

MOS 结构中的辐照损伤态*

马忠权 靳 涛 郭 旗

(中国科学院新疆物理研究所, 乌鲁木齐 830011)

本文用深能级瞬态谱(DLTS)、X-光电子谱(XPS)与俄歇电子谱(AES)研究了室温下1.5MeV、9.0MeV电子和2.0MeV H^+ 离子(剂量 10^{12} — $10^{14}/\text{cm}^2$)在MOS结构的Si-SiO₂界面和P型Si(100)中的辐照缺陷,发现经电子、 H^+ 辐照后Si-SiO₂界面态成倍增大,当 H^+ 注入剂量大于 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 时电容失效。同时,在经历了室温和动力学退火后两个 H^+ 引入的深能级HT1($E_v+0.18\text{eV}$)和HT2($E_v+0.36\text{eV}$)仍然存在。从上述缺陷的深度分布、 H^+ 在Si中分布及空位、杂质退火和Si原子移位行为来看,与之相应的两个缺陷态主要和 H^+ 在Si中产生的双空位 $[V_2]$ 、 $[\text{SiH}-V_F]$ 复合中心和位移原子 Si_D 的损伤有关,与 H^+ 在Si中能量沉积关系较弱。

关键词: MOS 结构 MeV级粒子 辐照 缺陷 DLTS 方法

一、引 言

低能和高能电子、质子对Si及MOS器件的辐照作用已被广泛研究^[1-5]。荷电粒子通过与靶原子发生弹性、非弹性碰撞,在Si-SiO₂界面和Si衬底中产生新的缺陷、非晶化的层与带,造成大量的点缺陷和点缺陷集团。随着粒子能量、剂量和靶温的变化,最初阶段产生的填隙原子与空位的移动、复合及替代、辐照增强扩散以及这些缺陷和杂质原子的相互作用等,使得辐照效应的研究变得相当复杂。虽然过去的理论和实验对同一问题进行过普遍的讨论,得到了大量有用的结果^[6-7]。但是,这些方法主要集中在较低的能量区域,而对于轻粒子在固体中诱导的缺陷态和自身能量沉积之间的关系仍不清楚。最近, J. Keinonen等^[8]通过正电子湮没技术、沟道实验和共振核反应 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha, \gamma)^{12}\text{C}$ 方法探测了60、100keV的 H^+ 粒子在Si中产生的三个不同类型的损伤区域,以及它们的空间分布。本文对2.0MeV H^+ 在MOS中损伤情况和MeV级电子辐照效应一并加以讨论,全部过程是在自然室温下进行的。XPS和AES方法用于了解样品表面、界面、体内元素分布和原子成键态。主要以准静态电容电压($C-V$)方法和深能级瞬态谱(DLTS)方法研究了P型Si-MOS结构中Si-SiO₂的界面态和Si禁带中深能级分布情况,并进一步分析了“缺陷态”产生的原因和类型,新的界面态和两个深能级是明显的。

二、样品制备和实验方法

实验样品的制备是采用电阻率2—3 Ωcm ,直拉(CZ)生长的掺硼 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ P型Si(100)片,基片氧含量小于 $10^{18}/\text{cm}^3$,碳含量小于 $10^{16}/\text{cm}^3$,常规湿热氧化法,温度950 $^\circ\text{C}$,在Si(100)片正面上生长一层厚度约为48nm的氧化硅膜,在这个氧化膜层上再蒸发厚度约

* 国家自然科学基金资助项目

1 μm 的 Al 栅, Al 栅斑点面积为 $1.24 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 和 $5.02 \times 10^{-3} \text{cm}^2$, Si 片背面蒸 Al 并在 450°C 的 N_2 气中合金化 40 min, 以形成良好的欧姆接触。

将上述制备好的 MOS 电容器每片划分成若干小片, 一部分作为参比样品, 其他分别用 1.5 MeV、9.0 MeV 电子(剂量为 2×10^{12} 、 2×10^{13} 、 $2 \times 10^{14}/\text{cm}^2$)和 2.0 MeV H^+ 离子(剂量 3×10^{12} 、 1×10^{13} 、 1×10^{14} 、 $3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$)在室温下辐照, H^+ 注入靶室真空 $2.66 \mu\text{Pa}$, 束流 20—30 nA, 样品保持自然升温 and 动力学退火。

