

# 显微喇曼光谱用于对 SOI 材料 局域应力表征

王金斌\*

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家实验室, 上海, 200083)

**摘 要** 本文从喇曼光谱原理、实验方法和实验手段上阐述显微喇曼在测试 SOI 材料局部应力中的应用, 详细综述了显微喇曼光谱对各种不同 SOI 材料的喇曼分析。通常来说, 局部内应力会引起喇曼峰的宽化以及峰位的移动, 压应力会使喇曼峰向高频方向移动, 而张应力却是向低频方向移动。详细分析喇曼峰的移动情况可以分析材料内部的应力分布情况。由于显微喇曼能提供小于  $1\mu\text{m}$  空间分辨率, 同时分析时无需对材料进行破坏, 因而是一种实用性很强的分析手段。

**关键词** 喇曼光谱 SOI 应力

## 1 引言

体硅 CMOS 器件是当今微电子工业的主流技术, 利用切克劳斯基直拉法或者区域熔融技术可以制造出电子级纯度的半导体材料, 而且在体硅上可以生长致密氧化物作为高质量的绝缘层。但是由于体硅器件和衬底之间是器件隔离, 当器件尺寸进一步缩小时, 器件内部 PN 结之间以及器件之间通过衬底的相互作用会进一步加强, 引起一系列负面的寄生效应, 如源、漏扩散区和衬底间的寄生电容, 纵向 CMOS 器件的闩锁效应。用于消除这些效应的技术工艺复杂, 且会影响生产成本和成品率。但是, 如果采用 SOI 器件, 利用其物理隔离的结构, 就可以制造出准理想的器件。因为 SOI MOSFET 器件中完整的介质隔离可以避免体硅器件的大部分寄生效应, 从而提高器件的性能。

绝缘体上的硅 (SOI) 是在体硅材料与常规硅基集成电路取得了巨大成功的基础上出现的, 是能突破体硅材料与常规硅基集成电路限制的一门新技术<sup>[1]</sup>, 其结构是在硅上生长一层  $\text{SiO}_2$  绝缘层, 然后在绝缘层上生长几百纳米左

右厚的单晶硅。SOI 材料具有很好的抗辐射性能<sup>[2]</sup>, 在低压、高速、低功耗器件方面应用非常广泛。

由于  $\text{SiO}_2$  绝缘层埋在体硅中间, 因而  $\text{SiO}_2$  绝缘层与体硅材料的晶格不匹配以及制备过程中的热处理过程都会引入大量的机械应力。对于硅基集成电路来说, 体硅上不同的地方常常要生长氧化层、覆盖层以及金属栅。在集成电路工艺过程中或者后续工艺中都会引入大量的机械应力。产生这些机械应力可能有以下几方面: ①热处理过程引入, 这是由于不同材料的热扩散系数不同或者集成片中存在温度梯度引起的; ②材料生长过程中, 在形膜过程中本生引起的机械应力, 如在体硅上用 CVD 方法生长氮化硅薄膜; ③硅中的埋层, 或者局部氧化都会产生机械应力。

应力对 SOI 材料和硅基集成电路的影响是多样的。应力可能直接触发位错的成核和扩散并形成空洞和裂纹。如在热处理过程中, 在氮化硅材料上重新生长多晶硅会在氮化物中产生裂纹<sup>[3]</sup>。应力对掺杂物的扩散影响非常大, Park 等人<sup>[4]</sup>显示了应力引起的氧化垫下氮化膜中硼

\* 2002 级博士研究生

隔离物回路并重新扩散。机械应力也会引起热载流子的退化<sup>[5]</sup>。集成电路中的金属连线的机械失效也与机械应力有密切的关系。如金属裂纹和空洞,小丘的形成和应力的扩散会导致集成电路失效。随着集成电路集成度的增加、尺寸的减小以及工艺复杂程度的提高,内应力的问题会越来越突出。

虽然已经发展了许多方法和手段来测量内应力,然而在实际应用中每种方法都有缺点。如X射线衍射(XRD)虽然可测量许多集成电路中常规材料的应力,但是空间分辨率有限。选区透射电子显微镜方法(XTEM)和聚束电子衍射(CBED)<sup>[6,7]</sup>能够提供高分辨率(纳米量级)的应力测试,但是它们必须破坏样品,这样会导致应力松弛。

