

06

Новая альтернатива вторичным ионам CsM⁺ для послойного анализа многослойных металлических структур методом вторично-ионной масс-спектрометрии

© М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, В.Н. Полковников,
С.Д. Стариков, П.А. Юнин

Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород
E-mail: drtm@ipm.sci-nnov.ru

Поступило в Редакцию 29 июня 2012 г.

Проведено сопоставление результатов послойного анализа многослойных металлических структур методом вторично-ионной масс-спектрометрии с использованием различных типов регистрируемых вторичных ионов. Впервые показано, что для повышения разрешения по глубине наряду с известными вторичными ионами CsM⁺ (M = La, Pd, Mo) могут быть использованы два новых варианта: M⁺ при распылении ионами цезия и OM⁻ при распылении ионами кислорода. Для многослойных структур Mo/Si использование элементарных вторичных ионов Mo⁺ и Si⁺ при распылении ионами Cs и зондировании кластерными ионами Bi₃⁺ обеспечивает наилучшее разрешение по глубине.

В последнее десятилетие в установках вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) был реализован субкиловольтный режим работы распыляющих ионных пушек. Благодаря минимизации артефактов ионного распыления, в первую очередь атомного перемешивания в каскаде столкновений, это позволило достичь нового для ВИМС субнанометрового уровня разрешения по глубине. В сочетании с высокой чувствительностью это делает метод ВИМС уникальным инструментом для диагностики полупроводниковых и металлических наноструктур. Однако возможность количественного послойного анализа с таким уровнем разрешения по глубине была достигнута главным образом лишь для элементов примеси, в то время как анализ элементов матрицы многокомпонентных структур значительно затрудняется из-за проявле-

ния так называемых матричных эффектов, обусловленных зависимостью коэффициента ионизации эмитируемых ионов от атомного окружения. Это приводит к нелинейной, а часто и немонотонной зависимости интенсивности регистрируемых вторичных ионов от концентрации элементов. Для компенсации матричных эффектов при количественном и послойном анализе полупроводниковых гетероструктур методом ВИМС в работе [1] был предложен новый подход, основанный на регистрации кластерных вторичных ионов CsM^+ при распылении ионами цезия Cs, где M — анализируемый элемент. Для гетероструктур Ge_xSi_{1-x} , $Al(In)_xGa_{1-x}As(N)$ была показана линейность связи интенсивности ионов CsM^+ , Cs_2M^+ с величиной „x“ [1–5]. Использование таких вторичных ионов оказывается оптимальным для количественного послойного анализа элементов матрицы гетероструктур с высоким разрешением по глубине. В последнее время метод ВИМС был использован и для анализа другого типа твердотельных наноструктур — многослойных металлических структур с периодом в несколько нанометров, интерференционных зеркал рентгеновской оптики [6–10]. Однако для анализа таких структур информативность метода ВИМС до сих пор остается значительно менее полной, чем для полупроводниковых гетероструктур. Использование подхода CsM^+ для рентгеновских зеркал оказалось менее результативным, а иногда приводило и к противоречивым результатам [6]. На наш взгляд, наиболее актуальной задачей для анализа рентгеновских зеркал методом ВИМС является повышение разрешения по глубине при послойном анализе, в дальнейшем это может позволить развить и методики количественного анализа таких структур.

В данной работе рассматривается задача повышения разрешения по глубине при послойном анализе рентгеновских зеркал путем поиска новых комбинаций регистрируемых вторичных ионов, альтернативных вторичным ионам CsM^+ . Прежде всего, отметим, что на современных установках ВИМС существует два основных режима элементного анализа — регистрация отрицательных вторичных ионов в сочетании с распылением ионами цезия и положительных вторичных ионов при распылении ионами кислорода. Эти режимы обеспечивают максимальную чувствительность соответственно для электроотрицательных или электроположительных элементов периодической системы, что связано с обогащением приповерхностного слоя структуры атомами Cs или O в результате их частичной имплантации из распыляющего ионного пучка. Наличие химически активных элементов на поверхности резко

