

NH₃ 退火热氮化 SiO₂ 薄膜及其与 Si 界面特性的研究

齐 鸣 罗晋生

(西安交通大学电子工程系)

1987年12月19日收到

采用不同方法研究了 NH₃ 中高温退火所形成的氮化 SiO₂ 薄膜及其界面特性。发现不同的退火条件对样品的组份、折射率、电子陷阱特性、表面电子迁移率、固定正电荷及界面态密度等较大的影响。探讨了氮化机理及其对界面特性等的影响。分析了抗氧化机构。

一、引 言

近几年来,人们对由 SiO₂ 在 NH₃ 气氛中退火所形成的氮化 SiO₂ 薄膜进行了初步的研究,发现其具有一些引人注目的特性^[1-7]。但以往的工作主要集中于样品的组份、含量及其分布,以及抗可动离子、抗氧化、介电特性等方面,而对于不同退火条件对氮化 SiO₂ 薄膜及其界面特性的影响研究甚少。

本文采用不同方法研究了不同 NH₃ 退火条件下的氮化 SiO₂ 薄膜及其界面特性,并探讨了氮化及抗氧化机理。

二、实 验

样品制备采用电阻率为 $5-8\Omega \cdot \text{cm}$ 的 p-Si(100) 晶片。经化学清洗烘干后,在 1100℃ 的干氧气氛中生长一层厚度分别为 160—350 Å 的 SiO₂ 薄膜,然后在不同条件的高纯 NH₃ 气氛中进行高温退火,退火温度和时间分别为 900—1200℃ 和 0.5—3h。

MOS 样品 Al 栅电极面积分别为 4.91×10^{-4} , 1.26×10^{-3} 和 $1.81 \times 10^{-3} \text{cm}^2$; n-MOSFET 样品栅绝缘层厚约 300 Å, 沟道长度 L 为 40 μm, 沟道宽长比 (W/L) 为 20, 均采用常规工艺制成。

样品的化学状态、组份及其深度分布,用 AES 能谱并结合 Ar⁺ 离子溅射的方法分析,实验在 VG 公司的 ESCALAB MK-II 电子能谱仪上进行,在测试中一次电子束能量 $E_p = 5 \text{keV}$, 束流为 0.2—0.3 μA, 深度刻蚀及表面清洁用 Ar⁺ 离子枪工作电压 V_i 为 4kV, 离子束流为 0.2—0.5 μA。折射率、膜厚和椭圆偏光的测量使用波长 $\lambda = 6328 \text{Å}$ 的自动激光椭圆偏仪和波长范围为 3000—6000 Å 的椭圆偏光谱仪。界面特性的研究利用 MOS 结构的高频 (1MHz) 和准静态 $C-V$ 特性方法。陷阱特性采用雪崩热电子注入

法分析, 其所用样品的衬底电阻率为 $0.3\text{--}0.7\Omega \cdot \text{cm}$. n-MOSFET 样品则用来进行阈值电压和表面电子迁移率的测量.

三、氮化 SiO_2 薄膜的 AES 分析

图 1 给出了 Si, SiO_2 , Si_3N_4 和氮化 SiO_2 的典型俄歇电子能谱. 在测试之前均用 Ar^+ 离子枪(溅射约 30s) 进行了样品的表面清洁. 各样品 Si 特征峰的能量位置列于表 1. 可以看到, 氮化 SiO_2 中的 Si-LVV 峰和 Si-KLL 峰分别介于 SiO_2 和 Si_3N_4 中相应俄歇峰的能量位置之间, 与 SiO_2 相比较, 其 Si-LVV 谱峰形状也有所改变, 附峰减弱. 这种俄歇跃迁能量的位移和谱峰形状的变化, 反映出由于 N 原子的进入, 改变了与 Si 相邻原子电子云的极化状态, 从而引起 Si 各能级束缚能、带宽和价带态密度分布等的变化. 同时, 氮化 SiO_2 中 Si 特征峰的能量位移都是整体性的, 既看不出有对应 SiO_2 的

