

X 光反射率在奈米半導體製程的新應用

X-Ray Reflectivity in Advanced Semiconductor Applications

蔡增光、林文智、卓恩宗

Tzeng-Guang Tsai, Wen-Jih Lin, An-Thung Cho

在奈米元件之線幅不斷縮小的趨勢下，整合新薄膜材料，如高介電常數材料、低介電常數材料、鈷、鎳等新的金屬矽化物、矽鍺磊晶薄膜於新元件結構中，將有助於提升半導體積體電路元件特性，以及擴展其應用領域。對於新薄膜材料的研發效率而言，迅速且非破壞性的薄膜材料結構分析技術是重要的關鍵。目前薄膜材料結構分析技術中，尤其以低掠角 X 光繞射及反射率技術 (grazing incidence X-ray diffraction and reflectivity) 為最便捷的非破壞性之分析；本文將介紹利用 X 光反射率在奈米半導體製程之新薄膜材料量測分析技術的研發進展。

This paper introduces the basic principle, technological progress and applications in advanced semiconductor processes of grazing incidence X-ray reflectivity.

一、簡介

隨著半導體科技進入奈米的範疇，新一代的元件材料結構除了必須持續縮小長寬尺度，在厚度方面更是逼近原子大小的範圍，例如開發新 MOS 電晶體閘極介電材料以取代目前的二氧化矽已成為下世代半導體製程技術必須面對的挑戰。由於物件結構厚度的奈米化，薄膜的表面與界面的微小物化特性變化會嚴重影響元件功能，因此精確量測奈米尺度的薄膜厚度，並提供薄膜的物理特性及化學組成成分，從而掌握新材料的物性及化性資訊，是有效發展奈米技術的必要工作。現代的分析量測技術在提供精確的量測值以供製程控制及改善工作方面，

面臨了不斷增加的挑戰，如足夠的解析度、良好的穩定度以及精確的測量值，以控制製程在合理的誤差範圍內，這些挑戰對於厚度小於 10 奈米之超薄薄膜的分析更為嚴峻。分析超薄薄膜 (< 10 nm) 材料的物理化學特性必須能夠即時有效地提供如下的材料資訊：(1) 單層或多層薄膜的厚度，(2) 元素成分組成、化學組態及晶格結構，(3) 薄膜表面及界面層之污染物，(4) 表面及界面間的粗糙度。而超薄薄膜分析技術包括角度解析光電子分析技術 (ARXPS)、低掠角 X 光繞射及反射技術、穿透式電子顯微鏡 (TEM) 及掃描式電子顯微鏡 (SEM) 等。

低掠角 X 光反射率 (grazing incidence X-ray reflectivity, GIXR, or XRR) 不同於一般電子顯微鏡

及 X 光繞射技術所利用的繞射成像原理，其薄膜結構解析能力是藉由調控入射 X 光在極小之角度，甚至達到接近 X 光全反射之範圍，而量測 X 光反射率隨著入射 X 光角度變化情況，再經過適當之數學模型演算分析所產生的。通常 X 光反射率可分為對稱式 (specular scan) 及非對稱式 (off-specular scattering or diffuse scattering) 兩類，前者可以提供薄膜結構之垂直表面的縱深電子密度分布、各層薄膜厚度及粗糙度，如圖 1 所示；後者則提供薄膜結構之橫向形貌及粗糙度，可細分成 longitudinal、transverse 和 detector scans 三種形式，如圖 2 所示。對於較平坦之表面與界面 (flat surface/interface) 而言，需要動力學理論 (dynamical theory) 的演算分析出多層薄膜之縱深電子密度分布及薄膜厚度；但對於較粗糙之表面與界面 (rough

surface/interface) 而言，則藉由運動學理論 (kinematical theory) 的數學演算就可分析出多層薄膜之粗糙度 (roughness; periodic roughness and non-periodic roughness)、各層薄膜間擴散度 (diffuseness, interdiffusion, differential cross-section and correlation lengths)。最近已有專文報導有關對稱式 (specular scan) X 光反射率之基本原理及實驗方式⁽¹⁾，因此本文主要將介紹結合新穎量測分析技術與觀念之 X 光反射率在新薄膜材料的研發方向。

