

Au 在 Si-Si₃N₄ 界面的电学效应

李思渊 李寿嵩 王毓珍 张同军

(兰州大学物理系)

1983年2月23日收到

提 要

本文系统地研究了 Au 在 Si-Si₃N₄ 界面的电学效应及其热处理行为,对 MNS 结构进行了电子能谱分析,并探讨了 Au 在界面处的作用机制。

一、引 言

已有多位作者报道^[1-4], Si 片背面扩入的 Au, 在界面上产生大量堆积, 其浓度远超过固溶度, 不管体内杂质如何, Au 在 Si 表面总是表现为受主杂质, 在 Si-SiO₂ 界面形成负电荷, 其数量级与一般观测到的正表面电荷大体相近, 约在 10^{11-12}cm^{-2} 范围, 从而使得 MOS 结构 C-V 特性朝正栅压方向移动。在分析 Au 在 Si-SiO₂ 界面的负电效应时我们曾经提出^[5], 该效应就杂质(不限于 Au) 和介质(不限于 SiO₂) 两方面看, 都带有一定的普遍性。不久我们从实验上看到, 对于 Si-SiO₂ 界面, Pd, Rh, La, Gd 等稀有金属都呈现出与 Au 相同的负电效应。接着我们又研究了 Au 在另外两种介质 Si₃N₄, Al₂O₃ 与 Si 形成的界面上的电特性, 证实了文献 [5] 中的看法。本文给出的就是关于 Si-Si₃N₄ 界面的结果。

二、实 验

1. MNS 样品制备

Si 衬底为 $8-12\Omega\cdot\text{cm}$ 的 P 型 (111) 单晶片, 经研磨、胶体 SiO₂ 抛光, 最终厚度约 $350\mu\text{m}$ 。Si₃N₄ 膜的生长采用了三种典型的工艺, 分别称为 A, B 和 C 类。A 类: 反应剂为 SiH₄, NH₃, 以 N₂ 为载气, 用双层 LPCVD 设备淀积成。膜厚为 $800-1200\text{\AA}$, 折射率为 $1.90-1.98$ 。B 类: 反应剂仍为 SiH₄, NH₃, 但以 H₂ 为载气, 用高频感应加热淀积。膜厚为 $1100-1500\text{\AA}$, 折射率为 $1.95-2.0$ 。C 类: 反应剂为 SiHCl₃, NH₃, 电阻炉加热, 抽真空淀积。除去背面 Si₃N₄, 溅金, 扩金 (1050°C , 25min , N₂)。控制片除溅金步骤外, 跟随扩金片经历一切程序的工艺处理, 以便对比测量。

2. 测试

Si₃N₄ 膜厚由激光测厚仪测得。有效表面电荷密度 Q_N/q 和扩金后产生的负电荷密

度 Q_{Au}/q 的测量与文献[4]相同。界面态密度是用准静态方法测出的。这里无须求出态密度的能量分布而只着重于得到耗尽区的态密度值,这时

$$N_{\text{ss}} = \frac{C_N}{q} \left(\frac{C_L/C_N}{1 - C_L/C_N} - \frac{C_H/C_N}{1 - C_H/C_N} \right), \quad (1)$$

式中 C_N 为 Si_3N_4 的膜电容, C_L/C_N , C_H/C_N 分别表示归一化的甚低频(准静态)和高频电容。(1)式说明,通过甚低频和高频 $C-V$ 测量,就可直接确定出态密度值。我们发现,对于通常感兴趣的禁带中央的态密度 $N_{\text{ss}}(E_i)$ 而言,本法所测值误差是较小的。由(1)式可知, N_{ss} 的相对误差为

$$\frac{dN_{\text{ss}}}{N_{\text{ss}}} = F \cdot \frac{d(C_L/C_N)}{C_L/C_N}. \quad (2)$$

