

01;06;07;11

## Влияние переходного слоя на результаты эллипсометрических исследований наноразмерных слоев

© Д.И. Биленко, В.П. Полянская, М.А. Гецьман, Д.А. Горин, А.А. Невешкин, А.М. Яценко

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия  
e-mail: GorinDA@info.sgu.ru

(Поступило в Редакцию 27 июля 2004 г.)

Представлены результаты численного моделирования структуры наноразмерная пленка–переходный слой–поглощающая подложка. Установлено влияние переходного слоя на точность определения показателя преломления и толщины наноразмерного покрытия. Показано, что введение эффективных значений показателей преломления и поглощения подложки позволяет повысить точность последующих эллипсометрических измерений параметров наноразмерных слоев. Натурными и численными экспериментами показана целесообразность замены структуры подложка–переходный слой подложкой с эффективными оптическими параметрами при определении толщины и показателя преломления наноразмерной пленки на подложке с неизвестным переходным слоем, сравнимым по толщине с пленкой. Установлено, что изменение толщины переходного слоя незначительно влияет на точность определения толщины и показателя преломления нанесенной пленки при использовании эффективных значений показателей преломления и поглощения подложки.

### Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в области разработки и создания наноразмерных электронных и оптоэлектронных устройств [1–3]. Это стало возможным благодаря развитию методов получения наноразмерных структур, к которым, в частности, относятся молекулярно-пучковая эпитаксия, получение пленок из металлоорганических соединений, метод Ленгмюра–Блоджетта [4,5], метод полиионной сборки [1]. Применение данных методов требует контроля оптических параметров и толщины получаемых структур [1–3]. Для этих целей широко используется эллипсометрия благодаря высокой чувствительности, точности, а также возможности проведения измерений *in situ* [6–14].

Как известно, на точность результатов эллипсометрических исследований влияет большое число факторов, к ним прежде всего относится адекватность выбранной модели измеряемому объекту [9–12]. Нередко, определяя оптические параметры пленки, исследователи используют для расчета известные значения показателя преломления чистой подложки. Это не всегда оправдано, так как на подложках почти всегда присутствует поверхностный переходный слой, в частности, для кремниевых подложек это в основном слой естественного окисла [7,10]. Особое значение это может иметь для технологии Ленгмюра–Блоджетта поскольку 1) перенос монослоев производят на воздухе [4]; 2) часто используют гидрофобизирующие покрытия [4,5]; 3) при нанесении из водной субфазы возможно образование переходного слоя вследствие взаимодействия подложки с водой [4]. Эти факты могут существенно влиять на результаты определения свойств пленок. В связи с этим важно выяснить это влияние и возможности

его минимизации при эллипсометрических исследованиях.

### Описание модели и методики расчета

В проведенных вычислительных экспериментах базовой являлась структура кремния (подложка)–переходный слой–исследуемая пленка (рис. 1).

Решались прямая и обратная задачи эллипсометрии. Как известно, основное уравнение эллипсометрии связывает поляризационные углы  $\Psi$ ,  $\Delta$  с коэффициентами отражения *s*- и *p*-компонент падающего излучения

$$\rho = \frac{R^p}{R^s} = \operatorname{tg} \Psi \exp(i \cdot \Delta). \quad (1)$$

Для расчета коэффициентов отражения применен матричный метод, в котором между слоями вводятся прослойки нулевой толщины с оптическими свойствами внешней среды [13,14]. Использование таких метода и модели позволяет получить следующие обобщенные формулы, дающие возможность решения прямой задачи эллипсометрии для многослойных структур с неограни-

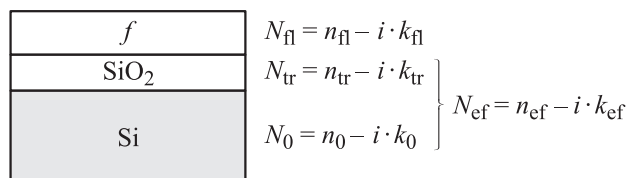


Рис. 1. Модель структуры используемой при расчетах ( $f$  — пленка).