氧化膜的厚度、原子化学状态、组分及其深度分布等用 AES 和 XPS 能谱结合 Ar^+ 离子溅射(厚度率)的方法分析。实验在 PHI610-AES 和 XSAM800-XPS 仪器上进行, 真空度好于 133.33nPa , AES 测量中一次电子束能量 $E_p = 3 \text{keV}$, 束流 $0.5\text{--}1.0 \mu\text{A}$, 深度刻蚀及表面清洁用 Ar^+ 离子枪, 工作电压 $V_{p-p} = 3 \text{keV}$, 离子束流为 $0.2\text{--}0.5 \mu\text{A}$, XPS 测量中用 $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) X 光激发, 对样品表面 90° 、 60° 、 30° 、 15° 和 5° 掠角分析, 记录 Si_{2p} 态能谱, 并用 3.5 keV、 $0.4\text{--}0.6 \mu\text{A}$ 的 Ar 离子刻蚀到氧化膜和硅衬底的界面。 Si-SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) 界面态和体 Si 中辐照特性的研究利用 MOS 结构的高频(1 MHz)准静态 C-V 法和 DLTS 方法。

三、结果与分析

图 1 给出 Al 栅 MOS 结构中 SiO_2/Si 位置上的样品表面 $\text{SiL}_{2.3\text{VV}}$ 俄歇电子能谱, 微分谱 A、B 均有峰位 O(502 eV), C(276 eV) 和 SiO_2 (Si_{2p} -78 eV), A 谱显示 SiO_2 表面有重碳氢化合物污染, 经 15 s Ar^+ 离子轰击后, 表面剥去一层约 5 nm 厚得到 B 谱, C 元素基本消失。图 2 给出了同一样品的 SiO_2/Si 表面上的典型 XPS 谱和各元素结合能分布 O_{1s} (531.67 eV)、 C_{1s} (284.35 eV)、 Si_{2s} (149.72 eV) 和 Si_{2p} (100.85 eV) 其中考虑了仪器功函数和表面充电值产生的谱峰位移。AES 和 XPS 分析表明 MOS 表面有 SiO_x , C 和富 O 的化合物; 经检查, 参比样品和 e^- , H^+ 辐照样品最表面一样, 按照电子逃逸深度计算, 该化合物层不大于 5 nm。图 3 是 Ar^+ 离子刻蚀下 AES 在 Si-SiO_x 中深度分布 ($dN(E)/dE$)- Si_{LVV} 和 O_{KLL} 的混合谱, 根据标定的 Ar^+ ($I_i = 1 \mu\text{A}$, $V_{pp} = 3 \text{kV}$) 在 SiO_2 中溅射率, 用快、慢循环定下 SiO_x 层中不同深度时 Si_{LVV} 和 O_{KLL} 微、积分谱, 并算出 Si 对 O 的原子比, 除了最表面和界面区外, 在 SiO_x 中, $\text{Si}:\text{O} = 1:4$, 正好是 Si 和 O 原子的四配位结构, 即约 48 nm 膜厚为 SiO_2 非晶态层。按照定膜厚的基本方法^[9]

