

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 364

ISSN 1213-4198

thesis IS

Ing. Petr Tichopádek

**Elipsometrie povrchů
a tenkých vrstev
- vývoj a aplikace zařízení**

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta strojního inženýrství
Ústav fyzikálního inženýrství

Ing. Petr Tichopádek

**ELIPSOMETRIE POVRCHŮ A TENKÝCH VRSTEV –
VÝVOJ A APLIKACE ZAŘÍZENÍ**

**ELLIPSOMETRY OF THIN FILMS AND SURFACES –
DEVELOPMENT AND APPLICATION OF APPARATUS**

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Fyzikální a materiálové inženýrství
Školitel: Prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Oponenti: Prof. RNDr. Vladislav Navrátil, CSc.
RNDr. Antonín Fejfar, CSc.
Doc. RNDr. Jiří Spousta, Ph. D.

Datum obhajoby: 25. 1. 2006

KLÍČOVÁ SLOVA:

spektroskopická elipsometrie, tenké vrstvy, polysilany

KEYWORDS

spectroscopy ellipsometry, ultra thin films, polysilanes

Disertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu FSI VUT v Brně,
Technická 2, 616 69 Brno

OBSAH

1 ÚVOD.....	5
2 ELIPSOMETRIE	6
2.1 POLARIZOVANÁ ELEKTROMAGNETICKÁ VLNA.....	6
2.2 ELIPSOMETRICKÉ PARAMETRY.....	6
2.3 ELIPSOMETR S ROTUJÍCÍM ANALYZÁTOREM.....	7
3 MECHANICKÁ KONSTRUKCE PŘÍSTROJŮ	8
3.1 KONSTRUKCE MANIPULÁTORU	8
3.1.1 KONSTRUKCE BAJONETOVÉHO UZÁVĚRU.....	9
3.1.2 KONSTRUKCE DRŽÁKU VZORKU.....	10
3.2 KONSTRUKCE PÍCKY.....	11
3.3 KONSTRUKCE ELIPSOMETRU PRACUJÍCÍHO NA DVOU VLNOVÝCH DÉLKÁCH	13
3.4 KONSTRUKCE SPEKTROSKOPICKÉHO ELIPSOMETRU.....	14
3.4.1 ZDROJOVÁ ČÁST SPEKTROSKOPICKÉHO ELIPSOMETRU.....	15
3.4.2 DETEKČNÍ ČÁST SPEKTROSKOPICKÉHO ELIPSOMETRU	18
4 ELIPSOMETRICKÁ MĚŘENÍ.....	18
4.1 MĚŘENÍ ELIPSOMETREM PRACUJÍCÍM NA DVOU VLNOVÝCH DÉLKÁCH	19
4.1.1 ODSTRANĚNÍ OXIDU KŘEMÍKU OHŘEVEM NA 1200 °C.....	19
4.2 MĚŘENÍ SPEKTROSKOPICKÝM ELIPSOMETREM.....	20
4.2.1 MĚŘENÍ TLOUŠTKY VRSTVY OXIDU NA KŘEMÍKU	20
4.2.2 ANALÝZA TENKÉ VRSTVY PMPSI.....	23
5 ZÁVĚR.....	26
POUŽITÁ LITERATURA.....	28
CURICULUM VITAE.....	30
SUMMARY	31

1 ÚVOD

Elipsometrie je optická metoda pro analýzu povrchů a rozhraní. Je založena na detekci fázové změny elektromagnetického vlnění odraženého od zkoumaného povrchu. Použití této techniky umožňuje nalézt optické parametry jedno i vícevrstevnatých systémů tenkých vrstev a sledovat jejich vývoj v průběhu experimentu. Hlavními výhodami této metody jsou nedestruktivnost a neovlivňování strukturních procesů probíhajících na vzorku. Dále je tato technika vhodná pro měření ve vakuu, kde je zařízení elipsometru umístěno vně aparatury a k měření jsou postačující dvě okna do vakuové aparatury umožňující průchod vstupního a výstupního svazku.

Ve svém doktorském studiu jsem se zabýval vývojem spektroskopického elipsometru pro měření *in-situ*. Navazuji na svoji diplomovou práci „Návrh detekční větve elipsometru pro měření optických vlastností povrchů a tenkých vrstev *in-situ*“, kterou jsem vypracoval v roce 1997 a jejímž výsledkem byl konstrukční návrh zdrojové větve elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách. Prvními pokusy k ověření funkčnosti elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách byla měření *ex-situ*. Dále následovalo odzkoušení při měření v reálném čase na UHV aparatuře (Ultra High Vacuum je označení pro tlak 10^{-6} Pa a nižší). V rámci řešení úkolu FP 380014 fondu vědy FS VUT byla konstrukce elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách pozměněna doplněním kondenzoru a částí umožňující připojení vláknového spektrofotometru Ocean Optics S2000 k detekční větvi pomocí optického vlákna. Tato varianta je funkční v rozsahu vlnových délek 400–700 nm. Další kroky směřovaly k rozšíření intervalu použitých vlnových délek o oblast UV záření (250–400 nm). S touto změnou souvisela úprava konstrukce elipsometru ve smyslu začlenění nových optických prvků tak, aby byla umožněna snadná výměna optických členů pro různé spektrální rozsahy.

V textu postupně uvádím konstrukční práce provedené v rámci vývoje spektroskopického elipsometru a popis přístrojů navržených pro elipsometrická měření. Nejvýznamnějším přípravkem je sestava pícky pro sledování optických vlastností materiálu v závislosti na teplotě (do teploty 1250 °C) a manipulátoru se zakladačem určeným pro umístění v ultravakuové aparatuře.

Hlavní konstrukční prací je návrh a testování spektroskopického elipsometru, který pracuje v rozsahu vlnových délek 250–950 nm. Funkčnost tohoto zařízení byla odzkoušena při měření *ex-situ* a *in-situ*. Analýza výsledků měření provedených spektroskopickým elipsometrem vyrobeným dle přiložené dokumentace je uvedena v posledním oddílu disertační práce.

2 ELIPSOMETRIE

2.1 Polarizovaná elektromagnetická vlna

Většina světelných zdrojů vyzařuje nepolarizované elektromagnetické záření. Takové záření se skládá z řady náhodně polarizovaných vln. Výjimku tvoří některé lasery, vytvářející výstupní svazek zcela nebo částečně polarizovaný. K polarizaci dochází rovněž při průchodu světla prostředím nebo odrazem na rozhraní.

Pokud kmitosměr polarizované elektrické složky elektromagnetické vlny leží v jedné rovině, nazývané *rovina polarizace*, označujeme takovou vlnu jako *lineárně polarizovanou*. Pro jednodušší zápis tuto rovinu sjednotíme se souřadným systémem. Směr šíření vlny určuje osu z a směr kmitání vektoru *intenzity elektrického pole* \vec{E} leží v rovině obsahující osy x a z . Vztah pro velikost složky vektoru intenzity elektrického pole E_x má v tomto případě tvar:

$$E_x(z, t) = A_x \cos(\omega t - kz), \quad (2.1)$$

kde k je vlnové číslo:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.2)$$

Ve vztahu (2.1) je tedy velikost E_x vyjádřena v závislosti na amplitudě A_x , čase t a poloze z pro vlnu s *úhlovou frekvencí* ω a *vlnovou délkou* λ . Souřadný systém lze volit libovolně a při jeho otočení kolem osy z opět získáme vlnu lineárně polarizovanou. Takto polarizovanou vlnu lze popsat jako vektorový součet dvou na sebe kolmo polarizovaných vln s kmitosměry v osách x a y s nulovým *fázovým posuvem* δ . Nulový fázový posuv znamená, že minima (maxima) vln polarizovaných v rovinách k sobě kolmých mají totožnou polohu na ose z . Při nenulovém fázovém posuvu těchto vln není již součtem lineárně polarizovaná vlna, ale vlna polarizovaná elipticky.

Při pohledu proti směru šíření elektromagnetické vlny bude koncový bod výsledného vektoru intenzity elektrického pole \vec{E} se souřadnicemi (E_x, E_y) opisovat elipsu danou rovnicí [7]:

$$\left(\frac{E_x}{A_x}\right)^2 + \left(\frac{E_y}{A_y}\right)^2 - \frac{2E_x E_y}{A_x A_y} \cos \delta = \sin^2 \delta. \quad (2.3)$$

Její tvar a směr otáčení výsledného vektoru jsou závislé na *fázovém posuvu* δ a velikosti amplitud A_x, A_y kolmo polarizovaných vln.

2.2 Elipsometrické parametry

K vyjádření změny polarizace světla se používají parametry popisující elipsu tvořenou koncovým bodem výsledného vektoru intenzity elektrického pole. Těmito parametry jsou tzv. *elipsometrické úhly* Δ a ψ [8], [12], [13].

Prvním elipsometrickým úhlem Δ je změna *fázového rozdílu* kolmo na sebe polarizovaných vln p a s :

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (2.4)$$

kde δ_p a δ_s jsou fázové rozdíly jednotlivých složek p a s .

Druhý elipsometrický úhel ψ je definován jako poměr velikostí Fresnelových koeficientů, které jsou v obecném případě komplexním číslem:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{|\tilde{r}_p|}{|\tilde{r}_s|}. \quad (2.5)$$

Někdy se k zápisu elipsometrických parametrů používá komplexní parametr ρ definovaný jako poměr p a s složky Fresnelových koeficientů:

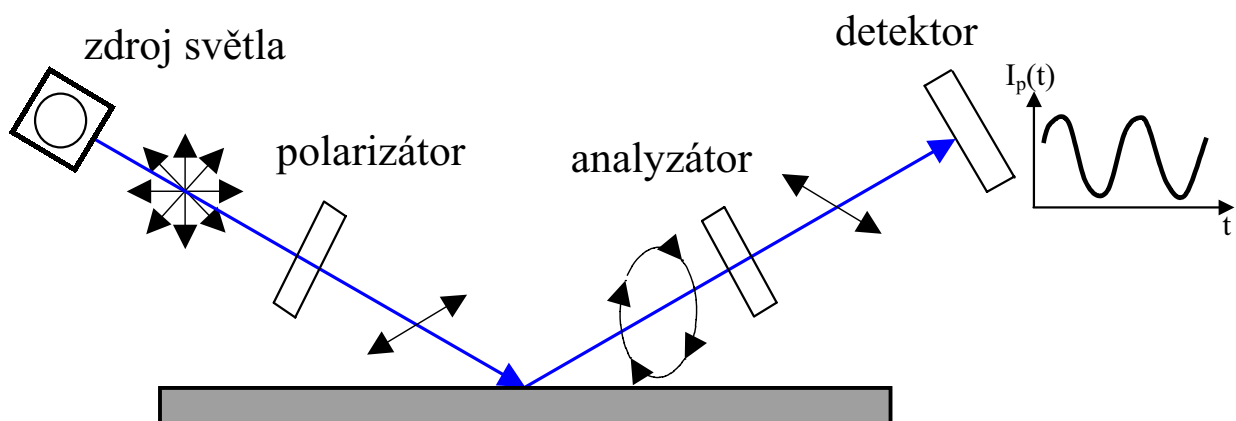
$$\rho = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \frac{r_p}{r_s} e^{i(\delta_p - \delta_s)}, \quad (2.6)$$

který lze s použitím rovnic (2.4) a (2.5) zapsat:

$$\rho = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta}. \quad (2.7)$$

2.3 Elipsometr s rotujícím analyzátozem

Tento způsob uspořádání je použit v konstrukci elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách i v konstrukci elipsometru spektroskopického. Experimentální uspořádání obsahuje zdroj světla, polarizátor, analyzátoz a detektor. Do zdrojové větve elipsometru může být vložen kompenzátoz na bázi Mg_2F , který plní svoji funkci v intervalu vlnových délek. Tato metoda měří parametry elipticky polarizovaného světla odraženého od vzorku, na který dopadá lineárně polarizované světlo, které je po odrazu obecně elipticky polarizované. Odražený paprsek prochází rotujícím analyzátozem a následně je pak detekována jeho intenzita. Výsledný signál je závislost intenzity odraženého světla na úhlu natočení analyzátozu. Tato závislost je v polárních souřadnicích obrazem elipsy, která má shodné parametry s elipsou opisovanou koncovým bodem vektoru elektrické intenzity elektromagnetického pole.



