealing, RTA)，以不同製程溫度、一分鐘的時間，在通氧氣的條件下形成含有矽酸鈣化合物及矽酸鋇化合物之薄膜或奈米微晶粒，用以作為電荷捕捉層 (charge trapping layer)。在電荷捕捉層之上利用電漿輔助化學氣相沉積系統成長 20 奈米的二氧化矽薄膜，在經過 900 °C 一分鐘的純氮環境下做退火處理，使其更緻密。最後再經沉積厚度 200 奈米多晶矽、定義閘極、源／汲極的離植佈值，利用標準的 CMOS 程序製造奈米微晶粒記憶體元件。本實驗所製造之非揮發性記憶體元件結構如圖 1 所示。

## 四、結果與討論

首先，我們針對溶膠－凝膠薄膜經不同溫度退火後形成之形貌作深入探討。我們利用高解析度穿透式電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 的剖面圖觀察 400 °C、600 °C 及 900 °C 退火處理後的溶膠－凝膠薄膜層。圖 2(a) 之樣品為旋塗之溶膠－凝膠薄膜經 400 °C 退

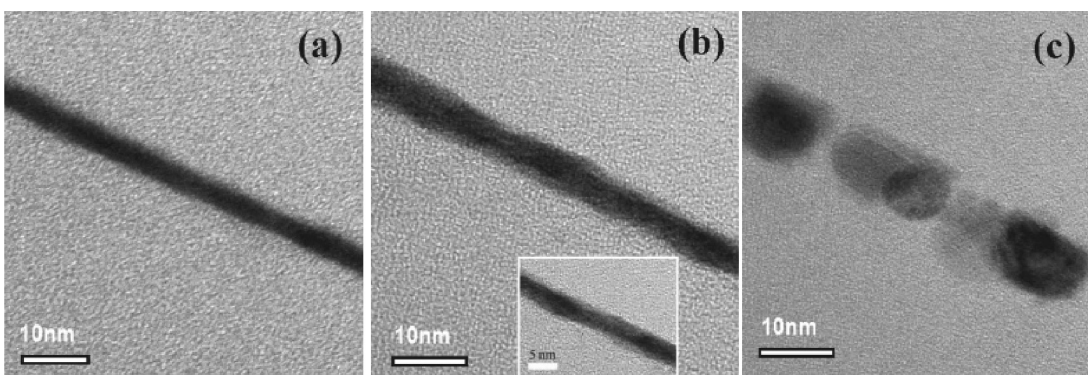


圖 2. 穿透式電子顯微鏡剖面圖。溶膠－凝膠薄膜經 (a) 400 °C、(b) 600 °C 與 (c) 900 °C 退火後薄膜表面形貌。

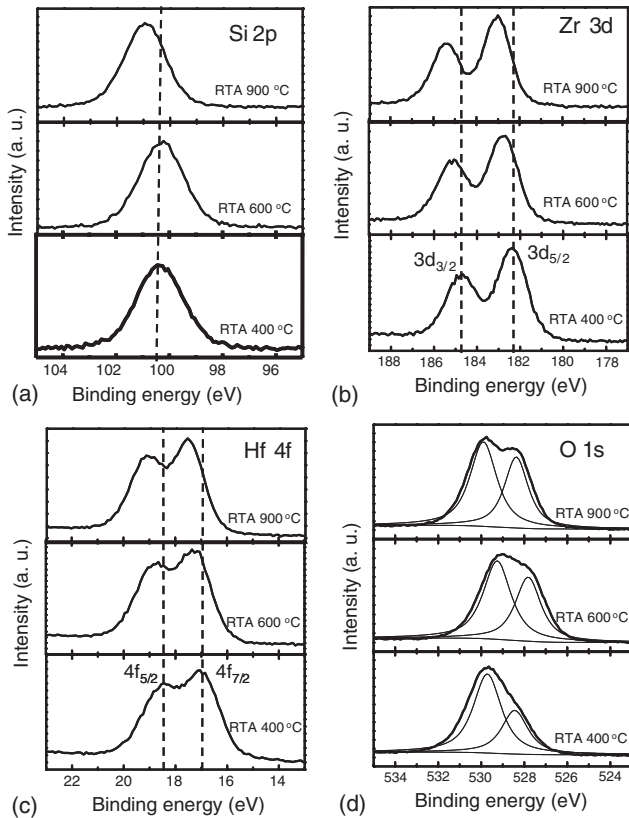
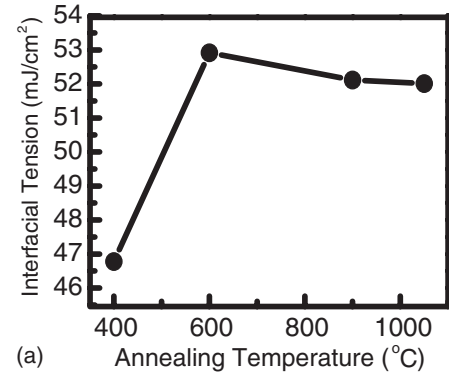


