

硅表面氧化膜的 X 光电子谱 及部分参数固定法曲线拟合

季振国

(浙江大学分析测试中心 杭州 310027)

汪雷 袁骏

(高纯硅及硅烷国家重点实验室杭州 310027)

摘要 本文用 X 光电子谱及部分参数固定曲线拟合方法分析了热生长硅氧化膜和硅的自然氧化膜中硅和氧的结合状态,发现两者均不是单一的 SiO_2 , 硅在以上两种氧化膜中共有四种氧化状态,即 Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} 和 Si^{+4} , 它们相对于体 Si_{2p} 峰的化学位移分别为 0.85, 2.35, 3.55 和 4.60eV. 在硅的初期氧化阶段无 Si^{+4} 成分出现.

PACC: 3280F, 3365, 7960, 0650D

1 前言

硅表面氧化膜由于其对器件性能及对 SOI 材料的制备有很大关系而受到广泛重视,有不少关于硅氧化膜方面的文章^[1-9].一般来说 XPS 是研究价态的一种十分有效的手段.但由于硅和氧有几种结合状态,且几种价态的硅峰重叠较大,以至很难用常规的分峰方法将它们唯一地分开.所以不少有关 Si、O 结合方面的工作是用 O 的 1S 峰或 Si 的 LVV 俄歇峰进行的,而不是直接用 Si 的 2p 光电子峰^[10].一般认为,随着表面氧化程度的增加,对应于“ SiO_2 ”的 Si_{2p} 光电子峰的峰宽 (FWHM) 也增加^[6].在硅的初期氧化阶段(约 1.5ML),Si 有以下四种状态,即 Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} 及 Si^{+4} ^[7].我们利用自己编制的部分参数固定的曲线拟合程序对硅自然氧化膜和热氧化膜中的 Si_{2p} 光电子峰进行了拟合,发现对应于硅氧结合的 Si_{2p} 光电子峰确实可以分成 4 个子峰,但对 Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} , Si^{+4} , 我们的峰位和文献^[7]中的不同.在他们的结果中对应 Si^{+4} 峰的化学位移只有 3.2eV, 即他们的 Si^{+4} 峰峰位和我们的 Si^{+3} 峰峰位相近,而他们的 Si^{+2} , Si^{+3} 峰的平均值和我们的 Si^{+2} 峰接近.由此我们认为在他们的硅的初期氧化阶段中无 Si^{+4} 成分.

2 Si_{2p} 光电子峰的部分参数固定非线性曲线拟合

尝试过曲线拟合的人都会有这种感觉,即输入不同的初始值可能会得到不同的结果.

在拟合过程中,表征拟合结果好坏的 χ^2 在所有参数构成的多维空间中可能有不止一个的极小点(谷),计算机在拟合过程中因初始参数不同有可能进入不同的谷而达不到真正的极小点.在理想情况下正确结果处的 χ^2 应为 0,所以可以通过比较不同初始参数下的 χ^2 来确定哪一个为真正的极小点.但有两个原因使得这种判断很困难.1.一个真实谱线总是有噪声的,在此情况下,在真正的极点 χ^2 不为零且往往主要由谱线的信噪比决定,所以它并不一定比其它位置的 χ^2 小;2.事先并不知道共有几个极小点,很难确定已知的 χ^2 最小的点是否是真正的小值.因此对一个实际谱峰进行拟合,结果一般不是唯一的,很大程度上取决于初始值及操作人员.

为了解决这一问题,有两个解决办法.一是尽可能提高实验谱线的信噪比,使得真正极值点的 χ^2 值尽可能小,但这要受实验时间等因素的限制.另一个十分有效的办法就是固定某些峰参数的数值,即我们自己设计的部分参数固定的非线性曲线拟合法.以图一为例来说明其原理.譬如说有一个双峰组成的谱,若只考虑峰宽方向上的投影,则可能有 A, B, C 三个极小点,我们假定 A 点为真正的极小点.若分别以 A', B', C' 为初试点,则可能分别收敛到 A, B, C 三个位置.但假如对 σ_1 加以限制,即令 $\sigma_1 = \sigma_{1A}$, 则拟合时 σ_2 只能沿图一中的虚线趋向 A 点.对更多参数时的情况道理是一样的.实际计算表明这种方法是相当可靠.有关这一方法将另有报道.

硅的 $2p$ 光电子峰由 $Si_{2p_{1/2}}$ 和 $Si_{2p_{3/2}}$ 组成,但由于两者的高度比为 0.5,相距仅为 $0.61eV^{[7]}$.理论模拟表明这样的双峰从纯数学角度来说可用一个单峰来进行拟合以减少拟合参数.图 2 为对实际收到的清洁表面的 Si_{2p} 峰用单峰拟合结果,峰宽为 $1.63eV$.所以在以下的讨论中我们认为 Si_{2p} 峰为一峰宽 FWHM 为 $1.63eV$ 的单一高斯峰.并在拟合中对此参数加以固定.

