

3D NAND 闪存中 TiN 与氧化表面 F 吸附作用的第一性原理研究*

方语萱¹⁾²⁾ 杨益³⁾ 夏志良^{3)†} 霍宗亮^{3)4)‡}

1) (中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

2) (中国科学院大学, 北京 101408)

3) (长江存储科技有限责任公司, 武汉 430071)

4) (长江先进存储产业创新中心有限责任公司, 武汉 430014)

(2024 年 2 月 8 日收到; 2024 年 4 月 17 日收到修改稿)

随着 3D NAND 技术的发展, 存储阵列工艺的堆叠层数越来越高, 后栅工艺中金属钨 (W) 栅字线 (WL) 层填充的工艺也面临越来越严峻的挑战. 钨栅沉积工艺中的主要挑战在于氟攻击问题, 钨栅填充时产生的空洞导致了含氟 (F) 副产物的积聚, 并在后续高温制程的激发下, 扩散侵蚀其周边氧化物层, 致使字线漏电, 严重影响器件的良率及可靠性. 为改善氟攻击问题, 通常在钨栅沉积之前再沉积一层薄的氮化钛作为阻挡层. 然而在对栅极叠层组分分析中发现, F 元素聚集在 TiN 薄膜表面, 并且难以通过退火排出. 本文采用第一性原理计算, 研究了 TiN 薄膜表面吸附含 F 物种的情况, 提出 TiN 的表面氧化能加剧对含 F 物种的吸附作用, 仿真结果指导了栅极工艺过程的优化方向. 基于第一性原理计算结果, 提出氨气吹扫表面处理方法, 有效改善了 3D NAND 中的氟攻击问题, 将字线漏电率降低 25%, 晶圆翘曲度降低 43%.

关键词: 3D NAND 闪存, 氟攻击问题, 第一性原理

PACS: 85.40.-e

DOI: 10.7498/aps.73.20240254

1 引言

3D NAND 闪存以其比特成本极低的特点而跻身存储器应用的主流地位. 其垂直堆叠的结构使得单芯片容量大幅提升, 满足了现代大容量数据存储的需求, 因此在各种应用场景中得到了广泛的应用和认可^[1]. 而随着 3D NAND 向更高存储密度发展, 工艺集成的复杂性不断增加, 新的挑战也随之而来. 3D NAND 闪存的字线填充通常采用栅极置换工艺, 为了满足其高深宽比复杂结构的填充要求, 原子层沉积 (atomic layer deposition, ALD) 因

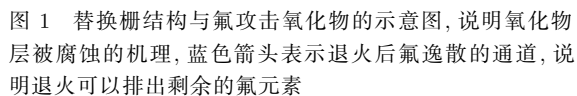
较化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 更好的台阶覆盖能力而成为栅极金属钨 (W) 沉积的关键工艺技术^[2].

目前被业界广泛采用的替换栅结构如图 1 所示, 在去除氧化绝缘层之间的氮化物牺牲层后, 使用 ALD 工艺依次形成高 K 介质层、氮化钛 (TiN) 阻挡层薄膜, 最后沉积 W 以形成栅极金属导线. 由于替换栅沉积结构复杂, 钨栅在沉积的过程中会不可避免地形成空洞. 源于六氟化钨 (WF_6) 气体的氟 (F) 残留物种在金属钨栅填充结构的缝隙中^[3], 并在后续工艺条件下向周围结构扩散, 腐蚀其他薄膜如氧化硅, 使得器件性能和可靠性下降^[4].

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFB4402500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Albert_Xia@YMTTC.com

‡ 通信作者. E-mail: Zongliang_Huo@YMTTC.com



目前,改善氟攻击问题的方法主要有3个方向:1)通过改变钨栅沉积前驱体来减少钨栅中的氟含量,例如 Bakke 等^[6]提出的无氟前驱体(WCl_x)与 Lee 等^[7]提出的金属有机物前驱体,然而此类前驱体会引入新的杂质,且增加了工艺成本,因而没有得到广泛应用;2)增大 F 阻挡层厚度,例如 Subramaniyan 等^[8]进行了增加 TiN 厚度的实验,但在提升 F 阻挡能力的同时导致钨栅填充变得更加困难,对工艺造成了不利影响;3)在钨栅沉积过程后通过退火的方式将残留 F 元素排出, F 元素的逸出通道如图 1 中蓝色箭头所示。退火方法可以有效降低钨栅中的 F 含量,是最有效的改善氟攻击的方法之一。

然而在实际的 3D NAND 工艺过程中, 退火虽然能够使钨栅中的 F 含量显著降低, TiN 阻挡层表面却仍有大量 F 元素吸附聚集, 并受到后续高温制程的激发, 导致严重的氟攻击问题. 且 TiN 阻挡层表面的氟含量随着 TiN 沉积工艺后等待时间的延长而增大, 如图 2 所示. 因此推测在工艺完成后的等待期间 TiN 表面发生氧化是导致 F 吸附的重要因素. 本文通过模拟含氟副产物在氮化钛及其氧化物表面的吸附, 讨论并说明了氮化钛阻挡层表面氧化过程对挡氟作用的影响, 为减少氟攻击效应提供理论支持; 并且提出氨气吹扫表面处理方法, 显著改善了字线漏电与晶圆翘曲问题.

