

## Рентгеноспектральный анализ межфазовой границы тонкой пленки $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированной на кремнии методом молекулярного наслаивания

© А.С. Шулаков, А.П. Брайко, С.В. Букин, В.Е. Дрозд

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 23 октября 2003 г.)

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по глубине изучены протяженность и фазовый химический состав межфазовой границы, формирующийся при молекулярном наслаивании (МН) слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 6 нм на поверхность кристаллического кремния (*c*-Si). Показано, что процесс МН приводит к возникновению слоя смешанных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  толщиной примерно 6–8 нм, в котором диоксид кремния присутствует даже на поверхности образца, а его концентрация увеличивается с приближением к скрытой границе с подложкой. Предполагается, что причиной формирования такой сложной структуры слоя является встречная диффузия кислорода в глубь него и кремния от подложки к поверхности по границам зерен поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим окислением кремния. Не обнаружено ни формирования кластеров металлического алюминия в области границы с *c*-Si, ни диффузии алюминия в глубь подложки. Установлено, что слои МН- $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной до 60 нм имеют подобное строение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32771).

Метод молекулярного наслаивания (МН) в последнее время привлекает все большее внимание как перспективный способ формирования гетероструктур, являющихся элементной базой современной микро- и наноэлектроники. В зарубежной литературе процесс МН принято называть Atomic Layer Deposition (ALD). Синтез наноструктур, учитывая их предельно малый размер, предполагает возможность управления процессом роста на уровне моноатомного слоя. Для реализации этой задачи необходимо наносить на поверхность одного вещества очень тонкие совершенные слои других веществ в заданной последовательности и точно определенной толщины. Принципы метода МН изложены в [1].

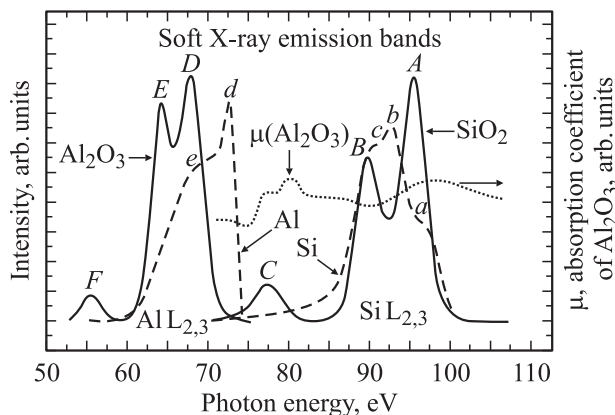
В настоящей работе процесс МН использовался для нанесения на поверхность Si (100) слоев несобственного оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Поскольку оксид алюминия обладает значительно большим значением диэлектрической проницаемости *k* по сравнению с оксидом кремния, такая структура считается перспективным материалом микроэлектроники (так называемый high-*k* material). Очевидно, что электрофизические свойства гетероструктуры будут определяться не только свойствами тонкого слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но и свойствами межфазовой границы (МФГ) с кремнием. Изучению этого вопроса и посвящена настоящая работа. Нас будет интересовать фазовый химический состав МФГ  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  и ее протяженность (толщина).

Исследованию свойств пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезированных методом МН, в последние годы уделялось заметное внимание [2–8]. В этих работах в основном методами электронной спектроскопии (рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной), с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии, регистрации упругой отдачи легких атомов при рассеянии тяжелых и т. д. изучены закономерности формирования структуры тонких

МН пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и протекающие при этом процессы. Однако полученные результаты во многом остаются противоречивыми. По-видимому, это связано с применением разрушающих методов анализа распределения структуры и химического состава пленок по глубине. Это же обстоятельство не позволяет надежно исследовать достаточно толстые покрытия.

В настоящей работе для исследования скрытых МФГ используется неразрушающий метод исследования химического фазового состава — метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с разрешением по глубине [9,10]. В основе метода лежит использование зависимости глубины выхода характеристического рентгеновского излучения от энергии возбуждающих его первичных электронов. В качестве характеристического излучения регистрируются рентгеновские эмиссионные полосы, возникающие при спонтанном радиационном заполнении электронами валентной зоны вакансий, созданных электронным ударом во внутренних оболочках атомов. Зависимость формы рентгеновских эмиссионных полос от химического состояния излучающего атома позволяет надежно определять фазовый химический состав образцов.

