

ИЗМЕРЕНИЕ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Т. Н. Крылова, И. Ф. Бохонская и Г. А. Каранетян

С помощью эллипсометрического и спектрофотометрического методов выполнены измерения толщины и показателя преломления тонких слоев окислов разного показателя преломления толщиной 100—6000 Å, полученных нанесением из гидролизующихся растворов, а также путем выщелачивания поверхности стекла. Показано, что ошибки в результатах измерений являются в основном следствием неоднородности показателя преломления пленок по толщине, что подтверждается расчетом и экспериментальным воспроизведением пленок с заданным изменением показателя преломления.

Наиболее чувствительные методы определения оптических постоянных тонких слоев диэлектриков (толщины h и показателя преломления n) на поверхности стекла и других прозрачных сред основаны на анализе света, отраженного от поверхности с пленкой: эллипсометрия и спектрофотометрия. В обоих случаях мерой измерения служит длина световой волны λ .

Математической основой методов служат видоизмененные формулы Френеля, полученные с учетом наличия инородного слоя на отражающей поверхности. Основная формула спектрофотометрии выражает зависимость коэффициента отражения от показателей преломления окружающей среды, подложки и тонкого слоя, его толщины и длины световой волны

$$R = \frac{R_{12} + R_{23}e^{-2i\delta}}{1 + R_{12}R_{23}e^{-2i\delta}}, \quad (1)$$

где R_{12} и R_{23} — коэффициенты Френеля, полученные для двух границ раздела слоя с подложкой и окружающей средой; $\delta = (2\pi/\lambda)nh \cos \varphi_2$ — разность хода лучей в пленке; φ_2 — угол преломления света в пленке, падающего под углом φ_1 из окружающей среды. Пользуясь общей формулой (1), можно рассчитать значения коэффициентов Френеля для s - и p -составляющих отраженного света, откуда получается известная зависимость эллипсометрии, связывающая параметры эллиптичности отраженного света ψ и Δ с оптическими характеристиками слоя

$$R_p/R_s = \operatorname{tg} \psi e^{-i\Delta}. \quad (2)$$

Эллипсометрия прозрачных пленок

Эллипсометрия тонких пленок на поверхности металлов и полупроводников путем определения углов Δ и ψ получила широкое применение. При исследовании прозрачных пленок на поверхности прозрачных оптических сред возникают затруднения из-за малой интенсивности отраженного света, особенно при толщине пленок порядка 100 Å и малой разнице показателя преломления с подложкой.

В зависимости от толщины пленки используются различные приближения формулы (2). При толщине пленок порядка 100 \AA и меньше используется первое приближение с учетом значений h/λ . Измерения проводятся при угле максимальной поляризации φ_p (главный угол падения), практически совпадающим с углом Брюстера φ_B ($\Delta = \pi/2$), и угол эллиптичности составляет единицы и десятки минут. С ростом толщины слоя между углами φ_p и φ_B наблюдается заметное расхождение $\Delta\varphi = \varphi_p - \varphi_B$. С учетом членов второго порядка $(h/\lambda)^2$ получена зависимость между оптическими характеристиками n и h пленки и параметрами эллиптически поляризованного отраженного света $\Delta\varphi$ и ψ [1, 2]. Этот метод, именуемый в литературе «эллипсометрией главного угла падения», используется только для исследования поверхности прозрачных диэлектриков. Последние годы он все больше находит применение для исследования тонких пленок, характеризующих исходное состояние поверхности стекла при ее различной обработке [3-7]. При измерении оптических характеристик слоев, толщина которых соизмерима с длиной световой волны, суммирование лучей, многократно отраженных от поверхностей раздела пленки с подложкой и окружающей средой, приводит к основным выражениям (1) и (2), служащим для определения оптических постоянных по параметрам эллиптичности ψ и Δ . Эта методика широко применяется при создании большого комплекса интерференционных покрытий [8, 9]. Изложенные выше возможности эллипсометрии обеспечивают определение оптических параметров прозрачных пленок толщиной от нескольких до 3000 \AA и более.

Исследования показали, что поскольку методом главного угла падения определение параметров φ_p и ψ осуществляется не точнее, чем $\pm 1'$, то для пленок в пределах 100 \AA показатель преломления не подлежит точному определению, ввиду того что изменения $\Delta\varphi$ составляют при этом десятки секунд. Некоторая оценка его возможна при разнице показателей пленки и подложки в $0.2-0.3$. Значения угла ψ очень чувствительны к наличию пленки даже в $5-50 \text{ \AA}$ при разнице показателей порядка 0.05 . Эллипсометрию главного угла падения удобно использовать в пределах толщины пленок $300-400 \text{ \AA}$, особенно при малой разнице показателей преломления. При большей разности последних, например порядка 0.5 , методика $\Delta-\psi$ эллипсометрии дает достаточно надежные результаты для пленок в 300 \AA .

Спектрофотометрия прозрачных пленок на непоглощающей подложке

Толщина и показатель преломления определяются по положению и интенсивности экстремумов на спектральной кривой коэффициента отражения в используемой области спектра. Основой спектрофотометрии служит выражение (1). Обычно минимальная измеряемая величина составляет четверть длины волны коротковолновой части выбранного участка спектра — положению первого экстремума. Вместе с тем расчет показал, что при разнице в показателях преломления с подложкой в $0.2-0.3$ наличие пленки в $200-400 \text{ \AA}$ дает вполне ощутимое изменение отражения. Так, если на стекле $n_p = 1.518$ наличие пленки в 200 \AA с показателем преломления 1.45 уменьшает отражение в области $5000-5500 \text{ \AA}$ на 0.07% , то на стекле $n_p = 1.678$ такая пленка дает уменьшение на 0.3% , а при толщине в 400 \AA — соответственно на 0.15 и 0.65% . При разнице показателей в 0.5 уже пленка в 100 \AA дает ощутимое изменение на 0.5% , а пленка в 300 \AA — на 2.0% . Эти результаты частично иллюстрируют сплошные кривые на рис. 1, а и 1, б. Здесь исходные значения спектрального отражения для подложки рассчитаны с учетом дисперсии стекла. Заметное влияние последней сказывается только в пределах толщины

пленок в 200 Å. Для 400 Å оно незначительно, а для 600 Å кривые с учетом и без учета дисперсии практически совпадают.

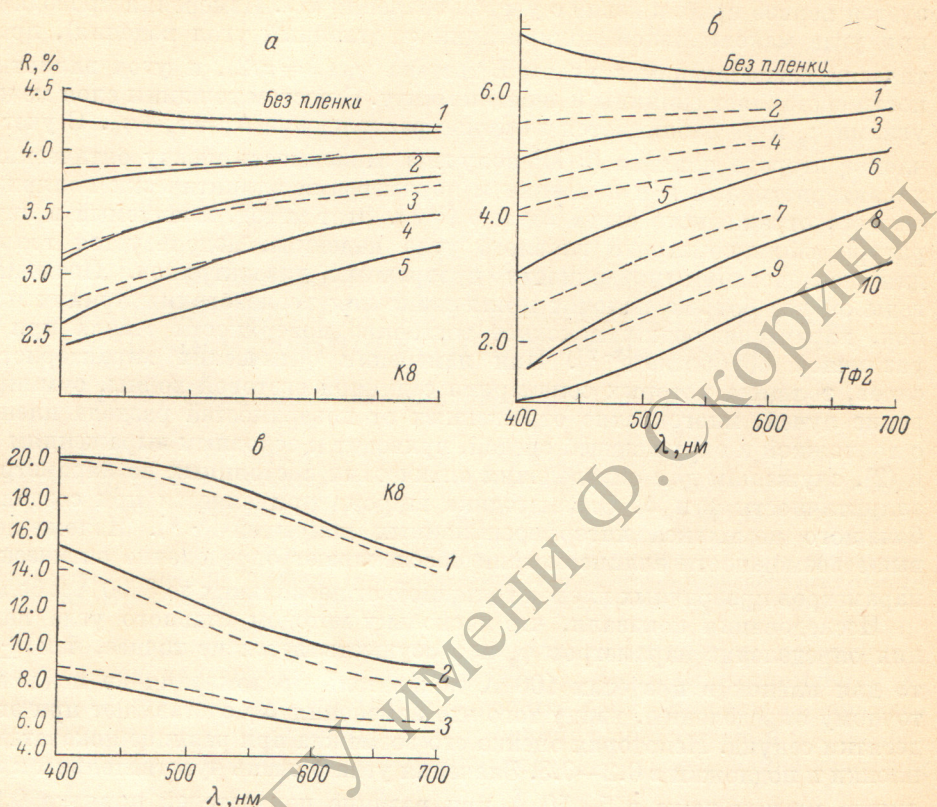


Рис. 1. Спектральное отражение от поверхности стекол с пленками оптической толщиной 200—1000 Å.

a — пленки: показателем преломления 1.45; стекло $n_D=1.518$ (получены из раствора): 1 — 200, 2 — 400, 3 — 600, 4 — 800, 5 — 1000 Å, *б* — пленки с показателем преломления 1.45; стекло $n_D=1.678$ (получены выпечиванием): 1 — 200, 2 — 150, 3 — 400, 4 — 220, 5 — 640, 6 — 600, 7 — 700, 8 — 800, 9 — 940, 10 — 1000 Å. *в* — пленки с показателем преломления 2.0; стекло $n_D=1.518$ (получены из раствора): 1 — 1000, 2 — 600, 3 — 300 Å.

Выполнение расчетов и обработка экспериментальных данных для обоих методов проводилась с помощью ЭВМ и с использованием составленных номограмм [10].

Эксперимент

Выполненная работа состоит в сопоставлении результатов измерения тонких пленок двумя описанными методами для более объективной оценки получаемых результатов. Основная задача — это создание пленок заданной толщины и показателя преломления толщиной от 100 Å для обеспечения возможности моделирования однородных и неоднородных слоев с заданным изменением показателя преломления.

Пленки с показателями преломления в пределах 1.45—2.20 из слоев SiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 , TiO_2 получали из растворов соответствующих легко гидролизующихся соединений и их смесей с последующим прогревом при 350—400° С, а также обработкой стекла в разбавленных растворах кислот [11].

На рис. 2 представлены результаты эллисометрии. Кривая 1 показывает рост толщины пленки SiO_2 (ось ординат) при последовательном нанесении 12 слоев по 100 Å из 1% раствора $\text{Si}(\text{CC}_2\text{H}_5)_4$ (ось абсцисс, верхняя шкала). Прямая характеризует ожидаемую толщину. Точки,

отмеченные кружками, — результаты измерения методом главного угла падения; отмеченные крестами — результаты измерения углов $\Delta-\psi$. В области толщин слоев порядка 500 \AA результаты обоих методов хорошо совпадают. Кривая 2 показывает рост пленки ZrO_2 при последовательном нанесении 10 слоев из 1%-го раствора ZrOCl_4 . Методом эллипсометрии главного угла падения определялись толщины в пределах 300 \AA . Кривая 3 характеризует рост пленки SiO_2 на кроне К-8 в зависимости от времени обработки (ось абсцисс, нижняя шкала) в 0.1 н. растворе HNO_3 при 80°C .

Разброс результатов при толщине пленок в $100-200 \text{ \AA}$, вероятно, отражает исходное состояние подложки. Наблюдалось, что определяемое значение показателя преломления слоев в $100-200 \text{ \AA}$ редко совпадает с его значением для более толстых слоев. Обычно оно выше у пленок с низким показателем преломления и ниже с высоким. Так, тонкие пленки ZrO_2

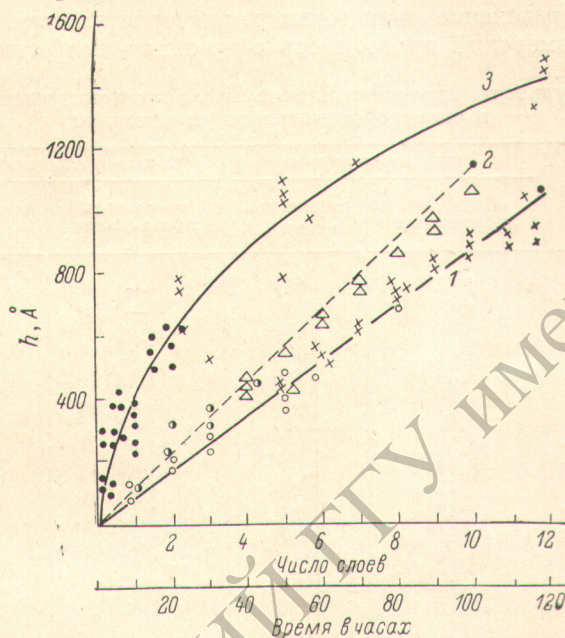


Рис. 2. Результаты эллипсометрии при последовательном нанесении слоев по 100 \AA . 1 — слои SiO_2 полученные из раствора; 2 — слои ZrO_2 полученные из раствора; 3 — слои SiO_2 полученные выщелачиванием стекла.

часто дают значение $1.6-1.7$ вместо свойственного ему 2.0 . Точками на прямых 1 и 2 сверху отмечены исходные толщины пленок SiO_2 и ZrO_2 , полученных из 12- и 10-процентных растворов. Некоторое уменьшение толщины пленок в $700-1000 \text{ \AA}$ по сравнению с ожидаемым можно объяснить уплотнением в результате многократного прогрева [13].

Результаты измерения спектрального отражения для пленок толщиной $200-1000 \text{ \AA}$ показаны штриховыми кривыми на рис. 1, а, в и относятся к пленкам, полученным из растворов, а на рис. 1, б — выщелачиванием. Цифры на штриховых кривых — результаты эллипсометрии. При малой толщине пленок здесь также встречаются расхождения. Можно полагать, что это результат наличия остаточного слоя на исходной поверхности.

Измерения методом главного угла падения проводились с помощью эллипсометра фирмы Gaertner (методом $\Delta\psi-\psi$ эллипсометрии) и на поляризационном гониометре при угле падения, равном 70° , с ртутной линией $\lambda=5461 \text{ \AA}$ (измерением $\Delta-\psi$). Спектральное отражение измерялось по сравнению с эталонным образцом с помощью спектрофотометра СФ-16 с насадкой для измерения отражения и на лабораторной установке ДП-658 с монохроматором ДМР-4 при угле падения порядка 10° .

Статистическая обработка большого числа полученных результатов по нанесению и измерению пленок SiO_2 в 100—400 Å толщиной позволила приблизительно оценить суммарную ошибку толщины полученных слоев: для пленок в 100 Å ошибка порядка 30%, в 200 Å — 14%, в 300—400 Å — 7—10%.

Сравнение результатов измерения спектрофотометрическим и эллипсометрическим методами

В таблице приведены результаты измерения двумя методами пленок SiO_2 , полученных при последовательном нанесении 15 слоев по 400 Å из 4% раствора $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Оптическая толщина слоев возросла с 400 Å до 6000 Å. Определение оптических характеристик пленок из эллипсометрических измерений проводилось с помощью графических зависимо-

Результаты измерения пленок SiO_2 эллипсометрическим и спектрофотометрическим методами

Номер слоя	Эллипсометрические		Спектрофотометрические	
	показатель преломления	оптическая толщина, Å	показатель преломления	оптическая толщина, Å
1	1.43	440	—	400
2	1.43	820	—	800
3	1.43	1160	1.45	1300
4	1.43	1480	1.44	1500
5	1.44	1950	1.45	2000
6	1.46	2330	1.45	2500
7	1.47	2440	—	2900
8	1.50	2410	1.46	3325
9	1.48	4586	1.45	3850
10	1.45	4430	1.45	4325
11	1.43	4810	1.45	4800
12	1.44	5200	1.44	5150
13	1.44	5600	1.45	5575
14	1.44	6020	1.45	6150
15	1.47	6120	1.45	6450

стей, пример которых дан на рис. 3. Крестиками отмечены экспериментальные данные, а число указывает порядковый номер слоя. Поскольку слои наносились из одного раствора в одинаковых условиях, можно ожидать, что их показатель преломления должен сохранять постоянное значение, что приблизительно и показывают спектрофотометрические данные. Результаты эллипсометрии, приведенные на графике, дают периодическое изменение показателя преломления в пределах 1.43—1.50. Там, где наблюдается расхождение показателей преломления, определяемых двумя методами, имеет место и расхождение в определении толщины слоев.

Известно, что неоднородность показателя преломления по толщине наиболее отчетливо проявляется при оптической толщине слоев, кратной половине длины волны, что и наблюдается у слоев 7, 8, 9, поскольку измерения проводились с длиной волны 5461 Å [9].

Анализ полученных результатов, выполнение соответствующих расчетов и экспериментальное моделирование ряда неоднородных пленок из тонких слоев с переменным показателем преломления дают основание полагать, что наблюдаемые расхождения являются результатом неоднородности показателя преломления пленок по толщине. Последнее приводит к неравномерному смещению положения и различной глубине и высоте экстремумов на спектральной кривой отражения. Так, однородная пленка с показателем преломления 1.45, оптической толщиной в 1250 Å дает отражение в минимуме порядка 2.6%, а с показателем пре-

ломления 1.43 — порядка 2.15%. Близкое отражение дает пленка, у которой показатель преломления неоднороден: на границе с воздухом он равен 1.45 и уменьшается к границе с подложкой до 1.43. При таком или обратном направлении изменения показателя преломления ошибка в определении толщины может достигать 250 Å, т. е. порядка 20%.

Влияние неоднородности слоев на результаты эллипсометрии изучалось на моделях неоднородных пленок, полученных из смесей растворов, а также при нагревании исследуемых слоев при разных температурах, начиная с более высоких.

Было показано следующее. Если однородная пленка с показателем преломления 1.45 имеет оптическую толщину в 1340 Å, то при показателе преломления, изменяющемся в пределах 1.48—1.45 (более высокое зна-

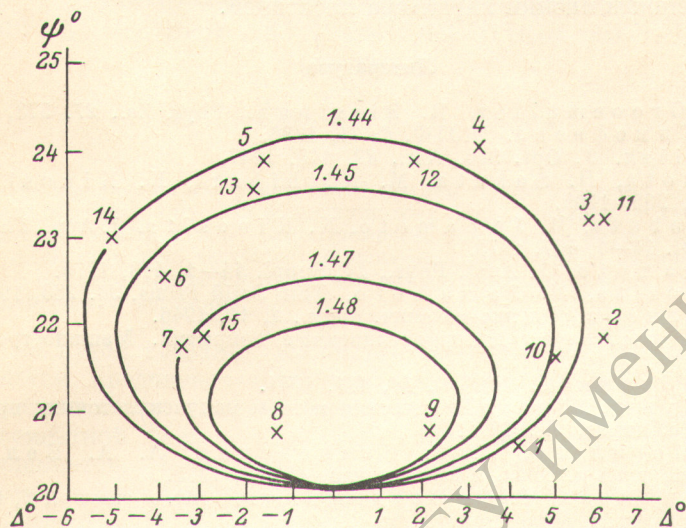


Рис. 3. График зависимости показателя преломления и оптической толщины пленок от параметров отраженного эллиптически поляризованного света.

чение на границе с подложкой), эллипсометрия дает оптическую толщину, равную 1250 Å. При более значительном изменении показателя преломления от 1.50 до 1.45 получаемое значение оптической толщины уменьшается до 750 Å. При изменениях порядка 1.55—1.45 результаты измерений не дают реальных значений толщины.

При обратном ходе изменения показателя преломления (с возрастанием его от подложки к границе раздела с воздухом) от 1.45 до 1.50 измерение дает сильно завышенную толщину порядка 2100 Å. Выполненное исследование большого количества образцов стекла с различными покрытиями показало, что характер неоднородности показателя преломления слоев может быть очень разнообразным. Он определяется структурой вещества покрытия и технологией его получения: термообработкой, концентрацией раствора, условиями протекания гидролиза и др. При соблюдении стабильных условий удается получать достаточно однородные покрытия толщиной, соизмеримой с длиной световой волны.

Пленки, полученные выщелачиванием поверхности силикатных стекол, как показали измерения спектрального отражения и данные эллипсометрии, при значительной оптической толщине в 2000—4000 Å и более достаточно однородны. Однако анализ спектральной кривой коэффициента отражения и выполненные расчеты показали, что на границе раздела с подложкой и основным слоем кремнезема имеется тонкий переходный слой с промежуточным значением показателя преломления между подложкой и пленкой. Это наиболее отчетливо проявляется у тяжелых флинт-ов с высоким показателем преломления, где наблюдалось, что у пленки

оптической толщиной в 4400 переходный слой составлял около 400—500 Å, т. е. порядка 10%. В литературе имеются указания на аналогичные явления, наблюдаемые у значительно более толстых слоев на поверхности натрово-силикатных стекол [12].

Эллипсометрия очень чувствительна к наличию неоднородности в пленках, однако спектрофотометрия обычно дает возможность получить более четкие представления о характере обнаруженной неоднородности. Расхождения в данных измерений разными методами часто дают более объективную оценку наблюдаемому явлению. Отличие результатов, полученных для реальных пленок, от того, что свойственно идеальной однородной пленке, не только позволяет оценить возможную ошибку, но может послужить основой создания методики исследования неоднородности пленок и оценки характера последней.

Литература

- [1] J. Th. Groosmüller, R. Sissingh. Phys. Zs., 27, 578, 1926.
- [2] Н. Ф. Тимофеева. ЖЭТФ, 6, 71, 1936.
- [3] A. Vašíček. J. Opt. Soc. Am., 37, 145, 1947.
- [4] H. Yokota, H. Sakata, M. Nishibori, K. Kinoshita. Surf. Sci., 16, 265, 1969.
- [5] S. Kawabata, M. Yamamoto, K. Kinoshita. J. Appl. Phys. Japan, 14, Suppl. 14—1, 407, 1975.
- [6] M. Yamamoto. J. Appl. Phys., 14, Suppl. 14—1, 443, 1975.
- [7] K. Kinoshita, M. Yamamoto. Thin Solid Films, 34, 283, 1976.
- [8] А. Г. Власов. Оптико-механич. пром., 2, 11, 1946.
- [9] Т. Н. Крылова. Интерференционные покрытия. Машиностроение, Л., 1973.
- [10] И. В. Обреимов. ЖЭТФ, 14, 431, 1944.
- [11] Н. В. Суйковская. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. «Химия», Л., 1971.
- [12] В. В. Могилева, И. С. Ивановская, А. А. Белюстин, М. М. Шульц. Физ. и хим. стекла, 4, 465, 1975.
- [13] Т. Н. Крылова, Г. О. Богдыкьянц. Опт. и спектр., 9, 644, 1960.

Поступило в Редакцию 14 марта 1979 г.
