

文章编号 1674-2915(2010)06-0623-07

Mo/Si 多层膜小角 X 射线衍射结构表征

喻波

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 为了实现对 Mo/Si 多层膜的结构表征, 测量了多层膜样品的小角 X 射线衍射谱。介绍了小角 X 射线衍射谱的分析方法, 包括 Bragg 峰值拟合法, 傅里叶变换法, 反射谱拟合法。Bragg 峰值拟合法和反射谱拟合法得到多层膜的周期厚度为 7.09 nm, 两种模型的反射谱拟合法得到界面的粗糙度(扩散长度)为 0.40 ~0.41 nm(Si 在 Mo 上), 0.52 ~0.70 nm(Mo 在 Si 上), 前者要比后者小, 这与透射电镜法(TEM)得到的结果 0.40 nm(Si 在 Mo 上), 0.6 ~0.65 nm(Mo 在 Si 上)是一致的。通过基于扩散模型的反射谱拟合法得到的折射率剖面也与由高倍率透射电镜(HRTEM)积分得到的灰度值剖面在趋势上是一致的。通过 X 射线衍射谱和 TEM 图像对 Mo/Si 多层膜进行综合表征, 得到了多层膜的精细结构信息, 这对多层膜制备工艺的优化具有十分重要的意义。

关键词: Mo/Si 多层膜; 小角 X 射线衍射; 傅里叶变换; 遗传算法; 内扩散模型

中图分类号: O484.4; O436.1 文献标识码: A

Structural characterization of Mo/Si multilayer by grazing incidence X-ray diffraction

YU Bo

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

Abstract: In order to characterize the structure of a Mo/Si multilayer, the Small Angle X-ray Diffraction (SAXD) of a multilayer sample is measured and the analytical methods of SAXD data were introduced, including Bragg peak fitting, Fourier transform, and X-ray diffraction fitting. The period thickness of the multilayer obtained by the Bragg peak fitting or X-ray diffraction curve fitting is 7.09 nm. The interface roughness(inter-diffusion length) are 0.40-0.41 nm(Si on Mo) and 0.52-0.70 nm(Mo on Si), respectively. And the former is smaller than latter, which is consistent with the Transmission Electron Microscopy(TEM) results in 0.40 nm(Si on Mo) and 0.6-0.65 nm(Mo on Si). Meanwhile, the refractive profile extracted by the X-ray diffraction fitting with a diffusion model is also consistent with the gray-scale profile by integrated High Resolution TEM(HRTEM). By the comprehensive characterization of the X-ray diffractometry(XRD) and TEM, the fine structural information of the Mo/Si multilayer is obtained, which is critical for the technology optimization of

收稿日期: 2010-05-11; 修订日期: 2010-08-13

基金项目: 国家重大科技专项

the multilayer deposition.

Key words: Mo/Si multilayer; Small Angle X-ray Diffraction (SAXD); Fourier transform; genetic algorithm; interdiffusion model

1 引言

在极紫外光刻系统的反射镜上,最常用的是 Mo/Si 多层膜。为提高光刻系统的性能,需要对多层膜制备工艺进行优化,而优化的核心问题是对 Mo/Si 多层膜的结构 (Mo, Si 的厚度,光学常数,界面粗糙度,扩散) 进行精确表征。表征方法包括 X 射线衍射法 (XRD),透射电镜法 (TEM),卢瑟福后向散射谱 (RBS),俄歇电子能谱等,其中 XRD 和 TEM 是分析多层膜结构最常用的手段。TEM 能够直接给出多层膜样品的横截面图像,但它是一种破坏性测量,而 XRD 则是非破坏性测量,相对较短的 X 射线波长能够实现原子尺度空间变化的研究。

利用 XRD 分析多层膜结构,一般采用小角度掠入射方式得到多层膜样品随入射角变化的反射谱,然后通过对反射谱的处理来得到相应的结构信息。一般最简单的处理方式是对各级 Bragg 衍射峰进行拟合,从而得到多层膜的周期厚度,或者对反射谱进行傅里叶变换 (FT) 得到多层膜单周期内两种组分的厚度。上述两种方法只能对多层膜结构进行粗略的分析,要进行更加精细的分析 (如两种组分各自的光学常数,界面扩散,粗糙度) 则需要通过对多层膜建立一定模型,根据该模型计算多层膜的理论反射谱,然后和实测反射谱进行拟合来得到相应的结构参数。

本文介绍了小角 X 射线衍射谱的分析方法,重点描述了利用扩散模型的反射谱拟合法。利用 X 射线衍射和 TEM 谱对 Mo/Si 多层膜进行了综合表征,得到了多层膜的精细结构。

