

Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки.

Хрестоматія.

Назва дисципліни: Методи і засоби опрацювання аналогово-цифрових сигналів.

Викладач: д.т.н., професор Новосядлий Степан Петрович

Список використаних джерел:

1. Д.Ю. Эйдукас, Б.В. Орлов, Л.М. Попель. Измерение параметров цифровых интегральных схем - М.: Радио и Связь - 1989 - 386 с.
2. Новосядлий С.П., Терлецький А.І. Діагностика субмікронних структур ВІС. Монографія - Івано-Франківськ: Сімик - 2016 – 480 с.
3. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов - М: Высшая школа - 1985 - 150 с.
4. М. Дорожовець, В. Мотало, Б. Стадник, В. Василюк, Р. Борек, А Ковальчик. Основи метрології та вимірювальної техніки у 2-х томах - Л: ЛП - 2005 - 528 с.
5. Поліщук Є.С., Дорожовець М.М., Яцук В.О. Метрологія та вимірювальна техніка - Л: Бескид Біт - 2003 - 544 с.

## Розділ 5. ТРАНСМІСІЙНА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Трансмiсiйна (просвiчуюча) електронна мiкроскопiя (англ.: *Transmissions Electron Microscopy – TEM*) бере свiй початок з першого електронного мiкроскопа, збудованого 1931 року нiмецькими iнженерами Е. Ruska i М. Knoll. Власне тодi, понад вiсiмдесят рокiв назад, було вiдкрито, що неоднорiднi коаксiальнi (у виглядi тiл обертання) магнiтнi поля можна використовувати для фокусування електронних пучкiв, тобто вони являють собою магнiтнi (електроннi) лiнзи. Постiйнi науковi пошуки в цьому напрямi привели до створення високоякiсних електронних лiнз iз полюсними наконечниками, якi використовують у сучасних електронних мiкроскопах. Такi лiнзи мають дуже малi фокуснi вiдстанi та вiдповiдно дають надзвичайно великi збiльшення зображення об'єкта.

Як вiдомо, максимальна роздiльна здатнiсть оптичного мiкроскопа прямо пропорцiйна довжинi використовуваної хвилi свiтла (правило Аббе) i не перевищує 0,2 мкм. Електрони, в свою чергу, можна розглядати як хвилi де Бройля, довжина яких приблизно на п'ять порядкiв менша вiд довжини оптичних хвиль. Це означає, що збiльшення електронного мiкроскопа, порiвняно з оптичним (яке не перевищує  $3 \cdot 10^3$ ), теоретично може бути в стiльки ж разiв бiльшим, тобто приблизно  $10^8$ . Однак, у зв'язку зi значною сферичною аберациєю електромагнiтних лiнз, максимальне збiльшення сучасних електронних мiкроскопiв дещо нижче i сягає  $2 \cdot 10^6$ , що вiдповiдає межi роздiльної здатностi на рiвнi 0,1 нм.

Завдяки такiй високiй роздiльнiй здатностi TEM можна використовувати для дослiдження, вимiрювання та вiзуального контролю структур ВiС, якi виготовляють за технологiчними процесами  $10 \div 100$  нм, чого не можна здiйснити за допомогою звичайних оптичних мiкроскопiв. Тому TEM належить до високоефективних методiв аналізу субмiкронних структур ВiС. Крiм того, це один iз сучасних методiв дослiдження електрофiзичних параметрiв твердих тiл, на основi якого формуються суб- чи наномiкроннi структури, зокрема кремнiю, арсенiд галiю тощо.

### 5.1. Технологiя приготування вiрцiв для TEM

Об'єктом дослiдження в TEM є тонкий вiрець, який прозорий для електронiв i зберiгає всi характеристики дослiджуваного матерiалу. Прозорiсть об'єкту для електронiв залежить насамперед вiд атомного номера матерiалу вiрця та прискорюючої напруги, тобто вiд енергiї падаючих на вiрець електронiв. Максимальна товщина вiрця (у виглядi фольги) за умови прискорюючої напруги 100 кВ, становить для урану – 0,1 мкм; залiза – 0,5 мкм; алюмiнiю – 1 мкм. Граничну прозорiсть об'єкта слiд враховувати в тих випадках, коли за необхідної орієнтацiї фольги не вдається отримати достатньо контрастного фотографiчного знiмка упродовж тривалого часу освiтлення. Максимальний час освiтлення, в свою чергу, визначається параметрами стабiльностi напруги та струму лiнз, а також стабiльностi вiрця.

Достатнiй ступiнь контрастностi пов'язаний з деталiзацiєю самої

структури. Фольга тоді вважається зразком масивного матеріалу, коли вона містить усі дефекти кристалічної структури в тій же кількості та розподілені таким же чином, як і в основному матеріалі, а в процесі приготування взірців не виникає нових дефектів. Прозорі для електронів взірці можна приготувати безпосередньо шляхом осадження з розчину або випаровуванням. Крім того, можна кристалізувати легкоплавкі метали у вигляді тонких плівок, наприклад, у середині дротяного кільця, яке витягують з розплаву металу.

На основі аналізу тонких плівок матеріалу можна зробити певні висновки щодо їхньої структури, однак не завжди можна екстраполювати отримані результати на структуру масивного матеріалу. З іншого боку, власне масивні матеріали в різноманітних формах, таких як зливки, заготовка, взірець для випробувань або готова продукція (кремнієві чіпи), є здебільшого об'єктом дослідження ТЕМ.

Для дослідження структури матеріалів, металів та сплавів за допомогою оптичних кристалографічних мікроскопів (див. розділ 3) виготовляють шліфи та мікрошліфи. Для дослідження в ТЕМ такі взірці не підходять, оскільки вони надто товсті та непрозорі для електронів. Тому для ТЕМ приготують спеціальні об'єкти – репліки (відбитки) з поверхні добре відполірованих та протравлених мікрошліфів (непрямий метод дослідження матеріалів) або ж металеві фольги, отримані шляхом стоншення досліджуваних масивних взірців (прямий метод досліджень). Розглянемо основні з відомих сучасних методів приготування таких об'єктів (взірців) для досліджень у ТЕМ.

**1. Метод реплік.** Просвічування реплік (відбитків з поверхні) є одним із способів дослідження матеріалів за допомогою ТЕМ. Під реплікою розуміють прозору для електронів плівку, структура якої відтворює структуру поверхні досліджуваного об'єкта. Цей метод застосовують для:

- вивчення рельєфу масивних об'єктів, непрозорих для електронів;
- взірців, які не проводять електричний струм (дослідження таких матеріалів ускладнюється внаслідок накопичення на поверхні взірця електронів, які формують зображення в ТЕМ);
- дослідження структури виділень, які фіксують за допомогою репліки.

Репліка повинна повністю відтворювати рельєф поверхні мікрошліфа та не проявляти власну структуру. Як матеріал реплік здебільшого застосовують різноманітні лаки (в тому числі провідні) та вуглецеві (карбонові) плівки. Розрізняють репліки сталої та неоднорідної товщини. За способом виготовлення всі репліки поділяються на три принципово різні групи: одноступеневі (безпосередні відбитки досліджуваної поверхні), двоступеневі (насамперед отримують негативний відбиток, з якого знімають репліку - позитив) та екстракційні (матеріалом репліки захоплюють частки досліджуваної речовини на поверхні взірця).

Одноступеневі репліки виготовляють шляхом вакуумного розпилення речовини (вуглецю, кварцу, титану тощо) на поверхню досліджуваного взірця. Після напилення взірець стравлюють, а отриману репліку часто покривають (під ковзним кутом) шаром важкого металу з метою підвищення контрастності зображення ТЕМ. Отримані в такий спосіб репліки дають

можливість відтворювати найдрібніші деталі рельєфу поверхні досліджуваного взірця.

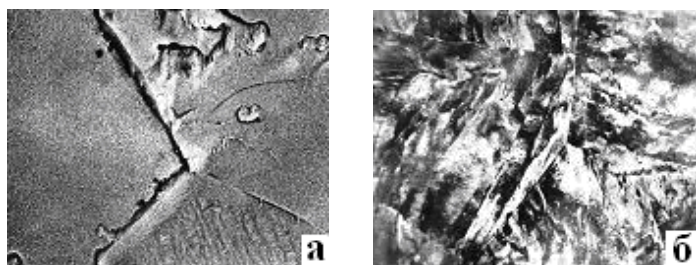
Для алюмінію і його сплавів, міді та деяких інших матеріалів можна використовувати оксидну плівку, яка утворюється на приготівленій поверхні взірця шляхом анодування у відповідному розчині чи окисненням у певній атмосфері. Крім того, застосовують також репліки, виготовлені нанесенням тонкого шару лаку (наприклад, 4%-го розчину колодію в амілацетаті) або фотографічного желатину. Після висихання такої репліки її акуратно відділяють від досліджуваної поверхні, а контрастність зображення в ТЕМ підвищують, як і для вакуумно напилених реплік (див. вище). Недоліком лакових та желатинових реплік є їхня низька електропровідність.

Одноступеневі репліки є "негативними" відбитками поверхні. Якщо на лакову чи желатинову "негативну" репліку напилити шар вуглецю або металу, а потім розчинити рештки "негативу" у відповідному розчині (ацетоні, амілацетаті тощо), то отримаємо двоступеневу репліку – "позитив", яка вже буде провідною і придатною для дослідження в ТЕМ.

Екстракційні репліки часто використовують в аналітичних ТЕМ, оскільки вони дають можливість екстрагувати частинки з оточуючої матриці і в такий спосіб позбутися її фону. Такі репліки часто виготовляють в декілька етапів. Насамперед взірець шліфують таким чином, щоби досліджувані частинки розташовувались поблизу його поверхні. Далі використовують селективний травник, який розчиняє матрицю взірця, але не розчиняє частинки. Наступним етапом на поверхню взірця напилюють вуглецеву плівку, яка захоплює (обволікає) частинки. Після зтравлювання залишків матриці в тому ж травнику отриману репліку досліджують у ТЕМ.

За допомогою названих методів приготування реплік досягають вертикальної роздільної здатності (висота сходинки) від 1 до 2 нм, а горизонтальна роздільна здатність становить  $10 \div 20$  нм. Роздільна здатність реплік обмежується, головним чином, власною структурою відбитків. Незважаючи на це, результати, отримані за допомогою реплік у ТЕМ, є кращі, ніж ті, які досягають за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

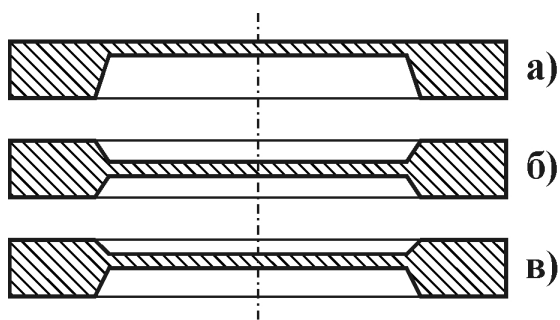
Порівняно з прямим просвічуванням тонких взірців, прозорих для електронів, репліки не несуть жодної інформації щодо внутрішньої будови матеріалу. Крім того, в процесі виготовлення реплік у більшості випадків руйнується поверхня матеріалу. Однак інколи репліки можуть дати набагато більше інформації, ніж фольгові взірці. На рис. 5.1 показані зображення в ТЕМ межі стикування трьох зерен сплаву, отримані як за допомогою репліки



**Рис. 5.1.** Зображення меж між трьома зернами сплаву, отриманих у ТЕМ за допомогою двоступеневої репліки (а) та фольги (б)

(а), так і за допомогою фольги (б), виготовлених з однієї і тієї ж ділянки поверхні взірця. Можна зауважити, що незважаючи на детальну інформацію щодо структури фольгового взірця, цінна інформація стосовно межі розділу зерен губиться на тлі зображення структури самих зерен.

**2. Приготування прозорі для електронів фольги з масивного матеріалу.** Найбільше інформації щодо структури металу дає прямий метод електронно-мікроскопічного дослідження, коли об'єктом дослідження є тонка металева фольга, виготовлена з об'ємного матеріалу взірця. Така фольга повинна бути прозора для електронів та зберігати всі структурні особливості взірця масивного матеріалу. Це означає, що фольга, отримана шляхом розплющування матеріалу, не є зразком масивного матеріалу. Обидві поверхні тонких ділянок фольги повинні бути паралельні одна одній, плоскими та чистими, а її розміри повинні відповідати тримачу взірця в гоніометрі. Для дослідження в ТЕМ взірці розміщують на спеціальних сітках для закріплення об'єкта або виготовляють у вигляді фольги із самовстановленням.



**Рис. 5.2.** Варіанти форм фольги зі самовстановленням: а) одностороннє стоншення; б) двостороннє стоншення; в) двостороннє стоншення за допомогою різних електролітів

В електронних мікроскопах об'єктотримачі, зазвичай, є універсальними і передбачають діаметр взірця 3,05 мм. Це означає, що для виготовлення взірців із самовстановленням перед виконанням операції стоншення необхідно підготувати шайбу (диск) діаметром 3,05 мм і товщиною  $0,2 \div 0,3$  мм з досліджуваного матеріалу, які потім стоншують шліфуванням до  $0,1 \div 0,15$  мм. Завершальне стоншення пластинки здійснюють хімічним чи електролітичним поліруванням у відповідному реактиві. На рис. 5.2 показані варіанти форм фольги із самовстановленням

для ТЕМ. Такі форми, зазвичай, виготовляють за технологією стоншення кремнієвих пластин, яку використовують для виготовлення мембран ємнісних чи тензорезистивних сенсорів тиску.

**3. Прицільне приготування взірців.** Таким приготуванням взірців називають не просте стоншення об'єктів дослідження до прозорого для електронів стану, а формування просвічуючих ділянок у заздалегідь заданих зонах об'єкта. Для цього зручно використовувати методи літографії з плазмохімічним чи іонноплазмовим травленням.

## 5.2. Будова електронного мікроскопа

Принципова схема ТЕМ подібна до схеми світлового мікроскопа, в якому роль променів світла відіграє пучок електронів, що проходить крізь об'єкт (просвічує його), а роль лінз – спеціальні електромагнітні котушки, які фокусують цей пучок та створюють збільшене зображення структури об'єкта.

Інколи замість електромагнітних використовують електростатичні лінзи. Електронний мікроскоп складається з таких основних частин: системи формування електронного пучка, освітлювальної системи, камери об'єкта, системи формування зображення та реєструючого пристрою.

У системі формування електронного пучка електрони, які звільняються з вістря підігрівного чи автоемісійного катода, прискорюються прикладеною високою напругою. За допомогою циліндра Венельта ці електрони збирають у пучок, який фокусується освітлювальною системою на поверхню (площу) об'єктива. Такий сфокусований пучок (промінь) називається кросовером (або зондом). Густина струму кросовера на об'єкті визначає контрастність отриманого зображення об'єкта і залежить насамперед від щільності пучка електронів на катоді. Порівняно з типовими вольфрамовими підігрівними катодами, які використовують у простих ТЕМ, найкращі параметри пучка електронів дають катоди з гексабориду лантану ( $\text{LaB}_6$ ) і автоемісійні катоди. До їхніх недоліків слід віднести необхідність високого ( $< 10^{-7}$  Па) вакууму для автоемісійних катодів та значний час прогріву для катодів з  $\text{LaB}_6$ .

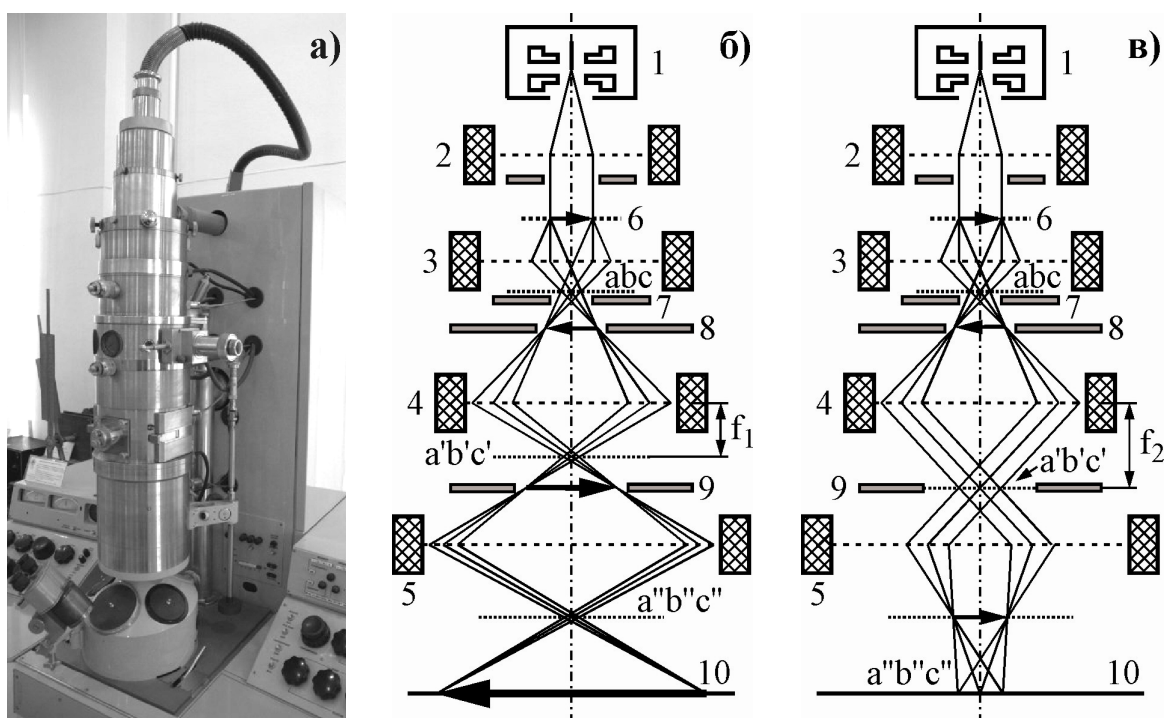
Зменшене зображення кросовера створюється освітлювальною системою дволінзового конденсора, яка забезпечує діаметр пучка на площині об'єкта в межах 2 мкм. Конденсорні діафрагми обмежують апертурний кут, тим самим зменшуючи вплив електромагнітних лінз. Астигматизм другої конденсорної лінзи додатково корегують за допомогою стигматора. Максимальний нахил електронного пучка відносно осі ТЕМ не повинен перевищувати  $\pm(3 \div 6)^\circ$ .

Камера об'єкта звичайного електронного мікроскопа є доволі малою, оскільки візріць розміщений безпосередньо поблизу полюсного наконечника об'єктивної лінзи. При цьому слід забезпечити можливість доволі значного повороту візріця відносно падаючого електронного пучка для того, щоби мати достатню кількість варіантів дифракційних контрастів. Саме тому до гоніометрів, які є невід'ємною частиною будь-якого мікроскопа, ставлять максимальні вимоги щодо діапазону кутів повороту та точності їх вимірювання. Зазвичай використовують нахил площини візріця на  $30^\circ$  відносно довільно вибраної осі або нахил на  $\pm 60^\circ$  відносно незмінної осі одночасно з обертанням візріця на  $360^\circ$ . Гоніометри дозволяють тестувати візріць за ходом променя таким чином, щоби точка перетину осі повороту візріця й оптичної осі мікроскопа лежала в площині об'єкта.

Через форвакуумну камеру візріць вводять у колону мікроскопа, в якій підтримують високий вакуум. Двоступеневий шлюзовий механізм забезпечує такий рівень вакууму в колоні навіть під час зміни візріця, що дозволяє неперервно подавати високу напругу на анод та підвищує експресність вимірювань. Під дією електронного пучка компоненти залишкового газу в колоні розкладаються на продукти розпаду, які накопичуються у вигляді так званих забруднюючих шарів на верхній та нижній поверхнях фольги, що зменшує роздільну здатність і контраст зображення. Значно усунути негативний вплив такого явища можна за умови суттєвого підвищення вакууму в зоні візріця, якого досягають за допомогою високовакуумної гетероіонної сорбційної помпи.

Формування збільшеного зображення об'єкта в класичній схемі ТЕМ здійснюється за допомогою трьох лінз: об'єктивної, проміжної та проєкційної. Такі мікроскопи прийнято називати трилінзовими, хоча вони, зазвичай, містять ще додаткові лінзи конденсора для формування освітлювального електронного пучка. Класичний ТЕМ передбачає два режими роботи: збільшення мікрозображення об'єкта або спостереження дифракційної картини, яка виникає в результаті розсіювання пучка електронів на об'єкті (взірці). Розглянемо детальніше хід електронних пучків (променів) у типовому трилінзовому мікроскопі (рис. 5.3).

Електронна гармата 1 та електромагнітна конденсорна лінза 2 разом з конденсорною діафрагмою формують на взірці 6 слабо розбіжний пучок електронів. Взірець розміщений в передній фокальній площині об'єктивної лінзи 3. Електрони, розсіяні взірцем, фокусуються в задній фокальній площині об'єктива, де розташовується апертурна діафрагма 7, причім в одну точку збираються електрони, розсіяні різними точками взірця під одним і тим же кутом. Це означає, що в цій площині формується первинне дифракційне зображення об'єкта  $abc$  (електронограма). Інтерференція цих дифрагованих електронних пучків в площині селекторної діафрагми 8 дає первинне збільшене зображення об'єкта (зазвичай приблизно в 100 разів).



**Рис. 5.3.** Зовнішній вигляд (а) та хід променів у трилінзовому електронному мікроскопі в режимі формування мікроскопічного зображення (б) та в режимі отримання дифракційної картини (в). Основні вузли: електронна гармата (1), лінзи: конденсорна (2), об'єктивна (3), проміжна (4) та проєкційна (5), площина взірця (6), діафрагми: апертурна (7), селекторна (8) та польова (9), екран (10)

Зображення з площини селекторної діафрагми проміжною лінзою 4 переноситься в площину польової діафрагми 9 з невеликим ( $\sim 10$ -разовим) збільшенням, а головна проекційна лінза 5 переносить це зображення зі своєї передньої фокальної площини на екран 10 (тобто в свою задню фокальну площину), збільшуючи приблизно в 100 разів. Таким чином, загальне збільшення мікроскопа з трьома формуючими зображення лінзами становить приблизно  $10^5$  разів. Завдяки застосуванню в проекційній системі двох лінз (4 і 5) можна легко змінювати збільшення в доволі широких межах із відповідною зміною відображуваного поля об'єкта та з незмінним розміром отриманого кінцевого зображення. Плавна зміна збільшення досягається зміною струму в проміжній лінзі та ступенево – в проекційній.

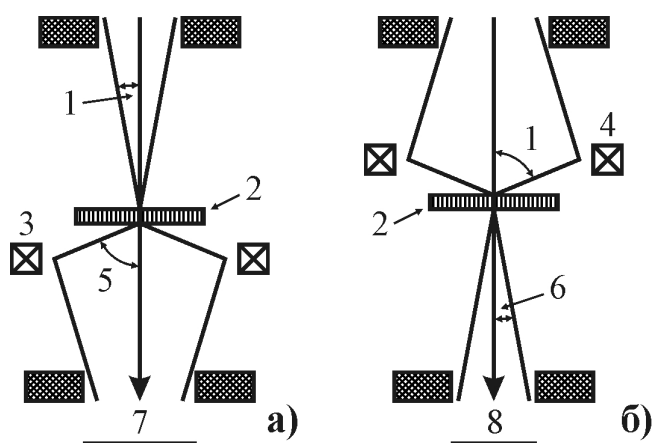
Проміжна лінза також дозволяє отримувати на екрані збільшене зображення дифракційної картини. Для цього слід зменшити струм проміжної лінзи настільки, щоби її фокусна відстань збільшилась з  $f_1$  до  $f_2$ . Тоді її передній фокус розташовуватиметься в площині первинного дифракційного зображення абе, яке проміжною та проекційною лінзами буде перенесене зі збільшенням на площину екрану. Таким чином, змінюючи струм проміжної лінзи, можемо переводити мікроскоп з режиму спостереження мікроскопічного зображення в режим спостереження дифракційної картини (мікродифракції) та навпаки.

Використовуючи селекторну діафрагму чи переміщуючи взірець, отримують дифракційні картини від різних ділянок, розмір яких визначається фактичними розмірами селекторної діафрагми та оптичною силою об'єктивної лінзи. Цей розмір, зазвичай, становить приблизно 1 мкм.

Для того, щоби можна було змінювати збільшення в широких межах, в удосконалених схемах сучасних мікроскопів за об'єктивною лінзою розміщують не 2, а 4 лінзи: дифракційну, проміжну та дві проекційні. В такому випадку дифракційна лінза, яка розміщена за об'єктивною, формує одне з двох проекційних зображень. Для отримання електронogram об'єктивна апертурна діафрагма, що розташована в площині заднього фокусу об'єктивної лінзи, виводиться із зони ходу променів у той час, як селекторна діафрагма, навпаки, вводиться в площину зображення об'єктивної лінзи. Для спостереження мікрозображення структури об'єкта об'єктивну апертурну діафрагму розміщують у зоні ходу променів тоді, як селекторна діафрагма в площині зображення об'єктивної лінзи виводиться із зони ходу променя. Відомо, що електрони в магнітному полі лінзи рухаються вздовж спіральної траєкторії. Оскільки електронogram і зображення структури при цьому передаються на екран із різних площин у зоні ходу променя, то вони взаємно повернуті одна відносно іншої. Для автоматичного реєстрування та опрацювання мікрозображень і електронogram замість флуоресцентного екрану в ТЕМ встановлюють фотореєструючі пристрої, сигнал з яких відображається безпосередньо на екрані монітору.

Трансмісійний (просвічуючий) електронний мікроскоп може працювати також у режимі скануючого (растрового) трансмісійного електронного мікроскопа (СТЕМ, англ.: Scanning Transmissions Electron Microscopy –

STEM), якщо зменшити розміри електронного зонда на взірці з одночасним скануванням ним поверхні взірця. Для цього замість подвійної конденсорної системи застосовують трилінзовий конденсор, в якому після другої лінзи розташовуються магнітні відхиляючі котушки або ж електростатичні пластини. Вперше такий електронний мікроскоп було побудовано 1938 р. Манфредом фон Арденне, який фактично додав скануючу систему до ТЕМ. В цьому мікроскопі отримане зображення реєструвалось на фотоплівку, яка переміщувалась синхронно з електронним пучком. Для отримання повноцінного зображення його необхідно було накопичувати впродовж значної кількості циклів сканування, що займало доволі тривалий час. Сучасні STEM для реєстрування сигналу використовують фотопомножувачі або так званий детектор Еверхарта-Торнлі, принцип дії якого розглядається в наступному розділі (п. 6.3).



**Рис. 5.4.** Хід променів в ТЕМ (а) та STEM (б). 1) апертура освітлюючого електронного пучка; 2) взузірець; 3) об'єктивна лінза; 4) третя конденсорна лінза; 5) апертура об'єктива; 6) апертура детектора; 7) екран. 8) детектор

Спорідненість систем ТЕМ і STEM, зазвичай, демонструють за допомогою схем ходу променів (рис. 5.4). Можна зауважити, що співвідношення апертур падаючого на взузірець пучка електронів та пучка, що пройшов через взузірець, для ТЕМ і STEM є взаємно інверсними (дзеркальними). У випадку STEM, завдяки використанню короткофокусної третьої конденсорної лінзи, падаючий на взузірець пучок електронів має значну апертуру, що відповідає його сильному фокусуванню (зменшене зображення кросовера на поверхні взузірця сягає 2 нм).

Електрони, які проходять через взузірець, відхиляються частиною поля об'єктивної лінзи в детектор STEM. При цьому проміжна та проекційна лінзи не використовуються. Величина коефіцієнта збільшення в режимі STEM залежить насамперед від розміру кросовера на поверхні взузірця та параметрів сканування (растру). Сучасні електронні мікроскопи можуть працювати як в режимі ТЕМ, так і в режимі STEM.

### 5.3. Основні типи контрасту в електронному мікроскопі

Контрастом називається різниця в яскравості різних ділянок (елементів) зображення, яка визначається відношенням  $K = (I_o - I_{\phi})/I_{\phi}$ , де  $I_o$  – яскравість об'єкта,  $I_{\phi}$  – яскравість тла (фону). Контраст необхідний для отримання такого розподілу яскравості елементів зображення, який дозволяє їх однозначну ідентифікацію та вимірювання їхніх геометричних розмірів. Власне

від величини забезпечуваного контрасту залежить такий параметр, як роздільна здатність приладу, в тому числі електронного мікроскопа.

Електронно-мікроскопічне зображення є результатом взаємодії електронів освітлювальної системи з хвилюю зарядової густини об'єкта (поглинання електронів незначне або відсутнє). Електрони пучка взаємодіють з електронними оболонками атомів взірця та частково розсіюються ними. В результаті цього з нижньої поверхні взірця електрони виходять як в напрямі падаючого пучка, так і частково в інших напрямках. За допомогою апертурної діафрагми (діафрагма об'єктивної лінзи) виділяють або основний, або розсіяний пучок, завдяки чому досягають необхідної контрастності зображення.

Світлопольні зображення отримують шляхом виділення тільки основного пучка (розсіяні електрони поглинаються апертурною діафрагмою). Будь-який елемент світлопольного зображення виглядає темнішим на загальному світлому тлі. Недоліком такого зображення є невисока контрастність суміжних елементів зображення, оскільки основний пучок, що формує тло, здебільшого має вищу інтенсивність, ніж розсіяний.

Темнопольні зображення, навпаки, передбачають поглинання основного пучка. В цьому випадку зображення формується тільки завдяки розсіяним електронам, що значно підвищує контрастність зображення суміжних елементів. Однак розсіяні електрони важче сфокусувати, в результаті чого дещо зменшується роздільна здатність. Крім того, розсіяний пучок часто має досить низьку інтенсивність, тому для отримання яскравого контрастного темнопольного зображення необхідно підвищувати інтенсивність падаючого пучка електронів, що може пошкодити взірець. Загалом зображення, отримані у світлому й темному полях, часто не є просто взаємними негативами – на них помітні різні деталі. Зазвичай обидва способи зображення використовують паралельно.

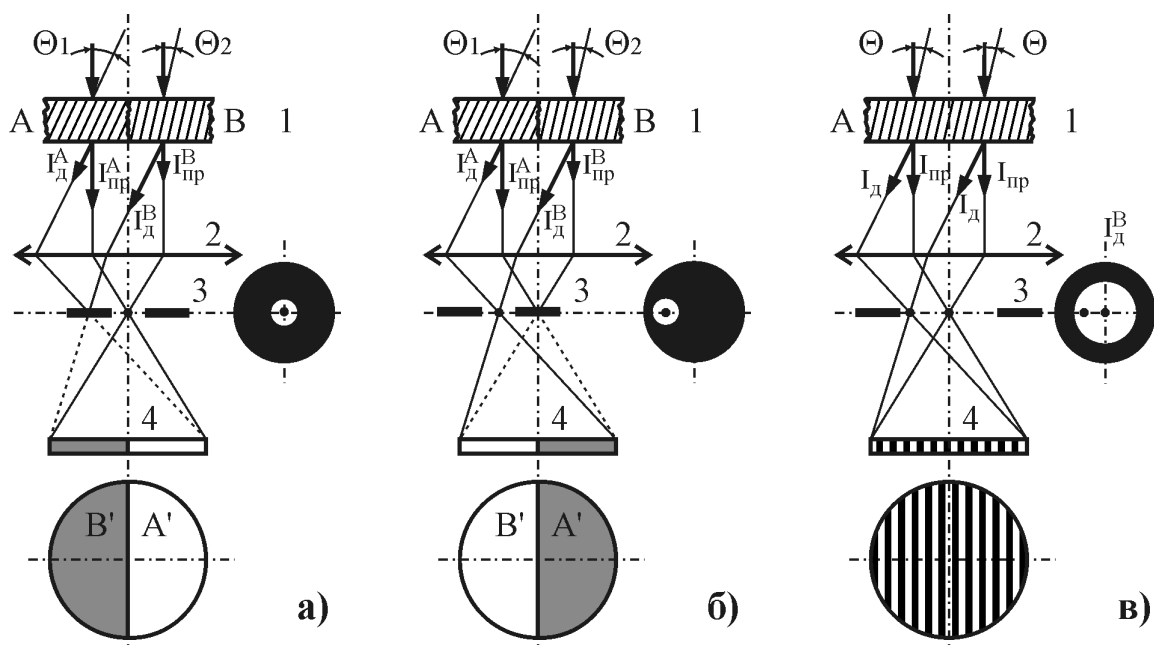
В електронному мікроскопі контраст може бути двох видів: абсорбційний та дифракційний. Для аморфних матеріалів основним видом контрасту є абсорбційний контраст, який зумовлений різною товщиною чи більшою густиною суміжних ділянок взірця. Для товстіших чи щільніших ділянок розсіювання електронів здійснюється на більший кут, внаслідок чого інтенсивність електронного пучка, що проходить через взірець, у межах апертури об'єктивної лінзи (зазвичай  $0,05 \div 0,5^\circ$ ) буде меншою, ніж для тонших ділянок чи ділянок з низькою густиною. Тому у випадку світлопольного зображення товстіші та щільніші ділянки виглядатимуть темнішими на загальному світлому тлі.

У випадку кристалічних об'єктів (взірців) основним є дифракційний контраст, який зумовлений дифракційним розсіюванням пучка електронів, що падає на тривимірну періодичну кристалічну ґратку. Якщо такий пучок розглядати як деяку когерентну хвилю, то результатом дифракції цієї хвилі є система пучків, що виходять з різних точок взірця зі сталою різницею фаз. Виникаюче за взірцем хвильове поле являє собою систему дифракційних максимумів у фокальній площині об'єктивної лінзи. Розміщена в цій площині апертурна діафрагма використовується для формування контрасту. Залежно

від співвідношення між величиною кута дифракції та значенням апертурного кута (розмірами апертурної діафрагми) розрізняють два види дифракційного контрасту – амплітудний та фазовий.

У випадку амплітудного контрасту інтенсивність дифрагованого пучка електронів визначається розміщенням кристалічних площин ( $hkl$ ) відносно напрямку падаючого пучка. Якщо кут  $\Theta$  між цими площинами та напрямом падіння збігається з бреггівським, то інтенсивність дифрагованого пучка  $I_d$  має максимальне значення. Чим більше площини ( $hkl$ ) відхиляються від бреггівського кута, тим менша величина  $I_d$ . Якщо не враховувати поглинання електронів речовиною взірця, то інтенсивність електронного пучка, що проходить через взірець у напрямі падаючого пучка інтенсивністю  $I_o$ , матиме значення  $I_{пр} = I_o - I_d$ .

