

УДК 547.245:541.64

**АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТОНКИХ СЛОЕВ КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЭДС**

© 2010 Ю.М. Румянцев, Н.И. Файнер\*, Е.А. Максимовский, Б.М. Аюпов

*Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 5 ноября 2009 г.**С доработки — 15 апреля 2010 г.*

Рассматриваются особенности анализа элементного состава тонких пленок карбонитрида кремния методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Пленки предварительно исследовали методами ИК спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгенодифракционным анализом с использованием синхротронного излучения (РФА—СИ) с целью получения данных об их химическом и фазовом составе, кристаллической структуре и морфологии поверхности. Изучено влияние толщины пленок, материала подложек и энергии электронного пучка на результаты энергодисперсионного анализа.

**Ключевые слова:** карбонитрид кремния, тонкие пленки, нанокристаллы, структура, элементный состав, энергодисперсионная спектроскопия.

**ВВЕДЕНИЕ**

Проблема экспрессного, локального, неразрушающего анализа элементного состава твердых веществ всегда стояла перед исследователями, работающими в металлургии, геологии и в микроэлектронике. Известные методы РФЭС и Оже электронная спектроскопия — весьма дорогие и трудоемкие, малопригодные для массовых измерений. Более благоприятные перспективы открылись в связи с созданием микрорентгеновских анализаторов, использующих характеристическое излучение элементов, образующееся под действием пучка электронов, и позволяющих определять многие элементы в малых объемах вещества. В последние годы в связи с уменьшением размеров объектов исследования и вступлением в эпоху нанотехнологий потребность в локальном анализе сильно возросла. Специальными приставками энергодисперсионной спектроскопии оборудуются сегодня многие электронные микроскопы высокого разрешения. Учитывая очень малые размеры электронного пучка, достигаемые в этих микроскопах, возможно проведение локального анализа в объеме нескольких микрометров. Так как для обработки спектров характеристического излучения используются современные компьютеры и соответствующие программы, выдача результатов анализа происходит быстро и просто.

Тем не менее при энергодисперсионном анализе реальных объектов возникает много проблем. Связано это с тем, что происходящие в исследуемом образце процессы возбуждения характеристического излучения, поглощения его веществом при выходе из образца и регистрации детекторами прибора весьма сложны и не могут быть точно смоделированы. В этом случае даже использование самой совершенной аппаратуры и современных программ не дает правильных результатов. Для получения надежных результатов необходимо тщательно отрабатывать методику анализа конкретных образцов с учетом всех возможных причин ошибок. Наиболее оптимальный путь — использование эталонов для корректировки полученных результатов из-

---

\* E-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

мерений, однако на этом пути стоит много трудностей. В методе ЭДС эталонные образцы должны иметь возможно более близкий с измеряемыми образцами химический и фазовый состав, одинаковую кристаллическую структуру и даже одинаковую гладкую поверхность. Чтобы выполнить эти условия, необходимо изготавливать эталонные образцы в тех же процессах и измерять их состав независимыми методами, что далеко не всегда возможно.

Применительно к анализу пленок карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , метод ЭДС имеет ряд дополнительных трудностей. Прежде всего, все определяемые элементы легкие и близкие по атомному номеру. В регистрируемых рентгеновских спектрах они плохо различаются, что затрудняет их количественный анализ. Водород данным методом не определяется совсем. Пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , как правило, хорошие диэлектрики, что приводит к накоплению заряда на их поверхности под действием электронного пучка и ухудшению разрешения. Необходимо принимать меры по уменьшению этого эффекта. Исследуемые пленки обычно наносятся на кремниевую подложку, которая сама может вносить вклад в концентрацию кремния в пленке, особенно при малой толщине последней. Наконец, нанокompозитная пленка имеет структуру, отличную от структуры, заложенной в программу расчета спектров, что неизбежно вносит ошибку в результаты анализа.

В настоящей работе эти особенности энергодисперсионного анализа рассматриваются применительно к измерению элементного состава тонких слоев карбонитрида кремния, материала, весьма перспективного для применения в оптике и микроэлектронике [ 1—13 ].

#### ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y$

Тонкие пленки карбонитрида кремния выращивали из газовой фазы в плазмохимическом процессе разложения паров гексаметилдисилазана  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2\text{NH}$  на нагретой подложке [ 14, 15 ]. В соответствии с задачей данной работы синтез тонких слоев  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  осуществляли при одной температуре (673 К) и парциальном давлении в реакторе  $5,0 \times 10^{-2}$  Торр. В качестве подложек использовали полированные пластинки монокристаллического кремния Si(100), арсенида галлия GaAs(100) и плавленого кварца. Синтезированные пленки имели гладкую поверхность, хорошую адгезию к подложке и высокую химическую и термическую стойкость. Толщину пленок задавали временем их синтеза и изменяли в широком диапазоне от 280 до 3000 нм. Наряду с толщиной пленок эллипсометрическим методом измеряли показатель преломления, который равнялся  $\sim 2,0$ .

Для изучения некоторых свойств пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  использовали современные методы. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано, что поверхность пленок не содержит каких-либо дефектов и неоднородностей (рис. 1) и имеет зернистую структуру. Средний размер зерен составляет примерно 20 нм, а среднеквадратичная шероховатость поверхности около 0,5 нм.

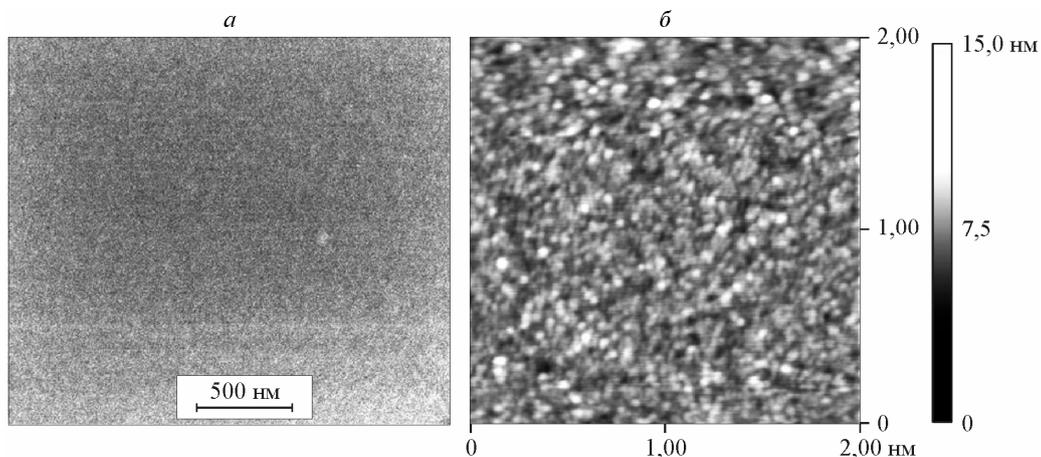


Рис. 1. РЭМ (а) и АСМ (б) изображения поверхности пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , синтезированной при 673 К

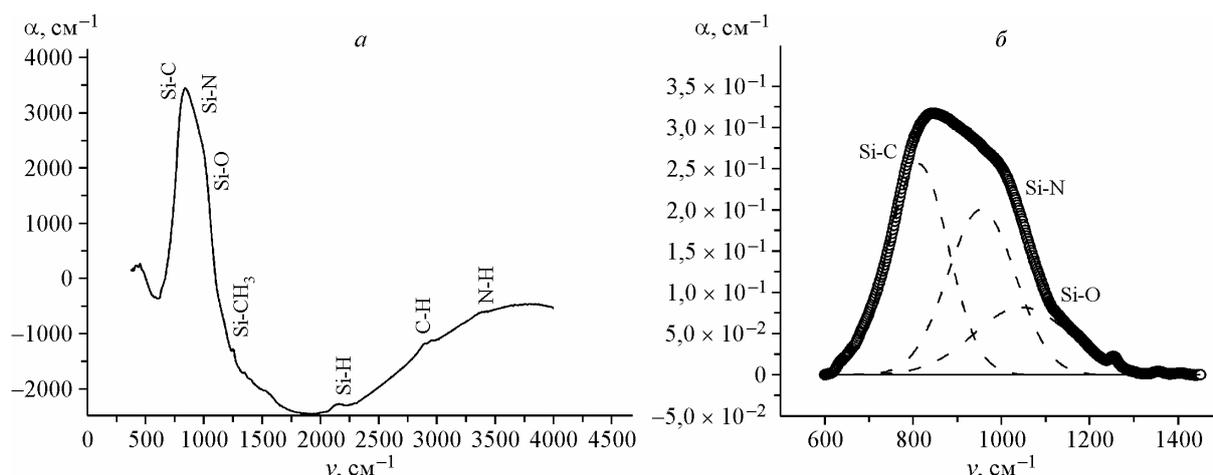


Рис. 2. Типичный ИК спектр пленки SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, синтезированной при температуре 673 К — а; разложение основной адсорбционной полосы на компоненты — б

