

场发射俄歇电子能谱显微分析

吴正龙

(北京师范大学分析测试中心 北京 100875)

摘要 场发射俄歇电子能谱的显微分析是一项新的分析技术,可对微尺度样品进行点、线、面的元素组分及元素化学态分析。本文简要介绍这项新技术的功能原理和在微电子器件检测等方面的具体应用。

关键词 显微分析 场发射俄歇电子能谱(FE-AES) 扫描俄歇电子能谱探针(SAM) 俄歇像 场发射电子枪 微电子器件

前言

随着微尺度器件、纳米材料科学、微纳电子技术等学科的迅速发展,人们越来越重视显微分析技术。电子显微术和扫描探针显微术(SPM)可以提供微观形貌、结构、电学力学特性信息,但无法直接测定化学组成。而显微电子能谱可直接测量材料的微结构或微小区域中元素组分和化学态及其分布。这一分析技术在某种程度上与 SPM 等技术相互补充,以满足迫切需要的全方位显微分析技术。

与普通常规电子能谱分析技术^{1,2}不同,显微电子能谱技术是将显微术和电子能谱分析术结合起来的一种分析技术,如扫描俄歇电子能谱微探针(SAM)、小面积 X 射线电子能谱(SAXPS)和成像 X 射线电子能谱(iXPS)都可对样品进行显微分析。近年来随着电子能谱中一系列新技术的应用³,显微电子能谱分析仪器有了长足的发展。目前,SAM 的空间最佳分辨率~10nm, iXPS 已达到~2 μ m, SAXPS 可达到~15 μ m。显微电子能谱是常规电子能谱的发展与延伸,也是电子能谱将来的发展方向。它具有较高的空间分辨率和很高的检测灵敏度,能对样品表面微特征结构进行点、线和选区面积的显微电子能谱分析,在材料分析中倍受重视。本文将着重介绍空间分辨较高的显微俄歇电子能谱的发展、原理与应用。

1 AES 显微分析技术及发展

除 H 和 He 外所有原子受激发后都可产生俄歇电子,通过俄歇电子能谱(AES)可测量样品表面的元素组分和化学态。AES 分析元素范围宽,表面灵敏度高,是主要的表面分析技术。显微 AES 是 AES 中很有特色的分析功能。一般显微 AES 技术是先获得 SEM 像,再在 SEM 像上确定分析位置和分析方

式。采用聚焦电子束,在样品上作光栅式扫描,其扫描方式与显示荧光屏同步,于是得到样品的显微二次电子像(SEM)图像。SEM 像为样品的形貌显微像,在放大的 SEM 像上,找到要分析的位置(点、区域或线),将电子束聚焦到要分析的位置,采集俄歇信号。于是得到样品上指定局域点元素信号;也可以根据特征俄歇谱峰,设定能量窗口,沿指定方向的元素及其化学价态的线分布或指定区域内的二维面分布,即为俄歇像或 SAM 像。

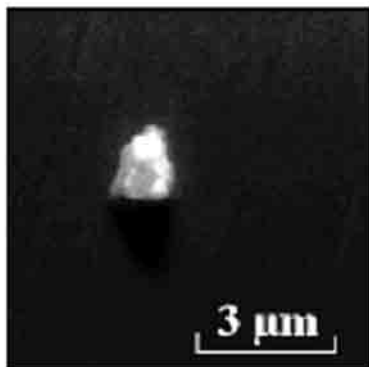
无论 SEM 像还是 SAM 像,其主要技术指标空间分辨率主要取决于聚焦电子束的束斑尺寸。显然一定条件下入射电子束斑越小,SEM 和 SAM 的分辨率越好,此时有效采样面积减小,俄歇信号减弱。为能得到高信噪比和能量分辨率的俄歇信号,扫描俄歇能谱仪中还采用一系列的新技术³,如新型高传输率电子传输透镜系统、高质量的电子能量分析器和接收探测器。还配备有计算机、专业软件以及高精度自动样品定位系统。目前,SAM 分析技术已经很成熟,技术性能和可操作性得到很大的发展。

