

Г. Хасса

Физика тонких пленок

Том 3

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 53
ББК 22.3
Г11

Г11 **Г. Хасса**
Физика тонких пленок: Том 3 / Г. Хасса – М.: Книга по Требованию, 2021. –
331 с.

ISBN 978-5-458-48658-3

ISBN 978-5-458-48658-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ПРЕДИСЛОВИЕ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Интерес к тонким пленкам продолжает быстро расти. Это видно не только из расширения области приложений пленок, но также из появления разнообразных методов их нанесения, позволяющих получать контролируемым образом высококачественные пленки. Если несколько лет назад основным был способ напыления в вакууме, то сегодня с ним конкурирует уже ряд процессов (кроме катодного распыления), носящих явно выраженный химический характер.

В связи с этим третий том серии «Физика тонких пленок» посвящен в основном последним достижениям в методике получения пленок, что должно сделать его интересным для широкого круга исследователей, активно работающих в области изучения и применения тонких пленок.

Статья К. Х. Берндта о приборах для измерения толщины пленок и скорости нанесения и о методах приготовления однородных по толщине покрытий представляет собой детальный обзор методов измерения и контроля, позволяющих добиться точного воспроизведения свойств тонких пленок. Хотя в предисловии к первому тому и отмечалось существование прецизионных методов контроля, тем не менее детального обзора по этому вопросу до сих пор не было опубликовано.

В статье Л. И. Майссела обсуждаются различные аспекты нанесения пленок методом катодного распыления. Эта область особенно бурно развивается в течение последних нескольких лет, что привело к рождению таких новых и исключительно полезных методов нанесения пленок, как высокочастотное катодное распыление и распыление на постоянном токе при смещении. Нанесение диэлектрических пленок с помощью гетерогенных реакций на границе газ — твердое тело рассмотрено Л. В. Грегором в третьей статье. Здесь обсуждается получение неорганических аморфных пленок твердых тел и пленок органических полимеров посредством пиролиза и реакций, инициируемых облучением или электрическим возбуждением. Статьи, посвященные методам получения пленок, заканчиваются обзором А. Вехта, в котором описаны способы активирования и рекристаллизации

пленок соединений $A^{IV}B^VI$. Интерес к этим соединениям продолжает возрастать благодаря их электрооптическим свойствам.

В третий том вошли также две работы, в которых описываются основные физические свойства тонких пленок. Р. В. Гоффман дает полный обзор современного состояния исследований механических свойств тонких пленок. Эти сведения представляют не только значительный научный интерес, но они должны быть известны каждому, кто решает задачу получения долговечных и свободных от напряжений пленок независимо от их дальнейших применений. В статье Д. Е. Боде рассматриваются пленки солей свинца, представляющих, вероятно, наиболее важный класс веществ для инфракрасных детекторов.

В следующих двух томах, намеченных к опубликованию, предполагается охватить несколько более широкую область вопросов. Основные механизмы образования пленок и их структура будут рассмотрены в статьях по зарождению ядер и эпитаксии. Обзоры по электроосаждению, нанесению пленок из органических растворов и осаждению из паровой фазы, расширяющие представления о существующих методах нанесения пленок, а также статьи, посвященные полупроводниковым пленкам в связи с проблемой горячих электронов, заинтересуют многих физиков, занимающихся исследованиями в области твердого тела. Оптику тонких пленок также представляет ряд статей, причем круг рассматриваемых здесь вопросов будет весьма широк: методы измерений, металлические пленки, интерференционные фильтры и интерференционные фотокатоды. К этому перечню могут быть добавлены одна-две статьи, посвященные важным областям, не рассмотренным ранее.

Мы надеемся, что сборники «Физика тонких пленок» в будущем встретят такой же хороший прием, как и прежние выпуски, и выражаем признательность авторам статей и издательству «Академик пресс», благодаря которым стал возможным выход в свет этих обзоров, посвященных важной области физического исследования.

*Георг Хасс
Рудольф Э. Тун*

Июль 1966 г.

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК, ОДНОРОДНЫХ ПО ТОЛЩИНЕ^{1,2)}

К. Г. Берндт

1. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ И ИЗМЕРЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОК

1. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

а. Цвета тонких пленок. Оптические методы определения толщины тонких пленок или пластин, по-видимому, получили развитие раньше других методов. С тех пор как Ньютон [1] обнаружил, что цвет тонких предметов определяется их толщиной, этот эффект интенсивно используется для определения толщины пленок. Историческое развитие метода освещается в работе [11]. Метод основан на явлении «интерференции лучей равного наклона» на поверхности плоско-параллельной пластины: если падение луча на поверхность близко к нормальному и если пластина достаточно тонкая, расстояние между соседними интерференционными максимумами и минимумами столь велико, что вся площадь пластины (если она не слишком большая) окрашивается равномерно в один цвет. Если измеряется толщина диэлектрической пленки на металлической подложке, цвет пленки определяется также скачком фазы световой волны на поверхности раздела диэлектрик — металл. В обзоре Метфессела [7] рассмотрены различные методы, использующие цвета интерференции для определения толщины пленок.

При измерениях толщины в процессе напыления пленки в отраженных лучах рассматривается цвет контрольной пластины, находящейся вблизи образца [12]. С увеличением толщины

¹⁾ Перевод статьи отредактирован канд. физ.-мат. наук А. Г. Жданом. — *Прим. ред.*

²⁾ При переводе опущен ряд вопросов, рассматриваемых в данном обзоре, в частности методы контроля и измерения скорости нанесения пленок (а также некоторые способы контроля их толщины), поскольку они более детально обсуждаются в книге «Тонкопленочная микроэлектроника» (ред. Л. Холлэнд), выпущенной в свет в русском переводе издательством «Мир» в 1968 г. В связи с этим несколько изменено название статьи. (В английском оригинале статья называется «Методы контроля и измерения толщины и скорости нанесения пленок и способы получения пленок, однородных по толщине».) — *Прим. ред.*

пленки окраска ее меняется, причем один и тот же цвет может повторяться несколько раз. Таким образом, если требуется измерить толщину готовой пленки, необходимо определить порядок интерференции. Если же контроль за толщиной пленки ведется в процессе напыления, надо следить за последовательностью изменения цветов и прекращать процесс напыления в момент, когда пленка окрашивается в определенный цвет. Опубликовано несколько таблиц для определения толщины пленок по их цвету; наиболее подробные таблицы составлены Мёнхом [11]. Значения толщины в ангстремах, приведенные в таблицах для воздуха, можно пересчитать для случая любого материала пленки путем деления на соответствующее значение показателя преломления n . Недостаток метода заключается в его субъективности: различные исследователи не наблюдают одного и того же цвета для пленок одинаковой толщины. Кроме того, необходимо знать дисперсию материала пленки, чтобы в расчетах использовать правильное значение n .

При напылении многослойных диэлектрических пленок обычно требуется, чтобы толщина каждого слоя была равна или кратна $\lambda/4$. Если напыляются чередующиеся слои двух материалов, необходимо много раз прекращать напыление каждого материала при достижении соответствующей (одной и той же) окраски. Эта многократность способствует появлению навыка точного определения цвета. Точность увеличивается при визуальном сравнении с пленкой, напыленной на свежую контрольную поверхность одновременно с напылением каждого слоя [12, 13]. Отражательная способность пленок, изготовленных таким способом [13], отличается от теоретического значения всего на 2—3%, что вполне достаточно для многих целей.

б. Фотометрические методы. Более точные и объективные измерения можно провести, если использовать в качестве детектора фотоэлемент. Толщину поглощающих пленок в процессе напыления можно определить, измеряя пропускание света с помощью фотоэлемента. Интенсивность проходящего света I определяется выражением

$$I = I_0 \exp(-4\pi Kt/\lambda_0), \quad (1)$$

где K — показатель экстинкции, t — толщина пленки. Однако как I , так и I_0 должны быть измерены *внутри* поглощающей среды [14]. Поэтому I_0 следует заменить на величину $(1 - R)$, сильно зависящую от t . Вычисления Хасса, проведенные на ЭВМ для алюминия и золота, показали, что даже для строгой зависимости оптического пропускания T от t [14, 15] графики $T(\%) - t(\text{Å})$ остаются в полулогарифмическом масштабе близкими к прямым линиям. Зависимости выходного сигнала фото-

умножителя от времени, полученные для Ni—Fe-пленок при постоянных скоростях напыления, также (в полулогарифмическом масштабе) имеют вид прямых линий [16]. Поскольку наклон прямых пропорционален скорости напыления, экспериментально наблюдаемые зависимости позволяют оценить скорость и ее изменения в процессе напыления. Этот же принцип используется для нахождения распределения толщины с помощью денситометра (см. разд. II. 2).

Следует заметить, что описанный выше случай независимости R от толщины имеет место только для достаточно мелкозернистых пленок, которые обладают сплошностью при малой толщине (что действительно наблюдается для Ni—Fe-пленок [16]). Другие металлы могут вести себя иначе. Например, в случае серебра наблюдается линейное увеличение отражения с толщиной пленки вплоть до 300 Å, а при больших толщинах — примерно экспоненциальное уменьшение пропускания [17]. Вопрос о применимости данного метода к исследованию конкретного металла следует, таким образом, решать после контрольных измерений.

В случае непоглощающих пленок на диэлектрической подложке ситуация совершенно другая: интерференция, возникающая в тонких пленках, приводит, как описано выше, к эффектам окрашивания. Кроме того, важна относительная величина показателей преломления пленки n_f и подложки n_s . Если измеряется пропускание света на определенной длине волны λ , то при увеличении толщины пленки в случае $n_f > n_s$ пропускание сначала уменьшается (достигая минимума при толщине, равной $\lambda/4$), затем увеличивается и проходит через максимум при толщине, равной $\lambda/2$ и т. д. Максимумы будут наблюдаться при толщине, определяемой равенством $nt = m\lambda/2$, а минимумы — при толщине, соответствующей равенству $nt = (2m+1)\lambda/4$ (где t — физическая толщина пленки, n — показатель преломления, m — целое число). Положения максимумов и минимумов меняются местами, если измеряется отражение. Последовательность появления максимумов и минимумов также меняется на обратное для $n_f < n_s$ по сравнению со случаем $n_f > n_s$.

В большинстве случаев практического использования диэлектрических пленок оптическая толщина отдельных слоев должна как раз быть равной или кратной $\lambda/4$. Таким образом, в этих случаях можно легко измерить толщину методом, который позволяет с достаточной точностью фиксировать максимумы и (или) минимумы отраженного или прошедшего света в процессе напыления пленки. Для этой цели в настоящее время широко используются фотоэлементы. Дюфур [17, 18], по-видимому, первый применил схему, в которой пропускание или

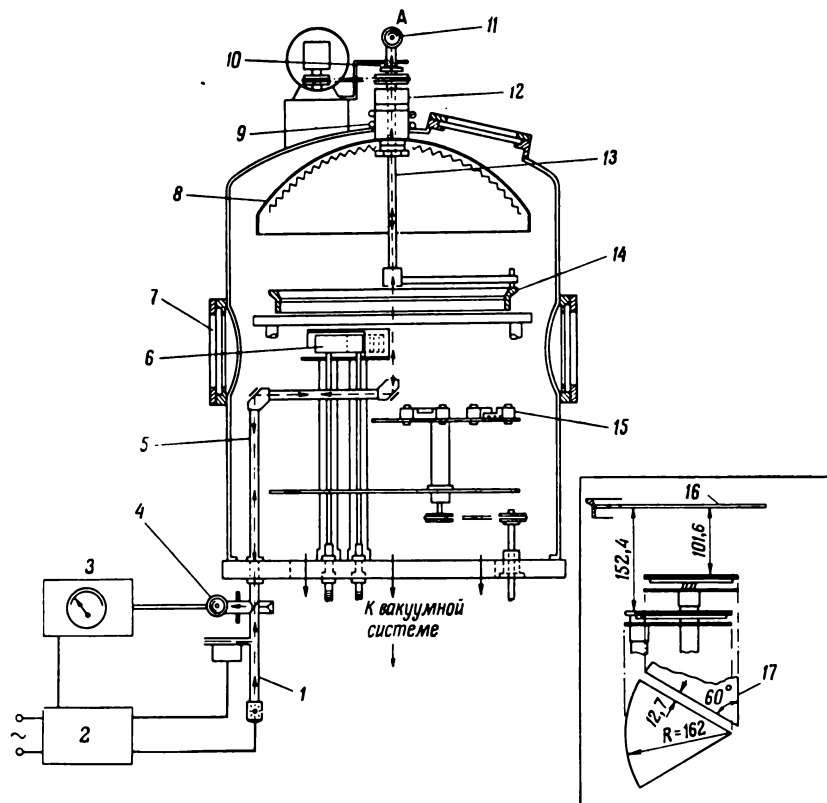
отражение пленки измерялось на выпуклой или двояковогнутой линзах, помещаемых вблизи изготавливаемого образца и используемых в качестве контрольной подложки. Несколько отличающийся метод описан Тернбаллом и Белком [13].

Фремонт [19] разработал метод измерения толщины пленок, основанный на использовании модулированного светового луча. Кроме того, он применил цветные светофильтры, позволявшие варьировать длину волны и, следовательно, толщину пленок в соответствии с условием $\lambda/4$. Дополнительные данные о технологии получения многослойных покрытий и соответствующих источниках ошибок содержатся в работах [20—22].

Хасс и сотрудники применили аналогичные способы для контроля толщины пленок зеркальных покрытий, обладающих очень высокой отражательной способностью в области вакуумного ультрафиолета (вплоть до $\lambda=1100 \text{ \AA}$) [23], а также для контроля толщины пленок SiO_2 , наносимых на поверхность спутников для стабилизации их температуры в межпланетном пространстве [24]. Покрытия таких зеркал состоят из непрозрачного слоя серебра и верхнего слоя MgF_2 толщиной $\sim 250 \text{ \AA}$. Эта толщина меньше чем $\lambda/4$ даже в области ультрафиолета. Для контроля толщины столь тонких пленок MgF_2 в работе Бернинга и сотр. [25] приводится калибровочная кривая, построенная по результатам измерения уменьшения отражения от поверхности стеклянной подложки при $\lambda=3900 \text{ \AA}$. Для измерения уменьшения отражения с высокой точностью использовалась растянутая шкала, в которой изменение отражения на 4,4% соответствует 100 делениям.

Довольно сложная система контроля была описана Аувертером [26]. Описания различных типов контролируемых систем вместе с экспериментальными результатами даны в работах [27—29]. Богеншютц и сотр. [30] проанализировали методы абсолютного определения толщины, основанные на измерении пропускания или отражения. С целью иллюстрации этой важной серии методов далее рассматривается наиболее современная система, разработанная Штекельмахером и др. [31, 32].

В этой системе в качестве источника света используется накаливаемая вольфрамовая нить. Луч света после модуляции с частотой 33 гц и расщепления попадает в вакуумную систему, внутри которой коллимируется и падает на образец — подложку (фиг. 1). Толщину пленок на подложке можно измерить в процессе напыления либо по величине пропускания, измеряемого с помощью фотоэлемента, расположенного в верхней части вакуумной камеры, либо по величине отражения. В последнем случае луч, используемый для измерения толщины, после отражения от пленки возвращается назад вдоль той же коллими-



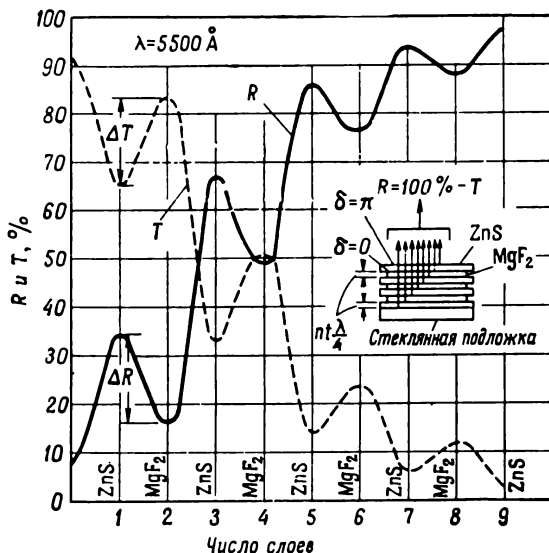
Ф и г. 1. Схематическое изображение оптической и вакуумной систем, используемых для изготовления многослойных диэлектрических покрытий [31].

1 — фотометрическая головка; 2 — источник питания; 3 — усилитель; 4 — фотоэлемент для работы в режиме отражения; 5 — световод; 6 — сильноточные электроды; 7 — смотровое окно; 8 — радиационный нагреватель; 9 — витки водяного охлаждения корпуса вакуумного уплотнения; 10 — стеклянное окно; 11 — фотоэлемент для работы в режиме пропускания; 12 — вакуумное уплотнение с двойным шариковым подшипником для передачи вращения в вакуумную камеру; 13 — полый приводной вал; 14 — вращающийся подложкодержатель; 15 — турельная шести-позиционная испарительная головка; 16 — подложкодержатель; 17 — секторные катоды.

рующей трубки и отклоняется тем же расщепляющим устройством в направлении второго фотоэлемента.

Переменный сигнал с фотоэлементов подается на узкополосный усилитель, настроенный на частоту модуляции (33 гц). Усилитель не пропускает низкочастотных сигналов, связанных с постоянным или медленно меняющимся световым фоном, а также сигналов на высоких частотах, связанных с излучением нитей, ламп и т. д. Эта избирательность значительно снижает уровень шумов, что весьма существенно. Так как фотоэлементы

прокалиброваны в процентах пропускания или отражения, данная система позволяет определять не только толщину диэлектрической пленки, кратную $\lambda/4$, которой соответствуют максимумы и минимумы сигнала, но и промежуточные толщины диэлектрических пленок, а также толщину полупрозрачных металлических пленок. Детали устройства фотоизмерительного усилителя и механических узлов установки приведены в работах [31, 32].



Фиг. 2. Зависимость отражения R и пропускания T многослойного покрытия от числа чередующихся диэлектрических слоев [31].

Многие типы фильтров изготавливаются в настоящее время путем попеременного нанесения четвертьволновых слоев двух диэлектрических материалов, один из которых имеет высокий, а другой низкий показатель преломления. На фиг. 2 показано изменение отражения и пропускания с увеличением числа слоев в фильтре. Различие между интенсивностью света, прошедшего или отраженного, в максимуме и в ближайшем минимуме с увеличением числа слоев прогрессивно уменьшается; при этом соответственно становится все меньше разность сигналов, снимаемых с фотоэлементов. Это означает, что острота экстремумов падает, а следовательно, уменьшается и точность, с которой определяется момент окончания напыления и обеспечивается желаемая толщина пленки. Для устранения этого

недостатка в системе Штекельмахера [31, 32] предусмотрено увеличение коэффициента усиления усилителя в процессе напыления.

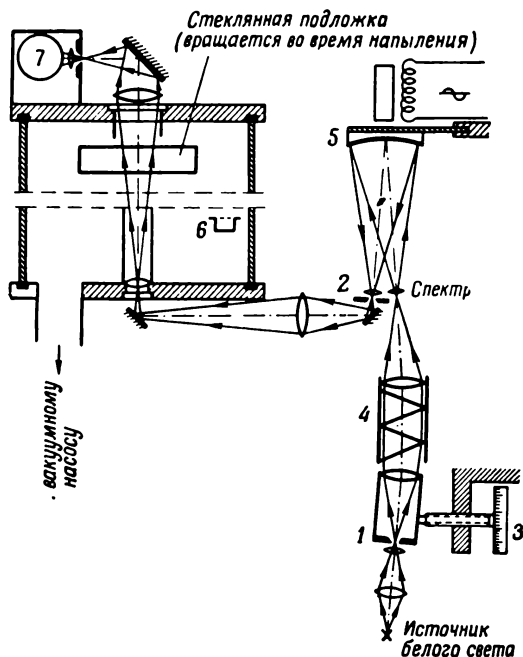
Линдберг и Ирланд [33] использовали два фотоэлемента, соединенных последовательно. Один из них освещался лучом, отраженным от образца, другой — светом от источника с регулируемой интенсивностью. Последняя регулировалась оператором таким образом, что в каждом максимуме наблюдалось отклонение гальванометра на всю шкалу независимо от интенсивности света, падающего на первый фотоэлемент. Так, контролируя отражение света от образца и не прибегая к контрольным подложкам, удавалось напылить до 15 слоев.

В установках Анданта [34] и Шрайбера и Вендта [35] возможно прямое сравнение интенсивности луча до и после отражения от образца. Другие устройства используют контрольные подложки, расположенные вблизи подложки, на которую напыляется многослойная система; после каждого второго или четвертого слоя контрольные подложки заменяются новыми (непокрытыми). Наивысшая чувствительность может быть достигнута путем сочетания обеих методик [36].

Если для контроля толщины используется белый свет, соответствующая длина волны λ (в долях которой измеряется оптическая толщина слоя) выделяется одним или несколькими фильтрами, помещенными на пути луча перед фотоэлементом [31, 32]. Этот прием во многих случаях дает удовлетворительные результаты, хотя фильтры не выделяют вблизи основной длины волны достаточно узкой полосы, которая может потребоваться при изготовлении узкополосных фильтров. В последнем случае желательно заменить фильтры спектрографом. Другая возможность заключается в использовании монохроматического источника света, в частности лазера, интенсивность излучения которого чрезвычайно высока [36].

Основные трудности при контроле толщины четвертьволновых слоев в любой из описанных систем связаны с тем, что процесс напыления необходимо прерывать в момент, когда отражение или пропускание света пленкой достигает максимума или минимума. В этот момент скорость изменения сигнала невелика. В таких случаях полезно записывать изменение сигнала на самописце [36]. Тогда, наблюдая за кривой на самописце, производят «интегрирование на глаз» на участке, предшествующем экстремуму, положение которого удастся при этом определить гораздо точнее, чем при использовании гальванометра или миллиамперметра (особенно при наличии шумов). Однако и это еще не дает удовлетворительных результатов при изготовлении узкополосных фильтров. Впервые эту проблему пытались

решить Джиакомо и Жакино [37, 38]. В соответствии с использованной ими схемой (фиг. 3) луч белого света сначала проходит монохроматор, а затем отражается от вогнутого зеркала. Зеркало подвешено на пружине, которая колеблется с частотой N под действием электромагнита, укрепленного выше. Колебания зеркала происходят вокруг оси, параллельной щели 2,



Фиг. 3. Оптическая и вакуумная системы, использовавшиеся в работе [38].

1, 2 — щели; 3 — селектор длины волны; 4 — диспергирующая система монохроматора; 5 — вогнутое зеркало; 6 — тигель; 7 — фотоумножитель.

так что длина волны выходящего света модулируется с частотой N : $\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \cos 2\pi Nt$. Если луч проходит через пленку с пропусканием $T(\lambda)$, то сигнал, поступающий на фотоэлемент, можно записать в виде

$$T(\lambda) = T(\lambda_0) + \left(\frac{dT}{d\lambda}\right)_{\lambda_0} \Delta\lambda \cos 2\pi Nt + \left(\frac{d^2T}{d\lambda^2}\right)_{\lambda} \Delta\lambda \cos^2 2\pi Nt + \dots \quad (2)$$

Амплитуда сигнала на частоте N пропорциональна, таким образом, $(dT/d\lambda)_{\lambda_0}$ и исчезновение сигнала происходит в момент, когда пропускание пленки достигает максимума или минимума.