

薄膜结构分析中的低角 X 射线衍射方法

邵建达 范正修 殷功杰 袁利祥

中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800

1993 年 8 月 23 日收到

利用带折射修正的布喇格衍射定律和薄膜光学理论分析了低角 X 射线衍射谱中出现的一系列现象, 导出了多层膜周期厚度和周期中不同材料间的配比率的计算公式, 对多层膜的低角 X 射线衍射谱中主峰间的次峰现象作出了解释, 并对低角 X 射线衍射测量单层膜厚度进行分析, 给出了精确的测厚公式。

PACC: 6110F; 4278H

一、引言

低角 X 射线衍射 (SAXD) 方法在测量晶体结构和一维周期超晶格的结构分析中有较早和较多的应用。在软 X 射线多层膜出现以后, 即被广泛地用来测量它的周期结构和它的缺陷。在我们早期的工作中, 已对此有较详尽的讨论^[1], 但未能对 SAXD 中的一些现象作出分析。在另外的一些文献中对从 SAXD 谱中导出多层膜中的周期厚度和材料的平均折射率修正值^[2]以及可以得到单层膜的厚度^[3]有较详细的讨论。

本文从不同的布喇格带折射修正公式出发, 结合薄膜光学理论, 详细分析了 SAXD 出现的一系列现象, 给出了更为精确的多层膜周期厚度和其周期中材料配比的确定方法; 分析了多层膜的 SAXD 谱中主峰间的次峰现象, 导出了精确的单层膜厚度计算公式。为了分析的方便, 我们设计了一个周期厚度 p 为 5nm, 周期数 N 为 10, 其材料配比率 $\gamma = d_{\text{Mo}}/p = 0.4$ 的 Mo/Si 理想周期多层膜。对这个多层膜进行的分析可以证明本文所采用的一系列公式是十分有效和精确的。

在实际应用中, 我们给出了一个实测的 Mo/Si 多层膜结果和利用本文提出的一系列方法进行了结构分析, 并与透射电子显微镜剖面上给出的结果进行了比较, 两者的结果较为一致。

二、带折射修正的布喇格定律和 $p, \bar{\delta}$ 与 γ 的导出

众所周知, 理想情况下的布喇格定律有如下十分简单的形式:

$$2p \sin \theta_{Bm} = m\lambda, \quad (1)$$

这里 p 在本文中为周期厚度(事实上也可以为一个单层膜的厚度), θ_{Bm} 为衍射极大发生时的峰位(以掠入射角来表示), m 为整数代表了衍射的级次, λ 为入射的 X 射线的波长

(在本文中采用了 $\text{CuK}\alpha$ 线, $\lambda = 0.154\text{nm}$)。但在我们所讨论的多层膜中, 它已不能精确地确定衍射极大的峰位, 原因是材料在 X 射线波段中存在折射率修正项和吸收系数。在文献[4]中已经证明了吸收系数对(1)式的修正相当小, 可以忽略不计, 并给出了如下的带折射修正的布喇格修正公式:

$$2p \sin \theta_m (1 - \delta / \sin^2 \theta_m) = m\lambda, \quad (2)$$

即有

$$m\lambda / 2 \sin \theta_m = -p\delta / \sin^2 \theta_m + p. \quad (3)$$

由(3)式, 作 $m\lambda / 2 \sin \theta_m - \csc^2 \theta_m$ 的最小二乘法直线, 其在 y 轴上的截距是周期 p 值, 斜率值为周期 p 与 δ 值的乘积, 即可得 δ 值。而后 γ 值则由关系式

$$\delta = \gamma\delta_1 + (1 - \gamma)\delta_2 \quad (4)$$

来推得。其中 δ_1 和 δ_2 则分别为周期中两种材料的折射率修正因子, 获得它的方法已在文献[2]中详细给出, 这里不再赘述。本文所采用的这两个修正因子是从 C-L^[5] 散射因子推得的, 其值为 $\delta_{\text{Mo}} = 28.9 \times 10^{-6}$, $\delta_{\text{Si}} = 7.6216 \times 10^{-6}$ 。

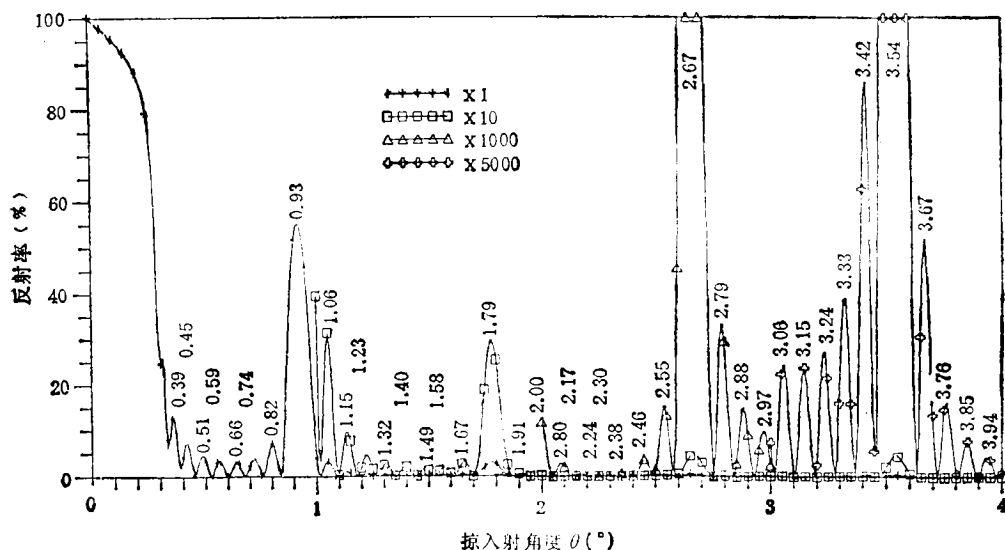


图1 理想 Mo/Si 周期多层膜的理论小角 X 射线衍射谱

为了检验上述方法的合理性, 首先利用上述的光学常数, 用薄膜光学理论算得了引言中给出的理想 Mo/Si 周期多层膜的理论衍射谱, 然后检得它的衍射主峰角位置。其衍射谱如图 1 所示, 其各个衍射峰的角度位置已在图上给出(图中上角度范围为 $0^\circ - 4^\circ$, 在以下计算中, 主峰还包括了第五、六级的峰位 4.39° , 5.19°)。计算时我们取的步长为 0.01° , 与一般的实测结果中所取的步长一致, 然后利用上面给出的确定周期厚度 p 和 δ 的方法, 得到如下的最小二乘法拟合直线方程为 $y = -0.00008031x + 5.03775$ 。从这个方程即可得到 $p = 5.038\text{nm}$, $\delta = 1.59 \times 10^{-4}$ 和 γ 值为 0.39 与原设计值相比较, 其周期值和 γ 值有一定的差别。这些差别的出现一方面有计算过程中确定峰位时的精度不够所引入, 但从薄膜光学出发来分析这个原因时, 则可发现这里推得的 p 值的含义不同于上述行文

中所指的周期的单纯几何厚度 $d_{\text{Mo}} + d_{\text{Si}}$ 。(2)式的推导不包含周期中两层膜间的反射和折射效应,而在利用薄膜光学计算所得的反射率峰位值则是严格地按多界面反射光程差满足极值条件得到的,所以它所反映的周期厚度应是光程,而非几何厚度。但是这个光程不是简单的两层膜的光程之和,即 $p \neq n_{\text{Mo}}d_{\text{Mo}} + n_{\text{Si}}d_{\text{Si}}$,它和周期中两层膜的光学常数,和几何厚度值将有一个比较复杂的关系,所以利用上述方法所得的 p 值从根本上是会和设计中采用的几何厚度有一微小的差别,当材料的折射率修正项越大,其差别将越大。这从一个方面反映了布喇格修正公式(2)仍然是一个近似式。但可以肯定如从精确的薄膜光学理论出发,则不可能导出如(2)式这样简单实用的修正公式。

三、主峰间次峰出现的解释与单层膜的测厚

如图 1 所示的衍射谱图中和我们进行的大量计算中获得的谱图中,可以发现其两级主峰间总有 $N-2$ 个或 $N-1$ 个(N 为总的周期数)十分规则的次峰出现,在我们的实际测量中也证明了这个现象。在文献[3]中对这个现象已根据干涉函数解释了出现这个现象的原因,并利用这些峰位来确定多层膜的总厚度;而文献[2]中在采用薄膜光学理论来拟合超晶格衍射谱时,注意到了主峰间的振荡现象,但认为无法用薄膜光学理论来论述这个现象。

事实上,这个现象从布喇格定律和光学薄膜理论都不难得到解释,从定性分析角度来看,首先我们将多层膜看作是一个无折射率修正因子和不带吸收的单层膜。这样我们就可以用未加修正的布喇格定律来说明出现这个现象的原因。对一个周期数为 N ,周期厚度为 p 的多层膜而言,其整个膜系可以等效成为一个厚度 $D = Np$ 的单层膜。对这两个不同角度来看的同一膜系来说,应同时满足以下两个布喇格条件:

$$2p \sin \theta_{1m} = m\lambda, \quad (5)$$

$$2Np \sin \theta_{2m} = m\lambda. \quad (6)$$

从这里可以得到 $\sin \theta_{2m} = \sin \theta_{1m}/N$,当 θ_{1m} 和 θ_{2m} 很小时,可以近似地认为 $\theta_{2m} \approx \theta_{1m}/N$,于是可以发现这两个角度之间的关系可以近似地仅用周期数来联系在一起。基于这个关系式,我们可以肯定单层膜在衍射中出现的极大峰的角度位置为同级次的以 p 为周期厚度的 N 个周期的多层膜的极大峰的 N 分之一,而且每个级次为 $n \times N \times m$ (n 为任何整数, N 为多层膜周期数, m 为多层膜的衍射级次)的单层膜衍射峰总是和多层膜的第 m 级主峰是同峰位的,两主峰间的峰数目恰是周期数的明确反映,从这一定性分析中发现任何两个主峰间的次峰应为 $N-1$ 个。但是由于这个模拟的单层膜它实际上是有一个平均的折射率修正因子和吸收系数,所以在实际中肯定对以上这个定性分析结果有所修正,但无疑这些次峰是薄膜总厚度对 X 射线衍射的反映,由此,我们已将文献[3]中提出的从次峰间的角位置差可推得多层膜总厚度的原因解释清楚了。但是由于测量仪器上的分辨率的限制,对大周期数和大周期厚度的多层膜而言,它的衍射小峰则会由于叠加而不可能出现,但这些叠加导致的主峰间的起伏则是不会消失的,这也就解释了文献[2]中主峰间的振荡现象。

在文献[3]中,作者敏锐地感觉到了均匀的次峰间隔和单层膜厚度的联系,并提出了不考虑折射率修正的单层膜膜厚公式:

$$d = \lambda / 2\Delta\theta, \quad (7)$$

这里 $\Delta\theta$ 是相邻两级峰间的峰位差,用弧度为单位。对这个式子的解释,他们给出了透彻的说明。即只要将相邻两个级次的布喇格式子相减,并采取小角度时的 $\theta \approx \sin \theta$ 近似,就可得到(7)式,从这个角度来看,由于(7)式是从未加修正的布喇格定律中获得的,所得的膜厚只是一个近似值。

从原理上来说,精确的单层膜的厚度可以用上述推导多层膜的周期厚度一样的步骤来获得单层膜的厚度。但在实际的测量中,全反射有可能会吃掉前面几级峰,单层膜所给出的峰的级次是不可能明确知道的,这就否定了这个想法。但从薄膜光学的单层膜的反射率计算公式中,不难推得如下的略去吸收但带折射率修正的单层膜厚度公式:

$$d = \lambda / 2[(n^2 - \cos^2 \theta_{m+1})^{1/2} - (n^2 - \cos^2 \theta_m)^{1/2}], \quad (8)$$

这里 n 仅为复折射率的实部。为了验证上述的分析,我们计算了将上述 Mo/Si 多层膜看作是以厚度为 50nm, 其折射率为 $\bar{n} = 1 - \delta - i\beta$ 的单层膜的衍射谱,如图 2, 其各个峰位在图中给出。比较图 2 与图 1 中多层膜的峰位,证明了对次峰现象的论述虽然是以理想的布喇格定律来说明的,但是可信的,但在比较中我们发现多层膜衍射谱中,主峰间的次峰数是有规律地变化的,即 1—2 级间为 $N-2$ 个, 2—3 级间为 $N-1$ 个, 3—4 级间又回复到 $N-2$ 个,余依此类推,而且在实际的测量中也证实了这一点,见图 3。而且多层膜的衍射主峰位值总是由单层膜两个邻近衍射峰角位的平均而得到,而 2—3 级等主峰间比 1—2 级等主峰间多出的一个次峰又是由分裂单层膜对应的一个衍射峰位而得到的,对这个现象的出现,可能跟材料的配比率 γ 有关系。但限于篇幅,本文不涉及对它的解释。表 1 为该单层膜膜厚的各级次间分别利用(7)式和(8)式所得的结果,发现(7)式给出的结果存在着较大的误差,而(8)式则基本上给出了原设计的厚度。但在这里我们必须注意的是,在计算过程中它的最后结果应是多峰间计算后的平均值,因为在表 1 中明显显示出各级次间所得的膜厚值之间的差别是相当大的。

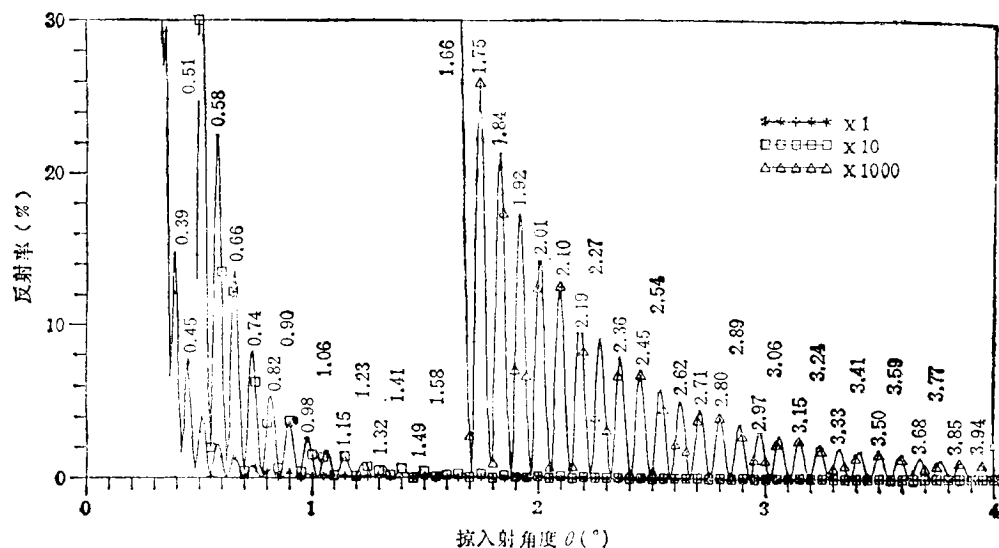


图 2 将 Mo/Si 周期多层膜模拟成具有平均折射率的单层膜后的理论小角 X 射线衍射谱

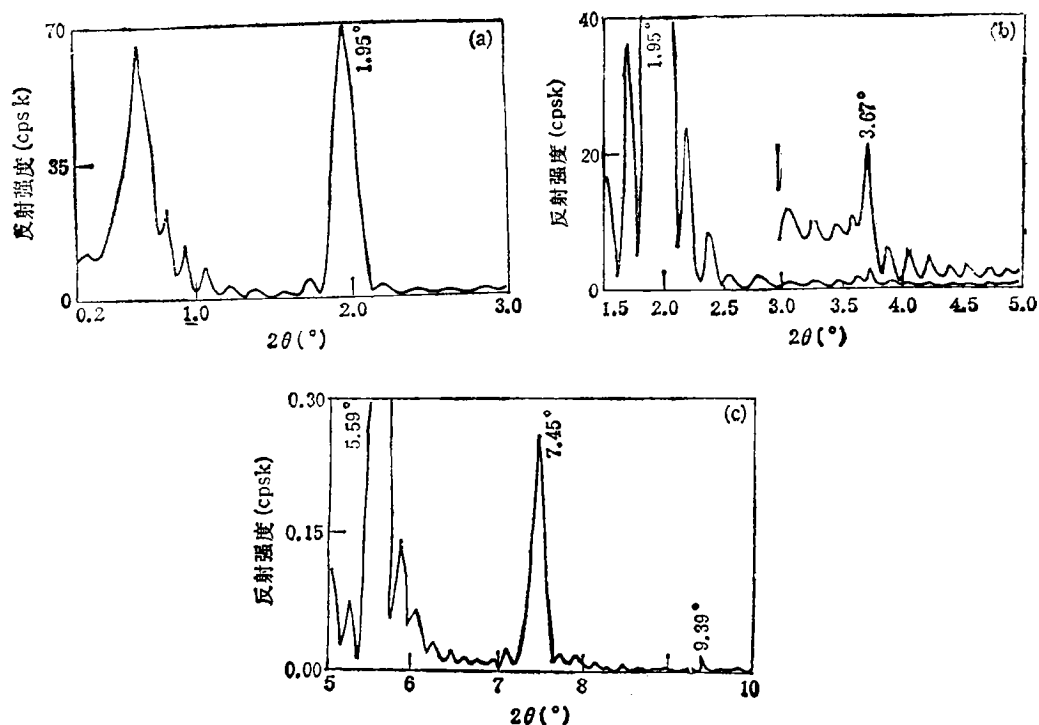


图3 实际 Mo/Si 周期多层膜的实测小角X射线衍射谱

表1 两种不同单层膜厚度计算结果的比较

$\theta_m(^{\circ})$	0.39	0.45	0.51	0.58	0.66	0.74	0.82	0.90
$d_1(\text{nm})$	73.53	73.53	63.03	55.15	55.15	55.15	55.15	55.15
$d_2(\text{nm})$	46.03	53.75	50.31	46.87	48.82	50.07	50.97	50.97
$\theta_m(^{\circ})$	0.90	0.98	1.06	1.15	1.23	1.32	1.41	1.49
$d_1(\text{nm})$	55.15	55.15	49.02	55.15	49.02	49.02	55.15	55.15
$d_2(\text{nm})$	46.86	53.04	47.42	47.62	53.72	47.93	54.04	54.04
$\theta_m(^{\circ})$	1.49	1.58	1.66	1.75	1.84	1.92	平均厚度	
$d_1(\text{nm})$	49.02	55.15	49.02	49.02	55.15	55.56		
$d_2(\text{nm})$	47.93	54.04	48.15	48.20	54.35	50.11		

注: d_1 是指由(7)式推得的结果; d_2 是指由(8)式推得的结果。

四、实验结果

