

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК

А.Н. Стервеев, В.М. Береснев, Н.В. Сергеева

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)

Украина

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

Украина.

Поступила в редакцию 05.01.2009

В работе на примере измерения параметров ультратонких (3 – 5 нм) TiN_x пленок показана возможность использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения толщины и сплошности пленок наноразмерной толщины. Пленки TiN_x были получены на кремнии методом слаботоочного ионно-лучевого распыления титановой мишени в атмосфере азота. Показаны преимущества метода РФЭС по сравнению с другими распространенными методами исследования поверхности твердого тела, описана методика измерения толщины ультратонких пленок.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ультратонкие пленки, измерение толщины, нитрид титана.

У роботі на прикладі вимірювання параметрів ультратонких (3 – 5 нм) TiN_x плівок показана можливість використання рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для визначення товщини і суцільності плівок нанорозмірної товщини. Плівки TiN_x були отримані на кремнії методом слаботоочного іонно-променевого розпилення титанової мішені в атмосфері азоту. Показано переваги методу РФЕС в порівнянні з іншими поширеними методами дослідження поверхні твердого тіла, описана методика вимірювання товщини ультратонких плівок.

Ключові слова: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), ультратонкі плівки, вимірювання товщини, нітрид титану.

In the current paper, the example of measuring the parameters of ultrathin (3 – 5 nm) TiN_x films demonstrates the possibility of using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for determination the thickness and continuity of the films of nanoscale thickness. TiN_x films were obtained on silicon by the low-current ion-beam sputtering of titanium target in a nitrogen atmosphere. The advantages of XPS method in comparison with other common methods of solid surface analysis are shown. The method of measuring the thickness of ultrathin films by XPS was described in details.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultra-thin film thickness measurement, titanium nitride.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно повышающийся интерес к нитридным и оксинитридным пленкам наноразмерной толщины во многом определяется их потенциалом для применения в электронных, магнито-электронных и оптоэлектронных устройствах. Особенно вырос интерес исследователей к электрическим и магнитным свойствам нитридов переходных металлов в связи с проблемами нанoeлектроники и появлением нового пионерского направления – спиновой электроники (спинтроники) [1 – 5]. Высокая чувствительность этих свойств к геометрическим параметрам наноразмерных

структур приводит к тому, что толщина, например, диффузионно-барьерной, затворной или контактной тонкой пленки является одним из основных параметров, а ее измерение – достаточно актуальной задачей. Стандартные методы прямого измерения толщины, заключающиеся в измерении особенностей поперечных сечений и определении разности высот между границами пленка-подложка и пленка поверхность или пленка-пленка в случае многослойных структур, сложно реализовать в случае слоев наноразмерной толщины [6]. Кроме того, на точность положения границ на сечении влияет шероховатость пере-

ходных областей. Неравномерность заполнения впадин и выступов исходного рельефа на начальном этапе осаждения пленки вносит неопределенность в расчеты толщины в нанометровом диапазоне определения ее косвенными методами, например, по кривой зависимости толщины от времени, полученной для более толстых пленок [7]. Измерение электрического сопротивления пленки также не является надежным и точным методом, поскольку при малых толщинах функциональная зависимость сопротивления от толщины весьма нелинейная и неоднозначная. Большинство оптических методов или предназначены для относительно больших толщин прозрачной пленки, или не позволяют проводить измерения в едином цикле “формирование пленки – измерение” без нарушения вакуумных условий.

В работе [8] анализировалась возможность различных наиболее популярных современных методов исследования поверхности твердого тела для измерения толщины оксидной пленки на поверхности кремния. Это такие методы, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), оже-электронная спектроскопия (Оже), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и резерфордское обратное рассеяние (РОР). В табл. 1 приведены краткие сравнительные характеристики методов в плане их применения для определения толщины пленки. Как видно из табл. 1, одним из наиболее чувствительных и информативных методов для измерения толщины ультратонких пленок, является метод РФЭС. К важным преимуществам данного метода следует отнести довольно простую интерпретацию результатов, возможность *in situ* измерений (в едином цикле формирование – исследование без нарушения вакуумных условий), а также максимальная точность измерения у пленок, толщина которых не превышает несколько нанометров – наиболее перспективных для применения в современных электронных и оптоэлектронных устройствах.