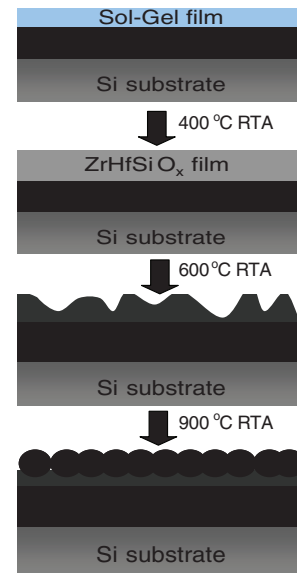
圖 3. (a) Si 2p、(b) Zr 3d、(c) Hf 4f 及 (d) O 1s X 光電子能譜圖。

火處理後表面形貌剖面圖，可以看出薄膜表面並未產生變化；圖 2(b) 為旋塗溶膠-凝膠薄膜經 600 °C 退火處理後之剖面圖，發現薄膜表現開始出現擾動現象，而造成表面的起伏，從局部放大圖中發現結晶現象在此溫度條件下開始發生；圖 2(c) 為旋塗溶膠-凝膠薄膜經 900 °C 退火處理後之剖面圖，此時溶膠-凝膠薄膜在高溫處理下已經完全轉變為獨立的奈米微晶粒，奈米微晶粒的尺寸約為 6-10 奈米，兩個奈米微晶粒之間被二氧化矽 (SiO<sub>2</sub>) 填滿，而造就了完整的奈米微晶粒結構，能夠有效的防止奈米微晶粒之間的漏電路徑。文獻中未曾提及利用旋節相分離效應 (spinodal decomposition effect)<sup>(11)</sup> 解釋薄膜經過高溫熱退火後形成矽酸鉛氧化物及矽酸鋯氧化物之奈米微晶粒，而在本文中我們藉由此效應闡述奈米微晶粒之形成機制。

為了分析溶膠-凝膠薄膜經高溫處理後形成奈米微晶粒之化學成分變化，我們利用 X 光電子能



(a)



(b)

圖 4. (a) 溶膠-凝膠薄膜經不同退火溫度處理之表面能與溫度關係圖，(b) 溶膠-凝膠薄膜經不同退火溫度處理轉變為奈米微晶粒之流程模型。

譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 進行分析。圖 3 為 X 光電子能譜圖，針對 (a) Si 2p、(b) Zr 3d、(c) Hf 4f 以及 (d) O 1s 在不同退火溫度條件下，樣品的吸收峰位置也會發生位移，藉由化學位移可判斷氧化或是還原反應的發生。圖 3(a) 為 Si 2p 的吸收峰，400 °C 快速高溫熱退火的樣品吸收峰位置是 100.95 eV，當退火溫度升高到 900 °C 的樣品吸收峰位置會位移到 100.95 eV，表示當退火溫度升高，Si 元素發生氧化反應而造成藍位移 (blue shift)。圖 3(b) 及圖 3(d) 表示 Zr 3d 及 Hf 4f 的吸收峰，在高溫退火處理下同樣會往高能量位移，表示 Zr-O、Hf-O 及 Si-O 鍵結的發生，而形成

