

氮化硅和氮氧化硅在俄歇电子谱分析中的 电子束和离子束辐照效应

陈 维 惠

(中国科学院半导体研究所, 北京)

H. Bender and H. E. Maes

(比利时大学际微电子中心)

1989年6月28日收到

本文观察和测量了 Si_3N_4 和 SiO_xN_y 薄膜在俄歇电子谱 (AES) 分析中的电子束和离子束效应。结果表明在高束流密度电子束辐照下没有观察到任何损伤特征峰。延长辐照时间仅导致氧的解吸和 Si_3N_4 讯号增加, 最后达到一个稳定态。 Si_3N_4 和 SiO_xN_y 对离子辐照很容易造成损伤。但在高束流密度的电子束辐照下离子损伤的表面可以恢复。恢复程度与电子束流密度、束能、辐照时间和样品制备工艺有关。最后, 本文对离子辐照损伤和恢复的机理进行了讨论。

主题词 俄歇电子谱, 氮化硅, 氮氧化硅

一、引言

氮化硅和氮氧化硅具有介电强度高、化学性能稳定、抗氧化性好、能掩蔽杂质扩散等优点, 因此在大规模集成电路制造工艺中具有重要应用^[1]。利用 AES 等表面分析技术对氮化硅和氮氧化硅的化学组分和结构已进行了很多研究^[2-10]。其中部分文章讨论了 AES 分析中电子束和离子束效应, 但它们的结论不同: 高束流密度的电子束辐照只导致 Si_3N_4 表面的氧解吸^[4], Si_3N_4 和 SiO_xN_y 将产生电子辐照损伤^[5, 7], 电子辐照将使离子清洁样品在 Si(LVV) 谱中引入一个损伤特征峰^[4, 6]。离子辐照会在 Si(LVV) 谱中引入一个损伤特征, 而且损伤可能得到恢复^[4-7]; 但是有关损伤的特征和恢复机理的认识是不一致: 有的文章认为损伤特征应归因于 N 的择优溅射, 在表面留下共价或自由硅^[3-6, 8], 我们必须指出的是 Si_3N_4 在 Ar^+ 溅射下既有 N 择优溅射的报道^[3], 也有 Si 择优溅射的说法^[2a]。关于损伤恢复机理, 有的文章认为是电子束诱导体 Si_3N_4 中 N 向表面扩散, 并在表面氮化^[4], 也有文章指出是真空室中残余气体就地氧化的结果^[6]。

为了澄清 Si_3N_4 和 SiO_xN_y , AES 分析中电子束和离子束影响, 我们采用不同束流密度、束能的电子束和离子束, 对不同工艺制备的 Si_3N_4 和 SiO_xN_y 样品进行不同时间的辐照, 研究束流密度、能量、辐照时间和制备工艺等因素对电子束或离子束辐照效应的影响。

二、实 验

本实验所用的样品是化学配比的 Si_3N_4 和 $\text{O}/\text{N} = 0.2-1.0$ 的 SiO_xN_y 。薄膜厚度是 700 \AA 。 Si_3N_4 的化学配比是用卢瑟福背散射 (RBS) 技术检测。 SiO_xN_y 中 O/N 比和 H 含量是用弹性反冲检测 (ERD) 和红外吸收谱 (IR) 等方法测量。结果如表 1 所示。样品的制备工艺有低压化学气相沉积 (LPCVD) 和等离子增强化学气相沉积 (PECVD)。LPCVD Si_3N_4 和 SiO_xN_y 样品制备工艺参数：沉积温度 800°C ，沉积压力 350—420 毫托。采用 SiH_2Cl_2 、 NH_3 和 N_2O 混合气体。 SiH_2Cl_2 气流保持不变，只改变 $\text{NH}_3/\text{N}_2\text{O}$ 比例。PECVD Si_3N_4 在 ASM 系统中沉积，沉积后的薄膜未进行进一步热处理。

表 1

O/N	ERD	IR	H ₂ 含量(at%)
0	0	0.05	2.33
0.2	0.22	0.24	3.63
0.35	0.40	0.31	3.57
0.50	0.50	0.41	3.27
1.00	1.10	0.97	2.23