Obr. 2.1: Schematické uspořádání elipsometru s rotačním analyzátozem.

Při této metodě sledujeme detektorem závislost intenzity I_p na čase t . Tuto závislost lze popsat [3], [9]:

$$I_p(t) = I_0[1 + \alpha \cos 2A(t) + \beta \sin 2A(t)], \quad (2.8)$$

kde I_0 je střední intenzita odraženého paprsku a $A(t)$ je úhel analyzátoru popsany jeho frekvencí otáčení f a počátečním nastavením A_c :

$$A(t) = 2\pi ft + A_c. \quad (2.9)$$

Parametry α a β jsou *Fourierovy koeficienty*, které souvisejí s elipsometrickými úhly:

$$\alpha = -\cos 2\psi, \quad \beta = \sin 2\psi \cos \Delta. \quad (2.10)$$

Po úpravě těchto rovnic a zohlednění vlivu nastavení polarizátoru získáme obrácené vztahy pro výpočet elipsometrických úhlů:

$$\cos \Delta = \sqrt{\frac{\beta^2}{1-\alpha^2}} \operatorname{sgn} P, \quad \operatorname{tg} \psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} |\operatorname{tg} P|. \quad (2.11)$$

Ve vzorcích (2.11) je zahrnut úhel nastavení polarizátoru P [6]. Rovina polarizace nesmí ležet v rovině dopadu nebo v rovině kolmé k rovině dopadu. Metoda je v takovém nastavení nefunkční.

Zautomatizování měření je mnohem příjemnější pro obsluhu a zároveň řeší časovou náročnost při *in-situ* měření. V námi použitém uspořádání dochází k ukládání dat po dvou otáčkách. Během první otáčky se načítá signál, od kterého jsou během druhé otáčky analyzátoru odečteny hodnoty při uzavřeném vstupu světelného paprsku. Ze získaného signálu se vypočítají Fourierovy koeficienty, které se uloží na disk. Uložení koeficientů šetří místo na disku a zrychluje další zpracování dat.

3 MECHANICKÁ KONSTRUKCE PŘÍSTROJŮ

3.1 Konstrukce manipulátoru

Pro ultravakuovou aparaturu na které byly prováděny experimenty, byl navržen způsob zakládání vzorků a jejich transportu uvnitř aparatury. Celý tento proces probíhá bez narušení vakuové těsnosti. Zakládání vzorku do aparatury musí mít minimální vliv na změnu tlaku, protože při napuštění aparatury na atmosférický tlak trvá opětovné vyčerpání několik dnů.

Mechanismus transportu vzorků je rozdělen na tři konstrukční části. Vzorky jsou zakládány do aparatury pomocí zakladače. Na tomto díle a na magnetické tyči, která slouží pro přepravu vzorku uvnitř aparatury mezi karuselem a píčkou, je připevněn *bajonetový držák* (kapitola 3.1.1). Tyč je zařízení vyráběné firmou Caburn a slouží k přenosu rotace a přímočarého pohybu do vakua. Dosah magnetické tyče je dostačující pro celou aparaturu. Kromě přímočarého pohybu a rotace kolem své osy

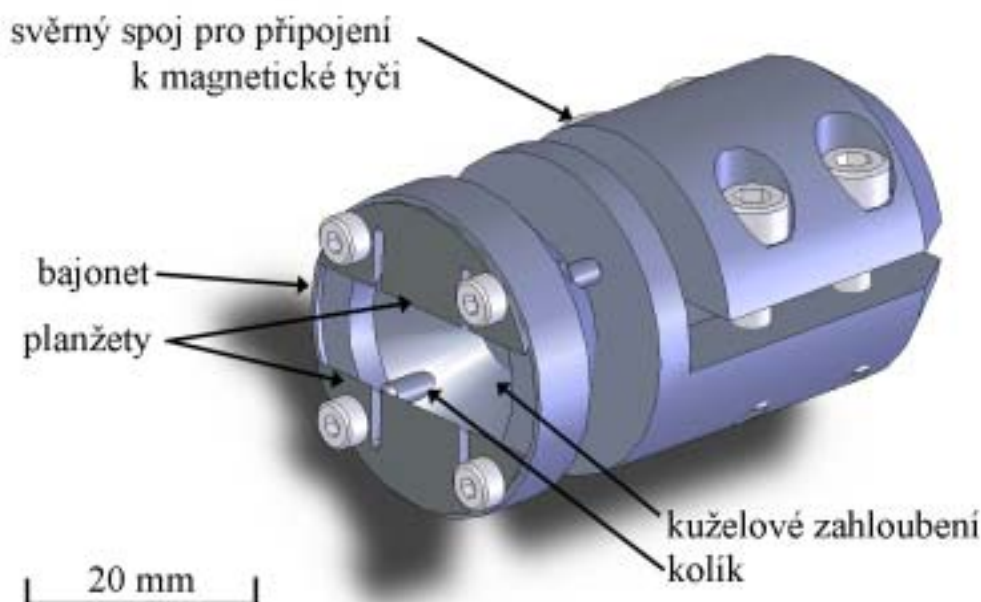
je díky připevnění přes vlnovec umožněn malý, ale dostačující pohyb i v dalších dvou navzájem kolmých osách.

Vzorky jsou založeny do *držáku vzorků* (kapitola 3.1.2), upraveného pro zachycení bajonetovým držákem. Držák vzorku je uzpůsoben konstrukčním požadavkům pícky (kapitola 3.2).

3.1.1 Konstrukce bajonetového uzávěru

Aby bylo možné přepravovat vzorek v rámci aparatury, byl navržen způsob zachycení vzorků odvozený od bajonetového připojení (obr. 3.1). Bajonetový uzávěr je k magnetické tyči připevněn *svěrným spojem* dotažením pomocí čtyř šroubů.

Na bajonetovém uzávěru jsou použity dva typy materiálů. Celé tělo je vyrobeno z nerezavějící oceli a *planžety* jsou vystříženy z molybdenového plechu. Molybden byl zvolen z důvodu zachování elasticity i při vyšších teplotách. Při správné funkci by nemělo k ohřevu držáku docházet, ale je možné, že nějaká aplikace v budoucnu bude vyžadovat stálý kontakt s manipulátorem.



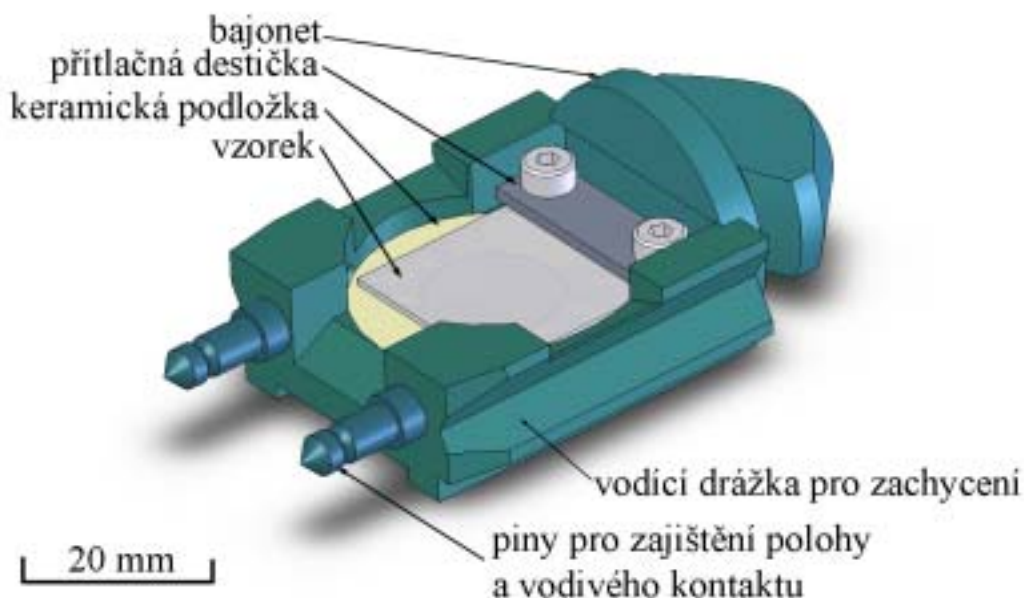
Obr. 3.1: Bajonetový uzávěr.

Posunu magnetické tyče je použito k transportu vzorků a otočení magnetické tyče zajišťuje držák vzorku v uzávěru. Z důvodu snadnějšího zachycení do držáku má vnitřní část bajonetu *kuželový tvar*. Po zasunutí držáku vzorků do bajonetového uzávěru se pootočením o 90° planžety zachytí v drážkách na držáku vzorků. Během této operace je nutné překonat mírný odpor vzniklý třením *planžet* o těleso bajonetu na držáku vzorku, který brání samovolnému uvolnění. Tak dojde k bezpečnému zachycení držáku vzorků. Pro zjednodušení uchycení jsou ve vnitřní části bajonetu *kolíky*, zabráňující obsluze přetočení uzávěru o více než 90°, které by způsobilo uvolnění držáku vzorku.

3.1.2 Konstrukce držáku vzorku

Pro bezpečný transport vzorků v ultravakuové aparatuře byl navržen držák vzorků (obr. 3.2), umožňující přepravu a bezpečné zachycení v karuselu a v pícce. Z těchto důvodů je na jedné straně vybaven *pin*y, které jsou uzpůsobeny k zachycení v karuselu a v ultravakuové peci. Z druhé strany je opatřen *bajonetem* pro upevnění v bajonetovém uzávěru. Popis zachycení je popsán v předešlé kapitole.

Návrh pinů vycházel z konstrukce karuselu, který byl v době konstrukčních prací na držáku vzorků již dokončen. Piny jsou zavedeny do otvoru, čímž je aretována poloha a bajonetový uzávěr je možné pootočit a tak uvolnit držák vzorku. V původním návrhu byla poloha navíc fixována pružným drátkem, který zapadl do výřezu v pinech. Drátky byly z důvodu zadíraní tohoto mechanismu odstraněny. Tření mezi jednotlivými díly je dostatečné, aby nedocházelo k uvolnění držáku z karuselu. Po stranách držáku jsou *drážky*, které slouží k navedení do pozice v peci. V přední části jsou drážky rozšířeny a zkoseny pro snadnější navedení pinů do příslušných otvorů v peci.



Obr. 3.2: Držák vzorku.

