

10;12;11

Масс-спектрометрия моноатомных слоев хлора на поверхности твердотельных подложек

© В.Д. Фролов, Л.А. Апресян, Д.В. Власов,
Г.А. Крикунов, Т.В. Власова

Центр естественно-научных исследований Института общей физики РАН
им. А.М. Прохорова, Москва
E-mail: lesa@nsc.gpi.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2004 г.

Предложена новая методика определения следов хлора в пленках, осажденных на твердотельных (в частности, кремниевых) подложках методом вторичной ионной масс-спектроскопии, основанная на получении молекулярных хлорсодержащих положительно заряженных ионов. В отличие от стандартно используемых для подобных целей инертных газов вторичная ионизация твердого образца проводилась посредством бомбардировки хлорсодержащей подложки пучком молекул метана, в результате чего удалось получить положительно заряженные ионы CCl_2^+ с молекулярной массой 82, 84 и 85. Указанные масс-спектрометрические „пики“ отчетливо наблюдаются в виде дублета и не затеняются сигналами ионов подложки и другими фоновыми продуктами реакций.

Известно, что масс-спектрометрическая регистрация по методу вторичной ионизации малых примесей галогенов, а также других атомов элементов, склонных к захвату электрона, т.е. к образованию отрицательных атомарных и молекулярных ионов, крайне затруднительна [1–4]. Это в полной мере относится и к задаче обнаружения хлорорганических образований на подложке кремния [5].

Описанные ниже эксперименты по обнаружению малых примесей хлора проведены на модернизированном масс-спектрометре LKB 2091A, в котором стандартный для LKB диффузионно-масляный насос был заменен турбомолекулярным насосом, что обеспечило „сухой“ вакуум в рабочей камере. Кроме того, выполнены работы по сопряжению установки LKB 2091A с компьютером типа IBM PC.

В стандартной конфигурации эксперимента (см., например, работу [1]) для масс-спектрометрического анализа твердотельных мишеней используют инертные газы, в основном аргон. На первой стадии исследований применялся стандартный плазменный источник ионов фирмы „ION TECH“ для масс-спектрометров, который обеспечил бомбардировку твердой мишени (подложки) атомарным пучком с энергией 10 keV и диаметром на мишени порядка 1 mm. Оценка чувствительности масс-спектрометрической установки на хлор проводилась путем сравнения спектров, полученных на монокристаллическом кремнии (чистота этих образцов на содержание хлора соответствовала требованиям электронной промышленности) со спектрами кремниевых образцов, специально подвергнутых обработке соляной кислотой, в результате чего их поверхность содержала микропримеси металлов, а также следы хлора (как правило, в относительной концентрации менее процента в составе солей, содержащих хлор).

На рис. 1 приведены масс-спектры образца, обработанного соляной кислотой, на которых видны интенсивные линии изотопов кремния (^{28}Si —92.18%, ^{29}Si —4.71%, ^{30}Si —3.12%). Наличие следов примеси характеризует небольшой пик в области массового числа 23 (Na). Следует отметить, что в ряде исходных образцов видны также другие микропримеси металлов, в частности Ca. Тем не менее, как следует из рис. 1, никаких появлений ионов хлора в спектрах не наблюдалось (хотя в образце, обработанном соляной кислотой, хлор с высокой вероятностью присутствовал).

Для получения надежно идентифицируемых результатов по регистрации хлора в качестве мишени было решено использовать пластину кристалла NaCl, где атомов хлора ровно половина от полного числа атомов образца, а в качестве образца сравнения — пластину кремния высокой очистки. На масс-спектре, полученном при бомбардировке указанного образца атомным пучком аргона, были отчетливо видны пики ^{23}Na , следы примеси молекул азота (массовое число 28), однако полностью отсутствовали сигналы от атомов или молекул хлора (35, 37). Облучение пробных образцов пучками ионов водорода, неона, аргона, криптона и ксенона привело лишь к появлению слабых, регистрируемых на уровне шумов пиков, соответствующих молекулярным ионами Cl_2^+ с массовыми числами 70 (= 2×35), 72 (= $35 + 37$). Пик 74 практически терялся на фоне шума.

