

07

Экстремально глубокий послойный анализ атомного состава толстых ($> 100 \mu\text{m}$) слоев GaAs в составе мощных PIN-диодов методом вторично-ионной масс-спектрометрии

© М.Н. Дроздов^{1,2}, Ю.Н. Дроздов^{1,2}, П.А. Юнин^{1,2},
П.И. Фоломин³, А.Б. Гриценко³, В.Л. Крюков⁴, Е.В. Крюков⁴

¹ Институт физики микроструктур РАН (ИФМ РАН), Нижний Новгород

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва

⁴ ООО „МеГа Эпитех“, Калуга

E-mail: Mikhail Drozdov <drm@ipm.sci-nnov.ru>

Поступило в Редакцию 26 февраля 2016 г.

Показана новая возможность анализа атомного состава толстых ($> 100 \mu\text{m}$) эпитаксиальных слоев GaAs методом ВИМС с использованием латерального изображения поперечного сечения структуры. Стандартная геометрия послойного анализа оказывается малоинформативной из-за перенапыления материала со стенок на дно кратера при возрастании глубины кратера до нескольких десятков микрон. Определены профили концентрации легирующей примеси Te и Zn, концентрации Al и основных примесей в слоях PIN-диода на глубину $130 \mu\text{m}$. Элементная чувствительность находится на уровне 10^{16} at./cm^3 , стандартном для послойного анализа на установке TOFSIMS-5, разрешение равно удвоенному диаметру пучка зондирующих ионов Bi. Обсуждаются возможности повышения разрешения по глубине и элементной чувствительности предложенного метода анализа.

В данной работе рассматривается возможность анализа атомного состава толстых — выше $100 \mu\text{m}$ — эпитаксиальных слоев GaAs методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Такие слои составляют рабочую область нового поколения мощных быстродействующих PIN-диодов с напряжением пробоя при обратном смещении

выше 1000 V и рабочей температурой до 250°C [1–3]. PIN-структуры выращиваются методом жидкофазной эпитаксии, они включают слои GaAs с разным типом и уровнем легирования, общая толщина эпитаксиального слоя составляет до 120 μm . Современные установки ВИМС не рассчитаны на послойный анализ структур с толщиной, существенно превышающей 10 μm , поэтому метод ВИМС для анализа толстых PIN-диодов до сих пор не использовался. Основными методами анализа таких структур являются токовые и емкостные измерения, в частности, временной спектроскопии глубоких уровней [4], представляющие обобщенные характеристики структур. В данной работе изучены возможности двух подходов для анализа толстых слоев GaAs методом ВИМС на установке TOF.SIMS-5: первый — это прямой послойный анализ с формированием кратера ионного распыления, второй — латеральный анализ поперечного сечения структуры.

В первом подходе будет использоваться новый режим быстрого ионного травления, предложенный в нашей работе [5] для установок ВИМС с двумя ионными пучками. В работе [5] показано, что скорость распыления GaAs может быть повышена в 10 раз от данных фирмы-производителя — до 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ путем уменьшения раstra распыляющего пучка ионов Cs до его диаметра 50 μm и проведения послойного анализа в условиях неплоского дна кратера. Зондирующий пучок ионов V^+ имеет значительно меньший диаметр 2–3 μm и с большой точностью позиционируется в максимум диаграммы распыления. Это позволяет снизить влияние изгиба дна кратера в области анализа по аналогии с послойным оже-анализом со стационарным ионным пучком [6] и получить приемлемое разрешение по глубине в сочетании с коротким временем анализа. Заметим, что подобный подход анализа толстых слоев Si с уменьшенным размером раstra использовался в работе [7] для установки Cameca 6F с одним ионным пучком. Однако в таких установках область сбора вторичных ионов не может быть сделана меньше диаметра пучка, поэтому разрешение по глубине очень быстро деградирует с глубиной анализа.

