

Л и т е р а т у р а

1. Кузичкин О. Р., Кулигин М. Н., Орехов А. А. Измерительный канал системы регистрации геомагнитных сигналов // Вопросы радиоэлектроники. 2010. Вып. 1. С. 122—128.
2. Troitskaya V. A., Chetaiev D. N., Morghounov V. A., Schamanin S. W. On the structure of geomagnetic pulsations field // Program and Abstracts for the XVI IUGG General Assembly. Grenoble, 1975.
3. Кузичкин О. Р., Кулигин М. Н., Пикалкин Ю. В., Сокольников М. А. Основные критерии проектирования автоматизированной системы сбора и обработки параметров полей геомагнитных пульсаций. Математические и технические средства обработки данных и знаний. Ташкент: «Кибернетика» АН РУЗ, 1996. С. 36—40.
4. Кулигин М. Н. Исследование характеристик распространения геомагнитных пульсаций типа Pc-3 и Pi-2: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. физ.-мат. наук. М.: ИФЗ АН СССР, 1989.
5. Анисимов С. В., Дмитриев Э. М., Анисимова Е. Б., Бокастов С. С. Информационно-измерительный комплекс геофизической обсерватории «Борок». [Электрон. ресурс] http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/4-2000/anisimov.htm (дата обращения 10.09.2014 г.).
6. Хейнлейн В. Е., Холмс В. Х. Активные фильтры для интегральных схем. М.: Связь, 1980.

7. Кулигин М. Н., Кулигина Е. М. Фильтрация сигналов в диапазоне ультранизких частот // Наука и образование в развитии промышленной, социальной и экономической сфер регионов России: Тез. докл. Всерос. межвуз. науч.-техн. конф. Муром, 2009.

8. Пат. 55232 РФ. Многодиапазонный активный фильтр / О. Р. Кузичкин, М. Н. Кулигин, М. Н. Благоев, А. В. Цаппев // Изобретения. Полезные модели. 2006. № 21.

9. Кулигин М. Н. Цифровой генератор сверхнизких частот, реализованный на базе стенда SDK-1.1 // Радиотехнические и телекоммуникационные системы. 2012. № 1. С. 16—18.

10. Кулигин М. Н. Минимизация аппаратных погрешностей, сопровождающих процесс измерения геомагнитных пульсаций Земли // Наука и образование в развитии промышленного потенциала и социально-экономической сферы региона: Тез. докл. науч.-практ. конф. Муромского ин-та Владимирского гос. ун-та. Муром, 2008. С. 179—180.

11. Кузичкин О. Р., Кулигин М. Н., Цаппев А. В. Методы повышения стабильности измерительного тракта в многоканальных геоэлектрических системах. Методы и устройства передачи и обработки информации / Под ред. В. В. Ромашова // Межвуз. сб. науч. трудов. М.: Радиотехника. 2008. Вып. № 10. С. 123—128.

Дата принятия 12.11.2014 г.

НАНОМЕТРОЛОГИЯ

Измерения толщины оксидной пленки на поверхности кремния электронно-зондовым методом

**В. П. ГАВРИЛЕНКО¹, А. Ю. КУЗИН¹, В. Б. МИТЮХЛЯЕВ¹,
М. А. СТЕПОВИЧ², П. А. ТОДУА¹, М. Н. ФИЛИППОВ^{1,3}**

¹ Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва, Россия, e-mail: fgupnicpv@mail.ru,

² Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского», Калуга, Россия, e-mail: m.stepovich@mail.ru

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, e-mail: fil@igic.ras.ru

Предложен электронно-зондовый способ измерений толщины оксидной пленки на поверхности кремния. Дана оценка диапазона измерений, латерального разрешения способа и погрешности измерений.

Ключевые слова: оксидная пленка, толщина, электронно-зондовый метод.

The electron probe X-ray microanalysis method of measuring the thickness of oxide layer on silicon surface is proposed. The measurement range, lateral resolution and measurement errors of this method are estimated.

Key words: oxide layer, thickness, electron probe X-ray microanalysis method.

