

二元化合物总原子溅射率和刻蚀速率的经验公式

陈 国 樑

(中国科学院上海冶金研究所)

1986年5月6日收到

本文给出低能离子法向轰击二元化合物时，总原子溅射率 Y 和刻蚀速率 R_0 随离子能量 E 变化的经验公式。

计算结果表明：若低能氩离子法向轰击二元化合物，则由经验公式算出的总原子溅射率和刻蚀速率与实验值^[1,2]的最大相对误差小于 20%。

一、序 言

当低能 ($E \leq 1\text{keV}$) 惰性离子法向轰击二元化合物 $A(N_1)B(N_2)$ 时，若组分的原子溅射率比值 (Y_A/Y_B) 不等于组分原子数的比值 (N_1/N_2)，则在深度约为投影射程 R_p 的范围内，产生二元化合物表面组分异于体内成分的现象，通常称为“择优溅射”。

大家知道：对于给定的离靶组合来说，投影射程 R_p 只依赖于离子能量，而与注入剂量无关。例如： $E = 700\text{eV}$ 的氩离子法向轰击 SiO_2 时，投影射程 $R_p \cong 28\text{\AA}$ 。若刻蚀时间 $t = 1$ 分和电流密度 $J_0 = 1\text{mA/cm}^2$ ，则样品的刻蚀深度 $R_0 = 450\text{\AA}$ 。综上所述：低能重离子 ($Z_0 \geq 18$) 法向轰击 SiO_2 时，由于 $R_0 \geq 16 \cdot R_p$ ，因而 SiO_2 的择优溅射效应可以忽略不计。实验表明^[2]：能量 $E = 700\text{eV}$ 和电流密度 $J_0 = 1\text{mA/cm}^2$ 的氩离子法向轰击二元化合物时，则单位时间 ($t = 1$ 分) 的刻蚀深度 R_0 约为投影射程 R_p 的十倍。所以，我们把公式 $Y_0 = Y/N$ 作为二元化合物分子溅射率(分子/离子)的定义是完全合理的。其中： Y 是二元化合物的总原子溅射率， N 是单个二元化合物分子中的总原子数。

二、总溅射率和刻蚀速率的计算公式

我们在《Sigmund 元素溅射率公式的修正》一文中^[3]已经指出：低能离子法向轰击多晶元素靶时，原子溅射率 Y_1 正比于核阻止有效截面 $S_1(E) = g(E) \cdot S_n(E)$ ，反比于离靶组合的溅射阈能 $E_1 = U_1 \cdot \exp(\gamma)/\gamma$ ，比例系数称为“产额因子” $\alpha(\mu)$ 。即有：

$$Y_1 = 0.042 \cdot \alpha(\mu) \cdot g(E) \cdot S_n(E)/E_1, \quad (1)$$

$$g(E) = 1 - \sqrt{E_1/E}. \quad (2)$$

其中， $E_1 = U_1 \cdot \exp(\gamma)/\gamma, \quad (3)$

$$\gamma = 4\mu/(1 + \mu)^2, \quad (4)$$

$$\mu = M_1/M_0. \quad (5)$$

$$S_n(E) = 4\pi a \cdot Z_0 Z_1 e^2 \cdot \frac{S_0(\varepsilon)}{(1 + \mu)}, \quad (6)$$

$$S_0(\varepsilon) = \frac{9}{8\varepsilon} \cdot \left\{ \ln(P + Q) - \frac{P}{Q} \right\}. \quad (7)$$

其中,

$$P = (2.618)^{1/3} \cdot \varepsilon^{4/3}, \quad (8)$$

$$Q = \sqrt{1 + P^2}, \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{\mu a \cdot E}{(1 + \mu) \cdot Z_0 Z_1 e^2}, \quad (10)$$

$$a = 0.885 \cdot a_0 / \sqrt{Z_0^{2/3} + Z_1^{2/3}}. \quad (11)$$

其中,

$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ 是氢的玻尔半径,

e 是电子电荷, \ln 是自然对数。

我们指出: 产额因子 $\alpha(\mu)$ 只依赖于元素靶的相对原子量 μ , 而与离子能量无关。则有:

$$\alpha(\mu) = \begin{cases} 0.10 + 0.20 \cdot \mu & (\mu \leq 1) \\ 0.3 \cdot \mu^{2/3} & (\mu \geq 1). \end{cases} \quad (12)$$

