

薄 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜击穿机理的研究*

陈斗南 刘百勇 郑学仁

(华南理工大学物理系)

1988 年 3 月 28 日收到

本文在研究极薄 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜击穿特性的基础上,探讨了氮化 SiO_2 膜的击穿机构,讨论了氮化影响击穿性能的因素. 实验结果与理论分析表明,氮化后的 SiO_2 膜击穿性能的改善主要决定于膜中及表界面的微观结构的改善及成分的改变. 虽然,氮化引起介质膜带隙宽度的变窄将导致击穿电场的下降,但致密的材料结构、变得平整的表界面及陷阱的影响将大大推迟击穿的发生. 实验结果表明,氮化 SiO_2 膜的本征型击穿仍是由碰撞电离引起的;但是,在任何情况下,引起破坏性的永久击穿的原因仍是热传递.

一、引 言

多年来,很多科学工作者对于如何提高 MIS 器件极薄栅介质膜的质量,做了大量的工作. 虽然,目前作为栅极介质层的主体材料仍然是 SiO_2 ,但在提高介质层的电学性能方面却有了非常可喜的进展. 在惰性气氛(主要是氮气)中退火是其中一种常用的工艺方法. 用无水氨代替氮的退火也曾引起人们的注意^[1,2],但早期的工作没有什么显著的效果. 直至 1980 年, Ito 等人^[3]报道了直接从 SiO_2 中成功地转化为 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 后,对于 SiO_2 膜在无水氨气氛中进行氮化的问题才普遍引起人们的重视,并进行了广泛的探讨^[4-7]. 但对于氮化后的介质膜的电流传导和击穿机理,及其如何受工艺因素的影响的内在原因,未见有进一步的报道.

目前的工作,将对无水氨气氛氮化的 SiO_2 膜作进一步的 $I-V$ 及 $C-V$ 特性探讨,根据各种实验数据,通过理论分析,导出 SiO_2 膜经过氮化后所形成的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的击穿机理,指出介质膜击穿与氮化条件的内在联系.

二、实验结果与分析

不管是在纯氮气气氛或是在无水氨气氛中进行高温处理后的 SiO_2 介质膜,其化学成份及结构均有不同程度的改变. 纯氮气气氛中退火后的介质膜,表面形成一层极薄的 Si_3N_4 层,经过一层极薄的复杂过渡层后,里面仍是 SiO_2 ,只是结构变得密实,这是由于 Si_3N_4 的屏蔽作用所致. 高温下在无水氨气氛中处理后的介质膜,氮在整个膜中的分布

* 中国科学院科学基金资助的课题.

是单峰或双峰形式,具体的分布及含量极大地受工艺因素(温度、时间、气体流量,甚至进出炉的具体操作等)影响。而氮进入介质膜后,是以替位形式取代氧原子,还是以间隙式存在,或是两者并存,至今尚有争议,故如引言中所表示,本文中仍暂以 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 的形式表示经无水氨气氛氮化处理后的介质膜结构。

早期的文献报道^[8], 在无水氨气氛中进行氮化处理后的氧化硅介质膜的击穿电压将得到明显的改善,而且随着氮化时间的加长,改善的程度亦随之增加。但进一步的研究表明,氮化后介质膜击穿特性的改善很大程度与初始 SiO_2 介质膜的质量有关^[9,10]。本实验采用 $1.5\sim 3\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、(100)晶向的 p-Si 衬底材料,常规的清洗工艺后,在 950°C 的干氧气氛下生长 $75\sim 300\ \text{\AA}$ 的 SiO_2 膜,为了便于进行比较,我们有意识地让部分初始 SiO_2 质量较差。

