

文章编号: 1001-4322(2007)08-1317-04

X 射线反射法测量 C_xH_y 薄膜的密度和厚度*

张继成, 唐永建, 吴卫东

(中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 利用低压等离子体化学气相沉积法制备厚度不同的非晶碳氢薄膜, 采用 X 射线反射法测量了非晶碳氢薄膜的密度和厚度。实验中分别采用曲线拟合法和周期估算法计算薄膜的厚度, 两种方法测得的厚度平均差别为 5.5%, 一致性较好。利用 X 射线反射谱的临界角计算所得的 7 个样品的密度差别较小, 在 8% 之内。

关键词: X 射线反射法; 非晶碳氢薄膜; 密度; 厚度

中图分类号: TN304; TG117

文献标识码: A

在惯性约束聚变(ICF)实验中, 需要知道靶材料的密度。但由于靶材料的制备工艺差别较大, 即使是同一种材料, 不同的制备工艺所得的靶材料的密度也不相同。因此, 有必要根据实际物理实验要求, 准确测量靶材料的密度。传统测量材料密度的办法主要是称重法, 但由于 ICF 实验所用的靶的大小、厚度等都是 μm 量级, 所以使用这种办法来测量 ICF 实验所用的靶的密度误差较大, 并不适用。

X 射线反射(XRR)法可以精确地测量薄膜的表面粗糙度、薄膜的密度和厚度。这些参量可以从反射曲线上发生全反射的临界角、反射曲线的周期结构、最大反射强度和最小反射强度等信息中分析得到^[1]。被广泛应用于薄膜的密度和厚度的测量, 特别是光学多层膜厚度的测量^[2-3]。

本文利用 XRR 测量了采用低压等离子体化学气相沉积法所制备的 C_xH_y 薄膜, 分析了薄膜的密度和厚度, 为准确测量 ICF 实验用靶的密度进行了有效探索。

1 XRR 法的基本理论

1.1 折射系数

一定波长的 X 射线照射在材料表面会发生反射和折射现象, 折射系数与物质的电子密度有关。当材料的电子密度发生变化时^[4-6], X 射线的反射和折射也会发生变化。凝聚态物质对 X 射线的折射率 n 略小于 1, 可以用一个复数表示

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

其中散射项 δ (与 X 射线的相位有关)

$$\delta = (r_e/2) N_A [(Z + f)/A] = (r_e/2) N_A \rho_e \quad (2)$$

吸收项 β (与 X 射线的振幅强度有关)

$$\beta = (r_e/2) N_A (f'/A) = \mu/4 \quad (3)$$

式中: λ 是 X 射线的波长; $r_e = 2.818 \times 10^{-15} \text{ m}$, 是电子的经典半径; N_A 是阿伏加德罗常数; Z 是原子序数; A 是原子量; ρ_e 是电子密度; μ 是物质的线性吸收系数; f' 和 f 分别是散射项修正因子的实部和虚部。

1.2 临界角

折射系数 n 略小于 1, 由斯涅耳定律可知, 存在一个临界角, 在此条件下 X 射线将发生全反射。其临界角为

$$\theta_c = (2\delta)^{0.5} \quad (4)$$

对 Cu 的 K 线($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 临界角的范围在 $0.2^\circ \sim 0.6^\circ$ 之间, 其中临界角定义为入射 X 射线方向与材料表面之间的夹角。

1.3 单层膜的 XRR 谱分析

单层膜的相关参数可以直接从反射谱分析而得到, 不必要进行繁琐的拟合和迭代计算(多层膜、周期调制

* 收稿日期: 2007-03-27; 修订日期: 2007-07-05
基金项目: 中国工程物理研究院重大基金项目资助课题(2005Z0805)
作者简介: 张继成(1976—), 男, 助研, 主要从事微加工技术研究; zhangjccaep@126.com。

膜需要迭代拟合)。

1.3.1 快速估计薄膜的厚度

对于一个清晰的周期性反射谱,薄膜的厚度 t 可以表示为

$$t = \lambda / 2 \sin \theta = 2 \lambda / q \quad (5)$$

式中: $q = 4 \sin \theta / \lambda$; θ 为反射谱的周期宽度(通常选在大于等于 4λ 处)。式(5)虽然简单,但其测量精度比一般轮廓仪的测量精度高。

