

GaAs 中氧的 SIMS 相对灵敏度因子的测定*

陈春华^{a,b} 陈 新^{a,b} 王佑祥^{a,b} 姜志雄^c

(a 中国科学院国家重点表面物理实验室, 北京 100080)

(b 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(c 清华大学电子工程系, 北京 100084 北京 100084)

摘要 介绍了用离子注入标样测定 GaAs 中氧的 SIMS 相对灵敏度因子的方法, 并将实验数据进行离子计数—浓度, 溅射时间—深度转换后求得的特征值 (C_{\max} 、 R_p 、 ΔR_p 等) 与理论计算值进行比较, 二者符合较好, 其中 C_{\max} 的 SIMS 测量值同 LSS 理论计算值和 Monte Carlo 模拟计算值之间的平均偏差分别为 9% 和 27%。最后, 对几种 GaAs 基的材料和器件进行氧的定量分析, 获得了有益的结果。

PACC: 7920N, 0775

1 引言

GaAs 等 III—V 族半导体器件, 具有许多独特的优点, 如高速、低功耗、工作温度高、抗辐射能力强等, 越来越广泛应用于光电子学和微波等领域。然而, 材料生长和器件制作过程中各种有害杂质严重影响材料的质量和器件性能^[1,2]。其中严重问题之一是氧的玷污。它使材料和器件的电学性能变坏^[3,4]。人们希望有一种方法监测氧的掺入, 对样品中的氧进行定量分析, 以便控制和改进工艺过程, 减少氧的危害。SIMS 以其高灵敏度和良好的深度分辨能力, 适合于对材料和器件中的微量元素进行定量分析, 我们采用国外提供的¹⁸O 注入的 GaAs 样品作标样, 在法国 Riber MIQ-156 四极型 SIMS 仪器上进行测量, 用 Cs⁺ 作一次离子束, 检测¹⁸O 的负二次离子, 用三种能量 (13keV, 10keV, 6keV) 及两个扫描档次进行测试, 用台阶仪分别测出了深度和扫描面积, 用自编的计算机程序进行二次离子强度剖面积分, 计算出相对灵敏度因子 (RSF_i), 利用相对灵敏度因子对所测得的 SIMS 深度剖面进行二次离子强度—浓度、时间—深度的转换。为了估计 SIMS 测量和转换精度, 对于一些特征值, 如峰值浓度 (C_{\max})、投影射程 (R_p) 及标准偏差 (ΔR_p) 分别用 LSS 理论值 (统计值) 和 Monte Carlo 模拟计算值进行了比较, 结果比较一致。一年后, 再一次用同一块标样, 在相同的实验条件下, 选用不同的基体参考元素, (以前用 As⁻ 作参考, 这次用 Ga⁻), 并检测氧和 Ga 的分子型

* 国家自然科学基金资助项目

陈春华 男, 1944 年生, 工程师, 从事 SIMS 技术的研究

陈 新 男, 1967 年生, 研实员, 从事表面物理研究

王佑祥 男, 1939 年生, 副研究员, 从事半导体表面界面研究

1994 年 3 月 22 日收到初稿, 1994 年 10 月 25 日收到修改稿

离子(GaO^-),重新调节仪器的二次离子光学参数,尽管得出的相对灵敏度因子有差别,但是对于离子注入标样的诸特征值,仍然吻合很好.与理论值比较,仍然保持了很高的精度.这些结果证明 SIMS 的测量值是准确可靠的,为实际应用 SIMS 对 GaAs 及 GaAs 基的其它 III-V 族半导体材料进行氧的定量分析打下了基础.

