



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2017147005, 29.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.12.2017Дата регистрации:
13.06.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.12.2017

(45) Опубликовано: 13.06.2019 Бюл. № 17

Адрес для переписки:

107023, Москва, ул. Б. Семеновская, 49, оф. 404,
Общество с ограниченной ответственностью
Центр инновации и развития "ИННОТЭК"

(72) Автор(ы):

Родионов Илья Анатольевич (RU),
Бабурин Александр Сергеевич (RU),
Рыжиков Илья Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Московский государственный
технический университет имени Н.Э.
Баумана (национальный исследовательский
университет)" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2543030 C2, 27.02.2015. RU
2486279 C1, 27.06.2013. RU 2235802 C1,
10.09.2004. US 6853521 B2, 08.02.2005. Kevin
M.McPeak et al Plasmonic films can easily be
better: Rules and Recipes, ACS Photonics, 2015,
2, сс.328, 330.

(54) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к осаждению тонкой сплошной монокристаллической металлической пленки методом физического осаждения из газовой фазы. Проводят двухстадийное осаждение пленки в виде слоев. На первой стадии на подложку осаждают затравочный слой при первой температуре, находящейся в диапазоне между 20% и 90% температуры плавления осаждаемого металла, а на второй стадии осаждают большее количество металла на затравочный слой со скоростью осаждения 0,05-50 Å/с при второй температуре, меньшей первой температуры, до образования сплошной

монокристаллической металлической пленки толщиной от 10 до 2000 нанометров. В результате осуществления заявленного способа получена тонкая сплошная монокристаллическая металлическая пленка, представляющая собой осажденный на поверхность подложки металл и имеющая толщину 10-2000 нм, менее 20 дефектов на площади более чем 15x15 мм и среднеквадратичную шероховатость поверхности менее 1 нм, измеренную атомно-силовым микроскопом на площади 90 мкм на 90 мкм. Обеспечивается формирование сплошной и монокристаллической пленки. 2 н. и 17 з.п. ф-лы, 5 ил.

RU 2 691 432 C1

RU 2 691 432 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 14/14 (2006.01)
C23C 14/24 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2017147005, 29.12.2017

(24) Effective date for property rights:
29.12.2017Registration date:
13.06.2019

Priority:

(22) Date of filing: 29.12.2017

(45) Date of publication: 13.06.2019 Bull. № 17

Mail address:

107023, Moskva, ul. B. Semenovskaya, 49, of. 404,
Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu
Tsentr innovatsii i razvitiya "INNOTEK"

(72) Inventor(s):

Rodionov Ilya Anatolevich (RU),
Baburin Aleksandr Sergeevich (RU),
Ryzhikov Ilya Anatolevich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Moskovskij gosudarstvennyj
tekhicheskij universitet imeni N.E. Baumana
(natsionalnyj issledovatel'skij universitet)"
(MGTU im. N.E. Baumana) (RU)

(54) **MONOCRYSTALLINE FILMS OF METALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to deposition of thin continuous monocrystalline metal film by physical deposition from gas phase. Film is two-stage deposited in the form of layers. At the first step, a seed layer is deposited on the substrate at a first temperature in range between 20 % and 90 % of the melting point of the deposited metal, and at the second step, a greater amount of metal is deposited on the seed layer at a deposition rate of 0.05–50 AE at a second temperature lower than the first temperature until a solid monocrystalline metal film with thickness of 10 to 2000

nanometers is formed. As a result of the disclosed method implementation, a thin solid monocrystalline metal film is obtained, which is a metal deposited on the surface of the substrate and having thickness of 10–2000 nm, less than 20 defects on an area of more than 15×15 mm and a root-mean-square roughness of the surface of less than 1 nm, measured by an atomic-force microscope on area of 90 mcm at 90 mcm.

EFFECT: enabling formation of solid and monocrystalline film.

19 cl, 5 dwg

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Данное изобретение относится к областям монокристаллических тонких пленок металлов и физического осаждения из газовой фазы.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

5 [0002] Методы физического осаждения из газовой фазы (PVD) используют для получения пленок и тонких покрытий. В методах PVD материал переводится из твердой фазы в газовую, из которой он может конденсироваться обратно в твердую фазу. Процесс может быть выполнен в вакууме.

10 [0003] Процессы PVD включают процессы испарения и распыления. В процессах испарения исходный материал осаждается из полученной испарением газовой фазы в вакуумных условиях. Испарение представляет собой процесс, который приводит к переходу исходного материала в газовую фазу, и последующую конденсацию испаренного исходного материала в вакууме на подложке. Испарение происходит при помощи нагрева исходного материала.

15 [0004] Распыление же представляет собой бомбардировку исходного материала ускоренными частицами с достаточной энергией для выбивания ионов или атомов из источника. Таким образом, эти выбитые частицы перемещаются в вакууме и конденсируются с образованием пленки на подложке. Частицы, направленные к источнику, могут быть ионизированы и ускорены, например, с использованием
20 электрического поля. При достаточно сильном ускоряющем поле энергия ионов достаточна для выбивания ионов или атомов из источника. Выбитые ионы или атомы могут пролетать по прямой траектории в вакууме, не взаимодействуя с газом, прежде чем попадут на подложку, где они могут образовывать кристаллическую структуру пленки.

25 [0005] Поверхностные плазмон-поляритоны (SPP) представляют собой электромагнитные волны с длиной волны в инфракрасном или видимом диапазоне, движущиеся по границе раздела между металлом и воздухом, или между металлом и диэлектриком. SPP - это форма поверхностной волны, распространяющаяся по границе раздела. Они имеют локальную высокую интенсивность и пространственно ограничены.

30 SPP применяются, например, для усиления комбинационного рассеяния, для создания оптических межсоединений на чипе и волноводов субволновых размеров.