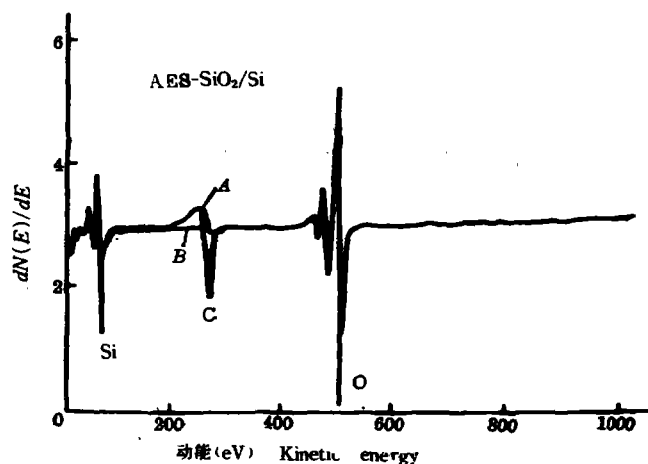


图 1 MOS- SiO_2/Si 表面的 Auger 电子谱

A 表面自然谱 B 15s Ar^+ 离子清洁表面谱

Fig.1 The Auger spectra on surface of MOS- SiO_2/Si

A AES survey spectrum on the natural surface of SiO_2/Si

B AES survey spectrum on SiO_2/Si surface after 15s sputtering

定出氧化硅厚度和 SiO_2 -Si 界面区有效宽度,发现辐照后样品的界面比参比样品展宽了 1.0—

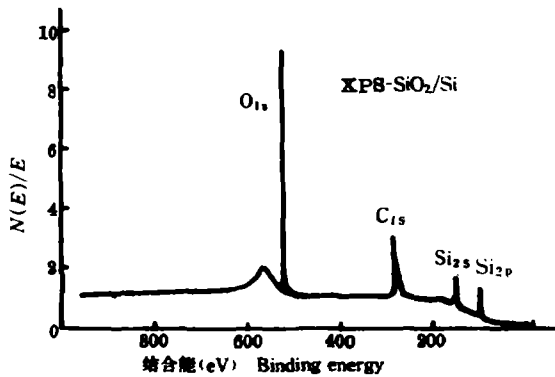


图 2 自然 MOS-SiO₂/Si 表面 AlK α X 光电子谱
Fig.2 XPS (AlK α) on the natural surface of MOS-SiO₂/Si

1.5nm。图 4(a)、(b)分别给出 X 光相对于样品表面、界面掠角 30° 和 90° 时的 XPS (Si_{2p})谱,图 4(a)为表面上,图 4(b)为 SiO_x /Si 界面上(图 3 中 p 点)的谱。图 4(a)的谱线拟合得到 SiO_x 的三个分量 $x=2, 1, 0$, 分别对应 1G(103.30eV)、2G(101.00eV) 和 3G(99.05eV), 它们的面积比为 2G:1G = 1:4.2, 2G:3G = 1:3.8, 1G:3G = 1.1:1。当掠角 θ 小于 15° 时,无 SiO_x ($x>0$) 的信号,全部变为 Si_{2p} (99.20eV)谱。图 4(b)的拟合谱中 x 为非整数 ($0<x<2$), 三个分量的峰位分别为 1M(103.70eV)、2M(101.60eV) 和 3M(98.40eV), 面积比分别为 2M:1M =

1:4.4, 2M:3M = 1:2.2, 3M:1M = 1:1.9。由此知, MOS 结构中氧化硅表面经 H^+ 辐照后,择优溅射特性使表面形成富 Si 层,化学性质相当稳定; SiO_x -Si 界面区是个化学态复杂的过渡层,原子配比以 SiO_{4-x} ($x=0, 1, 2, 3, 4$) 模型存在。本文对 e^- , H^+ 在 SiO_2 /Si 表面和界面区引起的化学态、电子结构变化的 AES 和 XPS 分析不作深入讨论,但辐射射线束和分析束对样品的损伤均存在是显然的。

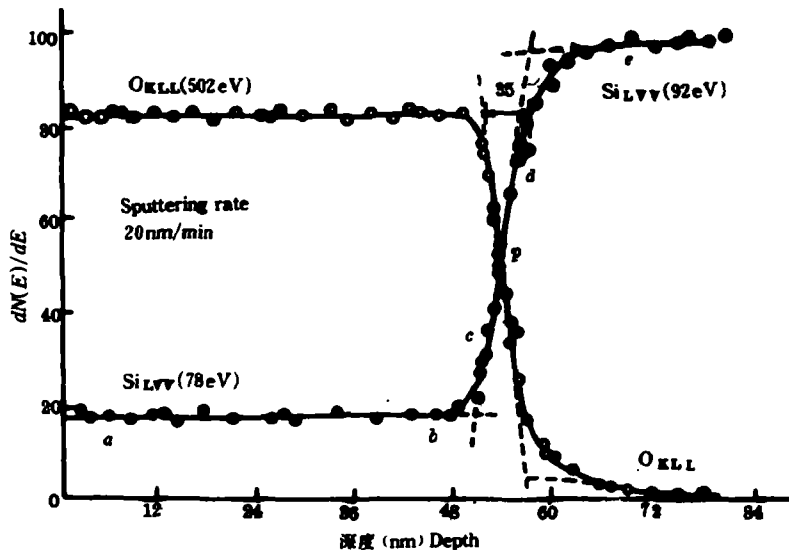


图 3 MOS 中氧化物/衬底元素分布 Auger Si_{LVV} 和 O_{KLL} 混合谱(界面宽约 3.5nm)

Fig.3 The chemical depth profiles of Si_{LVV} and O_{KLL} mixing spectra in SiO_x /Si ($0 \leq x \leq 2$) structure (The interface width is about 3.5nm)

在 C-V 和 DLTS 测量中,一系列 MOS 电容器先作 C-V 特性曲线和少数载流子产生寿命测量。取每个电容器面积 0.5024mm², 1MHz 准静态 C-V 扫描电压 48mV/s, 使 MOS