2 实验

SIMS 测试在一台法国 Riber 制造的 MIQ-56 四极型二次离子质谱仪上进行.该机装有双等离子体气体离子源和金属热表面电离离子源.对于氧的测量,用 Cs^+ 离子轰击,可以提高对氧负二次离子的检测灵敏度.用一块来自美国的离子注入 ^{18}O 的 GaAs 样品作标样.首先对仪器进行最佳化参数调试,得出最适合于 GaAs 中氧的测量的工作条件.然后在固定这些参数的条件下进行 SIMS 测量.用扫描一次束加电子门,以减少弧坑效应,提高 SIMS 剖析的动态范围.采用氧的次同位素 ^{18}O 注入的样品作标样,是为了克服真空中残余气体中的氧(^{16}O)的干扰,为适应不同条件的定量需要,选用三种不同能量(6, 10, 13keV)和两个不同扫描档次,对这些不同能量和扫描面积下测得的剖面所求得的灵敏度因子进行比较,用台阶仪测出溅射坑的深度,求得溅射速度后用自编的计算机程序进行定量化处理.实现时间-深度(横坐标)、计数率-浓度(纵坐标)的转换,依此数据,就注入剖面的实际测量值同 LSS 理论统计值和 Monte Carlo 模拟计算值进行比较,判定 SIMS 定量测量的误差和精度.

3 定量计算方法

相对灵敏度因子(RSF_i)由下式定义^[5]:

$$C_i = I_i/I_R \times RSF_i \quad (1)$$

RSF_i 的单位为 atoms/cm^3 , 其中 C_i 为样品中 i 元素的原子浓度(atoms/cm^3), I_i , I_R 分别为注入元素和参考元素的二次离子计数率,因而有 RSF 的计算公式如下:

$$RSF_i = \frac{F \times I_R}{Z \int_{t_1}^{t_2} (I_i(t) - I_b) dt} \quad (2)$$

其中 F 为注入剂量(atoms/cm^2), Z 为溅射速率(cm/s), I_b 为噪声本底的计数率(counts/s), t_1, t_2 为积分计算时所取的起始和终止时刻(s),利用(2)式,用自编软件对离子注入标样的测量数据进行处理,其中参考元素取 $^{75}\text{As}^-$,求得 RSF_i ,然后按(1)式可以逐点求得样品中的氧随深度的分布,用计算机自动完成计数率-浓度,时间-深度的变换.

4 结果及讨论

表 1 为 SIMS 测量的实验结果,表中列出了从不同能量、不同扫描面积下测得的 SIMS 数据,用自编计算机程序算得的相对灵敏度因子.并给出了用实验值算得的离子注入剖面中

表 1 SIMS 实验测量值

能量(keV)	扫描(μm^2)	RSF(cm^{-3})	C_{max} (cm^{-3})	R_p (\AA)	ΔR_p (\AA)
13	$2 \times 700 \times 400$	7.84×10^{19}	2.22×10^{18}	2080	913
10	$2 \times 900 \times 500$	7.36×10^{19}	2.45×10^{18}	1938	857
10	$3 \times 500 \times 300$	8.56×10^{19}	2.29×10^{18}	2078	909
6	$3 \times 850 \times 480$	1.10×10^{20}	2.62×10^{18}	1634	818
10*	500×500	1.215×10^{21}	2.03×10^{18}	2370	1050

* 国外(标样来源)在 Cameca Ims-3F 仪器上测得的 SIMS 值

几个主要的特征值:峰值浓度(C_{max})、投影射程(R_p)和标准偏差(ΔR_p),为便于比较,同时给出了同一标样在美国测得的结果,图 1 为根据求得的相对灵敏度因子进行量化后的 SIMS 剖析图。

4.1 不同能量、不同扫描面积对相对灵敏度因子的影响

从所得数据(表 1)可以看出,在第二档扫描面积下,对 10keV 和 13keV 两种不同能量,相对灵敏度因子相差不多,偏差小于 7%,而用第三档扫描时,采用 10keV 和 6keV 能量时,所得到的相对灵敏度因子变化较大,偏差接近于 30%。对同一种能量,如表中所列 10keV,在第二、第三两档扫描时,所得相对灵敏度因子变化 $\sim 15\%$ 。根据我们多次实验,可以看到,在所选能量和扫描档次的范围内,能量大小对相对灵敏度因子的影响较小,扫描档次对相对灵敏度因子的影响较大。这种情况,在测定别的元素的相对灵敏度因子时也基本如此。