俄歇电子谱是用扫描俄歇微探针 (PHI600) 记录。烘烤后真空系统压力为 $(3-5) \times 10^{-10}$ 托， Ar^+ 溅射期间压力为 $(2-3) \times 10^{-8}$ 托。相对样品法线的电子束入射角为 45° ，电子束能量用 3 keV，部分实验采用 2 keV, 5 keV 或 10 keV。电子束流 $1 \mu\text{A}$ ，分别采用扫描方式和聚焦方式，以便获得不同的束流密度。

Ar^+ 溅射采用的离子束能量为 1.5—4 keV，束流密度 $1-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，入射角 35° 。用法拉第杯使电子束和离子束对准在样品的同一聚焦点。

三、结 果 和 讨 论

1. 电子辐照效应

为了研究 Si_3N_4 和 SiO_xN_y 的电子束辐照效应，我们分别采用聚焦束和扫描束，以便得到不同束流密度。在扫描方式下电子束流密度为 $2.8 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ 。对 Si_3N_4 样品，不管是 LPCVD 或 PECVD 工艺，即使长时间的电子辐照，也不影响主成分 N 和 Si 或沾污元素 O 和 C 的峰峰高 (PPH)。此结果与 Fransen^[4] 的观察相一致。在聚焦方式下，对应的电子束流密度为 $1.2 \times 10^2 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。与扫描方式结果相比，O PPH 值减少，N PPH 值增加。延长辐照时间，N 和 Si(LVV) PPH 值均增加，O 沾污减少而 C 几乎不变，大约 20 分钟后达到一个稳定态，如图 1 所示。对于 2 keV 的电子辐照，我们获得了类似结果。但在较高电子能量下，其结果很不同。5 keV 时氧讯号随辐照时间减少很少，10 keV 时所有元素的 PPH 值几乎不变，与扫描方式的结果相似，这意味着高能电子激发的氧解吸不是有效的。我们注意到上面观察结果与样品制备工艺和真空室压力都没关系。

随着辐照时间增加, 我们没观察到 Si(LVV) 和 N 峰的能量漂移, 也没观察到 Si_3N_4 谱中任何明显的损伤特征, 即使是采用聚焦的高能电子束和长达 90 分钟的辐照时间(图 2)。

我们观察结果表明, 不管是 LPCVD 或 PECVD Si_3N_4 , 电子束辐照均不会导致 Si-N 键断裂。这一结果与 Maes 等^[7]关于 APCVD Si_3N_4 的观察不同, 他们认为入射电子束会引起 Si-N 键分解。Fransen 等^[4]观察表明用离子清洁的 APCVD Si_3N_4 经 20 分钟电子辐照后在 Si_3N_4 AES 谱中出现一个 Si-N 键合峰和一个共价 Si(92eV) 的特征峰。在下一节中我们将进一步讨论, 我们认为他们所指的电子辐照损伤实际上是由 Ar^+ 清洁样品时引进的离子辐照损伤。

我们的这一见解解释了该文出现的另一令人费解的结果: 20 分钟的电子辐照是共价硅俄歇峰(92eV)占主导地位, 80 分钟的辐照后 Si-N 键合峰(83eV)取代 Si LVV(92eV)占主导地位。这就是说 20 分钟的电子辐照会导致 Si_3N_4 的 Si-N 键分解, 而 80 分钟辐照不仅不会使 Si-N 键进一步分解, 反而使 Si-N 键重新键合。

O/N比界于 0.2—1.0 的 SiO_xN_y

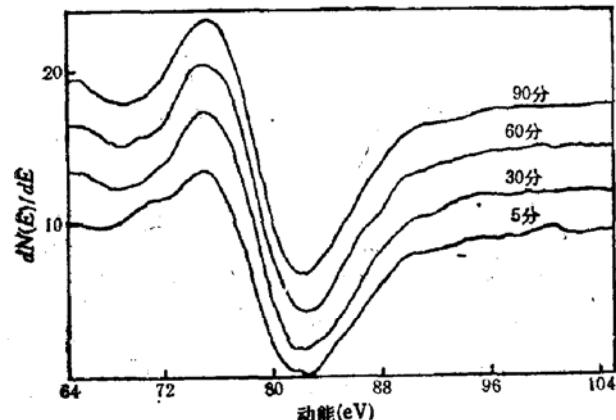


图 2 长时间电子束辐照的 LPCVD Si_3N_4 Si LVV AES 谱, 3keV, $1.2 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$

