

# 氮化后退火——一种提高超薄热氮化 $\text{SiO}_2$ 膜性能的有效方法

吾立峰 熊大青 顾祖毅 斯东明 刘理天 何小寅

(清华大学微电子学研究所, 北京)

1987年6月8日收到

本文对超薄热氮化  $\text{SiO}_2$  膜 ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) 进行了研究, 提出一种氮化后退火的新工艺, 所得薄膜有很好的抗氧化特性, 和  $\text{SiO}_2$  薄膜相比, 其固定电荷及界面态密度相当, 在高电场应力下膜中产生的正电荷及电子陷阱较少, 较好的电击穿特性, 抗辐射性能有很大的改善, 因而, 是一种性能优良的超薄介质膜。

**主题词:** 抗氧化, 击穿, 电子陷阱, 辐照, 氮化, 氮化后退火, 正电荷, 应力。

## 一、引言

MOS 集成电路的发展要求越来越薄的介质膜, 1MB DRAM 单元要求厚约  $100 \text{ \AA}$  的栅介质层, Flotox 型 E<sup>2</sup>PROM 电路要求厚约  $100 \text{ \AA}$  的介质膜作为隧道穿透层。此外, 若器件中介质膜的厚度比按比例缩小要求的更小, 其结果对减小短沟效应、窄沟效应、漏致势垒降低效应、热电子效应等更有利。因此, 研制性能良好的超薄 ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) 介质膜对集成电路的发展是很有意义的。

厚度小于  $200 \text{ \AA}$  的  $\text{SiO}_2$  薄膜, 缺陷较多, 易导致低场击穿, 对水汽有较强的亲和力, 高场应力下电学性能不稳定, 掩蔽杂质扩散能力较差, 这在 VLSI 中由于要求低阻栅和硅化物连线而尤为严峻。近年来出现的  $\text{SiO}_2$  薄膜热氮化技术, 由于热氮化  $\text{SiO}_2$  薄膜掩蔽杂质扩散能力强, 抗氧化性能好, 抗辐射能力强, 介电常数有所增大, 氮化前后膜厚变化不大, 等等, 因而愈来愈受到人们的重视。

由于氮化膜中电子陷阱较多等问题妨碍了氮化薄膜的进一步应用。为此, 近年来陆续出现了氮化膜的退火工艺, 如将氮化膜在氧气中高温退火 15 分钟或略长<sup>[1,2,4]</sup>, 或在氮气中退火 1~2 小时<sup>[2,3]</sup> 等均引起介质膜性能明显的变化。Chang 等<sup>[1]</sup> 用经氧气退火的氮化膜制得性能良好的 E<sup>2</sup>PROM 电路。

本文研究了超薄  $\text{SiO}_2$  膜 ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) 在  $\text{NH}_3$  气氛中热氮化前后及氮化后退火(Post-Nitridation Annealing, 简称 PNA) 前后性能的变化。我们发现经适当的 PNA 所得的热氮化  $\text{SiO}_2$  薄膜是一种性能优良的介质薄膜, 在 E<sup>2</sup>PROM、高密度存贮器、抗辐射电路等方面具有广阔的应用前景。

## 二、实验及其结果

### 1. 样品制备

$\langle 100 \rangle$  晶向、电阻率为  $6\sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$  的硅片，生长厚约  $100 \text{ \AA}$  的  $\text{SiO}_2$  膜，记作 OX，氮化在  $900\sim 1150^\circ\text{C}$  的高纯  $\text{NH}_3$  中进行，其中，OX 样品经  $1050^\circ\text{C}$  氮化一小时所得样品记作 ON，ON 样品在  $1050^\circ\text{C}$  经氧气退火 20 分钟再经氩气退火一小时所得样品记作 ONOA。（其它 PNA 方案效果不如 ONOA，这里不再叙述。）用上述样品制作硅栅 MIS 电容，联合测试其漏电流-电压 ( $I-V$ )、电容-电压 ( $C-V$ ) 及漏电流随时间的变化  $I(t)$  等特性，对介质薄膜的电学性能进行了分析。

