

多层膜结构和界面分析应用中的高分辨率透射电镜剖面分析

邵建达 范正修 王桂英 丁志华
(中国科学院上海光机所, 上海 201800)

提要 介绍了利用高倍放大的超薄多层膜的剖面图, 经 FC 数字化图像处理系统进行数字化处理后, 给出详细的定量结构参数的详细过程。并给出了对利用平面磁控溅射淀积的 10 个周期数的 Mo/Si 周期多层膜的实际处理结果, 获得了界面上的渗透层厚度和粗糙度值, 并与小角 X 光衍射法测得的结果进行了比较。

关键词 多层膜, 透射电子显微镜, FC 数字化图像处理

1 引言

对超薄多层膜的结构参数进行分析并给出一个定量的结果, 是薄膜研究中十分重要和有待探讨的问题。在众多的分析方法中, 小角 X 光衍射方法 (SAXD) 和高分辨率透射电镜 (HRTEM) 的剖面分析是使用得最为广泛的两种测试手段。对 SAXD 方法的讨论已给出了很多结果^[1]。但对 HRTEM 的超薄多层膜的剖面图在分析中的应用, 在国内还停留在比较粗糙的分析中。

FC 数字化图像处理系统是一种十分有效和精确的图像处理方法^[2], 凭借这个系统我们可以方便地将多层膜剖面图转化成数字, 再按照一定的多层膜结构模型, 从而得到量化的多层膜结构参数, 这对分析多层膜的物理和光学特性显得特别有用。

本文详细地介绍了这种处理方法, 对磁控溅射方法淀积的一个 10 周期数的超薄 Mo/Si 多层膜进行了实际测试, 给出了详细的结构参数, 这些结果和小角 X 光衍射方法所得的结果进行了比较, 得到了令人满意的结果。

2 样品的制备和剖面图的获得

本文讨论的 Mo/Si 超薄多层膜是在我们的磁控溅射镀膜机上淀积而成的, 其淀积过程和膜厚的监控方法可见我们的早期工作^[3], 该系统有所改进, 但原理是一致的。该样品共镀制了 10 个周期, 其预计的周期厚度是 4.5 nm, Mo 层的厚度在一个周期中的比率为 0.4, 样品采用的基板是经光学抛光的 $\phi 30$ mm 的 (111) 取向的单晶 Si 片。多层膜以 Mo 层为最外层。

对该样品首先进行了小角 X 光衍射测量,其测量所得的各级次的衍射峰位如表 1 所列。而后进行了透射电镜剖面分析。透射电镜剖面分析的制样过程是一个比较复杂的过程,首先要将 $\phi 30 \text{ mm}$ 的样品切割成两片,而后将两个片子膜面与膜面胶合在一起,再将样品沿剖面方向分割成 1 cm 见方的薄片,再经光学研磨至 $2\sim 3 \mu\text{m}$,然后进离子减薄机进行离子刻蚀,使其减薄至能透射电子束的厚度。在实际操作中,一般是将其打穿后看穿孔边缘上的膜层,因为这里的膜层最薄,最能反映真实的薄膜的剖面结构和厚度。图 1 是样品在 H-600 型高分辨电镜上所获得的 HRTEM 剖面图,其放大倍数是 36 万倍。

Table 1 Bragg diffraction angle of Mo/Si multilayer

Order	1	2	3	4	5
($2\theta^\circ$)	1.95	3.67	5.59	7.45	9.39

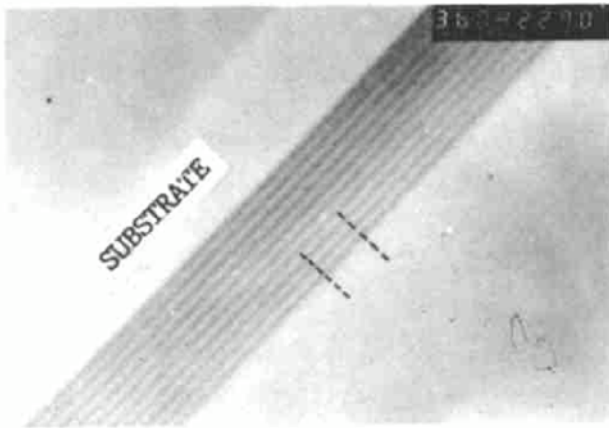


Fig. 1 Cross-sectional HRTEM image of Mo/Si multilayer (Amplification ratio: 3.6×10^5)

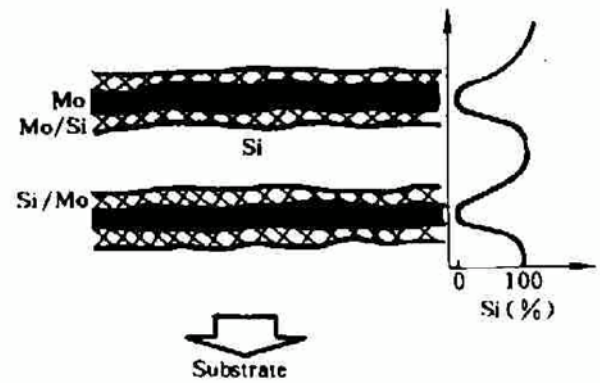


Fig. 2 Illustration of the nonideal multilayer structure manifests both interlayer regions (crosshatched) and roughness due to variations in the thickness of the layers. An average of the material composition produces the right-hand side, which represents the layer and interlayer thickness

3 多层膜结构参数的导出

理想多层膜的界面是平整和尖锐的,但实际中的多层膜的界面却是很复杂的。界面上有两种材料间相互渗透而形成的过渡层,也存在由基底和薄膜生长过程中形成的粗糙度,使得界面变得模糊和起伏不定。我们可以建立一个简单的实际多层膜的模型,在这个模型中一个周期是由四层不同厚度和组分的单层膜组成的。就本文所要讨论的 Mo/Si 多层膜而言,这四层分别可表示为 d_{Mo} 、 $d_{\text{Mo/Si}}$ 、 d_{Si} 、 $d_{\text{Si/Mo}}$ 这四个参数,这里 d_{Mo} 和 d_{Si} 是指由单纯的 Mo 和 Si 构成的膜层厚度, $d_{\text{Mo/Si}}$ 和 $d_{\text{Si/Mo}}$ 是指两个界面上过渡层的厚度,定义 Mo/Si 界面是指 Mo 淀积到 Si 膜上所形成的界面,而 Si/Mo 界面是指 Si 淀积到 Mo 膜上所形成的界面,如图 2 所示。

对于如图 1 所示的多层膜的剖面图,比较粗糙的分析方法是从图上量得一个周期及各层膜的尺寸,除以它的放大倍数即可得它的实际厚度,但这样的处理过程必然会引入量度时的读数误差,而且很难分辨界面上的另外一些信息。近几年来,文献陆续报道了利用数字化的图像处理系统来分析 HRTEM 结果的先进手段,获得了良好的结果^[4,5]。本文利用的是 FC 数字化图

像处理系统(系统的详细描述见文献[2]中,本文不再赘述),将图 1 进行数字化处理,即通过进行垂直于膜面方向的光强值的扫描,可以给出在这个方向上剖面的光强变化曲线,有如图 2 中所示的曲线。这个曲线其横坐标表征了多层膜中各个结构参数的相对厚度尺寸,即只要得到多层膜的周期厚度之后,根据这个相对厚度值可获得其它几个参数;而其纵坐标则代表了光强的起伏变化,而且从实际的图像处理过程中可以知道,这个光强的变化与 HRTEM 照片中的灰度相关,而灰度的不同代表了剖面中两种元素的不同含量,对本文的 HRTEM 结果而言,光强高的峰值对应 Si 元素层,低的对应 Mo 元素层。

周期厚度的给出是在处理系统读入图像后经适当的放大,在从放大图上量得实际的尺寸,和综合的放大倍数相除后即可得。经这样处理得到本文讨论的多层膜的周期厚度是 4.53 nm。周期厚度的确定提供了一个定标尺度,使我们在以下分析中能给出绝对的界面结构参数值。图 3 是从图 1 上标出的区域扫描所得的光强曲线,总的扫描范围是 18 nm,共分 100 列。这些初始扫描结果的光强峰值是不一致的,从表面来看是膜层密度的不均匀所造成的,但对实际镀制的薄膜来说,同一个样品中相同材料的密度不可能出现大的差异,究其原因,可以认为是照片处理过程中引入的光斑不均匀所造成的。据此我们先将图 3 的初始曲线进行归一化处理,获得图 4 中实线所示的归一化曲线。在这里再将这个曲线简正为一个如图 5 中的虚线所示的梯形函数曲线。从这个简正的梯形函数曲线上,就不难区分一个周期中的四个结构参数了,并且能够比较容易地读得它们在一个周期厚度中所占的比率值,从上面得到的周期厚度就可方便地给出它们的厚度值。表 2 给出了图 4 中注明的各个参数的具体结果。

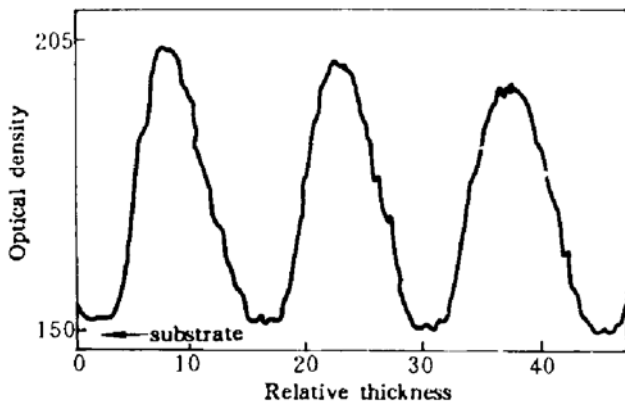


Fig. 3 FC- digital image processing system generated initial optical density curve of the HRTEM image of sample, the high-peaks represent the Si layer and the low-peaks represent the Mo layer

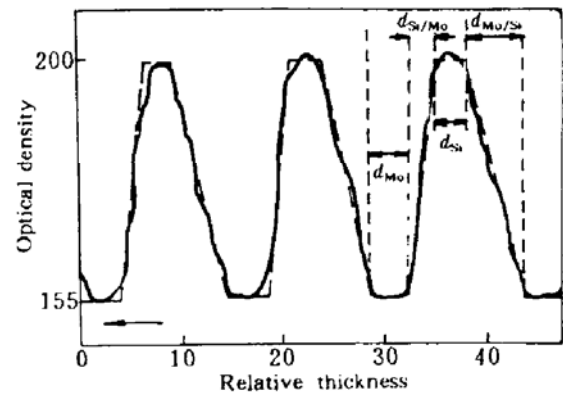


Fig. 4 The normalized curve lined out from Fig. 3. The curve is fit to a trapezoidal profile to determine the structure parameters; the thickness of the pure layers d_{Mo} and d_{Si} , and the widths of the Mo-on-Si and Si-on-Mo interfaces $d_{Mo/Si}$ and $d_{Si/Mo}$

图 5(a) 的照片是经数字化处理的 HRTEM 结果,形像地显示了图 3 的结果。图中是以不同的颜色来代表不同的光强值的,其各种颜色所代表的光强标尺在图中也已给出。图 5(b) 是从扫描结果中获得的界面上的光强等值线,这个等值线是每层膜面的直观的一维表面形貌图,它的起伏变化是粗糙度的形像反映,利用这些表面的数值,可以得到它们所反映的均方根粗糙度值: $\sigma_{Mo/Si} = 0.7 \text{ nm}$, $\sigma_{Si/Mo} = 0.3 \text{ nm}$ 。

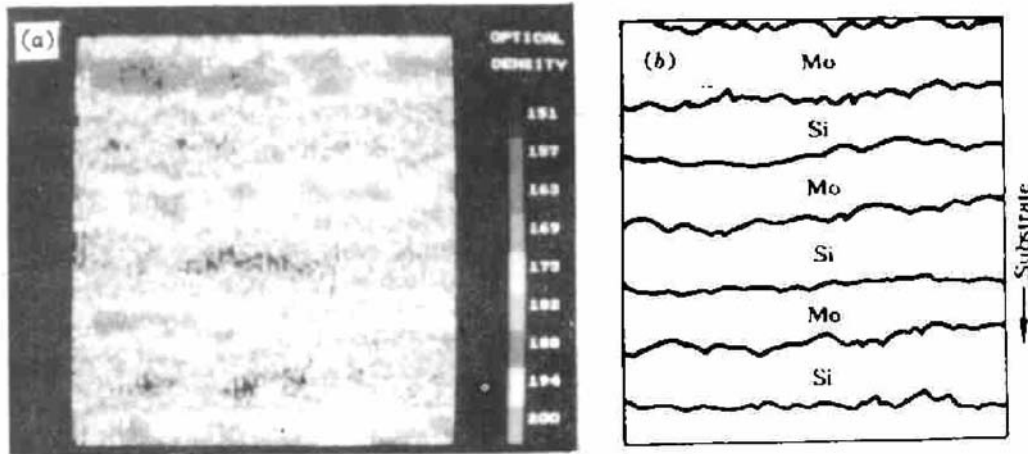


Fig. 5

(a) FC-digital image processing system generated cross-sectional HRTEM image from the region illustrated with dash line in the Fig. 1. Various colours represent the different optical density; (b) the iso-intensity contours of interfaces which show the interface roughness

4 分析和讨论

多层膜界面上的两种材料的相互扩散、混合和形成化合物及粗糙度的组合构成了一个过渡层。过渡层对多层膜的最终光学特性的影响是不可低估的,它能使反射率大幅度地下降。要改进界面上的结构,就首先要对实际存在的界面的缺陷有具体的了解,上述所给出的 HRTEM 数字化分析方法使我们获得了十分有效和直观的手段,它能方便地得到其它方法不能获得或很难获得的界面厚度和实际存在的界面上的粗糙度的情况,使 HRTEM 方法更具效果。

从我们以上得到的这些结果来看,Mo/Si 多层膜的界面渗透是十分惊人的。它使设计的理想多层膜的结构参数发生了很大的变化。即使是在一个周期中的两个界面,其结构也有很大的不同,这一点可从图 4 中得到的 $d_{\text{Mo/Si}}$ 和 $d_{\text{Si/Mo}}$ 的差别、图 5(a) 中的几个界面的明显不同和由图 5(b) 中获得的 $\sigma_{\text{Mo/Si}}$ 值和 $\sigma_{\text{Si/Mo}}$ 值的不同中可以得到证明。这里 Mo/Si 界面的特性明显比 Si/Mo 界面要差。这个结果和文献中报道的结果是一致的^[5]。其原因是在利用平面磁控溅射淀积多层膜的过程中,如 Mo 这一类的重元素其淀积到基片上所具有的能量比 Si 这一类的轻元素所具有的能量要大,而且在溅射过程中溅射气体中性粒子受碰撞后其所具有的能量也是在重元素材料的溅射区中为大,这些中性粒子在基片上发生的随机碰撞对已淀积到基底上的薄膜有很大的破坏性。这就使得重元素淀积到轻元素构成的薄膜上时,较高能量的粒子流所具有的较大趋肤深度使这个界面的渗透加剧,而高能粒子流在基片表面能形成一个反溅过程,往往给已淀积膜的表面带来严重破坏,使粗糙度加大。

SAXD 方法能确定多层膜的周期厚度,估计两层膜的厚度比率,其所得的结果如表 2 中所列。比较 SAXD 与 HRTEM 的结果,两者之间的值有差异。其原因是 SAXD 方法推断得到的周期厚度并不完全是反映了周期的几何厚度,它类似于薄膜光学中的光程的概念。而 HRTEM 法给出的是纯粹的几何厚度量值。由 SAXD 法得到的厚度比率由于在推算过程中引入了不确定的光学常数以及在界面上成分的不确定性和复杂性(如可能存在的 Mo 的硅化物)而降低了它的精度。需要指出的另外一个原因是这两项测试是间隔了比较长的时间进行的,后进行的 HRTEM 分析无疑还包括了样品较长时间存放中导致的渗透的加剧。和 SAXD 方法相比,

HRTEM 的优点是十分明显的,它能够更方便和直观地给出界面的厚度。

Table 2 The structure parameters generated from the results of SAXD and digitized HRTEM image

Parameters (nm)	P	d_{Mo}	d_{Si}	$d_{Mo/Si}$	$d_{Si/Mo}$
SAXD	4.77	1.20	3.57		
Digitized HRTEM	4.53	1.22	1.05	1.35	0.91

在导出了以上的界面结构参数后,就实际多层膜的缺陷而言,还有一个每层膜厚的随机监控误差,那么是否可以利用 HRTEM 来分析获得这个参数呢?从原理上来说,这也是可行的。但事实上上电镜测试的减薄后的样品是非均匀的,它随小孔往外的厚度逐步变厚,这就使得所得的 HRTEM 结果虽然能给出了样品全部周期数的图像,但越远离小孔,它给出的图像越不能反映实际情况。考虑到电子束在透过样品过程中与不同原子量的元素作用的过程也有差别。往往是越厚的地方,它所显示的重元素的厚度越大,这就是本文要指出分析区域要取样品最薄处的原因所在。

从我们分析得到的多层膜内部的界面粗糙度的结果来看,粗糙度并不能用一个简单的过渡层来包括,它是一个独立量,它对多层膜最后的物理和光学特性将起很大的影响。这个结论有助于我们在估计多层膜的最终特性时建立一个更完善的理论拟合模型。

作为一个多层膜结构的分析手段,以上介绍的方法成功地给出了所需的结构参数。但由于 HRTEM 结果本身的处理过程可能对膜层结构带来的破坏,以及照片拍摄与冲洗过程中的光强的一致,会给这些结构参数的可靠性带来一定的影响。但相对来说,这种方法主要是提供了一个分析多层膜的界面渗透层的情况,在周期厚度有一个可比厚度存在的情况下(SAXD 方法给出的周期厚度),由此方法获得的相对渗透层厚度应是比较可信的。更为精确的分析则有待与多层膜的实际光学性能的测试相比较而进行。

在上述详细介绍了 HRTEM 方法的数字化处理过程后,本文认为这种方法在分析多层膜结构尤其是界面的定量分析中是十分有效和方便的。它在改进界面结构特性的努力中为选择合适的淀积多层膜的工艺条件给出了十分重要的实际依据。

本文讨论的处理过程是 HRTEM 数字化分析手段的基本过程,更为复杂和多方位的数字拟合还有待进行。

致谢 感谢殷功杰、袁利祥在完成本文工作中经常进行的讨论,感谢宋澄宇在高分辨透射电镜的测试中给予的大力支持。

参 考 文 献

- 1 殷功杰, 范正修 等. 中国激光, 1993, 20(12): 900
- 2 Guiying Wang *et al.*. Proceedings of the Sino-Japan Symposium on Engineering Optics. Beijing, 1992. 344
- 3 邵建达, 范正修 等. 中国激光, 1991, 18(3): 171
- 4 D. L. Windt *et al.*. SPIE, 1990, 1343: 192
- 5 D. G. Stearns. *J. Appl. Phys.*, 1990, 67(5): 2415

Analyses of the Structure and Interfaces of Multilayer Using High-resolution Transmission Electron Microscopy

Shao Jianda Fan Zhengxiu Wang Guiying Ding Zhihua

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

Abstract The structure of a Mo/Si multilayer fabricated with planar magnetron sputtering has been investigated by using SAXD and HRTEM techniques. The FC-digital image processing system, which can easily give us the digital results of the structure parameters of multilayer, has been induced in analyses of HRTEM.

Key words multilayer, transmission electron microscope, FC-digital image process

氟化物玻璃光纤图像传输实验

本文报道全部国产的中红外激光器、中红外探测器和多模氟化物光纤组成的氟化物光纤图像传输系统。

系统的光源是波长为 $2.0 \mu\text{m}$ 的半导体 GaAlAsSb/GaInAsSb 激光器,工作温度 77 K ,发射功率 0.61 mW ,采用透镜成像系统耦合,这个系统的数值孔径根据激光的发散角和进纤端的光斑大小决定。

传输路径是约 20 m 的多模氟化物光纤($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$),芯径为 $200 \mu\text{m}$,外径为 $300 \mu\text{m}$,在波长为 $2 \mu\text{m}$ 处的损耗为 200 dB/km 。

用 InAsPSb/InAs 半导体探测器接收,在室温下工作,波长响应范围是 $1\sim 3.2 \mu\text{m}$,峰值波长 $\sim 2.6 \mu\text{m}$, $D^*(1000 \text{ K}, 1 \text{ kHz}, 1 \text{ Hz})\sim 1\times 10^9 \text{ cm}\cdot\text{H}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$,响应速度: $1.2 \text{ ns}(\text{FWHM})$,探测器的反相偏置电压小于 0.5 V ,传输光纤直接耦合到接收器上,直径 $400 \mu\text{m}$ 的光敏面上。

图像传输过程是利用摄像头获得的视频信号送入光发射端机,将输入的视频信号驱动半导体激光器,调制激光强度。然后把信号激光经光学系统耦合进光纤,沿光纤传输至远端的光接收端机。在接收端机检测出调制信号,并放大至 1 V_{pp} ,送至电视机视频输入,由电视机再现摄像头所摄取的图像。

表示系统性能质量的重要指标,是信噪比和谐波畸变。信噪比为 $4:1$ 时,已开始可见图像,信噪比为 $40:1$ 时,图像已很清晰。本系统一般工作在信噪比 $\geq 50:1$ 。谐波畸变是表示图像失真度的指标。它包括微分增益 DG 和微分相位两部分。经测定 $\text{DG}\leq \pm 10\%$, $\text{DP}\leq \pm 10^\circ$,符合电视图像传输要求。因此,通过本系统传输的图像达到了稳定、清晰。

第一步工作,本系统实现了全用半导体器件的中红外光纤传输,进一步改进的有下列两个方面:

1、激光工作波长移至 $2.5 \mu\text{m}$,这是氟化物玻璃光纤在红外区损耗最小的波长,这可以使传输试验长度超过 100 m 。

2、调制频率增至 140 MHz 左右,可进行数码通信实验。

(中国科学院上海光机所,上海 201800,程瑞华 沈红卫 干福熹

1994 年 3 月 14 日收稿)