

小角衍射法精确测定 Mo/Si 软 X 射线 多层膜的结构

殷功杰 范正修 邵建达

(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 通过对周期性 Mo/Si 多层膜 Cu 靶 K α 线小角衍射曲线的分析, 并进一步采用对局部曲线进行分步数值拟合的方法, 确定了多层膜的结构参数及界面质量。估算了多层膜样品在 $\lambda = 20$ nm 附近的正入射反射率接近 10%。

关键词 小角衍射, 软 X 射线, 多层膜

Exact structure determination of Mo/Si soft X-ray multilayer by small angle diffraction

YIN Gongjie, FAN Zhengxiu, SHAO Jianda

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

Abstract The structure of a periodic Mo/Si soft X-ray multilayer is determined through analyses of its small angle diffraction curve and then a numerical curve fitting process. Normal incident reflectance is calculated to be nearly 10% around wavelength 20 nm.

Key words small angle diffraction, soft X-ray, multilayer

1 引言

X 射线小角衍射法很早就用于测量外延生长的一维周期性超晶格的结构^[1,2], 软 X 射线多层膜出现后, 又被广泛用来测定软 X 射线多层膜的结构^[3~7]。由于物理汽相沉积工艺制备的软 X 射线多层膜中, 界面扩散、界面和表面粗糙度及膜层厚度误差等缺陷误差对小角衍射曲线的影响很大, 使结构参数的定量确定更为复杂。我们采用一种在准确估算各参数初值范围的基础上分步进行局部数值曲线拟合的方法, 较为精确地定出周期性 Mo/Si 多层膜周期厚度, 两组份厚度比等结构参数, 并定量区分界面的扩散层和粗糙度。

2 样品制备和测试

我们选用 20 层 Mo/Si 多层膜作为样品,玻璃基片上先沉积一层较厚的 Si 膜,最外层为 Si,制备设备及方法详见文献[8]。周期厚度为 11.0 nm,周期中两组份的厚度相等。小角衍射测试是在日本理学 D/max-3C 型全自动 X 射线衍射仪上完成的。 2θ 从 0.2° 开始,到 4.24° 为止,测量步长 0.01° 。 θ 为入射的 X 射线在样品表面上的掠入射角。采用铜靶的 K_α 线,图 1 为测得的样品衍射强度(即多层膜反射强度)曲线。在测量区内共有 5 级主衍射峰。图中纵坐标轴采用对数坐标单位。设 m 为衍射级次。图中除 $m = 1, 2, 3, 4, 5$ 的衍射主峰外,较明显的两次峰大约分别为 $m = 2.5, m = 4.5$ 。

