



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **708794**

**A**

(51) 4 G 01 N 27/62, H 01 J 49/26

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 2606169/18-25

(22) 17.04.78

(46) 15.11.86. Бюл. № 42

(71) Институт электроники им. У.А. Ари-  
фова АН УзССР

(72) У.А. Арифов, Н.Х. Джемилев  
и Р.Т. Курбанов

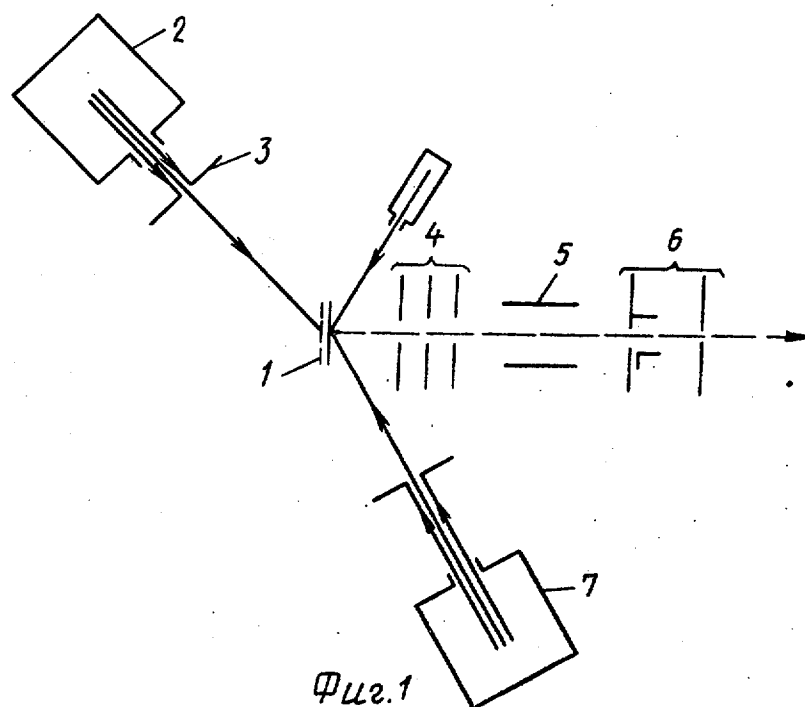
(53) 621.384(088.8)

(56) Боровский И.Б. и др. Локальные  
методы анализа материалов. М., 1973.

Там же, с. 239-242.

(54) (57) СПОСОБ ВТОРИЧНО-ИОННОЙ  
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕР-

ДОГО ТЕЛА, основанный на облучении  
твердого тела ускоренными первичными  
ионами с последующим масс-спектро-  
метрическим анализом эмиттированных  
вторичных ионов, о т л и ч а ю щ и й-  
с я тем, что, с целью повышения точ-  
ности анализа, исследуемый образец  
в виде пленки толщиной 100-1000 Å  
бомбардируют первичными ионами в диа-  
пазоне энергий 10-1000 кэВ, а анализ  
вторичных ионов производят со сторо-  
ны, противоположной той, на которую  
падает первичный пучок ионов.



(19) **SU** (11) **708794** **A**

Изобретение относится к способам исследования поверхностных и при-  
поверхностных явлений в твердых те-  
лах и предназначено для анализа хи-  
мического состава верхних монослоев  
твердого тела, изучения профиля рас-  
пределения по толщине сверхтонких  
слоев, адсорбированных или осажден-  
ных в вакууме. Изобретение может быть  
использовано в тонкопленочной микро-  
электронике при изготовлении пленок  
с заданными свойствами.

Известны способы анализа тонких  
слоев на поверхности твердого тела,  
например масс-спектрометрия с искро-  
вым ионным источником, нейтронный  
активационный анализ, электронный  
микросонд, Оже-спектроскопия и др.  
Однако эти способы не позволяют изу-  
чать монослойные покрытия.

Этот недостаток устраняется с  
помощью процесса вторично-ионной  
масс-спектрометрии, основанной на  
облучении твердого тела ускоренными  
первичными ионами с последующим масс-  
спектрометрическим анализом вторич-  
ных ионов.

