

测定各种不同工艺条件下生长的薄膜厚度图5是氧化硅膜与生长时间的关系的测量结果。可以在测量杂质扩散或离子注入后硅中的杂质分布中应用。

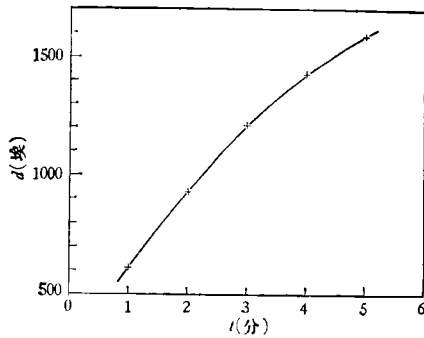


图5 氧化硅膜的生长实验曲线

测量氧化、溅射、蒸发和化学淀积的各种膜，既可测量膜厚，又可测定其折射率，因此可用来辨别组分，检验工艺条件是否合适。下面给出一些实验结果：

表1 不同工艺条件下的膜折射率

	热生长氧化硅	溅射氧化铝	化学淀积氮化硅
n (膜折射率)值	1.46	~1.6	~2.0

测量光刻掩膜板和光刻胶膜的膜厚和均匀性，有助于提高制板和光刻的工艺水平。

参 考 文 献

- [1] Archer, R. J., *J. Opt. Am.*, **52** (1962), 970.
- [2] McCrackin, F. L. et al., *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **67A** (1963), 363.
- [3] Zaininger, K. H. et al., *RCA Rev.*, **25** (1964), 85.
- [4] Passaglia, E. et al., *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, (1963).
- [5] 小宫祥男、坂本统德、垂井康夫, 《应用物理》, **14** (1972), 589.

椭偏光仪在半导体工艺中的应用

莫 党 卢 因 诚

椭偏光仪是一种根据物理光学原理测量薄膜厚度和折射率的仪器。它的特点是能测很薄的膜(可达10埃),测量精度高(误差小于 ± 10 埃),测量过程是非破坏性的,并能同时测定膜的厚度和折射率。据报导,椭偏光仪可广泛用于电子、光学、金属、化学等工业以及物理学、化学、生物学、医药学的研究。例如,物体光学常数的测定,各种薄膜的测定和控制,表面层和表面过程(氧化、腐蚀、吸附、润滑、催化)的研究等等。

1975年,由北京无线电器件厂、北京大学等有关单位协作,试制成功TP75型椭偏光仪。我们将该设备应用于硅集成电路的研制过程中,测量了氧化硅、氮化硅、氧化铝、光刻胶等多种薄膜的厚度和折射率,用它协助选择氮化硅淀积工艺条件,研究光刻胶的使用问题,测定离子注入的杂质分布等等,收到了良好的效果。

TP75型椭偏光仪的原理在本文发表的《椭偏光仪和薄膜测量》一文中已作介绍,本文重点叙述应用。

一、测量硅上各种薄膜的厚度和折射率

我们测量过裸硅上的氧化硅(SiO_2)、氧化铝

(Al_2O_3)、氮化硅(Si_3N_4)、光刻胶等各种薄膜。其中,氧化硅膜是用多种方法形成的,包括湿氧氧化生长、干氧氧化生长、阳极氧化生长、四乙氧基硅烷[$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]热分解真空淀积生长、硅烷(SiH_4)和氧(O_2)化学气相淀积生长等。测过的膜厚从几十埃至几千埃,各种二氧化硅膜的折射率都接近1.46。

测量了硅烷和氨(NH_3)化学气相淀积生长的不同厚度的氮化硅膜,测得的折射率接近2.00。

测量了高频溅射和直流溅射的不同厚度的氧化铝膜,折射率接近1.60。

测量了聚乙烯醇肉桂酸酯型不同厚度的KPR光刻胶膜,折射率范围为1.60—1.70。

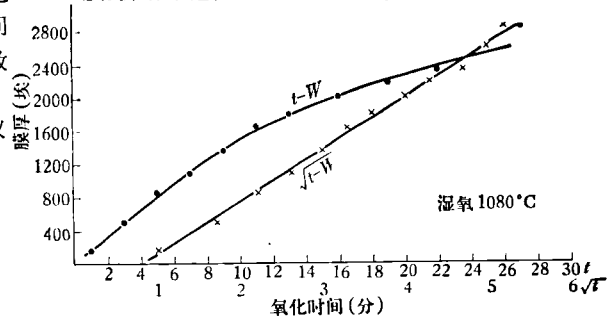


图1 氧化硅膜厚与氧化时间的关系

二、测量硅上氧化膜的生长曲线

洁净的硅片,在 1080℃ 的炉温下,在流动的湿氧

气氛(氧气流经 96℃ 的水)下,生长氧化硅薄膜。膜厚与氧化时间的关系见表 1 和图 1。从图 1 可以看出,膜厚与氧化时间的平方根值有较好的线性关系。

表 1 氧化硅膜厚与氧化时间的关系

氧化时间(分)	t	1	3	5	7	9	11	13	16	19	22	25	27
	\sqrt{t}	1.00	1.73	2.23	2.65	3.00	3.32	3.61	4.00	4.36	4.69	5.00	5.20
SiO ₂ 膜厚(埃)		157	503	818	1085	1352	1652	1809	1982	2171	2313	2611	2831

三、选择氮化硅膜淀积工艺条件

氮化硅膜对碱金属离子、多种气体分子、离子的掩蔽作用及电学稳定性都要比氧化硅膜好,在半导体工艺中可做为掩膜和钝化用。

生长氮化硅膜可用化学气相淀积法或溅射法。在化学气相淀积法中,可以氮气为运输气体,将硅烷和氨送入反应室,在高频加热至 800℃ 左右的石墨舟上的硅片上发生反应,生成 Si₃N₄,淀积在硅片上。

在用 TP75 型椭偏光仪测定化学气相淀积的 Si₃N₄ 膜过程中,发现膜的折射率与淀积工艺条件有关,因此,使用椭偏光仪作工具,试验各种工艺条件,可以确定氮和氨的影响,找出氮、氨和硅烷合适的比例。

实验数据见表 2。从表中可见,在实验条件下,当氮流量大,氨流量较小时,膜的折射率偏低(一般氮化硅的折射率应在 1.94—2.02 之间),当缩小氮流量,适当增加氨流量时,折射率逐步上升。当氮流量在 0.35 升/分,氨流量在 3.25 升/分时,实际上已生成氮化硅。实验过程中暴露了所用的氮不够纯,含氧量过大。

表 2 选择氮化硅淀积工艺条件*

实 验 序 号	N ₂ (升/分)	NH ₃ (升/分)	SiH ₄ ** (毫升/分)	各 硅 片 上 膜 折 射 率
1	8	<0.1	50	1.48, 1.50
2	8	0.5	42	1.65, 1.60
3	7	3.25	45	1.70, 1.50, 1.55, 1.60
4	4	2.3	42	1.80, 1.80
5	0.35	3.25	45	1.90, 1.90, 1.88, 1.88, 1.94, 1.94
6	0	6	50	2.00, 1.95, 1.97, 2.00, 1.93, 1.96, 1.93, 2.00

* 淀积温度 860℃

** SiH₄ 用氢气稀释至 2.5%

依据上述实验结果,安排了无氮、多氨的工艺条件,结果生长出合格的氮化硅,见表 3。经红外分光光度计检测,表 3 所列的三种样品,在 11.5 微米处有明

显的 Si-N 键吸收峰,在氢氟酸(42%)中的腐蚀速率为 160 埃/分(20℃),从而证实成功地生长出氮化硅。

表 3 氮化硅淀积工艺条件*

实 验 序 号	N ₂ (升/分)	NH ₃ (升/分)	SiH ₄ ** (毫升/分)	各 硅 片 上 膜 折 射 率
1	0.15	6.5	50	1.98, 1.90, 1.92, 1.98, 1.96, 1.96
2	0	6.5	50	2.00, 2.10, 2.05, 2.00, 1.95, 1.95
3	0	6	50	2.00, 1.95, 1.97, 2.00, 1.93, 1.96, 1.93, 2.00

* 淀积温度 860℃

** SiH₄ 用氢气稀释至 2.5%

四、研究光刻胶的使用问题

光刻胶在硅片上涂敷采用旋转法,即硅片平放在

用电动机控制的旋转盘上,在硅片上滴胶后,开动机,电机带动旋转盘旋转,光刻胶便均匀地涂敷在硅片上。

我们使用椭偏光仪研究了 302 胶(环化胶)、103 B

胶(聚酯胶)膜厚与旋转盘转速的关系,见图2。从曲线上可容易地确定为了得到某种膜厚所应选择的旋转盘转速,这对于实际操作是有用的,而且是方便的。

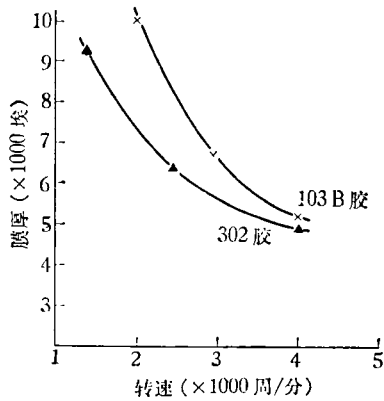


图2 光刻胶膜厚与旋转盘转速关系

我们还研究了光刻胶膜厚与针孔密度、图形分辨率的关系。随着胶膜的减薄,针孔相应增多了;随着胶膜增厚,图形分辨率下降了。

五、在测定硅中杂质分布中应用

测量杂质扩散或离子注入后硅中杂质的分布,可采用阳极氧化技术。即先把硅逐层转变为二氧化硅,用椭圆偏光仪精确测出每次的阳极氧化硅层厚(约几百埃),换算成相应的硅层厚度,然后用氢氟酸去掉阳极氧化硅层,结合电学测量(例如四探针测电阻率)确定杂质浓度,这样逐层剥离逐层测量,便可得到纵向杂质分布。由于离子注入的结很浅,正需要采用椭圆偏光法这种精确的测量方法。

我们用 TP75 型椭圆偏光仪测定了阳极氧化的二氧化硅膜厚与时间关系,换算成硅层厚度与时间关系。

六、测量的可靠性和精度

我们用称重法和干涉法对椭圆偏光法测量结果进行了验证、比较。

称重法的样品是在双面抛光的 23.93×23.93 毫米²方形硅片上,经热氧化生长一层氧化硅薄膜,用精密微量天平(灵敏度为 10^{-5} 克以上)进行称重测量,称量去掉氧化硅膜前后的硅片样品的重量,换算成二氧化硅膜厚值。其实验误差约 90 埃。表 4 是称重法与椭圆偏光法测量膜厚的比较,两者之差基本上在误差范

围之内。

表 4 称重法与椭圆偏光法测量膜厚比较

样品号码	椭圆偏光法(埃)	称重法(埃)
1-1	1760	1700
1-2	1680	1700
2-3	4630	4750
2-4	4620	4590

干涉法是用干涉显微镜,测量干涉条纹位移量,换算成膜厚值。其测量精度约 200—300 埃。表 5 是干涉法与椭圆偏光法测量膜厚的比较,样品 1—4 号是氧化硅膜,5—8 号是光刻胶膜的。两种方法结果在误差范围内是一致的。

表 5 干涉法与椭圆偏光法测量膜厚比较

样品号码	椭圆偏光法(埃)	干涉法(埃)
1	2030	2000
2	2910	3000
3	3230	3200
4	4470	4700
5	2830	2500
6	5900	6000
7	9400	9200
8	9950	9800

从以上测量结果和测量数据本身规律性等方面看,我们认为,TP75 型椭圆偏光仪测量结果是可靠的。

TP75 型椭圆偏光仪的起偏器、检偏器度盘读数精确到 0.02° , 仪器结构保证入射角 70° , 误差小于 0.1° , 这样测膜厚时,仪器引起的误差小于 ± 10 埃。

一般在确定折射率 n 值时容易引入误差,这反过来又影响膜厚 d 的误差。当膜较厚时引起 d 的绝对误差较大。总的看来,椭圆偏光法尤其适用于测量较薄的膜,例如 $10-2000 \text{ \AA}$ 。

从原理上讲, $1/4$ 波长片的位相差为 90° , 但实际上很难获得位相差准确的波片。这时两组 (P, A) 值 (P ——起偏器方位角, A ——检偏器方位角)不完全相等,从而带来一定的误差。如果对两组 (P, A) 值求平均,则可减小这种误差的影响。

以上所叙述的仅仅是结合本单位实际,在半导体工艺过程中,使用 TP75 型椭圆偏光仪开展的一部分应用工作。通过实践我们认为:椭圆偏光法是一种精确的、可靠的和较好的测定薄膜厚度的方法,并且不难做到,值得在我国推广使用和进一步研究。

(上接第 135 页)

- [3] Barber, H. P., *Appl. Opt.*, 7-3 (1968), 559.
 [4] Галактионова, Н. М., Гаркава, Г. А., Егорова, В. Ф., Мак, А. А., Фромзель, В. А., *Опт. и Спектр.*, 28-4 (1970), 751.

- [5] Kumagai, N., Matsuura, M., *Tech. Rep. Osaka Univ.*, 16 (1966), 189.
 [6] Китаева, В. Ф., Одинцов, А. И., *УФН.* 99-3 (1969), 361.
 [7] 权夕祖,《物理学报》, 24-5 (1975), 375.