Во втором подходе задача послойного анализа распределения по глубине переносится на анализ латерального изображения поперечного сечения структуры. В настоящее время интерес к такому подходу возрастает как для анализа толстых слоев [7,8], так и в еще большей степени для анализа слоев органических материалов произвольной толщины [9–11]. Используются разные методы подготовки поперечных

сечений образцов: механическая шлифовка в сочетании с химической обработкой для получения скошенной на клин поверхности [7], ионное травление широким или сфокусированным ионным пучком [8–11]. Для структур на основе GaAs используются и непосредственные поперечные сколы образцов по плоскостям спайности (110) [12]. Основным требованием к подготовке образцов является контролируемая форма поперечного сечения и минимальные шероховатость и химическое загрязнение поверхности. Кроме того, очень важную роль с точки зрения общего времени анализа играет и время подготовки образцов. Исходя из этих соображений, в данной работе был использован поперечный скол как наиболее экспрессный метод получения поперечного сечения структуры PIN-диода. Для GaAs он обеспечивает атомарно-гладкую поверхность с минимальным количеством поверхностных загрязнений.

Исследования методом ВИМС проводились на установке TOFSIMS-5, для распыления использовались ионы Cs с диаметром пучка $50\ \mu\text{m}$, током $150\ \text{nA}$, энергией $2\ \text{keV}$, падающие под углом 45° к поверхности. Зондирование проводилось ионами Bi с энергией $25\ \text{keV}$, током пучка $1\ \text{pA}$, диаметром пучка $2\text{--}3\ \mu\text{m}$, угол падения составлял 45° . Исследовались две структуры #A и #B, выращенные методом жидкофазной эпитаксии в ООО „МеГа Эпитех“ (г. Калуга). В тестовой структуре #A слой GaAs *n*-типа толщиной $40\ \mu\text{m}$ был выращен на подложке n^+ -GaAs:Te. Для изучения этой структуры использовались оба рассмотренных выше подхода. Структура #B представляла собой прототип PIN-диода и включала следующие слои, начиная от поверхности: n^+ -GaAs:Te, затем слой *n*-GaAs:Te, слой *i*-GaAs, буферный слой AlGaAs, подложка p^+ -GaAs:Zn. Общая толщина эпитаксиальной структуры составляла около $100\ \mu\text{m}$. Эта структура исследовалась только в одном подходе латерального изображения.

На рис. 1, кривая 1 приведен профиль концентрации Te по глубине структуры #A, полученный в режиме быстрого послойного анализа. Общее время анализа составляло около $40\ \text{min}$, что соответствует оценкам скорости распыления в работе [5]. Ширина перехода n – n^+ оказывается очень сильно затянутой, она составляет около $9\ \mu\text{m}$ по уровням $0.16\text{--}0.84$ от максимального значения. Эта величина значительно превышает ожидаемое разрешение по глубине, исходя из изгиба дна кратера в зоне анализа [5]. Кроме того, в процессе послойного анализа, начиная с глубины $15\text{--}20\ \mu\text{m}$, мы наблюдали

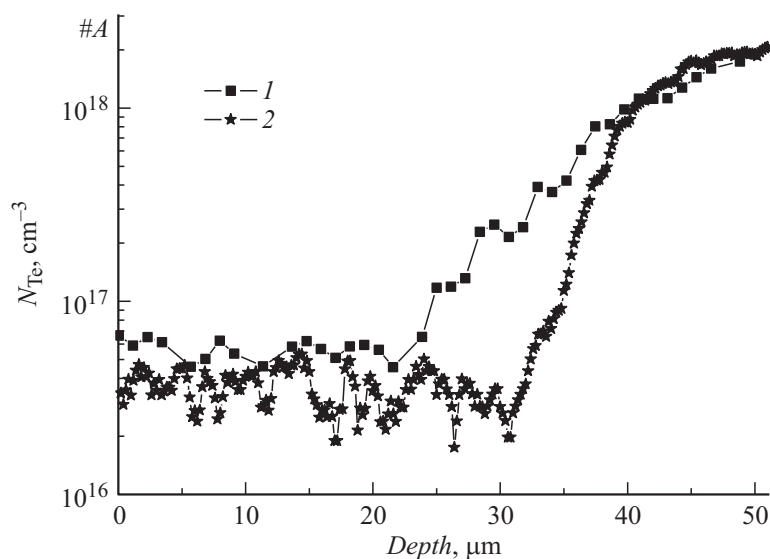


Рис. 1. Профили концентрации Te по глубине структуры #A. Кривая 1 получена в геометрии послойного анализа, кривая 2 — в подходе латерального изображения.

