

Анализ вещества

УДК 543.427.34

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАНОПЛЕНОК ПРИ НАКЛОННОМ ПАДЕНИИ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ¹

© С. А. Дарзнек², В. Б. Митюхляев², П. А. Тодуа², М. Н. Филиппов^{2,3}*Статья поступила 9 февраля 2017 г.*

Исследованы предельные возможности электронно-зондового рентгеноспектрального метода определения следовых количеств металла на кремниевой подложке. Экспериментальные данные получены для ультратонких пленок хрома на кремниевой подложке. Показано, что при сильном наклоне образца (80°) улучшается отношение сигнал/шум. Это позволило определить рекордно низкие для данного метода содержания хрома. Градуировочная характеристика для наклонного расположения образца получена расчетным путем с использованием метода Монте-Карло. Экспериментально определена поверхностная концентрация атомов хрома $(2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Предел обнаружения хрома при предложенной конфигурации эксперимента составил около $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Для электронно-зондового микроанализа массивных образцов это значение является рекордным. Эквивалентная масса хрома при таком значении поверхностной концентрации составляет приблизительно $4 \cdot 10^{-18} \text{ г}$. Реализация данного способа не требует внесения изменений в конструкцию прибора.

Ключевые слова: электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ; нанопленки; предел обнаружения; хром; кремниевая подложка.

Необходимость диагностики тонких металлических пленок на подложках обусловлена их применением в качестве структурных элементов различных нанотехнологических устройств. В частности, ультратонкие пленки хрома используют в качестве подслоев при нанесении других металлов. По мере уменьшения толщины пленка становится островковой. Поэтому при сверхмалых количествах наносимого на поверхность хрома для характеристики покрытия вместо эффективной толщины удобно использовать поверхностную концентрацию.

Для определения ультрамалых количеств металлов на массивных подложках применяют такие методы, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением [1], электронная Оже-спектроскопия [2], вторично-ионная масс-спектрометрия [3], спектроскопия Резерфордского обратного рассеяния [4] и др. Этим методам присущи ограничения как по пространственному разрешению [1, 4], так и по диапазону определяемых содержаний [2, 3]. Последнее ограничение чаще всего связано с недоста-

точной интенсивностью используемого информативного сигнала.

Для определения следовых количеств хрома на кремниевых подложках представляется перспективным использование электронно-зондового рентгеноспектрального метода, основанного на измерении интенсивности характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) нанесенного на подложку материала, возбуждаемого электронным пучком. Экспериментальная реализация такого метода не очень сложна, поскольку большинство современных растровых электронных микроскопов оборудовано энергодисперсионными приставками для регистрации рентгеновского излучения. Возможности современных энергодисперсионных спектрометров рентгеновского излучения позволяют регистрировать интенсивность излучения с высокой точностью: может быть достигнута погрешность счета менее 0,1 % при высокой загрузке спектрометра. Это дает возможность регистрации достаточно малых значений интенсивности ХРИ на фоне тормозного излучения.

Рентгеноспектральный метод был неоднократно использован для исследования покрытий с поверхностной концентрацией металла более $1,6 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ на массивных подложках [5 – 10]. Нижняя граница диапазона измерений толщины обусловлена тем, что интенсивность ХРИ от материала покрытия

¹ Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-19-01652 от 27.06.2014 г.).

² Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва, Россия; e-mail: fgupnicpv@mail.ru

³ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия; e-mail: fil@igic.ras.ru

недостаточна для надежной регистрации сигнала при традиционной геометрии эксперимента: подложка с покрытием расположена перпендикулярно электронному зонду, направление на детектор составляет с плоскостью образца угол $30 - 40^\circ$. Изменение геометрии эксперимента, например, регистрация рентгеновского излучения под скользящим углом относительно плоскости образца [11], дает определенный эффект, обусловленный тем, что в этом случае регистрируют ХРИ только от приповерхностной области. Однако для реализации такого метода требуется модернизация прибора, кроме того, сложно установить градуировочную характеристику — зависимость регистрируемой интенсивности ХРИ от поверхностной концентрации вещества покрытия.

