目　　录

译序
第一章　集成电路中的评价技术……1
1.1　引言……1
1.2　为了进行工艺控制所必需的评价……1
1.3　工艺设备自动化和工艺评价……3
1.4　变质、污染的评价……8
1.5　工艺材料评价……14
1.6　性能分析和失效分析……17
1.7　结束语……22
第二章　集成电路生产中的精密控制……23
2.1　引言……23
2.2　控制的形式及其特长……24
2.3　掺杂中的控制……27
2.4　形成膜时的控制……34
2.5　腐蚀中的控制……39
2.6　光刻工序中的控制……42
2.7　做为综合系统的精密控制……44
2.8　结束语……45
第三章　硅气相外延生长及掺杂的工艺过程中控制……46
3.1　引言……46
3.2　在反应过程中同时进行分析……47
3.3　在硅气相生长的同时进行分析……49
3.4　掺杂的工艺过程中控制……58
3.5　结束语……68
第四章　硅气相生长中的工艺过程中评价……69
4.1　引言……69
4.2　对供给生长炉的气体进行工艺过程中评价……70
4.3　炉内气体状态的工艺过程中评价……79
4.4　结束语……94
第五章　CVD 的评价技术……95
5.1　引言……95
5.2　CVD 技术的展望……95
5.3　CVD 技术与半导体器件……98
5.4　评价CVD 膜的方法……102
5.5　CVD 膜生长时的评价……102
5.6　CVD 膜质量的测量及评价……105

5.7 在实际应用中进行评价 …… 108
5.8 CVD 膜的评价技术 …… 109
5.9 结束语 …… 121
第六章 反射式高能电子衍射与半导体表面 …… 122
6.1 反射式高能电子衍射的最近发展 …… 122
6.2 新型的 RHEED 仪 …… 123
6.3 RHEED 法的原理 …… 124
6.4 RHEED 法的特点 …… 127
6.5 硅、锗表面的净化过程 …… 128
6.6 蒸发形成表面结构 …… 131
6.7 结束语 …… 133
第七章 利用二次离子质谱法评价工艺 …… 134
7.1 引言 …… 134
7.2 SIMS 法的概要及重要性 …… 134
7.3 微量杂质的分析 …… 138
7.4 测量样品深度方向的浓度分布 …… 144
7.5 观察二次离子象 …… 153
7.6 绝缘材料的分析 …… 155
7.7 定量分析 …… 160
7.8 结束语 …… 163
第八章 等离子体刻蚀及其工艺过程中控制 …… 164
8.1 引言 …… 164
8.2 工艺过程中控制的重要性 …… 164
8.3 干蚀的机构 …… 165
8.4 干蚀中的监控法 …… 170
8.5 其他的腐蚀监测法 …… 182
8.6 今后的课题 …… 185
8.7 结束语 …… 186
第九章 闪频扫描电镜在集成电路失效分析中的应用 …… 188
9.1 引言 …… 188
9.2 SEM 的电位反差图象 …… 188
9.3 闪频 SEM 的原理 …… 189
9.4 脉冲门控 …… 191
9.5 闪频 SEM 的电子光学 …… 192
9.6 闪频 SEM 的实例 …… 195
9.7 用闪频 SEM 对双极型集成电路进行失效分析的例子 …… 199
9.8 闪频 SEM 法所存在的问题 …… 202
9.9 结束语 …… 206
第十章 用测试图形进行工艺检验 …… 207
10.1 引言 …… 207
10.2 IC 研制中的测试图形 …… 208
10.3 单项基本工艺评价测试图形 …… 211

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

10.4 设计规则 …… 221
10.5 元件评价测试图形 …… 224
10.6 用于LSI研制中的测试图形 …… 227
10.7 工艺数据处理 …… 230
10.8 结束语 …… 231
第十一章 集成电路、大规模集成电路的工艺线内检验和反馈 …… 232
11.1 引言 …… 232
11.2 大规模集成电路工艺中的评价 …… 232
11.3 工艺线内评价及其外围技术 …… 234
11.4 信息的归纳和整理 …… 265
11.5 环境和材料的保全 …… 268
11.6 结束语 …… 273
特邀报告 反应性离子腐蚀中硅的表面损伤 …… 274
A.1 引言 …… 274
A.2 二氧化硅的反应性离子腐蚀 …… 274
A.3 实验设备与腐蚀特性 …… 276
A.4 在RIE中硅样品表面的污染及损伤 …… 278
A.5 结束语 …… 289
参考文献 …… 291

第一章　集成电路中的评价技术

村岡久志

1.1 引　言

在半导体集成电路的生产中，具备所要求电路功能的芯片在性能(包括可靠性)和经济性方面必须满足要求．硅片进行镜面研磨加工后，在上面制作多个 IC、LSI 芯片的生产工艺是由氧化、扩散，光刻等单项工艺的重复与组合来实现的．芯片在性能方面的第一道关卡是大片上的探针测试．我们非常希望封装后的测试成品率高，为此最近探针测试在性能上作了进一步的改进，使之更接近于最终测试．因而当以提高成品率或进行合理化为目的而改进工艺时，大致可用探针测试来判断改进后的效果．

但是芯片为良品也包括这种情况：即对于产品规格来说，仅其结构是正确的．在单项工艺中偏离了控制值，可在整体上却因互相补偿而成了良品．在成品率低时这种情况特别多．另外，在这种情况下，由于应用户要求而对产品规格作某些变动，或者生产条件的很小的变更，也会使探针测试的成品率下降很多．如欲稳定地进行生产和求得产品质量均一化，就需要对各个工艺参数的基准值进行精密控制．为了提高控制效果，存在着一些评价技术上的问题，诸如追加新的工艺评价方式、提高测试精度、最佳处理方式及最佳处理参数(温度、时间、时间表等)的选择等．此外，基于失效分析和动作分析(性能分析)结果的工艺评价，还将使控制精度得到提高．

另一方面，和新器件开发相关的工艺评价则稍为不同．在本质上和器件功能有关的工艺(比如 MNOS 的栅极氧化膜和 Si_3N_4 膜的形成)或者和提高性能有关的工艺(比如目的在于高速化、高集成化的图形微细化)，对于所希望的电气装置将成为关键性工艺，所以，对于这样的器件进行评价时，器件本身将是一个能够检测所希望的目标功能、目标性能的测试器件，对它的评价应当是包含可靠性在内的最终测试．因为工艺本身也已高级化，在评价时，大多需要改进测试方法甚至要开拓新的测试方法．

因此，作为超 LSI 技术，人们正在进行研究的为进行微细加工和微细元件工艺所需的测试方法，就是代表上述那种意义下的工艺评价的测试方法．这些方法已在半导体研究第 14 卷，第 16 卷中详细叙述过，而且本书中关于新的工艺评价和工艺中评价的章节也很多，故在这里，我决定仅以在第十次半导体专业讲习会上，西泽先生把 PCT 改读为完美可控工艺 (Perfectly Controlled Technology) 这件事做为有益的线索来讲一讲在 IC 生产工艺整体控制中那些通用的工艺评价问题．

1.2 为了进行工艺控制所必需的评价

在半导体研究第 10 卷中已经说明了位错和堆垛层错显著地影响成品率，但当时认为

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

由未知因素引起的失效，其原因大多数是晶体的缺陷．现在，根据工作经验，我们确信，可把下述几方面控制在必要范围内的器件结构，在性能及成品率方面不会背离设计要求．对于下述几方面，如果设计时充分考虑了工艺宽余度，人们认为成品率可能达到100%．

(1) 布图及构造上的形状尺寸．各个图形的形状尺寸及图形间的相对位置，膜厚和pn结的深度，膜图形和pn结的侧面形状等．

(2) 晶体内部的杂质状态和晶体缺陷．扩散后杂质浓度分布、杂质污染程度、位错、堆垛层错，晶体与膜之间的界面状态等．

(3) 膜的物理化学性质．膜的化学组分和杂质状态，腐蚀特性、结晶性和界面状态等．

对这些方面的控制，即归结为生产工序的单项工艺的评价和控制．

器件设计完毕之后，整个生产工序的工艺结构就决定了，于是，就开始试生产．接着，把试生产所得到的器件特性数据和工艺评价数据进行比较对照，在充分审查研究的基础上，进行工艺处理参数的最佳化(因为所用设备是工厂的正式产品，所以这儿指的是设备控制参数)．如果所设计的器件达到了所希望的成品率，就转入正式生产．如果达不到设计值，就要修改原设计，有时候还需要变更工艺处理方式和改换设备机种．在表1.1中，我们举出了生产集成电路芯片(大片工艺)的主要单项工艺中的一般设备控制参数和工艺评价项目．但是，要严格地控制上述三项内容，仅表中所列举的通常使用的这些评价项目当然是不够的．

要精密地进行控制，就必须把握住必需的评价项目并建立起这些评价项目的管理标准．在器件特性数据和从广义上进行的评价结果之间，假如能够充分地进行理论上和经验上的分析及进行实验结果的归纳性处理，则将会确定在精密控制方面能有效进行反馈的工艺数据．

大片工艺，出于生产性和设备功能方面的原因，一般把数十片(一个支架的量)做为一批来处理．此外，由于半导体本身的构造敏感性，在评价时，生产条件上的微小改变都将成为巨大的误差．因而，在同一批内，在不同批之间，测量值表现出波动是屡见不鲜的．只要没有评价时的统计处理和基于丰富的经验进行的判断，反馈时就要犯大错误．此外，在工艺评价这一阶段，常常因一个劲儿地要求"时间"而失去了反馈的时机．按进行评价的时期来划分，可把工艺评价分为：

(a) 对于每一批，在单项工艺做完时，测试加工中的大片本身或测试专用的监控大片．

(b) 在加工的同时进行评价［自动工艺终点检测……现场监控 (IN SITU MONITOR)］．

(c) 用特定的频度进行评价(通常由质量管理小组进行)．

(a)和(b)可以说是工艺过程中的评价．使用现场监控在自动控制中是理想的．例如，可利用这样一些现场监控：在难于进行终点检测的图形腐蚀中利用激光干涉消失[2](图1.1)，在CDE (Chemical Dry Etching) 中利用化学发光[3]．(b)整体说来还很难，(a)和(c)中，要求快速而有效的数据处理．在(a)中，把评价用的测试仪器和计算机直接连在一起是有效的，但这是今后的问题．

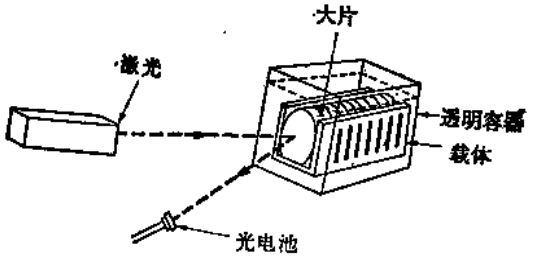


图 1.1 用激光干涉形成图形腐蚀的现场监控[5]

由于原来就存在着下述工艺不稳定因素，所以需要进行这种反馈：

1）材料大片特性上的参差。

2）工艺设备动作功能的变动和可靠性低。

3）工艺设备部件和油类的质量问题及退化问题。

4）工艺材料的质量及劣化。

5）来自环境的污染（包括操作者带来的污染）。

要解决前面提出的为了进行精密控制所需的三项内容，就必须特别留意这些项目，并使用和工艺评价相同的测量方法和管理方法，严密地进行材料评价、工艺设备评价、工艺材料评价、环境评价等方面的评价，必须进行彻底的管理。特别是设备评价和工艺材料评价、它们对工艺评价有直接影响，所以本文特别提出它们来讲一讲。

1.3 工艺设备自动化和工艺评价

生产工艺处于正常控制状态而成品率发生了变化（特别是在开始生产的初期和生产规模扩大的时期），其原因，当然有工艺本身和设备稳定性或者材料和环境上的问题，同时，操作人员能力不足、操作人员本身带来的尘埃污染，以及工艺数据分析不成熟等诸如此类的操作人员、技术人员的人为因素的影响实际上是非常大的。另外，从降低成本、缩短工期等观点来看，也强烈地要求单项工艺操作实现全自动化和无人化。在扩散工艺中，已实现了把表 1.1 列举的控制参数送进去之后，通过用设备附属的控制器（通常是一个微处理机）处理进行顺序操作，操作人员把卡片插入之后仅需把扩散舟放好就行了。如果进而把计算机和工艺评价设备直接连在一起，用计算机收集数据并进行分析，从而得以实现编制工艺控制数据和对设备控制参数进行反馈，那就有可能有效而迅速灵活地运用工艺评价数据。

1.3.1 生产工艺的计算机控制

各个公司都根据各自生产线的情况进行着大片工艺计算机控制系统的实用化，可是把内容公开发表出来的却很少[4]。这里我们介绍一下东芝开发的控制系统[5]。

系统的基本思想是使实现了自动化的单项工艺的生产设备的控制参数经常保持最佳状态，同时使工艺之间易于进行信息交换。这个系统用联机实时方式进行设备的操作、工艺评价数据的收集分析和工程管理等。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

若把整个生产过程做为系统，则单项工艺就是一个子系统，而各个设备则是构成系统

表 1.1 集成电路主要工艺[1)]的设备控制参数和工艺评价项目

单项工艺		工艺设备控制		工艺评价	
		设备	控制参数	评价项目	测试方法
氧化		扩散炉	氧化、扩散温度 气体流量 扩散舟出入速度 升降温速度 氧化扩散时间	膜厚(t_{ox})	椭圆仪
				外观	金属显微镜
				膜的不稳定性	测器件 MOS 特性 用平面二极管测 I_R
扩散				表面电阻(ρ_s) 扩散深度(x_j) 杂质剖面图	四探针法 角度研磨和染色法 角度研磨和扩展电阻法
				测试器件特性	如为双极器件 则测电压（V_{CEO}，V_{CBO}，V_{BEO}），电阻和 H_{fe} 等
光刻	涂胶	甩胶机	旋转次数，滴下量	光刻胶膜厚 光刻胶附着力	椭圆仪 接触角法
		预坚膜炉	坚膜温度，时间		
	曝光	掩膜对准仪	照度，曝光时间	图形尺寸 图形对准精度 分辨率 图形形状缺陷	微小尺寸测量仪， 同上，或有游标的掩膜 测试图形 显微镜
	显影	显影机	显影温度，显影时间，漂洗时间		
		后坚膜炉	坚膜温度、时间		
腐蚀	湿法	湿蚀装置	腐蚀液液量 腐蚀液温度 腐蚀时间	同上 图形侧面形状	同上 扫描电镜
	干法	等离子腐蚀装置	控制输出，气体比率，气体流量，腐蚀时间		
离子注入		离子注入装置	加速电压，离子电流，注入时间，剂量，注入温度，真空度	用剂量在现场监测，在扩散时，测 ρ_s x_j	— }准扩散
蒸发		蒸发装置	控制输出 真空度 蒸发速度 衬底温度	膜厚(t_{Al})	四探针测试 ρ_s
				外观(小突起等)	金属显微镜
				接触电阻(R_c)	测器件的电阻值
				污染程度	测器件的 MOS 特性

1) 略去了气相生长和 CVD.

的单元，各自具有做为控制器的微处理机。这样的几台设备连接到做为子系统的区间控制器上，并且，还有对系统全体进行控制的中央计算机（现在用的是 TOSBAC-40D，256 KB），这就形成了三层阶梯构造(图 1.2)。这是一个考虑到将来系统扩展和设备的变更，同时还意识到情况异常时分散危险的方案。为了进行大量的数据处理，准备了能够进行高

速处理的磁盘装置（320 MB），并且使多数项目可以共享数据库的文件.

中央计算机的实用软件，除去业务管理系统外，由工艺控制系统和工艺数据管理系统构成. 它们各自的业务示于表 1.2 和表 1.3. 后者的大部分数据由前者输入、输出于磁盘中保持一定期间之后，就转到磁带上去. 后者可以有效地用于生产管理和质量管理，而其中的项目管理和数据分析则还要反馈给工艺控制业务部分以提供基准值.

工艺控制系统直接和操作有关. 工艺控制数据编制已事先在中央计算机中记录，只要把品种名称、批量序号输入进去，工艺控制参数就通过区间控制器自动转送到设备控制器. 如果操作控制数据用同样途径传送，工艺设备将自动进行操作.

本系统的第一个特长是先将工艺评

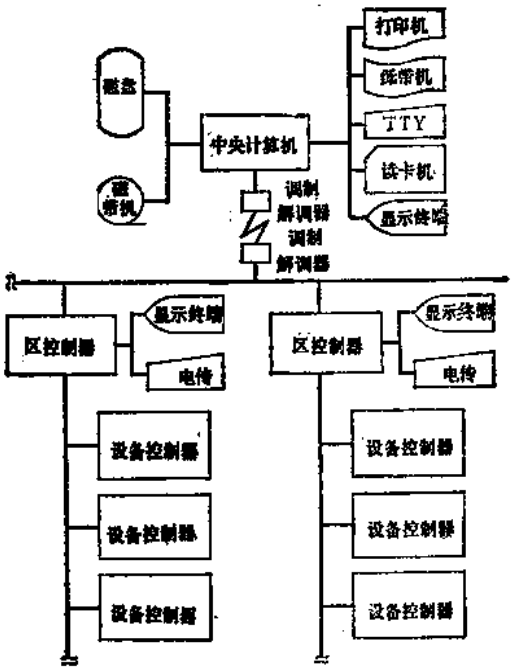


图 1.2 工艺控制系统方框图

表 1.2 中央计算机工艺控制系统的业务

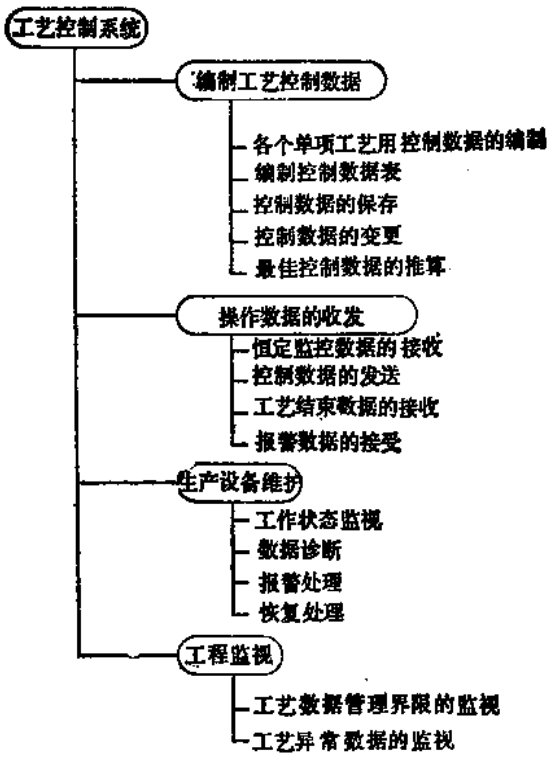
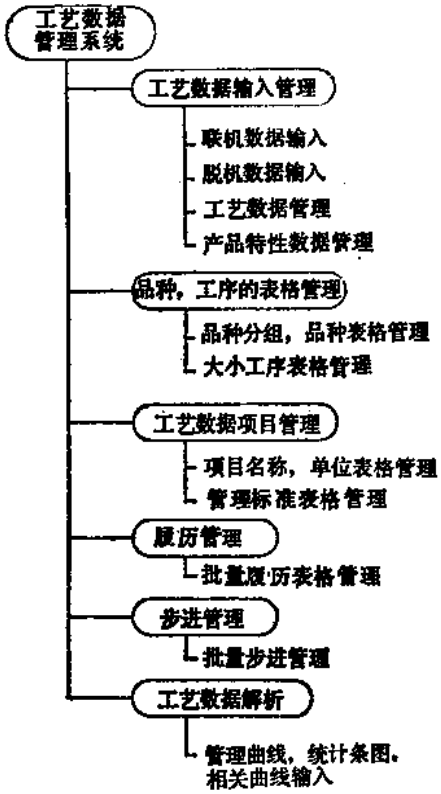


表 1.3 中央计算机工艺数据管理业务



标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

价数据和来自管理系统的管理基准进行比较对照，然后根据经过充分审查研究的算法进行计算和补偿并进行最佳控制数据的推算，使得能进行预定的精密反馈控制（图 1.3）。此外，这个比较对照还执行工序异常监视业务。包括现场工艺评价在内，倘打算用简单的算法控制设备，则应使控制器具有闭环反馈功能。

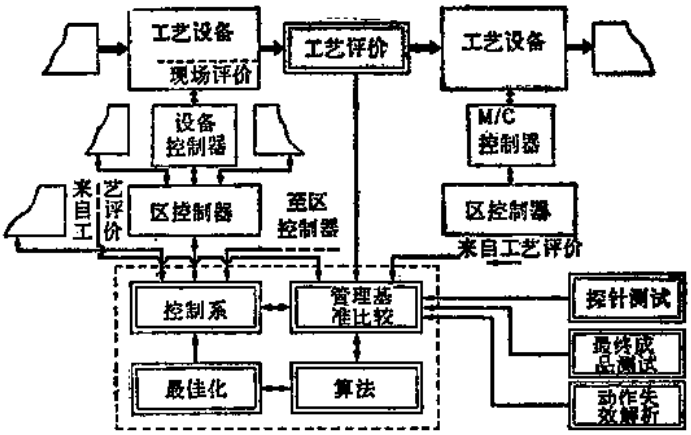


图 1.3　工艺评价的反馈

本系统的第二个特长是它具有一个维护系统。该维护系统用一定的监视周期把设备的控制参数数据由区间控制器转送到中央计算机中去，并在区控器和中央计算机两方，由 CRT 进行集中监视，以使工艺设备高可靠性地工作。该数据用诊断数据进行诊断，然后进行报警处理和恢复处理。下一个阶段，我们打算把故障预知效果的次要的特性值（振动值、发热量等）的监视放到这个维护系统中去。

1.3.2　工艺设备评价

在自动化生产线中，前提是设备运转稳定，所以当引入一个新设备并进行性能评价时，应当以高运转效率为进行评价的对象。至少要考虑下述几点：

(1) 对（设备的）目的功能特性值（一般性能）当然要进行评价；

(2) 评价包含次要的功能特性在内的环境适应性；

(3) 对操作、调整的难易程度进行评价；

(4) 评价是否具备包括故障预报、故障对策的软件；

(5) 对维护保养机器需用部件的供应情况等进行评价；

(6) 对生产线内部的协调情况进行评价；

(7) 评价互换性（同机种及不同机种间的互换性）；

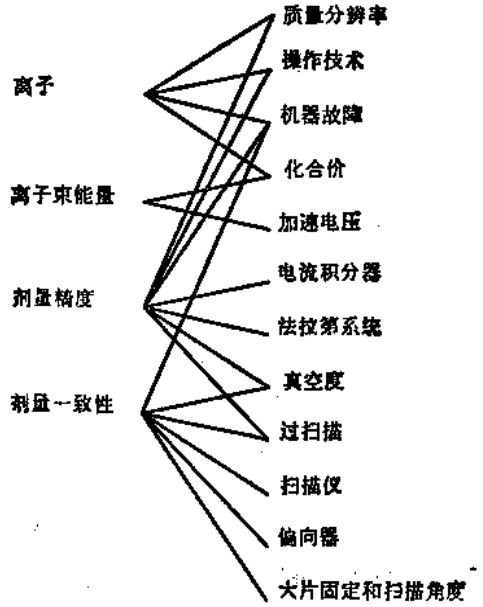
在确认功能的测试线上，要对设备精度的维持及其性能的重复性进行评价。

在设备引入之后，在充分调查类似机种的运转数据和经验的基础上，要推断设备功能劣化的图形（特别是要把部件及部件连接部分的劣化图形联系起来进行推断）并编制一个监视程序，而且以后每发生一次故障都要在分析之后进行校正。

这里，我们以被人称为单项工艺自动化中最为困难的离子注入工艺为例。在东芝，1972 年，做为生产机器，首先有两台，接着又有十几台离子注入机投入批量生产中使用，可是直到最近，我们都在为部件（特别是电路和传送系统的部件）的劣化损伤之类的简单

事故伤脑筋. 在自动化之前，影响离子注入重复性的参数如表 1.4 所列举的那样多. 为了在不同机种之间进行校正，就必须注意离子源、离子能量、剂量精度、均匀性和重复性.

表 1.4 影响离子注入设备重复性的参数



使重复性变坏的最大因素是离子源. 因为随着离子束电流的增加，离子源就变为 Freeman 的热灯丝式[6]（图 1.4）. 当把此种情况做为要考虑的问题时，和束流有关系的是在腔膛之前的引出电极上的引出电压、灯丝电流和气体量. 这里，灯丝材料钨表面状态不稳定，离子束也就不稳定. 即使我们想施以反馈，可参数也过于多，因而灯丝是个关键，它成了工艺材料开发的问题.

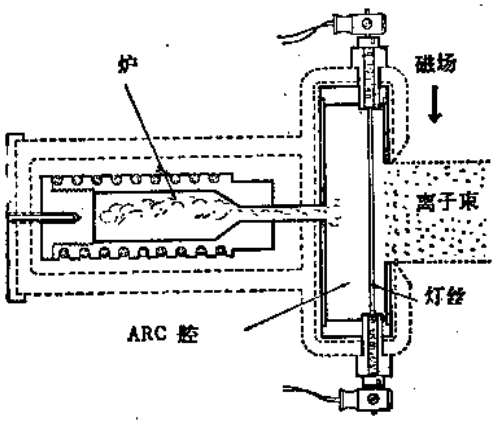
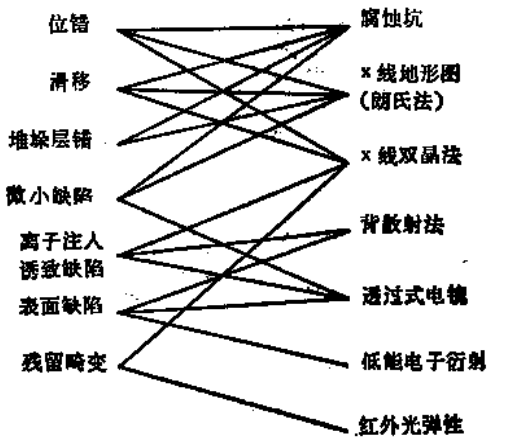


图 1.4 Freeman 离子源的构造[6]

表 1.5 晶体缺陷评价方法



标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

1.4 变质、污染的评价

在设备控制中，需要注意精密度的首先是与加工量和加工形状有关的那些项目．由于和器件性能有关，在工艺控制中，和精度问题犹如表里一般重要的是变质和污染的问题．从构造来看，(1) 晶体内部、(2) 膜、(3) 界面(表面)等部位均可引起缺陷和变形，也会引起异物析出和污染．它们当中，既存在象由划伤或灰尘引起的图形缺陷这类被人们认为是使成品率降低的最大原因之一的因素，也有着象晶体中的微小缺陷和界面构造那样一些一直未能从本质上进行真正分析的成分．但是随着测试技术的提高和设立了现实的管理基准，也有一些过去难以评价的现象变得可以进行有效控制了．

1.4.1 晶体缺陷和形变的评价

在 PCT (完美晶体器件工艺: Perfect Crystal Device Technology) 中，我们说过：位错会对器件的噪声、耐压、反向漏电以及对电流放大倍数的均匀性和电流对温度的依赖性等有不好的影响．然而象滑移(slip)那样的重要缺陷将使它所穿过的器件报废．在氧化和外延中诱发的堆垛层错将使结的漏电流增加．在硅材料中，人们非常关心的位错环和析出这样一些微小缺陷，由于与作为杂质而存在的氧有关、将影响吸收效应（本征吸收：Intrinsic Gettering）并将强烈影响器件特性，关于这一点，正在不断地为人们所了解．

表 1.5 给出了上述晶体缺陷的评价方法．

下边我们以用背散射法进行晶体评价为例进行说明．所谓背散法就是用高速离子轰击样品之后，分析向后方做 Rutherford 散射的离子能量．这是用非破坏性方法测量结晶表面缺陷分布的一种方法，在半导体研究第 12 卷中曾详细地讲过[6]．使离子束平行于结

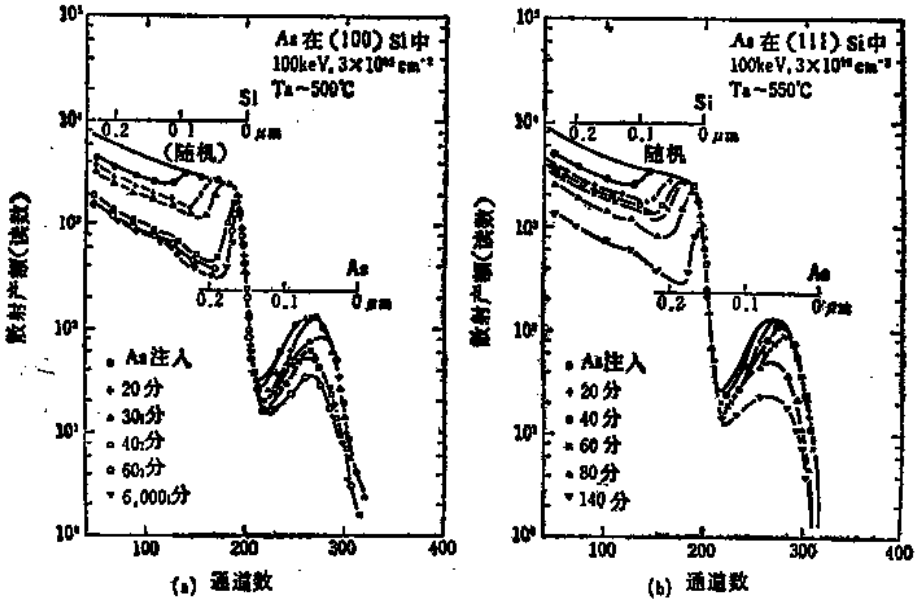


图 1.5 砷离子注入后，硅片的随机轴，主轴方向的背散射谱[7]．(a) 主轴方向(100)，(b) 主轴方向 (111)

晶轴入射(主轴方向谱)则背向散射量减少，且和非平行入射条件(随机轴向谱)下的背向散射量之比 χ 成为最小 (χ_{min}). χ_{min} 和样品的结晶性能有直接关系，我们可以从 χ_{min} 的分布得到晶体缺陷在深度方向上的分布.

在图 1.5 中，我们给出了把砷离子注入 (100)、(111) 硅片后得到的样品，用 350 keV 的 H^+ 离子测定的背散射谱. 在注入砷的样品中，不管是 (100) 方向还是 (111) 方向的硅片，在从表面开始直到距表面约 0.1 μm 深的地方主轴方向谱和随机轴向谱很好地一致 ($\chi_{min}=1$)，由此可以清楚地知道这一部分由于用离子注入所带来的损伤而呈现无定形状态. 图中给出了在 500℃ 从 20 分钟到 100 小时热处理时间增加时的主轴方向谱，可以看出，无定形层 ((100) 和 (111) 一样)都是从衬底方向渐渐恢复了结晶性.

另一方面，在硅的散射谱中，随着硅逐渐恢复结晶性，砷原子逐渐进入硅的结晶格点，这可用砷的减少来说明. 意味深长的是这一减少是由硅衬底一侧开始的. 在 500℃ 进行热处理时，用 60分 钟，砷原子最接近于晶格. 我们可以推测，若再继续加热砷原子就会再度被从晶格赶出来.

背散射法也可用来确定化合物的组分和测定杂质浓度. 然而用它来做微区域分析是困难的. 此外，在质量数类似的样品中，是不能将类似的组分和浓度分离开的. 再者，深度方向的分辨率和分析时间不能兼容，能够用此方法进行测量的深度是几个微米.

随着片子的大形化，在工艺中出现了片子的挠曲度不断增大的问题. 这是一种热应力位错所发生的塑性形变. 微细化的光刻日益需要平坦度良好的片子. 下述测量方法用有图形的片子能够评价挠曲度:

(1) 平坦度测试仪(光干涉法);

(2) 电容法;

(3) 激光反射法;

(4) 光学测微计.

随着器件微细化而流行起来的投影曝光是用真空吸盘把片子吸住固定好，用表面边界基准点定好焦点面，并以此焦点平面为基准. 我们把高出或低于此平面的凸凹部分叫做 FPD (福科尔平面误差: Forcal Plane Deviation)，要求进入焦点深度以内. 所以 (1) 不适合于做 FPD 的测定.

1.4.2 污染的评价

在所有工艺的前处理中，如何来洗净片子是精密控制的第一步. 长久以来，人们一直把成为氧化膜中可动离子的钠和使结特性软化的重金属做为一个问题，然而目前还是依靠吸收解决这个问题.

污染的评价也用这样一种办法进行: 先用中子轰击样品然后进行分析以直接检测出污染元素. 但这种分析并不简单且要求技巧熟练，一种实用的方法是用专测污染的 MOS 和 pn 结二极管片子. 用 MOS 二极管测定 N_{FB} (平带电荷: Flat Band Charge) 及由 BT (偏置温度: Bias Temperature) 处理引起的 ΔN_{FB} (平带电荷的变动量)，用 pn 结二极管测漏电流 I_R，然后再设置管理基准. 利用清洁度非常高的片子来检验扩散炉的清洁度，反过来，我们用十分清洁的扩散炉来检验原始材料的镜面抛光片及前处理或光刻工艺等的污染.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

若欲评价片子表面的污染元素，就要用表面分析法．在图 1.6 中，我们给出了适合此项目的而且设备的利用正在流行传播开来的一些方法．这些方法各有自己固有的特色，应根据样品的状态和欲评价的目的元素进行选择．而且，结果的分析也要慎重．

表 1.6　在半导体评价中使用的表面分析法

方法名称	激励粒子	检出粒子	测量面积	测量深度	灵敏度	能得到的情报
AES	电子	俄歇电子	ϕ0.1—1 mm	~10 Å	$10^{19}/cm^3$	元素分析、结合能，化学效应引起的状态分析
SEM	电子	俄歇电子	ϕ0.5μm—0.1mm	~10 Å	$10^{19}/cm^3$	表面元素分布
XPS (ESCA)	特征X线	光电子	ϕ~1mm	~10 Å	~0.1 wt%	因元素分析、化学位移引起的结合状态（非破坏）
EPMA (XMA)	电子	特征X线	ϕ1μm—0.3mm	~1μm	0.05 wt%	微小部件分析
IM(M)A (SIMS)	离子	溅射离子	ϕ2μm—1mm	~3—100 Å	10^{15}—$10^{19}/cm^3$	微小部件分析，深度方向分布（高灵敏度）
RBS	离子	背散射离子	ϕ~1mm	0—n个 μm	10^{17}—$10^{16}/cm^3$	元素的定性、定量、深度方向分布（非破坏）结晶性评价

AES: Auger Electron Spectroscope… 俄歇电子光谱
SAM: Scanning Auger Micro Probe… 扫描俄歇电子探针
XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy …
ESCA: Electron Spectroscope for Chemical Analysis … } X射线光电子谱
EPMA: Electron Probe Micro Analysis …
XMA: X-ray Micro Analysis … } X射线微分析
IM(M)A: Ion Microprobe (Mass) Analysis …
SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry … } 离子微分析
RBS: Rutherford Back Scattering…背散射法（罗瑟福背散射法）

其中 AES，IMA，XPS 分别在半导体研究第 10 卷[9]、第 16 卷[10]和第 11 卷[11]里讨论过，详细情况请参阅上述各卷．我们这里打算举一个为了定量研究污染元素而做的 XPS 的例子．XPS 是用具有一定能量的X射线辐照表面以分析此时放出的光电子能谱的方法，用它可以求出电子的结合能，可以知道表面原子的化学结合状态，还可以识别元素．

如图 1.6 所示，氟酸中的微量的铜和金吸附于浸在氟酸中的硅片上［弗劳因德利希(Freundrich) 吸附］，所以利用这个关系制作了吸附有各种不同数量的铜、金含量的硅片并用之做了 XPS．图 1.7 求出了铜和金的 XPS 的峰值和吸附量的关系．X射线源是 Mg Kα (1253.6 eV)，是在2×10^{-9}托以下测量的．探针面积为 ϕ1mm．人们认为 XPS 的灵敏度差，然而检出限度为 10^{12} 原子/厘米^2，一般认为，在检验工序清洁度时用它来做半定量分析是可能的．

以人、机械或片子本身为源的灰尘以及水和药品中浮游物等微粒子引起的污染是影响成品率的一大因素．在硅片上吸附有这些东西，其最简单的评价方法是使用人们在原始材料（镜面抛光大片）的最终检查中采用的光散射方法．这个方法灵敏度也高，即使在 1 μm 以下也可以检测．在暗的地方将强平行光以低角度投射到被测片子上，然后从不使此光线进入人眼的方向上进行观察．

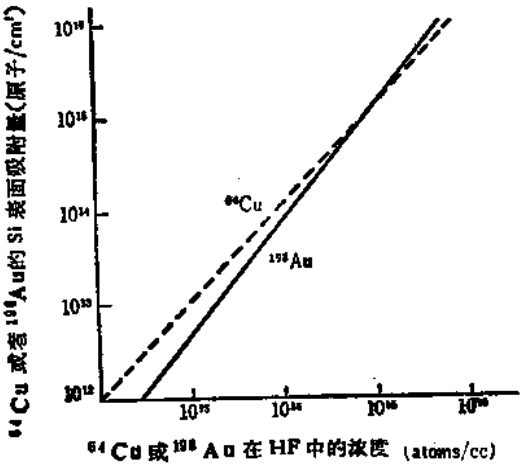


图 1.6 HF中的放射性铜和金的浓度与硅表面吸附量的关系

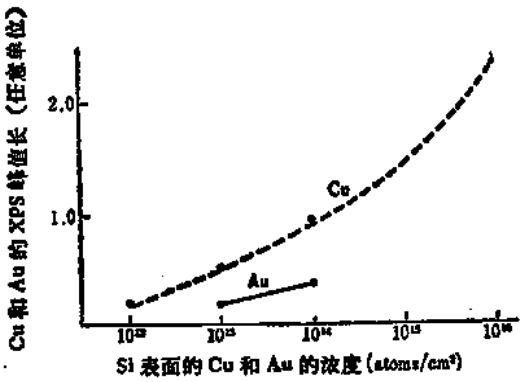


图 1.7 硅表面铜、金浓度与XPS峰值的关系

若在有图形的正在工序进行过程中的片子上进行自动测量粒子的大小和数目是困难的. 要想评价某一工艺中的粒子污染，就不要对事先确认了其清洁度的镜面抛光片子进行加工，等通过该工艺后，用粒子自动计数装置进行测量. 给显微镜装上电视摄像机，对摄像机摄下的画像进行电气分析，然后自动测量粒子的面积、投影长、数量等. 一般均采用这种方式，但使用激光相干的方法也正在为人们试用.

一般说来，确定粒子为何物是困难的. 即便是用 SEM 进行了观察并用 EPMA 进行了元素分析，也不易得到满意的结果.

1.4.3 界面附近的评价

随着器件向高水平发展，构成器件的膜的性质和膜与硅之间的界面状态对象阈值电压或接触电阻那样的基本性质的敏感性增加了. 此外，对可靠性的影响也大了. 在测试器件的电气特性和可靠性试验中进行这方面的评价，然而它们和物理化学性质及晶体构造之间的关系却指出了一条通往工艺精密控制的途径. Si-SiO_2 界面的解释是多年的悬案，但是最近通过使用溅射刻蚀的剖面法 (profiling)，人们看到了许多如表 1.6 所示出的那样利用表面分析的研究方法，不解之谜的数十埃过渡区也将渐渐清楚起来. 膜当中的或者硅表面的杂质堆积、在金属膜-硅界面上硅化物的形成或残存氧化膜之类的问题也是表面分析的有效对象.

这里我们举一个用 AES 进行分析的例子. AES 可以做为一种元素识别方法. 它利用了当向固体表面辐照以 2—10 keV 的电子束后所放射出来的俄歇电子具有元素固有的能谱这一现象. 因为俄歇电子的能量为 20—2000 eV 左右，所以从样品逸出的深度浅，适用于～10 Å的极近表面的分析. 若使用溅射刻蚀可做深度方向的分析. 能使入射电子束的直径在 1 μm 以下且可以进行扫描的扫描 AES 分析装置 (SAM) 已实用化，微小区域的分析已成可能.

首先，我们将给出一个用 SAM 分析铝膜里边硅移动的例子. 由于铝膜和硅的接触，在 400—500℃ 熔结后硅就在铝中扩散开来，图 1.8 给出了硅从接触孔向铝膜中扩散的状况[12]. 用 Si/Al 峰值比与熔结温度、时间的关系可以很好地理解这些结果.

当用 Si_3N_4 膜为掩膜进行选择扩散时，通常在 Si_3N_4 膜与硅的界面之间要生长出

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

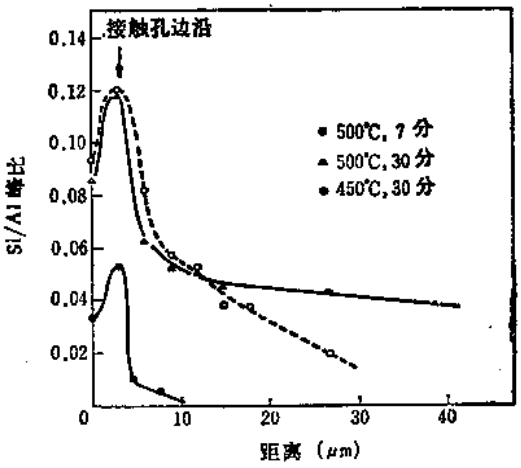


图 1.8 熔结后接触孔外缘的俄歇峰Si/Al的形状[12]

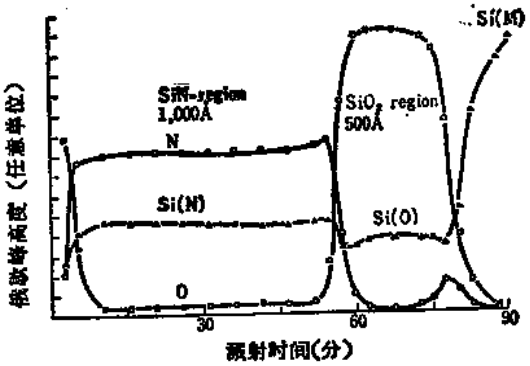


图 1.9 SiN-SiO_2-Si 结构的深度方向俄歇峰形状

1000 Å左右的氧化物缓冲层 (Buffer Oxide). 这样做的目的在于，当氧化没有被选择氧化的硅以形成栅极氧化膜时，可防止膜的电气耐压特性劣化. 这个氧的缓冲层薄到 500 Å 时，耐压特性有时就要劣化. 对耐压劣化了的材料取其深度方向的俄歇谱时，结果如图 1.9 所示，在硅和氧缓冲层的界面处检测到了氮. 假如用 SAM，则能够相当容易地分析出产生局部异常的部位.

应用 AES 的检测限度为 0.1% 左右，但如果利用脉冲计数法或信号平均法等测量手法进行改良，则可望改善检测限度. 用电子束辐照氧化膜时，氧原子将被还原. 用电子束辐照 PSG (磷硅玻璃)时，负电荷将积蓄起来，而为了中和这些负电荷将偏析出磷. 这些现象在半导体器件分析中也有其特有的问题. 此外，也还有在多晶硅和无定形膜上用电子束辐照时因样品带电而变得不能测量的问题. AES 在半导体表面分析中的成果是很多的，但易于使用的设备的销售时日方浅，在数据解析中也多有应该注意之点.

1.4.4 点状分布缺陷的统计性评价

因灰尘和损伤而产生的图形缺陷、因晶体缺陷所引起的漏电流的增大，或者象针孔那样的各种缺陷，点状地散布于片子各处. 在集成电路中，在芯片的有源区，哪怕是发生了一个缺陷，这个片子就将报废. 因而，缺陷的分布状态和成品率大有关系. 假定缺陷在片子上的分布完全是随机的，则成品率将遵从泊松统计. 设片子的有效区域面积为 A，平均缺陷密度为 D，则成品率 (Y) 可用下式表示:

$$Y = e^{-DA} \tag{1.1}$$

然而实际的成品率并不遵从单纯的泊松统计. 于是，Murphy[13]，Seeds[14] 以及其他人等提出了若干模式. 实际的片子有着这样一种倾向：越是接近于片子的边沿，因污染和产生滑移等发生缺陷的嫌疑就越大，缺陷的密度也将增加. 改进了的成品率公式考虑了种种缺陷分布的形式:

Murphy 提议

$$Y = \int_0^\infty f(D)e^{-DA}dD \tag{1.2}$$

其中，$f(D)$ 是缺陷的几率密度函数.

Seeds 提议

$$Y = 1/(1 + DA) \tag{1.3}$$

Stapper 应用多个样品，假定缺陷密度分布可用伽玛（γ）分布来模式化，进而提议[15]

$$Y = \left[1 + \frac{A_{var}(D)}{D}\right]^{-\frac{(\bar{D})^2}{var(d)}} \tag{1.4}$$

其中，$\bar{D}$为平均缺陷密度；var（D）为D的离散。

另一方面，在一连串的生产工序中，为了了解关于某一工艺的某一评价项目缺陷发生程度。一个常用的方法是把专用的监控用测试片子和批量生产用的片子一起在工序中流。比方说，为了解做多晶硅和铝布线所需要的从膜形成到图形刻蚀之间的工序中的缺陷水平，我们使用了一种监控片子，它由曲折的细长线组成，而且片子是用和产品相同的设计规则制成的图形。用电气测量的断线和短路的成品率来进行评价。

Stapper[16] 在 8K 存贮器芯片的生产工序中，把产品片子和监控用的 6 个大片同时流。这六片大片中，有三片用于检测可以由扩散层、多晶硅、金属布线的断线短路成品率进行评价的缺陷，另外三片用于监控漏电缺陷和针孔(厚膜和薄膜可以分开评价)。因为在大片的内侧区域和外侧区域缺陷分布不一样，故统计处理要分为内外区域来进行，而且，比起缺陷的定域部分（cluster，成群聚在一处)来，缺陷随机分布的地方对成品率影响更大，所以除掉定域部分。对每一个评价项目独立地用（1.4）式计算产品的等价成品率。这里，

$$\bar{D} = \frac{\bar{x}}{NA_m}$$

$$var(D) = [var(x) - \bar{x}]N^2A_m^2$$

其中，A_m 为监控片的有效区面积；$\bar{x}$ 为在各个区域中不合格的监控芯片的平均数；N为在各个区域中监控芯片的总数。表 1.7 就是计算的结果。内侧区域的成品率为 10.6% 而产品的实际成品率却为 6.2%，在外侧区域，用监控片计算是 0.7% 而产品的成品率却是

表 1.7　根据监控片数据计算的成品率(%)[14](最下边给出了产品最终测试成品率)

检测类型	内侧区	外侧区	整个大片
扩散断线	76	74	75
扩散短路	78	46	65
多晶硅断线	89	66	79
多晶硅短路	73	32	56
金属断线	100	55	81
金属短路	97	86	92
总的随机像片（Photo）	37	3.4	16
聚集成群的像片	97	74	87
pn 结漏电*	55	55	55
薄氧化层针孔*	67	67	67
厚氧化层针孔*	80	80	80
总样品数	10.6	0.7	4.2
实际成品率	6.2	0.8	3.26

* 该项计算不能分成内侧和外侧区域，故我们计算了总的大片成品率并用于两个区域。

0.8%，而在整个片子全域内监控片是 4.2%，产品是 3.26%，这表示两者很好地相一

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

致.

Stapper 还进一步告诉人们，在用近似做敷衍的统计处理时，(1.3) 式比起 (1.1) 式来，由于误差相互抵消，故和实际成品率符合得很好.

从这个结果来看，如果能够设计良好的监控片，则通过用统计方法处理其成品率，就可以推断出某一工艺对产品成品率直接有影响的因子. 就是说，可以得到等价的工艺成品率. 将此计算处理放到前面说过的计算机系统的算法中去，则由此可以迅速地向控制部分进行反馈.

1.5 工艺材料评价

对于集成电路来说，基本材料是光刻掩膜和衬底片子. 就片子而论，因为问题非常多，所以对于半导体材料的评价理当另辟专论，故在此将不涉及. 光刻掩膜将决定产品的功能性质，而其质量对于成品率又是决定性的因素. 事实上，由于使用电子束描绘掩膜，所以微细图形的超 LSI 工序超过人们预料地稳定. 现在光刻工艺的生产水平已达到了一定的水准，说不定正在等待着精度更高的光刻掩膜的出现. 在半导体研究第 14 卷中已分别提到了光刻掩膜[17]、光刻胶[18]和光刻[19]，并详细地谈到了评价方法，所以这里我想仅就近来急剧变化的光刻掩膜来谈一谈评价方法的动向.

此外，工艺材料不知什么时候成了影响污染和缺陷水平的因素，为了提请人们注意，我决定也加以说明.

1.5.1 光刻掩膜

最近，各个公司一齐引进了电子束曝光设备并首先用于制作超 LSI 用的掩膜. 伴随着这一情况的出现，高性能的评价装置就成为必要，于是，实用机也应运而生. 人们认为在普通光刻掩膜的评价中也将反映出这种情况并对提高掩膜水平大有好处. 设备的自动化也得到了发展，那些因为费时费力而成为障碍的评价项目也不断地被解决.

(1) 微小尺寸的测量(自动)

这种方法和原有的用显微镜来扩大象面作图形扫描来测定线条宽度的方法不同，它把激光聚光为一个微小的点，然后照射到掩膜上直接检测在图形边沿产生的衍射光. 这样的自动测试设备[20] (图 1.10) 已实用化，测试重复精度 $<\pm 0.1\ \mu m$. 这个设备也可用于测量大片上的图形尺寸.

(2) 间距测定、图形位置测定

利用了激光光波干涉仪的测长机可用于评价单一间距误差、总计间距误差. 随着掩膜的大型化，测长距离超过了 100 mm，因而要求严密控制温度，一般使用 ±0.1℃ 的热燃烧室. 掩膜图形所需要的位置精度意味着各个 PEP (光刻图形: Photo Engraved Pattern) 之间的相对位置精度，所以比较测试法显示出了它的威力. 现在已有了把比较测试法和测长机结合起来的实用机.

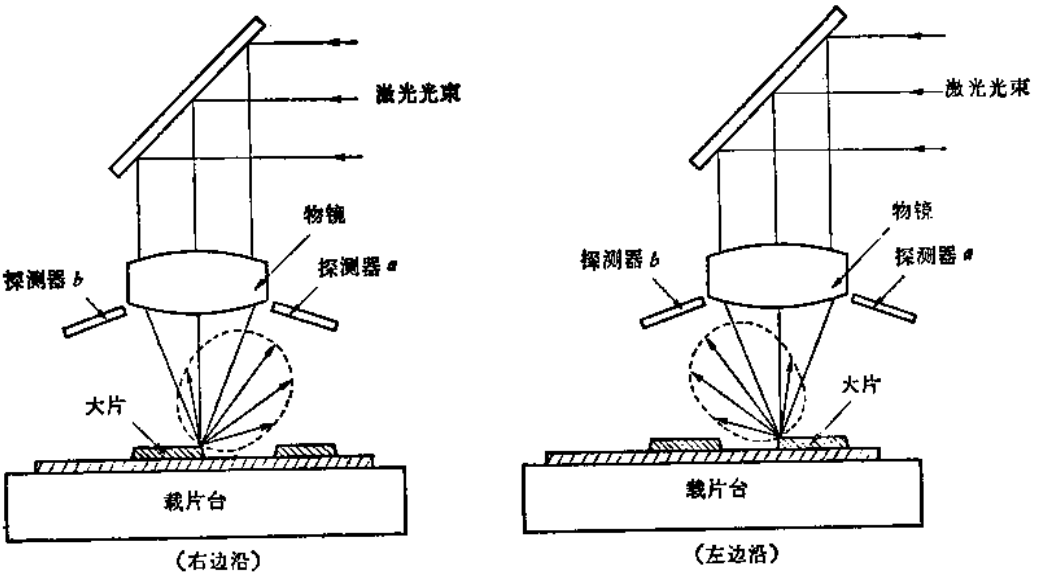


图 1.10 应用微波衍射的反射式微小尺寸测量机（LAMPAS-M）的结构

(3) 缺陷测量(自动)

现在出现了一种可以一边和邻接图形进行比较，一边利用图形的重复性以极高的速度自动检查缺陷的装置．一个四英寸的掩膜，整个图面用七分钟即可检查完毕．以前，缺陷的检查是非常费力的．因为它将耗掉规定检查时间的大部分，所以那时候实际上不可能对缺陷做充分的检查．

(4) 掩膜用玻璃的评价

由于投影式掩膜对准仪和接近式设备的普及，掩膜的寿命长了，在一般工艺中，硬掩膜也变得易于使用了．然而，底板玻璃的挠曲却成了大问题．测试是用平坦度测量仪进行的，一般可以期望几个微米的平坦度．另一方面，由于适于紫外曝光和具有低热胀系数，所以石英玻璃（$\alpha = 4 \times 10^{-7}/℃$）受到人们的注意．通常的钠钙玻璃 $\alpha = 90 \times 10^{-7}/℃$，四英寸的掩膜，温度上升一度将伸长 1 μm．就玻璃来说，还有着变形及其他应进行评价之点．

1.5.2 成为污染、缺陷源的工艺材料

片子处于高温状态时受到污染的危险性最大，因而扩散炉和扩散炉的工艺管道将成为关键区域．从半导体工业的初期开始，人们就使用高纯度石英玻璃管，但由于它有时弯曲(扩散舟出入不平滑)有时因变白而失透(成为污染源)，所以人们开始使用硅管或浸硅的 SiC 管．SiC 管和石英玻璃管比较起来，在硬度、脆性或耐气氛性方面性能优越，但也有纯度问题．要评价工艺中使用的管道引起的污染，就像已经说过的那样，实用的方法是先在工艺中处理测试片子，然后通过测其电气特性以评价污染程度，即使将化学分析值进行比较也往往没有意义．表 1.8 例示出了改良 SiC 管的 N_{FB}，ΔN_{FB} 值．对于重金属引

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

起的污染，一般也是用电学方法测量少子寿命，人们也考虑过使用深能级瞬态谱仪[21]（DLTS：Deep Level Transient Spectroscopy）用测试器件进行评价。

表 1.8　硅工艺管改良和用 MOS 测试的 N_{FB} 数据

工艺管	初始 N_{FB}	+BT ΔN_{FB}	−BT ΔN_{FB}
(1) SiC（通常浸硅法）	$3.3—5.1\times10^{11}\,cm^{-2}$	$7.3—11\times10^{11}\,cm^{-2}$	$0.95—1\times10^{11}cm^{-2}$
(2) SiC（改良浸硅法）	$1.3—1.9\times10^{11}$	$1.5—1.9\times10^{11}$	$1.5—1.7\times10^{11}$
(3) (2) 的 SiC CVD 复制品	$4—6\times10^{10}$	$1—1.5\times10^{12}$	$1.5—3\times10^{10}$
比较用透明石英玻璃管	$3—6\times10^{10}$	$0.7—1.2\times10^{12}$	$4—5\times10^{10}$

各工艺中的前处理都是为了去除片子上的污染．要想评价清洗时所用药品的净化效果就要利用放射化学分析法．这种方法是把一定量的放射性同位素吸附于片子上，接着边清洗边测量放射能的衰减．图 1.11 表示，当用氧化性洗液时，由于不可避免地形成了自然氧膜而引起清洗效果变差，当用非金属强有机碱类清洗液时，则不会出现这种现象．

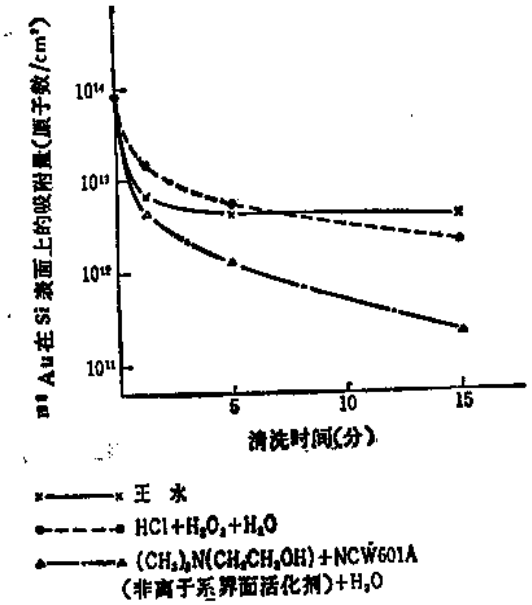


图 1.11　不同清洗液对被放射性金污染了表面的硅片的清洗效果

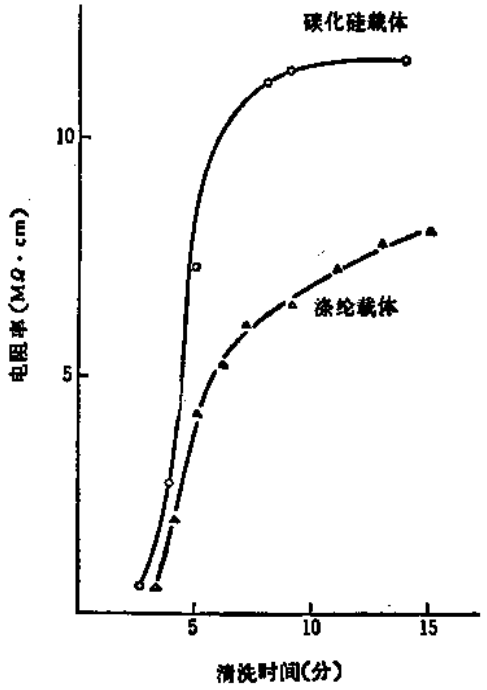


图 1.12　HF处理后，纯水连续清洗时电阻率的恢复情况

药品处理后的水洗是否完好，是用所使用的纯水电阻率的恢复情况来评价的．图 1.12 表示浸 HF 后进行水洗时，用涤纶支架的比用 SiC 支架的要难．

所谓电子学级的药品，从化学分析值上看，纯度是很好的，然而当浮游微粒非常多的时候，就成了问题．在用有机溶剂和高电阻率的纯水漂洗时，溶液中的微粒有时静电吸附于片子表面，要是用氟酸系腐蚀液时，液体中的微粒就留在表面上，这些微粒将分别成为

缺陷源．做为一种简单的评价法，比如，腐蚀前，在暗箱中观察有没有廷德尔散射[22]．评价纯水中的胶体和细菌量时，要先用恒定的细孔过滤器过滤，用过滤速度做相对性评价，然后再研究过滤器的着色状态．

正确评价药品中微粒的大小和浓度是非常困难的．方法之一是将一定数量的药品用特定的微小过滤孔的过滤器进行过滤，然后用前边说过的自动粒子计数装置测量其表面．另一种方法是向通过细通道的样品投以垂直于通道的光，然后一边通过粒子的遮光量检测粒子的大小一边计数．不论哪种方法，在设备净化和维修保养方面都要求技术熟练，因而两种方法得出的数据往往不一致．作为参考，表 1.9 给出了美国某大公司用前一种方法测得的电子学级药品的微粒浓度数据．最上边是微粒的数量大幅度地减少了的新产品的一般规格．国内(日本)级别较高的产品是 S 系列，现在已有商品销售．

1.6 性能分析和失效分析

器件的性能分析和失效分析，除将再次暴露出工艺上存在的问题之外，也将反映到设计上，那就是可以修改设计，使其具有更充分的工艺宽裕度．在进行这种分析时，SEM (扫描电镜) 是有用的．最重要的是利用二次电子的电压对比度 (Voltage Contrast) 和利用进入半导体内部的电子(一次电子) 能量分散而形成的电子束感应电流 (Electron Beam Induced Current: EBIC)．

1.6.1 电压对比度

电子束辐照样品所产生的二次电子，通常其能量低为几个到十几个电子伏，所以强烈地受到样品表面电位的影响．如果向存在着电位的样品表面辐照电子束，则所产生的二次电子的能量分布将因表面电位而发生移动，与此同时，从样品表面出来的二次电子发射效率也发生变化．就是说，如果表面电位为负，则二次电子的能量向(+)侧移动，其发射效率变高．相反，若表面电位为正、则二次电子的能量移向(一)侧，且发射效率变低．

表 1.9 美国标准半导体用药品的微粒浓度 (1978 年测定)[23]

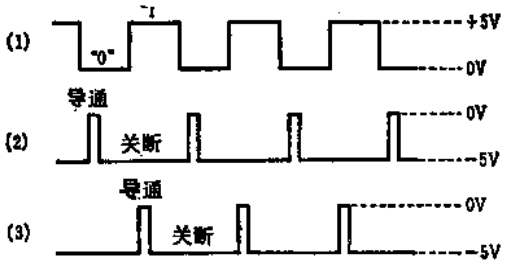
	粒子数/升			
	粒子大小 (μm)			
有关化学药品	2	5	10	25
特别规格	5×10^{5}	1×10^{5}	1×10^{4}	2.5×10^{4}
普通产品				
硫酸	4×10^{7}	6×10^{4}	1×10^{3}	
双氧水	3×10^{7}	7×10^{4}	1×10^{3}	4×10^{4}
氢氟酸	1×10^{4}	2×10^{3}	2000	800
磷酸	2×10^{7}	2×10^{4}	3×10^{4}	3000
氟化铵，40%	4×10^{5}	3×10^{4}	1500	600
异丙醇	4×10^{6}	4×10^{4}	3000	700
二甲苯	6×10^{5}	4×10^{4}	2000	100
三氯乙烯	2×10^{5}	3×10^{4}	700	50

如果在扫描模式下使用 SEM 进行观察，若样品表面存在着电位分布，则负电位部分

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

较亮而正电位部分较暗，所以用二次电子图象的明暗可以看到前述现象．用此方法可以看到 LSI 内部的电位分布．在铝布线上加负电压时用 SEM 进行观察，则用对比度的明暗就可以检查出铝布线的断线的部份．铝布线阶梯敷层部分的断线，用显微镜进行光学观察或者用普通SEM二次图象观测都难以进行判别，但用上述方法是可能的．

在实际的数字集成电路和大规格集成电路中，通常各个元件是同步工作，而且其电位时时刻刻都在变化．人们提出了一种闪频 SEM 的方法用来观察在上述那种脉冲电路中工作的 LSI 的状态．这是一种在 SEM 上附加一种用高速将电子束斩波的功能，并使之可以用脉冲射束扫描样品表面的方法．



(1) IC 时钟脉冲（NAND 门输入信号）
(2) 需要逻辑状态"0"时的脉冲信号
(3) 需要逻辑状态"1"时的脉冲信号

图 1.13 用闪频 SEM 观察脉冲工作中的 LSI 内部电路状态和电子束脉冲之间的关系

我们用图 1.13 来说明用闪频 SEM 观察脉冲工作中的 LSI 状态的情景．(1) 是我们要观察的输往集成电路的时钟信号，可是当观察输入信号逻辑状态为"0"时的内部电路状态时，却要用 (2) 所给出的时标使之产生电子束脉冲．这样，用二次电子检测器就仅能检测出电子束脉冲正在进行辐照的时间间隔内的信号，电子束关断时的电路状态不会作为信号被检测出来．因而，表示这样观察到的集成电路内部电位分布的电压对比度像，就变得和用电子束脉冲产生的时标使集成电路跟着时钟的节拍工作，以使其内部状态固定下来进行观察相同了．同样，如果要观察输入时钟信号的逻辑状态为"1"时的电路内部工作状态，可如 (3) 所示，将电子束辐照的定时再进一步移开一些进行观察．

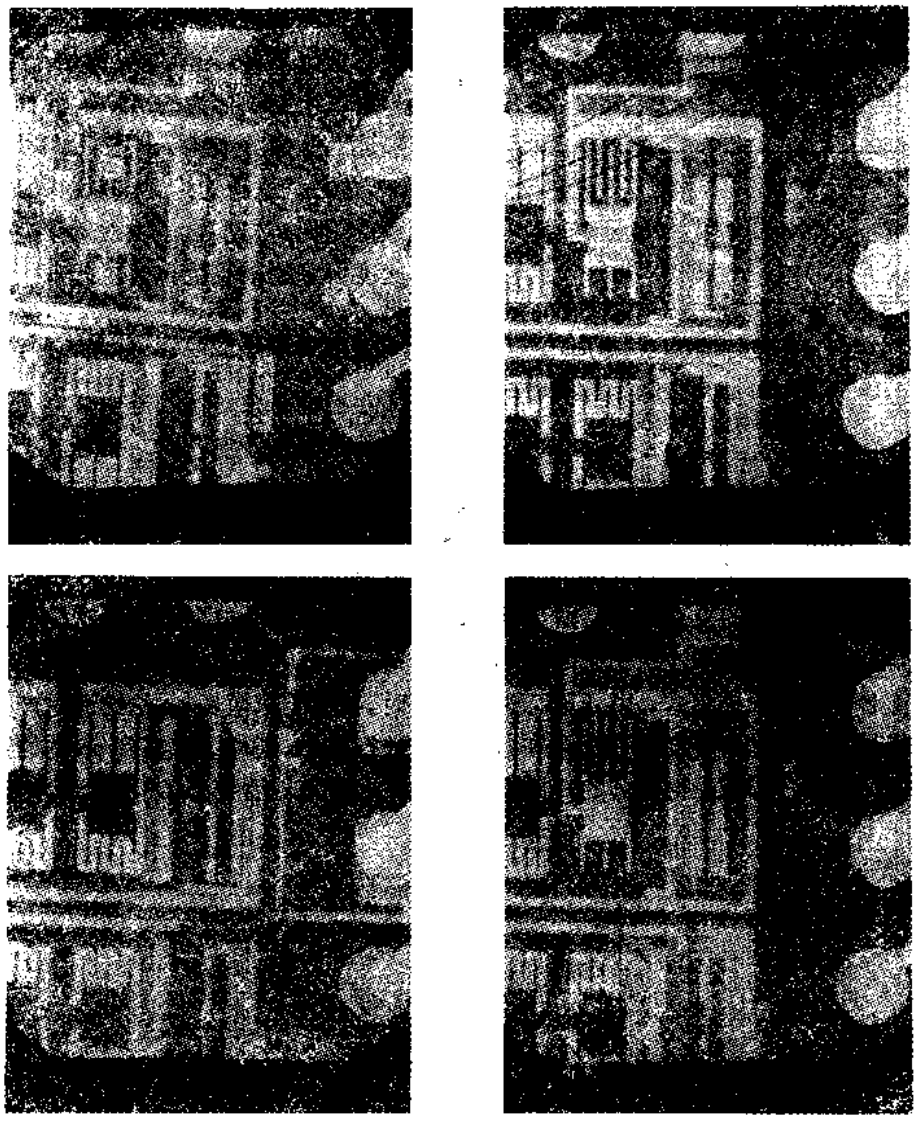
图 1.14、1.15 示出了 CMOS 与非门电路的观测例子．内部电路正用0⟷＋5 V 工作，(a) 用 (2) 的时标进行观察．输入 IN_1、IN_2 为逻辑状态"0"，而输出晶体管 Tr_3，Tr_4 的公共源电极却处于逻辑状态"1"的＋5 V 状态，这一点由图可以看出．由图可知，(b) 是用 (3) 的时标所观察到的例子，它和 (a) 工作于相反的逻辑状态．

这样一来，根据闪频示波式电压对比度，二次电子象表示在特定时标下样品表面的电位分布状态，这样就可以用眼睛观察 LSI 内部电路的导通状态，而这种状态从前除了用从 LSI 测试仪获得的结果进行推算之外别无他法．因而，用这种方法可以方便地检查出由缺陷引起的断线、短路、接触不良、晶体管失效等电路故障实际上产生在什么地方．工作在 5 MHz 以上的 MOS LSI，现在正变得普遍起来，因而，能够产生 5 MHz 以上的频率的电子束脉冲 SEM 就变得必要了．人们强烈地希望这些技术早日实用化．

当进行 LSI 的失效分析时，多数的情况下，是通过测量布线上某一特定场所的电压和波形来进行电路的性能分析．为此目的，以前使用细针探头，然而随着微细加工方法的发展，再用此法已不可能．在此情况下，应用电压对比度的原理，用非接触方式最小可以测量 0.2 μm 左右的微区域中的表面电位和波形，然而，由于目的是定量测量，人们也想了一些办法对以前一直在 SEM 中使用的二次电子检测器进行改进，使得可以用能量分析仪直接检测出表面电位引起的二次电子能量的移动．

在这种性能分析中，最大的问题是 MOS 晶体管特性因电子束而引起的变动．图

1.16 中给出了 n 沟硅栅 MOS FET 的电子束辐照量和阈值电压（V_{TH}）移动的关系。随着剂量的增加，V_{TH} 移向负侧，但由于加速电压下降，相当程度地抑制了变化的开始。



(a) (b)

图 1.14 用闪频 SEM 观察 CMOS 与非门

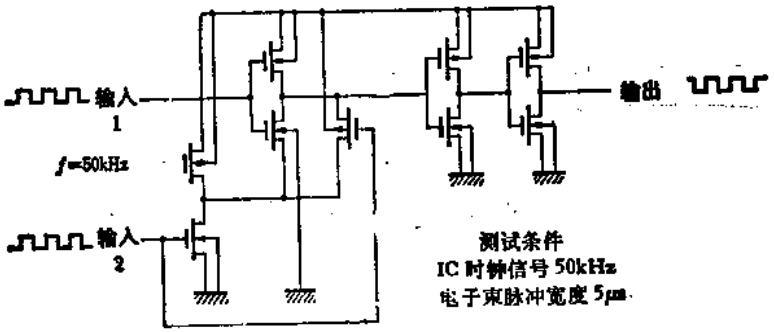


图 1.15 图 1.14 中的 CMOS 与非门电路

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

可以认为，当入射电子的能量变低时，电子入侵的深度就变得很浅，变得几乎不会给晶体管以损伤了．随着药品剂量的增大，最终形成了反型层并渐渐耗尽化．在利用电压对比度的情况下，因为表面电位是一个问题，所以只要二次电子信号的 *SN* 比允许，我们希望加速电压最好是低一些，认为 1.5 kV—5 kV 左右是适当的． 可以说实验也表明了加速电压低时二次电子发射效率高，用电压对比度得到的信息量也多了起来．

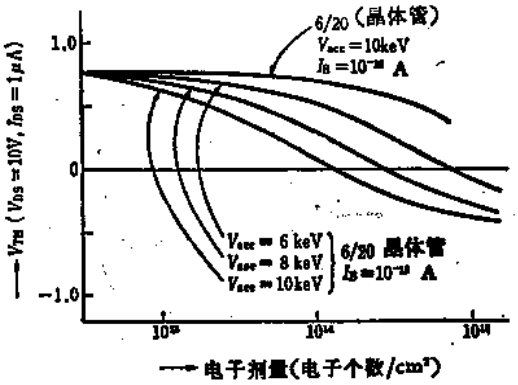


图 1.16　n 沟 MOS 晶体管的阈值电压对电子束辐照量的依赖关系

1.6.2　电子束感应电流（EBIC）

在被电子束辐照的硅中，电子进行能量分散将产生电子空穴对．当在其扩散长度的范围内存在 pn 结时，此电子空穴对在漂移到电场方向后进行复合． 这样产生的电流（EBIC）做为 pn 结的反向电流而流出去．在辐照 pn 结结面时 EBIC 最大，当离 pn 结的距离大于可动载流子的扩散长度时，就仅能检测出样品的吸收电流．如果在 pn 结的近旁存在结晶缺陷之类的复合中心，则 EBIC 可做为特异缺陷而被观察到．这样一来，就可以检测由pn结的不均一性所引起的缺陷和形成结时生成的缺陷状态了．

置电子束为扫描模式，用 EBIC 进行观察时，在电子束横切 pn 结结面时产生最大信号．若对此信号进行亮度调制后再在 CRT 上进行显示，则可以观察到 pn 结的形状．此外， 把 EBIC 作为漏-衬底间的短路电流取出来，就可以看到 MOS 晶体管的线状剖面

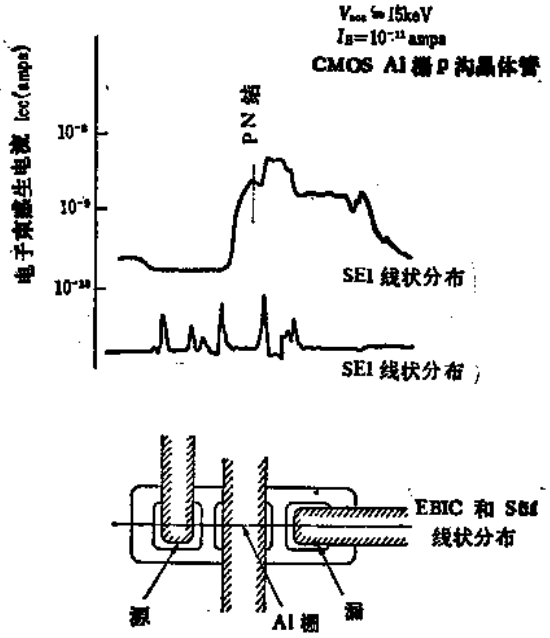
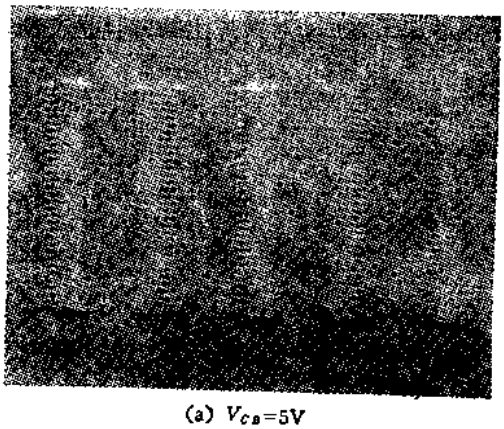


图 1.17　CMOS p 沟铝栅 MOS 晶体管的漏-衬底结的 EBIC 剖面图

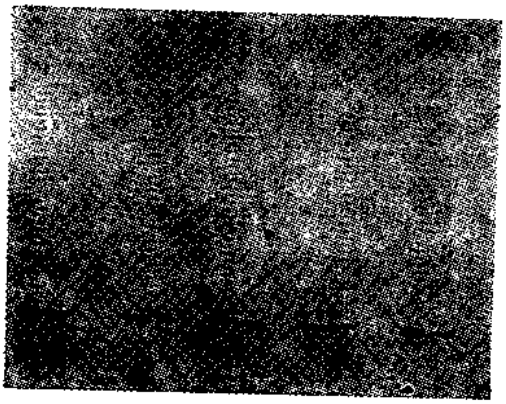
(Line Profile)，可以抓住 pn 结的位置．图 1.17 是 CMOS 的 P 沟晶体管部分，我们拿它和二次电子像（SEI）的线状剖面的峰值(与表面形状一致)进行对比．

实际上，因 pn 结的存在而诱发的耗尽层成了可动载流子的复合中心，因而可以看到耗尽层加上偏压时的行为． 图 1.18 是在 npn 平面晶体管的集电极基极间加上偏压使之工作时用 EBIC 像观察到的 pn 结．当 V_{CB} 由 5 V 加高到 25 V 时，可以看到结出现了缺陷．

用 EBIC 进行观察时，加速电压影响大，故需进行适当的选择．高加速电压带来大的 EBIC 信号，但分辨率明显降低．因此，作为 SEM 设备，要想提高其分辨率，束流直径就要小，就要压低加速电压以减小电子空穴对产生的区域（25 kV：ϕ 5.5 μm；10 kV：ϕ 1.2 μm），而且，为了防止 S/N 降低，要求设备能够产生可以得到足够的 EBIC 信号的电流．用硅时，在一次电子的加速电压 V_{acc} = 25kV 时，穿透深度约为 1000 Å，所以，如果能使 pn 结露出样品表面进行测量，即可抑制加速电压以得到良好的分辨率．



(a) V_{CB}=5V



(b) V_{CB}=25V

图 1.18 npn 平面晶体管集-基结的 EBIC 像

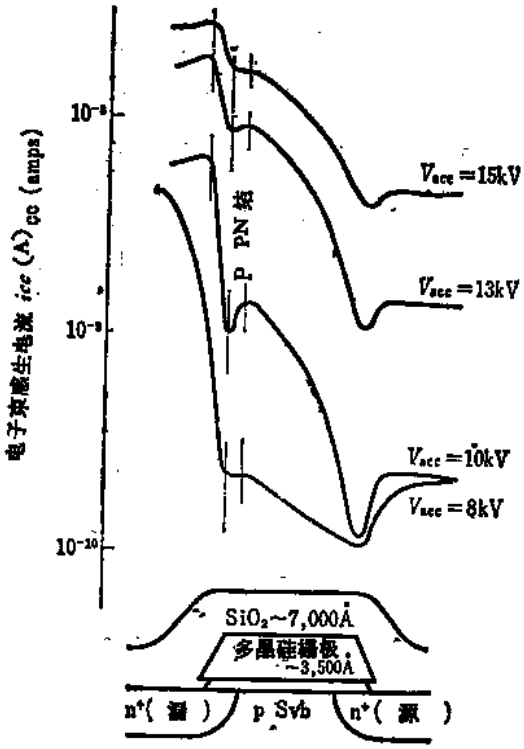


图 1.19 n 沟硅栅 MOS 晶体管的漏-衬底结的 EBIC 剖面图

也能够进行观察栅极下边沟道区这种非破坏性测量，这是使用 EBIC 的最为合适的地方，但如果加速电压降低过多，一次电子达不到衬底，就不能得到 EBIC 信号了．所以需要选择最佳条件． 图 1.19 是测量 n 沟硅栅 MOS 晶体管的源和漏扩散区横向扩展的例子，V_{acc} = 10 kV 为最佳．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

1.7 结 束 语

包含工作状态在内，如果器件的构造满足功能性能上的产品设计要求，那么，就像我最初说过的那样，通过进行必要的工艺评价，就可以在整个工序中进行最佳工艺构成，即使有若干未知因素，也大体上可以进行完全的工艺控制了。这里必须根据评价结果仅将必要的数据迅速地进行反馈。在自动系统中装入工艺过程监控器是理想的。

确立了整个工艺系统之后，以下可以说就仅仅是设备、材料和抑制污染的问题了。如果我们再说得极端一些的话，就是将由原始材料的结晶性能和以各项评价为背景的工艺过程中监控来决定胜负了。

集成电路的进步确实是了不起的。就拿评价技术来说，和新器件的开发相关联，种种新的评价方式正在不断地被人们开拓出来。另一方面，为使生产技术高度化，必须踏踏实实地而且是全力地推进高精度化、高效率化和自动化。做为集成电路工艺评价装置，从上述意义上看，特别希望开发的，恐怕是在进行了图形加工之后，对大片上的并且是在探针测试阶段的缺陷进行自动分类计数的装置。

第二章　集成电路生产中的精密控制

宫　崎　迪

2.1 引　　言

集成电路领域里的技术革新实在频繁，每当一种新产品被开发出来，工艺就进一步微细化、高集成化，同时功能也随之高级化．据说集成度以每年二倍的增长率向前发展[1]．在高集成化的LSI中，假使在一个片子里所包含的几万个元件不是全部性能完善的话，这个片子就不能成为合格品．为了在批量生产的基础上用高成品率生产这种LSI，就必须对包括清洁度在内的LSI生产工艺进行高要求的管理和控制．而且LSI的工艺方法绝不能固定不变而应当不断进行改善．为此，现在做为VLSI（超LSI）技术正在被研究着的各种微细加工技术成果也将转移给生产方面使用．

在生产工艺中，为了高精度地得到所希望的特性，那种一边直接检测其特性的变化，一边进行处理的闭环控制方式是理想的．可是实际上由于传感器的问题和批量处理，很难实现用闭环管理和控制，一般均采用把因处理引起的特性变化转换为其他物理量进行检测的工艺过程中监控这种方法．然而这种方法也只不过是在一部分工艺中得以实用化，而大部分工艺还是把工艺处理条件稳定化．然后通过时间设定进行开环性处理．因此，就使特性值和控制目标值之间产生了偏差，或者在各批之间、一批之内，甚至在一个大片之内都会产生特性的波动．在基本上是大片批量处理的工艺中，有这样的问题：即使检测出设备中一点的现象，批量全体也不能均匀地进行控制．为了进行均匀控制，在工艺上、设备上就要多下功夫．

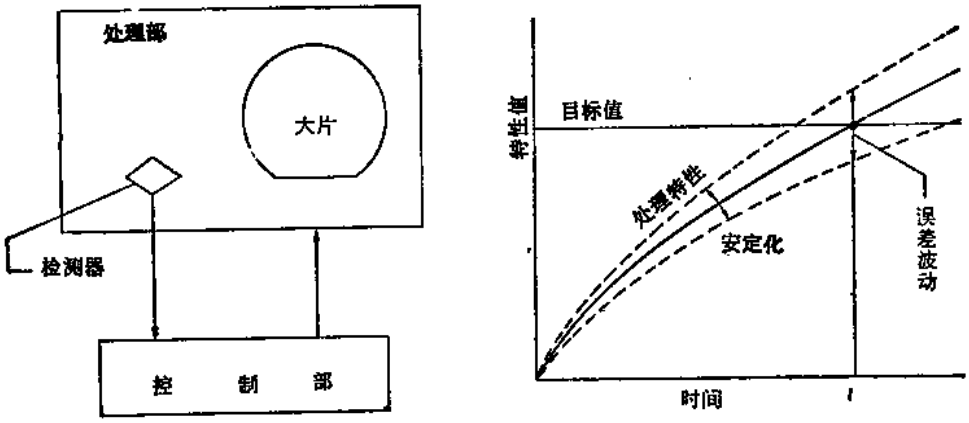


图 2.1　控制级别 I：工艺条件稳定化控制

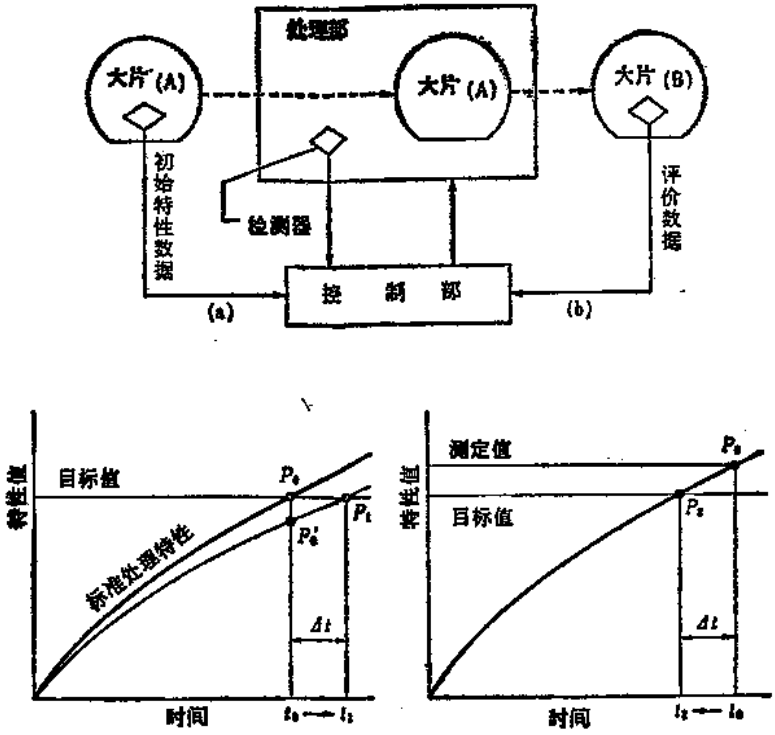
此外，假如仅仅追求对设备的精密控制，因为微细加工是有极限的，所以当需要超过该限度的精细度和精密度时，就需要开发新的工艺方式．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

在本章中，我们将先考察大片工艺中的控制方式，然后用具体例子就各个控制方式来讨论一下现存问题和今后的课题.

2.2 控制的形式及其特长

在大片工艺中，为了在处理之后得到所需特性，就要做某种测量，然后根据测量所得到的数据进行控制. 将此测量方法进行整理，可将它们分为四个级别. 图 2.1—2.4 给出了各个级别的处理设备中检测和控制的关系以及特性值的变化过程.



(a) 用初始特性数据进行修正　　(b) 用评价数据的反馈进行修正

图 2.2　控制级别 II：工艺条件补偿稳定化控制

(1) 级别 I：工艺条件稳定化控制

(2) 级别 II：工艺条件补偿稳定化控制

(3) 级别 III：间接检测工艺过程中控制

(4) 级别 IV：直接检测工艺过程中控制

随着从级别 I 变为级别 IV，通过处理所得到的大片特性值的精度也提高了. 因而级别 IV 可以说是最令人满意的工艺控制形式.

表 2.1 给出了现在的大片工艺中控制方式相当于何种级别的情况，由表可知，还是控制级别 I 为多.

2.2.1 工艺条件稳定化控制

如图 2.1 所示，这是一种在处理设备中控制工艺参数(例如炉温、液温、气体流量等)

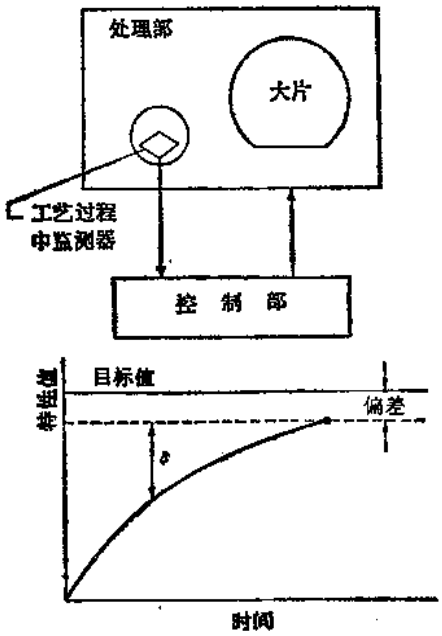


图 2.3 控制级别 III:间接检测工艺过程中控制

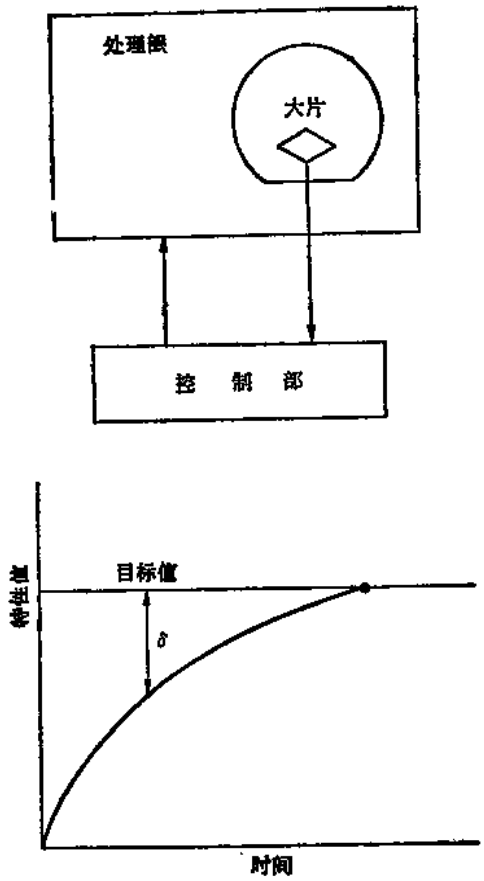


图 2.4 控制级别 IV:直接检测工艺过程中控制

使其以良好的精度保持设定值的控制形式. 在这种稳定化控制的条件里，通过设定时间以得到所要求的特性值. 在这种方式中，检测仪器检测出工艺参数，接着控制部分据此进行控制. 就如处理特性图表明的那样，当由于某种外界干扰使工艺参数发生变化时，处理特性就偏离开标准曲线，所以设定时刻 t_0 的特性值将偏离预定特性值. 因而，在用这种方式时，通过提高抗干扰性和提高稳定度(控制精度)可以减小特性值的波动. 然而当片子的初期状态偏离了标准状态的时候，即使工艺参数能够进行精确控制，处理特性也要偏离标准曲线，因而在处理时刻 t_0 得不到目标值. 不论哪种情况，都完全不能把握住工艺中的特性，而且由于是用处理后的测量来事后判明结果，故对于变动常常不放心.

2.2.2 工艺条件补偿稳定化控制

(1) 用初始特性进行修正

相对于工艺条件稳定化修正，这个方法是先测初始特性并根据测得的数据修正处理时间. 例如在腐蚀时，初始膜厚比标准值厚时，如图 2.2 的处理特性 (a) 所示那样，在标准时间 t_0 时的特性值为 P'_0，因为达不到目标值，所以可以通过设定一个加上 Δt 的 t_1 使之达到目标值.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 2.1 大片工艺控制的级别

	工艺	控制级别			
		级别 I	级别 II	级别 III	级别 IV
掺杂	热扩散	○	○		
	离子注入				○
生成膜	热氧化	○	○		
	CVD (常压)	○		○	
	CVD(减压)	○			
	CVD (等离子体)	○			
	蒸发、溅射			○	
腐蚀	湿法	○	○		
	干法	○	○	○	
光刻	涂胶	○			
	目视对准曝光	○			○(目视对准)
	电子束直接曝光				○
	显影	○			

(2) 用评价数据的反馈进行修正

当由于设备的控制功能以外的原因使处理特性偏离了目标值时，比如说，大片批号的履历不同的场合或者在和控制无关而是因时间老化而使处理功能改变的场合等，这些并不是一时性的误差而是一种持续性的倾向，如图 2.2 (b) 那样，以评价数据为基础，当对应于 t_0 的特性值 P_0 偏离了目标值的时候，将 t_0 减少一个 Δt 变为 t_1. 但这种情况适用于用前边评价了的片子给后边将要处理的片子以条件修正的场合. 为了决定此修正量 Δt，需要事先收集好评价数据，同时要把握住特性值和处理时间的关系.

2.2.3 用间接检测进行工艺过程中控制

这种控制一般叫做工艺过程中监控. 如图 2.3 所示，在工艺进行中用监控器检测出对应于正在进行的工艺处理时发生了变化的物理量，接着将其信息送往控制部分，然后进行控制，使此物理量和预先确定了的目标值之差 δ 为最小. 这就是它进行控制的方式. 这种情况下，需要事先弄清楚监控器检测出来的物理量和处理量或和片子的特性值之间的关系. 另外，由于片子的特性值没有直接检测出来，作为目标的特性值和控制目标值之间容易产生偏差，所以要事先确切地校正好监控器.

2.2.4 用直接检测进行工艺过程中控制

如图 2.4 所示，这是一种控制工艺参数的方式. 这种方式用传感器检测出正在进行处理的大片的特性或处理量，然后使特性值或处理量与目标值之差 δ 为最小. 因为在这种情况下要从大片上直接测出变化的物理量，因而误差小且能进行高精度控制，所以它是

一种最可喜的方式．但是实际上检测正在进行处理的大片的特性变化这件事，由于其环境是高温、强酸、腐蚀性、氧化性等特殊环境以及传感器的安装必须不妨害工艺作业的进行等问题的困难程度，用直接检测进行工艺过程中控制这种方法还没怎么实用化．

但是，离子注入中离子注入量的检测和在目视对准曝光装置中的自动目视对准的掩膜跟大片位置对准，再加上最近将在生产中采用的用电子束曝光进行的图形对准等，大概可以归到这一分类中去．

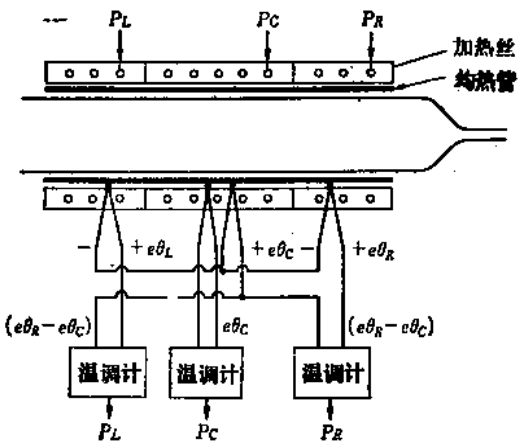


图 2.5　用主从方式进行调温

2.3　掺杂中的控制

2.3.1　扩散的控制

为了稳定地进行高精度扩散，在进行设备控制高度化的同时，以扩散条件的最佳化和防止人的因素引起的误操作等整个扩散作业的精密控制为目的，正在形成应用计算机进行综合控制的系统．

(1) 温度控制

扩散炉中的热处理，由于是分批处理，所以在炉长方向的温度均匀性极其重要．由于片子的大口径化，炉芯管径 d 也变大了．但与此相比，均热长度却没怎么变．就是说 d/l 与片子小的时候相比变大了，直径方向的温度均匀性难于做到了．另外，也变得易于受到从炉口进来的外界气体的影响，所以和小口径时相比温度控制变得难了起来．

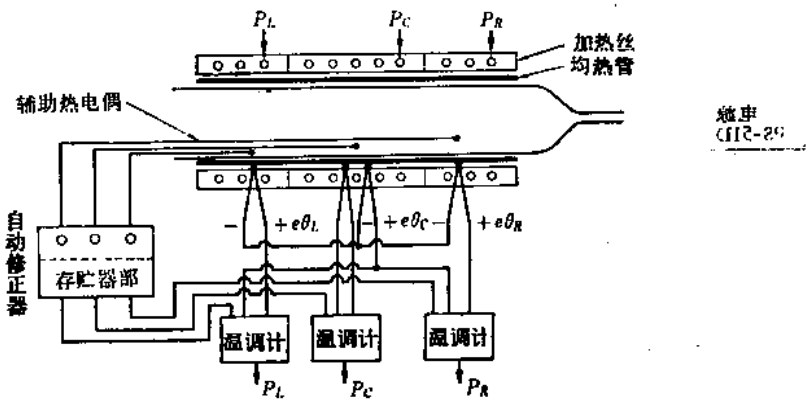


图 2.6　并用温度调节器和自动修正器进行调温

作为得到稳定的均热长度的方法，一般是用主从方式．如图 2.5 所示，在均热管的外壁配置四支热电偶，以传感器部位的温度为基准，两端以和传感器部位的电动势之差为输入进行控制．应用这种方法，在约 800 mm 的均热长度内可得到 ± 0.5℃ 的均匀性．表 2.2 给出了两家日本公司生产的扩散炉的性能．炉温的稳定性，对于最高温度 1300℃ 可以 ± 0.1℃ 的精度进行控制，然而因为是在炉芯管外测温，当取出或送入片子的时候，对

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

于炉芯管内热负荷的变动有时间延迟．对于动态控制，这是个弱点．另外，还有一个缺点，就是即使由于石英管因在高温下使用而引起的失透现象逐渐发展和由于杂质附着于管内壁而使石英管透热率减低以致造成炉内温度的下降，热电偶也不能将此下降检测出来．人们考虑了测量、控制此炉芯管内实际温度的方法，最近已开始使用．如图 2.6 所示，在炉芯管内对应于加热器的三个区域，分别再插入一个系统的辅助热电偶．热电偶的插入方法有：(i) 经常插入；(ii) 安装在载有石英舟的桡足(Paddle) 上，在放入(或取出)片子的同时，就放入(取出)了热电偶；(iii) 随时从外部插入等方法．(i) 这种方法由于热

表 2.2 扩散炉性能

公司	国际电气	太鲁·萨姆科(テル·サームコ)
型号	DD 9300 GF	XL-8-373
加热器有效内径	185 mm	190 mm
均热长度(±0.5℃)	800 mm	750 mm
最高使用温度	1300℃	1300 ℃
外扰引起的温度变动	±0.6 ℃	±0.5 ℃
炉内稳定度	±0.3 ℃	±0.3 ℃
温调计稳定度	±0.1 ℃	±0.1 ℃
重复性	±0.2 ℃以内	±0.25 ℃以内
设定分辨率	中心 0.2 ℃ 边沿 0.02 ℃	中心 0.2 ℃ 边沿 0.02 ℃
控制方式	主从式	主从式

电偶老化和妨碍石英舟的插入令人不满意，所以多用(ii)或(iii)．在插入辅助热电偶的时候，温调计的输入转换到辅助热偶上，在达到所要温度的时刻，使温度修正器记住其电动势，然后通过给温调计供以和设定值之差的差电压，以使当辅助热电偶取出来之后也能维持内部测温时的状态．这个方法在改善温度精度的同时，对校正的合理化和时间的短缩有好处．

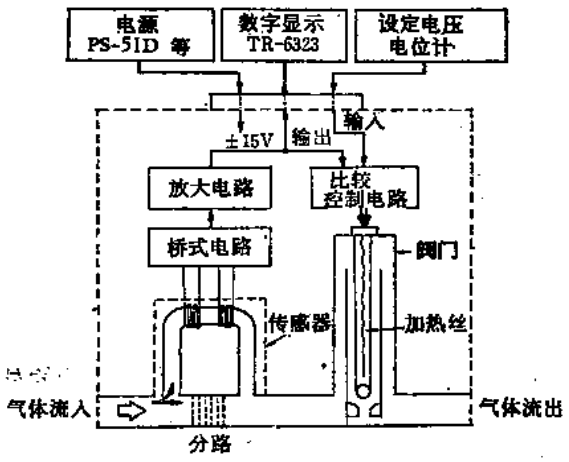


图 2.7 质量流量表原理图[23]

(2) 气体的控制

为了进行高精度的淀积和精确控制扩散深度，重要的是控制气体流量．根据测量气体的质量流量制成的质量流量表能够作高精度控制而且也能取出输出信号，所以也适用于自动化．

质量流量表是一种应用通过毛细管的热交换原理去测量、控制各种气体质量流量的仪表，图 2.7 是其原理图．图中，在传感器部分的毛细管处绕上两个电阻，形成电桥．当气体在传感器管子里流动时，由于上流被冷却而下流被加温，所以从电桥回路可以得到与流量成比例的输出信号．将此信号和设定电压进行比较，同时

表 2.3 质量流量表的特性值[2]

	基本规格
响应性	6 秒以内达到设定值 ±2%
重复性	满刻度的 ±0.2 %
周围环境和气体温度	5—43℃
输出特性	0—5 V DC，正比于质量流量
（波纹）	最大 20 mV P-P
（精度）	满刻度的 ± 1%
（直线性）	满刻度的 ± 0.5%
最大控制流量	10—5000 SCCM 10—20 SLM
最小控制流量	满刻度的 2 %

控制阀门直到使信号差为零以控制正确的流量. 表 2.3[2] 给出了质量流量计的特性值，能够以满刻度 1 %的精度进行控制. 由于不同种类的气体的比热也不一样，故需要进行修正. 表 2.4 给出了修正系数.

表 2.4 质量流量表的修正系数 (C · F)[2]

化学符号	C · F	化学符号	C · F
AIR	1.00	HCl	0.98
NH_3	0.68	HF	1.00
Ar	1.44	H_2S	0.79
AsH_3	0.66	CH_4	0.72
BCl_3	0.39	CH_3OH	0.58
BF_3	0.61	NO	0.99
CO_2	0.74	N_2	1.00
CO	1.00	NO_2	0.41
Cl_2	0.84	N_2O	0.73
B_2H_6	0.44	O_2	1.00
SiH_2Cl_2	0.44	PH_3	0.69
C_2H_6	0.49	C_3H_8	0.35
C_2H_4	0.60	C_3H_6	0.53
CCl_2F_2	0.32	SiH_4	0.59
CF_4	0.42	$SiCl_4$	0.29
$CHClF_2$	0.44	SO_2	0.66
He	1.43	$SiHCl_3$	0.35
H_2	1.02		

C · F——Conversion Factory（转换因子）

送往炉芯管内的气体流量可以进行良好的精度控制，但由于是从一端开口的炉芯管的另一端送进来的，故炉芯管内气体分布不均匀. 测量和控制这个分布是困难的，我们只能在气体喷嘴的形状、片子的排列方法和使炉温从进气端开始具有温度梯度等方面下功夫，在注意片子特性的倾向的同时，根据经验采取措施.

(3) 用工艺数据修正处理条件

即使如上述那样，在温度、气体等工艺条件稳定后再进行扩散，有时候表面电阻率 ρ_s

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

和阈值电压 V_t 的值也要偏离目标值或者渐渐地漂移．这就是在级别 I 的控制里，因炉内温度随时间的变化及全部大片工艺随时间的变化等因素所引起的现象． 在这种情况下，要先测量用标准条件进行处理的大片特性，然后把这个数据放到表示和片子特性相关的式子中去进行运算，以决定下边即将进行的扩散的处理条件，就是说进行级别 II 的控制．图 2.8 给出了这种测量和控制的关系．做为一个例子，图 2.9 模拟地给出了表面电阻率和处理时间的关系， 尽管是在允许值范围之内，然而，我们确把在标准时间 t_0 处理的片子的测量结果，当做了表面电阻率 ρ_{s1}．我们认为，连续几次这样做过之后，扩散炉的状态，从标准状态中 t-ρ_s 关系中的 Y_0 漂移到 Y_1，因而下一次的扩散时间将变为用 Y_1 那条线可

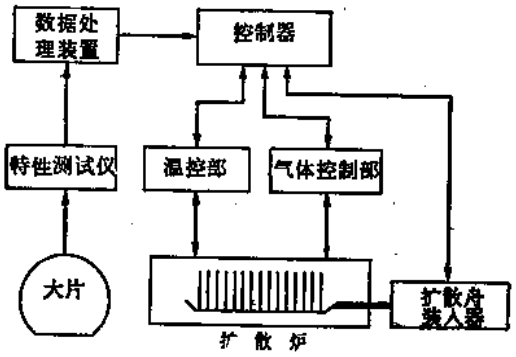


图 2.8 级别 II 的扩散控制

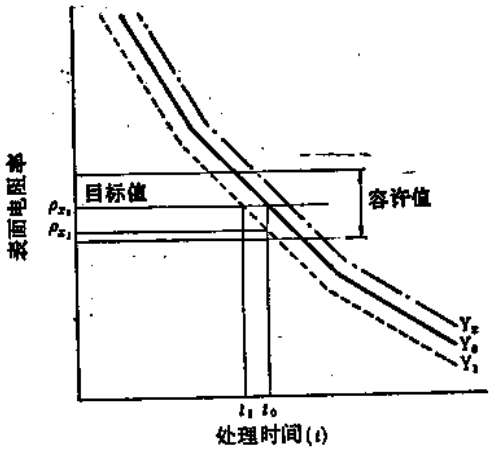


图 2.9 处理时间和表面电阻率的关系

以得到 ρ_{s0} 的时间 t_1． 由过去积累的数据得出了进行修正的关系式，修正量根据对过去几次数据进行的统计处理来决定．这样，以处理条件有变动为前提，通过不断修正设定值，就可以保持高处理精度．

(4) 片子向大型化发展的对策

片子的大型化，在 MOS 器件中特别显著，人们认为今后还要向大型化前进．图 2.10[3] 表明了 4 英寸硅大片的挠曲随着工艺的进行而变化的情况．图 2.11[4] 表明随着处理温度和处理次数的增加，挠曲亦将增加．片子的挠曲是一个和光刻精度有关的问题．在接触式光刻中，挠曲将使掩膜和片子的密接性变坏，而对最近应用在微细图形工艺中的投影式(1 比 1 投影)光刻，其焦点深度约 ± 6 μm，所以图 2.10 的值大大偏离了焦点深度，因而使图形的切分界限变得极端地坏．

作为压低减小的方法， 有当将片子取出或放进扩散炉中去时将炉温下降到约 800℃ 的梯升式方法．为了避免挠曲和其他热的影响，在用扩散舟载荷器减慢入炉、出炉速度时，虽然有慢慢加热、慢慢冷却的效果，但速度减慢之后就要多费时间．此外，由于舟上片子的位置不同，其热履历之差就变大，因而特性上的偏差波动也就变大．对于这一点，由于梯升法是在低温下入炉出炉，故没有热履历之差． 但是，不产生挠曲的梯升速度是 4—5℃/min，例如，以 5 ℃/min的速度从 800℃ 升温至 1200℃ 就需要 80 分钟的时间．入炉出炉所需时间随着片子大型化而增加，这就出现了扩散炉运转率下降的问题．

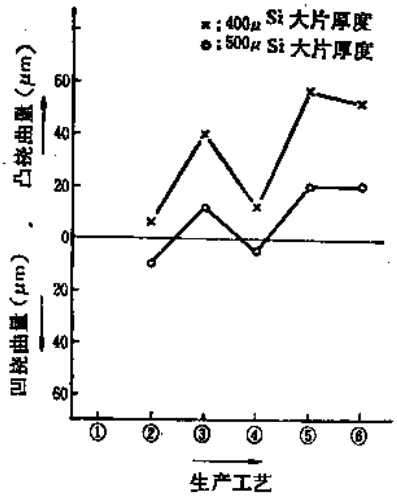


图 2.10 4 英寸硅片的挠曲和制造工艺的关系[3]

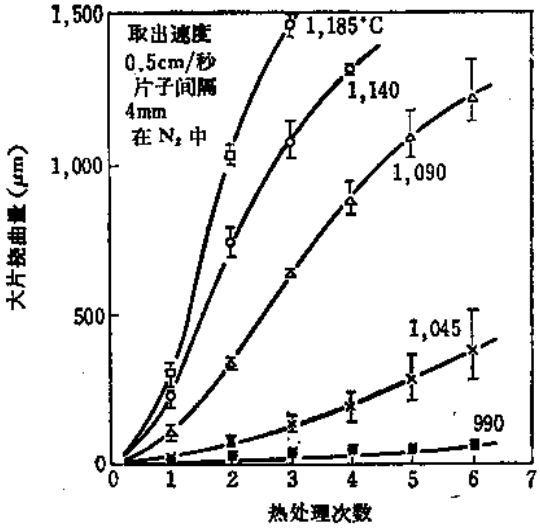


图 2.11 4 英寸片子的挠曲和热处理的关系[4]

(5) 计算机控制系统

如上所述，在扩散中，为提高精度而采取了稳定各个工艺参数和减小误差波动性的对策，但最终目的是以高成品率得到合格产品。为此，就需要一种更为综合性的控制。这种控制是靠引入计算机来实现的，我们叫它完成下述任务：

(i) 处理条件及评价数据的收集和处理

——技术和质量管理用数据的编制

(ii) 以评价数据为基础的处理条件的决定

(iii) 各扩散炉的自动控制

——温度设定、梯升控制

——气体流量的设定

——顺序控制

(iv) 生产流程管理的自动化

这个系统被定位于管理整个大片工艺的生产流程的总体系统的子系统的位置上。我们可以举出国际电气公司的系统做为一个例子。如图 2.12[5] 所示，在管理计算机的下边放有控制工序群的群控制器，而在扩散工序的情况下，在其下边配备有管线控制器。管线控制器再去控制 6—8 个管线的扩散炉。一般采取这样的分散、阶层式的控制形态。图 2.13[5] 给出了这种控制形态的软件体系，图 2.14[6] 给出了扩散群控的构成图。在现场应用中，仅仅使用生产扩散炉的工厂做为标准而准备的操作程序是不充分的，通过把本公司积累的工艺诀窍用软件的方式附加到操作程序上去，可以期待得到很大的效果。而且，像这样的总体系统恐怕应该花些时间将之提炼为具有自己公司特点的系统。

2.3.2 离子注入中的控制

作为一种掺杂方法，离子注入法具有通常的扩散法所不具备一些特征[6]：

(i) 因为把照射到样品上的离子束电流做为照射时间积分值的函数可以计算出杂质

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

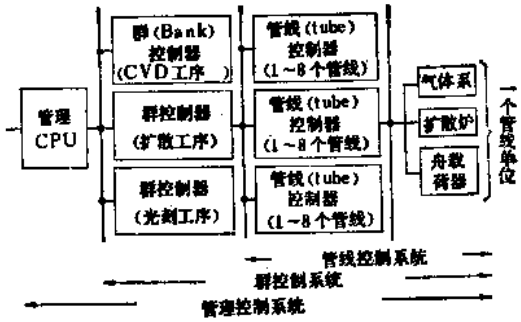


图 2.12 片子处理、总体控制系统[5]

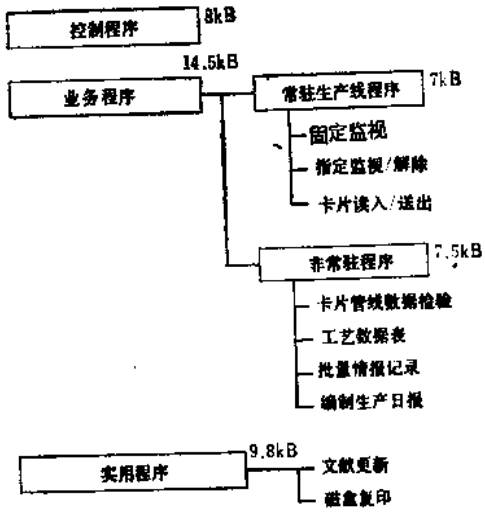


图 2.13 软件系统[5]

注入量，所以控制这个值就可以精密地控制杂质量．特别是在低浓度的领域里，能如此精密地控制杂质，其应用面是广阔的．

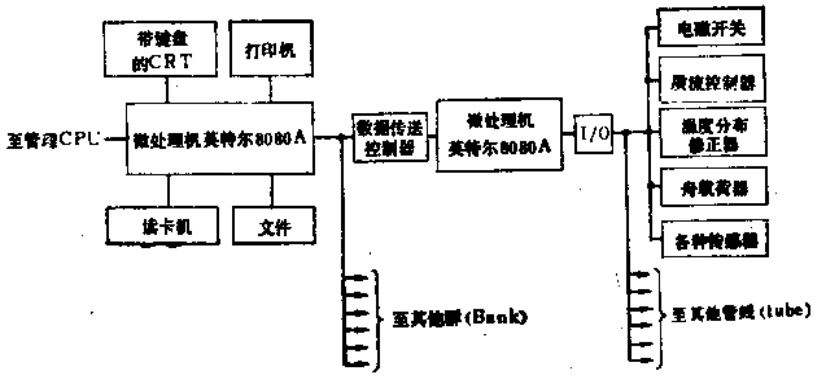


图 2.14 扩散群控制方框图[6]

(ii) 因为离子注入时的杂质浓度分布取决于注入杂质的种类、注入量、加速能量、受离子照射的样品的构造等电气量和物理量，所以浓度分布的精密控制也是可能的．

(iii) 因为可以进行低温掺杂，所以在做选择性扩散时的掩膜材料种类繁多．例如，光刻胶膜就可以作为掺杂掩膜，这也是用普通的热扩散法不能得到的、离子注入的一个特征．

(iv) 如果调整离子注入时的加速能量，则可以通过已经形成的半导体表面的薄膜或掺杂层，向它们的下边掺入杂质．

用热扩散法的时候，近于固溶界限的高浓度区容易控制，但却难于控制低浓度区的均匀掺杂．图 2.15[7] 中给出了在低浓度区用热扩散法掺杂和用离子注入法这两种方法所得到的曲线．对于衬底浓度为 $10^{15}cm^{-3}$ 的 P 型衬底，当通过掺杂使之形成 $10^{16}cm^{-3}$ 的 n^- 区时，(a) 表示用锑 (Sb) 的热扩散形成 n 区的片子内部漏极电流的分布，(b) 表示注入（预淀积）锑时的漏极电流分布．与扩散相比，离子注入显示出明显的均匀性优势．

此外，在以高集成化为目标并已明显实现了微细图形化的 MOS 存贮器中，要求源和漏为高精度浅结 ($X_j = 0.3—0.5\,\mu m$)．在前面的磷扩散中，$X_j = 1\,\mu m$ 左右被认为是这

种方法的界限．和磷比起来，砷对硅的固溶度高且扩散系数小，所以人们考虑使用砷，但是从安全方面和高精度方面来考虑，仍然是采用离子注入法．

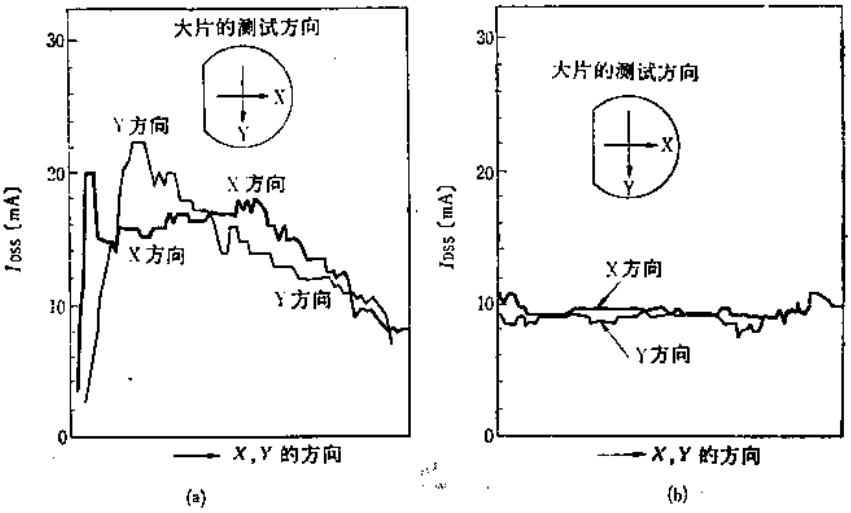


图 2.15　用锑热扩散法所形成的热电流与用锑离子的预淀积注入法所形成的漏极电流(I_{out})的误差波动性的比较[7]

这样，当用杂质的固溶度和扩散系数的物理关系或者用以前的预淀积作再扩散这样的扩散机构不能得到所要求的精度时，即使你想去改善扩散装置的控制性能和控制精度也是没有意义的，于是就开辟了离子注入这种完全用另外一种手法来提高精度的道路．从这种意义上说，对于一切需要高精度化的工艺，我们都该好好地研究一下用以前的方法设备上的精度可以达到何种限度．此外，我们还应当经常注意探求别的方法．

(1) 杂质量的控制

图 2.16[8] 给出了离子注入装置的结构图．用分离电磁铁把从离子源引出的离子束和不需要的离子分开，接着通过加速管使之加速．再通过扫描电极用三角波电压使之在 xy 方向上摆动并调整离子束使之能在整个片子上均匀地注入．到达片子上的离子束，做为电流用电流积分器检测，当达到事先设定好了的剂量流时，发出信号，注入停止．

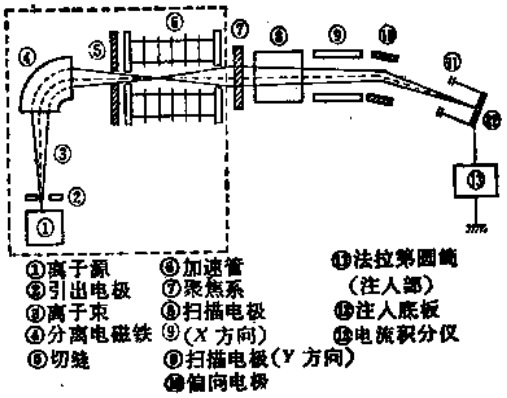


图 2.16　离子注入装置的结构[8]

图 2.17[9] 给出了离子束电流检测部分的法拉第圆筒图．被加速的离子束，先用 XY 方向扫描的离子束掩膜遮住边沿，然后通过中央的圆形开口部分照射到片子上．离子束电流通过固定片子的台板(主法拉第)流往电流积分器．

当离子束碰撞到片子上时，就从片子上碰撞出二次电子来．如果放出来的二次电子未在圆筒内捕获，则和正电荷一起流入到测量仪器中去同样地被测量出来，于是测量仪器上将要显示出比实际离子量多的电荷量．为此，要将法拉第圆筒做得深些，同时要给它加

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

上电场或磁场，以不使二次电子跑到外边去.

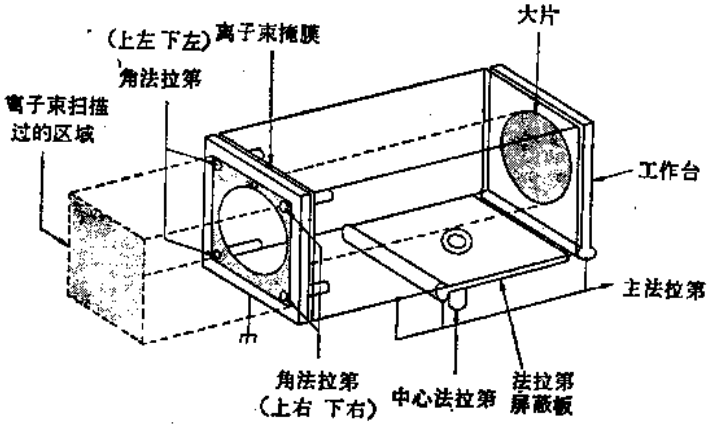


图 2.17 离子电流检测部分(法拉第圆筒)[9]

当注入量达到设计值的时候，电流积分器就发出信号. 根据这个信号，法拉第遮光器就旋转过来遮住离子束，使之结束向片子的注入. 接着使固定台板向后方旋转，然后取出片子.

此外，装配在离子束掩膜四角上的角法拉第是检测扫描离子束均匀性的装置，当离子束的稳定度或扫描区位置有了偏差从而偏离了规定值的时候，仪器将发出警报.

用主法拉第测量的电流，由于磁电流或引出电源的漂移等，有时会产生 ± 0.5% 左右的变动，然而注入量却做为照射时间的积分值而被测得，所以可以很好地控制在 ± 0.1% 以内. 这种方法是在工艺过程中直接检测出流经片子的离子束电流，所以在分类中可以看做是控制级别 IV.

(2) 注入深度的控制

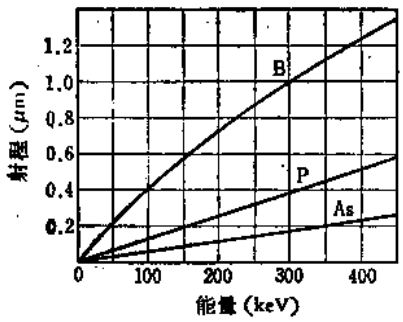


图 2.18 对于硅衬底的射程[10]

当把杂质注入到衬底时，它们以统计性的变动宽度分布在衬底内. 其分布的峰值(射程)的深度是离子到达衬底之前的初速度的函数，就是说，是加速电压的函数. 图 2.18 中给出了硼、磷、砷对硅衬底的射程和加速电压的关系(计算值). 通过改变加速电压来控制深度，然而杂质在此衬底内的分布宽度由衬底的种类，注入衬底的角度以及高压电源的稳定度来决定. 高压电源的稳定度，在 200 keV 的情况下，通常可把变动率控制在 0.1% 以内，所以对衬底内的误差波动影响不大.

2.4 形成膜时的控制

半导体器件在衬底上形成了各种各样的绝缘膜和金属膜. 因为这些薄膜的膜厚，膜的质量将左右器件的特性，所以在形成这些膜时，需要进行精密的控制. 在形成蒸发或溅

射等金属膜时，以前人们是用晶体振荡进行工艺过程中监控，但是最近，采用了新方法．在当前情况下，绝缘膜形成的控制，一般说来属于控制级别 I 的条件稳定化控制，但是也正在研究各种工艺过程中控制的方法．

2.4.1 形成金属膜的工艺过程中控制

（1）工艺过程中监控的方法

形成金属薄膜一般应用蒸发或溅射法．由于其附着机构的不同，蒸发膜和溅射膜的性质在本质上是不一样的，然而为控制膜厚的检测方法却大体相同．表 2.5 给出了蒸发、溅射的工艺过程中控制的方法．

表 2.5 蒸发溅射的控制

	检测对象	监控器设置场所	部件交换	
a）水晶振荡式	附着质量	蒸气中	要	易受温度影响
b）电阻变动式	附着量	蒸气中	要	
c）发光光谱式	蒸汽密度	蒸气中	不要	要对每一蒸发成份进行监控
d）原子吸光式	蒸汽密度	真空室外	不要	要对每一蒸发成份进行监控
e）离子电流式	离子量	蒸气外	不要	仅电子束蒸发

水晶振荡是应用得最普遍的方法，它以水晶的共振频率 f 反比于整个质量（晶体本身以及蒸着物的质量）为基本原理．

$$f \propto 1/M$$

$$M = dST$$

其中：d 为密度；S 为面积；T 为膜厚．

在膜厚监控器中，因为 S 一定，d 取决于要蒸发的金属，也是一定的，故 T 变为

$$T = K/f$$

可作为 f 的函数而求得．监控器中，大多为检测频率或周期 $P(=1/f)$ 的变化．此时，

$$\Delta T = K\Delta P$$

在最近的蒸发设备中，蒸发速度控制分辨率已达到了 0.1 Å/s．

电阻变动式是一种利用附着在监控器上的金膜厚度的不同时，其电阻值也将改变这一现象的监控形式．但由于水晶振荡式监控可以得到高精度，故此种方式不怎么使用．

发光光谱式[11-12]（电子碰撞光谱：Electron Impact Emission Spectroscopy），其原理如图 2.19[11] 所示．蒸发中，从灯丝中放出的电子因碰撞而形成金属蒸气，这种监控方式就是利用光谱分析仪检测金属蒸气的发光现象．从光的强度可以知道蒸气密度，从光的波长可以识别金属种类．因而，当同时蒸发两种金属时，可以分别独立地控制蒸发源．图 2.20[11] 给出了蒸发 Al-Cu 合金时的输出谱图．Cu 的发射谱线出现在 2182 Å、3247 Å、3274 Å，Al 的发射谱线出现在 3093 Å和 3961 Å．N_2 和 H_2O 的残留气体，分别为 3920 Å和 3100 Å，所以要注意排除这些气体或分开这些谱线．这种方式，由于上述背景气体和灯丝消耗的问题，所以适用于高真空区域而不适合于通常溅射的压力范围．蒸发速度检测分辨率可达到 0.1 Å/s．

原子吸光式[12]（Atomatic absorption Spectroscopy）的基本原理是：当光通过金属蒸

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

气的时候，金属原子所固有的波长成分受到吸收，而且其吸收量比例于蒸气原子的密度．光源是对欲测金属蒸气发出固定波长的空心阴极电子管．

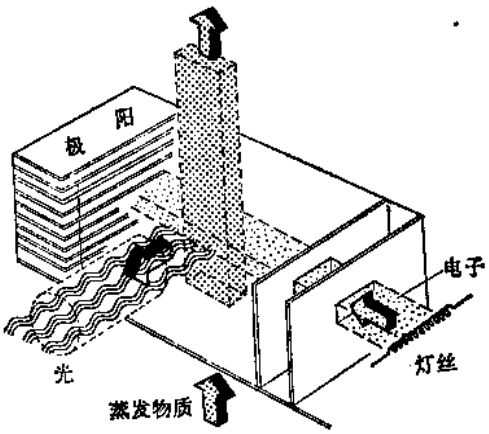


图 2.19　发光光谱式蒸发监控器[11]

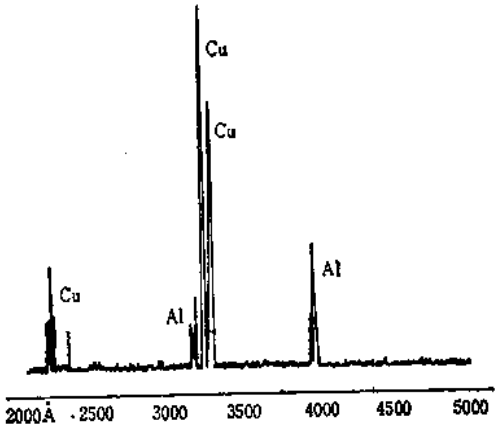


图 2.20　Cu-Al 的光谱谱线[11]

一种元素的监控器需要一个光源和一个光检测器．在蒸发合金的情况下，每一种元素都各需一组监控器．监控器以光源和检测器相对的形式装在真空槽的窗外．图 2.21[12]、图 2.22[12] 给出了用直流二极溅射装置溅射铜时的光透过率和析出速度．因为低析出速度时透过率变化大，所以检测出来的测试灵敏度可达 0.01 Å/s．

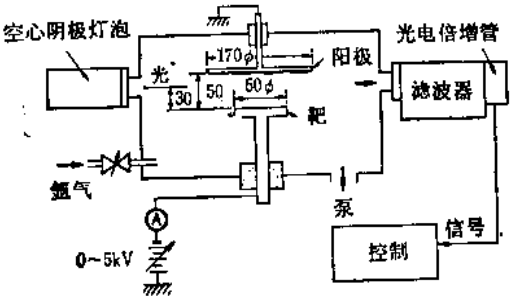


图 2.21　直流二极溅射装置[12]

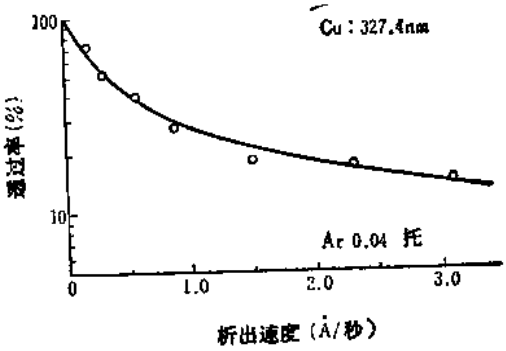


图 2.22　铜的直流二极溅射蒸发透过率和析出速度[12]

离子电流式监控器的原理示于图 2.23[13]．电子枪的磁场使电子束碰撞蒸发源金属时放出的阳离子向着和电子束相反的方向偏转聚集成束，然后用离子收集器把它们接受下来测为离子电流．离子电流正比于蒸发速度．因为这种监控器作得和电子枪形成一体且放在蒸气之外，故不受寿命的限制．在蒸合金的情况下，可以一个电子枪一个电子枪的分别进行控制．最小控制蒸发速度是 1 Å/s．

(2) 蒸发速度分布和阶梯敷层

蒸发速度的减小反比于距蒸发源距离的平方，此外，即使距蒸发源距离相同，与蒸发源垂直轴所成角度越大，蒸发速度就越小．

在 (1) 中举出来的工艺过程中监控器具有高检测精度，但由于在钟罩中的不同位置蒸发速度不同，所以在对膜厚要求特别精密的 IC 的蒸发中，如果在放置片子时，不精密地

把握住设置监控器的位置和其他位置的蒸发速度的关系，就不可能得到均匀的膜．此外，做一个阶梯敷层，使得绝缘膜接触孔的台阶部分的膜不断裂，这也是重要的问题．在现在的一次向蒸发装置中装入几批(几十片)的批量处理方式中，必须从两个确保来设计片子保持器，一个是确保考虑到蒸发速度分布的膜厚的均匀性，另一个是确保考虑到蒸发金属向台梯部的入射角的阶梯敷层．

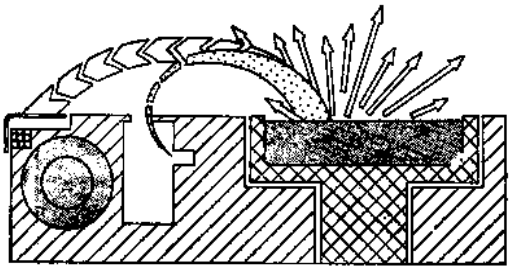


图 2.23　离子电流式蒸发监控器[13]

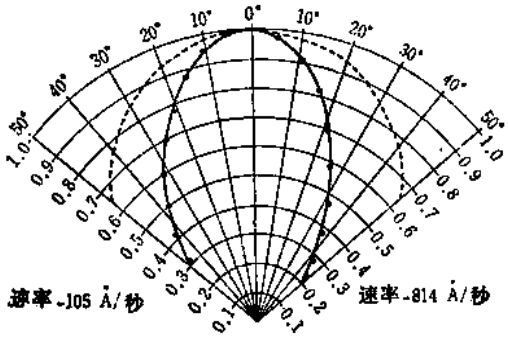


图 2.24　电子束蒸发中蒸发速度的分布[14]
(距蒸发源 20 cm 位置上的实测值)

关于蒸发速度的分布，Sloan 公司的 Graper 从实际测量中求出了实验式[14]．图 2.24 给出的就是他用 270° 偏向的电子枪在距蒸发源 20 cm 的地方求得的蒸发速度分布．

这个图是以蒸发源垂直线上的速度为 1，就两种蒸发速度画出来的．由图可知，对于电子束，和以前一直做为假定而常常使用的余弦分布(虚线)相当不同．特别是在蒸发速度大的情况下，垂直轴方向和 θ 方向之差变大．Graper 从这个实测数据推导出公式

$$R = (1 - A)\cos^n\theta + A$$

R 为蒸发速度；A 和 n 是由从实验得到的、从图 2.25[14] 求得的值．

另外，关于阶梯敷层，C.A. Wasik 和 J.J. Gniewek 从蒸发气流向着台阶部的入射角和台阶部因腐蚀而形成的扩展角出发，考察了那里膜厚变化的情况[15]．

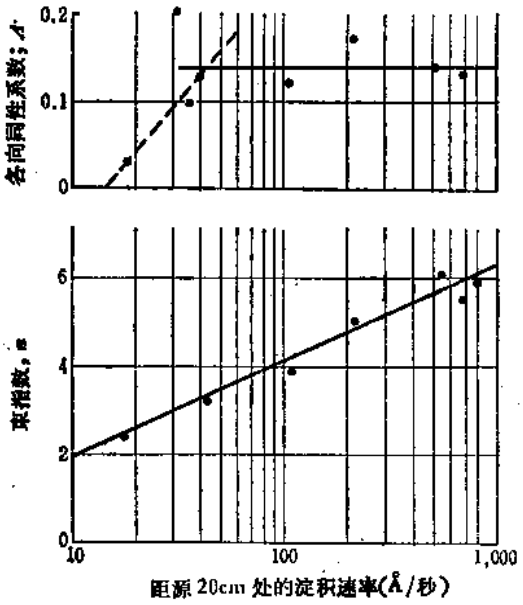


图 2.25　蒸发速度和 n、A 的关系[14]

图 2.26[15] 表示出台阶部的断面．T_t、T_s、T_b 分别表示台阶的顶、边和底处的膜厚．图 2.27[15] 中表示出了对于不同的扩展角 β，入射角 θ 与 T_s/T_t 的关系．例如，在 $\theta = 30°$，$\beta = 80°$ 的情况下，侧面的膜厚约为表面部分厚度的 30% 左右．图 2.28 表示在 $\theta = 70°$，$\beta = 90°$ 时，底部的膜厚随着台阶高低的变化而变化．

I.A. Blech 等人改变行星状片子保持器的角度进行蒸发，并在用 SEM 进行观测的同时用计算机进行模拟，研究了台阶处断裂的状态．根据这个研究的结果，据说通过把行星

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

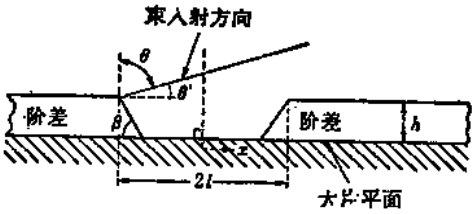


图 2.26 台阶部分断面图

式片子保持器的形状，台阶的形状和衬底的加热适当地组合，可以得到无断裂的膜.

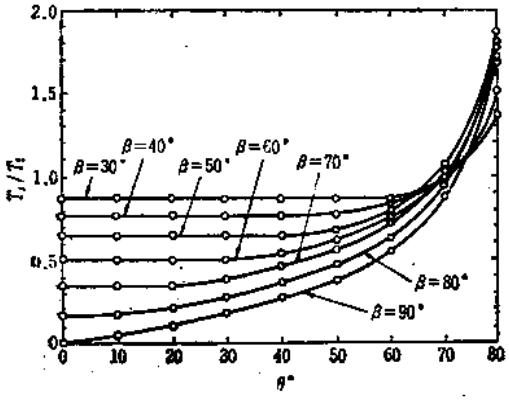


图 2.27 对应于不同的 β 值，入射角 θ 和 T_s/T_t 的关系[14]

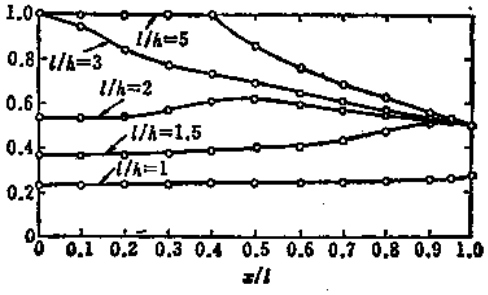


图 2.28 $\theta=70°$，$\beta=90°$ 时，对应于不同的 l/h，x/l 和 T_b/T_t 的关系

如上所述，由于就蒸发来说，蒸发速度因位置不同而有很大差异，所以仅在设备的一部分进行检测的蒸发控制器，即使是在工艺过程中监控，仅仅用它来控制膜厚也是极不完善的，需要有对它进行补充的手段. 就是说，通过精确地掌握蒸发速度的分布，再加上对台阶部分的形状、蒸发时片子的温度等工艺上的考察，并使用使片子进行适当的空间分配的片子保持器，就可以得高精度的蒸发膜.

2.4.2 CVD 的工艺过程中监控

在集成电路中，CVD 膜是左右器件性能的因素. 膜厚自不必说，膜的质量也是极为重要的因子. 特别是对于膜的质量，为了得到质量优良的 Si_3N_4 和进行过杂质掺杂的膜，就必需进行精密控制. 最近已使用自动化的高精度的装置来评价这些膜，已能够迅速正确地进行测量了. 对于在生成膜时的测量，虽然早已为人们所研究[17]，而且也用到了一部分工艺中去[18,19]，但尚不太普遍，还是条件稳定化控制，即级别 I 的控制为多.

到现在为止，人们想出来的工艺过程中监控的方法[20]有：

(i) 激光照射方式

(ii) 红外辐照方式

激光照射方式在 CVD 生成过程中从外部向硅样品表面照射激光，同时用受光器检测由样品反射出来的光. 把它的电信号进行放大之后，在记录仪上做为干涉波形记录下来.

红外辐射法做为高温(约 600℃ 以上)生成情况下的监控法是有效的. 它测知从样品放射出来的红外辐射光，然后记录下其干涉波形.

图 2.29[20] 是使用 1.15 μm 的红外 He-Ne 激光在热氧化膜上使之生成多晶硅的同时

进行监控的监控器示意图. 从设备外部向片子照射红外激光并测出其反射光，然后在记录仪上描画出干涉波形. 为了进行比较， 同时还装上了红外辐射方式的检测器. 图2.30[20]是其记录波形. 激光方式给出了极为明确的波形，红外辐射由于波长长、干涉间隔变大，故图形变得平缓.

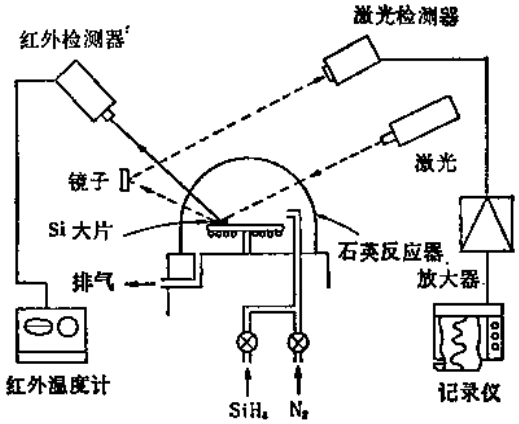


图 2.29 使用了红外激光(波长 1.15 μm)的膜厚监控器[20](为了比较，同时设有红外辐射式监控器)

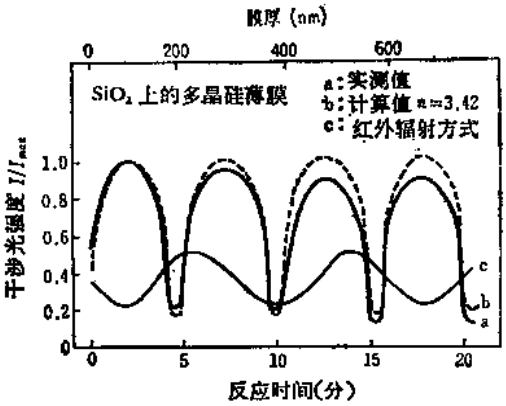


图 2.30 生成多晶硅时，红外激光方式和红外辐射方式的干涉波形的比较

使用这些方法时，生成温度，反应气体对生成速度有影响，但由于膜厚和波形的对应性不变，所以通过监控干涉波形，就可以控制膜厚.

膜质的工艺过程中监控，人们研究探讨了种种分析方法，但尚未达到实用的地步，故留作今后的课题.

2.5 腐蚀中的控制

随着元件的微细化和高精度化，用从前那种浸泡在化学液体中进行腐蚀的湿法腐蚀产生了限度，所以利用等离子体或离子的干法腐蚀迅速地代替了湿法腐蚀.

就是说应用湿法时，或者腐蚀液浸入到光刻胶和衬底之间，或者引起横向腐蚀，这就产生了横向钻蚀现象，而这种现象就影响了微细化和高精度化.从控制方式上来说是 I 级或 II 级，但横向钻蚀问题就算假设它能够进行工艺过程中监控，也不是能控制横向钻蚀的方法，因为这已经是湿法技术本质上的界限了.

干法可以分为：利用气体等离子体的化学反应性腐蚀法和使离子冲击衬底表面用物理方式除去表面分子的离子腐蚀法，此外，还有把它组合起来的反应性溅射腐蚀法.

干蚀

(a) 等离子体腐蚀

(b) 离子腐蚀

(c) 反应性溅射腐蚀

干蚀的特点是可使横钻现象非常之小，另外还能够进行工艺过程中监控，从这两点来看，我们可以期待用它进行高精度的加工.