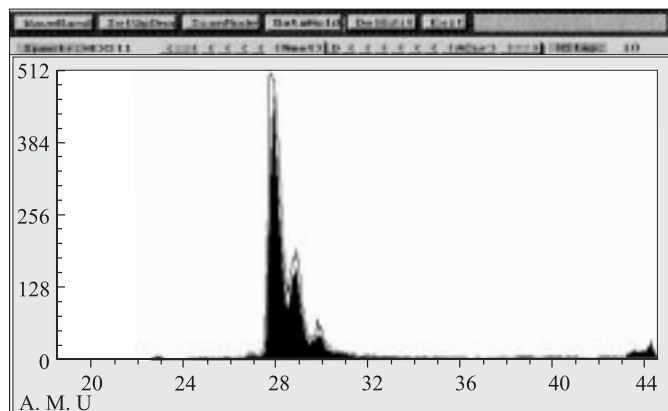


Рис. 1. Масс-спектры твердотельного образца кремния, обработанного соляной кислотой, с разрешением изотопов. Для проверки воспроизводимости спектра на рисунке показаны три последовательные записи.

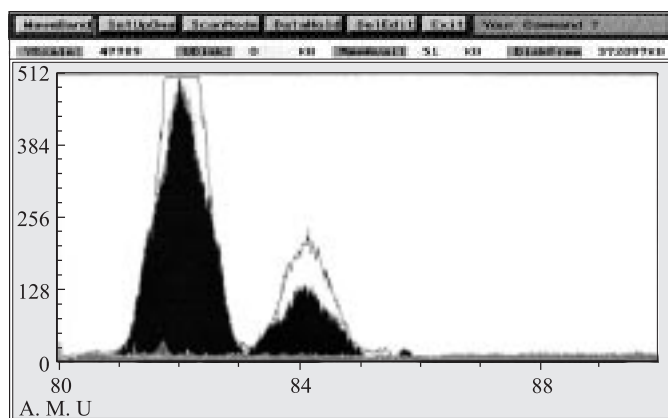


Рис. 2. Масс-спектры тестовых образцов при облучении пучком атомов метана. Закрашенная область — спектр образца со следовыми концентрациями хлора на кремниевой пластине, обработанной соляной кислотой (заметен пик в области атомной массы 82); сплошная линия — пики ионов CCl_2^+ , полученные при облучении кристалла поваренной соли. Для сравнения на переднем плане закрашенной области показан масс-спектр поваренной соли при облучении пучком аргона.

Таким образом, попытки прямой регистрации хлора в образцах с известным его содержанием с использованием стандартных газов выявили полное отсутствие пиков на массовых числах 35 (75%) и 37 (25%) и соответственно молекулярных пиков Cl_2 на массовых числах 70, 72 и 74. Как показали проведенные нами эксперименты, отсутствие ионов и молекулярных радикалов хлора является следствием крайне низкого сечения образования положительно заряженного иона атомарного или молекулярного хлора, никакие пики, связанные с хлором, не проявлялись, хотя в то же время пики, соответствующие кремнию, отчетливо наблюдались при максимальном ослаблении и минимальных размерах щелей (что соответствует ослаблению порядка 10^8).

Для получения более высокой чувствительности „по хлору“ и высокоэффективной генерации положительных ионов, включающих в свой состав атомы хлора, в качестве облучающего газа был впервые использован метан. При этом в отличие от инертных газов в масс-спектре возникли два мощных пика, соответствующие ионам CCl^+ . Пики и их изотопная расщиповка приведены на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что найден новый высокочувствительный метод обнаружения следовых концентраций хлора на поверхности твердых подложек с использованием вторичной ионной масс-спектропии.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 02–02–16725.

Список литературы

- [1] Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кащеев В.В. Изотопная масс-спектропия / Под общ. ред. А.А. Сысоева. М.: Энергоатомиздат, 1993. 288 с.
- [2] Ferrari S., Scarel G., Wiemer C. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. P. 7675–7677.
- [3] Godon A., Webster J., Layne G. et al. // Geophysical Research Abstracts, European Geophysical Society. 2003. V. 5. P. 13080.
- [4] Allen G.C., Brown I.T., Ciliberto E. et al. // Eur. J. Mass Spectrom. 1995. V. 1. P. 493–497.
- [5] Frolov V.D., Konov V.I., Pimenov S.M. et al. // Appl. Phys. A. 2004. V. A78. P. 21–23.