

УДК 532.612.4.082.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ ТОЛЩИНЫ
НАНОРАЗМЕРНОЙ ПЛЕНКИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА**

Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов,
Е.В. Воронова, О.В. Михайлова

*Тверской государственной университет, 170002, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru*

Аннотация: В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов Δ и ψ было проведено исследование зависимости показателя преломления наноразмерной пленки этилового спирта, нанесенной на кремневую подложку и подложку из стекла, от ее толщины.

Ключевые слова: *эллипсометрия, этиловый спирт, наноразмерные пленки, показатель преломления.*

В настоящее время эллипсометрия переживает период бурного развития. В первую очередь это связано с потребностями современной индустрии, в частности - нанотехнологии. Неоспоримые достоинства делают эллипсометрию надежным и удобным средством определения толщин слоев в слоистых наноструктурах, концентрации наночастиц в нанокompозитах, оптических свойств материалов, используемых как в микро- и наноэлектронике, так и других областях нанотехнологии.

Одним из важных преимуществ данного метода является скорость измерения. Метод оптической эллипсометрии обладает высокой чувствительностью к весьма слабым эффектам, имеющим место на границе раздела сред. Кроме того, главной особенностью метода является отсутствие возмущающего воздействия, что в совокупности с высокой чувствительностью делает его привлекательным для целого ряда применений в различных областях знаний: физике полупроводников, физики и химии поверхности, материаловедении, химии, биологии. Можно отметить еще ряд существенных достоинств этого метода делающего его крайне привлекательным. Прежде всего, универсальность данного метода исследования. Оптические константы (показатели преломления n и поглощения k), которые, в конечном счете, и определяют результат эллипсометрических измерений, есть фундаментальные характеристики вещества. Любое внешнее воздействие приводит, как правило, к изменению оптических свойств измеряемого объекта. Поэтому с помощью метода эллипсометрии можно характеризовать широкий спектр физических параметров: состав композиционных соединений, плотность инородных нановключений, структурное совершенство материала, качество границ раздела; регистрировать изменения, обусловленные

изменением температуры или воздействием электрических, магнитных, механических полей. Кроме того, разработаны методики, позволяющие применять эллипсометрию к исследованию неоднородных поверхностей: островковых и микрошероховатых с различными функциями распределения неоднородностей по размеру, случайно-неоднородных поверхностных слоев, а также процессов рождения-уничтожения локальных очагов неоднородности, поиска пространственно-временного распределения физико-химических параметров поверхностных слоев.

Эллипсометрия позволяет исследовать не только твердые, но и жидкие среды [1-3]. Помимо толщин и оптических характеристик тонких жидких пленок при помощи эллипсометрии могут быть изучены процессы, протекающие в жидких средах, например перенос носителей заряда на границе двух жидких сред [2], или разделение фаз жидких смесей в зависимости от температуры [3].

В данной работе с использованием фотометрического спектроэллипсометра «Эльф» на основе анализа спектра эллипсометрических углов ψ и Δ было проведено исследование зависимости показателя преломления наноразмерной пленки этилового спирта, нанесенной на кремневую подложку и подложку из стекла, от толщины.

На рис. 1 показаны зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , этилового спирта, нанесенного на предметное стекло. Черная кривая соответствует полученным экспериментальным данным, зеленая кривая – расчетные данные для определения показателя преломления и коэффициента поглощения (в наших экспериментах получены следующие значения для $n=1,3512$ и $k=0,0086$ соответственно).

На рис. 2 видно, что при уменьшении толщины слоя этилового спирта абсолютное значение $\tan\psi(L)$ уменьшается, в то время как абсолютное значение $\cos\Delta(L)$ увеличиваются. Кривые имеют, в основном, равномерную структуру по всей длине, без резких скачков и пиков. На графике хорошо заметно, что при уменьшении толщины слоя, кривые четко разделяются, не пересекаясь между собой.

На рис. 3-4 показаны полученные зависимости показателя преломления от толщины слоя этилового спирта на предметном стекле и кремневой подложке. Для данной системы наблюдается рост показателя преломления с ростом толщины пленки, по-видимому, вплоть до макроскопического значения. В случае замены подложки на кремневую наблюдаемая зависимость показателя преломления от толщины принципиально меняется, при этом полученный результат в целом совпадает с данными для системы $Si - SiO_2$, полученными в работе [4].

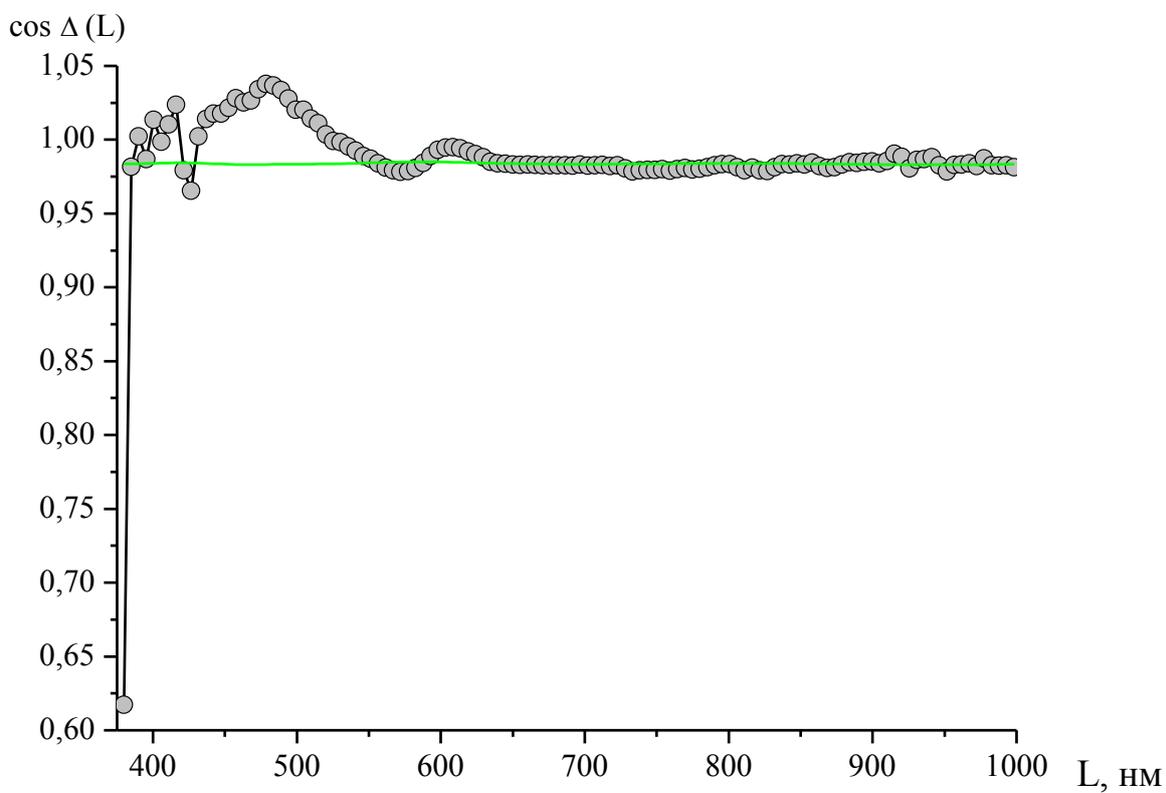
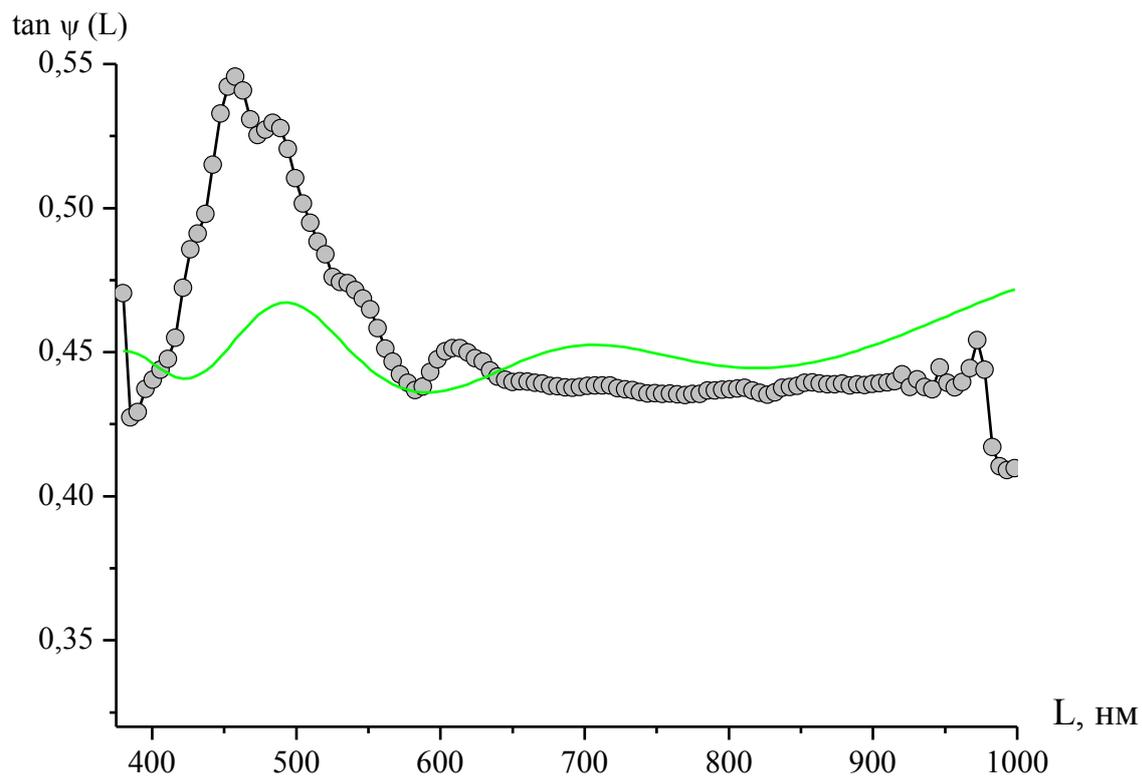


Рис. 1. Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , этилового спирта, нанесенного на предметное стекло

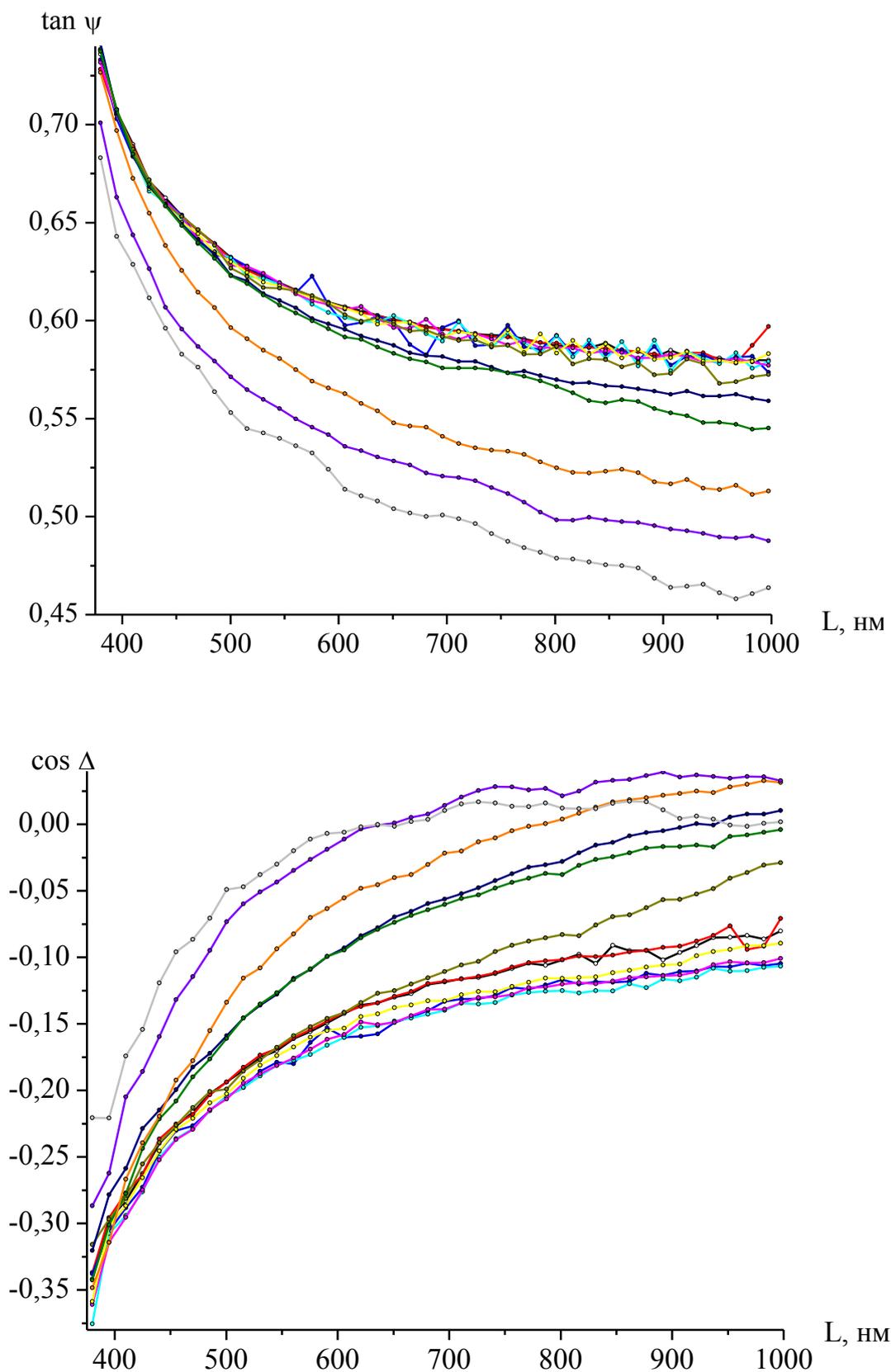


Рис. 2. Зависимости эллипсометрических углов ψ и Δ , слоев различной толщины этилового спирта на кремниевой подложке

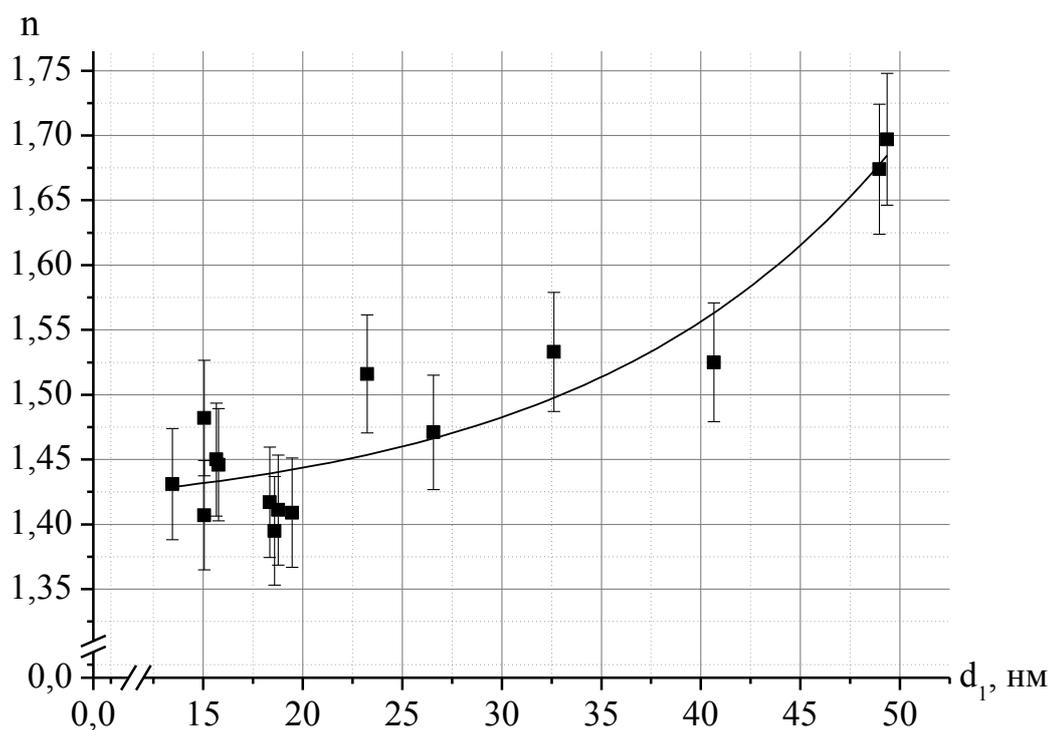


Рис. 3. Зависимость показателя преломления от толщины слоя этилового спирта на предметном стекле. Погрешность измерений составляет 3%

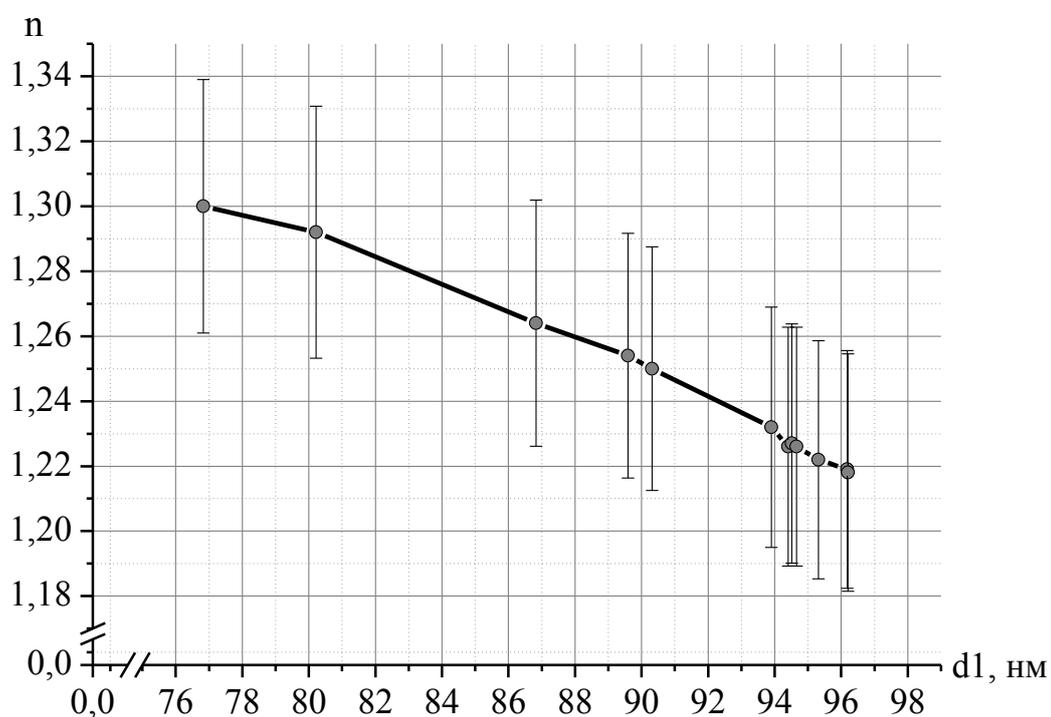


Рис. 4. Зависимость показателя преломления от толщины слоя этилового спирта на кремневой подложке. Погрешность измерений составляет 3%

Монотонный рост эффективного показателя преломления свидетельствует о систематической составляющей, не связанной со

случайными ошибками. Это, по-видимому, определяется наличием некоторого переходного слоя на границе раздела пленка-подложка. При этом в работе [5] увеличение показателя преломления выходит из области ошибок измерения. Видимо, это обусловлено большей толщиной переходного слоя, образующегося в экспериментах [5] при высокотемпературном окислении кремния. В настоящей работе пленки получены при более низкой (комнатной) температуре.

Относительно кремневой подложки необходимо отметить, что подобного рода системы достаточно часто находят свое применение в микро- и нанoeлектронике. В частности уменьшение размеров рабочих элементов в микросхемах вызвало новый интерес к углеродным и углеводородным пленкам со стороны электронной промышленности. Например, в работе [6] было проведено определение толщины и показателя преломления углеводородных плёнок, полученных при напылении паров этилового спирта на кремниевую подложку с температурой до 670K с помощью ионного источника с азимутальным дрейфом электронов. После измерений эллипсометрических параметров, обработки этих данных с помощью номограммы получены толщина и показатель преломления в различных областях пленки. Средние значения показателя преломления и толщины соответственно составили $n=1,92\pm 0,11$ и $d=30\pm 2$ нм.

Отметим также, что к настоящему времени разработана технология [7] неразрушающего способа контроля структурных дефектов диэлектрических пленок, которая может быть использована в микро- и нанoeлектронике для оценки качества слоев диоксида кремния, выращенных на кремниевых подложках. Технический результат данного изобретения - повышение чувствительности и скорости выполнения эллипсометрического контроля пористости пленок диоксида кремния. Технический результат достигается тем, что по способу контроля дефектности пленок диоксида кремния на кремниевых подложках путем регистрации изменений показателя преломления пленки, измеряемого эллипсометрическим методом при нормальных условиях и нагреве структуры до 350–400K, перед измерениями структуру выдерживают в течение 10–15 мин при температуре 320–350K в этиловом спирте. Положительный результат при реализации такого способа достигается благодаря тому, что выдержка структур перед эллипсометрическими измерениями в подогретом до 320–350 K этиловом спирте сопровождается заполнением имеющихся в пленке диоксида кремния пор спиртом, показатель преломления которого равен 1,3613, т. е. увеличивающим эффективный (интегральный) показатель преломления пленки на величину, пропорциональную плотности исходных пор. Насыщение

пористой пленки спиртом при повышенной температуре и последующее охлаждение перед началом измерений на эллипсометре до комнатной приводят к увеличению внутреннего давления в заполненных спиртом порах, которое компенсирует частично сжимающие механические напряжения в диэлектрическом слое, действующие со стороны кремниевой подложки. Это также увеличивает эффективный показатель преломления пленки и в случае высокой пористости (более 100 пор/см²), такое приращение показателя преломления регистрируется на эллипсометре при комнатной температуре.

Очень часто комплекс данных, получаемых с помощью эллипсометрии, не может быть получен никаким другим методом исследования. Методы электронной и зондовой микроскопии, достоинства которых в исследовании наносистем неоспоримы, дают информацию о локальных участках образца. Для множества задач хорошее пространственное разрешение этих методов является весьма ценным качеством. Для случая жидких наноразмерных пленок из веществ, скорость испарения которых высока, время измерения является определяющим фактором при выборе метода исследования.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы и гранта РФФИ (проект № 12-03-31593).

Библиографический список:

1. **Weir, K.** Dynamic measurement of thin liquid film parameters using high-speed ellipsometry / K. Weir, P.V.P. Yupapin, R. Chitaree, A.W. Palmer, K.T.V. Grattan // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 1998. – V. 65. – № 1. – P. 19-22.
2. **Webster, R.D.** In situ electrochemical-ellipsometry studies of charge-transfer processes at the liquid/liquid interface / R.D. Webster, D. Beaglehole // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V.2. – P. 5660-5666.
3. **Hasunuma, R.** Nonuniformity in Ultrathin SiO₂ on Si(111) Characterized by Conductive Atomic Force Microscopy / R. Hasunuma, J. Okamoto, N. Tokuda, K. Yamabe // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 43. – P. 7861-7865.
4. **Kalnitsky, A.** Measurements and modeling of thin silicon dioxide films on silicon / A. Kalnitsky, S.P. Tay, J.P. Ellul, S. Chongsawangvirod, J.W. Andrews, E.A. Irene // *Journal of Electrochemical Society*. – 1990. – V. 137. – P. 234-238.
5. **Hirtz, A.** The surface profile of aqueous solutions of an amphiphile near liquid/liquid phase separation probed by ellipsometry / A. Hirtz, G.H. Findenegg // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1996. – V. 8. – P. 9541-9545.
6. **Любинская, Р.И.** Определение четырех параметров системы изотропная пленка – ориентированный одноосный кристалл / Р.И. Любинская, А.С. Мардезов, К.К. Свиташев, Т. Хасанов // *Оптика и спектроскопия*. – 1988. – Т. 65. – Вып. 3. – С. 632-636.
7. **Григорьева, Т.И.** Эллипсометрическое определение толщины титана для цепей волноводной оптики / Т.И. Григорьева, К.К. Зилинг, А.С. Мардезов, Т. Хасанов // *Препринт 3-85*. – ИФП СО РАН. Новосибирск, 1985. – 10 с.