

光学学报

极紫外同步辐射光表征离子束诱导的纳米波纹

李金昱¹, 杨高元¹, 臧昊峰², 陈火耀¹, 霍同林¹, 周洪军¹, 鲁拥华², 刘颖^{1*}, 洪义麟¹, 付绍军¹

¹中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029;

²中国科学技术大学光学与光学工程系, 安徽 合肥 230026

摘要 离子轰击固体表面诱导的纳米结构具有小周期(10~100 nm)、大面积、准周期的特点。利用氩离子轰击在减反膜上制备出横向特征尺寸在 100 nm 附近、横向周期性与纵向连续性逐步明显的准周期纳米波纹结构。为了增大表征面积, 利用极紫外散射法表征了上述自组织纳米波纹的形貌特征。结果显示, 面内和锥角模式的极紫外散射法所获得的样品横向和纵向形貌特征, 均能够与原子力扫描显微镜所获得的样品形貌特征相对应, 这初步说明了此方法表征准周期纳米波纹结构基本形貌特征的可行性, 为后续的定量分析提供基础。同时, 利用极紫外同步辐射光表征的自组织纳米结构面积达到了 mm² 量级, 将合肥光源计量光束线的表征范围拓展到自组织纳米结构, 这也为未来探索极紫外光刻掩模的散射表征等研究提供参考。

关键词 极紫外; 散射测量; 同步辐射; 离子轰击; 自组织纳米结构; 准周期

中图分类号 O434

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1936001

Characterization of Ion Beam Induced Nanoripples by Using Extreme Ultraviolet Synchrotron Radiation

Li Jinyu¹, Yang Gaoyuan¹, Zang Haofeng², Chen Huoyao¹, Huo Tonglin¹, Zhou Hongjun¹,
Lu Yonghua², Liu Ying^{1*}, Hong Yilin¹, Fu Shaojun¹

¹National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, Anhui, China;

²Department of Optics and Optical Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China

Abstract Quasi-periodic nanostructures induced by ion bombardment (IB) on solid surfaces are characterized by small periods (10–100 nm) and large areas. Quasi-periodic nanoripple structures with the transverse feature size of around 100 nm and the gradually significant transverse periodicity and longitudinal continuity were fabricated on antireflection coatings by Argon-IB. To improve the characterization area, the morphological characteristics of the self-organized nanoripples were characterized by using extreme ultraviolet (EUV) scatterometry. The results show that in terms of samples, their transverse and longitudinal morphological features obtained by the in-plane and conical mode of the EUV scatterometry are in agreement with those obtained by atomic force microscope. These results demonstrate that the proposed method is feasible to characterize the basic morphological characteristics of quasi-periodic nanoripples and can provide a basis for subsequent quantitative analysis. In addition, the characterization area of self-organized nanoripple structures has reached an order of the mm² by EUV synchrotron radiation, and the characterization range of the Metrology Beamline of Hefei Light Source is extended to self-organized nanostructures, which can provide a reference for future studies on the scattering characterization of EUV lithography masks.

Key words extreme ultraviolet; scatterometry; synchrotron radiation; ion bombardment; self-organized nanostructures; quasi-periodicity

离子轰击材料表面可以诱导多种自组织纳米结构^[1-11], 这种纳米结构的横向特征尺寸可低至 10~100 nm,

收稿日期: 2022-01-26; 修回日期: 2022-02-25; 录用日期: 2022-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(11675169)

通信作者: liuychch@ustc.edu.cn

其中纳米波纹结构在调控材料的光学^[3,7-9]、生物^[10-11]等性能方面显示了极大的潜力。目前,研究人员主要通过原子力显微镜(AFM)获取约 $1\ \mu\text{m}^2$ 内的自组织纳米结构形貌,以精确统计其局部形貌特征,如表面粗糙度、傅里叶变换(FFT)谱图、功率谱密度(PSD)等,用于分析形貌的有序程度和其他特征信息,但是AFM表征范围有限、相对耗时。光学表征技术^[12-14]是一种间接、非接触表面形貌检测方法,可用于表面粗糙度、相干长度等特征参量分析。目前常用的离子轰击诱导纳米结构的光学检测方法,如掠入射小角X射线散射^[15-16],通过样品表层X射线散射结果分析结构参数特征。此外,极紫外(EUV)散射^[17-19]也是一种表征微纳米结构(如极紫外光刻掩模)特征参数的方法,具有光斑尺寸小、散射信号强度高、设备相对易于实现等特点,与掠入射小角X射线散射法有互补性^[18-19]。

