

Б-20  
4858/2-76

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

ДУБНА



6/хн-76

P14 - 10021

Ю.Бух, Н.И.Балалыкин, Г.М.Осетинский, Ван Сын Чан

МИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
МЕТОДОМ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  $^3\text{He}$

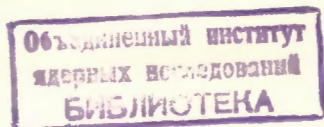
**1976**

P14 - 10021

Ю.Бух, Н.И.Балалыкин, Г.М.Осетинский, Ван Сын Чан

МИКРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
МЕТОДОМ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ  $^3\text{He}$

*Направлено в ПТЭ*



В настоящее время для элементного химического анализа тонких пленок и поверхностей различных материалов используются пучки ионов и электронов, полученные на ускорителях различных типов. Как показали исследования последних лет, наиболее перспективными методами использования этих пучков являются методы, основанные на: а) рассеянии электронного пучка с энергией 1-20 кэВ; б) рассеянии низкоэнергетических пучков ионов с энергией 1-50 кэВ<sup>/1-7/</sup>; в) рассеянии высокоэнергетических пучков ионов с энергией 0,5-20 МэВ. Последние два метода основаны на использовании пучков ионов водорода <sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He, а иногда и более тяжелых ионов (аргон, неон)<sup>/8/</sup>.

При использовании электронного пучка обычно применяется оже-спектроскопия либо идентификация рентгеновского излучения<sup>/9-13/</sup>. При использовании ионного пучка наиболее перспективными являются методы, основанные на измерении упругого рассеяния под большими углами<sup>/14-19/</sup>, на измерении выхода заряженных частиц в ядерных реакциях<sup>/20-23/</sup> или детектировании характеристического рентгеновского спектра, возникающего при бомбардировке образцов этим пучком<sup>/24-26/</sup>. Последний метод требует применения детектирующей аппаратуры с очень высоким разрешением (~ 200 эВ). В ряде работ<sup>/27-30/</sup> используются комбинации указанных методов, что позволяет получать более полные, взаимно дополняющие данные химического анализа.

Каждый из упомянутых методов имеет свои достоинства и недостатки. Сравнение их можно провести, обращаясь к табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Некоторые характеристики методики, использующей электронный пучок (1-20 кэВ)

Методика	Физический характер	Оже-спектроскопия (AES)	Электронный микрозонд
Анализируемая площадь		2-100 мкм <sup>2</sup>	1 мкм <sup>2</sup>
Анализируемая толщина		1-5 монослоев	100 Å - 3 мкм
Анализирует элементы		все кроме H	все
Элементное разрешение		$\Delta z = 1$	$\Delta z = 1$
Чувствительность		0,1 ат.%	10 <sup>-2</sup> ат.%
Точность		$\pm 5 - 10\%$	$\pm 5\%$
Способствует разрушению		нет	нет

Таблица 2

Некоторые характеристики методики, использующей низкоэнергетические ионы (1-50 кэВ)

Методика	Физ.характер	Обратное рассеяние (ISS)	Эмиссия распыленных ионов (SIMS)
Анализируемая площадь		1 мкм <sup>2</sup>	1 мм <sup>2</sup>
Анализируемая толщина		1-2 монослоя	1-5 монослоев
Анализирует элементы		$z \geq 4$	все (кроме He, Ne)
Элементное разрешение		$\Delta z = 2$	$\Delta A = 1$
Чувствительность		0,1 ат.%	10 <sup>-4</sup> - 0,1 ат.%
Точность		$\pm 20\%$	$\pm 10\%$
Способствует разрушению		да	да

Таблица 3

Некоторые характеристики методики, использующей высокоэнергетический пучок ионов (0,5-20 МэВ)

