



中华人民共和国国家标准

GB/T 36053—2018/ISO 16413:2013

X 射线反射法测量薄膜的厚度、 密度和界面宽度 仪器要求、准直和定位、 数据采集、数据分析和报告

Evaluation of thickness, density and interface width of thin films by X-ray
reflectometry—Instrumental requirements, alignment and positioning,
data collection, data analysis and reporting

(ISO 16413:2013, IDT)

2018-03-15 发布

2019-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
引言	II
1 范围	1
2 术语、定义、符号和缩略语	1
2.1 术语和定义	1
2.2 符号和缩略语	3
3 仪器要求、准直和定位指南	4
3.1 扫描方法的仪器要求	4
3.2 仪器准直	7
3.3 样品准直	8
4 数据采集和存储	9
4.1 概述	9
4.2 数据扫描参数	9
4.3 动态范围	10
4.4 步长(峰定义)	10
4.5 采集时间(累计计数)	10
4.6 分段数据采集	10
4.7 降低噪声	10
4.8 探测器	11
4.9 环境	11
4.10 数据存储	11
5 数据分析	11
5.1 初步数据处理	11
5.2 样品建模	12
5.3 XRR 数据模拟	13
5.4 一般举例	14
5.5 数据拟合	17
6 XRR 分析报告中的必要信息	18
6.1 概述	18
6.2 实验细节	18
6.3 分析(模拟和拟合)程序	18
6.4 报告 XRR 曲线的方法	19
附录 A (资料性附录) 氮氧化硅晶圆测量报告示例	22
参考文献	26

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 16413:2013《X 射线反射法测量薄膜的厚度、密度和界面宽度仪器要求、准直和定位、数据采集、数据分析和报告》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由全国微束分析标准化技术委员会(SAC/TC 38)提出并归口。

本标准起草单位:中国计量科学研究院。

本标准主要起草人:王海、王梅玲、张艾蕊、宋小平。

引 言

在薄膜、设备和 X 射线波长合适的情况下, X 射线反射法(XRR)可广泛用于测量平面衬底上厚度介于约 1 nm 至 1 μ m 之间的单层和多层薄膜的厚度、密度和界面宽度。界面宽度是通用术语,通常是指界面或表面粗糙度和/或贯穿界面的密度梯度。在 X 射线辐照范围内,要求样品横向均匀。通常,表面化学分析方法提供的物质的量的信息需经转换来估计厚度。与之相比,XRR 能够提供直接溯源至长度单位的厚度。XRR 是一种强有力的薄膜厚度测量方法,并且能够溯源至 SI 单位。

第 3 章描述了适合于采集高质量镜面 X 射线反射率数据的设备的主要要求,以及为实现有用、准确测量所需要的样品准直和定位要求。

第 4 章描述了数据采集的主要内容,其目的是为了获得高质量的镜面 X 射线反射率数据且其适用于数据处理与建模。传统的数据采集是在直接操作数据输入情况下进行单次测量。然而,新近的数据采集通常是通过指令仪器来进行多次测量。除了操作模式之外,若有控制仪器的软件程序,也能通过自动化测试脚本来采集数据。

第 5 章描述了为获得有物理意义的样品重要信息而分析镜面 XRR 数据的基本原则。虽然镜面 XRR 拟合过程复杂,但可在保证质量的前提下进行一定程度且用户明了的简化。有很多专利的或非专利的 XRR 数据模拟和拟合软件包,关于它们的理论和算法描述不属于本标准范围。在适当的地方会为感兴趣的读者提供一些参考文献。

第 6 章列出了报告 XRR 实验所要求的信息,并对能够呈现 XRR 数据和结果的可能方法进行了简要总结。当可用方法不止一个时,提出首选方法。

本标准不是教科书,它是关于开展 XRR 测量和分析的标准。关于技术方面的解释说明,可查阅合适的参考文献[例如:D.Keith Bowen 和 Brian K.Tanner 合著的“X-Ray Metrology in Semiconductor Manufacturing(半导体制造中的 X 射线计量)”,Taylor and Francis,London (2006);M.Tolan 所著的“X-ray Reflectivity from Soft Matter Thin Films(软物质薄膜的 X 射线反射)”,Springer Tracts in Modern Physics vol.148 (1999);U.Pietsch,V.Holy 和 T.Baumbach 合著的“High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films to Lateral Nanostructures(从薄膜到横向纳米结构的高分辨 X 射线散射)”,Springer (2004);J.Daillant 和 A.Gibaud 合著的“X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications(X 射线和中子反射:原理和应用)”,Springer (2009)]。

本标准未考虑与 X 射线设备使用相关的安全方面问题。在测量过程中,遵守法律规定的相关安全程序是使用者的责任。

X 射线反射法测量薄膜的厚度、 密度和界面宽度 仪器要求、准直和定位、 数据采集、数据分析和报告

1 范围

本标准规定了通过 X 射线反射技术(XRR)来测量平面衬底上厚度介于约 1 nm~1 μ m 之间的单层和多层薄膜的厚度、密度和界面宽度的方法。

本方法使用单色化的平行光进行角度或散射矢量扫描。类似的考虑事项适用于使用分布式探测器进行平行数据采集的会聚光束或者扫描波长的情形,但本标准不描述这些方法。对于 X 射线漫反射技术而言,实验要求是相似的,但本标准不包括这部分内容。

测量可在具有不同配置的设备上进行。这些设备包含实验室仪器、同步辐射光束线上的反射率计以及工业中的自动系统等。

应注意的是,数据采集时,薄膜可能存在的不稳定性将会引起测量结果准确度下降。XRR 使用单波长入射 X 射线束、不能提供薄膜的化学信息,因此应注意样品表面可能产生的污染或反应。表面变化会严重影响最外层薄膜测量结果的准确性。

2 术语、定义、符号和缩略语

2.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1.1

入射角 incidence angle

入射光束与样品表面间的夹角。

2.1.2

临界角 critical angle

θ_c

入射光束与样品表面间的夹角,低于该角度时 X 射线发生表面全反射、高于该角度时 X 射线穿透到样品表面以下。

注:已知样品材料或结构的临界角能通过模拟软件或近似公式 $\theta_c \approx \sqrt{2\delta}$ 得到,其中 $1-\delta$ 为复数 X 射线折射率 $n=1-\delta-i\beta$ 的实部。

2.1.3

样品长度 specimen length

在入射和反射 X 射线平面且在样品平面内的样品尺寸。

2.1.4

样品宽度 specimen width

垂直于入射和反射 X 射线平面且在样品平面内的样品尺寸。

2.1.5

样品高度 specimen height

Z

垂直于样品平面的样品尺寸(厚度)。

2.1.6

层厚 layer thickness

衬底上某一层的厚度。

2.1.7

光束印迹 beam footprint

X 射线在样品上的辐照范围。

2.1.8

光束溢出 beam spill-off

掠入射的影响,即当部分入射射线辐照到样品以外区域,造成所测量的反射强度降低,该部分射线在样品外溢出。

2.1.9

仪器函数 instrument function

描述仪器和分辨率对所观测散射 X 射线强度影响的分析函数。

2.1.10

倒易空间 reciprocal space

在绘图距离正比于真实空间距离的倒数、角度等于实空间角度的情况下,实际样品和 X 射线间关系的一种表达方式。

2.1.11

波矢 wave vector

k

倒易空间中描述入射或散射 X 射线束的矢量。

2.1.12

散射矢量 scattering vector

q

倒易空间中给出的散射和入射波矢量之差。

2.1.13

色散平面 dispersion plane

包含源、探测器、入射和镜面反射 X 射线束的平面。

2.1.14

镜面 X 射线反射 specular X-ray reflectivity

当入射 X 射线束与样品表面之间的角度满足 $2\theta/2=\omega$ 时,与样品表面成一定角度时所测得的反射 X 射线信号。

注:测得的散射 X 射线强度以 ω 或 2θ 或 q_z 的函数表示(通常以 q_z 或 ω 的函数表示)。

2.1.15

X 射线漫反射 diffuse X-ray reflectivity

源于样品缺陷的 X 射线散射。

2.1.16

条纹 fringe

反射率数据中重复出现的极值,它源于 X 射线的干涉。

注:条纹周期与具有明显电子密度差异的单层薄膜(或多层薄膜)的厚度相关。多层薄膜产生系列叠加干涉条纹。

2.1.17

条纹对比度 **fringe contrast**

某一条纹高度最大值和最小值之差的定性描述。

注：最大值与最小值的差别越大，对比度越大。

2.1.18

电子密度 **electron density**

ρ_e

单位体积内的电子数。

注 1：XRR 通常测量电子密度，即每立方纳米体积内的电子数。

注 2：电子密度可从质量密度计算得到。

2.1.19

质量密度 **mass density**

ρ

常用的密度(单位体积的质量)。

注：质量密度单位为 kg/m^3 (或有时为 g/cm^3)。

2.1.20

吸收长度 **absorption length**

L_{abs}

透射强度下降至入射强度 $1/e$ 时的距离。

2.1.21

2theta

2θ

检测的 X 射线束与入射 X 射线束方向之间的夹角。

2.1.22

omega

ω

入射 X 射线束与样品表面之间的夹角。

2.1.23

phi

ϕ

相对于样品标称表面法线的旋转角度。

2.1.24

chi

χ

相对于样品平面与入射 X 射线束、X 射线源和探测器平面轴线的样品倾斜角度。

2.1.25

X,Y,Z 坐标系 X,Y,Z coordinate system

正交坐标系：X 轴在样品平面内，当 $\phi=0$ 时其平行于入射光束；Y 轴在样品平面内，当 $\phi=0$ 时其垂直于入射光束；Z 轴代表样品平面法线的方向。

2.2 符号和缩略语

下列符号和缩略语适用于本文件。

2θ ：检测的 X 射线束与入射 X 射线束方向之间的夹角 (2Theta, the angle of the detected X-ray beam with respect to the incident X-ray beam)