Предпочтительной представляется схема, связанная с наклонным падением электронного зонда при неизменном угловом положении детектора. Ранее неоднократно отмечалось [12 – 14], что при увеличении угла падения электронного зонда на систему пленка – подложка (измеряется от нормали к поверхности образца в точке падения электронного зонда) интенсивность ХРИ пленки значительно возрастает, что связано с увеличением пробега электронов в веществе пленки.

В данной работе исследованы предельные характеристики рентгеноспектрального способа определения следовых количеств металла на подложке при наклонном падении электронного зонда на примере слоя хрома на подложке из монокристаллического кремния.

Зависимость интенсивности $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома (5,946 кэВ) от его поверхностной концентрации рассчитывали с помощью разработанной нами специальной программы статистического моделирования взаимодействия электронов в структуре пленка – подложка по методу Монте-Карло [15] в приближении непрерывных потерь энергии. Реализованный в программе алгоритм допускал возможность наклонного расположения образца, причем наклон осуществлялся в сторону детектора рентгеновского излучения. Угол между направлением на детектор и горизонтальной плоскостью — 35° . Использовано экранированное сечение Резерфорда для упругого рассеяния [16] в дифференциальной по углу форме. Для вычисления ин-

тенсивности характеристического рентгеновского излучения поперечное сечение ионизации определяли по формуле Бете [17].

Экспериментальные исследования проводили с использованием растрового электронного микроскопа JSM 6460 LV с энергодисперсионной приставкой INCAx-sight для регистрации рентгеновских спектров. Энергия электронов зонда — 15 кэВ. Исследуемые образцы представляли собой пластинки кремния размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$, на поверхность которых методом магнетронного напыления с помощью установки Sample Preparation System Q150T S/E/ES наносили хромовое покрытие. Массу напыляемой пленки контролировали встроенным внутри камеры датчиком с кварцевым резонатором. Калибровку датчика для заданного положения образца проводили следующим образом. На алюминиевую фольгу толщиной 10 мкм через маску диаметром 35 мм напыляли пленку хрома толщиной 200 нм (по показанию датчика толщины). Для определения массы напыленной пленки хрома фольгу взвешивали на микровесах Sartorius CPA 2P (Германия) до и после напыления. Неоднородность пленки в пределах области напыления учитывали по интенсивности ХРИ хрома. С учетом полученного пространственного распределения толщины пленки хрома датчик откалибровывали в единицах поверхностной концентрации хрома. В дальнейших экспериментах предполагалась линейная зависимость показаний датчика от поверхностной концентрации хрома. Относительная погрешность калибровки — не более 2 %.

Для проверки правильности расчетов по методу Монте-Карло была изготовлена серия образцов с различной поверхностной концентрацией хрома на кремниевых подложках. В процессе эксперимента регистрировали интенсивность $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома I , которую сравнивали с интенсивностью $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома I_{et} от массивного образца хрома, измеренной в идентичных условиях. Далее вычисляли k -отношения: $k = I/I_{et}$. Их значения, полученные экспериментально и рассчитанные по методу Монте-Карло, представлены в таблице, расхождение экспериментальных и расчетных результатов не превышает 6 %.

Зависимости интенсивности $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома от угла наклона θ определяли, размещая образец на сменных держателях, обеспечивающих соответствующее угловое положение. Экспериментальные (для поверхностной концентрации хрома $9,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и рассчитанные по методу Монте-Карло угловые зависимости представлены на рис. 1, интенсивности $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома нормированы на соответствующие интенсивности при нулевом наклоне. На рис. 1 также представлена расчетная угловая зависимость нормированной интенсивности для поверхностной концентрации хрома $1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Градуировочная характеристика — зависимость k -отношения от эффективной толщины пленки — получена с помощью разработанного расчетного алго-

Экспериментальные и расчетные значения k -отношений для различной поверхностной концентрации хрома на массивных кремниевых подложках

Поверхностная концентрация хрома, $N_s \cdot 10^{18}, \text{ см}^{-2}$	$k \cdot 10^2$	
	Эксперимент	Расчет
0,41	0,95	0,93
0,8	1,79	1,85
1,2	3,84	3,86
2,4	5,82	6,11
4,0	10,4	11,0
6,4	18,2	19,1

