

# 不同钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的辐射缺陷

盛行<sup>1</sup> 马迎凯<sup>2</sup> 杨剑群<sup>2</sup>

(1 中国电子科技集团公司第二十四研究所, 重庆 401332)

(2 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150000)

**文 摘** 为研究不同钝化工艺栅介质用 SiO<sub>2</sub> 薄膜的高能电子辐射缺陷特征, 采用能量为 1 MeV 的高能电子在辐照注量为  $1 \times 10^{15}$  e/cm<sup>2</sup>、 $5 \times 10^{15}$  e/cm<sup>2</sup> 和  $1 \times 10^{16}$  e/cm<sup>2</sup> 下对三种不同钝化工艺(I, 700 nm SiN + 500 nm PSG; II, 1.2 μm SiN; III, 700 nm PSG + 500 nm SiN) 的 SiO<sub>2</sub> 薄膜进行了辐照试验。拉曼光谱和 X 射线光电子能谱结果表明 I 和 III 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜形成了非晶硅及双氧根离子, 傅立叶红外光谱结果表明 I 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜形成缺陷结构未知的 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub> 及 B<sub>2</sub> 缺陷; II 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜形成 A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub> 及 B<sub>1</sub>' 缺陷; III 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜形成 A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>' 及 B<sub>2</sub> 缺陷。

**关键词** 钝化工艺, SiO<sub>2</sub> 薄膜, 缺陷, 电子辐照

中图分类号: TN386.1

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2021.05.022

## Radiation Defects of SiO<sub>2</sub> Films With Different Passivation Processes

SHENG Xing<sup>1</sup> MA Yingkai<sup>2</sup> YANG Jiangqun<sup>2</sup>

(1 Chongqing Giga Chip Technology Co., Ltd, Chongqing 401332)

(2 Material Science and Engineering School, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000)

**Abstract** In order to study the characteristic defects of high-energy electron radiation of SiO<sub>2</sub> films for gate dielectrics with different passivation processes, high-energy electrons with an energy of 1 MeV are used to irradiated the SiO<sub>2</sub> films with three kinds of passivation processes (I, 700 nm SiN + 500 nm PSG; II, 1.2 μm SiN; III, 700 nm PSG + 500 nm SiN) under irradiation fluences of  $1 \times 10^{15}$  e/cm<sup>2</sup>,  $5 \times 10^{15}$  e/cm<sup>2</sup>, and  $1 \times 10^{16}$  e/cm<sup>2</sup>. The results of Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy show that the SiO<sub>2</sub> film with I and III passivation process formed amorphous silicon and dioxygen ions. Fourier infrared spectroscopy results show that the SiO<sub>2</sub> film with I passivation process formed A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> defects with unknown defect structure; SiO<sub>2</sub> film with II passivation process formed A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub> and B<sub>1</sub>' defects; SiO<sub>2</sub> film with III Passivation process formed A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>' and B<sub>2</sub> defects.

**Key words** Passivation process, SiO<sub>2</sub> film, Defects, Electron irradiation

### 0 引言

随着航天科技技术领域的迅速发展, 愈来愈多的半导体器件和集成电路(IC)需要在各种带电粒子辐射环境中工作<sup>[1]</sup>。目前很多研究发现航天器中以 SiO<sub>2</sub> 为栅介质材料的半导体器件在带电粒子辐照下其性能会产生明显变化, 并且不同钝化工艺的 SiO<sub>2</sub> 薄膜形成的辐射缺陷有所不同, 进一步的研究表明这是由于此类器件对带电粒子构成的辐射环境十分敏感。现阶段的研究表明半导体器件的 SiO<sub>2</sub> 栅介质材料对电离损伤极为敏感<sup>[2-7]</sup>, 但目前此类研究多为对整个器件的辐射损伤效应研究, 然而目前对于半导体器件的栅介质 SiO<sub>2</sub> 材料的辐射效应研究大多停留在完整器件的辐射效应, 并未对不同钝化工艺栅

介质用 SiO<sub>2</sub> 材料的辐射缺陷及演化规律单独进行深入研究, 并且目前极为有限的直接对栅介质 SiO<sub>2</sub> 材料的辐射缺陷的研究也存在较大局限性<sup>[8-10]</sup>。因此, 对于不同钝化工艺栅介质用 SiO<sub>2</sub> 薄膜辐照缺陷研究很有价值。

Diana Nesheva 等人<sup>[9,11]</sup>使用了 20 MeV 电子对均质 c-Si-SiO<sub>1.3</sub> 薄膜、nc-Si-SiO<sub>1.3</sub> 复合薄膜及 α-Si-SiO<sub>1.8</sub> 复合薄膜进行辐照用以研究高能电子对 SiO<sub>x</sub> 薄膜组成及结构的影响。首先, 他们通过在真空中 SiO<sub>1.3</sub> 的热蒸发, 在晶体 Si 衬底上沉积了均质的非晶 SiO<sub>1.3</sub> 制成了均质 c-Si-SiO<sub>1.3</sub> 薄膜样品; 再将部分制得的均质 c-Si-SiO<sub>1.3</sub> 薄膜在 1 000 °C 下退火, 以在 SiO<sub>1.3</sub> 基质中生长纳米晶硅(nc-Si)颗粒, 制成了 nc-

收稿日期: 2021-08-17

第一作者简介: 盛行, 1989 年出生, 硕士, 主要从事模拟 IC 设计和市场营销工作。E-mail: sx0516@vip.qq.com

Si-SiO<sub>1.3</sub>复合薄膜样品;同时将部分均质c-Si-SiO<sub>1.3</sub>薄膜在700℃下退火,在氧化物基质中生长非晶Si(α-Si)纳米团簇,制成a-Si-SiO<sub>1.8</sub>复合薄膜。对三种薄膜进行高能辐照后发现当辐照注量在3.6×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>以上时,高能电子辐照会引起均质c-Si-SiO<sub>1.3</sub>薄膜发生相分离;当辐照注量在7.2×10<sup>14</sup> e/cm<sup>2</sup>以上时,nc-Si-SiO<sub>1.3</sub>复合薄膜的非晶SiO<sub>1.3</sub>层中原有的纳米团簇颗粒的尺寸减小;当辐照注量在7.2×10<sup>14</sup> e/cm<sup>2</sup>以上时,a-Si-SiO<sub>1.8</sub>复合薄膜中纯硅相的数量减少。

以上研究表明,高能电子辐射对SiO<sub>2</sub>薄膜的相结构有影响。在MeV电子辐照下,可以在SiO<sub>2</sub>基体中形成非晶硅(α-Si)纳米颗粒。这些结果有助于评价MeV电子辐照下SiO<sub>2</sub>薄膜的相分离行为,但是缺少对实际应用的不同钝化工艺的SiO<sub>2</sub>薄膜的相分离行为的探究。本文基于光谱表征手段研究1 MeV电子辐照下不同钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜形成的缺陷情况的差异。

## 1 实验

采用的是与半导体器件栅极SiO<sub>2</sub>介质工艺相同的多层SiO<sub>2</sub>薄膜,其结构可归纳为非晶二氧化硅/晶体二氧化硅/非晶二氧化硅/单晶硅衬底(α-SiO<sub>2</sub>/c-SiO<sub>2</sub>/α-SiO<sub>2</sub>/c-Si)。此SiO<sub>2</sub>薄膜具体的工艺及参数为:P型111硅片,1.8 μm的有源区氧化层厚度,其中硅衬底上通过H-O合成非晶SiO<sub>2</sub>层50 nm,LPCVD沉积单晶SiO<sub>2</sub>层750 nm,在单晶SiO<sub>2</sub>层上生长了~2 nm的非晶SiO<sub>2</sub>层,表面镀铂金保护层。所选用钝化栅介质用SiO<sub>2</sub>薄膜的具体钝化工艺如表1所示。

表1 钝化SiO<sub>2</sub>薄膜的钝化工艺<sup>1)</sup>

Tab. 1 Passivation process of passivating SiO<sub>2</sub> film

工艺编号	具体钝化工艺
I	700 nm SiN + 500 nm PSG
II	1.2 μm SiN
III	700 nm PSG + 500 nm SiN

注:1)SiN为氮化硅钝化层,PSG为磷硅玻璃钝化层,前面为厚度量数词。

实验选用的高能电子辐照源的能量为1 MeV,由于实验的目的是研究高能电子辐照对SiO<sub>2</sub>薄膜材料组成及结构的影响而非研究SiO<sub>2</sub>薄膜材料的抗辐照性能,因此辐照通量设定为5×10<sup>11</sup> e/(cm<sup>2</sup>·s),辐照注量设定为1×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>、5×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>和1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup>[9-15],高辐照通量和注量可以尽可能加大电子辐照对SiO<sub>2</sub>薄膜材料的影响。为研究高能电子辐照导致SiO<sub>2</sub>薄膜非晶化的机制,设计了低能电子辐照实验作为对比实验,低能电子辐照源的能量为90 keV,

辐照通量设定为5×10<sup>11</sup> e/(cm<sup>2</sup>·s),辐照注量设定为1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup>。

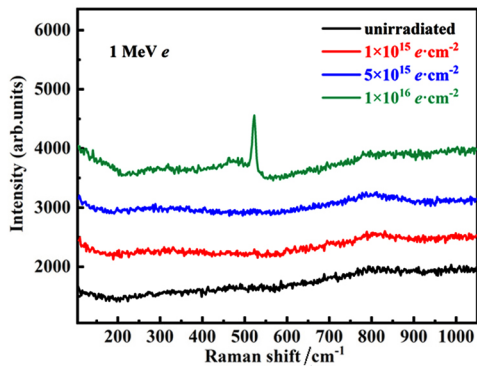
应用斯托克斯拉曼散射光谱研究样品表面相组成,采用型号为inVia-Reflex光谱仪,选择532 nm的激发光作为光源,输出激光功率设定为50 mW以避免样品的局部升温 and 升温引起的相分离。傅里叶红外光谱(FTIR)主带位置可以反映SiO<sub>2</sub>薄膜中氧化物基体的组成和其氧含量的变化[11-14],其谱线形状变化可以反映SiO<sub>2</sub>薄膜结构变化,采用Nicolet is50仪器在4 000~100 cm<sup>-1</sup>的光谱范围内选择全反射模式(ATR)对样品进行FTIR测量,测量区域深度为0.7~2.2 μm,测量精度为1 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