2 小角度 X 射线衍射谱分析方法

2.1 Bragg 峰值拟合法

该方法首先从小角度反射谱中提取各级 Bragg 峰的位置,再根据 Bragg 公式进行拟合,从

而得到多层膜的周期厚度。

修正后的 Bragg 公式如下:

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

其中 λ 为衍射仪的工作波长, d 为多层膜的周期厚度, n 为多层膜单周期内的有效折射率, θ 为掠入射角。对式 (1) 稍作变化有:

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

对 $m^2 \cos^2 \theta$ 进行线性拟合,即可得到多层膜的平均周期厚度。

2.2 傅里叶变换法

散射波矢大于临界值时,反射率可以表示为^[1]:

$$R(q) = \frac{\left| \int \frac{dn}{dz} e^{iqz} dz \right|^2}{q^4}, \quad (3)$$

其中 q 为散射波矢, n 为折射率。 $n(z)$ 的一阶导数的自相关函数 $\langle z \rangle$ 定义为:

$$\langle z \rangle = \int_0^t n(t) n(t-z) dz \quad (4)$$

代入式 (3) 有:

$$\langle z \rangle = \int_0^t q^4 R(q) e^{iqz} dq \quad (5)$$

从式 (5) 可以看出, $\langle z \rangle$ 是反射谱与波矢 q 四次方乘积的傅里叶变换,这样就可以对反射谱进行傅里叶变换来获得多层膜的结构信息。

2.3 反射谱拟合法

2.3.1 反射率计算

多层膜 X 射线反射率的理论计算采用递归方法,该方法最早由 Parratt 给出^[2]。对 s 偏振入射波,第 j 层和第 $j+1$ 层间界面的 Fresnel 反射系数为:

$$F_j^{j+1} = \frac{k_j - k_{j+1}}{k_j + k_{j+1}}, \quad (6)$$

其中:

$$k_j = \frac{2}{\lambda} (n_j^2 - \cos^2 \theta)^{1/2}, \quad (7)$$

n_j 为第 j 层膜的复折射率, θ 为入射角。

不同界面的 Fresnel 反射系数的递归关系由

下式给出:

$$R_{j,j+1} = \frac{R_{j+1,j+2} + F_{j,j+1}}{1 + R_{j+1,j+2} F_{j,j+1}}, \quad (8)$$

其中:

$$j = \exp(-ik_j d_j), \quad (9)$$

d_j 为第 j 层的厚度。递归过程为从基底逐渐算到最上面一层。

2.3.2 模型

a 双层模型

双层模型首先认为多层膜各个膜层间的界面是理想的, 没有粗糙度和扩散, 折射率剖面是阶跃函数, 由此通过递归过程计算出理想多层膜的反射率。但实际多层膜界面存在粗糙度和扩散, 折射率剖面不再是阶跃函数, 而是其它分布函数, 如图 1 所示。

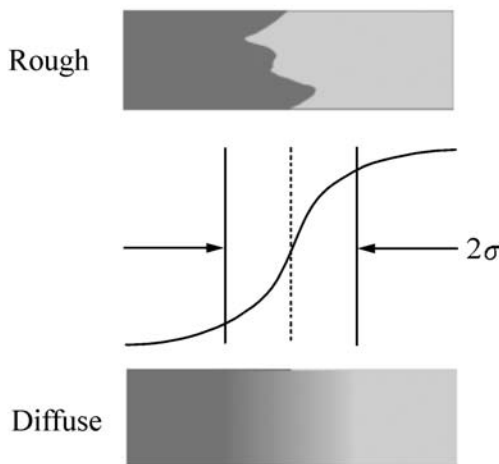


图 1 非理想界面

Fig. 1 Nonideal interface

一般情况下, 假设分布函数是误差函数, 即

$$n(z) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^z e^{-t^2/2\sigma^2} dt, \quad (10)$$

其中 σ 是粗糙度或扩散长度的 RMS 值。

式(10)在波矢空间进行傅里叶变换得到 Debye-Waller 修正因子^[3]:

$$w = \exp(k_j^2 \sigma^2 / 2). \quad (11)$$

或者 Nevot-Croce 修正因子^[4]:

$$w = \exp(k_j k_{j+1} \sigma^2 / 2). \quad (12)$$

式(8)乘以 w 即可得到考虑粗糙度或界面扩散后的反射率。

应当注意的是上述修正因子只适用于粗糙度或者扩散长度远小于对应膜层厚度的情况, 当

比较大或者界面折射率分布不是误差函数时, 上述方法并不能得到正确的结果, 这时可以从界

面扩散模型出发, 推导出界面的电子密度分布, 进而得到折射率剖面, 然后将剖面细分成足够多的亚层来计算反射率。

b 扩散模型

两种材料在界面的相互扩散而导致的组分改变由经典的 Fick 二阶扩散定律给出:

$$\frac{5m_i(z,t)}{5t} = D_j \frac{5^2 m_i(z,t)}{5z^2}, \quad (13)$$

其中 m_i 是某一元素 i 的原子浓度, D_i 是扩散系数。该方程假设扩散是由于在界面上单个原子的随机走离过程引起的, 方程的解如下:

$$m_i(z,t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^z \exp[-(z-t)^2 / 2l_i^2] dt, \quad (14)$$

