

关于热生长 SiO_2 薄膜厚度的测量^{* 1)}

沈世綱 黃 敏 于鳳樹

(中国科学院)

提 要

在半导体硅器件的研究工作中,需要准确地测量和控制 SiO_2 薄膜的厚度。由于干涉原理, SiO_2 薄膜在白光照射下呈现颜色。但薄膜厚度与颜色相应的单色光的波长并不成简单的函数关系。本文叙述了用干涉显微镜测量热生长 SiO_2 薄膜厚度的方法。由测量结果得到 SiO_2 薄膜的折射率以及 SiO_2 和硅界面及空气和硅界面反射相移之差。并且测量了一组标准样品的薄膜厚度,列出了薄膜厚度与干涉颜色的对应关系。所得结果与从 Rollet 数据所推算的结果大致符合。样品厚度还包括了 Rollet 数据中所未包括的范围 (3300—4200 Å)。

一、前 言

在目前制造半导体硅器件中,广泛地利用了 SiO_2 掩蔽扩散技术^[1];用 SiO_2 保护器件表面^[2] 以及用薄膜制造电容等新工艺。因此对 SiO_2 薄膜的厚度要求能够准确地测量和控制。

金属上氧化层呈现干涉颜色的现象很早就为人们所注意^[1]。对于单色光来讲,光由表面的反射与光透过薄膜在薄膜与金属的界面的反射形成干涉。总的反射光强度随薄膜厚度而变,可以形成亮带和暗带,与波长有一定关系。天然光照射时,实际上包括连续波谱的入射光,每种波长的光都要产生干涉,加强或抵消,因而最后呈现的颜色是多种波长光作用相迭加的结果,须用颜色三角形法来求得^[5],而且还与观察者的主观视觉有关。

光由不同介质界面反射时,由于电磁波的性能,在界面处产生“相移”^[6],其数值随介质和波长而异。例如对钽和 TaO_2 界面,在波长 3000 Å 到 8000 Å 间,其相移从 0.4π 变到 0.8π ^[6]。此外,薄膜介质的折射率也随波长而异。而且有多次反射和吸收等问题,因而颜色与薄膜厚度之间的关系较为复杂,例如在我们工作中也曾验证过,当 SiO_2 薄膜超过一定厚度时,就不呈现明显的干涉颜色。

金属氧化物的厚度测量在早期就有人做过专门研究^[7]:曾经用过(i)浊度计法(利用溶液所溶氧化物的重量来估算氧化物的厚度);(ii)微量天平法;(iii)干涉法。目前测 SiO_2 厚度的通用方法不够准确或不够严格。譬如(1)使用金相显微镜观测由于干涉而产生的牛顿环,最大误差可达半波长;(2)利用 Rollet 表^[8]有关空气膜与干涉颜色的关系除以 1.5 (SiO_2 折射率),得到 SiO_2 厚度与颜色的对应表,这种折算的办法中没有考虑到相移,因此是有待验证的。

* 1963 年 2 月 19 日收到。

1) 本文内容曾在 1962 年物理学会主办的全国半导体学术年会上宣读。

由上看来,薄膜的厚度与颜色虽然存在一定的对应关系,但规律比较复杂,目前尚缺乏比较准确和严格的测定方法。为此,我们的工作主要是利用干涉仪细致地考虑了光程差求得 SiO_2 厚度与颜色的对应关系、 SiO_2 到 Si 界面的相移和 SiO_2 层的折射率等。

二、模型和实验

用干涉显微镜测量 SiO_2 层的厚度时,与普通测量金属表面刻痕深度有所不同,我们考虑的模型如下:

(i) 入射到 SiO_2 表面的光,大部分不是从 SiO_2 表面反射而是透过 SiO_2 薄层在 SiO_2 与 Si 界面反射。在 SiO_2 薄层中光速降低 n 倍。(n 为 SiO_2 的折射率。)

(ii) 光在不同介质间反射时,其“相移”随介质的表面情况及种类而异。令 SiO_2 到 Si 界面的相移为 $f_{\text{SiO}_2-\text{Si}}$, 由空气到 Si 界面的相移为 $f_{\text{air-Si}}$, 则在光程差计算中要考虑相移差 $\Delta f = f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}$ 。

我们进行了两种实验:

1. 在 Si 样品表面上热生长了一层 SiO_2 薄膜¹⁾, 用 HF 酸将一半面积的 SiO_2 层腐蚀掉, 形成一边是 SiO_2 表面, 一边是 Si 表面的台阶, 而后用干涉仪测量其光程差, 并考虑到 SiO_2 到 Si 界面的相移和空气到 Si 界面的相移之差, 求得 SiO_2 厚度。