ченным числом слоев:

$$r_m^{s,p} = \left[ \frac{F_m + \frac{r_{m-1}-F_m}{1-r_{m-1}-F_m} \exp(-2i\chi_m)}{1 + F_m \frac{r_{m-1}-F_m}{1-r_{m-1}-F_m} \exp(-2i\chi_m)} \right]^{s,p}, \quad (2)$$

$$\chi_m = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{N_m^2 - N_c^2 \sin^2(\Theta)} \cdot d_m, \quad (3)$$

где  $N_c$  — показатель преломления внешней среды (для воздуха  $N_c = 1$ ),  $\Theta$  — угол падения излучения на структуру,  $\lambda$  — длина волны,  $N_m$  и  $d_m$  — комплексный показатель преломления и толщина  $m$ -го слоя,  $F_m$  — коэффициенты Френеля границы раздела  $m$ -го слоя с внешней средой

$$F_m^p = \frac{N_m^2 \cos(\Theta) - N_c^2 \cdot \sqrt{N_m^2 - N_c^2 \sin^2(\Theta)}}{N_m^2 \cos(\Theta) + N_c^2 \cdot \sqrt{N_m^2 - N_c^2 \sin^2(\Theta)}}, \quad (4)$$

$$F_m^s = \frac{N_c^2 \cos(\Theta) - \sqrt{N_m^2 - N_c^2 \sin^2(\Theta)}}{N_c^2 \cos(\Theta) + \sqrt{N_m^2 - N_c^2 \sin^2(\Theta)}}. \quad (5)$$

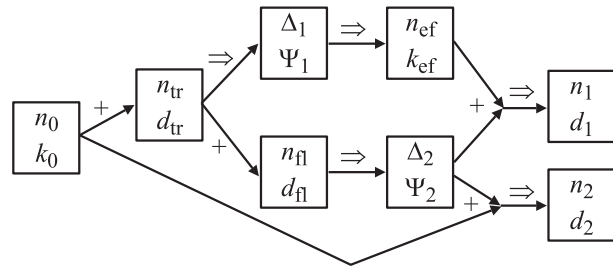
При проведении расчетов средой с  $m = 0$  является подложка.

В прямой задаче рассчитывались поляризационные углы при отражении от структур кремниевая подложка—поверхностный слой окисла ( $\Psi_1, \Delta_1$ ) и кремниевая подложка—переходный слой—наноразмерная пленка ( $\Psi_2, \Delta_2$ ).

При моделировании были использованы следующие значения показателей преломления  $n_0$  и поглощения  $k_0$  подложки кремния:  $n_0 = 3.86$ ,  $k_0 = 0.02$  при  $\lambda = 632.8$  nm. Выбор именно такой длины волны обусловлен применением эллипсометра ЛЭФ-3М. Расчеты производились для угла падения  $\Theta = 70^\circ$ , обычно используемого при эллипсометрических измерениях на кремниевых пластинах.

Значения показателя преломления окисла, использованного при моделировании переходного слоя, составляли  $n_{tr} = 1.46, 1.54$  [10,15], толщина слоя окисла  $d_{tr}$  варьировалась от 0 до 23 nm. Чем меньше толщина пленки  $d_{fl}$ , тем большее влияние переходного слоя можно было бы ожидать, поэтому толщина пленки варьировалась от 10 до 20 nm. Показатель преломления пленки  $n_{fl}$  изменяли в пределах от 1.05 до 1.8. Выбор показателя преломления пленки  $n_{fl}$  обусловлен тем, что в большинстве случаев пленки Ленгмюра—Блоджетта образуются молекулами дифильных соединений, для которых показатель преломления составляет в среднем 1.5 и определяется наличием углеводородных радикалов [4,16,17].

Сравнением результатов решения обратной задачи эллипсометрии с заданными в прямой задаче параметрами выяснялись влияние переходного слоя между пленкой и подложкой на погрешность определения показателя преломления и толщины наноразмерной пленки и возможность минимизации его влияния на определение свойств наноразмерной пленки.



**Рис. 2.** Алгоритм расчета прямой и обратной задачи эллипсометрии:  $n_0, k_0$  — показатели преломления и поглощения чистой поверхности подложки (рис. 1)  $n_{tr}, d_{tr}$  — показатель преломления и толщина переходного слоя (рис. 1);  $\Psi_1, \Delta_1$  — поляризационные углы полученные от отражения излучения от поверхности структуры чистая подложка—переходный слой;  $n_{fl}, d_{fl}$  — показатель преломления и толщина нанесенной пленки (рис. 1);  $\Psi_2, \Delta_2$  — поляризационные углы, полученные от отражения излучения от поверхности структуры чистая подложка—переходный слой—пленка;  $n_{ef}, k_{ef}$  — эффективные показатели преломления и поглощения подложки (структуры чистая подложка—переходный слой) (рис. 1);  $n_1, d_1$  — показатели преломления и поглощения пленки, рассчитанные с применением эффективных показателей преломления и поглощения подложки;  $n_2, d_2$  — показатели преломления и поглощения пленки, рассчитанные с применением показателей преломления и поглощения чистой поверхности подложки.

При решении обратной задачи эллипсометрии использовался метод Холмса [12,18], требующий задания свойств подложки. Нами рассматривалось два случая (рис. 1): 1) подложка задается параметрами, характерными для чистой поверхности кремния,  $n_0 = 3.86$ ,  $k_0 = 0.02$ , тем самым наличие и свойства переходного (поверхностного) слоя не учитываются; 2) оптические свойства подложки задаются эффективными параметрами показателя преломления  $n_{ef}$  и поглощения  $k_{ef}$ , характеризующими реальную поверхность.

Расчет  $n_{ef}$  и  $k_{ef}$  производился по известным формулам [9–12]

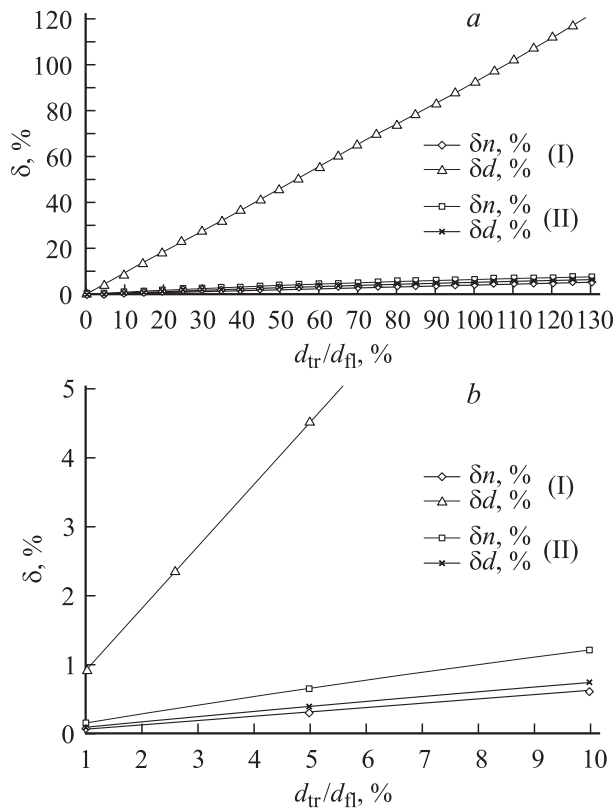
$$N_{ef} = n_{ef} - ik_{ef} = N_c = \sin(\Theta) \sqrt{\left( \frac{1 - \rho_1}{1 + \rho_1} \operatorname{tg} \Theta \right)^2 + 1}, \quad (6)$$

где  $\Theta$  — угол падения излучения,  $\rho_1 = \operatorname{tg} \Psi_1 \exp(i \cdot \Delta_1)$ ,  $\Psi_1$  и  $\Delta_1$  — измеренные углы поляризации структуры подложка—переходный слой.