Предварительная обработка кремниевой пластины проводилась в парах плавиковой кислоты и в плазме тлеющего разряда в присутствии паров воды при температуре 200–300°С при пониженном давлении. Далее процесс молекулярного наслаивания состоял из следующих циклов. Реактор наполнялся парами триметилалюминия (ТМА) на несколько десятых долей секунды с последующей откачкой реагента и заполнением реактора парами воды, подготавливающими поверхность для проведения следующего цикла МН. Эти циклы повторялись необходимое число раз. Были синтезированы образцы



**Рис. 1.** Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные  $L_{2,3}$ -полосы кристаллических алюминия и кремния (сплошные линии), полосы этих атомов в стехиометрических оксидах (штриховые линии);  $\mu(\text{Al}_2\text{O}_3)$  — спектральный ход коэффициента поглощения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пунктирные линии).

толщиной слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от нескольких nm до нескольких сот nm. Анализ рентгеноспектральных данных показал, что межфазовые границы тонких покрытий толщиной примерно до 60 nm обладают сходными свойствами, которые меняются при увеличении толщины покрытия (углублении МФГ). Поскольку объем полученных данных оказался слишком велик для одной публикации, опишем только результаты исследования тонких покрытий на примере слоя толщиной 6 nm. Результаты исследования относительно глубоко залегающих МФГ  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$  будут опубликованы позже.

Были изучены зависимости от энергии первичных электронов ( $E_0$ ) формы  $L_{2,3}$ -рентгеновских эмиссионных полос алюминия и кремния. Измерения проводились на спектрометре ультрамягкого рентгеновского излучения РСЛ-1500 [11]. Спектры в спектральном диапазоне 50–110 eV получены с волновым разрешением 0.2 nm. Ток первичных электронов не превышал 1 mA, регулярно контролировались воспроизводимость полученных результатов и неизменность электрофизических параметров структур.

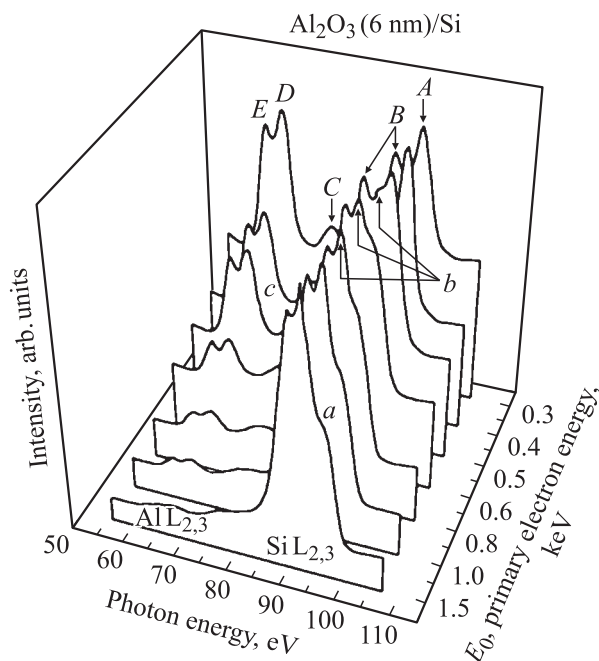
На рис. 1 показаны  $L_{2,3}$ -рентгеновские эмиссионные полосы чистых кристаллических алюминия и кремния (c-Si) и полосы тех же атомов в стехиометрических оксидах. Эти полосы будут использоваться как эталонные для анализа эмиссионных спектров пленки МН- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ . На этом же рисунке показана спектральная зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения пленкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Тонкая структура спектра поглощения вблизи  $L_{2,3}$ -края поглощения Al может исказить форму спектров излучения кремния, проходящего через пленку, и это необходимо учитывать при анализе формы спектров. Этот эффект (эффект самопоглощения выходящего излучения) оказался небольшим для исследуемого тонкого покрытия и не мог привести к значительным искажениям формы спектров.