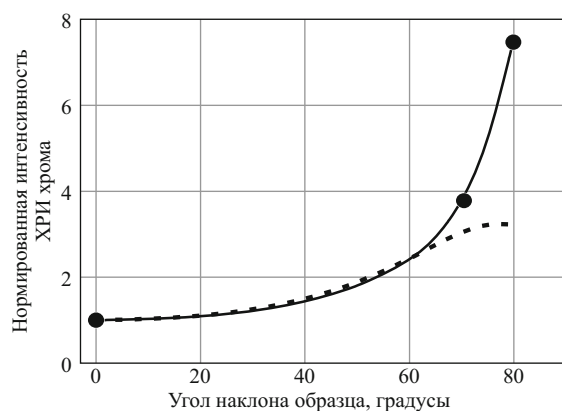


Рис. 1. Зависимость нормированной интенсивности $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома от угла наклона образца: сплошная линия соответствует поверхностной концентрации хрома $9,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, расчет; пунктирная линия — поверхностной концентрации хрома $1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, расчет; точки — поверхностной концентрации хрома $9,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, эксперимент

ритма для угла наклона образца $\theta = 80^\circ$ (рис. 2). Погрешность градуировки — не более 10 %.

Для демонстрации возможности определения следовых количеств хрома на поверхности кремниевой пластины на нее методом магнетронного напыления в режиме минимальных скорости и времени напыления нанесли слой хрома. При горизонтальном расположении образца, энергии электронов 15 кэВ и максимальной загрузке спектрометра («мертвое» время — 20 %) не наблюдалось линий ХРИ хрома. При угле наклона образца 80° , энергии электронов пучка 15 кэВ, токе зонда 10 нА, соответствующем максимальной загрузке спектрометра, времени накопления информации («живом») 2000 с и значении «мертвого» времени не более 20 % появлялся пик $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома. Соответствующий участок рентгеновского спектра представлен на рис. 3. При обработке спектра, показанного на рис. 3, для определения интенсивности $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома суммировали количества импульсов (I_s) спектра в энергетическом интервале 5,355 – 5,465 кэВ, который примерно соответствует 2/3 ширины $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома на половине высоты. Границы интервала энергий показаны на рис. 3 пунктирными линиями. Интенсивность тормозного фона определяли путем суммирования количества импульсов в энергетическом интервале аналогичной ширины (110 эВ) слева (I_l) и справа (I_{pr}) симметрично от пика $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ. Получены следующие значения: $I_s = 50\,614$ имп., $I_l = 51\,661$ имп., $I_{pr} = 44\,030$ имп., интенсивность $K\alpha$ -линии Cr составила $I_{Cr} = I_s - (I_l + I_{pr})/2 = 2769$ имп.

Для определения k -отношения измеряли интенсивность $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома от массивного эталонного образца, расположенного горизонтально, и интенсивность фона в таких же энергетических интервалах. Основными составляющими погрешности определения k -отношения являются статистическая погрешность измерения интенсивности $K\alpha_{1,2}$ -линии

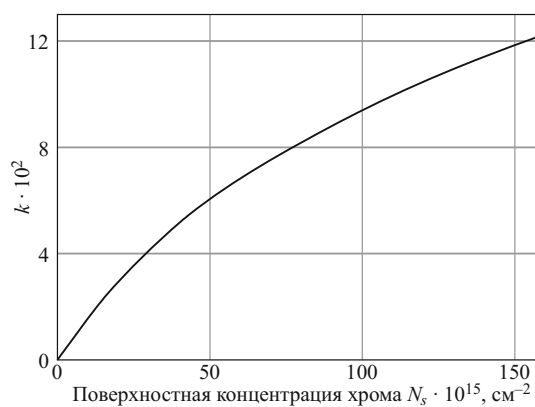


Рис. 2. Градуировочная характеристика для образца «хромовая пленка на кремниевой подложке», рассчитанная методом Монте-Карло (угол падения электронного зонда — 80°)

