

# 同步辐射小角 X 射线反射和 慢正电子湮没表征 low-k SiO<sub>x</sub> 薄膜\*

周春兰 王丹妮 马创新 王宝义 魏龙<sup>1)</sup> 何庆 贾全杰

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

**摘要** 利用射频磁控溅射方法制备了低介电常数材料多孔非晶 SiO<sub>x</sub> 薄膜, 溅射压强从 1Pa—3Pa 变化, 傅立叶变换红外吸收光谱测得  $x$  的范围为  $1 \leq x \leq 1.6$ . 同步辐射 X 射线反射 (XRR) 测量结果显示了随着溅射压强的增大, 薄膜的孔隙率 (体积比) 从 6% 上升到 24%, 同时估计了薄膜的厚度. 慢正电子湮没多普勒展宽测量探测了薄膜中的缺陷分布信息, 结果显示随着溅射压强的增加, 薄膜中的  $E'$  中心缺陷增加, 其抑制了电子偶素的生成, 从而使  $S$  参数呈下降趋势, 利用 VEPFIT 程序对正电子湮没结果进行了拟合, 得到的膜厚与 XRR 结果较为接近.

**关键词** 同步辐射 XRR 慢正电子束流 磁控溅射 SiO<sub>x</sub> 孔隙

## 1 介绍

非晶硅氧化物的应用领域极为广泛, 如作为气体阻隔涂层<sup>[1]</sup>, 传感器<sup>[2]</sup>, 发光器件<sup>[3]</sup>, 和下一代的超大规模集成电路中的低介电常数 (low-k) 绝缘膜<sup>[4]</sup>. 氧化硅薄膜的缺陷和纳米尺寸的孔隙会影响其应用性能, 如在发光器件中, SiO<sub>x</sub> 薄膜的发光效应源于体内的氧空位缺陷, 作为 low-k 材料, 薄膜中的孔隙对于获得低的介电常数有直接的关系, 同时, 薄膜的热稳定性及电学性能都有影响. 因而, 研究硅氧化物的缺陷和孔隙有着重要的意义.

慢正电子湮没技术进行的是多普勒能谱展宽测量, 其基本原理是在正电子和电子湮没的过程中, 遵守能量守恒原理, 电子和正电子所具有的动量, 转变为湮没光子所具有的动量, 而发生湮没的正电子在经过热化之后, 只处于热振动状态, 动量几乎为 0, 因而湮没放出的  $\gamma$  光子带着湮没位置处电子的动量分布信息. 用  $S$  参数表示慢正电子湮没多普勒展宽测量的结果, 它是多普勒展宽能谱中  $2\gamma$  湮没光子 511keV 光峰的中心区域计数与总的能谱计数的比值. 对于存在  $E'$  中心 ( $\equiv \text{Si}^{\cdot}$ ) 的缺陷,  $S$  参数会比满足化学计量比、无缺陷的二氧化硅薄膜的

低<sup>[7]</sup>. 这是由于  $E'$  的存在会抑制正电子 - 电子的自旋反平行的束缚态 p-Ps 的生成. p-Ps 的自湮没会使 511keV 能峰变窄, 因此, 如果减少了 p-Ps 的生成, 511keV 能峰就会变宽,  $S$  参数相应就会降低.

X 射线反射 (XRR) 是一种很好的非损伤性的研究薄膜的工具, 它可以给出在样品表面的电子密度深度剖面图. XRR 被认定为是一种有效的表征薄膜厚度, 表面和界面粗糙度和单层薄膜、多层薄膜的密度的方法. 通过 XRR 测量得到材料的密度, 从材料的密度确定 low-k 多孔材料的孔隙率已经有文献报道<sup>[8,9]</sup>. 按照 Fresnel 方程, 在入射角大于临界角之后, X 射线的反射强度与入射角的四次方成反比, 因而要获得较好的实验结果, 就必需需要高强度的 X 光, 同步辐射光能够提供此条件.

硅氧化物薄膜利用射频磁控溅射方法制备的, 这种方法制备的氧化硅薄膜含有顺磁性缺陷, 例如  $E'$  中心, 这种缺陷已经通过在室温下利用电子自旋共振 (ESR) 方法确定<sup>[10]</sup>. 本实验工作显示了通过改变溅射时的 Ar 压强, 可以在薄膜中得到不同大小的孔隙率. 通过 XRR 确定了薄膜的孔隙率大小, 结合慢正电子湮没多普勒展宽测量薄膜中的缺陷信息. 利用两种方法对薄膜的厚度进行了对比.

\* 国家自然科学基金 (19927001) 资助

1) E-mail: weil@mail.ihep.ac.cn

## 2 实验

Si(100) 基底上沉积硅氧化物是在 FJL560 型高真空磁控与离子束联合溅射设备(沈阳科学仪器厂)上进行的,利用射频电源进行溅射,Φ60 大小的 SiO<sub>2</sub> 晶体靶材(99.99%)。溅射之前镀膜室的压强为  $5 \times 10^{-4}$  Pa,工作气体 Ar 的流量为 20sccm,工作压强从 1Pa 变化到 3Pa,功率固定在 150W。SiO<sub>x</sub> 薄膜的成分通过傅立叶变换红外吸收光谱(FTIR)确定,x 值在 1.0 到 1.6 之间。

X 射线反射实验是在北京同步辐射装置(BSRF)X 射线漫散射实验站上进行的。其主要的设备是五圆衍射仪和 NaI(Tl) 闪烁探测器、位置灵敏器等不同的探测系统。进行的是低角反射实验,利用漫散射实验站五圆衍射仪中的  $\theta$  圆,  $2\theta$  圆来进行扫描测量。实验中扫描的方式选择的是微分  $\theta/2\theta$  扫描(镜面反射模式,例如,入射角等于出射角)。由于全反射角附近 X 射线的反射强度高,使得探测器的计数达到饱和而不能真正地反应出样品的反射率值,因而在图中给出的反射率曲线的横坐标不是从  $\theta=0$  的角度开始,而仅是保留了离饱和区较远的区域。测得的反射强度作为入射角度的函数。X 射线的波长为  $1.54\text{\AA}$ ,测试是在室温下进行的。非镜面反射背底通过  $\theta/2\theta$  偏置(偏置角  $0.2^\circ$ )扫描模式测得,从镜面反射的数据中扣除背底就得到最终的结果。

慢正电子湮没实验是在北京<sup>22</sup>Na 慢正电子束流装置上进行的,它是自行研制并组装的一套利用在材料内部正负电子相互作用、湮没机制来研究表面、界面缺陷的物质结构表征工具。装置采用的放射源为<sup>22</sup>Na,在正电子源前方放置由金属 W 网组成的慢化体,正电子注入到慢化体中,经过热化后从金属表面发射出来,由慢化体前方的 100V 栅极电压将经过慢化的正电子引出。采用  $B \times B$  余弦线圈能量分析器选择合适能量的正电子,钨铜合金屏蔽其余正电子和其余  $\gamma$  光子,经过漂移管型静电加速管进行加速(0—30keV 连续可调)。正电子在整个运动过程都受磁场的约束,整个装置内部处于真空度为  $10^{-6}$ — $10^{-7}$  Pa 的高真空。本仪器进行的测量方法为多普勒展宽正电子湮没能谱测量,这是一种基本的研究电子动量分布的技术。

## 3 实验结果

对制备的非晶硅氧化物薄膜通过傅立叶变换红外分析测量分析成分。对于热生长的 SiO<sub>2</sub> 薄膜,Si-O 键的伸缩振动吸收峰大约在  $1075\text{cm}^{-1}$ ,Si-O 键的旋转吸收峰处于  $800\text{cm}^{-1}$  附件。SiO<sub>x</sub> ( $x \leq 2$ ) 薄膜,Si-O 伸缩振动吸收峰在  $965 - 1075\text{cm}^{-1}$  之间变化<sup>[11]</sup>,利用经验公式,配位数  $x$  的值可以获得:

$$x = 0.02 \times (\nu_{\text{Si-O}}) - 19.3,$$

式中  $\nu_{\text{Si-O}}$  为 Si-O 的伸缩吸收频率,计算得出的不同压强下制备的薄膜地配位数如表 1 中所示。

图 1 表示 X 射线反射测量的结果,当 X 射线波长为  $\lambda = 1.54\text{\AA}$  时,硅基底的全反射临界角  $\theta_{\text{Si}} = 0.22^\circ$ ,非晶热生长的 SiO<sub>2</sub> 的密度取为  $2.22\text{g/cm}^3$ ,对应的临界角为  $0.21^\circ$ 。在 XRR 曲线中,薄膜表面的粗糙会使整个曲线的强度逐渐降低,而界面的粗糙会使 Kiessig 边缘逐渐衰减。在进行数据处理的过程中,因为关心的是整个薄膜是否存在微孔隙,因而没有对薄膜的密度分布做分析,只是通过薄膜的平均密度,得到孔隙的信息。对于界面的信息没有考虑。