Držák vzorku ve tvaru lodičky umožňuje založení vzorku o maximální velikosti $14 \times 14 \text{ mm}^2$ umístěného na *keramické podložce*. Keramická podložka nekontaminuje zkoumaný vzorek a současně má vysokou tepelnou odolnost. Vzorek je připevněn *přítlačnou destičkou* a zajištěn pomocí dvou šroubů. Materiálem těla držáku je nerezavějící ocel. Okolí vzorku je řešeno s ohledem na optická měření. Hrany držáku jsou zkoseny tak aby, nedocházelo ke stínění měřicího svazku elipsometru. Celý držák vzorku je při ohřevu tepelně namáhán, proto při návrhu držáku vzorků byly vynechány pohyblivé prvky, aby se eliminovalo riziko zadření.

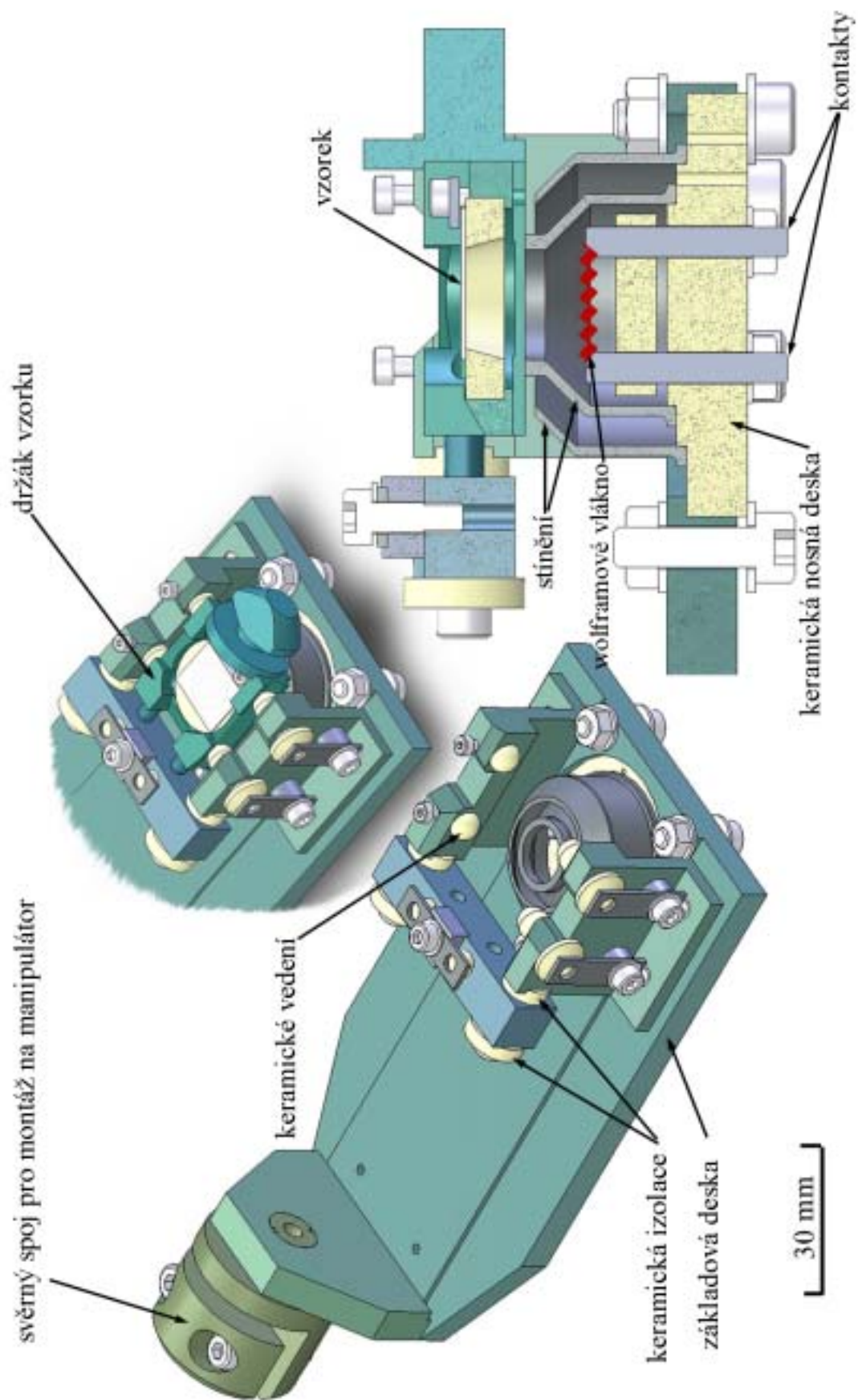
3.2 Konstrukce pícky

Srdcem analytické části UHV aparatury je pícka (obr. 3.3) určená k ohřevu vzorků. Problémy konstrukčního charakteru vyplývaly ze samotné funkce pícky. Při návrhu pícky existovaly obavy ze vzniku deformací vlivem tepelné roztažnosti, které mohou změnit polohu jednotlivých částí pícky a tím i vzorku. Důraz byl kladen na co nejjednodušší řešení, které by maximálně eliminovalo vliv změny rozměrů jako důsledku zahřátí jednotlivých částí pícky.

Těleso pícky je vyrobeno z nerezavějící oceli. Pohyblivé díly, u kterých je nebezpečí zadření nebo zapečení, jsou navrženy z korundové keramiky. Z keramiky je také vyrobena *nosná destička*, na které je umístěno *žhavené vlákno*. Okolí vlákna je chráněno *stíněním* z nerezavějící ocele. Původně měl být k tomu účelu použitý molybden, který je odolný proti korozi a má vysokou tepelnou odolnost s teplotou tání 2600 °C. Problémem se však ukázala technologie výroby stínění. Molybden je špatně obrobitelný a pokusy o vytlačení daného tvaru se nezdařily. Tento materiál při lomu vytváří ostré hrany. Molybdenového plechu bylo použito k vystřižení *planžet* vymezujících polohy držáku vzorku. Držák vzorku je od pícky izolovaný keramickými izolátory a *keramickým vedením*, čehož je využito k nastavení potenciálu mezi vzorkem a žhaveným vláknem při ohřevu elektronovým bombardem.

Držák vzorků je po stranách vybaven naváděcími drážkami, které navedou piny do stavěcích otvorů v tělese pícky. *Vedení* je realizováno pomocí keramik a kromě nasměrování pinů do příslušných otvorů funguje jako izolátor. Původně bylo zajištění držáku vzorku realizováno keramickými kolíky, které zapadnou do zářezů v pinech držáku vzorku. V praxi se však ukázalo, že toto je nevhodný způsob zajištění, protože k vytažení lodičky z pícky je potřeba velké síly. Zasunutí pinů do zajišťovacích otvorů zaručuje dostatečné zajištění polohy.

Elipsometr je přes redukci připojen na okénko a je tak plně nezávislý na pohybech vzniklých ohřevem nebo nastavením manipulátoru nesoucího pícku. Tento manipulátor ovládající polohu pícky umožňuje otáčením v jedné ose, náklonem a mírným posuvem v jedné rovině měnit místo dopadu primárního svazku na vzorku. Jelikož průměr stopy svazku je v řádu několika milimetrů, nemá pohyb vzorku vyvolaný jeho ohřevem významný vliv na měření. Vlastní ohřev je zajišťován *wolframovým vláknem* upevněným na dvou nerezových nosnících, které současně zabezpečují funkci kontaktů. Ve spodní části pícky jsou k nim připojeny měděné dráty s průměrem 3 mm. Dráty jsou připojeny na keramické průchodky v přírubě. Na drát jsou po celé jeho délce navléknuty keramické korálky zabraňující zkratu a odpařování nečistot do prostoru aparatury. Maximální dosažitelná teplota vzorku při použití elektronového bombardu přesahuje 1500 °C (teplota tání křemíku).

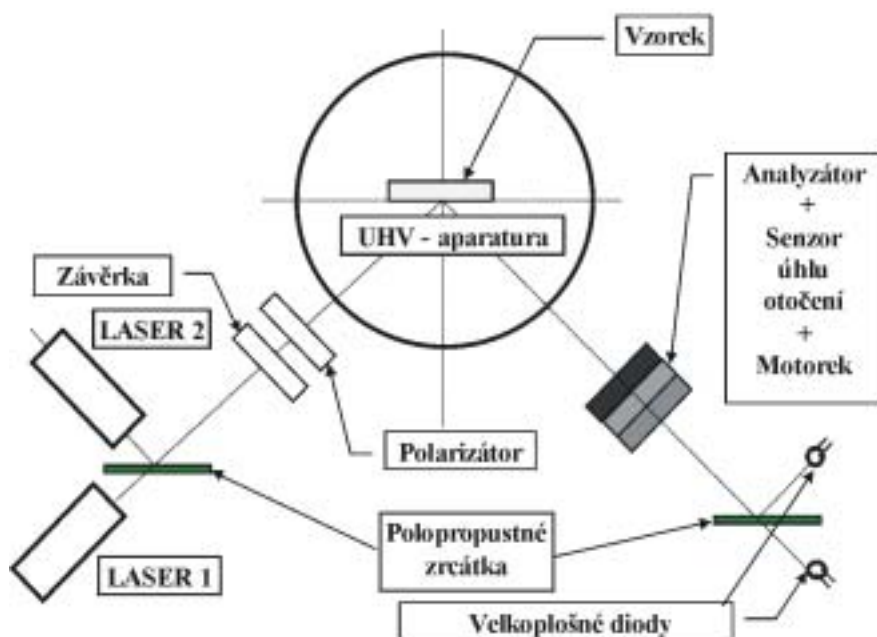


Obr. 3.3: Pícka k ohřevu vzorků pro umístění do ultravakua.

3.3 Konstrukce elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách

Vývojem elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách se autor začal zabývat v rámci tvorby diplomové práce [11]. V době vytváření požadavků, které měl tento přístroj splňovat, bylo rozhodnuto, že mechanické provedení přístroje musí umožňovat jak připojení na ultravakuovou aparaturu, tak na stojan pro měření na vzduchu. Z připojení na UHV aparaturu vyplynul fixní úhel měření a s tím i požadavek na možnost vychýlení měřicího paprsku tak, aby bylo možné zaměřit vzorek v ultravakuové aparatuře. Přístroj musí být dostatečně tuhý z důvodu stability měření a jeho hmotnost musí být minimalizována z důvodu zavěšení na vakuovou aparaturu.

Před započítím konstrukčních prací byla zvolena elipsometrická metoda s rotujícím analyzátozem. Jako zdroje světla byly použity dva polovodičové lasery pracující na vlnových délkách 670 nm a 635 nm. Polarizátorem a rotujícím analyzátozem jsou fóliové filtry. K detekci intenzity slouží dvě velkoplošné diody s interferenčními filtry, které odpovídají vlnovým délkám polovodičových laserů. Rotační pohyb analyzátozu je zabezpečen elektromotorkem s plynulou volbou otáček. Schematické uspořádání navrženého elipsometru je na obr. 3.4.



Obr. 3.4: Schéma elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách.