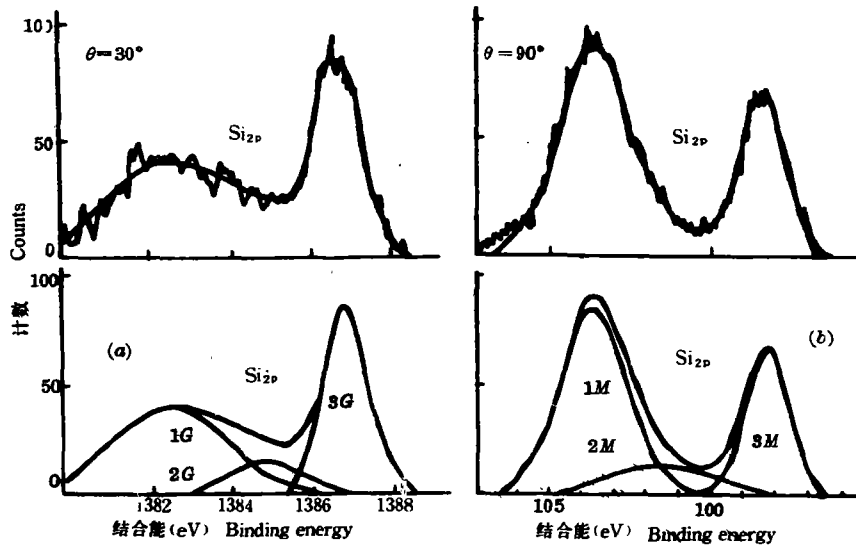


图4 2.0MeV H^+ 辐照样品 SiO_x 表面掠角 $\theta=30^\circ$ 时的 XPS 分析(a)和
图3中界面区 p 点掠角 90° 时的 XPS 分析(b)

1G, 2G, 3G 是 Si_{2p} 态的拟合谱 1M, 2M, 3M 为 Si_{2p} 拟合分量谱

Fig.4 The angle-resolved XPS analysis of 30° on the irradiated SiO_x surface with
 H^+ ions of 2.0MeV (a) and the angle-resolved XPS analysis of 90°
taken from point p within transition region in Fig.3 (b)

1G, 2G, and 3G are fitting spectra of Si_{2p} and 1M, 2M and 3M are fitting components of Si_{2p}

片充分地处在积累和放电状态, 确定氧化物厚度, 衬底掺杂和平带电压^[10]。 SiO_2 -Si 界面态和体缺陷对能量分布采用饱和脉冲 DLTS, 选择偏压使 MOS 刚好处于耗尽态和弱转变的极限, 即表面势等于体内势($U_s = U_b$)。用 100 μs 脉冲宽度电压使电容处在大脉冲幅度的强积累, 载流子填满所有界面态和体缺陷, 随着扫描温度的变化, 分析瞬态电容值得到各类缺陷的信息。在耗尽态 DLTS 中, 界面态对 DLS 信号无贡献, 表面势满足不等式

$$eU_s > E_g - (E_f - E_v) \quad (1)$$

则界面态上无空穴, 可以把迭加在界面态上的体缺陷分离出来。式中, E_g 为禁带能隙; E_f 和 E_v 分别是费米能级和价带顶位置。

本文将不同能量、不同剂量电子、 H^+ 辐照和未辐照过的 MOS 样品分别置于低温 DLTS 装置中, 温度扫描 77—350 K, 相应于能量扫描 $E_v + 0.15 eV$ 到 $E_v + 0.70 eV$, 取平均界面态俘获截面 $1 \times 10^{-16} cm^2$ 来计算界面态分布 $D_{it}(E)$ 。图 5 是 1.5 MeV、9.0 MeV 电子和 2.0 MeV H^+ 辐照 MOS 样品的 $C-V$ 曲线, 其中 BB 是未经辐照的基片 MOS 曲线。 E_a 、 E_b 、 E_c 分别对应 1.5 MeV (剂量 2.2×10^{12} 、 1×10^{13} 、 $1.1 \times 10^{14}/cm^2$) 的电子, E_d 、 E_e 、 E_f 分别对应 9.0 MeV (剂量 1×10^{12} 、 1×10^{13} 、 $1 \times 10^{14}/cm^2$) 的电子, H_a 、 H_b 、 H_c 分别对应 2.0 MeV (剂量 3×10^{12} 、 1×10^{13} 、 $1 \times 10^{14}/cm^2$) 的 H^+ 辐照, 辐照过程均在自然室温下进行, 除了两个能量值电子束辐照是在大气中进行外, H^+ 注入是在 266 μPa 真空靶室中进行, 所有样品经历室温和动力学退火过程。1—10 MeV 电子辐照后的 $C-V$ 特性曲线随剂量变化,

