

纳米级薄膜厚度的精确测量

张立超

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

摘要: 对于纳米级多层膜来说, 膜厚的精确测量至关重要。本文针对 X 射线衍射测量薄膜厚度的方法, 对所能获得的测量精度进行了研究。结果表明, 无论是单层膜还是多层膜, 实现样品台的精密装调都是获得膜厚精确测量结果的前提条件; 而在实现了精密装调的情况下, 由于多层膜具有相对较窄的衍射峰, 因此能够提取出更为精确的峰位数据, 与单层膜相比, 能够得到更精确的膜厚; 经过合理地选择衍射峰, 能够获得优于 0.01 nm 的多层膜周期厚度测量精度。

关键词: 超薄膜层; 膜厚; X 射线衍射

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/OMEI 20102710.0045

Accurate Determination of Thicknesses for Nanometer Thin Films

ZHANG Li-chao

(State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Accurate determination of film thicknesses is critical for nanometer ultra-thin films. In this paper, we carry out the research on the accuracy of the method to determine film thicknesses by using x-ray diffractometer. The results show that the fine adjustment procedure of the sample stage is the precondition to acquire accurate film thickness for both single layer and multilayer thin films. When the fine adjustment procedure is performed, period thicknesses of multilayer thin films are more accurate than those of single layer thin films, by virtue of their narrow shape of diffraction peaks and the consequently accurate peak positions. By choosing diffraction peaks appropriately, the measuring accuracy of better than 0.01 nm for period thicknesses of multilayer thin films can be achieved.

Keywords: ultra-thin films; film thickness; X-ray diffraction

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.60678034), 国家科技重大专项项目

1 引言

对于工作在紫外-极紫外短波段的光学薄膜来说,膜厚是制约薄膜光学性能的非常重要的因素。由于工作波长极短,因此膜层的厚度也非常薄。例如,深紫外波段(193 nm)所需光学薄膜的单层膜厚仅为20~30 nm^[1],而极紫外光刻(13.5 nm)所需的多层膜甚至周期厚度仅为7 nm^[2]。对于这些纳米量级的薄膜来说,膜厚的控制至关重要,而实现薄膜厚度的精确测量则是精确控制膜厚的前提条件。

X射线衍射方法是精确测量纳米量级薄膜膜厚的理想方法。然而,实现薄膜膜厚的精确测量,必须建立在对测量过程中所涉及的各方面进行细致的分析与控制基础上。本文针对纳米量级的超薄单层膜与周期型多层膜的膜厚测量过程进行了研究。结果表明,无论是单层膜还是多层膜,实现样品台的精密装调都是获得膜厚精确测量结果的前提条件;而在实现精密装调的情况下,由于多层膜具有相对较窄的衍射峰,因此能够提取出更为精确的峰位数据,与单层膜相比,能够得到更精确的膜厚;经过合理地选择衍射峰,能够获得优于0.01 nm的多层膜周期厚度测量精度。

2 采用X射线衍射法测量多层膜膜厚

用X射线衍射仪测量多层膜周期厚度的原理如下:当X射线入射到晶体上时,各原子周围的电子将产生散射。周期型的多层膜相当于人造一维晶体,其周期厚度相当于晶体的晶格间距。根据干涉原理,当光程差为波长的整数倍时,原子面间的散射相干加强,满足Bragg定律,用公式表示为:

$$m\lambda = 2d\sqrt{n^2 - \cos^2\theta} \quad (1)$$

其中 m 为衍射级次, n 为多层膜的等效折射率, d 为晶体的晶格常数, λ 为X射线波长, θ 为相应级次的衍射角。对周期厚度在纳米量级的多层膜来说,其衍射角很小,主要集中在掠入射范围内,因此会产生许多衍射峰。将(1)式变形,可以得到:

$$m^2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 = n^2 - \cos^2\theta \quad (2)$$

对这些衍射峰的 m^2 与 $\cos^2\theta$ 进行线性拟合,其斜率为 $(\lambda/2d)^2$,从而能够得到周期厚度的精确数值。

上面方法对于单层膜也适用。单层膜的X射线衍射曲线中同样会存在由(1)式表示的不同级次的衍射峰,通过采用(2)式进行拟合也可以得到膜厚的数值。但是,采用X射线衍射方法确定单层膜膜厚存在一些不利因素:首先,这种方法具有材料选择性,某些材料无法使用该方法;其次,由于单层膜只有两个界面,X射线衍射信号强度与多层膜相比较弱,不利于数据处理;另外,由于不存在类似于多层膜的重复周期结构,因此其衍射峰较宽,峰位(X衍射曲线中不同衍射级次的峰值所对应的衍射角度)确定过程存在相对较大的误差(见图1)。因此,采用X射线衍射方法测量单层膜与多层膜膜厚,两者相比,后者具有更高的精度。

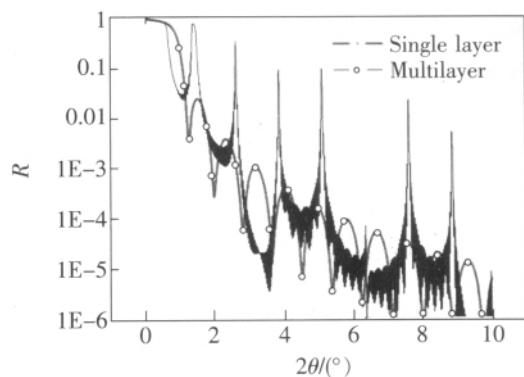


图1 单层膜与多层膜的X射线衍射曲线

3 实验结果

为考察X射线衍射方法所能够获得的膜厚测量精度,对Si基底上沉积的Mo/Si多层膜与Mo单层膜进行了测试。测试采用帕纳科Xpert-pro-MRD衍射仪, 2θ 测量角度范围为 $0^\circ \sim 12^\circ$ 。

3.1 样品的精密装调

对于采用X射线衍射测量薄膜膜厚的方法来说,能够实现的测量精度主要取决于衍射峰峰位的测量误差。为实现膜厚的高精度测量,必须尽量减小峰

位的测量误差,这需要通过样品的精密装调来实现。

采用 X 射线衍射测量薄膜膜厚,实际上是一个对薄膜掠入射反射率的测量过程。因此,为获得精确的测试结果,所测量的反射率曲线必须是严格的镜面反射。这要求衍射仪在进行 $\theta \sim 2\theta$ 角度扫描时,光线入射角与出射角时刻相等。要实现这一点,必须保证样品在 ω 轴(样品转动轴)、 X 轴(样品平面内与 ω 轴垂直的转动轴)无倾斜误差,同时在 Z 轴(与样品平面垂直的方向)方向无平移误差^[3]。这些误差的消除需要通过样品进行精密装调实现^[4]。

图 2 显示了精密装调在测量薄膜膜厚中的作用。其中 (a) 和 (b) 分别是同一块 Mo/Si 多层膜样品在未经过精密装调和经过精密装调之后的测试数据。采用 (2) 式进行拟合发现, (b) 中的数据点与最佳直线拟合结果之间偏差较大,而 (b) 中的偏差则非常小。这说明在经过精密装调之后,测试得到的各衍射峰峰位更加准确;而相对来说,未经精密装调的衍射峰峰位误差较大,在这种情况下,按照 (2) 式拟合,得到的周期厚度结果的误差自然较大。(c) 为 Mo 的单层膜经过精密装调后的测试结果。可以看出,

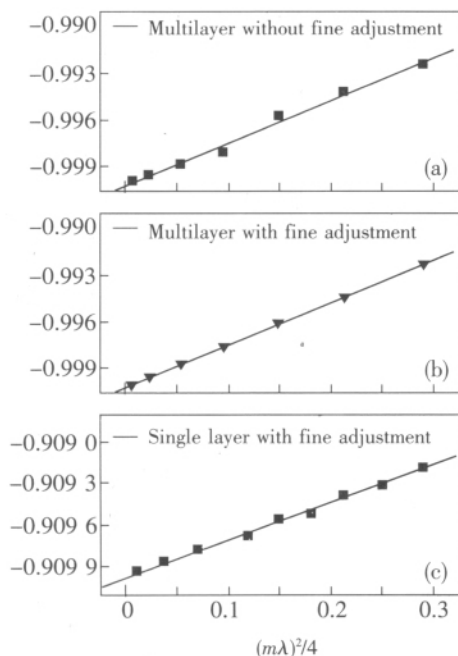


图 2 不同情况下线性拟合结果: (a) 多层膜未经精密装调; (b) 多层膜精密装调后; (c) 单层膜精密装调后。

与多层膜的情形相比较,各数据与最佳直线拟合结果之间的偏差稍大,但仍好于 (a) 中的情形。这说明精密装调在测量单层膜的 X 射线衍射过程中起到了减小峰位误差的作用;然而,另一方面,由于单层膜的衍射峰较宽(可参见图 1),因此在峰位的确定上,无法实现与多层膜同样高的精度。

3.2 多层膜周期厚度测量中衍射峰的选取

由上述结果可知,对样品进行精密装调能够获得精确的衍射峰峰位。然而,在这种情况下,选择哪些衍射峰进行拟合,仍然决定着拟合结果能够达到何种精度。

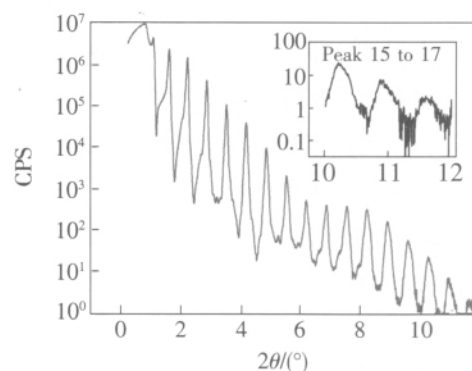


图 3 Mo/Si 多层膜 X 射线衍射仪测量结果

图 3 为 Mo/Si 多层膜的测试结果。衍射曲线中共包含 17 个峰,其中质量较好的为前 14 个峰,从第 15 级峰开始,峰形开始劣化,越来越难以确定峰位。为考察衍射峰的选取对周期厚度测量结果的影响,选取不同峰的组别,利用 (2) 式进行了计算,结果见图 4。

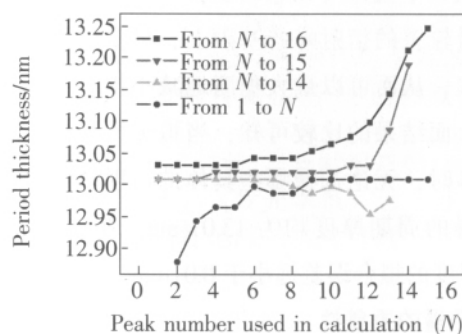


图 4 采取不同峰位计算的周期厚度结果

从图4中可以看到如下规律:

(1) 当参加拟合的峰个数足够多时, 计算结果就会收敛到一个固定值。当采用5~16级峰时, 周期厚度收敛到13.03 nm, 即使再增加1~4级峰, 拟合结果也不会变化; 当采用3~15级峰时, 周期厚度收敛到13.01 nm, 即使再增加第1与第2级峰, 拟合结果也不会变化; 当采用7~14级峰时, 周期厚度收敛到13.01 nm, 即使再增加1~6级峰, 拟合结果也不改变; 当采用1~9级峰时, 周期厚度收敛到13.01 nm, 即使再增加10~15级峰, 拟合结果也不变化。

(2) 个别峰对拟合结果影响较大。当包含第16级峰时, 即使拟合所采用的峰个数比较多, 所得到的周期厚度也只能收敛到13.03 nm, 这与不包含第16级峰的3组数据不相符。从图3可看出, 第16级峰质量较差, 因此从测量结果确定的峰位值误差较大, 而恰恰是这一个峰位误差较大的峰, 会使周期厚度拟合结果产生较大的偏差。

(3) 周期厚度拟合结果的误差与衍射峰的劣化程度正相关。比较图4中 $N=14$ 、 $N=15$ 和 $N=16$ 三条曲线, 可以发现, $N=14$ 的曲线收敛最快, 只要 $N \leq 7$ 就能够收敛到13.01 nm; 而由于第15级峰开始出现轻微的劣化, 使得加入第15级峰后产生了一定的拟合误差, 而只有当拟合数据较多时, 即 $N \leq 3$ 时才能补偿这种误差, 使周期厚度收敛到13.01 nm; 由于第16级峰劣化较为严重, 将其带入拟合会引入较大的拟合误差, 即使采用全部的1~16级峰, 也不能使拟合结果收敛到真值, 而只能收敛到误差较大的13.03 nm。

从以上规律可以总结出如下的选峰原则: 在排除质量较差的衍射峰的基础上, 尽量选取较多的衍射级次, 从而可以最大程度地减小拟合误差。而通过对上面结果的比较可知, 当拟合所采用的衍射峰足够多时, 无论选择哪些具体的衍射峰的组合, 拟合所得的周期厚度均为13.01 nm。在这种情况下, 周期厚度的拟合误差远小于0.01 nm。

3.3 测量的重复性

为考察测量的重复性, 对3.2节中测试的样品再

次连续进行了4次测量实验。为保证测量的准确性, 每次需要测量样品的同一位置, 因此在5次测量过程中样品始终固定在样品台上。为保证每次测量的独立性, 每结束一次测量后, 给样品台在 ω 轴、 X 轴和 Z 轴方向都分别施加了一个随机初始量, 然后执行标准的精密装调过程, 在装调过程结束后开始新的测量。5次测量中得到的峰位 2θ 值见表1。

表1 不同次测量得到的峰位 2θ 值与周期厚度拟合结果

衍射峰级次	第1次测量	第2次测量	第3次测量	第4次测量	第5次测量
1	1.043	1.043	1.045	1.047	1.047
2	1.581	1.579	1.583	1.585	1.585
3	2.191	2.195	2.193	2.193	2.195
4	2.835	2.835	2.837	2.839	2.839
5	3.491	3.489	3.493	3.495	3.495
6	4.147	4.147	4.149	4.149	4.151
7	4.823	4.821	4.823	4.825	4.827
8	5.495	5.493	5.497	5.499	5.499
9	6.169	6.177	6.153	6.153	6.155
10	6.833	6.829	6.833	6.833	6.837
11	7.513	7.503	7.503	7.521	7.513
12	8.173	8.169	8.183	8.187	8.185
13	8.855	8.863	8.853	8.861	8.855
14	9.561	9.557	9.549	9.553	9.547
周期厚度 (nm)	13.01	13.01	13.01	13.01	13.01

由表1中的数据可以看出, 5次重复测量得到的周期厚度结果均为13.01 nm, 说明衍射仪测试的重复精度优于0.01 nm。

4 结束语

对X射线衍射测量纳米量级薄膜膜厚的方法进行了研究。对Mo/Si多层膜与Mo单层膜的测量结果表明, 对样品台进行精密装调是获得精确的衍射峰峰位的前提条件; 而在采取了同样精密装调过程的前提下, 多层膜由于具有极窄的衍射峰, 其峰位的确定可以实现较高的精度, 因此多层膜周期厚度的

测量比单层膜膜厚测量可实现更高的测量精度;能够影响多层膜周期厚度拟合精度的因素包括衍射峰的选取与测量的重复精度,当衍射峰选择合适时,对多层膜周期厚度拟合所造成的误差远 $<0.01\text{ nm}$,

同时X射线衍射测量多层膜膜厚的重复精度也优于 0.01 nm 。因此,采用X射线衍射方法测量多层膜的周期厚度的方法能够实现优于 0.01 nm 的测量精度。

参考文献

- [1] THIELSCH R. *Optical Coatings for the DUV/VUV in Optical Interference Coatings*[M]. Springer Series in Optical Sciences, 2003, 88: 257-279.
- [2] BAKSHI V. *EUV Lithography*[M]. Bellingham, Washington, SPIE Optical Engineering Press, 2006.
- [3] 麦振洪. 薄膜结构X射线表征[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] 朱洪力, 金春水, 张立超. X射线衍射仪装调误差分析[J]. 分析仪器, 2008(1): 14-18.

作者简介: 张立超(1979-),男,回族,吉林吉林人,博士,副研究员,2007年于中科院长春光机所获得博士学位,主要从事短波光学薄膜技术的研究。E-mail: lichao@yahoo.com.cn

《发 光 学 报》

——中文核心期刊 (物理学类; 无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国[JP]知识资源总库·中国科技精品库》。

本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。《发光学报》为双月刊, A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年240元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

电 话:(0431) 86176862, 84613407

E-mail: fgxbt@126.com

<http://www.fgxb.org>