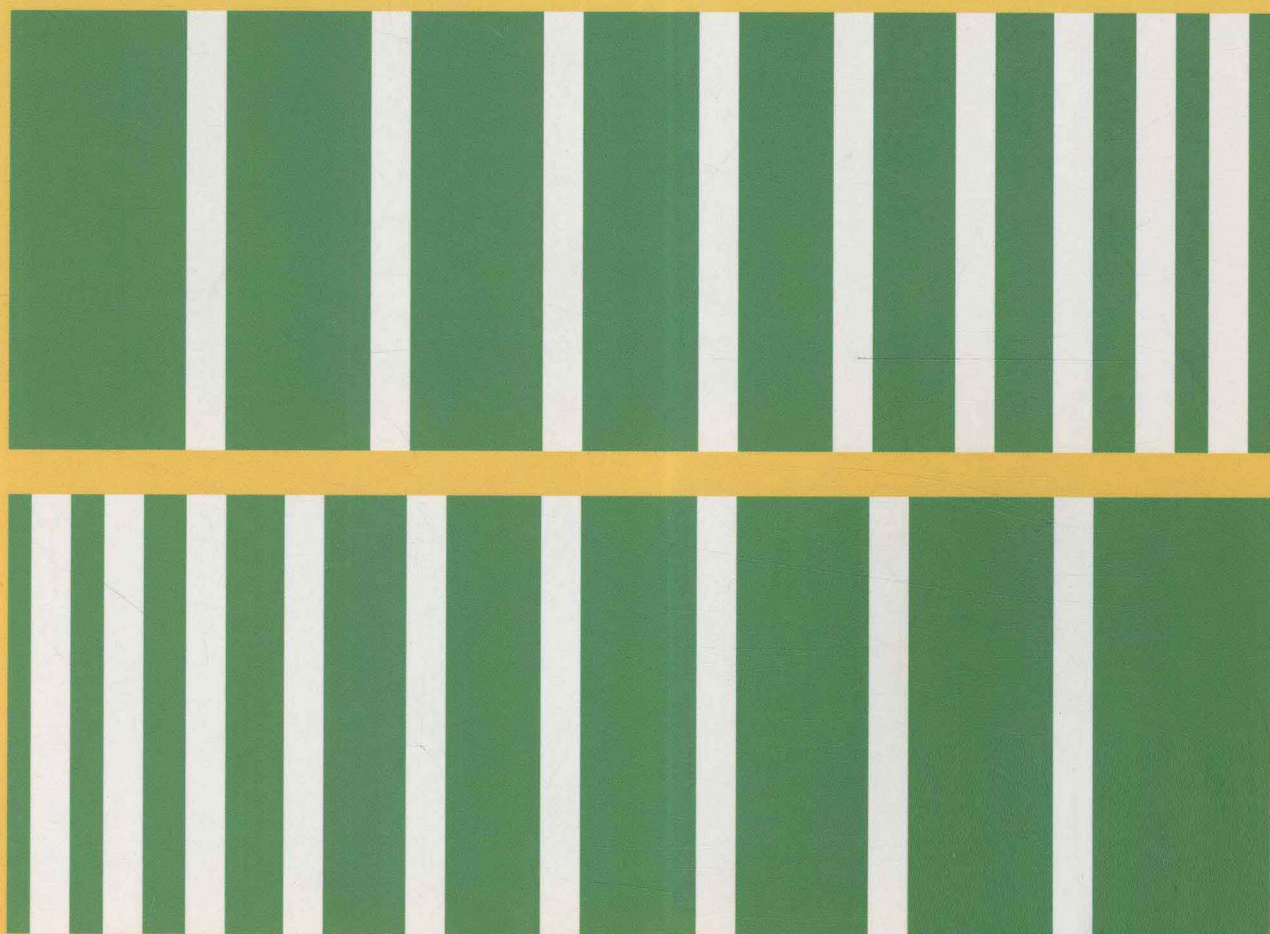


Nanometer Technology for Semiconductor

# 半導體奈米技術

【第三版】



龍文安 著

# 半導體奈米技術

*Nanometer Technolog for Semiconductor*

龍 文 安 著

國立交通大學應用化學系教授

五南圖書出版公司 印行

# 自序

半導體奈米製程相關技術可謂日新月異，如夸父追日、精衛填海，永無止境。有鑑於英文相關書籍，涵蓋面不全，且語焉不詳，對國人未盡適合；國內尚無適當之中文技術專書，因此決定以在交通大學應用化學系多年授課之講義為基本架構，適當增補內容，編寫成本書，以彌補上述缺憾。本書改正英文文獻某些不當與錯誤之處，對中文名詞與用語亦經縝密斟酌，務求正確、簡明與望文生義。

本書重點在半導體奈米製程原理與概念之說明，而不在生產線上實務細節之描述。本書內容已儘可能參酌最新相關文獻，以符合時效。願本書能為引介半導體奈米技術知識、推動科技中文化與實現我中華民族偉大之復興，略盡棉薄。

中國人以中文母語閱讀、思考、表達與傳播科技知識，不僅天經地義，且科技方能真正紮根，茁壯成長。盲目倡導英文至上論，輕視母語，科技在我國將形同失根之浮萍，永遠淪為科技強國之殖民地。千秋功過，豈能不慎？

衷心感謝內子彭怡泉女士之支持與體諒；感謝交大諸多同仁，對本書相關內容提供寶貴意見；亦感謝研究生協助資料蒐集與五南圖書第五編輯室之費心。本書如有繆誤、疏漏之處，尚請海內外學者、專家不吝指正，俾再版時得以修正。