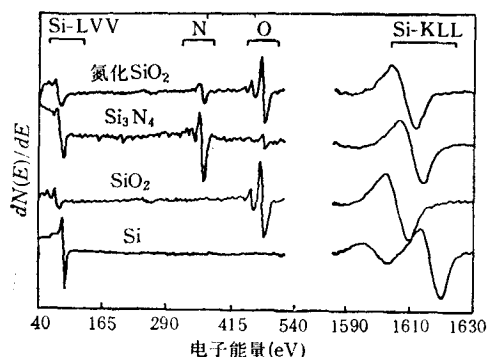


图 1 Si, SiO_2 , Si_3N_4 和氮化 SiO_2 的典型俄歇电子能谱 一次电子束能量 $E_p = 5\text{keV}$

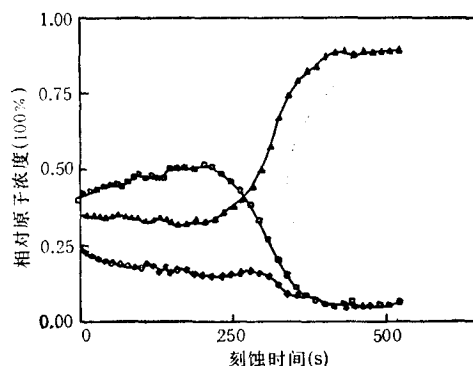


图 2 典型氮化 SiO_2 样品的 AES 深度剖析 膜厚为 $160\text{\AA}$, NH_3 退火条件为 1100°C , 1h; $\diamond$ 为 N; $\square$ 为 O; $\blacktriangle$ 为 Si

表 1 Si, SiO_2 , Si_3N_4 和氮化 SiO_2 样品中 Si 俄歇峰的能量位置 (单位: eV)

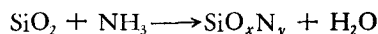
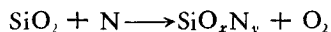
俄歇峰	Si	SiO_2	Si_3N_4	氮化 SiO_2
Si-LVV	92.0	79.0	87.5	83.5
Si-KLL	1619.2	1606.4	1609.9	1608.0

残存峰, 也看不到有对应 Si_3N_4 的峰形出现. 这说明在经 NH_3 退火氮化后, SiO_2 中的一部分 O 为 N 所替代, 同时其化学状态也发生了变化, 成为 SiO_xN_y , 而不象是 SiO_2 与 Si_3N_4 的混合物.

氮化 SiO_2 薄膜组份 AES 深度剖析的典型结果如图 2 所示. 从图 2 可以清楚地看到其所具有的非均匀结构. 在表面处具有较高的 N 浓度, 随着深度的增加 N 浓度略有下降, 但在界面附近又出现了一个宽约 $30\text{--}50\text{\AA}$ 的相对富 N 层; O 的分布趋势则是随着深度的增加略有上升, 至界面而逐渐下降. 样品组份的这种分布表明, 在氮化过程中, N 逐

渐替换了部分的 O。对不同样品的 AES 深度分析发现,在相同的 NH_3 退火条件下,膜厚越小,其中的 N 浓度就越高,而相对于退火时间来说,退火温度对 N 浓度具有较大的影响。

根据实验结果和分析,可设想出如下的氮化过程:在 NH_3 退火的初始阶段, N 或类氨原子团 (NH_3 , NH_3^+ , NH_4^{++} 等)与 SiO_2 表面反应,同时扩散穿过 SiO_2 而与界面区的 Si 反应,形成富 N 层;随着退火时间的延长,扩散粒子也缓慢地与膜体内的 SiO_2 作用,击断 Si—O 键而形成 Si—N 键,被置换出的 O (或形成的 H_2O 等)则大部分从表面挥发掉。其可能的反应如下二式所示:



这种氮化反应的速度主要是由扩散过程决定的,因此,由于表面和界面区富 N 层的形成,就阻滞了 N 的进一步扩散和被置换出的 O 的挥发,使氮化过程逐渐放慢。这也说明了退火温度比时间对 N 含量影响更为显著的原因,因为扩散系数是随温度而增大的。我们认为,界面富 N 层的形成不仅与 SiO_2 -Si 界面的应力有关,可能还与界面区内大量存在的悬挂 Si 键和非桥键 O 有关。同时, H 在氮化过程中也一定起了某种作用,这还有待于进一步的研究。