但是，这些方式在被加工物的选择性和加工效率方面各有自己的特长，要注意适合于

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

工艺的利用方法。

2.5.1 干法中的工艺过程中监控

和湿法比较起来，干法易于把握处理中变化的物理量，所以在此之前，已有种种工艺过程中监控方法被开发出来，并被实用。

(i) 光谱法

(ii) 化学发光法

(iii) 质量分析法

(iv) 探针法

在腐蚀中，工艺过程中监控的效果是：第一，由于它是检测腐蚀的终点，故可以期待它提高加工精度；第二，通过把握腐蚀中工艺的状态能够进行精密的控制；第三，有可能实现整个顺序的自动化，因而可以省力化，可以通过防止人为错误而减少损失，等等。此外，通过掌握数据，进行失效分析和异常现象分析等也是可能的。

光谱法[21,22]是一种检测等离子体中特定波长的光随着腐蚀的进行而变化的监控方法。比如说用 CF_4 腐蚀多晶硅的时候，我们检测 704 nm(F) 的光，当衬底的 SiO_2 露出来时这种波长的光将发生大变化。图 2.31[21] 给出了这个变化的情景。图 2.32[22] 给出了在反应性溅射腐蚀中，腐蚀 SiO_2 膜上的Al时记录下的波长 261.6 nm 的 Al-Cl 发光谱随时间的变化过程。不论哪一个图都是在终点时波形变化显著。

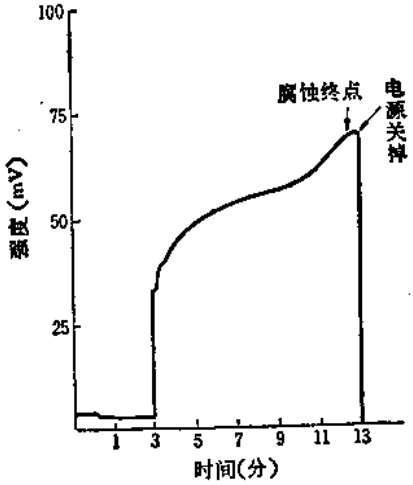


图 2.31 多晶硅腐蚀中 F^*(704 nm) 发光强度的变化[21](处理了 9 片带图形的三英寸的片子)

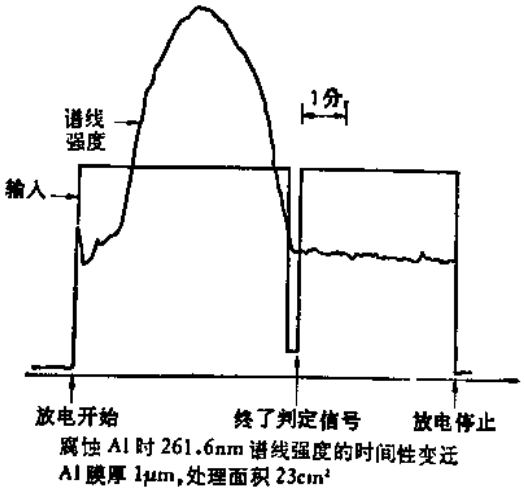


图 2.32 腐蚀 SiO_2 上的Al的时候，Al-Cl 的发光谱[22]

化学发光法是当用把等离子体发生室和腐蚀室分离开来的装置腐蚀单晶和多晶硅时，用光二极管检测所观察到的现象的检测方法。图 2.33[23] 是表示多晶硅腐蚀时的发光现象和片子温度上升的一个图。发光现象从腐蚀的起始点急速地增强，但达到最高值之后却急剧减少，A 点为终点。

质量分析法是通过对反应室的气体取样，然后用质谱仪进行分析，同时监控气体成分以检测出腐蚀终点的方法。当腐蚀 Si 上的 SiO_2 时，就是观察[95] SiF^+ 的质谱强度[24]。图 2.34[25] 给出了这个例子。在这个例子中 SiO_2 的膜厚为 1.2 μm。在总共约 20 分钟的腐

蚀中，在把 SiO_2-Si 的界面层腐蚀了一分钟的时刻进行判定，考虑到膜厚和腐蚀的均匀性，经过预先设定的 30 秒过腐蚀时间后使其停止。

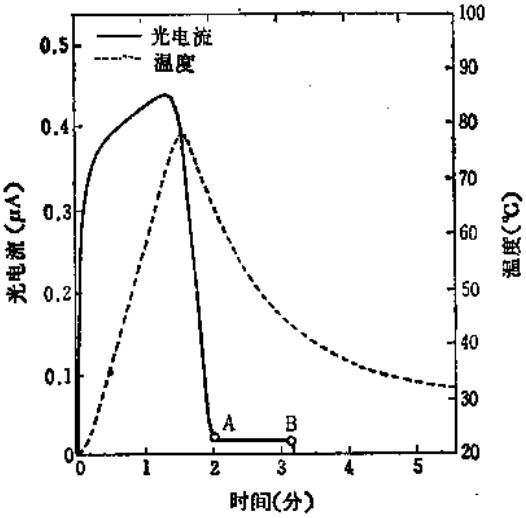


图 2.33 用化学发光法得到的发光现象和温度上升特性[23]

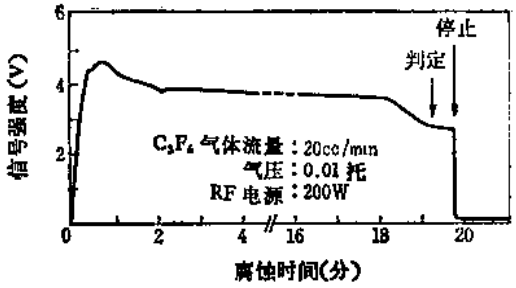


图 2.34 $^{85}SiF^+$ 信号的检测例（SiO_2 膜厚 1.2 μm）。选择扩散中的终点判定[25]

探针法[26]是这样一种方法：当在等离子体内插入探针并在两个探针之间加上直流电压时，由于在腐蚀终止前后电流将对应于此时等离子体状态的变化而变化，所以从电流 I_d 的时间微分 dI_d/dt 的峰值可求得腐蚀的终点。图 2.35、2.36 中给出了装置的构成和输出的例子。

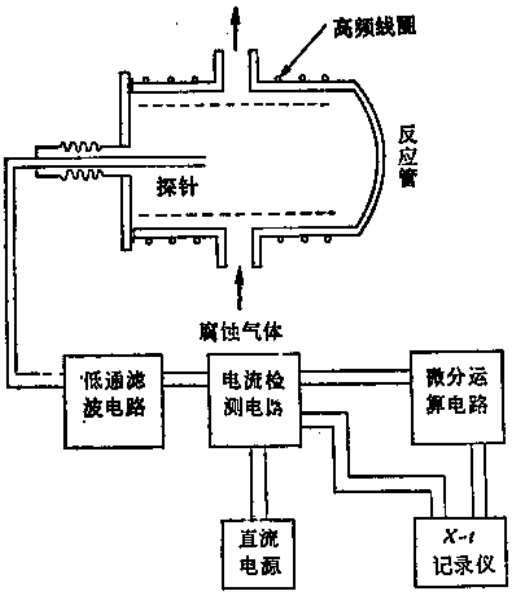


图 2.35 探针法腐蚀监控器的构成[26]

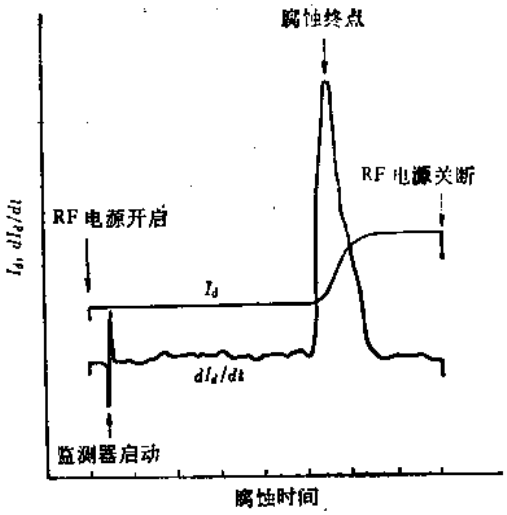


图 2.36 探针法监控器的输出[26]（多晶硅的腐蚀）

2.5.2 批量生产设备中的均匀性

等离子体腐蚀是从当初在多晶硅和 Si_3N_4 的腐蚀中使用的圆筒状装置开始的。因为

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

向装置中插入的方法是使片子立在石英舟上放进去，所以有能够同时处理许多片子的优点，但由于设备中的原子团的不均匀性形成了对插入位置的依赖性，所以需要想办法通过寻求更好的片子排列方法和装设缓冲板等求得均匀化．而且，由于这是一种纯化学反应，随着图形的微小化，边沿腐蚀也就变得不能再忽视不计，所以正在转移到具有加工指向性能的平行电极形腐蚀法上去．但是，在平行电极的情况下因为片子是平面式排列，故效率不好且不能进行批量生产．为了提高生产性，在单纯地扩展平行电极面积的情况下，问题是能否保持其均一性．工艺过程中监控，说到底是把握整体状态的问题，它并不能补偿设备内的误差波动．生产性和确保加工精度的对立是今后的课题之一．

2.6 光刻工序中的控制

在光刻工序中，涂胶、坚膜、曝光等处理，在旋转次数、温度、粘度、照度等条件一旦定下来之后，就要进行控制使其保持一定，但是并不将处理结果进行反馈以变更条件或检测出正在处理中的状态以求得稳定化、均一化．这是因为处理本身比较单纯，稳定度高，而且是一枚一枚的分别处理，所以，如果以良好的精度进行控制的话，则一片一片处理的结果里难于出现误差波动．在这个工序中，勿宁说应把重点放在了对每一品种的不同处理条件进行无错设计和对其设计值进行稳定化控制以及片子操作的控制等方面．

在最近的工艺线（in line）式设备中，涂胶机、坚膜炉，目视对准曝光机、显影机等实行一体化，把放有片子的盒子放在涂胶机上，使读卡机读入批量卡片，之后，直到显影完全自动进行处理的设备已经问世．

这种机器由微处理机向各个装置指示处理条件并经常监视各个装置的状态、监视这些状态是否正常．但这只是对给定条件的忠实地执行，做为一个系统，其处理结果并不因为与这些指示，监视有关而得知．图 2.37 中给出了工艺线式系统的代表性构成情况和控制项目．

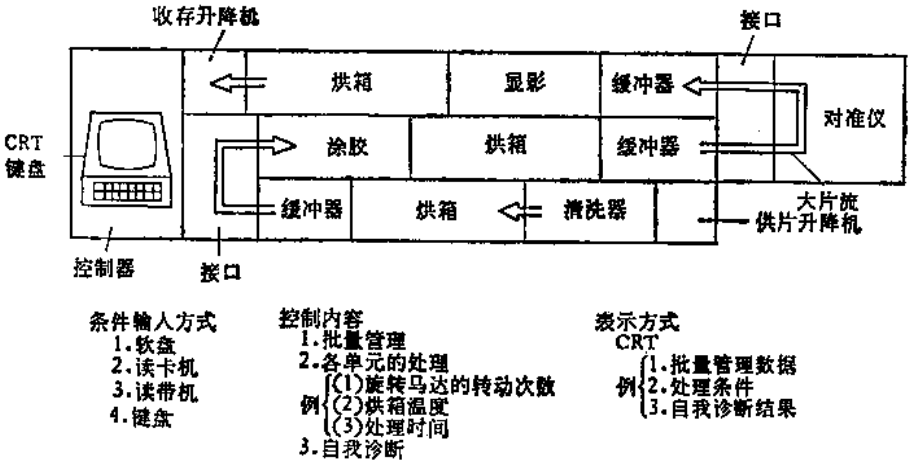


图 2.37 自动生产线（IN LINE）式光刻胶处理装置

最近，目视对准几乎完全为自动对准所取代．用光学方法检测出画在掩膜上的记号和片子上前次做上的记号，然后以 ±0.5 μm 左右的位置对准精度进行掩膜对准．这是一种先直接测量片子上的记号和掩膜上的记号之间的位置偏差然后进行位置对准的方法，

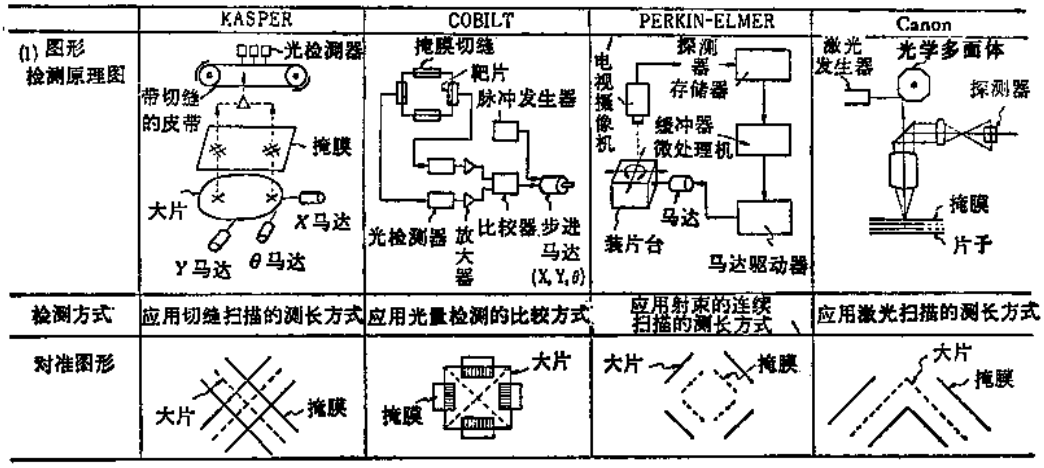


图 2.38 自动对准方式

从控制级别分类上来看，可以看做是IV级。图 2.38 中给出了现为人们使用的各种自动对准方式。在表 2.6 中，列举出了各种自动对准方式的比较。

表 2.6 自动对准方式的比较[27]

	Canon	KASPER	COBILT
	光点扫描方式（激光光束扫描方式）	切缝扫描方式	光量平衡方式
原理图		旋转鼓 光电元件	掩膜
目标图形	大片 掩膜	大片 掩膜	大片
图形形状	单纯	单纯	复杂
图形占有面积 (mm)	小 0.5×1.2	大 1.5×1.5	大 1.5×1.5
光学系统	复杂	单纯	单纯
照明方式	暗视野	明视野	明，暗视野
照明不良的影响	无	无	有
图形保护	可能	可能	不可能
电气系统的零点补偿	不要	不要	要
信号处理方式	数字式	数字式	模拟式
信号取入速度	快 (1,500×8rpm)	慢	—
精度 (μm)	±0.5μm	±0.5μm	±0.5μm
对准速度	快	快	慢

用电子束直接在片子上描画图形也开始看到了从研究阶段向生产的实用化阶段发展的征兆。应用这样的装置，把片子上或小片内的记号图形做为二次电子图象检测出来并以此为基准描画下一个图形。重迭对准描画精度为± 0.2 μm 左右。这是一种应用电子显微镜技术的具有极高精度控制功能的装置，而且这也是一种理想的控制方式。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

2.7 做为综合系统的精密控制

以上，以控制形式的分类为基础，说明了大片工艺中的控制方法．但我们说过，并不是所有的工艺都是用工艺过程中监控进行控制，而且，即使假定都是用工艺过程中监控进行控制，应用由工艺过程中监控进行的控制，其工艺也不完善．工艺中的变动要素，还有许多用从设备方面进行的控制解决不了的地方．在这种情况下，为了进行精度更高的控制以提高成品率，就需要把大片工艺全体实行系统化，就需要进行总体控制．在掺杂的控制一节中我们也涉及到过，我们必须考虑总体系统．

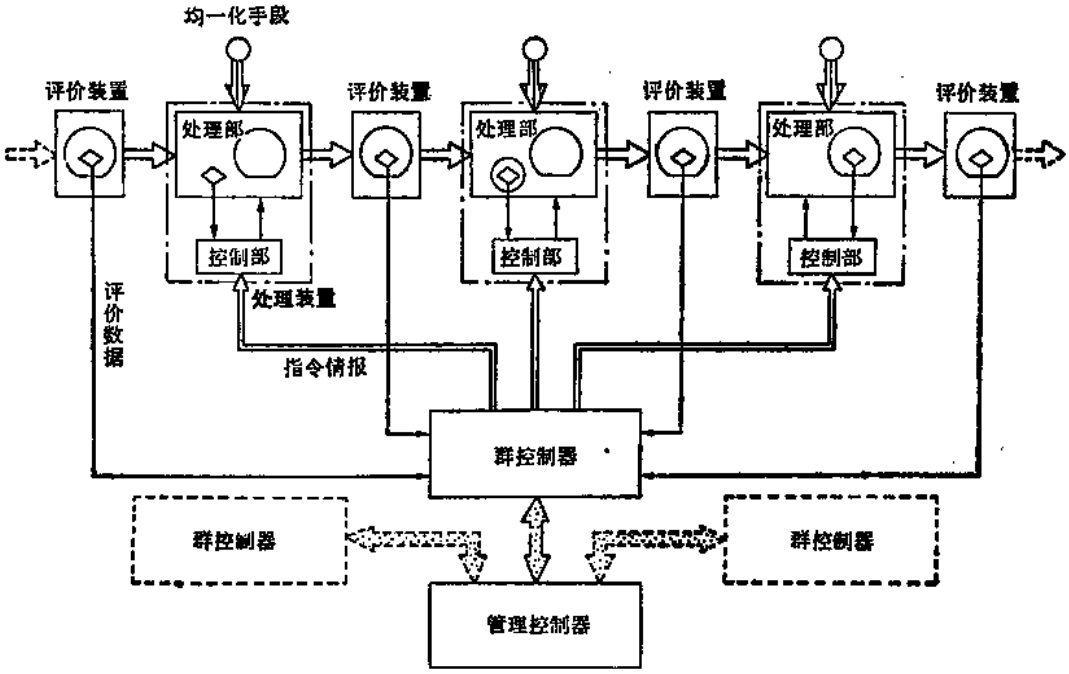


图 2.39 做为综合系统的精密控制

在图 2.12 中，我们给出了对每一处理工序框图化的以位置控制为重点的展开图，但如果以被处理产品的流程为重点使之进行总体性高精度控制那样地进行展开，则展开图就成了图 2.39 那种样子．这个图和图 2.12 并不矛盾，只不过是换了个展开方式而已．这种总体控制，我们打算叫它做这样的处理：从 I 级到 IV 级的设备分别完成各自的功能，同时在其工艺之后进行评价，接着将评价数据送往群控制器或者管理控制器，各个控制器根据这些数据做种种判断，并将适当的指示送往各个处理设备以使每一批片子都用最佳条件进行处理．此外，我们还必须对各个设备采取固有对策和下些功夫以消除各个设备中仅仅用控制所不能覆盖的不均匀性的要素．

我觉得只有进行这样的综合控制，才可以说会得到各个设备的精密控制．

2.8 结 束 语

这一章，我们从集成电路生产的精密控制这种观点，将片子工艺中的控制方法进行分类并分别举出具体例子进行阐述.

在这里，我们讲述了为提高加工精度需要用工艺过程中监控进行控制，而且这对自动化省力化也有益处.

但是，在采用批量处理形态的大片工艺中，工艺过程中监控对于提高整个批量的加工精度是不充分的，必须把握住各个设备中其固有的处理特性的分布并要动脑筋想办法求得处理特性分布的平均化，这样一来，我们才可以期待提高整体精度. 在蒸发设备中，片子保持器的设计就是这样的好例子.

此外，在这一章中我们还讲了追求控制的高精度化并不总是有效地有助于处理特性的高精度化，有时候通过工艺变更易于得到处理的高精度化. 同时，也讲了认识在工艺中高精度的界限和探索新工艺的必要性.

精密控制的目的是以高成品率获得合格的片子，虽然对于各种控制的高精度也是需要的，但为要通过长而复杂的片子工艺确保高成品率，就要逐批收集和分析处理后的评价数据，并随着该批片子工序的进行把最佳处理条件给予各个处理设备. 这种大片工艺全体的总体控制对确保高成品率是有效的.

如上所述，仅仅用各个设备的高精度化控制，是不可能实现工艺的高精度化的. 工艺的高精度化，是做为设备的高精度控制和别的均一化技术以及总体控制技术的综合性成果而达成的.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第三章　硅气相外延生长及掺杂的工艺过程中控制

西泽润一　深濑政秋

3.1 引　言

目前的半导体工程学仅是研究一种杂质分布的学问，今后，研究范围应该扩展到包括不同的杂质及其含量和不同种类的缺陷及其分布等．将来，还应该包括异质外延．

但现在，连对受主和施主杂质分布的控制也还没有认真进行研究．十年来，作者所在的研究室研究开发了用计算机辅助设计（CAD）联机控制杂质分布的硬件和软件．因目前尚不能直接测出炉内生长着的晶体内的杂质分布，只好利用光吸收法在测量生长气体中所含杂质的同时，执行考虑到杂质扩散引起的使实际分布偏离的掺杂程序，进而实行对其误差进行修正的程序．

在笔者从事这项研究的数年后，中村维男(现在是情报工学副教授)预见了该项工作会有相当的发展[1]，从而吸引了我继续工作[2,3]．这项研究的一部分在日立研究所开发的焰光分析法中付诸实用而取得成果[4]，有关这点文章中没有写，但是，低压外延法未能迅速地得到发展，责任完全应由笔者一人承担．

用分子束外延法（MBE）生长晶体时，由于分子不能在衬底表面上充分泳动，所以长出的晶体质量不好，但在生长 GaAs 时，若通过 Ga 吸附层来进行生长，则能得到质量相当好的单晶，若考虑到这种办法，MBE 将是大有发展前途的．

本文以硅气相外延生长为例，说明在工艺过程中对掺杂进行控制的方法．

要使半导体器件微型化，必须要能完全控制生长层的杂质分布、生长层的厚度以及生长晶体的质量．对硅气相外延生长而言，要求生长温度低、生长速度快、长出的晶体完整性好．从长出晶体质量的优劣看，用 $SiCl_4$ 作源的氢还原法生长的硅质量要好些，但生长过程中氢还原时产生的 HCl 气，改变了生长气体的组份，增加了硅析出的困难．生长硅的反应系统是可逆的，由于多种物质在相互转换，所以，到析出硅以前的反应方向很难明白．将来，硅的原料气体不一定全用 $SiCl_4$，也考虑用 $SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 或 $SiCl_2$ 等进行外延生长．要想知道用什么物质作硅源最好，就必须清楚知道在生长过程中所产生的化学分解反应．

在工业上得到迅速发展的硅氯化物的氢还原法，在化学领域虽然很早以前就有，但对生长机构的本质在此之前几乎未进行过研究．

那种先设定好反应管内的温度分布、气流分布以及化学反应式，然后，用基于热力学的方法去进行分析，这不能说明实际的反应过程．我们要讨论化学反应，然而，热力学的考察仅是针对静态现象的，在决定反应进行的可能性、反应的最佳温度以及最终生成的物质等方面，热力学上的考察是有效的，但在讨论反应速度时，则要运用反应速率论，要用活化能的大小去表示引起反应的难易程度．实际应用的化学反应中，多数情况下活化能的

供给是不充分的，因此，往往是选择性的进行活化能低的反应，从而发生与从热力学上的物质能量关系估计到的很不相同的反应，所以，在实验中观察反应时发生的现象很有必要.

以实现控制为目的，为了决定测量哪个物理量对该化学反应的控制最容易而且有效，就必须先测量出反应中的各个物理量.

3.2 在反应过程中同时进行分析

过去，只用肉眼来观察正在生长的单晶，很少用显微镜进行观察. 对生长气体与反应管玻璃间产生的化学反应的研究，在高温显微镜商品化以后也未及时用上，这就是该项研究开展得迟的原因. 作者认为，今后若把以蓝宝石为基本材料的聚焦型玻璃棒和玻璃纤维[6]导入反应炉中，就可能详细观察到单晶的生长.

在用高温显微镜对晶体生长过程进行观察的同时，又开展了用X射线对晶体熔融凝固过程进行了X射线形貌观察[7]，最后，终于使气相外延生长获得成功[8]. 但其后的发展缓慢.

1967年，木下等人用电子显微镜成功地观察了用分子束蒸发进行异质外延时，晶核的形成过程[9]，其结果与生长结束并把晶体冷却后用显微镜观察作出的推测一致. 硅气相生长时的情况与此大体相同，即：在衬底表面上吸附的分子聚集成群并在衬底表面泳动，分子群的数目一旦超过某一界限值便开始结晶并在衬底表面固定下来[10].

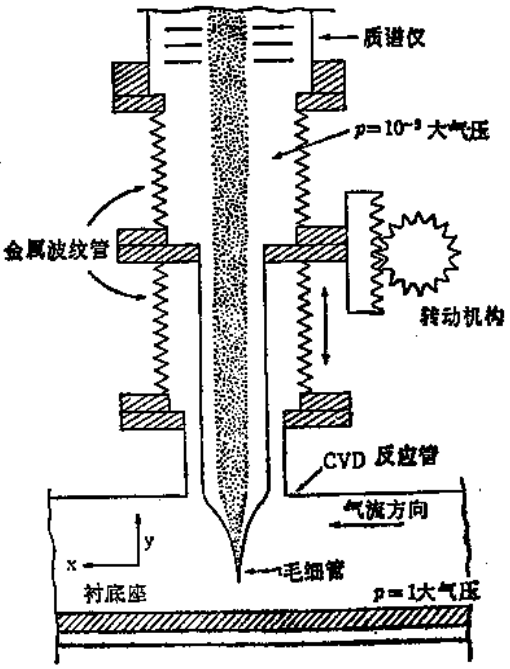


图 3.1 质谱法

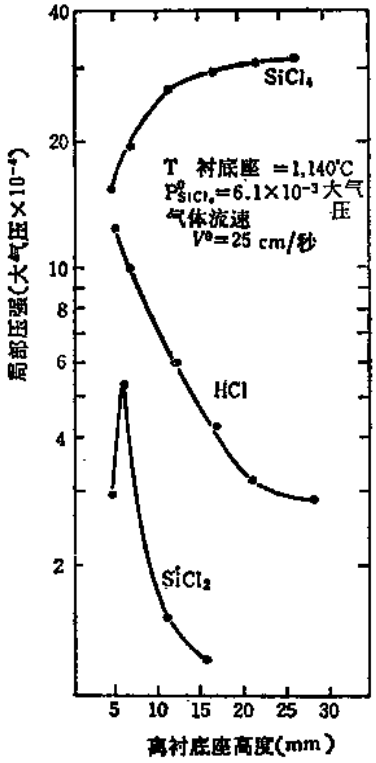


图 3.2 用质谱法测得反应管内各反应气体的浓度分布

实验发现，在硅被吸附于衬底表面以前，观察到有光照射效应[11]. 该效应随衬底晶体

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中空穴浓度增加而变强[12]，但这时发生了什么样的化学分解过程尚不清楚．最近，由于相继对反应气体进行了分析才开始试着去说明这些过程．

V. S. Bar 首先发表了对反应气体进行分析的实验结果[13]．如图 3.1 所示，把带有金属波纹管的石英毛细管插入反应管的中部，在改变吸气口位置的同时吸进气体并把该气体送入质量分析器进行分析． 结果表明： 在衬底附近，$SiCl_4$ 和 H_2 反应生成 HCl 和 $SiCl_2$，其浓度分布如图 3.2 所示．当用 SiH_4 作硅源，温度在 800℃ 左右时，Si_2H_6 多了起来，随着反应温度升高，接近于完全分解．

与此同时，T. O. Sedgwick 发表了用图 3.3 所示的喇曼分光法测出的各种存在物质的分布结果[14]．该结果表明；在衬底表面附近同样存在有 $SiCl_2$，从衬底表面起，其浓度增加的比例与硅的生长速度间有图 3.4 所示的比例关系． 他指出：可以认为 $SiCl_2$ 是由 $SiHCl_3$ 分解产生的．

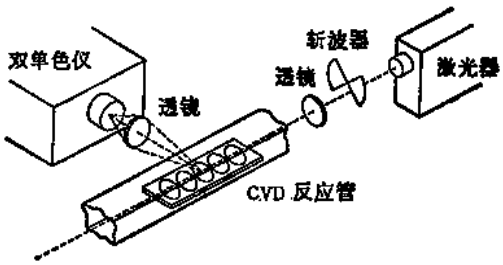


图 3.3 喇曼分光法

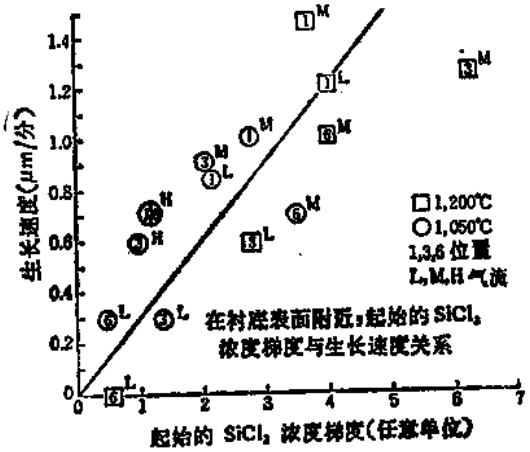


图 3.4 $SiCl_2$ 浓度与生长速度关系

以上两个实验均在高频加热炉内进行，发热体置于衬底晶体的下面．实验表明：炉内流动着的原料气体的组份，不仅沿气体流动方向变化，而且在与气体流动垂直的方向上也在变化．用喇曼分光法分析气体时，令人担心的是入射光线照射会促进气体间的反应．用质量分析法分析气体时，令人担心的是被分析气体从毛细管送入质量分析设备这段时间内，由于温度降低，反应气体有全部分解掉的可能性，这就有可能观察不到真实的反应过程．

为此，笔者发明了红外吸收分光法[15]．用该法时因通过的光弱，没有用喇曼分光分析法那种担心，从设备便宜、分析灵敏度高这点上看，红外吸收分光法最适合于气体分析以及在线 (on line) 控制．用上述的两种方法能检测出的气体分子只有几种，但用红外吸收分光法，在原理上连形成电偶极子的分子都能检测出来，至于观察的方法目前正在改进．

观察晶体生长过程的目的在于获得反应的均匀性以及有效地使用输入原料气中的硅，尽可能减少排气中含硅的量．

笔者在很早以前就指出过[16]，红外吸收分光法在气相生长的掺杂控制上是有用的．以往的气相外延生长中，希望得到的掺杂控制是靠已有的经验来推测，直到最近，才开始尝试对生长层的厚度或电阻率进行自动控制[4]． 本文将介绍以联机进行掺杂分析的同时[3]控制掺杂为目的而开发的计算机软件[2]的研究进展．

3.3 在硅气相生长的同时进行分析

3.3.1 用 $SiCl_4$ 进行生长的过程

本节介绍用红外吸收分光法对以 $SiCl_4$ 为硅源的生长系统中的各种气体进行分析的结果。图3.5 是取样分析法设备。为能对反应管内不同部位的气体取样，石英毛细管用聚四氟乙烯制的连接器支撑并可自由移动。虽然，在毛细管壁有反应气体析出，该分析法仍主要用于操作容易的电阻丝加热开管卧式反应器。从后面汇总表示反应管内各气体浓度分布的曲线上也表示出了反应管内的温度分布。从图可见，反应管内温度的分布是不均匀的。反应管内径是 ϕ22 cm，如果没有特别的说明，反应气流的线速度是 260 cm/min。为了采集气体但又不破坏反应管内的气流状态，采集流量比起反应管内的气体流量来非常少。这样一来，采集气体的线速度就非常大，为此，采集气路的连管直径要非常细。通常，采样毛细管直径为 ϕ 3mm，为保证采集的样品气体在输运途中不被加热，在安排气路连管时，应使通过反应炉内高温区的时间尽可能短。

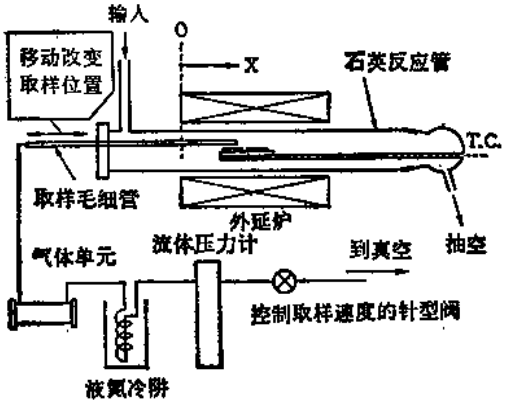


图 3.5 红外分光分析法(取样法)

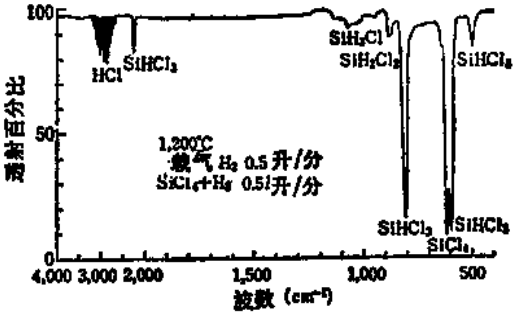


图 3.6 用取样法测得的反应气体的吸收谱

反应气体的典型吸收谱如图 3.6 所示，对照表 3.1 的吸收波数定出物质的种类(表 3.1 只是参照手册上的数据汇总的)。但根据光谱能得到有关 HCl、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 等气体

表 3.1 各种气体的吸收波数

	吸收波数 (cm^{-1})	10 ppm 时的透射率 (%)
BBr_3	850, 827	参照图 3.38
B_2H_6	1603	97.7
PCl_3	510, 507	
PH_3	2323	99.1
AsH_3	2095	
SbH_3	1894	89.1
$SiCl_4$	620±1	
$SiHCl_3$	2274, 810, 600, 497	
SiH_2Cl_2	2200, 953, 877,710, 610, 592,531	
SiH_4	2187, 2183, 978, 910	

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

的大量信息.

由于物质吸收光是占据低能级的电子被激发，故吸收光谱的形状由对应波数上的能级被电子占有几率决定，因此，一种物质出现几个吸收峰时，吸收峰的深度与该物质气体的量不一定有比例关系. 为了更正确些，还必须考察光谱的形状，但要定量被检测出来的各种气体通常仍依据吸收峰的深度.

如后所述，在监控杂质气体时，有可能该杂质气体的吸收带与其他杂质气体的吸收带完全重叠，致使不能正确地对该杂质气体进行定量. 要对目标气体进行定量时，若能再加上除此以外的几个特征波数处的吸收量数据，则该法可望适用于正确而且高速的反馈系统.

取样法的一个缺点是，采集的样品气体在通过取样管抽出途中，在低温处有可能自然地变回到稳定的反应状态，为了断定这一效应，在改变吸引采集气体的速度时，要准确测出某种气体的组份在以什么样的速率变化. 测量结果如图 3.7 所示. 若快速地把采集的气体抽走，则气体对红外光的吸收量发生变化，这一事实证明：气体在抽运途中发生了分解反应，因此，不得不把线速度无限大即取样时间为零时的气体组份认为是在反应管中时的组份. 但是，正如图 3.7 所见，吸收量的变化并不那样快，从外部并不能观察到迅速变化的量，例如，从外部就检测不出 $SiCl_2$. 最后，取样管内线速度(图中箭头所示的位置)约为 30 cm/s.

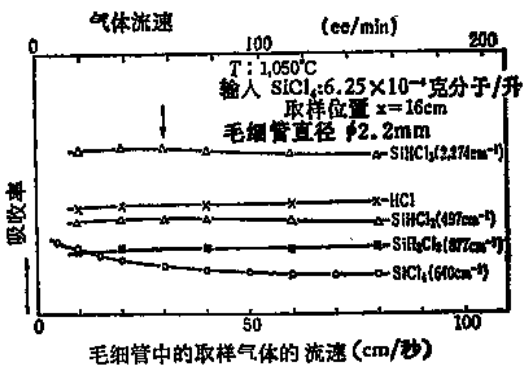


图 3.7 吸收强度与气体流速的关系

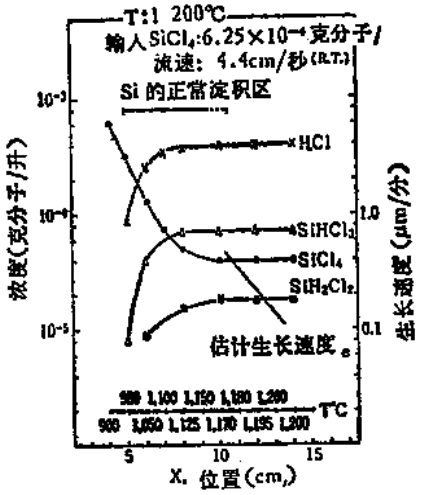


图 3.8 $SiCl_4$ 氢还原法中反应管内各气体的分布

图 3.8 表示用取样法测得反应管内气体的典型分布状态. $SiCl_4$ 原料气体在约 900℃时开始分解，其量逐渐减少，该温度区间只发生热分解反应，还没有硅析出，但同时 HCl、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 的量开始增加，随着变为高温区，在管壁上观察到多晶硅的析出. 单晶硅的生长温度是在 1000℃ 以上，从该温度起，生长反应才真正开始，$SiCl_4$ 立即全部消失，热分解反应停止，同时，生长速度也急剧下降. 在气体进行分解或合成的进气侧，生长速度显示平坦分布，在排气侧各反应气体的浓度为一定值的区域与生长速度显示倾斜的部分相对应. 在析出硅的同时，反应生成物 HCl 也停止产生. 在极端情况下，HCl 反而会腐蚀硅固体. 当实际供给反应管的 $SiCl_4$ 量变得非常大时，硅衬底的某些区域从生长状态变

成被腐蚀的状态，此时，该区生成的 HCl 量减少，$SiCl_4$ 的量再一次开始增加。

为了弄清楚 HCl 气体腐蚀硅衬底的情况，在处于生长状态的反应炉内的各个部位通过细的石英毛细管试注入 HCl 气体。图 3.9 表示在进气侧距炉端 11 cm 处注入 HCl 时的实验结果。在注入 HCl 的点观察到图 3.8 中处于生长状态的衬底被腐蚀，气体分布也发生显著变化，在图 3.8 中显示平滑分布的 $SiHCl_3$ 浓度迅速减少后再一次增加，与此同时，$SiCl_4$ 的浓度也出现阶跃。由此可以说明，发生的反应有两个，其一是 $SiHCl_3$ 与 HCl 合成 $SiCl_4$；其二是某种物质与 HCl 反应生成了 $SiHCl_3$。

不论是哪一种反应，仅据图 3.8 的结果，无论如何也弄不清楚反应是从哪一种变成了哪一种，但从观察到的这种过渡反应状态可以说明逆反应生成的 HCl 在和其他物质进行反应。上述的注入实验当然不限于只注入 HCl，也可以注入其他气体。由这种注入实验通过一会儿增加一会儿减少气体的做法可以知道贡献于逆反应的成分，所以，注入实验是弄清反应机构的有力手段。当注入其他气体时，反应气体在流入反应管的高温区以前，有时会自行热分解，也有时被氢还原。现在，也进行了注入 $SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 等气体的实验，若把 Ar 等作为运载气体，至少能抑制生长过程中氢的还原反应。

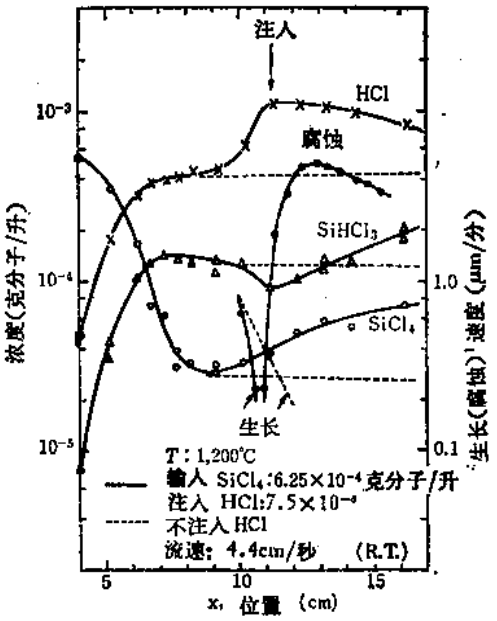


图 3.9 在图 3.8 所示的状态下，向反应管内注入 HCl

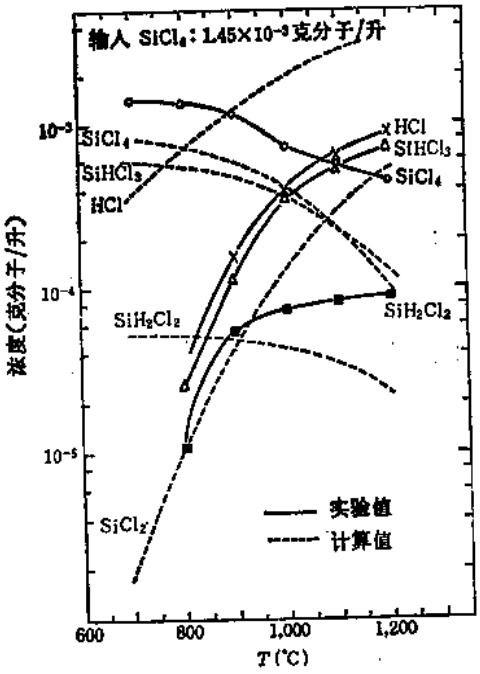


图 3.10 $SiCl_4$ 氢还原法的反应管内，各反应气体的组份与温度关系。实线：实验值；虚线：热力学计算值

从图 3.8 可知：在反应管的气体出口附近，各反应生成气体处于稳定状态，为了把该状态下的反应气体的性质与平衡值比较，用图 3.10 示出了炉内最高温度与反应管气体出口处的各反应气组份间的关系，同图还表示了在假定热力学的平衡条件完全成立的情况下，Sirtle 等人对组份的计算结果[18]。从图可见，没有一处的组份是完全一致的，这说明热力学即便能分析最终反应但也不能分析象有催化剂这样的间接反应。正如序言中所述，硅的气相生长中存在表面催化反应，在反应途中若有小的活化能台阶就能促进与催化剂有关的反应。从不能谈论活化能这一点，及从硅气相生长反应几乎是一种过渡性反应这

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

一点来看，这种现象都不是用理论能说明白的。

$SiCl_4$ 的氢还原法是气相反应与气相和硅衬底相互作用的综合效果，即使只用取样法也能观察到 $SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、HCl 的反应生成物，从反应的复杂性和有多种反应生成物方面考虑，可以设想，用 $SiCl_4 + H_2$ 反应系，在析出固体硅的过程中曾有过反应性相当高的中间生成物。

1953 年，Shäfer 等人推论指出：在约 900℃ 以上的高温状态下，能稳定存在的物质是 $SiCl_2$[19]。其后，只有 Theueror 报告说，在反应管的低温部位观察到有 $(SiCl_2)_n$ 多晶，从而证实了有 $SiCl_2$ 存在[20]。

图 3.11 表示用于直接观察高温状态的测量系统。长度为 285 mm 的炉体本身就是气体室。作在炉子两端的 KBr 在升温中用水冷，样品一侧保持通常的生长状态，标准一侧通常只送入氢，由于标准侧保持和样品侧相同温度而处于高温状态，所以，在测到的温度中应扣除来自炉体本身的红外线部分。炉子升温，在 $SiCl_4$ 流入样品侧之前，只通氢取标准线。

在我们进行实验的过程中，Ban 和 Sedgwick 发表了对 $SiCl_2$ 的测量结果。正如 3.2 节中所述，在用这些方法进行测量时，令人担心的是由于放进了测量设备而使所测结果不正常。所以笔者认为，在做这方面的测量工作时，使用通以弱光的红外吸收法是唯一的方法。

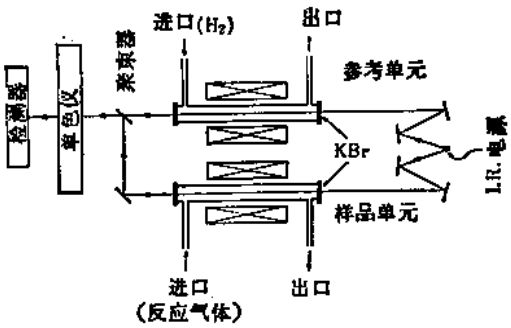


图 3.11 红外分光分析法(直接法，其一)

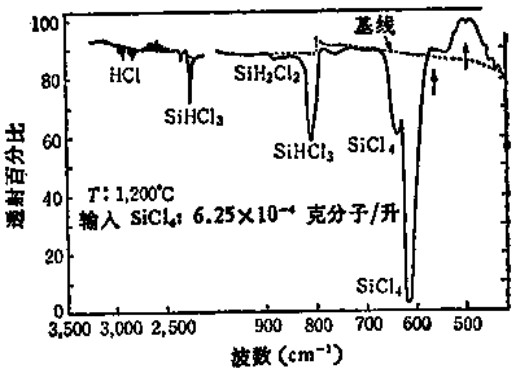


图 3.12 用直接法测得反应气体的吸收谱

图 3.12 表示反应气体的典型吸收谱。在 $SiCl_2$ 的特征谱线 500cm^{-1}、560cm^{-1} 附近，观察到明显的发光带，为了证实这些发光峰是由 $SiCl_2$ 产生的，用惰性气体 He 作为载体在图 3.11 所示的样品一侧输入 $SiCl_4$ + He 并直接进行高温观察。这时，在 500 cm^{-1} 附近也观察到了发光，因为注入的活性气体只有 $SiCl_4$，所以可以推断发生了如下反应：

$$Si_s + SiCl_4 = 2SiCl_2.$$

因为能观察到 $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 的吸收带，所以说这些气体的分子的能量分布服从玻耳兹曼分布。但在 500 cm^{-1}，560 cm^{-1} 附近的发光带是在发生化学反应的过程中，$SiCl_2$ 的能量分布逆转产生的，也就是说，$SiCl_2$ 的大部分分子处于激发态，在受到外部辐射作用时产生感应辐射，该感应辐射克服吸收而发光。但这种推测也不能肯定就是这种发光机构，也有可能是单纯的化学发光。本实验使用的红外吸收分光器采用双束方式，加热硅碳化物作光源发出白色光，通过气体室后分光，因此，入射光在某波长处引起反应，出

射光的波长不同也是可能的．为此，在入口处也放上分光器，以便与从一开始就注入单色光情况下的出射光强度进行比较，这种研究方法目前还在实验中．

图 3.11 是直接进行观察的设备，但缺点是只能得到观察区域内的积分值．为了得到更准确的结果，还必须测出高温状态的温度分布，例如，为了研究样品周围反应排气使反应炉的上方与下方的气体组份有什么不同；在高温状态下$SiCl_2$ 如何分布；在吸附于衬底以前是否分解而形成其他的物质或除 $SiCl_2$ 外有无别的中间生成物等，目前正开发图 3.13 的方法．

为了研究表面催化反应，观察了衬底的有无对反应气体组份的影响，做了下面两个实验．其一是，因为在反应管壁上析出的硅会起和衬底硅相同的作用，为了消除这一效应，在图 3.11 所示的高温直接观察法中，将反应气体送入样品一侧和标准一侧，衬底只置于样品侧，研究反应气体的吸收量，得到的光谱如图 3.14 所示．当然，不论在哪个单元都该产生发射，得到的谱线在 500 cm^{-1} 附近变为吸收带，这可认为是样品侧的发射强度变弱的结果．一般认为：衬底和 $SiCl_2$ 以某种形式相互作用，减少了 $SiCl_2$ 的量．

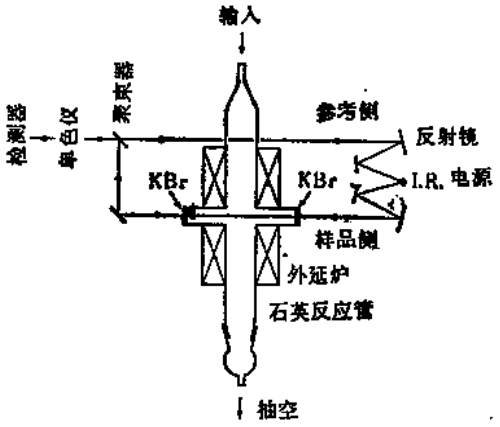


图 3.13 红外分光分析法(直接法，其二)

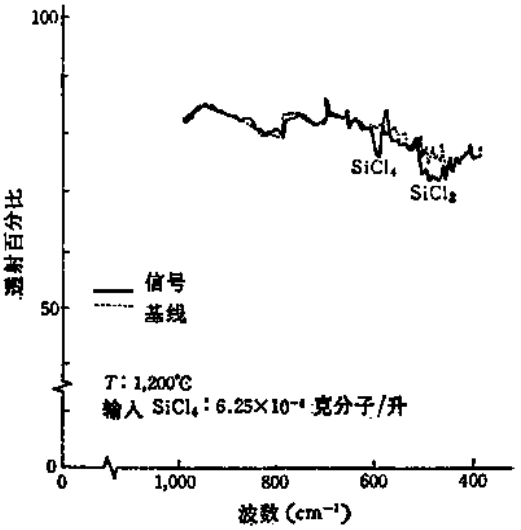


图 3.14 在直接法中，标准侧和样品侧均流入 $SiCl_4$ 和 H_2 混和气体，衬底置于样品侧时得到的光谱

第二个实验仍然采用高温直接观察设备．在样品侧流入 $HCl + H_2$，将衬底分别置于 1200℃ 的高温区和低于 1200℃ 的气体上流侧两个地方，在标准一侧流入 H_2．这时，因反应管壁没有硅析出，所以能观察到只是硅衬底的作用．由于 HCl 的腐蚀，不论在哪种情况下都能观察到 $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 气体的吸收峰．但将衬底置于高温区时，在 500 cm^{-1} 附近能观察到发光峰，这表明处于高温状态的衬底有催化作用，该作用促进了显示发光带的物质的生成．

用 $SiCl_4 + H_2$ 系统时观察到的反应生成气体有 $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、HCl、$SiCl_2$ 五种，以前曾经想到的化学反应有以下七种，全部是可逆反应：

$$SiCl_4 + H_2 = SiHCl_3 + HCl \tag{3.1}$$

$$SiCl_4 + H_2 = SiCl_2 + 2HCl \tag{3.2}$$

$$SiHCl_3 + H_2 = SiH_2Cl_2 + HCl \tag{3.3}$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$SiHCl_3 = SiCl_2 + H_2 \tag{3.4}$$

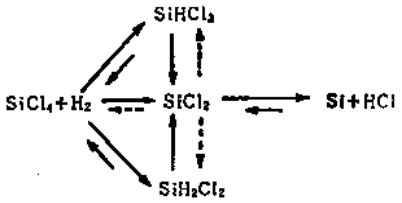
$$SiH_2Cl_2 = SiCl_2 + H_2 \tag{3.5}$$

以上这五个反应均在气相中进行，硅的析出可以认为是 $SiCl_2$ 吸附于衬底表面经下列反应生成的：

$$SiCl_2 + H_2 = Si_s + 2HCl \tag{3.6}$$

$$2SiCl_2 = Si_s + SiCl_4 \tag{3.7}$$

在 $SiCl_4$ 分解生成 HCl 的量减少的过程中是生长过程占优势，但 HCl 的量一旦多于平衡态的量时，则将发生产生 H_2 的反应以稀释过剩的 HCl。反应的最终物质是什么目前虽然还没有定论，但已提出了下面的生长综合模型。



(3.8)

逆反应用短箭头表示，这意味着它的反应比例小。其中，可能性最大的反应途径是从 $SiCl_4$ 变成 $SiHCl_3$、$SiCl_2$，但目前也还未获得明确的依据来证明 $SiCl_2$ 就是最终物质。若该物质能注入衬底表面，则成为减少排气量解决反应不均匀性这一问题的方法。

反应最终物质以什么形态固定于衬底表面目前还不十分清楚。要让晶体生长需要两种能量，其一是产生分解反应的热能。其二是移动吸附于表面的原子让它固定在正确的晶格位置上的输运能量。因表面原子的输运机构左右着晶体的结晶性，所以，把生长温度降低有一定的极限。

最后，我们考虑一下上述反应的过渡性。最简单的情况是认为发生了如下的连续反应：

$$A \xrightarrow{k_1} B$$

$$B \xrightarrow{k_2} C$$

k_1，k_2 代表反应速度常数，其解如图 3.15[21] 所示。为了给出 A、B、C 三处的浓度分布，必须进一步考虑反应气体的线速度，显然，反应气体不会停滞在一个地方而是在不断地移动，所以，现象非常复杂。

下面介绍一个具体的例子。图 3.16 表示输入的 $SiCl_4$ 浓度保持一定，让反应气体流量变化时，在反应管出口处反应生成气的量变化的情形。若假定 (3.1) 式所示的反应速度要比紧接着发生的 (3.3)、(3.4) 式所示的反应速度慢，则图中所示反应气体的流量增加时，$SiCl_4$、$SiHCl_3$ 的量均同时增加这一现象就能得到很好的说明。

3.3.2 用 $SiHCl_3$ 进行生长的过程

$SiHCl_3$ 本身既是生长硅的原料气体，又是 $SiCl_4$ 在分解成固体硅的过程中的中间生成物。用 $SiHCl_3$ 进行生长时，若反应顺利，不会生成 $SiCl_4$ 而只生成 $SiHCl_3$ 和 SiH_2Cl_2。开始设想像对 $SiCl_4$ 那样，把反应一步一步深入下去研究，但结果，由于逆反应产生了

$SiCl_4$ 而使实验内容变得和 3.3.1 节相似。

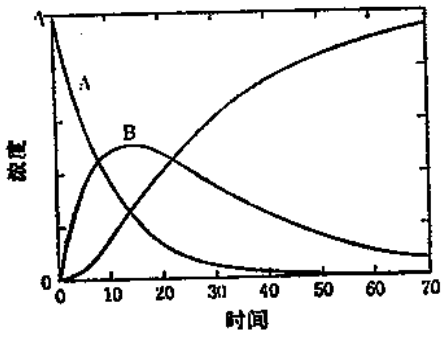


图 3.15 发生二种连续反应时其浓度随时间的变化

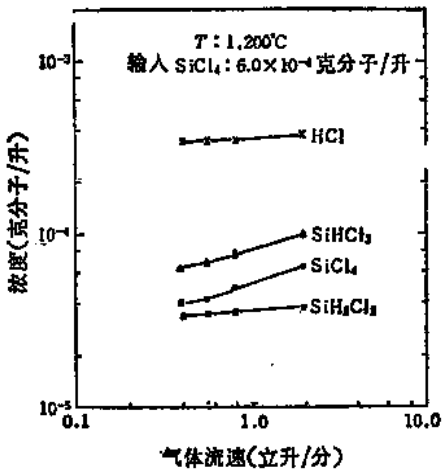


图 3.16 反应气体组份与流量的关系

图 3.17 表示用取样法得到的反应生成气的分布，其特征是有关 SiH_2Cl_2 的分布情况，它在 800—900℃ 的温区内增加一下后就逐步减少，这一现象不妨认为：$SiHCl_3$ 变成 SiH_2Cl_2 后直接贡献于硅的析出。此外，在生长速度分布和反应生成气分布的对应等方面均与 $SiCl_4$ 的情况相同。

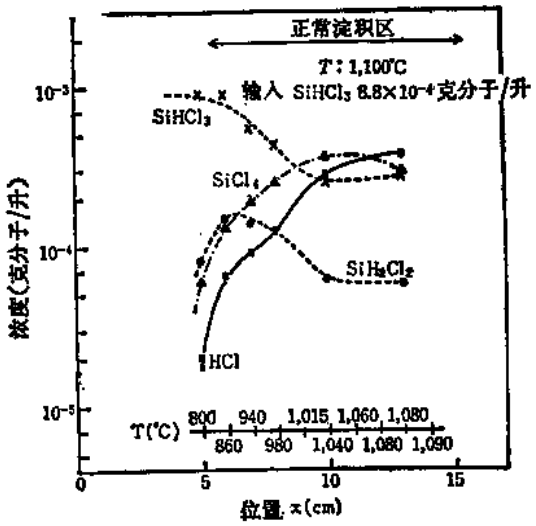


图 3.17 $SiHCl_3$ 氢还原法中反应管内各气体的分布

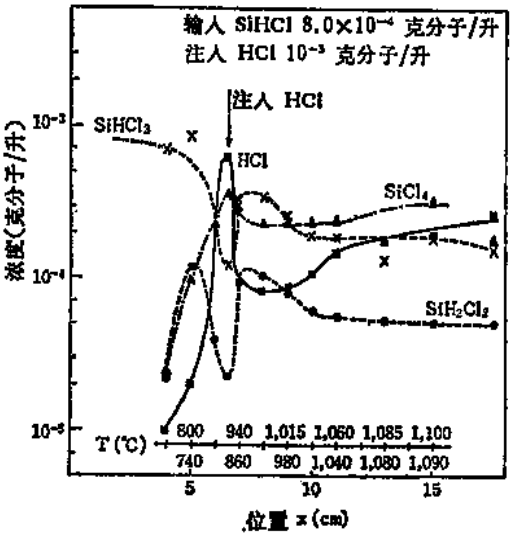


图 3.18 在图 3.17 所示的状态下，向反应管内注入 HCl 时，各反应生成气浓度的变化

在图 3.17 所示的反应生成气分布图上的 SiH_2Cl_2 浓度峰的位置，注入约 10^{-3} 克分子/l 的HCl 气时，各反应生成气的浓度如图 3.18 所示，其变化非常清楚.可以认为：$SiCl_4$ 的产生仍然是由于 $SiHCl_3$ 得到 HCl 后形成的。

图 3.19 是用高温直接观察法测得的光谱的一例。虽然在波数 497 cm^{-1} 处的 $SiHCl_3$ 的吸收带的强度变弱了，但在 500cm^{-1}、560cm^{-1} 附近仍可观察到发光带。用 $SiHCl_3$ 作原料气时，衬底的表面催化效应对硅的生长贡献也很大，和 3.3.1 节所述的一样，不仅在放

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

有衬底的样品一侧，而且在标准一侧也流入相同流量的 $SiHCl_3+H_2$ 时，用高温直接观察法测得的光谱图如图 3.20 所示，仍然得到在放入衬底的情况下 $SiCl_2$ 的总量减少的结果.

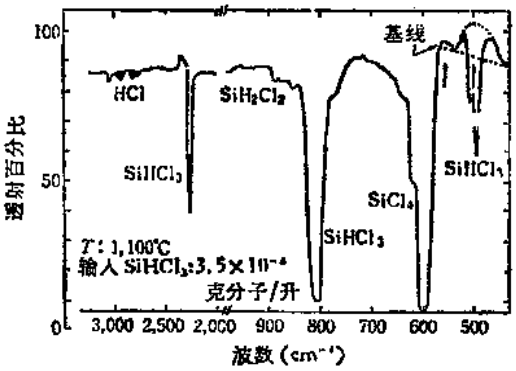


图 3.19 在 $SiHCl_3$ 氢还原法中，用直接法测得的光谱

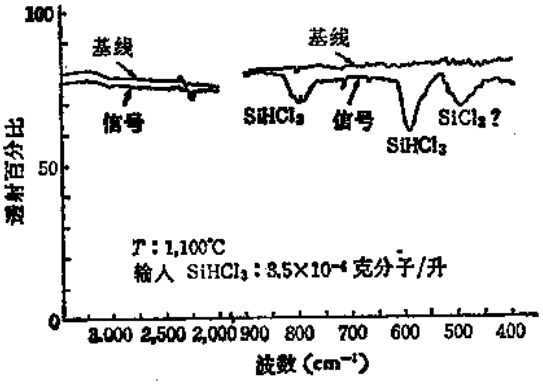


图 3.20 标准侧和样品侧均流入 $SiHCl_3+H_2$ 混和气体，衬底置于样品侧时，用直接法得到的光谱

反应管内最高温度与反应管出口处各反应气体(稳态)浓度的关系以及计算值均示于图 3.21. 在 800℃ 附近出现的 SiH_2Cl_2 的浓度峰是 $SiHCl_3$ 分解产生的 SiH_2Cl_2 形成的，由于温度低，$SiHCl_3$ 分解只生成 SiH_2Cl_2 而不生成 $SiCl_2$.

在 700—1000℃ 范围，析出 $SiHCl_3$ 的过程可以认为是发生了 (3.3)、(3.9) 式所示的反应：

$$SiHCl_3 + H_2 = SiHCl_2 + HCl \tag{3.3}$$

$$SiHCl_2 = Si_s + HCl \tag{3.9}$$

在 $SiCl_4+H_2$ 系统不发生上述反应.

在高于 1000℃ 的高温下，则和 $SiCl_4+H_2$ 系统一样，$SiCl_2$ 作为活性的中间反应生成物而存在，即引起了下列反应：

$$SiHCl_3 = SiCl_2 + HCl \tag{3.4}$$

$$SiCl_2 + 2HCl = SiCl_4 + H_2 \tag{3.2}$$

这时的生长可认为是下列反应：

$$SiCl_2 + H_2 = Si_s + 2HCl \tag{3.6}$$

$$2SiCl_2 = Si_s + SiCl_4 \tag{3.7}$$

综合的析出过程可概括成

$$\begin{tikzcd} & SiH_2Cl_2 \arrow[dr] \arrow[dd] & \\ SiHCl_3 + H_2 \arrow[ur] \arrow[dr] & & Si_s + HCl \\ & SiCl_2 \arrow[ur] & \end{tikzcd} \tag{3.10}$$

因此，生成 $SiCl_4$ 的逆反应可认为是 (3.1) 式，即：

$$SiHCl_3 + HCl = SiCl_4 + H_2$$

3.3.3 用 SiH_2Cl_2 进行生长的过程

最后，考察 SiH_2Cl_2 的反应机构并作出结论. 当用 SiH_2Cl_2 作原料气进行硅气相生长时，仍然会产生 $SiCl_4$，但比用 $SiHCl_3$ 时产生的 $SiCl_4$ 量要少得多，所以可认为从

SiH_2Cl_2 转移成 $SiCl_4$ 的比例非常少。图 3.22 表示用 SiH_2Cl_2 作硅原料气时，用取样法测得的生成气体的浓度分布。 $SiHCl_3$ 的浓度峰是 SiH_2Cl_2 在低温区与 HCl 反应生成的，而在高温区则分解成了 $SiCl_2$。$SiCl_4$ 也经历了同样的过程。

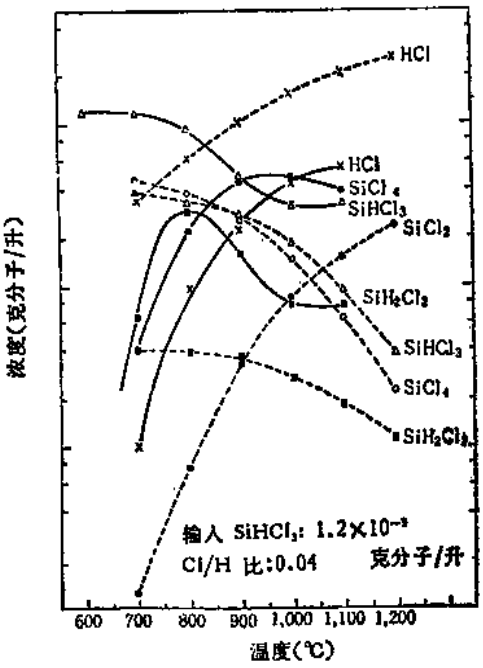


图 3.21 $SiHCl_3$ 氢还原法中，反应管出口处各反应气体组份与温度的关系．实线：实验值；虚线：热力学的计算值

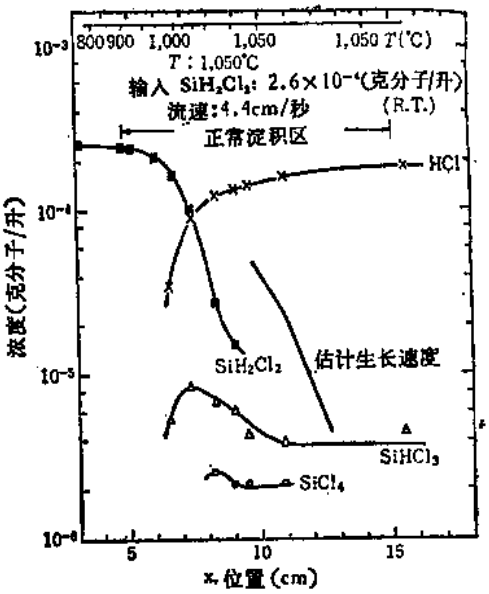


图 3.22 用SiH_2Cl_2 作原料气时反应管内各气体的浓度分布

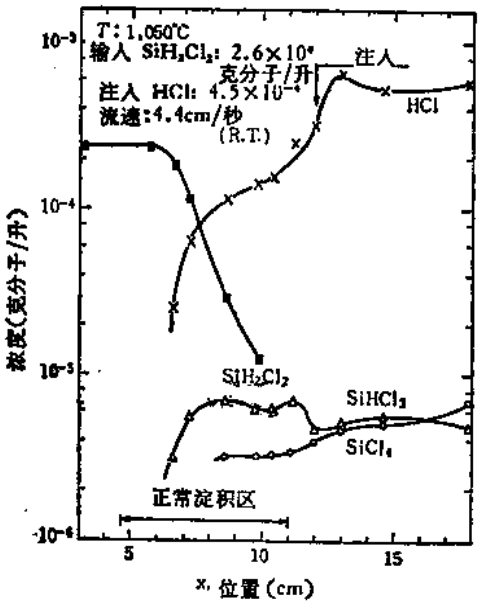


图 3.23 在图 3.22 的状态下，向反应管内注入 HCl

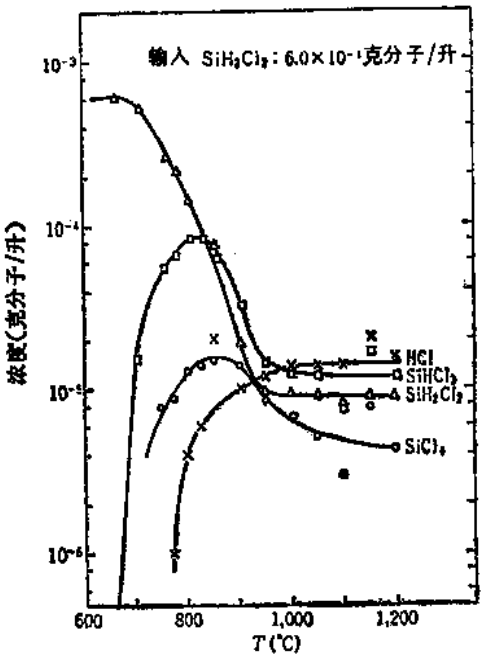


图 3.24 用 SiH_2Cl_2 时，反应气体组份与温度的关系

图 3.23 表示在图 3.22 中的生成气体达到准平衡状态时注入 HCl 的实验。 与图 3.22

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

比较，在注入 HCl 的点仍然观察到 $SiHCl_3$ 的减少，$SiCl_4$ 增加，SiH_2Cl_2 在各点上与 SiH_4 相似，但进行 SiH_4 热分解反应时，即使注入 HCl 也仍然产生 $SiCl_4$.

图 3.24 表示各气体处于稳定状态时的温度分布，这是 Ban 等人的报告[23]中所没有的，但在 $SiH_2Cl_2 + H_2$ 系统中，可以认为由 SiH_2Cl_2 变换成了 $SiHCl_3$.

把 SiH_2Cl_2 作为原料气时高温直接观察的结果与以前观察到的 SiH_2Cl_2、$SiHCl_3$、$SiCl_4$、HCl 的各吸收峰相同而 $SiCl_2$ 的发光峰稍弱.

用 SiH_2Cl_2 作硅原料气时，关于反应过程中衬底的作用还没有很好地进行研究，送入的 SiH_2Cl_2 的量达到某种程度以上时，则和 SiH_4 热分解时一样，被人们认为在气相中析出的硅微粒成为烟雾状，硅的析出必须考虑衬底表面和气相两方，设想的生长过程如下：

$$\begin{array}{ccc} & & SiHCl_3 \\ & \nearrow & \downarrow \\ SiH_2Cl_2 & \longrightarrow & SiCl_2 \\ & \searrow & \downarrow \\ & & Si + HCl \end{array} \tag{3.11}$$

3.4 掺杂的工艺过程中控制

在扩散及气相生长中，对掺杂进行控制都是基于已有的经验，这是一种估计性质的控制. 虽说半导体工程学是实现半导体中杂质分布的学问[22]，但是，控制掺杂的 CAD 法没有引进集成电路的制造工艺，这是半导体工程学以及半导体工业的损失.

想要利用扩散技术来得到更为一般的杂质分布的尝试有 Marshak 等人[23]提出的方案. 另外，即使在用同样的扩散方程式来描述热传导的领域，也采用了最佳控制理论和线形预定法企图获得一定的温度分布. 但是，这些方法后来似乎都没有什么发展. 近年来，其他一些地方也在进行杂质控制程序的研究，下面介绍作者十年来系统研究的杂质控制 CAD.

通常，在扩散过程中输入单位函数时，得到的杂质分布为高斯分布，即使输入任意函数，也可以把该函数分解成某个时刻后的单位函数形式，结果仍然得到高斯分布. 若把这些函数合并，就能识别变成了哪种函数形式，这就是所谓的"卷积积分"[25] (convolution integral). 用计算机控制杂质扩散时的做法与上述相反，把所希望的杂质分布用高斯分布来分割，分割得出的最后函数形式则是单位函数，分割剩下的成份再用小的高斯分布来分割，这样重复地做，就可以明了一种函数形式在某时刻前是什么形态的杂质分布或者最初形成的杂质分布形态如何控制才好，以上是用计算机控制杂质扩散的大概情况.

在外延生长中也可以采用上述方法，在控制杂质的同时一起注入杂质. 即是说，考虑以什么样的形式注入杂质最终才能得到所希望的杂质分布. 若用一种杂质不能得到某种分布形态，也可以设想用施主和受主杂质相互补偿来获得大致的杂质分布形态. 在数学上清楚算出能实现到哪种程度的边界是非常有趣的，但目前尚未得出结论.

3.4.1 杂质扩散过程中的 CAD[2]

CAD 是在杂质扩散过程中、在时间上控制半导体表面的杂质浓度和杂质扩散系数，以期得到复杂的杂质分布的一种控制理论.

设外延生长层表面的杂质浓度是时间的函数 $f(t)$，因 $f(t)$ 不能超过该杂质在半导体中的固溶度，所以，必须加上 (3.12) 式的约束条件即：

$$a \leqslant |f(t)| \leqslant b \tag{3.12}$$

利用杂质扩散来实现所希望的复杂杂质分布的具体步骤如下，至于软件的介绍我们就割爱了.

(i) 当杂质在半导体中的扩散系数随该半导体的温度而变化时，用差分法的逆运算导出把约束条件作为不判定指标的边界控制函数.

(ii) 讨论用 (i) 求出的边界控制函数是否满足 (3.12) 式，满足时，若边界控制函数值的符号变化，则在此时，设置释放时间. 用以前的扩散技术来实现复杂的杂质分布时，就变为进行掺杂剂补偿.

(iii) 根据设定的 $f(t)$ 的释放时间，到杂质分布与所希望的形状一致以前，修正 (i) 中使用的扩散系数随时间的变化.

用以上的程序不能实现所希望的杂质分布时，即可判定该分布形状不能实现.

具体例子如图 3.25、3.26 所示. 台阶状的杂质分布是希望得到的. 用图 3.26 (a) 所示的扩散系数求出的对应于图 3.25 所示的台阶状杂质分布的边界控制函数如图 3.26 (b) 所示. 根据上述理由，在扩散时间 $t = 5$ min、$t = 10$ min 时设释放时间，则实际使用的边界控制函数变成图 3.26 (d). 与此对应，把图 3.26 (a) 所示的扩散系数修正成图 3.26 (c). 图 3.25 所示的所谓能实现的杂质分布是用图 3.26 (c)、(d) 时能得到的杂质分布. 本算法也可以用来决定以前的扩散技术能实现的杂质分布图的界限.

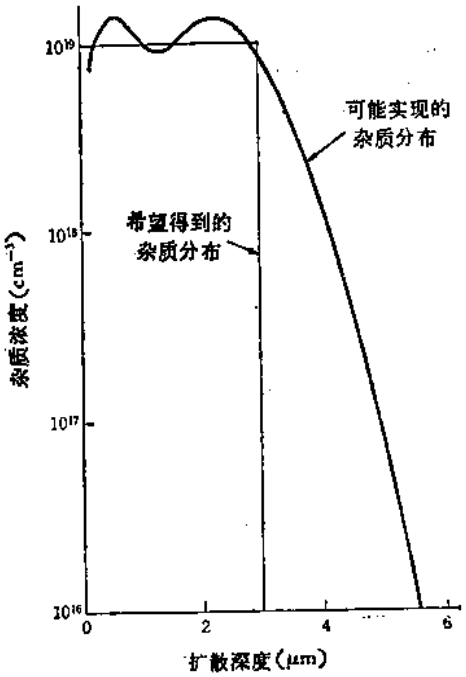


图 3.25 所希望的杂质分布形态

3.4.2 掺杂气相生长过程中的 CAD[2,3]

图 3.27 用来说明气相生长中半导体内的杂质分布是由三种扩散现象重叠构成的，即 (i) 来自衬底的固体扩散；(ii) 气相掺杂；(iii) 自掺杂. 因为自掺杂是不可能控制的，所以，用计算机分析处理自掺杂时有两种做法，一是计入经验曲线；二是认为没有自掺杂. 产生自掺杂的原因是 Si 和 HCl 逆反应后再次进入反应气体层中[26]. 例如，若进行低压外延生长，因反应产生的杂质和气体很快被吸收，进入生长层的比例小，这对抑制自掺杂是有效的. 本章不处理自掺杂情况.

为了预测晶体生长完后的杂质分布，下面先叙述对自掺杂除外的另两个因子的模拟分析，然后给出为实现设定的杂质分布而应编成的掺杂程序以及具体的实施方案.

首先说明图 3.27 所示模型所用的边界条件. 一般情况下，在分析自然现象时，适应于该自然现象的支配方程式大体上也就决定下来了，勿宁说问题就在于用什么方程作为边

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

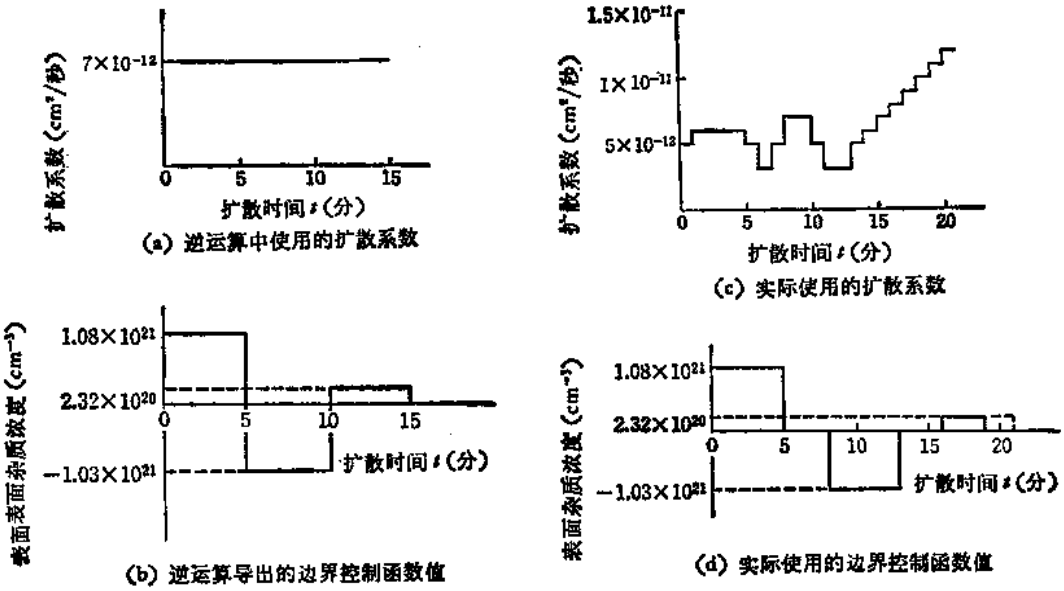


图 3.26 实现所希望的杂质分布的例题

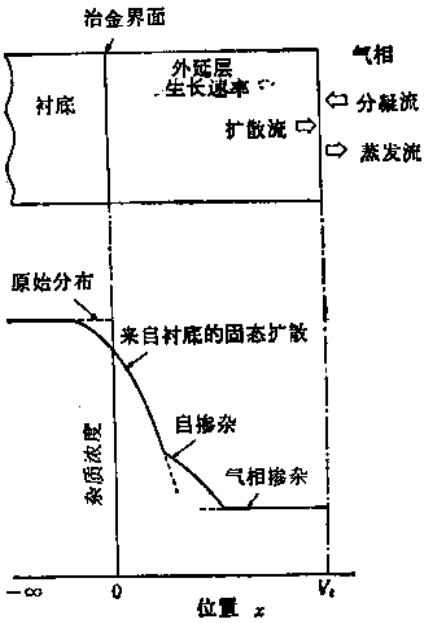


图 3.27 外延生长中的一维模型

界条件，所以，反复认真地考虑边界条件是重要的．在生长层表面存在有如图 3.27 所示的三种杂质流，即扩散流、蒸发流、偏析流．生长层表面内侧的扩散流正比于生长层表面内侧与生长层表面外侧的杂质浓度差． 生长层表面外侧的杂质浓度可用分凝系数、气相中的杂质气体浓度表示． 蒸发流正比于生长层表面外侧的杂质浓度．偏析流正比于气相中的杂质气体浓度． 生长层逐渐扩展时，从生长层表面跑出去的杂质量比进入生长层表面的杂质量少，所以，杂质往往蓄积在生长层表面．一般可以认为，扩散流平衡于蒸发流与偏析流之差，这就是生长层表面的边界条件．

衬底杂质进行固体扩散时，由于蒸发而飞出表面的杂质原子再次进入生长层的比例小，即是说，可以忽视偏析流．若表面层内侧的扩散流采用

$$\left(-D\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=V_t}$$

近似，则衬底杂质固体扩散的基本方程式用 3.13—3.15 式表示，其解用 (3.16) 式表示：

$$\frac{\partial u}{\partial t}=D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad -\infty<x<V_t \tag{3.13}$$

$$-D\frac{\partial u}{\partial x}=hu \qquad x=V_t \tag{3.14}$$

$$u=\varphi(x) \qquad t=0 \tag{3.15}$$

$$u(x,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_0^{\infty}\phi(\xi)\left\{e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}}\right.$$
$$+e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}-\frac{V}{D}\xi}-\frac{2h-V}{D}e^{\frac{h-V}{D}}$$
$$\left.\int_{-\infty}^{-\xi}e^{-\frac{(x+\eta)^2}{4Dt}+\frac{h}{D}\eta}d\eta\right\}d\xi \tag{3.16}$$

$\varphi(x)$ 表示生长前衬底晶体内的杂质分布。(3.16)式意味着 $\varphi(x)$ 的各组份是扩散源。实际上，杂质扩散系数 D 随生长温度、杂质种类、杂质浓度不同而变化。当 D 随时间或位置不同而变化时，可利用定差法来求解。

图 3.28 表示在杂质浓度为 10^{19} 原子/cm^3 的片子上，在图中所示的扩散系数随时间变化的条件下生长非掺杂外延层时的杂质分布的例子，该图采用 (3.16) 式并按以下步骤求出：

(i) 给出 $t=t_0=0$ 时的 $\varphi(x)$，

(ii) 用 (3.16) 式求出 $t=t_1$ 时的杂质分布 $u(x,t_1)$，

(iii) 把 $u(x,t_1)$ 作为 $\varphi(x)$，求出 $t=t_2$ 时的杂质分布，

⋮

(iv) 把 $u(x,t_{n-1})$ 作为 $\varphi(x)$ 求出 $t=t_n$ 时的杂质分布 $u(x,t_n)$。

其中，假定扩散系数在 $t_{i-1}\leqslant t\leqslant t_i$，$i=1-n$ （$t_0=0$，t_n 是想求时刻的杂质分布）区间保持为常数。

下面分析从气相中掺杂时的情形。若进入生长层的杂质再一次因蒸发跑出生长层的比例非常小，即是说，倘若生长层表面的蒸发流与偏析流相比可以忽略，则利用上述的边界条件，生长层表面内侧的杂质浓度等于气相中的杂质浓度 $\left(\text{偏析系数}+\frac{k}{D'}\right)$，其中，$k$ 是偏析系数，D' 是表面内侧扩散流的比例常数。生长层内侧的杂质浓度和气相中的杂质气体浓度成为 1 比 1 关系。因为考虑到使气相中的杂质气体随时间而变化，所以，最后的边界条件如 (3.17) 式所示，剩下的基本方程式是 (3.13) 和 (3.15) 式，其解为 (3.18) 式的卷积积分形式：

$$u=f(t) \tag{3.17}$$

$$u(x,t)=\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}}\int_0^{\infty}\varphi(\xi)\left\{e^{-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}}\right.$$
$$\left.-e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}-\frac{V}{D}\xi}\right\}d\xi-\frac{x-V_t}{2\sqrt{\pi D}}$$
$$\int_0^t f(\tau)\frac{e^{-\frac{(x-V\tau)^2}{4D(t-\tau)}}}{(t-\tau)^{3/2}}d\tau \tag{3.18}$$

输入时即使是单位函数形式，但经一定时间后函数也要扩展开来，再合成后成为 (3.18) 式。从气相中掺杂时，意味着扩散源有两部分，一是衬底内含有的杂质，二是从气相中摄入生长层表面的杂质。

图 3.29 表示用同图所示的扩散系数，在 $f(t)$ 随时间变化的条件下生长的外延层内杂

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

质分布随时间的变化，步骤与上述的 (i)—(iv) 相同。

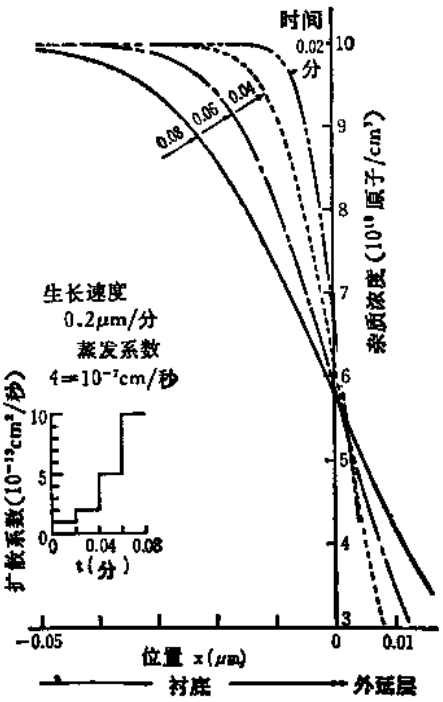


图 3.28 来自衬底的固体扩散

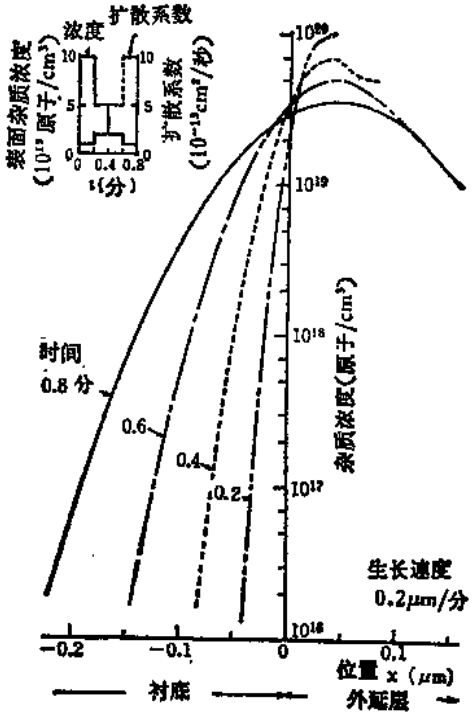


图 3.29 来自气相的掺杂

目前，在外延过程中对掺杂进行工艺控制时，已做到能控制生长面上的杂质浓度，而且以它作为控制对象是最有效的。下面介绍用 CAD 对生长面上的杂质浓度进行控制的方法。正确地说，这种控制还应该包括对来自衬底的杂质成份的控制理论，但这样做是困难的。我们决定，作为分布扩散源，外延生长前衬底内含有的杂质效应，可根据需要叠加进去。在这里，也不考虑对生长温度随时间变化进行控制。去掉 (3.18) 式中 $\varphi(x)$ 项的气相掺杂时的杂质分布用 (3.19)、(3.20) 式表示：

$$u(x,t)=\int_0^t k(x,\tau)f(\tau)d\tau \tag{3.19}$$

$$k(x,\tau)=\frac{-x+V\tau}{2\sqrt{\pi D}}\,\frac{e^{-\frac{(x-V\tau)^2}{4D(t-\tau)}}}{(t-\tau)^{3/2}} \tag{3.20}$$

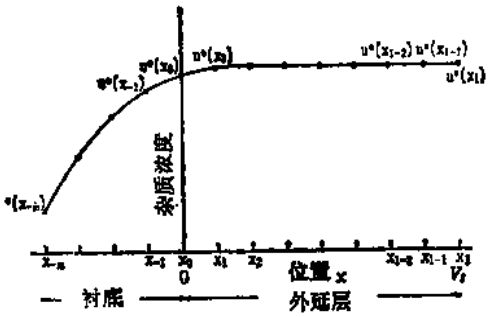


图 3.30 把所希望的杂质分布标本化

当给出边界条件 $f(t)$ 时，(3.19) 式就意味着决定杂质分布 $u(x, t)$，相反，当给出所希望的杂质分布 $u(x, t)$ 时，当然，与此对应的边界条件 $f(t)$ 也就决定了，我们把 $f(t)$ 称作边界控制函数。此时，把 (3.19) 式称作 Fredholm 第一种积分方程式，要得到该方程的解析解是困难的。

用定差法把所希望得到的杂质分布归一化成图 3.30，把时间坐标也同样分割成几个，让时间分割数 n 与空间分割数 $m+l$ 相等，利用以上的步骤，把 (3.19) 式变换成 (3.21) 式那样的有限要素行列式方程：

$$\begin{bmatrix} k_{11} & k_{12}\cdots\cdots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22}\cdots\cdots & k_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ k_{m+l,1} & k_{m+l,2} & k_{m+l,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_0 \\ f_1 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_{m+l} \end{bmatrix} \tag{3.21}$$

$$k_{ij} = \int_{t_{j-1}}^{t_j} k(x_{-m+i,\tau})\,d\tau \tag{3.22}$$

$$u_i = u(x_{-m+i}) \tag{3.23}$$

(3.21) 式是基本的掺杂程序，解该程序的步骤如下：

(i) 把所希望得到的杂质分布在衬底内标本化为 m 个点，在生长层内为 l 个点，总计为 $m+l$ 个点，标本点不等间距也行，作出 (3.21) 式右边的列矢量 $u=[u_1, u_2, \cdots\cdots, u_{m+l}]'$，$u_1$—$u_{m+l}$ 的符号正负都行，

(ii) 把生长时间分割成 $n=m+l$ 个，时间分割不等间隔也行，

(iii) 写成 (3.20) 式，在气相掺杂中，用固有的掺杂函数和 (3.22) 式，作出 (3.21) 式右边的 $n\times n$ 行列式。

(iv) 对 (3.21) 式进行行列式运算求出 $f=[f_0, f_1\cdots\cdots, f_{n-1}]'$，边界控制函数由该值从分割成几个的时间轴开始按 $f_0, f_1, \cdots\cdots, f_{n-1}$ 顺序变化成的阶段函数构成。

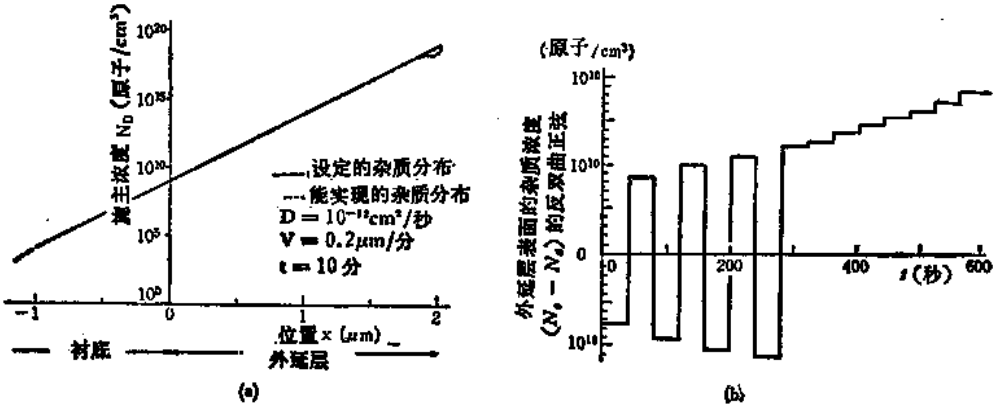


图 3.31 指数函数形式的杂质分布和边界控制函数

图 3.31 表示把以上的控制运算运用于指数函数形式的杂质分布的例子。在通常的气相生长中，因生长温度是一定的，所以把杂质扩散系数也看成常数，由于不改变源气的克分子比，所以生长速度也保持一定值。在计算边界控制函数以前，对照实际的生长条件取杂质扩散系数 $D=10^{-12}\,\mathrm{cm^2/s}$，生长速度 $V=0.2\,\mu\mathrm{m/min}$ 为一定值，因生长时间是 10 min，所以生长层厚度是 2 μm。把图 3.31 (a) 中用实线表示的指数函数形的杂质分布从

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$x=-1\ \mu m$ 到 $x=2\ \mu m$ 间按每 $\Delta x=0.2\ \mu m$ 取点标本化合计有 15 个标本点。因此，利用导出掺杂程序基本式 (3.21) 时的步骤也可以求出边界控制函数为 15 个矩形波的集合。若增加标本点的点数，则边界控制函数的形态会变得更平滑。图 3.31 (b) 是使用 (3.21) 式计算得出的边界控制函数，其解的精度受计算机取舍误差的影响，处理数值的位数在 10 位以上时，取舍误差对低位数值起作用。为了确定标本点之间的杂质分布能很好地控制，研究了整个区域内所希望的杂质分布和可能实现的杂质分布之间的差。把图 3.31(b) 的函数代入 (3.19) 式，隔 0.05 μm 模拟的杂质分布是图 3.31 (a) 中点线所示的部分，从图可见，所希望的杂质分布和可能实现的杂质分布大体一致。

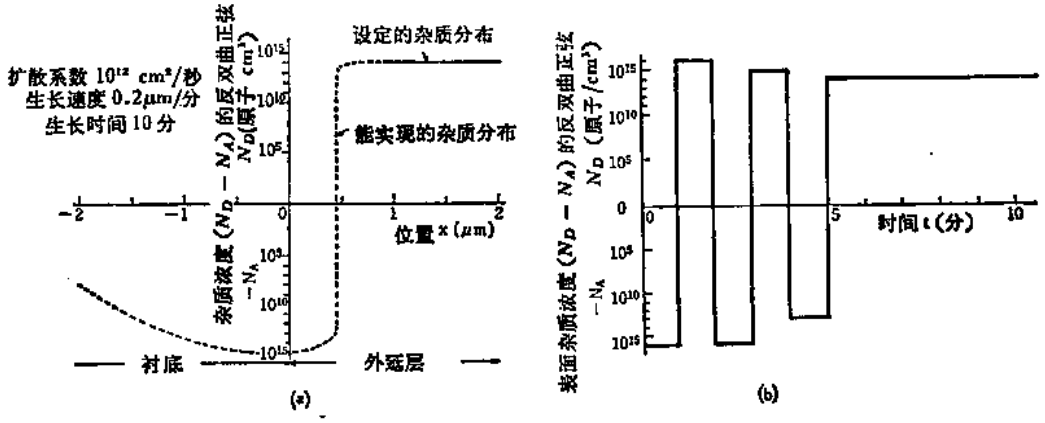


图 3.32 平坦杂质分布和边界控制函数

图 3.32 表示在 $1\ \mu m<x<2\ \mu m$ 的区域，想得到用实线表示的平坦的杂质分布，其生长速度、生长时间、杂质扩散系数与图 3.31 时的相同。在求边界控制函数时，标本点的间隔是 0.1 μm，总共是 10 个点。因标本点的个数少，采用与图 3.31 相同的生长时间求出的边界控制函数的形式成为图 3.32 (b) 所示的非常单纯的函数，把该函数代入 (3.19) 式，取 $\Delta x=0.05\ \mu m$ 计算可能实现的杂质分布则如图 3.32 (a) 的虚线所示。至少在 $1\ \mu m<x<2\ \mu m$ 的区域，实线和虚线是一致的。若稍为减少受主杂质的掺杂水平，当然，整个杂质的分布也会改变，这一问题留在今后来研究。在上述计算中因为没有设定有关固溶度的限制，所以，用 (3.21) 式求得的边界控制函数的值会超过固溶度的值，仅这一部分可以认为是在时间上给以多余的掺杂。

3.4.3 掺杂气体的同时分析[3]

在扩散或外延生长过程中，为了对掺杂进行实时控制，在测定正在生长乃至正在扩散的界面上气相中杂质量的同时还希望带随动机构，就是说，3.3.2 节介绍的图 3.13 的方法是适当的。本节叙述在外延生长过程中，用取样法分析气体中的杂质量的同时，生长具有所希望的杂质浓度的晶体的基础实验。

偏析系数 $\frac{(\text{掺杂剂/硅})_{\text{生长层}}}{(\text{掺杂剂/硅})_{\text{气体}}}$ 随杂质的种类或浓度不同而异，为要改变外延层中的杂质浓度，必须控制掺杂气体及源气两方。通常，由于生长速度保持一定，所以，多数情况下源气的量是保持一定的。在以下的例子中为了改变外延层中的掺杂浓度，让源气的量保持一定而只改变掺杂气体的量。和 3.3.3 节一样，反应管内气体线速度取 260 cm/min，运

载气体的量随掺杂气体的量变化．若气流线速度变化，不仅会改变反应机构，也会带来时间响应的变化．

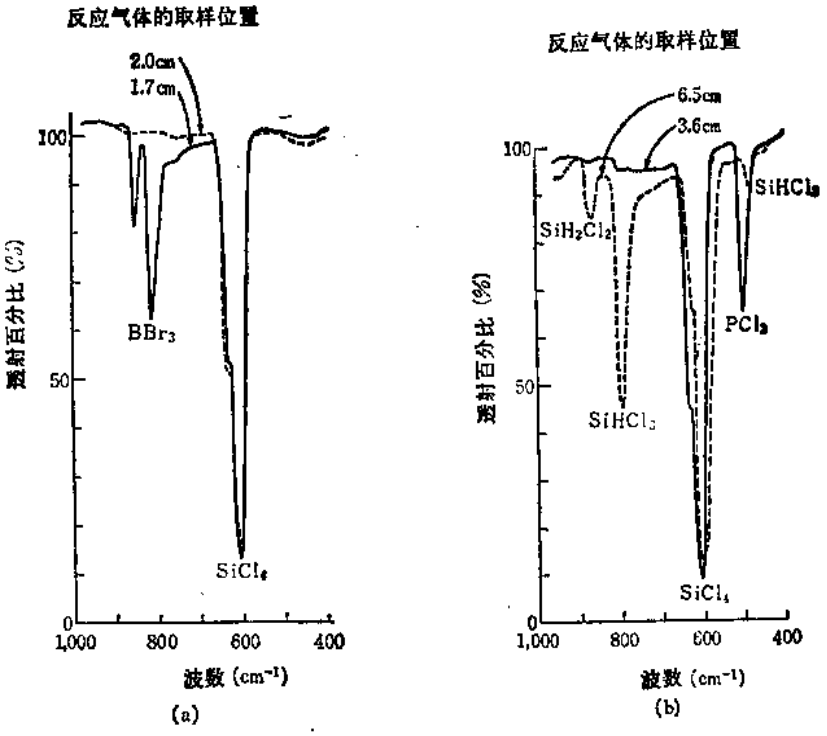


图 3.33 (a) BBr_3 掺杂剂的吸收谱；(b) PCl_3 的吸收谱

从图 3.5 中标为输入的气体管线的中途混入 BBr_3 或 PCl_3 气，在进行生长的同时对气体取样分析，其结果如图 3.33 (a)、(b) 所示，从该吸收谱可以明了：用红外吸收分光分析法可以高灵敏度地检测出掺杂剂．

图 3.34 总结改变采样位置时吸收峰深度的变化．温度低于约 900℃ (2cm 处)以下，掺杂剂的吸收峰消失．但衬底位于 1200℃ 的地方时，杂质仍大量地被吸入，这可以认为与在 3.3.3 节的注入实验中难以注入 $SiHCl_3$，SiH_2Cl_2 的理由同样，即随着掺杂气体流入高温区，分解就逐渐开始．

图 3.35 表示在利用掺杂剂补偿来实现各种杂质分布的生长系统中，设置观察手段来观察该处的气体状态．通过细的石英毛细管流入反应管的第二流路是掺杂剂供给路，其目的是脉冲式的给半导体衬底供给掺杂剂，通过毛细管把掺杂剂直接送到衬底的面上，这对于实现脉冲式供给状态是有效的，这是开发软件的基本思想．也可以把混有杂质的气体蓄积起来一瞬间注入．也可以加上 n 型掺杂管线，在 p、n 相互更换掺杂时，在主流路中流过腐蚀气体，一下子把反应管内残留的气体冲洗掉，这对实现衬底的腐蚀回熔是有效的．从反应管引出的第三通路通向红外分光器的气体室．

图 3.36 表示改变反应气体中掺杂剂的量时得到的生长层内的杂质浓度．这是把在图 3.35 中所示的供给掺杂的毛细管的前端放在从加热炉的前端算起距反应管的头部方向 3.5 cm 附近时的测量结果．在离反应管尾端 13、14、15 cm 处放置的硅衬底上外延生长层吸入硼的量也在同图中示出．实验结果表明：在 10^{14}—$10^{19}/cm^3$ 范围内，可以既容

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

易又准确地进行掺杂控制.

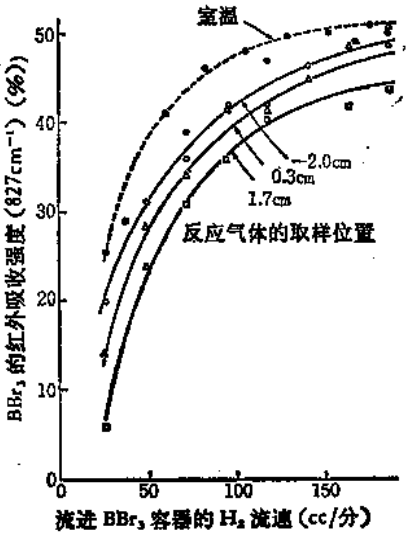


图 3.34 掺杂气体吸收峰深度随采样位置的变化

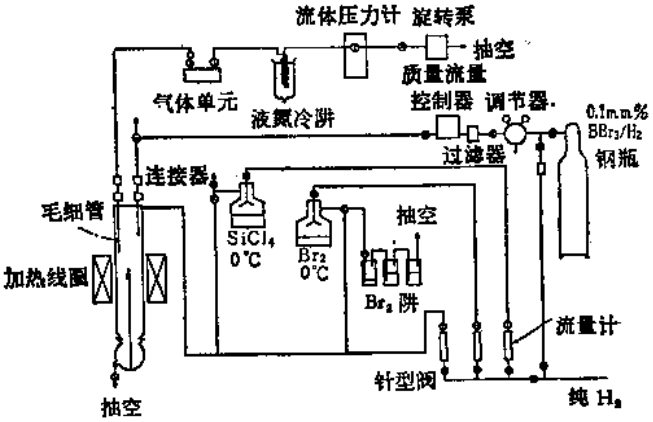


图 3.35 掺杂气相生长以及同时进行分析的系统

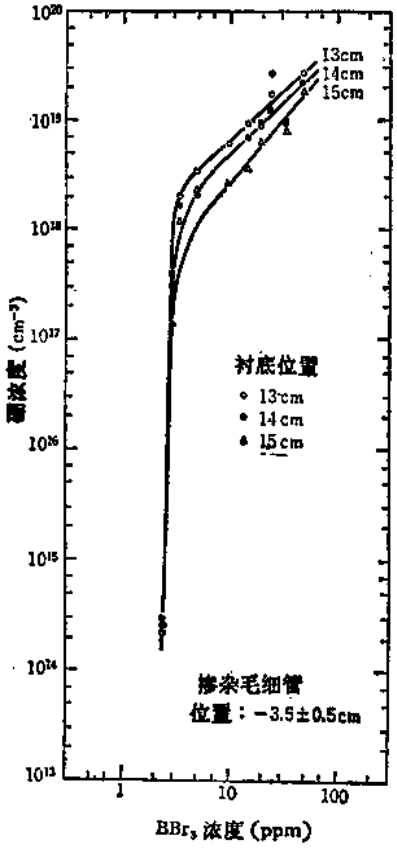


图 3.36 生长层中的硼浓度与气体中 BBr_3 浓度的关系

以图 3.36 的校正曲线为基础，控制反应气体中的杂质以实现任意杂质分布时的步骤如图 3.37 所示，对应于反应气体中杂质浓度的变化，生长层中吸入的杂质浓度也变化，但在时间上多少有点延迟. 对图 3.37 所示这种掺杂气体浓度随时间的变化最好采用固定红外分光器的波数进行时间扫描. 使用红外分光器控制掺杂时，取决于所希望的杂质浓度范围，分光器的检测极限往往成问题. 笔者使用的分光器是极普通的日本制的分光器，型号为 IR-G. 对 BBr_3 气体的检测特性如图 3.38 所示. 对该分光器不作认真地调整也可以检测到 50 ppm. 吸收量决定于气压、气体室的长度等，用 $I = I_0 10^{-acd}$ 表示 (a: 吸光系数，c: 样品浓度，d: 气体室长度). 此时，Lambert-Beer 法则成立. 实际上，当要用透射率或吸收率来对气体浓度定量时，用实验做出这种测量曲线的办法才是可靠的. 为了提高测量极限，应采用长光路的气体室或让光在气体室内多次反射. 增加光路长度就可以使吸收量变大.

最近，为了得到吸收光谱曲线，不用光的衍射而是把透过样品的白色光不加处理地入射到米切尔森干涉仪上，将从干涉仪出来的干涉曲线进行高速傅里叶变换. 傅里叶变换红外分光光度计与以前的衍射型分光器相比，价格虽然贵些，但分辨率、检测极限等性能都有数量级的提高，现在该仪

器已经商品化。

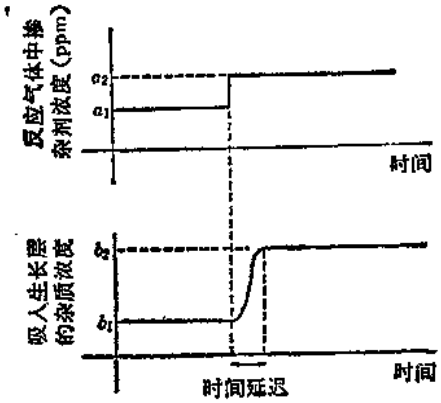


图 3.37 瞬态特性

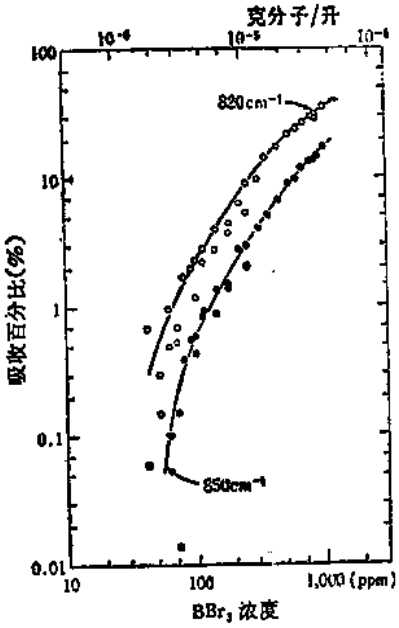


图 3.38 红外分光器的检测特性(BBr_3 气体)

若选定观察频率，就没有必要用通用的分光器，只需把单一波长的光通入气体室，仅观察其吸收量就行，所以，比较容易提高测量极限。虽然稍稍偏离了现场观察这一目的，但若监控稀释前的掺杂气体，则检测极限没有问题。当然，这时必须精确控制包括运载气体在内的流量。

3.4.4 对实时控制的设想

把开发的对掺杂进行控制的软件和硬件结合起来，叙述一下硅气相生长中的在线控制。

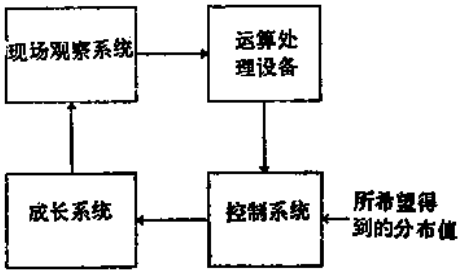


图 3.39 生长控制的反馈系统

图 3.39 是表示监控能否按照控制掺杂的程序输出的控制监控部分和在某一时刻，由于外部原因产生混乱而不能实现预定的控制时，给出对下一时刻输入气体的量进行修正的反馈环路的方框图。因为使用扩散，既使在控制上有一定程度的幅度，但平均起来也不会产生很大的不同。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

3.5 结 束 语

用设备便宜而且容易处理的红外分光分析法能高灵敏度地分析硅的气相气体.

用这种方法对 Si CVD 的反应机构中能引起的化学反应种类的研究大体已经结束，现在已经发展到用反应生成气体的一部分注入反应管去证实以前假定的各种反应方程式，或者在反应管的横向通过光，直接观察处于生长状态的反应管内部这种对本质进行实时观察(实时监控)的阶段. 本文虽定性地说明了硅气相生长反应，但用反应速度论来进行定量分析还将作为一个新问题留待以后去研究.

以上的方法也可用来研究气相生长中的掺杂现象，我们打算把本文叙述的生长系统、掺杂控制系统、测量系统的基础实验以及开发的杂质控制程序连合起来，在硅气相生长中实现杂质控制联机化. 该法也适用于 III-V 族化合物晶体 GaAs 等的气相生长，它不仅能给出施主、受主这类浅能级杂质的最佳分布，对金、镍等元素形成深复合中心的杂质也能给出最佳分布，还能用于把载流子寿命作为位置的函数进行控制.

第四章　硅气相生长中的工艺过程中评价

铃木誉也

4.1 引　言

直至今日，硅气相外延生长技术仍然是最基本的半导体工艺技术之一．最近，对供给反应炉气体的浓度、炉内气体的状态和生长层厚度等参数在生长过程中进行测量和监控的研究非常活跃，其理由如下：

第一：为了弄清气相外延生长的反应机构、生长机构、掺杂机构等基本问题，直接实验观察生长过程中炉内发生的各种现象十分重要．这比起从前只通过测量外延生长后晶体的厚度、电阻率(杂质浓度)、晶体表面状态、结晶性等来分析生长过程又向前进了一大步．目前，已经发展到必须直接研究、分析、评价生长过程中炉内状态的阶段．尤其值得注意的是：因为炉内的生长反应过程不是平衡过程，若仅简单地用热力学的方法进行讨论，势必不能充分理解该过程．

第二：近年来，半导体器件迅速向高集成度高精度方向发展，这样一来，对外延生长膜的厚度、电阻率以及结晶性等参数要求的控制精度非常严格．因此，这就不仅要求只对外延生长后膜的质量进行测量和评价，并把这些结果反馈到生长系统作为控制下一轮生长的参数，而且还需要在外延生长过程中对生长诸参数或生长层诸特性直接进行测量和控制．

不同批外延生长的薄膜间特性的变化，主要起因于供给反应炉的硅原料气体浓度与掺杂气体浓度每批都在变化．所以，为提高不同批间生长膜的质量精度，就要求能在工艺过程中控制这些引起浓度变化的因素．另外，随着外延生长的衬底片尺寸的增大以及每批内处理片子数量的增多，外延生长的设备也越来越大型．这样一来，同时保证每批内片子间性能的均匀性也成为重要问题．每批内片子间的质量不均匀性起因于生长炉内气体的分布状态，因此对气体在炉内的分布状态加以控制，或者设计、开发均匀性优良的新型外延生长炉，以求充分掌握住炉内气体的状态以及建立对工艺条件进行高精度评价的技术是必要的．

气相生长的工艺评价技术大致分为(a)对导入反应炉内的硅原料气体和掺杂气体的供给量(浓度)进行评价，(b)对反应炉内气体的状态(包括气体浓度、气体温度、气流速度)进行评价，(c)对外延生长层的诸特性(包括膜厚、电阻率、结晶性)进行评价．本章叙述其中的(a)、(b)，即对有关外延气体状态的工艺评价．表征气体状态诸物理量中的浓度参数，最近已经报告了应用红外分光分析仪与质谱仪进行分析和研究的结果，这是发展较快的领域．有关对气体温度、气流速度等参数在生长过程中进行测量的技术，从本质上说目前还没有．关于(c)，即对生长层的诸特性进行测量和评价的技术，目前有报告说对膜厚能控制到几微米以下．有关直接在生长途中对膜厚进行控制的技术，请参考菅原[1]

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

和吉见[2]等人最近发表的文章.

下面，在第 2 节介绍对供给生长炉的硅原料气体和掺杂气体直接在工艺过程中分别进行测量和评价的技术. 然后，在第 3 节介绍对炉内气体状态在工艺过程中进行评价的技术，以对炉内气体的浓度状态的评价技术为中心，叙述以前报告的结果和最近得到的部分结果. 文章的最后，简单涉及对气体的温度状态、气流状态在工艺过程中的评价技术.

4.2 对供给生长炉的气体进行工艺过程中评价

进行外延生长时，供给反应炉的原料气体大致分为硅原料气体如 $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、SiH_4 等以及进行掺杂的掺杂气体如 PH_3、AsH_3、B_2H_6 等. 这些气体通常以 H_2 气作为载气输运给反应炉. 本节叙述对供给反应炉的这些原料气体的浓度，在工艺过程中进行计测计量的方法以及监控法.

4.2.1 硅原料气体

通常，输运给反应炉的硅原料气体浓度由用作载气的 H_2 与混入 H_2 气中的硅原料气的流量比来控制. 这实际上是一种间接的浓度控制法. 实际供给反应炉内的硅原料气体的浓度会因下面的一些原因而变化，造成不同批生长膜的厚度分散.

(a) 由于蒸发热等原因造成原料气液体的温度变化.

(b) 蒸发器内原料气液面的高度变化.

(c) 蒸发器形状的差异.

(以上是使用 $SiCl_4$、$SiHCl_3$ 原料气时的情况)

(d) 不同批购进的气瓶内硅原料浓度的差异.

(e) 随着贮存时间的加长气瓶内硅原料气浓度的变化.

(以上是用 H_2 气稀释 SiH_4 时的情况)

(f) 气体变动.

(g) 流量计校正值的变动.

为了排除上述这些造成硅原料气体浓度值降低的原因，如下面所述，最有效的方法是在尽可能靠近反应炉气体入口处，在工艺过程中进行测量和控制供给反应炉的原料气体浓度. 目前，对硅原料气体浓度在工艺过程中进行测量的方法有以下几种:

(a) 热导率检测法[3].

(b) 红外分光分析法[4].

(c) 质谱法.

(d) 气体色谱分离法.

上述方法中，作为浓度控制而比较实用的方法是热导率检测法和红外分光分析法. 这两种方法设备简单、测量精度高且不需要对待测样品气体进行取样. 目前，还未见到用质谱法对供给反应炉的硅原料气体浓度进行测量的例子. 应用气体色谱分离法时，因测量所需时间长，所以，不适于在生长工艺过程中对原料气体浓度进行测量. 但已经有报告发表了用这个方法对原料气体的纯度和原料气体中的掺杂剂浓度进行测量和评价的例子[5,6]. 本文只介绍方法 (a)、(b).

(1) 热导率检测法

热导率检测器经常是用作气体色谱分离的检测器. 所以在硅气相外延中，当外延气体的组份非常明确，只有 H_2 和 Si 两种原料成份时，可以把这种检测器作为气体浓度的控制器来用.

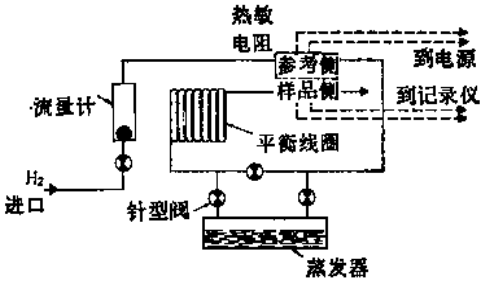


图 4.1 用热导率检测器对硅原料气体浓度进行工艺检测

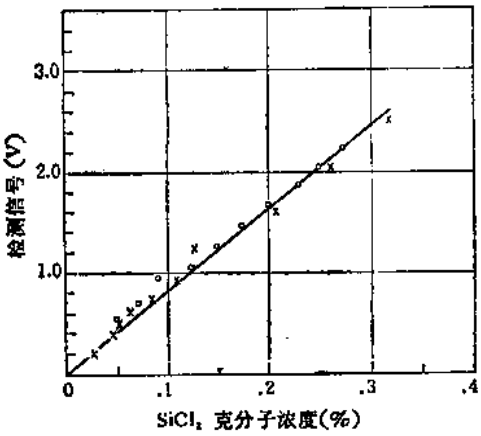


图 4.2 热导率检测法中 $SiCl_4$ 浓度的测量线

图 4.1 表示用热导率检测器对生长过程中的 $SiCl_4$ 气体浓度进行检测的方法[3]. H_2 载气通过热导率检测器的对比侧后进入 $SiCl_4$ 蒸发器，含 H_2 与 $SiCl_4$ 的混合气体导入检测器的样品侧. 样品侧与对比侧均有热敏电阻传感器. 由于 H_2 与 $SiCl_4$ 混合气体的热导率比 H_2 气小，样品侧的温度上升引起热敏电阻的电阻值变化，用桥式电路测出此时的电阻变化. 图 4.2 表示 $SiCl_4$ 浓度和检测器的检量线. 利用这个方法能测出的浓度下限约是 10 ppm.

图 4.3 是用图 4.1 所示的方法控制蒸发器出口处的 $SiCl_4$ 气体浓度的例子. 一打开阀门，首先会观察到高浓度的 $SiCl_4$ 峰，然后，其浓度随时间慢慢地降低. 一开始出现的 $SiCl_4$ 浓度峰是为了赶走蒸发器内饱和的 $SiCl_4$. 其后，由于蒸发器内液态 $SiCl_4$ 因蒸发热而冷却，所以表现出浓度慢慢地降低. 应用这种热导率检测法来控制硅原料气体浓度的设备，目前一部分已经商品化.

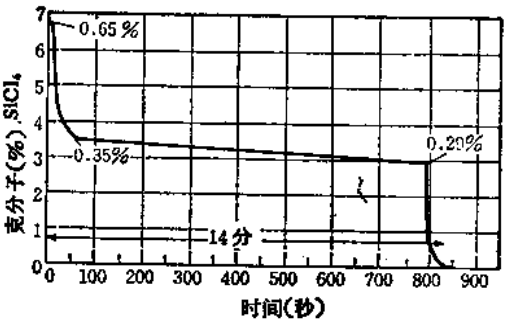


图4.3 对蒸发器出口处 $SiCl_4$ 气体浓度进行工艺控制

(2) 红外分光分析法

利用红外分光分析法在工艺过程中对硅原料气体的浓度进行测量时，不需要在反应炉前对送入的硅原料气体取样就能直接对送入反应炉的硅原料气体浓度进行测量和控制. 图 4.4 示出了各种硅原料气体的红外吸收谱. 图 4.5 表示利用红外分光分析法来控制

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

送入反应炉的 $SiCl_4$ 或 $SiHCl_3$ 原料气体浓度的方法.

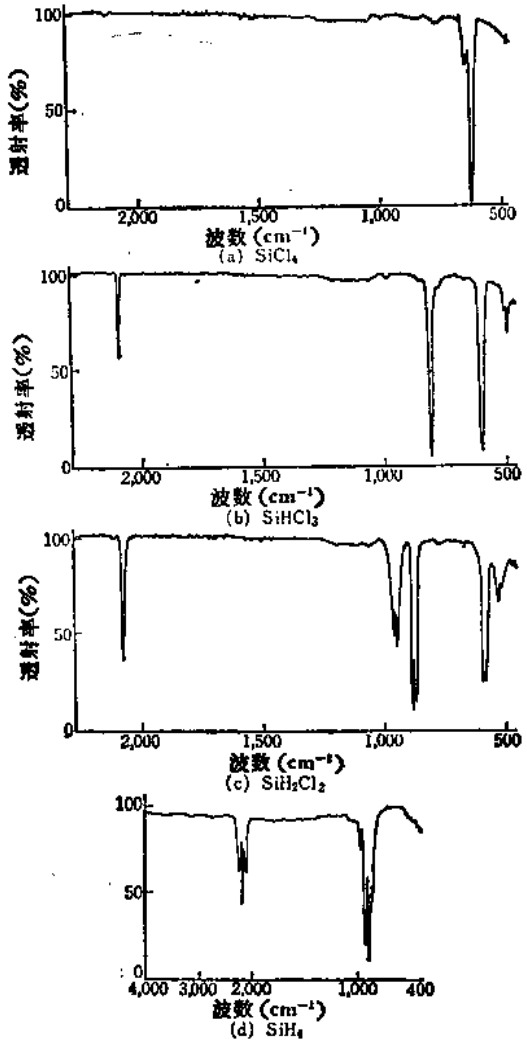


图 4.4 各种硅原料气体的红外吸收谱

图 4.6 表示 H_2 气中的 $SiCl_4$ 浓度与红外透射率 T 的关系. 在红外透射率(T)、测得的气体浓度(C)以及气体元长度(L)间，Lambert-Beer 法则成立，即:

$$\ln\frac{1}{T} = KCL \quad (K:\text{常数}) \quad (4.1)$$

利用上式，测量精度最高时的红外透射率 T 为 $1/e \approx 37\%$. 所以，适当选定测量吸收峰的波数与气体单元的长度使监控气体浓度的红外透射率大体接近这个值就行. 一般在进行外延生长时，气体单元的长度选 1—10 cm 为好.

下面是几个实际控制硅原料气体浓度的例子[7]. 图 4.7 表示 $SiCl_4$ 的载气流量一定，对浓度不自动控制而进行外延生长时，监控 $SiCl_4$ 浓度变化的例子. 从中观察到生长开始后，供给气体中的 $SiCl_4$ 浓度减少的现象(透射率增加). 在这个图例中，从生长开始到生长结束这段时间内，$SiCl_4$ 浓度的变化范围约是 4 %. 在实际生产中，经常是一日内要连续进行数次这样的生长，由于 $SiCl_4$ 浓度的变化会依次累积增大，这就是造成每批片子间膜厚值分散大的原因.

图 4.8 是当通入鼓泡型蒸发器（容

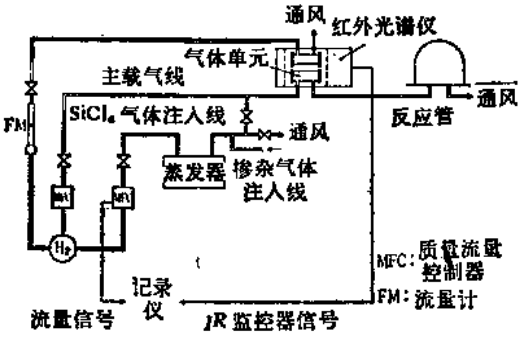


图 4.5 用红外分光分析法工艺过程中监控硅原料气体的浓度

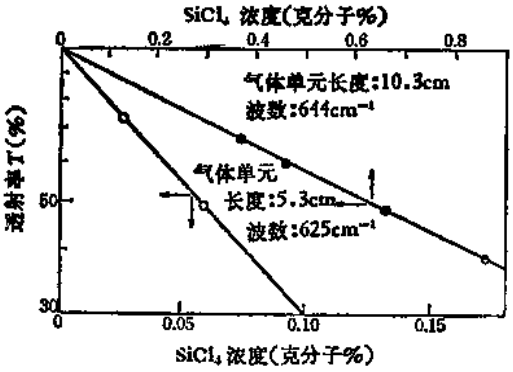


图 4.6 $SiCl_4$ 浓度与红外透射率的相互关系

量约为 23 升)内的 H_2 载气的流量较小时，监控 $SiCl_4$ 浓度的例子. 从图可见: $SiCl_4$ 浓

度产生了较大的波动，该浓度波动可认为是起因于蒸发器的鼓泡周期。

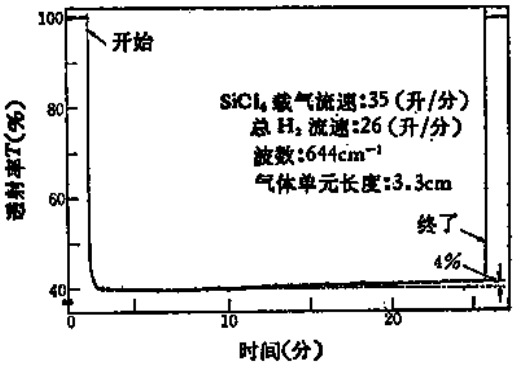


图 4.7 $SiCl_4$ 的载气流量一定时，监控 $SiCl_4$ 浓度变化的情形

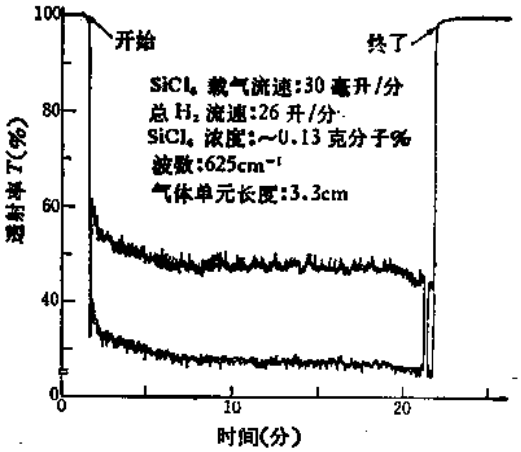


图 4.8 原料载气的流量较小时，观察到 $SiCl_4$ 浓度的波动(使用鼓泡型蒸发器)

图 4.9 表示分别用手动和自动把 $SiCl_4$ 浓度控制在一定值时对该浓度进行监控的例子. (a) 表示用流量计手动控制 H_2 载气流量时的情形. (b) 表示用流量计自动控制时的情形. 手动控制时，在生长初期还能观察到因调节流量而引起的浓度波动.

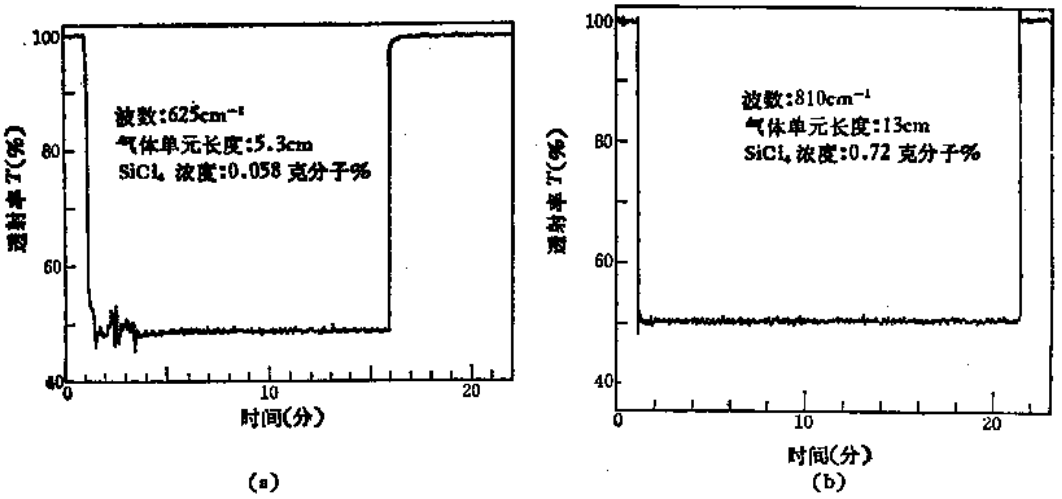


图 4.9 分别用手动和自动把 $SiCl_4$ 浓度控制在一定值时，监控该浓度变化的情形. (a) 用流量计手动控制载气流量时的情形; (b) 用流量计自动控制载气流量时的情形

从以上监控的例子可知：即使把原料载气流量调节到一定值，实际送入反应炉内的原料浓度仍会随情况不同而产生各种波动. 在通常的双极型 LSI 器件的制备中，对膜厚的控制精度 $\Delta d_{Epi}/d_{Epi}$ 要求在 ± 5—10% 范围，而在膜厚值对器件特性影响较大的 I^2L 器件中，则对膜厚的控制精度一般要求在 ± 2% 以下的范围[8]. 显而易见，要实现这样高精度的控制，以前那种单靠流量混合比来控制气体浓度的方式是不行的，必须对气体浓度实行直接监控的自动控制.

4.2.2 掺杂气体

供给反应炉的掺杂气体浓度通常也是靠载气与混入载气的掺杂原料气的流量比来控

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

制. 这种间接控制法与前述的控制硅原料气体浓度的情况一样，因如下的原因，会使实际供给反应炉的掺杂气体浓度发生变化.

(a) 源气、气瓶中掺杂剂浓度时间性变化.

(b) 不同批购进的气瓶内浓度的差异.

(c) 流量计读正值的变动.

因此，在外延生长过程中，直接控制供给反应炉的掺杂剂浓度是重要的. 而且，正确把握住实际导入反应炉的掺杂剂浓度，还可以得到有关掺杂机制的更为详细的情报.

外延生长反应气体中的掺杂剂浓度，换算成分压约在 10^{-11}—10^{-4} 大气压范围. 若经常用的杂质浓度在 10^{14}—10^{17} 原子/cm^3 量级，则进行晶体生长时掺杂剂浓度分压约是 10^{-10}—10^{-7} 大气压 (10^{-1}—10^{2} ppb 量级)，能高精度地检测出这样稀浓度的 PH_3、AsH_3、B_2H_6 的手段目前还没有. 但若使用带有气体色谱分离检测器的焰光光度计这种高精度的分析仪器来进行测量，则对这些气体的测量下限可达 10—10^2 ppb 量级. 为此，笔者用这种检测器，在尽量靠近反应炉入口处的气路内，尝试对掺杂气体浓度进行工艺监控控制[4]，下面介绍该控制法.

焰光光度计 FPD (Flame Photometric Detector)是 Brody[9] 和 Sowinski[10] 开发的，它对磷化物、硼化物以及硫磺化合物具有较高的检测灵敏度. 图 4.10 表示了 FPD 的简单工作原理(日立产品). 测量掺杂剂浓度按如下步骤进行.

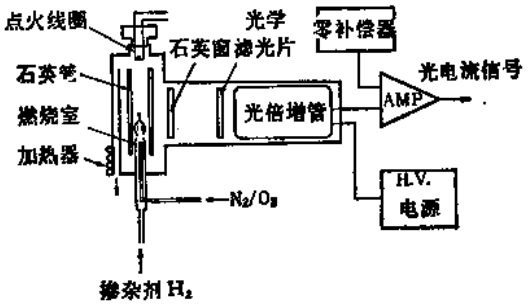


图 4.10 焰光光度计的工作原理

把一定流量的掺杂气体(样品气体)导入燃烧室，同时把一定比例的 O_2 和 N_2 的混合气体也导入燃烧室中心让其燃烧，这时，燃烧辐射出具有磷或硼特征谱线的焰光，让焰光通过窄带光学滤光片后，用光电倍增管接收并进行放大，取出光电流信号. 在测量 PH_3 的浓度时，使用的光学滤光片的波长为 625 μm，半宽为 7 μm. 在测量 B_2H_6 的浓度时，使用的光学滤光片的波长则为 546 μm，半宽为 31 μm. 因检测灵敏度随样品气体、O_2 与 N_2

表 4.1 FPD 使用条件举列

条件	PH_3 掺杂剂	B_2H_6 掺杂剂
光学滤光片：最大值 透射	526 nm	546 nm
半宽	7 nm	31 nm
PM 管上的电压	700 V	500 V
取样气体流速	80 毫升/分	130 毫升/分
氧气流速	17.5 毫升/分	90 毫升/分
氮气流速	70 毫升/分	0 毫升/分
燃烧罩的温度	120 ℃	120 ℃

的混合比以及流量的不同而异，所以，在实际测量时必须找出使用该仪器的最佳条件．表 4.1 说明了 FPD 的使用条件．

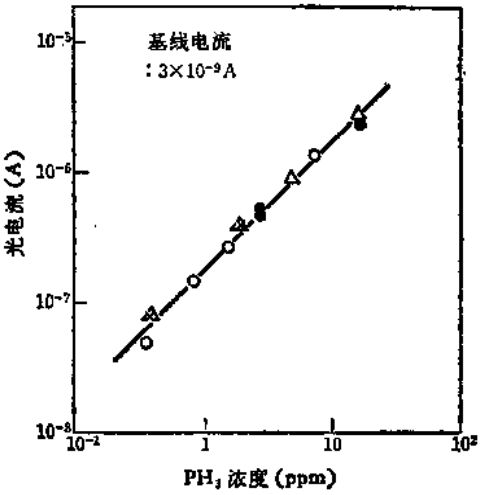


图 4.11　PH_3 气体浓度与 FPD 光电流的关系

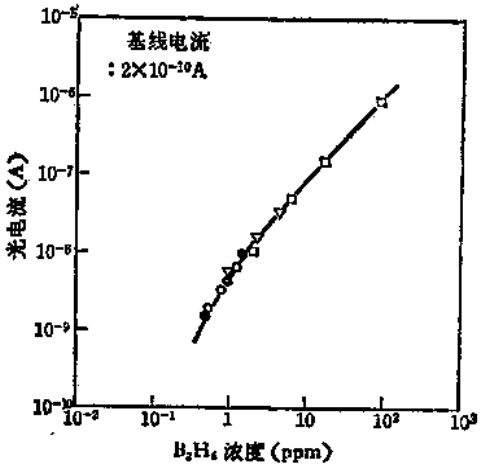


图 4.12　B_2H_6 气体浓度与 FPD 光电流的关系

图 4.11，图 4.12 分别是掺杂剂 PH_3 和 B_2H_6 的浓度与 FPD 的光电流之间的测量线．把 S/N（信噪比）定为 2/1 时，因 FPD 的基极电流约为 3×10^{-9}A，所以对 PH_3 的浓度测定下限约为 40 ppb，对 B_2H_6 则为 300 ppb．当 PH_3 和 B_2H_6 的浓度分别在 0.5 ppm 和 1 ppm 以上时，测量精度能到 ±5% 以上．

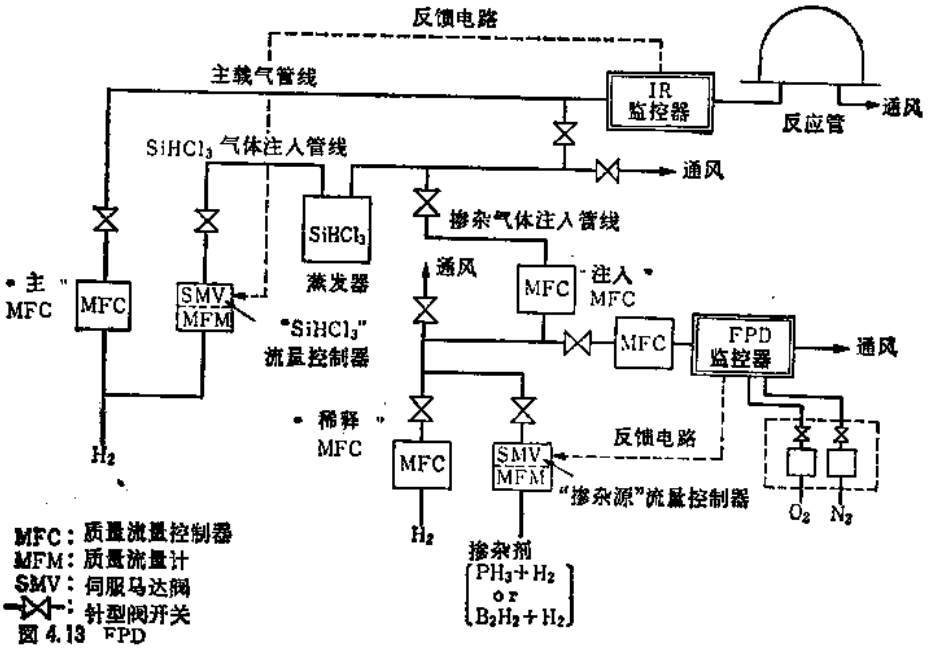


图 4.13　监控掺杂气体的 FPD 与监控硅原料气体的红外分光分析仪组合的外延生长供气系统

图 4.13 表示把 FPD 组装入外延生长的供气系统对掺杂剂浓度进行监控的例子．该供气系统中，在即将送入反应炉的供气管路上，还装上了为控制硅原料气体（$SiHCl_3$）浓

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

度的红外分光分析计．为简单起见，这个图中未画出输运钝化用的 N_2 气以及气相腐蚀用的 HCl 气的管路．掺杂气体的输入方式采用将掺杂剂原气用 H_2 气稀释后，把稀释气体的一部分混入原料气体管路供入反应炉．

FPD 监控仪安装在用于注入硅原料气体的掺杂气体管路上．把从 FPD 监控仪和红外监控仪出来的输出信号反馈进各自源气管路中的随动马达阀，从而把气体浓度控制在设定值．

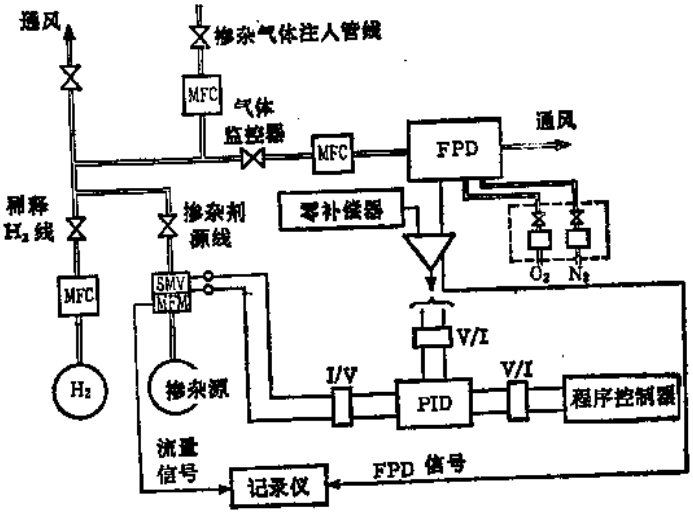


图 4.14　自动控制掺杂气体的系统

图 4.14 示出了自动控制掺杂气体浓度的系统．把从监控仪来的输出信号送入PID调节器与来自程序设定器的信号比较后，导入掺杂源气管路中的随动马达阀．零补偿电源用来消掉 FPD 监控仪的间隔电流．

图 4.15 表示掺一定浓度的 PH_3 进行外延生长时，FPD 监控仪的输出信号（光电流）和外延生长层的施主浓度间的关系．图 4.16 表示掺一定浓度的 B_2H_6 进行外延生长时，FPD 监控仪的输出信号(光电流)和外延生长层的受主浓度间的关系．使用 FPD 监控仪可在约 10^{14}—10^{17} 原子/cm^3 的范围内进行杂质浓度控制．

图 4.17 的例子表示在六个月时间内，用这种工艺自动控制掺杂气体的设备得到的掺杂浓度的重复性．对应于同一光电流值，生长层内掺杂水平的重复性好．

图 4.18 表示把 FPD 的光电流设定为 5.0×10^{-7} A，在同一时刻生长施主浓度为 3×10^{15} 原子/cm^3 的外延层时，PH_3 的源气流量．虽然通过设定 FPD 的光电流使生长层的施主浓度保持一定值，但仍观察到 PH_3 源气的流量在逐渐增加，这表明了气瓶中的 PH_3 浓度在随时间而渐变．从这些结果可知：直接在工艺过程中测量和控制掺杂剂气体的浓度，可以降低不同批片子间掺杂量的变化．而且在变更掺杂条件或更换气瓶时，也没有必要再去进行预生长就能得到较好的掺杂重复性．

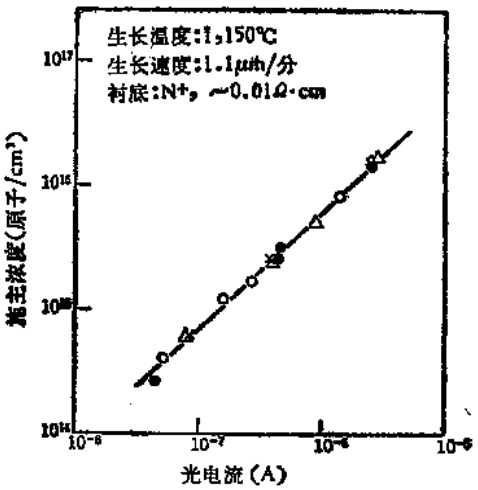


图 4.15 FPD 的光电流与生长层内施主浓度的关系

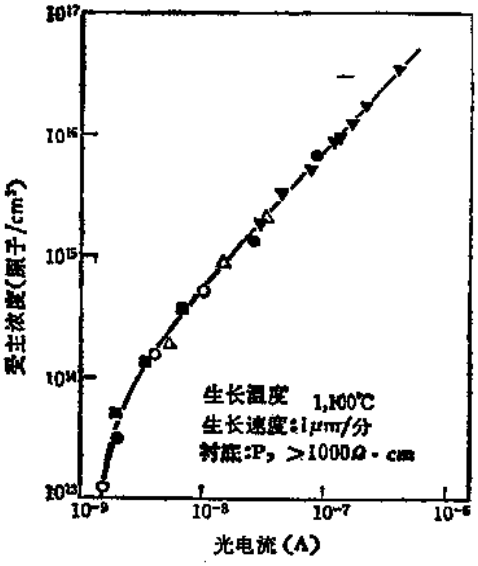


图 4.16 FPD 的光电流与生长层内受主浓度的关系

下面叙述由于在工艺过程中测量和监控掺杂气体浓度而得到的一些有趣的实验结果.

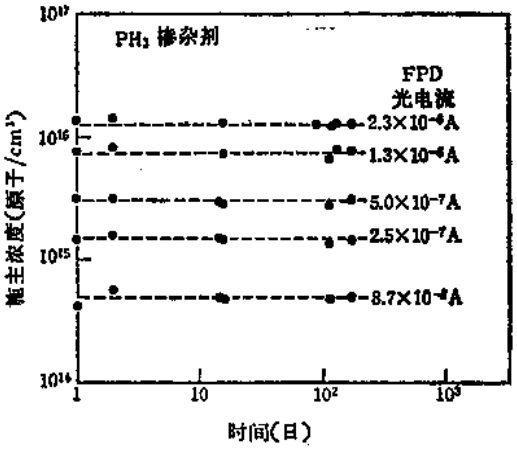


图 4.17 使用 FPD 工艺监控仪时,掺杂水平的重复性

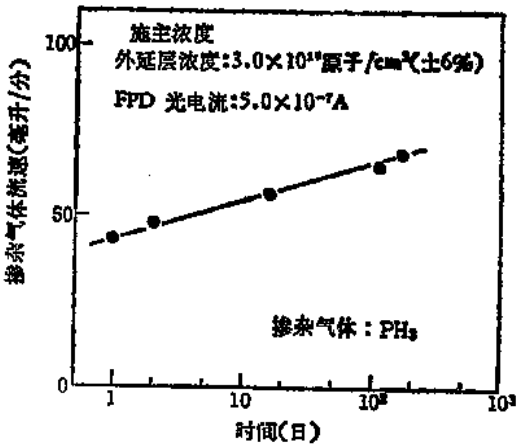


图 4.18 保持生长层的掺杂水平一定时,由于气瓶中 PH_3 浓度的经时变化,PH_3 源气的流量也相应变化

图 4.19 表示利用图 4.15、4.16 的实验结果,把原图横轴的 FPD 光电流改写成混入硅原料气管路中的掺杂气体 (PH_3 或 B_2H_6) 的浓度时得到的结果. 用 PH_3 掺杂时,生长层内施主浓度与掺杂气体的浓度大体成正比[11],用 AsH_3 低掺杂时也表现出相同的比例关系[12].但用 B_2H_6 掺杂时却不成直线关系,特别是当生长层的受主浓度约在 10^{15} 原子/cm^3 以下的低掺杂区,观察到掺杂效率显著下降. 这就证明了:生长低浓度 (10^{13}—10^{15} 原子/cm^3) 的 P 型层时掺杂很难控制这一经验事实. 在这一系列的实验中,本底浓度为 10^{12} 原子/cm^3 量级,所以,这也不是掺杂补偿的效应. 其真实原因虽不很清楚,但可大致作如下判断: (a) 在反应炉内生成了稳定的硼氯化物[14]; (b) 反应气体中的微量水分的影响[14]; (c) 反应管内壁吸附有掺杂剂.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

图 4.20、4.21 分别表示用手动控制，PH_3（用 H_2 稀释到 55ppm）和 B_2H_6（用 H_2 稀释到 105 ppm）掺杂源气流量台阶状变化时，FPD 的监控值(光电流)与生长层杂质浓度的关系。掌握了反应气体中掺杂浓度与进入外延层中的杂质浓度间的对应关系，不仅能对掺杂进行自动控制，而且对掺杂机构的理解也是重要的。图(b)的 FPD 监控信号(光电流)与掺杂源气流速间表现出［B_2H_6（图 4.21（b））］陡的响应特性。当监控信号在稳定值附近（10% 以内），在 15—20 分的较长的时间常数内，PH_3 则表现出(图 4.20(b))缓慢的响应特性，可以认为：这起因于 PH_3 与连管的吸附、解吸现象。在表示生长层中杂质浓度响应的图 4.20（a）和图 4.21（a）中，虚线表示由 FPD 监控值推测的浓度分布，实际的杂质浓度分布比这些虚线所示的响应要慢。用 B_2H_6 进行掺杂时，响应时间常数长，而且，上升、下降特性不对称。掺杂表现出这样的台阶响应，用 PH_3 和 B_2H_6 的场合是不同的而且较复

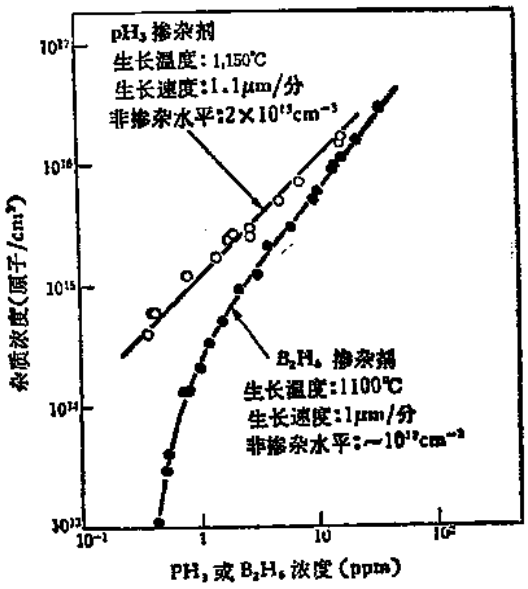


图 4.19 监控混入硅原料气管路中的掺杂气体（PH_3 或 B_2H_6）的浓度值与生长层内的杂质浓度的关系

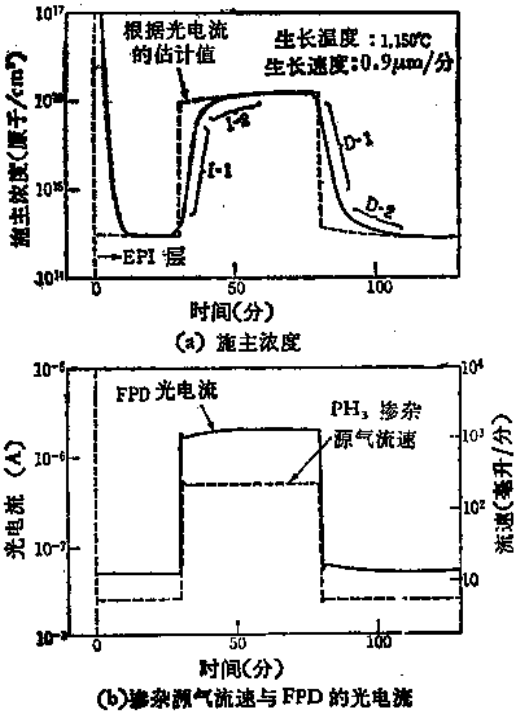


图 4.20 PH_3 源气流量台阶状变化时，FPD的光电流与生长层内施主浓度的响应

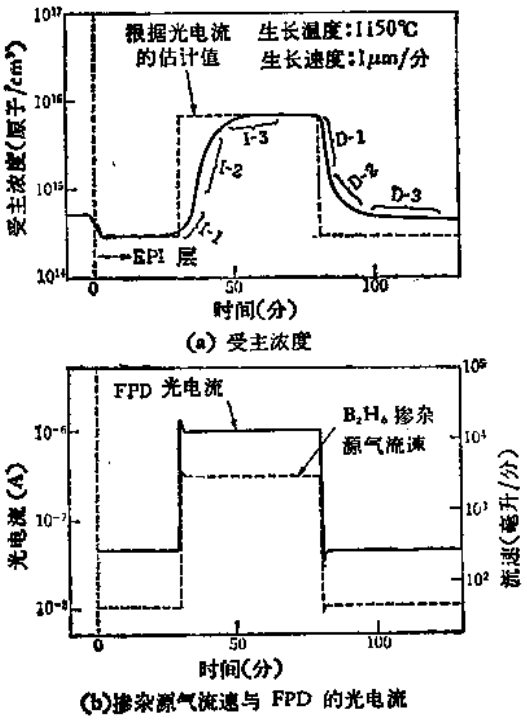


图 4.21 B_2H_6 源气流量台阶状变化时，FPD 光电流与生长层内受主浓度的响应。(a)受主浓度；(b) 掺杂源气流速和 FPD 光电流

杂。

最近，Kamins、Meindl、Reif[15,16,17] 等人报告了关于掺杂的过渡响应特性的讨论结果。这是与掺杂控制、掺杂机构有关的问题，是将来有兴趣的研究领域。

如上所述，对供给反应炉的掺杂剂浓度在工艺过程中进行评价，在提高掺杂精度和进行掺杂自动控制上，或在进一步弄清楚掺杂机构上都是有用的技术。但是，现阶段还没有在工艺过程中直接测量反应气体中(或反应炉内)被稀释的掺杂剂浓度的适当手段。本文只停留在叙述对混入原料气体内的掺杂气体系统中的测量和监控。迫切希望今后该技术能进一步发展。

4.3 炉内气体状态的工艺过程中评价

外延生长的堆积速度和气体在炉内的分布由炉内气体的反应状态与输运状态决定，就是说，在炉内，什么反应起因于什么过程？到何种程度 (chemical reaction processes)？还有，生长速度及生长的均匀性由炉内反应气体的浓度分布 (mass transport)，温度分布(heat transport)，流速分布 (momentum transport) 等因素决定。目前，对炉内反应状态的理解，大多数还是基于过去热力学的考察[18,19,20,21]，这是一种静态的考察，它不能充分说明实际的生长过程。为要正确理解反应状态，在工艺过程中直接实验观察炉内现象是重要的。为了理解气体在炉内的输运现象，首先要努力实时观察炉内的气流状态。在工艺中测量气体温度分布、气体浓度分布等参数是最近的事情。另外，为更高精度地控制生长速度及炉内气体的均匀性，目前已经发展到必须认真考虑直接在工艺过程中控制炉内气体状态的阶段。为了决定对炉内的哪个部位、何种气体物质进行测量和监控好，也应该实时观察炉内的状态。

外延生长炉内的气体可分成下面三种基本状态。

(a) 气体浓度状态。

(b) 气体温度状态。

(c) 气体流动状态。

表 4.2 对炉内气体状态的几种工艺评价法

炉内气体状态	评价法	文献
气体浓度状态	红外分光分析法	[23—26]
	质谱分析法	[27—32,41,45]
	喇曼分光及焰光分析法	[33—35]
	气体色谱分离法	[6]
气体温度状态	热电偶测量法	[29—30,36]
	喇曼温度测量法	[33]
	Schlieren 法	[37]
气流状态	烟雾法	[38—39]
	激光多普勒速度法	[40]

表 4.2 总结了现在已经报告的对炉内气体状态的几种工艺评价法[22]。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

4.3.1 气体浓度状态

在工艺过程中，测量炉内气体浓度状态的方法已经报告了下面几种：

(a) 红外分光分析法[23-26]。

(b) 质谱分析法[27-32]。

(c) 喇曼分光分析法[33-35]。

(d) 荧光分析法[33-35]。

(e) 气体色谱分离法[6]。

表 4.3 汇总了这些方法所需要的测量时间、测量灵敏度、优缺点等。因这些方法各有优缺点，所以，应在对这些方法充分理解的基础上适当选用。

表 4.3 炉内气体浓度的几种工艺计测法

方法名称	测量所需时间 (s)	测量灵敏度 (ppm)	优点	缺点
红外分光分析法	1—100	10—100	测量简便，可用直接透过法	用取样法时：{不能测 $SiCl_4$，测量时间稍长
质谱法	<1	1—10	测量时间短	
喇曼分光分析法	100—1000	10—100	可测量气体温度，还可进行微区测量	测量时间长，不能测量高温气体，设备成本高
荧光分析法	1—10	0.001 0.1	对 $SiCl_4$ 的测量灵敏度高，并可进行微区测量	只用于测量 $SiCl_4$
气体色谱分离法	~1000(?)	~100(?)	简便	测量时间长

(1) 红外分光分析法

红外分光分析法的特点是灵敏度比较高、测量简便。这个方法又分两种，一是用毛细管对炉内气体取样进行测量（取样法）。二是直接让光通过反应炉进行测量（直接透过法）。图 4.22 表示用西泽润一等人报告的取样法[24]对炉内气体浓度进行测量的例子。采用卧式电阻丝加热炉，通过移动毛细管，可以测量炉内任意部位的气体浓度。图 4.23 表示笔者采用的测量方法[26]，用高频加热卧式炉。用该设备可以同时测量反应炉入口处的气体以及炉内气体的浓度。让毛细管上下移动或把衬底座相对于毛细管做水平运动，则可以测出衬底厚度方向(即垂直于气流方向)以及沿气流方向的气体浓度分布。用取样法时，采集样品气体的量应以不打乱原反应系统中主气流的流动状态为最小限度。这种方法存在的问题是：从采集气体到对气体进行测量这段时间内，由

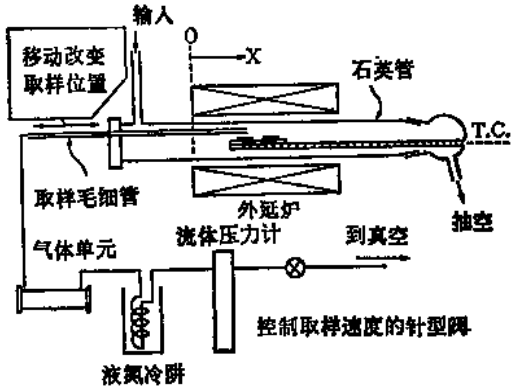


图 4.22 用红外分光分析法（取样法）对炉内气体浓度进行工艺测量 (1)[24]

于气体温度降低会引起该气体分解或再合成，这就不能严格测出高温状态时的气体组份．从这个意义上说，希望取样的气体流速快些好．该法存在的另一问题是：从采集气体到测出结果这段时间内因有停滞，所以测量需要稍长的时间．

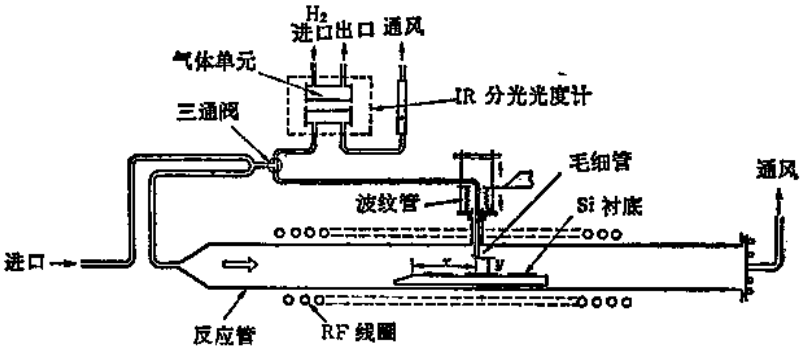


图 4.23　用红外分光分析法(取样法)对炉内气体浓度进行工艺测量(2)[24]

图4.24是用直接透过法对炉内气体的浓度进行测量的例子[24]．用这个方法可以直接测出处于高温反应状态的炉内气体浓度．这个方法的缺点是不能测出炉内局部部位的气体浓度．

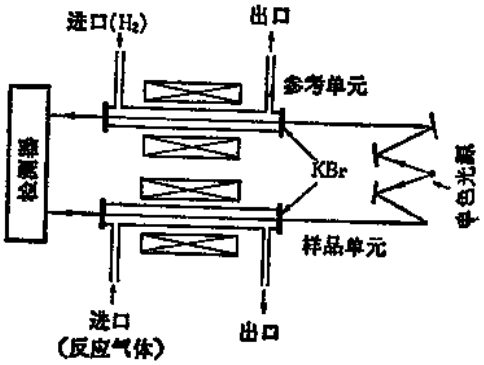


图 4.24　用红外分光分析法(直接透过法)对炉内气体浓度进行工艺测量[24]

图 4.25 表示用图 4.22 所示的取样法测量 $SiCl_4$-H_2 生长系统中，沿生长反应的气流方向反应气体浓度分布的例子[24]．结果表明：沿气流方向 $SiCl_4$ 浓度逐渐减少，$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、HCl 的浓度逐渐增加．在气流的下流侧，各种气体处于准平衡状态．当在处于准平衡状态的气体中注入 HCl 时，观察到 $SiHCl_3$ 与 $SiCl_4$ 浓度增加的现象(图 4.26)．另一方面，利用直接透过法进行测量时，在波数为 500 cm^{-1}、570 cm^{-1} 位置还观察到与 $SiCl_2$ 反应有关的发光(图 4.27)．根据这些结果，西泽润一等人认为：在 $SiCl_4$-H_2 生长系统中的反应中间生成物是 $SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、$SiCl_2$，硅生长的反应过程可用下式表述：

$$\begin{array}{ccccc} & & SiHCl_3 & & \\ & \nearrow & \downarrow & & \\ SiCl_4 + H_2 & — & SiCl_2 & \longrightarrow & Si + HCl \\ & \searrow & \uparrow & & \\ & & SiH_2Cl_2 & & \end{array} \tag{4.2}$$

除此以外，对 $SiHCl_3$-H_2 系统以及 SiH_2Cl_2-H_2 系统也进行了类似的实验，根据实验推断发生的反应过程如下[25]：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

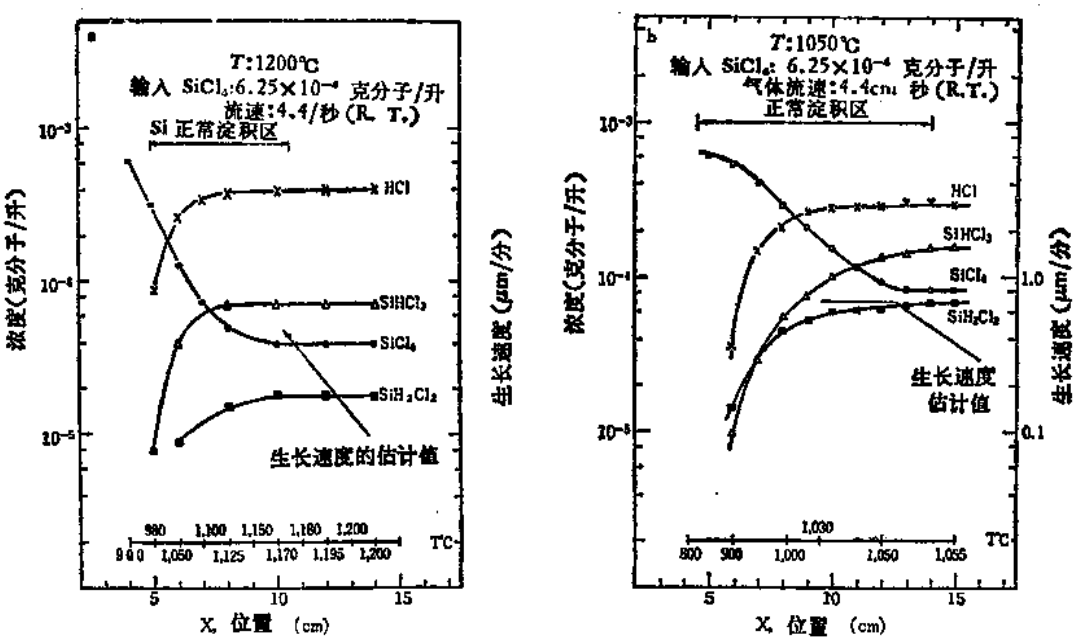


图 4.25 用红外分光分析法(取样法)测出的反应气体浓度沿气流方向的分布[24](电阻丝加热炉，$SiCl_4 + H_2$ 系统)

$$\begin{array}{ccc} SiHCl_3 & \longrightarrow & SiH_2Cl_2 \\ \downarrow & \swarrow & \\ SiCl_2 & \longrightarrow & Si + HCl \end{array} \tag{4.3}$$

$$\begin{array}{ccc} SiH_2Cl_2 & \longrightarrow & SiHCl_3 \\ \downarrow & \searrow & \downarrow \\ Si+HCl & \longrightarrow & SiCl_2 \end{array} \tag{4.4}$$

以上是卧式电阻丝加热炉的实验结果。下面给出用 4.23 所示的方法在高频加热卧式炉内进行测量的结果[26]。图 4.28 是沿衬底的厚度方向上对气体浓度分布进行测量的例子(气体流速的影响)。测量位置距衬底座的前端面 100 mm 处，这大体是衬底座的中央。检测到的反应生成气体除 $SiCl_4$ 外还有 $SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、HCl，但未能检测出 $SiCl_2$。在衬底上方，$SiCl_4$ 原料气体浓度具有一定值，在紧靠近衬底表面，$SiCl_4$ 浓度则具有一定的梯度，这是物质扩散移动的区域(浓度边界层)，该扩散区的厚度大体与流体力学形成的气体流速的边界层的厚度一致。

衬底上方，$SiCl_4$ 浓度呈现一定值这一事实表明该区域的气体被均匀混合。HCl 的浓度在衬底上方呈现梯度，并且，该梯度在向着衬底上方的主气流方向移动。气体浓度分布呈现这种趋势还可在下述的质量分析法中观察到。必须引起注意的是：$SiHCl_3$ 和 SiH_2Cl_2 在衬底表面附近的浓度分布也呈现一定的梯度，该梯度却在向硅表面移动。

如后所述，在质量分析法和荧光分析法中，也测到 $SiCl_2$ 具有同样的浓度梯度。

由此可以断定，在高频加热卧式生长炉内，除 $SiCl_4$ 外，其余的 $SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、$SiCl_2$ 气体以怎样的比例贡献于硅的外延生长。图 4.29 是以这一结果为基础用模型表示出炉内发生的生长反应过程[26]。该图所示的反应途径中，什么反应途径占主导，这将由生长条件和炉内的具体位置决定。

例如：由图 4.28 可以明了，当气体流速（V_0）变慢时，$SiCl_4$ 的扩散束流减少，相反，

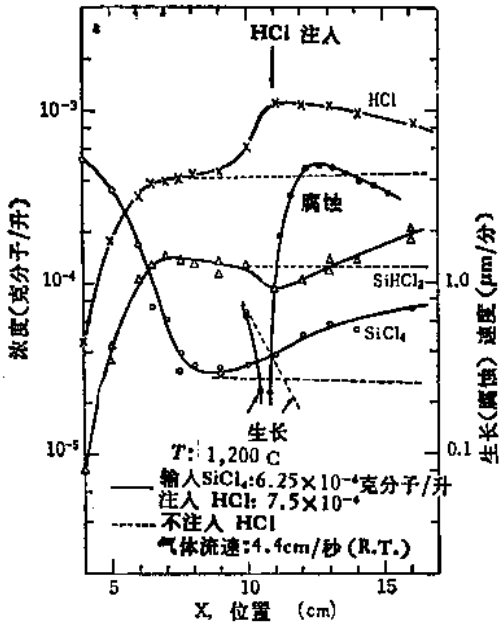


图 4.26 在处于准平衡状态的气体中注入 HCl 时，反应气体浓度沿气流方向的分布[24]

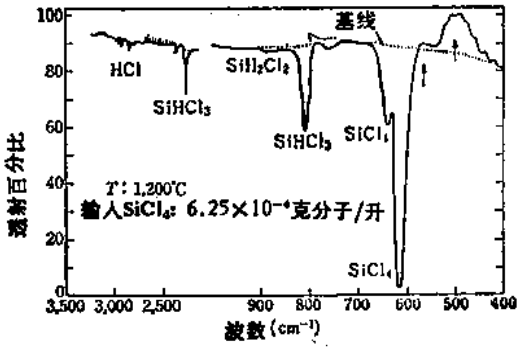


图 4.27 用红外直接透过法测出的炉内气体的红外吸收谱[24]

$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 的扩散束流增加．所以，在气体流速缓慢时，图 4.29 所示的下方的反应途径有占支配地位的倾向．后面再讨论有关的反应过程．

图 4.30 是用图 4.27 的方法测得沿气流方向反应气体浓度分布的例子[26]．采集气体口的高度距衬底表面 16 mm．气体流速愈慢，在气流下流侧浓度降低愈显著．

另外，从图 4.28 所示的沿衬底厚度方向的浓度分布可以测出扩散区的宽度．现在，把 $SiCl_4$ 的浓度低于恒定区浓度 60 % 以下的区域定义为扩散区． 图 4.31 表示实际测到的气体流速对用上述方法求出的扩散区宽度的影响[26]． 气体流速增加，扩散区的平均宽度变窄，其比率大体反比于流速的平方根，这和气流边界层的情况相同． 沿气流方向，扩散区的宽度不是均匀的而是表现出倾斜变化，这是由于残留有衬底座前端效应．

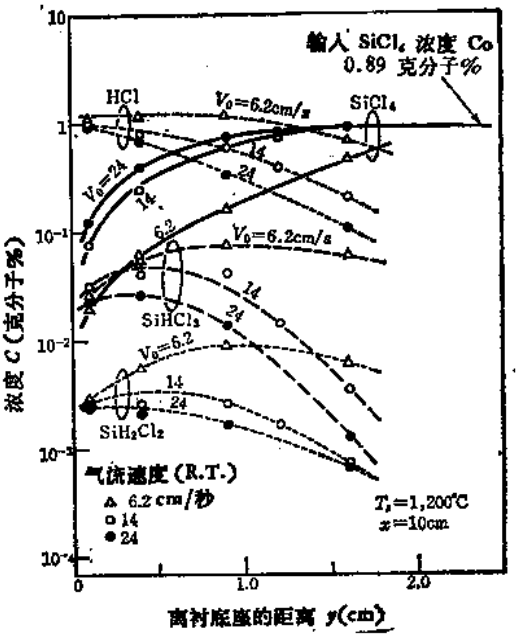


图 4.28 用红外分光分析法（取样法）测得气体浓度沿衬底厚度方向的分布(气体流速的影响、高频加热炉，$SiCl_4$-H_2 生长系统)

如上所述，用红外分光分析法在工艺过程中对炉内状态进行测量，就可以在实验上直接掌握住与反应过程、物质转移状态、气流状态等有关的现象．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

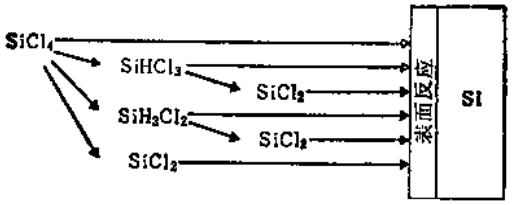


图 4.29 炉内发生的生长反应过程的模型表示

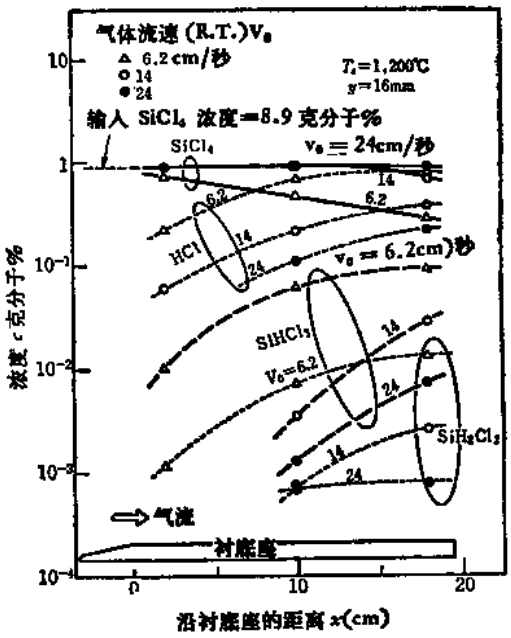


图 4.30 用红外分光分析法(取样法)测得气体浓度沿气流方向的分布(高频加热卧式炉，$SiCl_4$-H_2 系统)[26]

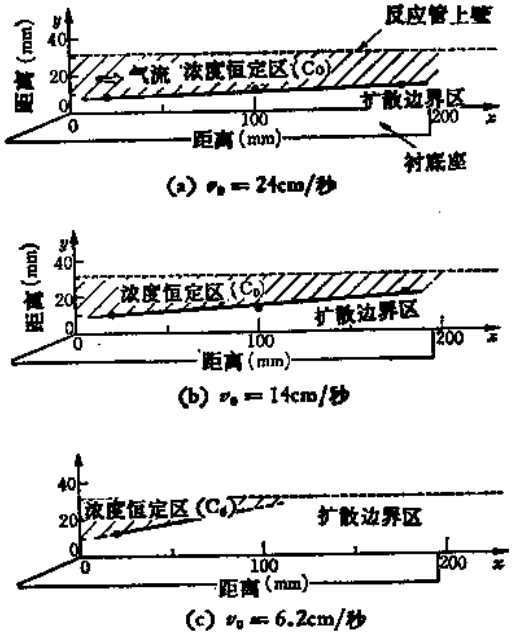


图 4.31 气体流速对 $SiCl_4$ 浓度扩散区宽度的影响

(2) 质谱法

用质谱法进行测量，设备虽然昂贵，但灵敏度高、测量所需时间短。要利用光谱信号来计算气体浓度是很复杂的，若同时配合使用计算机以及连续的峰值监控，也能连续控制气体浓度。测量仍采用取样法。但这和用红外分光分析法时不同，因这是在高真空、高速中取样，取样途中原料气体分解或再合成造成的气体组分的变化非常小。从这个意义上说，在可能的条件下，最好采用从反应炉中直接以分子束的状态取样。

最近，Kisker 等人[45]报告了以分子束状态取样分析 CVD 反应气体的方法即分子束质谱法 MBMS (molecular beam mass spectrometry)。正如后面所述，用普通质谱法及红外分光分析法都不能定量测出的 $SiCl_2$，用这个方法却可以定量测出来。由于分析器的种类不同，质谱法又分为两种：一是 Ban 等人用飞行时间质谱仪(time-of-flight mass spectrometer) 进行的方法[27-32]。二是笔者试验的四极质谱仪进行的方法 (Quodrupole mass spectrometer)[41]。下面叙述用这两种方法测量得到的实验结果。

图 4.32 表示 Ban 等人报告的用飞行时间质谱仪对卧式反应炉内反应气体浓度进行测量的方法[39]. 用该设备，移动毛细管或衬底座，可以测量炉内竖直方向以及沿气流方向的浓度分布.

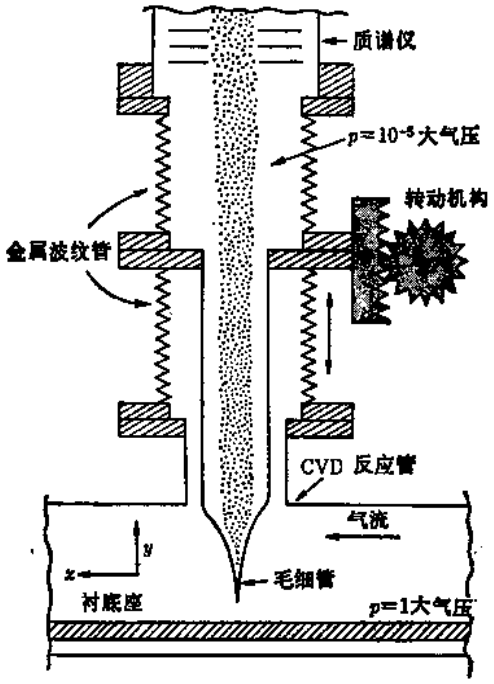


图 4.32 用飞行时间质谱法对炉内气体浓度的工艺监控法[39]

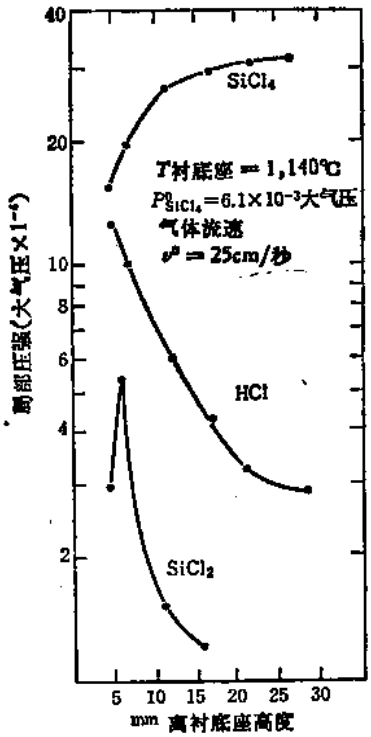


图 4.33 用飞行时间质谱仪测得气体浓度沿衬底厚度方向的分布[31]

图 4.33 表示用该法在高频加热卧式炉内测得沿衬底厚度方向的气体浓度分布的例子[31]. 用 $SiCl_4$ 作硅原料气时，$SiCl_4$ 原料气体浓度向着衬底表面移动而呈现浓度梯度.

反应生成气 HCl 的浓度向着衬底上方的主气流方向逐渐减少. 这一结果与上述的用红外分光分析法测得的结果相同. 用这个方法也可以测量出 $SiCl_2$ 的浓度分布. Ban 等人根据分布的形状判断：$SiCl_2$ 是由 (4.5) 式所示的气相中的均匀反应 (homogeneous reaction) 产生的. 但因其量非常少，所以，系统的主反应仍是 (4.6) 式所示的非均匀反应，即：

$$SiCl_{4(气态)} + H_{2(气态)} \longrightarrow SiCl_{2(气态)} + 2HCl_{(气态)} \tag{4.5}$$

$$SiCl_{4(气态)} + 2H_{2(气态)} \longrightarrow Si_{(固态)} + 4HCl_{(气态)} \tag{4.6}$$

用同样的方法测得卧式炉内，$SiCl_4$ 浓度沿气流方向的分布如图 4.34 所示[31]. 能观察到由于原料气体的消耗产生的沿气流方向的浓度分布. 原料气体的这种分布是产生生长膜厚不均匀的一个原因.

另外，Ban 等人还观察到 $SiCl_4$ 浓度的振动现象如图 4.35 所示. 振动频率是 3—4 Hz，振幅是浓度平均值的 ± 10%. 也还观察到与此类似的温度振动现象[30,42].

下面，叙述使用四极质谱仪的方法. 图 4.36 表示用这种方法对卧式外延炉的气体浓度分布进行工艺评价. 该法采用两段取样，毛细管机构与 Ban 等人使用的相同，可以上下移动. 图 4.37 表示用这个方法得到的炉内气体的光谱.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

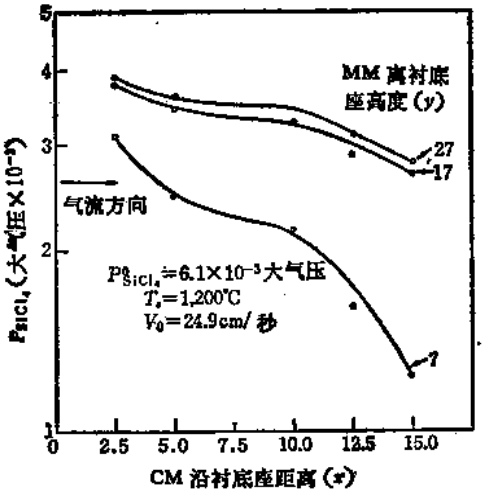


图 4.34 用飞行时间质谱仪测得卧式炉内 $SiCl_4$ 浓度沿气流方向的分布[31]

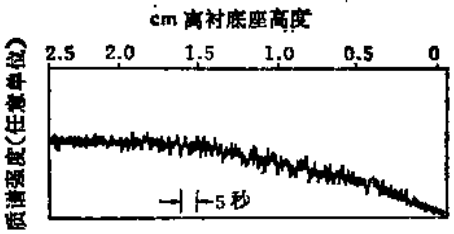


图 4.35 $SiCl_4$ 浓度的振动现象 (T_s = 1140℃, $P^0_{SiCl_4}$ = 6.1×10⁻³ 原子, V_0 = 25cm/s)

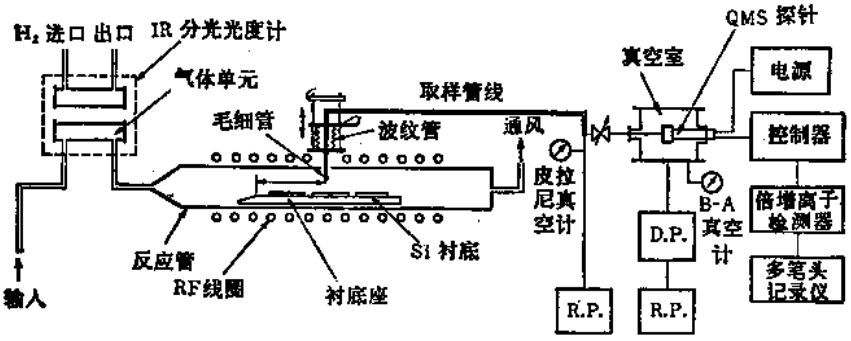


图 4.36 用四极质谱仪对炉内反应气体浓度进行工艺监控的方法[41]

这是在 $SiCl_4$-H_2 生长系统中，毛细管位于衬底座的中央部位(距前端 10 cm 处)且离衬底表面高 9 mm 处测得的结果. 因在反应气体中加进了 1% 的 Ar 气作为定量用的标准气体，所以光谱图中出现了 Ar 峰. 利用光谱图的系数和预先个别求出的测量线可以对各种气体定量. 利用这个方法，在 $SiCl_4$-H_2 生长反应系，炉内气体的种类除观察到 SiCl 外，还观察到 $SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 $SiCl_2$、HCl. 这与 Ban 等人[28]的实验结果相同.

图 4.38 是用四极质谱仪测量炉内气体浓度在衬底厚度方向分布的例子(气体流速对浓度分布的影响，$SiCl_4$-H_2 系). 为使该图清楚些，未画入 $SiHCl_3$ 的数据. $SiHCl_3$ 的浓度分布趋势与 SiH_2Cl_2 大体相同. 当气体流速为 6.2 cm/s 时，$SiCl_2$ 的浓度分布是推断值. 根据实验可以明了：气体流速增加，$SiCl_4$ 原料气的扩散区变窄，流速越大，反应生成气体(如 HCl、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、$SiCl_2$) 的浓度变得越低，这是因为流速越快，在衬底上方移动的反应副产物迅速向气流的下流侧输运的缘故. 另外，从这个图还可以明了，在衬底表面附近，除 HCl 外，所有生成气体的浓度分布都表现出向硅衬底表面的移动梯度. 因此，由前述的红外分光分析法推断的图 4.29 的反应过程也可认为来自这一结果. 即是说，象本实验这样，由物质的移动 (扩散) 决定生长速度的反应中，设分子源 i(i = $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2 $SiCl_2$) 向衬底表面的扩散流速度为 J_i，在衬底附近，与生长

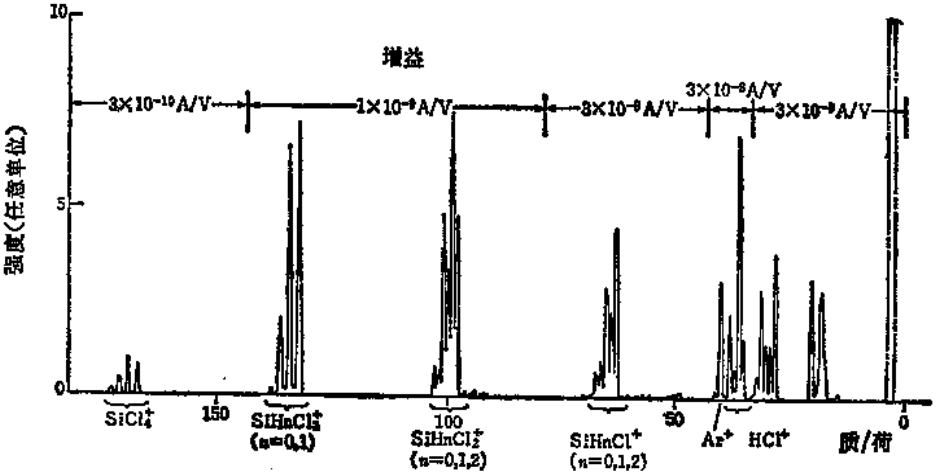


图 4.37 用四极质谱仪测得的炉内气体光谱. ($SiCl_4 + H_2$, $T = 1200℃$, $C_0 = 0.88$ 克原子%, $x = 10$ cm, $y = 0.9$ cm)

有贡献的全扩散流速度 J 则为[21]:

$$J = \sum_i J_i \tag{4.7}$$

式中

$$J_i = -D_i n \left(\frac{dp_i}{dy}\right) \tag{4.8}$$

若考虑到热扩散[21],则

$$J_i = -D_i n \left(\frac{dp_i}{dy} + \frac{\alpha_i p_i}{T} \cdot \frac{dT}{dy}\right) \tag{4.9}$$

式中,D_i 是分子 i 的气态扩散系数 [cm^2/s],n 是全分子密度[克分子/cm^3],p_i 是分压[大气压],T 是温度 [K],d 是热扩散系数,y 是厚度方向上的距离 [cm].

因此,生长速度 G 由下式表示:

$$G = \frac{M_{Si}}{\rho} \sum_i J_i \tag{4.10}$$

式中,M_{Si} 是硅的原子量[克/克原子],ρ 是硅的密度[克/cm^3].

在 (4.7) 或 (4.10) 式中,何种分子对生长起主导作用,这要由生长条件决定. 例如:据图 4.38 的结果,若考虑到气体流速的影响,则在流速快时,衬底表面的 J_i 为:

$$J_{SiCl_4} > J_{SiHCl_3} \sim J_{SiH_2Cl_2} \gg J_{SiCl_2}$$

在流速慢时,则为

$$J_{SiCl_4} \ll J_{SiH_2Cl_2} < J_{SiHCl_3} < J_{SiCl_2}$$

图 4.39 表示由这些关系推断出的气体流速对炉内反应机构的影响. 起支配作用的途径用粗线表示. 流速快时,$SiCl_4$ 直接生成固体硅,同时还经过 $SiHCl_3$ 和 SiH_2Cl_2 途径生成固体硅. 流速慢时,$SiCl_4$ 在气相中充分进行分解,则经 $SiCl_2$ 生成固体硅的反应占支配地位.

图 4.40 表示各种气体浓度沿气流方向的分布. 此时,毛细管采集口的位置在衬底座上方 16 mm 处,$SiCl_4$ 原料气体的浓度基本上不变化,越到下流侧,反应生成气的浓度越

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

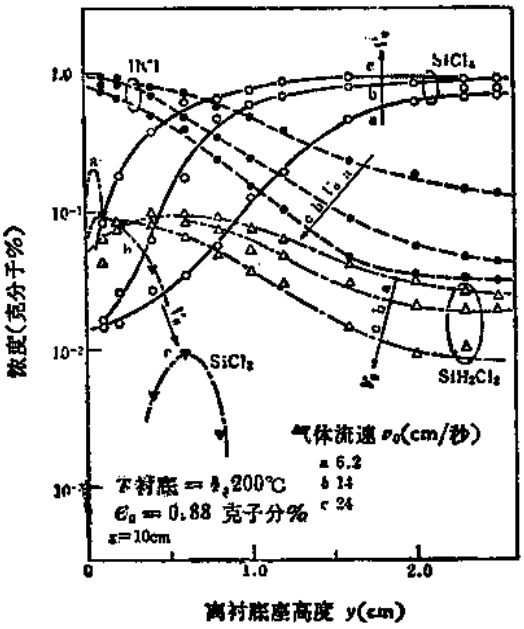


图 4.38 用四极质谱仪测得炉内气体浓度沿衬底厚度方向的分布（气流速度对浓度分布的影响，$SiCl_4+H_2$ 系统）

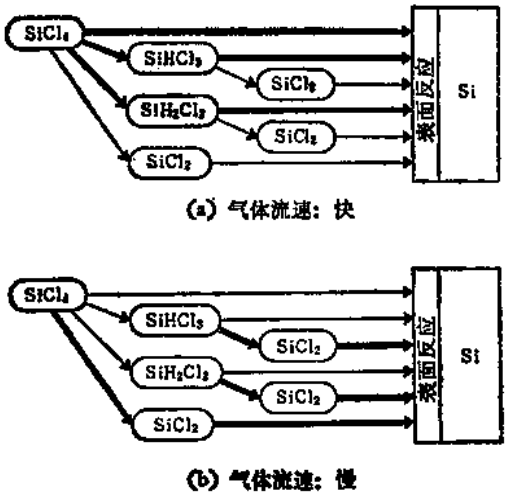


图 4.39 气体流速对炉内反应机构的影响

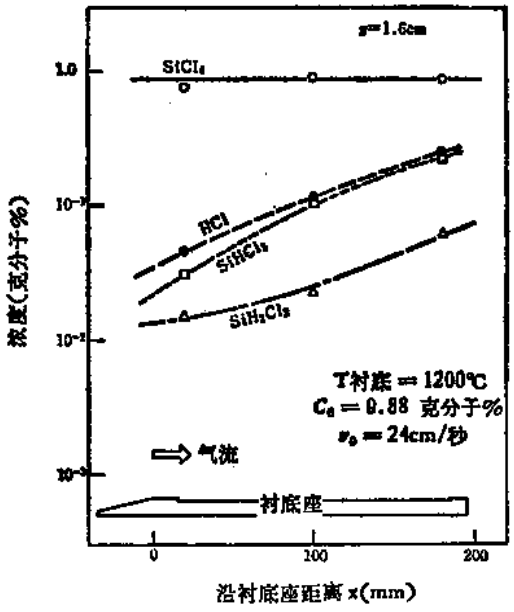


图 4.40 用四极质谱仪测得炉内气体浓度沿气流方向的分布

大，其理由是，越到下流侧反应生成气的积累也越多。

综上所述：用质谱分析的方法比用红外分光分析仪能更详细、更迅速地对炉内气体进行工艺评价。

(3) 喇曼分光分析法

Sedgwick[33,34] 等人利用喇曼分光分析法在工艺过程中对炉内气体进行了测量。一般而论，由于喇曼散射光非常弱，所以很难把它检测出来。但若用入射光是激光的激光喇曼法，则对气态物质也能分析。Sedgwick 等人用这种激光喇曼法，首先尝试测量了 SiH_4-NH_3-N_2 系统 CVD 炉内的气体浓度[34]。比硅的氯化物为原料的外延炉在 500—1300 ℃的生长高温下，由于 $SiCl_2$ 的荧光强度比 $SiCl_4$ 和$SiHCl_3$ 等的喇曼散射光的强度大一个数量级，所以，不能测量除 $SiCl_2$ 以外的其他气体的浓度[33]。这种方法具有被测体积小(1 mm^3)，并可测量高温气体的优点。但缺点是因散射光非常弱，所以测量时间长而且只能测量 $SiCl_2$ 等。用激光照射被测气体进行分析时，由于激光照射引起的反应状态的变化也是令人担心的。图 4.41 是利用喇曼分光分析法对反应炉内气体进行测量的设备。用 Ar 离子

激光器作激光光源（发射波长为 4880 Å），散射光由与入射光方向成直角的透镜汇聚，用单色仪分光，用光电倍增管测量强度。

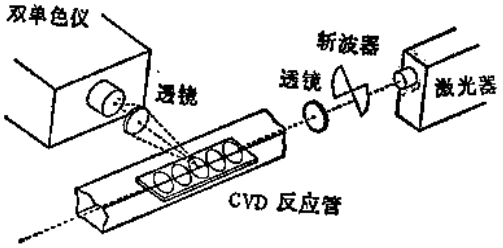


图 4.41　用喇曼分光法对炉内气体浓度进行工艺监控的方法[34]

利用这个方法对 SiH_4-NH_3-N_2 系统 CVD 炉内的气体浓度进行了测量，由于该气体中混入的微量 $SiCl_2$ 发出的荧光添麻烦，所以未能得到满意的结果。为此，他们研究了利用 $SiCl_2$ 的荧光来分析外延炉内气体状态的方法。

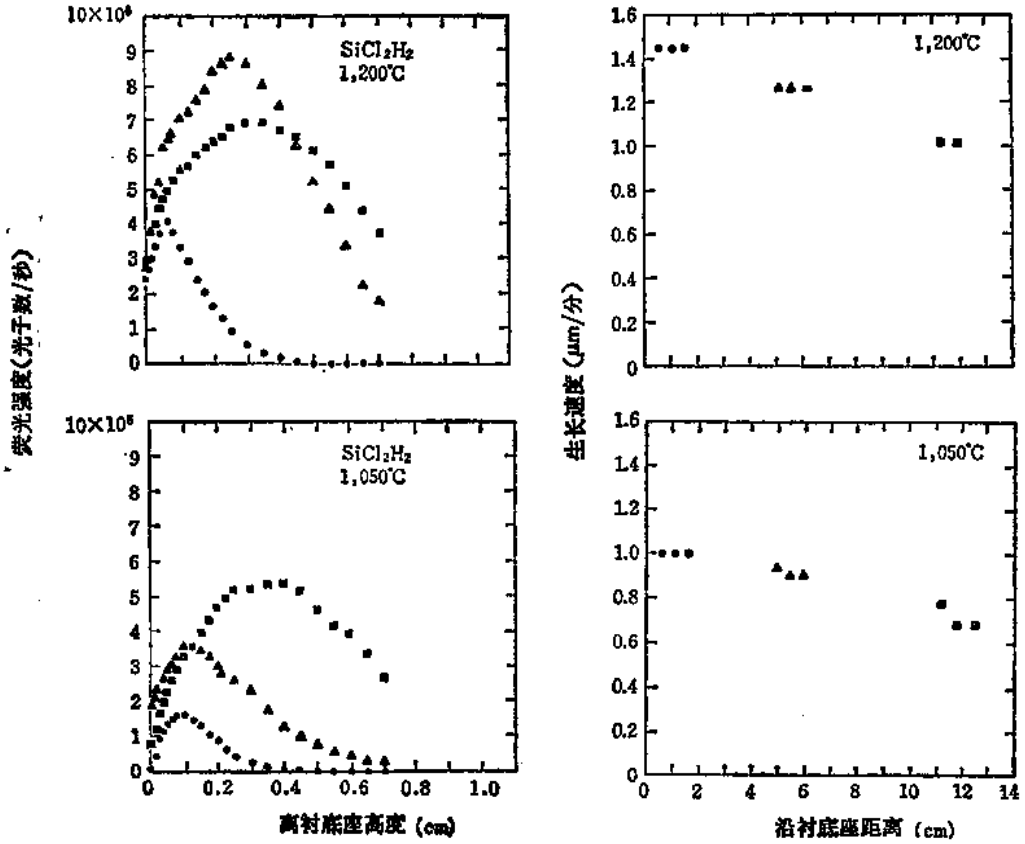


图 4.42　衬底上方 $SiCl_2$ 荧光强度分布及生长速度沿气流方向的分布[39]（SiH_2Cl_2 浓度为 0.276%，气体流速为 41.7 cm/s. ●表示离衬底座前端 1.1 cm，▲表示离衬底座前端 5.5 cm，■表示离衬底座前端 12.1 cm）

最近，Bäuerle[46] 等人报告了几乎没有荧光背景（back-ground）影响的喇曼分光法即相干反斯托克斯喇曼散射分光仪（coherent antistokes Raman scattiering spectroscope），并尝试着对 CVD 反应系统进行了测量。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(4) 荧光分析法

Sedgwick[35] 等人用图 4.41 所示的设备检测 $SiCl_2$ 的荧光 (580 cm^{-1})，测量了炉内 $SiCl_2$ 的浓度分布。图 4.42 是在 SiH_2Cl_2-H_2 系统的生长反应过程中测得的结果。结果表明：在衬底座上方 0.5—4 mm 处存在有 $SiCl_2$ 的强度峰，这是经 (4.11) 式所示的气相中的均匀化反应产生的。$SiCl_2$ 在硅衬底表面扩散，经 (4.12) 式所示的反应生成固体硅。

$$SiH_2Cl_2 \longrightarrow SiCl_2 + H_{2(气相中)} \tag{4.11}$$

$$SiCl_2 + H_2 \longrightarrow Si_{(固体)} + 2HCl_{(表面)} \tag{4.12}$$

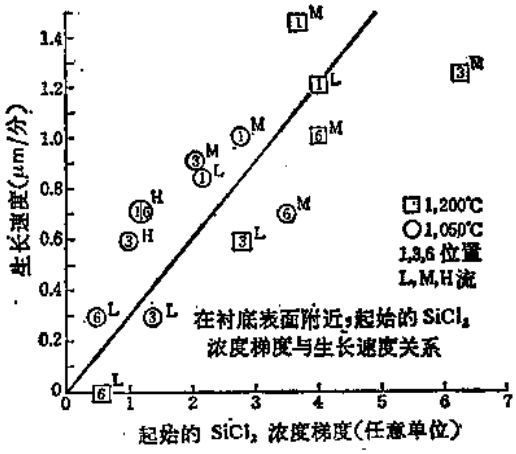


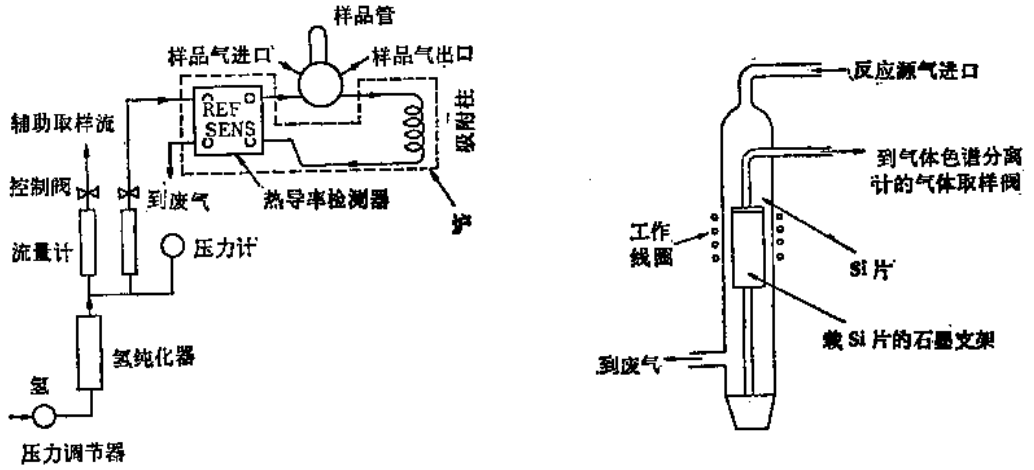
图 4.43 衬底表面附近的 $SiCl_2$ 浓度梯度与生长速度的关系[35]. $H = 83.2$, $M = 41.7$, $L = 13.9$ cm/s

然而，在衬底表面附近，$SiCl_2$ 的浓度梯度与生长速率间有图 4.43 所示的比例关系。所以，以 SiH_2Cl_2 为原料时，生长反应过程由 (4.11) 式或 (4.12) 式的两个阶段构成。

荧光分析法目前还只实用于对 $SiCl_2$ 进行测量。

(5) 气体色谱分离法

在 1966年，Nuttall[6] 等人曾报告过用气体色谱分离法分析反应炉内气体状态的结果。该法设备简单，但由于是通过吸附柱吸取样品气体来进行测量，所以，测量需要较长的时间，这就会带来由于气体温度降低引起组份变化等缺点。图 4.44 (a)、(b) 分别表示 Nuttall 等人使用热导率作检测器进行气体色谱分析的设备以及对反应炉内气体取样的方法。该实验由于没有很好地对仪器灵敏度进行调整，所以不能进行定量分析。



(a) 进行气体色谱分析的设备　　(b) 测量炉内气体的方法

图 4.44 用气体色谱法对炉内反应气体浓度进行工艺监控[6]

表 4.4 表示用 $SiCl_4$ 和 $SiHCl_3$ 为原料气体进行各种反应时的测量结果。$SiCl_4$ 或 $SiHCl_3$ 与H_2反应约在 850 ℃ 开始，测到的反应生成气体有 $SiCl_4$、$SiHCl_3$、SiH_2Cl_2、HCl。

表 4.4 用气体色谱分离法测量炉内气体

反应物	气体色谱分离法中观察到的组份
(1) $SiCl_4 + H_2$ 克分子比 $\frac{SiCl_4}{H_2} < 0.28$	$SiCl_4(M)$, $SiHCl_3(L)$, $SiH_2Cl_2(T) + HCl(M)$
(2) $SiCl_4 + H_2 + Si$ 克分子比 $\frac{SiCl_4}{H_2} > 0.28$	$SiCl_4(M)$, $SiHCl_3(M)$, $SiH_2Cl_2(L) + HCl(M)$
(3) $SiCl_4 + Ar + Si$	$SiCl_4(M) + Cl_2(T)$
(4) $SiCl_4 + H_2 + H_2O$	$SiCl_4(M) + HCl(M)$
(5) $SiCl_4 + H_2 + CO_2$	$SiCl_4(M) + HCl(M)$
(6) $SiCl_4 + Ar + H_2O$	$SiCl_4(M) + HCl(M)$
(7) $Si + HCl + H_2$	$SiCl_4(L)$, $SiHCl_3(M)$, $SiH_2Cl_2(L) + HCl(M)$
(8) $SiHCl_3 + H_2$	$SiCl_4(L)$, $SiHCl_3(M)$, $SiH_2Cl_2(L) + HCl\ (M)$
(9) $SiHCl_3 + Ar$	$SiCl_4(L)$, $SiHCl_3(M)$, $SiH_2Cl_2(L) + HCl(M)$
(10) $SiHCl_3 + H_2 + H_2O$	$SiHCl_3(M) + HCl(M)$

M: 主要成份， L: 次要成份， T: 示踪成份.

最近，Duchemin[47,48] 用同样的气体色谱分离法，测量了立式炉内的气体浓度分布. 图 4.45 表示该法采用的气体取样方式.

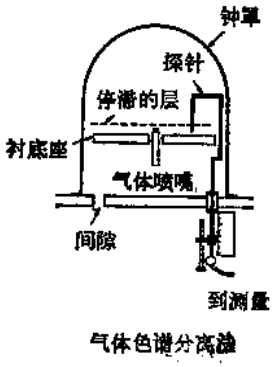


图 4.45 用气体色谱分离法对炉内反应气体浓度实行工艺监控[47,48]

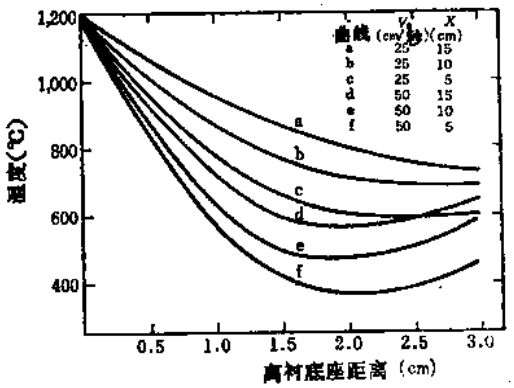


图 4.46 He 气流入卧式炉时，用热电偶测得气体温度沿衬底座上方衬底厚度方向的分布[30]

4.3.2 气体温度状态

从前，通常用热电偶[29,30]或喇曼法[33]来测量外延炉内的气体温度分布. 用热电偶方式测量虽简单但不能在高频加热炉上进行. Ban 等人制作了能通电加热衬底座的反应炉，测出了 He 及 N_2 气流中的温度分布.

用热电偶进行测量时，为极力防止来自衬底座热辐射的影响，要用非常微细的热电偶(直径小于几十微米). 若用喇曼法进行测量时，能测很陡的温度梯度，但设备大且测量时间长. 最近，Giling[37] 报告了用修勒里宁 (Schlieren) 法测量炉内的温度分布的结果.

图4.46表示让 He 气流入卧式炉时，用热电偶测量衬底座上方沿衬底厚度方向的气体温度分布的结果[30]. 图中的 X 表示离衬底座前端的距离，V_0 表示常温下气体的流速，衬底座温度是 1200℃.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

图 4.47 表示卧式炉内的等温线. 当炉内通 Hz 气时，也大体能得到与此类似的结果.从图中可见,在衬底上 10—15 mm 的区域,存在数 100℃/cm 的陡的温度梯度,衬底上方气流区的温度越到下流侧越高. 当衬底座的长度为几十厘米时，也是起因于气体的流动，在气体的上流侧和下流侧间会有数百度以上的温差.

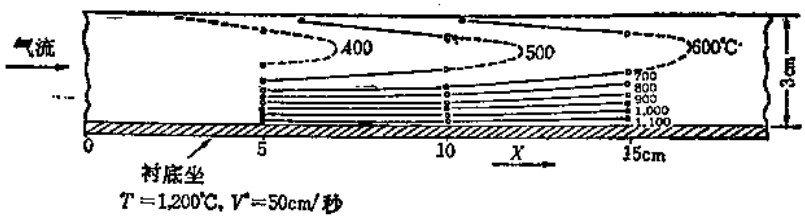


图 4.47 卧式炉内气体温度等温线[30] ($V_0 = 50cm/s$, $T_s = 1200℃$)

另外，还观察到一个有意思的现象是炉内气体的温度也出现振动. Ban[30] 等人报告说,这种温度振动的周期一般是 3—5 Hz, 最大振幅是 ± 30℃. Curtis[42] 等人也观察到了同样的现象. 可以认为这是由于气体对流的影响而出现的一种现象，一般称做对流温度振荡 (Convective temperature oscilations).

根据上述实验,可以说大体上弄清楚了炉内气体的温度状态. 但事实上,不论用热电偶法还是喇曼法都不能连续控制实际生长过程中的气体温度,从本质意义上说,好象目前还没有能对气体温度进行工艺监控的测量技术.

4.3.3 气流状态

通常的卧式外延炉内气体流的雷恩数 Re (Reynolds) (粘度单位)的范围是几十到几百,由此判断炉内气流属于层流. 但实际上,由于炉内存在有很大的温度梯度以及衬底座前端对气流的影响等结果,使之变为更复杂的气流状态. 从前,曾利用 TiO_2 烟雾法直接观察过外延炉内的气流状态[38,39],根据观察结果认为: 在衬底座表面附近,存在一速度边界层,这起因于气体的粘性. 而在衬底座上方存在的螺旋流或强制对流是由于炉内的垂直温度梯度对气流的影响.

速度边界层的厚度 $\delta(x)$ 由下式给出[43] (x 是从衬底座平板的前端算起沿气流方向的距离):

$$\delta(x) = K\sqrt{\frac{\mu x}{\rho V}} \tag{4.13}$$

式中,μ 是气体的粘性系数,ρ 是气体密度,K 是常数 $\left(\frac{3}{2}—5\right)$,在长度为 L 的衬底座平板上的平均速度边界层的厚度 δ 为:

$$\delta = \frac{2}{3}\frac{1}{\sqrt{Re}} \tag{4.14}$$

式中的 Re 为雷恩数,即 $Re = \rho VL/\mu$.

Eversteyn[38] 等人也用图 4.48 所示的 TiO_2 烟雾法观察了外延炉内的气流状态，实测了速度边界层的平均厚度. 图 4.49 表示他们测得的流入卧式炉内的气体流速与边界层厚度的关系. 式中 V_T 是考虑到温度时的气体流速,得到下述实验公式:

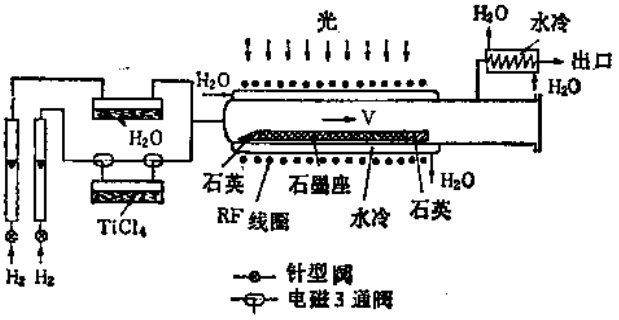


图 4.48 用 TiO_2 烟雾法观察炉内气流

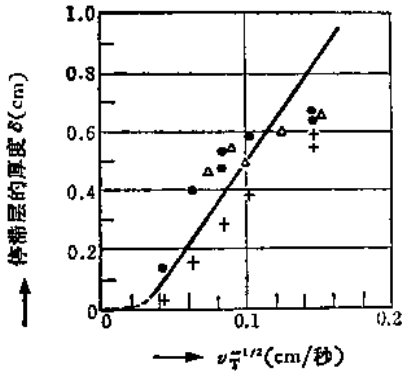


图 4.49 用 TiO_2 烟雾法测得边界层厚度和气体流速的关系[38]

$$\delta = \frac{A}{\sqrt{V_T}} - B \tag{4.15}$$

式中，A，B 是常数．在(4.15)式中，并没有把炉内的气体温度分布考虑进去．Ban[31,32] 等人把气体温度分布以及衬底座前端的效应都考虑进去时，δ 变成 (4.16) 式，而且，还可以计算沿气流方向的生长速度分布．

$$\begin{aligned}\delta(x) \fallingdotseq\ & 1.226\left[\frac{D_0^* T_A^{0.67}(x)}{V_0 T_0}x\right]^{1/2} \\ & - \frac{0.564}{b_0}\left[\frac{D_0^* T_A^{0.67}(x)}{V_0 T_0^{0.67}}x\right] \\ & - \frac{0.077}{b_0^2}\left[\frac{D_0^* T_A^{0.67}(x)}{V_0 T_0^{0.67}}\right]^{3/2}\end{aligned} \tag{4.16}$$

式中，D_0^* 是载气的扩散系数，V_0 是 $T = T_0$ 时的气体流速，b_0 是衬底座表面到上管壁的高度，$T_A(x)$ 是用下式定义的平均气体温度：

$$T_A(x) = \frac{\delta(x)}{b_0}\left[\frac{T_t + T_g(x)}{2}\right] + \frac{b_0 - \delta(x)}{b_0}T_g(x) \tag{4.17}$$

(T_t 是衬底座表面温度，T_g 是衬底座上方的气体温度)

图 4.50 是沿气流方向的气体温度分布与用(4.16)式计算得到的该状态下的边界层的宽度 δ 的相互关系．这与(4.16)式相比，在求 $\delta(x)$ 时，必须知道炉内的气体温度分布 $T_A(x)$ 或 $T_g(x)$．

Sparrow[44] 等人用如下的条件来判断边界层上方的气流状态：

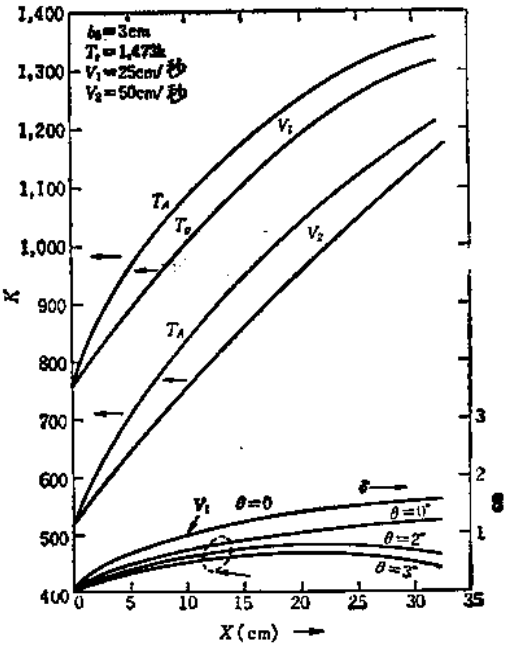


图 4.50 沿气流方向，气体温度分布与边界层厚度的关系(计算值)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

当 $Gr/Re^2 > 16$ 时成为自由对流 (4.18)

当 $16 > Gr/Re^2 > 0.3$ 时成为组合流 (4.19)

当 $0.3 > Gr/Re^2$ 时成为强制对流 (4.20)

式中，Gr 定义如下：

$$Gr = \frac{\rho^2 g L^2 \beta \Delta T}{\mu^2} \tag{4.21}$$

（g 是重力加速度，β 是膨胀系数，ΔT 是温度差）. 在一般的生长条件下，Gr/R_e^2 大约在 0.1—5 范围内，可以认为此时的气流状态是强制对流乃至螺旋流.

以上叙述了用 TiO_2 烟雾法对气流进行观察的方法，实质上这不能说是工艺计测的方法. 希望今后发展能在生长过程中测量炉内气流速度的技术. 为此，Sedgwick 提出了利用激光多普勒效应的有效方法.

4.4 结 束 语

本章概述了硅气相外延生长时的工艺评价，重点叙述了对供给反应炉的气体浓度及炉内气体状态进行评价的技术以及最近这方面的发展状况和作者得到的一些实验结果. 对供给反应炉的气体浓度在工艺过程中进行测量的方法有红外分光分析法，焰光光度计检测法等. 利用这些方法对供给气体进行自动控制，在提高不同批生长的外延膜的厚度与电阻率的控制精度上是有效的. 作者认为：在现阶段，红外分光分析法或质谱法用作对炉内气体浓度进行工艺测量是有用的. 由于用这些方法对炉内的状态进行了评价，基本上弄清楚了卧式反应炉内发生的各种输运机构. 有关生长的反应过程，目前还存在的各种见解. 有关对炉内的气体温度状态、气体流速状态的工艺检测技术，从本质上说现在还没有.

目前，对气相生长的工艺评价技术的研究，不论在基础上还是实用上都还处于初期阶段，期望今后能作为主要的研究课题而得到更快的发展，并开发出特别是对掺杂气体的浓度、气体温度、气体流速等在工艺过程中检测的新方法，并利用这些方法去更深地理解生长机构和掺杂机构，进一步弄清各种反应炉，如立式炉，圆管形炉，减压炉内的气体状态、反应状态.

今后，希望研制出能对气相生长过程进行高精度自动控制的技术以及新的生长设备.

第五章 CVD 的评价技术

前田和夫

5.1 引 言

CVD（化学气相淀积：Chemical Vapor Deposition）技术是半导体器件制备中普遍使用的重要工艺手段之一．它的历史已经很久了，最初是用于硅晶体管的外延生长，外延生长本身就包括这种 CVD 技术．其后，又用于生长钝化膜、扩散源与扩散层间的绝缘膜以及制备电极材料、栅极绝缘膜、不挥发性存贮器等，应用范围在逐渐扩大．现在，CVD 技术已经发展成为制备高集成度 LSI 的重要工艺．说 CVD 膜的质量直接左右 LSI 的性能及成品率是不过份的．反言之，只有具备了制备高精度、高质量薄膜的 CVD 技术，才能开发出诸如硅栅 MOS LSI 等超高性能的半导体器件．

众所周知，在半导体制备技术中，用于生长薄膜的方法，除 CVD 外，还有 PVD（物理气相淀积：Physical Vapor Deposition）．PVD 法的本质是用蒸发或溅射技术来生长薄膜，目前仍用于制备铝薄膜．最近，又出现了等离子体 CVD 技术，这是介于 CVD 和 PVD 之间的一种技术．

CVD 法与 PVD 法不同，它是通过在气态化合物气体中或在衬底表面发生反应，使在其衬底表面长出固体薄膜，由于它能在某种程度上自由地控制生长温度、生长速度及生长层组份等．所以，才使这种技术能发展到像现在这样在很广的范围内实用化．

本章在叙述“CVD 的评价技术”以前，先简单介绍一下 CVD 技术，同时说明它在半导体领域中的地位，特别要讨论一下它在发展 IC、LSI 诸技术中的重要性．然后，从器件角度谈谈对 CVD 膜有哪些性能和质量方面的要求以及如何对这些性能进行评价，特别从生产技术的观点、从重视在器件中应用的立场总结叙述这些评价技术．

5.2 CVD 技术的展望

5.2.1 CVD 技术的发展

正如序言所述，CVD 技术正式应用在半导体领域是作为外延生长法开始的，那时，已经出现了用氯输运硅在硅衬底上反应生长硅单晶薄膜的方法．用 $SiCl_4$、$SiHCl_3$ 等作硅源的氢还原法已经付诸实际应用并能在低阻衬底上长出电阻值可控的外延层．这些发展曾对提高晶体管性能做出了很大的贡献．不久，该法又用于制备 IC，其后，又开展了用有机金属热分解生长 SiO_2 膜、掺杂氧化膜、Si_3N_4 膜、Al_2O_3 膜以及多晶硅膜等项研究．现在，又出现了等离子体 CVD 这种最新的 CVD 技术，毫无疑问，它将作为提高器件可靠性的有力手段而逐步实用化．

在 CVD 技术的发展过程中，必须注意的是在开发 CVD 用新材料、新方式的同时还

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

应并行开发实现高精度、批量生产的技术。不用说，在研制 IC、LSI 时，为了实现批量生产，不仅要求片子的均匀性及全部工艺的重复性好，还要具有能达到这些指标的生产设备。从某种意义上说，CVD 技术的发展是伴随着这种批量生产设备的开发而发展。另外，在工艺过程中进行评价的方法以及生产设备连续化和自动化的程度也要向前发展，处理大尺寸片子的方法等也需要更新。

5.2.2 CVD 的反应过程

一般说来，CVD 法是将原料气体蒸发后导向被加热的衬底，使该气体在衬底表面或衬底附近发生化学反应生成覆盖膜。现在，一般把这些反应分成表 5.1 所示的几大类。表中的任何一种方式都可称为 CVD 技术。

表 5.1 CVD 反应的分类

反应	材料	反应式	生成的薄膜
1.热分解	金属氢化物	$SiH_4 \xrightarrow{\triangle} Si+2H_2$	Si
	金属羰基化合物	$W(CO)_6 \xrightarrow{\triangle} W+6CO$	W
	金属有机化合物	$Al(OR)_3 \xrightarrow{\triangle} Al_2O_3+R'$	Al_2O_3
	金属卤化物	$SiI_4 \xrightarrow{\triangle} Si+2I_2$	Si
2.氢还原	金属卤化物	$SiCl_4+2H_2 \longrightarrow Si+4HCl$	Si
		$MoCl_5+5/2H_2 \longrightarrow Mo+5HCl$	Mo
3.金属还原	金属卤化物·元素金属	$BeCl_2+Zn \longrightarrow Be+ZnCl_2$	Be
		$SiCl_4+2Zn \longrightarrow Si+2ZnCl_2$	Si
4.衬底还原	金属卤化物·Si 衬底	$WF_6+3/2Si \longrightarrow W+3/2SiF_4$	W
5.化学输运反应（非均匀反应）	硅碘化物等	$2SiI_4 \rightleftharpoons Si+SiI_4$	Si
6.氧化	金属氢化物	$SiH_4+O_2 \longrightarrow SiO_2+2H_2$	SiO_2
		$(PH_3+5/4O_2 \longrightarrow 1/2P_2O_5+3/2H_2)$	(P_2O_5)
	金属卤化物	$SiCl_4+O_2 \longrightarrow SiO_2+2Cl_2$	SiO_2
	金属氯氧化物	$POCl_3+3/4O_2 \longrightarrow 1/2P_2O_5+3/2Cl_2$	P_2O_5
	金属有机化合物	$AlR_3+3/4O_2 \longrightarrow 1/2Al_2O_3+R'$	Al_2O_3
7.加水分解	金属卤化物	$SiCl_4+2H_2O \longrightarrow SiO_2+4HCl$	SiO_2
8.和铵反应	金属卤化物/氢化物	$SiH_2Cl_2+4/3NH_3 \longrightarrow Si_3N_4+2HCl+2H_2$	Si_3N_4
9.等离子激发反应	硅氢化物	$SiH_4+4/3N^* \longrightarrow 1/3Si_3N_4$	Si_3N_4

5.2.3 CVD 用的材料

用 CVD 法生长薄膜并使该薄膜满足器件的要求，最重要的因素是所用材料的纯度。必须对用作源的原料气、载气等物质的纯度认真进行检测。为此，在发展 CVD 技术的同时，材料的精馏提纯技术必须相应向前发展。目前，使用的化合物源有 SiH_4 氢化物，

SiH_2Cl_2，$SiHCl_3$，$SiCl_4$ 卤化物以及 $Si(OR)_4$ 这类金属有机物。使用的掺杂剂有硼的和磷的化合物。也有用铝、钨、钼等的卤化物的。使用的氧化剂有 CO_2、NO，生长氮化物时也用 NH_3 等。所有这些气体的纯度都直接影响着 CVD 膜的质量，应引起充分注意。例如，必须严格去除 NH_3 中水份的影响就是一例。

5.2.4 CVD 方式和设备

刚才已经说过，在发展 CVD 技术的同时，能实现批量生产的技术也必须并行发展，发展批量生产设备的关键又在于选用什么 CVD 方式。通常说的设备形式分为三类，即卧式（horizontal）、立式（vertical）、筒式（cylindrical）。显然，这三类也都是外延生长的方式。在膜的生长温度、生长膜种类多样化的 CVD 法中，毫无疑问，还需要不断开发出

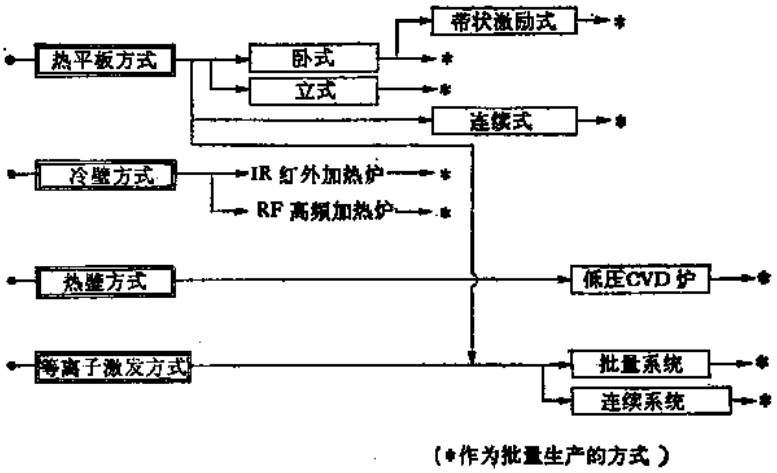


图 5.1 CVD 方式的发展概况

其他的新方式。图 5.1 揭示了 CVD 技术的发展概况。一般而论，CVD 膜的形成温度可分为 500℃ 以下的低温（如在 Al 布线上进行生长时）与 600℃ 以上的中温，所用设备也必须采用与生长温度相应的不同形式。批量生产的规模有大有小，有的每小时能联机处理 4 英寸的片子近 100 片，有的每批能同时处理几十片。不同设备和不同 CVD 方式与长出膜的质量有非常密切的关系。在对 CVD 技术进行评价时，不仅要考虑生长温度、气体混和比等生长参数，还要考虑所用设备的结构。目前，从 CVD 膜的均匀性及批量性方面看，最好的 CVD 方式是减压 CVD 法，用该方法，把生长 SiO_2、Si_3N_4、多晶硅等膜的方法标准化具有很大意义。

5.2.5 CVD 技术的应用

表 5.2 表明用 CVD 技术生长的不同种类薄膜在半导体中应用的概况，同时在该表中还列出了生长这些薄膜的方法和所用的材料。可以大致这样分类：SiO_2，Si_3N_4，Al_2O_3，掺杂氧化物膜主要是用作绝缘；多晶硅，Mo，W 膜等主要用作电极。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表5.2 CVD 膜的反应系与该膜在半导体技术中的应用

序号	CVD生长膜		反应系统	适用温度	应用
1	硅外延层	Si	$SiCl_4$, SiH_2Cl_2 -H_2 SiH_4-H_2(He)	1000—1200℃	广泛用作外延层，是最一般的 CVD
2	多晶硅	Si	SiH_4-H_2（非活性气体）(PH_3, B_2H_6, AsH_3)	600—900℃	硅栅，自对准电极(掺杂多晶硅)，隔离
3	SiO_2	SiO_2	SiH_4, $SiCl_4$ -CO_2(NO)-H_2	700—900℃	钝化，Si_3N_4 腐蚀掩膜
4	氮化硅	Si_3N_4	SiH_4, $SiCl_4$ -NH_3-H_2	700—900℃	钝化，自对准方式，不挥发性存贮器，选择氧化用掩膜
5	氧化铝	Al_2O_3	$AlCl_3$-CO_2-H_2	800—900℃	钝化，不挥发性存贮器
6	低温生长氧化膜	SiO_2 PSG 等	SiH_4-O_2 SiH_4-O_2 (PH_3, B_2H_6, AsH_3)	100—300℃ 300—500℃	保护膜，多层布线，扩散源
7	掺杂氧化膜	PSG BSG 砷硅酸盐玻璃	$Si(OR)_4$, $P(OR)_3O$, $B(OR)_3$ 的热分解氧化	600—800℃	精密扩散源
8	金属膜	W, Mo Cr, Pt等	卤化物（WF_6, MoF_6等）碳基[$W(CO_6)$]有机络化物的分解	400—800℃	电极系统，MOS 自对准栅
9	氧化铁膜	Fe_2O_3	$Fe(CO_5)$ 的分解	100—300℃	透明掩膜

5.3 CVD 技术与半导体器件

5.3.1 CVD 膜在半导体器件中的应用

CVD 技术是制备半导体器件的关键工艺技术，正如表 5.2 所示，CVD 膜有多种用途．多数情况下 CVD 膜的质量直接决定器件特性、可靠性、成品率等．硅栅 MOS LSI 的制备工艺是最有效应用 CVD 膜的例子．目前，CVD 技术推动了以硅栅结构为中心的 LSI 的发展，可以列举出以下几个方面：

(1) 多晶硅电极，

(2) 钝化膜，

(3) 玻璃流动，

(4) 自对准方式，

(5) 浅结（DOPOS），

(6) 层间的绝缘膜．

上述这些技术不仅极大地推动了 MOS 器件的发展，而且还极大地推动了高集成度双极型 LSI 的发展，并在简化工艺，提高精度及可靠性方面做出了很大的贡献．

5.3.2 CVD 技术在 MOS LSI 中的应用

图 5.2 表示制备硅栅 MOS 结构的工艺流程及在工艺中如何使用 CVD 技术．从图

可见：为形成 LOCOS 结构，先用 CVD 技术生长 Si_3N_4 膜，其后还包括生长多晶硅膜，磷硅玻璃（PSG）膜等多步工艺。表 5.3 总结了 CVD 技术在制作 MOS LSI 中的应用。表

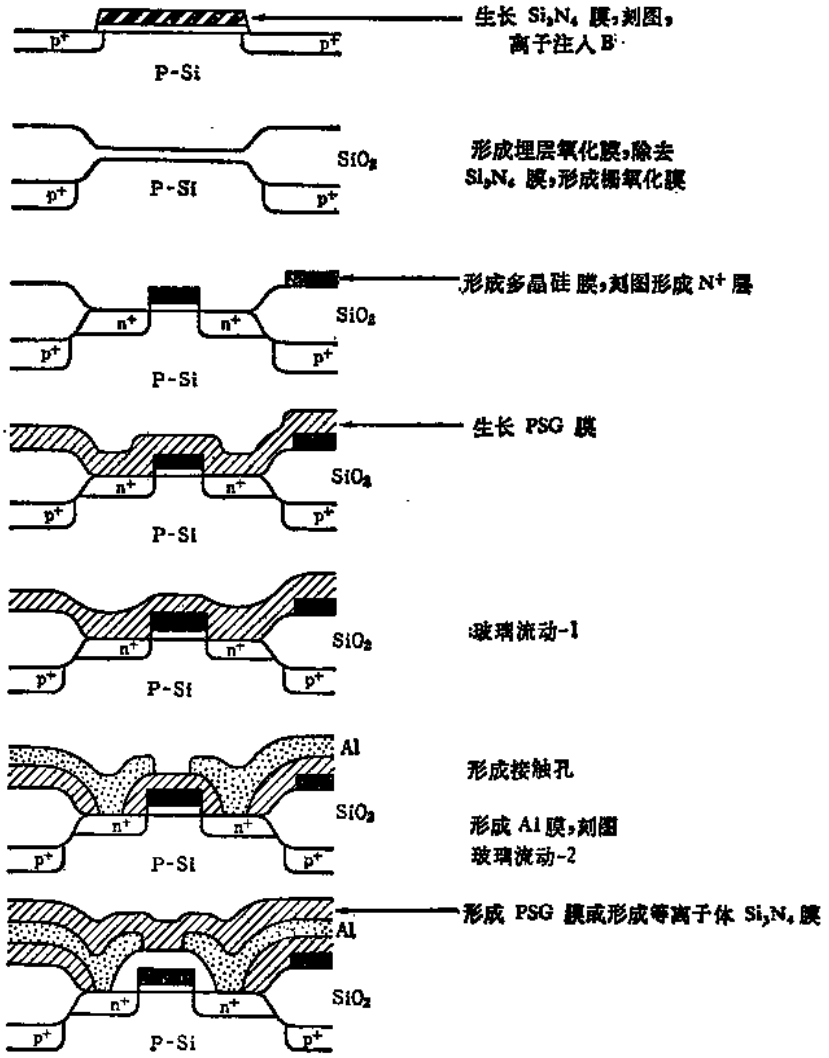


图 5.2 硅栅 MOS LSI 工艺

表 5.3 CVD 技术在制备 MOS LSI 中的应用(双层多晶硅栅)

Si_3N_4 膜	为作 LOCOS 结构的氧化掩膜
多晶硅膜-1	电极-1（电容器）
多晶硅膜-2	电极-2（栅）
PSG 膜	层间绝缘膜
PSG 膜	钝化
等离子体 CVD 形成的 Si_3N_4 膜	钝化

5.4 概要地表示出了对这些膜的质量要求。另外，为了实现高集成度，在 16 K RAM 制备中成功应用了双层多晶硅结构，它在缩小器件尺寸方面显示出效果。在 EP ROM 等器

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

件中，通常就采用了移动栅和控制栅的双层多晶硅结构。最近，在 64 K RAM 器件中，还出现了用三层多晶硅的结构，夹在多晶硅层间的区域作为电容器，显而易见，CVD 技术被

表 5.4 CVD 膜在制备 MOS LSI 中的应用(对 CVD 膜的质量要求)

	CVD 膜	用途	标准膜厚	形成温度	质量要求
1.	Si_3N_4 膜	氧化掩膜	~1000 Å	~800℃	(1) 无针孔 (2) 耐氧化性优良 (3) 应力小
2.	多晶硅膜	电极	~5000 Å	~700℃	(1) 晶粒小 (2) 与 SiO_2 膜接触良好 (3) 扩散后电阻值应降低 (4) 膜的厚度均匀
3.	PSG 膜	层间绝缘膜	~10000 Å	~450℃ (~800℃)	(1) 台阶覆盖性优良 (2) 能很好控制磷的浓度 (3) 膜的厚度均匀 (4) 应无针孔、缺陷、粒子 (5) 应能阻挡杂质离子 (Na^+ 等)
4.	PSG 膜 或等离子体 CVD Si_3N_4 膜	钝化	~10000 Å	~450℃	(1) 抗潮性，抗药性优良 (2) 机械强度大 (3) 应无针孔、缺陷 (4) 和 Al 的反应性弱 (5) 应能阻挡杂质离子 (Na^+ 等)

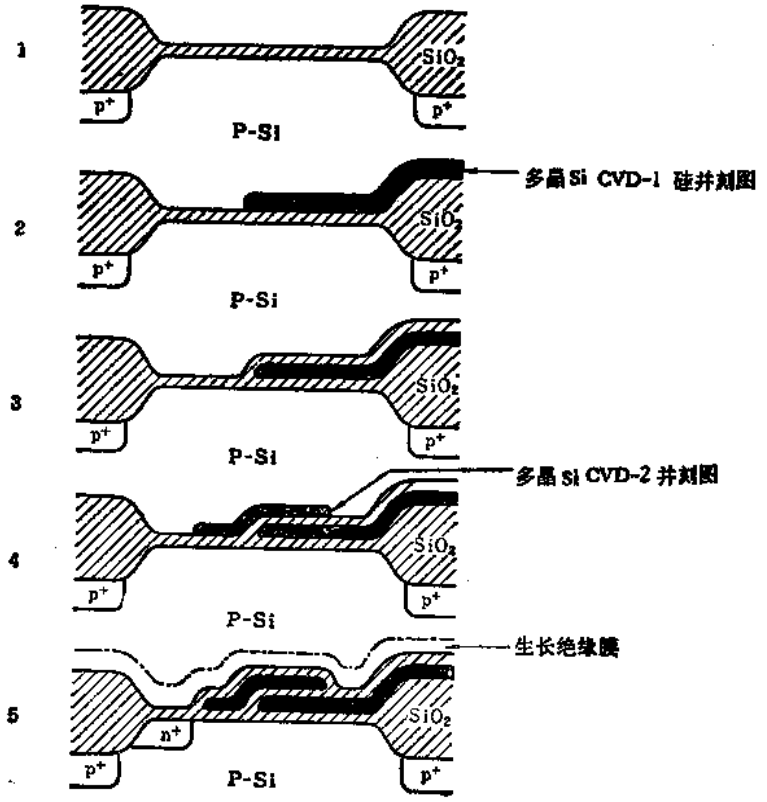


图 5.3 双层多晶硅栅的工艺

广泛应用于这些器件的制备。图 5.3 示出了双层多晶硅结构的工艺。图 5.4 示出了三层多晶硅的结构。

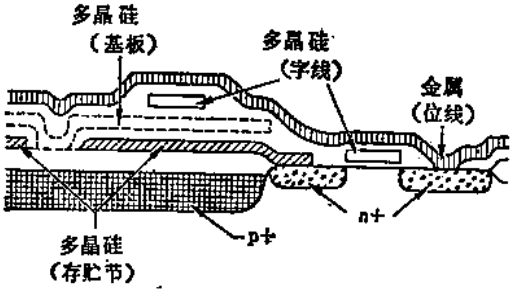


图 5.4 采用三层多晶硅结构的动态 RAM 单元

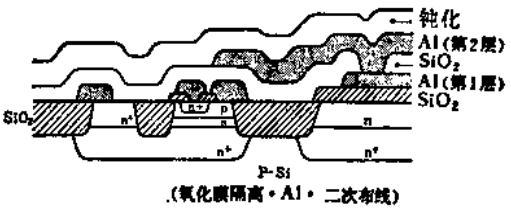


图 5.5 双极型 LSI 结构

5.3.3 CVD 技术在双极型 LSI 中的应用

要使双极型 LSI 达到高集成度、高密度，其关键技术是实现电极的多层布线、绝缘膜的隔离以及形成浅结等，CVD 技术对上述关键技术的实现起了很大的作用。表 5.5 总结了 CVD 技术在双极型 LSI 制备中的应用。图 5.5 表示了双极型 LSI 的结构。为了隔离绝缘膜，必须用能耐氧化的 Si_3N_4 作掩膜。当要形成浅结时，考虑到 Al 和 Si 的反应，也必须采用适合于 DOPOS 制备的电极结构，为了实现多层布线，还需要以磷为掺杂剂的低温氧化膜磷硅玻璃 (PSG)。另外，用 CVD 膜覆盖 Al 电极以抑制 Al 布线中电子的移动这一设想也是很重要的。

表 5.5 在双极型 LSI 中的 CVD 技术

硅单晶膜	外延层
Si_3N_4 膜	为制备等平面结构的氧化掩膜
PSG 膜	层间绝缘膜(双层布线结构)
PSG 膜	钝化
Si_3N_4 膜 (等离子体法形成)	钝化
多晶硅膜	DOPOS 结构

5.3.4 今后的方向

作者认为：今后，LSI 还会进一步向更高集成度、更高密度的方向发展，但从生产技术的立场上看，努力简化工艺、减小工艺的难度，尤其是在随着片子尺寸的加大，图形越来越微细的情况下，作各种努力去提高成品率是非常必要的。例如，在简化工艺过程方面，使工艺过程低温化就是一个发展方向。在这个意义上，CVD 技术作为容易控制的工艺手段今后也会得到更广泛的应用。可以设想，由于引进以等离子体 CVD 为中心的新技术以及开发新的 CVD 用材料，将为提高器件的可靠性做出很大的贡献。在腐蚀工艺干法化的同时，实现干法显影或气相显影，那么，光刻就全部实现干法化，其中，一定会产生广泛应用 CVD 技术的设想。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5.4 评价 CVD 膜的方法

5.4.1 评价什么？怎样评价？

若 CVD 膜用于制备器件，则在对 CVD 膜进行评价时应从 CVD 膜是否完全满足器件质量要求这一立场出发．为此，必须首先准确把握住器件的要求是什么．事实上，由于 CVD 膜的种类和用途是多种多样的，因而还必须采取与所有的应用相对应的评价方法．评价 CVD 膜应与保证器件质量、提高器件可靠性、成品率等方面相联系，同时，在评价过程中去发现新的物理特性，这实质上就与开发新工艺新器件联系起来了，因此，评价应从各方面进行，并把评价的结果反馈于工艺中去检查生长膜的质量是否有所提高，这是评价技术的关键．

5.4.2 评价分类

对 CVD 进行评价，主要是对 CVD 生长膜的物理性质、电学性质进行评价．这就不仅要测量 CVD 生长膜的各种特性，还要和该膜在器件中的应用结合起来，所以，有必要把评价分成下面三个阶段：

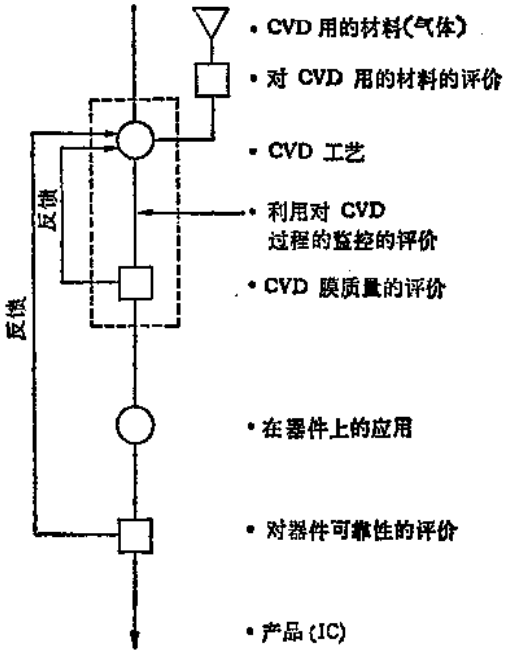


图 5.6 CVD 膜的评价系统

(1) 生长时的评价，

(2) 生长后对膜的质量进行测量、评价，

(3) 从实际应用方面来评价．

图 5.6 用方框图表示出这些关系．生长时的评价包括决定生长条件以及工艺控制薄膜厚度、薄膜组份等有关问题．对长出的薄膜质量进行测量和评价这是通常都要进行的一项工作，包括测量薄膜的结构、物理性质、化学性质以及其他各种特性并弄清这些性质与器件特性的关系．从实际应用方面进行评价包括把 CVD 膜实际应用于器件时，从其特性、可靠性方面考察与 CVD 膜或 CVD 方式有关的问题，这样一来，就可以明确 CVD 膜在实际应用中存在的问题，在保证正在实用中的器件质量的同时，还能获得进一步扩大应用范围的基本数据．

下面分别在 5.5、5.6、5.7 节中叙述这些评价方法的概要，明确评价要点，并在 5.8 节中，以广泛应用于 LSI 中的 SiO_2 Si_3N_4、多晶硅等 CVD 膜为例总结叙述具体的评价技术．

5.5 CVD 膜生长时的评价

顾名思义，CVD 法是利用化学气相反应过程来生长薄膜的一种技术，生长膜的批量

性、均匀性、重复性在很大程度上依赖于对这种化学气相反应过程的控制. CVD 膜的生长过程与真空蒸发、离子注入不同,要在膜的生长过程中从反应器内部或从衬底表面取出信息来进行分析是困难的,因为它是在气相中或在衬底表面进行化学反应逐渐形成薄膜的厚度、组份等. 所以,很难作为物理量取出. 若表征 CVD 生长过程的各种内部信息能作为物理量检测出来,那么,就可以把该物理量反馈于设定的生长反应系统,在工艺过程中对生长条件进行修正. 最近,从器件应用角度强烈要求长出高质量的 CVD 膜,所以,对这些生长参数进行工艺监控的想法变得非常重要,因而普遍都在着手进行这项研究.

1972 年以日立公司为主,对监控工艺条件的各种方法进行了尝试,这些方法不仅适用于 CVD,也适用于外延生长. 它对生长温度、气体流量、反应停止等都能自动控制,对 CVD 装置的自动化做出了很大的贡献.

有关工艺过程的评价问题,其他文章已经详细讨论了与硅气相生长有关的技术,本章只叙述与 CVD 技术有关的一些考虑. 对 CVD 生长过程的评价,除刚才说过的对生长过程进行监控外,还有必要对原料气体以及设定生长条件等有关问题进行评价,即是说,必须

(1) 对材料进行评价,

(2) 对设定的生长条件进行评价,

(3) 对膜的厚度进行工艺监控,

(4) 对膜的组份进行工艺监控.

首先谈对材料及设定的生长条件进行评价的问题. 要对材料进行评价,所使用的反应气体和载气的纯度就成问题. 例如,生长多晶硅膜和生长 Si_3N_4 膜时,由于反应气体中混入了氧,水份等,会使生长膜的质量显著下降. 当生长多晶硅薄膜时,氧和水的混入会使扩散后膜的薄层电阻值不能显著降低. 当生长 Si_3N_4 膜时,则氧会混入该膜,使膜完全丧失其特殊性质. NH_3 中的水份对生长膜的影响尤其严重,因此,应该研究能完全保证膜质量的材料以及相应的材料提纯法. 设定的生长条件是决定 CVD 生长过程以及长出薄膜的质量的关键. 在实际工艺中,应该考虑到膜的质量而制定出能满足器件使用的生长条件. 从器件角度看,应考虑生长温度怎样控制,衬底材料怎样选,还应考虑长完 CVD 膜以后的工艺怎样进行等. 另外,从可靠性角度看,对掺杂氧化膜还应该考虑到杂质扩散剖面. 为此,必须了解生长条件和生长膜质量间的相互对应(如气体混和比与膜组份的关系等). 此外,监控反应室中气流的分布状态[1],设定获得均匀膜厚的条件在某种程度上也是可能的.

其次是关于膜厚的工艺监控问题. 生长多晶硅膜时,可通过检测来自衬底的红外辐射来实现监控[2]. 生长 SiO_2、Si_3N_4 等绝缘膜时,可通过激光束照射监控[3]. 在多晶硅薄膜的生长过程中,从衬底表面辐射出红外线强度的峰值由逐渐增厚的生长膜的厚度所决定,利用该辐射波的干涉波形来控制生长反应停止在所希望的厚度上. 图 5.7 表示 CVD 膜的生长及控制生长过程的系统,图中还表明了干涉波峰的状态、膜的实测厚度与预测厚度的关系. 在生长 SiO_2、Si_3N_4 等绝缘膜时则用激光束照射的办法来对生长膜进行工艺监控,即在 SiO_2、Si_3N_4 膜的生长过程中,用 He-Ne 激光束照射正在生长的膜,同样通过分析来自表面和界面的两束反射光波的干涉图形来进行监控. 在实际采用这些监控法时,由于受到反应装置形状的限制,这些方法显然不能适用于所有的场合. 另外,还应该考虑到

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

衬底结构的变化以及基底表面凹凸等带来的影响而选用带控制的衬底。总而言之，若把上述的监控法与等离子腐蚀终点检测机构组合，一定会对今后装置自动化做出较大的贡献。

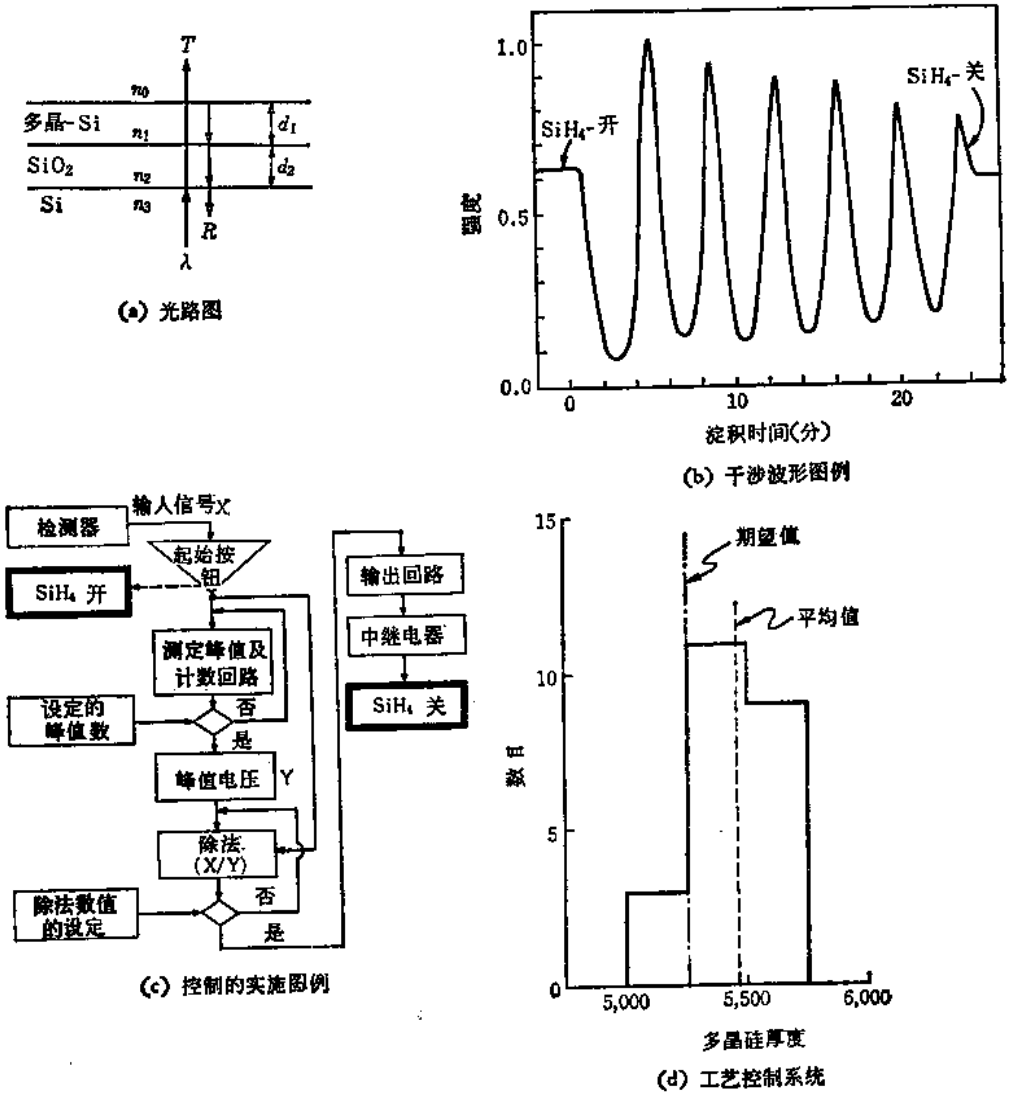


图5.7 多晶硅 CVD 的工艺中监控

最后是关于膜组份的工艺监控问题。目前，对生长膜的组份在生长过程中进行监控还没有决定性的手段，但是，有报告指出[4]：用金属有机物，如有机硅烷、有机磷烷作源，用减压 CVD 方式来生长掺杂氧化膜时，通过对反应排气进行质谱分析，可以控制 $Si(OC_2H_5)_4$，$PO(OCH_3)_3$ 等的分解比，从而能控制生长膜中 SiO_2，P_2O_5 的组份比。

图 5.8 表示监控的强度比与用 X 射线荧光分析所得实测值的比较。该法采用了有机化合物为源的 CVD 方式。目前，要把该方式推广到正广泛采用的 SiH_4-PH_3 系统，现实上是不可能的。但笔者认为：今后，若这种探索在与自动化有关的问题上广泛进行下去，则它的发展是可以期待的。一般说来，通过分析反应排气来研究生长机构的工作都在普遍

开展，这是一门有兴趣的学问.

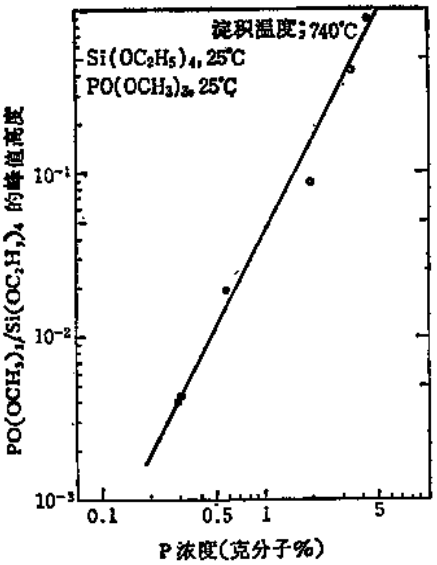


图 5.8 用质谱法测得 $PO(OCH_3)_3$ 和 $Si(OC_2H_5)_4$ 的峰值比与生长膜中 P_2O_5 浓度的关系

5.6 CVD 膜质量的测量及评价

CVD 膜的生长一旦结束，就应该测量出膜的各种性能参数. 当该膜用于器件时，需要的性能参数有膜厚及其厚度分布、膜的组份等. 实际上还不限于这些，还应该包括对与上述性能有关的其他各种物理性质进行评价，全面地检查质量. 本节叙述应该评价的项目、有关方法、对器件特性有何影响等，并分段说明具体的测量及评价事项，拟分三个方面来进行讨论，

(1) 膜的结构评价，

(2) 膜的物理性质评价，

(3) 膜的化学性质评价.

表 5.6 概述了该评价体系.

(1) 膜的结构评价

膜的结构评价包括与结晶性有关的膜晶粒大小，晶粒的取向性以及与此相关的晶体表面微细结构、台阶覆盖性能等问题. 对生长的多晶硅膜而言，有关结晶性的评价特别重要. 评价膜结构的手段通常用 X 射线衍射法以及电子束衍射法等. 也在积极开展用透射电镜（TEM）来观察测量晶粒的工作. 一般情况下，多晶硅膜是在 600—800℃ 的低温下生长的，从器件角度看，生长后因杂质扩散而使膜的电阻率大大降低以及能用微细加工技术在膜上制作布线图案等特性极为重要. 要想降低膜的电阻率就必须增加膜内载流子的迁移率，因此，希望膜晶粒尺寸大并且有面方位性，但对制作微细布线图而言则希望晶粒越小越好，光致抗蚀剂与膜的粘着性也直接与晶粒大小有关. 对膜的表面状态一般是用扫描电镜（SEM）来观察. 在评价膜的结晶性时，还应该抓住膜纵向结构的变化，这与

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

制备器件时决定最佳膜厚有关. 有关多晶硅膜晶体结构的一系列考察将留在后面再叙述.

表 5.6 CVD 膜的质量评价体系

1. 结构的评价	(i) 结晶性 (ii) 台阶覆盖性 (iii) 表面状态
2. 物理性质的评价	(i) 热特性 (ii) 光学性质 (iii) 电特性 (iv) 机械性质 (v) 膜厚分布及均匀性
3. 化学性质的评价	(i) 抗潮性(水及水蒸汽) (ii) 抗药性 (iii) 腐蚀速度变化 (iv) 抗氧化性(高温氧化气氛) (v) 与基底膜的反应性 (vi) 对扩散的掩蔽性 (vii) 吸杂 (gettering) 效应 (viii) 组份分析

在 IC、LSI 的制备中，CVD 膜的台阶覆盖性能在防止布线台阶断裂上起着非常重要的作用，这是因为它在很大程度上直接左右产品的成品率及可靠性. 因此，对 SiO_2 台阶上覆盖的多晶硅膜以及 Al 图形上覆盖的磷硅玻璃 (PSG) 膜的台阶覆盖性能进行评价也很重要. 这种台阶覆盖性能在很大程度上由 CVD 设备及所采用的 CVD 方式决定，也受膜基底状态的影响. 通常，是从一批片子内任意取出几片用扫描电镜等设备来进行检查.

(2) 膜的物理性质评价

一般而言，用 CVD 工艺生长 SiO_2、Si_3N_4、多晶硅膜的温度比该物质的融点要低得多，因此，长出薄膜的性能与该材料的体特性很不相同. 评价 CVD 膜物理性质的目的就是要弄清楚这些性质的异同点，发现在器件应用中存在的问题. 制备 LSI 时，必须把对薄膜物理性质的评价作为一项常规的工作，掌住 CVD 膜的特性.

评价 CVD 膜物理性质时，最好从下面几方面来考虑.

① 膜的热特性

在制备 LSI 的整个工艺流程中，由于要反复多次地用到高温，所以，膜的热稳定性非常重要. 即是说，由于受热，膜会产生形变、畸变、龟裂等. 所以必须认真考虑该怎样来设置该膜？它会给器件带来什么样的影响等. CVD 膜的处理温度一般比生长该膜的温度高，这又将引起膜的收缩，通常称这种收缩现象为"高致密化". 收缩程度一旦很大则会引起片子的弯曲，膜本身还会发生龟裂使膜的特性退化而不满足要求，尤其是在衬底上形成 Si_3N_4 膜和在 Al 布线上形成 PSG 膜时，膜特性退化将带来严重问题，它将进一步影响器件的可靠性.

用于评价 CVD 膜热特性的一个方法是玻璃的流动性. 玻璃流动性的成功应用是使

硅栅 MOS LSI 得以实现高密度、高集成度的最有效的工艺之一. 换句话说,由于利用了 PSG 膜的高温流动性,提高了台阶覆盖性能,从而显著提高了器件的可靠性. 该玻璃流动的形状随 PSG 中磷的浓度和热处温度而变化,所以,在工艺中必须选择适合于器件的参数及条件. 将来,在更低的温度,更低的磷浓度下使其具有玻璃流动性是必要的.

② 膜的光学性质评价

通常,用光学的手段来测量绝缘膜的厚度等. 但测量 CVD 膜的折射率、评价 CVD 膜的红外吸收谱或反射谱、测量 CVD 膜的反射率等光学参数也是非常重要的,这也是掌握膜的物理性质的有力手段. 该光学性质方面的评价,除能对膜厚进行评价外,还能鉴别膜的种类、分析膜的组份、测量膜的吸湿性或抗潮性(特别是 PSG 膜)等.

③ 膜的电特性评价

CVD 膜用于器件时,膜的电特性将直接影响器件的电性能,为此,测量膜的电阻值、电流电压特性,在 MOS 结构中, C-V 特性、介电常数以及破坏电压等参数非常必要,并由此判断该膜是否适用于器件.另外,通过测量膜的破坏电压以及制作直方图 (histogram) 也可以间接评价膜内存在的缺陷、针孔等. 膜的吸湿性及热特性对膜的电性能也有很大影响,通过测量膜内含氧量的多少也能评价多晶硅膜的电阻率.

④ 膜的机械性质评价

膜的机械性质主要指为保护器件而覆盖的钝化膜的强度等,显然,有进行评价的必要. 目前,主要采用 SiH_4-O_2 反应系生长的 SiO_2 或 PSG 作钝化膜. 但最近,用等离子体 CVD 法生长的低温 Si_3N_4 膜也开始投入实际使用. 钝化膜必须具有在外部的机械力作用下器件也不会产生裂纹那样的强度,当然,还希望该膜在化学上是不活泼的惰性膜.

⑤ 膜厚分布

测量膜厚分布的方法有两类即破坏式和非破坏式,必须根据膜的用途及种类进行适当选择. 对膜厚分布进行评价也与对 CVD 设备的评价有关.

(3) 膜的化学性质评价

在制备 LSI 的工艺中,要用到各种化学药品及多种气体处理片子,用去离子水冲洗片子就不止几遍而是要反复进行. 因此,必须弄清楚 CVD 膜在这些反复的处理操作过程中将会受到怎样的影响,还必须考虑在热处理时,在衬底和 CVD 膜界面上引起的化学反应等. 下面就叙述有关膜的化学性质方面必须检查的项目.

① 膜的抗潮性

PSG 膜作钝化膜用时,其抗潮性显得特别重要,它直接影响着器件的可靠性. 当然,这与 PSG 膜本身具有吸湿性有关. 但是,通过改变玻璃的结构及生长条件,把磷浓度最佳化等手段, PSG 膜的抗潮性是可以控制的. 钝化膜的抗潮性除影响到对铝布线的腐蚀外,对 PSG 膜刻图时,也影响与光致抗蚀剂的粘着性.

膜的抗潮性也可用多种方法来评价,其中,用红外吸收谱进行评价的方法最简单,除此以外,也可采用 I-V 特性、化学分析等方法.

② 膜的抗药性

在制备 LSI 器件的工艺中,由于 CVD 膜或热氧化膜等组成了多层结构,在光刻时必须充分掌握各种膜对各种化学药品的抗药性. 例如,作为 Si_3N_4 膜的腐蚀法必须判断

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

选用等离子体方式、热磷酸方式还是氟酸水溶液方式.

③ 膜的腐蚀速度

用腐蚀速度来进行评价是最简单而且可靠的方法. 众所周知的例子是用该法来测量在磷扩散中形成的 SiO_2 膜中的 PSG 膜的厚度. CVD 膜的场合，也可以根据膜腐蚀速度的大小或用膜的腐蚀速度经热处理后的变化来检测膜的质量或质量变化的情况. 当组份沿膜厚方向变化时，也可以根据腐蚀速度的变化或腐蚀区与非腐蚀区的形状检测出来，该方法也可以在器件上应用.

④ 膜的抗氧化性

考虑硅栅 MOS 结构中的多晶硅膜的氧化速度时以及用 Si_3N_4 膜作选择氧化的掩膜时，都必须考虑该膜的抗氧化性. 用 Si_3N_4 膜作氧化掩膜时，应该了解 Si_3N_4 膜自身的氧化情况，显然，用 Si_3N_4 膜作氧化掩膜时，其膜厚存在一界限值，该界限值决定于膜的生长温度及生长气体的组份.

⑤ 膜与基底的反应性

在铝布线上生长 PSG 膜或在其后再进行热处理时，应特别注意 PSG 膜与基底的反应性. PSG 膜与铝的反应程度随 PSG 膜的生长温度及磷的含量而变化. PSG 膜和铝发生反应，会在其界面上形成电阻层，该电阻层使腐蚀完接触孔后不能导通电流，而且，还改变了铝布线中电子的迁移，助长了上述效应，给器件的可靠性带来了严重问题，正如后面所述，钝化膜中加磷是为了防止膜热处理时产生裂纹，但从膜与基底的反应性及膜的抗潮性等方面说，应把磷的浓度控制在最低的限度.

⑥ 扩散时膜的掩蔽性

Si_3N_4 不仅对氧，而且对其他各种杂质也都具有优良的扩散掩蔽性. SiO_2 膜、PSG 膜也都具有与 Si_3N_4 膜相同的掩蔽性，评价这些膜对碱离子的封闭反应即抗钠性也是重要的内容，通过评价这些膜的掩蔽性的好坏，也可以判断出膜的质量是否优良.

⑦ 膜的吸杂效应

有报告指出：若在器件的背面长上 Si_3N_4 膜，则该膜表现出由于杂质扩散产生的通路等的吸杂作用. 这可用来评价由于 Si_3N_4 膜加给硅衬底背面的应力而在表面产生的晶格缺陷以及背面吸收的金属原子的存在等. 若长上 PSG 膜时也能得到相同的效应.

⑧ 膜的组份分析

笔者分析了 PSG 膜中磷浓度以及 Si_3N_4 膜中的 Si 和 N 的原子百分比，分析膜的组份是评价 CVD 膜质量的最基本参数.

以上概括地叙述了有关 CVD 膜质量的评价，但没有涉及到具体的数据. 在 5.8 节中将对此进行详细叙述. 有关上述问题请参考文中所引用的文献.

5.7 在实际应用中进行评价

在 5.3 节中已经叙述了 CVD 膜在 MOS LSI、双极型 LSI 中如何应用的问题. 对 CVD 膜进行评价最终还应该与器件特性、可靠性等联系起来进行. 评价膜的质量时，必须确认该膜是否满足器件方面的要求，是否能在实际中应用.

本节探讨 CVD 膜应用于器件时与器件可靠性有关的一些问题. 然后叙述根据分析

表 5.7 硅栅 MOS 器件的失效模式

失效模式	现象
A. 开路	1. Al-多晶硅的接触开路 2. Al-Si 接触开路 3. 多晶硅-硅接触开路 4. Al-氧物边缘裂开 5. Al-多晶硅交错 6. 多晶硅-氧化物边缘龟裂
B. 短路	1. Al-多晶硅短路 -针孔,缺陷 -玻璃流的边缘裂开 2. Al-Al 短路 3. Al-Si 短路 -针孔,缺陷 4. Al穿透进 PN结 5. 多晶硅-Si 短路-缺陷
C. 充电效应	1. 结漏 2. 源漏穿通 3. 场反转 4. 阀值漂移 5. 过热载流子注入等

结果来选择薄膜的生长条件及改善薄膜的质量.

众所周知：在分析半导体器件的可靠性时,常用的失效模式有①开路；②短路；③充电效应. 表 5.7 以硅栅 MOS 器件为例列举了与片子制备工艺有关的失效模式. 其中,与 CVD 膜有关的问题可以举出如下几项：

① 铝与 PSG 膜发生反应（造成接触不良）,

② 台阶覆盖性—应控制玻璃流动—CVD 方式及基底形状,

③ PSG 膜的抗潮性、吸水性—铝的腐蚀,磷浓度的最佳化(这与塑料封装技术有关),

④ PSG 膜龟裂、膜内存在有粒子,

⑤ 膜有针孔、耐压降低,

⑥ 钝化效应,

⑦ 多晶硅氧化生长的 SiO_2 膜的质量.

图 5.9 揭示了在一般情况下 PSG 膜中磷浓度和铝被腐蚀程度间相互关系的数据,但还应该评价这些关系随时间如何变化.

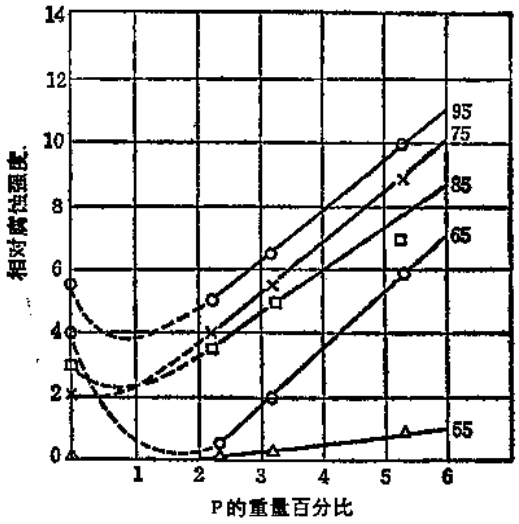
双极型 LSI 中的问题与此相同,有关实用上的评价还应考虑那些在事前的检查中未能发现的新问题. 以这些评价结果为基础去寻求 CVD 膜的生长条件及处理方法的最佳化.

5.8 CVD膜的评价技术

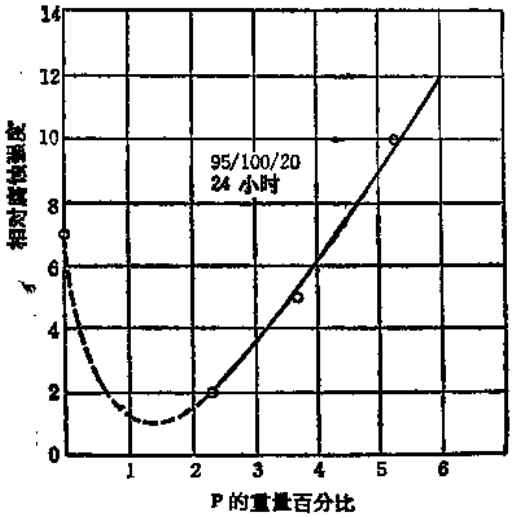
5.8.1 SiO_2 膜/掺杂氧化膜

CVD 法生长的 SiO_2 膜以及含有磷、硼等杂质的掺杂氧化膜,因广泛用作钝化膜、层

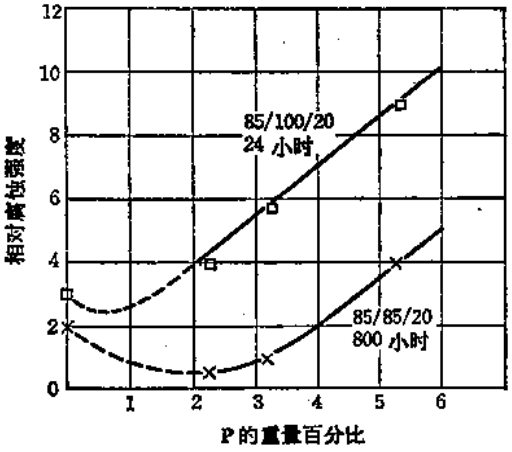
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



(a) 在 95/100/20 条件下 24 小时后，Al 的相对腐蚀强度与磷的重量百分比关系



(b) 在 55、65、85 及 95℃ 条件下，铝的相对腐蚀速度与磷的重量百分比的关系



(c) 在 85/85/20 及 85/100/20 条件下，铝的相对腐蚀速度与磷的重量百分比的关系

图 5.9 PSG 膜中磷浓度与铝图形被腐蚀程度间相互关系（95/100/20 表示铝布线上的温度/湿度/偏压）

间绝缘膜、扩散源等，所以，对该膜的评价方法也提出了很多方案，其中，有关 PSG 膜的方案最多．表 5.8 总结了对这种绝缘膜的全貌进行评价的手段．本节就其中的几种方法作一大概的说明．

(1) 分析膜的组份

分析掺杂氧化膜组份所采用的主要方法有红外吸收法[5]中子照射法[6]、X 射线荧光分析法[7]等．但较简便的方法是根据膜的腐蚀速度和向衬底扩散的薄层电阻值来预测组份[6]．图 5.10 表示用红外吸收法分析 PSG 膜中磷浓度的例子．图 5.11 表示用中子照射法与腐蚀速度法对 PSG 膜进行分析的结果比较．用后者得出的数据分散大，只适用于某些评价法受限制时的情况．用红外吸收法进行分析时，根据 P＝O 以及 Si-O 的吸收强度之比求出的结果对应得比较好．

表 5.8 检查绝缘膜内缺陷的方法(据 Kerm)

光学方法	亮场、暗场、相衬显微镜 Nomarski 微分干涉相衬显微镜 多光束干涉仪 光扫描
电学方法	标准介质击穿 自热介质击穿 电化学光刻 电解铜缀饰法 电解气体鼓泡形式 电泳缀饰 电晕充电缀饰 向列型液晶在电场内光扫描 金属条覆盖的电流噪音
电子的方法	扫描电镜 透射电镜 复制电镜 电子衍射
机械的方法	用带铁针的表面光度计 截面技术
化学方法	薄膜或衬底的选择溶液腐蚀 择优高温气相腐蚀
定域微区 组份分析法	电子探针显微分析 离子探针质谱分析 电子扫描化学分析 扫描俄歇微探针分析 激光扫描光发射 中子激活与放射照相术结合 X射线衍射和电子衍射

(2) 膜的高致密化

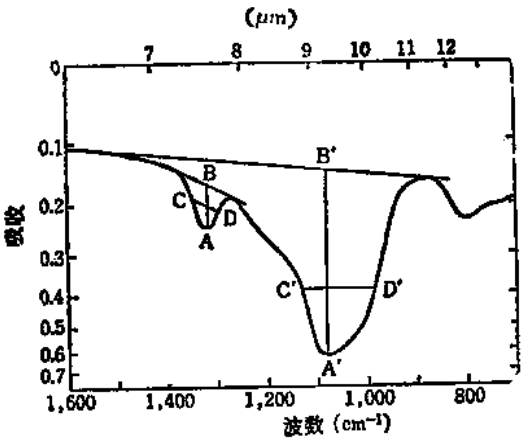
对低温生长的 SiO_2 膜进行高致密化，实际上给器件特性的影响很大，因而作为一个有趣的现象被研究。表 5.9[8] 表示用 SiH_4-O_2 反应系在 450℃ 下生长的 SiO_2 膜在不同温度下热处理时，膜厚度减少的比率。图 5.12[8] 表示 SiO_2 膜的腐蚀速度随热处理时间的变化。图 5.13 及图 5.14[9] 表示对 340℃ 下生长的 SiO_2 膜用测重法求出的密度变化。从这些图可见：该膜的各种特性参数均显示出相当快的变化。另外，致密的程度也受热处理气氛的影响。在蒸汽中热处理时，致密效果最显著，并能观察到由于含 P_2O_5，膜的致密程度被抑制的效应[10]。有报告指出：即使该膜保持在室温下也会引起膜密度的变化，在放置 2500 小时后，腐蚀速度也变化。但是，膜经热处理后却不产生上述变化。

(3) 膜的破裂

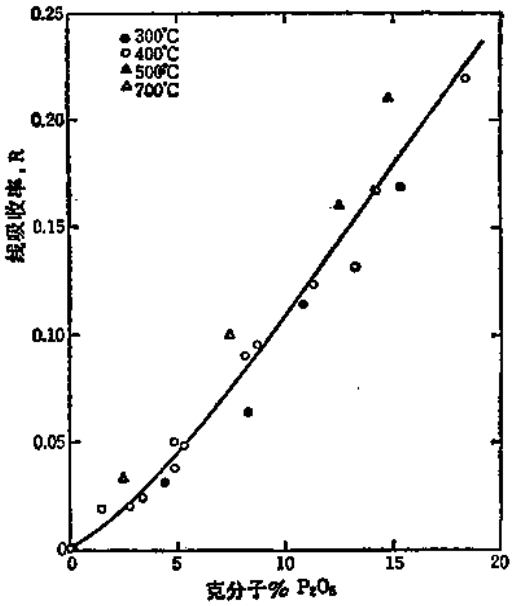
CVD 膜高致密化后，当然会在膜和基底间产生应力，经常能观察到因释放应力而引起膜的破裂。表 5.10 表示进行热处理后引起破裂的厚度极限值与 P_2O_5 含量间的对应关

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

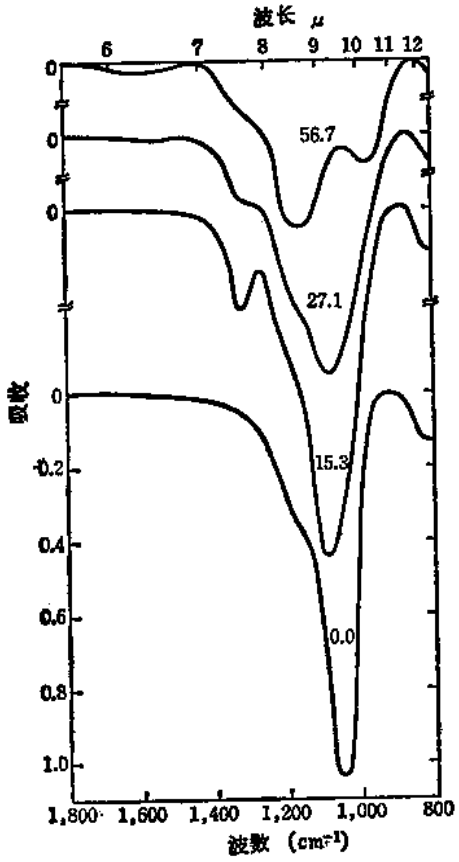
系[8]. 从表可见：磷的效应很明显，这与上述致密程度小是一致的. 当在铝图形上生长该膜时，这种膜破裂的现象显著发生，这是由于铝表面有突起，受热时铝膨胀或收缩的缘



(a) PSG 膜的典型吸收谱



(b) 300—700℃ 生长 PSG 膜的 R 值与实测浓度的关系



(c) 不同浓度的吸收谱

图 5.10 用红外吸收法分析 PSG 膜组份

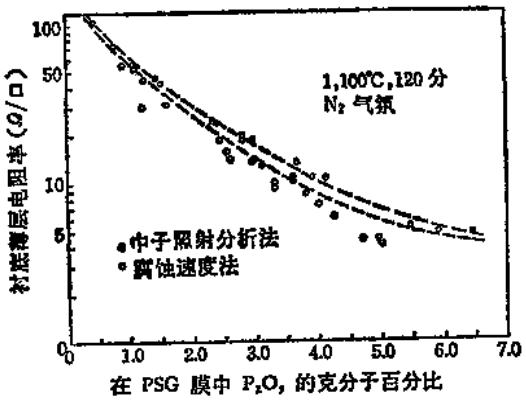


图 5.11 PSG 膜中 P_2O_5 浓度与扩散后的薄层电阻值的关系（用中子照射法和腐蚀速度法进行分析的结果比较）

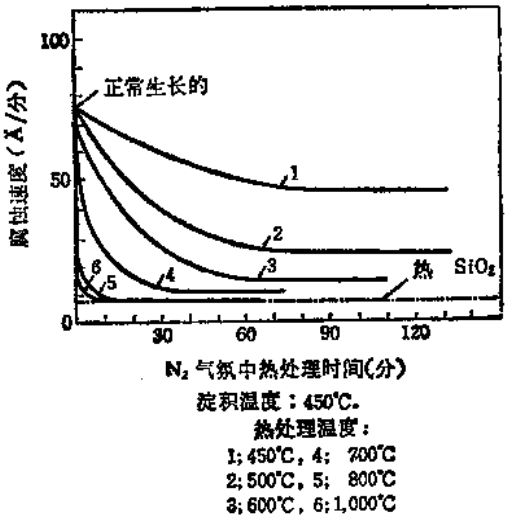


图 5.12 低温生长 SiO_2 膜的热处理效应

表 5.9 低温生长的 SiO_2 膜在不同温度下热处理时膜厚减少的比率（450℃ 下生长）

热处理温度	热处理时间(小时)	厚度减少比率(%)
1000℃	2	7—9
900℃	2	6.4—7.8
800℃	2	8.1—12.0
700℃	2	5—6
600℃	2	2—3
500℃	2	2—3

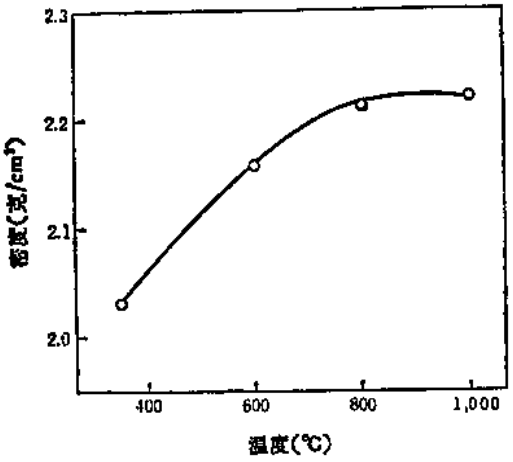


图 5.13 低温生长的 SiO_2 膜密度变化(据测重法)

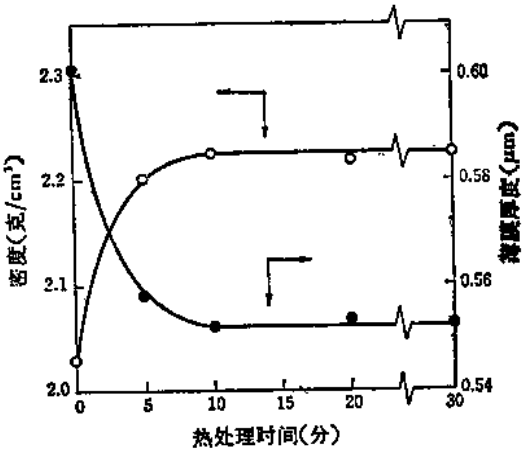


图 5.14 低温生长的 SiO_2 膜密度和腐蚀速度随时间的变化(1000℃热处理)

故．当添加 P_2O_5 时则破裂现象较难发生，但考虑到膜的抗潮性以及与铝的反应性，则添加的 P_2O_5 浓度应有一定限制，在实际应用时有必要求出添加 P_2O_5 的最佳浓度．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 5.10 低温生长 SiO_2/PSG 膜引起破裂的极限厚度(与破裂的关系)

热处理条件	P_2O_5 浓度(重量%)		
	0*	1.5	6.0
	30000 Å	53200 Å	91600 Å
500℃ 30min	13000 Å	17500 Å	91600 Å
550℃ 30min	13000 Å	17500 Å	59000 Å
600℃ 30min	13000 Å	17500 Å	59000 Å
800℃ 10min	13000 Å	17500 Å	59000 Å

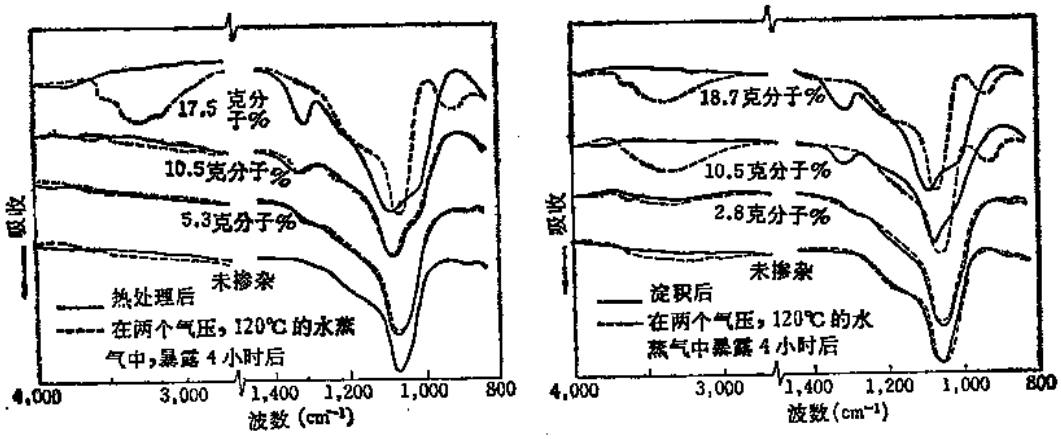
PSG 膜: 450℃ 下淀积在硅衬底上

P_2O_5 浓度: $(P_2O_5/P_2O_5+SiO_2)\times100$ 重量%

* 非掺杂 SiO_2

(4) 膜的抗潮性

添加了 P_2O_5、B_2O_3 等的 SiO_2 膜，其抗潮性会变差，该膜会因吸附水份或吸进水份而变质，给器件特性以极坏的影响，这是众所周知的现象，这可以通过观察该膜的红外吸收谱的变化来进行评价[8,11,12]. 图 5.15 表示含不同浓度的 P_2O_5 的 PSG 膜在 120℃ 的加压水蒸汽中的红外吸收谱变化[12]. P_2O_5的含量增加，代表膜内 H_2O 存在的吸收表现强，当然，这种倾向也受生长条件(主要指生长温度)和生长后热处理条件的影响. 我们都知道，当把生长了 PSG 膜的片子放在蒸馏水中煮沸后磷会溶解于水[7]，可以利用这一现象来作为评价膜抗潮性的一种手段.



(a) 生长后膜的抗潮性　　(b) 生长后经过热处理膜的抗潮性

图 5.15 PSG 膜的红外吸收谱(检查抗潮性)

(5) 铝和 CVD SiO_2 膜间的反应[13,14]

铝与其上形成的用作钝化的 SiO_2(PSG) 膜间的相互作用造成的影响有: i)由于 CVD 生长时的热处理使铝表面产生突起，从而在 CVD 膜中产生缺陷; ii) 铝和 SiO_2 膜发生反应形成的 Al_2O_3 薄层以及该层引起的变色; iii) 由于铝和 SiO_2 膜发生反应在界面形成高阻层至使铝膜的厚度减薄而减少了容许流过的电流密度.

特别是 iii) 值得注意，钝化不仅没有抑制铝布线中电子的迁移反而产生了相反的效

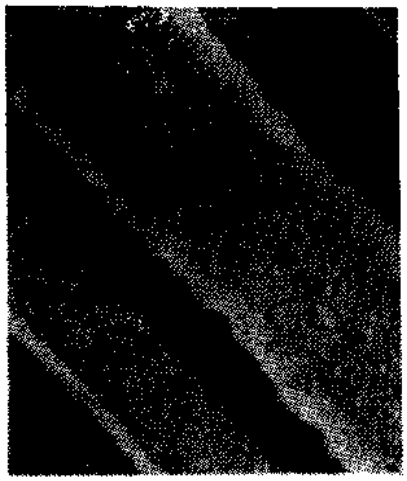
应．因此，在实际应用时，必须使 P_2O_5 的浓度、组份比以及生长 CVD 膜的温度等参数最佳化．

(6) 膜的台阶覆盖性能

评价 CVD 膜的最重要项目是膜的台阶覆盖性能，这有必要从下面两方面来讨论：

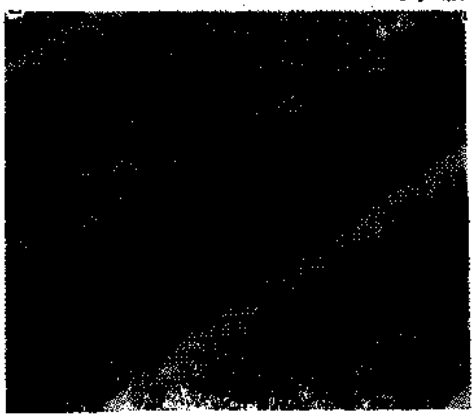
① 膜的生长方式和生长条件

左右膜的台阶覆盖性能的主要因素是衬底台阶的状态．CVD 生长化学反应与 PVD 不同，它的生长气体是紊流，所以，在一般情况下生长膜的台阶覆盖性能优良，但是，这必须把衬底的形状控制到某种程度．有报告指出[9]，从 CVD 的生长条件看，一般而论，生长膜的台阶覆盖性，高温生长的比低温生长的优良，减压 CVD 方式生长的比常压 CVD



(a) 铝图形

(b) 常压生长的 PSG 膜



(c) 减压生长的 SiO_2 膜

图 5.16 低温生长的 SiO_2 膜台阶覆盖性能的比较

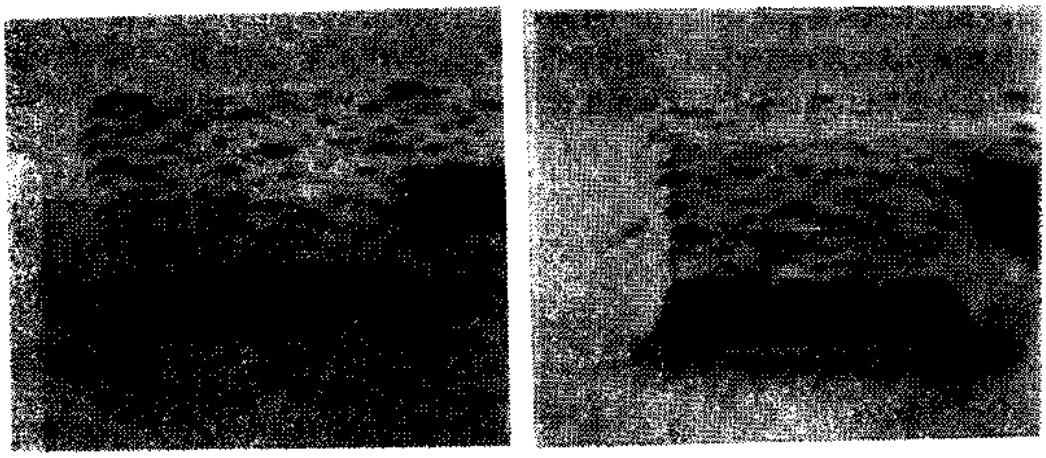
方式生长的优良．图 5.16 表示在常压 450℃ 下生长的 PSG 膜和在减压同一温度下生长的 SiO_2 膜的台阶覆盖性的比较．从图明确可见，减压 CVD 方式生长膜的台阶覆盖性能优于常压 CVD 生长的．

② 玻璃流动 (Glassflow)[15-17]

在包括硅栅器件在内的高集成度 LSI 中，由于成功地应用了玻璃流动现象而提高了

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

器件的可靠性、成品率．这种玻璃流动是利用了 PSG 受热时的流动性，当然也受热处理温度、时间、P_2O_5 的含量等参数的影响．有报告指出：在 1000℃ 的玻璃流中，当 P_2O_5 的含量为 6—8 % 时为最佳状态，P_2O_5 含量一旦超过 10 % 时，P_2O_5 就会成为过剩的，这时，覆盖衬底台阶处的 PSG 膜在边缘处变薄，从而出现耐压特性退化、短路等恶劣的影响．在工艺中，分成第一步流动和第二步流动来进行．在第一步流动中，平滑地把台阶处覆盖上，第二步流动是在第一步流动后开始，把接触孔的边缘变得平滑，图 5.17 是玻璃流动的例子．



(a) 生长后　　(b) 5%，1170℃ 玻璃流动 15 分钟

图 5.17　多晶硅图形上的 PSG 膜的玻璃流动的形态（PSG：1 μm，多晶硅：1 μm）

5.8.2　Si_3N_4 膜

一般说来，Si_3N_4 膜是用作选择氧化的掩膜．但最近，它已开始取代 PSG 膜而广泛用作钝化膜或自对准膜的材料．

本节评述 Si_3N_4 膜的氧化、对水的反应性、吸收效应以及热处理效应等．

(1) Si_3N_4 膜的氧化[18-20]

从在器件中应用的观点出发，Si_3N_4 膜在高温氧化气氛中的行为非常重要，即是说，这是因为必须决定在选择氧化工艺中所必须的 Si_3N_4 膜的厚度是多少．在氧化气氛中，Si_3N_4 膜的氧化先从表面开始，然后按平方法则逐渐深入进去而形成 SiO_2 膜[18]，估计发生的化学反应是[20]

$$Si_3N_4 + 6H_2O \longrightarrow 3SiO_2 + 6H_2 + 2N_2$$

或

$$Si_3N_4 + 6H_2O \longrightarrow 3SiO_2 + 4NH_3$$

P_2O_5 的存在会促进上述反应．显然，上述反应也依赖于 Si_3N_4 膜的形成条件（温度、SiH_4/NH_3 比等）．Si_3N_4 应用于器件时，应根据上述评价的结果及实际的氧化条件选择最佳膜厚．

(2) 对水的反应性[21]

Si_3N_4 膜作为钝化膜实际应用时，就必须要对与可靠性有关的膜的耐湿性等参数进行

检查．一般认为：Si_3N_4 膜在化学上比 SiO_2（PSG）膜稳定，但通过高温水中的实验反而发现，Si_3N_4 膜与水的反应性比 SiO_2 严重．

图 5.18 表示水的 pH 值不同时，浸在高温水中的 Si_3N_4 膜与 SiO_2 膜（由热氧化形成）的腐蚀速度比较的结果[21]．从结果中发现：除在强碱性溶液中外，Si_3N_4 膜的腐蚀速度都比 SiO_2 快．在高压釜中进行可靠性试验是一种加速老化实验方法，会经常出现一些完全估计不到的现象，这种现象不仅能成为评价 Si_3N_4 膜，也能成为评价各种绝缘膜的手段．

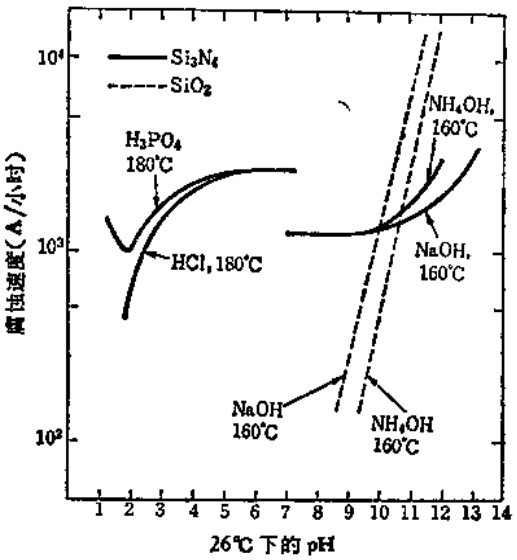


图 5.18 不同 pH 值的高温水中，SiO_2 膜与 Si_3N_4 膜腐蚀速度的比较（在高压釜中处理）

（3）吸收效应[22]

吸收效应是 Si_3N_4 膜具有的独特效应．有报告指出：在片子背面长上 Si_3N_4 膜，能减少表面的层积缺陷以及减少表面层中的 Cu、Au 之类金属原子．除此之外，作为减少工艺过程中的感生缺陷的方法，还提出了高能注入 Ar^+ 或磷的高浓度扩散以及片子背面喷砂等方法．

（4）Si_3N_4 膜的热处理效应[23]

Si_3N_4 膜与 SiO_2、PSG 膜一样，当在比生长温度更高的温度下热处理时，会引起膜的收缩，结果给衬底以应力，在某些情况下，Si_3N_4 膜会破裂，这也同 PSG 膜一样与释放应力有密切的关系．Si_3N_4 膜的破裂与该膜的生长温度有关，同时还决定于膜衬底的面方位．发生破裂的容易性按（111）＞（110）＞（100）的顺序，但热处理后片子弯曲的程度却和破裂的容易产生性相反，在（100）最显著，这也可以用来说明破裂是释放应力引起的现象．当把 SiO_2 膜置于 Si_3N_4 膜与衬底之间时，这种破裂变得难以发生．

5.8.3 多晶硅膜

CVD 法生长的多晶硅膜广泛用作多晶硅栅电极，尤其是减压 CVD 技术的出现，使该法成为非常有效的工艺手段而开始实用，同时，多晶硅膜也用作电阻、扩散的源等．

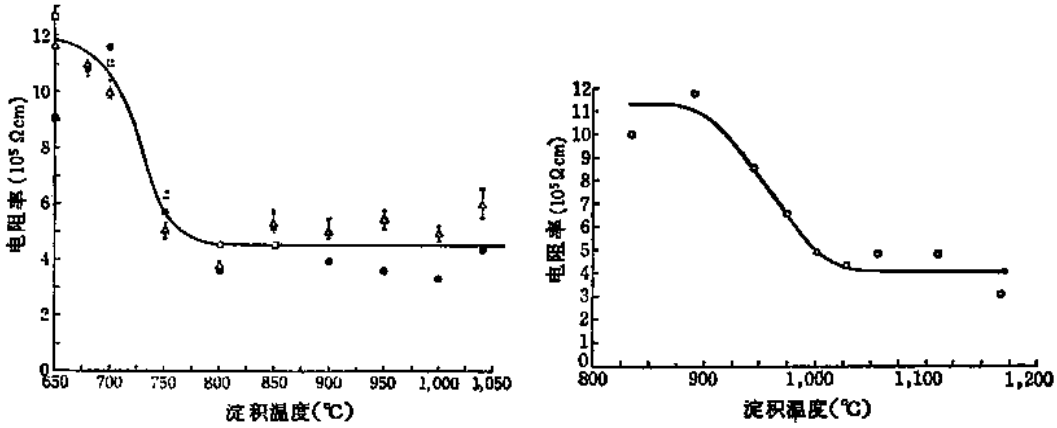
（1）扩散源[24,25]

众所周知，生长多晶硅膜时掺入磷或砷杂质并以此作为扩散源进行发射极扩散，让铝电极原原本本地做在残留部分上面的结构称为 DOPOS 结构．在评价多晶硅时，必须评价由膜的生长条件来得到作为扩散源用时该膜的稳定性、均匀性、重复性．另外，即使铝透过硅衬底而破坏了浅结，也有必要去评价多晶硅膜的效应．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(2) 电阻值[26]

不掺杂生长的多晶硅膜的电阻率约是 10^5—10^6 $\Omega\cdot$cm，该值还随生长温度、生长膜厚不同而变化．图 5.19 表示膜的电阻率随膜的生长温度变化的情况．从图可见，在某一温度下生长的多晶硅膜其电阻率会大幅度降低．



(a) 0.6 μm 厚　　(b) 15 μm 厚

图 5.19　多晶硅膜的电阻率与生长温度的关系

(3) 掺杂效应[27]

在生长多晶硅膜时，导入的杂质气体种类不同，对膜的生长速度会产生显著变化，这就是膜的掺杂效应．将多晶硅膜实用于器件时，必须充分掌握这种掺杂效应．图 5.20 表示用 B_2H_6、AsH_3 作掺杂气体时多晶硅膜生长速度的变化．

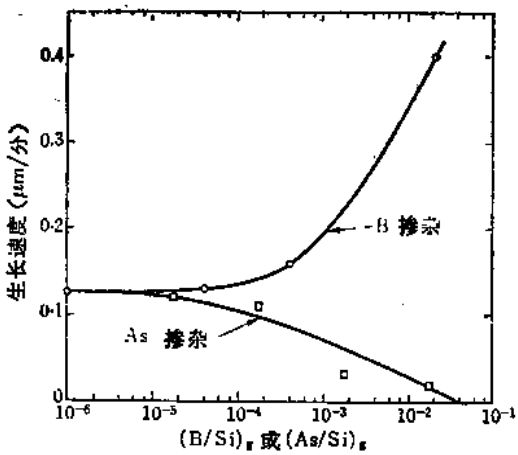


图 5.20　掺杂剂不同时多晶硅膜生长速度的变化
(生长温度为 680℃，$P_{SiH_4}=5.4\times10^{-3}$ atm)

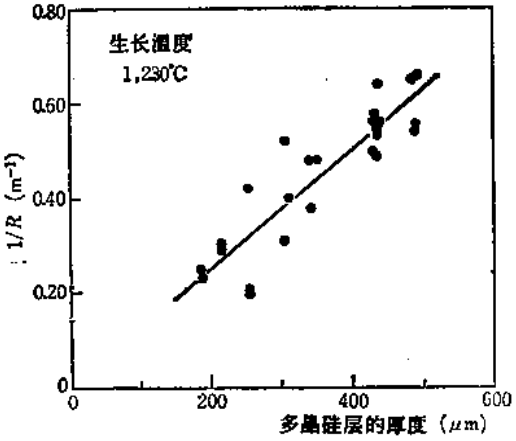


图 5.21　多晶硅膜的厚度与片子的弯曲 (R: 曲率半径)

(4) 基底的形变[28]

和 Si_3N_4 膜的情况一样，当在基底上生长多晶硅膜后，基底会产生弯曲，这种情况不

是发生在生长多晶硅作电极而是发生在生长厚的多晶硅膜作为一种绝缘分离的方式时，这时，基底片子的弯曲程度与在介质隔离工艺中对片子背面研磨所要求的平坦度有关．图 5.21 表示在 1230℃ 下生长的多晶硅膜的厚度与基底片子弯曲的曲率半径的关系．

(5) 晶体结构[27,29,30,51]

薄膜晶体的取向性及晶粒大小是评价薄膜晶体结构的重要项目，在 600—800℃ 的温度区间内生长的多晶硅膜，其晶体的取向性倾向 (110)，这与用 SiO_2 膜作衬底有关．膜的晶粒大小随膜的生长温度和膜厚的不同而异．用 TEM 测量，一般是 0.1—1 μm 左右．因为实际应用于器件的多晶硅膜的生长温度是 600—800℃，所以，表 5.11 所示的晶粒非常小，这对布线图形的控制也是完全不成问题的．此外，还测量了掺杂多晶硅膜中的空穴迁移率，还用中子照射法测量了多晶硅膜中的杂质浓度，并开始建立生长过程中掺杂气体混和比与生长膜内杂质浓度的对应关系．

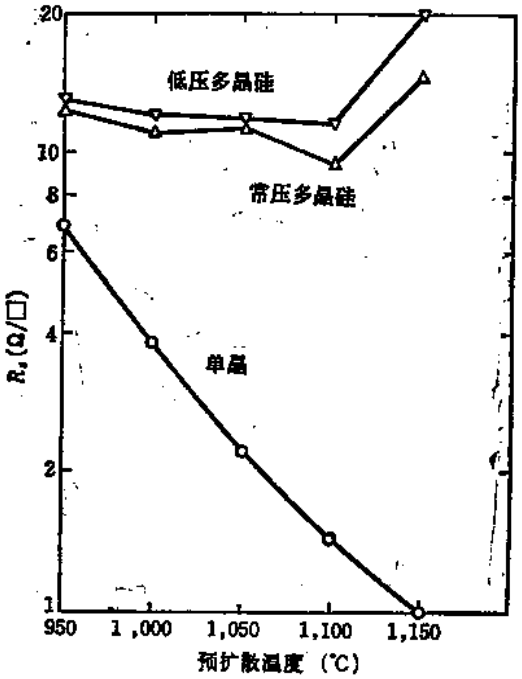


图 5.22 掺 $POCl_3$ 经扩散后薄层电阻值的变化

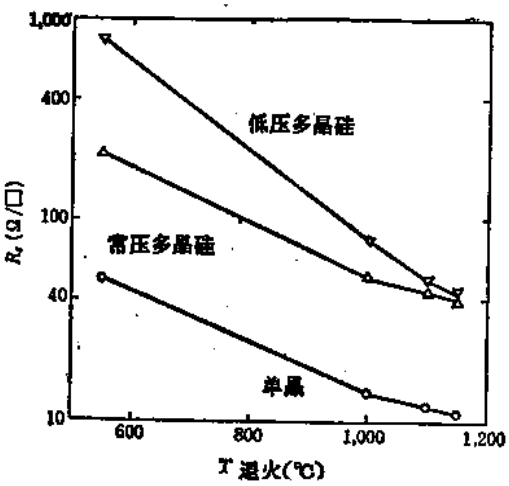


图 5.23 离子注入后再退火的多晶硅膜薄层电阻值随退火温度的变化(和 Si (100) 相较)

(6) 降低膜的电阻值效应

用多晶硅膜作电极时，希望通过扩散大大降低电阻值，这可以通过增大晶粒使载流子的迁移率高到接近硅单晶的程度来实现．一般情况下，这种效应依赖于多晶膜的生长温度．Kamis[32] 等人分别用减压 CVD 法 (625℃) 和常压 CVD 法 (960℃) 生长了多晶硅膜，用 $POCl_3$ 进行磷掺杂扩散．实验发现，常压 CVD 法生长的多晶硅的电阻值较减压法生长的还低．图 5.22 是实验数据，这是由于生长方式不同生长温度效应大的缘故．图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

5.23 表示在50 keV、5 × 10^{15} 剂量/cm^2 下离子注入磷后再退火的多晶硅膜电阻值与退火温度的相互关系。

减压 CVD 法生长的多晶硅膜扩散后电阻值增加，当生长温度低于 700℃ 时，生长膜

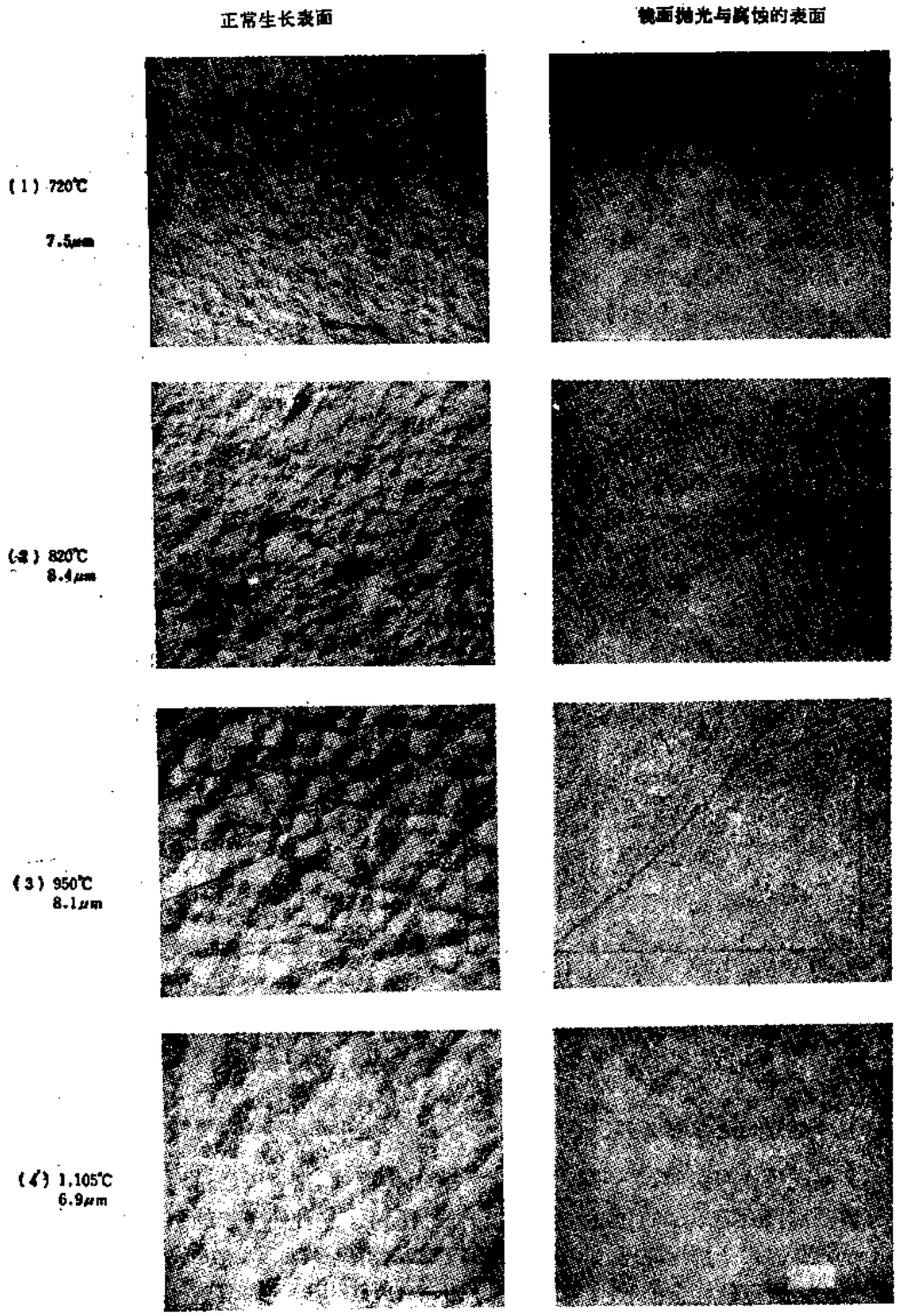


图 5.24 CVD 多晶硅膜的电子显微镜复制像

表5.11 多晶硅的晶粒大小

生长温度（℃）	厚度（μm）			
	0.5	1	5	15
700	<0.05			
750	~0.05		0.1	
850			0.3	0.6
950			0.4	0.8
1050	0.15	0.25		1.2
1100	0.3	0.4		1.5

的载流子迁移率成问题。当生长温度在700℃以上时，则会产生来自石英反应管氧的混入和减压下存在的残留氧的影响。当生长温度为700℃时，生长膜具有最低电阻值。

降低膜的电阻值是改善器件特性的关键，必须进行充分的评价。

(7) 多晶硅膜表面的观察

用具有复制功能的电子显微镜观察多晶硅膜表面结构的结果示于图5.24。该图给出了改变多晶硅膜的生长温度，把不同温度下生长的多晶硅膜表面研磨成镜面后与经过Sitle [$HF:CrO_3(5M)=1:1$] 腐蚀的表面的对应关系。当生长温度为1105℃时，能测出膜晶粒的大小。

5.9 结 束 语

本文从实际应用而且适合于器件的观点非常定性地叙述了有关CVD的评价技术。因这种评价技术是作为实现目的的一种手段，所以，评价的方法是多种多样的。但是，这些评价方法基本上是以提高器件特性、可靠性、成品率为目的，因而是重要的技术领域。在评价中还必须找出存在的问题以促进所有的方法及手段向前发展。现在，CVD技术已经是制备LSI的重要技术，将来还可望在更广的范围内应用。今后，还应进一步充实这些评价技术以提高器件性能，推动工艺技术向前发展。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第六章　反射式高能电子衍射与半导体表面

井野正三

6.1　反射式高能电子衍射的最近发展

众所周知，研究固体晶体最表面层结构主要是采用低能电子衍射法（LEED: Low Energy Electron Difraction）. 用这种方法时，因散射面积大，加速能量低于几百电子伏的电子束不能太深地穿透进晶体的内部而只在晶体的极表面层被散射，因此，能得到有关晶体极表面层结构的信息. 由于固体晶体表面对低能电子的散射机构十分复杂，用该法来研究固体表面时，一般还没有达到能正确说明衍射图样的强度、正确分析表面结构的程度. 但是，从衍射图样的对称性、周期性或者根据衍射图样与其他物理现象、化学现象的相互关系等，能得到很多有关表面结构的知识. 过去，用 LEED 法已经对大部份固体表面进行过粗略的研究. 用具有相同功能的俄歇电子谱仪（AES: Auger Electron Spectroscopy）也可以进行表面元素的分析，所以，通常采用 LEED 与 AES 结合来研究固体的表面结构.

另一方面，在开展用低能电子衍射研究固体晶体表面结构的同时，西川、菊池等人[1]开始了用反射式高能电子衍射法（RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction）来研究固体晶体表面. 其后，三宅[2]和上田良二[3]等人在这方面还做了不少出色的工作. 但是，因当时的真空技术较差，不能得到清洁的二维表面结构，所以，在这段时期，LEED 技术大大向前发展，人们一直采用 LEED 法来研究清洁表面的结构.

后来，Sewell[4]、赵（Cho）[5]、Menadue[6] 以及 Lelay[7] 等人利用 RHEED 法研究了固体晶体的二维表面结构. 但因得到的 RHEED 衍射图样不清晰，未能引起人们的注意，只认为 RHEED 是 LEED 的一种补助手段，对表面结构的研究仍以 LEED 为中心向前发展.

最近，东北大学金属材料研究所研制成功了高性能反射式高能电子衍射谱仪RHEED，用该仪器对清洁的 Si、Ge、Au 等的表面结构进行了研究，得到了包含大量表面结构信息的清晰的 RHEED 衍射图样[8]，并详细地讨论了所得的实验结果. 该实验结果表明：用 LEED 法能观察到的那些表面结构现象，用 RHEED 法也几乎可以全部观察到[8].

加速能量为几万电子伏以上的高能电子束的穿透能力太强，不适合用来研究固体极表面层的结构，能得到上述实验结果稍微有点出乎意料，但这可以作如下的理解：因高能电子束的波长短，满足布拉格条件 $2d\sin\theta = n\lambda$ 的散射角 θ 小，当电子束斜着几乎要擦着样品表面那样入射到样品晶体表面时，若电子束与表面引起弹性散射，令与衍射有关的距离为 l，与此对应的距表面的深度为 z，则 $z = l\sin\theta$. 若 θ 小则 z 也变小. 假设 l 是电子束的衰减距离，则能量为二万电子伏的电子束的衰减距离是几百埃数量级. 若 θ 是 2—5° 时，可以估算 z 为 10—20 Å以下，这虽比用 LEED 法时电子束穿透入晶体表面的

深度稍大些，但也不是相差很大，即使高能电子束的穿透能大，但若减小视射角，电子束也不会太深地穿透进晶体内而只在晶体的极表面被散射．因此，若晶体表面看起来是平坦的，散射电子就具有大量表面结构的信息．

这种情况在开始研究反射高能电子衍射的当时就已经想到了，但当时的真空技术差，既不能获得平坦的原子清洁表面，又形不成吸附结构，至使对表面结构的研究没有获得成功．其后，把高能电子衍射与电子显微镜做成一体，透射法才得到较快的发展．但是，对反射式除开有极少数的研究外，在一段时间内没做什么工作，刚巧在这期间 LEED 法又获得了显著的进展，所以，逐渐形成了用 LEED 法是研究固体表面结构的最合适的方法这样一种概念．从这个意义上说，最近用 RHEED 法研究晶体表面结构所取得的成果是和超高真空技术以及制做平坦的原子清洁表面技术的发展分不开的．

高能电子束的强度高、平行度好，能获得非常明亮、清晰的衍射图样，可以用来详细研究晶体的表面结构．目前，在研究高温状态下发生的现象、精密地分析倒易晶格，研究晶体生长的过程等方面用 LEED 法是困难的，但用 RHEED 法却不断显示出新的可能性[8]．晶体的表面现象非常复杂，若对晶体边加热边进行蒸发和吸附，表面结构还会产生各种各样的变化，可以说是千变万化．但是，通过清晰的 RHEED 衍射图样却能得到这些复杂变化的动态信息．用 RHEED 还能对上述变化进行"现场观察"，因此，单独用 RHEED 仪进行研究也行，把 RHEED 仪与其他设备配合起来进行研究也行．可以期望 RHEED 将会成为研究与表面有关问题的主要方法而获得更大的发展．

用 RHEED 法对各方面进行研究所得的详细结果请参考原文献[9-15]及其说明[16,17]，有关设备也另有文章说明，敬请参考．本文只简单叙述 RHEED 法的原理及特征并说明清洁的 Si、Ge 表面的表面结构以及在该表面上蒸发厚度为几个原子层以下的 Au、Ag、Ni、Sn、In 等金属时形成的表面结构．

6.2 新型的 RHEED 仪

最近金属材料研究所研制成功的 RHEED 仪同以前的高能电子衍射仪比较有以下特征[8]：(1) 在 10^{-10} mmHg 左右的超高真空下工作；(2) 电子束直径小而且平行度好；(3) 采用了球面荧光板，能摄取新型的 RHEED 图样．(1) 是超高真空技术．现在，超高真空技术已经基本建立起来了，没有特别的困难．(2) 是在超高真空下使用的电子枪．最初试制电子枪时曾遇到过很大的困难，但最近，该电子枪已成为商品出售，随时可以买到．(3) 是采用了球面状的荧光板，这是新型设备的主要特征．球面荧光板差不多是天体望远镜的凹面镜的一半，在球面上涂荧光粉制成，若从背面观察，可以看到普通的 RHEED 衍射图样，若从与荧光面大体平行的方向观察(实际上是通过镜观察)，能看到新型的 RHEED 衍射图样，为了减少两个观察方向的视差，衍射图样应在大约离开一米以上的位置用带望远透镜的照相机拍摄．

这种新型的 RHEED 仪在蒸发室里装有电子枪，因样品附近的空间大，可以组合进行多种实验．为了更有效地研究清洁表面，除 RHEED 外，还附设了清洁样品的加热装置、离子轰击装置以及蒸发装置、测量膜厚的装置、俄歇电子谱仪等，实际上，该设备是相当庞大的．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6.3 RHEED 法的原理

6.3.1 倒易晶格和厄瓦耳球

在 RHEED 法中可以不加修改地应用普通的高速电子衍射理论. 但由于这种方法是反射式而且衍射现象只限于固体晶体样品的极表面，故在应用该理论时必须注意到这些地方.

电子的波长 λ 可近似由 (6.1) 式给出:

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}\,(\text{Å}) \tag{6.1}$$

式中，V 是电子束的加速电压.

用 RHEED 仪研究表面结构时，电子束的加速电压应为 5—30 kV 较为合适. 例如，当加速电压为 20 kV 时，电子波长 $\lambda = 0.087$ Å，仅是 LEED 法中使用的电子波长的几十分之一左右. 因此，厄瓦耳球的半径 $1/\lambda$ 变大，产生布拉格反射的角度小，为要观察强的前方散射的衍射点时，电子束应掠射到样品表面. 图 6.1 是以 20 keV的电子束，2°51′的视射角，从 [11$\bar{2}$] 方向入射到 Si 样品 (111) 面时的 RHEED 衍射图样[3]. 下面首先分析该图.

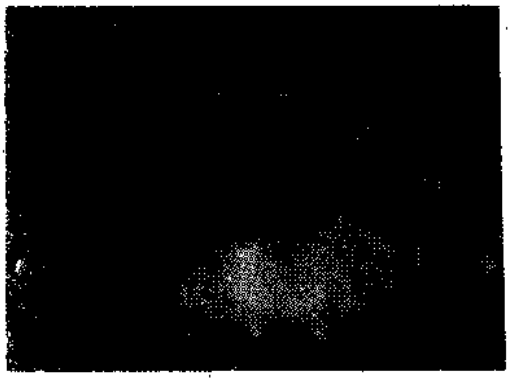


图 6.1 加热前的 Si 样品 (111) 面的 RHEED 衍射图样

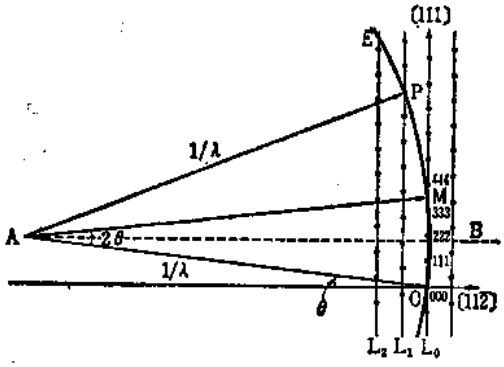


图 6.2 RHEED 衍射图样中，倒格子与厄瓦耳球的相互关系

当电子束掠射到固体样品表面时，倒易晶格和厄瓦耳球的关系如图 6.2 所示. 图 6.2是对应图 6.1 的 RHEED 衍射图样描画出的. 以入射矢量的起点 A 为中心，$1/\lambda$ 为半径的厄瓦耳球 B 与倒易晶格的[111]轴相交于444附近，和下一个倒易晶格面 L_1 相交于点 P，AM 方向的衍射束称为镜面反射并且 111、222、333 等为即使与倒易晶格点不相交也要出现的反射电子衍射特有的衍射斑点. 普通的布拉格反射点在 AP 方向产生，与包含 [111] 轴的纸面成直角的倒易晶格面 L_0 是 ($\bar{1}\bar{1}$2)，厄瓦耳球在以 OM 为直径的圆周上与该面相交，所以，如图 6.3 所示，该 L_0 的圆周上以及位于附近的倒易晶格点很强的出现. 厄瓦耳球和下一个倒易晶格 L_1 在通过 P 点的圆周上相交，出现在 L_1 的圆周上. 这样一来，由倒易晶格面 L_0、L_1、L_2 等产生的衍射斑点在各自的圆周上及其附近出现，分别叫做 L_0、L_1、L_2 劳厄区. 图 6.2 中的 AB 对应于晶体表面的延长方向并成为通过图 6.3 中 OM 中点 Q 的 HH' 线. 在反射电子衍射的情况下，在比该线更靠近原点一侧变为晶体的阴影而完全观

察不到．另外，在金刚石晶体结构中，222、402 等反射是禁止反射，但由于电子束的双重衍射效应，仍能很强地出现．

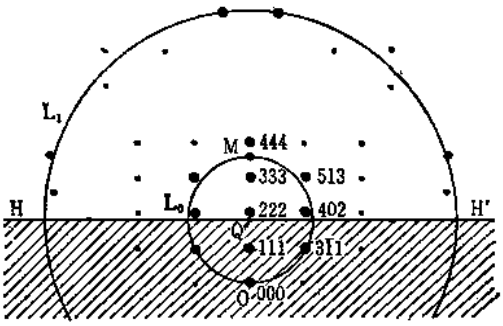


图 6.3　说明图 6.1 RHEED 衍射图样的图示

图 6.4　样品硅的 (111) 面 7×7 结构的 RHEED 衍射图样

6.3.2　硅 (111) 表面结构的 RHEED 衍射图样

把电阻率为 100 Ω · cm 的样品 Si 单晶的 (111) 面用 CP_4 溶液研磨抛光，在超高真空中进行观察的结果如图 6.1 所示，上面已经叙述过用金刚石晶体结构可以进行说明，样品的不同位置，有时也能观察到在样品的不同位置由非晶态结构产生的晕圈状的衍射图样．把该表面加热到约 1000℃，则表面外延生长出 SiC 微晶粒，继续加热到 1200℃ 以上时，SiC 的反射点从衍射图上消失，出现图 6.4 所示的清洁表面的 RHEED 衍射图样[6,8]．图中能观察到 0、1、2、3 级的劳厄区 L_0、L_1、L_2、L_3．在该劳厄区的上面，能观察到很强的布拉格反射点，还能清晰地观察到菊池线的微细结构，除出现用金刚石结构能说明的基本格点的反射点外，还出现很多清晰的衍射点，这是由于样品 Si 的(111)表面具有相对于体结构七倍周期的表面结构即 7 × 7 结构产生的．该衍射点的数目非常多，实际超过 1000 个．虽然，在 1959 年用 LEED 法已经观察到这种 7 × 7 结构，但这次观察的重要性在于证明了：由 RHEED 衍射图样也能很好地描绘出几个原子层厚度的表面二维结构，并能得到有关结构的明亮、清晰、详细的信息．

图 6.5 给出了图 6.4 RHEED 衍射图样的说明．白圈是金刚石结构内部基本格点的反射点，黑圈是 7 × 7 结构规则格点的反射点，因为它们接近二维结构，所以，成为在垂直于晶体表面方向上延伸的倒易晶格杆．电子束若从[112]方向入射，则在原点附近，厄瓦耳球在 OA 方向以及与这些杆接近平行的状态下相交．厄瓦耳球和 OA 方向上的杆列的交点出现在 $O'A'$ 的圆周上．O 是倒易晶格的原点，O' 是镜面反射点，Q 是劳厄区 $OA'O'(L_0)$ 的中心即晶体表面的延长线和荧光板的交点．与 OA 成直角的杆列和厄瓦耳球的交点在以 Q 为中心的同心圆的圆周上依次出现．因此，根据 RHEED 图样中 $O'A'$，$O'B'$ 上点的数目就可以很容易地知道这些倒易晶格．

6.3.3　倒易晶格的立体观察法

RHEED 仪的荧光板普通采用平板，但若把该平板做成球面状的荧光板，并使球面的

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

中心与样品一致时，则可以拍摄到具有与 LEED 衍射图样相同的对称性好的新型 RHEED 衍射图样，该图如图 6.6 所示，样品表面的倒易晶格变成杆状.假定与厄瓦耳球 E 的交点为

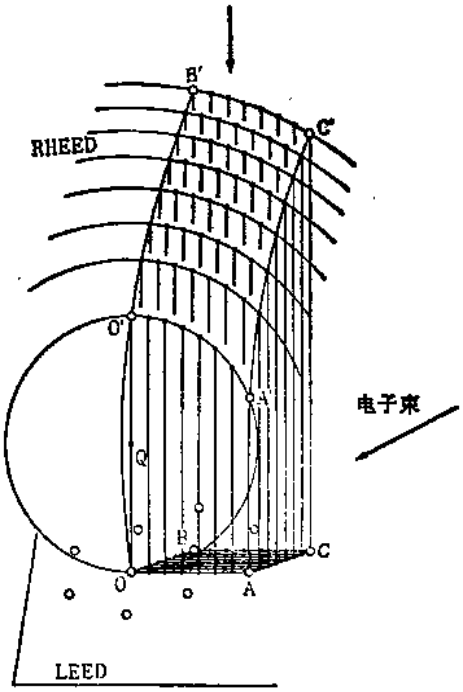


图 6.5 说明图 6.4 RHEED 衍射图样的图示

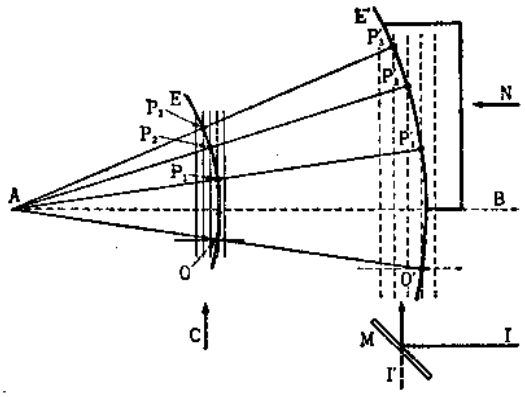


图 6.6 拍摄新型 RHEED 衍射图样的原理

P_1、P_2、P_3……，则在 AP_1、AP_2、AP_3…… 的方向产生衍射线，若这些衍射线与 A 为球心的球面荧光板的交点为 P'_1、P'_2、P'_3……，则倒易晶格和厄瓦耳球的关系如图中虚线所示在荧光板上扩大，因此，从 I 的方向观察 P'_1、P'_2、P'_3…… 与从 C 的方向观察 P_1、P_2、P_3…… 时有相似的关系，均可以观察到倒易晶格杆的位置即在与杆垂直的平面上的交点的位置. 在实际进行观察时，把镜置于 M 处，从 I 的方向观察它的反射像较方便. 当然，若从荧光板的背面观察，则能看见普通的 RHEED 衍射图样.

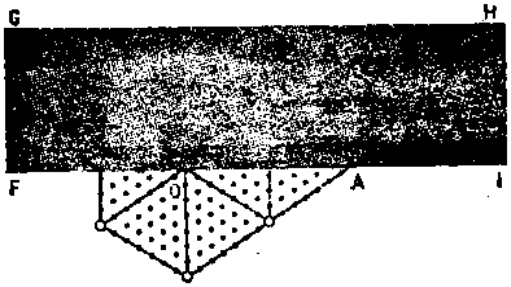


图 6.7 用新方法拍摄的 Si (111) 7×7 结构的 RHEED 衍射照片

图 6.7 是用新方法拍摄的 Si (111) 7 × 7 结构的衍射照片. 在图 6.4 中我们难于弄明白倒易晶格的形态，但在新型的 RHEED 衍射图样中却能看见 OB、BA、AC 等轴上排列着的倒易晶格点，7×7 结构的倒易晶格一目了然.

在 LEED 法中，因厄瓦耳球小，大体上只能观察到以 A 内侧的原点为中心的圆内的倒易晶格点.但在 RHEED 法中，却能观察到透镜状的OIHGF 部分.若改变电子束的入射方向，由于透镜状的部分将要旋转，故可以全部观察到像这样进行扫描的部分. 因此，RHEED 法的反射次数约是 LEED 法的十倍，可观察到的反射点数约是 LEED 法的一百多倍，这正像图 6.4 的RHEED图那样，图中出现非常多的衍射点，倒易晶格的强度

可在很宽范围内观察，这对正确分析表面结构是有利的.

6.4 RHEED 法的特点

因为 LEED 法与 RHEED 法都是电子的衍射，所以基本原理是相同的，若能得到理想的条件，则不论用哪种方法都能得到同样的表面信息. 但实际上，若考虑到电子束的强度、锐度、磁场等的影响以及设备的因素，用 RHEED 则实验容易，精度高，能得到详细的信息，能进行高温状态的研究，能很快地跟踪复杂变化的现象等. 所以，RHEED 法的优点多.

6.4.1 RHEED 衍射图样明亮

LEED 法因电子束的加速电压低，衍射图样暗，很难用来研究迅速变化着的现象. RHEED 衍射图样的亮度几乎与普通的电子显微镜的电子衍射图样相同，基本上能得到动态变化着的表面现象的信息，能容易地得到边加热边蒸发这种变化多端的现象的 RHEED 衍射图样.

6.4.2 RHEED 衍射图样精度高

正如图 6.5 所示，RHEED衍射图样中倒易晶格的单位网格数在纵向显著扩展，因为厄瓦耳球和倒易晶格杆以小角度交差. 所以，特别是在 0 级劳厄区上及其附近出现的点在与 OA 成直角的方向非常敏感，这就提高了分辨率. 这正象游标卡尺中的副尺一样起到了扩大作用. 因此，用 RHEED 法可以高精度地测量点的位置和杆的直径等.

根据上述理由，利用 RHEED 法，(1) 可把高速电子束的束径聚细，(2) 利用 RHEED 衍射图样几何学上的关系，点的分离性好，(3) 在 0 级劳厄区附近，利用反射点的位置随杆粗细和位置变化非常灵敏等特征，通常可具有比 LEED 法高二个数量级的精度，对某种现象其精度还可高三个数量级[9]. 这一特征使以前用 LEED 法完全不可能进行观察的某些表面现象，利用 RHEED 则可以进行非常正确的研究. 例如，在 Si(111) Au $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 结构中，测出了规则格点反射的杆的直径小于原点和倒易晶格点 220 的间隔的 1/1000[8]. 另外，还发现该杆的直径随着温度的变化而表现出三个阶段的变化这种非常有意义的现象[10]. 总之，由于提高了测量精度，往往就能发现与 LEED 有本质不同的现象.

6.4.3 能进行高温状态的研究

在LEED 法中，因样品和荧光板位置的关系，样品温度升到 500℃ 以上时，就观察不到衍射图样，即使在 500℃ 以下观察，在技术上也还有各种困难. 在 RHEED 法中，因样品与荧光板几何学上的位置关系以及电子束的能量强，衍射图样明亮，所以，即使在 1300℃ 下也能容易地进行观察. 图 6.4 是为了清洁样品进行加热后再把温度降到室温时拍到的图样. 但是，若一边提高样品温度并同时进行观察，则 7 × 7 结构规则格点的反射点位置和模糊的情况不会发生变化，仅强度逐渐变弱. 样品温度一旦超过 830℃，规则格点的反射点突然全部消失，完全变态成 1 × 1 结构，温度一旦下降到 830℃ 以下，突然再

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

次出现 7 × 7 结构. 上述变化过程是完全可逆的，衍射图样的特征仅是温度的函数而没有温度的履历. 在转变温度 830℃ 以上时，源于 7 × 7 结构的点消失，能观察到 1 × 1 结构的点. 但若把电子束掠射到该样品表面进行观察时，则能观察到非常模糊的漫散射状的杆[8]，这是样品温度超过 830℃ 时突然出现的，到约 1100℃ 还能识别，但样品温度再进一步升高时就消失了. 另外，菊池线和菊池带随温度的变化也显著，这作为对称性的研究也是非常有意义的.

RHEED 法是研究高温状态的有力方法，还期望它在研究表面结构的相变化（用 LEED 是困难的）或研究动态特性等新的领域中有更大的发展.

6.5 硅、锗表面的净化过程

用 LEED 法观察晶体的表面结构时，其衍射图样非常模糊，有时，衍射斑点消失，衍射图样成了只有模糊背景的图样. 这时，若用 RHEED 去观察，则可以引出有关表面结构的各种信息. 特别在产生微结晶乃至在进行接近二维层状外延生长时，可以利用该图样详细去分析微晶体的结构、方位、大小等，因此，基本上能得到在表面上进行晶体生长过程中，从一层以下的吸附结构表面结构，经过生成微结晶层状结晶，到长出连续膜的结构变化，可以用与电子显微镜不同的观点来对晶体生长机构进行研究. 下面，以硅、锗晶体为例，说明对晶体表面净化过程进行研究的结果.

6.5.1 加热净化过程

(1) SiC 微晶粒的形成

将 Si 样品的 (111) 表面用 CP 4 溶液化学研磨抛光后，放入超高真空的 RHEED 设备，图 6.1 是样品未加热前观察的结果. 正如前面已经说明的那样，在这种状态下观察到的仅是由金刚石结构产生的基本格点的反射点，硅表面完全被吸附的气体所覆盖，完全没形成 7 × 7 结构. 另外，从在某些部位也出现晕圈状图样推断这些部位已被严重污染. 把该样品表面加热到 1000℃ 以下时，RHEED 衍射图样几乎不变化，但加热温度一超过 1000℃，RHEED 图就迅速发生变化成如图 6.8 所示[8]，衬底硅的点非常弱，模糊点却非常强. 分析发现，在样品表面生成了属立方晶系的 SiC 微晶粒，这是在硅衬底上外延生长的.

(2) 微晶粒的 RHEED 衍射图样

判断是微晶粒还是表面结构是容易的，在图 6.9中，倒易晶格的[111]轴上的白圈是微晶粒的倒易晶格点，因微晶粒小，故形状效应所形成的倒易晶格点一般都有扩展. 电子束的入射方向若从 A_1O 变到 A_2O，则厄瓦耳球也从 E_1 变到 E_2，和倒易晶格点的交点也变化，但距原点 000 的距离基本上不变，所以，在衍射图样上这些点基本上不动. 但是，一旦有了源于表面结构的锐的倒易晶格杆时，则与厄瓦耳球的交点 P 就会有较大的移动. 这样一来，样品旋转或倾斜时，微晶粒的衍射点基本上不动，但表面结构的衍射点却在与样品表面成直角的方向激烈地移动，所以说利用 RHEED 图来判断是微晶粒还是表面结构是容易的. 用普通的方法就能分析结晶的方位和晶体的结构，而且从衍射斑点模糊的图样也可

以判断微晶粒的大小和形态。在图 6.8 所示的情况下，可以推断出 SiC 微晶粒的粒度是 15—20 Å。

图 6.8 由于加热，Si(111)面上外延生长的 SiC 微晶粒的 RHEED 衍射图样

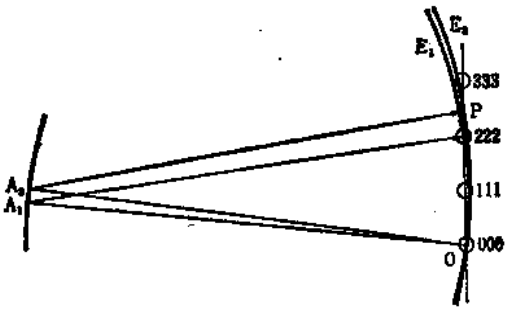


图 6.9 微晶粒与二维表面结构混存时，倒易晶格与厄瓦耳球的关系

把已形成 SiC 微晶粒的样品表面进一步加热，SiC 晶粒的粒度变大，但其衍射强度减弱。当加热到约 1200℃ 时，SiC 晶粒的衍射点完全消失。若把样品表面再冷却到 830℃ 以下，则出现图 6.4 所示的 7 × 7 结构。图 6.1 所用的硅样品表面有极微弱的波纹起伏，该衍射图样是电子束透过波顶附近时得到的，因而可以说，变成为接近透射式的衍射图样。但是，在图 6.4 中，因为基本格点的反射点的伸长和一级劳厄区 L_1 上的点变锐等，可以推定：由于净化，样品表面已经变得非常平坦。

(3) 残存气体的影响

把经过充分净化，出现 7 × 7 结构的表面在约 10^{-10} mmHg 的真空中放置一日，该表面确实会吸附真空中的残存气体。若只在室温下观察该样品，则几乎识别不出 RHEED 图样有什么变化。但若把该样品加热到约 500℃ 观察，则表面 7 × 7 结构消失，完全变成了 1 × 1 结构。即使把该表面再降到室温下进行观察也仍不出现 7 × 7 结构。若把该样品升到 1000℃，则在表面上再次形成少量 SiC 微晶粒，当温度升到 1200℃ 以上时，SiC 消失，若再冷却到 830℃ 以下，则再次出现 7 × 7 结构。对以上的变化过程可以解释如下：样品在约 10^{-10} mmHg 的真空下放置一日，样品表面吸附了一层以下的碳（或含碳的物质），但因不是规则吸附，在吸附量少时，在 7 × 7 结构的 RHEED 衍射图样中观察不出有质的变化。但样品被加热到 500℃，表面上吸附的碳原子重新排列，阻止形成 7 × 7 结构。当样品加热到 1000℃ 以上，形成了 SiC 微晶粒，加热到 1200℃ 以上，再一次得到了清洁的表面结构。即使在样品表面蒸发 Au、Ag、Sn、In 等时，因碳成为杂质含于该金属元素中，所以，样品加热到 1000℃ 以上时，一定会形成 SiC 微晶粒。

如上所述，用 Si (111) 表面时，若把温度升到 1200℃ 以上，即便是只加热，也能得到清洁的表面，该表面几乎和用 Ar^+ 离子轰击加退火的办法或者在超高真空中解理加退火的办法得到的表面清洁度一样。另外，用 Si (100) 面，只加热也能得到清洁的表面。

6.5.2 离子轰击净化的过程

将 Ge 样品的 (111)表面在略低于 Ge 融点的温度下长时间加热，若只加热，则不易出

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

现明显的 2×8 结构[11]. 但是，当反复进行 Ar 离子轰击和退火时，则能得到图 6.10 所示的明确的 2 × 8 结构[11]. 对倒易晶格的分析与Si (111) 7 × 7结构相同，变成图 6.11 所示那样，但用 Ge (111) 表面时，由具有三个方位的同等的畴结构合成而成立，其中之一如图 6.12 所示，2 × 8 结构的规则格点的反射点稍微伸长，倒易晶格杆稍粗，可以断定畴的大小比 Si (111) 7 × 7 结构的小.

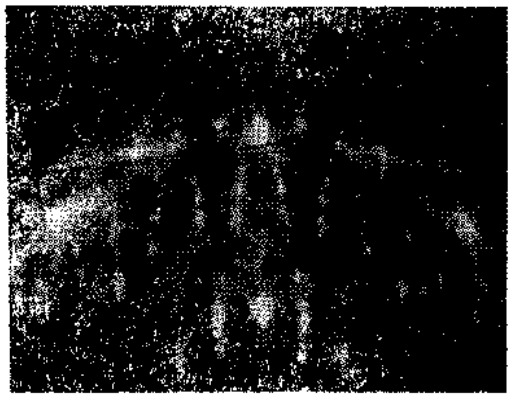


图 6.10 Ge(111) 表面 2×8 结构的 RHEED 衍射图样

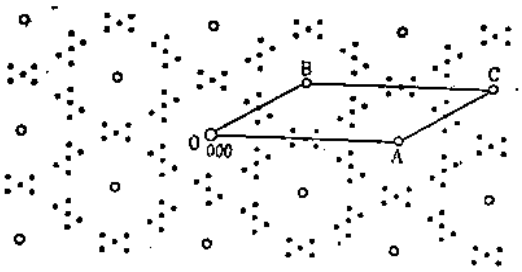


图 6.11 Ge(111) 表面 2×8 结构的倒易晶格

(1) 形成非结晶层

为了清洁晶体的表面，利用离子轰击加退火的办法是过去经常采用的. 有关净化途中发生的现象，用 LEED 法来研究时，几乎什么信息也得不到. 笔者为了把发生的现象单纯化，反复进行 Ar 离子轰击和退火，制成能出现完全清洁的 7 × 7 结构硅和 2 × 8 结构的锗表面以后，进行了如下的实验[11]. 因在硅和锗中基本上产生同样的现象，下面只叙述硅的情况而把锗的写在括号内.

用 Ar 离子轰击清洁的 Si (Ge) 表面时，7 × 7 (2 × 8) 结构的衍射点逐渐变弱，基本格点的反射点模糊起来，使 Ar 离子的加速电压为 500 eV，在离子束流密度 2 $\mu A/cm^2$ 下，连续轰击 5—10 分钟，此时，衍射点完全消失，变成显示模糊晕圈状的衍射图样，可以断定这时的非结晶层厚度约是 40 Å. 在保持室温的 Si(Ge) 衬底上即使蒸发 Si(Ge)，仍然形成非结晶层，RHEED 图样也是同样的. 将衬底的 RHEED 图样与蒸发形成非结晶层的 RHEED 图样比较，可以推算出由 Ar 离子轰击形成的非结晶层厚度，因在这些 RHEED 图样中能观察到 2—3 个晕圈，由此可以断定非结晶层的表面不是平坦的而呈相当的凹凸状态. 本实验的目的是为了观察晶体的表面结构，所以，实验中使用的 Ar 离子的轰击强度应以既不破坏表面结构又能净化样品表面为最小限度. 尽管如此，实际上仍会破坏表面结构，由此可见，样品经溅射后，其表面受到严重破坏.

(2) 形成微双晶

即使把 Ar 离子轰击形成了约 40 Å厚非结晶层的 Si(Ge)表面加热到约 510℃(300℃) 以下，也几乎观察不出表面结构有什么变化. 但加热温度一超过 510℃ (300℃)，非结晶层开始再结晶，出现图 6.13 所示的 RHEED 衍射图样[11]. 该图中除出现基本格点的反射点外，还出现很多新的反射点，可以立刻判断出这些新反射点不是由 6.5.1(2) 节说明的那

种二维表面结构产生的，而是生长的微结晶产生的。从分析该 RHEED 图样可知：是在衬底 Si(Ge) 上外延生长的 Si(Ge) 微晶粒，该微晶粒又相互成为双晶关系。继续加热样品，在非结晶层存在的期间内，这种微双晶继续长大，若温度升到约 610℃(400℃) 以上，这种微双晶开始消失，取而代之出现 7 × 7 (2 × 8) 结构。若减少离子轰击的时间（或减弱离子束强度），让非结晶层的厚度在约 20 Å以下时，则不形成这种微双晶而直接产生 7 × 7 (2 × 8) 结构。通过上述实验可以明了：用 Ar 离子轰击来净化样品 Si 和 Ge 的表面，决不像以前预想的那样简单而是一个非常复杂的过程。Si (100) 面也表现出与此大体相同的净化过程。

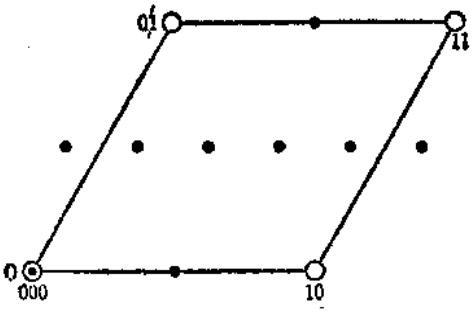


图 6.12 Ge(111) 表面 2×8 结构的一个砖的倒易晶格

图 6.13 用 Ar 离子轰击和退火净化硅表面过程中形成微双晶结构的 RHEED 衍射图样

与此相反，即使用 Ar 离子轰击清洁的 Au 表面也决不形成非结晶而只形成混乱的单晶表面，若再加热，则会形成与体内结构完全不同的表面结构[20]。对 Si、Ge、Au 进行研究的这些结果，从晶体生长的立场看来是非常有意义的现象，它给人们提出了新的问题。

6.6 蒸发形成表面结构

在清洁的硅、锗样品的表面蒸发各种金属，对应不同的蒸发量和衬底温度能形成各种表面结构，换句话说，能作成表面的"状态图"。图 6.14 是其一例，它是在 Si(111) 表面蒸发 Ag 时的状态图[14]。蒸约 1.0 Å的 Ag 以后，升高样品的温度形成 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$，3 × 1 结构，再把样品冷却到 220℃ 以下，突然出现了 6 × 1 结构。Si(111) 表面蒸发 Au，能观察到 5 × 1，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}A$，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}B$，6 × 6 等结构。图 6.15 是拍摄 5 × 1 结构的 RHEED 衍射图样[8]。该图中，在纵向稍微弯曲延伸的很多线与菊池线不同，这是表面结构形成的。正如图 6.16 所示，这种结构的倒易晶格内有平面状的强度分布的部分，该部分与厄瓦耳球的交点可以像图 6.15 那样进行说明，详细进行分析发现，在衬底 Si 的 [110] 方向，产生了间隔是硅原子间距二倍的金原子列，在与该列垂直的方向上，金原子以五倍的间隔规则排列着，这些金原子的位相，用相互混乱的结构模型能很好地说明。

在 Si 的 (111) 表面蒸发 In 时，形成了 4 × 1，$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$，$\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 结构[15]。$\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 结构非常复杂，用 LEED 法是不能进行分析的，但正如图 6.17 所示，RHEED 衍射图样的分辨率非常高，其倒易晶格也如图 6.18 所示，能简单明了地得到说明。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

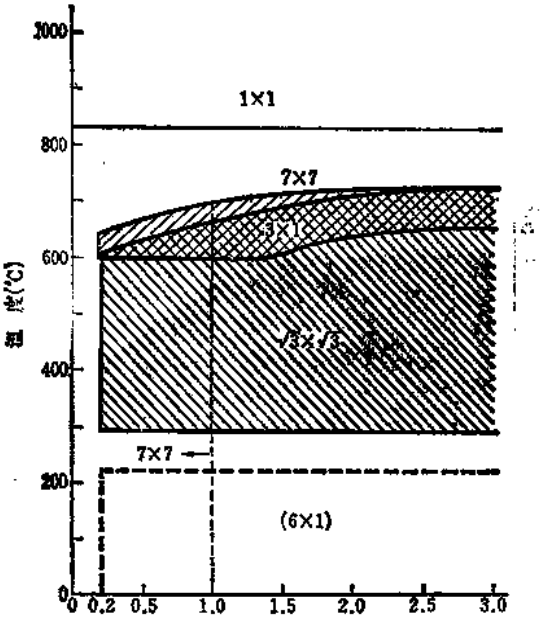


图 6.14 在 Si(111) 表面蒸发Ag形成表面结构的"状态图"

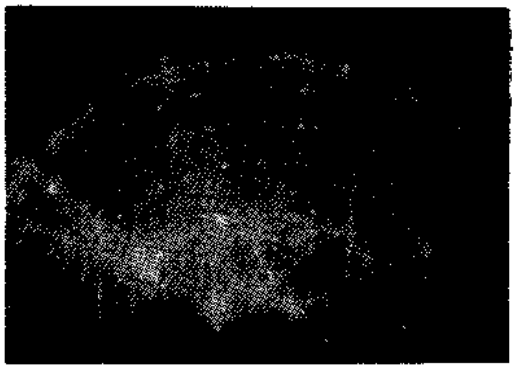


图 6.15 在 Si(111) 表面蒸发 Au 时形成 5×1 结构的 RHEED 衍射图样

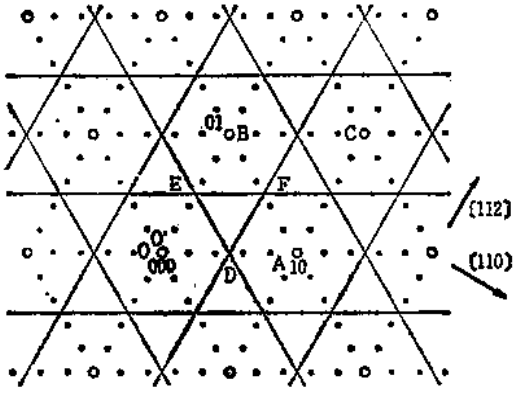


图 6.16 Si (111)Au 5×1 结构的倒易晶格

在 Ge 的 (111) 表面蒸发 Sn，形成了 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$，5×5，7×7 等结构[13]，当蒸发 Sn 的厚度在约 0.3 原子层厚度时出现 7×7 结构，该结构的 RHEED 图样基本上和 Si (111) 7×7 结构相同，所以，可以认为它们的结构也是完全相同的。

以前，因 7×7 结构只在 Si (111) 表面观察到，所以把它认为是不可思议的结构，如今，在锗上蒸锡这样的组合中也形成了 7×7 结构这一事实，在物理上是非常有趣的，是一个重要的发现。

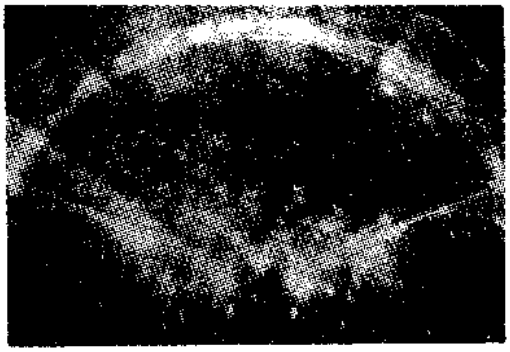


图 6.17 Si(111) 表面蒸发 In 时形成 $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 结构的 RHEED 衍射图样

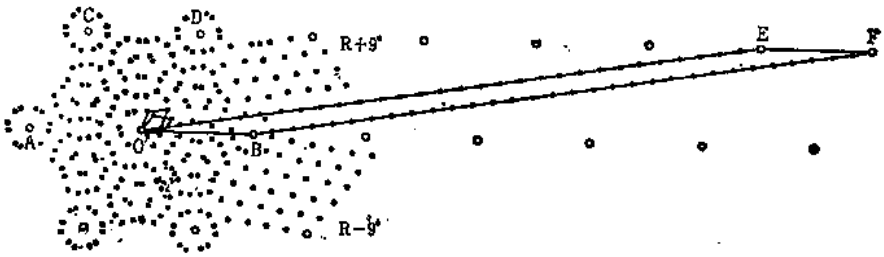


图 6.18 Si(111) In $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$ 结构的倒易晶格

6.7 结 束 语

综上所述可以明了，在表面结构的研究中，过去用 LEED 法进行研究的现象，现在用 RHEED 法也完全能对同一现象进行充分的研究，而且，RHEED 图样清晰、精度高、能进行高温状态、晶体生长状态的研究等，还有实验容易、能和其他设备配合使用等较多的优点，因此，今后有关表面的研究，RHEED 将成为必不可缺的方法，并期望它能得到更大的发展.

最后，再稍微叙述一下有关表面结构的分析. 由于电子和物质的相互作用强，所以用电子束来研究表面结构是有效的，但由于动力学的效应显著，要正确作出结构分析又有一定的难度，关于这一点，LEED 和 RHEED 一样，在原理上都面临着相同的困难. 但最近的研究指出，用 RHEED 法进行研究时，若很好地选择条件，有时也能得到与运动学的理论符合很好的结果[21].

最近，笔者根据详细分析 Si(111) 7×7 结构的 RHEED 衍射图样的结果，已成功地演译推导出了有关该结构的新模型[22,23]，目前，仍在对此继续进行详细的分析，分析结果将会成为一个突破口，对表面结构作出正确分析大概不会是梦吧!

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第七章　利用二次离子质谱法评价工艺

田村一二三

7.1 引　言

近年来，在电子学及其他领域，各种功能器件都迅速向小型化、轻量化发展，要说各种器件的功能部份几乎都是二维的排列也不过份，用于计算机等方面的集成电路就是其代表.

随着器件尺寸小型化而出现的问题是器件特性、可靠性、寿命等变差. 引起这些性能变差的主要原因是制备器件的材料本身纯度不高或在器件制备过程中混入了杂质以及器件表面被污染等. 换句话说，为了提高器件的成品率，就必须对上述原材料的纯度、各项制备工艺进行控制和实行质量管理. 即是说，必须对器件工艺过程进行充分的评价.

本文叙述的二次离子质谱仪（SIMS:Secondary Ion Mass Spectroscopy）就是为适应上述要求而开发的一种设备. SIMS 法的基本原理是，用能量为几千到二万多电子伏的离子束照射固体样品表面，对被溅射的样品元素原子的二次离子进行质量分析，从而得到样品元素的组份及含量. 该方法因直接检测出样品原子的离子，所以，对样品表面层进行分析时的灵敏度高，同时因利用了溅射现象，所以能进行包括深度方向在内的三维分析. 本文首先介绍 SIMS 仪的概要以及这类利用带电粒子来进行分析的设备在半导体工业中的重要地位. 然后叙述利用 SIMS 法进行工艺评价的一些基本问题及分析技术细节，如（1）怎样分析样品表面和体内的微量杂质，（2）怎样分析深度方向的杂质浓度，（3）如何观察二次离子像，（4）对绝缘材料进行分析的方法，（5）定量分析的方法. 最后叙述一些实际应用的例子以及存在的问题.

7.2 SIMS 法的概要及重要性

用高能离子束照射固体样品表面，入射的一次离子和样品靶原子间会引起级联碰撞，其结果如图 7.1 所示从样品表面放出样品原子的离子，中性粒子以及二次电子等. SIMS 法就是把从固体样品表面放出的二次离子送入质谱仪，根据二次离子的荷质比等特性来进行元素分析的方法. SIMS 仪还是能进行微区分析的设备. 公司不同，对这类设备的叫法亦不尽相同. ARL 公司把这类设备称为离子微探针质量分析仪（IMMA: Ion Microprobe Mass Analyzer）. CAMECA 公司称为离子探针质谱仪(IMS: Ion probe Mass Spectrometer). 而日立公司则称为离子微探针分析仪（IMA: Ion Microprobe Analyzer）. 本文拟定把以微区分析为目的的设备统称为 IMA.

IMA 仪的结构如图 7.2 所示. 主要由一次离子照射系统，二次离子分析系统（质谱仪)以及二次离子检测系统构成. 一次离子照射系统包括产生一次离子的离子源，对离子

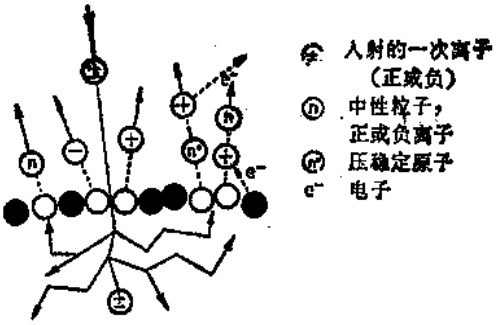


图 7.1 溅射现象

束进行聚焦的透镜系统(聚光透镜、物镜等)以及使离子束偏转、扫描的偏转系统. 二次离子分析系统所用的设备有扇形电磁场双重聚束型质谱仪及四极质谱仪.

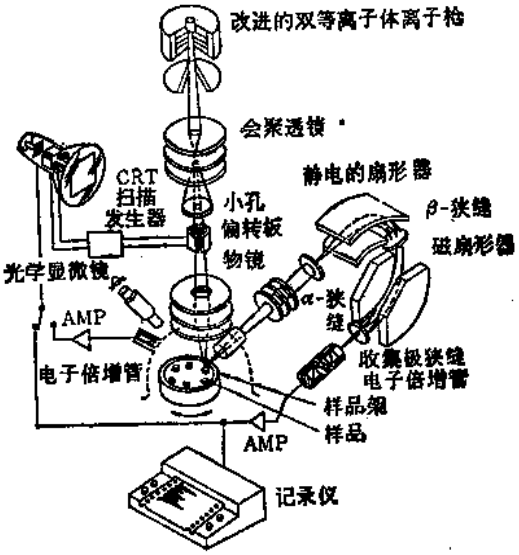


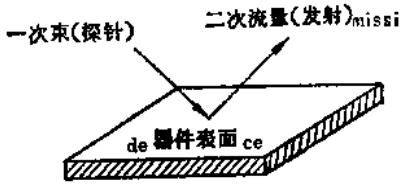
图 7.2 二次离子质谱仪结构

二次离子检测系统采用两种原理不同的形式即扫描式和照相式. 前者是把一次离子束聚束后,和 CRT 电子束同步扫描固体样品表面,以样品表面各点产生的二次离子的强度作亮度信号(图象)来观察样品表面元素的二维扫描象的方法. 后者是用质谱仪分离出样品表面放出的二次离子中的特定离子,然后,让该离子通过放大投射透镜系,从而得到样品表面元素分布象的方法(类似于透射电子显微镜). 这种分析功能是小型的 SIMS 设备所不具备的.

SIMS 法一般利用 Ar^+、O_2^+、Ne^+、O^- 等作一次离子源,但在极少情况下,根据后述的理由也有用 N^+、Cs^+、Ga^+ 等作一次离子源的. 为了正确估价 SIMS 法在元素分析中的作用,首先对广泛用于工艺评价的俄歇电子谱仪(AES: Auger Electron Spectroscopy),化学分析电子谱仪 (ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis),离子散射谱仪(ISS: Ion Scattering Spectroscopy),罗瑟福背散射谱仪(Rutherford Backscattering Spectroscopy)以及后来的 SIMS 仪这五种化学分析法作一比较. 这些分析法的一次激发源与二次信号(作为信号源)的关系如图 7.3 所示. 从图可见,上述这些方法各具特征,对不同的样品运

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

用这些方法还可以相互补充. 因此,在对样品进行认真分析前,分析者必须要充分了解各种分析法以及它们之间的互补关系. 表 7.1 表示了上述五种分析法各自能分析的元素范围、质量分辨率、分析灵敏度以及检测极限等性能比较[1],这些都是分析上的重要参数. 上述所有的分析法都可以分析从 Li 到 U 各元素, 用 SIMS 法还可以分析氢及氢化物. 显然,这是其他分析法所不具备的特点. 这一特点曾在调查、分析 CVD 工艺中氢的行为诸如氢在薄膜中的扩散以及氢与生长反应的关系等方面起过重要的作用.



发射 \ 探针	光子	电子	离子
光子			扫描
电子	UPS XPS(ESCA)	AES	
离子			SIMS,ISS, RBS,NRP

图 7.3 各种分析法的一次激发源与二次信号的关系[1]

仪器的质量分辨率受两个因素的影响即仪器固有的性能以及与光谱发生干涉的性能. AES 法具有较好的质量分辨率,但本质上要测出氢和氦及其化合物是困难的. 另外,由于光谱发生干涉,有时识别样品元素也是困难的. BS 法的质量分辨率取决于被分析元素的质量数. 对质量数小的元素其分辨率高,随着元素质量数的增大,分辨率逐渐降低. ESCA 法的质量分辨率较高. ISS 和 RBS 法的质量分辨率差不多. 若一次离子的质量数和样品靶原子的质量数大体相同时,则能获得较高的分辨率. 若靶原子的质量数大大超过一次离子的质量数时分辨率会降低. 在这些分析方法中, SIMS 法的质量分辨率最高. 特别是它还能检测出同位素,因而成为能研究元素自身扩散的唯一手段.

分析不同元素时其灵敏度的变化(即元素灵敏度差)具有把检出信号强度与元素浓度的关系有机结合的重要作用. AES 及 ESCA 法的元素灵敏度差比较小,通常在 10 以下. RBS 法的元素灵敏度差随原子序数的增大而增大, 从 ^{209}Bi 到 ^{16}O 这一范围大约降低 1/100,而在这相同范围,ISS 法的元素灵敏度差降低幅度却比较小,约是1/5. SIMS 法的灵敏度高,其最大的元素灵敏度差决定于元素的离化率比,大约在 10^4—10^6 之间变化.

检测极限是评价分析方法优劣的最重要因子. 从表 7.1 可见, AES、EBCA、ISS 法的元素灵敏度差比较小,因而检测极限也较小,其值分别约为 10^{-3}、10^{-2}—10^{-3}、10^{-2}. RBS 和 SIMS 法的检测极限随元素不同而大幅度变化. SIMS 法的检测极限随不同元素有较大的变化,表现出最好的检测极限.

一次离子源用 O_2^+、Ar^+ 等,检测二次离子中的正离子时, 图 7.4 表示各分析法对应于不同原子序数元素的检测极限. 从图可见,一般情况下, SIMS 法的检测极限低但对元

表 7.1 各种分析法特性比较[1]

元素灵敏度				
名称	元素范围	特性	灵敏度变化	检测极限（原子分数）
1. 俄歇电子谱仪（AES）	Li—U	好	小于 10	10^{-3}
2. 离子背散射谱仪 MeV（BS）	Li—U（2MeV $^4He^+$）	小Z好 大Z差	随元素原子序数的增大而增大（BI/O≈100）	10^{-1}—10^{-4}
3. 化学分析电子谱仪（EBCA）	Li—U	好	小于 10	10^{-2}—10^{-3}
4. 离子散射谱仪（ISS）	Li—U	小 $\frac{M}{m}$ 好 大 $\frac{M}{m}$ 差	随元素原子序数的增大而增大（BI/O≈5）	~10^{-2}
5. 二次离子质谱仪（SIMS）	H—U	好（也用于同位素的确定）	决定于元素的离化效率 10^4—10^5	10^{-4}—10^{-6}

素的原子序数的依赖性却显著变大．正像在后面还要详细分析的那样，当用 Cs^+ 作一次离子源，检测二次离子中的负离子时，通常表现出相反的倾向即检测正离子时灵敏度低的元素会变高，高的会变低．SIMS 法对原子序数的依赖性大幅度变化． RBS、ISS 法的灵敏度对不同原子序数的元素变化不大．AES 法在本质上对原子序数的依赖性小，能显示最好的灵敏度均匀性． ESCA 法对一部份元素显示出和 ISS 及 RBS 法类似的对原子序数的依赖性，但在整体上却和 SIMS 法一样，灵敏度显示周期的变化．

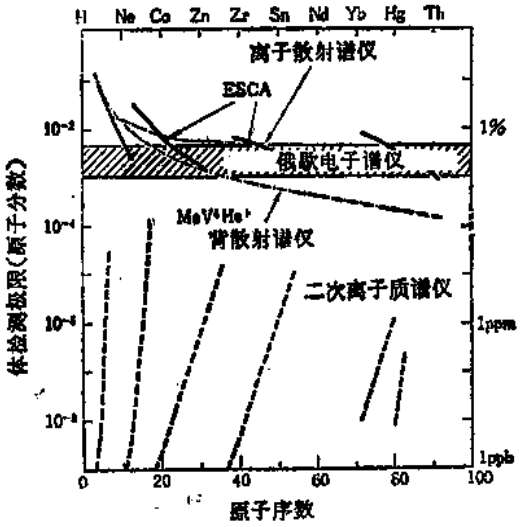


图 7.4 各种分析法的检测极限与元素原子序数的相互关系[1]． SIMS 法用 O_2^+ 或 Ar^+ 作一次离子，检测二次离子中的正离子

表 7.2 是 Evans[1] 将上述各种分析法的优缺点汇总比较的结果．AES 法对原子序数小的元素显示出较好的灵敏度，基体效应也较小而且可以进行微区分析． RBS 法能迅速而且定量地测出浓度和深度，可有效地用于评价薄膜的特性． 但对原子序数小的元素分析灵敏度差，微区分析困难． ESCA 法具有能分析出元素的化学态的特征．ISS 法具有

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

能分析样品最表面层元素的特征.

表 7.2 各种分析法的优缺点[4]

结 论	
优点	缺点
1. AES a. 对小Z元素灵敏度高 b. 基体效应小 c. 可进行微区分析 d. 能和别的技术配合	a. 定量困难 b. 检测极限只有 0.1%
2. BS a. 分析速度快 b. 能定量测出浓度和深度	a. 对小Z元素灵敏度很低 b. 横向分辨率差
3. ESCA a. 能分析出元素的化学结合态	a. 检测极限只有 0.1% b. 横向分辨率差 c. 剖面缓
4. ISS a. 能分析样品最表面单原子层	a. 灵敏度低 b. 横向分辨率差 c. 剖面缓
5. SIMS a. 对所有元素均具有 ppm 量级的灵敏度 b. 能进行同位素分离 c. 分析速度快 d. 能进行微区分析	a. 有基体效应和定量性差

SIMS 法对所有的元素均具有 ppm 量级的灵敏度，能进行同位素分离及微区分析. 但缺点是有基体(matrix) 效应和定量性差.

要对给定样品的特性进行综合评价时，应该同时并用上述有关的分析方法以求相互补充，这就是进行上述性能比较后得出的重要结论.

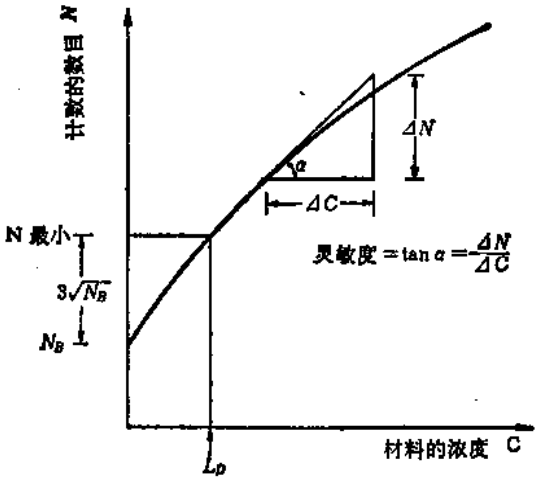
7.3 微量杂质的分析

在半导体中形成载流子的杂质元素原子浓度一般是 10^{19} 原子/cm^3 以下，若想要分析该量级的杂质扩散的量与分布，在前述的分析方法中，可以说只有 SIMS 法才是能满足要求的唯一的分析方法（参考图 7.4）. 本文从计算机辅助程序控制的硬件和软件两方面叙述利用 SIMS 法进行极微量杂质分析的现状、存在的问题以及将来发展的方向.

首先定义检测极限和灵敏度的关系. 检测极限是与灵敏度有关的一个物理量，若以可信赖的 95% 的杂质量作为检测信号，则该信号通常由下式给出：

$$N \geqslant N_B + 3\sqrt{N_B} \tag{7.1}$$

式中，N是信号强度，N_B 是背景强度. 将 (7.1) 式的关系用图表示则成图 7.5. 但在实



L_D = 检测极限
N_{min} = 能确定的最低杂质数
N_B = 背景计数

图 7.5 灵敏度、检测极限的定义[13]

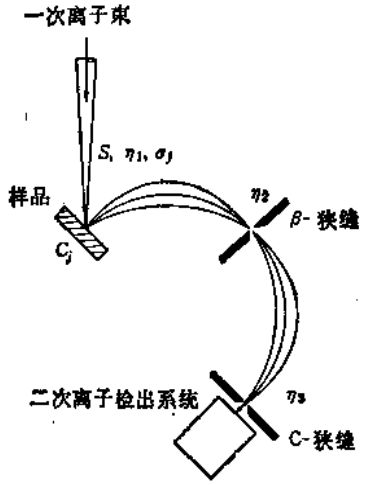


图 7.6 检测二次离子的光学系统中限制检测极限的诸因素. C_j: 样品中含 j 元素的浓度; η_1、η_2、η_3: 各部分二次离子的利用效率 ($\eta = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3$); S: 溅射速率, σ_j: 元素 j 的离化率

际使用该式时,取 $N \geqslant 2N_B$ 和 $N \geqslant 3N_B$ 的条件. 图 7.6 表示限制检测极限的诸因素.

用质谱仪分离出元素 j,该元素的离子电流 I_j 由下式给出:

$$I_j = I_p S \sigma_j \eta C_j \tag{7.2}$$

(7.2) 式中各符号的意义如图 7.6 所示. I_j 的测定极限由二次离子检测系统的增益及噪音决定. 假设检测系统能检测出的最小电流为 $I_{j\min}$, 则对 j 元素能检测出的最小浓度 $C_{j\min}$ 可用下式表示:

$$C_{j\min} = I_{j\min} / I_p S \sigma_j \eta \tag{7.3}$$

式中, $I_{j\min}$ 表征检测系统性能的良否,由该系统的信噪比 S/N 决定. SIMS 法一般采用二次电子倍增管和 Daly 型检测器. 在实际使用中, 这两种检测器的检测极限约是 10^{-17}—10^{-18}A. 用 Daly 型检测器时,因信号和噪音的能量分布显著不同,两者能够区别开, 因而

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

可望提高 S/N 比.无庸置疑,所有的检测器都存在一个最小检测信号,在检测微量成份时还必须考虑其他因素.从(7.2)式可以明了,信号电流 I_i 分别正比于 I_p、S、σ_i、η、C_i. 其中,C_i 表示要测定的对象样品 i 元素的浓度,该值对提高信号电流无贡献. η 表示设备函数,不同设备该值略有差异但不会有大幅度的改善. S 的值随一次离子源和样品种类不同而异,变化的量也比较小,对提高信号电流的贡献也不大.

强烈影响信号电流增减的量有两个,即 I_p 和 σ_i. I_p 的增加与包含离子源在内的一次离子照射系统有关. 在这里,先叙述作者最近研究的能大幅度提高 I_p 的方法. 图 7.7 表示带有控制电极的新型双等离子体管离子枪的结构及工作原理. 旧式的双等离子体管离子枪由阴极、中间电极、屏极以及引出电极构成. 由于阴极和屏极间放电,离子束由屏极

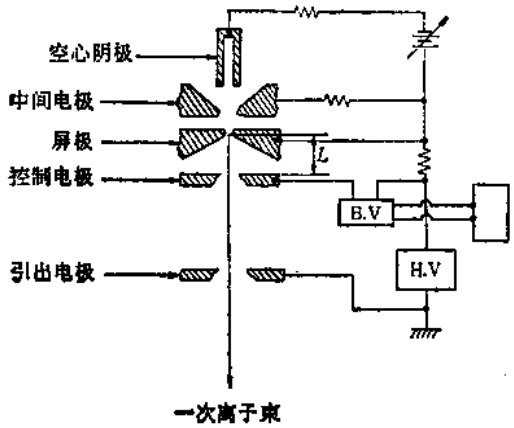


图 7.7 带有控制电极的新型双等离子体管离子枪的结构及工作原理. BV: 偏置电源, HV: 一次离子的加速电源

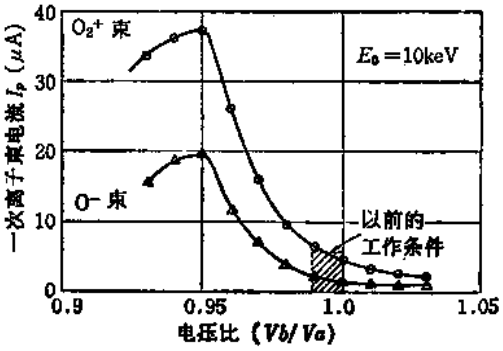


图 7.8 偏压与一次离子束流的关系

附近生成的等离子体引出,这时,离子束的输出强度和束的辐射角由屏极和引出电极构成的电场决定. 因此,一次离子的加速电压(或能量)一经决定,离子束的输出强度和辐射角就表现为一定值,难以进行调整和控制. 作者发明的新型离子枪在以前的空心阴极、中间电极、屏极、引出电极间再加上一个新的第五电极即控制电极,插在屏极和引出电极之间,由于插入了控制电极,控制了屏极前面的电场分布,一次离子束的输出强度和辐射发散角就可以任意改变. 这样一来,就提高了离子束的输出强度和加强了对离子束的控制. 图 7.8 表示了这种新型离子枪的离子辐射特性. 正如图中所示,当实验条件为: 一次离子源用 10keV 的 O^-、O_2^+ 离子,使用日立产 IMA-2 型离子微分析器照射系统时,测量了到达样品表面上的离子电流与控制电极电位即控制偏压 (V_b) 的函数关系.

该实验的目的在于提高离化电流的效率(发散角的大小). 实验时,透镜系统保持无动作状态,横轴表示屏极电压 V_b 与偏置电压 V_a 之比,即 V_b/V_a. 实验结果表明: 离子电流 I_p 随 V_b/V_a 的不同大幅度地变化而与 O_2^+、O^- 无关,离子电流 I_p 可以作为 V_b/V_a 的函数任意控制. 离子电流的最大值约为 40μA. 该值与旧式的离子枪的几微安比较,提高了约 10 倍. 这意味着由于加偏置电压,离子电流效率(到达样品上的离子电流与总离子电流之比)得到显著改善. 有关负离子也能得到同样的实验结果. 此时,和负离子一起混入了大量同电性的电子,因而需要大容量的高压电源. 但是,即使在这种场合,由于控制电极加负偏压,电流值仍可以控制.

为了观察 I_p 增大后的效应，实验试分析了掺硼的硅样品. 图 7.9 表示实验测出的 Si-B 系的检量线，实验条件如图所示. 实验结果表明：由于提高了 I_p，能定量测出 10^{14} 原子/cm^3 的硼，其检测极限与以前的 10^{15} 原子/cm^3 比较，约提高了一个数量级. 该值可以与火花源质谱法的检测极限相比.

由于提高了一次离子电流而不增加背景噪音，确实能提高检测极限. 这也是 SIMS 法的又一特征，结果，用 SIMS 技术还可以分析除硅衬底载流子以外的杂质，诸如：布线材料及 IC 的封装材料等所含的极微量杂质. 这在工艺评价上将起重要作用. 有关负离子束的利用后面再进行叙述.

提高灵敏度的另一个重要措施是提高元素的离化率 σ_i. 最近，讨论了改变一次离子源和样品室的气氛，提高特定元素的有效离化率 σ_i 的方法. 一般而论，σ_i 随元素不同有很大的差异（10^4—10^5 倍），这一差异是不能用溅射率 S 的差来解释的（5 倍）.

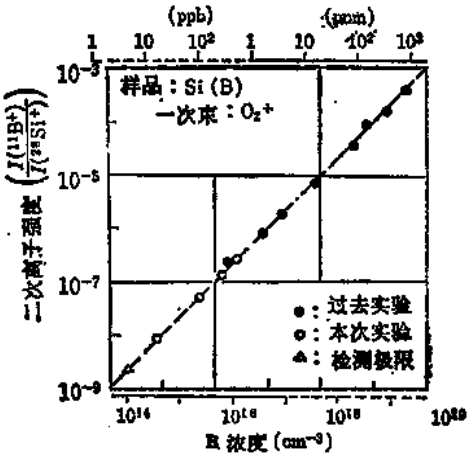


图 7.9 分析硅样品中硼的测量线
●●●●表示用旧式离子枪的情形
○○○○表示用新式离子枪的情形

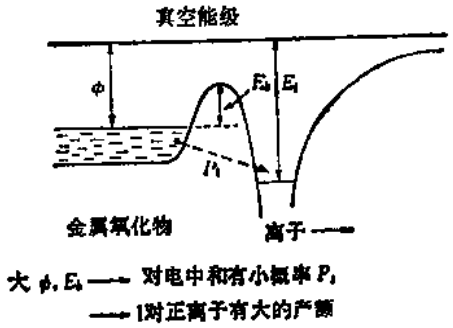


图 7.10 离子接近金属氧化物表面时的能级图
ϕ：功函数；E_i：离化能；E_b：势垒高度

有关正离子的离化率随一次离子源及样品室的气氛显著变化的理由，Andersen[2] 提出了下面的模型：离子束照射样品表面生成的正离子在脱离样品表面时，会捕获电子而变成电中性，因此，离化率随样品表面电子的状态而显著变化. 此时，电中性的概率作一级近似，可用下式表示：

$$P \propto \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \tag{7.4}$$

式中，E_b 表示从费米能级到测量表面的势垒高度，k 是玻耳兹曼常数，T 是绝对温度.

图 7.10 表示离子接近金属氧化物表面时的能级图. 从图可见，E_b 随样品表面的功函数 ϕ、离化势垒 E_i 及费米能级等不同而有微妙的变化.

当样品表面吸附有氧这类活性元素时，表面功函数会发生变化. 伴随功函数的变化，E_b 及电中性概率 P 也会相应变化，当然可以断定离化率也会大幅度变化. 一般说来，金属表面吸附氧时，表面功函数会增加，所以，在 SIMS 法中，一次离子源用 O_2，或在样品室内导入 O_2 都能提高分析的灵敏度.

下面分析一下样品辐射出负离子时的情形. 当样品表面辐射出正离子时，正离子被

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
H n −5.2×10⁵ +700																	He
Li	Be −3.4×10⁵ +5.2×10⁵											B e −1.6×10⁵ +4.6×10⁵	C −4.3×10⁶ +1.1×10⁷	N e −ND +20	O −9.0×10⁶h −7.9×10⁴i −2.0×10⁴j +470 h	F	Ne
Na	Mg f −2.1×10⁵ +5.4×10⁶											Al −2.9×10⁴ +7.0×10⁶	Si −3.8×10⁶ +5.8×10⁵ +1.1×10⁸o	P −5.0×10⁶k +4.7×10⁵k	S −7.2×10⁶b −1.3×10⁷f +200 b +280 f	Cl	Ar
K	Ca −230 +1.4×10⁵ +4.3×10⁵	Sc	Ti d −1.0×10⁴ +1.9×10⁵m +2.0×10⁶	V d −4.4×10⁴ +1.7×10⁶	Cr −3.5×10⁵ +1.7×10⁵	Mn −ND +6.9×10⁵	Fe −6.9×10⁴ −4.0×10⁴ +3.8×10⁵	Co −9.2×10⁵ +1.4×10⁶	Ni −2.1×10⁵ +5.8×10⁴	Cu −1.5×10⁴ +6.2×10⁴	Zn −BD +1.7×10⁴	Ga l −270 +7.6×10⁵	Ge −1.2×10⁵ +3.2×10⁴	As −8.3×10⁴a +5.2×10⁵l +647 a	Se −3.3×10⁵ +1.4×10⁵	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr d −3.3×10⁵ +5.1×10⁵	Nb d −3.1×10⁴ +4.7×10⁵	Mo −1.8×10⁵ +1.2×10⁶	Tc	Ru −4.0×10⁵ +1.6×10⁶	Rh −8.3×10⁵ +7.6×10⁵	Pd −2.0×10⁵ +9.4×10⁴	Ag −7.5×10⁴ +5.9×10⁵	Cd −BD +1.5×10⁵	In a −82 +9.9×10⁵	Sn −9.5×10⁵ +1.5×10⁴	Sb −2.0×10⁴ +3.2×10⁵	Te −7.2×10⁴ +1.6×10⁵	I	Xe
Cs	Ba −BD +2.8×10⁵m	La	Hf −BD +1.6×10⁵	Ta d −570 +1.1×10⁵	W −2.5×10⁴ +1.8×10⁶ +2.9×10⁴l	Re −600 +2.2×10⁵	Os −9.7×10⁴ +1.2×10⁵	Ir −3.1×10⁵ +1.1×10⁴	Pt −3.0×10⁵ +640	Au −4.4×10⁵ +52	Hg e −BD +500	Tl	Pb b −740 +6.0×10⁵	Bi −3.9×10⁵ +2.8×10⁵	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th h −5.3×10⁵ +1.4×10⁴	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

a-InAs
b-PbS
c-HgS: BD=未确定
d-这些金属被氢化
e-BN 样品 ND=未确定
f-FeS₂ 样品
g-GaAs 样品 .As⁻=−1.7×10⁵
h-TiO₂
i-CaWO₄
j-MgO
k-GaPO₄
l-GaAs
m-BaTiSi₃O₉
n-Ta
o-SiO₂

图 7.11 元素的相对离化率. 记号＋表示一次离子源用 O 时的正相对离化率;记号－表示一次离子源用 Cs^+ 时的负相对离化率;数字单位为计数/s/nA

样品表面上移动的电子电中性化而数量减少，并且，这种效应会随着离化电势及表面势垒的减少而变大．若样品表面辐射出负离子时也服从这种模式的话，那么，为了增加辐射出负离子的数目，就必须要提高电子向溅射原子迁移的概率从而降低表面功函数．大多数元素的功函数会因吸附了电子亲和势低的元素而降低，Cs 是电子亲和势最低的元素，因此，用它作一次离子源是最合适的．冈野[3]、Andersen[4] 等人就基于这一思想最早进行了用 Cs^+ 作一次离子源的尝试．

Stormos 等人发表了用 O^- 和 Cs^+ 作一次离子源测量离化率的实验数据[5]．图 7.11 表示一次离子源用 O^- 和 Cs^+，检测二次离子中的正离子或负离子的强度，求出各元素的相对离化率的结果．相对离化率值用每毫微安（nA）一次离子电流产生的离子数表示即计数/s/nA．一次离子 O^- 和 Cs^+ 的能量分别是 13.5keV 和 16.5keV．一次离子源用 O^- 时，元素原子序数与正离子的相对离化率的关系如图 7.12 所示，从图 7.12 可以明了，作为一般倾向是随着电子亲和势变强离化率减少．但目前，还不能定量地说明电子亲和势与离化率间的关系．图 7.13 表示用 Cs^+ 离子束照射样品表面时得到的负离子离化率．同

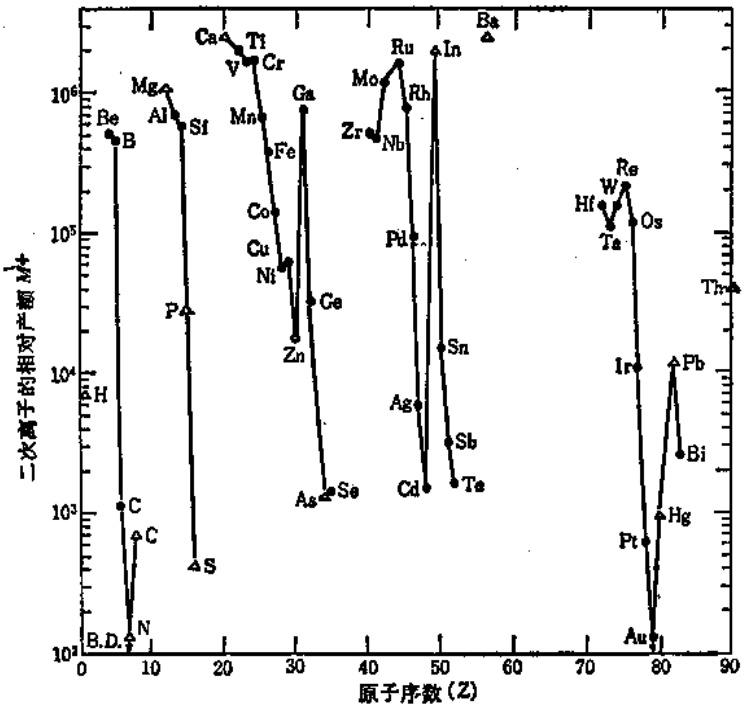


图 7.12　元素原子序数与正离子的相对离化率关系，一次离子源用 O^-，一次离子能量是 13.5keV

图还表示了负离子离化率与元素原子序数的相依关系．应该指出，作为几个例外的情况，相对离化率与原子序数的相互关系表现出与图 7.12 所示的关系相反．用 Cs^+ 照射样品时，样品中所含的 H、C、O、S、Se、As 以及贵金属元素显示出较高的离化率，卤族元素的离化率最高，这些元素在图 7.13 中出现极大值．

从以上大概的叙述可以明了：通过选择一次离子源与检测二次离子的极性相结合，可以大幅度地改善二次离子的离化率．下一节叙述应用 Cs^+ 离子束的例子．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

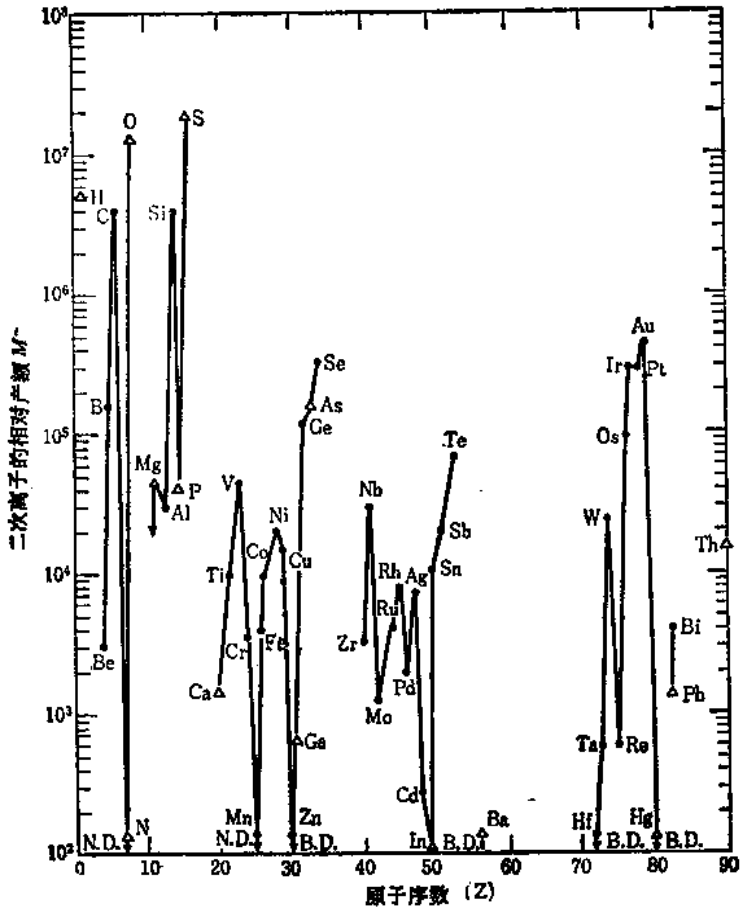


图 7.13 负离子的离化率与元素原子序数的关系，一次离子用 Cs^+

7.4 测量样品深度方向的浓度分布

7.4.1 影响深度方向分析精度的因素

测量样品沿深度方向的浓度分布是 SIMS 法独具的特点之一. 测量中利用了一次离子束本身具有的刻蚀作用. 即是说，在原理上把质谱仪的输出与特定元素的离子混合起来或用磁场对所希望的质量数范围进行扫描，把离子强度作为时间的函数来监控，从而得到特定元素沿深度方向的浓度分布. 但是，为了得到真实的浓度分布，应在充分理解图 7.14 所示现象的基础上再进行测量和分析. 换句话说，在测量和分析时必须考虑到如下几点[6](参照图 7.13).

(1) 刻蚀面上的均匀性，

(2) 一次离子束强度的变化，

(3) 表面变质层的影响，

(4) 一次离子的注入效应.

下面，对上述各点进行分析. 当刻蚀面上不均匀时，由于同时检测出了不同深度区域内产生的离子，致使在深度方向的分析精度降低(深度分辨率). 因此，为了提高深度方向

的分析精度，注意到(1)是重要的．但通过调整透镜系统，使一次离子束的面密度均匀或采用把一次离子束聚细后在一定的区域内扫描的方法都可以实现均匀的刻蚀．此外，还研究了只在离子束照射区的中心部位取信号而排除周围部份的影响的高精度分析方法．当需要长时间进行深度方向的分析时，(2)的影响尤其突出，在分析硅样品或砷化镓样品中杂质沿深度方向的分布时，应取一次离子与基底的硅或镓等离子的强度比，这样就可避免一次离子束强度变化造成的影响．当样品中没有标准元素或标准元素和分析对象元素的质量数有很大不同时，必须采用全离子监控等修正手段．关于全离子监控法后面再详细叙述．(3)是关系到样品表面的物理性质的问题．大部份样品若在大气中暴露过一下，则在样品表面常有厚度约为单分子层的吸附层或污染层．此时，如前所述，二次离子

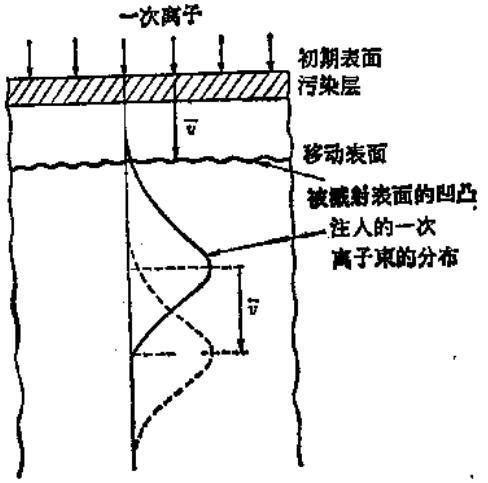


图 7.14　溅射速度与一次离子注入效应的关系

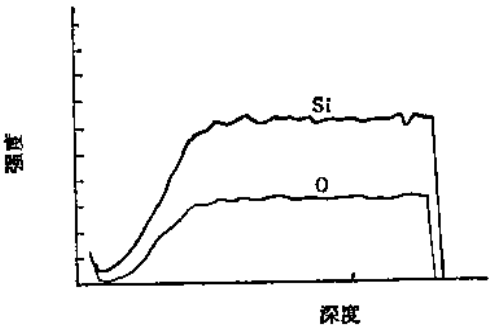


图 7.15　用O^-束照射硅片时，Si^+和O^+的强度沿深度方向的分布[1]

的离化率变成了吸附物覆盖率的函数(随溅射深度而变化)而发生显著变化，这就是影响在表面附近的深度分析精度降低的原因．这种现象不仅在样品表面，在多层膜的界面上有杂质存在时也会发生．这是用 SIMS 法进行深度方向分析时存在的问题．(4)是一次离子源注入样品内时发生的现象，用活性离子作一次离子时(例如O^-等)，由于活性离子元素的注入，改变了样品内各元素的离化率，从样品表面到处于稳定状态的一次离子的行程这一厚度范围内，注入元素浓度给深度分析带来恶劣的影响．图 7.15 是用O_2^+离子束照射硅片，把Si^+和O^-的强度当作深度方向的函数进行控制的例子[1]，从图可知，Si^+强度和O^-强度一样均在表面层附近表现出显著的变化．

根据该实验结果可以断定：二次离子Si^+的行为受表面氧浓度的限制．其次，为了再稍微定量地把握住氧的影响，还给出了在O_2^+照射的刻蚀面上(动态变化)氧浓度分布的计算结果．

Lindhard[7] 等人的 LSS 理论已经正确表达了一般情况下注入元素在固体内的分布．应用该理论表达式，在时刻 t 时，把表示腐蚀面的浓度 $C(0,t)$ 的式子展开就成为下式，

$$C(0,t)=\frac{J_p}{2qV_t}\left[\mathrm{erf}\left(\frac{tV_t-R_p}{\sqrt{2}\,\Delta R_p}\right)+\mathrm{erf}\left(\frac{R_p}{\sqrt{2}\,\Delta R_p}\right)\right] \tag{7.5}$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

式中，J_p 为一次离子束流密度(A/cm²)；q 为电荷 (1.6×10^{-19}C)；V_s 为溅射速度（Å/s)，R_p 为一次离子的行程；ΔR_p 为标准偏差.

在 Johnson 和 Giffons[8] 的表中已总结了 R_p 和 ΔR_p 的值. 图 7.16 是作者用 O_2^+ 作一次离子束照射硅和砷化镓样品时，用 (7.5) 式计算得出的表面氧浓度. 计算中，V_s 用实测值，硅和砷化镓样品的 V_s 分别是 3 Å/s，12 Å/s. 同图还示出了注入的氧量与 Si^+、Ga^+ 强度在深度方向上的分布. 为了容易比较，Si^+ 和 Ga^+ 强度分别用氧浓度(计算值)的饱和值归一化.

从图 7.16 可以明了，即使氧浓度与 Si^+ 及 Ga^+ 在深度方向上的分布剖面对时间轴有些偏移，但基本上仍表现出相同行为，即 Si^+、Ga^+ 的离化率随氧浓度而变化.

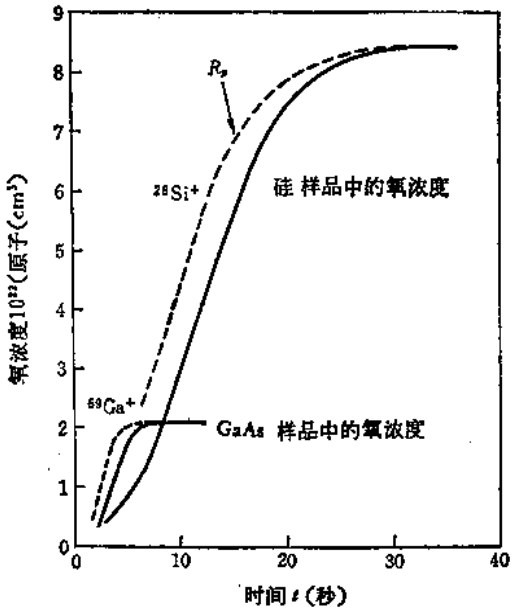


图 7.16 注入一次离子氧的量和二次离子离化率的关系. 样品：Si、GaAs；实线：氧浓度的计算结果；虚线：$^{28}Si^+$ 和 $^{69}Ga^+$ 强度，R_p：一次离子的平均行程

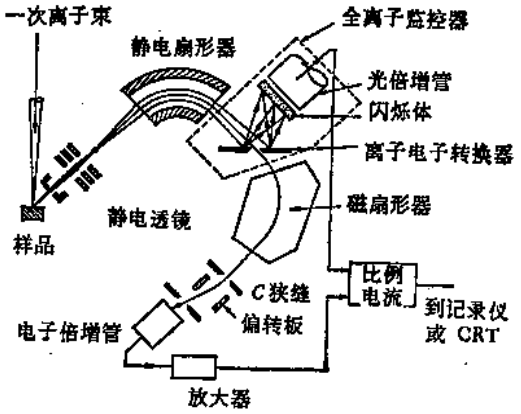


图 7.17 全离子监控法的原理和结构

该实验结果很好地说明了图 7.15 所示的 O^+ 和 Si^+ 强度行为的类似性，明白了 Si^+ 和 O_2 浓度分布的偏移起因于对刻蚀速度的测量精度. 还明白了利用实测的刻蚀速度，一次离子的行程 R_p 位于 Si^+ 强度饱和值大约 80% 的地方. 从 (7.5) 式可知，氧浓度的饱和值与溅射速度 V_s 成反比，在 Si 和 GaAs 样品中，计算得出的饱和氧浓度分别是 8×10^{22} 原子/cm³ 和 2×10^{22} 原子/cm³，因为饱和氧浓度大体反比于溅射速度，就可以通过监控表面的氧浓度来推算溅射速度.

7.4.2 对表面效应进行修正

本节叙述以提高深度方向分析精度为目的而研究的全离子监控法 (TIM: Total Ion Monitoring). TIM 法是监控产生的全部二次离子(不进行质量分离)电流的一部分，利用该电流与质量分离后得到的特定元素的离子电流之比来修正由于样品表面形状差引起的一次离子束强度的变化以及补偿表面变质层影响的一种方法. 图 7.17 是 TIM 法的结构及工作原理. 正如图所示，TIM 法是在扇形电场和扇形磁场间进行的. 检测系统采用电

流吸收法和Daly形检测器两种方式. 图7.17表示检测系利用后者的例子. 前者是监控在β缝隙周围流入的离子电流，常用于一次离子电流较大的情况. 另外，Daly 检测器还可用作10^{-9} A 以下的微小电流的检测器. 将检出的离子电流与特定元素的离子电流的输出一起导入运算电路，以两者的比作为输出，用作记录仪的记录信号或 CRT 的图象信号.

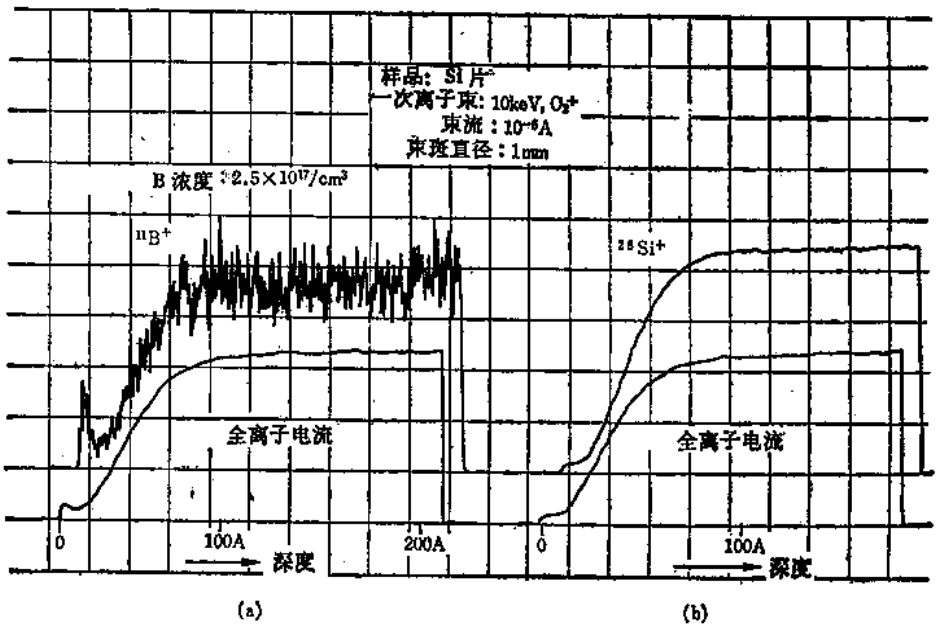


图 7.18 在均匀扩硼的硅样品中，$^{28}Si^+$，$^{11}B^+$ 以及全离子强度从表面向深度方向移动的行为

下面是利用 TIM 法对一次离子的注入效应进行修正的例子. 图 7.18 (a) 与 (b) 分别表示用掺硼的 Si 样品测得的 $^{11}B^+$ 与 $^{28}Si^+$ 的强度以及总离子电流均是深度方向的函数. 硼均匀扩散，其浓度是 2.5×10^{17} 原子/cm³，测量条件如图所示. 从实验结果可以明了：总离子的强度、Si^+ 强度以及作为微量杂质掺入的 $^{11}B^+$ 的强度，在深度方向完全表现出相同的行为. 把图 7.15 所示的结果与本实验的结果比较可见，在样品表面附近，总离子的强度、Si^+、B^+、O^+ 的强度全部显示相同的行为，这就支持了前面叙述的 Andersen 模型[4]，换句话说，图 7.18 所示的总离子强度和 Si^+ 强度的行为可以认为是样品表面氧的覆盖率随深度在变化，结果使表面的电子结构如功函数等产生变化，二次离子的电中性概率也显著变化的缘故.

图 7.19 表示用均匀扩散 Te 的 GaAs 样品测得 $^{28}Te^+$ 强度和全离子强度在深度方向上的分布. 结果与上述硅样品的情况相同. 当一次离子束的照射时间经过 40 秒后，两方的离子电流均显示出急速的变化，这是为了研究表面效应而故意将样品相对于一次离子束移动，改变分析部位而得到的. 这也就表示了在存在表面变质层的新的表面上的离子的强度行为. 总离子强度与 Te^+ 强度表现出很一致的行为，这也支持了上述看法.

图 7.20 是根据图 7.18，7.19 所示的实验结果把 B^+ 和 Te^+ 强度用全离子监控的离子强度归一化的结果. 从图 7.20可以明了，从表面起，硼和碲原子的真实分布接近于均匀分布，从而认识到 TIM 法对表面效应进行修正是有用的.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

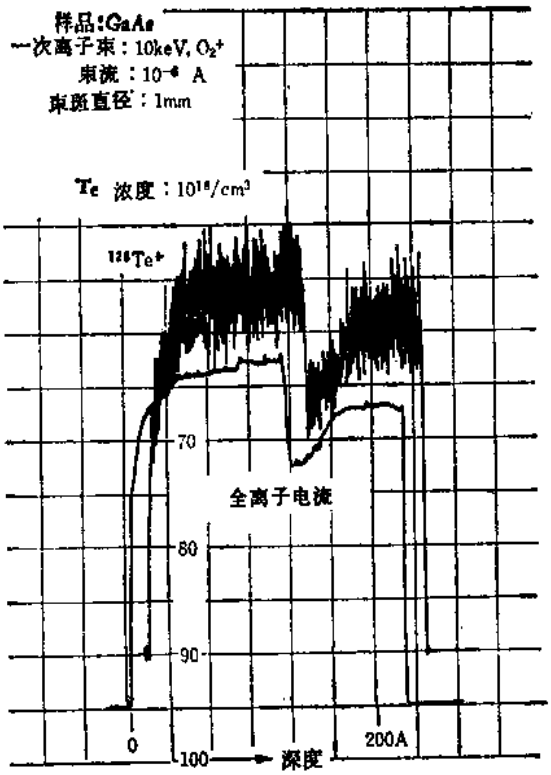


图 7.19 均匀扩散碲的砷化镓样品中，$^{128}Te^+$ 和全离子强度在深度方向的分布

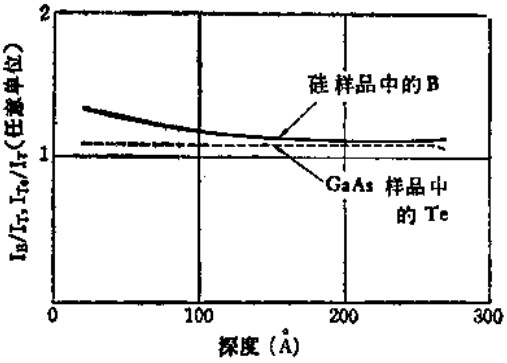


图 7.20 全离子监控法适用的硅和砷化镓样品中，硼和碲在深度方向上的分布(根据图 7.18, 7.19)

7.4.3 深度方向分析的应用例子

本节叙述用别的设备困难而利用 SIMS 法的特点进行深度方向分析的例子. 实验选用离子注入硼的硅样品，测该样品经激光退火后硼在深度方向的浓度分布. 图 7.21 表示在注入能量为 35 keV 下注硼的硅样品经热退火或激光退火后测得的硼浓度分布. 同图还表示了只注入硼而不经退火的相同样品中硼分布的测量结果. 显然，未经退火的硅样品中硼的分布接近高斯分布. 若把未经退火的该样品在 900℃ 下热处理 30 分钟，硼的分布也无太大的变化，只在深度方向的最前端浓度分布发生变化. 但若把样品进行激光退火(退火条件：脉冲能量为 1.6 焦耳/cm²，脉冲宽度为 60×10^{-9}s)，则硼产生再分布，在距样品表面大约 2000 Å深处，高斯分布变成均匀分布，大量的硼原子扩散到距样品表面 5000 Å的深度.

正如图 7.22 和 7.23 所示，样品经激光退火后，注入样品内硼的浓度分布将取决于激光脉冲的能量密度和照射的脉冲数. 图 7.22 表示了激光脉冲能量密度从 0.64 焦耳/cm² 变化到 3.1 焦耳/cm² 时的实验结果. 当激光脉冲能量密度为 0.6 焦耳/cm² 时，几乎观察不出样品内硼分布的变化. 当激光脉冲的能量密度在 1.1 焦耳/cm² 以上时，在样品表面区域硼呈现均匀分布. 随着能量密度进一步增加，均匀分布的区域有向更深方向扩展下去的倾向.

图 7.23 表示把激光脉冲的能量密度固定在 2.0 焦耳/cm² 时，实际测得的硼分布与激

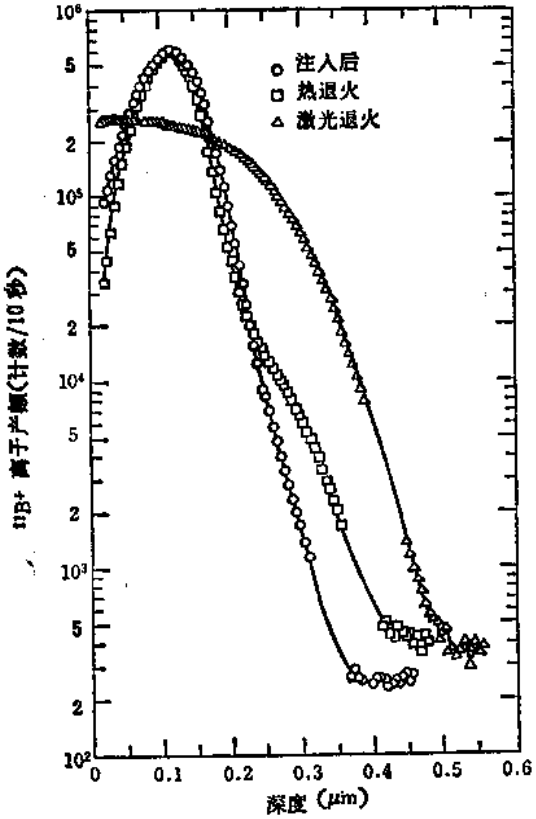


图 7.21 硅样品中离子注入 $^{11}B^+$ 时(35 keV, $1\times10^{16}/cm^2$), 硼浓度沿深度方向分布. 热处理条件: 900℃、30 min, 激光退火条件: ~1.6 焦耳/cm^2, 60×10^{-9}/s

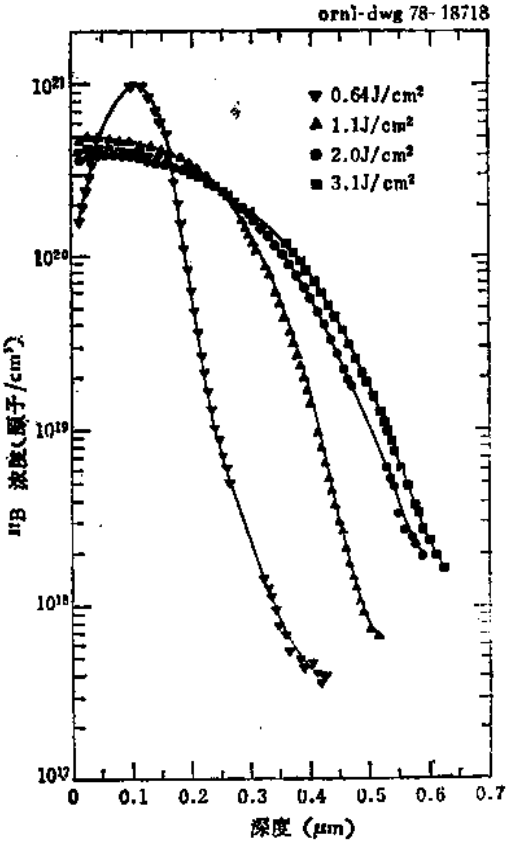


图 7.22 离子注入硼的硅样品经激光退火, 激光能量密度和硼扩散分布的关系

光脉冲个数的函数关系. 从图 7.23 可知: 硼的再分布过程几乎发生在照射一开始的一个短暂时间内,在第二个短暂的时间内硼的分布扩展到整个样品,在第三个短暂时间内硼的分布扩展到深度方向的边缘. 以上所述的图 7.21、7.22、7.23 所示的激光退火引起的硼扩散现象,因作用时间非常短,所以,用杂质在固体中的热扩散理论来解释是困难的.但是,当激光脉冲能量密度在 1.0 焦耳/cm^2 以上时,用一维热传导的理论进行计算可知,该照射能量能在几百毫微秒的时间内把样品数千埃深的区域熔融. 若考虑到这一计算结果,则可以认为在激光退火中注入硅样品中的硼的扩散是在熔融硅中的扩散.

图 7.24 表示把图 7.21 所示的实验数据和熔融扩散的计算结果进行比较. 从比较中可以明了,两者情况大体一致. 基于上述的实验结果, Cristie[9] 对激光退火的机构做了如下的说明: 当用脉冲激光照射固体样品时, 样品表面局部区域的温度上升致使该局部区域熔融,同时,熔融区域迅速在晶体内传播扩展,大约经过比脉冲宽度稍长的时间,熔融达到最大深度,然后,熔融界面向表面退缩,熔融区毫无损伤地进行再结晶,这种液相中的生长过程只发生在几百毫微秒的时间内. 即是说,在这一短暂的时间内,注入样品的硼在熔融的熔体中扩散,其扩散系数与在固体中的扩散系数比较要大七个数量级. 因此,在熔融区域内硼的浓度分布变成了均匀分布.

下面说明用 Cs^+ 作一次离子源进行深度方向分析的实际应用. Evans[10] 和 Magee[11]

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

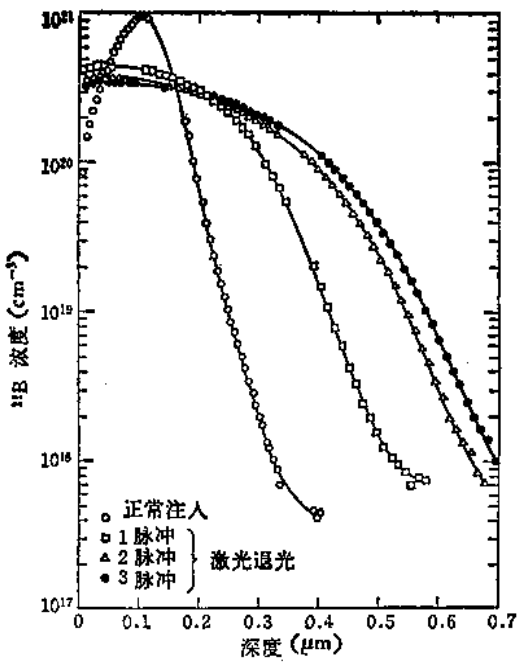


图 7.23 离子注入硼的硅样品经激光退火，激光脉冲数和硼扩散分布的关系，离子注入条件：35 keV，$1\times10^{16}/cm^2$；激光密度：2.0 焦耳/cm²

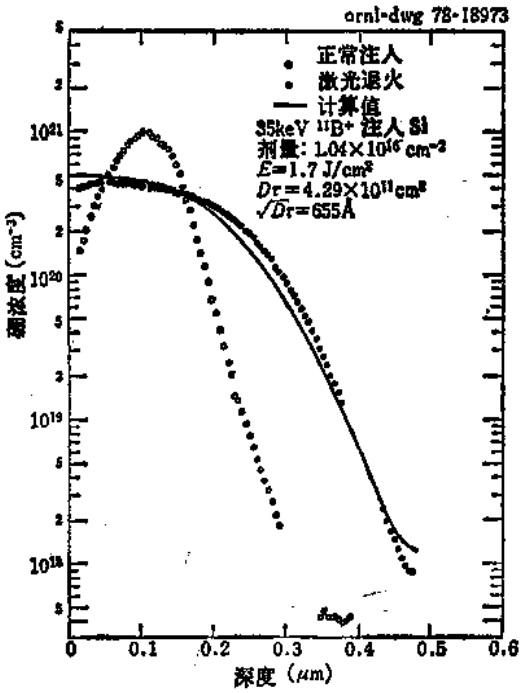


图 7.24 激光退火特性和计算值比较

等人利用 Cs 表面电离的离化现象试作了 Cs 离子源，尝试对半导体中的杂质进行深度方向的分析．硅中的 n 型杂质通常用磷．SIMS 法对磷的检测极限小于 10^{17} 原子/cm³，换句话说，^{30}SiH 分子的离子作为残留氢的污染和 ^{31}P 产生干涉，决定了该法在分析磷时的检测极限．

Magee 等人以消除残留气体的影响为目的试制了超高真空的 SIMS 设备．而且用 Cs^+ 作一次离子源，从而大大提高了对半导体材料中杂质的分析极限．

图 7.25 表示用 80 keV 的注入能量在硅样品中注 ^{31}P 后测得 P 沿样品深度方向的浓度分布．实验条件为：注磷的量为 5×10^{15} 原子/cm²，一次离子用 Cs^+，测量二次离子中的 P^-，溅射速率为 5Å/s，测量点间隔是 10s（50Å）．为避开分析区周围的影响，采用只分析扫描刻蚀的中心部位的所谓电子孔径法（Electronic Apereuring）．刻蚀范围是 700 × 700μm²，而只分析其中心的 250 × 250 μm² 范围．实验结果，得到磷的检测极限小于 5×10^{16} 原子/cm³．

Evans 等人也进行了同样的实验．二次离子用 $^{75}As^{28}Si^-$，得到 As 的检测极限是 3×10^{15} 原子/cm³．这些值相当于以前用 O_2^+、O^- 或 Ar^+ 离子时的 1/10—1/100，可以说获得了相当高的灵敏度．Evans 等人还用 Cs^+作一次离子，实验讨论了硅样品中注入 As、O、C、H、S 及 F 元素时，对这些元素在样品深度方向进行分析得到的检测极限，结果如表 7.3 所示．该表中示出的极限值是分析离子注入的样品中测得的注入元素沿样品深度方向的浓度分布而决定的．下面叙述 Evans 进行分析的结果．

图 7.26—7.30 表示在硅样品中离子注入 H、C、O、S、F 五种元素时，该元素沿样品深

表 7.3　用 Cs^+ 作一次离子时，对半导体材料中杂质的检出极限

元素种类（基体）	信号极限[a]（无本底信号）	本底水平[b]	本底极限[c]
As(Si)	6×10^{16}	3×10^{19}	
O(Si)	1×10^{16}	4×10^{19}	
C(Si)	2×10^{17}	4×10^{18}	1×10^{17}
H(Si)	8×10^{17}	4×10^{19}	1×10^{17}
S(GaAs)	2×10^{17}	2×10^{17}	1×10^{18}
F(Si)	2×10^{16}	6×10^{16}	

a) 给出样品溅射的体积为 $(30\times30)\ \mu m^2\times100$ Å时，100 计数（超过本底）的浓度.
b) 给出计数速率等于本底信号 B 时的浓度.
c) 给出计数速率等于 $2\sqrt{B}$ 时的浓度.

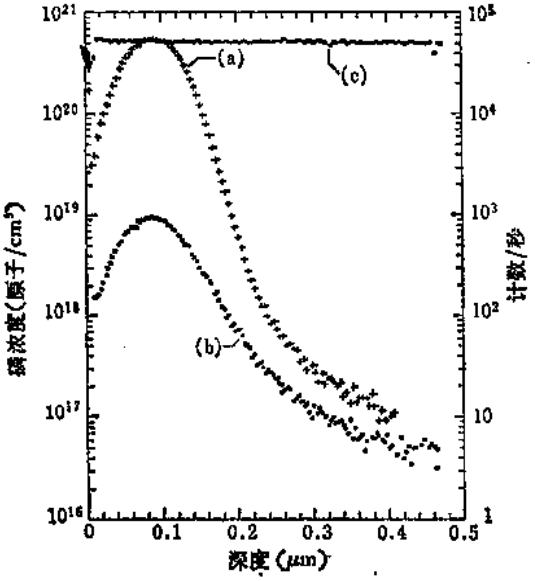


图 7.25　离子注入 $^{31}P^+$ (80keV) 的硅样品中，磷浓度沿样品深度方向的分布. 一次离子：Cs^+，5 keV. 曲线 (a) 表示注磷的量为 5×10^{15} 原子/cm² 真空度为 3×10^{-8} 托；(b) 表示注磷的量为 1×10^{14} 原子/cm²，(c) 表示 $^{30}Si^+$

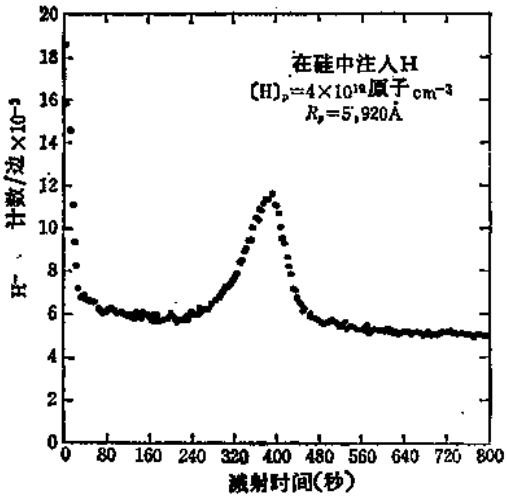


图 7.26　离子注入氢 (50keV) 的硅样品中，氢浓度沿样品深度方向的分布

度方向的浓度分布. 从图可知：除 F 元素外，其他元素在深度方向的边缘部位，均表现出一定的浓度分布值（较高浓度）. 而氟元素却相反，反而扩展到低浓度水平而不呈现高斯分布. 但若同时注入 BF_2^+ 时，B 元素则呈现高斯分布，这一现象可以认为不是设备上的问题而大概是用于腐蚀的 HF 污染的影响.　O 和 H 元素在低浓度区域显示出平坦分布的特性，这可以认为是样品室的本底水平造成的（真空度：10^{-8} 托）. 根据表 7.3 的结果可知：为把 O 和 H 的本底水平减小到 6×10^{16} 原子/cm² 量级，样品室的真空度必须提高到 3×10^{-11} 托.

碳元素的本底水平比氢和氧约低一个数量级，检测极限也高一个数量级，可以认为这起因于含碳的分子分压比较低的缘故.

关于硫元素，因本底水平与信号水平基本相同，所以，信号强度弱而限制了检测极限. 综上所述，即使用 Cs^+ 作一次离子源，目前对含于半导体中的气相元素的分析灵敏度还

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

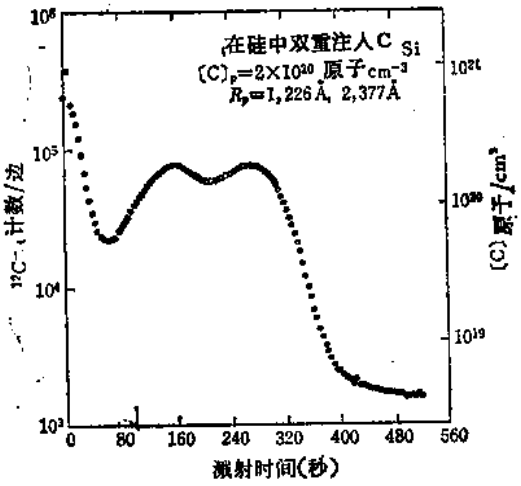


图 7.27 硅样品中双重扩散的碳浓度沿样品深度方向的分布

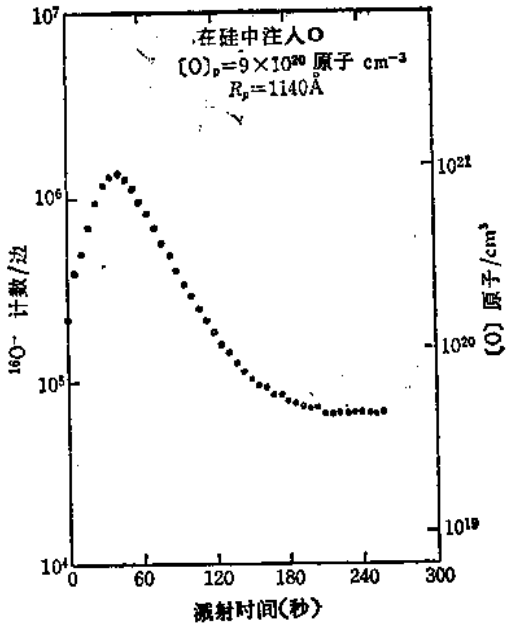


图 7.28 离子注入氧的硅样品中，氧浓度沿样品深度方向的分布

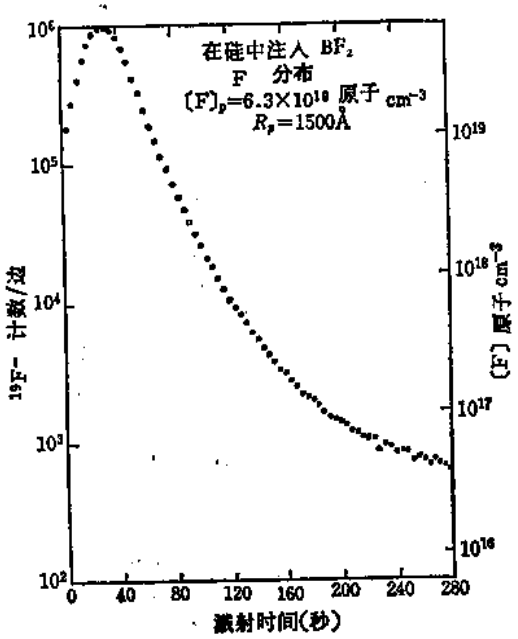


图 7.29 离子注入氟（150keV，BF_2^+）的硅样品中，氟浓度沿样品深度方向的分布

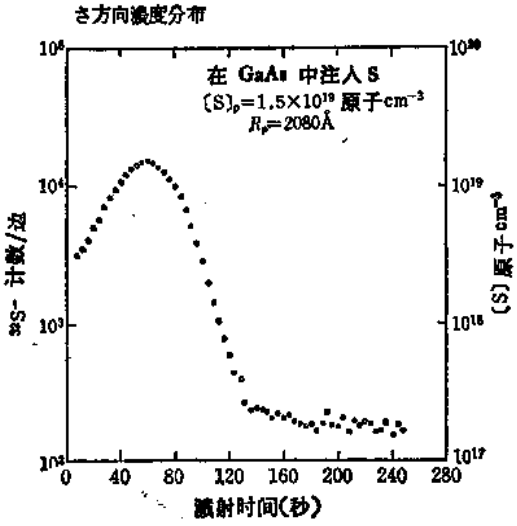


图 7.30 离子注入硫（270keV）的砷化镓样品中硫的浓度沿样品深度方向的分布

是不够的．而且，这些元素会对今后的半导体工业有重要的影响．因此，提高对这些元素的分析精度时，应考虑杂质从气相中混入的情形．

下面，考虑一下把样品置于残留分子的分压为 P 的气氛中受一次离子照射时的状态．这时，残留分子到达样品表面时的速度 $V(cm^{-2}s^{-1})$ 由下式给出，

$$V = 3.52 \times 10^{22} P(MT)^{-\frac{1}{2}} \tag{7.6}$$

式中，M为到达样品表面分子的分子量，T为气体温度(K)．选定实验所用设备，假定水蒸汽的分压在常温下是10^{-8}托，则在单位时间撞到样品表面单位面积上的水蒸汽分子的数约是$4.5\times10^{12}/cm^2\cdot s$．假定一次离子电流密度为$10^{-4}A/cm^2$，则一次离子到达样品表面的个数约是$6.3\times10^{14}/cm^2\cdot s$．在这样的条件下，假定溅射率为1，则水蒸汽分子到达样品表面时的速度与样品原子的溅射速度之比大体为10^{-2}，若想把该比值减少到10^{-4}，则必须把真空度提高两个数量级(约到10^{-10}托)．

以上，假定用于扫描的一次离子束的有效电流密度为$10^{-4}A/cm^2$．但若一次离子束不扫描时，则有刻蚀不均匀问题．这时，若把电流密度提高约两个数量级，残留气体的影响就有两个数量级的改善，这就可以带来与高真空条件下进行分析时的同样效果．这时，分析所需的时间也可缩短两个数量级左右．

从以上的讨论可以明了：在分析深度方向的微量元素时，应在开发高真空设备的同时，开发出具有高电流密度的离子照射系统．

7.5 观察二次离子象

观察元素或化合物的二次离子象是 SIMS 法独具的特征之一．这一特征也被广泛应用于各种材料领域．但是，把观察二次离子象(或元素象)用于评价集成电路的工艺时尚有以下两个问题：

(1) 因汇聚离子束有一定的限度，所以，象的分辨率差．

(2) 在二次离子象中，由于形状效应使象产生重叠．

问题(1)是起因于包括离子源在内的一次离子照射系统受到一定的限制．目前使用的是利用了放电等离子体的双等离子体管离子源．该离子源产生的离子初期能量大，色象差造成的模糊阻碍了离子束进一步细束化，因此，要想提高一次离子的聚束能力就必须开发亮度高而且稳定性好的具有新离化方式的离子源．由于这种理由，现阶段，二次离子象的分辨率还不够，还很难说能广泛用于工艺的评价．

最近，Johnson 等人[12]以缩小离子束径为目的开发了电场辐射型 Ga^+ 离子源，这是一种微小的点源，可望在近期投入实际使用．其次分析一下问题(2)，一般而论，不管是扫描法还是照相法，二次离子象的对比度都是表面元素的分布象与表面形状效应这两个因素重叠形成．而观察二次离子象的目的在于得到表面元素的象分布．因此，必须除去表面形状对比度．而影响表面形状对比度的主要因素是二次离子的放出率随一次离子束入射角的改变而变化．换句话说，溅射率S随一次离子束对样品表面的入射角θ(与样品表面法线的夹角)变化，该变化由下式表示：

$$S_\theta = S_0/\cos\theta \tag{7.7}$$

式中：S_θ是入射角为θ时的溅射率；S_0是当$\theta=0$，即一次离子束垂直入射在样品表面时的溅射率．当元素固定时，可以认为该元素的离化率大体正比于溅射量，二次离子能有效地进入质谱仪的角度及方向也就被固定下来．二次离子的利用效率强烈依赖于样品表面的形状，这样的二次离子象除元素的浓度外，还与表面形状对比度重叠．所以，在数据分析时要充分注意．

下面，先叙述用前述的 TIM 法来消除表面形状对比度的尝试．图 7.31 是用车床加

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

工过的不锈钢表面的二次离子象．(a) 表示全离子象，对比度显示了表面形状效应．(b) 是基体 Cr 元素的二次离子象，Cr 的浓度在整个面上是均匀的．本来，对比度应该是不能观察的，但在实际上，因强调了表面形状对比度，所以显示出和(a)大体相同的对比度．

(c) 是利用 TIM 法(作为信号利用了 Cr^+ 电流与总离子电流之比即 I_{Cr}/I_t)观察到的 Cr 元素的二次离子象．由于减弱了表面形状的对比度，象的质量得到显著改善．

图 7.31 用车床加工过的不锈钢表面的二次离子象．(a) 全离子象；(b) Cr 离子象；(c) I_{Cr}/I_t

下面介绍利用二次离子象尝试进行三维分析的例子．图 7.32 表示用研磨成镜面的 Fe-Al 合金样品在深度方向观察到的全离子象和杂质元素 Ce^+ 的二次离子象．图上方标出了刻蚀时间．显然，伴随着刻蚀往深度方向进行，全离子象和 Ce^+ 象均会表现出显著的变化．大约刻蚀 30 分钟后，晶粒边界清晰可见而且还能观察到 Ce 原子在晶粒边界大量偏析的情形．从这一实验可知：把特定的元素离子象作为时间函数进行观察可以测出元素的三维分布．

图 7.33 及图 7.34 表示集成电路中铝元素的二次离子象．利用图 7.33 可以观察到铝蒸发膜的形状缺陷和铝膜不完整的情形．图 7.34 是集成电路中的 Al^+ 象．从图中可以清晰观察到铝的布线图．图 7.35 是把图 7.34 所示的集成电路的某一部分进一步放大，观察到的 Si^+ 及 B^+ 的二次离子象．从图可知：在 Al 蒸发膜中混入了微量的

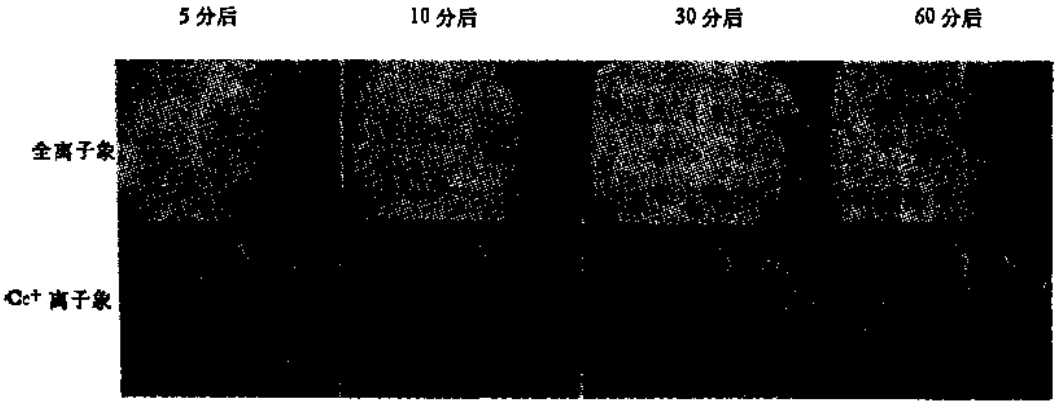


图 7.32 观察到 Fe-Al 合金样品沿深度方向的二次离子象，一次离子源是 O_2^+，10keV

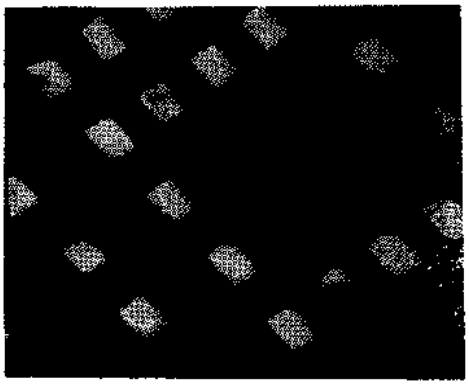


图 7.33 硅片上蒸发铝膜的二次离子象

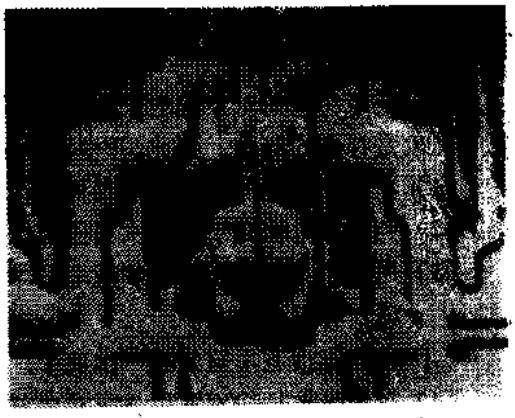


图 7.34 集成电路的二次离子象 (Al^+).
一次离子源 Ar^+, 12keV

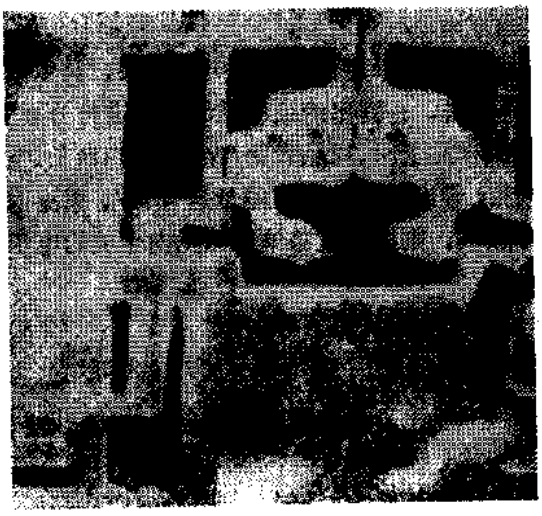


图 7.35 集成电路的二次离子像. (左): $^{28}Si^+$ 的象, (右): $^{11}B^+$ 的象

Si, Al^+ 和 Si^+ 象(图 7.35)大体表现出相同的对比度(左图). 右图的 B^+ 象中右上部能看见的亮的部分是磷玻璃,斑点处硼的浓度是 10^{19} 原子/cm^3.

观察二次离子象在集成电路中的应用,目前存在的问题是象的分辨率差,观察二次离子象用于工艺评价的例子还不多,该技术要真正投入实际应用,还必须进一步将一次离子束细束化.

7.6 绝缘材料的分析[13]

一般而言,用带电粒子束的分析仪器来分析绝缘样品时,由于样品上会积累电荷而很难得到准确的分析值. 特别是用 SIMS 仪进行分析时,由于样品表面电荷积累形成的表面电势限制了出射的二次离子的初期能量,所以,在分析绝缘样品时应充分注意样品带电现象.

本节先叙述早期施行的防止样品带电法,然后叙述最近作者发明的利用负离子和有效利用二次电子来实现电荷中和法的概要以及在分析有机或无机绝缘材料中的应用.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

7.6.1 早期分析绝缘材料的方法及存在问题

在以绝缘材料为对象的电子束加工、离子束加工以及二次离子质谱法中，样品表面带电的现象是存在的问题。为此，开发了以下的防止样品带电法。

(1) 在绝缘样品的表面上附着导电薄膜，避免样品积累电荷。

(2) 利用导电性离子作一次离子源(如 Cs^+，Na^+ 等)。

(3) 用电子束重叠照射以实现电荷中和。

(a) 利用二次电子。

(b) 直接利用照射的一次离子。

(4) 在绝缘样品的周围用金属网覆盖以释放电荷。

(5) 用负离子作一次离子。

下面，逐一叙述上述这些防止带电法的详细内容以及作者根据经验得出的这些方法的适用条件及存在的问题。

(1) 是在绝缘样品表面上附着几百埃厚的导电薄膜以避免样品带电的方法，具体做法如图 7.36 所示。用溅射法将导电膜的一部分除去，在露出绝缘样品的部位进行分析。该法利用了下述原理：当一次离子束照射到绝缘样品上时，样品表面产生大量的电子、空穴对，其浓度一超过阈值，样品就会呈现导电性。假设一次离子的能量是 E_0eV，束流密度是 j(A/cm²)，照射在离化能为 E_i 的绝缘样品上，则样品上每单位体积内生成的电子-空穴对的对数 Δn 可用下式表示：

$$\Delta n = (j/e/R)(E_0/E_i)S \tag{7.8}$$

式中，R 为一次离子浸入样品的有效深度，S 为寿命 (10^{-4}—10^{-9}s)。从(7.8)式可知：为了获得能释放电荷所必需的导电性，就必须增加一次离子的电流密度。该法存在的问题是不适合对样品进行线分析以及二次离子象的观察，附着的导电膜的杂质也容易混入分析系统等。

(2) 是用导电性离子(如 Cs^+ 等)作一次离子源，把要分析的区域用导电膜覆盖以释放电荷的方法。该法因适用的条件难以满足，没能付诸实际应用。

(3) 有两种方式。一是利用入射一次电子产生二次电子的方法。二是直接照射电子

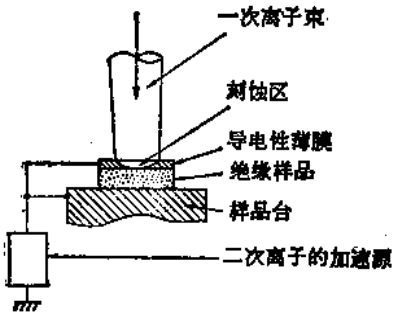


图 7.36 在样品表面附着导电薄膜，避免样品积累电荷的方法

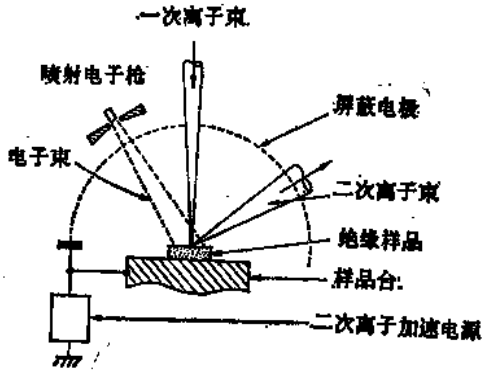


图 7.37 电子喷涂法

以实现电荷中和的方法．前者是将一次离子束和电子束重叠照射绝缘样品，样品上产生的二次电子是样品电位的函数，把该函数反馈于样品以防止样品带电．图 7.37 表示了该法的工作原理．该法存在的问题是，一次离子束和电子束重叠照射样品时，样品温度会升高，因此，不利于对有机绝缘材料和低融点材料的样品进行分析，在调整照射条件时还需要比较熟练的技术等．但这种方法的特点是不依赖于一次离子及二次离子的极性就能防止样品带电．后者的用法如图 7.38 所示，在绝缘样品附近放置一个电位保持比样品低几伏到几十伏的放出电子的源，当一次离子使样品表面带正电时，由于样品与电子源间的电势差，样品附近的电子源将不断把电子供给样品以实现电荷中和．该法的缺点是，在样品附近放置 2000℃ 以上高温的灯丝(电子源)时，必须相当小心，要安放妥当．若分析的样品是低融点材料，则会因灯丝的辐射热而融化或产生热畸变，这就限制了该法在实际中的应用．但是，当用非活性离子作一次离子源时，该法是重要的．

(4) 是在样品分析点附近放置金属或金属网，通过该网来释放电荷，这种方法利用了(7.8)式所示的导电性．

(5) 是利用中性离子束的方法，是用于分析绝缘材料的独特方法，该法适用于下述范围：

(i) 束探针的粒子密度低时(最大为 $10^{12}/cm^2$)，

(ii) 束探针的控制有困难时，

(iii) 检测二次离子中的负离子避不开带电现象时．

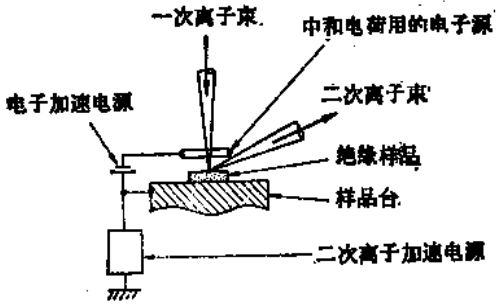


图 7.38 在样品附近设置中和电荷用的电子源以实现电荷中和的方法

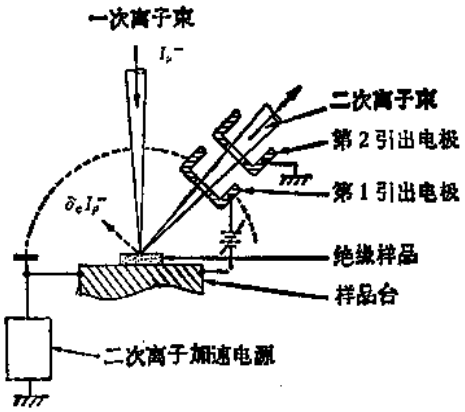


图 7.39 有效利用负离子和二次电子以实现电荷中和的方法

7.6.2 有效利用负离子和二次电子实现电荷中和法及其评价

有效利用负离子和二次电子的方法，其适用范围比已经叙述过的用负离子作一次离子的方法更广，并能完全消除样品带电现象，是为了追求能稳定工作为目的而开发的．图 7.39 表示该法的工作原理[14]．样品被与样品台同电位的屏蔽电极覆盖，对二次离子的加速电压通过样品台加在样品上，引出二次离子的引出电极的电位 E_0 与样品电位 E_s(从零到 E_s) 均能任意调节．当 $E_s = E_0$ 即样品表面不存在电场时，用束流为 I_p^- 的负离子作一次离子照射样品，假定在样品上流动的正离子电流为 I，当忽略二次离子及反射离子以

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

外的影响时，I 由下式给出：

$$I \cong -I_p^- + \delta_e I_p^- \tag{7.9}$$

式中，δ_e 是二次电子的放出效率(电子/离子). 从(7.9)式可见，当 $I > 0$，$I = 0$，$I < 0$ 时，样品表面分别处于带正电，不带电，带负电的状态，这三种状态均由 δ_e 的值决定. 一般情况下，一次照射离子的能量为几千电子伏到一万电子伏时，δ_e 的值大于 1.

下面分析 δ_e 大于 1 时的电荷中和机构. 由(7.9)式可知 $I > 0$，样品表面带正电，此时，用屏蔽电极围住的空间内样品表面的电位最高，放出的二次电子不能流向周围的电极而只能蓄积在样品表面自动进行电荷中和. 因此，即便是二次离子中的正离子和负离子都利用时，由于样品表面的电位受到上述条件的限制也能实现电荷中和并保持一定值.

下面分析没有屏蔽电极，检测二次离子中的正离子或负离子中的任何一种，在样品上加相应的加速电压时的情形. 当检出二次离子中正离子时，因样品周围是零电位即相当于在样品表面附近加上对二次电子作用很强的反电场使样品不能放出二次电子，因此，(7.9)式中的 $\delta_e I_p^- = 0$，$I = -I_p^- < 0$，结果样品带负电. 当检测负离子时，因加在样品上对二次离子的加速电压是负压，所以产生的二次电子被加速，全部的二次电子被周围电极吸引，满足 $\delta_e > 1$ 的条件，样品表面带正电.

综上所述，用负离子作一次离子时，也不能有效利用二次电子. 严格说来要避免样品带电是困难的. 但是若 $\delta_e \approx 1$ 或一次离子电流显著弱时，由于带电的电位变化不太显著，在短的时间内能得到稳定的光谱.

在这里，叙述应用上述分析法对几种绝缘材料分析的结果. 用 SIMS 法对绝缘材料进行分析的工作还刚刚开始，还很少直接用于工艺的评价，只是对一般的有机和无机材料进行分析. 图 7.40 表示用无机材料白云母 [$H_2KAl_3(SiO_4)_3$] 测得的质谱. (a) 表示基体 Al^+ 的强度，(b) 表示该强度随时间的变化. 图中还标出了实验条件，样品尺寸为 5 mm × 5 mm × 2 mm^t，用磷青铜制的针支撑. 从实验结果得到白云母中所含的 H、Al、Si、K 等元素的非常稳定的光谱. 从图可见，Al^+ 强度随时间变化的特性也没有表现出放电现象特有的不规则变化，得到与导电样品相同的稳定度. 随着时间的增加 Al^+ 强度显示稍有增加的倾向，这是由于照射初期的一次离子的注入效应，约 20 分后趋于稳定.

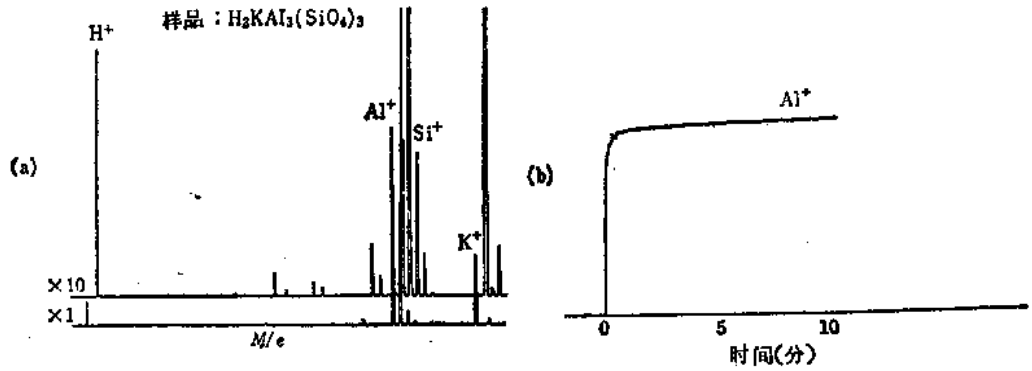


图 7.40 (a) 白云母的质谱；(b) Al^+ 强度随时间的变化. 一次离子源用 O^-，束流为 1 μA，束径 φ 500 μm，10 keV

图 7.41 表示对氮化硼的分析结果，实验条件如图所示. (a) 是 BN 的质谱，除检测出

主成份元素硼外，还检测出混入的 Na、Al、Si、K、Ca 等杂质元素．但另一主成份元素N却未能检测出来，这说明用 SIMS 法对N进行分析是困难的． BN 的情况与白云母的情况

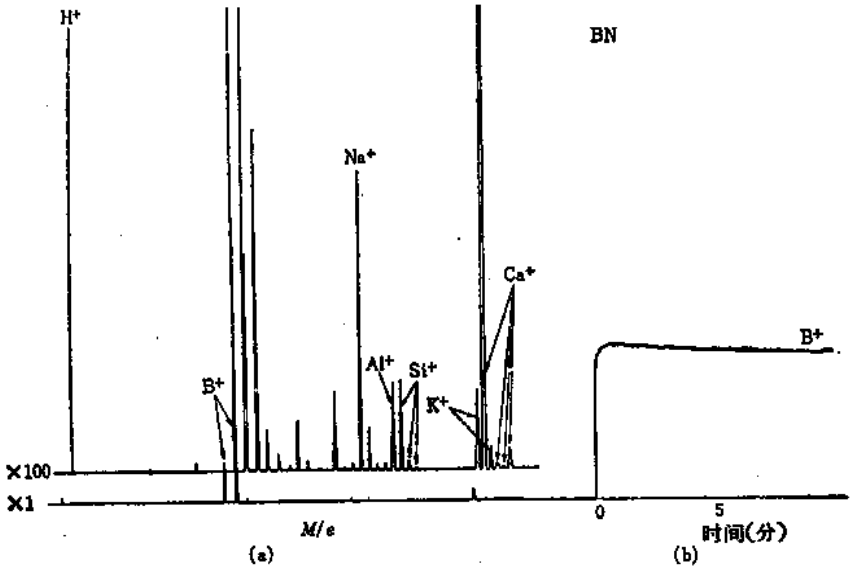


图 7.41 (a) BN 的质谱；(b) B^+ 强度的稳定度．一次离子源用 O^-，束流为 1 μA，束径 φ 500 μm，10 keV

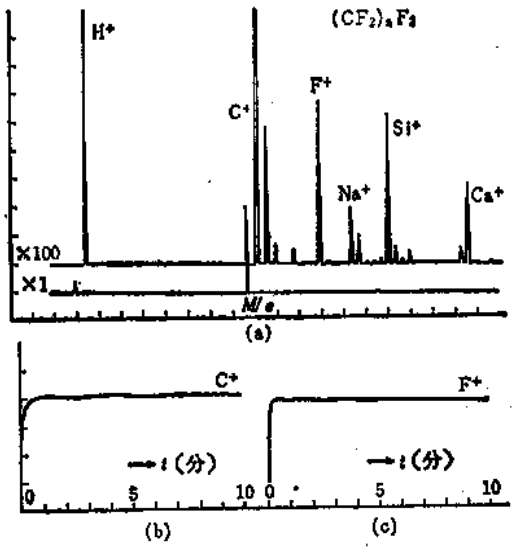


图 7.42 (a) 聚四氟乙烯 [$(CF_2)_nF_2$] 的质谱；(b)、(c) C^+ 和 F^+ 强度随时间的变化．一次离子源用 O^-，束流为 1 μA，束径 φ 500 μm，10 keV

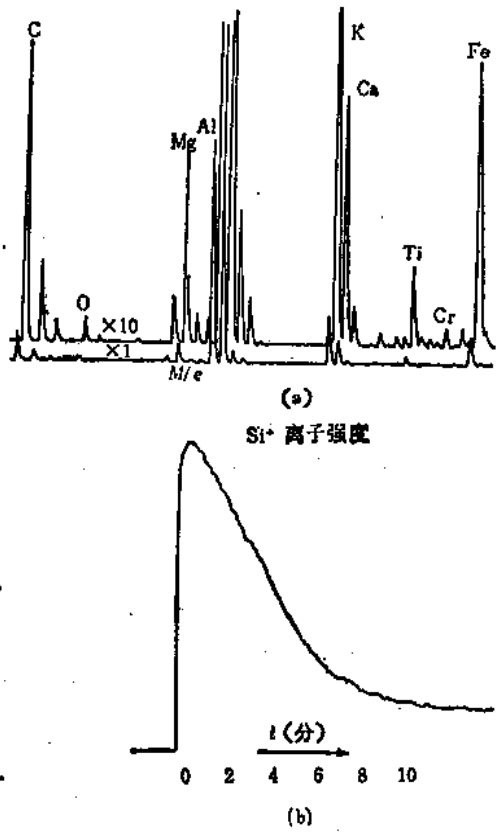


图 7.43 (a) 榆树枯叶的质谱；(b) Si^+ 强度沿深度方向的分布．一次离子源用 O^-，13 keV，1 μA，200 μm

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

相同，均能得到稳定的测量结果.

以上叙述了用负离子作一次离子并有效利用二次电子分析绝缘物的新方法及对无机材料进行分析的结果，对这些较热的强无机材料也可以利用传统的电子喷涂法来进行分析.

图 7.42 是对有机绝缘材料聚四氟乙烯 $[(CF_2)_nF_2]$ 进行分析的结果. 分析条件如图所示. (a) 是聚四氟乙烯的质谱，(b) 和 (c) 分别表示基体 C^+ 及 F^+ 强度随时间的变化. 据 (a) 可知：除检测出基体元素 C 和 F 外，还检测出了混入的 H、Na、Si、Ca 等杂质元素. 据 (b), (c) 可知：对 C^+ 和 F^+ 强度的检测具有 1%/10 min 以下的非常高的稳定度.

图 7.43 是分析槽树枯叶的例子. (a) 表示质谱的一部分，得到土壤成份 Na、Al、Mg、Ti、Cr、Fe 等元素的稳定质谱. (b) 表示 Si 浓度沿深度方向分布的测量结果，Si^+ 强度随时间的增加而减少，沿深度方向具有浓度梯度. 这说明土壤中的 Si 成份和尘埃中的 Si 一起附着在枯叶的表面.

分析有机物时，有两种分析模型：一是用高能量高密度的一次离子束将元素分离后进行元素分析的方法. 二是降低一次离子束的能量与密度，一起检出基体离子和裂开离子，根据基体离子与裂开离子来推断该有机物的分子结构的方法. 这里出示的结果是利用前者得出的. 有关后者，目前尚未进行充分的讨论，但有可能会成为今后的新的研究领域.

7.7 定量分析

定量分析是 SIMS 法的最重要的应用课题之一. 但是，由于元素的离化机构复杂而且多样，直到现在，还不能说这种分析技术已经确立起来. 最近提出了很多定量分析的方法并正在进行讨论，现例举其中主要的两种说明如下：

(1) 测量线法.

(2) 基于局部热平衡等离子体方式的定量分析法.

分析法 (1) 是用一标准样品，该标准样品的组份和浓度应与分析样品的相应参数接近. 预先求出由标准样品得出的标准值与由分析样品得出的分析值间的相互关系即定出测量线，然后利用该测量线去定量标出未知样品的值. 这一分析法存在的问题是：样品室内残留气体的种类、分压及离子电流密度的微小差异会导致元素的离化率显著变化. 所以，该分析法的精度取决于对上述那些参数准确控制到何种程度.

分析法 (2) 是 Andersen 等人发明的. 假定在一次离子照射的部位生成了局部热平衡态的等离子体，那么，用至少两个以上的内部标准元素去求出限制等离子体状态的两个未知参数即电子密度和等离子体温度，从而算出其他元素的离化率并定量求出其值. 其后，石谷[15]等人不仅利用二次离子中的一价离子，还利用多价离子和分子离子，把上述方法发展成了不要内部标准元素的定量分析法. 目前因尚未对该法的分析精度认真进行评价，这里很难给出具体性能数据，但用该法分析低合金钢时，其分析精度的平均相对误差在 2%—50% 范围. 内部标准元素的选法不同，也有平均相对误差变得更大些的情况，为了改良或修正该法以提高分析精度，深入讨论分析模式(即离化机构)的正确性是必要的，换句话说，确认处于热平衡状态的等离子体是否存在成为重要课题. 目前还没有适当的测

量手段来验证离子辐照部位形成的等离子体，因而较难以弄清楚，正因为这样，这种分析法基本上还未付诸实际应用.

SIMS 定量分析法在上述那些本质方面还有很多难以说明的问题，因此，要提高分析精度，注重实验的方法仍是最有效的手段.

根据上述这种观点，作者发明了二次离子强度的定量修正法[16]，在此作一介绍.

二次离子强度定量修正法的基本思想是：二次离子的强度直接反映了一次离子辐照部位的离化现象. 它是基体元素M的多价离子生成率（如 M^{2+}/M^{+}）以及由基体或一次离子源等形成的分子离子的生成率(如 MO^{+}/O^{+}, O_2^{+}/O^{+}）的函数. 预先，用实验求出各元素的相对离化率，并用此量来对离化率进行修正.

元素的相对离化率 K_{rel} 定义如下：

$$K_{rel} = K_i/K_{ref} \tag{7.10}$$

式中，K_i、K_{ref} 分别是元素 i 和标准元素 ref 的离化率，求出 K_i 和 K_{ref} 的绝对值是困难的，但正如(7.10)式所示，因为 K_{rel} 定义为 K_i 与 K_{ref} 之比，所以，在可以忽略元素溅射率的情况下(内部标准元素的情况下也没有问题)，可用元素 i 和元素 ref 的离子电流比 I_i/I_{ref} 来表示，因此，即使 K_i 和 K_{ref} 都是相对值，对以后的分析也不会成问题. 预先求出 K_i, K_{ref}，设标准样品中的标准元素 ref 的浓度为 C'_{ref}，则由下式可求未知元素 i 的浓度：

$$C'_i = I_i/I_{ref}S_{ref}/SK_{ref}/K_iC'_{ref} \tag{7.11}$$

式中，S_{ref}、S 分别表示标准样品 ref 与分析样品的平均溅射率. 设相对溅射率为

$$S_{rel} = S/S_{ref}$$

则(7.11)式可表示成

$$C'_i = I_i/I_{ref}1/S_{rel}1/K_{rel}C'_{ref} \tag{7.12}$$

若 ref 作为内部标准元素处理时，则(7.12)式还可简化成

$$C'_i = 1/K_{rel}I_i/I_{ref}C'_{ref} \tag{7.13}$$

从上面的叙述可知：K_{rel} 的值随分析条件以外的其他不确定因素有微妙的变化，因此，这里叙述的定量分析法是假定 K_{rel} 受氧化物离子或分子离子的生成率限制并是氧化物离子、分子离子及多价离子生成率的函数，用该函数来求出 K_{rel}，由 K_{rel} 的值用(7.12)或(7.13)式来算出定量值.

表 7.4 列出了评价该法时使用的标准样品的组份，作为日美合作研究的一环，该标准样品由日本学术振兴会提供，样品中 Cr 元素的浓度变化范围是 2%—25%.

图 7.44 表示氧分压 P_{O_2}和测量线的关系. 实验表明：伴随 P_{O_2}的增加，测量线向下移动，并且，各条测量线均显示出较好的线性. 根据这一结果，很容易理解 P_{O_2}是使 Cr 和 Fe 的相对离化率大幅度变化的原因. 有关这点就不在这里详细说明了，但是，即使保持 P_{O_2}不变，一次离子电流密度变化，测量线也同样会产生偏离，这意味着样品表面氧的覆盖率是使离化率变化的主要原因. 图 7.45 表示用氧化物离子生成率（I_{FeO}/I_{Fe}）函数求出的 Cr 相对离化率（K_{Cr}/K_{Fe}）. K_{Cr}/K_{Fe} 的值在 $P_{O_2} < 10^{-6}$ 和 $P_{O_2} > 10^{-6}$ 托两个区域各不相同. $P_{O_2} > 10^{-6}$托时，意味着样品表面氧的覆盖率为 1 或大于 1，相对离化率呈饱和状态. $P_{O_2} < 10^{-6}$ 托时，意味着氧的覆盖率在 1 以下的范围内变化，因此，修正离化率时应根据不同的 P_{O_2} 值分别进行修正.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 7.4 Fe-Cr 合金系样品的组份(重量%)

样品	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
M2	0.11	0.44	0.43	0.012	0.007	0.10		2.10	0.98
M9	0.10	0.63	0.44	0.021	0.007	0.05		8.74	0.97
M12	0.017	0.54	0.50	0.022	0.007		0.09	11.98	
M16	0.055	0.57	0.35	0.023	0.008		0.10	16.33	
M25	0.005	<0.02	<0.02	0.002	<0.003		0.89	25.89	3.40

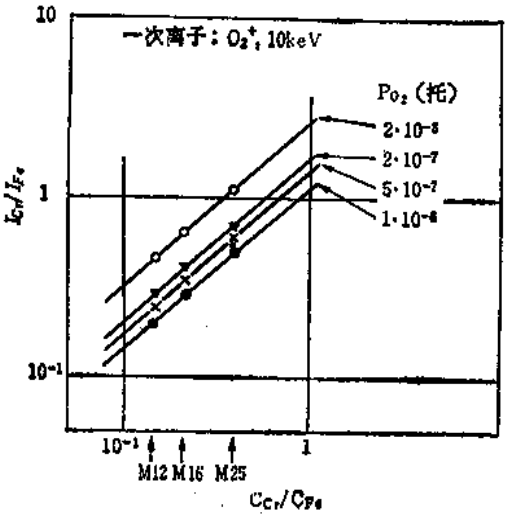


图 7.44 氧分压与测量线的关系. 达到的真空度为 10^{-9}托

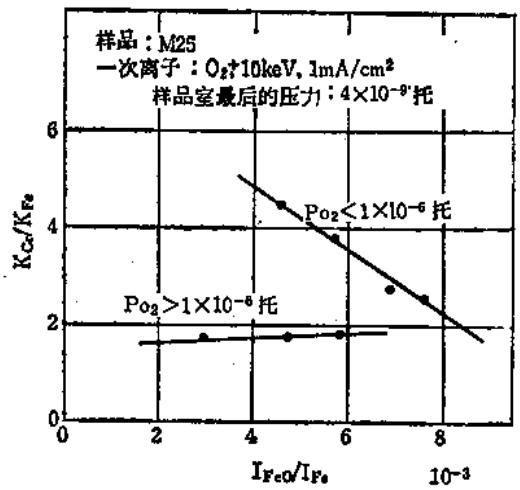


图 7.45 元素M的氧化物离子生成率I_{FeO}/I_{Fe}及 Cr 对于 Fe 的相对离化率的关系 (K_{Cr}/K_{Fe})

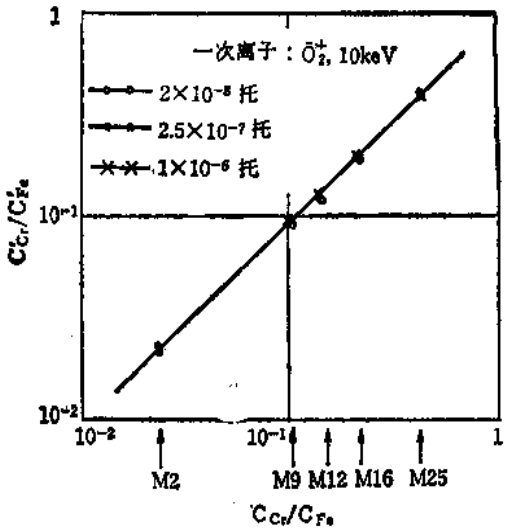


图 7.46 定量分析 Cr 的结果(利用图 7.45 所示的离化率修正曲线进行计算)

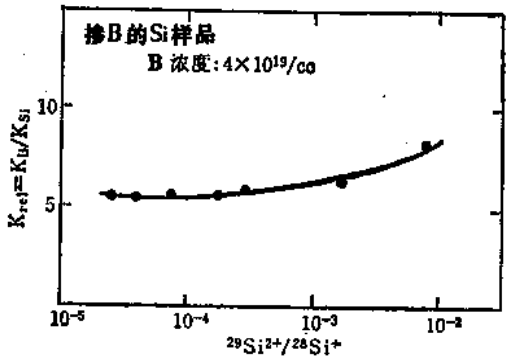


图 7.47 在 Si-B 系中，二价离子的生成率 ($^{29}Si^{2+}/^{28}Si^{+}$) 以及 B 对 Si 的相对离化率 (K_B/K_{Si}). (P_{O_2} 可变，一次离子源用 O_2^+, 10keV)

用表 7.4 所列样品 M_2—M_{25}，图 7.45 所示的离化率修正曲线算出的定量值示于图 7.46 中，计算运用(7.13)式. 从实验结果可知：即使 P_{O_2} 大幅度（约在两个数量级范围）

变化也基本不影响定量分析结果，均能得到较好的值.

下面举例说明用本方法分析硅样品中含硼的情形. 图 7.47 表示 P_{O_2} 在 2×10^{-8}—10^{-5}托范围变化的情况下求出的多价硅离子的生成率（$^{29}Si^{+2}/^{28}Si^{+}$）以及硼对于硅的相对离化率（K_B/K_{Si}）. 实验采用扩散硼的硅样品，硼浓度为 4×10^{19} 原子/cm³，一次离子源用 O_2^+、Ar^+，离子束流是 5μA，束斑直径是 φ500μm. 结果表明：当一次离子源用 O_2^+ 时，硼的相对离化率没有太显著的变化.

图 7.48 表示用扩散硼的硅样品在各种不同的实验条件下求出的定量值. 实验中，一次离子电流密度分别为 50μA/cm² 和 500μA/cm²，一次离子源用 Ar^+ 和 O_2^+. 实验结果发现：在各种条件下均能获得较好的结果，因而可以认为：在限定分析对象的前提下，本方法是进行定量分析的有效手段.

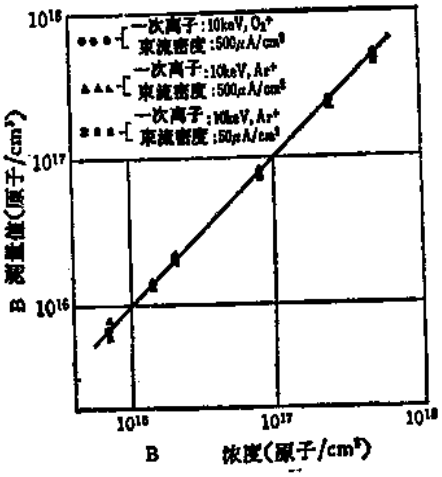


图 7.48 硅样品中含硼定量分析结果
（真空度为 2×10^{-7} 托）

7.8 结 束 语

以上列举了 SIMS 法评价工艺的几个重要事项，叙述了测量技术、分析技术以及存在的问题，但用于实际的例子还较少，讨论仍很不充分.

SIMS 法在工艺评价上的应用，主要列举了极微量分析和测量深度方向的浓度分布两个方面，其分析方式可以说有不容许其他分析方法效仿的独特特征. 但现阶段，还不能说这种分析方法完全能满足实际应用的要求，设备和分析技术的进一步提高是必要的.

对元素进行二维观察是工艺评价中的重要手段，但目前，象的分辨率约为 1μm，因而还很难说这种分析方式能有效应用于实际，最近讨论的新型高亮度电场辐射型离子源等可望在今后付诸实用.

用本方法作表面分析也具有很高的灵敏度，这里就不作介绍了. 但是，由于在分析的同时伴随有溅射现象，要得出准确数据稍困难些. 但用质谱仪检测离子的方式，在表面分析和决定分子结构等方面的应用会有灿烂的前景.

可以预见，定量分析法是 SIMS 的重要应用课题之一，但由于离化机构复杂而且多变，在理论上系统化是困难的，但可从实际应用的角度，基于实验，向前发展.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第八章　等离子体刻蚀及其工艺过程中控制

橋本哲一　奥平定之　川本佳史

8.1 引　言

半导体集成电路(IC)随着其技术的进步，不仅在集成化、小型化方面，在可靠性及性能/价格比方面也有大幅度的提高．在这十年以上的期间里，单片集成度以每年2倍的势头发展了起来．这种发展是以下述三种因素为基础的：1）器件和电路的改善；2）片子面积的扩大；3）器件的微细化[1]．最近，3）的微细加工技术受到更大重视，人们正在进行多方努力．现在的微细加工技术大体上可分为微细光刻胶图形形成技术和以此为基础的加工技术．在加工技术中，人们对包括等离子体刻蚀在内的干蚀技术寄以巨大的期望．

8.2 工艺过程中控制的重要性

为了进行微细加工及提高其精度，几年前在硅栅 MOS 工艺中，等离子体刻蚀开始用于 Si_3N_4 和多晶硅的加工[2]．等离子体刻蚀是一种积极地利用气体放电所形成的活性分子(原子团)与被加工物体之间进行的化学反应的刻蚀方法．和离子铣削等物理加工方法相比，这种方式的特征是因加工材料的不同而有选择性，此外，刻蚀速度约大一个数量级．和湿法刻蚀比较起来，还有控制性高、不用大量的腐蚀液和纯水等优点．但也残存有不能对半导体工业中用的一切材料进行选择加工，以及不能除掉光刻胶中存在着的 Na^+ 等问题．

尽管有着这样的缺点，半导体工艺的干法工艺还是以烈火燎原之势向前发展．其原动力就是对高性能器件的无止境的挑战．

在 MOS LSI 工艺中，特别是在要求较高加工精度的多晶硅和 Si_3N_4 的等离子体刻蚀中，作为反应气体应用了 CF_4（氟 14），而为了提高刻蚀速度，里边还添加了百分之几的 O_2．此外，决定刻蚀条件时还要考虑到刻蚀速度和均一性．这种对 Si，Si_3N_4 进行的腐蚀反应的基础，人们认为是由于和存在于等离子体中的氟原子团 F^*，F_2^* 进行下述反应生成了挥发性的 SiF_4：

$$Si + 4F^* \longrightarrow SiF_4$$

$$Si_3N_4 + 12F^* \longrightarrow 3SiF_4 + 2N_2$$

由于多晶硅，Si_3N_4，SiO_2 的腐蚀比是 10—20:4—5:1，所以在它上边形成的 SiO_2 膜成了抗蚀膜，衬底得以不被腐蚀．反过来，若要对硅上边的 SiO_2 和 Si_3N_4 进行加工，由于衬底硅的腐蚀速度高因而衬底很快被加工，所以本方式被认为不适用．就是说，在加工薄膜时，薄膜和衬底之间的腐蚀速度之差要有10倍左右．

干蚀法，如前所述，一般比湿蚀法控制性高，然而却有着叫做"负载效应"（Loading effect）的干蚀法所特有的问题．这是一种刻蚀速度随着被加工物表面面积的减少而急剧增大的现象，被认为是由于参加反应的反应粒子(化学種：Chemical species）的生成量，反应生成物的排气量和反应量比起来大得不够充分所引起的．

在等离子体刻蚀中，由于这种负载效应，和形成图形之前的刻蚀速度相比，其后即过腐蚀时的刻蚀速度就变得非常之大．比如厚度为 0.4μm 的多晶硅的腐蚀速度为 0.2μm/min，然而过腐蚀使图形变细却高达 1.2μm/min（一边 0.6μm/min）．因而此时的误差波动将使图形尺寸精度大大降低．所以要想提高加工尺寸的精度，为了防止因上述效应引起精度下降，就需要实时正确地检测刻蚀终点．

现在，干蚀的实用化仅限于多晶硅和 Si_3N_4．在不久的将来，应用被称做平行平板式等离子体刻蚀的反应性溅射技术的平行平板式等离子体刻蚀方法将被用来加工 SiO_2 和 Al 布线．人们认为，实用化落后的原因在于污染，在于选择性和量产性低．

干蚀的监控方法可粗分为两种．一种是检测等离子体状态的变化，这就是等离子体中气体的质量分析法、光谱分析法、探针法等等；另一种是观察被加工材料表面的方法，有激光光束干涉法等等．

用前一种方法可以知道等离子体里边的状态，可以实用性的实时了解腐蚀的终点．同时，可以把以前一直进行经验性考察的问题定量化，这种方法在这些点上有很大的优点．特别是在除去污染、探索新的刻蚀用气体等解决现存问题的同时，为了更有效地促进今后干蚀技术的进步，我认为应该大大地利用它．

以下，我们将叙述在等离子体刻蚀中的工艺过程中控制的现状和存在的问题．

8.3 干蚀的机构

虽然一概叫做干蚀，其方式却是多种多样的．表 8.1 给出了从腐蚀反应来进行的设备分类．腐蚀的机构大体上可以分为下边两类：

(1) 溅射刻蚀(物理性的)，

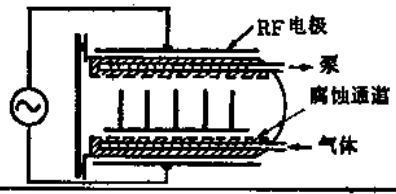
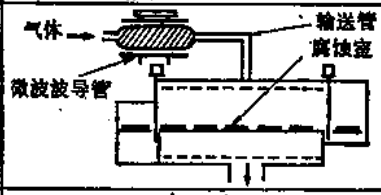
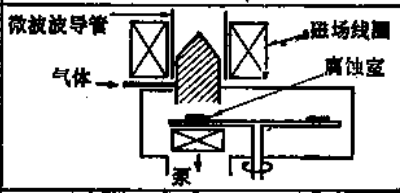
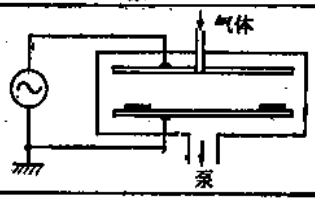
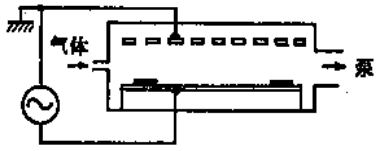
(2) 等离子体化学刻蚀(化学性的)．

溅射刻蚀是先把离子加速并使之冲击固体表面，使固体表面的原子或分子飞散出来的刻蚀方法．作为溅射刻蚀的种类，有先将离子聚成离子束再冲击表面的离子束法和先用等离子体与固体表面之间所产生的电位差来加速离子然后利用此离子的等离子体溅射法．在用离子束装置时，气体的压力要比用等离子溅射装置低．气体种类可利用 Ar，Xe，Kr 等惰性气体．

溅射效率因衬底材料的不同而多少有些变化，但和下边要讲的利用等离子体化学刻蚀的方法比较起来腐蚀速度之差不大．就是说，因为腐蚀的选择性不好，所以把光刻胶掩膜或者衬底也腐蚀了．此外，由于有着因离子入射角度所引起的对腐蚀速度的依赖性，特别是在掩膜的边沿部分较快地被腐蚀，所以有时图形尺寸发生了变化，有时腐蚀断面形状呈现倾斜．取决于离子的能量，有时也给器件造成损伤，所以做为用于半导体器件生产的设备几乎没人使用．但是，最近研制出了在离子束刻蚀中使用了活性气体的反应性离子束刻蚀法，消除上述缺点的技术正在不断地提高．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 8.1 干蚀装置的分类

方式	装置的形成		装置构成概略图
等离子体刻蚀	円筒形	电容式 13.56MHz 电感式 0.1~1托	
	微波放电式	等离子体发生室分离式 2.45GHz 0.1~1托	
		等离子体输送式 2.45GHz 10^{-5}~10托	
溅射刻蚀	反应性溅射式	高频电极上部式 30kHz~13.56MHz 0.1~1托	
		高频电极下部式 13.56MHz 10^{-3}~1托	
	惰性溅射式	2极溅射式 3极溅射式	
离子束刻蚀	反应性离子束式		
	惰性离子束式		

这种情况下，问题在于如何维护保养离子源，因为通常用于离子束刻蚀装置的离子源[比如 Duoplasmatron 式(双等离子枪式)，Kaufman 式(考夫曼式)，Freeman 式(富利曼式)]中有用做阴极的金属材料，而这些材料将被活性气体所腐蚀．此外，还产生了由灯丝材料或离子加速电极等金属材料形成的污染的问题，所以离子源的开发是一个大问题．

表 8.2 与等离子体刻蚀反应有关的各种量

		物理量和条件、状态
等离子体	等离子体内	离子、原子团、分子的种类， 电子、离子、原子团、分子的密度、温度、平均自由程、碰撞次数， 等离子体振动次数，碰撞截面积，德拜半径.
	离子层内	离子层宽度， 离子能量、离子入射量， 原子团能量，原子团入射量.
表　面	反　应	衬底温度，活化能量， 反应时间，反应热，反应物(反应種)， 离子、原子团、中性分子、杂质气体的吸附几率、吸附密度.
	气　化	反应生成物种类(反应生成物種)， 气化能，气化时间.
生成物		反应生成物种类、密度(离子，发光谱，吸光谱等).
装置、实验条件		气体种类，气体压力，气体流量， 放电频率，高频功率(功率密度)， 被腐蚀材料，腐蚀面积， 腐蚀室体积，电极构造，电极及装置内壁材料，排气速度.

普通做为生产半导体器件用的、已被人们应用或即将被应用的装置是表 8.1 中的圆筒式、微波放电式、反应性溅射等腐蚀装置. 这些腐蚀装置利用了等离子体化学反应. 但是还没有明确地解释清楚其反应机构，为此就产生了若干疑问. 比如有

(1) 在等离子体中发生了什么样的化学反应?

(2) 在等离子体和样品表面之间进行着什么样的反应?

(3) 是什么因素影响着腐蚀反应及半导体器件的性能，这种影响是如何进行的?

等疑问，然而可以说没有明确的答案.

表 8.2 给出了被认为和等离子体化学刻蚀有关的若干物理量和实验常数. 这些物理量的测定，用一般的腐蚀装置常常是困难的. 特别是几乎没有看到关于测量中性原子团的种类和密度等的报告例子. 为了用实验弄清楚等离子体化学反应机构，恐怕需要从被单纯化了的反应测定手段入手开始积累数据. 然而即使用实际的腐蚀装置也可以进行以下的研究. 例如，从

(1) 等离子体中反应物(反应種)的识别，

(2) 反应生成物的识别，

(3) 反应能量等的测定，

来分析包括腐蚀的基本反应在内的间接发生的现象和反应，以及

(4) 测定对样品的污染、损伤，

(5) 改善衬底材料的选择性的办法，

(6) 为了改善均一性，在等离子体发生机构和样品构造上的研究，

等有关半导体器件的各种性质，评价等是其主要的研究. 此外，对

(7) 放电频率特性、电极和样品位置的关系等设备方面的课题，

(8) 腐蚀终点或腐蚀深度监控的开发和原理，

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

等也进行了探讨研究．随着这些探讨研究的进展，腐蚀的各种特性，即腐蚀速度、选择性、均一性、尺寸精度、断面形状(横向钻蚀、侧蚀)等也可以期待会得到改善，结果将提高干蚀技术的实用性．

表 8.3 等离子体中的粒子(以 CF_4 等离子体为例)

	中性(基态，激励游离基)粒子	离子(基态，激励)
原始分子	$CF_4^{(*)}$, $O_2^{(*)}$ 其他杂质 $H_2^{(*)}$, $H_2O^{(*)}$, $N_2^{(*)}$……	几乎不存在原始离子
电离原子或分子	$C^{(*)}$, $F^{(*)}$, $CF_{1-3}^{(*)}$, $O^{(*)}$, $H^{(*)}$, $N^{(*)}$	C^+, F^+, CF_{1-3}^+, O^+, H^+, N^+
反应生成物粒子	$CO^{(*)}$, $COF_{1-3}^{(*)}$, $CmFn^{(*)}$, $COHF_{1-3}^{(*)}$, $SiF_{1-4}^{(*)}$	CO^+, COF_{1-3}^+, $CmFn^+$, $COHF_{1-3}^+$, SiF_{1-3}^+

以下将就腐蚀反应进行简单地叙述．但是表 8.1 给出的各种形式的装置，由于放电频率，气体种类、气体压力、被蚀材料等不一样，故不能千篇一律地来表现．这里我们做一个从微波等离子体刻蚀装置看到的腐蚀反应的说明．微波等离子体刻蚀装置的气体压力等条件可以在比较宽的范围内变化[6]，而且可把光谱分析仪、质量分析仪等装上去而不使等离子体中的离子发生变化．装置内部排气到10^{-6}托之后才开始腐蚀，但一般说来腐蚀装置不是高真空装置，而且等离子体和容器内壁相接触，所以，存在于等离子体中的气体有：

(1) 腐蚀用气体．

(F系，Cl 系气体以及混合气体)，

(2) 残余气体

(H_2, H_2O, N_2, CO_2, O_2, CO_2……)，

(3) 腐蚀反应生成物气体

(SiF_4, $AlCl_3$……)，

(4) 与装置内壁反应或溅射出来的气体(金属原子，金属化合物，高分子化合物)．

这些气体在等离子体中电离，或者和离子进行反应形成新的分子．以 CF_4 为例，等离子体中的反应粒子大致可以分为表 8.3 那样一些种类，此外，还存在电子及负离子．在特定目的下经常使用的手段有质量分析、光谱分析、ESR (电子自旋共振)等．但是，在质量分析法中，几乎没有分析负离子的例子，而大多是应用了间接电碰撞等其他离子化手段．在光谱分析法中，主要是测量发光光谱，不仅几乎没有基态等原子团的测量例子，而且分析激励态分子的例子也不多．ESR 的例子也非常之少[7]．腐蚀用气体等离子体的基础数据非常欠缺．

但是关于化学性能活泼的中性粒子和离子的作用的报告却在大大增加．就 Si 和 SiO_2 腐蚀来看，一般认为 SiO_2 仅仅由于离子的存在而进行腐蚀，而 Si 则由于两者的存在．图 8.1 中给出了微波等离子体刻蚀中使气体压力变化时 Si 和 SiO_2 的腐蚀速度[8,9]．在此图中，就象随着气体压力的增加离子数量减少一样，SiO_2 的腐蚀速度单调减少．Si 的腐蚀速度在 10^{-2} 托附近有一个马鞍形部分，在气体压力高的一侧再度上升．如果在这样的衬底上放置一个不让等离子体照射上去的屏蔽用电极而形成离子和电子都不能照射到衬底上去的条件，则腐蚀速度用虚线表示．此时 SiO_2 不受腐蚀，而 Si 的腐蚀速度从 10^{-1} 托附近增大且单调增加，这种现象即使用对磁力线倾斜衬底办法或比较饱和离子电流和腐

蚀速度的办法也可以进行验证.

此外,从腐蚀形状来看 Si 的情形时，在气体压力高时，将变为图 8.2(a) 所示那种形状. 这时,由于离子层比平均自由程大，将变为横向钻蚀大的形状.

另一方面,在气体压力低的情况下，如图 8.2(b) 所示，平均自由程变得比离子层大，被具有电位较衬底为正的等离子体电位 (V_j) 加速了的离子,垂直入射到衬底上去而不会失掉方向性，故得以进行横钻少的腐蚀. 这种腐蚀形状的重要成因是反应物向衬底的入射方向.当反应物为中性粒子时，由于和离子层中的电场无关，故不能进行各向异性的腐蚀. 因而，详细地研究是离子还是活性中性粒子腐蚀衬底，将成为腐蚀反应的一个判断基准.

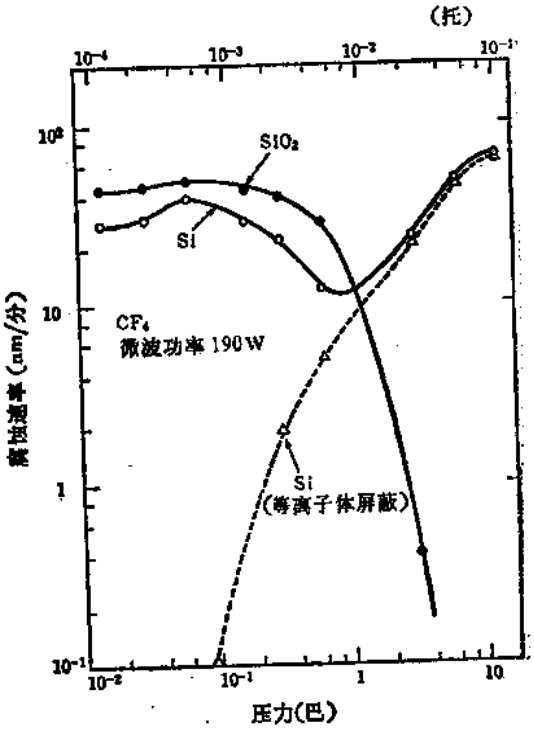
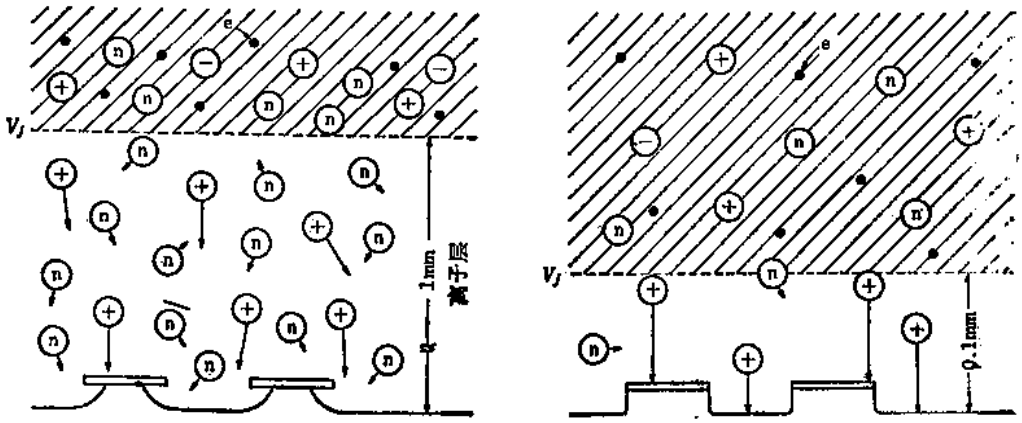


图 8.1 改变气体压力时 Si 和 SiO_2 的腐蚀速度

在反应性溅射的情况下，人们假定一般说来化学性腐蚀和由溅射形成的物理性腐蚀混在一起，但没有弄清楚哪一个起得作用大. 下边我们举一个用微波等离子体装置所得到的例子. 图 8.3 (a)、(b)中分别表示了当给样品衬底加上电压并改变入射到衬底上去的离子的能量时 Si 和 Al 的腐蚀速度[10]. 放电气体使用了 Ar 和 CF_4. Ar 等离子体的主离子是 Ar^+,几乎没有二价离子,但在 CF_4 等离子体中,由于存在着多种离子,所以用 $(CF_4)^+$ 表示.

在离子能量低的情况下(一般的等离子体腐蚀),用 Ar^+ 时,Si 和 Al 几乎不被腐蚀,



(a) 气体压力高(0.1 托),平均自由程<离子层宽度, $\lambda = 0.5$mm, $d = 1$mm

(b) 气体压力低 (5×10^{-4} 托), 平均自由程≫离子层宽度. $\lambda = 100$mm, $d = 0.1$mm

图 8.2 等离子体刻蚀模式

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

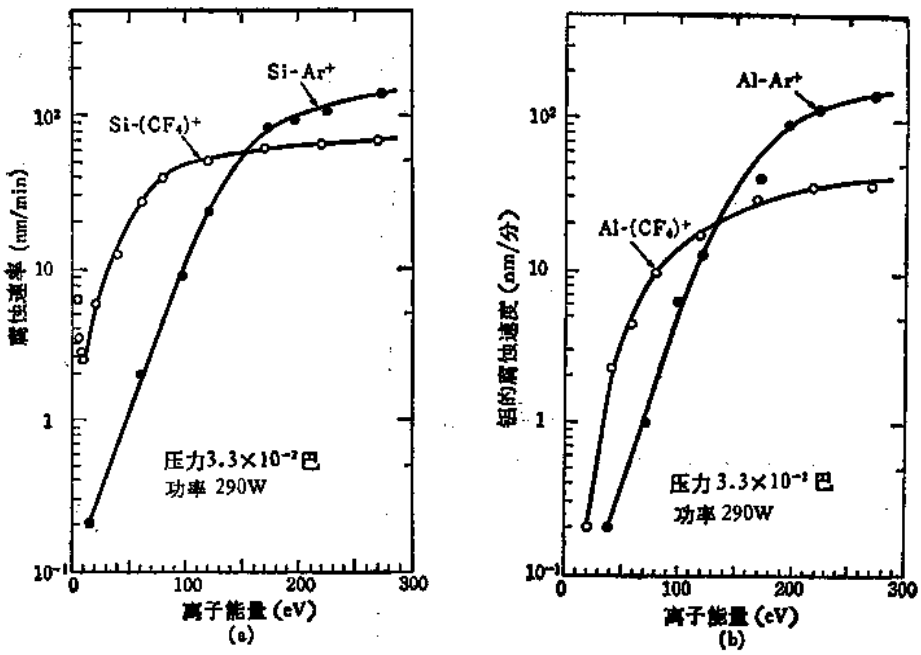


图 8.3 离子能量和腐蚀速度的关系

但在 CF_4 等离子体的情况下，就如我们用 (a) 的 $Si-(CF_4)^+$ 曲线求得的那样，腐蚀速度变为10倍以上．但在 $Al-(CF_4)^+$ 中其增加程度要小．

在能量高的情况下(反应性溅射腐蚀)，无论是用 Ar^+ 还是用 $(CF_4)^+$，Si 和 Al 的腐蚀速度都变大了，这表示溅射效应增大了．

当离子能量高到某一数值以上时，物理性腐蚀的作用变得更大了，虽然和图 8.2 给出的结果多少有些不同，但却能进行方向性好的腐蚀．在反应性溅射装置的情况下，由于在不同的装置的种类和条件下入射到衬底上去的离子能量不一样，所以分别在各个装置中进行研究对于控制腐蚀反应等将会有好处．

象这样地来确认腐蚀反应物是离子还是活性中性粒子，是否化学反应，以及其反应物是什么这样一些事对于了解腐蚀特性具有重要的关系．最近，离子的分析，何种离子参与腐蚀等研究正在前进．

从这些研究的进步，人们将会逐渐弄清楚反应机构，同时也将改进腐蚀装置的性能．如果上述那些反应机构弄明白了，那么，将在下一节叙述的腐蚀监控法，也就可以探讨观察什么和如何观察最为合适的问题了．

8.4 干蚀中的监控法

所谓干蚀中的监控法，就是应用某种测试手段实时检测腐蚀中样品和等离子状态等变化的方法．当从半导体工艺中微细加工的观点来看干蚀时，被加工层腐蚀终点的实时检测是最为重要的，从狭义上说，终点检测法往往被称做监控法．因而在这一节和下一节中，我们将把目标集中在终点检测上对监控法进行讲述．

表 8.4 各种监控方法的分类

- 监控方法
  - 等离子体测试法
    - 光谱分析法
      - 等离子体发光分析（紫外，可见光）
      - 吸光分析（红外）
    - 质量分析法
      - 等离子体中离子种类的分析
      - 等离子体中气体的分析
    - 探针法
  - 样品测试法
    - 激光光束干涉法
    - 椭圆仪法
    - 点阵法
  - 其他
    - 样品温度测试法
    - 化学发光法
    - 放电阻抗测定法

到现在为止，人们提出了种种监控方法．如果根据测试对象的不同将其分类，则可如表 8.4 所示那样分为三类．第一类是测定腐蚀中的等离子状态的等离子体测定法；第二类是测定正在腐蚀的样品的被加工层的膜厚或腐蚀深度的样品测试法；第三类是检测起因于样品表面材质变化的等离子体状态以外的变化的方法．这些方法的一般性特征，也可以考虑如下：

（1）等离子体测试法

应用这种方法可以得到关于腐蚀机构的情报．从终点检测这个观点来看，由于需要有起因于腐蚀终点的能够检测出来的状态变化，故需要有被加工层那么大小的露出面积．

（2）样品测试法

即使被加工层的露出面积比等离子体测试法小时也能够进行终点检测．但样品的放置方法受限制，或样品上需要有特定的图形．

（3）其他方法

具有和等离子体法大致类似的特征．

以下，我们来讲一讲这些监控法在什么样的等离子体刻蚀装置中适用于何种加工．表 8.5 中给出了迄今为止人们所报告的各种腐蚀监控的适用例．从这个表我们知道在圆筒形等离子体刻蚀装置中适用的监控法最多．

大概因为这种装置的实用化走在前边的缘故吧．今后，随着其他装置发展到实用化阶段，就其他装置来说，各种监控方法将会适用起来．此外，也有开发上述方法之外的新的监控方法的可能性．

8.4.1 光谱分析法

光谱分析法对于等离子体状态的测试是一种有效的手段．作为分析法，人们报道了等离子体发光分析（可见光，紫外线分析）和红外吸光分析两种．关于前者有很多报告，但

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 8.5 腐蚀监控的适用例

装置，监控法 \ 被加工材料		SiO_2 上的多晶硅	SiO_2 上的 Si_3N_4	Si 上的 SiO_2	磷硅玻璃上的 Al	光刻胶	其他
圆筒形等离子体腐蚀装置	光谱分析法	0	0			0	
	质量分析法	0					
	探针法	0					
	干涉法		0	0			
	椭圆仪法			0		0	0 Ta_2O_5
	点阵法		0	0			
	样品温度测试法	0					
平行平板式等离子体腐蚀装置	光谱分析法		0		0		
	质量分析法			0			
	放电阻抗法				0		
化学干蚀装置	化学发光法	0					
微波等离子体刻蚀装置	光谱分析法	0					
	质量分析法	0					

后者，还处在开始研究探讨的阶段.

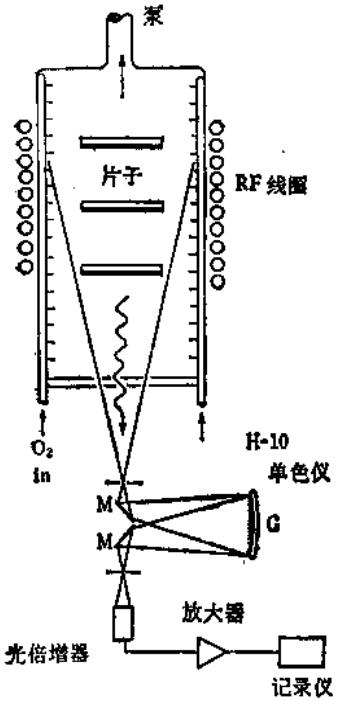


图 8.4 等离子体发光分析法的装置概况

在用等离子体发光分析的监控法中，首先从发光光谱进行原子、分子的识别，找出参与腐蚀的粒子和腐蚀所生成的粒子. 接着测试由于腐蚀条件和样品的不同而形成的光谱变化，找出最适宜于终点检测的谱线以进行监控. 但由于腐蚀装置、反应气体和进行腐蚀的样品的不同所产生的光谱也不一样，故需要对各种场合进行光谱测定.

(1)光刻胶的去除

光刻胶在 O_2 等离子体中被灰化除去. 作为光的监控法，使用发光分析的灰化终点检测最先被开发，并被实用化[11,12].

图 8.4 中给出了为进行发光分析所需实验装置的概况. 灰化装置是一个和圆筒形等离子体装置相同的装置，测定应用了分光分析仪. 图 8.5，8.6 给出了用这个实验所得到的发光光谱. 由光刻胶的有无所形成的光谱的差别可以决定适于检测灰化终点的光谱的波长. 在光刻胶灰化中，由构成光刻胶的元素所形成的分子的发光谱线 283.0 nm (CO，OH)、297.7 nm (CO)、308.9 nm (OH)

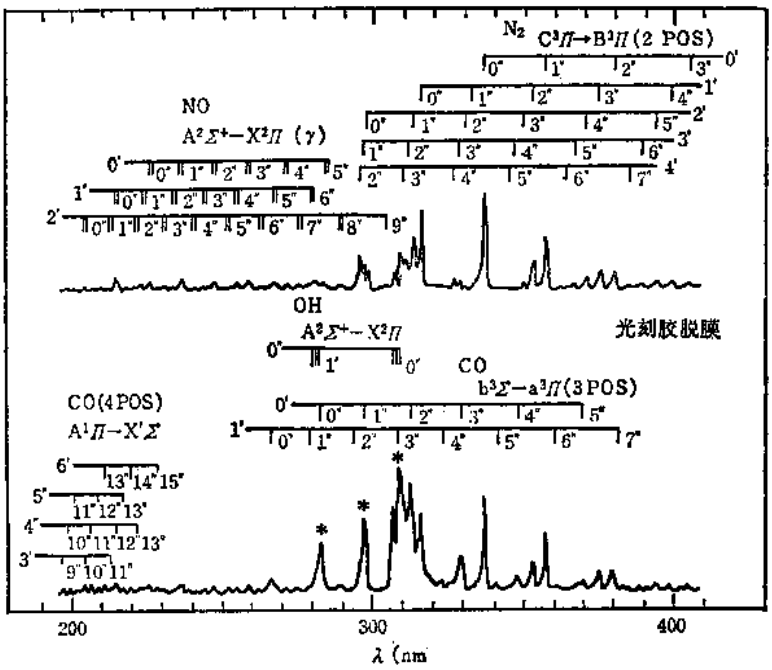


图 8.5 O_2 等离子体发光光谱(上)和 SC-180 光刻胶灰化中的发光光谱(下). 频率 13.56 MHz, 功率 300 W, O_2 的流速 55 cc/min, 压力 0.2 托

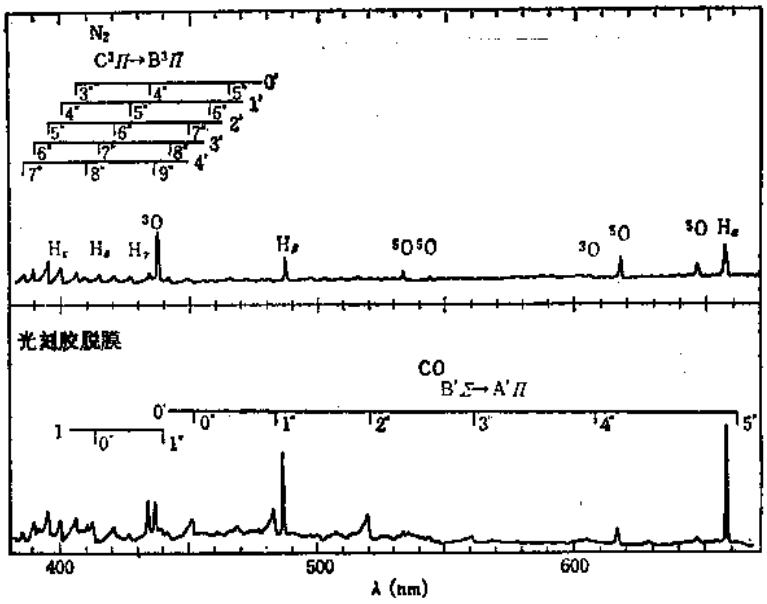


图 8.6 O_2 等离子体的发光光谱(上)和 SC-180 光刻胶灰化中的发光光谱(下)频率 13.56 MHz, 功率 300 W, O_2 的流速 55 cc/min, 压力 0.2 托

等增加了,而 615.6 nm (O) 等氧的发光谱线减小了.

(2) 多晶硅, Si_3N_4 的腐蚀

SiO_2 上边的多晶硅和 Si_3N_4 的加工, 现在主要用圆筒形等离子体刻蚀装置. 另外,

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

CF_4 和百分之几的 O_2 的混合物被用作反应气体[13]. 分析方法和图 8.4 中所给出的方法大致相同. 腐蚀 Si_3N_4 时和没有 Si_3N_4 时的光谱示于图 8.7.

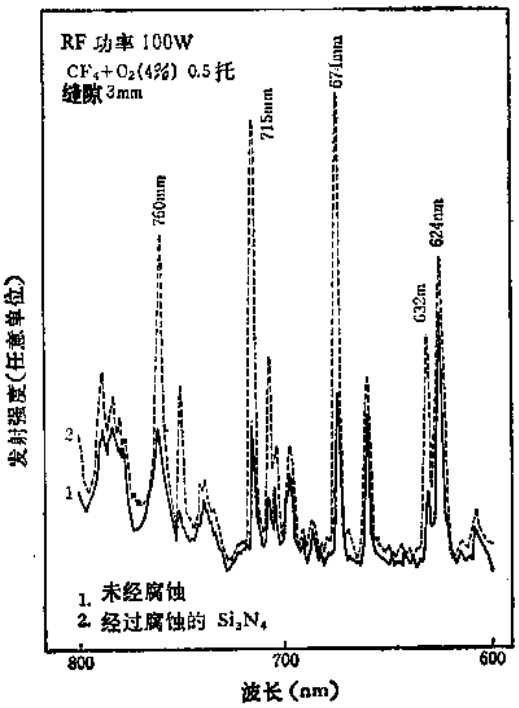


图 8.7 CF_4-O_2 (4%) 等离子体发光光谱(实线)和 Si_3N_4 腐蚀中的发光光谱(虚线)

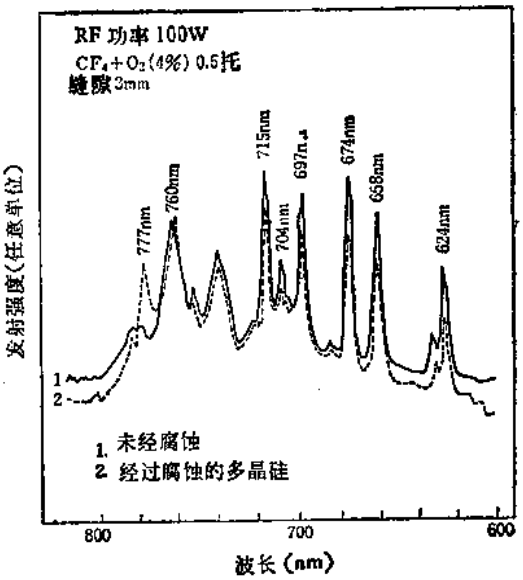


图 8.8 CF_4-O_2 (4%) 等离子体发光光谱(实线)和多晶硅腐蚀中的发光光谱(虚线)

在腐蚀 Si_3N_4 的时候,波长 674 nm (N) 等是由于N和 N_2 的发光强度变大. 此外,腐蚀多晶硅时与不存在多晶硅时的光谱示于图 8.8. 在腐蚀多晶硅时,我们知道了此时反应生成物 SiF 的谱线 (777 nm) 强度增加. 根据以上的测定结果,我们得知,在 Si_3N_4 的腐蚀中,通过监视波长 674 nm (N, N_2) 这一谱线强度;在多晶硅的腐蚀中,通过监视波长 777 nm (SiF) 这一谱线强度,可以测知终点.

此外,在别的报告中,也有监视波长 704.0 nm(F) 的谱线强度的例子[14,15]. 在该情况下,多晶硅和 Si_3N_4 在腐蚀终了时,光谱强度同时增大. 图 8.9 中给出了微波等离子体刻蚀装置中光谱分析结果的一个例子[16]. 从此结果可知,通过监视波长 440 nm (SiF) 的谱线可以测知多晶硅的腐蚀终点.

(3) Al 的腐蚀

腐蚀 Al 用平行平板式等离子体刻蚀装置进行.用 CCl_4、BCl_3[17] 等作为反应气体.CCl_4 等离子体的发光光谱以及腐蚀 Al 时的光谱示于图 8.10[18]. 由图我们可了解到,用波长 261.4 nm (AlCl) 的谱线测知Al的腐蚀终点是合适的. 另外,当应用 BCl_3 时,也有报告说宜监视波长 396.1 nm(Al) 的谱线.

(4) 红外吸光分析

在硅及其化合物的腐蚀中,通常应用 C-F 系的气体. 人们认为在此时的腐蚀中,除 F

表 8.6 CF_4-O_2（4%）等离子体发光光谱的识别

被测波长 (nm)	分配		
	波长 (nm)	种类	转变
624	623.964	F	$3s^4P_3-3p^4S_2$
632	632.29	N_2	$B^3\pi-A^3\sum(v'v''; 10,7)$
658	658.038	F	$3s^4P_2-3p^2D_2$
674	673.348 673	N N_2	$4d^4P-3p^2P$ $B'^3\sum\bar{u}-B^3\pi g(v'v''; 7, 1)$
704	703.745	F	$3s^2P_2-3p^2P_2$
707	707.62	SiF	$B^3\sum^+-A^2\sum^+(v'v''; 3, 1)$
715	716.48	N_2	$B^3\sum^+-A^2\sum^+(v'v''; 7, 5)$
760	760.50 759.1	SiF N_2	$B^2\sum^+-A^2\sum^+(v'v''; 2, 1)$ $B'^3\sum\bar{u}-B^3\pi g(v'v''; 7, 2)$
777	777.85	SiF	$B^2\sum^+-A^2\sum^+(v'v''; 1, 0)$

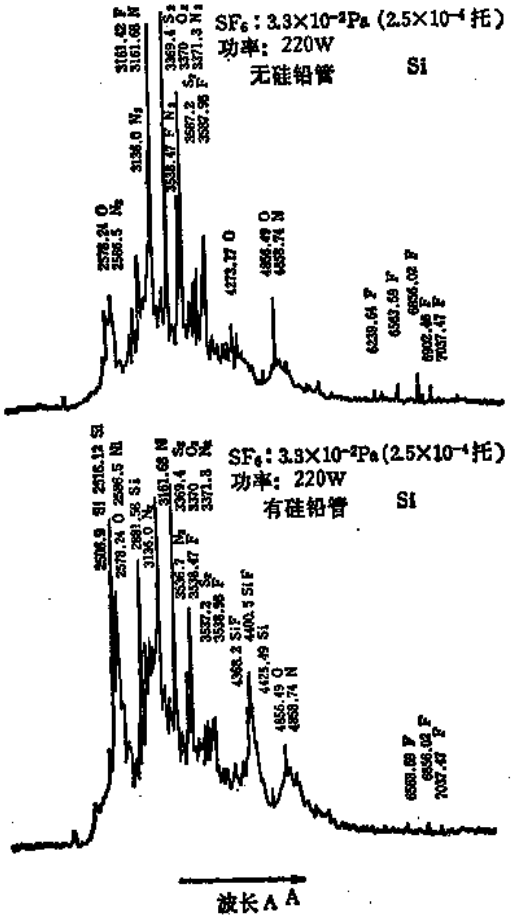


图 8.9 微波等离体的发光光谱(上)和硅腐蚀中的发光光谱(下)

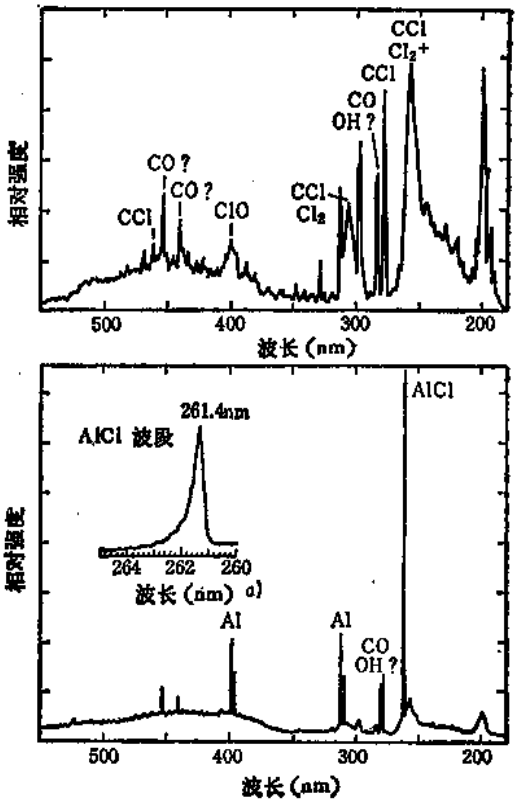


图 8.10 CCl_4 等离子体发光光谱(上)和 Al 腐蚀中的发光光谱(下)．下图的分析灵敏度为上图的 1/3．RF 功率 500 W；CCl_4 的流速为 20 cc/min，压力为 7 巴

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

原子团之外，CF_2、CF_3 等原子团起着重要的作用[20]. 在检测 CF_2、CF_3 原子团时，红外吸光分析是一种有效的方法[21].

此外，还可以检测反应生成物和中间生成物. 虽然现在还没有作为监控法而应用的报告，但通过做发光光谱分析的同时进行红外吸光分析，可以更详细地研究等离子体刻蚀的反应机构，在监控法中的应用也将成为可能.

(5) 小结

将迄今为止人们所报告的应用分光分析的终点测知法归纳起来示于表 8.7. 而且，在这个表中，也给出了在腐蚀终点监控信号的变化. 在迄今为止的报告例子中，信号变化为↘的时候，就是说，人们认为监控反应生成物的发光谱线适用于终点测知.

表 8.7 应用光谱分析的终点测知法报告例

被加工物	腐蚀装置（反应气体）	分析仪	监测波长 (nm)	监测粒子	在腐蚀终点的信号变化
光刻胶	圆筒形 (O_2)	MC	283.0	CO,OH	↘
			297.7	CO	↘
			308.9	OH	↘
			483.5	CO	↘
			519.8	CO	↘
			615.6	O	↗
			656.3	H	↘
		CdS 光二极管			↘
多晶硅	圆筒形 (CF_4-O_2)	MC	777	SiF	↘
		光学滤波器	704.0	F	↗
		硅光二极管			↘
Si_3N_4 (SiN)		MC	674	N_2,N_2	↘
		硅光二极管			↘
	平行平板式 (CF_4-O_2)	MC	704.0	F	↗
	平行平板式 (CCl_4)	MC	261.4	AlCl	↘
	平行平板式 (BCl_3)	MC	396.1	Al	↘

MC: Monochromator (单色仪).

8.4.2 质量分析法

质量分析法，与其说是作为一种实用的腐蚀手段，倒不如说用于研究反应物或者等离子体状态的时候为多. 表 8.8 给出了在此之前人们报告过的实验例[23-39]. 微波刻蚀装置除用磁场偏向式质量分析仪之外[5,4]，还用了四极质量分析仪.

一般说来，腐蚀装置内气体压力高，所以在质量分析管这边进行差动排气，以取出等离子体中的一部分气体或离子. 在这种情况下的质量分析中，有应用离子源的方法和直

表 8.8 应用质量分析仪的实验例

人名	装置形式	放电气体	腐蚀衬底	文献
H. F. Wenters 等	平行平板式	$CF_4 + O_2$		23,24
J. W. Coburn 等	离子束式	CF_4	Si	25
堀池 等	微波 CDE	CF_4	Si	26,27
尾崎 等	平行平板式	$CF_4 + C_2H_2$	SiO_2	28,29
奥平 等	微波等离子体	CF_4, C_2F_6, C_3F_8, C_4F_{10}	Si, SiO_2	16,30
B. A. Raby	平行平板式	CF_4, C_2F_6, C_3F_8 ($+O_2$)	SiO_2, SiN	31
C. T. Magab 等	平行平板式	$CF_4 + O_2$	Si, SiO_2	32
泰田	平行平板式	CCl_4, C_2Cl_4, $SiCl_4$, $BaCl_2$, PCl_4	Al	33

CDE: Character Display Equipment (特性显示设备).

接取出等离子体中的离子进行分析的方法。

(1) 应用离子源的方法

这种方法在离开等离子产生部的配管部分装上质量分析仪进行气体分析。虽然不是直接分析等离子体中的离子，但是从等离子体打开和关断状态之差，可以间接的测出等离子体反应生成物和腐蚀反应生成物。这个方法对等离子体没有什么影响因而是有利的，但未处理的原始离子和离子强度比却是不明确的。

(2) 不用离子源的方法

这种方法直接取出等离子体中的离子，可以得到离子种类及离子强度比等原始信号，

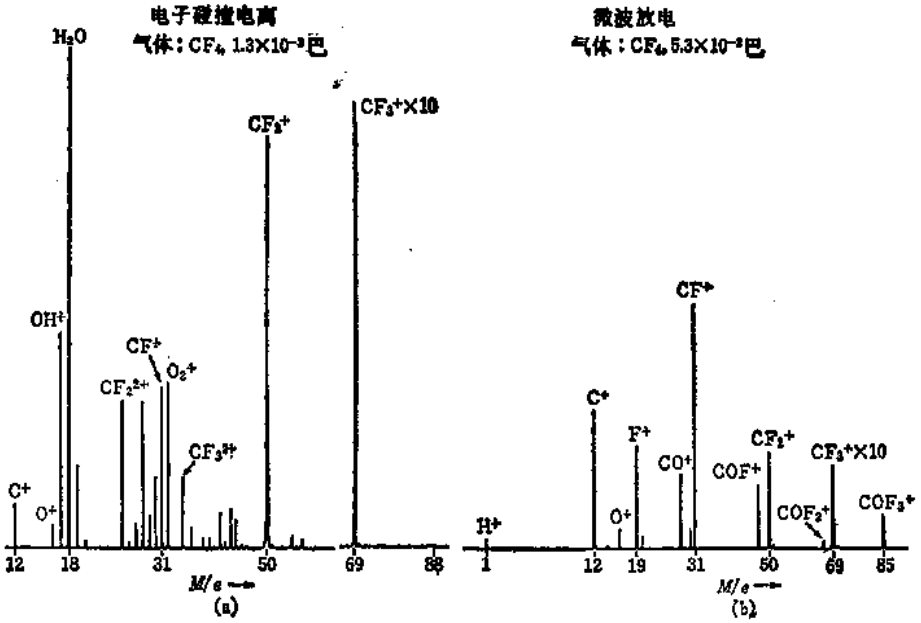


图 8.11 电子冲击式离子源和等离子体中的离子光谱的比较

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

这是它的优点，但这种方法或者给等离子体以影响，或者离子取出口等的金属材料会成为污染源，故需予以注意。

图 8.11 中给出了 (1)、(2) 这两种特征. (a) 是 (1) 的方式，等离子体为关断状态，(b) 是 (2) 的方式，等离子体处于导通状态. 在 (a) 中，残余离子和二价离子谱线多，但在 (b) 的光谱中这些谱线并不出现，H_2O 和 O_2 离子消失，只剩下 CF 系和 COF 系的离子.

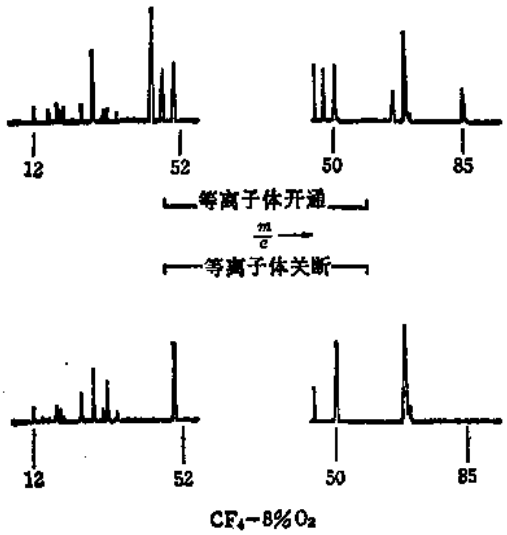


图 8.12 等离子体导通和关断时离子光谱的比较. CF_4-8% O_2 混合气体，0.35 托

图 8.12 属于 (1) 那种方式. 这是表示等离子体开通和关断时光谱差别的一个例子，是 Mogab 等人所做的 CF_4+O_2 系气体所形成的光谱[32]. 在等离子体导通状态的光谱中出现了关断状态下所没有的 $M/e=47$, 66, 85 等峰值. 图 8.13 是 (2) 的方式，这是一个在有硅衬底及无硅衬底情况下的光谱图例[30]. 堀池等人也报告了同样的数据[26]. 当有硅衬底时，可以看到 $M/e=85$ 的谱线增大而其余的 F^+, O^+ 稍许减小的倾向.

当把质量分析仪用做腐蚀监控仪的时候，最重要的问题是应当重视何种离子. 当反应物粒子不仅是离子而是活性中性粒子的比例大的时候，上策是注视生成物粒子而不是去注视反应物粒子. 被认为是反应生成物离子的 SiF_4 在等离子体中被离子化后，原始离子就几乎没有了，大部分变成了 SiF_3($M/e=85$).

如上所述，在用 CF 气体腐蚀硅衬底时，几乎所有应用质量分析法的报告例子都着眼于 $M/e=85$(SiF_3). 当注视 $M/e=85$ 的离子时，除去 SiF_3 之外，在同一谱线上重迭

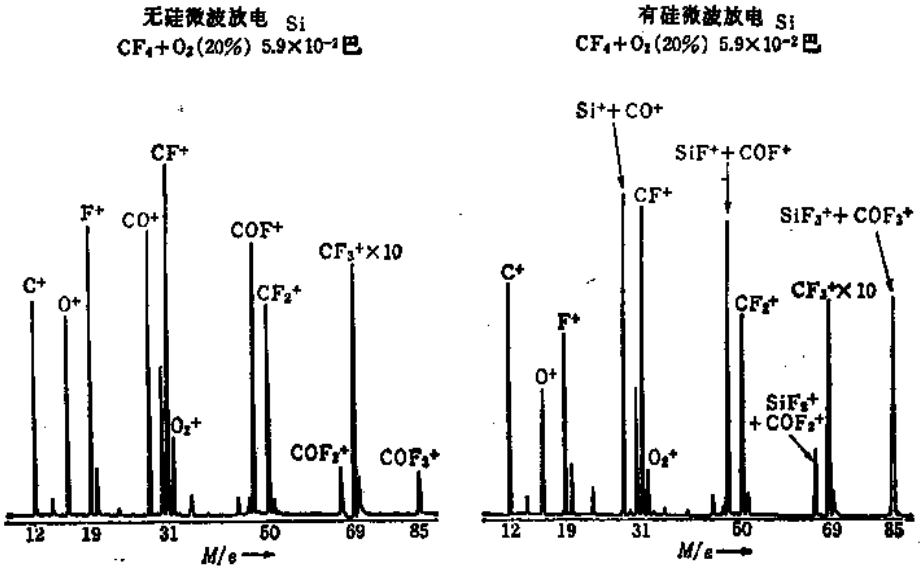


图 8.13 由硅的有无所形成的离子光谱的比较

有 COF_3^+ 的谱线，必须用分辨率相当高的分析仪才能把它们分离开来．人们认为等离子体中有 H_2O，O_2 和 CO_2 等等的时候，COF_3^+ 将要增加，所以倘不留神则很有可能错为 SiF_3^+．此外，当放电室的材料应用石英之类的硅系材料时，即使没有硅衬底也将会出现 SiF_3^+．

另一方面，当腐蚀反应在只存在离子的情况下进行时，就应当注视反应物离子．这时，比如假定反应物离子为 F^+，那么，就没有上述那种别的离子原体的重迭．但不论哪一种情形，都有背景离子量，所以，若要改善监控精度就要想方设法去改善设备条件以提高 S/N．

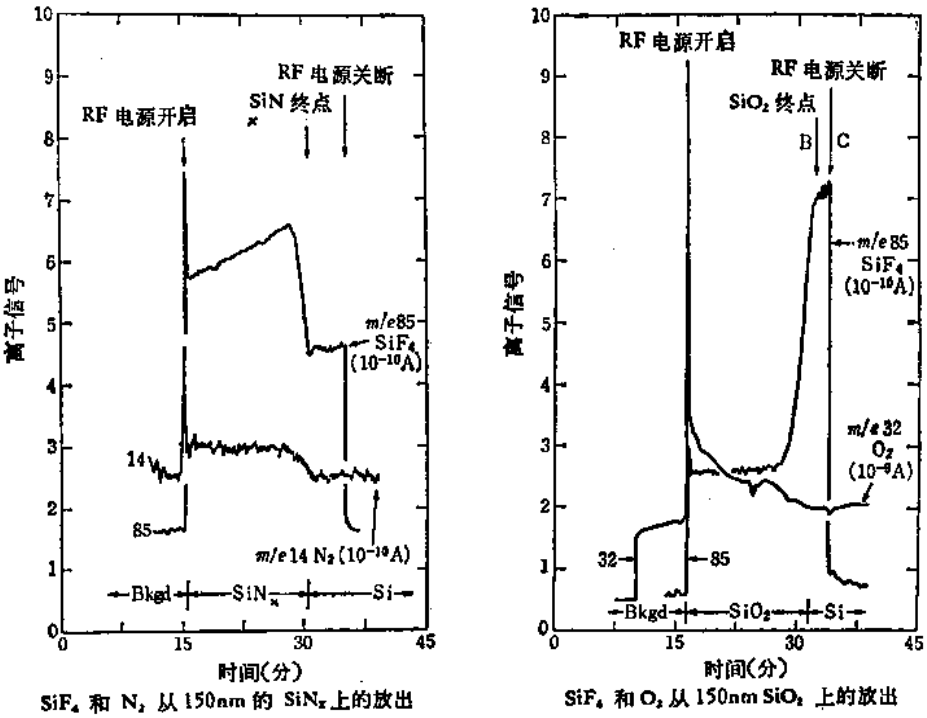


图 8.14 硅上边的 SiN_x 和 SiO_2 腐蚀时，$M/e=85$ 和 $M/e=14.32$ 的离子的强度变化

下边我们将给出一个在硅系衬底的腐蚀中把质量分析法做为监控手段的例子．Raby 等人把质量分析仪用做监控仪，报告了示于图 8.14(a)、(b)的监控 SiN_x，SiO_2 的结果[31]．该图表示 SiF_3^+ 这个信号和腐蚀终点对应得很好． 在 SiN_x 中 SiF_3^+ 信号强度最强，接着按 Si，SiO_2 的顺序依次减弱．尾嶋等人给出了示于图 8.15 的 SiO_2 腐蚀监控例子[28,29]．这个结果在 SiO_2 的情况下 SiF_3^+ 大，在 Si 衬底的情况下小，所以和Raby等人所得的结果是相反的特性．因为信号强度和腐蚀速度有关，故可以认为在腐蚀速度高的衬底的情况下，SiF_3^+ 的强度变强．

不仅限于质量分析法，在终点测试中，当被蚀材料的露出面积大的时候，或者当背景信号小的时候，就将提高终点测试的精度．尾嶋等人在考虑了背景信号效应的基础上，研究了所需露出面积的最小限界．他们报告说，在 SiO_2 和 Si 的选择比约为 5 倍时需要 1 cm^2 以上的面积[29]． 但比起光谱法来，应用质量分析法的监控法的实际例子还是不多．其原因在于：

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(1) 成了污染源，

(2) 给等离子体以影响，

(3) 信号变化小和信号的不稳定性，

(4) 活性气体形成的质量分析仪的接收障碍，

(5) 价钱昂贵.

今后，如果作为腐蚀装置用的简易式质量分析仪的开发取得进展的话，它就有希望成为实用的监控法.

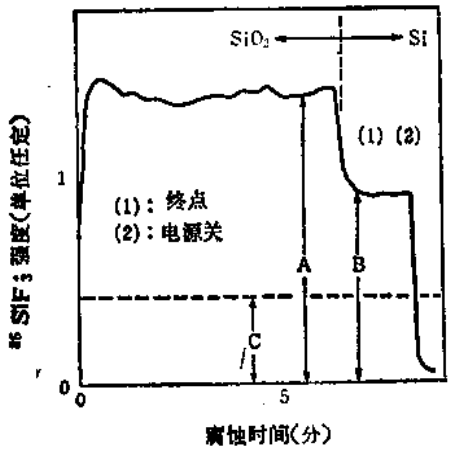


图 8.15 硅上边的 SiO_2 腐蚀时 $M/e=85$ 的离子的强度变化

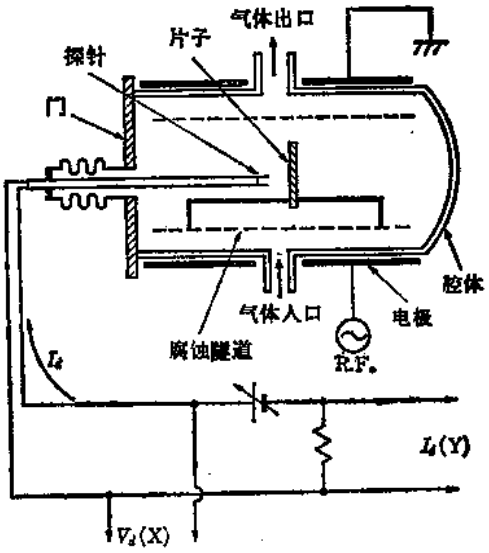


图 8.16 双探针法监控器系统概略图

8.4.3 等离子体探针法

上一节我们讲述的光谱分析和质量分析，主要是分析等离子体中的成分的方法，而探针法则是测定整个等离子体性质即电子密度和电子温度，进而测定等离子体电位和样品的电位等电位状态的手段. 人们说，这种方法一般说来测定是简单的，但其结果的分析却不容易. 特别是在高频放电的情况下，即使在测定中间也要注意不要使之受高频感应的影响，在活性气体等离子体的情况下，要注意探针的劣化等因素.

包括等离子体刻蚀在内，在用等离子体进行的表面处理技术中，多数情况下应用高频等离子体. 在此以前，人们对于高频等离子体进行了种种探针测定[35-39]. 但那时的分析仅仅以分析电子温度等等离子体参数来结尾，关于和腐蚀速度及腐蚀的均一性等腐蚀特性有何种相关，又有什么影响等问题几乎没有提到.

在本节中，我们将从等离子体的终点检测这个观点来论述探针测定法，特别是要讲一讲用圆筒式等离子体刻蚀装置腐蚀 SiO_2 上边的多晶硅时的监控器.

在图 8.16 中给出了探针测定法的装置和方法的概略图. 这里之所以应用双探针法[40,41] 是由于在高频无极放电时等离子体处于悬浮状态，因而单探针不能应用的缘故. 图 8.17 给出了双探针法电流-电压特性的一个例中. 该图以压力为参数表示了用 CF_4+O_2(4%) 气体、高频输入为 100W 下使等离子体放电时的电流-电压特性. 离子饱和电流

依赖于压力而大大变化这一点是明显的．定性的说，可以认为离子饱和电流和离子密度大体上成比例．

离子饱和电流的大小，随着气体的种类、气体的压力、高频输入、探针位置等的不同而

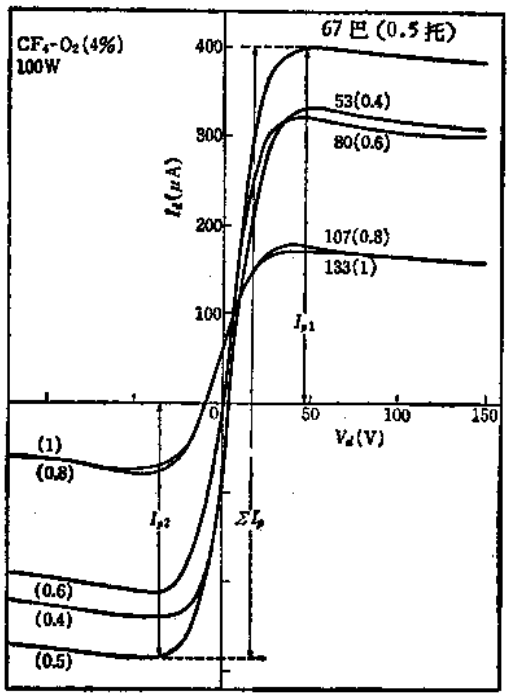


图 8.17　用双探针法得到的电流-电压特性之一例

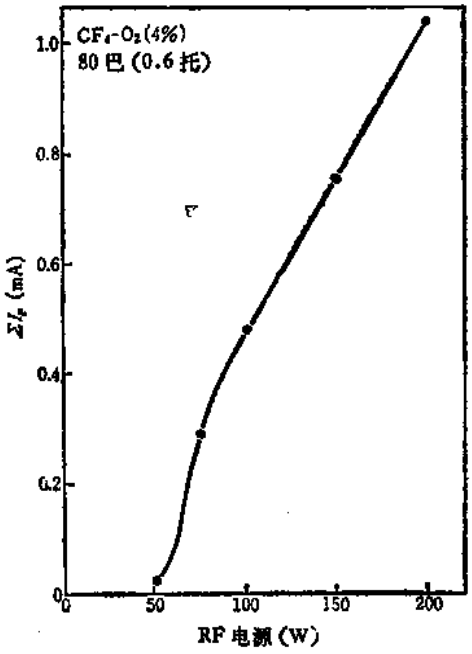


图 8.18　饱和离子电流对功率的依赖性

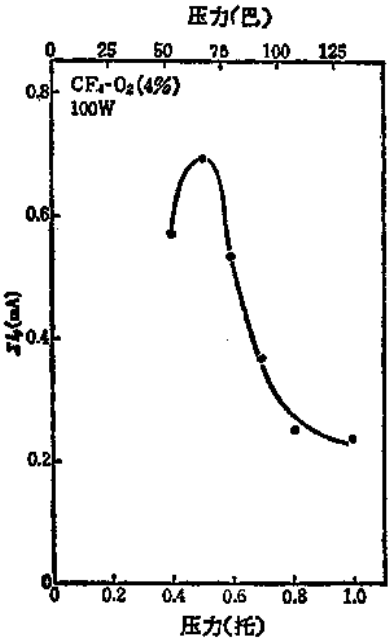


图 8.19　饱和离子电流对压力的依赖性

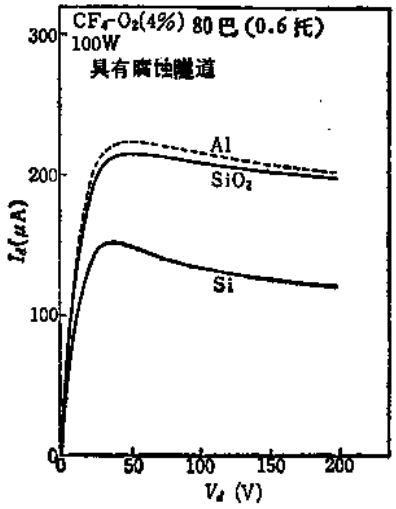


图 8.20　把各种样品分别放到等离子体中时的电流-电压特性

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

改变.图 8.18 给出了离子饱和电流对高频输入的依赖性,大体上是直线式的变化. 图 8.19 给出了对压力的依赖性. 在此情况下,在压力适当的时候出现了一个极大值. 人们认为这对应于在给出饱和电流最大值的那个压力的情况下,发生了效率最好的放电.

离子饱和电流除了上述那种依赖于等离子体形成条件而变化之外,还依赖于被腐蚀物的种类而变化. 图8.20给出了在 CF_4 等离子体中放入表面为 Al、SiO_2 和 Si 等各种样品时的电流-电压特性. 由图可知,当放入硅样品时,离子饱和电流显著变小. 在 CF_4 气体等离子体中,Si 以 SiO_2 十到几十倍的速度被腐蚀,Al 则几乎不被腐蚀. 从这个事实来考虑,可以认为,上述结果与其说是起因于发生了腐蚀反应还不如说是起因于等离子体中的气体组成发生了变化.

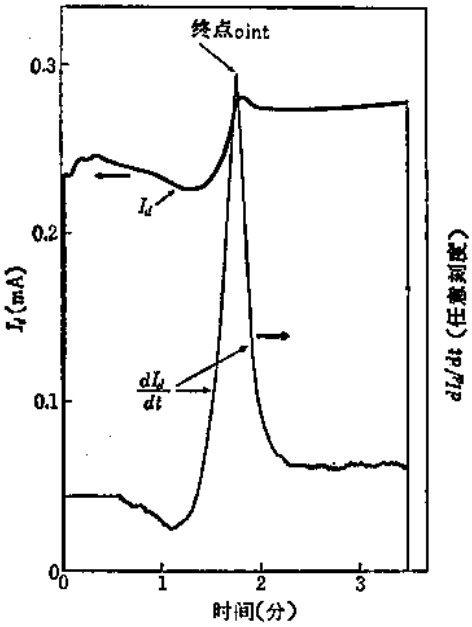


图 8.21 腐蚀 SiO_2 上的多晶硅时饱和离子电流及其时间微分随时间的变化

从图 8.20 的结果我们知道,比如说要在腐蚀 SiO_2 上的多晶硅时进行终点检测,则对于适当的探针之间的电压,监测离子饱和电流即可. 图 8.21 中给出了腐蚀 SiO_2 上的多晶硅时的监控实例. 在该图中,我们同时给出了离子饱和电流及其时间微分曲线. 通过进行时间微分,就可以更为明确地进行终点检测了[42].

8.5 其他的腐蚀监测法

在上一节中,我们讲述了应用等离子测定法的监控方法. 在这一节中,我们将叙述人们报告过的除此之外的一些监控法.

8.5.1 激光光束干涉法

我们可以利用激光光束的干涉来测定 SiO_2、Si_3N_4、多晶硅等的膜厚. 我们把这种方法作为适于在等离子体刻蚀中进行样品监测的监测方法来叙述. 图 8.22 给出了监测法的框图. 我们用此方法在腐蚀中测定被蚀材料的残余膜厚. 因而在进行腐蚀时可以同时测定腐蚀速度和腐蚀深度. 此外,这种方法对被蚀材料露出表面积的限制少,但对样品放置的要求却比较严.

图 8.23 给出了用激光光束干涉法得到的输出信号的一个例子. 在 SiO_2 和 Si_3N_4 的界面上可以观察到曲线的拐曲. 但为要测知在腐蚀中曲线的拐曲,就要检测出曲线的剪切,为此,需要用计算机处理.

激光干涉法和等离子体测试法比较起来,我认为特别是作为被蚀材料的露出面积非常小的时候的腐蚀终点测知方法是一种有效的手段.

8.5.2 椭圆仪法

为了测定腐蚀中被蚀材料的膜厚,这种方法是代替上述激光光束干涉法的使用椭圆仪的一种监测方法[43]. 装置的概略图示于图 8.24. 应用椭圆仪的监测信号输出例子示于

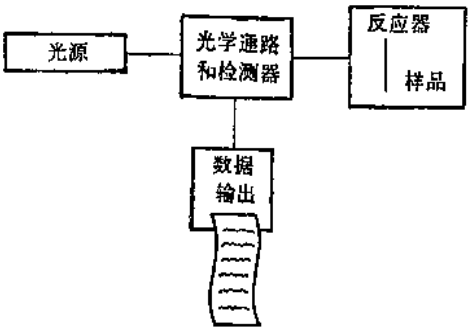


图 8.22 应用干涉法的监测系统方框图

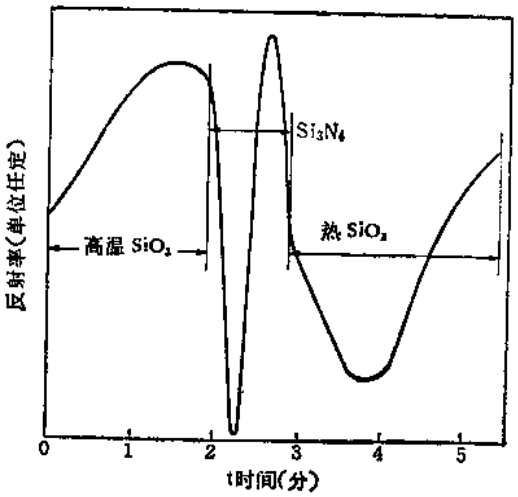


图 8.23 应用干涉法的监测信号输出之一例

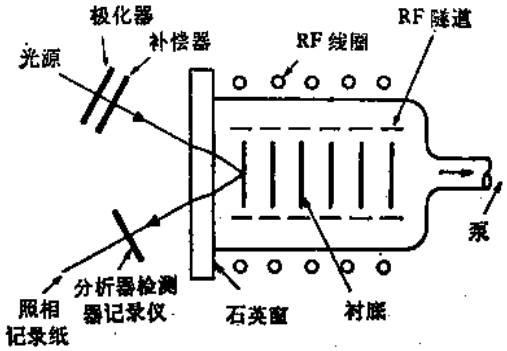


图 8.24 应用椭圆仪的监测系统的概要图

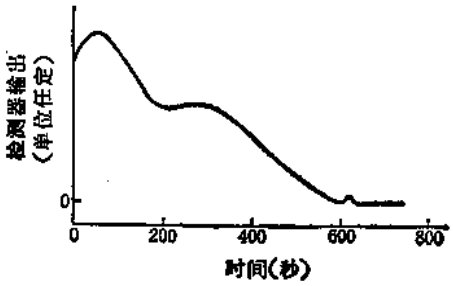


图 8.25 应用椭圆仪的监测信号输出例
(当腐蚀硅上的 SiO_2 时)

图 8.25. 这个图是腐蚀硅上边的 SiO_2 时的例子.

作为监测法,椭圆仪法的特征或者优缺点和上一节的激光光束法几乎相同.

8.5.3 点阵法

点阵法是这样一种方法：为了监测腐蚀深度，在样品上先形成一种点阵图形并随着腐蚀深度的变化来测定衍射光强度的变化[46]. 图 8.26 给出了这种测试方法的原理性构成图. 这个图给出了把点阵法用于湿蚀法时的情况,但在等离子体刻蚀的情况下,测定方法也几乎完全相同. 作为一个例子,图 8.27 给出了等离子体刻蚀 SiO_2 上的 Si_3N_4 时衍射光强度变化的情况. 在这个图中,画出了 Si_3N_4 的腐蚀约 4.5 分就结束了的情况,但终点的判断却是相当困难的.

点阵法必须在样品上准备好点阵图形以及需要分析衍射光的强度等事项，作为监控法稍为复杂一些,但其特点是从衍射的分析结果中可以求得腐蚀深度.

8.5.4 样品温度测定法

在 CF_4 等离子体中,在腐蚀 Si 的时候,通过 Si 和 F 的反应放出了反应热. 因而从

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

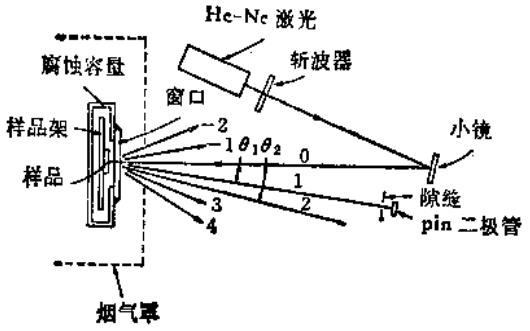


图 8.26 应用点阵法的监测系统概要图

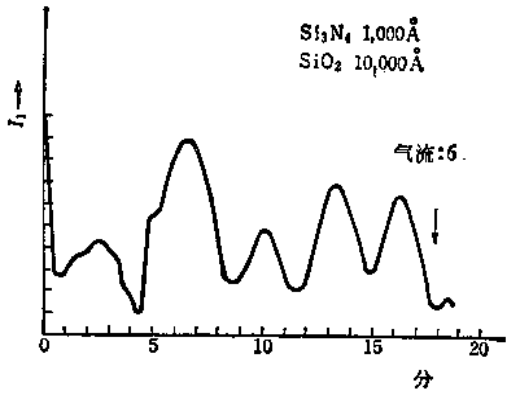


图 8.27 当腐蚀 Si_3N_4-SiO_2 的二层膜时反射强度随时间变化的情况

Si 的腐蚀速度为 SiO_2 的十到几十倍这个事实可以推测腐蚀 Si 时样品的温度要比腐蚀 SiO_2 时高. 利用这个现象测定腐蚀中样品的温度，就可以测知腐蚀终点[27]. 热电偶、红外温度计等可以用于温度测定.

8.5.5 化学发光法

用化学干蚀装置腐蚀 Si 的时候，人们观察到了化学发光现象[27]. 这个监测方法是一种为了测知 SiO_2 上的多晶硅的腐蚀终点，检测出化学发光的发光强度从而测知终点的方法. 图 8.28 中画出了化学发光的分光灵敏度特性. 这个图画的是从 300nm 到 800 nm 的连续性分布. 在腐蚀 SiO_2 上的多晶硅时，由于腐蚀结束，化学发光的发光强度就改变了. 图 8.29 画出了这种变化的样子. 图中的 A 点表示多晶硅的腐蚀已结束. 虽然同时也观察了样品温度，但从温度的变化来测知终点是有些困难的.

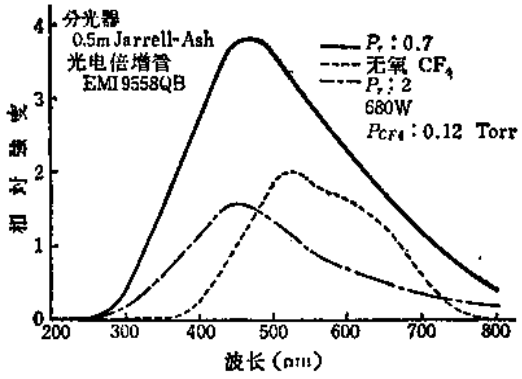


图 8.28 化学发光的分光灵敏度特性和氧浓度变化的关系

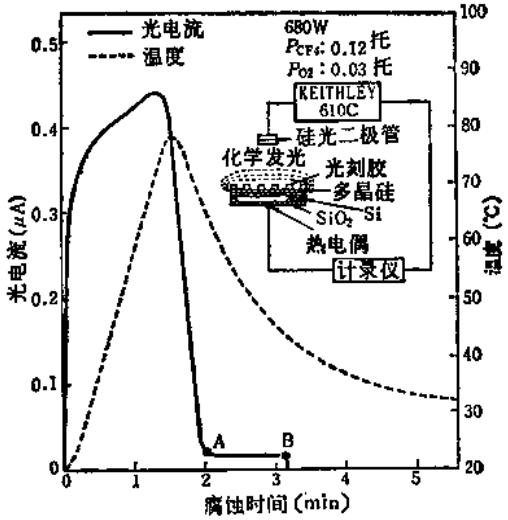


图 8.29 多晶硅腐蚀中所产生的化学发光的强度和反应热所引起的衬底浓度的时间性变化

8.5.6 放电阻抗测定法

这种方法是在用平行平板式等离子体刻蚀装置腐蚀铝的报告中提出来的[47]. 方法的概略图示于图 8.30. 这种方法是一种把 Al 放到放电气体中,测出放电阻抗的变化从而测知 Al 的腐蚀终点的方法. 图 8.31 中给出了监测信号输出的一个例子. 此外,在该图中还给出了用 AlCl 的发光谱线 (261.6nm) 进行监测的实例. 这个方法可以认为是和把电极本身当做探针的探针法相类似的一种方法.

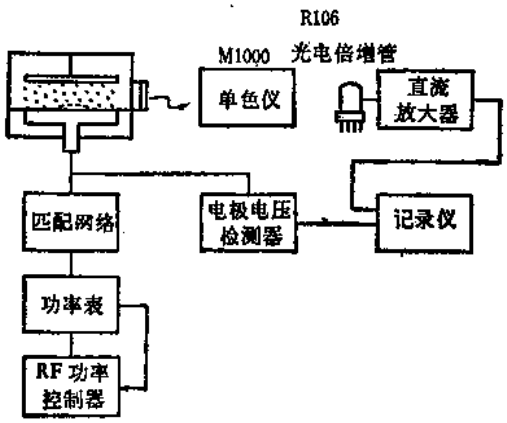


图 8.30 应用放电阻抗测定和光谱分析的监测系统方框图

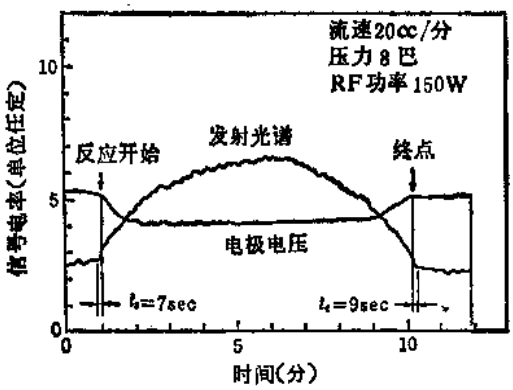


图 8.31 应用放电阻抗测定及光谱分析的 Al 腐蚀监测信号的输出

8.6 今后的课题

今后干蚀技术的课题是把它作为一种技术而确立起来，这种技术基于这样一种一贯的思想：充实包括腐蚀反应机构在内的基础研究并达到实用化. 在各种研究机关中，对于种种材料已进行了关于腐蚀的基础研究,同时也进行了实用的探讨,但这些研究探讨的结果的全部都还不清楚. 在这一节中，我们将简单地描述一下从基础研究和实用这两个方面所看到的课题都有哪些内容.

从基础研究方面来看，有理论性的研究课题和实验性的弄清楚现象的课题，但在这里,我们将从实验性地研究以下的状态和关系来开始:

(1) 等离子体的产生机构及其状态,

(2) 等离子体和壁的关系,

(3) 反应生成物的产生及其状态,

(4) 腐蚀后样品表面的状态.

实际的腐蚀装置,由于放电频率和电极构造或者腐蚀气体和衬底材料各不相同,所以要想了解上述状态和关系并进行通用化,那是困难的. 因而,利用腐蚀装置以外的各种实验装置，找出更为通用性的基础反应的技术以及来自有关领域的情报将是不可缺少的.

实用方面的研究探讨课题,粗分起来有以下各项:

(1) 装置上的问题,

(2) 腐蚀特性上的问题,

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(3) 有关半导体器件的问题，

(4) 设备价格的问题.

关于(1)的装置问题，就像在第三节说过的那样，由于装置的种类繁多，所以我们要了解各种装置的性能界限已达到何种程度，包括研究探讨哪种装置适合于哪种材料、哪种工艺在内. 此外，操作方面的简便性，装置的维修保养，以及监测系统等，有关这些功能问题的解决也是一个大问题. 从生产方面来看，片子的处理能力，自动化等也将成为重要的课题.

所谓(2)的腐蚀特性，指的是有关腐蚀速度、选择性、均一性、腐蚀断面形状、尺寸精度等特性. 在这方面大家最为关心，报告也多. 干蚀法比之湿式化学腐蚀虽然也有优越的特性，但在选择性等地方也有较差的方面，还有改良的余地.

(3)这一项中，最大的问题是用等离子体刻蚀最容易使半导体器件受到污染和损伤. 这个问题的研究探讨、解决办法和评价等，比起别的问题来是落后了. 此外，在复合膜的腐蚀中，必要的研究课题是腐蚀方法和如何处理残渣的研究，电子线抗蚀剂和其他抗蚀剂的干蚀法的研究等等.

关于第(4)项的价格问题，请参阅日经电子学杂志[48]. 干蚀装置比以前的湿法设备价格高，但是由于自动化等所带来的生产性的改善，或者说提高了附加价值，所以掩盖住了价格这个问题.

以上作为今后的课题讲了一下概要，最后，关于本文中叙述了的在监控中的课题，我再稍详细地讲一讲. 监测技术是连续自动化技术所不可缺少的技术，通过终点检测使重复性和精度良好地终止腐蚀成为可能，所以这种技术今后将变得日益重要. 监测技术的课题有以下一些项目：

(1) 监测器不应使等离子体发生变化，

(2) 监测装置不要成为污染源，

(3) 应改进监测器精度，

(4) 应当完成把监测器装入连续自动化装置中去的系统.

现在，应用光的监测法之所以开发得多，其理由是由于(1)和(2)的问题少的缘故. 但是，一般说来，由于监测信号中含有背景信号，所以 S/N 不好或者由于背景信号的变动，有时候就使腐蚀终点变得不明确，特别是样品露出面积小的时候问题就更大了. 此外，在达到腐蚀终止面之后，在进行侧蚀的腐蚀装置中，由于在终点附近的信号变化平缓，有时终点将变得不明确. 一般说来，我们需要想窍门加大样品露出面积，减少成为背景信号来源的因素，提高装置的稳定性以解决上述问题.

以上，关于今后的课题简单地进行了一下归纳. 实际上，在干蚀装置实用化的时候，恐怕还要出现为数众多的牵涉到细节的问题. 我们必须解决这些问题，以便安心地使干蚀技术在半导体生产中实用化起来.

8.7 结 束 语

本文报告了干蚀技术中工艺过程中控制的现状. 大部分是关于如何测知腐蚀终点这种实用性很强的方面，而没有进入到本来的工艺过程中控制——实时了解腐蚀状态并对

它进行控制的阶段．原因之一就在于干蚀技术的历史短浅．

但是当考虑今后这些技术的发展时，在LSI工艺中作为批量生产技术被使用这一点是必要的，而且必须发展到：

（1）工艺的自动化，

（2）加工精度的进一步提高．

为此，需要实时了解腐蚀反应的状态，把它反馈到反应系统中去并进行控制的技术．这也是另一条开辟新的干涉法的未来的道路．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第九章　闪频扫描电镜在集成电路失效分析中的应用

裘　克己

9.1 引　　言

SEM（扫描电镜）在半导体领域已成为非常有力的观测手段，这是众所周知的[1]．在IC的失效分析中，用它可以简单地发现布线的断线等等．在比发现这种不合格点更为复杂的失效分析或动作分析中，SEM 也是有用的．

如果在 SEM 中用上带有脉冲门控的闪频 SEM，那么，在IC的工作状态下可以跟踪信号的传送．这种方法的特长是：(1) 易于得到 1 μm 以下的空间分辨率；(2) 得到亚毫微秒的时间分辨率并不困难，而且在即使是更短的微微秒范围也是可能的；(3) 做为一个探头，可以观测特定场所的波形，且易于实现探头场所的设置和变更．

1968 年 Plow 和 Nixon 提出了闪频 SEM 的原理[2]，并有若干报告[3-12]．在 IC 中的应用也进行了尝试．这里将以我们的经验为中心进行叙述．

9.2 SEM 的电位反差图象

众所周知，SEM 把电子束聚焦为 0.01—1 μm 并把用它照射样品时的响应显示于 CRT（Cathode Ray Tube）上[13]．有下述各种响应：

二次电子发射
反射电子
X线
阴极发光
冲击电流（EBIC，电子束感应电流）
俄歇电子发射
透射电子
其他

二次电子发射比取决于材质而变化，取决于对样品表面的入射角而变化．就是说，二次电子的发射比将根据样品表面的凸凹而改变．通常的 SEM 图象，就是这种二次电子发射电流象．

二次电子的检测方法是把二次电子加速（约 10 kV）并使之冲击闪烁体而发光，然后把它导入光倍增管，从倍增管取出信号．如图 9.1 所示，在闪烁体的前头有一个收集装置，它的电位在正负几百伏的范围内可变．

二次电子发射比 δ 依赖于样品的材质和向样品表面入射的入射角．根据后一个依赖关系，样品几何形状的变化将引起二次电子流的变化．

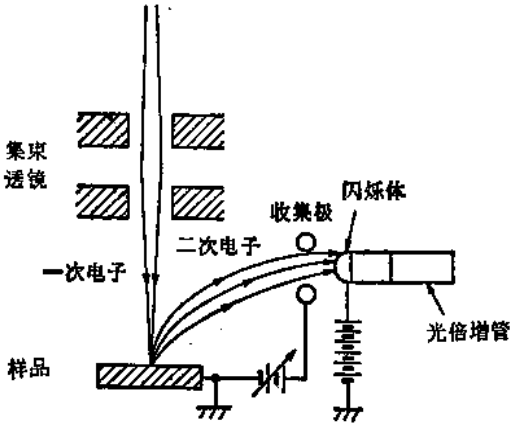


图 9.1 SEM 中二次电子发射电流的检测

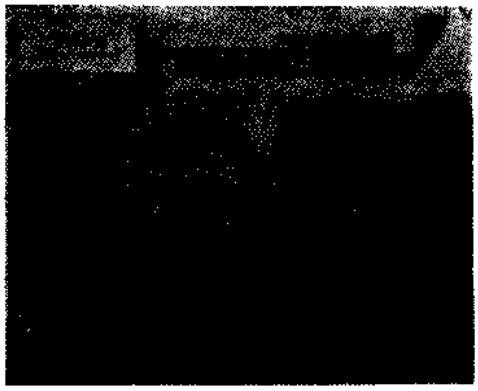


图 9.2 加上电压时 IC 的 SEM 图象

当样品表面上有电位分布时，在 SEM 图象中将表现出另外的反差，我们把它叫做电位反差. 图 9.2 即是一例. 亮的部分对应于低电位，暗的部分对应于高电位. 这种现象被解释为与高电压部分相比，低电压部分易于发射二次电子. 这个问题我们将在 9.8 节中详细说明.

由于这种电位反差，观察加上电压时的 SEM 图象就可以容易地发现断线[1]. 另外，把电子束停在 IC 的一点上也可以直接得到对应于电压变化的电位反差信号波形. 但是，在这种情况下，有着发射二次电子的初速度分布. 同时，它将抑制从样品到检测器之间的扫描时间的误差波动以及在光倍增管通带内的时间分辨率. 应用闪频 SEM 法易于得到时间分辨率高的电位反差信号.

9.3 闪频 SEM 的原理

闪频 SEM 是用于观察周期现象的一种设备. 如图 9.3 (b) 所示，如果是一种周期现

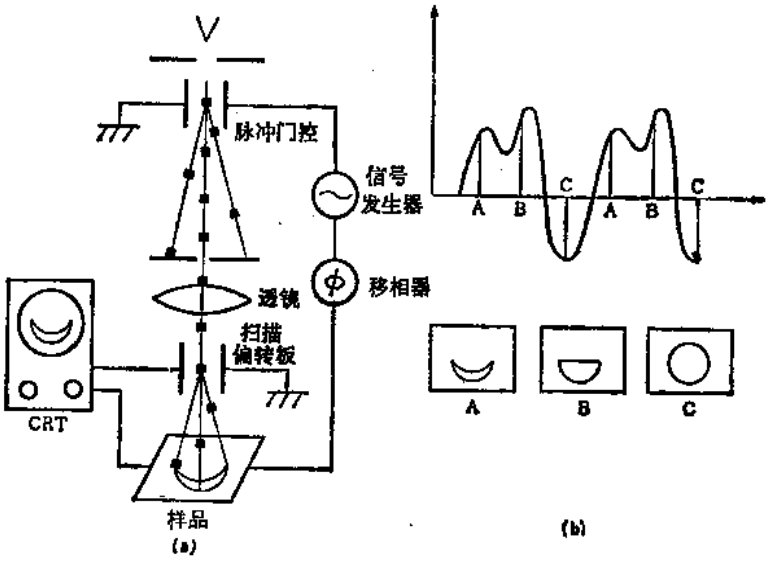


图 9.3 闪频 SEM 的原理

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

$$A\sin(\omega\tau/2) = (D + 2r_0)/2$$
$$\tau \sim (D + 2r_0)A/\omega \tag{9.1}$$

这里 A, ω, D, $2r_0$ 如图 9.5 所示，分别为偏向振幅(在切缝上的)、偏向角频率、切缝的宽度和脉冲束直径.

在图 9.5 (b) 中，在一个周期里出现了两个脉冲. 所以在这里需要 (1) 把偏向周期取为样品周期的二倍(需要同步)，或 (2) 使之椭圆偏向，然后用小孔来剪取[14]. 在前一种情况下，假如不使切口位置正确地和偏向中心一致，则脉冲的间隔就会变得不同，从而降低时间分辨率. 在后一种情况下，在向聚光镜入射时要有轴对准机构(由偏向的起点进行回复).

做为偏向器，在微微秒领域里应用对称凹形空腔共振器或行波式偏向板，在毫微秒和亚毫微秒领域应用通常的静电式偏向板. 图 9.6 是我们使用的毫微秒偏向板. 这个装置借用了观察用布劳恩管的偏向器.

在使用的时候，为了抵消杂散电容，增加了一个线圈，使之在工作频率下进行共振. 在这个线圈上附加了另外一个耦合线圈，使之做为 50 Ω 的供电同轴电缆的终端. 我们以此来求得匹配同时也使之具有升压效果. 在改变工作频率时要交换线圈.

9.5 闪频 SEM 的电子光学

在闪频 SEM 中必须把脉冲门控放在镜体中去. 下边我们将说明一下与此有关的事项.

如图 9.7 那样，实际上我们是把脉冲门控电路放在电子枪和聚光棱镜之间. 这个方法几乎不影响作为 SEM 的通常的动作. 当电子束的直径聚焦起来时，其缩小率由图 9.7 的 α_c/α_i 给出，当 $M \ll 1$ 时，α_c 就非常小.

就是说，$M \ll 1$ 时，就只有从电子枪飞出的极其接近于电子束轴的那一部分能够飞达样品. 即使是使电子枪接近样品，如果 M 相同，则 α_c 也是相同的. 反过来说，就算是电子枪再离得远一点，在这种情况下，样品表面电流也不会改变. 当不是 $M \ll 1$ 且束径粗的时候，比如说束径为几个微米以上的时候，则将对表面电流有影响.

交换偏向器的时候，如果电子枪就在正下方，操作是简单的(电子枪的灯丝常常需要交换).

在图 9.7 的情况下，限制来自电子枪的电子束的，是光阑 I 和物镜光阑. 作为闪频 SEM 而工作时的切缝面就是物镜光阑或其共轭面 (图 9.7 的物镜光阑的象面). $M \ll 1$ 时，这个面就在紧靠聚光棱镜上部焦点面上边的地方. 而其实效直径 D_e 和在此处的束径 $2r_e$ 比起来变得非常小.

将此和图 9.5 比较，则脉冲宽度可用下式给出:

$$\tau \sim (2r_e/A)/\omega \tag{9.2}$$

脉冲电流的幅度，在这种方式下和直流时的值 I_0 相等 (I_0 是直流时的样品面电流). 平均电流 I_p，由图 9.5 可求得:

$$I_p/I_0 = \omega\tau/2\pi \tag{9.3}$$

I_0 由电子枪的亮度 $\bar{\beta}$，在样品面上的照射角度 α_i 和电子源半径 r_0 按下式给出:

相位A时的信息．相位A时样品状态设为图中所示那样的月牙状．如果仅在相位A时向样品照射脉冲电子束并进行扫描，则做为 SEM 图象，我们可以得到图 9.3 (a) 那样的形如初三的月牙状的响应．其他的相位，比如 B，C 状态的响应，可通过调整图 9.3 (a) 的移相器来求得．

对于用某一周期时间工作着的 IC，当取二次电子做为响应时，我们可以得到图 9.4 那样的含有电位反差的 SEM 图象．闪频 SEM 的这种工作方式叫做图象模式．

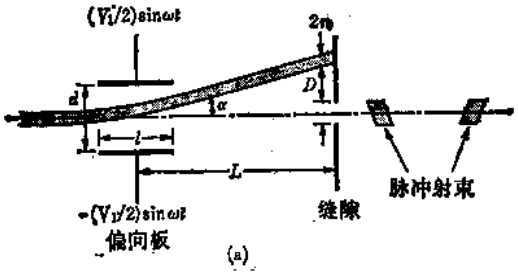
另外还有一种波形模式．这种波形模式和用脉冲电子束在样品上扫描的图象模式不同，它先将脉冲电子束停在样品的某一任意点上，然后改变图 9.3 (b) 的移相器的相位差．如果把此相位差变为电信号并送往横轴，把二次电子流送往纵轴，那么就可以观察到电位变化即波形．

闪频 SEM 的时间分辨率由下述三点来决定 (1) 脉冲束的脉冲宽度；(2) 样品和脉冲束的同步精度；(3) 样品的响应时间．当应用二次电子时，在毫微秒和微微秒的情况下，(3)可以不算做一个问题．

9.4 脉冲门控

有各种方式可产生脉冲电子束，但为要在闪频 SEM 中应用，一种合适的方式是如图 9.5 所示，用偏向器使电子束偏向，然后用一切缝来剪取．如果和样品同步，则偏向电压可用正弦波．

在图 9.5 的情况下，脉冲宽度 τ 可用下式给出：



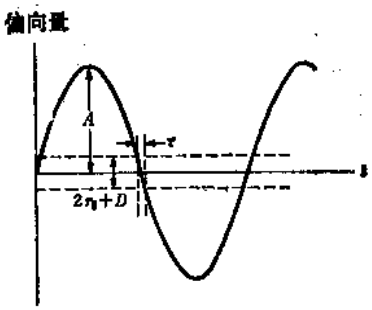
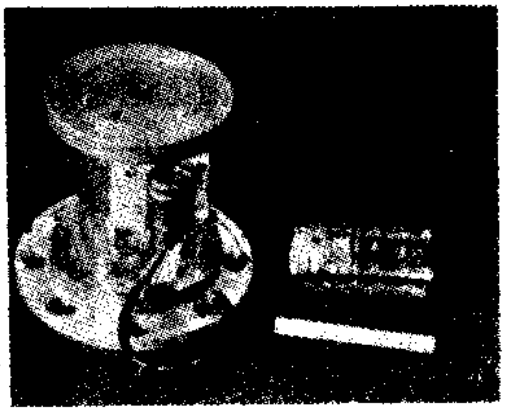


图 9.5 (a) 横式脉冲门控的构成；(b) 偏向量和脉冲宽度的关系



(a) (b)

图 9.6 (a) 用于毫微秒脉冲门控的静电偏向板；(b) 静电偏向板的支架

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

分 E_z. 在行波偏向板的情况下，在轴外也存在着纵向成分 E_z. 即使用磁场偏向，伴随着磁束密度的变化也存在有纵向成分 E_z. 由于这个纵向成分的存在，纵向速度分布 Δv_z 就要增大[27].

在平行平板静电偏向器的情况下，计算了 Δv_z[35]. 在电子飞越角 $\theta = \omega L/v_0$ 小于 1，且边沿部分电场存在区域的长度比主偏向电场的长度充分小的时候，它可由下式给出：

$$\frac{\Delta v_z}{v_z} = (\tan\alpha)^2\left(-\frac{\theta}{6} - \phi_0 + \frac{\theta^2}{24}\right) + \tan\alpha\frac{\theta}{2L}(x_0 + Lx_0') \tag{9.7}$$

其中，α 是偏向角，ϕ_0 是通过偏向器中央位置时的相位（$\ll 1$），x_0、x_0' 是向偏向器入射的入射位置和梯度.

由此可知，如果偏向器的飞越角小，则 $\Delta v_z/v_z$ 可以忽略. 在毫微秒领域，在通常的情况下这是可以忽略的. 在短微微秒的领域就变得不能够再忽略了，它将招致对脉冲宽度的制约和色散的增大[14,16].

如果忽略掉色散，则样品面上的电子束半径可由下式计算：

$$r_s^2 = r_g^2(\alpha_c/\alpha_s)^2 + (1/16)c_s^2\alpha_s^6 \tag{9.8}$$

电子束半径 r_s、脉冲宽度 τ、电子束电流 I_0 及 I_p 相互依赖. 把它们的动作特性归纳为一个图就成了图 9.10. 关于这个动作特性图的制作方法请参阅文献 [16] 和 [20].

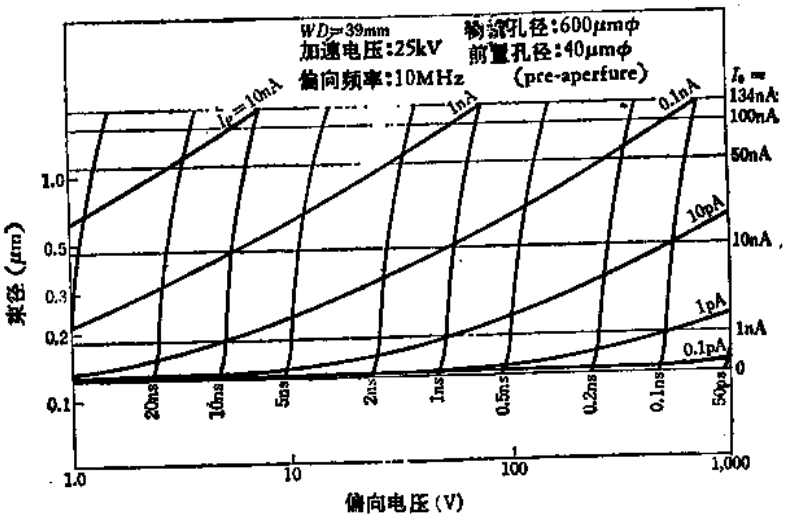


图 9.10 闪频 SEM 动作特性图之一例：$WD = 39$ mm，$\omega/2\pi = 10$ MHz，物镜光阑直径：0.6 mm，第一光阑直径：0.04 mm，加速电压：25 kV

图 9.10 是对于我们的 SEM 制作的一个图，偏向频率为几十MHz，加速电压为 25 kV，物镜和样品之间的距离 $W_D = 39$ mm，光阑尺寸是在物镜为 0.6 mm，第一光阑为 0.04 mm，$\bar{\beta} = 1.9 \times 10^5$ A/cm^2 · sr 时的计算值. 平行于横轴的直线表示 I_0（直流时的束电流）恒定时的束径. I_0 增加则束径增加. $I_0 = 134$nA 时的束径约 3 μm. 即使束径比这变得再粗些，I_0 也不会从 134nA 再增加. 大体垂直的实线表示脉冲宽度不变. 向右上方倾斜的实线表示 I_p. 例如，假定脉冲宽度为 0.2 ns，束径为 0.2 μm，则 $I_p \sim 3$ pA，偏向电压～200V.

$$I_0 = \bar{\beta}(\varkappa\alpha_s)^2 r_0^2 \tag{9.4}$$

由于门控作用，横向和纵向的速度分布增加了，电子光学方面的特性也将劣化.

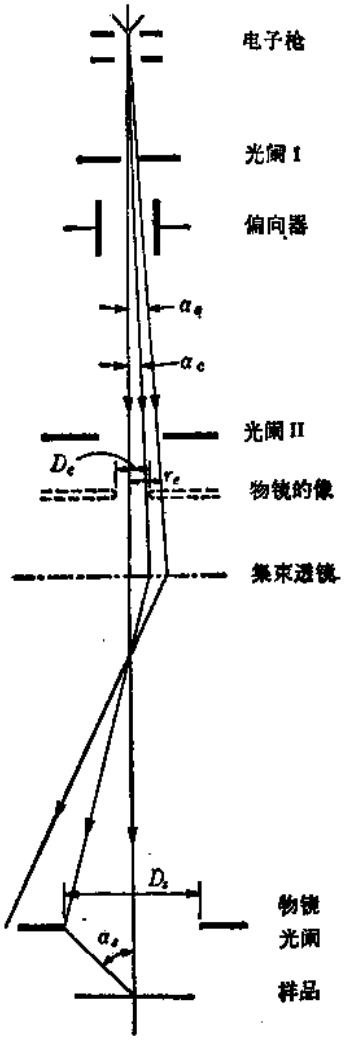


图 9.7 闪频 SEM 的电子光学方面的布局

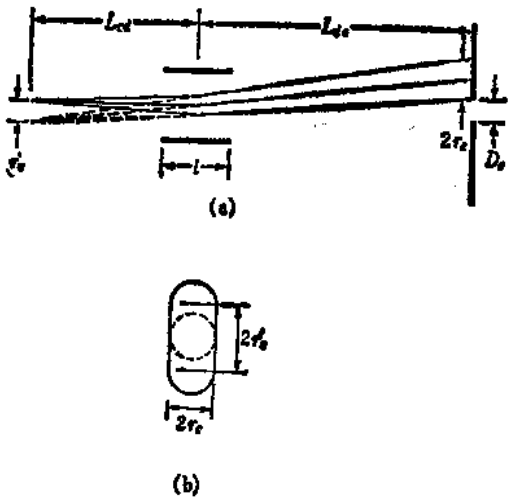


图 9.8 偏向引起的电子源的移动和束径的增大

横向速度分布的效果如图 9.8 (a) 那样，和电子源中心(电子束相交区最小截面)的变位是等价的. 因此，电子源可以看成是象 9.8 (b) 那样的变形. 假如将此变形用椭圆来近似，那么可用附属的象散校正装置使之恢复为圆. 其近似圆的半径 r_g 由下式给出:

$$r_g \sim \sqrt{r_c(r'_c + r_c)} \tag{9.5}$$

此外，从图 9.8 (a)，r'_c 由下式给出:

$$r'_c = (D_c/2 + r_c)L_{cd}/L_{da} \tag{9.6}$$

下边我们来说明纵(轴)方向速度分布增大的情形. 偏向器用横向电场或磁场使电子偏向. 这时伴随有电场的纵向成分 E_z. 比如，如图 9.9 那样，在平行平板式静电偏向器的情况下，在边沿部分，除了轴上之外，存在有纵向成

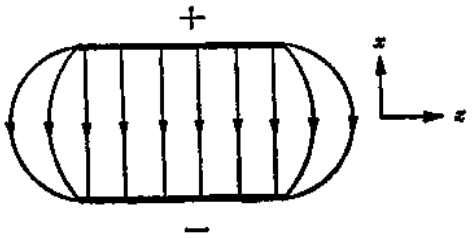


图 9.9 偏向板和边沿部分电场

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

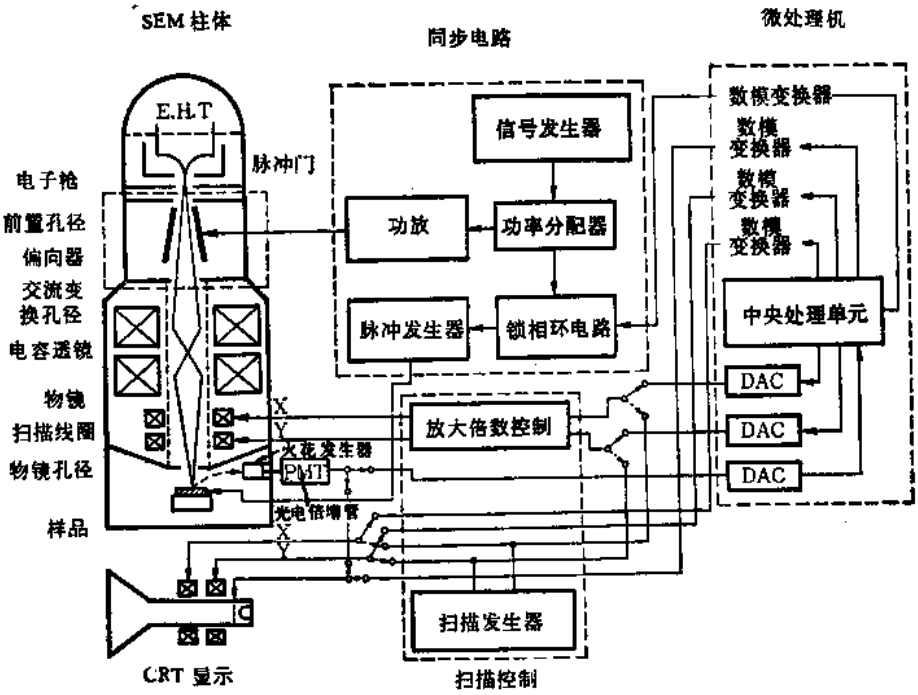


图 9.12 闪频 SEM 的电气系统

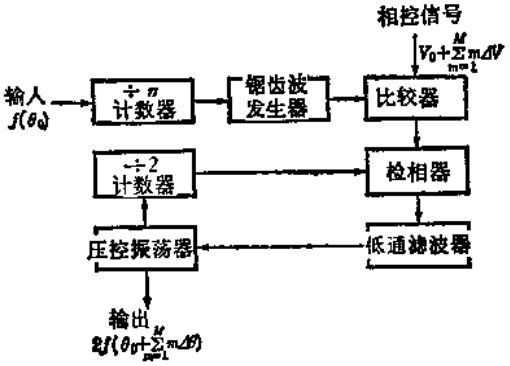


图 9.13 PLL 电路

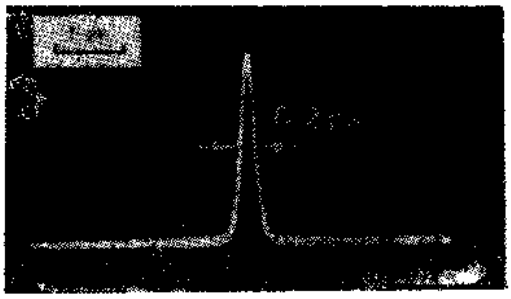


图 9.14 最短脉冲宽度时的波形

表 9.1 闪频 SEM 象的摄影条件

图 号	4	16	15
电路种类	六倒相器	双极倒相器	GaAs 甘氏二极管
工作频率 (MHz)	8.28	8.65	998.8
脉冲宽度 (ps)	1,200	90	1.5
曝光时间 (s)	100	100	100
束电压 (kV)	25	25	25
平均电流 (pA)	25	12	10
束径 (μm)	0.3	0.2	0.2

高的转换用了 2 ns. 输出由高(暗)→低(亮)的转换需要 8 ns.

下边我们举一个波形模式的特性例子[17]. 把图 9.17 虚线所表示的三角形电压加到

9.6 闪频 SEM 的实例

下边将以我们的 SEM 为实例进行讲述[9,16]. 镜体的剖面图示于图 9.11. 脉冲门控插放在电容棱镜和电子枪之间. 长度为 40 cm 的铁制(为了进行磁屏蔽)箱子分为两个，上边装有瞭望窗，轴对准线圈和密封钤印等. 虽然把脉冲门控插了进来，机械平衡(对于减震装置)没有问题，另外，对于外部磁场的屏蔽良好. 插入之后的最高分辨率为 7 nm，和插入之前没有变化.

对偏向器和样品室的供电(高频)采用软电缆 (RG-1696).

电气系统的方框图示于图 9.12. 同步电路系统和微处理机系统是我们添上去的[17].

同步电路系统的功能是给样品加上二倍的偏向频率，然后用来自微处理机的信号把相位差变为电信号. 其心脏部分是 PLL (锁相环)电路，其构造示于图 9.13. PLL 电路的相位分辨率为 0.2 ns. 这个同步电路的工作频率是 1—30 MHz 和 30—100 MHz.

微处理机是 16 位的，它具有 12k 语句的 RAM. 其用途主要是在波形模式时执行下述四项任务:

(1) 设定照射场所，

(2) 产生 PLL 信号，

(3) 对来自 SEM 的信号进行平均处理，

(4) 将上述信号输出到 CRT 上去.

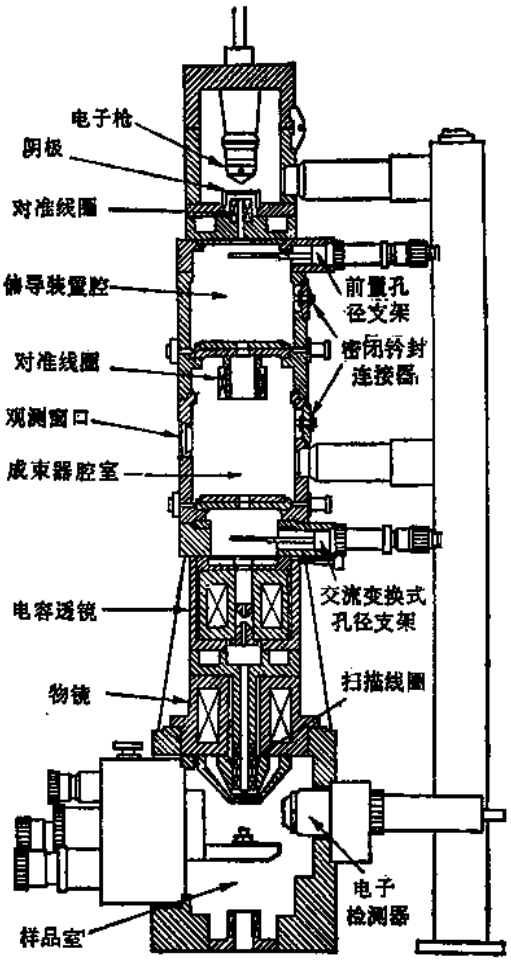


图 9.11 闪频 SEM 的剖面图

我们制做的闪频 SEM 的最短脉冲宽度，如图 9.14 所示，半值宽度为 0.2 ps[18]. 另外，在摄取实际的闪频 SEM 象时的最短脉冲对于甘氏效应器件为 1.5 ps[19]. 图 9.15 的肖特基电极接于阴极. 阴极和阳极之间的活性区域的亮的部分对应于低电位，暗的部分对应于高电位，其界限是高电场区. 各个 SEM 象上部的摄影曲线并不是 CRT 上的强弱，而表示沿纵轴摄取的信号的 Y 轴调制. 高电场区域的状况就了解得更清楚了. 高电场区的宽度、速度、上升时间、过剩电压可由这些照片测出来，从而可以详细地研究测定值和计算值的对应关系[21]. 另外，还可以观察二维甘氏效应器件中高电场区二维性的变化情况[19,20].

图 9.16 是图 9.4 所示 IC 的左角上倒相器电路的闪频 SEM 象[9]. 条件和其他事项归纳整理于表 9.1 中. 重复频率为 8.65 MHz. 就是说周期为 120 ns. 我们给出了其最初 8 ns 之前的电位变化. 在 0 ns 时，输入端 (IN) 的变化是低 (亮) →高 (暗). 这个由低到

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

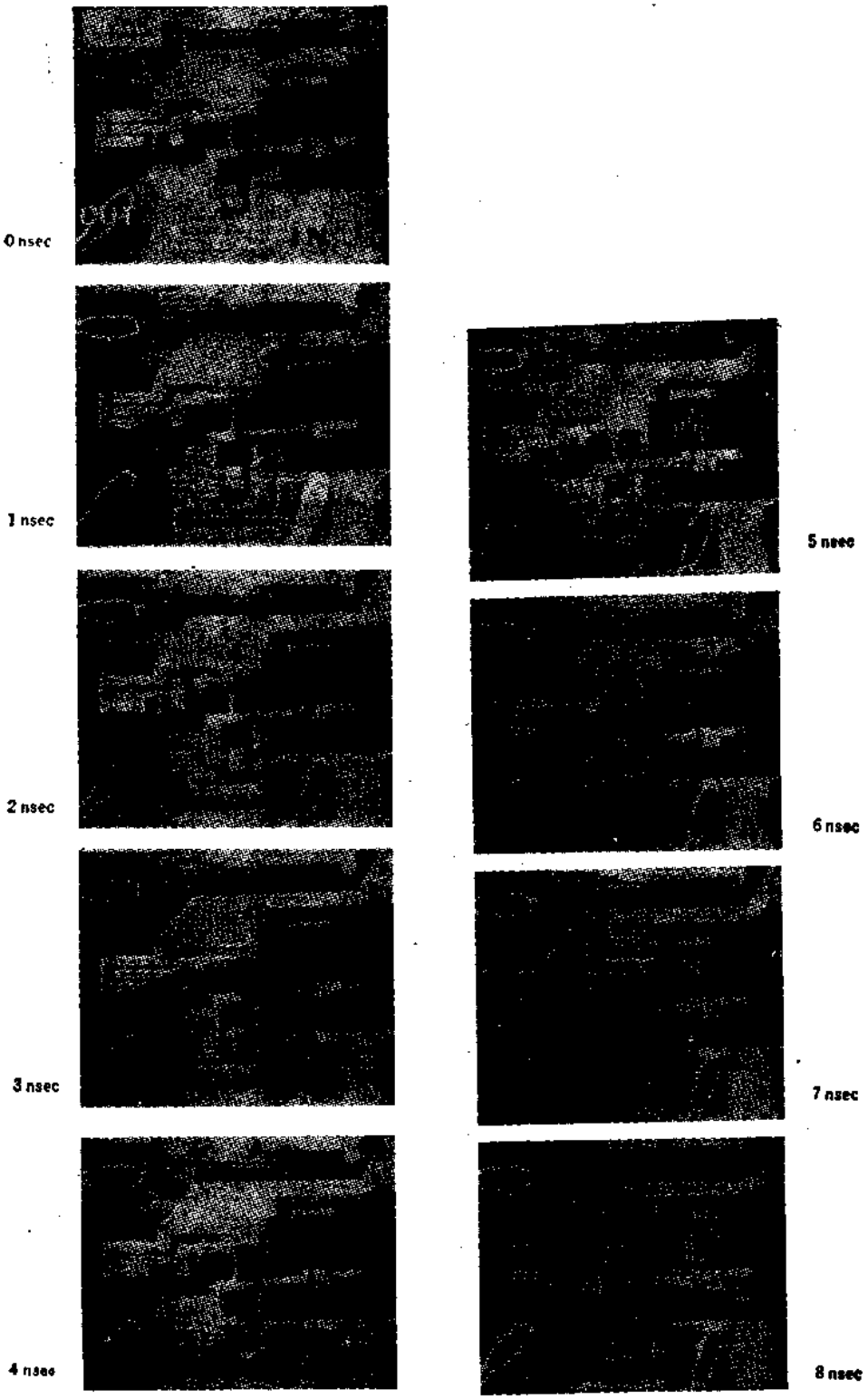


图 9.16 8 MHz 双极 IC 的闪频 SEM 象

图 9.19 的 IC 输入端时，SEM 的输出用图 9.17 的实线来表示．电位负向最大时，信号正向增长．电位反差信号和所加电压之间不存在线性关系，然而由此特性却可以补偿电位

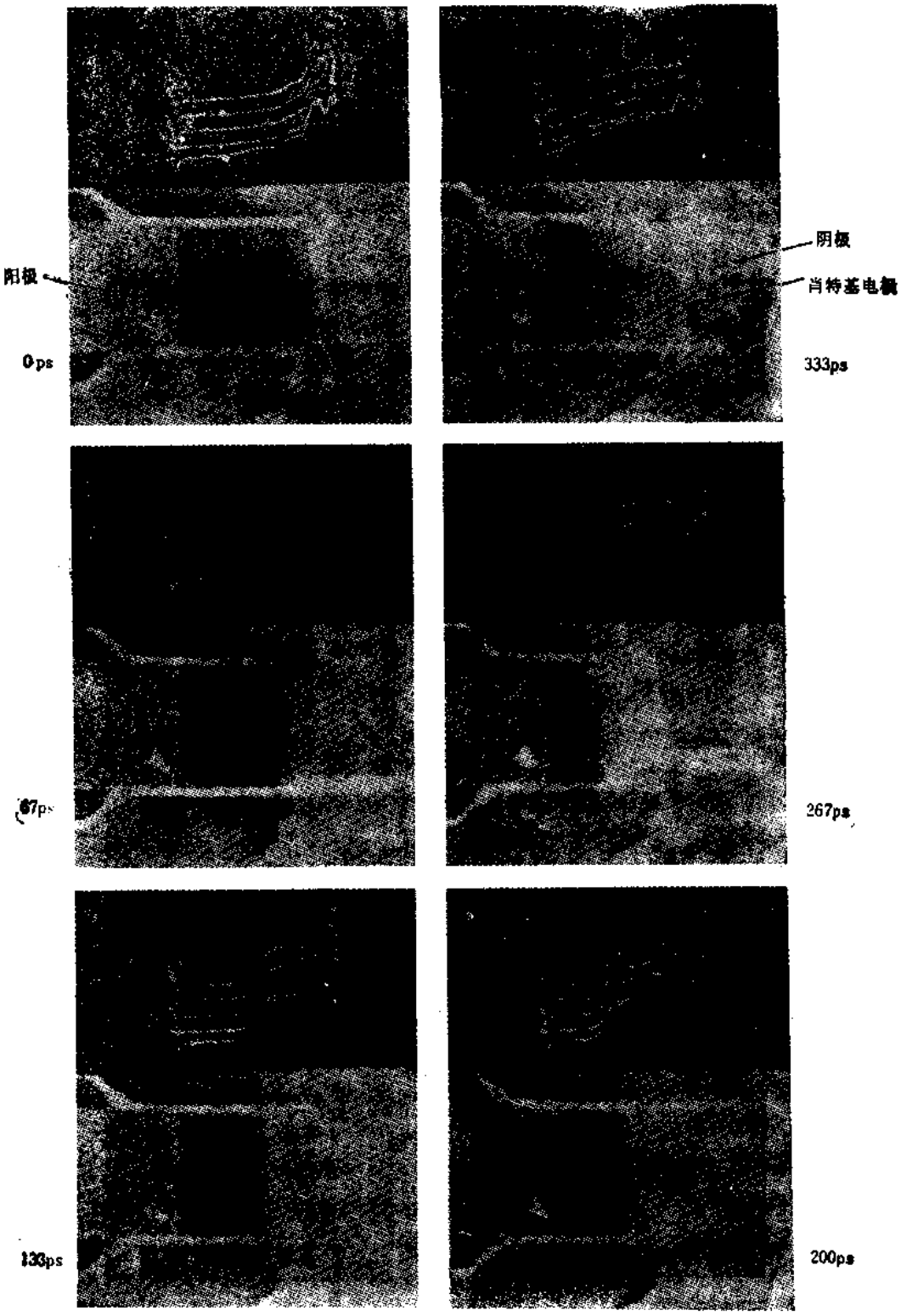
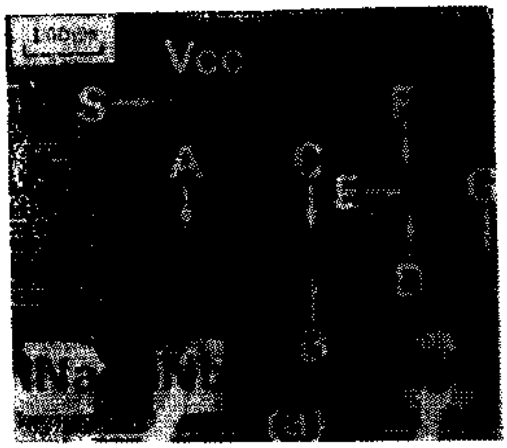


图 9.15 1GHz 甘氏二极管的闪频 SEM 象

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 9.2 电位反差信号波形观察条件

图 号	17, 18, 20	23, 26	24
电路种类	图9.19: 多路开关双极	图 9.21: 1024 位 PROM	同 左
工作频率 (MHz)	14.3	2.478	10.932
脉冲宽度 (ns)	0.2	2	0.45
所要时间 (s)	72	8.4	8.4
束电压 (kV)	25	25	25
平均电流 (pA)	6	32	26
束径 (μm)	0.2	0.2	0.2



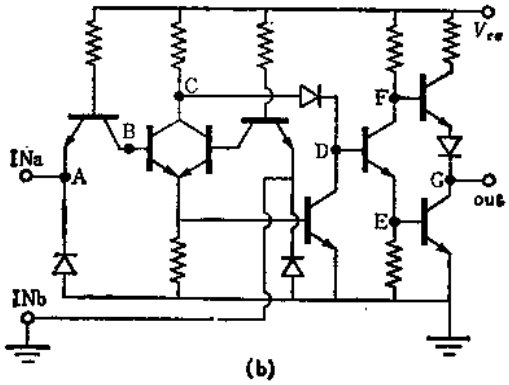


图 9.19 双极 IC 的 SEM 图和电路图

复频率 14.3 MHz，振幅 5 V 的方波．输出端开放．

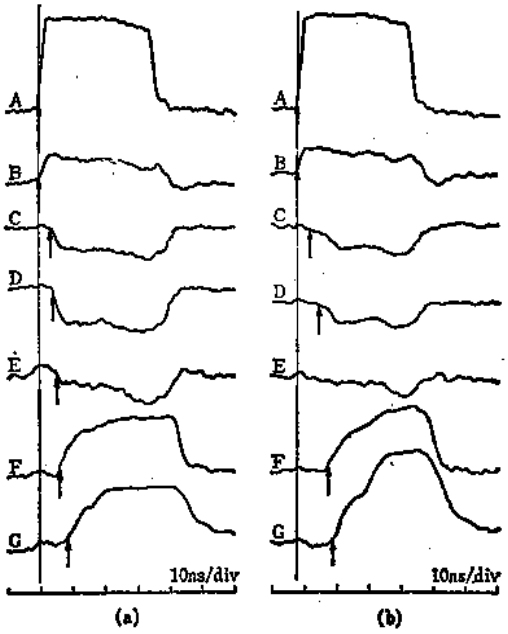


图 9.20 在图 9.19 的各观察点上的电位反差信号波形．(a) 为改良后，(b) 为改良前

电位反差信号波形变成了图9.20那种样子．有两个样品，一个是改良前的，一个是改良后的．(a)是改良后的样品，(b) 是改良前的样品．

看了这些图，我们知道(a)和(b)的输出波形之差的主要原因在于 $B \to C$．就是说，我们弄明白了是由于从输入端开始第二个晶体管引起的．

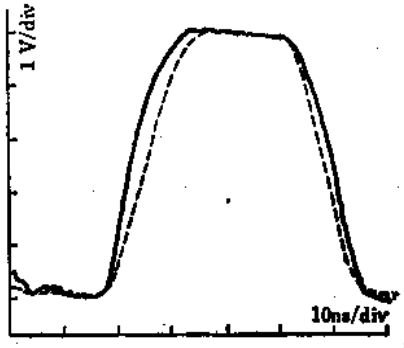
第二个例子是1024位双极PROM[26]．

图 9.21 所示的 1024 位双极 PROM 的极限工作频率约为 11 MHz．为了弄清楚这个极限主要由于电路的哪一部分引起的，用波形模式在图 9.21 的 Input (输入)；A，B，……，I，Output (输出)各点进行了观测．

输入边的 A_0—A_7 汇集到一块在外部接到一起．这时，就如从图 9.22 可以了解到的那样，当输入为H时，由(31,7)

反差信号．图 9.18 给出了这样的例子．图 9.18(a) 的实线为电位反差信号，虚线是所加电压的示波器图形．若用图 9.17 来补偿，则变成图 9.18 (b) 的实线．这个曲线和示波器波形的虚线相当一致．

以下的电位反差信号波形，所有极性都反过来表示．



(a)

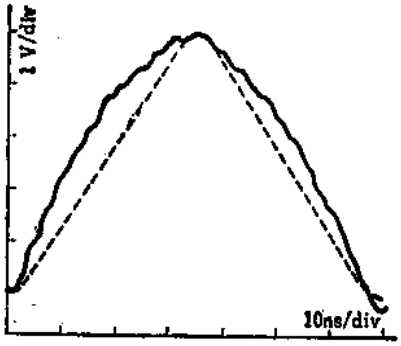
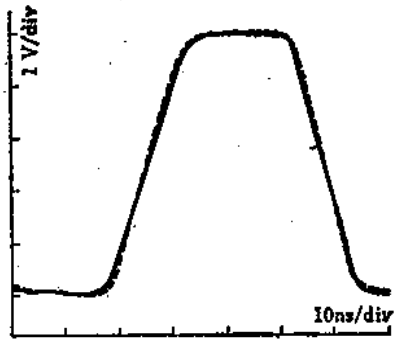


图 9.17 三角形电压波形(虚线)和电位反差波形(实线)



(b)

图 9.18 方波电压波形和电位反差信号波形．(a) 的实线是电位反差，虚线是电压波形；(b) 的实线是用图 9.17 校正了的电位反差波形

9.7 用闪频 SEM 对双极型集成电路进行失效分析的例子

这里我们将举出若干关于双极 IC 的例子．关于 MOS IC，现在正在进行研究．

当做 IC 的失效分析时，波形模式比之图象模式更有实用性．这是因为观察晶体管的各个连接部分的电位状况就可达目的的缘故，另外，波形模式不需获取不必要的信息和无须进行不必要的照射．

失效分析时，波形精度不需要那么高，所以，我们在这里将给出一个不要对电位反差信号进行补偿而使其原样输出的例子．

另外，表面保护膜是原样不动的照用，照射条件汇总于表 9.2．

第一个例子　图 9.19 是四电路多路开关 TTL-IC的一个电路部分的电路图和SEM图[17]．图中的点 *A*—*G* 是波形观察点，在输入端加有脉冲宽度 35 ns，上升时间 2 ns，重

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

于 8 个晶体管的集电极连接到了一起，其静电电容变大了．如果认为这一段的时间响应因而变慢，那么就可以说明 G 点的波形．如果再往上提高重复频率，则 G 点的波形变得更平，电平下降(在图 9.24 中进行了标准化)．因而输出就停在"H"态不变．由此可知，这个电路决定了 G 点的频率界限．

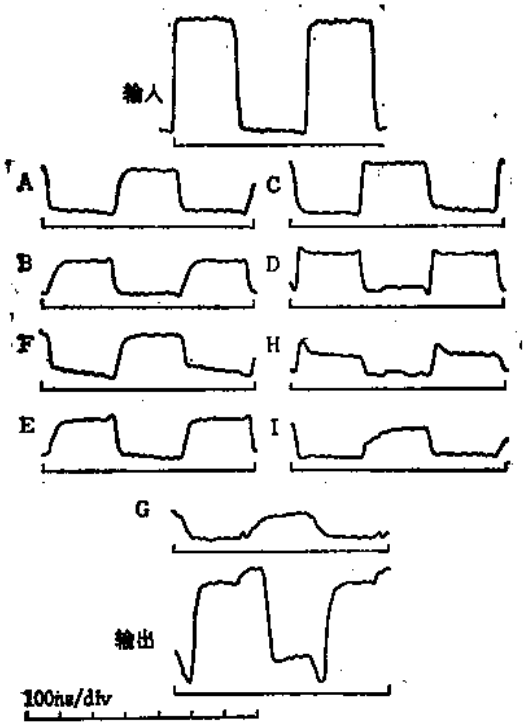


图 9.23　在 25 MHz 时图 9.21 中各点的电位反差信号波形

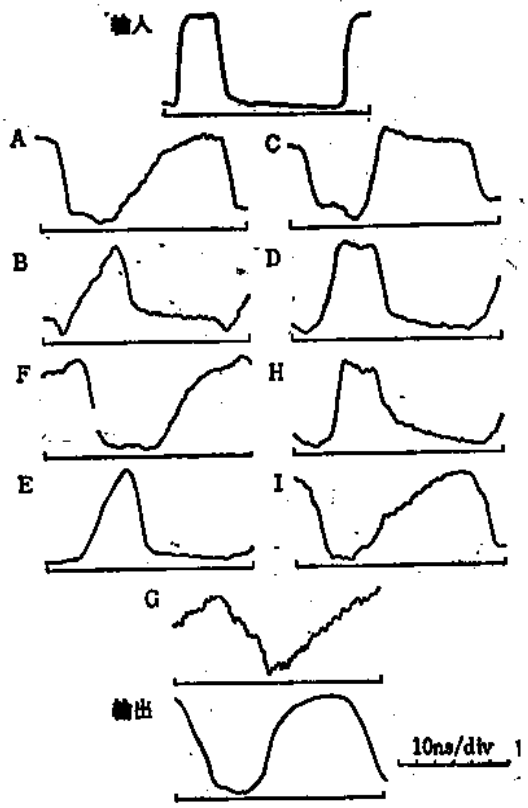


图 9.24　在 11 MHz 时图 9.21 中各点上的电位反差信号波形

9.8　闪频 SEM 法所存在的问题

就像在上一节的例子中我们弄明白的那样，可以认为闪频 SEM 法完全能够实用于对双极 IC 的信号延迟问题及在工作频率极限附近的动作分析．但在 MOS IC 的应用中，或者即使是双极 IC，要想精密地分析波形，仍有下述若干问题．

1. 伴随着电子线照射所产生的样品状态的变化

　a. 电子-空穴对的产生

　　pn 结部分：器件电流的增加

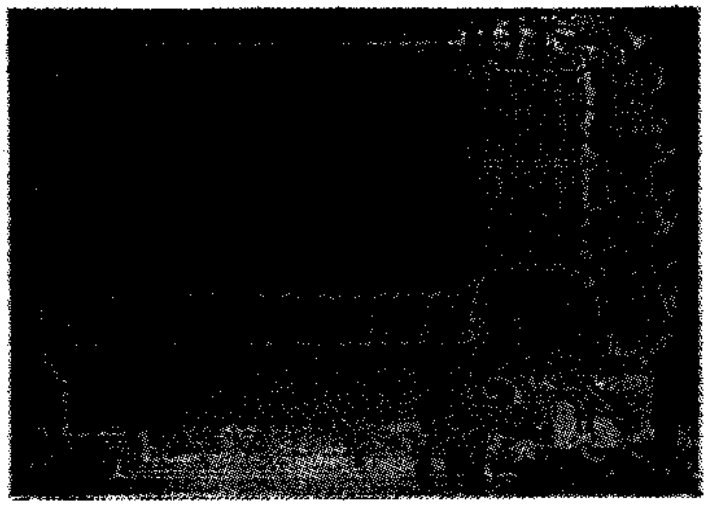
　　SiO_2-Si 界面：正电荷的积累

　b. 放射线损伤

　　在 SiO_2 部分正负陷阱的增加

2. 电位反差信号的定量性

　a. 表面电位和电位反差信号的对应关系



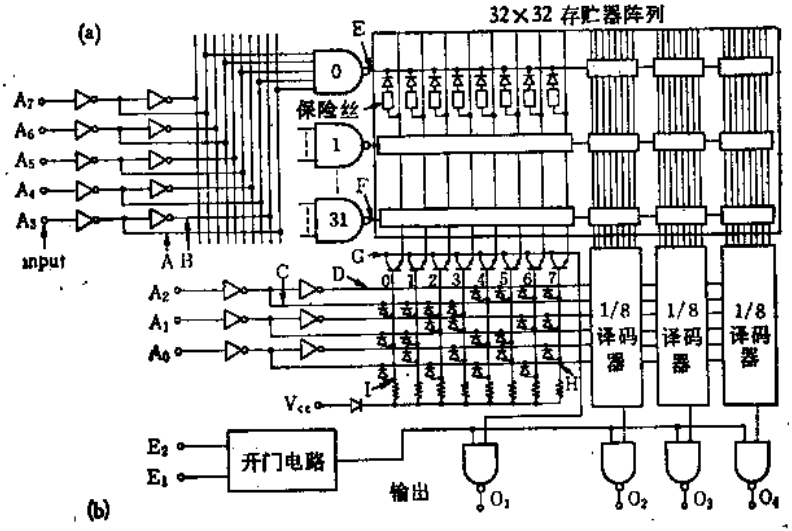


图 9.21 1 千位(毕特) PROM 的照片 (a) 和电路图 (b)

号地址，在输入等于 L 时，由 (0, 0) 号地址读取输出. (0, 0) 地址以及 (31, 7) 号地址的保险丝，前者是断开的，后者是连接着的，故输出为图 9.22 所示那样.