повышает коэффициент ионизации распыляемых нейтральных атомов и эмитируемый ионный ток. Для регистрации вторичных ионов CsM^+ используется иной режим анализа — распыление производится ионами цезия, однако регистрируются положительные вторичные ионы. В этом режиме элементная чувствительность метода ВИМС существенно подавлена, в то же время среди эмитируемых вторичных ионов заметную часть составляют кластерные ионы Cs_nM^+ . Предложены разные модели, объясняющие формирование и эмиссию ионов Cs_nM^+ и их слабую матричную зависимость [11–14], однако исчерпывающее описание до сих пор отсутствует. В данной работе будет показано, что в этом же режиме анализа наряду с ионами CsM^+ существует и другой тип вторичных ионов, также позволяющий повысить разрешение по глубине — M^+ , на который ранее не обращалось внимание. С другой стороны, можно ожидать, что по аналогии с эмиссией вторичных ионов CsM^+ при распылении ионами цезия возможен и другой режим анализа — распыление ионами кислорода и регистрация отрицательных кластерных вторичных ионов MO^- . С точки зрения изменения химического состава поверхности такой режим аналогичен формированию ионов CsM^+ . Нам неизвестны работы по исследованию такого режима послыонного анализа, данное исследование составляет вторую цель представленной работы.

В работе исследуются многослойные периодические структуры M/V_4C , M/Si (где $M = La, Pd, Mo$), являющиеся элементами интерференционной оптики рентгеновского диапазона [15,16]. В отличие от полупроводниковых гетеросистем Ge_xSi_{1-x} , $Al_xGa_{1-x}As(N)$ здесь невозможен набор тестовых структур в виде слоев твердых растворов с вариацией концентрации x от 0 до 1. Поэтому в качестве тестовых структур будут использованы рентгеновские зеркала высокого качества с коэффициентом отражения рентгеновского излучения, близким к теоретическому пределу для данной пары элементов и периода структуры. Это однозначно доказывает близкую к расчетной степень модуляции электронной плотности в чередующихся слоях легкого и тяжелого элементов, для которой соответствующая модуляция концентрации элементов в соседних слоях превышает 20–50 раз. Более точно указать значение модуляции концентрации элементов из рентгенооптических измерений невозможно. Ниже подробно приведены результаты послыонного анализа структуры La/V_4C с периодом $d = 7$ nm, выращенной методом магнетронного напыления на подложке Si. В работе [17] мы

обнаружили, что при послойном анализе таких структур шероховатость поверхности слабо развивается для распыляющих ионов обоих типов — цезия и кислорода. Величина модуляции профиля слабо падает вплоть до подложки, что позволяет провести сопоставление всех возможных режимов анализа.

Измерения проводились на установке TOFSIMS-5 с времяпролетным масс-анализатором. В этой установке используется импульсный режим работы ионных пушек и масс-анализатор, в котором разделены функции двух ионных пучков для анализа и распыления. Распыление проводится ионами O_2^+ или Cs^+ с энергией 1 keV, для зондирования поверхности используются ионы Bi^+ либо кластерные ионы Bi_3^+ с энергией 25 keV.

На рис. 1, *a* и *b* приведены профили ВИМС элементов матрицы La, В, С и нескольких элементов примеси (Са, F) в структуре La/V₄C, полученные в двух основных режимах анализа с высокой чувствительностью. Здесь и далее приводятся профили элементов нескольких периодов структуры (с пятого по восьмой). Для элементов примеси коэффициент модуляции (т.е. отношение максимума интенсивности вторичных ионов данного элемента к минимуму в двух соседних слоях одного периода) составляет около 50 раз, что доказывает незначительное влияние матричных эффектов для элементов с низкой концентрацией. Для легких элементов матрицы — В и С в стандартном режиме анализа также достигается вполне приемлемое разрешение по глубине. В то же время распределение тяжелого элемента La на рис. 1, *a* оказывается практически однородным, что даже качественно не соответствует составу структуры. Отметим, что на рис. 1, *a*, *b* и ниже используется шкала глубины распыления *Z*, пропорциональная времени распыления, что справедливо при постоянной скорости распыления. Это является удобным для совместного отображения профилей, полученных при распылении разными ионами. Данная шкала точно соответствует периоду структуры, однако внутри каждого периода реальный профиль элементов может отличаться из-за нелинейной зависимости *Z* от времени, обусловленной отличием коэффициентов распыления La и V₄C.

