

PACS numbers: 06.20.fb, 07.85.Fv, 68.37.Ps, 68.49.Sf, 68.55.Nq, 82.80.Ms

Исследование границ раздела фаз в периодических многослойных структурах Mo/Si с использованием метода масс-спектрометрии нейтральных частиц

Ю. П. Першин, В. А. Севрюкова, Е. Н. Зубарев, А. С. Оберемок*,
В. П. Мельник*, Б. Н. Романюк*, В. Г. Попов*, П. М. Литвин*

*Национальный технический университет «ХПИ»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*

**Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарёва НАН Украины,
просп. Науки, 41,
03028 Киев, Украина*

Исследованы многослойные периодические структуры Mo/Si методами малоугловой рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и масс-спектрометрии постйонизированных нейтральных частиц. Из спектров дифракции рентгеновских лучей определены скорости нанесения слоёв при различных технологических условиях. Моделирование спектров дифракции многослойных структур и сопоставление их с экспериментальными результатами показали, что на границах раздела фаз формируется силицид молибдена. Измерения распределения примесей по толщине подтвердили наличие слоёв силицида на границе раздела фаз, а также обнаружили слои оксидов; проведены оценки толщин последних. Найдены оптимальные режимы распыления структур при послойном примесном масс-спектрометрическом анализе, которые позволили получить разрешающую способность метода по глубине не хуже 1,0 нм при профилировании до глубины 100 нм. Показано, что разрешение этого метода ограничивается формой и шероховатостью дна кратера при ионном травлении и зависит от энергии ионов плазмы и режимов травления.

Досліджено багатошарові періодичні структури Mo/Si методами малокутової Рентгенової дифракції, атомово-силової мікроскопії та мас-спектрометрії постйонізованих нейтральних частинок. Зі спектрів дифракції Рентгенових променів визначено швидкості нанесення шарів при різних технологічних умовах. Моделювання спектрів дифракції багатошарових структур і порівняння їх з експериментальними результатами показали, що на межах поділу фаз формується силіцид молібдену. Міряння розподілу домішок по товщині підтвердили наявність шарів силіциду на

межах поділу фаз, а також виявили шари оксидів; проведено оцінки товщин останніх. Знайдено оптимальні режими розпорошення структур при пошаровому домішковому мас-спектрометричному аналізі, які уможливили одержати роздільчу здатність методи по глибині не гірше, аніж 1,0 нм, для глибин профілювання до 100 нм. Показано, що роздільча здатність цієї методи обмежується формою та шерсткістю дна кратеру при йонному розпорошенні і залежить від енергії йонів плазми та режимів розпорошення.

The Mo/Si multilayer periodic structures are investigated by a small-angle X-ray diffraction, atomic-force microscopy, and secondary neutral mass spectrometry. The deposition rates of layers at different process conditions are determined from X-ray diffraction spectra. Simulation of the diffraction spectra of multilayered structures and their comparison with experimental results show that molybdenum silicide is formed at interfaces, whose thickness depends on the technology of the layer deposition and the layering order. A measurement of the impurity depth distribution is confirming a presence of the silicide layer at the interfaces. Oxides' layers are revealed too, and an estimation of their thickness is carried out. The optimum modes of the layered-structure sputtering for the mass-spectrometry analysis are determined, which gave a depth resolution of the method not worse of 1.0 nm for a 100 nm profiling depth. As shown, the resolution of this method is limited by the shape and roughness of the crater bottom at ion etching, and depends on the plasma energy and ion etching regimes.

Ключевые слова: рентгеновские зеркала, многослойные периодические покрытия, границы раздела, интерфейсы, кремний, молибден, силициды, масс-спектрометрия, рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия.

(Получено 25 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время многослойные периодические покрытия (МПП) нашли широкое применение во многих областях науки и техники. Они могут выступать в качестве модельного объекта и в значительной мере упростить процесс изучения, например, структуры и свойств тонкослойных объектов, слабых межфазных взаимодействий в нанометровом масштабе, динамики роста и изменения свойств нанобъекта со временем или при внешнем воздействии и т.д. [1–6].

