

2014—20120 годы» (соглашение № 14.576.21.0027, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0027).

Л и т е р а т у р а

1. Goldstein J., Newbury D., Joy D. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. N.-Y.: Kluwer Academic, Plenum Publishers, 2003.

2. Михуткин А. А., Васильев А. Л. Трёхмерная реконструкция поверхности по изображениям, полученным в растровом электронном микроскопе // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 999—1007.

3. Marinello F., Bariani P., Savio E., Horsewel A., Chiffre L. Critical factors in SEM 3D stereo microscopy // Meas. Sci. Technol. 2008. V. 19. № 6. P. 065705-1-065705-12.

4. Гавриленко В. П., Карабанов Д. А., Кузин А. Ю., Митюхляев В. Б., Михуткин А. А., Тодуа П. А., Филиппов М. Н., Баймухаметов Т. Н., Васильев А. Л. Трёхмерная реконструкция поверхности рельефных структур по стереоизображениям, полученным в растровом электронном микроскопе // Измерительная техника. 2015. № 3. С. 15—18.

5. Gavrilenko V. P., Mityukhlyayev V. B., Novikov Yu. A., Ozerin Yu. V., Rakov A. V., Todua P. A. Test object of the linewidth with a trapezoidal profile and three certified sizes for an SEM and AFM // Meas. Sci. Technol. 2009. Vol. 20, p. 084022.

6. Кузин А. Ю., Васильев А. Л., Митюхляев В. Б., Михуткин А. А., Тодуа П. А., Филиппов М. Н. Анализ факторов, влияющих на погрешность трёхмерной реконструкции поверхности объектов с субмикронным рельефом, по полученным в растровом электронном микроскопе стереоизображениям // Измерительная техника. 2016. № 3. С. 20—23.

Дата принятия: 15.09.2015.

543.427.34

Измерение неоднородности толщины наноплёнок электронно-зондовым методом

С. А. ДАРЗНЕК¹, А. Ю. КУЗИН², В. Б. МИТЮХЛЯЕВ¹, М. А. СТЕПОВИЧ³,
П. А. ТОДУА¹, М. Н. ФИЛИППОВ^{1, 4}

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

² Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Россия

³ Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского, Калуга, Россия

⁴ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, e-mail: fil@igic.ras.ru

Предложен электронно-зондовый способ измерений неоднородности толщины наноплёнок, основанный на зависимости отношения интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элементов плёнки от её толщины. Калибровочная зависимость построена расчётным путём, взаимодействие электронов с образцом промоделировано по методу Монте-Карло.

Ключевые слова: низковольтный электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ, наноплёнки, измерение толщины, метод Монте-Карло.

Electron probe measuring method the inhomogeneity of the thickness of the nanofilms, based on the dependence of the ratio of intensities of characteristic x-rays of the elements included in the film from its thickness is proposed. Calibration dependence is created by calculations on the basis of simulation of interaction of electrons with the sample by the Monte Carlo method.

Key words: low-voltage electron probe x-ray microanalysis, nanofilm, thickness measurement, Monte Carlo method.

Плёнки нанометровой толщины — важный элемент современной электронной техники. Одним из наиболее перспективных методов создания таких плёнок, является метод атомно-слоевого осаждения, позволяющий получать однородные по толщине плёнки с заданным составом [1]. Однородность толщины — параметр, имеющий принципиальное значение для практического применения наноплёнок.

В работе предложен экспрессный метод измерений неоднородности наноплёнок на кремниевых подложках толщиной 5—25 нм. Объектом исследования выбраны плёнки состава $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, изготовленные методом атомно-слоевого

осаждения на подложках из монокристаллического кремния. Для измерений применяли сигнал характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), возбуждаемый электронным зондом с энергией 4—6 кэВ. Если химический состав плёнки постоянен, то изменения интенсивностей линий ХРИ кислорода, гафния и циркония, входящих в её состав, будут вызваны неоднородностью толщины.