实验结果告诉我们,在选择实验条件时,取适中的能量,配合适当的扫描档次则可以获得很好的定量精度。

4.2 SIMS 实验值同理论值的比较

离子注入已经成为制备 SIMS 定量参考材料的一种常规手段,采用它,

可以获得高精度的相对灵敏度因子。但是,用以评定其误差和特征的手段有限。M. Grasserbauer 等人将 LSS 理论预算值和 Monte Carlo 计算机模拟值,与多种难熔金属元素注入 Si 和 TaSi₂ 等材料的 SIMS 实验值进行比较,评定其定量的准确度^[6,7]。我们这里采用他们的方法来评定¹⁸O 注入 GaAs 的 SIMS 定量结果。

表 2 列出了由 LSS 理论算得的氧注入 GaAs 中的剖面各特征值,同时采用 TRIM 程序进行 Monte Carlo 模拟算出的相应特征值,以资比较。

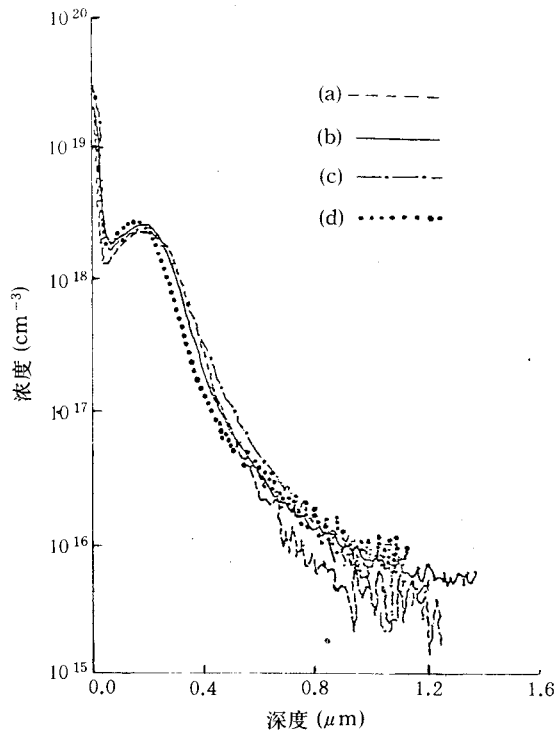


图 1 不同条件下 Cs⁺轰击¹⁸O 注入 GaAs($100\text{keV}, 5 \times 10^{13}\text{cm}^{-2}$)标样的 SIMS 剖面 (a)10keV,扫描第二档,电子门 5%; (b)10keV,扫描第二档,电子门 5%; (c)10keV,扫描第三档,电子门 5%; (d)6keV,扫描第三档,电子门 5%

表 3 是将表 1 所列的各实测的特征值同表 2 的各理论值相比较得到的百分比相对误差值. 同时也将美国的测量值(随标样提供)同上述理论值相比较得到的相对误差列于表的最下一行.

表 2 理论计算值

	$C_{\max}(\text{cm}^{-3})$	$R_p(\text{\AA})$	$\Delta R_p(\text{\AA})$
LSS*	2.63×10^{18}	1539	760
Monte Carlo**	3.27×10^{18}	1611	611

* 查表, 参见 F. James, S. G. William *et al.*, "Projected Range Statistics, Semiconductors and Related Materials", 2nd ed.

