

用低能离子溅射剥层和高能离子背散射组合方法 进行薄膜原位分析*

刘 波 姜 蕾 周筑颖 贺勉鸿 赵国庆

(复旦大学现代物理研究所基于加速器的原子物理和原子核物理实验室,上海 200433)

宗祥福

(复旦大学材料科学系,国家微电子材料和元器件微分析中心,上海 200433)

(1999 年 2 月 1 日收到,1999 年 3 月 6 日收到修改稿)

介绍了将离子枪组合于卢瑟福背散射分析靶室中构成 Sputtering/RBS 原位分析实验装置,用低能离子溅射剥层与高能离子背散射组合对薄膜样品进行成分和深埋层分析方法,给出了对样品分析的三个例子.对 Au/Si 样品的分析着重讨论了 Au 在 Ar^+ 溅射剥层时的溅射速率,对 Si/Ge-Si/Si 和 $\text{WSi}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 样品的深埋层分析,提高了样品分析的深度分辨率.讨论了这一 Sputtering/RBS 组合分析方法的优缺点和在薄膜材料研究中可能的应用.

PACC : 7920 ; 3450 ; 6180

1 引 言

卢瑟福背散射分析^[1](RBS)是一种十分有效的材料表面层定量分析方法,广泛应用于薄膜组分和厚度、杂质浓度及分布、界面原子混合等研究中.但常规 RBS 分析的可分析深度有限,而且随深度的增加,深度分辨率变差,很难适用于 MeV 离子注入杂质(深度为几个 μm)或深埋层分析,以及对多层膜界面原子混合现象的研究.

二次离子质谱分析^[2](SIMS)具有极高的元素分析灵敏度和好的深度分辨率,能对多层膜进行分析,但难以得到严格定量分析结果,特别是溅射过程中的择优溅射问题和溅射离子束造成的增强扩散以及原子混合等效应的存在,影响到 SIMS 分析结果的精确评估.因此,从深埋杂质和多层膜、超晶格材料的应用研究的实际需要出发,要求开拓将高能和低能离子束技术结合在一起,在原位对样品进行低能离子溅射剥层和高能离子 RBS 定量分析.把经过剥层后尚未受到溅射过程影响的待分析原子层移到近表面进行分析,这样可提高 RBS 的可分析深度和深度分辨率.而从溅射后样品的最外层表面成分分析,可获得有关择优溅射方面的信息.

Wittmaack 等人^[3]曾首先采用离子枪与中能 RBS(几百个 keV)组合的溅射/背散射(Sputtering/

RBS)方法实现了在原位进行厚样品注入层的高分辨深度分布研究. Brijis 等人^[4]用 SIMS/RBS 在原位进行低能离子轰击引起的离子束混合效应的研究.

我们曾分别采用 RBS、沟道技术和 SIMS 分析方法,对多层膜样品进行过研究^[5,6],如今在高能 RBS(MeV)分析靶室中,专门装置了离子溅射枪,以实现样品进行溅射剥层/RBS 原位分析.

2 实验装置

图 1 是 Sputtering/RBS 分析系统示意图.在靶室中装有 RBS 分析用面垒型半导体探测器和 EX-05 型离子枪.探测器和样品架均可移动.按需设置探测角度和改变样品与溅射束或 MeV ^4He 分析束之间的夹角.样品架对地绝缘,在溅射时连接溅射电源的高压;在 RBS 分析时,与电荷积分仪相连,测量入射 He 离子束流.靶室连接在串联加速器 15°管道上,它们之间有一 2 mm 孔径的真空隔离法兰.用 450 L/s 分子泵真空机组能使靶室抽到 2×10^{-6} Pa 真空度.离子枪部分有一个 110 L/s 的分子泵机组构成差分真空系统.

Ar 气从离子枪后面通过针阀导入离子枪.加热钨丝,发射的电子将 Ar 气电离,离子由吸极引出,经聚焦打在样品上.离子枪中的 X-Y 扫描电极可将离子束按光栅扫描方式轰击样品,扫描范围 $2 \text{ mm} \times$

* 国家自然科学基金(批准号:19475006)资助的课题.

