

硅片上超薄氧化硅层厚度测量的 XPS 标准曲线法

赵志娟¹, 刘芬^{1*}, 王海², 赵良仲¹, 闫寿科^{1,3}, 宋小平²

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190
2. 中国计量科学研究院, 北京 100013
3. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

摘要 提出一种新的处理方法 XPS 标准曲线法来测量硅片上超薄氧化硅层 (SiO_2/Si) 的厚度。该方法利用一系列氧化硅厚度 (d) 准确已知的 SiO_2/Si 标准样品, 分别记录其氧化硅和元素硅的 $\text{Si}(2p)$ 谱线, 并得到峰高比 (R), 然后将厚度 (d) 对峰高比 (R) 作图得到标准曲线。在相同的实验条件下, 测得未知样品氧化硅和元素硅的 $\text{Si}(2p)$ 谱线并计算其峰高比, 通过插入法在标准曲线上得到相应的氧化硅层厚度。 SiO_2/Si 标准样品由设备一流和经验丰富的权威实验室提供, 其氧化硅厚度采用多种方法进行测量比对。实验表明: 基于氧化硅厚度准确知道的标准样品制作的 XPS 标准曲线, 用于硅片上超薄氧化硅层厚度测量时具有快速、简便和比较准确等优点, 有较好的实用价值。

关键词 X 射线光电子能谱(XPS); 氧化硅; 厚度测量; 标准曲线

中图分类号: O657.6 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)06-1670-04

引言

二氧化硅薄膜是晶体管关键组件(即栅氧化层)的首选材料, 它对晶体管、器件和集成电路的可靠性至关重要。随着器件尺寸的日益缩小, 栅氧化层变得越来越薄, 从而导致其厚度的测量与控制日益重要。国际半导体技术发展路线图(ITRS)指出: 二氧化硅栅氧化层的厚度目前已降至 2 nm 以下, 且其厚度控制与测量要求在 1.3% 的标准不确定度范围内。目前, 工业界通常采用椭圆光度法来测量栅氧化层的厚度^[1], 它具有测量速度快、精密度高的特点。当薄膜厚度大于 10 nm 时, 椭圆光度法的测量准确度高, 是一种优先选择的方法^[2]; 但是, 当薄膜厚度小于 10 nm 时, 薄膜表面的污染层(如吸附的烃类、水分子等)给椭圆光度法带来较大的测量误差(可达 50% 以上)。Seah 等^[3-7]建立了一种 X 射线光电子能谱(XPS)分析方法, 可准确测量硅片上 0.3~8 nm 超薄氧化硅层的厚度。该方法根据 XPS 测得的氧化硅和元素硅的 $\text{Si}(2p)$ 电子峰强度, 利用公式计算得到氧化硅超薄层的厚度^[4]。按照 Seah 等推荐的标准操作程序(包括样品清洗、发射角和方位角的选定、峰拟合、计算方法及参数值等)^[3,8-10], 在同一台仪器上测量结果的不确定度可降至 2% 左右。然而, 根据国际计量委员会/物质的量咨询委员会

(CIPM/CCQM)组织的国际比对结果^[11]来看, 氧化硅层厚度相同的样品 (SiO_2/Si) 在不同国家、不同实验室或不同 XPS 谱仪测得的厚度数据尚有一定差别。这种差别可能来自多种因素, 例如 XPS 谱仪的结构、性能、测定时的实验条件和数据处理软件及方法存在差异等。此外, Seah 等推荐方法中的数据数据处理操作(如多个谱峰拟合等)比较耗时和容易引入较大误差。

本文提出一种硅片上超薄氧化硅层厚度测量的 XPS 标准曲线法, 该方法需要一系列氧化硅厚度 (d) 准确已知的 SiO_2/Si 标准样品, 分别记录它们的 $\text{Si}(2p)$ 谱线, 计算它们的氧化硅与元素硅的 $\text{Si}(2p)$ 峰高比值 (R), 并将 d (纵坐标) 对 R (横坐标) 作图, 得到标准曲线。在测量未知样品时, 在同样的实验条件下记录其氧化硅和元素硅的 $\text{Si}(2p)$ 谱线并计算其峰高比, 然后在标准曲线上通过插入法得到相应的氧化硅层厚度。标准曲线法广泛应用于化学分析中元素的含量或浓度测定, 我们将其用于超薄氧化硅层厚度测量这个难题中, 是一个新的尝试。

1 实验部分

1.1 实验仪器

所有样品的 XPS 实验均在 VG Scientific ESCALAB

收稿日期: 2009-06-18, 修订日期: 2009-09-22

基金项目: 质检公益专项科研基金项目(10-199)和国家杰出青年科学基金项目(20425414)资助

作者简介: 赵志娟, 女, 1981年生, 中国科学院化学研究所博士研究生 e-mail: zhaozj@iccas.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: fenliu@iccas.ac.cn

220i XL 型光电子能谱仪上进行。选用 MgK α X 射线激发源, 功率为 18 mA \times 14 kV, 分析室真空度为 5×10^{-7} Pa。

1.2 标准 SiO₂/Si 样品

本实验所用 9 个 SiO₂/Si(100) 标准样品均为国际比对 (CCQM-K32 和 APM P-QM-P08) 样品, 分别来自于英国国家物理实验室 (NPL) 和日本国家计量研究院 (NMIJ)。这些样品均为沿 [110] 方向切割成的正方形^[3], 边长为 1 cm, 表面光滑洁净。

1.3 实验条件

XPS 测量时样品的方位角及光电子的发射角采用 Seah 等的推荐值, 分别为 22° 和 34°。X 射线束 (直径 5~6 mm) 照射在样品的中心部位, 注意避免照射到样品的边缘区域, 记录样品中氧化硅与元素硅的 Si(2p) 谱线, 每条谱线重复扫描 6 次。

1.4 Si(2p) 谱线峰高比的计算

首先将记录的 Si(2p) 谱线扣除 Mg K $\alpha_{3,4}$ 激发的光电子伴峰, 然后对谱线进行平滑, 扣除 Shirley 本底^[12] (扣本底范围为 96.4~107.3 eV)。分别读出 SiO₂ 的峰高 H_{SiO_2} 和元素硅的峰高 H_{Si} (本底至峰顶的高度), 计算得到峰高比 R (H_{SiO_2}/H_{Si}), 每个数据重复测量 3 次, 取其平均值。图 1 给出了 SiO₂/Si 样品的 Si(2p) 谱线实例。

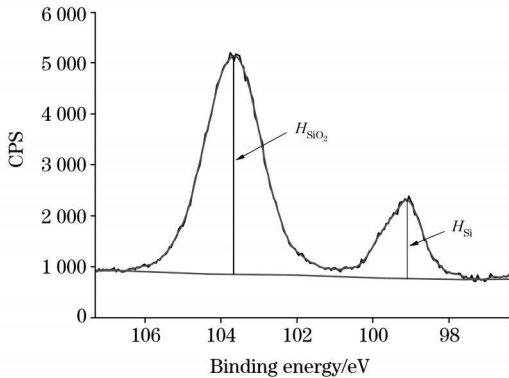


Fig 1 Si(2p) spectrum recorded from a SiO₂/Si sample, showing the Si(2p) peak heights of the oxide (H_{SiO_2}) state and the elemental (H_{Si}) state

2 结果与讨论

2.1 根据 Si(2p) 谱线峰高比和氧化硅层厚度绘制标准曲线

9 个标准样品的 Si(2p) 谱线峰高比 (H_{SiO_2}/H_{Si}) 以及它们的氧化硅层厚度列于表 1 中。氧化硅层厚度分为两组: 一组是本实验室参加国际比对的测量值 (见表 1 第 3 列), 另一组是美、英、德、日等 9 个国家计量研究院 (包括本实验室) 参加国际关键比对 (CCQM-K32) 所得到的参考值 (见表 1 第 4 列)^[11]。国际比对 (CCQM-K32) 涉及的方法包括 XPS、椭圆光度法、X 射线反射和中子反射等。由表 1 可知, 当氧化硅层厚度 d 小于 6 nm 时, 本实验室的测量值与国际比对的参考值非常接近。但是, 当 d 大于 6 nm 时, 两者有较大差异。我们认为其原因可归结为此时的氧化硅层厚度已接近 XPS 分析的最大检测深度 (该深度小于 $10 \text{ nm} \times \cos 34^\circ$, 即小

于 8.3 nm)。显然, XPS 技术分析测量 6 nm 以上厚度时将带来较大测量误差。

Table 1 SiO₂ thicknesses and the ratios of Si(2p) peak height (H_{SiO_2}/H_{Si}) of the standard samples

Sample ^a	H_{SiO_2}/H_{Si}	Measured values of our lab in international comparison/nm	Reference values of international comparison/nm
1	0.489	1.450	1.41
2	0.581	1.654	
3	0.711	1.892	1.84
4	1.732	3.281	3.23
5	2.012	3.540	
6	2.715	4.013	3.97
7	5.864	5.538	
8	13.661	7.159	7.65
9	14.352	7.276	

^a Samples 1, 3, 4, 6 and 8 were offered by NPL (UK), and the others by NMIJ (Japan)

由于在 d 小于 6 nm 时本实验室参加国际比对的测量结果与国际比对的参考值非常接近, 而且本实验室能提供更多样品 (样品 1 至 7) 的国际比对测量结果, 所以以本实验室参加国际比对的测量值为厚度标准值, 用标准厚度 d 值对峰高比 R 作图, 绘制了氧化硅厚度在 6 nm 以下标准样品的标准曲线, 如图 2 所示。所得标准曲线的相关系数为 0.999 93, 标准偏差为 2.2%。由此可以看出, 用 Boltzmann 反函数拟合得到的 6 nm 以下标准样品的曲线与实际数据点偏离程度很小。本实验所得标准曲线公式为

$$d = 5.98027 + 1.37977 \times \ln[13.94091 / (13.94265 - R) - 1]$$

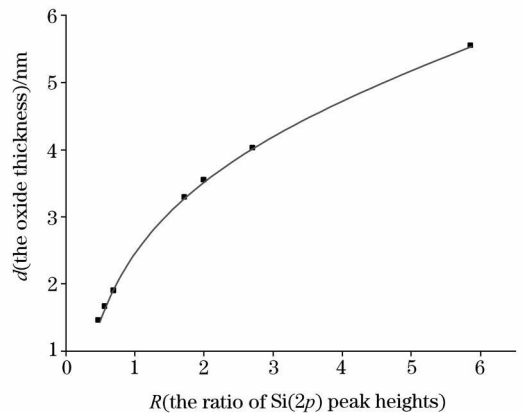


Fig 2 Standard curve plotted by our lab's measured thickness (less than 6 nm) in the international comparisons against Si(2p) peak height ratio (fitting by Boltzmann inverse function)

化学分析中的标准曲线 (即所测物理量与浓度的关系) 通常是线性的, 而图 2 是与 Boltzmann 反函数拟合相符的曲线。这是因为在 SiO₂ 与 Si 之间存在一层很薄的中间氧化物

(Si_2O_3 , SiO 和 Si_2O), 所测氧化硅层的厚度是 SiO_2 和中间氧化物厚度之和。当 SiO_2 层较厚时, 中间氧化物对氧化硅层厚度(因而对 H_{SiO_2}) 的贡献相对较小; 而当 SiO_2 层很薄时, 中间氧化物对 H_{SiO_2} 的贡献相对较大。因此, 图 2 中的标准曲线不是直线, 而是根据 Boltzmann 反函数拟合得到的标准曲线。

2.2 利用标准曲线测量未知样品的氧化硅层厚度

为了考察标准曲线的实用性, 本文用标准曲线法测量了清华大学微电子所通过热氧化法制备的几个 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 样品的氧化硅层厚度。测量时首先记录它们的 $\text{Si}(2p)$ 谱线, 然后计算其 $H_{\text{SiO}_2}/H_{\text{Si}}$ 比值, 再从上述标准曲线(图 2) 直接得到它们的氧化硅层厚度值, 结果见表 2。表 2 同时列出了这些样品的 Seah 法计算厚度, 可知根据标准曲线得到的厚度与 Seah 法计算厚度十分接近, 相对偏差不超过 $\pm 2\%$ 。

Table 2 Comparison of the derived oxide thickness of unknown samples by using the standard curve method and Seah's method

Sample	$H_{\text{SiO}_2}/H_{\text{Si}}$	Thickness derived from the standard curve/nm	Thickness obtained from Seah's method/nm	Relative deviation /%
A	6.236	5.688	5.600	1.6
B	3.697	4.573	4.557	0.4
C	3.176	4.295	4.299	-0.1
D	3.000	4.194	4.120	1.8
E	2.851	4.105	4.086	0.5
F	2.688	4.004	3.997	0.2
G	2.610	3.953	3.942	0.3
H	2.279	3.726	3.698	0.8

2.3 利用标准曲线测量超薄氧化硅层厚度的优缺点

显然, 用标准曲线法测量未知样品 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 的氧化硅层厚度具有快速、简便的优点和很好的实用性。由于它采用了同一谱线中的峰高比值, 较少受谱仪性能(灵敏度 and 分辨率)以及谱仪结构的影响, 也不会出现数据处理(如峰拟合)引起的误差。由于峰高 H_{SiO_2} 和 H_{Si} 都可以准确测量, 峰

高比也就可以准确求得, 避免了衰减长度等难以准确测量的参数。如果在同一台仪器上测量未知样品的实验条件与测量标准样品的实验条件(如光电子发射角和样品方位角等)保持一致, 那么采用标准曲线法测量未知样品的氧化硅层厚度就不受诸如光电子发射角和样品方位角等的影响, 这个特点是重要的。例如, 对于氧化硅层较厚的 SiO_2/Si 样品, 就可以采用比 34° 更小的光电子发射角(直至 $\theta=0^\circ$), 这样可以增加 XPS 的分析深度^[13, 14], 提高厚度测量的准确度。鉴于标准曲线法的上述优点, 原则上它的测量准确性可以很高。但是, 这种方法的准确性直接取决于系列标准样品的厚度值是否准确。标准样品应该由基础好、技术设备一流、经验丰富的实验室提供。标准样品的氧化硅层厚度最好采用多种分析设备, 包括 XPS、椭圆光度法、X 射线反射、中子反射等来联合测定。在用后 3 种方法测定之前, 应当选用切实有效的溶剂和方法^[10] 对硅片表面的污染物进行彻底清洗, 且清洗时又不能损伤表面的超薄氧化硅层。在标准样品氧化硅层厚度准确可靠的前提下制作的标准曲线, 特别是用同一台 XPS 谱仪制作的标准曲线, 对于未知样品的测量就能提供快速准确的分析结果。因此该方法是一种切实可行、有效的厚度测量方法, 有着广阔的应用前景。

3 结 论

鉴于超薄氧化硅层厚度测量的难度和一个实验室难以同时具备多种大型精密测量设备, 若由权威机构或实验室制作一系列厚度不同的标准样品, 并用多种测量方法准确测量其氧化硅层的厚度(d), 将这些已知厚度的样品作为标准样品供应所需实验室, 再由这些实验室根据 XPS 测得的氧化硅和元素硅的 $\text{Si}(2p)$ 谱线峰高比(R), 得到该实验室自己的 XPS $d \sim R$ 标准曲线, 用于未知样品的氧化硅层厚度测量, 这样单用 XPS 就能满足超薄氧化硅层厚度测量的需要, 而且不受仪器型号和结构等影响, 故它不失为一种简便、快捷、经济而又准确的方法, 具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Kalnitsky A, Tay S P, Ellul J P, et al. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(1): 234.
- [2] Kim S Y, Irene E A. Rev. Sci. Instrum., 1995, 66(11): 5277.
- [3] Seah M P, Spencer S J. Surf. Interface Anal., 2002, 33(8): 640.
- [4] Seah M P, Spencer S J. Surf. Interface Anal., 2003, 35(6): 515.
- [5] Seah M P, White R. Surf. Interface Anal., 2002, 33(12): 960.
- [6] Seah M P, Spencer S J. Surf. Interface Anal., 2005, 37(9): 731.
- [7] Seah M P. Surf. Interface Anal., 2005, 37(3): 300.
- [8] Cumpson P J, Seah M P. Surf. Interface Anal., 1997, 25(6): 430.
- [9] Seah M P, Gilmore I S. Surf. Interface Anal., 2001, 31(9): 835.
- [10] Seah M P, Spencer S J. J. Vac. Sci. Technol. A, 2003, 21(2): 345.
- [11] Seah M P. CCQM-K32 Key Comparison and P84 Pilot Study Amount of silicon oxide as a thickness of SiO_2 on Si, NPL Report AS 27, Teddington, UK, 2008.
- [12] Shirley D A. Phys. Rev. B, 1972, 5(12): 4709.
- [13] Fadley C S. J. Electr. Spectr., 1974, 5(1): 725.

[14] Fadley C S, Baird R J, Siekhaus W, et al. J. Electr. Spectr., 1974, 4(2): 93.

Thickness Measurement of Ultrathin SiO₂ Layer on Si by Using XPS Standard Curve

ZHAO Zhi juan¹, LIU Fen^{1*}, WANG Hai², ZHAO Liang zhong¹, YAN Shou ke^{1,3}, SONG Xiao ping²

1. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013, China

3. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract A new method of standard curve analysis associated with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is presented for measuring the thickness of ultrathin SiO₂ layer on Si substrate. In this method, XPS spectra of series SiO₂/Si standard samples with different known thicknesses of silicon oxides are firstly recorded, and then the ratios of Si2p peak heights corresponding to SiO₂ and Si, viz. $R = H_{\text{SiO}_2} / H_{\text{Si}}$, are calculated. The known thicknesses of silicon oxides are plotted against the peak height ratios and an XPS standard curve is derived. Under the same experimental conditions, the samples with unknown thicknesses are measured by using XPS technique and then their thicknesses can be obtained from the XPS standard curve. The SiO₂/Si standard samples were provided by authoritative lab with the advanced analytical equipments and rich experiences, and the oxide thicknesses were measured by multiple techniques. The present results show that the standard curve, plotted in terms of accuracy of the oxide thickness from the standard samples, can be used for the thickness measurement for ultrathin SiO₂ on Si, and this method is valuable in practice owing to the swiftness, convenience and accuracy.

Keywords X-ray photoelectron spectroscopy; Silicon oxides; Thickness measurement; Standard curve

(Received Jun. 18, 2009; accepted Sep. 22, 2009)

* Corresponding author