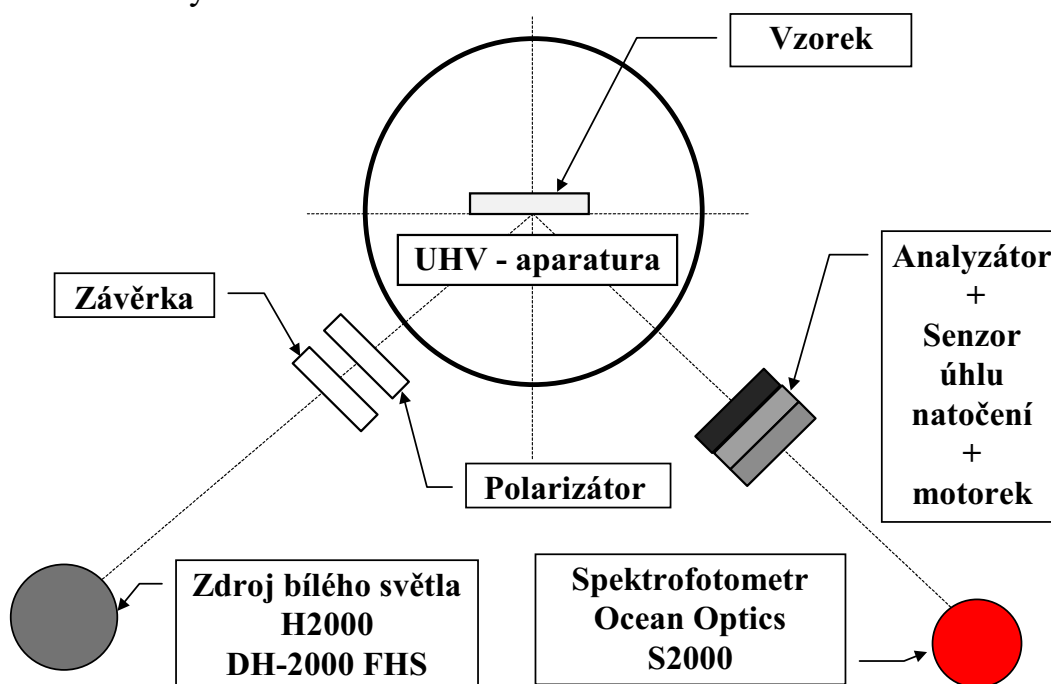
Funkce elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách byla ověřena experimenty (v kapitole 4.1 je uveden záznam experimentu odstraňování oxidu křemíku ohřevem na 1200 °C). Jako výhoda této konstrukce se ukázala schopnost rychlé detekce změny optických parametrů vzorku. Nevýhodou této metody je malé množství získaných dat o měřeném vzorku, které znemožňuje kvantitativní vyjádření změny.

3.4 Konstrukce spektroskopického elipsometru

Při návrhu spektroskopického elipsometru bylo čerpáno ze zkušeností získaných během konstrukčních prací na elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách a během měření s tímto přístrojem. Zdrojová část doznala značné změny vůči původnímu přístroji. Bylo odstraněno zrcátko a závěrka, která je součástí nového světelného zdroje. Nově bylo nutné řešit zpracování světelného svazku a umístění kompenzátoru. Dále byly zakoupeny hranolové polarizátory, které jsou rozměrově větší než foliové a hlavně poskytují světlo s vyšším stupněm polarizace. Změna intenzity svazku je regulována clonou a ne křížením polarizátoru jako v předešlém přístroji. V detekční části elipsometru nebyl použit díl pro dělení svazku, ale byl nahrazen kondenzorem pro fokusování odraženého svazku do optického vlákna. Výraznou změnou, která se projevila v konstrukci celého přístroje, bylo připojení zdroje světla a spektrofotometru pomocí optických vláken. Schematické uspořádání spektroskopického elipsometru je na obr. 3.5.

Základním požadavkem konstrukce elipsometru bylo splnění podmínky maximální vyměnitelnosti použitých dílů. Proto je konstrukce řešena tak, aby změna jednoho prvku neovlivnila zbývající část aparatury. Současně zůstaly v platnosti požadavky na připojení elipsometru k vakuové aparatuře a ke stolku pro měření na vzduchu.

Nosné díly elipsometru jsou vyrobeny z duralu. Volba materiálu splňuje požadavek snadné obrobitelnosti a současně dostatečné tuhosti. Díly, které tvoří prostor pro světelný paprsek, jsou černě eloxovány. Spojovací prvky jsou běžně pozinkované šrouby.



Obr. 3.5: Schéma spektroskopického elipsometru.

3.4.1 Zdrojová část spektroskopického elipsometru

Zdrojem světla je kombinovaný deuteriový-halogenový zdroj DH–2000 FHS, od firmy Avantes, který poskytuje světlo v rozsahu vlnových délek 215–2000 nm. Na výstupu světla jsou zdroje vybaveny konektorem pro připojení optického vlákna. Tato skutečnost umožňuje propojení mechanické části elipsometru se zdrojem a detektorem pomocí vláknové optiky. Využití optických vláken zjednodušilo manipulaci s elipsometrem a současně pozměnilo jeho konstrukční uspořádání ve smyslu odlehčení a zmenšení konstrukce.

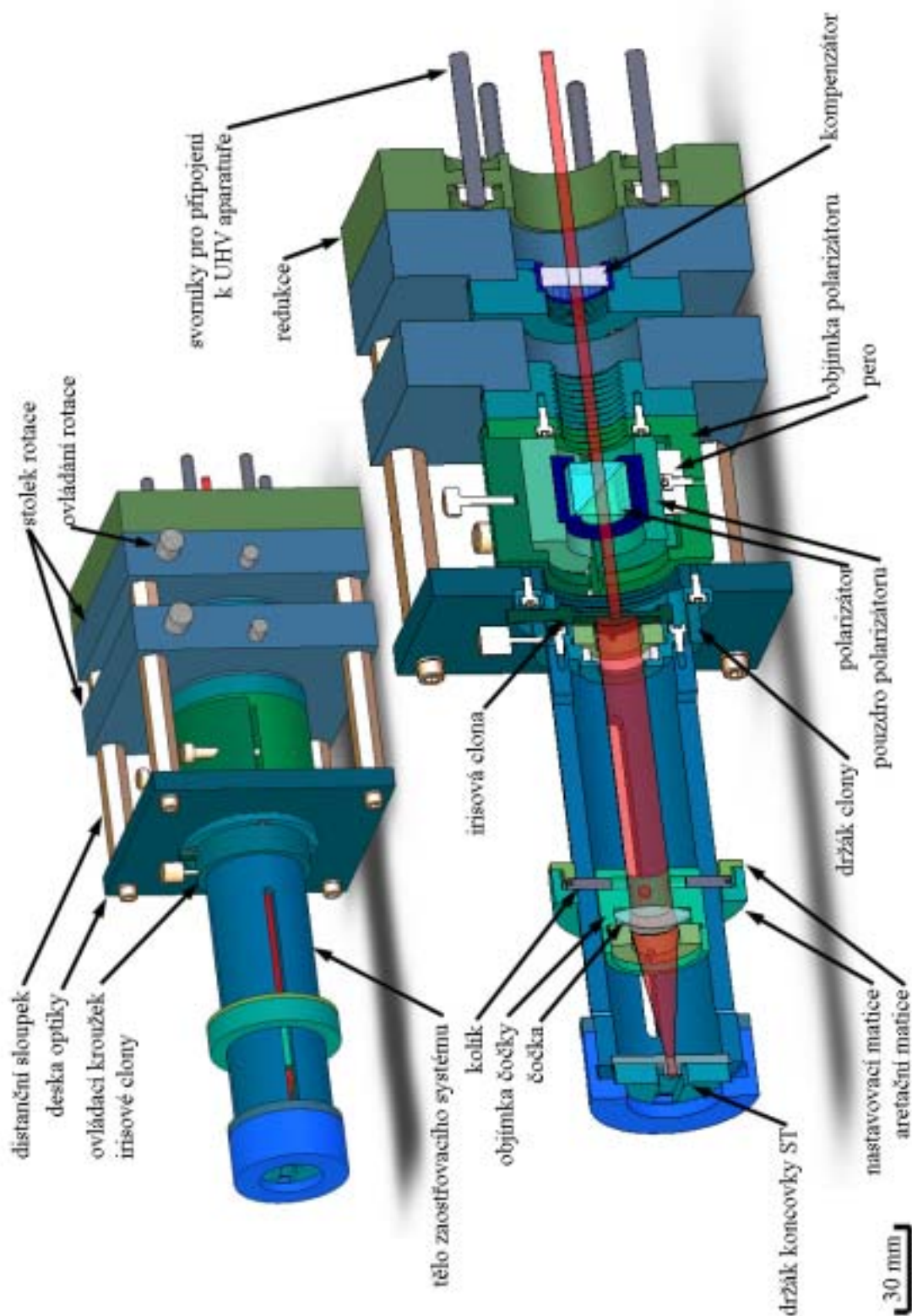
Použitá optická vlákna byla zakoupena od stejné firmy jako zdroje světla. Jedná se o křemíková vlákna s průměrem 800 μm s propustností vlnových délek v rozsahu 250–1000 nm a numerickou aperturou 0,22. Vlákna jsou chráněna polyamidovou izolací s kevlarovým vláknem. Zakončení optických vláken jsou opatřena koncovkou typu ST na straně elipsometru a koncovku SMA na straně připojení ke zdroji (označení dle katalogu výrobce).

Optické vlákno je připojeno ke koncovce optického vlákna, které je upevněno na *držáku koncovky*. Tato koncovka je součástí osvětlovací soustavy elipsometru, jehož nosným dílem je *těleso zaostřovacího systému*. V tomto tělese je pohyblivě uložena *objímka čočky* s *čočkou* $f = 40\text{mm}$. Do *držáku* jsou zašroubovány čtyři *kolíky*, které svojí délkou přesahují vnější povrch *tělesa zaostřovacího systému*. Přes kolíky se přenáší posuvný pohyb z *nastavovací matice* na čočku. Pohyb čočky vůči připojení vlákna umožňuje optimální nastavení geometrie světelného svazku. Poloha matice je fixována *aretační maticí*, která tvoří nastavovací matici kontramatku. Tělo zaostřovacího systému je pevně spojeno s *držákem clony*, který současně tvoří redukci pro připojení k *desce optiky*. V tomto díle je prostor pro další čočku a pro *irisovou clonu*, která je ovládaná *kroužkem s aretačním šroubem*. Popsaná část konstrukce tvoří kompaktní mechanický celek osvětlovacího systému. Za osvětlovacím systémem je připojen celek s polarizátorem a následuje díl s kompenzátorem. Oba díly jsou samostatné z důvodu možnosti vyjmutí kompenzátoru ze zdrojové větve elipsometru. Vzájemné spojení jednotlivých dílů je vyřešeno *distančními sloupky*.