[0006] Квантовая технология - это новая область физики и техники, которая использует некоторые из свойств квантовой механики, особенно квантовой запутанности, квантовой суперпозиции и квантового туннелирования в практических
35 приложениях, таких как квантовые вычисления, квантовая сенсорика, квантовая криптография, квантовое моделирование, квантовая метрология и квантовая визуализация.

[0007] Известен также способ изготовления гибкой зеркально отражающей структуры, при котором на предварительно отполированную и химически очищенную поверхность
40 металлической основы напылением в вакууме наносят отражающий слой, а затем защитный слой, [1]. Недостатками данного способа является то, что он не позволяет получить субнанометровую среднегеометрическую шероховатость, малые диэлектрические потери и монокристаллическую структуру пленки. Способ [1] требует использования подслоя сплава никель - хром толщиной 1-3 нм с соотношением
45 компонентов в сплаве (65-95)% Ni и защитного слоем из оксида металла, также он не позволяет получить сплошную пленку при толщине 10 нм, а только от 100 нм.

РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ.

[0008] В соответствии с некоторыми аспектами предоставляется предмет,

включающий в себя независимые утверждения. Некоторые варианты осуществления определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

[0009] Согласно первому аспекту представленного изобретения, представлен Способ физического осаждения тонкой сплошной монокристаллической металлической пленки из газовой фазы, включающий двухстадийное осаждение пленки в виде слоев и отжиг, отличающийся тем, что на первой стадии на подложку осаждают затравочный слой при первой температуре, находящейся в диапазоне между 20% и 90% температуры плавления металла, а на второй стадии осаждают большее количество металла на затравочный слой со скоростью 0,05-50 Å/с при второй температуре, меньшей первой температуры, до образования сплошной монокристаллической металлической пленки толщиной от 10 до 2000 нм. Различные варианты осуществления первого аспекта могут содержать, по меньшей мере, один признак из следующего маркированного списка:

- затравочный слой осаждают в виде несплошного затравочного слоя
- затравочный слой осаждают в виде гладких металлических островков
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из кремния
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из сапфира
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из алмаза
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из оксида магния
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из хлорида натрия
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из арсенида галлия
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из нитрида галлия
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из арсенида индия
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из антимонида галлия
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из антимонида индия
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из германия
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из кадмий-цинк-теллурида
- упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из слюды
- проводят дополнительный отжиг пленки для уменьшения плотности дефектов и улучшения кристаллической структуры пленки и шероховатости поверхности
- двухстадийное осаждение осуществляют в условиях вакуума с давлением от 1×10^{-5} Торр до 1×10^{-11} Торр затравочный слой осаждают в режиме роста Франка-ван-дер-Мерве
- при осаждении упомянутой пленки в качестве металла осаждают серебро, при этом первая температура находится в диапазоне от 280°C до 420°C
- при осаждении упомянутой пленки в качестве металла осаждают золото и при этом первая температура находится в диапазоне от 320°C до 480°C
- при осаждении упомянутой пленки в качестве металла осаждают алюминий, при этом первая температура находится в диапазоне от 180°C до 330°C и затравочный слой осаждают со скоростью осаждения в диапазоне от 0.05 Å/с до 50 Å/с.
- затравочный слой, после завершения осаждения, имеет весовую толщину в диапазоне от 1 нм до 30 нм
- островки затравочного слоя осаждают с атомарно-гладкой поверхностью
- поверхность упомянутой пленки имеет среднеквадратичную шероховатость менее 0,4 нм измеренную атомно-силовым микроскопом на площади 2,5 мкм на 2,5 мкм
- поверхность упомянутой пленки имеет среднеквадратичную шероховатость менее 1,0

нм измеренную атомно-силовым микроскопом на площади 90 мкм × 90 мкм.

[0010] Тонкая сплошная монокристаллическая металлическая пленка, полученная способом по п. 1, представляющая собой осажденный на поверхности подложки металл имеет толщину в диапазоне от 10 нм до 2000 нм, менее 20 дефектов на площади более чем 15×15 мм и среднеквадратичную шероховатость поверхности меньше 1,0 нм, измеренную атомно-силовым микроскопом на площади 90 мкм на 90 мкм. Различные варианты осуществления второго аспекта могут содержать, по меньшей мере, один признак из следующего маркированного списка:

- металл представляет собой серебро, причем для серебра мнимая часть диэлектрической меньше 0,1 для длин волн в диапазоне от 370 нм до 600 нм или мнимая часть диэлектрической проницаемости меньше 0,3 для длин волн в диапазоне от 350 нм до 850 нм кривая качания пика осаждаемого монокристаллического металла имеет ширину на полувысоте менее 0.3°

- среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки менее 0,4 нм, при этом она измерена атомно-силовым микроскопом на площади 2,5 мкм × 2,5 мкм

- подложка выполнена из кремния

- подложка выполнена из сапфира

- подложка выполнена из алмаза

- подложка выполнена из оксида магния

- подложка выполнена из хлорида натрия

- подложка выполнена из арсенида галлия

- подложка выполнена из нитрида галлия

- подложка выполнена из арсенида индия

- подложка выполнена из антимонида галлия

- подложка выполнена из антимонида индия

- подложка выполнена из германия

- подложка выполнена из кадмий-цинк-теллурида

- подложка выполнена из слюды

- осаждаемый металл представляет собой серебро, алюминий или золото.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЛЮСТРАЦИЙ

[0011] На фиг. 1 показана примерная система в соответствии, по меньшей мере, с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения;

[0012] На фиг. 2А представлен пример затравочного слоя (изображение получено атомно-силовым микроскопом (АСМ));

[0013] На фиг. 2В представлен пример АСМ изображения поверхности тонкой сплошной монокристаллической серебряной пленки;

[0014] На фиг. 3А-3D показана примерная последовательность роста пленки из затравочного слоя;

[0015] На фиг. 4 представлен алгоритм процесса в соответствии с, по меньшей мере, некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения;

[0016] Фиг. 5 иллюстрирует атомарно-гладкую поверхность островков затравочного слоя.