以往俄歇电子能谱仪中,使用的激发源是钨灯丝电子枪和六硼化铷电子枪,其束斑直径大(~10²nm)、亮度低,限制 SAM 的空间分辨。现代俄歇电子能谱仪中 SAM 功能,一般装备热场发射电子枪。此电子枪具有亮度高、能量分散度小、稳定性好等优点。用场发射电子枪激发的 AES,称为场发射俄歇电子能谱(FE-AES)。目前电子能谱中所使用的场发射电子枪的束斑可以达到 7nm(能量 25keV,束流>1nA)。因此,SEM 像和 SAM 像的分辨率分别可达到 7nm 和 10nm(CuLMM 俄歇峰)。完全可应用于微电子产品和纳米材料的分析。值得注意的是 SAM 的空间的分辨率总是比 SEM 差。这是因为俄歇电子的能量往往大于真二次电子,在样品中的作

用区域较 SEM 大⁴。对于同一材料,随逃逸电子的能量增大,电子逃逸的纵向和横向范围都会扩大。在文献[3]中有具体例证说明这一问题。对于同一能量的入射电子,不同元素的 SAM 空间分辨不同。

2 FE-AES 显微分析功能及应用

AES 的显微分析是整个表面分析技术中一个非常重要而又有特点的功能。主要包括定点,线扫描和面扫描分析,这些分析方式可全面获得样品表面的微结构的形貌、元素及化学态的分布信息,与样品的纵向深度刻蚀结合,还可得到样品的三维信息。高空间分辨和能量分辨的显微分析功能已成为微电子产品研制和产品检测、微米纳米等微尺度材料、薄膜材料研究中重要的分析技术。

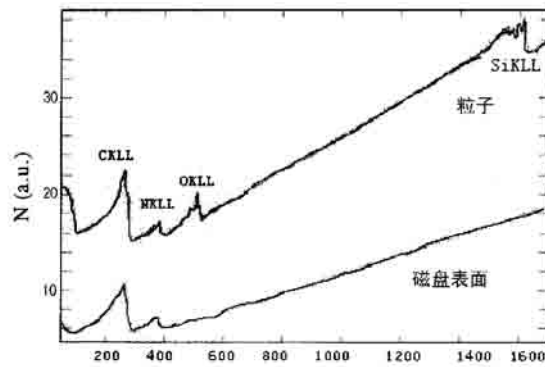


(a)

2.1 定点分析

在样品的显微 SEM 像上,选定分析点,也可方便地选择多个分析点。通过计算机控制锁定电子束的位置,分析选定点的元素组分、化学态和深度分析。这是一种很有效的探针方法,但要求仪器有很高的稳定性和检测灵敏度。

2.1.1 表面组分检测分析 硬盘的失效分析中,显微 AES 是重要的分析手段。硬盘表面的微小的污染颗粒都会影响硬盘的质量。如某次硬盘质量检测中,二次电子像(SEM)清晰地示出表面的污染颗粒物,大小约为 1μm。分别定位污染颗粒物和硬盘表面收集俄歇谱(见图 1)。俄歇谱图表明,污染颗粒物含有 C、N、O、Si 元素;而硬盘表面只含有 C、N 元素。因此,可根据结果判断污染颗粒为灰尘颗粒。



(b)

图 1 含污染颗粒物硬盘的表面 SEM 像

(a)和相应的定点 AES(b),图(b)中标有 particle 谱线为颗粒物的 AES,标有 disk surface 为硬盘表面的 AES 谱。

定点 AES 也常用于分析钢中晶粒和晶界处的元素,在冶金行业有着广泛的应用。

2.1.2 化学态检测 利用 AES 能量高分辨谱可显微分析表面元素的不同化学态¹。图 2 为某 Si 器件的横截面中 Si 的俄歇谱,样品的不同区域上有两个 SiKLL 峰,位于 1603eV 和 1617eV,分别对应于 Si 的氧

化态(Si-O)和纯 Si 态(Si-Si)。图 2 的右图为该器件断面 Si 的 SAM 化学态像(见 2.3.2),即得到同一元素 Si 的不同价态 0 价(纯 Si)和 +4 价(SiO₂)的分布。结果显示,此器件为一个表面覆盖有 SiO₂ 层的 SOI 结构,测出 SiO₂ 夹层的厚度为 15nm。