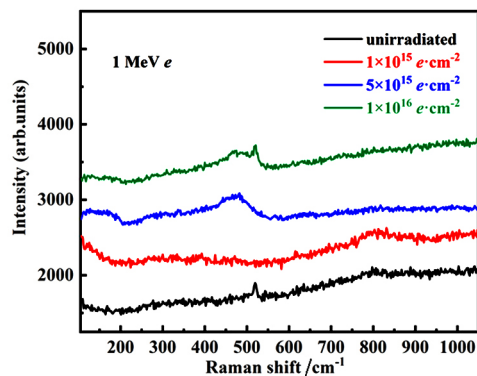
### 2.1 拉曼散射光谱

图1显示了不同钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的拉曼散射光谱。图1(a)显示了I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的拉曼散射光谱,电子辐照前SiO<sub>2</sub>薄膜的拉曼光谱在~280 cm<sup>-1</sup>处出现衬底Si的特征谱带;当辐照注量不超过5×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>时,拉曼光谱仅显示出~280 cm<sup>-1</sup>处衬底Si的特征谱带;提高辐照注量到1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup>时,除在~280 cm<sup>-1</sup>处衬底Si的特征谱带,在~520 cm<sup>-1</sup>处出现衬底Si的特征谱带,在~150 cm<sup>-1</sup>处和~480 cm<sup>-1</sup>处出现非晶硅的特征谱带。拉曼散射光谱结果证明SiO<sub>2</sub>薄膜在1 MeV电子辐照下当辐照注量达到1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup>时,I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜中形成了非晶硅,相较于无钝化层SiO<sub>2</sub>薄膜在1 MeV电子辐照后辐照注量达到1×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>时就形成非晶硅,I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜对1 MeV电子辐照后形成非晶硅的抵抗能力更强;图1(b)显示了II钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的拉曼散射光谱,电子辐照前SiO<sub>2</sub>薄膜的拉曼光谱在~280 cm<sup>-1</sup>和~520 cm<sup>-1</sup>处出现衬底Si的特征谱带;当辐照注量达到1×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>时,拉曼光谱仅显示出~280 cm<sup>-1</sup>及~520 cm<sup>-1</sup>处衬底Si的特征谱带;当辐照注量增加到5×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>时,拉曼光谱除显示出~280 cm<sup>-1</sup>处衬底Si的特征谱带,在~150 cm<sup>-1</sup>及~480 cm<sup>-1</sup>处出现非晶硅的特征谱带;提高辐照注量到1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup>时,在~150 cm<sup>-1</sup>处和~480 cm<sup>-1</sup>处出现非晶硅的特征谱带。拉曼散射光谱结果证明SiO<sub>2</sub>薄膜在1 MeV电子辐照下当辐照注量达到5×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup>时,II钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜中形成了非晶硅,但非晶硅含量并未随辐照注量的增加而增加;图1(a)显示了III钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的拉曼散射光谱,电子辐照前无钝化层SiO<sub>2</sub>薄膜的拉曼散射光谱在~280 cm<sup>-1</sup>处出现衬底硅的特征谱带;1 MeV电子辐照后,

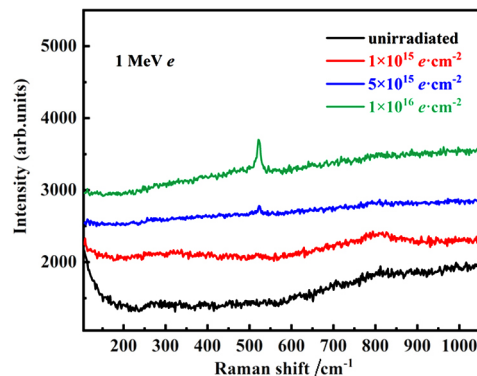
SiO<sub>2</sub>薄膜的拉曼散射光谱在~280 cm<sup>-1</sup>及~520 cm<sup>-1</sup>处出现衬底Si的特征谱带,与辐照前相比仅多出~520 cm<sup>-1</sup>处衬底Si的特征谱带。拉曼散射光谱结果表明经1 MeV电子辐照后III钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜的表面相组成未发生明显变化。



(a) I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜



(b) II钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜



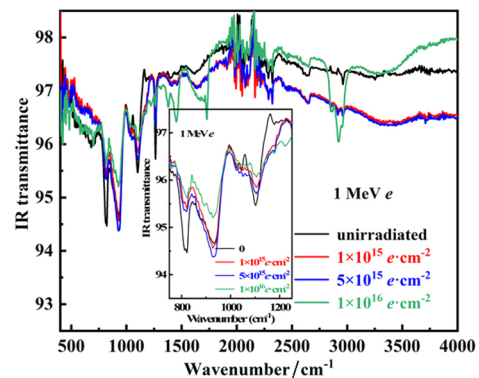
(c) III钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜

图1 不同钝化工艺经不同剂量1 MeV电子辐照前后SiO<sub>2</sub>薄膜的拉曼散射光谱

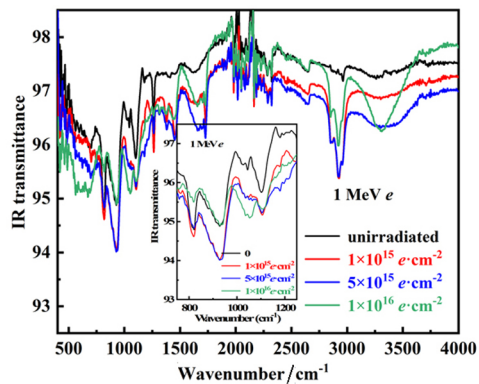
Fig. 1 Raman scattering spectra of SiO<sub>2</sub> films before and after different passivation processes irradiated with different fluences of 1 MeV electrons

## 2.2 傅里叶红外光谱

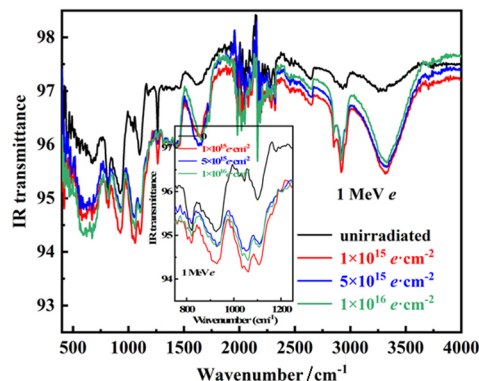
图2显示了不同钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同剂量的1 MeV电子辐照前后的傅里叶红外光谱。图2(a)显示了I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同剂量的1 MeV电子辐照前后的傅里叶红外光谱,1 MeV电子辐照前I



(a) I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜



(b) II钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜



(c) III钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜

图2 不同钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同剂量的1 MeV电子辐照前后的傅里叶红外光谱

Fig. 2 Fourier infrared spectra of SiO<sub>2</sub> films with different passivation processes before and after 1 MeV electron irradiation with different fluences

钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜的FTIR光谱,在~932 cm<sup>-1</sup>及~820 cm<sup>-1</sup>处出现SiO<sub>x</sub>反射波谷,其中~820 cm<sup>-1</sup>处为反射波谷最小值;在~1 100 cm<sup>-1</sup>及~1 040 cm<sup>-1</sup>处出现SiO<sub>2</sub>反射波谷,其中~1 100 cm<sup>-1</sup>处为反射波谷最小值。对于I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜的FTIR光谱与无钝化层SiO<sub>2</sub>薄膜的FTIR光谱在SiO<sub>x</sub>反射波谷谱带形状存在差异的原因应为I钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜晶体SiO<sub>x</sub>层结构与无钝化层SiO<sub>2</sub>薄膜晶体SiO<sub>x</sub>层结构存在一定差异,导致SiO<sub>x</sub>的振动发光模式出现一定程度的差异进而导致此现象的产生,此现象表明1 MeV电子辐照后,I钝化

工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜内部硅氧元素之比未发生变化。1 MeV 电子辐照后, I 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱反射波谷的位置未发生明显变化且其不随辐照注量的增加而改变。此外, 1 MeV 电子辐照后, I 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱谱线形状发生明显变化, 具体表现为以~932 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷与辐照前相比无明显变化, 以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷发生明显缩小, 反射波谷最小值位置由~820 cm<sup>-1</sup> 处变为~932 cm<sup>-1</sup> 处, 分析原因应为 1 MeV 电子辐照后, 晶体 SiO<sub>x</sub> 内部形成大量 A<sub>1</sub> 缺陷, A<sub>1</sub> 缺陷的形成影响了 SiO<sub>x</sub> 内部的振动发光模式, 进而致使以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷发生明显缩小; 并且当辐照注量达到 1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup> 时, 以~932 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷发生明显缩小, 以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷进一步缩小, 分析原因应为当辐照注量达到 1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup> 时, 晶体 SiO<sub>x</sub> 内部 A<sub>1</sub> 缺陷明显增加, 导致以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷进一步缩小, 同时形成 A<sub>2</sub> 缺陷导致 SiO<sub>x</sub> 内部的振动发光模式进一步发生变化, 导致以~932 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷发生明显缩小。以~1 100 cm<sup>-1</sup> 和~1 040 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷辐照后均发生相对明显的缩小, 且其形状随辐照注量增加未发生明显变化, 分析原因应为 1 MeV 电子辐照后非晶 SiO<sub>2</sub> 层内部同时形成 B<sub>1</sub> 缺陷和 B<sub>2</sub> 缺陷, B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 缺陷导致非晶 SiO<sub>2</sub> 振动发光模式发生变化, 并且 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 缺陷不随辐照注量的增加而增加, 进而致使这一现象的发生。

图 2(b) 显示了 II 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜经不同注量的 1 MeV 电子辐照前后的傅里叶红外光谱, 1 MeV 电子辐照前 II 工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱, 在~932 cm<sup>-1</sup> 及~820 cm<sup>-1</sup> 处出现 SiO<sub>x</sub> 反射波谷, 其中~932 cm<sup>-1</sup> 处为反射波谷最小值; 在~1 100 cm<sup>-1</sup> 及~1 040 cm<sup>-1</sup> 处出现 SiO<sub>2</sub> 反射波谷, 其中~1 100 cm<sup>-1</sup> 处为反射波谷最小值。此现象说明 II 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构与 I 钝化工艺有明显差异。1 MeV 电子辐照后, II 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱反射波谷的位置未发生明显变化且其不随辐照注量的增加而改变。此外, 1 MeV 电子辐照后, II 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱谱线形状发生明显变化, 具体表现为以~932 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷与辐照前相比无明显变化, 以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷在辐照注量达到 1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup> 后发生明显缩小, 分析原因应为 1 MeV 电子辐照后, 当辐照注量达到 1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup> 后, 晶体 SiO<sub>x</sub> 内部才会形成大量 A<sub>1</sub> 缺陷, A<sub>1</sub> 缺陷的形成影响了 SiO<sub>x</sub> 内部的振动发光模式, 进而致使以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷发生明显缩小。1 MeV 电子辐照后, 以~1 100 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷辐照后均发生相对明显的缩小, 且其形状随辐照注量增加未发生明显变化, 分析原因

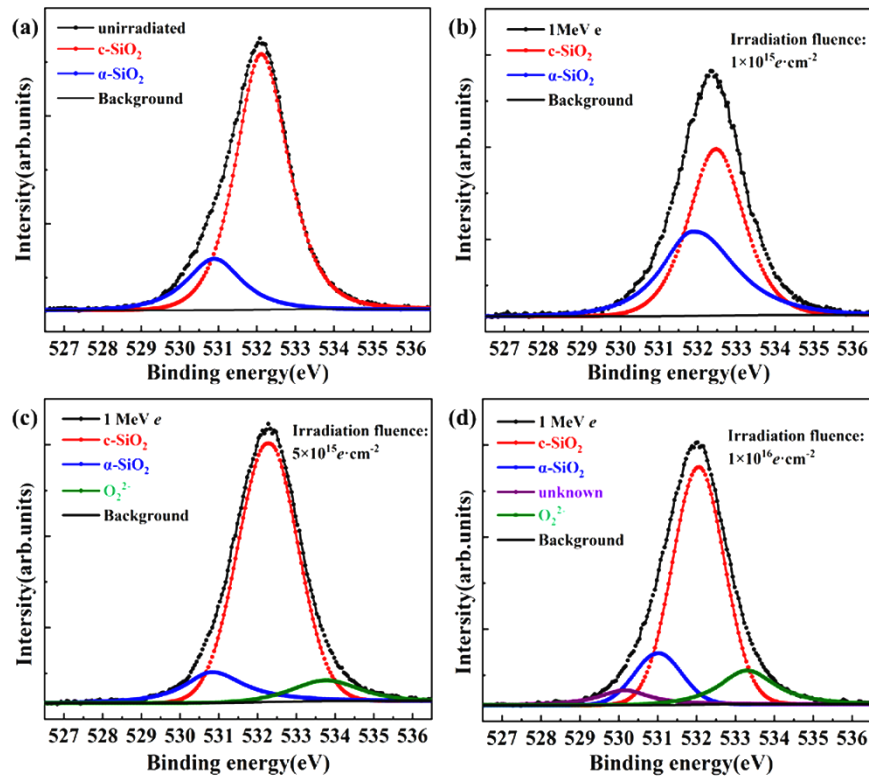
应为 1 MeV 电子辐照后非晶 SiO<sub>2</sub> 层内部形成 B<sub>2</sub> 缺陷, B<sub>2</sub> 缺陷导致非晶 SiO<sub>2</sub> 振动发光模式发生变化, 并且 B<sub>2</sub> 缺陷不随辐照注量的增加而增加, 进而致使这一现象的发生; 1 MeV 电子辐照后, 以~1 040 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷在辐照注量不超过 5×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup> 时会发生一定程度的缩小, 而当辐照注量达到 1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup> 后, 此反射波谷会发生一定程度突出, 分析原因应为在辐照注量不超过 5×10<sup>15</sup> e/cm<sup>2</sup> 时 1 MeV 电子辐照致使非晶 SiO<sub>2</sub> 中形成少量 B<sub>1</sub> 缺陷, 此缺陷影响 SiO<sub>2</sub> 在~1 040 cm<sup>-1</sup> 处的振动发光, 使得以~1 040 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷发生缩小, 当辐照注量达到 1×10<sup>16</sup> e/cm<sup>2</sup> 后, 非晶 SiO<sub>2</sub> 中形成另一种缺陷 (本文定义为 B'<sub>1</sub> 缺陷, 但缺陷结构未知), B'<sub>1</sub> 缺陷同样影响~1 040 cm<sup>-1</sup> 处的振动发光, B'<sub>1</sub> 缺陷 B<sub>1</sub> 缺陷影响效果叠加后致使~1 040 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷发生突出。

图 2(c) 显示了 II 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜经不同注量的 1 MeV 电子辐照前后的傅里叶红外光谱, 1 MeV 电子辐照前, III 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱在~932 cm<sup>-1</sup> 及~820 cm<sup>-1</sup> 处出现 SiO<sub>x</sub> 反射波谷, 且这两个反射波谷的相对强度几乎相同; 在~1 100 cm<sup>-1</sup> 及~1 040 cm<sup>-1</sup> 处出现 SiO<sub>2</sub> 反射波谷, 其中~1 100 cm<sup>-1</sup> 处为反射波谷最小值。此现象说明 III 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构与上述三个工艺的 SiO<sub>2</sub> 薄膜结构有明显差异。1 MeV 电子辐照后, III 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱反射波谷的位置未发生明显变化且其不随辐照注量的增加而改变。此外, 1 MeV 电子辐照后, III 钝化工艺 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 FTIR 光谱谱线形状发生明显变化, 具体表现为以~932 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷与辐照前相比无明显变化, 以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷发生一定程度缩小, 且其缩小程度并未随辐照注量的增加而增大, 分析原因应为 1 MeV 电子辐照后, 晶体 SiO<sub>x</sub> 内部才会形成 A<sub>1</sub> 缺陷, A<sub>1</sub> 缺陷的形成影响了 SiO<sub>x</sub> 内部的振动发光模式, 进而致使以~820 cm<sup>-1</sup> 为中心的反射波谷发生一定程度缩小, 且 A<sub>1</sub> 缺陷浓度并不随辐照注量的增加而增加。1 MeV 电子辐照后, 以~1 100 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷辐照后均发生一定程度缩小, 且其形状随辐照注量增加未发生明显变化, 分析原因应为 1 MeV 电子辐照后非晶 SiO<sub>2</sub> 层内部形成 B<sub>2</sub> 缺陷, B<sub>2</sub> 缺陷导致非晶 SiO<sub>2</sub> 振动发光模式发生变化, 并且 B<sub>2</sub> 缺陷浓度不随辐照注量的增加而增加, 进而致使这一现象的发生; 1 MeV 电子辐照后, 以~1 040 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷会发生一定程度的突出, 且随辐照注量的增加突出程度略有增大, 分析原因应为 1 MeV 电子辐照致使非晶 SiO<sub>2</sub> 中形成 B'<sub>1</sub> 缺陷, B'<sub>1</sub> 缺陷影响 SiO<sub>2</sub> 在~1 040 cm<sup>-1</sup> 处的振动发光, 致使~1 040 cm<sup>-1</sup> 处为中心的反射波谷发生突出, 并且

$B_1'$  缺陷随辐照注量的增加而略有增加。

### 2.3 X射线光电子能谱

图3显示了I钝化工艺 $\text{SiO}_2$ 薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的O 1s XPS光谱图。



注:(a) 辐照前;(b)  $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ;(c)  $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ;(d)  $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ 。

图3 I钝化工艺 $\text{SiO}_2$ 薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的O 1s XPS光谱

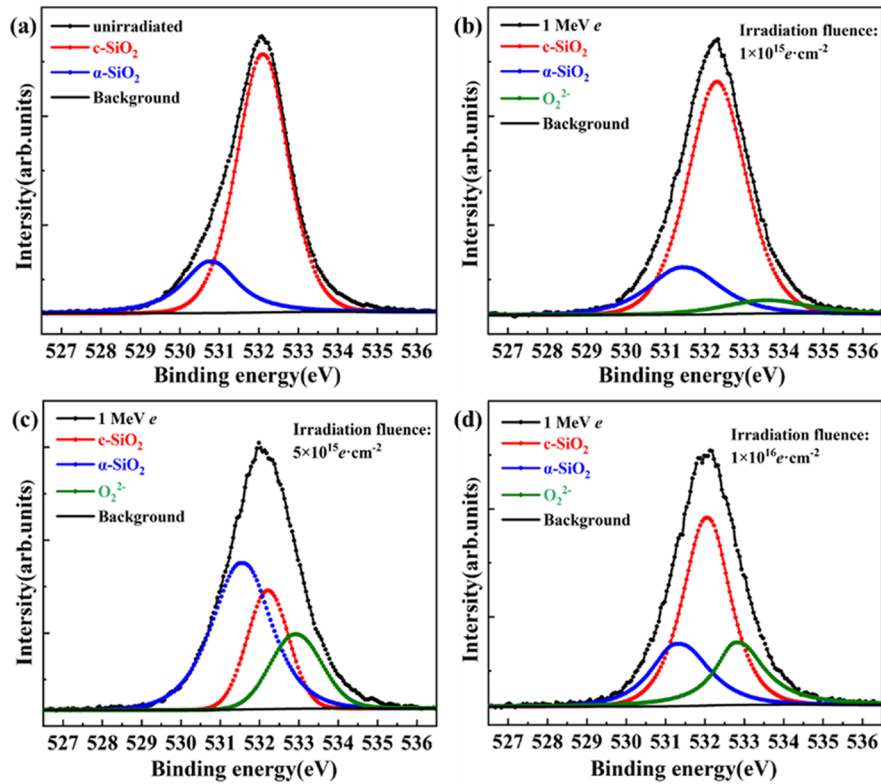
Fig. 3 O 1s XPS spectra of  $\text{SiO}_2$  film in I passivation process before and after 1 MeV electron irradiation with different fluences

1 MeV电子辐照前 $\text{SiO}_2$ 薄膜的O 1s XPS光谱分别在532.06 eV和530.8 eV处出现c- $\text{SiO}_2$ 和 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 的特征峰。1 MeV电子辐照后,当辐照注量为 $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 时, $\text{SiO}_2$ 薄膜的O 1s XPS光谱仍在532.06 eV和530.8 eV处出现c- $\text{SiO}_2$ 和 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 的特征峰;当辐照注量增加到 $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 时, $\text{SiO}_2$ 薄膜的O 1s XPS光谱除上述两个峰外,在533.14 eV处出现双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的峰<sup>[12]</sup>;当辐照注量增加到 $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ 时,533.14 eV处双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的峰相对强度比低注量时略有提高。XPS结果证明了经1 MeV电子辐照后I钝化工艺 $\text{SiO}_2$ 薄膜中也会形成了双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ ),并且 $\text{SiO}_2$ 薄膜中双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的含量基本随辐照注量的增加而增加。

图4显示了II钝化工艺 $\text{SiO}_2$ 薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的O 1s XPS光谱图。由图4可看出,1 MeV电子辐照前 $\text{SiO}_2$ 薄膜的O 1s XPS光谱分别在532.06 eV和530.8 eV处出现c- $\text{SiO}_2$ 和 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 的特征峰。1 MeV电子辐照后,当辐照注量为 $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 时, $\text{SiO}_2$ 薄膜的O 1s XPS光谱除在532.06 eV和530.8 eV处出现c- $\text{SiO}_2$ 和 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 的特征峰,在

533.14 eV处出现双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的峰;当辐照注量增加到 $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 时,在533.14 eV处出现双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的峰相对增强;当辐照注量增加到 $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ 时,533.14 eV处双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的峰相对强度与辐照注量为 $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 时无明显变化。XPS结果证明了经1 MeV电子辐照后无钝化层 $\text{SiO}_2$ 薄膜中也会形成了双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ ),并且 $\text{SiO}_2$ 薄膜中双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的含量在辐照注量不超过 $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 时随辐照注量的增加而增加,超过 $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ 时无明显变化。

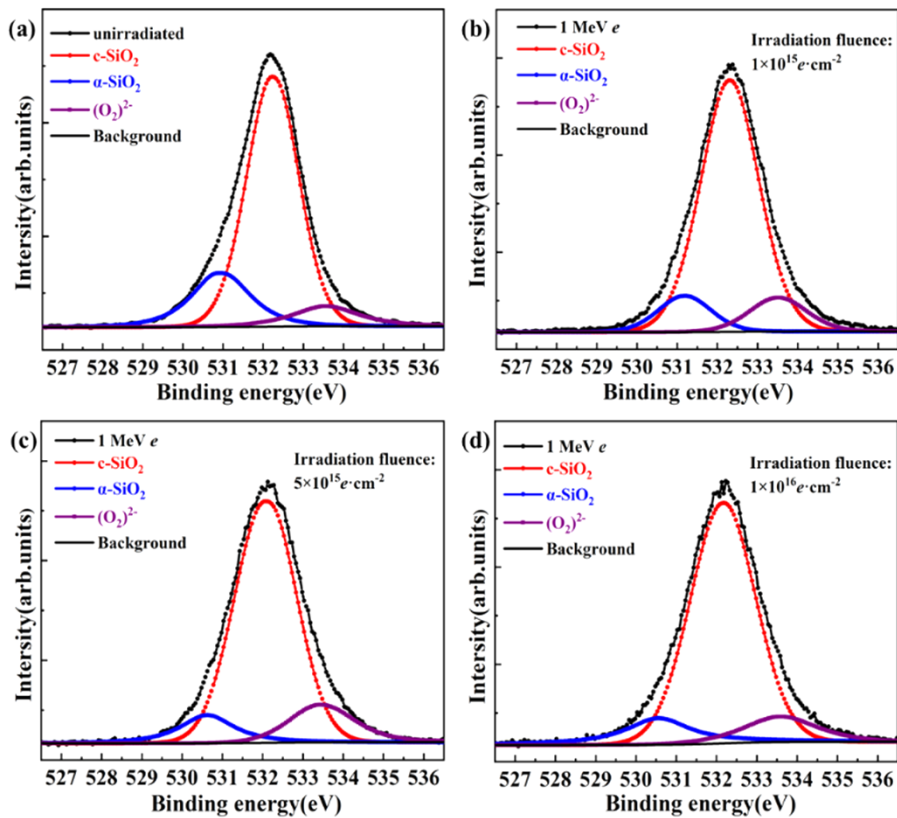
图5显示了III钝化工艺 $\text{SiO}_2$ 薄膜经不同注量的1 MeV电子辐照前后的O 1s XPS光谱图。1 MeV电子辐照前 $\text{SiO}_2$ 薄膜的O 1s XPS光谱分别在532.06 eV、530.8 eV和533.14 eV处出现c- $\text{SiO}_2$ 、 $\alpha$ - $\text{SiO}_2$ 和双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的特征峰。1 MeV电子辐照后, $\text{SiO}_2$ 薄膜的O 1s XPS光谱在533.14 eV处双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )的峰略有增强,且增强幅度并未随辐照注量的增加而增大。XPS结果表明III钝化工艺 $\text{SiO}_2$ 薄膜内部本来就含有双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ ),经1 MeV电子辐照后双氧根离子( $\text{O}_2^{2-}$ )含量略有增加,但其并不随辐照注量的增加而增加。



注: (a) 辐照前; (b)  $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ; (c)  $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ; (d)  $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ 。

图4 II钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同剂量的1 MeV电子辐照前后的O 1s XPS光谱

Fig. 4 O 1s XPS spectra of SiO<sub>2</sub> film in II passivation process before and after 1 MeV electron irradiation with different fluencies



注: (a) 辐照前; (b)  $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ; (c)  $5 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ ; (d)  $1 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$ 。

图5 III钝化工艺SiO<sub>2</sub>薄膜经不同剂量的1 MeV电子辐照前后的O 1s XPS光谱

Fig. 5 O 1s XPS spectra of SiO<sub>2</sub> film in III passivation process before and after 1 MeV electron irradiation with different fluencies

### 3 结论

I钝化工艺栅介质用SiO<sub>2</sub>薄膜在1 MeV辐照后,当辐照注量达到 $1 \times 10^{16}$  e/cm<sup>2</sup>时,其表面非晶SiO<sub>2</sub>层中形成纳米尺度的非晶硅( $\alpha$ -Si)及纳米晶硅(nc-Si)复合团簇颗粒,且形成缺陷结构未知的A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>及B<sub>2</sub>缺陷;II钝化工艺栅介质用SiO<sub>2</sub>薄膜在1 MeV辐照后,当辐照注量达到 $5 \times 10^{15}$  e/cm<sup>2</sup>时,其表面非晶SiO<sub>2</sub>层中形成纳米尺度的非晶硅( $\alpha$ -Si)及纳米晶硅(nc-Si)复合团簇颗粒,形成缺陷结构未知的A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>及B<sub>1</sub>'缺陷;III钝化工艺栅介质用SiO<sub>2</sub>薄膜在1 MeV辐照后,未形成纯硅相团簇及聚集的双氧根离子辐射缺陷,仅形成缺陷结构未知的A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>'及B<sub>2</sub>缺陷。

#### 参考文献

[1] 彭绍泉. SiO<sub>2</sub>介质材料辐照损伤—噪声测试结构研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2008.

PENG Shaoquan. Research on SiO<sub>2</sub> dielectric material radiation damage—noise test structure[D]. Xi'an: Xidian University, 2008.

[2] LI X, YANG J, LIU C. A Technique for characterizing ionization and displacement defects in Npn transistors induced by 1-Mev electron irradiation[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2018, 65(1): 539–544.

[3] YANG J, LI X, LIU C, et al. The effect of ionization and displacement damage on minority carrier lifetime [J]. Microelectronics Reliability, 2018, 82(MAR): 124–129.

[4] ARTIER E C, STATHIS J H, BUCHANAN D A. Passivation and depassivation of silicon dangling bonds at the Si/SiO<sub>2</sub> interface by atomic hydrogen[J]. Applied Physics Letters, 1993, 63: 1510.

[5] 李兴冀. 星用双极型器件带电粒子辐照效应及损伤机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

LI Xingji. Charged particle irradiation effect and damage mechanism of bipolar devices for satellites[D]. Harbin :Harbin Institute of Technology, 2010.

[6] MEHDIYEVA R, HUSEYNOV E. Effects of neutron irradiation on the current - voltage characteristics of SiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Silicon, 2017, 10(1):1–5.

[7] LIN Y J, HUNG C C, HUANG J S, et al. Electrical and surface properties of SiO<sub>2</sub> films modified by ultraviolet irradiation and used as gate dielectrics for pentacene thin-film transistor applications [J]. Chinese Journal of Physics, 2019, 61 (10) : 248–254.

[8] 李一天. 硅基MOS器件的电离辐照效应分析[D]. 西安:西安电子科技大学.

LI Yitian. Analysis of ionization radiation effects of silicon-based MOS devices[D]. Xi'an: Xidian University.

[9] NESHEVA D, PETRIK P, HRISTOVA-VASILEVA T, et al. Changes in composite NC-Si-SiO<sub>2</sub> thin films caused by 20 MeV electron irradiation [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2019, 458:159–163.

[10] KASCHIEVA S, GUSHTEROV A, ANGELOV C, et al. Effect of MeV electron irradiation on Si-SiO<sub>2</sub> structures[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2014.

[11] HRISTOVA-VASILEVA T, PETRIK P, NESHEVA D, et al. Influence of 20 MeV electron irradiation on the optical properties and phase composition of SiO<sub>x</sub> thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123(19):195303.

[12] Ma Y, Jiang D, Dong L, et al. Transformation of SiO<sub>2</sub> to Amorphous Silicon Caused by High-energy Electrons [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2021, s 494–495: 29–33.