在进行电学测量之前,为了较准确地对介质膜的击穿特性进行观察,我们首先对击穿电流重新作了定义。通常所指的击穿电压值,是在进行 $I-V$ 测量时,通过介质膜的电流为某一指定值(如 $2\ \mu\text{A}$ ^[6])所对应的外加电压。这种定义较为简单,而且对于特定面积被测电容的自动取样测试是有效的,对于低场击穿的测量也是可靠的。但对于高场击穿,特别是对于氮化后的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜来说,这种定义将导入极大的误差。当外加电场达 $10\ \text{MV/cm}$ 以后,不管是 SiO_2 膜还是 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜,其正常传导电流密度已达 $10^{-3}\ \text{A/cm}^2$ 以上^[5,11,12], $2\ \mu\text{A}$ 下所对应的外加电场所反映的便不是真正的击穿场强。对于 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜来说,其击穿较之 SiO_2 为“软”。图 1 为同种初始 SiO_2 膜经不同时间的氮化处理后,所得到的高场 $I-V$ 特性曲线。结果与 Lai 的报道^[9]一致。表明氮化时间越长, $I-V$ 曲线变得越平坦。在这种情况下, $2\ \mu\text{A}$ 的定义便更加不可靠。再则,介质膜的传导电流又与被测电容的面积有关。如果规定 $2\ \mu\text{A}$ 为击穿电流,同等质量的介质膜,如果被测电容的面积不同,将会导致不同击穿强度的错误结果。为了避免出现这种误差,我们在进行击穿测量时,定义 $10^{-3}\ \text{A/cm}^2$ 的电流密度作为介质膜的击穿电流,因为这个电流密度既高于通常情况下的正常传导电流,又远未达到破坏性击穿所需的电流密度。

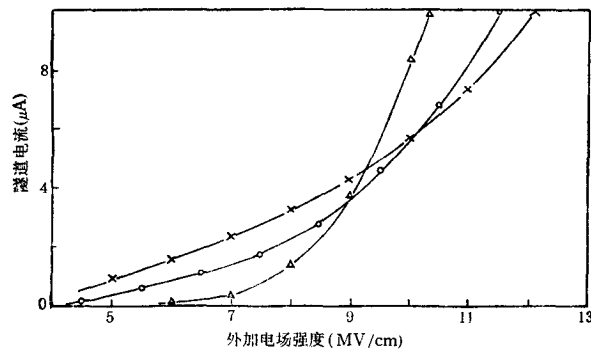


图 1 不同氮化处理后介质膜的高场 $I-V$ 特性曲线

▲为 1P0, $T_N = 0\text{min}$; ○为 1P1, $T_N = 30\text{min}$; ×为 1P3, $T_N = 180\text{min}$

根据上面的定义,我们对样品的击穿分布进行了测量,其结果如图 2 所示。图 2(a) 的样品为 0P0, 初始 SiO_2 膜的质量较差,厚度为 $80\ \text{\AA}$, 平均击穿场强为 $7.5\ \text{MV/cm}$ 。经