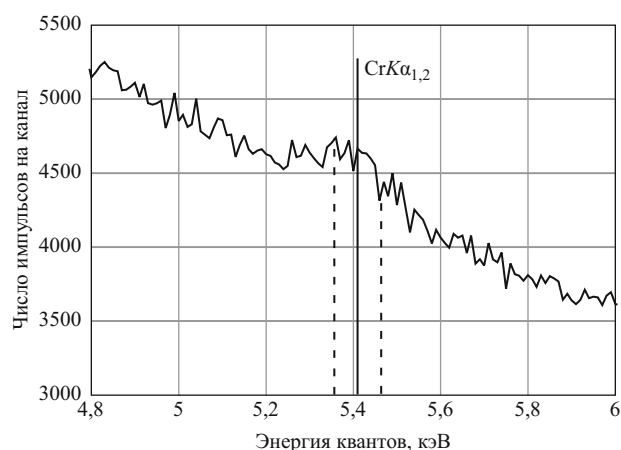


Рис. 3. Участок спектра образца (угол падения электронного зонда — 80° , энергия электронов зонда — 15 кэВ; ток зонда — 10 нА; время набора данных — 2000 с (пунктиром показаны границы интегрирования сигнала ХРИ хрома 5,355 и 5,465 кэВ))

ХРИ хрома анализируемого образца и погрешность градуировочной характеристики. Для образца, спектр которого представлен на рис. 3, $k = (3,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$ при доверительной вероятности $P = 0,95$, что в соответствии с рассчитанной градуировочной характеристикой (см. рис. 2) эквивалентно поверхностной концентрации атомов хрома $N_s = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Правильность определения поверхностной концентрации хрома проверяли путем сравнения полученного значения с результатом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением, проведенного с использованием спектрометра TREX 610 S (Philips), — значение поверхностной концентрации хрома составило $(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Полученные различными методами результаты различаются незначимо.

Предел обнаружения при такой схеме эксперимента оценили по 3σ -критерию, где σ — среднеквадратичное отклонение фона в области $K\alpha_{1,2}$ -линии ХРИ хрома. В предположении, что фон подчиняется ста-

тистике Пуассона, $N_{s\min} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. С учетом оценки размера области генерации аналитического сигнала такой предел измерений эффективной толщины соответствует регистрации ХРИ от приблизительно $5 \cdot 10^4$ атомов хрома, эквивалентная масса хрома примерно составляет $4 \cdot 10^{-18} \text{ г}$. Для электронно-зондового микроанализа массивных образцов это значение является рекордным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Opila R. L., Eng J. Jr. Thin films and interfaces in microelectronics: composition and chemistry as function of depth / Prog. Surf. Sci. 2002. Vol. 69. N 4. P. 125 – 163.
2. Подгорный Д. А., Сметюхова Т. Н., Иржак А. В. Определение толщин сверхтонких пленок методом электронной Оже-спектроскопии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 8. С. 33 – 36.
3. Senoner M., Unger W. E. S. SIMS imaging of the nanoworld: applications in science and technology / J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. Vol. 27. N 7. P. 1050 – 1068.
4. Chu W. K., Liu J. R. Rutherford backscattering spectrometry: reminiscences and progresses / Mat. Chem. Phys. 1996. Vol. 46. N 2 – 3. P. 183 – 188.
5. Campos C. S. et al. Thickness determination of ultra-thin films on Si substrates by EPMA / Microchim. Acta. 2004. Vol. 145. N. 1 – 4. P. 13 – 17.
6. Procop M. et al. Electron probe microanalysis (EPMA) measurement of thin-film thickness in the nanometre range / Anal. bioanal. Chem. 2002. Vol. 374. N 4. P. 631 – 634.
7. Llovet X., Merlet C. Electron probe microanalysis of thin films and multilayers using the computer program XFILM / Microsc. Microanal. 2010. Vol. 16. N 1. P. 21 – 32.
8. Bakaleinikov L. A. et al. Depth profiling of semiconductor structures by X-ray microanalysis using the electron probe energy variation technique / Semiconductors. 2009. Vol. 43. N 4. P. 544 – 549.
9. Popova T. B. et al. Electron probe microanalysis of heterostructures with nanolayers / Semiconductors. 2011. Vol. 45. N 2. P. 260 – 264.
10. Gavrilenko V. P. et al. Electron probe measurements of oxide film thickness on silicon surfaces / Measur. Tech. 2015. Vol. 58. N 9. P. 953 – 957.
11. Tsuji K. Grazing-exit electron probe X-ray microanalysis (GE-EPMA): Fundamental and applications / Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2005. Vol. 60. N. 11. P. 1381 – 1391.
12. Wendt M., Krajewski T., Bimberg R. Detection of thin surface films by electron beam microanalysis. A comparison between wavelength-dispersive and energy-dispersive microprobes / Physica Status Solidi (A). 1976. Vol. 36. N 1. P. 253 – 261.
13. Pouchou J. L., Pichoir F., Boivin D. Further improvements in quantitation procedures for X-ray microanalysis / Proceedings of the XII International Symposium on X-Ray Optics and Microanalysis. 1990. P. 52 – 59.
14. Wendt M. Electron probe microanalysis of thin films at variable angle of incidence / Fresenius J. Anal. Chem. 1991. Vol. 340. P. 193 – 196.
15. Joy D. C. Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis. — N.Y.: Oxford Univ. Press, 1995. — 216 p.
16. Reimer L., Krefting E. R. The effect of scattering models on the result of Monte-Carlo calculations / Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy: proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, October 1 – 3, 1975. — US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards: for sale by the Supt. of Docs., US Govt. Print. Off., 1976. N 460. P. 45 – 60.
17. Llovet X. et al. Cross sections for inner-shell ionization by electron impact / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. Vol. 43. N 1. P. 013102 – 013105.

