

Качественное различие механизмов процесса электроформовки в структурах Si–SiO₂–W для Si *n*- и *p*-типов проводимости

© В.М. Мордвинцев[¶], С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин

Институт микроэлектроники и информатики Российской академии наук,
150007 Ярославль, Россия

(Получена 26 апреля 2004 г. Принята к печати 17 мая 2004 г.)

Приводятся результаты экспериментов по исследованию процессов электроформовки в открытых „сэндвич“-структурах Si–SiO₂–W с толщиной SiO₂ около 20 нм. Отмечается их принципиальное различие для Si *p*- и *n*-типов проводимости: в первом случае наблюдается обычная для электроформовки *N*-образная вольт-амперная характеристика, во втором — типичная для электрического пробоя с тепловой неустойчивостью *S*-образная зависимость. Обсуждаются механизмы процессов. Отмеченное различие может быть связано с тем, что только поток электронов (но не дырок) через структуру приводит к деструкции молекул на поверхности изолирующей щели и образованию из них частиц проводящей фазы.

1. Введение

Явление электроформовки в структурах металл–изолятор–металл (МИМ) [1,2] активно исследовалось в конце прошедшего века. Начальной его стадией является образование проводящей среды из молекул, находящихся на поверхности изолирующей щели МИМ структуры, за счет их деструкции при электронном ударе в случае прохождения через нее тока [3], что приводит к необратимому росту проводимости структуры. Принципиальная особенность процесса электроформовки состоит в самоформировании (самоорганизации) изолирующего зазора нанометровой ширины в образующейся проводящей среде [4], это объясняет основные его проявления, в частности *N*-образную вольт-амперную характеристику электроформованных МИМ структур. Исходными материалами для деструкции могут быть как поступающие извне молекулы, например органические молекулы вакуумных масел [2] или фоторезиста [5], так и собственно диэлектрический материал, образующий поверхность изолирующей щели.

В работе [6] для исследования процесса электроформовки и прикладных целей предложено использовать конструкцию в виде открытой сэндвич-МДМ (металл–диэлектрик–металл) структуры с толщиной диэлектрической пленки порядка десятка нанометров. В ней изолирующая щель, свободная для доступа и удаления молекул, участвующих в образовании проводящей среды, формируется в виде торца диэлектрической пленки при локальном травлении двух верхних слоев обычной сэндвич-МДМ структуры. С точки зрения практического применения таких нано-МИМ диодов с активной проводящей средой в качестве элемента энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти [6] наиболее подходящей является его конструкция в виде открытой сэндвич-структуры Si–SiO₂–W [5]. Причем для обеспечения выпрямляющей вольт-амперной характеристики элемента памяти с нужной полярностью Si должен быть *p*-типа проводимости. Основные особенности

процесса электроформовки в таких структурах описаны в [5,7]. В то же время, как показали эксперименты, аналогичные структуры с Si *n*-типа проводимости ведут себя в тех же условиях качественно иначе, демонстрируя глубокое физическое различие между ними. В данной статье приводятся и обсуждаются результаты соответствующих экспериментов, и уточняется механизм процесса электроформовки, имеющий место в структурах с полупроводником в качестве одного из электродов.

2. Экспериментальные результаты

В упрощенном виде методика приготовления образцов открытых сэндвич-структур Si–SiO₂–W (см. вставку на рис. 1) включала выполнение следующих операций: химическую обработку кремниевых пластин, термическое окисление Si до образования на поверхности пластины диоксида SiO₂ толщиной $d = 15–30$ нм, осаждение пленки W толщиной около 0.15 мкм методом магнетронного распыления, фотолитографию по пленке W с целью формирования рисунка верхних проводящих шин, вторую фотолитографию для формирования маски фоторезиста, через которую травилась сначала пленка W, а затем SiO₂. Последняя операция контролировалась *in situ* с применением методики, описанной в работе [8], что обеспечивало точность определения момента окончания травления, а значит, — воспроизводимость профиля структуры в нанометровом масштабе. В результате ее выполнения открывался торец пленки SiO₂, который служил изолирующей щелью между электродами: торцом пленки W и кремниевой подложкой. Даже если термически выращенный SiO₂ стравливался полностью, на поверхности Si в дальнейшем образовывался слой естественного окисла толщиной порядка 1 нм, поэтому всегда существовал некоторый „остаточный окисел“ толщиной h , который разделял кремний и образующуюся при электроформовке проводящую среду. В качестве подложки использовались пластины дырочного Si, легированного бором до удельного сопротивления $\rho = 10$ или 0.1 Ом·см, а также электронного Si, легированного

[¶] E-mail: mvm@imras.yar.ru
Fax: (0852)245353

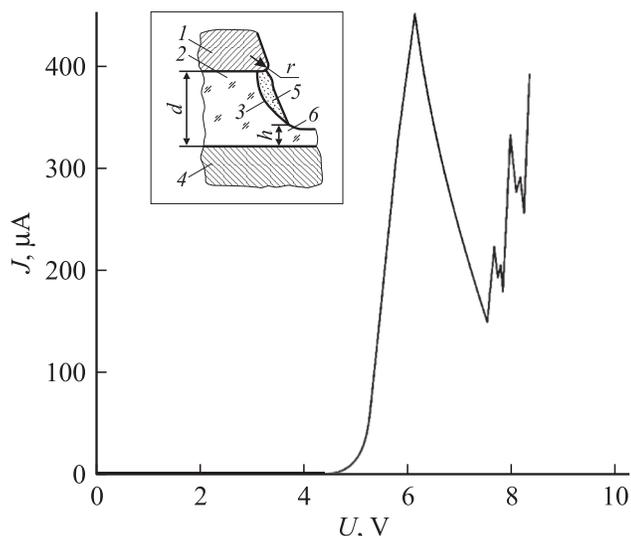


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика открытой сэндвич-структуры *p*-Si-SiO₂-W под слоем фоторезиста, отражающая процесс электроформовки. Кремний *p*-типа, $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $d = 16 \text{ нм}$. Длина открытого торца 64 мкм. Скорость нарастания напряжения 0.02 В/с. Балластное сопротивление $R_b = 0$. На вставке — схематическое изображение открытой сэндвич-структуры Si-SiO₂-W после выполнения электроформовки: 1 — пленка W, 2 — пленка SiO₂, 3 — открытый торец пленки SiO₂ (изолирующая щель), 4 — Si, 5 — проводящая среда, 6 — „остаточный“ окисел толщиной h .

фосфором до $\rho = 4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. На части пластин *n*-Si путем диффузии бора создавались локальные *p*-области, что позволило выполнить специальные эксперименты (см. далее). Более подробно технология и топология используемых открытых сэндвич-структур Si-SiO₂-W описана в [5]. Чипы с изготовленными структурами разваривались в металлостеклянные корпуса, которые могли помещаться в вакуум для выполнения электроформовки. Последняя проводилась также на воздухе в структурах, закрытых пленкой фоторезиста (использовался позитивный фоторезист ФП-9120-1). В этом случае пленка эффективно защищала изолирующие щели от поступления кислорода воздуха, который, как известно, подавляет процесс электроформовки, а источником проводящей среды был собственно углеродсодержащий материал фоторезиста.

На рис. 1, 2 показаны типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ), отражающие процесс электроформовки в открытых сэндвич-структурах *p*-Si-SiO₂-W. Подавалось напряжение прямой полярности („минус“ на вольфрамовом электроде). При обратной полярности значительного увеличения тока и проводимости, естественно, не происходило, поскольку большая часть прикладываемого напряжения падала на широком обедненном слое полупроводника. В случае, если структура закрыта слоем фоторезиста (рис. 1), на первом же цикле медленного роста напряжения развивается полноценный процесс электроформовки со значительным и необрати-

мым ростом проводимости и наличием *N*-образной ВАХ, являющейся наиболее ярким признаком этого процесса. Нарастающая ветвь кривой связана с накоплением проводящей углеродистой среды, образующейся при деградации органических молекул фоторезиста при электронном ударе, возможность которого обеспечивается протеканием потока электронов из-за наличия небольшой начальной проводимости по изолирующей щели. Спадающая ветвь обусловлена частичным „выгоранием“ возникающей проводящей среды и увеличением ширины образующегося нанометрового изолирующего зазора [5] при несколько больших напряжениях. Последовательное балластное сопротивление во время электроформовки здесь не включалось ($R_b = 0$), относительно большие значения тока J при *N*-образной форме ВАХ указывают на то, что накопление проводящей среды происходит по всему периметру открытого торца структуры (т.е. не в одной его точке [5,7]). Скачкообразный рост тока при больших напряжениях связан с теми же процессами образования проводящей среды, которые начинают захватывать новые области фоторезиста, расположенные не только непосредственно на поверхности изолирующей щели.

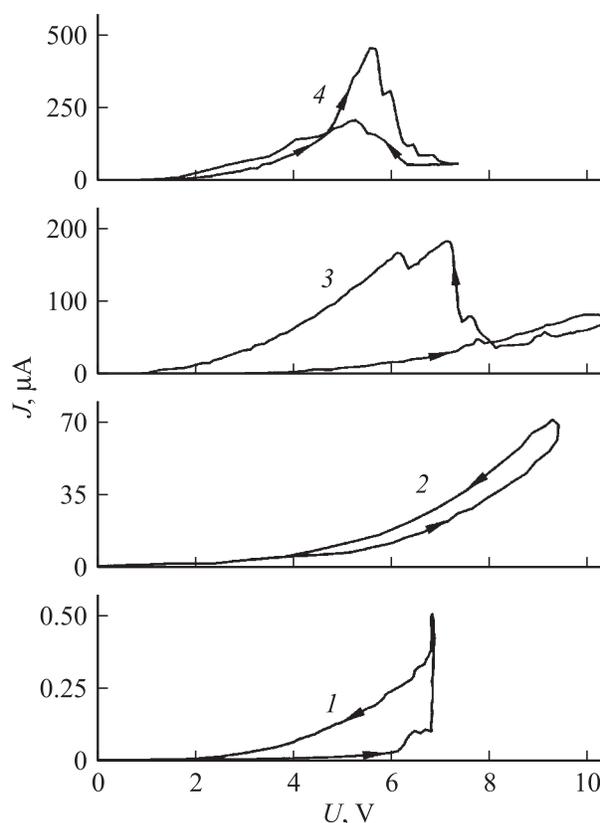


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики открытой сэндвич-структуры *p*-Si-SiO₂-W, отражающие процесс электроформовки в высоком (10^{-5} Па) безмасляном вакууме. Кремний *p*-типа, $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $d = 29 \text{ нм}$. Длина открытого торца 64 мкм. Скорость развертки напряжения 1.6 В/с. Балластное сопротивление $R_b = 0$. Номер прохода: 1 — третий, 2 — седьмой, 3 — восьмой, 4 — двенадцатый (стационарное состояние).

В случае удаления слоя фоторезиста и помещения структур $p\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ в высокий вакуум электроформовка протекает существенно иначе (рис. 2). Требуется относительно длительная выдержка при заметных больших напряжениях, чтобы токи достигли таких же значений, как на рис. 1, и появилась N -образная ВАХ. В приведенных данных удельные сопротивления Si и ширины изолирующих щелей (толщины d пленки SiO_2) на рис. 1 и 2 значительно отличаются, но, как показали эксперименты, сделанный вывод справедлив для различных значений сопротивления и толщины Si . Необходимо подчеркнуть, что и в этих экспериментах $R_b = 0$. Поскольку электроформовка выполнялась в безмасляном вакууме, единственным источником проводящей среды в данном случае является разложение собственно диэлектрика изолирующей щели, т.е. SiO_2 . Близкие по механизму и результату процессы изучались ранее при облучении поверхности диэлектриков электронами низких (5–100 эВ) энергий [9]. При проведении экспериментов в вакууме, создаваемом паромасляным насосом и содержащем, следовательно, пары органических вакуумных масел (эта среда является традиционной для выполнения электроформовки), электроформовка развивается несколько быстрее, но качественно результаты были аналогичными [5]. В этом случае естественно предположить значительную роль адсорбированных на поверхности изолирующей щели органических молекул вакуумного масла по крайней мере на начальных стадиях процесса. Однако скорость его все равно была много меньше, чем под фоторезистом: при малых напряжениях (около 6 В) можно было достичь развитого состояния электроформовки (с появлением N -образной ВАХ), но это требовало времени экспозиции на 1.5–2 порядка большего.

Несмотря на отмеченные различия, во всех приведенных случаях конечный результат электроформовки, которая выполнялась при $R_b = 0$, для открытых сандвич-структур $p\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ был одинаков: N -образная ВАХ с максимумом в диапазоне 5–7 В и близких значениях тока. Наблюдающийся на рис. 2 „эффект памяти“, проявляющийся в постепенном изменении вольт-амперных характеристик структуры в направлении увеличения ее проводимости, является типичным. Аналогичные кривые наблюдаются и в структурах, в которых оба электрода выполнены из металла [1,2,4], т.е. изготовление одного из электродов из полупроводника не изменяет процесс электроформовки в этом отношении, что является вполне понятным, поскольку при используемой полярности и значениях приложенного напряжения на поверхности Si образуется мощный обогащенный слой, и полупроводник выполняет функцию просто проводящего электрода. Уменьшение же сопротивления структуры связано с постоянным накоплением проводящей среды в изолирующей щели. В то же время наличие электрода из полупроводника может привести к особенностям процесса электроформовки в других отношениях.

Как показали эксперименты, принципиально иначе ведут себя аналогичные закрытые слоем фоторезиста

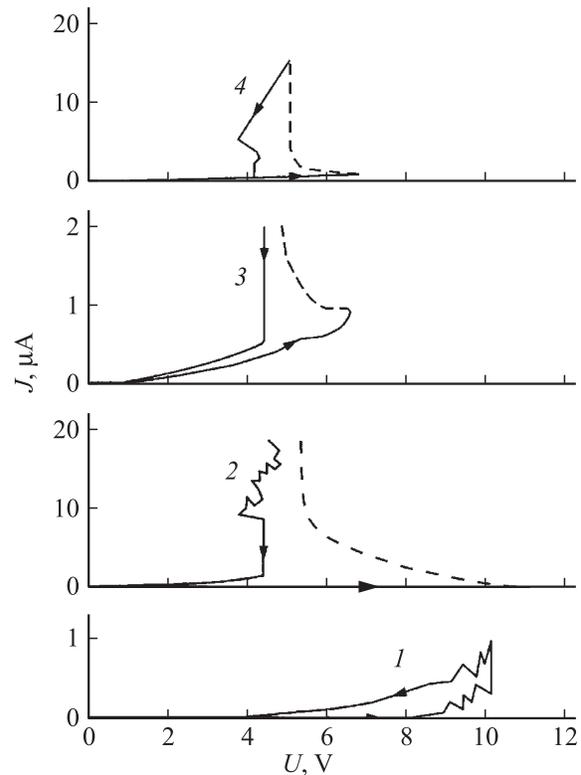


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики открытой сандвич-структуры $n\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ под слоем фоторезиста. Кремний n -типа, $\rho = 4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, $d = 24 \text{ нм}$. Длина открытого торца 64 мкм. Скорость развертки напряжения 0.5 В/с. Балластное сопротивление $R_b = 140 \text{ Ом}$. Номер прохода: 1 — второй, 2 — третий, 3 — пятый, 4 — шестой.

структуры $\text{Si-SiO}_2\text{-W}$ на кремнии n -типа. На рис. 3 приведены типичные вольт-амперные характеристики при подаче на них такого же линейно изменяющегося „прямого“ напряжения. Естественно, что прямым в данном случае является напряжение противоположной полярности по сравнению со структурами на $p\text{-Si}$: „плюс“ на вольфрамовом электроде. Видно, что проводимость структуры тоже увеличивается, однако процесс электроформовки, приводящий к появлению N -образной ВАХ, не развивается. При некотором напряжении (близком к напряжению, необходимому для быстрой электроформовки на $p\text{-Si}$) в структуре резко происходят необратимые изменения, возникает высокопроводящее состояние с обратной S -образной ВАХ, типичной для электрического пробоя с тепловой неустойчивостью [10]. Как известно, в таких случаях локально в объеме материала возникает проводящий канал, в котором разогрев диэлектрика (и полупроводника) приводит к увеличению концентрации носителей и аномальному росту проводимости (шнурование тока) [11]. В экспериментах последовательно структуре $\text{Si-SiO}_2\text{-W}$ включалось небольшое балластное сопротивление ($R_b = 140 \text{ Ом}$), ограничивающее величину тока. Ветви кривых, показанные на рис. 3 пунктиром, отражают практически моментальное

(не отслеживаемое самописцем) уменьшение напряжения U на структуре при пробое за счет падения напряжения на R_b . В структурах на p -Si S -образные ВАХ не наблюдались ни в каких использованных условиях экспериментов.

В то же время включение при подаче напряжения большого балластного сопротивления $R_b \approx 10$ МОм позволяло получить характерные для электроформовки N -образные ВАХ с токами в диапазоне единиц мкА, соответствующие образованию на поверхности изолирующей щели единичных проводящих элементов нанометровых размеров, как это имело место и в МИМ структурах Al-Al₂O₃-W [12], и в структурах на p -Si [5]. Это подтверждает, что образование проводящей среды в изолирующей щели, соответствующее процессу электроформовки, происходит и в структурах n -Si-SiO₂-W.

3. Обсуждение возможных механизмов

Обнаруженная разница в поведении открытых сэндвич-структур Si-SiO₂-W на n - и p -Si означает, что развивающийся процесс образования проводящей среды в первом случае вызывает быстрое (взрывообразное) и скорее всего локальное, но захватывающее в конечном итоге объем Si и SiO₂, нарастание проводимости и увеличение рассеиваемой мощности, приводящее к тепловой неустойчивости, т.е. к электрическому пробое структуры с формированием обратимой S -образной ВАХ. В случае же p -Si существует некоторый фактор, затормаживающий накопление проводящей среды на поверхности изолирующей щели, что дает возможность до пробоя сформироваться нанометровому изолирующему зазору (это проявляется в возникновении N -образной ВАХ), ограничивающему ток через структуру. Это и не позволяет развиваться тепловой неустойчивости, приводящей к S -образной ВАХ.

Из самых общих соображений можно отметить два принципиальных отличия открытых сэндвич-структур Si-SiO₂-W на n - и p -Si. Во-первых, это противоположные направления токов, что может оказаться существенным при несимметричной геометрии электродов: в обоих случаях вольфрамовый электрод — это острие с малым радиусом кривизны (см. вставку на рис. 1), а кремниевый электрод — это плоскость. Во-вторых, ток в разных структурах может переноситься различными типами носителей: электронами или дырками. Как будет показано далее, оба фактора могут играть существенную роль.

Механизм образования проводящей среды в процессе электроформовки впервые упомянут в работе [13], а подробно описан в [7]. Он состоит в деструкции находящихся на поверхности изолирующей щели молекул исходно диэлектрического материала при электронном ударе. В случае адсорбированных органических молекул такая деструкция приводит к удалению водорода и обогащению поверхности углеродом, т.е. частицами проводящей фазы, а в дальнейшем — к образованию

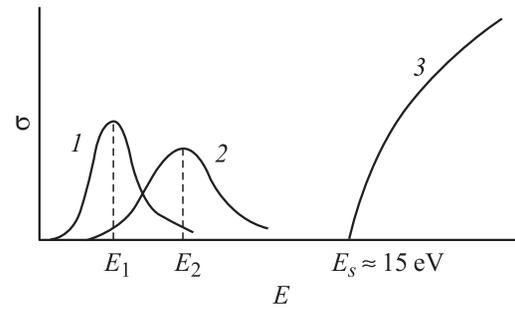


Рис. 4. Качественные зависимости эффективного сечения диссоциации молекул σ при электронном ударе от энергии электрона E : 1, 2 — диссоциативное прилипание, 3 — диссоциация через возбужденные состояния. 1 — для молекул фоторезиста, 2 — для SiO₂; E_1 и E_2 — энергии максимумов $\sigma(E)$.

углеродистой проводящей среды. Деструкция молекул при электронном ударе является лимитирующей стадией этого процесса. В таких условиях скорость накопления проводящей среды должна быть пропорциональна величине протекающего тока. Если материал, из которого образуется проводящая среда, — SiO₂, то его деструкция сопровождается десорбцией кислорода и обогащением поверхности кремнием, который и составляет проводящую фазу.

Учитывая низкие энергии электронов, которые могут существовать в условиях электроформовки (менее 10 эВ), эффективным при электронном ударе может быть только процесс, аналогичный диссоциативному прилипанию электрона к молекуле [14]. Зависимость сечения диссоциативного прилипания от энергии электронов E имеет резонансный характер (рис. 4) с максимумом E от долей до единиц эВ. Другой механизм деструкции при электронном ударе — диссоциация через возбужденные состояния [15] — является пороговым процессом, причем пороговая энергия электрона находится около 15 эВ (рис. 4), поэтому в процессе электроформовки он не может играть заметной роли.

Для того чтобы ток, проходящий через открытую сэндвич-структуру Si-SiO₂-W, мог приводить к диссоциативному прилипанию электронов к молекулам на поверхности изолирующей щели и последующему образованию проводящей среды, на слое SiO₂ должно падать напряжение, большее высоты потенциального барьера на границе раздела (проводящий электрод)-SiO₂ [7]. На рис. 5 приведены энергетические диаграммы структур Si-SiO₂-W для n - и p -Si при напряжении $U = 5$ В и толщине SiO₂ $d \approx 10$ нм. Здесь мы абстрагируемся от того факта, что все процессы происходят на открытом торце диэлектрической пленки и рассматриваем диаграмму для обычной сэндвич-структуры. Кроме того, не учитывается возможное влияние поверхностных состояний на границе Si-SiO₂, которые могут привести к некоторому дополнительному изгибу зон в Si, как эффекта значительно более тонкого, чем электроформовка и электрический пробой, происходящих при

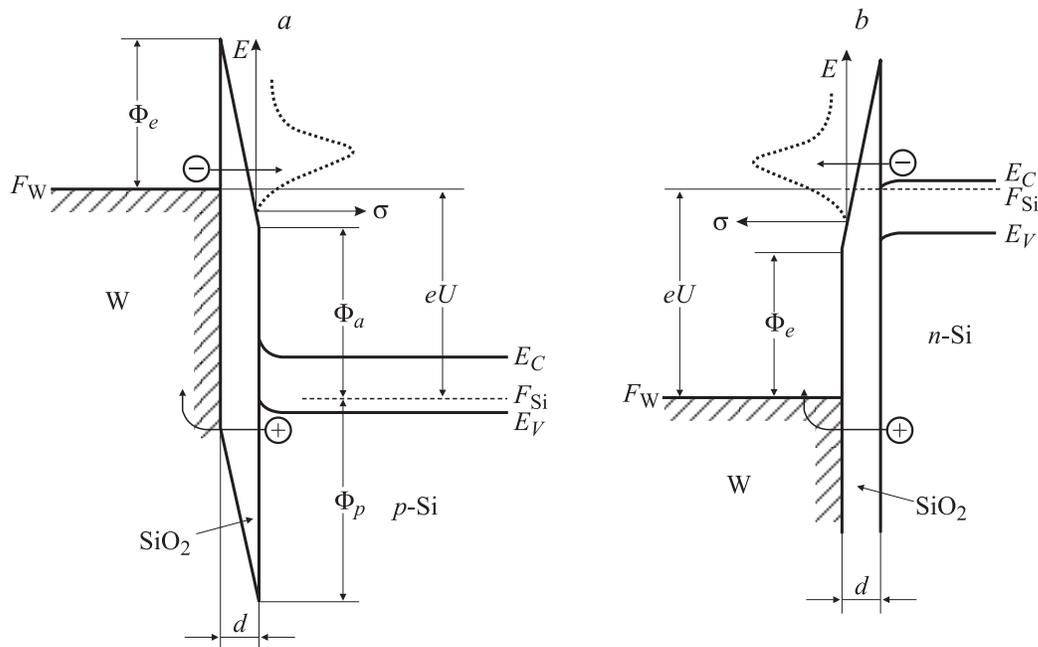


Рис. 5. Энергетические диаграммы структур $p\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ (a) и $n\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ (b) для прямого напряжения $U = 5$ В. Пунктирные кривые — распределение сечения диссоциативного прилипания σ по энергиям электронов E для молекулы, адсорбированной на поверхности SiO_2 . F_W , F_{Si} — уровень Ферми в W и Si. Смысл остальных обозначений дан в тексте (разд. 3).

напряжениях на порядок больше возможных изгибов зон. Не учитывается также искажение диаграммы из-за сил изображения. По вертикальной оси величины (высоты потенциальных барьеров, ширина запрещенной зоны Si $E_C - E_V$) изображены в масштабе в соответствии с их реальными значениями, взятыми из [10]. Считается, что работа выхода для W равна 4.54 эВ. Качественно показано „привязанное“ к диаграмме распределение сечения диссоциативного прилипания σ по энергиям электронов E для молекулы, адсорбированной на поверхности изолирующей щели. В случае $p\text{-Si}$ (рис. 5, a), чтобы электрон оказался захваченным молекулой, переходящей затем на автораспадный отталкивательный терм отрицательного иона (в этом состоит механизм диссоциативного прилипания), он должен протуннелировать из металла через слой диэлектрика на соответствующий энергетический уровень в молекуле. Это возможно только при условии нахождения последнего на одной горизонтали с уровнем Ферми в металле F_W , т.е. необходимо, чтобы было $eU > \Phi_a$ (Φ_a — интервал энергии от уровня Ферми в Si F_{Si} до дна зоны проводимости SiO_2). Для $n\text{-Si}$ аналогичное условие имеет вид $eU > \Phi_e = (\phi_M - \chi)$, где ϕ_M — работа выхода из металлического электрода (W), χ — сродство к электрону SiO_2 (0.9 эВ [10]). Именно эти соотношения объясняют пороговый характер процесса электроформовки и переключения в электроформованных структурах по напряжению [5], причем экспериментальные значения этого порогового напряжения находятся около 3–4 В, что хорошо согласуется с высотой соответствующих барьеров.

В свете предложенного механизма отмеченная выше разница между процессами электроформовки в структурах $p\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ под фоторезистом и в вакууме может быть связана с различным положением максимума эффективного сечения диссоциативного прилипания электронов $\sigma(E)$ для органических молекул фоторезиста E_1 и поверхностных молекул SiO_2 E_2 (именно они подвергаются деструкции в условиях безмасляного вакуума) по оси энергии электронов (рис. 4): $E_1 < E_2$. Если для SiO_2 зависимость $\sigma(E)$ смещена в сторону больших значений E , то и должны наблюдаться обнаруженные экспериментально эффекты: малые скорости электроформовки в вакууме в сравнении с процессом, проходящим под фоторезистом, при относительно низких напряжениях, а также значительный их рост при увеличении напряжения U на несколько вольт.

Возвращаясь к различию в поведении структур на p - и $n\text{-Si}$, необходимо отметить следующее. Относительно низкие токи при достаточно больших напряжениях для структур $n\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ (ср. кривую 2 на рис. 2 и кривую 1 на рис. 3) объясняются тем, что в данном случае эмиссия электронов идет из $n\text{-Si}$, т.е. электрода, имеющего форму плоскости, в том время как в структуре $p\text{-Si-SiO}_2\text{-W}$ электроны эмитируются вольфрамовым электродом, имеющим форму острия с малым радиусом кривизны r (рис. 1). Последнее приводит к локальному увеличению напряженности электрического поля, обратно пропорциональному r [16], и соответствующему увеличению прозрачности потенциального барьера на поверхности для выхода электронов из W. Поэтому в случае $p\text{-Si}$ накопление проводящей среды происходит при меньших

напряжениях, а рост тока через структуру сначала обгоняет соответствующий процесс на *n*-Si.

Однако отмеченная особенность не является основным отличием электроформовки на *n*- и *p*-Si, которое состоит в следующем. При некотором напряжении на структуре *n*-Si-SiO₂-W процесс роста проводимости становится настолько быстрым, что развивается локальный электрический пробой с появлением *S*-образной вольт-амперной характеристики. В структурах *p*-Si-SiO₂-W при тех же напряжениях этого не происходит. Существенным является вопрос о том, что ограничивает развитие пробоя на *p*-Si даже в отсутствие внешнего балластного сопротивления и при больших измеряемых токах. В работе [7] высказывалось предположение, что основным таким фактором является сопротивление растекания в кремний из-за его высокого удельного сопротивления в сравнении с металлами (в МИМ структурах). В такой модели процесс электроформовки развивается следующим образом [7]. При подаче напряжения ток начинает протекать локально, с одного наноострия на поверхности катода, приводя к локальному образованию проводящей среды в виде отдельной наноструктуры. Последовательно ей включается локальное сопротивление растекания в кремний, падение напряжения на котором уменьшает напряжение собственно на изолирующей щели, что дает возможность электроформовке проходить более „мягко“ и исключает локальные пробои. Этот же механизм ответственен за то, что процесс накопления проводящей среды развивается по всему периметру изолирующей щели (на ее участках, где образование проводящей среды еще не началось, падает все приложенное к структуре напряжение, стимулируя начало протекания тока на них, а значит — образование частиц проводящей фазы), приводя к большим суммарным токам через структуру, хотя локальные плотности тока не велики, во всяком случае их недостаточно для электрического пробоя. Такая картина электроформовки подтверждена данными экспериментов на *p*-Si с различными значениями проводимости [7]. Однако, как видно из данных для *n*-Si, для предотвращения электрического пробоя этого механизма недостаточно. В структурах *n*-Si-SiO₂-W также должен работать эффект локального сопротивления растекания, в частности, удельные сопротивления ρ подложек *p*- и *n*-Si, ($\rho = 10$ и $4.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ соответственно) близки и достаточно велики, тем не менее на *n*-Si (рис. 3) развивается электрический пробой с *S*-образной вольт-амперной характеристикой. Кроме того, уменьшение удельного сопротивления *p*-Si даже на 2 порядка (рис. 2), когда влияние локального сопротивления растекания должно было резко уменьшиться, все равно не приводит к электрическому пробоям в структуре *p*-Si-SiO₂-W, что также говорит в пользу другого механизма его предотвращения на *p*-Si.

Отмеченный выше геометрический фактор может быть одной из причин, способствующих электрическому пробоям в структурах *n*-Si-SiO₂-W. Он приводит к тому, что эмиссия электронов с поверхности плоского кремниевго электрода должна быть менее локализована,

чем с острия W, поэтому область протекания тока в структурах на *n*-Si, закрытых фоторезистом, может захватывать больший объем фоторезиста, т.е. в последнем формируется более устойчивый к процессу выгорания образующейся углеродистой проводящей среды канал, который не может эффективно ограничивать ток, и тепловая неустойчивость захватывает объем полупроводника.

Однако есть и другой более фундаментальный механизм. Приведенные далее соображения и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что за качественно различный характер электроформовки на *n*- и *p*-Si может отвечать различный тип носителей тока (электроны и дырки) в структурах. После выполнения электроформовки открытые сэндвич-структуры Si-SiO₂-W как по конструкции, так и по механизму проводимости близки к барьерам Шоттки. Между образовавшейся в изолирующей щели проводящей средой и Si находится очень тонкий слой SiO₂ толщиной $h \approx 1 \text{ нм}$ (рис. 1), что типично для реальных диодов Шоттки [17]. Особенности такого „диода Шоттки“ являются необычный материал проводящего контакта (образовавшаяся проводящая среда), переменная толщина h туннельно-прозрачного диэлектрика на поверхности полупроводника [5] и очень малая площадь проводящего контакта (только по торцу диэлектрической пленки). Как известно, в барьерах Шоттки ток переносится главным образом основными носителями, коэффициент инжекции (отношение тока неосновных носителей к полному току) при прямой поляриности составляет от 0.01 до 0.15 [17]. Следовательно, в электроформованных структурах *p*-Si-SiO₂-W ток должен быть в основном дырочным, а в *n*-Si-SiO₂-W — электронным, что и было подтверждено экспериментально (см. далее).

Учитывая механизм образования проводящей среды через диссоциативное прилипание электронов, можно утверждать, что поток дырок не может приводить к деструкции исходных молекул на поверхности изолирующей щели. Энергетическое положение дырок таково (рис. 5), что результатом их туннелирования через слой SiO₂ не может быть захват электрона молекулой, адсорбированной на поверхности, с последующей ее диссоциацией. Это означает, что в электроформованной структуре *p*-Si-SiO₂-W только меньшая часть тока (порядка нескольких процентов) может принимать участие в процессе образования частиц проводящей фазы, в структуре же *n*-Si-SiO₂-W эта доля — на 1–2 порядка больше (по величине всегда близка к 1). Соответствующим образом должны соотноситься и скорости накопления проводящей среды. Именно поэтому, если на *n*-Si локально начинает протекать значительный ток, процесс нарастания проводимости идет очень быстро и система „проскакивает“ до электрического пробоя.

Более детальное рассмотрение особенностей структуры *p*-Si-SiO₂-W показывает, что в процессе электроформовки ситуация должна быть несколько сложнее. Как видно из энергетической схемы на рис. 5, а, в начальном

состоянии, когда проводящая среда в изолирующей щели ($d \approx 20$ нм) еще отсутствует, высота потенциального барьера для дырок ($\Phi_p \approx 5$ эВ) заметно больше, чем для электронов ($\Phi_e \approx 3.5$ эВ). Поэтому в начале процесса электроформовки доля электронного тока может быть больше дырочного, и только по мере образования проводящей среды это соотношение должно изменяться на противоположное, приближаясь к ситуации, характерной для барьера Шоттки.

С целью проверки всех этих соображений были выполнены специальные эксперименты, позволившие измерить доли электронного и дырочного токов в процессе электроформовки структур p -Si-SiO₂-W. На подложке n -Si ($\rho = 4.5$ Ом·см) диффузией бора создавались p -области с глубиной p - n -перехода около 1 мкм и слоевым сопротивлением порядка 1000 Ом/□. Тонкий слой SiO₂ формировался только над p -областями, над n -Si находилась толстая (0.5 мкм) пленка SiO₂, что исключало образование паразитных инверсных слоев во время измерений. Изолирующая щель открытой сэндвич-структуры p -Si-SiO₂-W создавалась обычным образом. К p -области и n -подложке формировались омические контакты. В процессе электроформовки и измерений на p -область подавалось положительное напряжение U , вольфрамовый электрод заземлялся, а на p - n -переходе поддерживалось постоянное обратное напряжение 2 В. Одновременно измерялись токи в цепи вольфрамового электрода (полный ток) и n -подложки. Ток через обратно смещенный p - n -переход — это (за минусом незначительного собственного обратного тока) ток электронов, инжектированных из W, остальная часть полного тока через структуру Si-SiO₂-W, переносимая дырками, отводилась в цепь p -области. Поскольку толщина диффузионного слоя не превышала 1 мкм, рекомбинацией инжектированных электронов в p -Si, в первом приближении, можно было пренебречь.

На рис. 6 показаны вольт-амперные характеристики процесса электроформовки в таких структурах: для полного тока и его электронной компоненты. Как видно, в начальной стадии процесса, когда на обратном ходе напряжения резко увеличивается проводимость (рис. 6, *b*), электронный ток составляет значительную часть от полного. На завершающей стадии этого цикла (при малых напряжениях), когда процессы образования проводящей среды прекращаются, доля электронного тока значительно меньше. На следующем цикле (рис. 6, *c*) электронная компонента уже незначительна, т.е. как и предполагалось, в отформованном состоянии ток через структуру p -Si-SiO₂-W переносится в основном дырками. Для данного образца есть еще одна особенность: на пике напряжения произошел резкий скачок проводимости (кривая 1, на рис. 6, *c*), после которого структура перешла в состояние с очень большим током. Этому состоянию, очевидно, соответствует полное „зарастание“ изолирующей щели проводящей средой, при этом структура максимально приближается к диоду Шоттки, и электронный ток практически исчезает (обратный ход

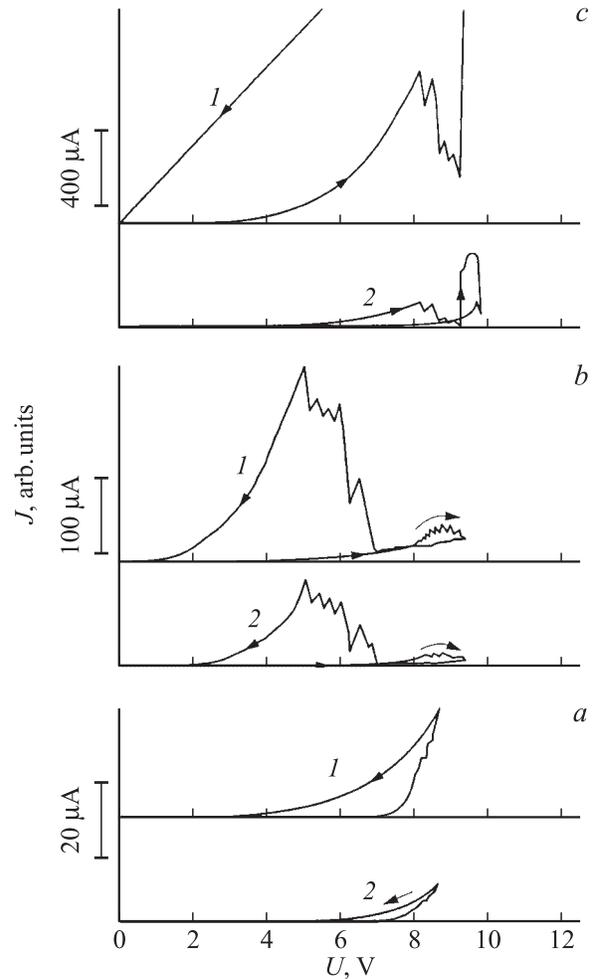


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики открытой сэндвич-структуры p -Si-SiO₂-W на диффузионном слое p -Si, отражающие процесс электроформовки в высоком (10^{-3} Па) „масляном“ вакууме, $d = 18$ нм. Длина открытого торца 64 мкм. 1 — полный ток, 2 — электронная компонента полного тока. Балластное сопротивление $R_b = 0$. Номер прохода: *a* — первый, *b* — второй, *c* — третий. Скорость развертки напряжения: *a* — 0.01 В/с (прямой ход), 0.5 В/с (обратный ход); *b, c* — 0.5 В/с.