其中 $l_i = \sqrt{2D_i t}$ 为扩散长度的 RMS 值。考虑一在薄膜组分 A 和 B 之间的界面, 假定初始时刻没有扩散, 原子浓度剖面为理想的阶梯函数, 如:

$$\begin{aligned} m_A(z,0) &= m_{A0}, \quad m_B(z,0) = 0 \quad (0 < z < d_A) \\ m_A(z,0) &= 0, \quad m_B(z,0) = m_{B0} \quad (d_A < z < d) \end{aligned} \quad (15)$$

其中 m_{A0} 和 m_{B0} 为 A 和 B 组分的纯原子浓度。 d_A 为 A 层的厚度, d 为双层厚度。这样, 扩散将把阶跃函数剖面变成如下剖面:

$$\begin{aligned} m_A(z, t) &= \frac{m_{A0}}{2} \int_0^{d_A} \exp[-(z-t)^2 / 2l_A^2] dt \\ m_B(z, t) &= \frac{m_{B0}}{2} \int_{d_A}^d \exp[-(z-t)^2 / 2l_B^2] dt \end{aligned} \quad (16)$$

l_A 和 l_B 分别为 A 和 B 的扩散长度。

或者电子密度的剖面:

$$\begin{aligned} \rho_A(z, t) &= \frac{\rho_{A0}}{2} \int_0^{d_A} \exp[-(z-t)^2 / 2l_A^2] dt \\ \rho_B(z, t) &= \frac{\rho_{B0}}{2} \int_{d_A}^d \exp[-(z-t)^2 / 2l_B^2] dt \end{aligned} \quad (17)$$

其中 ρ_{A0} 和 ρ_{B0} 为 A 和 B 的纯电子密度。

根据复折射率 N 与 ρ 的关系有:

$$N = 1 - \frac{r_0^2 N_a}{2} \left(\frac{f_A}{A_A} + \frac{f_B}{A_B} \right), \quad (18)$$

式中 r_0 为第一原子半径, N_a 为阿伏加特罗常数, f_i 为对应组分的原子散射因子, A_i 为对应组分的

原子量。这样就从扩散模型出发得到了界面的折射率剖面^[5]。

2.3.3 拟合算法

数据拟合采用遗传算法加单纯形法混合算法,遗传算法是一种基于自然群体遗传演化机制的随机搜索算法,具有全局寻优的特点,即可以用整体的最小量快速而准确地找到根,而不过分依赖于初始条件,并且计算精度高^[6]。但是遗传算法后期存在收敛速度慢的缺点,为此可以结合单纯形法,以加快收敛速度。拟合流程图如图2所示。

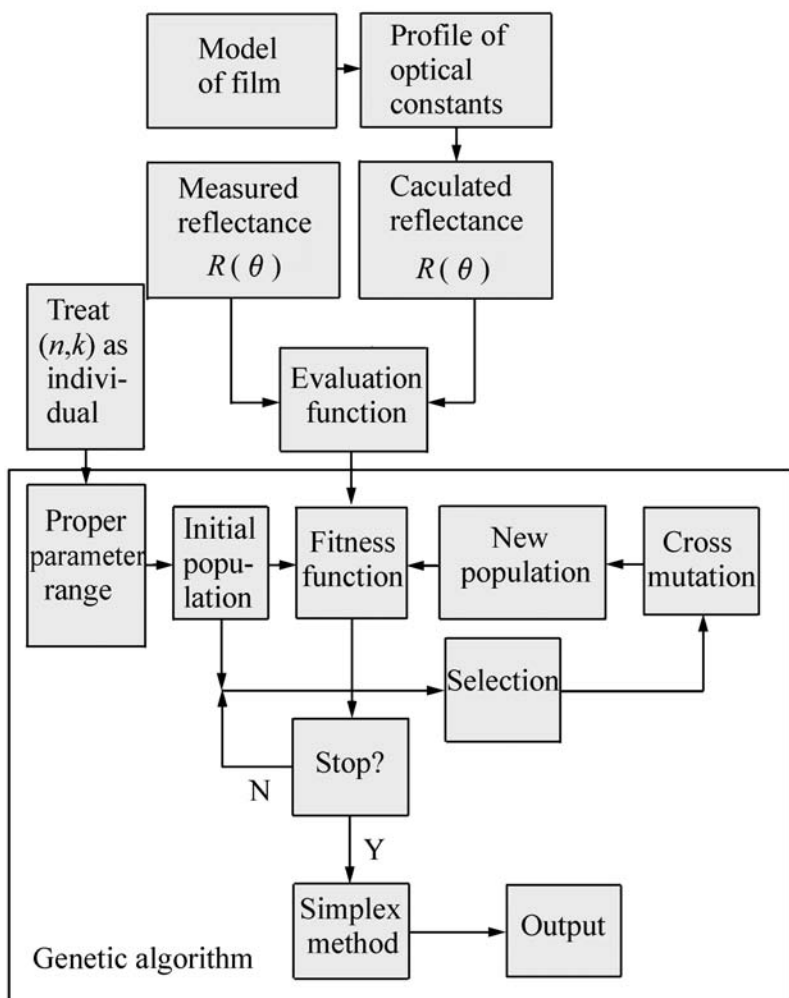


图2 拟合算法流程图

Fig. 2 Process of fitting algorithm

计算程序采用 matlab 编写,并利用其自带的遗传算法工具箱来进行数据拟合。

3 测量实验与结果

3.1 测量样品与测量设备

测量样品为德国 LEYBOLD OPTICS 公司 NESSY 大型 EUV 磁控溅射镀膜机在硅基片上沉积的 Mo/Si 多层膜,膜层结构为 SUB [Si/Mo] 60 Si。

测量多层膜小角衍射谱的 X 射线衍射仪为荷兰 Panalytical 公司的 X Pert PRO MRD,该衍射仪测角精度为 0.0001°;工作波长在 CuK 线($\lambda = 0.154 \text{ nm}$)。透射电镜为日本电子的 JEM2100 高分辨率 TEM。

3.2 Bragg 峰值拟合结果

多层膜小角衍射测量结果如图3所示,各级衍射峰的位置通过自动寻峰得到(已在图3中用“十”字标明),将这些峰值位置用式(2)拟合得到多层膜周期厚度 $d = 7.09 \text{ nm}$,结果重复精度 $< 0.01 \text{ nm}$ 。

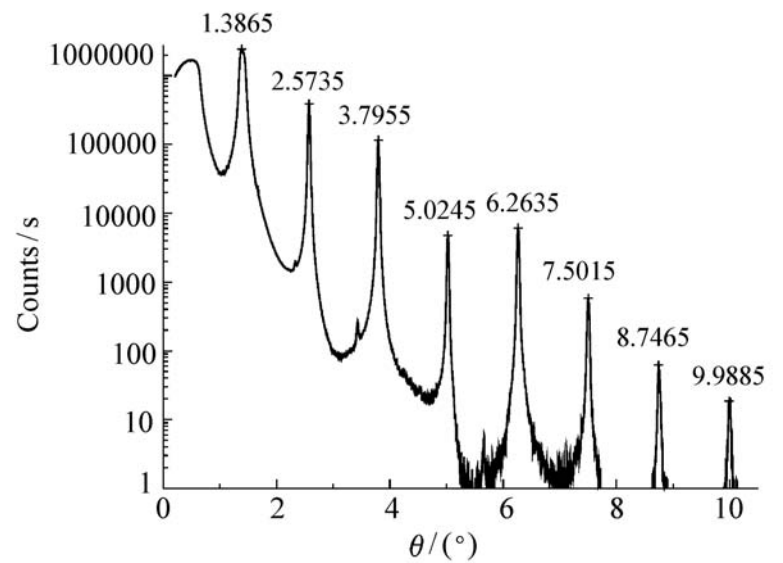


图3 小角 X 射线衍射谱

Fig. 3 Grazing incidence X-ray diffraction

3.3 傅里叶变换结果

对小角衍射谱的傅里叶变换结果如图4所示,变换谱中各峰值的位置对应 Mo/Si 多层膜各界面的位置,如表1所示。其中 Thickness 为各个峰值所对应厚度,Delta 为相邻峰值厚度差。

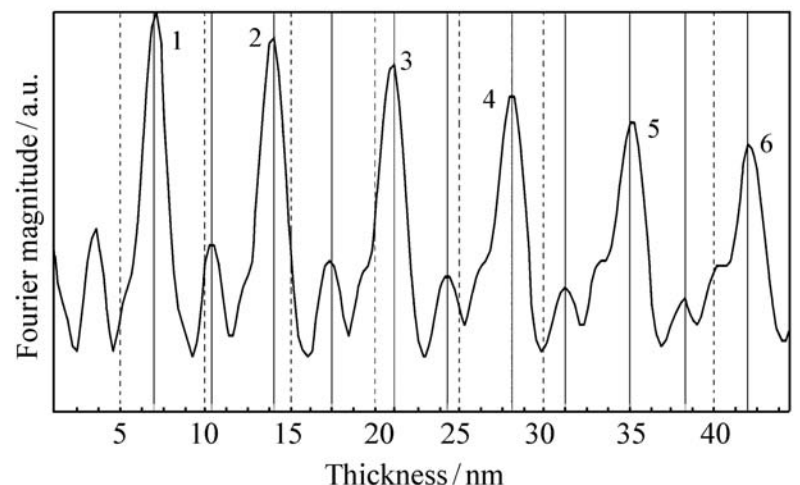


图4 傅里叶变换谱

Fig. 4 Fourier transform spectrum

表 1 傅里叶变换谱峰值位置

Tab. 1 Peak positions of Fourier transform spectrum

Label	1	2	3	4	5	6
Thickness/nm	7.0	10.4	14.1	17.4	21.1	24.3
Delta/nm	0	3.4	3.7	3.3	3.7	3.2
Label	7	8	9	10	11	
Thickness/nm	28.0	31.2	35.0	38.2	42.0	
Delta/nm	3.7	3.2	3.8	3.2	3.8	

从而得到单层 Mo, Si 的厚度:

$$d_{Mo} = (3.4 + 3.3 + 3.2 + 3.2 + 3.2) / 5 = 3.26 \text{ nm}$$

$$d_{Si} = (3.7 + 3.7 + 3.7 + 3.8 + 3.8) / 5 = 3.74 \text{ nm}$$

$$d = d_{Mo} + d_{Si} = 7.10 \text{ nm}$$
(19)

通过傅里叶变换得到的多层膜周期厚度与 Bragg 峰值拟合得到的周期厚度相差在 0.01 nm 以内, 即在衍射仪测量周期厚度的重复精度范围内。

Mo, Si 的厚度分别为 3.33 和 3.76 nm, 对应周期厚度为 7.09 nm, 这与 Bragg 峰值拟合结果是

3.4 双层模型拟合结果

将上述傅里叶变换得到 Mo, Si 的厚度作为衍射谱拟合中 Mo, Si 厚度的初始参数, 拟合结果如图 5 所示, 黑线为实际测量衍射谱, 红线为采用混合算法拟合得到的衍射谱。拟合得到的多层膜结构参数如表 2 所示。

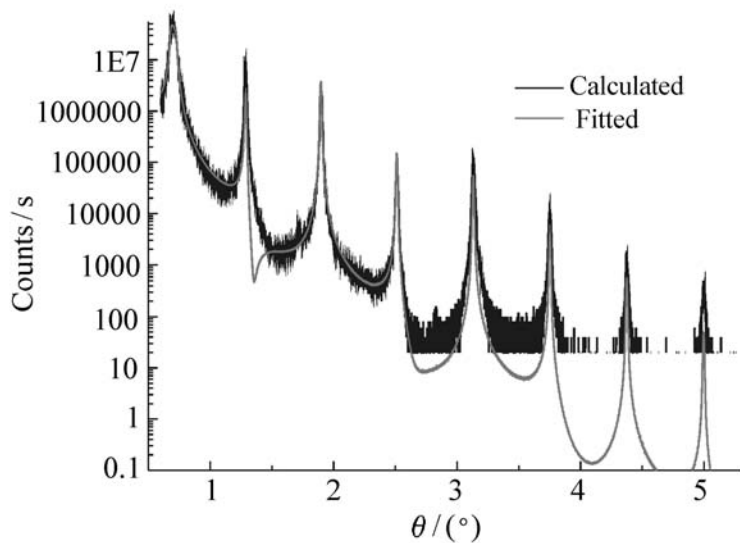


图 5 衍射谱双层模型拟合结果
Fig. 5 X-ray diffraction fitting results

表 2 拟合得到的结构参数

Tab. 2 Structural parameters by fitting

Layer	Density/(g · cm ⁻³)	Thickness/nm	Roughness
Sub	2.33	inf	0.45
Mo	9.34	3.33	0.40
Si	2.42	3.76	0.52

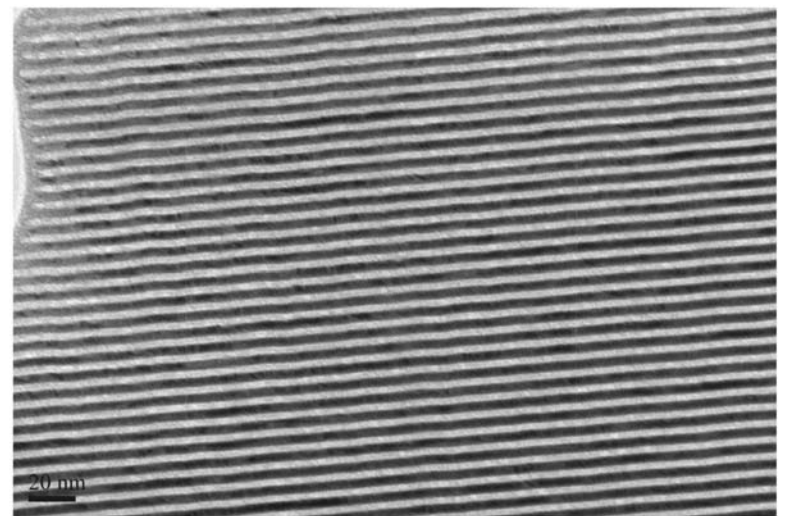


图 6 透射电镜图像
Fig. 6 TEM image

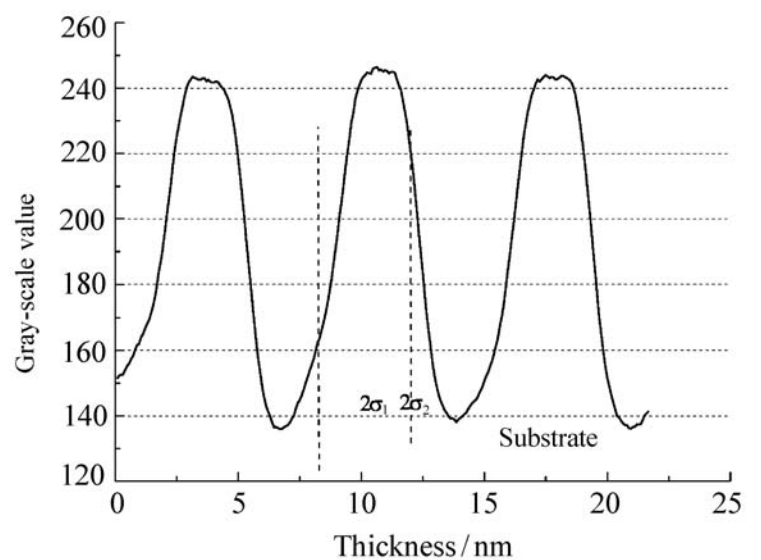


图 7 灰度值剖面
Fig. 7 Gray-scale profile

一致的。同时, Si 在 Mo 上和 Mo 在 Si 上的粗糙度(扩散长度)是不一样的,前者比后者要小,具体原因已有文献详细报道^[7]。这一现象也可通过 TEM 图像来佐证,图 6 为多层膜样品的 TEM 图像,图 7 是截取一部分图像进行积分处理得到的灰度值剖面。

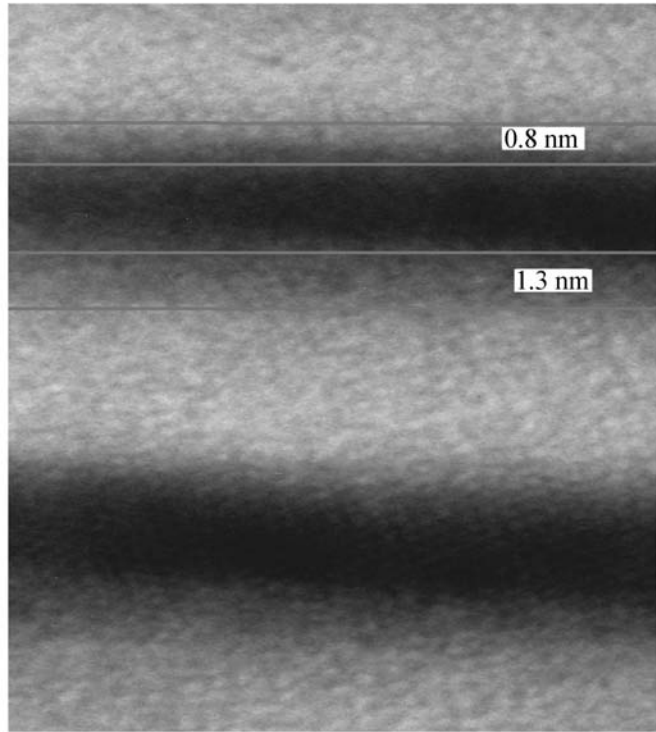


图 8 高倍率透射电镜图像
Fig 8 HRTEM image

图 7 中,灰度高值为 Si,灰度低值为 Mo,可以看出上升沿(Mo 在 Si 上)和下降沿(Si 在 Mo 上)的形状是不对称的,后者要陡一些, $2\tau_1 = 1.2 \text{ nm}$, $2\tau_2 = 0.8 \text{ nm}$, Si 在 Mo 上的扩散长度要小,这与衍射谱拟合得到的结果是一致的。图 8

是更高倍率的 TEM 图像,从中可以明显看到 Si 在 Mo 上的扩散要比 Mo 在 Si 上的扩散要小。

3.5 扩散模型拟合结果

从图 7 灰度值剖面来看, Mo/Si 多层膜界面存在一定的扩散,并且扩散是随深度的渐变结构,因此下面采用扩散模型来拟合衍射谱。拟合结果如图 9 所示。

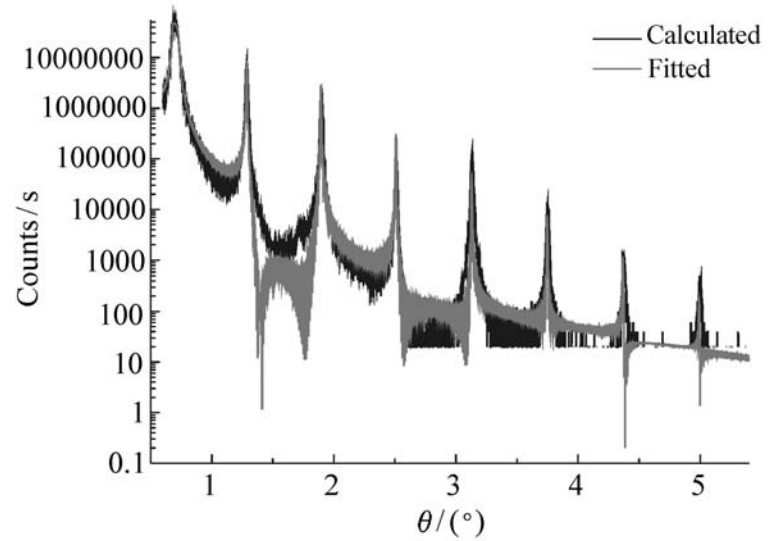
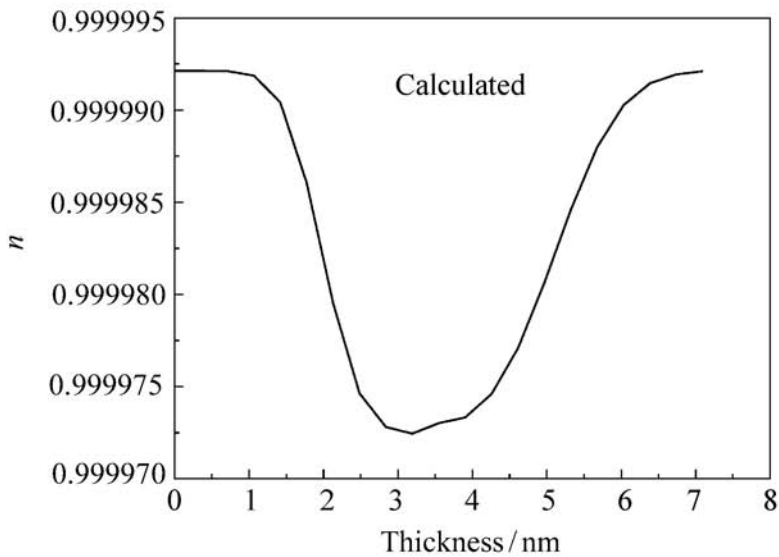
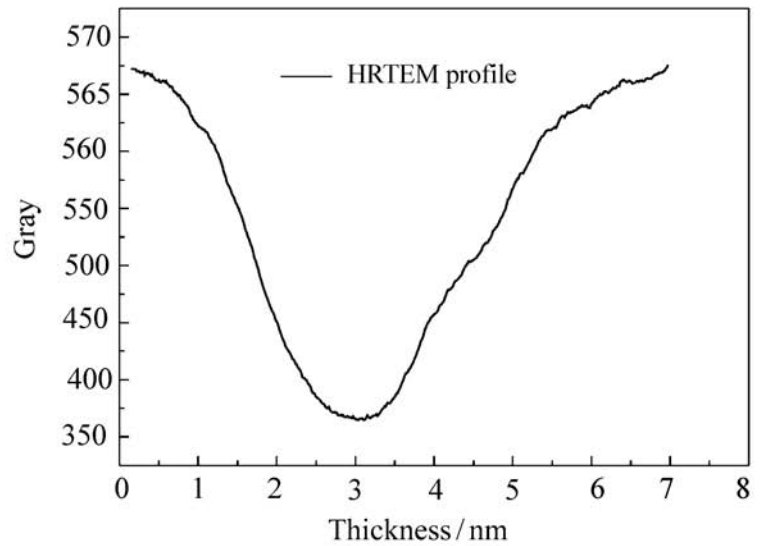


图 9 衍射谱扩散模型拟合结果
Fig. 9 X-ray diffraction fitting results

拟合得到扩散长度为 $\tau_1 = 0.70 \text{ nm}$ (Mo 在 Si 上), $\tau_2 = 0.41 \text{ nm}$ (Si 在 Mo 上),周期厚度为 7.09 nm ,得到的折射率剖面如图 10(a)所示,图 10(b)是对应从 HRTEM 图像中得到的灰度值剖面,两者在趋势上符合得很好,但是由于电子散射的非线性,不能直接从灰度值剖面定量地得出折射率剖面^[8]。



(a) 拟合得到的折射率剖面
(a) Refractive index by fitting



(b) 灰度值剖面
(b) Gray-scale profile

图 10 剖面图
Fig. 10 Profile image

4 结 论

本文为了实现对 Mo/Si 多层膜的结构表征, 测量了多层膜样品的小角 X 射线衍射谱。介绍了小角 X 射线衍射谱的分析方法, 包括 Bragg 峰值拟合法, 傅里叶变换法, 反射谱拟合法。Bragg 峰值拟合法可精确得到多层膜周期厚度, 傅里叶变换法可粗略得到多层膜单周期内两种组分的厚度, 而基于双层模型的反射谱拟合法则可得到多层膜更加精细的结构信息(如光学常数, 界面扩散, 粗糙度)。本文着重介绍了基于扩散模型的反射谱拟合法, 该方法能够得到多层膜单周期内

折射率剖面信息。Bragg 峰值拟合法和反射谱拟合法得到多层膜的周期厚度为 7.09 nm, 两种模型的反射谱拟合法得到界面的粗糙度(扩散长度)为 0.40 ~ 0.41 nm(Si 在 Mo 上), 0.52 ~ 0.70 nm(Mo 在 Si 上), 前者要比后者小, 这与 TEM 得到的结果 0.40 nm(Si 在 Mo 上), 0.6 ~ 0.65 nm(Mo 在 Si 上)是一致的。通过基于扩散模型的反射谱拟合法得到的折射率剖面也与由 HRTEM 积分得到的灰度值剖面在趋势上是一致的。通过 X 射线衍射谱和 TEM 图像对 Mo/Si 多层膜进行综合表征, 得到了多层膜的精细结构信息, 这对多层膜制备工艺的优化具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] BRIDOU F, PARDO B. Use of Fourier transform in grazing X-rays reflectometry[J] . *J. Phys.* , 1994, 4: 1523-1531.
- [2] PARRATT L G. Surface studies of solids by total reflection of X-rays[J] . *Phys. Rev.* , 1954, 95: 359-369.
- [3] WINDT D L. IMD-Software for modeling the optical properties of multilayer films[J] . *Computers Physics*, 1998, 12(4) : 360-360.
- [4] NEVOT L, CROCE P. Characterization for surfaces by grazing X-ray reflection application to the study of polishing of some silicate glasses[J] . *Rev. Phys. Appl.* , 1980, 15(3) : 761-780.
- [5] KIM D E, CHA D H, LEE S W. Structural characterization of a Mo/Si multilayer reflector by means of X-ray diffraction measurements[J] . *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, 15(4) : 2291-2296.
- [6] SIMEK D, RAFAJA D, KUB J. Genetic algorithm applied to multilayer structure determination[J] . *Materials Structure*, 2001, 8(1) : 16-21.
- [7] NAYAKA M, LODHA G S, NANDEDKAR R V, *et al.* Interlayer composition in Mo, Si multilayers using X-ray photoelectron spectroscopy[J] . *J. Electron Spectrometer and Related Phenomena*, 2006, 152(3) : 115-120.
- [8] COWLEY J M. *Diffraction Physics*[M] . 2nd ed. New York: North-Holland, 1986: 287.

作者简介: 喻 波(1986—), 男, 江西丰城人, 硕士, 研究实习员, 主要从事极紫外多层膜方面的研究。

E-mail: yubodisan@ 126. com