1.3.2 修正的布拉格方程计算薄膜的厚度

单层膜的厚度 t 和密度 ρ 也可以从反射谱干涉曲线上的最大值和最小值通过修正的布拉格方程求得。修正布拉格方程为

$$q_m^2 = 2 (4 \lambda / \lambda)^2 + (m + m)^2 (2 \lambda / t)^2 \quad (6)$$

式中: m 为反射级数; $q_m = 4 \sin \theta / \lambda$, θ_m 是反射曲线中第 m 级的最大或者最小强度所对应的角度; m 的值为 $1/2$ 或 0 。如果薄膜的质量密度大于衬底的质量密度,最大强度处 m 取 $1/2$,最小强度处 m 取 0 。反之,最大强度处 m 取 0 ,最小强度处 m 取 $1/2$ 。以 q_m^2 为纵坐标,以 $(m + m)^2$ 为横坐标作图,可以得到一条直线。假设该直线的斜率为 L ,薄膜的厚度 t 可以从斜率 L 中得到,即

$$t = 2 \lambda / L^{0.5} \quad (7)$$

同时,折射率的散射项因子 n 和质量密度 ρ 也可以从该直线与纵轴的截距中求得,这一点可以从方程(6)中看出。

2 实验结果与分析

2.1 样品制备及测量

用低压等离子体化学气相沉积法(LPP-CVD)制备厚度不同的 7 个样品。样品制备条件为:以硅片为基底,氢气和反式二丁烯为原料,工作气压 9.8 Pa ,射频(13.56 MHz)功率 10 W 。

用 X 射线衍射仪(XRD)测量薄膜的 XRR,测量角度范围为 $0^\circ \sim 3.0^\circ$ 。由于薄膜的表面粗糙度对测量的结果有较大影响,在测 XRR 之前,用原子力显微镜(AFM)测量了薄膜的表面粗糙度。

2.2 测量结果的分析

如果薄膜的表面粗糙度较大,则薄膜的 XRR 强度降低,背景噪声增加,所以利用 XRR 表征薄膜的密度和厚度等时要求薄膜的表面粗糙度较小,且厚度在 100 nm 左右。因此,在测 XRR 之前,用 AFM 测量了薄膜的表面粗糙度。表 1 是用 AFM 测量薄膜表面粗糙度的结果。结果表明,在 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 的范围内,无论是薄膜的均方根粗糙度(R_q)还是表面平均粗糙度(R_a)均小于 1 nm ,可以用 XRR 进行薄膜的厚度和密度表征。

为了使薄膜的 XRR 周期较大,容易处理,制备样品时尽量使样品的厚度小于 100 nm 。图 1 是典型样品(S1,S2,S4)的 XRR 曲线。从图中可以看出,薄膜的 XRR 曲线峰位明显,周期结构清晰,很容易从中分析得到所需要的反射级次、入射角等数据信息。反射曲线上 0.06 附近的反射强度较低的原因是 X 射线的入射角很小,X 射线近乎平行于薄膜的表面,发生散射,从而降低了反射曲线的强度;随着入射角度的增加,散射强度减小,反射曲线的强度逐渐增加;随着入射角的进一步增加,X 射线被薄膜吸收,反射强度将逐渐减小。这就是 XRR 的强度先逐渐增大,后又逐渐减小的原因。

表 2 是从 7 个不同厚度样品的 XRR 中得到的数据,主要包括临界角、反射谱峰的级次和大小以及反射谱的周期宽度。图 2 是结合表 2 中的数据 and 公式(6)拟合得到的样品 S1,S2,S4 的修正布拉格方程的曲线,从该曲线的斜率可求得薄膜的厚度 t 。表 3 是分别利用 XRR 的临界角、反射谱峰和周期宽度等分析得到的薄膜的厚度和密度。