图 9.23 和图 9.24 是频率为 2.5 MHz 和 11 MHz 时的结果，但只在图 9.24 中用最大值进行了标准化. 如将两者进行比较，假如去掉 G 和输出 (Output) 外，则随着重复频率的增加，平坦部分减少了. 图 9.24 的 G，样子变化的相当大. 看一看 G 点，就可以推测由

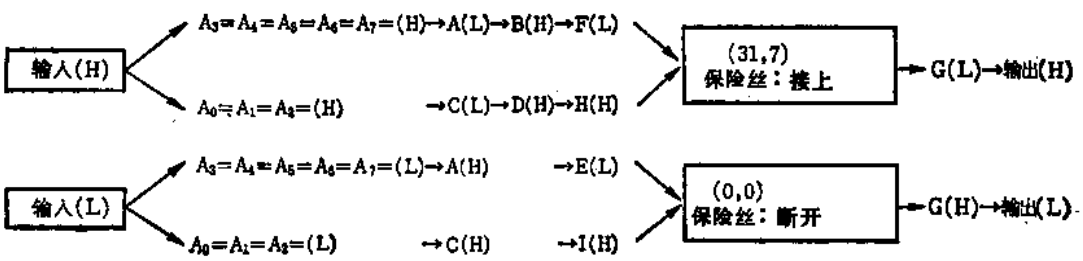


图 9.22 图9.21 中当输入端点接在一起时的电压电平

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

两个问题.

关于表面电位与电位反差信号的关系,有若干篇报告[25]. 在 9.2 节里,我们把电位反差产生机构说成"负电位部分易于放出二次电子". 这种表现方式既不清晰也不正确. 说的详细一点则如下所述. 放射出来的二次电子将具有对应于样品表面电位的能量差. 把具有这种能量差的二次电子打到图 9.1 的闪烁体上去. 这时,由样品棱镜,收集器和闪烁体形成的空间电位分布和漏磁形成了分光器,产生了能量的选择,对应于二次电子的能量差即表面电位差,进入闪烁体的二次电子数目将产生变化.

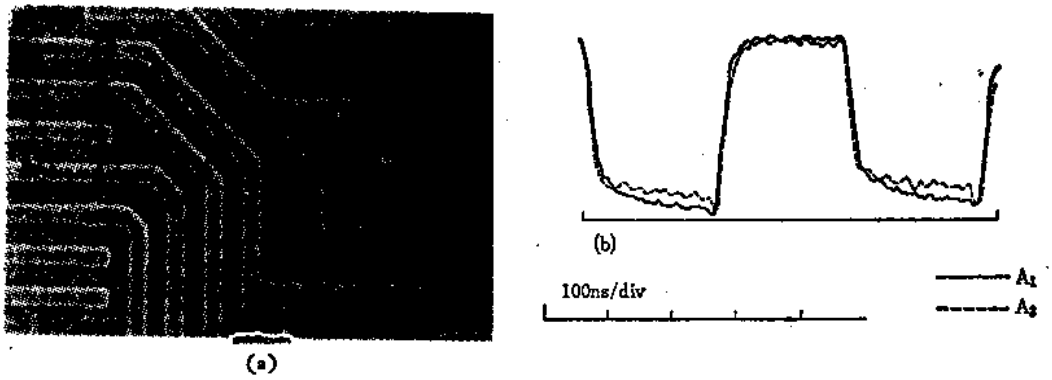


图 9.26 在图 9.21 A 点附近的电位反差信号波形(b)和测定点(a)

这个分光作用,微妙地依赖于上述各个因素. 在我们的例子中,当使样品表面和物镜之间的距离 WD 从 39mm 变为 15mm 时,电位反差信号就减弱了很多. 此外,分光作用即使也依赖于样品面上很靠近的其他部分的电位,那也是不足为奇的. 图 9.26 中给出了我们的一个例子[26]. 这是在图 9.21 的 A、B 两点的观察例子. T_1 上加有和 A 相位相同,振幅相同的信号,T_2 上加有和 A 同一振幅、相位相反的信号,B 上加有和 A 相位相反的信号. 此时,在同一 A 上的不同的两点 A_1 和 A_2 上的波形示于图 9.26(b). 在这个例子中,波形几乎可以看做一样. 至于是否经常这样一致,在现阶段还不能得出结论,因为也有图 9.16 的例子.

保护用的 SiO_2 膜是绝缘膜,所以由于二次电子发射及其他原因而带电. 然而如图 9.27 那样,SiO_2 非常薄(和射程比),当其下边有金属电极时,就会有充分的可能性产生比二次电子数目约多三个数量级的电子空穴对,从而抵消表面电荷. 然而由于在表面或中间区域存在着陷阱作用,放射出来的电子再吸附于表面或其他未知效应,至于是否变为对应于金属电极电位的表面电位,没有能够明确回答这个问题的实验例证. 在图 9.17 的情况下,在上升和下降时并不呈现对称形状. 降低工作频率时,对称性变得很好,所以,在这个例子中,不能把表面电荷的作用除外.

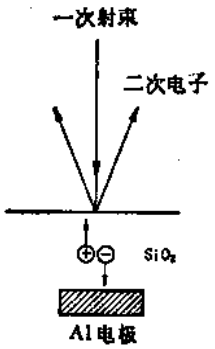


图 9.27 在玻璃薄膜部分的电荷的移动

最近,进行了一种把基本性质已知的分光器插入到检测器和样品之间的尝试,目的在于电位反差信号的定量化. 做为一个例子,在图 9.28 中给出了分光器和电位分布,图 9.29 给出了整体方框图[6]. 分光器是圆筒静电式的. 它收集了来自样品的全部二次电子.

样品加上电压,再加以负反馈以便给分光器的检测器加上相同的信号. 应用这种方

b. 保护用玻璃薄膜的表面电位和内部电位的对应关系

众所周知，电子照射将产生电子-空穴对．形成一对电子-空穴对的能量，对于 Si，一般假定约 4eV，对于 SiO_2 约为 20eV．所以在进行 keV 级电子照射时，将产生数量为照射电子数的约三个数量级倍的电子-空穴对．

如果产生电子-空穴对的部分是扩散层、金属，那么问题不大．这个部分如果是 pn 结部分，那么在结的部分将流过约为照射电子的三个数量级倍的电流．照射电流虽然因条件不同而变化，但脉冲峰值电流约为 10^{-9}A，平均电流约为 10^{-11}A 左右．脉冲电流的工作频率成分与平均电流程度相同．除去特殊情况之外，这种程度的电流对双极 IC 可以认为不太成问题．

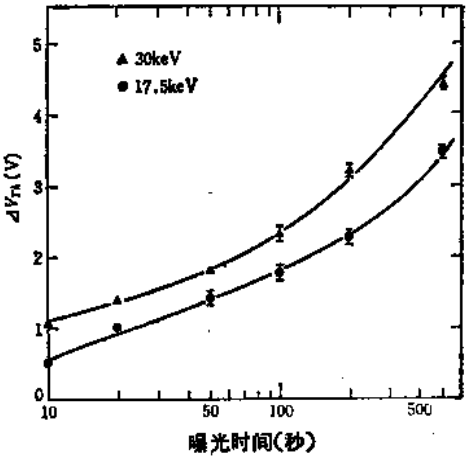


图 9.25 用 SEM 照射引起的 PMOS 的 V_{th} 的变化[23]．

玻璃覆盖：1 μm；Al 栅：1 μm；SiO_2：0.1 μm；在 15 keV 下，$\Delta V_{th}=0$，照射量：$5.2\times10^{11}cm^{-2}\cdot s^{-1}$

电子-空穴对在 SiO_2 部分产生的时候，在照射之前在 SiO_2-Si 界面处已经存在的空穴陷阱里残存有正电荷（陷阱在照射过程中也将产生新的）．由于这个正电荷的缘故，MOS 器件的阈值电压 V_{th} 等等将发生变化．图 9.25 给出了一个表示 V_{th} 的变化 ΔV_{th} 和照射量的关系的例子[23]．这个器件是 MOS 晶体管，它的 SiO_2 薄膜为 1μm，Al 电极为 1μm，栅极氧化层（Gate Oxide）为 0.1μm．这是在悬浮状态下进行照射的结果，照射电流密度为 $8.3\times10^{-9}A/cm^2$．在 15 keV 以下进行照射时，有人报告说 ΔV_{th} 为零．对于这个问题人们报导了许多实验结果，有人还提出了把它们汇总起来的分析模式[24]．

当用 SEM 观察 MOS IC 时，需要降低束电压以使在栅极下部的 SiO_2 的吸收线量为零，这是很早以来人们就这么讲的，没有什么议论的余地[23]．

当使其在波形模式下工作时，有着可以选择对照射不敏感的场所的优点．在生产 IC 的阶段，在每一关键部位，预先准备好耐照射构造的部件，从失效分析的观点（动作分析）来看是理想的．

然而在波形模式时，由于照射量的总量比图形模式大，故一般认为需要修正从前计算吸收线量的方法．

由正负陷阱的产生可以弄明白放射线损伤这个问题．正负陷阱的产生将使吸收总量对 ΔV_{th} 的特性等等发生变化，作为一个例子，详细情况可以参阅文献[24]．

至于第二个问题，关于电位反差信号的定量性的问题，首先请看图 9.16 和 9.17．在图 9.16 中，电位反差因场所而异．在图 9.17 中，因信号的上升和下降而不同．所以在用 SEM 法测定电位时，问题是具有何种程度的可靠性．

人们假定由二次电子发射形成的 SEM 图象是由距表面 100—200 Å 的薄层中发射出来的电子形成的[1]．电位反差信号也利用了二次电子，所以可以认为状况相同．因而当研究电位反差图象的性质时，就像本节的开头我们说过的那样，可以分为 2 的(a)和(b)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

9.9 结 束 语

对于双极型 IC，用 SEM 法，通过定性的以至半定量的动作分析就能够进行失效分析．即使是对于 MOS IC，通过适当地选择照射条件，也完全有可能得到和双极形 IC 同等程度的信息．至于电位反差信号的定量性，还有应该解决的问题．

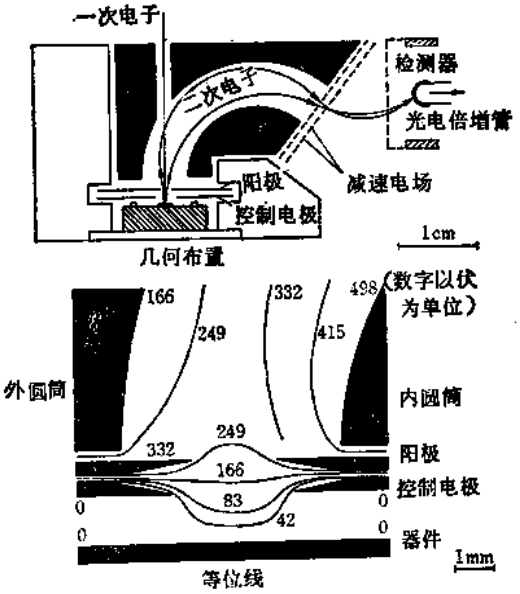


图 9.28 用于电位反差信号定量化的圆筒电极式电子分光器[6]

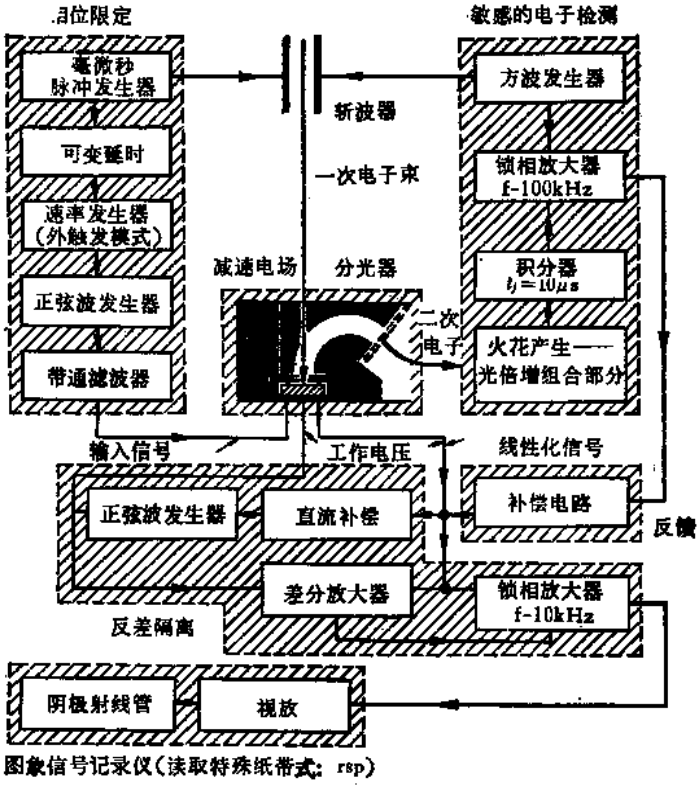


图 9.29 用于电位反差信号定量化的电路构成

法，把直到 60 MHz 的电位反差图象进行定量化. 这种方法在定量化这一点上是它的优点，但由于分光器输出减小了，所以其缺点是必须增加与这个减少相对应的照射量. 另外，表面电位虽然已定量化了，至于它和内部电极电位的对应关系的问题却照样留在那儿.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

象，则同一相位，比如相位 A，在任一周期里都将反复地出现．因而，假如仅在相位 A 用脉冲电子束照射样品，则其响应就仅仅含有相位 A 时的信息．就是说能够观察到的仅仅是

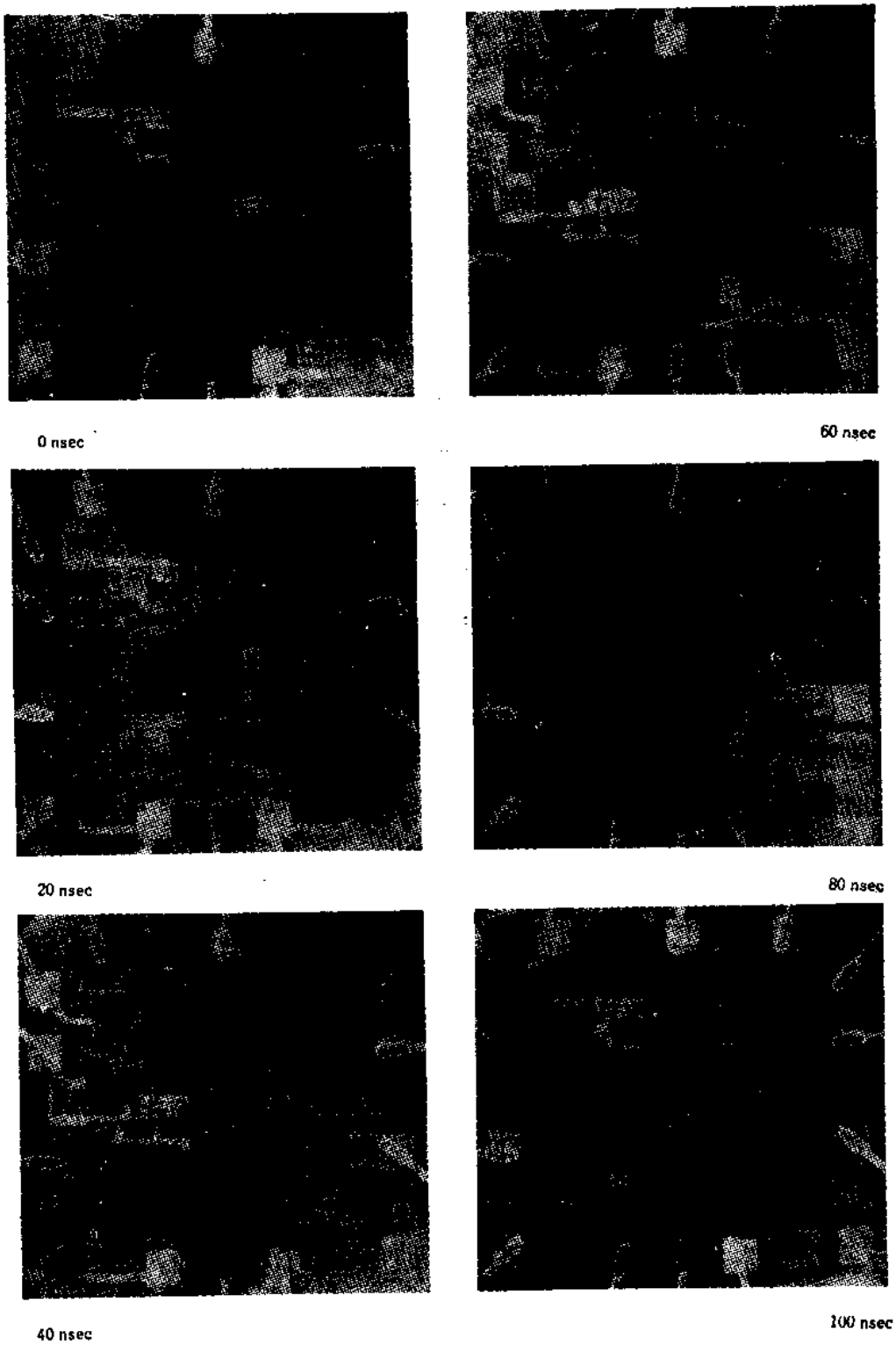


图 9.4 闪频 SEM 图象的例子．条件请参阅表 9.1

第十章　用测试图形进行工艺检验

井川　彪

10.1　引　言

集成电路(IC)是一种在硅衬底上形成多个各种元件并将它们互相用布线连接起来以形成一种电路功能的器件，而其元件在形成及相互连接的主要工艺中均应用了掩膜图形的照相刻蚀技术.

在IC的开发制造中，掩膜图形是由设计人员经过 IC 功能设计、电路设计、构造设计和掩膜图形设计来完成的. 制造人员为了实现掩膜图形所期望的那种元件，在周到的逐个审查200—300个工序的基础上进行综合设计，然后应用掩膜开始生产. 从这种意义上说，掩膜图形是设计和制造工艺的一个连接点，可以说是它把各种技术凝聚到一起的. 掩膜图形的设计错误和工艺中实现不了的图形设计对以后的制造工序来说，是一个浪费. 再说，在工艺条件或者工艺技术本身改变了的情况下，生产出来的元件的图形形状(图形变换差)不一样，为了得到目标性能，或者说为了确保成品率，就必须改变掩膜图形设计. 为此，在达到最终设计之前，设计人员的目标是考虑到(IC)的性能、集成度和工艺控制方法以及生产成品率等因素，设计出最佳图形，而工艺人员则要确认用于生产这种 IC 工艺技术的控制方法，要确定各生产工序中设计的图形和能够实现的图形尺寸之差(图形变换差)等等的设计规则并将其提示给设计人员. 设计人员和生产人员两方的磋商在 IC 的研制阶段特别重要，在最终图形设计之前，要设计出各种测试图形，在各个生产工序中进行评价，以求得生产条件和设计条件的一致. 从这种意义上说，为了确立最终掩膜图形的设计和实现IC生产工艺控制，测试图形是重要的，而且随着工艺技术的进步，随着IC的进步，它将会更多地为人们所采用.

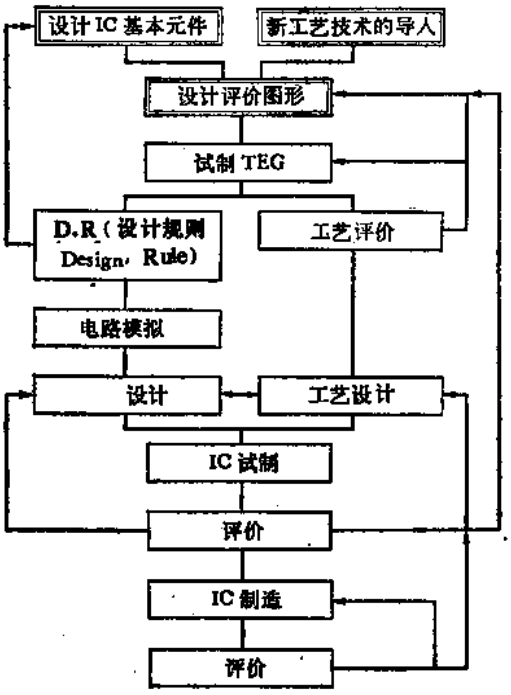


图 10.1　IC 研制流程图

图 10.1 是一个表示IC 开发流程的图. 从导入IC的新构造或新工艺开始到IC的试制，在IC生产的各个阶段应用了各种测试图形. 应用测试图形的具

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

体目的，从电路设计方面来看有电路元件测试、IC 电路特性的确认、IC 构造设计的确认、成品率评价和可靠性评价等等，而从工艺生产方面来看，有工艺控制、工艺监视、工艺设计、工艺线的确认以及用于 IC 生产的材料、药品的检验等等。应用测试图形的优点，除去上述那样能够以直接反馈于 IC 设计制作中去的形式取得数据之外，在生产工序中，作为工艺参数的电气上、物理上的监控也是有用的，包含工艺整体的稳定性、成品率在内，这种方法能收集、处理大片内、大片之间、批量之间的大量数据并能够在生产工序中对工艺控制迅速地进行反馈（feed back）[有时是前馈（feed forward)]。由于它如此有用，所以如果说它能够确切地把握住工艺控制且能缩短 IC 的研制周期是不过分的。

在研制 IC 时，为了把握住众多的参数，使用了许多测试图形，但在 IC 生产阶段，为了确认工艺，在片子上边仅仅制作少数的测试图形。如果 IC 生产的结果，在器件特性和成品率方面出了问题时，有时需要回到开始阶段进行再评价。

为了有效地运用测试图形，需要收集、处理大量的数据，而且负责工艺生产的人要迅速且一目了然地向 IC 设计人员提供问题的所在和定量性评价结果。为此所需的工艺数据处理系统的构成是重要的。如果再进一步，使得能在工艺线内进行评价并把评价结果迅速地反馈回去的话，那么将会提高 IC 的生产成品率，并缩短 IC 的研制、生产周期。

在本章，我们将举例说明在 IC 研制中都用了些什么样的测试图形。迄今为止，像这样的测试图形被认为是 IC 生产厂家的专利，公开发表的也不多且经验性的因素居多，故难于进行系统的整理。这里，我们将就人们认为通常使用的实例进行讲述。

10.2 IC 研制中的测试图形

在 IC 的研制中，必须对很多项目进行评价。把这些必须评价的项目划分为工艺评价、器件构造评价、IC 特性评价、成品率及可靠性评价，然后做为评价项目列举出来，这就是表 10.1。为了实现高性能元件微细加工、高成品率和高可靠性，应用了许多评价方法、材料分析、构造分析、电气性能的测定等等。其中，在表面形状评价，电气特性评价中，测试图形是有用的。应用测试图形的优点是通过电性能测试评价，能够迅速地收集数据，反馈快，以及能够进行和 IC 特性本身直接有关的评价。

在 IC 的研制中，根据不同目的应用了各种相应的测试图形。它们可以分类如下：

1）单项基本工艺控制图形

2）膜(层)的电气特性评价

3）设计规则测试图形

4）器件参数评价

5）IC 特性评价(包括电路、构造设计确认)

6）LSI 综合工艺控制图形

7）LSI TEG（Test Element Group：测试元件群)(工艺确认，LSI 设计确认)

在以下各节中，我们将阐述：1）单项基本工艺评价测试图形，2)元件评价图形，3)对于 LSI 的评价测试图形。

表 10.1 评价项目

（1）单项工艺评价*

IC 工艺	用　途	形成、处理技术	评价项目	评价方法
单晶硅 硅外延	IC 衬底	CZ 法，FZ 法 CVD，MBE	结晶性，缺陷 杂质分布 迁移率，寿命	腐蚀，TEM，X 线 阳极氧化，C-V 法 霍尔系数，C-t 法
多晶硅	杂质扩散 电极．布线 电阻，p-n 结	CVD（常压，减压） PVD（蒸发，溅射）	膜厚 电阻 杂质浓度 扩散系数 晶粒，组织 腐蚀加工性 热处理效果	阶差触针，光干涉，斜面研磨 面电阻＋膜厚 化学分析，SIMX，XMA 俄歌 X 线 腐蚀速度 光学方法
掺杂	结的形成 杂质控制 电阻，电容 氧化，腐蚀 比的控制	气相法，BN 板 掺杂的 SiO_2，掺杂的 Si 离子注入	结深 面电阻 杂质分布 高浓度掺杂形成的结晶性，形变，热处理效果	斜面研磨法 四探针法，四点图形 Van der Pauw 法 阳极氧化，背散射法 SIMS，C-V 法 X 线，通道化（Channeling） 腐蚀（位错）
氧化膜 （母材氧化）	栅极氧化膜 分界膜 LOCOS 隔离 扩散掩膜	热氧化 常压，分压，高压 湿法，干法 热生成法 HCl，三氯化乙烯 阳极氧化 离子注入（SIMOX） 等离子氧化	膜压，折射率 腐蚀控制 氧化速度，氧化横向扩散，杂质缺陷 $Si-SiO_2$ 界面 电气性质（V_{FB}，N_{SS} 耐压，漏电流，寿命）	光学方法，阶差触针 腐蚀速度 放射化分析，AES，SIMS，XPS 红外光谱，OSF 测试 AES，XPS，ESCA，TEM C-V 法，DLTS，C-t 法 BTS
绝缘膜 SiO_2，Si_3N_4 Al_2O_3，PIQ 绝缘性多晶硅 磷硅玻璃	层间绝缘膜 钝化 工艺加工掩膜 扩散源 高耐压化	CVD（常压，减压） 等离子体 CVD PVD（溅射，蒸发）	膜厚，折射率 密度，介电常数 腐蚀速率 热膨胀系数 E_g 陷阱密度 结晶构造，组分， 内部应力 耐湿性，针孔 电气特性（耐压，漏电） 膜中缺陷，杂质	光学方法 腐蚀 EXAFS，AES，XPS 光学方法 C-V，I-V 电压-微小电流
腐蚀	工艺加工	湿法 干法 等离子体刻蚀 溅射刻蚀 复合溅射刻蚀 离子刻蚀 热刻蚀	腐蚀选择性 腐蚀速率 加工形状 损伤 污染 侧蚀量	腐蚀速率 光学方法 SEM 紫外光谱，X 线 AES，BCS，XPS

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

续 表

IC 工艺	用 途	形成、处理技术	评价项目	评价方法
金属膜 (Al, Al-Si, Ti, Au, Pt, Mo, W 等)	电极，布线 电阻	溅射 蒸发，离子喷镀 CVD	膜厚 腐蚀速率 结晶组织(表面，断面) 内部应力	阶差触针法 腐蚀 SEM 光学方法
		镀金 (Au)	与其他材料的反应性 融点，蒸气压 组分分布 电阻率，移动	AES，腐蚀 AES
光刻	工艺加工	紫外，远紫外 EB (电子束) X射线	光刻胶评价 曝光条件 图形变换差 缺陷	激光测定 缺陷检查装置

* CZ 法：直拉法，FZ 法：区熔法，CVD：化学淀积，PVD：物理淀积，MBE：分子束外延，TEM：透射电镜，SIMS：见表 1.6，XMA：见表 1.6，BN 板：氮化硼板，SIMOX：注氧隔离法，AES，XPS，ESCA：见表 1.6，DLTS：深能级瞬态谱，BTS：偏置温度应力，LOCOS：硅选择氧化，EXAFS：扩展的X线吸收精细构造．——译注

(2) 从器件构造出发进行的工艺评价

元 件	构 造	评价项目	评 价 法
晶体管	Bip Tr，MOS Tr I²L，SLT CMOS，BiFET BiMOS，CCD	器件参数 (表另附)	TEG 试制评价 模拟
电阻	扩散电阻 多晶硅电阻 薄膜电阻	电阻值 f 特性 TCR (电阻温度系数) 精度	TEG 试制评价 (电测)
电容	结电容 绝缘膜电容	电容值 f 特性 TCC (电容温度系数)， 精度	TEG 试制评价 (电测)
二极管	结型二极管 多晶硅接 SBD (肖特基势垒二极管)	击穿电压 正向电压 贮存时间 寄生晶体管 β 电容	TEG 试制评价 (电测)
元件间隔离	PN 隔离 耗尽层隔离 氧化物隔离 LOCOS 隔离 VIP IPOS EPIC SIMOX	元件间漏流 隔离耐压 隔离电容 表面阶差 单晶硅中的缺陷 热处理中杂质的再分布	I-V(TEG) I-V (TEG) C-V(TEG) タリステップ SEM 腐蚀，X射线 斜磨法

续 表

元 件	构 造	评价项目	评 价 法
电极,布线	电极 多层布线 平坦化布线	阶梯式敷层 小丘 (Hillock) 微细加工性,形状 和衬底之间的密着性 布线电阻 和衬底之间的反应性 孔内电阻 接触电阻 膜成长时的损伤污染	SEM SEM SEM 剥离试验 四线法 SEM 腐蚀 I-V (四线法) MOS-CV 法

注: TEG: 测试元件群 (Test Element Group)

(3) 做为 IC 特性的评价

IC	构 造	评价项目	评 价 法
环振	各种逻辑电路 (LCML, NTL) 级数 FO (扇出)	t_{pd} (传播延迟) 消耗功率 FO 特性	TEG 电气特性
倒相器	各种逻辑电路 FI (扇入), FO	t_{pd}, 功率 FI, FO 特性	TEG 电气特性
IC 电路功能	IC 部分电路 ALU, RALU F/F 存贮器 TEG LSI	电路工作特性 (速度,功率) 功率确认	TEG 电气特性

(4) 成品率评价
- 生产工序
- 工序中的污染,清洁度,工艺诱致缺陷
- 设计,工艺,裕余度

(5) 时间性变化,可靠性评价

10.3 单项基本工艺评价测试图形

如表 10.1 所示,在集成电路的生产过程中,应用了许多工艺技术.应用了这些技术的淀积、掺杂、氧化、腐蚀等工序的工艺条件设定及工艺评价,在第一阶段,多数场合下不用图形而进行测试. 比如反应控制,膜厚控制等工艺过程中控制在这个阶段用的较多. 下一个阶段是膜性质的电气性能方面的评价或物理形状的评价,这就要用工艺检验图形.

还有,在淀积膜、氧化的图形化工序(光刻、腐蚀)、被选区域的氧化,杂质导入等工艺评价中也应用了测试图形. 这些评价是在联机或脱机下进行的. 联机评价,比如说是用导向片子进行的评价,而脱机工艺评价是一种包含监测片子在脱机下的破坏性试验在内的工艺评价.

以下,我们将就图形化工序中用于工艺控制的测试图形进行叙述.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

10.3.1 光刻工艺评价图形

图 10.2 是为了在紫外线曝光中决定光刻胶曝光条件所用的掩膜图形[1]. A 列的图形

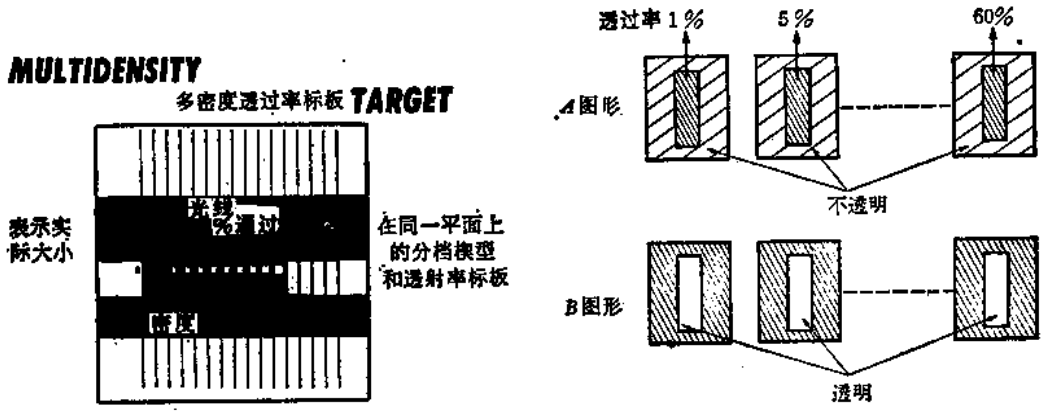


图 10.2 曝光测试图形

是在不透明的背景上把透过率分为 15 个可变等级的线状窗孔，B 列与之相反，是改变背景透过率的线状窗孔. 应用这种图形对于所使用的光刻胶可以决定适宜的曝光量. 比如，对于透过率为 30% 的图形，其曝光量应取在能最好地去除的情况下所用曝光量的 30%. 应用这种掩膜图形，用正光刻胶可以评价挖空图形，而用负光刻胶可以评价留存图形. 所用掩膜图形的最小尺寸是 1 μm，对于各种透过率，人们准备了像分辨率从 10 到 500 的 19 种图形.

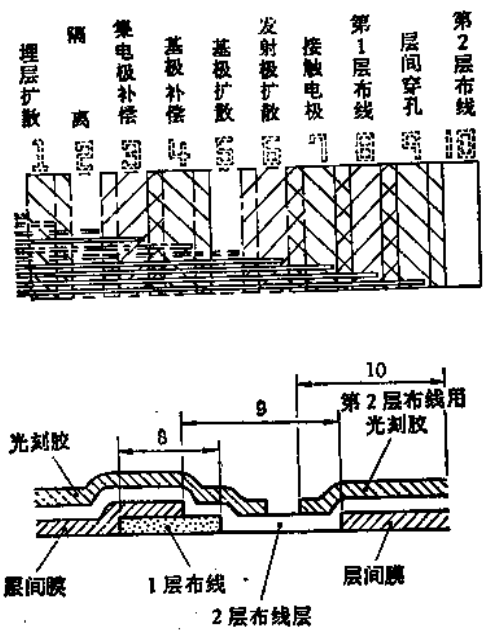


图 10.3 光刻工序检验图形

在各个光刻工序中进行最佳曝光和观察凹凸部分光刻胶图形的大小时，应用了图 10.3 的图形. 特别是在阶差部分，在高的部分和低的部分的图形变换差因所用曝光方法（接触曝光、接近曝光、投影曝光）和曝光条件的不同而不一样，图形越细，差别就越显著. 光刻工序中的图形变换差是生产工序中最重要的一个因素，它因光刻胶膜厚、衬底材料反射率的不同而不同，所以应当很好地把握住这个环节.

10.3.2 腐蚀工序

不论是湿法还是干法，腐蚀通常都是从片子的外圆周向里进行，所以等腐蚀结束时，片子的中心部分和外围部分就有了不同. 在片子上形成的图形宽度将产生误差波动. 为

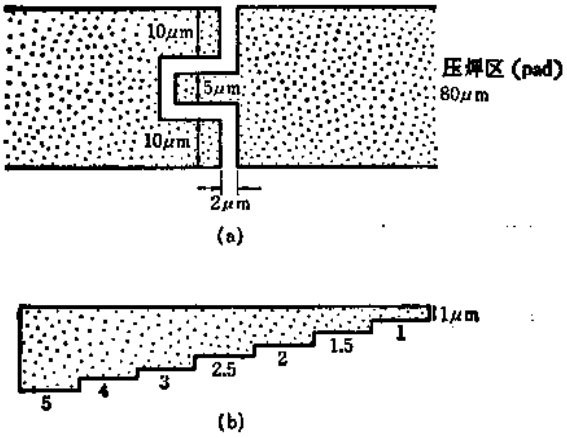


图 10.4 腐蚀评价图形

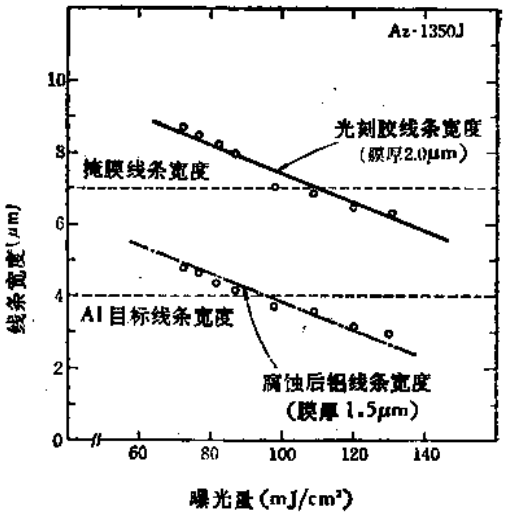


图 10.5 光刻腐蚀的图形变换差

了了解误差波动的程度，应用了如图 10.4 所示的图形.

图 10.4 (a) 是用于研究腐蚀斑点的图形. 它在多晶硅的图形上设置有键形间隙. 应用这种图形可以了解在腐蚀结束那一时刻的欠腐蚀或过腐蚀量在片子内的分布. 也可以用探针进行电性能测定. 图 10.4 (b) 是判定腐蚀时横向钻蚀量的图形. 在腐蚀之后，用目视检查，横向钻蚀量可以一目了然.

图 10.5 给出了一个测量实例. 它测量的是铝膜的光刻工艺中曝光量和光刻图形宽度以及腐蚀后铝布线图形宽度的关系. 曝光条件是这样进行选择的，它使得光刻胶图形和掩膜图形宽度一致，而掩膜图形宽度的设计要考虑到腐蚀中的图形变换差(侧蚀量). 图 10.5 是过腐蚀的例子，故 Al 线宽度比设计目标值小.

10.3.3 元件隔离工序

在双极形集成电路中，元件隔离采用了选择氧化隔离法，其工序的工艺评价项目有:

(1) 隔离图形的横向扩展

(2) 鸟喙 (birds beak) 形，尖头 (head) 形

(3) 畸变、位错的评价

(4) 电学特性

图 10.6 给出了选择氧化隔离法的评价图形.

(a) 是观察隔离图形横向扩展的图形. 用它可以比较在元件周围区域用宽度很宽的 SiO_2 围起来的时候和用 3μm 宽度围起来时对元件形成区的影响.

(b) 是研究 LOCOS隔离形成的应力对元件形成区域的影响的图形，同时还可以观察鸟喙状，尖头状等形状.

(c) 是评价形变对电学特性影响的图形. 是先改变元件区和隔离区的间隔制作出晶体管，然后研究 T_r 特性 (I_R, V_{EB}, h_{FE}, 耐压)的图形. 此外，还包括有使两个晶体管接近然后研究 T_{r1}—T_{r2} 之间漏流的图形.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

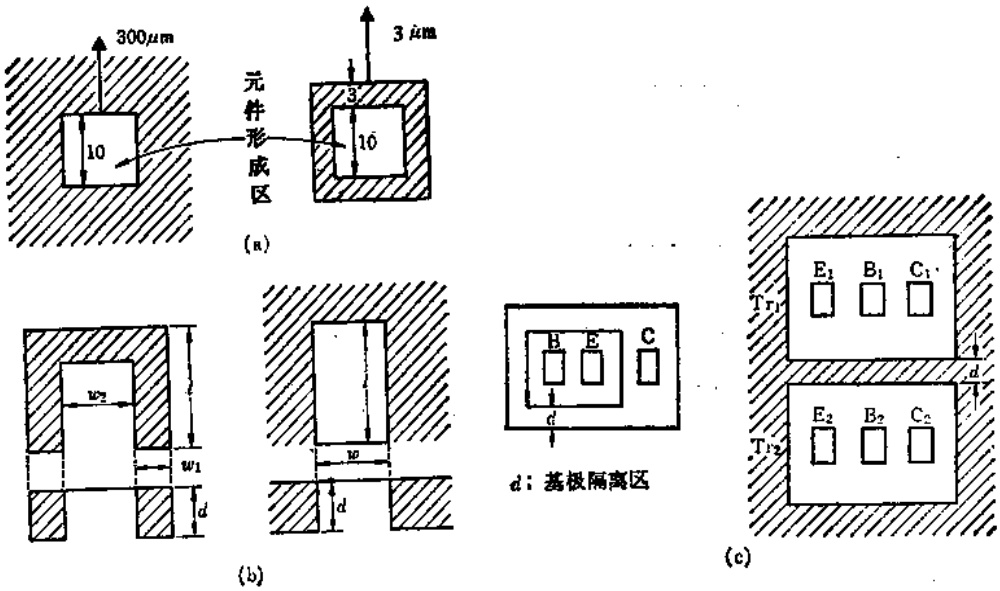


图 10.6 氧化物隔离检验图形

10.3.4 面电阻和接触电阻

IC 是由发射区扩散层、基区扩散层、埋层、多晶硅电阻层（As 掺杂、B 掺杂、P 掺杂、无掺杂）等许多层作成的，所以需要知道它们的面电阻．这些层不仅因为用做电阻层因而需要对其进行评价，即使把它们做为决定晶体管性能的因子也应进行评价．这些元件的面电阻及接触电阻和工艺条件有很大关系．对于前者通常用图 10.7 的桥式图形．应用这些图形也可以评价图示那样的侧蚀量和电阻端点部分的影响，图中还同时给出了测量例子．

图 10.8 是评价基极层以及发射极下的内部基极层面电阻的图形．

在以上的桥式测定法中，要想知道真正的面电阻就需要实测实际的图形宽度，而且必须事先用光学方法进行研究，然而，如果应用图 10.9 (a) 给出的 Van der Pauw[2] 法（即希腊十字（Greek Cross）法），则无须测定图形宽度即可用下式求得：

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{R_a + R_c}{2} f(R_a/R_c) \tag{10.1}$$

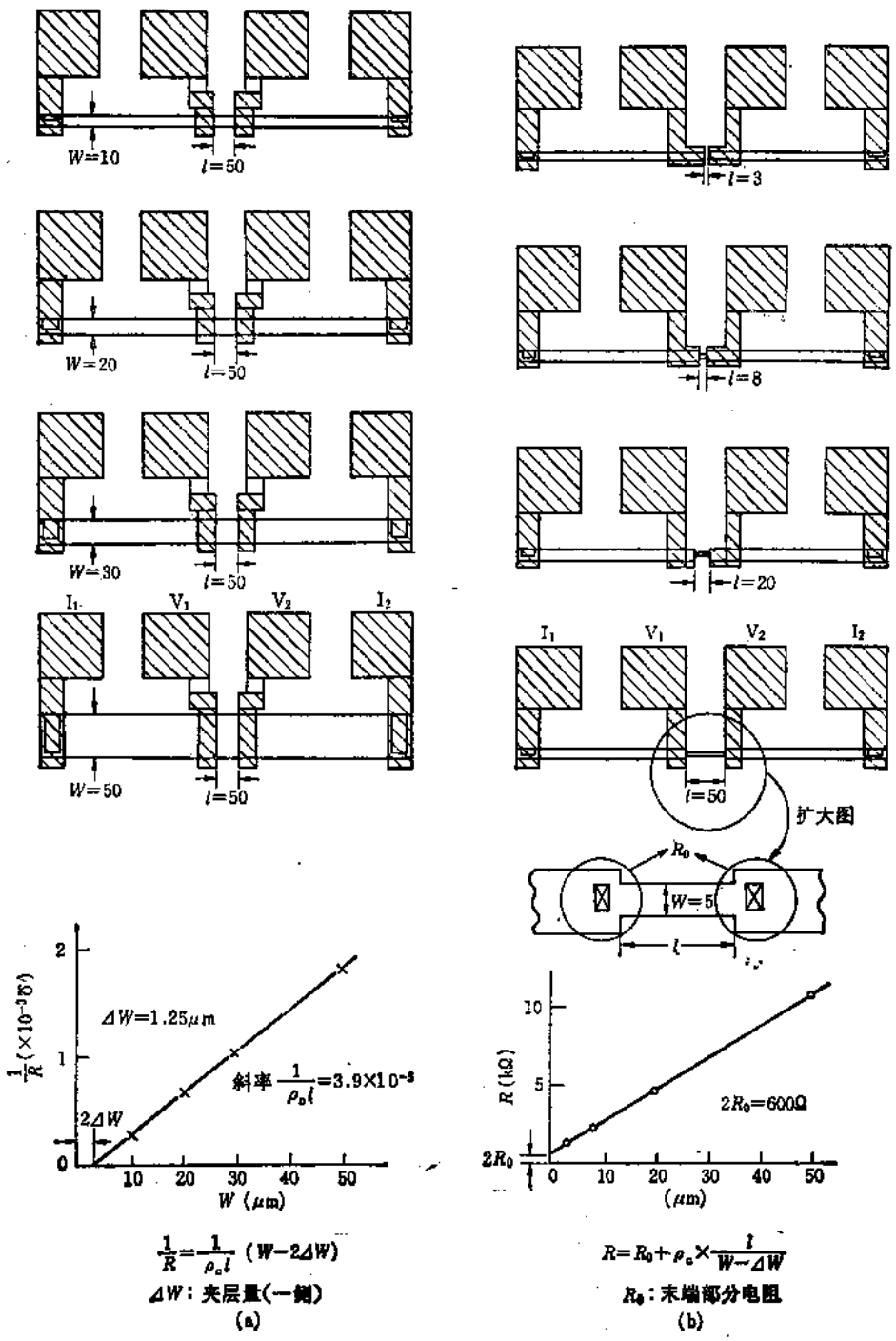
$$R_a = \Delta V_{23}/I_{14},\quad R_c = \Delta V_{43}/I_{12} \tag{10.2}$$

f 为 R_a/R_c 的函数，它满足下式：

$$\frac{R_a/R_c - 1}{R_a/R_c + 1} = \frac{\cosh^{-1}\left[\frac{1}{2}\exp(\ln 2/f)\right]}{\ln 2/f} \tag{10.3}$$

$R_a = R_c$ 时 $f = 1$．$d_1 > d_2$ 时，测定精度为 0.1% 以下．此外，$R_b = \Delta V_{24}/I_{13} = R_a - R_c$ 也可以用来测定霍尔效应．

这个 Van der Pauw 方法可以和电阻的线宽无关地求得面电阻，所以如图 10.9 (b) 那样，通过和桥式图形相组合（十字桥式：Cross bridge type），由公式



$\frac{1}{R}=\frac{1}{\rho_s l}(W-2\Delta W)$

ΔW：夹层量(一侧)

(a)

$R=R_0+\rho_s\times\frac{l}{W-\Delta W}$

R_0：末端部分电阻

(b)

图 10.7 面电阻以及侧蚀量、电阻端点评价图形

$$R_{栅}=R_{栅}\frac{L}{W_e} \tag{10.4}$$

可以求得有效线宽 W_e。图 10.10 (a) 是电阻元件的断面尺寸，其中，W_m 是原始掩膜图形宽度，W_{oe} 为过腐蚀量，$\frac{\alpha x_j}{2}$ 为扩散的横向扩展量，α 为横向扩展系数。它和可用光学方

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

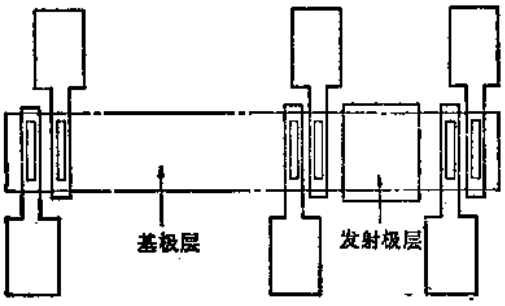


图 10.8 扩散层面电阻评价图形

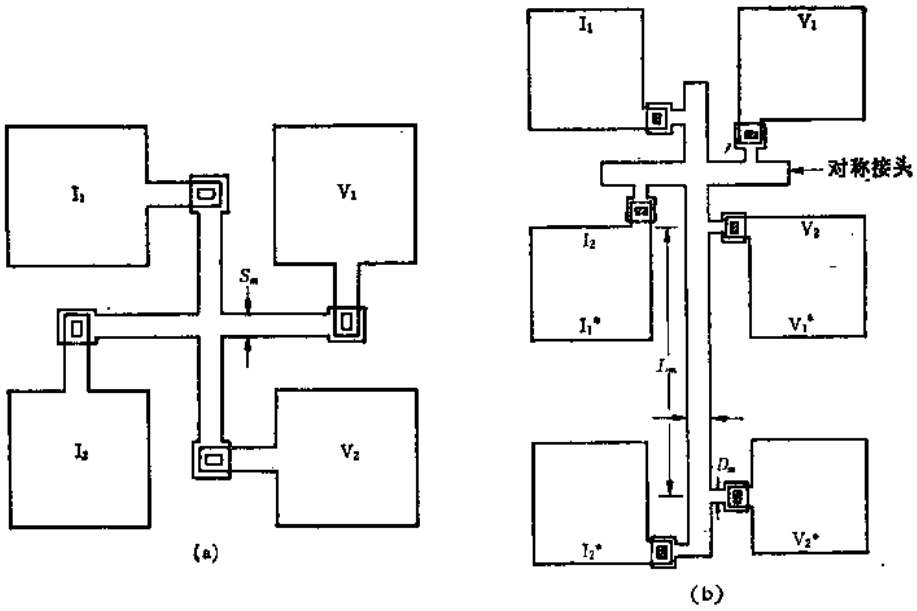


图 10.9 应用 Van der Pauw 法的面电阻测定

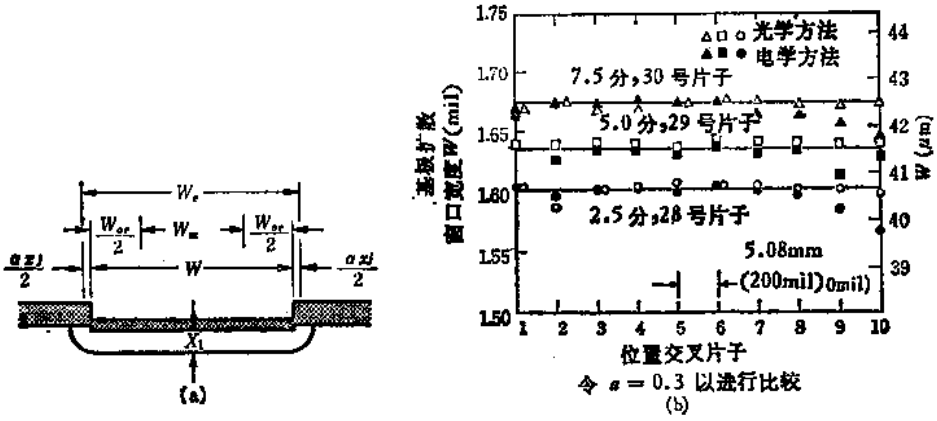


图 10.10 用光学方法测定和用 Van der Pauw 法测定所得到的线宽的比较

式测量的W有如下关系:

$$W = W_e - \alpha x_j = W_m + W_{oe} \tag{10.5}$$

$\alpha = 0.3$ 时,把用光学方法测量的结果与前边说过的用电学测量方法所求得的结果进行比

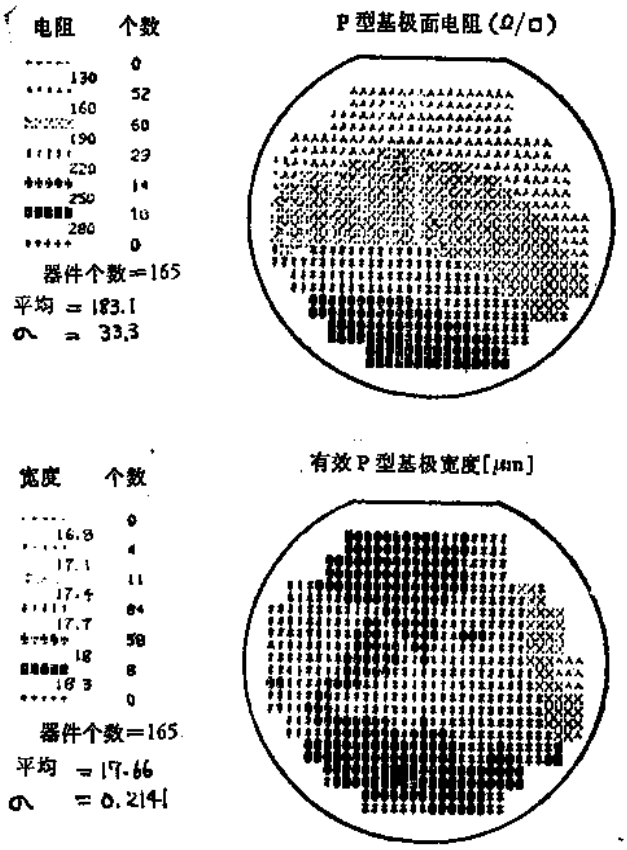


图 10.11 应用十字桥式图形的基极面电阻误差波动和图形宽度的关系

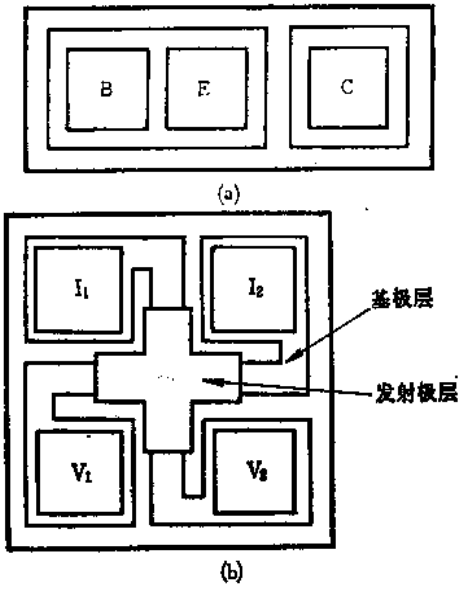


图 10.12 用于测定晶体管增益和位于发射极层下面的基极面电阻的图形

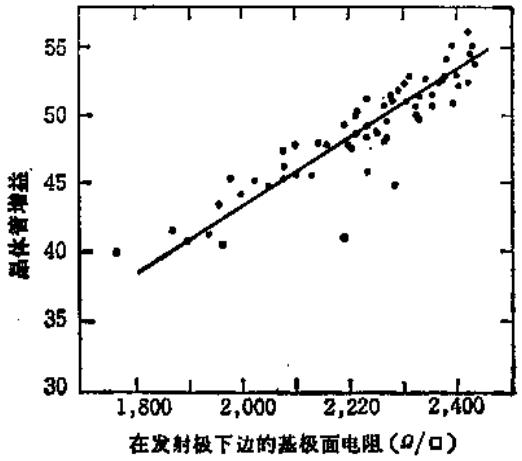


图 10.13 基极穿通电阻和晶体管增益的关系

较，其结果如图 10.10 (b)，可以看出两者相当一致。应用 Van der Pauw 方法测得的图形宽度误差在 0.5% 以下。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

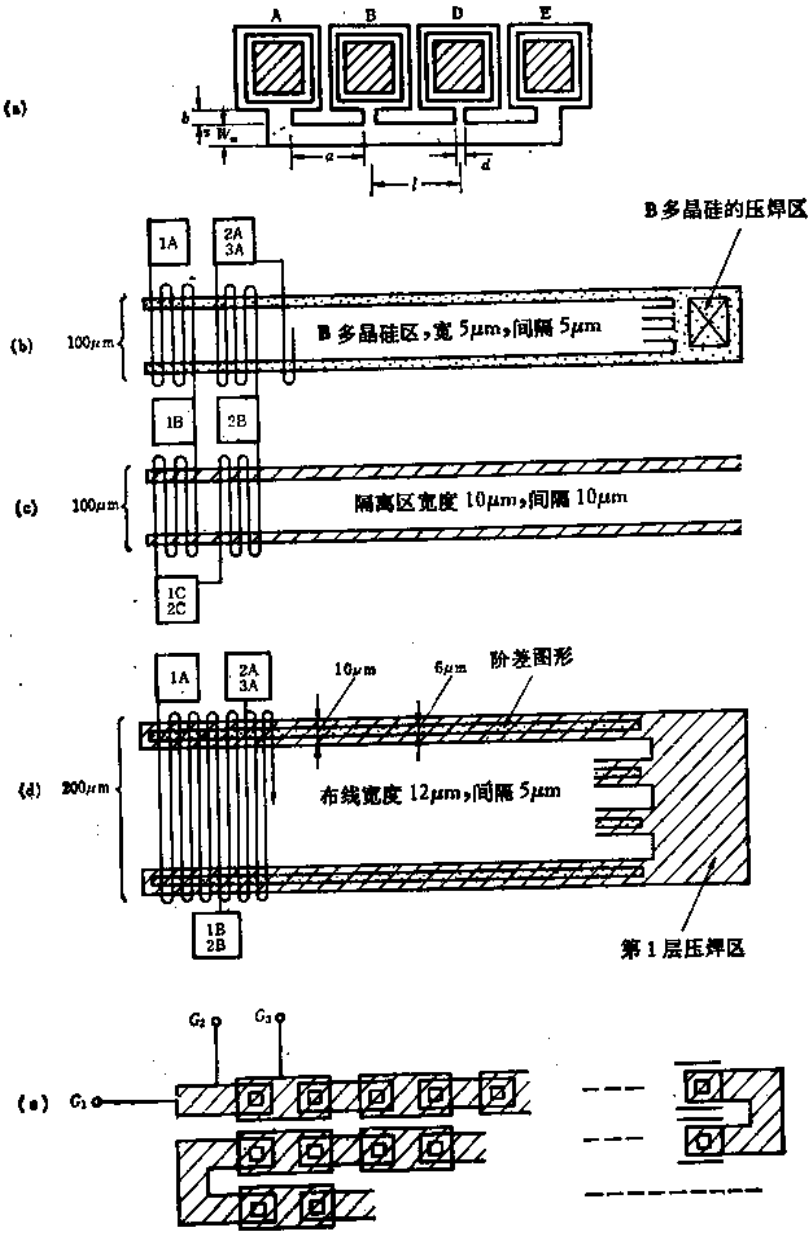


图 10.14 布线评价图形

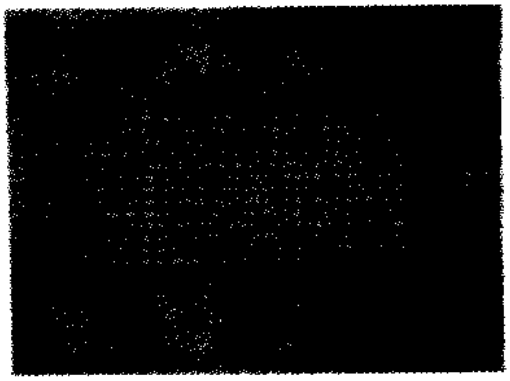
图 10.11 表示基极面电阻和图形宽度的大片分布[3]. 面电阻表现出的误差波动很大，但图形宽度却被均匀腐蚀. 从这个结果可以了解到扩散的不均匀性有多大.

另外，通过在基极电阻上边设置一个发射极区域并同时测量图 10.12 中邻近晶体管的增益，就可如图 10.13 给出的那样，容易弄清楚晶体管增益和基极面电阻的关系[4].

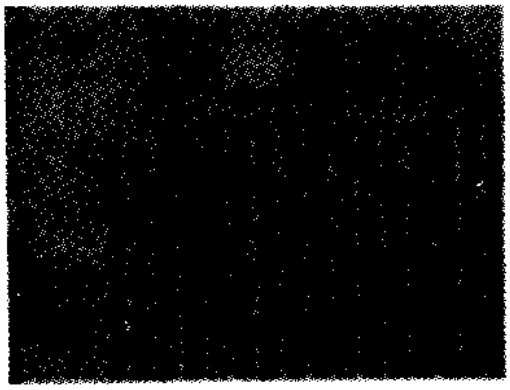
10.3.5 布线工序评价图形

电极工序在工艺流程的最终阶段，在这之前的工序中形成了许多图形，因而布线就成了在凹凸不平的片子表面上用和硅系材料不同的金属制作电极布线. 随着工艺年年向

(a)



(b)



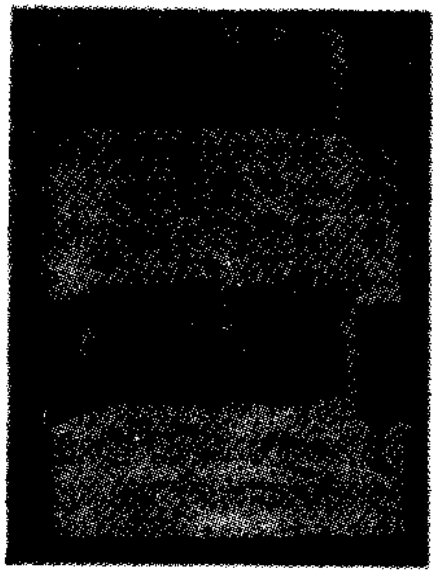
(c)

图 10.15 布线评价图形. (a) 布线面电阻; (b) 台阶、线宽、线间间隔、层间针孔; (c) 孔内接触电阻,孔内成品率

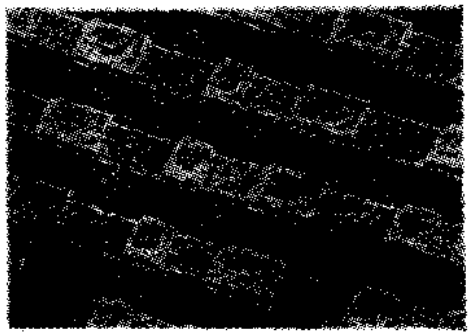
高密度化进步,图形规则也严格起来,同时,随着布线发展为多层化,布线工序成为决定IC 成品率的重要工序并用各种图形进行详细地工艺评价. 人们认为作为这个工序的评价项目,通常有以下各项:

(1) 布线电阻、布线电容,

(2) 阶梯布线测试(台阶断开),



(a)



(b)

图 10.16 铝布线图形. (a) 铝布线台阶部分; (b) 孔内接触评价

(3) 孔内接触电阻,

(4) 布线图形成成品率.

图 10.14 是评价布线的图形. (a) 是用于评价布线面电阻的图形; (b) 是通过在多晶硅图形上的绝缘膜形成电极,再通过测量电极图形和多晶硅图形之间的通导情况以评价在 1000 以上的交点上有无针孔的检测图形; (c) 是在隔离图形上形成电极,然后评价台

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

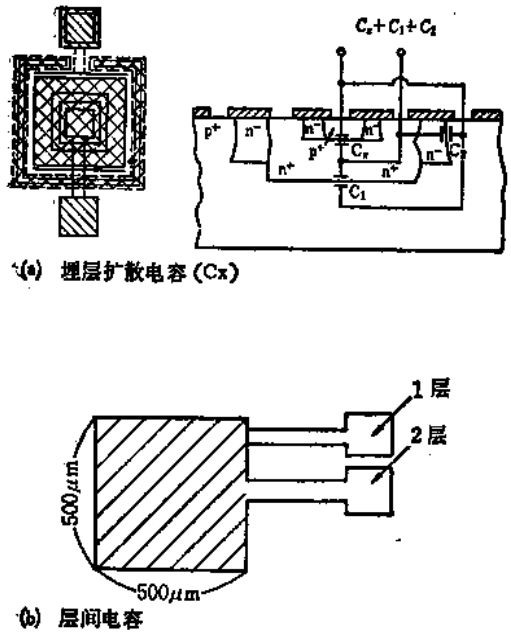


图 10.17 电容测定图形

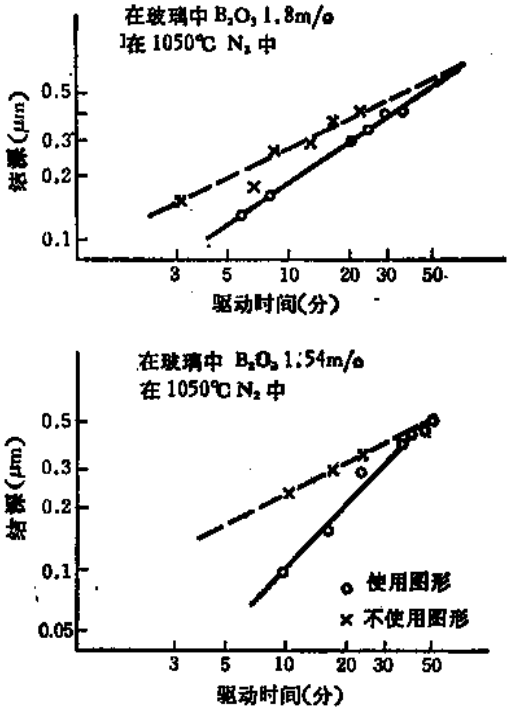


图 10.18 应用掺硼氧化法扩散的图形效应

阶部分断线的图形；(d) 用于评价第二层布线，它评价台阶部分的断线和层间膜有无针孔；(e) 是评价孔内电阻值及成品率的图形，用此图形可以研究穿孔 2 × 2 μm 和 3 × 3 μm 的接触电阻值，最多可以研究 2000 个接触孔的成品率.

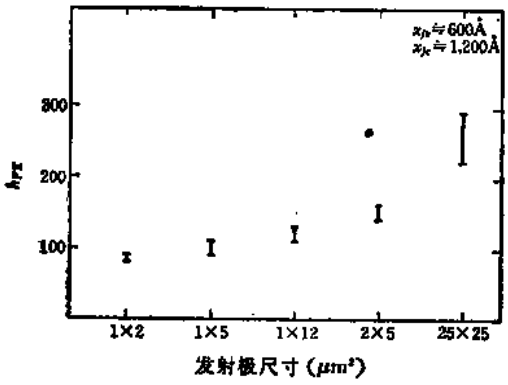


图 10.19 在浅结中发射极尺寸和 h_{FE} 的关系

图 10.15 是测试图形掩膜的实例，图 10.16 是铝布线图形的照片.

图 10.17 (a) 是测量埋层扩散层和 P^+ 层之间的电容 (C_x) 的图形，图 10.17 (b) 是研究层间膜电容的图形.

除去上述情况之外，应用图形化的评价和片子全面的工艺评价有的时候不一样. 特别是图形越是微细化，这个现象就表现得越明显，所以为了弄清楚实际的器件参数，用图形评价就成了不可缺少的一种评价方法. 在图 10.18 中，作为这样的一个例子给出了扩散的图形效应. 由图可以看出在图形化和非图形化的情况下结深有很大的差别，原因还不清楚. 此外，图 10.19 表示出发射极尺寸和 h_{FE} 的关系. 即使在相同的工艺条件下，图形不同就会得到不同的结果.

这种图形效应需要事先用实际图形来调查研究其倾向. 其他的给予硅衬底以应力的效应非常复杂，还没有得出明确的结论.

以上我们讲了单项工艺评价测试图形的例子，把它们作为双极工艺评价的测试图形归纳整理为图 10.20.

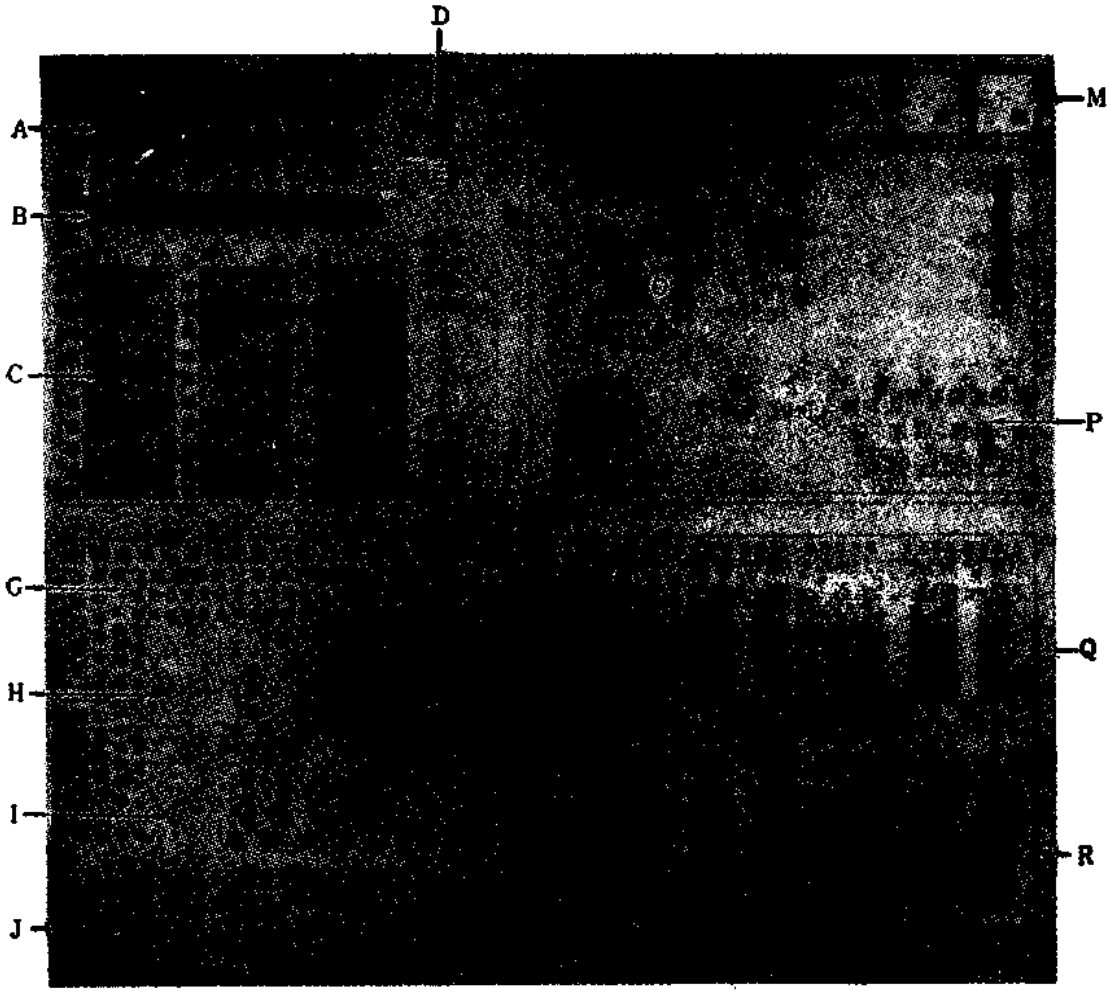


图 10.20 双极工艺评价 TEG

A：布线图形 B：跨越台阶布线图形 C：接触孔内检验图形 D：光刻工序检验图形 E：晶体管 F：布线电阻 G：压焊检验图形 H：扩散层面电阻 I：氧化物隔离评价图形 J：多晶硅电阻评价图形 K：结电容 L：层间膜电容 M：晶体管(高频特性) O：多级倒相器 P：LCMC（低功耗电流开关）门 Q：51 级 NTL 环振 R：51 级 LCML 环振

10.4 设 计 规 则

在设计掩膜图形的时候，设计规则是一个重要的指南．决定设计规则的因素可以举出以下各种．

(1) 设计方面

(i) 器件构造和器件参数

(ii) 电流、电压降形成的布线图形宽度的限制

(iii) 最佳图形设计(片子大小等)

(iv) 掩膜精度误差波动

(2) 工艺方面

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10.2 图形设计规则

掩　膜	最小尺寸（μm）	最小间隔（μm）	其他设计规则
埋层	4		
隔离		2	埋层—隔离之间 6 μm^2
集电极补偿	3×4		隔离—集电极补偿 6 μm
基极扩散	5×5		隔离—基极间 5.5 μm
硼多晶硅	4	2	
发射极	4		发射极 4×4 μm^2
砷多晶硅	6		
基极接触	2×3		
穿孔	2×3		
一层布线	7	2.5	
穿孔	3×3		
二层布线	8	3	压焊区 100μm 见方，间隔 50 μm

(i) 图形加工精度(光刻，腐蚀工序等)

(ii) 图形变换差(掩膜位置对准精度、侧蚀、横向扩散等)

(iii) 片内片间的误差波动(图形变换差、膜厚、杂质浓度等)

表10.2是双极集成电路设计规则的一个例子，它给出了最小线宽、最小间隔和对元件特性有重要影响的区域之间的距离尺寸．这个表是由器件构造和工艺技术的精度决定的，应用测试图形，把其误差波动也包括进来进行详细的审查探讨，然后决定下来．

在各工序中的成品率和设计规则紧密

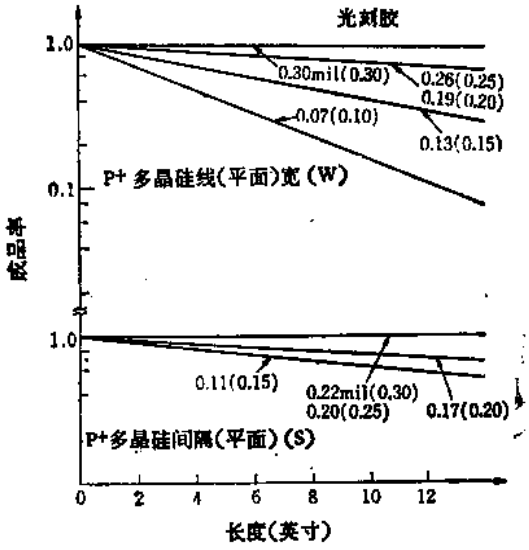


图 10.21 多晶硅图形成品率

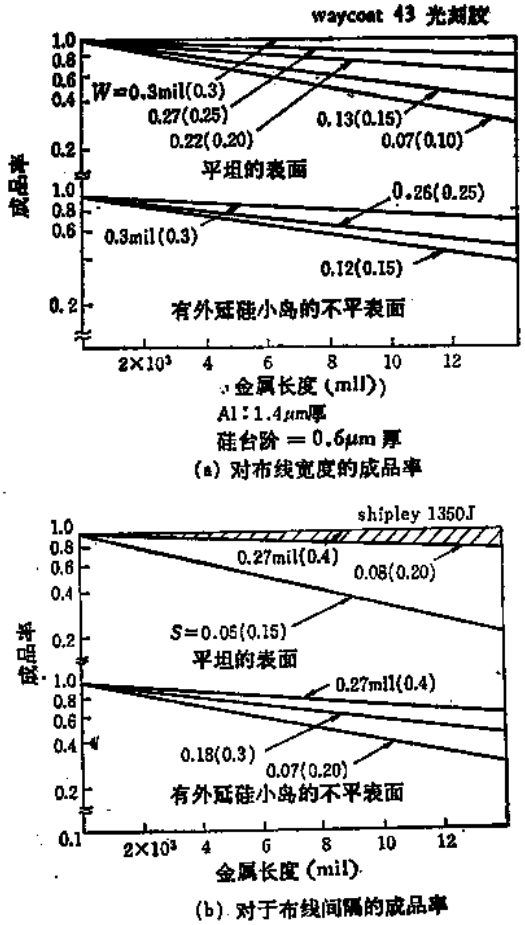


图 10.22 金属布线成品率

相关，而且由于 RCA 有一个详细研究这个相关的报告，所以下边我们就此作一介绍[5].

这个报告是从多晶硅和铝布线图形的成品率来求得设计规则，这个规则的目的是为了在一个片子上得到最大合格率. 图 10.21 给出了多晶硅图形的成品率，它以线宽 (W) 和线间间隔 (S) 为参数研究了对于线长的成品率. 比如，线宽 0.3 mil (7.5 μm) 的多晶硅在 12 英寸长度内的成品率为 100%，然而宽度为 0.07 mil (1.8 μm) 时，在 12 英寸的长度中成品率将降到 10% 以下.

图 10.22 给出了铝布线图形成品率，对于布线宽度、间隔等参量，该图给出了在平坦的平面上和在表面有外延硅岛的凹凸面上的实验结果.

成品率为 η 的片上的合格品小片数 N 为:

$$N = \frac{\eta \times \text{片子面积}}{\text{小片面积}} \quad (10.6)$$

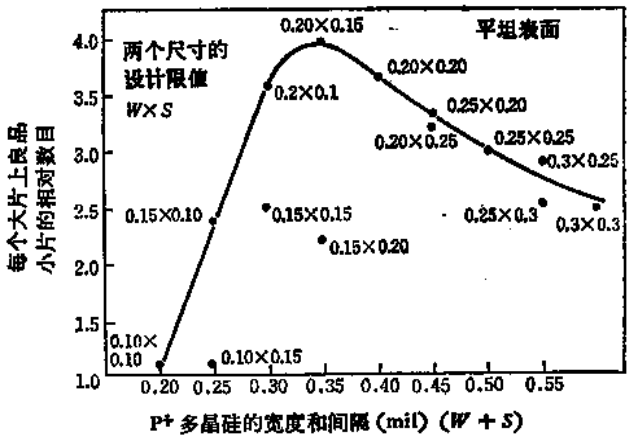


图 10.23 合格品小片和图形步距（多晶硅）

假定小片内单胞 (cell) 纵横方向的尺寸是图形规则的函数，那么 N 将变为:

$$N = A\frac{\eta \times \text{片子面积}}{(\text{dimension})^2} \quad (10.7)$$

其中 A 为比例常数.

这里我们假定 dimension (尺寸)等于线宽 (W) 和线间间隔 (S) 之和，则相对合格品小片数 N_r 将变为

$$N_r = \frac{Y_W \times Y_S}{(W+S)^2} \quad (10.8)$$

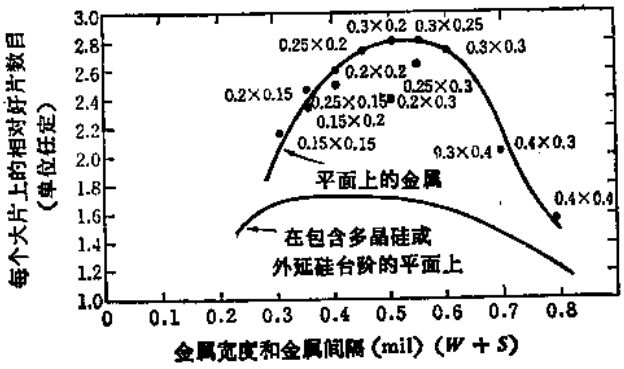


图 10.24 合格品小片和图形步距(铝布线)

Y_W 和 Y_S 分别表示图 10.21 和图 10.22 的线宽、线间间隔的成品率. 把公式(10.8)分别用于图 10.21 和图 10.22，则可得图 10.23 和图 10.24. 就如从图上可以看到的那样，合格品小片数对于图形规则呈现出具有极大值的曲线. 在此情况下，对于多晶硅，最佳设计规则是线宽 0.2 mil (5μm)，线间间隔 0.15 mil (3.8 μm)，而对于铝布线，最佳设计规则是线宽 0.3 mil (7.5 μm)，线间间隔 0.2 mil (5 μm). 这个实验例子把工艺技术的成品率和设计规则之间的关系定量性的结合了起来，人们认为，倘能提高工艺中的加工精度，设计规则也可以微细化.

在以上的章节中，我们讲述了用于单项工艺评价的若干图例和思考方法. 所用的工艺技术和器件构造不同，评价项目就不一样，需要使用的测试图形也就不一样. 总之，问

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

题在于要用为数不多的测试确切地把握住工艺条件．为了得到有效的数据，需要制作人们很周密地考虑过的测试图形．

10.5 元件评价测试图形

就像前边说过的那样，可以说应用测试图形进行工艺评价的最终目的是决定器件参数和设计规则以及评价成品率．各个工艺条件也要从整体的工艺设计、器件特性、成品率等方面出发来重新估价，需要通过测试图形定量地弄清楚它们的相互关系．

通常到了这个阶段时，用于实现目标性能 IC 的工艺技术和器件构造就大体上决定了，为了决定综合工艺条件的细节和器件参数，要应用采用了这种 IC 设计思想的工艺检验图形．因此，最好是每当研制 IC 时就要设计一套最为合适的 TEG 图形并应用它．

表 10.3 晶体管构造参数

构造参数	构造参数
发射极面积	衬底浓度
基极面积	沟道切断层的浓度
集电极面积	外延层的厚度
基极接触面积	分界氧化膜的厚度
集电极接触面积	发射极宽度
发射极浓度分布	发射极长
基极浓度分布	发射极和基极接触距离
集电极浓度	隔离和基极间距离
埋层扩散层浓度	电极宽度
集电极补偿浓度	电极间隔
基极补偿浓度	

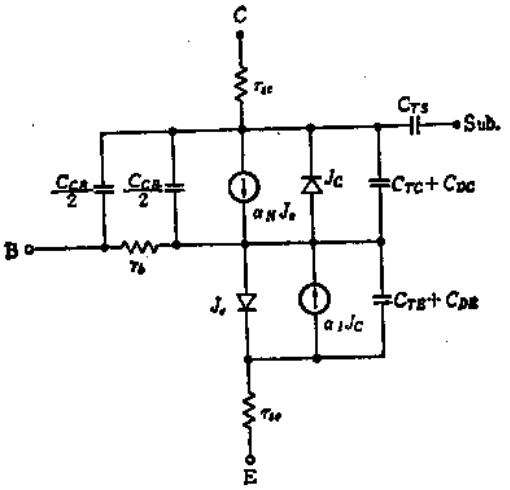


图 10.25 IC 化晶体管模型

以下我们以双极集成电路为例进行论述．用 10.20 的测试图形，除了工艺评价图形之外，还包含有各种晶体管和环形振荡器的评价图形．这些测试图形的目的在于：(i) 单项工艺评价；(ii) 把单项工艺组合起来的综合工艺评价；(iii) 器件的三维构造参数的评价；(iv)除晶体管外，其他各种元件的电学特性评价；(v) IC 特性评价．作为晶体管构造参

表 10.4 器件参数

射-基结电容	C_{TE}	测试T_r	电桥等	
基-集结电容	C_{TC}	测试T_r	电桥等	
元件间隔离电容	C_{TS}	测试T_r	电桥等	
正向电流放大倍数 (C, B)	α_N	测试T_r	曲线跟踪仪等	电流依赖性
反向电流放大倍数 (C, B)	α_I	测试T_r	曲线跟踪仪等	
截止频率	f_T	测试T_r	f_T表 S 参数等	求正反向的 f_T，并求出 C_{DE}，C_{DC}. f_T-电流特性.
集电极串联电阻	r_{sc}	测试T_r	测定 $V_{CE(sat)}$	测串联电阻用的 TEG (文献5)
基极电阻	r_b	测试T_r	用 h 参数	测基极电阻用 TEG 元件，正确地求大注入时的 r_b 是困难的.
发射极电阻	r_e	测试T_r	用 h 参数	(文献 1)，(文献 4)
射-基二极管特性	J_e	测试T_r	曲线跟踪仪等 V-I 特性测定	
集-基二极管特性	J_c	测试T_r	曲线跟踪仪等 V-I 特性测定	
射-基击穿电压	BV_{EBO}	测试T_r	曲线跟踪仪等 V-I 特性测定	
集-基击穿电压	BV_{CBO}	测试T_r	曲线跟踪仪等 V-I 特性测定	
集-发击穿电压	BV_{CEO}	测试T_r	曲线跟踪仪等 V-I 特性测定	

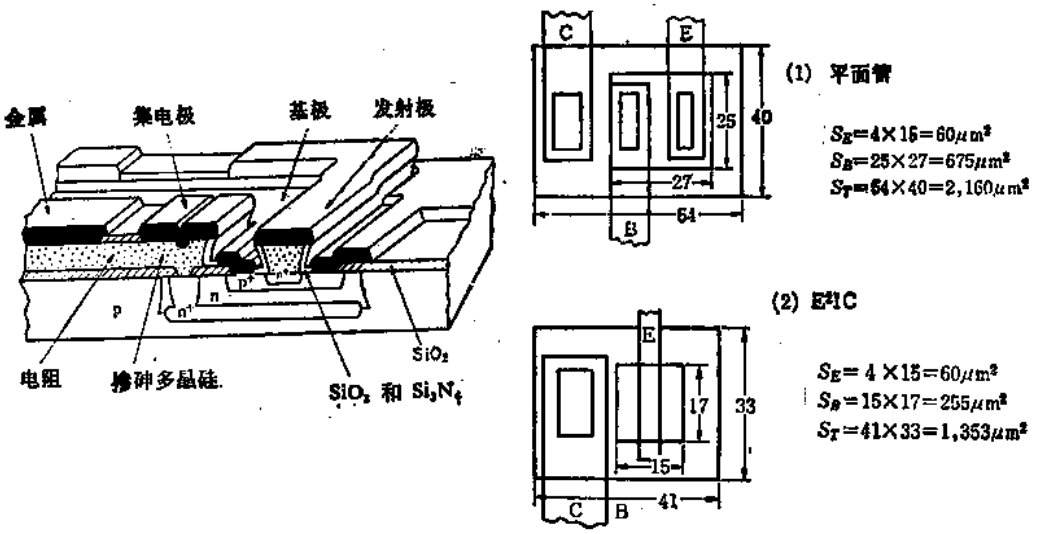


图 10.26 E²IC 的构造和平面 IC 的比较

数，必须掌握表 10.3 中给出的参数并进行控制。此外，还需知道表 10.4 所示的晶体管器

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

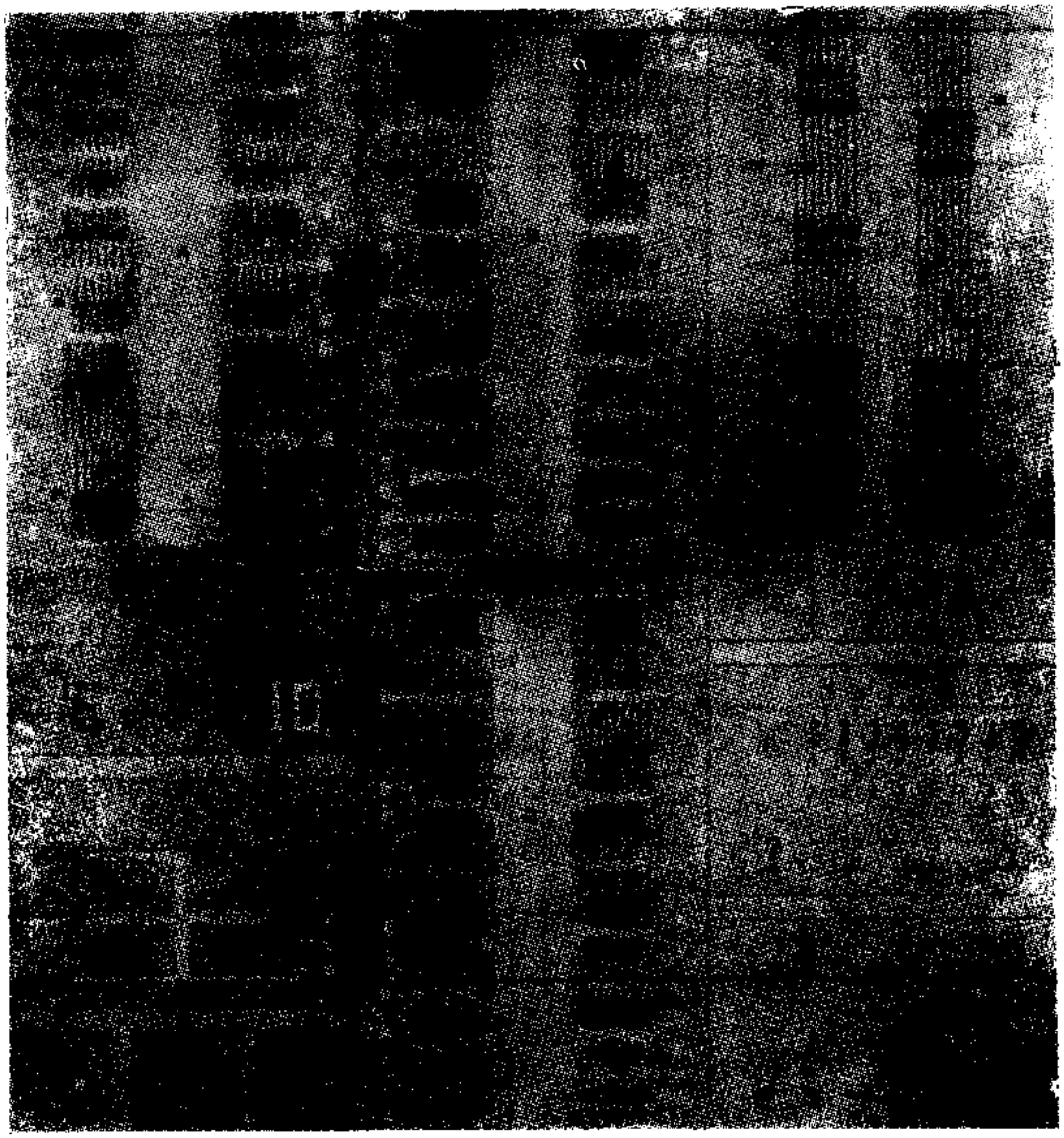


图 10.27 (a) E^2IC 工艺评价图形

A, *B*, *G*: 各种 NTL 15 级环振 *C*, *D*: 各种 NTL 15 级环振 *E*, *F*, *H*: 晶体管评价
I: NTL 基本门电路 *J*: 多晶硅电阻、各种面电阻、电容评价

件参数.

通常用图 10.25 的电路作为 IC 化晶体管的等效电路. 实际上可以通过模拟从试生产的晶体管的器件参数预测 IC 特性(速度、功耗、扇入扇出特性等)并和试制的环形振荡器、倒相器的特性进行比较,如果能够得到良好的一致性,那么作为器件, 从设计和工艺两个方面来看就等于得到了第一阶段的确认. 下一个阶段将进入在进行大规模化时在设计、特性、工艺方面的审查研究.

下边将以我们研制的超高速双极 IC (Elevated Electrode Integrated Circuit: E^2IC, 悬空电极集成电路)为例,介绍研制时所用的测试图形. E^2IC 的构造如图 10.26 所示, 发射极、集电极以及布线部分在台阶的高处,基极以及连接到基极部分的布线在台阶之间的沟

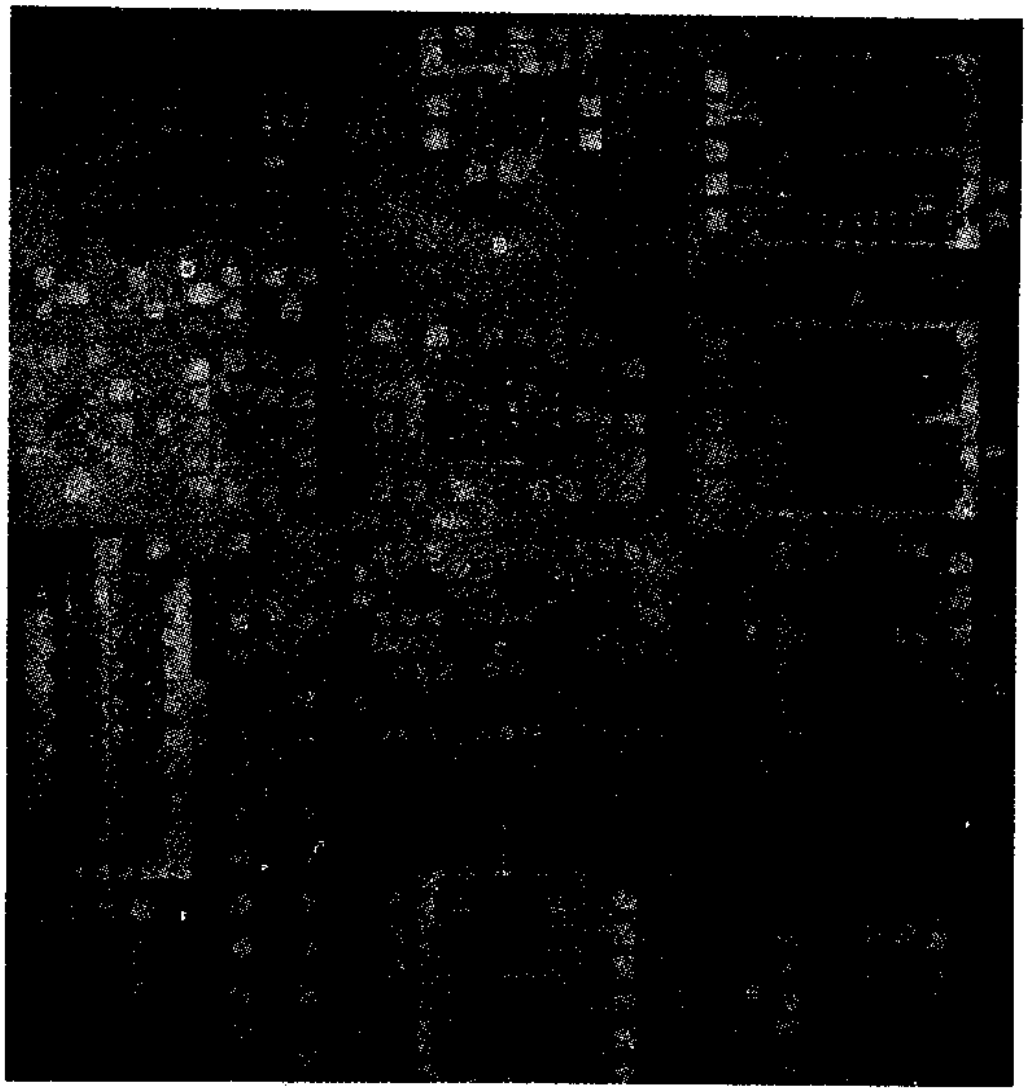


图 10.27 (b) E^2IC 工艺评价图形

A: 各种 NTL, LCML, CML 15 级环振 *B*: 各种电路(比较器、寄存器、DFF、电平转换器)
C: 多晶硅电阻、各种面电阻、电容评价 D: 晶体管评价 E: 穿通电阻、各种加工评价

里边. 由于采取了这样的结构,发射极电极和基极电极之间的间隔在平面上为零,故外部基区可以显著减小. 这是一种超高速 (85 ps/G)、低功耗 (0.19 pJ/G) 的 IC. 晶体管面积和布线面积都比以前器件的相应面积小, 它有可能达到高达 120 个门/mm^2 的高集成度. 表 10.5 是 E^2IC 工艺评价项目一览表. 图 10.27 是测试图形, 图 10.28 是其一部分测试图形的扩大照片.

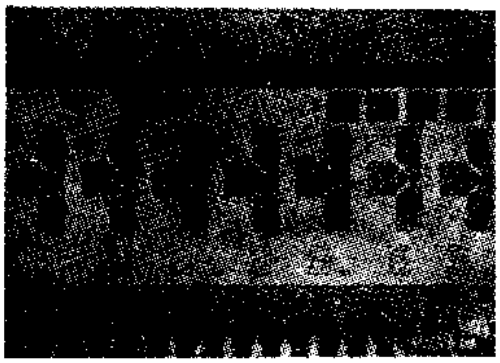
10.6 用于 LSI 研制中的测试图形

在前一节中,我们论述了双极 IC 的测试图形,在 MOS IC 的情况下, 同样地也可以用各种测试图形进行工艺评价. MOS 是适用于 LSI 的器件,集成度年年都在提高. 在本

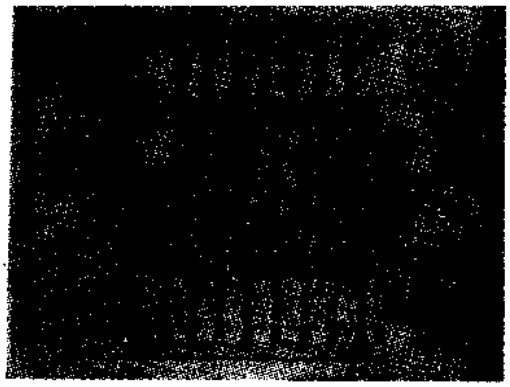
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 10.5 E^2IC 工艺评价项目

目　　的	图　　形	评　价　项　目
求以 NTL 为基本门电路的 E^2IC 的功率和传播延迟时间之间的关系	NTL 环振 24 种，以发射极尺寸和电流电平为参数	评价 t_{pd} 和 P 的关系
器件参数评价	参数评价用元件	C_{TC}, C_{TE}, C_{TS}, $r_{bb'}$ 多晶硅 R(电阻) 加速电容 C 压焊区 C
	单个晶体管(六种) 用于上述环振的晶体管	f_T, h_{FE}, C_{TC}, C_{TE}, C_{TS}, $r_{bb'}$ 耐压 V_D, I_{CS}, I_{BS}, r_{SC}
逻辑门的比较	NTL, LCML, CML 环振	评价 t_{pd} 和 P 的关系
逻辑门 DC 评价	NTL, LCM 基本门电路	评价 DC 特性
把握逻辑 IC 用基本电路	比较器 电平转换器 寄存器 DF/F	比较电压，分辨率，t_{pd} t_{pd}，直流输入输出电平 t_r, t_f，直流输入输出电平 翻转频率，直流输入输出电平
加工校验	反台形部、二层布线的形成 穿孔孔内接触 层间膜评价 基极面电阻评价 内部基极面电阻评价	V-I 特性评价



(a) 晶体管



(b) 环振

(c) 环振的部分扩大

图 10.28 E^2IC 测试图形的部分扩大照片

表 10.6 64 Kbit MOS RAM 中应用的单项工艺技术

项目		64K 工艺中应用的技术	评价项目
光刻技术	曝光	接触法(微细图形)和投影法并用	图象清晰度,对准精度
	光刻胶	正胶	
腐蚀技术		湿法腐蚀和等离子体腐蚀并用	加工精度、图形变换差、光刻胶耐久性
元件间隔离技术		选择氧化法	表面台阶、偏析、漏电流
栅极氧化技术		干氧法,HCL 氧化法(500Å)	缺陷密度、耐压、污染
栅极电极材料		多晶硅(掺 As 或 P)	面电阻、MOS 特性
扩散层形成技术		As 离子注入法 (0.25 μm)	杂质分布、漏电流、面电阻
层间绝缘形成技术		玻璃流 (flow) 技术	针孔、穿孔加工
多层布线金属材料		Mo	加工成品率

表 10.7 MOS RAM 工艺评价 TEG 内的评价元件群

元件名称	TEG 记号	基本评价项目	微细化评价项目	其他
MOS 晶体管	H	V_{th}, α_s, γ, δ B, BV_{DS}	沟道长依赖性 沟道宽依赖性	ΔV_{th} (小片间及小片内误差)
MOS 二极管	C	C_{OX} (膜厚), V_{FB} 耐压		ΔV_{FB}
寄生 MOS 晶体管	B	V_{thf}, δ, BV_{DS}	沟道长依赖性	ΔV_{thf}
寄生 MOS 二极管	B	C_{OX} (膜厚), V_{FB}		ΔV_{FB}
pn 结二极管	D	I_R-V_R 特性, 击穿电压	周长依赖性	漏电流对温度的依赖性
带栅极的 pn 结二极管	D	I_R-V_R 特性, 表面击穿电压		表面再结合电流
扩散层布线	D	面电阻,接触电阻	图形变换差	
多晶硅布线	E	面电阻;接触电阻	故障发生率,图形变换差	
Mo 布线	G	面电阻	(同上)	
接触元件	F		(同上)	
图象清晰度图形	A		各层的最小加工尺寸评价	
对准图形	I		各层间的对准误差	

节,我们将以 2 μm 设计规则 64 Kb MOS RAM 的研制[7]为例,就 MOS 工艺、元件和 LSI 研制过程中应用的测试图形进行论述.

2 μm 工艺接近于光刻微细加工的极限,即使做为单项工艺技术,也有必要进行充分的研究. 对于表 10.6 所示项目,曾反复地用图 10.29 所示测试图形进行了试制研究. 为了实现 MOS LSI,需要积累单项工艺技术的数据,然而如果同时进行用它作为 LSI 工艺的评价,则可以较快地弄清楚存在的问题,从而得以缩短研制周期,所以当进行测试图形设计时,要用同一个标准来进行单项工艺评价和做为 LSI 的综合评价,同时,要有意识地去积累设计 64 Kb RAM 所需要的设计数据. 表 10.7 给出了 MOS RAM 工艺评价 TEG 内的评价元件群. 把这些评价元件群和单项工艺评价图形同时试制,就可以把握住各个工艺技术和元件特性的关系. 通过应用这种测试图形反复多次进行试制并进行综合工艺设计以及成品率的评价,64 Kb MOS RAM 工艺技术就确立了起来.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

10.7 工艺数据处理

与集成电路的生产工艺相关连，收集、处理大量的数据，并将其迅速反馈于设计和生产工艺，这对于集成电路的开发、制造是不可缺少的. 图 10.29 给出了这种数据收集、处理系统的概略图. 因为超净室内的环境，即温度、湿度、清洁度对于工艺精度、生产成品率

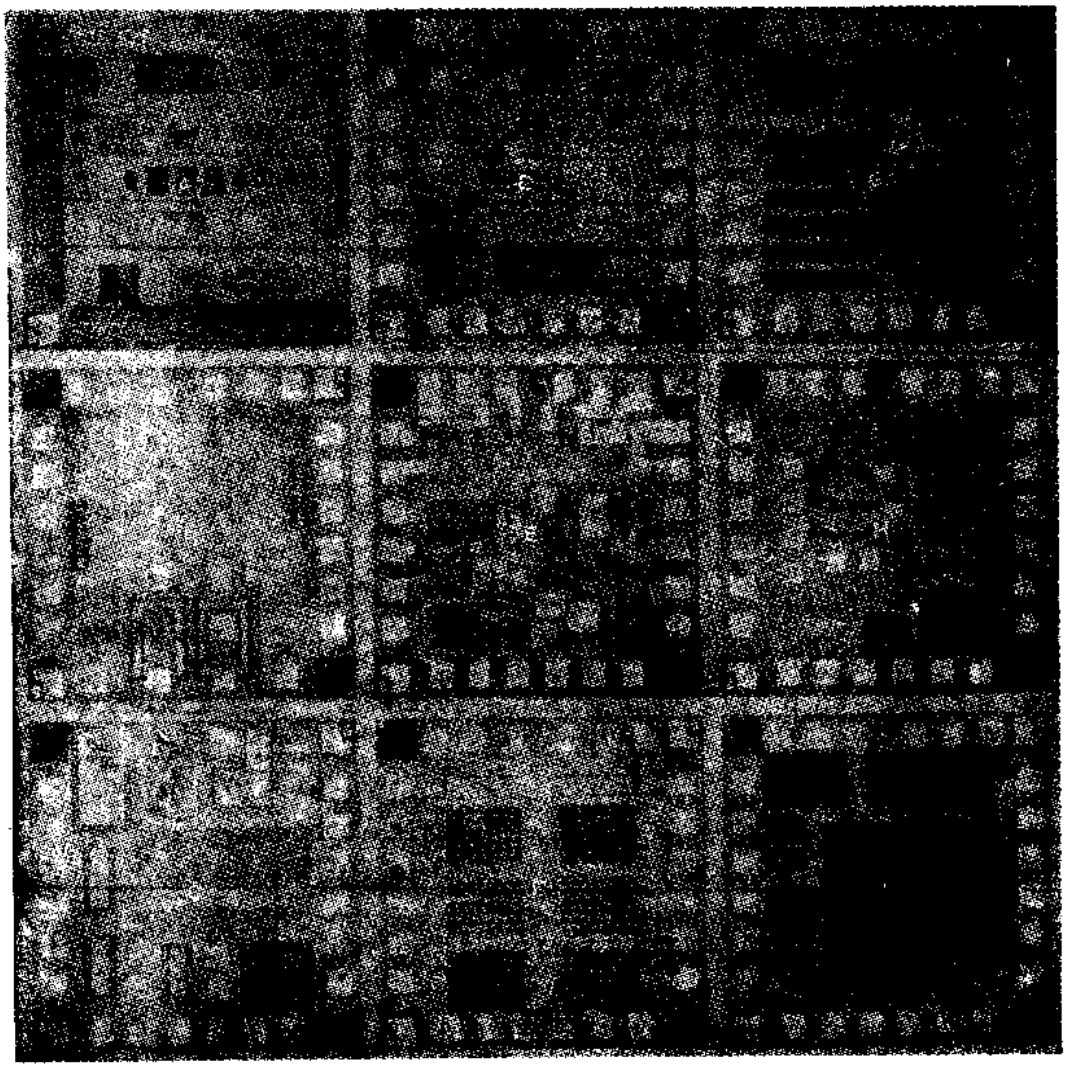


图 10.29 工艺评价 TEG

A: 光刻加工评价 TEG *B*: 元件间隔离评价 TEG *C*: MOS 界面评价 TEG *D*: 扩散层评价 TEG *E*: 布线电阻评价 TEG *F*: 穿孔评价 TEG *G*: 多层布线评价 TEG *H*: MOS FET 评价 TEG *I*: 对准精度评价 TEG

有很大关系，故需经常进行监视. 至于各个生产设备，为了维持一个稳定性的生产线，就需要对它们进行控制，需要收集工艺过程中监测数据. 大片在生产线工艺中的评价有下述各点: (1) 在试制工艺的正式片子上的评价; (2) 把从一开始就和片子经历过相同工序的片子脱机进行评价(表面形状、断面形状评价、杂质浓度分布、电学特性评价等); (3)

用监视片子进行的评价(每一单项的评价用片子)；(4)完成后的片子评价等.每进行一次试制，就把这些数据积累起来，从而确立起成品率高的工艺. 经过全部生产工序的片子被切割开来，再进行封装，然后，再做为器件对它进行评价. 未经切割、封装的片子只进行到直流特性的评价，高频特性、动态特性要等封装之后再进行评价.

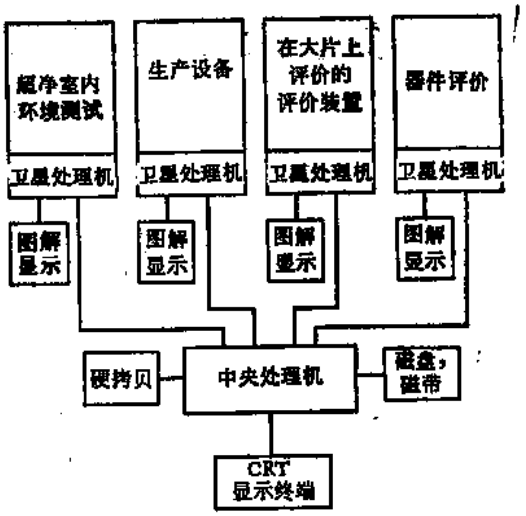


图 10.30 集成电路生产工艺中央处理系统

测试图形主要用做在片子上(on wafer)的评价和器件评价.

作为数据被记录下来的有测试日期时间、批号、片子编号、片子内测试位置、工艺工序名称、数据码、标号测试(Label test)(项目)、测试条件和测试数据等.测定完了的数据、根据不同目的进行解析，然而为了使结果明确而有助于理解，理想的做法是把它们表示为曲线或者二维、三维图示. 最近，电气特性自不待言，能够处理各种膜的膜厚分布、能够进行图象表示的设备也已开始在市场上销售.

这些数据收集系统必须这样的构成，使得它精度高、可靠性高、富有灵活性、易于使用且能很快地理解其结果，同时能进行反馈. 最近，从美国国家标准局(NBS)等处看到了关于测试图形的报告，请参阅那些报告[8,9,10].

10.8 结 束 语

在本章中，以若干实例为基础，对在集成电路研制中应用较多的测试图形进行了论述. 测试图形对于工艺参数的控制、器件参数的把握、提高集成电路成品率的因素分析以及稳定的工艺线的确立等非常有用，为了得到期望的集成电路，测试图形是不可缺少的. 然而为了迅速地达到目的，就必须有设计得更好的测试图形，而且需要动脑筋想办法把表面上的数据和真正的因素分离开来. 从测量上看，我们喜欢单纯的图形.

人们认为集成电路今后将越来越多地应用于一切领域，然而在电路技术、元件生产技术及工艺技术中，都是应当进行选择的技术居多，要想在短期内实现更合乎目的、有更高的性能、更高密度、更高成品率的集成电路，可以认为不少的地方要依赖于设计者的天才思考.但是，集成电路的设计及工艺数据的积累等如果能更有系统地进行，那么，新品种集成电路的实现将会比较容易一些.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

第十一章　集成电路、大规模集成电路的工艺线内检验和反馈

松川隆行　小谷教彦　河津　哲

11.1 引　言

随着 LSI 加速度式的进步，开发它们所必需的技术也日益变为高级而复杂的技术．为此，关于在工艺线内的评价方法和由此产生的多种多样的庞大信息反馈方法，也企求有一个根本性的转变．这些技术转变，其对象不仅局限于一两项技术项目，根据情况，有时也要把人类工程学(人间工学)和经营学包括在内，所以，要划时代的把握其进步的程度是不容易的，然而把握住这一点却可以大大地左右半导体工业的未来[1]．这是因为 LSI 工艺的开发，最终要归结为用试制→评价→试制……这么一种循环找到一系列最合适的参数群．因而，LSI 越是高级化，其评价技术的优劣和信息反馈的准确程度，就越是突出地表现在开发技术能力的差别上．

根据以上的观点，在本章中，以纵观工艺线内评价及其反馈的现状为目的，我们将首先归纳 LSI 开发工艺中现存的问题，然后将就旨在解决那些问题的评价技术和数据的反馈方法进行论述，最后，对于这样一些工艺实验稳定化所需要的环境和原材料进行若干讨论．

因为全部工艺线内的评价这种说法范围太大，就每种技术来说不可能详述，故详细内容请参阅我们引用的文献．

11.2 大规模集成电路工艺中的评价

在本节，我们首先概述作为工艺评价对象的 LSI 工艺的特征以及存在的问题．

半导体元件是科学技术的最尖端的产物，这是大家公认的，但尽管如此或者说正因为如此，在它的生产工艺中却有着不少没有充分的科学佐证而经验性地进行处理的工序．其结果，就使半导体工艺的成品率不稳定．这种成品率的不稳定程度在其他工业产品中是没有的．在对半导体工艺中的各种现象积累了庞大的实验数据和经验的今天，这种不稳定性已经减少到和 LSI 的初期无法相比的程度，然而即使如此，由于存在下列情况，半导体工艺仍是一种困难的工艺．

11.2.1 需要微细加工

LSI 的图形尺寸逐年变细，现已开始最小使用 2 μm 左右的尺寸．要在批量生产中进行这样的微细加工，这就是 LSI 工艺困难性的第一因素．而且与此同时纵方向也要进行微细化，例如，作为栅极氧化膜膜厚，要求 400 Å 左右，为了要在大面积上无针孔地形成这

样的薄膜，必然需要相当严密的工艺控制。

11.2.2 要进行极微量的杂质控制

为了制作半导体元件，需要用 10^{14}—10^{15} cm^{-3} 的量级来控制 P 形或 n 形杂质。其他污染物质也需要压低到这个量级以下。就是说，必须用 ppb 级来完善地管理杂质，不然就不可能稳定地生产 LSI。

11.2.3 要使用近于完美的单晶

结晶的不完善将成为载流子产生和复合的中心从而使元件的特性变坏。像这种对结晶完美性敏感的工业品，除半导体外例子不太多。

11.2.4 有关的技术涉及多种领域

和元件制作直接有关的领域涉及到电子性质、金属性质、化学、光学、带电粒子束及等离子体、质量管理及统计学等多个学科。而且，在上述各学科中，需要把那些当把它应用到半导体工艺之后才开始作为问题的技术一项一项地实用化。

为了克服上述那种困难，迅速地开发更为高级的 LSI 并进行稳定的批量生产，用一种什么样的系统最有效呢？最近几年来作为方法论而重新进行估价的势头正不断急速地高涨起来。这是因为元件已发展到如此高级的程度，以致用以前的开发手法已经应付不了的缘故。在某种意义上来说，这是一种必然的动态。

要把开发的工艺搞的更为有效，什么是必需的呢？为了弄清楚这一点，我们画一个开发作业的流程图（图 11.1）。就是说，LSI 工艺的内容是一个复杂的函数 $f(\alpha, \beta, \gamma, \cdots)$。这个函数由可以人为设定的参数群和在目前的水平尚不能控制的未知参数群来构成，这个函数值可作为成品率或者特性的分布来测量。用什么样的参数组合能使这个函数变为最大呢？工艺开发的本质就是反复地进行若干次的试制实验来找出这些参数。因而，为了有效地进行这种开发，必须注意以下各点。

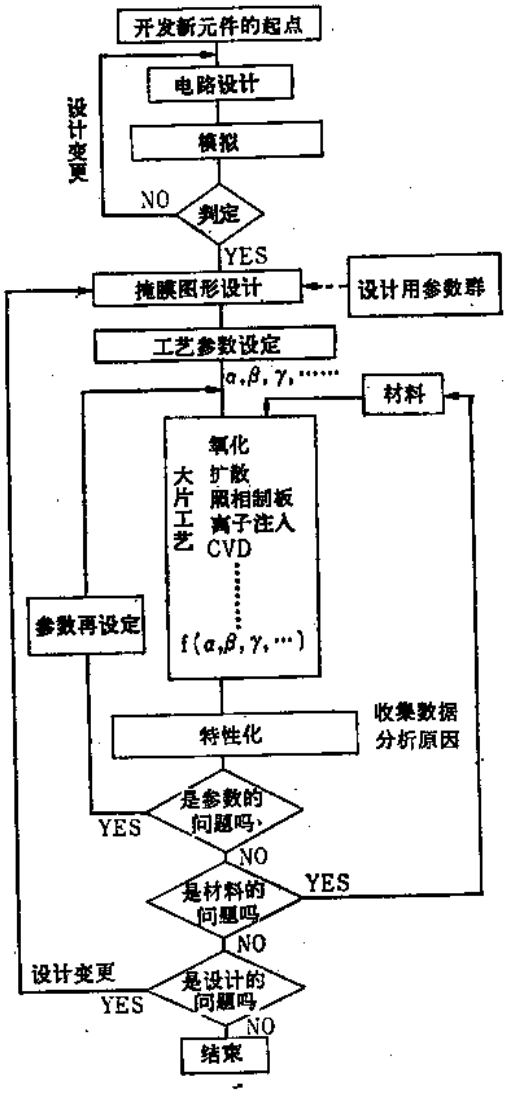


图 11.1 LSI 工艺开发流程图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(1) 改善信息的质量

应当从一次试制中无错误地抽出最大限度的信息并使之有效地反馈到下一次试制中去. 在使信息质量改善这一点上，援用近年来不断取得惊人发展的分析仪器是极其有效的.

(2) 提高信息的数量

信息越多，从这些信息所导出来的结论就越准确. 为此，在测试中要使用计算机自动地收集数据.

(3) 信息的整理

所取得的数据，如果不进行整理不加以活用，也就等于没有. 特别是 LSI 的开发，由于是把许多技术领域的技术人员集中起来开发一种物品，故把相互之间技术上的信息流进行归纳整理是极其重要的.

(4) 环境保证

为了维持所得到的实验数据的可重复性，一个大的前提是严密地控制原材料和工作环境.

以上是为了有效地进行开发所必需的事项，这些项目不加任何修改地将成为 LSI 工艺中考虑评价及其反馈时的基本项目. 下边，我们将举出若干实用例子，同时对各个项目的现状作一个概述.

11.3 工艺线内评价及其外围技术

这一节，我们将讲述工艺线内评价，即通过添加或插入到 LSI 的制作流程中而实现的评价项目. 但是，什么样的设备，什么样的方法是工艺线内性质的设备和方法，因各自的情况而异. 所以在这里我们将尽可能以实用性高的项目为中心，把相当广义的工艺线内评价做为讨论的对象.

首先可以把评价方法分为下述两大类. 其一是将在 11.3.1 节中讲述的分析性的评价，其二是将在 11.3.2 节中讲述的那种以 V_{th} 和 h_{FE} 为代表的电学特性的评价. 换句话说，后者是收集在预测元件特性和成品率方面所需要的参数，而前者是收集为了确定导致产生上述特性的原因的数据.

11.3.1 工艺线内分析评价

归纳一下在 IC、LSI 工艺中，应当用工艺线内方式把握的具有代表性的评价项目，我们得到了表 11.1. 在这一节中，我们将以有关工艺的项目为中心进行论述. 与工艺及材料有关的项目将在 11.5 中进行讨论.

(1) 膜厚的工艺线内测定

LSI 工艺是一种在片子表面上形成种种薄膜然后进行光刻这样的工序的连续，各种

表 11.1 在 IC、LSI 工艺中的工艺线内评价项目

工序		评价项目
工艺线	纯水	电阻率、微粒、杂质、细菌
	超净房间	清洁度、温度、湿度、表面污染
材料	硅片	结晶性、掺杂、加工精度、污染
	气体	露点、成份(混合比)、杂质
	金属材料、光刻胶	组成、杂质
工艺	扩散	面电阻、扩散深度、杂质分布、结晶缺陷
	离子注入	杂质分布、结晶缺陷
	氧化	膜厚、结晶缺陷、针孔、界面能级
	微细加工	图形精度、加工形状、图形缺陷
	CVD	膜厚、组成、密着性、面电阻、针孔
	金属化	膜厚、组成、密着性、面电阻、微粒大小
	外延生长	膜厚、结晶性、杂质分布

表 11.2 IC、LSI 中的膜厚测定

工序	材料	膜厚范围 (μm)	接触阶差计	椭圆仪	分光式膜厚计	荧光X线分析	红外干涉	干涉显微镜
外延生长	Si	1—10					◎	
隔离氧化	SiO_2	0.5—2.0	○	○	◎			△
栅极氧化	SiO_2	0.02—0.3	△	◎	◎			
栅极电极	CVD 多晶硅	0.1—0.7	○	○	◎			
	R-金属	0.05—0.3	△			◎		
层间绝缘	CVD SiO_2	0.3—1.0	○	○	◎			○
	CVD Si_3N_4	0.3—1.0	○	○	◎			○
电极布线(仅举典型例子)	Al 合金	0.5—2.0	○			◎		△
	Pt-Si	0.05—0.3	△			◎		
	Ti-W	0.05—0.3	△			◎		
	Ni-Cr	0.01—0.05	△			◎		
照像制版	光刻胶	0.1—2.0	○		△			
钝化	CVD SiO_2	0.3—2.0	○	○	◎			
	CVD Si_3N_4	0.3—2.0	○	○	◎			
◎: 最佳 ○: 可能 △: 可能但困难		备考	需要阶差接触式 TALY STEP DEKTAK	不宜用于厚的膜，可求折射率	分析领域 ~10 μmφ NANO SPEC IBM78 40			

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

膜的膜厚是应当进行工艺线内管理的基本量．在表 11.2 中汇集了在 LSI 工艺中有代表性的膜厚及其评价手段．就如从这个表中我们得知的那样，可用于测各种膜厚的一个方法是接触阶差计（Taly step, Dektak），然而这种方法由于加有阶差，所以需要一些附加性步骤．此外，由于是接触式，所以担心将随之产生损伤和污染，故不能说这种方法是工艺线内方式中最好的．

作为工艺线内方式的膜厚评价法，在现阶段，人们认为最好的方法是对介电质膜或半导体膜利用光干涉谱的方法[6,7]．而对于金属膜是利用荧光 X 线的方法[9]．

表 11.3 SiO_2 的干涉色和膜厚的关系

干涉色	膜厚 (μm)			
	一次	二次	三次	四次
灰白	0.01			
黄褐色	0.03			
茶	0.05			
蓝	0.08			
紫	0.10	0.28	0.46	0.65
蓝	0.15	0.30	0.49	0.68
绿	0.18	0.33	0.52	0.72
黄	0.21	0.37	0.56	0.75
橙	0.22	0.40	0.60	
红	0.25	0.44	0.62	

（注）均为在日光荧光灯下垂直地看到的值

人们历来用干涉色来判断介电体膜厚．这种方法，例如就像表 11.3 所示那样[8]，是利用不同膜厚干涉颜色显示出明显地变化的方法，由于它可以直观地测知膜厚的异常，所以即使在目前仍是一种重要的评价方法．但是这种方法，由于测定者的主观和目视角度不同而明显地要产生测定误差，故最近已出售一种装置，它用衍射晶格将来自薄膜的干涉色进行分光，然后用计算机解析其光谱形状以求出其膜厚．简单地说来，它利用了这样一种原理：对于附着在折射率为 n_2，吸收率为 k_2 的底片上的透明膜（折射率为 n_1），波长 λ 的光的反射率 R（设膜厚为 t），在垂直入射的情况下可用下式表示[6]：

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2\cos(2\beta - \phi)}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2\cos(2\beta - \phi)} \tag{11.1}$$

这里

$$r_1^2 = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0}\right)^2$$

$$r_2^2 = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2}$$

$$\phi = \tan^{-1}\frac{2n_1n_2}{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}$$

$$\beta = \frac{2\pi t n_1}{\lambda}$$

图 11.2 是以 t 做为参数对 Si 上边的 SiO_2 薄膜进行计算得到的曲线[6]．这里，如果我们

对于实测的谱线来计算膜厚 t，那么在最佳吻合的情况下可以以极好的精度求得膜厚. 用市售的设备，上述一系列处理都自动地进行，可以保证±百分之几的精度. 但由于这种方法在测 500 Å 以下的薄膜时测量误差将变大，故这样的区域可使用椭圆仪. 人们假定椭圆仪具有 1 Å的检测精度，所以是用于测定透明薄膜的精度最高的装置. 最近出现了使用图 11.3 所示那种用氦氖激光做光源的简单的装置[10]，通过使其和计算机联动，就可以无须查 Δ-φ 表而求得膜厚和折射率(氦氖激光：6328 Å). 由于采用激光做光源，带来了以下一些优点：i) 光源简洁. ii) 光强度增强，在室内灯光下可进行足够良好的测量. iii) 光线变细，且照射点作为一个亮点照点明确可分析狭小的区域，等等. 此外，作为椭圆仪重要性的一点还可举出下述事项：通过测定折射率可以评价 CVD 薄膜的性质. 这一点，我们将在下边的膜质评价那一项中再行叙述.

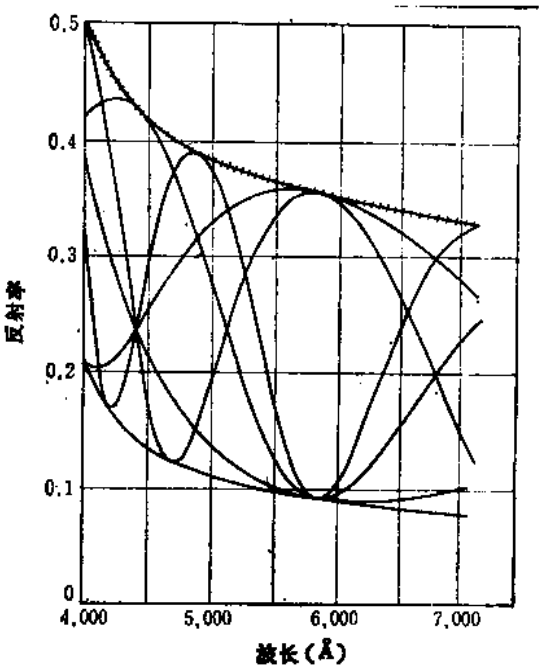


图 11.2 对于 Si 上面种种 SiO_2 膜厚反射率对波长的依赖关系. SiO_2 膜厚为参数. +号为硅镜面研磨的反射率曲线[6]

另一方面，对于金属膜，作为淀积时的监视器使用了应用水晶振荡器的膜厚计，但正确的膜厚需要用另外的手段来求. 现在最好的方法是荧光 X 线方法，这种方法在作业性、稳定性、可重复性等方面都胜过了其他方法. 在荧光 X 线方法中，就像图 11.4 所示那样，利用了一次 X 光射线在样品中激起的特性 X 线(荧光 X 线)的强度和样品膜厚之间的下式所表示的那种关系[9],[11].

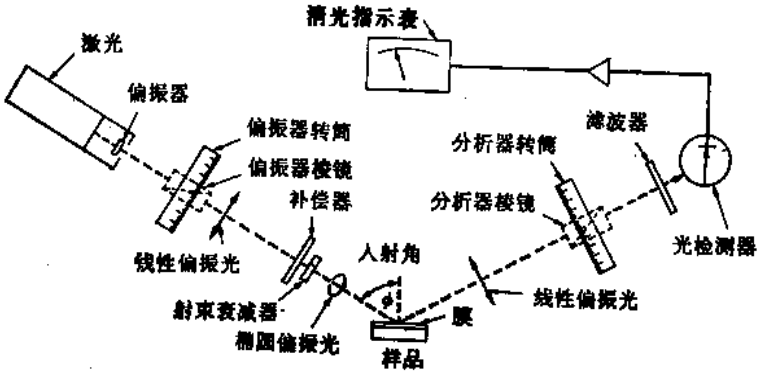


图 11.3 使用激光光源的椭圆仪[10]

$$I = \frac{K\rho I_0}{\alpha}(1 - \exp(-\alpha t)) \tag{11.2}$$

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

其中

$$\alpha = \mu_p \operatorname{cosec}\theta_p + \mu_f \operatorname{cosec}\theta_f$$

这里，I 表示荧光X线强度，K 表示常数，ρ 为薄膜的密度，I_0 为一次X线强度，μ_p、μ_f 分别表示对一次X线和荧光X线的吸收系数，θ_p 和 θ_f 同样，分别表示各该X线的入射角和取出角度．这里我们把在同一条件下测定的膜厚已知的标准样品的表达式加以附标 S 来表示并取其和上式的比，则变为：

$$I/I_S = (1 - \exp(-\alpha t))/(1 - \exp(-\alpha t_s)) \tag{11.3}$$

吸收因子 α 事先已知，所以从这个式子就可以把X线强度比换算为膜厚．应用这种方法的测量时间通常是2—30秒，可重复性也和操作人员无关，可以抑制到2—3%以内．但要是作为工艺线内评价装置来使用，那就需要把装置像图11.4那样直接和计算机连接起来使之自动处理上述换算．这样，通过联机化，就如表11.4那样，测定结果立即被换算成膜厚而打印出来．此外，应用荧光X线法，在需测薄膜为合金或多层金属膜的情况下，在补偿计算中仅需加上若干修正，全部膜层的各自的膜厚和组成可以一气呵成的进行测定．在进行实测时，根据对象元素的种类，需要选择最佳分光晶体和计数器的组合．标准的选择法是原子序号在20以下的轻元素，使

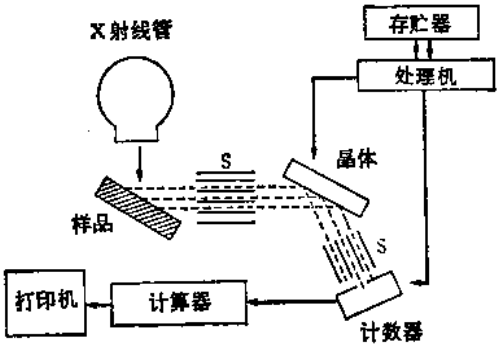


图 11.4　荧光X线分析的原理

表 11.4　用荧光X线测定膜厚的例子

分析条件		
X射线：Cr	晶体：LiF	计数器 SC
能量：50 kV	电流：50 mA	
标准样品#5　$T = 3850$(A)　$K = 3537$　CNT = 159305		
No	片号#	T = (A)
1	23	3207.0
2	A 2	6866.1
3	24	2923.8
4	A 4	8029.2
5	25	7640.0

用 EDDT 单晶（Ethylene Diamine D-Tartrate 单晶：乙撑二胺D酒石酸单晶）和气流式比例计数管，而对于原子序号为20以上的重元素使用 LiF 单晶和闪烁计数管 SC．在后述的磷玻璃的分析中，由于对 PK_α 反射强度好这一点，多把锗（Ge）用做分光晶体．但现在市售装置中，就如图11.4中所画出的那样，这种测试条件的选择，也已变得可用计算机自动地进行，故在作为工艺线内方式来使用时不必特别予以考虑．测试样品的大小通常在 ϕ50mm 以下，而特意制造为半导体评价使用且能够装填4—5英寸样品的装置也已市售[12]．这种方法的缺点是通常测定范围为 ϕ20—40 mm，最小也要 ϕ5 mm 这么一个广阔

的区域，膜厚只能做为这样一个区域的平均值而求得．因而膜厚和组分的分布，在必要的时候必须仰仗其他手段．

除上述膜厚测定法外，对外延生长层的红外干涉法也是一种重要方法．这种方法如图 11.5 所示，是一种使用伴随外延层-衬底界面上的红外线反射而产生的干涉谱线的方法[13]，由于它是一种完全非破坏性测试方法，常常为人们所使用．但由于近年来在双极元件中实行高速化而使用了 1—2 μm 厚的外延层，所以需要使用在近红外区明亮的傅里叶变换式干涉分光仪．图 11.6 是源于外延层的干涉曲线（interferogram）的一个例子，外延膜厚可以从干涉仪镜面的移动距离（横轴）直接读取．傅里叶变换式光谱仪在其机构上必定附有计算机，所以也有用它能够直接表示膜厚的装置．用红外干涉法测定的难点是：能够测定的组合被限定于低电阻（0.015 Ω · cm 以下）衬底上的高电阻外延层（0.09 Ω · cm 以上）．此外，随着外延层的薄层化，衬底的自动掺杂将形成界面浓度倾斜，这种倾斜会引起干涉曲线的扩展，而曲线的扩展所造成的误差的权数将会提高．

作为测定外延层膜厚的其他手段，大家知道有角度研磨和染色法[14]以及由堆垛层错的大小求膜厚的方法等．

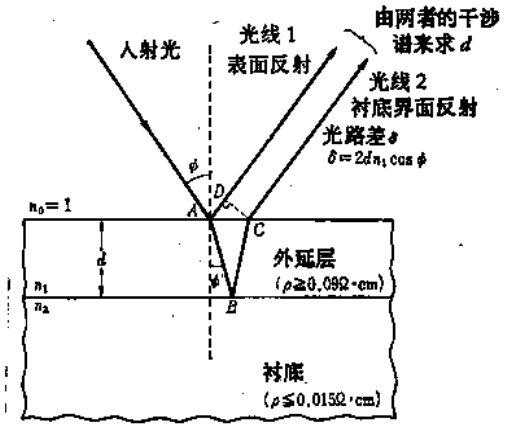


图 11.5 用红外光谱法测定外延膜厚的原理．n_1、n_2 分别为外延层和衬底的折射率

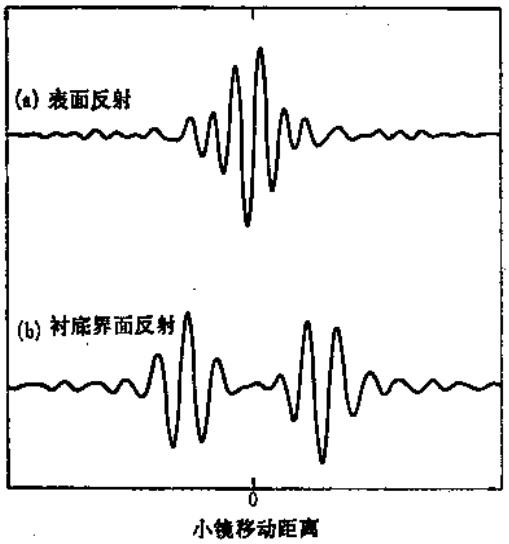


图 11.6 用傅里叶变换式光谱仪测得的干涉曲线

以上就工艺线内方式的膜厚评价法进行了叙述，可是最近人们也在尝试更为积极的在生成膜时进行的现场（in situ）膜厚评价．例如用前边说过的石英振子，通过测定其频率来监视蒸发膜厚就是一个代表例子．此外，人们还利用光的干涉来监视外延生长膜的厚度[15]和监视等离子体刻蚀的进展情况．

（2）组份的评价

有必要用工艺线内方式监视其组份的代表性例子有合金薄膜和玻璃层（磷玻璃、铅玻璃）．这些组份的分析法，在工艺线内方式中，以前边说过的荧光 X 线法为最佳[16]．作为一种方法，和在前一节中测膜厚时所用的方法几乎相同，只是在现在的情况下检测出来的

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

荧光X线强度依赖于膜厚和组分两个方面，所以在从测定值算出浓度时，或者是预先用别的方法仅仅求出膜厚作为数据输入到计算机里来，或者用计算机渐近地同时求得膜厚和组份，这种膜厚和组份应能最好地说明各被测元素的X线强度．在实用上，对于玻璃层是前者方便而对合金层后者方便．有一点要注意，荧光X线法所给出的浓度，我们假定各种成分在平面上和深度方向上都是均匀分布着的．作为一种工艺线内方式的管理，这样一种方法大体上足够了，但需要知道组份分布状态的情况也比较多．为此，就必须借助于X线微区分析法（XMA）、扫描式俄歇微探针（SAM）或离子微分析（IMA）等方法．关于这些方法，我们将在后边介绍微束分析时叙述．

磷玻璃（PSG）具有使半导体表面稳定化的效果[19]，同时，利用其低软化温度，可以求得表面平坦化[20]，所以在 LSI 中是一种特别重要的材料．因此，关于其浓度评价法，除去上述荧光X线法[18,21,22]之外，还试用了面电阻测定法[27,28]、红外吸收法[23-26]及背散射[29]、俄歇分析[30,31]、腐蚀速度测定[23,24,32]、放射化分析[33]、X线微区分析[31]等种种方法，最近有人报告说 ESCA 也是有效的．

（3）薄膜质量的分析

也有这样的情况，那时不仅薄膜层的膜厚和组份，而且起因于其化学结合特性的膜质也是重要的．对于 CVD 薄膜的最简单的膜质管理法，就如前边说过的那样，是用椭圆仪求折射率．就是说，由于 SiO_2 膜的折射率为 1.46，Si_3N_4 的折射率为 2.03（对于 $\lambda = 6328$ Å），所以要想弄明白用 CVD 法形成的氧化氮化物（$Si_xO_yN_z$）处于什么样的一种组份比，求折射率是一个好办法[34]．除此之外，椭圆仪还可作

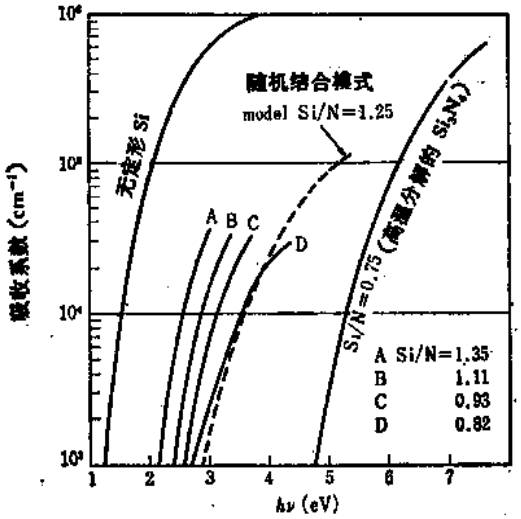


图 11.7 其组成位于无定形硅和化学计量学的 Si_3N_4 之间的各种 SiN 膜（A，B，C，D）的光学吸收[34]

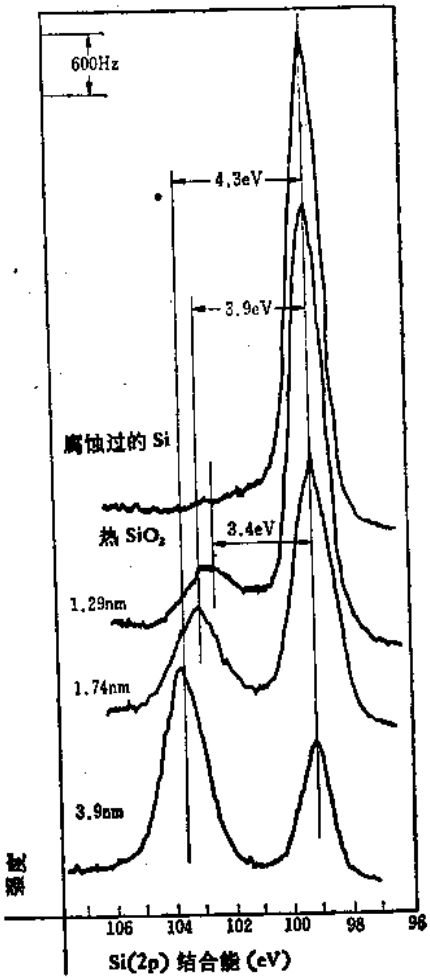


图 11.8 Si（2P）的光电子谱．最上边是〈100〉Si，以下顺次表示形成了 SiO_2 膜时谱线的变化[37]

为向硅里高浓度离子注入时损伤层的形成和用退火法回复的监视器[35].

红外吸收法也是了解介电体膜化学结合状态的好方法，但由于 CVD 膜厚一般比衬底硅薄得多，所以红外吸收法对膜本身的变化的灵敏度不太高. 对于 Si_3N_4 的偏离化学计量学的检出，Rand 等人报告说，不是利用红外吸收而是利用紫外区吸收的方法有效. 这个方法利用了 SiN 膜的吸收端（在 Si_3N_4 的情况下约为 2250 Å）由于偏离化学计量学而如图 11.7 那样大大地发生了变化这种现象，所以该方法作为 CVD 的 SiN 膜的膜质管理法是有希望的.

但是，这种方法不能用于在硅片上形成的那种 CVD 膜的膜质管理，所以需要在石英罩玻璃上制做一个使之附着有 CVD 膜的监视样品.

由于 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: 化学分析电子谱仪)是一种直接反映固体的化学结合状态的手法，所以也适于研究 SiO_2 和 SiN 的膜质. 例如 Raider 等人[37]就用 ESCA 研究了在 Si 热氧化膜和衬底界面上的从 Si 到 SiO_2 的结合变化，并发现了〈111〉衬底的结合的迁移比〈100〉衬底更宽这一现象. 图 11.8 是 Si 和 SiO_2 的 ESCA 谱线的例子[37]. 我们看到 Si (2P) 的结合能在 Si 和 SiO_2 的情况下约有 4.3 eV 的移动. 至于在 Si/SiO_2 界面上的结晶构造，有两种说法. 一种说法认为那儿是一种 SiO_x ($x<2$) 的中间化合物；另一种说法认为是 Si 和 SiO_2 混合起来的构造. 两种说法现在都不是定论，但若应用图 11.8 的数据，则由于有

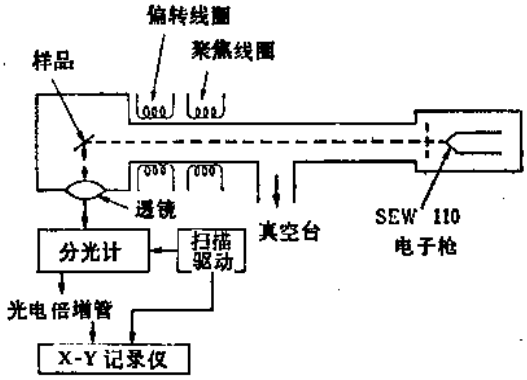


图 11.9 阴极发光的实验原理

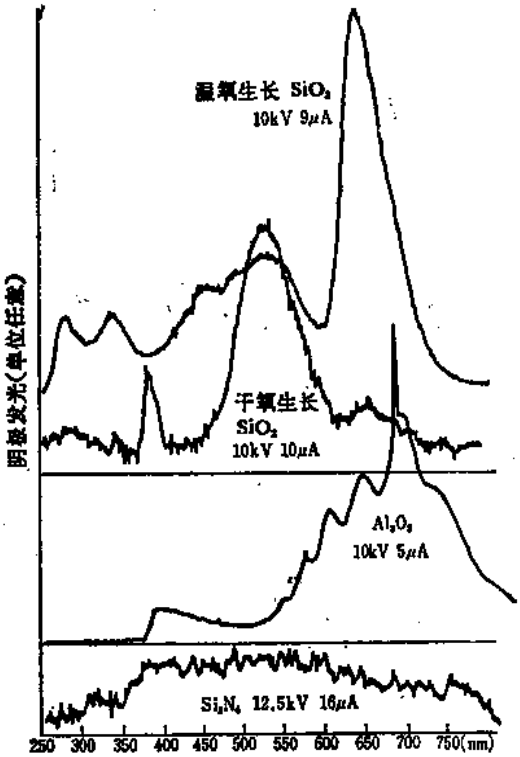


图 11.10 湿法和干法氧化的 SiO_2、Al_2O_3、Si_3N_4 膜的阴极发光光谱[39]

一个 3.4 eV 或 3.9 eV 这么一个中间的能量移动的峰值，故一般认为将支持 SiO_x 的说法. 不管是哪一种构造，这样的迁移区域约有 40 Å 之大，在 300—400 Å 的栅极氧化膜正在实用化的今天，忽略掉这个区域来考察绝缘耐压特性等等是不可能的.

由于 ESCA 就这样地带来了和结合能直接相关连的信息，所以作为膜厚分析法，可以期待它今后是有发展前途的.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

除上述方法外，阴极发光法[38,39]做为给薄膜膜质评价法开拓了新的前景的方法也正在引起人们的注意，虽然还不太通用。图 11.9 是这种方法的概略图[38]，用它检测出当把电子束照射到高真空中的介电体薄膜上时所产生的可见光——紫外区的发光光谱。作为照射电子束有 10—20 keV 的电压和几到几十微安的电流就足够了，所以把电子束聚为细束之后，研究 ϕ 10 μm 以下微小区域的膜质是有可能的。

图 11.10 是用干氧，湿氧形成的 SiO_2、Al_2O_3、Si_3N_4 各种薄膜的光谱[39]，各种薄膜均具有极富特征性的光谱。由于从这种光谱形状可以看出哪怕是由热处理所引起的变化，所以作为新的膜质评价法，可以期待它今后的发展。

在这个图中应当注意的一点是，即使同是 SiO_2，干氧化 SiO_2 和湿氧化 SiO_2 的光谱形状也大不相同。特别是在 550 nm 附近，干法的峰值大，湿法的小。已经确定，这个峰值与伴随着电子束照射所产生的氧化膜的照射损伤有关，由于湿氧化膜不易受到这种损伤，因而就产生了这种形状上的不同。

(4) 氧化膜针孔的评价

随着 MOS LSI 的高集成化，3—500 Å 左右的栅极氧化膜厚度也正在成为标准的厚度。为此，氧化膜针孔检测法的极其现实性的重要性也在增长着。针孔评价法的广为人知的代表性的方法归纳于表 11.5 中。PAW 法[40]、铜缀法[41,42]，氯气腐蚀法[43]都是通过针孔在其下边的衬底上加上一种在其后进行检查时使之易于观察的"记号"的方法。

例如 PAW 法，在被加热到 110—150℃ 的邻苯二酚、乙撑二胺、水的混合液中的腐蚀速度，(100) Si 和热氧化 SiO_2 之差约为 1000:1，所以 SiO_2 膜几乎不进行腐蚀而仅仅是有针孔的硅衬底被腐蚀为衬底方位特有的形状，成为针孔部位的"记号"。作为同样的方法，有人也利用 NaOH 对 Si 的各向异性腐蚀作过评价[44]。在这种情况下，在 10% 的 NaOH 溶液中进行腐蚀，但随着此时温度的提高，Si 和 SiO_2 的腐蚀速度比变小了，故需注意。通常在 60℃ 左右进行腐蚀，这时的速度比在 1000:1 以上，但温度上升到 90℃ 时，速度比甚至降到 100:1 左右。阳极氧化法[45]是评价在氧化膜上的岛状铝图形的各个方块中是否含有针孔的方法，不能确定各个针孔的位置。

表 11.5 氧化膜针孔评价法

名 称	方 法	特 征
PAW 法[40]	在邻苯二酚、胺、水的混合液中，通过针孔化学腐蚀衬底硅。	针孔部分被腐蚀为衬底面方位特有的形状，易于确认。由于腐蚀速度慢故所需时间长。
铜缀法[41,42]	在含有铜的电解液中，通过针孔流以电流，用电化学反应使在针孔部位析出铜。	因为是电化学反应，需要对溶液、电场强度条件等进行管理。
阳极氧化法[45]	在氧化膜上岛状地加上铝图形，以硅衬底作为电极，通过针孔，仅把有导电性的铝图形进行氧化。	含有针孔的铝图形看得很清楚。不能确定针孔的位置。
液晶法[46,47]	在氧化膜上涂以液晶，并加上电场，针孔部位的液晶扰乱之后引起光反射。	易于确定针孔的位置。能够知道氧化膜绝缘耐压分布。
氯气腐蚀法[43]	在 900℃ 以上的高温中，放在氯气里边对针孔部位的硅进行气体腐蚀。	随着 HCl 氧化法的通用化，可以期待它将成为现场针孔评价法。
反缀法[48]	用辉光放电，使针孔以外的 SiO_2 带正电，在甲苯中，使带电部分沉淀上碳。	可以确定针孔位置。在电性悬浮的金属布线附近，不能进行评价。

作为能够评价氧化膜的绝缘电压分布的方法，液晶法最近受到人们的重视[46,47]，它利用在针孔部位的向列式液晶（MBBA）的 DSM（Dynamic Scattering Mode: 动态散射模式）光学各向异性．图 11.11 是这种方法的略图，在透明导电膜和 Si 衬底之间加上直流电压时，针孔部位的液晶分子定向进行振动（Dynamic Scattering）而产生了光散射，这个现象可用光学显微镜直接观察．图 11.12 是观察到的 DSM 的一个例子[46]，若将此 DSM 个数作为所加电压的函数来计数，就可以求得氧化膜的绝缘耐压分布．此时 MBBA 的电阻率为 $3\times10^{11}\ \Omega\cdot cm$，所以可以认为几乎所有的外加电压都加在了 SiO_2 膜上．这儿应当注意的是液晶里所表现出的 DSM 缺陷的原因并不仅仅局限于针孔，当局部性地存在着可移动离子（mobile ion）时也可看到同样的现象[48]．但是，起因于针孔的 DSM 不依赖于外加电压的极性，而可移动离子所引起的 DSM 却依赖于极性而且显示出时间性变化．所以两者易于区别．这种方法在时间短且易于做这一点上也是一种有力的评价方法．

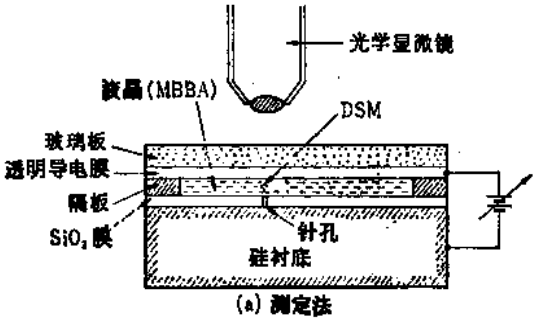


图 11.11 液晶法的原理图

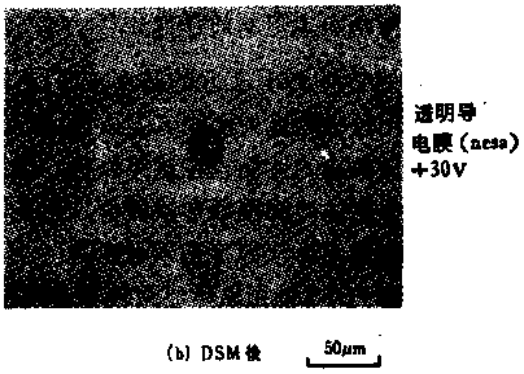


图 11.12 DSM 的观察例

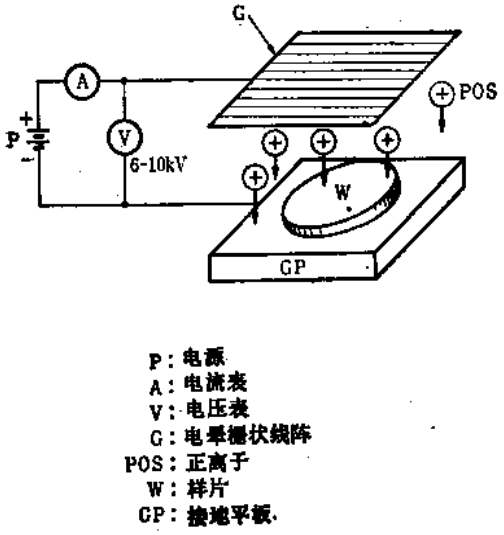


图 11.13 电晕放电形成的正离子的淀积[49]

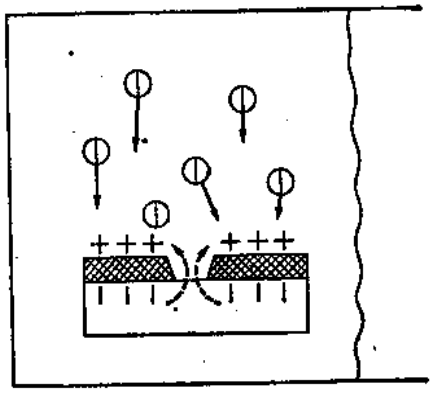


图 11.14 由碳微粒(－)形成的针孔缺陷的反缀[49]

反缀法（Reverse Decolation）是由 Comizzoli[49] 开发的，它以被测片子做为阴极使之产生电晕放电(如图 11.13 所示)．这样一来，片子的玻璃部分之中，除去针孔部位周围以外均带正电，所以当把片子浸入到溶有碳黑的甲苯溶液中去时，如图 11.14 所示那样，在除

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

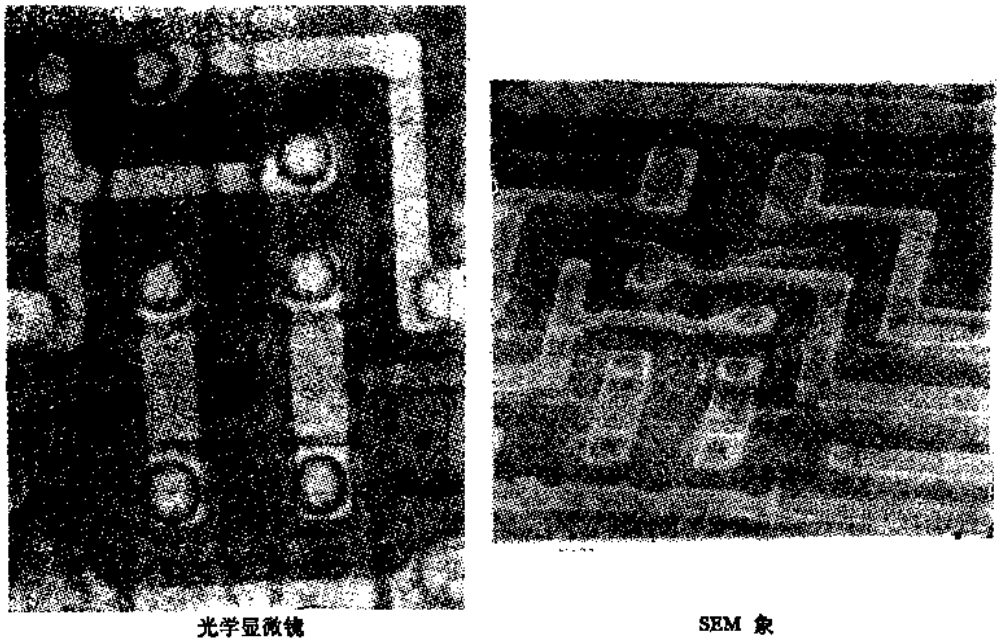
去针孔以外的玻璃面上带负电的碳就被作成碳缀．这样一来，就只有针孔部位呈白圈故可以容易地检查缺陷．这个方法的难点是：在电悬浮之类的电极的附近，即便是存在着缺陷，由于产生了碳缀，也不能检测出缺陷．

除去上述那些方法之外，还有把在 Si 衬底表面上通过针孔局部地形成的 pn 结作为 SEM 的电子束感生电流象（EBIC）来观察的例子[50]，这种方法复杂，不适于作为工艺线内方式．

随着氧化膜的厚度变薄，不仅以上那样的作为"物质欠缺"的针孔缺陷，就连组分或构造上的局部性变化也成了问题． 例如在用高温氧化（>1100℃）或高浓度 HCl 氧化（>5%，>1000℃）形成的 SiO_2 中，伴随着生成微细的（~500 Å）游离 Si 所引起的耐压劣化和多晶硅上氧化膜的构造缺陷等问题，这些或者要借助于用电学方式的耐压特性评价或者要借助于透过式电子显微镜进行观察．

(5) 微细加工形状的评价

微细加工是 LSI 工艺的基本工序，它的评价也频繁地用工艺线内方式．作为方法基本上是应用过去的反射照明式显微镜，但随着图形尺寸的缩小，就需要用高倍率显微镜．幸而光学显微镜的性能也在逐年改善，现在，综合倍率达到 2—3000 倍的显微镜也已出售，并用作整体性的图形形状评价．但是，随着高倍率化焦点深度将变浅，所以详细地了解腐蚀的侧面形状等等是不可能的． 于是，作为补充装置，我们同时使用扫描电镜(SEM)．图 11.15 是用光学显微镜和 SEM 观察 LSI 的同一地点的照片比较，两者的焦点深度之差以及分辨率之差是显而易见的．而且对于光学显微镜来说，这么大小的倍率已接近于无油浸可以使用的界限，然而若用 SEM，即使在上述倍率的 20 倍以上的倍率时也可以进行观测．所以为了对付越来越微细化的 LSI 图形，也可以认为把 SEM 作为完全地工艺线内评价来使用是一个现实的课题．为了把 SEM 在工艺线内使用，要把整个



光学显微镜　　SEM 象

图 11.15 光学显微镜象和 SEM 象的比较(同一地点)

片子用进行离子注入时用的那种盒子来存放，为了能够进行观察且避免不必要的电子线照射损伤，需要一种一直到观察位置的选择之前都可用光学显微镜进行观测的装置，具有这种功能的 SEM 也已市售[52]。

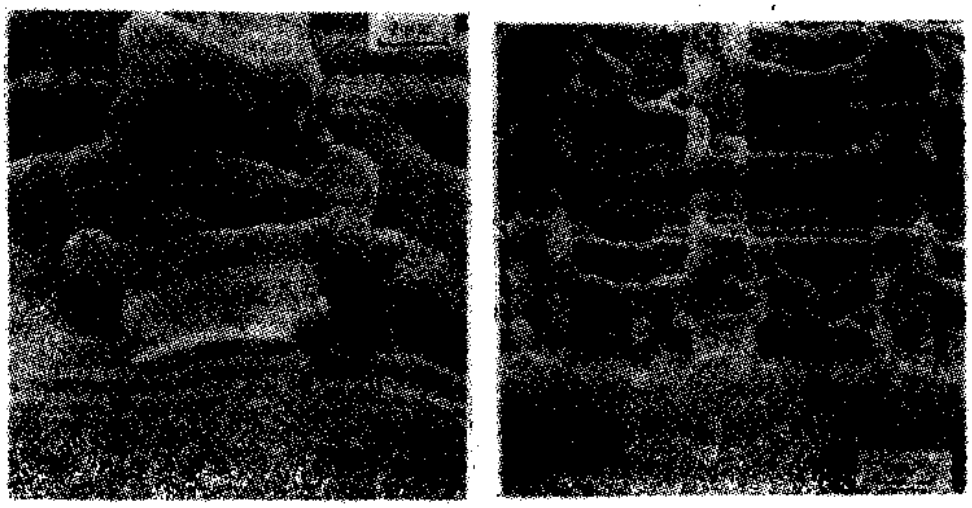


图 11.16 用 SEM 得到的 LSI 断面图

SEM 的分辨率在产品目录上被说成是 50 Å 或 70 Å，说到底这是在理想的样品的情况下，在 LSI 那样的、表面构造的大部分为 SiO_2 或 Si_3N_4 等绝缘物的情况下，200Å 就已达极限。即使如此，例如可以看到图 11.16 那样的 LSI 断面的整体形状，在改善微细加工形状评价质量这一点上，SEM 是不可缺少的装置。作为为了了解 LSI 断面构造的 SEM 以外的手段，也有利用透过式电子显微镜（TEM）的[53~55]。TEM 的分辨率比 SEM 高一两个量级，而且是一种衍射反差，我们可以期待随之将产生一种新的知识和见解。此外，多晶硅膜的晶粒等，若用 SEM 观察多晶硅膜的晶粒等，只能作为膜表面的凹凸状态来了解，而用 TEM 时，则如图 11.17 所示，可以明确地看到晶粒边界。但是，在 TEM 的情况下，需要把样品薄片化，所以要是像 SEM 那样地作为微细加工形状的工艺线内式评价法来用是不行的。

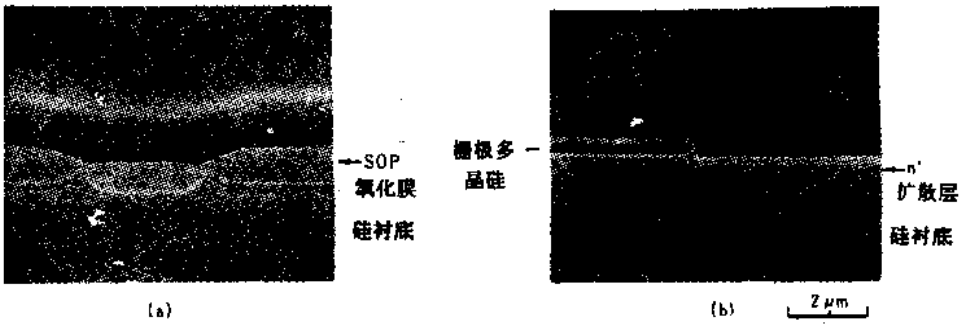


图 11.17 多晶硅薄膜（0.4μm）的 TEM 象。两者都是在 7.5×10^{20} cm^{-3} 的磷掺杂之后，用所给温度退火 20 分钟[56]

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(6) pn 结的评价

pn 结的深度及其杂质分布是双极元件的基本参数．即使是在 MOS LSI 中，对应于短沟道效应，结深和杂质分布的管理也变得重要了．

表 11.6 是我们整理的结深评价法的代表性例子[57,58]．这些方法中，先将结断面"染色"然后用 SEM 观察的方法，不仅对于 MOS LSI 那样的微小结层深度，对于了解整个断面形状也是便利的．图 11.8 是 SEM 测定的一个例子，像这种要想知道栅极和场氧化膜与扩散层的重迭时，不用这种方法是困难的．

当不仅要知道结深，而且要知道其浓度分布时，就需要用阳极氧化法[57]、扩展电阻测定法或 CV 法等电学方法来求，或者使用 IMA，直接在样品表面进行溅射腐蚀然后测其浓度．阳极氧化法即样品表面的阳极氧化，这种每隔一定的厚度就一面腐蚀一面用四探针测面电阻的方法被认为是精度最高的测量方法，但由于需要相当多的劳力和时间，故不是工艺线内式的方法．被利用为工艺线内方式的标准方法是测扩展电阻．这种方法如图 11.19 所示，是在平行于研磨了的结面部分，隔一定间隔求探针之间的电阻的方法．在各个深度上的电阻值 R 与该部分的电阻率 ρ 有如下关系：

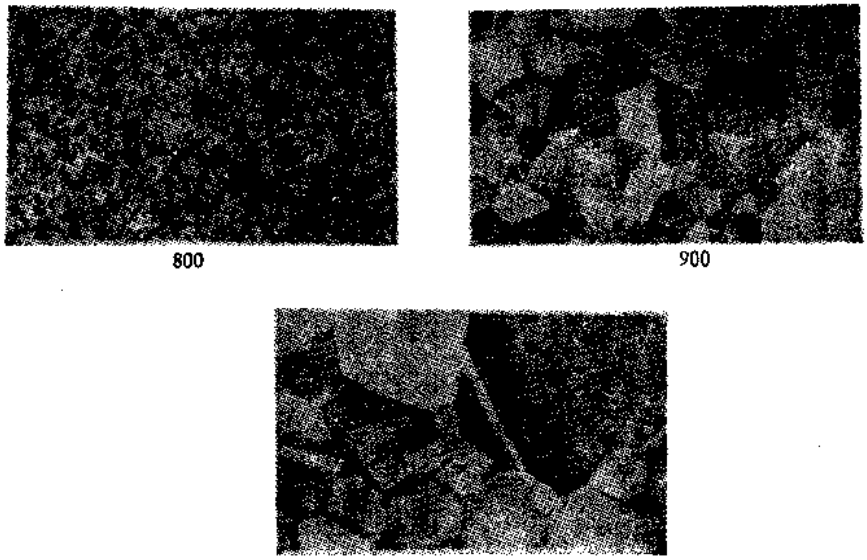
表 11.6 扩散、离子注入层的评价法

名 称	方 法	特 征
染色法	将结部位斜面研磨后，在 HF + 1% HNO_3 溶液中，使 p 区形成染色膜．适当地进行光照为好．	p 型 0.1—0.01Ω·cm 部分易于染色，杂质分布弄不清楚．
电镀法	将结部位斜面研磨后，在硫酸铜溶液中进行化学电镀．溶液组成为：$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶液(200g/l) + HF(10cc/l)．进行光照为好．	n 型部分易于镀得浓． 杂质分布弄不清楚． 由于和研磨面不易亲合，故易于出现不均匀性．
阳极氧化法	把扩散面反复进行阳极氧化→氧化膜腐蚀，在每次腐蚀的同时，测其表面电阻率．用别的办法测深度．	作为杂质分布的测定法最可信赖． 测试要花很多步骤和时间．测定区域不能太小．
扩展电阻测定	将结部分研磨之后，用平行于结面装好的探针，以一定的间隔，从表面向结区测扩展电阻．	是一种标准的测分布的方法．测定区域不能太小．
SEM 法	劈开露出扩散层断面后，将断面用 Sirtl 或 Secco 液腐蚀几秒，然后用 SEM 扩大观察．	可以了解扩展层全貌． 可测微小部位． 不了解杂质分布．
IMA 法	将扩展层从表面上用离子束进行溅射腐蚀，同时直接测量作为深度函数的杂质浓度．深度测量用别的办法．	测与电性活泼性无关的分布． 不需要研磨等样品加工． 可测微小部位（100 μm □以下）

$$R = \frac{\rho}{2a} \text{（}a\text{ 为探针的接触半径）} \tag{11.4}$$

深度可从研磨角 θ 用几何的方法来求．这种方法的精度取决于角度研磨精度（决定深度）以及探针的接触径的控制．为此，在设备上想了一些办法把镍合金针用气动阻尼器用一定的压力压下．研磨法最佳化的努力[59]也在继续进行．此外，也有人提出了使用激光干涉仪直接测定研磨角不均匀性的方法[60]（图 11.20）．关于这种方法的另外一个重要之点是 (11.4) 式仅对于半无限的样品才成立，在表面附近或结区附近必须对其形状进行修正．人们提出了各种修正方法[61-63]，用小型机自动进行数据修正的装置也已市售．

以上这种应用电阻测量的方法，可以求出导入于样品中的杂质中电性活泼的元素的



800　　900

1100

退火温度(℃)

图 11.18　用 SEM 法评价结形状的例子

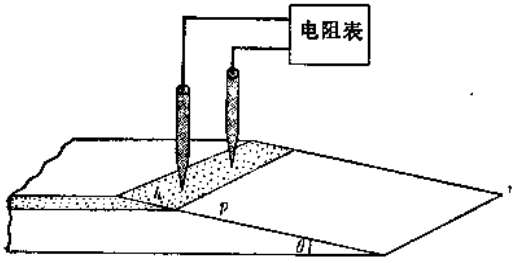


图 11.19　用扩展电阻测定法评价扩散分布

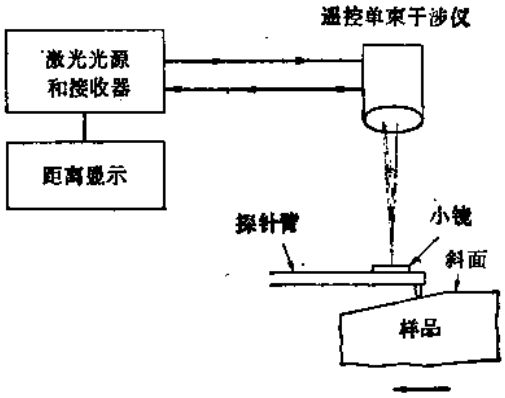


图 11.20　使用了激光干涉的磨角自动测定[60]

分布．而另一方面，用 IMA 法可以弄明白和活性化的有无没有关系地存在着的原子浓度分布．因而即使是同时扩散了 B 和 As 的样品，也可以测出各自的分布形状．关于用 IMA 进行的分布测量，已有许多报告[64-69]．就像这些报告所指出的那样，在用 IMA 测定分布时最大的问题是如何除去同一质量相重合的分子离子的妨害背景的问题．对重要的扩散物质有妨害的有 ^{31}P 和 ^{30}SiH，^{75}As 和 $^{29}Si\,^{30}Si\,^{16}O$ 以及 $^{28}Si^{31}P^{16}O$．对于 B，因为没有妨害故没有问题．作为对策可以考虑以下一些办法：

i）利用二次离子能量分布之差，把分子离子和单体离子分开．

ii）应用高质量分辨率的手段，把位于同一质量数的目的离子与妨害离子进行质量分离．

iii）在目的元素形成的分子离子之中，选择妨害少的．

iv）利用同位体存在比，从测定值中减去妨害离子的背景．

v）在超高真空中进行测定，不使之形成分子离子．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

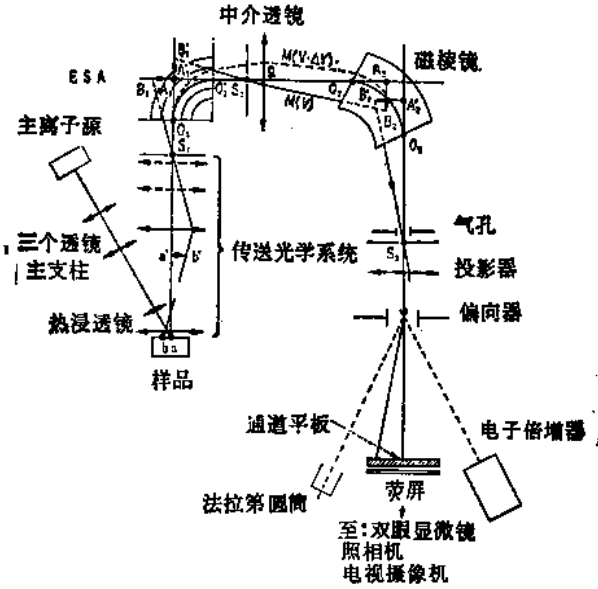


图 11.21 照相式 IMA 的原理图

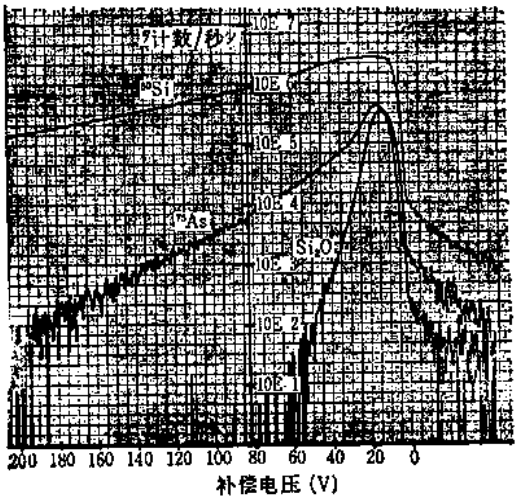


图 11.22 ^{75}As 和 SiO_2 的二次离子能量的分布

其中，方法 v) 有利用 Cs^+ 离子进行测量的例子[65]，但若应用以气体等离子体为离子源的通常的装置则相当难做，通常对于 ^{75}As，用 i) 而对于 ^{31}P 使用 ii) 或 iv)。

图 11.21 是照相式 IMA 的原理图，二次离子的能量选择用下述方法进行。这种方法保持静电分析仪 (ESA) 为恒定，然后改变样品电位补偿电压以选择通过能量缝隙 S_2 的

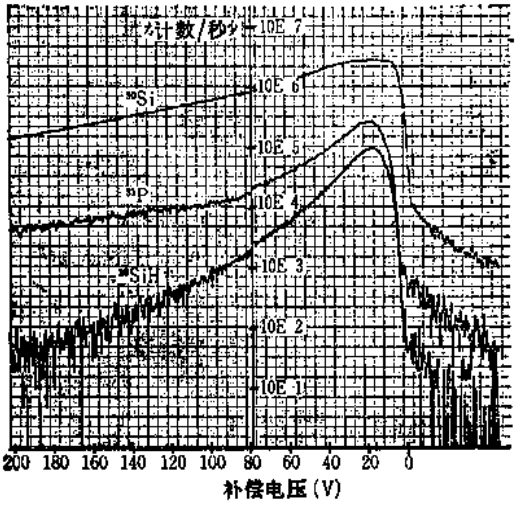


图 11.23 $^{31}P^+$ 和 SiH^+ 的二次离子能量分布

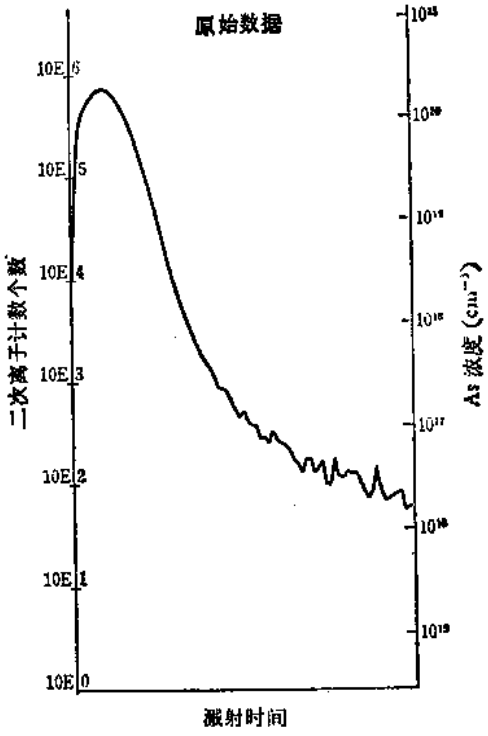


图 11.24 向硅中注入 50 kV，1×10^{15} 的离子时 As 的分布（测定条件：O_2^+ 1μA，17.5 kV，样品电压 4.5 kV）。检出离子 As^+

离子。这样，对于Si中的 As 和 P，我们来比较一下各自和妨害离子的能量分布，就得到了图

11.22 和图 11.23. 就是说，$^{75}As^+$ 和 $^{29}Si\,^{30}Si\,O^{16}$ 之间分布形状的展开有显著的差别，对此，^{31}P 和 ^{30}SiH 差别却不大. 因而在 As 的情况下，加上 50 eV 以上的能量补偿并切掉 Si_2O 离子，则可得到图 11.24 那样的约 $10^{16}/cm^3$ 的灵敏度. 另一方面，由于这个方法对于 P 不能使用，所以从前采用的监视 Si 的计数数值并把一定量作为背景的方法，在设备的质量分辨率高时，也能直接把 ^{31}P 和 ^{30}SiH 进行质量分离. 就是说，由于 ^{31}P 和 ^{30}SiH 的质量分别为 30.9737 和 30.9816，故可用质量分辨率 $M/\Delta M = 4000$ 以上的设备进行测量. 图 11.25 是用约 8000 的质量分辨率得到的 P 的离子注入分布[70]，应用这种方法，即便是对于 Si 中的 P 也可给出约 $10^{16}/cm^3$ 的灵敏度. 像这样的高分辨率测定，对于 $^{27}Al^+$ 和 $C_2H_3^+$（需要分辨率 650）以及 $^{56}Fe^+$ 和 $^{28}Si_2^+$（同上 2950）的测定也是有效的.

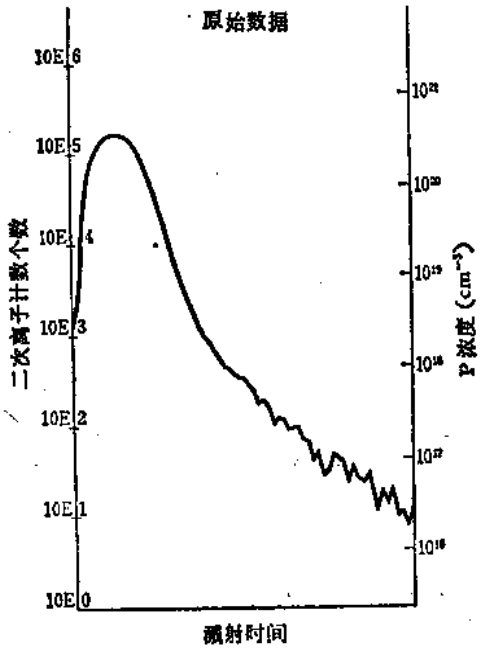


图 11.25 向 Si 中注入 50 kV，1×10^{15} 离子时 P 的分布(测定条件 O_2^+ 1μA，17.5kV，样品电压 4.5 kV)、检出离子 P^+

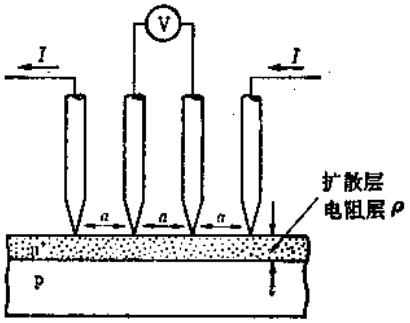


图 11.26 用四探针测电阻率

作为 pn 结的评价，从电路设计上的意义来讲，其面电阻值是重要的. 对此，人们历来经常使用四探针测量法. 此法的原理是简单的. 如图 11.26 所示，当向四探针的两端流以恒定电流时，中间两个探针之间将产生下述电压.

$$V = \frac{\ln 2}{\pi t}\rho I \tag{11.5}$$

四探针法就利用了这个电压，另外还可以考虑把四条探针布置在正方形各个边上的方法[72]. 四探针法也是假定测定区域具有无限的宽度，那时式 (11.5) 才成立. 因而在片子的边沿上不满足这个条件时就需进行修正[73].

式 (11.5) 无需修正而成立的条件是被测样品的直径要大于探针两端间距离的 10 倍以上. 面积比这个值小时，电阻就会测得比实际值大，就需要修正. 另外，被测扩散层的厚度也要比针间隔 S 充分地小.

除去上述之外，作为结区的特性，反偏漏电流也有其实际的重要性. 关于它的评价方法，将在下边作为和晶体缺陷相关的事项来叙述.

(7) 晶体缺陷的评价

晶体缺陷评价法除去腐蚀法[74-76]，X 线地形图法[77-83]之外，还有 TEM[84-87]，SEM 的

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 11.7 硅单晶缺陷的选择腐蚀液

种 类	组 份	腐蚀速度/分	特 征
Sirtl 腐蚀	HF 100cc + CrO_3 50g + H_2O 100cc HF 在使用之前混合	~3.5 μm(<111>) 非线性	最适宜于<111>，<100> 难于出现腐蚀坑。腐蚀时间 1—5 分
Secco 腐蚀	HF 100cc + $K_2Cr_2O_7$ 水溶液 (0.15 摩尔) 50 cc. HF 在使用之前混合	~1.5 μm(<100>)	最适宜于<100>，基底易于出现凹凸，可加超声波腐蚀时间 1—5 分
Dash 腐蚀	HF10cc + $HNO_3$30cc + CH_3COOH120 cc	~0.1 μm (<100>) 非线性	能适用于所有结晶面。腐蚀时间长 (6—10 小时)易于生成染色膜
Wright 腐蚀	HF 60 cc + HNO_3 30 cc + CrO_3 水溶液 (5 摩尔) 30cc + $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 2g + H_2O60cc + CH_3COOH 60 cc	~1μm (<100>)	对<100> 和<111> 都适用，衬底干净地露出来
Alternate Secco 腐蚀	HF 100 cc + CrO_3 水溶液 (0.15 摩尔)50 cc	~1 μm (<100>)	可加超声波
Shimmel 腐蚀	HF 155 cc + HNO_3 1 cc	~1.8μm (<100>) 非线性	表面易于粗糙不平
New Shimmel 腐蚀	HF 100 cc + CrO_3 水溶液 (1 摩尔) 50 cc + H_2O 150 cc	~1.8μm (<100>)	不需要超声波

EBIC 象[89,91]，光致发光、红外显微镜、激光扫描显微镜等方法。然而做为工艺线内式评价方法却只限于腐蚀法和X线衍射。

由于反射法简单且灵敏度高，在今天也是评价晶体缺陷的最有用的手法。在表 11.7 中汇总了评价硅晶体缺陷用的具有代表性的腐蚀液[74-76]。在它们中间，对于<100>硅应用最多的是 secco 腐蚀液，但为了求得均匀腐蚀而加入的超声波的气蚀 (cavitation) 有时候将产生波纹状花纹。为了避免这一点，Shimmel 提倡使用无超声波而可使用的液体 (2HF:1(1MCrO_3):1.5(H_2O)) (在表 11.7 中写为新 Shimmel 腐蚀：New Shimmel 腐蚀)。

从 Shimmel 腐蚀的组成来看也可知道，它

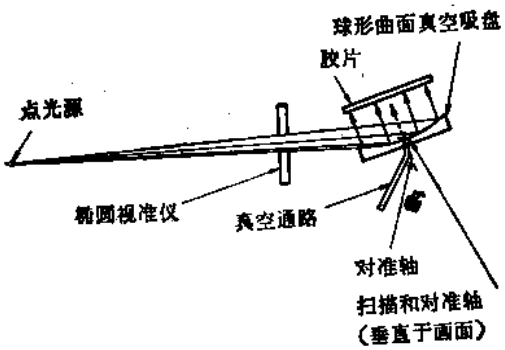


图 11.27 原理图[92]

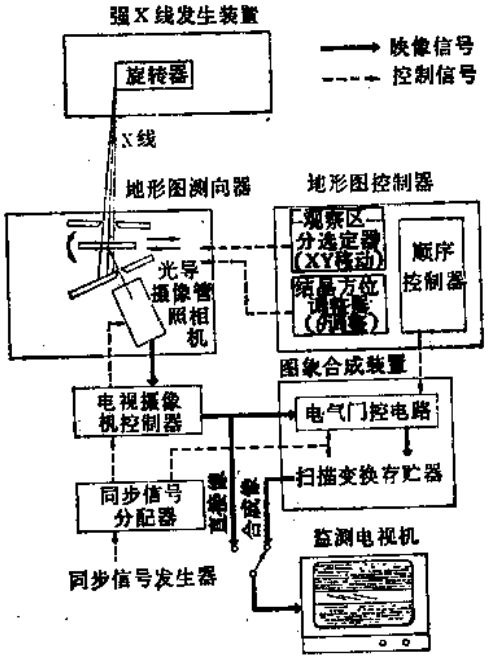


图 11.28 应用电视机的X线地形图系统

易于形成染色膜，但这个染色膜，在一份浓氨水：四份水的液体中却可除去．为了用腐蚀法得到重复性良好的结果，需要注意认真地管理液体而且要使用洗得很干净的绦纶镊子等事项．

另一方面，X线地形图由于可以敏感地检测出像硅那样近于完美的晶体中的晶格变形，故应用得非常普遍．只是用这种方法需要长时间的曝光，如果把为了设定样品角度的预备曝光也包含在内的话，仅测一个样品也要几个小时到几十个小时，故不宜做为工艺线内方式．于是作为缩短测量时间的一种手段，Parker 和 Porter 建议用图 11.27 所示的方法．这种方法把 Berg-Barrett 式照相机的样品架变为具有适当曲率球面的真空吸盘台，然后将衍射面弯曲使之在片子的整个区域内满足衍射条件．他们报告说，用这种照像机，使用 35 kV、100 mA 的 CuK_α，用 30 秒的时间在柯达牙科胶卷（Kodak Dental Film）（DF 46）上摄得了 2 英寸片子全域地形图．这个方法虽然相当巧妙，但考虑实用上必要的自由度时，稍微有些不合适，比起这种方法来，为了缩短时间的更为正统的方法恐怕将是提高X线源的输出．

最近，人们已开发出了 60 kV 下 1000—1500 mA 这么大的输出功率的X线源，如果把这种X线源和千川等人开发的X线电视系统[93]结合起来，就可以实时观察 Lang 图象，图 11.28 为这种系统的方框图，它由大输出功率X线源（60kV，1000 mA），能遥控操作的 Lang 照相机，X线电视摄象系统以及用于图象合成的扫描变换器组成．应用这个系统，一边用电视监视 K_α 衍射缝隙象，一边进行轴调整，不加任何修改地扫描样品并可以用电视表示（合成象）任意位置的衍射象．因而，如果是评价一定条件下的片子的话，即使把装入样品的时间也算在内，几分钟的时间也可以结束．图 11.29 是在电视画面上合成的双极元件的地形图（Berg-Barrett，CuK_α，60 kV，1000 mA，422 反射）的一个例子，它可以识别出热处理时晶格变形所产生的反差．

以上是直接检测晶体缺陷的现有方法，但形成器件时，最大兴趣是弄清楚所存在的缺陷对器件特性的影响．从这个观点进行的评价，一般是测量二极管的漏流[94]．特别是最近开发出了一种自动测试片子上的多个二极管群[95]（下边要讲）的系统，把漏流多的地方作成地图式分布就可以了解清楚．有时也可利用和前述针孔检测的地方所说的同样的电

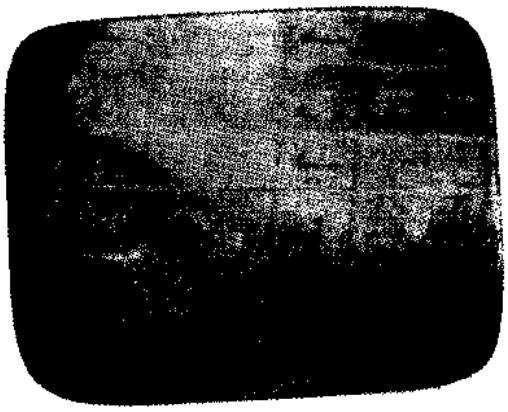


图 11.29　双极元件的表面地形图电视象

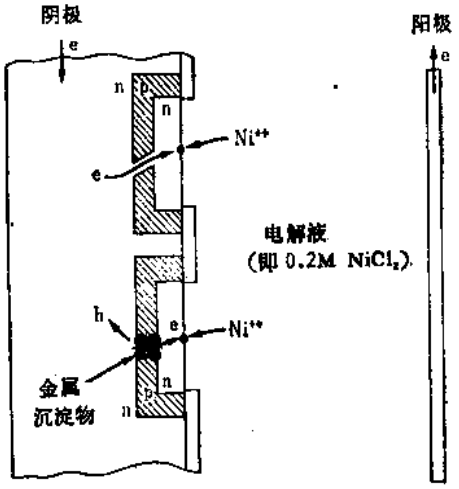


图 11.30　用电解法对漏电晶体管所做的装饰[99]

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

化学反应，以便把具有薄的基极层的晶体管的发射极-集电极之间的短路（piping）做为整个片子的分布图来理解它[96-99]．图 11.30 为这种方法的一个例子[99]，把 $NiCl_2$ 的 0.2 M 溶液里加入 0.1% 左右 HF 的溶液作为电解液，以白金板做为阳极，被测片子为阴极，加上 2—5 V 电压．这样一来，在基极部分有短路（pipe）或析出金属的晶体管部分就吸附上 Ni，片子内的失效晶体管可以做出一个地图式分布图以进行区别．这个方法对于几微米的晶体管也可使用而无须一个一个地加上电极，所以对于评价具有浅结的高集成度双极元件是有效的．

上述漏电流是从耗尽层中载流子的发生所看到的晶体缺陷的电学特性评价，而寿命的测定则是从载流子复合所看到的晶体缺陷的评价．根据少子的激励方法，测定方法可以粗分为光激励法，电子线激励法和恢复时间测试法[100]．这些方法中的哪一个最合适，这要由被测样品的状态来决定．一般说来，在二极管构造的样品中，用同步示波器来测试脉冲式注入的载流子的恢复时间．对于没有结的 Si 片等，从脉冲式光照所产生的光激励电流的衰减曲线来求解，这是在 ASTM[101]（美国材料试验标准）中规定的标准方法．但在这种情况下，需要给样品做上欧姆接触，所以这将成为破坏性测试，同时测试速度低．因而最近多采用把伴随着光激励载流子的产生所形成的微波带域电感的变化作为反射电磁波的变化而非接触性检测的方法[100]．就是说，利用在物质中载流子密度不太大的范围内，微波在物质中的衰减和载流子密度处于直线性关系这一事实，把光照时片子的电导率的变化 $\left(\text{比例于 } \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \text{ 而变化}\right)$ 作为反射微波功率进行检测[102]（参阅图 11.31）．

但是要注意：这种方法测出来的寿命 τ_M 不是像测恢复时间那样的体内寿命 τ_B，而是把因表面复合所形成的寿命 τ_S 的影响也包含在内（$1/\tau_M = 1/\tau_B + 1/\tau_S$）．因而，如果要仅仅求 τ_B，就需要动点脑筋．作为把 τ_B 和 τ_S 进行分离的办法，例如，我们可以考虑把进行了相同的表面处理但厚度不同的多个样品，从这些样品取得数据并将之组成联立方程，接着将它们求解分离．但是比这个方法更为现实的方法是这样一种方法，在样品表面上作上一

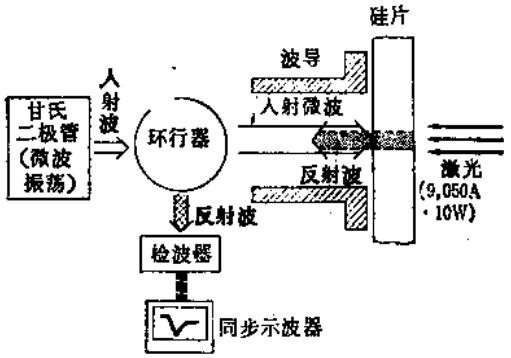


图 11.31 应用微波反射测试寿命的原理[102]

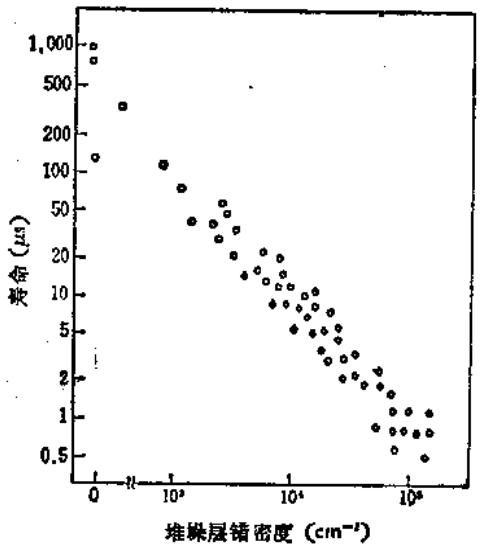


图 11.32 堆垛层错密度所引起的寿命变化[102]

层带电覆盖物，它形成的电场阻止所产生的载流子不使它们到达表面．作为覆盖物，对 p 型片子，可使用带负电荷的 Na_2CrO_7 的 1% 溶液；对 n 型片子，可用带正电荷的 $SnCl_2$ 的

2% 溶液. 不论哪种覆盖物测试法都是先在落液中浸泡 10—30 分钟之后进行干燥，然后直接进行测量. 此外，还有很多报告谈到了用肖特基势垒检测激光激励的载流子的方法[103]，把由电子束激励的载流子用 SEM 做为 EBIC (Electron Beam Induced Currenv) 的变化来检测的方法等[104-106]，详细情况请参阅文献. 应用电子束的测量方法不能作为工艺线内方式，但因为它能够以极高的空间分辨率进行测量，故适于测局部寿命变化. 用 SEM 把晶体缺陷作为 EBIC 象来进行观察，换一个看法的话，不外乎是观察因缺陷的存在而引起的局部性寿命的劣化. 不论采用哪种方法，评价寿命是弄清楚晶体缺陷级别的好方法. 图 11.32 中表示出了堆垛层错密度和寿命之间的关系[107].

最后，我们来谈一谈弄清楚 pn 结的什么地方是漏电电流通路的方法. 为此，可以利用微等离子体(Microplasma)，即利用把结反偏时，由于在异常部分集中流过的电流使该部位发光这一现象. 通常在暗室中用显微镜直接观察发光斑点，有时候也和 SEM 的 EBIC 模式组合起来使用[108-110].

(8) 微束分析 (Micro Beam Analysis)

在分析评价的最后，在这一节中，我们来概述一下微束分析的应用. 顾名思义，这是一种把解析微区域的组份和构造做为主要目的的手法，所以对于以微细加工和微量杂质控制为己任的 LSI 工艺的解析来说是正中下怀.

属于微束分析范畴的仪器非常之多，这儿我们限定于实用性高的 XMA，SAM，IMA 来探讨一下其适用范围.

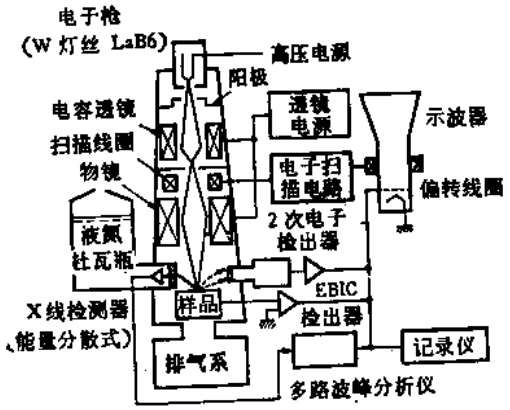


图 11.33 SEM/XMA 的原理图(能量分散式)

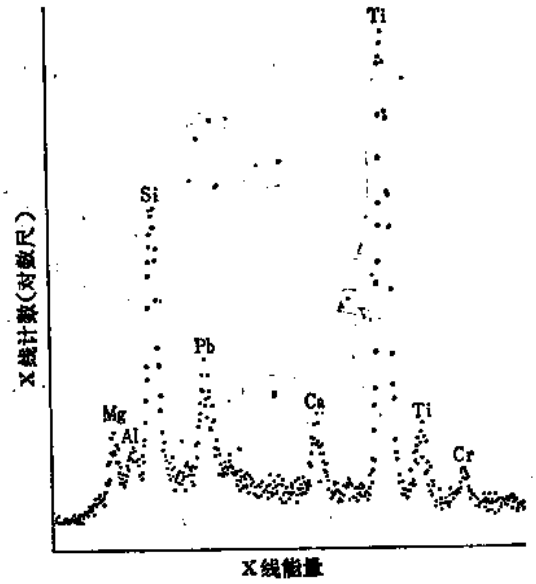


图 11.34 浮游尘埃的X线分析谱

XMA (X-ray Microanalyzer)，如图 11.33 所示，基本上是在 SEM 上加上 X 线检测器的一种装置. 作为检测来于样品表面的 X 线的方法，在这个图中给出的是使用了半导体检测器的能量分散式装置，但使用分光单晶的波长分散式装置的也很多. 就如从表 11.9 的比较中也可弄明白的那样，定量分析时波长分散式[111] 方便而定性分析时能量分散式方便. 由于能量分散式检测立体角度大而且从原理上说可以同时分析所有的元素，故可迅速地对组分未知的污染杂质进行定性，适于作工艺线内方式. 例如，图 17.34 是一个对约 0.3 μm 的浮游尘埃进行分析的例子.

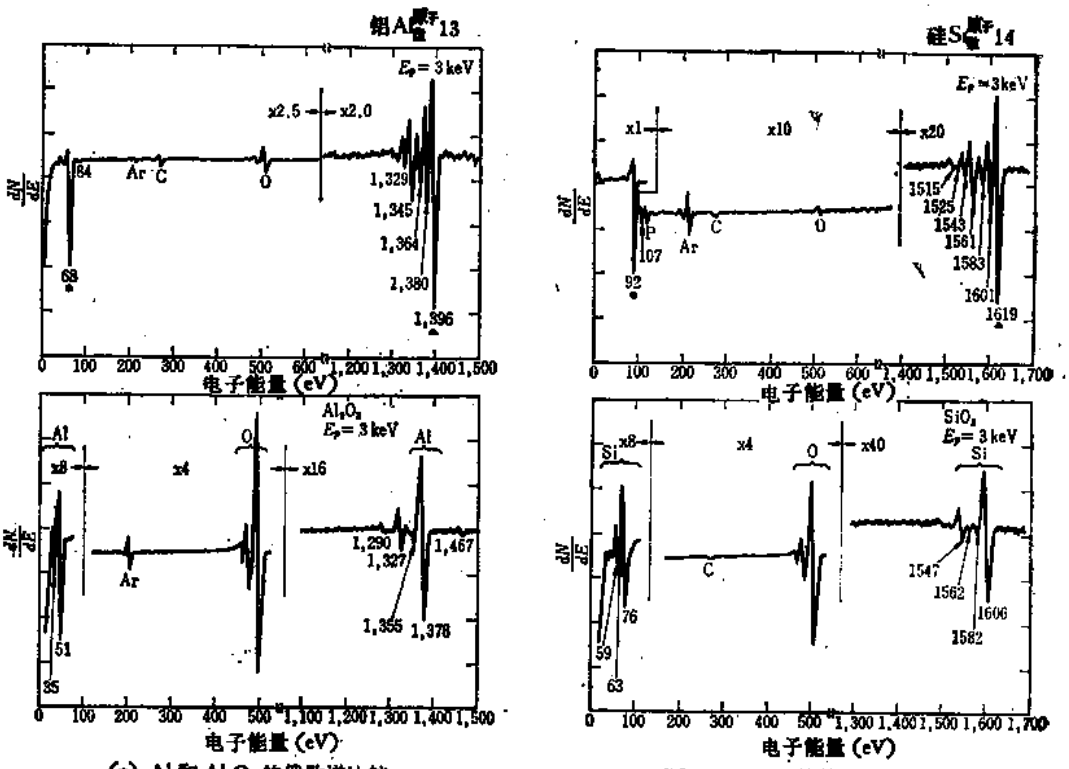
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 11.8 俄歇分析的灵敏度界限[114]

元素	ppm	原子/cm^{-3}	ML	逸出深度
Be	1,700	2.1×10^{20}	4.3×10^{-3}	5Å
B	1,500	2.1×10^{20}	5.5×10^{-3}	7
C	2,000	2.3×10^{20}	7.8×10^{-3}	8
F	800	4.9×10^{19}	4×10^{-3}	13
Na	6,700	1.7×10^{20}	3.1×10^{-2}	16
Mg	2,200	9.5×10^{19}	1.3×10^{-2}	17
Al	1,000	6.0×10^{19}	1.6×10^{-3}	4
Si	430	2.2×10^{19}	8.0×10^{-4}	5
P	910	3.2×10^{19}	1.5×10^{-3}	5
S	330	1.9×10^{19}	6.7×10^{-4}	6
Cl	800	3.0×10^{19}	1.9×10^{-3}	7
K	510	6.8×10^{18}	9.7×10^{-4}	8
Ca	500	1.2×10^{19}	1.3×10^{-3}	9
V	490	3.4×10^{19}	2.2×10^{-3}	11
Cr	830	6.9×10^{19}	4.3×10^{-3}	12
Mn	950	7.6×10^{19}	4.9×10^{-3}	12
Fe	910	5.2×10^{19}	5.9×10^{-3}	13
Co	800	7.1×10^{19}	5.0×10^{-3}	14
Ni	800	7.2×10^{19}	1.4×10^{-3}	4
Cu	710	6.0×10^{19}	1.2×10^{-3}	4
Zn	740	4.7×10^{19}	1.2×10^{-3}	4
Mo	870	4.9×10^{19}	2.3×10^{-3}	7
Ta	1,000	5.5×10^{19}	3.8×10^{-3}	10
W	1,800	1.1×10^{19}	5.0×10^{-3}	7
Au	480	2.8×10^{19}	7.4×10^{-4}	4
Pb	590	1.9×10^{19}	1.5×10^{-3}	5

从半导体的观点来说，XMA 是体内分析方法，而与此相对，俄歇分析法[113]则可以进行极表面的组份分析．这是因为俄歇电子逸出深度为几个 Å到几十个 Å的原故．而且，它不像下边要讲的 IMA 那样对表面进行破坏，能够不破坏表面而进行测量，故可以说是当前最好的表面分析方法．检测灵敏度如表 11.8 所示，换算成体内组分约为 0.1—1% 左右，但这种灵敏度即使对象仅仅局部存在于极表面的地方也可以维持，有约 10^{-3} ML 的检测灵敏度（ML：Mono-Layer：ML 是这样一个物理量，它标志着在最表面的原子层中，能以多大比例检查出混进来的异物原子）．而且因为轻元素的检测灵敏度高，所以用于几乎由 C、N、O、F、F、Al、Si、P、Cl 等轻元素组成的 LSI 的分析是合适的． 另外，如图 11.35 所示，Si 和 Al 形成氧化物之后，在其频谱形状中将产生很大的化学位移，故对于解释数据也有好处．

通过把上述俄歇分析本身的特征和用溅射离子枪进行的表面腐蚀结合起来，俄歇分析将成为对基本上为薄膜层重迭起来的 LSI 进行分析的极其有效的手段．为此，其应用领域也涉及到电极金属反应[115—127]、SiO_2 薄膜[128—132]、SiN 膜[133—135]、表面污染分析[136—139]等多方面，应用例子非常多．而且最近由于改善了电子枪亮度和检测系统的 S/N，最小分析面积在 0.2—0.3 μm 以下的装置已市售，由于说是能够进行微小部位的分析，被称做为 SAM（Scanning Auger Micro-prober：扫描俄歇微探针）等．图 11.36 给出了 SAM 的基本



(a) Al 和 Al_2O_3 的俄歇谱比较　　(b) Si 和 SiO_2 的俄歇谱比较

图 11.35

构造图，而叫做 CMA (Cylindrical Mirror Analyzer：圆筒镜面分析仪) 的电子能量分析器是分析的心脏部分．分析部分被安放在 10^{-9}—10^{-10} 托的超高真空中，但由于使用了预排气系统而得以迅速地交换样品，从而能作为工艺线内方式使用．

另一方面，IMA(Ion Micro Analyzer)，正如在 6)中说过的那样，构造如图 11.21 所示，其原理是对由一次离子溅射出的二次离子进行质量分析．作为工艺评价手段的 IMA 的价值在于它的高检测灵敏度．如同前边说过，只要能够把妨害离子很好地去掉，P 或 As 都可检测到 $10^{16}/cm^3$．只是 IMA 的灵敏度因对象元素的不同将以很大的幅度变化．这主要起因于二次离子的生成效率在元素之间有很大的（三个量级以上）变化[4,140]．表 11.9 给出了由八重桠整理的 Si 中杂质的 IMA 法检测极限[141]．

在图 11.21 所示的照相式 IMA 中，样品上的二次离子发生位置被原样扩大投射于沟道平面上．图象(离子象)分辨率约 0.5 μm，通过荧光屏可以从真空外

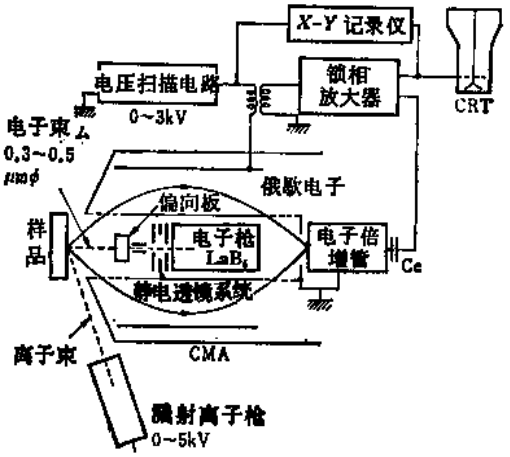


图 11.36　SAM 的方框图

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 11.9 应用 IMA 法检测 Si 中杂质的极限[14]

杂质	二次离子	一次离子、气氛	最低检出界限	主要妨害离子
B	$^{11}B^+$		$\sim1\times10^{16}cm^{-3}$	
B	$^{11}BO^-$	O_2^+, $O^\pm$, O_2 气体	$\sim1\times10^{16}cm^{-3}$	
N	$^{28}Si_2N^+(SiN_2^+)$		$\sim1\times10^{18}$	
N	$^{45}SiN^-$		$\sim1\times10^{19}$	
O	O^-	Ar^+、N_2^+	$\sim1\times10^{18}$	
O	$^{58}Si_2O^+$	Ar^+, N_2^+	$\sim1\times10^{19}$	
Al	Al^+		$10^{15}\sim10^{16}$	
P	P^-		$\sim1\times10^{18}$	$^{30}SiH^+$
P	PO^-	O_2^+, $O^\pm$, O_2 气体	$\sim1\times10^{18}$	$^{30}SiHO^-$
P	$P^{+1)}$		$10^{17}-10^{18}$	$^{30}SiH^+$
Ga	^{69}Ga, $^{71}Ga^+$		$10^{15}-10^{16}$	
As	AsO^-	O_2^+, $O^\pm$, O_2 气体	$\sim1\times10^{18}$	$^{29}Si^{30}SiO_2^-$
As	$As^{+1)}$		$\sim1\times10^{17}$	$^{29}Si^{30}Si^+$
As	$As^{+2)}$		$\sim1\times10^{16}$	$^{29}Si^{30}Si^+$
As	$^{78}SiAs^{-3)}$	Cs^+	$\sim3\times10^{19}$	$^{87}(Si_3)O^-$
In	$^{115}In^+$		$\sim1\times10^{16}$	$^{115}(Si_4)^+$
In	$^{115}InSiO^+$	O_2^+, $O^\pm$, O_2 气体	$\sim1\times10^{16}$	
Sb	$^{121}Sb^+$		$\sim1\times10^{18}$	$^{28}Si^{29}SiO_2^+$
Sb	$^{123}Sb^+$		$\sim1\times10^{18}$	$^{29}Si^{30}SiO_2^+$

1) 津山等人，2) Lewis，3) Williams 等人.

边记录图象．这种功能在分析局部存在于样品面上的元素时是有用的，如果在对样品面进行溅射的同时跟踪离子象的变化，则可在极短的时间内弄清局部存在的元素的三维分布形状．例如图 11.37 就是从上部开始，顺次溅射 Al/Ti-W/Pt-Si 构造的双极元件的接触部位并跟踪离子象变化得到的结果．

由于溅射原子也限于表面的几个原子层，所以 IMA 分析和俄歇分析一样，是一

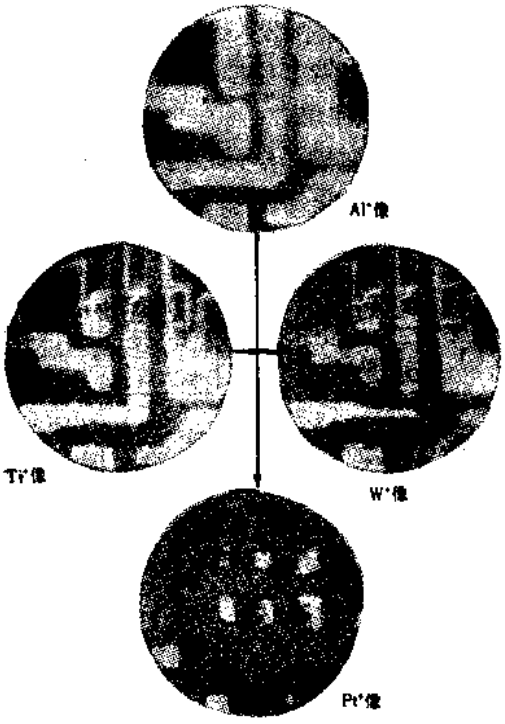


图 11.37 双极元件接触部位（Contact）的 IMA 象

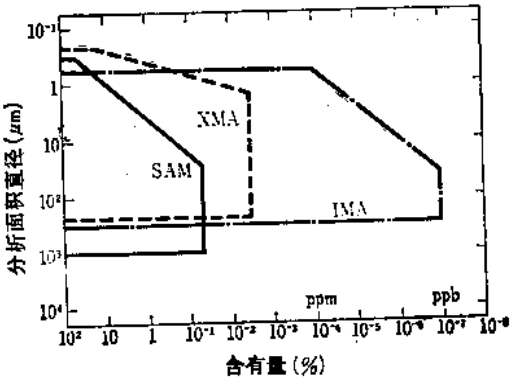


图 11.38 分析区域的广度和灵敏度的关系

种极表面分析，但在 IMA 中，因为从原理上说是一种一边破坏表面层一边分析的方法，故实际上难于分析局部存在于极表面的元素．此外，关于定量性的一般性处理也没有像 XMA 和 SAM 那样地确定起来，这也是今后的课题．关于这些问题，田村先生有详细说明（第七章）．

以上讲述了代表性的微束分析方法，它们各有长处和不足，应根据不同目的分别选用[142,143]．在表 11.10 中，归纳了各自的分析能力和特征．这儿应当注意的是最高可能的检测灵敏度和最小分析面积并不两立，一方接近极限时另一方就要牺牲．因而，可取的作法是在不损害分析目的的限度内把分析区域取得大些．图 11.38 表示分析面积和灵敏度的关系．

最后，我们来讨论一下对于被测材料的限制．首先，讨论对对象元素的限制，XMA 难于分析轻元素．它受两个方面的限制，一个是X线发生效率的降低，一个是检测系统的窗口材料所进行的吸收．俄歇分析，原理上说不能分析氢元素，IMA 则对包括氢元素在内的大体所有元素都行．样品形态为固体，而且在 SAM 和 IMA 中为了维持高真空，像光刻胶和塑料那样的脱气多的有机物应当敬而远之．对于样品的导电性限制最少的是 XMA，而对于带电最不能忍受的是 SAM．在 XMA 的情况下，由于不是表面分析，所以有着在样品表面上蒸发一层对X线几乎透明的碳层的方法，而在 SAM 的情况下，将成为信号的俄歇电子却实实在在地受到了因带电所引起的场的影响而发生畸变．为此，用 SAM 进行的绝缘物（例如 SiO_2）的分析，膜厚要限定于 5000埃 以下．在 IMA 的情况下，由于将负离子用作一次离子，故除了能进行相当稳定的分析之外，还探讨了电子射流等种种方

表 11.10　代表性的微束分析手法的比较

项目 \ 方法	X线微分析仪		扫描俄歇分析仪	离子微分析仪
	波长分散式	能量分散式		
略　称	XMA		SAM	IMA
入射探针	电子束		电子束	离子束
检测信号	特征X线		俄歇电子	二次离子
元素分析的原理	将X线按波长分开（分辨率 10 eV 以下）	将X线按能量分开（分辨率 150 eV 以上）	俄歇电子的能量谱	二次离子的质量分析
所需真空度	10^{-5}—10^{-6} 托		10^{-9}—10^{-10}托	10^{-6}托
最小分析面积	~ϕ1 μm	ϕ0.3—1 μm	ϕ0.2—0.5μm	ϕ0.5—1 μm
决定分析面积的因素	入射电子线在样品上的扩展		检测仪器的 S/N 和电子束亮度的平衡	离子光学系统的收差
信息的深度	1μm	0.3—1 μm	几埃—十几埃	几埃—十几埃
检测灵敏度	~0.1%		~0.1%，10^{-3}ML	0.1—1000 ppb
精度（定量性）	1—10%	~10%	~30%	10%~
适于分析的元素	Na 以上的重元素		Ca 以下的轻元素	几乎所有的元素
难于分析的元素	O以下的轻元素	Na 以下的轻元素	H（原理上说不可能）	无特定元素
	分析精度好（定量法已确立）	能同时分析对象元素．分析面积小	表面的非破坏性分析．分析面积小	高灵敏度．深度方向的分布

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

法[144,145]. 分析的定量性按 XMA、SAM、IMA 的顺序变坏，这反映了受表面化学状态影响的容易程度.

11.3.2 工艺线内电学特性评价

LSI 就像它的名字那样，是一个庞大的电路集成体. 因而为了开发它，就必须知道所希望的集成度级别里各构成要素(晶体管、电容、电阻、二极管、内部布线)的特性，变动幅度和可靠性. 此外，把它们组合起来形成 LSI 并大量生产时所发生的各个问题，仅仅用黑盒子化了的那样的 LSI 的输入和输出的关系做为出发点来探明其原因几乎不可能. 为此，就需要仅把有可能发生的问题单纯化并进行监视的测试图形的帮助. 像这样的本身并不是 LSI 但为了实现 LSI 所不可缺少的测试图形群以及评价它们的系统整体，我们把它叫做 TEG (Test Element Group: 测试元件群)[146].

从上述目的来看，很明显，开发 TEG 时的课题是：开发和选择把各个问题单纯化并敏感地进行检测的方法以及开发为了高效率地收集数据和进行反馈所需要的硬件和软件. 在本节中，在叙述了 C-V 法和漏电流测试等测试方法之后，我们将考察作为 TEG 整体的系统化问题.

(1) C-V 测试

即使现在，C-V 评价也仍然是取得片子表面和氧化膜内部信息的最重要的手段[147-150]. 理想的 MOS 构造里的 C-V 特性，由以 Garrett 和 Brattain 为首进行的一系列研究已解释得相当清楚. 我们可以从理论曲线和实测值的差别相当正确地想像 MOS 构造内部的电荷和能带构造[156,157]. 但是，通常的 C-V 法所给出的信息是在 MOS 构造中准

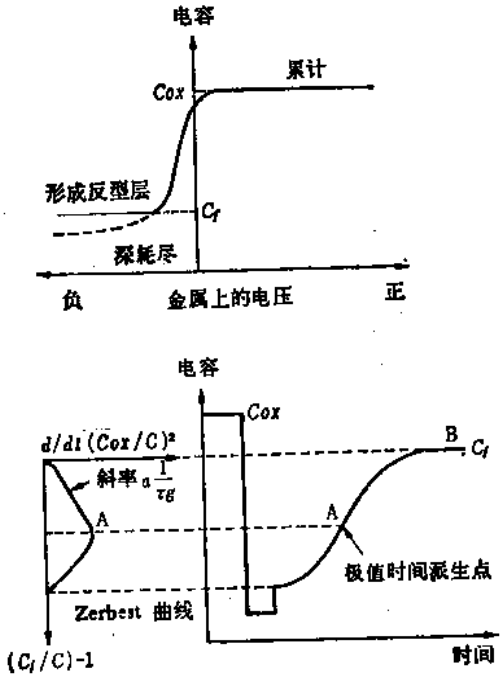


图 11.39 Zerbest 曲线[161]
此图是对 P 沟道画的

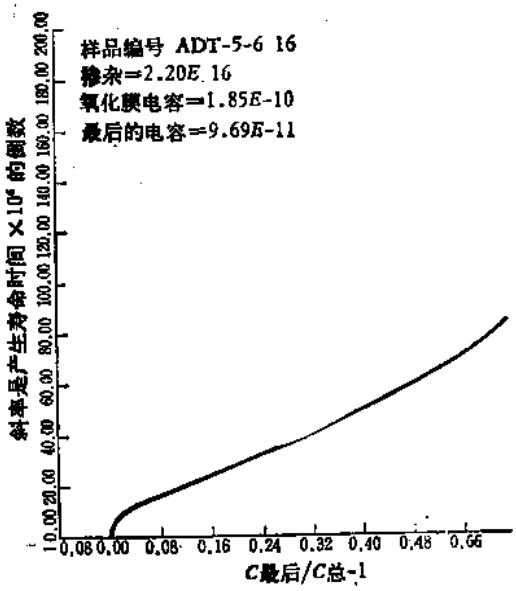


图 11.40 用自动 C-t 测试装置作的 Zerbst 曲线的输出例子[161]

静态电荷的平衡，而对在左右 MOS 动态 RAM 再生特性的 MOS 电容的耗尽层内的载流子产生等却不敏感．就是说，要了解这些，就需要在 C-V 法中加上时间因素，需要 C-t 法，即需要跟踪加上恒定电压时 MOS 电容的时间性变化[159-161]．作为应用 C-t 法数据解析的标准手法、可以使用 Zerbst 曲线．如图 11.39 所示，这是一种把 MOS 电容从耗尽特性过渡到反型高频特性时的时间变化作为 $d/dt(C_{OX}/C)^2$ 对 (C_j/C)-1 的关系画出来的图．为了使这个曲线能如下式那样的表示，可从曲线的斜率来求载流子在体内的产生寿命时间 (Generation Life Time)τ_g，从曲线和纵轴的交点来求表面产生速度 (Surface Generation Velocity) S_0.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{C_{OX}}{C}\right)^2=\frac{-2C_{OX}}{C_j}\frac{n_i}{N}\frac{1}{\tau_g}(C_j/C-1)-\frac{2C_{OX}}{\varepsilon_s}\frac{n_i}{N}S_0 \tag{11.6}$$

其中，C_{OX} 为氧化膜的电容，C 为各个时刻的电容，C_j 为形成反型层的电容，ε 为介电系数，N 为掺杂密度，N_s 为反型层中的电荷密度．

但是，应用这种方法，数据处理要花很多时间，所以在最近，应用使用了微型机[162]和小型机[161]的系统以谋求测量的快速化．图 11.40 给出了应用小型机的 Zerbst 曲线输出的例子[161]．这儿应当注意的是，应用这个方法需要 C，C_j 以及 C_{OX} 的绝对值，测定系统的杂散电容将形成直接误差，因此，片子状态的样品用工艺线内式方法进行测试是很困难的．于是，作者等人开发并利用了更为直观地测试片子状态的样品的载流子产生的方法[163]．

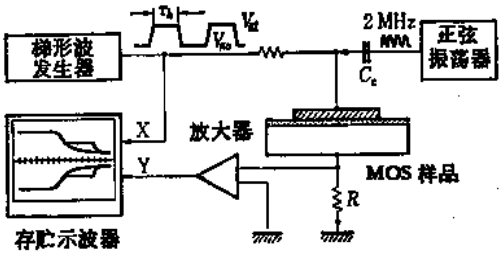


图 11.41 脉冲扫描 C-V 法方框图

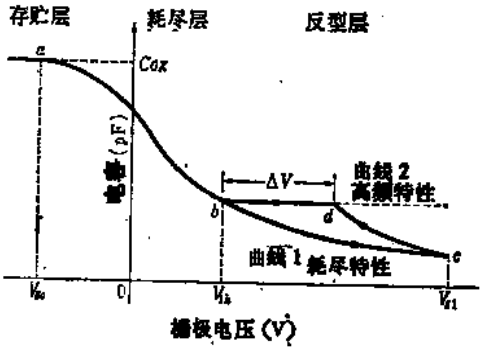


图 11.42 用脉冲扫描法绘制的 C-V 曲线

这个方法说起来应该叫做脉冲扫描方法，它采取图 11.41 所示的装置构成．当如图所示用梯形脉冲给样品加上栅压时，C-V 曲线则如图 11.42 所示，往程 (a—b—c) 和返程 (c—d—b—a) 走的是不同的轨迹．这是由于在耗尽模式中展宽了的耗尽层内，在保持时间 (τ_n 秒)内一下子急速地产生了载流子，结果在返程的途中和通常的高频曲线 (曲线 2) 合流所引起的．所以，如果我们注意相当于 b—a 之间的电压 ΔV，则 ΔV 和单位时间内载流子产生的数目 N_c 成比例 (式 11.7)，我们可用存贮示波器上 ΔV 的直视立即监视产生载流子的多少．

$$N_c=\frac{t_{OX}}{\varepsilon_{OX}\tau_n}\frac{\Delta V}{q} \tag{11.7}$$

其中 ε_{OX} 为氧化膜介电常数，t_{OX} 为氧化膜厚度，q 为电子的电荷．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

应用这种方法，就如(11.7)式中所示，不受杂散电容的影响，故可以测量未加工的片子状态的样品.

图 11.43 是用脉冲扫描 C-V 法得到的一个测量结果. 这是用选择氧化工艺(Selective Oxidation Process: SOP)，即用以 Si_3N_4 膜作掩膜的隔离氧化膜形成法来形成 MOS 电容时，研究腐蚀氧化膜时的应力对载流子的产生所施加的影响的一个图. 图中的参数 K 是表示围成单位面积的 MOS 电容的 SOP 氧化膜边沿的总延长的一个参数，可以通过改变电容的形状使之变化，即

$$K=\frac{\text{包含在栅极中的 SOP 氧化膜边沿的总延长}}{\text{栅极面积}}\ (\mathrm{mm}^{-1})$$

就如从这个定义弄明白的那样，若 SOP 图形变细则 K 将变大. 因而在图 11.43 中，随着 K 的增加，ΔV 也增加，这表明，在 SOP 边沿部分的载流子产生，由于深陷入硅中的 SOP 氧化膜的应力的缘故，比其他部分大. 这个现象，如图11.44所示，也可以用这样一个事实来证明：当用 Sirtl 溶液之类对晶体畸变敏感的液体腐蚀 SOP 之后的片子断面时，边沿部分的腐蚀速度异常快. 在这样的边沿部分，载流子产生强烈依赖于 SOP 条件，特别是强烈依赖于作为 Si_3N_4 的基板的缓冲氧化膜的膜厚. 图 11.45 是用

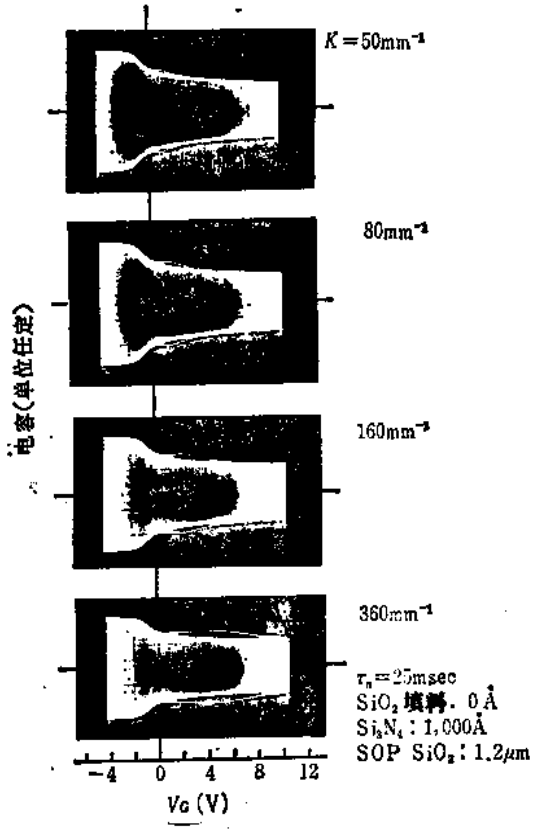
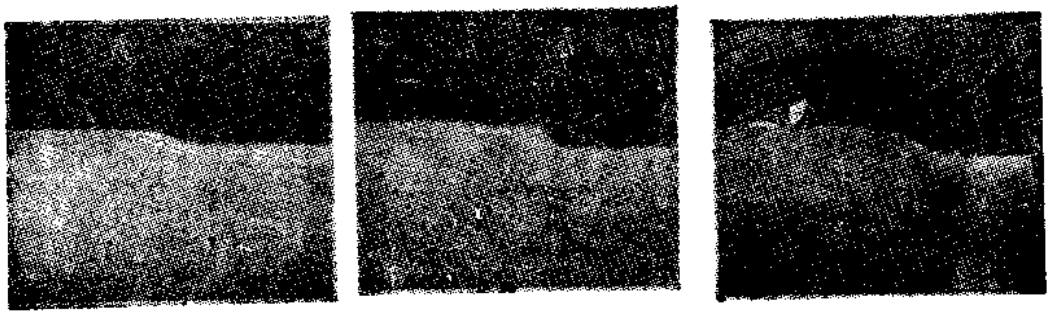


图 11.43 脉冲扫描 C-V 法的输出曲线. 参数 K(请参阅正文)

图 11.44 在 SOP 氧化膜边沿上的 Sirtl 腐蚀的增速

SEM 观察到的结果，它表明当 Si_3N_4 的基板 SiO_2 膜的厚度依次变为 0、400、1000 Å时所形成的 SOP 氧化膜边沿的形状将怎样变化. 可以预料，通过这样地改变边沿的形状，这部分的应力将产生很大的变化. 图 11.46 是把缓冲氧化膜膜厚为 0、400 Å 及 1000 Å时的载流子产生数作为 K 的函数画成的曲线，由图可知，载流子产生率 N_c 在没有缓冲 SiO_2 膜的情况下和缓冲 SiO_2膜为 400 Å 的情况下改变了约 2—3 个数量级. 此外，N_c 随着 K 的变化大体上成比例地增加，然而当 K 达到某一数值以上时，受应力畸变的范围对于迭加结果的依赖性变小，这从图上也可看出. 应用这种方法，如上所述，可以极其简单地弄清楚栅极下面载流子的发生状况，这对于工艺线内式应用是很方便的.



(a) 0Å　　(b) 400Å　　(c) 1000Å

图 11.45　当基板 SiO_2 膜的膜厚变为 0、400、1000 Å 时 SOP 氧化膜边沿形状的变化(SEM 照片)

除去 C-V 法外，作为 MOS 界面状态评价法，有代表性的方法是通过由热激励使源于陷阱的载流子放出几率发生变化来求表面态的能量分布，其中有 TSIC 法(Thermally Stimulated Ionic Current：热激离子电流法)[164]和 TSSP 法(Thermally Stimulated Surtace Potential：热激表面势法)[165]等方法。

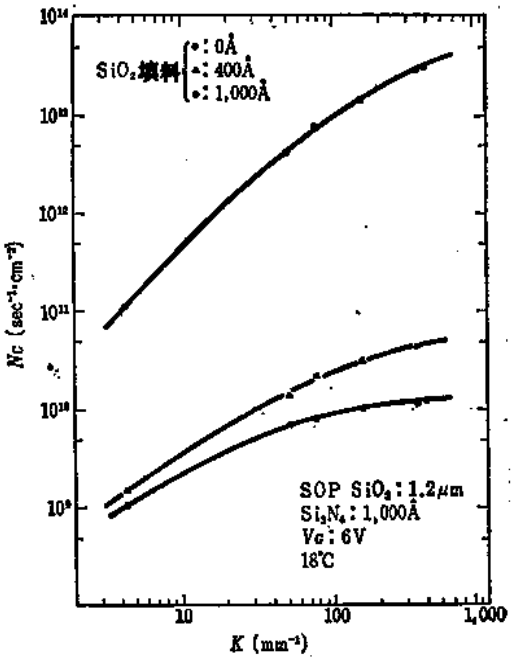


图 11.46　载流子产生率对 SOP 形状的依赖性

(2) 漏电流测量

就像在单晶缺陷评价一节中说过的那样，与硅的结晶性有关的 TEG 是测 pn结漏电流的有力的手段之一。可是，漏电流的测量是微微安级的微小电流测量，若用以前的办法，把片子内的大量二极管群漏电流进行测量并画出一个分布图，工作量将相当大。但是最近在漏电流的测量中也寻求用计算机实行自动化[166]，利用整个片子的漏流分布图来下判断也已变得不那么困难[167]。例如图 11.47和图 11.48 都是在堆垛层错局部地密集产生的片子上制做的二极管矩阵的漏电流分布图。片子的照片是在测试后用 Secco 液腐蚀之后研究缺陷产生状态的照片，白色部分是缺陷密集的部分。比较一下图 11.47 和图 11.48 就可以知道，在图 11.47 中，缺陷产生区域和漏电流大的二极管几乎是相对应的。可在图 11.48 中却几乎没什么相关。这是因为缺陷的存在并不立即和漏电流的增加直接联系起来，而只有当这一部分沉淀下重金属之后才和漏电流联系起来这样的解释来说明。就是说可以认为上述那种对照性的结果是由这些重金属类吸收剂的吸收方法之差所引起的。如果认为仅测几个二极管不能谈论这种问题的话，那么，自动地测量大量样品的意义是很大的。

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

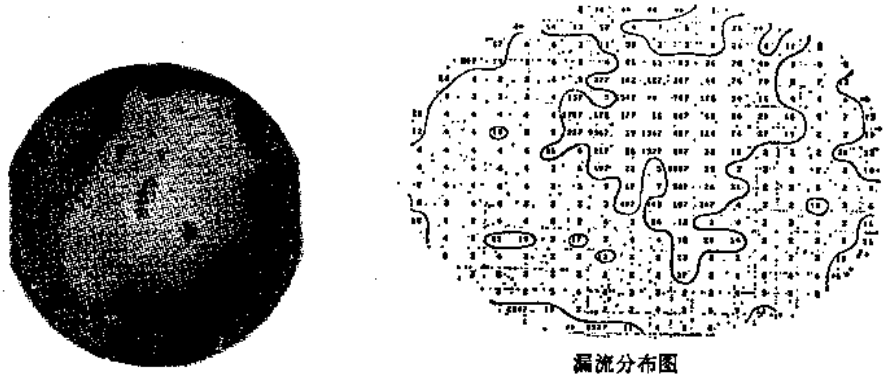


图 11.47 堆垛层错的产生状况及其和漏电流分布图的对应关系．分布图的数值是漏电流值（PA）．片子图形的白色部分是缺陷密集区（用 Secco 腐蚀液腐蚀的腐蚀坑）．在这种情况下两者大体上相对应

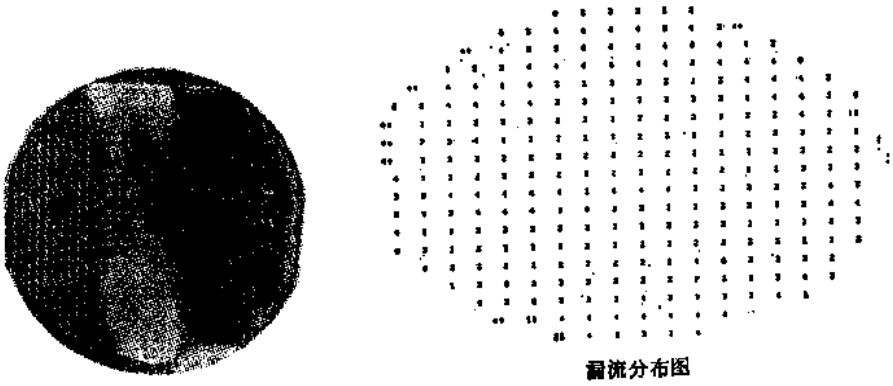


图 11.48 条件和图 11.47 相同．这时的对应不太明确，整个漏电流都低

(3) TEG 评价系统

在 TEG 中当然不仅仅有 C-V 测定和漏电流测定，还有晶体管特性、布线电阻、接触电阻、氧化膜耐压等电路要素的检测和电路本身的检测等多个项目．而且随着元件的高集成化，在工艺参数的允许范围变窄，片子的直径变大的同时，有心要弄清楚片子内、片子间、批量间特性的变化．为此应当采集的数据量必然要不断增加，测量和数据处理的自动化将要变得不可缺少．

在构成 TEG 评价系统时，应考虑下列事项：

i) 系统的灵活性．应当评价的对象在开发的各个阶段将一个接一个地改变，所以测试项目的选择，条件的变更，测试仪器的变更应易于进行．

ii) 易于测试直流特性．TEG 的评价和通常的 IC 测试仪不同，测试项目的大部分是直流特性，故 TEG 评价系统必须是有利于测试直流项目的系统．

iii) 测试应能高速、简单地进行．这实际上是和 i) 的灵活性相反的要求，但只要有可能，就应当求一个妥协点以满足这两项相反的要求．

iv) 输出应当易懂．为了有效地活用所取得的大量数据，这种考虑是必然的．

为了增加系统的灵活性，有效的方法是用 GP-IB 标准接口（IEEE 488-1975）来构成系统的硬件．因为它给人的感觉是和通常的测定系统的组合几乎相同，因而可以求得测量的联机化．此外，片子探针和测试仪器之间的接线要通过图 11.49 所示继电器阵列来进行，以便能用软件进行任意组合[166]．由于用 GP-IB 和继电器，可以把高功能的直流测试仪器群的性能原封不动的组装到系统中来，所以即使是对于直流测试高速化这种 i)、iii) 项的要求，也可以得到相当满意的结果．

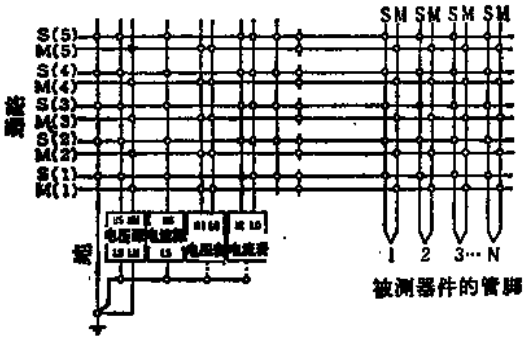


图 11.49 继电器阵列[166]

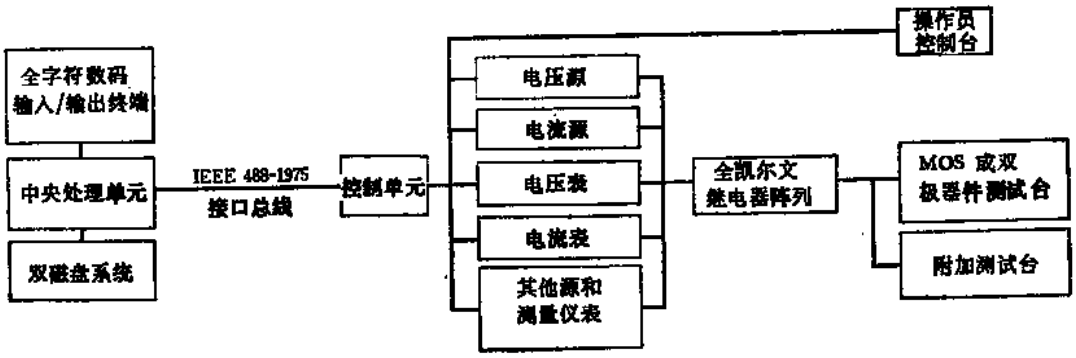


图 11.50 一个应用微型机的自动测试系统[166]

图 11.50 是用上述设计思想构成的 Keithley 系统 2/LPT TEG 测试仪[166]的方框图．这个系统用微型机做为 CPU，但若使用小型机，则处理能力将进一步增加，自由度也将增加．特别是为了把大量的数据表示成易懂的形式或作为数据库而保存的话，就不能不使用小型机．图 11.51 是使用小型机的例子． 在这里也利用了 GP-IB 和继电器阵列．为了使之在软件上也具有灵活性，我们这样来编制软件：预先把对应于各个测试项目的子程序作成文件，然后顺次调用必要的子程序文件以组成一连串的测试顺序．除去通常的打印输出之外，测试结果还可以用三维表示（图 11.52）、条方统计图（histogram）（图 11.53）或曲线（图 11.54）的形式输出，同时，也可传送到下边讲的数据库中去保存．

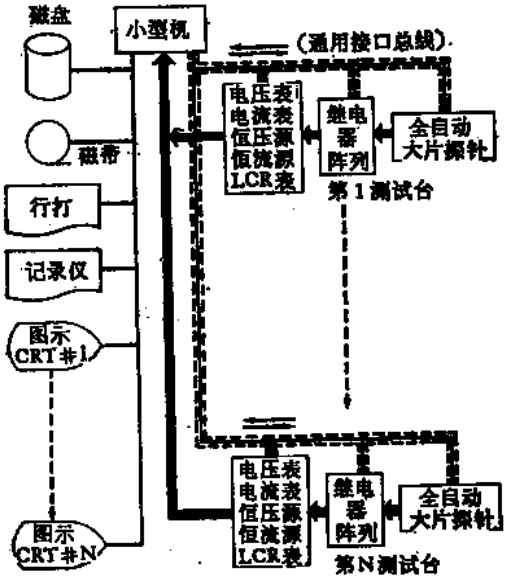
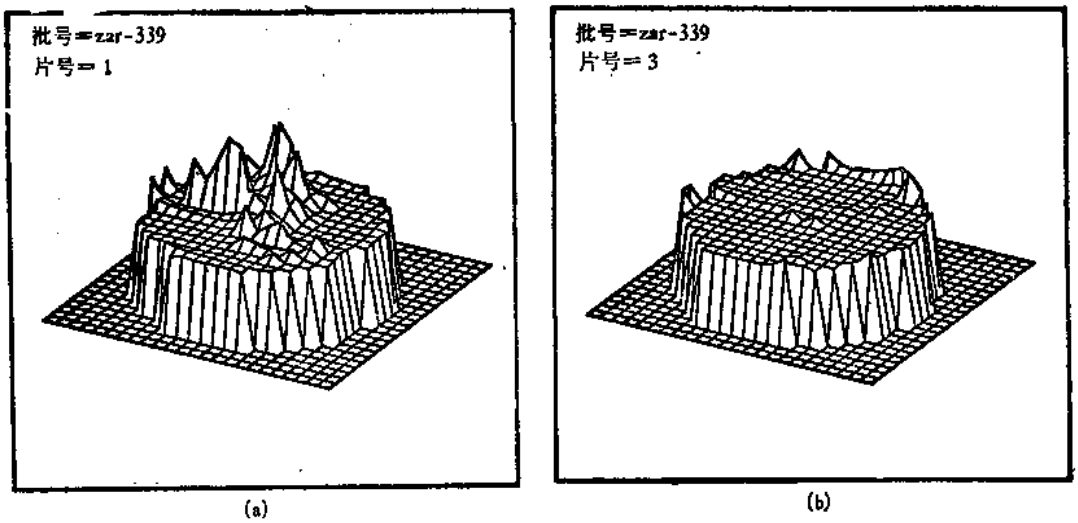


图 11.51 一个应用小型机的自动测试系统

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



(a) (b)

图 11.52 二极管漏电流的三维表示.(a)的漏电流大

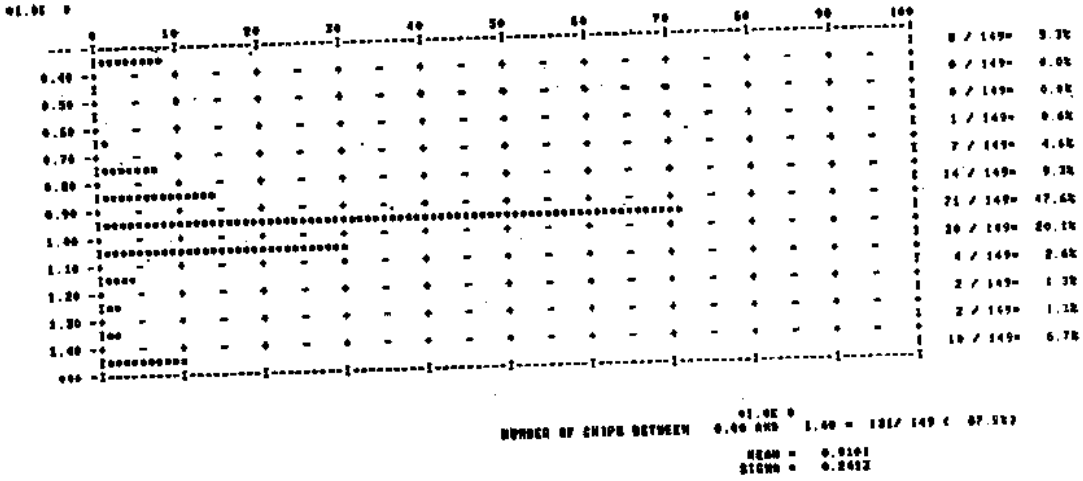


图 11.53 测试数据的次数统计图

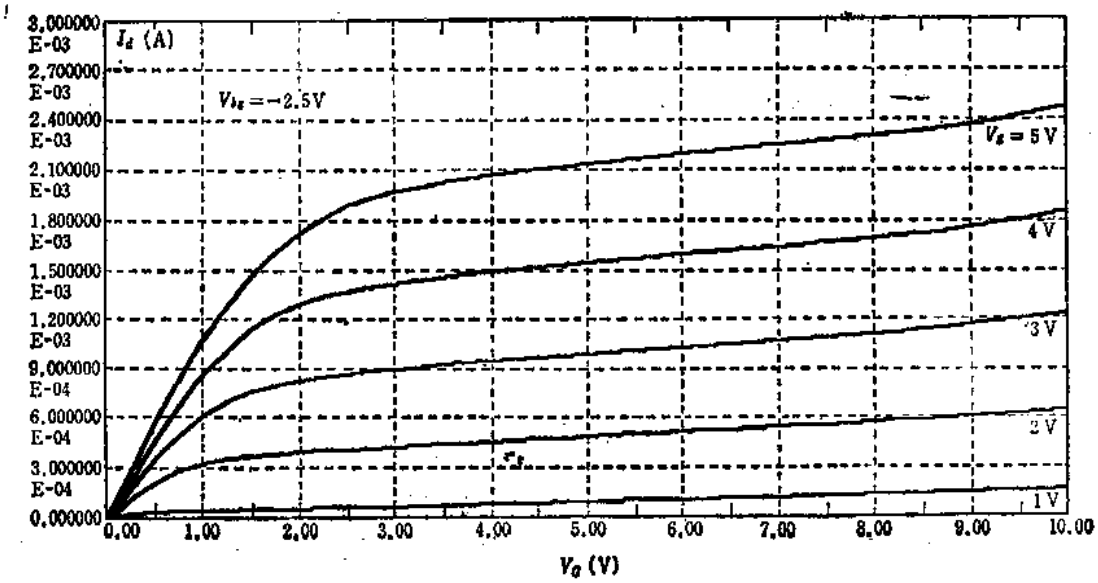


图 11.54 测试结果的曲线式输出

11.4 信息的归纳和整理

LSI 工艺通常由一百几十个小工序组成，故仅仅是构成每一批量的履历，其信息量也相当大．再加上前边说过的工艺线内评价数据，信息量的数量将相当庞大．为了对多品种多数量的批量掌握并活用这一庞大的信息，需要用计算机处理信息流及其保存．图 11.55 是 1977 年 Pei Wang[1] 所画的 IC 工厂用计算机进行自动化的模式图．两年后的今天，这已成为必须把它们当做一个相当现实的问题来考虑的时候了．当我们从信息流这个侧面来看图 11.55 时，就可以知道，在 LSI 工厂里的信息流系统应当是把除了各工艺线内评价数据和器件测试数据之外，将各个装置的现状掌握和工序管理汇总归纳起来的系统．因而，作为系统的构成，如图 11.56 所示那样，需要计算机和网络．计算机接受每一个

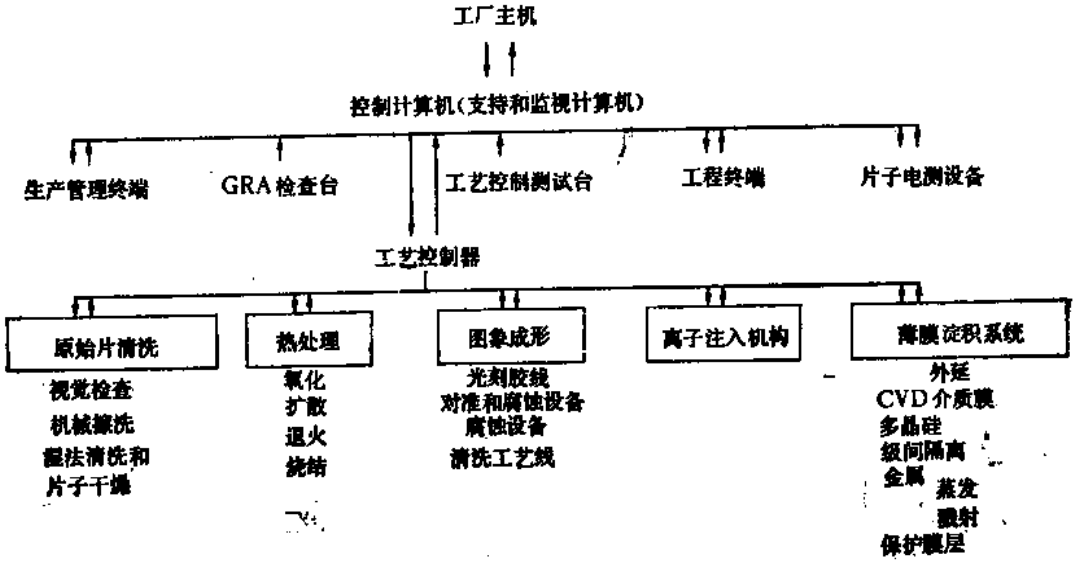


图 11.55 在未来的 IC 工厂中计算机控制的分级[1]

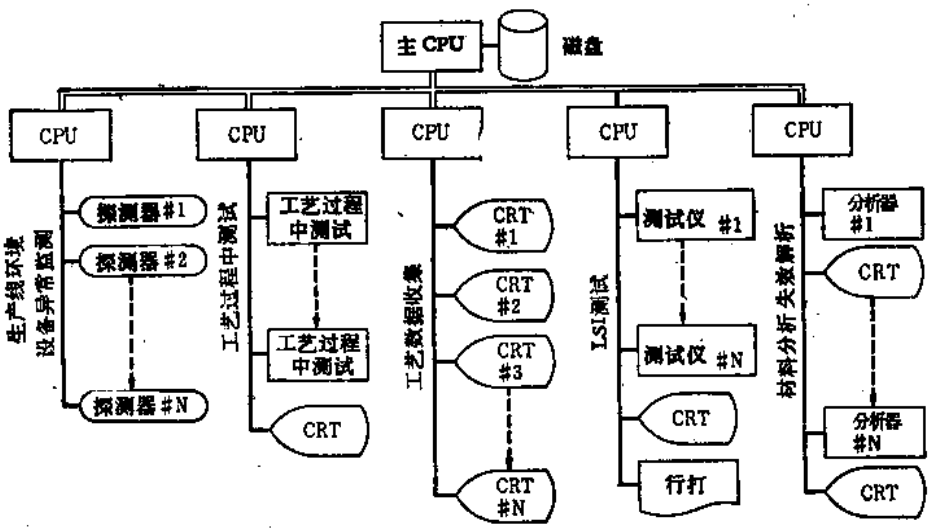


图 11.56 LSI 工厂里的数据收集系统

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

工序的输入输出终端，接受为了掌握现状而设立的传感器等等网络传送来自评价系统的数据．这样一来，在信息流中，通过使计算机介入，就可以求得在各工序间作业步骤的最佳化，同时，各个工序的履历，对每一批量均可以在任何时刻形成文件，并可在掌握进程和对片子进行研究时活用它．

应用以上这种系统，虽然能完成对信息的汇总归纳，但这些信息的积蓄方法却是灵活运用这一系统的关键．近几年来，应用数据库进行积蓄的方法做为数据存放的方法受到人们的注意[168,169]．用数据库存放数据的好处是[170]：

i) 可以求得数据的一元化．就是说，为了消除数据的重复记忆，仅改变一个地方就可以进行与多个项目有关的数据记录或修正．

ii) 信息可做多目的使用．就是说，为了把来自多个部门的数据做为一个集合体来对待，把其发生时间和场所皆不相同的数据用键盘语句使之纵横引出并取其相互相关．

iii) 系统将变得灵活．数据库本来就是易于扩大和变更信息的种类及数量的程序，所以和技术开发的进步相一致，易于进行扩大．

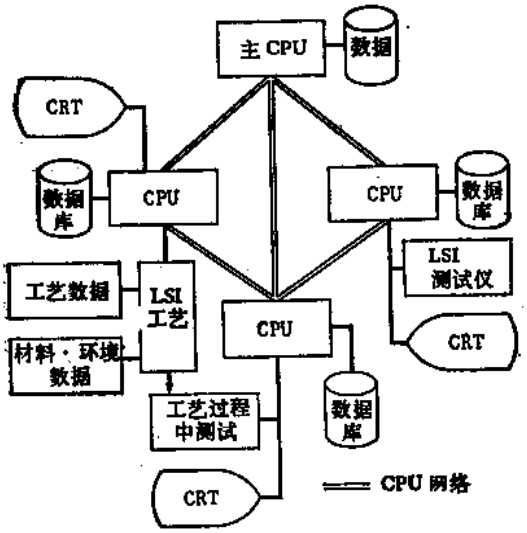


图 11.57 分散式数据库

作为数据库，可以把数据集中在一个地方也可以把分散于多个地方的数据库形成网络作为一个数据库来使用．在 LSI 工艺中，由于分为元件生产工艺、片子测试、TEG 评价这样一些领域，故图 11.57 那样的分散式形式在运营上更为容易些．

实际的数据检索可以用图 11.58 所示的和 CRT 画面进行对话的形式，可以注意地抽出工艺参数和 TEG 测试数据的关系以及表示特定失效现象的批量间履历上的共同事项．图 11.59 和图 11.60 是把西方电气公司（Western Electric）的数据库 PCAP（Process Characterization Analysis Package）用于 MOS 存贮器工艺的例子[171]，图 11.59 是把 C-V 参数因时间变化所引起的变化进行输出的图表，图 11.60 是在一定的栅工艺条件下，把沟道长度对 V_{th} 的影响以等高线图表的形式输出．

* * * registrate the information on [MOS] measurement * * *	
lat #TEG-4205	comm. TEG pattern
wafer # 4	comm. NO comment
mask # [ ]	comm. [[
measured by N. KOTANI	date 79/05/25

图 11.58 数据库的检索

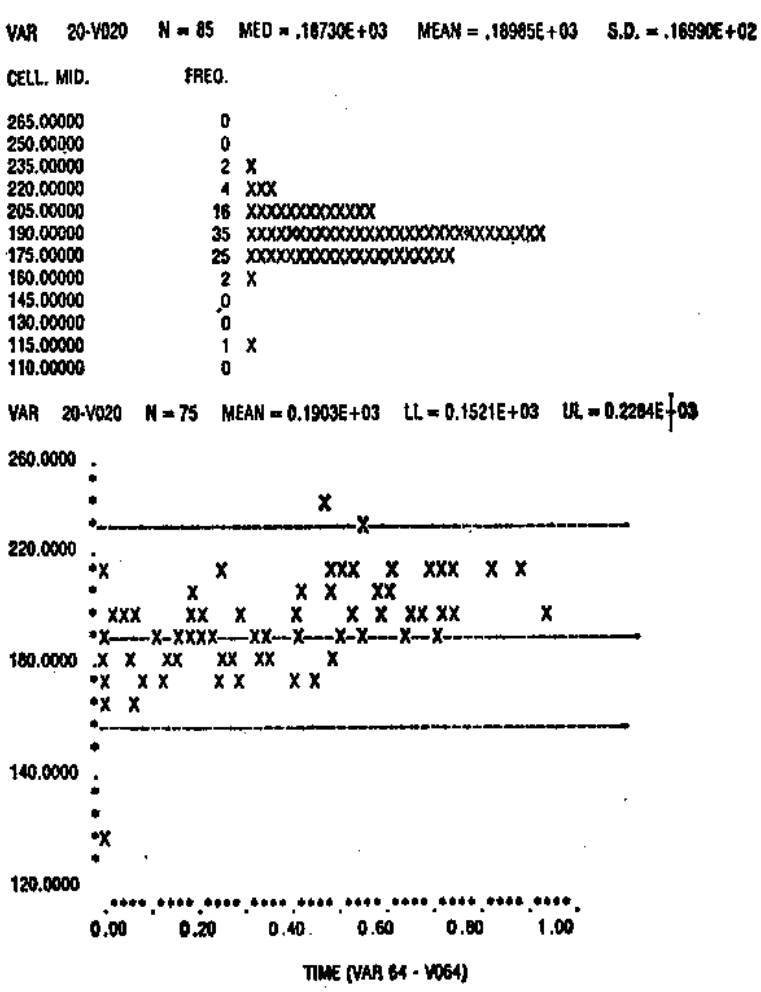


图 11.59 MOS 存贮器工艺中数据库输出的一个例子.检索时间变化引起的 C-V 参数的变化[171]

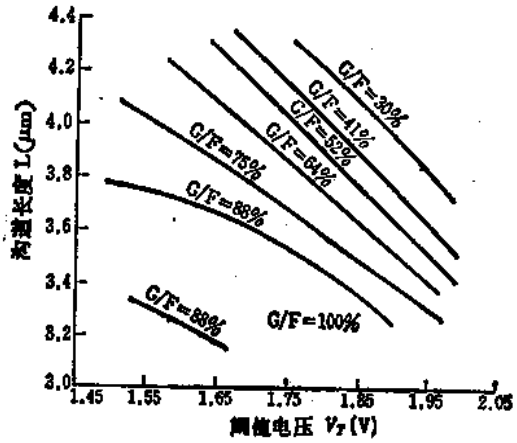


图 11.60 沟道长度变动对 V_{th} 的合格品率 G/F 的影响[171]

上述那种数据库输出,通过和统计解析程序相结合,使各种数据间的因果关系变得更为明确了. 另外,根据这些数据,通过种种的OR手法,立即下一个此时此刻最为有利的判断这样的事,恐怕也不会是很远的将来的事了.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

11.5 环境和材料的保全

防止尘埃和污染物混入到半导体工艺中去以及使所用材料的特性保持在一定水平这两件事，对于确保用工艺线内评价所得到的大量数据的相互匹配是必须的．从以上观点来看，考察半导体工艺中的环境和材料保全是有意义的．

11.5.1 超净房间

超净房间是保护工艺使之不受尘埃和温度、湿度影响的庞大机械设备．因而需要经常地监视温度、湿度的变动和清洁度．一般用"级"做为表示清洁度的单位．这个"级"是一立方英尺中直径大于 0.5 μm 的尘埃个数．在 LSI 工艺线中，一般是一百到几百级[172]．在评价清洁度时，可以使用尘埃计数器．这是一种利用微粒的廷德尔散射现象，从散射光的强度计算微粒的半径，从散射光源的个数来测量微粒数目的装置．

人是超净室内最大的发尘源． 可以认为混入到工艺线中的污染元素之中，Na、K、Ca，Cl 等，大部分是由人体带来的，根本的解决办法除了实现因生产工艺的自动化而带来的无人化生产线之外别无他法．

11.5.2 纯水

随着工艺发展为干法，纯水用量比从前少了很多，但化学腐蚀和清洗是工艺的基本工序．为此，在半导体工厂中使用了大量的水．这些水的水质的重要性大得超过了我们的预料[173]．半导体工艺中使用的纯水的制取，例如，像图 11.61 那样，把用逆浸透膜（RO）、过滤器去除粒子和用离子交换树脂脱除离子组合起来进行[174]．

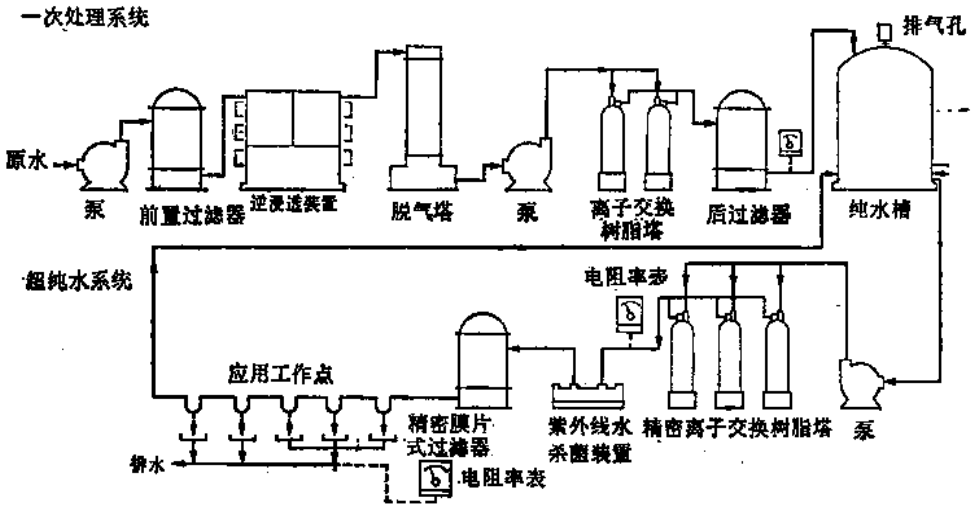


图 11.61 纯水精制系统的一个例子[174]

纯水水质管理的基本方法是监视电阻率．电阻率监视能够保证的仅仅是残留离子的浓度，没有离心的微粒和细菌等则检测不出来．这些微粒和细菌，不仅妨害形成微细图形，且有浓缩体内的磷、铁等元素的倾向，所以是极其有害的．为此，在用过滤器和 RO 等

除去微粒的同时，用紫外线阻止细菌的增殖是不可缺少的．图 11.62 给出了在过滤器上捕获的细菌的 SEM 照片．

关于纯水中的细菌的检测，人们考虑了这样的方法：或者是在培养之后检测增殖了的集团的个数，或者是把它捕捉在过滤器上，然后用普洛卡着色液进行染色观察（直接检镜法）．前者仅对活着的细菌计数，后者则对死细菌也可以计数．图 11.63 给出了用直接检镜法得到的细菌的染色象[174]．

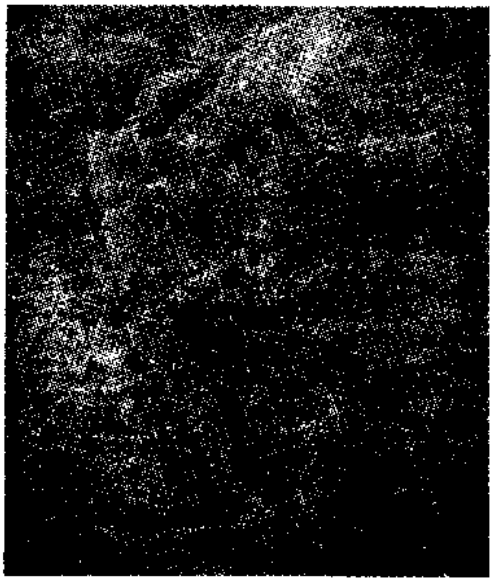


图 11.62　细菌的 SEM 照片

图 11.63　用直接检镜法得到的细菌染色象

11.5.3　药品

在半导体工艺中，为了清洗和腐蚀，要使用多种多量的化学药品．因为这些药品都是把片子泡进去使用，所以必须对其纯度给以充分的注意[175,176]．药品纯度的指标是溶解杂

表 11.11　化学药品中的金属杂质（PPb）（都是电子工业用）

元素名称	硫　酸	磷　酸	硝　酸
Al	40		15
Ca	70	900	17
Cd	0.7		0.3
Co	2		0.5
Cr	4		5
Cu	2	140	0.6
K	15	140	5
Fe	49	1370	11
Mg	15	120	15
Mn	2	100	5
Na	95	500	49
Ni	8	500	1
Pb	5	3	2
Zn	19		8

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

质量和不溶性灰尘的数目．表 11.11 是用无护板（FRAMELESS）原子吸光法测定的硝酸和磷酸中(俱为工业用)的杂质浓度．由表可知，虽然说是电子工业用的药品，可其中仍残留有相当多的金属成分，而且作为实际问题，重要的是，不仅在药品的生产过程中，在装入容器或改换容器等一切情况下都有可能混入灰尘．药品中的灰尘也可以用前边说过的灰尘计数器测试，但就如表 11.12 中给出的那样，即使限于 2μm 以上的微粒，在有机溶剂中，每一立方厘米中也含有几到几十个，在硫酸和磷酸等难于过滤的酸中含有几十到几百个灰尘．因而根据需要必须使用再次去尘的药品．

11.5.4 硅片

硅片是 LSI 的基本材料，所以硅片的质量管理在保持工艺稳定性方面是重要的．作

表 11.12 药品中灰尘微粒数目(都是电子工业用，100CC 中)

药品名	粒子大小 (μm)					累计数目/100 cc
	2—5	5—15	12—25	25—50	50以上	
三氯化乙烯	150	119	22	9	4	304
丙酮	172	90	8	8	0	278
甲醇	406	183	17	11	1	618
二甲苯	203	43	12	4	1	263
异丙醇	856	600	152	60	10	1678
硝酸	3362	1627	204	38	3	5234
过氧化氢水	894	420	12	6	1	1333
	0—10	10—20	20—30	30—40	40以上	
硫酸	13200	240	0	0	0	13440
磷酸	5620	760	200	0	0	6580

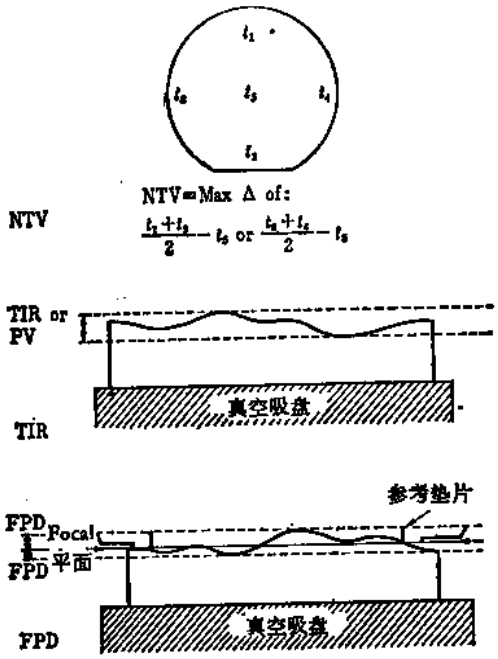


图 11.64 片子厚度不均匀性的各种定义[177]

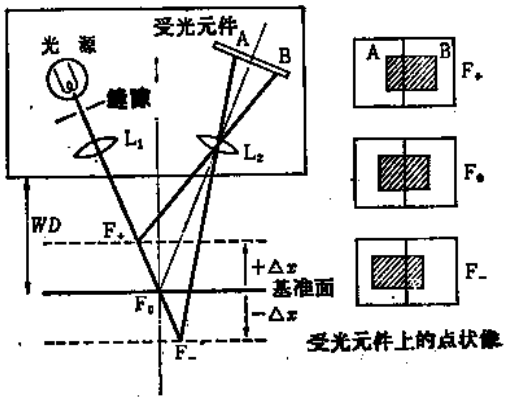


图 11.65 光学测微计的原理图[178]

为对片子的检验项目有，i) 结晶性，ii) 加工精度，iii) 杂质等．作为对结晶性能的进货测试，代表性指标是 OSF (Oxidation induced Slacking Faults: 氧化感生堆垛层错) 检验．OSF 和腐蚀坑密度的测试，如果在光学显微镜上装上图象分析器则可极其迅速地测试．另外，要更为详细的评价时，我们在 11.3 中说过的那种用二极管矩阵测漏电流的方法也是有效的．但是，最近关于硅片，重点已从结晶性能本身转移到它作为片子的加工精度上去了．就是说，随着片径的增大，尽管加工精度更难于维持，但用户为了形成微细图形，却要求更为平坦的片子。

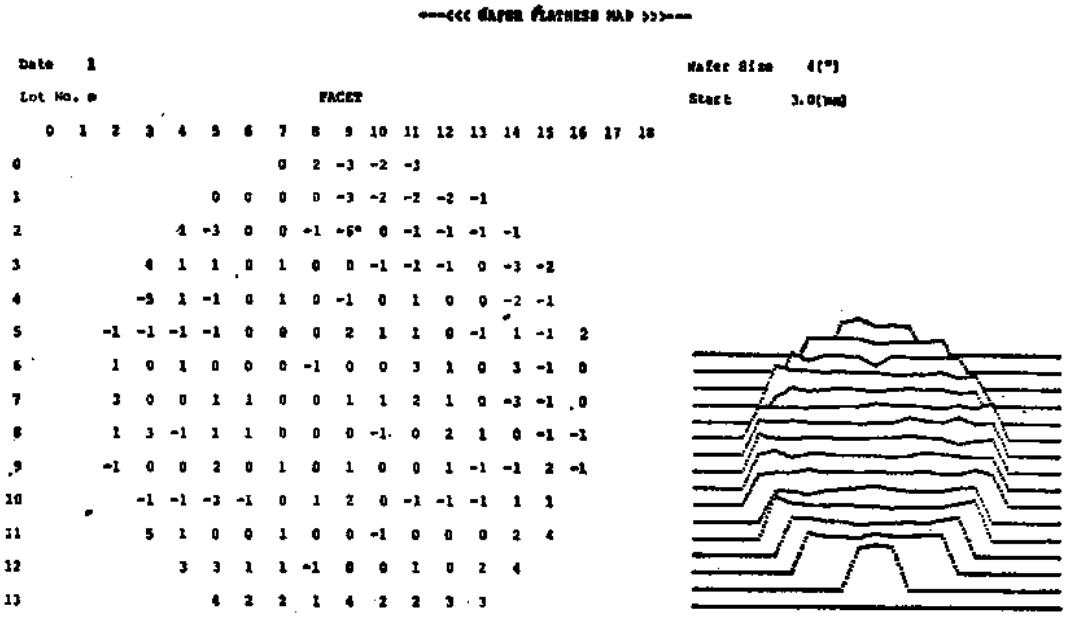


图 11.66 片子厚度不均匀性的分布图(单位: μm)

为了对片子的厚度不均匀性定量化，人们定义了图 11.64 那样的量 NTV (Nonlinear Thickness Variation: 非线性厚度变化) 和 FPD (Focal Plane Deviation: 富科尔平面偏差)[177]．图 11.65 是光学测微计的原理图[178]，这种光学测微计是无接触迅速地测试 NTV 和 FPD 的一种装置，它把反射面的上下作为受光元件上左右检测器之差进行检测．通过用这样的探针扫描片面，就可以得到像图 11.66 那样的厚度不均匀性分布图．

片子加工精度上所存在的问题，除了 NTV 那样的整体性厚度不均匀性之外，还有镜面加工方面的不均匀性．为了评价这种不均匀性，最有效的方法就是利用习惯上被人们称做“魔镜法”的光反射方法[179]．如图 11.67 所示，方法本身是简单的，但其功能却如图 11.68 所示[179]，不仅可以检测出片子表面的研磨不均匀性，甚至连加工变形和划痕也可以极其敏锐地检测出来。

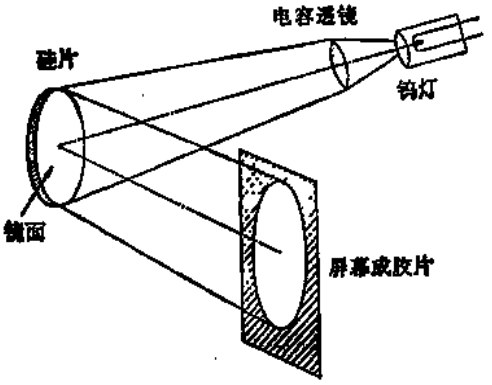
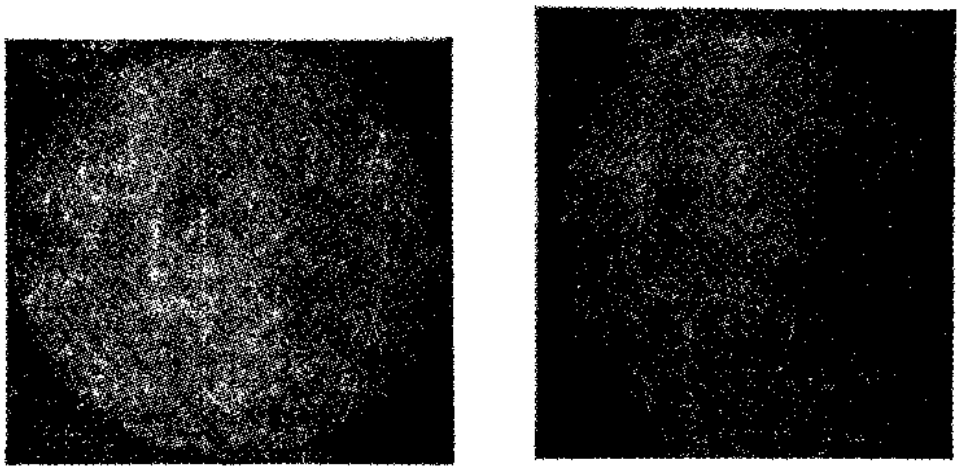


图 11.67 “魔镜法”的原理[179]

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

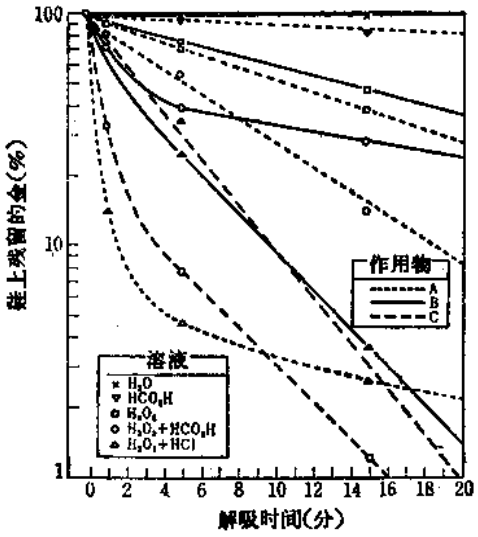
最后，硅片的杂质问题，具有现实意义的问题是硅中的氧和表面污染．人们说硅是 8 个“9”或 9 个“9”的纯度，但归根到底这是限定于体内金属杂质的情况，实际上在直拉法片子中含有 $10^{18}/cm^3$ 之多的氧，而且由于加工过程中的污染，片子表面杂质浓度也远比体内高．硅中氧的浓度可以用红外吸收法进行评价[180]．在 450℃ 前后的低温退火使氧施主化，由退火前后电阻率变化测量氧的浓度的方法灵敏度也很高．



(a) 表面上的线条　　(b) 研磨布产生的表面损伤

图 11.68　用魔镜法检测出来的片子镜面的异常[179]

另一方面，表面污染虽看似单纯但却是一个出乎意外之难的问题．因为在通常的酸



衬底 (Substrastes):

曲线 A (点线)——在 $HNO_3 + HF + Au^{198}$ 中腐蚀过的 Si; 100% = 7.3×10^{13} Au 原子/cm^2

曲线 B (实线)——在 49% HF + Au^{198} 中浸泡过的 Si; 100% = 2.2×10^{15} Au 原子/ cm^2

曲线 C (虚线)——在 HF + HNO_3 + I_2 + CH_3CO_2H + Au^{198} 中腐蚀过的 Si; 100% = 3.0×10^{13}Au 原子/cm^2

溶液 (Solutions):

× 去离子化的和蒸馏过的 H_2O, 90℃

▽ 1 Vol90%HCO_2H + 9 VolH_2O,90℃

□ 1Vol 30%H_2O_2 (未稳定化)+9 VolH_2O,90℃

○ 1 Vol30% H_2O_2 + 1Vol 90% HCO_2H + 8VolH_2O,90℃

△ 1Vol30%H_2O_2 + 1VolIN HCl + 8Vol H_2O, 90℃

(注 Vol:Volume, 体积)

图 11.69　用金属污染了的 Si 表面的清洗效应特性[181]

清洗的情况下，就如从图 11.69 的放射化分析的结果也可弄明白的那样、污染浓度顶多能使之减少到百分之一的程度．因为完全除去附着在表面上的污染几乎不可能．片子表面有无污染可用 CVD 测试[182]和俄歇分析来检验．图 11.70 是用俄歇分析检测出来的表面污染的一个例子，碳和氧自不待言，Sn、Fe、Al、Na 等也被检测出来．

要想直接测量硅体内的杂质，从灵敏度方面来看需要放射化分析．另外，最近有人

说，用光致发光可以高灵敏度地检测出硅中的磷和硼[183-185]. 这种方法需把样品冷却到液氦温度，这一点使其在工艺线内式应用上多少有些困难，但用此方法可以直接测量用电阻率测量时弄不清楚的磷和硼的抵消效应，在这一点上，这种方法却又很有用. 图 11.71[183] 中给出了用光致发光得到的磷和硼的测试例子. 图中 (a) 是得自于通常的硅片的光致发光谱，(b) 为高度提纯了的硅片的光致发光谱，(c) 为等量掺入硼和磷使视在电阻率提高了的片子的光致发光谱. 用电阻率测量不可能进行判断的杂质的补偿掺杂也已被明确地检测出来.

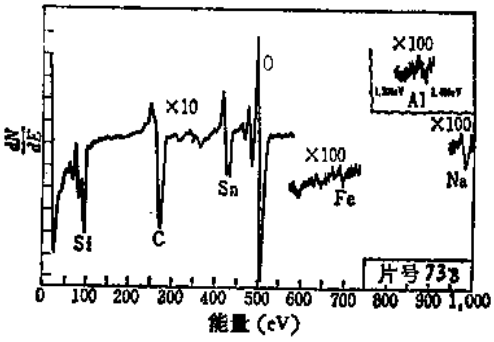


图 11.70 未经处理的硅表面污染的俄歇谱

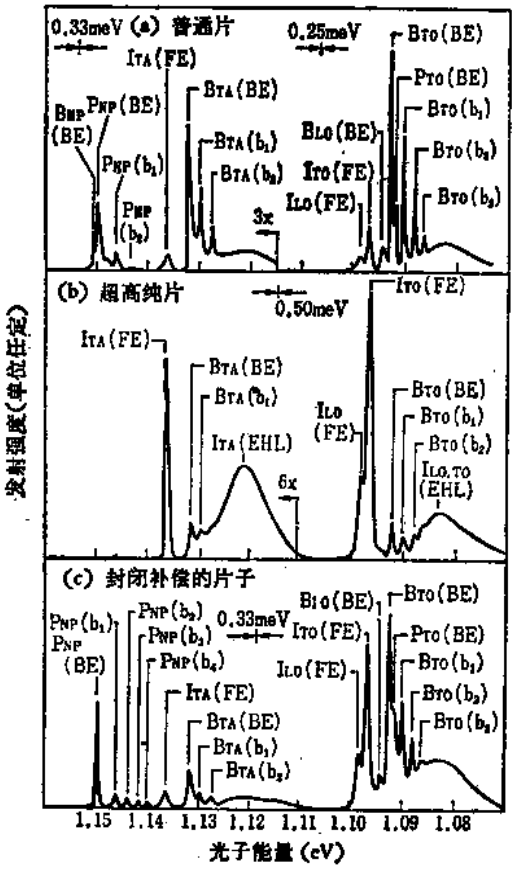


图 11.71 硅片子的硼和磷的光致发光谱[183]

11.6 结 束 语

就如上边我们一直说的那样，工艺线内评价及其数据反馈是合理开发 LSI 的纲. 特别是 LSI 工业中，装置工业的色彩越来越强，当大家几乎都使用相同的装置进行工艺开发时，大大影响成功与否的关键是如何迅速地在最佳工艺条件下使用这些装置. 到那时，快速取得大量好数据的系统的效果是非常明显的. 在某种意义上，甚至可以说开发能力的大半要由此来决定.

最后，我们不能忽略模拟的重要性. 它和评价起着同等作用，虽然在本文中由于它偏离了主题而没有被提到. 就是说，在进行实际的试验之前，用由模拟进行的思考实验，事先进行预测将会提高实验的效率. 为此，人们开发出了各种半导体工艺和器件的模拟模式，并已有了关于扩散分布的预测[186-189]、器件的模式化[190-193]，或者热电子的 Monte-Carlo 模式[194,195]等的报告.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

特邀报告　反应性离子腐蚀中硅的表面损伤

饭塚尚和　田沼幸男　奥村勝弥　堀池靖浩

A.1 引　言

目前，由于制备集成电路（IC）的干法腐蚀技术不断发展，人们对该技术所关心的主要问题已经不是腐蚀的均匀性和批量性而是腐蚀的选择性及方向性，以求在形成微细图形时，尽可能使光致抗蚀剂图形的尺寸与腐蚀后得到的图形尺寸之差（以下称为图形转换差）小．为了缩小这种图形转换差，我们很容易想到首先要有效地防止被腐蚀物质在横向被腐蚀，即防止钻蚀或被腐蚀沟槽的侧壁成为锥形，为此，必须研究有方向性的腐蚀手段．

随着集成电路向微型化、多层化、薄膜化方向发展，准确控制多层膜间的腐蚀成为重要的研究课题，这就是腐蚀的选择性，即希望腐蚀终止在选定的某一层上．

从上述观点看，反应性离子腐蚀 RIE（Reactive Ion Etch）或反应性溅射腐蚀 RSE（Reactive Sputter Etch）这类干法腐蚀技术能满足这些要求并在逐步付诸实际应用．该技术是在两块平行平板电极构成的腐蚀室内导入 CF_4 等卤化物气体，在电极间加高频电压使腐蚀室内的卤化物气体因辉光放电而电离，电离产生的正离子向阴极运动使置于阴极的待腐蚀样品表面形成压降（V_{dc}），阴极压降 V_{dc} 吸引并加速辉光放电产生的等离子体中的正离子，使正离子撞击样品表面，发生反应，从而实现反应性腐蚀．

用 RIE 技术腐蚀生长在 Si 表面的 SiO_2 时，SiO_2 被腐蚀掉后，Si 自然就暴露在 RIE 气氛中，显然，RIE 气氛也会对 Si 表面产生污染并造成损伤．本章将叙述 RIE 气氛给 Si 表面造成的污染及损伤层的性质实验结果．正象在下节观察到的那样，若显著提高 SiO / Si 的选择腐蚀比，就容易在 Si 表面长上一层有机物薄膜[1]，或者，Si 表面有可能被来自电极材料等方面的金属污染[2]，也可能因离子的撞击使 Si 晶体产生缺陷，因此，有必要对这些问题进行讨论．

下面就对在 RIE 气氛中暴露过的 Si 表面在连续的 IC 制造工艺中呈现出什么样的行为以及对器件电学特性产生什么样的影响，给出实验结果并对该结果进行讨论[3]．

A.2 二氧化硅的反应性离子腐蚀

A.2.1 腐蚀的选择性

Heinecke 指出，用 CF_4 等离子体对 Si 和 SiO_2 进行腐蚀时，若在 CF_4 等离子体中添加 H_2，则 Si 的腐蚀速度会减慢，SiO_2 与 Si 的腐蚀速度比在 15 以上[4]．Heinecke 认为：由于辉光放电，电子撞击 CF_4 气体，经下式反应后生成了氟游离基（F^*）和 CF_3^+，即

$$CF_4 + e \rightleftharpoons F^* + CF_3^+ + 2e \qquad (A.1)$$

由于生成的氟游离基 F^* 与 Si 反应，生成挥发性的 SiF，得以实现 Si 的腐蚀，生成的 CF_3^+

和 SiO_2 反应，得以实现 SiO_2 的腐蚀，若能用什么方法减少（A.1）式中产生的氟游离基，就可以降低 Si 的腐蚀速度. Heinecke 采用了在上述反应中添加 H_2，使其生成 HF 而除掉 F^*，从而得到了上述的选择腐蚀比. 除此以外，若用含单H原子的 CHF_3 或用 F/C 比小的 C_3F_8 等作反应气体也能提高选择腐蚀比[5]. 用 C_3F_8 气体形成的等离子体进行反应性离子腐蚀时（射频频率为 1 MHz，压力为 40 Pa，等离子体电流密度为 6 mA/cm²），得到的 Si 和 SiO_2 的腐蚀速度分别 ≤ 400 Å/min 及 2000 Å/min，SiO_2 对 Si 的选择腐蚀比在 5 以上[5].

可以认为 RIE 的腐蚀过程，在由（A.1）式生成 CF_3^+ 后，是按下述步骤进行的：

第 1 步（吸附）

$$CF_{3(气体)} + SiO_2 \longrightarrow CF_{3(吸附)} + SiO_2$$

第 2 步（分解）

$$CF_{3(吸附)} + SiO_2 \longrightarrow C_{(吸附)} + 3F_{(吸附)} + SiO_2$$

第 3 步（反应）

$$C_{(吸附)} + 4F_{(吸附)} + SiO_2 \longrightarrow CO_{2(吸附)} + SiF_{4(吸附)}$$

第 4 步（解吸）

$$CO_{2(吸附)} + SiF_{4(吸附)} \longrightarrow CO_{2(气体)} + SiF_{4(吸附)}$$

从上述过程可以明了，CF_3 分解生成 C 和 F，F 与 SiO_2 反应，生成了挥发性的 SiF_4，SiO_2 面上的 C 和 O_2 反应生成了 CO_2[6]. 若试想对 Si 的腐蚀也有上述同样的反应步骤，那么，对应于上述反应的第 2 步中生成的 C 应与氟结合生成挥发性的 CF_4 而不象 SiO_2 那样生成 CO_2，这是因为这时没有 O_2 参与反应. 若如前所述，在等离子体气氛中添加 H_2，生成 HF 而把 F 消耗掉，则 Si 上的 C 就不能清除干净[7]，所以，随着添 H_2 量的增加，SiO_2 的选择腐蚀性会增强，但添 H_2 量若超过某一限度，则 Si 表面会生成高分子薄膜[8].

在 RIE 气氛中腐蚀 SiO_2 时，SiO_2 的腐蚀速度由上述第 2 步反应决定[9]，这一步还可因辉光放电产生的电子或离子的撞击而被加速.