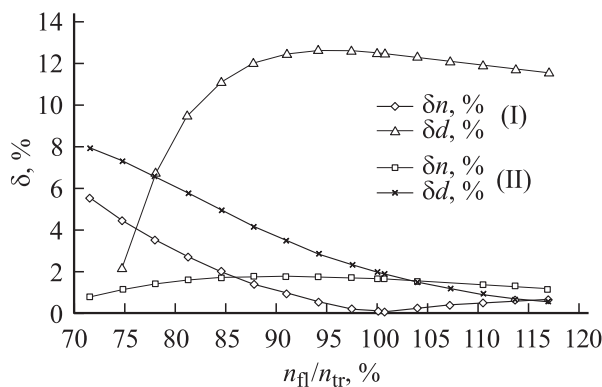
Алгорит решения прямой и обратной задач приведен на рис. 2.

## 1. Результаты моделирования

Результаты проведенного моделирования иллюстрируются на рис. 3–6. Дополнительно на рис. 5,6 для сравнения показаны результаты расчета при  $n_{tr} = 3$ . На основе анализа представленных выше зависимостей установлено следующее.



**Рис. 3.** Влияние толщины переходного слоя окисла  $d_{tr}$  на точность определения показателя преломления и толщины наноразмерной пленки (при  $n_{tr} = 1.46$ ).  $\delta$  — относительная погрешность, I — без учета окисла, II — при  $N_{ef}$ ; b — фрагмент рис. 3, a.

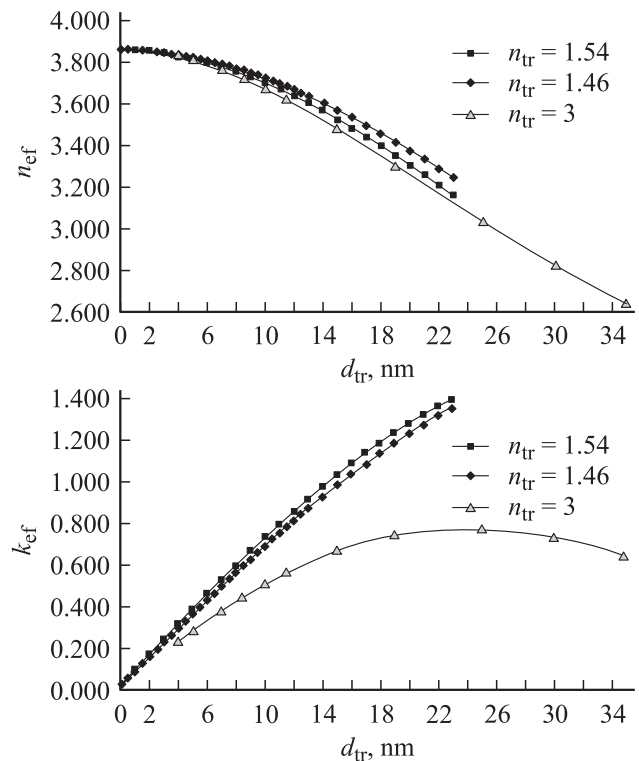


**Рис. 4.** Влияние различия в показателях преломления переходного слоя  $n_{tr}$  и пленки  $n_f$  на точность определения показателя преломления и толщины наноразмерной пленки при  $d_{fl}, n_{tr} = 1.46$ .  $\delta$  — относительная погрешность, I — без учета окисла, II — при  $N_{ef}$ .

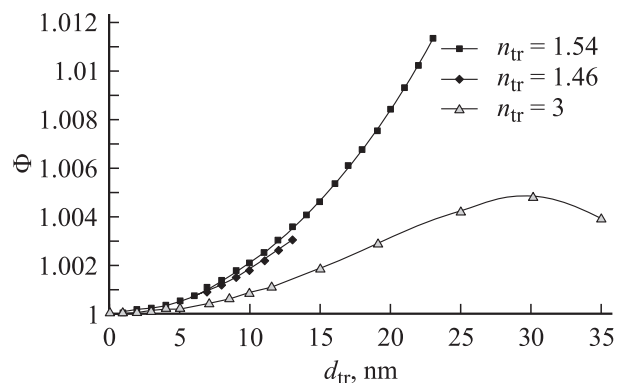
1. Эффективный показатель преломления  $n_{ef}$  уменьшается, а эффективный показатель поглощения  $k_{ef}$  увеличивается с увеличением толщины слоя окисла  $d_{tr}$ , моделирующего переходной слой (рис. 5). Так, при увеличении толщины окисла  $d_{tr}$  до 15 nm ( $n_{tr} = 1.46$ )

уменьшается эффективный показатель преломления  $n_{ef}$  от 3.86 до 3.57, а эффективный показатель поглощения  $k_{ef}$  увеличивается от 0.02 до 0.99. По величине эффективных показателей преломления и поглощения можно судить о наличии переходного слоя на поверхности подложки.

2. Погрешность определения толщины и показателя преломления пленки, нанесенной на подложку со слоем окисла, зависит от толщины окисла (рис. 3). С увеличением толщины переходного слоя  $d_{tr}$  возрастает погрешность в определении параметров пленки. При этом максимальная погрешность в толщине пленки возникает в случае пренебрежения слоем окисла и сравнима с



**Рис. 5.** Зависимость эффективных показателей преломления и поглощения подложки от толщины слоя окисла.



**Рис. 6.** Зависимость критерия применимости эффективных параметров подложки от толщины переходного слоя.

Влияние обработки поверхности подложки на значение эффективных показателей преломления и поглощения подложки

| Способ обработки                    | КЭФ-5 [100]       |                   | КЭФ-5 [111]       |                   |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                     | $n_{ef}$          | $k_{ef}$          | $n_{ef}$          | $k_{ef}$          |
| Подложка до обработки               | $3.856 \pm 0.002$ | $0.210 \pm 0.016$ | $3.842 \pm 0.016$ | $0.645 \pm 0.018$ |
| Обезжиривание с $CCl_4$             | $3.858 \pm 0.001$ | $0.195 \pm 0.004$ | $3.852 \pm 0.002$ | $0.242 \pm 0.025$ |
| 1-е травление в HF                  | $3.630 \pm 0.103$ | $0.608 \pm 0.204$ | $3.780 \pm 0.029$ | $0.464 \pm 0.058$ |
| 2-е травление в HF                  | $3.559 \pm 0.078$ | $0.923 \pm 0.148$ | $3.711 \pm 0.015$ | $0.723 \pm 0.085$ |
| Ионное травление                    | $3.759 \pm 0.005$ | $0.788 \pm 0.014$ | $3.793 \pm 0.005$ | $0.584 \pm 0.012$ |
| Вымачивание в дистиллированной воде | $3.760 \pm 0.041$ | $0.542 \pm 0.060$ | $3.818 \pm 0.014$ | $0.372 \pm 0.036$ |

толщиной самого окисла (рис. 3). Так, при толщине окисла, составляющего всего лишь 5% от толщины пленки ( $d_{tr}/d_{fl} = 5\%$ ), погрешность в определении толщины пленки при использовании значений показателей преломления и поглощения чистой подложки составляет 4.5%, а при использовании эффективных показателей — всего лишь 0.4%. При сравнимых толщинах слоя окисла с толщиной пленки, например при толщине окисла 100% от толщины пленки, погрешности в определении толщины пленки составляют соответственно более 90% при пренебрежении переходным слоем и менее 6% при использовании эффективных значений показателей преломления и поглощения подложки.

