

# 氧处理对氮氧化膜界面特性和组分的影响

李观启 黄美浅 刘百勇

(华南理工大学物理系, 广州)

1989年10月12日收到

实验结果表明, 利用  $O_2/N_2$  的低分压再氧化和中间氧化, 以及利用  $O_2/NH_3$  的掺氧再氮化均能有效地改善氮氧化膜的界面特性, 而其优异的电击穿特性则得以保持或稍有改善。在三种氧处理方法中, 中间氧化的效果较显著, 而掺氧再氮化则呈现较低的抗氧化能力。

**主题词** 氧化物, 氮化物, 界面态, 缺陷, 击穿电压

## 一、前言

众所周知, 在高温下, 利用脱水氨气与薄氧化膜直接反应可制备薄而均匀的氮氧化膜 ( $SiO_xN_y$ )。氮氧化膜能改善电击穿特性并推迟破坏性击穿, 具有较强的抗氧化能力和抗辐射能力, 能有效地屏蔽杂质的内扩散, 因而, 可望在大规模和超大规模集成电路的制备中成为一种重要的介质绝缘膜。然而, 与干氧氧化相比较, 氮氧化膜的固定电荷密度和界面态密度均比较高<sup>[1-3]</sup>, 这给很多实际应用带来了困难。业已证明, 再氧化-氮氧化膜能有效地改善界面特性<sup>[1,5]</sup>, 为氮氧化膜的应用展示了可喜的前景。然而, 氧处理的方法和条件对界面特性影响的较详细的实验结果, 以及在机理上较完整的分析, 迄今尚未见有报道。

为了研究氧处理对氮氧化膜固定电荷密度和界面态密度的影响, 本文采用了三种氧处理方法, 即低分压再氧化(利用  $O_2/N_2$  对氮氧化膜处理)、掺氧再氮化(利用  $O_2/NH_3$  对氮氧化膜处理)以及具有中间氧化步骤的两步热氮化(将热氮化分为两个阶段, 中间用  $O_2/N_2$  处理)。文中较详细地研究了三种氧处理方法及处理时间和温度对氮氧化膜界面态密度和平带电压的影响。此外, 还研究了某些有关的问题: 电击穿特性, 采用  $O_2/N_2$  与  $N_2$  处理的差别, 以及样片中组分分布的俄歇电子谱(AES)分析。

## 二、实验程序

本实验使用的硅片为〈100〉晶向的P型单晶抛光片, 其电阻率为  $7-9\Omega\cdot cm$ 。硅片用常规工艺方法清洗。干氧氧化在  $O_2/N_2$  中进行(氧分压  $P_{O_2} = 0.1\text{ atm}$ ), 温度为  $950^\circ C$ , 生长氧化膜的厚度为  $96-116\text{ \AA}$ 。氧化生长结束后, 向高温炉内通入氨气( $1\text{ atm}$ )进行热氮化。再氧化是将已热氮化40分钟的样片在  $950^\circ C$  和  $1050^\circ C$  下, 利用  $O_2/N_2$  ( $P_{O_2} = 0.1\text{ atm}$ ) 处理5—150分钟。掺氧再氮化是将氧化片先热氮化40分钟, 然后向氨气中加入少量氧气( $P_{O_2} = 0.2\text{ atm}$ )再处理5—60分钟。两步热氮化的工艺步骤为: 先将

氧化片热氮化 20 分钟, 接着在  $O_2/N_2(P_{O_2} = 0.1 \text{ atm})$  中氧化 ( $T = 1050^\circ\text{C}$ ) 5—150 分钟, 然后再热氮化 20 分钟。为了观察  $O_2/N_2$  与  $N_2$  处理的差别, 将部分有关样片分别在  $N_2$  中高温后退火和中间退火。 $N_2$  退火的温度为  $1050^\circ\text{C}$ , 流量为  $1500 \text{ ml/min}$ 。

