

低能氩离子激发的俄歇电子谱及其影响

梁际翔 许振嘉 余觉觉

(中国科学院半导体研究所)

1982年10月12日收到

提 要

研究了 Si、Al 和 Si_3N_4 等材料的低能 ($\leq 4\text{keV}$) Ar^+ 激发的俄歇电子谱及其 $L_{2,3}\text{MM}$ 峰-峰值与 Ar^+ 离子激发能量的关系。讨论了 Ar^+ 激发的俄歇电子谱对电子激发的俄歇电子谱的影响。在进行组分深度分布测量时,此干扰一般是不可忽略的。探讨了消除或扣除此干扰的条件。

用于表面分析和表面物理研究的电子能谱仪,通常带有 $\leq 5\text{keV}$ 的低能 Ar^+ 离子枪,借以对样品表面进行清洗,或测定组分深度分布。但是,在溅射过程中, Ar^+ 能激发俄歇电子谱 (IEAES),它对电子激发的俄歇电子谱 (EEAES) 会有影响。过去,关于 Si、Al 和 Mg 等材料的 IEAES 研究,曾有一些报道^[1-4],但至今这方面的工作还不多。本文述及我们在 Si、Al 和 Si_3N_4 的 IEAES 方面的研究,并着重讨论 IEAES 对 EEAES 的影响。

一、实 验

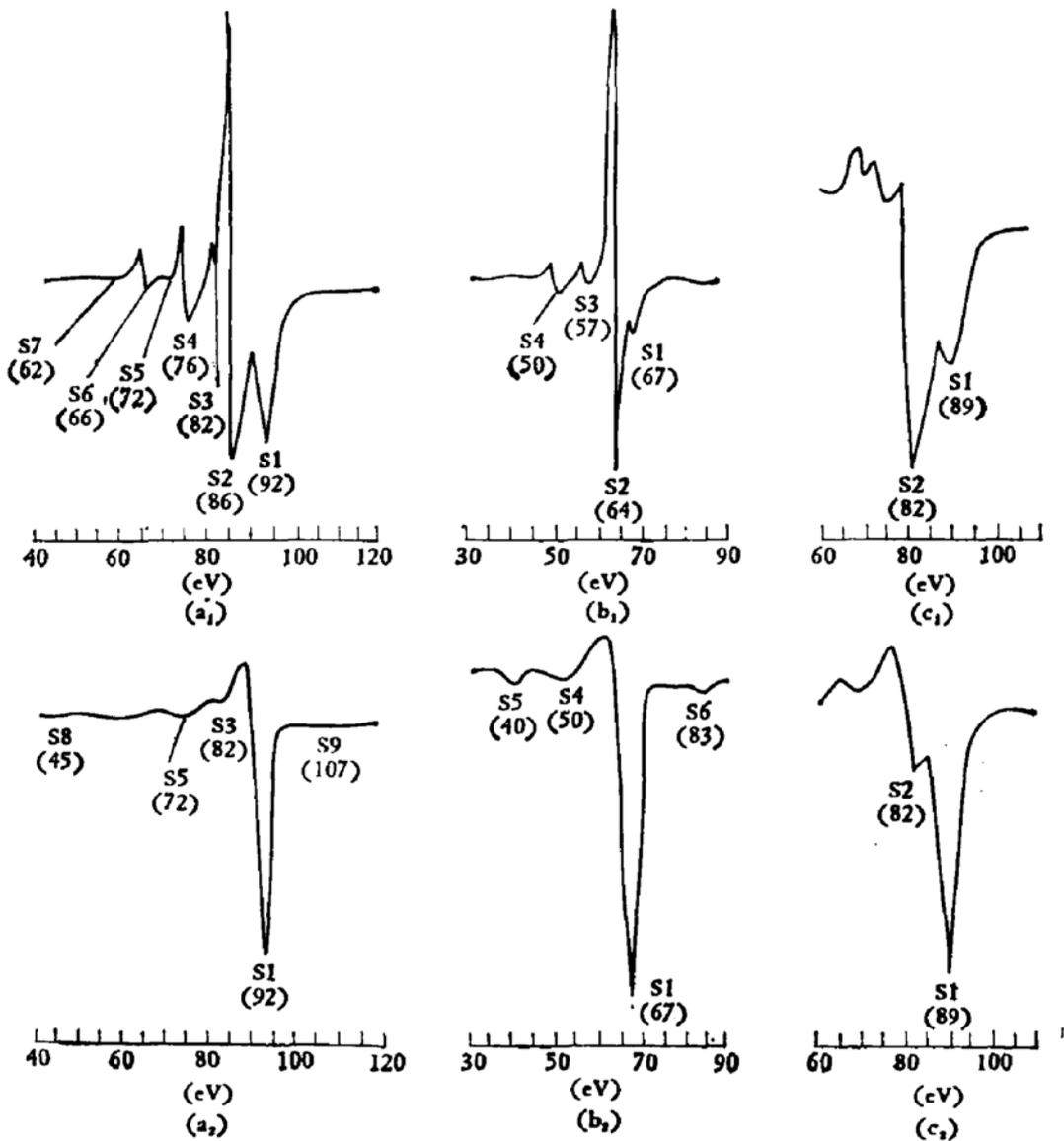
本实验是在 PHI 550 电子谱仪上进行的。采用 PHI 04-303 型差分式 Ar^+ 离子枪和 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的 Ar^+ 离子扫描。用测量靶上电流的方法测定离子流值。实验中,离子束压取 $1\text{kV}-4\text{kV}$ 。真空室在未通 Ar 气前真空度是 10^{-9}Torr 。进行 Ar^+ 轰击时离子枪内气压为 $20 \times 10^{-3}\text{Pa}$ (约为 $15 \times 10^{-5}\text{Torr}$)。真空室内真空度约为 $3 \times 10^{-7}\text{Torr}$ 。分析时,电子束压用 3kV ,电子束流为 $0.6-2\mu\text{A}$ 。采用微分俄歇谱,调制电压为 1V 、 2V 或 6V 。用准确调整弹性峰方法,使 Ar^+ 束与电子束位置重合。