Многослойные периодические покрытия широко исследуются и применяются для создания качественных высокоотражающих элементов для оптики дальнего ультрафиолетового и рентгеновского диапазонов [7]. Они позволяют формировать пучки излучения с заданными углами, пространственными и спектральными характеристиками.

Среди множества наноразмерных МПП, структуры Mo/Si нашли применение для создания рентгеновских зеркал, которые используют

ся в литографии [8], рентгеновских методах анализа поверхности, высоко разрешающих рентгеновских телескопах [9] и микроскопах [10].

Эффективность отражения рентгеновских лучей на заданной длине волны определяется толщиной, однородностью и структурой напыляемых слоев, наличием механических напряжений и структурных дефектов, взаимодиффузией элементов между слоями, образованием силицидов на границах раздела слоев и их толщиной. Кроме того, стабильность работы таких зеркал зависит от температурной и радиационной стойкости слоев.

Качество создаваемых МПП требует поэтапного контроля параметров структур аналитическими методами, которые имеют нанометровую (1 нм и выше) разрешающую способность по глубине и способны давать количественную информацию о структуре и компонентном составе таких объектов.

В данной работе была разработана методика анализа наноразмерных Mo/Si структур методом масс-спектрометрии пост-ионизированных нейтральных частиц (МСВН). Особенностью этого метода является то, что регистрируются нейтральные распыленные частицы, количество которых слабо зависит от состава распыляемой матрицы. Это позволяет существенно повысить точность количественного анализа концентрации примесей и их толщинного распределения [11].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные периодические покрытия были изготовлены методом последовательного магнетронного напыления слоев молибдена и кремния. Токи магнетронов и давление аргона в камере поддерживались постоянными, что обеспечивало постоянство скоростей осаждения слоев. Скорость осаждения для молибдена была постоянной при изготовлении всех МПП и равнялась $\cong 0,312$ нм/с; скорость осаждения кремния изменялась в пределах 0,35–0,45 нм/с в зависимости от тока магнетронного разряда. Многослойные покрытия осаждали на подложки из кремния с шероховатостью поверхности 0,3–0,5 нм. В качестве мишеней использовались пластины молибдена и кремния чистотой 99,5 и 99,99% соответственно.

Многослойные образцы аттестовались на малоугловом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, собранном по схеме двойного кристалло-спектрометра с монокристаллом Si (110), срезанным под углом $\cong 5^\circ$ к поверхности, в качестве монохроматора. В сочетании со щелью шириной 0,1 мм, это позволяло выделять только $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -линию из спектра, создаваемого рентгеновской трубкой с медным анодом.

МСВН-измерения распределения примесей по глубине многослойных Mo/Si структур были выполнены на приборе INA-3 (Laybold-Heraeus) в режиме высокочастотного (ВЧ) распыления низкоэнергетическими ионами Ar^+ (энергия $E_{\text{Ar}^+} = 300 - 450$ эВ) из

плазмы низкого давления ($3,26 \cdot 10^{-2}$ мбар). Формирование ионов осуществлялось приложенным к образцу ускоряющим напряжением в виде прямоугольных импульсов отрицательной полярности с частотой 50 кГц и скважностью 0,6. Область распыления ограничивалась танталовыми диафрагмами с внутренними диаметрами от 1,5 до 3 мм. Форма и глубина кратера оценивались с помощью контактного профилометра ДЕКТАК 3030. Скорость распыления, определявшаяся по соотношению глубины кратера и времени распыления, составляла от $0,88 \text{ \AA}/\text{с}$ (для Si) до $2,3 \text{ \AA}/\text{с}$ (для Mo). Шероховатость распыляемой поверхности и форма кратера исследовались с помощью метода атомно-силовой микроскопии (NanoScope IIIa Dimension 3000).