介质膜的厚度用椭圆偏振仪测量。样片中, Si、O 和 N 随深度的组分分布用俄歇电子谱仪测定。MOS 电容器采用常规的蒸铝和光刻技术制造, 其面积为  $0.0625 \text{ mm}^2$ 。取每个样片的一半在  $420^\circ\text{C}$  下进行合金化低温退火 30 分钟。界面态密度和平带电压分别由准静态和高频  $C-V$  特性测试仪测定。击穿电压用晶体管图示仪测量, 击穿点的电流规定为  $2 \mu\text{A}$ , 测试电压的上升率约为  $5 \text{ V/S}$ 。

### 三、实验结果

图 1(a), (b) 给出了干氧氧化、常规热氮化、再氧化、掺氧再氮化和两步热氮化样片的界面态密度在禁带中的典型分布。位于禁带中央的界面态密度和平带电压随氧处理时间的变化分别由图 2(a) 和图 2(b) 给出。实验结果表明, 常规热氮化膜的界面态密度和平

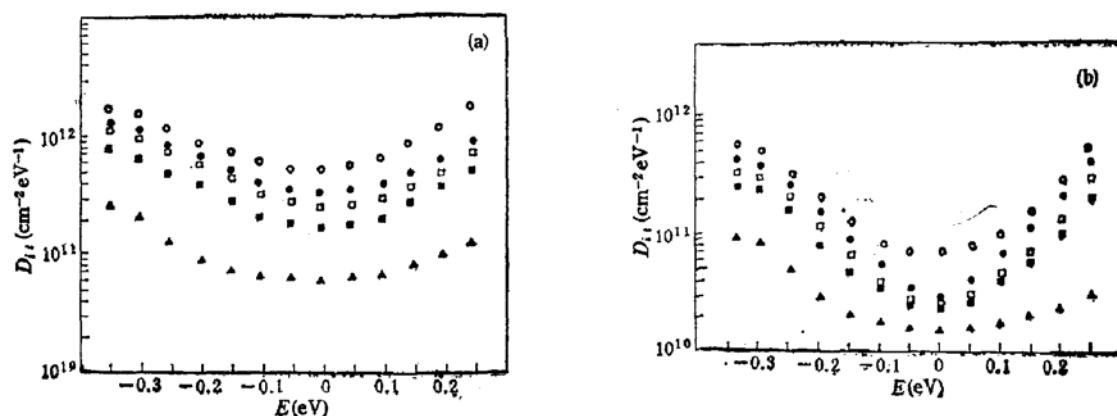


图 1 界面态密度随禁带能量的分布  
 (a) 未低温退火 (b) 已低温退火  
 ▲ 干氧氧化 ○ 常规热氮化 ● 再氧化 □ 掺氧再氮化 ■ 中间氧化

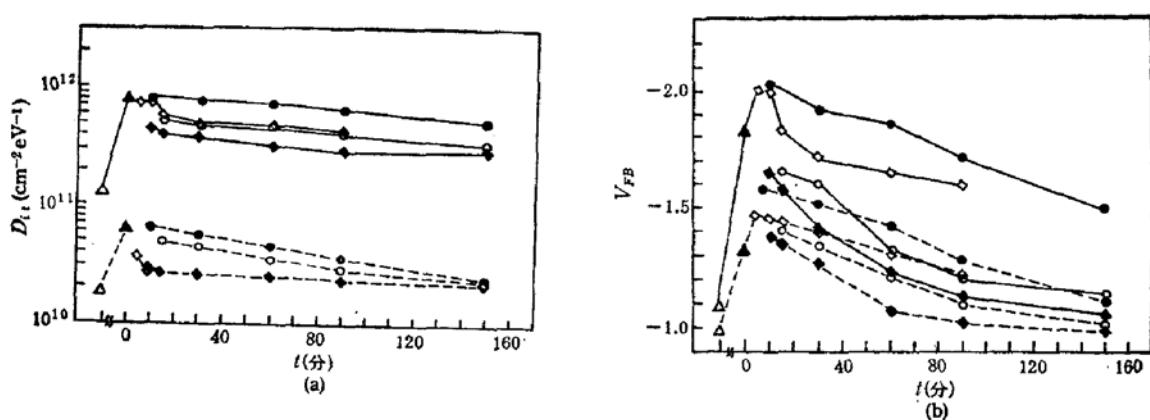


图 2 (a) 位于禁带中央的界面态密度随氧处理时间的变化 (b) 平带电压随氧处理时间的变化  
 ——未低温退火 -----已低温退火 △ 干氧氧化 ▲ 常规热氮化 ● 再氧化(950°C) ○ 再氧化(1050°C) □ 掺氧再氮化(950°C) ■ 中间氧化(1050°C)