Измерения толщины оксидной пленки на поверхности кремния актуальны в нанотехнологиях, электронной технике и метрологии. Наибольший интерес в настоящее время

представляет диапазон, нижняя граница которого соответствует толщине пленки естественного оксида 2—6 нм, а верхняя 30—50 нм. Существует ограниченное число методов,

позволяющих проводить измерения в этом диапазоне. Оптический метод, получивший наибольшее развитие, — эллипсометрия — имеет ограничения: для его реализации требуется знание оптических констант слоев, латеральное разрешение составляет около 10 мкм [1]. Это затрудняет измерения толщины оксидной нанопленки на отдельных элементах рельефных шаговых структур, в частности на структурах, применяемых для калибровки электронных микроскопов. Предложенный авторами способ измерений [2] на поверхности указанных структур с помощью просвечивающего микроскопа обладает уникальными метрологическими характеристиками (нижняя граница диапазона измерений — от десятых долей нанометра), однако является разрушающим, поскольку требует изготовления из исследуемой структуры тонкого поперечного среза. По этой причине значительный интерес представляет создание неразрушающего метода измерений толщины оксидной пленки на поверхности кремния.

Совершенствование в последние годы энергодисперсионных спектрометров (ЭДС) рентгеновского излучения, применяемых в электронно-зондовом микроанализе (уменьшение предельной чувствительности, возможность корректно работать при больших нагрузках и т. п.), позволяет использовать для таких измерений зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения кислорода от толщины оксидной пленки.

В настоящей работе предложен электронно-зондовый способ измерений толщины оксидной пленки, совместимый с растровой электронной микроскопией (РЭМ). Для измерений используется линейный участок зависимости интенсивности линии $K\alpha$ кислорода (0,525 кэВ) от толщины оксидной пленки. Электронный зонд РЭМ устанавливают на выбранный для измерений участок структуры (он должен быть расположен строго перпендикулярно электронному зонду) и регистрируют рентгеновский спектр. Целесообразно использовать энергию электронов зонда 3—10 кэВ, поскольку при более высоких энергиях условия возбуждения сигнала неоптимальны и латеральное разрешение метода ухудшается. Силу тока зонда от 0,1 до нескольких наноампер выбирают из условий загрузки ЭДС. Подобные условия можно реализовать на большинстве современных РЭМ, оснащенных ЭДС.

Рентгеновское излучение кислорода в тонкой пленке на массивной подложке возникает при прохождении через пленку первичного пучка электронов и потока обратно рассеянных электронов. При этом основное количество обратно рассеянных электронов образуется в кремниевой подложке. Кроме того, может быть значимым эффект второго порядка: энергия фотонов характеристического рентгеновского излучения кремния (линия $K\alpha_{1,2}$ кремния 1,740 кэВ, линия $K\beta$ кремния 1,829 кэВ) достаточна для возбуждения K -серии кислорода (край поглощения 0,532 кэВ) и флуоресценции. Интенсивность характеристического излучения кислорода также может зависеть от изменения энергии электронов при торможении в пленке и вследствие поглощения излучения материалом при прохождении от области генерации до поверхности в направлении спектрометра. В большинстве случаев достаточно оценить верхнюю границу толщины пленки. Все оценки проведем, предположив, что оксидная пленка является диоксидом кремния.

При оценке вклада флуоресценции оксида под действием излучения подложки влиянием тормозного излучения

можно пренебречь. Достаточно оценить вклад от наиболее интенсивной линии $K\alpha_{1,2}$ кремния. Для этого можно модифицировать условия отсутствия матричных эффектов при анализе пленок, предложенные в [3]. Влиянием флуоресценции кислорода под действием характеристического излучения кремния можно пренебречь вплоть до толщины оксидной пленки t_1 :

$$t_1 = 0,1 \left(\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{O}} \rho_{\text{SiO}_2} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где $\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{O}}$ — массовый коэффициент ослабления характеристического излучения линии $K\alpha$ кислорода в пленке SiO_2 ; ρ_{SiO_2} — плотность пленки SiO_2 .

Массовые коэффициенты $\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{Si}}$, $\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{O}}$ ослабления линий соответственно $K\alpha_{1,2}$ кремния и $K\alpha$ кислорода в SiO_2 находим с помощью соотношений:

$$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{Si}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{Si}} C_{\text{Si}} + \mu_{\text{O}}^{\text{Si}} C_{\text{O}}; \quad (2)$$

$$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{O}} = \mu_{\text{Si}}^{\text{O}} C_{\text{Si}} + \mu_{\text{O}}^{\text{O}} C_{\text{O}}, \quad (3)$$

где $\mu_{\text{Si}}^{\text{Si}}$, $\mu_{\text{O}}^{\text{Si}}$ — массовые коэффициенты ослабления линии $K\alpha_{1,2}$ кремния в кремнии и кислороде, соответственно; $\mu_{\text{Si}}^{\text{O}}$, $\mu_{\text{O}}^{\text{O}}$ — массовые коэффициенты ослабления линии $K\alpha$ кислорода в кремнии и кислороде, соответственно; C_{Si} , C_{O} — массовые доли кремния и кислорода в оксидной пленке.

