

快速热氮化超薄 SiO_2 膜特性的研究

王永顺 熊大菁 李志坚

(清华大学微电子学研究所, 北京)

1989年5月25日收到

本文主要研究了超薄快速热氮化 (Rapid Thermal Nitridation) SiO_2 膜在高电场下的电特性和抗辐照特性, 采用 AES 和 XPS 等技术分析了 RTN SiO_2 膜的成份和结构。与同厚 SiO_2 膜相比, RTN SiO_2 膜具有许多明显的优点, 在同样条件下, 当电场强度 $E \approx 1.5 \times 10^7 \text{ V/cm}$ 时, 击穿时间 t_{bd} 比 SiO_2 的约高两个量级; 在经过剂量高达 10^7 rad 的 Co^{60} 辐照后, SiO_2 膜的界面态密度及漏电流均增大 1—2 个量级, 而 RTN SiO_2 膜的变化非常小。

主题词 快速热氮化、电子陷阱、高电场、击穿时间、界面态密度、辐照

一、引言

半导体集成电路的发展目前已进入亚微米和 ULSI 领域, 在 1988 年召开的 ISSCC 年会上首次发表的三种 16Mb RAM 电路^[1]均使用 10nm 厚的栅介质膜, 因此, 制做性能优良的超薄 ($\leq 10\text{nm}$) 介质膜已引起人们的极大关注。通常, MOS 集成电路栅介质膜是热生长 SiO_2 膜, 可是这种介质膜要做到很薄 ($\leq 10\text{nm}$) 且满足高质量的要求是比较困难的。厚度小于 20nm 的热生长 SiO_2 膜缺陷密度比厚 SiO_2 膜要高, 因此易导致低压击穿; 掩蔽杂质扩散能力差; 高场下电性能也不够稳定, 易造成开启电压的漂移。因此, 提高超薄栅介质膜的质量及其高场稳定性与可靠性是实现高密度 IC 的保证之一。1985 年左右人们开始研究快速热氮化 (RTN) 技术^[2], 但有关 RTN SiO_2 膜电性能方面的研究较少^[3-6], 特别在耐高场和抗辐照方面的研究则更少^[7]。

本工作研究了超薄 RTN SiO_2 的高场电特性和抗辐照特性。实验发现, 经适当条件的 RTN 后, 所得的 RTN SiO_2 膜在高场下电性能稳定, 具有良好的抗辐照能力, 是一种性能优良的介质膜, 在微米、亚微米和 ULSI 领域及抗辐射电路等方面具有广阔的应用前景。

二、超薄 RTN SiO_2 膜的性质

样品制备采用的材料为 $5-8\Omega \cdot \text{cm}$ 、(100)N 型硅单晶片, 先在硅片上热生长膜厚 $\approx 10\text{nm}$ 的 SiO_2 膜, 然后在纯 NH_3 中 RTN $60''-300''$ 。经 RTN 后, 膜变为 SiO_xN_y , 膜的厚度无明显变化, 但其折射率有所增大。图 1 是 RTN $60''$ SiO_xN_y 膜的 AES 纵向元素分布图, 从 AES 分析可以看出, 氮元素进入膜内首先分布在膜的表面和界面附近,

图中可见两个明显的氮峰,而膜的体内含量相对较低。XPS 分析表明,进入膜内的氮元素形成了 Si-N 键,可从表 1 中 Si_{2p} 电子谱峰位置的变化得到证实。 Si_{2p} 电子谱峰位置的移动反映了膜内 Si 原子成键状态的改变。随着 RTN 时间的增加,膜体内有较多的氮元素分布。

