

УДК 621.315.592:548.73

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА *IN SITU* РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ

© 2012 г. И. С. Смирнов, Е. Г. Новоселова, А. А. Егоров, И. С. Монахов\*,  
Московский институт электроники и математики НИУ ВШЭ,  
\*ФГБНУ «Научно–исследовательский институт перспективных материалов и технологий»

В настоящее время особую значимость приобретают методы мониторинга, позволяющие измерять параметры пленочных структур непосредственно во время их формирования — *in situ* методы. Применение этих методов способствует получению пленок с заданными характеристиками, позволяя оперативно корректировать режимы технологического процесса. Рассмотрены возможности метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок в процессе их формирования. Приведены результаты экспериментов по магнетронному напылению наноразмерных пленок кремния и других материалов на кремниевые подложки.

**Ключевые слова:** кремний, магнетронное напыление, рентгеновская рефлектометрия.

### Введение

В настоящее время производство изделий оптики и микроэлектроники требует формирования однослойных и многослойных композиций различного функционального назначения на диэлектрических, полупроводниковых и металлических подложках. Примерами таких структур могут служить оптические интерференционные покрытия, зеркала мягкого рентгеновского диапазона, полупроводниковые сверхрешетки. Особенностью современной электроники является использование все более тонких слоев и переход от микро– к наноразмерным пленкам. Применение таких покрытий предъявляет повышенные требования к качеству поверхности подложки, состоянию границ раздела между слоями и однородности отдельных слоев. Состояние поверхности может быть экспериментально оценено различными физическими (оптическими и зондовыми) методами, каждый из которых имеет свои достоинства и область применения. Особую значимость приобретают методы мониторинга, позволяющие измерять параметры пленочных структур непосредственно во время их формирования — *in situ* методы. Применение этих методов способствует получению пленок с заданными характеристиками, позволяя оперативно корректировать режимы технологического процесса.

В течение последних десятилетий были проведены многочисленные исследования роста и ионного

травления тонких пленок с использованием различных методов. Однако в большинстве из них изучаемый процесс прерывается, а исследования образцов проводятся на воздухе. Очевидно, что такой подход обладает рядом недостатков.

1. Окисление поверхности часто приводит к увеличению шероховатости по сравнению с той, которая образовалась непосредственно после напыления.

2. Взаимодействие поверхности с воздухом приводит к изменению приповерхностного слоя, включая образование оксидного и адгезионного слоев.

3. При исследовании серии образцов (например, пленок разной толщины, нанесенных на одинаковые подложки) возможно появление артефактов.

4. Исследования вне камеры после завершения техпроцесса (*ex situ*) зачастую не позволяют аккуратно определить временную эволюцию параметров образца в зависимости от технологических параметров, например от времени отжига.

Ниже рассмотрены возможности метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения наноразмерных пленок в реальном времени их формирования.

### Образцы и методы исследования

В простом варианте *in situ* рентгеновская рефлектометрия может быть реализована на основе анализа временной зависимости интенсивности зеркально отраженного от

образца рентгеновского пучка, регистрируемой при фиксированном значении угла скольжения  $\theta_0$ . В результате изменения разности фаз волн, отраженных поверхностью растущей пленки и поверхностью подложки, интерференционная картина в точке наблюдения представляет собой осцилляции интенсивности рентгеновского излучения [1]. Для реализации метода был создан вакуумно-технологический комплекс, состоящий из вакуумной камеры, узла напыления и измерительной рентгенорефлектометрической системы.

На практике в большинстве случаев скорость формирования пленок лежит в диапазоне от десятых долей до единиц нанометров в секунду. Это накладывает ограничения на время обработки экспериментальных данных и требует упрощения алгоритмов расчета. В общем случае коэффициент отражения от системы пленка—подложка описывается рекуррентными выражениями [3]. Регистрация временной зависимости коэффициента отражения  $R$  рентгеновских лучей при углах скольжения, значительно превышающих значение критического угла полного внешнего отражения, позволяет использовать кинематическое приближение, в рамках которого формулы для расчета параметров растущей пленки могут быть упрощены. В точках экстремумов выражение для коэффициента зеркального отражения имеет вид

$$R = \frac{1}{16 \sin^4 \theta_0} \left[ (\delta_2^2 D^2 + (\delta_2 - \delta_1)^2 \pm 2\delta_2 D(\delta_1 - \delta_2)) \right],$$

где знак « $\pm$ » соответствует минимальному и максимальному значениям коэффициента отражения  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  соответственно в зависимости от знака величины  $(\delta_1 - \delta_2)$ ;  $\delta_1, \delta_2$  — декременты коэффициента преломления рентгеновских лучей для подложки и пленки соответственно;  $D$  — множитель, учитывающий изменение шероховатости границы раздела пленка—вакуум  $\sigma_{32}$  относительно шероховатости подложки  $\sigma_{21}$ , в качестве которого может быть использован фактор Дебая—Валлера:

$$D = e^{-\frac{1}{2} Q^2 (\sigma_{32} - \sigma_{21})^2},$$

где  $Q$  — вектор рассеяния.

Величина декремента преломления связана с плотностью материала  $\rho$  соотношением [4]

$$\delta = \frac{N_0 e^2}{2\pi m c^2} \lambda^2 \rho \frac{z}{A},$$

где  $z$  — сумма зарядов (атомных номеров);  $A$  — сумма атомных весов всех элементов;  $N_0$  — число Авогадро;  $e, m$  — заряд и масса электрона соответственно;  $c$  — скорость света.

В предположении, что величины декремента преломления и шероховатости растущей пленки являются медленно изменяющимися функциями ее толщины, их можно принять постоянными на

полупериоде осцилляций. Тогда из выражений для среднего значения коэффициента отражения  $\langle R \rangle$  от системы пленка—подложка и контрастности

$$K = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\max} + R_{\min}}$$

определяют значения плотности и среднеквадратичной шероховатости пленки, усредненные по полупериоду осцилляций.

### Результаты и их обсуждение

Одним из преимуществ метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии является возможность получать информацию о параметрах растущей пленки непосредственно при проведении технологического процесса в реальном масштабе времени. Типичная экспериментальная зависимость коэффициента отражения рентгеновского излучения от времени напыления пленки при фиксированном значении угла скольжения представлена на рис. 1. Напыление пленки титана началось через 65 с после начала регистрации временной зависимости коэффициента отражения. Значения  $R(t)$  до этого момента времени соответствуют отражению от подложки кремния. Плотность осаждаемого металла выше плотности подложки, поэтому первым экстремумом на осциллирующей кривой является максимум, положение которого определяется формулой Вульфа—Брега с учетом преломления рентгеновских лучей. При выбранных условиях эксперимента он формируется при достижении пленкой титана толщины  $\sim 2,3$  нм. При постоянной скорости роста последующие экстремумы на экспериментальной зависимости следуют с такой же периодичностью. Процесс напыления был закончен на 170 с, при этом толщина пленки достигла 15,3 нм. При изменении скорости роста частота следования экстремумов изменится. По мере увеличения толщины пленки в процессе напыления амплитуда осцилляций затухает. Это обусловлено увеличением поглощения и ростом шероховатости поверхности пленки. При малых толщинах пленки,

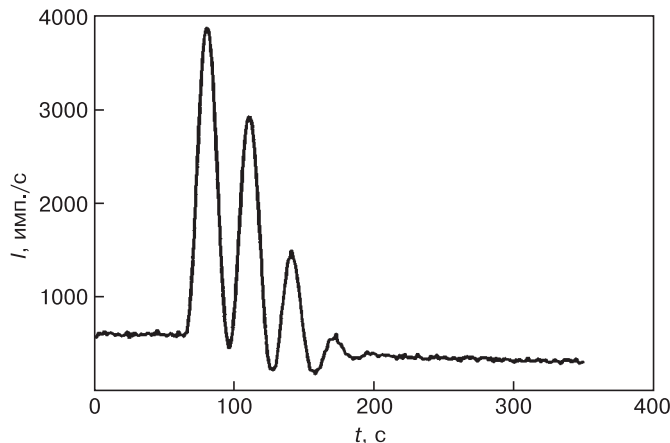


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения рентгеновских лучей от времени напыления пленки титана. Излучение  $\text{CuK}\alpha$ , угол скольжения  $1^\circ$

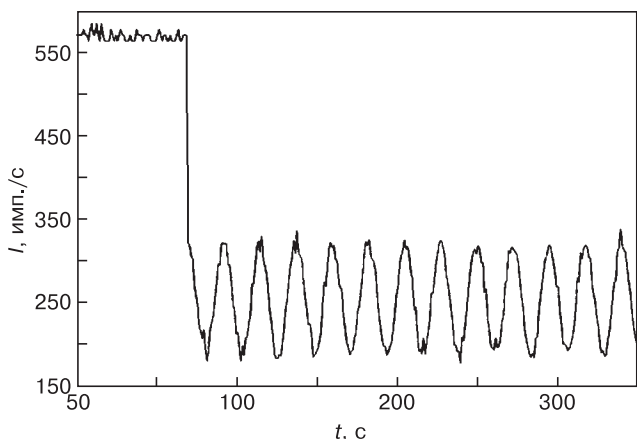


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения рентгеновских лучей от времени напыления пленки кремния на кремниевую подложку. Излучение  $\text{CuK}\alpha$ , угол скольжения  $1^\circ$

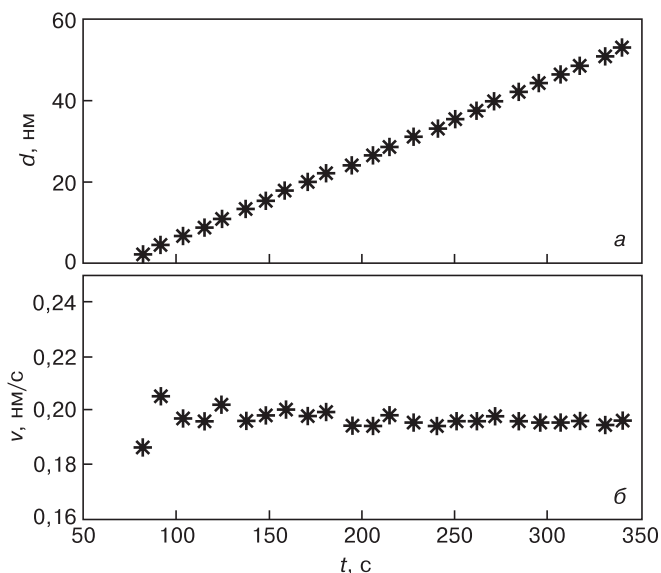


Рис. 3. Зависимость толщины (а) и скорости роста (б) от времени напыления пленки кремния

когда поглощение излучения в ней незначительно, затухание амплитуды осцилляций главным образом обусловлено увеличением шероховатости границы раздела пленка—вакуум.

В случае, если плотность осаждаемого материала меньше плотности подложки, первым экстремумом будет минимум [2]. На рис. 2 представлены результаты эксперимента по напылению кремния на кремниевую подложку. Среднеквадратичная шероховатость использованных подложек, оцененная независимыми методами зондовой микроскопии и рентгеновской рефлектометрии, составляла 0,5 нм. Этот случай интересен тем, что при эпитаксиальном росте осцилляции на экспериментальной зависимости не должны были бы возникнуть вследствие одинаковой плотности пленки и подложки. Однако из полученных результатов видно, что при магнетронном распылении пленка осаждаемого кремния имеет меньшую плотность, чем плотность подложки, — первый экстремум минимум. Понижилась и общая регистрируемая интенсивность.

На рис. 3 приведены зависимости толщины и скорости роста пленки от времени напыления, рассчитанные по экспериментальной кривой рис. 2. Из представленной зависимости следует, что скорость роста оставалась практически постоянной на уровне  $\sim 0,2$  нм/с. Рассчитанные значения декремента преломления и шероховатости поверхности пленки в зависимости от времени напыления практически постоянны. Шероховатость поверхности осаждаемой пленки кремния составила  $\sim 0,7$  нм и слабо менялась при увеличении толщины до 55 нм. Декремент преломления заметно меньше декремента объемного материала ( $7,65 \cdot 10^{-6}$ ). Это свидетельствует о том, что на поверхности подложки осаждается пленка кремния с плотностью  $\sim 2,1$  г/см<sup>3</sup>, которая меньше плотности объемного кремния (2,32 г/см<sup>3</sup>). По-видимому, это связано с пористостью пленок, формируемых методом магнетронного напыления. Ранее формирование такой структуры отмечалось в работе [5].

### Заключение

На основе экспериментов, проведенных в реальных технологических условиях магнетронного осаждения, подтверждены возможности метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок:

- метод является неразрушающим;
- позволяет контролировать толщины пленок в диапазоне 1—100 нм в реальном времени их формирования;
- позволяет оценивать плотность растущих пленок и шероховатость их поверхности;
- не имеет ограничений к типу исследуемых материалов в любых сочетаниях пленка—подложка;
- не влияет на ход технологического процесса, так как измерительная система вынесена за пределы рабочей камеры.

### Библиографический список

1. Новоселова, Е. Г. Материалы IV Междунар. науч. семинара «Современные методы анализа дифракционных данных» / Е. Г. Новоселова, И. С. Смирнов, М. Г. Тюржанов. – В. Новгород, 2008. – С. 150—152.
2. Мишетт, А. Оптика мягкого рентгеновского излучения / А. Мишетт. – М.: Мир, 1989. – 351 с.
3. Tolan, M. X-ray scattering from soft matter thin films. Material science and basic research. // M. Tolan / Springer tracts in modern physics. – 1999. – V. 148. – P. 197.
4. Виноградов, А. В. Зеркальная рентгеновская оптика / А. В. Виноградов, И. А. Брытов, А. Я. Грудский и др. – Л.: Машиностроение, 1989. – 463 с.
5. Белянин, А. Ф. Наноматериалы. IV. Тонкие пленки как наноструктурированные системы / А. Ф. Белянин, М. И. Самойлович. – М.: ЦНИТИ «Техномаш», 2008. – 256 с.