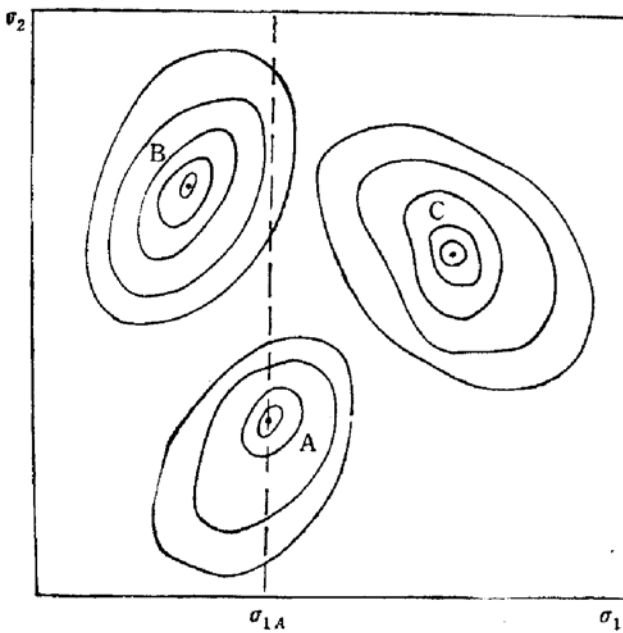


图 1 参数可固定法拟合示意图
A 点为正确结果

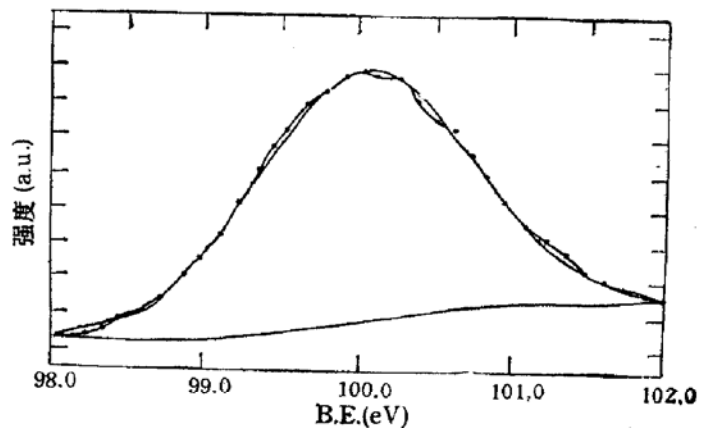


图 2 用单峰对实际的 Si_{2p} 光电子峰拟合结果
峰宽= $1.63eV$, 点线为实验谱线

3 结果

我们的实验是在 VG Scientific 的 ESCA LAB MK II 上进行的。X 光源为 Al 的 K_{α} 谱线。离子枪为 AG21。为了看出氧化膜中 Si、O 有不只一种的结合状态,我们对热生长的二氧化硅膜进行了离子轰击。图 3 为热生长厚氧化膜中 Si_{2p} 峰随氩离子轰击的变化情况。可见离子轰击使整个峰型发生了变化。这证明热氧化膜中 Si、O 结合确实不是只有一种状态。我们经过尝试发现要有四峰才能较好地进行拟合(此时的 x^2 较小),这和 Si 有 $Si^{+1}, Si^{+2}, Si^{+3}, Si^{+4}$ 四种状态刚好符合。我们分别测了三个样品,即未经轰击的、轰击一分钟的及轰击五分钟的,分别用 $SiO_2, AR1,$ 及 $AR5$ 表示。轰击时氩离子能量为 $5keV,$ 束流为 $20\mu A,$ 图 4 为对 $AR5$ 的拟合情况,其它两个样品的拟合情况类似。峰位参数见表 1。

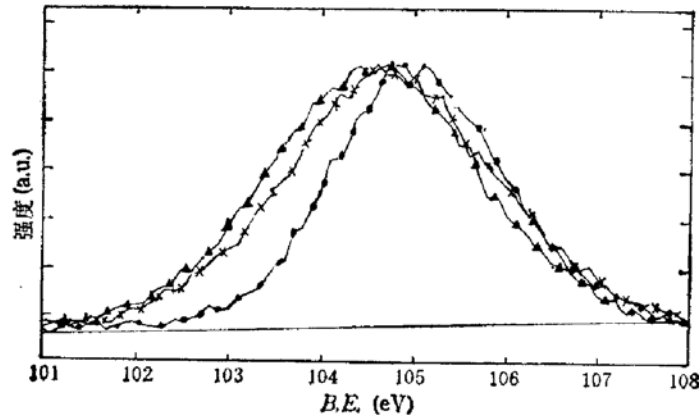


图 3 Si_{2p} 峰随氩离子轰击的变化情况

● 轰击前 (SiO_2), × 轰击一分钟 ($AR1$), ▲ 轰击五分钟 ($AR5$)