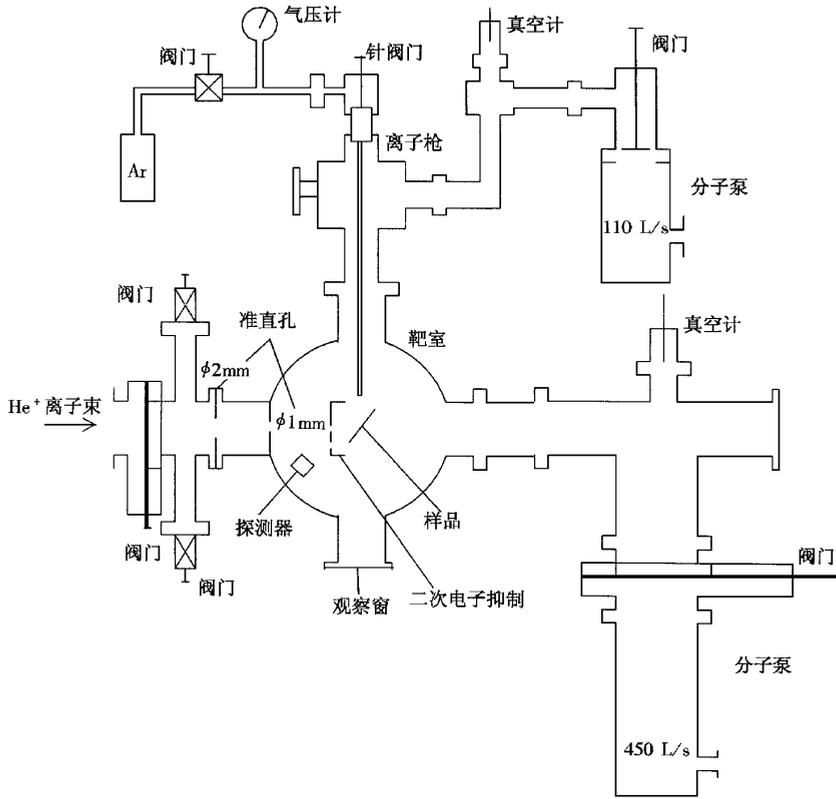


图 1 Sputtering/RBS 原位分析实验装置示意图

2 mm,也可加上直流偏压,对束斑进行 X 或 Y 向位移.离子枪出口狭缝至样品的距离为 20 mm.样品与离子枪间加一负高压,Ar 离子能量最大为 5 keV,最大束流为几个 μA .

9SDH-2 串列加速器产生的 2 MeV ^4He 离子经过真空隔离法兰上的 2 mm 孔和靶室内的 1 mm 准直孔,入射到样品上,做 RBS 分析.样品前有一半球形二次电子抑制电极,以保证束流测量的准确性.

Sputtering/RBS 分析系统经多次调试后,样品溅射束斑与 MeV 束斑相重合,束流大小能满足实验需要,可以做样品的原位分析实验,即样品经溅射剥层后,不必破坏靶室真空,立即就可对样品进行 RBS 分析.

3 实验结果和讨论

我们利用该分析系统分析了 Au/Si, Si/Ge-Si/Si, $\text{WSi}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 等样品.

3.1 Au/Si 薄膜样品分析

样品的结构是在 Si 基体上蒸镀了 40 nm 的

Au. 我们先测了未经溅射样品的 RBS 谱,然后用小束流 Ar^+ 离子垂直入射,每溅射 10 min 后,再测 RBS 谱,图 2(a)是测得的不同溅射时间的能谱图.图 2(b)和(c)是经放大后的 Si 和 Au 的能谱.我们可以看到,经剥层后, Si 界面峰位向高能端移动, Au 层减薄, Au 峰面积计数减少,同时可看到当 Au 层很薄时,溅射束引起的界面 Au 和 Si 原子迁移的存在.

对于 keV 能量范围的 Ar 离子,考虑简单模型,在样品中的能量损失主要以核能量损失为主,而且能量损失的数值与能量无关^[7],用 Ar 离子的射程作为 Au 与 Si 的混合范围.这样,离子的射程,即 Au 与 Si 的混合范围为

$$R = E_0 / (dE/dx), \quad (1)$$

由 TRIM^[8]程序,算得 $dE/dx = 485 \text{ eV/nm}$,由此得 $R = 7.2 \text{ nm}$.