提高自组织纳米结构的有序程度是离子束研究的重要方向之一^[20-21]。近年来,本课题组提出了通过轰击双层材料提高波纹有序程度的方法^[22]。本文研究的离子轰击诱导自组织纳米波纹属于一种准周期结构,其有序性好于完全随机表面,而弱于具有周期性的衍射光栅。本文通过散射表征纳米波纹结构的随机与周期结构成分,该结构的典型横向周期在100 nm附近,选择与其周期相近的入射光波长,即极紫外(波长在15 nm附近)光观察其散射,以快速、有效地对离子轰击诱导的自组织纳米结构形貌进行大面积表征,获取其有序程度和波纹的连续程度,并与AFM所获形貌结果进行对比分析。本文提出基于纳米波纹的EUV散射表征方法,将探索EUV散射表征自组织纳米结构的潜力;此外,直接观察其周期性结构成分的衍射,也可探寻其在EUV波段的应用潜力。

设计了一组离子轰击实验,将被轰击材料从单层减反膜(ARC)拓展到光刻胶/ARC以及金(Au)/ARC两种双层膜,制备出三种典型的自组织纳米波纹结构样品。其中:样品A是未经离子轰击的ARC,作为参考形貌;样品B是在入射角为 50° 的条件下,离子轰击直接在ARC表面形成的略有周期性的细碎短波纹形貌;样品C是在入射角为 50° 的条件下,离子轰击光刻胶/ARC双层膜后,在ARC上形成的图形横向周期性和纵向连续性有所改善的波纹形貌;样品D是离子束分别以 80° 和 50° 的入射角轰击上层Au和下层的ARC,最终在ARC上得到的图形横向周期性和纵向长度均得到进一步改善的波纹形貌。具体步骤参见关于双层膜轰击的专利^[23]。ARC的型号是AZ BARLi® II 200,其厚度约为430 nm。Au膜采用溅射镀膜方式制备,其厚度约为50 nm,氩离子轰击参数具体见文献^[22]。

分别使用AFM^[22,24-25]和合肥光源计量站(BL08B)的反射率计^[14,26-31]对上述样品的表面形貌和光学散射特性进行了表征。为了利用EUV波段的同步辐射光表征样品的反射特性,4个样品的表面均镀有10 nm的Au膜,Au膜对样品表面形貌的影响较小,可忽略。EUV同步辐射光(在X-Z平面内)的入射波长选择为15 nm,入射角(入射光与样品法线夹角) θ_i 为 80° ,如图1所示。参考衍射光栅效率的测量模式^[17,28],将入射光在样品表面的投影(图1所示x轴)方向与波纹方向的夹角记为 φ :当 $\varphi=90^\circ$ 时,测量模式为面内(in-plane)测量模式;当 $\varphi=0^\circ$ 时,测量模式为锥角(conical)测量模式。光斑在x和y方向的投影长度分别约为7 mm和4 mm。在X-Z平面,探测器在一定角度(θ)范围内扫描探测光强,探测器上装有狭缝,狭缝大小约为 $0.3\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}$ 。

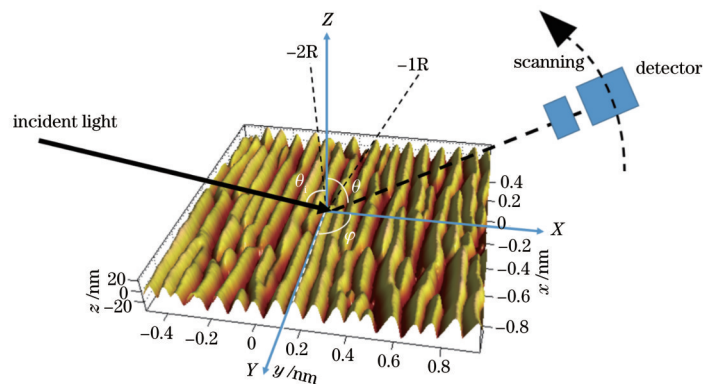


图1 极紫外散射测量示意图

Fig. 1 Schematic diagram of EUV scatterometry

图2是样品A~D的AFM图片及其对应的FFT谱图,图3(a)和3(b)分别对应面内和锥角测量模式下4个样品的EUV表征结果。样品A是粗糙度约为0.4 nm的光滑ARC表面,其FFT谱是一个各向同性的圆斑[图2(e)],相应地,其同步辐射的反射测量结果主要是反射光,即在入射光的对称位置 $[\theta=80^\circ]$ 的位置,图3(a)和3(b)的0R,观察到光强较强且半峰全宽

