

快速热氮化 SiO_xN_y 薄介质膜的电荷特性与光学性质*

陈蒲生¹ S. P. Wang² 岑洁儒¹ K. H. Lee² 董长江³

(1 华南理工大学应用物理系 广州 510641)

(2 Department of Electronic Engineering, and Material Technology Research Center,
The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong)

(3 中国科学院表面物理实验室 北京 100080)

摘要 对于快速热氮化(RTN)的 SiO_xN_y 薄膜(RTNF),本文不仅采用B-T处理高频C-V测试研究了它的电荷特性,而且还借用椭圆偏振谱技术和俄歇电子能谱分析研究了它的光学性质和微结构组分,同时还讨论了电学特性与光学性质间的相关性。实验结果表明:氮化后再氧化退火是减少RTNF中固定电荷的有效途径,结合B-T处理高频C-V测试技术仍适用于这种薄膜中碱金属可动离子密度的测量。研究结果还给出:类似于禁带中央界面陷阱密度,该薄膜折射率随氮化时间呈现出“回转效应”变化关系。测试分析结果并初步提出一个直接与膜的微结构组分相关的多层膜模型,文中还对实验结果进行了分析和讨论。

PACC: 7755, 7700, 7360H, 7360

1 引言

新型RTNF现被认为是一种高质量介质膜,由于它具有高的击穿电场、强的抗辐射能力、低的热缺陷密度、小的平带电压漂移和界面态密度^[1~7]。这种膜的氮化工艺与其相应动力学问题已作过广泛研究,而膜的电荷特性、光学性质和微结构组分分布尚未见系统报道。这些问题严重影响电子器件与IC的性能和可靠^[5,8]。本工作就是深入探索RTNF的电荷特性和光学性质等问题。

2 实验

2.1 实验测量原理简述

考虑室温下可动正电荷存在的影响,采用表1B-T处理程序。若以 $V_{FB}^{(n)}$ 表示第(n)步处

* 国家自然科学基金及香港裘槎基金资助课题

陈蒲生 男,1939年生,副教授,硕士导师,从事半导体与微电子学专业教学、科研工作

S. P. Wang(黄世平) 男,1956年生,博士,高级讲师,从事半导体与微电子学专业教学、科研工作

1994年7月5日收到初稿,1995年3月21日收到修改稿

表 1 B-T 处理程序

处理程序	处理条件	作用
(1)	$V_G = 0V, T = 250^\circ C$	将陷阱中的离子激发出来
(2)	$V_G = +6V, T = 25^\circ C$	室温下, 将可动正电荷驱赶到 $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$ 界面
(3)	$V_G = +6V, T = 200^\circ C$	将钠离子驱赶到 $\text{Si}/\text{SiO}_x\text{N}_y$ 界面
(4)	$V_G = -6V, T = 25^\circ C$	室温下, 将可动正电荷拉到金属/ SiO_xN_y 界面
(5)	$V_G = -6V, T = 200^\circ C$	将钠离子拉到金属/ SiO_xN_y 界面

理程序所对应的平带电压, 则有如下计算电荷特性的公式^[9]:

固定电荷密度:

$$N_f = - \frac{\epsilon_{ox}}{q} \frac{(V_{FB}^{(5)} - \varphi_{MS})}{d_{ox}} \quad (1)$$

钠等碱金属离子密度:

$$N_m = \frac{\epsilon_{ox}}{q} \frac{(V_{FB}^{(3)} - V_{FB}^{(2)})}{d_{ox}} \quad (2)$$

$$\text{或 } N_m = \frac{\epsilon_{ox}}{q} \frac{(V_{FB}^{(5)} - V_{FB}^{(4)})}{d_{ox}} \quad (3)$$

室温下可动正电荷密度:

$$N'_m = \frac{\epsilon_{ox}}{q} \frac{(V_{FB}^{(4)} - V_{FB}^{(3)})}{d_{ox}} \quad (4)$$

式中 ϵ_{ox} 为 SiO_xN_y 膜的介电常数; d_{ox} 为介质膜厚度; q 为电子电荷; φ_{MS} 为重属-半导体功函数差.

椭园偏振仪测得薄膜参数, 借助于“复合反射系数(ρ)”来评价^[10~13], 该系数 ρ 定义为平行与垂直于入射平面的两反射波的比率. ρ 可用椭园偏振术中角度 ψ 与 Δ 表示:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan\psi \cdot e^{j\Delta} \quad (5)$$

椭偏仪补偿器置于合适方位, 通过两个区域取平均值获得角度 ψ 和 Δ ^[14]. 依据获得的合适 ψ, Δ , 借助式(5)便可得到 SiO_xN_y 膜的折射率 n 和膜厚 d .

Bruggeman 有效介质近似(EMA)把均匀薄膜微结构组分与其宏观介电常数联系起来^[15~17]. SiO_xN_y 膜的折射率介于 SiO_2 和 Si_3N_4 之间. 对于 SiO_2 (a 相)和 Si_3N_4 (b 相)组成的系统, 有效介电常数 ϵ 可表述为^[8]

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + f_b \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} = 0 \quad (6)$$

其中 f_a, f_b 是 SiO_2 和 Si_3N_4 两相的体积分数; ϵ_a, ϵ_b 是这两相对应的介电常数.

结合多层膜模型设想和 Bruggeman EMA 考虑, AES 技术将是分析 RTNF 各层厚度与其相应微结构组分的有效方法^[18].

2.2 样品制备

采用 Wacker 公司的 Si 抛光晶片, 经标准化学清洗后, 在高纯氧中干氧氧化(温度 $970^\circ C$, 时间 50 分钟), RTN 是在高纯无水氮气中进行, 氮化温度 $900^\circ C$ 和 $1150^\circ C$, 氮化时间 0.5~2 分钟. 部分氮化后的片子进行快速再氧化(RO), 温度 $1150^\circ C$, 时间 1~2 分钟. 电极

以外的硅表面进行 p 型杂质离子注入。最后制成栅面积为 $0.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 与 $1.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 的 MIS 结构样品，在 400°C 高纯 N_2 气中退火 30 分钟。

2.3 测试分析

MIS 结构样品进行 B-T 处理高频(HF)C-V 测试。测试时 MIS 电容位移电流必需小于 10^{-12}A ^[19]，MIS 样品置于标准测试环境中。从 HF C-V 曲线族中得到相应状态下平带电压漂移 ΔV_{FB} ，联合微机数据处理，计算出介质膜中的固定电荷、可动钠离子及可动正电荷密度。

采用椭偏谱仪测试不同氮化时间的 RTNF 样品。通常把 RTNF 假设成是一种单纯不吸收的薄膜，则测得膜的折射率实际上是有效值。

对于不同氮化时间的各种 RTNF 样品，采用 AES 测试分析。为探索薄膜的多层微结构组分模型，联合采用 AES 分析、多层膜模型和 Bruggeman EMA 考虑。

3 结果与分析

图 1 给出经过 RTN、RTN 后 RO 等不同工艺条件下 SiO_xN_y 膜的完整 HF C-V 测量曲线。表 2 给出不同工艺该膜中固定电荷密度。从图中看出，经过 RTN 处理的 SiO_xN_y 膜，其高频 C-V 曲线 2 比没有 RTN 处理的样品的曲线 1 向栅偏压负方向漂移，而 RTN 后 RO 样品其高频 C-V 特性曲线又往回移动至曲线 3，但还是处理曲线 1 左侧。这说明介质膜中固定电荷密度在 RTN 后增加，RTN 后 RO 其数值又在所下降（但没有能够恢复到 RTN 前状态）。这些结果同样可在表 2 中明显看到（以 5-3、5-4 样品作为比较）。这些实验结果总的可解释为，RTN 过程：N 有可能取代 O 形成 Si—N 键，也可能破坏 Si—O 键使过剩硅离子增多，所以固定电荷增多。RO 过程：O 有可能取代 N 形成 Si—O 键，也可能直接与过剩硅离子化合形成 Si—O 键，使得过剩硅离子减少，故固定电荷减少。具体地对于 RTN 时间的长短、RO 程度的强弱，固定电荷密度就有不同变化。因而有用氮化后 RO 处理是减少 RTNF 中固定电荷密度的有效途径。

表 2 不同工艺条件下固定电荷密度（膜厚 36.08 nm）

样品编号	RTN 条件	RTN 后 RO 条件	固定电荷密度/ cm^{-2}
5-3（没有 RTN 及没有 RO）	$t=0 \text{ min}$	$t=0 \text{ min}$	4.12×10^{11}
5-4	$T=900^\circ\text{C}, t=0.5 \text{ min}$	$t=0 \text{ min}$	7.85×10^{11}
5-5	$T=900^\circ\text{C}, t=0.5 \text{ min}$	$T=1150^\circ\text{C}, t=1 \text{ min}$	5.80×10^{11}
5-6	$T=900^\circ\text{C}, t=0.5 \text{ min}$	$T=1150^\circ\text{C}, t=2 \text{ min}$	4.62×10^{11}
5-8	$T=900^\circ\text{C}, t=1.0 \text{ min}$	$T=1150^\circ\text{C}, t=1 \text{ min}$	6.47×10^{11}

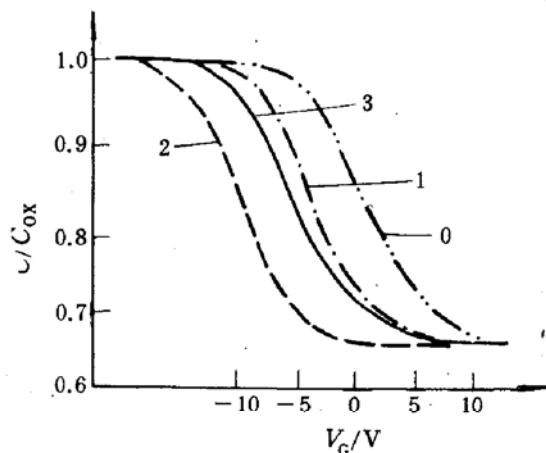


图 1 RTN、RTN 后 RO 及没有 RTN 的
高频 C-V 曲线漂移
0——理想状态，1——没有 RTN
2——RTN，3——RTN 后 RO。

表 3 给出 B-T 处理过程对应的 V_{FB} 值，由公式(1)算得固定电荷密度为 7.19×10^{11}

cm^{-2} ; 钠等碱重属离子密度公式(2)算得为 $2.28 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 公式(3)算得为 $2.25 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. 两种方式所得数值很接近, 说明利用 B-T 处理 HF C-V 技术测量 RTNF 钠等碱重属可动离子密度是可行的. 公式(4)算得室温下可动正电荷密度是 $9.72 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 与钠等碱重属可动离子密度相差两个数量级, 所以可以忽略, 即可忽略表 1 中(2)和(4)两个处理程序.

表 3 B-T 处理对应的 V_{FB} 值

处理程序	处理条件	V_{FB}/V
(0)	没有 B-T 处理	-2.13
(1)	$V_G=0, T=250^\circ\text{C}$	-2.14
(2)	$V_G=+6\text{V}, T=25^\circ\text{C}$	-2.26
(3)	$V_G=+6\text{V}, T=200^\circ\text{C}$	-5.78
(4)	$V_G=-6\text{V}, T=25^\circ\text{C}$	-5.63
(5)	$V_G=-6\text{V}, T=200^\circ\text{C}$	-2.16

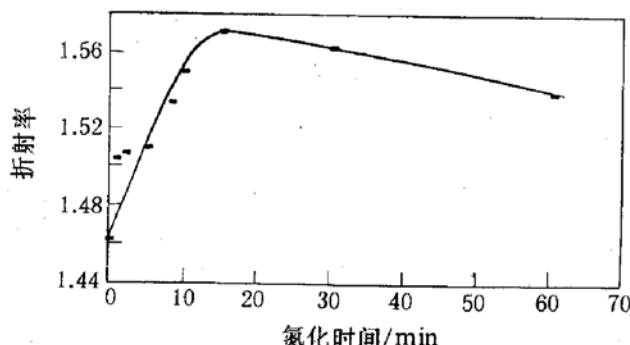


图 2 折射率随氮化时间的变化关系

图 2 示出 RTNF 折射率随氮化时间呈现“回转效应”的变化关系. 与禁带中央界面陷阱及固定电荷密度随氮化时间变化关系相似^[20]. 结合前面研究^[21], 提出物理解释是: RTNF 由 SiO_2 和 Si_3N_4 两种材料组成, 这两种材料在可见光范围是透明的, 折射率分别为 1.46 (SiO_2) 和 2.0 (Si_3N_4). 热氮化初期, 随着氮化时间增长, SiO_xN_y 膜中氮的掺入份量及其替位作用增多, 根据 Bruggeman EMA 考虑, 这时 SiO_xN_y 膜的光学性质往

Si_3N_4 膜接近, 膜的折射率随氮化时间增长而增大. 随着氮化时间进一步增长, 折射率出现下降倾向. 可能的解释是: 初始阶段随着氮化时间增长, 氮组合结果形成的缺陷增多; 其阶段随着氮化时间增长, 由于某种退火过程, 引起形成的缺陷减少. 该实验结果与物理解释和 Takashi Hori 等^[22]新近的两步氮化模型吻合.

图 3(a)给出典型 RTN 氮化时间、该 SiO_xN_y 膜氮的 AES 深度剖面图. 从图中看出氮化后 RTNF 的微结构组分发生变化: 氮原子少量掺入到膜内, 膜里部分氧原子被氮原子代替, 表面处出现氮原子分布高峰, 但随着向膜体内深入, 氮原子减少, 在 $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}$ 界面 I 处, 呈现氮原子分布小高峰. 国内外这方面研究指出: 界面处氮峰是 AES 分析中的一种电子束和离子束效应产物, 如果降低电子束流密度, 可使界面处附近氮堆积减少或完全消失. 依据这一结果, 再根据界面左边氮原子随着深入膜体而逐减的事实, 所以界面 I 处附近氮的分布以示意实线段 ab、cd 分别代替其虚线段, 将较真实反映实际氮的分布倾向. 由于存在着不规则化学计量元素组份, 所以这种 SiO_xN_y 膜的性质将随着深度而变化, 即单层膜模型是不合适的. 故我们把这种薄膜看成是由多重亚层结构构成(不同膜深将可能对应于不同的亚层结构), 把每一个亚层假设成是单一均匀薄膜.

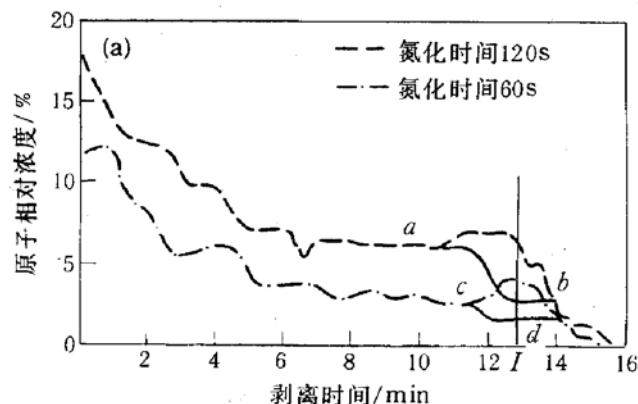


图 3(a) 典型氮化时间氮的 AES 深度剖面图
氮化温度 1150℃, 膜厚 37nm.

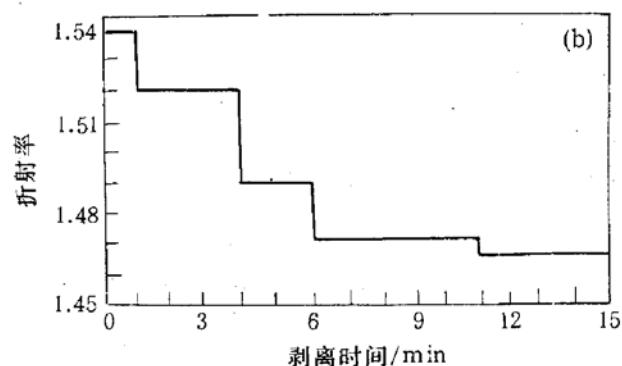


图 3(b) 多层膜模型-折射率深度剖面图
氮化温度 1150℃ 氮化时间 120s, 膜厚 37nm.

综上解释,联合 AES 分析、多重薄膜设想,Bruggeman EMA 考虑、图 3(a) 氮随膜深而递减的真实分布和文献[23]结果,初步提出这种薄膜的多层膜模型-折射率深度剖面图(图 3(b)具体示出). 该模型直接与各层厚度和各层中主要的微结构组分相联系.

多层膜模型本文仅作初探,更系统的研究,需要用 AES、SIMS、SE、RBS 等多种表面分析手段,并结合大量的实验数据和进一步的数学模拟,我们将另文讨论^[24].

4 结论

- 采用快速热氮化后再氧化工艺,可降低 SiO_xN_y 膜中固定电荷密度,因而给出降低固定电荷密度的有效途径.
- 高频 C-V 测试方法结合 B-T 处理同样适合于 RTNF 中钠等碱金属可动离子密度的测量.
- 室温下可动正电荷密度在该介质膜钠等碱金属可动离子密度测量中可忽略不计.
- RTNF 折射率随氮化时间呈现“回转效应”变化关系.
- 对于 RTNF,初步提出一个多层膜模型,该模型直接与各层厚度和各层中微结构组分相联系.

参 考 文 献

- [1] J. Nulman, J. P. Krusius *et al.*, In IEDM Tech. Dig., 1984, 169.
- [2] T. Ito, T. Nakamura *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1982, **129**: 184.
- [3] T. Ito, T. Nakamura *et al.*, *IEEE Trans. Electron Device*, 1982, **29**: 498.
- [4] C. T. Chen, F. C. Tseng *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**: 875.
- [5] T. Hori, Y. Naito *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, 1986, **7**: 669.
- [6] J. Nulman and J. P. Krusius, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(2): 148.
- [7] M. M. Moslehi, S. C. Shatas *et al.*, In Proc. 5th Int. Symp. Silicon Mat. Sci. Technol., 1986, **86**(4): 379.
- [8] P. Pan, *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**: 84.
- [9] 郭维廉. 硅/二氧化硅界面物理, 国防工业出版社, 1982, 125.
- [10] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Amsterdam, 1977.

- [11] R. Karl, Ellipsometry for Industrial Applications, Springer-Verlag Wien, New York, 1987, 12.
- [12] F. L. McCrackin *et al.*, J. Res. Natl. Bur. Std., 1963, **67A**: 363.
- [13] K. H. Zaininger *et al.*, RCA Rev., 1964, **25**: 85.
- [14] 莫党, 等, 物理学报, 1980, **29**: 673.
- [15] M. Grasserbauer and H. W. Werner, Analysis of Microelectronic Material and Device, Wiley, 1991, 682.
- [16] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solid I, Academic Press, Inc., 1991, 89.
- [17] D. E. Aspnes, Thin Solid Films, 1982, **2**: 249.
- [18] Z. N. Liang, D. Mo. Appl. Phys. Lett., 1988, **52**(13): 1050.
- [19] 刘可辛, 等, 微电子学, 1989, **19**(2): 20.
- [20] 陈蒲生, 杨光有, 等, 半导体学报, 1990, **11**(6): 465.
- [21] P. S. Chen, In: ICMPC'91, 1991, 402.
- [22] T. Hori, H. Iwaski *et al.*, IEEE Trans. Electron Device, 1987, **34**: 2238.
- [23] 杨炳良, 刘百勇, 等, 物理学报, 1991, **40**(2): 289.
- [24] 陈蒲生, 等, 固体电子学研究与进展, 待发表.

Charge Characteristics and Optical Properties of Rapid Thermal Nitride SiO_xN_y Thin Dielectric Film

P. S. Chen¹, S. P. Wang², J. R. Cen¹, K. H. Lee² and C. J. Dong³

(1) Department. of Applied. Physics., South China University. of Technology. Guangzhou 510641)

(2) Department. of Electronic Engineering. and Material Techonlogy Reasearch Center, The Chinese University. of Hong Kong, Hong Kong)

(3) Laboratory for Surface Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Received 15 July 1994, revised manuscript received 21 March 1995

Abstract This paper not only studies the charge characteristic of thin rapid thermal nitride (RTN) SiO_xN_y dielectric film by the high frequency (HF) C-V measurement under temperature bias (B-T) processing, but also investigates the optical property and microstructure composition of thin RTN SiO_xN_y film (RTNF) with the spectroscopic ellipsometry and Auger Electron Spectroscopy(AES), discusses the correlation between electrical characteristic and optical property. The experimental results show that Nitrided Re-oxidation Annealing is effective on reducing the fixed charge density of the thin RTNF. Combining B-T processing, the HF C-V technique still suited the density measurement of sodium alkaline metal mobile ion in the RTNF. The reasearch results show that: similar to midgap interface trap density, the correlation of refractive index of the RTNF with nitridation time presents “turnaround effect”. The measurement analysis results put forward preliminarily a multilayer film model which has a direct bearing on microstructure composition of the thin RTNF. Some analyses and discussions of these experimental results are also made.

PACC: 7755, 7700, 7360H, 7360