显微喇曼( $\mu$ RS)由于其空间分辨率可以小于 $1\mu\text{m}$ ,同时不需要破坏样品,因而在应力的分析测试中具有重要的应用。本文将从喇曼光谱原理、实验方法和手段等方面对显微喇曼光谱在测量SOI材料应力方面的应用进行详细的介绍,而对于硅基集成电路则可以参考文献<sup>[8]</sup>。

## 2 喇曼光谱理论

### 2.1 喇曼基本理论

晶体的振动是一种波形式的集体运动,称为晶格振动。每一种可能的晶格振动 $j$ 可用波速 $q_j$ 和频率 $\omega_j$ 来表征。在 $r$ 处的振幅通常由下式确定:

$$Q_j = A_j \exp[\pm i(q_j \cdot \vec{r} - \omega_j t)] \quad (1)$$

式中, $Q_j$ 是简正振动的位移, $A_j$ 是一个常数。这种量子化的晶格振动通常称为一种简正模式

$$\begin{vmatrix} p\varepsilon_{11} + q(\varepsilon_{22} + \varepsilon_{33}) - \lambda & 2r\varepsilon_{12} & 2r\varepsilon_{13} \\ 2r\varepsilon_{12} & p\varepsilon_{22} + q(\varepsilon_{33} + \varepsilon_{11}) - \lambda & 2r\varepsilon_{23} \\ 2r\varepsilon_{13} & 2r\varepsilon_{23} & p\varepsilon_{33} + q(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}) - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

式中 $p$ 、 $q$ 和 $r$ 是材料常数,即所谓的声子畸变势,而 $\varepsilon_{i,j}$ 是应力张量。由应力引起的喇曼频率变化可以由下式求特征向量 $\lambda_j$ 得出:

或声子。这些晶格振动会引起晶体的电极化变化,从而引起“喇曼散射”。喇曼散射的经典解释是:当频率为 $\omega_i$ 的单色光沿 $k_i$ 方向入射到晶体表面,激发光的电矢量 $E$ 诱发原子极化,诱发电偶极子,其极化强度为 $P$ ,

$$P = \varepsilon_0 x E = \varepsilon_0 x \cdot E_0 \exp[i(k_i \cdot r - \omega t)] \quad (2)$$

式中, $x$ 为电极化张量,并且随晶格振动而变化,因而可以展开为:

$$x = x_0 + \left(\frac{\partial x}{\partial Q_j}\right)_0 Q_j + \left(\frac{\partial x}{\partial Q_j \partial Q_k}\right)_0 Q_j Q_k + \Lambda \quad (3)$$

并可以写成:

$$x = x_0 + x_j^1 Q_j + x_j^2 Q_j Q_k + \Lambda \quad (4)$$

其中第一项引起瑞利散射,第二项引起一级喇曼散射,第三项引起二级喇曼散射。为了简单起见,通常忽略三级或更高级项。结合(1)~(3)式可以得到:

$$P = \varepsilon_0 x_0 \cdot E_0 \exp[i(k_i \cdot r - \omega t)] + \varepsilon_0 E_0 \left(\frac{\partial x}{\partial Q_i}\right) A_j \times \exp[i(\omega_i \pm \omega_j)t] \exp[i(k_i \pm q_j) \cdot r] \quad (5)$$

式中频率对应于 $\omega_i$ 未变的为瑞利散射,变化的对应一级喇曼散射,其中 $\omega_i - \omega_j$ 为斯托克斯散射,而 $\omega_i + \omega_j$ 为反斯托克斯散射。

### 2.2 应力对硅的喇曼模式的影响

机械应力会影响喇曼模式的频率,提高它们的简并度。Ganesan等人首次从理论上研究了应力对喇曼频率的影响<sup>[9]</sup>,对于存在线性应力的三支光学模可以通过解以下行列式方程得到:

$$\lambda_j = \omega_j^2 - \omega_{j0}^2 \quad \text{or} \quad \Delta\omega_j = \omega_j - \omega_{j0} \approx \frac{\lambda_j}{2\omega_{j0}} \quad (7)$$