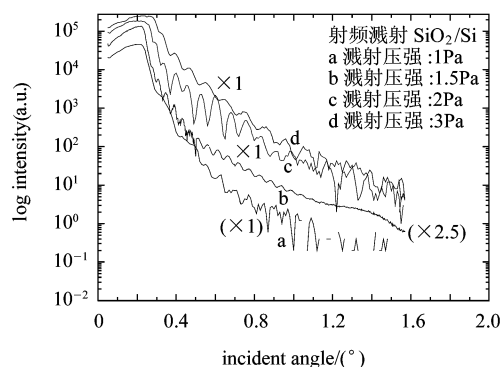


图 1 小角 X 射线反射实验数据

在利用薄膜全反射临界角计算薄膜的密度时,在薄膜中引入孔隙后,改变了薄膜的电子密度,相应的临界角也发生了变化。利用关系<sup>[12]</sup>:

$$\alpha_c = \lambda(\rho)^{1/2} \times 1.64 \times 10^{-3}, \quad (1)$$

式中  $\lambda$  是 X 射线的波长,单位  $\text{\AA}$ , $\rho$  是材料的密度( $\text{g/cm}^3$ ),得到不同溅射压强下得到的薄膜的密度。密度的误差值通过关系式

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 2\left(\frac{\delta_l}{\alpha_c}\right), \quad (2)$$

计算的结果如表 1 所示.

随着入射角的增大,曲线开始出现振荡,这部分称为 Kiessig Fringes,根据振荡峰位的周期性,可以估计薄膜的厚度以及界面厚度. 估计薄膜厚度的计算式<sup>[13]</sup>

$$d = \frac{\lambda}{2 \times (\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}, \quad (3)$$

表 1 SiO<sub>x</sub> 薄膜的 FTIR, XRR 和慢正电子湮没结果

内容 样品	XRR 结果			x(FTIR)	VEPFIT 拟合结果	
	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	膜厚/nm	孔隙率		膜厚/nm	S 矢量
1Pa	2.10 ± 0.20	55.1 ± 2.6	6%	1.6	51.1 ± 1.24	0.467175(0.000257)
1.5Pa	2.05 ± 0.05	84.0 ± 1.0	9%	1.5	81.5 ± 2.95	0.465605(0.000211)
2Pa	1.90 ± 0.18	55.1 ± 2.6	14%	1.0	50.4 ± 2.16	0.46346(0.000179)
3Pa	1.72 ± 0.16	49.0 ± 2.6	22%	1.0	42.9 ± 3.82	0.462371(0.000222)

正电子湮没多普勒展宽测量的结果 S 参数随着正电子能量的变化关系如图 2 所示. 正电子在材料中的注入平均深度满足指数关系

$$\bar{Z}[\text{nm}] = \frac{A \times E_p^n[\text{keV}]}{\rho[\text{g/cm}^3]},$$

其中  $\bar{Z}$  是具有一定能量的正电子在材料中的平均深度分布, A 是一个常数参量, 经验值为 40,  $E_p$  是正电子的能量,  $\rho$  是材料的密度<sup>[15,16]</sup>; 对于一般材料来说, 指数  $n$  取为 1.6<sup>[15]</sup>.

