第38卷 第3期　　物 理 学 报　　Vol. 38, No. 3
1989 年 3 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Mar., 1989

薄热氮氧化硅介质膜中的电流传导机构*

郑学仁　刘百勇　陈斗南
（华南理工大学物理系）

1988 年 6 月 22 日收到

本文回顾了半导体介质膜中几种主要导电机构．提出了陷阱辅助二步隧穿模型来描述深度氮氧化膜 SiO_xN_y 的电导特性，而浅度氮氧化膜的电导则可用增强 Fowler-Nordheim 隧穿来描述．根据模型计算的理论曲线和实验结果符合得很好，决定二步隧穿过程的主要参数 ϕ_t 和 N_t 在 2.46—2.56eV 和 1.2×10^{19}—7.2×10^{20} cm^{-3} 范围内．这些结果和前人实验结果相一致，并从俄歇分析结果得到满意解释．上述二步隧穿模型同样适用于 MNOS 结构或含有陷阱的其他介质 MIS 结构的电导过程．

一、引　　言

薄介质膜中电流传导机构的研究对提高介质膜的介电常数和抗击穿能力具有重要意义[1]．高温热氮化 SiO_2 膜和未经氮化的 SiO_2 膜相比，具有许多优越性能[2]，广泛地应用于局部氧化工艺中作为掩膜[3]、电可擦只读存储器（E^2PROM）中作隧穿介质层[4]以及在 VLSI 中作为 FET 的栅介质膜[5]等．

国内外许多研究者对热氮氧化硅的热氮化工艺，组分分布、物理和化学性质等进行了广泛的研究．由于其氧和氮的比例完全由氮化条件所决定，没有一个确定的数值，且在整个介质膜中的分布也是不均匀的，所以一般都以 SiO_xN_y 来表示热氮氧化硅膜．正如所料 SiO_xN_y 的许多物理和电学特性，如介电常数、折射率、势垒高度、电子有效质量等都介于正化学配比的 SiO_2 和 Si_3N_4 介质膜之间，而且 SiO_xN_y 中的电流传导机构、与时间有关的击穿机构、界面和体内陷阱的分布和性质都比 SiO_2，Si_3N_4 复杂得多[6-9]．

SiO_xN_y 的电流传导机构对其实际应用特别是作为隧穿介质膜是十分重要的，但许多研究者对此看法不同．Moslehi[7] 观察到薄 SiO_xN_y MIS 电容的电导增强现象，认为这是由于表面富氮层存在造成界面势垒降低的缘故，而电导机构仍是 Fowler-Nordheim (F-N) 隧穿．Chang 等人[8]研究了 SiO_xN_y MIS 电容中电子和空穴的俘获和输运，认为在不同极性高场偏压下，引起电子注入或空穴注入，其电导机构不能简单用 F-N 隧穿来解释．Suzuki 等人[9]则把超薄 SiO_xN_y 的电导增强现象归因于氮化过程中电子陷阱增加对电导的贡献．

本文深入研究了氮化深度对 SiO_xN_y MIS 电容电导增强的影响．提出了陷阱辅助两步隧穿传导模型来解释深度氮化样品的电导特性；根据模型推导出的理论公式的计算

* 中国科学院科学基金资助的课题．

结果与实验结果进行了比较，着重评价两个最重要的参数，陷阱密度和陷阱能级的合理性．最后用俄歇分布结果对陷阱特性进行了解释．

二、薄介质层的导电机构

一般认为，薄介质膜的导电机构基本上可以分为两类：基体限制机构和电极限制机构[10]．大多数情况是属于基体限制机构，例如流过有机膜的电流属于空间电荷限制电流，在氧化钽和氮化硅膜中，高于室温时，电流由陷阱的肖脱基发射产生，而在较低温度下，则受陷阱的场电离过程所支配．下面在介绍半导体介质膜常见的两类电导机构基础上，提出两步隧穿机构．