四、氮化 SiO_2 薄膜及其界面特性与讨论

1. 折射率、膜厚及椭圆光谱

由于氮化 SiO_2 薄膜具有非均匀结构,因此测得的折射率应为表观折射率。图 3 给出了厚约 $350 \text{ \AA}$ 的 SiO_2 薄膜经不同条件氮化后折射率的变化。可以看到,对于一定的退火时间,折射率随着退火温度的升高而增大;而在一定的退火温度下,折射率除了初始阶段的迅速增大外,其随退火时间的变化则较为缓慢。结合样品的组份分析可见,折射率的这种变化,反映了不同 NH_3 退火条件下样品中 N 浓度以及薄膜密度的变化。

对膜厚的测量发现,经氮化后仅略有增加,但最大变化仍小于 10—15%。这是由于一方面在氮化过程中迅速形成的界面富 N 层阻滞了 N 以及被替换出的 O 向衬底的扩散,

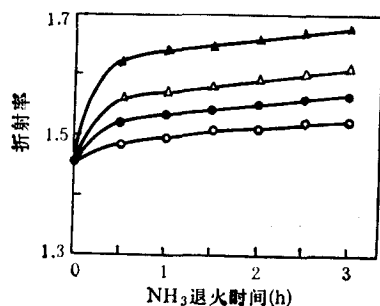


图 3 氮化 SiO_2 薄膜折射率随 NH_3 退火条件的变化
 λ 为 $6328 \text{ \AA}$; ○ 为 900°C ; ● 为 1000°C ;
 △ 为 1100°C ; ▲ 为 1200°C

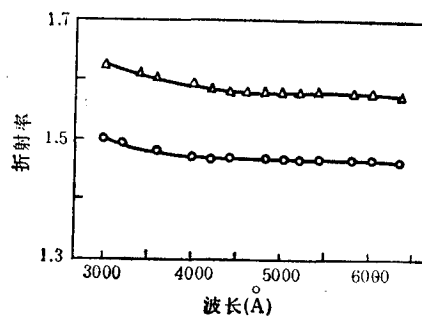


图 4 SiO_2 和氮化 SiO_2 薄膜折射率的色散关系
 膜厚为 $350 \text{ \AA}$; NH_3 退火条件为 1100°C , 1h;
 ○ 为 SiO_2 ; △ 为氮化 SiO_2

表 2 膜厚约 300 Å 样品在不同 NH_3 退火条件下的 N_f 及 N_{ss} (禁带中间)

退火温度(°C)	未氮化	900	1000	1100	1100	1100	1100	1200
退火时间(h)		1	1	0.5	1	2	3	1
$N_f(10^{11}/\text{cm}^2)$	1.52	20.3	10.3	10.9	6.21	5.70	5.19	4.12
$N_{ss}(10^{10}/\text{eV} \cdot \text{cm}^2)$	6.72	18.7	19.8	12.8	9.07	9.33	8.64	7.61

另一方面被 N 所逐渐替换出来的 O 大部分都从表面挥发掉,使膜厚的变化甚小。

由椭圆光谱测量获得的典型样品折射率的色散关系由图 4 给出。由图 4 可见,氮化 SiO_2 薄膜的折射率在 3000—6000 Å 的波长范围内均有所增大,但其随波长的变化趋势仍与 SiO_2 的相近,即其仍具有与 SiO_2 类似的色散关系。

2. 固定正电荷与界面态密度

我们用 Al 栅 MOS 结构的高频 $C-V$ 特性测量了不同氮化条件下平带电压 V_{FB} 的负位移,并由此求得等效界面固定正电荷密度 N_f ,而用高频和准静态 $C-V$ 特性联合法分析了界面态密度 N_{ss} 及其在 Si 禁带中的分布。表 2 为膜厚约 300 Å 样品 N_f 及 N_{ss} (禁带中间)的测量结果。

由 N_f 的数据可以看出,在一定的 NH_3 退火温度下,初始阶段有较多的固定正电荷产生,然后又迅速减少,随着退火时间的延长, N_f 的减小变得非常缓慢;而对于一定的退火时间,退火温度愈低,则 N_f 值愈高。这说明在较低的温度下 ($T \leq 1000^\circ\text{C}$),或者进行较短时间 ($t < 1\text{h}$) 的氮化,会在 SiO_2 薄膜中引起大量固定正电荷的产生。

厚约 300 Å 的样品在不同条件下氮化后的界面态密度 N_{ss} 及其在 Si 禁带中的分布如图 5 所示。结合表 2 的数据可见,经氮化后 N_{ss} 略有增大,且其在 Si 禁带中的分布也稍有变化。同时,较低温度或较短时间的 NH_3 退火,也给出相对较高的 N_{ss} 。

由以上结果可以发现,不同条件的 NH_3 退火,对 N_f 和 N_{ss} 的影响具有相同的趋势,但其对 N_f 的影响要比对 N_{ss} 的明显得多,前

者的变化在一个数量级以上,而后者仅为 1—2 倍。由此可以推断,由于 NH_3 退火氮化在 SiO_2 中所引起的固定正电荷,不仅分布在界面附近,而且分布在膜中。在氮化初期所引入的 N 不仅击断界面处的 Si—O 键,使 N_f 和 N_{ss} 增大,而且使膜体内的 Si—O 键也受到破坏,导致大量固定正电荷的出现。随着退火时间的延长,更多的 N 与 Si 的断键结合,形

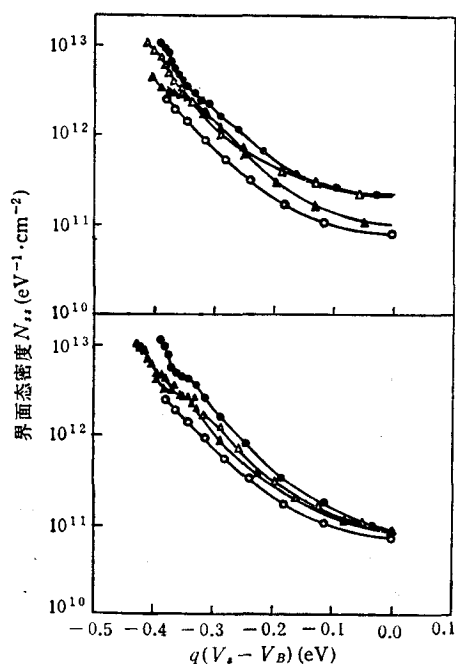


图 5 不同 NH_3 退火条件下界面态密度 N_{ss} 在 Si 禁带中的分布

上图: $t = 1\text{h}$; ○ 为未氮化; △ 为 900°C ; ● 为 1000°C ; ▲ 为 1100°C

下图: $T = 1100^\circ\text{C}$; ○ 为未氮化; △ 为 1h ; ● 为 2h ; ▲ 为 3h

表 3 膜厚约 300 Å 样品在不同 NH₃ 退火条件下的 N_{eff} 和 σ_i

退火温度(°C)	未氮化	900	1000	1100	1100	1100
退火时间(h)		1	1	1	2	3
$N_{\text{eff}}(10^{12}/\text{cm}^2)$	0.32	1.68	1.69	2.04	1.99	2.05
$\sigma_i(10^{-15}\text{cm}^2)$	0.17	0.46	1.35	1.89	1.52	1.47

成 Si—N 键,从而使 N_f 和 N_{ss} 有所下降。同样,较高的退火温度也使 N 与 Si 的成键作用加快,从而得到相对较低的 N_f 和 N_{ss} 。

3. 电子陷阱特性

根据陷阱动力学分析,对于单一俘获截面的单一陷阱能级, MOS 结构平带电压随雪崩热电子注入时间 t 的变化 ΔV_{FB} 满足下列关系^[10]:

$$\Delta V_{FB} = -N_{\text{eff}} \frac{q}{C_{ox}} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{j}{q} \sigma_i \cdot t\right) \right]. \quad (1)$$

其中 q 为电子电量, C_{ox} 为单位面积氧化层电容, j 为雪崩注入电流密度, N_{eff} 为有效陷阱电荷密度, σ_i 为陷阱的俘获截面。表 3 列出了由实验所测得的厚约 300 Å 的样品在不同 NH₃ 退火条件下的 N_{eff} 和 σ_i 值。

由表 3 可见, NH₃ 退火氮化会在 SiO₂ 中导致大量电子陷阱的出现,且较高的退火温度 ($T > 1000^\circ\text{C}$) 会引入相对较高的电子陷阱密度,其俘获截面约为 10^{-15}cm^2 数量级。这种高密度电子陷阱的存在,可能与 NH₃ 退火后 N 的进入,尤其是界面富 N 层的存在,以及由此而引起的大量断键、网络畸变、局部极化等结构缺陷有关。