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0017] В соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения раскрыты способы, которые позволяют получать гладкие тонкие сплошные монокристаллические металлические пленки толщиной, как правило, в диапазоне от 10 нм до 2000 нм, а в некоторых вариантах осуществления менее 50 нм, например, в диапазоне от 10 нм до 50 нм. В некоторых вариантах осуществления менее 200 нм. Также могут быть получены

более толстые металлические пленки. Преимущественно раскрытые способы могут быть, по меньшей мере, частично, выполнены в стандартных условиях высокого вакуума, под которыми подразумевается, что давление выше 10^{-8} Торр. Таким образом, использование условий сверхвысокого вакуума не требуется. Под сверхвысоким вакуумом подразумевается давление менее 10^{-9} Торр. Тем не менее, описанные способы также могут быть выполнены в условиях сверхвысокого вакуума. Под сплошными монокристаллическими металлическими пленками здесь подразумеваются пленки с менее чем 20 проколами и впадинами на области $15 \text{ мм} \times 15 \text{ мм}$. В некоторых вариантах осуществления имеется менее 10 дефектов в виде проколов и впадин на области $15 \text{ мм} \times 15 \text{ мм}$. Менее 20 дефектов в виде проколов и впадин подразумевают, что общее количество проколов и впадин, меньше 20. Проколы и впадины являются примерами дефектов.

[0018] На фиг. 1 показан пример системы в соответствии, по меньшей мере, с некоторыми вариантами осуществления настоящего изобретения. Иллюстрированная система основана на электронно-лучевом испарении, хотя изобретение не ограничивается этой специфической технологией, а электронно-лучевое испарение используется здесь только как пример. Другие примеры методы PVD технологий включают в себя: магнетронное распыление, ионно-лучевое осаждение, термическое испарение, осаждение катодной дугой и импульсное лазерное осаждение.

[0019] При использовании метода, подложка 110 прикрепляется к держателю 120 подложки. Подложка может представлять собой кристаллическую подложку, например, кристаллический кремний Si (111). Обозначение Si (111) относится к определенному набору атомных плоскостей в кристаллической структуре кремния. Поверхность Si (111) соответствует поверхности кремния, параллельной этим плоскостям. В качестве альтернативы кремниевой подложки могут быть использованы, например, сапфир, алмаз, оксид магния, хлорид натрия, арсенид галлия, нитрид галлия, арсенид индия, антимонид галлия, антимонид индия, германий, кадмий-цинк-теллур или слюда. Держатель 120 подложки может быть, например, выполнен с возможностью нагрева подложки 110 до желаемой температуры. Держатель 120 подложки может быть использован для задания подложки 110 перемещения и/или вращения, например, для того, чтобы подвергать отдельные его части процессу PVD.

[0020] Источник электронов 130 испускает электроны в виде пучка, ускоренного до подходящей энергии, причем луч направляется с использованием магнитного поля В, которое обеспечивает траекторию 160 к источнику 150, который может содержать, например, ниобий, алюминий, серебро или золото. В некоторых вариантах осуществления путь электронного пучка может быть прямой линией, если магнитное поле В не используется. Например, источник 130 электронов может генерировать электронный пучок, используя, например, термоэлектронную эмиссию или технику анодной дуги. Источник 150 может, например, содержать кусок исходного материала. Источник 150 может использоваться, например, на держателе 140 источника. Электроны, падающие на источник 150, нагревают источник, что вызывает плавление и/или сублимацию исходного материала, что приводит к испарению исходного материала.

[0021] Испаренный исходный материал проходит в вакуумных условиях вдоль траекторий 170 к подложке 110. При попадании на подложку испаренный исходный материал возвращается в твердую форму, тем самым формируя пленку на поверхности подложки 110. Подложку можно очистить до осаждения, например, с использованием ультразвука. Подложка 110 может нагреваться в течение всего времени осаждения, чтобы улучшить диффузию атомов исходного материала вдоль поверхности подложки

110 или вдоль поверхности пленки, осаждаемой на подложке 110. Атом, расположенный на кристаллической поверхности, обозначается как адатом, что является сокращением от «адсорбированный атом». Исходный материал, поступающий на подложку 110, первоначально может быть адатомами, движущимися вдоль поверхности подложки 110 или вдоль возникающей пленки, прежде чем они найдут место на поверхности пленки или подложки. С другой стороны, если требуется шероховатая поверхность осажденной пленки, подложка 110 может быть охлаждена вместо нагревания для уменьшения диффузии адатомов.

[0022] В последнее время представлены различные типы оптоэлектронных устройств, которые основаны на возможности управления светом с использованием поверхностных плазмонных поляритонов. SPP используется как инструмент для обеспечения экстремальной фокусировки света для практических применений, таких как волноводы субволновых размеров и встроенные оптические межсоединения, низкопороговые нелинейные лазеры и однофотонные квантовые излучатели, новые сверхчувствительные приложения в биосенсорике и сенсорах среды, фотон-плазмонных и плазмон-фотонных преобразователях, фотовольтаке, метаматериалах и других. Потери в металлах и пригодность для массового производства представляют собой самые серьезные проблемы для прогресса и массового распространения вышеупомянутых наноплазмонных устройств.

[0023] Выбор системы металл-подложка и способа формирования устройств связаны друг с другом, поскольку оптические свойства системы могут резко ухудшаться во время изготовления наноструктур. До настоящего момента серебро (Ag), считается предпочтительным материалом плазмоники из-за его низких потерь и максимальной длины распространения SPP среди металлов вообще на оптических и ближних ИК-частотах [2]. Более того, численные исследования показали, что с точки зрения потерь серебро остается выше новых альтернативных плазмонных материалов, включая графен [2]. Именно поэтому разработка технологии осаждения суб-50 нм сплошных ультрагладких монокристаллических серебряных пленок играет ключевую роль в повышении производительности устройств и может вдохнуть новую жизнь в плазмонику в целом.