较窄的反射峰。偏离反射角 80° 的角度范围内存在探测器的背景噪声,在约 $10^{-12}\ \text{A}$ 的量级。与样品A的结果相比,离子轰击在材料表面诱导形成纳米结构的样品B~D,其FFT谱图显示为不同弥散程度的、左右对称的亮斑;除了反射光($\theta=80^\circ$),同步辐射测量结果中,三个样品的EUV散射反射光曲线根部出现不同程度的突起,这种突起的高低与自组织纳米结构的有序

程度相关。FFT 和 EUV 表征结果比较如下。

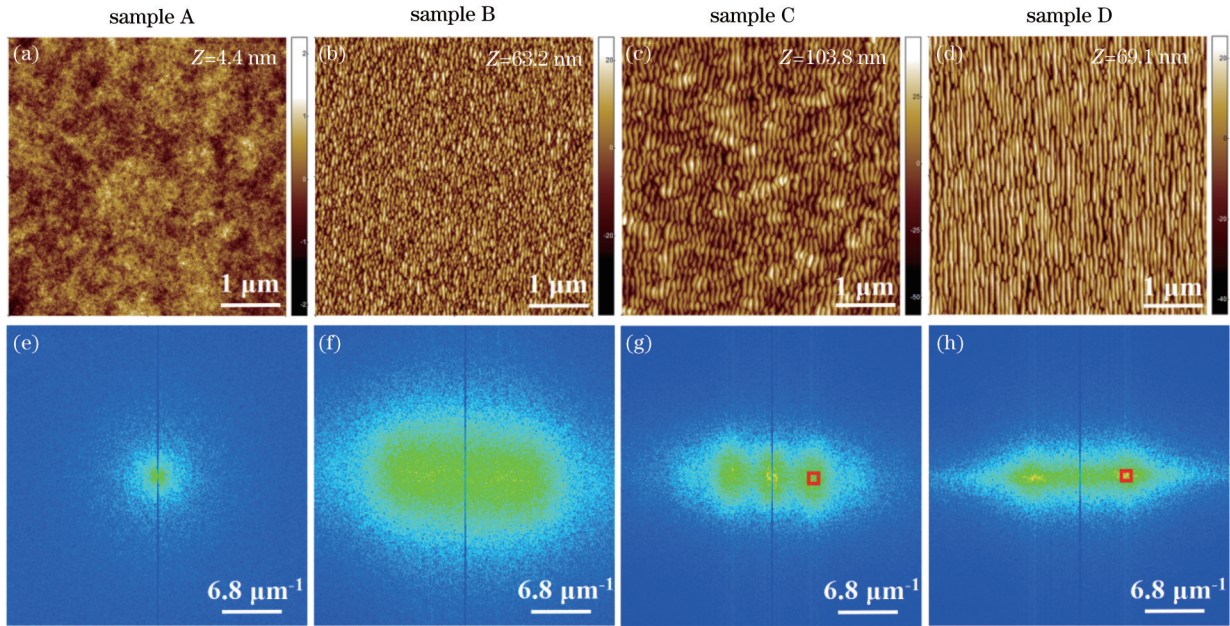


图 2 样品 A、B、C 和 D 的 AFM 结果及对应的傅里叶变换图。(a)~(d) 面积为 $25 \mu\text{m}^2$ 的 AFM 结果；(e)~(h) 图 2(a)~(d) 对应的傅里叶变换图

Fig. 2 AFM results and corresponding Fourier transform images of samples A, B, C, and D. (a)~(d) AFM results with area of $25 \mu\text{m}^2$; (e)~(h) Fourier transform images corresponding to Figs. 2(a)~(d)

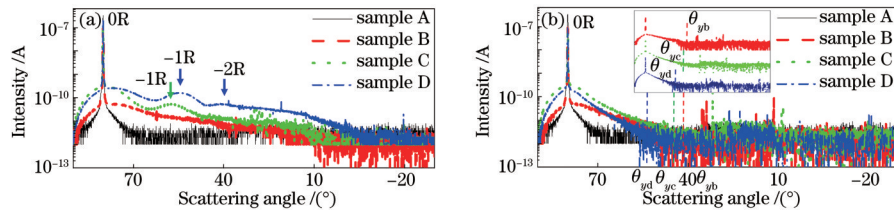


图 3 样品 A~D 的 EUV 散射测量结果。(a) 面内模式；(b) 锥角模式

Fig. 3 Measured EUV scattering results of samples A-D. (a) In-plane mode; (b) conical mode