Для більшості металів та сплавів мінімальний кут дифракції становить  $0,7 \div 2,0^\circ$ , що дещо більше максимального апертурного кута. Це означає, що через апертурну діафрагму може пройти тільки один з променів: прямий чи дифрагований, як продемонстровано на рис. 5.5, а, б. На цьому рисунку досліджувана ділянка взірця складається з двох зерен А та В, кожне з яких має власну орієнтацію відбиваючих площин ( $hkl$ ). Завдяки різниці в інтенсивності дифрагованого та прямого пучків для різних зерен взірця в площині зображення об'єктивної лінзи формується дифракційний контраст ( $A'B'$ ). Для отримання світлопольного зображення використовують прямий промінь, для темнопольного – дифрагований. Ті ділянки (зерна) взірця, які мають орієнтацію, ближчу до відбиваючого бреггівського для деякого сімейства



**Рис. 5.5.** Схема формування світлопольного (а), темнопольного (б) дифракційних контрастів та фазового (в) контрасту: 1) взірець; 2) об'єктивна лінза; 3) апертурна діафрагма, 4) первинне мікроскопічне зображення; А, В – зерна різної орієнтації

площин ( $hkl$ ) (в даному випадку зерно В) будуть на світлопольному зображенні виглядати темнішими та, навпаки, світлішими на темнопольному.

Для отримання зображення взірця в світлому полі використовують тільки прямий пучок, що проходить через апертурну діафрагму, розміщену на оптичній осі мікроскопа. Якщо змістити апертурну діафрагму таким чином, щоби через неї проходив тільки пучок, дифрагований на бреггівський кут, то отримаємо темнопольне зображення. В цьому разі зображення формується електронами, які проходять далеко від осі об'єктивної лінзи. Оскільки на периферії об'єктивної лінзи внаслідок неоднорідності магнітного поля сильніше проявляються явища аберації, то зменшується чіткість зображення кожної окремої точки взірця та погіршується роздільна здатність темнопольного зображення. Для отримання темнопольного зображення з такою ж роздільною здатністю, як і світлопольного, необхідно спрямовувати падаючий на взірець пучок електронів під кутом  $2\Theta$ , для чого слід нахилити взірець на цей же кут. Тоді дифрагований пучок буде спрямований уздовж центральної осі мікроскопа.

Фазовий, або інтерференційний контраст утворюється в тому випадку, коли через апертурну діафрагму проходять два пучки – прямий та дифрагований. Рис. 5.5, в демонструє утворення системи паралельних інтерференційних смуг, що відповідають кристалографічним площинам ( $hkl$ ), на яких відбулась дифракція падаючого електронного пучка. Насправді ми маємо не одновимірну кристалічну ґратку, а тривимірну, тому паралельні інтерференційні смуги, накладаючись одна на одну під певними кристалографічними кутами, дають сукупність точок – інтерференційних максимумів, які фактично відповідають зображенню оберненої кристалічної ґратки взірця. Для отримання фазового контрасту слід забезпечити апертурний кут більше ніж  $2\Theta$ , а також роздільну здатність вищу, ніж відстань між кристалографічними площинами ( $hkl$ ). Такими можливостями володіють тільки електронні мікроскопи високої роздільної здатності. Фазові контрасти використовують для дослідження недосконалостей кристалічної структури: зерен, меж між ними, дислокацій, неоднорідностей тощо.

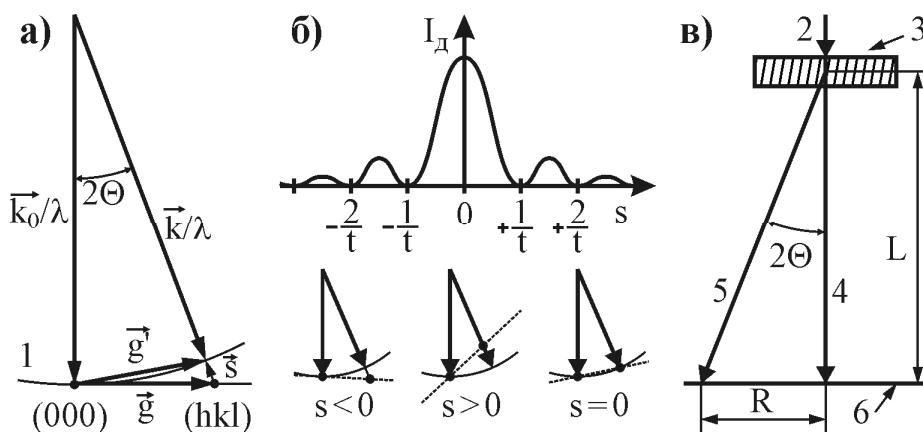
Реальні структури, які формуються в твердому тілі в результаті проведення різноманітних оброблень, досліджують здебільшого за допомогою дифракційного контрасту. Розглянемо детальніше утворення дифракційного контрасту в електронному мікроскопі.

Дифракційний контраст залежить від використаної системи рефлексів, а його формування пояснюється відомими законами теорії дифракції. Геометричне розміщення дифракційних максимумів у площині електроннограми визначається законом Бреггів:  $2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$ , де  $d$  – відстань між кристалографічними площинами,  $\Theta$  – бреггівський кут,  $\lambda$  – довжина хвилі де-Бройля електронів,  $n$  – порядок відбиття. У термінах оберненої ґратки умова Бреггів виконується тільки тоді, коли різниця хвильових векторів падаючого  $\vec{k}_0$  і дифрагованого  $\vec{k}$  пучків збігається з вектором  $\vec{g}$  оберненої ґратки, тобто коли сфера Евальда перетинає один із вузлів ґратки в оберненому просторі. В

цьому випадку закон Бреггів має вигляд  $\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{g}$ .

На відміну від дифракції рентгенівських променів, у випадку дифракції електронів відпадає необхідність у дотриманні точних бреггівських умов, оскільки мала довжина хвилі електронів (0,037 нм для енергії 100 кеВ) зумовлює значну величину хвильових векторів падаючого та дифрагованого пучків та дуже вузький (менше  $2^\circ$ ) кутовий діапазон дифракції. Завдяки цьому електроннограма фактично являє собою плоский переріз оберненої ґратки кристала. Крім того, зображення вузлів оберненої ґратки набувають протяжних розмірів певної форми, тобто інтенсивність дифрагованого пучка розподіляється в межах рефлексу.

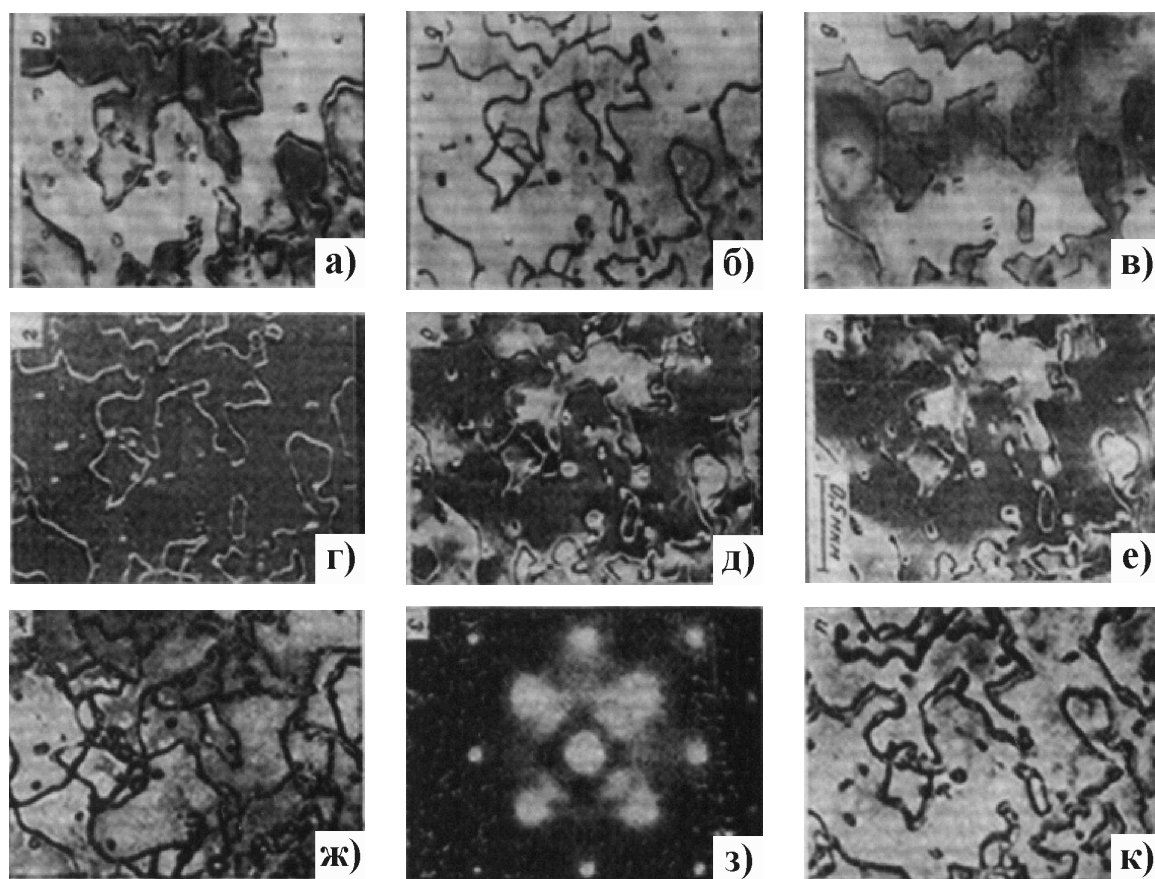
Основною умовою досягнення контрасту є зміна ступеня дифракції електронів у межах спостережуваної ділянки взірця, яка призводить до відповідної зміни інтенсивності  $I_d$  дифрагованого пучка, а оскільки інтенсивність пучка  $I_{пр}$ , який пройшов крізь взірець і за напрямом збігається з первинним  $I_o$ , визначається співвідношенням  $I_{пр} = I_o - I_d$ , то і до зміни його інтенсивності. Для достатньо тонких взірців (таких, які використовуються в ТЕМ) або у випадку значних відхилень площин  $(hkl)$  від бреггівського положення, величина  $I_d$  набагато менша  $I_{пр}$ . Причиною цього в останньому випадку є те, що центр вузла  $(hkl)$  оберненої ґратки не належить сфері Евальда, а дещо зміщений від неї на вектор  $\vec{s}$  (рис. 5.6, а). Це означає, що вектор дифракції  $\vec{g}' = (\vec{k} - \vec{k}_0)/\lambda = \vec{g} + \vec{s}$  не збігається з вектором оберненої ґратки  $\vec{g}$ . Теоретичний розгляд з використанням побудови Френеля дає таку залежність інтенсивності дифрагованого пучка від величини модуля вектора  $\vec{s}$ :  $I_d = [\sin^2(\pi \cdot t \cdot s)] / (\pi \cdot s)^2$ , де  $t$  – товщина взірця. З цього виразу випливає, що величина  $I_d$  має максимальне значення для  $s = 0$ , а для значень  $s = \pm 1/t, \pm 2/t, \dots$  вона рівна нулю.



**Рис. 5.6.** Побудова Евальда для випадку тонкого кристалічного взірця (а), розподіл інтенсивності  $I_d$  дифрагованого пучка залежно від знака дифракційного відхилення (б) та ілюстрація до отримання основної формули дифракції електронів (в). 1) сфера Евальда; 2) первинний пучок; 3) взірець; 4) пучок, що пройшов; 5) дифрагований пучок; 6) екран (фотоплатина)

Таким чином, кожний із вузлів оберненої ґратки прозорої для електронів фольги вироджується в ряд піків інтенсивності вздовж напрямку дифрагованого пучка, відстань між якими пропорційна  $1/t$  (рис. 5.6, б), де  $t$  – товщина фольги. З рис. 5.6, а, б видно, що завдяки цьому ймовірність перетину рефлексів зі сферою Евальда збільшується, оскільки необхідною умовою виникнення дифракційного максимуму є перетин вузла оберненої ґратки зі сферою Евальда. Власне цим пояснюється велика кількість рефлексів на електронограмі тонкої фольги.

Крім того, якщо нахилити взірець в електронному мікроскопі (змінювати величину  $s$ ), то буде змінюватись яскравість як світлопольного, так і темнопольного зображення. У випадку використання взірців змінної товщини  $t$ , які зазвичай отримують у процесі стоншування за допомогою травлення, на зображеннях таких ділянок будуть проявлятися так звані екстинкційні лінії, або контури. Таке явище дещо подібне до утворення



**Рис. 5.7.** Зображення дислокаційної структури в Si КДБ-10(111): а) динамічний варіант двох пучків ( $s \geq 0$ ); б) світлопольний варіант ( $s > 0$ ); в) темнопольний варіант ( $s > 0$ ); г) темнопольне зображення в слабкому пучку ( $s \approx 0$ ); д) темнопольне зображення з основною апертурною діафрагмою і нахилом пучка; е) темнопольне зображення з апертурною діафрагмою зовні осі; ж) багатопроменеве світлопольне зображення; з) мікроелектронограма, що відповідає рисунку (ж); к) зображення, отримане в STEM

інтерференційних смуг Ньютона на тонких плівках у прохідному світлі.

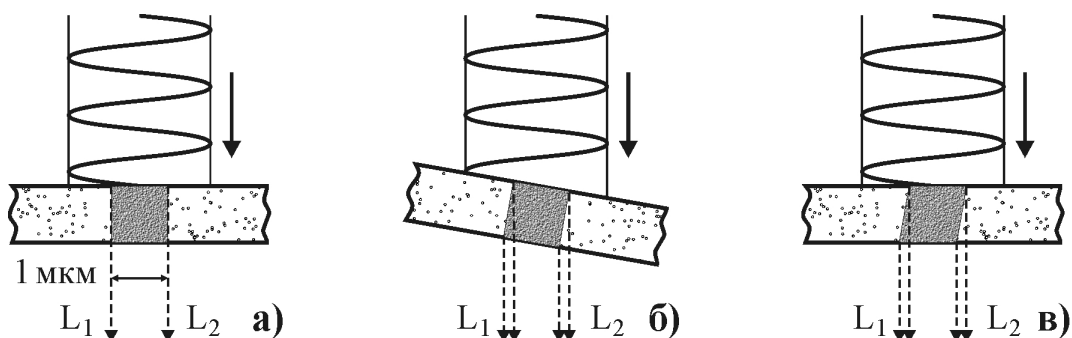
На рис. 5.6, в показано спрощену схему утворення рефлексів на екрані (фотоплівці), які відображають особливості оберненої ґратки взірця. Для малих кутів дифракції  $\Theta$  можна записати  $\sin(2\Theta) = 2\sin\Theta \cdot \cos\Theta \approx 2 \cdot \sin\Theta$ . Оскільки, відповідно до схеми  $\sin(2\Theta) = R/L \approx 2 \cdot \sin\Theta$ , то підставивши цей вираз у закон Бреггів, отримаємо  $R \cdot d = \lambda \cdot L$ . Величину  $\lambda \cdot L$  називають сталою камери мікроскопа, вона залежить від значення  $L$ , яке сукупно визначається параметрами об'єктивної, проміжної та проєкційної лінз. Сталу камери використовують для визначення параметрів кристалічної ґратки взірця. Для цього достатньо виміряти величину  $R$  на отриманому дифракційному зображенні взірця, яка у випадку кільцевих електронограм рівна радіусу кільця, а для точкових – відстані від нульового пучка до рефлексу.

Електронограма як первинне зображення об'єкта і дифракційний контраст – як вторинне разом формують повне зображення. Суттєвою перевагою електронного мікроскопа є можливість швидкого переходу від режиму дифракції до режиму зображення шляхом простого перемикавання приладу. Для того, щоби спостерігати динаміку процесу, в ТЕМ вводять додаткові пристрої для нагрівання, охолодження, деформації та намагнічування.

Кількісний аналіз контрасту від дефектів кристалічної структури вимагає детального порівняння світлопольного та темнопольного зображень за певного нахилу взірця. На рис. 5.7 показано вплив різних умов зображення однієї і тієї ж дислокаційної структури в кремнії КДБ-10(111)-4, який використовують для формування структур біполярних схем.

#### 5.4. Використання ТЕМ для електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС

ТЕМ є ефективним методом дослідження структур суб- і наномікронної технологій, оскільки забезпечує високу просторову роздільну здатність на рівні 0,1 нм. Як уже було зазначено (п. 5.1), пучок електронів, проходячи крізь об'єкт-взірець, приготовлений у вигляді тонкої мембрани (фольги),



**Рис. 5.8.** Формування зображення структури ВІС з кутовим розорієнтуванням взірця методом просвічуючої електронної мікроскопії: а) вертикальне розміщення перерізу двофазного елемента; б) нахилений взірець; в) зображення у випадку відхилення перерізу взірця від вертикалі

формує зображення, яке передає структурні та морфологічні особливості елементів, що містяться у цій мембрані. Максимальна товщина такої мембрани залежить від енергії первинних електронів пучка, яка в сучасних мікроскопах становить  $60 \div 350$  кеВ. Вищі енергії пучка дають змогу просвічувати товстіші взірці, наприклад, максимальна товщина кремнієвої мембрани, придатної для дослідження в ТЕМ, становить приблизно 1,5 мкм, якщо енергія електронів пучка – 200 кеВ, та  $0,5 \div 0,7$  мкм у випадку енергії 80 кеВ.

Під час дослідження структур ВІС за допомогою ТЕМ часто виникають ситуації, коли морфологія досліджуваного об'єкта характеризується наявністю фазових меж по обидва боки просвічуваної мембрани. Це накладає додаткові обмеження на максимально допустиму товщину такої мембрани, що в свою чергу визначає необхідну технологію прецизійного травлення. На рис. 5.8 показано взірець, вирізаний з кристала мікросхеми перпендикулярно його поверхні (яка збігається з площиною рисунка). Зображення ділянки взірця, що являє собою тонку, добре зорієнтовану оксидну плівку та містить фазу полікристалічного кремнію товщиною  $0,5 \div 1$  мкм, складається з двох ліній, кожна з яких відповідає межі розділу на одній із поверхонь (рис. 5.8, а). Якщо такий взірець дещо нахилений відносно первинного електронного пучка (рис. 5.8, б), то зображення меж фаз подвоюється. Оскільки таке роздвоєння зменшує роздільну здатність методу ("розмиваються" межі) та зростає зі збільшенням товщини взірця, то власне воно визначає максимально можливу товщину досліджуваної мембрани. Так, у випадку розорієнтування площини мембрани на  $0,5^\circ$  відстань між лініями зображення нахиленої фазної межі становить 1 нм для взірця товщиною 100 нм та 5 нм для взірця товщиною 500 нм. Рис. 5.8, в ілюструє ситуацію, яка виникає у випадку розорієнтування досліджуваної мембрани відносно поверхні кристала або утворення текстури на межі фаз. Така текстура часто виникає на межі розділу полікремнію та оксиду (після термічного оксидування полі-Si) та на краях елементів топології.

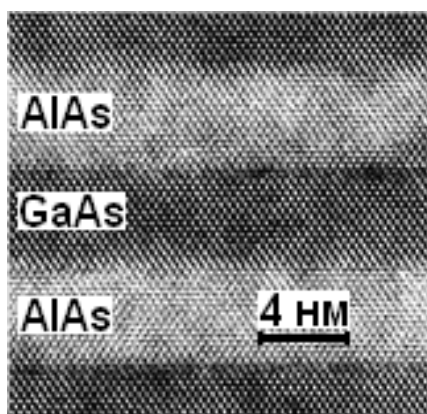
Контраст зображення взірців субмікронних структур ВІС отримують, як було зазначено в попередньому підрозділі, двома способами. Дифракційний контраст використовують для дослідження кристалічних матеріалів (кремній, алюміній, полікремній, силіцид, поліцид тощо), а абсорбційний – для вивчення аморфних об'єктів на кшталт легованих оксидів, наприклад, БФСС – борофосфоросилікатного скла.

У випадку дослідження кристалічних матеріалів локальні зміни інтенсивності, дифрагованого на кристалічній ґратці первинного електронного пучка, дають можливість отримати контраст світлопольного чи темнопольного зображення, як продемонстровано на рис. 5.7 для взірця монокремнію КДБ-10(111)- $4^\circ$ . Крім того, на інтенсивність пучка, що пройшов через взірець, впливає не тільки зміна інтенсивності дифрагованого пучка ( $I_{\text{пр}} = I_0 - I_d$ ), але й товщина взірця, завдяки чому  $I_{\text{пр}}$  є періодичною функцією його товщини. Величина такого періоду (екстинкційна товщина) для кремнію перпендикулярно площині (111) становить 60,2 нм, а перпендикулярно площині (110) – 75,7 нм. Тому зі збільшенням товщини взірця відбувається

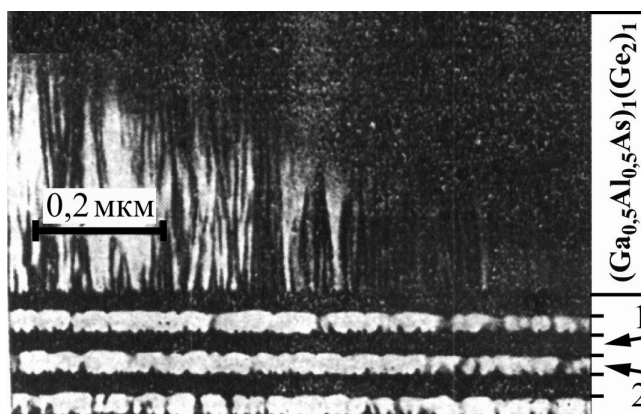
періодичне освітлення та затемнення ТЕМ-зображення. Особливо цей ефект проявляється для клиноподібних кристалів, електронно-мікроскопічне зображення яких характеризується чергуванням темних і світлих смуг, так званих екстинкційних контурів однакової товщини. Чергування аналогічних смуг виникає також на зображеннях зігнутої фольги; – в таких випадках смуги називаються зігнутими екстинкційними контурами. Різкі зміни товщини, фазового складу чи кристалографічної орієнтації зумовлюють виникнення чітких перепадів контрасту, тому такі структури ефективно виявляють за допомогою ТЕМ.

Так, наприклад, можна легко розрізнити межі між шарами напівпровідникової надгратки  $(\text{AlAs})_{15}-(\text{GaAs})_{15}$ , кожен з яких в свою чергу містить приблизно 15 атомарних шарів (рис. 5.9). Слід звернути увагу на чітке мозаїчне екстинкційне зображення кристалічної структури надгратки, зумовлене дифракцією електронного пучка ТЕМ на виходах площин (110). Оскільки відстань між зображенням таких площин становить 0,325 нм, то можна здійснювати точні вимірювання параметрів шарів надгратки без додаткового калібрування, наприклад, товщина шарів AlAs та GaAs, визначена з ТЕМ-зображення, становить приблизно 4 нм ( $\approx 15 \cdot 0,325 \cdot \sqrt{3}/2$ ). Наведений приклад також демонструє можливості методу осадження з газової фази шляхом розкладу металоорганічних сполук (Metalorganic Chemical Vapor Deposition – MOCVD) для вирощування епішарів надграток та отримання надзвичайно різких гетерофазних меж розділу товщиною в один атомарний шар.

На відміну від попереднього випадку гетероперехід  $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As})_1-(\text{Ge}_2)_1$  містить дифузійну міжфазну межу. Рис. 5.10 демонструє ТЕМ-зображення двох надграток, отримане за допомогою мікроскопа H-9000 NAR, де можна помітити дифузійне перемішування, що відбувається під час сумісного росту



**Рис. 5.9.** ТЕМ - зображення площини (111) надгратки AlAs-GaAs, сформованої газофазною епітаксією з металоорганічних сполук

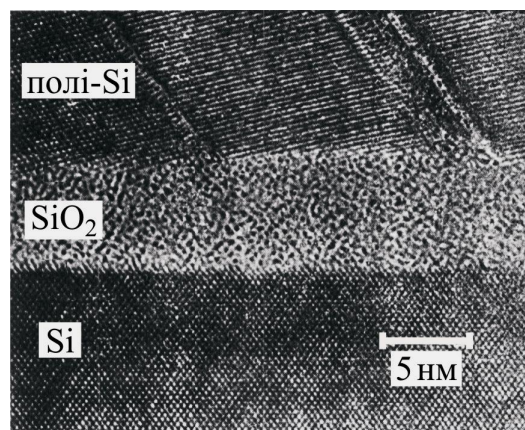


**Рис. 5.10.** Темнопольне ТЕМ-зображення надграток  $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As})_1-(\text{Ge}_2)_1$  та  $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As})_{100}-(\text{Ge}_2)_{100}$ , вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії. [1 – шар  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}_{100}$ , 2 – шар  $(\text{Ge}_2)_{100}$ ]

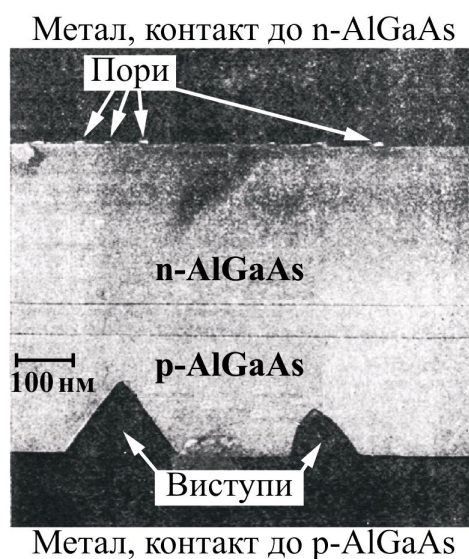
матеріалу IV-групи та сполуки  $A^{III}B^V$  з однаковою структурою кристалічної ґратки. Очевидно, що таке дифузійне перемішування найбільш помітне для надґратки  $(Al_{0.5}Ga_{0.5}As)_1-(Ge_2)_1$ , кожен шар якої фактично моноатомний і практично непомітне, якщо шари надґратки достатньо товсті (100 атомних шарів для  $(Al_{0.5}Ga_{0.5}As)_{100}-(Ge_2)_{100}$ ). Таким чином, надґратки, вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії (Molecular Beam Epitaxy – MBE), мають такі ж чіткі межі розділу, як і надґратки, вирощені методом МOCVD (рис. 5.9), за умови достатньо товстих їхніх шарів. Ниткоподібне кластероутворення, яке спостерігається в надґратці  $(Al_{0.5}Ga_{0.5}As)_1-(Ge_2)_1$ , зумовлено асиметричним процесом епітаксійного росту з результуючою сегрегацією заданого складу під час осадження AlGaAs на підкладку елементів IV-групи.

Рис. 5.11 демонструє TEM-зображення межі між кремнієвою підкладкою та тонким шаром  $SiO_2$ , сформованим швидким фотонним оксидуванням й осадження легованого полікремнію, як електрода затвора. Плівку  $SiO_2$  товщиною 7 нм вирощували швидким фотонним оксидуванням підкладки кремнію КДБ-80(100) та покривали шаром легованого полі-кремнію в реакторі пониженого тиску ("Ізотрон-3") розкладом моносилану. Межа Si- $SiO_2$  є досить чіткою та плоскою, а її товщина не перевищує товщини одного атомного шару (0,27 нм). Це говорить про можливість ефективного використання таких шаруватих структур на Si, для формування резонансно-тунельних діодів та транзисторів.

Як можна побачити з рис. 5.11, контраст зображення аморфних і полікристалічних (монокристалічних) матеріалів визначається локальними змінами розсіювання електронів, пов'язаними зі зміною товщини взірця, його хімічного та фазового складу. Тут ділянки мембрани неперервно змінної товщини зумовлюють, на противагу дифракційному контрасту, неперервну зміну ступеня почорніння зображення. Тому електронно-мікроскопічне зображення оксидів, нітридів та інших аморфних матеріалів легше інтер-



**Рис. 5.11.** TEM-зображення структури Si- $SiO_2$ -полі-Si, отриманої за допомогою оксидування підкладки кремнію КДБ-80(100)



**Рис. 5.12.** TEM-зображення контактів до AlGaAs n- і p-типів

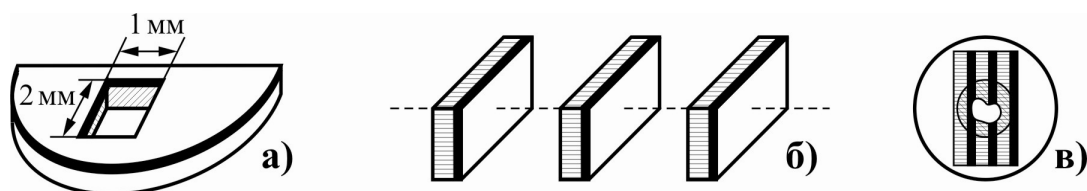
претувати, ніж зображення кристалічних об'єктів.

Трансмісійна електронна мікроскопія також ефективна для дослідження хіллокоутворення в процесі формування контактів (рис. 5.12). Під час термовпалювання омичних контактів на основі Au до AlGaAs чи GaAs відбувається ріст полікристалічних виступів (хіллоків), які головним чином складаються з Au, на глибину більшу 100 нм у глибину напівпровідника, що є причиною закорочень у шаруватих структурах. Така поведінка контактів до напівпровідника обох типів n і p пояснюється взаємодією між Au і Ga та Au і Al, а також різними коефіцієнтами термічного розширення. На вказаному рисунку чітко видно дифузійну межу між n- і p-шарами AlGaAs, яка становить дещо більше 60 нм.

### 5.5. Технологія формування мембранних взірців для ТЕМ-діагностування структур ВІС

Головним чинником, що обмежує застосування ТЕМ для дослідження субмікронних структур ВІС, є проблеми, пов'язані з виготовленням взірців. Одна з них полягає в складності отримання мембрани (фольги), достатньо тонкої для спостереження в трансмісійному мікроскопі, інша – в необхідності збереження досліджуваного елемента морфології в цій мембрані. Розглянемо ці технологічні проблеми та їхнє вирішення з точки зору автоматизованого тестового контролю електрофізичних параметрів структур ВІС.

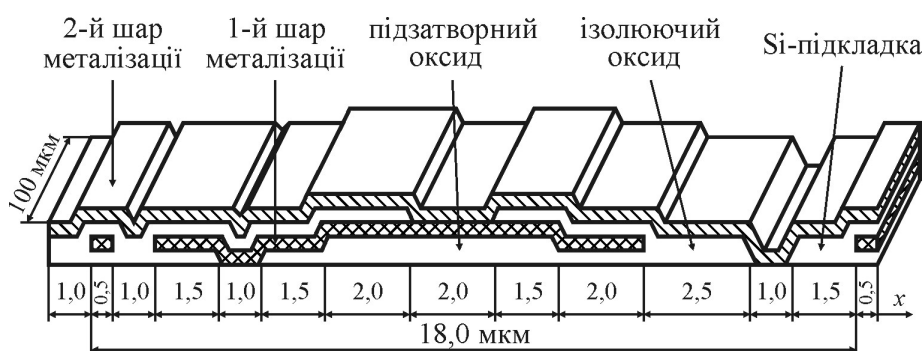
Тонку мембрану (фольгу), найбільш інформативну для діагностування структур ВІС, вирізають перпендикулярно поверхні кремнієвої пластини (вертикальний переріз). Дослідження методом ТЕМ таких перерізів дає можливість отримати інформацію щодо взаємодії великої кількості поверхневих шарів, а також щодо геометричних характеристик сходинок, утворених краями елементів схеми та контактами. На рис. 5.13 показані основні технологічні етапи формування вертикального перерізу. Тривалість приготування таких тест-взірців з використанням процесів іонно-плазмового травлення не перевищує 24 ÷ 48 годин, що дозволяє автоматично формувати наскрізні отвори у фользі та позбавляє необхідності у неперервному спостереженні за ходом процесу стоншення. Фольга-мембрана, достатньо тонка для проведення дослідження в ТЕМ, утворюється по периметру



**Рис. 5.13.** Технологія формування вертикального перерізу взірця для аналізу методом ТЕМ: а) вирізання фрагмента 1×2 мм із підкладок; б) склеювання таких фрагментів один з одним; в) формування наскрізного отвору шляхом травлення та іонного розпилення. (Тут товстими чорними смугами показано інформативні шари пластини та отриманої фольги-мембрани)

кільцевого отвору розміром  $20 \div 100$  мкм, яке формують за допомогою процесів літографії та лазерних технологій.

Проблему, пов'язану зі збереженням необхідних елементів морфології в приготуванні фольги, можна вирішити за допомогою спеціальних тестових структур для ТЕМ. До їхнього складу входять всі морфологічні елементи, характерні для конкретної технології ВІС: біполярної, КМОН чи SOI (рис. 5.14), які формують на базовій пластині одночасно зі структурами ВІС. Набір морфологічних елементів розміщують у вигляді смужки товщиною до 2,5 мкм на ділянці пластини довжиною 18 мкм, яка являє собою тестовий період. Цей період повторюють декілька (зазвичай 5) разів у вигляді конверта на підкладці, в якій формуються структури ВІС. У перпендикулярному напрямі протяжність кожного елемента становить 100 мкм.

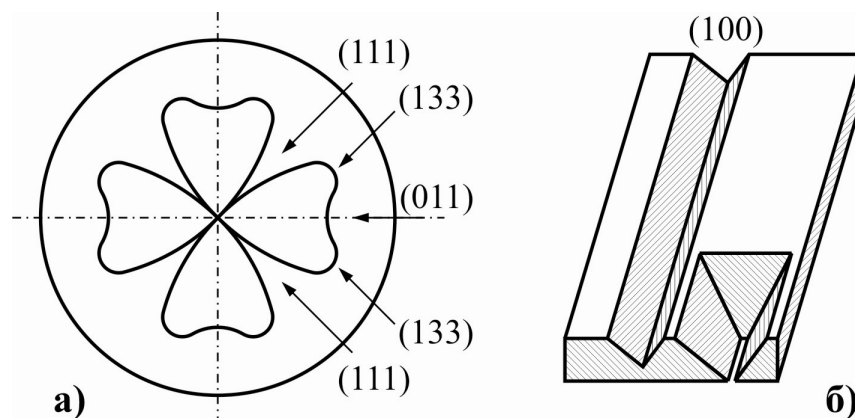


**Рис. 5.14.** Тестова структура для дослідження в ТЕМ

Тепер розглянемо технологію формування кремнієвих мембран (фольги) для дослідження в ТЕМ. Основним технологічним методом для мікрооброблення кремнію є анізотропне рідинне травлення в поєднанні з методом сухого плазмохімічного травлення. Для анізотропного травлення напівпровідникового кристала використовують залежність швидкості травлення від кристалографічного напрямку, а в якості реактивів – водні розчини гідразину, етилендіаміну, лугів.

На рис. 5.15 показана діаграма залежності швидкості травлення кремнію у водному розчині етилендіаміну від кристалографічної орієнтації. Практично нульова швидкість розчинення перпендикулярно площині (111), розміщеної під кутом  $54,7^\circ$  до поверхні, дає можливість формувати заглиблення чи жолобки трапецієподібного або V-подібного профілю в пластинах кремнію з орієнтацією поверхні (100). Потрібним чином можна сформувати глибокі чи вузькі жолобки (смужки) з вертикальними стінками в пластинах з орієнтацією поверхні (110). Такі хімічні реактиви, зазвичай, проявляють селективність травлення (відносно кристалографічного напрямку) і до інших напівпровідників. Для отримання складніших конструкцій тонких мембран необхідні комбіновані операції з обох боків пластини напівпровідника.