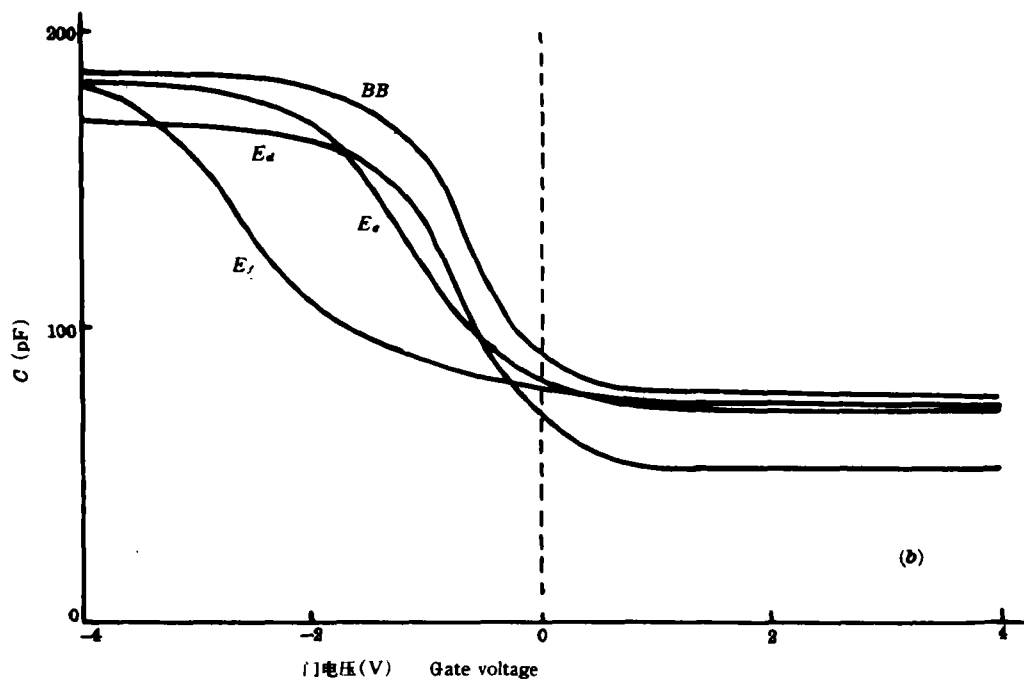
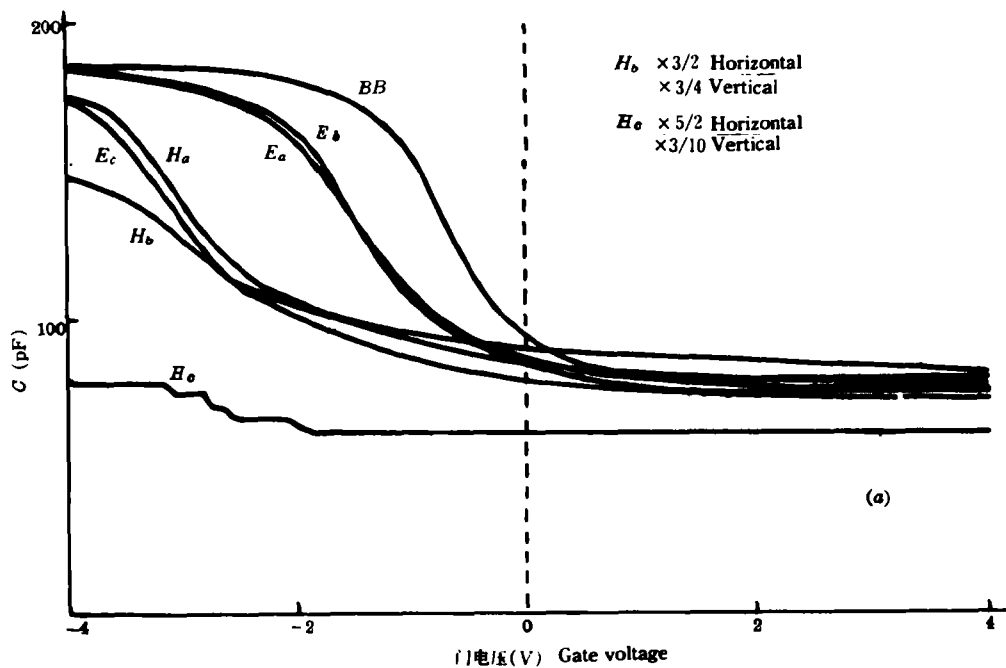


图 5 1 MHz-MOS 样品的 $C-V$ 曲线

E_i 对应电子辐照, H_i 对应 H^+ 辐照, BB 为未辐照曲线

Fig.5 The $C-V$ (1MHz) curves of MOS samples

E_i ($i=a, b, c$) correspond to 1.5 MeV electron irradiation, H_i ($i=a, b, c$) to 2.0 MeV hydrogen ion irradiation, BB to without irradiation and E_i ($i=d, e, f$) to 9.0 MeV electron irradiation.

当剂量大于 $10^{14}/\text{cm}^2$ 时明显变差。2.0MeV H^+ 辐照 C-V 特性对剂量的依赖性更强, 即使是弱流, 当剂量大于 $10^{14}/\text{cm}^2$ 时, 电容基本不随正、负偏压变化, 达到损伤临界态。

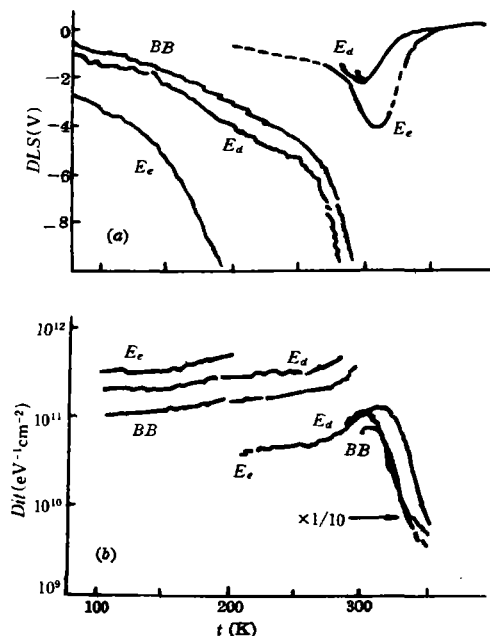


图6 9.0MeV e^- 辐照的DLS信号(a)和 D_{it} 分布(b)

Fig.6 The DLS signals (a) and interface states D_{it} (b) dependences upon the scanning temperature after 9.0MeV electron irradiation

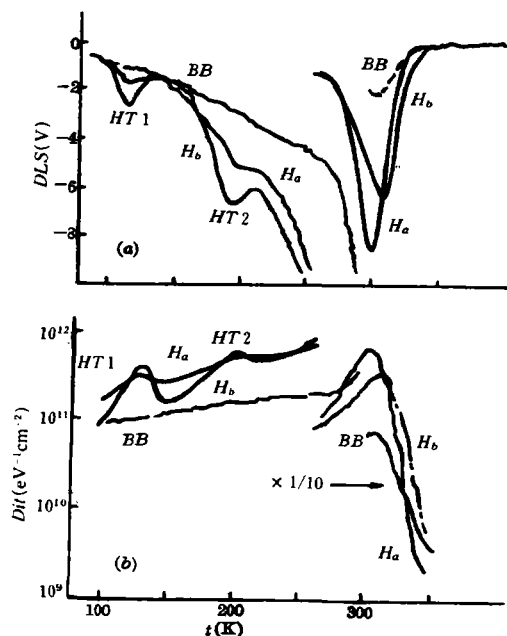


图7 2.0MeV H^+ 辐照的DLS信号(a)和 D_{it} 分布(b)

Fig.7 The DLS signals (a) and interface states D_{it} (b) vs. the scanning temperature after 2.0MeV H^+ irradiation

图6为DLTS测量9.0MeV电子辐照MOS样品的深能级信号和界面态分布。绝对温度290K以下, 低剂量的 E_d 辐照样品界面态密度 D_{it} 比BB增大3倍, 大于 E_e 剂量的 D_{it} 比BB增大6倍, 在185K以上由于少数载流子(电子)的发射率增强而使 D_{it} 分布发生陡变, E_e ($10^{14}/\text{cm}^2$) 的 D_{it} 同 B_e 重迭。图7为DLTS测量2.0MeV H^+ 辐照MOS样品, DLS在100—200K扫描 H_a 和 H_b 样品时, 有两个突出的特征峰HT1和HT2, 它们分别对应118K和199K, H_a 上峰幅度小于 H_b 的。进一步测量表面, HT1和HT2是迭加在界面态曲线上的两个“耗尽区”缺陷态, 根据发射率方程

$$e = \beta T^2 \exp(-E_d/kT) \quad (2)$$

式中, e 为空穴发射率; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; E_d 为空穴陷阱能级; β 是比