### 2. 抗氧化特性

图 1 是  $1050^\circ\text{C}$  干氧下氮化膜膜厚随氧化时间的变化。由图可知，氮化温度越高，薄膜抗氧化性能越好。氧化 5 小时，所有氮化膜厚度增量均小于  $30 \text{ \AA}$ ；对在  $1050^\circ\text{C}$  下氮化一小时之样品，氧化 10 小时膜厚增量仅约  $100 \text{ \AA}$ 。相比较，对 OX 样品氧化半小时膜厚增量已达  $500 \text{ \AA}$ 。由图还可看出，氧化一定时间后膜厚的增长规律和  $\text{SiO}_2$  薄膜的一致。

图 2 是 ON 样品及其抗氧化 3 小时和 10 小时的 AES 纵深分布图。图 2(b) 和图 2(a) 相比，薄膜和衬底界面处的氮峰仍然存在，但薄膜体内氮量大为减少。抗氧化至 10 小时，由图 2(c)，界面处的小氮峰已不复存在，此时膜厚也已增加到  $260 \text{ \AA}$  左右，且膜中 O/Si 比比  $\text{SiO}_2$  薄膜的 O/Si 比还要高，即膜中出现了富氧现象。由图 2 还可看出，ON 中的部分氮量较易逸出薄膜，而经抗氧化 3 小时后留在膜中形成界面小氮峰的氮量却能在氧化气氛中继续存在达 7 小时之久。

### 3. 界面特性

由于氮化前后 MIS 电容  $C-V$  曲线的形变很小，并忽略氮化对硅栅和衬底之间功函数差的影响，则可认为  $C-V$  曲线在电压轴方向的平移是固定电荷  $Q_f$  变化的结果。实验发现，氮化后  $C-V$  曲线沿电压轴负向平移，但氮化时间的增加可使平移量变小，这说明  $Q_f$  在氮化初期有较大的增加但随着氮化的延续逐渐减小。

适当的 PNA 可使  $Q_f$  减小。ONOA 样品有较小的  $Q_f$ ，其固定电荷密度  $N_f$  为  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ，对应的平带电压漂移仅为  $-0.1 \text{ V}$ ，而 ON 的  $N_f$  为  $8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。

采用脉冲静态电荷法 (PSQV)<sup>[5]</sup> 测量了 OX、ON 及 ONOA 三种样品的界面态，如图 3 所示。记 Si 禁带中部附近各样品的界面态密度为  $D_{iIMG}$ ，则 OX、ON 及 ONOA 样品的  $D_{iIMG}$  分别为  $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ ， $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$  和  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 。可见，氮化使界面态密度增大了一个量级，但适当的 PNA 却使  $D_{iIMG}$  降至和 OX 样品的

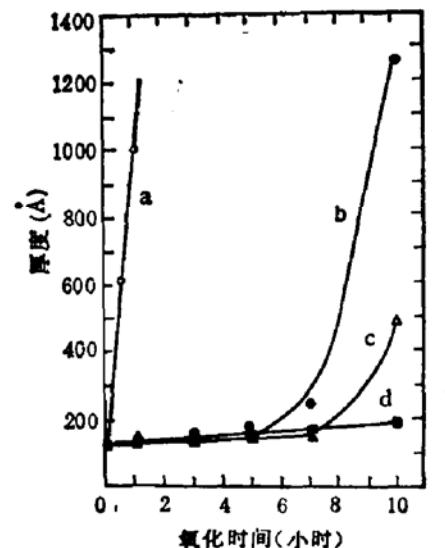


图 1 氮化膜的抗氧化曲线。  
 (a)  $\text{SiO}_2$ ；(b) 氮化温度  $950^\circ\text{C}$ ；(c) 氮化温度  $1000^\circ\text{C}$ ；(d) 氮化温度  $1050^\circ\text{C}$ 。氮化时间为一小时