В качестве тест-объектов были выбраны МПП с соотношением толщин слоев в периоде ≈ 1 (отношение толщины сильно-поглощающего Mo-содержащего слоя к толщине слоя Si) и периодами d , отличающимися в 2 раза и приблизительно равными 20 нм и 40 нм (рис. 1). Известно [12, 13], что в многослойной системе Mo/Si в процессе её изготовления на межфазных границах образуются аморфные перемешанные зоны с составом, близким к дисилициду молибдена (MoSi_2). Эти зоны имеют асимметричный характер в том смысле, что зона В (рис. 1), формирующаяся при осаждении Mo на Si (нижняя зона по отношению к осаждаемому слою молибдена), толще зоны А, формирующейся при осаждении Si на Mo (верхняя зона). Толщины нижней зоны составляют 1,0–1,5 нм, а верхней — 0,5–1,0 нм, и их конкретные величины зависят от структуры и толщины слоев молибдена, метода осаждения и др. Поскольку плотность силицида ($6,24 \text{ г}/\text{см}^3$) в несколько раз больше плотности кремния ($2,33 \text{ г}/\text{см}^3$), то мы относили эти зоны к сильно-поглощающим слоям. Образование дисилицида сопровождается объемной усадкой и расходом части кремния. Поэтому при одинаковых скоростях осаждения, но разных временах осаждения соотношение толщин слоев меняется: с увеличением времени осаждения отношение толщины сильно-поглощающего слоя (Mo + MoSi_2) к толщине слоя кремния будет падать. Для того чтобы сохранить одинаковым соотношение толщин слоев в МПП с разными периодами, при изготовлении МПП с большими периодами мы немного увеличивали скорость осаждения

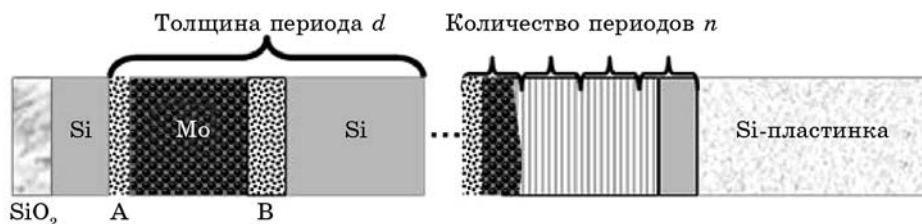


Рис. 1. Схематическое изображение МПП.

кремния (примерно на 5–10%), повышая ток горения разряда на «кремниевом» магнетроне.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рисунках 2 и 3 приведены малоугловые дифрактограммы для изготовленных МПП Mo/Si с $d = 21,20$ нм (МПП-1) (рис. 2) и $d = 41,58$ нм (МПП-2) (рис. 3). Количество периодов — 15 и 7 соответственно. На каждом рисунке вместе с экспериментальными точками (кружки) приведены подгоночные кривые, рассчитанные исходя из четырехслойной модели роста МПП ($\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{MoSi}_2/\text{Si}$). В качестве подгоночных параметров использовались толщина, плотность, состав и шероховатость слоев. Близость экспериментальных и теоретических кривых свидетельствует о том, что расчетные параметры МПП близки к истинным. Осаждение всех МПП заканчивалось осаждением кремниевого слоя, который выполнял защитную функцию, поскольку верхний слой молибдена всегда практически полностью окисляется. Верхний слой кремния также окисляется, однако толщина окисла, как видно из подгоночных параметров, не превышает 3,5 нм. Известно, что обычно в МПП Mo/Si с периодами меньше 10 нм толщина окисного слоя на поверх-