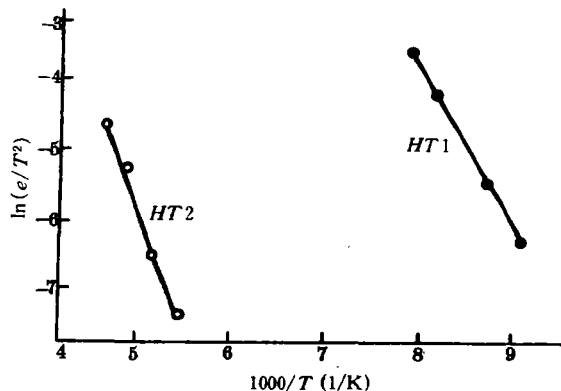


图8 Si 体中的缺陷态 HT1 ($E_v+0.18\text{eV}$, $\sigma_p=2.8 \times 10^{-16}\text{cm}^2$) 和 HT2 ($E_v+0.36\text{eV}$, $\sigma_p=3.3 \times 10^{-17}\text{cm}^2$) 随 $1/T$ 分布图

Fig.8 The defect states HT1 and HT2 in silicon bulk $1/T$

例系数。取四个不同的测量频率 100.3、25.8、200.7 和 10.0 Hz, 用扫频法得到斜率如图 8 所示, $HT1$ 和 $HT2$ 在禁带中位于 $E_v + E_T = E_v + 0.18\text{eV}$ 和 $E_v + E_T = E_v + 0.36\text{eV}$, 对应俘获截面分别为 $2.8 \times 10^{-16}\text{cm}^2$ 和 $3.3 \times 10^{-17}\text{cm}^2$ 。

四、讨 论

1. 从图 6 看, 室温下几个 MeV 电子辐照使 Si-SiO₂ 界面态增大, 对应 P-型 Si 的 MOS 材料, DLTS 能够给出禁带下半部中引入界面态的分布。用 Si 中“耗尽区”深能级方法没有测出“孤立”的深能级, 表明该能区电子对 MOS 材料的辐照弛豫损伤主要集中在 Si-SiO₂ 界面上, 形成大量悬挂键和变形键, 产生所谓的两性态 Si³⁺, 对外来杂质起钝化和电子诱捕作用。另一方面, 由电子在固体中能损理论知道, 此类单能电子完全穿过了样品, 靠电离和激发 Si、O、C 等杂质原子损失很小能量。Si、O、C 原子的自扩散、填隙、替代效应被原子的自漂移和室温退火效应相抵消, 故不可能在 Si 禁带中产生准连续可测缺陷态, 图 6 中 DLS 信号和 D_{it} 随剂量变化只能是界面态密度变化, 它们使 $C-V$ 特性曲线在负偏压下产生较大的负向移动。

2. 图 7 中除了同电子辐照一样有界面态增加变化外, 明显表示 H⁺ 离子注入后在 Si 中造成两个永久性缺陷态, 在禁带下部为空穴型陷阱, 经历室温和动力学退火后还稳定存在。这和 G. Ferenczi 等^[11] 确定的缺陷态 $E_v + 0.19\text{eV}$ 和 $E_v + 0.35\text{eV}$ 非常接近, 只是这里用了更高的 H⁺ 入射能量。以前的工作^[11-13] 把 $HT1$ 确定为双空位 $V_2(0/+)$ 缺陷态, 把 $HT2$ 确定为复合 COV_2 或 Cs-Si_i-Cs 缺陷态。G. Ferenczi 等新的研究认为 $HT1$ 是由两个分量缺陷态组成的, COV_2 引起快分量, Cs-Si_i-Cs 引起慢分量。最近, J. Keinonen 等^[14] 又用正电子湮没技术、RBS 和核反应 $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha, \gamma)^{12}\text{C}$ 方法获得了室温下 100keV H⁺ 在 Si 中产生三个不同类型损伤区域, 它们是空位(双空位 [V_2])区、SiH 与空位复合 [$\text{SiH}-V_F$] 区和 Si 原子填隙 (Si_D) 区。按照轻粒子在固体中输运理论和能量沉积过程分析^[15], 2.0MeV H⁺ 在 Si 中能损机制同 100keV 一样, 电子能损起支配作用。因此我们用 Monte Carlo 数值法进行计算机模拟 2.0MeV H⁺ 在 Si 中产生空位、电离、反冲级联、替位及 H、Si 原子的空间分布, 结合用 DLTS 方法测得 $HT1$ 和 $HT2$ 在界面以下几十个微米的深度分布, 发现缺陷态 $V_2(0/+)$ 与 [V_2], COV_2 与 [$\text{SiH}-V_F$], Cs-Si_i-Cs 与 Si_D 分别一一对应。