带电压值均远高于干氧氧化膜；但经氧处理后，则有较明显的改善。我们的实验结果还表明：1) 平带电压值(初始阶段除外)和界面态密度随氧处理时间的增长而减少。在本实验范围内，经氧处理且已低温退火的氮氧化膜，其禁带中央的界面态密度从  $6.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  降至  $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ，平带电压值从 1.33V 降至 1.07V (对于 1050°C 的再氧化) 和 1.00V (对于 1050°C 的两步热氮化)。这与干氧氧化时的界面态密度 ( $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ ) 和平带电压值 (0.98V) 已比较接近。2) 在相同的氧处理时间下，中间氧化(即两步热氮化)的界面态密度和平带电压值低于再氧化和掺氧再氮化。3) 在氧处理的初始阶段，样品的平带电压值均高于常规热氮化膜。

表 1 高场 ( $\geq 6 \text{ MV/cm}$ ) 击穿百分比

	干氧氧化 ( $10\text{t } \text{\AA}$ )	热氮化(40分)(%)
未氧化处理	83%	90—92
再氧化	—	93—94
中间氧化	—	92—96
掺氧再氮化	—	93—95

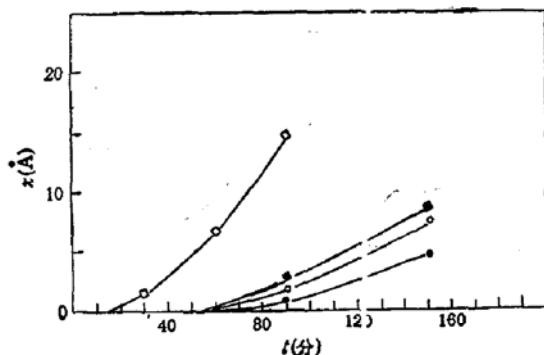


图 3 氮氧化膜厚度随氧处理时间的变化

● 再氧化 (950°C) ○ 再氧化 (1050°C) ■ 中间氧化 (1050°C) □ 掺氧再氮化 (950°C)

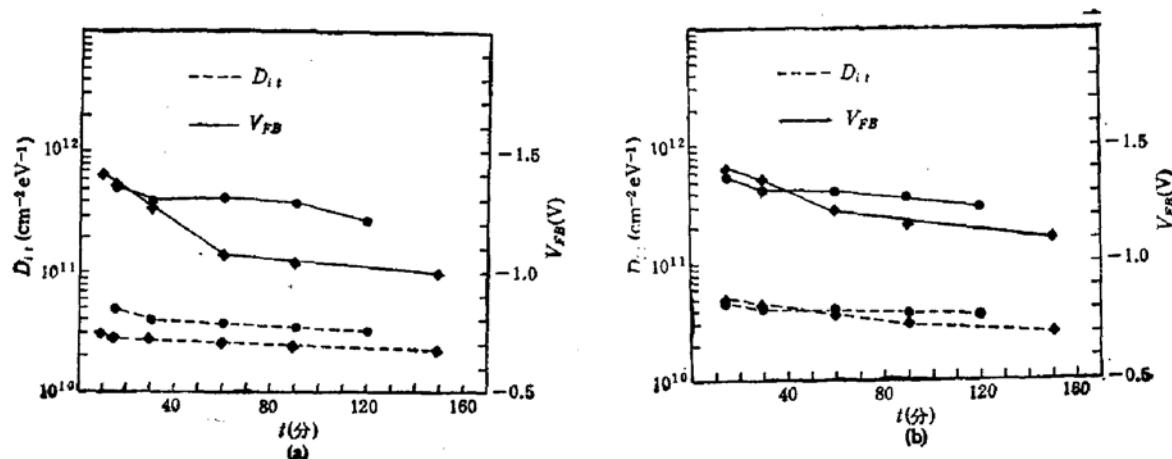


图 4 界面态密度和平带电压与氮退火条件的关系  
(a) 中间氮退火 (b) 后氮退火 ●  $\text{N}_2$  ■  $\text{O}_2/\text{N}_2$

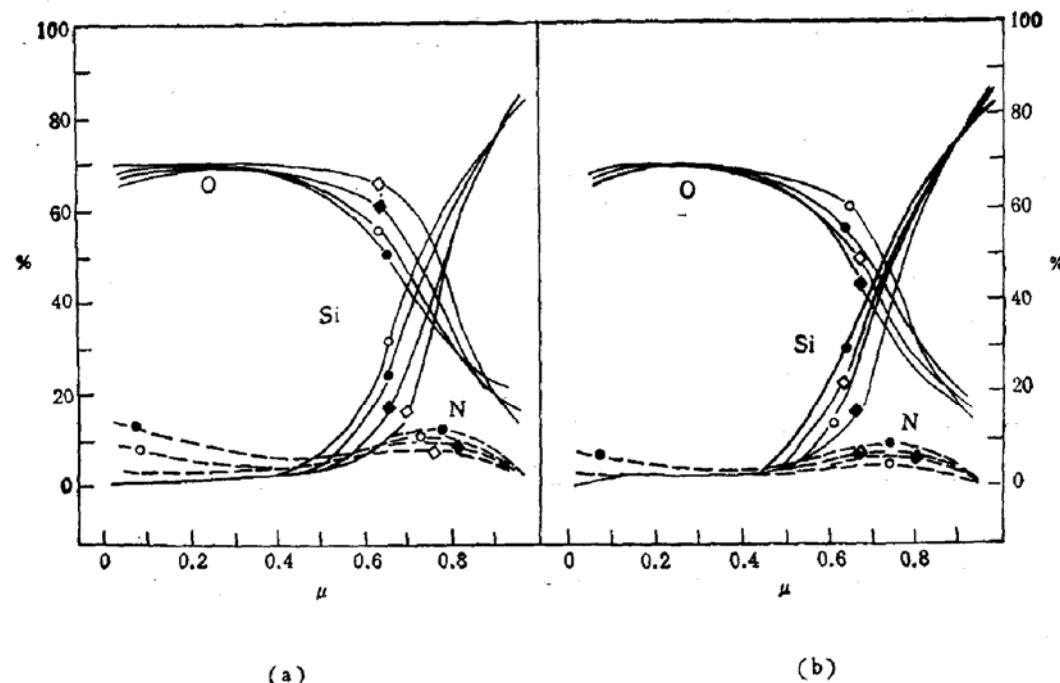


图 5 组分随样片深度的分布  
(a) 再氧化(950°C) ●  $t = 0$  分 ○  $t = 15$  分 ◆  $t = 90$  分 ◇  $t = 150$  分  
(b) 不同处理方法的比较( $t = 15$  分) ● 再氧化(950°C) ○ 再氧化(1050°C) ◆ 中间氧化(1050°C) ◇ 液氧再氮化(950°C)