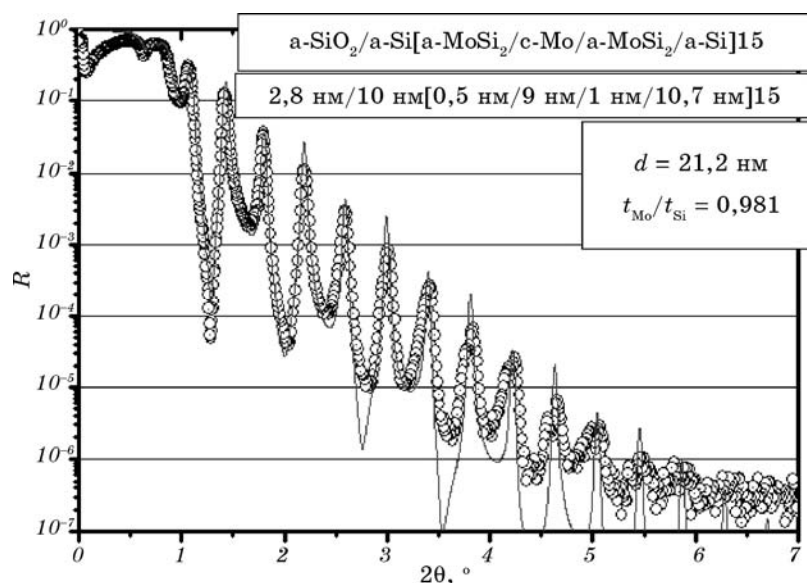


Рис. 2. Малоугловая картина рентгеновской дифракции ($\lambda = 0,154$ нм) для МПП-1 Mo/Si с периодом $d = 21,2$ нм и соотношением толщин слоев в периоде $\approx 0,981$. Экспериментальная кривая показана в виде кружочков, подгоночная кривая — сплошной линией с параметрами подгонки, указанными на рисунке.

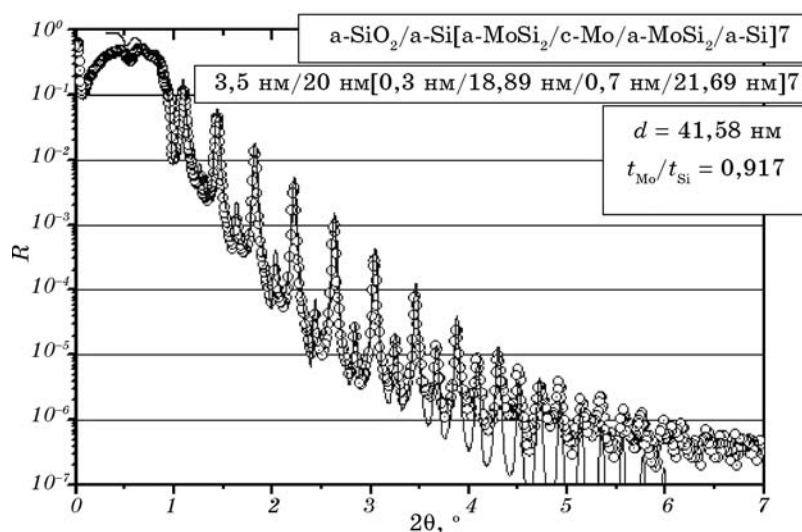


Рис. 3. Малоугловая картина рентгеновской дифракции ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$) для МПП-2 Мо/Si с периодом $d = 41,58 \text{ нм}$ и соотношением толщин слоев в периоде $\approx 0,917$. Экспериментальная кривая показана в виде кружочков, подгоночная кривая — сплошной линией с параметрами подгонки, указанными на рисунке.

ности не превышает 3 нм. Относительно большая толщина окисла кремния для МПП-2 (рис. 3) по нашему мнению связана с развитием шероховатости его поверхности, которая сопутствует рекристаллизации и росту кристаллов молибдена в толстых слоях молибдена.

Близкие к единице отношения толщин слоев должны приводить к погасанию четных гармоник, однако в явном виде это наблюдается только для МПП с периодом 41,58 нм (рис. 3). Такое отличие от ожидаемой картины связано главным образом с асимметрией в толщинах перемешанных зон, а также с разными шероховатостями на различных межфазных границах. Поскольку с ростом периода вклад перемешанных зон в дифракционную картину начинает ослабевать, эффект погасания проявляется в большей степени, как это видно на рис. 3.

Также видно, что дифракционные максимумы для МПП с такими периодами затухают и при углах $2\theta > 6^\circ$ не выявляются. Оценки показывают, что межфазные шероховатости для таких МПП должны составлять $\approx 0,75 \text{ нм}$. Это подтверждается результатами подгонки, согласно которым полученные шероховатости для межфазных границ рассматриваемых двух типов МПП в среднем составляют 0,67 нм и 0,78 нм соответственно.

Структуры были исследованы методом МСВН для получения информации о фактическом распределении компонент по глубине, толщине нанесенных слоев и наличии переходных слоев. Для достиже-

ния высокой разрешающей способности по глубине в методе МСВН необходимо обеспечить максимально возможную плоскостность поверхности дна кратера травления, минимизировать ее шероховатость, а также реализовать параметры ионного распыления, при которых эффект ионного перемешивания слоев будет минимальным [14].

В нашей работе эффект ионного перемешивания был минимизирован за счет снижения энергии ионов распыляющей плазмы до 300–350 эВ, а геометрия дна кратера, его шероховатость были оптимизированы путем подбора параметров плазмы и ограничивающей диафрагмы.

На рисунке 4 (слева) представлены профили распределения примесей в 7-периодной структуре МПП-2 (рентгенограмма на рис. 3) для двух энергий распыления: 310 эВ (а) и 350 эВ (б). При энергиях вне этого диапазона разрешающая способность послойного анализа резко ухудшалась вследствие неоднородности скорости латерального травления (искажение формы кратера). Кроме того, при энергиях

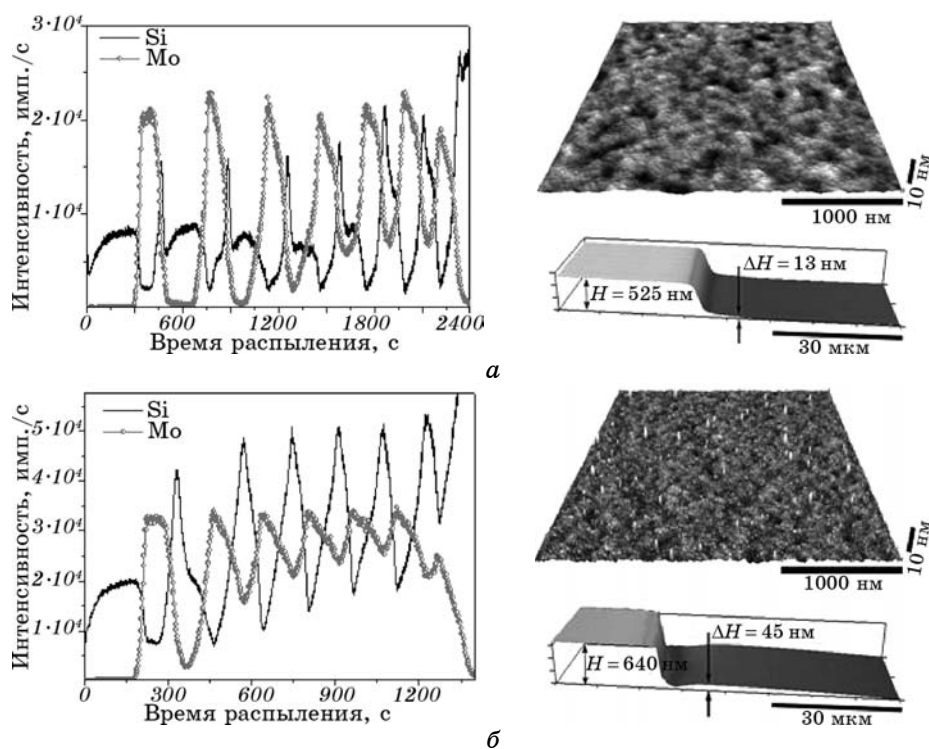


Рис. 4. Слева — МСВН-профиль распределения интенсивности сигналов $^{98}\text{Mo}^+$ и $^{28}\text{Si}^+$ при травлении МПП-2 Mo/Si с периодом 41,58 нм, энергия ионов плазмы 310 эВ (а) и 350 эВ (б). Справа — АСМ-изображения рельефа поверхности дна и формы кратера.

плазмы $E < 300$ эВ увеличивалась шероховатость поверхности дна кратера, а при $E \geq 350$ эВ усиливался эффект ионного перемешивания. Наблюдается 7 пиков для Mo и Si в соответствии с фактически нанесенным числом периодов. Интенсивность сигналов $^{98}\text{Mo}^+$ и $^{28}\text{Si}^+$ нарастает в глубину, а трапециевидная форма профиля слоев скругляется по мере травления структуры МПП и постепенно трансформируется в треугольную. Такая трансформация происходит под действием ионного перемешивания и более интенсивно проявляется для слоев молибдена. Относительно хорошо прорисовывается профиль только для первого периода. Максимальная разрешающая способность нами была достигнута при энергии распыляющего пучка 310 эВ. Как видно из рис. 4, а, в этом режиме детально прослеживаются все 7 периодов МПП, а также особенности распределения (скачки интенсивности Si) на интерфейсах Si/Mo. Отметим, что наблюдаемые особенности распределения реализуются в слоях толщиной порядка 1–2 нм и связаны с формированием переходных слоев силицида молибдена (см. область В на рис. 1) при напылении. Даже незначительное отклонение параметров плазмы от оптимальных (например, увеличение энергии плазмы на 40 эВ) приводит к снижению разрешающей способности (рис. 4, б) и делает невозможным корректное профилирование таких МПП. Ухудшение разрешающей способности метода МСВН в первую очередь связано с неидеальностью формы дна кратера (неплоскостность его поверхности). В правых частях рис. 4, а, б приведены результаты АСМ-исследования рельефа дна и формы кратеров, а также указаны глубины H и величины ΔH (разность между максимальной и минимальной глубиной на дне кратера). Средняя шероховатость составляет 0,45 нм и 0,53 нм для энергии плазмы 310 эВ и 350 эВ соответственно. Для энергии ионов плазмы 350 эВ величина ΔH составляет более 6% от общей глубины H (рис. 4, б), тогда как при энергии ионов 310 эВ величина ΔH составляет менее 3%, и это позволяет при профилировании до $H = 60\text{--}70$ нм в МПП обеспечить разрешающую способность по глубине порядка 1 нм.

В оптимальном режиме распыления была исследована также структура МПП-1 (рис. 5), и кроме сигналов молибдена ($^{98}\text{Mo}^+$) и кремния ($^{28}\text{Si}^+$) фиксировались сигналы $^{44}\text{SiO}^+$ и $^{126}\text{SiMo}^+$. Как видно из рис. 5, сигналы, соответствующие окислу кремния и силициду молибдена, увеличиваются на границах раздела Si/Mo и Mo/Si. Это однозначно свидетельствует о формировании переходных слоев достаточно сложного (переменного) элементного состава на интерфейсах, что необходимо учитывать при моделировании рентгеновских дифрактограмм и совершенствовании технологии изготовления структур МПП.

На рисунке 6 представлены профили распределения по глубине концентрации основных элементов для МПП-1 и МПП-2 в поверхностном слое, содержащем защитный слой и первый период МПП.