图3所示的 SAXD 实测结果所用的样品是我们利用平面磁控溅射技术获得的一个 10 个周期数的 Mo/Si 周期多层膜。溅射是在 $2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 的本底真空, 和溅射时充氩气至 1Pa 的气压下进行的, 其具体的制备工艺可见文献[6]。SAXD 测试是用一台由计算机

2°/min, 测试中根据不同的掠入射角度而改变加速电压和束流,分 0.2°—3°,1.5°—5° 和 5°—10°(这里的角度为 2θ 角)这三个角度区域,其加速电压分别为 20,30,40kV,束流分别为 5,20 和 40mA。其结果也分别如图 3 这样三段给出。从这里共可检得五个主峰,其峰位在图上标出,由此,我们作 $m\lambda/2 \sin \theta_m - \csc^2 \theta_m$ 的最小二乘法直线,得到直线方程为 $y = -0.000639032x + 47.70$,由此推得的 ρ , δ 和 d_{Mo} 值如表 2 所示。

为了考察本文中提出的方法的实用性,对这个实际样品进行了透射电子显微镜剖面分析,其所得剖面结果如图 4 所示。从剖面图上来获得多层膜的结构参数,比较精确的是用图像的数字处理方法,有一套完整的过程,在文献[7]中有详尽的说明,在此不再赘述。简单的方法是根据电子显微镜的放大倍数,从图上直接量出厚度。图 4 的放大倍数为 36 万倍,图中的黑线为高原子序数的元素,即 Mo 元素,图中上方为 Si 基底,下方为制样过程中的胶层。这里直接给出了处理结果,如表 2 中所列。

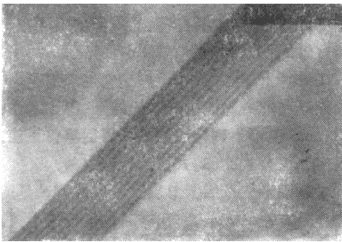


图 4 样品的透射电子显微镜的剖面图(放大 36 万倍)

表 2 实际样品的测量结果

方 法	$\rho(\text{nm})$	δ 平均	γ	$d_{Mo}(\text{nm})$
SAXD	4.77	1.3396×10^{-4}	0.27	1.2
电子显微镜	4.53	—	0.38	1.7