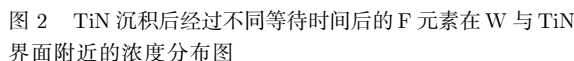


Fig. 2. Concentration distribution of element F near the W-TiN interface after TiN deposition after different waiting times.

本文所有计算均采用基于密度泛函理论的商业软件 VASP 进行. 采用了广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 泛函^[9,10]来描述核与电子之间的交换关联作用. 使用投影扩充波 (PAW) 方法^[11]描述 H, B, N, O, F 和 TiN 元素的核与价电子. 相关 PAW 赝势采用平面波基组展开^[12], 截断能设置为 520 eV. 收敛条件是能量差异小于 10^{-5} eV 且每个原子受力小于 0.02 eV/Å, 不考虑自旋极化.

对于体相 TiN, TiO₂ 结构优化, 采用 Gamma 点为中心、大小为 11×11×11. 计算结果表明 TiN 的晶格参数为 $a = b = c = 4.235 \text{ \AA}$, TiO₂ 的晶格参数为 $a = 4.644$, $b = 4.644 \text{ \AA}$, $c = 2.968 \text{ \AA}$, 和文献报道的 TiN 晶格参数^[13] $a = b = c = 4.24 \text{ \AA}$, 以及 TiO₂ 晶格参数^[14] $a = 4.594$, $b = 4.594$, $c = 2.959$ 相比, 误差小于 $0.05 \text{ \AA}$, 表明本文的计算参数设置是可靠的.

对于表面结构的优化, k 点网格以 Gamma 点为中心^[15], 大小为 $3 \times 3 \times 1$, 真空层沿 z 轴方向设置为 $15 \text{ \AA}$, 以避免周期性结构之间的相互作用. 表面模型具有 12 个原子层, 垂直于真空层, 其中底部 6 层原子固定作为体相原子, 表面 6 层放开弛豫. 本文分别考虑了 TiN(111) 面以及 $\text{TiO}_2(001)$ 面, 其中 TiN(111) 表面模型按照表面层原子种类可分为以 Ti 截止面 (记为 Ti-TiN) 和以 N 为截止面 (记为 N-TiN) 作为吸附分子的基底. 吸附分子 HF 和 BF_3 的结构优化在一大大小为 $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ 的立方格子中进行. 计算得到的 HF 分子中 H—F

键长为 0.92 Å, BF₃ 中 B—F 键长为 1.3 Å, 与文献 [16, 17] 报道值接近.

吸附能的计算公式 [18] 为 $E_{\text{ads}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$, 其中 E_{A} 为吸附分子的能量, E_{B} 为表面结构的能量, E_{AB} 为吸附后结构的能量. 从热力学角度来看, 吸附能为正值表示吸附是一个吸热过程, 这意味着吸附过程不是自发进行的. 相反, 吸附能为负值表示吸附是一个放热过程, 吸附过程能够自发进行, 并且吸附能越小, 吸附体系越稳定, 吸附现象越容易发生.

3 结果与讨论

3.1 TiN 及 TiO₂ 的清洁表面模型搭建

目前的先进 3D NAND 替换栅工艺中, TiN 作为金属黏附层和 F 阻挡层被广泛使用. 为建立 TiN 表面的准确模型, 制备了 3D NAND 阵列结构作为参考. 在去除氮化物替换栅牺牲层后通过 ALD 沉积一层薄的 Al₂O₃, 再利用氯化钛前驱体和 N₂/H₂ 反应气体通过 ALD 沉积 TiN, TiN 沉积过程完成后一般需要等待数小时才能进行栅极金属沉积, TiN 表面长时间暴露在空气中会被氧化. 为评估 TiN 表面氧化程度对 HF/BF₃ 吸附能力的影响, 先考虑了两种极端情况. 分别是完全未被氧化的 TiN 表面, 以及 TiN 被完全氧化形成 TiO₂ 表面. 对于完全未被氧化的 TiN 表面, 使用 XRD 测得 TiN 为立方相结构, 且进一步表征其表面晶向为 (111), 因此本文计算采用 TiN(111) 表面模型. 考虑到 TiN(111) 表面的取向特征, 可能存在两种 TiN 暴露面, 如图 3 所示. 分别是 TiN(111) 晶向的 Ti 截止面与 N 截止面. 对 TiO₂ 表面, 本文考虑了稳定的金红石相 [19] TiO₂, 并建立金红石结构 TiO₂(100) 模型.