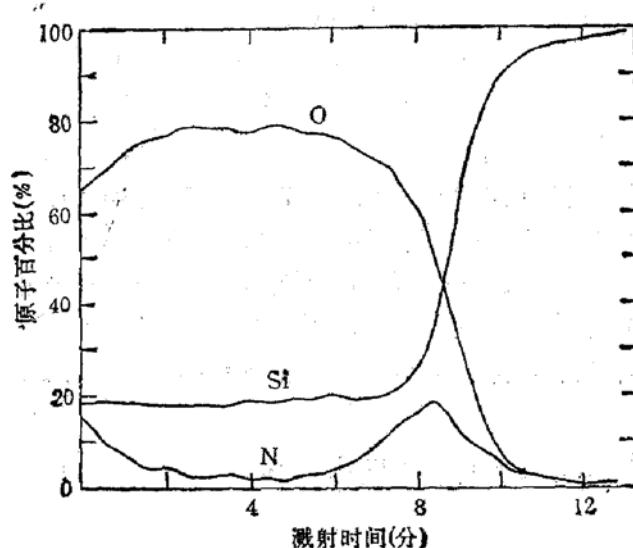


图 1 RTN60'' SiO_2 膜的 AES 纵向元素分布

表 1 RTN SiO_2 和 SiO_2 样品的 XPS 分析结果

样 品	SiO_2	60''	120''	180''	240''	300''	Si_3N_4
厚度	101 Å	96 Å	100 Å	97 Å	103 Å	102 Å	
Si_{2p} (eV)	104.5	104.2	103.9	103.8	103.8	103.8	102
O_{1s} (eV)	533.9	533.7	533.6	533.5	533.4	533.3	

三、超薄 RTN SiO_2 膜在高电场下的性能

将不同 RTN 时间的 SiO_2N_x 膜和同厚 SiO_2 膜制成多晶硅栅 MIS 电容。用高频 C-V, 低频 C-V, I-V 和恒压下的 I-t 等技术综合测试样品在高电场下的电特性, 并进行比较。

1. 正电荷及电子陷阱

测量时使衬底处于积累状态, 外电压可看成全部加在介质膜上。图 2 是 SiO_2 和 RTN SiO_2 膜在恒定偏压下的 I-t 特性。对于 SiO_2 和 RTN SiO_2 (60''—120'') 样品, 加偏压后观察到漏电流先随加偏压时间增大, 达到最大值后又开始下降, 出现了所谓的 turn-around 现象。电流由上升转变为下降的转折点 T_{ad} , 称为 turn-around 时间。同一样品, 外加电场越高, t_{ad} 越小。turn-around 现象表明加偏压后膜中先有净正电荷产生, 随

