

二次离子质谱仪(SIMS)的原理及应用

EVANS 分析集团 田春生

摘要 二次离子质谱仪(SIMS)是表面分析中应用最广泛的技术之一。它的特点是灵敏度高(最低可探测浓度为 ppm~ppb 数量级)和分辨率高(大约 10^4)。由于半导体材料的特殊性,其电学特性是由微量元素所决定的,在掺杂、沾污等测量分析中 SIMS 已成为不可替代的手段。本文将对 SIMS 的原理及应用进行较为详细的介绍。

1、前言

半导体材料的一大特点是纯净的材料不导电,而微量的掺杂不但可以使其导电而且通过对掺杂元素的选择可以改变其导电性质,即载流子为电子(N型)或载流子为空穴(P型)。而由半导体材料制作的器件其一大特点是小尺寸。自从平面工艺诞生以来,其特征尺寸从微米级一直降到今天的亚微米量级。半导体技术的这两大特点,即低浓度、微区,对传统的分析技术提出了重大挑战。可以说,表面微区分析技术是在半导体技术的挑战下应运而生的。

现代二次离子质谱仪(SIMS)源于上个世纪七十年代。它的特点之一是高灵敏度。对几乎所有的元素其最低可测量浓度都可以达到 ppm(百万分之一)数量级,有些可以达到 ppb(十亿分之一)量级。特点之二是高纵向分辨率。最新一代 SIMS 其分辨率可以达到二至三个原子层。同时随着技术的改善,分析区域越来越小。目前已达到 20 μ m。上述特点使 SIMS 在材料的成份、掺杂和杂质沾污等方面的分析中拥有不可替代的地位。在大多数表面分析中心, SIMS 都处于领先的地位。例如,在全球最大的表面分析中心, EVANS 分析集团,所拥有的 SIMS 占大约所有分析仪器的一半。

SIMS 又分为静态(static)和动态(dynamic) SIMS 两种。静态 SIMS, 又称 TOFSIMS, 只对表面一到两个原子层进行分析, 提供表面化学状态的信息。而动态 SIMS 则提供纵向分布的信息。本文仅介绍动态 SIMS。静态 SIMS 将另外撰文介绍。

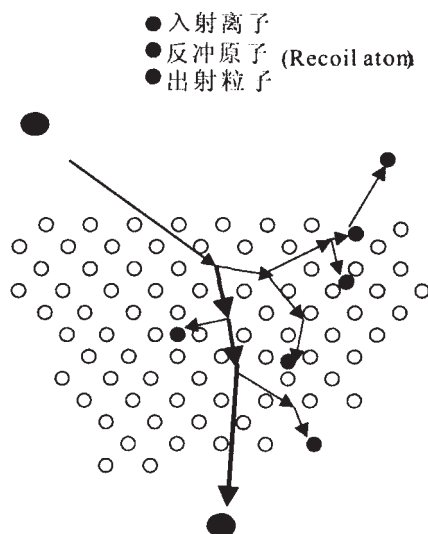
2、SIMS 基本原理

2.1 一次离子与固态材料的相互作用

固体材料在离子的轰击下溅射出各种各样的粒子, 包括电子、离子、分子离子和中性的原子及分子。入射的一次离子的能量一般控制在 400eV- 15keV。入射离子经过碰撞将能量传给固体中的原子。当能量大于晶格束缚能时, 原子就会被从晶格中撞出。撞出的原子称为反冲原子(Recoil)在运动中再将能量通过碰撞传给其它原子, 由此而产生级联(Cascade)碰撞。当这一能量传递在表面结束而且其能量大于表面束缚能时, 则表面的原子就会被撞出, 如图一所示。由此可见出射粒子一是来自于表面第一原子层; 二是由次级碰撞所产生而非由入射离子与表面原子的直接碰撞。

晶体在离子的轰击下将产生两个现象。一是离子注入; 二是溅射, 即表面原子被撞出。通过对离子能量和入射角度的选择可以控制哪一现象为主。

SIMS一般一次离子的能量为几千 eV,而入射角度,即入射离子与表面垂直的角度,约为 25-60 度。当入射与出射达到平衡后,表面将形成一层入射离子与晶体材料的混合体。例如, Si 材料在氧离子的轰击下,溅射产额是二分之一,即每入射两个氧离子有一个 Si 原子被撞出。平衡时,即入射的氧等于出射的氧,这时的表面就变成了 SiO_2 。



图一 入射离子与固体材料的相互作用

2.2 二次离子的产生

在没有其它因素的作用下,出射的二次离子产额是非常低的。例如在氦离子的轰击下,从 Si 晶体出射的粒子其电离率小于百万分之一。这就是说,碰撞本身并不产生二次离子,或者说,由碰撞所引发的电离几率是可以忽略不计的。实验中发现,利用氧作为一次离子可以使正离子产额提高六个数量级;而利用铯则使负离子的产额得到放大。

一次离子与晶体材料的作用本身是一个简单的弹性碰撞过程。理论上可以对入射离子的分布进行精确的计算。而且对溅射率的计算也在研究过程中。但出射粒子的电离是一个非常复杂的过程,理论上的研究至今尚没有突破。

根据氧与铯对离子产额的放大作

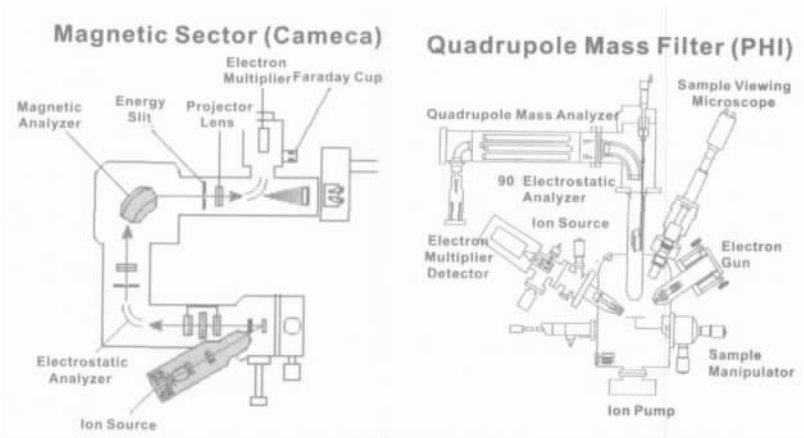
用,人们提出了两个相关的理论解释。一个称为 Bond Breaking, 这种理论类似于离子键理论。晶体中的原子与氧形成极性键,由于氧的电子亲和力极强,出射的粒子将把电子留给氧原子而成为正离子。这一解释基本说明了碱金属和金属元素在氧离子轰击下具有高的离子产额,而电子亲和力强的非金属元素则不然。因此,分析这些元素一般采用氧作为一次离子。另一个称为 Electron Tunneling, 这一理论认为铯的存在改变了表面功函数,从而提高了电子穿透隧道的几率。当电负性强的元素离开表面时,容易得到电子成为负离子。在应用中对电子亲和力强的元素一般采用铯作为一次离子。二次离子为荷负电的粒子。

这两种理论都具有很大的限制。有很多现象还不能给以解释,甚至有些是相反的。但是,在实际应用中采用氧或铯作为一次离子可以对从 H 到 U 的所有元素进行分析。

3、二次离子质谱仪

动态 SIMS 有两类。一类是应用磁偏转来得到质谱;另一类是通过四极子 (Quadrupole) 中的振荡电场得到质谱。图二给出它们的示意图。

SIMS 是由离子源、一次离子电镜、样品室、二次离子电镜、能谱仪、质谱仪、二次离子探测器组成。磁偏转 SIMS 的特点是具有高的传输率,可以收集到 40% 的二次离子。另一个最主要的优点是高质量分



图二 SIMS 示意图

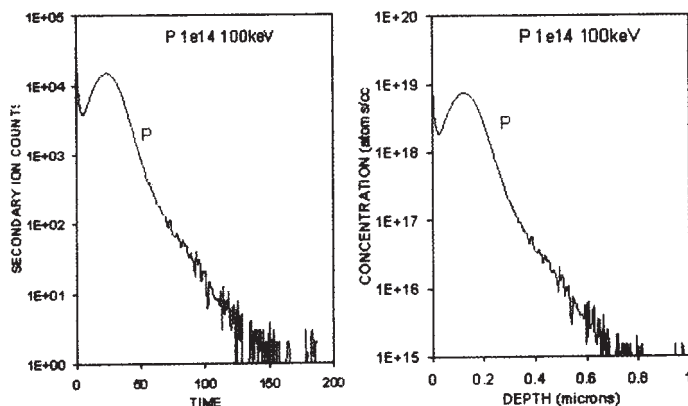
分辨率,即 M^2/M 可以达到 10,000。而 QUADSIMS 只有 300。而且它的传输率也只有 1%。其优点是可以对非导体进行分析。表一给出这两种 SIMS 在性能上的比较。