Substances analysis

UDC 543.427.34

ELECTRON PROBE X-RAY ANALYSIS OF NANO-FILMS AT OFF-NORMAL INCIDENCE OF THE ELECTRON BEAM

© S. A. Darznez, V. B. Mityukhlyayev, P. A. Todua, and M. N. Filippov

Submitted February 9, 2017.

The frontier of electron probe x-ray method in determination of the trace quantities of metal on a silicon substrate is studied. Experimental data are obtained for ultra-thin chromium films on a silicon substrate. It is shown that the signal - noise ratio significantly increases at a strong inclination of the sample (80°) which provides determination of extremely low (for this method) chromium content. Calibration curve for inclined sample position is obtained using Monte Carlo method. Surface concentration of chromium atoms $(2.2 \pm 0.5) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and chromium detection limit $(5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2})$ are determined experimentally for the given configuration of the experiment. For electron-probe microanalysis of bulk samples this is a record value. The equivalent mass of chromium at aforementioned value of the surface concentration is approximately $4 \times 10^{-18} \text{ g}$. Implementation of the method does not require changes in the of the device design.

Keywords: electron probe x-ray analysis; nanofilms; detection limit; chromium; silicon substrate.

REFERENCES

1. Opila R. L., Eng J. Jr. Thin films and interfaces in microelectronics: composition and chemistry as function of depth / Prog. Surf. Sci. 2002. Vol. 69. N 4. P. 125 – 163.
2. Podgornyi D. A., Smetyukhova T. N., Irzhak A. V. Determination of the thickness of ultrathin films by using Auger electron spectroscopy / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 8. P. 33 – 36 [in Russian].
3. Senoner M., Unger W. E. S. SIMS imaging of the nanoworld: applications in science and technology / J. Anal. Atom. Spectrom. 2012. Vol. 27. N 7. P. 1050 – 1068.
4. Chu W. K., Liu J. R. Rutherford backscattering spectrometry: reminiscences and progresses / Mat. Chem. Phys. 1996. Vol. 46. N 2 – 3. P. 183 – 188.
5. Campos C. S. et al. Thickness determination of ultra-thin films on Si substrates by EPMA / Microchim. Acta. 2004. Vol. 145. N. 1 – 4. P. 13 – 17.
6. Procop M. et al. Electron probe microanalysis (EPMA) measurement of thin-film thickness in the nanometre range / Anal. bioanal. Chem. 2002. Vol. 374. N 4. P. 631 – 634.
7. Llovet X., Merlet C. Electron probe microanalysis of thin films and multilayers using the computer program XFILM / Microsc. Microanal. 2010. Vol. 16. N 1. P. 21 – 32.
8. Bakaleinikov L. A. et al. Depth profiling of semiconductor structures by X-ray microanalysis using the electron probe energy variation technique / Semiconductors. 2009. Vol. 43. N 4. P. 544 – 549.
9. Popova T. B. et al. Electron probe microanalysis of heterostructures with nanolayers / Semiconductors. 2011. Vol. 45. N 2. P. 260 – 264.
10. Gavrilenko V. P. et al. Electron probe measurements of oxide film thickness on silicon surfaces / Measur. Tech. 2015. Vol. 58. N 9. P. 953 – 957.
11. Tsuji K. Grazing-exit electron probe X-ray microanalysis (GE-EPMA): Fundamental and applications / Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2005. Vol. 60. N. 11. P. 1381 – 1391.