3.2 HF/BF₃ 分子在 TiN(111) 表面的吸附

选择 N 与 Ti 两种暴露面的 TiN(111) 表面作为 HF 与 BF₃ 分子吸附的模型, 模拟了 HF 与 BF₃ 分子在 TiN(111) 不同暴露表面的吸附过程. HF 与 BF₃ 吸附后的稳定结构如图 4 所示. 根据这些结构的系统总能与吸附能的计算公式, 可计算获得相应结构的吸附能. 根据图 4 结果, TiN 表面 N 原子易与 H 原子、Ti 原子易与 F 原子成键, 相应的键长见表 1. 这是因为通常 Ti, H 元素电负性较弱,

而 F, N 元素电负性较强. 如表 1 所列, N 暴露面吸附情况中, 当 HF 吸附到 TiN(111)-N 表面时, N—H 键长 1.83 Å (远大于 NH₃ 分子正常 N—H 键长 1.01 Å), 吸附能 -0.08 eV; 当 BF₃ 吸附到 TiN(111)-N 表面时, BF₃ 与表面不成键, 吸附能 -0.02 eV. 因此, HF/BF₃ 分子与表面没有明显相互作用, 在 TiN(111)-N 暴露面的吸附过程为物理吸附, 吸附能虽然为负值, 但是绝对值很低, 吸附能力很弱. 而在 TiN(111)-Ti 暴露面的情况下: 当 HF

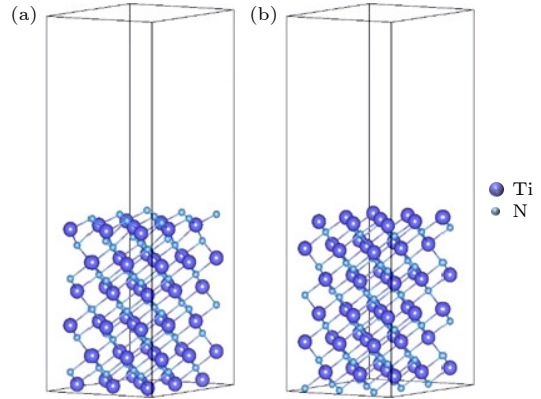


图 3 (a) 洁净的 N 暴露面 TiN 12 层原子模型; (b) 洁净的 Ti 暴露面 TiN 12 层原子模型

Fig. 3. (a) Clean N-exposed surface TiN 12-layer atomic model; (b) clean Ti-exposed surface TiN 12-layer atomic model.

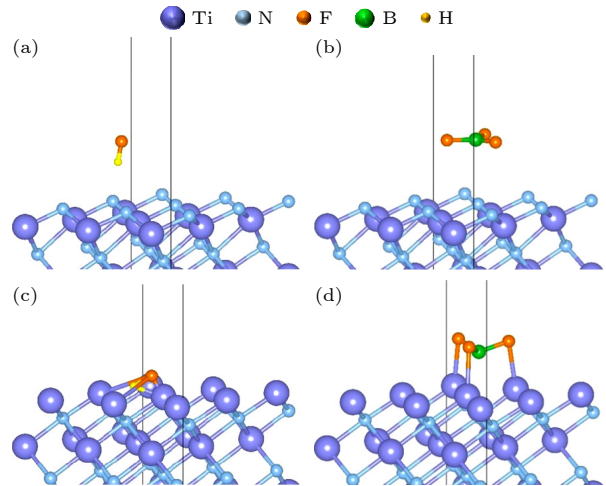


图 4 (a) TiN(111) N 暴露表面吸附 HF 后的稳定结构; (b) TiN(111) N 暴露表面吸附 BF₃ 后的稳定结构; (c) TiN(111) Ti 暴露表面吸附 HF 后的稳定结构; (d) TiN(111) Ti 暴露表面吸附 BF₃ 后的稳定结构

Fig. 4. (a) Stable structure of TiN(111) after adsorption of HF on the N exposed surface; (b) stable structure of TiN(111) after adsorption of BF₃ on the N exposed surface; (c) stable structure of TiN(111) after adsorption of HF on the Ti exposed surface; (d) stable structure of TiN(111) after adsorption of BF₃ on the Ti exposed surface.

表 1 TiN(111) N 暴露表面、TiN(111) Ti 暴露表面吸附 HF 和 BF₃ 后的键长Table 1. Bond lengths after HF and BF₃ adsorption on the N-exposed surface of TiN(111) and the Ti-exposed surface of TiN(111).

吸附表面	吸附分子	成键类型	键长/Å	理想键长/Å	吸附能/eV
N-TiN(111)	HF	N—H	1.83	1.01(NH ₃) ^[20]	-0.08
	BF ₃	B—F	1.33	1.31(BF ₃) ^[21]	-0.02
Ti-TiN(111)	HF	N—H	1.65	1.01(NH ₃)	-2.03
		Ti—F	1.10	1.74(TiF ₄) ^[22]	
	BF ₃	Ti—F	2.23	1.74(TiF ₄)	-1.77
		B—F	1.44	1.31(BF ₃)	

表 2 TiO₂(100) 表面吸附 HF 和 BF₃ 后的键长Table 2. Bond lengths after HF and BF₃ adsorption on the TiO₂(100) surface.

