

快速热氮化超薄 SiO_2 膜的 氮分布和氮化机理的研究 *

冯文修 陈蒲生

(华南理工大学应用物理系 广州 510641)

黄世平

(香港中文大学电子工程学系)

摘要 用卤素钨灯作辐射热源, 对超薄 SiO_2 进行快速热氮化(RTN)制备了 SiO_xN_y 膜。研究了不同 RTN 条件下制备的 SiO_xN_y 样品的 AES 测量的氮纵向分布。研究结果表明, 在较低的温度下($<900^\circ\text{C}$)氮化速率是缓慢的, 而在界面处因应变键容易被打破, 速率稍快可形成氮峰。当温度高于 900°C 时, 氮化速率加剧, 分别形成表面和界面两个氮峰。基于研究分析的结果, 意图提出一种描述快速热氮化超薄 SiO_2 的微观机理。

PACC: 8230

1 引言

RAM、EEPROM 和 VLSI 技术发展到亚微米范围, 要求有纳米量级的良好绝缘栅材料。因热氮化后的比热生长的 SiO_2 有更多优点, 代替 MIS 栅 SiO_2 的炉式高温热氮化 SiO_2 及其氮化动力学早期已有研究^[1~5]。在已报道的模型中有的提出, 通过 N/O 替代成功地使氮结合到氧化物中^[3]。也有提出 NH_3 的扩散^[5]、氮和氧的竞争^[6]以及内表面应力的存在^[4]等机理来解释表面和界面氮峰。Vasquez^[7]等人已提出反应副产物(与氧有关的基元)可以与硅反应形成界面氧富裕层。迄今为止, 尚未满意地解释表面和界面氮峰的成因, 同时也尚未解决氮化机理的理论问题。

灯热 RTN 制备的 SiO_xN_y 膜, 应用在纳米量级是特别有前途的^[8~10]。早期及近期对这种膜的特性已有过研究^[8~13]。最近我们亦报道了如何用快速热工艺(RTP)氮化超薄 SiO_2 及其氮化动力学对氮化质量影响的有关问题^[14]。现在灯热 RTN 技术还不能人为地定量控制膜中的比例及分布。研究其氮化机理对解决此技术难题有极为重要的意义。

* 国家及广东省自然科学基金资助研究项目

冯文修 男, 1945 年生, 副教授, 主要研究方向, 半导体器件物理

陈蒲生 男, 1939 年生, 副教授, 主要研究方向, 半导体表面与新型薄膜, 敏感器件

1996 年 3 月 18 日收到初稿, 1996 年 6 月 24 日收到修改稿

本文采用不同条件 RTN 不同厚度的超薄 SiO_2 膜制备了 SiO_xN_y 样品。分析比较了用 AES 结合 Ar^+ 离子溅射技术测量到的膜中氮元素纵向分布。提出氮化反应基元在膜中扩散及表面和界面扩散势垒对氮峰形成的重要作用,进而描述了一种灯热 RTN 超薄 SiO_2 的微观机理。

2 实验

$\text{N-Si}(100)$ 单晶片 ($\rho: 1 \sim 2 \Omega \cdot \text{cm}$) 经化学清洗腐蚀后,先用高纯干 O_2 热氧化(温度为 900℃ 和 950℃ 时间为 30min 和 45min) 分别生长 10nm 和 23nm 厚 SiO_2 膜。接着用以卤素钨灯辐射作热源的 RTP-300 型系统进行 RTN。装好样品后先通入高纯氩气净化石英反应室,后通入超纯 NH_3 气,保持约一个大气压。设置第一段恒温温度固定在约 500℃ 时间为 8s,然后用约 200℃/s 的升温速率迅速升至设置第二段氮化的恒温温度。视不同样品,温度从 850~1150℃,时间从 5~60s。最后样品在 N_2 气保护下退火。

