

用椭偏光法研究Si-SiO₂过渡层的特性

余玉贞 黄炳忠

(物理学系)

引言

硅与二氧化硅之间的界面态对半导体MOS器件工作特性有重要的影响。近几年来,在这方面的研究及讨论引起了广泛的兴趣。Y. C. Chang⁽¹⁾对此作了综合性的评述。目前,认为硅与二氧化硅界面间存在一过渡层,它的特性对界面态密度和MOS结构中所观察到的不稳定性有着深刻的联系。T. w. Sigmon等⁽²⁾用2Mev He离子探针测得SiO₂膜和Si交界处存在一个富余Si为 $6 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 的过渡层; W. L. Harrington等⁽³⁾用低能电子散射方法测得15~20 Å的过渡层中有富余Si为 $1.4 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$; R. Williams和A. M. Goodman⁽⁴⁾测量水沾润SiO₂层的水滴接触角,得过渡层厚度约30 Å; R. A. Clarke⁽⁵⁾等利用ESCA发现存在15~20 Å的过渡层; R. Flitsch和S. Raidea用ESCA测得小于20 Å的过渡层; J. S. Johannessen等⁽⁷⁾用俄歇分析得过渡层或表面粗糙率为20~30 Å; 而T. H. Distafauo⁽⁸⁾从内光电发射测得过渡层为4~5 Å; F. Stern⁽⁹⁾测量反型层内电子迁移率,则认为过渡层厚度约为5 Å。

本文提出用椭偏光法研究Si-SiO₂界面间过渡层的性质。可以间接得出过渡层的厚度及折射率,并对实验结果进行分析、讨论。

基本原理

根据光的电磁理论,偏振光在衬底上薄膜的反射(图1)服从如下公式⁽¹⁰⁾:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_{1p} + r_{2p} e^{-i2\delta}}{1 + r_{1p} r_{2p} e^{-i2\delta}} \cdot \frac{1 + r_{1s} r_{2s} e^{-i2\delta}}{r_{1s} + r_{2s} e^{-i2\delta}} \quad (1)$$

式中, Ψ 、 Δ 是描述反射光偏振状态变化的参数, r_{1p} 、 r_{1s} 是界面I处的反射系数; r_{2p} 、 r_{2s} 、是界面II处的反射系数,它们都由费涅耳公式决定。 2δ 为相邻两反射光线之间由光程差所引起的相位差。图1中 n_1 为空气折射率, n_2 为薄膜折射率, d_2 为薄膜厚度, \tilde{n}_3 为衬底复数折射率。

假定薄膜是均匀的。改变薄膜厚度(即改变 δ),对应有不同的 Ψ 、 Δ 值,用式(1)计算时,应得到同样的薄膜折射率,即 n_2 与 d_2 无关。因而,如

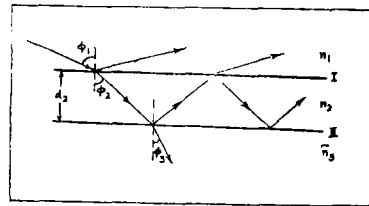
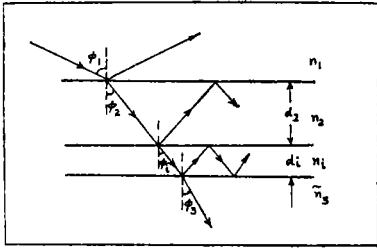


图1 空气-薄膜-衬底系统

如果在实验上测量得到折射率 n 与薄膜厚度无关的结果,就可以断定衬底上的薄膜是均匀的单层膜,测量值 n 就是薄膜的折射率 n_2 。反之,若测得 n 是膜厚 d 的函数,则可认为,衬底上存在的不是均匀的单层膜。

如果我们认为这一 n 随 d 变化的效应是由于Si与SiO₂界面间存在过渡层引起的,如图2所示,则式(1)不再适用,但和图1比较后,便可知道,只要用过过渡层上的反射系数⁽¹¹⁾:



$$(r_{2p})_{eff} = \frac{r_{2i}^p + r_{is}^p e^{-i2\delta'}}{1 + r_{2i}^p r_{is}^p e^{-i2\delta'}}$$