父親龍時雨青年從軍，投身抗日衛國戰爭，經歷湖南長沙與衡陽保衛戰，與日寇浴血奮戰，全連官兵幾乎全部為國捐軀。母親張敬孝在湖南澧縣家鄉，每逢日寇下鄉掃蕩，倉皇懷抱尚在襁褓中之家姊，或藏匿於草堆，或隱伏於田溝，全身戰慄，距日寇奮力刺下之刺刀，咫尺之遙爾！

謹將本書獻給父親龍時雨與母親張敬孝

龍文安

中華民國九十九年夏定稿於

台灣省新竹市國立交通大學應用化學系

# 本書選詞用字與讀音說明

微電子、光學、微影等相關名詞與用語，中、英文皆尚未標準化，查閱國內外文獻時，常深受困擾。為改正此現象，本書用詞、用語務求簡明正確，可望文生義，且統一用法。

業界習用名詞如光阻劑、曝光、光罩，雖適用於光學微影，但不適用於電子束、離子束微影，因與光無關。為求適當、簡便與統一，本書分別以阻劑(Resist)、照射(Exposure)、圖罩(Mask)表示，以適用於各種微影，並可適用於濕蝕刻與電漿蝕刻。晶圓(Wafer)上基本單元未切割前稱為晶方(Chip)，切割後稱為晶粒(Die)。Chip或Die亦常表圖罩上圖案基本單元，本書稱為單方，可與晶圓上之晶方對應。本書亦創造了聚光當量、相擾度、阿貝規範、通用規範、類陰極、電漿化學蝕刻、電容係數等新名詞，以澄清一些易誤解概念。其他重要名詞命名，如微影（常見譯為光刻）、活性離子蝕刻（常見譯為反應性離子蝕刻）、相移圖罩（常見譯為相位偏移光罩）、偏軸發光（常見譯為變形照明）、電子漂動率（常見譯為遷移率）等皆經過深思。

為方便中文使用，較冗長名詞予以簡化。舉例，括弧內為簡稱，空間影像對比度（像比），低介電常數材料（低介材），光之電場振幅（光幅），光之光強度（光強），相位偏移光學遮罩（相移圖罩），聚焦深度（焦深），化學氣相沈積（化氣積），物理氣相沈積（物氣積）。

光學名詞如吸收係數(Absorption Coefficient)為通用名詞，但又常稱消光係數(Extinction Coefficient)、減光係數、衰減係數(Attenuation Coefficient)。吸收係數又有三種，各不相同，導致混淆不清。本書統一命名如下：

$k$ ：虛項吸收係數，因由複數折射率之虛數項而得。無因次。

$\alpha$ ：機率吸收係數，因由以截面積表示吸收光子之機率而得。常用單位  $1/\mu\text{m}$ 。

$\varepsilon$ ：比爾吸收係數，因由比爾定理而得。常用莫耳單位  $\text{cm}^2/\text{mole}$ 。

光學名詞如光闌(Stop)、光瞳(Pupil)、光圈(Diaphragm)、光孔(Aperture)，各有其定義，但在文獻上常互相混用，引起混淆。反射率常混用 Reflection、Reflectance；反射係數常混用 Reflectivity、Reflection Coefficient。本文以 Reflectance 表反射率，可與 Transmittance（透射率）、Absorbance（吸收度）有-ance 相同字根；以-tivity 字根表係數，如 Reflectivity 表反射係數，較合文理。又日文名詞常與中文混用，如電阻係數常

稱電阻率；電容係數(Permittivity)常見稱介電係數、電容率、容許率等，混淆不清。本書統一使用如下：

吸收度(Absorbance)→吸收係數(Absorptivity) (亦見 Absorption Coefficient)。

反射率(Reflectance)→反射係數(Reflectivity) (亦見 Reflectance Coefficient)。

電阻(Resistance)→電阻係數(Resistivity)。

電容(Capacitance)→電容係數(Permittivity)。

耦合與偶合二詞在英文皆書為 Coupling，亦常引起困擾。漢書霍去病傳：「然而諸宿將常流落不耦」。此耦可表和諧之意。漢書高帝紀上：「父老苦秦苛法久矣，誹謗者族，耦語者棄市」。此耦可表成對之意，如偶。在古時，「耦」與「偶」兩字可互通，如「曾」與「增」兩字可互通一般。

本書賦予「耦」與「偶」兩字不同意義，用詞定義如下：

耦合：耦合意義接近振盪(Oscillation)、共振(Resonance)或互相配合。舉例：電磁波與電子之耦合作用，使電磁波能量可傳遞於電子；電子與電子自旋之耦合，使兩原子可鍵結。

偶合：偶合意義接近成雙成對之作用。舉例：可生成雙聚物(Dimer)之耦合作用(Coupling Reaction)；可使高分子間架橋之偶合劑(Coupling Agent)。

本書取春秋戰國「合縱連橫」之意，稱高分子之 Crosslinking 為「交連」，而不用「交聯」。前後縱向曰聯結，左右橫向曰交連，以資區分。

摩擦源自雙手搓摩，故摩為手部；研磨源自石磨，故磨為石部。磨擦為錯誤用詞。

有機化合物常見醢（音西）字，醢古時指調味之醋。論語公冶長：「子曰：孰謂微生高直？或乞醢焉，乞諸其鄰而與之。」註：微生高為人名。

常見有機官能基，命名與發音如下：羥基(-OH)（羥音搶），羧基(-COOH)（羧音ㄖㄨˊㄨㄟ，一聲之最，常發音如梭），羰基(-C=O)（羰音探）。

英文 Bulk，本書根據其文意，分別譯為塊狀、本體、主體等詞。

英文 Ground State 一般譯為基態，Excited State 一般譯為激態或激發態，惜「基、激」讀音相同，不易分辨。本書分別譯為「底態」與「發態」，語音明顯不同，以資區分。電子之 Precession 一般譯為進動，無法表達旋轉概念，本書譯為偏旋，取偏軸自旋之意。並區分旋與轉之意，繞自軸曰旋，繞他軸曰轉。