表一 磁偏转 SIMS (CAMECA)
与 4 极子 SIMS (QUADSIMS) 比较

Cameca	Quad
High transmission	Low Transmission
High mass resolution	Low mass resolution
Optical gating/Electronic gating	Electronic Gating
4500 V sample bias	10-100 V sample bias (less charging problem)
Incident angle 25.5° (Energy dependent)	Incident angle 90° (Energy independent)
Primary Energy: 0.2-10 keV Cs: 3-14.5 keV	Primary Energy 0-5 keV (better depth resolution)
Flat samples	Odd shape samples

4、SIMS 的应用

SIMS 主要应用于对掺杂、杂质沾污和材料成份的定量分析。由于它具有极高的灵敏度,特别适合于对半导体材料的分析。由于理论上还不能对二次离子数与浓度的关系进行计算,定量分析是通过对标准样品的测量来进行的。在浓度低于 1% 的情况下,离子的产额与浓度呈线性关系。通过标准样品可以



图三 P 在 Si 中分布的 SIMS 原始图和数据处理后的结果。

插图是离子溅射留下的坑。

计算出所分析元素相对于材料的元素离子产额的相对系数。利用这一系数便可将分析样品的二次离子数转换成元素的浓度。

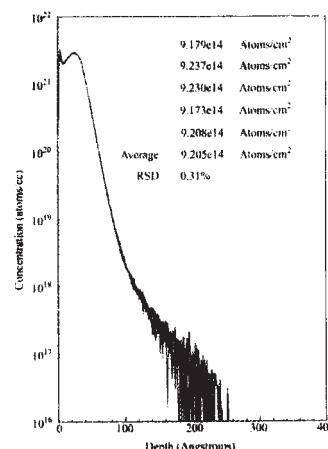
图三给出一个典型的 P 在 Si 中注入后的分布。左边是 SIMS 的原始结果离子数 VS 时间的关系曲线。小的插图是经过离子轰击后的分析区域,呈现出一个正方型的坑。通过对标准样品的分析,将离子数转换成浓度,通过测量溅射坑深度,将时间转换为深度。我们便得到了右边的结果, P 掺杂浓度的纵向分布曲线。

4.1 高精度分析 (HPIC)

Evans 分析集团拥有一套标准的 HPIC 测量程序,在 P 和 As 注入剂量的测定中,其精度相对标准

As⁺, 1E15 at/cm², 1.5 keV

- HPIC 对来自于五台注入机的样品进行 As 注入剂的测定。
- SIMS 结果显示,其相对标准误差 $\sigma=0.31\%$ 。
- 结论: 这五台离子注入机是相同的。



图四 SIMS 对 As 注入剂量的测定。

图中列出了对来自五台离子注入机样品的分析结果

误差 2%, 而对 B 的测量其 1%。高精度分析主要应用在对掺杂剂量和分布的测定。HPIC 广泛应用于对离子注入机的校准,例如,注入剂量参数的一致性。图四给出对五台离子注入机 AS 剂量的测定结果。其结果显示相对标准误差 $\sigma=0.31\%$ 。由于在实验误差范围内,结论是这五台离子注入机的剂量控制参数是一致的。