[0024] В квантовых технологиях, где добротность и когерентность имеют ключевое значение для создания новых практических квантовых устройств для квантовой коммуникации, сенсорики и моделирования широко используются такие металлы, как, например, алюминий (Al) и ниобий (Nb). Поэтому также важна разработка технологии изготовления монокристаллических металлических пленок с использованием методов, совместимых с массовым производством.

[0025] Стабильная, воспроизводимая технология для осаждения суб-50 нм сплошных сверхгладких монокристаллических металлических пленок с помощью стандартного технологического оборудования с высоким вакуумом имеет высокую ценность. Она позволит избежать использования сверхвысоковакуумных установок, которые громоздки и дороги. Поскольку серебро является одним из самых сложных металлов для монокристаллического роста толщиной до 50 нм из-за его высокой химической неустойчивости, несмачивания подложек при повышенной температуре [3] и высокой реакционной способностью [4], в качестве примера используется раскрытие процесса осаждения серебра на кремний разных ориентаций. Подложки слюды также могут быть использованы. Использование других металлов, включая золото и других подложек, также возможно в контексте принципов данного изобретения. До сих пор без использования данного изобретения золотые монокристаллические пленки были

получены только при толщинах не менее 80 нм. Получение тонкой пленки размером менее 50 нм выгодно также в том, что она позволяет создавать наноструктуры меньшего размера, например, для использования в устройствах SPR.

5 [0026] Здесь описан способ физического осаждения тонкой сплошной монокристаллической металлической пленки из газовой фазы, включающий двухстадийное осаждение пленки в виде слоев. Пленки могут иметь толщину более 10 нм, например, в диапазоне от 10 нм до 2000 нм или, например - в диапазоне от 10 нм до 200 нм, или, например - 10-50 нм. Под монокристаллической пленкой
10 подразумевается, пленка в которой отсутствуют границы зерен. Две стадии осаждения могут быть выполнены в вакууме с давлением в диапазоне от 10^{-5} Торр до 10^{-11} Торр, другими словами, условие сверхвысокого вакуума не менее 10^{-9} Торр не требуется. К примеру,

15 можно проводить процесс в вакууме с давлением в диапазоне от 10^{-5} Торр до 10^{-8} Торр.

[0027] На первой стадии на подложку осаждают затравочный слой. Первую стадию осаждения проводят при повышенной температуре. Под повышенной температурой подразумевается, что подложка 110 находится при указанной повышенной температуре. Эта повышенная температура выбирается в зависимости от осаждаемого металла, в
20 общем, можно сказать, что она находится в пределах от 20% до 90% от температуры плавления осаждаемого металла. Другие примеры диапазонов составляют от 30% до 80%, от 25% до 45% и от 20% до 50% от температуры плавления исходного металла. Эти проценты рассчитываются исходя из значения температуры плавления в градусах Цельсия при нормальных условиях. Например, серебро при нормальных условиях
25 имеет температуру плавления $961,90^{\circ}\text{C}$, из которых 20% составляет $192,38^{\circ}\text{C}$, а 90% - $865,71^{\circ}\text{C}$. Затравочный слой может быть не непрерывным, а включать, например, множество отдельных элементов, которые частично, но не полностью покрывают подложку. Для таких элементов в дальнейшем будет использоваться термин «островки». Островки затравочного слоя должны иметь атомарно-гладкий верх (AFT).

30 [0028] На второй стадии температура снижается, например, до комнатной температуры. Как только температура снижается, осаждение металла возобновляется и продолжается до тех пор, пока затравочный слой не превратится в сплошную металлическую пленку с заданной толщиной.

[0029] Двухстадийный метод приводит к образованию тонких монокристаллических
35 пленок с хорошими характеристиками, такими как: отсутствие проколов и впадин, малая шероховатость, хорошая диэлектрическая проницаемость и кристаллическая структура, измеренная с помощью рентгеновской дифрактометрии XRD, такая, что кривая качания пика осаждаемого монокристаллического металла имеет ширину на полувысоте не превышающую $0,3^{\circ}$, что указывает на низкую степень мозаичности в
40 пленке. Фактически, монокристаллическая пленка со 100% сплошностью такой толщины, с малой шероховатостью поверхности и хорошими характеристиками диэлектрической проницаемости, полученная описанным здесь способом, превосходит по характеристикам полученные ранее пленки, даже осажденные в условиях сверхвысокого вакуума. Следовательно, технический эффект этого способа заключается
45 в том, что улучшена шероховатость поверхности и характеристики диэлектрической проницаемости, а также в том, что может быть изготовлена стабильная сплошная монокристаллическая металлическая пленка толщиной вплоть до 10 нм.

[0030] Считается, что улучшенные характеристики пленки, полученной таким образом,

основаны на сочетании двух смешанных режимов испарения, частично контролируемых эффектами квантового размера. Способ может дополнительно содержать третью стадию, в которой пленка отжигается для уменьшения плотности дефектов и дальнейшего улучшения гладкости поверхности.

5 [0031] На фиг 2А показан примерный затравочный слой, в котором в качестве металла использовано серебро. Оси обозначают расстояния в нанометрах. Как видно на рисунке, затравочный слой в этом примере несплошной и состоит из гладких островков металла, которые будут образовывать пленку. Островки можно охарактеризовать как имеющие атомарно-гладкую верхнюю поверхность.

10 [0032] На фиг 2В показано сканирование атомно-силовой микроскопией изготовленной пленки из серебра толщиной 35 нм, которая демонстрирует среднеквадратичную величину шероховатости (RMS) менее 0,1 нм, измеренную для области 2,5 мкм × 2,5 мкм.