五、讨论与结论

从上述的一系列分析和所得的结果,可以发现,本文所讨论的方法是可行的,但在这些结果中我们也看到 SAXD 结果和透射电子显微镜剖面分析存在一些不一致的地方。这些不一致一部分来源于两个测试手段所固有的误差。而且,这个样品这两项测试间隔的时间比较长,无疑后进行的剖面分析中反映的结果已加进了界面上的扩散,这在电子显微镜剖面上看到的 Mo 层的厚度应比 SAXD 的结果要大。从第二节的讨论中,不难得出结论,即从电子显微镜上获得的厚度与 SAXD 方法给出的周期厚度从原理上来说是不可能完全一致的,电子显微镜中给出的才是多层膜周期的实际几何厚度。

从我们大量测得的 SAXD 结果中,考察过两个同时淀积的多层膜样品所测得的 SAXD 结果的差别,发现利用上述方法导出的 ρ 值是在误差范围内的,差别基本上是在 0.1nm 以内。但是,所得的 δ 值则有十分大的差别,这样也就导致每层膜厚确定上的大的

误差。但从我们所得的透射电子显微镜剖面图上发现不了结构上十分明显的差别,这一点是不是反映了(2)式的布喇格修正公式还存在值得修正的地方,本文未能进行更进一步的探讨。而且值得指出的是在上述分析中如果峰位少,那么所推得的 δ 就不能给出原设计结果,这里的原因在文献[1]中已有说明,即低级次的主峰受多层膜中不同周期中反射光与透射光的影响更大。但对平均周期厚度来说,我们却未发现峰位的多少给它带来明显的差别。所以,我们认为 SAXD 所得的周期厚度是精确的,可信的,但利用它来测周期中的材料比率只能作为一个参考值,尤其是所得的结果中其主峰出得不多的情况(周期厚度越小,出峰会愈少)时。而且就多层膜而言,其界面上的情况是很复杂的,还应结合其他更加有效的测试和分析方法^[4,7]。

在进行上述分析的同时,我们也采用了由文献[2]给出的方法来确定多层膜参数,发现周期厚度能给出比较一致的结果,但比本文的精度要低,对文中理想多层膜给出的结果为 5.1nm,但得不到合理的平均折射率修正值。这里的原因我们认为由文献[2]给出的布喇格修正公式比(2)式更为近似之故。

对毫微米数量级上单层膜厚度的测试是淀积超薄多层膜的一个关键的技术,(7)式是一个十分方便的式子,它和材料的折射率无关。本文证明了文献[3]给出的十分方便的测厚公式还存在一些缺陷,而本文提出的单层膜测厚公式中引进了折射率,这在实际工作中往往由于实际的薄膜折射率与从已知的散射因子推得的理论折射率存在差异而使(8)式降低了它的精度,而且由于太薄的单层膜,其反射强度大大降低,峰的位置相隔很大和峰的形状的缺陷,往往使得测量结果的误差加大。但我们在几十毫微米数量级上测厚手段几乎是个空白点的情况下,它不失为是一个估计单层膜厚度的实用手段。据我们实际工作中的经验,其可测的单层膜厚度以几十毫微米为佳。对太厚的薄膜,则会因为仪器本身的分辨率的局限而分辨不出峰位,而导致测厚的失败。

[1] 殷功杰、范正修、邵建达,中国激光,20(1993),900.

[2] 周国良等,物理学报,40(1991),56.

[3] 吴志强等,物理学报,36(1987),591.

[4] A. G. Michette, Optical Systems for Soft X Rays, Plenum Press, New York, (1986), p. 101.

[5] D. T. Cromer *et al.*, J. Chem. Phys., 53(1970), 1891.

[6] 邵建达、范正修等,中国激光,18(1991),171.

[7] 邵建达、范正修等,多层膜结构与界面分析应用中的透射电子显微镜剖面分析,已投中国激光.

SMALL-ANGLE X-RAY DIFFRACTION IN ANALYSES OF THE STRUCTURE OF COATINGS

SHAO JIAN-DA FAN ZHENG-XIU YIN GONG-JIE YUAN LI-XIANG

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Shanghai 201800

(Received 23 August 1993)

ABSTRACT

The period thickness, mean refraction corrected factor and the ratio between two difference materials in a period can be deduced from the Bragg equation with refraction correction. Based on this Bragg's law and theory of optical thin film, the formula introduced in this paper have been verified in theory and experiment with short-period Mo/Si multilayers.

PACC: 6110F; 4278H