2. 将上述样品在 SiO_2 到 Si 表面上同时蒸上一定厚度的 NiCr 薄层, 得到 NiCr 层的表面台阶, 用干涉仪测其光程差, 推算出 SiO_2 层的绝对厚度。两种光程差的简单示意如图 1 所示。

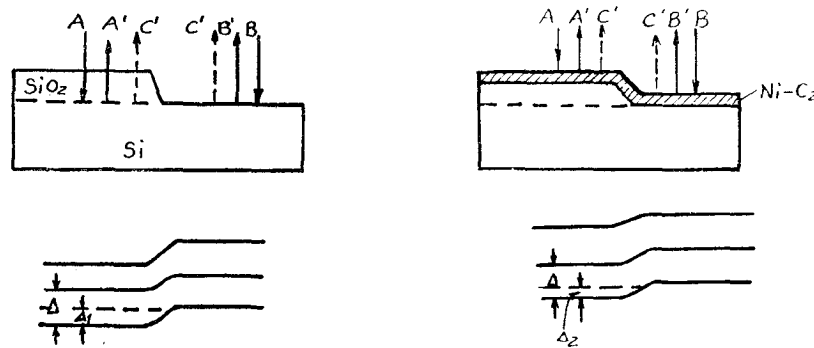


图 1

图 1 中 Δ_1, Δ_2 为光程差, 其表达式如下:

$$\Delta_1 = (2nd - 2d) + (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}),$$

$$\Delta_2 = 2d,$$

式中 d 为 SiO_2 层厚度; n 为 SiO_2 的折射率; f 为相移。

对一半蒸以 Ni-Cr 层、一半不蒸 Ni-Cr 层的 SiO_2 -Si 样品进行了实验观察(见图 2), 看到干涉纹偏移的大小和方向是不同的, 证明上面的考虑是正确的。(实验中所用 Ni-Cr 薄膜厚度曾由 $500 \text{ \AA}$ 改变到 $2000 \text{ \AA}$ 而结果不变。)

1) 热生长 SiO_2 层是在 1200°C 、氧气通过水浴 59°C 、流量 500 cc/min 情况下进行的。

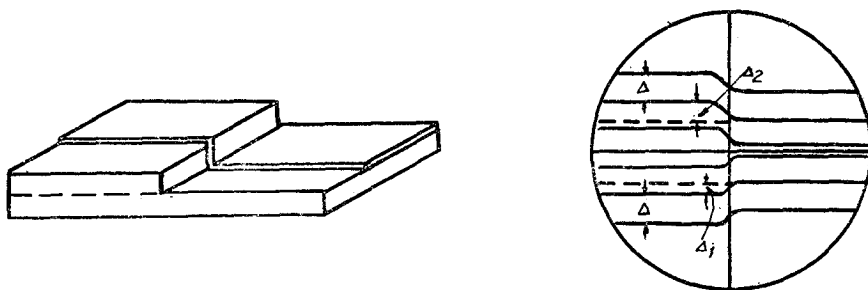


图 2

图 2 中 Δ 为干涉纹的间隔, 相当于光程差为一个波长; Δ_1 为 SiO_2 -Si 台阶的干涉纹偏移; Δ_2 为 $\text{Si-Cr} + \text{Ni-Cr} - \text{Si} + \text{Ni-Cr}$ 台阶的干涉纹偏移, 两者相差一倍多。

我们还采用了三台阶的样品, 即薄 SiO_2 层——厚 SiO_2 层——Si 片的样品 (如图 3 所示)。用干涉仪观察其光程差以求得 SiO_2 的折射率、 n 和相移差 $\Delta f = f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}$ 。