ИК спектроскопическое исследование пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> проводили для установления химических связей составляющих элементов. Все ИК спектры исследуемых образцов нормировали на толщину пленки. Отнесение адсорбционных полос ИК спектров к характеристическим колебаниям химических связей было взято из литературы [16, 17]. Разложение огибающей кривой индивидуальных адсорбционных полос осуществлено с помощью функций Гаусса для фитинга кривой. Анализ типичных ИК спектров (рис. 2) показывает, что они содержат широкую полосу в области 600—1400 см<sup>-1</sup>, соответствующую суперпозиции пиков валентных колебаний связей Si—C (800 см<sup>-1</sup>), Si—N (950 см<sup>-1</sup>) и Si—O (1030 см<sup>-1</sup>). Обнаруживаются также пики малой интенсивности, соответствующие колебаниям водородсодержащих связей: Si—CH<sub>3</sub> (1250 см<sup>-1</sup>), Si—H (2200 см<sup>-1</sup>), C—H (2900 см<sup>-1</sup>) и N—H (3390 см<sup>-1</sup>). Таким образом, из данных ИК спектроскопии однозначно следует, что синтезированные слои карбонитрида кремния содержат элементы: Si, C, N, O и H. С помощью математической обработки ИК спектров можно рассчитать относительное содержание этих элементов в пленке, однако такие данные будут носить лишь качественный характер.

Сведения о характере химических связей в пленках SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> были получены также с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Проведенный анализ полученных нами РФЭ спектров C1s, N1s и Si2p показал, что основные пики могут быть разложены на несколько компонент (рис. 3), отнесение которых к определенным типам связей взято из литературы [18—20]. Так, основной пик Si2p содержит три компоненты; одна с малой интенсивностью и энергией 102,8 эВ соответствует связи Si—O, другая с максимальной интенсивностью и энергией 101,1 эВ соответствует системе Si—N—C и последняя с малой интенсивностью и энергией 98,8 эВ соответствует связи Si—Si. РФЭ спектр N1s раскладывается на две компоненты. Одна с максимальной интенсивностью и энергией 397,5 эВ соответствует связи N—Si, и другая с малой интенсивностью и энергией 399,9 эВ — связи N—C(sp<sup>2</sup>). Спектр C1s разлагается на 3 компоненты с энергиями 281,9, 283,7 и 284,6 эВ, которые соответствуют связям C—Si, C—C. Видно, что РФЭС обнаруживает в пленках SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> примерно те же химические связи, а следовательно, и те же элементы, что ИК спектроскопия.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> изучали методом РФА—СИ. Методом  $\theta/2\theta$  сканирования была получена дифрактограмма, представленная на рис. 4. Анализ дифрактограммы показал, что узкие пики на ней соответствуют дифракции СИ на нанокристаллах. Большинство пиков отвечает межплоскостным расстояниям  $d_{hkl}$ , характерным для стандартной фазы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [21]. Помимо рефлексов фазы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, дифрактограммы содержат неизвестные пики, которые не соответствуют положениям рефлексов известных фаз SiC,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и аллотропий C, возможных в тройной системе Si—C—N. Можно полагать, что эти пики связаны с образованием фазы тройного соединения SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>.

Таким образом, пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  представляют собой наноконкомпозиты, в которых нанокристаллы со структурой, близкой  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , распределены в аморфной матрице. Элементный состав матрицы, по-видимому, определяет состав всей пленки в целом.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y$ МЕТОДОМ ЭДС

Состав пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  исследовали методом энергодисперсионной спектроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F, оборудованного приставкой EX-23000BU. Прибор позволяет проводить анализ элементов от Be до U с локальностью несколько микрометров. В стандартной методике измерения предусмотрена энергия электронов 15–20 кэВ, позволяющая надежно возбуждать характеристическое излучение исследуемых элементов. Для обработки рентгеновских спектров в приборе имеется лицензионная программа.

В настоящей работе определение элементного состава пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  проводили при различной энергии электронного пучка (от 3 до 20 кэВ), на пленках различной толщины, выращенных на подложках Si(100) или GaAs(100). Во всех случаях, наряду с основными элементами Si, C, N, в пленках обнаруживается некоторое количество кислорода. Содержание элементов сильно зависит от энергии электронного пучка, как следует из рис. 5. Это связано как с энергией возбуждения характеристического излучения определяемых элементов, так и с глубиной зоны возбуждения в пленке. Для удобства рассмотрения полученных зависимостей можно взять один элемент, например кремний, при этом величины концентраций других элементов будут связаны с ним через сумму 100 ат.%, принимаемую при расчете рентгеновских спектров.

На рис. 6, а представлена зависимость полученной методом ЭДС концентрации атомов кремния в пленках, выращенных на подложках из кремния, от их толщины при разных энергиях электронного пучка. При

Рис. 4. Дифракционный спектр пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , синтезированной при температуре 673 К,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$

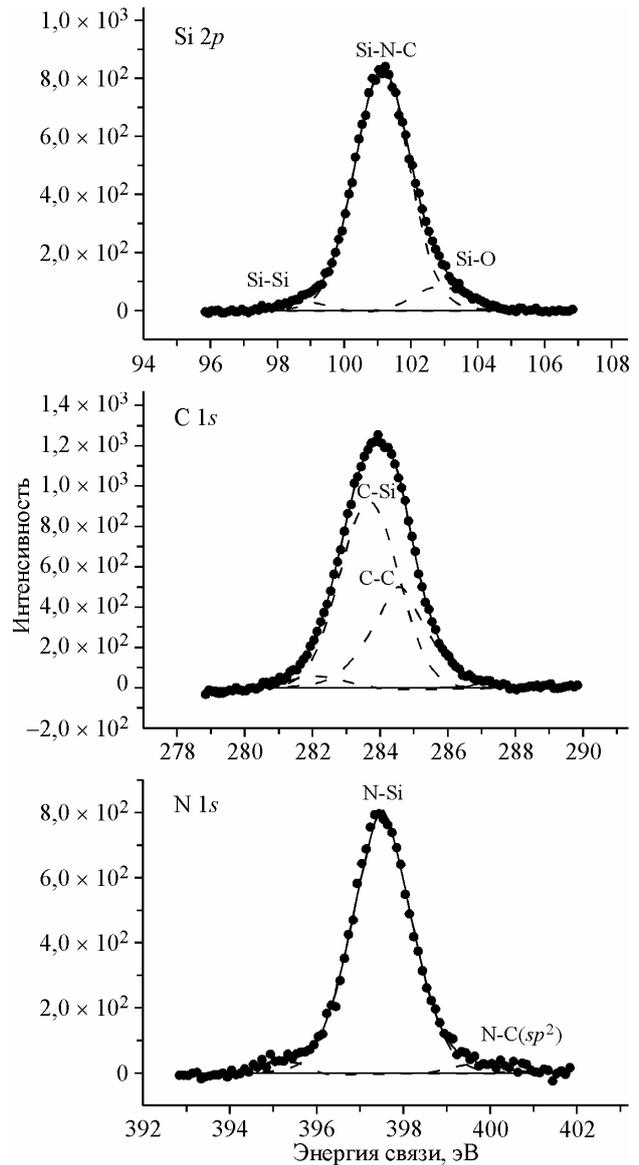
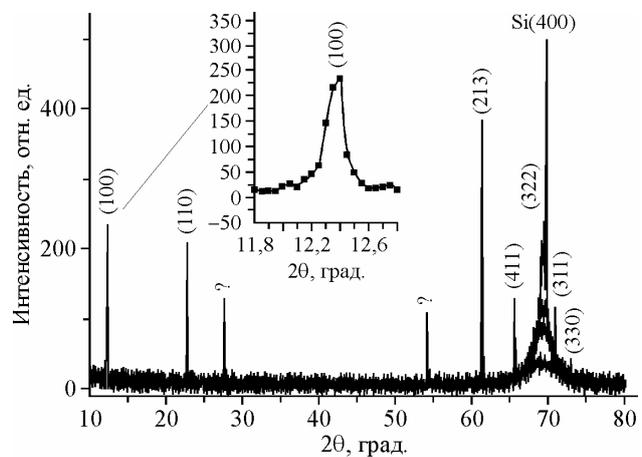


Рис. 3. РФЭ спектры  $\text{Si}2p$ ,  $\text{N}1s$ ,  $\text{C}1s$  пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$