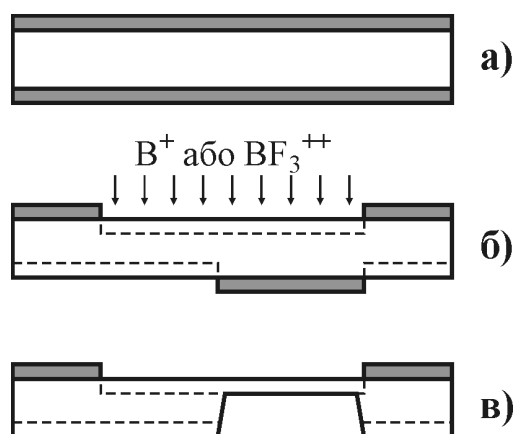
На геометрію створюваних шляхом анізотропного травлення



**Рис. 5.15.** Діаграма залежності швидкості травлення Si від кристалографічної орієнтації (а) та геометрія заглиблень у випадку травлення пластини з орієнтацією (100) (б)

тривимірних структур впливає форма вікна в маскуючій плівці. На рис. 5.15, б показано види заглиблень для різних форм вікна односторонньої маски в Si-пластинах орієнтації (100), яка забезпечує V-подібну канавку, а орієнтація (110) – трапецієподібну.

У випадку маскування з одного боку глибина жолоба чи заглиблення визначається тривалістю рідинного травлення. Можливість керування процесом травлення забезпечує відтворюваність у масовій технології формування Si-структур. З підвищенням концентрації бору, починаючи з  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , швидкість травлення різко спадає, а у випадку концентрацій понад  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  процес травлення практично припиняється. Цей ефект дозволяє використовувати такі сток-шари для формування дуже тонких мембран (менше 0,1 мкм). На рис. 5.16 показано технологічний маршрут (етапи) виготовлення багаторівневої мембрани з використанням маски з діелектриків  $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Рис. 5.16.** Технологічні етапи формування кремнієвої мембрани (фольги)

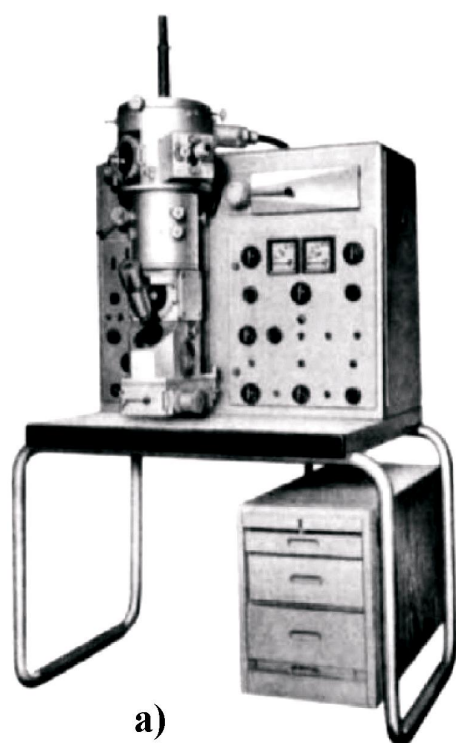
Незважаючи на те, що постійно розробляють нові методи формування таких мембран не тільки для ТЕМ, але й для різних сенсорів, найбільш зручним і універсальним методом травлення Si залишається хімічне травлення. Зазвичай використовують такі травники: етилендіамін + пірокатехін + вода (ЕДП),  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

Травник ЕДП анізотропний, високо-селективний до маски  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і Au. Його дія залежить від легуючої домішки – він має майже нульову швидкість травлення кремнію з концентрацією бору  $< 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Дія розчину  $\text{KOH}$  у воді

також залежить від орієнтації. Цей травник дає дуже високі відношення швидкостей травлення площин (110) і (111), більші, ніж ЕДП-400:1. Тому він дуже зручний для травлення канавок, жолобів, мембран на площині (110), оскільки високий коефіцієнт селективності дозволяє отримувати глибокі канавки зі значною величиною відношення глибини до ширини та з мінімальним підтравленням маски. Кислотний травник  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$  має перевагу перед лужним, оскільки забезпечує вищу чистоту (відсутність швидкодіфундуючих лужних металів). Для отримання малих наскрізних отворів або заглиблених ділянок у пластині кремнію використовують метод електрохімічного травлення. Напруга зміщення, яка подається на n-шар, припиняє розчинення кремнієвої підкладки р-типу на межі з n-типом. Перевага цього методу травлення полягає в тому, що він зберігає всі характеристики анізотропного травлення в КОН і ЕДП, не потребуючи захованого р+ стоп-шару.

Повернемось тепер до вибору просвічуючих електронних мікроскопів для електрофізичного діагностування суб- і наномікронних структур ВІС. Емісійний електронний мікроскоп EF6 (рис. 5.17, а) є особливо зручним, оскільки забезпечує велике збільшення структури поверхні об'єкта за рахунок електронної емісії. Великою його перевагою є використання цієї властивості для якісного й кількісного аналізу, а також діагностичного контролю структур ВІС у процесі їх розроблення та формування.

У процесі виготовлення елементів сучасної мікроелектроніки – суб- і наномікронних структур ВІС використовують хімічне, плазмохімічне травлення, іонно-плазмове напылення, багатозарядну імплантацію, оброблення електронним, іонним променем тощо. Внаслідок таких дій електронноактивні



а)

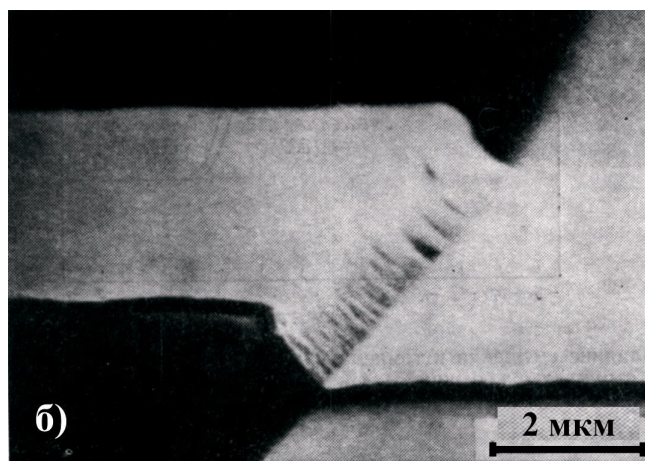


Рис. 5.17. Емісійний електронний мікроскоп EF-6 виробництва Carl Zeiss Jena (а) та зображення металевих доріжок розведення планарного кремнієвого транзистора структури КР140УД6, отримане з його допомогою (б)

поверхні мають певну структуру, яку можна особливо контрастно і пластично показувати за допомогою потоку електронів, що падають під невеликим кутом до поверхні. Якщо під емісійним електронним мікроскопом розглядати поверхню у вибитих електронах, зумовлених косо падаючими первинними електронами, то завдяки розподілу опромінюваних та тіньових ділянок отримуємо зображення, подібне тому, яке отримують під оптичним мікроскопом за умови бічного освітлення. Оскільки вторинні електрони вибиваються тільки з тих ділянок об'єкта, на які попали первинні електрони, то залежно від кута опромінення спостерігають більші чи менші тіньові ділянки навіть за умови незмінного коефіцієнта вторинної емісії. Кількість емітованих електронів залежить при цьому від густини струму та швидкості первинних частинок. Якщо струм випромінювання становить декілька сотень мікроампер (густина  $\approx 10 \text{ mA/cm}^2$ ) при прискорюючій напрузі  $10 \div 200 \text{ В}$ , то електронів, які покидають поверхню, є достатньо для отримання з 1000-кратним збільшенням зображення частини об'єкта або на світлому екрані, або на фотопластині емісійного електронного мікроскопа. Перевага досліджень під емісійним мікроскопом полягає у вищій роздільній здатності одночасно з великою глибиною різкості.

В емісійному електронному мікроскопі EF6 (Carl Zeiss Jena) кут між падаючим електронним потоком і поверхнею можна змінювати від  $0$  до  $10^\circ$ . Тим самим досягається можливість пристосовувати кут опромінення до відповідної структури поверхні суб- та наномікронних ВІС.

На рис. 5.17, б кут опромінювання первинними електронами становить  $10^\circ$ . З урахуванням величини збільшення можна безпосередньо обчислити товщину шару металевих доріжок розведення, яке становить  $0,8 \div 0,9 \text{ мкм}$ , а також товщини емітера, бази та колектора планарного кремнієвого транзистора структури КР140УД6, рівних  $0,2 \text{ мкм}$ . Нерівність доріжок розведення становить  $0,05 \div 0,1 \text{ мкм}$  і чітко виділяється на тлі рівної поверхні елементів. Набагато менші нерівності елементів також контрастно і чітко відображаються за умови плоскішого падіння первинних електронів.

Як видно з рис. 5.17, б, можна легко визначити товщину будь-якого функціонального шару товщиною на рівні  $0,01 \text{ мкм}$  ( $10 \text{ нм}$ ). Наприклад, у такий спосіб легше перевірити профілі країв напилених шарів і дотримання конструкторсько-технологічних обмежень. Велика перевага цього методу дослідження полягає насамперед в тому, що можна чітко контролювати весь комплекс технологічних операцій формування структури та її топології, без використання механічних контактів для подання потенціалів чи живлення на контактуючі площадки інтегральної схеми.

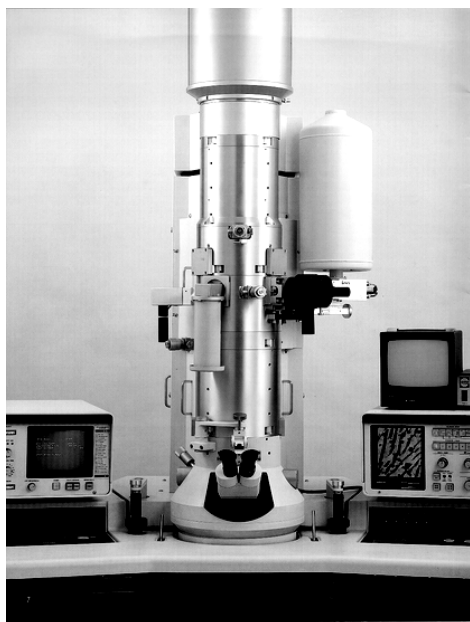
Емісійний електронний мікроскоп EF6 дає можливість отримувати зображення не тільки за допомогою вторинних електронів, але й за допомогою електронів, вибитих іонами, а також теплових електронів. Об'єкти, провідність яких є недостатньою для стікання заряду зумовленого падаючим просвічуючим електронним пучком, можна напиляти шаром вуглецю товщиною  $5 \div 10 \text{ нм}$ . Такий шар вуглецю є прозорим для електронів і не змінює контрастності та чіткості зображення.

Ще одним високотехнологічним ТЕМ є мікроскоп H-9000 NAR фірми Hitachi (рис. 5.18), який володіє високою роздільною здатністю, що забезпечується робочою напругою до 300 кеВ. Він має декілька модифікацій для різних методів опрацювання зображень структур ВІС та аналітичних досліджень. Такий мікроскоп потребує ультрависокий вакуум (до  $10^{-10}$  мм.рт.ст.), який забезпечує турбомолекулярна помпа. Стабільне функціонування всіх вузлів мікроскопа не вимагає криогенного охолодження, тому відпадає необхідність у рідкому водні чи азоті.

ТЕМ моделі H-9000 NAR, як аналітичний інструмент, використовує робочий простір з верхнім і боковим завантаженням та забезпечує гарантовану роздільну здатність 0,1 нм. Стійке функціонування мікроскопа при 300 кеВ забезпечується 10-ступеневою прискорюючою системою.

Такий мікроскоп спроектований спеціально для високоефективної трансмісійної мікроскопії та елементного мікроаналізу з використанням скануючих систем забезпечення зображення в двох режимах: для малих кутів відбивання (до  $22^\circ$ ) і для великих кутів відбивання ( $> 68^\circ$ ), що робить його унікальним для електрофізичного контролю та діагностування суб- і наноструктур ВІС.

Закінчуючи цей розділ, слід ще раз відмітити, що висока роздільна здатність трансмісійної електронної мікроскопії дозволяє використовувати її для дослідження, вимірювання та візуального контролю шаруватих структур (надграток) ВІС. З цією метою розроблена оригінальна технологія формування тонких кремнієвих мембран – взірців для ТЕМ-діагностування структур ВІС. Використання спеціалізованих тестових структур дозволяє забезпечити комплексне дослідження параметрів функціональних шарів ВІС та меж розділу між ними, що необхідно для підвищення надійності та виходу придатних структур ВІС.



**Рис. 5.18.** Трансмісійний електронний мікроскоп H-9000 NAR (Hitachi).

## **Розділ 6. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ ТА СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ**

На тепер важко назвати галузі науки та техніки, де для дослідження об'єктів не застосовувався би метод рентгеноспектрального мікроаналізу або, як його інакше називають, електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМА, англ.: Electron Probe Microanalysis). Практична цінність методу полягає не стільки в його високій локальній чутливості та неруйнівному впливу на зріз, скільки у високій точності кількісного визначення елементного складу зрізця, яка може в окремих випадках сягати  $\pm 2\%$ . Саме тому з усіх аналітичних методів ЕЗМА найкраще відповідає завданням та вимогам кількісного визначення локального складу твердих тіл, що особливо важливо для дослідження та контролю структур великих інтегральних схем, а також електрофізичного діагностування етапів технологічного процесу їх формування.

На початкових стадіях розроблення рентгенівських мікроаналізаторів, які дозволяли виконувати рентгеноспектральний аналіз мікроділянок діаметром у декілька мікрон за допомогою збудження бомбуючими електронами, відбувалась паралельно та незалежно від розвитку методу скануючої електронної мікроскопії. На деякому етапі комбінація обох методів призвела до створення електронно-зондового мікроаналізу. Сучасні прилади – це комбіновані пристрої, які забезпечують одночасно як рентгеноспектральний аналіз, так і скануючу електронну мікроскопію. Якщо рентгенівські мікроаналізatori окремо вже не використовуються, то скануючі електронні мікроскопи можуть бути у вигляді окремих некомбінованих пристроїв, при цьому приладні характеристики таких мікроскопів, зазвичай, вищі, ніж у пристроїв ЕЗМА. В зв'язку з цим у цьому розділі буде окремо розглянуто принципи та можливості скануючої електронної мікроскопії.

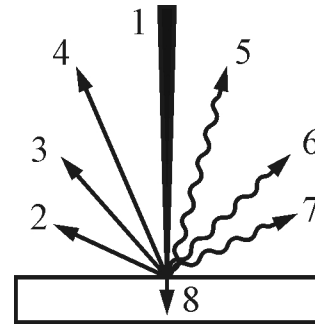
### **6.1. Основи електронно-зондового мікроаналізу**

ЕЗМА полягає в дослідженні сукупності сигналів, які виникають внаслідок падіння точно сфокусованого електронного пучка на поверхню досліджуваного зрізця. Такі сигнали (випромінювання) є результатом взаємодії високоенергетичних електронів пучка з електронними оболонками атомів зрізця. До них (сигналів) належать (рис. 6.1): характеристичне та гальмівне рентгенівські випромінювання; відбиті, поглинуті, вторинні та Оже-електрони, а також катодолюмінісцентне випромінювання.

Кожен із сигналів може використовуватися для отримання певної інформації щодо матеріалу (структури) зрізця, зокрема структур ВІС. Якщо в рентгеноспектральних мікроаналізаторах для отримання інформації, зазвичай, використовують сукупність усіх зазначених вище сигналів, за винятком поглинутих електронів, то деякі сучасні надвисоковакуумні ( $10^{-8} \div 10^{-10}$  мм.рт.ст.) прилади дають можливість виділяти та аналізувати окремі з названих сигналів, зокрема Оже-електрони.

Розглянемо насамперед фізичні процеси виникнення рентгенівського випромінювання та його поглинання речовиною зрізця.

**Рис. 6.1.** Сигнали, які виникають у результаті взаємодії падаючого електронного пучка (1) з матеріалом взірця: відбиті (2), вторинні (3) та Оже-електрони (4), катодолюмінісцентне випромінювання (5), характеристичне (6) та гальмівне (7) рентгенівські випромінювання; поглинуті електрони (8)



Для отримання рентгенівського випромінювання застосовують класичний метод, запропонований ще І. П. Пулюєм, який полягає в різкому гальмуванні матеріалом взірця пучка електронів, прискорених за допомогою високої напруги  $U_0$ . Якщо електрони пучка (так звані первинні електрони) гальмуються лише кулонівським електричним полем атома, то їхня кінетична енергія повністю або частково витрачається на збудження електромагнітного випромінювання, яке називається гальмівним рентгенівським випромінюванням. Оскільки кінетична енергія в цьому процесі може зменшуватись на будь-яку довільну величину, то можна отримати всі значення величин енергії електромагнітних квантів (від нуля до максимального значення енергії первинних електронів), що в кінцевому результаті дає неперервний спектр гальмівного рентгенівського випромінювання. Короткохвильова границя цього спектру (в нм) відповідає максимальному значенню кінетичної енергії первинних електронів  $E_0 = e \cdot U_0$  відповідно до закону Дуана-Ханта (Duane-Hunt):

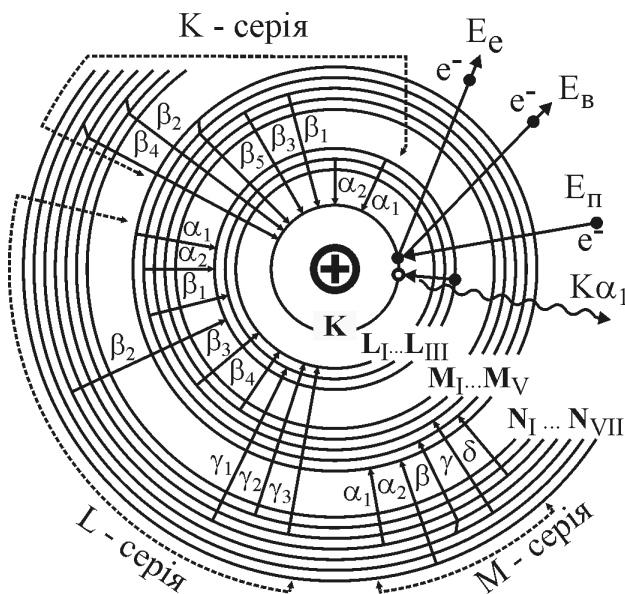
$$\lambda_0 = hc/E_0 = hc/eU_0 = 1,2398/U_0, \quad (6.1)$$

де  $U_0$  – прискорююча напруга (в кеВ).

Для рентгеноспектрального мікроаналізу гальмівне рентгенівське випромінювання є причиною фоновому (шумового) сигналу, однак повністю його усунути неможливо. В зв'язку з цим виникає необхідність оптимізації умов збудження рентгенівського випромінювання для підвищення відношення сигнал/шум, що в кінцевому результаті визначає чутливість вимірювального приладу.

Падаючі первинні електрони гальмуються не тільки кулонівським електронним полем атомів, але й безпосередньо електронними оболонками атомів взірця. Внаслідок зіткнення первинні електрони можуть вибити внутрішні електрони цих оболонок. Вибитий електрон покидає атом, а утворені в оболонках електронні вакансії заповнюються електронами вищих енергій з інших оболонок атома. Такий перехід електронів з вищих енергетичних підрівнів на підрівні з нижчою енергією може супроводжуватись виділенням зайвої енергії у вигляді випромінювання (емісії) рентгенівського кванта (рис. 6.2).

Оскільки енергія випроміненого рентгенівського кванта залежить тільки від енергії електронних підрівнів, які беруть участь у процесі випромінювання, а кожний окремий елемент періодичної системи має своє власне (харак-



**Рис. 6.2.** Схема виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання K-, L- та M-серій внаслідок іонізації атома первинним електроном  $E_{\text{п}}$ . Тут  $E_{\text{в}}$  – відбитий (первинний),  $E_{\text{е}}$  – емітований (вторинний) електрони

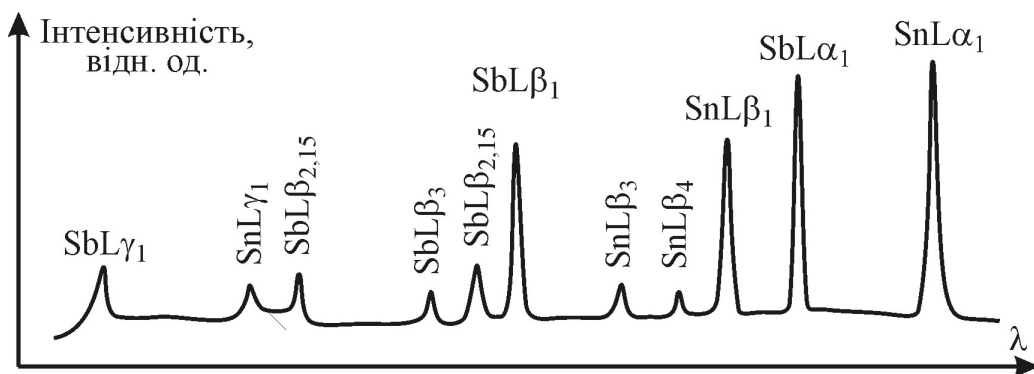
терне) значення енергій цих підрівнів, то таке рентгенівське випромінювання називається характеристичним. Внаслідок того, що кількість енергетичних підрівнів, між якими можливі вказані вище переходи, скінченна, а енергетична ширина (невизначеність енергії) підрівня надзвичайно мала, то характеристичне рентгенівське випромінювання має дискретний лінійчатий спектр (рис. 6.3). Слід зауважити, що деякі спектральні лінії на рис. 6.2 та 6.3 насправді відображають подвійні електронні переходи. Причиною цього є дуже мала різниця енергій цих ліній, недоступних для розділення за допомогою сучасних рентгенівських спектрометрів.

Випромінювальні переходи можливі не між довільними електронними підрівнями, а тільки

між такими, що задовільняють правилам відбору, які є узагальненням законів збереження моменту імпульсу та парності квантової системи "атом + квант". Для найбільш імовірних випромінювальних переходів, яким відповідають найінтенсивніші спектральні лінії, правила відбору можна записати у вигляді:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = \pm 1, 0, \quad (6.2)$$

де  $l, j$  – квантові числа, які визначають орбітальний та повний момент імпульсу електрона відповідно (див. розділ 1).



**Рис. 6.3.** Фрагмент рентгенівського спектра взірця, що містить атоми стануму та стібію

Систематика позначень спектральних ліній характеристичного рентгівського випромінювання, яку ще називають систематикою Сігбана (Karl Manne Georg Siegbahn, лауреат Нобелівської премії з фізики 1924 року), складалась упродовж тривалого часу і є достатньо заплутаною. Вона фактично відображає процес становлення квантової теорії та етапи вдосконалення рентгівського спектрального обладнання. На перших порах з моменту відкриття рентгівського випромінювання для його пояснення використовували теорію Бора-Зомерфельда. Тонка структура спектральних ліній була недоступною для тогочасних спектрометрів, тому реєструвались (за допомогою фотопластинок) тільки основні інтенсивні лінії. Серед них виділяли спектральні серії ліній для всіх тих переходів електронів, що закінчуються на єдиній загальній електронній оболонці (K, L, M, N ...). В межах серії електронні оболонки, з яких відбувається перехід електрона, позначали грецькою літерою  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... .

Пізніше виявилось, що не всі спектральні лінії були вірно ідентифіковані, а також те, що деякі з них насправді складаються з декількох близько розташованих ліній різної інтенсивності. Для позначення таких ліній почали додавати арабські цифри, причём найбільш інтенсивній лінії дублету (триплету тощо) відповідає індекс 1, а менш інтенсивній лінії – більший індекс. Така система позначень рентгівських спектральних ліній є

**Таблиця 6.1.** Електронні переходи, яким відповідають спектральні лінії K-, L- та M-серій

Перехід електрона	Спектральна лінія	Перехід електрона	Спектральна лінія	Перехід електрона	Спектральна лінія
K-серія					
$L_{II} \rightarrow K$	$K\alpha_2$	$L_{III} \rightarrow K$	$K\alpha_1$	$M_{II} \rightarrow K$	$K\beta_3$
$M_{III} \rightarrow K$	$K\beta_1$	$M_{IV, V} \rightarrow K$	$K\beta_5$	$N_{II, III} \rightarrow K$	$K\beta_2$
$N_{IV, V} \rightarrow K$	$K\beta_4$	$O_{II, III} \rightarrow K$	$K\delta$		
L-серія					
$M_{II} \rightarrow L_I$	$L\beta_4$	$M_I \rightarrow L_{II}$	$L\eta$	$M_{III} \rightarrow L_{III}$	$Ls$
$M_{III} \rightarrow L_I$	$L\beta_3$	$M_{III} \rightarrow L_{II}$	$L\beta_{17}$	$M_{IV} \rightarrow L_{III}$	$L\alpha_2$
$M_{IV} \rightarrow L_I$	$L\beta_{10}$	$M_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\beta_1$	$M_V \rightarrow L_{III}$	$L\alpha_1$
$M_V \rightarrow L_I$	$L\beta_9$	$N_I \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_5$	$N_I \rightarrow L_{III}$	$L\beta_6$
$N_{II} \rightarrow L_I$	$L\gamma_2$	$N_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_1$	$N_{IV} \rightarrow L_{III}$	$L\beta_{15}$
$N_{III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_3$	$O_I \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_8$	$N_V \rightarrow L_{III}$	$L\beta_2$
$N_V \rightarrow L_I$	$L\gamma_{11}$	$O_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_6$	$N_{VI, VII} \rightarrow L_{III}$	$Lu$
$O_{II, III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_4$	$M_I \rightarrow L_{III}$	$Ll$	$O_I \rightarrow L_{III}$	$L\beta_7$
$P_{II, III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_{13}$	$M_{II} \rightarrow L_{III}$	$Lt$	$O_{IV, V} \rightarrow L_{III}$	$L\beta_5$
M-серія					
$N_V \rightarrow M_{III}$	$M\gamma$	$N_{III} \rightarrow M_{IV}$	$M\delta$	$N_{IV, V} \rightarrow M_{IV}$	$M\beta$
$O_{II, III} \rightarrow M_{IV}$	$M\eta$	$N_{II} \rightarrow M_V$	$M\xi_1$	$N_{III} \rightarrow M_V$	$M\xi_2$
$N_{VI} \rightarrow M_V$	$M\alpha_2$	$N_{VII} \rightarrow M_V$	$M\alpha_1$		

традиційною і широко застосовується у більшості досліджень (табл. 6.1). Якщо виявляється тонша структура деяких ліній, то для їхнього позначення використовують додатковий верхній індекс, наприклад,  $K\beta_5^1$  та  $K\beta_5^2$  відповідають переходам  $M_{IV} \rightarrow K$  та  $M_V \rightarrow K$  відповідно.

Таким чином, в систематиці Сігбана тільки загальна назва серії (K-, L-, M-, N- ...) однозначно відповідає головному квантовому числу оболонки, на якій закінчується електронний перехід.

1991 року організацією IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) запропонована інша систематика рентгенівських переходів, яка відповідає сучасному розумінню теорії атома. В цій систематиці рентгенівські характеристичні лінії позначають за допомогою електронних підрівнів, які беруть участь у процесі випромінювання, причому спочатку записують кінцевий підрівень, а потім підрівень, з якого відбувається перехід. При цьому індекси підрівнів записують арабськими цифрами. Наприклад, переходу  $M_{III} \rightarrow L_{II}$  ( $L\beta_{17}$  за Сігбаном) з табл. 6.1 відповідає IUPAC-перехід  $L_2 - M_3$ . Оскільки кожний електронний підрівень однозначно описується за допомогою трьох квантових чисел  $n$ ,  $l$  та  $j$ , то систематика IUPAC набагато зручніша систематики Сігбана.

Для розвитку теорії рентгенівського випромінювання велику роль відіграв закон Мозлі, емпірично відкритий ним 1913 року. Мозлі опрацював та узагальнив результати вимірювання довжин хвиль лінії  $K\alpha$  для 33-х досліджених на той час хімічних елементів і отримав наближену формулу:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_{K\alpha}}} = C_1 Z + C_2, \quad (6.3)$$

де  $Z$  – порядковий атомний номер хімічного елемента,  $C_1$  та  $C_2$  – деякі емпіричні константи.

Свого часу формула Мозлі відіграла суттєву роль у ідентифікації хімічних елементів та встановлення їхнього місця в періодичній таблиці, оскільки дозволяє визначити атомний номер  $Z$  з точністю  $\Delta Z < 1$ . Завдяки теорії Бора вдалося пояснити закон Мозлі та надати йому загального виду:

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma_{nm})^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (6.4)$$

де  $R$  – стала Рідберга,  $\sigma_{nm}$  – так звана стала екранування,  $n$  та  $m$  – головні квантові числа підрівнів, що беруть участь у процесі електронного переходу. Такий закон Мозлі вже можна застосовувати не тільки до спектральних ліній  $K\alpha$ , але також для будь-яких інших рентгенівських ліній.

Таким чином, якщо виміряти енергії чи довжини хвиль випромінюваного взірцем спектру, то можна зробити висновок щодо його елементного складу. Власне цей принцип і покладено в основу рентгеноспектрального аналізу. Крім того, вимірюючи відносну інтенсивність ліній характеристичного спектру, можна здійснювати кількісний аналіз елементів. Для найбільш інтенсивних ліній K- або L-серій їхня середня відносна інтенсивність підпорядковується такій залежності:

К-серія –  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 100 : 50 : (15 \div 30) : (1 \div 10) : (6 \div 15)$ ;

L-серія –  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4 : \gamma_1 : \gamma_2 =$   
 $= 100 : 10 : 50 : 20 : (1 \div 5) : (3 \div 5) : (1 \div 10) : (0,5 \div 2)$ .

Падаючі первинні електрони викликають рентгенівське характеристичне випромінювання тільки в тому випадку, коли їхня енергія не менша критичної енергії збудження  $E_c$  відповідного рентгенівського підрівня. Товщина приповерхневого шару  $d$  (в мкм), в якому енергія первинних електронів зменшується на величину  $E_c$ , називається глибиною збудження характеристичного рентгенівського випромінювання. Згідно з Кастеном, вона визначається формулою:

$$d = 0,033 \cdot (E_0^{1,67} - E_c^{1,67}) \cdot A / (\rho \cdot Z), \quad (6.5)$$

де  $E_0$  – енергія первинних електронів,  $A$  – атомна маса,  $Z$  – атомний номер,  $\rho$  – густина матеріалу.

Проходячи через матеріал взірця, рентгенівське випромінювання з інтенсивністю  $I_0$  затухає відповідно до закону поглинання Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}, \quad (6.6)$$

де  $\mu$  – коефіцієнт поглинання,  $x$  – товщина взірця. Коефіцієнт поглинання залежить від складу взірця та довжини хвилі поглинутого випромінювання. Зазвичай, у рентгеноспектральному мікроаналізі використовують так званий масовий коефіцієнт поглинання, співвіднесений до густини взірця ( $\mu/\rho$ ). Такий підхід дозволяє розрахувати масові коефіцієнти поглинання взірця на основі масових коефіцієнтів поглинання чистих елементів за формулою:

$$(\mu/\rho)_i = \sum_j C_j \cdot (\mu_j/\rho_j)_i, \quad (6.7)$$

де  $(\mu/\rho)_i$  – масовий коефіцієнт поглинання взірця для  $i$ -го випромінювання,  $(\mu_j/\rho_j)_i$  – масовий коефіцієнт поглинання  $j$ -го елемента для  $i$ -го випромінювання,  $C_j$  – масова концентрація  $j$ -го елемента.

Причиною поглинання рентгенівського випромінювання є фотоефект, який полягає в іонізації атома рентгенівським квантом. В процесі такої взаємодії рентгенівський квант передає електрону, що перебуває на електронному підрівні, свою енергію, яка витрачається, головним чином, для подолання енергії зв'язку електрона та частково для надання іонізованому електрону деякої кінетичної енергії. Іонізація відповідного підрівня (K, L, M), що виникає в результаті фотоефекту, може бути причиною емісії вторинного рентгенівського випромінювання. Іншими словами, первинне рентгенівське випромінювання (характеристичне або гальмівне), що виникає в результаті опромінювання первинними електронами, в свою чергу здатне викликати як вторинні електрони, так і вторинне характеристичне рентгенофлуоресцентне випромінювання.

Розглянемо тепер співвідношення балансу всіх видів електронів, які зумовлені первинним електронним пучком. Частина первинних електронів поглинається взірцем, інша – відбивається від його поверхні. До відбитих

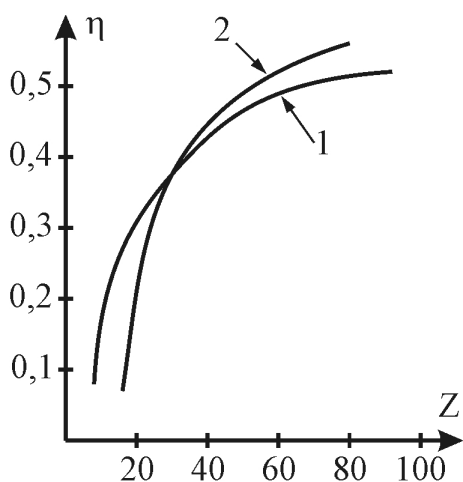
електронів долучаються також вторинні електрони, які виникають у результаті електронної чи вторинної рентгенівської іонізації атомів. Тому рівняння балансу електронів матиме вигляд:

$$i_P = i_{RE} + i_{SE} + i_{AE}, \quad (6.8)$$

де  $i_P$ ,  $i_{RE}$ ,  $i_{SE}$ ,  $i_{AE}$  – струми первинних, відбитих, вторинних та поглинутих електронів відповідно. Якщо розділити всі члени формули на  $i_P$ , то отримаємо цікаве співвідношення:

$$(i_{RE} + i_{SE} + i_{AE})/i_P = \eta + \delta + \alpha = 1, \quad (6.9)$$

де  $\eta$  – коефіцієнт відбиття,  $\delta$  – вихід вторинних електронів,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання.



**Рис. 6.4.** Залежність коефіцієнта відбиття  $\eta$  від атомного номера  $Z$  для енергій первинних електронів 5 кеВ (1) та 40 кеВ (2)

Відбиті електрони здебільшого пружно розсіяні. Незважаючи на те, що їхня траєкторія більш, ніж на  $90^\circ$  відхилена від напрямку падіння первинного пучка, енергії первинних та відбитих електронів приблизно рівні між собою. Відбивна здатність взірця залежить від його атомного номера  $Z$ . Використовуючи відому залежність величини коефіцієнта відбиття від атомного номера  $Z$  (рис. 6.4) можна зробити висновок щодо складу взірця. Для складного взірця коефіцієнт відбиття розраховують згідно з формулою:

$$\eta = \sum_j C_j \cdot \eta_j \quad (6.10)$$

Така залежність коефіцієнтів відбиття  $\eta$  від атомного номера  $Z$  елемента використовується для отримання контрасту зображення у відбитих електронах.

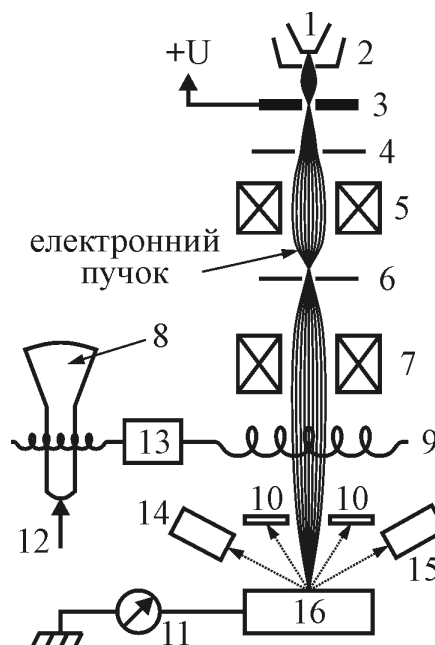
Електрони, які були вибиті з електронних оболонок первинними електронами та покинули поверхню взірця, називаються вторинними. Вони характеризуються дуже низькою енергією ( $< 100$  еВ) і зумовлені іонізацією приповерхневих атомів взірця ( $1 \div 10$  нм). Цю властивість вторинних електронів використовують для отримання зображення поверхні (топографії) взірця. Вторинні електрони є головним джерелом інформації в скануючій електронній мікроскопії.

Поглинання електронів, також як їх відбивання, залежить від атомного номера елемента. В зв'язку з цим потік поглинутих електронів може бути додатковим джерелом інформації щодо поверхневого складу взірця. Для цього слід помістити взірець у таке електричне поле, в якому потік вторинних електронів стає рівним нулю (коефіцієнт виходу  $\delta = 0$ ). Оскільки енергія вторинних електронів набагато менша енергії відбитих електронів, то на величину коефіцієнта відбиття  $\eta$  таке протиполе практично не впливає. Тоді  $\alpha = 1 - \eta$ .

## 6.2. Рентгенівська електрометрія

Центральною ланкою рентгеноспектрального мікроаналізатора є колона електронного мікроскопа (рис. 6.5), яка використовується для отримання вузького сфокусованого електронного пучка. У верхній частині колони розміщена електронна гармата, яка зазвичай складається з термоемісійного вольфрамового голкового катода, що емітує електрони, циліндра Венельта, за допомогою якого формують вузький електронний пучок та анода, який прискорює електрони і надає їм необхідну енергію. На циліндр Венельта відносно катода подають потенціал приблизно  $-100\text{ В}$ , за допомогою якого регулюють потік електронів. Завдяки своїй формі циліндр Венельта безпосередньо перед анодною діафрагмою формує вузький електронний пучок (так званий кросовер), що має діаметр від 20 до 50 мкм. Електронна оптика, яка складається з двох або трьох магнітних лінз та системи діафрагм, зменшує кросовер до необхідного діаметра і фокусує його на поверхні зрізця.

**Рис. 6.5.** Принципова схема рентгеноспектрального мікроаналізатора: 1) катод; 2) циліндр Венельта; 3) анод; 4) конденсорна діафрагма; 5) конденсорна лінза; 6) об'єктивна діафрагма; 7) об'єктивна лінза; 8) кінескоп; 9) відхиляюча котушка; 10) детектор відбитих електронів; 11) детектор поглинутих електронів; 12) рентгенівський сигнал; 13) генератор розгортки; 14) рентгенівський спектрометр; 15) детектор вторинних електронів; 16) зрізець



Знизу до колони електронного мікроскопа під'єднана камера зрізця та шлюз для введення зрізця в систему, що перебуває під вакуумом  $\approx 10^{-3}$  Па. В камері зрізця розміщують гоніометр, який за допомогою крокових двигунів забезпечує переміщення зрізця в трьох координатних напрямках із точністю 0,1 мкм. За допомогою гоніометра також здійснюють нахил зрізця та його обертання навколо заданої осі. Крім гоніометра, в камері розміщують детектори відбитих, вторинних і поглинутих електронів, а також систему під'єднання спектрометра хвильової дисперсії та енергетичного дисперсійного спектрометра.

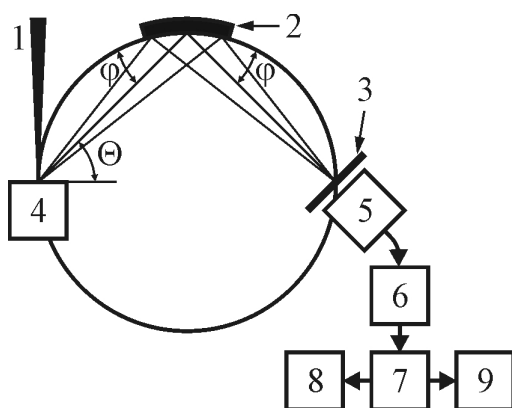
За допомогою спектрометрів реєструють інтенсивність рентгенівського сигналу, який випромінюється зрізцем, відповідно до довжини хвилі чи енергії кванту випромінювання. Якщо спектрометр вимірює інтенсивність як

функцію  $\lambda$ , то він належить до спектрометрів хвильової дисперсії. У випадку, коли спектрометр реєструє кванти рентгенівського випромінювання та сортує їх відповідно до їхньої енергії, то такий прилад називається енергетичним дисперсійним спектрометром.

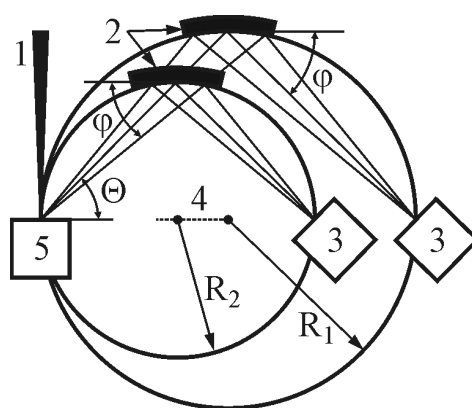
Розглянемо будову та принцип дії цих спектрометрів.

**Спектрометр хвильової дисперсії (СХД)** складається з рентгенівського спектрометра, детектора, а також електронних блоків підсилення, реєстрування та опрацювання сигналів (рис. 6.6). Рентгенівський сигнал, що випромінюється з взірця під кутом  $\Theta$ , насамперед попадає в рентгенівський спектрометр, який функціонує за принципом брегівського відбивання. Випромінювання, яке попадає в спектрометр, відбивається кристалом-аналізатором, якщо відстань  $d$  між кристалографічними площинами кристала, кут падіння  $\varphi$  та довжина рентгенівських хвиль  $\lambda$  задовільняють умову:  $2d \cdot \sin \varphi = n \cdot \lambda$ , де  $n$  – порядок відбивання.

Для отримання якомога вищої інтенсивності рентгенівського сигналу на вході детектора необхідно виконати так звану умову Роуlanda, згідно з якою рентгенівське джерело, кристал-аналізатор і детектор повинні розміщуватися на колі фокусування (рис. 6.6). Якщо радіус кола Роуlanda незмінний, то кут виходу  $\Theta$  залежить від довжини хвилі  $\lambda$  реєстрованого випромінювання. Оскільки від величини кута  $\Theta$  безпосередньо залежить значення поправки на поглинання, то це є суттєвим недоліком такої схеми приладу. В зв'язку з цим останнім часом дедалі частіше застосовують тільки лінійні спектрометри, в яких кут виходу  $\Theta$  залишається незмінним. Цього досягають шляхом зміни радіуса кола Роуlanda для кожного зі значень  $\varphi$  і  $\lambda$  (рис. 6.7). Для того, щоби дослідити весь можливий діапазон елементів від Ве до U, в аналізаторі використовують набір кристалів з різною величиною  $d$ .



**Рис. 6.6.** Принципова схема спектрометра хвильової дисперсії: 1) електронний пучок; 2) кристал-аналізатор; 3) діафрагма; 4) взірець; 5) детектор; 6) підсилювач; 7) аналізатор; 8) самописець; 9) лічильник



**Рис. 6.7.** Схема, яка демонструє принцип дії лінійного спектрометра – кути виходу  $\varphi$  та  $\Theta$  залишаються незмінними. 1) електронний пучок; 2) кристал-аналізатор; 3) детектор; 4) центр фокального кола; 5) взірець

Відбиті від кристала-аналізатора рентгенівські кванти потрапляють у детектор (або пропорційний лічильник), де вони шляхом іонізації створюють первинні заряджені частинки. Виникаючі при цьому електрони інтенсивно прискорюються неоднорідним електричним полем. Завдяки вторинній ударній іонізації потік електронів та відповідно струм лічильника різко зростає, що призводить до значного падіння напруги на робочому опорі навантаження. Отриманий електричний сигнал підсилюють та подають в одноканальний аналізатор, який виділяє (селектує) імпульси необхідної енергії. За допомогою лічильника ці імпульси накопичують для отримання значення інтенсивності випромінювання.

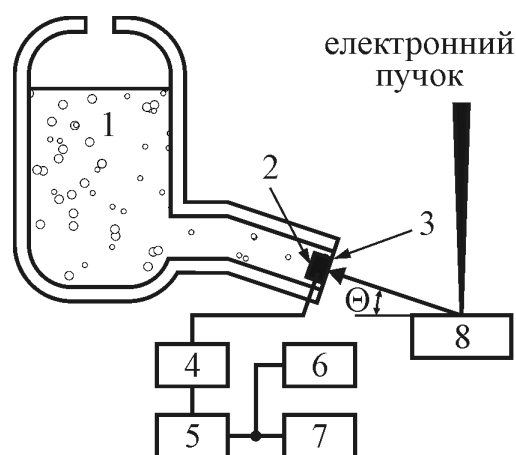
Розглянемо тепер **енергетичний дисперсний спектрометр (ЕДС)**, який складається переважно з кремнієвого детектора, підсилювача та багатоканального аналізатора (рис. 6.8). Кремнієвий детектор являє собою діод з широким р-п-переходом, сформованим шляхом дифузії Li. За відсутності рентгенівських квантів струм через детектор практично рівний нулю, оскільки на діод подається зворотна напруга. Якщо в детектор попадають рентгенівські кванти, то в результаті іонізації в області р-п-переходу утворюються електрон-діркові пари, кількість яких пропорційна енергії квантів. У результаті цього на виході детектора появляється сигнал, пропорційний енергії рентгенівського випромінювання. Після підсилення імпульси потрапляють у багатоканальний аналізатор, який відповідно до їхньої величини накопичує ці імпульси у визначених комірьках пам'яті (каналах).

Недоліком ЕДС є приблизно на порядок нижча енергетична роздільна здатність порівняно з СХД. Перевагою ЕДС, навпаки, є висока чутливість (до  $10^{-11}$  А), що на три порядки вище, ніж в СХД.

### 6.3. Скануюча електронна мікроскопія

В основі скануючої (растрової) електронної мікроскопії (СЕМ) використовують принцип сканування поверхні за допомогою електронного пучка. Залежно від виду сигналу, який використовується для отримання зображення поверхні з високою роздільною здатністю, розрізняють такі три види зображень: у вторинних, відбитих та поглинутих електронах.

**Зображення у вторинних електронах.** Вторинні електрони відіграють важливу роль в отриманні зображення поверхні (топографії) зрізця. Вони



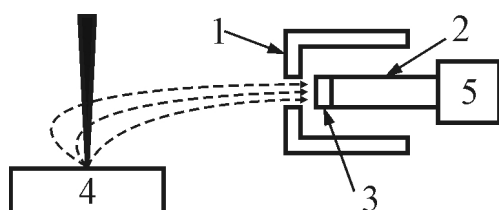
**Рис. 6.8.** Принципова схема енергетичного дисперсного спектрометра: 1) рідкий азот; 2) детектор; 3) входне вікно (Be); 4) підсилювач; 5) багатоканальний аналізатор; 6) обчислювальний пристрій; 7) індикатор даних; 8) зрізець

мають доволі низьку енергію ( $50 \div 100$  eV) і емітуються з дуже тонкого приповерхневого шару взірця. Максимальна глибина шару, який формує вторинні електрони, становить для металів  $\approx 5$  нм, а для напівпровідникових матеріалів –  $\approx 50$  нм. У межах цього шару розширення пучка первинних електронів і його енергетичні втрати, пов'язані з розсіюванням, є незначними. До цього слід додати, що майже 50% емітованих вторинних електронів виходить із шару, який становить  $1/10$  максимальної глибини емісії. Іншими словами, незважаючи на те, що первинні електрони проникають у взірець на глибину в декілька мікрометрів, вторинні електрони виходять безпосередньо з приповерхневої зони взірця. В зв'язку з цим теоретична роздільна здатність зображення у вторинних електронах визначається насамперед діаметром первинного зонда.

Кількість вторинних електронів, які емітуються з взірця, знижується зі збільшенням енергії первинних електронів. За вимірюваннями Раймера типовий вихід вторинних електронів становить 5, 10 і 40% для Al та 10, 20 і 70% для Au за енергії первинних електронів 50, 20 і 5 кеВ відповідно. Кількість вторинних електронів може бути додатково збільшена за допомогою нахилу взірця відносно первинного зонда. Така властивість є важлива для отримання контрасту, оскільки топографічний контраст зображення у вторинних електронах залежить від кута падіння електронного пучка. Незважаючи на те, що максимальний вихід вторинних електронів відповідає низьким енергіям первинних електронів, зазвичай використовують вторинні електрони вищих енергій, оскільки пучок низькоенергетичних електронів погано фокусується внаслідок хроматичної аберації.

Для отримання високої роздільної здатності растрового зображення необхідно мати електронний зонд діаметром  $\approx 10$  нм, чого можна досягнути тільки за умови невеликих струмів ( $\approx 10^{-11}$  А). У зв'язку з цим для аналізу вмісту елементів за допомогою СЕМ використовують, зазвичай, тільки енергетичні дисперсійні спектрометри. У випадку значних змін складу взірця виникає необхідність напilenня тонкого шару Au для зменшення різниці між коефіцієнтами виходу вторинних електронів (зменшення контрастності зображення), зумовленої зміною хімічного складу.

Для виявлення вторинних електронів використовують так званий детектор Еверхарта-Торнлі, який показано на рис. 6.9. Колектор має додатний потенціал  $\approx +250$  В, завдяки чому збирає вторинні електрони, емітовані з взірця. Всередині колектора електрони прискорюються потенціалом сцинтилятора (+12 кВ) та набувають достатньої енергії для збудження світлових спалахів у сцинтиляторі. Отримані фотони відводять за



**Рис. 6.9.** Детектор Еверхарта-Торнлі для реєстрування вторинних електронів: 1) колектор, 2) світловод, 3) сцинтилятор, 4) взірець, 5) вторинний електронний помножувач

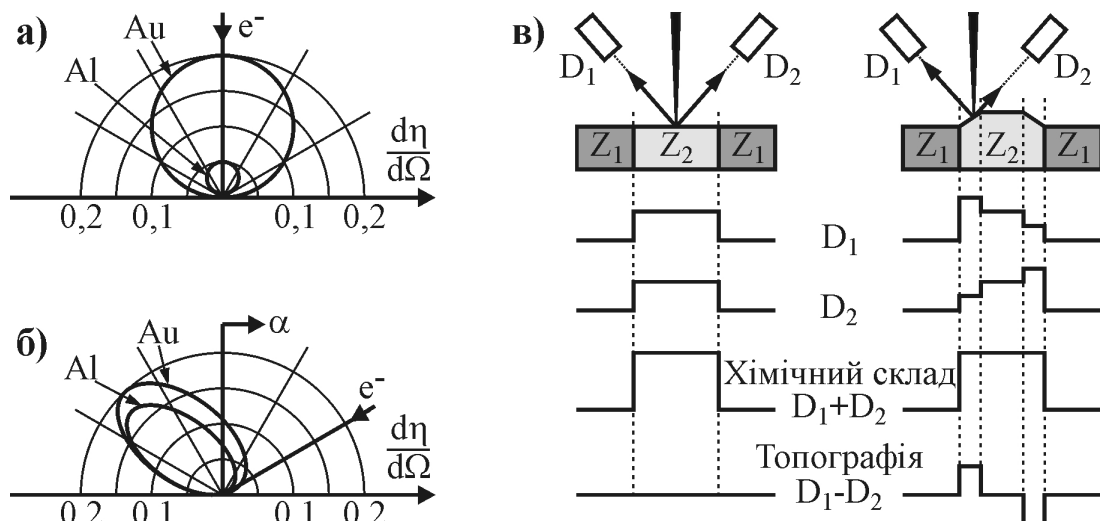
допомогою світловода у вторинний електронний помножувач (ВЕР), де їх реєструють. Коефіцієнт підсилення такої схеми сягає  $10^{12}$ .

**Зображення у відбитих електронах.** Таке зображення відтворює хімічний склад взірця завдяки залежності коефіцієнта відбиття електронів від порядкового атомного номера елемента. На плоскому взірці ділянки матеріалу з вищими атомними номерами відбивають більшу кількість електронів порівняно з ділянками матеріалу з меншим порядковим числом. У зв'язку з цим виникає контраст, який залежить від порядкового номера елемента. Ділянки з підвищеною емісією відбитих електронів виглядають на екрані світлішими порівняно з іншими ділянками взірця. Тому аналізуючи ступінь почорніння зображення у відбитих електронах, можемо зробити висновок щодо кількості фаз у взірці та його хімічного складу.

Для реєстрування відбитих електронів також використовують детектор Еверхарта-Торнлі, однак у цьому разі на колектор не подають додатного зміщення. Завдяки цьому детектор не реєструє вторинні електрони. Також використовують сцинтиляційні екрани, які розташовують безпосередньо поблизу взірця. Широкого розповсюдження набули напівпровідникові коаксіальні детектори, які встановлюють безпосередньо над взірцем і які мають невеликий отвір для пропускання первинного електронного пучка. Такі детектори часто розділені на сектори, що дозволяє реєструвати окремо сигнал від кожного сектора.

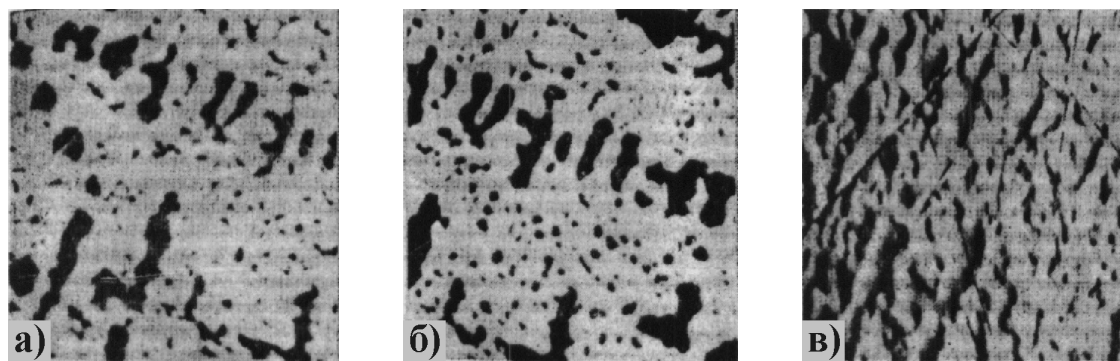
Відбиті електрони мають достатньо високу енергію, тому вони рухаються прямолінійно від елемента поверхні взірця до детектора та не відхиляються електричним полем на відміну від вторинних електронів. За наявності поверхневих нерівностей таке явище призводить до так званого ефекту тіней, що дає вже топографічний контраст. Крім того, падіння первинного електронного пучка під кутом до поверхні взірця збільшує вихід відбитих електронів (рис. 6.10), що також призводить до підвищення топографічного контрасту. Якщо для реєстрування відбитих електронів застосовують простий одинарний детектор (наприклад, детектор Еверхарта-Торнлі), то контраст за складом та топологічний контраст накладаються один на одного. Для того, щоби розділити ці два контрасти, використовують два аналогічні детектори, які розташовують під різними кутами до поверхні взірця (так званий детектор Кімото, рис. 6.10, в). Тоді сумарний сигнал обох детекторів буде давати контраст хімічного складу взірця, а різниця цих сигналів – топографічний контраст. Для розділення контрастів часто використовують напівпровідниковий коаксіальний детектор, розділений на сектори.

**Зображення в поглинутих електронах.** Для отримання такого зображення використовують значення величини струму, що стікає із взірця, співставлене з точкою сканування кросовера (поверхневий розподіл густини струму). Зображення в поглинутих електронах доповнює зображення у відбитих електронах і також використовується для отримання контрасту, залежного від порядкового номера елемента. Для аналізу поглинутих електронів уже не потрібно спеціального детектора. Достатньо тільки підсилити потік поглинутих електронів і передати отриманий сигнал у блок відображення. За



**Рис. 6.10.** Характеристики емісії відбитих електронів (за Зейделем): а) вертикальне падіння первинних електронів; б) падіння первинних електронів під кутом  $\alpha = 60^\circ$  ( $E = 10$  keV); в) розділення топографічного контрасту та контрасту за хімічним складом (детектор Кімото)

допомогою розгортки екрана, синхронної зі скануванням кросовером уздовж поверхні вірця, отримують контраст з різним ступенем почорніння, за яким встановлюють кількість фаз вірця та їхній хімічний склад. Для порівняння на рис. 6.11 продемонстровано три зображення поверхні сплаву Роуза (Розе), отримані у вторинних, відбитих та поглинутих електронах.



**Рис. 6.11.** Зображення поверхні сплаву Роуза у вторинних (а), відбитих (б) та поглинутих (в) електронах

#### 6.4. Особливості рентгеноспектрального мікроаналізу

Рентгеноспектральний мікроаналіз є локальним, тобто дозволяє якісно та кількісно аналізувати мікрооб'єкти розміром у декілька мкм<sup>3</sup>. Збудження рентгенівського випромінювання у вірці здійснюють за допомогою вузького сфокусованого пучка електронів, енергія яких визначає величину аналізованого об'єму. Глибину збудження характеристичного рентгенівського пучка

можна оцінити за допомогою формули Кастена (6.3), розглянутої вище. Умовою коректного аналізу є якісне приготування поверхні взірця, яка забезпечує мінімальну кількість або повну відсутність різноманітних мікродефектів поверхні, що виникають у результаті використання поліруючого матеріалу, шліфувальної маси, продуктів травлення поверхні тощо.

Зазвичай, у процесі приготування металевих взірців не виникає особливих труднощів. Взірці для рентгеноспектрального мікроаналізу можна приготувати за допомогою звичних металографічних методів шліфування та полірування, які використовують у технології виготовлення кремнієвих пластин. Для запобігання сильному перегріванню взірця застосовують мокрий спосіб шліфування. Полірують взірці винятково механічним способом, оскільки хімічне полірування може бути причиною збагачення чи збіднення поверхні компонентами поліруючого реагента. Для того, щоби відшукати локальну ділянку взірця, яку необхідно дослідити за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу, слід одразу ж після полірування позначити цю ділянку за допомогою хімічно стійкого лаку та злегка підтравити взірець.

У результаті шліфування та полірування утворюється механічно оброблена поверхня взірця, яка не впливає на результати аналізу. Взірці, призначені для дослідження топографії за допомогою вторинних або відбитих електронів, за умови достатньої їхньої провідності не вимагають спеціального приготування. В деяких випадках для підвищення провідності необхідно нанести (напиленням) тонкий шар графіту, алюмінію чи міді, однак при цьому слід дотримуватися напівпровідникової чистоти процесу, зокрема всі розчини травлення повинні виготовлятися на основі деіонізованої води та хімреактивів кваліфікації ОСЧ.

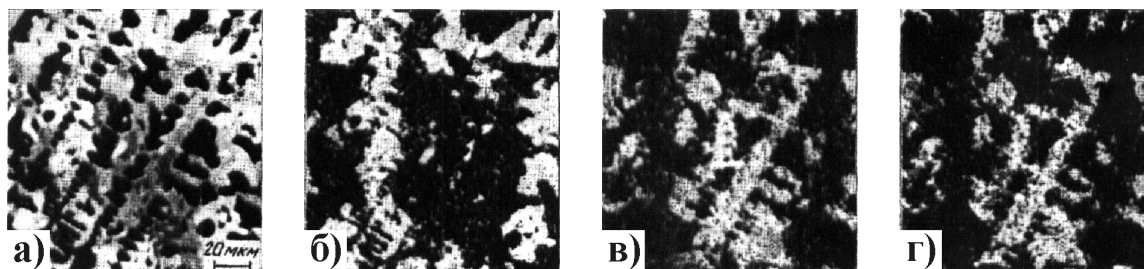
Аналіз хімічного складу взірця проводять у дві стадії. Насамперед здійснюють якісний аналіз, який полягає у визначенні кількості та типу елементів у заданій ділянці взірця. Друга стадія – кількісний аналіз із визначенням концентрацій цих елементів. Якщо взірець має декілька фаз, хімічний склад яких невідомий, то виконують кількісний аналіз кожної окремої фази. Обидві стадії аналізу передбачають дослідження лінійного чи поверхневого розподілу елементів. Такий аналіз можна бути якісним, напівкількісним чи кількісним за умови неперервного або дискретного режимів вимірювання. Для визначення розподілу елементів уздовж заданої лінії зазвичай застосовують такі методи дослідження, як електронний лінійний аналіз, неперервний механічний лінійний аналіз та дискретний механічний лінійний аналіз шляхом співставлення результатів точкових вимірювань.

Електронний лінійний аналіз полягає в лінійному переміщенні вздовж нерухомого взірця електронного зонда одночасно з відображенням на екрані приладу величини інтенсивності рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента, як функції просторових координат, тобто сканування взірця та розгортка зображення на екрані здійснюються синхронно. Недоліками електронного лінійного аналізу є обмежена величина сканованої ділянки поверхні (приблизно  $0,5 \times 0,5$  мм) та невиконання умов Роуланда внаслідок відхилення електронного пучка від нормального положення. В результаті

цього інтенсивність рентгенівського випромінювання зменшується, що можна інтерпретувати як зменшення концентрації елемента.

Неперервний механічний лінійний аналіз здійснюють шляхом переміщення взірця вздовж заданої траєкторії відносно нерухомого електронного пучка. За допомогою самописця реєструють інтенсивність рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента, як функцію положення точки на траєкторії. Швидкість руху взірця задають у межах від 1 до 500 мкм/хв, що дозволяє вибрати оптимальний варіант для будь-якого дослідження. Отримані таким чином лінійні профілі корелюють за допомогою розподілу густини струму вздовж заданої траєкторії взірця. Для співставлення окремих діаграм також враховують розподіл густини струму в заданій ділянці взірця. Оскільки інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання залежить від концентрації елемента, то діаграма якісно відтворює зміну концентрації аналізованого елемента. Використовуючи відповідні еталони, завжди можна задати масштаб концентрації, що дозволяє напівкількісно оцінити її зміну. В сучасних комп'ютеризованих мікрозондах лінійний аналіз виконується дискретно шляхом покрокового сканування з автоматичним реєструванням результату.

Найчастіше застосовують метод аналізу розподілу елементів на площині, який полягає в отриманні сканованого (растрового) зображення. Таке зображення дає швидко якісну картину розподілу елементів. За допомогою відхиляючих котушок електронний зонд сканує вибрану ділянку прямокутної форми на поверхні взірця. Характеристичне рентгенівське випромінювання, яке збуджується в процесі сканування взірця, розділяють та реєструють за допомогою спектрометра та детектора, після чого підсилюють і подають на сітку кінескопа екрана відображення. Промінь кінескопа переміщується синхронно з електронним пучком на поверхні взірця. В результаті цього на екрані кінескопа виникає зображення світлих та темних ділянок, де густина точок є мірою концентрації досліджуваного елемента. Рис. 6.12 демонструє растрове зображення сплаву Ni-In, легованого рідкісноземельними елементами самарію і гольмію, отримане за допомогою відбитих електронів та рентгенівського випромінювання. Цей сплав тривалий час використовували в якості колекторного сплаву високочастотних германієвих р-n-p транзисторів.



**Рис. 6.12.** Зображення сплаву Ni-In, легованого рідкісноземельними елементами Sm і Ho, отримане за допомогою відбитих електронів (а) та рентгенівських випромінювань HoLa (б), SmLa (в) та InLa (г)

Принцип кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу полягає в тому, що інтенсивність збудженого електронним пучком характеристичного рентгенівського випромінювання елементів в аналізованій ділянці є мірою їхньої концентрації. Для визначення масових концентрацій  $c'_i$  елементів взірця Кастен запропонував порівнювати інтенсивність  $\Gamma'_i$  емітованого взірцем характеристичного рентгенівського випромінювання  $i$ -го елемента з відповідною еталонною інтенсивністю  $I_i$  чистого елемента, отриманою за ідентичних умов експерименту. Тоді відношення

$$k_i = \Gamma'_i / I_i \quad (6.11)$$

є мірою концентрації  $i$ -го елемента в досліджуваному взірці. Для визначення інтенсивностей, що входять у формулу (6.11), необхідно вимірювати інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання аналізованих ліній  $i$ -го елемента взірця  $(\Gamma'_L)_i$  та інтенсивність стандартного, еталонного взірця  $(I_L)_i$ , а також інтенсивність гальмівного випромінювання в інтервалі аналізованих ліній для взірця  $(\Gamma'_U)_i$  та еталона  $(I_U)_i$ . В цьому випадку інтенсивності визначаються за формулами:

$$\Gamma'_i = (\Gamma'_L)_i - (\Gamma'_U)_i \text{ та } I_i = (I_L)_i - (I_U)_i \quad (6.12)$$

Відношення інтенсивностей  $k_i$  у першому наближенні можна вважати рівним відношенню концентрацій  $i$ -го елемента в досліджуваному взірці та еталоні:

$$c'_i / c_i \approx k_i. \quad (6.13)$$

У більшості випадків похибка такого оцінювання є значною, тому для точнішого визначення відношення концентрацій  $c'_i / c_i$  слід враховувати:

- різницю гальмівних шляхів падаючих електронів та різницю в коефіцієнтах відбиття взірця та еталона (поправка на атомний номер);
- різницю в коефіцієнтах поглинання первинного характеристичного випромінювання, збудженого електронним пучком у взірці та еталоні (поправка на поглинання);
- вторинне флуоресцентне збудження характеристичного рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента характеристичним випромінюванням інших елементів, які містяться в аналізованому об'ємі взірця (поправка на додаткове флуоресцентне збудження).

Врахування поправок у вигляді коефіцієнтів дає значення концентрації  $c'_i$  в другому наближенні:

$$c'_i = c_i \cdot k_i \cdot (K_Z)_i \cdot (K_A)_i \cdot (K_F)_i. \quad (6.14)$$

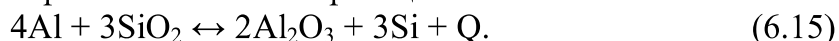
Поправочні коефіцієнти  $(K_Z)_i$ ,  $(K_A)_i$ ,  $(K_F)_i$  в свою чергу є функціями концентрації  $c'_i$ , тому їх визначити безпосередньо важко, в зв'язку з чим для розрахунку цих коефіцієнтів використовують ітераційні методи.

## 6.5. Дослідження алюмінієвої металізації структур ВІС методом рентгеноелектронної спектроскопії

Як відомо, корозія тонкоплівкової металізації інтегральних схем (ІС) носить електрохімічний характер і відбувається локально на її поверхні внаслідок утворення різноманітних електролітів через натікання водяної пари

в підкорпусний об'єм ІС та розчинення іонних забруднень.

Проведені дослідження показали, що корозійні руйнування структур великих інтегральних схем (ВІС) починаються на межі тонкоплівкової алюмінієвої металізації з діоксидом кремнію та поблизу її контактів до легованого кремнію. Руйнування тонкоплівкової алюмінієвої металізації значно прискорюється внаслідок того, що алюміній взаємодіє з діоксидом кремнію під час термооброблення за такою реакцією:



При цьому виділяється значна кількість тепла Q. Локальне підвищення температури на певних ділянках структури ВІС викликає процес розчинення відновленого кремнію та частини оксиду алюмінію в тонкоплівковій алюмінієвій металізації, а також призводить до підвищення в ній термічних напружень. Попадання вологи в таку ділянку призводить до розвитку корозійного руйнування напружених частин тонкої плівки алюмінію, а в результаті також всієї затворної системи структур К-МОН ВІС. Крім того, корозійному руйнуванню сприяють хлорид-іони, які завжди містяться в підзатворному оксиді кремнію, оскільки останній формується шляхом хлорного оксидування.

Зближення електродних потенціалів катодних і анодних зон, збільшення суми катодної та анодної поляризованості між вказаними зонами призводить до збільшення часу руйнування тонкоплівкової алюмінієвої металізації, яка стає анодом у корозійній схемі.

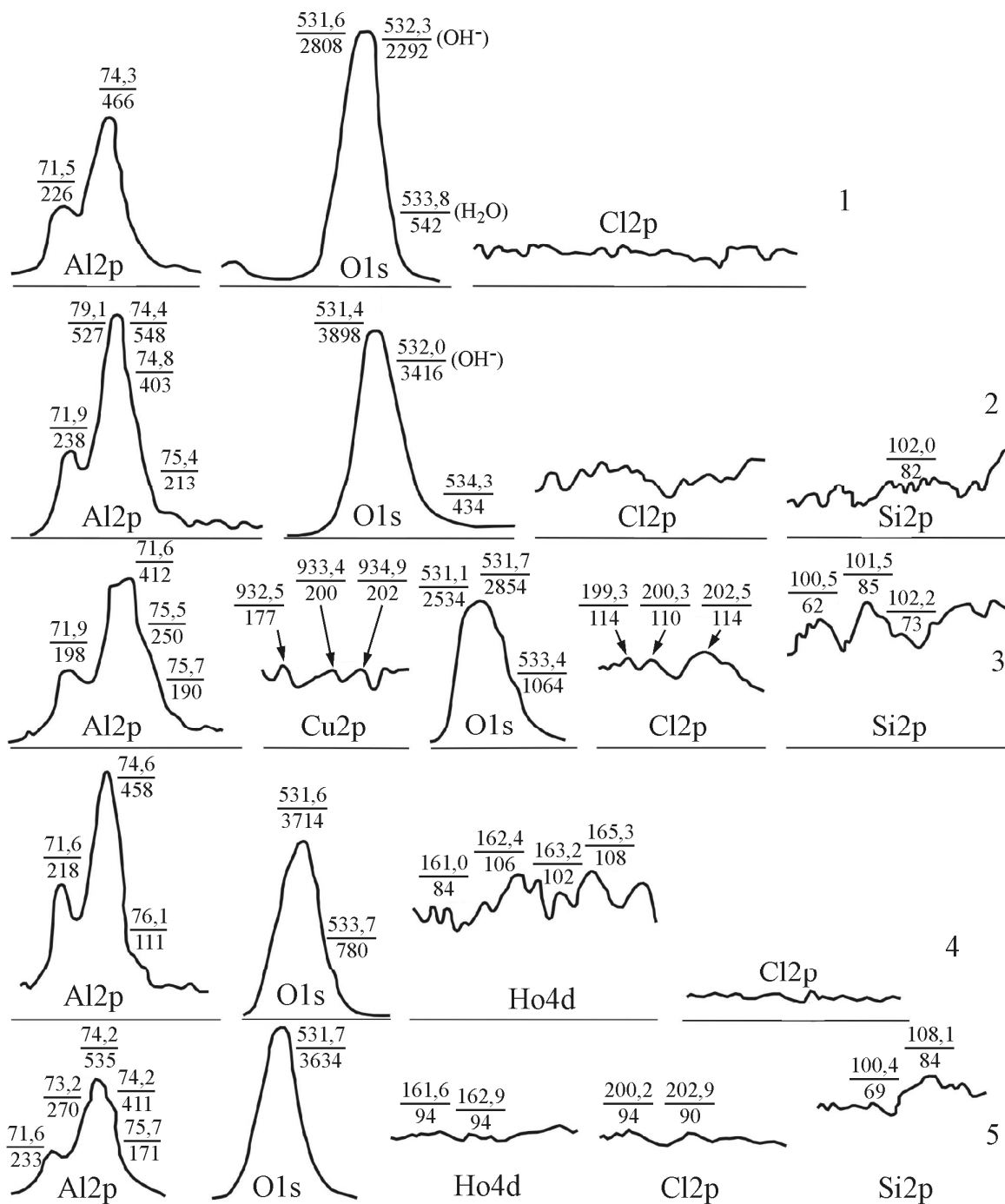
Легування алюмінію як катіоноактивними, так і аніоноактивними домішками є ефективним засобом зміни стаціонарних електродних потенціалів. Так, легування алюмінію гольмієм (до 1% за масою), міддю (~0,8%), кремнієм (~1,55%) зміщує стаціонарний електродний потенціал алюмінію в діапазон більш позитивних значень. Зміна потенціалу алюмінію для розглянутих легуючих домішок становить 0,37, 0,31 і 0,24 В відповідно. Найбільше зближення потенціалів алюмінієвої металізації та тонкоплівкового затвора МОН ВІС досягається шляхом введення в тонкі плівки алюмінію рідкісноземельних металів: лантану, гольмію, ітрію тощо. Підвищення вмісту міді до 6% не дає можливості досягти стаціонарного потенціалу для сплаву Al + 1%Ho.

Зміну стаціонарного електродного потенціалу алюмінію катіоноактивними чи аніоноактивними домішками металів можна пояснити як кращою

**Таблиця 6.2.** Характеристика пасивації алюмінієвих сплавів

№ п/п.	Матеріал плівки	Коефіцієнт заломлення	Товщина оксидної плівки (пасивація)
1	Чистий алюміній	1,64 ÷ 1,7	40 ÷ 45
2	Al + 1%Si	2,58 ÷ 2,65	55 ÷ 65
3	Al + 1,5%Si + 4%Cu	1,56 ÷ 1,65	60 ÷ 70
4	Al + 1%Ho	1,7 ÷ 1,75	75 ÷ 80
5	Al + 1%Si + 1%Ho	1,67 ÷ 1,72	70 ÷ 77

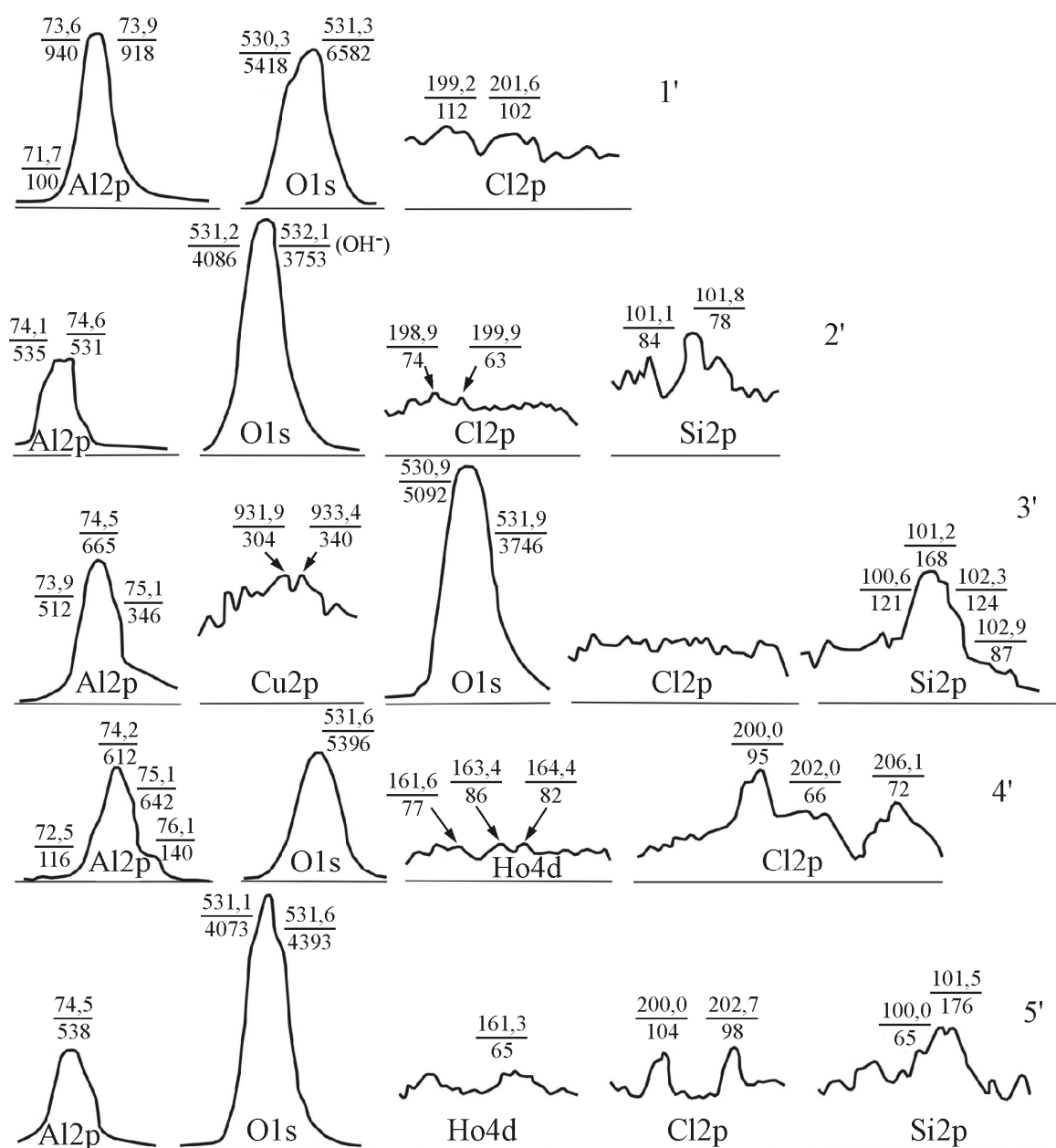
пасивацією сплавів (табл. 6.2), так і здатністю оксидів рідкісноземельних металів зв'язувати хлорид-іони у важкорозчинні сполуки типу РЗМ-О-Сl. Останнє підтверджується дослідженнями поверхні плівок чистого алюмінію, сплавів Al + 1%Ho та Al + 1%Si + 0,8%Ho методом рентгеноелектронної спектроскопії (рис. 6.13).



**Рис. 6.13.** Рентгеноелектронні спектри тонких плівок Al та його сплавів (після напилення): 1) Al; 2) Al + 1%Si; 3) Al + 1,5%Si + 4%Cu; 4) Al + 1%Ho; 5) Al + 1%Si + 0,8%Ho

Плівки Al і Al + 1%Ho формували шляхом магнетронного розпилення на устаткуванні "Ораторія-5" на тестових окислених кремнієвих пластинах. На рентгеноелектронних спектрах цих плівок не виявлені піки, які відповідають енергетичним рівням 2р, характерним для хлору (рис. 6.13, криві 1, 4).

Після витримання цих тестових взірців з напиленими плівками Al, Al + 1%Ho, Al + 1%Si + 0,8%Ho та Al + 1,5%Si + 4%Cu в 3% розчині NaCl в інтервалі потенціалів 0,6 ÷ 0,8 В упродовж 10 хвилин на рентгеноелектронних спектрах (рис. 6.14, криві 1', 2', 3', 4', 5' відповідно) стають помітні рівні 2р, які пов'язані з наявністю хлору на поверхні плівок, причому у



**Рис. 6.14.** Рентгеноелектронні спектри тонких плівок Al та його сплавів після оброблення в 3% розчині NaCl: 1) Al; 2) Al + 1%Si; 3) Al + 1,5%Si + 4%Cu; 4) Al + 1%Ho; 5) Al + 1%Si + 0,8%Ho

випадку плівок Al + 1%Ho виявлено максимальне збільшення концентрації хлорид-іонів на поверхні (рис. 6.14, криві 4').

Для плівок сплавів Al + 1,5%Si + 4%Cu підвищення концентрації хлорид-іонів не виявлено. Це можна пояснити як збільшенням товщини оксиду на цих плівках, так і утворенням на їхній поверхні легкорозчинних сполук.

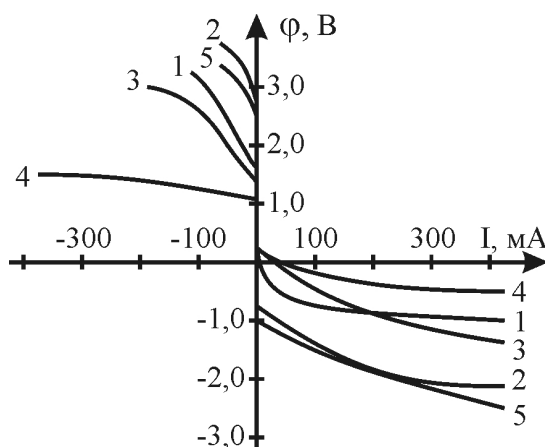
Після оброблення в 3% розчині NaCl на рентгеноелектронних спектрах зникають піки, характерні для Al, внаслідок його переходу в оксидний стан. Відбувається збагачення поверхні сплаву Al + 1,5%Si + 4%Cu міддю. Її концентрація підвищується майже на 15%. В сплавах алюмінію, що містить Ho, навпаки, відбувається зниження концентрації гольмію на поверхні. В сплаві Al + 1%Ho це зниження відбувається на 20%, а в сплаві Al + 1%Si + 0,8%Ho – більш, ніж вдвічі (на 50%).

У кремнійвмісних сплавах алюмінію після оброблення в 3% розчині NaCl зростає концентрація Si на поверхні плівок, зокрема для плівок Al + 1%Si, Al + 1,5%Si + 4%Cu в 2,0 ÷ 2,3 рази, для плівок Al + 1%Si + 0,8%Ho тільки на 10%, а для плівок Al + 1%Ho таке зростання концентрації взагалі відсутнє.

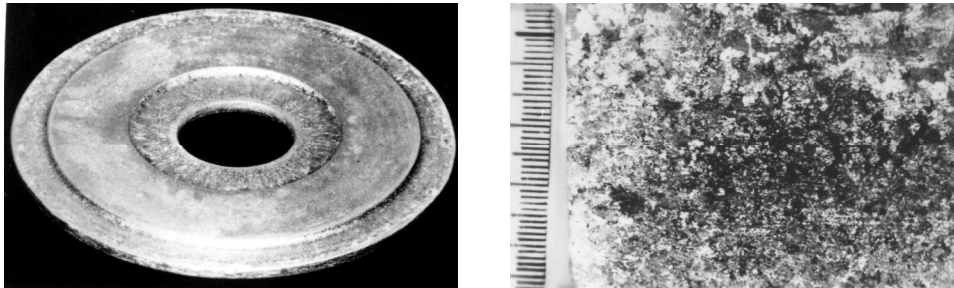
Здатність плівок Al + 1%Ho і Al + 1%Si + 1%Ho утворювати на поверхні оксидні шари більшої товщини, ніж на інших плівках сплавів алюмінію, а також важкорозчинні гідрохлориди як гольмію, так і інших рідкісноземельних металів, призводить до того, що в 3% розчині NaCl плівки Al + 1%Ho і Al + 1%Si + 1%Ho мають найвищі діапазони пасивації (рис. 6.15, криві 2 та 5), які становлять 2,4 та 2,9 В відповідно. Введення в плівку алюмінію 1%Si знижує діапазон пасивації з 1,6 до 1,4 В. Найнижчий діапазон пасивації характерний для плівок сплаву Al + 1,5%Si + 4%Cu і становить лише 1,1 В.

Для тонких плівок алюмінію анодна поляризованість змінювалась у діапазоні значень 10,5 ÷ 12,5 Ом. Введення в плівку алюмінію 1%Si зменшує анодну поляризованість сплаву до 9 ÷ 10 Ом. Введення 1%Ho збільшує анодну поляризованість сплаву Al + 1%Ho до величини 12 ÷ 15 Ом. Найменша анодна поляризованість 0,25 ÷ 0,5 Ом характерна для сплаву Al + 1,5%Si + 4%Cu. Для сплаву Al + 1%Si + 1%Ho анодна поляризованість була найвища і становила 16 ÷ 17 Ом. Структура і мішень зі сплаву Al + 1%Si + 1%Ho продемонстровані на рис. 6.16.

Корозійні випробування МОН ВІС серій КР580 і К564 з однаковими



**Рис. 6.15.** Потенціодинамічні криві, отримані для тонких плівок Al та його сплавів в 3% розчині NaCl: 1) Al; 2) Al + 1%Ho; 3) Al + 1%Si; 4) Al + 1,5%Si + 4%Cu; 5) Al + 1%Si + 1%Ho



**Рис. 6.16.** Мішень з алюмінієвого сплаву  $\text{Al} + 1\%\text{Si} + 1\%\text{Ho}$  для магнетронного розпилення (а) та структура сплаву (б)

площами катодних та анодних зон, тобто приладів, зібраних на однакових платах і розварених алюмінієвим та золотим мікродротами, показали, що зближення електродних потенціалів катодних і анодних зон зменшує швидкість корозійних руйнувань.

Початкові відмови МОН ВІС вказаних серій, розварених алюмінієвим мікродротом на позолочену плату з тонкоплівковою металізацією  $\text{Al}$  і  $\text{Al} + 1\%\text{Si}$ , випробовувані за температури 308 К та відносної вологості 95%, наступають уже після 46 годин таких випробувань, а у разі тонкоплівкової металізації  $\text{Al} + 1,5\%\text{Si} + 4\%\text{Cu}$  за цей час відмов майже вдвічі більше, тобто приблизно 40% схем із вибірки 125 шт. Початкових відмов (до 10%) приладів з тонкоплівковою металізацією сплавами  $\text{Al} + 1\%\text{Ho}$  і  $\text{Al} + 1\%\text{Si} + 1\%\text{Ho}$  після витримування їх в цих режимах є відповідно в 2,6 та 4,9 рази менше.

Відмова половини вибірки МОН ВІС з металізацією  $\text{Al}$  та  $\text{Al} + 1\%\text{Si}$ , розварених алюмінієвим мікродротом, настає вже після 568 годин випробувань у камері тепла 12КТВ за температури 308 К та відносної вологості 95%, а у випадку металізації сплавом  $\text{Al} + 1,5\%\text{Si} + 4\%\text{Cu}$  – вже через 225 годин. Для відмови половини вибірки з металізацією сплавами  $\text{Al} + 1\%\text{Ho}$  і  $\text{Al} + 1\%\text{Si} + 1\%\text{Ho}$  необхідний час в 4,4 рази більший, ніж у випадку сплаву  $\text{Al} + 1,5\%\text{Si} + 4\%\text{Cu}$ . Тут слід зауважити, що всі типи мікросхем були зібрані в пластмасових корпусах.

Таким чином, можна зробити висновок, що введення в алюмінієві сплави рідкісноземельних металів типу гольмію, лантану, ітрію щонайменше на порядок підвищує корозійну стійкість алюмінієвої металізації структур ВІС. Крім того, технологія легування алюмінієвої металізації РЗМ ефективно розкислює контактні вікна та стабілізує питомий опір і ємність верхнього рівня розведення структур ВІС. Отримані результати ще раз підтверджують, що за допомогою рентгеноелектронної спектроскопії можна ефективно проводити електрофізичне діагностування корозійної стійкості структур ВІС.

#### **6.6. СЕМ дослідження багатошарових структур ВІС у відбитих електронах**

Скануюча електронна мікроскопія залишається основним діагностичним методом, який використовують майже на всіх етапах розроблення та виготовлення субмікронних структур ВІС. СЕМ дозволяє вимірювати

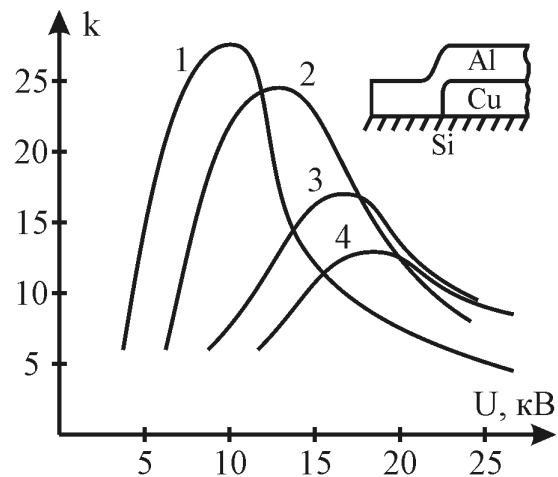
розміри поверхневих структур з точністю  $2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$  мкм, спостерігати топографічні та композиційні неоднорідності з просторовою роздільною здатністю до  $5 \cdot 10^{-2}$  мкм, визначати параметри і дефекти р-п-переходів з локальністю  $5 \cdot 10^{-2}$  мкм у межах глибин  $0,1 \div 2$  мкм. Основними різновидами методу СЕМ є електронна мікроскопія з реєструванням сигналів вторинних, відбитих, поглинутих електронів, катодолюмінесценції та рентгенівського випромінювання.

Інформаційна глибина СЕМ в режимі відбитих електронів (ВЕ), тобто відстань від поверхні в глибину об'єкта, для якої ще можливе формування зображення, залежить від мінімальної величини спостережуваного контрасту, від максимальної глибини виходу ВЕ та від різниці коефіцієнтів відбиття електронів від елементів структури взірця. Ця величина за типових умов роботи СЕМ має значення  $0,1 \div 10$  мкм, що дозволяє використовувати СЕМ для діагностування багаторівневих та тривимірних структур ВІС.

В експерименті досліджували тестові структури-пластини кремнію з нанесеними на них шляхом термоіонного напилення шарами міді товщиною  $0,05 \div 0,2$  мкм, які зверху були покриті тонким ( $0,1 \div 0,4$  мкм) шаром алюмінію. Така конфігурація (вставки на рис. 6.17-6.18,) дали можливість усунути вплив межі між двома ділянками структури. Величина контрасту вимірювалась як різниця сигналів між ділянками, покритим тільки алюмінієм і ділянками з проміжним шаром Cu.

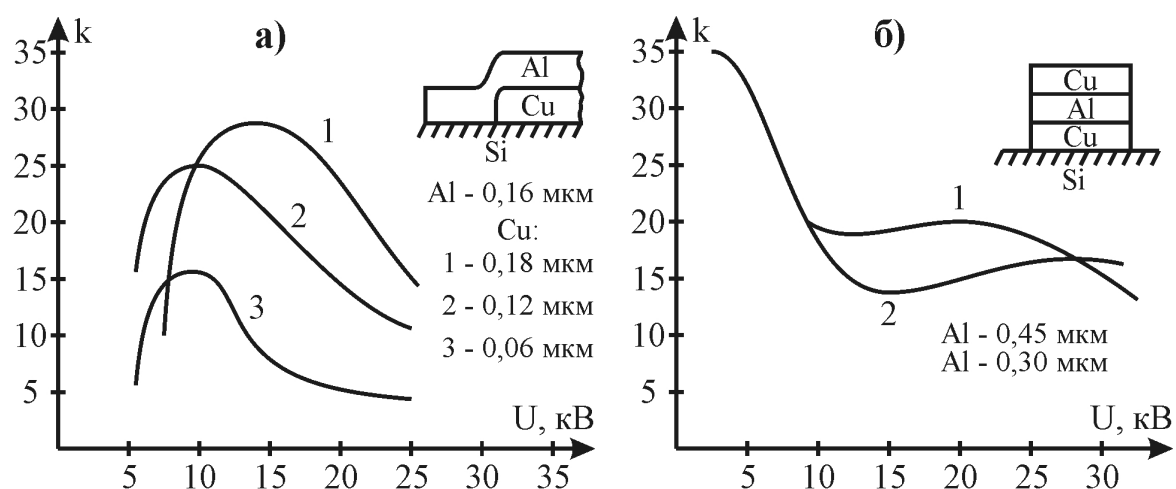
Результати дослідження контрасту цих тестових структур як функції прискорюючої напруги, тобто енергії електронів  $E_0$  зонduючого пучка, наведені на рис. 6.17-6.18. Можна помітити, що залежність величини контрасту  $k$  від прискорюючої напруги містить чітко виражений максимум, положення якого залежить як від товщини кожного шару, так і від глибини його залягання. Крім того, збільшення товщини верхньої плівки призводить до зміщення кривих у бік вищих енергій одночасно з їхнім розширенням.

Помітний контраст проявляється практично для одних і тих же значень прискорюючої напруги незалежно від товщини підшару міді (рис. 6.18, а), а положення максимуму кривих визначається, здебільшого, товщиною верхнього алюмінієвого шару (рис. 6.17). Всі криві мають чітко виражений максимум, положення якого залежить від параметрів як шару Al, так і шару Cu на кремнієвій підкладці, а контраст від глибших шарів Cu може бути більшим за величиною, ніж для тих шарів, що залягають ближче до поверхні.

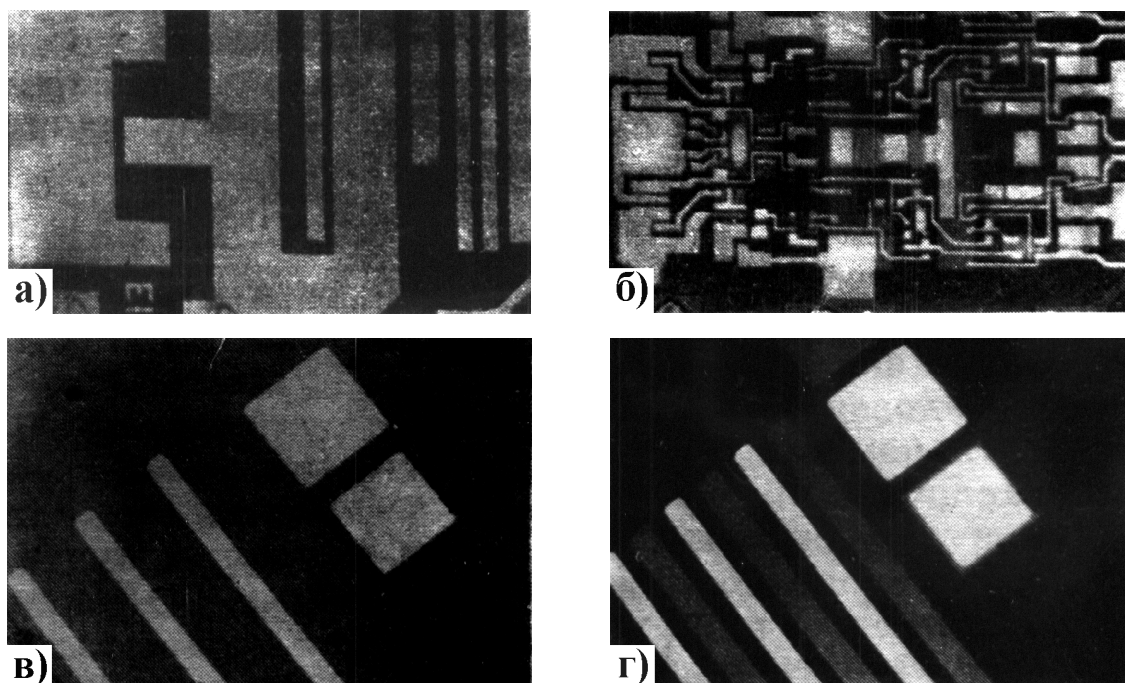


**Рис. 6.17.** Залежність контрасту зображення вмонтованого шару від прискорюючої напруги для різних товщин Al: 1) 0,1 мкм; 2) 0,2 мкм; 3) 0,3 мкм; 4) 0,37 мкм. Товщина шару Cu – 0,15 мкм

Дослідження багатошарової структури Cu-Al-Cu-Si (рис. 6.18, б) показує, що більш заглиблений шар міді також дає контраст у чітко визначеному інтервалі енергій пучка, а також те, що за сигналом ВЕ принципово можливо визначити параметри тих шарів багатошарових структур ВІС, які залягають нижче та які використовують в багаторівневому розведенні. Наприклад, з



**Рис. 6.18.** Залежність контрасту зображення вмонтованого шару від прискорюючої напруги для різних товщин Cu (а) і для багатошарової структури Cu-Al-Cu (б)



**Рис. 6.19.** Зображення кремнієвої пластини з ділянками різної глибини іонного легування іонами фосфору та бору, отримані з прискорюючими напругами 6 (а) та 15 кеВ (б). Зображення фрагмента структури ВІС з дворівневою металізацією, отримане з прискорюючою напругою 10 (в) та 25 кеВ (г)

рис. 6.18, а, використовуючи калібровані залежності контрасту  $k$  від прискорюючої напруги  $U$ , можна оцінити товщину захованого мідного шару.

Рис. 6.19, а, б демонструє приклади візуалізації глибоко захованих шарів субмікронних структур ВІС методом варіації прискорюючої напруги СЕМ та фільтрації ВЕ за енергією. На цих рисунках видно диференціацію мікроструктури ВІС для різних глибин імплантації домішок.

### **6.7. Скануюча електронно-акустична мікроскопія та її застосування для електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС**

Скануюча електронно-акустична мікроскопія (СЕАМ) – новий метод візуалізації теплових неоднорідностей і дефектів у матеріалах, реалізований на основі техніки СЕМ. Метод дозволяє здійснювати неруйнівну безконтактну діагностику поверхні та приповерхневих шарів різноманітних матеріалів з роздільною здатністю до 0,5 мкм.

Дедалі частіше для контролю якості сучасних мікроелектронних структур необхідна інформація щодо зміни теплових та пружних властивостей мікрооб'єктів. Це пов'язано з тим, що напівпровідникові матеріали часто містять неоднорідності та дефекти, властивості яких можуть сильно змінюватись. Зокрема, може змінюватися електрична або оптична активність дефектів, що унеможливує їх виявлення іншими діагностичними методами. Такі дефекти можуть проявлятися у вигляді як теплових неоднорідностей, так і механічних напруг між шарами різних фаз. Крім того, в напівпровідникових пластинах після ряду технологічних операцій формування структур чи гетероструктур, крім згаданих теплових неоднорідностей, існують заховані під металізацією або міжшаровим діелектриком дифузійні чи імплантовані ділянки, активні елементи субмікронних структур, полікристалічні та епітаксійні шари, контакти і металізовані поверхні. Всі ці ділянки та контакти між ними, які також є тепловими неоднорідностями, зазвичай розташовані під поверхнею і містять різноманітні дефекти адгезії та структури.

Потенціально високі можливості для вирішення питань візуалізації теплових мікронеоднорідностей та їхньої діагностики має розроблений нещодавно метод СЕАМ, реалізований на основі існуючої техніки СЕМ. Розглянемо фізичні та схематичні основи цього методу.

Скануючий поверхню об'єкта сфокусований електронний пучок модулюють за інтенсивністю в діапазоні частот  $0,01 \div 10$  МГц. Періодичне нагрівання локальної зони поблизу поверхні взірця, яке виникає в зв'язку з поглинанням енергії електронів, є джерелом теплових хвиль, що поширюються вглиб структури та експоненційно затухають. Довжина  $\lambda_T$  такої теплової хвилі в ефективній тепловій зоні описується формулою:

$$\lambda_T = 2\pi \cdot d\tau = 2\pi \cdot \left( \frac{2 \cdot k}{\rho \cdot c \cdot \omega} \right)^{1/2}, \quad (6.16)$$

де  $k$  – теплопровідність,  $\rho$  – густина,  $c$  – теплоємність,  $\omega = 2\pi \cdot \nu$  – частота модулювання електронного пучка.

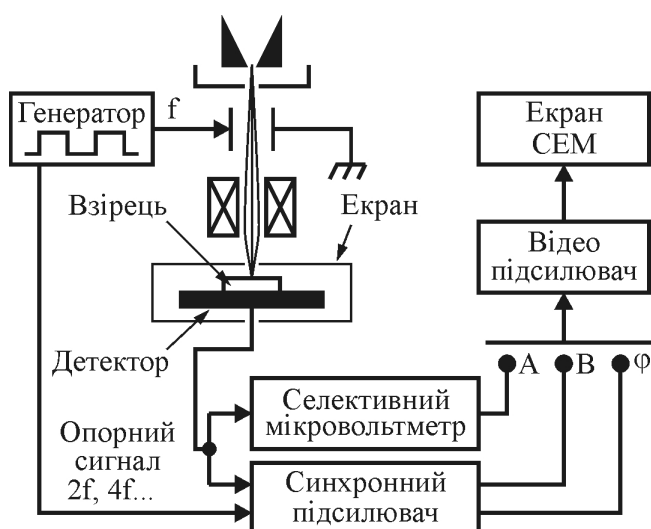
Теплові хвилі можуть відбиватися та розсіюватися на теплових неоднорідностях і дефектах, створюючи, таким чином, умови для їхньої візуалізації. В наближеній одновимірній тепловій моделі  $\delta t$  визначає ефективний розмір приповерхневої зони, в якій відбувається розсіювання теплових хвиль. Тим самим величина  $\delta t$  визначає роздільну здатність методу. Реєстрування теплових хвиль може здійснюватись шляхом вимірювання за допомогою різноманітних методів локальної зміни температури поверхні. Інший спосіб детектування теплових хвиль полягає в реєструванні термоакустичного сигналу, який виникає в матеріалі з ненульовим коефіцієнтом термічного розширення за допомогою п'єзоелектричного перетворювача, що перебуває в акустичному контакті з об'єктом-структурою. Глибину візуалізації  $\delta t$  можна легко змінювати в широких межах зміною кутової частоти модуляції  $\omega$ . Характерні значення  $\delta t$  для деяких матеріалів структур ВІС подані в табл. 6.3.

**Таблиця 6.3.** Значення ефективної теплової зони для різних матеріалів

№ п/п	Матеріал	Al	Au	Si	SiO <sub>2</sub>	GaAs	SiN <sub>4</sub>
1	$\delta t$ при 100 кГц (мкм)	17,5	20,1	17,1	1,4	8,8	1,2
2	$\delta t$ при 1 МГц (мкм)	5,5	6,4	5,4	0,4	2,8	0,2

Особливістю методу СЕАМ є можливість його застосування для візуалізації локальних змін фізичних властивостей різноманітних матеріалів, оскільки вони в тій чи іншій мірі викликають зміну теплових та пружних характеристик об'єкта-взірця.

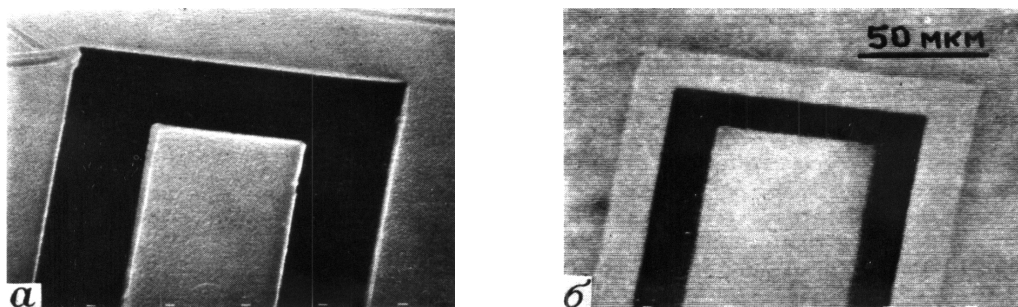
Розглянемо схему приймання та запису електронно-акустичного сигналу (ЕАС), зображення (ЕАЗ) та функціональну схему СЕАМ. Метод СЕАМ



**Рис. 6.20.** Функціональна схема СЕАМ

можна реалізувати з використанням будь-якого серійного СЕМ. Модуляцію інтенсивності електронного пучка здійснюють за допомогою ємнісного модулятора, який входить до складу сучасного СЕМ. Однак із цією метою також можна використовувати довільну конструкцію модулятора.

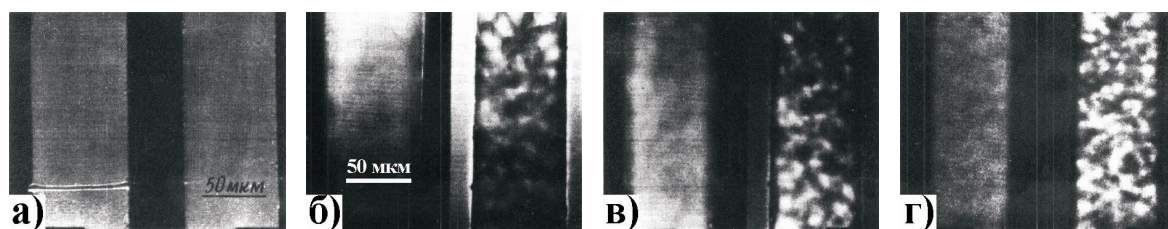
В якості детектора термоакустичного сигналу зазвичай використовують п'єзоелектричний перетворювач із ЦТС-кераміки у вигляді диска діаметром  $5 \div 10$  мм і товщиною



**Рис. 6.21.** Зображення фрагмента кремнієвого силового транзистора КТ803: а) у вторинних електронах; б) електронно-акустичне зображення СЕАМ на частоті  $f = 174$  кГц (рівень легування емітера  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , бази –  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , товщина Au-металізації 0,5 мкм)

0,2 ÷ 0,5 мм, який прикріплюють до нижнього боку взірця за допомогою тонкого шару клею чи легкоплавкого припою. Функціональна схема СЕАМ показана на рис. 6.20. Структура взірць-детектор розміщується в спеціальному екрані. Модулятор керується однополярними прямокутними імпульсами частотою до 10 МГц від задаючого генератора, при цьому вихід другого каналу використовується як опорна напруга синхронного підсилювача. Подаючи в опорний канал синхронного підсилювача парні гармоніки, тобто  $2f, 4f, \dots$ , отримуємо на екрані електронно-акустичне зображення.

Однією з переваг методу СЕАМ є його здатність виявляти електрично-активні зони в структурах ВІС без яких-небудь електричних контактів із цими зонами, як це має місце у вольтовому контрасті. В якості прикладу на рис. 6.21, б подано електронно-акустичне зображення елемента силового транзистора КТ803, яке проявляє високу контрастність легованих областей емітера, бази та металізації. Темна область відповідає переходу база-колектор. Для порівняння на рис. 6.21, а подано зображення вказаного фрагмента, отримане у вторинних електронах.



**Рис. 6.22.** Зображення дефектів в структурі Si-Au транзистора КТ803: а) у вторинних електронах; б) ЕАЗ (124 кГц); в) ЕАЗ (203 кГц); г) ЕАЗ (490 кГц)

Метод СЕАМ дозволяє також вирішити проблему візуалізації та контролю дефектності в інтерфейсі метал-напівпровідник-контакт. Характер зображення дефектів адгезії Au-металізації емітера цього ж кремнієвого транзистора демонструє рис. 6.22. Електрод бази має однорідний контраст, в

той час як емітерний контакт проявляє характерну зернисту структуру на електрично-акустичному зображенні. Це вказує на певну дефектність адгезії Si-Au та розпушеність емітерної області під впливом його теплового нагрівання. Таким чином, вказаний метод дослідження є дуже зручним інструментом дослідження електрокорозійної стійкості алюмінієвої металізації в субмікронних структурах ВІС.

#### **6.8. СЕМ-діагностика кремнієвих структур ВІС у режимі наведеного струму**

Застосування СЕМ для аналізу неоднорідностей електрофізичних характеристик напівпровідникових матеріалів та структур допомагає вирішити завдання діагностування та керування технологічними процесами на атомно-молекулярному рівні. Для контролю генераційно-рекомбінаційних неоднорідностей напівпровідникових структур з р-п-переходом широко застосовують СЕМ у режимі наведеного струму (НС). При цьому вимірюється розподіл дифузійної довжини, часу життя та концентрації центрів рекомбінації. СЕМ у режимі наведеного струму можна використовувати для визначення розподілу напруженості електричного поля, зокрема у високовольтних приладах, які працюють у режимі лавинного помноження носіїв, у каналах МОН-транзисторів чи колекторних р-п-переходах.

Наведений струм, який збуджується електронним зарядом у заданій точці структури, пропорційний швидкості генерації електронно-діркових пар і зв'язаний із розподілом електричного поля вздовж шляху пробігу електронів і дірок. У сильних електричних полях, в режимі лавинного помноження наведений струм суттєво залежить від просторової неоднорідності електричного поля в об'ємі дрейфу носіїв заряду. Якщо час вільного пробігу носіїв заряду через взірець менший, ніж час їхнього життя, то рекомбінацію можна не враховувати. В кремнії в режимі лавинного помноження ця умова добре виконується.

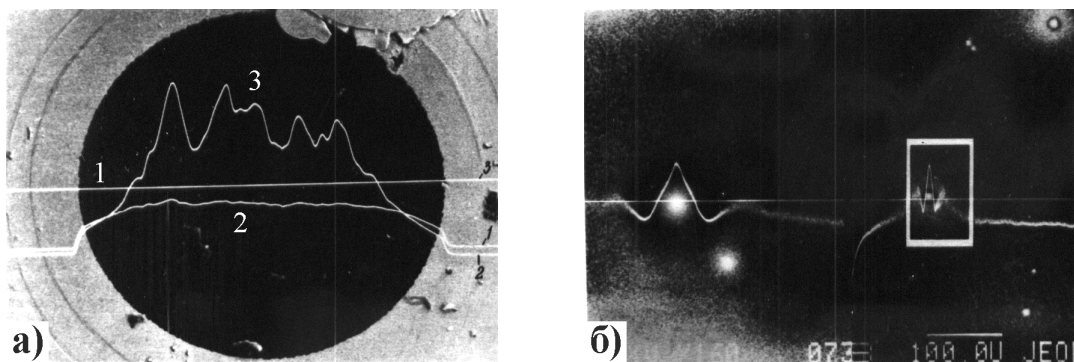
Таким чином, вимірювання наведеного струму вздовж площини р-п-переходу або в напрямі перпендикулярному йому, наприклад, уздовж сколу планарної структури, в режимі лавинного помноження дає можливість контролювати однорідність розподілу електричного поля в локальних ділянках структур ВІС. Користуючись рівнянням Пуассона та експериментальною залежністю напруженості електричного поля від координати на сколі, можна оцінити флуктуації концентрації легуючої домішки на межі р-п-переходу, яка визначає неоднорідність структури.

Для кількісного вимірювання та опрацювання розподілу наведеного струму використовувався СЕМ JSM-35, під'єднаний до ПК. Пакет прикладних програм дає можливість накопичувати в пам'яті залежності наведеного струму від координат на взірці та здійснювати їх математичне опрацювання з виводом результатів на екран.

Тестові структури (ТС) виготовлялись за планарною технологією і складались з високоомного кремнію р-типу провідності (КДБ-80 (100)) товщиною  $40 \div 50$  мкм та легованого шару з концентрацією р-домішок  $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$  тов-

щиною  $6 \div 8$  мкм (кишеню), а також тонкого шару  $n^+$ -типу ( $\approx 1$  мкм), який формує  $p$ - $n^+$ -перехід. В якості контакту до високоомного шару використовували сильнолеговану підкладку з утворенням ізотипного  $p$ - $p^+$ -переходу. Під'єднання такої ТС до зовнішнього вимірювального кола здійснювалось за допомогою металевих алюмінієвих контактних площадок, сформованих на поверхні  $n^+$ -шару та підкладки  $p^+$ -шару.

Для дослідження розподілу електричного поля в об'ємі ТС формували сколи, перпендикулярні площині  $p$ - $n^+$ -переходу. На рис. 6.23, а показано зображення тестової структури з накладеними розподілами наведеного струму сканованих через вікно в контактній площадці вздовж горизонтальної лінії площини  $p$ - $n^+$ -переходу. Залежність 2 отримана при напрузі зміщення 10 В і за відсутності помноження, крива 3 – при напрузі 250 В у режимі лавинного помноження носіїв. Порівняння цих двох залежностей показує, що структура, яка однорідна при низькій напрузі зміщення стає суттєво неоднорідно в умовах лавинного помноження. Це може бути зумовлено малими флуктуаціями домішкової дози в легованому шарі  $p$ -типу провідності. Звідси випливає, що високовольтні прилади вимагають дуже високого рівня однорідності легування в активних ділянках структури з високим рівнем напруженості електричного поля, оскільки внаслідок експоненційної залежності між напруженістю поля та коефіцієнтом іонізації навіть малі флуктуації концентрації легуючої домішки та електричного поля призводять до відносно великих флуктуацій коефіцієнта іонізації та наведеного струму в режимі лавинного помноження.



**Рис. 6.23.** Використання СЕМ в режимі наведеного струму для діагностики структур ВІС сканованих через вікно в контактній площадці: а) розподіл наведеного струму на тлі зображення тестової структури (1, 2, 3 – напруги зміщення 0, 10 та 250 В відповідно); б) аналогічне зображення структури ВІС в ділянці мікроплазми

Ще однією особливістю досліджуваних структур, які працюють при високих напругах зміщення, є так звана мікроплазма (МП) яка виникає в ділянках з меншою, ніж у всієї структури, пробивною напругою. Режим наведеного струму є ефективним засобом виявленням таких ділянок у структурах ВІС. Відомо, що характеристики структур ВІС з МП, в тому числі

й шумові, є значно гіршими, ніж структури без МП. Це особливо важливо для дослідження структур з низьким шумом елементів ВІС.

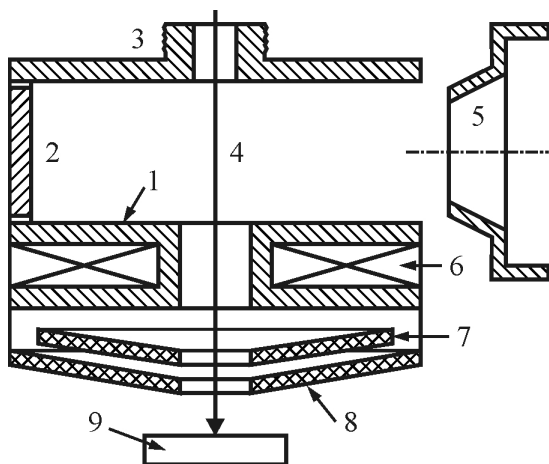
На рис. 6.23, б зображена структура ВІС у режимі наведеного струму сканована через вікно в контактній площадці. В деяких локальних ділянках спостерігаються аномально високі значення наведеного струму, які відповідають МП. На зображення структури накладено розподіли наведеного струму в цих ділянках. У правій частині фотографії зображення однієї з ділянок МП помічено рамкою.

Таким чином, кремнієві структури ВІС з р-n-переходами, які однорідні за умови низьких потужностей електричного поля, стають суттєво неоднорідними при високих напругах зміщення в режимі лавинного помноження. СЕМ у режимі наведеного струму є ефективним засобом контролю таких неоднорідностей для визначення шумових характеристик елементів та електрофізичним методом шумового діагностування структур ВІС.

### 6.9. Використання СЕМ у режимі потенціального контрасту

У зв'язку з інтенсивним розвитком ВІС особливої актуальності набуває завдання тестування структур ВІС за допомогою СЕМ у режимі потенціального контрасту. При цьому для забезпечення експресності вимірювань до систем детектування потенціального контрасту висувають підвищені вимоги щодо швидкодії та реєстрування сигналу.

Найчастіше застосовують системи з аксіальною (відносно електронного зонда) симетрією, які здійснюють реєстрування вторинних електронів та їх аналіз за енергією. До них належать колектори-аналізатори з планарними



**Рис. 6.24.** Конструкція колектора-енергоаналізатора СЕМ: 1) електрод-діафрагма; 2) відхиляючий електрод; 3) з'єднувальна пластина; 4) електронний зонд; 5) вхідне вікно колектора; 6) магнітна котушка; 7) витягуючий електрод; 8) модулятор; 9) візирець

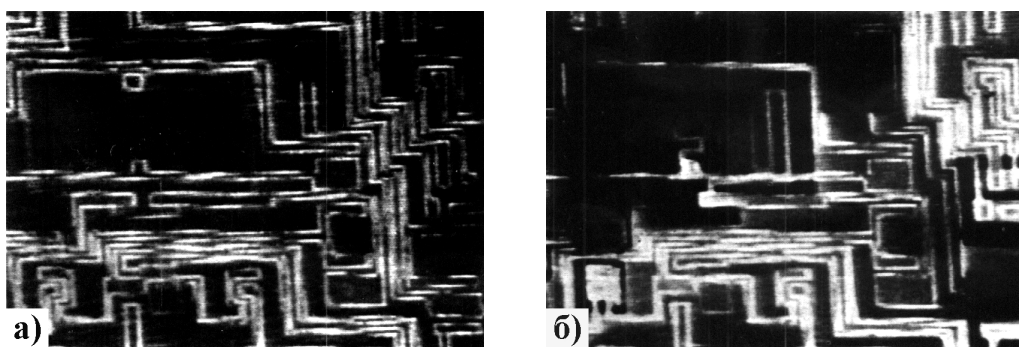
сітковими електродами, а також аналізатори з повздовжнім магнітним полем. Колектори із сітковими електродами розраховані на використання серійних СЕМ, однак мають значний недолік, а саме: низьку ефективність реєстрування вторинних електронів ( $\approx 25\%$ ), значний фон третинних електронів, вибитих із сіткових електронів, та недостатню лінійність в діапазоні вимірювання позитивних потенціалів. Колектори з повздовжнім магнітним полем мають задовільні параметри, однак вимагають значної модернізації СЕМ, оскільки детектування вторинних електронів здійснюється над об'єктивною лінзою.

Отримання високих експлуатаційних характеристик без модернізації серійних СЕМ було реалізовано

в конструкції колектора, показаній на рис. 6.24. Аналізаторна частина складається з товстої аналізуючої діафрагми, суміщеної з магнітною котушкою, нижче якої розміщені витягуючий електрод та модулятор. Відхиляючий циліндричний електрод, на який подається від'ємне зміщення, з'єднує фільтруючу частину з елементом кріплення, який вмонтовується в полюсний наконечник об'єктивної лінзи СЕМ. Таким чином, від типу використаного СЕМ залежить тільки конструкція елемента кріплення та висота відхиляючого електрода.

Магнітне поле в такій системі виконує двояку роль – зменшує лінзові ефекти, розширюючи поле зору, та підвищує, в такий спосіб, ефективність системи, утримуючи низькоенергетичні вторинні електрони від захоплення аналізуючим електродом. Фільтрація вторинних електронів здійснюється тільки за нормальною складовою швидкості. Таким чином, поміщення електростатичної лінзи в магнітне поле сприяє створенню світлосильного високороздільного енергоаналізатора електронного потоку.

Величина магнітного поля підбиралась на основі пробного експерименту на СЕМ типу JSM-35CF і становила 17,5 Гс. При цьому збільшення ефективності детектування вторинних електронів сягало величини  $38 \div 42\%$  при 1 кВ та  $82 \div 98\%$  при 20 кВ порогової напруги мікроскопа.



**Рис. 6.25.** Топографія (а) та потенціальний контраст (б) рельєфу мікросхеми операційного підсилювача серії 140УД6

Ефективність відображення потенціального (вольтового) контрасту демонструє рис. 6.25, на якому зображено фрагмент кристала операційного прецизійного підсилювача серії 140УД6. В робочому режимі підсилювача можна чітко розділити топографічне зображення (рис. 6.25, а) та потенціальний контраст (рис. 6.25, б). За робочих напруг живлення на мікросхемі, які становлять  $\pm 20$  В, спотворення лінійності та помилки зображення не перевищували 3%.

Таким чином, описаний колектор-енергоаналізатор може бути реалізований в електронно-зондових тестерах, створених на базі СЕМ для безконтактного вимірювання потенціалів для функціонального контролю-діагностики спроектованої топології з роздільною здатністю  $0,5 \div 0,6$  мкм.

### **6.10. Відбивна електронна мікроскопія для вивчення структури і мікроморфології атомарно-чистої поверхні кремнію**

Розвиток технології молекулярно-променевої епітаксії вимагає отримання атомарно-чистих поверхонь напівпровідникових пластин, визначення природи надструктурних перебудов, виявлення механізмів дії адсорбованих атомів на чистій поверхні та їхньої взаємодії зі стоками, керування мікроморфологією поверхні. Для вирішення таких проблем необхідно розвивати нові методи дослідження поверхні. Власне з цією метою в НДІ мікроприладів та НВО "Сатурн" (м. Київ) була розроблена система надвисоковакуумної відбивної електронної мікроскопії (HVB VEM), яка використовувалась для вивчення процесів, що відбуваються на атомарно-чистій поверхні кремнію і арсеніду галію під час сублімації та молекулярно-променевої епітаксії.

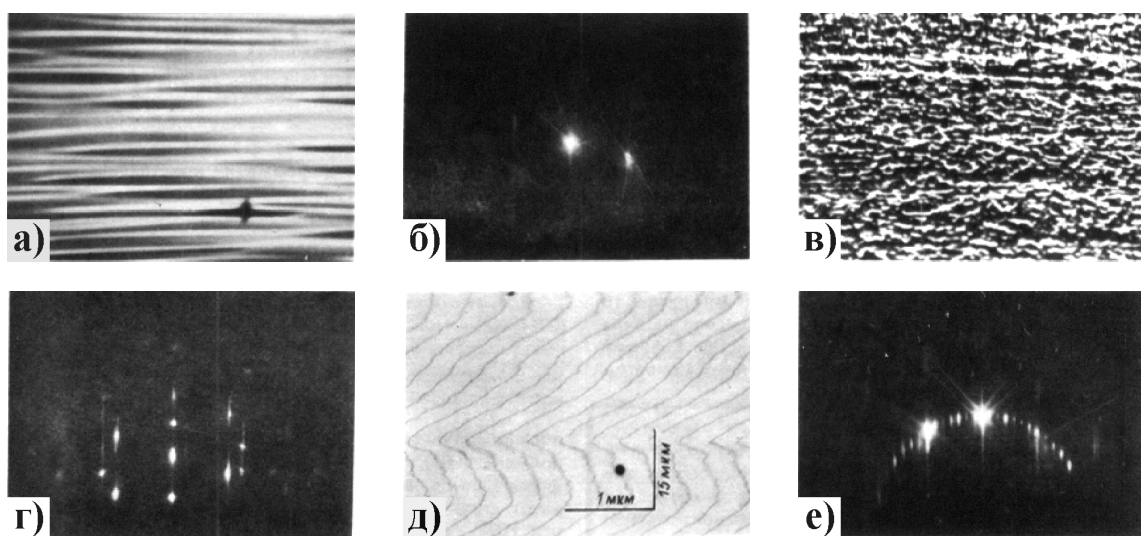
Метод HVB VEM володіє латеральною роздільною здатністю до 0,5 нм, достатньою для візуалізації окремих моноатомних сходинок і надструктурних доменів на чистій поверхні. Важливою особливістю цього методу є можливість проведення експериментів *in situ* (тобто безпосередньо під час процесу). Як і в трансмісійній електронній мікроскопії (ТЕМ), у ВЕМ для формування зображення використовують один або декілька дифрагованих електронних пучків, які попадають в апертурну діафрагму мікроскопа, розміщену на оптичній осі. На відміну від ТЕМ, у ВЕМ електронний пучок, сформований освітлювальною системою мікроскопа, за допомогою електромагнітних котушок відхиляється від оптичної осі мікроскопа та падає на поверхню кристала під кутом  $\Theta$ . Малі значення кута  $\Theta$  ( $10^{-3} \div 10^{-2}$  рад) забезпечують невеликі значення аналізованих товщин приповерхневих ділянок структур ВІС ( $1 \div 10$  міжатомних відстаней) і, як наслідок, – високу чутливість ВЕМ до структури приповерхневого шару. Завдяки цьому збільшення в напрямі падіння електронного пучка менше, ніж збільшення в напрямі, перпендикулярному пучку приблизно в  $20 \div 30$  разів. Через різницю у збільшенні, отримані зображення стиснуті в напрямі падіння електронного пучка. Завдяки високій чутливості методу ВЕМ до структури приповерхневих шарів контраст реальної поверхні визначається, здебільшого, плівкою природного оксиду та внесеними хімічним обробленням забрудненнями.

Для вивчення кристалічної структури поверхні підкладки Si або GaAs необхідно спочатку сформувати ці поверхні та зберегти їх атомарно-чистими в процесі спостереження. В методі ВЕМ це забезпечується шляхом створення надвисокого вакууму поблизу поверхні взірця за допомогою пристрою диференційного кріогенного відкачування, вмонтованого в колону мікроскопа, цілодобового неперервного відкачування мікроскопа адсорбуючою помпою з безмасляною системою, а також встановленням додаткових азотних екранів.

Устаткування ВЕМ забезпечує: 1) нагрівання досліджуваного взірця пропусканням електричного струму через кристал; 2) обертання кристала в бреггівській та азимутальній площинах; 3) шлюзування взірця без порушення вакууму в самій колоні; 4) контрольоване напилення різних речовин на досліджувану поверхню з вольфрамових тиглів або методом сублімації; 5) вимірювання дифракційних пучків за допомогою детектора електронів; 6) аналіз складу газового середовища у вакуумній системі мікроскопа за

допомогою мас-спектрометра.

Для експериментів відбирались взірці кремнієвих пластин  $0,3 \times 1 \times 8$  мм, які після полірування піддавались термічному окисненню. Перед поміщенням у мікроскоп термічний оксид видалявся в плавиковій кислоті. На рис. 6.26, а показано зображення приготовленої в такий спосіб поверхні Si, а на рис. 6.26, б – рефлекси мікродифракції. Контраст зображення є тіньовим і зумовлений мікрорельєфом тонкої плівки природного оксиду  $\text{SiO}_x$ , висота якого становить  $1 \div 2$  нм, а характерний розмір у площині об'єкта –  $4 \div 5$  нм. Нагрівання кристала до  $900 \div 100$  °С в надвисокому вакуумі призводить до видалення природного оксиду і формування на поверхні кремнію шару епітаксійного карбиду кремнію SiC з розміром  $5 \div 6$  нм (рис. 6.26, в), що також проявляється додатковими рефlekсами мікродифракції (рис. 6.26, г). За температур вище 1000 °С шар SiC сублімується (випаровується) з поверхні кремнію. За температури 1200 °С час видалення шару SiC не перевищує 30 с. При цьому на мікрозображенні взірця (рис. 6.26, д) помітні моноатомні сходинокки, а на дифракційній картині (рис. 6.26, е) – надструктурні рефлекси, які вказують на перебудову поверхні. Про повне очищення поверхні Si до атомарно-чистого стану свідчить відсутність додаткових дифракційних рефлексів. Аналогічна картина має місце і для атомарно-чистої поверхні GaAs.



**Рис. 6.26.** ВЕМ-зображення (а, в, д) та картини мікродифракції (б, г, е) послідовних стадій отримання атомарно-чистої поверхні Si: первинна пластина (а, б); вакуумний відпал за  $T = 950$  °С (в, г) та за  $T = 1250$  °С (д, е)

Таким чином, методом рентгеноелектронної спектроскопії вперше досліджено тонкоплівкову алюмінієву металізацію субмікронних структур ВІС та визначено оптимальний склад первинних алюмінієвих сплавів для забезпечення її високої корозійної стійкості. Також показано унікальні можливості СЕМ-діагностики в режимі вольтового контрасту для дослідження розподілу електричного потенціалу в структурах операційних підсилювачів і силових кристалів.

## Розділ 7. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ВТОРИННИХ ІОНІВ ТА ІОННИЙ МІКРОАНАЛІЗ

Бомбування поверхні твердого тіла іонами з енергією від декількох сотень електрон-вольт до 20 кеВ викликає ряд ефектів, пов'язаних з емісією частинок (рис. 7.1), які придатні для отримання інформації щодо стану поверхні твердого тіла. Більшість цих ефектів використовують у різноманітних аналітичних методах електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС:

- пружне розсіювання первинних іонів на поверхні (Ion Scattering Spectroscopy, ISS – спектроскопія розсіяних іонів, синонім: Low Energy Ion Spectroscopy, LETS);

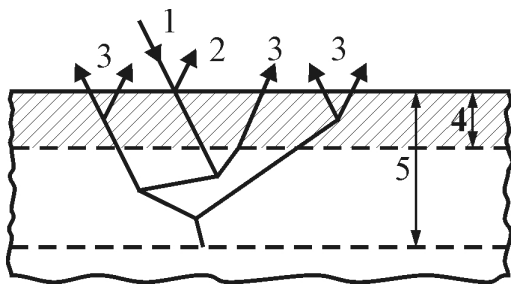
- індукована іонами Оже-електронна емісія (Ion Induced Auger Electron Spectroscopy, ІАЕС);

- індукована іонами емісія світла (Bombardment Induced Light Emission, BILE; Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation, SCANIR – аналіз складу поверхні нейтральним та іонним опроміненням);

- емісія нейтральних частинок (Sputtered Neutral Mass Spectrometry, SNMS – мас-спектрометрія розсіяних нейтральних частинок; Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS – мас-спектрометрія тліючого розряду);

- емісія вторинних іонів (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS – мас-спектрометрія вторинних іонів; Ion Probe Microanalysis, ІРМА – іонний мікрозонд; синонім: Fast Atom Bombardment, FAB).

Загальним для всіх методів є те, що первинні іони фокусують у пучок, діаметром від 1 мкм до декількох міліметрів. Пружне розсіювання можна спостерігати для довільних значень енергії первинних іонів, однак якщо вона перевищує деякий поріг, який залежить як від речовини взірця, так і від типу вибраних первинних іонів і зазвичай становить  $0,1 \div 1,0$  кеВ, то таке іонне



**Рис. 7.1.** Процеси розпилення та емісії з поверхні твердого тіла. 1) первинні іони; 2) пружно відбиті первинні іони; 3) частинки, які вилетіли: вторинні електрони, нейтральні та збуджені атоми і молекули, вторинні іони; 4) інформаційна глибина; 5) глибина проникнення первинних іонів

бомбування поверхні твердого тіла викликає в ньому незворотні зміни або навіть є причиною його руйнування (розпилення). Явище пружного розсіювання використовують у методі зворотного резерфордівського розсіювання, який розглянуто в розділі 14. Емісія Оже-електронів, індукована іонами, практично не відрізняється від такої, що викликана первинними електронами та яка описана в розділі 9. Явище фото-емісії, викликане іонами, та ефекти, пов'язані з нейтральними частинками, тепер перебувають у стадії інтенсивних досліджень.

Найпоширенішим методом аналізу елементного складу в субмікронній технології ВІС є мас-спектроскопія вто-

ринних іонів (МСВІ). МСВІ можна використовувати для дослідження різноманітних матеріалів: металів, скла, кераміки, сплавів, органічних металів тощо. Розглянемо теоретичні основи цього методу.

### **7.1. Основи мас-спектроскопії вторинних іонів**

Метод МСВІ базується на явищі розпилення (розпорошення) матеріалу взірця за допомогою первинних іонів із наступним аналізом (за масою) частинок, що покинули поверхню взірця. В процесі розпилення первинні іони, залежно від енергії, заряду та кута падіння на поверхню, а також густини та атомної маси речовини мішені, проникають (імпантуються) у взірець на різну глибину, де каскадами ударів передають свою енергію його частинкам. Якщо набута частинкою енергія перевищує енергію зв'язку цієї частинки з твердим тілом, а сама вона розташовується на поверхні або поблизу неї (в межах інформаційної глибини), то відбувається емісія деяких з цих частинок, тобто вихід їх за межі взірця.

Величина виходу вторинних іонів (частинок), яка чисельно рівна відношенню їх кількості до кількості первинних іонів, залежить як від маси та енергії первинних іонів, так і від хімічного складу взірця та геометрії експерименту. Теорія достатньо точно описує величину виходу для довільних пар на кшталт первинний іон – хімічно проста речовина, однак у випадку змішаного хімічного складу взірця загальної теорії механізмів емісії немає, є лишень окремі моделі, які описують вибрані аспекти процесу розпилення.

Діапазон значень величин виходу охоплює сім порядків, однак для іонів середньої маси з енергією декілька кеВ, які найчастіше застосовуються для вивчення профілів розподілу домішки за глибиною, характерне значення величини виходу становить від 0,5 до 20. Зі збільшенням енергії первинного іона величина виходу спочатку зростає, сягаючи максимуму, а далі суттєво зменшується і для більшості речовин, у випадку легких первинних іонів з енергією декілька МеВ, має значення приблизно  $10^{-3}$ .

Для ряду сплавів та сполук процес розпилення (емісії) окремих складових елементів має вибірковий характер, що є причиною зміни хімічного складу поверхні. Крім того, кристалічні взірці, зокрема металеві, які в результаті бомбування іонами не стають аморфними, можуть проявляти різні значення емісії залежно від кристалографічної орієнтації поверхні. Таке явище анізотропії розпилення використовують не тільки в методі МСВІ, але і в інших методах аналізу поверхні, зокрема методі Оже-спектроскопії.

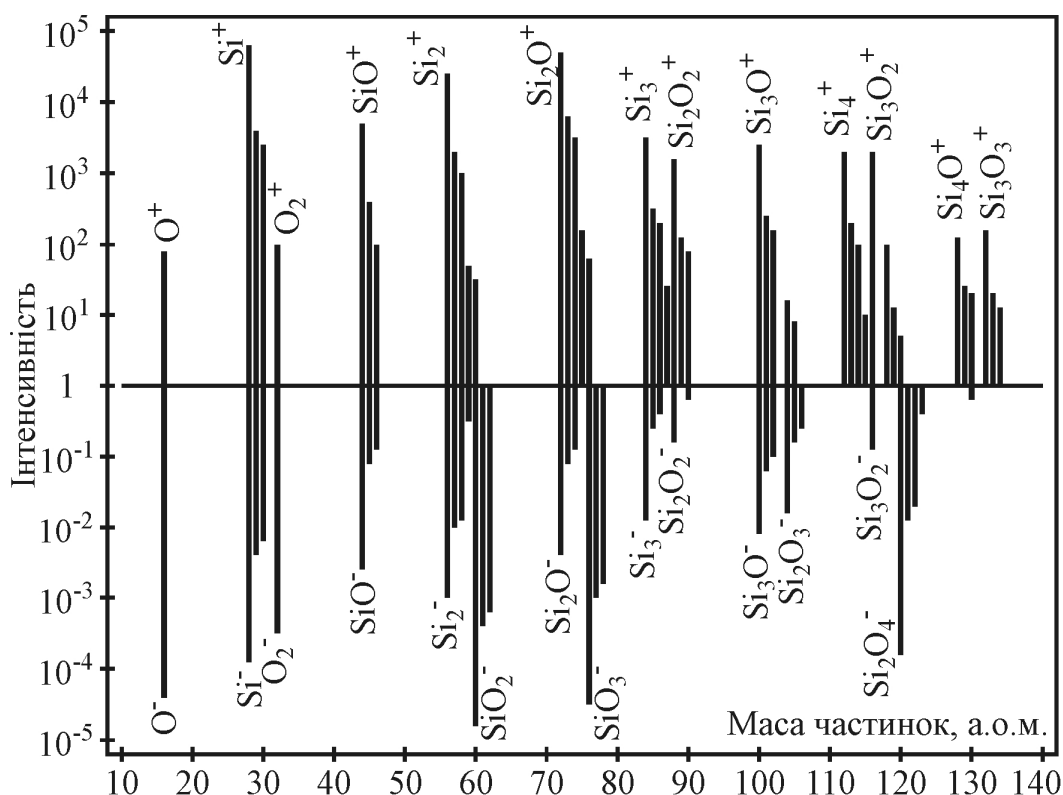
У процесі розпилення поверхневі шари руйнуються, тому вимірювання відносного вмісту продуктів розпилення є прямим методом визначення складу зруйнованого шару. Аналіз продуктів розпилення є одним з найчутливіших методів дослідження поверхні. Зазвичай його використовують для вимірювання розподілу незначних концентрацій атомів домішки в приповерхневих шарах твердих тіл.

Для вимірювання точних профілів розподілу елементів за глибиною

необхідно отримати кратер, який має якомога плоскіше дно, паралельне поверхні. Цього досягають шляхом сканування первинним іонним пучком великої площі поверхні взірця. Для того, щоби на вимірюваний сигнал не впливали іони зі стінок кратера, застосовують електронно-оптичне або механічне діафрагмування.

Емітовані вторинні іони можуть набувати значень енергії в широкому діапазоні. Статистично ймовірні значення їхньої енергії становлять декілька еВ, однак для деяких високоенергетичних іонів вона може перевищувати 1 кеВ. Крім заряджених атомних іонів, у значній кількості емітуються також молекулярні іони та кластери, які складаються зі значної кількості атомів. Емітовані іони можуть бути як позитивно, так і негативно зарядженими, причому електропозитивні елементи, зокрема метали, дають позитивні, а електровід'ємні, наприклад, галогени, – від'ємні атомні іони. У випадку кластерних іонів їхній заряд важко передбачити, оскільки він залежить від ряду чинників. Для прикладу на рис. 7.2 подано МСВІ-спектр кремнію, отриманий бомбуванням поверхні кремнієвої пластини іонами кисню  $O_2^+$ .

Розглянемо тепер практичні аспекти реєстрування вторинних іонів та їх аналізу. На рис. 7.3 показана структурна схема реалізації методу МСВІ. Аналіз вторинних іонів здійснюють за допомогою мас-спектрометра (3), куди вони потрапляють під впливом статичного електричного поля, прикладеного між мас-спектрометром і поверхнею взірця (2). В якості мас-спектрометра



**Рис. 7.2.** Спектр вторинних іонів, отриманий шляхом бомбування кремнію іонами кисню  $O_2^+$

використовують як динамічні (наприклад квадрупольний мас-фільтр), так і статичні системи (статичні електричні та магнітні поля), за допомогою яких здійснюють розділення іонів відповідно до їхньої маси та заряду.

Детектування вторинних іонів здійснюють за допомогою вторинного електронного підсилювача (ВЕР), в якості якого може використовуватися мікроканальний ВЕР, мікроканальна пластина, безпосередньо відкритий фотоелектронний помножувач (ФЕР) або комбінований іонно-електронний перетворювач-сцинтилятор-ФЕР. Ресструвати вторинні іони можна як у дискретному, так і в неперервному режимі, відповідно розрізняють два різновиди методу МСВІ:

1. Статична МСВІ: пучок первинних іонів з відносно низькою енергією (до 5 кеВ) має доволі малу густину струму ( $< 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>), таку, що за час вимірювання розпиляються частинки тільки з моношару. Для виявлення елементів у межах моношару на рівні  $10^{-6}$  діаметр пучка повинен мати розміри 1 ÷ 3 мм. Через значний вплив залишкового газу на емісію вторинних іонів необхідно, щоби вакуум у камері вірця був менше  $10^{-8}$  Па.

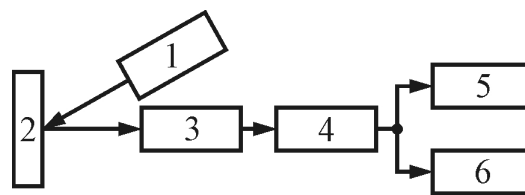
2. Динамічна МСВІ: первинні іони мають енергію від одиниць до десятків кеВ, густина струму первинного пучка – від 1 мкА/см<sup>2</sup> до 1 мА/см<sup>2</sup>, а діаметр пучка становить від 1 мкм до 1 мм.

Кількість матеріалу, необхідного для аналізу, можна оцінити, якщо врахувати типові параметри режимів досліджень. У випадку статичної МСВІ час, необхідний для розпилення моношару становить приблизно  $10^4$  с. Це означає, що з досліджуваної ділянки площею 0,1 см<sup>2</sup> видалається близько  $10^{-13}$  см<sup>3</sup> за 1 с. Швидкість розпилення в динамічному МСВІ вища і становить приблизно 1 нм/с. Оскільки діаметр іонного пучка набагато менший, ніж для статичного МСВІ, то досліджувана ділянка має значно меншу площу. Тоді з ділянки площею  $5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup> видалається приблизно  $5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup> за 1 с.

Таким чином, метод МСВІ має такі характерні ознаки:

- можливий аналіз усіх хімічних елементів, в тому числі ізотопів;
- результати аналізу відносяться до верхнього або верхніх атомних шарів;
- можливий тривимірний аналіз, тобто на площині та в глибину, роздільна здатність становить від моношару до 5 нм;
- можливий якісний та кількісний аналіз; останній вимагає стандартних вірців із того ж матеріалу, що і досліджуваний вірець з відомим вмістом досліджуваного елемента;
- аналіз у динамічному режимі є руйнівним.

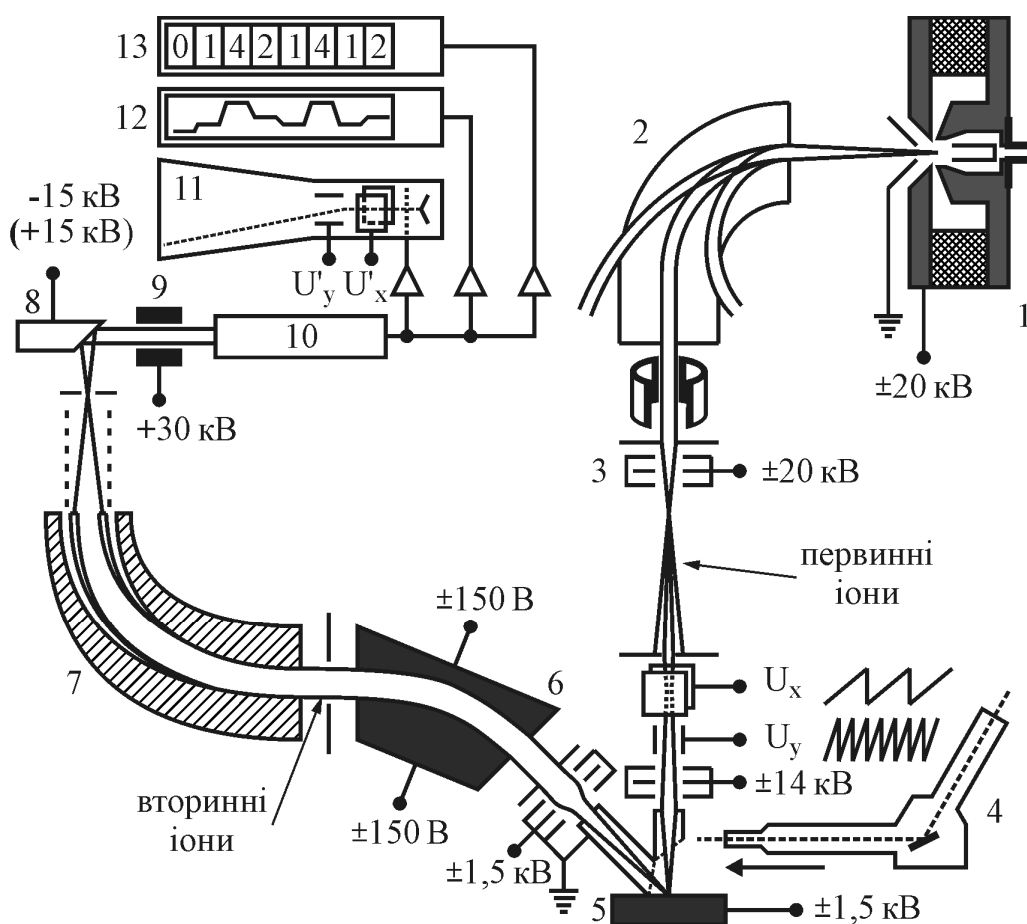
Зображення досліджуваної ділянки вірця у вторинних іонах методом



**Рис. 7.3.** Структурна схема реалізації методу МСВІ: 1) плазмотронне джерело іонів; 2) вірець; 3) мас-спектрометр; 4) ВЕР; 5) статичний реєстратор; 6) динамічний реєстратор

МСВІ отримують за допомогою сканування площі первинним пучком (растрової розгортки) або з використанням принципу дії іонного мікроскопа. (В іонному мікроскопі для отримання зображення використовують сфокусований пучок іонів аналогічно, як електронний пучок – в електронному мікроскопі).

Растрова розгортка реалізована в приладах IMMA (ARL, США), IMA (Hitachi, Японія) та A-DIDA (Atomika, Німеччина). На рис. 7.4 показано принципову схему приладу IMMA. Первинні іони з плазмотронного джерела направляються в мас-сепаратор, із якого виходить ізотопночистий первинний іонний пучок. Пучком діаметром  $2 \div 200$  мкм можна виконати аналіз у точці, вздовж лінії чи на площині. Оптичний стереомікроскоп зі збільшенням  $150\times$  дозволяє спостерігати ділянку поверхні взірця, яка бомбується. Тримач взірця виводиться в задане положення з точністю  $1 \div 0,5$  мкм.



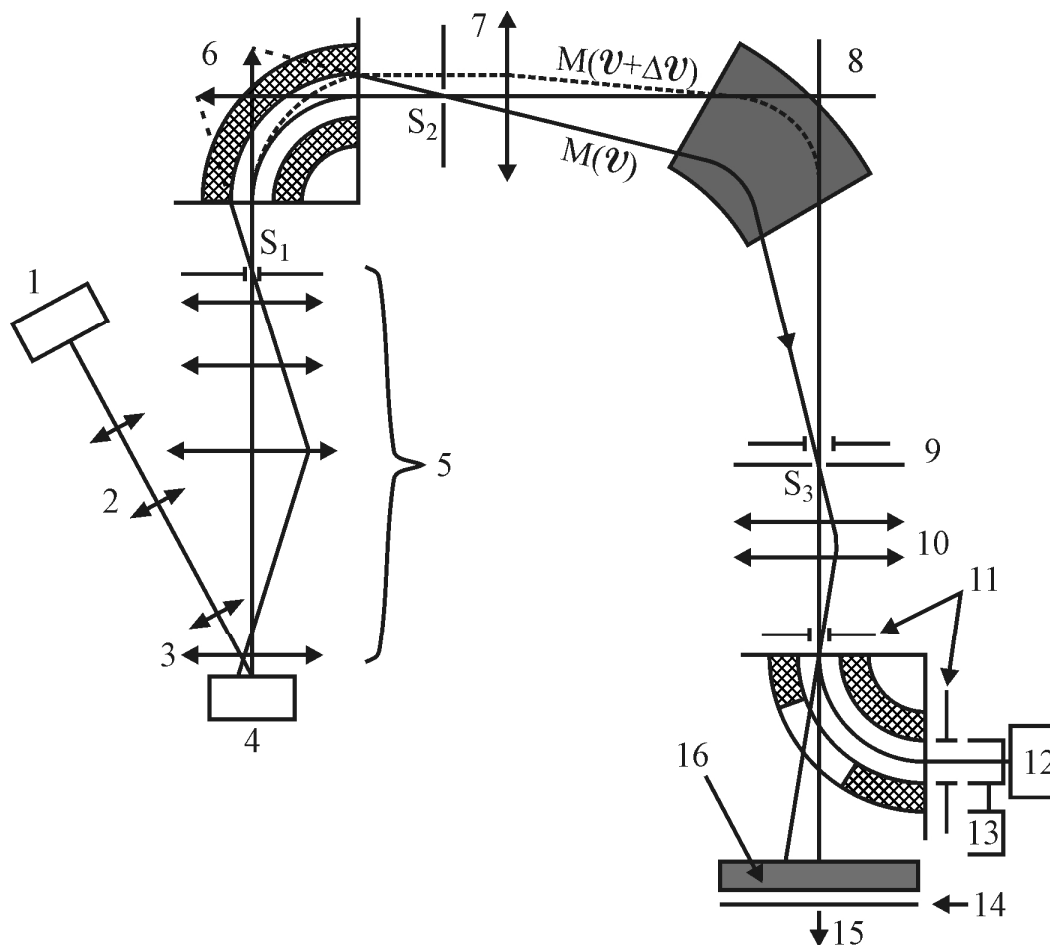
**Рис. 7.4.** Принципова схема скануючого МСВІ IMMA: 1) плазмотронне джерело іонів; 2) мас-сепаратор первинних іонів; 3) конденсорна лінза; 4) оптичний мікроскоп; 5) взірець; 6) електростатичний енергоаналізатор; 7) магнітний аналізатор вторинних іонів; 8) іонно-електронний перетворювач; 9) сцинтилятор; 10) фотоелектронний помножувач; 11) осцилограф; 12) самописець; 13) лічильник

Вторинні іони за допомогою напруги  $\pm 1,5$  кВ між візиром і лінзовою системою формування пучка "витаються" з об'єму поблизу аналізованої ділянки та потрапляють в електростатичний енергоаналізатор, де відбувається їхній розподіл за енергією. Виділений пучок вторинних іонів однакової енергії фокусують на вхідній щілині мас-спектрометра, який виділяє з пучка іони з однаковою масою. За допомогою іонно-електронного перетворювача отримують потік електронів, кількість яких залежить від маси та енергії виділених іонів. Потік електронів за допомогою фотоелектронного помножувача підсилюють та перетворюють в електричний сигнал, який реєструється відповідним іону каналом.

Для отримання зображення у вторинних іонах вузько сфокусований пучок первинних іонів сканує поверхню площею декілька сотень  $\text{мкм}^2$ . Вторинний іонний сигнал модулює яскравість електронного променя електронно-променевої трубки, який переміщується синхронно з первинним іонним пучком. Таким чином, на екрані електронно-променевої трубки отримуємо картину розподілу аналізованих елементів з лінійною роздільною здатністю, що визначається діаметром пучка первинних іонів. За допомогою ЕОМ та відповідного інтерфейсу можна виконати ряд функцій щодо керування мас-спектрометром та опрацювання результатів вимірювань.

Принцип іонного мікроскопа реалізовано в приладах SMI 300 та ims 3f (Самеса, Франція). На рис. 7.5 показана принципова схема мас-спектрометра ims 3f. Первинні іони з плазмотронного ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar, O) або цезієвого джерела фокусуються системою лінз, яка забезпечує діаметр пучка від 2 до 200  $\text{мкм}$ . Таким пучком можна виконати аналіз у точці, вздовж лінії та на площині візирця. Отримані вторинні іони "витаються" напругою 1,5 кВ та потрапляють в імерсійну лінзу 4-лінзової проміжної оптичної системи. Встановлюючи певні значення іонно-оптичного збільшення лінз системи, забезпечують оптимальні параметри пучка вторинних іонів на вході в мас-аналізатор. Мас-аналізатор складається з електростатичного аналізатора, в якому розділення відбувається під дією електростатичного кулонівського поля та класичного магнітного аналізатора, який розділяє іони в магнітному полі завдяки силі Лоренца (його роль виконує так звана стигматична магнітна призма). Послідовне застосування обох аналізаторів дає суттєве підвищення роздільної здатності приладу (за масою), тому така система називається мас-аналізатором з подвійним фокусуванням.

Для аналізу та реєстрування іонів (режим МСВІ) застосовують ФЕП або циліндр Фарадея, для отримання зображення (режим іонного мікроскопу) використовують комбінацію мікроканальної плити та флуоресцентного екрану. В режимі іонного мікроскопа фактично отримують стигматичне зображення досліджуваної поверхні, налаштоване на певну масу іона. При цьому лінійна роздільна здатність приладу (зображення) визначається не діаметром пучка первинних іонів, а властивостями власне іонно-оптичної системи та становить  $< 0,8$   $\text{мкм}$ . Оптичний стереомікроскоп зі збільшенням  $80\times$  дозволяє спостерігати аналізовану ділянку під час бомбування. Тримач



**Рис. 7.5.** Принципова схема мас-спектрометра *ims 3f*. 1) Плазмотронне або Cs-джерело; 2) система фокусування первинного пучка; 3) іммерсійна лінза; 4) вірець; 5) система перенесення зображення; 6) електростатичний аналізатор; 7) проміжна лінза; 8) стигматична магнітна призма; 9) вихідна щілина; 10) проєкційна лінза; 11) відхиляюча система; 12) відкритий ФЕП; 13) циліндр Фарадея; 14) флуоресцентний екран; 15) до стереомікроскопа; 16) мікροканальна пластина

вірця виводиться в задане положення з точністю 0,5 мкм за допомогою крокових двигунів.

Для отримання розподілу домішки за глибиною, зазвичай, застосовують метод МСВІ як такий, що володіє найвищою чутливістю серед інших методів профільного елементного аналізу. Діапазон концентрації домішок, які можна визначити за допомогою методу МСВІ становить  $10^{15} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Крім того, метод дозволяє визначити повну концентрацію досліджуваного домішкового елемента та є надзвичайно ефективним інструментом для дослідження перерозподілу домішок на міжфазній межі Si-SiO<sub>2</sub>.

В табл. 7.1 наведено основні параметри промислових устаткувань МСВІ для субмікронної технології.

**Таблиця 7.1.** Технологічні параметри типових промислових устаткувань МСВІ, які використовують для електрофізичного аналізу субмікронних структур ВІС

№ п/п	Параметр	МСВІ, Balzers	SMI 300, Camesa	IMMA, ARL	ims 3f, Camesa
1	Вакуумна система	Турбомолекулярна помпа	Масляний дифузійна помпа	Гетероіонна помпа	Турбомолекулярна помпа
2	Вакуум у камері взірця, Па	$10^{-8}$	$10^{-4} \div 10^{-6}$	$10^{-4} \div 10^{-5}$	$10^{-6} \div 10^{-7}$
Первинні іони					
3	Джерело	Розрядне	Плазмотрон	Плазмотрон	Плазмотрон і Cs-джерело
4	Тип іонів	+	+	+, -	+, -
5	Фільтр мас	Немає	Немає	Є	Є
6	Максимальна енергія, кеВ	3	15	22	25
7	Максимальна густина іонного струму, мА/см <sup>2</sup>	$5 \cdot 10^{-2}$	5	10	50
8	Діаметр пучка, мкм	1 ÷ 2 мм	25 ÷ 500	2 ÷ 30	2 ÷ 30
9	Первинні іони	Ar, O	O, N, благородні гази	Активні благородні гази	O, N, благородні гази, Cs
Вторинні іони					
10	Тип іонів	+, -	+, -	+, -	+, -
11	Діапазон мас, а.о.м.	1 ÷ 511	1 ÷ 300	1 ÷ 240	1 ÷ 250
12	Тип мас-спектрометра	Квадрупольний фільтр мас	Магнітний аналізатор	Електростатичний аналізатор	Магнітний та електростатичний аналізатор
13	Чутливість, см <sup>-3</sup>	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{14}$
14	Лінійна роздільна здатність, мкм	0,8	0,6	0,5	0,5
15	Точність, %	< 10	< 5	< 10	< 5

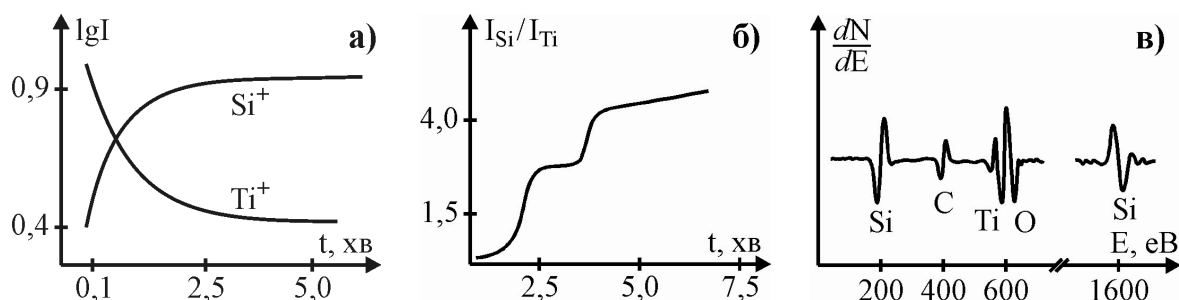
## 7.2. Аналіз поліцидних плівок методом МСВІ

Як було зазначено вище, основними перевагами методу МСВІ є його висока чутливість до малих концентрацій домішок та локальність проведення аналізу. Саме тому його зручно застосовувати для визначення фазового складу силіциду (поліциду), який використовують з метою зниження як перехідного опору контактних вікон, так і опору першого (полікремнієвого) рівня багаторівневого розведення структур ВІС. Формують силіцид (поліцид) за допомогою різноманітних технологічних процесів, зокрема піролізом

моносилану (дисилану) в реакторах пониженого тиску або магнетронним розпиленням мішені.

Для дослідження була вибрана плівка дисиліциду титану, яка напилювалась іонно-плазмовим методом на устаткуванні "Ораторія-5" з використанням мозаїчної мішені з титану та кремнію КЕФ 4,5 (100) у співвідношенні  $Ti : Si = 1 : 2$  для забезпечення стехіометричного складу  $TiSi_2$ . Режим розпилення мішені:  $P_{роб} = (3 \div 4) \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст,  $U = 380 \pm 20$  В,  $I = 1,5 \div 2$  А. Після напилення плівки величина поверхневого опору становила  $\rho_s = 200 \pm 10$  Ом/□. Для отримання необхідної величини поверхневого опору та утворення стійкої фази  $TiSi_2$  її імпульсно відпалювали на устаткуванні "Фотон 3-100" в інтервалі температур  $750 \div 950$  °С. Після імпульсного фотонного відпалювання величина поверхневого опору знизилась до рекордно низького значення  $12 \pm 2$  Ом/□, що свідчить про утворення фази дисиліциду титану  $TiSi_2$ .

Аналіз плівок  $TiSi_2$  здійснювався за методом МСВІ на спектрометрі МС-720 1М. Товщина плівок, які досліджувались на стехіометричність утвореного дисиліциду титану, становила 80 нм. Рис. 7.6 демонструє типову залежність інтенсивностей струмів вторинних іонів  $Ti^+$  і  $Si^+$  в початковий період розпилення плівки, яка пов'язана з наявністю на її поверхні домішок у вигляді сполук вуглецю.



**Рис. 7.6.** Залежність інтенсивностей струмів вторинних іонів  $Ti^+$  і  $Si^+$  (а), співвідношень між ними залежно від часу розпилення поліциду (б) та їхній Оже-спектр (в)

На міжфазній межі розділу між плівкою  $TiSi_2$  та кремнієм спостерігається зміна фазового складу. Це означає, що кремній на значній відстані від підкладки вступає в хімічні зв'язки з домішками С і  $O_2$ , які перебувають в адсорбованому вигляді в пристрої під вакуумним ковпаком устаткування. Такий процес вимагає відповідного вдосконалення процесу хімічного оброблення підкладок з використанням вискоєфективного розчину надтощової кислоти в перегідролі, яку проводять перед формуванням плівки, якісного відпалу об'єму під ковпаком або використання процесу формування дисиліцидної плівки титану газофазною реакцією силанової технології на основі аморфного кремнію.

У випадку імпульсного термооброблення, як і у разі традиційного

термооброблення в печі, початкові етапи перетворення плівки титану супроводжуються дифузією атомів кисню та вуглецю вздовж границь зерен в об'ємі плівки. Наступне термооброблення впродовж понад 5 с призводить до зникнення на рентгенограмах піків кисню та вуглецю в той час, як висота піків, що відповідають  $\text{TiSi}_2$ , залишається майже незмінною. Товщина шару дисиліциду, сформованого імпульсним термообробленням, становить 52 нм з питомим опором 14,2 мкОм·см. За подальшого термооброблення відбувається значний перерозподіл титану, кремнію, кисню та вуглецю, в результаті чого на межі розділу кремній-титан формується силіцид. Шар силіциду, що росте, відтісняє розчинений у титані кисень до поверхні. Тільки незначна частина титану перетворюється в дисиліцид упродовж 4 с термооброблення тоді, як після 15 с титан уже повністю перетворюється в  $\text{TiSi}_2$ , витісняючи майже весь розчинений кисень і вуглець з об'єму силіциду.

### **7.3. Іонний мікроаналізатор з високою мас-спектральною роздільною здатністю**

Для МСВІ аналізу процесів субмікронної технології формування структур ВІС необхідно забезпечити одночасно високу концентраційну чутливість ( $10^{13} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) за основними легуючими домішками (В, Р, As, Sb), високу пошарову ( $1 \div 3 \text{ нм}$ ) та мас-спектральну роздільну здатність.

Концентраційна чутливість приладу визначається параметрами пучка первинних іонів, швидкістю розпилення взірця та ефективністю пропускання реєструючого тракту. Висока мас-спектральна роздільна здатність необхідна, наприклад, для дослідження методом МСВІ концентраційних профілів домішок As, Р, В, імплантованих в Si та  $\text{SiO}_2$ , де можливе накладання піків молекулярних іонів  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  ( $m/Z = 75$ ) на пік іонів  $^{75}\text{As}^+$  та  $^{30}\text{Si}^1\text{H}^+$  ( $m/Z = 31$ ) на пік  $^{31}\text{P}^+$ . Для розділення відповідних дублетів необхідна мас-спектральна роздільна здатність  $m/\Delta m = 3200$  для As та  $m/\Delta m = 4000$  для Р. Задовільнити цю вимогу, одночасно зберігаючи максимальне пропускання реєструючого тракту, є достатньо складно.

На базі серійного мас-спектрометра МК-1201В було створено новий іонний мікроаналізатор (ІМА). Одним з основних вузлів приладу є колона формування пучка первинних іонів, параметри якої визначають технологічні можливості роботи ІМА. Розроблена колона включає в себе плазмове джерело іонів (дуоплазмотрон з холодним катодом), три послідовно розміщені на одній оптичній осі лінзи, сепаратор первинного пучка (фільтр Віна), квадрупольні дефлектори та прохідні апертури різного призначення.

Іони робочого газу ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar, Kr, Xe), які генеруються дуоплазмотроном, прискорюються між анодом і витягуючим електродом та збираються конденсорною лінзою в пучок, що має малу розбіжність. Далі цей пучок іонів спрямовують на вхідну апертуру фільтра Віна діаметром 2 мм, де він потрапляє в поле дії електромагнітного поля фільтра. Протяжність електромагнітного поля становить 100 мм, а відстань від виходу фільтра до апертури диференційної щілини – 400 мм. Крім того, в просторі між фільтром Віна й апертурою диференційної щілини встановлена конденсорна лінза та квадру-

польний дефлектор для фокусування і корекції пучка на отвір апертури, який розміщений перед лінзою об'єктиву. Квадрупольний дефлектор розгортає іонний пучок у растр на поверхні досліджуваного взірця. Розмір і струм зонда можна змінити за допомогою вибору апертур діаметром 1,0; 0,5; 0,3 та 0,1 мм, які розміщуються на рухомій планці.

Для розширення можливостей іонного мікроаналізатора (ІМА) також передбачена заміна джерела іонів (дуоплазмотрона) в колоні первинного пучка на цезієве джерело іонів ( $\text{Cs}^+$ ). Таку заміну здійснюють, якщо переходять у режим реєстрування від'ємних вторинних іонів, вихід яких при цьому в  $10 \div 1000$  разів вищий, ніж у випадку бомбування взірця іонами  $\text{O}_2^+$  чи  $\text{Ar}^+$ . Основні характеристики колони формування іонного пучка наведені в табл. 7.2.

**Таблиця 7.2.** Технічні характеристики іонного мікроаналізатора

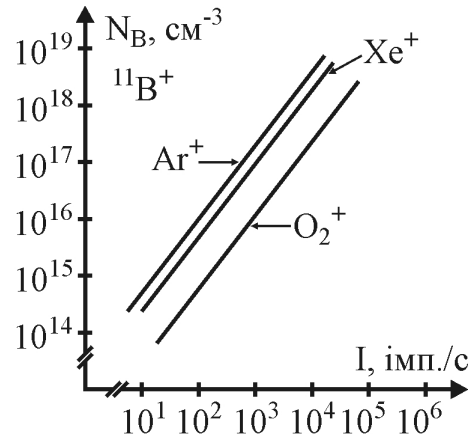
Первинні іони				Іони домішки	Поріг чутливості		Максимальний динамічний діапазон, $\text{см}^{-3}$	Мас-спектральна роздільна здатність на рівні 10%	Спеціальні умови
Іони	Енергія, кеВ	Діаметр, мкм	Максимальна густина, $\text{мА/см}^2$		Для однорідного легування, $\text{см}^{-3}$	Для отримання профілю концентрації, $\text{см}^{-3}$			
$\text{Ar}^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{11}\text{B}^+$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^3$	400	Напуск $\text{O}_2$
$\text{O}_2^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{11}\text{B}^+$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^4$	400	
$\text{O}_2^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{75}\text{As}^+$	$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^4$	2000	Зміщення за енергією $\Delta E = 50 \text{ В}$
$\text{O}_2^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{31}\text{P}^-$	$2 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^2$	5000	
$\text{Cs}^+$	$10 \div 20$	2	20	$^{31}\text{P}^-$	$3 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^3$	5000	

З метою підвищення ефективності збору вторинних іонів витягуючий електрод імерсійного об'єктива поділений на секції в площині, що перпендикулярна осі первинного пучка. Подаючи відповідні потенціали на секції витягуючого електрода, можна налаштувати імерсійний об'єктив на максимум сигналу вторинних іонів. В просторі між імерсійним об'єктивом і вхідною щілиною мас-спектрометра встановлено квадрупольний дефлектор, який здійснює додаткову корекцію вторинного пучка.

Вторинні іони, які пройшли вхідну щілину, попадають у поле дії стигматичної магнітної призми. Проміжна щілина розміщена в предметній площині енергоаналізатора, дисперсія якого  $D_c$  рівна дисперсії магнітного аналізатора  $D_m$  ( $D_c = -D_m$ ), завдяки чому прилад перебуває в режимі подвійного фокусування. Вторинні іони виділеної маси в полі енергоаналіза-

тора фокусують (за енергією) на вихідну щілину, яку можна регулювати в межах  $0 \div 1,5$  мм та за якою встановлено приймач іонів – каналотрон ВЕП-6.

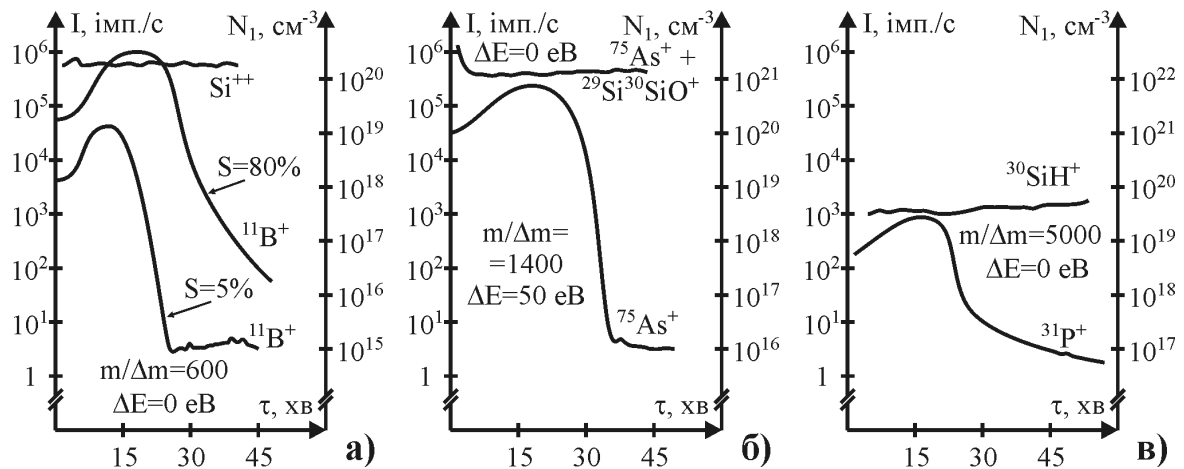
Вимірювання межі чутливості іонного мікроаналізатора (за бором) проводилось на пластинах кремнію КДБ-80, КДБ-10, КДБ-1 та КДБ-0,04 орієнтації (100) з використанням первинних іонів  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  і  $\text{O}_2^+$ . Первинний пучок розгортався в растр розміром  $500 \times 500$  мкм на поверхні взірця, струм пучка у всіх випадках становив 0,85 мкА, мас-спектральна роздільна здатність –  $m/\Delta m = 400$ . Як видно з рис. 7.7, за допомогою ІМА можна досягнути границі чутливості (за бором) на рівні  $10^{14} \text{ см}^{-3}$  (у випадку первинних іонів  $\text{O}_2^+$ ).



**Рис. 7.7.** Вихід вторинних іонів, отриманий для одноріднолегованих пластин Si з різною об'ємною концентрацією бору

Вимірювання профілів концентрації імплантованих домішок В, As та Р проводилось для пластин Si діаметром 76 мм з різною початковою концентрацією бору (КДБ-80, КДБ-10 та КДБ-0,04), які використовували як підкладки субмікронної технології. При цьому визначали максимальний динамічний діапазон та поріг чутливості приладу ІМА (за домішкою) в режимі отримання концентраційного профілю. Профілі концентрації домішки бору у взірці – пластині Si (КЕФ-1 та КЕФ-4,5) після іонної імплантації іонами бору  $^{11}\text{B}^+$  з енергією  $E = 50$  кеВ та дозою  $D = 1,9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  було отримано для різних значень площі відбору вторинних іонів – 80 та 5% (рис.7.8, а). Вимірювання здійснювали за умови бомбування іонами  $\text{O}_2^+$  з енергією  $E = 7,5$  кеВ та струму іонного пучка  $I = 0,6$  мкА.

Реєстрування іонів  $^{75}\text{As}^+$ , особливо на "хвостах" концентраційних про-



**Рис. 7.8.** Профілі концентрації бору (а), арсену (б) та фосфору (в), імплантованих в пластини Si марки КДБ

філів, у приладах МСВІ дещо ускладнене через накладання на пік іонів  $^{75}\text{As}^+$  піку молекулярного іону  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ . В приладі ІМА цей недолік усувають шляхом зміщення енергетичної смуги пропускання енергоаналізатора в діапазон високих значень вторинних іонів. На рис. 7.8, б показано концентраційний профіль As у взірці – пластині Si (КЕФ-1) після іонної імплантації іонів  $^{75}\text{As}^+$  з енергією  $E = 50 \text{ кеВ}$  та дозою  $D = 7,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , отриманий бомбуванням поверхні первинними іонами  $\text{O}_2^+$  з енергією  $7,5 \text{ кеВ}$  і струмом  $I = 0,5 \text{ мкА}$ . Величина зміщення енергетичної смуги становить  $\Delta E = +50 \text{ еВ}$ .

На рис. 7.8, в показано профілі концентрації фосфору у взірцях Si (КЕФ-1) після іонної імплантації іонами фосфору  $^{31}\text{P}^+$  з енергією  $E = 50 \text{ кеВ}$  та дозою  $D = 6,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , отримані бомбуванням іонами  $\text{Cs}^+$  з енергією  $7,5 \text{ кеВ}$  і струмом пучка  $I = 0,1 \text{ мкА}$ .

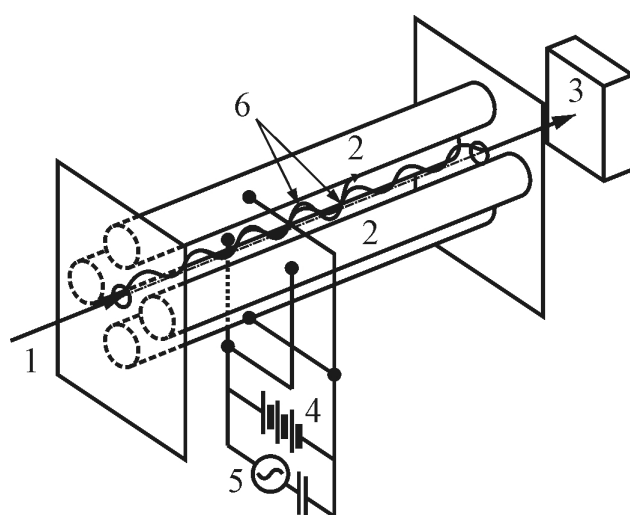
Крім того, названий прилад ІМА дозволяє реєструвати двовимірну картину розподілу елементів на поверхні кремнієвої пластини у вторинних іонах. Для цього в приладі передбачено систему цифрового опрацювання сигналів вторинних іонів.

#### 7.4. Квадрупольний мас-спектрометр з високими характеристиками роздільної здатності

Квадрупольні мас-спектрометри (КМС) порівняно з магнітними мас-аналізаторами мають набагато менші розміри та не вимагають високих прискорюючих напруг, що спрощує систему забезпечення вакууму. Такі КМС також дозволяють оперативно здійснювати аналіз складу технологічного середовища реакторів і кількісний аналіз поверхні структур у потоці вторинних іонів. Крім того, незважаючи на невисоку роздільну

здатність  $m/\Delta m$  та низьку межу аналізованих мас іонів, КМС набагато дешевші, ніж магнітні мас-аналізатори, що відкриває широкі можливості їх застосування для контролю процесів субмікронної технології ВІС.

Квадрупольний аналізатор (рис. 7.9) являє собою систему з чотирьох стержнів (електродів), до яких прикладено як постійну, так і змінну високочастотну напругу, а результуюча напруга змінюється за законом  $U = U_{\text{пост}} + U_0 \cdot \sin(\omega t)$ . При цьому миттєва напруга на протилежних один одному стержнях має однаковий знак. Таким чином, у просторі між електродами виникає сукупність постійного та змін-



**Рис. 7.9.** Будова квадрупольного аналізатора: 1) вхідний пучок іонів; 2) стержні-електроди; 3) детектор; 4) джерело постійної напруги; 5) джерело змінної напруги; 6) траєкторії іонів

ного електричних полів, напрямлених перпендикулярно стержням. Заряджені частинки (іони) потрапляють в аналізатор завдяки прискорюючій напрузі та рухаються в ньому паралельно електродам. Під дією постійного та змінного електричних полів заряджені частинки починають коливатися в напрямі, перпендикулярному руху, збільшуючи амплітуду коливань до тих пір, поки не будуть нейтралізовані електродами. Тільки ті частинки, для яких величина  $m/Z$  відповідає співвідношенню  $U_{\text{пост}}/U_0$ , мають стабільну амплітуду коливань і можуть потрапити на виході аналізатора в детектор. Змінюючи співвідношення між напругами  $U_{\text{пост}}$  і  $U_0$  та їхню величину, здійснюють сканування всього спектру мас. Завдяки такій особливості квадруполя, його ще називають фільтром мас.

Спеціально для субмікронної технології ВІС розроблено КМС, який дозволяє отримати якісний спектр мас важких іонів з масою понад 600 а.о.м., а гранична роздільна здатність  $m/\Delta m$  в діапазоні масових чисел  $10 \div 600$  а.о.м. не менша 1500. Крім того, такий КМС характеризується малими габаритними розмірами квадрупольного фільтра мас та забезпечує на порядок менший час сканування спектру мас іонів, що є важливим для контролю процесу багатозарядної іонної імплантації в технології формування субмікронних структур ВІС.

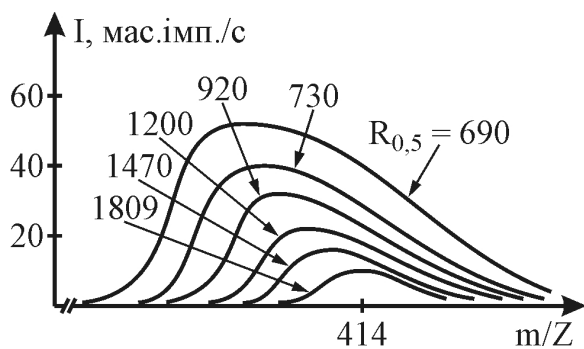
Аналізатор має циліндричні електроди діаметром 8 мм та довжиною 15 см. Джерело іонів відкритого типу містить два катоди, один з яких резервний. Для екстракції та фокусування іонів використовується двохелементна лінза. Вихідна потужність ВЧ генератора становить 250 Вт.

Табл. 7.3 демонструє отримані за допомогою КМС значення приведених інтенсивностей масових піків осколочних іонів перфтортрибутиламину ( $C_{12}F_{24}N$ ), який перебувають у камері під тиском  $10^{-6}$  Па. При цьому енергія іонів становить 30 еВ а струм емісії – 0,4 мА. Для порівняння наведено інтенсивності піків, отримані на мас-спектрометрі SQ-30 фірми "Finnigan MAT". З таблиці 7.3 видно, що трансмісія важких мас іонів для вказаних типів приладів є приблизно однаковою.

Рис. 7.10 ілюструє високу якість форми масового піку іонів перфтортрибутиламину, а також зміну величини його інтенсивності з підвищенням роздільної здатності, яка характеризується величиною  $R_{0,5}$ , визначеною на 50%-ому рівні висоти масового піку. Інтенсивність в

**Таблиця 7.3.** Порівняльна таблиця інтенсивностей масових піків осколочних іонів перфтортрибутиламину  $C_{12}F_{24}N$ , %, виміряних з допомогою КМС та мас-спектрометра SQ-30

Масове число	31	69	114	131	169	176	181	214	254	414	464	576	614
КМС	2,0	100	5,8	45	2,1	0,9	0,9	0,5	8,5	2,2	2,7	0,7	0,7
SQ-30	1,9	100	4,8	30,5	2,7	0,5	0,6	0,6	10,3	2,9	2,1	0,2	0,3



**Рис. 7.10.** Залежність форми масового піка іонів  $C_8F_{16}N^+$  від величини роздільної здатності  $R_{0,5}$

максимумі зменшується з підвищенням роздільної здатності приблизно пропорційно  $1/R_{0,5}$ .

Вибір перфтортрибутиламіну як об'єкта дослідження було продиктовано його широким застосуванням у субмікронній технології в якості резисту для електронної, іонної та рентгенівської фотолітографії. Власне метод МСВІ з використанням КМС є одним з основних інструментів дослідження процесів нанесення, сушіння, задублення, експонування, проявлення та травлення

резистів у технології формування топології субмікронних структур.

Розглянемо тепер основні чинники, що обмежують отримання максимальної роздільної здатності, яка визначається кінцевим часом сортування іонів у квадрупольному аналізаторі. Такий час, зазвичай, виражається кількістю  $n$  періодів ВЧ-поля, впродовж якого аналізований іон перебуває в мас-сепараторі. Роздільна здатність  $R_{0,5}$  визначається за 50%-им рівнем і квадратично залежить від числа періодів  $n$ :

$$R_{0,5} = n^2 / h, \quad (7.1)$$

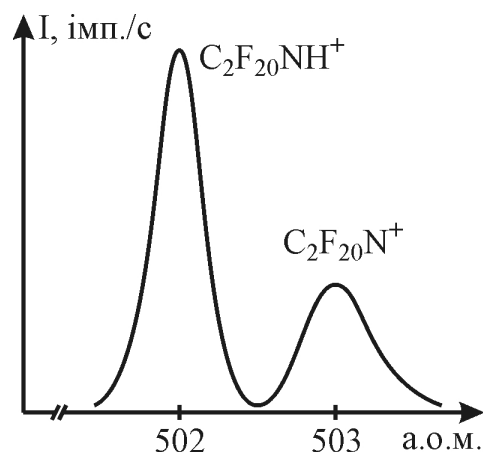
де  $h$  — стала, яка для різних органічних матеріалів становить  $10,5 \div 30$ , а за типові значення приймають  $h = 25$ .

Фізичного обмеження роздільної здатності певною мірою можна уникнути за рахунок підвищення частоти ВЧ — поля, довжини аналізатора  $L$  або ж за рахунок зменшення енергії аналізуючих іонів, оскільки  $n = (L \cdot \varphi) / v_z$  ( $v_z$  — швидкість іона). Довжина електродів  $L$  обмежена технологією виготовлення електродів аналізатора з мікронною точністю і не перевищує 300 мм. Підвищення частоти ВЧ-генератора призводить до зменшення вихідної амплітуди коливань, що обмежує діапазон масових чисел. Тому частота ВЧ-поля не перевищує  $1 \div 2$  МГц. Зменшення енергії іонів призводить до розсіювання їх у крайових полях аналізатора, що є причиною втрат трансмісії важких мас іонів. Мінімальне значення енергії аналізуючих іонів у газовому аналізі у випадку малих радіусів  $r_0$  поля аналізатора становить 1 еВ і також є обмеженою величиною (тут величина  $r_0$  є відстань від осі КМС до стержнів-електродів).

Таким чином, підвищити роздільну здатність можна тільки шляхом зменшення коефіцієнта  $h$ . Цю величину  $h$  необхідно зменшувати також для того, щоби збільшити трансмісію важких мас іонів. Дійсно, для того щоб іони проходили крайові поля розміром  $r_0$  без суттєвих втрат, вони повинні мати швидкість  $v_z > (r_0 \cdot \Psi) / (n \cdot h)$ . Звідси можна встановити зв'язок між радіусом поля  $r_0$ , довжиною аналізатора  $L$  та його роздільною здатністю:

$$R_{0,5} = n^2 \Psi L^2 / (r_0^2 h). \quad (7.2)$$

Наприклад, у випадку використання аналізатора в діапазоні великих масових чисел  $m = 1000$  а.о.м, для отримання високої якості масового спектру необхідно, щоби роздільна здатність  $R_{0.5} = 2000$ . Вибравши  $h = 25$  і  $r_0 = 0,35$  см, знаходимо  $L \geq 39$  см. Оскільки виготовлення аналізатора з малим радіусом  $r_0$  і великою довжиною  $L$  є складним технологічним завданням, то слід зменшити час сепарації іонів для досягнення заданої роздільної здатності, що також дозволяє розширити діапазон енергії аналізованих іонів до  $60 \div 90$  еВ. Крім того, підвищується чутливість елементного аналізу методом ВІМС. Власне застосування квадрупольних мас-спектрометрів для аналізу важких іонів (до 4000 а.о.м) дозволяє досягнути роздільної здатності на рівні  $10^4 \div 10^6$ , що необхідно для контролю процесів суб- і наномікронної літографії.



**Рис. 7.11.** Спектр осколочних іонів перфтортрибутиламіну масою 502 і 503 а.о.м. (залишковий тиск  $2 \cdot 10^{-5}$  Па, енергія іонів 50 еВ, струм емісії 0,4 А)

Для розглянутого вище мас-спектрометра досягається значення  $h = 0,77$ , що на порядок менше типових значень  $h$ . Це підтверджується ділянкою спектра осколочних іонів перфтортрибутиламіну з масовими числами 502 і 503 (рис. 7.11). Незважаючи на малу довжину аналізатора ( $L = 15$  см), досягається роздільна здатність  $R_{0.5} \geq 1500$ .

Таким чином, квадрупольний мас-спектрометр дозволяє якісно проводити аналізи плазмохімічних та літографічних процесів субмікронної технології не тільки з високою роздільною здатністю за масовим числом, але й з високою чутливістю, яка сягає  $10^{-12} \div 10^{-13}$  А на рівнів шумів  $10^{-14}$  А.

## **7.5. МСВІ як ефективний метод контролю якості поверхні кремнієвих пластин перед формуванням структур ВІС**

Зі зростанням ступеня інтеграції та зменшення топологічних розмірів елементів структур ВІС підвищуються вимоги до якісного оброблення поверхні кремнієвих підкладок. Одночасно з необхідністю забезпечення плоско-паралельних досконалих поверхонь підкладок діаметром  $150 \div 250$  мм надзвичайно важливим є формування бездомішкового структурного та стехіометрично впорядкованого поверхневого шару, який визначає величину зарядового стану на межі Si-SiO<sub>2</sub> і його термопольову стабільність. Для контролю якості поверхні підкладки надзвичайно зручним є метод МСВІ.

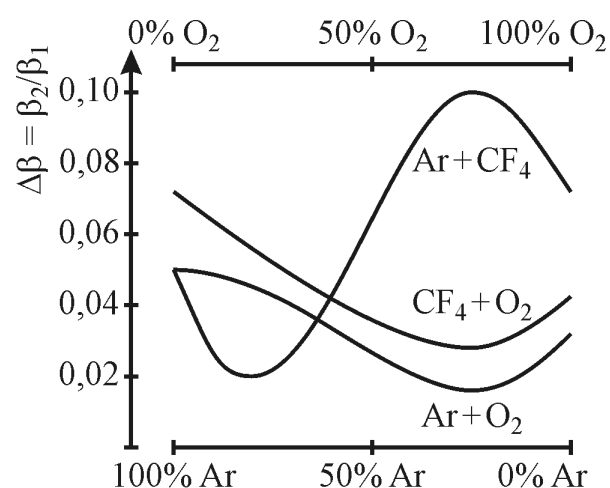
Розглянемо результати МСВІ досліджень якості поверхні кремнієвих пластин, які використовують для формування структур ВІС. Оброблення поверхні кремнієвих пластин було проведено методом іонно-хімічного поліруючого травлення (ІХПТ) направленим потоком іонів Ag, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> та їхніх сумішей з різним співвідношенням компонентів у діапазоні енергій

0,4 ÷ 2,0 кеВ. Для контролю якості очищення поверхні Si-пластин від металевих і органічних забруднень досліджували мас-спектри вторинних іонів, отримані розпиленням поверхні пучком іонів  $\text{Ar}^+$  з енергією 6 кеВ та швидкістю розпилення 100 нм/хв. При цьому вимірювали інтенсивності вторинних іонів  $\text{Si}^+$ ,  $\text{SiO}^+$ ,  $\text{SiOH}^+$ ,  $\text{Si}_2^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^+$  та  $\text{Fe}^+$ . Їхні інтегральні інтенсивності розраховували одночасно з пошаровим травленням шарів Si на глибину 0,15 ÷ 0,2 мкм. Крім того, методом рефлектметрії ( $\lambda = 337$  нм) визначали відносну зміну коефіцієнта дифузійного розсіювання світла  $\Delta\beta = \beta_2/\beta_1$  порівняно з первинною (вихідною) пластиною та середньоквадратичного відношення мікронерівностей ( $\delta$ ).

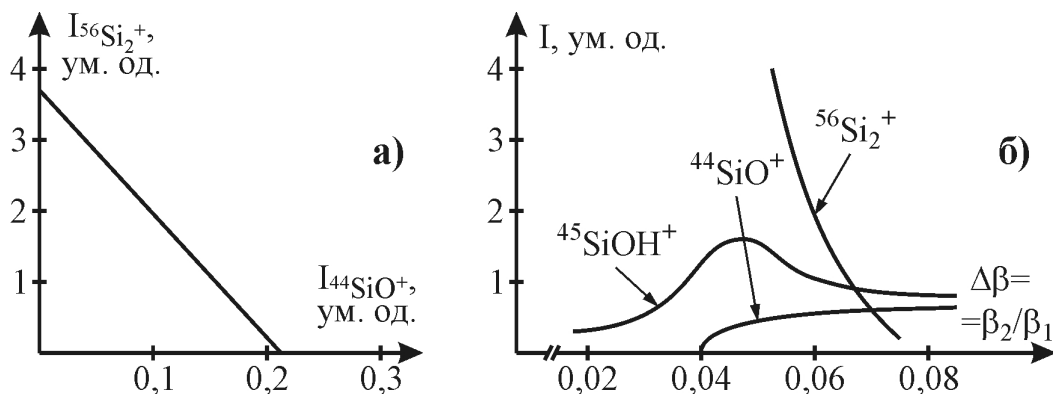
Незалежно від складу поліруючої газової суміші ІХПТ зменшує концентрацію натрію на поверхні кремнію. Для калію маємо дещо іншу картину. Оскільки калій, на відміну від натрію, міститься в глибших приповерхневих шарах кремнію, то ІХПТ з використанням безкисневих сумішей практично не впливає на його вміст. З іншого боку, застосування сумішей  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  і  $\text{O}_2 + \text{CF}_4$ , навпаки, різко зменшує інтенсивність піку вторинних іонів  $\text{K}^+$  порівняно з первинною поверхнею кремнію (до оброблення). Концентрація калію на поверхні залежить від пропорції між компонентами поліруючої суміші, а її мінімум спостерігається у випадку використання суміші  $\text{O}_2 + \text{CH}_4$  у співвідношенні 1 : 2. Зі збільшенням густини потоку іонів поліруючого середовища концентрація калію в приповерхневих шарах Si зростає і може навіть перевищувати концентрацію калію на поверхні первинної кремнієвої пластини. Встановлена пряма логарифмічна залежність між інтегральною інтенсивністю вторинних іонів  $\text{K}^+$  та густиною потоку іонів поліруючої суміші.

Після ІХПТ іонами  $\text{Ar}^+$  поверхні кремнію зменшується її відносний коефіцієнт дифузійного розсіювання світла до величини  $\Delta\beta = 0,05$ , а середньоквадратичне відношення мікронерівностей  $\delta$  – до 1,7 нм. Введення в газову суміш хімічно активного газу ( $\text{O}_2$  чи  $\text{CF}_4$ ) призводить до подальшого зменшення коефіцієнта  $\Delta\beta$ , мінімальне значення якого спостерігається після ІХПТ в суміші  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  у співвідношенні 3 : 1 (рис. 7.12).

ІХПТ поверхні кремнію іонами  $\text{O}_2^+$  супроводжується також різким зростанням інтенсивності вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  до значення, що перевищує інтенсивність вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  на первинній поверхні кремнію. Крім того, величина приросту інтенсивності збільшується зі зростанням часу травлення та зменшується у разі



**Рис. 7.12.** Залежність коефіцієнта дифузійного розсіювання світла від хімічного складу поліруючого травника Si



**Рис. 7.13.** Залежності між: а) інтегральними інтенсивностями вторинних іонів  $\text{Si}_2^+$  і  $\text{SiO}^+$ ; б) інтегральними інтенсивностями вторинних іонів та коефіцієнтом дифузійного розсіювання світла  $\Delta\beta$

додавання до кисню Ar або  $\text{CF}_4$ . Після травлення кремнію поліруючими сумішами в приповерхневих шарах товщиною до 0,16 мкм не спостерігається вторинних іонів  $\text{SiO}^+$ . На відміну від суміші  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  у випадку  $\text{O}_2 + \text{CH}_4$  інтенсивність вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  практично не залежить від вмісту кисню в суміші, однак якщо його концентрація становить 75%, то на поверхні Si вже можна виявити вторинні іони  $\text{O}_2^+$ .

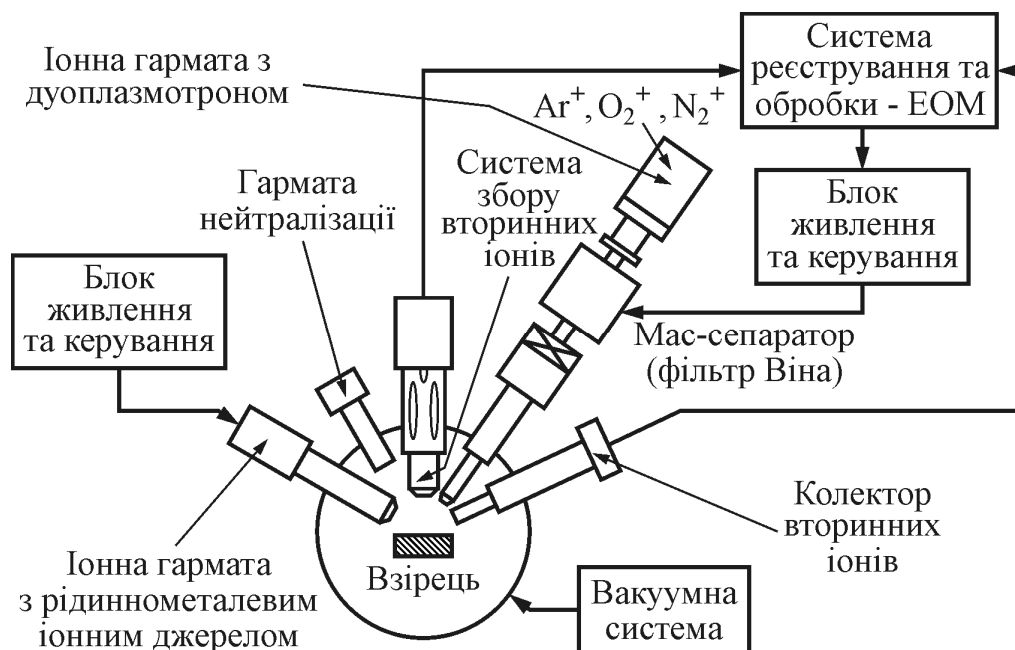
В приповерхневих шарах Si після ІХПТ спостерігаються також вторинні іони  $\text{SiOH}^+$ , інтенсивність яких (порівняно з первинною кремнієвою пластиною) зростає у випадку використання суміші  $\text{O}_2 + \text{CF}_4$  та дуже залежить від напрямку потоку іонів. Для суміші  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  інтенсивність вторинних іонів  $\text{SiOH}^+$  змінюється незначним чином.

В ході проведення експерименту було виявлено, що інтенсивності вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  та  $\text{Si}_2^+$  прямо пропорційні між собою (рис. 7.13, а). Крім того, встановлено характер залежності між  $\Delta\beta$  та інтенсивністю вторинних іонів  $\text{SiO}^+$ ,  $\text{SiOH}^+$  і  $\text{Si}_2^+$  (рис. 7.13, б). При цьому меншим значенням інтенсивності  $\text{SiO}^+$  відповідають менші значення  $\Delta\beta$ , а момент повного зникнення зі спектра вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  відповідає максимуму на графіку залежності  $I_{\text{SiOH}^+}(\Delta\beta)$  поблизу  $\Delta\beta = 0,045$ . Меншим значенням  $\Delta\beta$  відповідає також вища інтенсивність вторинних іонів  $\text{Si}_2^+$ , що можна приблизно описати формулою  $\Delta\beta = -R \cdot \ln(I_{\text{Si}_2^+} + I_0)$ .

Таким чином, отримані результати наочно демонструють високу чутливість методу МСВІ до стану досліджуваної поверхні кремнієвих пластин і можливість його використання для контролю якості ІХПТ кремнієвих пластин перед формуванням функціональних шарів структур ВІС.

## 7.6. Скануючий іонний мікроскоп "Шиповник"

Ефективне розроблення нових виробів мікроелектроніки та оптимізація технології їх виготовлення неможливі без достовірної інформації щодо хімічного складу та розподілу легуючих і фонових домішок як в об'ємі, так і на поверхні тонкоплівкових шаруватих структур. Таку інформацію можна



**Рис. 7.14.** Функціональна схема скануючого іонного мікроскопа "Шиповник"

отримати за допомогою фізико-аналітичного кластерного обладнання, яке базується на методиці вторинної іонної мас-спектрометрії (МСБІ). Завдяки високим аналітичним характеристикам, вторинно-іонні мас-спектрометри різних типів є незамінним компонентом обладнання центрів розроблення та вдосконалення технології формування суб- і наноструктур.

Скануючий іонний мікроскоп УАЕ.ОП.Е.О.0001-008 (рис. 7.14) призначений для проведення профільного елементного аналізу напівпровідникових і металевих плівок та отримання зображень (мікрограм) поверхні досліджуваних об'єктів у вторинних електронах та іонах з розділення останніх за величиною відношення їхньої маси до заряду  $m/Z$ . За своїми характеристиками мікроскоп відповідає аналогічному устаткуванню MIQ-256 (Riber-Camesa, Франція).

До складу іонного мікроскопа входять:

- вакуумний блок із засобами відкачування, вимірювання вакууму та системою віброізоляції;
- камера для досліджень, в якій розміщують джерела збудження (іонні гармати), мас-спектрометр, колектор вторинних іонів (електронів) та маніпулятор взірців;
- завантажувально-шлюзовий пристрій з агрегатом допоміжного відкачування;
- система керування й автоматизації на базі ЕОМ;
- блоки реєстрування, відображення інформації, сканування іонними гарматами;
- стабілізовані низьковольтні та високовольтні джерела живлення.

Досліджуваний взірець діаметром до 100 мм розміщується на підкладкотримачі робочої камери і за допомогою напівавтоматичного маніпулятора може позиціонуватися для аналізу будь-якої точки поверхні з точністю до  $\pm 5$  мкм. Контроль позиціонування здійснюється за допомогою фотокамери. На взірець також можна подавати потенціал до 500 В.

Первинні іони отримують за допомогою дуоплазмотронного генератора або рідиннометалевого автономного джерела. Дуоплазмотронний генератор іонів  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  і  $\text{N}_2^+$  з холодним  $\text{Ni}$ -катодом дозволяє отримувати мас-сепаровані іонні пучки діаметром до 10 мкм з енергією іонів  $1 \div 15$  кеВ та максимальною густиною струму до  $10 \text{ мА/см}^2$ . Відбір вторинних іонів здійснюється мас-сепаратором (фільтром Віна). Розташовані перед об'єктивом відхиляючі пластини в режимі сканування розгортають іонний пучок на поверхні взірця в растр з максимальним розміром  $1 \times 1$  мм. Відкачування колони здійснюють турбомолекулярною помпою 01АБ-450-003 та криогенною помпою 010ВК-600-0В, які перекривають спеціальними шибєрними засувами. Рідиннометалеве автономне джерело забезпечує струм іонів Ga в діапазоні  $10^{-9} \div 10^{-11}$  А та мінімальний діаметр пучка 1 мкм. Енергія первинних іонів у цьому режимі становить 15 кеВ, а розміри растру на взірці –  $100 \times 100$  мм.

В ролі мас-сепаратора вторинних іонів використовують квадрупольний мас-спектрометр з амплітудною модуляцією, розрахований на діапазон масових чисел  $1 \div 300$  та  $2 \div 600$  а.о.м, з граничною роздільною здатністю за масою на рівні 50% висоти піку, що становить  $m/\Delta m = 5m$ .

Для скануючого іонного мікроскопа "Шиповник" передбачено такі режими:

- отримання мас-спектру вторинних іонів у заданій ділянці поверхні взірця нерухомим або скануючим іонним пучком, а також отримання мас-спектра іонів залишкової атмосфери вакуумного блоку (режим МС);

- проведення пошарового аналізу за шістьма хімічними елементами (або їхніми сполуками) на глибину до 5 мкм шляхом сканування іонного пучка з електронним стробуванням блоку реєстрування (режим ПА);

- отримання зображень (мікрограм) поверхні у вторинних електронах, які збуджуються іонним пучком (режим ВЕ);

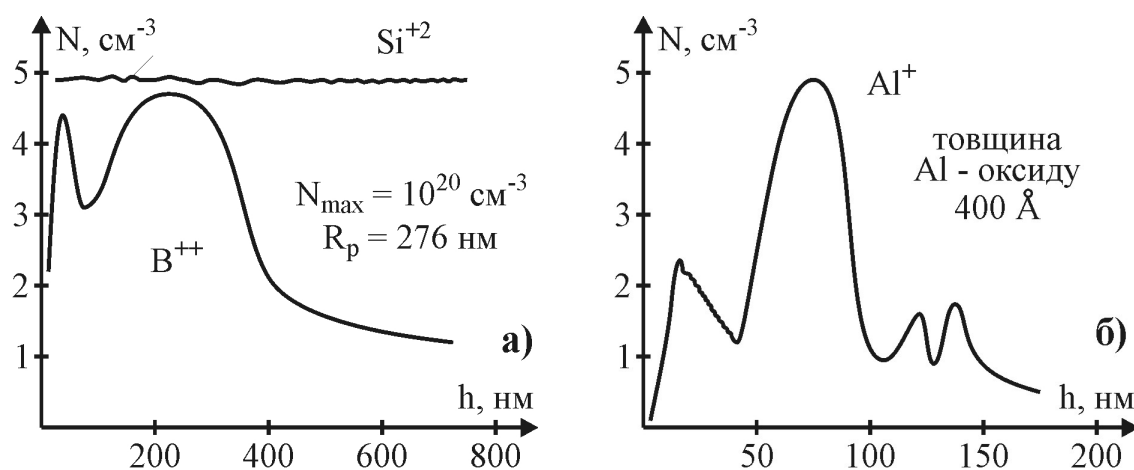
- отримання зображень (мікрограм) поверхні у вторинних іонах за трьома хімічними елементами або їхніми сполуками (режим ВІ).

В режимах МС і ПА використовують дуоплазмотронне джерело іонів, а в режимах ВЕ і ВІ – рідиннометалеве.

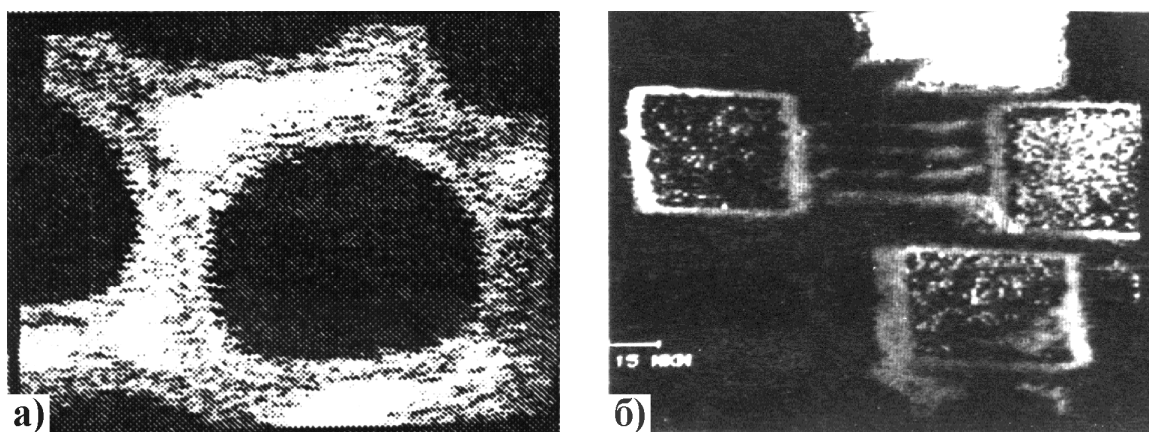
Можливості такого мікроскопа в режимі пошарового аналізу (ПА) демонструють результати аналізу взірця кремнію (рис. 7.15, а), імплантованого бором ( $E = 100$  кеВ,  $D = 250 \text{ мкКл/см}^2$ ). Межа виявлення в цьому випадку становила  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , а динамічний діапазон зміни сигналу на спадній ділянці –  $10^4$ . Результати пошарового аналізу тонкоплівкової структури GaAs, легованої Al, демонструє рис. 7.15, б. В обох випадках в якості первинних використовувались іони  $\text{O}_2^+$  з енергією  $E_0 = 13$  кеВ, струмом  $I_0 = 200$  нА, а розмір растру становив  $500 \times 500$  мкм.

Можливості мікрозонда для отримання мікрограм у вторинних електронах демонструє рис. 7.16, а, на якому зображена ділянка мікроканальної пластини вторинного електронного помножувача з діаметром отвору 1 мкм, отримана за допомогою первинних іонів  $\text{Ga}^+$  ( $E = 15 \text{ кеВ}$ ,  $I = 10^{-10} \text{ А}$ ). Кількість елементів розкладу мікрограми становить  $256 \times 256$ , а градації інтенсивності вторинної електронної емісії відповідають хімічному та топографічному контрасту поверхні пластини.

На рис. 7.16, б зображено мікрограму структури ВІС у вторинних іонах  $^{27}\text{Al}^+$ , отриману за допомогою пучка іонів  $\text{Ga}^+$  ( $E = 15 \text{ кеВ}$ ,  $I = 10^{-10} \text{ А}$ ). Кількість елементів розкладу мікрограми –  $128 \times 128$ , час накопичення сигналу кожним із елементів становить 0,05 с. Градації інтенсивності вторинної іонної емісії пропорційні концентрації алюмінію в приповерхневому шарі взірця. Ширина доріжок з Al на мікрограмі становить 1 мкм.



**Рис. 7.15.** Пошаровий аналіз взірця Si, імпантованого бором ( $\text{B}^{++}$ ) (а) та взірця GaAs, легованого Al (б)

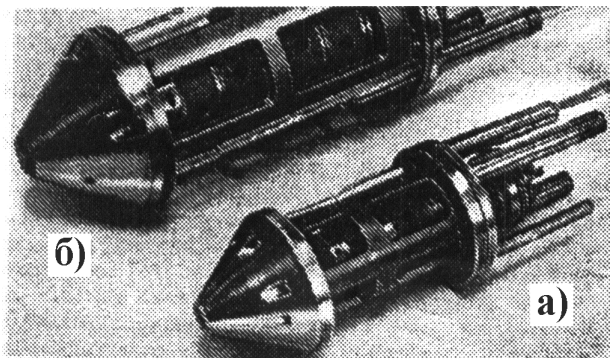


**Рис. 7.16.** Мікрограми ділянки поверхні мікроканальної пластини у вторинних електронах (а) та поверхні структури ВІС у вторинних іонах  $^{27}\text{Al}^+$  (б)

### 7.7. Електронні гармати для формування мікрозондів МСВІ та Оже-спектрометрів

До складу устаткування електронного аналізу поверхні субмікронних структур ВІС входять спеціальні електронні гармати з електростатичним фокусуванням, за допомогою яких формують пучок первинних електронів (мікрозонд) номінальним діаметром 1 і 5 мкм (рис. 7.17).

Гармата складається з імерсійного об'єктива зі змінним катодно-модуляторним вузлом, подвійного конденсора, корегуючої системи на виході конденсора, зондоформуючої лінзи та вихідної відхиляючої системи. Електроди лінз ізольовані один від одного керамічними кільцями. Елементи електронно-оптичної системи виготовлені з високою точністю і зібрані в каліброваному циліндричному корпусі гармати (трубі) з вікнами для зручності монтажу. В такий спосіб забезпечується висока співвісність елементів оптичної системи гармати.



**Рис. 7.17.** Зовнішній вигляд електронних гармат для формування мікрозондів з номінальним діаметром пучка 1 мкм (а) та 5 мкм (б)

На катод, модулятор та середні електроди поодиноких лінз подають від'ємний потенціал у межах  $0 \div 10$  кВ в той час, як на електродах імерсійного об'єктива та ближчої до нього першої конденсорної лінзи може бути потенціал довільної полярності. Анод має додатний потенціал, решта електродів — нульовий.

Катодний вузол гармати розроблено в двох варіантах: з емітером із монокристалу гексафториду лантану та вольфрамовим емітером V-подібної форми. При цьому передбачено попереднє юстування катодного вузла як в основному, так і в радіальному напрямках.

Корегуюча і відхиляюча системи гармати виконані на основі дефлектора Бонштедта. Корегуюча система повернута на  $45^\circ$  відносно відхиляючої системи навколо осі гармати. При цьому обидві системи спільно можуть виконувати функції октупольного стигматора, однак завдяки високій співвісності елементів гармати та малій аберації дефлектора Бонштедта така потреба виникає тільки у випадку використання вольфрамового катода. Крім того, за умови максимального струму зонда, коли параметри гармати найбільше залежать від неспіввісності електродів, слід здійснювати корекцію напрямку поширення пучка. Чутливість відхиляючої та корегуючої систем для прискорюючої напруги 10 кВ становить 1 мкм/В.

Електронні гармати в діапазоні прискорюючих напруг  $5 \div 10$  кВ мають такі технічні характеристики:

Емітер  $\text{LaBe}_6$ :

— діаметр зонда, мкм: — 1 (струм зонда  $\geq 5 \cdot 10^{-8}$  А);

- // – – 0,1 (струм зонда  $\geq 1 \cdot 10^{-10}$  A);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-5}$  A;
- Емітер W:
- діаметр зонда, мкм: – 1 (струм зонда  $\geq 5 \cdot 10^{-9}$  A);
- // – – 0,12 (струм зонда  $\geq 5 \cdot 10^{-11}$  A);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-6}$  A;
- габаритні розміри гармати, мм –  $\varnothing 65 \times 200$ .

Вихідна частина гармати має форму усіченого конуса з кутом  $72^\circ$  біля вершини. Відстань від вихідного торця гармати до сітки становить 9 мм. Мінімальний діаметр зонда – 0,1 мкм.

Характеристики гармати з прискорюючими напругами  $\leq 5$  кВ дещо інші:

Емітер LaBe<sub>6</sub>:

- діаметр зонда, мкм: – 5 (струм зонда  $\geq 1 \cdot 10^{-6}$  A);
- // – – 2 (струм зонда  $\geq 1 \cdot 10^{-7}$  A);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-5}$  A;

Емітер W:

- діаметр зонда, мкм: – 5 (струм зонда  $\geq 2 \cdot 10^{-7}$  A);
- // – – 2 (струм зонда  $\geq 2 \cdot 10^{-8}$  A);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-6}$  A;
- габаритні розміри гармати, мм –  $\varnothing 475 \times 148$ .

Такі електронні гармати можуть монтуватися на окремому фланці або вмонтовуватися в енергетичний аналізатор "циліндричне дзеркало". Крім того, гармати такої конструкції можна використовувати також для формування мікрозондів Оже-спектрометрів. Для забезпечення високої надійності та тривалого терміну придатності необхідні високостабільні джерела живлення гармат з пульсаціями напруги не вище 10 мВ.

Скануючий іонний мікрозонд "Шиповник" за своїми характеристиками фактично відповідає мікрозонду MIQ-256 (Riber-Camesa). З його допомогою можна здійснювати прецизійний профільний елементний аналіз металевих чи напівпровідникових плівок та отримувати зображення (мікрограми поверхні) у вторинних електронах або іонах із високим розділенням їх за масою та зарядом.

Отже, використання методу МСВІ для аналізу технологічних процесів субмікронної технології формування структур ВІС забезпечує одночасно як високу концентраційну чутливість ( $10^{13} \div 10^{14}$  см<sup>-3</sup>) за основними легуючими домішками для Si та GaAs, так і високу пошарову (1 ÷ 3 нм) та мас-спектральну роздільну здатність. Недоліками методу є його руйнівний характер і висока вартість обладнання.