一台离子注入机在使用前有三个参数需要校准,注入剂量、能量和均匀度。表二给出对 12 英寸晶圆 P 注入剂量的测量结果。从左至右

共测量了五个点。其 $\pm 0.31\%$ 。结果证明离子注入的剂量在整个晶片范围是均匀一致的。

HPIC 的另一应用是对分布的测量。象 PN 结结深的测定、退火后的再分布。图五给出样品经过四种不同退火条件后注入的 B 元素再分布的结果。其中

表二 12 英寸晶片 P 注入剂量均匀性的测量结果

50keV P, $1E13/cm^2$

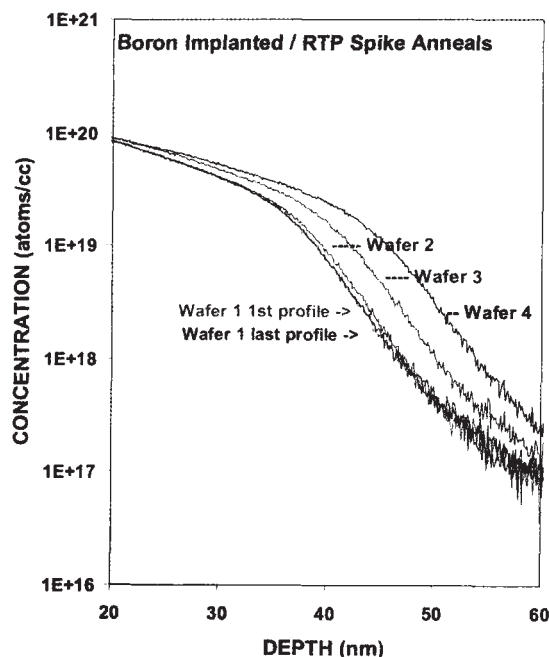
Measured Implanted Dose (atoms/cm²)

Left	Left r/2	Center	Right r/2	Right
9.78E+12	9.78E+12	9.77E+12	9.82E+12	9.80E+12
9.71E+12	9.66E+12	9.65E+12	9.70E+12	9.73E+12
9.83E+12				

Wafer1 与 Wafer2 的扩散前沿相差只有 10\AA 。

4.2 杂质沾污的分析

与金属材料不同,在半导体材料中微量元素的



图五 B 在 Si 中的分布曲线。四个样品掺杂了相同剂量的 B,但经历了不同的退火条件。图中可以看出其 B 的扩散深度随退火条件而变化。其中样品 #1 与样品 #2 扩散深度只差 10\AA ,而 SIMS 可以将这一差别清楚的分辨出来。沾污可以导致器件性能的退化甚至失效。所谓微量是指在百万分之一 (ppm) 数量级。对如此低浓度的杂质进行测量,特别是还要找出它的分布, SIMS 是

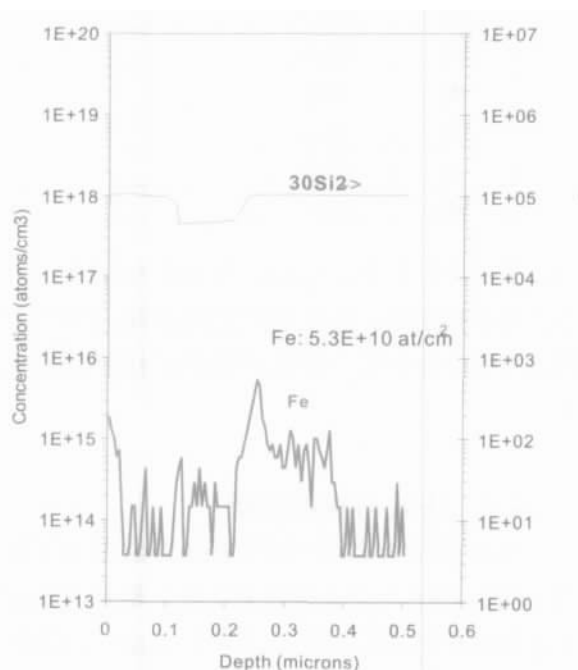
唯一的选择。特别是过渡族金属沾污,它们在禁带中产生深能级成为复合中心,导致漏电流升高、击穿电压下降、等一系列后果,因此,对此类元素沾污的控制一直是 IC 制造中的重要考量之一。

表三列出主要元素在 Si 中的最低可测量浓度。对过渡族金属元素,如 Cr、Fe、Ni、Cu 等测量极限低于 ppm,而 Cr 低到十亿分之一 (ppb)。Au 是另一个有害元素,其测量极限可以低到 ppb 数量级。

SIMS 在杂质沾污分析上的另一特点是提供纵向分布的信息。图六是对 SOI 样品的分析结果。从图中可以看出在 SiO_2/Si 界面 S 一侧有 Fe 的沾污。这一结果可以帮助制造者找到沾污的来源。