考慮中文合理語意、發音與文字一致、使用方便，本書作者訂立如下單位之中英對照：個百分比(Percent, %)；個百萬分比(parts per million, ppm)；個十億分比(parts per

billion, ppb)，單位前加一「個」字。舉例，如稱經濟成長率增加 8 百分比(8%)，語意似有不足；稱增加 8「個」百分比，則較符合中文語意。8%如稱百分之八，發音與文字不一致，順位顛倒。ppm 與 ppb 中文用法同%。

本書用字易引起困擾之讀音與破音字，為方便讀者，特註明如下：

縝密（縝音枕）、繆誤（繆音ㄇㄟˋㄨˇ）、蒐集（蒐音搜）、汞氙燈（氙音仙）、晶芯（芯音新）、鉻膜（鉻音各）、以訛傳訛（訛音鵝）、蒙特婁（婁音樓）、束縛能（縛音浮）、同調性（調音吊）、粗糙度（糙音操）、龜裂（龜音均）、門檻劑量（檻音砍）、嵌附層（嵌音千）、離子礮（礮音捻，ㄓㄠˋㄌㄞˋ）、碳氟氯（氟音福，氯音律）、鎢鉭合金（鉭音坦）、萃取（萃音翠）、鏤空（鏤音漏）、真空泵（泵音四聲之崩，ㄅㄨㄥˋ）、脫序簇（簇音酷）、電漿鞘區（鞘音竅），鑲嵌（音香千）、馬來酞（酞音甘）、聚亞醯胺（醯胺音西安）。

## 目 錄

## 第一章 背景知識

|    |                                           |    |                                               |
|----|-------------------------------------------|----|-----------------------------------------------|
| 1  | 1-1 電子自旋、角動量與磁矩                           | 51 | 1-18 電子發射、蕭特基效應與穿隧效應                          |
| 13 | 1-2 量子數                                   | 51 | 1-19 傳統晶胞、晶面與晶向表示法                            |
| 13 | 1-3 多重態與異態間跨越                             | 54 | 1-20 軌域電子、傳導電子與自由電子之差異                        |
| 13 | 1-4 電子迴轉                                  | 55 | 1-21 布洛赫波                                     |
| 22 | 1-5 光子與電子波粒二重性、有效質量與動量                    | 58 | 1-22 倒晶格、波向量與布里路因區之簡易說明                       |
| 26 | 1-6 測不準原理                                 | 59 | 1-23 固體之價帶與導帶—較進階說明                           |
| 27 | 1-7 電子流與電流反向                              | 69 | 1-24 奈米晶體                                     |
| 27 | 1-8 固體之價帶與導帶—較簡單說明（較進階說明在後）               | 78 | 1-25 穿隧效應                                     |
| 34 | 1-9 帶隙能（能隙）                               | 80 | 1-26 二氧化鈦光觸媒                                  |
| 36 | 1-10 費米能階                                 | 84 | 1-27 磁性介質分類                                   |
| 40 | 1-11 能帶相關易誤解觀點                            | 88 | 1-28 介電材（絕緣材）與各式應用                            |
| 42 | 1-12 離子化能                                 | 91 | 1-29 去氧核糖核酸與微電子                               |
| 42 | 1-13 工作函數                                 | 95 | 1-30 分光儀與能隙                                   |
| 46 | 1-14 束縛能                                  | 96 | 1-31 四點探針與片電阻                                 |
| 49 | 1-15 電子親和能                                | 98 | 1-32 品管標準差三西格馬( $3\sigma$ )與六西格馬( $6\sigma$ ) |
| 50 | 1-16 電子親和能 EA、離子化能 IP、工作函數 WF 與束縛能 BE 之異同 |    |                                               |
| 50 | 1-17 金屬與半導體接觸                             |    |                                               |

## 第二章 微影緒論

|     |                  |     |                |
|-----|------------------|-----|----------------|
| 99  | 2-1 緒論           | 113 | 2-4 芯片技術重要進展簡介 |
| 101 | 2-2 摩爾定理相關議題     | 113 | 2-5 電子元件使用之材料  |
| 109 | 2-3 本世代與後光學微影之選擇 | 118 | 2-6 重要補充       |

## 第三章 微影製程概述

|     |                         |     |                       |
|-----|-------------------------|-----|-----------------------|
| 124 | 3-1 晶圓清潔                | 151 | 3-13 硬烤或光安定           |
| 132 | 3-2 長氧化層                | 151 | 3-14 電漿除渣             |
| 133 | 3-3 上底材(Priming)        | 152 | 3-15 圖案轉移             |
| 135 | 3-4 上阻劑(Resist Coating) | 171 | 3-16 阻劑清除與元件清潔        |
| 138 | 3-5 軟烤                  | 172 | 3-17 回火與快熱製程          |
| 142 | 3-6 冷板冷卻                | 174 | 3-18 化學機械研磨           |
| 143 | 3-7 微影方法                | 176 | 3-19 微影製程實際應用於製備場效電晶體 |
| 145 | 3-8 照後理                 | 180 | 3-20 場效電晶體研發舉例        |
| 146 | 3-9 照後延                 | 188 | 3-21 碳奈米管製備場效電晶體可行性研究 |
| 147 | 3-10 照後烤                |     |                       |
| 148 | 3-11 顯影                 |     |                       |
| 150 | 3-12 清洗                 |     |                       |