式中, $\omega_j(j=1,2,3)$ 为有应力存在时的喇曼频率, $\omega_{j0}$ 为没有应力出现时的喇曼频率。有应

力出现的每个喇曼模式的偏振方向直接由行列式方程中相应的特征向量描述。

例如, 对于 [100] 方向的单轴应力  $\sigma$ , 可以按如下步骤计算: 首先通过虎克定律计算各应力张量分量,  $\varepsilon_{11} = S_{11}\sigma$ 、 $\varepsilon_{22} = S_{12}\sigma$  以及  $\varepsilon_{33} = S_{12}\sigma$ , 其中  $S_{ij}$  为硅的弹性张量分量。再通过解方程 (6) 和 (7) 就可以得到:

$$\begin{aligned}\Delta\omega_1 &= \frac{\lambda_1}{2\omega_0} = \frac{1}{2\omega_0}(pS_{11} + 2qS_{12})\sigma \\ \Delta\omega_2 &= \frac{\lambda_2}{2\omega_0} = \frac{1}{2\omega_0}[pS_{12} + q(S_{11} + S_{12})]\sigma \\ \Delta\omega_3 &= \frac{\lambda_3}{2\omega_0} = \frac{1}{2\omega_0}[pS_{12} + q(S_{11} + S_{12})]\sigma\end{aligned}\quad (8)$$

通常喇曼张量和偏振方向并不变化, 利用从 (001) 方向的背散射测试装置, 只能观察到第三式中的喇曼模式<sup>[10]</sup>, 通过  $S_{11} = 7.68 \times 10^{-2}\text{Pa}^{-1}$ 、 $S_{12} = -2.14 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$ 、 $S_{44} = 12.7 \times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$  以及  $p = -1.43\omega_0^2$ 、 $q = -1.89\omega_0^2$ 、 $r = -0.59\omega_0^2$  可以得到<sup>11</sup>:

$$\Delta\omega_3(\text{cm}^{-1}) = -2 \times 10^{-9}\sigma(\text{Pa})\quad (9)$$

对于  $x-y$  平面的双轴应力利用应力分量  $\sigma_{xx}$  和  $\sigma_{yy}$ , 变为:

$$\Delta\omega_3 = \frac{\lambda_3}{2\omega_0} = \frac{1}{\omega_0}[pS_{12} + q(S_{11} + S_{12})](\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$

或者

$$\Delta\omega_3(\text{cm}^{-1}) = -4 \times 10^{-9}\left(\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2}\right)(\text{pa})\quad (10)$$

从以上可以看出压应力可以引起喇曼频率增加, 而张应力则会使喇曼频率降低。

### 2.3 喇曼实验

由于喇曼散射是二级非弹性散射过程, 因而其散射强度相对瑞利散射非常弱, 因此要求非常灵敏的探测器和高滤瑞利散射的单色器。入射激光既可以通过圆柱透镜(通常为 50mm 镜头, 普通喇曼)聚焦在样品上, 也可以通过显微镜聚焦(通常称为显微喇曼,  $\mu\text{RS}$ )。在显微喇曼中, 通常使用“共焦”显微镜可以使得分析的表面深度从  $1\mu\text{m}$  到几  $\mu\text{m}$  不等(100 倍到 10 倍物

镜)。对于可信度比较高的共焦应力测试, 还需要一个自动的 XY 控制台, 使得样品以很小的步距精确移动。

利用显微喇曼光谱测试局部机械应力的首要条件是, 要求材料具有喇曼活性模式, 也就是要求精确标定的喇曼谱。图 1 给出了从 (100) 背散射得到的硅片典型喇曼图谱。当没有应力时, 在  $\omega_0 = 520\text{Rcm}^{-1}$  处有很强的喇曼信号, 该值随喇曼测试系统不同稍微有些变化。由于频率通常是相对激光频率测得的, 因而单位“ $\text{Rcm}^{-1}$ ”为相对频率。为了简单起见, 我们通常直接记为“ $\text{cm}^{-1}$ ”。其二是该喇曼频率对应力要有足够大的灵敏度从而在喇曼频率的变化中能被测试出来, 这主要依赖于材料的特征(如硅中的  $p$ 、 $q$  和  $r$ ) 和应力对称性(方程 (6) 决定)。例如, 对于 [100] 方向的单轴应力,  $1\text{Rcm}^{-1}$  的峰位移动大致由 500Mpa 的应力引起(方程 (9))。利用高灵敏度和稳定性的仪器可以探测到大约  $0.05\text{Rcm}^{-1}$  的峰位移动, 因而对应硅中的应力为 25Mpa。