снижение интенсивности всех вторичных ионов. По данным оптической профилометрии шероховатость дна кратера в этот момент резко возростала. На наш взгляд, основная причина этих явлений заключается в перенапылении материала слоя со стенок кратера в зону анализа. Этот процесс неизбежно будет возникать, когда глубина кратера становится соизмеримой с его шириной. В нашей работе [5] такая глубина не достигалась, поэтому этот артефакт глубокого травления отсутствовал, и разрешение по глубине было намного лучше — на глубине $5 \mu\text{m}$ оно составляло 100 nm . Перенапыление материала приводит к двум дополнительным инструментальным артефактам — ухудшению разрешения по глубине и снижению скорости распыления. Поэтому следует признать, что этот подход послойного анализа толстых структур является малоэффективным, он может служить лишь в качестве грубой качественной модели структуры. Отметим, что практически к такому же выводу пришли авторы работы [7] по глубокому травлению кремния

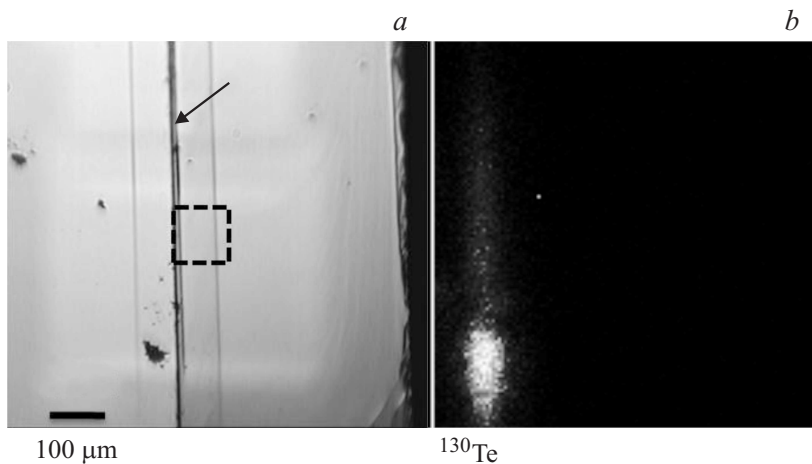


Рис. 2. *a* — фотография поперечного скола структуры #A в процессе анализа. Квадрат в центральной части рисунка схематично показывает область анализа $130 \times 130 \mu\text{m}$. Стрелка указывает плоскость соединения двух пластин. *b* — латеральное изображение одной из областей анализа структуры #B во вторичных ионах ^{130}Te . Размер области анализа $130 \times 130 \mu\text{m}$.

на установке Самеса 6F. Однако в этом случае, как уже упоминалось, основным артефактом может быть сильный изгиб дна кратера в зоне анализа. В работе [7] этот артефакт не обсуждался.

На рис. 2, *a* приведена фотография поперечного скола структуры, сделанная в процессе анализа во втором подходе. Две полоски от пластины GaAs шириной около 2 мм сложены лицевой стороной друг к другу и закреплены вертикально на держателе образцов. Среднеквадратичная шероховатость поверхности на сколе структуры по данным оптического профилометра Talysurf CCI-2000 составляла 1 нм и ниже. Перед измерениями ВИМС проводилось травление пучком ионов Cs в растре $500 \times 500 \mu\text{m}$ на глубину около 300 нм. Изображение во вторичных ионах снималось с разрешением 256×256 пикселей и накапливалось 100 последовательных кадров, что занимало около 6 мин. Затем итоговое двумерное изображение усреднялось по стороне кадра, параллельной поверхности. Таким образом были получены профили