Эксперименты проводили в растровом электронном микроскопе JSM 6460 LV (JEOL, Япония), оснащённом энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-sight (Oxford Instruments, Великобритания). Использовали энер-

гию электронов зонда — 6 кэВ, силу тока зонда — 2 нА, время набора спектра — 1000 с. Выбор энергии обусловлен тем, что наблюдаемый спектр ХРИ — сумма спектров ХРИ плёнки и подложки. При всех энергиях, достаточных для эффективного возбуждения линий ХРИ кислорода, гафния и циркония, пробег электронов существенно превышает толщину плёнки, поэтому её влиянием на интенсивность линий излучения ХРИ подложки (в указанном диапазоне толщин) можно пренебречь [2]. При начальной энергии 6 кэВ пробег электронов зонда в кремнии составил приблизительно 600 нм, торможение произошло в материале подложки [3].

На рис. 1 представлен спектр ХРИ плёнки $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ на кремниевой подложке. Первый пик — линия углерода CK_α ($E = 0,277$ кэВ) вызван контаминационной плёнкой, образовавшейся на поверхности образца из-за длительного времени набора спектра; следующий пик — линия кислорода OK_α ($E = 0,525$ кэВ); слабый пик (показан стрелкой) — электронные переходы гафния HfM_4N_2 и HfM_4N_3 ($E = 1,280$ кэВ). Самый высокий в спектре пик — наложение линий К-серии кремния SiK_α ($E = 1,740$ кэВ), SiK_β ($E = 1,836$ кэВ); линий М-серии гафния HfM_α ($E = 1,646$ кэВ), HfM_β ($E = 1,700$ кэВ) и линии циркония ZrL_1 ($E = 1,792$ кэВ). Последний пик — неразрешённые линии циркония $\text{ZrL}_{\alpha 1,2}$ ($E = 2,042$ кэВ) и ZrL_β ($E = 2,129$ кэВ). Энергии линий даны из [4]. Свободны от наложений неразрешённые линии HfM_4N_2 , HfM_4N_3 , $\text{ZrL}_{\alpha 1,2}$ ($E = 2,042$ кэВ), ZrL_β , которые можно использовать для определения толщины плёнки.

Для измерений толщины плёнки электронно-зондовым методом, как правило, вычисляют k -отношение (отношение интенсивностей пиков элемента в исследуемом и стандартном образцах) и строят калибровочный график зависимости k -отношение — толщина плёнки. Указанный метод предполагает стабилизацию тока электронного пучка либо его контроль в процессе проведения эксперимента, что не всегда является возможным. В противном случае нестабильность тока зонда вносит дополнительную погрешность [5, 6].

В настоящей работе для измерений неоднородности толщины плёнки использовали безразмерное отношение r , т. е. отношение интенсивностей линий циркония и кремния, нормированных на интенсивности соответствующих линий чистого циркония и кремния:

$$r = 100 \left[\left(\frac{I_{\text{Zr}}}{I_{\text{Zr}}} \right) / \left(\frac{I_{\text{Si}}}{I_{\text{Si}}} \right) \right] = 100 \left(\frac{I_{\text{Zr}}}{I_{\text{Si}}} \right) \left(\frac{I_{\text{Si}}}{I_{\text{Zr}}} \right), \quad (1)$$

где I_{Zr} , I_{Si} , I'_{Zr} , I'_{Si} — интенсивности линий циркония $\text{ZrL}_{\alpha 1,2} + \text{ZrL}_\beta$, кремния $\text{SiK}_\alpha + \text{SiK}_\beta$ исследуемого образца и чистого элемента, соответственно.

Множитель 100 введён из-за большого различия интенсивностей линий плёнки и подложки. Значение r не зависит от силы тока электронного зонда, поскольку интенсивности I_{Zr} , I_{Si} измеряют одновременно, а отношение интенсивностей линий чистых элементов — константа, что существенно упрощает экспериментальную процедуру, так как не требуется стабилизация или специальный контроль силы тока. Использование интенсивности линии кремния оправдано, несмотря на наложение на эту линию линий гафния и циркония. Нормировка на интенсивность чистых элементов сокращает количество входных данных, таких как выход флуоресценции соответствующего элемента. Отношение $I'_{\text{Si}}/I'_{\text{Zr}}$ находят экспериментально и используют в дальнейших расчётах как константу.

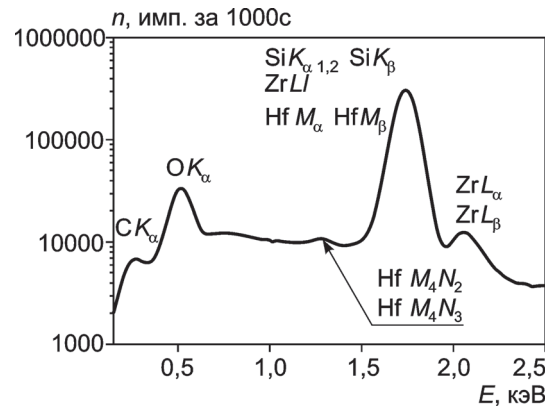


Рис. 1. Рентгеновский спектр плёнки $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ на кремниевой подложке

В разработанной авторами программе расчёта интенсивности ХРИ методом Монте-Карло применяли экранированное сечение упругого рассеяния Резерфорда [6] в дифференциальной форме и модифицированный закон торможения электронов Джоя—Лу [7]. При вычислении интенсивности ХРИ рассчитывали сечение ионизации в виде

$$Q = K (\ln U/U^m), \quad (2)$$

где K — коэффициент, зависящий от типа атома и спектральной серии ХРИ; $U = E/E_{ab-}$ — перенапряжение (отношение энергий электрона, взаимодействующего с атомом, и края поглощения для регистрируемой спектральной серии); неопределённость $m = 0,9$ [8].

Данные о массовых коэффициентах ослабления и потенциалах ионизации взяты из [5, 9]. Моделирование проводили при количестве электронов $N = 5 \cdot 10^6$ для каждой толщины. Калибровочная зависимость $H = f(r)$ для толщины плёнки H от определяемого отношения r (см. (1)) построена в рассматриваемом диапазоне для плёнки $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ на кремниевой подложке (рис. 2).

Калибровочное уравнение для толщины плёнки в нанометрах, полученное аппроксимацией результатов расчётов по методу Монте-Карло, имеет вид

$$H = 1,5 + 2,33r - 0,049r^2. \quad (3)$$

Интенсивности линий циркония I_{Zr} ($\text{ZrL}_{\alpha 1,2} + \text{ZrL}_\beta$) и кремния ($\text{SiK}_\alpha + \text{SiK}_\beta$) являются суммой зарегистрированных рентгеновских квантов внутри энергетического интервала ($E_{\text{max}} - \Delta E/2, E_{\text{max}} + \Delta E/2$) без фона внутри него. При этом ΔE — полная ширина пика на половине высоты, E_{max} — положение максимума пика. В результате десятикратных измерений установлено значение отношения $I'_{\text{Si}}/I'_{\text{Zr}}$.



Рис. 2. Калибровочная зависимость:
1 — результаты расчётов; 2 — аппроксимация полиномом второй степени

Результаты измерений толщины плёнки $\text{Hf}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

Параметры	Номер области										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
r	5,52	5,19	5,05	5,03	5,26	4,93	4,87	4,95	5,03	4,93	4,94
H , нм	12,90	12,20	12,00	12,00	12,40	11,80	11,70	11,80	12,00	11,80	11,80

Толщину плёнки определяли в 11 областях сканирования площадью 300×300 мкм на расстоянии 500—1000 мкм друг от друга. Результаты измерений r и вычисленная по (3) толщина представлены в таблице.