** TRIM 1991 计算程序, 计算 10000 个入射粒子

表 3 SIMS 实验值同理论值比较(相对误差)

比较项目		同 LSS 值比(%)			同 Monte Carlo 比(%)		
实验条件	能量(keV), 扫描档次	C_{\max}	R_p	ΔR_p	C_{\max}	R_p	ΔR_p
		13	2×	15.6	35.2	12.8	32.1
10	2×	6.8	25.9	20.1	25.1	20.3	49.4
10	3×	12.9	35.0	19.6	30.0	29.0	48.8
6	3×	0.4	6.2	7.6	19.9	1.4	33.9
10*		22.8	54.0	38.2	37.9	47.1	71.8

从表中所见, 可以得出这样几个结果:

(1) 实验测量值同 LSS 理论预算值相比, C_{\max} 、 R_p 、 ΔR_p 的精度分别优于 15.6%、35.2% 和 20.1%, 同 Monte Carlo 模拟计算值相比, 得出的相应精度分别优于 32.1%、29.1% 和 49.4%. 可见, 我们的 SIMS 实际测量值同 LSS 理论预算值更为接近, 同 Monte Carlo 模拟值相比则偏差较大. 这是由于我们在作 Monte Carlo 模拟计算时取点太少, 造成较大偏差.

(2) 不论是我们的实际测量值, 还是标样原来在美国的测量值, R_p 和 ΔR_p 同理论值相差

甚远, 误差偏大. 这种情况日本的 Yoshikazu Homma 和 Yoshikazu Ishii 对 Si 注入 GaAs 样品, 用 Cs^+ 轰击进行 SIMS 测量时也观察到同样的情况^[8]. 他们研究发现, Cs^+ 轰击 GaAs 时在近表面 0.1 μm 的范围内溅射速率大为降低, 有可能是 GaAs 表面择优溅射使表面溅射率降低. 正是这种不均匀溅射造成了 R_p 的误差, 使深度标定不准, 必须进行校正. 比较研究表明, 用 O_2^+ 和 Ar^+ 轰击则没有发现这种情况.

至于 ΔR_p 的实验值普遍大于理论计算值, 并且, 随着一次离子能量的增加而加大, 这主要是由于 SIMS 测量时的离子溅射效应, 如原子混合效应和溅射致粗效应等所造成的, 其直接结果是使浓度深度分布加宽, 并造成拖尾^[8-11]. 这可从图 2 看到.

(3) 从标样提供的数据同理论值相比, 所得的相对误差, 每一项都大于我们的相应值. 看来, 我们的测量值, 比较起来, 更为接近理论值. 当然, 这里有测量时的

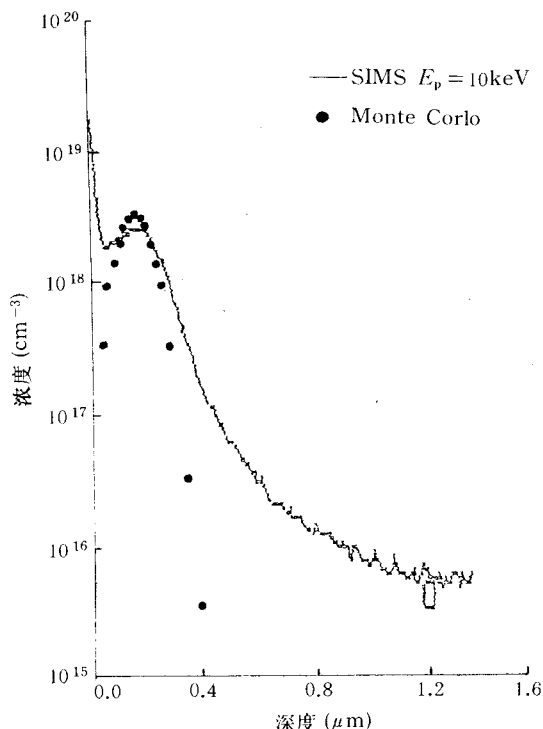


图 2 SIMS 测量值($E_p=10\text{keV}$, 扫描第二档) 同 Monte Carlo 模拟值的比较

仪器条件各不相同等等因素.

图 2 为能量 10keV, 第二档扫描时测得的 SIMS 剖面同 Monte Carlo 计算机模拟计算值相比较.

