

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский университет  
«Высшая школа экономики»

*На правах рукописи*

Монахов Иван Сергеевич

**Рентгенорефлектометрическое исследование формирования,  
морфологии и кинетики роста металлических и  
полупроводниковых наноразмерных пленок**

**РЕЗЮМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук НИУ ВШЭ

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
Бондаренко Геннадий Германович

Москва – 2019

## **Постановка проблемы**

Непрерывное совершенствование методов исследования наноматериалов и наноструктур обусловлено необходимостью решения актуальных проблем материаловедения низкоразмерных систем и является общемировой тенденцией. Методы, основанные на явлениях отражения и рассеяния рентгеновского излучения, падающего на гладкую поверхность под скользящим углом, обладают уникальным сочетанием возможностей и весьма высокой чувствительностью к состоянию границ раздела. Новые перспективы в области *in situ* контроля параметров изделий наноиндустрии открывает развитие рентгеновской оптики и устройств регистрации рентгеновского излучения. Разработка и создание диагностической аппаратуры для мониторинга технологических процессов нанесения ультратонких пленок различных материалов в реальном времени является важной задачей и требует развития метрологического обеспечения применяемых методик. В частности, осуществляется разработка и изготовление на промышленной основе тестовых образцов для аттестации электронных, зондовых микроскопов и рентгеновских рефлектометров.

Осаждение наноразмерных пленок и создание многослойных структур является одним из базовых процессов многих современных технологий. В современной наноэлектронике применяются пленки, толщины которых не превышают нескольких периодов кристаллической решетки и составляют единицы нанометров. Эти объекты существенно отличаются от объемных материалов по структуре и физическим свойствам. Несмотря на растущее число исследований в данном направлении, некоторые вопросы остаются малоизученными. Это, прежде всего, начальные стадии формирования пленок, которым соответствуют толщины слоев до 3 нм, при которых граничные эффекты проявляются в наибольшей степени.

Таким образом, создание новых и развитие существующих методов *in situ* контроля процессов роста наноразмерных пленок, а также исследование

их формирования, кинетики роста и морфологии является актуальной задачей, решению которой в настоящее время посвящено пристальное внимание отечественных и зарубежных ученых.

### **Актуальность исследования**

Наноразмерные пленочные структуры широко применяются во многих областях науки и техники (наноэлектронике, плазмонике, оптике и др.). Граничные, размерные и квантовые эффекты, присущие этим физическим объектам, привлекают повышенный интерес исследователей и открывают многообещающие перспективы развития целого ряда технологий.

Тонкие пленки металлов широко применяются в интегральных схемах для создания межсоединений, прозрачных контактов для оптоэлектронных приборов, периодические пленочные структуры являются основой многослойных интерференционных рентгеновских зеркал. Островковые пленки золота, способные селективно пропускать свет, применяются в оптике. Пленки германия и некоторых других полупроводниковых материалов находят применение в микро- и оптоэлектронных приборах на квантовых точках. Методом магнетронного распыления получают наноразмерные пленки аморфного кремния, имеющие пористую структуру. Подбор оптимальных условий проведения напылительного процесса позволяет варьировать их пористость в достаточно широком диапазоне и получать многослойные структуры с чередующимися слоями различной плотности, используемые в элементах рентгеновской оптики.

Развитие технологий получения пленочных покрытий и многослойных композиций требует непрерывного совершенствования методов исследования их морфологии, структуры и физических свойств, а также контроля ряда других важных параметров: толщины, скорости роста, плотности и шероховатости. При этом зачастую возникает потребность в получении информации о процессах, протекающих в скрытых слоях многослойных структур и на границах раздела между ними. Развитие

рентгенорефлектометрического *in situ* метода, позволяющего осуществлять непрерывный мониторинг параметров растущих пленок при проведении технологического процесса, открывает особые перспективы в этом направлении. Экспериментальных данных о процессах роста наноразмерных пленок, полученных *in situ*, в настоящее время явно недостаточно. Актуальность темы настоящей диссертации определяется получением *in situ*-методом новых данных о процессах формирования, морфологии и кинетике роста наноразмерных пленок.