На рис. 2, *a*, *b* приведены профили положительных вторичных ионов CsLa⁺ и La⁺, полученные при распылении ионами Cs и использовании зондирующих ионов Bi₃⁺ для CsLa⁺ (рис. 2, *a*) и Bi₁⁺ или Bi₃⁺ для La⁺ (рис. 2, *b*). Для зондирующих ионов Bi₁⁺ интенсивность вторичных ионов CsLa⁺ оказывается очень слабой, что приводит к большой

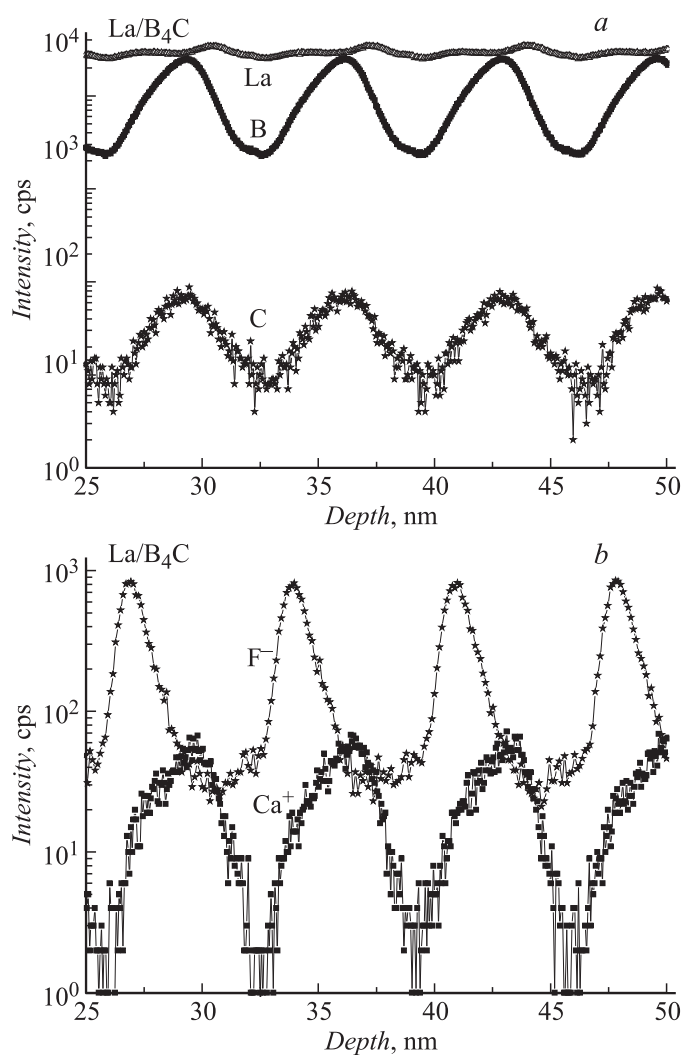


Рис. 1. Профили ВИМС элементов матрицы La, B, C (a) и примеси F, Ca (b) в структуре La/B₄C, полученные в режиме ВИМС с максимальной чувствительностью. Положительные вторичные ионы La, B, C и Ca получены при распылении ионами кислорода, отрицательные F — при распылении ионами цезия.

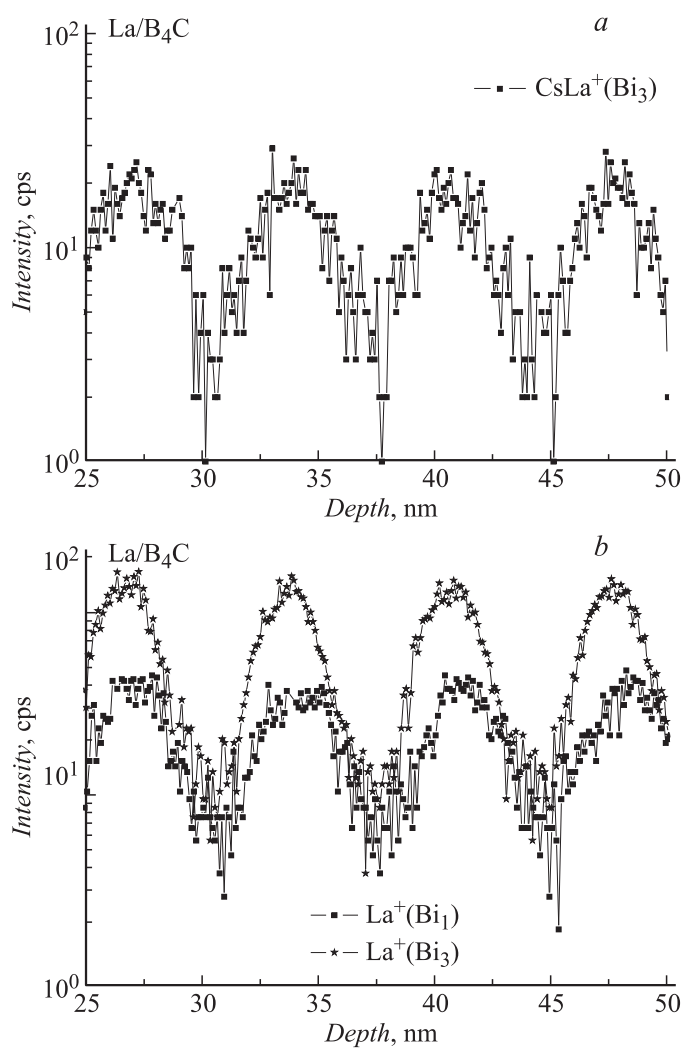


Рис. 2. Распределение положительных кластерных вторичных ионов CsLa (a) и элементарных вторичных ионов La (b) в структуре $\text{La/B}_4\text{C}$, полученное при распылении ионами цезия.

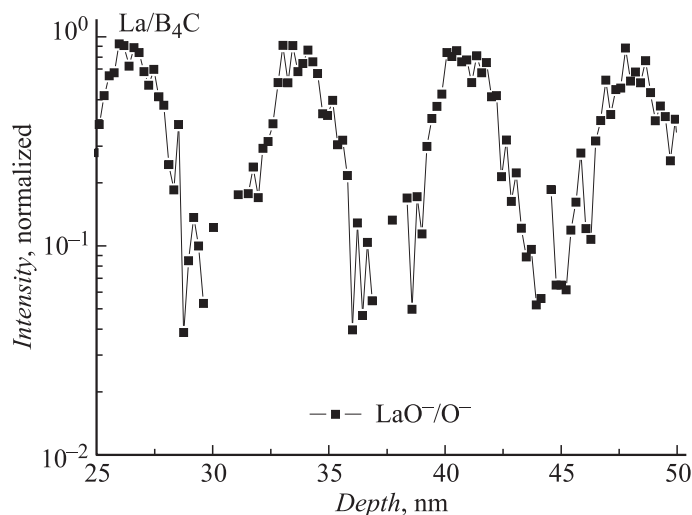


Рис. 3. Нормированное распределение отрицательных кластерных вторичных ионов LaO^- в структуре La/B_4C , полученное при распылении ионами кислорода.

погрешности измерений и требует большего времени усреднения. Как видим, наблюдается очень хорошее соответствие профилей La^+ и $CsLa^+$. В то же время интенсивность элементарных ионов La^+ превышает интенсивность кластерных ионов $CsLa^+$ практически на порядок, что имеет несомненное преимущество при измерениях. Использование кластерных зондирующих ионов Bi_3^+ оказывается предпочтительным, поскольку приводит как к повышению интенсивности вторичных ионов La^+ и $CsLa^+$, так и к росту степени модуляции их профилей.

На рис. 3 приведен профиль отрицательных вторичных ионов LaO^- , полученный при распылении ионами кислорода O_2^+ . Поскольку интенсивность вторичных ионов O^- имеет неоднородное распределение по глубине, на рис. 3 используется нормированное значение LaO^-/O^- . Для количественного сопоставления полученных профилей в таблице приведены значения величины модуляции вторичных ионов и разрешения по глубине ΔZ_1 и ΔZ_2 в структуре La/B_4C . Величина ΔZ_1 определялась по спаду профилей на уровнях 0.84–0.16 от максимума, величина ΔZ_2 — исходя из значения относительной модуляции эле-

Величина модуляции вторичных ионов разного типа и разрешение по глубине в многослойных структурах La/B₄C, Pd/B₄C и Mo/Si