1) FFT 谱图[图 2(f)~(h)]和 EUV 散射[图 3(a)]表征样品横向周期性的结果是一致的。

(1) 样品 C 和 D 的横向周期性明显好于样品 B 的横向周期性, 表现为 FFT 图明显的、左右对称的一级亮斑[图 2(g)和 2(h)方框], 而在样品 B 的 FFT 图中并未观察到一级亮斑。相应地, 在样品 C 和 D 的 EUV 面内散射测量曲线中, 可观察到明显的负一级衍射峰[图 3(a)中箭头所示的 -1R], 样品 D 的曲线还有较弱的负二级衍射峰[图 3(a)箭头所示的 -2R]。

(2) EUV 面内散射光强分布与 FFT 谱图弥散程度相互对应。FFT 图弥散斑半径大小表示纳米结构的横向空间频率(图形横向周期)范围, 而 FFT 谱弥散斑的亮、暗则表示某一频率成分的多少, 分别与 EUV 面内散射谱的散射角度范围和某一散射角度下的反射强度相对应。在 EUV 散射测量结果中, 探测到的散射光强度是自组织纳米结构对入射光漫反射和衍射等多种作用的结果。观察到的衍射峰值对应纳米结构中心频率(或周期)所对应结构的衍射作用。以样品 C 和 D 为例, 根据 FFT 一级亮斑的位置, 估算其波纹结构的中心

心周期分别为 109 nm 和 93 nm。EUV 面内散射测量曲线的负一级衍射角度分别为 58° 和 55° [图 3(a)中 -1R 所对应的散射角], 根据入射条件和光栅方程^[32], 估算对应的图形周期分别为 110 和 91 nm。因此, 根据 FFT 和 EUV 表征结果推算自组织纳米结构的中心周期大小相接近。

(3) FFT 和 EUV 的表征结果以不同方式展示了这种自组织波纹结构的准周期特性。具体地, 自组织纳米结构的波纹空间频率, 乃至波纹的振幅等其他特征参数存在中心特征值, 同时各特征参数均处于一定的范围内。样品 C 和 D 的负一级衍射峰对应的中心衍射角及角度半峰全宽分别约为 $58^\circ \pm 10^\circ$ 和 $55^\circ \pm 10^\circ$, 其负一级衍射峰没有一般周期结构衍射光栅^[27]的负一级衍射峰锐利, 这与 FFT 图一级亮斑存在一定的横向弥散是一致的。

2) 比较三种自组织波纹的纵向连续性, 即波纹线条的长度, 其 FFT 谱图[图 2(f)~(h)]与 EUV 锥角测量模式[图 3(b)]的表征结果是一致的。样品 B~D 的线条连续性依次提高, 因此, 样品 B~D 的 FFT 谱图在

垂直方向的弥散程度也依次减小。相应地,如图 3(b)中的插图所示,在 EUV 锥角表征模式下,样品 B~D 反射的散射角度范围依次减小。将散射光强值降低到探测器背景噪声(约 10^{-12} A 量级)所对应的最大角度值定义为散射截止角,样品 B~D 的散射截止角分别为 θ_{yb} 、 θ_{yc} 、 θ_{yd} ,且 $\theta_{yd} < \theta_{yc} < \theta_{yb}$ 。样品 B~D 的散射角度范围分别定义为 $80^\circ - \theta_{yb}$ 、 $80^\circ - \theta_{yc}$ 、 $80^\circ - \theta_{yd}$ 。

3)FFT 谱图的弥散程度[图 2(f)~(h)]与 EUV 面内[图 3(a)]和锥角[图 3(b)]测量结果相一致。比较样品 B~D 在 80° 反射角附近散射光包络线的强度,样品 B 的 EUV 散射光光强($10^{-12} \sim 10^{-10}$ A)低于样品 C 和样品 D 的散射光光强($10^{-12} \sim 10^{-9}$ A)。从样品 B 的 FFT 结果可以看到,样品 B 结构的频率分布更趋于各向同性弥散,因此, EUV 表征中,入射光在样品表面的散射是在各个方向均匀散射的结果。而样品 C 和 D 的 FFT 谱图的弥散以横向弥散为主,二者的纵向弥散范围均小于样品 B,相应地,样品 B 分布在横向和纵向散射光光强弱于样品 C 和样品 D 的相应散射光强。

综上所述,利用离子轰击制作了具有典型特征的自组织纳米波纹结构样品。基于同步辐射光源的极紫外散射测量法和 AFM 法研究比较了上述三种自组织纳米波纹样品。样品 AFM 形貌的 FFT 谱图及其极紫外散射表征结果能够相互印证。两种方法在表征自组织纳米结构的基本形貌特征,如准周期性、横向周期性以及纵向波纹连续性等方面是一致的; EUV 散射法的表征面积(mm^2 量级)远大于 AFM 的表征面积(μm^2 量级)。这两种表征方法既具有一致性,又具有互补性。本文工作将合肥光源计量光束线的表征范围从常规光学元件,如薄膜^[14,29-30]、光子晶体^[31]、衍射光栅^[26-28]拓展到自组织纳米结构,也为未来探索极紫外光刻掩模的散射表征等研究提供参考。下一步将深入分析纳米结构的散射强度与其有序程度之间的关系等。

致谢 感谢福建师范大学林达奎博士在分析实验结果中提供的有益讨论和帮助。

参 考 文 献

- [1] Bradley R M, Harper J M E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1988, 6(4): 2390-2395.
- [2] Norris S A, Aziz M J. Ion-induced nanopatterning of silicon: toward a predictive model[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6(1): 011311.
- [3] Camellini A, Mazzanti A, Mennucci C, et al. Evidence of plasmon enhanced charge transfer in large-area hybrid Au-MoS₂ metasurface[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(24): 2000653.
- [4] Cuerno R, Kim J S. A perspective on nanoscale pattern formation at surfaces by ion-beam irradiation[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 128(18): 180902.
- [5] Yuan Y, Yang W L, Sang J Q, et al. Periodic nano ripple fabricated on diamond and its structure damage

repair[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 120: 108670.

- [6] 陈智利, 刘卫国. 低能离子束诱导单晶硅点状纳米结构与光学性能研究[J]. 光学学报, 2013, 33(9): 0922003. Chen Z L, Liu W G. Nanodots pattern and optical properties of monocrystalline silicon induced by low energy ion beam[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(9): 0922003.
- [7] Huang Q S, Jia Q, Feng J T, et al. Realization of wafer-scale nanogratings with sub-50 nm period through vacancy epitaxy[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2437.
- [8] 杨高元, 蔡茂琦, 李金昱, 等. 基于低能离子轰击的亚波长纳米结构制备[J]. 光学学报, 2020, 40(17): 1736001. Yang G Y, Cai M Q, Li J Y, et al. Preparation of subwavelength nanostructures based on low-energy ion bombardment[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(17): 1736001.
- [9] 骆钧尧, 郭智, 黄浩, 等. 多层膜光栅衍射效率的同步辐射研究[J]. 光学学报, 2021, 41(14): 1405001. Luo J Y, Guo Z, Huang H, et al. Synchrotron radiation research on diffraction efficiency of multilayer coated grating[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(14): 1405001.
- [10] Yang Y, Keller A. Ion beam nanopatterning of biomaterial surfaces[J]. Applied Sciences, 2021, 11(14): 6575.
- [11] Civantos A, Barnwell A, Shetty A R, et al. Designing nanostructured Ti₆Al₄V bioactive interfaces with directed irradiation synthesis toward cell stimulation to promote host-tissue-implant integration[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2019, 5(7): 3325-3339.
- [12] 陆敏, 王治乐, 张树青, 等. 表面缺陷的偏振散射表征方法及区分原理[J]. 光学学报, 2021, 41(12): 1229001. Lu M, Wang Z L, Zhang S Q, et al. Polarization scattering characterization and discrimination principle of surface defects[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(12): 1229001.
- [13] 田炜. 随机粗糙面光散射特性研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2009: 7-17. Tian W. Study on optical wave scattering from the random rough surfaces[D]. Xi'an: Xidian University, 2009: 7-17.
- [14] 张淑敏, 朱京涛, 王风丽, 等. 极紫外多层膜基底表面粗糙度综合表征技术[J]. 光学仪器, 2006, 28(4): 137-140. Zhang S M, Zhu J T, Wang F L, et al. Combination of surface characterization techniques for analyzing the roughness of the substrate[J]. Optical Instruments, 2006, 28(4): 137-140.
- [15] Ulyanenko A, Chrost J, Siffalovic P, et al. GISAXS and AFM study of self-assembled Fe₂O₃ nanoparticles and Si nanodots[J]. Physica Status Solidi (a), 2011, 208(11): 2619-2622.
- [16] Myint P, Ludwig K F, Wiegart L, et al. De Gennes narrowing and relationship between structure and dynamics in self-organized ion-beam nanopatterning[J].

- Physical Review Letters, 2021, 126(1): 016101.
- [17] Soltwisch V, Burger S, Scholze F. Scatterometry sensitivity analysis for conical diffraction versus in-plane diffraction geometry with respect to the side wall angle [J]. Proceedings of SPIE, 2013, 8789: 878905.
- [18] Soltwisch V, Wernecke J, Haase A, et al. Determination of line profiles on nano-structured surfaces using EUV and X-ray scattering[J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9235: 92351D.
- [19] Herrero A F, Pflüger M, Puls J, et al. Uncertainties in the reconstruction of nanostructures in EUV scatterometry and grazing incidence small-angle X-ray scattering[J]. Optics Express, 2021, 29(22): 35580-35591.
- [20] Ou X, Heinig K H, Hübner R, et al. Faceted nanostructure arrays with extreme regularity by self-assembly of vacancies[J]. Nanoscale, 2015, 7(45): 18928-18935.
- [21] Jo S, Jun J, Lee E, et al. Order improvement of surface nanopatterns via substrate rocking under ion bombardment: experiments and nonlinear models[J]. Physical Review B, 2020, 102(4): 045421.
- [22] Li J Y, Yang G Y, Bradley R M, et al. Enhancing the quality of self-organized nanoripples by Ar-ion bombardment of a bilayer system[J]. Nanotechnology, 2021, 32(38): 385301.
- [23] 刘颖, 李金昱, 杨高元, 等. 利用双层材料制备有序自组织纳米结构的方法: CN112158798A[P]. 2021-01-01.
Liu Y, Li J Y, Yang G Y, et al. A method for the fabrication of ordered self-organized nanostructures based on a bi-layer system: CN112158798A[P]. 2021-01-01.
- [24] Zhang K, Bobes O, Hofsäss H. Designing self-organized nanopatterns on Si by ion irradiation and metal co-deposition[J]. Nanotechnology, 2014, 25(8): 085301.
- [25] Yang G Y, Hirsch D, Li J Y, et al. Energy dependence of morphologies on photoresist surfaces under Ar⁺ ion bombardment with normal incidence[J]. Applied Surface Science, 2020, 523: 146510.
- [26] Sheng B, Xu X D, Liu Y, et al. Vacuum-ultraviolet blazed silicon grating anisotropically etched by native-oxide mask[J]. Optics Letters, 2009, 34(8): 1147-1149.
- [27] Lin H, Zhang L C, Jin C S, et al. Fabrication and efficiency measurement of a multilayer-coated ion-beam-etched laminar grating for extreme ultraviolet region[J]. Chinese Optics Letters, 2009, 7(3): 180-182.
- [28] Lin D K, Liu Z K, Dietrich K, et al. Soft X-ray varied-line-spacing gratings fabricated by near-field holography using an electron beam lithography-written phase mask [J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2019, 26(5): 1782-1789.
- [29] Feng J T, Huang Q S, Qi R Z, et al. Stability of Cr/C multilayer during synchrotron radiation exposure and thermal annealing[J]. Optics Express, 2019, 27(26): 38493-38508.
- [30] 郇其乐, 杨勇, 魏玉全, 等. 不同 B/C 摩尔比碳化硼薄膜的光学性能[J]. 材料导报, 2021, 35(2): 2006-2011.
Li Q L, Yang Y, Wei Y Q, et al. Optical properties of boron carbide thin films with different B/C molar ratio[J]. Materials Reports, 2021, 35(2): 2006-2011.
- [31] Li Y P, Li R N, Bian H M, et al. Photonic crystal films with high reflectance based on mesoporous silica in the extreme ultraviolet range[J]. Optics Communications, 2020, 474: 126110.
- [32] 郭培亮. 同质掩模法制作凸面闪耀光栅的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2018: 13.
Guo P L. Study on fabrication of convex grating by native substrate grating mask[D]. Suzhou: Soochow University, 2018: 13.