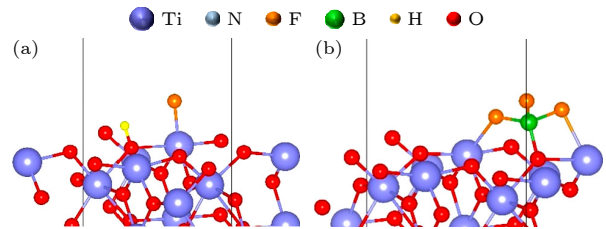
吸附表面	吸附分子	成键类型	键长/Å	理想键长/Å	吸附能/eV
TiO ₂ (100)	HF	Ti—F	1.83	1.74(TiF ₄)	-1.92
		O—H	0.97	0.96(H ₂ O) ^[23]	
TiO ₂ (100)	BF ₃	Ti—F	2.10	1.74(TiF ₄)	-1.98
		B—F	1.48	1.31(BF ₃)	

吸附到 TiN(111)-Ti 表面时, Ti—F 键长 1.10 Å, 吸附能-2.03 eV; 当 BF₃ 吸附到 TiN(111)-Ti 表面时, Ti—F 键长 2.23 Å, 吸附能-1.77 eV. HF 吸附中 Ti—F 键约等于于化合键键长, BF₃ 吸附中 Ti—F 键长远小于化合键键长, HF/BF₃ 分子与表面明显成键, 吸附能为负值, 且绝对值较大. 因此认为 HF/BF₃ 在 TiN(111)-Ti 暴露面的吸附过程为吸附能力很强的化学吸附. 相较于 N 暴露面, TiN 在 Ti 暴露面下更易发生 F 吸附. 而在 N 暴露面下, Ti—F 键比理想状态更长, 这代表表面吸附的 F 易发生断键, 随后进一步往氧化物里扩散, 因此需要考虑降低工艺热预算.

3.3 HF/BF₃ 分子在 TiO₂(100) 表面的吸附

接下来进一步分析在经过两步工艺间的长等待时间后, TiN 表面发生氧化的情况. 极端情况下表面完全氧化形成 TiO₂. 选择金红石构型的 TiO₂(100) 暴露面仿真 HF 与 BF₃ 分子吸附, 由吸附能计算公式计算获得相应结构的吸附能. 如图 5 所示, TiO₂ 表面 O 原子易与 H 原子、Ti 原子易于 F 原子成键, 相应的键长见表 2. HF 吸附中 Ti—F 键长为 1.82 Å, 稍大于理想情况 (TiF₄ 分子正常 Ti-F 键键长 1.74 Å), O—H 键长 0.97 Å 接近理想情况 (H₂O 分子正常 O—H 键键长 0.96 Å), 吸附能为-1.92 eV. HF 分子发生解离, 属于化学吸附, 吸附能力很强. BF₃ 吸附中吸附能为-1.98 eV,

B—F 键长为 1.48, 稍大于理想情况 (BF₃ 分子正常 B—F 键键长 1.31 Å), 虽未发生解离, 但也属于很强的化学吸附作用. 由仿真结果认为完全氧化的 TiO₂ 比 TiN 更容易吸附 F. 因此, 在 3D NAND 实际工艺中, TiN 表面应该尽量避免被氧化.

图 5 (a) TiO₂(100) 表面吸附 HF 后的稳定结构; (b) TiO₂(100) 表面吸附 BF₃ 后的稳定结构Fig. 5. (a) Stable structure of HF adsorption on the TiO₂(100) surface; (b) stable structure of BF₃ adsorption on the TiO₂(100) surface.

3.4 TiON 的清洁表面模型搭建与 HF/BF₃ 分子在 TiON(111) 表面的吸附

由于 TiN 暴露在环境中发生的一般为不完全氧化, 因此需要进一步考虑 TiN 氧化产生 TiON 的情况. 由于 TiN 存在两种暴露面, 相应的氧化难度也有所区别. 实验测得 TiN 表面氧化后, 实际的氧占比为 5%, 基于此, 本文搭建了 TiN 表面被部分氧化后的表面模型 (氧原子约占 5%), 如图 6 所示. 计算得到 N 暴露面氧化后释放能量为 1.18 eV, 而 Ti 暴露面氧化后释放能量高达 27 eV. 因此认

为相较于 N 暴露面, Ti 暴露面极易被氧化. 这是因为金属 Ti 原子的还原性较强, 倾向与氧化性强的 O 原子成键.

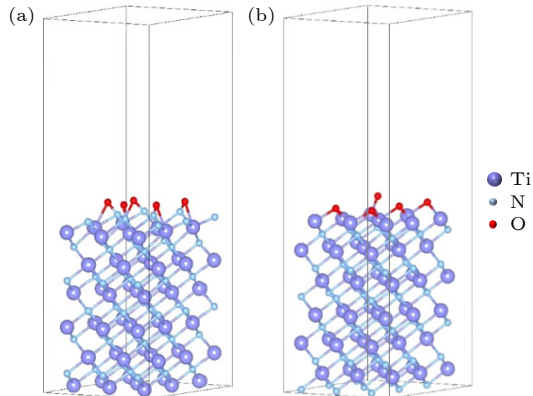


图 6 (a) TiN(111)N 暴露表面氧化产生 TiON(111) 的表面模型; (b) TiN(111)Ti 暴露表面氧化产生 TiON(111) 的表面模型

Fig. 6. (a) Surface model of TiON(111) generated by oxidation of the N-exposed surface of TiN(111); (b) surface model of TiON(111) generated by oxidation of the Ti-exposed surface of TiN(111).

接下来分别仿真 TiON 两种表面对 F 副产物分子 HF 及 BF_3 的吸附过程. 由吸附能计算公式计算获得的相应结构的吸附能见表 3. 如图 7(a), (b) 所示, TiON 表面 O 原子易与 H 原子成键, N 原子易与 H 原子、F 原子成键, 相应的键长见表 3.

N 暴露面 HF 吸附情况中, HF/ BF_3 与表面距离较远, 无明显相互作用, 属于物理吸附, 吸附能力很弱. Ti 暴露面的情况下, 如图 7(c), (d) 所示, 在 HF 吸附模型中, H—F 键在吸附之后断裂, F 原子与 TiON 表面的 O 原子重新成键, 过程中产生的吸附能为 -2.28 eV , 属于极易发生的吸附过程. 在 BF_3 吸附模型中, BF_3 也发生解离, B 原子靠近 TiON 表面 O 原子并产生键长为 $1.38 \text{ \AA}$ 的 B—O 键. 同时一个 B—F 键断裂, F 原子靠近 O 原子两侧的 Ti 原子, 并形成键长为 $2.18 \text{ \AA}$ 的 Ti—F 键, 大

于理想情况 (TiF_4 分子正常 Ti—F 键键长 $1.74 \text{ \AA}$). BF_3 的吸附过程中产生的吸附能为 -1.4 , 说明该过程属于强的吸附作用. 两者均与表面明显成键, 分子发生解离, 属于化学吸附, 吸附能力很强. 然而相对于 Ti 暴露面的 TiN, N 暴露面的 TiN, 不容易发生氧化形成 TiON, 即使形成了 TiON 也不容易吸附 F.

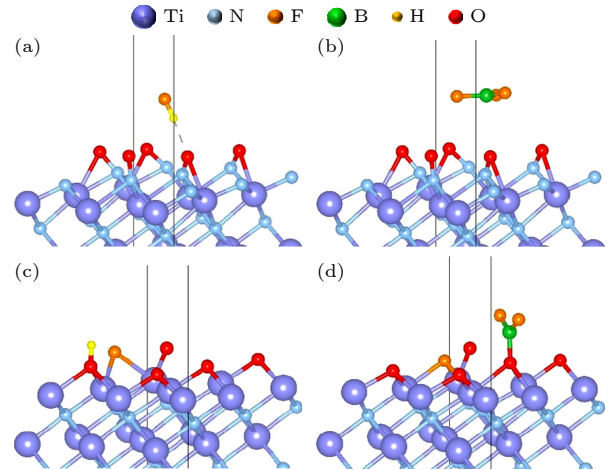


图 7 (a) N 暴露表面氧化后的 TiON(111) 表面吸附 HF 后的稳定结构; (b) N 暴露表面氧化后的 TiON(111) 表面吸附 BF_3 后的稳定结构; (c) Ti 暴露表面氧化后的 TiON(111) 表面吸附 HF 后的稳定结构; (d) Ti 暴露表面氧化后的 TiON(111) 表面吸附 BF_3 后的稳定结构

Fig. 7. (a) Stable structure of HF adsorption on the TiON(111) surface oxidized from the N-exposed surface; (b) stable structure of BF_3 adsorption on the TiON(111) surface oxidized from the N-exposed surface; (c) stable structure of HF adsorption on the TiON(111) surface oxidized from the Ti-exposed surface; (d) stable structure of BF_3 adsorption on the TiON(111) surface oxidized from the Ti-exposed surface.

3.5 氨气表面处理实验

第一性原理仿真研究揭示了在氮化钛 (TiN) 表面, 钛原子的暴露与随后的氧化过程是导致氟元素吸附和聚集的主要原因. 这一发现为解决 3D

表 3 TiON(111) N 暴露表面、TiON(111) Ti 暴露表面吸附 HF 和 BF_3 后的键长

Table 3. Bond lengths after HF and BF_3 adsorption on the N-exposed surface of TiON(111) and the Ti-exposed surface of TiON(111).

吸附表面	吸附分子	成键类型	键长/ $\text{\AA}$	理想键长/ $\text{\AA}$	吸附能/ eV
N-TiON(111)	HF	O—H	1.86	0.96(H_2O)	-0.23
	BF_3	B—F	1.32	1.31(BF_3)	-0.06
Ti-TiON(111)	HF	O—H	0.97	0.96(H_2O)	-2.28
		Ti—F	2.18	1.74(TiF_4)	
	BF_3	Ti—F	2.18	1.74(TiF_4)	-1.40
		B—F	1.33	1.31(BF_3)	

NAND 制程中钨栅氟攻击问题提供了新的思路. 氧化过程使得表面形成的 TiO_2 与 TiON 更容易与氟元素发生反应, 从而促进了氟元素的吸附和聚集. 基于这一理论基础, 推测通过使用氨气 (NH_3) 吹扫的方法可以有效改善这一问题.

氨气吹扫作为一种化学处理方法, 可以通过氨气与氧化钛表面反应, 形成氮化物层, 从而减少钛原子的直接暴露和氧化. 这不仅可以阻止氟元素的过度吸附和聚集, 还可能改善氮化钛表面的化学稳定性, 降低氟元素对 3D NAND 器件性能的负面影响.

氨气与氮化钛反应形成氮化物的过程主要是通过氨气与表面反应和分解来实现的, 这一过程通常需要在加热条件下进行, 具体的反应机理为: 在加热条件下, 氨气吸附在 TiN 表面并于表面发生反应. 由于氨气中的氮具有较高的反应活性, 它们能够与表面的钛原子形成更强的化学键, 在表面形成更加富氮的氮化钛相. 在高温下, 氨气与氮化钛表面成键后分解生成氢气 (H_2). 因此, 氨气处理还可能通过氢气的生成对材料进行一定程度的氢钝化.

为了全面评估氨气吹扫在抑制氟攻击现象中的有效性, 本研究在具有代表性的阵列区三维结构的基础上展开了一系列实验研究. 研究所用的三维结构的制备遵循了如下工艺流程: 首先, 在 12 in (1 in = 2.54 cm) 厚层 P 型硅晶圆上通过化学气相沉积生长二氧化硅/氮化硅叠层; 接着, 使用等离子体超深孔刻蚀形成阵列区沟道孔, 并沉积多层薄膜形成栅极阻挡氧化层、电荷存储层、隧穿氧化层与多晶硅沟道, 并使用氧化硅填充沟道孔; 随后, 通过等离子体刻蚀形成有源区沟槽, 通过沟槽将氧化物/氮化物薄膜叠层的横截面暴露出来; 然后, 通过湿法刻蚀, 有选择性地去除氮化物; 最后, 通过原子层沉积与化学气相沉积生长 Al_2O_3 介质层与 Ti , TiN 黏附层.

为了精确评估表面处理技术的影响, 本研究将样品分为实验组与控制组. 在氮化钛沉积工艺后, 控制组样品在正常环境条件下经历了一段时间的自然暴露, 随后进行了钨栅填充和后续的退火处理. 实验组样品则在 T 下 ($T > 400^\circ\text{C}$) 下通 NH_3 吹扫 M 分钟, 随后同样经历了相同时长的自然暴露, 并以相同条件进行钨栅填充和后退火处理.

为了研究氨气钝化处理对电性的改善作用, 在三维阵列结构上测试了字线漏电特性. 如图 8 所示, 在相同位置的 WL 中, 控制组与经氨气钝化处

理的实验组在不同电压下测得的 WL 失效概率, 两组样品在每个电压 v 下 ($v > 20\text{ V}$) 分别经过 0—50 次加压过程. WL 失效概率通过在两根 WL 间施加电压, 并测量和归一化产生漏电的 WL 比例得到. WL 失效概率可以相对反映 WL 漏电情况, 即 WL 失效概率越高, WL 发生漏电的比例越高, 漏电现象越严重. 比较控制组和实验组的 WL 失效比例可以发现, 在不同电压下, 实验组的 WL 漏电比例降低了 25%. 且随着加压次数增加, 二者的 WL 漏电比例差距愈发明显. 测试说明氨气处理有效地改善了 WL 漏电情况. 氨气处理使氮化钛表面钛原子暴露变少, 受氧化作用减弱, 对氟的吸附作用降低, 因此极大程度提高了器件可靠性.

此外, 为进一步保证器件的良率, 研究了氨气处理对后续工艺产生的影响. 在控制组与实验组晶圆上分别测试了片弯曲度 (Wafer bow) 和钨字线方块电阻值. 对控制组与实验组晶圆分别在晶圆中心、晶圆中间及晶圆边缘测量并绘制四方图. 图 9 分别显示控制组与实验组的晶圆片弯曲度, 实验组的片弯曲程度显著改善了 43%. 钨字线方块电阻值如图 10 所示, 相较于控制组, 氨气表面处理对钨栅电阻并无明显影响.

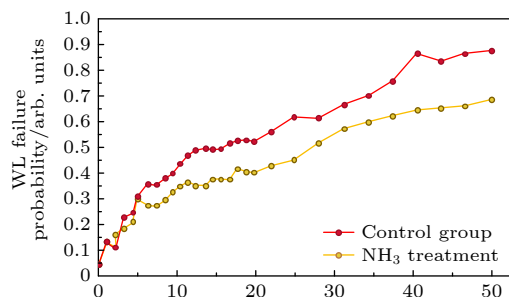


图 8 氨气处理前后失效概率对比

Fig. 8. Comparison of failure probability before and after ammonia treatment.

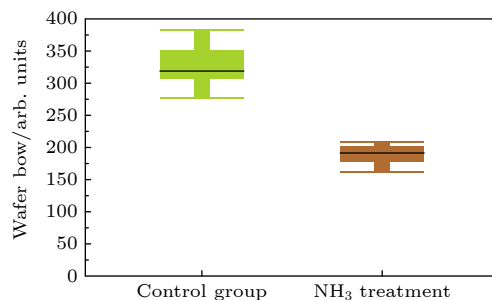


图 9 氨气处理前后片弯曲度对比

Fig. 9. Comparison of wafer bow before and after ammonia treatment.