Структура	Распыляющие ионы	Зондирующие ионы	Вторичные ионы	Модуляция	ΔZ_1 , nm	ΔZ_2 , nm
La/B ₄ C, $d = 7$ nm	Cs	Bi ₁	F ⁻¹	40	1.1	1.3
			La ⁺	16	1.8	1.8
		Bi ₃	La ⁺	26	1.5	1.4
			CsLa ⁺	25	1.7	1.4
	O ₂	Bi ₁	Ca ⁺	60	1	1.2
			La ⁺	1.4	—	6
			LaO ⁻ /O ⁻	19	1.6	1.6
			B ⁺	13	1.5	2
Pd/B ₄ C, $d = 8$ nm	Cs	Bi ₁	C ⁺	21	1.6	1.5
			Pd ⁺ (*)	150	0.9	1.2
			CsPd ⁺	160	0.9	1.2
			B ⁻	10	1.7	2.4
			C ⁻	47	0.7	1.6
Mo/Si, $d = 7$ nm	Cs	Bi ₁ , Bi ₃	CsMo ⁺	3.5	—	3.1
		Bi ₁	Mo ⁺ (**)	7.3	2.4	2.3
		Bi ₃	Mo ⁺ (**)	13.7	1.9	1.9
		Bi ₁ , Bi ₃	Si ⁺	26	1.6	1.4

(*) Суммируются все изотопы Pd.

(**) Суммируются все изотопы Mo.

ментов в многослойных периодических структурах [18]. Использование двух определений разрешения по глубине связано с тем, что ΔZ_1 может быть использовано при высокой степени модуляции (выше 10), что соответствует модели двухслойной структуры, в то время как ΔZ_2 более точно определяет ΔZ для меньшей степени модуляции (ниже 10), когда отдельные слои в структуре плохо разрешены. При высокой степени модуляции (выше 50) значение ΔZ_2 практически насыщается. В таблице приведены аналогичные результаты, полученные для структур Pd/B₄C и Mo/Si при распылении ионами Cs. При распылении ионами кислорода модуляция элементов в этих структурах очень быстро спадает с глубиной анализа из-за развития шероховатости, поэтому эти данные не приводятся. Отметим, что для повышения интенсивности вторичных ионов Pd⁺ и Mo⁺ использовалось суммирование по всем изотопам

этих элементов. Несмотря на ряд различных приближений, сделанных при определении разрешения по глубине [18], значения ΔZ_1 и ΔZ_2 оказываются близкими для каждого из элементов. Исключение составляют В и С в структуре Pd/V₄C, имеющие асимметричные профили. Кроме того, из-за малой величины модуляции значение ΔZ_1 не может быть определено для La⁺ в структуре La/V₄C при распылении ионами кислорода и CsMo⁺ в структуре Mo/Si.

Таблица показывает, что для структуры La/V₄C вторичные ионы La⁺ (распыление ионами Cs), CsLa⁺ и OLa⁻ дают практически совпадающий результат для профилей тяжелого элемента La и обеспечивают значительно лучшее разрешение по глубине, чем в стандартном режиме анализа — La⁺ при распылении ионами кислорода. Для структуры Pd/V₄C модуляция профилей Pd⁺ и CsPd⁺ также совпадает. В то же время для структуры Mo/Si использование вторичных ионов Mo⁺ оказывается предпочтительным, поскольку обеспечивает лучшее разрешение по глубине. Кроме того, для структур Mo/Si в этом режиме достигается наилучшее разрешение по глубине и для легкого элемента — Si⁺. Возможность использования элементарных вторичных ионов M⁺ при распылении ионами цезия нам представляется наиболее интересной, поскольку обеспечивает наиболее простой и однозначно трактуемый режим измерения без необходимости нормировки на интенсивность ионов цезия. Полученные в работе значения разрешения по глубине составляют 1–1.5 nm как для легких, так и для тяжелых элементов структур, что является очень хорошим результатом даже в сравнении с полупроводниковыми структурами [19]. Кроме того, для тяжелых элементов разрешение по глубине оказывается значительно лучше наших результатов послойного анализа подобных структур методом электронной оже-спектроскопии при распылении ионами аргона [20,21].

Наиболее вероятным механизмом наблюдаемого повышения разрешения по глубине при использовании вторичных ионов M⁺ и OM⁻, на наш взгляд, является снижение матричных эффектов по аналогии с вторичными ионами CsM⁺. Однако в рамках имеющихся тестовых структур эта гипотеза не может быть проверена, существенную роль могут также играть особенности имплантации ионов цезия и кислорода в тонких слоях многослойных структур с сильно различающейся массой элементов. Также неясна причина наблюдаемого в данной работе возрастания интенсивности и степени модуляции вторичных ионов La⁺, Mo⁺ при использовании зондирующих ионов Bi₃⁺ вместо

Bi_1^+ . Хорошо известно преимущество Bi_3^+ перед Bi_1^+ для повышения интенсивности тяжелых кластерных вторичных ионов в статическом режиме ВИМС [22], однако для эмиссии элементарных ионов подобное поведение ранее не наблюдалось. Можно лишь предполагать, что при использовании ионов Bi_3^+ происходит уменьшение глубины выхода элементарных вторичных ионов в результате изменения механизма каскада столкновений.