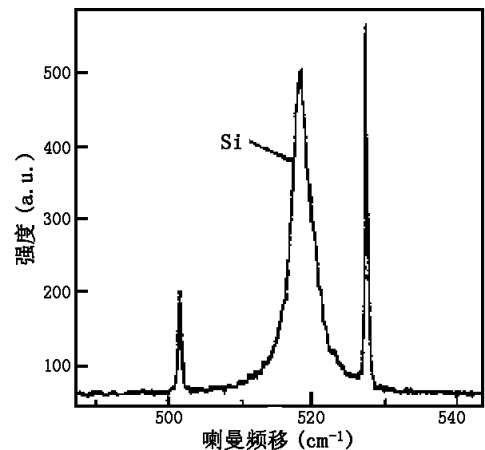


图 1 由硅 (100) 面背散射得到的喇曼光谱图, 硅的喇曼峰为  $520\text{cm}^{-1}$ , 尖峰为瑞利线

典型的应力测量过程如下, 假如要测试生长在硅片上钨线附近的局部应力, 通常使用氩离子激光器中  $457.9\text{nm}$  的最短激光线, 这是因为该激光线在硅中的穿透深度最小、聚焦的斑点也最小。穿透深度很重要, 因为通常表面的应力最大, 另外光斑越小空间分辨率越高。典

型的应力测量过程如下：首先，在远离钨线的地方(通常应力为零)测量硅的喇曼光谱；然后通过XY控制台移动样品使得测量点一步一步向钨线靠近，并分别记录每个喇曼光谱。最后用罗伦次方程对所有喇曼光谱进行精确拟合以精确确定喇曼峰位。图2给出了钨线喇曼光谱变化图，实心线和空心线分别是两个样品的喇曼光谱，等离子线用于参考仪器的稳定状态。从图中可以看出虽然样品2的喇曼峰位移动较大，但是从等离子线可以看出那是由于仪器本身漂移引起的。

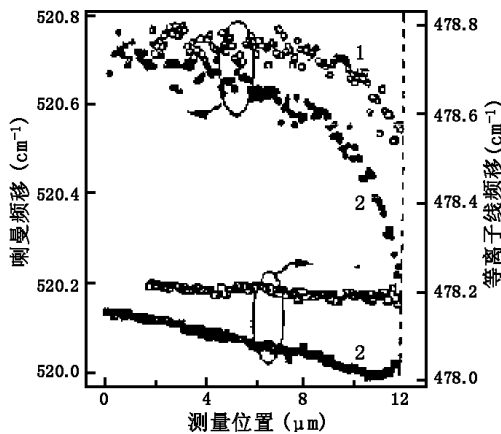


图2 硅上钨线附近的喇曼光谱图，实心线和空心线分别为两个不同的样品，等离子线用于参考仪器的稳定情况

### 3 SOI材料及其应力的喇曼表征

#### 3.1 SOI材料及其制备

前面已经对SOI材料即绝缘体上的硅作了介绍，其结构示意图如图3所示。从下往上分别为体硅、二氧化硅绝缘层和顶层硅即SOI。通常二氧化硅层的厚度为400nm左右，而SOI的厚度为200nm左右。

SOI材料有多种制备方法，按照基本原理主要可以分为5类<sup>[12]</sup>，即蓝宝石上外延技术(SOS)、多孔氧化硅全隔离技术(FIPOS)、内部热氧化技术(ITOX)、注氧隔离技术(SIMOX)和智能剥离技术(Smart-Cut)。其中注氧隔离技术和智能剥离技术是目前比较理想的两种技术，在实际生产中也比较成熟。

注氧隔离技术形成SOI结构是目前制备SOI结构的方法中最成熟的技术<sup>[13]</sup>，其原理是利用一定剂量D和一定能量E的氧离子注入到硅片表面以下，在特定深度形成一定厚度的富氧层，通过高温退火形成SiO<sub>2</sub>埋层作为绝缘层，而在上面有一层单晶硅，下一步器件就做在这层单晶硅上。

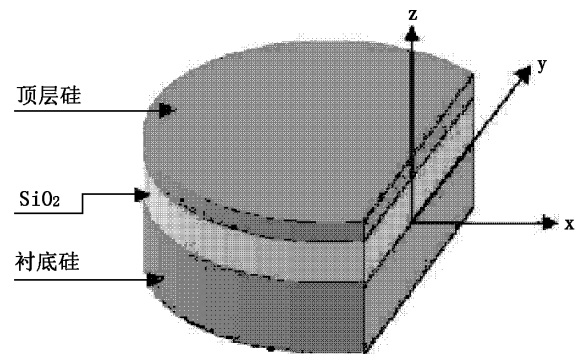


图3 SOI的结构示意图，从上往下依次为顶层硅、绝缘层和体硅

智能剥离技术是在硅单晶中注入特定剂量的氢离子，荷能氢离子会和硅原子发生一系列作用，产生硅-氢、硅-空位等复杂缺陷<sup>[14]</sup>。通过在一一定的温度下退火，使得氢不断富集，乃至以氢气形式存在，在退火一定时间以后，会进一步聚合成为硅中的微气泡。当把注氢片和支持片在低温下相对放在一起时，通过键合，经过一定热处理，可以利用微气泡中的氢气内压力，使得注氢片从气泡层完整裂开，形成SOI结构<sup>[15]</sup>。智能剥离技术的出现大大提高了SOI表层硅的质量。这种方法把离子注入技术和硅片键合技术结合在一起，可以得到接近于体硅质量的顶层硅膜<sup>[16]</sup>。

#### 3.2 应力测试

最早应用喇曼光谱进行应力测试是在SOS工艺中的应力。众所周知，在SOS器件的硅膜中存在 $10^8 \sim 10^9$ Pa数量级的内应力。Englert等人<sup>[17]</sup>将从(001)面背散射方式测得硅膜中的喇曼信号和完全没有应力的体硅喇曼信号进行比较，其结构如图4所示。在SOS膜中得到的喇曼峰位相对体硅喇曼信号上移了 $\Delta\omega = 2.8\text{cm}^{-1}$ 。

膜中的喇曼移动和应力关系利用方程 (10) 进行了计算, 假设膜双轴应力  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ , 可以计算出结果为 700MPa。2.8cm<sup>-1</sup> 的峰位移动已经比较大, 任何喇曼光谱仪都可以测试出来。通常硅基器件中的应力要小得多, 因而需要灵敏度高的喇曼仪。较早的关于 SOS 膜喇曼的论文是讨论 SOS 膜的热处理过程 [18,19]。随后关于用显微喇曼测量 SOS 器件应力局部变化的论文相继发表 [20]。

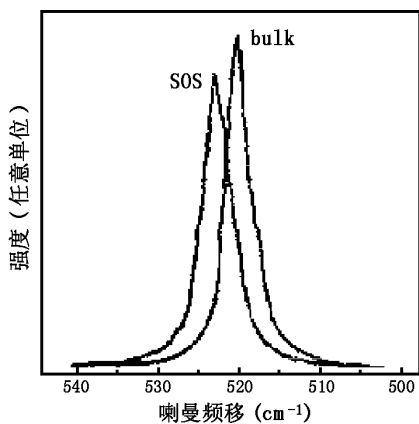


图 4 SOS 的喇曼峰和体硅喇曼峰的比较

用喇曼光谱对 SOI 材料进行了广泛的研究, 不仅研究了内部应力, 而且还研究了结晶情况和退火效应。早期的实验通常是在体硅上生长一层 SiO<sub>2</sub> 层, 然后用激光对氧化硅层进行退火, 从而在非晶硅中生长出硅晶粒。Kanamori 等人 [21] 利用不同波长的激发激光详细研究了重结晶氧化物上硅的喇曼光谱, 详细结果如图 5 和图 6 所示, 其中图 5 和图 6 是研究不同退火激光能量形成的 0.2μm 厚多晶硅膜的应力分布。Camassel 等人 [22] 研究了图 3 所示的 SOI 材料的应力情况, 激发激光入射方向为 x 方向, 图 7 是 SOI 厚度为 203nm, “Surface” 是氧化硅和体硅界面, 然后光斑逐步向体硅方向移动。然后逐步减薄顶层硅的厚度, 并研究了体硅喇曼光谱的变化, 从而得出不同顶层硅厚度对应力的影响, 应力变化示意图如图 8 所示。

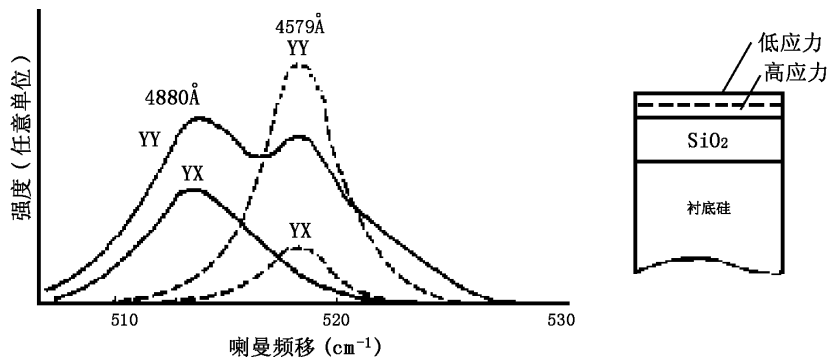


图 5 中能激光对硅底上的氧化硅进行晶化得到的 SOI 结构的喇曼谱和应力分布情况

图 9 是通过智能剥离技术制备的 SOI 材料的 X 射线透射显微镜的形貌图, 在键合层有空洞 (Voids) 形成。图 10 是空洞附近喇曼光谱的喇

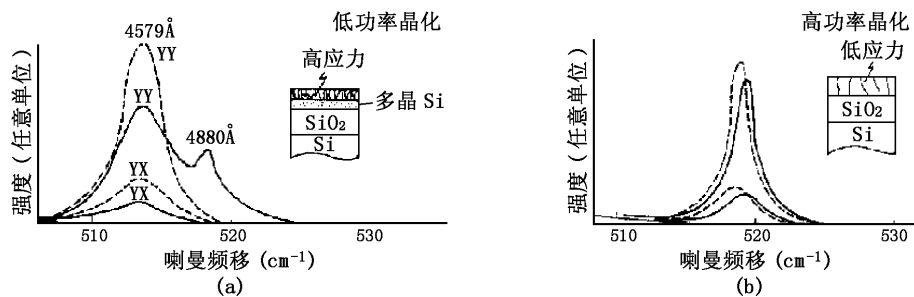


图 6 低、高能激光对硅衬底上的氧化硅进行晶化得到的 SOI 结构的喇曼谱和应力分布情况

曼峰宽度和位置的变化情况,由图中可以看出,在空洞位置处喇曼峰的峰宽增加,同时位置向低方向移动,说明存在张应力<sup>[23]</sup>。

### 4 结论

综合以前的研究情况,显微喇曼由于具有较高的空间分辨率,同时对材料不会造成损伤和破坏,因而是一种很强的应力分析手段。但是,由于激光对材料具有一定的穿透深度,因而对于材料的近表面的应力分布很难分析,这一方面可以使用短波长的激光,另一方面可以对材料进行特殊加工处理。总之,显微喇曼对于应力的分析是一个实用性很强的研究方向,随着高灵敏度和高稳定性喇曼仪的出现,显微喇曼将会得到更广泛的应用。

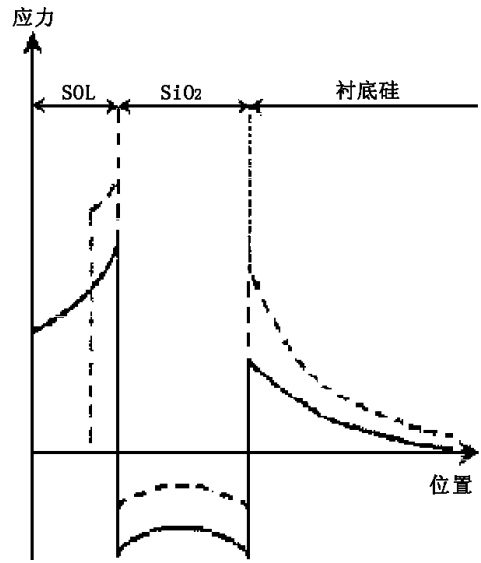


图 8 SOI 结构应力分布示意图

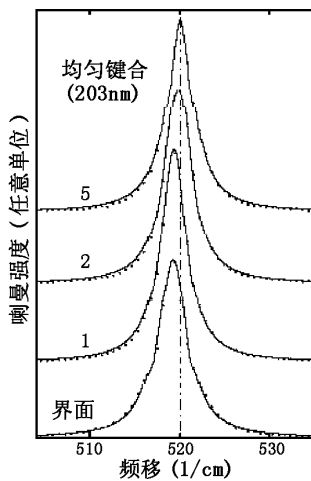


图 7 203nm 厚的 SOI 结构的喇曼谱

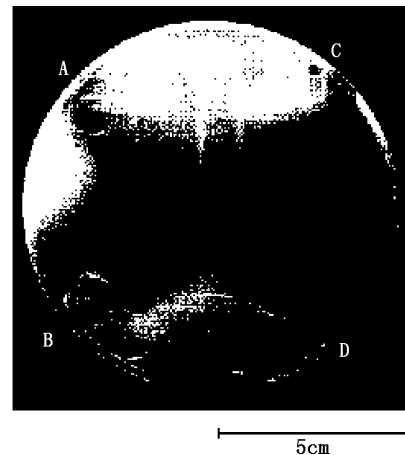


图 9 用智能剥离方法制备的 SOI 结构的 X 射线透射形貌图,在 A、B、C 和 D 处可明显地看到空洞

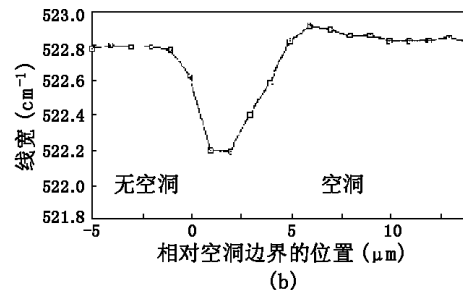
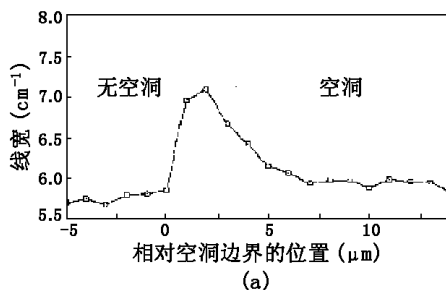


图 10 与图 9 对应的 SOI 结构在空洞附近喇曼谱的峰宽变化和峰位移动情况

### 参考文献

[1] Rohnert Park. 1999 IEEE International SOI Conference Proceedings, Oct.4-7, 1999.  
 [2] 张兴, 王阳元. 高质量栅氧化层制备及其辐射

性能特性研究. 半导体学报. 第 20 卷, 第 6 期, 515-519.  
 [3] Itoh M, Inoue N, Hirashita and Yoshimaru M. 1992 Extended Abstracts of the 1992 Int. Conf. on Solid

State Devices and Materials (SSDM) (Tsukuba, Japan) pp.428-30.

[4] Park H, Jones K S, Slinkman J A, et al. 1993 Proc. 1993 Int. Electron Devices Meeting (IEMD) pp.303-6.

[5] Hamada A, Furasawa T, Saito N, et al. 1992 Semicond. Sci. Technol. 7B, 593-6.

[6] Armigliato A, Balboni R, De Wolf I, et al. 1993 Inst. Phys. Conf. Ser.134, pp.229-34.

[7] Kimoto K, Usami K, Sakata H, et al. 1993 Japan. J. Appl. Phys. 32, L211-214.

[8] S. M. Hu, J. Appl. Phys. 70(6), R53-80(1991).

[9] Ganesan S, Maradudin A A, Oitmaa J. 1970 Ann. Phys. 56, 556-94.

[10] Ingrid De Wolf, Semicond. Sci. Technol. 11, 139-154(1996).

[11] Anaslassakis E, Pinczuk A, Burstein E, et al. Solid State Commun. 8, 133-8:1970.

[12] A. J. Auberton-Herve, J. M. Lamure, T. Barge. Semiconductor International Oct. (1995).

[13] J. C. C. Fan, M. W. Geis, B. Y. Tsaur. Appl. Phys. Lett., 38, 365(1981).

[14] Q. Y. Tong, R. W. Bower, MRS Bull. 23, 40(1998).

[15] Michel Bruel, MRS Bull./Dec., 35-44(1998).

[16] J. R. Kaschny, P. F. P. Fichtner, A. Muechlich, et al. Nucler Instr, and Methods in Phys. Research B 136-138, 583-586(1998).

[17] Englert Th, Abstreiter G, Pontcharra J. Solid-State Electron. 23, 31-33(1980).

[18] Sai-Halasz G A, Fang F F, Sedgwick T O, et al. Appl. Phys. Lett. 36, 419(1980).

[19] Ohmura Y, Inoue T, Yoshii T. Solid State Commun. 37, 583-5(1981).

[20] Brueck S R J, Tsaur B-Y, Fan J C C, et al. Appl. Phys. Lett. 40, 895-8(1982).

[21] Kanamori M, Tsuya H. J. Electron. Mater. 17, 33-7(1988).

[22] J. Camassel, L. A. Falkovsky, N. Planes. Phys. Rev. B 63, 035309(2000).

[23] Akira U, Masaya I, Takao W. J. Appl. Phys. 75(12), 7866-8(1994).

### 国外专利介绍

## 混成铅-盐红外辐射探测器及其制作方法

美国专利 US6690012

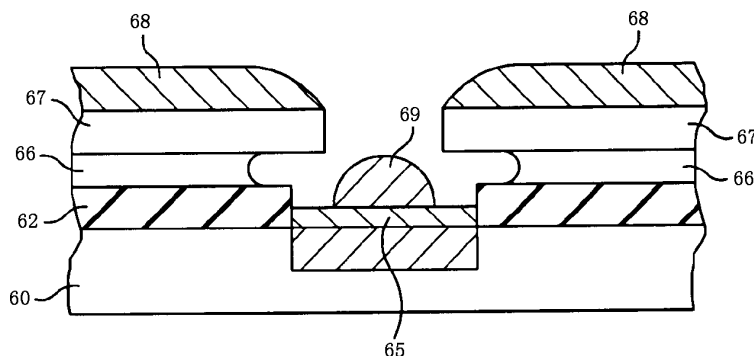
(2004年2月10日公布)

红外探测器一般由许多个探测元件组成，其中每个探测元件用于探测一个场景中的一小部分。这些探测元件可以用单片方式做在集成电路上，也可以先做在其自己的衬底上，然后再与集成电路耦合。单片结构的优点是加工步骤少和性能受吸收的影响小。混成结

构的优点是可以与单晶硅不兼容的探测器材料制作焦平面阵列。

目前的几种高性能混成红外探测器如 HgCdTe、InSb 和 InGaAs 等都比较昂贵，而且难以制作。本发明提供一种无需低温致冷、具有良好性能的混成铅盐红外探测器。该探测器包括一个焦平面阵列，该焦平面阵列有一个衬底，衬底上有一层经过敏化的铅盐层，该铅盐层经过图形描绘后在二维阵列中形成了许多个小区，这些小区各自都有电极，而小区与小区之间有一个共用栅极。本发明的特点是，制作容易、成本低。

本专利文献共 18 页，其中 7 页是插图。



高 编译