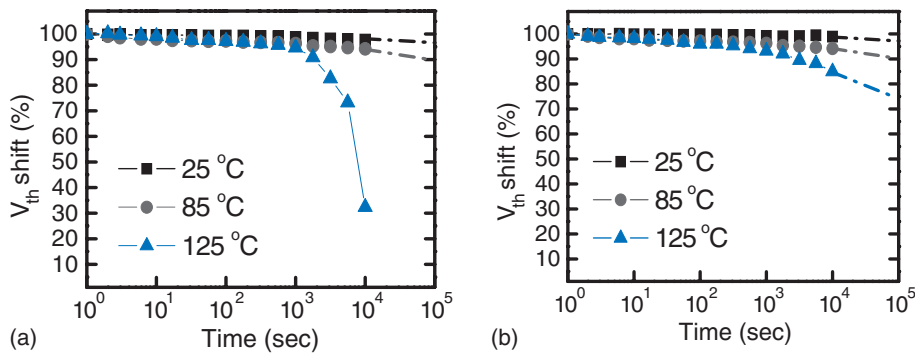


圖 5. 記憶體元件在量測環境為 25 °C、85 °C 及 125 °C 條件下之電荷保存能力。(a) 溶膠－凝膠薄膜經 600 °C 退火之樣品，(b) 溶膠－凝膠薄膜經 900 °C 退火之樣品。

矽酸鉛氧化合物與矽酸鋇氧化合物。圖 3(d) 為 O 1s 吸收峰，在高溫處理下，吸收峰會分裂成兩支吸收峰，高能量吸收峰與低能量吸收峰分別代表矽為主或金屬為主的矽酸鹽化合物 (silicate)。當退火溫度升高，高能量吸收峰比例會隨之升高，表示所形成之矽酸鉛氧化合物及矽酸鋇氧化合物為金屬為主的矽酸鹽化合物。

圖 4(a) 為對溶膠－凝膠薄膜經不同溫度退火後形成矽酸鉛氧化合物及矽酸鋇氧化合物之單位面積的表面能 (interfacial tension)。從圖 4(a) 中觀察到當退火溫度由 400 °C 升高到 600 °C，表面能有劇烈的變化；600 °C 至 1050 °C 退火，表面能有下降的趨勢。誠如圖 1(a) 所示，經 400 °C 退火的溶膠－凝膠薄膜表面呈現穩定、平坦的狀態，表面能較低。圖 1(b) 是經 600 °C 退火的樣品，表面形貌有擾動現象發生，而顯得起伏不平，表示樣品表面呈現不穩定的狀態，並且具有高表面能。經 900 °C 退火處理，溶膠－凝膠薄膜完全轉變成奈米微晶粒，表面能有下降的趨勢。本文提出溶膠－凝膠薄膜轉變為奈米微晶粒的模型於圖 3(b)，用以描述溶膠－凝膠薄膜轉變為奈米微晶粒的變化情形。圖 3(b) 說明樣品經 400 °C 退火後表面呈現平坦、穩定的狀態，與旋塗沉積之溶膠－凝膠薄膜並無差異。溶膠－凝膠薄膜經 600 °C 退火，相變化的發生而開始出現不穩定的現象，造成表面能急遽上升。退火溫度提高至 900 °C，溶膠－凝膠薄膜完全轉變成奈米微晶粒而達到相變化的穩定態。

溶膠－凝膠法可運用於形成矽酸鉛氧化合物及矽酸鋇氧化合物之奈米微晶粒，當成非揮發性記憶體元件中的電荷捕陷層。圖 5(a) 及 (b) 分別說明經

600 °C 退火及經 900 °C 退火的樣品運用於記憶體元件之電荷捕陷層元件的資料保存特性表現 (data retention)。兩者在室溫 25 °C 的電荷保存能力皆有不錯的表現，發現在室溫下電荷保存經 10<sup>6</sup> 秒後，仍維持只有不到百分之五的電子流失 (charge loss)；在 85 °C 量測條件下，僅有不到百分之十的電子流失。當量測溫度升高到嚴苛的 125 °C，圖 5(a) 600 °C 退火的樣品在 10<sup>4</sup> 秒發現大量的電子流失，然而圖 5(b) 900 °C 退火的樣品卻仍能保持良好的電荷保存特性，經 10<sup>6</sup> 秒後仍維持不到百分之二十的電荷流失。這是由於被二氧化矽緊密環繞的奈米微晶粒產生較深的捕陷能階 (trap energy level) 所造成的結果，避免側向及縱向的電子遷移 (electron migration) 發生，因此矽酸鉛氧化合物及矽酸鋇氧化合物奈米微晶粒記憶體元件顯示較佳的電荷保存能力，未來可進一步被發展成為工業界產品。

圖 6(a) 表示在不同工作電壓下記憶體寫入的情況，V<sub>th</sub> 的定義是臨界電壓。我們使用通道熱電子 (channel hot electron) 寫入，有三種寫入條件，一為閘極 5 伏特、汲極 5 伏特，二為閘極 7 伏特、汲極 7 伏特，三為閘極 9 伏特、汲極 9 伏特。元件在寫入及抹除的狀態下，我們得到出色的寫入速度：當 V<sub>d</sub> = V<sub>g</sub> = 9 V，高速 (10 微秒) 寫入的情況下，記憶體視窗可以達到 2 伏特的視窗大小。圖 6(b) 為在不同的操作電壓下，記憶體抹除的情況。我們利用能帶對能帶穿隧 (band-to-band tunneling) 的機制抹除，有三種抹除條件，一為閘極 -9 伏特、汲極 9 伏特，二為閘極 -7 伏特、汲極 9 伏特，三為閘極 -5 伏特、汲極 7 伏特，可以得到 1 毫秒快速的抹除速度。

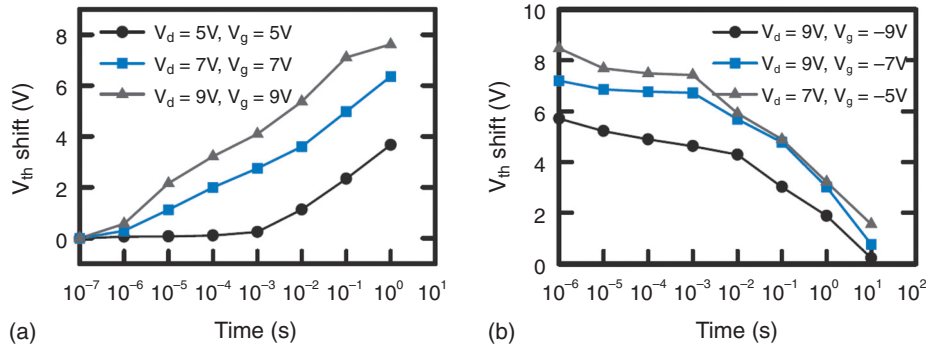


圖 6. (a) 運用溶膠－凝膠技術於奈米微晶粒記憶體元件，改變不同寫入電壓條件下，量測起始電壓偏移量對寫入時間 ( $V_{th}$ -program time) 作圖。(b) 運用溶膠－凝膠技術於奈米微晶粒記憶體元件，改變不同抹除電壓條件下，量測起始電壓偏移量對抹除時間 ( $V_{th}$ -erase time) 作圖。

圖 7 表示在經過  $10^5$  次重複寫入／抹除後記憶體元件的耐久特性 (endurance)。記憶體之寫入電壓條件為  $V_g = V_d = 10$  伏特、寫入時間為 0.1 秒；而記憶體之抹除電壓條件為  $V_g = -6$  伏特、 $V_d = 10$  伏特、抹除時間為 1 秒。當個別的臨界電壓漂移在寫入／抹除次數達  $10^5$  次時，其表現記憶體視窗並未縮小。這個趨勢暗示了元件重複操作  $10^5$  次後，並不會使元件特性變差，表現良好的元件耐久性。整體而言，我們所發展之溶膠－凝膠技術配合旋轉塗佈法製備矽酸鉛化合物及矽酸鋇化合物之奈米微晶粒記憶體元件，開創了另一個製作下一代記憶體元件的可行性。