### **Степень разработанности проблемы**

В настоящее время существует большой спектр хорошо развитых рентгеновских методов исследования тонких пленок и границ раздела фаз. Широко применяются методы, обладающие уникальными возможностями благодаря использованию синхротронных источников рентгеновского излучения. Среди них следует отметить такие *in situ* методы, как GISAXS и рефлектометрию при постоянном угле падения, базирующуюся на представлениях о последовательном наращивании атомных слоев формирующейся пленки.

Метод *in situ* рентгеновской рефлектометрии в определенной степени является рентгеновским аналогом известного метода дифракции быстрых электронов. При изучении динамических процессов роста, травления и модификации пленок его можно рассматривать как альтернативу классической рефлектометрии.

Метод *in situ* рентгеновской рефлектометрии за рубежом начал применяться в конце XX века. Примерно в это же время развитием данного метода в России занималась группа исследователей, в которую входили: И.С. Смирнов, Е.Г. Новоселова, А.М. Баранов. Новые данные о процессах роста углеродных алмазоподобных пленок и многослойных структур на их основе, предназначенных для применения в качестве интерференционных зеркал рентгеновского диапазона и гетероструктур перспективных электронных

приборов, полученные ими, легли в основу ряда статей и патентов Российской Федерации.

В области теоретических изысканий следует отметить работу И.В. Кожевникова, посвященную решению фазовой проблемы рентгеновской рефлектометрии. Обратная задача рентгеновской рефлектометрии заключается в нахождении профиля электронной плотности слоистой системы. Неоднозначность, приводящая к существованию множества профилей электронной плотности, которым может соответствовать экспериментальная кривая коэффициента отражения, препятствует решению этой задачи. Сущность фазовой проблемы заключается в неизбежной потере информации о фазе коэффициента отражения рентгеновского излучения при регистрации детекторами интенсивности отраженного излучения, а не его амплитуды. Этим обусловлена причина возникновения неоднозначности.

Метод *in situ* рентгеновской рефлектометрии и сегодня остается востребованным методом исследования изучения физико-химических процессов, протекающих на границах раздела фаз. Однако, на наш взгляд, возможности данного метода не были реализованы в полной мере. В частности, исследование формирования пленок, осуществляемое непосредственно в процессе их нанесения (*in situ*), позволяет получать информацию о кинетике роста с параллельным измерением толщины, начиная с единиц ангстрем, т.е. практически с двух-трех атомных слоев. В настоящей работе впервые проведены *in situ* исследования такого рода. Новые данные о формировании, морфологии и кинетике роста металлических и полупроводниковых наноразмерных пленок получены с использованием расширенных возможностей модифицированного в настоящей работе метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии.

### **Цель и задачи исследования**

Целью исследования являлась разработка методов рентгеновской рефлектометрии для определения физических параметров наноразмерных

пленок и контроля технологического процесса их получения, нахождение технических решений для реализации этих методов, установление закономерностей формирования, морфологии и кинетики роста металлических и полупроводниковых наноразмерных пленок.

Задачи исследования:

- разработка экспериментальной установки для *in situ* - изучения поведения наноразмерных пленок в процессе их роста;
- усовершенствование метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии;
- расширение возможностей метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии, достигаемое благодаря применению новой рентгенооптической схемы;
- получение пленок кремния и германия, а также пленок Ti, W, Ta, Nb, Au, Cu;
- изучение морфологии и кинетики роста металлических и полупроводниковых наноразмерных пленок, основанное на анализе временных и угловых зависимостей коэффициента отражения рентгеновского излучения, плотности, шероховатости, толщины и скорости роста пленок;
- использование результатов исследований для построения новых и развития существующих моделей роста наноразмерных пленок.

Объектом исследования являются процессы роста наноразмерных пленок. Предметом исследования являются морфология и кинетика формирования наноразмерных металлических (W, Ti, Au, Cu) пленок, а также пленок полупроводниковых материалов IV группы периодической системы – кремния и германия.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

На основе экспериментальных результатов выполнена идентификация механизмов роста металлических, а также кремниевых и германиевых

наноразмерных пленок. Полученные данные расширяют существующие представления о начальных стадиях формирования пленок данных материалов.

Практическая значимость работы определяется продемонстрированной в диссертации эффективностью применения разработанных методов для определения различных характеристик наноразмерных пленок: толщины, плотности, шероховатости поверхности, а также параметров, описывающих кинетику роста: скорости роста и показателя степени роста шероховатости. Найденные технические решения и созданные методы предназначены для применения в научных исследованиях проблем физики и материаловедения наноразмерных пленок, а также при разработке систем контроля технологических процессов получения тонких пленок в таких отраслях промышленности, как оптика, микро- и наноэлектроника, плазмоника, микросистемная техника.

### **Методологическая база исследования**

В диссертации использованы следующие методы исследования:

- метод рентгеновской рефлектометрии, в том числе модифицированный в процессе выполнения диссертации его *in situ* вариант;
- рентгеновский метод, основанный на измерении углового распределения интенсивности диффузно-рассеянного излучения для получения данных о шероховатости поверхности на атомном уровне;
- Методы атомно-силовой и растровой электронной микроскопии.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Конструкция вакуумно-технологического комплекса для *in situ* исследования процессов формирования наноразмерных пленок и усовершенствованная рентгенооптическая схема метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии;

- Метод идентификации реализуемых в процессе формирования пленок механизмов роста, основанный на анализе зависимостей плотности и шероховатости поверхности растущей пленки от времени;
- Результаты исследований кинетики роста металлических пленок Ti, Cu, Au, W, а также пленок Si, получаемых магнетронным распылением на монокристаллических кремниевых подложках;
- Экспериментальные результаты, описывающие кинетику роста пленки Ge на кремниевой подложке, полученные с использованием позиционно-чувствительного детектора рентгеновского излучения;
- Результаты исследования закономерностей формирования металлических пленок Cu, Au и W на металлических подложках.

#### **Научная новизна исследования.**

- Усовершенствована рентгенооптическая схема метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии за счет применения многослойного интерференционного фокусирующего зеркала в формирователе первичного рентгеновского пучка, а в системе регистрации – линейного позиционно-чувствительного детектора. В результате интенсивность первичного рентгеновского пучка возросла на порядок величины, что позволило проводить *in situ* измерения углового распределения интенсивности отраженного и рассеянного рентгеновского излучения, повысить чувствительность метода и расширить области его применения.
- Предложена экспериментальная рентгенорефлектометрическая методика, позволяющая проводить *in situ* исследования кинетики роста пленок и отличающаяся совместной регистрацией зеркально-отраженного и диффузно-рассеянного излучения. С помощью данной методики можно осуществлять одновременно и непрерывно как анализ морфологии растущей пленки, так и контроль ее толщины;



- Впервые получены экспериментальные данные о кинетике роста пленок Cu, Au, W, Ti, Si, Ge на кремниевых подложках, а также пленок Cu, Au и W на подложках из Nb и Ta соответственно. Показано, что при осаждении на подложки из тугоплавких металлов пленок меди и золота рост идет по механизму Фольмера-Вебера, а пленок вольфрама - по послойному механизму.
- При проведении *in situ* измерений зеркально-отраженного и диффузно-рассеянного рентгеновского излучения от растущей пленки германия на кремниевой подложке обнаружено, что рост пленки осуществляется по механизму Фольмера-Вебера, определена толщина, соответствующая порогу перколяции пленки.