[0033] После первого этапа процесса, как показано на фиг.2А, формируется затравочный слой, представляющий собой атомарно-гладкие островки Ag (111). Большинство островков, например, более 70% всех островов, имеют почти одинаковую высоту. Процесс роста двумерных островков одинаковой высоты может быть объяснен механизмом роста Франка-ван-дер-Мерве, также известного как поэтапный двумерный рост. Предпочтительно двумерные островки возникают, когда поверхностная энергия растущей серебряной пленки в два раза ниже, чем энергия адгезии серебряной пленки к подложке Si [5]. Двойная поверхностная энергия серебра соответствует энергии адгезии серебра и серебра, поэтому этот критерий представляет собой прямое сравнение различных энергий адгезии. Энергия адгезии может также включать в себя энергию деформации [5]. На основе экспериментов изобретатели обнаружили, что существует температурный диапазон, который соответствует режиму роста Франка-ван-дер-Мерве, когда большая часть двумерных островов будет иметь одинаковую высоту.

15 [0034] Фиг. 5 иллюстрирует гладкую верхнюю часть элементов затравочного слоя. Шероховатость RMS составляет 0,05 нм для примера верхнего элемента затравочного слоя.

30 [0035] Режим роста пленки и условия в системе Ag-Si (111) сильно зависят от температуры подложки, скорости осаждения и толщины слоя. Изобретатели обнаружили, что островки затравочного слоя Ag (111) можно вырастить при следующих условиях: температура в диапазоне от 280°C до 420°C, скорость осаждения в диапазоне от 0,5 Å/с до 10 Å/с и толщина слоя в диапазоне от 1 нм до 25 нм. Массовая толщина может быть определена, например, с использованием кварцевого контроля скорости. Можно определить условия роста островков затравочного слоя для разных систем металл-подложка. Авторы обнаружили, что затравочные островки Au (111) можно вырастить при следующих условиях: температуре в диапазоне от 320°C до 480°C, скорости осаждения в диапазоне от 0,1 Å/с до 5 Å/с и весовой толщине в диапазоне от 1 нм до 25 нм. Изобретатели обнаружили, что островки затравочного слоя Al (111) можно выращивать при следующих условиях: температура в диапазоне от 180°C до 330°C, скорость осаждения в диапазоне от 0,5 Å/с до 10 Å/с и толщина слоя в диапазоне от 1 нм до 25 нм.

45 [0036] Для каждого из материалов: Ag, Au и Al, а также для других металлов, толщина пленки может составлять от 10 нм до 2000 нм, например, от 10 нм до 50 нм или от 10 нм до 40 нм.

[0037] Двумерные островки на первой стадии могут, как обсуждалось выше, иметь

определенную высоту, атомарно-гладкую верхнюю поверхность и кристаллическую структуру, что влияет на дальнейший рост пленки. Эти факты, как и параметры процесса осаждения определяют эпитаксиальную природу роста пленки на втором этапе.

Например, электронная модель роста (EG), основанная на квантоворазмерных эффектах (QSE) [6], может объяснить природу роста слоя островкового серебра на подложке Si (111). QSE также можно назвать эффектами квантового удержания, которые описывают поведение системы с точки зрения зонной теории. Модель EG может помочь объяснить три ключевых свойства идеального затравочного слоя AFT 2D островков: во-первых, оптимальную толщину затравочного слоя, во-вторых, возможность выращивания 10 двумерных островов с predetermined высотой и ориентацией и, в-третьих, дополнительной поверхностной энергии, которая может накапливаться в двумерных островках, индуцированных внутренним напряжением островов.

[0038] Согласно EG модели электронный газ ограничивается двумерной квантовой ямой, столь же шириной равной толщине островков серебра [7]. Энергия колеблется в 15 зависимости от толщины островка. При больших толщинах, толще 5-10 монослоев, или после, так называемого, смешенного слоя, величина осцилляции уменьшается. Она становится равной энергии Ферми для объемного кристалла Ag-Ef. После этой толщины верхние серебряные слои островков растут без какого-либо контакта с подложкой в гомоэпитаксиальном режиме, что обычно приводит квантованию высоты островков 20 [7]. Образуется идеальный затравочный слой даже для не идеально согласованной по решетке подложки и при стандартных отклонениях параметров процесса осаждения. Таким образом, становится возможно создать идеальный затравочный слой для выращивания монокристаллической металлической пленки, используя стандартную чистую комнату и стандартные инструменты. Это применимо для многих металлов и 25 подложек.

[0039] После первого шага образует островковый слой с предпочтительным средним диаметром островка, находящимся в диапазоне от 100 нм до 250 нм, и расстоянием между островками в диапазоне от 2 нм до 50 нм. Островки могут иметь неправильную форму и очень хорошо смачивать подложку. Такие островки проиллюстрированы для 30 серебра толщиной 5 нм на фиг. 2А. Это оптимальная высота двумерного островка, которая, с одной стороны, обеспечивает рост кристаллографической решетки Ag (111) без дислокаций, а с другой стороны, на этой высоте необходимое начальное напряжение накапливается в островках в результате роста при высокой температуре. Напряженный рост индуцируется началом влияния винтовых дислокаций и спирального роста. Оба 35 фактора играют роль в описанном здесь процессе. Наличие винтовых дислокаций и спирального роста ограничивает максимальную высоту идеальных островов в затравочном слое. Аналогичным образом можно показать, что для каждого металла островковый слой имеет predetermined оптимальную толщину.

[0040] При переходе на второй этап испарение металла прекращают, подложке дают 40 остыть, например, вплоть до комнатной температуры, в тех же условиях вакуума, которые использовались на первой стадии. Затем затравочный слой преобразуют в сплошной гладкий слой пленки, осаждавая материал со скоростью осаждения в диапазоне от 0,05 Å/с до 50 Å/с или, например, в диапазоне от 0,5 Å/с до 3 Å/с. Вторая стадия осаждения, которая может протекать в режиме двумерного роста, приводит к 45 образованию полностью сплошной тонкой монокристаллической серебряной пленки без проколов и впадин. На втором этапе почти все новые адатомы, поступающие на подложку, занимают свои места на краю периметра двумерных островов, соединяют островки друг с другом и, таким образом, создают монокристаллическую тонкую

пленку.

[0041] На фигурах 3А-3D показана примерная последовательность роста пленки на второй стадии, от идеальных АФТ 2D островков до полностью непрерывной пленки при комнатной температуре. Под идеальными АФТ 2D островками подразумевается островки в основном одной высоты с атомарно-гладкой поверхностью или настолько близкие к таковым, что осаждение на них приводит к формированию пленки, которая соответствует требованиям качества, изложенным здесь, то есть она является сплошной и монокристаллической. Фиг. 3А иллюстрирует исходный слой двумерных островков. На фиг. 3В на идеальный затравочный слой осаждено более 10 нм весовой толщины серебра. На фиг. 3С на идеальный затравочный слой осаждено более 20 нм весовой толщины серебра. На рис. 3D на идеальный затравочный слой осаждено более 30 нм весовой толщины серебра и произведен отжиг. Как видно из фиг. 3А-3D, по мере того, как осаждение продолжается на второй стадии, промежутки между островками постепенно становятся меньше. Островки перерастают друг в друга, что в конечном итоге приводит к полностью непрерывной металлической пленке.

[0042] Дефект, видимый на фиг.3D на поверхности пленки, был сделан целенаправленно, путем выжигания электронным лучом микроскопа, для облегчения фокусировки на поверхности атомарно-гладкой пленки.

[0043] На второй стадии из-за уменьшения энергии адатома Ag и длины его поверхностной диффузии [8] двумерные островки доминирующей ориентации Ag (111) становятся все более крупными по размеру. Поверхностная диффузионная длина уменьшается из-за уменьшенной температуры подложки по сравнению с первой стадией. Адатомы Ag «перескакивают» вдоль атомарно-гладких верхних поверхностей двумерных островков почти без рассеивания энергии, в результате чего длина диффузии адатома становится сравнимой со средним диаметром островков. Для создания кристаллической решетки островков на второй стадии может дополнительно использоваться релаксация энергии, накопленной на первом этапе [9]. Эти факторы могут увеличить вероятность доминантного роста островков Ag (111). При комнатной температуре, в результате уменьшения подвижности адатомов Ag, они выстраиваются по периметру островка, когда достигают его края. Адатомы преодолевают потенциальный барьер на краях островка благодаря дополнительной энергии островка и релаксации его напряжений. Под напряжением подразумевается энергия, накопленная на островах на первом этапе роста.

На втором этапе роста одновременно происходит ряд положительных изменений кристаллической структуры пленки: во-первых, энергия отрицательного напряжения, накопленная на первом этапе роста, в основном релаксирует, взаимодействуя с адатомами на краях островка, улучшая кристаллическую структуру двумерных островков благодаря релаксации напряжений. Во-вторых, почти все приходящие адатомы остаются на краях островка. В-третьих, режим двумерного роста обеспечивает формирование полностью непрерывной пленки, начиная с толщины 10 нм, и, наконец, сформированная сплошная пленка соответствует преимущественно ориентации Ag (111).

[0044] Оптимизация второго шага позволяет формировать двумерное распространение Ag (111), подобно процессу твердофазной эпитаксии, в направлении полностью непрерывной пленки, и в менее жестких условиях вакуума. После последующего отжига при температуре, например, превышающей температуру, используемую на первой стадии, кристаллический рост завершается, уменьшается плотность дефектов и улучшается шероховатость поверхности. Авторы обнаружили, что отжиг для серебра, может быть выполнен в диапазоне температур от 320°C до

480°C, золота в диапазоне температур от 350°C до 550°C и алюминия в диапазоне температур 250°C до 450°C, соответственно. В результате оптимизации параметров процесса изобретатели продемонстрировали полностью непрерывный рост серебряной пленки с толщиной всего 10 нм.

5 [0045] Используя описанную здесь технологию, изобретатели экспериментально продемонстрировали решение проблемы несмачивания подложки для реализации возможности осаждения тонкой монокристаллической серебряной пленки толщиной менее 50 нм. Под несмачиванием подразумевается явление, при котором пленка на подложке разрывается, что приводит к образованию капель. Используя описанный
10 процесс, тонкую монокристаллическую металлическую пленку можно осадить всего за несколько часов, используя стандартные установки для осаждения металла в вакууме, которые имеют опцию нагрева подложки.

[0046] В общем, представлен физический способ осаждения из газовой фазы, включающий осаждение затравочного слоя металла на подложку, причем затравочный
15 слой осаждается при первой температуре, находящейся в диапазоне от 20% до 90% от температуры плавления металла, и скорость первого осаждения выбирается в диапазоне от 0,05 Å/с до 50 Å/с, и осаждение большего количества металла на затравочный слой со второй скоростью осаждения в диапазоне от 0,05 Å/с до 50 Å/с при второй
20 температуре, ниже первой температуры, до получения непрерывной монокристаллической металлической пленки, имеющей толщину в диапазоне от 10 нм до 2000 нм. Температуры могут относиться к температурам подложки, на которой формируется непрерывная монокристаллическая металлическая пленка.

[0047] Двухступенчатое осаждение может быть проведено в условиях вакуума, с
25 давлением в диапазоне от 10^{-5} Торр и 10^{-11} Торр. Давление может превышать 10^{-9} Торр. Затравочный слой можно осадить в режиме двумерного роста, например, в режиме роста Франк-ван-дер-Мерве. Металл может представлять собой серебро, а первая температура может находиться в диапазоне от 280 С до 420 С. Затравочный слой при завершении процесса нанесения может иметь толщину в диапазоне от 1 нм до 30 нм.
30 Под толщиной затравочного слоя может иметься в виду весовая толщина слоя, измеренная, например, с помощью датчика толщины кварцевого контроля установки осаждения. Элементы затравочного слоя могут представлять собой элементы с атомарно-гладкой поверхностью, такие как, например, атомарно-гладкие островки.