的电子辐照效应与 Si_3N_4 类似。除了 3 keV 辐照最初几分钟氧讯号略有减少外, 电子辐照对 SiO_xN_y 不产生任何影响, 这一结果与 Hezel^[8] 的观察是一致的。

2. 离子辐照损伤

为了研究离子辐照损伤效应, 我们应避免电子辐照可能产生的任何影响。上一节电子辐照效应研究表明, 在扫描辐照下, 无论是 Si_3N_4 或 SiO_xN_y , 电子辐照均不产生影响。因此, 研究离子辐照效应时我们只采用扫描电子束。离子能量为 1.5keV 和 4 keV, 通过改变离子枪发射电流和离子束扫描面积来改变离子束流密度。

我们观察指出, 离子辐照非常容易造成 Si_3N_4 表面损伤, 而且高束流密度比低束流密度损伤程度大。在束流密度 $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的离子辐照下, 0.1 分钟辐照足以在 83eV 的 Si-N 键合峰高能侧出现一个肩峰。0.2 分钟后 Si-Si 损伤特征峰已占主导地位, 0.5 分钟后几乎完全损伤。典型谱图如图 3 所示。4 keV 的较高能量离子辐照结果与 1.5keV 类似, 达

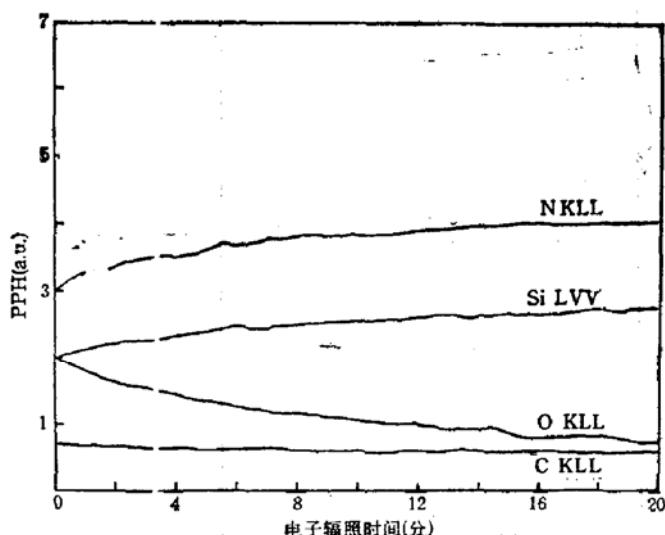


图 1 I PCVD Si_3N_4 的电子辐照剖面电子束参数:
3keV, $1.2 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$

