

用 TOF-SMS 研究半导体芯片 铝键合点上的有机沾污

郑国祥 李越生 宗祥福

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

任 罗俊一 史 刚

(上海先进半导体制造有限公司 上海 200233)

摘要 铝键合点的表面沾污增强了对铝合金化表面的腐蚀,并导致微芯片的失效。过去大量的工作多集中在由等离子工艺引起的含氟的无机沾污;很少接触到键合点的有机沾污。飞行时间二次离子质谱(TOF-SMS)提供了一个探测和分析微芯片键合点上有机沾污的有力武器。作者比较了两个 TOF-SMS 的正离子谱,一个是经目检发现键合点有沾污点的芯片,另一个是无沾污芯片。根据对 TOF-SMS 特征谱线和离子像的研究,认为沾污点是由某些以 CH_x 和 NH_y 结构组成的有机化合物造成的,并对铝有腐蚀作用。经分析发现这些有机沾污来源于微芯片的工艺过程。

PACC: 8280, 8160

1 引言

在半导体器件的失效分布图中,铝键合系统的失效被认为是最主要的失效模式。它用常规的筛选和测试很难剔除,只有靠键合前的逐个目检或老化试验中的强烈振动才可能暴露出来,因此对器件可靠性影响很大。铝是比较活泼的金属,很容易发生腐蚀,良好的键合特性的主要标志就是抗腐蚀。当铝键合点表面的铝发生腐蚀,在键合时就会妨碍金/铝界面的相互扩散,导致金属丝键合器件的可靠性下降。无论在键合点处发生什么类型的腐蚀,残留在铝表面的沾污在腐蚀过程中总是起主要作用^[1],此外还有表面潮湿和电化学反应等方面的作用。为了提高芯片键合系统的可靠性,XPS^[2-5]、AES^[1,2]、ESCA^[1]和电学测量^[1,5]等分析仪器被应用于针对半导体芯片铝键合点上的无机沾污进行了大量的研究工作。在这些研究报告中,铝键合点的腐蚀被认为是由含 CF_4/O_2 等离子工艺^[1-3]或芯片经历环境^[5,6]引起的氟沾污造成的。由于有机沾污物化学成分的复杂性及在铝键合点表面有机沾污的微区和微

郑国祥 男,1946 年出生,副教授,从事硅器件设计和可靠性分析
李越生 男,1955 年出生,博士,副教授,从事材料和表面科学研究
1997-08-26 收到,1998-02-03 定稿

量等特性,使得运用上述这些分析仪器对铝键合点表面的有机沾污作分析研究就显得力不从心,因此与之有关的研究工作也少见报道

飞行时间二次离子质谱(TOF-SMS)是八十年代后期发展的表面分析手段^[7]。在静态SMS分析条件下,以小束流入射的一次离子脉冲束对样品表面的损伤可以忽略,二次离子主要产生在未受到过其它离子轰击的区域,所测得的二次离子谱较真实地反映了样品表面的理化状态。与其它表面分析仪器相比,TOF-SMS显示出其高灵敏度和高质量分辨率的优势。TOF-SMS不仅可获得丰富的元素和分子碎片离子,还可获得大量的分子离子和准分子离子峰,这为分析有机沾污的化学成分及其来源提供了大量的有用信息。

由于采用了液化金属离子源,TOF-SMS的一次离子束斑在样品表面上可聚焦至小于 $1\mu\text{m}$,并以离子微探针模式针对所测得的二次离子作表面分布像。基于上述这些优点,TOF-SMS成了研究铝键合点表面有机沾污的有力手段。

本工作旨在用TOF-SMS研究铝键合点表面的有机沾污,并用化学分析的方法得出沾污的来源及相应的解决方法。

2 实验

本测试采用Charles Evans公司制造的TOF-200M IP型TOF-SMS。入射一次离子由Ga液化金属离子源产生。一次离子束经聚焦后,经过一个场强随时间变化的动态电场,获得脉冲宽度为 $0.6\sim 0.7\text{ns}$ 的离子脉冲,实现脉冲宽度压缩。一次离子束溅射在样品上,样品表面产生的二次离子经过一个飞行时间质量分析器到达微通道板探测器,使二次离子根据它们飞行速度不同(因质量不同)得到不同的时间弥散。在测试中,二次离子进入偏转式飞行时间质谱仪的弯曲路径后,同种离子中运动能量较大(即速度较快)的离子将飞过较长的路径,使得不同能量的同种二次离子几乎同时到达探测器,从而使能量弥散引起的谱峰展宽得到补偿。运用一次离子脉冲宽度压缩技术和二次离子飞行时间能量补偿技术,并行探测在很大的质量范围内的所有离子,同时取得较高的质量分辨率。

被测IC芯片样品是在送初测前经目检发现的铝键合点沾污片,见图1。为定性确定沾污的化学成份,另一片无沾污片被选作测试的对照样品。两者一起去做TOF-SMS测量,比较两者的谱线以得出沾污片的特征谱线。

本实验中,入射的一次离子选用能量为 25keV 的 $^{69}\text{Ga}^+$ 离子,其产生的二次离子像空间分辨率约为 200nm 。TOF-SMS的质量分辨率 $M/\Delta M$ 为4000,质量分析范围选用 $0\sim 400$ 原子质量单位(AMU)。实验分析中真空度为 $2.67\times 10^{-8}\text{Pa}$,分析对象为芯片上面积为 $100\times 100\mu\text{m}^2$ 的铝键合点。在每一样品上分别获得正、负二次离子质量谱的同时,针对某些沾污成份特征谱线的离子质量作沾污片铝键合

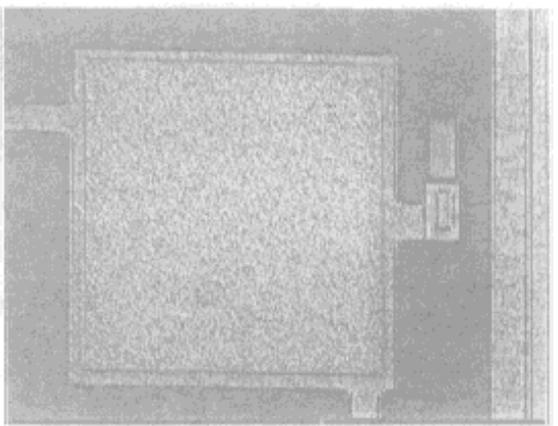


图1 有沾污的铝键合点的照片

点的空间分辨离子象

3 测试结果和分析

在有氟沾污的铝键合点上, TOF-SMS 负离子谱能反映带氟负离子的无机沾污, 而正离子谱能反映带正离子的有机沾污。作者先对反映有机沾污的正离子谱作详细研究。无沾污片和有沾污片的正离子谱分别列在图 2 和图 3 中, 图中仅给出离子质量为 0~ 150AMU 的谱图。经比较可发现沾污片的谱图中含有的 2 条谱线(质量数分别为 18 和 139)为其所独有, 并有 3 条谱线(质量数分别为 46、65 和 88)的二次离子计数明显地高于无沾污片的相应计数。

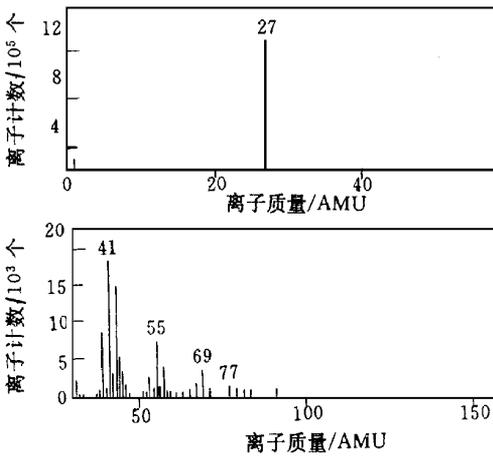


图 2 无沾污片的 TOF-SMS 正离子谱
离子质量: 0~ 150 AMU.