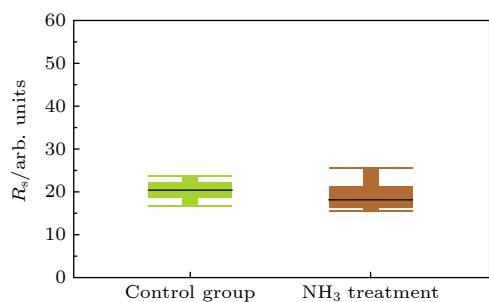


图 10 氨气处理前后电阻值对比

Fig. 10. Comparison of resistance values before and after ammonia treatment.

4 结 论

本工作采用第一性原理的方法研究了 HF/BF₃ 分子在 TiN 及其氧化物表面的吸附作用, 得到了相应的吸附结构和吸附能, 主要结论归纳如下:

1) HF/BF₃ 与 N-TiN 表面距离较远, 无明显相互作用; 与 Ti-TiN 表面成键, 但分子未发生解离. 表明 TiN 在表面未发生氧化的情况下, 不易发生 HF/BF₃ 的吸附.

2) HF/BF₃ 与 TiO₂ 表面明显成键, 表明 TiN 在表面完全氧化的情况下, 极易发生 HF/BF₃ 的吸附.

3) HF/BF₃ 与 N-TiON 表面距离较远, 属于物理吸附. 而 HF/BF₃ 与 Ti-TiON 表面明显成键. 表明 TiN 在表面不完全氧化的情况下, 易发生 HF/BF₃ 的吸附, Ti 暴露面氧化物对 F 吸附起主导作用. 且 Ti 暴露表面更易发生氧化.

由以上分析可以得出结论, TiN 氧化程度越高越容易引起 F 吸附, 且 Ti 暴露面 TiN 更易发生氧化, 其在未氧化与氧化的情况下都更易导致 F 的吸附. 因此, 我们提出了氨气吹扫的处理方法. 这种方法可以减少钛原子暴露, 形成富氮氮化钛层, 减少其氧化风险, 从而降低氟吸附能力. 在 3D NAND 结构中进行了氨气吹扫处理实验, 有效减少了 25% 的字线漏电概率和 43% 的晶圆翘曲度, 说明了氨气吹扫在缓解氟攻击问题方面的有效作用.

参考文献

[1] Compagnoni C M, Goda A, Spinelli A S, Feeley P, Lacaita A

- L, Visconti A 2017 *Proc. IEEE* **105** 1609
- [2] Vasilyev V, Chung S H, Song Y W 2007 *Solid State Technol.* **50** 53
- [3] Mistry K, Allen C, Auth C, Beattie B, Bergstrom D, Bost M, Brazier M, Buehler M, Cappellani A, Chau R 2007 *IEEE International Electron Devices Meeting* Washington, DC, USA, December 10–12, 2007 p247
- [4] Song Y J, Xia Z L, Hua W Y, Liu F, Huo Z L 2018 *IEEE International Conference on Integrated Circuits, Technologies and Applications (ICTA)* Beijing, China, November 21–23, 2018 p120
- [5] Schulze S, Wolansky D, Katzer J, Schubert M, Costina I, Mai A 2018 *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **31** 528
- [6] Bakke J, Lei Y, Xu Y, Daito K, Fu X, Jian G, Wu K, Hung R, Jakkaraju R, Breil N 2016 *IEEE International Interconnect Technology Conference/Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)* San Jose, California, USA, May 23–26, 2016 p108
- [7] Lee J H, Hidayat R, Ramesh R, Roh H, Nandi D K, Lee W J, Kim S H 2022 *Appl. Surf. Sci.* **578** 152062
- [8] Subramaniyan A, Luppi D F, Makela N, Bauer L, Madan A, Murphy R, Baumann F, Kohli K, Parks C 2016 *27th Annual SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)* Saratoga Springs, New York, USA, May 16–19, 2016 p313
- [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [10] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T, Joannopoulos A J 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [11] Blöchl P E, Kästner J, Först C J 2005 *Handbook of Materials Modeling: Methods* (Springer) p93
- [12] Bonhomme C, Gervais C, Babonneau F, Coelho C, Pourpoint F, Azais T, Ashbrook S E, Griffin J M, Yates J R, Mauri F 2012 *Chem. Rev.* **112** 5733
- [13] Zhang W, Cai J, Wang D, Wang Q, Wang S 2010 *11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP)* Xi'an, China, August 16–19, 2010 pp7–11
- [14] Abrahams S, Bernstein J 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 3206
- [15] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [16] Armstrong D, Perkins P 1969 *Theor. Chim. Acta* **15** 413
- [17] Carosati E, Sciabola S, Cruciani G 2004 *J. Med. Chem.* **47** 5114
- [18] Lennard-Jones J 1932 *Trans. Faraday Soc.* **28** 333
- [19] Perron H, Domain C, Roques J, Drot R, Simoni E, Catalette H 2007 *Theor. Chem. Acc.* **117** 565
- [20] Nilsson K B 2005 *Coordination Chemistry in Liquid Ammonia and Phosphorous Donor Solvents* (Department of Chemistry, Swedish University of Agricultural Sciences) p7
- [21] Kuchitsu K, Konaka S 1966 *J. Chem. Phys.* **45** 4342
- [22] Jebasty R M, Vidya R 2019 *ACS Biomater. Sci. Eng.* **5** 2001
- [23] Izadi S, Anandakrishnan R, Onufriev A V 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3863

