

研究简报

Monte Carlo 模拟计算应用于 微区薄膜厚度测定

何延才 黄月鸿 孙 荆

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

陈 裕 三

(中国科学院上海冶金研究所)

1981年1月12日收到

提 要

本文用 Monte Carlo 模拟计算了孤立薄膜和同一材料厚样中同样厚度表层的 X 射线强度分布函数。然后提出一简单关系式确定有衬底薄膜的 X 射线出射强度，以校正膜厚测定中 Z. A. P. 影响，使膜厚测定的准确度比前人有所提高。对 GaAs, Si 衬底上的 Ta₂O₅ 膜、ZrO₂ 膜的测厚结果与椭圆术测定结果一致。

引 言

1972年 Reuter 将 Philibert 的 X 射线强度分布公式 $\phi(\rho z)$ 的 Reuter 形式应用于有衬底的薄膜^[1]。若 I_F 表示有衬底薄膜发出的 X 射线强度， I_∞ 为厚标样上发出的 X 射线强度，则有

$$\frac{I_F}{I_\infty} = \frac{\int_0^{n\Delta\rho z} \phi^z(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc\phi) d\rho z}{\int_0^\infty \phi(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc\phi) d\rho z}, \quad (1)$$

其中 $\phi^z(\rho z)$, $\phi(\rho z)$ 分别为有衬底薄膜及厚标样内 X 射线分布函数， μ 为薄膜及厚标样对所考虑的特征 X 射线吸收系数， ϕ 为 X 射线出射角。

只要知道函数 $\phi(\rho z)$, $\phi^z(\rho z)$ ，则 $n\Delta\rho z$ 可以求出，即能定出膜厚了。

在微区薄膜厚度测定工作中，六十年代以来很多学者对求 $\phi(\rho z)$ 作了大量工作，可分为两种方法：一是用经验公式法；一是用 Monte Carlo 模拟计算 $\phi(\rho z)$ ^[2,3]。由于电子对薄膜的透射、基底对穿透电子的背散射、膜对 X 射线的吸收(称之为 Z. A. P. 影响)，使得 $\phi^z(\rho z)$ 函数的计算很不容易。若用 Monte Carlo 严格计算 Z. A. P. 的影响，计算量将很大，估计占用计算机的时间是通常用 Monte Carlo 方法算 $\phi(\rho z)$ 的十多倍。

本文用 Monte Carlo 方法计算出一组 $\phi_n(\rho z)$ ($\phi_n(\rho z)$ 的积分形式)和 $\phi_n^0(\rho z)$ ($\phi_n^0(\rho z)$ 的积分形式)后，提出一个经验公式得出了 $\phi_n^z(\rho z)$ ，将它应用到 Si, GaAs 衬底上的 Ta₂O₅,

ZrO₂ 膜厚测定工作中得到和椭圆术一致的结果。

原 理

1. 无衬底薄膜 $\phi^0(\rho z)$ 的计算

将无衬底薄膜分成等厚(厚度为 $\Delta\rho z$) 薄层。考虑一定能量的电子入射到该薄膜上(见图 1)。电子①的轨迹从 A 层进入 B 层后又折回到 A 层。若膜厚仅为 $\Delta\rho z$ 时,电子①在散射过程中激发 A 层 X 射线的路径为 OA_1 。若膜厚为 $2\Delta\rho z$ 时,电子①在 B 区的路径

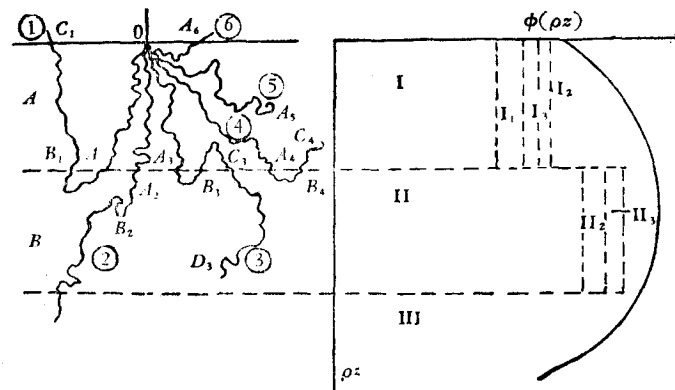


图 1 计算 $\phi^0(\rho z)$ 示意图

A_1B_1 将在 B 区内激发 X 射线。其余电子均可作类似分析。因此 $\phi(\rho z)$ 函数在 $\Delta\rho z$ 范围的积分面积 I (图 1) 则是电子在 $OA_1, OA_2, OA_3, OA_4, OA_5, OA_6$ 等路径上激发的 X 光的贡献。考虑 B 层后,电子在 $A_1B_1, A_2B_2, A_3B_3, C_3D_3, A_4B_4$ 路径上产生的 X 射线形成 II 区。存在 B 层时,电子由 B 折回到 A 且在 A 层产生的 X 射线,即 B 区背散射电子的贡献使 I 区应添加 I_1 (其产生 X 射线的路径为 B_1C_1, B_3C_3, B_4C_4)。同理,随着无衬底薄膜厚度的增加,将有

$$S = (I + I_1 + I_2 + I_3 + \cdots) + (II + II_2 + II_3 + \cdots) + (III + III_3 + \cdots) + \cdots$$

当无衬底薄膜增厚成为厚样品时,则

$$S = \int_0^{\infty} \phi(\rho z) d\rho z. \quad (2)$$

由上述原理,可用 Monte Carlo 模拟计算出无衬底膜厚为 $\Delta\rho z, 2\Delta\rho z, 3\Delta\rho z, \cdots$ 时的 $\phi_1^0(\rho z), \phi_2^0(\rho z), \phi_3^0(\rho z), \cdots$ 。同时算出经过吸收校正后的积分形式 $\Phi_1^0(\rho z), \Phi_2^0(\rho z), \Phi_3^0(\rho z), \cdots$ 。

$$\Phi_n^0(\rho z) = \int_0^{n\Delta\rho z} \phi_n^0(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc \phi) d\rho z. \quad (3)$$

对于无穷厚的薄膜(即厚标样),可以很容易地算出从表面到 $n\Delta\rho z$ 深处经吸收校正的 $\Phi_n(\rho z)$,

$$\Phi_n(\rho z) = \int_0^{n\Delta\rho z} \phi(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc \phi) d\rho z. \quad (4)$$

注意, (4) 式中被积函数 $\phi(\rho z)$ 是厚标样中的分布函数, 因此不应加下标 n .
Monte Carlo 模拟计算 $\Phi_n^0(\rho z)$, $\Phi_n(\rho z)$ 在 WANG 2200VS 计算机上进行.

2. 有衬底薄膜的 $\Phi_n^Z(\rho z)$ 计算

考虑一定能量的电子入射到已知组份的薄膜上, 可以算出不同厚度下的一对 $\Phi_n(\rho z)$ 与 $\Phi_n^0(\rho z)$. 显然

$$\lim_{\rho z \rightarrow \rho d_x} [\Phi_n(\rho z) - \Phi_n^0(\rho z)] = 0.$$

ρd_x 为 X 射线在固体内的激发深度.

对于一定衬底(原子序数为 Z_s) 上的薄膜, 也相应地有 $\Phi_n^Z(\rho z)$. 衬底对入射电子的背散射数量及背散射电子的能量分布直接决定 $\Phi_n^Z(\rho z)$ 的大小. 若 Z_s 小于薄膜的原子序数 Z_F , 显然有 $\Phi_n(\rho z) > \Phi_n^Z(\rho z) > \Phi_n^0(\rho z)$; 若 Z_s 大于 Z_F , 则 $\Phi_n(\rho z) < \Phi_n^Z(\rho z)$.

由于衬底对薄膜 X 射线强度的贡献可认为与背散射电子所具有的总能量成正比, 于是可写成关系式

$$\frac{\Phi_n^Z(\rho z) - \Phi_n^0(\rho z)}{\Phi_n(\rho z) - \Phi_n^0(\rho z)} = \frac{\eta_s \cdot G_s}{\eta_F \cdot G_F}, \quad (5)$$

η_s , η_F 分别为衬底与薄膜的背散射系数, G_s , G_F 分别为衬底与厚标样的能量因子, 它体现不同衬底背散射电子的能量水平. 从分析 $\eta-Z$ 曲线可知, 曲线的斜率 $\Delta\eta/\Delta Z$ 随 Z 增加而逐渐减小, 但背散射电子的平均能量却随 Z 增大而增加(由于大角度弹性散射电子随 Z 增多), 可近似地认为 $\eta \cdot G$ 与 Z 成正比. 因此 (5) 式可写为

$$\frac{\Phi_n^Z(\rho z) - \Phi_n^0(\rho z)}{\Phi_n(\rho z) - \Phi_n^0(\rho z)} = \frac{Z_s}{Z_F}. \quad (6)$$

Yakowitz 为校正衬底影响, 在用经验法算 $\phi^Z(\rho z)$ 时, 用了有效背散射系数 η_E 概念, 计算相当复杂^[2]. 本文中的 $\Phi_n^0(\rho z)$ 是用 Monte Carlo 模拟对电子穿透影响 P 作了严格扣除而计算出的. (6) 式则将 Z. P. 对 $\Phi_n^Z(\rho z)$ 的影响简单地表述出来. 由 (6) 式得

$$\Phi_n^Z(\rho z) = \frac{Z_s}{Z_F} [\Phi_n(\rho z) - \Phi_n^0(\rho z)] + \Phi_n^0(\rho z). \quad (7)$$

当薄膜厚度是电子射程很小一部份时, 下面经验公式^[1]较为简单:

$$\phi_i = 1 + 2.8 \left(1 - \frac{0.9}{E_0/E_c}\right) \eta_s. \quad (8)$$

ϕ_i 称为衬底因子, E_c 是膜中 X 射线临界激发电位. 自由膜的 X 射线强度乘以 ϕ_i 得 $\Phi_n^Z(\rho z)$,

$$\Phi_n^Z(\rho z) = \phi_i \Phi_n^0(\rho z). \quad (9)$$

我们在不同的加速电压下计算了 SiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 等氧化膜的 $\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$ 与 ρz 的关系曲线(见图 2). 结果表明, 随 ρz 的增加, $\Phi_n(\rho z)$ 与 $\Phi_n^0(\rho z)$ 之差越来越小, 即衬底对 $\Phi_n^Z(\rho z)$ 的影响随 ρz 增大而减小.

所有 $\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$ 曲线均收敛于坐标原点, 这反映了在固体表面 ($\rho z = 0$ 处) X 射线强度 $\Phi(\rho z)$ 为零的物理事实, 此时被积函数 $\phi(\rho z)$ 并不为零.

计 算 方 法

1. Monte Carlo 模拟计算要点

本文中 $\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$ 采用文献[4]所推荐的方法对 1000 个电子进行 Monte Carlo 模拟计算. 电子两次散射间的路程取为 Bethe 范围的百分之一, 即 $\rho S_m/100$.

2. $\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$ 的精细统计

$\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$ 每隔 $\Delta\rho z$ 积分累加一次, $\Delta\rho z$ 取为 ρS_m 的千分之一. 从薄膜表面开始每隔 $\Delta\rho z$ 精确统计一对 $\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$ 值, 可得到几百对(不可能为 1000 对) $\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$, 其中每一对值对应于某一厚度 $n\Delta\rho z$. 这种统计可提高计算薄膜厚度的准确度. 我们分析了统计结果, 它反映了 $\phi(\rho z)$ 在间隔为 $\rho S_m/1000$ 内的分布状况, 这不是用间隔为 $\rho S_m/100$ 粗略的统计进行内插运算所能代替的. 当然, 考虑到膜厚测定中引起误差的一些因素, 将 $\Delta\rho z$ 再细分下去也是无意义的.

3. 膜厚计算

I_F/I_∞ 可用实验测出, $\int_0^\infty \phi(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc \psi) d\rho z$ 可用 Monte Carlo 计算, 故(1)式的 $\int_0^{n\Delta\rho z} \phi^2(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc \psi) d\rho z$ 可知. 由(6)式可算出与

$$\int_0^{n\Delta\rho z} \phi^2(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc \psi) d\rho z$$

值最接近的两个值 $\Phi_{n-1}^2(\rho z)$ 与 $\Phi_n^2(\rho z)$, 经简单的内插可精确定出与

$$\int_0^{n\Delta\rho z} \phi^2(\rho z) \exp(-\mu\rho z \csc \psi) d\rho z$$

一致的 $\Phi_N^2(\rho z)$, N 介于 $n-1$ 与 n 之间, 则 $N\Delta\rho z$ 为所求的薄膜质量厚度.

4. 吸收校正计算

在计算从薄膜表面算起的、第 n 个厚为 $\Delta\rho z$ 薄层内吸收项时, 该层的垂直深度取为 $(n-0.5)\Delta\rho z$, 这样算出的是极薄层范围内平均吸收影响. 见图 3.

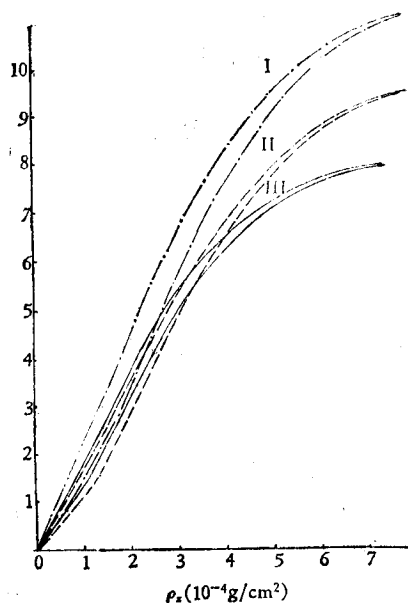


图 2 $\Phi_n(\rho z)$, $\Phi_n^0(\rho z)$ 与 ρz 的关系曲线
I 为 $ZrO_2(ZrL_\alpha, 20kV)$; II 为 $SiO_2(SiK_\alpha, 20kV)$; III 为 $Ta_2O_5(TaL_\alpha, 20kV)$; 每一对曲线中, 上面一根为 $\Phi_n(\rho z)$; 下面一根为 $\Phi_n^0(\rho z)$

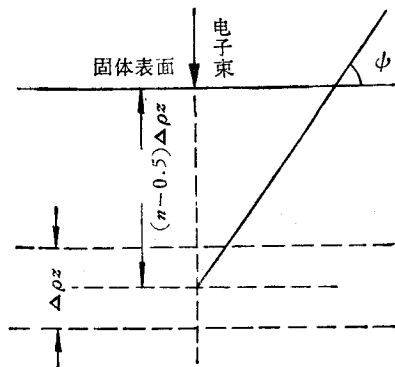


图 3 吸收校正计算

结果与讨论

本工作测定了 Si 及 GaAs 衬底上的 ZrO_2 膜、GaAs 衬底上不同厚度的 Ta_2O_5 膜膜厚,与椭圆术测定结果相当一致(见表 1)。而椭圆术对氧化物薄膜的测厚结果是比较可靠的^[5]。

表 1 本工作测厚结果与椭圆术测定结果比较

薄膜	衬底	电子探针测定结果				椭圆术测定结果			
		I_F/I_∞	$\int_0^\infty \phi(\rho z) \exp(-\mu \rho z) \csc \psi d\rho z$	膜厚(\AA) 用(8)式 计算	膜厚(\AA) 用本文提 出的(7) 式计算	膜厚(\AA)	ψ	Δ	折射率 N
ZrO_2	Si	0.2698	11.328×10^{-5}	2878	2952	3000	34.12	310.14	1.95
	GaAs	0.3594		2957	2917	2943	32.63	304.98	1.98
Ta_2O_5	GaAs	0.1328	8.0818×10^{-5}	832*	837*	895	39.09	339.54	2.08
		0.8732		3670	5923	5960	39.77	25.62	2.05

注: I_F, I_∞ 均作了死时间及背底扣除校正; ψ 为相对振幅衰减, Δ 为相对相位变化; 膜厚为 ρz 被理论密度 ρz 所除的结果; 832*, 837* 为经二次荧光校正后的结果。

同时用经验公式(8)对本文测厚结果作了对比计算,发现(8)式所得结果除了厚的 Ta_2O_5 膜与(7)式计算结果偏差较大外,其余的均能较好符合。膜厚越薄两者间符合越好,这说明(8)式对厚膜的修正计算引进误差较大。随着膜厚增加,衬底影响将越来越小,但(8)式没有反映这一变化,对厚膜的 $\Phi_n^0(\rho z)$ 乘以 ϕ_i 因子当然使得膜厚计算结果偏低。而本文提出的(7)式是在 $\Phi_n(\rho z), \Phi_n^0(\rho z)$ 之间进行校正计算的,已经考虑了衬底影响随 ρz 增加而减小的因素。

1. 实验条件

样品制备 GaAs, Si 衬底先精抛光再经腐蚀及超声波清洗。 ZrO_2, Ta_2O_5 膜均在真空系统中用电子束轰击蒸发而成,作探针用的厚标样在同样条件下制得。

探针实验的加速电压为 20kV, 束流 $5 \times 10^{-8}A$, 电子束直径 $10\mu m$, 在 JCSA-733X 射线显微分析仪上进行。X 射线出射角 ψ 为 40° 。作探针实验前薄膜样品与标样经蒸碳处理(碳膜厚约 200\AA)。

椭圆术测厚在国产椭圆仪上进行,用氦-氖激光光源(波长 6328\AA), 入射角 70° 。椭圆术测厚是在样品某一固定位置从不同方向入射激光束进行的,电子探针结果是在椭圆仪测定范围内取五点测试的平均值。

2. 误差分析

在薄膜测定中,衬底对薄膜激发的连续荧光可予忽略^[2,3]。但来自衬底的二次荧光影响(尤其当膜很薄时)应充分考虑。本文对厚度较薄的 Ta_2O_5 膜用文献[6]的方法计算了 AsK_α 对 TaL_α 的荧光贡献。对于厚膜,当考虑电子的透射系数及能量损失时^[4], 衬底的二次荧光影响可予忽略。

为避免电荷积累,在氧化膜与标样上蒸了约 200 Å 厚的碳膜,这对 Zr- L_{α} , Ta- L_{α} 的强度不会产生什么影响^[7,8]。

本工作的测厚误差主要来自(6)式的不准确性及 Monte Carlo 计算的 $\phi(\rho z)$ 函数与真实分布函数间的偏差。 I_F/I_{∞} 的实验误差也带来膜厚测定的误差。除重元素(如 Pb)外, $\phi(\rho z)$ 的计算结果与一些学者的实测结果符合得很好^[4]。估计本工作最大测厚误差不超过 $\pm 10\%$, 比文献 [2, 3] 报道的工作的误差 ($\pm 10\%$) 有所改善,但本文提出的整个方法要比前人的简单。

膜厚较薄时,探针实验加速电压应低一些;反之,应提高加速电压。

本文提出的校正衬底影响计算方法简单实用,但对一些极端情况,如衬底原子序数比薄膜原子序数高很多时,薄膜很薄时,需要作大量实验来验证、改善(6)式,使之具有更大普适性。

郭常霖同志对本工作提出过宝贵建议;上计算机计算中得到上海市物资局计算机站曹立群、熊寿岗等同志大力协助;上海材料研究所刘文英同志作了探针实验。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, p. 337; 338.
- [2] Harvey Yakowitz and Dale E. Newbury, *Scanning Electron Microscopy*, (1976), p. 151.
- [3] H. E. Bishop and D. M. Poole, *J. Phys. D. Appl.*, 6(1973), 1142.
- [4] 何延才、黄月鸿, Monte Carlo 法计算电子在固体中穿透系数和 X 射线激发深度, 物理, 待发表。
- [5] R. J. Kutko, *Solid State Technology*, 21(1978), 43.
- [6] G. Love and V. D. Scott, *J. Phys. D. Appl.*, 12(1979), 1441.
- [7] D. M. Kerrick, L. B. Emisskizer and J. F. Villaume, (1973), *The Role of Carbon Film Thickness in Electron Microprobe Analysis*, Amer. Miner., 58, pp. 920—925.

MONTE CARLO CALCULATION ON THE MEASUREMENT OF THICKNESS OF THIN FILMS IN MICRO-DOMAIN

HE YAN-GAI HUANG YUE-HONG SUN JING

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

CHEN YU-SAN

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

Monte Carlo method has been used to evaluate the X-ray intensity distribution function in freestanding thin films and in surface layer of same thickness of the same material. A simple equation of the X-ray emitting intensity from a thin film on substrate has been proposed to correct the influence of Z. A. P. on the determination of film thickness. The accuracy of the present measurement is higher than that of methods previously developed. Experimental results are presented for Ta₂O₅ film on GaAs and for ZrO₂ on Si. They are in agreement with those obtained by ellipsometry.