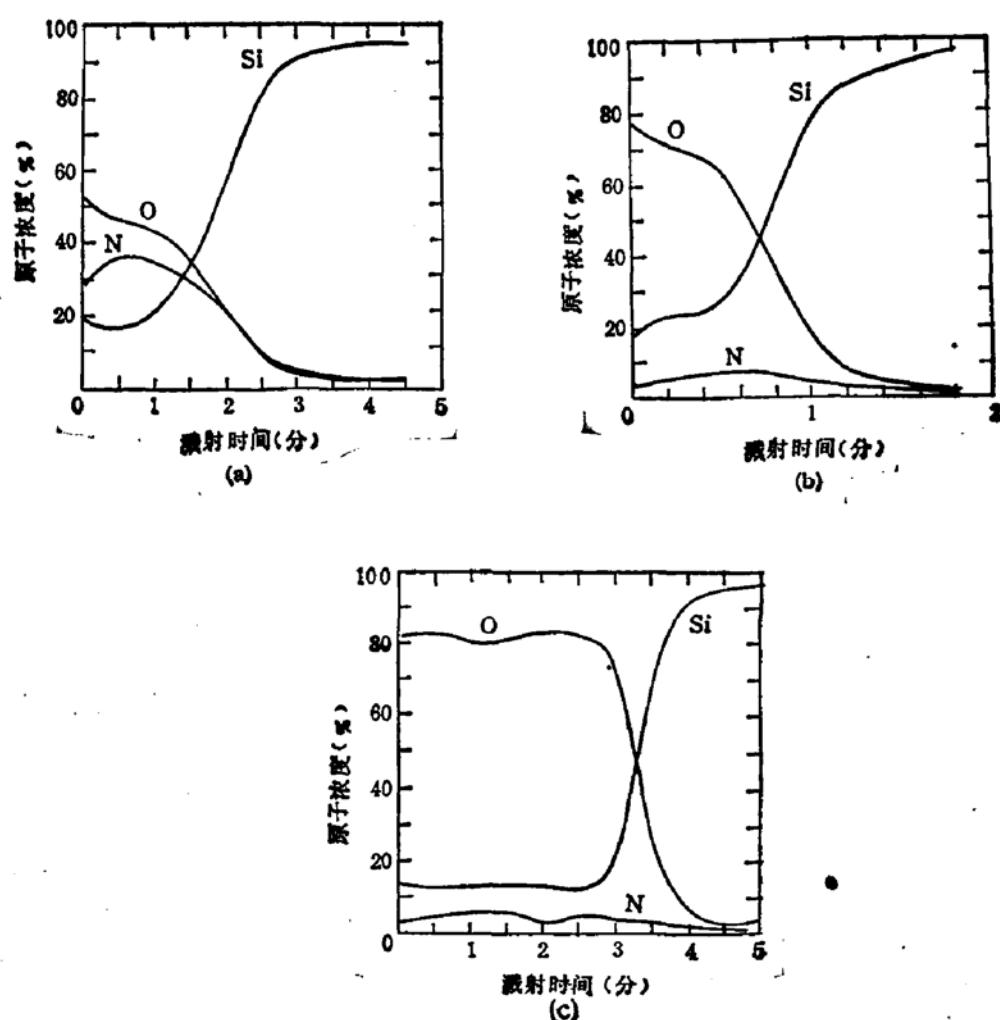


图 2 氮化膜的 AES 纵深分布图

(a) ON 样品; (b) ON 样品抗氧化 3 小时; (c) ON 样品抗氧化 10 小时。  
氧化温度为 1050℃

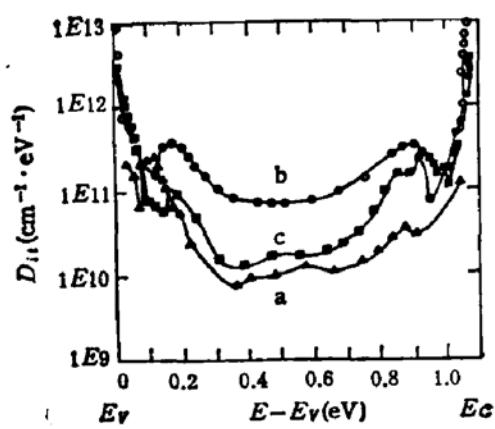


图 3 界面态密度在 Si 禁带中的分布  
(a): OX 样品 (b): ON 样品  
(c): ONOA 样品 膜厚为 250 Å

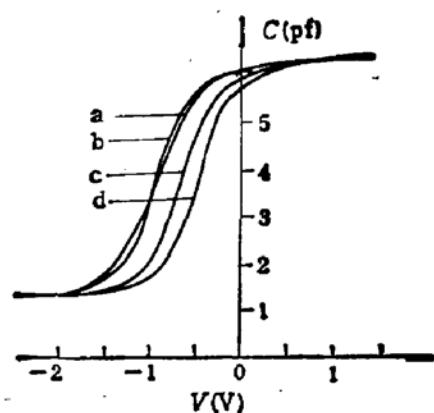
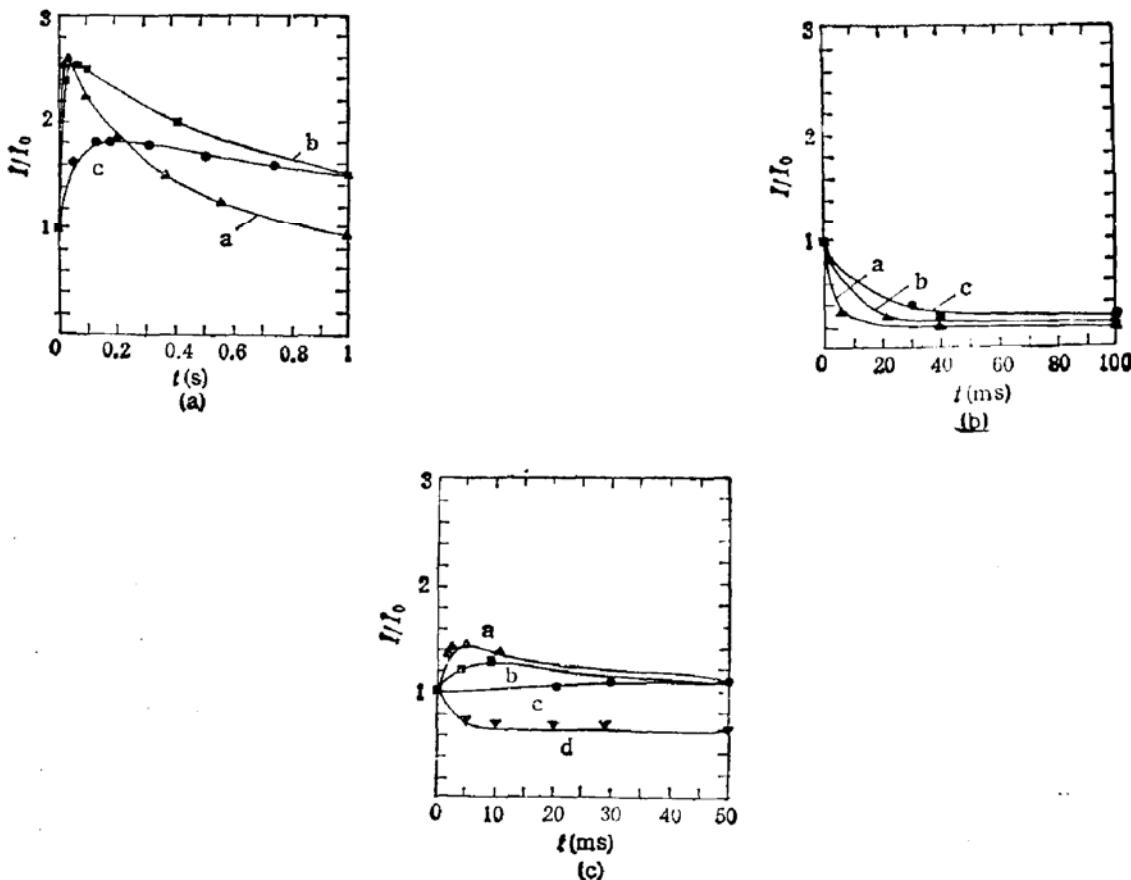


图 4 超薄氮化膜抗辐射性能的对比  
(a) OX; (b) ON; (c) ONOA (d) 辐照前  
各样品的  $C-V$  曲线 膜厚为 120 Å, 辐照剂量  
为 1.58 Mrad(SI)

表 1

样 品	OX	ON	ONOA
$\Delta V_{FB}(\text{V})$	-0.34	-0.34	-0.15

图 5 各种样品的  $I(t)$  特性

- (a) OX, 外加电压为 a) 13V; b) 12.5V; c) 12V;  
 (b) ON, 外加电压为 a) 12V; b) 11V; c) 10V;  
 (c) ONOA, 外加电压为 a) 16V; b) 15V; c) 14V; d) 13V

相当。

#### 4. 抗辐射特性

我们用  $\text{Co}^{60}\gamma$  射线作辐射源对样品作了抗辐射实验。对膜厚为  $500\text{\AA}$  的样品, 氮化提高了薄膜的抗辐射能力, 且氮化时间越长, 温度越高, 薄膜抗辐射性能越好。