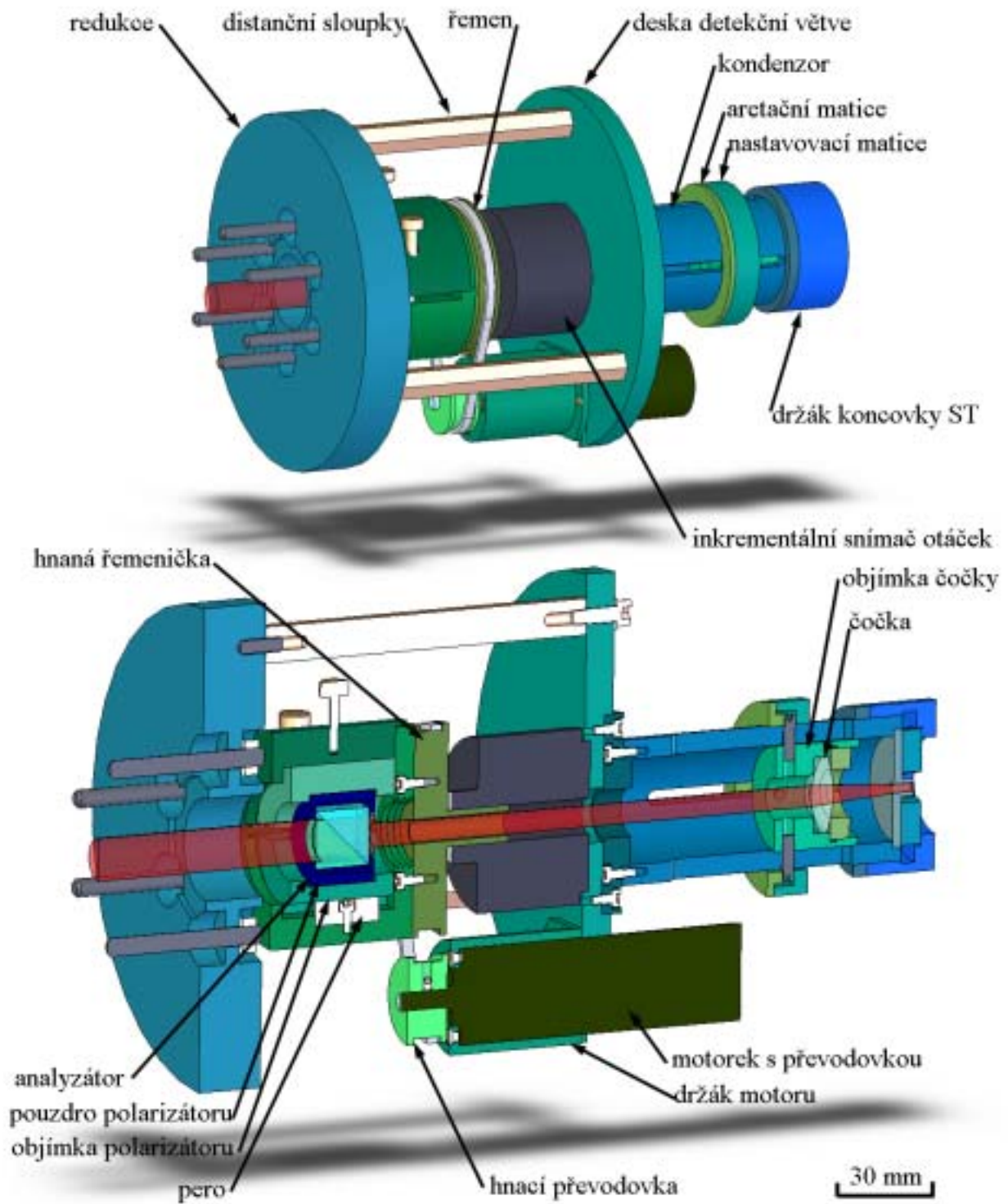
Pro polarizaci světla je použito hranolových polarizátorů Glanova-Taylorova typu. Používáme dva hranoly v intervalu vlnových délek 200–400 nm a 350–2000 nm. Pro polarizátory bylo navrženo *pouzdro*, v kterém je na vnějším povrchu drážka pro *pero*. Polarizátor s pouzdrém je vložen do *objímky rotačního stolku*. Aby při výměně polarizátorů nedocházelo ke změně polarizační roviny, je použito pera, které je šroubem připevněno v objímce k zajištění stálé polohy polarizátoru. Objímka polarizátoru je pevně spojena s rotačním stoltem, který umožňuje kontinuální otáčení o 360° .

Stejného stolku je použito pro *kompenzátor*. Pro bezpečné připojení kompenzátoru k rotačnímu stoltem bylo navrženo *pouzdro kompenzátoru*. Velikost rotačního stolku umožnila tento optický prvek zabudovat do těla stolku a zkrátit tak

celkovou délkou zdrojové části elipsometru. Připojení k ultravakuové aparatuře je řešeno *redukcí*, která je konstrukčně shodná s řešením u elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách. Schematické vyobrazení zdrojové části elipsometru s popisem jednotlivých dílů je na obrázku 3.6.



Obr. 3.6: Zdrojová větev spektroskopického elipsometru.



Obr. 3.7: Detekční větev spektroskopického elipsometru.

3.4.2 Detekční část spektroskopického elipsometru

Koncepce detekční části elipsometru zůstala zachovaná z elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách. Popis uspořádání detekční části je doplněn obrázkem 3.7. Na *redukci elipsometru* jsou pomocí *svorníků* našroubovány tři *distanční sloupky*, které tvoří prostor mezi *redukci* a *deskou detekční větve*. *Analyzátozem* je polarizační hranol shodný s polarizačním hranolem ve zdrojové části a taktéž jeho uložení v pouzdru je shodné. *Objímka polarizátoru* je svěrným spojením uložena v *inkrementálním snímači otáček*. Objímka polarizátoru je současně hnanou řemeničkou. Rotační pohyb analyzátoru zajišťuje *motorek* Maxon s kompaktní planetární *převodovkou*. Na motoru je upevněna *hnací řemenička* a vlastní přenos rotačního pohybu je zprostředkován *řemenem*. Napnutí řemene umožňuje pohyblivé připojení *držáku motoru* k desce. Na vnější straně desky je připojen *kondenzor*. Jeho úkolem je fokusovat odražené světlo od vzorku do optického vlákna. Způsob fokusace je shodný se zaostřovacím systémem ve zdrojové větvi. Čočka fokusuje odražený svazek do vlákna. Detekční část elipsometru je spojena optickým vláknem se spektrofotometrem S2000 od firmy Avantes. Tento spektrofotometr měří současně intenzitu světla pro jednotlivé vlnové délky (v intervalu použitých vlnových délek) při konkrétním úhlu natočení analyzátoru v detekční větvi elipsometru.

4 ELIPSOMETRICKÁ MĚŘENÍ

Měření provedená na přístrojích popsaných v předchozí kapitole měla za úkol ověřit funkci navrženého zařízení. Při formulování tohoto projektu bylo naším záměrem vybudovat přístroj umožňující měřit tloušťku tenkých vrstev nebo určit skladbu vícevrstevnatých systémů. Elipsometr měl být schopen detekovat změny během probíhajících experimentů (růst vrstvy, změnu teploty vzorku nebo odstranění vrstvy). Věděli jsme, že tato metoda neumožňuje určování parametrů zkoumaného rozhraní přímo (to je možné jen u jednoduchých systémů jako je jedna neabsorbující vrstva na absorbující podložce se známými optickými konstantami [8]) a to z důvodu velkého počtu neznámých parametrů (tloušťky jednotlivých vrstev a jejich komplexní indexy lomu). K výpočtu hledaných hodnot se používá numerických metod, které se upřesňují dalšími analytickými metodami. V současné době jsou naše výsledky srovnávány s údaji z AFM (Atomic Force Microscopy) a XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Postupně byly tyto metody aplikovány na zařízení vybudované na Ústavu fyzikálního inženýrství na FSI VUT v Brně nebo Ústavu fyziky kondenzovaných látek PřF MU.

4.1 Měření elipsometrem pracujícím na dvou vlnových délkách

Konstrukční a optické uspořádání elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách je vhodné pro sledování naměřených hodnot v průběhu experimentu. Rychlost zpracování je založena na kontinuálním zpracování hodnot pro dvě vlnové délky, které jsou dané použitými laserovými diodami. Elipsometr pracující na dvou vlnových délkách je dostačující ke sledování procesů probíhajících na zkoumaném rozhraní. Ze závislostí získaných při měření tímto zařízením je možné udělat si představu o průběhu experimentu jako například o začátku, konci a rychlosti sledovaného procesu.

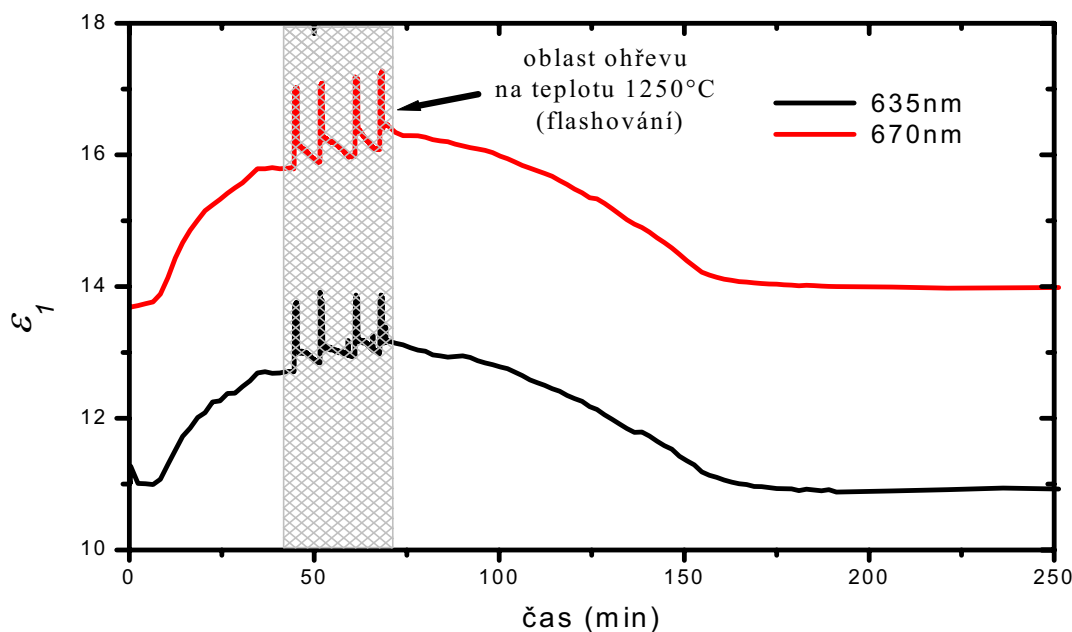
4.1.1 Odstranění oxidu křemíku ohřevem na 1200 °C

Zkoumání procesu odstranění vrstvy oxidu křemíku z křemíkového substrátu je důležitou součástí experimentů probíhajících na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně. Proces čištění povrchu vzorku je založen na rozbití vazby mezi křemíkem a kyslíkem pomocí ohřevu vzorku na teplotu 1250 °C v podmínkách ultravakua [10]. Dodržení tlaku nižšího než 10^{-6} Pa je odůvodněno nebezpečím vzniku povrchové drsnosti. Experiment si kladl za cíl sledovat odstranění adsorbovaných nečistot a zejména přírodního oxidu křemíku, který vzniká na tomto materiálu při styku s okolním prostředím.

Čištění vzorku musí proběhnout ve dvou krocích. V prvním kroku se vzorek ohřeje na 800 °C a setrvává na této teplotě po dostatečně dlouhou dobu (v našem případě se jednalo o desítky hodin), během které dochází k odplynění vzorku a pícky. Nárůst teploty vzorku nesmí narušit kvalitu vakua tak, aby hodnota tlaku v ultravakuové aparatuře nevzrostla přes hodnotu 10^{-6} Pa.