1. Fowler-Nordheim (F-N) 隧穿

在热生长 SiO_2 膜中，由于具有较宽禁带宽度 (9.1 eV)，与金属电极和硅衬底的接触势垒较高，是典型的电极限制型电导：与电极材料功函数密切相关而和膜厚关系不大．流过 MOS 电容的电流称为 F-N 电流．LenzLinger 和 Snow[10]最早用有效势模型来描述 SiO_2-MOS 电容的电子隧穿过程，并给出隧穿电流的 F-N 表达式．图 1 画出典型的 Al-SiO_2-Si MOS 结构能带图．在 Al 或 Si 电极上的电子要进入 SiO_2，面对着界面比较高的势垒 ϕ_b 或 ϕ_s．外加电压使氧化层上电势差增加，负电极势垒变成锐三角形，当注入电极费密能级位置上的势垒厚度变小到大约 50 Å 时，相当数量的电子借助量子效应隧穿到 SiO_2 导带，进入 SiO_2 导带的电子有很高的迁移率 (20—40cm² · V⁻¹ · s⁻¹)[11] 迅速地运动到阳极。从图 1 可简单推算，产生量子隧穿的起始电场大约为 6 MV/cm．描述隧穿电流的 F-N 表达式为[10,12]

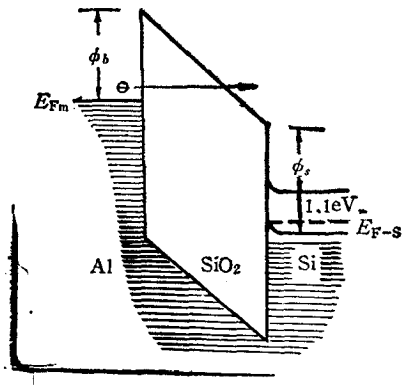

图 1　负栅压下 MOS 结构能带图，F-N 隧穿

$$J_{F-N} = C_0 F^2 e^{-\beta/F}, \qquad (1)$$

式中 J_{F-N} 为电流密度，F 为氧化层电场．上式忽略了镜像势垒降低和温度变化影响．在高场区，$\ln(J/F^2)$-$1/F$ 的图象是一条直线(如图 4 曲线 B_0，D_0 所示)，其零截距 C_0 和斜率 β 由下面公式给出：

$$C_0 = \frac{q^3 m_0}{16\pi\hbar m_{0x}\phi_b} \quad (\mathrm{mA/V^2}), \qquad (2)$$

$$\beta = \frac{4}{3}\frac{(2m_{0x})^{1/2}}{q\hbar}\phi_b^{3/2}(\mathrm{V/cm}), \qquad (3)$$

式中 q 为电子电量，m_0，m_{0x} 分别为电子在自由空间和氧化层的有效质量．$\hbar$ 为普朗克常数，ϕ_b 为势垒高度．

2. Poole-Frenkel 发射

用化学汽相淀积（CVD）法生成的正化学配比氮化硅（Si_3N_4）膜中，导电机构由 Poole-Frenkel 发射机构所控制。所谓 Poole-Frenkel（P-F）效应是，在外加电场作用下，介质膜中库仑势(最常见的是陷阱)降低，如图 2 所示，陷阱中被俘获的电子场增强并热激发到介质层导带，所造成的电流密度可表示为[13]

$$J_{P-F} = C_0' F \exp\left(-\frac{\phi_t - \beta F^{1/2}}{kT}\right), \qquad (4)$$

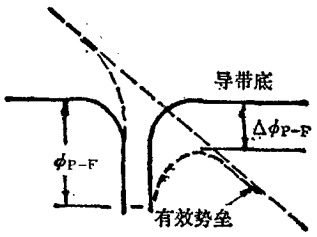

图 2 Poole-Frenkel 效应示意图

式中 ϕ_t 为陷阱能级，Si_3N_4 中发生 P-F 效应的 ϕ_t 主要是距导带底或价带顶 1.1 eV 的能级[13,14]. C_0' 为和俘获中心密度有关的常数. P-F 常数可写成

$$\beta_{P-F} = \left(\frac{q^3}{\pi\varepsilon_0\varepsilon_n}\right)^{1/2}, \qquad (5)$$

ε_0 为真空介电常数，ε_n 为高频介电系数，等于折射率平方. P-F 发射电流与电极材料及所加电压极性无关[14]，从 (4) 式可看出，$\ln J_{P-F}$-$E^{1/2}$ 的关系曲线是一条直线.