элементов, приведенные на рис. 1, кривая 2 для структуры #А и рис. 3, *a, b* для структуры #В. Рис. 1 позволяет определить, что в режиме латерального изображения ширина переходной $n-n^+$ -области равна $6\ \mu\text{m}$, что составляет два диаметра пучка зондирующих ионов Вi и лучше $9\ \mu\text{m}$ для режима прямого послойного анализа. Еще большее отличие наблюдается для длины спада концентрации на порядок L_{Dec} . Она равна $5\ \mu\text{m}$ для режима изображения и $15\ \mu\text{m}$ для послойного анализа. Элементная чувствительность и уровень шумов сигнала в масс-спектре в режиме латерального изображения оказываются не хуже режима послойного анализа. На рис. 3, *a* приведены профили концентрации легирующей примеси Te и Zn и атомного состава Al в структуре #В. Концентрация атомов Te измерялась в режиме регистрации отрицательных вторичных ионов, концентрация Zn и Al — положительных вторичных ионов CsAl , CsZn , CsAs . Элементная чувствительность для Zn на установке TOFSIMS-5 составляет около $3 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, что по крайней мере на порядок хуже, чем для Te . Эта особенность обуславливает высокий уровень шумового сигнала для Zn на рис. 3, *a*. Разрешение по глубине для профилей Te , Zn и Al (спадающая часть профиля) оказывается около $6\ \mu\text{m}$, как и на рис. 1, кривая 2. Рис. 3, *a* также показывает наличие буферного слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, выращенного непосредственно на подложке $\text{GaAs}:\text{Zn}$. Концентрация x в буферном слое составляет 0,2, толщина буферного слоя равна $5-7\ \mu\text{m}$. Кроме того, Al со спадающей концентрацией ниже 0,01 присутствует во всем эпитаксиальном слое структуры #В, включая верхний n^+ -слой $\text{GaAs}:\text{Te}$. Двумерное латеральное изображение во вторичных ионах позволяет выявить и более тонкие детали в структуре — на рис. 2, *b* приведено изображение дефектного участка в слое $n^+\text{-GaAs}:\text{Te}$ в одной из областей анализа. В этой области концентрация Te превышает $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$.

На рис. 3, *b* приведены профили загрязняющих атомов примеси C , O и S , нормированные на максимальное значение. Эти элементы присутствуют в верхнем n^+ -слое на уровне $5 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$, что было подтверждено прямым послойным анализом верхних $7-10\ \mu\text{m}$. В слое $i\text{-GaAs}$ регистрируются C и O на уровне $5 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, сера находится на уровне шумов. В буферном слое вблизи подложки концентрация O возрастает до $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$. В подложке регистрируется только примесь кислорода, концентрация C и S снижается до уровня шумов.

Таким образом, в работе показано, что метод ВИМС в режиме латерального изображения позволяет с большой информативностью прово-

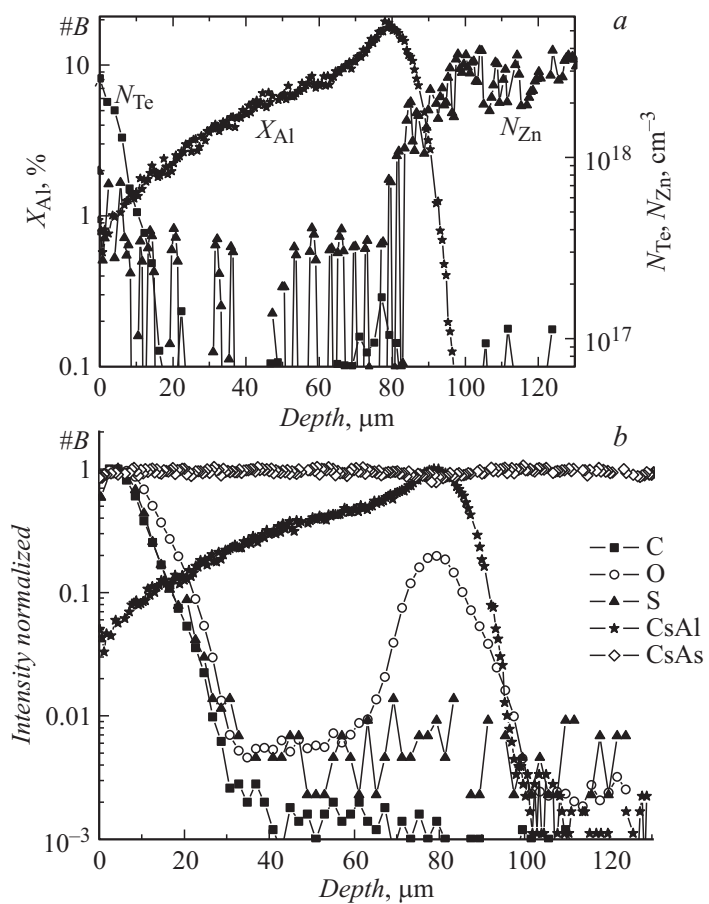


Рис. 3. *a* — профили концентрации легирующей примеси Te и Zn и атомного состава Al в структуре #B. *b* — профили загрязняющих атомов примеси C, O и S и кластерных вторичных ионов матричных элементов CsAl и CsAs в структуре #B, нормированные на максимальное значение.