На рис. 2 показана серия рентгеновских эмиссионных спектров образца, содержащего на поверхности

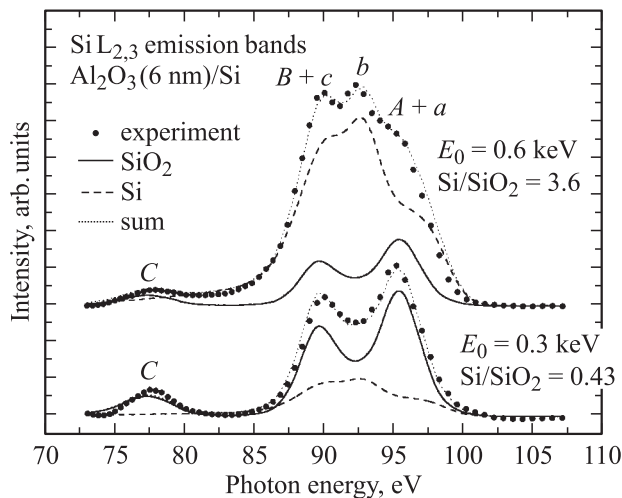
кремния слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 6 nm ( $\text{Al}_2\text{O}_3(6 \text{ nm})/\text{Si}$ ), демонстрирующая зависимость формы спектров от  $E_0$  в спектральном диапазоне, включающем  $L_{2,3}$ -полосы Al и Si. Максимумы спектров имеют те же обозначения, что и на рис. 1, спектры нормированы по интенсивности Si  $L_{2,3}$ -полосы.

Видно, что при минимальной энергии первичных электронов (0.3 keV) в спектре присутствуют  $L_{2,3}$ -полосы атомов Al и Si, входящих в состав  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  соответственно (максимумы A, B, C, D, E). При увеличении  $E_0$  до 0.5 keV в спектре кремния появляется максимум b. При дальнейшем увеличении  $E_0$  появляются максимумы a и c, а по форме спектр кремния становится практически полностью соответствующим спектру c-Si (рис. 1). Форма  $\text{Al}L_{2,3}$ -полосы не зависит от  $E_0$ , меняется лишь ее относительная интенсивность. При  $E_0 = 1.5 \text{ keV}$  вклад интенсивности полосы алюминия в полную интенсивность регистрируемого излучения становится пренебрежимо малым.

Объяснение наблюдаемых изменений не вызывает затруднений. Действительно, при минимальной энергии  $E_0 = 0.3 \text{ keV}$  излучающий рентгеновские эмиссионные полосы слой образца имеет толщину, не превышающую толщину покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и содержит помимо оксида алюминия окисленные атомы кремния в координации, характерной для  $\text{SiO}_2$ . При увеличении  $E_0$  нижняя граница излучающего слоя углубляется и пересекает скрытую поверхность подложки, при этом в спектре возникает ее увеличивающийся вклад (c-Si  $L_{2,3}$ -полоса в чистом кремнии, максимумы a, b, c), который быстро становится преобладающим.



**Рис. 2.** Зависимость формы рентгеновских эмиссионных спектров от энергии первичных электронов для образца, представляющего собой слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 6 nm, синтезированный на поверхности Si(100) методом МН. По интенсивности нормированы  $L_{2,3}$ -полосы кремния.



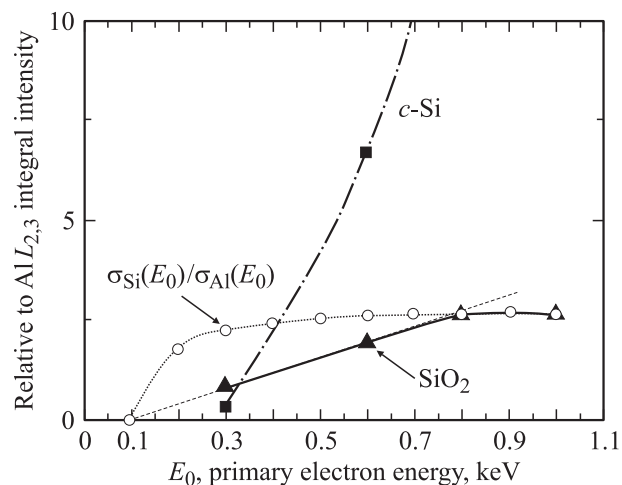
**Рис. 3.** Разложение экспериментальных  $L_{2,3}$ -спектров кремния на составляющие:  $Si L_{2,3}$ -полосы в  $SiO_2$  (сплошные линии) и  $c$ - $Si$  (штриховые линии) для  $E_0 = 0.3$  и  $0.6$  keV. Обозначения максимумов такие же, как на рис. 1.

Анализ закономерностей эволюции формы полос с  $E_0$  позволяет сделать очевидный вывод: в процессе МН  $Al_2O_3$  на очищенную от оксида поверхность монокристалла кремния формируется межфазовая граница, содержащая тем не менее значительную примесь оксида кремния  $SiO_2$ . Можно продемонстрировать и более детальное подтверждение этого вывода. На рис. 3 показано разложение экспериментального спектра кремния на составляющие для двух значений  $E_0$ . В качестве составляющих были выбраны только  $Si L_{2,3}$ -полосы в  $c$ - $Si$  и  $SiO_2$  (рис. 1). Качество разложения экспериментального спектра на составляющие методом наименьших квадратов по стандартной программе оказалось очень хорошим. Данный факт свидетельствует о том, что в области МФГ атомы кремния находятся либо в координации, характерной либо для  $c$ - $Si$  (подложка), либо для  $SiO_2$  (покрытие). На рис. 3 приводится идентификация тонкой структуры экспериментальных спектров в обозначениях, использованных на рис. 1.

Проведенный анализ доказывает наличие в поверхностном слое наряду с оксидом алюминия значительного количества  $SiO_2$  в концентрации, сопоставимой с концентрацией  $Al_2O_3$ , но не дает представления о распределении оксида кремния по глубине. Эту информацию можно получить из данных о зависимости от  $E_0$  относительных интенсивностей полос. На рис. 4 показаны зависимости интегральных интенсивностей  $Si L_{2,3}$ -полос  $SiO_2$  и  $c$ - $Si$ , полученных при разложении спектров на составляющие и нормированных на интенсивность  $Al L_{2,3}$ -полосы в  $Al_2O_3$  (рис. 2). Относительная интенсивность спектра  $c$ - $Si$  быстро растет, отображая смещение центра тяжести возбуждения излучения в подложку с увеличением  $E_0$ . Очевидно, что полоса  $c$ - $Si$  начинает возбуждаться, когда энергия  $E_0$  достигает значения, близкого к  $0.3$  keV. Это означает, что граница  $c$ - $Si$  скры-

та, и чтобы проникающие сквозь покрытие электроны могли ионизовать  $Si 2p$ -оболочку, их энергия должна превосходить энергию связи ее электронов ( $99.8$  eV) примерно на  $200$  eV.

Зависимость от  $E_0$  для полосы  $SiO_2$  более сложная, ее относительная интенсивность увеличивается и при энергии  $E_0 = 0.8$  keV выходит на насыщение. Экстраполяция зависимости к нулю по первым трем точкам показывает, что спектр  $SiO_2$  появляется, когда значение  $E_0$  попадает в область  $100.0 \pm 0.5$  eV, включающую энергию связи  $2p$ -электронов кремния в  $SiO_2$  ( $104.1$  eV). Совпадение (в пределах точности измерений) точки экстраполяции с энергией связи сканирующего  $2p$ -уровня означает, что оксиды кремния не только присутствуют в синтезированной пленке  $Al_2O_3$ , но и выходят на ее поверхность. Попытаемся оценить характер распределения диоксида кремния по толщине покрытия. В нашем случае, когда близки атомные номера элементов и энергии ионизации сканирующих  $2p$ -оболочек, а толщина пленки невелика, можно показать, что зависимость от  $E_0$  отношения интенсивностей  $L_{2,3}$ -спектров  $Si$  и  $Al$  будет определяться в первую очередь отношением сечений ионизации  $2p$ -оболочек электронным ударом  $\sigma_{Si}(E_0)/\sigma_{Al}(E_0)$ . Это отношение, построенное по формуле Гризинского для сечений ионизации  $np$ -оболочек электронным ударом [12], показано на рис. 4 кружками (экспериментальная и теоретическая кривые выровнены по величине в точке  $0.8$  keV). Отношение сечений также растет с ростом  $E_0$ , но гораздо быстрее роста экспериментального отношения интенсивностей. При  $E_0 \geq 0.8$  keV формы зависимостей становятся одинаковыми. Найденное различие формы теоретической и экспериментальной кривых можно объяснить следую-