Устройство для осуществления спо-  
соба вторично-ионной масс-спектромет-  
рии состоит из газоразрядного ис-  
точника первичных ионов мишени, ус-  
тановленной в высоковакуумной камере,  
масс-спектрометра для разделения  
эмиттированных вторичных ионов по  
массам, электронного умножителя от-  
крытого типа, используемого в ка-  
честве ионного детектора, установ-  
ленного на выходе масс-спектрометра,  
и диафрагмы, расположенной между ион-  
ным источником и мишенью, для умень-  
шения в диаметре бомбардирующего  
ионного пучка. В процессе распыле-  
ния используются потоки бомбарди-  
рующих ионов очень малых плотностей  
 $10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>. Такие плотности выбраны  
для того, чтобы время распыления мо-  
нослоя пленки было значительно боль-  
ше времени, необходимого для записи  
масс-спектра. Малая плотность тока  
позволяет проанализировать элемент-  
ный состав и изучить характер рас-  
пределения по толщине адсорбирован-  
ных или осажденных в вакууме по-  
крытий, толщина которых эквивалент-  
на 0,01-0,001 монослоя.

Однако с помощью описанного спо-  
соба анализируется участок поверхнос-  
ти мишени, который бомбардируется

первичными ионами. Под действием  
ионного пучка может происходить силь-  
ный локальный разогрев анализируемо-  
го участка, электронное возбуждение  
атомов и молекул поверхности. В та-  
ких условиях в окрестностях ионного  
удара протекают всевозможные реакции  
с участием атомов решетки твердого  
тела и адсорбированных атомов и мо-  
лекул. В масс-спектре вторичной ион-  
ной эмиссии, наряду с атомами и мо-  
лекулами, которые образуют поверх-  
ность твердого тела, появляются пи-  
ки, соответствующие продуктам реак-  
ции в виде заряженных ассоциатов  
(полиатомных ионов) и не позволяющие  
точно определить химический состав  
изучаемой поверхности.

Целью изобретения является повы-  
шение точности анализа и создание  
способа вторично-ионной масс-спектро-  
метрии для изучения и контроля фи-  
зико-химического состояния поверхнос-  
ти твердого тела, по которому по-  
верхностные атомы и молекулы, обра-  
зующие эту поверхность, вырывались  
бы в результате ионной бомбардиров-  
ки, но без существенного возмущения  
и нарушения изучаемого слоя.

Поставленная цель достигается тем,  
что исследуемое твердое тело берет-  
ся в виде пленки толщиной 100-1000 Å  
без поддерживающей основы, бомбарди-  
руется ускоренными ионами в диапазо-  
не энергий 10-1000 кэВ с одной (тыль-  
ной) стороны, а вторичный анализ  
ионов производят со стороны, проти-  
воположной стороне бомбардировки,  
на которую падает первичный пучок  
ионов, т.е. с лицевой стороны плен-  
ки. Таким образом, бомбардируемая  
и анализируемая поверхности разде-  
ляются. Бомбардировка производится  
с достаточной для зарождения в плен-  
ке последовательности столкновений  
атомов вблизи лицевой стороны пленки.  
При этом последовательность столкно-  
вения должна сообщить поверхностному  
атому импульс, достаточный для прео-  
долению потенциального барьера -  
твердое тело-вакуум. Эксперимен-  
тальное изучение этого явления пока-  
зало, что в числе частиц, вырванных  
таким образом с лицевой стороны плен-  
ки, содержится достаточное количест-  
во ионов атомов и молекул, которые  
распределены на поверхности образца,  
а пики, соответствующие продуктам ре-

чительно изменяет элементный состав изучаемого слоя.