Таким образом, в работе впервые показано, что для повышения разрешения по глубине при послойном анализе многослойных металлических структур наряду с известными вторичными ионами CsM^+ могут быть использованы два новых варианта: M^+ при распылении ионами цезия и OM^- при распылении ионами кислорода. Результаты получены на установке ВИМС с времяпролетным масс-анализатором и отдельными ионными пучками для распыления и анализа и могут быть использованы для более детального анализа многослойных структур интерференционной оптики методом ВИМС, процессов их формирования и эволюции при тепловом воздействии. Механизм, а также возможность перенесения этих результатов на установки ВИМС с магнитно-секторным и квадрупольным масс-анализаторами предстоит выяснить.

Работа поддержана РФФИ, проект № 12-02-00548, программами президиума РАН и Минобрнауки РФ ГК № 16.552.7007.

Список литературы

- [1] Gao Y. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 7. P. 3760.
- [2] Marseilhan D., Barnes J.P., Fillot F., Hartmann J.M., Holliger P. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 1412.
- [3] Gu C.J., Stevie F.A., Hitzman C.J., Saripalli Y.N., Johnson M., Griffis D.P. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 7228.
- [4] Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Лобанов Д.Н., Новиков А.В., Юрасов Д.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 6. С. 93.
- [5] Дроздов М.Н., Востоков Н.В., Данильцев В.М., Демидов Е.В., Дроздов Ю.Н., Хрыкин О.И., Шашкин В.И. // Известия РАН. Сер. Физ. 2012. Т. 76. № 2. С. 250.
- [6] Maury H., Holliger P., Fares B., Gautier J., Roulliay M., Bridou F., Delmotte F., Ravet M.-F., Andre J.-M., Jonnard P. // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. P. 781.

- [7] *Jonnard P.* // Proc. of SPIE. 2011. V. 7995. 79951T-1.
- [8] *Galtayries A., Hu M.-H., Guen K.Le, Andre J.-M., Jonnard P., Meltchakov E., Hecquet C., Delmotte F.* // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 653.
- [9] *Babor P., Duda R., Prusa S., Matlocha T., Kolibal M., Cechal J., Urbanek M., Sikola T.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2011. V. 269. P. 369.
- [10] *Cwil M., Konarski P., Ciosek J.* // Int. J. Mass Spectrom. 2007. V. 263. P. 54.
- [11] *Sarkar S., Chakraborty P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2003. V. 212. P. 364.
- [12] *Kudriavtsev Yu., Villegas A., Godines A., Asomoza R.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 206. P. 187.
- [13] *Saha B., Chakraborty P.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2007. V. 258. P. 218.
- [14] *Wittmaak K.* // Surf. Sci. 2012. V. 606. P. L18.
- [15] *Andreev S.S., Akhsakhalyan A.D., Bibishkin M.S., Chkhalo N.I., Gaponov S.V., Gusev S.A., Klunov E.B., Prokhorov K.A., Salashchenko N.N., Schafers F., Zuev S.Yu.* // Central European J. Physics. CEJP. 2003. V. 1. P. 191.
- [16] *Андреев С.С., Барышева М.М., Чхало Н.И., Гусев С.А., Пестов А.Е., Полковников В.Н., Розачев Д.Н., Салащенко Н.Н., Вайнер Ю.А., Зуев С.Ю.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. В. 8. С. 93.
- [17] *Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Барышева М.М., Полковников В.Н., Чхало Н.И.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 10. С. 14.
- [18] *Hofmann S.* // Progr. Surf. Sci. 1991. V. 36. P. 35.
- [19] *Vandervorst W.* // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 255. P. 805.
- [20] *Andreev S.S., Akhsakhalyan A.D., Drozdov M.N., Polushkin N.I., Salashchenko N.N.* // Thin Solid Films. 1995. V. 263. P. 169.
- [21] *Востоков Н.Н., Дроздов М.Н., Мастеров Д.В., Салащенко Н.Н., Прохоров К.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 1. С. 43.
- [22] *Vaeck L.V., Adriaens A., Gijbels R.* // Mass Spectrometry Reviews. 1999. V. 18. P. 1.