Druhým krokem je samotný ohřev na teplotu 1250 °C po celkovou dobu 2 minuty. Tento ohřev není zpravidla možné provést během jednoho časového intervalu. Při zvýšení teploty nad 800 °C dochází k prudkému zvýšení tlaku z důvodu desorpce nečistot ze zahřátého povrchu vzorku a pícky. Ohřev proto probíhá v několika intervalech, jejichž součet odpovídá setrvávání vzorku na teplotě 1250 °C po dobu dvou minut. Ohřev se provádí z teploty 800 °C na teplotu 1250 °C a při zhoršení tlaku v aparatuře (hraničním tlakem je 10^{-6} Pa) se teplota vzorku sníží zpět na 800 °C. Změny probíhají skokově. Pro tento způsob tepelného zpracování používáme výrazu *flashování*, který jsme převzali z anglické literatury. Tato část experimentu je vyznačena na grafu 4.1, který zachycuje průběh experimentu. Na ose y jsou hodnoty reálné části pseudo dielektrické funkce spočtené z elipsometrických úhlů pro použité vlnové délky.

Aby nedošlo ke vzniku povrchových nerovností, nesmí rychlost ochlazování vzorku zpět na pokojovou teplotou překročit hodnotu 2 °C/s. Stejný výsledek má i zvýšení tlaku nad udané hodnoty. Tato nerovnost je v extrémních případech pozorovatelná i okem (dochází k zešednutí vzorku) a má nepříznivý vliv na elipsometrické měření.



Graf 4.1: Pseudo dielektrická funkce spočtená z dat získaných z elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách pro křemíkový substrát během ohřevu na teplotu 1200 °C.

4.2 Měření spektroskopickým elipsometrem (SE)

Měření na více vlnových délkách poskytuje především větší množství informací, které zpřesňují numerický výpočet parametrů zkoumaného rozhraní. Varianta spektroskopického elipsometru využívá následující rozsahy vlnových délek:

400–750 nm – fóliové polarizátory,

200–400 nm – Glanův-Taylorův polarizační hranol (UV),

350–2000 nm – Glanův-Taylorův polarizační hranol (VIS, NIR).

Z měření pomocí spektroskopické elipsometrie lze určit parametry systémů tenkých vrstev (indexy lomu, tloušťky vrstev). Nevýhodou proti elipsometru pracujícímu na dvou vlnových délkách je delší čas měření. Načtení jednoho měřicího cyklu pro všechny vlnové délky trvá více než 30 sekund.

4.2.1 Měření tloušťky vrstvy oxidu na křemíku

Sledování efektivity odstraňování přírodního nebo termálního oxidu má uplatnění při experimentech probíhajících v laboratoři Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT (STM, AFM, vytváření nanostruktur, analýza povrchů). K tomuto účelu byl použit spektroskopický elipsometr (byl použit rozsah 400–700 nm), který je splňuje podmínku nedestruktivního sledování oxidů pro určení parametrů leptání.

Elipsometr byl použit jak pro *ex-situ* tak pro *in-situ* experimenty. *Ex-situ* experimenty byly prováděny na SiO₂ získaném termální oxidací Si (tloušťky vrstev SiO₂ byly 20–400 nm), jehož tloušťka byla snižována leptáním vzorku v komerčně vyráběném, tzv. pomalém oxidovém leptadle POL (směs kyselého a normálního fluoridu amonného NH₄F) nebo v 2% roztoku kyseliny fluorovodíkové (HF).

Leptání bylo prováděno sérií kroků s různou dobou ponoření vzorku do leptadla (v intervalu sekund až minut v závislosti na tloušťce vrstvy). Přerušování leptání bylo provedeno opláchnutím vzorku v deionizované vodě a vysušením proudem vzduchu. Další leptání následovalo po změření vzorku elipsometrem. Kdykoliv to bylo možné, byla data ze spektroskopického elipsometru srovnána s daty získanými pomocí monochromatického elipsometru (komerční zařízení Gaertner L119 $\lambda = 632,8$ nm). Model vybraný pro nalezení tloušťky vrstvy oxidu d_1 a jeho optických parametrů $n_1(\lambda)$, byl založen na absorbující křemíkovém substrátu s pevnými tabulkovými hodnotami $n_2(\lambda)$, a $k_2(\lambda)$, s jednou neabsorbující vrstvou (d_1 , $n_1(\lambda)$, $k_1 = 0$).

Stejný experiment na vrstvě oxidu křemíku s počáteční tloušťkou 20 nm byl zopakován na zbylé vrstvě oxidu metodou AR XPS [1]. Takto jsme získali doplňující informace o tloušťce vrstvy a koncentraci prvků uložených ve vrstvě. Měření AR XPS byla prováděna na přístroji od firmy Omicron (EA 125 U5 energy analyser). K analýze bylo použito rentgenového záření o energii 1253,6 eV – čára Mg K α . Napětí mezi katodou a anodou bylo 15 keV a emisní proud byl 18 mA. Analyzátor pracoval v módu konstantní průchozí energie (15–25 eV). Data byla získávána pro 8–10 detekčních úhlů (rotace vzorku). Koncentrace prvků byla určena z intenzity píku pomocí softwaru SPD (Spectral Data Processor, verze 2.0-B-3). Tlak v aparatuře byl $2 \cdot 10^{-6}$ Pa.

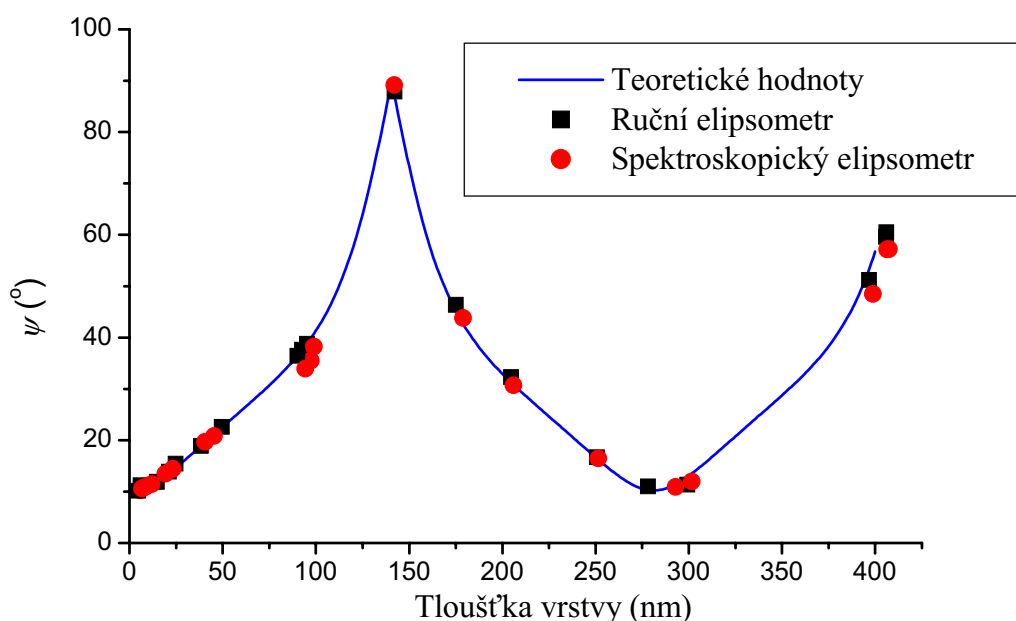
Graf 4.2 znázorňuje jednu teoretickou a dvě experimentální závislosti elipsometrických úhlů na tloušťce vrstvy SiO₂ leptané v leptadle POL pro vlnovou délku $\lambda = 632,8$ nm. Experimentální data jsou získána z měření monochromatickým a spektroskopickým elipsometrem. Úhel dopadu měřicího paprsku byl v obou případech 70°. Je zde patrná dobrá shoda mezi všemi třemi typy dat. Maximální relativní odchylka mezi vypočtenými daty z monochromatického a spektrálního elipsometru byla 4 %. Hodnota Δ vykazuje malou, ačkoliv nepatrně vyšší relativní odchylku. Stejně výsledky jsme obdrželi i pro vzorky leptané ve 2% roztoku HF.

Rychlost leptání vypočtená ze strmosti grafu pomocí lineární regrese je pro leptání v roztoku POL ~ 97 (99) nm min⁻¹ pro spektroskopický (monochromatický) elipsometr. Rychlost leptání v roztoku HF pro tlustou vrstvu (graf 4.3 - zelená přímka) byla podstatně menší (~ 10 nm min⁻¹). Pomalejší rychlost leptání vrstvy SiO₂ v roztoku HF oproti leptadlu POL je vhodná pro studium závěrečných leptání při odstraňování oxidu, kdy se vrstva stává velmi tenkou. V grafu 4.3 je zobrazena také rychlost leptání ultratenkých SiO₂ vrstev (<25 nm) v roztoku HF určená ze spektroskopického měření (koncová fáze - modrá přímka). Z pomalejšího klesání modré přímky je vidět, že rychlost leptání během závěrečné fáze se zpomalovala a přiblížila se k hodnotě 7 nm min⁻¹. Zpomalení může být způsobeno zkracujícími se intervaly leptání v jednotlivých krocích (desítky sekund), během nichž se nezvýší teplota v okolí povrchu vzorku. K tomuto procesu může také přispět vyšší obsah reakčních příměsí a větší drsnost povrchu ultratenké vrstvy.

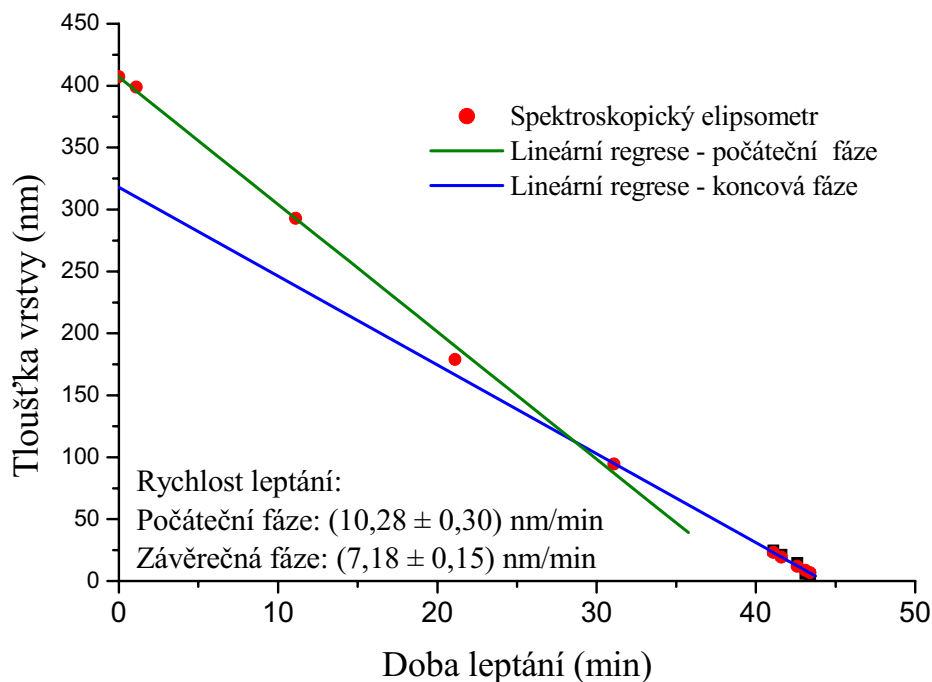
Pro vrstvy SiO₂ leptané v POL o tloušťce větší než 40 nm byl vypočten index lomu z dat získaných spektroskopickým a monochromatickým elipsometrem. Získané hodnoty byly $1,458 \pm 0,002$ (spektroskopický elipsometr) a $1,4586 \pm 0,0009$ (monochromatický elipsometr). Výsledky jsou velmi blízko tabulkovým hodnotám SiO₂ ($n = 1,457$ pro $\lambda = 632,8$ nm [9]). Hodnota indexu lomu byla rovněž spočítána pro vrstvu SiO₂ leptanou v roztoku HF. V tomto případě byl určen index lomu z měření spektroskopickým elipsometrem pro vrstvu SiO₂ leptanou na tloušťku 7 nm ($n = 1,4618$). Chyba v určení indexu lomu vrstvy nepřesahuje 1%.