Si 样品是 n 型(100) $1.6\Omega \cdot \text{cm}$ CZ-Si 片。Al 样品是铝箔,表面有一层氧化层,测量时先用 Ar^+ 溅射剥离掉这层氧化层,然后对 Al 进行测量。 Si_3N_4 材料是在上述 Si 衬底上用低压化学汽相淀积生长的。用椭圆偏振仪测定氮化硅的厚度 $d \sim 565 \text{\AA}$, 折射率 $n \sim 1.95$ 。

二、结 果

1. Ar^+ 激发的俄歇电子谱 (IEAES)

图 1 示出半导体 Si, 导体 Al 和介质 Si_3N_4 的 Ar^+ -IEAES。由图可见, Ar^+ -IEAES 与

图1 低能 Ar^+ -IEAES 和 EEAES

- (a₁) Si 的 IEAES (a₂) Si 的 EEAES
 (b₁) Al 的 IEAES (b₂) Al 的 EEAES
 (c₁) Si_3N_4 的 IEAES (c₂) Si_3N_4 的 EEAES

电子激发的俄歇电子谱 (EEAES) 有很大差异, 最主要一点是除了同 EEAES 一样存在 $L_{2,3}VV$ 峰外, 同时还存在其特有的 $L_{2,3}MM$ 峰, 而且这个峰占主导地位. Si 的 $L_{2,3}MM$ 峰能量位置是 86eV, Al 的是 64eV, Si_3N_4 中 Si 的是 82eV. 另外, 在我们的实验条件下, 低能 ($\leq 4\text{keV}$) Ar^+ 离子轰击只能使 Al、Si、 Si_3N_4 、 SiO_2 和 Au 等产生能量低于 120eV 的低能俄歇电子发射, 未观测到能量高于 120eV 的俄歇电子发射.

