

现代表面分析技术在半导体材料中的应用

任殿胜^{1,2} 郝建民² 马农农² 严如岳² 王 为¹

(1 天津大学化工学院 天津 300072)

(2 中国电子科技集团公司第四十六研究所 天津 300192)

摘 要 本文简要介绍 TOF-SIMS(飞行时间二次离子质谱仪)、XRD(X射线双晶衍射仪)、SIMS(二次离子质谱仪)和 XPS(X射线光电子能谱仪)等现代分析仪器的特点,着重报道这些分析技术在分析砷化镓抛光片的表面痕量沾污、表面晶体完整性、表面镓砷比、表面化学组成、表面氧含量以及氧化层厚度等方面的应用。

关键词 半导体 砷化镓 表面分析

0 引言

半导体材料作为电子器件和电路的基础,对微电子技术的发展起着举足轻重的作用。随着器件集成度的提高,单一器件的尺寸越来越小,在器件加工过程中,材料表面或界面特性在决定器件的工作性能、使用寿命和可靠性等方面所起的作用,甚至超过半导体材料本身^{1,2}。

砷化镓材料由于具有高的迁移率和带隙宽度,是微波、毫米波以及激光器件的理想材料,在卫星通讯以及军事领域有重要的作用。与 Si、Ge 单质半导体不同,化合物半导体如砷化镓(GaAs)、磷化铟(InP)的表面缺陷模式复杂,表面态密度和表面复合速度极高,限制了器件性能的提高。因此,近 20 年来,对这类半导体材料表面的研究一直很热。然而,由于这类材料的军用价值,真正有价值的公开报道并不多。

为改进半导体抛光片表面质量,首先要认识半导体晶片表面的特性,而到目前为止,人们对半导体表面的认识还停留在位错、平整度、翘曲度等宏观性能上,而对表面化学组成、化学计量比、结构等微观特性,由于分析手段的限制知之甚少。因此,本文用 TOF-SIMS(飞行时间二次离子质谱仪)、XRD(X射线双晶衍射仪)、SIMS(二次离子质谱仪)和 XPS(X射线光电子能谱仪)等现代分析仪器,对几种砷化镓抛光片的表面痕量沾污情况、表面晶体完整性、表面镓砷比、表面化学组成、表面氧含量以及氧化层厚度等因素进行分析。

1 实验

本研究中所用的晶片均为非掺半绝缘,晶向为(100)的 GaAs 抛光片,分别记为:A, B, C, D, E,在各

种测试前均未进行任何处理。

表面痕量沾污用 PHI-EWENS 飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)进行;真空度优于 10^{-7} Pa,离子源为 Ar 离子源。

表面晶体完整性用日本理学 X 射线双晶衍射仪(XRD)进行测试;

氧元素的深度分布用法国 CAMCA 公司 4f 二次离子质谱仪(SIMS)测量;

表面元素化学价态、表面镓砷比以及氧化层厚度等用美国 PHI-5300 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析。分析室真空度优于 10^{-7} Pa, X 射线选用 Al K α (1462.6eV);窄扫描通能为 35.7eV; Ag3d_{5/2} 的半高宽(FWHM)为 1.0eV;在 30~50eV 之间记录 As3d 谱,在 10~30eV 之间记录 Ga3d 谱。结合能标用 GaAs 的 As3d(41.1eV)校正。

2 结果及讨论

2.1 TOF-SIMS 分析表面污染物

在常用的表面分析技术中,XPS 和 AES 由于检测限的限制不适合表面污染的分析。TXRF(全反射 X 射线荧光光谱)常用于检测表面重金属污染物,但不能检测所有元素,得不到化合物信息。飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)具有高灵敏度、高分辨率,检测限为 10^9 个原子·cm⁻²,能对所有元素分析并能提供化合物信息,能同时进行有机和无机污染物的检测³。

由表 1 可见,除 Ga、As 及其氧化物外,几种片子表面都存在有机污染物,这是在晶片制备过程中溶剂的残留,但没有发现明显的金属离子残留,说明这几种晶片在去除金属离子方面有一定效果,但还需在有机污染的清除上继续下功夫。

通讯联系人:任殿胜,天津市 55 信箱(邮编:300192);E-mail:ren-ds@yahoo.com

表 1 几种晶片的 TOF-SIMS 检测结果

样品	正离子	负离子
A、C、	H ⁺ , H ₂ ⁺ , C ⁺ , CH ⁺ ,	C _n H _m ⁻ , O ⁻ , Cl ⁻ ,
D、E	C ₂ H ₂ ⁺ , C ₂ H ₃ ⁺ ,	C ₂ H ₃ ⁻ , ClO ⁻ , As ⁻ ,
	C _n H _m ⁺ , Ga ⁺ , As ⁺ ,	GaO ⁻ , GaO ⁻ , AsO ⁻ ,
	AsO ⁺ , AsOH ⁺	AsO ₂ ⁻ , AsO ₃ ⁻

2.2 XRD 分析表面晶体完整性

用 X 光衍射仪对结晶体进行分析时,会产生特定的衍射峰,在相同测试条件下,晶体结构越完整有序,衍射峰的半高宽(FWHM)会越窄,反之如果晶体结构越无序越不完整,则衍射峰的半高宽越宽。

表 2 为几种晶片的 XRD 测试结果,可以看出,处理工艺不同,晶片的半高宽也相差很大。A 晶片的表面晶体完整性最差,而 E 片的表面晶体完整性最好。

表 2 几种晶片表面晶体完整性的 XRD 分析结果

样品	半高宽 FWHM/s	
A	18.46	18.50
B	10.21	9.97
C	12.24	12.42
D	16.16	15.62
E	8.58	8.62

2.3 XPS 分析表面化学元素组成及价态

XPS 是 70 年代末才发展起来的现代表面分析技术,信息深度仅几个原子层,能检测除氢和氦外的所有元素,不仅能得到表面元素组成及百分含量,还能得到元素化学价态的信息⁴。

由 XPS 的全扫描图(略)可以看出,几种片子表面均由 Ga、As、O 组成。由单个元素的窄扫描图(见图 1),Ga 主要由两种化合态组成,高结合能端的谱峰(20.4eV)对应于 Ga₂O₃,右边的低结合能端的谱峰(19.1eV)为本体 GaAs 的状态;而 As 的 3d 谱图则呈现出多种状态,由高到低峰为分别为 45.8eV、44.4eV、42.6eV 以及 41.1eV,对应于 As₂O₅、As₂O₃、元素 As 及本体 GaAs⁵。

表 3 为各种砷化镓晶片的表面 Ga/As 比和氧的原子百分含量以及用氩离子剥离后氧含量的变化情况。可以看出,大部片表面的镓砷比都远离理想的化学计量比,只有 D 和 E 两种经过专门处理的晶片表面接近化学计量比。同时可以看出,样品的镓砷比越大,其氧含量也越高。说明表面氧化是造成表面镓富集的主要原因。用氩离子轰击一段时间后,所有样品的氧含量都明显下降,下降的幅度与氧化层的厚度有关,下降幅度越大,氧化层越薄。可以看出 C 和 D 的氧化层比较薄。

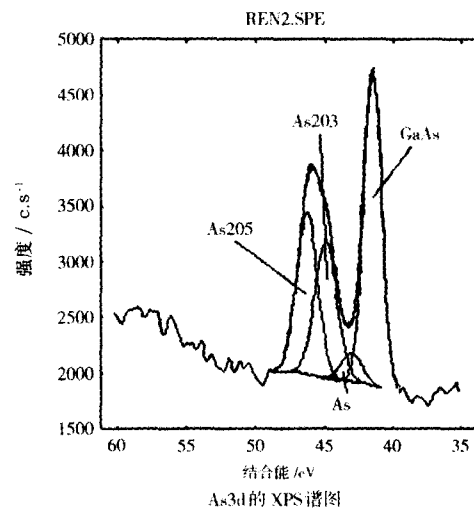
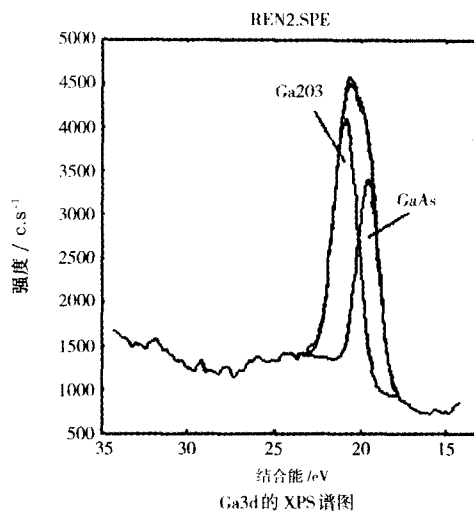


图 1 砷化镓抛光片表面自然氧化层的 Ga3d 和 As3d 的 XPS 谱图

表 3 不同样品的表面 Ga/As 比及氧含量

样品	Ga/As	O/%	轰击 3min 后 O/%
A	1.45	51.98	32.77
B	1.30	46.67	36.69
C	1.26	46.82	7.52
D	0.99	35.81	12.10
E	1.16	47.75	25.37

2.4 SIMS 分析氧的深度分布

二次离子质谱(SIMS)对大多数元素含量有很宽的动态检测范围(10⁻² ~ 10⁻¹⁰),能检测所有元素,是固体材料元素或痕量元素深度分布的重要分析手段。

图 2 是两种晶片表面主要元素沿深度分布的 SIMS 分析结果,表 4 列出由 SIMS 谱图得出的氧化

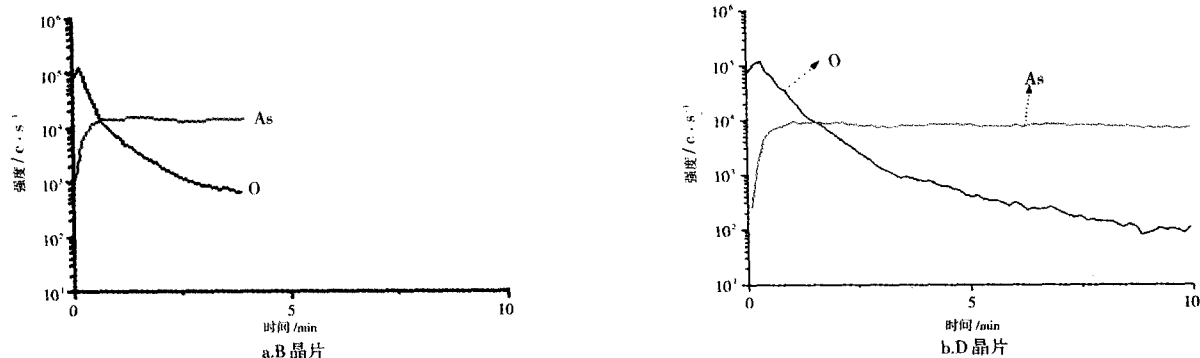


图2 元素深度分布 SIMS 图

层厚度值。可以看出, B 片中的氧元素的分布范围曲线下缓慢, 分布范围也比较宽, 估算的表面的氧化层厚度约为 50Å。而 D 片氧元素的分布曲线很陡, 下降迅速, 估算的表面氧化层厚度为 20Å, 与 XPS 分析结果一致。

表4 SIMS profile 图得出的氧化层厚度
(溅射速率以 30Å·min⁻¹计)

样品	以 O 与 As 交叉点计算		以 O 峰半高宽计算	
	时间/s	厚度/Å	时间/s	厚度/Å
A	97	48.2	100	50
B	94	47	110	55
C	42	21	50	25
D	52	26	41	21
E	62	31	52	26

3 结论

通过以上研究可以看出, 几种现代表面分析技术在对砷化镓抛光片表面特性的表征方面, 各有特

长。这些技术对于了解晶片表面痕量污染、微观结构、化学计量比、化学组成以及元素分布等方面的性质, 有特别的作用。有助于进一步了解各种处理技术的作用机理, 有助于改进晶片表面加工工艺和器件制作工艺。

参考文献

- 1 Shoji D, Shinohara M, Miura T., Effects of surface chemical treatment on the formation of metal GaAs interfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, 17(2):363 ~ 372
- 2 Hong M, Kortan A R, Kwo J, et al., Characteristics of Ga₂O₃ (Gd₂O₃)/GaAs interface: Structure and compositions, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, 18(3):91 ~ 1688
- 3 Schmieders A, Moller R, Terhorst M, Studies of surface contaminants by TOF - SIMS, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, 14(4): 2712 ~ 2715
- 4 刘世宏, 王当愁, 潘承瑛. X 射线光电子能谱分析, 北京: 科学出版社, 1988
- 5 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, et al. Handbook of X - ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin - Elmer Corporation, 1997

Application of modern surface analysis technologies in semiconductor materials

Ren Diansheng^{1,2} Hao Jianming² Ma Nongnong² Yan Ruyue² Wang Wei¹

(1 School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin, 300072)

(2 Tianjin Electronic Materials Institute, P.O. Box 55, Tianjin, 300192)

Abstract Time of flight secondary ion mass spectroscopy (TOF - SIMS), X - ray diffraction (XRD), X - ray photoelectron spectroscopy (XPS) and secondary ion mass spectroscopy (SIMS) were simply introduced in this paper. The trace contaminant on the GaAs surface, the composition and chemical states of components of native oxide layer of GaAs, the Ga/As atomic ratio, the thickness of the oxide layer and the depth profiles of the oxygen element in the GaAs wafer were measured by these technologies.

Key words Semiconductor GaAs Surface analysis