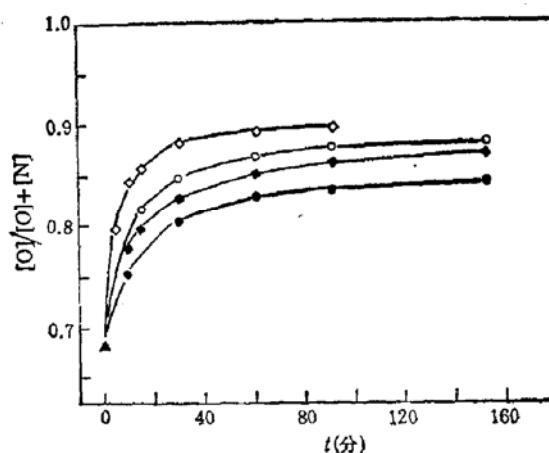


图 6 在界面氮峰处原子浓度比值  $[O]/[O] + [N]$  随氧处理时间的变化  
● 再氧化(950°C) ○ 再氧化(1050°C) □ 液氧再氮化(950°C) ■ 中间氧化(1050°C)

表 1 给出了样片高场( $\geq 6\text{MV}/\text{cm}$ )击穿的百分比。这一结果表明，氧处理对击穿特性也稍有改善。氮氧化膜的厚度随氧处理时间变化的结果如图 3 所示，图中氧化膜厚度由 C-V 特性的数据采集系统计算得到。由图可见，掺氧再氮化的样片呈现较低的抗氧化能力。另外，在掺氧再氮化时，从高温炉口收集到数量可观的水份。图 4(a)、(b) 分别给出了中间氮退火和后氮退火对氮氧化膜界面态密度和平带电压的影响，并与  $O_2/N_2$  处理作比较。这一结果表明，经  $O_2/N_2$  处理的样片，其对界面特性的改善优于  $N_2$ 。由此可以推断， $O_2/N_2$  处理带来的好处应主要归因于  $O_2$ 。

由俄歇电子谱确定的组分分布如图5所示。其中图5(a)给出了氮氧化膜在950℃下再氧化0—150分钟的结果，图5(b)给出的是不同氧处理方法的结果比较。一般来说，随着氧处理时间的增长，界面区域的氧浓度增加而氮浓度减少。图6给出了界面氮峰处原子浓度比值 $[O]/[O] + [N]$ 随氧处理时间的变化。由图可见，在界面区域的氮峰处，原子浓度比值 $[O]/[O] + [N]$ 的增加在初始阶段较迅速，而往后则变得缓慢。

#### 四、讨论和结论

实验表明，三种氧处理工艺均能减少氮氧化膜的界面态密度和平带电压值。其原因应分两种情形讨论。对于膜厚度增加的情形，界面特性的改善显然可归因于在氮氧化膜下面形成的一层极薄的 $\text{SiO}_2$ 层<sup>[1]</sup>。对于膜厚度不增加的情形，看来情况比较复杂。因为在界面处，原子浓度的比值 $[O]/[O] + [N]$ 随氧处理时间的增长而增大（在初始阶段增大较迅速），但平带电压值在初始阶段却变得更大，然后再随氧处理时间的增长而减少；而且，在相同的温度下，低分压再氧化在界面处的比值 $[O]/[O] + [N]$ 比两步热氮化的高，但后者界面特性的改善却明显优于前者。因此，有理由认为，氧处理改善氮氧化膜的界面特性，不能仅仅归因于界面处 $[O]$ 和 $[N]$ 浓度的变化。以前的实验结果也已表明<sup>[3,4,6]</sup>，在氮化条件（它与界面处的 $O$ 、 $N$ 浓度有关）与界面态密度、平带电压之间，尚未发现有一个简单的对应关系。因此可以认为，氧处理改善界面特性的原因，不仅有赖于界面处氧浓度的提高（氮浓度减小），而且还与其它因素有关。根据以前的报道，硅悬挂键的存在将导致正电荷中心的形成<sup>[4,7]</sup>。因此，在氧处理的初始阶段，平带电压值的增大可能是由于较多的氧原子的内扩散，使氮氧化膜的部分 $\text{Si}-\text{N}$ 键和 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂，从而产生附加的固定正电荷。然而，可能由于氮氧化膜中的 $H$ （来源于膜中不稳定的 $\text{OH}$ 和处理气氛中痕量的水）在界面处与悬挂键结合，致使初始阶段的界面态密度不会变大。越过初始阶段后，随着氧处理时间的增长，界面态密度和平带电压值均单调地减小，这可能是下述因素的综合结果：断裂的原子键重新排列，有更多的 $H$ 与悬挂键结合，以及在界面区域形成富氧氮氧化层。如同在 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Si}$ 系统中的情形一样<sup>[8]</sup>，在界面区域形成的富氧氮氧化层将会减小 $\text{SiO}_x\text{N}_y-\text{Si}$ 系统的应力和缺陷，从而改善界面特性<sup>[9]</sup>。