4.3 微区分析

微区在这里定义为 $10\mu m$ 左右。SIMS 分析区



图六 Fe 在 SOI 样品中的沾污

域的尺度是由一次离子束的聚焦决定的。目前,无论是氧还是铯最小可以聚焦到 $1\mu m$ 。因此,最小的分析区域一般要大于 $10\mu m$ 。

图七给出对 B 的微区分析实例。在这一分析中采用氧为一次离子。离子扫描范围为 $10 \times 10\mu m^2$ 。二

表三 Si 中的最低可测量浓度 $\mu\text{atom}/\text{cm}^3$

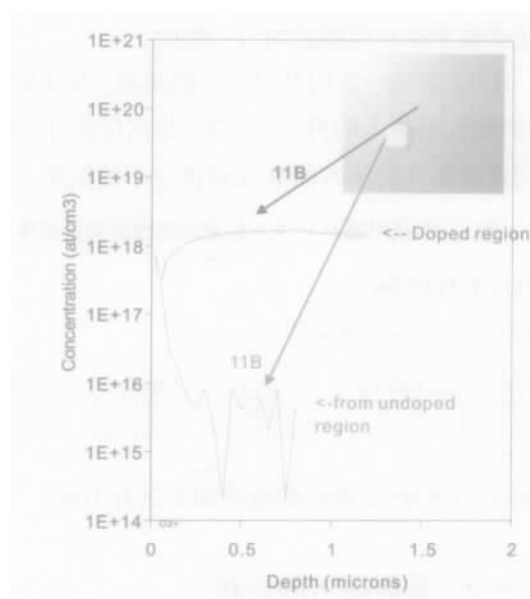
O ₂ ⁺ Primary Ion Beam Positive Ions		Cs ⁺ Primary Ion Beam Negative Ions	
He	5e17	H	1e17
Li	<1e13	B	1e15
B	2e13	C	1e16
Na	5e13	N	1e15
Mg	<1e13	O	5e16
Al	2e13	F	5e15
K	<1e13	P	5e14
Ca	1e13	S	1e15
Ti	2e13	Cl	5e15
Cr	2e13	Cu	2e15
Mn	2e13	As	5e13-2e15
Fe	1e14-2e15	Ge	2e15
Ni	1e15	Sb	1e14-2e15
Cu	2e14	Au	5e13
Zn	5e15		
As	5e16		
Mo	2e14		
In	5e13		
Ta	5e15		
W	5e14		

次离子是从中心半径为 $3\mu\text{m}$ 的区域内得到。其中圆形区为 B 掺杂区。这种分析大多数情况是针对接近制成的样品的分析。常常与质量控制或失效分析有关。

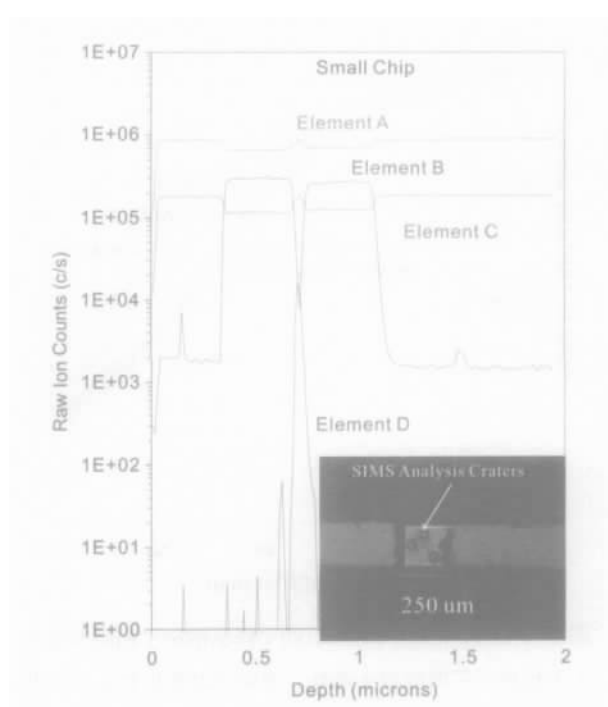
4.4 失效与解剖分析

在失效分析方面 SIMS 能够提供多方面的信息。例如,掺杂与分布是否满足设计要求、工艺过程中是否有源区引入了沾污等等。从这一角度说,与一般 SIMS 的应用没有什么区别。但由于失效分析往往面对的是将要或已制成的样品,因此,在分析前需要先对样品进行处理,使其满足 SIMS 分析对样品的要求。对样品的处理包括化学和机械两个方面。目前,EVANS 发展出一套对样品的处理方法。在失效与解剖分析中将不可能变为可能。