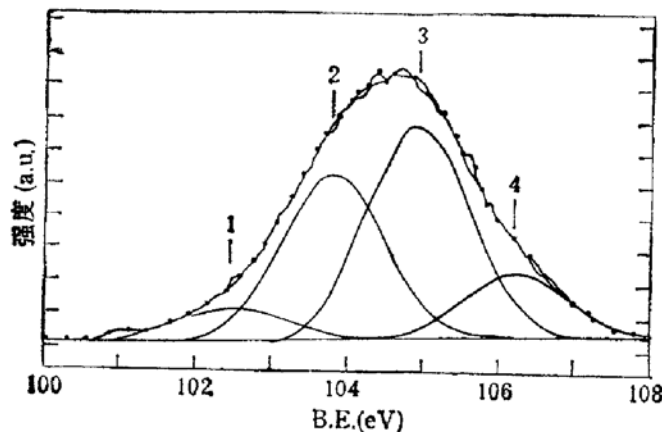


图 4 对 $AR1$ 的拟合情况点线为实验谱线

可以看出,尽管我们只固定了峰宽,但对三个样品拟合出来的峰位相当接近。这从一个方面反映了我们的处理方法是对的,否则各样品的峰位将会发散得很厉害。表 1 中的修正值是根据自然氧化膜和热氧化膜上的 C1s 沾污峰位加以修正的。

表 1 热生长氧化膜的拟合结果

样 品	SiO ₂	AR1	AR5	平均值	按 C1S 修正后
	E_0	E_0	E_0		
峰 1	102.4	102.3	102.8	102.5	100.8
峰 2	104.1	104.0	104.1	104.1	102.4
峰 3	105.1	105.1	105.1	105.1	103.4
峰 4	106.4	106.2	106.4	106.3	104.6

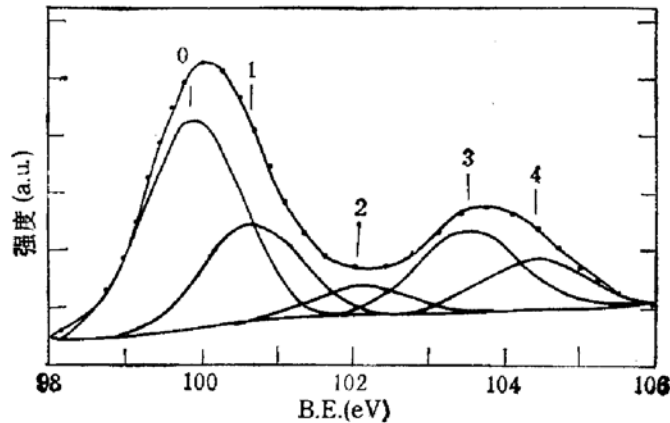
图 5 自然氧化膜中的 Si_{2p} 峰的拟合情况
点线为实验曲线

表 2 自然氧化膜的拟合参数及与表 1 的比较

峰 号	自然氧化膜	热生长氧化膜	平均	相对体硅位移
0	99.9	无对应	99.9	0
1	100.7	100.8	100.75	0.85
2	102.1	102.4	102.25	2.35
3	103.5	103.4	103.45	3.55
4	104.4	104.6	104.5	4.60

图 5 为硅自然氧化膜中的 Si_{2p} 峰的拟合情况。共分为五个峰。拟合参数见表 2。可以看出,自然氧化膜中的峰 1,2,3,4 分别和热氧化膜的峰 1,2,3,4 对应,峰 0 为衬底的硅 2p 峰,在热氧化膜中无对应。在我们测量的几个样品中都有位移 4.6eV 的峰,由于硅最高可能为 +4 价,所以按化学位移理论 4.6eV 峰应对应硅的最高价即 Si⁴⁺。所以从峰 1 到峰 4 依次对应 Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺。G. Hollinger^[7] 等在硅的初期氧化阶段(膜厚为 1.5ML)也得到四个峰,峰位移依次为 1.0, 1.8, 2.5, 3.5eV,他们也认为这些峰对应 Si⁺, Si²⁺, Si³⁺, Si⁴⁺,但可以看出他们的 Si⁴⁺ 峰和我们的 Si³⁺ 能量相近,可能对应同一个峰,其平均峰位为 $(1.8 + 2.5)/2 = 2.15\text{eV}$,这和我们的峰 2 在分辨率范围内是一致的。因此我们认为他们的峰 4 实际上为我们的峰 3,而他们的峰 2 和峰 3 相当于我们的峰 2。我们之所以这样认为主要考虑到他们测量的是硅的初期氧化阶段,氧化层厚只有 1.5 个单层,还不到 Raider 等人结果中膜厚等于 10 埃左右时的情形。因此有理由认为此时还没有 Si⁴⁺(即 [SiO₄]⁴⁻)