掺氧再氮化在改善界面特性方面优于低分压再氧化，但其抗氧化能力却比较差，这可归因于在掺氧再氮化时反应气氛产生的水分。这一点已为我们在高温炉口收集到的数量可观的水分所证实。在这三种氧处理方法中，中间氧化能更有效地改善界面特性，这可能是中间 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 处理的退火作用更有利地释放原始氧化膜和初始氮化阶段所产生的应力，从而减小界面区域的悬挂键和其它缺陷密度。

本文的结论是，低分压再氧化和中间氧化以及掺氧再氮化均能有效地改善氮氧化膜的界面特性，而其优异的击穿特性则得以保持或稍有改善。经1050℃再氧化和中间氧化的样片，在合金化低温退火后，其界面态密度和固定电荷密度可减小到与干氧氧化非常接近的水平。随着氧处理时间的增长，界面处原子浓度的比值 $[O]/[O] + [N]$ 增大，而禁带中央的界面态密度则单调地减少。但在氧处理的初始阶段，平带电压值变得更大，然后随氧处理时间的增长而单调地减少。实验结果还表明，由氧处理获得的界面特性的改

善，对于  $O_2/N_2$  气氛主要归因于其中的  $O_2$ ；对于  $O_2/NH_3$  气氛则应归因于  $O_2$  和  $H_2O$ 。在这三种氧处理方法中，中间氧化的效果最显著，而掺氧再氮化则呈现最低的抗氧化能力。

### 参 考 文 献

- [1] S. S. Wong, S. H. Kwan, H. R. Crinolds and W. G. Oldham, In Proc. Symp. Silicon Nitride Thin Films, *J. Electrochem. Soc.*, 83(8), 346(1983).
- [2] S. T. Chang, N. M. Johnson and S. A. Lyon, *Appl. Phys. Lett.*, 44, 316(1984).
- [3] C. T. Chen, F. C. Tseng and C. Y. Cheng, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 875(1984).
- [4] P. Pan and C. Paquette, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 473(1985).
- [5] R. Tayaraman, W. Wang and C. G. Sodini, International Electron Devices Meeting, 1986, P. 668.
- [6] H. H. Tsai, L. C. Wu, C. Y. Wu and C. Hu, *IEEE Electron Device Letters*, EDL-8, 143(1987).
- [7] S. Fujita and A. Sasaki, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 398(1985).
- [8] A. K. Gaind and E. W. Hearn, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 139(1978).
- [9] R. P. Vasquez and A. Madhukar, *Appl. Phys. Lett.*, 47, 998(1985).

## Effects of Oxygen Treatment on Interface Characteristics and Composition of Nitrided-Oxide

Li Guanqi, Huang Meiqian and Liu Baiyong

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

### Abstract

The experimental results show that the interface characteristics of nitrided-oxide can be improved by oxygen treatment in  $O_2/N_2$  and  $O_2/NH_3$  mixture, while the superior breakdown property of nitrided-oxide are preserved or even somewhat improved. Among the various processes, the intermediate oxidation at 1050°C can produce the best results, and the re-nitridation in  $O_2/NH_3$  mixture exhibits the lowest oxidation resistance.

**Key words** Oxide, Nitride, Interface state, Defect, Breakdown voltage