

# 利用电导技术研究快速热氮化二氧化硅与硅界面的性质

刘志宏 马志坚 黎沛涛 郑耀宗

(香港大学电机电子工程系, 香港)

刘百勇

(华南理工大学物理系, 广州市, 510641)

1990 年 2 月 26 日收到

本文介绍了尼科里安-科兹伯格(Nicollian-Goetzberger)电导技术及其基本原理, 建立了采用双相锁相放大器的测试系统, 利用它测量了常规热氮化和快速热氮化  $\text{SiO}_2$  薄膜与 Si 衬底的界面性质, 包括界面态密度, 空穴俘获截面, 表面势起伏, 以及界面态时间常数等, 并对它们进行了分析和讨论。研究结果表明: 氮化会增加界面态的密度和平均时间常数, 会增强表面势起伏, 但只是轻微地改变空穴俘获截面。特别地, 氮化还导致界面态密度在禁带中央以下  $0.2-0.25\text{eV}$  处出现峰值以及削弱了空穴俘获截面对能带能量的依赖关系。利用一个阵列模型, 可以较好地模拟表面势起伏的标准偏差并可由此推断表面势起伏是由长波形式的界面态电荷非均匀性所引起。这个结果和氮化会导致高密度氧化层电荷的事实相一致。而以上所有界面态的性质, 都与氮化的时间和温度有关。

主题词 电导技术, 热氮化二氧化硅, 电导技术, 界面

## 一、引言

近年来, 热氮化  $\text{SiO}_2$  薄膜已普遍引起人们重视。与常规热氧化  $\text{SiO}_2$  薄膜相比, 它具有许多突出的优点, 如高击穿电压, 抗辐射, 较强的阻挡杂质扩散能力和抗钠离子沾污能力等<sup>[1-3]</sup>, 因而被认为是一种比较理想的适用于大规模与超大规模集成电路的薄栅材料。对于热氮化过程及其动力学机理, 目前已研究得比较透彻, 而对于热氮化薄膜中  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面性质的研究, 结果还不够完善。虽然已有一些关于热氮化薄膜与 Si 衬底界面性质的研究报告, 如界面态密度, 界面承受热电子轰击能力等, 但是, 几乎所有这些结果都是基于准静态和高频  $C-V$  测量技术<sup>[4, 5-7]</sup>。只有极少数研究者<sup>[8, 9]</sup>采用了尼科里安-科兹伯格的电导技术<sup>[10, 11]</sup>。由于电导技术可获知界面的多种讯息, 如界面态的俘获截面, 俘获时间常数和表面势起伏等参数, 因而可以利用它更准确详细地探讨热氮化  $\text{SiO}_2$  薄膜, 尤其是快速热氮化  $\text{SiO}_2$  薄膜与 Si 衬底的界面性质。

本文首先介绍电导技术及其测量的理论依据, 并且介绍一种先进的测试技术, 然后采用这种电导技术研究了常规热氮化和快速热氮化  $\text{SiO}_2$  薄膜与 Si 衬底的界面性质, 包括界面态密度和空穴俘获截面, 表面势起伏, 以及界面态时间常数。

## 二、电导技术的原理

MOS 电导技术，最早由尼科里安-科兹伯格提出<sup>[10]</sup>，但早期它主要应用于对 N 型衬底 MOS 结构的研究<sup>[11]</sup>。由于 P 型硅衬底 MOS 结构存在着较大的表面势起伏，它会掩盖能量的分辨率，故不宜采用 MOS 电导技术测量其界面的性质<sup>[12]</sup>。然而，通常认为，表面势起伏是由界面态的非均匀性引起，并且与氧化层电容成反比<sup>[10]</sup>。因此，K. K. Hung 等<sup>[13]</sup>通过减少  $\text{SiO}_2$  薄膜厚度（88—434 Å），成功地利用电导技术测量了 P 型硅衬底 MOS 结构的界面性质，并得出了与其它技术如 DLTS 技术相一致的结果。由于 P 型硅衬底 MOS 器件在电路应用中的普遍性，本工作将集中讨论 P 型硅衬底薄热氮化  $\text{SiO}_2$  膜（~150 Å）MOS 结构的界面性质。

考虑掺杂浓度为  $N_A$  的 P 型硅衬底 MOS 结构，其栅极上加有一直流偏压  $V_G$ ，如在此栅极再叠加一角频率为  $\omega$  的微小交流电压，则由于  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  界面态的存在，将使得硅衬底载流子被界面态俘获和释放。此过程可由电导  $G'_p$  和电容  $C'_p$  来描述。如果在几个  $kT$  的能量范围内，界面态密度  $D_{it}$  和空穴俘获截面近似不变，则有<sup>[14]</sup>：

$$G'_p / \omega = (qD_{it}/2\omega\tau_p) \ln(1 + \omega^2 \cdot \tau_p^2), \quad (1)$$

$$C'_p = (qD_{it}/\omega\tau_p) \arctan(\omega\tau_p), \quad (2)$$

其中界面态时间常数

$$\tau_p = [\nu_{th}\sigma_p N_A \exp(-u_s)]^{-1}. \quad (3)$$

这里， $q$  为电子电荷， $\nu_{th}$  为载流子热速率，

$$u_s = \frac{q \cdot \phi_s}{k \cdot T}$$

为栅压  $V_G$  下的归一化表面势（ $k$  为波尔兹曼常数， $T$  为测试温度）。

由 (3) 式可见，空穴俘获截面  $\sigma_p$  直接反映了界面态时间常数  $\tau_p$ 。对于某些应用器件，如太阳能电池或 DRAM 电路，其表面复合速率起主导作用，此时参数  $\tau_p$  就显得比较重要。

利用一个完整的阵列模型(patchwork model)<sup>[10,15]</sup>，并考虑到界面态电荷的非均匀性，可以将整个 MOS 结构近似为如图 1 (a) 所示的初级电容器并联网络。图中每个初级电容器具有相同的特征面积  $a$ ，均匀的界面电荷密度  $Q_{ox}$  和均匀的表面势  $u_s$ 。其中  $C_{it}$  为半导体空间电荷区电容， $C_{ox}$  为氧化层电容。

为便于数值计算，可进一步假定：图 1 (a) 可简化为图 1 (b)，而且归一化表面势  $u_s$  为高斯分布，并具有平均值

$$\bar{u}_s = \frac{q\phi_s}{kT}$$

和标准偏差  $\sigma_s$ 。这样，整个 MOS 结构的等效并联电容值便为：

$$G_p / \omega = qD_{it} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp[-(u_s - \bar{u}_s)^2/(2\sigma_s^2)]}{2\omega\tau_p(2\pi\sigma_s^2)^{1/2}} \ln(1 + \omega^2\tau_p^2) du_s. \quad (4)$$

由式(4)可见，表面势起伏标准偏差  $\sigma_s$  越大，电导值随频率的分布将越宽，也就是

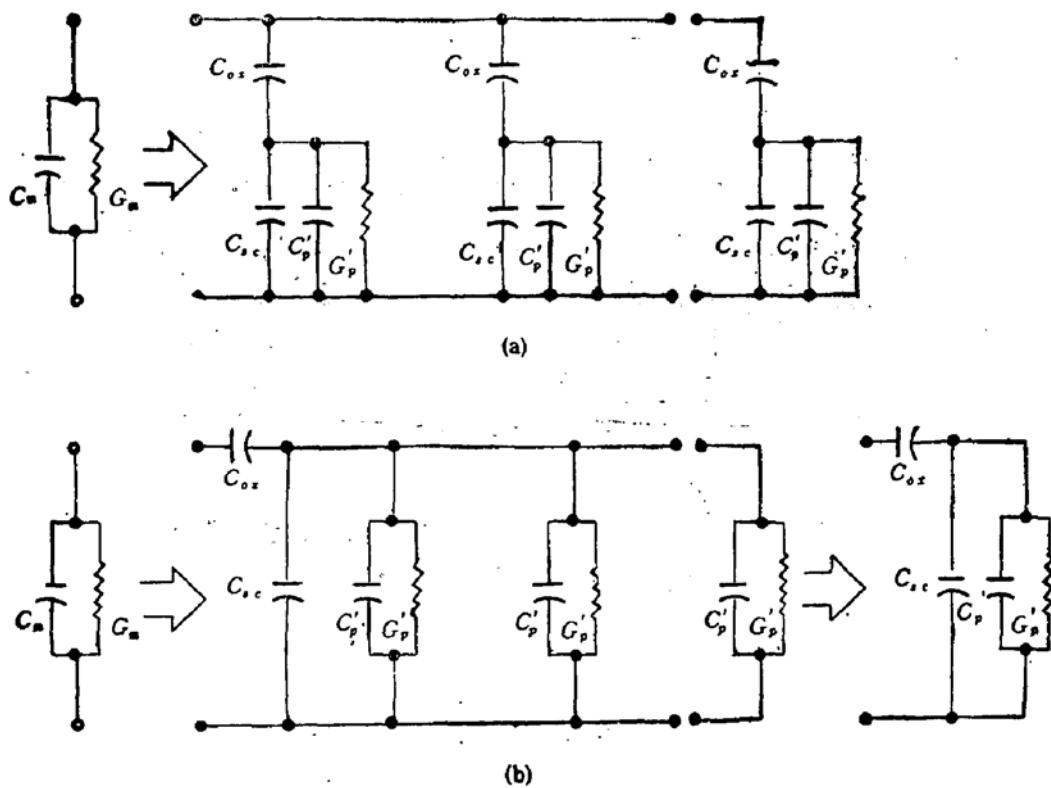


图1 MOS 电容器等效电路 (a) 考虑界面态电荷非均匀性的完整阵列模型  
(b) 应用干电导技术的简化阵列模型

界面态的响应能谱越宽。如果考虑表面势起伏对器件载流子所具有的散射作用，如对 IGFET 的沟道迁移率的影响，此时  $\sigma_s$  就变得非常有意义。

式(4)便是应用标准 MOS 电导技术的基本方程式。

对方程(4)作下列变换：

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{qD_{it}}{2\xi(2\pi\sigma_s)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-\eta^2}{2\sigma_s^2}\right) \exp(-\eta) \ln(1 + \xi^2 \exp(2\eta)) d\eta, \quad (5)$$

这里

$$\xi = \omega\tau_p = \omega(v_{th}\sigma_p N_A)^{-1} \exp(\bar{u}_t), \quad (6)$$

$$\eta = u_t - \bar{u}_t. \quad (7)$$

对方程(5)左边求导并令其为零，可求出一定栅压  $V_G$  下的峰值电导所对应的角频率  $\omega_{p0}$  这时  $G_p/\omega$  的峰值可写成：

$$\left(\frac{G_p}{\omega}\right)_p = qD_{it}f_D(\sigma_s), \quad (8)$$

这里

$$f_D(\sigma_s) = \frac{(2\pi\sigma_s^2)^{1/2}}{2\xi_p} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-\eta^2}{2\sigma_s^2}\right) \exp(-\eta) \ln(1 + \xi_p^2 \exp(2\eta)) d\eta, \quad (9)$$

$$\xi_p = \omega_p\tau_p. \quad (10)$$

将  $\omega = n\omega_p$  代入方程(5)，两边除以方程(8)以消去  $D_{it}$ ，可得：

$$\frac{G_p/\omega}{(G_p/\omega)_p} = \frac{(2\pi\sigma_i^2)^{-1/2}}{2n\xi_p f_D(\sigma)} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\eta^2}{2\sigma_i^2}\right) \exp(-\eta) \ln(1 + n^2\xi_p^2 \exp(2\eta)) d\eta. \quad (11)$$

用数值方法求解方程(11), 得到一组以  $\sigma_i$  为参变量的归一化电导  $(G_p/\omega)/(G_p/\omega)_p$  与归一化角频率  $(\omega/\omega_p)$  的关系曲线, 如图 2 所示。将实验曲线  $(G_p/\omega) \sim \omega$  归一化后与图 2 相比较, 找出最佳拟合, 便可求得实际样品的  $\sigma_i$ ,  $(G_p/\omega)_p$  及  $\omega_p$  值。

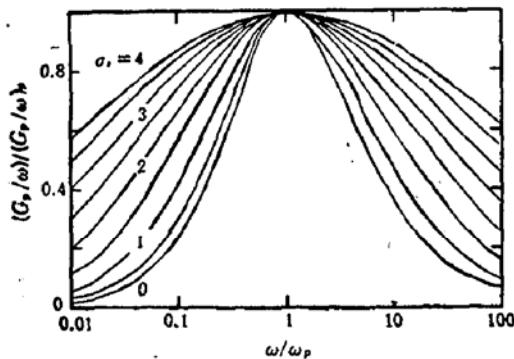


图 2 不同表面势起伏标准偏差  $\sigma_i$  下的归一化  $(G_p/\omega) \sim \omega$  曲线

利用这些参数, 由式(8), (9)可求得  $D_{it_0}$   
由式(6)可求得  $\sigma_p$  值:

$$\sigma_p = \omega_p \exp(\bar{u}_i) (\xi_p v_{th} N_A)^{-1}, \quad (12)$$

其中  $\bar{u}_i$  的值可通过下式计算而得:

$$\begin{aligned} \bar{u}_i &= \frac{q \cdot \phi_i}{kT} = \frac{\phi_i(V_G) q}{kT} \\ &= \frac{q}{kT} \int_{-\infty}^{V_G} \left(1 - \frac{C_{qs}}{C_{ox}}\right) dV'_G + \Delta, \end{aligned} \quad (13)$$

这里,  $\Delta$  为  $C_{it}^{-2} \sim \phi_i$  曲线外推到当  $C_{sc} = 0$  时与  $\phi_i$  轴的截距,  $C_{qs}$  是准静态电容。

从而, 界面态在能带中的位置, 可由  $\bar{u}_i$  与  $V_G$  的关系推知, 而  $\tau_p$  值则可由式(3)求得。

在以往应用电导技术时, 通常使用电桥方法逐点测量样品在不同频率下的  $(G_p/\omega) \sim \omega$  曲线。这种方法既耗时, 又不方便, 而且测试系统的建立和标定都比较麻烦。这里介绍一种新的采用双相锁相放大器(EG & G BROOKDEAL, 9503-c)的测试技术, 既方便又准确。测量系统的方框图如图 3 所示。

利用这个测试系统, 可以一次同时测得样品在不同频率下端口电容  $C_m$  与栅压  $V_G$ , 等效并联电导  $G_m$  与栅压  $V_G$  的两组曲线, 如图 4。而样品界面态导纳的实数部分为<sup>[13]</sup>:

$$G_p/\omega = (\omega C_{ox}^2 G_m) / (G_m^2 + \omega^2(C_{ox} - C_m)^2), \quad (14)$$

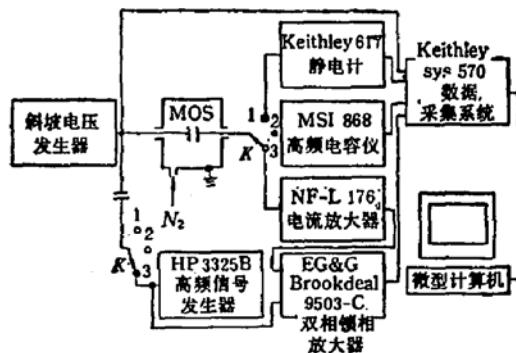


图 3 样品数据测试和采集系统, 其中开关 1,2,3 分别对应于准静态 C-V, 高频 C-V 和电导技术

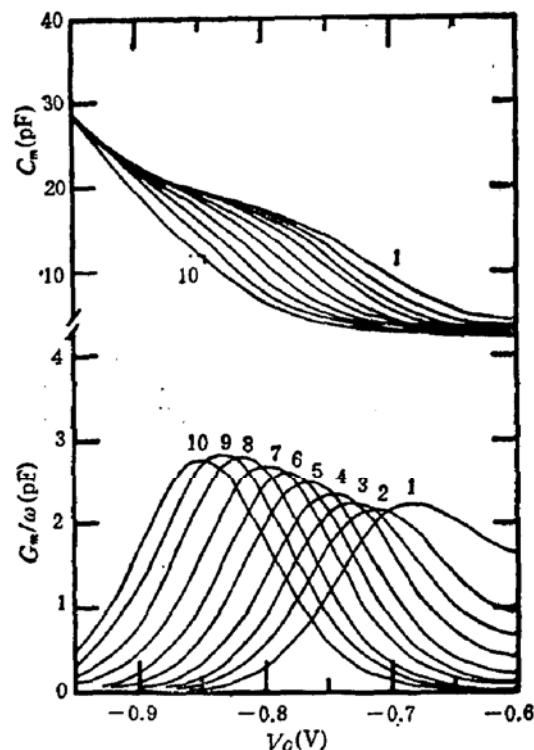


图 4 样品在不同频率下的端口电容  $C_m$  与栅压  $V_G$ , 等效并联电导  $G_m$  与栅压  $V_G$  的测试曲线。测试频率(Hz)按编号从 1 到 10 分别为: 40, 100, 200, 400, 1k, 2k, 4k, 10k, 20k, 40k

通过变换,就得到不同栅压  $V_G$  下的  $(G_p/\omega) \sim \omega$  曲线,由此最终可得到  $(G_p/\omega)/(G_p/\omega)_p \sim (\omega/\omega_p)$  的实验曲线。将它与图 2 的理论曲线相比较,就可以得到  $\sigma_p$  值。从而可计算样品的其它各参数。

值得一提的是,也可以采用单相锁相放大器代替图 3 中的双相锁相放大器,此时必须分别测定样品的  $C_m$  和  $G_m$  值。如果采用 HP4284A 精密 LCR 仪 (20Hz—1MHz),操作将更简单,结果也更理想。

### 三、样品制作和测试

测试用的 MIS 电容器是采用常规四掩模多晶硅栅自对准 MOS 工艺制作在电阻率为  $8-10 \Omega \cdot \text{cm}$  P 型(100)单晶硅衬底上。在常压干氧气氛下,生长厚度为  $150 \text{ \AA}$  的栅氧化层,然后在电子级超纯  $\text{NH}_3$  下(常压)进行快速热氮化或常规热氮化,氮化条件如表 1 所示:

表 1 样品的氮化温度和时间

样 品 号	温 度(°C)	时 间(s)
AGO	—	—
RN1	1200	60
RN2	1200	120
NN0	1000	3600

其中 AGO 为对照氧化物。

氧化后样品不作专门的高温退火处理,在淀积多晶硅栅和 Al 电极后,在形成气中 ( $\text{N}_2 + \text{H}_2$ ,  $420^\circ\text{C}$ , 20min) 进行合金化处理。

所有测试过程均在室温充满干燥氮气光电屏蔽环境下进行。

### 四、结果与讨论

测试数据经过数学处理,得到如图 5 至图 8 所示的结果。下面分别进行讨论。

图 5 是界面态密度  $D_{it}$  与能带能量的关系,为方便比较,同图还给出了准静态  $C-V$  测试结果。由图可见,电导技术测量结果和准静态  $C-V$  测量结果比较一致。还可以看到,氮化会增大界面态密度,其中常规热氮化使界面态密度的增加较之快速热氮化更大,并且,氮化使得界面态密度在禁带中央以下  $0.2-0.3\text{eV}$  处出现一个明显的峰结构。这些都与先前对 Al 栅热氮化膜的测试结果相一致<sup>[9]</sup>。

图 6 表示界面态对空穴的俘获截面  $\sigma_p$  与能带能量的关系。与对照氧化物相比较,氮化后  $\sigma_p$  改变不大,这个现象与我们最近发表的结果<sup>[8,9]</sup>,即氮化后  $\sigma_p$  会显著地增加有所不同。由于这里对照氧化物的  $\sigma_p$  较先前的高得多,而且采用不同的氮化条件<sup>[9]</sup>,因此,两者难以相互比较。从图中还可以看到,氮化工艺对  $\sigma_p$  的影响程度与氮化条件有关。经过氮化,  $\sigma_p$  对能量的依赖关系减弱了。这些结果都和文献[9]的结果一致。

一般认为, 氮化会导致固定氧化层正电荷的积累, 从而会增加界面态电荷的非均匀性以及增大表面势起伏<sup>[10]</sup>。图 7 表示了表面势起伏的标准偏差  $\sigma_s$  与能带弯曲程度的关系, 以及基于 Brews 的界面态电荷分布阵列模型<sup>[16]</sup>而对样品 RN2 的  $\sigma_s$  进行模拟的曲线。样品相应的固定氧化层电荷密度  $N_{ox}$  在表 2 给出。如图可见, 氧化层电荷密度越高, 表面势起伏越大。但是, 也可以看到,  $\sigma_s$  的增加既不正比于氧化层电荷的增加, 也不正比于氮化时间, 说明  $\sigma_s$  与氮化时间的关系不大。因此, 可以推断, 氮化后界面光滑度的降低是在氮化的初始阶段发生的。有报道<sup>[17]</sup>认为,  $\sigma_p$  与能带能量的依赖关系同  $\sigma_s$  的分散性有关, 从图 6 中  $\sigma_p$  的结果, 可以预见, 经过氮化,  $\sigma_p$  与能带弯曲的依赖关系会减弱。实际测得  $\sigma_p$  的结果证实了这一点。

对于 Al 栅 MOS 样品, 其栅氧化层采用常规热氮化, 并且没有经过氧化退火(POA) 和合金化处理(PMA), 我们已经证实了氮化会使界面的光滑度降低<sup>[8]</sup>。通常认为, 界面的光滑度与界面的氮含量有

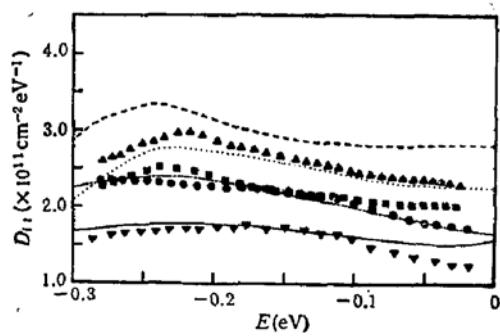


图 5 采用电导技术(点)和准静态技术(线)测量的界面态密度  $D_{it}$  与相对于禁带中央的能带能量  $E$  的关系曲线  
 —▼AGO ..... ■RN1  
 -·-·RN2 -----▲NNO

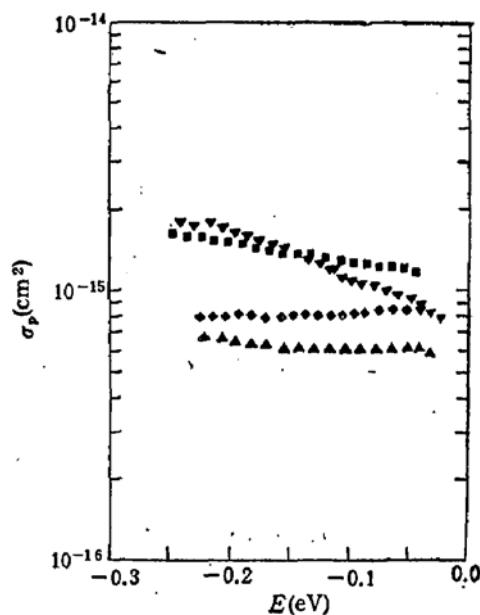


图 6 空穴俘获截面  $\sigma_p$  与相对于禁带中央的能带能量  $E$  的关系曲线  
 ▼AGO ■RN1  
 ▲RN2 ◆NN0

表 2 样品的固定氧化层电荷密度  $N_{ox}$  和界面态平均时间常数  $\tau_p$

参数	AGO	RN1	RN2	NNO
$N_{ox} (\times 10^{11} \text{ cm}^{-2})$	2.2	2.5	3.0	5.1
$\tau_p (\times 10^{-4} \text{ s})$	1.0	1.5	90.0	6.0

关。因此, 对于快速热氮化的样品, 由于界面的氮含量变低了, 可以预见, 其界面光滑度将有所改善。

利用 Brews 关于界面态电荷分布的阵列模型<sup>[16]</sup>,  $\sigma_s$  可写成:

$$\sigma_s = (q^2 N_{ox} / \alpha) (q / (KT)) (C_{ox} + C_{sc} + C_{it})^{-1}, \quad (15)$$

其中  $C_{ox}$ ,  $C_{sc}$  和  $C_{it}$  分别是氧化层电容, 半导体电容和界面态电容,  $\alpha$  是特征面积。

若取  $\alpha \approx 9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ ,  $N_{ox} = 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (见表 2 样品 RN2), 基于式(15), 可

得到图 7 所示的曲线。可见, 它能很好地模拟实际的  $\sigma_s$  值。由于  $\alpha$  的线度与耗尽层宽度 ( $16-36 \mu\text{m}$ ) 可以比拟, 因此, 表面势起伏是由长波形式的界面态电荷非均匀性所引起<sup>[11,13]</sup>。但是, 热氮化二氧化硅具有高密度的氧化层电荷的机理还不清楚, 其中一个可能的起因是, 界面处富氮层存在着界面应力所致<sup>[9,16]</sup>。至于界面特性劣化对器件特性的影响, 仍有待进一步

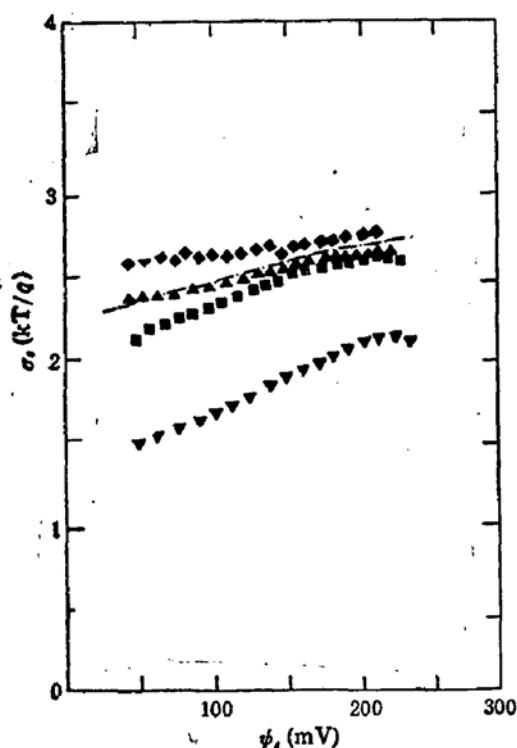


图 7 氮化对表面势起伏的标准偏差  $\sigma_s$  与能带弯曲  $\Psi$  关系的影响  
点划线是采用阵列模型当  $N_{ox} = 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  时对样品 RN2 的模拟结果  
 ▼ AGO ■ RN1  
 ▲ RN2 ◆ NN0  
 -·RN2

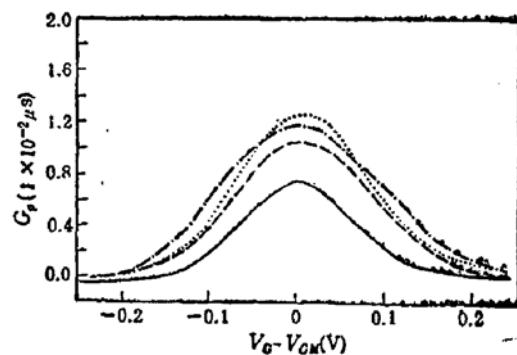


图 8 频率为 5kHz 时样品电导值  $G_p$  与栅压  $V_g$  (相对于电导峰值处的栅压) 的关系  
 — AGO ..... RN1  
 -·RN2 -·-- NNO

研究。

图 8 给出了电导峰值与栅电压的关系。样品对应的界面态平均时间常数  $\bar{\tau}_p$  在表 2 给出。为便于比较, 定义电导峰值处的栅电压为  $V_{GM}$ 。从图中可看到, 氮化会显著地改变电导值的分布。而且, 与常规热氮化相比, 快速热氮化后电导峰变窄和  $\bar{\tau}_p$  值变小。另外, 与  $\sigma_s$  相比,  $\bar{\tau}_p$  更依赖于氮化条件。

## 五、结 论

概括而论, 快速热氮化较常规热氮化更能得到良好的界面特性, 其界面态密度和空穴俘获截面都与对照氧化物的差不多。但是, 它仍会引致较大的表面势起伏。同时还发现, 快速热氮化后界面态密度会在禁带中央以下  $0.2-0.25 \text{ eV}$  处出现一个峰值以及空穴俘获截面对能带能量的依赖关系削弱了。这个结果与常规热氮化的结果一致。

本工作得到了香港 The Couper Foundation 和 The Strategic Research Grant of University of Hong Kong 的资助。

### 参 考 文 献

- [1] T. Ito, T. Nakamura and H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 184(1982).
- [2] T. Ito, T. Nakamura and H. Ishikawa, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-29**, 498(1982).
- [3] C. T. Chen, F. C. Tseng, C. Y. Chang and M. K. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 875(1984).
- [4] F. L. Terry, R. J. Aucoin, M. L. Naiman, and S. D. Senturia, *IEEE Electron Device Lett.*, **EDL-4**, 191(1983).
- [5] P. Pan, *J. Appl. Phys.*, **61**, 284(1987).
- [6] T. Hori, H. Iwasaki and K. Tsuji, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-36**, 340(1989).
- [7] T. Hori, H. Iwasaki, Y. Naito and H. Esaki, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-34**, 2238(1987).
- [8] Z. H. Liu, Y. C. Cheng, and H. Wong, in Ext. Abs. of the 20th (1988 international) conference on Solid State Devices and Materials, 213(Tokyo, 1988).
- [9] Z. H. Liu and Y. C. Cheng, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-36**, 1629(1989).
- [10] E. H. Nicollian and A. Goetzberger, *Bell Syst. Tech. J.*, **46**, 1055(1967).
- [11] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) physics and technology* (Wiley, New York, 1982).
- [12] M. Schulz, in *Insulating Films on Semiconductors 1979*, edited by G. G. Roberts and M. J. Morant (Inst. Phys. Conf. Ser. No.50), 87—96.
- [13] K. K. Hung, A thesis for Ph. D. degree, University of Hong Kong, 1987.
- [14] K. Lebovec, *Appl. Phys. Lett.*, **8**, 48(1966).
- [15] J. R. Brews, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2306(1972).
- [16] R. P. Vasquez and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 998(1985).
- [17] K. K. Hung and Y. C. Cheng, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4204(1987).

## Investigation of Rapid Thermally Nitrided-SiO<sub>2</sub>/Si Interface with Conductance Technique

Liu Zhihong, Ma Zhijian, Li Peitao and Zheng Yaozong

(Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Hong Kong, Hong Kong)

Liu Baiyong

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

### Abstract

The device-quality SiO<sub>2</sub> films with a thickness of 15 nm have been nitrided in NH<sub>3</sub> by rapid thermal processing technique. The properties of the interface between these films and Si substrate were investigated by conductance technique using a measurement system equipped with precision lock-in amplifier. The results show that the nitridation increases the density and time constant of interface states, enhances the fluctuation of surface potential, but changes the hole capture cross-section only slightly. Especially, nitridation introduces a peak of interface states at 0.25 eV below midgap and the energy dependency of hole capture cross-section is suppressed. Using a patchwork model, the surface potential fluctuation can be well simulated and a surface charge nonuniformity with a long-wavelength distribution may exist. These are consistent with the fact that nitridation induces a high oxide charge density. The experimental data show that all these properties depend on nitridation time and temperature.

**Key words** Thin insulator, Thermally nitrided SiO<sub>2</sub>, Conductance technique, Interface