Для SiO_2 $C_{\text{Si}} = 0,4676$, $C_{\text{O}} = 0,5324$ массовые коэффициенты ослабления $\mu_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 3630 \text{ см}^2/\text{г}$, $\mu_{\text{O}}^{\text{Si}} = 989 \text{ см}^2/\text{г}$ [4]. Плотность оксидной пленки $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Подставив эти значения в (1), (2), получим оценку верхнего значения толщины оксидной пленки $t_1 \approx 200 \text{ нм}$, ниже которого явление флуоресцентного возбуждения можно не учитывать.

Влиянием поглощения характеристического излучения кислорода веществом пленки можно пренебречь до толщины оксидной пленки t_2 , определяемой соотношением

$$t_2 = 0,1 \sin \Psi / \left(\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{O}} \rho_{\text{SiO}_2} \right), \quad (4)$$

где Ψ — угол между плоскостью образца и направлением на спектрометр.

Для $\Psi = 30^\circ$, $\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{O}} = 4496 \text{ см}^2/\text{г}$, полученных из расчета по формуле (3) при $\mu_{\text{O}}^{\text{O}} = 980 \text{ см}^2/\text{г}$, $\mu_{\text{Si}}^{\text{O}} = 8500 \text{ см}^2/\text{г}$ [4], определим $t_2 = 100 \text{ нм}$. Оценку изменения энергии первичных электронов в оксидной пленке можно сделать на основе формулы Бете [5]:

$$\Delta E = 7,85 \cdot 10^{-3} \left(\bar{Z} / (ME) \right) \ln(1,166 E / J) t, \quad (5)$$

где ΔE — средняя потеря энергии в пленке; $\bar{Z}$ — средний атомный номер оксидной пленки; M — относительная молекулярная масса оксидной пленки; E — энергия электронов; $J = 13,5 \cdot 10^{-3} \bar{Z}$ — средняя энергия ионизации; t — толщина оксидной пленки.

Средний атомный номер оксидной пленки вычислим по формуле

$$\bar{Z} = Z_{Si} c_{Si} + Z_O c_O, \quad (6)$$

где $Z_{Si} = 16$, $Z_O = 8$ — атомные номера кремния и кислорода, соответственно; c_{Si} , c_O — атомные доли кремния и кислорода в оксидной пленке, соответственно.

Для энергии $E = 5$ кэВ и пленки SiO_2 толщиной $t = 100$ нм из (5), (6) получим $\Delta E = 0,1$ кэВ.

Таким образом, процессами вторичной флуоресценции, внутреннего поглощения и изменением энергии электронов зонда можно пренебречь. В этом случае интенсивность характеристического излучения кислорода оксидной пленки определяется двумя основными процессами: генерацией излучения при прохождении первичного излучения через пленку и генерацией рентгеновского излучения потоком обратно рассеянных электронов от подложки (вкладом обратно рассеянных электронов в пленке пренебрегаем).

Зависимость интенсивности излучения кислорода в оксидной пленке можно получить следующим образом. Воспользуемся диффузионной моделью взаимодействия пучка электронов с твердым телом [6]. Многочисленные экспериментальные проверки соотношений [6], связанных с длиной пробега электронов в твердом теле и оценками размеров различных областей взаимодействия, показали расхождение в пределах не более 5—10 % [7]. Предположим, что электроны зонда первоначально движутся вглубь образца, не изменяя направления до некоторой глубины, соответствующей максимуму потерь энергии электронов. Начиная с этой точки, средний вектор скорости электронов утрачивает первоначальное направление и далее электроны движутся с одинаковой вероятностью во всех направлениях, т. е. данная точка может рассматриваться, как точечный источник электронов, расположенный внутри образца. Изменение энергии электронов рассмотрим в рамках модели непрерывных потерь [6], согласно которой обратно рассеянные электроны вылетают с поверхности образца в области, ограниченной окружностью с центром в точке попадания электронного зонда в образец и радиусом

$$r_B = 2R\gamma/(1 + \gamma), \quad (7)$$

где R — пробег электронов в образце; $\gamma = 0,187 Z^{2/3}$, Z — атомный номер материала образца.