Для использования метода РФЭС с целью определения толщины необходимо решить ряд проблем, касающихся характеристик,

Таблица 1

Сравнительные данные по методам измерения толщины наноразмерных пленок

Метод	Преимущества	Недостатки	Диапазон измерения
РФЭС	точность до 0,1 нм для пленок < 3 нм, возможность измерений <i>in situ</i>	хуже точность для пленок > 3 нм	≤ 10 нм
ПЭМ	простая интерпретация результатов	сложность проведения измерений <i>in situ</i>	> 1 нм
Оже	возможность измерений <i>in situ</i> , доступность	сравнительно плохая точность измерений	< 4 нм
ВИМС	широкий диапазон измерений	сложная интерпретация результатов	> 20 нм
РОР	широкий диапазон измерений	сравнительно сложная интерпретация результатов	≥ 1 нм

состава и стехиометрии конкретного материала пленки. Целью настоящей работы является измерение толщины ультратонкой TiN_x пленки методом РФЭС с одновременным контролем состава и сплошности синтезируемой тонкопленочной системы, с дополнительным контролем толщины во время роста пленки дифференциальным методом кварцевых весов.

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Пленки Ti-O-N наноразмерной толщины (3 – 5 нм) формировались методом “слаботочкового” ионно-лучевого распыления материала мишени и последующего осаждения его на подготовленную подложку, с помощью оборудования детально описанного в работах [9, 10]. В качестве мишени был выбран титан чистотой 99,99 %, который распылялся ионами аргона с энергией 5 кэВ и током на мишени 15 мкА при диаметре ионного пучка 10 мм. Эти параметры пучка строго поддерживались системой стабилизации питающих напряжений ионного источника. Вакуум в технологической камере создавался турбо-

молекулярным насосом и до включения ионного источника составлял $5,5 \cdot 10^{-6}$ Па. При включении источника ионов, в результате напуска газа в его разрядную камеру и его последующей диффузии в камеру напыления, вакуум ухудшался за счет аргона до $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па. Перед осаждением титановая мишень для очистки от загрязняющих поверхность элементов распылялась на протяжении 15 мин. После окончания процесса предварительного распыления убирались экраны, а подложка ориентировалась в сторону мишени поворотом крепежной штанги. Для получения ультра тонких пленок нитрида титана после запуска ионного источника в камеру напускался азот со степенью чистоты 99,999%. Время осаждения составляло 10 минут. Подложкой для осаждения был избран кремний с ориентацией (111).

После осаждения пленки ионно-лучевым распылением, для исследования методом РФЭС образцы без нарушения вакуума транспортируются в аналитическую камеру. Для этого сверхвысоковакуумная аналитическая камера, оснащенная многоступенчатой системой полностью безмаслянной откачки, оборудована рентгеновским фотоэлектронным спектрометром высокого разрешения. Вакуум в измерительной камере во время регистрации спектров составлял не менее $6,5 \cdot 10^{-8}$ Па. Спектры эмитированных с поверхности фотоэлектронов снимались преимущественно с использованием рентгеновского излучения Mg-K α (энергия возбуждающих фотонов 1253,6 эВ). Перед исследованием полученных пленок спектрометр РФЭС калибровался на золотом образце по положению пика фотоэмиссии с основного уровня $4f_{7/2}$ золота.