### **Личный вклад автора**

В диссертационной работе автору принадлежит усовершенствование рентгенооптической схемы метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии; разработка и создание вакуумно-технологического комплекса для исследования процессов образования и роста наноразмерных пленок в реальном времени и контроля их параметров методом рентгеновской рефлектометрии (получен патент). Автор предложил оригинальный способ определения температур фазовых переходов в пленках и скрытых слоях многослойных структур нанометрового диапазона толщин (получен патент на изобретение); принимал участие в разработке устройства для определения температуры точки росы (получен патент).

С помощью разработанного вакуумно-технологического комплекса автором лично выполнены исследования формирования, морфологии и кинетики роста металлических и полупроводниковых (Ti, W, Cu, Au, Si и Ge) наноразмерных пленок на подложках из монокристаллического кремния, а также металлических пленок Cu, Au, W на подложках из тугоплавких металлов - Nb и Ta, получены экспериментальные результаты, установлены закономерности процессов роста исследованных пленок, разработан метод

идентификации механизма роста пленки, основанный на анализе совокупности временных зависимостей плотности и шероховатости поверхности растущей пленки; проведен (в соавторстве) анализ полученных результатов, сформулированы выводы по диссертационной работе.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность экспериментальных результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается их воспроизводимостью, а также использованием современного экспериментального оборудования, дополнительных независимых методов исследования: растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии. Интерпретация полученных данных базируется на современных представлениях о процессах формирования и механизмах роста пленок. Разработанные технические решения были запатентованы: выдано пять патентов РФ на полезную модель и один патент на изобретение.

Основные результаты работы были доложены на Международных и Всероссийских конференциях:

1. XXII Международная конференция «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 9-14 июля 2012 г., доклад «Рентгеновская рефлектометрия *in situ*. Возможности и ограничения»;
2. IX Международная конференция и VIII Школа молодых ученых «Кремний-2012», г. Санкт-Петербург, 9-13 июля 2012 г., доклад «Применение метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок кремния»;
3. Конференция «Рентгеновская оптика – 2012», г. Черноголовка, 1-4 октября 2012 г., доклад «Возможности и ограничения метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров растущих пленок»;
4. VI Международная конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения – 2014», г. Волгоград, 16-18 сентября 2014 г.,

доклады «Рентгенорефлектометрическое определение пористости наноразмерных пленок» и «Контроль параметров наноразмерных пленок в реальном времени их формирования»;

5. XXVII Международная конференция «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 10-15 июля 2017 г., доклад «Определение порога перколяции в металлсодержащих нанокompозитных пленках на основе полиметилфенилсилоксана».

### **Общие выводы исследования**

В настоящем диссертационном исследовании разработаны методы рентгеновской рефлектометрии для определения физических параметров наноразмерных пленок и контроля технологического процесса их получения, найдены технические решения для реализации этих методов, установлены закономерности формирования, морфологии и кинетики роста металлических и полупроводниковых наноразмерных пленок.

При этом были решены следующие задачи (1-4):

1. создан вакуумно-технологический комплекс, оснащенный интегрированной в него рентгенорефлектометрической системой для *in situ* исследования процессов роста наноразмерных пленок с возможностью непрерывного контроля их параметров (шероховатости, плотности, толщины и скорости роста) на наноуровне. Данный комплекс обеспечивает контроль толщины с точностью не хуже 1 нм и угловое разрешение, равное 9 угловым секундам. Его применение позволяет проводить эксперименты по модификации пленок, многослойных структур, а также поверхностей твердых тел как в высоком вакууме, так и при проведении ионно-плазменных и газофазных техпроцессов под контролем рентгенорефлектометрической системы;

2. предложена экспериментальная рентгенорефлектометрическая методика, позволяющая выполнять *in situ* исследования кинетики роста пленок и отличающаяся совместной регистрацией зеркально-отраженного и диффузно-рассеянного рентгеновского излучения. С помощью данной методики можно осуществлять одновременный и непрерывный анализ морфологии растущей пленки, а также контроль ее толщины;
3. усовершенствован метод *in situ* рентгеновской рефлектометрии: была создана новая рентгенооптическая схема *in situ* рефлектометра с многослойным интерференционным зеркалом Гебеля в формирователе падающего рентгеновского пучка. В результате интенсивность первичного рентгеновского пучка возросла на порядок величины, что позволило повысить чувствительность метода и расширить область его применения.
4. предложен и разработан оригинальный рентгеновский *in situ* метод определения температуры фазового перехода из твердого состояния в жидкое в пленках и скрытых слоях многослойных структур нанометрового диапазона толщин, обладающий важными преимуществами по сравнению с существующими методами: возможностью оценки изменения плотности пленки при плавлении; отсутствием ограничений, связанных со структурой слоев (аморфной или кристаллической).

Перечисленные в п.п. 1-4 объекты интеллектуальной собственности защищены патентами Российской Федерации.

При проведении исследований с помощью разработанного вакуумно-технологического комплекса были получены следующие результаты (5-7):

5. методом магнетронного распыления при непрерывном *in situ* контроле толщины на наноразмерном уровне получены тонкие пленки титана, меди, золота, вольфрама, тантала, ниобия, кремния, германия. В процессе осаждения пленок осуществлялся

непрерывный контроль с получением данных о толщине, скорости роста, плотности и среднеквадратичной шероховатости поверхности формируемых пленок;

6. при анализе экспериментальных временных и угловых зависимостей интенсивности отраженного рентгеновского излучения, плотности, шероховатости, толщины и скорости роста пленок, в частности, обнаружено, что кинетика роста исследованных пленок подчинялась степенному закону с показателями степени соответственно: Ti – 0,55, W – 0,35, Cu – 0,31, Au – 0,43, Ge – 0,23.
7. при рентгенорефлектометрическом исследовании установлены закономерности формирования, морфологии и кинетики роста металлических и полупроводниковых наноразмерных пленок: рост пленок вольфрама идет по послойному механизму Франка и Ван дер Мерве, а пленок меди, золота и германия – по островковому механизму Фольмера-Вебера. Осаждение титана и кремния на подложки Si(100) приводит к формированию пленок с пониженной плотностью (на 30 % и 10 % соответственно), что обусловлено их развитой пористой структурой. Установлено, что рост наноразмерных пленок меди и золота при осаждении на подложки из тугоплавких металлов (ниобия и тантала соответственно) идет по островковому механизму Фольмера-Вебера. При этом несплошность пленок меди проявлялась вплоть до толщины, равной 14 Å, а пленок золота - до 12 Å. В отличие от пленок Cu и Au, рост вольфрамовой пленки на танталовой подложке идет по послойному механизму. Анализ установленных закономерностей привел к заключению, что кинетика роста исследованных металлических и полупроводниковых пленок удовлетворительно описывается скейлинговой моделью развития поверхностного рельефа.

Полученные островковые пленки меди, золота и германия, на наш взгляд, имеют хорошую перспективу применения в устройствах

нанофотоники (удовлетворительная шероховатость поверхности в сочетании с наноразмерной толщиной и др.). Пленки титана перспективны в качестве буферных слоев структур плазмоники, а пленки вольфрама – в качестве материала для металлизации в интегральных схемах (благодаря близким с кремнием значениям КТР, малой миграционной подвижности атомов по сравнению с алюминием).

Дальнейшее развитие темы диссертационной работы может предусматривать исследование:

- влияния температуры подложки на кинетику и механизмы роста наноразмерных пленок;
- влияния материала подложки на характер роста пленок заданного состава;
- зависимости кинетики роста от скорости осаждения пленок;
- морфологии, кинетики и механизмов роста пленок, получаемых с помощью других методов осаждения (вакуумно-термического испарения, эпитаксии, плазмохимических процессов);
- особенностей роста пленок различных составов и структуры: твердых растворов, химических соединений, композиций из несмешивающихся компонентов.