原子团) 出现. 由于他们对 Si_{2p} 峰进行了 $Si_{2p_{1/2}}$ 和 $Si_{2p_{3/2}}$ 自旋-轨道分解并扣除了 $Si_{2p_{1/2}}$ 成分, 有可能在这一步引入误差使得峰 2 分裂为两个峰. Raider 等发现当膜厚从 10 埃增加到 500 埃时 Si_{2p} 峰的化学位移从原来的 3.2eV 增加到 4.3eV^[11,12], 这和我们的结论显然是一致的. 因此我们认为在硅的初期氧化阶段没有 Si^{4+} 存在.

表 3 热生长氧化膜的高度拟合情况

样 品	SiO ₂	AR1	AR5
	峰面积	峰面积	峰面积
峰 1	2%	7%	11%
峰 2	27%	35%	39%
峰 3	58%	44%	37%
峰 4	13%	13%	12%

表 3 为热生长氧化膜中各峰的强度随氩离子轰击的变化. 可以看出, 未轰击时表面主要是 Si^{+3} 为主. 随着轰击时间的增加, 峰 1 和峰 2 很快增加即 Si 的价数低的成分增加, 而对应价数高化学位移大的峰 3 和峰 4 呈下降趋势. 说明体积较大的硅氧原子团被氩离子打碎了.

然而在自然氧化膜表面, Si 氧化态含量最高的却是峰 1. 这主要是因为形成自然氧化膜时温度较低, 氧化膜较薄, 氧化程度较低, 所以 Si^{+3} 和 Si^{+4} 的含量相对较少. 见表 4.

表 4 自然氧化膜中个峰的含量

峰 号	0	1	2	3	4
面 积	45%	21%	7%	17%	10%

4 结 论

综上所述, 我们认为在硅自然氧化膜及热生长氧化膜中均有四种状态的硅, 即 Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} , Si^{+4} , 其结合能的化学位移相对于体硅峰来说分别为 0.85, 2.35, 3.55 和 4.60 eV. 在热氧化膜中以 Si 价数较高的硅氧原子团为主, 在自然氧化膜中以硅价数较低的硅氧结合为主. 在硅的初期氧化阶段没有 Si^{+4} 成分出现.

致谢 本项目得到了浙江大学高纯硅及硅烷实验室、浙江大学分析测试中心的大力支持. 浙江大学高纯硅及硅烷实验室杨建松同志提供了热生长硅氧化膜, 特此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] U. Hofer, P. Morgen, W. Wurch and F. Umbach, Phys. Rev. Letts., 1985, 55:2979.
- [2] G. Hollinger and F. J. Himpsel, Phys. Rev., 1983, B28:3651.
- [3] H. Ibach, H. D. Bruchmann and W. Wagner, Appl. Phys., 1982, A29:113.
- [4] A. J. Schell-Sorokin and J. E. Demuth, Surf. Sci., 1985, 157:273.

- [5] K. Edamoto, Y. Kubota, H. Kobayashi, M. Onchi and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.*, 1986, **83**: 428.
- [6] A. Namiki, K. Tanimoto and T. Nakamura, *Surf. Sci.*, 1988, **203**:129.
- [7] G. Hollinger, J. F. Morar, F. J. Himpsel, G. Huphes and J. Jordan, *Surf. Sci.*, 1986, **168**:609.
- [] P. Morgen and Onsgaard, *Surf. Sci.*, 1980, **99**: 87.
- [9] B. Lang, P. Scholler and B. Carriers, *Surf. Sci.*, 1980, **99**:103.
- [10] B. Carriere and J. P. Deville, *Surf. Sci.*, 1979, **80**, 278.
- [11] S. L. Raider and R. Flitsch, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1977, **14**, 69.
- [12] J. M. Hill, D. Groyce, C. S. Fadley, L. F. Wagner and J. F. Grunthaner, *Chem. Phys. Letts.*, 1976, **44**:225.

XPS Study of Silicon Oxide Film and Partial Parameter Fixed Curve Fitting

Ji Zhenguo

(*Analysis and Test Center, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Wang Lei and Yuan Jun

(*High Purity Silicon State Key Laboratory*)

Abstract The chemical bonding states of silicon in natural silicon oxide film and in the thermal grown thick oxide film were studied by using X-ray photoelectron with partial parameters fixed curve fitting technique. It is shown that there are four oxidation related peaks for silicon 2p photoemission. The silicon 2p chemical shifts are 0.85, 2.35, 3.55, and 4.60eV, respectively, related to the substrate silicon 2p peak. There is no Si⁴⁺ component in the early stages of silicon oxidation.

PACC: 3280F, 3365, 7960, 0650D