Методика	Физ. характер	Упругое рассеяние (RBS)	Ядерные реакции	Рентген. спектры
Анал. площадь		1 мм <sup>2</sup>	1 мм <sup>2</sup>	1 мм <sup>2</sup>
Анал. толщина		100 Å - 3 мкм	1-5 мкм	100 Å - 3 мкм
Анал. элементы		z > 3	легкие	z > 4
Элементное разрешение		A = 1 (до A = 40)	ограниченное	Δz = 1
Чувствительность		10 <sup>-2</sup> -0,1 моносл.	0,1-1 моносл.	1 монослой
Точность		±5%	±5%	±10%
Способствует разрушению		нет	нет	нет

Настоящая статья посвящена разработке методики микрохимического анализа пленок, полученных и применяемых в различных тонкопленочных устройствах ОНМУ-ОИЯИ, которая основывается на использовании пучка заряженных ионов <sup>3</sup>He с энергией 1-4,3 МэВ. Определение элементного состава пленок и поверхностей проводится по измерению упругого рассеяния этих ионов на большие углы. Этот метод, наряду с четким определением пиков рассеяния на соответствующих атомных массах в широком их интервале (от лития до золота), не приводит к разрушению исследуемых пленок и поэтому широко разрабатывается и применяется в тонкопленочной и полупроводниковой технологии /31-40/.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пучок ионов от электростатического генератора типа Ван-де-Граафа, проанализированный по импульсам магнитным анализатором, пройдя ионопровод и систему коллимирующих диафрагм, попадает на мишень, установленную в камере рассеяния диаметром 350 мм. В центре камеры расположен многопозиционный держатель мишеней-образцов. В зависимости от выбора коллиматора анализируемая площадь образцов составляет от 0,8 до 2,0 мм<sup>2</sup>. Число частиц, попадающих на мишень, определяется по измерению тока пучка. Для обеспечения этих измерений мишень изолировалась от корпуса камеры и присоединялась к интегратору тока. Конструкция предусматривает возможность подавления вторичной эмиссии электронов, возникающей при бомбардировке образцов пучком, что необходимо для правильного измерения тока пучка. При исследовании тонких образцов, когда пучок проходит их толщину, ток пучка измеряется цилиндром Фарадея, установленным за держателем образцов. Цилиндр Фарадея и держатель электрически соединены между собой. Спектр рассеянных частиц регистриро-

вался поверхностно-барьерными кремниевыми детекторами, расположенными под углами  $135^\circ$  и  $90^\circ$ . Предусмотрена возможность изменения этих углов без нарушения вакуума в камере. Импульсы от детекторов через предусилитель и усилитель подаются на многоканальный анализатор импульсов типа DIDAC (возможна регистрация спектров на 1000, 2000 и 4000 каналах). Энергетическое разрешение спектрометрического канала составляет 30 кэВ. Блок-схема всей установки представлена на рис. 1.

Энергетический спектр рассеянных частиц идентифицируется в соответствии с известной формулой вида:

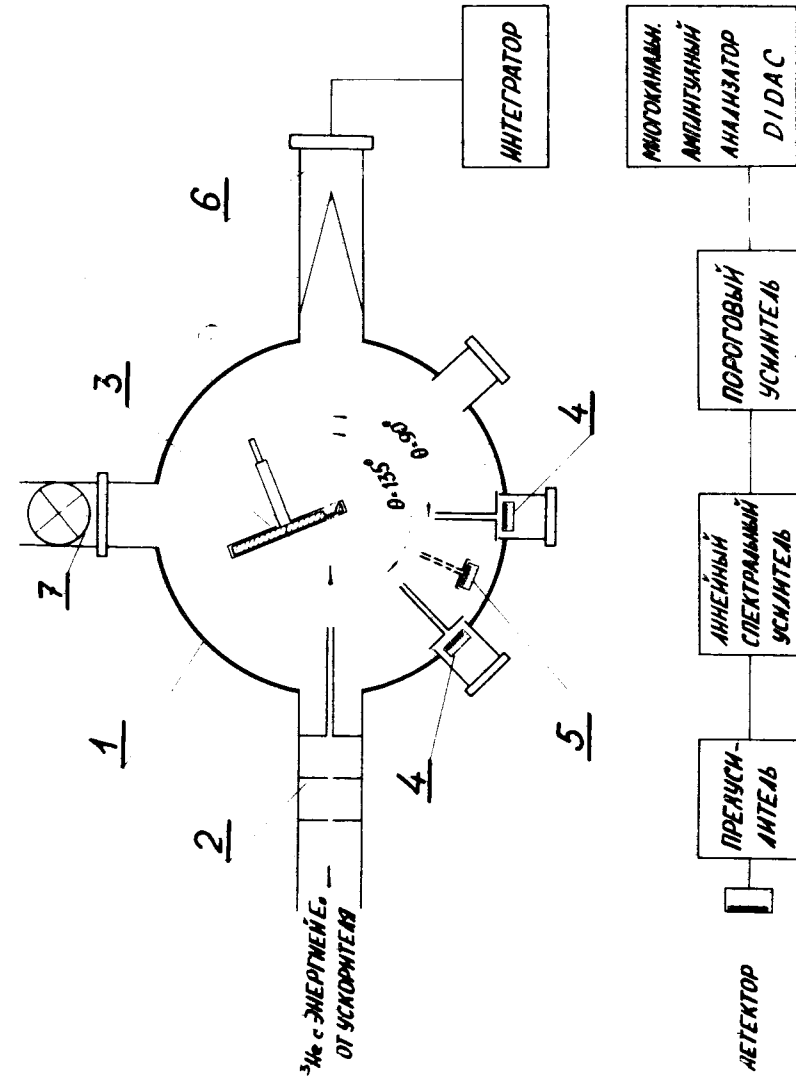
$$E_1 = E_0 K_{sc} = E_0 \left\{ \frac{m_1 \cos \theta + (m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{m_1 + m_2} \right\}^2, \quad (1)$$

где  $E_1$  — энергия рассеянной частицы с массой  $m_1$  на ядре с массой  $m_2$ ,  $K_{sc}$  — кинематический фактор рассеяния, являющийся функцией атомных масс элементов пленки-мишени  $m_2$ , атомной массы частицы используемого пучка  $m_1$  и угла рассеяния  $\theta$  в лабораторной системе координат,  $E_0$  — начальная энергия частиц пучка в МэВ. В работе<sup>17</sup> приводится номограмма для выбора условий эксперимента в зависимости от атомной массы частиц пучка, их энергии, угла рассеяния, энергетического разрешения детектора и разности энергий в спектре между двумя анализируемыми элементами. Если энергетический спектр состоит из отдельных пиков, то площадь каждого пика  $A$  (в отсчетах), пропорциональная поверхностной концентрации  $N_s$  (атомов/см<sup>2</sup>) соответствующего элемента в пленке, определяется из соотношения

$$A = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N_s = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N \cdot d, \quad (2)$$

где  $Q$  — общее число попадающих на мишень-пленку частиц  $^3\text{He}$ ;  $\Omega$  — телесный угол активной поверхности детектора;  $N$  — количество атомов вещества в единице объема;  $d$  — толщина мишени-пленки;  $\sigma$  — дифференциальное сечение упругого рассеяния.

Рис. 1. Камера рассеяния и блок-схема электронной аппаратуры для снятия энергетических спектров мегодом упругого рассеяния заряженных частиц. 1 — камера рассеяния; 2 — коллиматор первичного пучка частиц; 3 — многопозиционный держатель образцов с электродами для задержки; 4 — детекторы с коллиматорами под углами  $135^\circ$  и  $90^\circ$ ; 5 — передвижной детектор; 6 — цилиндр Фарадея; 7 — вакуумный вентиль к системе откачки.



Величина  $\sigma$  определяется из формулы Резерфорда

$$\sigma = \left( \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left\{ \cos \theta + \left[ 1 - \left( \frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} \right\}^2}{\left[ 1 - \left( \frac{m_1}{m_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}}, \quad (3)$$

где  $z_1$  - атомный номер частиц пучка ( $z = 2$  для  ${}^3\text{He}$ );  $z_2$  - атомный номер элемента;  $e$  - заряд электрона.

