

电子从不同晶向 Si 隧穿快速热氮化 SiO_2 膜的电流增强及模型解释

冯文修 陈蒲生 田浦延 刘剑

(华南理工大学应用物理系, 广州 510640)

摘要: 用卤素钨灯作辐射热源快速热氮化(RTN)10 nm SiO_2 膜, 制备了 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向 Si 衬底上的 $\text{Si}-\text{SiO}_x\text{N}_y-\text{Al}$ 电容结构。研究了电子从 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 不同晶向 N 型硅积累层到 RTN 后 SiO_2 膜(或原始 SiO_2 膜)的漏电流和高场 F-N 隧穿电流。研究结果表明: 经 RTN SiO_2 膜比原始 SiO_2 膜从低场到隧穿电场范围都明显地看到电导增强现象。比较 RTN 后两种不同晶向样品, 低场漏电流没有多大的差别而在高场从 $\langle 100 \rangle$ 晶向比从 $\langle 111 \rangle$ 晶向 Si 隧穿 SiO_xN_y 膜的 F-N 电流却明显增加, 借用一种基于横向晶格动量守恒的理论模型解释了这种现象。

关键词: 电子隧穿; 快速热氮化; SiO_2 膜; 晶向硅

PACC: 6971; 6991

中图分类号: O482.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)11-1411-05

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 有更多的优点, 代替 MIS 栅 SiO_2 的热氮化 SiO_2 早期已经被研究^[1]。用卤素钨灯作辐射热源快速热氮化(RTN) SiO_2 是一种有前途的方法, 尤其是应用在纳米量级的热氮氧化硅膜更是如此。对用灯热 RTN 制备的 SiO_xN_y 膜的电学、物理特性已经有过研究^[2-5]。本文作者在 RTN 机理方面也有过研究报道^[6,7]。然而, 对它们的电流输运机理却研究得不多。

对灯热 RTN SiO_xN_y 膜的电流传输与普通石英管炉式热氮化制备的 SiO_xN_y 膜的电流传输机理的研究, 大多数都认为其电流的输运基本上遵循 F-N 隧穿关系^[3,4,8]。Suzuk^[9] 等人研究超薄(小于 7.5 nm) SiO_xN_y 膜时发现低场电流比原始 SiO_2 的大很多, 提出一种陷阱辅助二步隧穿的电流输运机理

解释了这种电流显著增强现象。本文研究了用原始 SiO_2 薄膜及其经灯热 RTN 制备的 SiO_xN_y 薄膜构成的 $\text{Si}-\text{SiO}_x\text{N}_y-\text{Al}$ 电容的 $I-V$ 特性, 比较了三种不同样品的 $J-F$ 变化关系得到: 经 RTN 后, 电子从 n-Si $\langle 111 \rangle$ 积累层经 SiO_xN_y 薄膜的传导电流比原始 SiO_2 的从低场到隧穿电场范围都明显地增加; 经同样 RTN 之后电子从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅积累层比从 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 F-N 隧穿电流明显地增强, 而低场时的电流却没有明显差别。文中定性地解释了这些实验结果。在解释电子从 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅隧穿 RTN SiO_xN_y 膜 F-N 电流的明显差别时, 借用了一种基于晶格动量传输守恒的理论模型。Weinberg^[10] 对电子从不同晶向 Si 隧穿 SiO_2 膜的实验结果作出了评述, 若从晶格动量守恒的观点预言, 从不同晶向硅隧穿时的势垒高度比实验的结果还要高, 并说明了 F-N 隧穿 SiO_2 的一种抛物线形的能带分散关系的电子有效质量为 $m_{ox} = 0.5m$ (m 为自由电子质量)。本文尝试借用这些基本的观点解释从不同晶向硅隧穿 SiO_xN_y 膜时的 F-N 电流明显差异是较为令人满意的。

冯文修 男, 1945 年出生, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向: 半导体器件物理及薄膜物理。

陈蒲生 男, 1939 年出生, 教授, 主要研究方向: 界面物理及敏感元器件。

2000-11-05 收到, 2001-03-28 定稿

©2001 中国电子学会

象^[8].