若低能离子法向轰击多晶元素靶, 则刻蚀速率 R_0 正比于电流密度 J_0 与原子溅射率 Y_1 的乘积, 反比于元素靶的摩尔浓度 (D/M_1) , 比例系数等于法拉第常数的倒数。即有:

$$R_0 = \frac{M_1 \cdot J_0 \cdot Y_1}{F \cdot D}. \quad (13)$$

其中, D 是元素靶的密度(克/厘米³), $F = 96487$ 库仑(法拉第常数), J_0 是电流密度(毫安/厘米²)。

1983 年 Betz^[1] 指出: 迄今为止, 理论上定量计算择优溅射造成的表面组分变化是不可能的。我们认为: 导出二元化合物总原子溅射率 Y 和刻蚀速率 R_0 的经验公式是有可能性的。计算表明: 低能重离子($Z_0 \geq 18$) 法向轰击二元化合物时, 由经验公式算出的二元化合物总原子溅射率和刻蚀速率与实验值^[1,2] 的最大相对误差不超过 20%。由此可见: 经验公式(38), (41) 和 (43) 基本上是成功的。

下面, 我们将详细推导二元化合物总原子溅射率 Y , 分子溅射率 Y_0 和刻蚀速率 R_0 的经验公式。

首先假设: 二元化合物 $A(N_1)B(N_2)$ 是由元素 A 的 N_1 个原子和元素 B 的 N_2 个原子组成。其次约定: N_1 个 A 原子和 N_2 个 B 原子的“集合”, 称为组分 A 和 B。换句话说: 二元化合物是由二个组分 (Components) 构成的。

显然, 组分 A 和 B 的等效原子序数 (Z_A 和 Z_B) 与原子量 (M_A 和 M_B) 应该写成:

$$Z_A = N_1 \cdot Z_1, \quad (14)$$

$$Z_B = N_2 \cdot Z_2, \quad (15)$$

$$M_A = N_1 \cdot M_1, \quad (16)$$

$$M_B = N_2 \cdot M_2. \quad (17)$$

其中, Z_1 与 M_1 和 Z_2 与 M_2 分别是元素 A 和 B 的原子序数与原子量。 N_1 和 N_2 是二元化

合物的组分原子数。

同时, 离子与组分 A 或 B 弹性对心碰撞时的能量传递系数 γ_A 或 γ_B 可以表为:

$$\gamma_A = 4M_0 \cdot M_A / (M_0 + M_A)^2, \quad (18)$$

$$\gamma_B = 4M_0 \cdot M_B / (M_0 + M_B)^2, \quad (19)$$

其中, Z_0 和 M_0 是离子的原子序数和原子量。

我们强调指出: 若元素靶的产额因子 $\alpha(\mu)$, 核阻止截面 $S_n(E)$ 和溅射阈能 E_1 改为化合物组分 A 和 B 的产额因子 $\alpha(\mu_i)$, 核阻止截面 $S_i(E)$ 和溅射阈能 E_i ($i = A, B$), 则元素靶的溅射率公式 (1) 亦可用来计算二元化合物组分的原子溅射率。则有:

$$Y_A = 0.042 \cdot \alpha(\mu_A) \cdot g_A \cdot S_A(E)/E_A, \quad (20)$$

$$Y_B = 0.042 \cdot \alpha(\mu_B) \cdot g_B \cdot S_B(E)/E_B, \quad (21)$$

$$g_A = 1 - \sqrt{E_A/E}, \quad (22)$$

$$g_B = 1 - \sqrt{E_B/E}, \quad (23)$$

$$S_i(E) = 4\pi a_i \cdot Z_0 Z_i e^2 \cdot \frac{S_0(\varepsilon_i)}{1 + \mu_i}, \quad (24)$$

$$S_0(\varepsilon_i) = \frac{9}{8\varepsilon_i} \cdot \left\{ \ln(P_i + Q_i) - \frac{P_i}{Q_i} \right\}. \quad (25)$$