从实验的结果看,每溅射 10 min 后, Si 的 RBS 谱前沿向高能端移 4 道.根据能量定标的结果,每道对应 2.5 keV,所以每溅射 10 min, Si 的前沿移动 10 keV.下面计算其对应的厚度.

a) 按照 Si 的前沿移动(见图 2(b))

由背散射分析原理^[1],

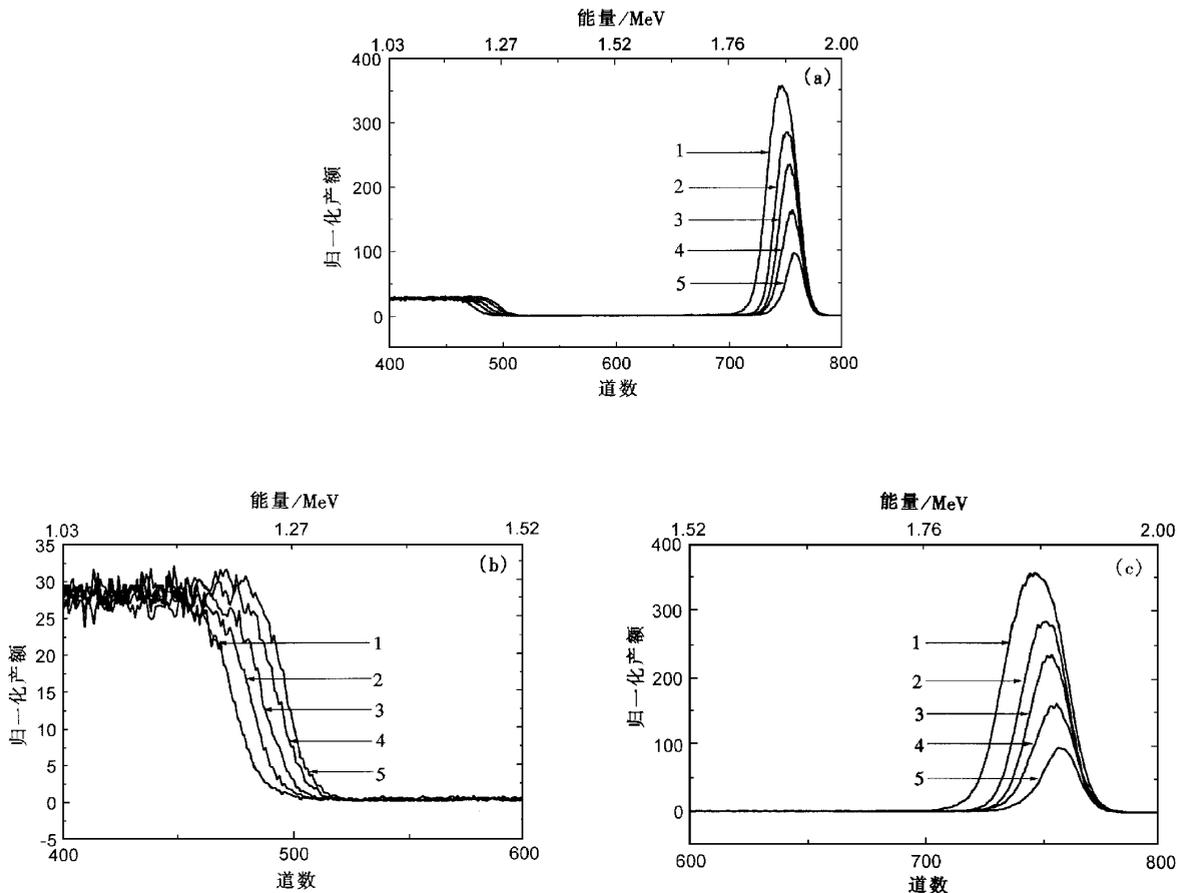


图 2 Au/Si 样品经 Ar 离子溅射后的 RBS 谱 (a) 为能谱全图 (b) 为放大的 Si 的 RBS 谱图 (c) 为放大的 Au 的 RBS 谱图. 曲线 1 为溅射 10 min, 曲线 2 为溅射 20 min, 曲线 3 为溅射 30 min, 曲线 4 为溅射 40 min, 曲线 5 为溅射 50 min

$$E' = KE_0 - K \int_0^{x/\cos\theta_{in}} (dE/dx)_{in} dx - \int_0^{x/\cos\theta_{out}} (dE/dx)_{out} dx, \quad (2)$$