已经有报告指出：在 RIE 气氛中腐蚀 SiO_2 时，对 Si 的选择腐蚀性随反应气体和电极材料不同而异[10-12]. 作者认为：Coburn 等人提出的模型能够统一说明这些不同的实验结果. 该模型虽与反应机构没有直接的联系，但 Coburn 模型选用了反应气氛中的 F/C 比这一参数作为表征选择性强弱的指标. F/C 比越小，Si 表面覆盖 C 的覆盖率就相对增大，Si 的腐蚀速度就相对减慢，从而增大了对 SiO_2 的选择腐蚀性. 因此，象 Heinecke 指出的由于添加 H_2，使 F 减少而增大了选择腐蚀比，或者象后者指出的由于添加 O_2，使附着于 Si 表面的 C 生成 CO 或 CO_2 而蒸发掉，从而增加了对 Si 的腐蚀速度，都能得到一致的解释. 此外，还有必要考虑表面加有效直流偏压 V_{dc} 时的效应. 例如：由于加上有效直流偏压后，CF_3^+ 离子撞击，加速了 F 与 SiO_2 表面上吸附的 C 间的反应，或者由于加了有效直流偏压，增强了单纯的物理溅射作用，使

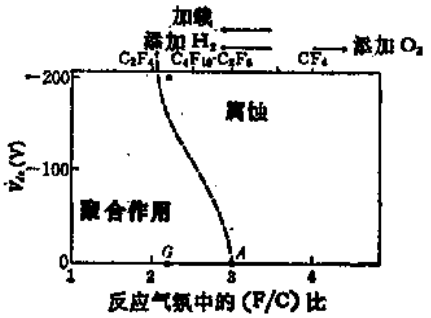


图 A.1 反应气氛中的 F/C 比以及等离子放电中加于表面的电压对腐蚀条件及高分子覆盖膜形成条件的影响

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

C被去除，腐蚀速度增大等．用模型来表示这一效应则如图 A.1 所示[13]，图中的 A 表示在零偏压下开始形成高分子薄膜的边界点，G 表示表面被高分子薄膜覆盖不进行腐蚀的点．但若加上 $V_{dc}=-200V$，则点移至 T，腐蚀开始进行．腐蚀 Si 和 SiO_2 时，随着 F/C 比的降低，腐蚀速度同时减慢，但据前述理由，若 Si 表面被 C 覆盖的量增大，则因 Si 的腐蚀速度减慢而增强了选择腐蚀比．

A.2.2 腐蚀的方向性

离子或电子的撞击会加快腐蚀速度，这可用反应性离子腐蚀技术中腐蚀的方向性来说明[13]，也就是说，由于腐蚀孔的底面受到这些粒子的猛烈撞击，而侧壁受到的撞击非常弱，因此，腐蚀只沿一个方向进行．受正离子或电子撞击的强弱由 V_{dc} 决定，假定 $V_{dc}=0$ 时的腐蚀速度为 V_x，则 V_x 表示了各向同性腐蚀的成分，假定 V_{dc} 不为零时的腐蚀速度为 V_z，则 V_z 表示沿某一方向的腐蚀成分，若设深度方向的腐蚀量为 z，横向挖蚀的量为 x，则从图 A.2 可以看出：

$$x/z = V_x/V_z$$

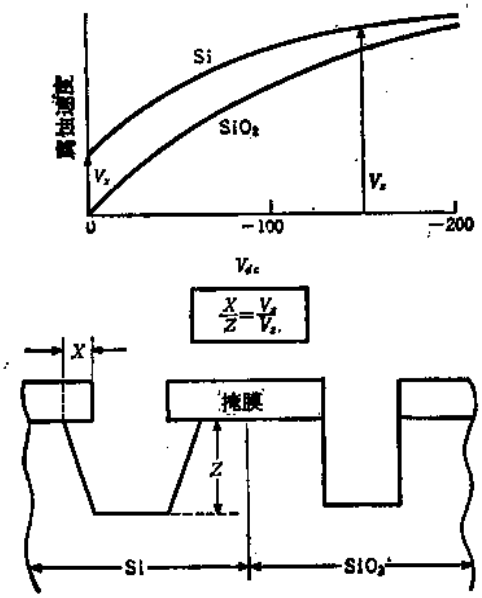


图 A.2 腐蚀速度及腐蚀沟形状与片子表面电压的关系

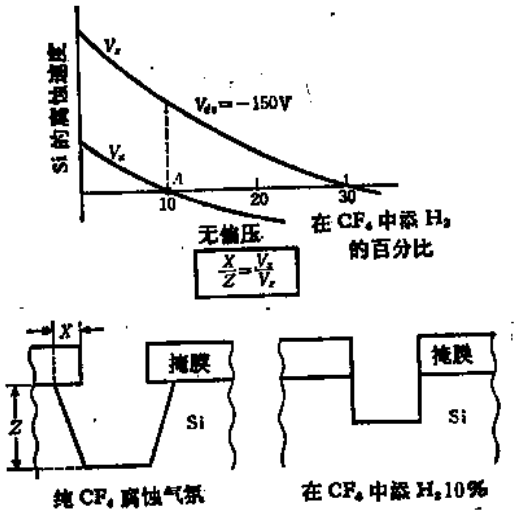


图 A.3 减少反应气氛中的 F/C 比，使腐蚀沟侧壁的锥度变陡

从图 A.2 可见，腐蚀 Si 时，因有各向同性的腐蚀成分，腐蚀剖面成 ⌔形[13]，这与腐蚀 SiO_2 时不同，但是，若在 CF_4 气氛中进行 RIE 时，由于在反应气体中添加 H_2，随着 Si 腐蚀速度的减慢，各向同性腐蚀成分也相应减少，这就有可能如图 1.3 所示，形成没有锥度的腐蚀剖面[13]．

A.3 实验设备与腐蚀特性

本实验使用的 RIE 设备如图 A.4 所示，这是普通的平行平板式腐蚀器，在有机物薄

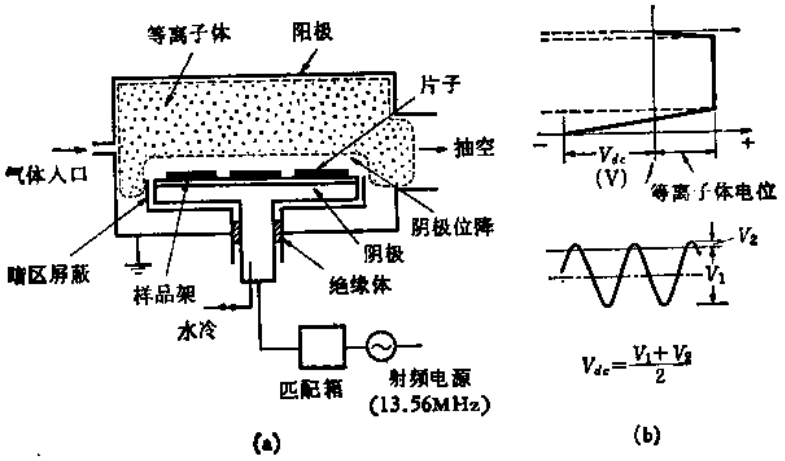


图 A.4 本实验使用的平行平板式腐蚀器示意图

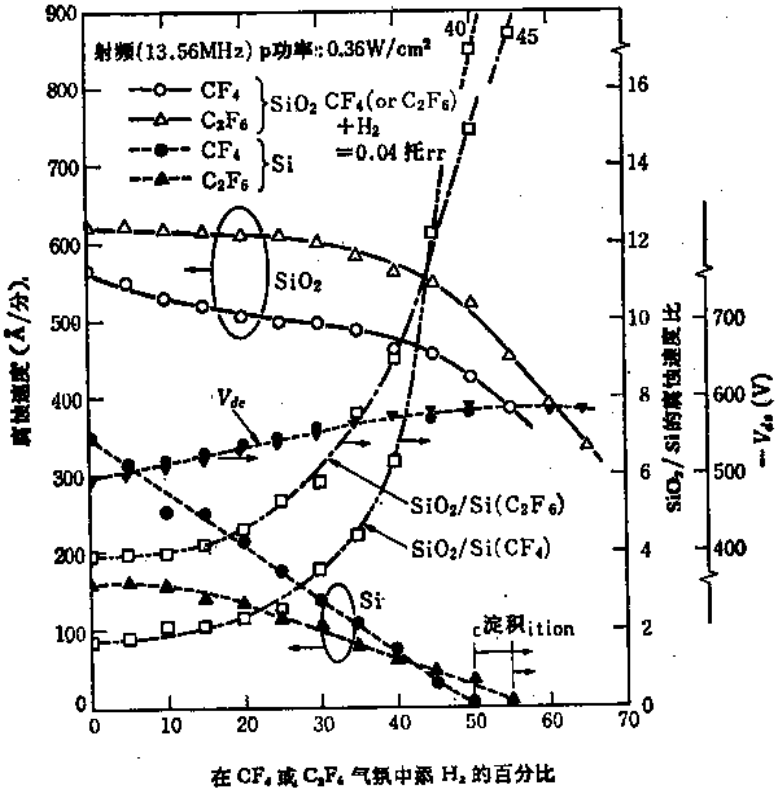


图 A.5 置于阴极上的 SiO_2 片和 Si 片的腐蚀速度、腐蚀速度比(选择比)与 V_{dc} 和 CF_4 或 C_2F_6 中添 H_2 量的关系

膜覆盖的阴极上，将五枚三英寸的 Si 片摆成一排，阴极上加频率为 13.56 MHz 的射频电场，用罗茨泵和旋转泵将腐蚀室抽真空，当真空度达到 0.13 Pa (1 毫托)以下时，将反应气体导入腐蚀室并让其放电。阴极和阳极均用水冷。

图 A.5 表示当反应气体为 CF_4+H_2 或 $C_2F_6+H_2$ 时，用上述实验设备测得的 H_2 百分比浓度、SiO_2、Si 的腐蚀速度以及两者的腐蚀速度比与阴极电压降 V_{dc} 间的关系。当反应气体为 CF_4 且不加 H_2 时，SiO_2 与 Si 的腐蚀速度比(即选择腐蚀比)是 1.9，在不加

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

H_2 的 C_2F_6 中则是 4. 若在 CF_4 与 C_2F_6 中加 H_2 并逐渐增加 H_2 的浓度，因 SiO_2 的腐蚀速度逐渐减慢而 Si 的腐蚀速度迅速减慢，选择比仍然增大. 正如图 A.5 所示，当射频功率为 0.36 W/cm² 时，若 H_2 浓度相对于 CF_4 为 50%，相对于 C_2F_6 约为 60% 时，则在 Si 表面上突然出现 C-F 键合[14]的有机物薄膜堆积. 在出现这种堆积前，得到的选择比约为 40，此时的选择比虽高但工艺重复性差，所以，下面的实验均取选择比为 10—20 的范围进行腐蚀.

在以下的实验中，若没有特别的说明，使用的 Si 衬底均是 P 型 (100) 的，电阻率是 20 Ω·cm，SiO_2 膜均为在 1000℃ 的高温下，H_2 气中燃烧氧化生长. 剥离氧化膜后用 secco 腐蚀*观察氧化引起的堆垛层错 OSF (Oxidetion induce Stacking Faults). 在 Si 样品中离子注入硼和磷时，加速电压分别是 100 keV 和 130 keV. 用 PHI 公司产的 ESCA-SAM 590 型 X 射线光电子谱仪 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 以及俄歇电子能谱仪 AES (Auger Electron Spectroscopy). 分析测定样品中的杂质分布.

A.4 在 RIE 中硅样品表面的污染及损伤

A.4.1 OSF 的产生

最初的实验是讨论当 Si 样品表面直接暴露在 RIE 气氛或不暴露于该气氛时，硼离子注入是否会产生 OSF. 实验的主要工艺流程如图 A. 6 所示，Si 样品表面用不同厚度的氧化膜覆盖，随着 RIE 的进行，顺序暴露出 Si 表面，RIE 后，部分样品去进行硼离子注入，观察氧化后的 OSF，结果如图 A.7 所示. 图 A.7 (a) 表示在 RIE 气氛中暴露过的 Si 样品，只在硼离子注入浓度为 3 × 10¹³/cm² 的区域（照片右半部黑的部分）产生 OSF. 图 (b) 表示 Si 样品在氧化前经 1000℃、N_2 气氛中退火 60 min，OSF 的发生有所减轻，但仍能观察到相当的量. 若不进行硼离子注入而用相同硼浓度衬底时的情形则如图 (c) 所示，仍能观察到产生的 OSF. 图 (d) 表示不注硼而只在 130 keV 下注入 3 × 10¹³/cm² 的磷时，完全观察不到产生的 OSF. 从以上实验可知，在 RIE 中，若 Si 样品中含高浓度的硼，就存在产生 OSF 的因素，但磷的存在却有可能抑制 OSF 的产生. 将上述研究的结果示于表 A.1. 越到表的下半段 Si 样品被 RIE 照

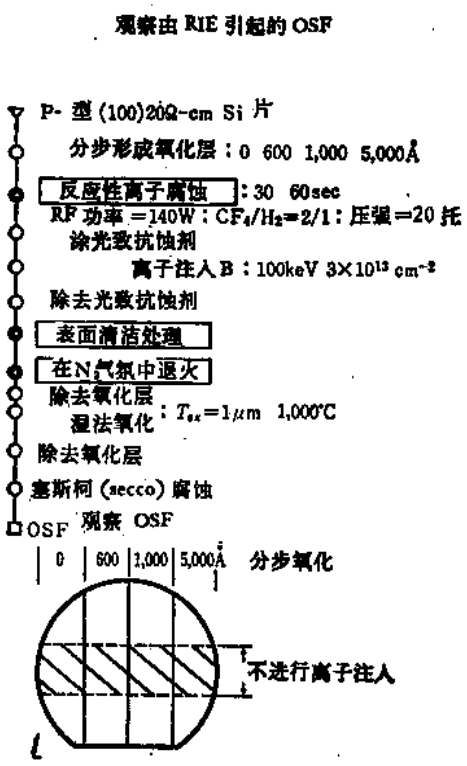


图 A.6 观察 OSF 的操作程序图

* Secco 腐蚀条件为：HF:CrO_3(0.15M) = 2:1（超声）——译注

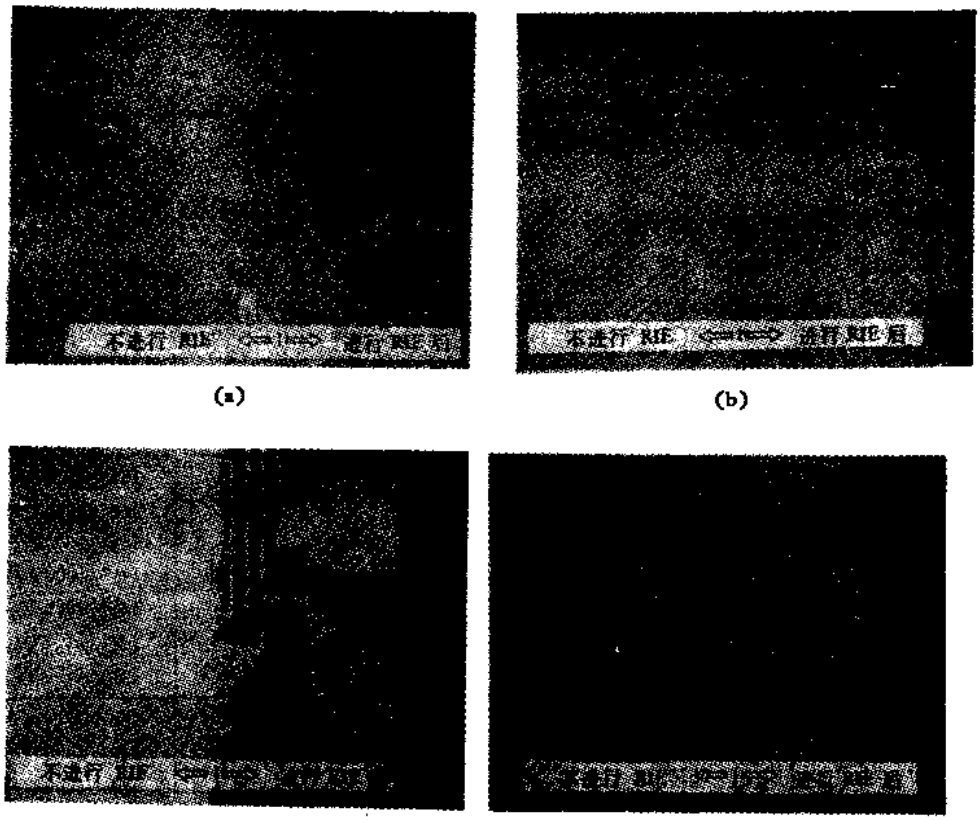


图 A. 7 衬底浓度、离子注入剂量以及 RIE 对 OSF 产生的影响. (a) 硼离子注入的影响 ($3\times10^{13}B/cm^2$); (b) 在氧化前,将(a)在 N_2 气氛中 1000℃ 下退火 60min 时的影响; (c) 含高浓度硼的衬底(0.08—0.15Ω·cm)时的情况; (d) 离子注入磷($3\times10^{13}P/cm^2$)的影响

射的时间越长,同时 SiO_2 也被腐蚀了,表的左侧说明了 Si 样品用较厚的 SiO_2 覆盖时仍能观察到产生的 OSF,表中间"×"记号越多,则表示 Si 样品内产生的 OSF 密度越大.

Si 样品表面暴露在 RIE 气氛中的时间短时,在未进行硼离子注入的区域不产生 OSF. 暴露的时间一旦变长就容易产生 OSF,特别是采用热退火时,即使不注入硼,OSF 也显著增加. 如后所述,这是在样品表面未被重金属元素污染时所观察不到的现象,这一现象与下面叙述的电特性退化结合,防止重金属元素的污染成为重要研究课题.

A.4.2 器件电学特性的退化

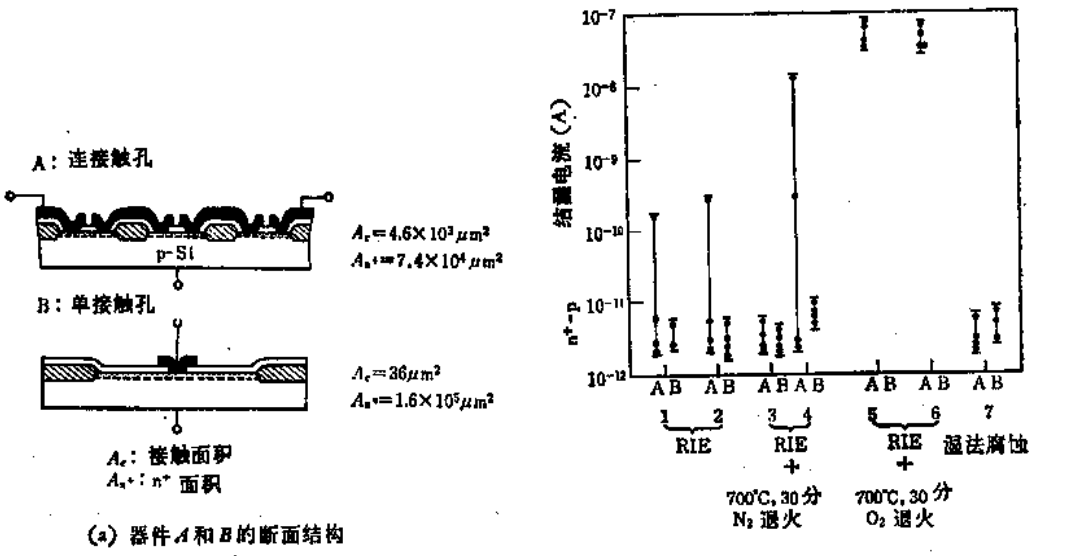
为了研究 RIE 以及随后的热处理过程对器件pn 结的影响,进行了如下的实验. 样品如图 A.8 (a) 所示,有两种 n^+p 结. A 是在 300 μm^2 的长方形 n^+ 区的两端,形成 230 个有 3μm 见方接触孔的器件共 230 个,通过 Al 布线把这些器件串联连接. *B* 是在 400μm 见方的 n^+ 扩散区中,有 6μm 见方接触孔的单一结. 腐蚀接触孔均用 RIE. 图 A.8 (b) 表示 RIE 和其后的退火对 n^+p 结漏电流的影响. 仅用 RIE 形成接触孔的 *A* 样品的漏电流比用传统的湿法腐蚀(NH_4F 溶液)形成接触孔的样品要大,并且数据分散的范围也大. 若在 700℃ 下退火 30 min,漏电流还有增大的倾向. 漏电流的大小还随退火气氛不同而异,若在 O_2 气氛中退火,漏电流会大幅度增加. 即使是有单一接触孔的样品 *B* 在 O_2 气氛中退

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

表 A.1 RIE 照射、退火条件与 OSF 产生的情况

	最初5000 Å		1000Å		600 Å		0 Å		RIE、退火条件	
1	B^+注入	否	B^+	否	B^+	否	B^+	否	否	否
2	0	0	0	0	0	0	0	0	否	
3	0	0	0	0	0	0	0	0	否	1000℃/180′
4	0	0	0	0	0	0	0	0	否	1000℃/180′
5	0	0	0	0	0	0	××××××	0	30	否
6	0	0	0	0	0	0	××	0	30	1000℃/30′
7	0	0	0	0	0	0	×××	0	30	1000℃/90′
8	0	0	0	0	0	0	××	0	30	1000℃/180′
9	0	0	0	0	0	0	××	0	30	1100℃/30′
10	0	0	0	0	0	0	××	×	30	1100℃/90′
11	0	0	0	0	××××	0	×××××	0	1分	否
12	0	0	0	0	×××	0	××	×	1分	1000℃/30′
13	0	0	0	0	×××	0	××	×	1分	1000℃/90′
14	0	0	0		×××	×	××	××	1分	1000℃/180′
15	0	0	0	0	×××	0	××	×	1分*	1000℃/180′
16	0	0	0	0	×××	××	×××××	×××××	1分	1100℃/30′
17	0	0	0	0	×××	××	×××	×××	1分	1100℃/90′
18	0	0	×××××	0	×××××	0	×××××	×	2分	否
19	0	0	××	×		××		×××	2分	1000℃/30′
20	0	0	×××	××××	×	×	××	××	2分	1000℃/90′
21	0	0	××	×	××	×	×××	×××	2分	1000℃/180′
22	0	0	××	××	××	××	×××	×××××	2分*	1000℃/180′

* 样品背面也进行 RIE 照射，研究除气作用.



(a) 器件 A 和 B 的断面结构

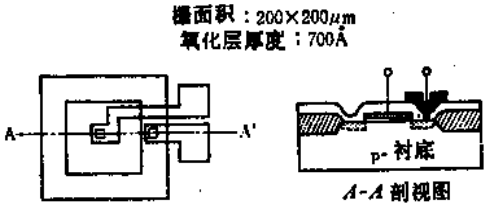
(b) 用不同腐蚀法及不同的退火条件，漏电流大小的比较

图 A. 8 RIE 照射和退火对 n^+p 结漏电流的影响

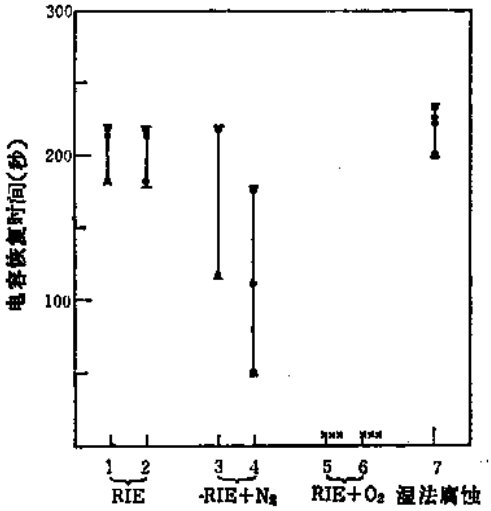
火时，漏电流也会大幅度增加(增加的幅度与样品 A 相同)。有关这点应该引起我们注意。

用图 A.9 (a) 所示的具有环状扩散层的栅控二极管经 RIE 以及退火后，对其产生的

少数载流子寿命的影响如图 A.9 (b) 所示. 栅控二极管的接触孔也是由 RIE 形成. 将该结果与图 A.8 比较后发现: 经 RIE 后再退火，少子寿命也产生退化. 这些器件除进行上述退火外，在蒸发 Al 后，还经过 450℃、30 min 的热烧结处理. 若在 RIE 过程中器件性能没有退化，则蒸发 Al 后的热烧结也不会影响器件性能. 但是，在 700℃ 的 O_2 气氛中退火时，象前述的 n^+p 结二极管的漏电流退化一样，少子寿命也明显退化，与其认为这是由于 Si 表面被具有 C-F 键合的有机物薄膜污染还不如说是由于形成了使少子产生-复合 ($g-r$) 中心的重金属元素引起的污染更为合适.



(a) 栅控制型二极管结构



(b) 不同腐蚀法及 700℃、30min 退火条件下，C-t 测量中恢复时间的比较

图 A.9 RIE 照射及退火对栅控二极管少子寿命的影响

A.4.3 RIE 对 Si 表面的污染

为了研究 RIE 后 Si 样品表面被污染的情况，用 X 射线光电子谱仪 (XPS) 观察露出的 Si 表面. X 射线源是 MgKα (1253.6 eV)，用脉冲计数法测量(通过能量 25 eV，能量台阶 0.2 eV，扫描速度 50ms/每步)，扫描次数随元素不同而异，其变化范围是 5—100 次. 以下所示的光谱图中标明了扫描次数及全部的计数脉冲，光谱图进行了 11 点滤波，测量束径约为 φ1mm，用 X 射线光电子谱仪检测，能确定的元素有 Si、O、F、C、Fe、Ni、Cr.

(1) 沿样品深度方向的分布

用 0.1 Å/s 的速率溅射剥离 Si 样品表面，同时测量各元素沿样品深度方向的分布，结果如图 A.10 所示. 正如已经报告过的那样[13]，在样品的最表面检测出大量吸附的 CO_2，CO 和 CF_4 的副产物 F (有关各元素的存在状态即各元素的化学结合态后面再详细叙述)，剥离掉样品的最表面层后，吸附气体与 F 的量急剧减少，但元素 Ni 和 Cr，尤其是 Fe 开始增加. 继续往样品纵深剥离，Ni，Cr，Fe 的量也逐渐减少，这些重金属元素存在层的深度，用 SiO_2 换算距表面约为 100—200 Å.

在 Si 样品最表面上检测到的 CO_2 和 CO 是该样品置于空气中时吸附上的呢? 还是在腐蚀 SiO_2 时，腐蚀室内产生的残留气体在腐蚀结束后吸附在活性 Si 表面上的呢? 对这一问题要作出正确的判断是困难的. 作者认为，F 也是作为残留气体存在的，在 SiO_2 腐蚀

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

完后吸附于 Si 表面这种看法是适当的(那种认为 C 和 F 以高分子化合物的形式存在的观点,在后面的讨论中会发现是难以解释的). 与 F 表现的变化趋势相同,F 减少,C 的量也减少. 所以可以认为与 F 同样,CO 或 CO_2 也是作为腐蚀室内的气体被吸附.

由于在 Si 表面层内检测出了重金属元素 Fe、Cr、Ni 等,可以认为,上节所述的样品在 RIE 后,经 700℃ 退火,电学特性的退化就起因于此. 因为腐蚀室与阴极是用不锈钢制作的,其中,未用有机物膜覆盖而露出的不锈钢部分暴露在直接的或余辉的等离子体中而被溅射,因而,这些重金属元素被溅射出而吸附在了 Si 样品的表面.

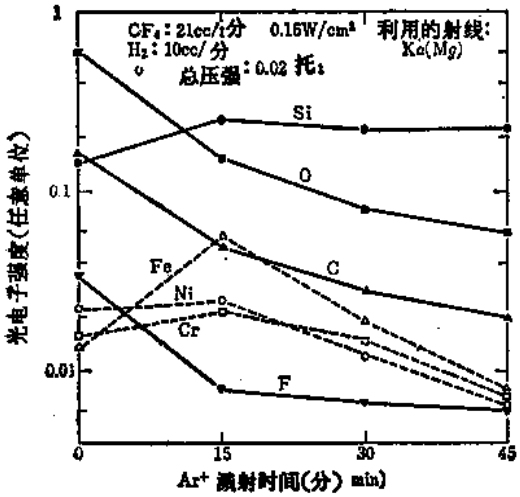


图 A.10 由于 RIE 照射,污染 Si 表面的杂质沿样品深度方向的分布

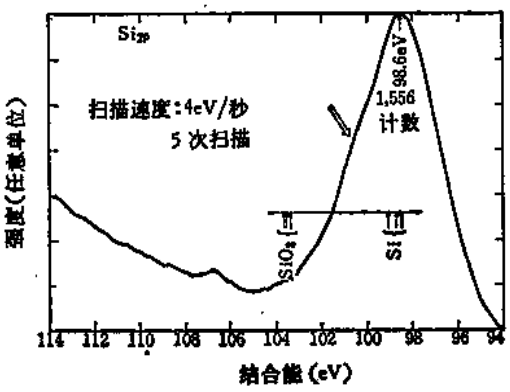


图 A.11 经 RIE 照射的样品表面 Si_{2P} 的光谱

(2) 各元素的化学结合状态

用 X 射线光电子谱仪分析存在于距样品表面 90 Å 深处各元素的化学结合态结果示于图 A.11—A.16. 在各图中还标明了从 PHI 公司的光谱手册中选出的对应于各元素的主要结合态的结合能. 图 A. 11 的样品 Si_{2P} 的结合能是 98.6 eV, 和金属 Si 的结合能 (98.5—99.1 eV) 大体相同,它不和除此以外的任何元素, 尤其不和氧结合. 但是, 在 100.8 eV 附近有微弱的峰(图中箭头指示), 这有可能是和其他元素结合的信号.图 A.12 表示了 $Ni_{2P3/2}$* 的光谱. 从图可见, 它的一部分以金属元素状态存在,但大多数以 Ni_2O_3 或 $NiCO_3$ 的状态存在.

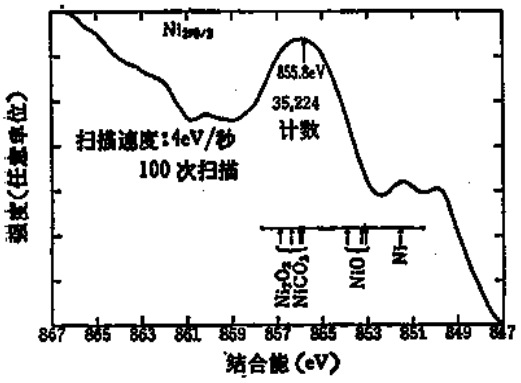


图 A. 12 经 RIE 照射样品表面的 $Ni_{2P3/2}$ 的光谱

图 A.13 表示了 $Cr_{2P3/2}$的光谱. 若确定方法与 Ni 的相同, 则可以推定其化学结合状态为 CrO_3 的形式. Fe 的光谱如图 A. 14

* 原文如此,疑为 $Ni_{2P3/2}$ 之误. ——译注

所示，可以推断是处于 FeO 或 Fe_2O_3 的化学结合态。由此可见，Ni、Cr、Fe 等重金属元素均以氧化物的形式存在。

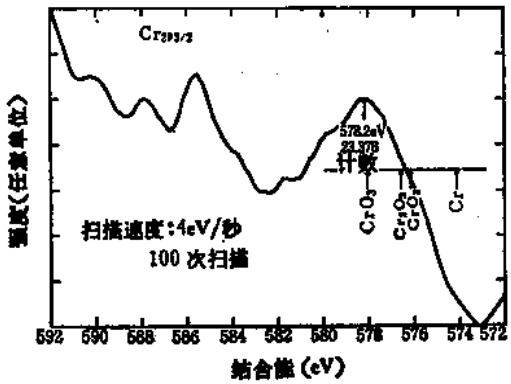


图 A.13 经 RIE 照射样品表面的 $Cr_{2P3/2}$ 的光谱

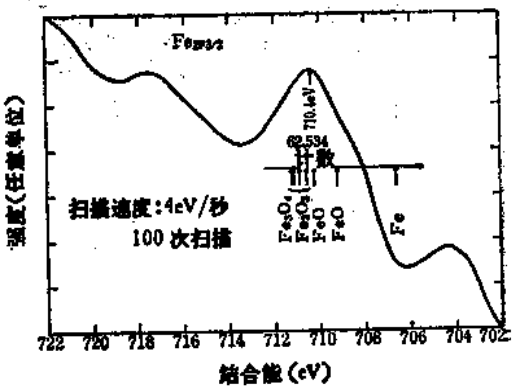


图 A.14 经 RIE 照射样品表面的 $Fe_{2P3/2}$ 的光谱

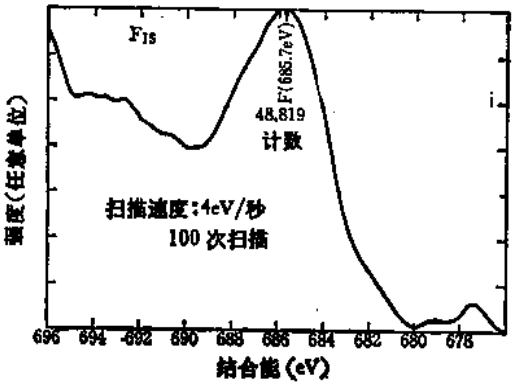


图 A.15 经 RIE 照射样品表面的 F_{1S} 的光谱

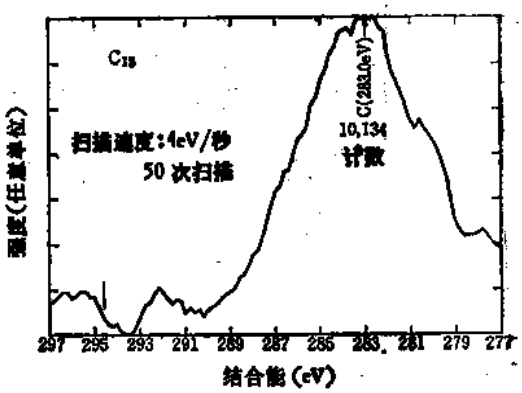


图 A.16 经 RIE 照射样品表面的 C_{1S} 的光谱

图 A.15 和图 A.16 分别表示 F_{1S} 和 C_{1S} 的光谱。各自的峰分别位于 685.7 eV 和 283.0 eV 处，把这些值与聚四氟乙烯中的 F_{1S} 以及 C_{1S} 的结合能比较则成表 A.2。Si 表面上的 F 不象聚四氟乙烯中的 F 那样以高分子状态存在。这也可以从 C_{1S} 的结合能类推。就是说，一旦成为高分子，C_{1S} 就移到 288—290 eV 的高能端。由于 RIE，Si 表面的 C_{1S} 有 283.0 eV 这样较低的结合能，该值和在 C、CO 或 CO_2 中观察到的 283 eV 左右的值很一致。F 的结合态尚不清楚，但从结合能看，可认为取单纯的分子结构。

表 A.2 聚四氟乙烯中的 F_{1S} 和 C_{1S} 与 RIE 照射的 Si 表面中的 F_{1S} 和 C_{1S} 结合能的比较

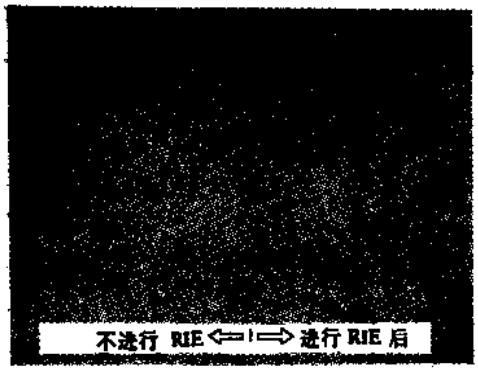
	F_{1S}	C_{1S}
聚四氟乙烯	688.4 eV	290.0 eV
RIE 照射的 Si	685.7 eV	283.0 eV

A.4.4 去除表面污染物质的方法

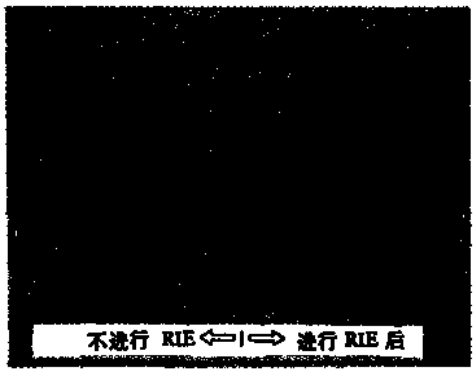
(1) 磷吸杂 (getter) 效应

在 A.4.1 节中曾简单叙述过，反应性离子腐蚀时，污染 Si 样品表面的重金属元素有

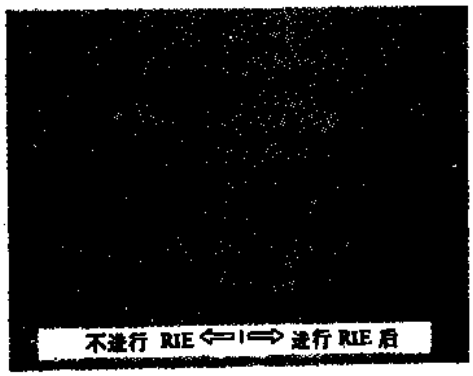
标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载



(a) 4-10-5 (分)



(b) 4-30-5 (分)



(c) 4-60-5 (分)

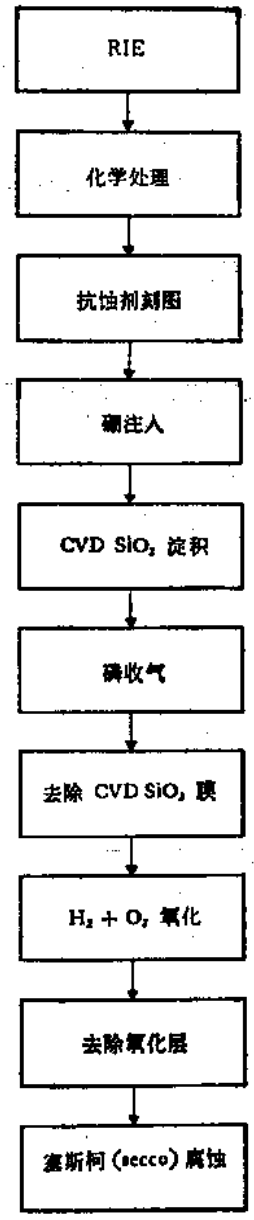
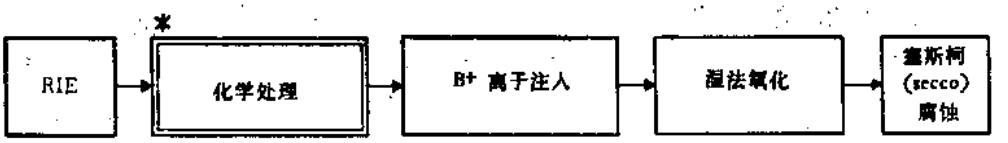
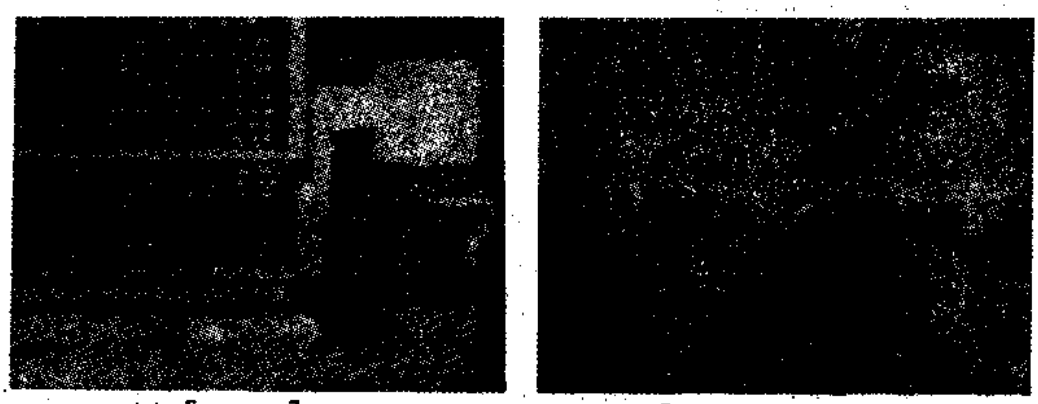


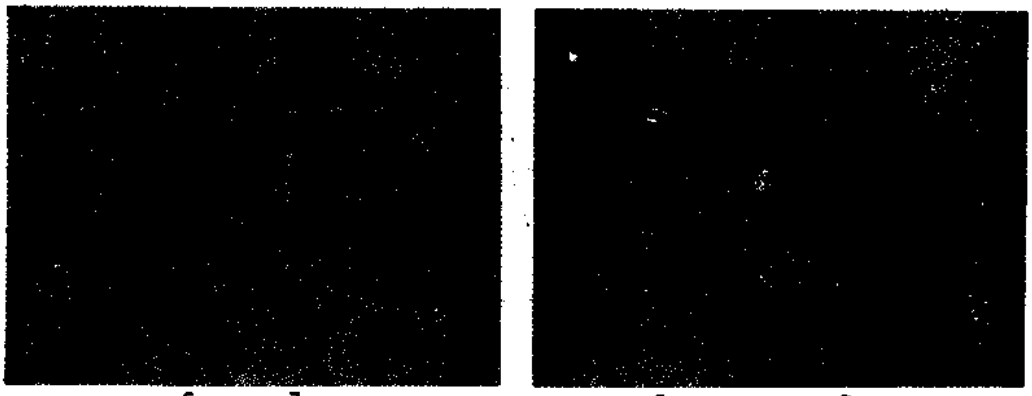
图 A. 17 磷吸杂对 OSF 的抑制效应

可能利用磷的吸杂效应来去除. 图 A.17 表明经 RIE 并进行硼离子注入后，磷的吸杂效应能抑制氧化的 Si 表面 OSF 的产生. 样品进行硼离子注入后，用 CVD 法在样品上生长厚 7000 Å 的 SiO_2 膜，在 1000℃ 下进行磷吸杂，然后，把氧化膜全部剥离后再氧化. 磷吸杂的时间用图 A. 17 各图下边三个数字的中间一位数字来表示（就是指供给 $POCl_3$ 的时间）. 吸杂时间为 10 分时，能观察到产生的 OSF，吸杂时间在 30 分钟以上时，OSF 减少到与不进行 RIE 时同样的程度，磷吸杂效应明显地表现出来. 目前，把这个方法用于实际的工艺中尚有问题，但作为一种应用的可能性仍有考虑的余地.





(a) [A → B]×1　　(c) [A → C → B ×3]



(b) [A → B]×3　　(d) [A → B → C]×3

(e) [A → B → D]×3

图 A.18　经溶液处理清除了 Si 表面的污染物，减低了 OSF 的产生

(2) 利用溶液对表面进行处理

从前节的 XPS 测量结果可知：在距样品表面 200 Å 深的层中，仍存在除 C 和 F 以外

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

的重金属元素的污染．因此，可以设想用通常的溶液腐蚀处理是能清除的．图 A.18 表示样品经 RIE 后再进行一系列处理对 OSF 的产生效应比较．这个实验用与 A.4.1 节中叙述的观察 OSF 同样的方法进行．样品经 RIE 后，利用四种溶液组合进行清洗，再进行硼离子注入．这四种溶液是

A $1H_2O_2 + 3H_2SO_4$

B $1HF + 100H_2O$

C $1HNO_3 + 3HCl$（王水）

D $1H_2O_2 + 1HCl + 5H_2O$

溶液 A、C 和 D 对样品有氧化作用．溶液 B 对氧化膜有腐蚀作用．样品在过氧化氢和硫酸液（A）中形成氧化膜后，用稀释的 HF 反复剥离氧化膜（A→B）．这一过程虽对减低 OSF 的产生不太有效（图 A. 18（a）（b）），但若将 A 溶液的氧化作用和其他溶液（王水）的氧化作用配合使用（A→C→B），则有减低 OSF 产生的效果（图 A.18（c））．若样品用 A 溶液进行氧化后，用 B 溶液剥离氧化膜，再重复使用其他有氧化作用的溶液（C 或 D）处理（A→B→C）或（A→B→D），则有显著减少 OSF 的效果（图 A.18（d）与（c））．

（3）干法处理

据以上对 RIE 技术的讨论，我们很容易想到污染 Si 样品表面的重金属元素是来自腐蚀室内的金属，主要是来自不锈钢阴极．若在 RIE 过程中把这些金属部分用有机物膜覆盖，则可以把这种重金属元素的污染降到低于用通常的 XPS 就能检测出的水平．但是，从 RIE 的工作原理上看，要避开 C 和 F 对 Si 样品表面的污染是困难的．要去除 C 和

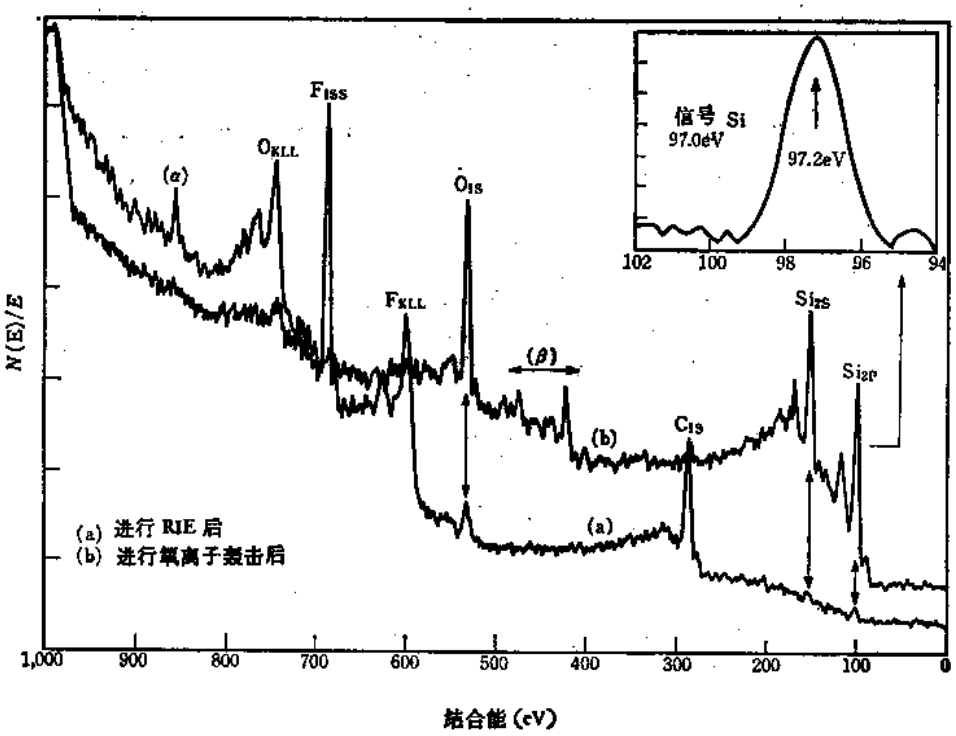


图 A. 19 经氧溅射清除样品表面杂质的效应（α 和 β 是氧的次级峰）

F的污染层，可以用上述的溶液来腐蚀剥离．但对于微细的集成电路，特别是经 RIE 形成了接触孔的电路要进行这样的溶液处理显然不好．因此，在除去 RIE 过程中在 Si 表面形成的有机物薄膜必须要用干法工艺．把氧等离子体溅射作为工艺流程中的一个环节以清除 Si 表面的有机物薄膜的方法是有效的．如后所述，这种处理适用于实际的器件制备工艺．从图 A.19 可以明了，用了这种处理后，C和F完全被清除掉。另外，在图 A.19 中所示的经氧溅射后的 Si 表面上观察到的用 α、β 表示的峰，是使用的分析系统所具有的特性氧次级峰．

A.4.5 清洁 Si 表面的 OSF

前面已经叙述过，将 RIE 设备的反应室内的金属电极部分用有机物薄膜覆盖，可以防止重金属元素对样品的污染．图 A.20 表示采取了上述措施后，在没有重金属元素污染的 Si 样品表面，进行硼离子注入后再氧化，观察到的 OSF 的情形．图中曲线 (a) 表示 Si 样品表面暴露在 RIE 气氛中 1—5 分钟的情形，(b) 表示在腐蚀的过程中，Si 样品表面被 SiO_2 覆盖，硼离子注入是通过残留的 SiO_2 膜进行．在湿法氧化之前，应除去这些残留的 SiO_2 覆盖膜．曲线 (a)、(b) 中，硼离子注入量一超过 $10^{12}/cm^2$，OSF 就显著增加．这是由于硼离子注入的影响．若样品不进行 RIE，只在高温 N_2 气氛中退火则不产生 OSF[16]．另一方面，即使硼离子注入的量低于 $10^{12}/cm^2$，Si 样品表面一旦暴露于 RIE 气氛中，仍会使 OSF 的数目增加．这是由于 RIE 造成了 Si 样品表面损伤．也可以认为是热退火造成的．图 1.21 是 Si 样品表面先暴露在 RIE 气氛中 3 分钟后，再进行热退火与不进行热退火的样品的 OSF 产生情况的比较．退火条件是：N_2 气氛、1000℃、180 分．该退火也使

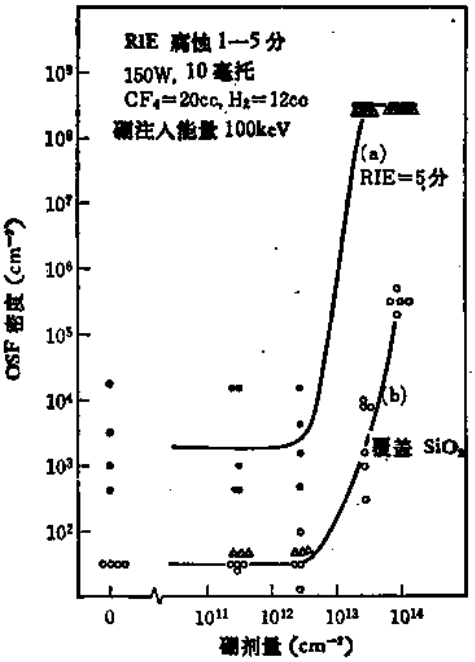


图 A.20 RIE 照射对 OSF 产生的影响
曲线 (a) 表示 Si 样品暴露在 RIE 气氛 5 分钟时的情况；曲线 (b) 表示用 SiO_2 覆盖 Si 表面，不直接暴露在 RIE 气氛的情况

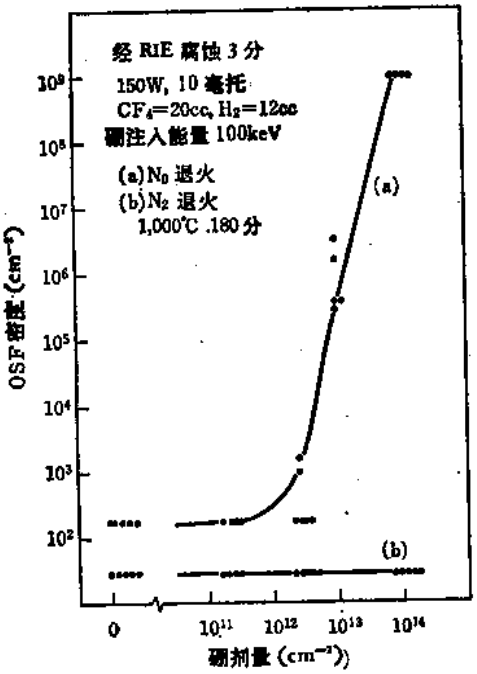


图 A.21 暴露在 RIE 气氛中 3 分钟的 Si 样品经 1000℃、180 分热退火后，抑制 OSF 产生的效果

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

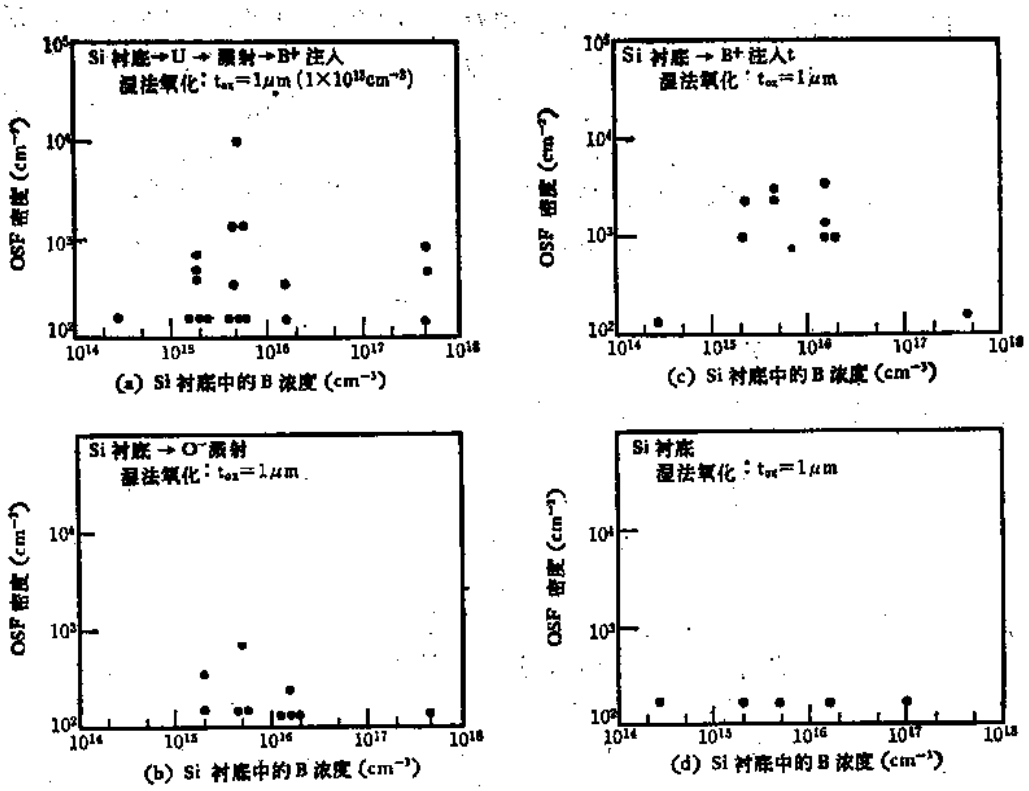


图 A.22 Si 衬底中硼浓度、氧溅射、硼离子注入对 OSF 产生的影响

注入硼浓度在 $10^{12}/cm^2$ 以下的区域内机械损伤的成份有所减轻，产生的 OSF 显著降低.

图 A.22 表示用 1.4.4 节 (3) 中所述的氧溅射工艺对 OSF 产生的影响进行研究的结果. 图 A.22 (a) 是把 Si 样品表面用氧离子溅射后直接进行硼离子注入 ($1 \times 10^{13}/cm^2$) 而不进行退火时的情形. 横轴表示 Si 衬底的掺杂浓度 (p 型). 同图 (b) 表示只注入硼离子的情形，图 (c) 表示只进行氧溅射的情形，图 (d) 表示既不进行氧溅射也不进行硼离子注入时 OSF 的产生情况. 将 (a)、(b)、(c) 与 (d) 比较，可以看出产生的 OSF 显著增加. 因测量密度为 $10^3/cm^2$ 以下的 OSF 时，测量误差大，所以，在这几种情况下不能说产生的 OSF 有显著的差别. 若 (a) 与 (d) 比较有较大的差别，则通过 (b) 和 (c) 的比较可以判断硼离子注入对产生 OSF 的影响大.

A.4.6 在器件制造工艺中的应用

把 RIE 技术引进集成电路制备工艺形成微细的接触孔时，会产生前述的 Si 片表面被污染或在晶体内形成损伤层，这将影响该电路的电特性. 图 A.23 及 A.24 分别表示在 p^+ 及 n^+ 扩散层上构成 Al (含 1% 的 Si) 接触时的接触电阻. 横轴表示接触孔一边的长度. 图中的 RIE (A)、RIE (B) 表示采用了不同的 RIE 设备. (A) 表示采用型号为 ANELVA-DEM 451 的市售设备. (B) 是本实验采用的图 A.4 所示的设备.

从图可知：仅用 RIE 技术形成接触孔时，其接触电阻比传统的溶液腐蚀形成的接触电阻要大. 但若在 RIE 的途中停止，然后进行溶液腐蚀，则因在 Si 片表面没有形成薄膜而使接触电阻下降. 另外，从图 A.19 还可以看出，由于确认了氧离子溅射有去除表面污

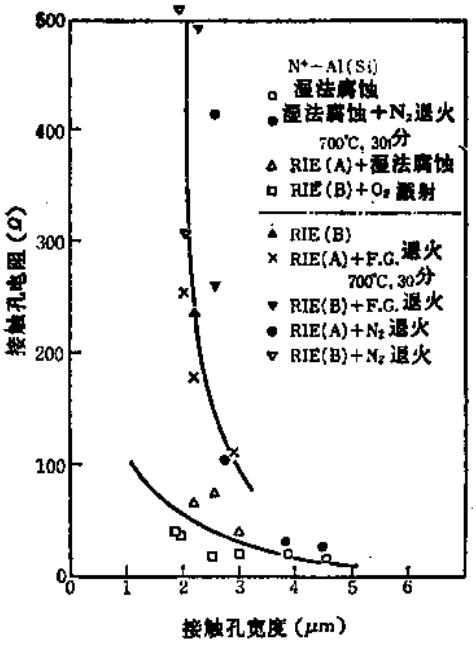


图 A.23 P+-Al 接触孔的接触电阻随不同腐蚀方法的变化

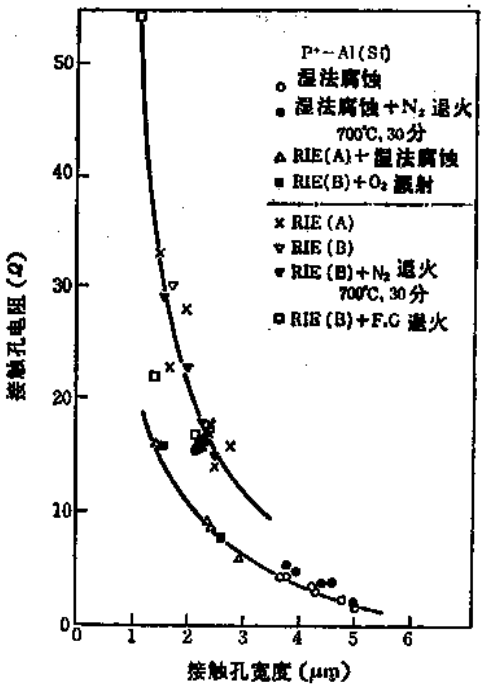


图 A.24 n+-Al 接触孔的接触电阻随不同腐蚀方法的变化

染杂质的效应，当然也就有减少接触电阻的效应．即使接触孔微型化，接触电阻值也落在传统的溶液腐蚀法所得电阻值的延长线上．若只进行 RIE，即使其后再进行退火也是没有效果的．

从以上的实验可知：利用 RIE 以及氧离子溅射配合这类完全干法的处理技术，可以形成接触孔．用这种技术形成 2 × 3 μm 的接触孔、制成 16 K CMOS RAM (TC 5516 P) 的芯片，其存贮单元的面积可缩小到 33 × 34 μm^2，芯片面积也可能作到 5.06 × 5.77 mm^2．

A.5 结 束 语

本文讨论了 RIE 技术对 Si 片表面的各种影响，弄清楚了几个问题，现归纳如下：

(1) 经 RIE 工艺后的 Si 片表面上除残留有 C 和 F 元素外，还有 Fe、Ni、Cr 等重金属元素．这些重金属元素主要来自阴极等金属材料．若把阴极等金属材料认真地用有机物薄膜覆盖，则可以防止 Fe、Ni、Cr 等重金属元素对 Si 片表面的污染．Si 片表面的 C 和 F 元素可以用氧溅射法去除．

(2) 经 RIE 工艺后，在 Si 片表面会产生机械损伤层，该损伤层可通过在 900℃ 左右退火消除．当损伤层内含有上述重金属元素时，则是产生 OSF 的原因，这用退火的办法基本上不能消除．

(3) 若在 RIE 后，进行高浓度的硼离子注入 ($10^{12}/cm^2$ 以上)，OSF 则显著增加．可以认为这是 RIE 损伤层与离子注入损伤层相乘的效果．在没有重金属元素污染的情况下，这可通过在 1000℃ 的 N_2 气氛中退火 60 分钟以上来消除．

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(4) 经 RIE 后，残留在 Si 片表面层的重金属污染物质是产生 OSF 的源. 若将 RIE 后的片子进行磷吸杂以及通过氧化——→氧化膜剥离——→氧化的溶液反复处理，可以抑制 OSF 的产生.

(5) 经 RIE 后的 Si 片表面有重金属元素的污染时，在约 700℃ 下退火没有效果. 相反，在氧中退火反而是有害的.

(6) 在 RIE 后进行氧溅射对形成微型接触孔特别有效，并能显著降低接触电阻.

根据以上的讨论可以明了，当把 RIE 技术引进集成电路的制备工艺时，首先要考虑去除表面势垒层. 但由于 RIE 的照射损伤，在栅氧化膜中产生中性缺陷以及除此以外的与器件可靠性有关的问题等还有很多，所以还有必要继续进行更广泛的讨论.

参　考　文　献

第一章

1) 村岡久志；無転位結晶とエピタキシャル成長，半導体研究，10，p. 1 (1974)

2) 米山昶夫，中井民雄，朝山邦夫；半導体基板蝕刻装置，公開特許公報，昭 52—99781 (1977)

3) Y. Horiike, M. Shibagaki; A Dry Etching Technology Using Long-Lived Active Species Exited by Microwave, Text of 3rd Int. Symp. on Si Mat. Sci. in Electrochem. Soc., p. 1071 (1977)

4) P. Wang; An IC Factory in The New Age, Text of 3rd Int. Symp. on Si Mat. Sci. in Electrochem. Soc., p. 932 (1977)

5) 古口栄男他；半導体製造プロセスのコンピュータコントロールシステム，東芝レビュー，34, No. 8 (1979) 発表予定

6) J. H. Freeman; A High Intensity Isotope Separator Ion-Source, U. K. AERE-R6138 (1969)

7) Y. Ohmura, T. Inoue & Y. Yamamoto; Spatially Varied Activation of Ion-Implanted As During The Regrowth of Amorphous Layers in Si., J. A. P. 49, p. 3598 (1978)

8) 平木昭夫；バックスキャタリングとチャンネリング効果，半導体研究，12, p. 265 (1976)

9) 小宮宗治，成沢忠；オージェ電子分析法によるSiおよび酸化物上での不純物挙動の観察，半導体研究，10, p. 143(1974)

10) 長嶋直之；プロセス評価荷電粒子ビーム技術，半導体研究，15, p. 251 (1978)

11) 前田浩五郎；固体内電子の挙動と電子分光法，半導体研究，11, p. 235 (1975)

12) T. Inoue, S. Horiuchi, H. Iwai, H. Shimizu, & T. Ishida; Micro-probe Auger Analysis of Si Migration in Al Metallization for LSI, J. J. A. P., 15, Suppl. p. 63 (1976)

13) B. T. Murphy; Cost-size Optima of Monolithic Integrated Circuits, Proc. IEEE, 52, p. 1537 (1964)

14) R. B. Seeds; Yield, Economic and Logistic Models for Complex Digital Arrays, 1967 IEEE Int. Conv. Rec., Part 6, p. 60 (1967)

15) C. H. Stapper; Defect Density Distribution for LSI Yield Calculation, IEEE Trans. Electron Devices, ED-20, p. 655 (1973)

16) C. H. Stapper; LSI Yield Modeling and Process Monitoring, IBM J. of R & D, 20, p. 228 (1976)

17) 柳川隆之，山本恭二，加藤宏；フォトマスク，半導体研究，14, p. 77 (1978)

18) 横田晃；最近の微細加工用フォトレジスト材料，半導体研究，14, p. 51 (1978)

19) 篠崎俊昭；フォトリソグラフィ，半導体研究，14, p. 109 (1978)

20) 中沢喜和雄；マイクロパターンの微小寸法測定，応用物理，46, p. 518 (1977)

21) D. V. Lang; Deep-level Transient Spectroscopy: A New Methode to Characterize Traps in Semiconductors, J. A. P., 45, p. 3023 (1974)

22) 大橋泰三，増田重義；半導体鏡面のエッチング法，特許登録683342号 (1972)

23) Allied Chemical New Product Description, Aug., p. 3 (1978)

第二章

1) G. E. Moore: Progress in Digital Integrate Electronics, IEDM p. 11 (1975)

2) 日本タイラン㈱：MASSFLOW CONTROLLER MODEL FC-260, FC-261, カタログより

3) 羽田，松倉：プロセスの最適化，第16回半導体専門講習会予稿集，p. 311 (1978)，半導体研究16巻：超 LSI 技術Ⅲ，半導体プロセス第10章，工業調査会，1979

4) R. J. Hollingsworth, A. C. Ipri, C. S. Kim: A CMOS/SOS 4k static RAM, IEEE J. Solid State Circuits, SC-13, p. 664 (1978)

5) 水品：拡散システム，電子材料，p. 107～118, 1977. 12.

6) 鴨志田：イオン注入技術，第16回半導体専門講習会予稿集，p. 55～98 (1978)，半導体研究16巻 超 LSI 技術Ⅲ，半導体プロセス，第3章，工業調査会，1979

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

参　考　文　献

第一章

1) 村岡久志；無転位結晶とエピタキシャル成長，半導体研究，10，p. 1 (1974)

2) 米山昶夫，中井民雄，朝山邦夫；半導体基板蝕刻装置，公開特許公報，昭 52—99781 (1977)

3) Y. Horiike, M. Shibagaki; A Dry Etching Technology Using Long-Lived Active Species Exited by Microwave, Text of 3rd Int. Symp. on Si Mat. Sci. in Electrochem. Soc., p. 1071 (1977)

4) P. Wang; An IC Factory in The New Age, Text of 3rd Int. Symp. on Si Mat. Sci. in Electrochem. Soc., p. 932 (1977)

5) 古口栄男他；半導体製造プロセスのコンピュータコントロールシステム，東芝レビュー，34, No. 8 (1979) 発表予定

6) J. H. Freeman; A High Intensity Isotope Separator Ion-Source, U. K. AERE-R6138 (1969)

7) Y. Ohmura, T. Inoue & Y. Yamamoto; Spatially Varied Activation of Ion-Implanted As During The Regrowth of Amorphous Layers in Si., J. A. P. 49, p. 3598 (1978)

8) 平木昭夫；バックスキャタリングとチャンネリング効果，半導体研究，12, p. 265 (1976)

9) 小宮宗治，成沢忠；オージェ電子分析法によるSiおよび酸化物上での不純物挙動の観察，半導体研究，10, p. 143(1974)

10) 長嶋直之；プロセス評価荷電粒子ビーム技術，半導体研究，15, p. 251 (1978)

11) 前田浩五郎；固体内電子の挙動と電子分光法，半導体研究，11, p. 235 (1975)

12) T. Inoue, S. Horiuchi, H. Iwai, H. Shimizu, & T. Ishida; Micro-probe Auger Analysis of Si Migration in Al Metallization for LSI, J. J. A. P., 15, Suppl. p. 63 (1976)

13) B. T. Murphy; Cost-size Optima of Monolithic Integrated Circuits, Proc. IEEE, 52, p. 1537 (1964)

14) R. B. Seeds; Yield, Economic and Logistic Models for Complex Digital Arrays, 1967 IEEE Int. Conv. Rec., Part 6, p. 60 (1967)

15) C. H. Stapper; Defect Density Distribution for LSI Yield Calculation, IEEE Trans. Electron Devices, ED-20, p. 655 (1973)

16) C. H. Stapper; LSI Yield Modeling and Process Monitoring, IBM J. of R & D, 20, p. 228 (1976)

17) 柳川隆之，山本恭二，加藤宏；フォトマスク，半導体研究，14, p. 77 (1978)

18) 横田晃；最近の微細加工用フォトレジスト材料，半導体研究，14, p. 51 (1978)

19) 篠崎俊昭；フォトリソグラフィ，半導体研究，14, p. 109 (1978)

20) 中沢喜和雄；マイクロパターンの微小寸法測定，応用物理，46, p. 518 (1977)

21) D. V. Lang; Deep-level Transient Spectroscopy: A New Methode to Characterize Traps in Semiconductors, J. A. P., 45, p. 3023 (1974)

22) 大橋泰三，増田重義；半導体鏡面のエッチング法，特許登録683342号 (1972)

23) Allied Chemical New Product Description, Aug., p. 3 (1978)

第二章

1) G. E. Moore: Progress in Digital Integrate Electronics, IEDM p. 11 (1975)

2) 日本タイラン㈱：MASSFLOW CONTROLLER MODEL FC-260, FC-261, カタログより

3) 羽田，松倉：プロセスの最適化，第16回半導体専門講習会予稿集，p. 311 (1978)，半導体研究16巻：超 LSI 技術Ⅲ，半導体プロセス第10章，工業調査会，1979

4) R. J. Hollingsworth, A. C. Ipri, C. S. Kim: A CMOS/SOS 4k static RAM, IEEE J. Solid State Circuits, SC-13, p. 664 (1978)

5) 水品：拡散システム，電子材料，p. 107～118, 1977. 12.

6) 鴨志田：イオン注入技術，第16回半導体専門講習会予稿集，p. 55～98 (1978)，半導体研究16巻 超 LSI 技術Ⅲ，半導体プロセス，第3章，工業調査会，1979

11) M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki and J. Nishizawa, Japan J. appl. Phys., 7, 1332 (1968)
12) Y. Yasuda, K. Hirabayashi and T. Moriya, idid, 43, 400 (1973)
13) V. S. Ban, ICVGE—4 Specialists School Lecture Notes 15—20, 119 (1978)
14) T. O. Sedgwick and G.V.Arback, ICVGE-4 15—20, 93 (1978)
15) J. Nishizawa and H. Nihira ; Mechanism of chemical vapor deposition of silicon, J. Cryst. Growth, 45, 82 (1978)
16) 西澤潤一；半導体基礎技術，信学誌，49, 4, p. 601 (1966)
17) JANAF 熱化学データ表，堀越研究所 (1975)
18) E. Sirtle, L. P. Hunt and D. H. Sawyer, J. Electrochem. Society, 121, 919 (1974)
19) H. Schäfer and J. Nickl, Z. anorg. allgem Chem.,274, 250 (1953)
20) H. C. Theuerer, J. Electrochem. Soc., 108, 649 (1961)
21) S. W. Benson ; The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw Hill Book Corp., New York, p. 26 (1960)
A. A. Frost and R. G. Pearson ; Kinetics and Mechanism…… A Sutdy of Homogeneous Chemical Reactions, John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 160 (1961)
22) 西澤潤一；半導体のイオン打込み法について，信学誌，54, 3 (昭46-03)
23) A. H. Marshak and D. J. Hamilton ; The feasibility of obtaining general impurity distribution, IEEE Trans. ED—17, 10, p. 897 (Oct. 1970)
24) Y. Sakawa ; Solution of an optimal control problem in a distributed parameter system, IEEE Trans. AC—9, p. 420 (Oct. 1964)
25) 中村維男，御手洗久巳，西澤潤一；Convolution Technique による解曲線の作成，ならびに境界制御関数の決定，昭46信学全大，S1-5
26) H. Nihira ; T. Shirasu, T. Terasaki and J. Nishizawa, Abnormal Impurity Distributions in High-Purity Epitaxial Silicon Layers, J. Electrochem. Soc., 122, 6, 781 (1975)
27) 特許第 617240；半導体成長層の製作方法，発明者：西澤潤一

第四章

1) 菅原活郎；エピタ、ャル・CVD 工程のインプロセス制御，電子材料，16, (2), 58-61(1976).
2) 吉見武夫；半導体プロセスにおける薄膜作成のインプロセス・モニタリング，応物学会薄膜・表面物理分科会主催，第7回土曜講座テキスト，p. 25-44，於機械振興会館(昭54年2月3日～3月17日)。
3) G. A. Riley and J. A. Amick ; Monitoring silicon tetrachloride concentration in hydrogen carrier gas, RCA Review, 31, [2], 396-406 (1970)。
4) T. Suzuki, Y. Inoue, M. Ura, T. Ogawa and Y. Sugita, In-process monitoring and control of doping gas concentration during vapor phase silicon epitaxial growth by using a flame photometric detector, J. Cryst. Growth, 45, 108-117 (1978)。
5) 安部靖彦；ガスクロマトグラフィーによる低沸点金属塩化物の分析，分析化学，9, 795-798 (1960)。
6) R. Nuttall, The application of gas chromatography to the analysis of gas/vapor atmospheres in semiconductor processes, J ctrochem. Soc., 113, [12], 1293-1296(1966)。
7) 鈴木誉也；井上洋典，浦満，小川卓三；未発表
8) 小切間正彦，新田雄久；高密度バイポーラ LSI 用エピタキシャル成長，第16回半導体専門講習会予稿集，p. 18～54，(1978年8月19日～22日)，於山形
9) S. S. Brody and J. E. Chaney ; Flame photometric detector, J. Gas Chromatog., 3, 42-46 (1960)
10) E. J. Sowinski and I. H. Suffet ; Characterzation of a melpar flame photometric-gas chromatographic system for application to boron hydrides, J. Chromatog. Science, 9, 632-634, (1971)。
11) J. Bloem, L. J. Giling and M. W. Graef ; The incorporation of phosphorus in silicon epitaxial layer growth, J. Electrochem. Soc., 121, [10], 1354-1357, (1974)。
12) T. Suzuki, M. Ura and T. Ogawa; Application of low-impurity concentration(high-resis-

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

tivity) Si epitaxial technique to high-voltage power transistors, IEEE Trans. on Elect Devices, ED-23, [8], 982-984, (1976).

13) T. Suzuki, M. Ura and T. Ogawa; Properties of high-purity Si epitaxial layers, in Semiconductor Silicon 1973, H. R. Huff and R.R. Burgess, Eds., Princeton, N. J., The Electrochemical Society, p. 191-200, (1973),

14) J. Bloem; The effect of trace amounts of water vapor on boron doping in epitaxially grown silicon, J. Electrochem. Soc., 118, [11], 1837-1841, (1971).

15) R. Reif, T. I. Kamins and K. C. Saraswat; Transient and steady-state responce of the dopant system of a silicon epitaxial reactor: Transfer function approach, J. Electrochem. Soc., 125, [11], 1860-1866(1978).

16) R. Reif, T. I. Kamins and K. C. Saraswat; A model for dopant incorporation into growing silicon epitaxial films, I. Theory, J. Electrochem. Soc., 126, [4], p.644-652, (1979).

17) R. Reif, T. I. Kamins and K. C. Saraswat; A model for dopant incorporation into growing silicon epitaxial films, II. Comparison of theory and experiment, J. Electrochem. Soc., 126, [4], 653-660, (1979).

18) W. Steinmaier; Thermodynamical approach to the growth rate of epitaxial silicon from $SiCl_4$, Philips Res. Repts, 18, 75-81(1963).

19) L. P. Hunt and E. Sirtl; A thermodynamic evaluation of silicon-hydrogen-chlorine system, J. Electrochem.Soc., 119, [12], 1741-1745 (1972).

20) E. Sirtl, L. P. Hunt and D. H. Sawyer; High temperature reactions in the silicon-hydrogen chlorine system, J. Electrochem. Soc., 121, [7], 919-925(1974).

21) P. v. d. Putte, L. J. Giling and J. Bloem; Growth and etching of silicon in chemical vapor deposition systems; The influence of thermal diffusion and temperature gradient, J. Cryst. Growth, 31, 299-307(1975).

22) T. O. Sedgwick; Present status and new directions for in situ gas phase measurements in chemical vapor deposition, Preprints of the 4th International Conference on Vapor Growth and Epitaxy (ICVGE-4), Nagoya, Japan, July 9-13, p. 278-279, (1978).

23) 西澤潤一；シリコン気相成長，日本結晶成長学会誌，3，[3]，63-64(1976).

24) J. Nishizawa and H. Nihira; Mechanisms of chemical vapor deposition of silicon, J. Cryst. Growth, 45, 82-89, (1978).

25) J. Nishizawa, T. U. M. S. Murthy, M. Yoneda and M. Shimbo; Gas phase reaction in Si epitaxy in $SiHCl_3+H_2$ and $SiH_2Cl_2+H_2$ systems, Preprints of 4th international conference on vapor growth and epitaxy(ICVGE-4) Nagoya, Japan, July 9-13, p. 280-281, (1978)

26) 鈴木誉也，井上祥典，青山隆；赤外分光分析法による Si 気相成長炉内ガス濃度の in-situ 計測，第11回結晶成長国内会議 (NCCG-11)，於福山，1979年7月15日～17日

27) V. S. Ban and S. L. Gilbert; Chemical processes in vapor deposition of silicon, I. Deposition from $SiCl_2H_2$ and etching by HCl, J. Electrochem. Soc., 122, [10], 1382-1388, (1975).

28) V. S. Ban; Chemical processes in vapor deposition of silicon, II Deposition from $SiCl_3H$ and $SiCl_4$, J. Electrochem. Soc., 122, [10], 1389-1391, (1975).

29) V. S. Ban and S. C. Gilbert; The chemistry and transport phenomena of chemical vapor deposition of silicon from $SiCl_4$, J. Cryst. Growth, 31, 284-289, (1975).

30) V. S. Ban; Transport phenomena measurements in epitaxial reactors, J. Electrochem. Soc., 125, [2], 317-320, (1978).

31) V. S. Ban; Fundamental studies and reactor design in silicon epitaxy, Lecture Notes of the ICVGE-4 Specialists' School, (1978) p. 119-139. または J. Japan. Assoc. Crystal Growth (日本結晶成長学会誌) 5, 119-139, (1978).

32) V. S. Ban; Novel reactor for high volume low-cost silicon epitaxy, J. Cryst. Growth, 45, 97-107, (1978).

33) T. O. Sedgwick, J. E. Smith, Jr., R. Ghez and M. E. Cowher; Inelastic light scattering studies of silicon chemical vapor deposition

(CVD) systems, J. Cryst. Growth, 31, 264-273, (1975)。

34) T. O. Sedgwick and J. E. Smith, Jr.; Raman scattering spectroscopy applied to the study of chemical vapor deposition systems, J. Electrochem. Soc., 133, [2], 254-258, (1976)。

35) T. O. Sedgwick and G. V. Arbah; Gas phase reaction in Si epitaxial growth, Lecture Notes of the ICVGE-4 Specialists' School, p. 93-102, (1978. 7. 15-20). または J. Japan. Assoc. Crystal Growth (日本結晶成長学会誌) 5, 93-102, (1978)。

36) G. Cochet, H. Mellotee and R. Delbourgo; Experimental investigation of the gas phase in a chemical vapor deposition reaction, J. Electrochem. Soc., 125, [3], 487-492, (1978)。

37) L. J. Giling; Presented at the Fifth International Conference on Crystal Growth, Cambridge, Mass., July 17-22, 1977。

38) F. C. Eversteyn, P. J. W. Severin, C. H. J. v. d. Brekel and H. L. Peek; A stagnant layer model for the epitaxial growth of silicon from silane in a horizontal reactor, J. Electrochem. Soc., 117, [7], 925-931, (1970)。

39) R. Takahashi, Y. Koga and K. Sugawara; Gas flow pattern and mass transfer analysis in a horizontal flow reactor for chemical vapor deposition, J. Electrochem. Soc., 119, 10, 1406-1412, (1972)。

40) F. Durst, A. Melling and J. H. Whitelaw; Principles and practice of laser Doppler anemometry, Academic Press, (1976)。

41) 鈴木誉也, 青木隆, 井上洋典; 未発表。

42) B. J. Curtis and J. P. Dismukes, "Effects of natural and forced convection in vapor phase growth systems, J. Cryst. Growth, 17, 128-140, (1972)。

43) H. Schlichting; Boundary layer theory, 4th ed., McGraw-Hill Book Co., 1960, Chapter 7.

44) E. M. Sparrow, R. Eichhorn and J. L. Gregg; Combined forced and free convection in a boundary layer flow, Phys. Fluids," 2, 3, 319-828, (1959)。

45) D. Kisker, H. Dun, and D. A. Stevenson; Molecular beam sampling for mass spectrometric studies of chemical vapor deposition enviroments, Proceedings of the Seventh International Conference on Chemical Vapor Deposition 1979, Edited by T. O. Sedgwick and H. Lydtin, Electrochem. Soc., Princeton, N.J. (1979), p. 30.

46) D. Bäuerle; CARS and Raman spectroscopy; An analytical tool in chemical vapor deposition, Proceedings of the Seventh International Conference on Chemical Vapor Deposition 1979, Edited by T. O. Sedgwick and H. Lydtin, Electrochem. Soc., Princeton, N.J. (1979), p. 19.

47) J. P. Duchemin; Revue Thomson CSF-9 (1977)。

48) J. P. Duhemir; The subatmospheric chemical vapor deposition techniques, Solid State Devices, 1978, Edited by M. Savelli and J. P. Nougier, Invited paper presented at the 8th European Solid State Device Research Conference, Montpellier (France), Sept. 1978, p. 161.

第五章

1) R. Takahashi, K. Sugawara, Y. Nakazawa & Y. Koga: Convective mass-transfer analysis of silicon epitaxial deposition. part 1. Observation of gas flow patterns in reactors, Proc. of 2 nd international conference on CVD, p. 695, Los Angeles (1970)

2) 本田・横木・芦川・武藤: 多結晶シリコン膜厚のインプロセス制御, 半導体集積回路生産技術シンポジウム予稿集, 第7回, No. 23, 東京 (1974)

3) K. Sugawara, T. Yoshimi, H. Okuyama & T. Shirasu: Monitoring of CVD film thickness by laser system, Proc. of Fourth international conference on CVD, p. 206, Boston (1973)

4) K. Sugawara, T. Yoshimi & H. Sakai: Formation of PSG film using organic compounds and its application to silicon device fabrication, Proc. of fifth international conference on CVD, p. 407, Dallas (1975)

5) A. S. Tenney & M. Ghezzo: Composition of phosphosilicate glass by infrared absorption, J. Electrochem. Soc., 120, 9, p. 1276 (1973)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

6) K. Chow & L.G. Garrison: Phosphorus concentration of chemical vapor deposited phsophosilicate glass, J. Electrochem. Soc, 124, 7, p. 1133 (1977)

7) P. DuRant: Quantitative analysis of phosphorus in phosphosilicate glass using X-ray fluorescence, Proc. of fifth international conference on CVD, p. 421, Dallas (1975)

8) 前田・佐藤：低温気相成長酸化膜の諸性質-I (赤外吸収特性と亀裂現象), 電気化学, 45, 7, p. 457 (1977)

9) N. Nagashima: Structure analysis of silicon dioxide films formed by oxidation of silane, J. Appl. Phys., 43, 8, p. 3378 (1972)

10) W. Kern: Densification of vapor deposited phosphosilicate glass films, RCA Rev., 37, March, p. 55 (1976)

11) E. Arai & Y. Terunuma: Water absorption in chemically vapor-deposited borosilicate glass films, J. Electrochem. Soc., 121, 5, p. 676 (1974)

12) N. Nagashima, H. Suzuki, K. Tanaka & S. Nishida: Interaction between phosphosilicate glass and water, J. Electrochem. Soc., 121, 3, p. 434 (1974)

13) 前田・真壁：低温気相成長酸化膜の諸性質-II (Al と SiO_2 の反応), 電気化学, 45, 8, p. 523 (1977)

14) R.B. Comizzoli: Aluminum Corrosion in the presence of phosphosilicate glass and moisture, RCA Rev., 37, Dec. p. 483 (1976)

15) W.E. Armstrong & D.L. Tolliver: A Scanning electron microscope investigation of glass flow in MOS integrated circuit fabrication, 121, 2, p. 307 (1974)

16) W. Kern: Advances in deposition processes for passivation films, J. Vac. Sci. Technol., 14, 5, p. 1082 (1977)

17) W. Kern: Detection and characterization of localized defects in dielectric films, RCA Rev., 34, Dec. (1973)

18) 前田・佐藤：気相成長シリコン窒化膜の酸化, 電気化学, 45, 5, p. 304 (1977)

19) I. Fränz & W. Langheinlich: Conversion of silicon nitride into silicon dioxide through the influence of oxygen, Solid State Electronics, 14, p. 499 (1971)

20) S.I. Raider, R. flitsch, J.A. Aboaf & W.A. Pliskin: Surface oxidation of silicon nitride films, J. Electrochem. Soc., 123, 4, p. 560 (1976)

21) K. Maeda, J. Sato & Y. Ban: Behavior of various insulating films in high temperature water and moisture, Jap. J. Appl. Phys., 16, 5, p. 729 (1977)

22) P.M. Petroff, G.A. Rozgonyi & T.T. Sheng: Elimination of process-induced stacking faults by preoxidation gettering of Si wafers, II. Si_3N_4 process, J. Electrochem. Soc., 122, 4, p. 565 (1976)

23) 河村・山上・前田：シリコン窒化膜の諸性質, 応用物理学会秋季講演会予稿集, 講演 No. 18p-M-4, 福岡 (1968年10月)

24) M. Takagi, K. Nakayama, C. Terada & H. Kamioka: Improvement of shallow base transistor technology by using a doped polysilicon diffusion source, Proc. of the 4th Conference on solid state Devices, Tokyo, 1972, supplement to the Jap. J. Appl. phys., 42, p. 101 (1973)

25) P.C. Parekh: Arsenic-doped polycrystalline silicon film for bipolar integrated circuits, Solid State Electronics 20, p. 883 (1977)

26) J.D. Joseph & T.I. Kamins: Resistivity of chemically vapor deposited polycrystalline-silicon films, Solid State Electronics, 15, p. 355 (1972)

27) P. Rai-choudhury & P.L. Hower: Growth and characterization of polycrystalline silcon, J. Electrochem. Soc., 120, 12, p. 1762 (1973)

28) T. Suzuki, A. Mimura, & T. Ogawa: The deformation of polycrystalline-silicon deposited on oxide-covered single crystal silicon substrates, J. Electrochem. Soc., 124, 11, p. 1776 (1977)

29) A. Emmanuel & H.M. Pollock: Growth of polycrystalline silicon films; grain size, J. Electrochem. Soc., 120, 11, p. 1586 (1973)

30) T.I. Kamins & T.R. [illegible]: Structure of chemically deposited polycrystalline-silicon films, Thin Solid Films, 16, p. 147 (1973)

31) M.E. Cowher & T.O. Sedgwick: Chemical vapor deposited polycrystalline silicon, J. Electrochem. Soc., 119, 11, p. 1565 (1972)
32) T.I. Kamins: Resistivity of LPCVD polycrystallinesilicon films, J. Electrochem. Soc., 126, 5, p. 839 (1979)

第六章

1) S. Nishikawa and S. Kikuchi; Proc. Imp. Japan. Acad. 4, p. 475 (1928)
2) S. Miyake; Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res, Tokyo 31, p. 161 (1937), 同 34, p. 565 (1938)
3) R. Uyeda; Proc. Phys.-Math. Soc. Japan. 22, p. 1023 (1940), 同 24, p. 809 (1942)
4) P. E. Sewell, M. Cohen and D. F. Mitchel; Surface and Interfaces I, Chemical and Physical Characteristics, ed. J. J. Burke, et el. p. 53 (Syracuse Univ. Press, 1967)
5) A.Y. Cho; J. Appl. Phys., 42, p. 2074 (1971)
6) J. F. Menadue; Acta Cryst., A 28, p. 1 (1928)
7) G. LeLay, G. Quentel, J. P. Focurir and A. Masson; Thin Solid Films, 35, p. 273 (1976), 同 p. 289 (1976)
8) S. Ino; Japan. J. Appl. Phys., 16, p. 891 (1977)
9) S. Ino and Y. Gotoh; Japan. J. Appl. Phys., 16, p. 2261 (1977)
10) S. Ino; Japan. J. Appl. Phys., 17, p. 1121 (1978)
11) T. Ichikawa and S. Ino; Japan. J. Appl. Phys., 17, p. 1675 (1978)
12) T. Ichikawa and S. Ino; Supplement to Sci Rep. RITU. A p. 37 (1978)
13) T. Ichikawa and S. Ino; Solid State Communications, 27, p. 483 (1978)
14) Y. Gotoh and S. Ino; Japan. J. Appl. Phys., 17, p. 2097 (1978)
15) T. Aiyama and S. Ino; Surface Science, 82, p. L585 (1979)
16) 井野正三；固体物理, 12, p. 349 (1977)
17) 井野正三；日本結晶学会誌, 20, p. 64 (1978)
18) 井野正三；日本物理学会誌, 33, p. 851 (1978)
19) S. Ino; Japan. J. Appl. Phys. に発表予定
20) S. Okada, T. Ichikawa and S. Ino; Japan. J. appl. Phys. に発表予定
21) 中井靖男, 和田伸彦；日本物理学会講演会予稿集, 1979春, 大阪大, 2p GK-6
22) 井野正三；日本物理学会講演会予稿集, 1979春, 大阪大, 2p GK-8
23) S. Ino; Japan. J. Appl. Phys, 19 L61 (1980), ibid. 19 1277 (1980)

第七章

1) A.G. Lieberman: ARPA/NBS Workshop IV. Surface Analysis for Silicon Devices, (1976)
2) C.A. Andersen and J.R. Hinthorne: Science, 175, 853 (1972)
3) J. Okano, Private Communication
4) C.A. Andersen, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3, 413 (1970)
5) H.A.Storms, K.F. Brown and J.D. Stein: Secondary Ion Mass Spectrometry, Report on the second Japan-United States Joint Seminar on SIMS, 267 (1978)
6) 染野, 安盛：表面分析, 75 (1976)
7) J. Lindhard et al: Mat, Fys, Medd. Don. Vid. Selsk 33, 1 (1963)
8) W.S. Johnson and J.F. Gibbons, LSS Projected Range Statistics in Semiconductors (Stanford Univ. Bokstore, Stanford, Calf.,(1970))
9) 文献, 5), p. 155
10) P. Williams, R.K. Lewis, C.A. Evans and P. R. Hanley: Anal. Chem. 49, 1399(1977)
11) 文献 5), p. 286
12) 文献 5), p. 227
13) 田村, 石谷, 鹿又, 柴田：マイクロアナリシス第141委員会第6回 Local Meeting 資料 p. 10(1978)
14) 文献 8), p. 214
15) T. Ishitani, H. Tamura, T. Kondo: Anal. Chem. 47, 1294(1975)
16) 田村, 石谷, 鹿又：マイクロビームアナリシス第141委員会, IMA による定量分析ワーキンググループ報告, p. 49 (1978)
17) P.R. Thornton: Scanning Electron Microscopy, Chapman and Hall Ltd.,(1967)

第八章

1) G. E. Moore: Progress in digital integrated electronics, IEDM Technical Digest p. 11—13

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

(1975)

2) R.G. Poulsen: Plasma etching in integrated circuits manufacture—A review: J. Vac. Sci. & Technol., 14(1), p.266—274(1977)

3) 皆方：リッジ形光導波路におけるエッチプロフィルの解析，第26回春季応用物理学会予稿集，30a-s-8，p.306 (1979.3)

4) 青柳，塩川，豊田，川辺，難波：イオンエッチングおよびイオン衝撃増速エッチングによる微細加工の問題点，電子通信学会技術研究報告 77 (148)，p.1～10 (1977.10)

5) C.M. Melliar-Smith: Ion etching for pattern delination, J. Vac. Sci. Technol., 13(5) p.1008～1022(1976)

6) K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo, and I. Kanomata: Microwave plasma etching, Japan J. Appl. Phys., 16(1) p.1979～1984(1977)

7) 広瀬，小川：マイクロ波放電による原子状ラジカルの生成とその観測，放電研究 No.65 放電プラズマの化学—その基礎と応用の問題点，放電研究グループ JRED, p.15～20(1971.11)

8) K. Suzuki, S. Okudaira, S. Nishimatsu, and I. Kanomata: The roles of ion and neutral active species in microwave plasma etching. J. Electrochems. Soc., 126 (6) p.1024～1028 (1979)

9) 鈴木，奥平，鹿又：マイクロ波プラズマエッチングにおけるイオンと中性ラジカルの働き，第25回応用物理学会予稿集，28a-H-7，p.244(1978.3)

10) 奥平，鈴木，鹿又：マイクロ波プラズマエッチングにおける温度依存性とスパッタ特性，第25回応用物理学会予稿集，28a-H-6，p.244(1978.3)

11) E.O. Degenkolb, C. J. Mogab, M.R. Goldrick and J. E. Griffiths: Spectroscopic Study of Radio frequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists. I. Ultraviolet Spectrum, Appl. Spectrosc. 30(5), p.520～527(1976.5)

12) J.E. Griffiths and E.O. Degenkolb: Spectroscopic Study of Radio frequency Oxygen Plasma Stripping of Negative Photoresists. II. Visible Spectrum, Appl. Spectrosc, 31,(2), p.134～137 (1977.2)

13) R. L. Bersin: A Survey of Plasma-Etching Processes, Solid. State Technol.; 19(5), p.31～36.(1976.5)

14) R.G. Poulsen and G.M. Smith: Use of Optical Emission Spectra for End Point Detection in Plasma Etching, Ed. H.R. Huff and E. Sirtl, p.1058～1070(Electrochem. Soc. Princeton, N.J., 1977)

15) W.R. Harshbarger, R.A. Porter, T.A. Miller and P. Norton: A Study of the Optical Emission from a RF Plasma during Semiconductor Etching, Kodak Microelctronics Seminar Proceedings, p.43～49(1976)

16) 奥平，鈴木，西松，鹿又：マイクロ波プラズマ中のイオンの分析と発光分析，第26回応用物理学会予稿集，30p-S-13，p.314(1979.3)

17) H. Kinoshita and M. Iiri: Dry Etching of Aluminum Films, 第15回，半導体集積回路技術シンポジウム，p.60—65.(1978.11)

18) B. J. Curtis and H. J. Brunner: End Point Determination of Aluminum CCl_4 Plasma Etching by Optical Emission Spectroscopy, J. Electrochem. Soc., 125(5), p.829～830 (1978.5)

19) 水谷，小松，植木，飯田：Al のドライエッチング(4)，第26回応用物理学会予稿集，p.311(1979.3)

20) J.W. Coburn and H.F. Winters: Mechanisms in Plasma Etching, J. Vac. Sci. Technol., 15(2), p.327～328(1978)

21) J.H. Newton and W.B. Person: Determination of the Concentrations of CF_2 and CF_3 Radicals in an Argon Matrix: An Illustration Using Predicted Infrared Intensities, Appl. Spectrosc., 32(3), p.290～292(1978.3)

22) 西沢，奥野：半導体におけるドライプロセス，昭和53年電気4学会連合大会，p.3-9～3-12(1978)

23) H.F. Winters, J.W. Coburn and E. Kay: A Pseudo-Black-Box Approach, J. Appl. Phys., 48(12), p.4973～4983(1977)

24) H.L. Brown, G.B. Bunyard and K. C. Lin: Application of Mass Spectrometers to Plasma Monitoring & Cotrol, Solid State Technol., 21 (7) p.35～38.(1978)

25) J.W. Coburn, H.F. Winters and T.J. Chuang: Ion-Surface Interactions in Plasma Etching, J. Appl. Phys., 48(8) p.3532—3540(1977)

26) Y. Horiike and M. Shibagaki: A Dry Etching Technology Using Long-Lived Active Species Excited by Microwave, Semiconductor Silicon

1977, Ed. H. R. Huff and E. Sirtl, p.1071—1081(Electrochem. Soc. Princeton, N. J., 1977)

27) 堀池，柴垣，住友，山本：ケミカルドライプロセス技術，東芝レビュー，32(1)，p.833—837(1977)

28) 尾嶋，関：質量スペクトルによるドライプロセスの計測制御，1977年電子通信学会半導体部門全国大会予稿集，S2—1，p.264(1977)

29) M. Oshima: Monitoring of Dry Etching Process of SiO_2 on Si by Using Mass Spectra, Japan, J. Appl. Phys., 17(3) p.579—580(1978)

30) 奥平，鈴木，田谷，鹿又：マイクロ波プラズマエッチングにおけるイオンの特性，第38回応用物理学会予稿集，13p-W-9，p.379(1977.10)

31) B. A. Raby: Mass Spectrometric Study of Plasma Etching, J. Vac. Sci. Technol., 15(2), p.205～208(1978)

32) C.J. Mogab, A.C. Adams and D. L. Flamm: Plasma Etching of Si and SiO_2-The Effect of Oxygen Additions to CF_4 Plasmas, J. Appl. Phys., 49(7), p.3796—3803(1978)

33) 塚田：アルミドライエッチング中のガス及びイオン種の分析，第26回応用物理学会予稿集，30p-S-14，p.315(1979.3)

34) S. Taga, S. Okudaira, I. Kanomata, T. Noda and H. Matsuda: A Portable Double Forcusing Mass Spectrometer, Mass Spectroscopy, 25(2) p.141—152(1977)

35) S.M. Ojha: RF Discharge Plasma Conditions in a Plasma Processing Apparatus, Vacuum, 27(2), p.65—67(1977.2)

36) V.A. Godyak and O.A. Popov, Probe Diagnostics of an RF Plasma, Sov. Phys. Tech. Phys., 22(4), p.461—464(1977.4)

37) J.A. Thornton: Diagnostic Methods for Sputtering Plasmas, J. Vac. Sci. Technol., 15(2), p.188—192(1978)

38) R. M. Clements: Plasma Diagnostics with Electric Probes, ibid, p.193—198.(1978)

39) E. Eser and R. E. Ogilivie: Measurment of Plasma Discharge Characteristics for Sputtering Applications, ibid, p.199—202(1978)

40) E. O. Johnson and L. Malter: A Floating Double Probe Method for Measurements in Gas Discharge, Phys. Rev., 80(1), p.58—68 (1950.10)

41) 土手：ダブルプローブ測定における電子温度の決定法，理化学研究所報告，44(3)，p.119—126(1968.5)

42) Y. Kawamoto and N. Hashimoto: Plasma Etching Monitor by Electric Probe, J. J. Appl. Phys., Suppl. 18, p.227—280(1978)

43) J. A. Bondur, W. R. Case and H. A. Clark: Interferometric Method for Insitu Plasma Etch Rate Monitoring, Spring Meeting of Electrochemical Society, Abs. No. 303(1978.5)

44) H.A. Clark and J.A. Bondur: Applications of Interferometric Plasma Etch Rate Monitoring, ibid, Abs. No. 304 (1978.5)

45) H. H. Busta and R. E. Lajos: Ellipsometric End Point Detection during Plasma Etching, IEDM Technical Digest, p.12—15(1977)

46) H.P. Kleinknecht and H. Meier: Optical Monitoring of the Etching of SiO_2 and Si_3N_4 on Si by the Use of Grating Test Patterns, J. Electrochem. Soc., 125(5), p.798—803 (1978.5)

47) K. Ukai and K. Hanazawa: End Point Detection of Aluminum Etching, 第15回半導体集積回路技術シンポジウム，p.66—71(1978.11)

48) 高騰する装置価格，NIKKEI Electronics, p. 199—203(1979.3.5)

第九章

1) 例えば E.S. Meieran, D.L. Crosthwait & J.R. Devaney; SEM Techniqus for Semiconductor Device Study, SEM/1975, IITRI, p. 715～726.

2) G. S. Plow and W. C. Nixon; Stroboscopic scanning electron microscopy, J. Phys. E, Ser. 2, 1, 1968, p. 595-600

3) N. C. MacDonald, G. Y. Robinson and R. M. White; Time-resolved scanning electron microscopy and its application to bulk-effect oscillators, J. Appl. Phys., 40, 1969, p. 4516-4528

4) A. Gopinath and M. S. Hill; A technique for the study of Gunn devices at 9.1 GHz using a scanning electron microscope, IEEE Trans., ED-20, 1973, p. 610-612

5) E. Wolfgang, J. Otto, D. Kantz, et al; Stroboscopic voltage contrast of dynamic 4096 bit MOS RAMs: failure analysis and function testing, in Scanning Electron Microscopy/

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

1976/vol. 1, IIT Research Institute, Chicago, USA, p. 625-632

6) L. J. Balk, H. P. Feuerbaum, E. Kubalek, et al ; Quantitative voltage contrast at high frequencies in the SEM, in Scanning Electron Microscopy/1976/vol. 1; IIT Research Institute, Chicago, USA, p. 615-624

7) P. K. Thomas, K. G. Gopinathan, A. Gopinath, and A. R. Owens, The observation of fast Voltrge Waveforms in the SEM using sampling technique, ibid, p. 609

8) T. Hosokawa, H. Fujioka and K. Ura ; Two-dimensional abservation of Gunn domains at 1 GHz by picosecond pulse stroboscopic SEM, Appl. Phys. Lett., 31, 1977. p. 340

9) K. Ura, H. Fujioka and T. Hosokawa ; Stroboscopic scanning electron microscope to observe two-dimentional and dynamic potential distribution of semiconductor devices, Technical Digest of IEDM, IEEE, New York, USA, 1977, p. 502-505

10) A.J. Gonzales and M.W. Powell ; Resolution of MOS one-transistor, dynamic RAM bit failures using SEM stroboscopic techniques, J. Vac. Sci. Technol., 15, 1043 (1978)

11) A. Gopinath and K. G. Gopinathan ; High-resolution sampling SEM for quantitative investigations of semiconductor devices and integrated circuits, IEEE Trans. ED-25, 431 (1978)

12) H. P. Feuerbaum, D. Kantz, E. Wolfgang, and E. Kubalek ; Quantitative measurement with high time resolution of internal waveforms on MOS RAM's using a modified scanning electron microscope, IEEE Trans. SC-13, 319 (1978)

13) 日本電子顕微鏡学会編；走査電子顕微鏡1976年，共立出版

14) K. Ura and N. Morimura ; Generation of picosecond pulse electron beams, J. Vac. Sci. Technol., 10, 1973, p. 948-950

15) 細川照夫，藤岡 弘，裏 克己；ピコ秒パルス電子ビームの縦方向エミタンスの解析，電子通信学会論文誌 60-B, 1977. p. 55-62.

16) K. Ura, H. Fujioka, and T. Hosokawa ; Electron optical design of picosecond pulse stroboscopic SEM, in *Scanning Electron Microscopy* (SEM Inc., AMF O'Hara, IL, 1978), 1, p. 747

17) H. Fujioka, T. Hosokawa, Y. Kanda, and K. Ura ; Submicron electron beam probe to measure signal waveform at arbitrarily specified positions on MHz IC, ibid., p. 755

18) T. Hosokawa, H. Fujioka, and K. Ura ; Generation and measurement of subpicosecond electron beam pulses, Rev. Sci. Instrum., 49, 624 (1978)

19) T. Hosokawa, H. Fujioka, and K. Ura ; Gigaherz stroboscopy with the scanning electron microscope, Rev. Sci. Instrum., 49, 1293 (1978)

20) 中前幸治，藤岡 弘，裏 克己；ナノ秒ストロボ走査電顕の動作特性簡易作製法 昭和54年度電子通信学会全国大会予稿，364

21) M. Masuda, T. Ogura, J. Koyama, H. Fujioka, T. Hosokawa & K. Ura ; Analysis of the high-field domain dynamics in a planar Gunn diode by using a stroboscopic SEM. J. Appl. Phys., 50, 1979, p. 530-536

22) M. Masuda, T. Ogura & J. Koyama ; Study of two dimensional Gunn domain dynamics using a stroboscopic SEM. Appl. Phys. Lett., 33, 1978, p. 888-889

23) W. J. Keery, K. O. Leedy & K. F. Galloway ; Electron beam effects on micro electronic devices. SEM/1976 IITRI. p. 507-514

24) R. Freeman ; A simple model for predicting radiation effects in MOS devices. IEEE Trans. Nuclear Science, NS-25, 1978, p. 1216-1225

25) Review としてつぎのものがある。A. Gopinath, K. G. Gopinathan & P. R. Thomas ; Voltage Contrast : A Review. SEM/1978, p. 375-380

26) 藤岡 弘，中前幸治，裏 克己；ストロボ走査電顕によるバイポーラLSI内部の信号伝搬特性の観測 電子通信学会電子デバイス研究会資料 ED78-118 (1979年2月)

第十章

1) M. C. King and M. R. Goldrick ; Optical MTF Evaluation Techniques for Microelectro-

nicPrinters, Sold state Technology, Feb. 1977 pp. 37～39

2) L. J. van der Pauw ; Philips Tech. Rev. 20. 220 (1978), L. J. van der Pauw ; Philips Res. Rep., 13, 1 (1958)

3) M. G. Buehler, S. D. Grant, and W. R. Thurber ; "Bridge and van der Dauw Sheet Resistors for Characterizin the Line Width of Conducting Layers" J. Electrochem. Soc., 125, No. 4, pp. 650-654 (1978)

4) M. G. Buehler and D. E. Sawyer ; Microelectronic Test Patterns, Circuits Manufacturing, 17, pp. 46-56 (1977)

5) A. C. Ipri and J. C. Sarace ; Integrated Circuit Process and Design Rule Evaluation Techniques, RCA, Review 38, No. 3, pp. 323-350 (1977)

6) T. Sakai, Y. Yamamoto, Y. Kobayashi, Y. Yamauchi, T. Ishitani and T. Sudo ; Elevated Electrode Integrated Circuits, IE^{s} Trans. on ED. 26, No. 4, pp. 379-385

7) 近藤，荒井，木内；高密度化プロセス技術，電子通信学会誌，62, No. 4 pp. 393～397 (昭54. 4)

8) F. H. Reynolds, R. W. Lawson and P. J. T. Mellor ; Specifications for Integrated Circuits In Telecomun:nication Equipment ; Proc. IE^{s}, 62, No. 2, pp. 223-230, (1974)

9) T. J. Russell, D. B. Maxwell, C. T. Reimarn and M. G. Buehler ; A Microelectronic Test Pattern for Measuring Uniformity of an Integrated Circuit Fabrication Technology, Solid State Technology, 22, pp. 71-74 (1979)

10) M. G. Buehler ; Comprehensive Test Patterns with Modular Test Structures ; The 2 by N Probe-Pad Array Approach, Solid State Technology Oct. 1979. pp. 89-94

第十一章

1) Pei Wang : An IC Factory in the New Age, Semiconductor Silicon/1977, 77-2, pp.932-934, The Electrochemical Society (1977)

2) 加藤範夫：Si および SiO_2，半導体研究，10, pp. 53-75，半導体研究振興会編 (1974)

3) 小宮宗治，成沢　忠：オージェ電子分析法による Si および酸化物上での不純物の挙動の観察，同上，pp. 143-176 (1974)

4) 長嶋直之：プロセス評価荷電ビーム技術第16回半導体専門講習会予稿集，pp. 251-279，半導体研究振興会編 (1978)

5) 松川，河津：半導体におけるマイクロビームアナリシス，三菱電機技報，51(11)，740-744 (1977)

6) K. L. Konnerth and FH Dill : IOTA, A New Computer Controlled Thin Film Thickness Measurement Tool, Solid State Electron., 15, 371-380 (1972)

7) P.S. Hauge : Optical Measurement of Polysilicon Film Thickness, IBM Tech. Discl. Bull., 20(3), 1242-46 (1977)

8) W.A. Pliskin and E.E. Conrad : Nondestructive Determination of Thickness and Reflective Index of Transparent Films, IBM J. Res. Develop., 8(1), 43-51 (1964)

9) 刈谷，北邑，浜川，片山：ゲルマニウム基板上のリン化ガリウム層の蛍光X線分析，Japan Analyst, 23, 166-172 (1974)

10) R.J. Kutko : Ellipsometory for Semiconductor Process Control, Solid State Tech., 21(2), 43-47 (1978)

11) 多田，水池：超微量成分分析2，産業図書第8章，(1971)

12) 理学電機㈱

13) M.P. Albert and J.F. Combs : Thicness Measurement of Epitaxial Films by Infrared Interference Measurment, J. Electrochem. Soc., 109, 709-713 (1962)

14) W.L. Bond and F.M. Smith : The Use o Interference Microscopy for Measurment of Extremelly Thin Surface Layers, Bell System Tech. J. 35(9), 1209-1221 (1956)

15) W.C. Dash : A Method for Measuring the Thickness of Epitaxial Silicon Films, J.Appl. Phys., 33, 2395-96 (1962)

16) K. Sugawara, T. Yoshimi, Y. Nakazawa and K. Itoh : In Situ Thickness Monitoring of Silicon Epitaxial Layer, J. Electrochem. Soc. 123(5), 759-61(1976)

17) J.A. Bondur, W.R. Case, and H.A. Clark : Interferometric Method for In Situ Plasma Etch Rate Monitoring, Extended Abstracts, 78-1, pp. 760-61, Electrochemical Society (1978)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

18) C. Grilletto: An X-ray Fluorescence Technique for the Rapid Determination of Phosphorous in PSG Film, Solid State Tech., 20(2), 27-30 (1977)

19) D.R. Kerr, J.S. Logan, P.J. Burkhardt and W.A. Pliskin: Stabilization of SiO_2 Passivation Layers with P_2O_5, IBM J., 8, 376-384 (1965)

20) W.E. Armstrong and D.L. Tolliver: A Scanning Electron Microscope Investigation of Glass Flow in MOS Integrated Circuit Fabrication, J. Electrochem. Soc., 121, 307-310 (1974)

21) G. DiGacomo: Microprobe Technique for Determination of Thickness and Phosphorous Concentration of Gate Oxide PSG in FET Devices, J. Electrochem. Soc., 121, 419-422 (1974)

22) B. Swaroop: Characterization of Silicon Dioxide Films by the Electron Probe, J. Electrochem. Soc., 118, 913-918, (1971)

23) W. Kern and R.C. Heim: Chemical Vapor Deposition of Silicate Glass for Use with Silicon Devices, J. Electrochem, Soc. 117, 568-573 (1970)

24) A.S. Tenney and M. Ghezzo: Comparison of Phosphosilicate Glass by Infrared Absorption, J. Electrochem. Soc., 120, 1276-79 (1973)

25) M. Shibata and K. Sugawara: Deposition Rate and Phosphorus Concentration of Phosphosilicate Glass Films, J. Electrochem. Soc., 122, 155-156 (1975)

26) M. Shibata, T. Yoshimi and K. Sugawara: Deposition Rate and Phosphorus Concentration of Phosphosilicate Glass Films, J. Electrochem, Soc. 122, 157-158 (1975)

27) ML Barry: Doped Oxides as Diffusion Source, II. Phosphorus into Silicon, ibid 117, 1405-1410 (1970)

28) D.M. Brown and PR Kennicott: Glass Source B Diffusion in Si and SiO_2, ibid 118, 298-300 (1971)

29) G, Linker, O. Myer and W. Scherber: Phys, Stat, Sol., a 16, 377 (1973)

30) J.N. Smith, S. Thomas and K. Ritchie: Auger Electron Spectroscopy Determination of the Oxygen/Silicon Ratio in Spin-on Glass Films, J. Electrochem. Soc., 121, 827-829 (1974)

31) 味岡, 牛尾: PSG 2重層の定量の試み, マイクロビームアナリシス学振141委員会第19回研究会資料, pp. 22-27 (1979)

32) W.A. Pliskin, P.H Davidse, H.S. Lehman, L.I. Maissel: Properties of Insulating Thin Films Deposited by RF Sputtering, IBM J. Res. Develop., 11, 461-467 (1967)

33) N. Nagashima, H. Suzuki, K. Tanaka and S. Nishida: Interaction between Phosphosilicate Glass Film and Water, J. Electrochem, Soc., 121(3), 434-438 (1974)

34) D.M. Brown: Properties of $Si_xO_yN_z$ Films on Silicon ibid., 115(3), 311-17 (1968)

35) M. Nakamae, M. Nojiri and K. Takahata: Ellipsometric Analysis of Ion-Implantation Induced Damage Layer and Its' Regrowth, Extended Abstracts, 78-2, 549-51, Electrochemical Society (1978)

36) M.J. Rand and D.R. Wonsidler: Optical Absorbtion as a Control Test for Plasma Silicon Nitride Deposition, J. Electrochem. Soc., 125(1), 99-101 (1978)

37) S.I. Rider and R. Flitsch: X-ray Photoelectron Spectroscopy of SiO_2-Si Interfacial Regions: Ultra Thin Films, IBM J. Res. Develop., 23(3), 294-303 (1978)

38) J.P. Mitchel and D.G. Denure: A Study of SiO_2 Layers on Si Using Cathodoluminescence Spectra, Solid State Electron., 16, 825-839 (1973)

39) 小山, 加藤, 松川, 毛利, 松原: カソードルミネッセンスによる SiO_2 膜の考察, マイクロビームアナリシス, 学振141委員会, 第9回研究会資料, pp. 21-27 (1976)

40) R.M. Finne and D.L. Klein: A Water-Amine-Complexing Agent System for Etching Silicon, J. Electrochem. Soc., 114, 965-970(1967)

41) W.J. Shannon: A Study of Dielectric Defect Detection by Decoration with Copper, RCA Rev., 31, 431-438 (1970)

42) 河村, 辻, 山本: メッキ法による Si 上 SiO_2 薄

膜の評価，第22回応物連合講演会予稿集2，242 (1975)
43) R.M. Atalla, E. Tannenbaum and E.J. Sheibner: Stabilization of Silicon Surfaces by Thermally Grown Oxides, Bell System Tech. J., 38, 749 (1959)
44) I.J. Pugacz-Muraszkiewicz: Detection of Discontinuities in Passivating Layers on Si by NaOH Anisotropic Etch, IBM J. Res. Develop., 523-529 (1972)
45) 高橋，藤本，常光：応用物理，45(10), 954(1976)
46) 西岡，高野：液晶による絶縁膜の評価法，第38回応物講演会予稿集2，p. 236 (1977)
47) A.K. Zakzuok, R.A. Stuart and W. Eccoleston: The Nature of Defects in Silicon Dioxide, J. Electrochem. Soc., 123(10), 1551-56 (1976)
48) G.H. Hellmeier, L.A. Zanoni and L.A. Barton: Dynamic Scattering, A New Electrooptic Effect in Certain Classis of Nematic Liquid Crystals, Proc. IEEE., 56(7), 1162-1171(1968)
49) R. B. Comizzoli: Nondestructive, Reverse Decolation of Defects in IC Passivation Overcoates, J. Electrochem. Soc., 124(7), 1087-95 (1977)
50) V.G. Galstyan, S.V. Nosikov, F.P. Press and V.V. Pastushkov: Scanning Electron Microscopy of Defects in Dielectric Films, phys. stat. Sol., (a), 12, 381-387 (1972)
51) E.A. Irene: Three Dimensional Defects in Amorphous SiO_2 Films, Extended Abstracts, 78-2, pp. 496-497, Electrochemical Society (1978)
52) 日本電子顕
53) T.T. Sheng and C.C. Chang: Transmission Electron Microscopy of Cross Section of Large Scale Integrated Circuits, IEEE Tr. Electron Device, ED-23(6), 531-33 (1976)
54) J. Blanc, C.J. Buiochi, M.S. Abrahams and W.E. Ham: Appl. Phys. Letters, 30(2), 120-122 (1977)
55) O.L. Krivanek, T.T. Sheng and D.C. Tsui: A Highresolution Electron Microscopy Study of the Si-SiO_2 Interface, ibid 32(7), 437-39 (1978)
56) Y. Wada, S. Nishimatsu: Grain Growth Mechanisms of Heavily: Phosphorus-Implanted Polycrystalline Silicon, J. Electrochem. Soc., 125(9), 1499-1504 (1978)
57) C.S. Fuller and J.A. Ditzenberger: Diffusion of Donor and Acceptor Elements in Silicon, J. Appl. Phys., 27(4), 544-53, (1956)
58) H. Robbins: Junction Delineation in Silicon, J. Electrochem. Soc., 109(1), 63-64 (1962)
59) G.A. Gruber: Sample Preparation for Spreading Resistance Profile, Extended Abstracts, 78-1, pp. 663-665. Electrochemical Society (1978)
60) D.D. Avanzo, C. Clare and C.J. Dell' Oca: Automatic Determination of Bevel Contour During Spreading Resistance Profiling, ibid pp. 730-731 (1978)
61) P.A. Shumann Jr. and E.E. Gardner: Spreading Resistance Correction Factors, Solid State Electron., 12, 371-375 (1969)
62) R.G. Mazur and D.H. Dikey: A Spreading Resistance Technique for Resistivity Measurments on Silicon, J. Electrochem. Soc., 113, 255-259 (1966)
63) O. Kudoh, K. Uda, Y. Ishikawa and M. Kamoshida: Impurity Profiles Within a Shallow p-n Junction by a New Differential Spreading Resistance Method, Ibid, 123 (11), 1751-54 (1976)
64) R. Reif, T.I. Kammins and K.C. Sarawat: A Model for Dopant Incorporation into Growing Silicon Epitaxial Films, ibid 126, 653-663 (1979)
65) K. Wittmaak: High-Sensitivity Depth Profiling of Arsenic and Phosphorus in Si by means of SIMS, Appl. Phys. Letters 29(9), 552-54 (1976)
66) 中島，八重樫：イオンマイクロアナライザによる半導体の分析，応用物理 44, 1303-1311 (1975)
67) 津山，橋本：IMMA によるシリコン中のリン，ヒ素濃度の分布測定，マイクロビームアナリシス学振141委員会，第5回 Local Meeting 資料 pp. 39-45 (1977)
68) 小穴：IMMA による電気伝導型の異る Si からの二次イオン解析，マイクロビームアナリシス学振

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

141委員会，第15回研究会資料，pp. 15-19 (1978)
69) 小竹，小穴：イオンアナライザによるSi中のB,P,Asの濃度測定，同上第19回研究会資料 pp. 15-21 (1979)
70) 松川：未発表
71) 例えば，A.S. Grove: Physics and Technology of Semiconductor Devices, Chap. 3, John Wiley (1967)
72) M.G. Buehler and W.R. Thurber: Measurment of the Resistivity of a Thin Square Sample with Square Four probe Array, Solid State Electron., 20, 403-406 (1977)
73) D.S. Perloff: Four-Point Probe Correction Factors for Use in Measuring Large Diameter Doped Semiconductor Wafers, J. Electrochem. Soc., 123, 1745-50 (1976)
74) D.G. Shimmel: A Comparison of Chemical Etches for Revealing ⟨100⟩ Silicon Crystal Defects, ibid 123, 734-41 (1976)
75) M. Wright Jenkins: A New Preferential Etch for Defects in Silicon Crystals, ibid 124, 757-762 (1977)
76) D.G. Shimmel: Defect Etch for ⟨100⟩ Silicon Evaluation, ibid 126(3), 479-83 (1979)
77) D.L. Parker and W.A. Porter: A High Speed X-ray Topographic Camera for Semiconductor Wafer Evaluation, ibid 123, 407-409 (1976)
78) 村岡：無転位結晶とエピタキシャル成長，半導体研究，10, pp. 1-27, 半導体研究振興会 (1974)
79) J.R. Patel and A. Authier: X-ray Topography of Detects Produced after Heat Treatment of Dislocation-free Silicon Containing Oxygen, J. Appl. Phys., 46, 118-125 (1975)
80) E.D. Jungbluth and P. Wang: Process Induced Structural Defects and Junction Characterization in NPN Silicon Epitaxial Planer Transistor, ibid 36, 1967-73 (1965)
81) G.H. Shwuttke and V. Sils: X-ray Analysis of Stacking Faults Structures in Epitaxial grown Silicon, ibid 34, 3127-33 (1963)
82) T.Y. Tan, E.E. Gander and W.K. Tice: Intrinsic Gettering by Oxide Precipitates induced Dislocations in CZ Silicon, Appl. Phys. Letters 30, 175-176 (1977)
83) S. Kishino, S. Isamae, M. Tamura and M. Maki: Growth Behavior of Oxidation Stacking Faults and Microdefects in Silicon during High-Temperature Annealing, J. Appl. Phys., 49, 3255-58 (1978)
84) T.Y. Tan and W.K. Tice: Oxygen Precipitation and the Generation of Dislocations in Si, Phil. Mag., 34, 615-631 (1976)
85) J. Narayan, R.T. Young and C.W. White: Transmission Electron Microscope Studies of Laser and Thermally Annealed Ion Implanted Silicon, Extended Abstracts, 78-1, pp. 580-582, Electrochemical Society (1978)
86) K.V. Ravi and C.J. Varker: Oxidation-induced Stacking Faults in Silicon, J. Appl. Phys. 45, 263-271 (1974)
87) D.M. Maher, A. Staudingen and J.R. Patel: Characterization of Structural Defects in annealed Silicon Containing Oxygen, ibid, 47, 3813-3825 (1976)
88) T.Y. Tan, L.L. Wu and W.K. Tice: Nucleation of Stacking faults at Oxide Precipitate-Dislocation Complexes in Silicon, Appl. Phys. Letters. 29, 765-67 (1976)
89) R.B. Marcus, M. Robinson, T.T. Sheng, S.E. Haszko and S.P. Murarka: Electrical Activity of Epitaxial Stacking Faults, J. Electrochem. Soc., 124, 425-430 (1977)
90) A.J.R. Kock, S.D. Ferris, L.C. Kimerling and H.J. Leamy: SEM Observation of Dopant Striae in Silicon, J. Appl. Phys., 48, 301-7 (1977)
91) S.V. Pabbisetty: SEM-EBIC Study of Excess Reverse Leakage Current in Shottky Power Rectifires, Extended Abstracts, 78-1, pp. 607-9, Electrochemical Society (1978)
92) D.L. Parker and W.A. Porter: A High Speed X-ray Topographic Camera for Semiconductor Wafer Evaluation, J. Electrochem. Soc., 123, 407-409 (1976)
93) J. Chikawa, I. Fujimoto, S. Endo and K. Mase: X-ray Television Topography for Quick Inspection of Silicon Crystals, Semiconductor Silicon/1973, pp. 448-458. Electrochemical Society (1973)
94) G.A. Rozgoni and RA Kushener: The Elimination of Stacking Faults by Preoxidation

Gettering of Silicon Wafers, J. Electrochem, Soc., 123, 570-76 (1976)

95) J.S. Howard, J. Nahourai: Improvement in LSI Production Using an Automated Parametric Test System, Solid State Tech., 21(7), 48-52 (1978)

96) G.H. Plantiga: Influence of Dislocations on Properties of Shallow Diffused Transistors, IEEE Trans. Electron Device, ED-16, 394-400 (1969)

97) M.V. Kulkani, J.C. Hassen and GAA James: Mapping of Electrical Leakage in Transistors by Anodic Oxidation, ibid, ED-19, 1098-1102 (1972)

98) D.K. Seto, F. Barson and F, Duncan: Identification of Crystal Defects causing Diffusion pipes, Semiconductor Silicon/1973, pp. 651-657, Electrochemical Society (1973)

99) S.M. Hu: Cathodic Mapping of Leakage Defects, J. Electrochem, Soc., 124, 578-582 (1977)

100) 古川：半導体ウエーハの電気的性質をウエーハに触れずに測る各種の方法，日経エレクトロニクス，第205号，pp. 94-116 (1979)

101) ASTM F23-75

102) 加藤，神立，宇佐美：Ga-As レーザ発光ダイオードのライフタイム測定系への応用，電技通学会報，OQE 77-4 (1977)

103) S. Schwab, H. Bernet and H. Reichl: Measurment of Minority Carrier Life Time Profiles in Silicon, Solid State Electron., 20, 91-94 (1977)

104) J.K. Kamm: Method for Investigation of Functions in Doping Concentration and Minority-Carrier Diffusion Length in Semiconductor by Scanning Electron Microscope, ibid, 19, 921-925 (1976)

105) F. Berz and H.K. Kuiken: Theory of Life Time Measurments with Scanning Electron Microscope, ibid, 437-450 (1976)

106) C. Munakata: Measurment of Minority Carrier Lifetime with a Non-Ohmic Contact and an Electron Beam, Microelectron. Reliab., 5, 267-70 (1966)

107) 豊田：電気通信研究所における部品材料製作技術の研究，通研研実報，27，1-41 (1978)，文献(100) より引用

108) D. Dunolato, P.G. Merli and L Vecchi: Characterization of Microplasma Sites in Silicon n+-p Junctions, J. Electrochem, Soc., 124, 473-474 (1977)

109) N.F.B. Neve, K.A. Hughes and P.R. Thornton: Scanning Electron Microscope as means of Studying Microplasma at High Resolution, J. Appl. Phys., 37, 1704-1709 (1966)

110) J.W. Gaylord: Microplasma Observations in Silicon Junctions Using a Scanning Electronbeam, J. Electrochem. Soc., 113, 753-754 (1966)

111) 内山，渡辺，紀本，X線マイクロアナライザー，日刊工業 (1972)

112) D.A. Gedcke: The Si (Li) X-ray Energy Spectrum for X-ray Microanalysis, Quantitative Electron Microscopy, Chap. 12, ed. D.B. Holt, Academic Press (1974)

113) 染野，安盛：表面分析，Chap. 4，講談社サイエンティフィクシリーズ，講談社 (1976)

114) 成沢，越川：第6回電子材料解析講座（大阪）より引用

115) F.J. Kuijers and V. Ponec: The Surface Composition of the Nickel-Cupper Alloy System as Determined by Auger Electron Spectroscopy, Surface Sci., 68, 294-304 (1977)

116) G. Lelay and J.P. Faurie: AES Study of the Very First Stages of Condansation of Gold Films on Si (111) Surfaces, ibid, 69, 295-300 (1977)

117) P.M. Hall and J.M. Morabito: Quantitative Auger Analysis of Gold-Cupper-Oxygen and Gold-Nickel-Oxygen Surface Using Relative Sensitivity Factors, ibid, 67, 373-392 (1977)

118) K. Oura and T. Hanawa: LEED-AES Study of the Au-Si (100) System, ibid 82, 202-14 (1979)

119) M.H. Frommer: Chemical Effects on Al and Cu Auger Electron Spectra for the Intermetallic Compound $CuAl_2$, ibid, 64, 251-260(1977)

120) G.E. McGuire, W.R. Wisseman and P.H. Holloway: Diffusion Studies of Au through Electroplated Pt Films by Auger Electron Spectroscopy., J. Vac. Sci. Tech., 15. 1701-

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

1705 (1978)

121) K. Goto, T. Koshikawa, K. Ishikawa and R. Shimizu: Quantitative AES Analysis of Coevaporated Cu/Ni Films and the Effects of Ion Sputtering on them, ibid, 15, 1695-1700 (1978)

122) W.J. Schaffer, R.W. Bené and R.M. Walser: Structural Studies of Thin Nickel Films on Silicon Surfaces, ibid, 15, 1325-31 (1978)

123) R.J. Blattner, C.A. Evans Jr, S.S. Lau, J.W. Mayer and B.M. Ullrich: Effect of Oxidizing Ambients on Platinum Silicide Formartion, J. Electrochem. Soc., 122, 1732-36 (1975)

124) J.A. Roth and C.R. Crowell: Application of Auger Electron Spectroscopy to Studies of the Silicon/Silicide Interface, J. Vac. Sci. Tech., 15, 1317-24 (1978)

125) E. Hökelek and G.Y. Robinson: Aluminum/Nickel Silicide Contacts on Silicon, Thin Solid Films, 53, 135-140 (1978)

126) Y.E. Strausser, E.J. Schibner and J.S. Johannessen: Observations of Al_2O_3 and Free Silicon at the Interface between Aluminum Films and SiO_2, ibid, 52, 203-14 (1978)

127) J.B. Bindel, J.W. Colby, D.R. Wonsidler, J.M. Roate, D.K. Conley and T.C. Tisone: An Analytical Study of Platinum Silicide Formation, ibid 30, 441-452 (1976)

128) K. Schwidtal: SiO_2 Surface Defects Centers Studied by AES, Surface Sci., 77, 523-36 (1978)

129) P. Légaré, G. Maire, B. Carrière and J.P. Devill: Shapes and Shifts in the Oxygen Auger Spectra, ibid, 68, 348-58 (1977)

130) G. Moore, G. Guckel and M.G. Lagally: Auger Investigation of Boron-doped SiO_2/Si, J. Vac. Sci, Tech. 14, 70-74 (1977)

131) N.J. Chou, Y.J. Vander Meulen, R. Hammer and J. Cahill: Auger and Ellipsometric Study of Phosphorus Segragation in Oxidized Degenerate Silicon, Appl. Phys. Letters, 24, 200-202 (1974)

132) C.R. Helms, N.M. Johnson, S.A. Schwarts and N.M. Johnson: Auger Sputter Profiling Studies of the Si-SiO_2 Interface, Extended Abstracts, 78-1, pp. 540-41, Electrochemical Society (1978)

133) P.H. Holloway and H.J. Stein: Quantitative Detection of Oxygen in Silicon Nitride on Silicon, J. Electrochem. Soc., 123(5), 723-28 (1976).

134) H. Ogata, K. Kanayama, M. Ohtani, K. Fujiwara, H. Abe and H. Nakayama: Diffusion of Aluminum into Silicon Nitride Films, Thin Solid Films, 48, 333-338 (1978)

135) S. Thomas and R.J. Mattox: An Attempt at the AES Evaluation of the Composition of Off-Stoichiometric Silicon Nitride, J. Electrochem. Soc., 124, 1942-45 (1977)

136) M.Y. Tsai, B.G. Streetman, R.J. Blattnerand C.A. Evans Jr: Study of Surface Contamination Produced during High Dose Ion Implantation, ibid., 126, 98-102 (1979)

137) H.F. Winters, J.W. Coburn and E. Kay: Plasma Etching-A, Psendo-black-box Approach, J. Appl. Phys., 48, 4973-83 (1977)

138) C.C. Chang: Contaminants on Chemically Etched Silicon Surfaces, Surface Sci., 23, 283-298 (1970)

139) J.M. Charge and D.K. Skinner: Carbon Contamination of Si (111) Surfaces, ibid, 15, 277-285 (1979)

140) 文献 (113), chap. 2

141) 八重樫：マイクロビームアナリシス技術の進歩と問題点—半導体材料の分析—，学振141委員会第6回 Local Meeting 資料 10-15 (1978)

142) R.E. Honig: Surface and Thin Film Analysis of Semiconductor Materials, Thin Solid Films, 31, 89-122 (1976)

143) C.A. Evans: A Comparison of the Techniques for Silicon Surface Analysis, NBS Special Publication, 400-23, pp. 219-32 (1976)

144) 田村，石谷，鹿又，柴田：絶縁物材料の分析，マイクロビームアナリシス学振141委員会，第6回 Local Meeting 資料，16-23 (1978)

145) 田村，石谷，鹿又，柴田：IMA による絶縁物分析同上，第15回研究会資料，24-30 (1978)

146) 渡辺，水沢，坂川，増田：D10半導体記憶装置用集積回路の信頼性検討 通研，研実報，25，53-64 (1976)

147) D.J. DiMaria, Z.A. Weinberg and J.M. Aitken: Location of Positive Charge in SiO_2 Films

on Si generated by VUV Photons, X-rays, and High Field Stressing, J. Appl. Phys., 48, 898-906 (1977)

148) A.K. Shinha and T.E. Smith: Kinetics of the Slow-trapping Instability at the Si/SiO_2 Interface, J. Electrochem. Soc., 125, 743-751 (1978)

149) K.M. Mar and R.J. Mattox: C-V Studies of Plasma Etched CVD Silicon Nitride Films, Extended Abstracts, 78-2, Electrochemical Society 528-530 (1978)

150) P.J. Tsang: Measuring the Work Functions of Metal Silicides by the MOS C-V Method, ibid, 78-1, 706-8 (1978)

151) C.G.B. Garrett and W.H. Brattain: Physical Theory of Semiconductor Surfaces, Phys. Rev., 99, 376-387 (1955)

152) A.S. Grove, E.H. Snow, B.E. Deal and C.T. Sah: Simple Physical Model for the Space-charge Capacitance of Metal-Oxide-Semiconductor Structures, J. Appl. Phys., 35, 2458-60 (1964)

153) A.S. Grove, B.E. Deal, E.H. Snow and C.T. Sah: Investigation of Thermally Oxidized Silicon Surfaces using Metal-Oxide-Semiconductor Structures, Solid State Electron., 8, 145-63 (1965)

154) A.S. Grove and D.J. Fitzgerald: Surface Effects on p-n Junctions; Characteristics of Surface Space Charge Regions under Non-equilibrium Conditions, ibid, 9, 783-806 (1966)

155) A. Goetzbarger: Ideal MOS Curves for Silicon, Bell Syst. Tech. J., 45, 1097-1122 (1966)

156) K.H. Zaininger and F.P. Heiman: The C-V Technique as an Analytical Tool; Part I, Solid State Tech., 13(5), 49-56 (1970)

157) ibid. Part II, ibid 13(6), 46-55 (1970)

158) 河津，安岡：MOS Tr. のチャネル特性，三菱電機技報，44，670-674 (1970)

159) L.S. Wei and J.G. Simmons; Transient Emission and Generation Currents in Metal-Insulator-Semiconductor Capacitance, Solid State Electron., 18, 853-857 (1975)

160) J.G. Simmons and L.S. Wei: Non Steady-State Bulk Generation Processes in Pulsed Metal-Insulator-Semiconductor Capacitors, ibid, 19, 153-158 (1976)

161) B.J. BaLiga and M.S. Adler: Measurment of Carrier Lifetime Profiles in Diffused Layers of Semiconductors, IEEE Tr. Electron Device, ED-25, 472-477 (1978)

162) B.J. Gordon: A Microprocessor-Based Semiconductor Measurment System, Solid State Tech., 21(7), 43-52 (1978)

163) 河津，野村，渡壁，堀江，赤坂：MOS 構造へのイオン注入，三菱電機技報，47 (7)，741-745 (1973)

164) P.K. Nauta and M.W. Hillen: Investigation of mobil Ions in MIS Structure Using the TSIC Method, J. Appl. Phys., 49, 2862-65 (1978)

165) K. Yamashita, M. Iwamoto and T. Hino: A Method for Studying Interface States in MIS Structure by Thermally Stimulated Surface Potential, J. Appl. Phys., 49, 2866-75 (1978)

166) J.S. Howard and J. Nahourai: Improvement in LSI Production Using an Automated Parametric Test System, Solid State Tech., 21 (7), 48-52 (1978)

167) R.Y. Koyama: Wafer Mapping of Electrically Active Defects, Extended Abstracts, 78-1, pp. 604-606, Electrochemical Society (1978)

168) C.R. Dudgeon, K.E. Larson and W.K. Wuo: The Process Characterization Analysis Package-DCAP, The Engineer: Western Electric, 22(3), 2-13 (1978)

169) K.A. Bilbao: PCAP System Design, ibid 14-23 (1978)

170) 例えば，データベースの管理，小林功武編著，第1部参照，企画センター (1969)

171) J. Dupcak and D.B. Linder: The Application of PCAP to the Manufacture of MOS Random-Access Memory, The Engineer; Western Electric, 22(3), 37-42 (1978)

172) 小野：LSI 製造におけるクリーン化技術，応用物理，46，406-413 (1977)

173) 村岡：裏方あいつとめます，半導体研究所報告，14-2，45-47 (1978)

174) 野村マイクロサイエンス社

175) D. Lafeuille, D. Roche and E.M. Juleff: Purity for Chemicals for Semiconductor Processing, Solid State Tech., 18(1), 43-48 (1975)

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载

176) E.M. Juleff: Purity Requirements for Chemicals in Semiconductor processing, Microelectronics, 7, 17-21 (1976)

177) D.C. Guidici: Wafer Flattness; an Overview of Measurment Considerations and Equipment Correlation, Solid State Tech., 22(3), 56-61 (1979)

178) 小沢：シリコンミラーウエハ形状の自動計測，結晶加工と評価技術，学振145委員会第1回研究会資料，pp. 21-27 (1978)

179) 加藤，水牧，川中：シリコンウエハの鏡面評価，学信技報，77，NO245，SSD-77-81，pp. 33-40 (1978)

180) ASTM Fol 20-75.

181) W. Kern and D.A. Pootien: Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology, RCA Rev., 31(7), 187-205 (1970)

182) J.A. Amick: Cleanliness and the Cleaning of Silicon Wafers, Solid State Tech., 19(11), 47-52 (1966)

183) M. Tajima: Photoluminescent Analysis of Boron and Phosphorus in Silicon, Extended Abstracts, 78-1, pp. 545-547, Electrochemical Society (1978)

184) M. Tajima: Determination of Boron and Phosphorus Concentration in Silicon by Photoluminescence Analysis, Appl. Phys. Letters, 32, 719-721 (1978)

185) 田島：フォトルミネッセンス法によるシリコン結晶の評価，応用物理，47，376-379 (1978)

186) R.B. Fair: Recent Advances in Implantation and Diffusion Modeling for the Design and Process Control of Bipolar ICs, Semiconductor Silicon/1977, pp. 968-987, Electrochemical Society (1977)

187) P. Shah: Computer Aided Design and Optimization for Semiconductor Device Fabrication, ibid pp. 923-931 (1977)

188) R.W. Dutton, A.G. Gonzalez, R.D. Rung and D.A. Antoniadis: IC Process Engineering Models and Applications, ibid, pp. 910-922 (1977)

189) K. Tsukamoto, Y. Akasaka and K. Kijima: Thermal Diffusion of Ion Implanted Arsenic in Silicon, to be published in J. Appl. Phys.

190) B.L. Grung: An Analytical model for the Low-Emitter-Impurity-Concentration, Solid State Electron., 21, 821-32 (1978)

191) S.A. Evans: An Analytical Model for the Design and Optimization of Ion Implanted I²L Devices, Semiconductor Silicon/1977, pp. 944-954, Electrochemical Society (1977)

192) C.H. Stapper and P.B. Hwang: Simulation of FET Device Parameters for LSI Manufacture, ibid, 955-967 (1977)

193) H.S. Lee: An Analysis of the Threshold Voltage for Short-Channel IG FETs, Solid State Electron., 16, 1407-17 (1973)

194) S. Baidyaroy, M.A. Lampert, B. Zee and R.U. Martinelli: Monte Corlo Studies of Hot Electron Energy Distribution in Thin Insulating Films, J. Appl. Phys., 48, 1272-77 (1977)

195) M.S. Gupta: Random Walk Calculation of Diffusion Coefficient of Hot Electrons in Two-Valley Semiconductors, J. Appl. Phys., 49, 2837-44 (1978)

特許報告

1) J.W. Coburn: In Situ Auger Electron Spectroscopy of Si and SiO_2 Surfaces Plasma Etched in CF_4-H_2 Glow Discharges", J. Appl. Phys., 50, 8, pp. 5210-5213, 1979.

2) 川本佳史，飯島晋平，奥平定之，横本哲一：反応性スパッタエッチングにおける重金属汚染，電通学会技術研究報告 SSD79-30. 79, 94, pp. 15-22, 1979.

3) 堀池靖浩，田沼幸男，奥村勝彌，飯塚尚和：リアクティブイオンエッチング表面のダメージ層，第1回ドライプロセスシンポジウム予稿集（電気学会），pp. 49-57 昭54.10.5.

4) R.A.H. Heinecke: Plasma Reactor Design for the Selective Etching of SiO_2 on Si, Solid-State Electronics, 19, pp. 1039-1040, 1976.

5) R.A.H Heinecke: Control of Relative Etch Rates of SiO_2 and Si in Plasma Etching, Solid-State Electronics, 18, pp. 1146-1147, 1975.

6) J.L. Mauer and J.S. Logan: Reactant Supply in Reactive Ion Etching, J. Vac. Sci. Technol., 16, 2, pp. 404-406, 1979.

7) J.W. Coburn, H.F. Winters, and T.J. Chuang: Ion-Surface Interactions in Plasma Etching, J.

Appl. Phys., 48, 8, pp. 3532-3540, 1977.

8) L. M. Ephrath: Selective Etching of Silicon Dioxide Using Reactive Ion Etching with CF_4-H_2, J. Elechtrochem. Soc., 126, 8, pp. 1419-1421, 1979.

9) H.F. Winters: The Role of Chemisorption in Plasma Etching, J. Appl. Phys., 49, 10, pp. 5165-5170, 1978.

10) S. Matsuo and Y. Takehara: Preferential SiO_2 Etching on Si Substrate by Plasma Reactive Sputter Etching, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1, pp. 175-176, 1977.

11) S. Matsuo: Etching Characteristics of Various Materials by Plasma Reactive Sputter Etching, Japan. J. Appl. Phys., 17, 1, pp. 235-236, 1978.

12) H.W. Lehmann and R. Widmer: Fabrication of Deep Square Wave Structures with Micron Dimensions by Reactive Sputter Etching, Appl. Phys. Letters, 32, 3, pp. 163-165, 1978.

13) J.W. Coburn and H.F. Winters: Plasma Etching A Discussion of Mechanisms, J. Vac. Sci. Technol., 16, 2, pp. 391-403, 1979.

14) 堀池靖浩：ドライエッチングプロセス，第9回薄膜表面物理セミナー，pp. 8-1-8-34, 1979

15) 鍬本周邦，尾嶋正治：反応性スパッタエッチング表面の欠陥と不純物，半導体・集積回路技術第17回シンポジウム講演論文集（電気化学協会電子材料委員会主催），1979年11月，pp. 24-29.
M. Oshima: A study of dry etching-related contaminations on Si and SiO_2, Surface Science, 86, pp.858-865, 1979.

16) S. Prussin: Role of sequential annealing, oxidation, and diffusion upon defect generation in ion-implanted silicon surfaces, J. Appl. Phys., 45, pp. 1635-1642, 1974.

标准分享网 www.bzfxw.com 免费下载