При снятии масс-спектра, показанного на фиг. 3, использован источник 7. При сопоставлении масс-спектров, представленных на фиг. 2 и 3, видно, что масс-спектр вторичной ионной эмиссии в области низких масс (12–100 а.е.м.) почти одинаков. Что же касается ионов больших масс (>100 а.е.м.), то, как видно из фиг. 4, в масс-спектре вторичной ионной эмиссии наблюдаются интенсивные пики полиатомных ионов меди и их соединений с остаточным газом камеры бомбардировки ( $\text{Cu}_2^+$ ,  $\text{Cu}_2\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}_2\text{N}^+$ ,  $\text{Cu}_3^+$ ), которые, естественно, не характерны для изучаемой поверхности. Предлагаемым способом было изучено распределение по толщине сверхтонких слоев лития, натрия и калия на пленках меди толщиной 500–600 Å.

Осаждение слоев проводилось из ионного источника с поверхностной ионизацией щелочно-галогидных солей на вольфраме. Энергия осаждаемых ионов составляла 8–15 эВ. Эквивалентная толщина осажденных слоев определяется по суммарному заряду тока ионов щелочных металлов и может изменяться до  $10^{-2}$  до 10 монослоев. Содержание примесей в пучке использованных ионов составляет не более 1%. Принимается, что относительное содержание примесного элемента пропорционально амплитуде вторичного ионного тока.

На фиг. 4 показана зависимость распределения по толщине слоев лития с эквивалентной толщиной 0,35, 0,72 и 1,3 монослоя от времени бомбардировки ионами неона с энергией 13 кэВ и плотностью тока на мишень  $0,5 \times 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>. Как видно, для представленных кривых характерно экспоненциальное уменьшение интенсивности ионов Li. Эти результаты свидетельствуют о том, что осажденный слой лития присутствует только на поверхности пленки меди. Особенно это хорошо наблюдается для слоя с эквивалентной толщиной 0,35 монослоя. Однако для кривых II и III (эквивалентная толщина 0,72 и 1,3 монослоя) выход ионов перестает меняться приблизительно после 200 и 340 с бомбардировки соответственно, что связано с

распылением атомов лития, мигрирующих к центру исследуемой области с отдаленных участков мишени.

На фиг. 4 также показана зависимость изменения интенсивности ионного тока материала мишени (кривая IV) от толщины нанесенного слоя лития и его последующего распыления со временем.

Вышеприведенные результаты получены при остаточном давлении в измерительной камере  $1 \cdot 10^{-7}$  Торр и скоростях распыления менее 0,1–0,004 монослоя в секунду, когда на поверхность падают молекулы остаточного газа, что соответствует осаждению приблизительно 0,8 монослоя в секунду.

Однако результаты анализа, приведенные выше, вполне определенно показывают, что распылению исследуемого слоя не препятствует адсорбционный слой остаточных газов. Об этом же свидетельствует экспоненциальный характер падения интенсивности осажденного слоя от времени распыления (см. фиг. 4).

Однако предлагаемый способ не ограничен приведенными конкретными параметрами. При анализе поли- и монокристаллических пленок толщиной от 100 до нескольких тысяч ангстрем могут быть использованы ионы как легких, так и тяжелых инертных газов He, Ne, Ar, Xe. Энергия ионов может изменяться от десятков до сотен килоэлектровольт и выбираться в зависимости от толщины пленки и массы иона с тем, чтобы сообщить поверхностным частицам импульс, достаточный для преодоления потенциального барьера вакуум – твердое тело.

Таким образом, предлагаемое изображение позволяет анализировать химический и элементный состав верхнего мономолекулярного слоя поверхности твердого тела, изучить профиль распределения по толщине сверхтонких слоев, адсорбированных или осажденных в вакууме.

Способ позволяет изучить элементный состав поверхности твердого тела без нарушения и изменения под действием ионного удара химического состава изучаемой поверхности и, как следствие, повышает точность анализа.

акции, отсутствуют. Это может служить основой для масс-спектрометрического изучения химического и элементного состава поверхности твердого тела.