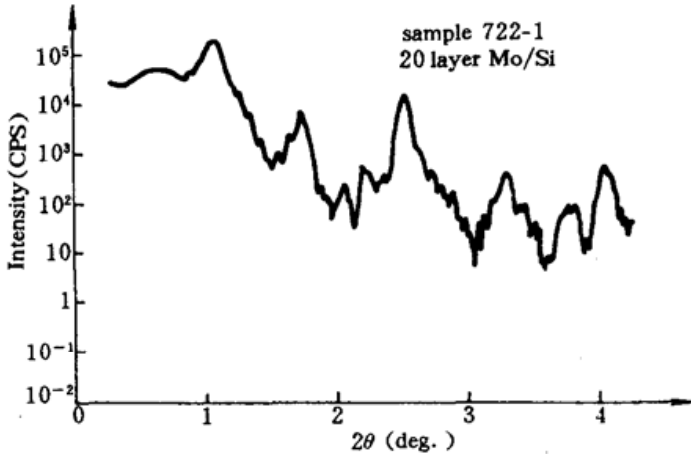


Fig. 1 Measured reflection vs grazing incident angle (θ) of sample 722-1

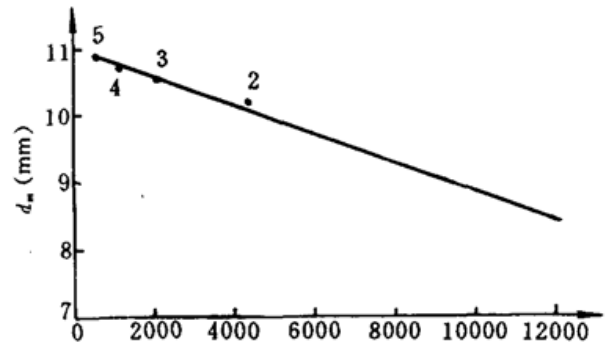


Fig. 2 $d_m - 1/\sin^2(\theta_m)$ relation of sample 722-1

3 结构参数初始确定

假设多层膜的周期厚度为 $d = d_1 + d_2$, 其中 d_1, d_2 分别为周期中 Mo 层和 Si 层的厚度 $n_1 = 1 - \delta_1 - i\beta_1, n_2 = 1 - \delta_2 - i\beta_2$ 为它们的复折射率。其中 $\delta_1, \beta_1, \delta_2, \beta_2$ 用原子的散射因子计算^[6]。膜层的实际厚度相对于设定值 d_1, d_2 存在误差。假设误差服从 $(0, s_d)$ 高斯分布。那么 d, d_1, d_2 分别可以看作是多层膜中周期厚度和两种材料厚度的平均值。而 s_d 为膜层厚度分布的均方根误差。根据折射修正的 Bragg 公式^[9]

$$m\lambda = 2d(1 - \bar{\delta}/\sin^2\theta_m)\sin(\theta_m)$$

其中 m 为衍射级次, $\bar{\delta} = \delta_1 d_1/d + \delta_2 d_2/d$, 而 θ_m 为第 m 级主峰位置角度。在测量曲线各级主衍射峰处得到 θ_m , 用未经修正的简单 Bragg 公式计算 $d_m = m\lambda/(2\sin\theta_m)$, 显然 d_m 与 $1/\sin^2(\theta_m)$ 成线性关系, 作出它们的最小二乘拟合直线如图 2 所示, 纵坐标轴上的截距即是各周期平均厚度 $d = 11.0$ nm。

虽然修正的 Bragg 公式没考虑材料吸收及不同周期中反射和透射光的影响, 但是对较高级次的衍射峰来说, 它们的影响很小, 因而上述方法确定的周期厚度的精度是能得到保证的。但是, 对于低级次的衍射峰, 它们的影响会很大。图 3 是第 1, 第 2 级衍射主峰的位置随周期中的 Mo 的厚度 d_1 的变化情况。图中虚线是折射修正后的 Bragg 角。实线是光学薄膜矩阵理论计算的峰位, 对第 1 级衍射峰位来说, 两种计算方法的结果差异随 d_1 的增加而变大。对于第 2 级衍射峰位, 两种结果的最大差异发生在 $d_1/d = 0.5$ 附近的一点。而且在这点上, 峰位发生不连续性跳越突变。而修正的 Bragg 公式根本没有反映出这个变化。图 3 中峰位相对于 d_1 的变化不灵敏, 难以据此精确定出 d_1 。图 4 显示了 d_1 变化时各级峰值强度相对变化的情况。 I_1, I_2, I_3 分别

为第 1, 2, 3 级衍射峰值强度。图 4 中的两条曲线分别为 I_2, I_3 相对于 I_1 的比值。在图 3 中第 2 级峰值位置发生突变的点, I_2/I_1 有最小值, 即图 4 中的 C 点。图中 $I_2/I_1, I_3/I_1$ 两条曲线交点设为 A, B 两点。根据样品的测量值 $I_2/I_1, I_3/I_1$ 以及第 2 级主峰位 θ_2 , 知 d_1/d 落在 A, C 两点之间。考虑样品中存在的界面缺陷及膜厚误差使测量到的峰值强度降低, 可选 d_1 的初值为 5.1 nm。

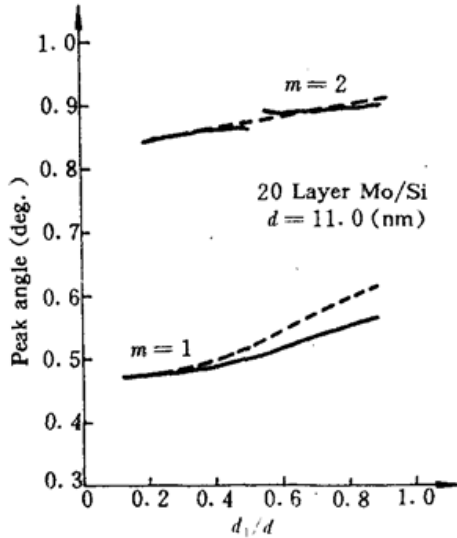


Fig. 3 Calculated angular position of the first and second main order peak vs ratio d_1/d . (Dashed line is obtained from modified Bragg equation while solid line calculated adopting theories in optical film)

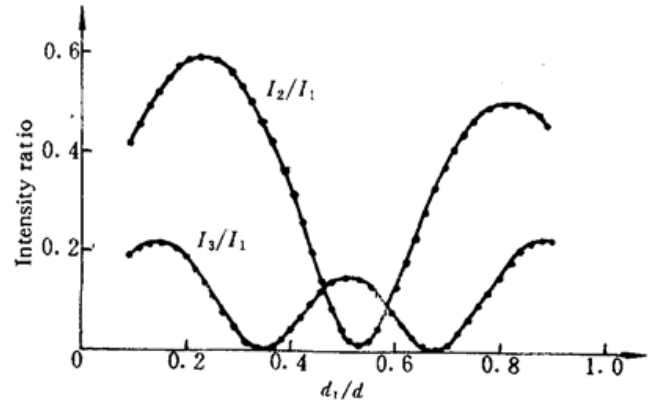


Fig. 4 Intensity ratio of second and third main order peak to first main order peak (I_1, I_2, I_3 are reflected intensity on the first, second and third main order peak respectively)

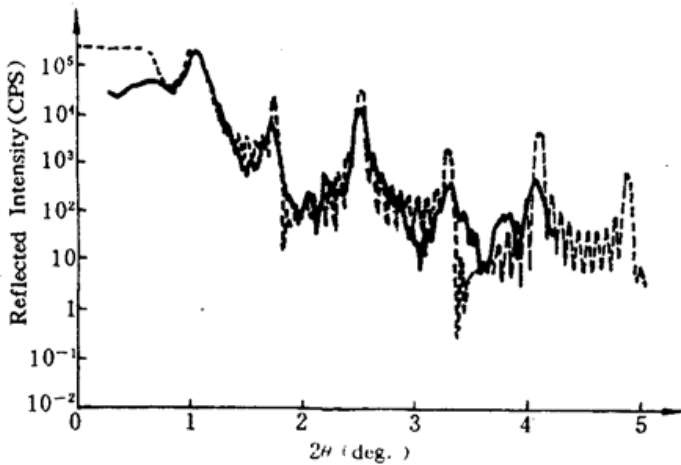


Fig. 5 Calculated reflection curve of perfect periodical 20 layer Mo/Si multilayer with derived d_1 and d (Dashed curves); Measured reflection of sample presented for comparison (Solid curves). (θ - grazing angle)

用 $d = 11.0 \text{ nm}, d_1 = 5.1 \text{ nm}$ 计算无误差缺陷多层膜反射率特性, 则由第 1 级主衍射峰值处的计算反射率和测量得的反射强度可确定入射强度 I_0 的初值 253120 cps。图 5 中的虚线为用上述 I_0, d_1, d 计算的反射强度曲线。实线为样品测量曲线以便对比。测量曲线中较小的主峰强度, 较大而不规则的次峰反映了样品中存在的误差缺陷^[10]。

膜层厚度的均方根误差可采用文献 [6] 提供的方法进行估算。设 m 为衍射级次。当 $m = 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ 时, 有

$$s_d = \frac{d}{2m\pi} \sqrt{\frac{\langle R \rangle - R_{12}}{N \cdot R_{12}}}$$

其中 $\langle R \rangle$ 为反射率期望值, $R_{12} = r_{12}^* r_{12}, r_{12}$ 为两种材料界面上 Fresnel 反射系数, r_{12}^* 为其共轭复数。 d 和 N 分别为多层膜的周期厚度和层数。图 1 中可以看出, $m = 2.5$ 和 $m = 4.5$ 两处有较大次峰两处分别计算得 $s_d = 0.168 \text{ nm}$ 和 $s_d = 0.168 \text{ nm}$ 。后者更为可靠。因为计算 R_{12} 时没有考虑界面的粗糙和扩散层的影响。显然在 $m = 2.5$ 处这些影响更小。

4 曲线拟合

界面缺陷可以归结为界面的粗糙度和材料通过界面的扩散而形成的界面过渡层。两种缺陷都引起界面的反射减少。但是区别也很明显。后者引起界面反射减少的同时增加了界面透射,从而使 X 射线更能穿入多层膜深处。随着更多来自多层膜深处界面的反射光参加多光束干涉,各级反射峰变得尖锐。而界面粗糙度是通过漫散射减少反射率,不影响峰的宽度。通过曲线拟合使某高级主峰计算与测量曲线最接近,可以定量区分界面的粗糙度和过渡层。

利用光学薄膜矩阵理论计算多层膜的反射率时,界面两边材料的相互扩散,可以用一个复折射率从一侧按余弦规律渐变到另一侧的过渡层来近似。我们采用文献[11]中描述的等厚阶梯型细分层来近似这种余弦变化, d_s 为整个余弦变化过渡层的厚度。用 Debye-Waller 因子 $DW = \exp[-(4\pi\sigma\sin\theta)^2/\lambda^2]$ 乘以多层膜总的反射率来概括所有界面(包括表面)的粗糙度对反射率的影响。 σ 可看作所有界面上均方根粗糙度的平均值。当多层膜反射率 $R \ll 1$ 时,这种处理和在每个界面上用 Debye-Waller 因子乘以相应的 Fresnel 反射系数的方法的结果差别不大。用阻尼最小二乘法拟合。反射强度的计算公式

$$I = R(\theta, \delta_1, \beta_1, \delta_2, \beta_2, d, d_1, \sigma, d_s, s_s) I_0$$

忽略掠入射角 θ 的误差。光学常数 $\delta_1, \beta_1, \delta_2, \beta_2$ 是用散射因子计算得到。在 CuK_α 线处元素的散射因子可靠性是能够保证的。只剩下入射强度 I_0 , 粗糙度 σ , 界面过渡层厚度 d_s , 膜层均方根误差 s_s 以及周期厚度 d , Mo 层厚度 d_1 共六个可变量。由于小角衍射曲线的多峰和振荡,直接进行拟合整个曲线是困难的。实际上选择主峰进行局部拟合,分步确定各参数是一种快速而简便的方法。对于样品 722-1 可分下列几步完成。

4.1 I_0 的确定

为确定多层膜的结构参数,有必要先得到可靠的 I_0 。保持 d, d_1, σ, s_s, d_s 为初值不变,只有 I_0 作为可变量进行曲线拟合。拟合只在第 1 级衍射主峰峰值附近的一小区域进行。因为第 1 级主峰受 d_1, σ, s_s, d_s 的影响较小,得到的 I_0 是较精确的。

4.2 d 和 σ, d_s 的确定

奇级次衍射主峰位置不会随两材料组分厚度比变化而突变,高级奇次主峰位置基本上由 d 决定。对它进行拟合可精确确定周期厚度 d, σ, d_s 。考虑到第三级主峰有更好的形状,选它进行拟合。拟合时 d, σ, d_s 为可变量,其它量为初值固定不变。 s_s 和 d_1 的误差对 σ 及 d_s 的结果影响很小。

4.3 d_1 的确定

由于 d 的变化,改变了两材料组分的厚度比。对厚度比 d_1/d 接近 0.5 的样品 722-1,这种改变可能引起偶级次主峰位置的突变(见图 3),所以 d_1 必需做相应改变。同时对第 2, 第 4 级主峰进行曲线拟合,只有 d_1 作为可变量。这样可兼顾两个主峰,防止出现其中一个吻合很好而另一个偏离较大的情况。

如果对曲线拟合结果不满意,可以以得到的结果为初值,全部或部分重新拟合。对每个主峰进行拟合时,参加拟合的测量点都小于 20 个,图 6 为最终拟合的曲线(虚线)与测量曲线(实线)的比较。

曲线拟合所得到的多层膜参数的精确度,受以下三个误差来源的影响:衍射仪计数管计数误差,衍射仪角度 2θ 测量误差以及光学常数的不准确。精确估算这些误差对精度的影响是复杂的,D. L. Windt 采用 χ^2 检验的方法^[12]估算拟合所得精度,但计算量大,忽略 2θ 角及光学常数误差的影响,我们仅用数值方法产生与计数管精度相应的正态分布的测量误差加入各测量值,从而得到不同的拟合结果,统计其均方差可作为拟合结果的精确度的近似估计。

表 1 列出了各参数初值, 曲线拟合后得到的最终值以及估计误差范围。

Table 1 Initial and derived values

	d (nm)	d_1 (nm)	σ (nm)	d_s
Initial	11.0	5.1	1.0	0.20
Derived	10.98 ± 0.01	5.24 ± 0.05	0.48 ± 0.09	0.23 ± 0.09

5 结果讨论

当多层膜层数较少, 多层膜总厚度小时, 主峰宽度对 d_s 的变化不敏感, 难以通过数值拟合区分 σ 和 d_s 。这表现在拟合过程中不同的 d_s 初值得到不同的结果。对于样品 722-1, 用这种拟合方法足以精确确定 σ 和 d_s 。从表 1 可以看出, d 的终值相对于初值变化很小, 说明 d 的初值确定已足够精确, 数值拟合时可以不作变化。样品 722-1 的 d_1 在数值拟合过程中有较大变化。这是因为它的 d_1/d 接近 0.5, 此时图 4 中 I_2/I_1 和 I_3/I_1 相对于 d_1/d 的变化都不灵敏, 因而难以用图 4 来精确确定它的 d_1/d 的值。

虽然只对个别主峰进行数值拟合, 图 6 中得到的整个计算曲线与测量曲线吻合相当好。最大的差别发生在主峰间的各级次峰处。这是因为用周期性多层膜加正分布的膜厚误差这种模型只是对样品的一个近似描述。随机误差引起主峰间次峰位值的不规则随机分布。我们产生大量的随机数序列用于计算程序, 选取一组随机数序列, 使计算曲线的次峰分布和样品最为接近。图 6 表明用文献[6]的方法确定的均方根膜厚误差 $s_s = 0.168$ nm 较为可靠。

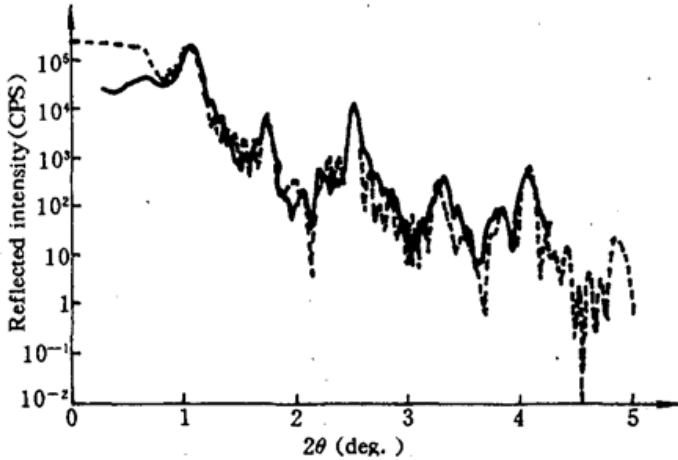


Fig. 6 Bestfitted calculation curve (dashed line) and measured reflection (solid line)

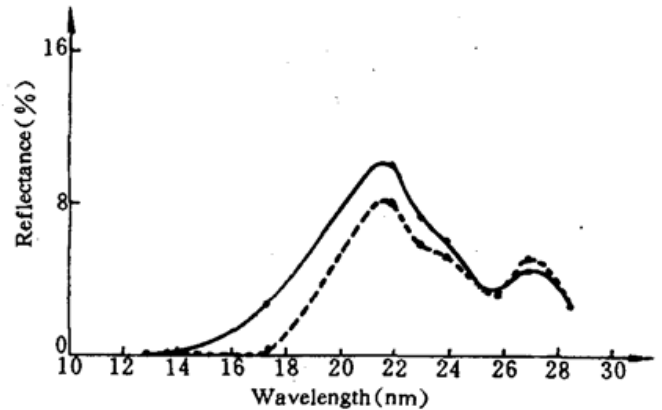


Fig. 7 Calculated normal incident reflectance of Sample 722-10 solid line : Mo/Si multilayer of derived d_1 and d without interface imperfection and thickness errors; Dashed line : Derived σ , d_s , s_s incorporated in calculation

图 7 为计算的样品 722-1 正入射反射率曲线。计算采用参考文献[13]提供的光学常数。右边较小的峰值是由于文献[13]中 Si 在 $\lambda = 26.7$ nm 处有比其两旁波长处更小的消光系数造成, 实线为不考虑界面缺陷及膜厚随机误差情况下的反射率; 虚线是考虑上述误差缺陷时的反射率, 随着波长增加, Mo 的吸收增加, 界面缺陷引起的反射率下降程度越来越小, $\lambda > 24.0$ nm 时, 界面缺陷不能引起反射率的明显下降, 而且引起了反射率的增加, 这首先是因为界面过渡层的存在改变了周期厚度, 其次, 界面过渡层增加透射的作用使更多的界面参加反射, 抵消了界面粗糙引起的散射损失, 样品 722-1 的反射率最大值为 8.7% ($\lambda = 21.7$ nm), 光学常数不准确是影响上述估数精确性的主要因素, 根据样品 722-1 的周期性和界面情况, 合理选定周期厚度和两组份厚度之比, 在 $\lambda = 23.4$ nm 达到 20% 以上的正入射反射率是没有任何问题的。

参 考 文 献

- 1 A. Segmuller, A. E. Blakelsee, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 19(1973)
- 2 J. M. Vandenberg, R. A. Hamm *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1153(1986)
- 3 M. Arbaoui, R. Barchewitz *et al.*, *Appl. Opt.*, **29**, 447(1990)
- 4 James L. Wood, Nicola J. Grupido *et al.*, *SPIE*, **563**, 238(1985)
- 5 S. Qgura, M. Hayashida *et al.*, *SPIE*, **984**, 133(1988)
- 6 E. Spiller, A. E. Rosenbluth, *Opt. Eng.*, **25**(8), 954(1986)
- 7 E. Spiller, L. Golub, *Appl. Opt.*, **28**(14), 2969(1989)
- 8 邵建达, 范正修, 金磊, *中国激光*, **18**(3), 171(1991)
- 9 A. Michette, *Optical Systems for Soft X-rays*, Plenum Press. New York and London, 1986, 101
- 10 范正修, 金磊, 邵建达, *中国激光*, **19**(1), 74(1992)
- 11 J. H. Underwood, T. W. Barbee, Jr., *Appl. Opt.*, **20**(17), 3027(1981)
- 12 David L. Windt, *Appl. Opt.*, **27**(2), 285(1988)
- 13 David L. Windt, *Appl. Opt.*, **30**(1), 15(1991)

力科光电有限公司向国内外用户致意

力科光电有限公司是经营光电产品为主的专业公司,公司以优质的技术服务,最佳的品质服务于国内外用户,一个电话或一封信,您的需要就得到满足。

力科公司向您提供:

1. 非线性晶体: KTP, ADP, KDP, DKDP, LI, LBO 等和这些晶体制作的二倍频器、三倍频器、四倍频器、Q 开关等;
2. 用于微电子和光电子器件的衬底和外延片 (MOCVD 和 MBE);
3. 激光晶体: Nd: YAG, Nd: YVO₄, Nd: YAP, Cr: Mg₂SiO₄, Ti: Al₂O₃;
4. 声光晶体: LN, PbMoO₄, LT, TeO₂, Li₂B₄O₇;
5. 光学材料: CaF₂, BaF₂, MgF₂, NaCl, KBr, KCl;
6. 各种光学调整架,各种光学元件的夹具,激光电源,超微光摄像机, ZJD-003 型激光打孔机,激光图像通讯机, TXK 人体死后时间测定仪,便携式激光痕迹检查仪,便携式多波段激光痕迹检查仪,半导体激光报警器;
7. 提供您在济南的各种服务,如住宿,车票,接待。车票请提前四天电告 831365。力科公司将在全国各地招聘业务员,愿者请来信来电,待遇从优。
8. 力科公司愿与各界同仁通力合作,可为厂矿、企业推销产品,请寄说明书和合作意向。

力科光电有限公司
 济南市七里河路 32 号
 邮 编: 250100
 联系人: 祁建平
 传 真: 0531-837760
 电 话: 0531-831365

上海联系电话: 4701390-207 陈以超
 9534890-262 冯贤平
 传真: (021)9528885
 北京联系电话: 7711177-722 李 港
 传真: 7714088