对厚为  $120\text{\AA}$  的样品则有与上不同的结果。图 4 是 OX、ON 及 ONOA 三种样品经  $1.58\text{Mrad(Si)}$  的辐照后  $C-V$  曲线的变化, 结果列于表 I 中。可以看出, OX 和 ON 两者平带电压漂移几乎相同, 而 ONOA 样品的则约是它们的一半。另外还可看出, OX 样品的  $C-V$  曲线经此高剂量辐照已有明显的畸变, 而 ON 和 ONOA 样品则仍保持原形。显然, 对厚约  $100\text{\AA}$  的超薄膜, 氮化对薄膜的抗辐射性能没有明显改善, 但经适当 PNA 对改善薄膜的抗辐射性能有显著的效果。

#### 5. 正电荷及电子陷阱

图5是 OX、ON 及 ONOA 三种样品的  $I(t)$  特性。对 OX 样品当外加电场为 8—14MV/cm，而对 ONOA 样品则当外加电场为 11—14MV/cm 时都可观察到漏电流随外加电压偏置时间的变化先迅速增大而后减小的现象，这就是所谓 turn-around 效应，它反映了膜中先有净正电荷的产生，随着高场偏置时间的延续，陷入负电荷的作用逐渐抵消乃至掩盖了膜中正电荷的作用。电流由上升变为下降的转折点为 turn-around 时间，记作  $t_{ta}$ 。

实验发现，外加电场越大，电流最大值越大。经  $I-V$  关系转换可得介质膜平均电场的最大增量  $\Delta E_{max}$ 。可以认为  $t \leq t_{ta}$  时膜中电场主要由膜中有效正电荷决定，将有效正电荷等效地用位于离  $Si/SiO_2$  界面为  $d$  的面电荷来表示，取  $d$  为  $30\text{ \AA}$ <sup>[6]</sup>，则可计算得和  $\Delta E_{max}$  对应的最大有效正电荷面密度  $N_{Tmax}$ ，结果如图6所示，ONOA 样品和 OX 样品相比，产生的正电荷较少。由图 5(c) 还可知，对 ONOA 样品当外加电场小于 11 MV/cm 时无 turn-around 效应的发生，电流随偏置时间的增加而递减，这说明 ONOA 需在较高电场下才能产生正电荷。显然，和 OX 样品相比，ONOA 样品更不易有正电荷的产生。

图6 最大有效正电荷面密度随外加电场的变化  
(a) OX (b) ONOA

图7 为  $\Delta V-F$  关系， $\Delta V$  是电容两端电压的变化， $F = \frac{J}{q} t$  为流过单位面积 MIS 电容的电子数， $J$  是电流密度。由图 7(a) 和 (c) 可知，当  $t > t_{ta}$  后都有  $\Delta V$  随  $F$  线性