用椭圆偏振光测厚仪测量原始 SiO_2 和 SiO_xN_y 膜的厚度。各样品均用 AES-430S 型俄歇电子能谱分析设备测量 N、O 和 Si 元素的纵向分布,并由微机对分布曲线自动进行过光滑处理。更清晰地展示其纵向分布变化的规律性。

3 实验结果与讨论

图 1 和图 2 分别示出了 23nm 和 10nm SiO_2 膜经不同条件 RTN 后用 AES 测量得到的氮纵向分布。(图 1 中已将表面极微量的沾污折合到氮成分中)由图可见当氮化温度低于

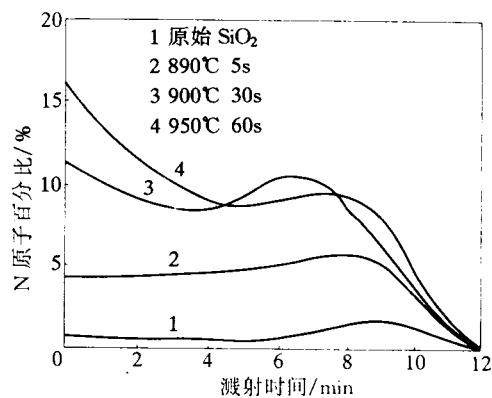


图 1 23nm SiO_2 薄膜经不同温度和时间 RTN 后 N 元素纵向分布

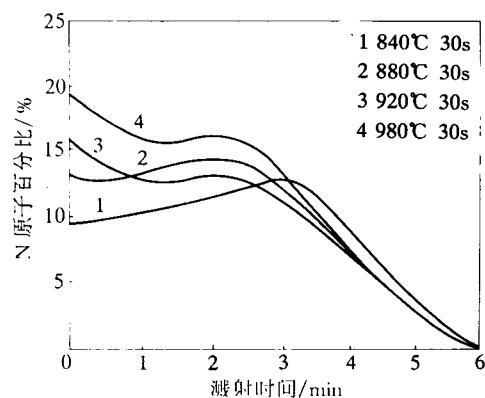


图 2 10nm SiO_2 薄膜经不同温度而相同时间 RTN 后 N 纵向分布

900℃时,均只在界面附近出现不明显的氮浓度峰,被结合的氮浓度还比较少。当氮化温度超过 900℃时,均出现明显的界面和表面氮峰,且随着温度增加氮峰都增高,总体的氮分布也上移。这些结果意味着,在低于 900℃时, NH_3 已通过还未形成 SiO_xN_y 结构的体 SiO_2 扩散到达界面,界面处的 N/O 替代反应速率较高于体内。

图 3 和图 4 分别示出了 10nm SiO_2 在 1150℃ 经不同时间 RTN 后用 AES 测量得到的

氮纵向分布及其相对于表面浓度归一化氮浓度分布。表 1 列出了归一化氮浓度比的数值。图中的每一条曲线都有明显的表面和界面氮峰。从图和表中都可以看到，随着氮化时间增加，界面氮峰移离内表面，若氮化时间超过 60s，约离移 3nm 左右（约 3nm/min 的腐蚀速度）。但归一化氮分布最小值位置都没有明显移动。由图 4 还可见，氮化时间大于 15s 的归一化氮浓度分布曲线是较为接近一致的。归一化氮分布可用如下方程来模拟：

表 1 10nm SiO₂ 薄膜经 1150℃ 而时间不同 RTN 后归一化 N 浓度比值

样品 编号	归一化 比值	纵向深入距离/nm												
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
1	1	0.77	0.59	0.5	0.45	0.45	0.55	0.68	0.73	0.77	0.78	0.68	0.5	0.23
2	1	0.84	0.73	0.65	0.59	0.57	0.59	0.65	0.68	0.70	0.68	0.59	0.47	0.22
3	1	0.84	0.75	0.68	0.63	0.62	0.63	0.66	0.69	0.67	0.61	0.48	0.33	0.16
4	1	0.85	0.76	0.7	0.66	0.64	0.66	0.67	0.66	0.61	0.57	0.41	0.23	0.12

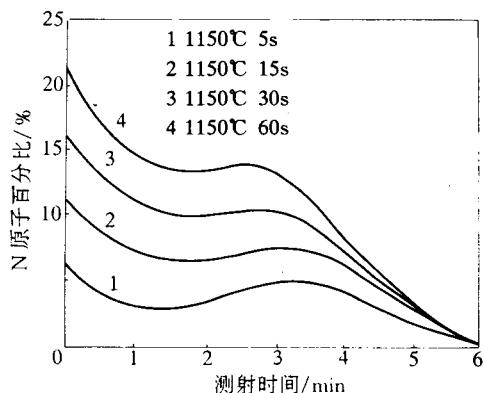


图 3 10nm SiO₂ 薄膜经相同温度
不同时间 RTN 后 N 纵向分布

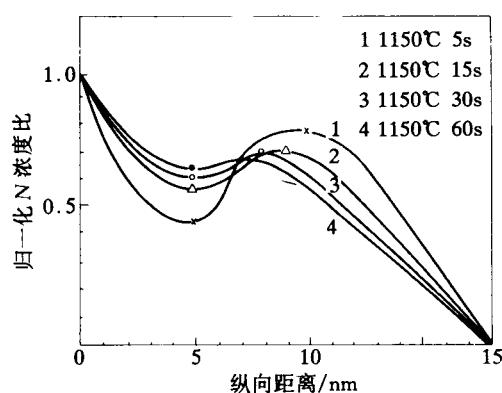


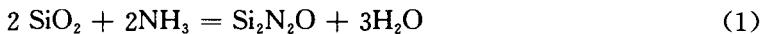
图 4 10nm SiO₂ 薄膜经相同温度而不同时间
RTN 后归一化(相对于表面)N 浓度分布

$$\frac{C}{C_0} = Ae^{-x/L} + Be^{-(x-d)^2/L^2} \quad (Q1)$$

式中 C/C_0 为归一化氮浓度比； A 和 B 为等于 1 或小于 1 的常数； L 为常数； d 为表面和界面氮峰之间的距离（近似为 SiO_xN_y 膜厚）。据实验结果由 (Q1) 式推算 L 约为 $(4 \sim 6) \times 10^{-7}$ cm。式 (Q1) 在 $0 \sim d$ 之间能较准确地描述图 4 中曲线，说明灯热 RTN 超薄 SiO₂ 膜中氮纵向分布呈 e 指数分布。

4 氮化机理

我们已经概述了 RTN 的 N/O 替代反应^[14]。反应在 SiO₂ 体内发生，有：



若反应在界面处发生，还可能有如下反应：

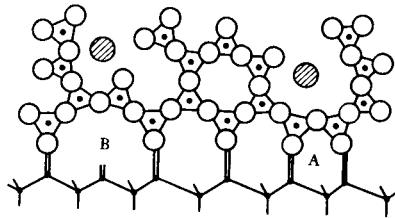
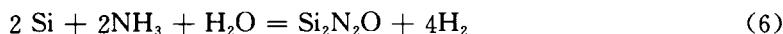
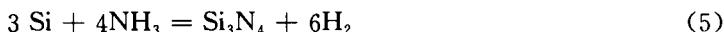
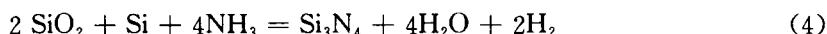
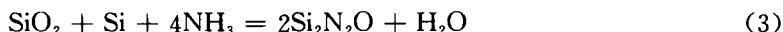


图 5 SiO_2/Si 界面结构示意图

研究指出 RTN 反应的 N/O 替代是复式的 Si—N 键替代了 Si—O 键。下面从解释氮分布描述 RTN 机理。图 5 示出了网络状 SiO_2 和有序 Si 相连界面结构图。界面处硅原子直接与桥键氧原子键合是长程无序 SiO_2 与有序 Si 衬底的结合。研究发现^[15], 这种界面结合存在两种类型的应变: 一是由于硅原子排列不整齐产生内应力(如图 5A 所示)宏观地存在于氧化物内界面 1.5 ~ 3nm 范围之间形成一种面间应变层。二是由于 Si 和 SiO_2 之间晶格失配(如图 5B 所示), 它位于 SiO_2/Si 界面 3nm 之内, 不显示为宏观的应力。Vasquez 和 Madhukan^[16]已经指出, 这种应变键容易被打破而作为一种应变释放的机理, 使氮的结合只需较低的激活能, 加强了界面处 N/O 替代反应速率, 这是界面氮峰形成的直接重要的原因。

图 6 示出了公式(1)~(6)中几个反应标准自由能的改变^[16]。由图可见 NH_3 与 SiO_2 反应自由能改变是正的; 界面处有 Si 参与的反应其自由能的改变是负的, 即反应所需要的能量较前者为低。若含氨基元到达界面将优先发生有 Si 参加的反应, 这对界面氮峰是有利的。

已有报道^[1,17]氮化 SiO_2 有良好的扩散势垒。较低温度时界面氮的堆积先形成界面扩散势垒。氮化过程中氧化物形成 Si—N 键倾向于加密原先的网络, 有使扩散势垒增高的趋势。AES 测量高于 900℃ RTN SiO_xN_y 膜得到氮浓度分布随接近表面迅速地增加与氧浓度分布明显地减少相对应。这种对应说明了 N/O 替代反应速率在表面加强也形成有效的表面扩散势垒, 并随着氮化的加深而增高。含氨基元的进一步扩散将有效地减少, 体内的替代反应随之减弱。表面氮峰的出现是不言而喻的。

据上分析概述 RTN 超薄 SiO_2 机理: 当氮化温度低于某种临界温度(约 900℃)时, NH_3 可通过 SiO_2 层迅速扩散到达 SiO_2/Si 界面, 并可在 SiO_2 整体缓慢发生氮化反应。界面有应变键反应稍快形成不明显的界面氮峰。当氮化温度超过这一临界温度时, 大量反应物被激活。随着被激活的含氨基元(NH_x)迅速扩散, 在氧化层形成一种浓度分布。氮化反应可在

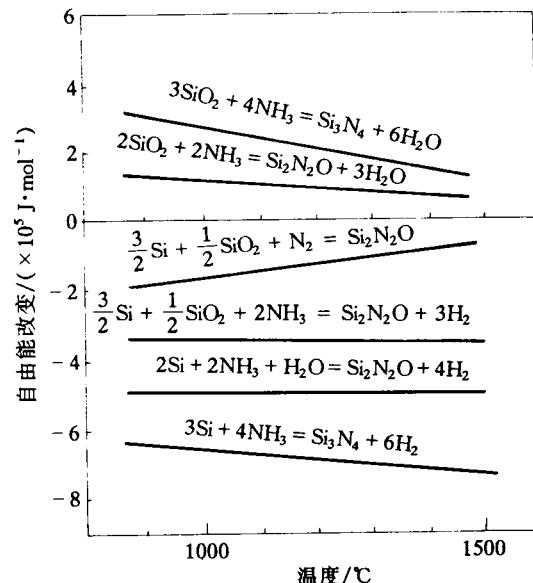


图 6 几个氮化反应的自由能改变
图 6 几个氮化反应的自由能改变

SiO₂ 整体发生。界面附近应变键容易打破及择优反应使氮化速率较快而形成界面氮峰。氮化反应加剧使表面和界面形成扩散势垒并不断增高，有效地阻止含氮基元的扩散，使表面和界面处反应速率较高于 SiO₂ 体内速率，形成表面氮峰并助长界面氮峰。氮化反应副产物 H₂O 在表面有效地被蒸发，有利于增高表面氮峰。在界面处 H₂O 也参与反应可使界面出现氧的富裕层而引起界面氮峰外移。

5 结论

(1) 灯热 RTN 超薄 SiO₂ 制备的 SiO_xN_y 膜纵向氮浓度分布，在高于 RTN 临界温度分别在表面和界面形成氮浓度峰。相对于表面浓度的归一化氮浓度呈 e 指数分布，并可用等式 (Q1) 来模拟。

(2) 用界面应变键容易被打破以及界面处氮化反应自由能改变为负解释界面氮峰。用氮化氧化物扩散势垒及反应副产物外扩散解释了表面氮峰和界面氮峰外移。

(3) 描述了一种较为符合 RTN 超薄 SiO₂ 氮分布实验结果的氮化机理。

致谢 本项目部分由香港裘槎资金会资助。AES 分析由刘少阳工程师协助。谨一同表示感谢。

参 考 文 献

- [1] T. Ito, T. Nakamura and H. Ishikawa, IEEE Trans. Electron Devices, 1982, **29**:498.
- [2] F. L. Terry Jr., R. J. Aucoin, M. L. Naiman *et al.*, IEEE Electron Device Lett., 1983, **4**:191.
- [3] M. M. Moslehi and K. C. Saraswat, IEEE Trans. Electron Devices, 1985, **32**:106.
- [4] R. P. Vasquez and A. Madhukar, J. Appl. Phys., 1986, **60**:234.
- [5] F. H. P. M. Habraken, A. E. T. Kuiper, Y. Tammlnga *et al.*, J. Appl. Phys., 1983, **53**:6996.
- [6] A. E. T. Kuiper, M. F. C. Willemsen, A. M. I. L. Theunissen *et al.*, J. Appl. Phys., 1986, **59**:2765.
- [7] R. P. Vasquez and A. Madhukar, Appl. Phys. Lett., 1985, **46**:361.
- [8] J. Nulman and J. P. Krusius, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**:148.
- [9] C. C. Chang, A. K. Kamgar and D. Kahng, IEEE Electron Device Lett., 1985, **6**:476.
- [10] Y. Naito, T. Hori, H. Iwasaki *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1987, **5**:663.
- [11] T. Hori, Y. Naito, H. Iwasaki *et al.*, IEEE Electron Device Lett., 1986, **7**:669.
- [12] 王永顺,熊大青,李志坚,半导体学报,1990,**11**(8):627.
- [13] D. K. Shih, A. B. Joshi and D. L. Kwong, J. Appl. Phys., 1990, **68**:5851.
- [14] 冯文修,陈蒲生,黄世平,华南理工大学学报,1995,**23**(12):121.
- [15] E. A. Irene, E. Tierney and J. Angilello, J. Electrochem. 1982, **129**:2594.
- [16] Yutaka Yoriune, J. Vac. Sci. Technol., 1983, **1**:67.
- [17] S. S. Wong, C. G. Sodini, T. W. Ekstedt *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1983, **130**:1139.

Study on Nitrogen Distribution and Nitrided Mechanism for Ultrathin Nitrided SiO_2 by Rapid Thermal Nitridation

Feng Wenxiu and Chen Pusheng

(*Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guang Zhou 510641*)

Huang Shiping

(*Department of Electronic Engineering, The Chinese University of Hong Kong*)

Received 18 March 1996, revised manuscript received 24 June 1996

Abstract The SiO_xN_y films have been prepared by rapid thermal nitridation (RTN) ultrathin SiO_2 films using a tungsten-halogen lamp radiation source heating. The nitrogen distribution of AES depth profiles has been studied for the SiO_xN_y samples prepared by variant RTN condition. The results show that at lower nitridation temperatures ($<900^\circ\text{C}$) the reaction speed of nitridation is slow, but the strain bonds are easily broken leading to higher reaction speed and nitrogen peak at the interface. When the temperatures are higher than 900°C , the reaction speed of nitridation is aggravated resulting two distinct nitrogen peaks at the surface and interface. Based on the results, an attempt has been made to describe the mechanism model of rapid thermal nitrided ultrathin SiO_2 .

PACC: 8230