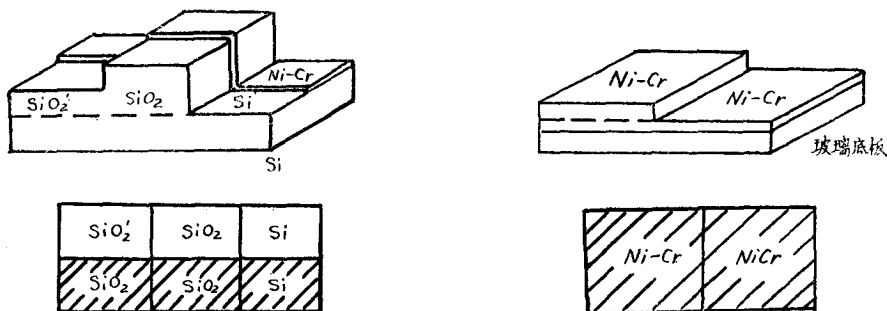


图 3 三台阶样品示意图

图中各相接的界面的光程差分别用 $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4$ 表示, 其表达式如下:

$$\Delta_1(\text{SiO}_2 \longleftrightarrow \text{Si}) = (2nd - 2d') + (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}), \quad (1)$$

$$\Delta_2(\text{SiO}_2 + \text{Ni-Cr} \longleftrightarrow \text{Si} + \text{Ni-Cr}) = 2d, \quad (2)$$

$$\Delta_3(\text{SiO}_2 \longleftrightarrow \text{SiO}_2') = 2(n-1)(d-d'), \quad (3)$$

$$\Delta_4(\text{SiO}_2 + \text{Ni-Cr} \longleftrightarrow \text{SiO}_2' + \text{Ni-Cr}) = 2(d-d'). \quad (4)$$

利用(3),(4)求 n , 代入(1),(2)得 $\Delta f = f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}$

$$\therefore n = \Delta_3/\Delta_4 + 1,$$

$$\therefore \Delta f = (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}) = \Delta_1 - \left(\frac{\Delta_3}{\Delta_4}\right) \Delta_2.$$

式中 d 为厚 SiO_2 层的厚度; d' 为薄 SiO_2 层的厚度; 所用 λ (波长) 为 $5500 \text{ \AA}$, 入射角为垂直入射。

用干涉仪对上述样品所测得的实验数据列于表 1 及表 2 中。

表 1 SiO_2 的折射率 n (当 $\lambda = 5500 \text{ \AA}$)

SiO_2 厚度	Δ_3 (偏转百分数)	Δ_4 (偏转百分数)	n 折射率(计算值)
4700	0.35	0.72	1.48
5000	0.24	0.54	1.45
5400	0.54	0.17	1.46
平均折射率 n			1.46 ± 0.05

表 2 ($f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}$) 相移之差

SiO_2 厚 度	Si-SiO_2 Δ_1 (偏轉百分数)	$\text{SiO}_2 + \text{Ni-Cr} \leftrightarrow \text{Si} + \text{Ni-Cr}$ Δ_2 (偏轉百分数)	$\Delta f = f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}$ (計 算 值)
2200 Å	0.35	0.82	-0.06π
2700 Å	0.42	1.00	-0.08π
4300 Å	0.67	1.57	-0.10π
4700 Å	0.76	1.73	-0.08π
5000 Å	0.78	1.79	-0.08π
5400 Å	0.83	1.95	-0.14π
6200 Å	1.00	2.26	-0.08π
平均 Δf			$-0.1\pi \pm 0.1\pi$

三、結果和討論

(1) 我們对上节提出的模型进行了两种檢驗(參見附录 I 和附录 II)。檢驗結果証明所提出的模型是正确的。所測厚度的結果也會与称重法結果相一致(見附录 II)。所有結果表明：用普通測量金属表面伤痕方法(即利用 $d = \frac{\lambda \Delta}{2}$)来处理 SiO_2 -Si 台阶的測量,其結果是不可靠的。所得数据与实际厚度相差一倍以上。实验表明, SiO_2 和 Si 的界面是主要反射面。

(2) 用三台阶样品,在 5500 Å 波长光情况下,測得 SiO_2 厚度, SiO_2 折射率为 1.46 ± 0.05 , SiO_2 和 Si 界面的相移与空气到 Si 表面的相移差 Δf 为 $-0.1\pi \pm 0.1\pi$, 結果表明,虽然有些金属与其氧化物間相移較大(如鉬),但硅与氧化硅及硅与空气的相移差是較小的。

(3) 利用以上模型,直接測量 SiO_2 -Si 台阶的干涉条紋的偏轉,考虑折射率和相移的修正,可以計算 SiO_2 层厚度,而无需每次都蒸以金属薄层来測 SiO_2 层的绝对厚度。

(4) 利用測量的厚度結果与 SiO_2 层所呈現的顏色排成对应表(见图 4),并与从 Rollet 表推算出来的 SiO_2 层厚度与顏色对应表进行比较。我們的結果补充了厚度大于 3300 Å 的范围。对比結果表明:对于 SiO_2 厚度小于 3300 Å 部分可近似用 Rollet 表推得 SiO_2 厚度。但对其他金属而言,金属与氧化物界面的相移差和波长对折射率的影响还是必須考虑的。如 TaO_2 厚度就不能直接用 Rollet 的数据除以折射率来推算。