二、X 光反射率之演進

固體表面的對稱式 X 光全反射現象在 1923 年首次由 Compton 發現⁽²⁾，1931 年 Kiessig 觀察到薄膜表面 X 光反射率有強度震盪條紋的情形⁽³⁾。但是

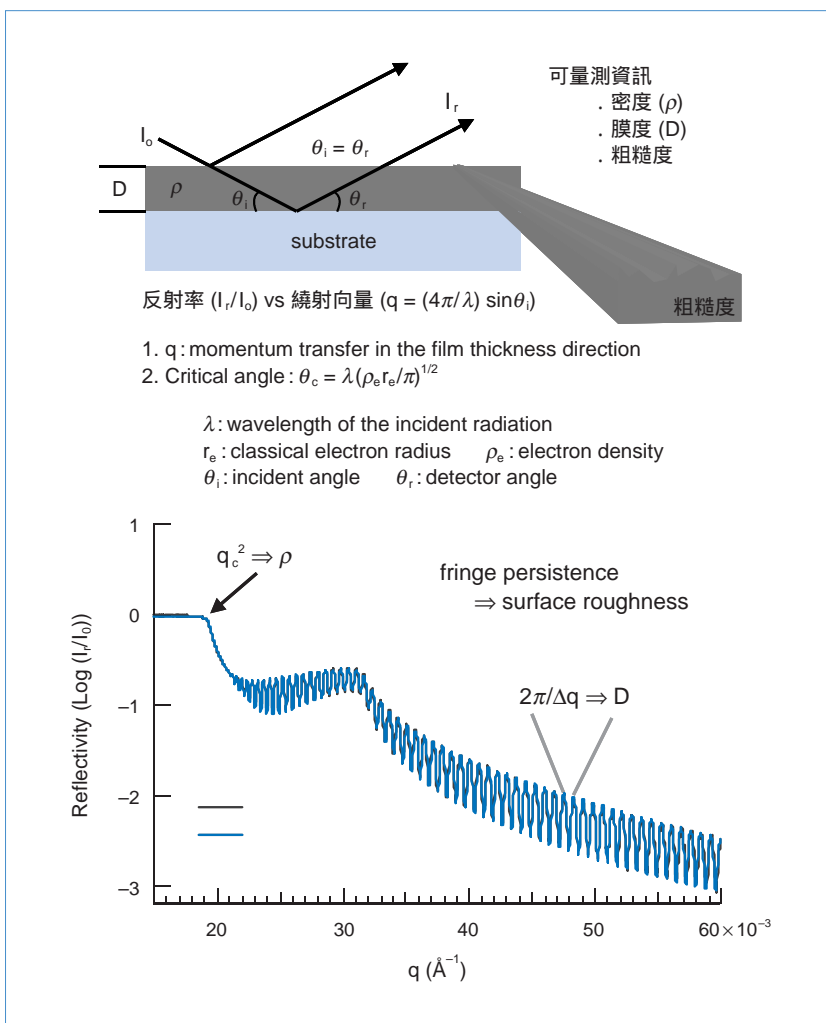


圖 1. 對稱式 X 光反射率 (specular X-ray reflectivity) 之示意圖。

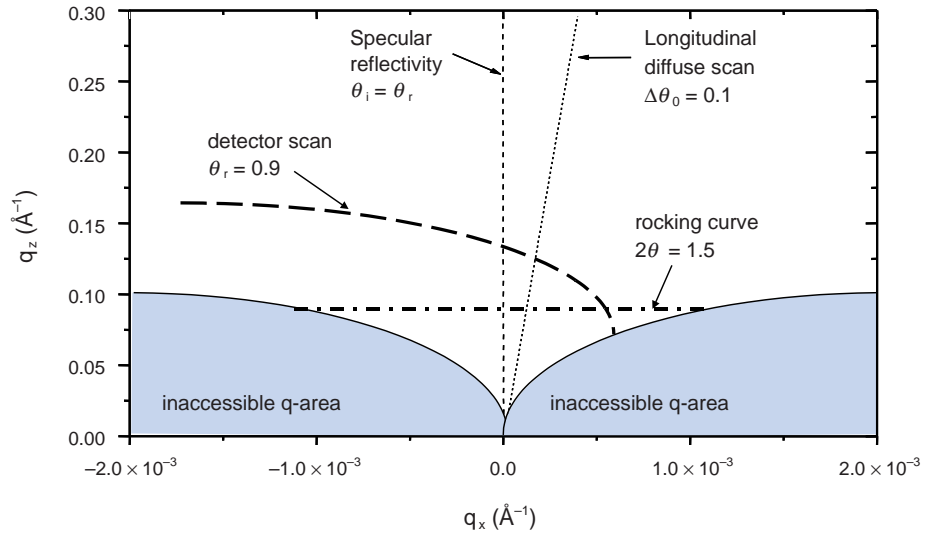
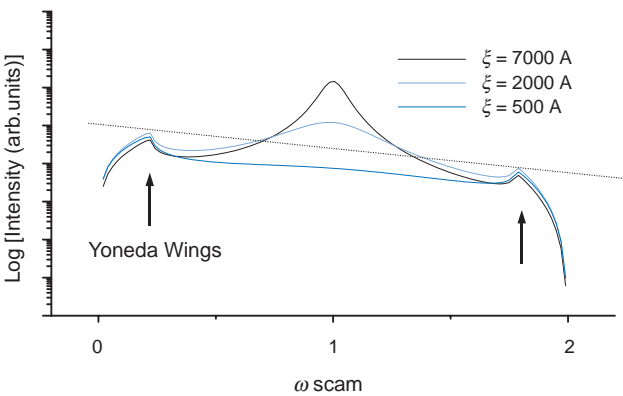


圖 2. 不同形式 X 光反射率量測方式在倒異空間⁽¹⁹⁾中之示意圖。

直到 1954 年 Parratt 利用 Fresnel 方程式以遞迴式的數學演算才成功地合理解釋薄膜表面之 X 光反射率現象⁽⁴⁾。而 Yoneda 在 1963 年觀察到非對稱式 (off-specular) 或擴散式 (diffuse scattering) X 光反射現象，即在固定小的散射角度 (2θ) 情形下，隨著入射 X 光角 (θ) 改變，X 光反射率可能呈現出如同天使雙翼的圖案，如圖 3 所示，而此雙翼圖案即稱為 Yoneda wings⁽⁵⁾。在 1970 年代 Croce 和 Nevot 將表面粗糙度 (surface roughness) 引進對稱式 X 光反射率 (specular reflectivity) 的計算中⁽⁶⁻⁸⁾；他們認為



Transverse scan (Rocking curve) at $2\theta = 2^\circ$
 Yoneda wings: each time θ_i or $\theta_r = \theta_c$
 Si layer (64 nm) on Si substrate; $s = 7 \text{ \AA}$, $h = 0.2$, various ξ