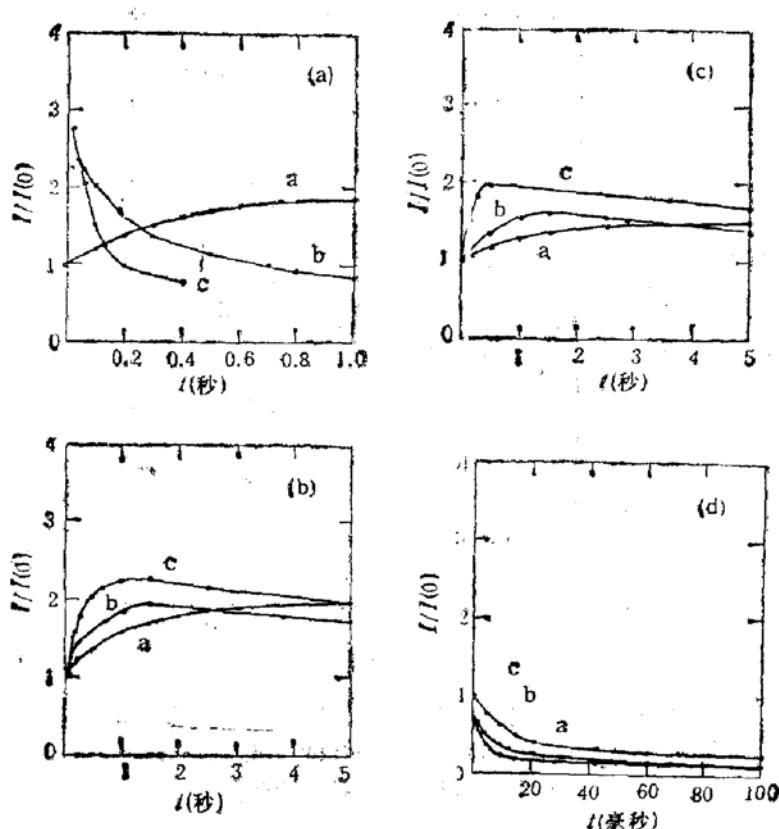
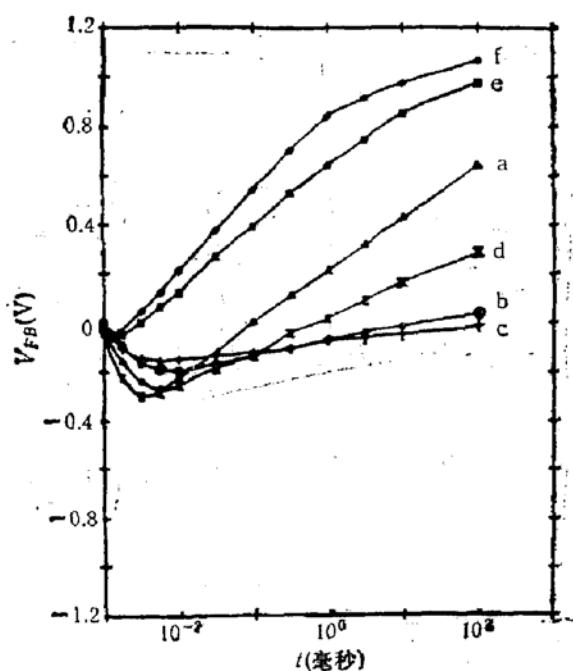


图2 SiO_2 和 RTN SiO_2 膜在恒定偏压下的 $I-t$ 特性曲线

- (a) SiO_2 a 11.5V b 12V c 12.5V
- (b) 60'' a 13.5V b 14.5V c 15.5V
- (c) 120'' a 13.5V b 14.5V c 15.5V
- (d) 300'' a 10V b 10.5V c 11V

后由于电子陷阱不断俘获电子，使负电荷很快掩盖了正电荷的作用，导致漏电流由上升变为下降。 SiO_2 膜的漏电流上升幅度大，下降速率快，说明高场下膜内产生的正电荷多，随后电子陷入新生电子陷阱中的速率大。而 RTN 60'' 与 120'' 样品的漏电流上升幅度小，下降速率也非常缓慢，且所加的电场比 SiO_2 的高。反映了该样品在高场下产生的正电荷与电子陷阱都较少，高场下电性能稳定。但 RTN 时间较长的样品如 300'', 加偏压一开始漏电流就迅速下降，观察不到 turn-around 现象。说明加高场后膜内就有大量的电子陷阱产生并俘获电子，淹没了正电荷的作用。电场越高，电子陷入的速率就越大，电流下降越快。

图3是 SiO_2 和 RTN SiO_2 膜的 V_{FB} 随加高场时间的变化。 SiO_2 膜在加偏压后 V_{FB} 先向负电压方向漂移，然后又向正电压方向漂移。说明高场下样品膜内先有正电荷产生，此后由于大量电子陷阱的产生，陷入膜内的电子增多，呈现出净负电荷。比较图3中各样品的 V_{FB} 可以看出，RTN 60'' 与 120'' 的样品在加高场的各个时间后 ΔV_{FB} 都非常小，进一步说明该样品在高场下产生的正电荷与电子陷阱很少，耐高场能力强、性能稳定。RTN 240'' 与 300'' 的样品 V_{FB} 向负电压方向的漂移量很小，而向正电压方向的漂移量较大，超过 1V。表明较长时间的 RTN 样品在高场下有较多的电子陷阱产生，性能不稳定，这与各样品的 $I-t$ 测量结果一致。

图 3 平带电压漂移量 ΔV_{FB} 随加高场时间的变化

a SiO_2 , b RTN60'', c RTN120'', d RTN180'',
e RTN 240'', f RTN 300''

2. 界面特性

用准静态技术,结合高频 C-V 特性测试了 RTN-SiO₂ 和 SiO₂ 样品的界面态密度,结果如图 4 所示。SiO₂ 的界面态密度约为 $2 \times 10^{10}/\text{cm} \cdot \text{eV}$, 而 RTN-SiO₂ 各样品约为 $5-7 \times 10^{10}/\text{cm} \cdot \text{eV}$ 。但在加一定时间的高场后, SiO₂ 膜的界面态密度增大一个量级以上;而 RTN-SiO₂ 膜在加同样的电场后界面态密度变化很小,说明 SiO₂ 膜在高场下有大量的界面态产生。

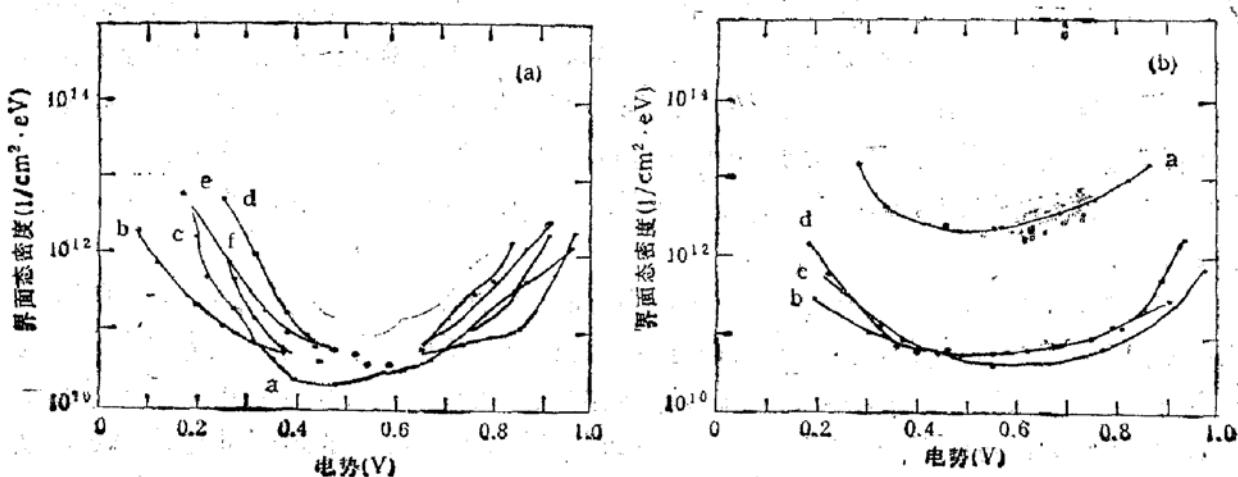


图 4 各样品的界面态在硅禁带中的分布

(a) 原始值 (b) 加 16.5V, 1 秒偏压后测得的值

(a) a SiO_2 , b RTN60'', c RTN 120'', d RTN 180'', e RTN 240'', f RTN 300''

(b) a SiO_2 , b RTN 60'', c RTN 120'', d RTN 240''

3. 击穿特性

在恒定电场下测量了 SiO_2 和 RTN SiO_2 膜的与时间有关的击穿, 称为 TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown), 即测量从加高场开始到膜被击穿所需的时间 t_{bd} 。图 5 是各样品在不同场强下 t_{bd} 的值, 电场越高, t_{bd} 越小, 从图可见 RTN60'' 与 120'' 膜的 t_{bd} 比 SiO_2 膜的约高一个量级, 尤其在高场端相差近两个量级。较长时间的 RTN SiO_2 样品的 t_{bd} 比 SiO_2 的还小。实验发现, 所有的样品在加高场后电流约下降两个量级后发生击穿。 SiO_2 及时间较长的 RTN SiO_2 样品, 由于电流随时间下降很快, 因而 t_{bd} 小; RTN 60'' 与 120'' 的样品由于电流下降非常缓慢, 所以 t_{bd} 较大。对于所有的样品都是 t_{bd} 远大于 t_{ad} , 各样品在 t_{ad} 时膜内净正电荷量达到最大值, 但膜并未在 t_{ad} 时击穿, 而是在电流不断下降的过程中发生击穿。说明导致介质膜击穿的主要原因是高场下膜内陷入了大量的电子, 例如, 较长时间的 RTN SiO_2 样品 (240'' 与 300'') 膜内有大量的电子陷阱, 加高场后一直呈电流下降状态, 电场越高, 电流下降越快, 该样品的击穿特性比其它样品都差。

以上结果表明, 在耐高场方面 RTN60'' 与 120'' 样品的电性能较好; 由于 RTN 240'' 与 300'' 样品膜的体内有较高的含氮量, 该样品膜内电子陷阱较多, 电特性较差。可见, 只有当氮元素分布在膜的表面与界面附近, 而膜的体内含氮量非常少时, 样品的电性能最好。

四、RTN SiO_2 膜的抗辐照特性

用 Co^{60} 作辐照源、辐照剂量为 10^7 rad 。辐照后测试了 I-t、I-V、界面态密度和击穿特性。样品性能变化如下:

1. I-t 和 I-V 特性的变化

图 6 是各样品辐照后的 I-t 曲线, 对比图 2 可以看出, RTN60'' 与 120'' 膜的电流变化较小, 而 SiO_2 膜的变化较大, 且所能加的电场比辐照前更低, 高场下电流下降速率比辐照前更快。RTN240'' 与 300'' 的样品在辐照后出现了 Turn-around 现象, 说明加偏压开始在膜内有净正电荷产生。

图 7 所示为各样品辐照前后的 F-N 电流曲线, 可以看出 SiO_2 膜的 F-N 电流在辐照后有大幅度的增加, 而 RTN SiO_2 样品在辐照后 F-N 电流的变化都较小, 尤其是 RTN120'' 与 60'' 膜的变化更小, 几乎观察不到。

2. 界面态的变化

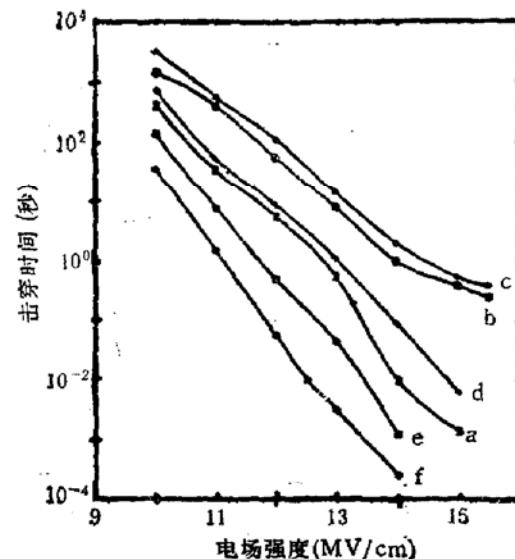


图 5 击穿时间 t_{bd} 与外加电场强度 E 的关系
a SiO_2 ; b RTN 60''; c RTN 120'';
d RTN 180''; e RTN 240''; f RTN 300''

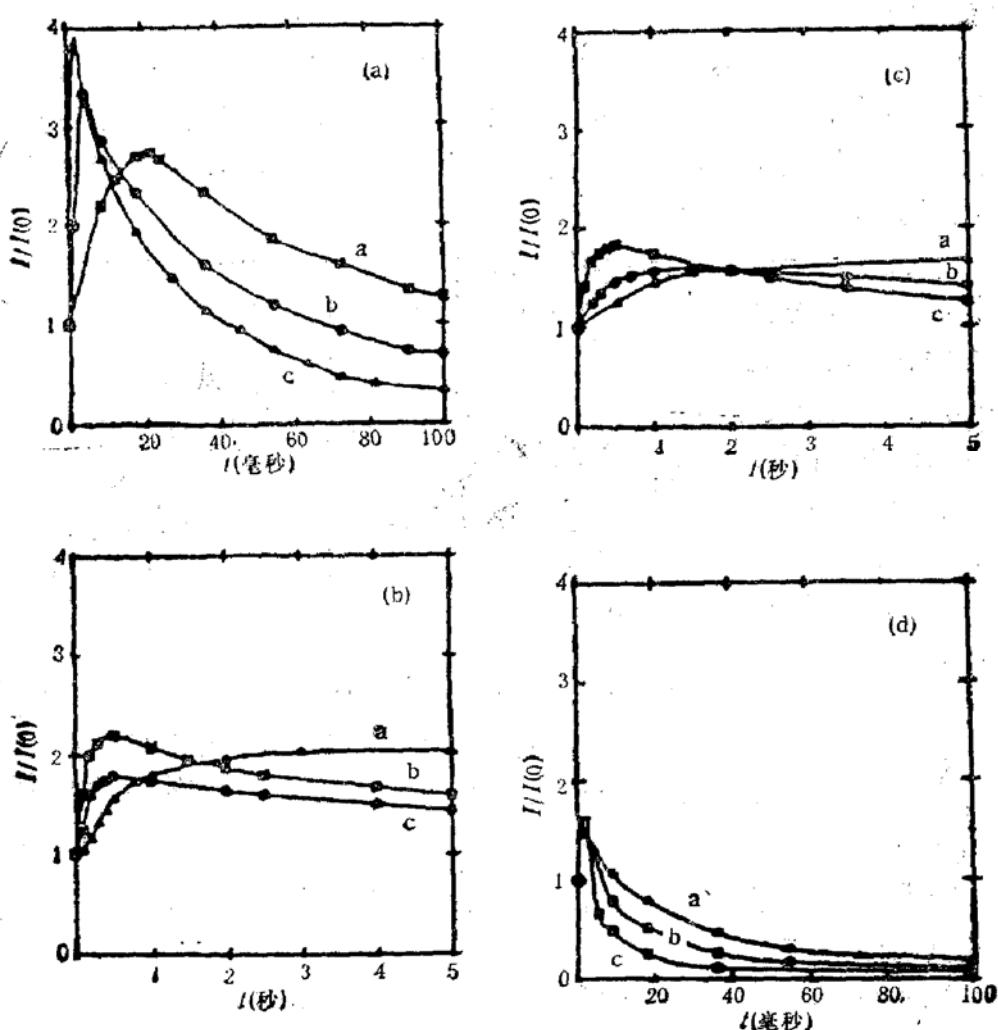


图 6 辐照后各样品的 $I-t$ 特性曲线 剂量为 10^7 rad

- (a) SiO_2 , a 10.5V b 11V c 11.5V
- (b) RTN 60'', a 13.5V b 14.5V c 15.5V
- (c) RTN 120'', a 13.5V b 14.5V c 15.5 V
- (d) RTN 300'', a 10V b 10.5V c 11V

从图 8 可见, 在辐照后 SiO_2 膜中界面态密度增加较大, 特别是经 10^7 rad 剂量的辐照后, 界面态密度增大约两个量级, 而 RTN 各样品的界面态密度变化非常小。

3. 击穿特性的变化

对比图 9 与图 5 可以看出, 经辐照后 SiO_2 膜的击穿时间 t_{bd} 下降较大, 降低 2 个量级以上。

总之, RTN SiO_2 膜具有良好的抗辐照能力。

五、结 论

本文进行了 10nm 超薄 RTN SiO_2 膜的工艺优化, 得到了性能良好的 SiO_xN_y 膜, 研究了高场下的电特性和抗辐照特性。实验表明, 当氮元素主要分布在 SiO_xN_y 的表面附近和界面附近, 而膜的体内含氮量很低时, 膜的电特性较好。与常规 SiO_2 膜相比, RTN

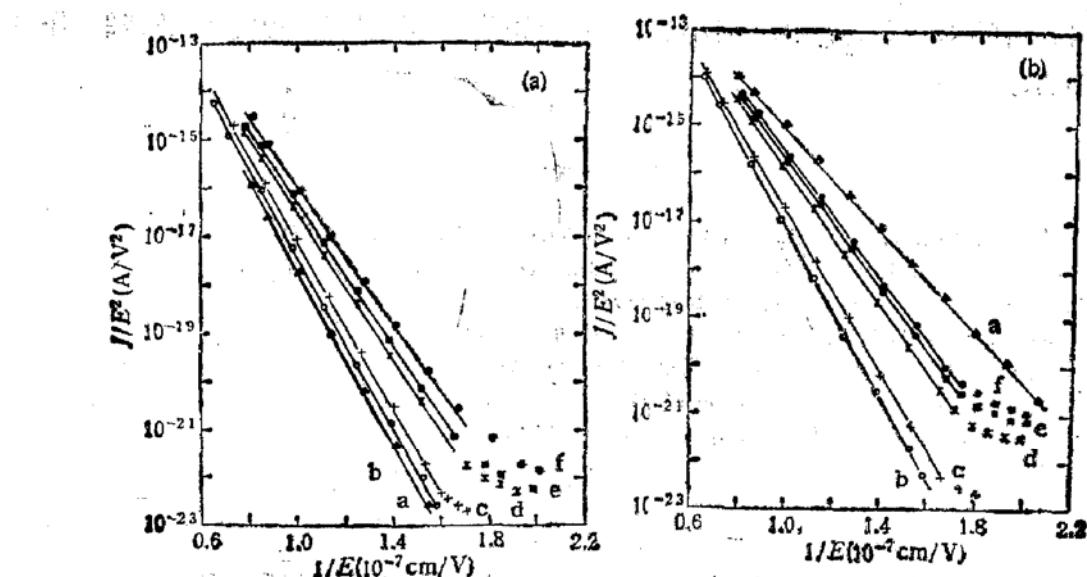


图7 辐照前后各样品的F-N电流特性

(a) 辐照前 (b) 10^7 rad
 a SiO_2 b RTN 60'' c RTN 120'' d RTN 180'' e RTN 240'' f RTN 300''

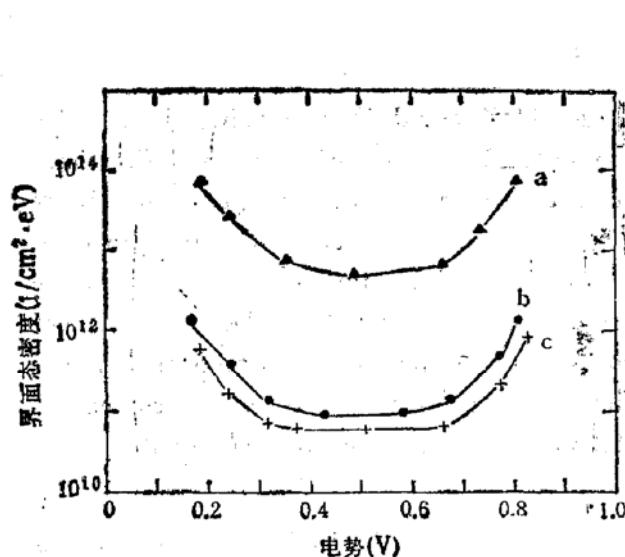


图8 辐照后 (10^7 rad) 各样品界面态在硅禁带中的分布
 a SiO_2 b RTN 60'' c RTN 120''

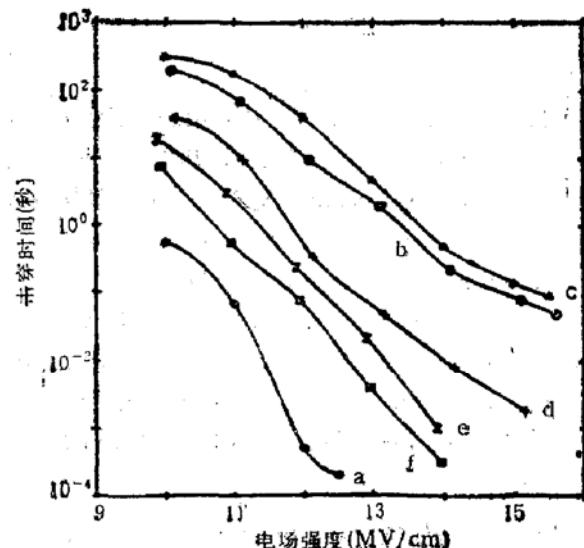


图9 辐照后 (10^7 rad) t_{bd} 与外加场强的关系
 a SiO_2 b RTN 60'' c RTN 120''
 d RTN 180'' e RTN 240'' f RTN 300''

SiO_2 膜有许多明显优点:

1. 适当条件的 RTN 能提高超薄 SiO_2 膜的耐高场能力; 击穿特性得到明显改善; 高场注入后 V_{FB} 和界面态密度等较为稳定。
2. RTN SiO_2 膜具有良好的抗辐照能力, 辐照后电性能的变化均小于 SiO_2 膜。
3. 由于 RTN 时间很短, 即使在较高的温度下也不会引起器件掺杂状态的改变。因此, 优质 RTN SiO_2 膜可适用于微米或亚微米工艺。

中国科学院表面物理实验室的崔玉德同志为我们做了样品的 AES 分析, 清华大学

微电子学研究所的郑心畲、靳东明、何小寅、吾立峰和姜宏等同志也提供了许多帮助，作者在此谨表感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Inoue *et al.*, International Solid State Circuit Conference, Feb., p. 246 (1988).
- [2] M. M. Moslehi *et al.*, In Proc., 5th. Silicon Mat. Sci. Technol., ESC, p. 379 (1986).
- [3] J. Nulman *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 1148 (1985).
- [4] C. C. Chang *et al.*, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **EDL-6**, 476(1985).
- [5] T. Hori *et al.*, *IEEE Electron Dev. Lett.*, **EDL-7**, 669(1986).
- [6] Y. Naiti *et al.*, *J. Va. Sci. Technol.*, **5**, 663(1987).
- [7] T. Hori *et al.*, *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-34**, 2238(1987).

Study on Characteristics of Ultra-thin RTN SiO₂ Films

Wang Yongshun, Xiong Daqing and Li Zhijian

(Institute of Microelectronics, Qinghua University)

Abstract

The characteristics of the ultra-thin (10 nm) Rapid Thermal Nitrided SiO₂ films under high electric field stress are studied. The composition and structure of RTN SiO₂ film have been analysed by means of AES and XPS. A new technique to obtain the ultra-thin RTN SiO₂ films with high quality is presented. The RTN SiO₂ films have many advantages in comparison with the SiO₂ films of the same thickness. The breakdown time t_{bd} of the film at the high electric field of 1.5×10^7 V/cm is about two orders of magnitude higher than that of SiO₂, which are stressed under the same conditions. With conventional SiO₂ film, the irradiation of Co⁶⁰ upto 10^6 and 10^7 rad increases the interface state density and leakage current by 1—2 orders of magnitude, while with the RTN SiO₂ films the changes are very small.

Key words Rapid thermal nitridation, Electron trap, High electric field, Breakdown time, Density of interface state and irradiation