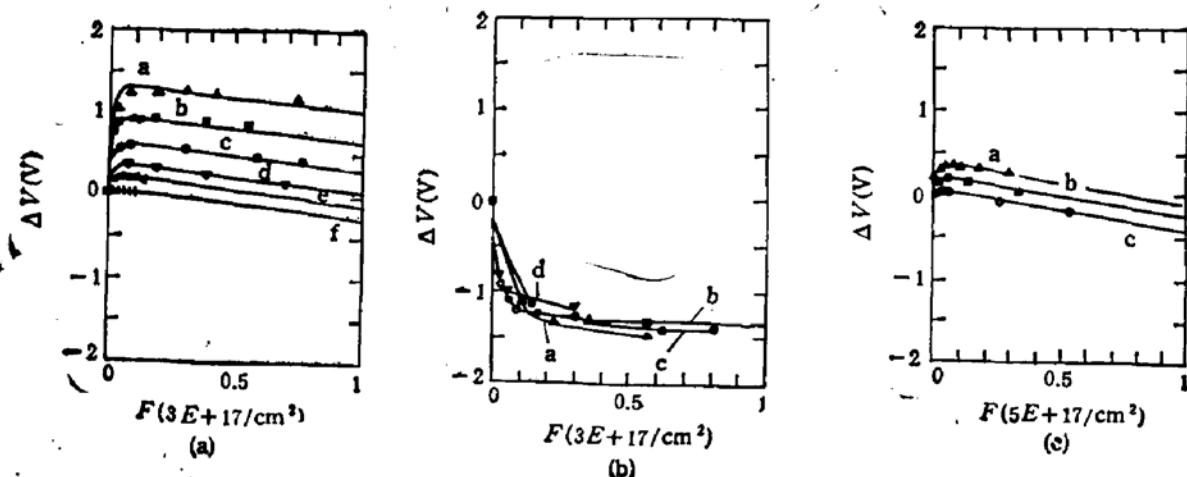


图7 电容两端电压随注入电子数的变化

- (a) OX, 外加电压为 a) 15V; b) 14V; c) 13V; d) 12V; e) 11V; f) 10V
- (b) ON, 外加电压为 a) 15V; b) 13V; c) 12V; d) 11V
- (c) ONOA, 外加电压为 a) 16V; b) 15V; c) 14V

下降的现象, 即当  $F$  较大时有

$$\Delta V = KF \quad (1)$$

对 OX 样品,  $K_{\text{OX}} = -1.1 \times 10^{-9} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ , 而对 ONOA 样品, 则  $K_{\text{ONOA}} = -9 \times 10^{-9} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$ .  $\Delta V$  随  $F$  的线性下降说明电子流过薄膜时以恒定的速率陷入薄膜在高场应力下新产生的电子陷阱中。设 MIS 电容每流过一个电子就有  $G$  个电子陷入膜内, 将陷入电子等效地集中在距  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面为  $D$  的平面上, 则

$$K = -\frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (T_f - D) \cdot G \quad (2)$$

$\epsilon_r$  是薄膜相对介电常数,  $T_f$  是薄膜厚度。对 N 型衬底样品, 电子陷入在注入极, 即  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  界面附近。取  $D = d$ , 则由(2)式可得:  $G_{\text{OX}} = 2.79 \times 10^{-6}$ ,  $G_{\text{ONOA}} = 2.16 \times 10^{-6}$ , 即对 OX 样品每流过  $3.6 \times 10^3$  个电子即有一个电子陷入膜内, 而对 ONOA 样品则每流过  $4.6 \times 10^3$  个电子有一个电子的陷入。这表明 ONOA 样品较 OX 样品在高场下更不易有电子的陷入。

对 ON 样品, 由图 5(b) 知施加高场应力后没有 turn-around 效应的发生, 电流随时间呈现一直下降的趋势, 而由图 7(b), 当  $F$  较大时  $\Delta V$  有饱和的趋势。因此可以认为 ON 样品中存在大量的电子陷阱, 高场应力下没有正电荷的产生(即使有也会很快被大量的陷入电子所掩盖), 高场应力下也没有或很少有新的电子陷阱的产生。

图 8 反映了 OX、ON 及 ONOA 三种样品的平带电压漂移随高场注入时间的变化,  $\Delta V_{FB}(t) = V_{FB}(t) - V_{FB}(0)$ ,  $t$  为高场应力施加时间, 即高场注入时间。对 OX 样品,  $\Delta V_{FB}(t) < 0$ , 随着  $t$  的增大,  $C-V$  曲线先向负电压而后向正电压方向平移; 对 ON 样品,  $\Delta V_{FB}(t) > 0$ , 且  $\Delta V_{FB}(t)$  较大, 说明膜中陷入大量电子; 对 ONOA 样品,  $|\Delta V_{FB}(t)|$  在很长一段时间内都很小, 仅为 0.1V 左右, 显示了 ONOA 样品优良的耐高场注入特性。