 Large lateral correlation ξ at interface \Rightarrow Specular peak

圖 3. Yoneda wings 之示意圖。

Yoneda wings 是由於表面粗糙度引起 X 光散射現象所造成之情形。在 1980 年代隨著同步輻射光源的逐漸普及，才加速 X 光反射率理論及實驗研究的發展。在 1988 年 Sinha 等人利用鮑恩近似 (Born approximation, BA) 及曲波鮑恩近似 (distorted-wave Born approximation, DWBA)⁽⁹⁾ 解釋固體表面的對稱式與擴散式 X 光反射率 (specular and diffuse reflectivities)。曲波鮑恩近似 (DWBA) 在 1982 年由 Vineyard⁽¹⁰⁾ 所提出，能成功地描述接近 X 光全反射附近區域之現象 X 光散射現象，這是鮑恩近似 (BA) 所無法合理解釋的。Sinha 等人也將 Mandelbrot⁽¹¹⁾ 所發展的自衍生碎形 (self-affine fractals) 理論用來描述固體表面；同時說明藉由分析 X 光散射數據 (diffuse scattering profiles) 推測出表面粗糙度的統計分布情形 (lateral statistical information)。在 1993 年 Holy 等人進一步以對稱式與擴散式 X 光反射率量測出多層膜之表面與界面粗糙度^(12,13)。

三、多層薄膜之 X 光反射率分析

對於多層薄膜之 X 光反射率⁽¹⁾，通常是採用 Parrat⁽⁴⁾ 於 1954 年利用 Maxwell 方程式所導出的公式 (Parratt's formula or matrix method)，其數學演算結果會與所假設的模型有相關性 (model dependent recursive formula; model dependent matrix method)