综上所述, 分析本文 AES、XPS 和 DLTS 测量的主要结果和前人的工作, 自然温度下 2.0MeV H⁺ 在 MOS 结构的材料中可引入稳定的深缺陷态, 位于 $E_v + 0.18\text{eV}$ 的 $HT1$ 是由 [V_2] 型损伤产生的, 位于 $E_v + 0.36\text{eV}$ 的 $HT2$ 是由快分量 [$\text{SiH}-V_F$] 和慢分量 Si_D 两个兼并型损伤产生的, 能量沉积计算表明这三类损伤与 H⁺ 的能损峰位不对应, 呈现弱的关系。对比 MeV 级能量、 $10^{12} \sim 10^{14}/\text{cm}^2$ 剂量的电子与 H⁺ 离子在室温下对 MOS 材料的辐照测量结果, Si-SiO₂ 界面态增加是共同的, 且“钉扎”在界面区, 在界面区内原子失配和悬挂键是主要的点缺陷, 轻微扰动就可改变界面态浓度和形态, 动力学扩散使界面态展宽, 使电容电压特性变差。辐照界面态和深能级的高温退火效应有待进一步讨论, 预计 $HT2$ 的快态通过热扩散替位消失, 而慢态会弛豫滞留在 Si 中。

作者感谢中国科学院物理所朱沛然、徐田冰同志在实验上的支持与帮助。

参 考 文 献

- [1] Bernard J. ESA Contract, No. 2062/73/AK, 1976;
- [2] Qin Guogang, Hua Zonglu. *Solid State Comm*, 1985; 53 (11): 975
- [3] Mooney P M *et al. Phys Rev*, 1977; B15: 3836
- [4] Huff H R, Sirtl E H eds. *Electronchem Soc Proc*, Vol. 77—2, 1977: 404
- [5] Picraux T S *et al. Instr Phys Con Ser*, Nice France: 1978: 3
- [6] Schulz M. *Surface Science*, 1988; 132: 422
- [7] Ferenczi G *et al. J Appl Phys*, 1987; 63(1): 183
- [8] Kennonen J *et al. Phys Rev*, 1988; B37: 8269
- [9] Jonhannessen J S, Spicer W E, Strausser Y E. *J Appl Phys*, 1976; 47(7): 3028
- [10] Sze S M. *Physics of semiconductor device*. 2nd ed. New York: Wiley, 1981: 362
- [11] Ferenczi G *et al. J Appl Phys*, 1987; 63(1): 183
- [12] Lee Y H, Corbett J W, Brower K L. *Phys Status Solid*, 1977; A41: 637
- [13] O'Donnell K P *et al. Physica*, 1983; 116B: 258
- [14] Keinonen J *et al. Phys Rev*, 1987; B36: 1344
- [15] 马忠权. 质子在固体 Si 中能损的结构效应. 学位论文. 中国科学院新疆物理所, 1988;

The irradiated damage states in MOS

Ma Zhongquan Jin Tao Guo Qi

(Xinjiang Institute of Physics, Academia Sinica, Urumqi 830011)

Abstract

The defects induced by 1.5 and 9.0 MeV electron and 2.0 MeV hydrogen ion at Si-SiO₂ interface and in bulk P-type Si of MOS were investigated [by using DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) and AES (Auger Electron Spectroscopy) techniques]. Some new interface states and two bulk defects as HT1 ($E_v + 0.18\text{eV}$, $\sigma_p = 2.8 \times 10^{-16}\text{cm}^2$) and HT2 ($E_v + 0.36\text{eV}$, $\sigma_p = 3.3 \times 10^{-17}\text{cm}^2$) were found after e⁻ and H⁺ irradiation. All the defects survive at R_o T_o and after dynamic annealing, and capacitance of MOS was of failure when dose of H⁺ ions was greater than $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$. [Based on the profiles of defects observed, distribution of H⁺ in Si, and behaviour of annealing and Si atoms displacement] It can be concluded that the two "hole traps" in the lower half of the band gap are mainly related to divacancy [V₂], [SiH-V_F] complex center and the damages of displacement atom Si_D, but weakly related to energy deposition for H⁺ in silicon.

Keywords: MOS structure MeV. particles Irradiation Defects DLTS method

(1990年9月13日收到)

0