式中, E' 是背散射离子出靶表面后的能量. 因为 Si 表面的 Au 层很薄, 可以采用表面能量近似,

$$E' = K_{Si} E_0 - [S_0] x, \quad (3)$$

式中

$$[S_0] = \frac{K_{Si}}{\cos\theta_{in}} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_{out}} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_{Si}}, \quad (4)$$

该样品分析时 $\theta_{in} = 0^\circ$, $\theta_{out} = 50^\circ$, $E_0 = 2.00$ MeV, $E_{Si} = K_{Si} E_0 = 1.25$ MeV. 由 TRIM 程序, 算得

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} = 649.5 \text{ eV/nm}, \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_{Si}} = 728.5 \text{ eV/nm},$$

求得 $[S_0] = 1540$ eV/nm. 所以, 可得 Au 的溅射速率

$$\frac{\delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta E}{[S_0] \Delta t} = 0.65 \text{ nm/min}.$$

b) 采用 Au 峰面积的算法^[1]

$$A = QN \frac{\Delta x}{\cos\theta_{in}} \alpha(E_0) \Omega, \quad (5)$$

其中 Δx 为膜厚度. (5) 式即为从峰面积计数 (见图 2(c)) 与膜厚度间的正比关系. 按溅射 50 min 平均计算, $\Delta x = 9$ nm, 得到 Au 的溅射速率 $\frac{\delta x}{\Delta t} = 0.62$ nm/min.

图 3 给出了, 用上述两种方法计算得到的 Si 前沿位移 (a) 和 Au 峰面积变化 (b) 与溅射时间的关系图. 从 Au/Si 薄膜分析可看出, 两种方式计算得到的 Au 的溅射速率的结果符合得很好. Au 膜越厚, 溅射时间越长, 计算的误差越小. 由于 Au 的溅射率很大, 所以溅射时要用小束流, 一方面防止 Au 的过快被剥光, 另外可减少与时间有关的计时误差.

3.2 深埋物质分析

1) Si(Ge_x-Si_{1-x}/Si)Si 超晶格分析

在 Si(100) 基体上用分子束外延生长一厚度约

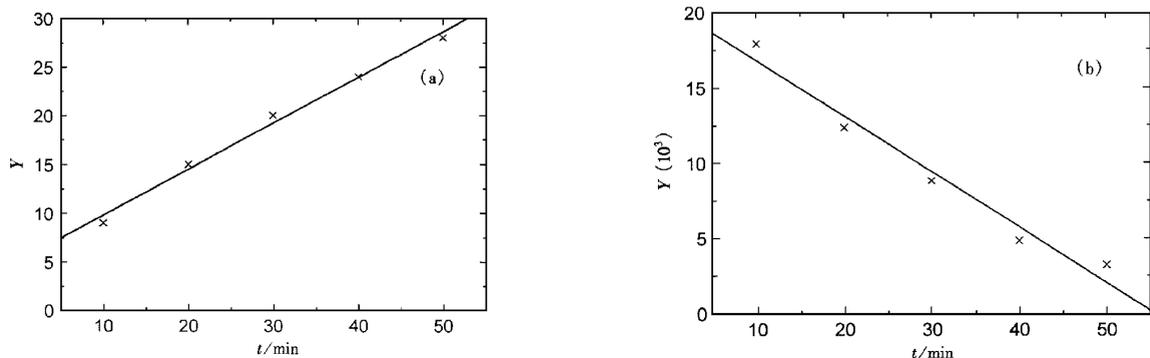


图3 Si前沿位移和 Au 峰面积变化与溅射时间的关系图 (a) 的 Y 为 Si 前沿位移 (b) 的 Y 为 Au 峰面积计数 ($\text{count} \times 10^3$)