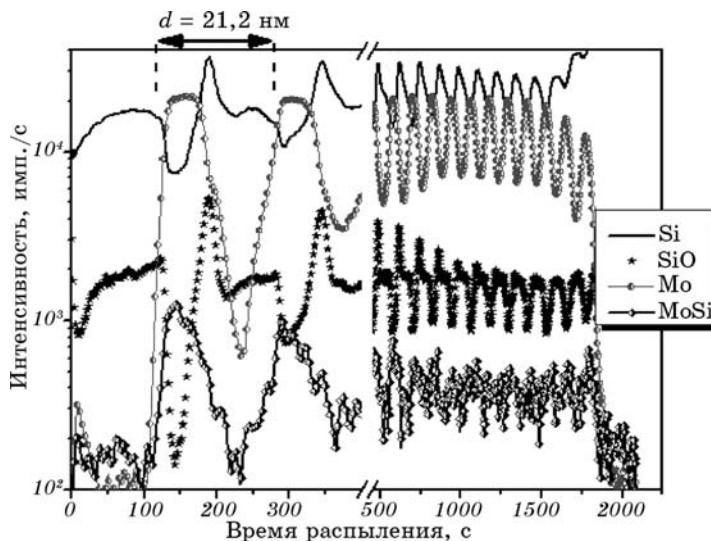


Рис. 5. МСВН-профиль распределения интенсивности сигналов $^{98}\text{Mo}^+$, $^{28}\text{Si}^+$, $^{126}\text{MoSi}^+$, $^{44}\text{SiO}^+$ при травлении МПП-1 Mo/Si с периодом 21,2 нм; энергия ионов плазмы 310 эВ.

Значения концентраций были получены с использованием методов коэффициентов элементной чувствительности [15], а также метода внешних эталонов [16, 17] (для низких концентраций), созданных ионной имплантацией молибдена в Si. Скорость распыления каждого из слоев была определена из сравнения результатов АСМ-исследований глубин кратеров и данных МСВН [18]. Как видно из рисунка 6, толщины и фазовый состав слоев в синтезированных

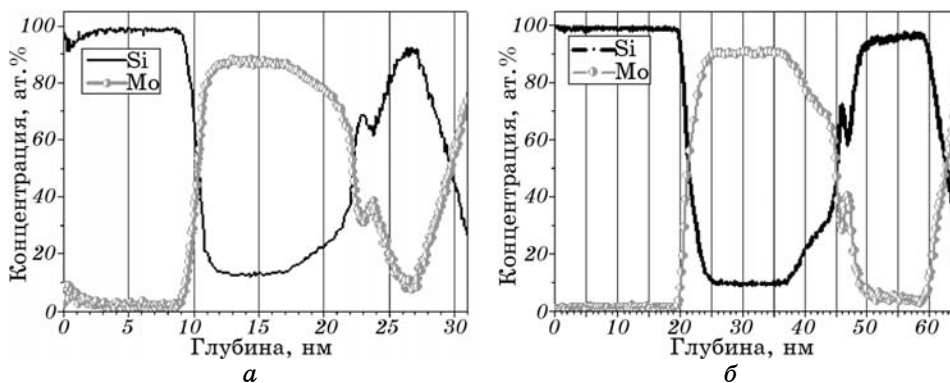


Рис. 6. Концентрационные профили распределения основных элементов по глубине в МПП-1 (а) и МПП-2 (б) для первого периода; энергия ионов плазмы 310 эВ.

МПП в целом коррелируют со значениями, полученными из рентгенодифракционных исследований (см. рис. 2, 3). Однако, по данным МСВН толщина слоя молибдена несколько больше толщины слоя кремния и толщина переходного слоя В составляет около 2 нм (см. рис. 1). Параметры, заложенные в расчетную 4-слойную модель, в целом близки к реальному распределению примесей в МПП (по данным МСВН), а также параметрам шероховатости поверхностей (по данным АСМ). Однако детальный анализ распределения ионов $^{126}\text{MoSi}^+$, $^{44}\text{SiO}^+$ в структуре МПП-1 (рис. 5) показал, что переходные слои содержат оксиды и имеют сложный компонентный состав. Это необходимо учитывать при моделировании таких структур и совершенствовании технологии нанесения МПП. Несмотря на высокую разрешающую способность по глубине (МСВН), нам не удалось зафиксировать переходной слой А, что свидетельствует о том, что этот слой значительно тоньше, чем слой В.

4. ВЫВОДЫ

Методами малоугловой рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и масс-спектрокопии постиионизированных нейтральных частиц исследованы многослойные периодические структуры Mo/Si. Найдены оптимальные режимы распыления структур при послойном масс-спектрометрическом анализе, которые позволили получить разрешающую способность метода по глубине не хуже 1,0 нм. Показано, что разрешение этого метода ограничивается формой и шероховатостью дна кратера при ионном травлении, а также зависит от энергии ионов плазмы и режимов травления. Измерения распределения примесей по толщине показали наличие слоев силицида молибдена на границе раздела фаз. На внутренних интерфейсах также зафиксировано значительное количество оксидов молибдена и кремния. Комплексные исследования МПП структур с использованием перечисленных выше методов позволили получить детальную и достоверную информацию об основных структурных, морфологических и примесных параметрах исследованных структур. Показано, что метод послойного элементного анализа с использованием масс-спектрокопии постиионизированных нейтральных частиц является перспективным для получения достоверных результатов о распределении примесей в слоистых объектах нанометровых размеров, а МПП структуры могут быть использованы в качестве тест-объектов для калибровки метода МСВН.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Bosgra, L. W. Veldhuizen, E. Zoethout, J. Verhoeven, R. A. Loch,

2. A. E. Yakshin, and F. Bijkerk, *Thin Solid Films*, **542**: 210 (2013).
3. B. Romanjuk, V. P. Kladko, V. Melnik, V. Popov, V. M. Yuchimchuk, A. I. Gudymenko, Ya. M. Olikh, G. Weidner, and D. Kruger, *Mater. Sci. Semicond. Proces.*, **8**, Nos. 1–3: 171 (2005).
4. V. Melnik, D. Wolanski, E. Bugiel, A. Goryachko, S. Chernjavski, and D. Krüger, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **102**, Nos. 1–3: 358 (2003).
5. H. Rücker, B. Heinemann, R. Barth, D. Bolze, V. Melnik, D. Krüger, and R. Kurps, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, No. 5: 826 (2003).
6. I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. B. Lozinskii, V. P. Melnik, and S. I. Frolov, *Thin Solid Films*, **247**, No. 2: 264 (1994).
7. V. P. Melnik, Y. M. Olikh, V. G. Popov, B. M. Romanyuk, Y. V. Goltvyanskii, and A. A. Evtukh, *Mater. Sci. Eng. B: Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **124–125**: 327 (2005).
8. D. T. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications* (New York: Cambridge University Press: 2007).
9. *EUV Lithography* (Ed. V. Bakshi) (Bellingham, Washington: SPIE Press: 2009).
10. L. Golub, E. Deluca, P. Hamilton, G. Nystrom, D. L. Windt, W. K. H. Schmidt, and A. Dannenberg, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, No. 4: 1908 (2002).
11. I. A. Artioukov, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, S. A. Yulin, and A. V. Vinogradov, *Opt. Commun.*, **102**, Nos. 5–6: 401 (1993).
12. H. Oechsner, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **143**: 271 (1995).
13. D. G. Stearns, R. S. Rosen, and S. P. Vernon, *Proc. SPIE*, **1547**: 2 (1991).
14. S. Yulin, T. Feigl, T. Kuhlmann, N. Keiser, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, O. V. Poltseva, V. A. Sevryukova, A. Yu. Zolotaryov, and E. N. Zubarev, *J. App. Phys.*, **92**, Iss. 3: 1216 (2002).
15. O. Oberemok and P. Lytvyn, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **5**, No. 1: 101 (2002).
16. A. Wucher and H. Oechsner, *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, **333**, No. 4–5: 470 (1989).
17. V. Melnik, V. Popov, D. Kruger, and O. Oberemok, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **2**, No. 3: 81 (1999).
18. D. Krueger, V. Melnik, R. Kurps, and B. Romanjuk, *Referenzprobe zur Quantitativen Bestimmung von Oberflächenkontaminationen und Verfahren zu Ihrer Herstellung*, Patent DE10155020 A1 (H01L23/544) (2001).
19. A. Wucher, F. Novak, and W. Reuter, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **6**, No. 4: 2265 (1988).