

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Кафедра физики твердого тела
Лаборатория диффузионных процессов

Лабораторная работа № 2
ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Издательство "Самарский университет"
1993

Составитель А.В.Покоев

Рецензент В.И.Чепурнов

Корректор Н.В.Голубева

Техн.редактор О.Ю.Старцева

Подписано в печать 20.10.93. Формат 60x84^I/16. Бумага белая
оберточная. Печать оперативная. Объем I усл.печ.л., 0,93 уч.-изд.л.

Тираж 100 экз. Заказ № 4708.

Издательство "Самарский университет", 443011, г.Самара, ул.акад.Павлова, I
по "СамВен", 443099, г.Самара, ул.Венцека, 60.

© А.В.Покоев, 1993

Лабораторная работа №2 ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЁНОК

Цель работы – ознакомиться с основными существующими современными методами измерения толщины тонких плёнок (ТПП) и экспериментально измерить ТПП одним из предложенных методов.

Особенности измерения ТПП

Знание толщины тонких плёнок имеет немаловажное значение во многих физических экспериментах, в технологии изготовления тонкоплёночных устройств в микроэлектронике и т. д. В настоящее время разработано большое количество разнообразных методов определения ТПП: путём взвешивания, оптические методы, механические методы и другие. Однако до сих пор не существует универсальный метод измерения ТПП, который удовлетворял бы всем требованиям.

Определение ТПП представляет серьёзные методические трудности, в первую очередь из-за того, что понятие "Толщина" применительно к тонким плёнкам теряет свою определённую и нуждается в дополнительных разъяснениях. Под "истинной" ТПП следует понимать

$$\bar{h}_{\text{ист}} = \int \bar{h}(s) ds / S$$

где $\bar{h}(s)$ – высота наружной границы металлических (или других твёрдых тел) гранул, а интегрирование ведётся по поверхности слоя S .

Существующие методы являются приближёнными и не дают высокой точности, если не прибегать к крайне трудоёмким вычислениям и графическим построениям. Разработка эффективных методов определения

"истинной" ТП затруднена из-за недостаточности сведений о структуре плёнок и неразвитости микроскопических теорий. В соответствии с этим при исследовании и изготовлении тонких плёнок (ТП) оперируют обычно не с истинной толщиной, а с некоторой "эффективной" h (или "приведённой") ТП, которая определяется различным образом в зависимости от исходных параметров, положенных в основу этого определения. При измерении ТП путём взвешивания, например, принимают, что плотность металлической плёнки равна плотности массивного металла. При этом под эффективной толщиной ТП понимают ту толщину, которую имел бы слой, если бы образующий его металл был равномерно распределён по поверхности с плотностью, равной плотности массивного металла.

Утверждение о том, что параметры ТП (плотность, удельное сопротивление, оптические свойства и т. д.) соответствуют параметрам массивных образцов, справедливо только для толстых слоёв, а для более тонких плёнок эти параметры являются функцией толщины и зависят от условий образования плёнки. Поэтому значение эффективной толщины, полученное описанным выше способом, будет отличаться от значения истинной толщины. Кроме того, значения эффективных толщин тонких плёнок, полученных разными методами, могут не соответствовать друг другу.

Ниже приводится описание некоторых методов измерения ТП. Более полное изложение существующих методов измерения ТП можно найти в соответствующих монографиях и оригинальных статьях [1-3, 6, 8].

Методы взвешивания

Метод взвешивания относится к числу самых простых и распространённых методов. Подложка взвешивается до и после нанесения ТП. Если известна площадь S , плотность $\gamma_{\text{ТП}}$ ТП, то приведённая толщина ТП равна

$$h = M / (\gamma_{\text{ТП}} S), \quad (1)$$

где M – масса плёнки. Эта величина совпадает с истинной толщиной,

если плёнка равномерна по толщине и если $\delta_{\text{ТП}} = \delta_{\text{масс.обр.}}$.

Точность определения ТП определяется чувствительностью весов и точностью измерения площади, а также точностью выполнения условия $\delta_{\text{ТП}} = \delta_{\text{масс.обр.}}$. Отклонения $\delta_{\text{ТП}}$ от $\delta_{\text{масс.обр.}}$ детально обсуждаются в [1]. Очевидно, что для толстых плёнок эти отклонения будут незначительны и, следовательно, при прочих равных условиях точность измерений их толщины будет возрастать.