2 实验

电阻率为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ $\langle 100 \rangle$ 晶向和 $\langle 111 \rangle$ 晶向 n 型硅晶片, 经化学清洗腐蚀后, 用高纯干氧热氧化(900°C 30min)生长约 10nm 厚的 SiO_2 薄膜, RTN 工艺在 RTP-300 型系统中(101kPa 的超纯 NH_3 气氛)进行。升温分两段: 第一段为 500°C 恒温 8s 后, 以约 $200^\circ\text{C}/\text{s}$ 的升温速率迅速升到第二段 950°C 的氮化温度恒温 60s。本征 SiO_2 和氮化之后的膜厚经椭圆偏振仪测量, 结果没有明显差别。用 AES 结合 Ar^+ 溅射技术分析 SiO_xN_y 膜中的 N、O 和 Si 元素深度剖面分布, 说明 SiO_2 膜已被氮化。氧化与 RTN 后的硅片背面经腐蚀去除 SiO_2 或 SiO_xN_y , 然后正、反面分别蒸铝, 正面用常规掩膜栅的方法制作出直径为 0.043cm 圆形 Al 栅极。最后, MIS 结构在 N_2 气氛中 400°C 退火 30min。

$I-V$ 特性均用 HP4145B 型半导体参数测试仪测量。测试过程中应用计算机设置测量条件后自动测量记录实验数据, 然后实验数据由计算机处理并绘制结果图形。

3 结果与分析

图 1 示出了测试所得到的 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅衬底上本征 SiO_2 膜(10nm 厚)以及 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 硅衬底上经 RTN(950°C , 60s)后生成 SiO_xN_y 膜的 $I-V$ 特性。从图中明显看到, 对 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅衬底的本征 SiO_2 膜, 经 RTN 后, 从低场到隧穿的整个电场范围内电导增强, 这与 Moslehi 等人^[4]所报道的实验结果比较一致。低场本底漏电流的增加可能是因为经氮化后膜内缺陷增加以及碳等杂质玷污或离子导电的增加等因素而导致的。在 F-N 隧穿的电场范围内, 电导增强现象更为明显(增加半个数量级)。这是由于 SiO_xN_y 薄膜表面和界面富氮层形成而降低了有效隧穿势垒的缘故。从 $I-V$ 特性还看到在这一电场范围内氮化前后的 $I-V$ 变化关系基本上遵循 F-N 隧穿特性。但场强超过 $10\text{MV}/\text{cm}$ 后, SiO_xN_y 膜电导比未氮化的 SiO_2 又明显下降, $I-V$ 特性比原始 SiO_2 膜较早地出现台阶现象。这种现象是由于经氮化之后的 SiO_2 膜引入了更多的陷阱, 在电子陷阱高场 Pool-Frenkel 发射中, 当注入电子的俘获率大于其电离发射率时便产生这种 $I-V$ 特性曲线的台阶现

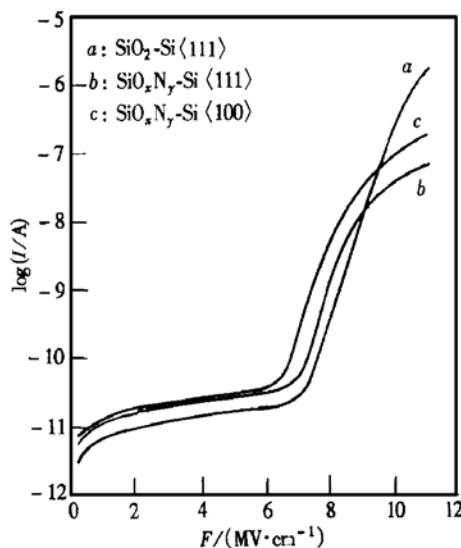


图 1 三种不同样品电流 I 与电场 F 变化关系的实验曲线

FIG. 1 Current vs Electric Field Characteristic for Three MIS Capacitors Samples

从图 1 比较整个电场范围内电子从 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅和从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅传输 SiO_xN_y 薄膜的 $I-V$ 特性看到, 低场本底漏电流两者没有多大区别, 这说明不同晶向的衬底对 RTN SiO_2 膜低场漏电流没有明显的影响。然而, 当电场大于隧穿电场($6\text{MV}/\text{cm}$)时, 同一电场下从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅比从 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅的隧穿电流增加接近一个数量级。这样一种实验结果, 将在第 4 部分进行理论模型的解释。

图 2 示出了图 1 中三种样品在 F-N 隧穿范围之内的 $\ln(J/F^2)-1/F$ 的变化关系。从中可以求得曲线的斜率分别为: 本征 SiO_2 膜是 $2.41 \times 10^8 \text{V}/\text{cm}$; n-Si $\langle 111 \rangle$ 衬底的 SiO_xN_y 膜是 $1.96 \times 10^8 \text{V}/\text{cm}$; n-Si $\langle 100 \rangle$ 衬底的 SiO_xN_y 膜为 $1.64 \times 10^8 \text{V}/\text{cm}$ 。若取介质膜电子有效质量 $m_{ox}/m = 0.5$, 计算界面接触势垒高度分别是: Si $\langle 111 \rangle$ - SiO_2 的为 2.92eV (这与前人获得的实验结果相一致^[10]; Si $\langle 111 \rangle$ - SiO_xN_y 的为 2.54eV 及 Si $\langle 100 \rangle$ - SiO_xN_y 的为 2.26eV (因为电子在 SiO_xN_y 的有效质量比 SiO_2 的要小些, 后两者实际的势垒高度会比计算的结果要高些)。说明电子从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅比从 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅隧穿 SiO_xN_y 膜时的势垒降低, 使同一电场值的隧穿电流显著增加。由此实验分析的结果与本文阐述的理论模型一致。

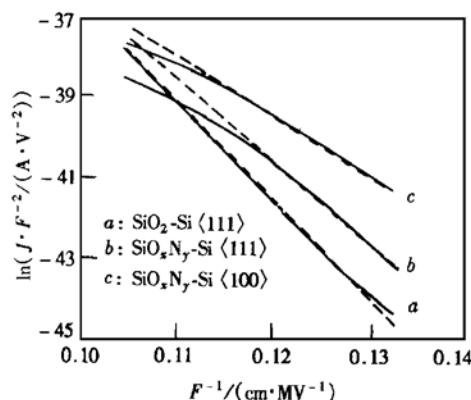


图 2 三种不同样品 $\ln(J/F^2)$ - $1/F$ 变化关系实验曲线 虚线表示实验曲线斜率.

FIG. 2 Current Density/Quadratic Electric Field vs Reciprocal of Electric Field Variation Relationship in the F-N Tunneling Electric Field Region for the Three Samples in FIG. 1. The dotted lines denote the F-N tunneling slope plots.

4 理论模型

如引言指出, 尽管目前对 SiO_xN_y 膜的电流传输机理还未有一致的定论, 但普遍的实验研究结果指明, 经热氮化之后的 SiO_2 膜存在电导增强的现象. 如 Suzuki^[9] 等人观察到超薄(7.4nm) SiO_xN_y 膜低场电导增强是很显著的, 已不能用 F-N 隧穿机理来近似解释, 提出了陷阱辅助二步隧穿的机理. 然而, 大多数的研究结果表明, 比较本征 SiO_2 膜, SiO_xN_y 膜的电导虽然有增强, 但仍具有基本规律性. 无论是炉式热氮化或是灯热 RTN 制备的 SiO_xN_y 薄膜的 $I-V$ 特性, 基本上遵循 F-N 隧穿规律. 总结前人研究的结果, 结合本文的工作, 作者认为在电场不是很强的条件下, 只要氧化和氮化都比较好而氮化又不是太深如灯热 RTN 情况, 经氮化后形成的 SiO_xN_y 薄膜的电流输运仍然是以 F-N 隧穿为主导. 氮化后电流增强可用改变势垒高度和有效质量来加以调整. 基于此, 当 F-N 隧穿的一种简单的绝缘层电流输运机理确定之后, 意味着一种以 Brillouin 区最小值为中心的抛物线形展开的能带结构被确定. 当在 $\text{Si}-\text{SiO}_x\text{N}_y$ 界面传输电子遵循晶格动量守恒准则时, F-N 隧穿电流可用下式来表示^[11].