Пробег электронов R вычислим аналогично предложенному в [6]:

$$R = 0,0276 A E_0^{5/3} / (\rho Z^{8/9}), \quad (8)$$

где E_0 — энергия электронов зонда; A — относительная атомная масса; ρ — плотность материала.

В данной модели взаимодействия электронного зонда с образцом оксидную пленку на поверхности облучают двумя

потоками электронов: сфокусированным электронным зондом прибора (электроны движутся от поверхности пленки к подложке) и встречным потоком обратно рассеянных электронов из подложки. При этом область возбуждения сигнала кислорода электронами зонда определяется его эффективным диаметром (единицы нанометров), обратно рассеянные электроны облучают круглое пятно радиусом r_B . Размер области облучения обратно рассеянными электронами $2r_B$ определяет латеральное разрешение метода измерений толщины оксидной пленки. Для оценки этой величины в (7), (8) можно использовать начальную энергию электронов, пренебрегая потерями энергии ΔE в пленке. Тогда для подложки из кремния ($Z = 16$; $A = 28,1$ г/моль; $\rho = 2,33$ г/см³) при энергии электронов зонда $E_0 = 5$ кэВ получим $R \approx 0,42$ мкм, $r_B \approx 0,14$ мкм. Латеральное пространственное разрешение метода — около 0,3 мкм.

Интенсивность рентгеновского излучения кислорода, возбуждаемого в оксидной пленке электронами сфокусированного зонда, можно представить как

$$I_1 = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} k I_e C_0 \frac{\omega_K N_A}{M_f} \rho_f Q(E_0, E_K) t,$$

где $\Delta\Omega$ — угол сбора ЭДС; k — коэффициент, определяющий эффективность регистрации; I_e — сила тока электронного зонда; C_0 — массовая доля кислорода в оксидной пленке; ω_K — выход флуоресценции для K -оболочки кислорода; N_A — число Авогадро; M_f — относительная молекулярная масса оксидной пленки; ρ_f — плотность оксидной пленки; E_K — энергия ионизации K -оболочки кислорода; $Q(E_0, E_K)$ — сечение ионизации K -оболочки электронами.

Для оценки рентгеновского сигнала, обусловленного обратно рассеянными электронами, необходимо учесть, что их энергия существенно ниже энергии первичных электронов зонда. Средняя энергия обратно рассеянных электронов описывается эмпирической формулой [8]:

$$\bar{E} = 1,09 E_0 (1 - Z^{-0,3}).$$

Угловое распределение обратно рассеянных электронов с приемлемой точностью описывается законом Ламберта (закон косинуса). После интегрирования по всем углам выхода для интенсивности излучения I_2 кислорода, обусловленного обратно рассеянными электронами, получим

$$I_2 = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} 2\eta_0 k I_e C_0 \frac{\omega_K N_A}{M_f} \rho_f Q(\bar{E}, E_K) t,$$

где η_0 — интегральный коэффициент обратного рассеяния электронов, вычисляемый из эмпирического соотношения [9]:

$$\eta_0 = -0,0254 + 0,016Z - 1,86 \cdot 10^{-4} Z^2 + 8,31 \cdot 10^{-7} Z^3.$$

Как показано выше, поглощением излучения в пленке, дополнительным возбуждением сигнала характеристическим излучением подложки можно пренебречь, а интенсивность излучения кислорода будет связана с t следующим образом:

$$I = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} 2\eta_0 k I_e C_0 \frac{\omega_K N_A}{M_f} \rho_f [Q(E_0, E_K) + 2\eta_0 Q(\bar{E}, E_K)] t. \quad (9)$$

Формулу (9), после нормирования на геометрию эксперимента и силу тока зонда, можно использовать для измерений t , вычислив соответствующее сечение ионизации. Для этой цели можно использовать формулу, применяемую в электронно-зондовом микроанализе [10]:

$$Q(E, E_K) = \frac{\pi e^4 z_K b_K}{(4\pi\epsilon_0)^2 E_K^2} \frac{\ln(E/E_K)}{E/E_K}, \quad (10)$$

где e — заряд электрона; z_K — число электронов на K -оболочке; $b_K = 0,35$; E — энергия электронов зонда или средняя энергия обратно рассеянных электронов.