Elipsometrické experimenty potvrzují obecné problémy v korektním vyhodnocení tloušťky a indexu lomu ultratenkých vrstev (<10 nm) SiO₂, jestliže jsou vystaveny atmosférickým podmínkám. Je to z důvodu nečistot absorbovaných na povrchu nebo v horní části vrstvy a samozřejmě také vlivem povrchové drsnosti a drsnosti rozhraní mezi vrstvami, jejíž tloušťka může být srovnatelná s tloušťkou ultratenké vrstvy. Naše měření AFM odhalila, že mimo běžné mikrodrsnosti (průměrná aritmetická odchylka $R_a \approx 1,5$ nm) se na povrchu vzorku nacházejí místa, jejichž výška dosahuje velikosti až 20 nm (velikost skenovaného pole $1 \times 1 \mu\text{m}^2$).

Protože možnosti elipsometrie pro sledování ultratenkých vrstev oxidu se ukázaly omezené, použili jsme jako doplňkovou metodu pro analýzu ultratenkých vrstev metodu XPS, která ukazuje, že ke křemíku a kyslíku ve vrstvě oxidu, přistupují příměsi uhlíku a fluoru [1].



Graf 4.2: Porovnání hodnot elipsometrických úhlů Δ a ψ získaných spektroskopickým elipsometrem a ručním elipsometrem Gaertner L119 s teoretickými hodnotami [9] pro různé tloušťky vrstvy SiO₂.



Graf 4.3: Závislost tloušťky vrstvy termického SiO₂ na době leptání ve 2% roztoku HF, měřená spektroskopickým elipsometrem pro tlustou vrstvu (počáteční fáze) a vrstvu o tloušťce menší než 25 nm (koncová fáze).

4.2.2 Analýza tenké vrstvy PMPSi

Poly(metyl-fenyl)silan (PMPSi) patří k polymerním materiálům s hlavním řetězcem tvořeným Si vazbami (polysilany). Tato skupina materiálů je studována díky svým unikátním elektrickým, fotoelektrickým a optickým vlastnostem, které nabízejí mnoho zajímavých aplikací.

Studium vlivu UV záření a teploty na PMPSi vrstvy bylo provedeno metodou spektroskopické elipsometrie a metodou XPS. Vrstvy PMPSi byly deponovány metodou spin-coating (doc. RNDr. Karel Navrátil CSc., ÚFKL PřF MU). Tloušťka vrstvy se pohybovala v intervalu 150–160 nm.

Během experimentů byly vzorky vystaveny teplotním cyklům a vlivům UV záření v kyslíkové atmosféře. Měření spektroskopickým elipsometrem v reálném čase ukázalo zajímavé změny optických parametrů těchto vrstev. Analýza metodou XPS odhalila rozbití vazby Si – Si jak pro vrstvy vystavené teplotnímu ohřevu, tak vlivu UV záření a vznik vazby Si – O vlivem reakce křemíku se vzdušným kyslíkem.

Vzorek s deponovanou vrstvou byl po dobu deseti hodin žíhán na teplotě 70 °C. Ohřev i ochlazení na pokojovou teplotu bylo prováděno rychlostí nepřesahující 1 °C min⁻¹. Toto počáteční žíhání vzorku bylo nutné k odstranění zbytků rozpouštědla a pro stabilizaci vzorku.

V rámci tohoto experimentu nebyl proveden numerický výpočet parametrů rozhraní a byly porovnávány pouze elipsometrické úhly $\text{tg } \psi$ a $\cos \Delta$. Měření probíhalo v intervalu energií UV záření 3,2–5,0 eV. Intenzita světelného zdroje v oblasti použitého měřicího intervalu byla $0,3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Tato hodnota intenzity UV záření je dostatečně vysoká, aby způsobila změnu vrstvy PMPSi. Z tohoto důvodu probíhalo ovlivnění vzorku UV zářením a měření spektroskopickým elipsometrem současně.

Po dokončení elipsometrického měření a současně s ukončením vlivu UV záření byl vzorek přesunut do sousední analytické komory se zařízením XPS (pracovní tlak $\approx 10^{-7}$ Pa). Vzorky byly přepravovány bez narušení vakua v UHV podmínkách. Vzorky byl rovněž vystaveny vlivu kyslíkové atmosféry během elipsometrického měření a působení UV záření. Během této fáze byly vypnuty iontové pumpy i ionizační měrka. Tlak v aparatuře na závěr experimentu nepřekročil hodnotu 10^{-3} Pa. Parciální tlak kyslíkové atmosféry byl $1 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

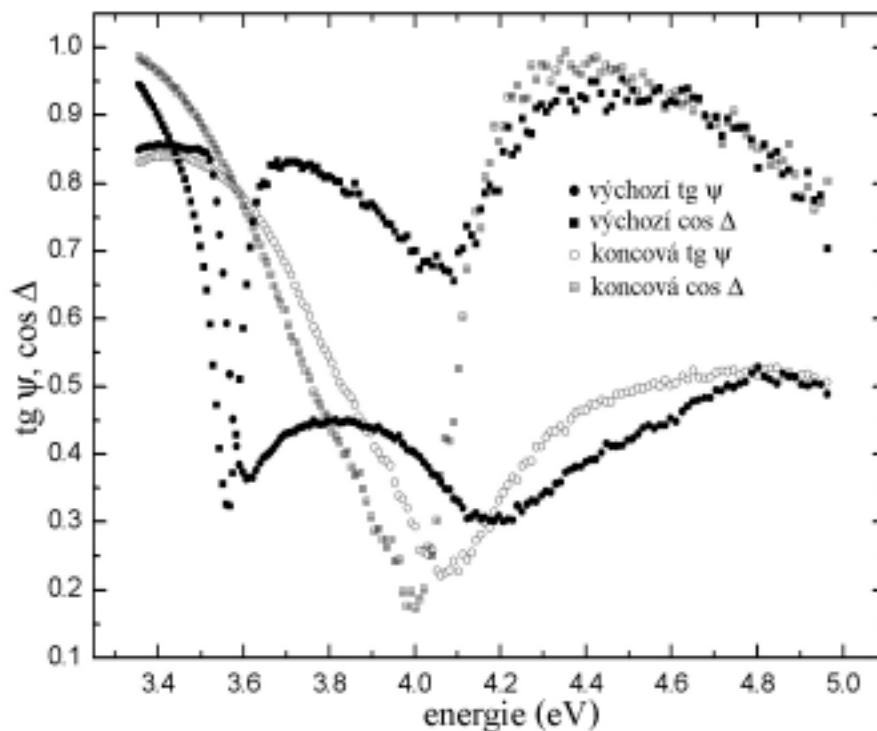
Analýza XPS vrstev PMPSi byla provedena komerčním spektrometrem (EA 125, DAR 400, Omicron) na energii 1253,6 eV (Mg $K\alpha$) v módu konstantní energie (15 eV). Analýza byla prováděna pro úhel 45° (měřeno od roviny povrchu vzorku). Pracovní tlak byl blízký hodnotě 10^{-6} Pa. Kvantitativní určení koncentrace prvků a chemických vazeb bylo provedeno z intenzity píku a chemického posuvu použitím softwaru SPD40 (Spectral Data Processor) a XPS Multiquant.

Spektroskopická elipsometrie a metoda XPS zjistila velmi malé změny ve vzorcích, které byl uloženy po dobu několika dnů v ultravakuových podmínkách (10^{-6} Pa). K ověření rozbití vazby Si v PMPSi molekule vlivem UV záření, které bylo zjištěno při dřívějších experimentech za atmosférických podmínek, byl ovlivněný vzorek vystaven kyslíkové atmosféře ($p > 10^{-4}$ Pa) po dobu 47 minut a následně analyzován metodou XPS. Přítomnost radikálů Si vytvořených rozbitím vazby by vedla k jejich preferované reakci s kyslíkem. Energie této vazby Si–O je velmi vysoká (4,7 eV) ve srovnání s energií typické vazby Si–C (3,7 eV). Detekce XPS neprokázala přítomnost vazby Si–O. To znamená, že pravděpodobně rozbitá vazba polymerového řetězce se znovu spojí s Si radikály v uzavřený polymerový řetězec s minimálním chemickým posuvem. Na závěr měření byl vzorek vystaven atmosférickým podmínkám po dobu čtyř dní, ale vazba Si–O nebyla metodou XPS objevena.

Při následujícím experimentu byl vzorek podroben vlivu UV záření současně s vlivem kyslíkové atmosféry po dobu 25 hodin ($p > 5 \cdot 10^{-4}$ Pa). Z porovnání s předešlým experimentem je patrná větší změna vyvolaná působením UV záření. A to zejména pro $\cos \Delta$ kolem hodnoty 4,1 eV. Pomocí XPS bylo zjištěno rozšíření píku Si 2p ve směru vyšších vazebných energií vlivem vzniku vazeb Si–O.

K podpoření degradace polymeru a chemické reakce mezi radikálem Si a kyslíkem, byla během působení UV záření teplota vzorku zvýšena na $\approx 80^\circ\text{C}$ za působení kyslíkové atmosféry ($2 \cdot 10^{-3}$ Pa). Ve spektrech elipsometrických úhlů byly

nalezeny významné změny (graf 4.4). Minimum hodnoty $\cos \Delta$ na energii 4,1 eV se přesunula na hodnotu 4,0 eV. Podobný posuv byl nalezen taktéž pro hodnotu $\text{tg } \psi$ (z hodnoty 4,2 eV na hodnotu 4,1 eV). Tyto podstatné změny v závislostech elipsometrických parametrů naznačují mnohem intenzivnější degradaci polymeru podporovanou tepelným ohřevem vzorku. To bylo také ověřeno analýzou XPS, která prokázala snížení poměru C/Si z 6,4 na 5,5. Výsledek poukazuje na uvolnění metylové skupiny PMPSi vrstvy, což je ve shodě s referencí [20]. Měření XPS ukazuje na přítomnost vazby Si – O ve vrstvě ovlivněné UV zářením rozšířením píku pro Si 2p směrem k vyšším vazebným energiím. Toto rozšíření bylo méně intenzivní než v případě vlivu UV záření během experimentu na pokojové teplotě.



Graf 4.4: Závislost počátečních a koncových hodnot elipsometrických úhlů pro vzorek PMPSi ohřátý na teplotu 80 °C při vystavení vlivu UV záření v kyslíkové atmosféře ($p > 5 \cdot 10^{-3}$ Pa) po dobu 24 hodin.

5 ZÁVĚR

V rámci doktorského studia jsem se zabýval konstrukcí spektroskopického elipsometru určeného jak pro experimenty probíhající na vzduchu, tak pro sledování dějů na vzorcích založených do ultravakuové aparatury. Tato práce byla motivována snahou o získání měřicí metody pro analýzu tenkých vrstev a rozhraní, která neovlivňuje zkoumaný proces a zároveň umožní měření během samotného procesu bez nutnosti jeho přerušování. Tato metoda se stala dalším článkem ve výzkumu tenkých vrstev a povrchů probíhajícím na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně a Ústavu fyziky kondenzovaných látek PřF MU Brno.