### **Основные результаты диссертации отражены**

**в следующих публикациях:**

**Работа, опубликованная автором в рецензируемом научном издании, входящем в международную систему цитирования Scopus:**

1. Smirnov I. S., Novoselova E., Monakhov I. S., Egorov A.A. Applying the in situ X-ray reflectometry method to define the nanodimensional silicon film parameters. Russian Microelectronics. 2014. Vol. 43. No. 8. pp. 587-589. (Пер. с рус. )

**Работа, опубликованная автором в рецензируемом научном издании, входящем в список рекомендованных журналов НИУ ВШЭ:**

2. Монахов И.С., Бондаренко Г.Г. Кинетика роста наноразмерной пленки германия, осаждаемой на поверхности Si (001) методом магнетронного распыления. Перспективные материалы. 2019. № 2. с. 14-22.

**Работы, опубликованные в других изданиях:**

3. Шупегин М.Л., Монахов И.С., Смирнов И.С., Новоселова Е.Г., Определение порога перколяции в металлсодержащих нанокompозитных пленках на основе полиметилфенилсилоксана. Труды XXVIII Международной конференции Радиационная физика твердого тела. М.: ФГБНУ НИИ ПМТ, 2017, с. 381-388.
4. Смирнов И. С., Новоселова Е. Г., Монахов И. С. Контроль параметров наноразмерных пленок в реальном времени их формирования. Сборник научных трудов VI Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения». Волгоград, 2014, с. 270-271.
5. Егоров А. А., Монахов И. С., Новоселова Е. Г., Смирнов И. С. Возможности и ограничения метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров растущих пленок. Доклады конференции «Рентгеновская оптика-2012», Черногловка, 2012. с. 112-114.
6. Рентгеновская рефлектометрия *in situ*. Возможности и ограничения. Труды XXII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». М.: ФГБНУ НИИ ПМТ, 2012, с. 354-366.
7. Новоселова Е.Г., Смирнов И.С., Егоров А.А., Монахов И.С. Применение метода *in situ* рентгеновской рефлектометрии для определения параметров наноразмерных пленок кремния. Труды IX Международной конференции и VIII Школы молодых ученых и

специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, наноразмерных структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ-2012», Спб., 2012, с. 304.

8. И. С. Монахов Исследование механизма роста наноразмерных пленок меди в процессе магнетронного осаждения методом *in-situ* рентгеновской рефлектометрии. Труды 1-й Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых Функциональные наноматериалы для космической техники. М.: МИЭМ, 2010, с.188-191.

**Объекты интеллектуальной собственности:**

1. Куломзин Е.К., Монахов И.С., Новоселова Е.Г., Смирнов И.С., Васильевский В.В. Система контроля параметров пленочных покрытий и поверхностей в вакууме в процессе их модификации. Патент на полезную модель № 54191, 10.06.2006.
2. Монахов И.С., Новоселова Е.Г., Смирнов И.С., Егоров А.А. Устройство для определения температуры точки росы. Патент на полезную модель № 103001, 20.03.2011.
3. Монахов И.С., Новоселова Е.Г., Смирнов И.С., Егоров А.А. Устройство для определения температуры точки росы. Патент на полезную модель № 126138, 20.03.2013.
4. Новоселова Е.Г. Монахов И.С., Гуринов Д.Э., Смирнов И.С. Тест-образец для калибровки измерительной аппаратуры толщины наноразмерных пленок. Патент на полезную модель № 74213, 20.06.2008.
5. Новоселова Е.Г., Смирнов И.С., Монахов И.С. Устройство для формирования тонкопленочных покрытий. Патент на полезную модель № 92015, 10.03.2010.
6. Монахов И.С., Новоселова Е.Г., Смирнов И.С. Способ определения температур фазовых переходов в пленках и скрытых слоях многослойных структур нанометрового диапазона толщин. Патент на изобретение № 2657330, 13.06.2018.