При прохождении через вещество заряженные частицы теряют свою энергию в основном на ионизацию атомов этого вещества, что сказывается на ширине отдельных пиков в энергетическом спектре. Энергетическая разница во фронтах пика  $\Delta E$  пропорциональна толщине пленок  $d$  и находится из соотношения [41,42/

$$\Delta E = [s] \cdot d, \quad (4)$$

где  $[s]$  - параметр энергетических потерь при упругом рассеянии. Параметр  $[s]$  зависит от кинематического фактора рассеяния  $K_{sc}$  и энергетических потерь на единицу длины в материале пленки  $dE/dx$  (тормозная способность):

$$[s] = K_{sc} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_{sc} \cdot E_0}. \quad (5)$$

Величина  $dE/dx$  в более общем виде выражается через тормозное сечение соотношением:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} = \frac{m_2}{N_0 \cdot \gamma} \cdot \frac{dE}{dx}, \quad (6)$$

где  $N_0$  - число Авогадро;  $\gamma$  - плотность вещества.

Если проводится анализ многокомпонентных пленок, тормозное сечение находится в соответствии с законом Брэгга простым суммированием:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n. \quad (7)$$

Для более толстых пленок ( $\sim 5000 \text{ \AA}$ ) образуются пики с плато, высота которых  $H$  (в отсчетах на канал)

соответствует рассеянию от поверхности и определяется увеличением поверхностной плотности атомов при нарастании толщины пленки  $\delta x$ . Эта толщина связана с энергетической шириной канала  $\delta E$  (в кэВ, зависит от настройки применяемой электроники, амплитудного анализатора) и равна

$$\delta E = [s] \cdot \delta x, \quad (8)$$

тогда

$$H = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N \cdot \delta x = Q \cdot \Omega \cdot \sigma \cdot N \cdot \frac{\delta E}{[s]}, \quad (9)$$

где  $Q$  и  $\Omega$  определены ранее.

В качестве примера приведен метод расчета химического состава двухкомпонентной пленки. Он может быть определен непосредственно из полученного спектра без знания точных значений  $Q$  и  $\Omega$ , так как:

$$H_x = \frac{N_x \cdot \sigma_x}{[s]_x}, \quad H_y = \frac{N_y \cdot \sigma_y}{[s]_y} \quad (10)$$

$$\frac{\Delta E_x}{\Delta E_y} = \frac{[s]_x}{[s]_y}. \quad (11)$$

Измерив высоту плато  $H_x$  и  $H_y$  и энергетическую ширину спектров  $\Delta E_x$  и  $\Delta E_y$  соответствующих элементов, находим их соотношение

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{\sigma_y}{\sigma_x} \cdot \frac{H_x \cdot \Delta E_x}{H_y \cdot \Delta E_y}. \quad (12)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве иллюстрации возможности разработанной методики на рис. 2 и 3 приведены энергетические спектры упруго рассеянных частиц  ${}^3\text{He}$  на угол  $135^\circ$  от разных пленок. На рис. 2 представлены спектры пленок золота, титана и монооксида бериллия, изготовленных на различных подложках (Al, Be, Si). В золотой пленке по ее спектру можно определить

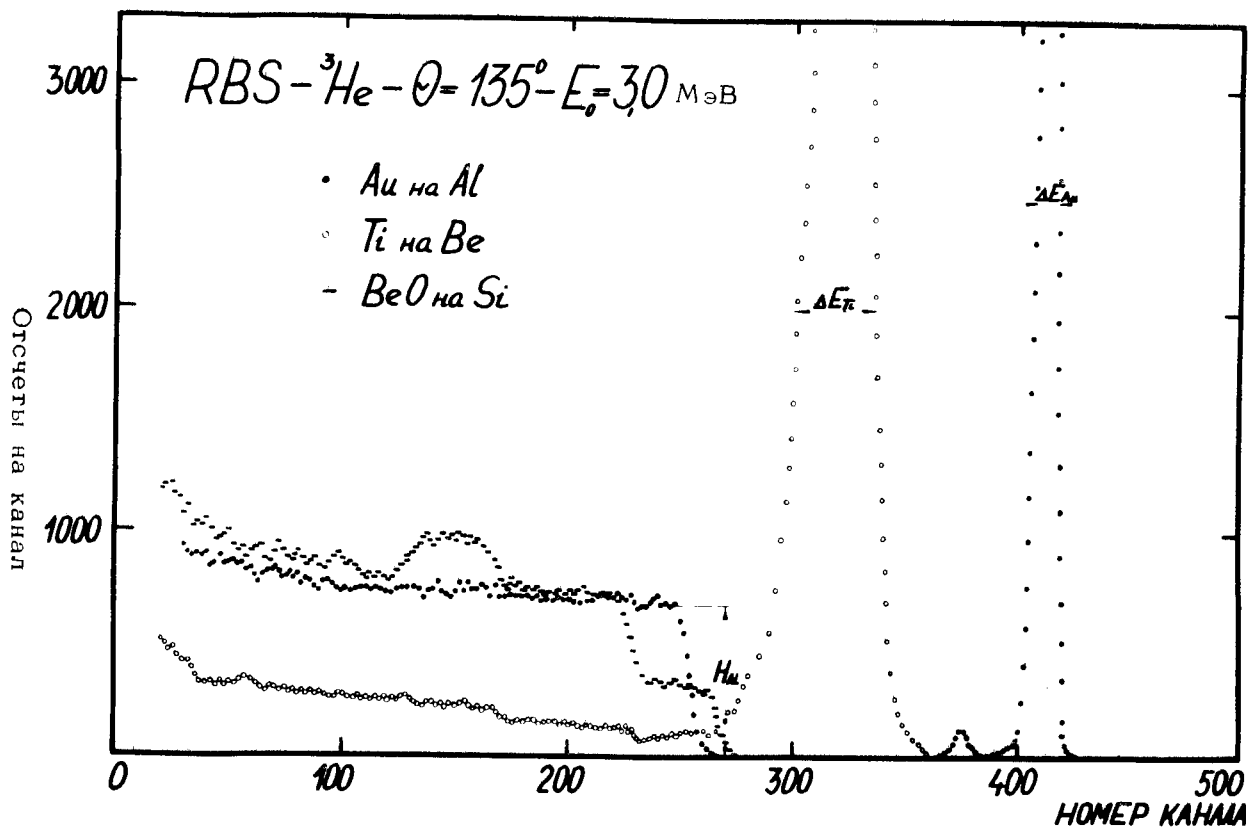


Рис. 2. Энергетические спектры упруго рассеянных частиц  ${}^3\text{He}$  от пленок Au, Ti и BeO.