和

$$(r_{2s})_{eff} = \frac{r_{2i}^s + r_{is}^s e^{-i2\delta'}}{1 + r_{2i}^s r_{is}^s e^{-i2\delta'}}$$

图2 空气—薄膜—过渡层—衬底模型
代替式(1)中的 r_{2p} 和 r_{2s} ,就得到存在过渡层时,在薄膜上反射的偏振光的表示式为:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{r_{1p} + (r_{2p})_{eff} e^{-i2\delta}}{1 + r_{1p} (r_{2p})_{eff} e^{-i2\delta}} \cdot \frac{1 + r_{1s} (r_{2s})_{eff} e^{-i2\delta}}{r_{1s} + (r_{2s})_{eff} e^{-i2\delta}} \quad (2)$$

其中, $r_{2i}^\alpha, r_{is}^\alpha (\alpha = p, s)$ 也是由费涅尔公式决定。 $2\delta'$ 是在薄膜与过渡层界面上的相邻两反射光由光程差引起的相位差:

$$2\delta' = \frac{720}{\lambda} d_i n_i \cos \phi_i$$

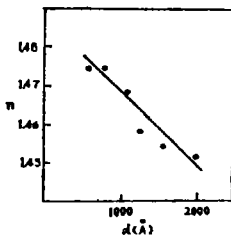
d_i 为过渡层厚度, n_i 为过渡层折射率。

如果样品是属于图2所示的模型,则由测量所得的 Ψ, Δ ,用式(2)处理,得到薄膜折射率便与膜厚无关。另一方面,若 n_2 为已知,改变膜厚,测量相应的 Ψ, Δ ,可由式(2)算出过渡层的折射率 n_i 和厚度 d_i 。

实验及结果

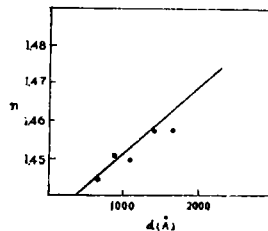
实验用的是N型Si单晶,电阻率为 $5-8\Omega \cdot cm$,分别在各种条件氧化后,在稀HF溶液中将氧化膜逐层腐蚀并测量(每次腐蚀掉250—300 Å左右),直至氧化膜完全去除为止。所用的仪器是国产TP77型椭圆偏光测厚仪,入射角 $\phi_1 = 70^\circ$,入射光波长 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$,用消光法⁽¹²⁾测量。

图3a的样品是在870℃的温度下干—湿—干氧化的,图3b的样品是在温度为1170℃



a

图3
 n 随 d 的变化

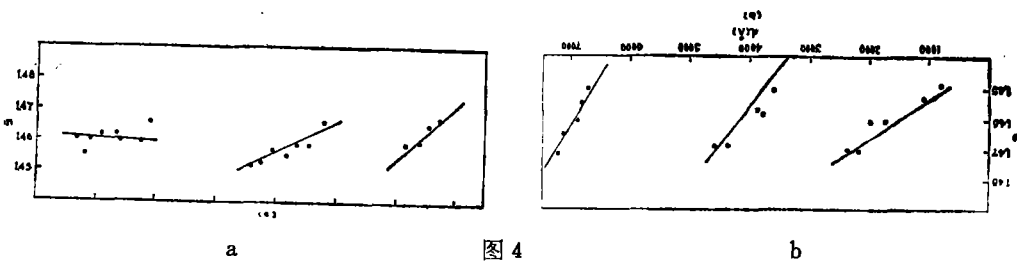


b

中干氧化，图4a的样品是在温度为1170℃下干—湿—干氧化，图4b的样品是在图3b情形中氧化后再在三氯乙烯中氧化。

把对上述样品所测得的一系列 Ψ 、 Δ 值代入(1)式，得到图3及图4的结果。我们发现， n 随 d 而变，而且，随着氧化膜增厚，折射率测量值 n 呈周期性变化，其周期相当于入射光之半波长，每周期内 n 的变化范围在1.45—1.475之间，而每当 δ 为 90° 及 90° 的奇数倍时， $n = 1.46$ 。并且， n 随 d 变化的斜率随周期的增加而增加，这是一种 SiO_2 膜的厚度引起的效应。一个可能是 SiO_2 膜热应力所引起的双折射效应，随着膜增厚，该效应越显著，使 n 随 d 而变大。因此，实验所得的 $n \sim d$ 关系应是过渡层影响及薄膜厚度效应相迭加的结果。

在入射光波长 $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ 。取衬底复数折射率 $\tilde{n}_s = 3.850 - 0.02i$ ， SiO_2 折射率 $n_2 = 1.46$ ，假定过渡层为均匀、透明且与 SiO_2 之间的分界为突变，并扣除 SiO_2 膜的厚度效应，利用式(2)，根据图3a样品实验值，算出 $n_i = 2.8, d_i = 10 \text{ \AA}$ ；而由图4b样品的实验值，算出 $n_i = 1.3, d_i = 6 \text{ \AA}$ 。可见，过渡层有两种情况，图3a相当于 $n_i > n_2$ ，图3b相当于 $n_i < n_2$ 。



讨 论

在我们进行这一工作的同时，E. Taft和L. Cordes⁽¹³⁾发表了与我们这一工作相似的报导，他们得到过渡层的折射率为2.8，过渡层的厚度则和氧化温度有关，随氧化温度升高而变薄。根据H. R. Philipp⁽¹⁴⁾和S. H. Wemple⁽¹⁵⁾给出的数据，硅氧化物 SiO_x 的折射率当 x 由0变到2时，其值如图5所示。所以， $n_i > 1.46$ 是和过渡层为 SiO_x 结构的设想相一致。我们除得到 $n_i > 1.46$ 的情况之外，尚得到小于1.46的过渡层折射率。对于此后一结果，我们认为，一个可能是由于界面处衬底表面的复数折射率改变所致。K. Vedam和S. So^(16,17)等认为硅界面的折射率与体内不同，且与形成界面的历史有关。他们把表面折射率改变的原因归之于界面键合情况不同，因而在界面处的吸收比体内显著，致使硅的复数折射率的虚数部分增大。只有在表面晶格受到严重损伤而形成无序时，折射率的实数部分才有比较大的改变。一些作者⁽¹⁸⁾认为，氧化时 SiO_2 的热应力会使硅界面形成无序层。为了确定样品界面的折射



图 5

率变化情况，我们作了如下的分析。

根据式(1)得到的 $\Psi \sim \Delta$ 图，在膜厚为0~50 Å范围内， Ψ 对氧化膜的折射率变化不灵敏(图6a)^[17]，而 Ψ 对衬底折射率实数部分的变化则有图6b的情况。我们分别计算了在膜厚为0~50 Å时改变衬底折射率的实数部分而虚数部分不变，以及改变虚数部分而实数部分不变的两种情况下的 Ψ 值如表1所示：我们几个样品的实验值是，在膜厚8~25 Å左右时 Ψ 为10.40°至10.66°的范围，

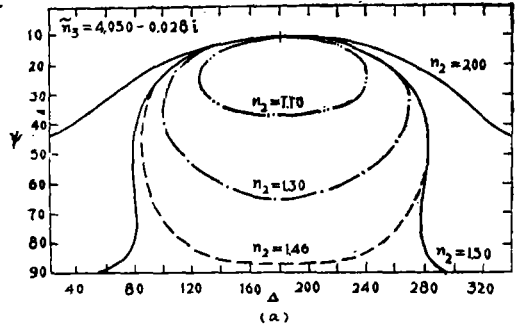


图 6 a

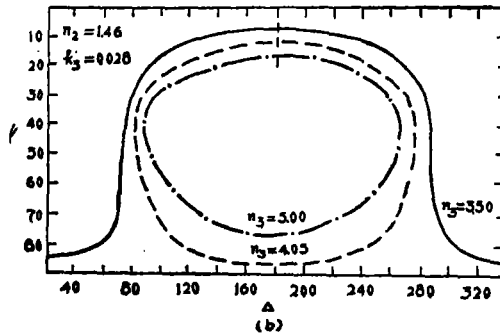


图 6 b

表 1 不同衬底折射率的 Ψ 值 (d 为0~50 Å)

k_3	0.02				0.05	0.10	0.50
	n_s	d'	n_s	d'	n_s	d'	n_s
0°	3.50	3.845	3.90	4.00	3.845		
	7.50°	10.30°	10.71°	11.42°	10.31°	10.35°	11.45°
	3°	7.86°	10.53°	10.93°	11.63°	10.55°	10.68°

因此，从我们的实验看来，衬底复数折射率的变化主要是虚数部分 k_3 的变化。

取衬底折射率的实数部分不变，为 $n_s = 3.845$ ，其虚部 k_3 的值为0.02、0.05、0.10和0.20，又取 $n_i = 2.8, d_i = 4 \text{ Å}$ 计算一系列的 $(r_{2p})_{eff}, (r_{2s})_{eff}$ 值，发现，用 $n_s = 3.845 - 0.10i$ 及 $n_i = 2.8, d_i = 4 \text{ Å}$ 计算的 $(r_{2p})_{eff}, (r_{2s})_{eff}$ 值和用 $n_s = 3.845 - 0.02i$ 而 $n_i = 1.3, d_i = 6 \text{ Å}$ 计算的 $(r_{2p})_{eff}, (r_{2s})_{eff}$ 值很接近，只在小数后第4、5位有小差异。从而，可以预期，衬底 k 值的变大有可能等效于 $n_i < 1.46$ 的情形。

参 考 文 献

- [1] Y. C. Chang, *Progress in Surface Sci.*, 8(1977), 181.
- [2] T. W. Sigmon, W. K. Chu, E. Lugujo and J. W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* 24 (1974), 105.
- [3] W. L. Harrington, R. E. Honig, A. M. Goodman and R. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, 27 (1975), 644.
- [4] R. Williams and A. M. Goodman, *Appl. Phys. Lett.*, 25 (1974), 531.
- [5] R. A. Clarke, R.L. Tapping, M.A.Hopper and L. Yong, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 1347.
- [6] R. Flitsch and S. I. Raider, *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975), 305.
- [7] J. S. Johannessen, W. E. Spicer and Y. Strausser, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976), 3028.
- [8] T. H. Distafano, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13 (1976), 836.
- [9] F. Stern, *Solid State Commun.*, 21 (1977), 163.
- [10] A. Vasicek, *Optics of Thin Films*, North-Holland Publ. co., Amstordam, 1960.
- [11] J. B. Theeten, D. E. Aspnes and R. p. H. Chang, *J. Appl. Phys.*, 49 (1978), 6097.
- [12] 半导体教研室表面钝化科研小组, 西安交通大学学报, 1974, 2~3, 17.
- [13] E. Taft and L. Cordes, *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979), 131.
- [14] H. R. Philpp, *J. Phys. Chem. Solids*, 32 (1971), 1935.
- [15] S. H. Wemple, *Phys. Rev.*, B7 (1973), 3767.
- [16] K. Vedam and S. So, *Surf. Sci.*, 29 (1972), 379.
- [17] K. Vedam, *Surf. Sci.*, 56 (1976), 221.
- [18] A. G. Revesz, K. H. Zaininger and R. J. Evans, *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967), 197.

Research for the Property of the Si-SiO₂ Interlayer by Ellipsometry

Yu Yuzhen Huang Bingzhong

Abstract

In this paper, ellipsometric method have been used to research the property of the interlayer between Si-SiO₂. We obtain two types of refractive index of the transition layer, except the $n_i = 2.8$ ($> n_{SiO_2} = 1.46$) there is $n_i = 1.3$ (< 1.46). we discuss the case $n_i < n_{SiO_2}$ and assume it is caused by the change of the imaginary part of the complex refractive index of the substrate. It is to be expected, that the increase of the value k of the substrate may be equivalent to the case $n_i < n_{SiO_2}$.