## 第四章 基礎光學

|     |                                   |     |                                      |
|-----|-----------------------------------|-----|--------------------------------------|
| 197 | 4-1 光速與光性質之新發現                    | 226 | 4-9 薄膜折射率(n)與虛項吸收係數(k)測求             |
| 204 | 4-2 折射率(n)與全反射                    | 229 | 4-10 夫朗和費(Fraunhofer)與菲涅耳(Fresnel)繞射 |
| 205 | 4-3 折射率(n)與虛項吸收係數(k)              | 229 | 4-11 準分子(激雙子)雷射簡介                    |
| 215 | 4-4 虛項吸收係數(k)與機率吸收係數( $\alpha$ )  | 233 | 4-12 透鏡之雙折射                          |
| 215 | 4-5 折射率(n)與介電常數(k)                | 242 | 4-13 透鏡之色心                           |
| 217 | 4-6 反射率、反射係數、光束電場振幅(光幅)與光束光強度(光強) | 247 | 4-14 透鏡之縮密                           |
| 220 | 4-7 吸收度、比爾吸收係數、吸收長度與三種吸收係數定義      | 250 | 4-15 透鏡之像差                           |
| 221 | 4-8 透射度、透射率、反射度、反射率與修正方法          | 253 | 4-16 透鏡材料與性質                         |
|     |                                   | 258 | 4-17 透鏡之聚光當量(數值孔徑)與 f-值              |

## 第五章 微影光學

|     |                   |     |                              |
|-----|-------------------|-----|------------------------------|
| 261 | 5-1 空間影像對比度(簡稱像比) | 265 | 5-4 光源、同調度、相擾度、干涉、間距、光幅與成像性質 |
| 262 | 5-2 成像對數斜率        |     |                              |
| 263 | 5-3 門檻光強          | 288 | 5-5 單與多狹縫繞射、圓孔繞射、瑞           |

|     |                    |     |                     |     |
|-----|--------------------|-----|---------------------|-----|
|     | 利規範與其他規範           | 333 | 5-12 迪耳照射參數         | 338 |
| 298 | 5-6 微影機台之解像度與阿貝規範  | 338 | 5-13 阻劑側壁輪廓之駐波效應    | 339 |
| 309 | 5-7 空間頻率、截止頻率與低通濾波 | 339 | 5-14 因晶圓反射導致之阻劑擺動效應 | 344 |
| 316 | 5-8 微影解像度歸納與前瞻     | 344 | 5-15 因圖罩距離導致之阻劑擺動效應 | 346 |
| 317 | 5-9 焦深             | 346 | 5-16 阻劑之雷射干涉        | 349 |
| 330 | 5-10 照射-離焦-解像度關係圖  | 349 | 5-17 抗反射塗佈          |     |
| 333 | 5-11 空間影像對比增強      |     |                     |     |

## 第六章 主要微影方法

|     |                                        |     |                                                       |     |
|-----|----------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------|-----|
| 355 | 6-1 成像系統                               |     | 管直寫                                                   |     |
| 356 | 6-2 步進機與掃描機                            | 401 | 6-13 軟 X 光微影                                          | 415 |
| 362 | 6-3 照射景域、晶方與晶粒                         | 415 | 6-14 軟 X 光聚焦環陣列微影(Zone Plate Array Lithography, ZPAL) | 418 |
| 364 | 6-4 註冊、對準與疊對                           | 418 | 6-15 正規電子束微影                                          | 428 |
| 367 | 6-5 近紫外光汞弧燈 365 奈米 I-線微影               | 428 | 6-16 多重束與多重柱電子束微影                                     | 430 |
| 370 | 6-6 雷射描圖機                              | 430 | 6-17 低能電子束微影                                          | 431 |
| 371 | 6-7 氟化氬(KrF) 248 奈米準分子雷射微影             | 431 | 6-18 電子束投影式微影-限角散射投影式電子束微影                            | 434 |
| 372 | 6-8 氟化氬(ArF) 193 奈米準分子雷射微影             | 434 | 6-19 電子束投影式微影-變軸浸入式透鏡投影縮小照射                           | 436 |
| 375 | 6-9 氟(F <sub>2</sub> ) 157 奈米激雙子雷射微影   | 436 | 6-20 混同微影(Hybrid Lithography)                         | 436 |
| 379 | 6-10 氬(Ar <sub>2</sub> ) 126 奈米激雙子雷射微影 | 436 | 6-21 掃描探針微影                                           | 439 |
| 380 | 6-11 極短紫外光(Extreme UV, EUV) 13 奈米微影    | 439 | 6-22 無阻劑微影                                            | 443 |
| 399 | 6-12 近場微影-準分子雷射微型滴                     | 443 | 6-23 聚焦離子束微影                                          | 444 |
|     |                                        | 444 | 6-24 離子束投影式微影                                         |     |

## 第七章 其他微影方法

|     |                |     |              |
|-----|----------------|-----|--------------|
| 449 | 7-1 濕浸式微影      | 478 | 7-4 深刻模造微影   |
| 465 | 7-2 干涉微影       | 480 | 7-5 較少見之其他微影 |
| 472 | 7-3 奈米壓印微影或軟微影 |     |              |

## 第八章 圖罩與圖規

|     |                         |     |                                                       |
|-----|-------------------------|-----|-------------------------------------------------------|
| 489 | 8-1 傳統圖罩                | 565 | 8-10 極短紫外光(EUV)微影圖罩                                   |
| 493 | 8-2 攜合圖罩或原位圖罩           | 573 | 8-11 軟 X 光微影圖罩                                        |
| 495 | 8-3 圖罩設計與製備準則           | 583 | 8-12 電子束直寫導致 X 光圖罩圖案之變形                               |
| 496 | 8-4 相移圖罩原理              | 584 | 8-13 電子束微影圖罩與圖規                                       |
| 512 | 8-5 相移圖罩基本分類與特性         | 585 | 8-14 散射式圖罩(Scattering Mask)與散射式圖規(Scattering Stencil) |
| 540 | 8-6 基本型衍生之特殊相移圖罩與未來應用趨勢 | 589 | 8-15 離子束微影圖罩與圖規                                       |
| 546 | 8-7 相移圖罩側葉光強之消除或降低      | 592 | 8-16 傳統鉻膜圖罩與相移圖罩修補                                    |
| 548 | 8-8 嵌附層(減光相移層)材質        |     |                                                       |
| 556 | 8-9 相移角度與相移層需要厚度計算法     |     |                                                       |