其中,

$$P_i = (2.618)^{1/3} \cdot \varepsilon_i^{1/3}, \quad (26)$$

$$Q_i = \sqrt{1 + P_i^2}, \quad (27)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\mu_i \cdot a_i \cdot E}{(1 + \mu_i) \cdot Z_0 Z_i e^2}, \quad (28)$$

$$\mu_i = M_i/M_0, \quad (29)$$

$$a_i = 0.885 \cdot a_0 / \sqrt{Z_0^{2/3} + Z_i^{2/3}}. \quad (30)$$

$$\alpha(\mu_i) = \begin{cases} 0.1 + 0.2 \cdot \mu_i & (\mu_i \leq 1) \\ 0.3 \cdot \mu_i^{1/3} & (\mu_i \geq 1). \end{cases} \quad (31)$$

$$E_i = U_s \cdot \exp(r_i)/r_i, \quad (32)$$

$$r_i = 4\mu_i/(1 + \mu_i)^2, \quad (33)$$

$$U_s = (U_A + U_B)/2. \quad (34)$$

其中, ε_i 是组分 i ($i = A, B$) 的约化能量, E 是离子能量。 a_i 和 μ_i 是组分 i 的屏蔽半径和相对原子量, U_A 和 U_B 是组分 A 和 B 的表面升华能。 U_s 是二元化合物组分的平均表面升华能, E_i 是组分 i 的溅射阈能。

我们指出: 由于组分 A 代表 N_1 个 A 原子的集团, 因而组分 A 的表面升华能 $U_A = N_1 \cdot U_1$ 。同样, $U_B = N_2 \cdot U_2$ 。其中: U_1 和 U_2 是元素 A 和 B 的表面升华能。

我们认为: 根据元素靶表面升华能随原子序数作周期性变化的特征, 故氧和氮的表面升华能数值采用 2.7eV 和 4.6eV 是合理的。同理: 氟, 氯, 溴和碘的表面升华能分别为 8.1eV, 6.7eV, 6.3eV 和 5.9eV (参考表 1)。

对于氧化物来说: 若用 $U_A = N_1 \cdot U_1$ 和 $U_B = N_2 \cdot U_2$ 代入公式 (34), 则由经验公

式(20)和(21)算出的组分原子总溅射率 Y 恒大于实验值 $Y_r^{(1)}$ 。为此,我们假定:

$$U_A = N_1 \cdot U_1. \quad (35)$$

对于氧化物而言,

$$U_B = (2N_2 - 1) \cdot U_2. \quad (36)$$

对于其他的化合物而言,

$$U_B = N_2 \cdot U_2. \quad (37)$$

最后,总原子溅射率 Y 应该写成:

$$Y = Y_A + Y_B. \quad (38)$$

同时,分子溅射率 Y_0 可定义为:

$$Y_0 = Y/N. \quad (39)$$

其中,

$$N = N_1 + N_2, \quad (40)$$

我们指出:当低能离子法向轰击化合物 $A(1)B(1)$ 时,则样品的刻蚀速率 R_0 正比于电流密度 J_0 与分子溅射率 Y_0 的乘积,反比于化合物的摩尔浓度(D/M),比例系数是二倍法拉弟常数的倒数。即有:

$$R_0 = \frac{M \cdot J_0 \cdot Y_0}{2F \cdot D}, \quad (41)$$

$$M = M_1 + M_2. \quad (42)$$

其中, D 是化合物的密度(克/厘米³), M 是化合物 $A(1)B(1)$ 的分子量, Y_0 是二元化合物的分子溅射率。

显而易见:若化合物 $A(1)B(1)$ 的元素A和B完全相同,由于 $M_1 = M_2$ 和 $Y_1 = Y_2$,因而 $Y_0 = Y_1$ 和 $M = 2 \cdot M_1$,则公式(41)就是元素靶的刻蚀速率公式(13)。所以,化合物 $A(1)B(1)$ 的刻蚀速率公式(41)是正确的。

最后指出:若低能离子法向轰击化合物 $A(N_1)B(N_2)$,则样品的刻蚀速率 R_0 正比于电流密度 J_0 与分子溅射率 Y_0 的乘积,反比于化合物的摩尔浓度(D/M),比例系数等于法拉弟常数的倒数。则有:

$$R_0 = \frac{M \cdot J_0 \cdot Y_0}{F \cdot D}, \quad (43)$$

$$M = N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2. \quad (44)$$

其中, $1 < N_1 \leq N_2$, D 是化合物的密度(克/厘米³), M 是化合物 $A(N_1)B(N_2)$ 的分子量, $F = 96487$ 库仑(法拉弟常数), J_0 是电流密度(毫安/厘米²)。