⁽¹⁴⁾，因此不同的假設模型將可能會演算出差異頗大的分析結果。所以近年來有些與假設模型較不相關的數學演算方式 (model independent formula)，如波鮑恩近似 (DWBA)⁽¹⁵⁾ 演算方式就被應用於鍺矽鍺 (Ge-Si-Ge) 多層膜⁽¹⁵⁾、高溫爐管成長之 MOS 電晶體閘極介電材料 (二氧化矽⁽¹⁶⁾、氮氧化矽⁽¹⁷⁾)、化學氣相沉積氮化鈦之電漿處理效應⁽¹⁸⁾。如圖 4 所示，經由 X 光反射率分析出縱深電子密度分布圖，可以清楚說明多層薄膜之化學組態縱深分布；對圖 4 而言，氮原子就代表電子密度最高的區域且分布於二氧化矽與矽界面中；而且不同的數學演算方式可能分析出微小的差異，如圖 4 中箭頭所示，DWBA 與鮑恩近似 (BA) 演算結果表示二氧化矽薄膜中也有另外一層較低濃度之氮原子分布區域，而有模型相關性之 matrix method，卻分析不到此分布。由圖 4 的縱深電子密度分布圖也可以清楚說明 X 光反射率是具有奈米化學組態縱深解析度之非破壞性薄膜材料結構分析技術。

對於具有理想平整且陡峭界面的多層薄膜系統而言，其 X 光反射率分析可以不管薄膜之晶體結構而只應用滿足光學原理的動力學理論 (dynamical theory) 之演算程序，而清楚分析出多層薄膜之縱深電子密度分布及薄膜厚度⁽¹⁾。但是實際多層薄膜的表面及界面通常具有不同的粗糙度，而且電子密度也可能會有不均勻分布的情形，這些因素都會影響 X 光反射率的強度及形狀。因此如圖 5 與圖 6 所示，必須將多層薄膜的表面及界面作適當的分類，並在理論演算中引入表達各類粗糙度的參數，如擴散度 (diffuseness, σ)、差異剖面 (differential cross-section)、相關長度 (correlation length) 及平面相關長度 (lateral correlation length, ξ) 等，再與 X 光反射率的實驗數據作適當比對，必要時更可加入其他材料分析技術，如電子顯微術 (TEM, SEM)、

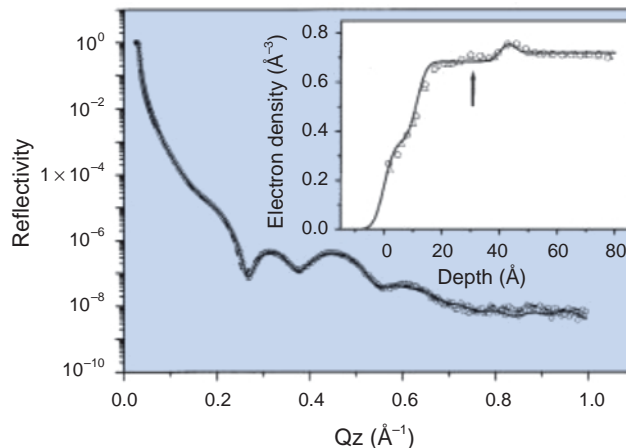


圖 4. 氮氧化矽薄膜 (四奈米膜厚) 之對稱式 X 光反射率與縱深電子密度分布圖 (其中三角形、圓形與實線部分分別表示由 DWBA、BA 與 matrix method 所演算之結果)⁽¹⁷⁾。

二次離子質譜術 (SIMS) 等，作進一步檢驗。如圖 7 所示，經由適當的理論演算，我們可以分析到薄膜界面擴散度及基材等效應。而薄膜界面粗糙度效應也可由適當的演算及實驗得到，如圖 8 所示。

四、以 X 光反射率分析孔洞性材料界面微結構

奈米半導體製程中，具有低介電常數之薄膜材料可應用於金屬線間介電層的製作，以解決小型化積體電路所產生的內連線 RC 延遲、信號干擾以及電力耗損等問題⁽²⁰⁾。依照組成分類，可大致將低介電常數薄膜材料區分為有機介電材料與無機介電材料，其中有機介電材料具有較低之熱穩定性、較差之材料相容性、氣體逸散以及介電穩定性等問題，而無機介電材料則具有較佳之熱穩定性與材料相容性，若引入孔洞於薄膜中，則能將其介電常數降至

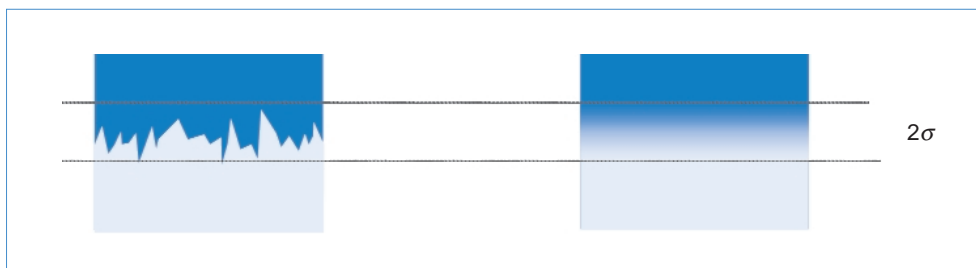


圖 5. 薄膜的表面及界面擴散度 (diffuseness, σ) 之示意圖。

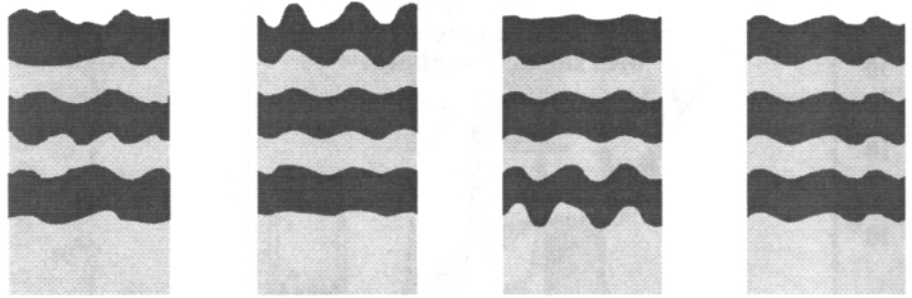


圖 6. 多層薄膜的表面及界面之可能分類示意圖。

$k < 3.0$ ，甚至可以降至 $k < 2.0$ 。目前最具代表性的無機介電材料為孔洞性二氧化矽薄膜⁽²¹⁻²³⁾。一般而言，孔洞性薄膜的製備必須考慮許多材料性質的問題，如在熱處理過程中是否有收縮與殘留應力，而造成其孔洞大小不均勻、機械性質差；尤其是不規則的孔洞分布，會影響到孔洞性薄膜的機械性質與電學性質。但是，目前能夠量測出薄膜孔洞分布的材料分析技術十分有限，急需研發出迅速且非破壞性的薄膜孔洞分布分析技術，而 X 光反射率就是其中最具有潛力的材料分析方法⁽²⁴⁻²⁹⁾，儘管 X 光反射率只能由縱深電子密度分布圖轉換成質量密度縱深分布，以說明多層薄膜之化學組態縱深分布，如圖 9 所示⁽²⁴⁾。由孔洞性薄膜的平均質量密度 (average mass density, ρ_{eff})，利用其與薄膜孔洞率 (porosity of the film, P) 與薄膜材質質量密度 (mass density of the wall material, ρ_w) 的關係式： $\rho_{\text{eff}} = \rho_w (1 - P)$ ，可以得到薄膜孔洞率的縱深分佈，再結合小角度中子散

射 (small-angle neutron scattering, SANS)^(24,30,31)、橢圓儀孔洞率分析術 (ellipsometric porosimetry)⁽³²⁾ 及正子生命期質譜術 (positronium annihilation lifetime spectroscopy, SANS)⁽³³⁾ 等相關技術，可以增強 X 光反射率所無法量測出的孔洞大小、形狀、微結構分布等資訊，以最佳化孔洞性薄膜的製程參數，滿足奈米半導體製程中金屬線間介電層的低介電常數孔洞性薄膜材料在物理、化學、機械與電學性質等要求，以解決奈米積體電路所產生的內連線 RC 延遲、信號干擾以及電力耗損等問題。