12. Wendt M., Krajewski T., Bimberg R. Detection of thin surface films by electron beam microanalysis. A comparison between wavelength-dispersive and energy-dispersive microprobes / Physica Status Solidi (A). 1976. Vol. 36. N 1. P. 253 – 261.
13. Pouchou J. L., Pichoir F., Boivin D. Further improvements in quantitation procedures for X-ray microanalysis / Proceedings of the XII International Symposium on X-Ray Optics and Microanalysis. 1990. P. 52 – 59.
14. Wendt M. Electron probe microanalysis of thin films at variable angle of incidence / Fresenius J. Anal. Chem. 1991. Vol. 340. P. 193 – 196.
15. Joy D. C. Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis. — N.Y.: Oxford Univ. Press, 1995. — 216 p.
16. Reimer L., Krefting E. R. The effect of scattering models on the result of Monte-Carlo calculations / Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy: proceedings of a workshop held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, October 1 – 3, 1975. — US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards: for sale by the Supt. of Docs., US Govt. Print. Off., 1976. N 460. P. 45 – 60.
17. Llovet X. et al. Cross sections for inner-shell ionization by electron impact / J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. Vol. 43. N 1. P. 013102 – 013105.

УДК 543.07,543.08

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ, НЕВОДНЫХ И ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕДАХ¹

© Н. К. Зайцев², А. А. Жаров³, П. В. Мельников², А. Е. Кожухова²*Статья поступила 13 января 2017 г.*

В настоящее время амперометрический метод определения кислорода, использующий электрод Кларка, уверенно вытесняется оптическим, основанным на тушении фосфоресценции красителя молекулярным кислородом, которое преобразуется в значение концентрации по методу градуировочного графика. «Эксперт-009» — первый отечественный серийный анализатор, использующий данный принцип, внесен в Государственный реестр средств измерений в марте 2016 г. Чувствительным элементом датчика является полимерная пленка с распределенным в ней красителем — металлокомплексом фторзамещенного порфирина. Поскольку в процессе измерения образуется высоко химически активный синглетный кислород, материал матрицы должен быть устойчивым к его воздействию. В настоящей работе нами исследована возможность применения в качестве такого материала полигексафторпропилен (ПГФП). Для созданного датчика определены метрологические характеристики: показатель точности при изотермическом измерении при температуре 25,0 °С не превышает 5 %, а для измерений в температурном интервале 5 – 35 °С — 8 %.

Ключевые слова: полигексафторпропилен; перфторированный материал; растворенный кислород; тушение фосфоресценции; определение.

Определение кислорода в различных жидких и газовых средах имеет жизненно важное значение для мно-

гих отраслей экономики, в том числе, химической промышленности, тепловой энергетики, авиации, рыбного хозяйства, а также для очистки сточных вод. Традиционно растворенный кислород (РК) в воде определяют йодометрическим титрованием по Винклеру [1, 2] и электрохимическим методом с использованием амперометрического датчика Кларка [3]. Эти мето-

¹ Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания, код проекта № 3987.

² Московский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия; e-mail: melnikovsoft@mail.ru

³ Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия.