



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **111537** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)  
**C23C 28/00**  
**G02B 1/10** (2015.01)  
B82Y 35/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<p>(21) Номер заявки: <b>u 2016 05613</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>24.05.2016</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.11.2016</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.11.2016, Бюл.№ 21</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Першин Юрій Павлович (UA), Девізенко Олександр Юрійович (UA), Кондратенко Валерій Володимирович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b></p>
--	--

**(54) СПОСІБ ВИМІРУ ГУСТИНИ ШАРІВ НАНОМЕТРОВОЇ ТОВЩИНИ**

**(57) Реферат:**

Спосіб виміру густини шару нанометрової товщини полягає в нанесенні шару на підкладку, записі малокутової кривої віддзеркалення монохроматичного рентгенівського випромінювання від шару, вимірі величини критичного кута повного зовнішнього віддзеркалення, визначенні індексу показника заломлення шару і обчисленні по ньому густини шару. На різні підкладки наносять серію багатошарових плівок, що складаються з періодично розташованих шарів різних компонентів, в якій послідовно змінюють товщину шару щонайменше одного з компонентів, по малокутових кривих віддзеркалення визначають період багатошарової плівки і товщину шару змінної товщини. Індекс показника заломлення шару змінної товщини визначають по тангенсу кута нахилу залежності добутку періоду багатошарової плівки і індексу показника заломлення шару змінної товщини від товщини шару змінної товщини.

**UA 111537 U**



Корисна модель належить до галузі приладобудування, зокрема до відлагодження технології виготовлення багатошарових рентгенівських дзеркал (БРД), що працюють в діапазоні довжин хвиль м'якого рентгенівського випромінювання 0,3-70,0 нм. Вона може бути використана при створенні приладів на основі цих рентгенооптичних елементів.

5 Відомий спосіб виміру густини шарів, що полягає у визначенні відношення маси шару, вимірної за допомогою каліброваного кварцевого резонатора, до його товщини, вимірної за допомогою оптичного інтерферометра [1]. Недоліком методу є невисока точність визначення маси шару за допомогою кварцевого резонатора, оскільки із зміною товщини шару калібровані значення плывуть. Помилка виміру густини шарів в цьому випадку перевищує 10 % [2].

10 Відомий також спосіб визначення густини шарів шляхом виміру маси і хімічного складу нанесеного шару методом зворотного резерфордівського розсіяння (ЗРР) високого розділу і виміру його товщини методом малокутової рентгенівської рефлектометри [3]. Недоліком цього методу є відносно висока помилка (20-50 %) у визначенні густини шару малої товщини (менше 10 нм), оскільки така товщина близька до нижньої межі чутливості методу ЗРР, а також із-за

15 можливої взаємодії поверхні тонкого шару з довколишньою атмосферою. Крім того, цей метод відносно складний, оскільки при його реалізації необхідно використовувати два досить складних апарати (спектрограф ЗРР високого розділу і рентгенівський дифрактометр).

Найбільш близьким до пропонованої корисної моделі є спосіб виміру густини шарів [4], згідно з яким на підкладку наносять шар, записують малокутову криву віддзеркалення монохроматичного рентгенівського випромінювання від системи шар-підкладка. На кривій віддзеркалення вимірюють критичний кут ( $\theta_k$ ) повного зовнішнього віддзеркалення, за значенням критичного кута визначають індекс ( $\delta$ ) показника заломлення ( $n=1-\delta$ ) шару і по його величині судять про густину шару. З одного боку індекс  $\delta$ , показника заломлення в рентгенівській області пов'язаний з критичним кутом  $\theta_k$ , матеріалу шару наступним

20 співвідношенням [5]:

$$\delta = \theta_k^2 / 2 \quad (1)$$

( $\theta_k$  береться в радіанах). З іншого боку індекс,  $\delta$ , показника заломлення визначається фізичними властивостями матеріалу шару і задається наступним виразом [5]:

$$\delta = 2,7 \times 10^{-6} \frac{\rho}{\sum(c_i \times A_i)} \sum(c_i \times f_{i1}) \times \lambda^2, \quad (2)$$

30 де  $\rho$  - густина матеріалу шару,  $c_i$  - концентрація атомів і-го сорту в шарі,  $A_i$  - атомна маса атомів і-го сорту,  $f_{i1}$  - дійсна частина атомного чинника розсіяння (таблична величина) атомів і-го сорту,  $\lambda$  - довжина хвилі рентгенівського випромінювання. Комбінуючи формули (1) і (2), можна визначити шукану густину,  $\rho$ , шару. Недоліком цього способу є невисока точність визначення густини тонких (менше 10 нм) шарів, оскільки при критичному куті тонкий шар

35 (особливо легких матеріалів з атомним номером  $Z < 15$ ) може пробиватися рентгенівськими променями наскрізь і тому виміряна величина  $\theta_k$  буде спотворена впливом підкладки. Крім того, матеріал шару може взаємодіяти як з самою підкладкою, так і з довколишньою атмосферою (формуючи, наприклад, поверхневий окисний шар), що також наводить до спотворення реальної картини формування тонкого шару у вакуумних умовах.

40 Задачею корисної моделі є підвищення точності та надійності визначення густини шарів нанометрової товщини.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому способі виміру густини шарів нанометрової товщини, що полягає у нанесенні шару на підкладку, записі малокутової кривої віддзеркалення монохроматичного рентгенівського випромінювання від шару, вимірі величини

45 критичного кута повного зовнішнього віддзеркалення, визначенні індексу показника заломлення шару і обчисленні по ньому густини шару, згідно з корисною моделлю, на різні підкладки наносять серію багатошарових плівок, що складаються з періодично розташованих шарів різних компонентів, в якій послідовно змінюють товщину шару щонайменше одного з компонентів, по малокутових кривих віддзеркалення визначають період багатошарової плівки і товщину шару

50 змінної товщини, а індекс показника заломлення шару змінної товщини визначають по тангенсу кута нахилу залежності добутку періоду багатошарової плівки і індексу показника заломлення шару змінної товщини від товщини шару змінної товщини.

Суть корисної моделі полягає в тому, що використання багатошаровості дозволяє працювати з шарами нанорозмірної товщини ( $t \sim 1-10$  нм), використовуючи макропараметри багатошарової плівки (БП), тобто: а) період, який по величині більше товщини плівки ( $d > t$ ); б) загальна товщина БП, яка набагато більше товщини окремого шару ( $N(d) > t$ , де  $N$  - число періодів БП); в) індекс ( $\delta_{БП}$ ) показника заломлення БП, який можна зробити більше індексу

показника заломлення для одношарової плівки ( $\delta_{\text{БП}} > \delta_{\text{ш}}$ ). Оскільки макропараметри БП можна виміряти з більшою надійністю і точністю, точність і надійність виміру густини одношарової плівки також покращуються.

Для багатшарової періодичної плівки з шарами, що періодично чергуються, індекс ( $\delta_{\text{БП}}$ ) показника заломлення визначається виразом [6]:

$$\delta_{\text{БП}} = \Sigma(\delta_i \times t_i / d)$$

або

$$d \times \delta_{\text{БП}} = \Sigma(\delta_i \times t_i), \quad (3)$$

де  $t_i$  і  $\delta_i$  - товщини і індекси показника заломлення складових шарів БП, відповідно;  $d$  - період БП. Для серії БП, в якій міняється товщина лише одного з шарів, вираз (3) можна переписати у вигляді:

$$d(t_1) \times \delta_{\text{БП}}(t_1) = \delta_1 \times t_1 + \Sigma(\delta_{i-1} \times t_{i-1}) \quad (4)$$

або

$$d(t_1) \times \delta_{\text{БП}}(t_1) = \delta_1 \times t_1 + C, \quad (5)$$

де  $\Sigma(\delta_{i-1} \times t_{i-1}) = C$  - постійна величина. У виразах (4) і (5) період ( $d$ ) і  $\delta_{\text{БП}}$  є функціями змінної величини  $t_1$ . Ці величини ( $d$  і  $\delta_{\text{БП}}$ ) легко визначаються при обробці малокутових дифракційних кривих. Товщина  $t_1$  також експериментально визначається по вимірних швидкостях осадження і часу нанесення кожного шару. Тоді на графіці залежності  $d \times \delta_{\text{БП}}$  від  $t_1$ , тангенс кута нахилу дасть шукане значення  $\delta_1$ , і по цьому значенню, використовуючи формулу (2), визначають густину тонкого шару.

Нижче наведено два приклади, що пояснюють ефективність вживання запропонованого способу при визначенні густини тонких шарів. Перший приклад наведений для шарів з низьким атомним номером, в якому досліджуваним матеріалом є вуглець. Другий приклад демонструє можливість виміру густини шарів з високим атомним номером, в якому аналізованим матеріалом є вольфрам.

Методом прямого магнетронного розпилення ми виготовили три багатшарові плівки Со/С з товщиною шарів вуглецю, що змінюється в межах від 3,8 до 12,2 нм. Номінальна товщина шарів кобальту у всіх шарах була однаковою і складала ~3 нм. Загальна товщина БП Со/С була більше 200 нм, аби виключити вплив підкладки на критичний кут. Усі три багатшарові зразки були зняті на рентгенівському дифрактометрі у випромінюванні  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=0,154$  нм), і з дифракційної кривих витягували критичні кути і величини періодів БП. Оскільки в цих БП мінялася товщина лише вуглецю, та зміна періоду у різних БП пов'язано із зміною товщини лише вуглецевого шару. Знаючи різницю в періодах БП і час нанесення вуглецевих шарів, ми легко визначили швидкості осадження і товщини вуглецевих шарів в кожній БП. Вимірні дані приведені в таблиці.

Фіг. 1 демонструє залежність  $\delta \times d$  від товщини шарів вуглецю. Пряма, проведена через експериментальні точки, дає тангенс кута нахилу  $6,328 \times 10^{-6}$ , що відповідає індексу показника заломлення шарів вуглецю ( $\delta_{\text{С}}$ ) в багатшаровій плівці Со/С. Порівняння вимірної величини  $\delta_{\text{С}}$  з табличною ( $7,27 \times 10^{-6}$  для табличної густини вуглецю  $\rho_{\text{С}}=2,266$  г/см<sup>3</sup>) дозволяє встановити, що шари вуглецю товщиною 4-12 нм мають густину  $1,97 \pm 0,05$  г/см<sup>3</sup>, що приблизно на 11-15 % нижче за густини масиву. Відомо, що тонкі шари різних матеріалів мають нижчу густину в порівнянні з їх масивними аналогами [7]. Даний винахід дозволяє визначити кількісну характеристику цього відхилення.

У другому прикладі ми нанесли 5 різних багатшарових плівок W/Si, в яких послідовно змінювали товщину обох шарів при збереженні співвідношення між товщиною шарів Si і W ( $t_{\text{Si}}/t_{\text{W}}=2,86$ ) в кожному багатшаровому зразку. У тонкоплівковій системі W-Si можлива міжшарова взаємодія з утворенням силіцидних прошарків на міжфазних кордонах. Тому ми визначали густину шарів вольфраму лише для товщини  $t_{\text{W}} > 1,2$  нм, де за нашими даними з'являються монофазні шари аморфного вольфраму, вільні від силіцидів. На фіг. 2 показана залежність  $\delta \times d$  від товщини шарів вольфраму, аналогічна до приведеної на фіг. 1. Тангенс кута нахилу для прямої, проведеної через 5 експериментальних точок, має значення  $6,1 \times 10^{-5}$ . Проте, оскільки в другому прикладі ми від зразка до зразка міняли товщину обох компонентів, ця величина також несе інформацію про показник заломлення обох компонентів. З врахуванням співвідношень товщини шарів кремнію і вольфраму ми можемо переписати вираз (3) таким чином:

$$d(t_W, t_{Si}) \times \delta_{\text{БП}}(t_W, t_{Si}) = \delta_W \times t_W + \delta_{Si} \times t_{Si} + C =$$