为 4 nm 的 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 合金层, 然后再生长 30 nm 厚的 Si 层, 合金层与 Si 层交替生长, 最后再生长几十 nm 的 Si 层, 俗称帽子。

图 4(a) 是该样品溅射前的 RBS 谱, 探测器角度为 165° , 由于合金层比较薄和未采用掠角测量技术, 深度分辨率有限, 能谱上看不出有层结构, 所以可以把 Ge-Si 合金层与 30 nm Si 看做均匀混和物, 由此计算出 Ge 和 Si 的原子比例为 1:29。由于 Ge-Si 混和层表面还有几十 nm 的 Si 层, 故 Ge 峰前沿往低能侧移动; 从 Ge-Si 合金层与基体 Si 的界面上 Ge 散射的信号 (Ge 峰后沿) 被表面 Si 层散射信号所掩

盖。用 RUMP 程序⁹模拟分析该样品得到合金层组分确为 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$, 而表面的 Si 层为 80 nm。图 4(b) 是该样品经 3.5 keV Ar^+ 离子溅射剥层后的 RBS 谱, 可以看到, 把表面的 80 nm 的 Si 和部分 Ge-Si 混和层约 160 nm 剥掉后, Ge 峰前面 Ge 所对应的道数。溅射剥层后, 对应于从混和层与基体 Si 的界面上 Ge 散射的 Ge 峰后沿与基体 Si 峰的前沿已明显分离开了, 从而提高了样品的深度分辨率, 这样可对界面附近的原子浓度分布进行分析。这充分显示了 Sputtering/RBS 这一分析方法对厚样品或深埋层分析的优越性。

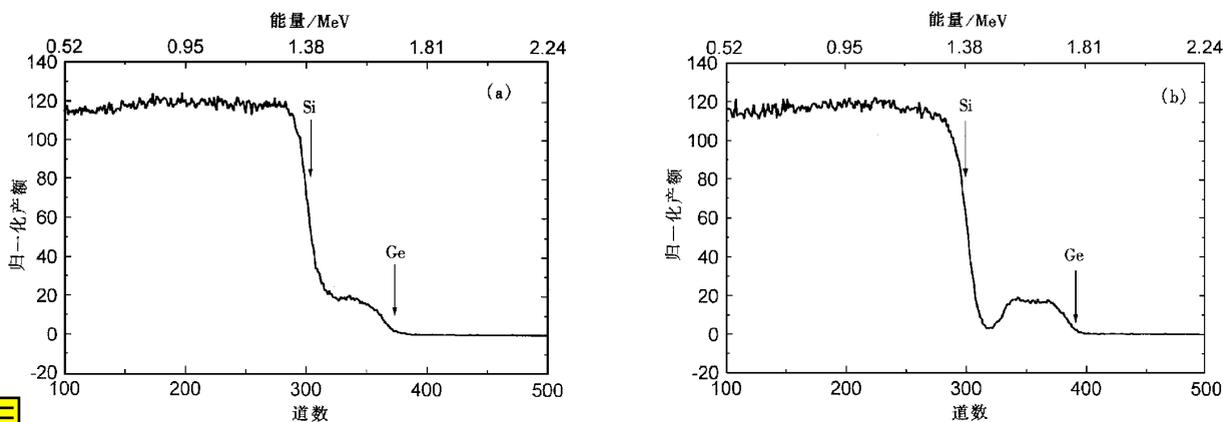


图4 $\text{Si}/(\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x})/\text{Si}$ 样品溅射前(a)和溅射后(b)的 RBS 谱

2) $\text{WSi}_x/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 样品的分析

在 Si(100) 基体上用磁控溅射法, 镀上一层 SiO_2 , 最后镀上 400 nm 左右的 WSi_x 。样品经过 1000°C 60 min 退火处理。图 5(a) 是该样品溅射前的 RBS 谱, 在图中标明了 WSi_x 中的 Si 的前沿和 SiO_2 中的 Si 的前沿位置, 而在此图中 O 峰不明显, 主要是因为 O 是轻元素, 且在 400 nm 的 WSi_x 层里面, 散射能量向低能端移动太多, 信号叠加在 Si 基体的

RBS 谱线上。图 5(b) 是样品经过 3.5 keV Ar^+ 离子溅射 200 min 后的 RBS 谱, 除了看到 W 峰的后沿往高能端前移和 SiO_2 的 Si 峰前沿也往高能端移外, 更重要的是提高了样品的深度分辨率, 明显地看到了 O 峰, 由此可以推算出 SiO_2 层的厚度。这再次显示了 Sputtering/RBS 分析方法对厚样品、多层膜分析带来的好处。

首先从 WSi_x 层的 W 谱高与 Si 的表面谱高计

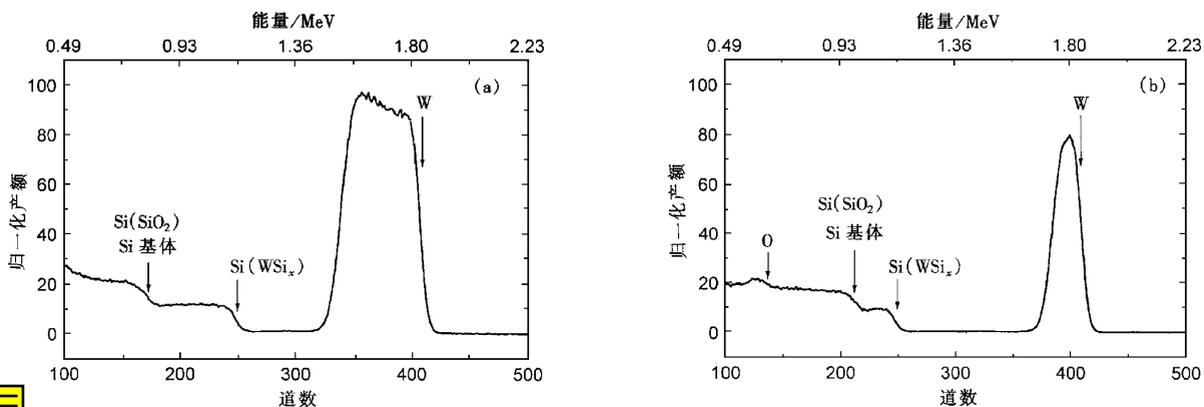


图 5 WS_i_x/SiO₂/Si 样品溅射前后的 RBS 谱 (a)为溅射前的能谱 (b)溅射 200 min 的能谱

算出 x . 由文献 [1] 的有关公式, 运用迭代法, 可很快算出 x 值, 其中的参数值由 TRIM 程序查得.

$$\frac{n}{m} = \frac{H_W \sigma_S(E_0) \int \epsilon \frac{dW}{Si}}{H_{Si} \sigma_W(E_0) \int \epsilon \frac{dW}{Si}} \quad (6)$$

计算出 $x = 3.2$.

从 O 峰面积和 Si 和 W 谱高度, 可以按下式计算出 SiO₂ 的厚度 Δx ,

$$\frac{A}{H_W^{WSi}} = \frac{2N_{SiO_2} \Delta x \sigma_O(E^1)}{N_{WSi_x} \sigma_W(E_0) \left[\frac{\delta E_1}{Si} \frac{dW}{Si} \right]} \quad (7)$$

式中 E^1 是入射 He 离子穿过 WS_i_x 后在 SiO₂ 层中的平均能量, δE_1 为探测器系统的道宽. 取 W 的表面谱高 H_0 , 可以减少误差. 计算出 $\Delta x = 180 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$. 而误差主要来自 O 峰的面积的不确定性, 其他的因素与之相比可忽略.

还可从 O 峰的半高宽来计算 Δx , 这时由于 WS_i_x 层较厚, 要考虑能量歧离, 总的能散度为

$$\Gamma^2 = K^2 \delta_{in}^2 + \delta_D^2 + \delta_{out}^2 \quad (8)$$

其中 δ_D 为探测器的能量分辨率, $\delta_{in}, \delta_{out}$ 为入射路径和出射路径上的能量歧离, 而 O 峰半高宽 $\Delta^2 = \Gamma^2 + \Delta E^2$, 其中 ΔE 为以能量为单位的 SiO₂ 层厚度. 由 (8) 式, 计算出 $\Delta x = 185 \text{ nm} \pm 22 \text{ nm}$.