Погрешность измерений толщины по (3) определяется статистической погрешностью измерений параметра r , т. е. погрешностью измерений интенсивностей линий характеристического рентгеновского излучения, рассчитанной по (1), а так же погрешностью получения калибровочной зависимости. В условиях данного эксперимента статистическая погрешность измерений параметра r составила менее 1 %.

Погрешность расчётов калибровочной зависимости обусловлена: конечным количеством анализируемых электронов $N = 5 \cdot 10^6$ (расчёты показали что данная составляющая погрешности не превышает 0,2%); неопределённостью m в (2) (при $\Delta m = 0,1$ относительная погрешность измерений толщины плёнки будет не более 2 %); неопределённостью потенциала ионизации для элементов плёнки и подложки (приводит к относительной погрешности измерений не более 1 %); погрешностью аппроксимации — менее 1 %. Суммарная погрешность построения калибровочной зависимости при доверительной вероятности 0,95 составит не более 3,5 %, а доверительный интервал $\pm 0,5$ нм (см. таблицу).

В диапазоне изменений $r = 4,87 \dots 5,52$ зависимость (3) заменяли на

$$H = A + B(r - 4,87),$$

где $A = 11,68$, $B = 1,83$ параметры расчётов по методу Монте-Карло, внося дополнительную погрешность не более 0,1 %. В этом случае для отклонений толщины плёнки от её среднего значения справедливо выражение

$$\delta H = B(r - \tilde{r}), \quad (4)$$

где $\tilde{r}$ — средняя толщина плёнки.

Исследования влияния неопределённости параметров, используемых при расчётах по методу Монте-Карло, для $r = 4,87 \dots 5,52$ показали, что погрешность получения параметра B не превышает 3 %.

На основе экспериментальных данных (см. табл.) вычислено максимальное отклонение толщины плёнки от её среднего значения (4) $\delta H_{\max} = 0,9$ нм (7,5 %), которое можно рассматривать как показатель неоднородности толщины плёнки. Оценка погрешности измерений

$\delta H_{\max}$ проведена в соответствии с [10] на основе оценок погрешности определения B в (4) и r . Погрешность $\Delta(\delta H_{\max}) = 0,2$ нм, что подтверждает достоверность существования неоднородности толщины плёнки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-19-01652 от 27 июня 2014 г.).

Л и т е р а т у р а

1. Johnson R. W., Hultqvist A., Bent S. F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications // Materials Today. 2014. V. 17. № 5. P. 236—246.
2. Гавриленко В. П., Кузин А. Ю., Митюхляев В. Б., Степович М. А., Тодуа П. А., Филиппов М. Н. Измерение толщины окисной плёнки на поверхности кремния электронно-зондовым методом // Измерительная техника. 2015. № 9. С. 13—16.
3. 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.
4. Zschornack G. H. Handbook of X-ray Data. London: Springer Science & Business Media, 2007.
5. Procop M., Radtke M., Krumrey M., Hasche K. Electron probe microanalysis (EPMA) measurement of thin-film thickness in the nanometre range // Analytical and bioanalytical chemistry. 2002. V. 374. № 4. P. 631—634.
6. Campos C. S., Vasconcellos M.A.Z., Llovet X., Salvat F. Thickness determination of ultra-thin films on Si substrates by EPMA // Microchimica Acta. 2004. V. 145. № 1—4. P. 13—17.
7. Joy D. C. Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis. Oxford: University Press, 1995.
8. Joy D. C., Luo S. An empirical stopping power relationship for low-energy electrons // Scanning. 1989. V. 11. № 4. P. 176—180.
9. Merlet C. Maximum of the X-Ray Depth Distribution in EPMA at Normal Incidence: an Analytical Expression // Microbeam analysis 1995. V. 4. P. 239—253.
10. ГОСТ Р 8.736—2011. ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

Дата принятия: 11.12.2015.