## 第九章 阻劑化學

|     |                                         |     |                             |
|-----|-----------------------------------------|-----|-----------------------------|
| 605 | 9-1 量子化學                                |     | 正型阻劑                        |
| 605 | 9-2 阻劑簡介                                | 662 | 9-14 化學放大型阻劑環境安定性相關議題       |
| 606 | 9-3 傳統有機正型阻劑                            | 670 | 9-15 化學放大型阻劑增強抗電漿蝕刻性相關議題    |
| 625 | 9-4 傳統有機負型阻劑                            | 671 | 9-16 化學放大型阻劑之質子酸相關議題        |
| 633 | 9-5 傳統有機雙型阻劑                            | 673 | 9-17 阻劑之逸氣與防治方法相關議題         |
| 635 | 9-6 化學放大型阻劑配方與原理簡介                      | 675 | 9-18 化學放大型阻劑(CAR)其他相關議題     |
| 641 | 9-7 電子束、X 光用化學放大正型阻劑                    | 676 | 9-19 無機阻劑                   |
| 641 | 9-8 電子束、X 光用化學放大負型阻劑                    | 677 | 9-20 特殊阻劑                   |
| 643 | 9-9 KrF 248 奈米化學放大正型阻劑                  | 680 | 9-21 阻劑顯影特性相關參數             |
| 646 | 9-10 KrF 248 奈米化學放大負型阻劑                 | 684 | 9-22 溶劑與非結晶高分子之溶解理論         |
| 648 | 9-11 ArF 193 奈米化學放大正型阻劑                 | 686 | 9-23 微影整體模糊                 |
| 653 | 9-12 ArF 193 奈米化學放大負型阻劑                 | 686 | 9-24 傳統(非化學放大)與化學放大型阻劑之品質需求 |
| 653 | 9-13 F <sub>2</sub> 157 與 EUV 13 奈米化學放大 |     |                             |

## 第十章 解像度增進技術

|     |                        |     |                                  |
|-----|------------------------|-----|----------------------------------|
| 689 | 10-1 遮板偏軸發光            | 749 | 10-11 電子束微影時之電荷效應與電荷消散           |
| 710 | 10-2 無遮板偏軸發光           | 753 | 10-12 表層成像                       |
| 711 | 10-3 光瞳濾波              | 762 | 10-13 接觸孔或隙之收縮製程                 |
| 715 | 10-4 聚焦寬容度增強照射         | 762 | 10-14 抗反射塗佈                      |
| 720 | 10-5 雙圖罩               | 765 | 10-15 多層阻劑系統                     |
| 722 | 10-6 應用偏軸發光之暗場微影與單光束成像 | 767 | 10-16 金屬浮離(Metal Lift-Off)       |
| 724 | 10-7 光學鄰近效應            | 767 | 10-17 影像反轉(Imaging Reversal, IR) |
| 729 | 10-8 圖罩偏差增大因子          | 768 | 10-18 雙照射、雙成型與五成型                |
| 731 | 10-9 光學鄰近效應修正方法        | 769 | 10-19 其他製程                       |
| 744 | 10-10 電子束鄰近效應修正        | 769 | 10-20 光學微影之迷思與誤解                 |

## 第十一章 銅互連線

|     |                       |     |                                   |
|-----|-----------------------|-----|-----------------------------------|
| 775 | 11-1 電阻電容延遲時間         | 826 | 11-12 阻障層、銅種晶層與帽層之製備              |
| 777 | 11-2 金屬導線性質           | 829 | 11-13 互連線銅之製備                     |
| 781 | 11-3 擴散               | 846 | 11-14 銅之電漿蝕刻                      |
| 784 | 11-4 金屬原子(正離子)之遷移     | 847 | 11-15 鑲嵌技術                        |
| 794 | 11-5 矽在金屬中之溶解度        | 852 | 11-16 低介材、阻障層、銅種晶層、帽層、銅互連線之製備綜合評述 |
| 794 | 11-6 電子與電洞之漂動率        | 854 | 11-17 銅鑲嵌製程整合相關議題                 |
| 796 | 11-7 介電材、介電常數、介電強度、電容 | 860 | 11-18 銀連線                         |
| 802 | 11-8 可極化係數            | 863 | 11-19 銅鑲嵌製程未來趨勢歸納                 |
| 809 | 11-9 低介材              |     |                                   |
| 812 | 11-10 超低介材            |     |                                   |
| 819 | 11-11 阻障層、銅種晶層與帽層材質需求 |     |                                   |

## 第十二章 化學機械研磨

|     |                    |     |                |
|-----|--------------------|-----|----------------|
| 867 | 12-1 為何使用化學機械研磨    |     | 片              |
| 868 | 12-2 基礎理論公式－普瑞斯頓公式 | 880 | 12-5 研磨產生之相關缺陷 |
| 869 | 12-3 研磨漿           | 882 | 12-6 全面平坦化方法   |
| 877 | 12-4 研磨墊、整面墊與研磨墊調護 | 891 | 12-7 重要參數      |

|     |              |
|-----|--------------|
| 893 | 12-8 碟陷與侵蝕   |
| 894 | 12-9 重要模擬模型  |
| 901 | 12-10 整面與預清潔 |

|     |                    |
|-----|--------------------|
| 902 | 12-11 化學機械研磨後清潔    |
| 904 | 12-12 平坦化技術研發方向與目標 |