由于正电子在材料中有扩散现象, 在结果的 S(E) 曲线中, 可以表示在正电子注入到材料一定深度处范围湮没的信息, 表述为材料的缺陷深度分布信息. 如图 3 中所示, 随着正电子能量从 0keV 增加到 2keV 附近, S 参数逐渐减少, 到一个稳定的值, 这个值就是薄膜的 S 参数值, 这对应着正电子从样品膜表面到膜内的湮没过程. 随着压强的增加, 薄膜的 S 参数有下降的趋势, 具体的 S 参数值通过 VEPFIT 程序拟合获得. 随着正电子能量的增加, S 参数逐渐增加, 最后到了一个更高的稳定值 0.515 - Si 基底的 S 参数, 逐渐增加的 S 参数是由于注入到 Si 基底的正电子扩散到 SiO<sub>x</sub> 薄膜中所致. 随着注入能量的增加, 正电子在 Si 体内湮没的比例增加, 因而 S 参数也逐渐增加, 最终完全在 Si 内湮没, 表现为一个稳定的 S 参数. S(E) 曲线很好地表现了薄膜/基底结 VEPFIT 程序对 S(E) 曲线进行拟合, 得到 SiO<sub>x</sub> 薄膜对应的 S 参数, 采用膜层结构进行拟合: 分别拟合表面和 SiO<sub>x</sub> 薄膜、Si 基底的 S 参数, 对正电子在这两层物质中的扩散长度和薄膜厚度也进行了拟合, 得到正电子在 SiO<sub>x</sub> 薄膜中的扩散长度在 10nm 左右, Si 中的扩散长度在 200nm 左右, 得出的

$\theta_1$  和  $\theta_2$  是反射率曲线上相邻两振荡峰的角度,  $\lambda$  是 X 射线的波长. 按照  $\frac{\Delta d}{d} = \left(\frac{\delta\alpha_1}{\alpha_c}\right)$  计算误差. 在本工作中, 只对薄膜的厚度进行了估计, 结果如表 1 所示. 从 XRR 的结果中得到的薄膜平均质量密度, 计算薄膜的孔隙率<sup>[14]</sup>.

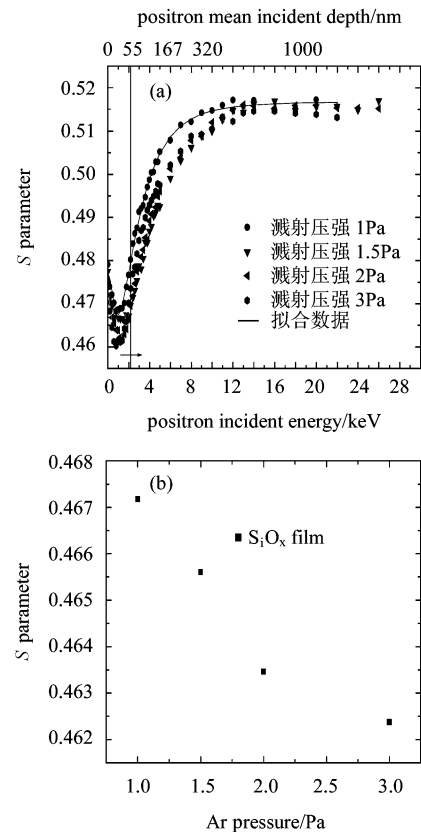


图 2 不同溅射压强下制得的薄膜的慢正电子湮没结果

(a) S(E) 曲线; (b) 薄膜的 S 参数与溅射压强的关系图, 其中 S 参数通过 VEPFIT 程序拟合得到.

薄膜厚度如表 1 所示.

## 4 讨论及结论

在计算薄膜密度和厚度时, 数据的误差与选择

的步进角度成正比关系,与此同时,对于溅射压强为 1Pa 的样品, Kiessig 边振荡很快消失,提供的信息有限,只存在两个比较明显得相邻振荡峰,计算的结果如表 1 所示.

在 FTIR 的结果中, 1Pa 和 1.5Pa, 2Pa 和 3Pa 溅射压强下制备的  $\text{SiO}_x$  薄膜的  $x$  值接近,但是从 XRR 结果得到的孔隙率的变化却很明显,认为这主要是由于随着溅射压强的增加,薄膜变得更加疏松,引入的孔隙更多. 这种微孔隙是很好的正电子俘获中心,正电子在其中被低动量电子俘获,形成正电子-电子束缚态电子偶数 Ps,它有两种形式, o-Ps 和 p-Ps,权重分别为 3/4 和 1/4, p-Ps 对 511keV 峰有贡献,会使  $S$  参数增大. 但在正电子湮没的结果中,  $S$  参数并未随着孔隙率的增加而增大,反而降低,这得从缺陷角度来解释. 在 RF 磁控溅射方法制备的硅氧化物薄膜中,不同的制备条件可以获得不同形态的顺磁性缺陷<sup>[16]</sup> ( $E'$  中心,  $P_b$  中心  $\text{Si}_3 \equiv \text{Si} \cdot$ ), 对于

存在  $E'$  中心的缺陷,  $S$  参数会比满足化学计量比、无缺陷的二氧化硅薄膜的低<sup>[7]</sup>. 这是由于  $E'$  的存在会抑制正电子-电子的自旋反平行的束缚态 p-Ps 的生成. p-Ps 的自湮没会使 511keV 能峰变窄,因此,如果减少了 p-Ps 的生成, 511keV 能峰就会变宽,  $S$  参数相应就会降低.  $P_b$  中心会促进 p-Ps 的生成,使多普勒能谱变窄,  $S$  参数增大<sup>[17]</sup>. 慢正电子湮没的结果说明了随着压强的增加,  $E'$  中心缺陷增加,因而  $S$  参数下降. 通过 VEPFIT 程序对正电子湮没结果进行了拟合,得到的薄膜厚度与 XRR 的结果相比较,两者较为一致.

结合 XRR 和慢正电子湮没多普勒展宽测量,对 RF 磁控溅射方法制备的  $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.6$ ) 薄膜的纳米尺寸的孔隙和缺陷共存在的情形进行了讨论,材料中的缺陷  $E'$  中心会抑制正电子在孔隙中与电子形成束缚态 Ps. 结果显示了 XRR 和正电子湮没谱方法能够为多孔的低介电常数材料提供有用的信息.

## 参考文献 (References)

- 1 ZHENG W et al. J. Appl. Polym. Sci., 2002, **83**:186
- 2 Koshizaki N, Yasumoto K, Terauchi S. Jpn. J. Appl. Phys., 1995, **34**(Suppl. 34-1):119
- 3 Kimerling L C et al. Solid State. Phys., 1996, **50**:333
- 4 Miller R D. Science, 1999, **286**:421
- 5 Asoka-Kumar P, Lynn K G, Welch D O. J. Appl. Phys., 1994, **76**:4935
- 6 Petkov M P et al. Appl. Phys. Lett., 2002, **79**:3884
- 7 SUN J N et al. Appl. Phys. Lett., 2002, **81**:1447
- 8 WU Wen-Li et al. Lynn, J. Appl. Phys., 2000, **87**(3):1193
- 9 Eric K. Appl. Phys. Lett., 2002, **81**(4):607
- 10 YU R S et al. Jour. Appl. Phys., 2003, **93**(6):3340
- 11 Hinds B J et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, **227—230**:507—512
- 12 REFSIM Version 1. 2, User's Manual, Brüker Analytical X-ray Systems, 1998
- 13 Physics Reports 257, **223—348**:266
- 14 Mills A P et al. Phys. Rev., 1982, **A26**:490
- 15 Vehanen A. Appl. Phys., 1987, **A43**:269
- 16 Lynn K G, Lutz H. Phys. Rev., 1980, **B22**:4143
- 17 HE Y J et al. Phys. Rev., 1986, **B33**:5924

## Study on Pores and Defect by Synchrotron Radiation Small Angle Reflection Method and Slow Positron Annihilation Technique \*

ZHOU Chun-Lan WANG Dan-Ni MA Chuang-Xin WANG Bao-Yi

WEI Long<sup>1)</sup> HE Qing JIA Quan-Jie

( Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100039, China)

**Abstract** We measured the X-ray small angle reflection (XRR) in Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF) and the Doppler broaden of positron in Beijing slow positron beam with  $^{22}\text{Na}$  radiation source for pore  $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.6$ ) film prepared by radio-frequency sputtering at different Ar pressures. The result of XRR showed that with the Ar pressures increasing, densities of films were decreasing and porosity were increasing. Positron annihilation result  $S$  parameters were decreasing with Ar increasing, this contributed to the paramagnetic defect  $E'$  center reducing Ps production. Comparing with the thickness of films with XRR method and slow positron annihilation analyzing program VEPFIT, it showed that the results were consistency and the result of VEPFIT was smaller.

**Key words** synchrotron radiation, XRR, slow positron beam, sputtering,  $\text{SiO}_x$ , pore

---

\* Supported by National Natural Science Foundation of China(19927001)

1) E-mail: weil@mail.ihep.ac.cn