(5) 为了測量薄层 SiO_2 的厚度,我們在較厚的 SiO_2 层范围内(1000—6000 Å)采用 HF 酸腐蝕去层,并用干涉显微鏡測量 SiO_2 薄膜在逐次去层后的

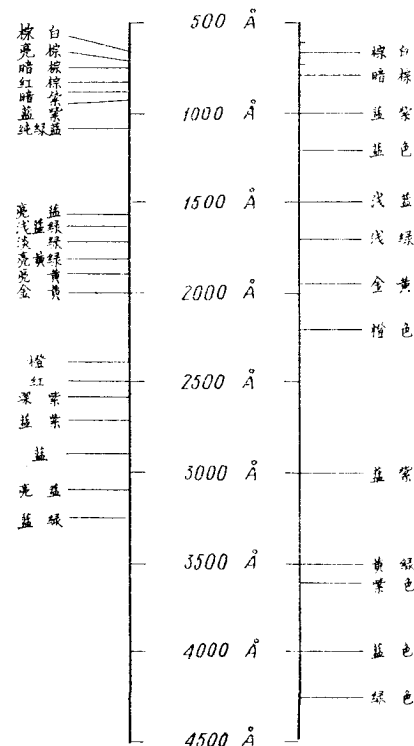


图 4

厚度,得到腐蚀去层厚度与腐蚀时间的近似直线关系,腐蚀速度约为 $18 \text{ \AA}/\text{秒}$ (或 $1000 \text{ \AA}/\text{分}$)。可用此腐蚀速度来估算 SiO_2 层的厚度。(所用腐蚀溶液为 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:3$, HF 酸的浓度为 48% ,溶液温度为 30°C 恒温。)

现举一个典型曲线如图 5 所示。

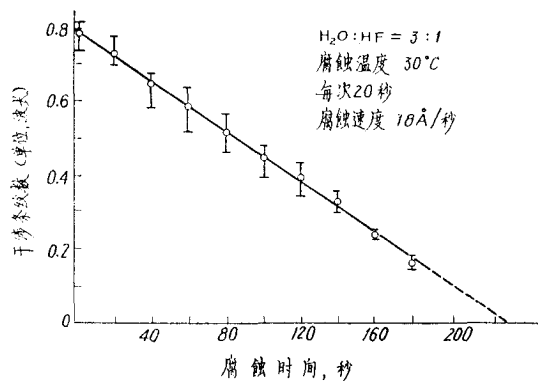


图 5

(6) 因所用 MII-4 干涉仪精确度所限,对薄层 SiO_2 ($1000 \text{ \AA}$ 左右)相对误差较大 ($\pm 150 \text{ \AA}$),如采用精确度较高的干涉仪,并用照像记录估计可以提高准确度至少一倍。另外在制造半导体器件中, SiO_2 层中可能含有钙,硼,磷等元素或化合物,其折射率和相移差尚待进一步取得实验数据。

王玉秀,张厚明,刘庆贵等同志协助

我们一起工作,在此向他们表示感谢。

四、后 记

在我们工作结束之后,看到最近发表有关 SiO_2 厚度测量的工作^[9],其中某些观察与我们的方法相似,但该文章并未考虑相移的问题。

附 录 I

样品示意图如图 6 所示。

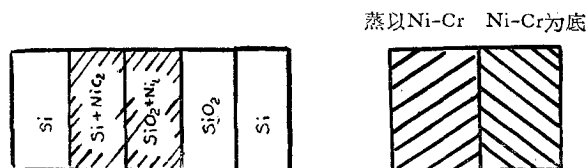


图 6

利用干涉仪测量各交界界面间的干涉条纹偏移如图 7 所示。

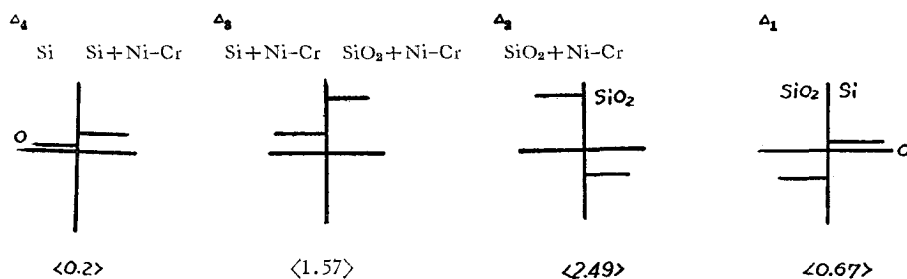


图 7

其相应交界的干涉纹偏转分别以 Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 , Δ_5 表示,其公式表示如下:

$$\Delta_1(\text{SiO}_2 \longleftrightarrow \text{Si}) = 2nd - 2d + (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}), \quad (1)$$

$$\Delta_2(\text{SiO}_2 + \text{Ni-Cr} \longleftrightarrow \text{SiO}_2) = 2\delta + 2nd + (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Ni-Cr}}), \quad (2)$$

$$\Delta_3(\text{SiO}_2 + \text{Ni-Cr} \longleftrightarrow \text{Si} + \text{Ni-Cr}) = 2d, \quad (3)$$

$$\Delta_4(\text{Si} + \text{Ni-Cr} \longleftrightarrow \text{Si}) = 2\delta + (f_{\text{air-Si}} - f_{\text{air-Ni-Cr}}), \quad (4)$$

$$\Delta_5(\text{NiCr}' + \text{NiCr} \longleftrightarrow \text{NiCr}') = 2\delta, \quad (5)$$

交界面名称	样品 I	样品 II
	厚度(干涉条纹偏移百分数)	厚度(干涉条纹偏移百分数)
$\Delta_1 \text{ Si} \longleftrightarrow \text{SiO}_2$	0.67	0.71
$\Delta_3 \text{ Si} + \text{NiCr} \longleftrightarrow \text{SiO}_2 + \text{NiCr}$	1.57	1.65
$\Delta_4 \text{ Si} \longleftrightarrow \text{SiO}_2 + \text{NiCr}$	0.2	0.2
$\Delta_2 \text{ SiO}_2 \longleftrightarrow \text{SiO}_2 + \text{NiCr}$	2.49	2.5
$\Delta_5 \text{ NiCr}' + \text{NiCr} \longleftrightarrow \text{NiCr}$	0.24	0.24

由 $\Delta_1, \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5$ 计算出的 Δ_2 与实验测量得到的 Δ_2 相吻合。

	Δ_2 实验值	由 $\Delta_1, \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5$ 计算 Δ_2
样品 I	2.49	2.45
样品 II	2.5	2.55

附 录 II

三台阶样品,其示意图如图 8 所示。



图 8

其相应的交接界面台阶,用 $\Delta_1-\Delta_8$ 来表示,在干涉仪测量其数值,以 Si 面为基准。其干涉纹偏转格数如图 9 所示。

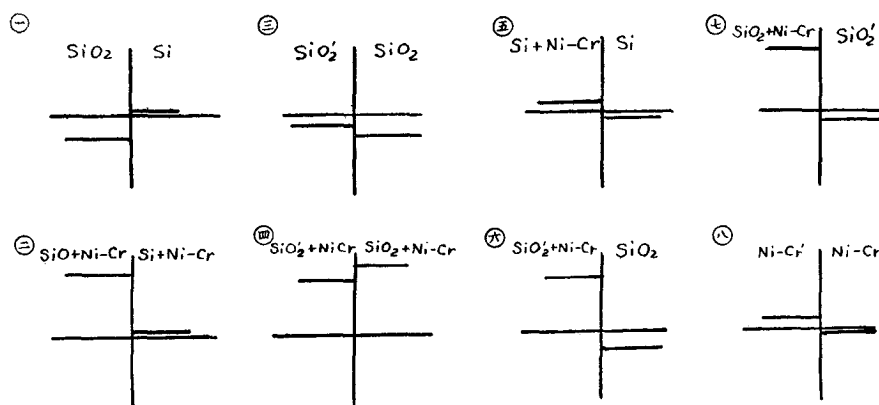


图 9

其干涉紋偏轉数据如下表所列:

符号	交界台阶名称	公 式	結 果		
			No. 1	No. 2	No. 3
Δ_1	Si-SiO ₂	$2nd - 2d + (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}})$	0.78	0.76	0.83
Δ_2	SiO ₂ +Ni-Cr-Si+Ni-Cr	$2d$	1.79	1.73	1.95
Δ_3	SiO ₂ - SiO' ₂	$2(n-1)(d-d')$	0.24	0.35	0.54
Δ_4	SiO ₂ +Ni-Cr-SiO' ₂ +Ni-Cr	$2(d-d')$	0.54	0.72	1.17
Δ_5	Si - Si + Ni-Cr	$2\delta + (f_{\text{air-Si}} - f_{\text{air-Ni-Cr}})$	0.23	0.22	0.21
Δ_6	SiO' ₂ - SiO' ₂ + Ni-Cr	$2\delta + 2nd' + (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Ni-Cr}})$	2.12	1.78	1.28
Δ_7	SiO ₂ - SiO ₂ + Ni-Cr	$2\delta + 2nd + (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Ni-Cr}})$	2.85	2.82	3
Δ_8	Ni-Cr' + Ni-Cr $\rightarrow$ Ni-Cr'	2δ	0.15	0.15	0.10
实验测量干涉条纹			用 $\Delta_1-\Delta_4, \Delta_5, \Delta_8$ 实验测量干涉条		
偏轉百分数 Δ_6			紋偏轉百分数 Δ_7		
计算的 Δ_6			计算 Δ_7		
No. 1	2.03	2.12	2.81	2.85	
No. 2	1.63	1.78	2.71	2.82	
No. 3	1.29	1.28	3.01	3	

由 $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \Delta_4, \Delta_5, \Delta_8$ 六个独立方程,可计算出六个独立参量 $d, d', n, \delta, (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Si}}), (f_{\text{SiO}_2-\text{Si}} - f_{\text{air-Ni-Cr}})$. 因而代入 Δ_6, Δ_7 两公式中分别计算出 Δ_6 和 Δ_7 的计算值与实验值进行对比(如上表),我们认为结果是在误差范围之内.

附 录 III

干涉法测厚度与称重法对比. 一块硅片第一次称重为 G_1 , 经过氧化后再称重为 G_2 , 然后用 HF 酸去掉 SiO₂ 层再称重为 G_3 , 用 $G_3 - G_2 = \Delta G$, 除以面积求得 SiO₂ 层厚度(所用 SiO₂ 密度为 2.2 g/cm³). 列表如下

	称重法数据(Å)	干涉法数据(Å)
No. 1	4400	3970 ± 300
No. 2	4400	3960 ± 300
No. 3	4650	4350 ± 300

我们认为两种方法所测结果在误差范围之内是吻合的.

参 考 文 献

- [1] Doburlos, K. E. and Patterson, H. J., *Bell Lab. Record*, **38** (1960), No. 5, 417.
- [2] Atalla, *Bell. Sys. Tech. J.*, **38** (1959), No. 3, 749.
- [3] Sprague, J. L., Mincham, J. A. and Wied, O. J., *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962), No. 2, 94.
- [4] Hurn Conctable, F., *Proc. Roy. Soc. (A)*, **115** (1927), 570; *Proc. Roy. Soc. (A)*, **117** (1927), 376.
- [5] Kabota, H., *J. Optic Soc. Amer.*, **40** (1950), 146; Kabota, H. and Oset, *J. Optic Soc. Amer.*, **45** (1955), 89.
- [6] Charlesby, A. and Polling, J. J., *Proc. Roy. Soc. (A)*, **227** (1954—1955), 434.
- [7] Evans, U. R. and Bannister, L. C., *Proc. Roy. Soc. (A)*, **125** (1929), 370.
- [8] Rollet, Sitznngsb. d. K. Akad in Wien, **77** (1878), 229.
- [9] Bobertson, H. M., McNamarra, J. E. and Warner, R. M., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 2909.

MEASUREMENT OF THE THICKNESS OF THERMALLY GROWN SiO_2 THIN FILMS

SHIN SHIH-KONG HUANG CHAANG YU FUNG-SHU

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

In the research work of silicon devices, it is often needed to measure and control accurately the thicknesses of SiO_2 thin films. Although it is well known that SiO_2 thin films exhibit vivid colours under sunlight due to interference effects, yet there is no simple relationship between the thickness of the thin film and the wave length of the light corresponding to the observed colour. Described in this paper is a method for the measurement of the thicknesses of thermally grown SiO_2 thin films. From the measured data, we have calculated the index of reflection of the SiO_2 thin film as well as the phase shift difference between the SiO_2 -Si interface and the Si-air interface.

By measuring the thicknesses of a set of SiO_2 thin films of different colours, a chart is obtained which lists the thicknesses and the corresponding colours of the thermally grown SiO_2 thin films. The results are found to be in fairly good agreement with that calculated from Rollet's table. Our results include the thickness range of 3300—4200 Å which was not covered in Rollet's table.