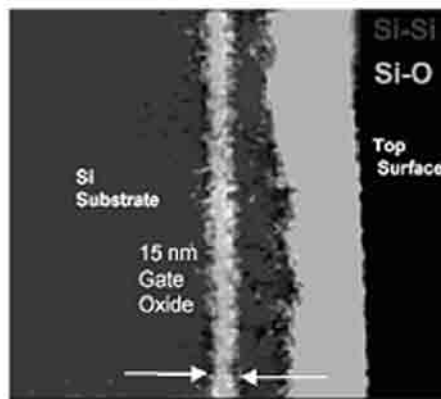
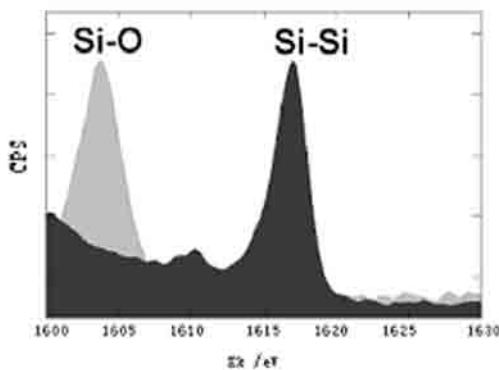


图 2 某 Si 器件截面不同化学状态 Si 的 AES 谱图和不同化学态 Si 的面分布图。

2.2 线扫描分析

线扫描技术可分析表面或界面元素及其化学态含量沿某一方向的横向线分布。借助于 SEM 像,让

聚焦一次电子束沿所需方向逐点扫过分析位置,逐点收集 AES 信号,得到 AES 线扫描图。这一功能在分析表面或界面扩散时很实用。图 3 为某磁头的线

扫描 AES 分析结果。高分辨的 SEM 可显示磁头(约为 600nm 范围)的多层结构形貌。横跨这种多层结

构的 AES 线扫描图显示,磁头每一层含有的主要元素依次为 Fe、Al、Ni、Fe、Ni、Al 和 Fe。

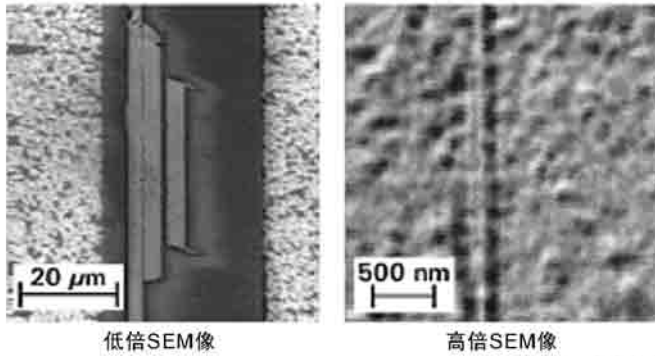
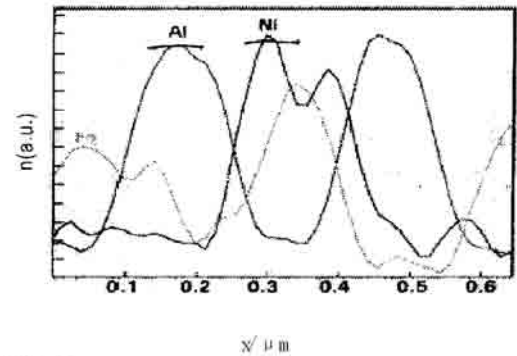


图3 磁阻磁头的 AES 的线分析



2.3 俄歇面分布分析

SAM 面分布像称为俄歇像或化学像。它反映的不是样品表面的显微形貌而是表面的元素或元素化学态的显微分布图。SAM 分析应用在材料分析研究和微电子集成电路的分析测量等领域中。

2.3.1 元素组分 SAM 像 图 4 为一半导体存储芯片的横截面 SAM, 其中示出 Al、Si 和 Ti 的分布, 结果表明, 最中心区域含有 Al, 为氧化铝区, 外层被氧化硅包围, 最外层又覆盖氧化铝层, 在氧化铝和氧化硅间界面薄层区域内存在元素 Ti, 此过渡层即为氧化钛。氧化铝层和氧化硅层的厚度为微米量级。