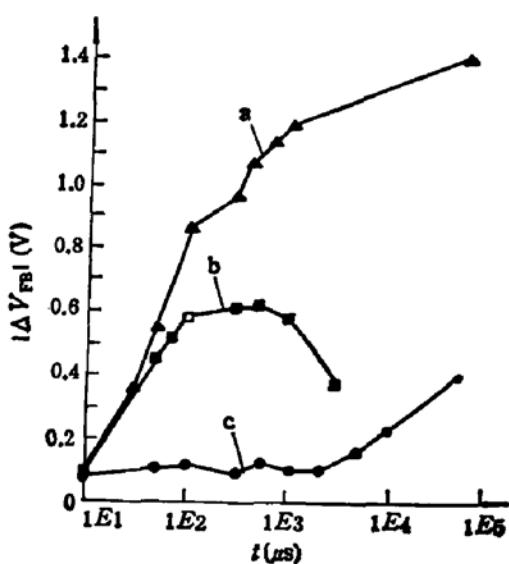


图 8 平带电压漂移随高场注入时间的变化

a) ON; b) OX; c) ONOA 外加电压为 16V

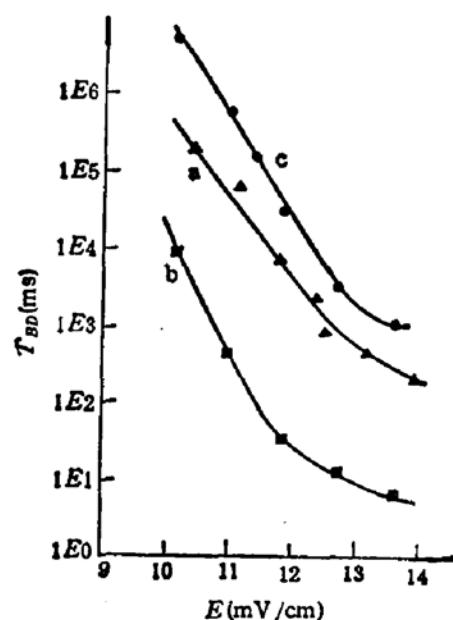


图 9 击穿时间随外加电场的变化

a) OX; b) ON; c) ONOA

表 2 各样品的击穿电荷量

测量 温度	样品 $Q_{BD}$ (库/厘米 <sup>2</sup> )	OX	ON	ONOA
		295K	0.7—1.2	0.05—0.1
77K		1—4	0.1—0.3	7—10

### 6. 击穿特性

实验观察到,介质薄膜的不可逆击穿是和外加电场施加时间有关的,电场强度越大,薄膜越早被击穿,此即所谓和时间有关的击穿,称 TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown)。我们测量击穿电荷量  $Q_{BD}$  以衡量薄膜的耐击穿特性,即计算从外加电场加上起至薄膜被击穿所穿过单位面积 MIS 电容的电荷量,记作  $Q_{BD}$ ,此段时间称击穿时间,记作  $T_{BD}$ ,此时电流突变,介质薄膜已不可逆地击穿。 $Q_{BD} = \int_0^{T_{BD}} J(t) dt$ 。图 9 是 OX、ON 及 ONOA 三种样品的  $T_{BD}$  随外加电场强度的变化,外加电场越大,  $T_{BD}$  越小。由图可看出 ONOA 样品的耐击穿性能最好,其  $T_{BD}$  是 OX 样品的若干倍,而一般要比 ON 样品的高两个量级。

各样品的击穿电荷量列于表 II。室温时 (295K) ONOA 样品的  $Q_{BD}$  比 OX 样品的略大,而比 ON 样品的大一个量级。这再次说明了 ONOA 样品具有比 OX 样品更好的耐击穿特性,而 ON 样品的耐击穿特性较差。

表 2 还示出了液氮环境中 (77 K) 各样品的击穿电荷量,它们比室温时各对应值更大,同时也表现出和室温时类似的现象,即 ONOA 样品的  $Q_{BD}$  最大,而 ON 样品的  $Q_{BD}$  最小。

### 三、讨 论

由前节的分析可知,热氮化 SiO<sub>2</sub> 薄膜的抗氧化过程实际上是膜中的氮不断地被扩散进入膜内的氧所置换,仅有极少量氧能到达界面处与衬底硅作用,因而在抗氧化初期薄膜厚度增长速率很慢。抗氧化一定时间后,薄膜厚度的变化遵循 SiO<sub>2</sub> 薄膜的生长规律,此时膜中氮量已基本被氧置换并逸出薄膜体外,在一定条件下,薄膜甚至可变为如图 2(c) 所示的富氧层。热氮化 SiO<sub>2</sub> 薄膜抗氧化特性的机理正在进一步研究之中。

分析厚约 100 Å 的超薄介质膜的抗辐射特性,ON 样品比 ONOA 样品有较多的电子陷阱,但其抗辐射性能却比 ONOA 样品的差,这一现象和 Chang 等<sup>[7]</sup> 认为膜中的电子陷入可补偿空穴的陷入从而提高薄膜抗辐射性能的观点不一致。另外, Pancholy 等<sup>[8]</sup> 曾提出,氮化膜抗辐射性能提高的原因是由于膜中原有的部分正电荷陷阱被氮填上而减少了辐照产生的空穴陷入。这难以解释我们的实验事实,因为 ONOA 样品和 ON 样品相比,膜中氮量是减少而不是增多了,但它却有比 ON 样品优越的抗辐射性能。PNA 对薄膜抗辐射性能的影响尚须继续深入地研究。