$$= \delta_W \times t_W + \delta_{Si} \times 2,86 \times t_W + C =$$

$$= t_W \times (\delta_W + 2,86 \times \delta_{Si}) + C.$$

Таким чином, знайдене значення  $6,1 \times 10^{-5} = \delta_W + 2,86 \times \delta_{Si}$ . З літератури [7] відомо, що густина аморфних шарів кремнію, які нанесені методом розпилення, складає  $\sim 2,1 \text{ г/см}^3$ . Використовуючи це значення у виразі (2), ми визначаємо значення індексу показника заломлення для плівок кремнію:  $\delta_{Si} = 6,8 \times 10^{-6}$ . Тоді експериментальний індекс показника заломлення вольфраму буде рівний  $\delta_W = (6,1 - 2,86 \times 0,68) \times 10^{-5} \approx 4,15 \times 10^{-5}$ . Порівняння набутого значення з аналогічним табличним значенням ( $4,629 \times 10^{-5}$  для  $\rho_W = 19,263 \text{ г/см}^3$ ) дає експериментальну густину вольфраму  $\rho_W \approx 17,3 \pm 0,4 \text{ г/см}^3$ .

Використання даного винаходу дозволяє вирішити відразу декілька проблем, що виникають при вимірі густини тонких шарів. Наприклад: 1) окремий шар може мати товщину одиниці нанометрів (1-10 нм), проте захищений багат шаровістю від дії довколишньої атмосфери і підкладки; 2) велике число шарів виключає вплив підкладки як оптично, так і хімічно; 3) можна точніше вимірювати критичні кути для шарів легких матеріалів (Be, B<sub>4</sub>C, C, Mg, Al, Si), змістивши область виміру у бік великих критичних кутів при використанні в парі з ними шарів "важкого" матеріалу (Co, Cu, Mo, Ta, W і ін.); 4) дає можливість вимірювати товщину окремих шарів з точністю, краще ніж 0,01 нм, тобто з субмоноатомною точністю і так далі

Використання даного винаходу дозволить оптимізувати технологію виготовлення наноструктур (для магнітних, механічних, електронних, оптичних і інших вживань) загалом і багат шарових рентгенівських дзеркал зокрема.

Таблиця

Номинальні значення товщини шарів ( $t_c$ ,  $t_{Co}$ ) і періоди ( $d$ ) для виготовлених багат шарових плівок Co/C, а також виміряні величини критичних кутів ( $\theta_k$ ) на рентгенівській дифрактограмі

№	$t_c$ , нм	$t_{Co}$ , нм	$d$ , нм	$\theta_k$ , град.	$\delta \times 10^5$
1	3,85	2,98	6,81	0,639	1,553
2	7,97	2,95	10,92	0,561	1,197
3	12,21	2,88	15,09	0,526	1,052

Джерела інформації:

1. P. Viscor and D. Allan, "Non-destructive density measurements on thin films of amorphous germanium", Thin Solid Films, vol. 62, p. 259-263 (1979).

2. Martin Hüppauff, Klaus Bange and Bruno Lengeler, "Density, thickness and interface roughness of SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films on BK-7 glasses analyzed by X-ray reflection", Thin Solid Films, vol. 230, p. 191-198 (1993).

3. Amane Kitahara, Satoshi Yasuno and Kazuhisa Fujikawa, "Study of thin-film thickness and density by high-resolution Rutherford backscattering spectrometry and X-ray reflectivity", Transactions of the Materials Research Society of Japan vol. 34, No. 4, p. 613-615 (2009).

4. D. Windover, E. Barnat, J. Y. Kim, M. Nielsen, T.-M. Lu, A. Kumar, H. Bakhru, C. Jin, and S. L. Lee, "Thin film density determination by multiple radiation energy dispersive X-ray reflectivity", International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis, vol. 42, p. 590-600 (2000).

5. Зеркальная рентгеновская оптика, под ред. А.В. Виноградова. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989, 463 с.

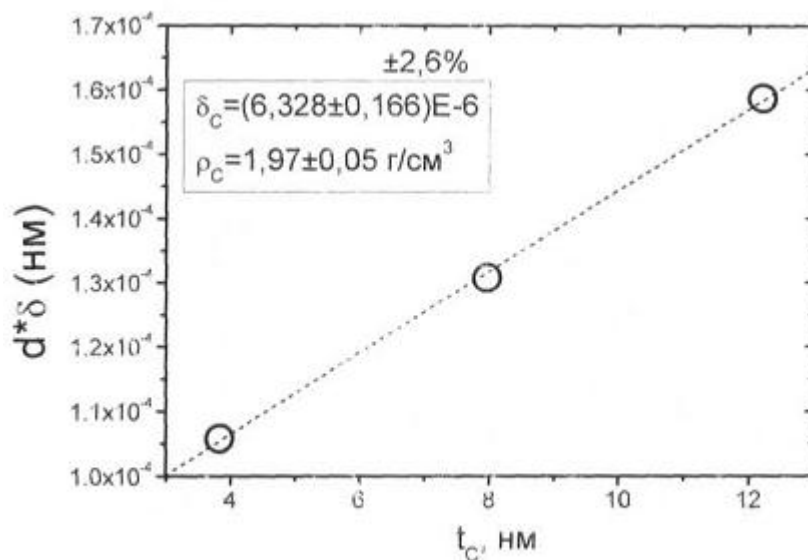
6. E. Spiller, Soft X-ray Optics, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, USA, 1994, 278 p.

7. J. Gautier, F. Delmotte, F. Bridou, M.F. Ravet, F. Varniere, M. Roullia, A. Jerome, I. Vickridge, "Characterization and optimization of magnetron sputtered Sc/Si multilayers for extreme ultraviolet optics", Appl. Phys. A, vol. 88, No. 4, p. 719-725 (2007).

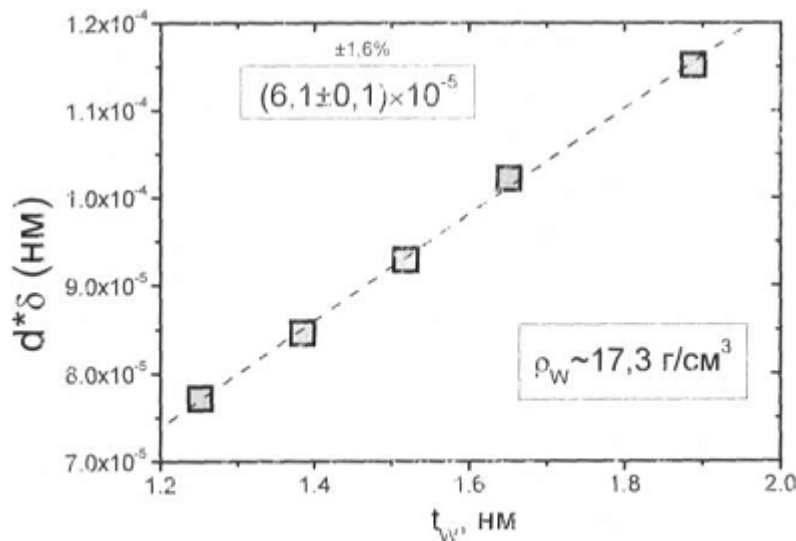
#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виміру густини шару нанометрової товщини, який полягає в нанесенні шару на підкладку, записі малокутової кривої віддзеркалення монохроматичного рентгенівського випромінювання від шару, вимірі величини критичного кута повного зовнішнього віддзеркалення, визначенні індексу показника заломлення шару і обчисленні по ньому густини

- 5 шару, який **відрізняється** тим, що на різні підкладки наносять серію багатшарових плівок, що складаються з періодично розташованих шарів різних компонентів, в якій послідовно змінюють товщину шару щонайменше одного з компонентів, по малокутових кривих віддзеркалення визначають період багатшарової плівки і товщину шару змінної товщини, а індекс показника заломлення шару змінної товщини визначають по тангенсу кута нахилу залежності добутку періоду багатшарової плівки і індексу показника заломлення шару змінної товщини від товщини шару змінної товщини.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601