把法拉弟常数代入公式(43)即有:

$$R_0 = 62.185 \cdot M \cdot J_0 \cdot Y_0 / D. \quad (45)$$

这时,刻蚀速率 R_0 的单位为 $\text{\AA}/\text{min}$ 。

三、计算值与实验值的比较

众所周知:在 Matsunami^[4]给出的七十三种元素靶表面升华能数据中,找不到气态元素(氧,氮和卤素)的表面升华能。如果不知道这些元素的表面升华能,我们就无法计算

氧化物，氮化物和卤素化合物的总原子溅射率 Y ，分子溅射率 Y_0 和刻蚀速率 R_0 的数值。

我们发现：由于元素靶表面升华能随原子序数作周期性的振动，因而氧，氮和卤素（氟，氯，溴与碘）的表面升华能采取表 1 给出的数值是合理的。

表 1 元素的表面升华能 U_0 (eV)

元素	U_0	元素	U_0	元素	U_0	元素	U_0	元素	U_0
H Li	1.67	Ca Sc	1.83 3.49	Rb Sr	0.86 1.70	Cs Ba	0.82 1.84	Hf Ta	6.31 8.10
Be B	3.38 5.73	Ti V	4.89 5.33	Y Zr	4.24 6.33	La Ce	4.42 4.23	W Re	8.68 8.09
C N	7.41 (4.60)	Cr Mn	4.12 2.92	Nb Mo	7.59 6.83	Pr Nd	3.71 3.28	Os Ir	8.13 6.90
O F	(2.70) (8.10)	Fe Co	4.34 4.43	Ru Rh	6.69 5.78	Sm Eu	2.16 1.85	Pt Au	5.86 3.80
Na Mg	1.12 1.54	Ni Cu	4.46 3.52	Pd Ag	3.91 2.97	Gd Tb	3.57 3.89	Hg Tl	6.36 1.88
Al Si	3.36 4.70	Zn Ga	1.35 2.82	Cd In	1.16 2.49	Dy Ho	2.89 3.05	Pb Bi	2.03 2.17
P S	3.27 2.88	Ge As	3.88 1.26	Sn Sb	3.12 2.72	Er Tm	3.05 2.52	Po Th	1.50 5.93
Cl K	(6.70) 0.93	Se Br	2.14 (6.30)	Te I	2.02 (5.90)	Yb Lu	1.74 4.29	U Pu	5.42 3.98

注：带括号的数据是我们补充的。

表 2 表明：当低能离子法向轰击二元化合物时，则由经验公式 (38) 算出的总原子溅射率 Y 与实验值 $Y_T^{[1]}$ 的最大相对误差小于 18%。

表 2 总溅射率 Y 与实验值 $Y_T^{[1]}$ 的比较

离 子	E (eV)	化 合 物	Y	Y_T	$\Delta Y/Y_T$
Ar	8000	CsCl	4.86	4.30	+13%
Cd	500	LaB ₆	0.48	0.55	-13%
Ar	8000	NaCl	2.49	2.60	-5%
Ar	900	PtSi	1.62	1.80	-10%
He	1000	SiC	0.14	0.13	+8%
Ar	2000	SiO ₂	1.11	1.20	-8%
Cd	500	TiB ₂	0.51	0.45	+14%
Cd	500	TiN	0.82	0.70	+17%
Kr	10000	ZrO ₂	3.05	2.80	+9%

表 3 指出： $E = 700$ eV 的氩离子法向轰击二元化合物时，由经验公式 (41) 和 (43) 算出的刻蚀速率 R_0 与实验值 $R_T^{[2]}$ 的最大相对误差小于 20%。

表 3 刻蚀速率 R_0 与实验值 $R^{[1]}$ 的比较

离 子	$E(eV)$	材料	R_0	R	$\Delta R/R$
Ar	700	Al_2O_3	213	180	+18%
Ar	700	GaAs	1936	2300	-16%
Ar	700	GaSb	1920	1700	+13%
Ar	700	NiFe	381	400	-5%
Ar	700	SiO_2	408	450	-10%

四、结论与讨论

我们特别指出：由于推导公式时没有考虑到表面成分在择优溅射过程中的可变性，因而 Y_A 和 Y_B 表示二元化合物溅射开始时（表面成分尚未发生变化），组分 A 和 B 的原子溅射率。