First-principles study of F adsorption by TiN with its oxide surface in three-dimensional NAND flash memory*

Fang Yu-Xuan¹⁾²⁾ Yang Yi³⁾ Xia Zhi-Liang^{3)†} Huo Zong-Liang^{3)4)‡}

1) (*Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China*)

3) (*Yangtze Memory Technologies Co., Ltd., Wuhan 430071, China*)

4) (*Yangtze Advanced Memory Industry Innovation Center Co., Ltd., Wuhan 430014, China*)

(Received 8 February 2024; revised manuscript received 17 April 2024)

Abstract

Three-dimensional (3D) NAND flash memory is a key technology in the field of mainstream memory solutions, which is primarily due to its extremely low bit cost. The architecture of 3D NAND, characterized by its vertically stacked design, substantially enhances the capacity of individual chips. This advancement is completely consistent with the demands for high-capacity data storage in contemporary environments, securing its widespread adoption in diverse application scenarios. As storage density increases, the complexity of process integration increases, bringing new challenges. The word lines in 3D NAND are typically filled by using gate replacement techniques, and compared with chemical vapor deposition (CVD), atomic layer deposition (ALD) is favored for its superior step-coverage, especially for depositing tungsten (W) at the gate. However, due to the complexity of the replacement gate deposition structure, fluorine (F) residues are found in the voids of the tungsten metal gate filling structure and diffuse into the surrounding structure under subsequent process conditions, corroding other films such as silicon oxide and degrading device performance and reliability. To alleviate the problem of fluorine attack, a thin layer of titanium nitride is usually deposited as a barrier layer before deposition of tungsten gate, which blocks the fluorine in the tungsten gate and prevents its diffusion into the oxide layer. Previously, there were studies to increase the ability to stop F diffusion by varying the thickness of the F blocking layer (TiN). However, increasing the thickness of TiN will further increase the complexity of high aspect ratio etching in the 3D NAND process, which will have adverse effect on subsequent processes. To further minimize the effect of fluorine erosion, residual fluorine elements can be removed by introducing annealing in the subsequent process flow. In the actual 3D NAND process, elemental fluorine (F) is adsorbed and accumulates on the TiN surface, and is further activated by subsequent high-temperature processes, leading to severe fluorine erosion. The delay between TiN deposition and subsequent processing steps is hypothesized to facilitate fluorine adsorption due to the oxidation of TiN. This work corroborates this hypothesis through first-principles calculations, and demonstrates the role of TiN oxidation in fluorine adsorption. In this work, we evaluate the effect of this oxidation on the fluorine-blocking effectiveness of the TiN barrier layer. We simulate the adsorption of fluorine-containing by-products on TiN and its oxides, providing theoretical insights into mitigating fluorine attack. The higher degree of oxidation of TiN is more likely to cause F adsorption, and Ti exposed surface TiN is more prone to oxidation, which is more likely to cause F adsorption in unoxidized condition and oxidized condition. Based on these insights, we implement an ammonia purge treatment in 3D NAND manufacturing, which effectively minimizes fluorine attack, reducing the leakage probability of word line by 25% and wafer warpage by 43%.

Keywords: three-dimensional NAND flash memory, fluorine attacking, the first principle

PACS: 85.40.-e

DOI: 10.7498/aps.73.20240254

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFB4402500).

† Corresponding author. E-mail: Albert_Xia@YMTC.com

‡ Corresponding author. E-mail: Zongliang_Huo@YMTC.com

3D NAND闪存中TiN与氧化表面F吸附作用的第一性原理研究

方语萱 杨益 夏志良 霍宗亮

First-principles study of F adsorption by TiN with its oxide surface in three-dimensional NAND flash memory

Fang Yu-Xuan Yang Yi Xia Zhi-Liang Huo Zong-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 128502 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240254

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240254>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

3D NAND闪存中氟攻击问题引起的字线漏电的改进

Improvement of fluorine attack induced word-line leakage in 3D NAND flash memory

物理学报. 2024, 73(6): 068502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231557>

基于3D-NAND的神经形态计算

3D-NAND flash memory based neuromorphic computing

物理学报. 2022, 71(21): 210702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220974>

氢气在 γ -U (100)/Mo表面吸附行为的第一性原理研究

First principles study of hydrogen adsorption and dissociation behavior on γ -U (100)/Mo surface

物理学报. 2022, 71(22): 226601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220631>

CuSe表面修饰的第一性原理研究

First-principles study of surface modification of CuSe

物理学报. 2023, 72(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230093>

单原子Pt吸附于不同原子暴露终端BiOBr{001}面的第一性原理研究

First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations

物理学报. 2021, 70(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201572>

金属Sc修饰Ti₂CO₂吸附气体分子的第一性原理研究

First-principles study on adsorption of gas molecules by metal Sc modified Ti₂CO₂

物理学报. 2024, 73(7): 073101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231432>