Параллельно во всех экспериментах толщина пленки и скорость распыления/напыления, измерялись методом кварцевого резонатора. Для этого был задействован разработанный многоканальный микроконтроллерный кварцевый измеритель скорости нанесения пленки и скорости распыления КИТ-3М. Для коррекции температурной погрешности изменения частоты в один из каналов вводилась хромель-алюмелевая микротермопара.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим образец, поверхность которого покрыта одним или несколькими тонкими слоями, суммарная толщина слоев меньше, чем максимальная глубина РФЭС анализа и стехиометрический состав слоев известен. При этих условиях толщина слоев может быть вычислена по изменению интенсивности фотоэлектронов с различных энергетических уровней.

На рис. 1 схематически показан бесконечно толстый плоский образец, покрытый двумя тонкими слоями. Интенсивность выхода фотоэлектронов от элементов i, j и k с толстого плоского образца B , покрытого двумя слоями S_1 и S_2 выражается следующим образом [11]:

$$\begin{aligned} I_k^{S_1} &= \int_0^{d_1} N_k \exp(-x/\lambda_k^{S_1} \cos \theta) dx = \\ &= N_k \lambda_k^{S_1} \cos \theta \left[1 - \exp(-d_1/\lambda_k^{S_1} \cos \theta) \right]; \\ I_j^{S_2} &= \int_{d_1}^{d_1+d_2} N_j \exp(-x/\lambda_j^{S_2} \cos \theta) dx = \\ &= N_j \lambda_j^{S_2} \cos \theta e^{(-d_1/\lambda_j^{S_1} \cos \theta)} \left(1 - e^{(-d_2/\lambda_j^{S_2} \cos \theta)} \right); \\ I_i^B &= \int_{d_1+d_2}^{\infty} N_i \exp(-x/\lambda_i^B \cos \theta) dx = \\ &= N_i \lambda_i^B \cos \theta e^{(-d_2/\lambda_j^{S_2} \cos \theta)} e^{(-d_1/\lambda_i^{S_1} \cos \theta)}, \end{aligned}$$

где I – интенсивность фотоэлектронов, N – число атомов в единице объема, λ – неупругая длина свободного пробега электронов, d – толщина слоя и θ – угол детектирования; S_1 , S_2 и B – индексы, определяющие соответственно поверхностные слои и подложку, тогда как i, j, k относятся к химическим элементам, выбранным независимо для каждого слоя.

В случае, когда металлическая поверхность покрыта одним равномерным слоем собственного оксида, по снятому фотоэлектронному спектру определяется интенсивность фотоэлектронных пиков металлических (I_m) и оксидных (I_o) химических состояний металла. Из отношения интенсивностей:

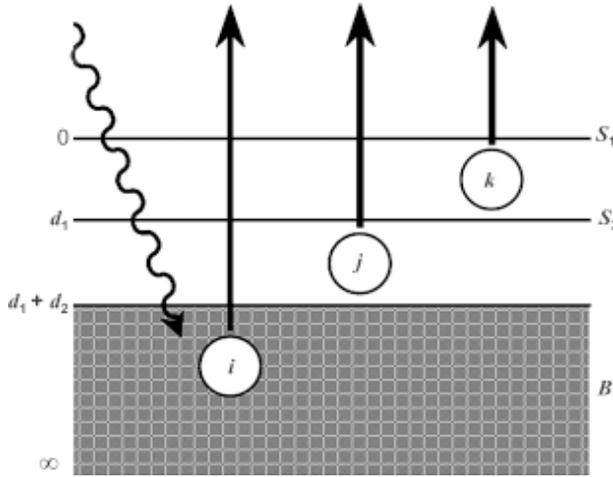


Рис. 1. Электроны, эмитированные с поверхности бесконечно толстого плоского образца, покрытого двумя тонкими слоями [11].

$$\frac{I_m}{I_0} = \frac{N_m \lambda_m}{N_0 \lambda_0} \cdot \frac{\exp(-d / \lambda_0 \cos \theta)}{1 - \exp(-d / \lambda_0 \cos \theta)}$$

можно прямо вычислить толщину слоя:

$$d = \lambda_0 \cos \theta \ln \left(\frac{N_m \lambda_m}{N_0 \lambda_0} \cdot \frac{I_0}{I_m} + 1 \right).$$

В нашем случае, когда на поверхность подложки наносится ультратонкая пленка известного по данным РФЭС состава, то изменение интенсивности пика фотоэмиссии электронов с подложки (рис. 2) записывается

в виде: $I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}}$, откуда получаем толщину пленки:

$d = \lambda \cos \theta \ln \frac{I_0}{I}$. Здесь I_0 и I – интенсивности (площади) пиков фотоэмиссии с уровня $2p$ кремния соответственно до и после осаждения пленки, d – толщина пленки, λ – неупругая длина свободного пробега электронов в пленке, θ – угол анализа фотоэлектронов относительно нормали к поверхности.

Для вычисления неупругой длины свободного пробега электронов λ воспользуемся формулой, предложенной авторами Тапунта, Rowell и Penn [12], где λ является функцией кинетической энергии электрона (E) и параметров, характеризующих вещество:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]}, \quad (*)$$

где: $E_p = 28,8(N_v \rho / M)^{1/2}$;

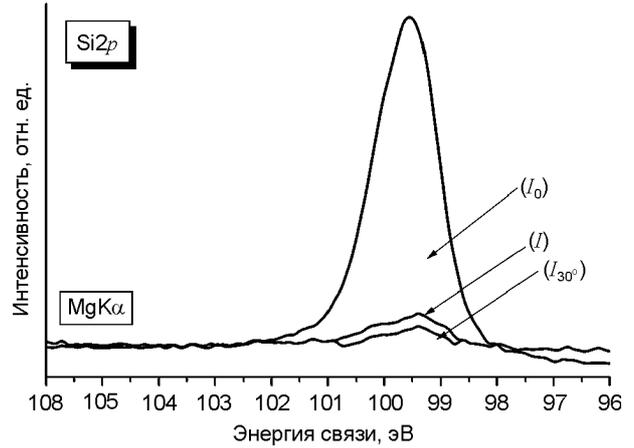


Рис. 2. Изменение интенсивности пика фотоэмиссии с уровня $2p$ кремния до осаждения пленки (I_0), после (I) при повороте образца на 30° (I_{30}).

$$\beta = -0,10 + 0,944 / (E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 0,069 \rho^{0,1};$$

$$\gamma = 0,191 \rho^{-0,5}; \quad C = 1,97 - 0,91 U;$$

$$D = 53,4 - 20,9 U; \quad U = N_v \rho / M = E_p^2 / 829,4.$$

Здесь ρ – плотность ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), N_v – количество валентных электронов в атоме или молекуле, M – молекулярный вес, E_g – ширина запрещенной зоны (эВ).

Графики зависимости неупругой длины свободного пробега от кинетической энергии электронов для нитрида и оксида титана, рассчитанной по формуле (*), приведены на рис. 3. В нашем случае, когда кинетическая энергия равна кинетической энергии фотоэлектронов, эмитированных с основного уровня $2p$ кремния, неупругая длина свободного пробега электронов в нитриде титана составляет: $\lambda \approx 2,15$ нм.

Для рассмотренного образца в результате вычислений площади пиков фотоэмиссии с уровня $2p$ кремния до и после осаждения

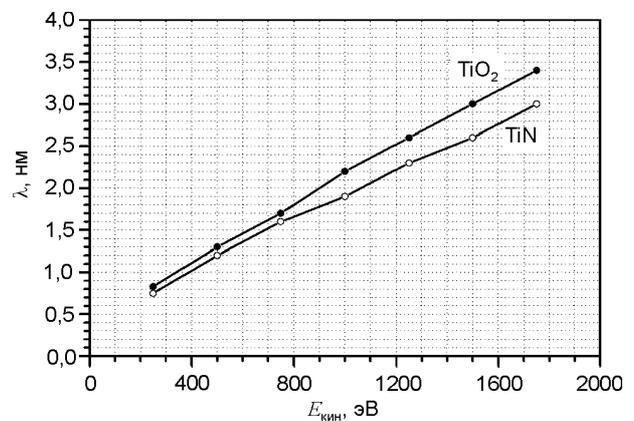


Рис. 3. Графики зависимости расчетной неупругой длины свободного пробега электронов λ в пленке TiN и TiO₂.

пленки и подстановки результатов в формулу (*), толщина TiN пленки составила 4,5 нм $\pm 0,1$ нм. Численные значения измерений толщины пленки РФЭС методом с высокой точностью совпадают с цифрами проводимых измерений в процессе осаждения пленки при помощи предварительно откалиброванного кварцевого измерителя толщины.

Для определения сплошности пленки или неравномерности напыленного слоя РФЭС спектры снимались под различными углами. Как известно, глубина анализа РФЭС зависит от расположения анализатора относительно образца (угла θ). При нормальном расположении ($\theta = 0^\circ$) глубина выхода равна длине затухания (λ). Эта геометрия обеспечивает максимальную глубину анализа. При повороте образца на угол θ ($\theta < 90^\circ$) относительно входной апертуры анализатора, эффективная глубина выхода фотоэлектронов становится равной $\lambda \cos \theta$. При снятии РФЭС спектра повернутого на 30° образца, фотоэмиссия с уровня $2p$ кремния уменьшается примерно на 30% (рис. 2). Это соответствует рассчитанному уменьшению интенсивности, что подтверждает сплошность образованной пленки.

ВЫВОДЫ

В работе на примере измерения параметров ультратонких (3 – 5 нм) TiN_x пленок показана возможность использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения толщины и сплошности пленок наноразмерной толщины. Показаны преимущества метода РФЭС по сравнению с другими распространенными методами исследования поверхности твердого тела, описана методика измерения толщины ультратонких пленок. Построены графики зависимости неупругой длины свободного пробега в нитриде и оксиде титана от кинетической энергии электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dietl T. Nitrides as spintronic materials//Physical Status Solid B. – 2003. – Vol. 240. – P. 433-439.
2. Chambers S.A., Yoo Y.K. New materials for spintronics//MRS Bulletinю.–2003.–Vol. 28.– P. 706.
3. Gregg J.F., Petej I., Jouguelet E., Dennis C. Spin electronics – a review//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. 121-125.
4. Busch Brett W., Pluchery O., Chabal Y.I., Muller D.A., Opila R.L., Kwo J.R., Garfunkel E. Materials characterization of alternative gate dielectrics//Mrs bulletin. – 2002. – P. 206-211.
5. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations//J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89, No. 10. – P. 5243-5275.
6. Стогний А.И., Метод контроля наноразмерной толщины бислоиных пленочных наноструктур//Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, Вып. 4. – С. 39–45.
7. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов//Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, Вып. 1. – С. 39-48.
8. Shallenberger J.R. et al. Oxide Thickness Determination by XPS, AES, SIMS, RBS and TEM//Proceedings of International Conference on Ion Implantation Technology. – 1998. – Vol. 1. – P. 79- 82.
9. Stervoyedov A., Farenik V. Formation of Ti and TiN ultra-thin films on Si by ion beam sputter deposition//Surface Science. – 2006. – Vol. 600. – P. 3766-3769.
10. Деревянко А., Стервоедов А., Силкин М. Стабилизация процесса ионно-лучевого осаждения наноразмерных пленок нитридов и оксинитридов металлов//Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 1-2. – С. 114-120.
11. Mohai M., Bertyti I. Calculation of Overlayer Thickness on Curved Surfaces Based on XPS Intensities//Surf. Interface Analysis. – 2004. – Vol. 36. – P. 805-808.
12. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials//Surface science letter. – 1987. – Vol. 192. – P. L849-L857.