4. n-MOSFET 特性

以厚约 300 Å 的氮化 SiO₂ 薄膜做为绝缘栅的 n-MOSFET 特性测量结果表明,不同的 NH₃ 退火条件均使阈值电压 V_T 向负电压方向发生位移,这显然是由于栅绝缘层中所具有的大量固定正电荷所引起的。在较高的退火温度下 ($T \geq 1000^\circ\text{C}$) 导致的 V_T 位移量约为 $-0.2 \sim -0.4\text{V}$, 而较低的退火温度,则会引起更大的 V_T 负位移。

表面电子有效迁移率 μ_{eff} 的测量采用交流电导法,用 HP4192ALF 阻抗分析仪测得在一定栅压 V_G 下的沟道交流电导 g_d , 则可求得 μ_{eff} 为

$$\mu_{\text{eff}} = g_d / \left(\frac{W}{L} \right) C_{ox} (V_G - V_T). \quad (2)$$

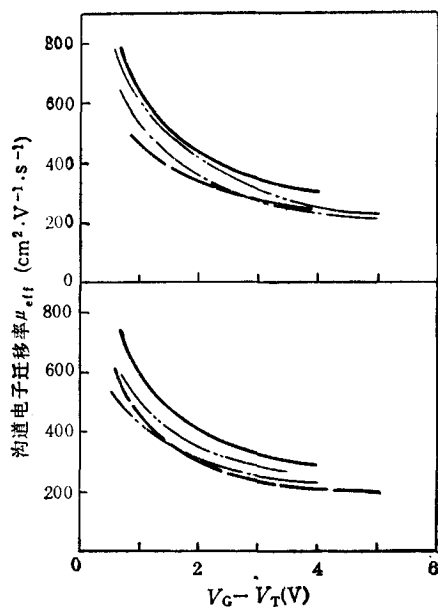


图 6 不同 NH₃ 退火条件下 μ_{eff} 随 $V_G - V_T$ 的变化 MOSFET 栅绝缘层厚约 300 Å

上图: $t = 1\text{h}$; — 为未氮化; --- 为 1000°C ; -·-·- 为 1100°C ; ···· 为 1200°C
 下图: $T = 1100^\circ\text{C}$; — 为未氮化; --- 为 1h ; -·-·- 为 2h ; ···· 为 3h

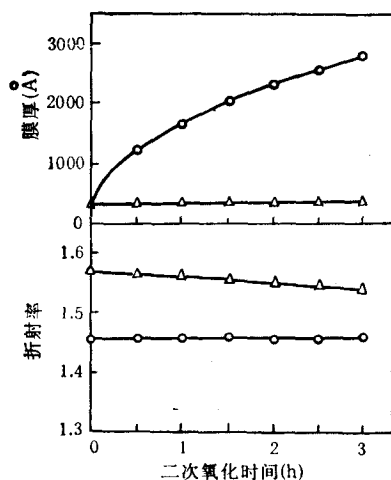


图7 SiO_2 和氮化 SiO_2 薄膜经二次氧化后膜厚及折射率的变化 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$; 曲线说明同图4

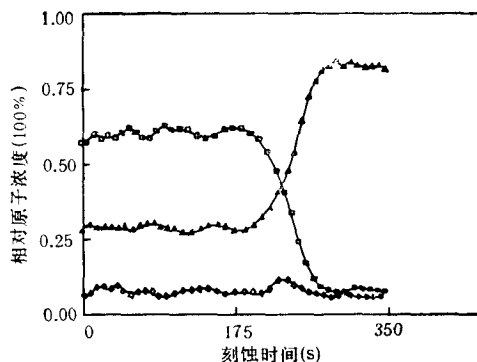


图8 经二次氧化后氮化 SiO_2 薄膜的 AES 深度剖析
膜厚为 $350 \text{ \AA}$, NH_3 退火条件为 1100°C , 1h; 二次氧化条件为 1100°C , 3h, 干氧; 曲线说明同图2

图6给出了不同 NH_3 退火条件下的 μ_{eff} 随有效栅压($V_G - V_T$)的变化。可见,氮化将使表面电子迁移率有所降低。根据理论分析,一般认为影响反型层载流子迁移率的散射机构主要有晶格(声子)散射、库仑散射和表面散射。由于氮化 SiO_2 薄膜具有较高的固定正电荷和界面态密度,同时界面富N层的存在也增加了界面的不平整性,所以其表面载流子迁移率的下降是意料之中的结果。