3. Погрешность определения толщины и показателя преломления пленки зависит от различия в показателях преломления окисла и пленки (рис. 4). Так, если показатель преломления пленки больше показателя преломления окисла в 1.13 раз ( $n_{fl}/n_{tr} = 1.13$ ), погрешность в определении толщины пленки при использовании эффективных значений показателей подложки составляет 1.3%, а при использовании значений показателей преломления и поглощения чистой подложки — более 11%. Использование эффективных показателей преломления и поглощения подложки оправдывает себя и в случае, если показатель преломления окисла меньше показателя преломления пленки (рис. 4). Так, если показатель преломления пленки меньше показателя преломления переходного слоя в 0.85 раз ( $n_{fl}/n_{tr} = 0.85$ ), погрешность в определении толщины пленки приближается к 7% против 10% при использовании значений показателя преломления чистой подложки.

4. Для вышеуказанных промоделированных структур был рассчитан коэффициент применимости эффективной подложки  $\Phi$  [19]. Было получено, что коэффициент применимости эффективной подложки со слоем окисла толщиной 23 nm. ( $n_{tr} = 1.54$ ) равен  $\Phi = 1.01$ , при этом погрешность в последующем эллипсометрическом исследовании пленки будет зависеть от отношения толщины слоя окисла и пленки и при толщине пленки, равной толщине окисла, т.е. 23 nm (рис. 3, 4), составит 6 и 5% для показателя преломления и толщины пленки соответственно.

## 2. Эксперимент и его результаты

Экспериментально исследовалось влияние широко применяемых обработок кремниевых пластин на значения эффективных показателей преломления и поглощения подложек с целью определения возможных диапазонов изменения этих параметров. Использовался монокристаллический кремний КЭФ-5 с кристаллографической ориентацией [111] и [100].

Эффективные показатели преломления и поглощения рассчитывались по измеренным поляризационным углам  $\Psi$ ,  $\Delta$  при углах падения 60 и 70°.

Измерялись пластины после длительного хранения на воздухе. После обработки кипячением в четыреххлористом углероде пластины разделялись на три группы и подвергались трем различным видам обработки: два последовательных травления в водном растворе фтористоводородной кислоты, ионное травление, выдерживание в дистиллированной воде в течение 30 min.

Измерения проводились в нескольких точках поверхности кремниевой пластины после каждой операции. В таблице приведены средние значения показателя преломления подложки после каждой операции. Пластины с ориентацией [100] характеризуются более узкими диапазонами изменения эффективных показателей преломления и поглощения: значения эффективных показателей преломления и поглощения находятся в пределах от 3.56 до 3.86 и от 0.20 до 0.92 соответственно для подложек с ориентацией [100] и от 3.71 до 3.85 и от 0.24 до 0.72 для подложек с ориентацией [111]. Установлено, что значения эффективных показателей преломления и поглощения наиболее близки к значениям чистой подложки при обезжиривании пластин. Во всех случаях критерий применимости эффективной подложки  $\Phi$  [19] близок к 1. Наибольшее отклонение  $\Phi$  от 1 наблюдается при травлении в фтористо-водородной кислоте и составляет 0.0035 (для 2-го травления в фтористо-водородной кислоте пластин КЭФ-5 [100]).

Полученные экспериментальные значения  $n_{ef}$ ,  $k_{ef}$  использованы при проведении вычислительного эксперимента, направленного на выяснения возможностей определения свойств пленок Ленгмюра–Блоджетта, нанесенных на кремниевые подложки, на основе следующей по-

следовательности операций: эллипсометрические измерения свойств подложки перед нанесением слоя  $\Psi_1$ ,  $\Delta_1$ ; расчет эффективных показателей преломления  $n_{\text{ef}}$  поглощения  $k_{\text{ef}}$ ; нанесение слоя и измерение эллипсометрических параметров  $\Psi_2$ ,  $\Delta_2$  структуры; расчет показателя преломления  $n_{\text{fl}}$  и толщины  $d_{\text{fl}}$  нанесенного слоя с использованием  $n_{\text{ef}}$ ,  $k_{\text{ef}}$ ,  $\Psi_2$ ,  $\Delta_2$ ; анализ погрешностей на основе графиков численного эксперимента (рис. 3–6).

Установлено, что применение  $n_{\text{ef}}$ ,  $k_{\text{ef}}$  позволяет существенно повысить точность измерений параметров нанесенного слоя. В силу разных причин переходный слой может существенно измениться после нанесения на него пленки, однако даже при изменении переходного слоя, например, в четыре раза с 10% до толщины пленки до 40% (рис. 3) получаем, что при использовании эффективных значений показателя преломления и поглощения погрешность увеличивается всего на  $\approx 1.8\%$ .

### 3. Заключение

Натурными и численными экспериментами показана целесообразность замены структуры подложка–переходный слой подложкой с эффективными оптическими свойствами при определении толщины и показателя преломления наноразмерных пленок, нанесенных на подложки с неизвестными переходными слоями, сравнимыми по толщине с пленкой. Установлено, что изменение толщины переходного слоя незначительно влияет на точность определения толщины и показателя преломления нанесенной пленки при использовании эффективных значений показателей преломления и поглощения, определяемых перед нанесением пленки.

### Список литературы

- [1] Плотников Г.С., Зайцев В.Б. Физически основы молекулярной электроники. М.: МГУ, 2000. 164 с.
- [2] Евтихийев В.П., Кудряшов И.В., Котельников Е.Ю. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. Вып. 12. С. 1482–1486.
- [3] Винокуров Д.А., Капитонов В.А., Коваленков О.В. и др. // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 7. С. 858–862.
- [4] Petty M. Langmuir-Blodgett Films: an Introduction. Cambridge: University Press, 1996. 234 p.
- [5] Гаврилюк И.В., Казанцева З.П., Лаврик Н.В. и др. // Поверхность. 1991. № 11. С. 93.
- [6] Стацук В.С., Шкурат В.И. // Эллипсометрия — метод исследования поверхности. Новосибирск: Наука, 1983. С. 35–37.
- [7] Аюпов Б.М., Сыроева Н.П., Титова Е.Ф. // Эллипсометрия: теория, методы, приложения. Новосибирск. Наука, 1987. С. 136–139.
- [8] Любинская Р.И., Мардежов А.С., Швеиц В.А. // Там же. С. 59–67.
- [9] Горшков М.М. Эллипсометрия. М.: Сов. радио, 1974. 200 с.
- [10] Пишеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л.: Химия, 1986. 152 с.
- [11] Основы эллипсометрии / Под ред. А.В. Ржанова. Новосибирск: Наука, 1978. 424 с.
- [12] Громов В.К. Введение в эллипсометрию. Л.: Изд-во ун-та, 1986. 192 с.
- [13] Физика тонких пленок / Под ред. В.С. Хангулова. Т. 1. М.: Мир, 1967. 344 с.
- [14] Биленко Д.И., Дворкин Б.А., Дружинина Т.Ю. и др. // Опт. и спектр. 1983. Т. 55. Вып. 5. С. 885–890.
- [15] Егоров Г.А., Иванова Н.С., Потанов Е.В. и др. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. Вып. 4. С. 773–776.
- [16] Янклович А.И. // Успехи коллоидной химии. М.: Химия, 1991. С. 263–291.
- [17] Штыков С.Н., Климов Б.Н., Горин Д.А. и др. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 3. С. 503–506.
- [18] Holmes D.A. // Appl. Optics. 1967. Vol. 6. N 1. P. 168.
- [19] Швеиц В.А. Автореферат канд. дис. Новосибирск, 1988. 17 с.