

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01N 23/20

G01N 23/207



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00807666.9

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187604C

[22] 申请日 2000.3.15 [21] 申请号 00807666.9

[30] 优先权

[32] 1999. 3.16 [33] GB [31] 9905953.7

[32] 2000. 1.11 [33] GB [31] 0000392.1

[86] 国际申请 PCT/GB2000/000951 2000.3.15

[87] 国际公布 WO2000/055608 英 2000.9.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.16

[71] 专利权人 秦内蒂克有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 D·J·瓦利斯 A·M·凯尔

M·T·埃梅尼

审查员 飞竹玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

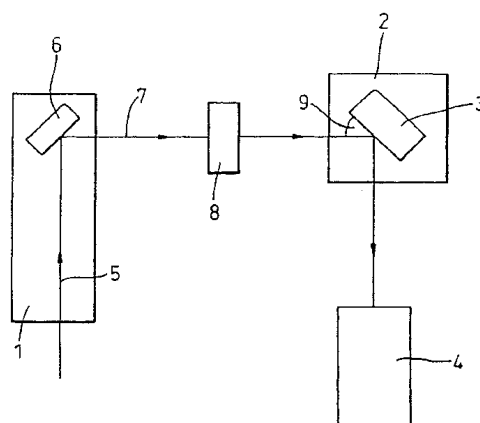
代理人 王勇 梁永

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 6 页

[54] 发明名称 分析材料成份的方法和装置

[57] 摘要

本发明公开了一种分析半导体材料的成份的方法, 包括用能量源的能量辐射半导体材料, 能量从该半导体材料衍射, 检测衍射能量的一部分或多部分, 并分析每个检测到的部分以获得一个表示每部分强度的参数, 并利用对衍射能量部分的位置和/或强度的了解来确定半导体的化学成份。检测到的每部分衍射能量可以从材料衍射的准禁止反射, 可以从材料衍射的(002)反射或(006)反射。对每部分衍射能量的检测可以在一个或多个检测角(9)处进行, 或者在衍射能量源的所有反射/透射的角处进行, 或在一个或多个角度的范围内进行。能量源可包括 x 射线管产生的 x 射线, 可以用一个或多个检测器(4)检测衍射能量的每部分。



ISSN 1008-4274

1. 一种确定晶体半导体材料的化学成份中不同化学元素 E1 至 En 的相对量的方法，该方法包括从晶体材料衍射辐射束并测量至少一个衍射峰的角度和表示一部分该衍射辐射的强度的参数，该参数为至少一个衍射峰、或至少一个衍射峰的一部分上的集中区域，至少一个位于所述衍射角，并通过使用从元素 E1 至 En 的辐射散射功率、位置和表示强度的参数导出的值并利用处理器确定晶体材料的化学成份中元素 E1 至 En 的相对量。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，衍射峰或衍射能量的一部分处于半导体材料的准禁衍射角。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，准禁衍射是在 (002) 的反射。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中，准禁衍射是在 (006) 的反射。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其中，衍射峰或衍射能量的一部分是 (004) 反射的结果。
6. 如权利要求 1 所述的方法，包括利用对材料结构的了解和材料中可能存在的元素确定材料的化学成份。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中，假设晶体半导体材料只包括有限数量的已知的预定的化学元素，并且处理器处于测得的输入数据和储存的元素散射功率值的处理中，其中只有对于有限数量的已知的预定的化学元素的散射功率被假定是存在的。
8. 如权利要求 7 所述的方法，其中，所述材料包括四种或较少的化学元素。
9. 如权利要求 1 所述的方法，包括判断一层材料的成份并利用对层厚的了解或对被分析的层的厚度的假设。
10. 如权利要求 1 所述的方法，包括判断材料衬底上单层材料的成份。
11. 如权利要求 1 所述的方法，包括测量至少两个衍射峰或至少两部分衍射能量的位置，并利用对它们的位置的了解判断半导体材料的化学成份中化学元素的相对量。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 包括测量至少两个位置处的衍射束强度或测量至少两部分衍射能量的强度, 并利用这样的了解判断半导体材料的化学成份。

5 13. 如权利要求 1 所述的方法, 包括测量两个衍射峰或两部分衍射能量的强度。

14. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 半导体材料是一种四元半导体材料。

15. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 半导体材料是一种三元半导体材料。

10 16. 如权利要求 14 所述的方法, 还包括测量一个表示四元半导体材料的晶格参数的一个参数, 并利用此参数和衍射峰的强度或表示强度的参数、在单衍射测量中提供对材料成份的估算。

17. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 半导体材料是一种 III-V 半导体材料。

15 18. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 分析至少部分发生应变的半导体材料的成份。

19. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 半导体材料是一种单晶材料。

20 20. 如权利要求 1 所述的方法, 其中, 以低于或等于 0.1% 的误差分析半导体材料化学成份的每种化学元素的百分比。

21. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括测量一个表示半导体材料晶格参数的参数。

22. 如权利要求 21 所述的方法, 该方法用于分析半导体材料中掩埋的非表面层的成份。

25 23. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括比较半导体材料的检测成份与参考成份, 以判断检测到的成份是等于所述参考成份还是落在参考成份附近预定范围内, 并且如果测得的成份处于该范围之内则产生第一输出, 如果测得的成份处于该范围之外则产生第二输出。

30 24. 化学成份分析装置, 包括一个样品保持器, 一个能量来源, 一个或多个检测器, 一个控制器和一个处理器, 所述控制器用于控制能量来源, 所述检测器用于引导能量束来到固定在样品保持器中的样品上并检测在衍射角处的衍射能量, 所述检测器与处理器耦合, 使处

理器与代表衍射峰位置和一部份衍射峰的集中强度的信号一起使用，并且把处理器设置成使得在使用中它使用检测信号，结合一个样品中存有何种预定元素的假设、以及已假设存有的元素中原子的散射功率，或依赖于预定元素的散射功率的因子，以估算样品的化学成份中
5 预定的化学元素的相对量。

25. 如权利要求 24 所述的装置，其中具有一个用于使用户能够给处理器识别要分析的样品中被假设存在的化学元素的元素选择输入器，因此，化学元素散射功率或依赖于散射功率的因子被处理器用于确定样品中化学元素的相对量，使用中处理器适用于根据从所述检测
10 器测得的输入变量和一子组元素散射功率，或从较大组储存元素散射功率选择的导出值，由操作该元素选择输入器选择的子组用其处理器进行操作。

26. 如权利要求 24 所述的装置，其中样品保持器、能量来源和所述检测器预设置在预定位置，该预定位置彼此按这样的一种关系相
15 关，即对于已知类型的样品配置至少一个检测器，以便在准禁衍射角检测。

27. 一种制作半导体晶片的方法，包括制作一个半导体晶片，根据权利要求 1 所述的方法分析晶片的成份以测试是否通过或通不过成份分析测试，并且如果晶片具有预定参数内的成份，则对晶片执行预
20 制操作以制造晶片，如果晶片具有预定参数范围以外的成份，则排出晶片以进行进一步处理或制作操作，排出的晶片至少不经受它们已经通过的可能接受的一项处理步骤。

28. 如权利要求 27 所述的方法，其中，通过成份分析测试的晶片和/或由此晶片制造的晶片附带有确认它们通过测试或给出它们成份
25 分析的详情的数据。

29. 一种确定晶体四元半导体材料的化学成份中不同化学元素的相对量的方法，该方法包括从晶体材料衍射辐射束并至少测量一个衍射峰的角度和在该衍射角处的至少一部分的衍射辐射的集中强度，并通过使用从元素的辐射散射功率和位置和所述至少一部分的衍射辐射
30 的集中强度导致的值利用处理器确定晶体材料的化学成份中元素的相对量。

分析材料成份的方法和装置

5 技术领域

本发明涉及一种分析材料成份的方法和装置,并涉及利用衍射对半导体材料成份的分析。

背景技术

“成份”一词在此意指化学成份。

- 10 存在很多可以分析材料的化学成份的方法,如X射线的发射特性或光致发光特性的方法。也存在各种衍射法,如X射线、电子束或中子束等衍射法。在这些方法中通常是测量材料的点阵参数(即点阵平面间的距离)。例如可以利用韦格定律(Vegard law)对材料进行测量,并且因此可以从这些测量值中计算出材料的成份。但是,用这种方法也存在
- 15 很多问题。对于某些材料如SiGe,韦格定律不成立,根据此定律判断成份会给出错误的结论。