5 初步应用

我们将测得的相对灵敏度因子, 应用于实际的 SIMS 测量数据进行量化处理, 作了初步尝试. 样品为分子束外延生长的 GaAs/AlGaAs/GaAs 结构, 由于生长温度和生长速度不同, 生长过程中掺入的氧的浓度不同. 图 3 为三种不同温度(630°C、700°C、730°C)在相同生长速度下的氧的掺入的分布. 从图中可以看出, 随着生长温度的升高, 氧的含量跟着增加; 图 4 则为在相同生长温度(700°C)在两种不同生长速度下掺入的氧的分布.

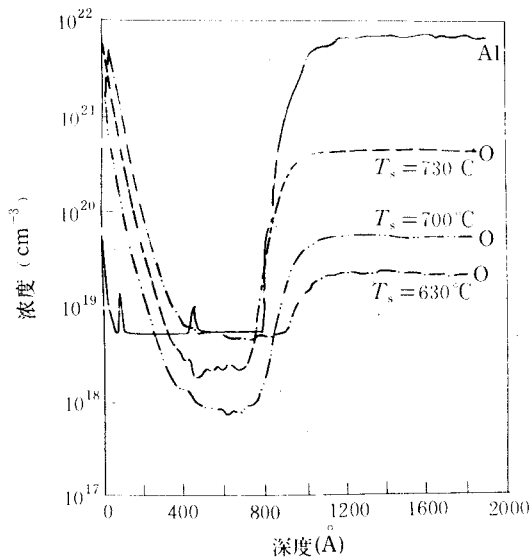


图 3 在相同生长条件, 不同温度(630°C, 700°C, 730°C)下, MBE 生长的 GaAs/AlGaAs/GaAs 样品氧浓度 SIMS 深度分布. 分析条件: Cs⁺, SIMS, E_p=10keV, I_p=72nA

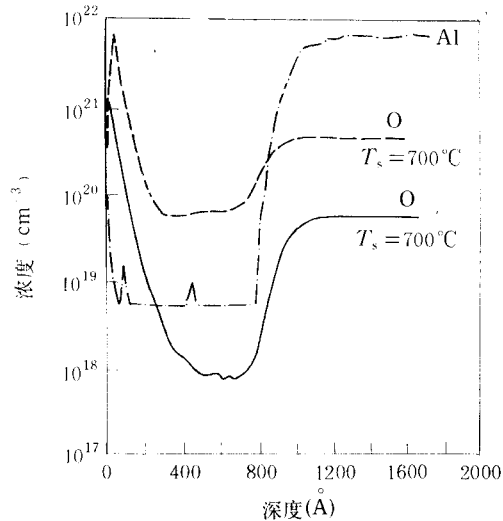


图 4 在相同温度(700°C), 两种不同生长速度下, MBE 生长的 GaAs/AlGaAs/GaAs 样品氧浓度 SIMS 深度分布. 分析条件: Cs⁺, SIMS, E_p=10keV, I_p=72nA

在 MBE 工艺中, 由真空环境中或从生长源中非有意掺入的氧, 在外延层中形成深的施主能级. 对材料和器件的光学和电学性能起着有害的作用^[3,12,13,14]. 为了提高其性能指标, 必须严格控制生长温度和生长速度, 以减少氧的玷污^[15]. SIMS 测量为控制这些工艺条件提供了有益的数据.

6 ⁷¹Ga¹⁸O⁻/⁶⁹Ga⁻与¹⁸O⁻/⁷⁵As⁻相对灵敏度因子及定量结果的比较

以上实验中所测量的都是监测氧的离子, 并以基体元素 As 作参考求出的相对灵敏度因子, 应用的实例也是采用这种选配方式. 随着 SIMS 技术的发展, 近年来, 由高玉民等人首创而开发的 Cs⁺ 轰击分子型 SIMS, 由于具有许多独特的优点, 如基体效应小, 有利于获得精确的定量, 而不损失 SIMS 固有的优点: 如很高的动态范围和良好的深度分辨率等等, 因

而日益被人们所重视^[16-18].

为了进行对照比较,我们今年将标样又一次进行测量,采用 GaO^- 分子型离子代替 O^- 的离子,用基体元素 Ga 代替 As 作参考元素. 能量 10Kev,扫描第三档,所得结果如图 5 所示: RSF 为 $7.89 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $C_{\max} = 2.56 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $R_p = 2125 \text{Å}$, $\Delta R_p = 708 \text{Å}$; 同样采用能量 10keV,扫描第二档时所得结果如图 6 所示: $RSF = 2.9 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $C_{\max} = 2.72 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, $R_p = 2150 \text{Å}$, $\Delta R_p = 860 \text{Å}$.

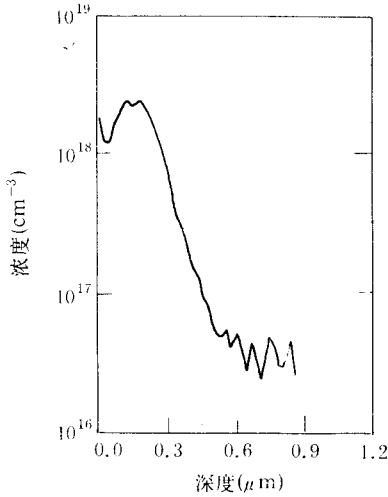


图 5 ^{18}O 注入 $\text{GaAs}(100\text{keV}, 5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2})$ 标样在 Cs^+ (10keV, 扫描第三档, 电子门 5%) 轰击下, $^{71}\text{Ga}^{18}\text{O}^- / ^{69}\text{Ga}^-$ SIMS 定量浓度分布

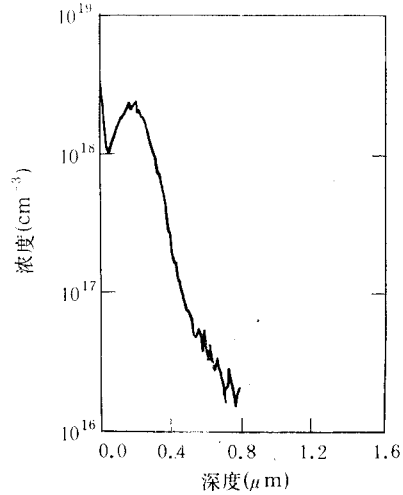


图 6 ^{18}O 注入 $\text{GaAs}(100\text{keV}, 5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2})$ 标样在 Cs^+ (10keV, 扫描第二档, 电子门 5%) 轰击下, $^{71}\text{Ga}^{18}\text{O}^- / ^{69}\text{Ga}^-$ SIMS 定量浓度分布

表 4 为 $^{71}\text{Ga}^{18}\text{O}^- / ^{69}\text{Ga}^{18}\text{O}^- / ^{75}\text{As}^-$ SIMS 定量结果同理论值的比较. 从表中的比较值可以看出 $\text{GaO}^- / \text{Ga}^-$ 的 SIMS 定量精度同 O^- / As^- SIMS 的结果定量极其吻合, 一样可以满足氧在 GaAs 中的定量化要求.

表 4 $\text{GaO}^- / \text{Ga}^-$, O^- / As^- SIMS 定量结果同 LSS 和 Monte Carlo 的比较

SIMS 定量		同 LSS 相比 (%)			同 Monte Carlo (%)		
		C_{\max}	R_p	ΔR_p	C_{\max}	R_p	ΔR_p
O^- / As^-	10keV, 2×	6.8	25.9	20.1	25.1	20.3	49.4
	10keV, 3×	12.9	35.0	19.6	30.0	29.0	48.8
$\text{GaO}^- / \text{Ga}^-$	10keV, 2×	3.42	39.7	13.2	16.8	33.5	40.8
	10keV, 3×	4.18	38.1	6.84	22.9	32.5	15.9

7 结论

用 SIMS 对 GaAs 类的化合物半导体中的氧进行 SIMS 定量分析, 由于采用离子注入 ^{18}O 的标样而得到了比较满意的结果. 无论选用 As 作参考元素, 检测 O 的离子, 还是用 Ga 作参考元素, 检测 O 和 Ga 结合的分子型离子, 所得结果非常一致, 定量精度都比较高, 可以满足实际的应用要求.