**Рис. 4.** Зависимости от энергии первичных электронов  $E_0$  относительных интегральных интенсивностей  $Si L_{2,3}$ -полос в  $SiO_2$  (сплошная линия) и в  $Si$  (штрихпунктир). Спектры нормированы на интенсивность  $Al L_{2,3}$ -полосы в  $Al_2O_3$ . Штриховая линия — экстраполяция к нулю зависимости для  $SiO_2$ . Кружками обозначено рассчитанное отношение сечений ионизации  $2p$ -уровней  $Si$  и  $Al$  по формуле Гризинского [12].

шим образом. Построение теоретической зависимости предполагает равенство концентраций атомов Al и Si (сечения ионизации даются в расчете на один атом), поэтому, меняя масштаб кривой  $\sigma_{\text{Si}}(E_0)/\sigma_{\text{Al}}(E_0)$ , мы меняем взаимную концентрацию атомов Si и Al. Вдали от порогов ход сечений становится одинаковым, и поэтому их отношение выходит на насыщение. Очевидно, что это соответствует примерно 0.8 keV (рис. 4). Относительная интенсивность Si  $L_{2,3}$ -полосы также должна выходить на насыщение с ростом  $E_0$ , так как при достаточно больших величинах  $E_0$  условия возбуждения спектров Si и Al в тонкой поверхностной пленке становятся практически одинаковыми, независимо от взаимного распределения концентраций. По той же причине появляется насыщение в теоретической зависимости, поэтому неудивительно совпадение начала области насыщения (0.8 keV). Таким образом, нормируя теоретическую и экспериментальную зависимости в этой области, мы приводим средние по всему слою относительные концентрации атомов теоретической кривой к экспериментальному значению. После этой процедуры теоретическая кривая дает оценку относительной интенсивности излучения Si для некоторой постоянной средней концентрации кремния. Из рис. 4 видно, что для любого значения  $E_0$  ординаты экспериментальной кривой остаются ниже значений теоретической, но разница между ними уменьшается с ростом  $E_0$ . Это является прямым указанием на то, что концентрация атомов Si (в координации SiO<sub>2</sub>) увеличивается с приближением к МФГ.

Оценим толщину поверхностного слоя, покрывающего кремниевую подложку. Для этого можно воспользоваться эмпирической формулой, описывающей зависимость максимальной глубины выхода Si  $L_{2,3}$ -излучения из SiO<sub>2</sub> [9], изменив плотность слоя. По-видимому, плотность покрытия должна быть средней между плотностью SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. примерно 3–4 g/cm<sup>3</sup>, тогда толщина слоя составляет 6–8 nm. Если учесть, что процесс МН с большой точностью гарантирует нанесение покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 6 nm, эта оценка кажется весьма правдоподобной. Действительно, присутствие SiO<sub>2</sub> в заметных количествах должно привести к разбуханию пленки, где бы ни находился диоксид кремния.