$$J = CF^2 e^{-\beta/F} \quad (1)$$

$$\text{式中 } C = \frac{q^3 m}{16\pi^2 \hbar m_{ox} \phi_0} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{4}{3} \times \frac{(2m_{ox})^{1/2}}{q\hbar} \phi_0^{3/2} \\ &= 6.83 \times 10^7 \left(\frac{m_{ox}}{m}\right)^{1/2} \phi_0^{3/2} (\text{V/cm}) \end{aligned} \quad (3)$$

这里 q 是电子电荷; m 和 m_{ox} 分别是自由电子质量和在绝缘介质能带极值附近电子的有效质量; $2\pi\hbar$ 是普朗克常数; ϕ_0 是电子发射极与绝缘物之间的势垒高度.

如上所述, 假定 SiO_xN_y 的导带结构有与 SiO_2 的导带结构相似的形式, 即也是以布里渊区中心为最小值的抛物线展开的能带关系. 过去研究 SiO_xN_y 导电机理或 $I-V$ 特性的实验工作多是取用 $\langle 100 \rangle$ 硅作衬底. 因为硅的导带沿 $\langle 100 \rangle$ 轴有六个等能量椭球中心. 当电子从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅隧穿 SiO_xN_y 膜时, $K_{min}(\text{SiO}_x\text{N}_y) = 0$ 和 $K_{\perp}(\text{Si}) = 0$ 只有两个极值与之对应, 这两个椭球上的电子沿着 $\langle 100 \rangle$ 轴的法向到达界面支持着直接隧穿. 而其他四个椭球上的电子必须要借助强的声子辅助隧穿. 这种过程的几率是很低的. 支持直接隧穿的两个椭球电子能量和横向波数守恒, 意味着电子在 SiO_xN_y 膜内隧穿的横向虚波函数借助 SiO_2 膜的分析结果可由下式给出^[12].

$$K(x) = \left[\frac{2m_{ox}}{\hbar^2} \left(q\phi(x) - E_i^{\text{Si}} - E_i^{\text{Si}} \left(1 - \frac{m_i}{m_{ox}} \right) \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中 E_i^{Si} 和 E_i^{Si} 是电子在 Si 中动能的纵向和横向成分; $\phi(x)$ 是氮氧化物的势垒; m_{ox} 和 m_i 分别是电子在氮氧化物中的有效质量和 Si 中电子横向有效质量($m_i \approx 0.19m$). (4) 式的进一步解释示于图 3 中. 因为 $m_{ox} > m_i$ (实验证明在 F-N 隧穿近似的条件是成立的), 所以横向动量减少了有效隧穿势垒.

当椭球不沿 $\langle 100 \rangle$ 硅界面的法向方向时, 例如在上述的另外 4 个椭球, 或者是当隧穿是从 $\langle 111 \rangle$ 晶向的 Si 衬底进行, 有效势垒是增加的, 这在图 4 中详细说明. 注意到虽然 K_{\perp} 和能带的色散关系变得更复杂, 还未能用定量的公式来加以说明, 对图 4 中的 $\langle 111 \rangle$ 界面情形的描绘定性地讲仍然是正确的. 因为对大多数的热电子椭球比较布里渊区的体积是非常少的, 如果取用 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅, 这意味着电子似乎是隧穿一个非常高的有效势垒, 而且声子的辅助隧穿也是需要的, 因此可以预料电子从 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅隧穿 SiO_xN_y 膜时比起从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅隧穿时的隧穿电流在相同的电场下是少得多的.

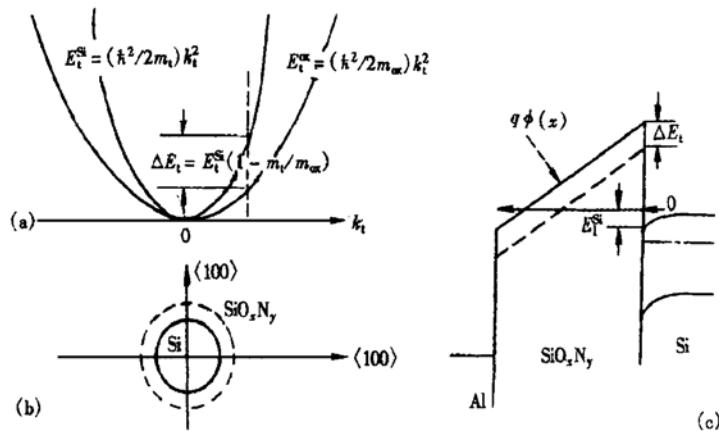


图3 电子从 $K_t(Si)=0$ 椭球中心到 $K_t(SiO_xN_y)=0$ 椭球中心隧穿 SiO_xN_y 时势垒高度减小 (a) 横向动量降低了势垒是由于 Si 和 SiO_xN_y 导带都是以 $K_t=0$ 为中心; (b) 平行于 Si/SiO_xN_y 界面的 Si 和 SiO_xN_y 等能面的横截面对相同的横向能量 SiO_xN_y 有较高的波数, 因为 $m_{ox} > m_t$; (c) 在正向栅压下 $Si-SiO_xN_y-Al$ 结构示意图 图中用虚线说明了(a)情况下电子隧穿势垒高度是减少的.

FIG. 3 Reduction in Barrier Height when Electron Tunneling from the Ellipsoids Center, as $K_t(Si) = 0$, to the Spherical Center, as $K_t(SiO_xN_y) = 0$ (a) The barrier reduction due to the transverse energy is because both the Si and SiO_xN_y conduction bands are centered when $K_t = 0$; (b) Cross sections of both the Si and SiO_xN_y constant energy surfaces parallel with the SiO_xN_y , have higher wave number, because $m_{ox} > m_t$; (c) Schematic Diagram of the $Si-SiO_xN_y-Al$ Structure Under a Positive Gate Bias The doffed line illustrates the reduced electron tunneling barrier height due to the (a) effect.

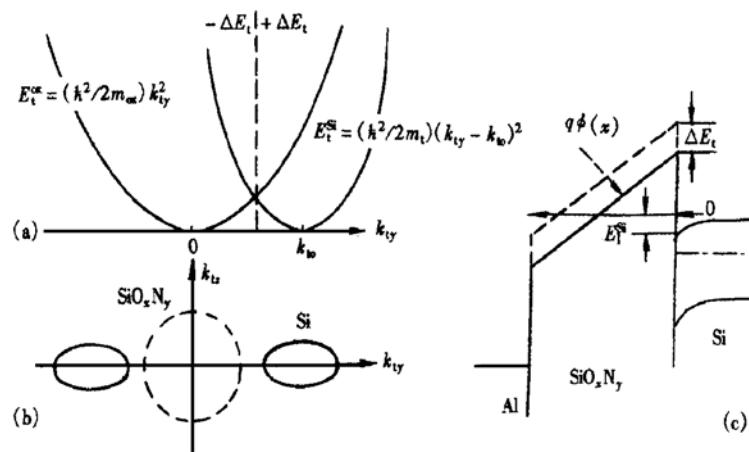


图4 电子从 $K_{ty}(Si) = K_{tz}(Si) = 0$ 椭球中心到 $K_t(SiO_xN_y) = 0$ 椭球中心隧穿 SiO_xN_y 时势垒高度增加 (a) 作为 K_{ty} 的函数电子从 $K_{t0}(Si)$ 到 $K_t(SiO_xN_y) = 0$ 势垒增加(而沿轴直接隧穿时势垒降低); (b) 平行于 Si/SiO_xN_y 界面的 Si 和 SiO_xN_y 等能面的横截面; (c) 在正向栅压下 $Si-SiO_xN_y-Al$ 结构示意图 图中用虚线说明了在(a)情况下电子隧穿势垒高度是增加的.

FIG. 4 Increase in Barrier Height Electrons from Ellipsoids Centered at $K_{ty}(Si) = K_{t0}$, $K_{tz}(Si) = 0$ to the Spherical Centered at $K_t(SiO_xN_y) = 0$ (a) The barrier increase (or reduction) as a function of K_{ty} (the long axial direction); (b) Cross sections of the Si and SiO_xN_y constant energy surfaces are parallel to the Si/SiO_xN_y interface; (c) Schematic Diagram of the $Si-SiO_xN_y-Al$ Structure Under a Positive Gate Bias The doffed line illustrates increasing barrier height due to the (a) effect.