致谢 本实验室的高志强同志进行了 Monte Carlo 模拟计算, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] O. George et al. , J. Vac. Sci. Technol. , 1985, **A3**(3): 1356.
- [2] G. D. T. Spiller and D. A. Andrews, Vacuum, 1986, **38**(11/12): 991.
- [3] A. M. Huber, G. Morillot, N. T. Link et al. , Nucl. Instrum. and Methods. Phys. Res. , 1978, **149**: 543—546.
- [4] S. K. 甘地著, 章熙康, 江锦恒, 王纓, 白国仁译, 超大规模集成电路工艺原理—硅和砷化镓, 电子工业出版社, 1986, 20.
- [5] R. G. Wilson, F. A. Stevic and C. W. Magee, Secondary Ion Mass Spectrometry, Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis (Wiley, New York, 1989).
- [6] M. Grasserbauer, G. Stinger, G. Friedbacher and A. Virag, Surf. Interface Anal. , 1989, **14**: 623—634.
- [7] G. Friedbacher, A. Virag, M. Grasserbauer et al. , Surf. Interface Anal. , 1988, **12**: 165—167.
- [8] Yoshikazu Homma and Yoshikazu Ishii, J. Vac. Sci. Technol. , 1985, **A3**(2): 351.
- [9] U. Littmark and W. O. Hofer, Nucl. Instrum. and Methods. Phys. Res. , 1980, **178**: 329.
- [10] J. B. Clegg, in Proc. 3rd Int. Conf. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS III), Springer-Verlag, New York, 1981, 308.
- [11] M. P. Macht, R. Willecke and V. Nardorf, Nucl. Instrum. and Methods. Phys. Res. , 1989, **B43**: 507.
- [12] M. Menris, W. Vandervorst and G. Borghs, J. Vac. Sci. Technol. , 1989, **A7**(3): 1663.
- [13] M. Meneau, R. Chaplain, A. Rupert and M. Salvi, J. Vac. Sci. Technol. 1990, **A8**(6): 4039.
- [14] C. R. Abernathy, A. S. Jordan, S. J. Pearton, F. Baiocchi, J. Cryst. Growth, 1991, **109**: 31—36.
- [15] J. L. Benchimol, X. Q. Zhang, Y. Gao et al. , J. Cryst. Growth, 1992, **120**: 189—194.
- [16] Y. Gao, Appl. Surf. Sci. , 1988, **32**: 420—430.
- [17] Y. Gao and J. C. Harmand, J. Vac. Sci. Technol. , 1988, **A6**(4): 2243.
- [18] Y. Gao, J. Appl. Phys. , 1988, **64**(7): 3760.

Determination of SIMS Relative Sensitivity Factors of Oxygen in GaAs

Chen Chunhua^{a,b}, Chen Xin^{a,b}, Wang Youxiang^{a,b} and Jiang Zhixiong^c

(a National Laboratory of Surface Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(b Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

(c Department of Electronic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Received 22 March 1994, revised manuscript received 25 October 1994

Abstract SIMS relative sensitivity factors of ^{18}O and $^{71}\text{Ga }^{18}\text{O}$ have been determined by using the ion implantation standards, and a comparison between the experimental values (C_{\max} , R_p , R_p) and theoretically calculated values according to LSS and Monte Carlo methods has been made. Both are in agreement. The measurement error of C_{\max} is less than 25% ($E_p = 10\text{keV}$, $I_p = 0.25\mu\text{A}$). Finally, an example of analysis of oxygen in a MBE grown GaAs structure has been given by using this method.

PACC: 7920N, 0775