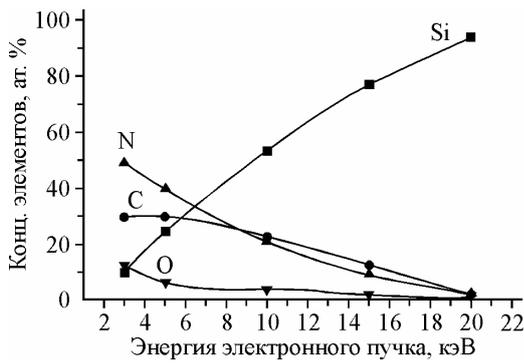


Рис. 5. Зависимость атомной концентрации основных элементов пленки  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  от энергии электронного пучка

уменьшении толщины пленки, начиная приблизительно с 750 нм для 10 кэВ и с 1200 нм для 15 кэВ. Это означает, что при этих условиях пучок проходит сквозь пленку в подложку и возбуждает там дополнительное количество кремния по сравнению с его содержанием в пленке. Естественно, что рассчитанные концентрации остальных элементов при этом будут иметь заниженные значения.

Ситуация может быть улучшена путем использования подложек, которые не содержат элементов, входящих в состав пленки. На рис. 6, б представлены результаты измерений содержания кремния в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y$ , выращенных в тех же условиях, что и ранее, но на подложках GaAs(100). Сравнение представленных на рис. 6, а и б кривых зависимости концентрации Si в пленках от их толщины показывает, что при малых энергиях электронного пучка (3 и 5 кэВ) они совпадают, а при более высоких существенно различаются. Можно полагать, что это различие при небольшой толщине пленки связано с вкладом кремниевой подложки в результат измерения. В то же время увеличение концентрации кремния в пленках одинаковой толщины при увеличении энергии пучка на рис. 6, б, по-видимому, связано со степенью возбуждения атомов кремния. Известно, что в ряду определяемых нами методом ЭДС элементов — В, С, N, О, Si — кремний имеет самую большую энергию характеристического излучения (1,739 кэВ). При этом необходимая для полного возбуждения определяемых атомов энергия электронного пучка должна быть существенно выше. Так, для В (энергия характеристического излучения 0,183 кэВ) максимальная интенсивность излучения из  $\text{V}_4\text{C}$  достигается при ускоряющем напряжении пучка 5—10 кВ [22]. Можно полагать, что при ЭДС анализе пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  энергии электронного пучка 5 кэВ недостаточно для полного возбуждения атомов кремния, хотя достаточно для остальных элементов. Для получения более достоверных результатов необходимо проводить измерения при более высокой энергии пучка, например 10 кэВ. В то же время дальнейшее увеличение энергии пучка нецелесообразно, так как при этом увеличивается глубина

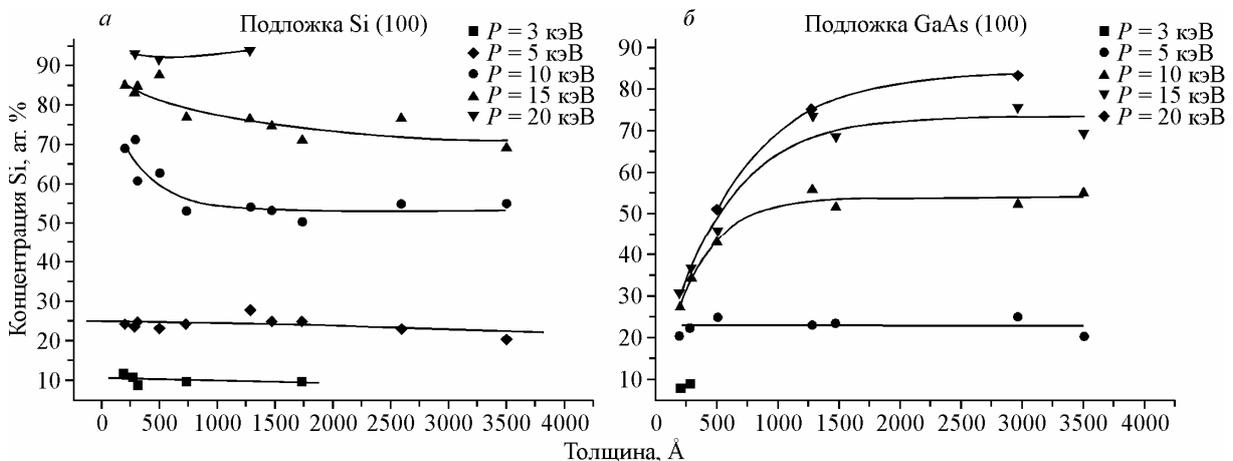


Рис. 6. Влияние энергии электронного пучка, толщины пленки и материала подложки на величину атомной концентрации кремния в пленках  $\text{SiC}_x\text{N}_y$