Анализ полученных результатов показывает, что процесс МН тонкого слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на очищенную от собственного оксида поверхность *c*-Si имеет сложный характер. Он приводит к возникновению слоя смешанных оксидов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> толщиной примерно 6–8 nm, в котором диоксид кремния присутствует даже на поверхности структуры, а его концентрация увеличивается с приближением к скрытой границе с подложкой *c*-Si. Строго говоря, МФГ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si не образуется, ее заменяет более сложная граница Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>/Si. В [2–4] было обнаружено формирование в области МФГ кластеров металлического алюминия. В пределах чувствительности измерений (менее 0.5 wt.%) для толщины излучающего слоя примерно 6–8 nm присутствие таких кластеров на границе тонких пленок не обнаружено.

В [6–8] обнаружена заметная диффузия кислорода через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе МН, а в [8], кроме того, делается вывод о диффузии кремния от подложки к поверхности в процессе МН и при отжиге. Наши результаты подтверждают выводы работ [6–8]. Действительно, наиболее вероятным механизмом образования в пленке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксида SiO<sub>2</sub>, концентрация которого увеличивается с приближением к подложке, является встречная диффузия кислорода и кремния с последующим окислением кремния. Можно согласиться с авторами [8], что диффузия происходит, скорее всего, по границам зерен поликристаллического слоя Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хотя это утверждение нуждается в дополнительных доказательствах. Приведенные в [8] распределения элементов по глубине свидетельствуют о том, что атомы Al диффундируют глубоко внутрь подложки. Полученные результаты указывают на то, что граница между подложкой из *c*-Si и слоем переменного состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> является резкой, а диффузия Al в *c*-Si отсутствует.

Проведенное исследование демонстрирует высокую эффективность метода ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии в исследовании тонких поверхностных слоев, оно позволяет с новых позиций взглянуть на результаты, полученные традиционными методами.

## Список литературы

- [1] V.B. Aleskovskii, V.E. Drozd. Acta Polytechn. Scand. Ser. 195, 155 (1990).
- [2] Y.K. Kim, S.H. Lee, S.J. Choi, H.B. Park, Y.D. Seo, K.H. Chin, D. Kim, J.S. Lim, W.D. Kim, K.J. Nam, M.-H. Cho, K.H. Hwang, Y.S. Kim. In: Proceedings of the Int. Electron Devices Meeting. San Francisco, CA (2000).
- [3] W.S. Yang, U.K. Kim, S.-Y. Yang, J.H. Choi, H.B. Park, S.I. Lee, J.-B. Yoo. Surface Coat. Technol. **131**, 79 (2000).
- [4] J. Kim, D. Kwong, K. Chakrabarti, C. Lee, K. Oh, J. Lee. J. Appl. Phys. **92**, 11, 6739 (2002).
- [5] V. Consier, H. Bender, M. Caumax, J. Chen, T. Conard, H. Nohira, O. Richard, W. Tsai, W. Vandervorst, E. Young, C. Zhao, S.D. Gendt, M. Heyns, J.W.H. Maes, M. Tuominen, C. Rochart, M. Oliver, A. Chabli. In: Proceedings of the Int. Workshop on Gate Insulator (IWGI), Japan (2001).
- [6] M. Kadoshima, T. Nabatame, T. Yasuda, M. Nishizawa, M. Ikeda, T. Horikawa, A. Toriumi. In: Atomic Layer Deposition. Seoul, Korea (2002).
- [7] G. Parson, D. Niu, T. Gougoushi, M.J. Kelly, T. Abatamarco. In: Atomic Layer Deposition. AVS—Science and Technology, Seoul, Korea (2002).
- [8] S. Jakschik, U. Schroeder, T. Hecht, D. Krueger, G. Dollinger, A. Bergmaier, C. Luhmann, J.W. Bartha. Appl. Surf. Sci. **211**, 352 (2003).
- [9] A.S. Shulakov. Cryst. Res. Technol. **23**, 835 (1988).
- [10] A. Zimina, A.S. Shulakov, S. Eizebitt, W. Eberhardt. Surf. Sci. Lett. **9**, 1, 461 (2002).
- [11] А.П. Лукирский, В.А. Фомичев, А.В. Руднев. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. **9**, 89 (1970).
- [12] M. Grysinsky. Phys. Rev. **138**, 305 (1965); **138**, 322 (1965).