

硼磷硅玻璃在俄歇电子谱分析中的 电子束和离子束辐照效应

陈 维 德

(中国科学院半导体研究所,北京, 100083)

H. Bender

(比利时大学际微电子中心)

1990年5月16日收到

本文研究了硼磷硅玻璃(BPSG)膜在俄歇电子谱(AES)分析中电子束和离子束辐照效应。结果表明,能量电子和离子非常容易引起辐照损伤。电子束辐照会引起还原和脱附效应以及磷硼的表面分凝;离子束辐照仅仅引起还原效应,不会产生磷和硼的表面堆积现象。这说明磷和硼的表面分凝是与低能电子组成的表面负电荷有关。

一、引言

与磷硅玻璃(PSG)相比较,采用硼磷硅玻璃(BPSG)可以大大减少回流温度,而且在氢氟酸缓冲溶液中有较低的刻蚀速率和较低的张应力^[1,2]。因此,在半导体器件和大规模集成电路的制备工艺中,BPSG膜得到越来越广泛的应用^[2-5]。由于这种薄膜的特性和半导体器件的特性和可靠性有着紧密的联系,因而精确地分析和确定这种薄膜的组分对了解和控制该膜的特性是非常重要的。为了精确地分析BPSG膜的组分,目前已采用了各种分析技术,如电子探针(EPMA)^[6]、红外光谱(IR)^[7]、二次离子质谱(SIMS)^[8]、卢瑟福背散射(RBS)^[9]和感应偶合等离子原子发射谱(ICPAES)^[8]等。虽然磷硅玻璃的AES分析已有报道^[9,10],但硼磷硅玻璃的AES分析未见有详细报道。

在本文中,我们描述了利用AES来分析硼磷硅玻璃中硼和磷组分的可能性,着重研究了硼磷硅玻璃在AES分析中电子束和离子束的辐照效应,讨论了表面分凝机理,提出不会导致BPSG损伤效应的俄歇分析的实验条件。

二、实 验

在SiO₂衬底上采用LPCVD工艺淀积厚度6000 Å的BPSG膜,利用感应偶合等离子原子发射谱测量BPSG膜中B和P组分,它们分别为3.6%和4.3%。俄歇电子谱采用扫描俄歇微探针(PHI600)记录。烘烤后真空系统压力为 4×10^{-8} Pa。在大多数实验中电子束电压为2keV和3keV,电子束流为(0.5—1)μA。电子束入射角为30°和60°。

电子束采用聚焦定点和扫描两种模式。氩离子溅射中离子束电压分别为 1.5 keV 和 4 keV，扫描面积为 $1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$ 。

三、结果和讨论

1. 电子束辐照效应

低束流密度的电子束辐照

从我们的分析中发现 BPSG 的俄歇分析结果与所采用的电子束流密度、电子束辐照时间和膜的制备工艺都有密切关系。为了研究电子束和离子束辐照效应，首先必须探索和建立一个不会引入电子束效应的实验条件。实验证明下面的条件可以满足这一要求：电子束压为 2 keV，束流密度 $4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。如果保持这一束流密度不变，电子束辐照 30 分钟后才可观察到一个共价硅键合的损伤特征峰。这意味着电子束辐照的损伤阈值大约为 5×10^{18} 电子/厘米²。这一估计值与文献[11]报道的 $\sim 10^{19}$ 电子/厘米² 的损伤阈值一致。

图 1 给出利用低束流密度的电子束分析 BPSG 膜的 AES 结果。图中清楚地显示了 Si 与 O 键合的位于 76 eV 的 Si LVV 峰，在 63 eV 处还有一个卫星峰；P 与 O 键合的位于 110 eV 处 P LVV 峰，在 94 eV 处也伴随一个卫星峰。这一结果与 Queirolo 和 Pignatello^[10] 关于 PSG 的 AES 分析结果完全一致。同时，我们还观察到 B 与 O 键合的 B KLL (167 eV)，C KLL (268 eV) 和 O KLL (505 eV) 等俄歇跃迁。

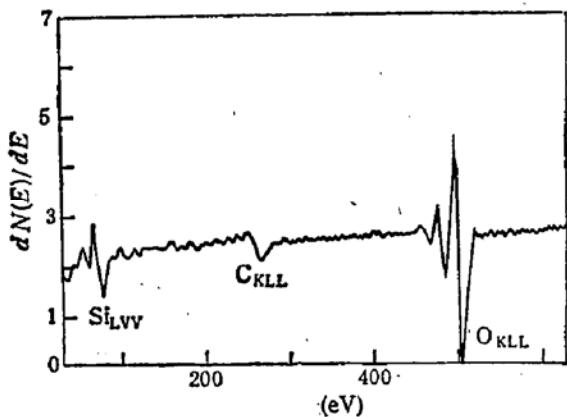
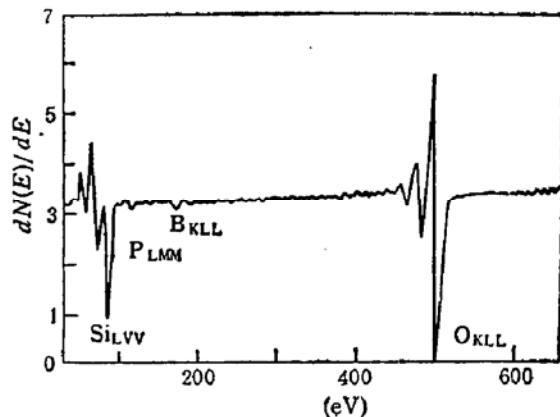


图 1 利用低束流密度的电子束分析 BPSG 膜的俄歇电子谱。图 2 利用较高束流密度的电子束分析的 BPSG 膜的 AES 结果
电子束压 2 keV、电子束流密度 $0.6 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$



电子束压 2 keV、束流密度 $\sim 10^1 \text{ A/cm}^2$ 。

高束流密度的电子束辐照

当电子束由扫描模式改为聚焦的定点辐照时，硼磷硅玻璃表面层 SiO_2 被还原，但却未能观察到 P、B 和 C 的俄歇信号，这可能是由于这些元素的电子束解吸附的缘故。如果辐照时间延长到 1 分钟左右，俄歇分析表明，除了硅的氧化物已被部分还原外，磷和硼的氧化物已全部被还原。图 2 是辐照 10 分钟后的俄歇分析结果。反复的测量表明：一个损伤的硅特征峰是在 89 eV 处，而不是在通常元素硅所对应的 92 eV 处。这可能与

BPSG 膜经电子束辐照后形成的 Si-Si 键合有关，而不是第二相的元素硅。从我们的实验中发现，电子束辐照非常容易导致硼磷硅玻璃中 Si-O 键的分解，由于电子束的脱附效应，使表面硅富，受损伤的未饱和的 Si 键重新键合，从而在 Si LVV 谱中引进一个共价硅的损伤特征峰。Chao 和 Tyler^[12] 在研究 SiO₂ 的电子束效应时也在 89eV 处观察到一个硅的损伤特征峰。Lucovsky 和 Lin^[13] 提出的模型的计算结果从理论上支持了 Chao 和 Tyler 的这一实验观察。在我们的测量中，从未观察到位于 120eV 的元素磷或位于 179eV 的元素硼的俄歇峰。它们大多漂移到 115eV 和 175eV 处，这种偏离元素峰的位移可能也是电子束辐照后的一个损伤特征，可能与 BPSG 膜中 B-P 键合有关。电子束辐照时间对 BPSG 膜所含成分的俄歇信号影响如图 3 所示。元素硅 (89eV)、磷和硼随电子束辐照时间延长而增加，而氧化硅 (76eV) 和氧减少。从图中我们还注意到硼的分凝没有磷那么明显，这可能与硼的含量较少有关。同时，我们还发现磷的信号在电子辐照 20 分钟后才开始增加，而且在同样的电子辐照能量下，这一滞后时间随电子束流密度减少而增加。滞后时间的存在意味着，当电子辐照时间不是太长时，BPSG 膜中脱附效应比表面分凝更为有效，经较长时间辐照后，由于表面分凝已变为主导地位，所以 P 的表面堆积开始出现。Chang 等人^[14] 在 PSG 膜的 AES 分析中也观察到 P 的表面分凝现象。分凝滞后时间与电子束的束流密度有关的事实表明，这一表面分凝机理是与由低能电子形成的表面负电荷有关的。在表面负电荷作用下，P 和 B 离子向表面迁移，以便与负电荷中和，从而导致 P 或 B 的表面堆积。当电子束辐照时间足够长后，我们发现在电子束辐照体积内 BPSG 完全被还原并形成元素的硅 (92eV)、磷 (120eV) 和硼 (179eV)，如图 4 所示。

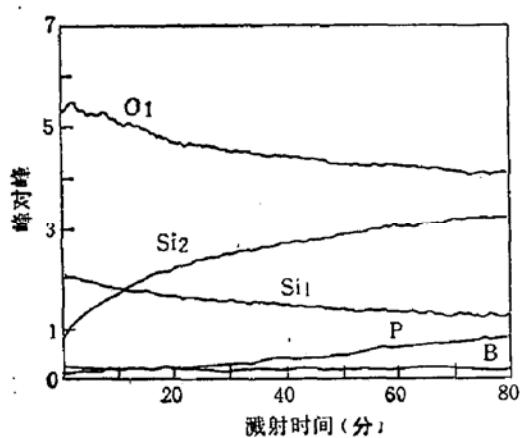


图 3 BPSG 膜中俄歇信号随电子束辐照时间的变化
定点辐照模式
电子束电压 2keV、束流 1μA

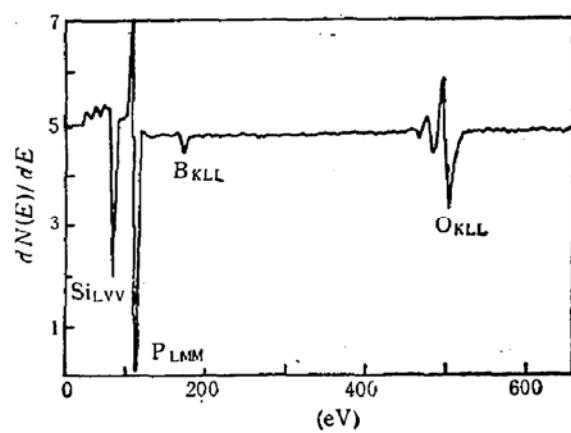
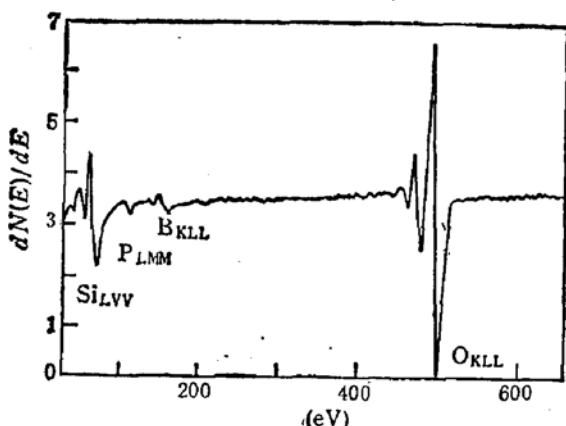


图 4 BPSG 膜经高束流密度电子束长时间(400分钟)
辐照后 AES 谱
电子束电压 2keV、束流密度~10¹A/cm²

2. 离子束辐照效应

为了研究离子束的辐照效应，在离子束溅射期间，将电子束遮挡住。电子束采用扫描方式，防止由于电子束可能引入的损伤效应。图 5 是离子束辐照 10 分钟后 BPSG 的俄歇电子谱。结果表明离子辐照也会导致 P 和 B 氧化物的还原，并分别在 112—115eV 和 161—164eV 处有一 P 和 B 的特征峰。这一数值与电子束辐照后的损伤特征峰并不一致。这可能与表面电荷效应有关，从而导致峰的位移。

图 5 1.5keV Ar⁺辐照 10 分钟后的 BPSG 俄歇电子谱

长时间的离子辐照引起 SiO_2 和 P、B 氧化物进一步还原，并形成元素的硅和硼。值得注意的是这时 P 的信号已开始从谱图上消失。这可能是由于离子辐照导致 P 和 B 正离子向体内迁移，造成表面 P 和 B 贫乏的缘故。离子辐照虽然会引起 BPSG 膜的表面还原，但并不产生 P 或 B 的表面堆积现象。这从另一方面证明上面提出的电子束导致表面分凝与表面负电荷有关的机理。

四、结 论

1. 高束流密度电子束辐照或低束流长时间辐照将引起 BPSG 膜的还原效应，O、P 和 B 的脱附效应，进一步辐照会导致 P 和 B 的表面分凝。
2. Si、P 和 B 的电子辐照损伤峰而不是它们元素峰被观察到。它们分别位于 89eV、115eV 和 175eV。
3. 离子辐照也会引起 BPSG 膜的还原，但不会导致 P、B 的表面分凝。
4. 在 BPSG 的 AES 分析中，如果电子束流密度控制在 $\sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 的量级，可以获得无电子辐照损伤的俄歇分析。

参 考 文 献

- [1] T. Foster, G. Hoeye and J. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 505 (1985).
- [2] W. Kern and G. Schnable, *RCA Rev.*, **43**, 423 (1982).
- [3] W. Kern and R. K. Smeltzer, *Solid State Technol.*, **28**, 171 (1985).
- [4] R. A. Levy and K. Nassau, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1417 (1986).
- [5] F. S. Becker, D. Pawlik, H. Schafer, and G. Staudigl, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**, 732 (1986).
- [6] M. C. Hughes and D. R. Wonsidler, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1488 (1987).
- [7] P. K. Chu and S. L. Grube, *Anal. Chem.*, **57**, 1071 (1985).
- [8] R. A. Levy and T. Y. Kometani, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1565 (1987).
- [9] T. Inove, *Japan J. Appl. Phys.*, **16**, 851 (1977).
- [10] G. Queirolo and G. U. Pignatelli, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2438 (1980).
- [11] Y. E. Strausser and J. S. Johannessen, Natl. Bur. Stand. (U. S.), Spec. Publ., 400—23, 125 (1976).
- [12] S. S. Chao and J. E. Tyler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 1283 (1987).
- [13] G. Lucovsky and S. Y. Lin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3**, 1122 (1985).
- [14] C. C. Chang, A. C. Adams, G. Quintana, and T. T. Sheny, *J. Appl. Phys.*, **45**, 252 (1974).

Electron and Ion Irradiation Effects in AES Analysis of BPSG Films

Chen Weide

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica Beijing, 100083)

H. Bender

(Interuniversity Micro-Electronics Center, Leuven Belgium)

Abstract

Electron and ion irradiation effects in AES analysis of BPSG films are investigated. The results show that the BPSG film is susceptible to damage by energetic electron and ion beams. Electron beam irradiation is found to induce reduction and desorption effects and surface segregation of phosphorus and boron. Ion beam irradiation only induces reduction effect but does not induce surface pile-up of phosphorus and boron. It shows that the surface segregation mechanism is associated with a surface negative charge composed of low energy electrons.