

Поверхностный плазмонный резонанс как средство контроля в системах управления ростом металлических и диэлектрических плёнок

С. И. Валянский, С. В. Виноградов, М. А. Кононов, В. М. Кононов, В. В. Савранский, В. В. Тишков

Процесс нанесения металлических или диэлектрических плёнок и контроль их толщины и качества часто определяет успех или неуспех эксперимента. Измерение толщины обеспечивают соответствующие датчики, устанавливаемые в непосредственной близости от подложки. Кроме того, известно, что функциональные возможности любой напылительной системы повышаются при подаче отрицательного напряжения смещения на подложку. Это позволяет получать пленки более высокой чистоты, управлять параметрами кристаллической структуры и другими свойствами плёнок. При возникновении на подложке отрицательного потенциала смещения в момент подачи на неё высокочастотного (ВЧ) напряжения происходит направленное движение в сторону растущей плёнки положительно заряженных ионов рабочего газа, что приводит к травлению поверхности. В данной работе для создания устройства контроля толщины были объединены два физических процесса: травление подложки при подаче на неё отрицательного смещения и оптический метод контроля растущей плёнки. Лежащий в основе системы контроля роста пленок оптический метод делает предложенное устройство в значительной степени универсальным.

Ключевые слова: тонкие пленки, лазерное излучение, поверхностный плазмонный резонанс, контроль толщины.

Введение

Для контролируемого роста тонкой плёнки, т. е. слоя конденсированного вещества, наносимого на подложку каким либо способом, необходимо иметь устройство, фиксирующее в реальном времени скорость этого роста. Для такой работы уже давно и успешно используются разные приборы и

методы. В зависимости от свойств контролируемого материала применяются, например, резистивные датчики, а для измерения характеристик диэлектрических пленок применяют емкостной метод. Чаще других в распылительных системах используют метод, основанный на измерении изменения резонансной частоты кварцевого кристаллического резонатора при осаждении на нем пленки испаряемого вещества.

Целью данной работы является обоснование и исследование нового метода измерения толщины тонких твердых пленок, основанный на измерении оптического сигнала при нарушении полного внутреннего отражения (НПВО).

Обоснование метода

НПВО – явление, основанное на проникновении световой волны из оптически более плотной среды в менее плотную среду на глубину порядка длины световой волны в условиях полного внутреннего отражения (ПВО), а именно, при падении света на границу раздела сред под углом, большим критического. Нарушение ПВО заключается в том, что коэффициент отражения становится заметно меньше единицы вследствие поглощения света в слое, в который проникает волна, падающая на отражающую среду [1, 2].

Валянский Сергей Иванович¹, старший научный сотрудник, доцент, к.ф.-м.н.

Виноградов Сергей Владимирович², научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Кононов Михаил Анатольевич², старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Кононов Владимир Михайлович², стажер.

Савранский Валерий Васильевич², старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Тишков Виктор Васильевич³, доцент, к.т.н.

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., 4.

² Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН.

Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.

Тел. +7(499) 503-83-25. E-mail: mike@kapella.gpi.ru

³ Московский авиационный институт

(национальный исследовательский университет).

Россия, 125993, Москва, Волоколамское ш., 4.

Статья поступила в редакцию 24 октября 2017 г.

Для визуализации подобного эффекта используются различные оптические схемы в зависимости от параметров и условий проводимого наблюдения. В нашем устройстве для возникновения НПВО использовалась схема Кречмана [3], в которой обеспечивалось поглощение излучения за счёт возбуждения поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ) и резонансного взаимодействия её с поверхностной плазмонной волной. Это явление известно как поверхностный плазмонный резонанс (ППР). Здесь поверхностные электромагнитные волны представляют собой p -поляризованные электромагнитные волны, распространяющиеся вдоль поверхности проводника. Амплитуда ПЭВ максимальна на поверхности и экспоненциально убывает в направлении, перпендикулярном границе раздела в обе стороны от нее. Такое распределение поля ПЭВ обуславливает их высокую чувствительность к любым изменениям поверхности границы раздела, в том числе и к адсорбированным на поверхности металла тонким слоям.

Описание схемы общего вида в статье не приводится, так как её можно найти в любой литературе, посвящённой данному вопросу [4–6].

Описание работы устройства

На рис. 1 показана схема установки контроля толщины плёнок. Схематически весь процесс во время напыления на подложку металлической или диэлектрической плёнки заключается в следующем. Над источником распыляемых частиц располагается подложка, на которой формируется плёнка распыляемого вещества (в нашем случае источником напыляемых частиц был магнетрон).

В зависимости от диаграммы плотности распыляемых частиц и скорости их конденсации выбирается место установки датчика толщины. Основной рабочий элемент датчика – стеклянная прямоугольная призма. От момента возникновения потока вещества на подложку и призму начинается рост плёнок. При этом одномоментная толщина сконденсированных плёнок на подложке и гипотенузной грани призмы неодинакова.

В данной работе не рассматриваются физико-химические процессы адсорбирования частиц на поверхности подложки, зародышеобразования и роста плёнок. Существует достаточно много работ, детально описывающие эти явления [7, 8]. Поэтому для правильной оценки реальной толщины необходимо ввести соответствующий поправочный коэффициент, который находится экспериментально или рассчитывается для произвольного расположения датчика.

Поток частиц, как показано на рис. 1, имеет некоторое распределение плотности по диаметру мишени, так как зона эрозии, т. е. зона удаления распылённых частиц с мишени, в силу физики самого процесса магнетронного распыления выглядит в виде кольца, если магнетрон и мишень имеют круглую форму [9]. Поэтому плотность потока частиц в сторону датчика определяется из диаграммы плотности, которую можно смоделировать в программе MathCAD или MatLab или найти экспериментальным путём [10, 11]. Если подложка и датчик могут перемещаться таким образом, что обеспечивается равномерный поток частиц на подложку, то алгоритм расчёта сильно упрощается, а точность контроля толщины увеличивается.

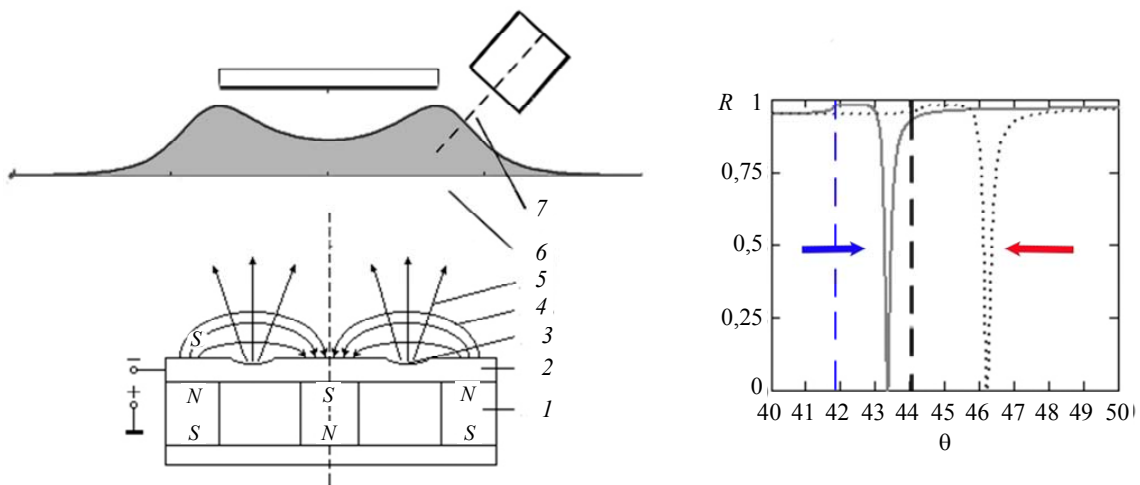


Рис. 1. Схема установки над магнетроном устройства контролирующего рост плёнки: 1 – магнитная система магнетрона; 2 – распыляемая мишень; 3 – зона эрозии мишени; 4 – магнитные силовые линии; 5 – поток распылённых частиц мишени; 6 – диаграмма распределения плотности потока распылённых частиц; 7 – устройство регистрации потока частиц. Справа представлен график, отображающий сигнал от устройства контроля толщин: R – амплитудное значение коэффициента отражения, θ – угол падения возбуждающего ППР излучения.

Эксперимент и обсуждение

Суть метода заключается в следующем. Рост тонких пленок на поверхности подложек при магнетронном распылении (или при других видах распыления) идет за счет атомов материала мишени магнетрона. На поверхности подложки при этом растёт плёнка распыляемого материала. Точно так же плёнка растёт и на поверхности гипотенузной грани призмы. Однако призма может располагаться не всегда там, где поток частиц соответствует потоку частиц на подложку, а там, где технологически это возможно. Эта проблема решается калибровкой коэффициента осаждения посредством оптической схемы.

Оптическое устройство формирует сигнал, который фиксирует начальное состояние системы с контрольной точкой, фиксирующей угол резонансного возбуждения плазмона. После установки всех юстировок включается магнетрон, и первые атомы, попавшие на поверхность призмы (см. рис. 1), приводят к сдвигу резонансной кривой вправо от границы углов полного внутреннего отражения призмы (данная граница показана синей прерывистой линией). Вводя в процесс атомарной конденсации дополнительное облучение ионами поверхности и растущей на ней пленки, можно вернуть резонансный минимум в исходную точку. Задав масштаб сдвига min на кривой, программа автоматически включает ВЧ-генератор, который подаёт высокочастотное напряжение на электрод призмы (рис. 2). Возникает локальный ВЧ-разряд мощностью 50–100 Вт, в котором происходит ионизация рабочего газа аргона (Ar). Другими словами, используя подачу отрицательного напряжения смещения на подложку, можно управлять процессом роста покрытия при напылении.

Извлекаемые из разряда в сторону электрода (призмы) ионы аргона Ar^+ бомбардируют напыляемую поверхность, тем самым стравливая растущую плёнку. После этого рост плёнки на подложке может быть неограничен по времени, но поверхность призмы должна быть свободна от избыточного напыляемого материала, чтобы его присутствие не сильно изменяло геометрию кривой ППР. Далее устанавливается динамическое равновесие между скоростью напыления плёнки и её стравливанием. Таким образом, автоматически поддерживается положение резонансного минимума в определённом положении, которое на графике рис. 1 отображен в виде чёрной прерывистой линии. Здесь же синяя стрелка показывает сдвиг резонансной кривой после начала роста напыляемой плёнки, а красная стрелка фиксирует направление движения при компенсационном травлении поверхности. Другими словами, чёрная прерывистая линия на графике есть граница, на которой

устанавливается резонансный минимум между процессом напыления и стравливания плёнки. Компьютерная программа, написанная в среде LabView, управляет этим процессом и по скорости стравливания определяет толщину пленки. Программа также отключает магнетрон и источник ВЧ-напряжения в момент достижения нужной толщины плёнки.

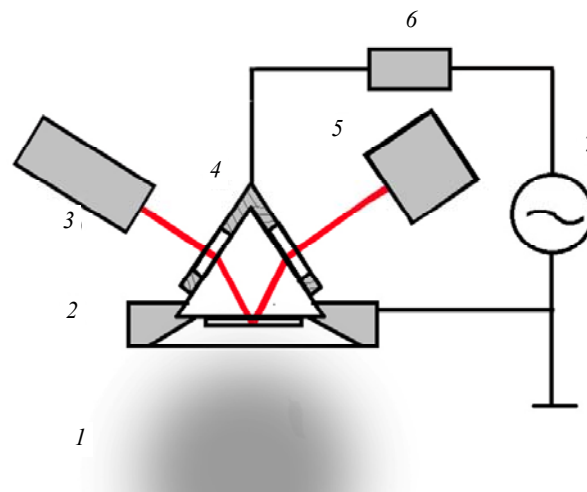


Рис. 2. Схема устройства: 1 – аргоновая (Ar) плазма, из которой извлекаются ионы Ar^+ за счёт возникновения вблизи призмы высокочастотного разряда; 2 – изолятор; 3 – лазер ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$); 4 – ВЧ-электрод; 5 – фотоприёмник (фотодиод или видеокамера в зависимости от конструкции датчика, условий использования или управляющей программы); 6 – блок согласования; 7 – ВЧ-генератор.

Механизм ионного травления поверхности призмы, как сказано выше, происходит за счет подачи в область её гипотенузной грани ВЧ-напряжения, что приводит к появлению на подложке отрицательного (относительно плазмы) смещения, вызывающего травление поверхности ионами аргона. Эти ионы, извлекаемые из плазмы, ускоряются в постоянном среднем поле E и бомбардируют рабочую поверхность призмы, используемую как электрод. Высокочастотная плазма генерируется за счет ионизации электронами, которые осциллируют с частотой 13,56 МГц [12–16].

Предложенный способ применения напряжения смещения позволяет удалять слой вещества, нанесенный на призму в предыдущем этапе работы, давая тем самым возможность наносить следующий требуемый слой. В результате, система позволяет контролировать нанесение многослойных покрытий в едином цикле без промежуточного доступа в рабочий объем.

Отметим, что система контроля напыляемых покрытий может быть полностью автоматизирована. Это обусловлено тем фактом, что существующая физическая модель, лежащая в основе эффекта НПВО, адекватно предсказывает результаты

эксперимента и, следовательно, может быть легко алгоритмизирована. Соответствующий алгоритм, в свою очередь, может быть реализован на языке любого уровня, в том числе и в графической среде LabView. Для реализации этого процесса вполне достаточно высокочастотного генератора со встроенным ручным согласующим устройством невысокой мощности, например, RFMN-150-XIII, или любым другим прибором, подходящим по выходным параметрам.

Анализ процессов

Как сказано выше, калибровка устройства производится таким образом, что скорость травления растущей на призме плёнки должна быть равна скорости роста пленки на подложке. Это обеспечивается за счёт обратной связи, которой управляет программа компьютера, поддерживая положение резонансного минимума в стационарном состоянии, т. е. в положении, отмеченном штриховой линией на рис. 1 (справа). Таким образом, неизменным остаётся угол θ возбуждения ППР.

Однако процесс роста-травления, происходящий при этом на подложке, требует подбора оптимальных параметров работы системы. Энергия падающих ионов при взаимодействии с поверхностью твердого тела (обычно это всего несколько процентов) передается его атомам, что приводит к их распылению. Как правило, в основном распыляются нейтральные частицы и в меньшей степени положительные и отрицательные ионы. Распыляемые частицы могут состоять из одного или более атомов. Скорость распыления V таких частиц можно представить в виде соотношения из работы [17]:

$$V = 0,06\gamma IA / \rho \text{ [Å/мин]},$$

где γ – коэффициент распыления [атом-ион]; I – ток первичного пучка ионов [мкА/см²]; A – атомная или молярная масса [г/моль]; ρ – плотность материала мишени [г/см³].

Значение γ обычно пропорционально величине $tM/(m+M)$, где M и t – массы атома мишени и иона, используемого для травления. Эта величина растет с ростом t , поэтому распыление тяжелыми ионами при прочих равных условиях обычно более эффективно, особенно для больших значений M . Распределение плотности растущего конденсата при ионном травлении может измениться в результате статистического неравномерного характера травления по глубине. Возникает эффект неравномерности травления. Если рассмотреть начальную стадию ионной бомбарди-

ровки, когда на подложке сформировалось некоторое количество атомных слоев, то, прежде всего, имеет место распыление атомов, которые лежат в верхнем монослое. При этом после удаления атома из первого поверхностного монослоя появляется вероятность удаления атома из второго монослоя, хотя еще есть атомы в первом монослое. В результате при неправильно подобранном режиме травления может получиться профиль поверхности со значительной шероховатостью [18]. Характер распределения высот z вершин или углублений относительно среднего значения $\delta = an$ (где n – число монослоев, a – толщина монослоя) при таком взаимодействии ионов с поверхностью подчинено закону Гаусса для распределения случайных величин $F(z)$ [18, 19]. Поскольку распределение z связано с неоднородностью n , то среднестатистическое отклонение Δn от среднего значения n равно $2\sigma = \Delta n = 2\sqrt{n}$, соответственно, $\Delta z = a\Delta n$, откуда имеем следующие соотношения:

$$\frac{\Delta z}{\delta} = 2\sqrt{\frac{a}{z}},$$

$$F(z) \sim \exp\left(\frac{-2z}{\Delta z}\right)^2 \text{ или } F(z) = Ce^{-2z^2/b^2}.$$

Здесь C – амплитуда (величина $F(z)$ при $z = 0$), а b соответствует величине Δz , при которой $F(z)$ принимает значения $1/e$ от максимума.

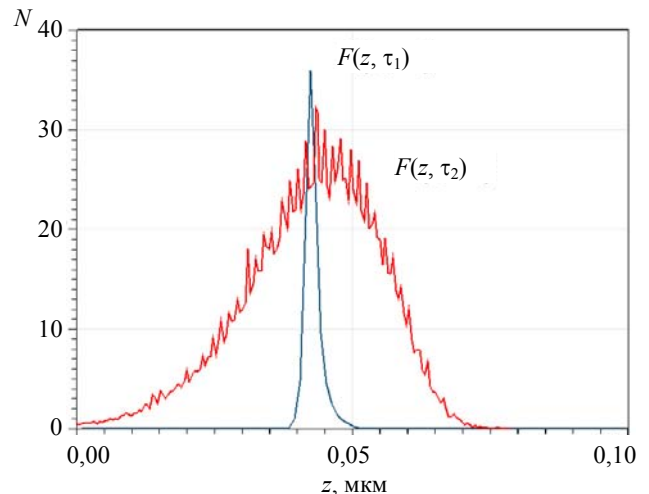


Рис. 3. Экспериментальная зависимость распределения шероховатости $F(z, \tau)$ для разных значений времени травления τ . Функция распределения по высоте для начальной поверхности призмы (синяя кривая $F(z, \tau_1)$) и поверхности призмы после напыления на подложку плёнки толщиной 500 нм (красная кривая $F(z, \tau_2)$). N – распределение числа высот z на измеряемой площадке.

Проведенные эксперименты в целом подтвердили характер теоретических оценок шерохо-

ватостей. На рис. 3. представлена экспериментальная зависимость распределения шероховатости $F(z, \tau)$ для разных времен травления τ . Синяя кривая $F(z, \tau_1)$ является функцией распределения по высоте для начальной поверхности призмы. Красная кривая $F(z, \tau_2)$ соответствует поверхности призмы после напыления на подложку плёнки толщиной 500 нм. По вертикали отложено значение N – распределение числа высот z на измеряемой площадке.

Из представленных результатов следует, что необходимо учитывать наличие двух конкурирующих процессов, а именно, травления пленки и её роста. В итоге со временем шероховатость поверхности нарастает, и это приводит к тому, что точность измерений падает. Чтобы минимизировать этот процесс, скорости напыления и травления не должны быть чрезмерно высокие. Для большей стабильности поверхность проводящей плёнки на призме следует покрывать тонким слоем диэлектрика (например, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 и т. п.) для предотвращения деградации серебра с течением времени [20].

Заключение

В работе показано, что можно создать контрольно-измерительную систему, определяющую в реальном времени толщину плёнки и скорость осаждения частиц на подложку, а также позволяющую определять плотность потока вещества. Поскольку в основе функционирования разработанного устройства лежит оптическое явление нарушенного полного внутреннего отражения, то предлагаемая система контроля толщины, в принципе, не зависит от метода нанесения покрытий и поэтому является в этом смысле универсальной. Оптимизируя конкретную измерительную схему, можно добиться такой конфигурации, когда в рабочем объеме будет располагаться только подложка-свидетель. Ввиду этого предложенная контрольно-измерительная система при дальнейшей её модернизации и оптимизации для конкретных условий может занять свою нишу среди измерительных приборов. Важным достоинством системы является то, что в предлагаемом устройстве в ходе измерений не требуется эмпирическая калибровка, т. е.

определение независимым способом толщины пленки, получаемой за известное время осаждения.

Работа поддержана Программой Президиума РАН «Физико-химические проблемы физических явлений» 1,39П, проект 2.4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. – М., 1970.
2. Born M., Wolf E. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. – Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
3. Kretschmann E., Raether H. // Z. Naturforsch. 1968. P. 2135.
4. Виноградов С. В., Кононов М. А., Кононов В. М., Савранский В. В., Тишков В. В. // Прикладная физика. 2017. № 4. С. 5.
5. Liedberg B., Lundstrom I., Stenberg E. // Sensor Actuator B Chem. 1993. P. 11.
6. Виноградов С. В., Кононов М. А. // Успехи прикладной физики. 2016. Т. 4. № 4. С. 343.
7. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Том 1. – М.: Советское радио, 1977.
8. Дубровский В. Г., Цырлин Г. Э. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. № 11. С. 1312.
9. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982.
10. Никоненко В. А. Математическое моделирование технологических процессов: Моделирование в среде MathCAD. Практикум / Под ред. Г. Д. Кузнецова. – М.: МИСиС, 2001.
11. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких плёнок. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
12. Musil J., Kadlec S., Münz W. D. // J. Vac. Sci. Technol. 1991. Vol. 9. No. 3. P. 1171.
13. Логунов В. И., Зарянкин Н. М. // Зарубежная электронная техника. 1974. Вып. 4 (70). С. 38.
14. Данилин Б. С., Логунов В. И. // Электронная техника. Сер. 3. 1973. Вып. 3. С. 84.
15. Данилин Б. С., Логунов В. И. // Электронная техника. Сер. 3. 1972. Вып. 2. С. 26.
16. Зарянкин Н. М., Логунов В. И. // Электронная техника. Сер. 3. 1980. Вып. 4(88). С. 33.
17. Веннер Г. Методы анализа поверхностей. – М.: Мир, 1979.
18. Castle J. E., Nuzel L. B. // J. Electron Spectrosc. 1977. Vol. 12. No. 2. P. 195.
19. Hofmann S. // Appl. Phys. 1976. Vol. 9. No. 1. P. 59.
20. Виноградов С. В., Кононов М. А., Савранский В. В., Вальянский С. И. // Краткие сообщения по физике. 2003. № 2. С. 3.

Surface plasmon resonance in control systems of metal and dielectric films growth

S. I. Valiyansky¹, S. V. Vinogradov², M. A. Kononov², V. M. Kononov²,
V. V. Savransky², and V. V. Tishkov³

¹National Research Technological University «MISiS»
4 Leninsky av., Moscow, 119049, Russia

²A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: mike@kapella.gpi.ru

³Moscow Aviation Institute (National Research University)
4 Volokolamskoe shosse, Moscow, 125993, Russia

Received October 24, 2017

The process of applying metallic or dielectric films and monitoring their thickness and quality often determines the success or failure of the experiment. Thickness measurements are provided by suitable sensors installed in the immediate vicinity of the substrate. In addition, it is known that the functionality of any sputtering system is enhanced by applying a negative bias voltage to the substrate. This allows to obtain films of higher purity, to control the parameters of the crystal structure and other properties of the films. When a negative bias potential occurs near the substrate at the moment of applying a high-frequency (RF) voltage to it, a directed movement toward the growing film of positively charged ions of the working gas occurs, which leads to etching of the surface. In this paper, to create a thickness control device, two physical processes were combined: undercutting the substrate with a negative bias applied to it and an optical method for controlling the growing film.

Keywords: thin films, laser radiation, surface plasmon resonance, control of a thickness.

REFERENCES

1. N. Harrik, *Spectroscopy of internal reflexion* (Moscow, 1970) [in Russian].
2. M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
3. E. Kretschmann and H. Raether, *Z. Naturforsch.* 2135 (1968).
4. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. M. Kononov, V. V. Savransky, and V. V. Tishkov, *Prikl. Fiz.*, No. 4, 5 (2017).
5. B. Liedberg, I. Lundstrom, and E. Stenberg, *Sensor Actuator B Chem.* 11 (1993).
6. S. V. Vinogradov and M. A. Kononov, *Usp. Prikl. Fiz.* 4 (4), 343 (2016).
7. L. Majssela and R. Glenga (Ed.), *Technology of Thin Films. Vol. 1*, (Sov. Radio, Moscow, 1977) [in Russian].
8. V. G. Dubrovsky and G. E. Tsyrlin, *Semiconductors* 39 (11), 1312 (2005).
9. B. S. Danilin and V. K. Syrchin, *Magnetron Sputtering Systems*. (Radio Svyaz, Moscow, 1982) [in Russian].
10. V. A. Nikonenko. *Mathematical Modelling of the Technological Processes: Modelling in the Environment of MathCAD. Practical Work* (MISIS, Moscow, 2001) [in Russian].
11. B. S. Danilin, *Use of Low Temperature Plasma for Deposition of Thin Films* (Energoatomizdat, Moscow, 1989) [in Russian].
12. J. Musil, S. Kadlec, and W. D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol.* 9 (3), 1171 (1991).
13. V. I. Logunov and N. M. Zarjankin, *Zarubezh. Electron. Tekhn.* 4 (70), 38 (1974).
14. B. S. Danilin and V. I. Logunov, *Electron. Tekhn. Ser. 3. No. 3*, 84 (1973).
15. B. S. Danilin and V. I. Logunov, *Electron. Tekhn. Ser. 3. No. 2*, 26 (1972).
16. N. M. Zaryankin and V. I. Logunov, *Electron. Tekhn. Ser. 3. No. 4(88)*, 33 (1980).
17. G. Venner, *The Technique of Analysis of Surfaces* (Mir, Moscow, 1979) [in Russian].
18. J. E. Castle and L. B. Nuzel, *J. Electron Spectrosc.* 12 (2), 195 (1977).
19. S. Hofmann, *Appl. Phys.* 9 (1), 59 (1976).
20. S. V. Vinogradov, M. A. Kononov, V. V. Savranskii, and S. I. Valyanskii S. I. Bulletin of the Lebedev Physics Institute, No. 2, 3 (2003).