ω :入射 X 射线束与样品表面之间的夹角 (Omega, the angle between the incident X-ray beam and the specimen surface)

Φ :相对于样品标称表面法线的旋转角度 (Phi, the angle of rotation about the normal to the nominal surface of the specimen)

χ :相对于样品平面与入射 X 射线束、X 射线源和探测器平面轴线的样品倾斜角度 (Chi, the angle of tilt of specimen about an axis in the plane of the specimen and in the plane of the incident X-ray beam, X-ray source and detector)

θ_c :临界角 (Critical angle)

λ :入射 X 射线束的波长 (Wavelength of the incident X-ray beam)

ρ :质量密度 (Mass density)

ρ_e :电子密度 (Electron density)

k :波矢 (Wave vector)

q :散射矢量 (Scattering vector)

q_z :倒易空间中散射矢量在垂直于样品表面方向的分量 (经折射校正或未校正), 数值等于 $4\pi/\lambda \sin\theta$ (Scalar magnitude of the component of the scattering vector in reciprocal space normal to the specimen surface (corrected or uncorrected for refraction), $q_z = 4\pi/\lambda \sin\theta$)

σ :限定尺寸范围内的表面 (见 ISO 25178-2) 或界面宽度的均方根高度 (Root mean square height of the scale-limited surface (according to ISO 25178-2) or interface width)

L_{abs} :样品中的吸收长度 (Absorption length in the specimen)

XRR: X 射线反射法或 X 射线反射率 (X-Ray Reflectometry or X-Ray Reflectivity)

Z :样品高度 (specimen height)

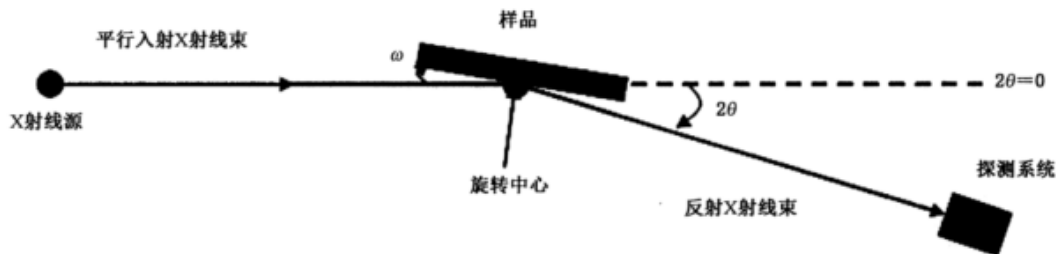
3 仪器要求、准直和定位指南

3.1 扫描方法的仪器要求

3.1.1 示意图

束斑尺寸及其定位的主要要求在于样品 (ω) 和探测器 (2θ) 的旋转轴应具有同轴中心。

图 1 给出了 XRR 设备的平行光束和扫描装置基本示意图, 聚焦光束和分布式探测器的情形未在图中给出。



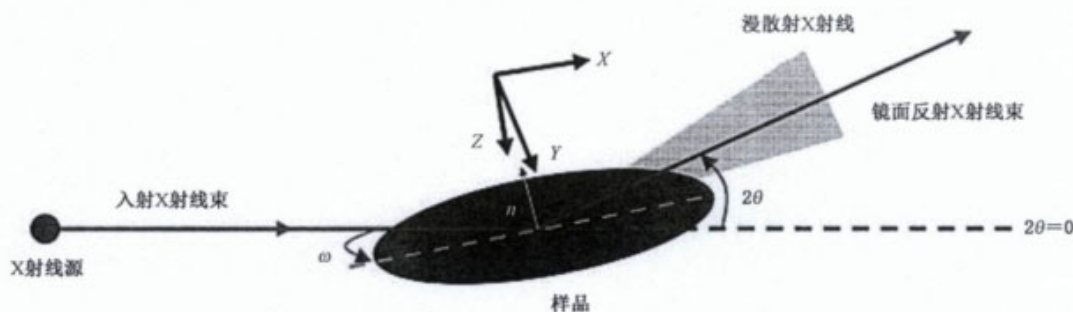
说明:

ω —— 样品表面与入射 X 射线束之间的夹角;

2θ —— 探测的 X 射线束与 $2\theta=0$ (入射 X 射线束的延长线) 之间的夹角。

图 1 典型扫描 XRR 实验装置示意图, 投影平面 (色射平面) 内包括 X 射线源、探测器、入射和镜面反射 X 射线束

图 2 给出了扫描 XRR 实验装置的立体示意图,同时标出了漫散射和镜面反射 X 射线束。



说明:

ω —— 样品表面与入射 X 射线束之间的夹角;

2θ —— 探测的 X 射线束($2\theta=0$)与感兴趣的反射 X 射线束(探测光束)之间的夹角。

图 2 镜面和漫反射 X 射线束示意图

3.1.2 入射光束的要求和建议

3.1.2.1 入射光束的要求

下列要求应适用于采用平行光束的扫描方法。类似的考虑事项适用于采用聚焦光束的平行数据采集方法。

- 入射光束在实验期间应是稳定的(或者能被补偿)。
- 入射光束一般应是单色化的。波长色散 $d\lambda$ 应满足条件 $d\lambda < \lambda d\theta / \tan(\theta_m)$, $d\theta$ 为光束发散度、 θ_m 通常是仍能观察到条纹时的最大入射角度。
示例:如果入射光束 Cu K α 辐照($\lambda=0.154\ 1\ \text{nm}$)角度发散为 50 弧秒且条纹在 3.5° 入射角下可观测到,则 $d\lambda$ 需小于 $0.035\ \text{nm}$ 。
- 如果光束不足够平行,光束发散就限制了最大可检测厚度。实际上,最大可测厚度不小于 $\lambda / 6\sin(d\theta)$, $d\theta$ 为合适样品的光束发散度。对于通常的实验室设备,该极限值为几百个纳米。
- 由于反射强度在临界角之上时快速下降,入射强度应高于本底几个数量级。在临界角之下,将发生全反射。在临界角之上,非常平滑表面上的反射强度以正比于 q_z^{-4} 的速度下降,且在粗糙或/和有梯度的表面上反射强度下降更快。

3.1.2.2 入射光束的建议

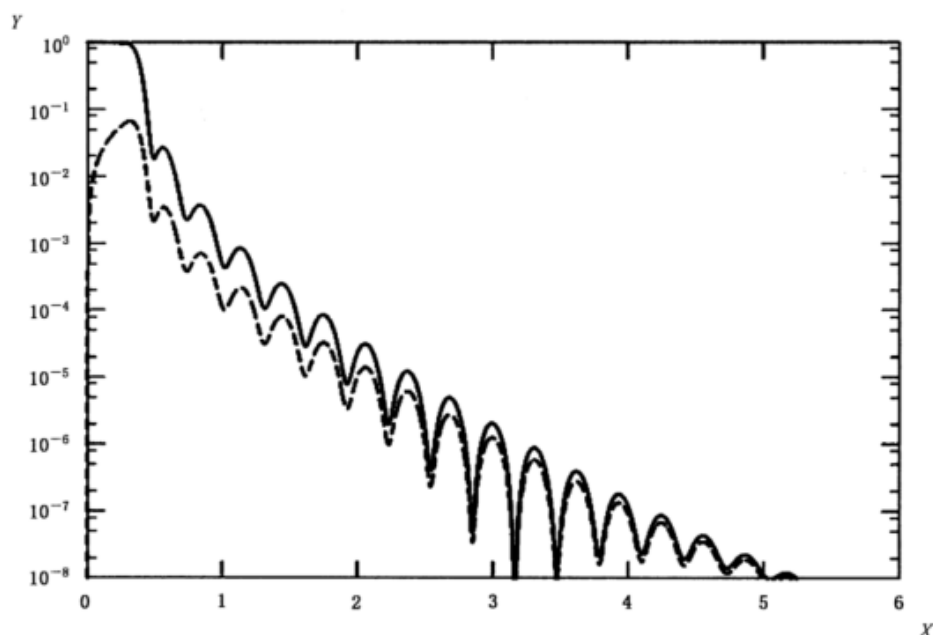
下列建议关系到采用平行光束的扫描方法。类似的考虑事项也关系到采用聚焦光束的平行数据采集方法。

- 在辐照区域内(光束印迹区),样品应是横向均匀的且能被探测器观察到。这可通过控制入射和散射光束狭缝和/或在样品下垫入楔形物等来实现。
- 光束溢出应最小化。当样品角度在临界角附近及以上时,这一点特别重要。相对于样品长度而言,光束宽度应合适以使得当样品角度在约 75% 临界角(最好小于该数值)以上时没有光束溢出(见图 3)。

注:当样品平行于光束($\omega=0$)时,光束覆盖整个样品。光束印迹随着入射角的改变而变化,除非狭缝或楔形物的位置随着扫描而发生改变。

- 对于给定尺寸的样品,最大可接收光束宽度能够通过几何计算得到。
- 如果样品非常小,满足所建议的要求或许是不切实际的。在此情形下,得到的密度和界面宽度的准确度和精密度或许会大打折扣。

- 3) 在合理的置信度下,确定的临界角位置是必要的。如果数据分析包括薄层密度和界面宽度参数,它们才能在合理的准确度下推算得到。
- 4) 一些模拟和数据拟合软件允许输入样品尺寸和束斑尺寸,这使得即使有明显的光束溢出,仍然能够进行数据拟合。即使如此,为了拟合这一区域和获得好的密度信息方面具有高的置信度,建议光束应从临界角以下全部覆盖在样品上。
- c) 倘若在远超过临界角时未发生溢出,即使上述建议条件不能满足,反射测量数据中的条纹仍将给出准确的薄层厚度测量结果。
- d) 在测量直接光束强度用于在 ω 和 2θ 的旋转中心上准确准直样品的情况下,探测器测得的 X 射线束不应从垂直于色射平面的样品上溢出(色散平面垂直于图 1 中的平面)。