зоны возбуждения и длина пути выхода характеристического рентгеновского излучения из образца. Последнее приводит к увеличению поглощения излучения элементов с малыми энергиями (В, С, N) и искажению результатов анализа. В случае использования кремниевых подложек необходимо наращивать пленки такой толщины, чтобы она превышала глубину зоны возбуждения (750 нм для энергии пучка 10 кэВ).

Таким образом, полученные результаты позволяют оптимизировать условия проведения ЭДС анализа тонких пленок карбонитрида кремния и сформулировать требования к их минимальной толщине.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод энергодисперсионной спектроскопии применен для анализа элементного состава тонких нанокompозитных пленок карбонитрида кремния, нанесенных на кремниевые подложки. С помощью ЭДС анализатора сканирующего электронного микроскопа JSM 6700F в пленках измерены концентрации элементов Si, C, N и O. Изучено влияние энергии электронного пучка и толщины пленки на результаты элементного анализа. Сформулированы требования к этим параметрам, обеспечивающие большую достоверность полученных результатов.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 97 и гранта Президента РФ для поддержки научных школ НШ-636.2008.3.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drost H., Friedrich E., Moch R. et al. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. – 1997. – **122**. – P. 598.
2. Chen L.C., Chen C.K., Wei S.L. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – **72**. – P. 2463.
3. Boughaba S., Sproule G.I., McCaffrey J.P. et al. // Thin Solid Films. – 2002. – **402**. – P. 99.
4. Machorro R., Samamo E.C., Soto G. et al. // Appl. Surface Sci. – 1998. – **127-129**. – P. 564.
5. Chen C.W., Huang C.C., Lin Y.Y. et al. // Diamond Rel. Mater. – 2005. – **14**. – P. 1010.
6. Park N.-M., Kim S.H., Sung G.Y. // J. Appl. Phys. – 2003. – **94**. – P. 2725.
7. King S.W., Gradner J.A. // Microelectron. Reliability. – 2009. – **49**. – P. 721.
8. Tsai H.-C., Chang Y.-S., Chang S.-Y. // Microelectron. Engineer. – 2008. – **85**. – P. 1658.
9. Chen L.C., Wu C.T., Wen C.-Y. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Societ. – 2000. – **592**. – P. 219.
10. Peng X., Song L., Meng J. et al. // Appl. Sur. Sci. – 2001. – **173**. – P. 313.
11. Sundaram K.B., Alizadeh J. // Thin Solid Films. – 2000. – **370**. – P. 151.
12. Hoche H., Allebrandt D., Bruns M. et al. // Surf. Coat. Technol. – 2008. – **202**. – P. 5567.
13. Mishra S.K. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2009. – **6**. – P. 345.
14. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. et al. // J. Phys. Chem. Sol. – 2008. – **69**. – P. 661.
15. Fainer N., Rumyantsev Y., Kosinova M. et al. // Surface Coat. Technol. – 2007. – **201**. – P. 9269.
16. Anderson D.R. Analysis of Silicones. – New York: Wiley, 1974.
17. Mundo R., d'Agostino D., Fracassi R. et al. // Plasma Process. Polym. – 2000. – **2**. – P. 612.
18. Gomez F.J., Prieto P., Elizaide E. et al. // Appl. Phys. Lett. – 1996. – **69**. – P. 773.
19. Tharigen T., Lippold G., Riede V. et al. // Thin Solid Films. – 1999. – **348**. – P. 103.
20. Gheorghiu A., Senemaud C., Rouler H. et al. // J. Appl. Phys. – 1992. – **71**. – P. 4118.
21. CPDS Int. Center for Diffraction Data, USA. – 1988. – **9**, card N 250.
22. Shiraiwa T., Fujino N., Murayama J. In: Proc. 6th Int. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis / Eds. G. Shinida, K. Kohra, T. Ichinokawa. – Tokio: Univ. Tokio Press, 1972. – P. 213.