

用 AES 和 XPS 技术研究 半绝缘多晶硅薄膜

王云珍 蒋长根

(华东师范大学) (上海测试技术研究所)

1985年8月23日收到

本文用俄歇电子能谱仪(AES)和X射线光电子能谱仪(XPS)研究半绝缘多晶硅(SIPOS)薄膜中硅的化学价态。通过对Si L_{VV}俄歇谱谱线形状和位移以及Si(2p)芯态峰位移的分析,揭示了SIPOS膜是由元素Si、SiO和SiO₂组成。经过1100℃高温退火的SIPOS膜经历了一个再结构过程——SiO₂成份增强和SiO向Si₂O₃的转变。

一、前言

半绝缘多晶硅(简称SIPOS)作为一种新的钝化膜已成功地应用于各种半导体器件^[1,2],从而吸引了人们对该膜的物性研究的兴趣。本文用俄歇电子能谱仪(AES)和X射线光电子能谱仪(XPS)研究了半绝缘多晶硅膜中Si的化学价态^[3,4]以及退火后Si价态的变化情况。

二、样品制备和测试

SIPOS膜是一种掺氧多晶硅,通常用CVD方法制备。硅烷(SiH₄)和氧化亚氮(N₂O)在氮气携带下进入反应器,在600—700℃的温度下进行热分解反应,此时硅原子沉积在Si衬底上,而氧原子部分地替代硅原子,以Si—O键形式存在,由于反应时温度较低,故形成掺氧多晶硅薄膜。薄膜的电阻率由膜中氧原子的浓度决定。一般作钝化膜应用时,膜中氧浓度取为15—35at%。在工艺上,我们调节反应气体N₂O与SiH₄的流量比来控制氧的浓度,也即膜的电阻率,以获得所需的SIPOS薄膜。

本实验用N型(100)Si单晶作为衬底,采用LPCVD方法制备SIPOS薄膜。具体条件为:温度610℃;压力0.1托;反应气体流量比r(N₂O/SiH₄)=0.5。生长膜厚为1000Å左右。退火条件为:1100℃,N₂气氛中一小时。生长膜和退火膜的AES和XPS测试是在Perkin-Elmer公司生产的PHI-550多功能表面分析设备上进行的。AES的测试条件为:入射束电子电压V_P=3kV,束流I_P=2μA,调试电压V_{DD}=3V,束斑直径为10μm左右。实验采用微分谱的形式,用峰-峰高来表示信号的强度。XPS的测试条件为:采用Mg阴极靶,入射光子能量hν=1253.6eV,束斑直径在5mm左右,采用脉冲记数,取N(E)形式,用峰的面积表示信号的强度。实验通过氩离子溅射方式来进行

样品的表面清洁和深度剖面分析。为减少由溅射所引起的表面损伤、粗糙及表面还原, 离子枪工作电压 $V_t = 1\text{kV}$, 离子束斑密度为 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。为得到均匀的深度分析及 XPS 分析, 离子枪采用 $6 \times 6\text{mm}^2$ 扫描工作模式。

三、实验结果

1. 用 Ar 离子溅射前生长膜和退火膜的表面情况分析。图 1(a) 和 (b) 分别给出了生长膜和退火膜在氩离子溅射前的 AES 全谱图。由俄歇手册可知, 在 503eV 处的峰是表示氧的 KLL 特征峰, 在 268eV 处的峰是碳的 KLL 特征峰, 在 80—90eV 附近的峰是表示硅的特征峰, 其中 78eV 处的峰是表示 SiO_2 中 Si 的 LVV 特征峰, 而 91eV 处的峰是表示元素 Si 的 LVV 特征峰。从图 1(a) 中, 可以看到生长膜在 78eV 处峰以外的 91eV 处有一个小峰, 而对于退火膜, 从图 1(b) 中几乎观察不到 91eV 处的峰, 只有 78eV 处的峰存在。这表明在膜的表面, 大多数 Si 被强烈地氧化, 尤其是退火后的膜, 这种表面氧化现象更为显著。这可能是由于退火时氮气氛中含有一定的氧, 或者因为高温退火后把膜快速地从加热炉中取出而造成的表面氧化层。碳峰的存在是由于表面有碳的沾污, 而这可以用氩离子溅射把它去掉。

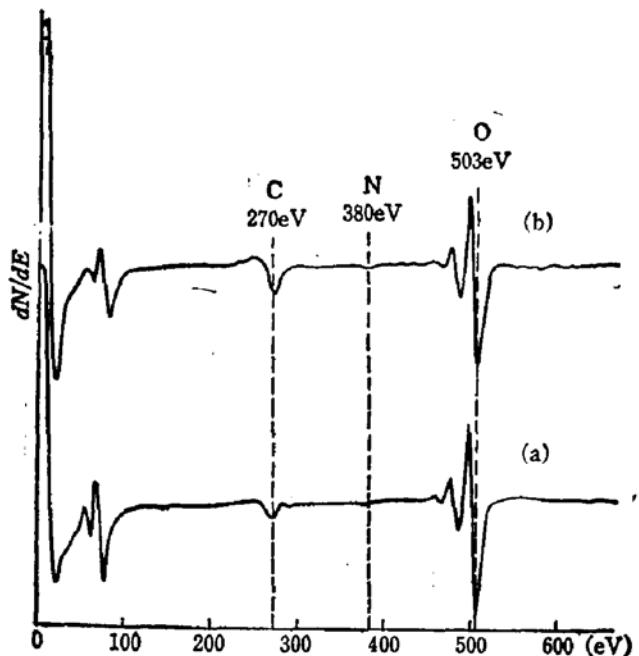


图 1 溅射前 SIPOS 膜的 AES 全谱图
(a) 生长膜 (b) 退火膜 (1100°C)

2. 为了取得清洁表面的信息, 采用上面所述的条件进行氩离子溅射。2 分钟后去除表面的氧化层及碳沾污。从图 2(a) 中看到生长膜表面的 $\text{Si}(LVV)$ 俄歇峰由三个峰所组成即在 91eV 处的元素硅特征峰, 78eV 处的 SiO_2 中硅的特征峰以及在 83eV 处存在的另一氧化态硅的特征峰。故而可以认为 SIPOS 膜中硅有两种物相: 元素硅和两种不同组分的氧化态硅。图 2(b) 给出了退火膜经氩离子溅射后的 $\text{Si}(LVV)$ 俄歇谱。它的组分与图 2(a) 所示的生长膜是相同的。不过这时 78eV 处的峰更强, 相比之下 83eV

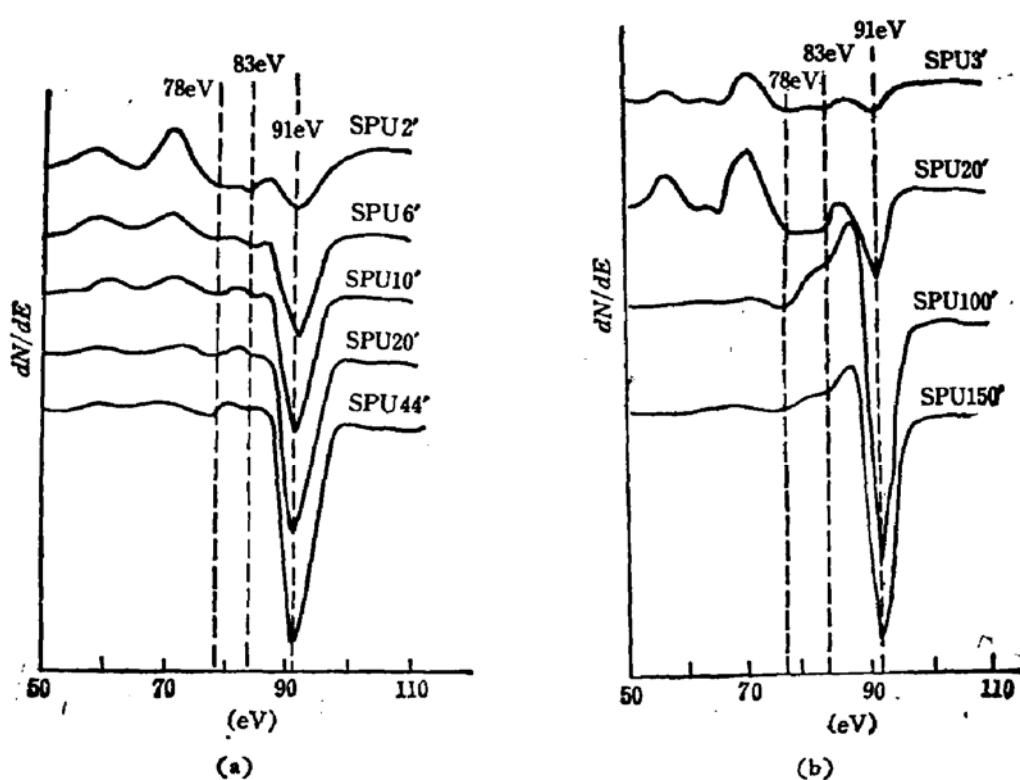


图 2 不同溅射深度的 SIPOS 膜中 Si(LVV) 俄歇峰

(a) 生长膜 (b) 退火膜

处的峰比较弱,这表明两种膜中氧化状况是不同的。

此外在观察生长膜不同深度下的 Si LVV 峰时发现,在膜内硅的上述三个不同的特征峰其位置不变,但它们的相对强度是变化的。图 3 画出这三个组分峰-峰高的变化。可见它们的相对强度在近表面处变化较大,在膜内部比较稳定,变化不大,而当到达 SIPOS/Si 界面,元素硅的组分大大增多而氧化态硅基本消失。

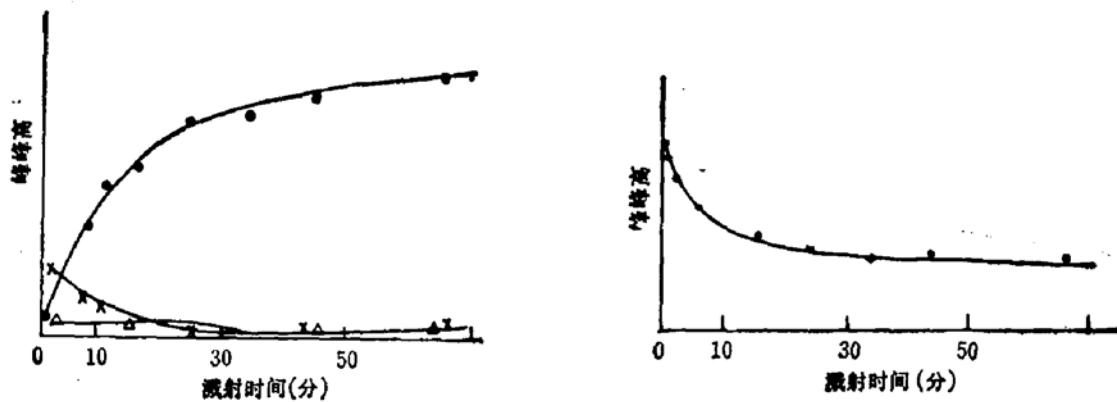


图 3 SIPOS 生长膜中三种组分的俄歇峰-峰高的变化

● Si⁰ × Si⁺² △ Si⁺⁴

图 4 SIPOS 膜中 O(KLL) 俄歇峰-峰高变化

图 4 给出了氧 O(KLL) 俄歇峰-峰高按深度的分布。溅射 15 分钟后,该峰的强度基本不变,这与图 3 的结果相一致,表明用上述生长工艺制备的 SIPOS 膜中氧的分布是均匀的。

3. SIPOS 膜中 Si 的化学价态。利用 XPS 技术对氧化硅膜中 Si($2p$) 芯态能级的化学位移作了分析测试。对于纯 Si 基片, 从 XPS 谱可以测得 Si($2p$) 芯态峰的位置在 99.1 eV 处, 对 SiO_2 膜中 Si($2p$) 芯态峰位置在 103 eV 处。实验对不同溅射深度下的 SIPOS 生长膜的 Si($2p$) 芯态电子作了 XPS 测试。在溅射之前, 只发现在 102.8 eV 处有一个峰, 它相对于元素 Si 的 ($2p$) 电子峰位移 3.7 eV, 这是 Si 与 O 键合成 SiO_2 的特征峰, 也就再次表明膜的表面强烈地被氧化。经氩离子溅射后, 在 99.1 eV 处明显出现元素硅的特征峰, 同时在 102.8 eV 处的氧化态硅峰向低能方向移动, 即在 101.4 eV 处出现了一个新的氧化态峰。对不同深度下生长膜的 XPS 测试发现, 见图 5(a), 元素硅的特征峰和新的氧化态峰的位置不变, 但是它们的相对强度随着深度是有变化的, 在近表面处变化较大, 然后趋于稳定, 当到达 SIPOS/Si 界面时, 氧化态 Si 峰消失, 只存在有一个很强的元素硅特征峰。

