

М. С. ЧУПАХИН, Е. В. ВЕНИЦИАНОВ, Г. И. РАМЕНДИК

**ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА И ЭФФЕКТ «ПАМЯТИ» ПРИ ПОСЛОЙНОМ
МАСС-СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 3 IV 1969)

При послойном анализе твердых веществ на масс-спектрометре с ионным источником, как было показано в работе (1), может быть достигнуто достаточно высокое разрешение по глубине. Хорошее пространственное разрешение в сочетании с высокой абсолютной чувствительностью и возможностью одновременного определения большого числа элементов-примесей ставит метод вакуумной искры вне конкуренции при исследовании закономерностей распределения примесей в разнообразных металлических, полупроводниковых и непроводящих объектах.

Глубина эрозии пробы значительно уменьшается благодаря нанесению на ее поверхность тонкой алюминиевой пленки и использованию сканирующего электрода из алюминия. Вскоре после начала анализа устанавливается равновесие между распылением алюминия с поверхности образца и его напылением за счет разрушения сканирующего электрода. Вследствие этого толщина напыленного слоя, играющего роль демпфера, остается неизменной на протяжении всего эксперимента (2).

Наряду с алюминием между электродами непрерывно переносится и материал пробы. Поскольку часть вещества вместе с содержащимися в нем примесями не удаляется из зоны разряда, перенос материала в межэлектродном зазоре неизбежно должен вызвать наличие «памяти» при анализе последующих слоев образца.

Для определения величины ошибки, которая вносится «памятью» в результаты послойного масс-спектрального анализа, нами были избраны диффузионные кривые бора в кремнии, так как диффузия основных электрически активных примесей в германии и кремнии исследована достаточно хорошо (3).

На рис. 1 представлена кривая (1), полученная в результате послойного анализа образца кремния после проведения диффузии бора из паровой фазы в течение 6 час. при 1050°. Анализ проводился при помощи сканирующего электрода сечением $3,5 \times 0,5$ мм². (Длительность высокочастотных пакетов 30 мсек, импульсное напряжение 50 кв.) Как видно из рисунка, наблюдаемое падение концентрации происходит в пределах одного порядка величины на глубине 6,5 м от поверхности. Расчет показывает, что в действительности убывание примесной концентрации при данных условиях диффузии происходит значительно быстрее. На глубине 6,5 м содержание бора должно составлять на 3—4 порядка меньшую величину, чем на поверхности образца. Приведенный пример показывает, что ошибка, вносимая эффектом «памяти» в результаты исследования распределения примесей, может быть значительной.

В сообщениях, посвященных применению масс-спектрального метода вакуумной искры к исследованию распределения примесей (4), отсутствуют указания на возможное искажение результатов анализа вследствие переноса материала пробы между электродами в вакуумном разряде. Однако внимательное рассмотрение работ, посвященных оценке влияния

гомогенности пробы на воспроизводимость результатов искрового масс-спектрального анализа, позволяет заключить, что практически во всех опубликованных сообщениях в неявном виде имеет место эффект «памяти». Так, авторами работы (5) при анализе алюминиевого стандарта на 15 повторных экспозициях получено относительно невысокое среднее квадратичное отклонение для титана (0,59) и меди (0,44). В то же время методом рентгеновского локального анализа в образце были обнаружены агрегаты, где локальная концентрация этих элементов оказалась примерно в 1000 раз больше средней концентрации.

Таким образом, эффект «памяти» необходимо принимать во внимание при исследовании распределения примесей методом вакуумной искры.

При послойном анализе учет влияния «памяти» может быть произведен на основании разработанной нами модели переноса вещества между электродами в вакуумном искровом разряде. Эта модель основана на существующих представлениях о механизме вакуумного разряда и представляет самостоятельный интерес. Поэтому, не останавливаясь на ней в данном сообщении подробно, приведем лишь некоторые результаты, позволяющие произвести коррекцию наблюдаемых кривых распределения примесей.

Благодаря переносу вещества в межэлектродном зазоре в результате послойного анализа образца, в котором распределение концентрации некоторой примеси вдоль оси x (перпендикулярной плоскости снимаемых слоев) имеет вид $C(x)$, будет наблюдаться ход примесной концентрации $\kappa(x)$, связанный с $C(x)$ соотношением

$$\kappa(x) = \alpha \int_0^x C(\xi) e^{\alpha(\xi-x)} d\xi, \quad (1)$$

где

$$\alpha = - \frac{\ln k \sigma}{h}. \quad (2)$$

Здесь h — средняя толщина слоя, снимаемого одним импульсом вакуумной искры. Величина σ равна отношению площади сканирующего электрода к площади кратера, образуемого импульсом искры: $\sigma = \frac{S_a}{S_K}$, если S электрода $\leq S$ кратера. В случае, когда $S_a > S_K$, $\sigma = 1$. Коэффициент k показывает, какая доля распыленного импульсом материала переносится на противоположный электрод при $\sigma = 1$.

Дифференцируя выражение (1) по x , получаем обратную зависимость:

$$C(x) = \kappa(x) \left[1 + \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dx} \ln \kappa(x) \right]. \quad (3)$$

Ошибка, вносимая «памятью», как и следовало ожидать, увеличивается с ростом градиента концентрации примеси. Из формулы (3) следует, что поправка, учитывающая влияние «памяти», может быть получена из опыта. Трудность экспериментального нахождения величин, входящих в выражение (2), можно обойти, если определить из опыта непосредственно величину α , проведя послойный анализ «стандартного» образца с известным распределением примеси на глубине.

Наиболее просто и надежно определение α в случае, когда ход примесной концентрации имеет вид «ступеньки»: $C(x) = C_0$ при $0 < x \leq x_0$; $C(x) = 0$ при $x > x_0$.

Тогда, как следует из формулы (1), $\kappa(x)$ будет экспоненциально убывать с ростом x . В логарифмическом масштабе эта зависимость изобразится прямой линией, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс по абсолютной величине равен α .

Известно, что получить образец, в котором распределение примесной концентрации имело бы вид резко выраженной «ступеньки», невозможно. Однако в этом нет необходимости, поскольку после снятия с поверхности гипотетического «стандартного» образца слоя толщиной x_0 часть примеси переносится в напыленный слой. В дальнейшем осуществляется анализ объемов образца, в которых данная примесь отсутствует, и перенос вещества между электродами приводит к постепенному убыванию содержания примеси в напыленном слое. Отсюда следует, что эксперимент по определению α можно осуществить, внося на поверхность образца примесь

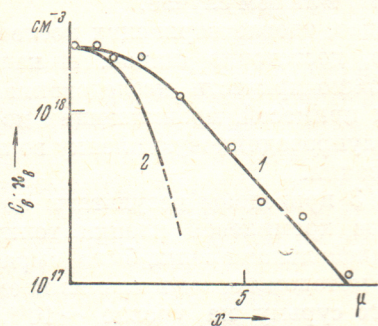


Рис. 1. Диффузия бора в кремнии: 1 — распределение концентрации бора $\kappa(x)$, наблюдаемое в результате послойного анализа, 2 — построена при помощи выражения (3)

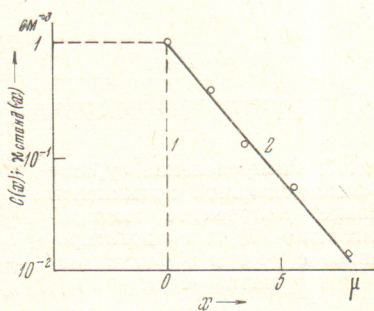


Рис. 2. Эффект «памяти» при послойном анализе. 1 — распределение примеси в «стандартном» кремниевом образце, 2 — наблюдаемый ход концентрации серебра $\kappa(x)$

(например, серебра), не содержащуюся в материале пробы и сканирующего электрода, и затем регистрируя уменьшение ее концентрации $\kappa(x)$ в процессе послойного анализа.

Результаты подобного эксперимента для тех же режимов ионного источника, при которых исследовалась диффузия бора в кремнии, представлены на рис. 2. Определив таким образом коэффициент α , можно в приведенном выше примере (рис. 1) по наблюдаемому ходу концентрации примеси (кривая 1) восстановить действительное распределение бора в кремнии (кривая 2).

Полученная кривая в своей начальной части хорошо согласуется с расчетом для данных условий проведения диффузии. Значение коэффициента диффузии $D = 8 \cdot 10^{-13}$ см²/сек близко к результатам, полученным другими методами (3). Поскольку градиент действительной концентрации быстро возрастает, угол наклона кривой наблюдаемой концентрации $\kappa(x)$ приближается к значению, определяемому полностью эффектом «памяти», и нахождение поправки при помощи формулы (3) становится затруднительным.

Применимость выражения (3) ограничивается влиянием случайной ошибки, связанной с внесением поправки. Расчет показывает, что при исследовании методом послойного анализа спадающей концентрации примеси случайная ошибка в определении C неограниченно возрастает с увеличением градиента концентрации по абсолютной величине. Поэтому восстановление действительного распределения концентрации примеси возможно лишь при относительно малых градиентах концентрации. Для преодоления этой трудности можно рекомендовать периодическое удаление с поверхности образца напыленного слоя и нанесение свежей алюминиевой пленки.

Указанное ограничение не имеет места в случае, если градиент концентрации примеси положителен. Тогда случайная ошибка медленно увеличивается с ростом градиента концентрации, приближаясь в пределе

(при $\frac{dC}{dx} \rightarrow \infty$) к некоторой постоянной величине, сопоставимой с погрешностью масс-спектрального определения примесной концентрации. Воспроизводимость результатов искрового масс-спектрального анализа при соблюдении ряда условий⁽⁶⁾ характеризуется относительным стандартным отклонением 0,05—0,10. Поэтому для положительного градиента концентрации примеси поправка, учитывающая влияние «памяти», определяется надежно в любом случае.

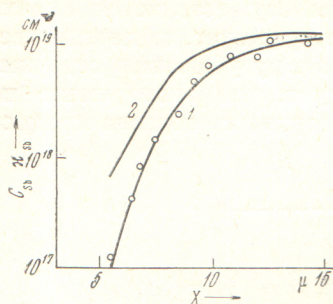


Рис. 3. Распределение сурьмы в эпитаксиальной кремниевой пленке, полученное экспериментально (1), и скорректированное с учетом эффекта «памяти» (2)

Круг задач, удовлетворяющих последнему требованию, достаточно широк. В качестве примера можно привести исследование распределения примесей, проникающих из подложки в полупроводниковую пленку во время ее выращивания.

На рис. 3 приведены результаты послойного анализа кремниевой пленки толщиной 7,9 м. Эпитаксиальная пленка была выращена хлоридным методом на подложке из кремния, содержащего сурьму на уровне $\sim 10^{19}$ см⁻³; кривая 2 распределения сурьмы в областях

пленки, прилегающих к подложке, хорошо согласуется с результатами послойного анализа, выполненного при помощи нейтронной активации.

В заключение мы выражаем признательность академику А. П. Виноградову за постоянный интерес к нашим исследованиям.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 III 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Чупахин, Г. И. Рамендик, ДАН, 184, № 6 (1969). ² М. С. Чупахин, Г. И. Рамендик, О. И. Крючкова, ЖАХ, 24, № 7, 965 (1969). ³ Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, М., 1961. ⁴ W. M. Hickam, G. C. Sweeney, In: Mass Spectrometric Analysis of Solids, Elsevier, Amsterdam — London — N. Y., 1966, p. 138. ⁵ J. S. Halliday, P. Swift, W. A. Wolstenholme, In: Adv. Mass Spectrometry, Proc. Conf. 3rd, Paris, 1964, 3, 1966, p. 143. ⁶ R. K. Skogerboe, A. T. Kashuba, G. H. Morrison, Anal. Chem., 40, 1096 (1968).