5 结论

电子从 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅隧穿 SiO_xN_y 薄膜以及从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅隧穿 SiO_xN_y 的电流，后者比起前者在相同电场下大近一个数量级。这种隧穿电流的明显差别不是由于薄膜的质量差异引起的。借用一种基于晶格动量传输守恒的理论模型解释了这一实验现象。当电子从 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅隧穿时，横向动量减少了势垒高度，而从 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅隧穿时，则增加了有效隧穿势垒。从 F-N 实验曲线的斜率计算出势垒高度的结果与理论分析相一致，证明了理论模型的正确性。

参考文献

- [1] Paihung Pan, J. Appl. Phys., 1987, **6**(1): 284—293.
- [2] J. Nulman and J. P. Krusius, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**(2): 148—150.
- [3] T. Hari, H. Iwasaki, Y. Naito and H. Esaki, IEEE Trans. Elec-
- [4] M. M. Moslehi, K. C. Saraswat and S. C. Shatas, Appl. Phys. Lett., 1985, **47**: 1113—1115.
- [5] Wang Yong-shun, Xiong Da-jing and Li Zhi-jian, Chinese Journal of Semiconductors, 1990, **11**(8): 627—634[王永顺, 熊大菁, 李志坚, 半导体学报, 1990, **11**(8): 627—634].
- [6] Feng Wen-xiu, Chen Pu-sheng and Huang Shi-ping, Journal of South China University of Technology, 1995, **23**(12): 121—126[冯文修, 陈蒲生, 黄世平, 华南理工大学学报, 1995, **23**(12): 121—126].
- [7] Feng Wen-xiu, Chen Pu-sheng and Huang Shi-ping, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(4): 269—274[冯文修, 陈蒲生, 黄世平, 半导体学报, 1997, **18**(4): 269—274].
- [8] B. L. Yang, B. Y. Lin, D. N. Chen and Y. C. Cheng, J. Chinese Physics, 1991, **40**(2): 289—296.
- [9] E. Suzuki, D. K. Schroder and Y. Hayashi, J. Appl. Phys., 1986, **60**(10): 3616—3621.
- [10] Z. A. Weinberg, J. Appl. Phys., 1982, **53**(7): 5052—5056.
- [11] M. Lenzlinger and E. H. Snow, J. Appl. Phys., 1969, **40**: 278—283.
- [12] G. Krieger and R. M. Swanson, J. Appl. Phys., 1981, **52**(9): 5710—5717.

The Current Enhancement of the Tunneling Rapid Thermal Nitrided SiO_2 Films from Different Oriented Si and the Model Explaination

FENG Wen-xiu, CHEN Pu-sheng, TIAN Pu-yan and LIU Jian

(Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guang Zhou 510640, China)

Abstract: The $\text{Si}-\text{SiO}_x\text{N}_y-\text{Al}$ capacitors are fabricated on both $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ oriented Si by Rapid Thermal Nitridation (RTN) 10nm SiO_2 films with a tungsten-halogen lamp as radiation source heating. The electron F-N tunneling currents in a higher field and the leakage current in a lower field are studied, which are both from the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ oriented N-type Si accumulation layer into the RTN SiO_2 (or original SiO_2) . The results show that in the lower field, the current is enhanced after the original SiO_2 rapid thermal nitrification. No difference in the leakage current can be observed in the lower field for both the orientations; while in the higher field, the F-N tunneling current is markedly increased from the $\langle 100 \rangle$ oriented compared with that from the $\langle 111 \rangle$ oriented capacitors, which can be explained by using to theory model on the basis of the conservation of transverse crystal momentum.

Key words: electron tunneling; rapid thermal nitridation; SiO_2 Film; oriented Si

PACC: 6971; 6991

Article ID: 0253-4177(2001)11-1411-05

FENG Wen-xiu male, was born in 1945, associate professor, mainly researches on the physics of semiconductor devices and physics of thin film.

CHEN Pu-sheng male, was born in 1939, professor, mainly researches on the interface physics and sensors.

Received 5 November 2000, revised manuscript received 28 March 2001

© 2001 The Chinese Institute of Electronics