五、結論

各種 X 光反射率的實驗量測方式及理論演算模型的發展，強烈影響其應用範圍與可行性；本文介紹的各種衍生應用之關鍵就在於 X 光反射率所具有的迅速、非破壞性，且奈米化學組態縱深解析

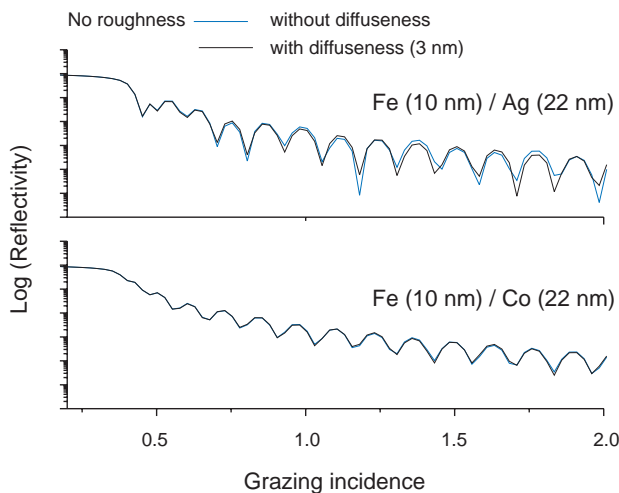


圖 7. 薄膜界面擴散度及基材效應。

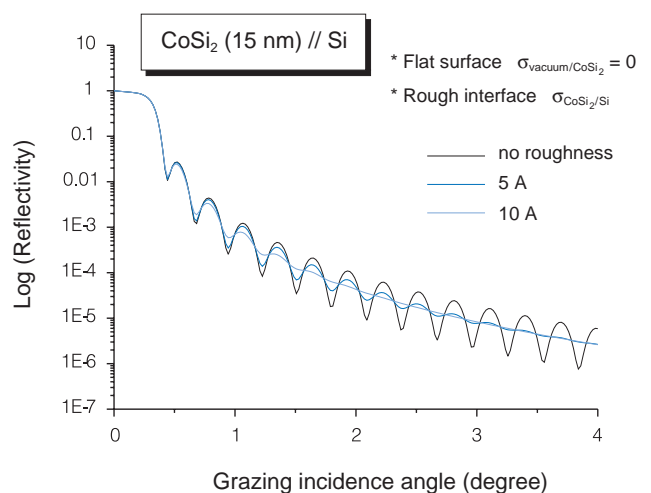


圖 8. 薄膜界面粗糙度效應。

度的薄膜材料結構分析技術。X 光反射率系統在軟體及硬體上的整合，再配合適當的理論模型與模擬計算都十分重要，且亟待更多的研發與改進。

參考文獻

1. 李信義, 科儀新知, **22** (2), 39 (2000).
2. A. H. Compton, *Philos. Mag.*, **45**, 1121 (1923).
3. H. Kiessig, *Ann. Phys.*, **10**, 715 (1931).
4. L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, 395 (1954).
5. Y. Yoneda, *Phys. Rev.*, **131**, 2010 (1963).
6. P. Croce, L. Nevot, B. Pardo, and C. R. Hebd, *Sean. Acad. Sci.*, **B274**, 803 (1972).
7. P. Croce, and L. Nevot, *Revue Phys. Appl.*, **11**, 113 (1976).
8. L. Nevot and P. Croce, *Revue Phys. Appl.*, **15**, 761 (1980).
9. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev.*, **B38**, 2297 (1988).
10. G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **B26**, 4146 (1982).
11. B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York (1982).
12. V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka, and W. Plotz, *Phys. Rev.*, **B47**, 15896 (1993).
13. V. Holy and T. Baumbach, *Phys. Rev.*, **B49**, 10668 (1994).
14. A. Gibaud, *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principle and Applications*, 87, Springer, Berlin (1999).
15. S. Banerjee, M. K. Sanyal, A. Datta, S. Kanakaraju, and S. Mohan, *Phys. Rev.*, **B54**, 16377 (1996).
16. S. Banerjee, S. Chakraborty, and P. T. Lai, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3075 (2002).
17. S. Banerjee, A. Gibaud, D. Chateigner, S. Ferrari, and M. Fanciulli, *J. Appl. Phys.*, **91**, 540 (2002).
18. S. Banerjee, A. Gibaud, D. Chateigner, S. Ferrari, C. Wiemer, and D. T. Dekadjevi, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 512 (2002).
19. 林文智, 科儀新知, **22** (2), 14 (2000).
20. Interconnect Chapter. *The International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)*, Semiconductor Industry Association (1999).
21. T. G. Tsai, A. T. Cho, C. M. Yang, F. M. Pan, and K. J. Chao, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, F116 (2002).
22. A. T. Cho, T. G. Tsai, C. M. Yang, K. J. Chao, and F. M. Pan, *Electrochemical and Solid State Letters*, **4**, G35 (2001).
23. C. M. Yang, A. T. Cho, F. M. Pan, T. G. Tsai, K. J. Chao, *Adv. Mater.*, **13**, 1099 (2001).
24. E. K. Lin, H. J. Lee, G. W. Lynn, and W. L. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 607 (2002).
25. H. J. Lee, E. K. Lin, W. L. Wu, B. M. Fanconi, J. K. Lan, Y. L. Cheng, H. C. Liou, Y. L. Wang, M. S. Feng, and C. G. Chao, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, F195 (2001).
26. C. K. Chiang, W. E. Wallace, G. W. Lynn, D. Feiler, and W. Xia, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 430 (2000).
27. C. E. Bouldin, W. E. Wallace, G. W. Lynn, S. C. Roth, and W.

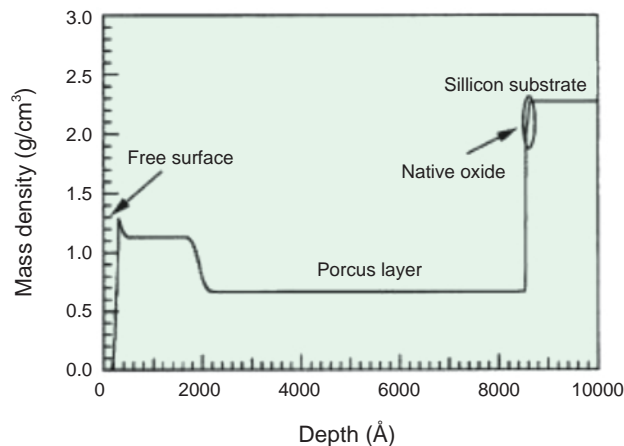


圖 9. 低介電常數之薄膜質量密度縱深分佈⁽²⁴⁾。

- L. Wu, *J. Appl. Phys.*, **88**, 691 (2000).
28. D. Windower, T.-M. Lu, S. L. Lee, A. Kumar, H. Bakhru, C. Jin, and W. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 158 (2000).
29. W. E. Wallace and W. L. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1203 (1995).
30. W. L. Wu, W. E. Wallace, E. K. Lin, G. W. Lynn, and C. J. Glinka, *J. Appl. Phys.*, **87**, 1193 (2000).
31. E. Kohdoh, M. R. Baklanov, E. K. Lin, D. W. Gidley, and A. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L323 (2001).
32. M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, and F. N. Dultsev, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 18**, 1385 (2000).
33. T. L. Dull, W. E. Frieze, D. W. Gidley, J. N. Sun, and A. F. Yee, *J. Phys. Chem.*, **B105**, 4657 (2001).

蔡增光先生為清華大學材料科學與工程學系博士，現任國家奈米元件實驗室副研究員。

林文智先生為英國愛丁堡大學物理博士，現任英國 Bede 科學儀器公司的銷售應用工程師。

卓恩宗先生為清華大學化學系碩士，現任國家奈米元件實驗室助理研究員。

Tzeng-Guang Tsai received his Ph.D. in materials science and engineering from National Tsing Hua University. He is currently an associate researcher at National Nano Device Laboratories.

Wen-Jih Lin received his Ph.D. in physics from the University of Edinburgh. He is currently a sales application scientist at Bede Scientific Instruments Ltd.

An-Thung Cho received his M.A. in chemistry from National Tsing Hua University. He is currently an assistant researcher at National Nano Device Laboratories.