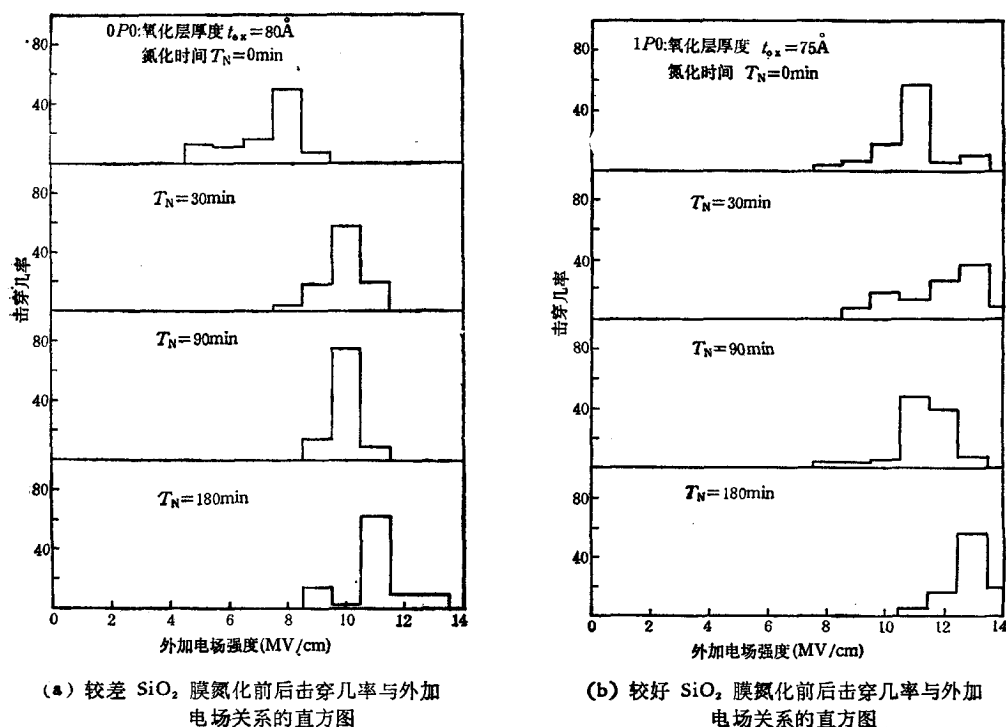


图 2

氮化后,不但击穿电压提高了,击穿分布也得到明显的改善,且随氮化时间的加长,这种影响有增加的趋势。但对于具有较好质量的初始 SiO_2 膜 (1P0), 氮化后击穿特性的改善

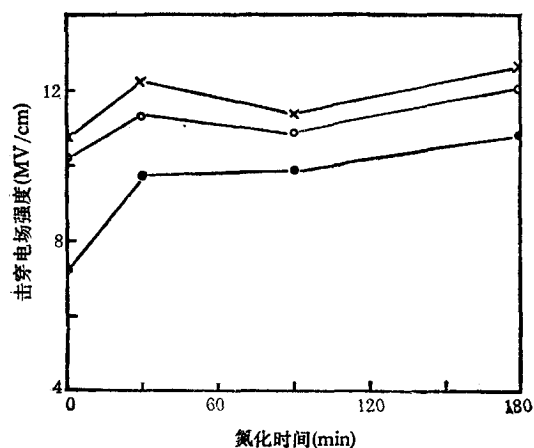


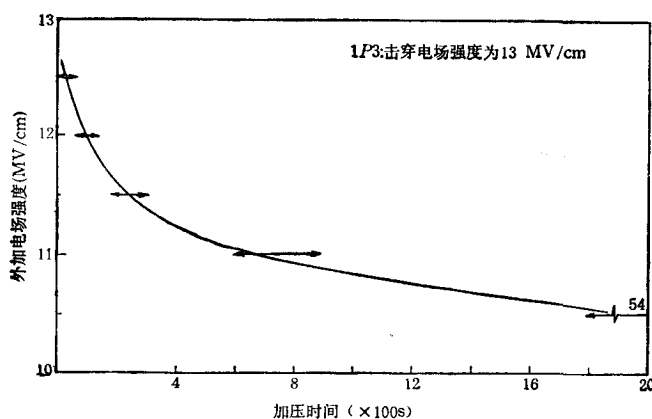
图 3 氮化时间对各种介质膜击穿强度的影响

● 为 0P, $t_{\text{ox}} = 80 \text{ \AA}$; × 为 1P, $t_{\text{ox}} = 75 \text{ \AA}$;
○ 为 2P, $t_{\text{ox}} = 290 \text{ \AA}$

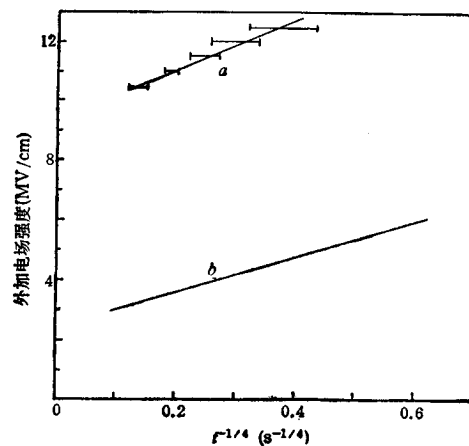
并不那么理想,这可从图 2 (b) 看到,经 30 min 氮化处理后的样品,击穿电压提高了,但经 90 min 处理后,效果反而下降,随后增加氮化时间,击穿电压又有所增加,但整个击穿分布未见有明显的改善。这种现象与 Pan 及 Naiman 等人的结果^[6,10]是相符的。图 3 给出了氮化时间对于平均击穿电场的影响的实验结果。样品 2P0 与 1P0 的其他工艺条件完全一样,只是 SiO_2 的生长时间不同。从结果可见,较厚的介质膜,击穿场强比较薄的为低,这与我们以前的分析结果^[13]是一致的。