3. 陷阱辅助二步隧穿

SiO_2 热氮化以后产生大量的电子陷井[15,16]，其密度和分布由氮化条件和膜厚决定. 许多研究结果表明，陷阱能级位于 SiO_xN_y 导带下大于 2eV 的位置[8,15]，即属于深能级陷阱. Svensson 和 Lundström[17] 在研究 MNOS 结构时指出，所有含有陷阱的介质层都存在着陷阱辅助注入机构. 同样，SiO_xN_y 中的这些陷阱对 SiO_xN_y 的电导有着决定性的影响，但和 Si_3N_4 膜中浅能级陷阱作用不同，是以隧穿激发机构来贡献电导的.

图 3 是以深度氮化的 SiO_xN_y 膜为介质层的 MIS 结构在负栅偏压下的能带简图. ϕ_b 是 Al-SiO_xN_y 间势垒高度，其数值在 2.9—2.1 eV 之间，一般取 2.5eV[9,19]. 两步隧穿过程是：在负栅偏压下，Al 栅上电子直接隧穿进入介质层中的陷阱，在较高电场下，被俘获的电子场助发射到导带上，最后进入阳极成为传导电流.

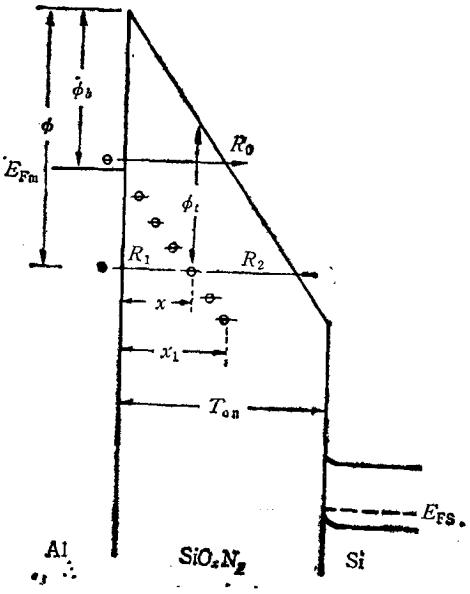

图 3 陷阱辅助二步隧穿过程简图

设 SiO_xN_y 中陷阱的浓度为 N_t，陷阱被一个电子占据的几率为 f，那么已俘获了电子的陷阱数为 fN_t. 二步隧穿过程的隧穿率 R_1 和 R_2 可表达为

$$R_1 = C_1 N_t (1 - f) P_1, \qquad (6)$$

$$R_2 = C_2 N_t f R_2, \tag{7}$$

式中 C_1，C_2 为随电子能量缓慢变化的常数；P_1，P_2 为隧穿几率，可用 WKB 近似关系来确定。

$$P_1 = \exp\left[-2\int_0^x k(x)dx\right], \tag{8}$$

$$P_2 = \exp\left[-2\int_x^{x_1} k(x)dx\right], \tag{9}$$

$k(x)$ 为介质层中假想波数。这样，陷阱上的电子浓度的变化率为

$$\frac{\partial(fN_t)}{\partial t} = C_1 N_t(1-f)P_1 - C_2 N_t f P_2. \tag{10}$$

方程 (10) 包含这样一个假设条件：金属栅和介质层中导带电子态的占有率分别为 1 和 0。在稳定态下，$\partial(fN_t)/\partial t = 0$。经过陷阱的总隧穿率为 R_t，

$$R_t = C_t N_t \frac{P_1 P_2}{P_1 + P_2}. \tag{11}$$

这样，距离注入界面为 x 的 Δx 内陷阱作为中间状态，由阴极注入到 SiO_xN_y 导带的注入电流密度 ΔJ_t 可表示为

$$\Delta J_t = C_t q N_t \frac{P_1 P_2}{P_1 + P_2} dx.$$

而总的通过陷阱二步隧穿电流密度 J_t 为

$$J_t = \int_0^{x_1} C_t q N_t \frac{P_1 P_2}{P_1 + P_2} dx, \tag{12}$$

式中积分限 $x_1 = (V_{appl} - \phi_t)/F$。假如忽略镜像力影响和与陷阱有关库仑势降低的影响，上述式子中的 WKB 隧穿几率 P_1，P_2 可计得其结果为[17,18]

$$P_1 = \exp\left\{-\frac{4(2qm_{on})^{1/2}}{3\hbar F}[\phi_{(x)}^{3/2} - \phi_t^{3/2}]\right\}; \tag{13}$$

$$P_2 = \exp\left\{-\frac{4(2qm_{on})^{1/2}}{3\hbar F}\phi_t^{3/2}\right\}, \tag{14}$$