说明:

X —— q_x , 单位为 nm^{-1} ;

Y —— 强度, 任意单位。

实线(—)代表样品 Si_3N_4 (厚度 20.0 nm, 表面粗糙度 0.6 nm)/Si(体相, 界面宽度 0.3 nm)的模拟镜面反射率, 未考虑仪器函数

虚线(---)代表样品 Si_3N_4 (厚度 20.0 nm, 表面粗糙度 0.6 nm)/Si(体相, 界面宽度 0.3 nm)的模拟镜面反射率, 考虑仪器函数(源和探测器狭缝 0.5 mm, 样品 10 mm)

注: 小尺寸样品临界角的位置不清晰且可能发生明显的偏移, 从而影响反射率强度随样品角度增加而下降的速率。在分析中如果不能准确考虑仪器函数, 得到的粗糙度或界面宽度将受影响。条纹的位置不受影响, 因此厚度分析能顺利进行。

图 3 考虑与未考虑仪器函数时样品 Si_3N_4 (20.0 nm)/Si(体相)的模拟镜面反射率

3.1.3 样品的要求和建议

3.1.3.1 样品的要求

应满足以下基本要求:

——XRR 是一种对近表面敏感的技术, 因此应仅使用表面不会被改变的方法来放置或处理样品, 或者在解释数据时考虑表面变化。表面变化可能由接触、机械或化学抛光等引起。

3.1.3.2 样品的建议

应遵循以下基本建议：

- 探测器所观察光束辐照区域内的样品应是横向均匀的。
- 光束以远低于临界角的角度以及高于该角度入射时，光束应完全覆盖在样品内。建议以最大 75% 临界角角度入射的入射光束应完全辐照在样品内。
- 样品不应明显弯曲，否则准直精密度和数据质量将大打折扣。最小化弯曲的影响能够通过最小化样品上的光束辐照区域来实现。建议以最大 75% 临界角角度入射的入射光束应完全辐照在样品内。弯曲样品的数据分析或许能够实现。一些数据拟合模型能够考虑样品的弯曲影响。获得的厚度值或许能有足够的准确度，但界面宽度和密度的准确度较差。
- 样品表面和界面(在适用情况下)应光滑，均方根(rms)粗糙度或界面宽度应小于或近似等于 L_{abs}/θ_c 。粗糙度和界面宽度的详述见 5.2.1。通常 σ 应小于 5 nm(大于 5 nm, 应用特定的模型进行分析)，最好小于 3.5 nm。在表面或界面粗糙度太高的情况下，反射光的强度会随着样品角度的提高而快速下降，且反射测量数据不能给出有用的材料信息。在界面宽度非常大时，用于数据拟合的模型也缺乏可靠性。

3.1.4 测角仪的要求

应满足以下基本要求：

- 要求有机械准直良好且稳定的 X 射线测角仪。
- 对于扫描配置， ω 和 2θ 轴应能够保持以 $\Delta(2\theta)=2(\Delta\omega)$ 的比例间隔移动。通常，保持千分之一精密度的比值是足够的。
- ω 和 2θ 间隔应足够小以实现在单个厚度条纹上至少采集 5 个数据点。更加复杂样品要求更多的数据点。
- 样品高度(Z) 在 ω 和 2θ 轴的旋转中心上应能够准确设置。
- 样品台倾斜角度(X) 应能够实现样品与入射光束狭缝平行。

3.1.5 探测器的要求

应满足以下基本要求：

- 探测器响应在实验期间应是稳定的。
- 对于单次扫描所采集的镜面反射数据，探测器角度分辨率应能区分镜面反射和漫反射。建议设置探测器的接收狭缝(在适用情况下)来匹配入射光束的宽度和发散。
- 为实现探测器信号在数据范围内的线性(或线性化)，要求探测器在整个反射强度范围内(几个数量级)能够线性(或线性化)响应，或者在数据范围内的合适部分采用校准衰减系统限制探测强度。利用衰减因子对不同部分的数据进行归一化。

注：对于这里的镜面反射要求，与垂直于色散平面(即垂直于图 1 所示示意图的平面)的平面没有区别。反射强度在该方向上通过积分得到。

3.2 仪器准直

准直检查可能是特定设备自动化例行程序的一部分。假定散射辐照的狭缝是准直的。应满足以下基本要求：

- 调节 X 射线源狭缝宽度使溢出最小化(实验室设备通常为 0.1 mm~0.2 mm)。
- 确保没有多余的物体阻碍了源与探测器之间的光束。样品和样品固定台应在光束范围之外。
- 从探测器狭缝明显宽于(宽很多倍)源狭缝的位置开始操作。

d) 入射 X 射线束的中心应位于样品和探测器轴的旋转中心上。

注：利用现代的控制软件，校正轴的运动时考虑非理想化仪器准直是可能的。

e) 设置探测器狭缝宽度使得接收角近似于入射光束发散度。这通常意味着在实验室设备上，设置探测器狭缝宽度与源狭缝宽度一致或者比源狭缝宽度宽 20%。

f) 扫描探测器角度使其横穿入射光束。峰应是近似对称的单一最大峰。找出最大峰的中心位置（近似位于质心）。将探测器移至该位置并准确设置 $2\theta=0$ 的位置。

3.3 样品准直

设备及其控制可包括自动样品准直、数据采集和常规分析，以及采用其他准直方法，例如测距仪或位置监测器。下列程序描述了在一准直的仪器上如何将一样品相对于 X 射线束进行准直的过程。

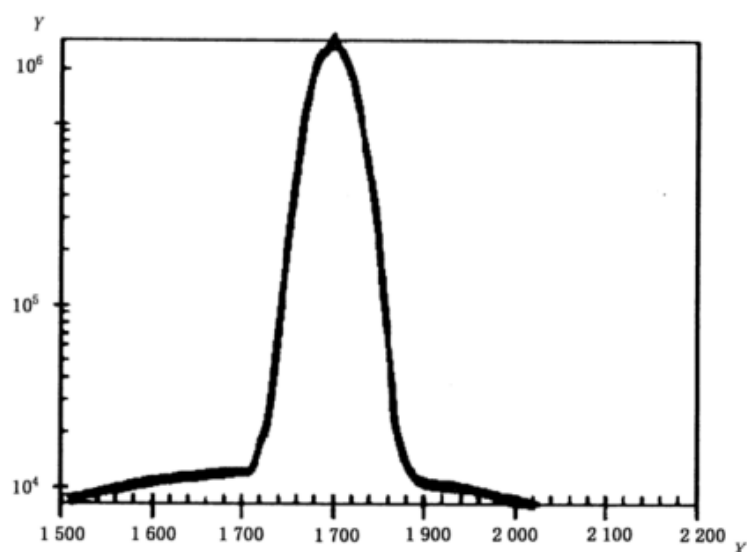
- a) 仪器应正确准直，即合适的狭缝宽度、入射光束准确地位于旋转中心之上、探测器角度 $2\theta=0$ 正确地设置在入射光束上。
- b) 校准样品表面与入射光束之间的角度 ω ，使得零设置相当于样品表面近似平行于入射光束。
- c) 如果使用楔形物，应仔细设置它在 Z、X 方向及倾斜垂直光束方向（在适用情况下）的位置。该项操作在调整样品位置后进行。同时应查阅制造商推荐的操作说明。
- d) 尽可能地在合适的和可重复的方位将样品固定在样品台上，例如缺口或平面朝下、或者与裂边平行或垂直于光束方向。
- e) 在适用的情况下，将 X 射线发生器功率设定在制造商推荐的操作水平上，保证稳定运行。
- f) 调节 χ 使得样品表面名义上垂直于源、入射光束和探测器的平面。
- g) 将样品移至测量所要求的 X、Y 和 ϕ 位置。确保没有多余的物体（例如样品固定部件）干扰入射和反射光束。
- h) 首先确保 Z 的位置能使入射光束通过样品时不受阻碍。
- i) 如果需要，在光束中插入衰减器使得探测强度很好地位于探测器的线性或线性化响应范围内。全光束强度记为 I_{full} 。
- j) 改变 Z 将样品移入光束中，直至观察到约 $1/4 \sim 1/5$ 的全光束强度，即改变 Z 使得观察到的光束强度约等于 $1/4 \sim 1/5$ 的 I_{full} 。
- k) 调整 ω 直至观察到最大强度。如果最大强度超过全光束强度的一半，则返回步骤 j)。
- l) 扫描 ω 以更加精确地找到最大强度的位置，并将 ω 设置在此。
- m) 设定 χ 。改变 Z 直至入射光几乎消失（强度约等于全光束强度的 2%）。
- n) 在名义位置两侧扫描 χ 。
- o) 将 χ 设定在扫描图的最小位置处。
- p) 改变 Z 直至 $I_{\text{observed}} = I_{\text{full}}/2$ 。
- q) 再次扫描 ω 并将其设置在最大强度处，此时强度应是 $I_{\text{full}}/2$ 。
- r) 如果需要，微调 Z 和 ω 直至 ω 扫描时的最大强度等于 $I_{\text{full}}/2$ 。样品这时平行于入射光束且被其覆盖一半。由于光束位于 ω 和 2θ 的旋转中心上方，样品表面这时也位于旋转中心上方。
- s) 为定义光束和降低散射而在一些 XRR 设备上调整楔形物接近于样品是标准做法，尽管为获得高质量数据这在所有设备上并非必要的。如果使用楔形物，则在该点上进行调整。特定构型设备的相应程序是特定的，这里不讨论。
- t) 调整 2θ 至明显高于临界角的某一角度，但此时应有足够的镜面反射光束强度，即强度远高于探测器的本底水平。调整 ω 至 2θ 的一半。

