ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 39

Nr kol. 686

Sławomir KOŃCZAK Krzysztof WÓJTOWICZ

ANALIZA POWIERZCHNI (111) KRZEMU METODA SPEKTROSKOPII ELEKTRONOW AUGERA (AES)

> <u>Streszczenie</u>. Metodą spektroskopii elektronów Augera (AES) badano powierzchnię (111) dwu próbek krzemu: "czystego" typu p oraz krzemu poddanego procesowi planarnej dyfuzji fostoru.Badania prowadzone były podczas wygrzewania. Obserwowano rozkład i desorpcję tlenku krzemu. Stwierdzono obecność siarki na powierzchni i w objętości krzemu oraz tworzenie się węglika krzemu.

1. Wstęp

Jak już uzasadniano [1], wśród badań ciał stałych, szczególne znaczenie, zarówno poznawcze jak i praktyczne, mają badania powierzchni tych ciał.

 W niniejszym artykule autorzy przedstawiają wyniki badań prowadzonych metodą AES powierzchni krzemu. Powierzchnia krzemu, materiału wyjściowego do większości przyrządów półprzewodnikowych i decydująca o charakterystyce tych przyrządów, jest wszechstronnie badana różnymi metodami.

R. Harman i współpracownicy [2], posługując się metodą AES, badali wpływ typowych obróbek chemicznych powierzchni krzemu na jej stan. Biorąc jako kryterium obecność jak najmniejszych ilości zanieczyszczeń na powierzchni, stwierdzili oni, że najlepszym sposobem oczyszczania jest trawienie w parach HCl, a następnie wygrzewanie w próżni.Po trawisniu w parach HCl tworzy się na powierzchni krzemu stosunkowo cienka warstwa tlanku, zanieczyszczenia zaś, głównie kompleksy Si-Cl, można łatwo usunąć przez wygrzewanie w próżnić Po czyszczeniu innymi typowymi metodami na powierzchni krzemu stwierdzono obecność znacznych ilości zanieczyszczeń,jak: węgiel, siarka oraz tlenki. Warstwy tlenków krzemu nie można było uniknąć przy żadnej metodzie czyszczenia.

W badaniach powierzchni krzemu szczególnym zainteresowaniem cieszy się problem adsorpcji tlenu i reakcji krzemu z tlenem [3,7]. Zainteresowanie to jest spowodowane znaczeniem, jakie w technologii półprzewodnikowej maję struktury Si/SiO₂.

 B. Joyce i J. Neave [3] badali oddziaływanie tlenu z powierzchnią (111)
czyszczonego termicznie krzemu. Otrzymali oni, w wyniku wygrzewania w próżni 6,7 μPa, w temperaturze 1523 K, czystą powierzchnię.

S. Kończak, K. Wójtowicz

Wielu innych autorów, np. Harman [2] donosi, że nie można otrzymać czystej powierzchni tylko przez jej wygrzewanie. W pracach [3,4] przedstawiono wyniki badań kinetyki adsorpcji i reakcji tlenu na powierzchni Si w temperaturze pokojowej i 1373 K, przy ciśnieniu 2,7 mPa oraz 67 μ Pa.W temperaturze pokojowej określono współczynnik przylegania na ok.5.10⁻⁴-10⁻³, niezależnie od ciśnienia.

Obserwowano wpływ obecności tlenku węgla na adsorpcję tlenu [3] oraz oddziaływanie wiązki elektronowej z zasdsorbowanym tlenem [4]. Adsorpcję tlenu i jego reakcję z powierzchnię Si, w temperaturze pokojowej i 773 K w zakresie ciśnień 13 µPa - 1,3 mPa, badali również B. Carrier i J.Deville [5]. Badania prowadzone metodą AES uzupełniono dla temperatury pokojowej badaniami XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).Obserwowano kilka faz utleniania powierzchni krzemu, m.in. tworzenie się SiO, dla którego charakterystyczny jest pik Augera 84eV oraz fazy SiO₂, której przypisuje się piki 78eV i 62eV.

W pracy [6] fazę SiO₂ identyfikuje się za pomocą piku 75eV. Możliwe, że ta rozbieżność była spowodowana, sygnalizowanym w pracy [7] ładowaniem się powierzchni tlenku. Badania J. Smitha i innych [6] wykazują, że lepszę stechiometrię SiO₂ otrzymuje się w wyższych temperaturach reakcji (1273-1373 K). Stopień stechiometrii oceniono ze stosunku pików tlenu i SiO₂. Zależność wysokości pików Si 91eV i SiO₂ 76eV od grubości warstwy SiO₂ były obserwowane przez G. Oertela i E. Webera [8]. Tlenek krzemu otrzymany był przy ciśnieniach około 0,13 Pa w zakresie temperatur od pokojowej do 1123 K. Badano również rozkład dwutlenku krzemu oraz desorpcję produktów rozkładu i wyznaczono energię aktywacji desorpcji.

Badania rozkładu termicznego dwutlenku krzemu i desorpcji produktów rozkładu były prowadzone także przez A.A. Frantsuzowa i N.J. Makruszina [9]. Na podstawie spektroskopii masowej desorbowanych produktów rozkładu zaproponowano model rozkładu termicznego SiO₂ jako dyfuzję krzemu przez warstwę SiO₂ do powierzchni i reakcję na powierzchni SiO₂ + Si ⇒ 2 SiO.

Niskoenergetyczne widmo elektronów Augera dla krzemu i tlenków krzemu pochodzi z przejść LVV. Można więc, przez analizę tego widma,określić rozkład gęstości stanów w paśmie walencyjnym, co przedstawiono w pracach E. Sichefusa oraz J. Tagle'a i współpracowników [10].

W pracy [11] określono rozkład stanów w paśmie walencyjnym SiO₂ metodą elipsometryczną. K. Schwidtal [12] interpretował kształt widma elektronów Augera SiO₂ jako obecność w tlenku defektów Si-($e^{-}O_3$). Autorzy pracy [13] proponują natomiast model warstwy tlenku krzemu, który w pierwszej monowarstwie byłby fazą SiO₂, a w dalszych przeważałaby faza z kompleksami ŚiO₂.

Spektroskopia Augera może również udzielić cennych informacji między innymi o rozkładzie domieszek i zanieczyszczeń oraz wielkości poszczególnych faz w głąb struktury krzemu, co będzie bardzo przydatne do opisu mo-

Analiza powierzchni (111) krzemu...

nokryształów wykorzystywanych bezpośrednio w technologii elektronowej. I. Weissman [14] wraz ze współpracownikami, wykorzystując zbieranie monowarstw wiązką jonów (Ar⁺, Xa⁺), zbadali profile warstwy Ga_X Al_{1-X} As pokrytej SiO₂. Tą samą metodą J. Liday i inni zbadali profile kontaktów Al-Si [15] i struktury Al₂O₃(Al) (Si₃N₄/SiO₂)Si [16].

Profile w głąb warstwy SiO₂ i międzyfaz SiO₂/Si badał również K.Wittmack [17], ale metodą spektroskopii jonów wtórnych (SIMS).

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań metodą, AES powierzchni krzemu. Analizowano dwie próbki 1 - "czysty" krzem, 2 - próbka z tego samego materiału, poddana uprzednio procesowi dyfuzji fosforu ze stałego, płytkowego źródła. W Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej opracowywana jest technologia takich źródeł. Zródła te byłyby nowością w skali kraju, stąd celowość badań przedstawionych w tej pracy.

2. Eksperyment

W badaniach posłużono się spektroskopem Augera typu RFA, opartym na bazie szklanej kamery LEED, opisanym w pracy [1]. Kamera zamontowana jest na układzie próżniowym, składającym się z pomp: rotacyjnej,zeolitowo-sorpcyjnej i jonowo-sorpcyjnej PZK-100. Prowadzono analizę powierzchni (111) Si typu p, domieszkowanego borem, a rezystancji 6-12 Ωcm, "czystego" oraz poddanego procesowi dyfuzji fosforu z płytkowych źródeł. Proces dyfuzji prowadzono w temperaturze 1473 K w czasie 15 minut. Grubość płytek monokryształu krzemu wynosiła 300µm, Wycinano z nich próbki o bokach 5 mm. Przed umieszczeniem w kamerze próbki te czyszczono chemicznie i w płuczce ultradźwiękowej. Płukano je wielokrotnie w wodzie dejonizowanej 0 rezystancji 12-15 Macm. Wodę dejonizowaną otrzymano za pomocą demineralizatora "Aqua pure", produkcji VEB Labortechnik Ilmenau, pracującego na jonitach typu Wofatit. Demineralizację przeprowadzano w pięciu kolumnach dejonizujecych, przy czym w ostatniej było złoże mieszane typu MBW.Przed demineralizacją woda była redestylowana.

Po umieszczeniu próbek w kamerze LEED - Augera kamerę odpompowano do 1,3 μPa. Podczas pompowania układ był wygrzewany do temperatury 473 K przez 20 godzin.

Następnie próbki wygrzewano w temperaturach od 773 K do 1450 K. Czasy wygrzewania wynosiły: 3 godziny w temperaturze 773 K, a od temperatury 900 K – 15 minut. Podczas wygrzewania ciśnienie wynosiło 13-66 µPa,zależnie od temperatury.

Po każdym wygrzewaniu rejestrowano widmo elektronów wtórnych. Pierwotna wiązka elektronowa o natężeniu 10 µA miała energię 1500eV.



Rys. 1. Widmo elektronów Augera dľa krzemu "czystego" po wstępnym oczyszczaniu, tj. wygrzaniu w temperaturze 773 K w czasie 3 godz.(górne krzywe) oraz po wygrzaniu w temperaturze 1450 K w czasie 15 min (dolne krzywe)

Analiza powierzchni (111) krzemu...



Rys. 2. Widmo elektronów Augera dla krzemu domieszkowanego planárnie po wstępnym oczyszczaniu (górna krzywa), po wygrzaniu w 1450 K w czasie 15 min (dolna krzywa)

3. Wyniki badań i dyskusja

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono widma elektronów Augera powierzchni "czystego" (rys. 1) i poddanego uprzednio dyfuzji (rys. 2) krzemu. Widma te wykazują obecność: warstwy tlenku krzemu SiO, o czym świadczą piki 63eV i 78eV [3-5], pewnych ilości siarki (150eV), węgla (272eV) oraz nieznacznych ilości chloru (172eV), boru (176eV), potasu (260eV) i wapnia (294eV), Piki zwięzane z Cl. K, Ca zmniejszaję się podczas wygrzewania próbek w wyższych temperaturach. Można przypuszczać, że pierwiastki te ulegaję desorpcji. Siarka desorbuje również, ale pozostaje jej znacznie więcej. Zachowanie się siarki na próbce 2 podczas izochroniczego wygrzewania obrazuje rys. 3. Rezultaty nie sę w pełni zbieżne z wynikami badań nad zachowaniem sie siarki adsorbowanej na powierzchni (111) Si, prowadzonych przez Fujiwarę i Ogatę [19], Prowadzone przez nich badania dotyczyły desorpcji siarki z powierzchni krzemu i wykazały, że powierzchnię krzemu można całkowicie oczyścić z siarki tylko przez wygrzewanie. W naszym przypadku wygrzewanie próbek nawet w wysokich temperaturach nie usuwa całkowicie siarki. Wytłumaczyć to można obecnościę siarki również w objętości krzemu.



Rys. 3. Izochroniczna zależność wysokości piku siarki od temperatury wygrzewania (t = 15 min)





Analiza powierzchni (111) krzemu...

Sugestię tę potwierdza obserwowanie zwiększenia się koncentracji siarki na oczyszczonej już powierzchni krzemu, jeżeli go ponownie wygrzejemy.Wyniki takich doświadczeń przedstawia rys. 4.

Innym zanieczyszczeniem nie dającym się usunąć termicznie jest węgiel. Jak wynika z porównania widm na rys. 1 i 2, szczególnie dużo węgla znajduje się na próbce 2, po zdesorbowaniu innych zanieczyszczeń i warstwy tlenku. Obecność węgla można wytłumaczyć tym, że osadził się on na powierzchni Si z odczynników chemicznych podczas przygotowywania krzemu do procesu dyfuzji, bądź podczas samej dyfuzji z gazu nośnego. Stwierdzono, że nie można go usunąć przez wygrzewanie nawet w atmosferze tlenu, co wskazuje, iż węgiel przereagował podczas procesu dyfuzji, tworząc stabilny SiC [20].

Nieznaczne ilości węgla na próbce 1 mogły osadzić się podczas mycia krzemu. Mogą również pochodzić z dysocjacji tlenku węgla znajdującego się w gazach resztkowych.

Charakterystyczne dla SiO₂ piki 63eV i 78eV jak i dla tlenu 510eV ulegają w miarę grzania zmniejszaniu (rys. 1, 2, 5). Z wykresu na rysunku 5 wynika, że rozkładu i desorpcji SiO₂ w niższych temperaturach nie ob-



Rys. 5. Zależność wysokości pików SiO₂ - 63eV i 78eV, Si - 90eV oraz tlenu - 510eV od temperatury wygrzewania

serwuje się. Zjawiska te zachodzą natomiast w krótkim czasie w wyższych temperaturach (w ciągu kilku minut dla 1150-1250 K). Cienka warstwa tlenku, rys. 1 i 2 (na dole) zawiera fażę SiO, o czym świadczy pik 84eV [5]. Wygrzewanie, przynajmniej w otrzymanej tu próżni (60 µPa), nie prowadzi do całkowitego oczyszczenia powierzchni krzemu z tlenku. Na stabilizację tlenku krzemu duży wpływ ma wiązka elektronowa, co obrazuje rysunek 6.

S. Kończak, K. Wójtowicz



ENERGIA (eV) ----

Rys. 6. Widma elektronów Augera z powierzchhi krzemu po wygrzaniu w miejscu działania wiązką elektronową (a) i w miejscu, gdzie wiązka nie padała (b)

Widać na nim, że warstwa tlenku krzemu, poddana długetrwałemu działaniu wiązki elektronowej (rzędu godziny), trudniej ulega termicznemu rozkładowi i desorpcji.

Na zjawisko stabilizacji tlenku krzemu wiązką elektronową wskazywali już autorzy prac [4,5]. Nie zaobserwowano wpływu wiązki elektronowej na stabilizację tlenku w przypadku próbki 2. Należy przypuszczać,że na własności tlenku krzemu wpływ ma obecność węgla. Wpływ ten obserwowany był przez innych badaczy [3,5,18].

.4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wskazują na to, że:

- 4.1. W wyniku czyszczenia termicznego w próżni 60 μ Pa nie otrzymuje się atomowo czystej powierzchni.
- 4.2. Na powierzchni krzemu, podczas przygotowywania próbek na powietrzu i podczas procesu dyfuzji, adsorbuje się siarka (prawdopodobnie głównie SO₂) i węgiel (CO₂, CO, związki organiczne). Podczas wygrzewania krzemu w procesie dyfuzji (1473 K) związki tych pierwiastków ulegają dysocjacji, przy czym węgiel wiąże się w znacznych ilościach z krzemem, tworząc SiC.

Analiza powierzchni (111) krzemu....

- 4.3. Dwutlenek krzemu ulega termicznemu rozkładowi i desorpcji, a przy powierzchni krzemu występuje faza SiO.
- 4.4. Wiązka elektronowa stabilizuje utworzony na krzemie dwutlenek krzemu.
- 4.5. Obecność węgla na powierzchni krzemu ma wpływ na własności tlenku krzemu.

[1] KONCZAK S. i inni: Zeszyty Naukowe Pol. Sl., s. Mat.-Fiz. 30 (1979),

LITERATURA

59.

[2] HARMAN R. i inni: Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, 2 (1974) 823. [3] JOYCE B.A., NEAVE J.M.: Surf. Sci. 27 (1971) 499. [4] JOYCE B.A.: Surf. Sci. 35 (1973) 1. [5] CARRIERE B., DEVILLE J.P.: Surf. Sci. 80 (1971) 278. [6] SMITH N.J. i inni: J. Electroch. Soc. 124 (1974) 827. [7] CARRIERE B., LANG B.: Surf. Sci 64 (1977) 209. [8] OERTEL G., WEBER E.M.: Phys. Stat. Sol. 43 (1977) 141. [9] FRANTSUZOW A.A., MAKRUSZIN N.J.: Z.T.F. 45, 3 (1975) 600. [10] SICKAFUS E.N.: Surf. Sci. 36 (1973) 472 i TAGEL J.A. i inni: Surf. Sci. 79 (1979) 77. [11] MEYER F., KROES A.: Surf. Sci. 47 (1975) 124. [12] SCHWIDTAL K.: Surf. Sci. 77 (1978) 523. [13] MAYER F., VRAKKING J.J.: Surf. Sci. 38 (1973) 275. [14] WEISSMANN J. i inni: Vacuum 24, 2, 81. [15] LIDAY J. i inni: Proc. 23. International. Wiss. Koll. TM Ilmenau 1978, 51. [16] LIDAY J. i inni: Vacuum 27, 3, 129. [17] WITTMACK K.: Surf. Sci. 68 (1977) 118. [18] NISHIJAMA M. i inni: Jap. J. Appl. Phys. Suppl 2, 2 (1974), 303. [19] FUJIWARA F., OGATA M.: Sufrf. Sci. 72 (1978), 157. [20] CHANG C.C.: Surf. Sci. 23 (1970), 283. АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ (111) КРЕМНИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОНОВ ОНЕ (AES)

Резюме

Исследовано методом спектроскопии электронов Оже поверхность (111) "чистого" кремния и кремния подверженного процессу планарной диффузии фосфора. Образцы были нагреваны во время исследования. Установлено наличие термического разложения и десорбции SiO₂, обнаружено наличие серы на поверхности и в объеме кремния и образование SiC. THE ANALYSIS OF THE SILICONE (111) SURFACE WITH THE AID OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY (AES)

Summary

The Auger electron spectroscopy (AES) has been used in the study of the (111) surface of two silicone samples: first sample was "pure" Si of p type, the second one has been subjected to planar diffusion of phosphorus. The samples were heated during the study. Thermal decomposition and desorption of SiO_2 has been observed. The presence of sulphur on the surface and in the bulk of the sample has been found, as well as the formation of SiC.

Wpłynęło do redakcji 1.IV.1980 r.

Recenzent :

Prof. dr hab. inż. Jerzy Strojek