F 是我们定义的一个与 C_L/C_N , $C_{\text{理}}/C_N$ 有关的函数

$$F = \frac{(1 - C_{\text{理}}/C_N) \cdot C_L/C_N}{(1 - C_L/C_N)(C_L/C_N - C_{\text{理}}/C_N)}, \quad (3)$$

$$C_{\text{理}} = \frac{C_N \cdot C_{\text{sc}}}{C_N + C_{\text{sc}}} \quad (4)$$

C_{sc} 为单位面积硅空间电荷电容,可由非简并平衡理论给出。由(2)式看出,界面态密度的相对误差是函数 F 和甚低频电容 C_L/C_N 相对误差之积。对于不同的 $C_{\text{理}}/C_N$ (0.4, 0.3, 0.2 等),我们作图考察了函数 F 随 C_L/C_N 的变化,发现当 C_L/C_N 取值在 0.5—0.7 范围时, F 有极小值。这正好对应于甚低频曲线的谷点近域(如图 1),由此确定出的禁带中央附近的态密度 $N_{\text{ss}}(E_i)$ 就有小的误差。测量时扫描速率选在 300—500mV/s 范围,并注意精确测定 C_L/C_N 所必须的细节问题。

电导测量中,在 MNS 结构上加了可变直流偏压,用 ZC-36 型微电流计测出电流。电极面积为 $8.2 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 。俘获效应的测量,于室温下,由外加应力偏压 (3min) 后的 $C-V$ 曲线求出平带电压相对于零应力偏压时平带电压的漂移,进而比较扩 Au 与未扩 Au 样品俘获效应的大小及其变化。

能谱分析用 PHI550 型多功能联合谱仪。AES 和剖面分析用 3kV, 13 μA 的电子束作激发源,用 4kV, $1 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$ 的氩离子束溅射刻蚀,溅射面积为 $6 \times 6 \text{mm}^2$ 。ESCA 分析用的是 $\text{MgK}\alpha$ -X 射线 (1253.6eV)。

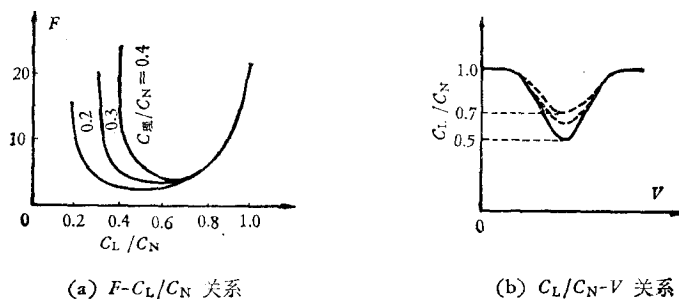


图 1

三、结果与讨论

1. Q_N/q 和 Q_{Au}/q 的热处理变化

1) 与退火温度的关系

N_2 气中 Q_N/q 与 Q_{Au}/q 随退火温度(时间为 25min) 的变化如图 2 所示。可以看出, 未扩 Au 的 $Si-Si_3N_4$ 结构有典型的高表面电荷密度 ($\frac{Q_N}{q} > 10^{12} cm^{-2}$), 这与 Deal 等人的结果一致^[6]。 Q_N/q 与 Au 引起的负电荷密度 Q_{Au}/q 都随温度而变化, 且后者有一定的跟随性。与 $Si-SiO_2$ 结构的情形相比较^[3,4], 曲线没有出现大幅度的起伏, 变化较平缓, 说明 $Si-Si_3N_4$ 结构具有较高的化学稳定性。图 2 的诸曲线, 均在 800°C 附近有浅谷, 谷两侧有上升的变化。反映了界面结构缺陷间以及缺陷和杂质之间反应和扩散的温度依赖性。低温段, 点缺陷程度不同地发生了成团效应^[7], 如空位的聚结或间隙原子与空位复合; 伴随着 Au 在界面的析出有可能吸收 Si 中的空穴; 界面上组分间成键的变化将抑制正电性缺陷(如 Si 中心电离施主)^[8]的产生、增殖以及 Au 的作用。而在高温下, 界面区结构缺