我们指出：若组分原子溅射率的比值等于化合物组分原子数的比值，则择优溅射现象不再存在。即在无择优溅射时，组分的原子溅射率 Y_A 和 Y_B 应该写成

$$Y_A = \frac{N_1 \cdot Y_T}{(N_1 + N_2)}, \quad (46)$$

$$Y_B = \frac{N_2 \cdot Y_T}{(N_1 + N_2)}, \quad (47)$$

$$Y_T = Y_A + Y_B. \quad (48)$$

其中， Y_T 是总原子溅射率的实验值。

实验表明^[1]：低能离子法向轰击二元化合物时，总原子溅射率 Y_T 只依赖于离子能量 E ，而与溅射时间 t 无关。即在择优溅射过程中，总原子溅射率的数值保持不变。

表 2 指出：作为一级近似而言，总原子溅射率 Y 等于实验值 Y_T 。所以，公式 (46)–(48) 可改写为：

$$Y_A = N_1 \cdot Y_0, \quad (49)$$

$$Y_B = N_2 \cdot Y_0. \quad (50)$$

其中， Y_0 是二元化合物的分子溅射率。

由此可知：在无择优溅射情况下，组分的原子溅射率等于组分原子数与二元化合物分子溅射率的乘积。

下面，我们定性分析二元化合物 $A(1)B(1)$ 的溅射过程。如果假定：在溅射开始的一段时间内， $Y_A > Y_B$ 。由于总溅射率 $Y = Y_T$ ，因而 $Y_B < Y_A$ 。故在以后的一段时间内，必然形成元素 B 的表面浓度大于元素 A 的表面浓度。最后导致： $Y_A < Y_0$ 和 $Y_B > Y_0$ 。即在择优溅射过程中，组分 A 和 B 的原子溅射率 Y_A 和 Y_B 围绕着平均值 Y_0 和 Y_B 作周期性的振荡。换句话说：在一定溅射时间中，因为择优溅射与它本身产生的“反择优效应”互相抵消，所以采用化合物分子溅射率 Y_0 来计算刻蚀速率 R_0 的设想，原则上是合理的。

我们定义：当低能离子法向轰击二元化合物时，组分原子溅射率比值 (Y_A/Y_B) 除以平均值的比值 (\bar{Y}_A/\bar{Y}_B)，通常称为“择优系数”。即有：

$$k = \frac{\bar{Y}_B \cdot Y_A}{\bar{Y}_A \cdot Y_B}. \quad (51)$$

若将公式(46)和(47)代入上式，则有：

$$k = \frac{N_2 \cdot Y_A}{N_1 \cdot Y_B}. \quad (52)$$

对于化合物 A(1)B(1) 而言，可简化成：

$$k = Y_A/Y_B. \quad (53)$$

计算表明：对表2和表3中的化合物 A(1)B(1) 来说，择优系数 $k = 0.69-4.25$ 。若 $E = 700\text{eV}$ 的氩离子法向轰击 NaCl，则得 $k = 0.69$ 。因此，钠离子将富集在晶体表面上。

我们最后指出：低能重离子 ($Z_0 \geq 18$) 法向轰击二元化合物时，由经验公式(38)，(41) 和 (43) 算出的总原子溅射率 Y 和刻蚀速率 R_s 与实验值^[1,2]的相对误差不超过 20%。

作者感谢邹世昌研究员给予本文的指导。

参 考 文 献

- [1] G. Betz, et al., in *Sputtering by Particle Bombardment II, Topics in Applied Physics*, ed., R. Behrisch (Springer, Berlin, Heidelberg), Vol. 52, p. 11—83 (1983).
- [2] Data of etching rates with Ar⁺ ions, MIM-TLA 12.5, Technics Co., U. S. A.
- [3] 陈国樑, 半导体学报, 6, 627(1985).
- [4] N. Matsunami et al., IPPJ-AM-14, Nagoya University, Japan (1980).

Calculation of Total Sputtering Yield and Etching Rate on Binary Compound

Chen Guoliang

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

Empiric formulas of total sputtering yield and etching rate on binary compound bombarded by heavy ions with low energies at normal incidence are presented. The calculated results show that the empiric formulas are accurate within an error of $\pm 20\%$ between calculated and measured values. Therefore, our empiric formulas would be basically reasonable.