作为一个实例,图八给出一个对发光器件解剖



图七 B 掺杂的微区分析实例。在这一分析中采用氧为一次离子。离子扫描范围为 $10\times 10\mu\text{m}^2$ 。二次离子是从中心半径为 $3\mu\text{m}$ 的区域内得到。



图八 发光器件的解剖分析。元素是以 A B C D 来代替的。插图显示的是处理后的样品和 SIMS 分析后留下的溅射坑。

分析的结果。原始样品是已完成的器件。首先我们将
(下转第 73 页)

求,使资源能更好地被分配到其它任务中。

记者:作为国内领先的 IC 设计公司,大唐去年发布了 COMIP SoC 平台,又宣布和 Comsys 的合作,将在 COMIP 平台上采用 Comsys 的 GSM/GPRS 基带 IP,你能谈谈 Comsys 和大唐的合作吗?

Ronny:是的,大唐开发出了 COMIP 平台,它是一款集成了很多功能的平台,他们想把这样的平台用在手机上,而这就需要在设计芯片时选用好的 IP,此次提供给大唐的这个方案特有的适用于多种协议的系统设计消除了传统方案中常见的不足和缺陷。它的性能比标准的指标高出 8db。先进的算法使设计者能最大限度地降低所需要的资源,如存储容量、门数以及耗电量,使资源能更好地被分配到其它任务中。Comsys 公司凭借在业界的良好声誉以及优秀的产品,与 TI 等大型半导体公司有着非常好的合作经验,我们知道客户的需求在哪里,怎么缩短客户的开发时间,加快他们的产品面市。这对于我们和其它客户的合作是非常有参考价值的。今天我们把基带 IP 带到中国,希望能找到潜在的客户,我们非常希望能和他们取得合作,我们会来中国参加类似的活动,一起和他们探讨基带方面的技术,寻求进一步

的合作。

记者:中国是一个有着超过 3 亿手机用户的大国,很多跨国公司都想来开发中国市场以谋求其长远发展,Comsys 有什么针对中国的市场策略能和我们分享吗?

Ronny:因为 Comsys 提供的是 IP 方面的授权服务,而不是具体的芯片产品、手机产品等。我们的客户芯片设计公司,他们有自己的设计技术,但需要用我们的 IP,可以说这些客户群非常大,成长也非常快。通过与客户携手合作,缩短他们的产品面市时间,这就是我们现在和中国公司的合作方式。我们不光销售我们的 IP,同时我们也转让我们的技术。帮助客户掌握我们的 IP,使他们拥有独立设计芯片的知识和能力是我们的宗旨。而我们会时刻跟踪最新的标准,不断创新,保证技术上的先进性。另外,对于潜在客户,我们会密切保持接触。总而言之,Comsys 公司希望能用自己的技术来促进中国 IC 公司的成长,中国对于 Comsys 具有重要的战略意义,我们也希望能在帮助中国公司成功的同时,在中国取得自身的成功。CC

上接第 78 页

管芯从基座上取下,然后将它固定在一片光滑的半导体芯片上。用适当的方法将管芯保护起来后,将表面的金属电极和介质膜去掉。之后便可以进行 SIMS 分析了。图八给出这一器件的结构。其中的插图显示经过处理后的样品及 SIMS 分析后留下的溅射坑,其尺度大约为 $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 。对结构、掺杂、沾污等的分析可以在一个样品上完成。这在失效与解剖分析上是十分重要的。因为不同的样品结果可能是不一样的。

五、结束语

SIMS 在 IC 研发与生产中能够提供多种多样

信息。这些信息在新产品的开发、产品质量的控制中往往是不可缺少的。由于时间和篇幅的考量,本文对 SIMS 的介绍是相当不完整的。有兴趣的读者可以从我们的网站 www.eaglabs.com 得到更多的信息。我们也将在今后的文章中提供更多有关 SIMS 的应用。CC

作者简介

田春生, EVANS 分析集团首席分析师,中国市场营销首席代表,16 年 SIMS 研究、应用经验。联系方式: xtian@cea.com EVANS 分析集团,美国加州 94086