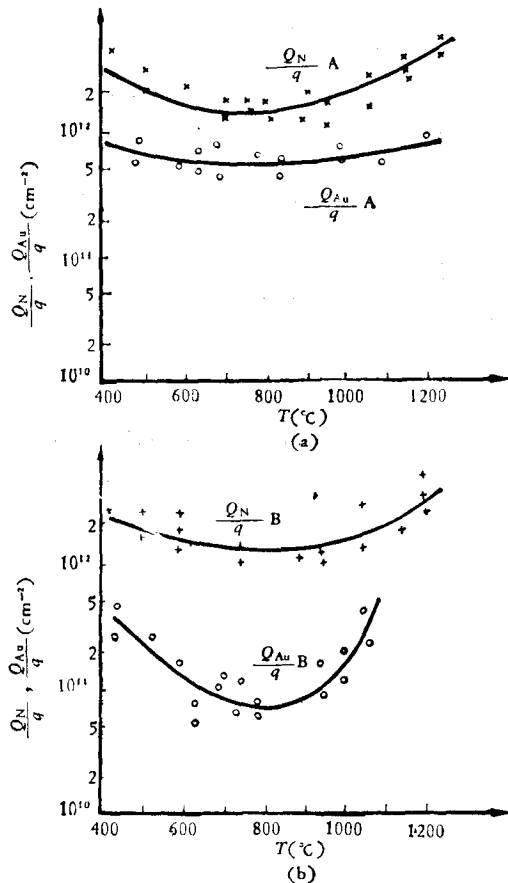


图 2 A, B 为样品的类型(退火条件: N_2 , 25min)

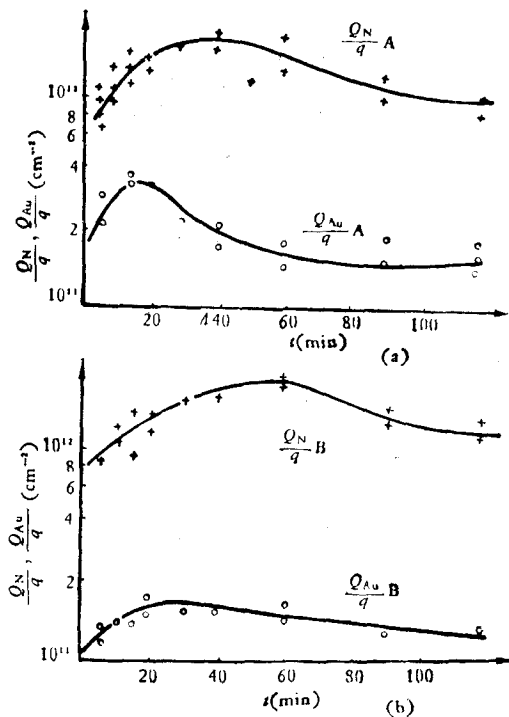


图 3 A, B 为样品类型(退火条件: N_2 , 1000°C)

陷增多, Au 的作用也被加强了. 热处理过程中发生的界面区的化学反应、相变或重构等都需要温度来激活. 图 2 还表明, H_2 为载气形成的 B 类 $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$ 界面比 N_2 为载气形成的 A 类界面的 Q_{Au}/q 的变化较大. 这与 B 类界面上 H_2 的作用有关, Si-H 键, Si-OH 键有效地抑制了 Si 中心的电离施主作用^[8]. 看来这一抑制过程对温度的变化较为敏感.

2) 与退火时间的关系

图 3 给出了 N_2 气中 1000°C 下, Q_{N}/q , Q_{Au}/q 随退火时间的典型变化. 由图 3 看出, Q_{Au}/q 与 Q_{N}/q 的变化具有相同的趋势, 显示出了 Q_{Au}/q 对 Q_{N}/q 的跟随性质. 两者都有个峰, 但 Q_{Au}/q 曲线的峰略向前移. 曲线的“铃形”样式类似于 Au 在 Si-SiO_2 界面的情形^[3,4]. 这说明在 $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$ 界面 Au 与缺陷的互作用同样是一个反应限制过程, 也可用界面结构缺陷与 Au 的互作用模式加以理论说明^[3]. 只是达到峰值需要较长的时间, 过程的速率较为缓慢.