[0048] Пленка может иметь шероховатость поверхности меньше чем 0,1 нм,
35 измеренную, например, атомно-силовым микроскопом на области 2,5 мкм × 2,5 мкм. С другой стороны, пленка может иметь шероховатость пленки меньше 0,5 нм, измеренную с помощью атомно-силового микроскопа на площади 90 мкм × 90 мкм. При присутствии стадии отжига, шероховатость пленки может быть уменьшена, то есть, улучшена по сравнению с вариантом способа, при котором отжиг не выполняется.

40 [0049] В общем, отжиг представляет собой термическую обработку, которая изменяет физические свойства материала, например, такого как металл. Отжиг может включать нагревание материала, такого как тонкая монокристаллическая металлическая пленка, до температуры его перекристаллизации, поддержания подходящей температуры и охлаждения. Температура рекристаллизации серебра, как правило, находится в
45 диапазоне от 320°C до 480°C.

[0050] Фиг. 4 представляет собой алгоритм физического способа осаждения из газовой фазы в соответствии, по меньшей мере, с некоторыми вариантами осуществления данного изобретения.

[0051] Шаг 410 включает осаждение затравочного слоя металла на подложку, причем затравочный слой осаждается при первой температуре от 20% до 90% от температуры плавления металла и первой скорости осаждения. Температура здесь может быть выражена через градусы Цельсия. Температура может быть температурой подложки.
5 Подложка может представлять собой кремний, сапфир, алмаз, оксид магния, хлорид натрия, арсенид галлия, нитрид галлия, арсенид индия, антимонид галлия, антимонид индия, германий, кадмий-цинк-теллур или слюду. Шаг 420 включает осаждение большего количества металла на затравочный слой со второй скоростью осаждения при второй температуре, меньшей, чем первая температура, до тех пор, пока сплошная
10 монокристаллическая пленка металла не будет завершена, причем пленка имеет толщину в диапазоне от 10 нм до 2000 нм.

[0052] Следует понимать, что варианты осуществления раскрытого изобретения не ограничиваются конкретными структурами, стадиями процесса или материалами, раскрытыми в настоящем документе, но распространяются на их эквиваленты, как это
15 было бы признано теми, кто обычно обладает соответствующими навыками. Следует также понимать, что терминология, используемая здесь, используется для целей описания конкретных вариантов осуществления и не предназначена для ограничения.

[0053] Ссылка во всей спецификации на «один вариант осуществления» или «вариант осуществления» означает, что конкретный признак, структура или характеристика,
20 описанные в варианте осуществления, включены, по меньшей мере, в один вариант осуществления настоящего изобретения. Таким образом, появление фраз «в одном варианте осуществления» или «в варианте осуществления» в разных местах по всему описанию не обязательно относится к одному и тому же варианту осуществления. Когда делается ссылка на числовое значение с использованием таких терминов, как «например»
25 или «по существу», также раскрывается точное числовое значение.

[0054] Использованное здесь множество деталей, структурных элементов, композиционных элементов и/или материалов может быть представлено в общем списке для удобства. Однако эти списки должны толковаться так, как будто каждый элемент списка индивидуально идентифицируется как отдельный и уникальный элемент. Таким
30 образом, ни один отдельный элемент такого списка не должен толковаться как фактический эквивалент любого другого элемента одного и того же списка исключительно на основе их представления в общей группе без указаний об обратном. Кроме того, различные варианты осуществления и примеры настоящего изобретения могут упоминаться здесь вместе с альтернативами для различных его компонентов.
35 Понятно, что такие варианты осуществления, примеры и альтернативы не должны толковаться как фактические эквиваленты друг друга, а должны рассматриваться как отдельные и автономные представления настоящего изобретения.

[0055] Кроме того, описанные признаки, структуры или характеристики могут быть объединены любым подходящим способом в одном или нескольких вариантах
40 осуществления. В предшествующем описании представлены многочисленные конкретные детали, такие как примеры длин, ширины, форм и т.д., чтобы обеспечить полное понимание вариантов осуществления изобретения. Однако специалисту в этой области техники известно, что изобретение может быть осуществлено на практике без одной или нескольких конкретных деталей или с другими способами, компонентами,
45 материалами и т.д. В других случаях хорошо известные структуры, материалы или операции не показаны или не описаны подробно, чтобы не завуалировать аспекты изобретения.

[0056] Хотя приведенные примеры иллюстрируют принципы настоящего изобретения

в одном или нескольких конкретных применениях, специалистам в данной области техники будет очевидно, что многочисленные модификации в форме, использовании и деталях реализации могут быть выполнены без осуществления изобретательской способности и без отступления от принципов и концепций изобретения. Соответственно, не предполагается, что изобретение будет ограничено, за исключением случаев, изложенных ниже.

[0057] Глаголы «содержать» и «включать» используются в этом документе как открытые ограничения, которые не исключают и не требуют наличия также нечитаемых признаков. Функции, описанные в зависимых утверждениях, взаимно легко комбинируются, если явно не указано иное. Кроме того, следует понимать, что использование единственной формы во всем этом документе не исключает множественности.

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

[0058] По меньшей мере, некоторые варианты осуществления настоящего изобретения находят промышленное применение, например, при физическом осаждении из газовой фазы.

ЛИСТ СОКРАЩЕНИЙ

2D двумерный АСМ атомно-силовая микроскопия
 AFT атомарно-гладкий верх
 EG электронная модель роста
 нм нанометр
 PVD физическое осаждение из газовой фазы
 СЭМ сканирующий электронный микроскоп
 SPP поверхностный плазмон-поляритон
 QSE квантоворазмерные эффекты

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ В ПРИЛОЖЕНИИ

110	подложка
120	подложкодержатель
130	источник электронов
140	держатель источника
150	источник
160	траектория электронов
170	траектория испаренного материала
410 – 420	шаги метода с фигуры 4

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Пат. 2235802 Российская Федерация, С23С 14/06, F21V 7/22. Способ изготовления гибкой зеркально отражающей структуры и структура, полученная этим способом / Кривобоков В.П., Легостаев В.Н.; заявитель и патентообладатель НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете - 2003107783/02, заявл. 24.03.2003; опубл. 10.01.2005 Бюл. №1-3 с.

2. В. Dastmalchi, P. Tassin, T. Koschny, C.M. Soukoulis. Adv. Opt. Mater., 2016, 4, 171.

3. S. Kunwar, M. Sui, Q. Zhang, P. Pandey, M.-Y. Li, J. Lee, Nano-Micro Lett. 2017, 9 (2), 17.

4. K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D.J. Norris, ACS Photonics 2015, 2, 326

5. R.Kern, G. Le Lay, J.J. Metios, 1979, Curr. Top.Mater. Sci., 3, 131.

6. W.B. Su, S.H. Chang, W.B. Jian, C.S. Chang, L.J. Chen, T.T. Tsong, Phys. Rev. Lett. 2001, 86, 5116.

7. P. Czoschke, H. Hong, L. Basile, T.-C. Chiang, Phys. Rev. B 2005, 72, 075402.

8. J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, J.A. Meyer, E. Vlieg, R.J. Behm, Phys. Rev. Lett. 1994, 72, 3843.

9. F. Sette, T. Hashizume, F. Comin, A.A. MacDowell, and P.H. Citrin, Phys. Rev. Lett. 1988, 61, 1384.

(57) Формула изобретения

1. Способ физического осаждения тонкой сплошной монокристаллической металлической пленки из газовой фазы, включающий двухстадийное осаждение пленки в виде слоев, отличающийся тем, что на первой стадии на подложку осаждают затравочный слой при первой температуре, находящейся в диапазоне между 20% и 90% температуры плавления металла, а на второй стадии осаждают большее количество металла на затравочный слой со скоростью осаждения 0,05-50 Å/с при второй температуре, меньшей первой температуры, до образования сплошной монокристаллической металлической пленки толщиной от 10 до 2000 нм.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что затравочный слой осаждают в виде несплошного затравочного слоя.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что затравочный слой осаждают в виде гладких металлических островков.

4. Способ по любому из пп. 1-3, отличающийся тем, что упомянутую пленку осаждают на подложку, выполненную из кремния, сапфира, алмаза, оксида магния, хлорида натрия, арсенида галлия, нитрида галлия, арсенида индия, антимонида галлия, антимонида индия, германия, кадмий-цинк-теллурида или слюды.

5. Способ по любому из пп. 1-4, отличающийся тем, что дополнительно проводят отжиг пленки для уменьшения плотности дефектов и улучшения кристаллической структуры пленки и шероховатости поверхности.

6. Способ по любому из пп. 1-5, отличающийся тем, что двухстадийное осаждение осуществляют в условиях вакуума с давлением от 1×10^{-5} Торр до 1×10^{-11} Торр.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что затравочный слой осаждают в режиме роста Франка-ван-дер-Мерве.

8. Способ по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что при осаждении упомянутой пленки в качестве металла осаждают серебро, при этом первая температура находится в диапазоне от 280 до 420°C, в качестве металла осаждают золото, при этом первая температура находится в диапазоне от 320 до 480°C или в качестве металла осаждают алюминий, при этом первая температура находится в диапазоне от 180 до 330°C.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что затравочный слой осаждают со скоростью осаждения 0,05-50 Å/с.

10. Способ по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что затравочный слой после завершения осаждения имеет весовую толщину между 1 и 30 нм.

11. Способ по п. 3, отличающийся тем, что островки затравочного слоя осаждают с атомарно-гладкой поверхностью.

12. Способ по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что поверхность упомянутой пленки имеет среднеквадратичную шероховатость менее 0,4 нм, измеренную атомно-силовым микроскопом на площади 2,5 мкм на 2,5 мкм.

5 13. Способ по любому из пп. 1-11, отличающийся тем, что поверхность упомянутой пленки имеет среднеквадратичную шероховатость менее 1,0 нм, измеренную атомно-силовым микроскопом на площади 90 мкм на 90 мкм.

10 14. Тонкая сплошная монокристаллическая металлическая пленка, полученная способом по п. 1, представляющая собой осажденный на поверхности подложки металл и имеющая толщину 10-2000 нм, менее 20 дефектов на площади более чем 15×15 мм и среднеквадратичную шероховатость поверхности менее 1,0 нм, измеренную атомно-силовым микроскопом на площади 90 мкм на 90 мкм.

15 15. Пленка по п. 14, отличающаяся тем, что металл представляет собой серебро, причем для серебра мнимая часть диэлектрической проницаемости меньше 0,1 для диапазона длин волн 370-600 нм или мнимая часть диэлектрической проницаемости меньше 0,3 для диапазона длин волн 350-850 нм.

16. Пленка по п. 14 или 15, отличающаяся тем, что кривая качания пика осаждаемого монокристаллического металла имеет ширину на полувысоте менее 0,3°.

20 17. Пленка по любому из пп. 14-16, отличающаяся тем, что среднеквадратичная шероховатость поверхности пленки составляет менее 0,4 нм, при этом она измерена атомно-силовым микроскопом на площади 2,5 мкм на 2,5 мкм.

18. Пленка по любому из пп. 14-17, отличающаяся тем, что подложка выполнена из кремния, сапфира, алмаза, оксида магния, хлорида натрия, арсенида галлия, нитрида галлия, арсенида индия, антимонида галлия, антимонида индия, германия, кадмий-цинк-теллурида или слюды.

25 19. Пленка по любому из пп. 14-18, отличающаяся тем, что осаждаемый металл представляет собой серебро, алюминий или золото.

30

35

40

45