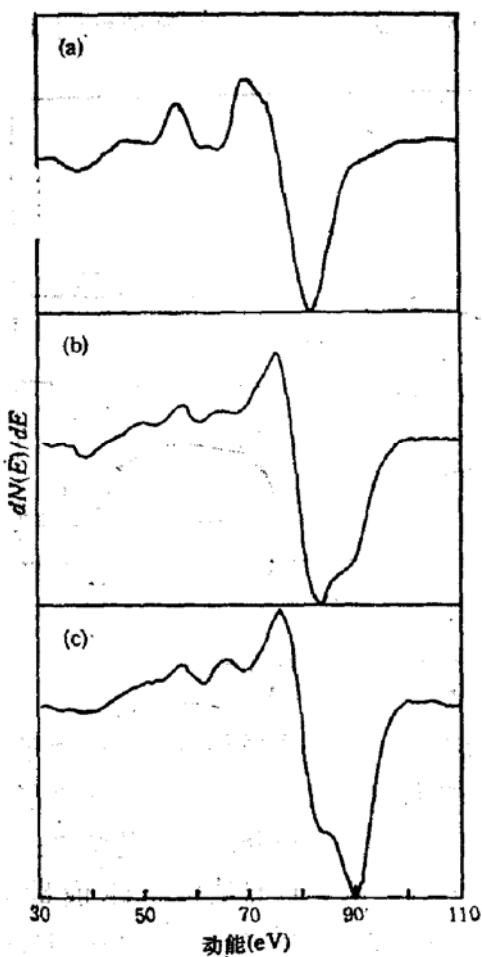


图3 LPCVD Si_3N_4 的 AES 谱 (a) 离子辐照前, (b) 和 (c) $1.5\text{keV}, 12\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 分别辐照 0.1 和 0.2 分钟后

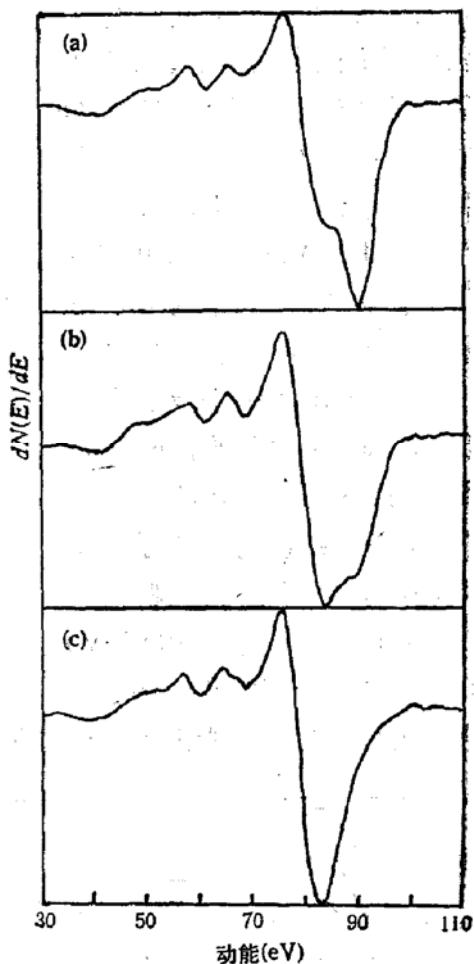


图4 LPCVD Si_3N_4 AES 谱 (a) Ar^+ 辐照损伤后, $1.5\text{keV}, 95\mu\text{A}/\text{cm}^2$, (b) 和 (c) 聚焦电子束 (3keV , $1.2 \times 10^2\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 分别辐照 10 分钟和 20 分钟后

到饱和损伤所需的离子通量量级相同。上述结果表明, 离子辐照损伤程度主要决定于束流密度大小, 与所用离子能量无关。这一结果与 Chao 等^[6]观察不同, 他们认为低能 ($0.5\text{--}1.5\text{keV}$) Ar^+ 比高能 ($3\text{--}4\text{keV}$) Ar^+ 更容易导致 Si_3N_4 损伤。这里要指出的是当离子能量从 1.5keV 到 4 keV 时, Ar^+ 殴射产额仅变化 30% , 而从 0.5keV 到 1.5keV , 殴射产额增加了 1 倍。

对于 SiO_xN_y 样品, 达到饱和损伤所需辐照时间和离子积分通量与 Si_3N_4 相近, 但饱和损伤程度比 Si_3N_4 小, 这意味着 SiO_xN_y 较不容易产生离子辐照损伤。

3. 离子辐照损伤的恢复

(1) LPCVD Si_3N_4

我们的实验发现离子损伤的 LPCVD Si_3N_4 置于超高真空系统中经一 3 keV 的聚焦电子束辐照 $20\text{--}40$ 分钟(取决于初始损伤程度)后损伤能完全恢复, 典型谱图如图 4 所示。同时我们注意到在损伤恢复期间, N PPH 值增加而 O 和 C 保持不变, 含量几乎趋于零(图 5)。离子损伤恢复与电子辐照条件紧密相关: 高束流密度的电子辐照比低束流密度更有效; 低束能 (3keV) 比高束能 ($5\text{--}10\text{keV}$) 恢复得快。