2. $N_{\text{ss}}(E_i)$ 的热处理变化

1) 与退火温度的关系

和图 2 中 Q_{N}/q 与 Q_{Au}/q 的变化相比较, N_2 气中 $N_{\text{ss}}(E_i)$ 随退火温度的变化(见图 4)更为平缓, 只是在高温下才逐渐下降, 表明 $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$ 结构是很稳定的, 也说明了本文中的表面电荷 Q_{N} 与 Si-SiO_2 结构中的固定电荷 Q_{ox} 的来源和产生机制是有区别的. 对于 Si-SiO_2 结构, 高温下伴随着过剩 Si 离子的增多, 将有更多的缺陷 $\text{Si}^{(m)}$ 中心^[8] (包括 O 空位和 Si 表面悬键)在界面上出现, 因而使 Q_{ox} , N_{ss} 随着温度升高而增大. 汽相淀积形成的 $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$ 界面则不同于热生长的 Si-SiO_2 结构, 淀积过程中衬底 Si 不参加反应^[6] (至少很微弱), 而高温激活使 Si 原子处于更合适的晶格位置, 过剩 Si 层趋向有序化, 加之界面高浓度 O (已为后边的能谱分析所证实) 的扩散与反应, 有效地减少了 Si 的不饱和悬键, 因而出现高温段态密度下降. 由图 4 看出, $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$ 界面呈现出高的态密度是典型的,

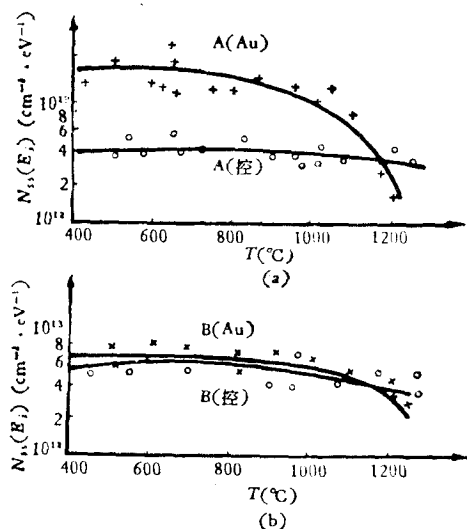


图 4 A, B 为样品类型(退火条件: N_2 , 25min)

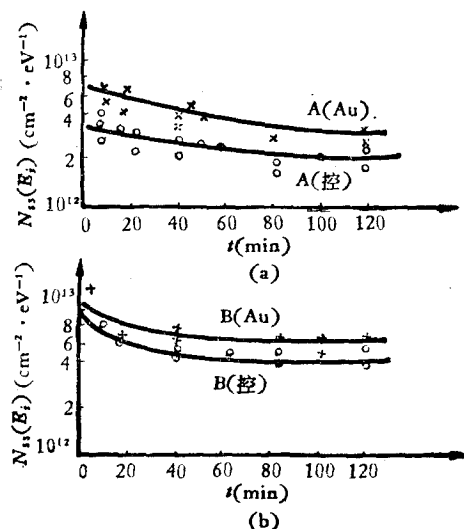


图 5 A, B 为样品类型(退火条件: N_2 , 1000°C)

这显然与 Si_3N_4 跟 Si 的匹配劣于 SiO_2 有关。另外, 扩金后两类样品的态密度都有升高的变化, 只是 A 类升高得比较明显, 而 B 类则微有升高。看来, 扩 Au 对 B 类样品态密度的影响很微弱, 这也间接说明了 H 对态密度的影响是主要的。这里我们看到, 虽然 Au 在 $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 界面产生了负电效应, 但却增大了态密度, 这对以 $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 为界面的器件的性能会带来不利的效果。此现象可能与 Au—Si 键的形成使中心 Si 离子近邻断桥的增加有关。

2) 与退火时间的关系

图 5 给出了 N_2 气中 1000°C 下 $N_{ss}(E_i)$ 随退火时间的变化。曲线由某个起始值平缓下降, 经 30min 左右趋向一个不随时间变化的稳定值, 该值的大小随样片的淀积工艺、扩 Au 与否则。说明对于特定的结构, 态密度的变化主要取决于温度, 时间的影响居次要地位。

比较图 2 与图 3, 图 4 与图 5 我们可以看出, 在相近条件下电荷或界面态的数值并不完全相同, 这是与材料差异以及样片经历了不同工艺处理过程有关。这一情况正如 Brotherton 等人^[3]所指出的那样, $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 结构的实验结果比 $\text{Si}-\text{SiO}_2$ 结构有更大的分散性, 测量值不仅强烈地依赖于材料来源、样品制备工艺, 而且与测试方法、条件等密切相关。

另外, 结果的比较也预示出, 如前所述 $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 结构中的表面电荷与 $\text{Si}-\text{SiO}_2$ 结构中的固定氧化层电荷是有区别的, 且它与界面态之间的相关性并不明显, 可能来源于不同的作用机构。

3. 电导

图 6 给出了四种 MNS 结构的典型 $I-E$ 特性。它与 Kendall 等人^[9]所发表的结果

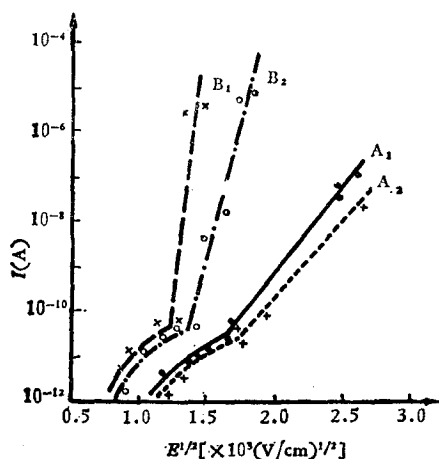


图 6 下标 1, 2 分别表示控制片与扩 Au 片; A, B 为样品类型(退火条件: N_2 , 700°C , 25min)

完全一致。已经知道, $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 结构的电特性在室温下是不稳定的, 载流子依靠隧道效应或热发射比较容易地穿过界面而为 Si_3N_4 中的陷阱所俘获, 场致离化和热激发可使载流子进入 Si_3N_4 导带而贡献出一定的电导。图 6 表明, 低电场下, 电流只通过浅陷阱(曲线的弯曲段), 在高电场下, 电流才通过所有陷阱。说明要填满 Si_3N_4 中的深陷阱需要有一个阈值电场 ($\sim 10^6\text{V/cm}$)。扩 Au 片比无 Au 片有较小的电导, 这可能由于 Au 与界面陷阱等缺陷作用改变了陷阱对载流子的俘获几率而使电导下降。Ycargen 认为^[10], Si_3N_4 中的浅陷阱起因于其中的 Si 小岛; Kendall 提出^[11], 深陷阱来源于无定形 Si_3N_4 膜局部结晶区中的堆垛缺陷。据此可以推测, Au—Si 的结合使 Si 小岛减少甚至消失, 还可能抑制堆垛缺陷的形成或改变其性质。

Au 对陷阱效应的抑制作用在下面俘获效应一节中将更明显地看到。

实验中我们发现, 电导测量结果随电压极性及其先后、幅值大小的次序、偏置时间长短以及间隔大小等不同。 $I-E$ 特性不重合且表现出一定的“滞后”。就是说测量结果

与样品偏置“历史”有关,这无疑与下节俘获效应的不稳定性相联系。

4. 室温下的俘获效应

图 7 给出了 N₂ 气中 700°C 25min 退火的无 Au 样片在外加直流应力偏压下典型的 C/C_N

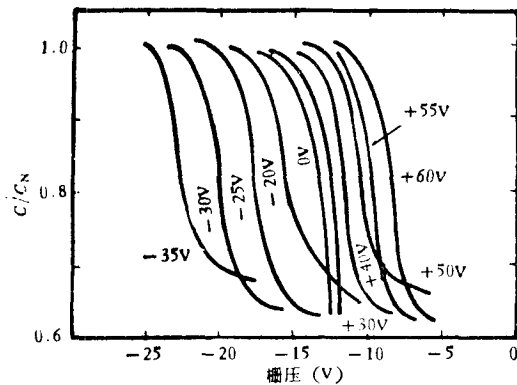


图 7

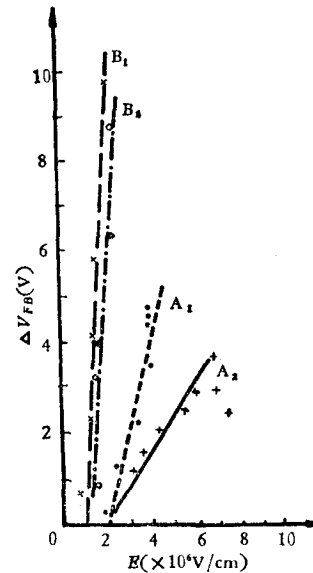


图 8 下标 1, 2 分别表示控制片与扩 Au 片; A, B 为样品类型(退火条件: N₂, 700°C, 25min)

V 特性, 偏置时间 3min. 低偏压下曲线的位移很小, 当偏压增到 -20V 和 +30V 时发生了明显的位移. 随着外压的升高, 位移量增大, 负压比正压方面更甚. 图 8 给出了外加负应力偏压下平带电压的位移量 ΔV_{FB} 随应力场强 E 的变化. 四种样片都表现出了线性关系. 由图 8 看出, 外场相同时, 扩 Au 片的移动小于无 Au 片, 显示了 Au 在抑制陷阱效应方面的重要作用. 这与上面提到 Au 降低了有效陷阱态密度和陷阱对载流子的俘获几率有关. 另外, 是否 Au 使界面势垒升高隧道贯穿几率下降, 有待进一步研究. B 类样片 ΔV_{FB} 随场强的变化比 A 类样片剧烈得多, 就 B 类样片而言, 扩 Au 片与无 Au 片的曲线近乎平行且比较靠近, 这与图 4 中界面态的情形十分相似, 看来都与 H₂ 在界面所起的支配作用有关. 图中高电场下位移的反向是介质极化的结果. 与电导测量时的情形一样, ΔV_{FB} 的大小也跟样片的偏置“历史”有关, 它造成了测量时起始陷阱的不同填充状态.

比较图 6 和图 8 可以看出, 在电导和俘获效应之间存在着某种合理的相关性, 通常情况下主要与体限制有关的电导现在也被载流子越过界面的过程所支配. 反映出两者存在一个共同的阈值电场, 本实验的结果约为 $1-2 \times 10^6$ V/cm, 与 Deal 等人的数据是相符的^[6].

5. 电子能谱分析

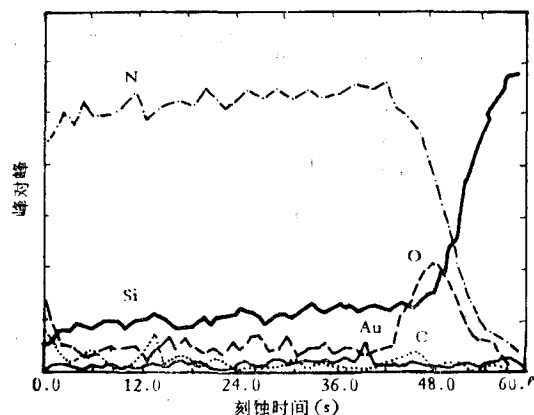
对 A, B 和 C 类样片所做的 AES 分析表明, 自 Si₃N₄ 表层直至界面除主要组分 N,

Si 外, O, C 的含量也比较高, 界面上 Au 的存在可鉴别出来. 此外, 还可能有受限于仪器检测极限和 AES 无法检测的元素(例如 H) 存在. 众多元素在界面处的汇集, 给问题的

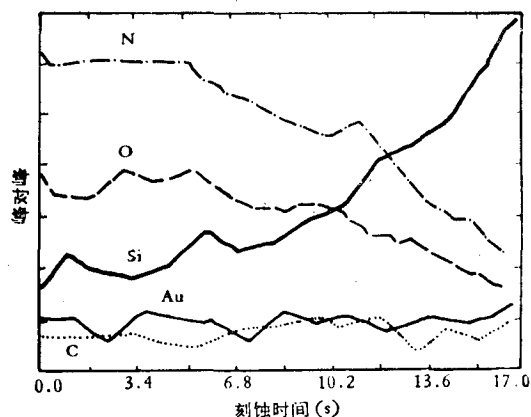
分析增加了困难. 界面所呈现的性质与效应事实上牵涉到多种元素与结构.

图 9 给出了 A, B 两类样片典型的组分割析. 需要特别指出, 在图 9(a) 的 A 类样片 (N_2 为载气) 的界面处, 存在着一个“氧峰”, 最高原子比浓度达百分之十几. 其宽度随热处理条件而变化, 如退火温度由 950°C 升高到 1200°C (N_2 , 时间 25min) 时氧峰宽度缩小了约六倍, 意味着界面氧向两侧排散. 我们认为淀积 Si_3N_4 前 Si 片表面的吸附氧、氮气和反应剂中的含氧量无疑是这个“氧峰”的来源. 对于真空淀积的 C 类样片, 尽管淀积工艺、反应剂、工艺设备等与 A 类不同, 而且是由两地不同的工厂淀积的, 但组分割析几乎完全一样, 同样在界面处有一个“氧峰”. 而对以 H_2 为载气的 B 类 $Si-Si_3N_4$ 结构如图 9(b) 所示, 氧的浓度虽然也比较高, 但却单调下降, 不出现界面“氧峰”. 看来, 有无“氧峰”出现, 主要与 Si_3N_4 淀积工艺尤其与参与反应的载气 (N_2 或 H_2) 关系密切.

由 ESCA 给出的界面各组分的结合能如表 1 所列. 从表 1 看出, 在 $Si-Si_3N_4$ 界面上, N 只有一种状态即以 N—Si 结合的形式存在, 表明了 N—Si 键很



(a) A 类



(b) B 类

图 9

高的稳定性. 其结合能变化于 $396.8-398.3\text{eV}$ 之间, 随着 Si_3N_4 的淀积方法和退火条件的不同略有差异. 无论 A 类还是 B 类样片, 经扩 Au 退火处理后, 界面 Si 都以两种状态(双峰谱线)存在, 与标准值(本仪器为 $Si(SiO_2)$: 103.4eV ; Si: 99.15eV) 相比较, 其结合能均有所下降. 随着退火温度的升高, 两峰的高低有变化, 且 A, B 两类样片的变化方向相反. 对于 Au, 在 A, B 两类样片中都观察到谱线的双峰, 与 $Au_{4f5/2}$, $Au_{4f7/2}$ 的标准值(仪器给出的分别为 87.45 和 83.8eV) 相比较, 两峰对应的结合能降低了. 在各种情况下, 界面 O 只有一个峰, 结合能变化于 $531.1-532.4\text{eV}$ 之间, 接近 SiO_2 中 O_{1s} 的结合能 (532.9eV). 在界面各组分中 O 的电负性最强 ($x = 3.5$), 可以想像, 现在 O 所处的化学环境与纯 SiO_2 中不同, 其他杂质 (Au, N, C 等) 和缺陷的存在必然影响 O—Si 的结合状态, 使电子云更偏向 O, 使其结合能降低. 污染 C 的修正值与 Si_3N_4 的淀积工艺和界面结

表1 含 Au 的 Si-Si₃N₄ 界面组分的结合能

结合能 (eV) 组分		A			B		
		控 制 片	°C 扩 Au 片		控 制 片	扩 Au 片	
			950°C	1200°C		950°C	1200°C
C	1s	284.6	284.6	284.6	284.6	284.6	284.6
	修 正	-0.2	-0.6	-0.6	-0.5	-1.2	-1.2
N	1s	396.8	397.5	397.6	398.3	397.0	397.6
Si	2p	99.0	98.6 101.6	98.4 101.8	102.4	97.8 101.4	97.9 102.0
O	1s	531.1	532.2	532.4	530.8	531.5	532.4
Au	4f		82.6	82.8		81.8	83.8
			84.6	84.8		83.8	84.8

构密切相关。

概括以上结果可以看出,在 Si-Si₃N₄ 界面,与基质成份 Si, N同时存在的还有较高浓度的 O 和可检测出的 Au (估计体浓度不低于 10^{19} atoms/cm³)。Si 原子与 O, N 的结合除形成通常的共价键外,还可能由于 Si 有使用未填充的 3d 轨道的能力和倾向而形成双键, O, N 的孤对电子可能部分地进占 Si 原子的 3d 轨道形成 sp³d 或 sp³d² 等杂化键,使 Si 有异于 4 的价键。当 Au 处于 Si 原子断桥部位作为配位原子时,由于其电负性 ($x = 2.3$) 大于 Si ($x = 1.8$) 在 Au-Si 键中电子云偏向 Au, 促进了上述双键的形成,并对 N-Si 键, O-Si 键有所加强。这一情况与表 1 中所给结果以及 Au 在 Si-Si₃N₄ 界面呈现的显著负电效应是相符的。

四、结 论

由上面的结果我们可以得出如下结论:

1. 与在 Si-SiO₂ 界面的情形一样,在 Si-Si₃N₄ 界面 Au 同样引起了负电效应。
2. 该效应随 Si₃N₄ 淀积工艺和随后的热处理条件等而变化。
3. Au 的存在使界面态密度有所升高。
4. Au 对该结构的陷阱效应有一定的抑制能力。

中国科学院兰州化学物理研究所蒋致诚、陈正石、齐尚奎等同志帮助进行了样品的电子能谱分析,西北电讯工程学院五系孙青教授详细审阅了本文,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] A. G. Nassibian, *Solid State Electron.*, **10**(1967), 879.
- [2] A. G. Nassibian and M. E. Sproul, *Proc. IREE*, **32**(1971), 1239.
- [3] S. D. Brotherton, *J. Appl. Phys.*, **42**(1971), 2085.
- [4] 李思渊等, *半导体技术*, **2**(1981), 1.
- [5] 李思渊等, *兰州大学学报*, **4**(1980), 40.

- [6] B. E. Deal *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **115**(1968), 300.
- [7] 葛正凯译, 金属学的进展, 上海科学技术文献出版社, (1980), 38页.
- [8] E. Kooi, *Philips Res. Reports*, **21**(1966), 477.
- [9] E. J. M. Kendall, *Canadian J. of Phys.*, **46**(1968), 2509.
- [10] J. R. Yeargan *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **115**(1968), 273.
- [11] E. J. M. Kendall, *Phys. Status. Solidi*, **32**(1969), 763.

THE ELECTRICAL EFFECTS OF GOLD AT THE SILICON NITRIDE-SILICON INTERFACE

LI SZE-YUAN LI SHOU-SONG WANG YU-ZHEN CHANG TONG-JUN

(Department of Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

In this paper, the electrical effects of gold at the silicon nitride-silicon interface and the heat treatment behaviour of these effects are studied systematically. The results of electron spectroscopy analyses of the MNS structure are also presented. In addition, the action mechanism of gold at this interface is investigated.