### 第十三章 電漿蝕刻

|     |                  |
|-----|------------------|
| 907 | 13-1 電子迴轉半徑      |
| 907 | 13-2 電場主要對電子作功   |
| 909 | 13-3 電漿中電子之溫度    |
| 911 | 13-4 離子迴轉半徑遠大於電子 |
| 913 | 13-5 外加磁場與電子之振盪  |
| 914 | 13-6 電漿基本性質      |
| 917 | 13-7 直流電漿蝕刻系統    |
| 920 | 13-8 交流直接耦合電漿蝕刻  |
| 921 | 13-9 交流電容性耦合電漿蝕刻 |

|     |                  |
|-----|------------------|
| 928 | 13-10 電漿蝕刻主要機制   |
| 935 | 13-11 電漿蝕刻主要效應   |
| 950 | 13-12 電漿蝕刻主要儀器   |
| 968 | 13-13 其他蝕刻儀器     |
| 969 | 13-14 電漿蝕刻機制排序   |
| 970 | 13-15 電漿蝕刻終點偵測   |
| 972 | 13-16 電漿蝕刻電腦模擬   |
| 973 | 13-17 電漿蝕刻未來重要議題 |

### 第十四章 微影模擬

|     |                              |
|-----|------------------------------|
| 975 | 14-1 微影製程電腦模擬軟體              |
| 975 | 14-2 電向量 $E$ 與電向分量 $P$ 、 $S$ |
| 978 | 14-3 光學微影模擬數學模型              |
| 982 | 14-4 照後烤模擬模型                 |

|     |                  |
|-----|------------------|
| 984 | 14-5 化學放大型阻劑模擬模型 |
| 985 | 14-6 阻劑顯影模型      |
| 992 | 14-7 顯影模型綜評      |
| 993 | 14-8 模擬應用之有限性    |

附錄一 電子伏特(eV)能量之換算／ 995

附錄二 本書常用單位與名詞／ 998

附錄三 氧化矽、吸收係數分類／ 1000

附錄四 常用材質光學參數／ 1001

附錄五 折射率—虛項吸收係數分析儀(n-k Analyzer)內建可量測材質／ 1003

附錄六 常用各式能量／ 1004

各章通用參考文獻／ 1005

英中索引／ 1007

# 第一章 背景知識

本章所述各節，為瞭解半導體理論重要背景知識，亦有助於瞭解本書第二章以後微影、圖罩、阻劑與電漿等相關內容。在此特為化學、化工等非電子、電機系所就讀或畢業之讀者，以較簡明之方式說明。欲深入瞭解，須參看量子化學、光學、固態電子、固態物理、半導體元件與物理、電子材料等相關專業書籍。

## 1-1 電子自旋、角動量與磁矩

### 1-1-1 電子自旋

電子是否有自旋(Spin)? 是否可以實驗證明? 如有自旋，為何自旋? 此三問題仍為量子力學未解之謎，或迷思(Myth)，實不易明確說明。

西元 1921 年，施特恩－蓋拉賀(Stern-Gerlach)二人，以銀(Ag)原子通過真空中之磁場，底片顯影後發現並非單一線，而為分裂之二條線，證明原子有磁矩，否則不會受磁場作用。二人並推論原子之磁矩、角動量等在電場或磁場中，不能任意取向，只能取一定之數個方向或角度，此稱為空間取向量子化(Space Orientation Quantization)。現在已知為銀之外層電子( $5s^1$ )之自旋所導致。

西元 1925 年，烏倫貝克－戈斯米特(Uhlenbeck-Goudsmit)二荷蘭人，當時仍為研究生，為說明鹼金屬原子（如鈉、鉀）光譜之精細結構，首先提出電子除在軌道(Orbital)運動外，尚有固定之「自旋」，且每個電子皆相同，與軌道無關。烏告訴戈（荷蘭文翻譯為英文）：It means that there is a fourth degree of freedom for the electron. The electron has spin, that it rotates.

電子前三個自由度為主量子數  $n$ 、軌域量子數  $\ell$ 、磁量子數  $m$ ，自旋為第四個自由度。此人為假設之概念，雖與真實情況可能有別，但在一般情況下，已可合理解釋眾多光譜線分裂之實驗事實與眾多量子現象。分子中之電子如僅單方向自旋，會形成磁矩，違反大多數物質無磁性之原則，又將受原子核正電荷之吸引，最終被吸入原子核，故假設電子有特定之軌域，又可產生反向自旋，構成平衡穩定狀態。軌域如  $s$ 、 $p$ 、 $d$ 、 $f$ ，各具特定之形狀，此形狀可視為電子存在之機率分佈，故有軌域而無軌道。帶電粒子在三維空間中自旋，即可產生自旋角動量。

已知球形帶電粒子自旋，產生自旋角動量與磁矩。已證實電子亦具角動量與磁矩，且為內稟（稟音丙）(Intrinsic)性質，不需任何外力即具有，故反推電子可能有自旋，「電子自旋」此名詞於焉誕生。不少科技人傾向以一粒沙看一世界之思維，認定巨觀與微觀世界之間有巧妙相等性。已知地球偏軸自旋，並繞太陽公轉，此為巨觀；電子如地球，原子如太陽，此為微觀。大千世界之造物者，不管是我國神話之盤古、女媧（媧音挖），或外國宗教之神話人物，無可否認，造物者將大千世界建造得非常奧妙，遠超過人類之智慧。

電子是否真有自旋，據本書作者之瞭解，目前尚無法以實驗證明（此點敬請專家指教）。已知地球有固定之軌道，電子則有軌域，而非軌道，電子如地球之微觀相等性並無法成立。

在外加磁力線  $B$  影響下，電子之內稟自旋角動量  $S$  (Intrinsic Spin Angular Momentum)產生偏旋(Precession)，在  $z$  方向（外加磁力線  $B$  方向）之空間取向呈現量子化，有二方向相反之分向量  $S_z$ 。由下二式

$$\text{圓球剛體自旋：角動量向量 } \vec{L} = \vec{r} \times \vec{P} = \vec{r} \times m \cdot \vec{v}$$

$$\text{電子自旋（比照圓球剛體自旋）：角動量向量 } \vec{S} = \vec{r} \times \vec{P} = \vec{r} \times m \cdot \vec{v}$$