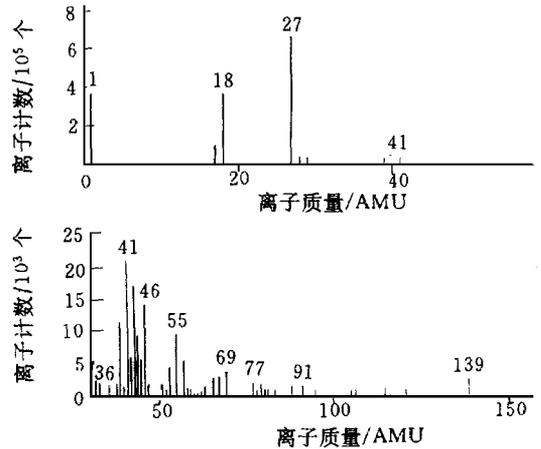


图 3 沾污片的 TOF-SMS 正离子谱
离子质量: 0~ 150 AMU.

精确测量这五条特征谱线对应的离子质量, 通过计算机对这五个离子质量对应的离子的化学成份作出排列和选择, 并结合 IC 芯片生产工艺的过程情况, 分析得出这五个离子质量最有可能的化学成分, 列于表 1。

表 1

| 离子质量/AMU | 18.0379 | 46.0177 | 65.0122 | 88.0766 | 139.0654 |
|---------------|------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 所测离子 | NH ₄ ⁺ | CH ₄ NO ⁺ | C ₂ H ₃ F ₂ ⁺ | C ₄ H ₁₀ NO ⁺ | C ₄ H ₁₀ NO ₃ F ⁺ |
| 测量值与理论的偏差/AMU | - 3.6 × 10 ⁻³ | 11.6 × 10 ⁻³ | 8.1 × 10 ⁻³ | - 0.4 × 10 ⁻³ | - 1.0 × 10 ⁻³ |

在上述两样品上又测得两个 TOF-SMS 负离子谱, 对照这两个谱线获得沾污样品的几条特征谱线, 其中最明显的特征谱线是离子质量为 103 和 187 两条, 经分析它们的二次离子分别是 (AlF₄)⁻ 和 (AlF₇)⁻。

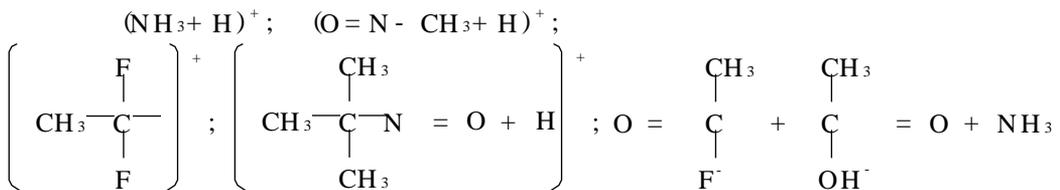
通过上述测试发现离子质量为 18 与 139 的正离子谱线和离子质量为 103 与 187 的负离子谱线较为突出, 进一步拍摄对应这四个离子质量的四个离子象, 见图 4(b)~ (e) (见图

版 D. 为作比较, 将原子量为 27 的铝的离子象也列于图 4(a) (见图版 D). 离子像的探测范围为 $200 \times 200 \mu\text{m}^2$.

图 4(a) 上的暗点表示铝成份缺少的位置, 而(b)~(e) 四个离子象上出现相同的亮点分布, 说明四个离子质量含有的化学成份分布在相同的位置上; 而这些亮点正好与铝的离子象的暗点相对应, 表明在这个位置上铝被腐蚀. 从上表的分析可得出, 这个相似的成分可能是含有氮氢原子团、碳氢原子团和含氟原子团的沾污, 正是这些有机沾污的存在导致对铝的腐蚀.

有机沾污的产生与 Si_3N_4 钝化层光刻及其后的 IC 工艺过程有关. 为形成铝键合点窗口, 芯片经光刻曝光、显影、等离子刻蚀、去胶、去离子水清洗和目检等工艺. 在图 3 正离子全谱中, 上表所列的五条特征谱线的二次离子较多地表现为碳氢结合或氮氢结合的原子团. 分析这些有机原子团产生的原因, 大多与工艺过程中使用的化学试剂有关. 在上述的工艺中, 芯片与有机的显影液和去胶剂接触, 这些有机溶液的分子残留在芯片裸露的键合点上, 如果去离子水冲洗不够, 干燥处理时有机物就在键合点上形成有机沾污. 另外由于铝暴露在等离子刻蚀的高活性的 CF_4/O_2 的气氛之中, 导致铝表面 $\sim 10\text{nm}$ 厚的薄层内氟沾污的形成. 虽经过去氟的湿法处理, 仍留下铝氟化合物的无机沾污; 同时工艺环境若有氟沾污, 有机物分子会捕捉这些氟原子或氟离子, 氟参与在键合点上有机试剂的化学反应, 形成含氟的有机沾污.

作者在光刻工艺中使用的 HPRD 429 显影液含四甲基氢氧化氨, 而 M S2001 去胶液含 N 甲基吡咯酮和氨基乙氧基乙醇. 这些显影液和去胶液的分子结构与上表所列离子的化学成份相符合, 两者都有 CH_x 、 NH_y 或 OH 的原子团 ($x = 2 \sim 3, y = 2 \sim 3$). 由此可推断表 1 中五种离子很可能分别来源于以下的化学结构式:



为验证推断, 作者加强了显影和去胶后的去离子水清洗, 以减少有机沾污在芯片的残留; 同时加强工艺过程和工艺环境的去氟处理, 削弱氟参与有机物的反应. 目检后发现铝键合点沾污的失效有明显减少, 证实了我们所估计的有机沾污的来源.

4 结论

TOF-SMS 能真实和全面地反映样品表面的微量成份, 是测量和分析铝键合点有机沾污的有力武器. 本研究经过 TOF-SMS 对照测试和有关特征谱线的离子象观察的结果表明:

(1) 在工艺过程中对有机试剂不适当处理和清洗, 都会在半导体芯片铝键合点上残留有机物, 干燥处理后这些有机物形成有机沾污, 并对铝有腐蚀作用.

(2) 通过对沾污物特征谱线的分析, 发现有机沾污中部分是含氟的沾污. 表明残留在铝表面的氟原子或氟离子参与了有机物的化学反应.

(3) 在有机沾污可能的结构式中, 多以碳氢化合物或氮氢化合物的原子团的形式出现 与工艺过程中使用的显影液和去胶剂的分子式一致

(4) 为减少铝键合点上的有机沾污, 在工艺操作中加强对有关有机试剂残留的清洗和去除, 同时加强去氟处理都是行之有效的

参 考 文 献

- [1] J. F. Graves & W. Gurany, *Solid State Technology*, 1983, **26**(10): 227~ 232
- [2] T. J. Chuang, H. F. Winters & J. W. Coburn, *Application of Surface Science*, 1978, **2**: 514~ 531.
- [3] J. H. Thomas, C. E. Bryson & T. R. Pampalona, *Surface and Interface Analysis*, 1989, **14**: 39~ 45.
- [4] J. H. Linn & W. E. Swartz, *Spectroscopy Letters*, 1985, **18**(5): 335~ 352
- [5] D. Gman, K. H. Ernst *et al* , *Microcontamination*, 1994, 57~ 60
- [6] J. Goodman & S. Andrews, *Solid State Technology*, 1990, **33**(7): 65~ 68
- [7] B. Schueler, P. Sander & D. A. Reed, *Vacuum*, 1990, **41**: 1661.

Investigation on Organic Contamination on Bondpad of Semiconductor Microchip by TOF-SMS

Zheng Guoxiang, Li Yuesheng, Zhong Xiangfu

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Ren Chong, Luo Junyi, Shi Gang

(Advanced Semiconductor Manufacturing Corp., Shanghai 200233)

Received 26 August 1997, revised manuscript received 3 February 1998

Abstract Surface contamination on aluminum bondpad accelerates corrosion on aluminum semiconductor metallization and causes failure of microchip. A lot of work have traced to fluorine containing inorganic contamination caused by plasma processing, few of them focused on organic contamination on bondpad. TOF-SMS provided a powerful tool to determine and analyze organic contamination on bondpad of microchip. In the research in this paper, we have compared two TOF-SMS positive spectra from two bondpads, one is with contamination spots on bondpad observed by visual inspection and another is without. Based on the TOF-SMS data, we suppose that the spots on bondpad are caused by some organic compounds in the form of CH_x and NH_y . The fact that organic contamination cause aluminum corrosion has been shown by ion images. After analysis, we have also found the sources of the original organic contamination from the microchip processing.