测量介质膜的耐击穿特性，我们得到和 Harari<sup>[9]</sup>在 1978 年对 SiO<sub>2</sub> 薄膜击穿的研究一致的结论，即击穿是由于电子的陷入使膜中局部电场超过一定限度所致。但我们的结果和 Holland 等<sup>[10]</sup>于 1985 年提出的 SiO<sub>2</sub> 薄膜的击穿是由于膜中正电荷的积累所致的结论不同。我们在实验中发现，对有 turn-around 效应发生的样品，总有  $T_{BD}$  大于  $t_{in}$ ，即当膜中正电荷的积累达最大值时并没有击穿现象的发生；对 ON 样品，膜中虽无正电荷的明显积累，但由于其大量的电子陷入，因而也就最易击穿；ONOA 样品比 OX 样品有更好的耐击穿特性则主要是由于 ONOA 样品在高场下新产生的电子陷阱较少之故。

#### 四、结 论

本文主要讨论了超薄热氮化 SiO<sub>2</sub> 膜 ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) 的生长工艺及其电学特性，摸索出一种氮化后退火新工艺，得到了性能优良的热氮化 SiO<sub>2</sub> 薄膜。

未经适当 PNA 的氮化膜(如 ON 样品)有很好的抗氧化特性，但其在高电场应力下的某些电学性能较差，尤其是严重的电子陷入现象及较差的电击穿特性，其固定电荷及界面态密度也较大，因而不适宜于在高电场场合应用。超薄膜的抗辐射性能也没有明显的改善。

经适当 PNA 所得的 ONOA 样品，它和 OX 样品相比有许多明显的优点，如：和 ON 样品相当的抗氧化特性，高电场应力下产生的正电荷及电子陷阱较少，更好的耐击穿特性，优良的抗辐射性能。其固定电荷和界面态密度和 OX 样品相当。因此，热氮化及 PNA 技术可望在超薄介质膜领域尤其在高场应用场合以及在抗辐射电路诸方面得到广泛的应用。

本文工作曾得到郑心畲、曹立礼、雍景荫及蒋文洁、徐敏毅等老师、同学的帮助，在此表示衷心的感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] T. Chang *et al.*, *IEDM Tech. Dig.*, 810(1982).
- [2] S. K. Lai *et al.*, *ibid.*, 190(1983).
- [3] M. Severi *et al.*, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **EDL-6**, 3(1985).
- [4] F. Hsu *et al.*, *IEDM Tech. Dig.*, 96(1984).
- [5] 郑心畲等, *半导体学报*, **5**, 457(1984).
- [6] S. T. Chang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 136(1986).
- [7] S. T. Chang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 316(1984).
- [8] R. K. Pancholy *et al.*, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-30**, 4141(1983).
- [9] E. Harari, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2478(1978).
- [10] S. Holland *et al.*, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **EDL-5**, 302(1985).

## Post-Nitridation Annealing—An Effective Method to Improve the Characteristics of Ultrathin Thermal Nitrided Oxide Film

Wu Lifeng, Xiong Daqing, Gu Zuyi, Jin Dongming,  
Liu Litian and He Xiaoyin

(Institute of Microelectronics, Tsinghua University)

### Abstract

The characteristics of ultrathin ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) thermal nitrided  $\text{SiO}_2$  film was investigated. A new post-nitridation annealing technique was presented. The so obtained thin film has several advantages as compared to the thin  $\text{SiO}_2$  film, such as, excellent oxidation-resistant characteristics; Less positive charge and electron trap generation under high electric field stress; superior electrical breakdown characteristics; better irradiationhard performance, etc.. Besides, its fixed charge and interface density are comparable to those of thin  $\text{SiO}_2$  film. So, it is a kind of ultra thin dielectric film of high performance.

**KEY WORDS:** Oxidation-resistant, Breakdown, Electron trap, Irradiation, Nitridation, Post-nitridation annealing, Positive charge, Stress