根據叉積右手定則，右旋之角動量  $S$  向上， $S_z$ 以( $\uparrow$ )代表，習稱旋上(Spin-up)，能量為 $+\frac{1}{2}\hbar$ 。左旋角動量  $S$  向下， $S_z$ 以( $\downarrow$ )代表，習稱旋下(Spin-down)，能量為 $-\frac{1}{2}\hbar$ 。

請讀者特別注意，電子自旋量子數 $+1/2$ 與 $-1/2$ ，為能量 $+\frac{1}{2}\hbar$ 與 $-\frac{1}{2}\hbar$ 之簡示法。箭號( $\uparrow$ )( $\downarrow$ )其物理意義為「自旋角動量  $S$  在  $z$  方向之分向量  $S_z$  之方向」，而非自旋或內稟磁矩之方向。人為設定  $z$  方向與外加磁力線  $B$  同向。

## 1-1-2 磁矩

電子自旋又產生內稟磁矩(Intrinsic Magnetic Moment)，因電子之磁轉比(Gyromagnetic Ratio)為負值，磁矩與角動量同軸但反向。如磁矩與外加磁力線順向，能量較低；如逆向相抗，則能量較高，能量差視外加磁場之強度而定，實用之分析技術一般在微波( $>1$  GHz)範圍。

當電子之  $S_z$  為( $\downarrow$ )（左旋、旋下、 $-1/2$ ）時，內稟磁矩為( $\uparrow$ )，與  $B(\uparrow)$ 順向，為低能態； $S_z$  為( $\uparrow$ )（右旋、旋上、 $+1/2$ ）之內稟磁矩為( $\downarrow$ )，與  $B(\uparrow)$ 反向，為高能態。

請注意，原子為帶正電球體，可有自旋，無庸置疑，其磁轉比為正值，磁矩方向與

角動量同軸且同向，與電子相反。原子之自旋與磁矩並非內稟，而為外稟(Extrinsic)性質，即在外力影響下，可使原子之自旋與磁矩消失。

自由電子之自旋內稟磁矩 $\vec{U}_{\text{spin}}$ 如下：

$$\vec{U}_{\text{spin}} = \frac{e}{2m_e} \mathbf{g} \cdot \vec{S} = \frac{e}{2m_e} 2 \cdot \frac{\hbar}{2} = \frac{e\hbar}{2m_e} = \vec{U}_B$$

上式以分裂因子  $g=2.0$ ，角動量空間取向  $\vec{S}$  取  $S_z = \frac{1}{2}\hbar$  代入，又  $e$  為電子電荷， $m_e$  為電子質量， $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ， $h$  為浦郎克常數。 $\vec{U}_B$  為波爾磁子(Bohr Magneton)，磁矩之基本單位。

$$\begin{aligned} \vec{U}_B &= \frac{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Coul} \cdot 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2 \cdot \pi} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/Tesla} \\ &= 9.27 \cdot 10^{-21} \text{ erg/Gauss} \end{aligned}$$

單位驗證：

1. 角動量  $L$  或  $S$  單位為  $h$ 。

$$L = rP = rmv = g \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot h = \text{erg sec} = f d \text{ sec} = (ma)d \text{ sec} = g \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot L = h。$$

2. 磁矩單位為  $J/T$  或  $\text{erg/G}$ 。

已知電荷單位為庫倫(Coul) =  $A \cdot \text{sec}$ 。1 公尺(M)導線，通過 1 安培(A)電流，使引發 1 牛頓(N)作用力所需之磁通密度，即為 1 特士拉(Tesla)  $T$ 。1 特士拉 = 10,000 高斯(Gauss)  $G$ 。1  $T = 10^4 G$ 。地球表面  $\sim 0.5 G$ 。

$$\begin{aligned} T &= \frac{N}{A \cdot M} = \frac{\text{kg} \frac{M}{\text{sec}^2}}{A \cdot M} = \frac{\text{kg}}{A \cdot \text{sec}^2} \\ \vec{U}_B &= \frac{\text{Coul} \cdot \text{J} \cdot \text{sec}}{\text{kg}} = \frac{A \cdot \text{sec} \cdot \text{J} \cdot \text{sec}}{\text{kg}} = \frac{A \cdot \text{sec}^2 \cdot \text{J}}{\text{kg}} = \frac{\text{J}}{T} = 10^3 \frac{\text{erg}}{G} \end{aligned}$$

補充：

1. 電子分裂因子  $g$  值有四類，a. 自由電子自旋  $g_{fs}$ ，b. 自由電子沿磁力線迴轉  $g_{fc}$ ，c. 軌域電子自旋  $g_{os}$ ，d. 軌域電子迴轉  $g_{oc}$ 。

(f：自由 free，s：自旋 spin，c：迴轉 cyclotron，o：軌域 orbital)

2. 自由電子自旋之精密  $g$  值， $g_{fs} = 2.002319304386$ 。故自由電子之自旋內稟磁矩略大於波爾磁子( $g=2.0$ )。

3. 軌域電子自旋之  $g_{os} \sim 2$ ，與自由電子(無軌域)之自旋  $g_{fs}$  略有差異。

4. 電子在軌域迴轉(此迴轉為假設)，亦滋生磁矩， $g_{oc} = (g_l) \sim 1.0$ 。但注意，底態(Ground State) s 軌域電子， $g_{oc} = 0$ ，無磁矩；發態(Excited State) s 軌域電子， $g_{oc} \sim 1.0$ 。其他軌域如 p, d, f 軌域電子， $g_{oc} \sim 1.0$ 。

5. 原子亦有自旋，但磁矩甚小。磁矩  $U \propto \frac{e}{m}$ ， $U$  正比於電荷／質量比。以氫原子(H)為例，質量  $m_H \gg m_e$ ，故氫原子自旋磁矩  $\ll$  電子。

6. 氫原子總磁矩 = 軌域電子自旋 + 軌域電子迴轉（底態 = 0，發態 > 0）+ 氫原子自旋。

### 1-1-3 電子自旋假設之原因與矛盾

#### A. 原因

已知球形帶電粒子自旋滋生磁矩。已證實電子亦具磁矩，故反推電子具自旋。此為最接近巨觀現實之微觀假設，可合理解釋光譜線分裂與眾多量子現象。

#### B. 矛盾

1. 電子為無限小之質點，幾無體積與尺寸，與光子相同，呈現波與粒子之二重性，並非球體。

2. 自旋帶電球體滋生角動量與磁矩，自旋停止，角動量與磁矩亦消失。電子之角動量與磁矩永遠存在，不需任何外力即具有，不論是氫分子之電子、矽晶圓矽之電子、同步輻射儲存環中之電子，或電子束微影機台中之電子，皆具有角動量與磁矩，故屬於內稟性質，且在外加磁場影響下，角動量與磁矩空間取向呈量子化。電子為自旋球體有難解之處。

3. 根據已測知電子之內稟磁矩， $-9.27 \times 10^{-21} \text{ erg/gauss}$ ，推算電子自旋角速度  $\omega > 10^{32} \text{ 徑／秒 (rad/s)}$ ， $\omega = 2\pi f$ ，轉速  $f > 1.6 \times 10^{31} \text{ 轉／秒 (rev/s)}$  或周／秒 (cyc/s)，轉速實在太高，如認定電子真有自旋，有矛盾難解之處。

#### C. 結論

電子運動本質為量子力學迄今未解之謎。建議一般讀者，認知「電子自旋」為西元 1925 年，烏－戈二氏為方便解釋光譜線而提出之推論，並非實驗證明。如原子筆（滾珠筆）、鉛筆（石墨筆）等名詞，僅為一時方便而取。一般讀者無妨將電子自旋直接視為「角動量」。對深入鑽研讀者，可以近代物理較嚴謹之概念審視，電子自旋為波函數 (Wave Function) 對稱性所造成之一項物理量，為量子力學特有之自由度，此自由度為能量狀態 (Energy State) 或量子狀態 (Quantum State)。

科舉演變至清朝，各省舉人進京參加禮部會試，上榜者稱為貢士（會士），再經皇帝殿試，取一甲三人，即狀元、榜眼、探花，賜「進士及第」；取二甲約七人，賜「進士出身」；取三甲約百餘人，賜「同進士出身」。皇帝常賜無科舉功名之大臣三甲「同進士出身」，以示皇恩浩蕩。

本書作者淺見，早期之烏-戈二氏，賜電子「一甲自旋及第」。近代科技更昌明後，已探知並不適當，但科學家仍賜電子「三甲同自旋出身」，因除此以外，別無更適當之賞賜。以形而上比喻，烏-戈二氏時代，看山是山，近代已看山不是山，層次提升。

#### D. 電子有趣之模型

文獻有帶電球體與空心圓環二模型。參看圖 1-1-1。

根據叉積(Cross Product)右手定則，帶電球體右旋，自旋角動量方向為大拇指方向，即朝上；左旋，自旋角動量方向朝下。

圖 1-1-1(a)電子磁共振原理圖，以五舞蹈少女表示，本書作者由英國 Bristol 大學化學系網站刊載之圖改繪。原圖為日本大阪大學宇宙地球科學專攻，池谷元伺教授所繪。聲子(Phonon)通常以晶體震盪呈現。唱歌釋出能量表示此能量以晶體震盪，導致晶體發熱而釋出，為池谷教授幽默表達方式，並非真有歌聲傳出。圖 1-1-1(c)空心圓環模型，Bergman & Wesley 提出，原圖刊載 [www.commonssencescience.org](http://www.commonssencescience.org) 網站。

註：

1. Intrinsic 此英文字含有內稟、固有、本徵、本質等義。Intrinsic Wafer 通常譯為本質晶圓，指未摻雜之矽晶圓，或裸矽(Bare Si)。Intrinsic Viscosity 通常譯為固有黏度。本書作者認為，Intrinsic Spin Angular Momentum 譯為內稟（稟音丙）自旋角動量，較能符合原意。

2. 英文 Orbital（軌道）此字，無法正確描述軌域之概念。中文「軌域」一詞，較合理且較正確。以波動函數而言，文獻常見代表 s, p, d, f 軌域之圖形為電子出現機率達 95%之包線。

3. 質子（氫原子）之磁轉比為正值。質子自旋角動量方向與磁矩相同。

4. 為方便說明，本書假設電子為圓球體。另將旋、轉之定義予以區分，繞自軸曰旋，繞他軸曰轉。定義各名詞意義如下：

a. 自旋(Spin)：自旋軸=球體中心軸。

b. 偏旋(Precession)：偏軸自旋造成，自旋軸與偏旋軸夾角 $>0$ 。夾角 $=0$ 時，自旋=偏旋。通常偏旋軸即為均勻磁場之磁力線。此字常見譯為「進動」，無旋、轉之意，不易瞭解。

c. 迴轉(Cyclotron, Rotate, Orbit)：如軌域電子之迴轉（此迴轉為假設）；如電子繞磁力線轉動，無固定不變之軌道。

5. 聲子：光子頻率與其能量成正比，晶體振動(Crystal Vibration)亦與其能量成正