式中 $\phi(x) = \phi_t + Fx - E_l$，$\phi_t$ 为陷阱能级并假定 $\phi_t > \phi_b$，而 E_l 为金属中电子总能量。(12) 式中的 C_t 可由下式计算得到[17]：

$$C_t = \left(\frac{m_l}{m_{on}}\right)^{5/2} \frac{8E_l^{3/2}}{3\hbar(q\phi_t - E_l)^{1/2}}, \tag{15}$$

式中 m_l 和 m_{on} 分别为金属和 SiO_xN_y 中电子的有效质量。

对于 Al-Si_3N_4 — SiO_2-Si 双介质 MNOS 结构，电子二步隧穿过程是这样的：电子由 Si 导带直接隧穿通过极薄 SiO_2 层进入 Si_3N_4 中陷阱能级，然后经历场增强隧穿发射到 Si_3N_4 导带。这里提出的陷阱辅助二步隧穿模型和计算公式 (12) 至 (15) 完全适用于 MNOS 双介质结构或含有陷阱的其他介质的 MIS 结构。

三、实验与测量

实验样品是 P 型〈100〉硅 MOS 或 MIS 电容。在 950℃ 下用标准干氧氧化方法形

成 109—415 Å 氧化层，其中部分氧化样品在高纯氨气中热氮化，生成 SiO_xN_y 膜。本实验各样品工艺条件见表 1。金属电极用真空蒸铝和光刻法制成，面积为 3×10^{-4} 或 1.1×10^{-3} cm²。所有样品还经过金属化后退火。

表 1 本实验所用样品的工艺条件和计算参数

样品编号	厚度 (Å)	氮化		势垒高度 (eV)	陷阱能级 (eV)	陷阱密度 (cm^{-3})
		温度 (℃)	时间 (min)			
B_0	197			3.19		
B_1	207	1100	30	(2.06)	2.55	2.2×10^{19}
B_2	210	1100	60	(1.91)	2.53	6.0×10^{19}
B_3	210	1100	240	(1.88)	2.50	1.0×10^{20}
D_0	355			3.16		
D_1	368	1100	30	2.55		
T_1	109	1100	60	(1.69)	2.46	7.2×10^{20}
T_2	141	1100	60	(1.82)	2.50	5.4×10^{20}
T_3	205	1100	60	(1.89)	2.53	7.0×10^{19}
T_4	256	1100	60	(1.95)	2.56	1.2×10^{19}

势垒高度数值是从 F-N 曲线的斜率计算出来的．表中括号中的数值是不合理数值．

I-V 测量采用斜坡电压法，电压增长速率约 0.5V/s，极性为铝栅极为负相当于硅衬底处于积累偏置，电子从栅极注入．为实现精确测量，采取下面两项措施：(1) 电压扫描前，电容均通以 10^{-8}A/cm² 电流，以减少介质层中电荷建立和弛豫过程对测量影响；(2) 在良好屏蔽、室温、暗场中测量．

氮化样品还作了俄歇能谱分析．

四、结果与分析

我们将 I-V 测量结果以 F-N 关系 (J/F^2-$1/F$) 形式绘于图 4 中．从图 4 可以看到，两个 SiO_2 样品 B_0 和 D_0 曲线的差别很小，且都精确地符合方程 (1)．从曲线斜率计得的势垒高度为 3.19 eV (表 1)，与文献[19,20]中的结果完全一致，说明 SiO_2 属于 F-N 隧穿导电机构．

从图 4 中发现，氮化后样品 F-N 曲线均向右移动且斜率变小，说明 SiO_xN_y 存在不同程度的电导增强现象．分两种情况讨论．

对于浅度氮化的样品，即较厚 SiO_2 经短时间(小于 20min) 氮化，如图 4 上样品 D_1，它偏离 D_0 不多，所计算出的势垒高度 (2.55eV) 正好是 SiO_2 和 Si_3N_4 情况的中间值，因此可以认为，对于浅度氮化样品，F-N 隧穿仍然支配着其电导过程，只不过浅度氮化时，氮原子主要在膜表面积聚[7]，使 Al-SiO_xN_y 界面势垒降低，结果使电导增强，F-N 曲线斜率变小．

对于深度氮化样品，即较薄 SiO_2 经过较长时间高温氮化，如图 4 中的样品 B_1—B_3，它们的 F-N 曲线十分明显地偏离 B_0，且氮化越"深"，(时间越长)，曲线右移和斜率变小

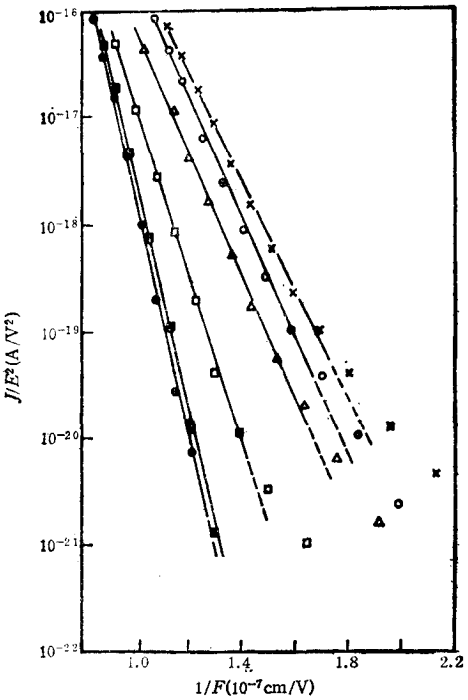

图 4　I-V 测量结果的 F-N 曲线　● 为样品 B_0；△为样品 B_1；○为样品 B_2；×为样品 B_3；□为样品 D_1；■为样品 D_0

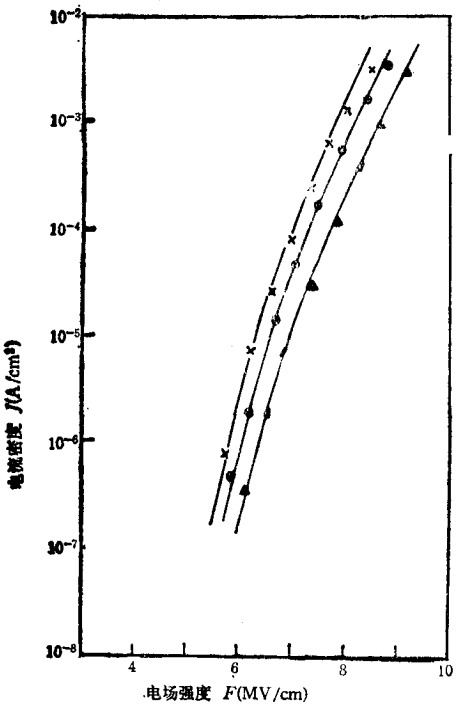

图 5　深度氮化样品 J-F 理论曲线和实验结果比较　▲为样品 B_1；●为样品 B_2；×为样品 B_3；—为理论曲线

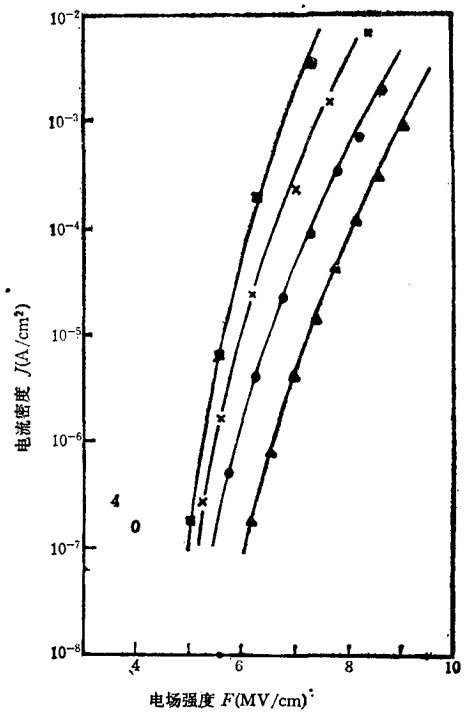

图 6　膜厚度的影响：理论计算与实验结果比较—为理论曲线；▲为样品 T_4；●为样品 T_3；×为样品 T_2；■为样品 T_1

越多。如果仍然以为是属 F-N 导电,则计得的势垒高度已超过合理数值范围(表 1). 所以对深度氮化样品,已不再属于 F-N 隧穿过程.

将图 4 中样品 B_1—B_5 的 F-N 曲线改为 J-F 关系曲线,重画于图 5 中. 另外,利用模型中的公式(12)至(15),并将 ϕ_t 和 N_t 作为适配参数,计算出 J-F 理论曲线,同时绘于图 5 中. 从图 5 可以看出,当 ϕ_t 和 N_t 取值在 2.5—2.55 eV 和 (2.25—10) × $10^{19}cm^{-3}$ 时,理论曲线和实验结果符合得相当好,说明用二步隧穿模型分析深度氮化样品是成功的. 所推算的 ϕ_t 和 N_t 的值和前人工作亦十分一致[8,9].

对 SiO_2 膜来说,膜厚度对 I-V 特性影响极小,如图 4 中的 B_0, D_0 所示. 但不同厚度的 SiO_2 膜在相同条件下氮化后发现,膜越薄,电导增强越明显,这个现象正符合陷阱辅助二步隧穿模型. 因为,膜越薄,氮化程度越"深",产生的陷阱密度越大,而陷阱能级有变小趋势,导致电导增强. 图 6 给出实验结果和理论计算的拟合曲线,其拟合参数如表 1 所示.

五、讨 论

一般认为, SiO_xN_y 中的电子陷阱来源于与氮有关缺陷[15]. 因此、氮化程度、膜中氮

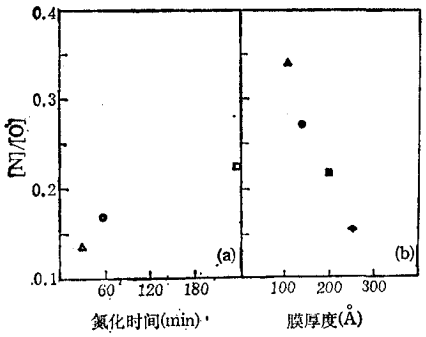

图 7

(a) 氮氧比 [N]/[O] 与样品氮化时间的关系 △为样品 B_1; ○为样品 B_2; □为样品 B_3 (b) 氮化比 [N]/[O] 与样品膜厚的关系 ▲为样品 T_1; ●为样品 T_2; ■为样品 T_3; ◆为样品 T_4

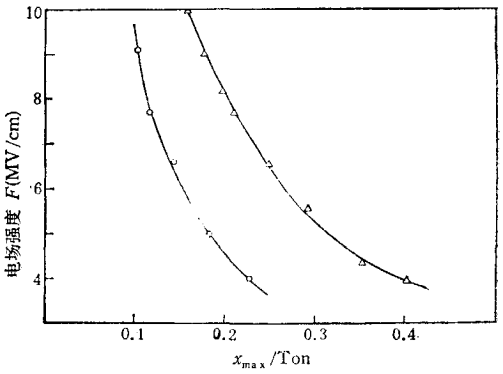

图 8 陷阱在膜中分布与电场关系 ○为样品 B_3; △为样品 T_1

的浓度和分布(反映陷阱浓度和分布)和电导增强三者之间存在密切关系. 氮化过程是一个氮原子取代氧原子的过程,氮化程度越"深",膜中 N/O 比数越大. 俄歇分析(图 7)明确地表明: 氮化时间越长[图 7(a)]或膜越薄[图 7(b)],即氮化越"深", N/O 比数越大, N_t 越大,电导增强就越明显.

另外必须指出,介质膜基体中央氮有关缺陷引起陷阱贡献于电导主要在低场区. 从方程(11)可看到,当 $P_1 = P_2$ 时,隧穿率 R_t 获得最大值. 图 8 给出 R_t 获得最大值时,陷阱空间分布与电场的关系. 对于深度氮化样品(如 T_1),最大隧穿率出现在 4 MV/cm 电场下而陷阱位于接近于膜的中心位置.

在建立和计算上述模型时,假设陷阱是空间均匀分布并在单一能级上. 事实上,尤其对深度氮化样品,陷阱也可能位于带隙中浅的能级上. 这些浅能级上被俘获的电子,很容

易由于场助热发射跳到导带上，对电导产生贡献．所以对深度氮化样品，亦有可能存在 Poole-Frenkel 发射机构．

六、结　论

Fowler-Nordheim 隧穿和 Poole-Frenkel 发射是半导体介质膜的两种典型导电机构，分别精确地描述 SiO_2 和 Si_3N_4 的导电规律．本文提出的陷阱辅助二步隧穿机构满意地解释了 SiO_xN_y 的电导过程．(12)—(15) 式很好地描述了实验结果，其拟合参数 N_t 和 ϕ_t 与前人实验结果相符合，并和俄歇分析结果一致．二步隧穿模型同样适用于 MNOS 或其他介质的 MIS 结构的电导过程．

本工作得到香港大学郑耀宗教授的指导，作者表示衷心感谢。

[1] 陈斗南，物理学报，**36**(1987)，838.
[2] J. A. Nemetz and R. E. Tressler, *Solid-State Tech.*, **26**(1983), 79.
[3] H. H. Tsai, C. L. Yu and C. Y. Wu, *IEEE Trans. Electron Devices Lett.*, **EDL-7**(1986), 122.
[4] S. Lai, J. Lee and V. Dham, Technical Digest of the IEDM, Washington, (dec. 1983), 190.
[5] M. A. Schnidt, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-32**(1985), 643.
[6] X. R. Cheng, B. Y. Liu and Y. C. Cheng, *Applied Surface Science*, **30**(1987), 237.
[7] M. M. Moslehi and K. C. Saraswat, *J. Solid-State Circuits*, **SC-20**(1985), 26.
[8] S. T. Chang and S. A. Lyon, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-31**(1984), 1972.
[9] E. Suzuki, D. K. Schroder and Y. Hayashi, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 3616.
[10] M. Lenzlinger and E. H. Snow, *J. Appl. Phys.*, **40**(1969), 278.
[11] D. J. Dimaria, in "The Physics of SiO_2 and its Interface", Pergamon Press, New York, (1978).
[12] Z. A. Weinberg, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 5052.
[13] S. M. Sze, *J. Appl. Phys.*, **38**(1967), 2951.
[14] F. T. Liou, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-31**(1984), 1736.
[15] S. T Chang and N. M. Johnson, *J. Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 316.
[16] S. K. Lai, D. W. Dong and A. Hartstein, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982), 2042.
[17] C. Svensson and I. Lundstrom, *J. Appl. Phys.*, **44**(1973), 4657.
[18] I. Lundstrom and C. Svensson, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 5045.
[19] X. R. Cheng, Y. C. Cheng and B. Y. Liu, *J. Appl. Phys.*, **63**(1988), 797.
[20] G. Krieger and R. M. Swanson, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 5710.

CURRENT TRANSPORT MECHENISM IN THERMALLYNITRIDED SiO_2 THIN FILMS

CHANG XUE-REN LIU BAI-YONG CHEN DOU-NAN

(Department of Physics, South China University of Technology, Guangzhou)

ABSTRACT

A new trap-assisted two-step tunneling model is proposed to explain the conduction enhancement characteristics and conduction mechanism in heavily-nitrided oxide films. A theoretical calculation is carried out to fit the theory to the experimental results. The trap density and trap energy level are found to be in the range of $1.2\times10^{19}-7.2\times10^{20}cm^{-3}$ and 2.46—2.56 eV respectively. These results agree satisfactorily with the Auger spectroscopic data. Furthermore, this model can also be applied to MNOS structure or MIS devices with other traps.