当进一步提高探测器的能量分辨率和采用掠角几何测量 RBS 谱以提高深度分辨率时, 可用 Sputtering/RBS 方法对多层膜进行高分辨率分析.

4 结 论

一套 Sputtering/RBS 原位分析系统已建立起来. 应用低能离子溅射剥层技术, 可将厚样品减薄, 把待分析的深埋层移到近表面区来进行 RBS 分析, 扩展了 RBS 可分析的深度和提高深度分辨率. 两个

厚样品深埋层分析的结果已显示出 Sputtering/RBS 分析方法的优越性. 对 Au/Si 样品的分析, 可获得有关溅射速率方面的信息. 当进一步提高探测器的固有能量分辨率和采用掠角几何测量 RBS 谱以提高深度分辨率时, 可采用 Sputtering/RBS 方法对多层膜进行高分辨率分析, 获得界面层原子迁移、混和等信息; 也可对 MeV 离子注入的深埋杂质浓度和分布进行高分辨率分析. 但是, 即使移到了近表面进行分析, 由于最表面层的存在, 在掠角几何的条件下, 深度分辨率的提高仍受到一定的限制. 当采用小束流溅射时, 此系统分析的时间较长. 另外, 可采用此方法对适当的化合物或混合物样品溅射前后的 RBS 谱表面区的比较, 来研究择优溅射现象. 但是在择优溅射分析中, 对探测器的能量分辨率提出了较高要求, 如果在掠角几何条件下进行 RBS 测量的话, 对样品溅射区的横向均匀性同时也提出了较高的要求.

感谢复旦大学国家表面物理实验室和电子工程系李炳宗老师提供了有关样品.

[1] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet, Backscattering spectrometry (Academic Press, New York, 1978).
 [2] J. A. McHuge "Secondary Ion Mass Spectrometry", in Methods of Surface Analysis ed. by A. W. Czanderna (Elsevier Sci. Pub. Co., New York, 1975), Chapter 6.
 [3] K. Wittmaack, N. Mengel, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1708.
 [4] B. Brijs, H. Bender, W. De Coster *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.* **B79**(1993) 446.
 [5] G. Q. Zhao, Y. H. Ren, Z. Y. Zhang *et al.*, *Solid State Communications* **67**(1988) 661.
 [6] 徐现刚, 博士论文 (山东大学, 济南, 1992) [Xian-gang Xu, Doctoral thesis (Shandong University, Jinan, 1992) (in Chinese)].

- [7] Lenoard C. Feldman, James W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis* (Elsevier Science Publishing Co., Inc. North-Holland, 1986).
- [8] J. P. Biersack, L. G. haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.*, **174** (1980) 257.
- [9] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. and Meth.* **B15** (1986) 232.

IN SITU ANALYSIS OF HIGH ENERGETIC ION RBS COMBINED WITH LOW ENERGETIC ION SPUTTERING FOR THIN FILMS*

LIU BO JIANG LEI ZHOU ZHU-YING HE MIAN-HONG ZHAO GUO-QING

(Accelerator-Based Atomic and Nuclear Physics Laboratory, Institute of Modern Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

ZONG XIANG-FU

(National Micro-analysis Center for Microelectronic Materials and Devices, Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 1 February 1999; revised manuscript received 6 March 1999)

ABSTRACT

With an experimental system composed of an ion gun and a RBS analysis chamber, in situ analysis of low energetic ion sputtering and high energetic ion RBS for thin films is carried out. We analyze, for three kinds of samples, their compositions and deeply-buried layers. In the analysis of Au/Si sample, the sputtering rate of Au with Ar⁺ etching is discussed and in the analysis of deeply-buried layers of Si/Ge-Si/Si and WSi_x/SiO₂/Si samples, the depth resolution is obviously improved. The advantages and disadvantages of this analytical method in thin film studies, as well as its potential applications, are discussed.

PACC : 7920 ; 3450 ; 6180

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19475006).