дуть анализ распределения атомного состава по глубине толстых эпитаксиальных слоев GaAs в PIN-диодах, что недоступно другим методам. Эти исследования проводятся на стандартном оборудовании установки TOF.SIMS-5 и не требуют сложной подготовки образцов и длительного времени ионного распыления, полное время анализа близко к типичным измерениям тонких ($< 1 \mu\text{m}$) образцов. Для атомов Te и S реализована элементная чувствительность на уровне $(1-3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, типичная для обычного режима послойного анализа на установке TOF.SIMS-5. Элементная чувствительность может быть повышена практически на порядок путем использования большого времени накопления. Это может позволить получить дополнительную информацию также и о свойствах нелегированной области *i*-GaAs. Заметим, что этот способ не подходит для анализа элементов, присутствующих в остаточной атмосфере вакуумной камеры TOF.SIMS-5, в первую очередь — H, O, F.

В данной работе мы использовали режим зондирующей ионной пушки Vi , обеспечивающий максимальную чувствительность и разрешение по массам. Этот режим работы реализуется благодаря сжатию во времени импульса ионов Vi ниже 1 ns — бунчировке. Однако при этом происходит пространственное уширение пучка Vi до $2-3 \mu\text{m}$. Для улучшения латерального разрешения, а следовательно, и разрешения по глубине структуры вдоль ее скола, в данном режиме анализа могут быть использованы другие режимы пушки Vi , в частности режим максимальной фокусировки пучка до диаметра $50-100 \text{ nm}$. Этот режим имеет пониженную элементную чувствительность, однако заведомо позволит анализировать матричные элементы полупроводников, например Al. Насколько он будет пригоден для анализа элементов примеси, еще предстоит выяснить. Отметим также, что разрешение по глубине, полученное из режима латерального изображения, определяется не артефактами ионного распыления, а свойствами латерального изображения, в частности диаметром и астигматизмом зондирующего ионного пучка. Эти характеристики ионного пучка могут быть определены со значительно большей точностью, чем артефакты послойного анализа. Поэтому экспериментально снятое изображение может быть с большой достоверностью улучшено путем дополнительной математической обработки с использованием алгоритмов восстановления, развитых для методов оптической и электронной микроскопии (см., например, в работе [10]). На наш взгляд, для характеристики свойств PIN-диодов

с толстыми эпитаксиальными слоями достаточным будет достижение разрешения по глубине на уровне 1 μm .

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ, проект RFMEFI60714X0071. Использовано оборудование Центра коллективного пользования „Физика и технология микро- и наноструктур“.

Список литературы

- [1] Крюков В.Л., Крюков Е.В., Меерович Л.А., Стрельченко С.С., Титивкин К.А. // Научные технологии. 2014. Т. 15. № 2. С. 42.
- [2] Войтович В.Е., Гордеев А.И., Думаневич А.Н. // Силовая электроника. 2010. № 5. С. 4.
- [3] Крюков Е.В., Крюков В.Л., Меерович Л.А., Стрельченко С.С., Титивкин К.А. // Патент РФ 2488911 от 19.03.2012. Способ изготовления полупроводниковой $p-i-n$ структуры на основе соединений GaAs–GaAlAs методом жидкостной эпитаксии.
- [4] Toompuu J., Korolkov O., Sleptšuk N., Rang T. // Electron. Electric. Eng. 2010. N 4 (100). P. 51.
- [5] Yunin P.A., Drozdov Y.N., Drozdov M.N. // Surf. Interface Anal. 2015. V. 47. P. 771.
- [6] Дроздов М.Н., Данильцев В.М., Салащенко Н.Н., Полушкин Н.И., Хрыкин О.И., Шашкин В.И. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. С. 1.
- [7] Barcz A., Zielinski M., Nossarzewska E., Lindstroem G. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 203–204. P. 396.
- [8] Kollmer F., Paul W., Krehl M., Niehuis E. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. P. 312.
- [9] Mao D., Lu C., Winograd N. // Anal. Chem. 2011. V. 83. P. 6410.
- [10] Gelb L.D., Millilo T.M., Walker A.V. // Surf. Interface Anal. 2013. V. 45. P. 479.
- [11] Nakamura K., Ishikawa Y., Utsumi K. // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. P. 1734.
- [12] Senoner M., Unger W.E.S. // Surf. Interface Anal. 2007. V. 39. P. 16.