在实验一节中我们已说明, 本实验所用超高真空系统的压力为 5×10^{-10} 托, 在 Ar^+

溅射期间,压力升到 $(3-5) \times 10^{-8}$ 托。质谱仪分析后指出残余气体的主成分是氢和少量水蒸汽。这一分析与我们如下的观察是一致的:如果没有电子辐照, Si_3N_4 样品即使置于高真空系统中长达 30 分钟,只观察到 O 少许增加,但 N PPH 值几乎不变。我们认为 O 的少量增加是由于残余气体沾污所致,这一表面氧吸附仅导致损伤表面少许氧化。然而,一旦在一聚焦电子束辐照下,我们发现损伤表面可以逐渐恢复,同时 N PPH 值也逐渐增加, Si-Si 损伤特征峰逐渐减少,最后位于 89eV 的 Si LVV 峰完全消失,只观察到位于 83eV 的 Si-N 键合峰。O、C 讯号很小,几乎接近于零,即使辐照时间延长到 100 分钟,其结果也是如此。这一结果清楚地说明 LPCVD Si_3N_4 离子损伤的恢复是由于就地氮化而不是就地氧化的缘故。

(2) PECVD Si_3N_4

PECVD Si_3N_4 的电子激发氧吸附比 LPCVD Si_3N_4 要敏感,但损伤恢复较慢。在超高真空系统中用低束流密度($2.8 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$)的电子束辐照 Ar^+ 清洁样品的实验指出,随辐照时间增加,O 讯号增加、Si 讯号减少,这表明样品表面存在氧吸附。达到稳定态后 O 沾污浓度为 20%,也就是恢复到溅射前的初始沾污量。这一观察与 LPCVD Si_3N_4 不同。在 LPCVD Si_3N_4 的实验中,我们没观察到 O 讯号的任何增加。对于较高束流密度的电子辐照,氧吸附效应是不重要。但当真空度稍低(3×10^{-9} 托)时,氧化速率增加。在这种条件下,损伤表面的恢复可能部分归因于就地氧化^[6]。但是,我们注意到低束流密度辐照比高束流密度辐照损伤恢复要慢得多,这表明电子辐照对损伤恢复是起重要作用。

(3) LPCVD SiO_xN_y

如上所述,对离子辐照,LPCVD SiO_xN_y 比 Si_3N_4 不敏感。因此,损伤恢复相对比较容易。损伤恢复的原因也应归因于就地氮化。因为我们的实验证明,在高束流密度电子辐照下 N PPH 值明显地增加,直至损伤完全恢复,而 O PPH 值却一直保持不变。

4. 离子损伤和恢复机理

根据上述实验观察结果,我们认为损伤和恢复机理如下:在荷能离子碰撞下, Si_3N_4 或 SiO_xN_y 的表面处 Si-N 或 Si-O 键分解,由于电子激发解吸或轻元素的择优溅射,导致表面硅富,未饱和的 Si-Si 键重新键合,从而产生了 Si LVV 损伤特征峰。当离子损伤的 Si_3N_4 (或 SiO_xN_y) 置于高真空中并在电子辐照下,N 向表面迁移,并与被电子辐照而分解的 Si-Si 键重新键合为 Si_3N_4 结构,从而使表面损伤恢复。对于 PECVD 的 Si_3N_4 或 SiO_xN_y ,损伤恢复的部分原因是由于电子激发氧吸附而产生的稍许氧化,但应