кривой 2 на рис. 6, *c*). Несмотря на то что в таком состоянии ток сравним с током структур на n -Si (рис. 3), тепловой неустойчивости не возникает, поскольку проводящая среда равномерно распределена по периметру изолирующей щели (64 мкм), и локальные плотности тока не велики. Структура может быть переведена в обычное высокоомное состояние, однако для этого требуется подача на нее напряжения, несколько большего, чем обычно.

Таким образом, результаты этих экспериментов полностью подтвердили предположение о механизме и характере проводимости в электроформованных открытых сэндвич-структурах p -Si-SiO₂-W. Этот механизм в свою очередь может объяснить причину отсутствия электрического пробоя с возникновением тепловой неустой-

чивости, в отличие от структур на *n*-Si. В последних ток переносится электронами на всех стадиях развития электроформовки, небольшая доля дырочной компоненты тока, если и присутствует, то ни на что не может повлиять. В структурах на *p*-Si после начала образования частиц проводящей фазы и по мере накопления проводящей среды, доля электронной компоненты в токе падает более чем на порядок и, следовательно, уменьшается скорость образования проводящей среды, поскольку дырки в отличие от электронов не могут приводить к деструкции молекул. Этот механизм работает локально в каждой точке изолирующей щели, причем происходит это без каких-либо задержек, так что развитие тепловой неустойчивости эффективно блокируется за счет ограничения скорости нарастания тока, что дает возможность сформироваться изолирующему зазору в соответствии с традиционной моделью электроформовки.

4. Заключение

Результаты экспериментов по электроформовке в открытых сэндвич-структурах Si-SiO₂-W на *n*- и *p*-Si выявили принципиальное различие в их поведении: появление обычной для электроформовки *N*-образной вольт-амперной характеристики на структурах *p*-Si-SiO₂-W и *S*-образной вольт-амперной характеристики, типичной для электрического пробоя с тепловой неустойчивостью, на структурах *n*-Si-SiO₂-W, находящихся под слоем фоторезиста. Как показал анализ механизмов проводимости в таких системах, подтвержденный дополнительными экспериментами, это различие может быть связано с разным составом носителей тока (электронов и дырок), а также с различной ролью электронов и дырок в процессе образования проводящей среды: только электроны могут приводить к возникновению частиц проводящей фазы из исходных молекул на поверхности изолирующей щели за счет процесса их диссоциативного прилипания.

Полученные экспериментальные данные, а также более глубокое понимание механизмов процесса электроформовки в структурах на Si могут быть использованы при проектировании элементов энергонезависимой электрически перепрограммируемой памяти на самоформирующихся проводящих наноструктурах.

Список литературы

- [1] Дж. Дирнлей, А. Стоунхэм, Д. Морган. УФН, **112**, 83 (1974).
- [2] Н. Pagnia, N. Sotnik. Phys. Status Solidi (a), **108** (11), 11 (1988).
- [3] V.M. Mordvintsev, V.L. Levin. Phys. Low-Dim. Structur., **12**, 243 (1995).
- [4] К.А. Валиев, В.Л. Левин, В.М. Мордвинцев. ЖТФ, **67** (11), 39 (1997).
- [5] В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев. Микроэлектроника, **30**, 353 (2001).

- [6] К.А. Валиев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин, В.М. Мордвинцев, В.Л. Савасин. Микроэлектроника, **26**, 3 (1997).
- [7] В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев. ЖТФ, **72** (4), 53 (2002).
- [8] В.М. Мордвинцев, Т.К. Шумилова. Микроэлектроника, **28**, 122 (1999).
- [9] П. Таунсенд. В сб.: *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой*, вып. II, под ред. Р. Бериша. Сер. *Проблемы прикладной физики* (М., Мир, 1986) с. 205.
- [10] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1.
- [11] А.Ф. Волков, Ш.М. Коган. УФН, **96**, 633 (1968).
- [12] В.М. Мордвинцев, С.Е. Кудрявцев, В.Л. Левин. Микроэлектроника, **27**, 49 (1998).
- [13] В.М. Мордвинцев, В.Л. Левин. ЖТФ, **64** (12), 88 (1994).
- [14] А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов. УФН, **147**, 459 (1985).
- [15] Г.Ф. Друкарев. *Столкновения электронов с атомами и молекулами* (М., Наука, 1978).
- [16] А. Модинос. *Авто-, термо- и вторично-эмиссионная спектроскопия* (М., Наука, 1990).
- [17] В.И. Стриха, Е.В. Бузанева, И.А. Радзиевский. *Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки (физика, технология, применение)* (М., Радио и связь, 1974).

Редактор Т.А. Полянская

Qualitative difference of electroforming processes mechanisms in Si-SiO₂-W structures for Si of *n*- and *p*-types of conductivity

V.M. Mordvintsev, S.E. Kudryavtsev, V.L. Levin

Institute of Microelectronics and Informatics,
Russian Academy of Sciences,
150007 Yaroslavl, Russia

Abstract The results of experiments on investigation of electroforming processes in Si-SiO₂-W open „sandwich“-structures with SiO₂ thickness about 20 nm are given. Their fundamental difference for Si of *p*- and *n*-types of conductivity is pointed out: in the first case an *N*-type current-voltage characteristic usual for electroforming, in the second one an *S*-type curve typical for electric breakdown with thermal instability are observed. The mechanisms of processes are discussed. The distinction marked above can be connected with the fact that only the electron (but not the hole) flow through the structure leads to destruction of molecules of the insulating slit surface and to formation of conductive phase particles from them.