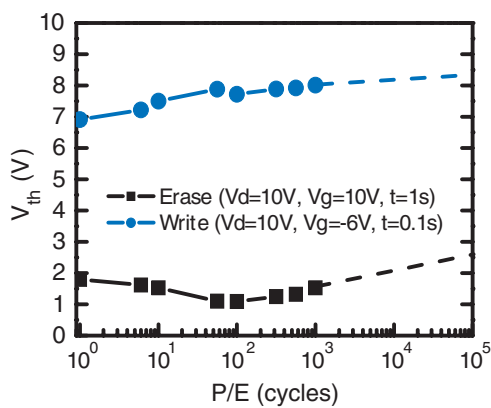


圖 7. 經由反覆寫入／抹除之後，量測元件的耐久度，從圖中可以看出經由  $10^6$  次反覆寫入／抹除之後，元件特性沒有變差。

## 五、結論

本文中我們提出一個新穎及可靠的溶膠－凝膠技術，使用旋節相分離的方式將溶膠－凝膠薄膜析出矽酸鉛化合物及矽酸鋇化合物之奈米微晶粒，用以製備高密度的矽酸鉛化合物及矽酸鋇化合物共存之奈米微晶粒層，並進一步應用此技術製作記憶體元件。此新穎技術最大的優勢在於：第一、不需要昂貴的成膜設備；第二、不需在真空狀態下，在一般大氣環境中即可合成；第三、可混合兩種、甚至多種的成分元素於溶膠－凝膠溶液中，測試其對記憶體特性之影響。本文探討溶膠－凝膠薄膜經不同退火溫度轉變成奈米微晶粒之機制。從 XPS 分析可以了解到，在氧氣環境中對樣品進行高溫退火，形成金屬矽酸化合物 (metal silicates)，如矽酸鉛化合物及矽酸鋇化合物。搭配不同退火溫度樣品之 TEM 圖及表面能分析結果，我們提出一個模型，用以推測溶膠－凝膠薄膜經退火轉化成奈米微晶粒的機制。樣品經  $400^\circ\text{C}$  退火，表面呈現穩定，沒有相變化發生，然而  $600^\circ\text{C}$  到  $900^\circ\text{C}$  高溫退火卻影響樣品表面的形貌。溶膠－凝膠薄膜在經歷相變化時具有高表面能，而結晶發生形成奈米微晶粒後，表面能降低而呈穩定的狀態。我們利用  $900^\circ\text{C}$  退火形成奈米微晶粒層，運用於記憶體元件中的電荷捕陷層，所製造之記憶體元件具有記憶視窗大、寫入／抹除速度快、較長的記憶時間及耐久力佳等特色。

## 參考文獻

1. S. Aritome *et al.*, *IEEE IEDM Tech. Dig.*, 763 (2000).
  2. D. Kahng and S. M. Sze, *Bell Syst. Tech. J.*, **46**, 1288 (1967).
  3. J. D. Blauwe *et al.*, *IEEE Transaction on Nanotechnology*, **1**, 72 (2002).
  4. S. Aritome *et al.*, *IEEE IEDM Tech. Dig.*, 763 (2000).
  5. R. F. Steimle *et al.*, *Microelectronics Reliability*, **47**, 585 (2007).
  6. W. J. Tsai *et al.*, *IEEE Trans. Electron Devices*, **53**, 808 (2006).
  7. S. Tiwari *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1377 (1996).
  8. R. Muralidhar *et al.*, *IEEE IEDM Tech. Dig.*, 601 (2003).
  9. Z. Liu *et al.*, *IEEE Trans. Electron Device Lett.*, **49**, 1606 (2002).
  10. H.-C. You *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, **27**, 635 (2006).
  11. F.-H. Ko *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 252111 (2006).
  12. C.-Wu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 123111 (2008).
  13. K. D. Karlin, *Progress in Inorganic Chemistry*, **51**, 334 (2002).
  14. S. Stemmer *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 3593 (2003).
- 
- 蔡依蓁小姐為國立交通大學奈米科技碩士。
  - 吳其昌先生為國立交通大學奈米科技研究所博士班學生。
  - 劉品麟先生為逢甲大學電子工程碩士。
  - 柯富祥先生為國立清華大學原子科學博士，現任國立交通大學奈米科技研究所教授。
  - Yi-Jen Tsai received her M.S. in nanotechnology from National Chiao Tung University.
  - Chi-Chang Wu is currently a Ph.D. student in the Institute of Nanotechnology at National Chiao Tung University.
  - Pin-Lin Liu received his M.S. in electronic engineering from Feng Chia University.
  - Fu-Hsiang Ko received his Ph.D. in nuclear science from National Tsing Hua University. He is currently a professor in the Institute of Nanotechnology and Department of Materials Science and Engineering from National Chiao Tung University.