На фиг. 1 схематически представлено устройство, с помощью которого осуществляется предлагаемый способ; на фиг. 2 - масс-спектр поверхности поликристаллической пленки Cu, полученный предлагаемым способом (толщина пленки составляет 560 Å, энергия бомбардирующих ионов неона 13 кэВ, плотность тока на мишени  $0,5 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>); на фиг. 3 - масс-спектр вторичной ионной эмиссии той же пленки меди, снятый известным вторично-ионным масс-спектрометрическим методом на "отражение" (энергия ионов неона 4 кэВ, ток бомбардировки  $0,8 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>); на фиг. 4 - характер распределения по толщине слоев лития, осажденных на пленку меди толщиной 620 Å в вакууме (эквивалентная толщина слоев лития составляет: кривая I - 0,35; кривая II - 0,72; кривая III - 1,3 монослоя).

Методику выполнения анализа согласно изобретению рассмотрим на примере тонкой поликристаллической пленки меди толщиной 560 Å. Пленка меди получена методом вакуумного осаждения на кристалле NaCl. Для вакуумного испарения использована медь высокой чистоты с примесями Si, Fe, Mg, Mn, As, Al, Zn и Pb менее  $3 \cdot 10^{-4}$  об.%. После отделения от временной подложки NaCl пленка переносится на кольцо с мелкоструктурной поддерживающей сеткой 1 (см. фиг. 1), укладывается на сетку поверхностью со стороны начала роста, т.е. стороной, бывшей в контакте с кристаллом NaCl. Кольцо с пленкой устанавливается в держателе мишени и вводится в высоковакуумную камеру, в которой осуществляется анализ. В камере мишени создается давление  $1 \cdot 10^{-7}$  Торр. Пленка со стороны поддерживающей сетки бомбардируется ионами неона с энергией 13 кэВ, направленными под углом  $45^\circ$  к поверхности пленки. Ионный ток на мишень равен  $0,5 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>. Ионы инертного газа извлекаются из газоразрядного источника 2. Площадь поверхности пленки, на которую попадает ионный пучок, составляет 0,05 см. Уменьшение пучка в диаметре производится с помощью диафрагмы 3 перед мишенью.

Вторичный ионный пучок формируется с помощью ионной оптики 4, 5, 6 и 7 и поступает на вход статического масс-спектрометра с  $60^\circ$ -ным секторным магнитным полем и разделяется в соответствии с их отношением.

Вторичные ионы, разделенные после масс-спектрометра по массам, поступают на вход вторичного электронного умножителя открытого типа. Массовый спектр записывается самописцем.

На фиг. 2 показан спектр вторичной ионно-ионной эмиссии поверхности пленки меди толщиной 560 Å для интервала масс 12-200.

В полученных масс-спектрах наблюдаются ионы нескольких групп, имеющих разное происхождение. Прежде всего это атомарные ионы меди и ее химические соединения с частицами адсорбированных газов (ионы  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{CuO}^+$ ,  $\text{CuCO}^+$  или  $\text{CuN}_2^+$ ,  $\text{CuO}_2^+$ ). Следующую группу составляют ионы объемных примесей меди ( $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mn}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Al}^+$  и т.д.). В третью группу можно объединить ионы атомов и молекул, сорбированных на поверхность меди из газовой среды вакуумной камеры ( $\text{C}$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  или  $\text{N}^+$ , или  $\text{NH}^+$ ). Отдельную группу составляют ионы с отношением  $m/l = 26, 29, 41, 43$ .

Систематические исследования масс-спектров вторичных ионов из пленок меди показали, что последняя группа в основном принадлежит пикам молекулярных ионов углеводородов, которые сорбируются пленкой при ее осаждении в камере напыления с масляной откачкой. Эти масс-спектры сравнивались с масс-спектрами пленок меди, выращенных в условиях безмасляной откачки с использованием электроразрядного насоса. Полученные результаты показали, что в последнем случае в масс-спектрах пики ионов с массой 26, 29, 41 и 43 или отсутствовали, или значительно уменьшились интенсивности. И, наконец, пик ионов с массой 23 следует приписать атомам натрия, продиффундировавшим из подложки NaCl в пленку меди во время ее осаждения.

Время записи масс-спектрометра составляет 180 с. Специальными экспериментами было установлено, что за это время разрушается менее 15% верхнего монослоя пленки, что незна-