注：如果采用 Cu K α 射线或类似辐射源，通常调节 2θ 至 $0.5^\circ \sim 1.0^\circ$ (1 800 ~ 3 600 弧秒) 是合适的。

- u) 反射强度通常远低于直接入射光束强度。为在探测器的线性或线性化响应范围内测得清晰的强度，调整或移走衰减器（在适用情况下）。如果强度太低，降低 2θ 角直至出现明显的信号，但

是不要使得 2θ 角过于接近临界角。

- v) 当样品满足镜面反射条件时,在足够范围内扫描 ω 轴以观察到清晰的峰。然后,将 ω 设置在最高强度的点上(见图 4)。这将在镜面反射条件下改善样品的角度设置,也比依赖设置样品表面平行于入射光束更加精确。
- w) 返回步骤 p) 并再次检查半光束位置。如果半光束位置改变,收起楔形物(如果使用)并再次从步骤 p) 依次检查。
- x) 对于有 $\omega - 2\theta$ 或 $\theta - 2\theta$ 轴的仪器,再次校准该轴至一半 2θ 值可能是有意义的;对于有 $2\theta - \theta$ 轴的仪器,再次校准该轴至 2θ 值可能是有意义的。然而,仪器控制或许不能进行这些校准。至此样品校准完成,准备进行扫描。



说明:

X —— ω , 单位为弧秒;

Y —— 强度, 单位为 cps。

注: 由于原始数据通常以角度单位和原始强度标尺来采集, 该图未以归一化的强度对 q_s 来作图。

图 4 2θ 固定于 3 600 弧秒(1°)时 ω 的镜面扫描

4 数据采集和存储

4.1 概述

X 射线发生器应在适宜的环境条件下按照制造商的规范稳定运行。开启 X 射线发生器时,需特别注意给予合适的时间以使得电子设备和 X 射线达到稳定工作的条件,具体参照制造商的开机程序。

4.2 数据扫描参数

为了数据采集,要求 ω 和 2θ 角能改变或可扫描。在每个数据采集点应满足 $\omega = \theta$ 的镜面角度条件。

扫描时间是获得完整扫描所需要的时间。只要可能,建议计算扫描时间,或者至少估算扫描时间。当使用多次扫描或自动化脚本采集数据时,这一点尤为重要。

每一点的采集时间可保持固定或者可变化(累积计数)(见 4.5)。

4.3 动态范围

建议扫描从 $\omega = \theta = 0^\circ$ 开始,达到本底水平时结束。遵循该建议将允许最佳数据分析。然而,为了减少扫描时间,针对特定的要求能够扫描采集有限范围内的数据。

降低扫描时间的可靠替代方法是数据采集时进行多次扫描。多次扫描对相同条件下不同扫描采集的数据进行平均,从而改善统计数据。

4.4 步长(峰定义)

4.4.1 固定间隔扫描

ω 和 2θ 角的间隔应能足够小以使得在单一厚度条纹上采集至少 5 个数据点。对于更加复杂的样品,要求采集更多的数据点。

- 当条纹对比度较好时,单一条纹上有 5 个数据点对于快速分析明确定义的单层样品是足够的。
- 通常建议在单一条纹上采集 7 个数据点,根据具体需要可采集更多的数据点。
- 如果样品是多层薄膜结构,反射率数据会出现重叠和干涉条纹,为准确说明条纹形状,每一条纹上需要采集更多的数据点,以便于分析区别出多层结构。

以固定间隔的步长进行扫描是相当普遍的。

4.4.2 连续扫描

当以固定的数据采集速度(数据采集时间)采集数据时, ω 和 2θ 角需能以固定的速度连续改变,以代替以间隔扫描模式在每一点采集数据。

采用连续扫描方法时,条纹上数据点的采集条件应与 4.4.1 相同。

由于该方法优化了采集和扫描时间,当使用快速动态探测器对具有简单结构的样品进行大动态范围测量时,建议使用该方法。

4.5 采集时间(累计计数)

采集时间可保持固定,也可变化,后者也称为累计计数方法。

固定采集时间方法即以相同的时间间隔采集每一数据点。

在累计计数方法中,当每一数据点的计数达到阈值后,终止采集。这种情况下的算法考虑了探测器的死时间校正,可用于再次归一化所采集的数据。只要可能,当最大采集时间被固定和需要考虑阈值计数时,建议使用混合方法。阈值的选择应保证探测器的线性。

例如,由于镜面反射强度呈指数快速下降,当在扫描的初始阶段从 0° 开始进行数据采集时,计数率较高。累积计数上限有利于降低总扫描时间。与之相反,远离临界角区域的高角度测量或者测量较粗糙样品时,可考虑采用固定采集时间方法;否则,累积计数上限将要求更长的采集时间且不会改善信噪比。

4.6 分段数据采集

若可能,建议单次扫描从 $\omega = \theta = 0^\circ$ 开始,当本底水平达到满足分段扫描要求时结束。

分段或有限范围数据扫描是在动态范围内有限区域的部分扫描,其覆盖初始和最终角度镜面条件定义的有限角度范围。

为了能够整合分段扫描数据和重构全范围扫描,建议对每一分段扫描至少采集一个重叠点数据。

4.7 降低噪声

在数据采集集中,计数数目遵循泊松统计。控制计数时间是降低噪声的关键。然而,定量 XRR 分析

可接受的最低噪声取决于不同的分析情况,分析情况包含但不局限于以下情形:

- XRR 实验的基本目的(即质量控制或基础科学研究);
- 样品的复杂性(即理想均匀单层或复杂混合材质薄膜堆叠结构);
- 可用的 X 射线源强度(即实验室密封的 X 射线管或同步加速器辐射源);
- 可行的实验时间(即高产出条件或长时间实验)。

由于本标准不能解释说明所有可能的情况,因此本标准未能就特定实验的最低可接受噪声给出定量指导。然而,用户应认识到通过提高计数和/或 X 射线强度来降低噪声将能提高任何 XRR 结构测定的最终可靠性。

4.8 探测器

配置实验室 X 射线源的大多数仪器使用计数探测器(例如,基于 NaI 的闪烁计数器)。对于高强度的源(例如,同步加速器辐射源),以光电压模式使用半导体二极管探测器。暗电流要低(<1 pA)且稳定。本标准中所有关于计数率的评述不适用于这些半导体二极管探测器。

4.9 环境

应注意保障数据采集过程中的环境。通用、保守的原则是在整个数据采集过程中应没有外部源的变化。最通常的外部源包括温度、湿度、压力、气氛(例如气体)和振动。应尽可能减少振动。减振可能的解决方法包括将仪器安装在防振的地基上,或者将光束光学系统、测角仪和探测器臂安装在重、稳且硬的支撑地基上。

4.10 数据存储

4.10.1 数据输出格式

根据仪器制造商的通常做法,采集的数据以图的方式实时地显示在显示屏上,扫描结束后所采集的数据保存和存储在控制仪器的计算机内。

尽管制造商通常使用专用的数据格式,但只要可能,建议按照 ASCII 代码形式将数据保存成两列,一列记录所采集数据点的角度位置(ω 或等效 2θ , 或等效散射矢量分量 q_z),另一列记录相同角度位置上的探测计数。

4.10.2 文件头

建议存储文件中包括文件头和所采集的数据,且二者被清晰地分隔开。通常,文件头处于存储文件的开始部分,所采集的数据之前。文件头应包括数据分析和报告所需的扫描参数和条件。

5 数据分析

5.1 初步数据处理

最终拟合结果的质量和可靠性主要取决于输入数据的质量。

开始拟合数据前,建议对原始数据进行一些处理。

- a) 若使用逆数据分析方法(也称作模型无关方法),首先应扣除散射影响。若使用模型相关方法进行数据拟合,散射影响可在拟合之前扣除或者作为拟合过程的一个变量。散射影响指的是所有或部分影响因素(恒定本底、漫散射等)。
- b) 强度归一化:将每个数据点的强度除以全光束强度。

- c) 仪器函数(包括入射光束的分辨率对样品散射的影响)包括两种极限情况:
 - 1) 经验曲线(如高斯或 Pseudo-Voigt 函数)与每个点的数据形成卷积关系;
 - 2) 入射光束的数学全解析描述与每一数据点的数据形成卷积关系。
- d) 被辐照样品区域的几何校正(光束印迹、样品尺寸)。
- e) 对于由晶体结构引起的布拉格衍射峰,采取清除处理,或者在 XRR 数据拟合过程中避免对该扫描区域的拟合。

5.2 样品建模

5.2.1 概述

XRR 数据分析有两种方法,这两种方法可以相互替代:a) 模型相关法(反复试验拟合法)和 b) 模型无关法(根据相位复原来反推从而提出解决方案)。

- a) 模型相关法预先建立一种具有薄层状的物理结构,每层都有相应的物理参数(厚度、密度和界面宽度)。
- b) 模型无关法首先对散射的 X 射线进行相位补偿,然后依据探测到的反射 X 射线强度重建电子密度曲线。该方法对样品结构不进行预先推测或假设。

建议使用模型相关法,由于该方法可给出可靠结果,从而证明模型有效。一旦模型错误,结果当然不可靠。本标准使用模型相关法,模型无关法在此不作进一步讨论。

样品的初步模型应该是基于已知物理信息得到的名义模型。已知物理信息包括生长条件、现有基础上的已知材料信息、通过其他方法获得的信息、尤其表面上的污染和氧化信息。对初步模型进行完善可能使事情变得更加复杂。为了提供可接受的拟合,建议使用最简单、有物理意义的可操作模型。拟合出的数据应保证足够可靠,从而能证明复杂模型的正确性。

当样品为多层膜结构时,可以合理地利用函数关系将每层之间的部分拟合参数联系起来,这样可以降低拟合过程中的自由参数数量。

5.2.2 界面宽度模型

真实界面具有粗糙度,即界面坐标在垂直方向上与平均表面的差异。总的来讲,有两种区别明显的表面粗糙度^[1]:

- a) 与平均表面成小倾斜角的轻微表面起伏,范围可达几百纳米(见图 5);
- b) 与平均表面成大倾斜角的微观表面粗糙不平,范围介于原子长度量级到几纳米(见图 5)。起伏与粗糙不平之间的截止波长是 X 射线反射的相干长度(ISO 25178-2)。

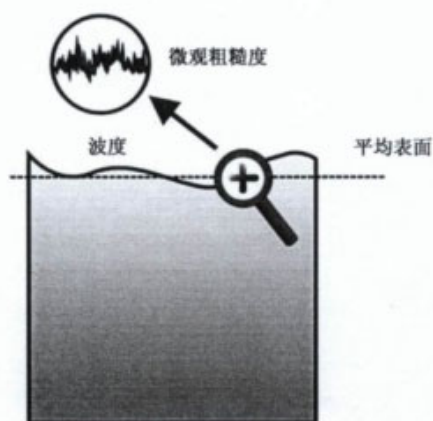


图5 波度与微观粗糙度示意图

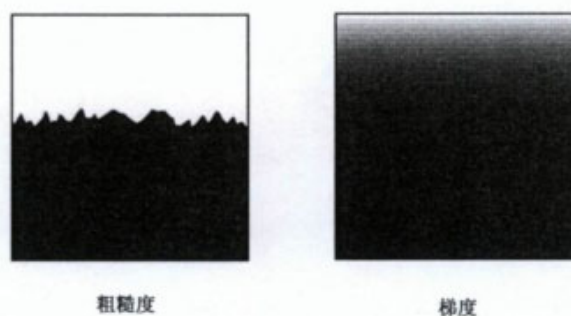


图6 表面粗糙度与梯度示意图

图6给出了粗糙界面和梯度界面的区别,粗糙界面具有局部尖锐的折射率分布,梯度界面具有平滑的折射率分布。梯度界面因材料的相互混合而成。粗糙界面和梯度界面均可引起垂直于界面方向的折射率变化^[1]。

与理想情况相比,粗糙界面和梯度界面均会造成 XRR 镜面反射衰减速度加快。粗糙界面和梯度界面不能通过 XRR 的镜面反射来区分。粗糙界面可造成背离镜面反射方向的强度散射,梯度界面则不会。漫散射(非本标准的范围)可用来识别这两种界面的贡献。

文献中有多种粗糙度或界面宽度模型。模型的选择取决于所研究样品预期的界面粗糙特征。在建模过程中,界面宽度明显大于膜层厚度的情况也是可能的。这种情况看似不合理,但是确实会构建出合理的密度分布图。在这种情况下,应特别注意采用物理意义合理的方法来解释说明所要报告的拟合结果。这类样品的更详细分析可通过测量其漫反射来实现。

对于与均方根 σ 统计不相关的粗糙度而言,建议使用突变界面模型。突变界面的影响可通过引入 Debye-Waller 或 Nevot-Croce 因子来考虑^[1,2]。

对于具有梯度界面的样品而言,梯度界面具有与本征关联的粗糙度且其均方根粗糙度约等于 L_{abs}/θ_c (L_{abs} 为吸收长度, θ_c 为全外部反射的临界角),建议使用过渡层模型。这种界面宽度可通过解析函数(正切函数、线性函数、误差函数、正弦函数、指数函数等)来建模。当均方根粗糙度非常大时(通常超过 5 nm, σ 远大于 L_{abs}/θ_c),应采用特定的模型^[3]。

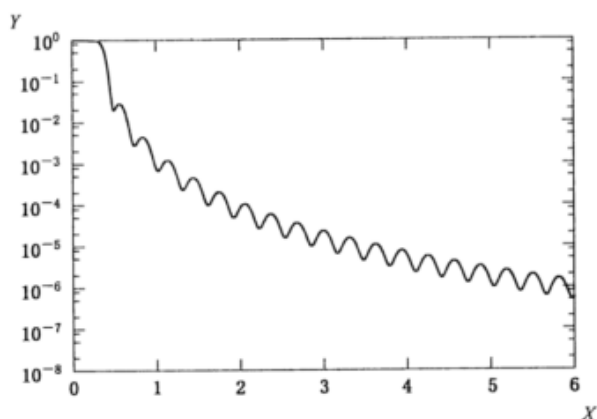
5.3 XRR 数据模拟

模拟 X 射线从样品中散射的过程有两种基本方法:运动学理论和动力学理论^[1,2]。建议使用动力

学理论,原因在于它对过程给出更完整的描述。X 射线反射率模拟软件可由 X 射线测量设备供应商和同步加速器用户协会获得。在某些情况下,相关信息通常可从相关网站下载得到。

5.4 一般举例

这里给出了一些根据动力学理论模拟镜面反射率数据的例子,用以说明对样品不同参数数据的影响。除特别说明外,图 7 至图 12 均为理想情况。



说明:

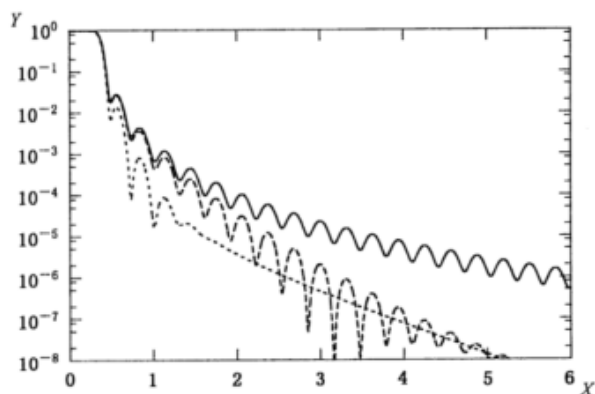
X —— q_z , 单位为 nm^{-1} ;

Y —— 强度, 任意单位。

实线(—)代表样品 Si_3N_4 (厚度 20.0 nm)/Si(体相)

注: 强度可如图对 q_z 作图, 也可对角度作图。通常将反射强度作归一化处理, 如图所示。

图 7 体相 Si 衬底上 20.0 nm 厚 Si_3N_4 层的模拟镜面反射率, Si 衬底和 Si_3N_4 层均很平整



说明:

X —— q_z , 单位为 nm^{-1} ;

Y —— 强度, 任意单位。

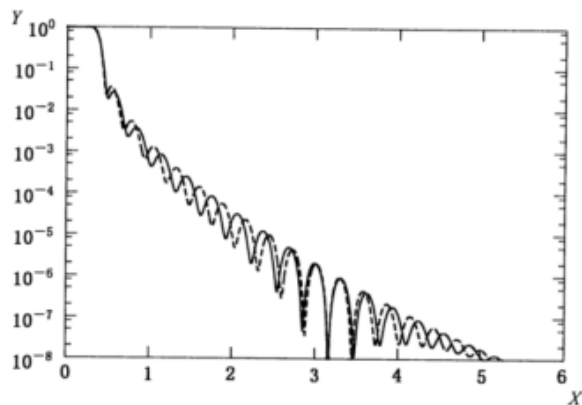
实线(—)代表很平整的样品 Si_3N_4 层

虚线(---)代表样品 ($\text{Si}_{0w} = 0.3 \text{ nm}$, $\text{top}_{0w} = 0.6 \text{ nm}$)

虚线(-.-)代表样品 ($\text{Si}_{0w} = 0.3 \text{ nm}$, $\text{top}_{0w} = 0.2 \text{ nm}$)

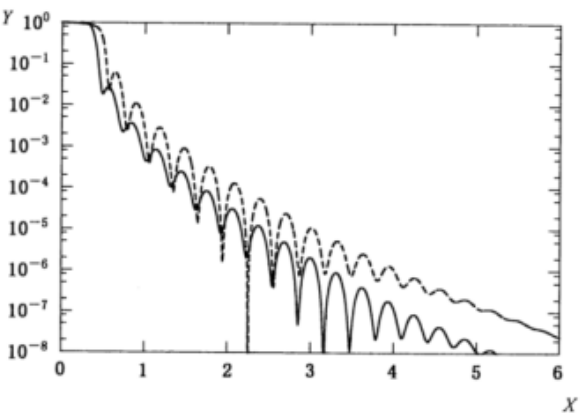
注: 随着样品角度的增大, 越来越大的界面宽度或粗糙度会造成反射强度下降越快。

图 8 Si 表面界面宽度 0.3 nm、最表层界面宽度 0.2 nm 和 0.6 nm 情况下的模拟镜面反射率(如图 7)



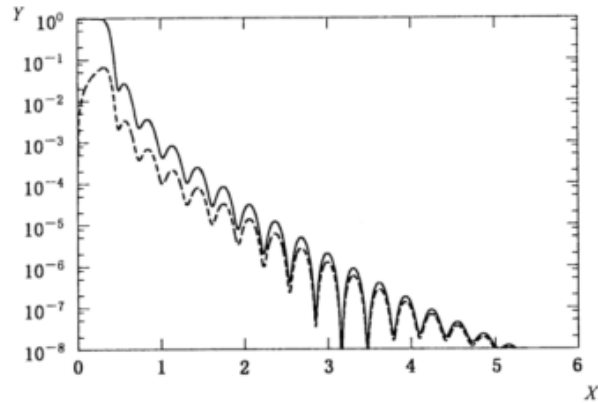
说明：
X —— q_s ，单位为 nm^{-1} ；
Y —— 强度，任意单位。
实线(—)代表厚度 20.0 nm 的样品
虚线(---)代表厚度 22.0 nm 的样品
注：较厚的薄膜在角度空间内给出较窄的条纹。