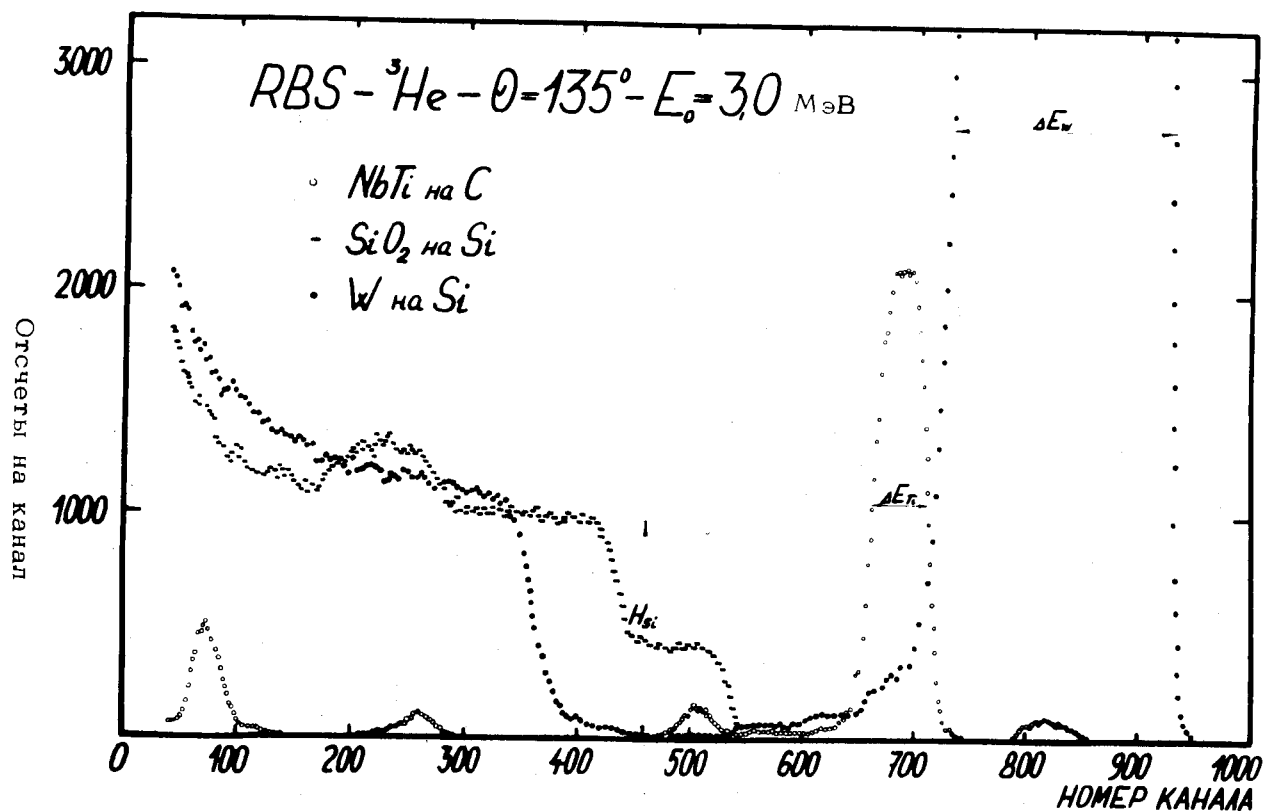


Рис. 3. Энергетические спектры упруго рассеянных частиц  ${}^3\text{He}$  от пленок NbTi, SiO<sub>2</sub> и W.



присутствие небольшого количества загрязнений. Так, малый пик, наблюдаемый в канале №375, соответствует ниобию, который попадает на пленку из ниобиевого термокатода испарителя. Расчет, проведенный по указанным выше формулам, показывает, что содержание ниобия в пленке золота составляет 0,065 атомных процентов. Для пленки NbTi (рис. 3) спектр имеет более сложный вид, так как кроме основных пиков титана, ниобия и углерода (от тонкой углеродной подложки с пиком у канала №75 наблюдаются два дополнительных пика при номерах каналов 260 и 510, соответствующие кислороду и кремнию. Проведенные расчеты показывают, что содержание кислорода в этой пленке составляет 0,2 атомных процента, кремния - 0,11 и ниобия 0,01 атомных процента. Результаты дают возможность сделать заключение по дальнейшему совершенствованию технологии получения этих пленок. Например, вследствие сильных геттерных свойств титана по отношению к кислороду, необходимо будет в дальнейшем улучшать вакуум во время испарения (пленка NbTi была получена при вакууме  $6 \cdot 10^{-6}$  Тор).

#### ВЫВОДЫ

Создана и освоена установка для микрохимического анализа тонких пленок методом упругого рассеяния  $^3\text{He}$  на большие углы.