2. Ar^+ -IEAES 的 $L_{2,3}MM$ 峰-峰值与 Ar^+ 能量关系

图 2(a)、(b)、(c) 分别示出 Al、Si 和 Si_3N_4 的 Ar^+ -IEAES 的 $L_{2,3}MM$ 峰-峰值与 Ar^+ 能量的关系. 用 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 扫描 Ar^+ 离子束, Ar^+ 离子流分别是: 4kV 时, $4.4\mu\text{A}$; 3.5kV 时, $4.15\mu\text{A}$; 3kV 时, $3.8\mu\text{A}$; 2.5kV 时, $3.35\mu\text{A}$; 2kV 时, $2.85\mu\text{A}$; 1.5kV 时, 1.85

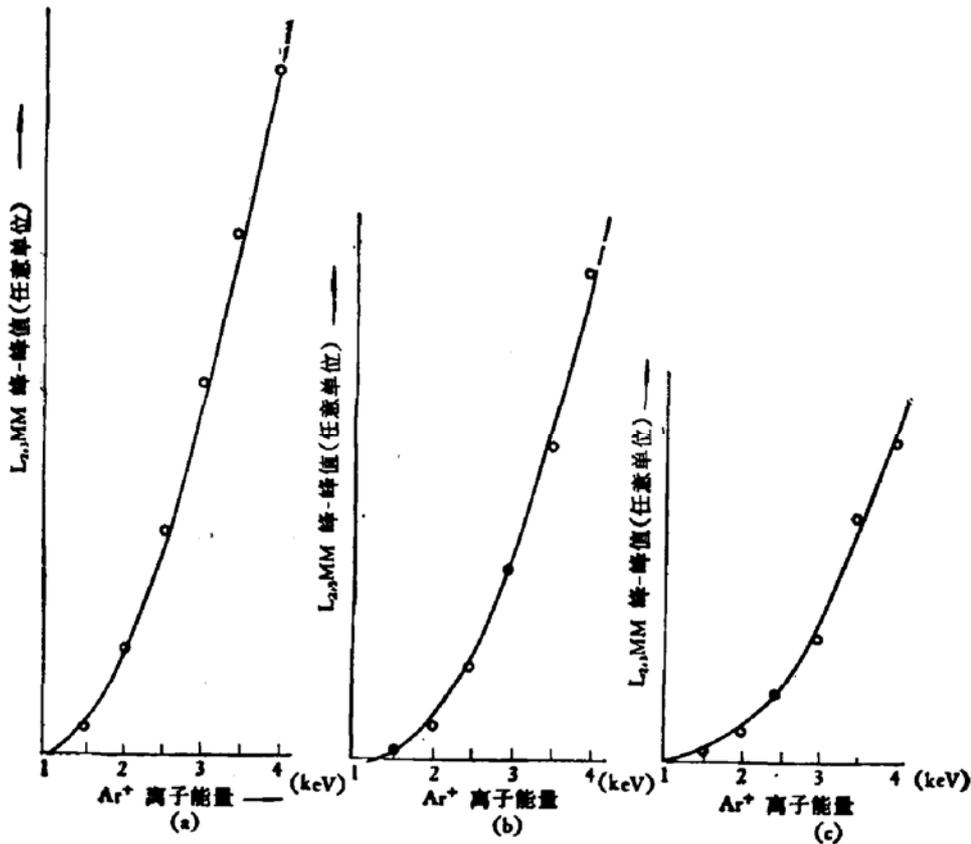


图2 低能 Ar^+ -IEAES $L_{2,3}MM$ 峰-峰值与 Ar^+ 能量的关系

(a) Al 倍增器电压 V_{mult} : 1050V, 调制电压 V_{mod} 1V

(b) Si V_{mult} : 1200V, V_{mod} 2V

(c) Si_3N_4 V_{mult} : 1350V, V_{mod} 6V

μA ; 1kV 时, $0.6\mu A$. 轻金属元素 Al 的 Ar^+ -IEAES $L_{2,3}MM$ 峰强度很大, Si 的次之, Si_3N_4 的更次之. 它们之间约成数量级下降. 每个材料的 $L_{2,3}MM$ 峰-峰值随能量增加而显著增加. 在 1keV $2mm \times 2mm$ 扫描的 Ar^+ 轰击下, 观测不到激发的俄歇电子谱, 这可能是由于离子流密度太低的缘故.

3. Ar^+ -IEAES 对 EEAES 的影响

在进行俄歇谱测量时, 如同时进行 Ar^+ 溅射, 则由于 Ar^+ -IEAES 效应, 使测量结果引进误差, 在有些情况下测量值是这两种谱线的叠加. 图 3 示出 Al 的 Ar^+ -IEAES 对其 EEAES 的影响, 如令图 3(a) 分别与 (f)、(g)、(h)、(i) 叠加, 则正好得到 3(b)、(c)、(d) 和 (e). 即 Al 的 Ar^+ -IEAES 对其 EEAES 的影响是使合成谱为两种谱的线性叠加. 这一点与 Hooker 等对 Mg 的测量结果是一致的^[5].

图 4、图 5 分别是 Si 和 Si_3N_4 的 Ar^+ -IEAES 对其 EEAES 的影响. Si 的合成谱基本上与 Al 的相似. Si_3N_4 的合成谱较为复杂, 有时是两种谱的叠加, 有时则不像是两种谱的叠加. 关于这一点, 我们将在下一节中加为讨论.

尽管 Si_3N_4 的合成俄歇电子谱比较复杂, 但 Ar^+ -IEAES 对其 EEAES 有影响则无

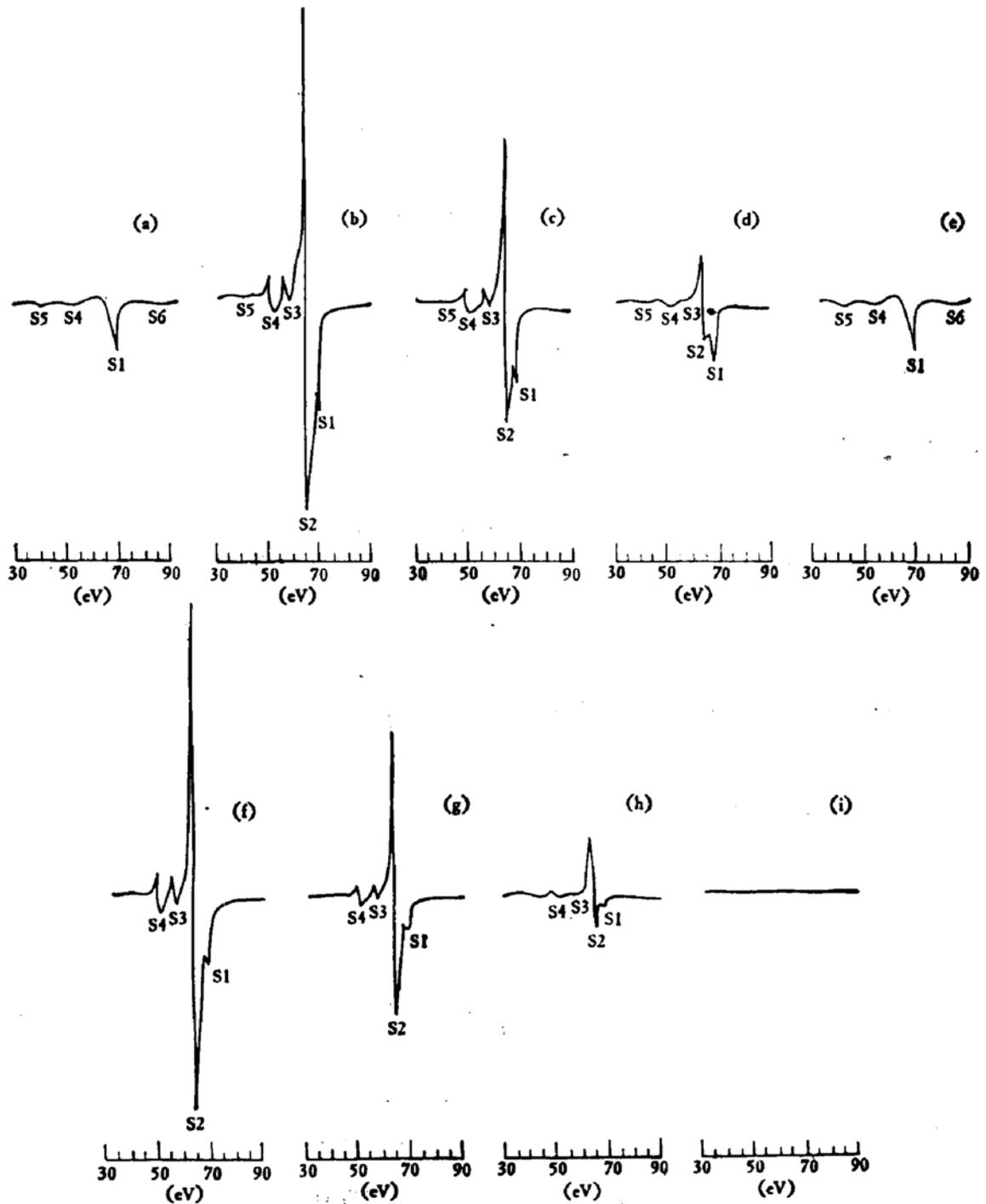


图3 Al的 Ar⁺-IEAES 对其 EEAES 的影响

图中 S1 67, S2 64, S3 57, S4 50, S5 40, S6 83.

所用的离子束都是 2mm×2mm 扫描的

- (a) EEAES, (b) EEAES + 4kV Ar⁺-IEAES, (c) EEAES + 3kV Ar⁺-IEAES,
 (d) EEAES + 2kV Ar⁺-IEAES, (e) EEAES + 1kV Ar⁺-IEAES, (f) 4kV Ar⁺-IEAES,
 (g) 3kV Ar⁺-IEAES, (h) 2kV Ar⁺-IEAES, (i) 1kV Ar⁺-IEAES

疑。PHI 550 电子谱仪计算机辅助深度分布测量的程序中, 有两种工作模式: 一是连续溅射测量; 另一是间歇溅射测量。考虑到连续溅射模式可能会使测量产生误差, 所以我们进行了对比实验。测量的样品是 LPCVD 的氮化硅膜。分别采用连续溅射和间歇溅射模

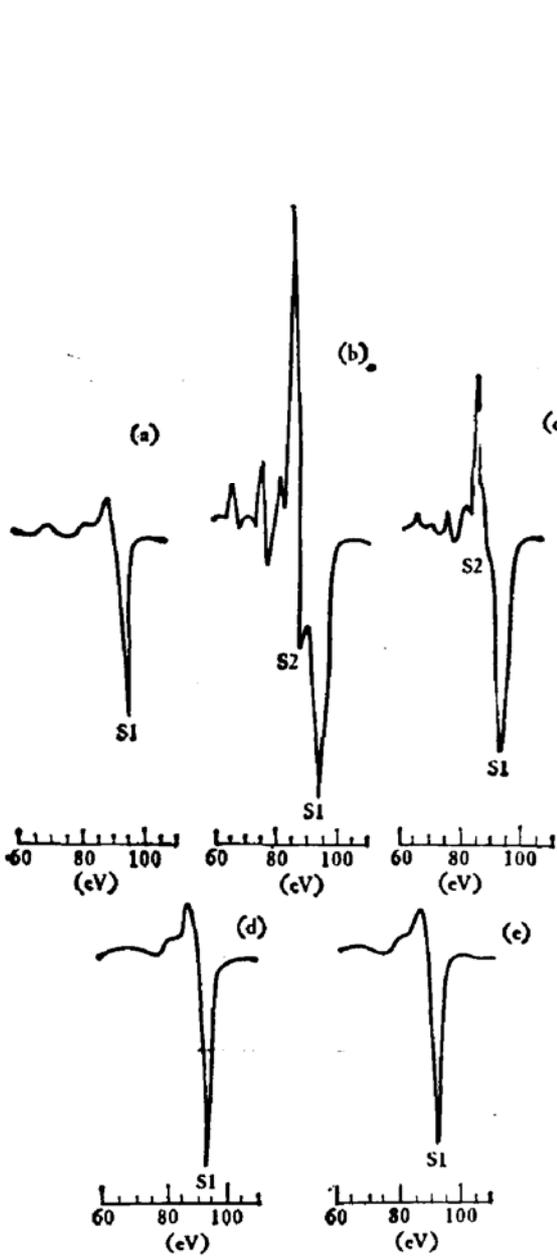


图4 Si的 Ar⁺-IEAES 对其 EEAES的影响
图中 S1 91, S2 86,所用的 Ar⁺ 离子
均是 2mm×2mm 扫描的
(a) EEAES, (b) EEAES + 4kVAr⁺IEAES,
(c) EEAES + 3kVAr⁺IEAES, (d) EEAES +
2kVAr⁺IEAES, (e) EEAES + 1kVAr⁺IEAES

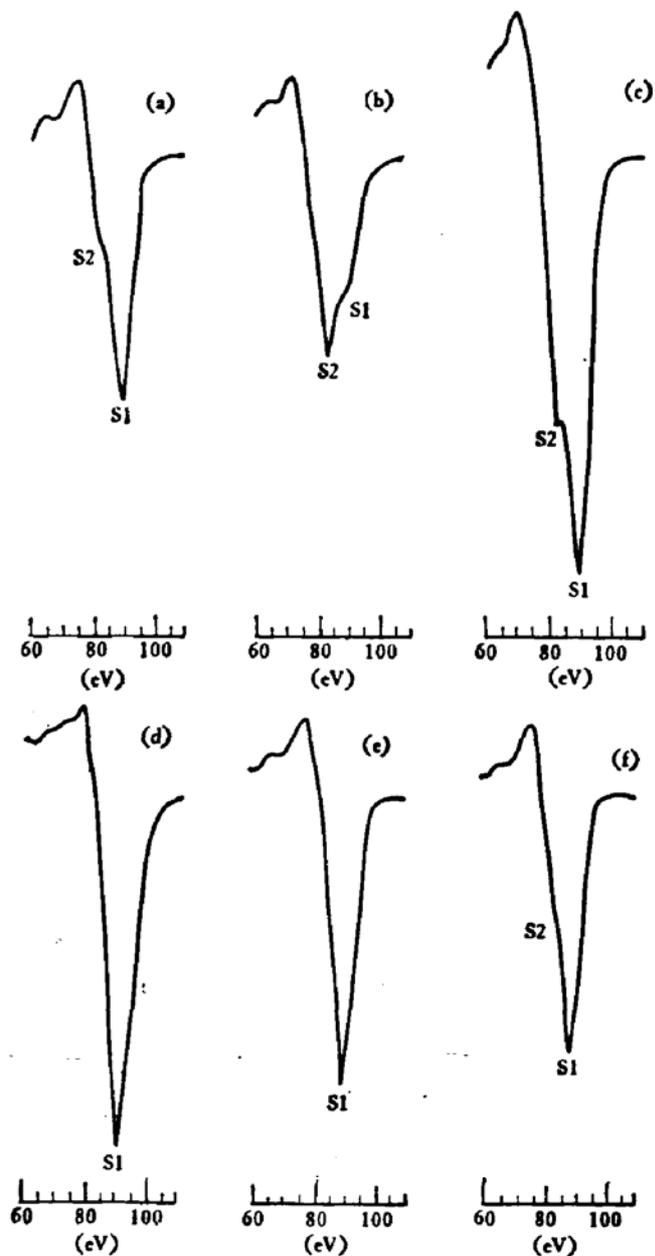


图5 Si₃N₄的 Ar⁺-IEAES 对其 EEAES 的影响
图中 S1 89, S2 82. 所用的 Ar⁺ 离子均
是 2mm×2mm 扫描的
(a) EEAES, (b) 4kVAr⁺IEAES, (c) EEAES +
4kVAr⁺IEAES (d) EEAES + 3kVAr⁺IEAES,
(e) EEAES + 2kVAr⁺IEAES, (f) EEAES +
1kVAr⁺IEAES

式测定其组分深度分布。两种模式测量结果确有差别。图 6(A)、(B) 分别示出用 4kV、4.4μA、(2mm × 2mm) 扫描的 Ar⁺ 连续溅射和间歇溅射得到的深度方向原子浓度分布, 可见其影响显著。用 3kV、3.8μA、(2 × 2)Ar⁺ 做此实验, 结果与图 6 类似, 只是差别减小了些。用 2kV、2.85μA、(2 × 2)Ar⁺, 其影响还能清楚看到。用 1kV、0.6μA、(2 × 2)Ar⁺, 影响小多了, 基本可忽略。

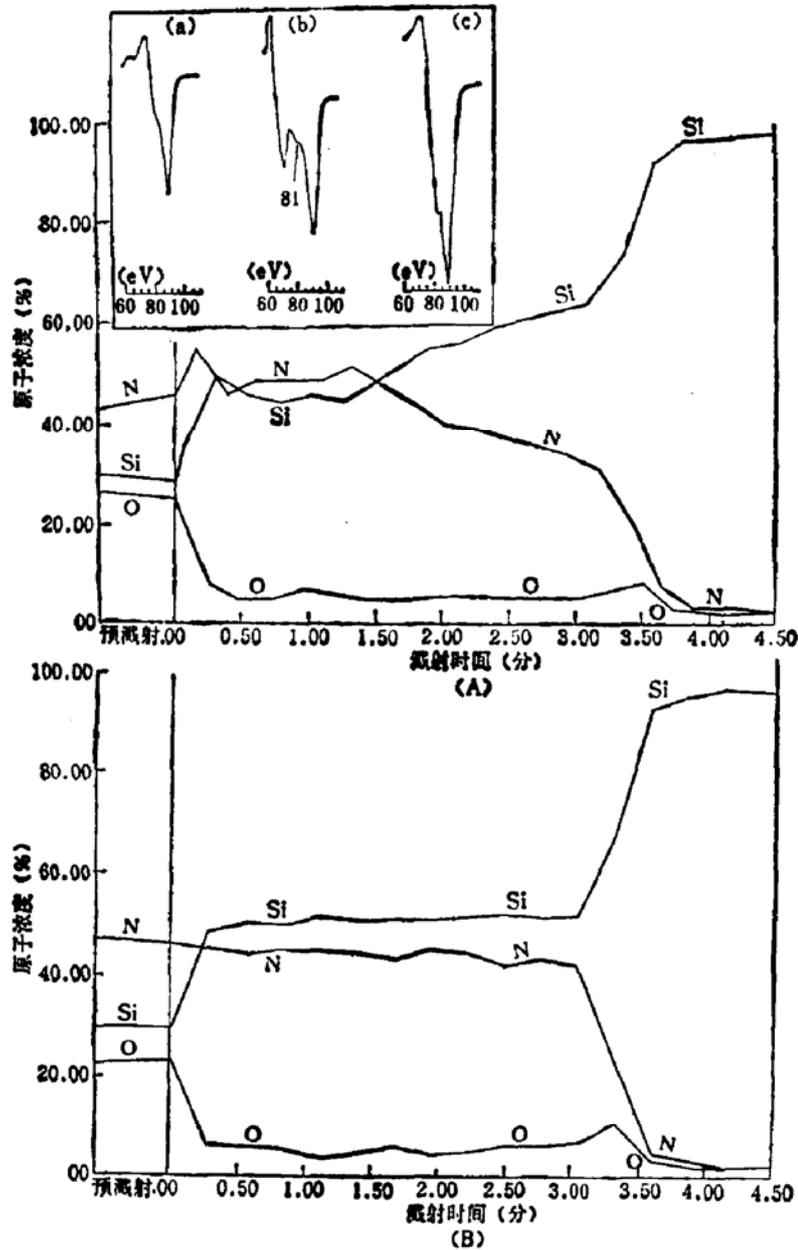


图6 计算机辅助测定 LPCVD 的 Si_3N_4 的组分深度分布的两种 Ar^+ 离子溅射模式对比
(A) 连续 4keV $\text{Ar}^+(2\times 2)$ 溅射模式. (B) 间歇 4keV $\text{Ar}^+(2\times 2)$ 溅射模式

三、讨 论

在我们的实验中,发现金属 Al 由于没有带电效应,其 Ar^+ -IEAES 的能量位置很稳定,对 EEAES 的影响是成线性叠加. 半导体 Si 也基本是这样. 但介质材料 Si_3N_4 , 则很不同,测量过程中其 Ar^+ -IEAES 的能峰位置有移动. 从样品表面到接近 Si 衬底的界面, $L_{2,3}\text{VV}$ 峰和 $L_{2,3}\text{MM}$ 峰的能量位置移动约 10eV 左右(在近界面处分别为 89 和 82eV, 在近表面处分别约为 79 和 72eV). 我们认为,这是带电效应所致. 带正电的 Ar^+ 离子轰击不导电的 Si_3N_4 , 使其表面积累一层正电荷,从而形成一个电位,使逸出的俄歇电子动

能减小,造成能峰位置向能量低方向偏移。表面上积累的正电荷较多,形成较大的电位,故使 $L_{2,3}VV$ 峰和 $L_{2,3}MM$ 峰位向低能移动约 10eV 。随着 Ar^+ 溅射, Si_3N_4 减薄,其导电性相对增大,带电效应减轻,故能峰位移减小,直到接近 Si 界面时消除了带电效应, $L_{2,3}VV$ 和 $L_{2,3}MM$ 能峰恢复到正常位置 (89 和 82eV)。由此而使 Si_3N_4 的 Ar^+ -IEAES 对其 EEAES 的影响不是单一的能峰高度的线性相加,而是在接近 Si 界面时成线性叠加,在靠近样品外表面时基本没有影响,或使 $L_{2,3}VV$ 峰-峰值有所减小,致使测量的 Si 原子浓度有所偏低[如图 6(A) 所示]。关于这点我们可通过图 6(A) 上面的插图得到进一步了解。插图 a 是无 Ar^+ 轰击时清洁 Si_3N_4 表面的 EEAES ($L_{2,3}VV$)。插图 b 是在产生插图 a EEAES 的同时加 4kV 、 $(2 \times 2)\text{Ar}^+$ 形成的特定条件下两种谱的叠加状态。即带电位移的 Ar^+ -IEAES 的 $L_{2,3}VV$ 峰的负峰部分与 EEAES 的 $L_{2,3}VV$ 峰的正峰部分相遇,结果使 $L_{2,3}VV$ 峰总的峰-峰值在一定能区中有所降低。计算机辅助测定深度分布的程序中, Si $L_{2,3}VV$ 峰的能量范围取 $77-97\text{eV}$, 从插图 b 可见,在 Si_3N_4 膜厚度的外部收集的数据正是这样降低了的 $L_{2,3}VV$ 峰的峰-峰值,所以由此换算的原子浓度就要偏低,如图 6(A) 的前半部分所示。当 Si_3N_4 减薄,带电效应逐渐消除, Ar^+ -IEAES $L_{2,3}VV$ 峰与 EEAES $L_{2,3}VV$ 峰的能量位置接近或重合,则两种谱叠加使峰-峰值增大或线性相加,从而使原子浓度比真实状况有较大偏离,如图 6(A) 的后半部分及插图 c 所示。

四、结 论

低能 Ar^+ 离子 ($\leq 4\text{keV}$) 能对 Si、Al 和 Si_3N_4 等材料激发其特有的俄歇电子谱。此谱对电子激发的俄歇电子谱有影响。在进行深度分布测量时应注意消除此干扰。尤其是分析像 Si_3N_4 之类的材料时,更应注意此效应。这是因为低能 Ar^+ 离子只能使其中一部分元素(Si 等)产生俄歇电子发射。否则,测量会引进误差。

实验过程中,王维明、陈维德、崔玉德和金大申等同志给予了大力帮助,曹友琦和李荣英等同志提供了 Si_3N_4 材料,崔锡彦同志帮助用椭圆偏振仪测量了 Si_3N_4 的厚度和折射率,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] J. T. Grant, M. P. Hooker, R. W. Springer and T. W. Haas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **12**(1), 481 (1975).
- [2] R. A. Powell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1), 125(1978).
- [3] R. A. Powell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(6), 1797(1978).
- [4] J. F. Hennequin and P. Viaris de Lesegno, *Surf. Sci.*, **42**, 50(1974).
- [5] M. P. Hooker and J. T. Grant, *Surf. Sci.*, **51**, 328(1975).

Some Aspects of Low-Energy Argon Ion-Excited Auger Emission

Liang Jixiang, Hsu Chenchia and Sze Juejue

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

Auger electron emission from Si, Al and Si_3N_4 excited by low-energy (≤ 4 keV) Ar^+ bombardment as well as the relationship between the $L_{2,3}$ MM peak-to-peak amplitude and Ar^+ -excited energy have been studied. The perturbing effect of ion-excited Auger emission on electron-excited AES is also described. This ion-excited Auger emission cannot in general be ignored when depth profile is measured. Conditions allowing the reduction or elimination of this interference are discussed.