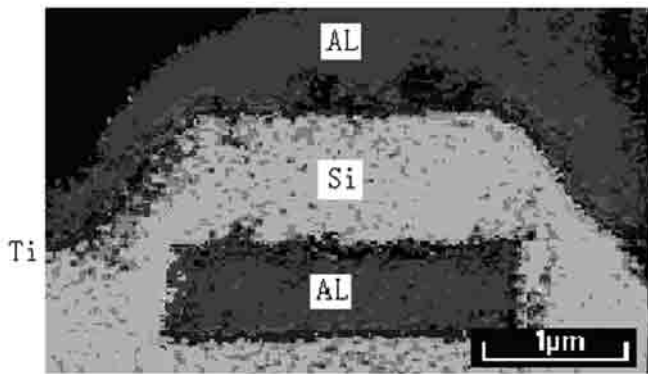
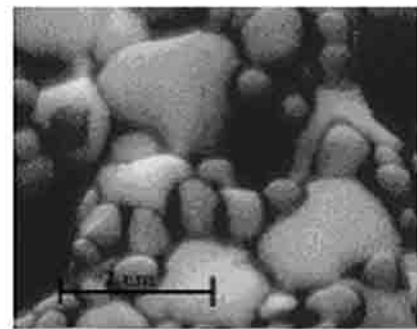


图4 某半导体存储芯片横截面的 SAM 像

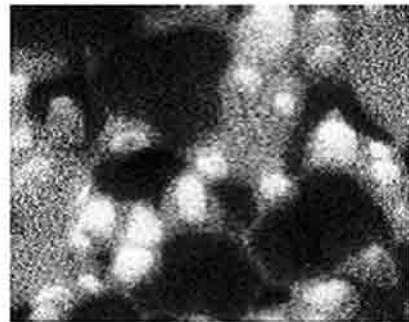
2.3.2 化学态 SAM 像 高能量分辨和高空间分辨的 SAM, 不但能对样品表面元素成像, 同时还能对元素的化学状态成像。图 2 Si 的 SAM 像示出 SOI 器件中纯 Si 和 SiO₂ 的分布。图 5 为某陶瓷衬底上 Cu 颗粒物的显微 AES 结果。经分析, 可得到表面上 Cu 元素的分布(a), 进一步提高能量分辨, CuLMM 主峰劈裂成 2 个峰, 位于 918.6eV 和 918.1eV, 分别对应于 Cu(0)和 Cu(II)价态, 为纯铜和氧化铜。利用 CuLMM 峰成像, 可得到 Cu(0)(b)和 Cu(II)(c)价态的分布图像, 即 Cu 化学态 SAM 像。结果表明, (b)和(c)图像互补, 总和与(a)一致; 这些颗粒物有的为纯 Cu, 有的为 CuO。



(a)总的 Cu 元素的分布



(b)0 价 Cu 元素分布



(c)2 价 Cu 元素分布

图5 某陶瓷衬底上沉积的含 Cu 颗粒物 (a)以及相应 0 价 Cu:(b)2 价 Cu 的分布:(c)的 SAM 像

2.3.3 半导体中 n-Si 和 p-Si 的 SAM 分析 高能量分辨 AES 不仅可分析同一元素的不同价态, 还可以准确方便地区分半导体 Si 器件中 n-Si 和 p-Si(见图 6)。n-Si 和 p-Si 的 SiKLL 峰相差 0.6eV。依此对 Si 半导体样品进行高空间分辨和高能量分辨的 SAM 分析, 可得到 n-Si 和 p-Si 的分布(见图 6(b)), 精确测到它们的分布。

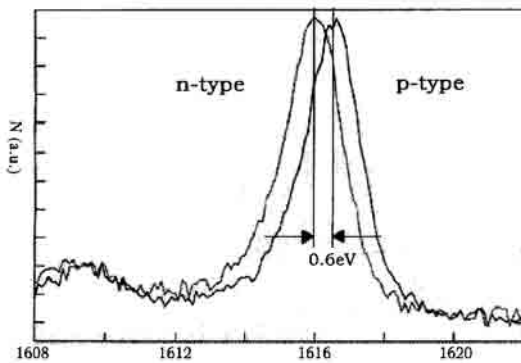
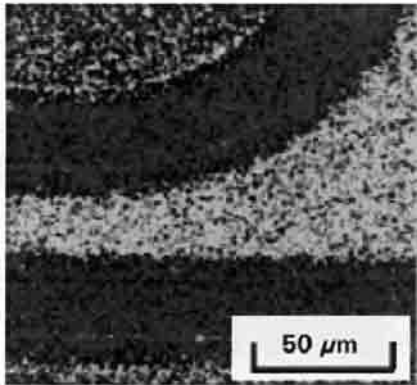
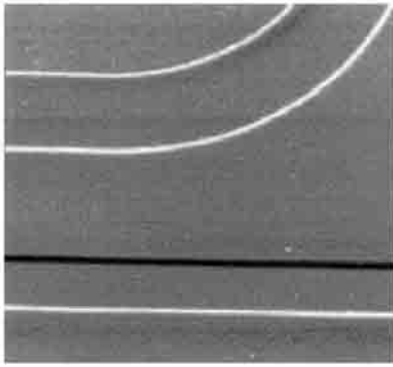


图6 某Si器件的定点AES谱(a)以及SEM像、高能分辨SAM

(a)半导体器件中p-Si和n-Si的SiKLL俄歇谱

(b)某半导体器件的SEM像(上图)和相应的p-Si(亮背景)和n-Si(暗背景)的SAM像(下图)

同样,也可进行固体表面复杂体系—多种元素和化学态的SAM分析。在Si/SiO₂图形衬底上或

SOI结构图形中淀积Co,结果发现Co能自对中沉积在Si区内形成导电的Co-Si化合物;而在SiO₂区内,没有Co沉积⁵。除此之外,利用便利的一次束扫描,还可得到REELS成像,逸出功成像,弹性二次电子成像,吸收电流成像等。这些功能充实俄歇电子能谱表面显微分析。

3 结束语

显微FE-AES的SAM空间分辨率,低于SEM,但它们对样品表述结果不同:SEM着重表征的是样品表面物理图像,而SAM着重表征的是元素化学图像。虽然专业扫描电镜中X射线能谱(EDS)和波谱(WDS)也能进行元素分析,也可以得到表面二维元素分布像(mapping),但是SAM能分析有其突出的特点:(1)表面灵敏度高;(2)元素分析范围宽,能分析除H和He外的所有元素;(3)可进行化学态分析。因此,在材料表面分析中,将两种分析技术结合起来,可以对材料进行更全面有效的分析。目前,有的专业俄歇谱仪可选配EDS功能,而有的专业扫描电镜也可选配AES功能。在现代表面分析检测中,显微AES将会越来越受到重视。

致谢:作者感谢Thermo Electron Corporation提供的有关应用举例。

参考文献

- 1 陆家和,陈长彦.表面分析技术[M],北京:电子工业出版社,1987
- 2 华中一.表面分析[M],上海:复旦大学出版社,1989
- 3 黄惠忠.论表面技术及其在材料分析中的应用,北京:科学技术文献出版社,2002
- 4 朱宜,汪裕萃,陈文雄.扫描电镜图像的形成处理和显微分析[M],北京:北京大学出版社,1991
- 5 吴正龙,姚振钰,刘志凯等.图形衬底上硅区双离子束选择淀积Co研究,半导体学报[J],1999,20(11):1010

Microanalysis of field emission auger electron spectroscopy

Wu Zhenglong

(Analysis and Testing Center, Beijing normal university, 100875)

Abstract Microanalysis of field emission Auger Electron Spectroscopy (FE-AES) is a novel analytical technique, which can be used to analyze elements and their chemical valences of micro features on a sample, when the irradiation electron beams are fixed on point as chosen, or scan across the sample by the ways of lines and regions. Both technique and its theory are briefly introduced, and applications to analyzing microelectronic devices are illuminated in the paper.

Key words Microanalysis Field emission auger electron spectroscopy (AES) Scanning auger microprobe (SAM) Auger Fimage Field emission electron gun Microelectronic devices