Данное соотношение позволяет измерять t , однако в диапазоне $t < 60$ нм погрешности составляют 20—60 %, что связано с сильными упрощениями при получении (10). Тем не менее, во многих случаях таких характеристик может оказаться достаточно.

Значительного улучшения точностных характеристик рассматриваемого метода можно достигнуть, используя образец сравнения с теми же структурой и составом (оксидная пленка на кремнии). Проведен эксперимент с оксидной пленкой на кремнии в качестве образца сравнения, толщина которой была определена на просвечивающем электронном микроскопе по специально изготовленному срезу и составила $(15,5 \pm 0,6)$ нм. С учетом выполнения (1), (4) для образца такой структуры выражение для интенсивности рентгеновского излучения будет аналогичным (9). Предположив, что плотность, молекулярная масса и элементный состав исследуемой пленки и образца сравнения совпадают, экспериментальные условия одинаковы (энергия электронов, сила тока зонда, расположение образцов относительно электронного зонда и ЭДС), с помощью (9) получаем соотношение $t = t_0 I/I_0$, где t_0 — толщина оксидной пленки в образце сравнения; I , I_0 — интенсивности линии кислорода оксидных пленок в исследуемом образце и образце сравнения, соответственно.

Для проверки метода была выращена оксидная пленка с помощью плазменной обработки поверхности кремния, на которой была предварительно создана рельефная структура. Эллипсомерическое определение t на рельефной структуре невозможно. Проведены измерения t на поверхности рельефной структуры (до плазменной обработки) и трех образцов, подвергнутых обработке в течение различного времени, на РЭМ JSM-6460 LV с ЭДС. Обнаружено, что у образца, не подвергавшегося обработке, $t = 1,3$ нм, а у обработанных пленок — 2,5; 3,5; 4,6 нм. Затем из указанных структур по методике [2] были приготовлены срезы и толщина t определена в просвечивающем электронном микроскопе. Расхождение в указанном диапазоне составило не более 20 %.

Рассмотренный метод измерений толщины оксидной пленки оксида имеет ряд преимуществ, главными из которых являются его достаточно высокое латеральное разрешение (десятичные доли микрометра — единицы микрометра) и неразрушающий характер. Погрешность измерений в диапазоне толщин в несколько нанометров составляет 15—25 %.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-19-01652 от 27.06.2014 г.).

Л и т е р а т у р а

1. Швец В. А., Спесивцев Е. В., Рыхлицкий С. В., Михайлов Н. Н. Эллипсометрия — прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3—4. С. 72—84.
2. Гавриленко В. П., Кузин А. А., Кузин А. Ю., Кузьмин А. А., Митюхляев В. Б., Раков А. В., Тодуа П. А., Филиппов М. Н. Измерение толщины оксида на рельефной шаговой структуре на подложке из монокристаллического кремния // Микроэлектроника. 2013. Т. 42. № 2. С. 131—133.
3. Philibert J., Tixier R. Electron probe microanalysis of transmission electron microscope specimens: in Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis / Eds. B. Siegel and D. R. Beaman. N. Y.: Wiley, 1975. P. 333—354.
4. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982.
5. Bethe H. Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie // Annalen der Physik. 1930. Bd. 397. N. 3. S. 325—400.
6. Kanaya K., Okayama S. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1972. V. 5. P. 43—58.
7. Echlin P., Fiori C. E., Goldstein J., Joy D. C., Newbury D. E. Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis N. Y.: Springer Science & Business Media, 2013.
8. Рау Э. И., Дицман С. А., Зайцев С. В., Лермонтов Н. В., Лукьянов А. Е., Купренко С. Ю. Анализ формул для расчета основных характеристик отраженных электронов и сравнение с экспериментальными результатами // Известия РАН. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 8. С. 1050—1058.
9. Reuter W. The ionization function and its application to the electron probe analysis of thin films // Proc. 6th Int. Congr. X-ray Optics and Microanalysis. Tokyo, 1972. P. 121—130.
10. Reimer L. Scanning electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis. Berlin, N.Y., Heidelberg: Springer, 1998.

Дата принятия 21.11.2014 г.