Получены энергетические спектры различных пленок, нанесенных на разные подложки. Эти спектры позволяют судить о присутствии различных элементов в пленках или на их поверхности, а также количественно определить соотношение всех компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Evans. Thin Sol. Films., 19, 11 (1973).
2. R. Lewis. J. Vac. Sci. Technol., 12, 404 (1975).

3. J. Morabito, R. Lewis. Analytical Chemistry, 45, 869 (1973).
4. H. Niehus, E. Bauer. Rev. Sci. Instrum., 46, 1275 (1975).
5. R. Hart et al. Thin Sol. Films, 19, 137 (1973).
6. T. Rusch, J. McKinney, J. Leys. J. Vac. Sci. Technol., 12, 400 (1975).
7. R. Goff. J. Vac. Sci. Technol., 10, 355 (1973).
8. R. Honig, W. Harrington. Thin Sol. Films, 19, 43 (1973).
9. H. Wildman, J. Howard, P. Ho. J. Vac. Sci. Technol., 12, 75 (1975).
10. D. Stein. J. Vac. Sci. Technol., 12, 268 (1975).
11. J. Morabito. Thin Sol. Films., 19, 21 (1973).
12. R. Behrisch, B. Scherzer, P. Staib. Thin Sol. Films, 19, 57 (1973).
13. P. Palmberg. Analytical Chemistry, 45, 549A (1973).
14. S. Rubin, T. Passell, L. Bailey. Analytical Chemistry, 29, 736 (1957).
15. A. Turkevich. Science, 134, 627 (1961).
16. J. Patterson, A. Turkevich, E. Franzgrote. J. Geophys. Res., 70, 1311 (1965).
17. M. Peisach, D. O. Poole. Analytical Chemistry, 38, 1345 (1966).
18. A. Turkevich et al. J. Geophys. Res., 72, 831 (1967).
19. R. Jolly, H. White. Nucl. Instr. Meth., 97, 299 (1971).
20. J. Madler et al. Thin Sol. Films, 19, 165 (1973).
21. K. Dunning et al. Thin Sol. Films., 19, 145 (1973).
22. G. Mezey et al. Thin Sol. Films, 19, 173 (1973).

23. M.Groset, S.Rigo, G.Amsel. Appl.Phys.Lett., 19, 33 (1971).
24. J.Cairus, A.Marwick, J.Mitchell. Thin. Sol.Films, 19, 91 (1973).
25. T.Gray et al. Thin Sol.Films, 19, 103 (1973).
26. W.Beezhold. Thin.Sol.Films, 19, 378 (1973).
27. G.Dearualey et al. J.Vac.Sci.Technol., 12, 449 (1975).
28. R.Musket, W.Bauer. Thin Sol. Films., 19, 69 (1973).
29. L.Feldman et al. Thin Sol.Films, 19, 81 (1973).
30. J.Cookson, F.Pilling. Thin Sol.Films, 19, 381 (1973).
31. M.Brodsky, D.Kaplan, J.Ziegler. Appl. Phys.Lett., 21, 305 (1972).
32. R.Blewer. Appl.Phys.Lett., 23, 593 (1973).
33. M.Hage-Ali et al. Thin Sol.Films, 19, 409 (1973).
34. P.Hall, J.Morabito, J.Poate. Thin.Sol. Films, 33, 107 (1976).
35. A.Christon et al. J.Electron.Mater., 4, 329 (1975).
36. M.Harris et al. J.Vac.Sci.Technol., 12, 524 (1975).
37. W.Chu et al. Appl.Phys.Lett., 22, 490 (1973).
38. J.Gyulai et al. J.Appl.Phys., 42, 451 (1971).
39. J.Habanec et al. J.Radioanal.Chem., 13, 213 (1973).
40. R.Langley, D.Sharp. J.Vac.Sci.Technol., 12, 155 (1975).
41. W.Chu et al. Thin Sol.Films, 17, 1 (1973).

42. J.Feng et al. Thin.Sol.Films, 19, 195 (1973).

Рукопись поступила в издательский отдел  
4 августа 1976 года.