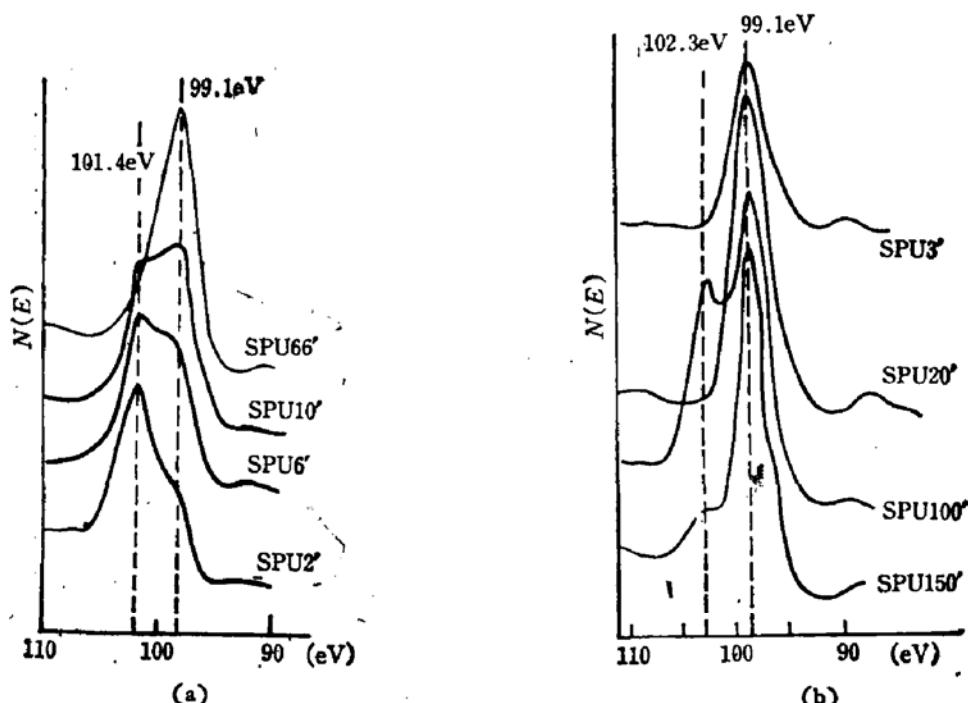


图 5 不同溅射深度 SIPOS 膜中 Si($2p$) 电子谱

(a) 生长膜 (b) 退火膜

图 5(b) 给出了 SIPOS 退火膜在不同溅射深度下的 XPS 谱。测试结果同样表明溅射前表面被强烈氧化, 而且该氧化层比较厚。去掉表面氧化层后, 可以观察到两个峰: 99.1 eV 处的元素硅峰以及在 102.3 eV 处的另一氧化态硅峰。随着溅射时间的增加, 它们的变化情况与生长膜的情况相似。

四、讨论与分析

从 SIPOS 膜的 AES 和 XPS 的测量中, 可以知道 SIPOS 膜包含有三种价态的硅: 元素 Si、二氧化硅及一种未知的氧化态硅。为确定此氧化态硅的氧化价态可以利用 Si($2p$) 芯态电子结合能的化学位移效应。Raider 和 Filtsch^[3] 指出, 在均匀的氧化硅 SiO_2

($x \leq 2$) 膜中, $\text{Si}(2p)$ 芯态电子结合能相对于元素硅 $\text{Si}(2p)$ 芯态电子结合能的化学位移 ΔE_b , 与硅氧化物中氧含量的变化之间的关系是线性的或近似线性的。经验上可用下式表示:

$$\Delta E_b = 2.2x$$

在本实验中, 对于生长膜, 该氧化态硅的 $2p$ 峰在 101.4eV 处, 即得到 $\Delta E_b = 2.3\text{eV}$ 。由上式可以求得 $x \approx 1$, 故可以认为这个硅氧化物就是 SiO ; 而对于退火膜中未知氧化态硅 $2p$ 峰在 102.3eV , 即得 $\Delta E_b = 3.2\text{eV}$ 。同样由上式可知 $x \approx 1.5$, 因此说这种硅氧化物应为 Si_2O_3 。

综合上面的分析, 我们认为在 SIPOS 生长膜中含有元素 $\text{Si}(\text{Si}^0)$ 、 $\text{SiO}(\text{Si}^{+2})$ 和 $\text{SiO}_2(\text{Si}^{+4})$; 退火膜中含有元素 $\text{Si}(\text{Si}^0)$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{Si}^{+3})$ 和 $\text{SiO}_2(\text{Si}^{+4})$ 。此外在 AES 谱中还发现退火膜与生长膜相比, 在 78eV 处标志 SiO_2 特征的 $\text{Si}(L_{VV})$ 峰比较强, 这是由于在 1100°C 高温退火时, 使 SIPOS 膜中有更多的多晶 Si 颗粒形成, 因此它要把氧排斥于多晶区域之外, 其结果使其余部分的硅原子就有可能与二个氧原子键合以形成 SiO_2 , 这也就是 SIPOS 膜高温退火的再结构^[6]。

氩离子溅射效应: 通常氩离子溅射到样品后会损伤其表面, 使表面变得粗糙, 并且会发生择优溅射效应, 特别对于硅的氧化物样品, 还会在表面发生还原效应, 使高价的硅还原成低价或零价的硅, 故而这些溅射效应会造成分析精度及深度分辨精度变低, 有时甚至会造成假象的结果。为此本实验尽可能采用低能大面积的离子束 (1kV 束压和 $6 \times 6\text{ mm}^2$ 的扫描) 以减少上述的离子溅射效应。此外还在与实验同样的溅射条件下, 对 SiO_2 样片表面进行了 AES 和 XPS 测试, 发现此时 SiO_2 中的 Si 仍以 Si^{+4} 价态存在, 几乎观察不到它的还原效应。故而在本实验中对 SIPOS 生长膜和退火膜所观察到的低价硅氧化态确是膜中硅所存在的状态, 而不是由氩离子溅射效应所导致的。

五、结 论

1. SIPOS 膜中硅有元素硅和氧化硅两种物相。
2. SIPOS 生长膜的组分为元素硅、 SiO 和 SiO_2 。也就是硅的化学价态为 Si^0 、 Si^{+2} 、 Si^{+4} 。

退火膜的组分是元素硅、 Si_2O_3 和 SiO_2 。硅的化学价态为 Si^0 、 Si^{+3} 、 Si^{+4} 。

3. 经过 1100°C 高温热退火, SIPOS 膜经历了一个再结构过程, 使膜的 SiO_2 组分增强。

本文中样品由钮建昌同志协助制备。特此致谢。

参 考 文 献

- [1] T. Matsushita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, 15, 35(1976).
- [2] H. Mochizuki *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, 15, 41(1976).
- [3] J. H. Thomas and A. M. Goodman, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1766(1979).
- [4] T. Adachi and C. R. Helms, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1617(1980).
- [5] S. I. Raider and R. Flitsch *IBM J. Res. Develop.*, 22, 294(1978).
- [6] H. R. Maxwell *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 576(1981).

AES and XPS Studies of Semi-Insulating Polycrystalline Silicon (SIPOS) Films

Wang Yunzhen

(*East China Normal University*)

and Jiang Changgen

(*The Shanghai Institute of Testing Technology*)

Abstract

The chemical states of Si in the SIPOS (Semi-Insulating Polycrystalline Silicon) films have been studied with Auger Electron Spectroscopy (AES) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The analysis of the Si L_{VV} Auger spectrum and its peak shifts and Si $2p$ core state peak shifts in XPS suggest that the as-grown SIPOS films contain Si, SiO and Si_2O_3 . The annealing at $1100^{\circ}C$ causes a re-structure process—the increase of SiO_2 and the change of SiO into Si_2O_3 .