图 9 体相 Si(界面宽度 0.3 nm)上 20.0 nm 和 22.0 nm 厚 Si_3N_4 薄膜
(表面粗糙度 0.6 nm)的模拟镜面反射率



说明：
X —— q_s ，单位为 nm^{-1} ；
Y —— 强度，任意单位。
实线(—)代表厚度 20.0 nm 的 Si_3N_4 样品
虚线(---)代表厚度 20.0 nm 的 TiN 样品
注：在两种情况下，Si 衬底上的界面宽度均为 0.3 nm，最表层粗糙度均为 0.6 nm。TiN 层比 Si_3N_4 层致密，因此其临界角度较大、条纹对比度也较大。

图 10 20.0 nm 厚 Si_3N_4 薄膜和 20.0 nm 厚 TiN 薄膜的模拟镜面反射率



说明:

X —— q_s , 单位为 nm^{-1} ;

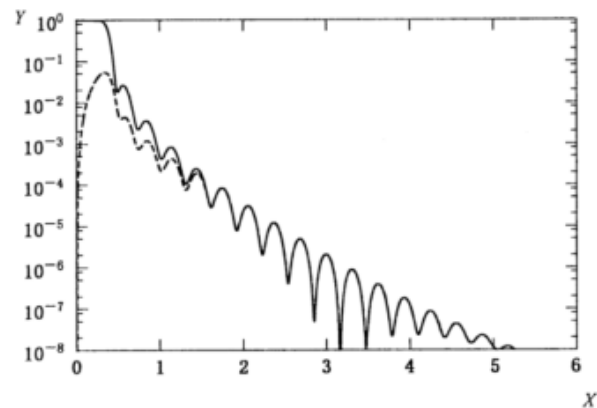
Y —— 强度, 任意单位。

实线(—)代表未考虑仪器函数时体相 Si(界面宽度 0.3 nm)上 20.0 nm 厚 Si_3N_4 (表面粗糙度 0.6 nm)的模拟镜面反射率

虚线(---)代表考虑仪器函数(0.5 mm 源和探测器狭缝, 样品尺寸 10 mm)时体相 Si(界面宽度 0.3 nm)上 20.0 nm 厚 Si_3N_4 (表面粗糙度 0.6 nm)的模拟镜面反射率

注: 小样品的临界角位置不清晰且可能明显偏移, 反射强度随样品角度增大而下降的速度会受到影响。分析过程中若没有准确考虑仪器函数, 上述因素会影响得到的粗糙度或界面宽度。条纹的位置不受影响, 因此厚度或许能顺利得到。

图 11 考虑与未考虑仪器函数时的模拟镜面反射率



说明:

X —— q_s , 单位为 nm^{-1} ;

Y —— 强度, 任意单位。

实线(—)代表很平整的样品和理想入射光束

虚线(---)代表曲率半径为 50 m 的样品

注: 此效应也依赖于仪器函数。

图 12 曲率半径 50m 样品与很平整样品和理想入射光束时的反射率, 反映了曲率半径对反射率的影响

5.5 数据拟合

数据拟合是通过重复模拟得到结果,将模拟结果与数据进行比较,进而尽可能地建立最佳拟合模型,是一种反复尝试试验技术。可选用不同的函数来衡量拟合重合度。图 13 给出了利用初始样品模型来拟合 XRR 曲线的流程图。首先将模拟数据与实验数据进行比较并计算出二者之间的差异,然后通过改变薄膜(或薄层)参数(密度、界面宽度、厚度)和外部参数(强度、本底)将模型精细优化、重新模拟和比较,重复该过程直至满足停止模拟的标准(可接受的拟合重合度、最大允许迭代次数、可接受的拟合重合度改进容差)。

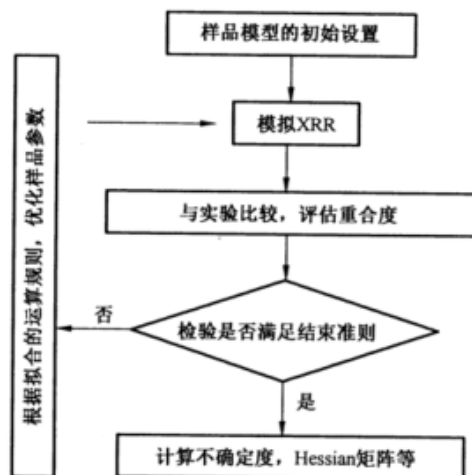


图 13 数据拟合流程图

在样品模型中,可选择一些物理参数作为拟合参数,一些参数可固定下来。当衬底的密度或其他参数已知时,建议将它们固定下来。在拟合过程中,允许拟合参数在一定范围内变化。基于标称的结构,选择物理意义合理的限值作为初始值的上限和下限。在大多数情况下,建议初始的上下限为标称值的(10~30)%。当更多的准确信息事先已知时,可设定较窄的范围。当初始信息不够可靠时,可设定较宽的范围。除了样品结构参数外,归一化因子和描述不相干散射的变量均可作为拟合参数。

如果未得到较好的拟合结果,有必要调整初始模型和/或拟合参数的上下限,进而重新拟合。

优化模型的方法很多。为了提高拟合效率以及得到复杂案例的可靠解决方案,先进的程序(专利的和非专利的)得到了研发,这些程序的完整描述不在本标准的范围内。

一般来说,在 XRR 曲线拟合过程中薄膜厚度是最敏感的参数,因此通常采用的方法中首先包含对厚度参数的拟合。若可能,该方法根据厚度振荡周期(Δq 以 $2\pi/\Delta q$ 表示)来估算初始值。首先,固定粗糙度和薄膜密度。通过某些一致性好的拟合后,可单独得到粗糙度和密度或者二者的组合。哪些参数该固定、哪些参数该变化,主要取决于所用的拟合模型。当粗糙度和厚度非常接近最终结果时,通常最后拟合薄膜密度。在某些情况下,完全不知道薄膜密度信息,此时最好利用一些预定义的薄层界面(有时是等间距的)首先将薄膜密度拟合出来。开始时固定薄膜厚度,等到密度拟合完成后再进行优化调整。如果拟合模型为周期性的超晶格,建议拟合厚度周期和厚度比值。如果体系具有不同的单层,通常先固定粗糙度和密度,然后拟合单层的厚度。

拟合过程是否终止取决于预先设定的结束标准。在没有前期试验的情况下,建议连续拟合直至拟合重合度数值稳定才终止拟合,此时即使再经过几百次迭代拟合效果也无明显改进。其他可用的结束标准包括定义完成拟合的迭代次数或者最佳模型趋于稳定。

采用 Hessian 矩阵计算拟合过程产生的最终拟合结果统计误差和不确定度,此处不包含系统误差

和仪器误差在内。矩阵中的对角线项代表拟合参数的标准偏差,反映出参数的精密度。非对角线项表示拟合参数之间可能存在的联系,它与样品模型的可靠性相关。例如,薄膜的粗糙度可能与其厚度有关系。最终拟合参数的误差和不确定度通过数据拟合软件计算得到,应表示成包含相关系数和包含因子的合成方差;相关系数是指 Hessian 矩阵中的相关系数,包含因子是指每一拟合值所在合适置信区间的包含因子。强烈建议按照《测量不确定度评定与表示》来表达每一拟合值的不确定度^[13]。

系统误差主要取决于所选模型的优劣和样品本身的质量。无论如何,若模型合理正确,较好样品的厚度误差通常不会超过百分之几,见参考文献^[11,12]。

优化拟合重合度函数有很多算法规则。例如遗传算法、模拟退火算法、Levenberg-Marquardt 算法和 Simplex 算法。这些算法可分为两类:Levenberg-Marquardt 和 Simplex 算法是局部最小化算法,模拟退火和遗传算法是基于寻找优化问题的全局最小值。不同优化方法原理的全面介绍见参考文献^[4~6]。关于这些算法细节的综述见参考文献^[7~10]。为了获得最佳拟合结果,可联合使用多种算法进行拟合,也可单独尝试采用不同的算法进行拟合,然后将得到的结果进行比较。

当使用动力学理论进行数据拟合时,最终拟合结果的质量和可靠性基本取决于输入数据的质量。

6 XRR 分析报告中的必要信息

6.1 概述

作为一般的准则,任何科学报告都应包含能够复现实验过程的全部必要信息。因此,一个完整的 XRR 分析报告应包括关于设备和实验细节的恰当描述。XRR 数据的建模和拟合过程并不简单,因此报告模拟和拟合过程时应同样考虑一些细节的恰当描述。附录 A 给出了一个报告的例子。

6.2 实验细节

报告 XRR 实验时,应包含下列重要的实验细节:

- a) X 射线波长(通常用 nm 或 Å 表示,同步辐射源时的光子能量通常用 eV 或 keV 表示);
- b) X 射线源的尺寸和形状;
- c) 所用辐射的衰减因子(若适用);
- d) 入射全光束强度和探测器本底(均可用计数/秒表示);
- e) 入射光束和散射光束的具体条件(单色器、狭缝、准直器和其他光学元件):
 - 1) 特性;
 - 2) 距离;
 - 3) 狭缝尺寸;
- f) 入射光束的发散程度及其在样品上的横截面积;
- g) 探测器类型;
- h) 样品细节(样品长度和准直狭缝决定溢出角度,因此在报告 XRR 实验时不应被忽略);
- i) 扫描参数—积分时间(注明是否恒定)、起始角度、步长、终止角度和单位;
 - 1) 若使用分段扫描,应详细给出每段的信息。
- j) 其他重要的实验细节(例如,外界环境条件温度、大气压、湿度等和腔体或加热/冷却台)。

6.3 分析(模拟和拟合)程序

与实验因素相比,实验数据的拟合对薄膜性质测定的影响是不可忽略的^[11]。因此,强烈建议全面描述分析和拟合程序。下列信息对于以建模为基础的方法尤为重要:

- a) 任何对原始数据的处理。

- b) 层状结构的初始模型。最终结构的确定与层状结构初始模型的选择密切相关。任何有助于初始模型选择的信息都应包含在报告中。初始模型的建立需要输入信息,这些信息可能来源于对样品制备过程的事先了解、文献,也可能来源于采用其他补充表征技术对样品的分析以及对同一 XRR 数据采用模型无关方法分析得到的结果。
- c) 计算方法和拟合算法。报告应简要地指明所用的计算方法和所用的拟合算法类型。如果使用商业化软件或定制软件,应在报告中注明。
- d) 拟合参数和固定参数。没有必要同时拟合所有表征多层膜结构的参数。在恰当的时候,一些参数可以固定为初始值。
- e) 数据范围。应当具体给出数据拟合的范围。
- f) 迭代次数。
- g) 模型最终参数。报告应给出决定薄膜堆砌结构的所有参数数值。对于块状衬底上的 N 层结构,有 $3N+1$ 个参数应该给出:每层的厚度和密度($2N$)和层间的界面宽度($N+1$)。值得注意的是,最终决定 XRR 曲线的物理参数是电子密度分布曲线。当薄膜的化学成分已知时,质量密度可由电子密度导出。条件允许的情况下,建议报告质量密度。
- h) 密度分布曲线。建议在报告中给出最终的拟合密度分布曲线(密度随深度的变化)。
- i) 拟合参数的统计不确定度。
- j) 拟合重合度。拟合过程中使用的参数,其数值可作为考察结果可靠性的证据。

如果分析不是基于薄膜结构模型,而是采用一种直接的逆运算方法(跟模型无关)来分析数据,则这种方法的细节和最终的密度(质量密度或电子密度)分布曲线应在报告中体现出来。

6.4 报告 XRR 曲线的方法

6.4.1 自变量和因变量

建议使用归一化强度与散射矢量 q_z (单位可为 nm^{-1} , 多数情况下使用 $\text{\AA}^{-1}$) 来展现 XRR 扫描数据。归一化强度通常用反射强度除以直接全光束强度得到。该方法能够对仪器函数进行准确的解释。XRR 数据随散射矢量 q_z 的变化这种表达方式可对使用不同波长的人射光束得到的数据进行直接比较。

无论如何,归一化强度也可使用反射强度除以最大测得强度得到。在这种情况下,可能遗漏仪器函数的重要信息。此外,如果最大测量强度对应的角度大于临界角,数据物理意义的重要性可能会大打折扣。

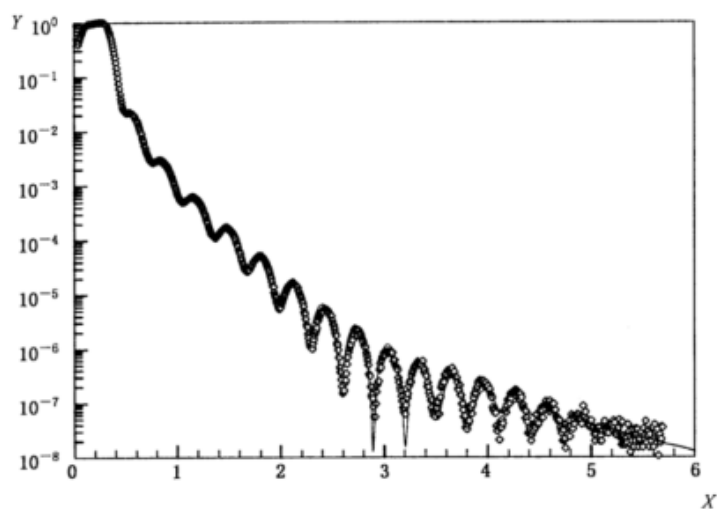
无论散射矢量是否进行过折射的校正,都应在图示中注明。应当注意到,即使 q_z 是由相同间隔的角度转换得到的,其间隔也并不相同。

无论如何,有时 XRR 曲线的纵轴为反射强度(归一化或非归一化)、横轴为 ω 或者 2θ 。值得注意的是,X 射线源和探测器的位置是相对于样品法线方向呈对称分布的,因此这两种表示方法本质上是完全相同的。角度 ω 和 2θ 用国际单位弧度或其倍数单位(如毫弧度)来表示,角度也可用度或其倍数单位(如弧秒)来表示。

6.4.2 XRR 数据的图示画法

典型的 XRR 曲线的动态范围覆盖几个数量级,因此常用对数坐标来表示反射强度(见图 14)。有时将测得的反射率乘以 q_z^4 非常有用。使用这种方法后,曲线的振荡部分被增强,相似曲线的差异变得明显(见图 15)。在同一图中画多个 XRR 曲线会造成曲线的重叠,进而影响清晰地表达。将曲线在纵轴方向上做恒定常数的偏移后,可将多个曲线画在同一图中。由于使用对数坐标来表示,反射数值应乘以恒定因数,此恒定因数通常是 10 的指数倍(见图 16)。

拟合曲线应重叠在实验数据(常用符号表示)上用实线表示。



说明:

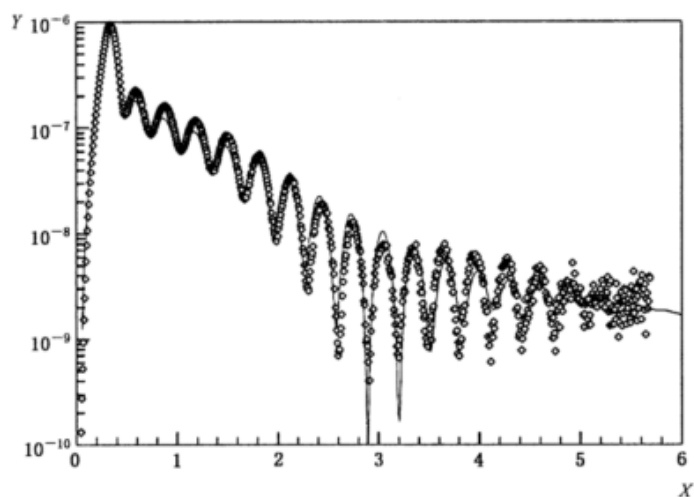
X —— q_z , 单位为 nm^{-1} ;

Y —— 强度, 任意单位。

符号($\diamond$)代表实验数据

实线(—)代表拟合曲线

图 14 Si(100)衬底上 20.0 nm 厚 Si_3N_4 薄膜镜面反射率的实验数据和拟合曲线
(强度随散射矢量 q_z 的变化)



说明:

X —— q_z , 单位为 nm^{-1} ;

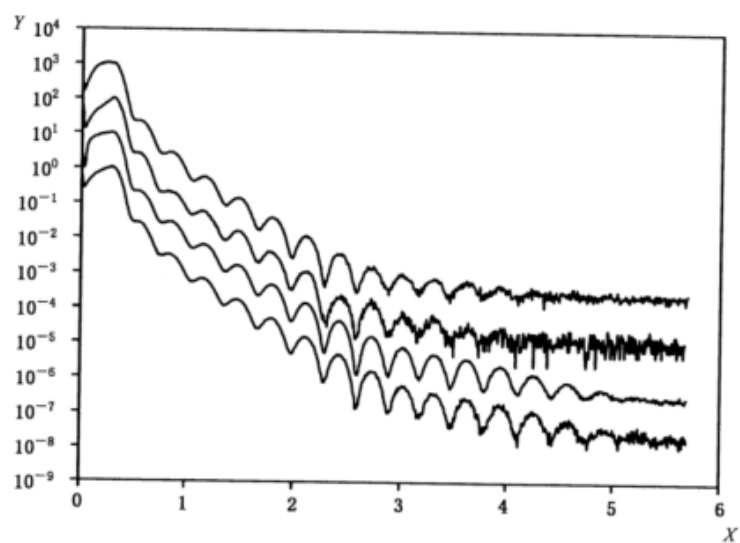
Y —— $I \times q_z^4$, 任意单位。

符号($\diamond$)代表实验数据

实线(—)代表最佳拟合曲线

注: 在此图中可看到拟合数据和实验数据之间的细微差别, 而在图 14 中则看不到。

图 15 Si(100)衬底上 20.0 nm 厚 Si_3N_4 薄膜镜面反射率的实验数据和拟合曲线
(强度乘以 q_z^4 随散射矢量 q_z 的变化)



说明:

X —— q , 单位为 nm^{-1} ;

Y —— 强度, 任意单位。

注: 四条曲线对应四个不同的实验, 每条曲线在纵轴方向上做恒定因数的偏移以增加可读性。

图 16 Si(100)衬底上 20.0 nm 厚 Si_3N_4 薄膜镜面反射率的实验数据

附录 A

(资料性附录)

氮氧化硅晶圆测量报告示例

2007 年 10 月 3 日 10 时 28 分 15 秒, X 射线实验室对 Si_3N_4 薄膜样品 ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$) 进行了 X 射线反射率(XRR)测量。该样品标称结构为:硅衬底上有一层厚度为 1 nm 的二氧化硅和一层厚度为 20 nm 的氮化硅。

实验细节

- X 射线实验设备采用铜靶作为辐射源,其在电压 40 kV、电流 40 mA 的工作条件下可长时间精确聚焦成 $0.04 \times 8 \text{ mm}^2$ 。
- Cu $\text{K}\alpha_1$ 射线的波长 λ 为 0.154 06 nm。
- 附件铝滤光器放置于探测器狭缝和探测器窗口之间。探测器强度范围在低限 11 000 计数/秒(每秒的循环数)和高限 80 000 计数/秒之间时,滤光器的衰减因子为 $(1.00 - 5.31 - 27.8 - 148)$ 。
- 初始光束强度为 998 000 计数/秒,本底强度为 1.0 计数/秒。
- X 射线束经抛物面多层面镜和两个 Ge(220)双晶体(Bartels 单色器)分别单色化和准直后,使得输出光束的发散度处于 0.003° 。