- 希望能够分析半导体材料如III-V半导体材料、尤其是III-V四元半导体材料的成份。在这些成份中发现的带隙的宽度变化使得它们适用于制造宽范围波长上的发光二极管和激光器。能够选择具有理想带隙和最小点阵失配的化合物的能力允许无应力结构的生长给予装置设计者提供了相当大的自由度。但是,精确控制化学成份的四元III-V化合物的生长是非常具有挑战性的,主要的限制是缺乏可靠易行的确定这些材料的化学成份的方法。用于确定三元III-V外延层成份的标准技术是测量X
- 20 射线衍射摆动曲线。此方法利用一层的X射线摆动曲线确定其点阵常数,该常数可能之后涉及以韦格定律关系出现的化学元素的元素比例。对于四元化合物的情况,此技术不能提供唯一的解,因为III族或V族元素的比例都不知道。所以,传统上采用的其它技术如光致发光提供能够计算四元成份的辅助信息。但是对于这些技术,成份和带隙之间的精确关系通常不知道,并且诸如位置顺序的影响也使分析结果复杂化。成份
- 25 分析的更直接的技术,如能量分散的X射线(EDX)分析和波长分散的X射线(WDX)分析也由于众多X射线的强光谱干涉以及无力测量薄的掩埋层而受到限制。后一点在包含Al层的情形中是特别严重的,含Al的层
- 30

暴露在空气下迅速氧化并且因此被覆盖。

本发明参照包括下列专利的现有技术：

5 US5 457 727 (Phillips) 该专利公开了一种检测两层不同材料之间的界面以及一层的成份的方法。它利用入射光束的掠射角得到从界面的掠射反射（而不是从原子平面的衍射）。为了确定成份，它们需要知道材料的折射率。这既可以通过进行单独的实验去测量，也可以假设（或猜测）。因为 n 随着应变状态的变化而改变，所以该方法不适用于确定已发生应变的晶体或是具有应变变化度的晶体成份。它也不适于对多孔的样品作业。如果已经确知材料的折射率，则此方法将依赖于层的化学成份，并且因此关于 n 的了解就是关于化学成份的了解，并且因此在
10 执行测试以确定成份上没有太多的指示。

 GB2 169 480公开了一种判断在晶态中存在多少样品的方法，它与判断晶体的化学成份完全不是一回事。

 GB2 166 630涉及一种聚晶样品，但不涉及对半导体层的化学成份
15 的判断。

 US5 414 747 (Ruud) 涉及聚晶金属涂层而不是单晶或半导体层。它不具有通过在准禁角处的检测而对化学成份敏感的能力。

 Ruud并不与识别半导体晶体的化学成份相关，也不与如何制作半导体晶片或器件相关。Ruud确定多晶金属层的成分乃是在这样一种意义上，即与整个体积，位相成分相比有多少这种材料是以结晶形式存在的。
20 的。

 GB2 289 833 (Mitsubishi) 采用借助衍射峰位置确定点阵参数的传统技术。虽然它介绍了在已知的一个角测量衍射束的强度，但它没说明利用该强度评价半导体层的化学成份。即使他们知道了强度，但
25 Mitsubishi仍要依赖韦格定律。

 US498 294 (US Govt) 涉及成象缺陷，不评价晶体的化学成份。

 US4 575 922涉及检测反射。虽然它测量衍射束的强度，但不用它确定化学成份。

 US4 144 450 (Siemens) 涉及一种不是单晶体或半导体材料的粉末衍射仪，虽然它测量峰处的强度，但它不用强度确定化学成份。
30

发明内容

根据本发明的第一方面，包括一种确定晶态半导体材料的化学成份

中不同化学元素 $E1 \sim En$ 的相对量的方法,该方法包括向晶态材料上衍射一个辐射光束,测量至少一个衍射峰的角度和在此衍射角的衍射光的辐射强度,通过处理器,利用从元素 $E1 \sim En$ 的辐射散射功率以及至少一个衍射峰的位置和强度推导出的值,确定晶态材料的化学成份中元素 $E1 \sim En$ 的相对量。

该方法还包括使处理器进行一项运算,假设晶格类型是一种预定的类型(如立方晶系、两层重复或三层重复等)。

根据本发明的第二方面,提供一种分析半导体材料的化学成份的方法,包括:用从能量源发出的能量辐射半导体材料,能量在半导体材料上衍射,衍射的能量被衍射到多个角度,衍射能量依赖于角度;在一个或多个预定的衍射角处检测衍射能量的一个或多个部分;分析每个检测到的部分以获得表征每个部分的强度的参数;利用表征强度的参数作为决定半导体材料的化学成份的因素。

该方法还包括利用结构知识如材料的晶体结构以及材料中可能存在的元素决定材料的化学成份。

在实际中,通常必须知道晶体结构和材料中可能存在的被分析的元素。但是,衍射空间中的衍射峰的位置将告诉你晶体结构的大约类型,并且在特定的条件下可能利用反射强度识别未知的元素。

可以假设半导体材料只包括有限数量的预知化学元素,并且处理器可以在处理测得的输入数据和储存的元素散射功率值中进行运算,其中储存的元素散射功率值只是假定存在的假设预知的有限数量的元素的散射功率。在处理器的储存的元素散射功率存储器中可以有其它的散射功率值,这些值不能进行对于比例确定的可允许的预期的化学元素的所选的有限合并的运算。可以假设该材料包括四种或更少的化学元素。

该方法最好还包括确定材料层的成份,并利用层的厚度知识。该方法还可以包括确定在材料衬底上单层材料的成份。

该方法最好还包括至少测量两个衍射峰的位置或至少两部分的衍射能量,并利用它们的位置知识确定化学成份。该方法可包括至少测量两个位置处的衍射光束的强度或至少测量两部分的衍射能量的强度,并利用此知识确定化学成份。

每个或一些衍射峰,或每个或一些部分的衍射能量可以从一个(004)处的反射中得出。

每个或一些衍射峰的强度,或表征每个或一些部分的衍射能量的强度的参数可以参考辐射束的强度或能量源发出的能量强度归一化。当材料包括在一个衬底上的一或多层时,每个或一些衍射峰的强度或表征每个或一些部分的衍射能量的强度的参数可以参考衬底衍射的衍射强度归一化。

该方法可以包括测量单个衍射峰的强度,或单个部分的衍射能量,并利用辐射的入射束的绝对强度的有关知识和测得的强度确定材料的化学成份。该方法可以包括测量两个衍射峰的强度或两部分的衍射能量。可以从材料的一个有关层上衍射一个峰或一部分,并从材料的衬底上衍射其它的峰或其它的能量部分。从衬底衍射的强度峰或能量部分可以用于校准或归一化从有关层衍射的强度峰或能量部分。

从原理上说,只需要检测单个衍射束的强度,只要入射束的绝对强度已知即可。然后从样品的反射率中测得该层的成份。但是在实际中,测量从衬底的衍射强度并利用此强度校准从有关层的衍射强度比较简单。因而,测量衬底上一层的成份,通常要测量两个峰值并确定它们的强度。

处于不同衍射角的每个检测部分的强度涉及到原子结构、基本成份和材料厚度。我们知道分析半导体材料成份的实际方法可以根据对代表一个或多个衍射能量部分强度的参数的监测和分析。利用这种方法,三元锌混合物和六边形及二元金刚石立方材料的测得成份直接依据于存在的基本种类、即不依赖于关于成份和晶格参数之间关系的假设,如包含于维格定律中的那些假设。还将知道材料化学成份的分析通常不查找杂质,而是确定典型结晶体半导体材料中特定的预定合金元素的相对量。例如,可以知道元素X, Y和Z实际上是半导体中的唯一元素,可能知道或不知道它们的大致比例并且计算X:Y:Z的实际比例。

材料可以是多成份半导体材料,可以是三元半导体材料(即其中有三种元素),可以是二元半导体材料,也可以是四元材料。该方法还包括在单衍射测量中测量表示四元半导体材料晶格参数的参数,并且利用此参数和表示强度的参数提供对材料成份的估算。材料可以是IV族半导体材料,如包括Si, Ge或C或它们的组合。也可以是III-V半导体材料,即包括任何数量的II族元素和任何数量的VI元素的组合的化合物。材料也可以是III-V四元材料,如InAlAsSb,包括两个III族元素和两个V族元

素；或如InPbSb，包括一个III族元素和三个V元素。该方法可包括在单衍射测量中测量一个表示四元半导体材料晶格参数的参数，并利用此参数和表示强度的参数提供III族和V族元素的比例。因为有两项信息是测量两个参数所必须的，即测量强度和材料的晶格参数。该方法在分析四元半导体材料的成份百分比时提供优于1%的精确度。这是用于制造包含这种材料的器件的层生长所需的控制水平。还采用标准化及集成技术，并且对于例如由于材料的基底和其它层所致的特征之间的强度干涉效果应该很稳固，因为这可能会产生峰叠加。

对于主要感兴趣的半导体材料，已知晶体结构，并且至少在理论上每个原子元素将只占据晶体结构中的特定位置。所以例如在III-V材料中，所有的III族元素将占据一个聚硅位置并且所有的V族元素将占据其它的位置。对于象GaAs这样的具有闪锌矿结构的二元材料，对于III族和V族元素具有相同数量的晶格位置，并且因而Ga:As为1:1。如果把一个第二V族材料如Sb加到GaAs中产生四元化合物，则将取代V族晶格上的一些As。但是，III族和V族的比例将保持在1:1。因此在As:Sb的比例中存在不确定性。测量此不确定性的标准方法是测量材料中由增加较大的Sb原子所导致的晶格参数的改变。本发明提供一种确定As:Sb比例的独立的方法，它是根据由于增加Sb所致的散射强度的改变来确定As:Sb比例。本发明还具有的一个优点在于散射强度不受应变的影响，不象晶格参数一样。在四元材料的情况下，如InGaAsSb，假设III族元素与V族元素的比例为1:1，但是现在不知道In:Ga以及As:Sb的比例。测量此材料的晶格参数不会给出唯一的解，因为可以不改变晶格参数地更改In:Ga及As:Sb的比例。但是，本发明证明，通过利用原子的测得的晶格参数和散射强度，可以唯一地获得In:Ga及As:Sb的比例。另外，此创意可以延用到四元材料如InGaAlAsSb的情形中。还假设III族元素与V族元素的比例为1:1，但此时In:Ga、Al:Ga和As:Sb比例未知。通过使用两个不同的反射以及晶格参数的测量，将应该能够确定所有的三个比例。

半导体材料可以是一种合金。

本方法可以用于分析至少局部发生应变的半导体材料的成份。对于四元闪锌矿和六边形及二元金刚石立方材料，本方法独立于半导体材料的应变状态。对于包括一层或多层沉积在一个衬底上的半导体材料，在任何一层或所有层与基底之间可能由于它们晶格参数的不同而存在失

配。这种不同可能导致材料的应变。的确，其它的机械作用可能在材料中导致应变。需要知道应变状态，以便依据晶格参数的测量确定材料的成份。

5 因为在这些方法中可以在不知道晶格参数的情况下实现成份的估算，所以消除了通过测量材料单胞的精确形状去知道应变的需要。需要利用公知的对于立方晶体的X射线技术测量总的8倍晶体摆动曲线，以确定单元晶胞的形状，并且因此可以利用此方法节省用于汇集四~八个量级的实验数据的时间。利用本发明的方法分析成份可能花费两小时的时间，而现有技术要花费十六小时的时间。

10 半导体材料可以是晶体材料，例如立方晶系晶体材料。可以是单晶材料或多晶材料，或非晶材料。

半导体材料可以掺杂。本方法可以分析掺杂的半导体材料如合金的成份。这对于掺杂剂成份高到足以影响晶格参数但不足以改变衍射能量的情形尤其有用。材料可以是固体、液体或气体材料。

15 衍射能量的每个或一些衍射峰或检测部分可以处于从半导体材料的一个准衍射禁角。对于单一成份的材料、即对于一种物质组成的材料，不会发生光束从材料以一个特定的角衍射，即被禁止。对于化合物材料，即由两种或多种物质组成的材料，这种反射不会被完全禁止，即准禁止。对于两成份晶格类似，有特定的衍射方向，在该方向上没有或基本没有由于“网格结构”而从不同原子衍射的辐射。给“主”晶体结构增加一或两个具有不同散射功率的原子将干扰衍射禁角，并且因为合金的/增加的原子以稍稍不同的方式对衍射做出贡献，所以有一些辐射以不同的角度衍射，与替换晶体结构中的原子不同。每个或一些准禁止衍射可以是在(002)的反射或(006)的反射。

25 以准禁角（如果不在某些未知替换基本的晶格原子则将被禁止的角）衍射的辐射强度对存在的合金/不同原子的浓度/量-即晶格的化学组成非常敏感。这是因为在准禁角的散射功率涉及主晶格原子的散射功率总和与替换原子的散射功率总和之差，此差值对每个原子的各自数量敏感。对于闪锌矿晶格型的每个或一些准禁止反射可以从材料的(002)反射，或(006)反射，或这些反射的总和。对于立方晶系半导体材料，(002)和(006)反射可能具有比(004)反射对材料成份更高的敏感性。例如，(004)反射具有正比于在(004)平面中的原子的衍射功率

30

的平均和的强度，而(002)反射具有正比于在(002)平面中的原子的衍射功率的平均差的强度。后者对半导体材料的成份的变化更敏感。

在立方III-V四元半导体材料中，(002)反射强度依据III族和V族元素在(002)平面上的衍射功率差。该方法可以用于分析III-V四元半导体材料如InAlAsSb的成份。对于该材料的成份测量方法的精确度可以利用零Al含量范围的“四元”InAsSb估定。这使得利用(004)反射将结果与常规的失配法计算的成份相比较，由此从反射强度中提供一个对包含在测量成份中的误差的估定。对于四元化合物InAlAsSb，证实了正如预期的(002)反射的强度强烈依据III族的比例，由于In和Al之间较大的衍射功率。

从半导体材料衍射的能量可包含各种特征，如一个或多个强度峰。检测到的衍射能量的一个或一些部分可以包括一个强度峰。代表每个或一些部分的强度的参数可以是强度峰的集中区域，或峰的一部分。可以是峰的高度和/或峰的总宽度的最大值的一半(FWHM)。可以用各种技术整化该区域，这些技术包括使用Simpson法则或Trapezium法则，或对峰拟合一个函数。例如可以通过划分检测到的总集中强度或划分干涉样品的衍射峰的强度执行参数的归一化。这在希望把测得的强度与计算的强度比较时尤其有用。

最好在材料的百分比组成中达到区域中的误差低于0.1%。
检测到的能量部分或能量的一部分可以从材料反射和/或透过该材料。

本方法的第二方面包括在检测之前处理衍射能量的每个或一些部分。可以用一个或更多的光学元件处理每个部分。分析仪晶体可以用于处理每个部分。它用作减小检测每个部分的检测器的接收角，使得如果衍射能量中有两个特征重叠，则可以把它们分开。

对衍射能量每个部分的检测可以在反射/透射的所有角度处进行。对衍射能量强度的检测可以在一个或多个检测角处进行。衍射能量强度在所有角可以不一致，但在某些特定的角度处可以显示出一些特征，如特征峰。最好把每个检测角选择成检测强度特征。当从一个具体的平面或一组平面如材料的(002)平面衍射能量时，将只在一个角度处出现峰，但将扩展到一定角度范围内，这是由于能量源的波长扩散、能量源的角度发散以及材料的精细程度。此角度范围依据材料可以是几弧度秒

至1000. 最好在一个或多个检测角的角度范围内检测衍射能量的每一部分。角度范围最好大于或等于每一个平面或一组平面扩展的衍射能量的角度范围。可以用一个或多个检测器检测衍射能量的每个衍射峰或每一部分。例如是闪烁检测仪、正比计数器、固态检测仪、膜或它们的任何组合。每个检测仪将有一个有限的接收角、即可以检测的衍射能量的一个角度范围。每个检测仪的接收角度最好大于或等于从材料的一个平面或一组平面衍射能量的扩展角度的角度范围。

该方法可包括利用对埋层深度以及埋层厚度的了解来判断材料埋层的成份的方法。

10 必须知道埋层的深度和埋层的厚度以利用衍射强度计算成份。这是因为衍射强度也依赖于层的深度和厚度。这些参数可以从衍射的其它特征得到或利用辅助技术测得。

可以通过每个检测器的运动在一个或多个角度处检测衍射能量的每一部分。另外, 或者可以通过材料的移动或摆动在一个或多个角度处检测衍射能量的每一部分。后者产生所谓的摆动曲线。另外, 或者可以通过能量源的移动在一个或多个角度处检测衍射能量的每一部分。

代替利用实质上为单色的能量源和在一定的角度范围内移动每个检测器, 可以固定每个检测器的位置并改变源的波长。除改变源的波长之外也还可以移动每个检测器的位置。

20 本方法还包括测量一个表示材料的晶格参数的参数。这最好是从能量源衍射能量的角度, 即能量的反射/透射部分和材料中的平面之间的角度。材料中的不同层可以由于例如成份的变化而有不同的平面间隔。因为能量的衍射角依赖于晶格参数, 所以从材料各个层的衍射可以与包含相同原子种类的层区分开来。因而本方法可以用于分析埋层的成份, 即具深度分辨率。这不可能利用其它的技术直接测量成份, 因为不能区分来自感兴趣的层外部的原子的信号。

辐射束或能量源可包括例如X射线、电子或中子束。光束或能量源每个的波长最好是待分析的半导体材料的晶格间隔的量级。光束或能量源的强度的稳定性在分析的时间范围内变化不超过0.1%。

30 在一个优选实施例中, X射线束用于辐射半导体材料。这可以通过X射线管产生。X射线可以有一个或多个波长。最好在0.5~2或3埃的范围内。X射线可以基本上是单色的, 并且可以包括一个或多个特征X线,

如K- α x射线。可以用一个或多个光学元件如一个或多个晶体或反射角部分地对光束单色化和/或整形。

该方法可以用于检查半导体材料的成份。该方法还包括将检测到的材料成份与参考成份相比以判断检测到的成份是否等于或落入参考成份周围的预定范围内，并且如果测得的成份落入范围内则产生第一输出，如果测得的成份落到范围之外则产生第二输出。第一输出可以是“肯定”输出，第二输出可以是“否定输出”。此方法可能对检查半导体材料在半导体晶片生产线一端的成份尤其有用。关于参考的检查可以与对可允许信号的测得信号比较，或者是存储器中允许信号的一个范围，或者可以包括用参考样品实际进行衍射测试以产生进行检查的值。该方法还可用于检查在沉积下一层之前或之后的半导体材料层的成份。该方法还包括提供一种依据材料成份与参考成份的比较的信号。这可以反馈到半导体材料生产过程并用于改变后续材料的生产过程。

本方法可以用于测试定律的有效性，如设计晶格参数和半导体材料成份的韦格定律。本方法还可用于分析材料的成份并测量一个表示材料晶格参数的参数。可以将结果与利用韦格定律计算的结果相比，从而判断韦格定律对该材料的有效性。

根据本发明的第三方面，提供一种分析半导体材料成份的装置，该装置根据本发明第一方面的方法布置以进行操作。

该装置包括一个衍射仪。在此装置中检测器的角度检测精度不必象常规的衍射仪那样高。因此此装置的成本可以很大的降低。另外，如果把衍射仪设计成象检测器一样地检查半导体材料/晶片的成份那样固定或可在有限的位置范围内移动，则可以在计算机的控制之下工作。这比制造一个全自由度的运动衍射仪更便宜。

根据本发明的第四方面，提供一种成份测量系统，该系统布置成根据本发明的第一方面分析半导体材料的成份，并且将此成份与参考成份相比较。

根据本发明的第五方面，提供一种分析多组份材料的成份的方法，包括具有能量源的能量的辐射材料，能量从该材料衍射，检测衍射能量的一部分或多部分，并分析每个检测到的部分以获得一个表示每部分强度的参数。

根据本发明的第六方面，提供一种分析四元材料成份的方法，包括

具有能量源的能量的辐射材料, 能量从该材料衍射, 检测衍射能量的一部分或多部分, 并分析每个检测到的部分以获得一个表示每部分强度的参数。

5 本方法包括测得一个表示材料晶格参数的参数以及一个表示能量源的能量的辐射的强度的参数。

根据本发明的第七方面, 提供一种分析单晶材料的成份的方法, 包括具有能量源的能量的辐射晶体, 能量从该材料衍射, 检测衍射能量的一部分或多部分, 并分析每个检测到的部分以获得一个表示每部分强度的参数。

10 根据本发明的第八方面, 提供一种分析至少部分发生应变的材料的成份的方法, 包括具有能量源的能量的辐射材料, 能量从该材料衍射, 检测衍射能量的一部分或多部分, 并分析每个检测到的部分以获得一个表示每部分强度的参数。

15 根据本发明的第九方面, 提供一种分析材料成份的方法, 包括具有能量源的能量的辐射材料, 能量从该材料衍射, 检测以准禁角衍射的能量的一部分或多部分, 并分析每个检测到的部分以获得一个表示每部分强度的参数。

根据本发明的第十方面, 提供一种测试有关晶格参数的定律有效性和半导体材料成份的方法。

20 本方法可以用于测试韦格定律的有效性。该方法还可以用于分析半导体材料的成份, 并测量一个表示材料晶格参数的参数。可以把结果与利用例如韦格定律计算的结果相比以判断该定律对该材料的有效性。

25 根据本发明的第十一方面, 提供一种制造半导体晶片的方法, 包括制造一个半导体晶片, 根据本发明第一方面的方法分析晶片的成份并蚀刻晶片以制造该晶片。

下面将参考附图对本发明的优选实施例进行描述。

附图说明

图1是根据本发明第二方面的装置示意图;

30 图2是关于具有40nmInAs盖层的InAs衬底上200nmInAlAsSb层的归一化的(002)反射强度与失配度以及In百分数的三维曲线图;

图3是关于具有40nmInAs盖层的InAs衬底上200nmInAlAsSb层的归一化的(004)反射强度与失配度以及In百分数的三维曲线图;

图4是从图2中0.18%失配度处截取的归一化的(002)反射强度与失配度以及In百分数的二维曲线图;

图5(a)对于InAsSb的第一层a在(002)反射的双晶摆动曲线图;

图5(b)对于InAsSb的第二层b在(002)反射的双晶摆动曲线图;

5 图6是从图2中截取的归一化的(002)反射强度和关于Sb百分数的曲线;

图7是关于InAsSb的复盖三元层a和b相对采用的集中窗的大小的所计算的Sb百分数曲线; 和

图8是GaAs或InAs单元晶胞示意图。

10 具体实施方式

装置包括一个具有图1所示一般组件的衍射仪。衍射仪可以是Bedes scientific D3高分辨率衍射仪, 具有一个旋转阳极源或一个利用标准密封管X射线源及Gobel反射镜工作的Bruker D5000 HR衍射仪。每个包括一个X射线源, 一个样品台2和一个用于检测从样品衍射的x射线的检测器4, 样品台2上安放一个准备分析的半导体材料样品3。检测器是一个闪烁检测器。X射线源包括一个入射到铜靶6上的电子束5, 铜靶产生特征x射线束7。射线束穿过一个光学元件8, 该光学元件对射线束7单色化并整形。光学元件是一个Si(220)四反射单色仪(Bruker衍射仪)。它选择K- α 特征x射线的一部分输出。所得的基本上为单色的x射线束入射到样品上, 在那儿被衍射。样品的大小处于100微米~几十毫米的范围。此装置提供高的光子计数和高的源稳定性, 允许在合理的计数时间内(大约2s/数据点)收集高质量的数据。

25 通过在大约800弧微秒的范围内通过摆动样品而测量摆动曲线、即强度-角度曲线9。这样允许收集延伸的数据范围以确保在摆动曲线中包括具有显著强度的所有特征, 从而允许数据的精确归一化。

30 四元和三元半导体材料用作样品。四元和三元外延层沉积到VG V80H MBE系统中。该层由200nm厚的InAlAsSb或InAsSb在450℃的生长温度和 $1.1\mu\text{mhr}^{-1}$ 的生长率下沉积到2英寸的InAs衬底上组成。因为四元样品是一种包含化合物的Al, 所以40nm的InAs盖层也沉积到整个结构上以防止该层在空气中氧化。盖层的存在还使得能够对附加层边缘厚度的影响做出成份测量稳定性的评估。

测得的摆动曲线包括数个对应于来自样品各个层和衬底的入射x射

线的衍射的峰。为了分析样品的成份,通过在以层峰的最高点为中心的窗之上集中而评估(002)准禁反射峰的强度。

利用对称的(004)反射从单元晶胞的四方晶系畸变中估算样品的层的应变状态,从而给出垂直于衬底表面的晶格参数,并利用非对称的(444)反射给出平行于衬底表面的晶格参数。此分析表明所有的层100%变应,并且从拟合的(004)反射的峰位置导出的成份的估算不受应力松弛的影响。层厚度也可通过拟合(004)摆动曲线而确定。

利用商业软件RADS根据TaKagi-Taupin方程执行X射线摆动曲线模拟。这些计算给出衍射能量的全部动态计算并考虑光束调节光学。

10 为了能够比较计算出的强度和实验数据,通过在摆动曲线下用总集中强度除每个点对每个测得的摆动曲线归一化。由此程序引入的误差可以忽略,只要收集了足够大衍射角度范围内的数据以确保从(002)平面衍射的x射线的大部分被检测到。

从x射线摆动曲线抽取实验参数的标准方法是利用全动态模拟的实验数据的模拟和拟合。同时考虑计算,并在精确再现峰形状中从理论上再现诸如“衍射牵引”这样的现象,这种现象是由于例如不包括源的能量发散以及诸如噪音数据这样的实验问题引起的,并且晶片曲率可能严重反射影响数据拟合的精度。另外,由于结构中的附加层如Pendellosung或厚度边缘而发生的干涉效果将导致峰强度测量中由特定的平面组带来的问题。在对于这些问题稳定的进行数据分析的方法中,在以峰的最高点为中心的窗上集中对于该层的(002)准禁止反射/衍射峰强度。只要此集中窗适于做成包括(002)强度的有效百分数的大小,但没有大到包括摆动曲线中其它结构做出的显著结果,则测得的强度应该对精确的峰形状不太敏感。

25 图2是关于具有40nmInAs盖层的InAs衬底上200nmInAlAsSb的归一化的(002)反射强度与失配度以及In百分数的三维曲线图。正如所预料的,由于In和Al之间很大的衍射功率差,可以看到(002)强度与III族物种强烈的依赖关系。例如,在0.18%的失配度下,In百分数中20%的变化给出(002)强度75%的变化。这与图3所示的模拟并归一化的(004)强度中只有6%的变化相对照。沿图2的失配轴,对(002)反射强度中的变化的主要成份来自于衬底的衍射峰周围的散射强度。这被看做强度在低失配下的强增长。来自于由包含在此计算中的40nm的InAs

30

所致的厚度边缘的沿失配轴的成份也被看做强度在0.4%失配度周围的轻微上升。这种由于厚度边缘的效果在(004)反射(图3)中更明显。在这种情况下,大约是(002)峰的衬底峰和层峰值之间角度的两倍的峰值位移允许包括沿失配轴的厚度边缘的全部振荡。

- 5 图4是从图2中0.18%失配度处截取的归一化的(002)反射强度与失配度以及In百分数的二维曲线图。利用一个50弧度秒的集中窗测量此曲线图中标绘的对于该层的(002)峰的集中强度。由此数据估算该层的成份是 $\text{In}_{0.873}\text{Al}_{0.127}\text{As}_{0.855}\text{Sb}_{0.145}$ 。此值与成份合理一致。由该层的失配度和从反射高能电子衍射(RHEED)测得的III族通量计算的
- 10 $\text{In}_{0.86}\text{Al}_{0.14}\text{As}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 在沉积之前振荡,并假设一个对III族元素的粘附系数。

- 如前所述,要通过其它计数精确测量四元层的成份非常困难。因此,为了获得在实验的准禁止衍射(002)强度与计算的(002)数据匹配过程中产生的误差的估算,生长两个完全应变的InAsSb层。图5(a)
- 15 和5(b)中分别示出了对于层a和层b在(002)反射的双晶摆动曲线。图6是从图2中截取的对于100%层(002)反射强度和Sb百分数的曲线。此曲线用于估算图5中所示的四元层成份,并且比较这些值,利用韦格定律和从它们的(004)反射测得的层失配度确定成份。利用(002)峰的强度测得的InAsSb的成份对于a层和b层分别是 $\text{InAs}_{99.2}\text{Sb}_{0.8}$ 和
- 20 $\text{InAs}_{97.4}\text{Sb}_{2.6}$ 。利用标准x射线技术计算的这些层的成份对于a层是 $\text{InAs}_{99.1}\text{Sb}_{0.9}$,对于b层是 $\text{InAs}_{97.3}\text{Sb}_{2.7}$ 。这两项技术对于两层的差是0.1%。在层a的情况下,考虑到图5(a)中所示的(002)反射和衬底峰在极低失配度下的强干涉,这种程度的一致多少有点令人惊讶。但是,这种好的符合证明了集中技术对峰形变化的稳定性。

- 25 图7是关于如何计算具有不同宽度集窗的层a和b与变化的曲线图。此图再一次证明了此项技术对摆动曲线中不同特征之间干涉的影响不敏感。与从图6中测得的层的真实成份的最大偏差是0.2%。对于最大的集中窗出现这种情况,包括(002)峰的尾部并因而包含其它源对强度的显著贡献。

- 30 图8是GaAs或InAs单元晶胞示意图。利用以正确的布拉格角辐射入射,从(004)平面的衍射具有一个很强的强度,因为从平面80、81、82、83和84的散射都同相并且:Ga原子从平面的散射与As原子从平面

的散射同相。

对于从标号为82的002平面的散射，结构上与从平面80、82和84的散射同相，而且原子从平面81和83的散射彼此同相，从平面80、82和84的散射不同相。所以在特定方向的散射强度是 $\Sigma (f_1 - f_2)^2$ ，其中 f_1 和 f_2 是Gallium (f_1) 和Arsenic (f_2) 的散射功率。

在一个立方晶胞中，相同材料的所有原子 $\Sigma (f_1 - f_2) = 0$ ，因为 $f_1 = f_2$ 。在二元半导体合金如纯GaAs中不为零，但小于来自(004)面的信号 $\Sigma (f_1 - f_2)^2$ 。

但是，如果 f_1 's和/或 f_2 's中的一些因为用Ga和/或As替换其它的合金原子(如Al替换Ga, Sb替换As)，则通过原子浓度的很小变化就会显著地改变 $\Sigma (f_1 - f_2)^2$ ，其中原子具有不同于初级晶格的散射功率。

类似地，在用Al替换In和/或用Sb替换As使得InAs晶体中，可以通过利用散射角以及散射强度信息得出Al/In和/或As/Sb比例，导出四元合金的化学成份。

有这样的设想，在制造半导体晶体中有一种被设置成这样的机器，通过利用本发明检查晶体的化学成份而检查什么是实际制作的，什么是希望制作的。因此知道在什么角度测量所期望的衍射峰(是否是(002)、(006)、(004)或其它的)，并且一般可以在摆动测试之前把检测器和x射线发射器定位在正确的位置。然后可以进行衍射峰位置/角度和在峰情况下的强度的测量并可以产生一个测量成份。可以针对允许的成份范围手工或利用计算机的自动检查测得的成份。在一个实施例中，计算机控制测试并给出“合格”或“不合格”的回答。很清楚，在半导体晶片制造商处理半导体晶片中有一些不是正确预定的化学成份。如果晶片通过控制测试，则可继续后面的制作/处理步骤。

该系统可以产生绝对浓度的打印/制作一个特定晶体或一批晶体。

需要对执行程序的数据载体进行保护，其中程序用于控制本发明的装置。

还将理解本发明至少在一个实施例中允许利用准禁角衍射的强度测量立方晶系的四元和三元半导体合金、尤其是III-V合金的化学成份，从而确定例如外延层的化学成份，准禁角衍射例如是(002)或(006)反射。

本发明允许在不知道三元相的任何体晶格参数的情况下确定一层

的成份。这在得不到高纯度体单晶时、例如AlAs的情况下有用。

如四元化合物的晶体成份可以通过利用峰分离和峰强度的单x射线测量确定。

- 5 此项技术允许在掺杂的三元合金中进行成份判定,掺杂物的水平高到足以影响晶格参数但不足以改变散射强度。可以分析薄的埋层。

还应理解可以在单项测试中判断化学成份,不必在确定化学成份之前测试材料的其它特征/参数。与现有技术中所需的前8对晶体摆动曲线相比,本发明在测试样品时节省了相当多的时间。

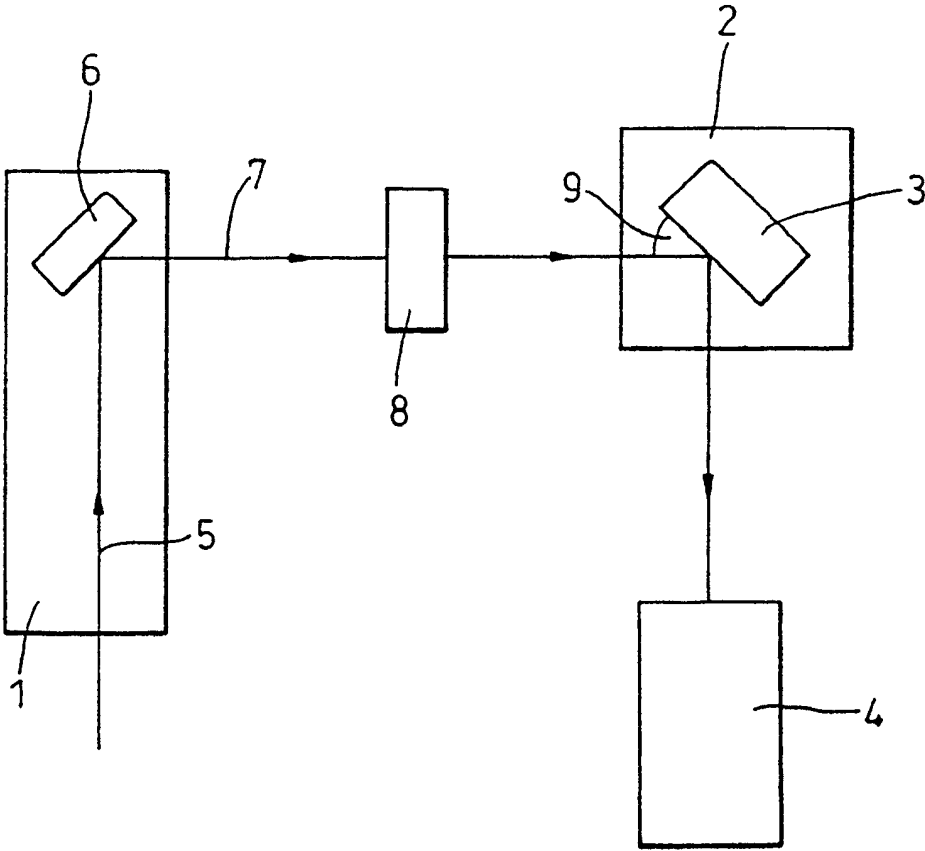


图 1

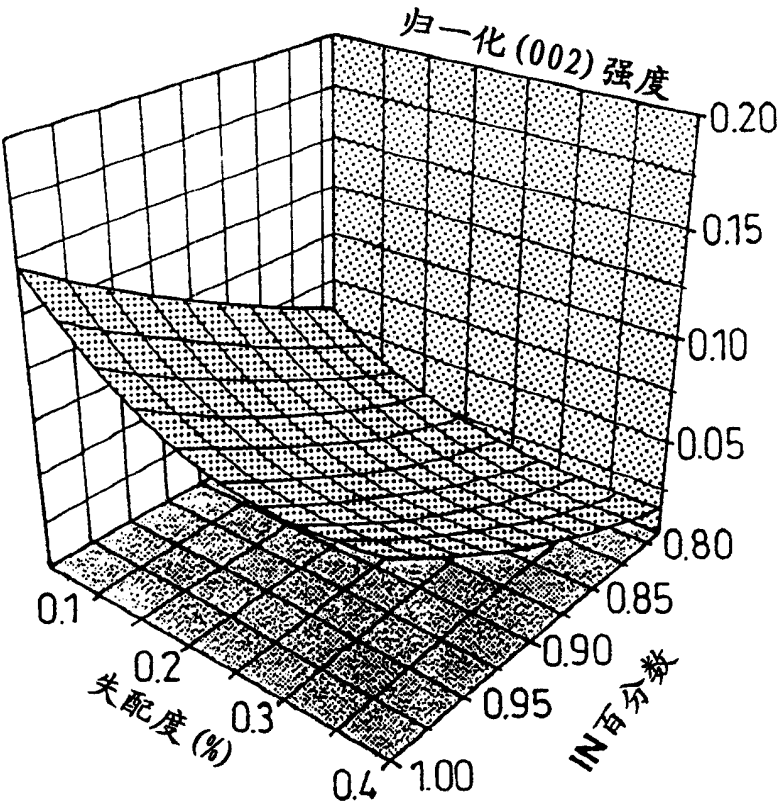


图 2

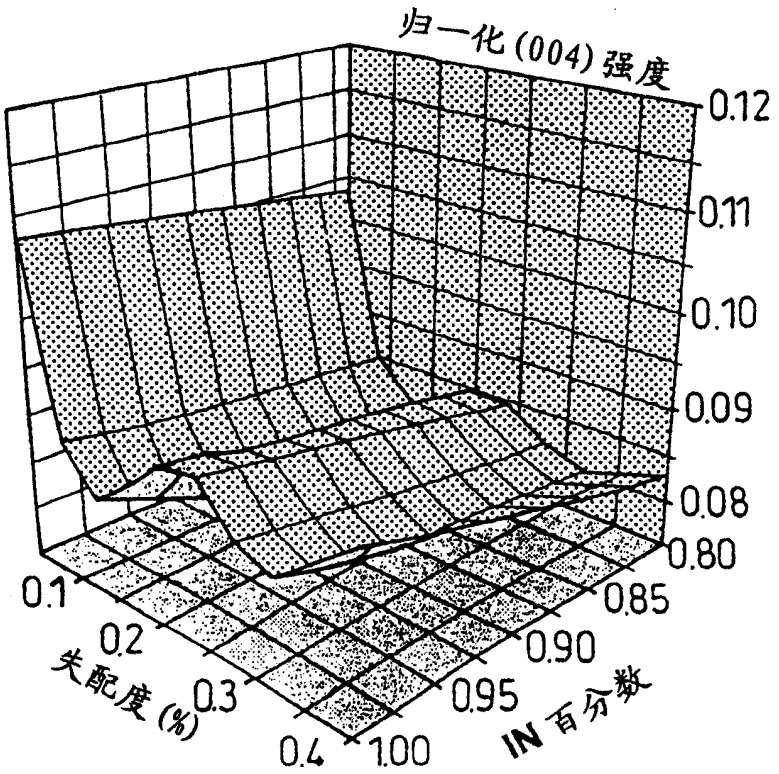


图 3

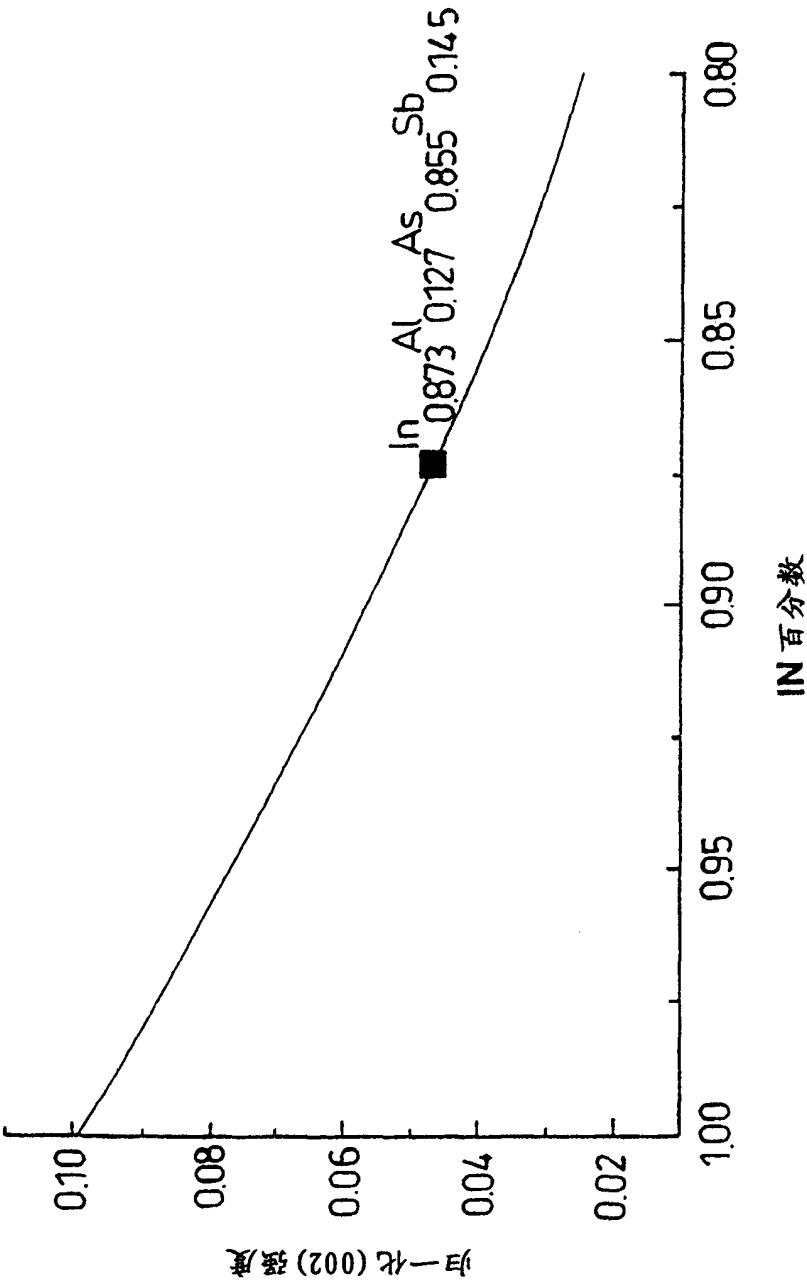


图 4

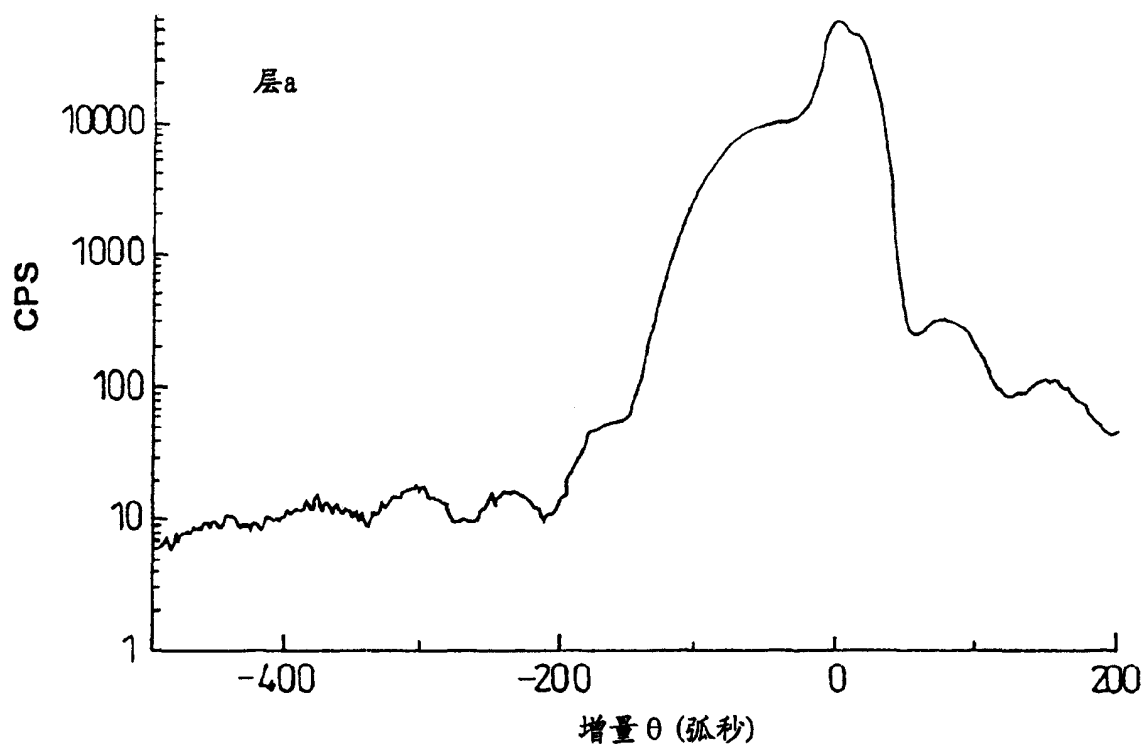


图 5(a)

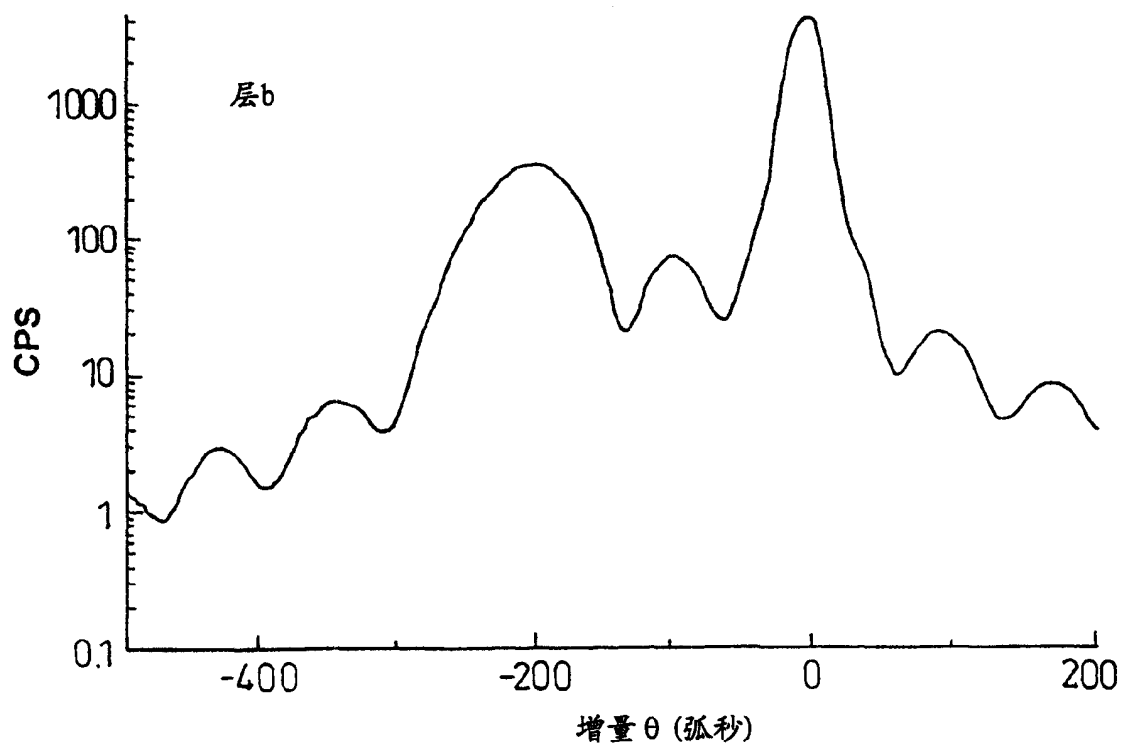


图 5(b)

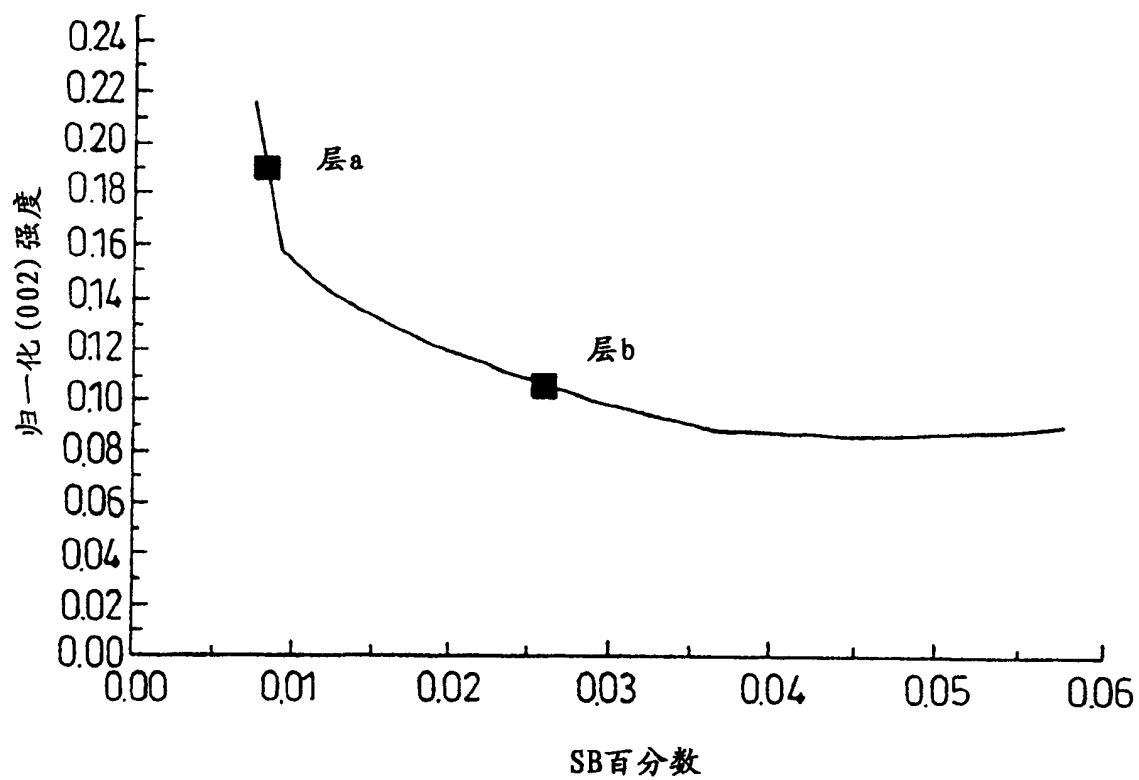


图 6

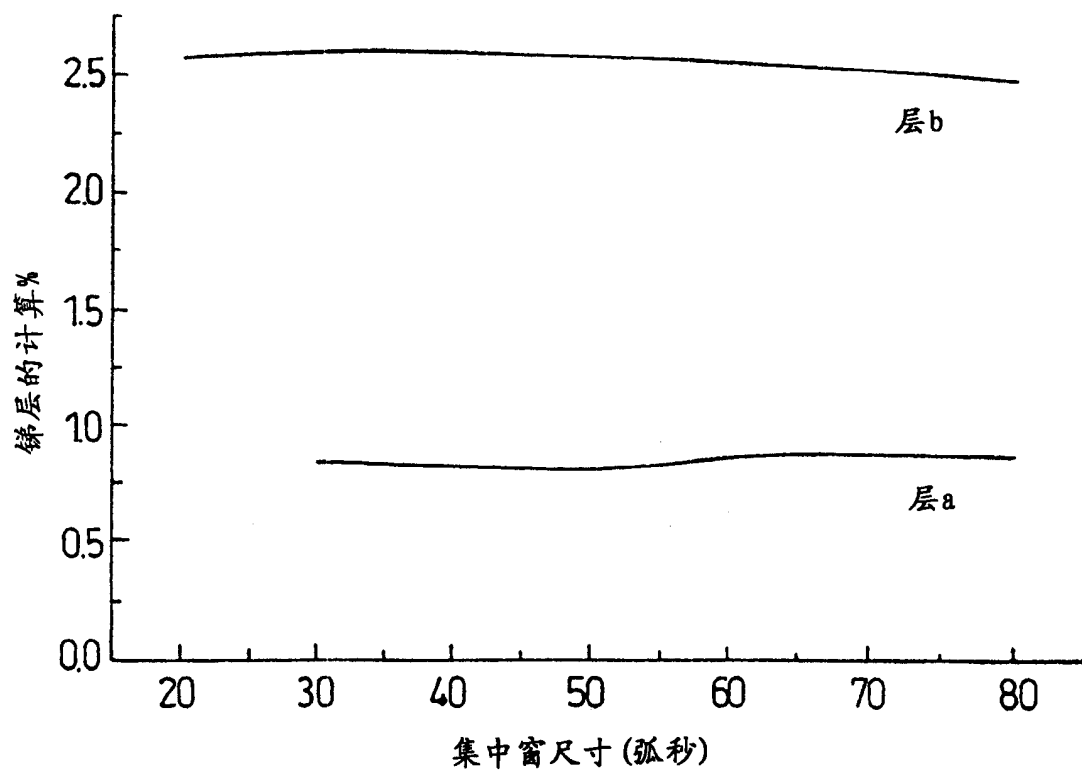


图 7

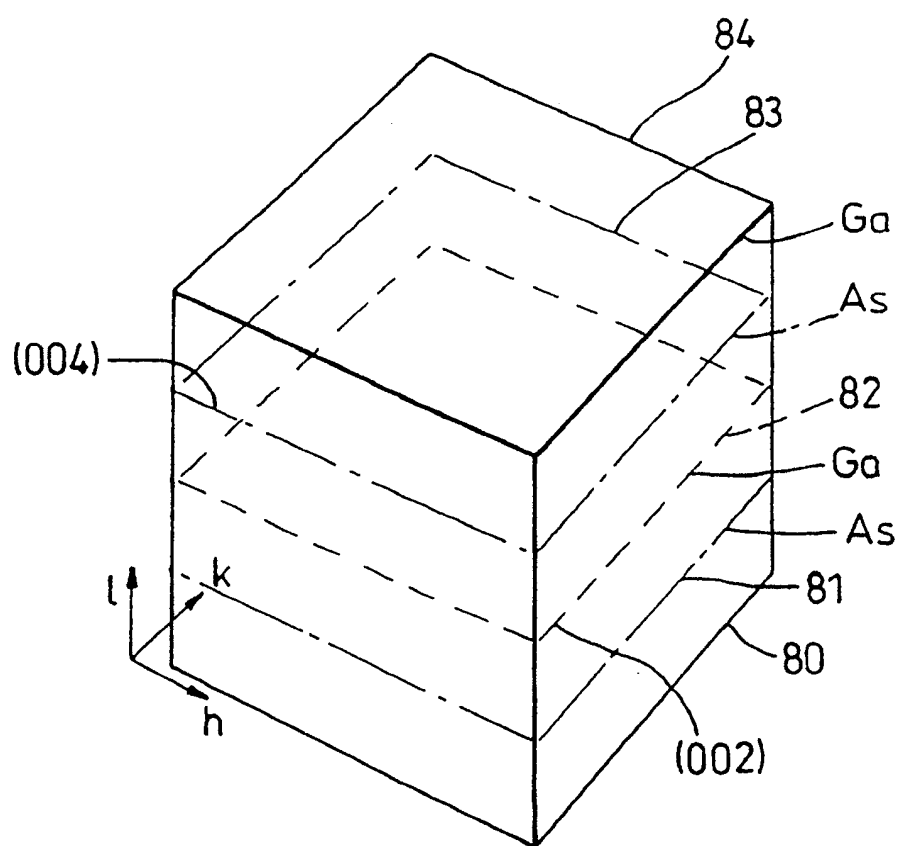


图 8