利用 X 射线反射谱的临界角计算薄膜密度的过程如下:临界角 θ_c 为 0.23° ,代入公式(4),求得 $\rho = 8.05 \times 10^{-6}$,利用公式(2),可以得到 ρ :CH 薄膜的密度为 $\rho = 1.25 \text{ g/cm}^3$,其中公式(2)常数 $\rho_0 = 0.154 \text{ nm}$, $f = 6$ 。

表 1 薄膜的表面粗糙度

Table 1 Surface roughness of $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}$ films

sample	R_q/nm	R_a/nm
S1	0.402	0.290
S2	0.454	0.298
S3	0.612	0.399
S4	1.464	0.772
S5	0.307	0.196
S6	0.638	0.370
S7	0.771	0.401

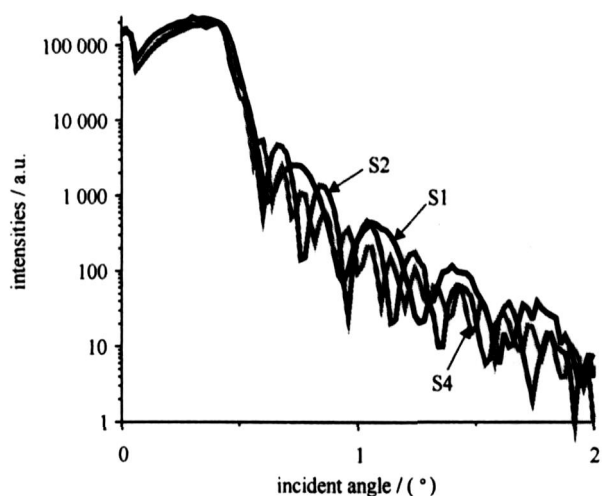


Fig. 1 XRR spectra of samples

图 1 样品的 XRR 曲线

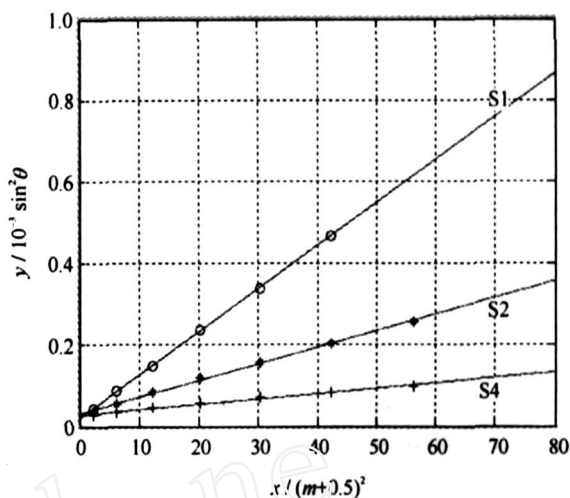


Fig. 2 Fitted line of samples according to modified Bragg equation

图 2 样品的修正布拉格方程曲线

表 2 样品的 XRR 数据

Table 2 Data from XRR spectra

sample	critical angle/ (°)	2 / (°)							period width/ (°)
		7	1	2	3	4	5	6	
S1	0.223	0.743	1.064	1.400	1.763	2.111	2.476	0.170	
S2	0.220	0.672	0.852	1.039	1.244	1.431	1.639	1.832	
S3	0.230	0.607	0.722	0.840	0.961	1.080	1.201	1.337	
S4	0.225	0.592	0.678	0.768	0.858	0.961	1.048	1.141	
S5	0.230	0.570	0.650	0.729	0.812	0.899	0.989	1.079	
S6	0.230	0.547	0.619	0.681	0.746	0.821	0.890	0.961	
S7	0.230	0.520	0.560	0.619	0.660	0.722	0.760	0.815	

从表 3 可以看出,利用临界角计算薄膜的密度时,临界角的选择一定要准确,否则可能会造成比较大的误差,因此,在实验中,入射角一般在 $0^\circ \sim 3^\circ$ 之间,入射角的变化步长尽可能小,以便取得更多的数据,减小临界角选取造成的测量误差。在本次实验中,利用临界角计算所得的 7 个 SiCH 薄膜样品的密度差别较小,在 8% 之内。

表 3 薄膜样品的密度和厚度

Table 3 Density and thickness of films

sample	critical angle/ (°)	density / (g · cm ⁻³)	slope (/ 2t) ²	t / nm	period width/ (°)	film thickness/ nm
S1	0.223	1.18	1.0587×10^{-5}	23.7	0.170	26.0
S2	0.220	1.15	4.0717×10^{-6}	38.2	0.110	40.1
S3	0.230	1.25	1.9572×10^{-6}	55.0	0.075	58.9
S4	0.225	1.20	1.3249×10^{-6}	66.9	0.065	67.9
S5	0.230	1.25	1.1626×10^{-6}	71.4	0.060	73.6
S6	0.230	1.25	8.5985×10^{-7}	83.0	0.050	88.3
S7	0.230	1.25	5.4488×10^{-7}	104.3	0.040	110.2

在 SiCH 薄膜绝大部分是由碳元素组成的,碳的密度 2.62 g/cm^3 ,电子密度 1.31 mol/cm^3 ;硅的密度 2.33 g/cm^3 ,电子密度 1.17 mol/cm^3 。因此,在用拟合法计算薄膜厚度 t 时,根据修正的布拉格公式,反射级次应该加 0.5。从表 3 中所得的结果来看,利用 X 射线反射谱的周期宽度根据公式(5)所得的薄膜厚度(见表 2)和拟合法所得薄膜的厚度(见表 3)差别在 1.5% ~ 9.7% 之间,平均 5.5%,相互吻合较好。

3 结论

材料密度的测量是惯性约束聚变实验研究中靶参数测量的重要环节,但由于实验用靶的尺寸和重量很小,目前还没有一种行之有效的测量方法。本文利用 X 射线反射谱测量了 7 个不同厚度的 SiCH 薄膜样品的密度和厚度,不同计算方法得到的结果能够相互吻合,为有效测量靶材料的密度和厚度提供了一种新途径。

参考文献:

- [1] Huang F. X-ray reflectivity studies of thin film[R]. Center for Materials for Information Technology, The University of Alabama, Tuscaloosa, AL 35487, 2005.
- [2] 杜晓松, Hak S, Rogojanu O C, 等. 氧化铬外延薄膜的 X 射线研究[J]. 物理学报, 2004, **53**(10):3510-3514. (Du X S, Hak S, Rogojanu O C, et al. X-ray study of chromium oxide films epitaxially grown on MgO. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(10):3510-3514)
- [3] 杜晓松, 杨邦朝. 外延薄膜 X 射线表征方法的新进展[J]. 功能材料, 2005, **36**(1):1-5. (Du X S, Yang B C. The progress in X-ray characterization techniques for epi-layers. *Functional Materials*, 2005, **36**(1):1-5)
- [4] Paratta L G. Surface studies of solids by total reflection X-rays[J]. *Phys Rev*, 1954, **95**(2):359-369.
- [5] Ferrari A C. Density, sp³ fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by X-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy[J]. *Phys Rev B*, 2000, **62**(16):11089-11103.
- [6] Zhang Q. Study of hydrogenated diamond-like carbon films using X-ray reflectivity [J]. *J Appl Phys*, 1999, **86**(1):289-296.

X-ray reflectivity characterization of thickness and mass density of :CH films

ZHANG Ji-cheng, TANG Yong-jian, WU Wei-dong

(*Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China*)

Abstract: Grazing-angle X-ray reflectivity (XRR) is described as an efficient, nondestructive means to measure the mass density of various amorphous carbon films down to the nanometer thickness range. Amorphous hydrogenated carbon films (:CH films) are fabricated by low pressure plasma chemical vapor deposition method. The thickness of :CH films is derived from XRR by the method of line fitting (according to the theory of modified Bragg equation) and by the period width (fringe space) of XRR. The mass density of the films is also derived from the critical angle of XRR based on the refractive theory. The results show that the thicknesses of films obtained by the two methods agree well, the average difference among them is only 5.5%. The mass density of the films' error obtained from the critical angle is 8%.

Key words: X-ray reflectivity; CH films; Thickness; Mass density