Площадь ТП можно измерять с любой требуемой точностью (например, проектируя плёнку на экран с надлежащим увеличением).

На точность взвешивания будет влиять масса подложки и степень этого влияния будет тем больше, чем больше масса подложки превышает массу ТП. Кроме того, при большей массе подложки нельзя пользоваться высокочувствительными весами. Один из способов преодоления возникших затруднений заключается в следующем: М берут не как разность масс подложки до и после напыления ТП, а определяют по массе вещества ТП, осаждённого на очень лёгкое покровное стекло, помещённое во время напыления на более близком расстоянии от испарителя, чем подложка. Для получения надёжных результатов необходимо, чтобы были соблюдены условия, при которых выполняются законы Кнудсена-Ламберта.

Современные вакуумные весы для измерения толщины очень тонких плёнок /до $\pm 5 \text{ \AA}$ [2]/ сложны в изготовлении, трудоёмки в юстировке и в эксплуатации. С некоторыми конструкциями современных вакуумных весов для измерения ТП можно познакомиться в монографиях [1,2].

Метод взвешивания твёрдого раствора

Рассмотрим разновидность метода взвешивания - метод взвешивания твёрдого раствора, предложенный в работе [3]. Его суть заключается в том, что взвешивают не непосредственно ТП, а твёрдый раствор, одним из компонентов которого является вещество плёнки. При малой концентрации исследуемого вещества задача сводится к взвешиванию контрольного образца, значительно более тяжёлого, чем напылённая плёнка. Если по величине какого-либо параметра твёрдого раствора (постоянная решетки, сопротивление, твёрдость и т. д.)

найти концентрацию этого вещества, то по весу контрольного образца легко найти вес, а следовательно, и "приведённую" толщину напылённой плёнки.

Этот метод был использован для определения толщины плёнок Ni, Pt, Rh, Mn, Si, Al, Be, Ge и др. В качестве растворителя применялась медь. Контрольные образцы представляли собой пластинки размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$ и толщиной $2 \div 15 \text{ мк}$, вырезанные из медной фольги. Фольгу получали электролитическим осаждением меди на полированную пластинку из нержавеющей стали. Контрольный образец помещался в вакуумной камере рядом с подложкой, на которую наносилась основная плёнка. После напыления контрольный образец отжигался при $900 \div 1000^\circ\text{C}$ в течение $2 \div 5$ часов, в результате чего получался однородный твёрдый раствор. Вес контрольного образца измеряли на микроаналитических весах.

Концентрация вещества ТП в твёрдом растворе определялась рентгенографически по параметру решётки. Для этого снимали рентгенограмму чистой меди и твёрдого раствора и по смещению дифракционной линии (400) раствора относительно линии меди находили искомую концентрацию. Съёмка проводилась в камере РКЭ в излучении Co K_α при расстоянии между образцом и рентгеновской плёнкой 192 мм. Концентрация вещества ТП была $0,4 \div 5\%$ ат.; расстояние между дифракционными линиями меди и твёрдого раствора при этом составляло 1–10 мм.

Приведённая ТП (при малой концентрации растворённого вещества) рассчитывалась по формуле

$$h = P C_{\text{вс}} / (d S) = (A_1 / A_2) P C_{\text{ат}} / (d S), \quad (2)$$

где P и S – вес и площадь контрольного образца, d и $C_{\text{ат}}$ – удельный вес и атомная концентрация вещества плёнки, A_1 и A_2 – атомный вес вещества плёнки и меди.

Этим методом были измерены плёнки толщиной от 0,01 до 3 мк. Вообще же при использовании указанной методики верхний предел измеряемых толщин неограничен, а нижний определяется заданной точностью измерений и минимальной толщиной контрольного образца, которую удаётся получить.

Так как вес образца (контрольного) может быть измерен довольно точно, то ошибка в значениях ТП в основном определяется точностью измерения концентрации вещества ТП в твёрдом растворе. При малых концентрациях растворённого вещества концентрация пропорциональна смещению дифракционной линии твёрдого раствора относительно линии чистого растворителя. Поэтому точность определения концентрации, в свою очередь, зависит от точности измерения смещений дифракционных линий. Положение линии на каждой рентгенограмме определялось относительно резкого края, оставляемого металлической пластинкой, прикреплённой к рентгеновской камере перед плёнкой. После съёмки рентгенограмма фотометрировалась на МФ-4 и на микрофотограмме измерялось расстояние между краем и серединой линии.

В проведённых измерениях точность полученных результатов составила $\sim 3\%$ для ТП с толщиной больше $0,05 \text{ мк}$ и до 14% для ТП с меньшей толщиной.

В общем случае точность определения концентрации рентгенографическим методом устанавливается следующими факторами:

- 1) точность тем выше, чем больше различаются параметры решётки твёрдого раствора и растворителя. Этим условием надо руководствоваться при выборе материала для контрольного образца;
- 2) точность повышается с приближением угла отражения θ к 90° , т. к. при этом получается большее смещение дифракционной линии при одном и том же изменении параметра решётки [4] (в проведённых исследованиях $\theta = 82^\circ$);
- 3) точность растёт с увеличением расстояния между образцом и плёнкой при рентгеносъёмке, однако при этом увеличивается экспозиция. Поэтому в реальных условиях приходится выбирать оптимальные величины.

При отжиге контрольного образца необходимо следить, чтобы за время отжига успел образоваться однородный раствор, о чём можно судить по виду дифракционной линии. Ширина линии твёрдого раствора при этом будет близка к ширине линии чистого растворителя.

Данные о связи между параметром решётки и концентрацией растворённого компонента можно найти в [5]. Если же такие сведения

отсутствуют, то их можно получить по той же методике, решая обратную задачу. Нанеся на соответствующую подложку достаточно толстую плёнку, вес которой можно определить прямым взвешиванием, найдём после отжига изменение параметра решётки. Далее, рассчитав по весу образца и плёнки концентрацию, найдём коэффициент, связывающий изменение параметра решётки с концентрацией.

Благодаря тому, что контрольный образец имеет малые размеры, его применение не усложняет конструкцию камеры (сравнить с вакуумными весами). Рассмотренная методика может также применяться для измерения толщины плёнок, полученных другими методами (катодное распыление, электролитическое распыление и т. д.).

Связь между концентрацией вещества ТП и угловым смещением линии раствора и линией чистого растворителя имеет вид:

$$c_{ат} = -a_0 \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta / b, \quad (3)$$

где a_0 — параметр решётки чистого растворителя, b — коэффициент связи между параметром решётки твёрдого раствора и его концентрацией ($a = a_0 + b c_{ат}$ — при малых концентрациях).

Значения коэффициента b для твёрдых растворов на основе меди приведены в таблице I.

Таблица I

Значения коэффициента b (постоянная Вегарда) для твердых растворов на основе меди

Элемент	Ni	Pt	Rh	Mn	Al	Be	Si
$b \cdot 10^3, \text{Å/ат.}\%$	1,0	3,7	2,5	3,8	2,57	3,0	0,66

При съёмке в камере РКЭ концентрация вещества плёнки определяется по следующей формуле (схема рентгеносъёмки приведена на рис.1):

$$C_{ат} = a_0^2 \cos^2(\pi - 2\theta) \Delta l / (2bg \operatorname{tg} \theta), \quad (4)$$

где g - расстояние образец-плёнка, Δl - сдвиг линии на рентгенограмме.

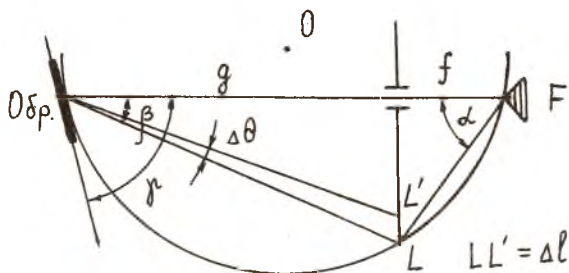


Рис.1. Схема рентгеносъёмки в камере РКЭ.

Микроинтерферометрический метод

Микроинтерферометрический метод благодаря своей простоте, экспрессности и сравнительно высокой точности нашел широкое применение в измерениях ТП. Отечественной промышленностью освоен выпуск интерферометра МИИ-4, принцип и схема которого впервые были разработаны для исследования качества тонкообработанных поверхностей, а затем и ТП академиком В.П. Линником. Принцип действия интерферометра основан на явлении интерференции света. На практике для получения двух систем волн, способных интерферировать, пользуются разделением пучка лучей, исходящих из одной точки света на два пучка. В МИИ-4 в качестве разделяющей системы используется наклонная плоскопараллельная пластинка, имеющая полупрозрачное светоделительное устройство-покрытие. Половину пада-

ющего на неё света пластинка отражает, половину пропускает, вследствие чего образуются две системы волн, способных интерферировать. В результате интерференции двух систем волн в фокальной плоскости окуляра наблюдаются интерференционные полосы. Разность хода интерферирующих лучей от центра поля к краям увеличивается и проходит значения 0 , $\lambda/2$, λ , $3\lambda/2$, 2λ и т. д., где λ - длина волны света. В точках поля, где разность хода равна λ , 2λ , 3λ и т. д., в результате интерференции пучков получаются светлые полосы, а в точках, где разность хода равна $\lambda/2$, $3\lambda/2$, $5\lambda/2$ и т. д. - темные полосы. В отъюстированном микроинтерферометре при работе в монохроматическом свете (со светофильтрами) в поле зрения видны чередующиеся чёрные и светлые полосы. При работе без светофильтров та же интерференционная картина наблюдается в белом свете.

Конструкция прибора позволяет наблюдать одновременно интерференционную картину и исследуемую поверхность. Перемещение исследуемой поверхности вверх или вниз (см. рис.2) на какую-то малую величину вызовет изменение хода лучей на двойную величину перемещения, т. к. свет проходит это расстояние дважды. Изменение хода лучей в одной ветви интерферометра вызовет изменение разности хода интерферирующих лучей, в результате чего полосы в поле зрения сместятся. При смещении исследуемой поверхности на величину, соответствующую половине длины световой волны $\lambda/2$, полосы в поле зрения сместятся на один интервал между ними. Если на исследуемой поверхности имеется бугорок, впадина или ступенька, образованная краем ТП, то в этом месте меняется разность хода и, следовательно, полосы смещаются. Так, например, высота неровности на поверхности $0,275\text{мк}$ вызовет искривление полосы в поле зрения на величину всего интервала между полосами. При измерениях величину искривления выражают в долях интервала между полосами. Зная длину волны света можно получить высоту неровности или толщину ТП в микронах.

С помощью МИИ-4 можно достаточно точно измерить величину искривления, составляющую $0,1$ интервала между полосами, что соответствует высоте неровностей, равной $\lambda/2 \cdot 0,1 = 0,05\lambda$.

При $\lambda = 530$ нм наименьшая высота неровности (наименьшая ТП), которую можно им измерить на микроинтерферометре, составляет $0,05 \times 0,53 = 0,0265$ мкм.

Для измерения ТП на МИИ-4 необходимо, чтобы поверхность плёнки и подложка хорошо отражали свет. Перед измерениями на поверхность плёнки острой иглой или лезвием бритвы наносится царапина так, чтобы образовалась канавка или ступенька с глубиной, равной толщине плёнки (рис.3). Измерив величину излома интерференционных линий и расстояние между ними (в делениях микрометрического винта окуляра), ТП можно рассчитать по формуле:

$$h = 0,27(N_3 - N_4)/(N_1 - N_2)n \text{ (мкм)}, \quad (5)$$

где h - ТП, N_1 - первый отсчёт при измерении интервала между полосами (рис.4), N_2 - второй отсчёт при измерении интервала

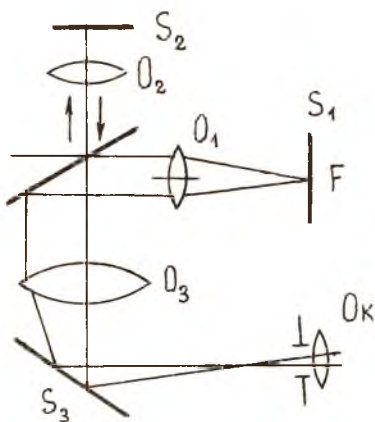


Рис.2. Оптическая схема МИИ-4.



Рис.3. Подготовка тонкой плёнки к измерениям

между полосами, N_3 и N_4 - первый и второй отсчёты при измерении величины изгиба полосы, n - число интервалов между полосами.

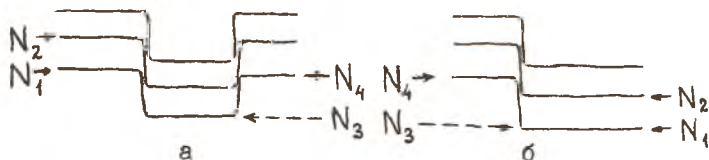


Рис.4.Схема отсчётов при измерениях ТП:

а) по канавке, б) по ступеньке

Обзор других оптических методов измерения ТП содержится в [6,9].

Рентгеновский метод

Рентгеновские методы основаны на зависимости интенсивности отражённых (или прошедших) рентгеновских лучей от толщины отражающего (или ослабляющего) слоя плёнки. Чаще измеряют интенсивность отражённых рентгеновских лучей, т. к. в противоположном случае необходимо учитывать ослабление лучей в подложке.

Пусть на поверхность образца (перпендикулярно его поверхности) падает пучёк рентгеновских лучей. Тогда слой ТП dx , лежащий на глубине ТП x , будет отражать рентгеновские лучи с интегральной интенсивностью [7] (рис.5):

$$dP = I_0 Q S \exp(-\mu k x) dx, \quad (6)$$

где I_0 - интенсивность первичного пучка, Q - удельная отражательная способность вещества плёнки, S - освещаемая рентгеновскими лучами площадь плёнки, μ - линейный коэффициент ослабления, k - коэффициент пути. Интегральная интенсивность отражения от слоя толщиной h равна

$$P_0 = \int_0^h dP = I_0 Q S (1 - \exp(-\mu k h)) / (\mu k), \quad (7)$$

а от массивного образца-

$$P_\infty = I_0 Q S / (\mu k). \quad (8)$$

Далее,

$$P_0(h)/P_\infty = 1 - \exp(-\mu_k h).$$

Вместо отношения интегральных интенсивностей удобнее взять отношение максимальных интенсивностей. Пусть форма линии задаётся функцией $f(y)$, а максимальные интенсивности равны соответственно I_0^m и I_∞^m . Тогда

$$P_0(h) = I_0^m \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) dy; \quad P_\infty = I_\infty^m \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) dy; \quad P_0(h)/P_\infty = I_0^m / I_\infty^m.$$

Окончательно получим

$$I_0^m / I_\infty^m = 1 - \exp(-\mu_k h). \quad (9)$$

График этой зависимости приведён на рис.6.

Очевидно, что наиболее точные измерения возможны в той области толщин, где функция I_0^m / I_∞^m быстро меняется с h . Приняв $(I_0^m / I_\infty^m)_{\max} \leq 0,9$, получим, что

$$h_c \leq 2,3 / (\mu_k). \quad (10)$$

Если $2h \leq 2,3 / (\mu_k)$, то измерение ТП можно провести без предварительного построения графика (9) методом "двойного слоя".

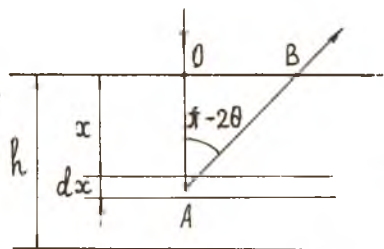
Пусть плёнка имеет толщину h_0 . Измерим максимум отражения от ТП сложенной вдвое, т.е. от ТП толщиной $h_1 = 2h_0$. Тогда, обозначив $z = e^{-\mu_k h_0}$ и $\frac{I_1^m}{I_0^m} = \frac{1 - z^2}{1 - z} = \alpha$, приходим к уравнению

$$z^2 - \alpha z + (\alpha - 1) = 0. \quad (11)$$

Решая его находим, что $z = \alpha - 1$ и

$$h_0 = -\ln(I_1^m / I_0^m - 1) / (\mu_k). \quad (12)$$

Меняя излучение и используя наклонные съёмки, можно существенно расширить диапазон измеряемых толщин.



$$K = (OA + AB) / OA = 1 + 1 / \cos 2\theta$$

Рис. 5. Схема отражения рентгеновских лучей от пленки

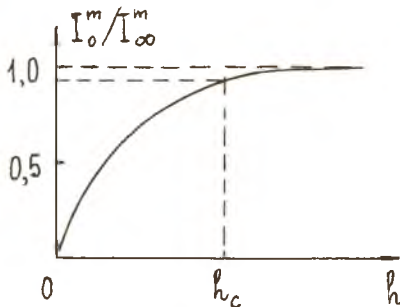


Рис. 6. График зависимости $I_0^m / I_\infty^m = f(h)$

Практическая часть

1. Ознакомиться с основными методами измерения ТП по описанию и дополнительной литературе.
2. Получить задание у преподавателя по экспериментальной части лабораторной работы.
3. Выполнить задание.
4. Обработать результаты измерений и оформить отчет в тетради.
5. Ответить на вопросы описания.
6. Сдать зачет по лабораторной работе.

Задание №1. Измерить толщину электролитической ТП, полученную электролитическим осаждением на полированную пластинку из нержавеющей стали.

Осаждение производить в электролитических ваннах следующего состава: для медных ТП — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 190 г/л, H_2SO_4 — 55 г/л, плотность тока 1,8 а/дм²; для никелевых ТП — NiSO_4 — 120 г/л, NH_4Cl — 23 г/л, H_3BO_3 — 26 г/л, $S_A/S_K = 1$; плотность тока 0,5–1,2 а/дм². Время осаждения подбирается экспериментально. При изготовлении растворов применять дистиллированную воду. Пластика из нержавеющей стали должна быть отполирована до зеркального блеска. Перед

погружением в электролит пластину необходимо прокипятить в концентрированном растворе щёлочи и промыть в дистиллированной воде.

После осаждения ТП отделить скальпелем от пластины, обрезать края ножницами, придав ей правильную геометрическую форму. Измерить площадь, взвесить ТП на весах и определить ТТП. Результаты всех измерений зафиксировать в отчёте.

Задание №2. Измерить толщину ТП никеля или меди методом взвешивания твёрдого раствора.

На ТП меди нанести тонкую плёнку алюминия (методом термического испарения) или никеля (электролитическим взвешиванием). Толщина меди должна подбираться так, чтобы после образования твёрдого раствора концентрация вещества плёнки была 1 - 5 %. Для улучшения контакта с медью при электролитическом осаждении перед никелированием медь протравить в 10% водном растворе азотной кислоты, 7% соляной и 10% - серной. После получения двухслойного образца произвести его отжиг в вакууме для образования твёрдого раствора. Далее, в соответствии с описанием, рентгенографически определить концентрацию, а затем - ТТП.

Задание №3. Определить ТТП рентгенографическим методом.

Для этого получить электролитическую ТП (2-3 шт. с различной толщиной) с толщиной $h \leq 2,3/(\mu\text{к})$. Для этого предварительно оценить h_c , исходя из выбранных μ и κ . Необходимые справочные данные взять из [4]. Осаждение проводить с учётом указаний Задания №1. Построить график $I^m(h)/I_\infty^m$, определить ТТП по интенсивности отражённых лучей двумя методами (по графику и методом двойного слоя). Сравнить результаты измерений ТТП (в том числе и с результатом определения ТТП методом взвешивания).

Рентгенощёлку проводить на рентгеновском дифрактометре.

Задание №4. Измерить ТТП, полученной методом термического испарения в вакууме.

Испарение произвести на покрывное стекло. Измерить ТТП на МИИ-4, предварительно ознакомившись с правилами работы на нём по описанию и инструкции.

Задание №5. Определить зависимость параметра решётки меди от концентрации примеси, пользуясь методикой, обратной методу взвешивания твёрдого раствора.

Контрольные вопросы и задания

1. Как проводится измерение ТП на подложке по массе вещества, нанесённого на покровное стекло, расположенного на более близком расстоянии от точечного испарителя, чем подложка? При каких условиях такие измерения справедливы?
2. Найти связь между весовыми и атомными процентами.
3. Дать определение линейного, массового и атомного коэффициентов ослабления.
4. Вывести формулу (3). Каков смысл отрицательного знака?
5. Оценить погрешность измерений ТП в каждом методе.
6. Вывести формулы для расчёта ТП рентгенографическим методом при наклонных съёмках.
7. Как можно увеличить интервал измеряемых толщин с помощью рентгенографического метода?

Литература

1. Слуцкая В.В. Тонкие плёнки в технике СВЧ. М., Советское радио, 1967.
2. Метфессель Э. Тонкие плёнки, их изготовление и измерение. М., Госэнергоиздат, 1963.
3. Фогельсон Р.Л., Угай Я.А., Покоев А.В. ПТЭ, 1972, №1, 213.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
5. Pearson W. B. *A Handbook of Lattice Spacings, Structures of Metals and Alloys*. London - New York, 1958.
6. Сб. статей "Физика тонких плёнок", т.3, М., Мир, 1968.
7. Пинес Б.Я. Лекции по рентгеноструктурному анализу. Харьков, ХТУ, 1957.
8. Холлэнд Л. Нанесение тонких плёнок в вакууме. М., Госэнергоиздат, 1963.
9. Голубина Т.А., Тищенко А.А. Методы исследования тонких плёнок. Зарубежная радиоэлектроника. 1987, №9, 37.