为了考察介质膜氮化及击穿前后材料结构的变化,我们对不同氮化时间的样品进行破坏性击穿前后的扫描电子显微镜及 X 射线散射能谱的分析。实验结果^[14]表明,氮化后介质膜的表界面变得平坦,体内缺陷点显著减少,击穿点变小,边沿清晰,所有击穿点均呈熔融再结晶状态。X 射线散射能谱分析

表明,再结晶点内有相当分量的铝原子存在。铝原子含量的多少估计与击穿点的大小,击穿前后的加压时间等因素有关。本文中我们关心的是铝原子的存在,就是以证明破坏性击穿是由于出现熔融状态所引起的。上述实验结果表明,氮化能使 SiO_2 介质膜的材料结构致密,各种缺陷减少,但永久性破坏击穿确实仍是由于热传递引起的。为了进一步证实热传递是导致介质膜出现永久性击穿的唯一机构,我们考察了不同外加电场下,产生破坏性击穿与加压时间的依赖关系,其结果如图 4 (a) 所示。图中结果表明,在稍低于平均击穿电场的外加电压下,加压时间是引起破坏性击穿的关键因素。但如果外加电场低于平均击穿电场约 25% 以后,则极难产生破坏性击穿,这种现象很容易用丝状管热传递机构的原理来解释。因为在稍低于破坏性击穿的外加电场下,尽管碰撞电离已出现(在所给定的外加电场下,被测电流已超过正常的传导电流值),相应于缺陷点的丝状导管内的焦耳热也已存在,但如果所产生的焦耳热未能超过因热交换所散失的热量时,便无法维持丝状管内的温升,这样,破坏性击穿便仍不会出现;但由于这时是处于临界状态,一旦受到外



(a) 破坏性击穿与加压时间和外加场强的关系



(b) 根据图 (a) 结果得出的 Peck's 定律图

a 为 1P3; b 来源于文献 [15]

图 4

界的扰动(如外加电场的抖动, 环境温度的起伏, 甚至探针的振动等等), 热积累便很快促使丝状管内温度急剧上升, 直至出现熔融状态而产生破坏性击穿。图 4 (b) 是根据图 4 (a) 的实验结果所作的时间对击穿的 Peek's 定律图, 结果与 Raider 报道的 SiO_2 实

验^[15]类似, 只是后者的结果是从有意污染的 SiO_2 样品中得到的。

在氮化的 SiO_2 膜中, 与 OH 根有关的陷阱已有报道^[9]。我们通过高频 C-V 法对介质膜中的陷阱作用进行了观察, 结果如图 5 所示。图 5 中曲线 a 为初始的 C-V 测量值。在外加常数电场 9MV/cm 下, 经过 10min 后测得的 C-V 曲线移到 b, 这表明在外加电场下, 陷阱俘获了注入电子形成负电荷中心, 其密度约为 $2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ 。再在零偏置电场下经过 5 min, C-V 曲线又回复到 c, 表明陷阱电荷由于热激发等原因而逸出陷阱。无疑, 陷阱引入的电荷中心可以增强或削弱介质膜中的内部电场。

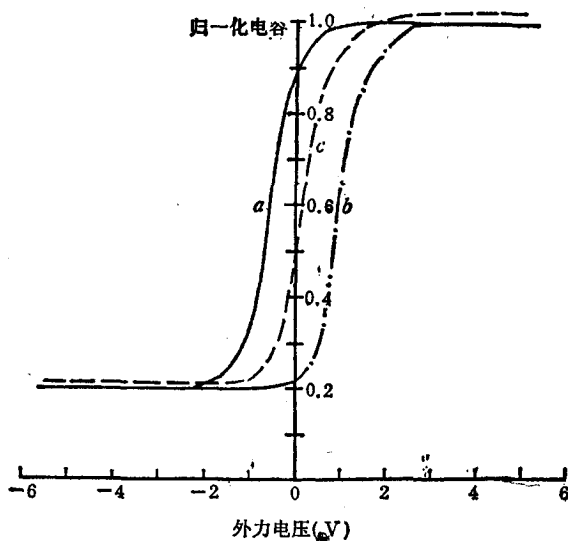


图 5 高频 C-V 特性曲线

——为初始值; - - - 为恒定电场 10MV/cm, 10min 后; — — — 为去掉外加电场, 5 min 后

应该指出的是, 介质膜的击穿强度极大地依赖于其带隙宽度^[13]。氮化硅的带隙宽度约为 6 eV^[16,17], 远小于 SiO_2 的带隙宽度 (9.1 eV)。我们认为氮化后的介质膜, 带隙宽度肯定比 SiO_2 的窄, 其值应在 6—9 eV 之间。带隙宽度的变窄应使氮化后的 SiO_2 膜的击穿强度下降, 这是提高 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜击穿强度的主要不利因素。另外, 部分未完全反应的游离氮也会产生不利的影响^[13,19]。

三、 SiO_2 介质膜氮化后的击穿机理

根据前面所得到的实验结果, 我们认为氮化后所形成的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的击穿过程仍与 SiO_2 类似, 即对于本征型击穿来说, 仍遵从碰撞电离-热传递引起破坏性击穿这样一个过程。当然, 对于质量极差的低场击穿, 就不存在碰撞电离这一过程。图 1 的 I-V 曲线表明, 击穿前夕 (在目前的实验中, 外加电场约 10 MV/cm) 的被测电流已偏离正常情况下的 FN 电流或 PF 电流, 且随外加电场的增加, 被测电流迅速增大, 说明这时已明显存在碰撞电离。但此传导电流所产生的焦耳热仍不足以烧毁介质膜, 故当外加电场除去后, 介质膜仍可回复正常的形态。外加电场进一步增加, 传导电流 (主要来自各种缺陷所形成的丝状导管^[13]) 所产生的焦耳热足以使丝状管出现熔融状态, 而形成永久性的导电通道, 这种熔融状态已为实验所证实。但在整个击穿过程中, 氮化所引入的各种因素会从不同的角度影响碰撞电离及破坏性击穿的出现。这些因素概括起来可分为三部分: (1) 介质膜的材料结构变得紧密, 各种缺陷 (包括体内的针孔、表界面的堆垛层错等) 减少甚至消

失; (2) 存在与 OH 根有关的陷阱, 陷阱的作用又受外加电场强弱的影响; (3) 较之 SiO_2 膜, $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的带隙宽度变窄. 下面具体分析这些因素的作用.

首先, 我们认为材料结构的致密及各种缺陷的消除是提高 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜击穿性能的主要因素之一. 当计及场增强因子以后, FN 电流的关系式可表示为^[20]

$$J(r) = A[\mu(r)F]^2 \exp[-B/\mu(r)F].$$

式中 $\mu(r)$ 为表界面凹凸点椭圆体表面到 z 轴的距离为 r 处的场增强因子, 表示为

$$\mu(r) = (z/b)\mu(0).$$

式中 b 为凹凸点在表界平面上椭圆的半长轴, z 为到表界面的距离. 显然, 表界面的平坦(表界面堆垛层错及凹凸点的缩小、减少或消除)将大大地降低场增强因子 $\mu(r)$ 的数值, 从而抑制介质膜中内部电场的增强, 限制隧道电流密度的增加, 推迟碰撞电离的出现. 而体内缺陷密度的减少, 可以降低缺陷交迭几率, 材料结构的致密进一步使缺陷点, 亦即引起破坏性击穿的热传递丝状导管的直径变小, 增加了引起破坏性击穿所需的传导电流密度^[13]

$$J'_{F\mu} = (6K/F_\mu r^2)(T_m - T).$$

式中 T_m 和 T 分别为丝状导管的中心和边沿(与中心的距离为 r) 的温度. 例如, 当丝状管的尺寸减为一半时, 根据文献[13]的图 7, 可以估算出引起破坏性击穿所需的电流密度 $J'_{F\mu}$ 约增大五倍. 这样, 表界面的平整、材料结构的致密及体内缺陷的减少, 将大大地拉宽一定外加电场下的隧道电流和引起破坏性击穿所需的热传导电流的差距, 极大地提高介质膜的击穿性能.

高频 $C-V$ 特性的测量结果表明, 氮化后引入的陷阱将有俘获电子形成负电荷中心和激发电子后而使陷阱形成正电荷中心的特性, 详细的过程我们将在 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的电流传导机理中详细论述. 我们发现, 当外加电场较低时, 陷阱的电子热激发(或内部肖脱基效应)将占主导地位, 这样便易形成正电荷中心, 增强膜中的内部电场, 表现为较低外加电场下的被测电流大于 SiO_2 膜的 FN 隧道电流(当然, 其中也包含了 PF 的电流成分); 而在高场下, 俘获电子(可能是较深能级的陷阱)将占主导地位, 形成负电荷中心, 削弱膜中的内部电场强度, 得到的被测电流小于正常 SiO_2 的 FN 电流. 这一过程正好符合图 1 的 $I-V$ 特性曲线. 由此可见, 氮化后介质膜的陷阱效应将推迟破坏性击穿的出现, 这是氮化工艺提高介质膜击穿性能的另一主要因素.

无疑, 氮化后的介质膜, 带隙宽度变窄, 相对于 SiO_2 来说, $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 的击穿强度也相应会降低. 我们从文献[13]的图 3 中, 可以估算出适中的外加电场强度下, SiO_2 与 Si_3N_4 (带隙宽度分别为 9.1 eV 和 6 eV) 出现同等电离率时所需的外加电场强度约差 1.5 MV/cm, 此差值随着外加电场的增加而减少.

根据上面的分析, 我们认为氮化后的介质膜, 其本征击穿仍与 SiO_2 相类似, 但材料结构及带隙宽度的变化、陷阱的引入等因素将对介质膜产生综合性影响. 例如, 增加氮化时间或较好地控制氮化条件(特别是初始阶段氮化过程的控制)将使材料结构致密, 表界面变得更为平坦, 体内缺陷减少, 与 OH 根有关的陷阱密度会增加, 这些都有利于介质膜击穿特性的提高, 但膜的带隙宽度会变得更窄而使膜的击穿场强下降. 一般来说, 氮化带来的良好效果往往超过其不良影响, 这从图 1 的 $I-V$ 特性及图 2(a) 的实验结果可以明

显看到。图 2 (b) 的结果表明,初始 SiO_2 膜的质量较好时,氮化效果反而不理想,说明具有较好质量的初始 SiO_2 膜本身已具有较密实的材料结构、较少的体内缺陷和较平整的表界面,氮化在这方面的影响不显著而带隙宽度的变窄是明显的,这种影响也可从图 3 中看到。图 3 的曲线还表明,较短时间的氮化,材料结构的变化是主要的,但中等氮化时间(实验中的 90 min 的氮化时间)的处理后,材料结构的影响已不明显(材料结构的改善已趋于极限),而带隙宽度的影响相对起主要作用。其后再增加氮化时间,前面两种影响又受到极限的限制,而陷阱的作用变得较为突出。

四、讨论与结论

根据各种实验结果,我们通过适当的理论分析,提出了一个用于解释氮化 SiO_2 膜击穿的定性模型,也就是说,氮化后的 SiO_2 介质膜,其本征击穿(原来较差而不可能出现本征击穿的 SiO_2 膜,经氮化后,由于材料结构的明显改善,也有可能出现本征击穿,因此, $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜极少出现低场击穿的现象)仍与 SiO_2 膜很相似,但击穿过程却大大受到氮化过程中引入的诸因素的影响。而这些因素中,主要有材料结构和带隙宽度的变化,结构成分的变化所引入的陷阱效应等因素较为突出。这些因素的作用大小及先后次序不同,而且本身又受到工艺条件的控制。例如, Lai 等人认为退火前后的最根本区别是 OH 根的存在^[7],而且观察到其浓度变化为 $4(\pm 1) \times 10^{18}/\text{cm}^3$,但 Pan 观察到的氢的浓度约为 $10^{20}/\text{cm}^3$ ^[6],作为氨气氮化过程的副产品的氢,能否直接转化为 OH 根及其转化速率如何,尚有待进一步的探讨。总的来说,按目前提出的模型来分析 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜的击穿特性,能较好地定性解释在无水氨气氛中氮化后的 SiO_2 膜的击穿现象。但由于氮化后的介质膜的结构成分变得复杂,而且又受工艺因素的影响,因此,要准确地描述 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 膜击穿过程的定量关系,还必须有更多的实验数据和进一步的数学模拟。

- [1] E. Kooi, J. G. VanLierop and J. A. Appels, *J. Electrochem. Soc.*, **123**(1976), 1117.
- [2] K. Okada, H. Sakane, Y. Sugioka, *J. Phys. Soc. Jap.*, **23**(1976), 555.
- [3] T. Ito, T. Nozak! and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 2053.
- [4] S. T. Chang and S. A. Lyon, *IEEE Trans. on Electron Devices*, **ED-31**(1984), 1972.
- [5] S. K. Lai, D. W. Dong and A. Hartstein, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1982), 2043.
- [6] P. Pan, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 284.
- [7] A. Ronda, A. Glachant, C. Plossu and B. Balland, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 171.
- [8] T. Ito, H. Arakawa, T. Nozaki and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(1980), 2248.
- [9] T. Ito, T. Nakamora and H. Ishikawa, *IEEE Trans. on Electron Devices*, **ED-29**(1982), 498.
- [10] M. L. Naiman, C. T. Kirk, R. J. Aucoin, F. L. Terry, P. W. Wyatt and S. D. Senturia, *J. Electrochem. Soc.*, **131**(1984), 637.
- [11] Z. A. Weinberg, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 5052.
- [12] B. Ricco and M. V. Fischetti, *J. Appl. Phys.*, **55**(1984), 4322.
- [13] 陈斗南,物理学报,**36**(1987),838.
- [14] 郑耀宗等, *J. Electrochem. Soc.*, 待发表.
- [15] S. I. Raider, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1973), 34.
- [16] E. Suzuki and D. K. Schroder, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 3616.
- [17] P. C. Arnett and Z. A. Weinberg, *IEEE Trans. on Electron Devices*, **ED-25**(1978), 1014.
- [18] S. I. Raider, R. A. Gdula and J. R. Petrak, *Appl. Phys. Lett.*, **27**(1975), 150.
- [19] B. H. Vromen, *Appl. Phys. Lett.*, **27**(1975), 152.

[20] B. K. Ridley, *J. Appl. Phys.*, 46(1975), 998.

STUDY ON THE BREAKDOWN MECHANISM OF A THIN $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ FILM

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

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

ABSTRACT

The breakdown characteristics of very thin nitrided silicon oxide film have been examined. The breakdown mechanism of this film and the factors affecting the breakdown characteristics have been explored. It has been found that the improvement of breakdown properties of this nitrided oxide depended greatly on the changes of the microstructure of the film and interface, as well as the composition of the film. The narrowing of the band gap width of the film after nitridation makes the electric field for intrinsic breakdown decrease, but the occurrence of breakdown may be greatly postponed by the dense material, the smoothed interface and the effect of traps. Experimental evidences confirmed that the impact-ionization exists in the intrinsic type of breakdown, but the permanent breakdown is caused by the heat transfer for all cases.