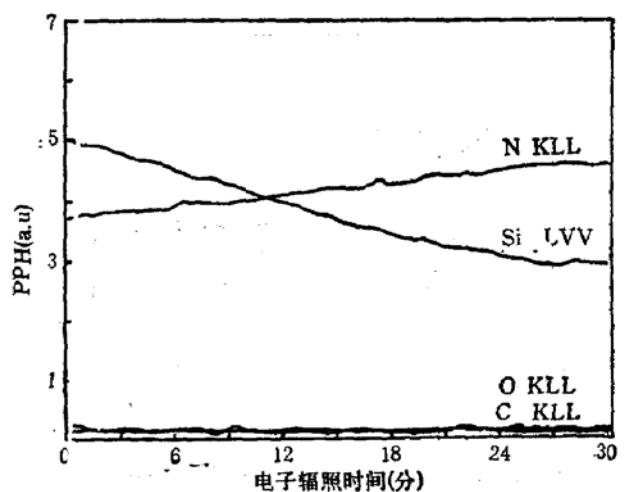


图 5 离子损伤的 LPCVD Si_3N_4 表面组分与电子辐照时间关系, $3 \text{ keV}, 1.2 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$

该指出的是损伤恢复主要原因是就地氮化的结果。

四、结 论

根据我们对不同工艺制备的 Si_3N_4 和 SiO_xN_y 的 AES 分析中电子和离子辐照效应的详细观察和研究, 可以获得如下主要结论:

1) 在通常的 AES 分析中, 电子辐照不会导致 Si-N 键或 Si-O 键的分解。电子束激发的氧解吸仅在较低的束能和较大的束流密度下发生。对 PECVD 样品仅在低束流密度辐照下才观察到氧吸附现象。

2) 离子辐照很容易导致 Si_3N_4 或 SiO_xN_y 表面损伤。损伤程度与束流密度、辐照时间和样品制备工艺有关, 但与所采用的束能无关。

3) 离子辐照损伤可以恢复, 损伤恢复程度与初始损伤、电子束流密度, 电子辐照时间等有关, 损伤恢复是由于电子诱导 N 外扩散到表面, 并在表面氮化反应的结果。

本工作是在比利时大学际微电子中心 (Interuniversity Microelectronics Center) 进行。感谢 R. Van Overstraeten 教授对我们工作的支持及 M. Schaekers 在样品制备方面的帮助。

参 考 文 献

- [1] Takashi Ito, Takao Nozaki, and Hajime Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2053(1980).
- [2] H. H. Madden, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 625(1981).
- [3] S. Thomas and R. J. Mattox, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1942 (1977).
- [4] F. Fransen, R. Vanden Berghe, R. Vlaeminck, M. Hinoul, J. Remmerie and H. E. Maes, *Surf. Interface Anal.*, **7**, 79 (1985).
- [5] R. Hezel, *Radiation Effects*, **65**, 101(1982).
- [6] S. S. Chao, J. E. Tyler, D. V. Tsu, G. Lucovsky and M. J. Mantini, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 1283(1987).
- [7] H. E. Maes, J. Remmerie, M. Hinoul, R. Vlaeminck and R. Vanden Berghe, in: "Silicon Nitride Thin Insulating Films", eds V. J. Kapoor and H. J. Stein, The Electrochem Soc., Pennington, P. 415 (1983).
- [8] A. Van Oostrom, L. Augustus, F. H. P. M. Habraken, and A. E. Kuiper, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 953 (1982).
- [9] J. Remmerie and H. E. Maes, *Spectrochimica Acta*, **40B**, 865 (1985).
- [10] R. S. Bhattacharya, and P. H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 545(1981).

Electron and Ion Beam Irradiation Effects in AES Analysis of Silicon Nitride and Oxynitride Thin Films

Chen We de

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

H. Bender and H. E. Maes

(IMEC, Leuven, Belgium)

Abstract

Electron and Ion Beam irradiation effects in AES analysis of silicon nitride and oxynitride have been investigated. The results show that no any damaged feature peaks are observed even under a focused electron beam irradiation. A prolonged irradiation only results in increase of Si LVV and N KLL PPH values and decrease of oxygen contamination until a steady state is reached. However, the surface of silicon nitride and oxynitride thin films are very susceptible to damage by energetic ion impact. The damaged surface can be recovered by irradiation with an electron beam in the UHV system. The degree of recovery not only has a close relation with the current density, beam energy, irradiation time but also with the preparation of the films. The mechanism of the damage and recovery is discussed.

Key words AES, Silicon nitride, Silicon oxynitride