Prvním krokem bylo uvedení do provozu elipsometru pracujícího na dvou vlnových délkách, který odzkoušen během experimentu zaměřeného na odstraňování termického oxidu, kdy elipsometrické úhly sledovaly změnu teploty vzorku, ale data pro dvě vlnové délky nám neumožnila analyticky vyjádřit parametry oxidové vrstvy. Z důvodu nutnosti přesnějšího popisu zkoumaných vrstev jsem přistoupil k návrhu spektroskopického elipsometru. U tohoto přístroje bylo použito vláknové optiky, která nám umožnila umístit zdroj světla (kombinovaný deuteriový-halogenový zdroj DH-2000 FHS od firmy Avantes s intervalem vlnových délek 215–2000 nm) a spektrofotometr (Ocean Optics S2000 s detekcí v rozsahu vlnových délek 250–850 nm) mimo těleso přístroje. Dále bylo použito hranolových polarizátorů (Glanův-Taylorův polarizační hranol pro intervaly vlnových délek 200–400 nm a 350–2000 nm). Konstrukce zdrojové části obsahuje člen pro umístění kompenzátoru (Superachromatic MgF₂ Retarder $\lambda/4$). Z důvodu omezených intervalů vlnových délek u posledních dvou komponent jsem při konstrukci zohlednil jejich snadnou výměnu. Výsledkem konstrukčních prací zaměřených na vývoj spektroskopického elipsometru je přístroj umožňující připojení k ultravakuové aparatuře i měření na vzduchu. Rozsah vlnových délek je dán optickými prvky v intervalu 250–850 nm. Funkčnost elipsometru byla ověřena během experimentů probíhajících na Ústavu fyzikálního inženýrství na FSI VUT a Ústavu fyziky kondenzovaných látek PřF MU.

Ve čtvrté kapitole disertační práce je demonstrována schopnost spektroskopického elipsometru monitorovat chemické leptání vrstvy SiO₂ do tloušťky 2 nm. V momentě, kdy tloušťka vrstvy klesne pod tuto hodnotu, jsou výsledky silně závislé na koncentraci příměsových nečistot a drsnosti povrchu. Profil koncentrace těchto ultratenkých vrstev (<10nm) byl analyzován metodou AR XPS. Současně bylo elipsometru použito pro sledování odstraňování přírodního oxidu na Si(111) při teplotním ohřevu v podmínkách UHV.

Dalším popsáním experimentem, při němž byla elipsometrie kombinována s XPS analýzou, bylo zkoumání vlivu UV záření a tepelného ohřevu na vrstvy PMPSi. Instalace obou analytických metod na UHV aparatuře vytvořila možnost provádět *in-situ* experimenty na vzorcích zpracovávaných v ultravakuových podmínkách. Elipsometrie se osvědčila jako účinná analytická metoda pracující v reálném čase

s citlivostí na změny tenkých vrstev, ačkoliv interpretace těchto změn nebyla jednoznačná. Výsledky studie degradace vrstvy PMPSi naznačují, že vazba Si – Si v páteři polymeru (Si-backbone) byla primárně rozbita UV zářením. Nicméně radikály Si pravděpodobně rekombinují na podobný polymerový řetězec. Pro vzorek, na který působilo UV záření současně se zvýšenou teplotou v kyslíkové atmosféře, vychází mnohem intenzivnější degradace PMPSi vrstvy, kterou lze přičíst odtržení volné metylové skupiny v hlavním polymerovém řetězci.

Současně s prací na elipsometru jsem vytvářel přípravky pro měření. Pro experimenty probíhající na vzduchu jsem navrhl stoleček, který splňuje požadavky dané pro elipsometrická měření, jakými jsou chod měřicího paprsku optickou osou přístroje a požadovaná hodnota úhlu dopadu. Základní vlastností stolečku je jeho schopnost naklápět vzorek kolem bodu na jeho povrchu.

Samostatným úkolem bylo vyřešení způsobu měření vzorků v podmínkách ultravakua. Mým úkolem bylo navrhnout technickou stránku měření optických parametrů materiálů v závislosti na teplotě. Výsledkem je ultravakuová píčka a způsob manipulace se vzorkem uvnitř ultravakuové aparatury. Vzorek je umístěn do držáku, který je vybaven systémem pro zachycení v pícce a v bajonetovém uzávěru umístěném na magnetické tyči, sloužícím k přenosu mechanického pohybu do ultravakua. Ohřev vzorků funguje na principu elektronového bombardu. Během zkoušek tohoto zařízení jsme dosáhli teploty tavení křemíku.

Součástí disertační práce je kompletní výrobní dokumentace pro všechny popsané přístroje.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Čechal, J.: Analýza povrchů a tenkých vrstev využitím elipsometrie a XPS. *Diplomová práce*. Vysoké učení technické, Brno, 2001.
- [2] Fuka, J. Havelka, B. Optika, fyzikální kompendium pro vysoké školy, díl IV. Praha: státní pedagogické nakladatelství, 1961.
- [3] Glézl, Š. Kamarád, J. Slimák, I. Přesná mechanika. Bratislava: vydavatelství Alfa, 1992.
- [4] Groszkowski, J. Technika vysokého vakua. Praha: nakladatelství technické literatury, n.p., 1981.
- [5] Jiruše, J. Analýza struktury povrchů pevných látek pomocí difrakce pomalých elektronů (LEED). *Diplomová práce*. Vysoké učení technické, Brno, 1997.
- [6] Kircher, J. Ellipsometrische Untersuchungen zum elektronischen Normalzustand der Yttrium-Barium-Cuprate. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart. 1992, str. 36.
- [7] Kuběna, J. Úvod do optiky. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity. Brno 1989, str. 5 až 7, 58 až 70.
- [8] Lukeš, F. Elipsometrie - optická metoda studia tenkých vrstev a povrchu látek. Folia, UJEP 1971, str. 15.
- [9] Palik, E. D. Handbook of Optical constants of solids. Academic press, INC., 1985.
- [10] Swartzentruber, B. S. Mo, Y.-W. Webb, M.B. Lagally, M.G. Scanning tunneling microscopy studies of structural disorder and steps on Si. *J. Vac. Sci. Technol. A* Vol 7, No. 4 Jul/Aug 1989.
- [11] Tichopádek, P.: Návrh detekční větve elipsometru pro měření optických vlastností povrchů a tenkých vrstev *in-situ*. *Diplomová práce*. Vysoké učení technické, Brno, 1997.
- [12] Tompkins, H. G. A User's Guide to Ellipsometry. Academic Press, Inc., 1993.
- [13] Tompkins, H. G. McGahan, W. A. Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. John Wiley & Sons, Inc. 1999.
- [14] Třískala, M.: Návrh zdroje světla elipsometru pro měření optických vlastností povrchů a tenkých vrstev *in-situ*. *Diplomová práce*. Vysoké učení technické, Brno, 1997.
- [15] Smith GC, Livesey AK. *Surf. Interface Anal.* 1992; 19:175.
- [16] Vašíček, A. Optika tenkých vrstev. Nakladatelství ČSAV, Praha 1956.
- [17] Vašíček, A. Měření a vytváření tenkých vrstev. Nakladatelství ČSAV, Praha 1956.

- [18] Collins, R. W. Automatic rotating element ellipsometers: Calibration, operation, and real-time applications. *Rev. Sci. Instrum.* 61 (8), August 1990.
- [19] Deumié, C. Giovannini, H. Amra, C. Ellipsometry of light scattering from multilayer coatings. *Applied optics*, Vol. 35, No. 28, 1 October 1996.
- [20] Zemek, J. Jiříček, P. Dokoupil, N. Schauer, F. Nešpůrek, S. Proceedings of the 8th Seminar on Physics and Chemistry of Molecular Systems, BUT Brno, 2002; (<http://www.fch.vutbr.cz/udalosti/mol/sbornikOl/zemek.pdf>).
- [21] Bahaa, E. A. S. Malvin, C. T. *Základy fotoniky svazek 4*. Matfyzpress, Praha 1996. str. 780 – 783.

CURICULUM VITAE

OSOBNÍ ÚDAJE:

Jméno: Petr Tichopádek
e-mail: petr.tichopadek@tescan.cz
Datum narození: 25. dubna 1974
Národnost: česká

VZDĚLÁNÍ:

1988-1992 Střední průmyslová škola strojnická, Kotlářská 9, Brno
specializace: Strojírenská technologie
(čtyřleté studium, zakončené maturitou v roce 1992)
1992-1997 Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně
obor: Fyzikální inženýrství
(státní zkoušku jsem složil v roce 1997)
1997- doktorské studium na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT
v Brně

Zaměstnání:

2000-2001 VUT v Brně, Fakulta strojní, Antonínská 1, Brno 601 90
pracovní zařazení: technik
2001-2003 AŽD Praha s.r.o. Výrobní závod Brno, Křižíkova 32, Brno 616 69
pracovní zařazení: vývojový pracovník
2003- TESCOAN, s.r.o., Libušina třída 21, Brno 623 00
pracovní zařazení: vedoucí vývojový pracovník – konstruktér

ZAHRANIČNÍ STÁŽE:

1997 - dvouměsíční pobyt na univerzitě v Bari (Itálie)
in-situ elipsometrická měření nitridace GaAs a interpretace dat
1999 - 4,5 měsíční studijní pobyt na Johannes Kepler Universitat Linz
(Rakousko)
spektroskopická měření a vyhodnocování dat
2000 - šestiměsíční stáž u firmy Profactor (Rakousko)
sledování plazmového napařování pomocí spektroskopické
elipsometrie

SUMMARY

Ellipsometry is the reflectivity measurement technique in which the change of the light polarization after reflection from a sample surface is monitored. This method has advantage of the high surface sensitivity over the conventional intensity measurements. The ellipsometry has been proved as useful technique for the *in-situ* as well as *ex-situ* monitoring of the optical-property changes of solid surfaces being induced by adsorption, thin film growth or, for example, by sample thermal treatment.

The thesis describes development of the spectroscopic ellipsometer that can be used for the experiments under both atmospheric and vacuum conditions. In this design the change of the light polarization state after the reflection is measured by a fixed polarizer and a rotating analyzer. The spectroscopic ellipsometer is equipped with a light halogen–deuterium source with the wavelength range 215–2000 nm and a simple fiber optical spectrometer with a diode array detector for the wavelength range 250–850 nm. Polarization direction is set by two Glan–Taylor polarization prisms having the wavelength range 200–400 nm and 250–2000 nm, respectively.

Ex-situ experiments were carried out on thermally-grown (thickness 20 and 200 nm) and native silicon oxide layers that were gradually removed by etching in a HF based solution. The process was interrupted in regular intervals; the samples were rinsed in deionized water and evaluated by ellipsometry. The same etching experiments were made on the identical samples and the analysis of oxide layers with the thickness below 10 nm was performed by Angle Resolved XPS. This gave us complementary information on the oxide thickness and helped to improve the fitting procedure of the experimental ellipsometric data. With this improved model the determination of both layer thickness and optical parameters of the surface layer structure was possible.

In-situ experiments were carried out using the samples with a PMPSi film that was modified by UV-light and thermal (≈ 80 °C) treatments under both UHV and oxygen atmospheric conditions. The results of this study have proved the cutting off the methyl radicals and it have given the information on their lifetime and reversibility of the layer changes.

In order to carry out the experiments under elevated temperatures (up to 1500 °C) the heating stage and manipulator were designed and implemented into the chamber of an ultra-high vacuum system.