5. 抗氧化特性

将典型样品(膜厚 $350 \text{ \AA}$, NH_3 退火条件为 1100°C , 1h)在 1100°C 的干氧气氛中进行了抗氧化试验。图7为在经不同时间的二次氧化后,折射率和膜厚的变化。可见,经长达3h的二次氧化后,氮化 SiO_2 膜厚的变化甚小,而折射率则由初始的1.57下降到1.54。

对经3h二次氧化的氮化 SiO_2 样品的 AES 深度剖析(见图8)发现,与二次氧化前相比,其表面附近及膜中的N浓度降低,O的含量有所增加,而在距表面较远处这种组份浓度的变化则不明显。这说明在二次氧化过程中,N的存在阻滞了O向界面的输运。随着氧化时间的增加, Si—N 键又被 Si—O 键逐渐代替,使N浓度由表及里逐渐减小,折射率下降。由于这一由氮化 SiO_2 再转变为 SiO_2 的过程进行得非常缓慢,使其具有很低的氧化速率,同时,界面富N层也掩蔽了其下面的Si衬底不被氧化,使膜厚的变化很小。

五、结 论

1. 氮化 SiO_2 薄膜具有非均匀结构和组份分布,它与 NH_3 退火条件有关;在界面附近有一相对的富N层存在。

2. SiO_2 薄膜氮化后表观折射率增大,且退火温度对它的影响更为显著,反映了不同退火条件下膜中N含量的变化,但它仍具有与 SiO_2 类似的色散关系。

3. NH_3 退火将导致较高的固定正电荷密度,且退火时间越短,温度越低,固定正电荷

密度就越大;氮化使界面态密度也略有增大,它随退火条件的变化趋势与固定正电荷密度的相似。

4. 氮化将在 SiO_2 膜中引入大量的电子陷阱,其俘获截面约为 10^{-15}cm^2 数量级。

5. 以氮化 SiO_2 薄膜做为绝缘栅,一般将使 MOSFET 的阈电压发生 $-0.2\sim-0.4\text{V}$ 的位移,且使表面电子迁移率略有下降。

6. 氮化 SiO_2 薄膜具有较强的抗氧化能力,其二次氧化过程是以 O 由表及里逐渐替换 N 的方式进行。

本工作曾分别得到龚彬、王昌晔、徐建良、汪立椿、张瑞智、陈敏麒、朱惠贤、崔吾元等的帮助,作者一并致谢。

- [1] T. Ito, T. Nozaki and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980), 2053.
- [2] T. Ito, H. Arakawa, T. Nozaki and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 127(1980), 2248.
- [3] T. Ito, T. Nakamura and H. Ishikawa, *IEEE Trans.*, ED-29(1982), 498.
- [4] Y. Yoriome, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1(1983), 67.
- [5] F. H. P. M. Habraken, E. J. Evers and A. E. T. Kuiper, *Appl. Phys. Lett.*, 44(1984), 62.
- [6] Shuo-Tung Chang, N. M. Johnson and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.*, 44(1984), 316.
- [7] R. P. Vasquez, M. H. Hecht, F. J. Grunthaner and M. L. Naiman, *Appl. Phys. Lett.*, 44(1984), 969.
- [8] M. M. Moslehi, C. J. Han, K. C. Saraswat, C. R. Helms and S. Shatas, *J. Electrochem. Soc.*, 132(1985), 2189.
- [9] R. K. Brow and C. G. Pantano, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986), 27.
- [10] D. J. DiMaria, *The Physics of SiO_2 and Its Interface*, S. T. Pantelides, Ed., Pergamon, New York, (1978), p. 160.

A STUDY ON THE PROPERTIES OF SiO_2 THIN FILM THERMALLY NITRIDED IN AMMONIA AND ITS INTERFACE

QI MING LUO JIN-SHENG

(Department of Electronic Engineering, Xian Jiaotong University)

ABSTRACT

The properties of thermally nitrided SiO_2 thin film and its interface have been studied. It is found that the chemical composition, refractive index, electron trap parameters, surface mobility, fixed charge and interfacial state densities are dependent obviously on the annealing condition in ammonia. The mechanism of nitridation, anti-oxidation, and the effect of nitridation on interfacial characteristics are discussed.