初始光束受 $0.4 \times 8 \text{ mm}^2$ 狭缝限制,其横断面为矩形。

在样品之后、探测器之前,采用 $0.6 \times 10 \text{ mm}^2$ 探测器狭缝。

初始光束狭缝与样品之间的距离为 14 cm,样品与探测器狭缝之间的距离为 9 cm。

——由于入射光束的发散度很小(0.003°),辐照在样品上的光束宽度为 0.4 mm、高度为 9 mm。

——反射光束强度经放置在探测狭缝与探测窗口之间的自动旋转铝滤波片过滤后,由闪烁探测器进行采集记录。

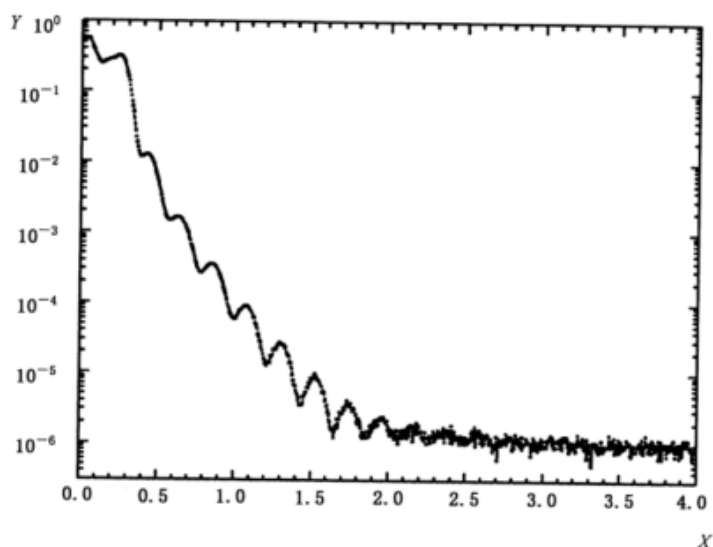
样品尺寸为 $41 \times 40 \text{ mm}^2$,样品长边与光束平行。样品长 41 mm、光束宽度 0.4 mm,使得光束在 0.58° 的位置发生溢出。

样品垂直于测角仪放置,实验装置的散射平面处于水平方向。

——采用 $\omega - 2\theta$ 扫描模式, ω 范围 $0^\circ \sim 4^\circ$ 、步长 0.005° ,以每点 40 s 的恒定扫描速率来进行全部数据采集。实验过程中测得的数据除以初始光束强度进行归一化处理。

分析(模拟和拟合)程序

图 A.1 给出了将测得的原始数据除以初始光束强度进行归一化处理的结果。



说明:

X —— ω , 单位度;

Y —— 反射率。

实线(—)代表原始测量数据

图 A.1 14# 样品 Si_3N_4 的归一化原始数据

原始数据的处理

将原始数据除以初始光束强度得到归一化数据,并将入射角偏移 -0.042° 来修正 ω 失准的偏差。

由于界面粗糙度或宽度很小,不需要对不相干的信号进行扣除。由于分辨率函数的角度宽度等于 0.003° 的发散角度,且其远小于膜厚振荡周期,因此分析过程中不需考虑分辨率函数的形状。

本底、初始光束和小入射角时的样品溢出影响都包含在模拟模型中。

初始模型

使用硅衬底上的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 薄层模型来进行数据模拟和拟合。 Si_3N_4 和 SiO_2 薄层的初始厚度分别定为 19.5 nm 和 1.0 nm。顶层 Si_3N_4 和 SiO_2 层的初始粗糙度或界面宽度分别定为 0.77 nm 和 0.41 nm。

Si 衬底的粗糙度或界面宽度固定为 0.25 nm。 Si_3N_4 层和 SiO_2 层的初始密度分别定为 2.80 g/cm^3 和 2.20 g/cm^3 , Si 衬底的密度定为 2.33 g/cm^3 。

计算方法和拟合算法

通过标准矩阵光学方式对镜面 XRR 数据进行计算^[1]。根据 Nevot-Croce 准则,利用衰减因子将界面粗糙度或宽度引入到模型中。采用 Marquart-Levenberg 最小二乘拟合算法^[1]对数据进行拟合和统计分析。

使用实验室自行研发的拟合软件进行数据分析。

拟合参数和固定参数

两薄层的厚度和两上部界面层的粗糙度或宽度作为自由拟合参数并进行改进。在拟合过程中同时固定 SiO_2 层和 Si 衬底的密度,对 Si_3N_4 层的密度进行拟合。

数据范围

在拟合过程中,粗糙度或界面宽度的拟合范围为 0.2 nm~0.9 nm, Si_3N_4 薄层的厚度拟合范围为 10 nm~30 nm, SiO_2 薄层的厚度拟合范围为 0.5 nm~2.0 nm, Si_3N_4 薄层的密度拟合范围为 $2.70 \text{ g/cm}^3 \sim 3.29 \text{ g/cm}^3$ 。为了降低样品的溢出,仅选用入射角范围处于 $0.3^\circ \sim 3.5^\circ$ 间的测试数据,每个数据点通过 $(1/\text{反射率})^{1.5}$ 的权重进行了修正。拟合数据点总计为 641 个。

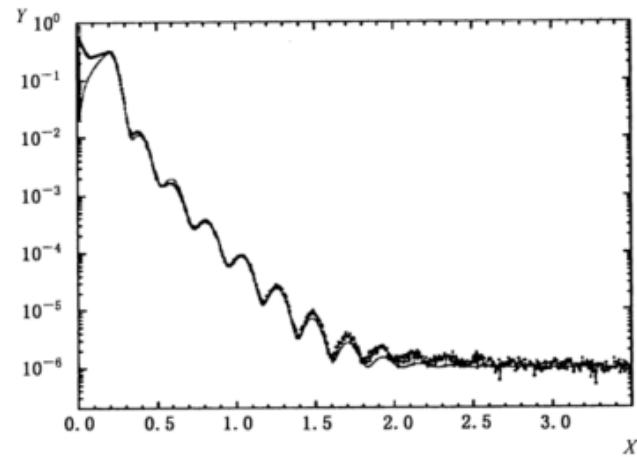
迭代次数和最终参数

表 A.1 给出了经过 17 次迭代后的最终参数。

表 A.1 最终数据拟合结果

	粗糙度或界面宽度/nm		厚度/nm		密度/(g/cm ³)	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
Si ₃ N ₄	0.80	±0.02	19.67	±0.05	2.87	±0.14
SiO ₂	0.65	±0.07	0.89	±0.12	2.20	—
Si	0.25	—	∞		2.32	—

最终残差平方和为 26.5。图 A.2 为根据最终拟合参数获得的拟合反射率曲线。

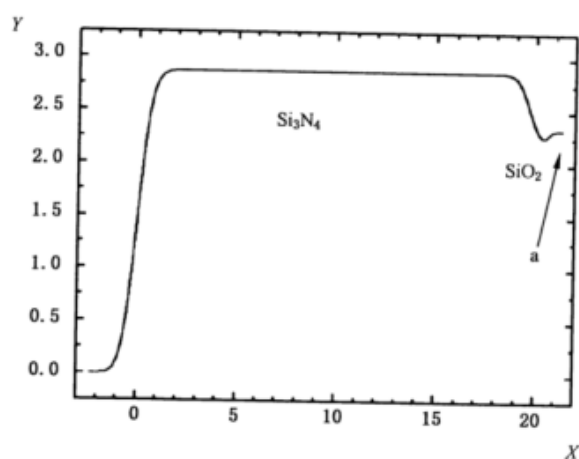


说明：
X —— ω , 单位度；
Y —— 反射率。
符号(■)代表测量数据
实线(—)代表拟合数据

图 A.2 14# 样品 Si₃N₄ 的最终拟合反射率

密度分布

图 A.3 给出了根据拟合参数得到的模拟密度分布曲线。



说明:

X —— 距离表面的深度, 单位 nm;

Y —— 密度, 单位 g/cm^3 。

实线(—)代表根据最终拟合参数获得的模拟密度分布

符号(a)代表 Si 衬底

图 A.3 模拟的密度分布曲线

参 考 文 献

- [1] Pietsch U., Holy V., Baumbach T. *High-resolution X-ray scattering*. Springer, 2004
- [2] Daillant J., Gibaud A. eds. *X-ray and Neutron Reflectivity*. Springer, 2009
- [3] Feranchuk I.D., Minkevich A.A., Ulyanenko A.P. About non-Gaussian behaviour of the Debye-Waller factor at large scattering vectors. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2003, 24 p. 21
- [4] Ulyanenko A., Omote K., Harada J. The genetic algorithm: refinement of X-ray reflectivity data from multilayers and thin films. *Physica B*. 2000, 283 p. 237
- [5] Ulyanenko A., Sobolewski S. Extended genetic algorithm: application to X-ray analysis. *J. Phys. D Appl. Phys.* 2005, 38 p. 235
- [6] Wormington M., P anaccione C., Matney K. M., Bowen D. K. Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1999, 357 pp. 2827~2848
- [7] Nelder J. A., Mead R. A simplex method for function minimization. *Comput. J.* 1965, 7 p. 308
- [8] Levenberg K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Q. Appl. Math.* 1944, 2 p. 164
- [9] Kirkpatrick S., Gelatt C. D., Vecchi M. P. Optimization by simulated annealing. *Science*. 1983, 220 p. 671
- [10] Goldberg D. *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Addison-Wesley Longman, Bonn, Vol. 1, 1989
- [11] Colombi P. et al. Reproducibility in X-ray Reflectometry: Results from the first world-wide round robin experiment. *J. Appl. Cryst.* 2008, 41 pp. 143~152
- [12] Matyi R. J. et al. The International VAMAS Project on X-ray Reflectivity Measurements for Evaluation of Thin Films and Multilayers—Preliminary Results from the Second Round-Robin. *Thin Solid Films*. 2008, 516 pp. 7962~7966
- [13] ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of measurement—Part 3; Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995)
- [14] ISO 25178-2, Geometrical product specifications (GPS)—Surface texture: Areal—Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters