

文章编号: 0253-2239(2010)08-2468-06

多样品法确定类金刚石薄膜的光学常数与厚度

周毅 汪爱英

(中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要 采用乙炔气体辉光放电法在单晶 Si 衬底上制备了名义厚度分别为 75、150 和 250 nm 的类金刚石碳(DLC)薄膜,除沉积时间外其他工艺参数完全一致。使用可变入射角光谱型椭偏仪(VASE)测量了 380~1700 nm 波段的椭偏谱。该研究发现,对单一 DLC 样品的椭偏数据进行分析时,一定的范围内,假定不同的薄膜厚度均可以得到非常好的拟合结果。结果表明,采用单样品椭偏法拟合时,厚度与光学常数呈现出强烈的关联性,无法快速获得准确的结果。采用多样品椭偏法,对三个样品建立相同的物理模型,假定他们的光学常数相同,进行数据拟合。分析发现该方法可以快速、简便地获得精确的折射率、消光系数以及厚度值。经过检验,结果具有非常好的唯一性。

关键词 薄膜光学;多样品分析;光谱型椭偏仪;光学常数;类金刚石

中图分类号 O484 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/ACS20103308.2468

Determination of Optical Constants and Thickness of Diamond-Like Carbon Films by a Multiple Sample Method

Zhou Yi Wang Aiyang

(Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences,
Ningbo, Zhejiang 315201, China)

Abstract Using the glow discharge technology with acetylene reactive gas, the diamond-like carbon films with different nominal thicknesses are deposited on Si substrate with the identical process. Variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) is used to characterize the film optical constants at the wavelength range of 380~1700 nm. Given the various selected film thickness, the different optical constants of refractive index and extinction coefficient of absorbing films, showing good consistency between the calculated and experimental data, could be obtained based on single sample ellipsometric fitting method. This result indicates that it is generally rather difficult to determine the refractive index and extinction coefficient of absorbing films accurately and rapidly due to the strong correlations between thickness and optical constants. A new multiple sample analysis method is put forwarded to solve this problem. Assume that the optical properties are same for the used three samples of DLC films with various deposition time, the accurate optical constants and related thickness of each sample could be determined rapidly even without any predicted dispersion models. Meanwhile, this new method can be used both for the transparent substrate and non-transparent substrate with absorbing films.

Key words thin films optics; multiple sample analysis (MS); spectroscopic ellipsometry (SE); optical constants; diamond like carbon(DLC)

1 引 言

类金刚石碳(DLC)薄膜不仅具有类似于金刚石的优异力学、摩擦学性质,还具有红外区高透明性和折射率可调等优异的光学性质,因此,作为一类非常

有前景的光学材料,DLC薄膜已在光学耐磨保护膜、场发射电子器件、红外器件以及太阳能电池减反增透等领域被广泛研究^[1]。通常,对于光学薄膜而言,厚度 d 以及光学常数——折射率 n 和消光系数

收稿日期: 2009-09-03; 收到修改稿日期: 2009-11-21

基金项目: 浙江省科技计划(2008C21005)和宁波市自然科学基金(2008A61005)资助课题。

作者简介: 周毅(1984—),男,硕士研究生,主要从事薄膜光学性质方面的研究。E-mail: zhouyi@nimte.ac.cn

导师简介: 汪爱英(1975—),女,研究员,博士生导师,主要从事气相沉积碳基薄膜材料方面的研究。

E-mail: aywang@nimte.ac.cn(通信联系人)

k 是最基本的参数, 决定了薄膜的各种光学特性, 精确测定薄膜的厚度和光学常数对于光学薄膜的设计以及光电器件的研究都具有重要意义^[3]。

厚度的测量主要有干涉法^[3]、X射线反射法(XRR)^[4]和台阶轮廓法等各种光学和非光学方法, 测量光学常数的方法有分光光度法^[5,6]、棱镜偶合法^[7]和椭偏法。其中, 椭偏法基于测量偏振光的振幅与相位变化, 是精确测量薄膜光学常数以及厚度最主要的方法之一。该方法对制备样品无特殊要求, 测量迅速, 精度和灵敏度高, 可用于纳米级的超薄薄膜测量, 已成为半导体工业测量薄膜厚度和光学常数的标准方法^[8,9]。但是, 椭偏法的计算模拟过程较为复杂, 一般需要借助色散模型减少拟合参数^[9-12]。在测量吸收薄膜, 特别是当厚度只有几十纳米时, 由于光学常数之间具有强烈的关联性, 很难得到可靠的结果^[13,14]。虽然通过加入薄膜的透射率等其他测量数据, 与椭偏参数同时拟合可以减少拟合结果的关联性^[14], 但此法一般只适用于镀制在透明衬底上的薄膜。本文通过对 DLC 薄膜的多样品分析, 建立了一种在透明和非透明衬底上均适用的确定其光学常数和厚度的快速、准确的新方法。

2 基本理论

在椭偏仪测试中, 光以一定角度入射到薄膜样品上, 考虑薄膜上下界面的多次反射, p 偏振光和 s 偏振光的复数反射系数(分别用 r_p 和 r_s 表示)可由光的干涉原理计算得到。定义反射系数比 $\rho = r_p/r_s$, 它由空气的折射率 n_0 , 薄膜的厚度 d_f 和光学常数 n_f, k_f 以及衬底光学常数 n_s, k_s 决定, 可表示成

$$\rho = r_p/r_s = \tan \psi \cdot \exp(i\Delta) = F(n_0, n_f, k_f, d_f, n_s, k_s), \quad (1)$$

式中 ψ 和 Δ 为椭偏参数, 由椭偏仪实际测量得到, 可表示为

$$\psi = \arctan |r_p/r_s|, \quad (2)$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s, \quad (3)$$

式中 δ_p 和 δ_s 分别为 p 和 s 偏振光的相位^[9,10]。(2)式和(3)式一般称为椭偏方程。因空气的折射率和衬底光学常数已知, 椭偏方程实际只有薄膜的厚度以及光学常数三个未知数。对于目前最常用的光谱型椭偏仪(SE)而言, 可以同时得到一定范围内连续多个波长下的椭偏参数。假设可同时测量 N 个波长, 则可得到 $2N$ 个椭偏方程, 未知参数有 N 个波长下薄膜的折射率 n_f 和消光系数 k_f 以及薄膜厚度 d_f , 共计 $2N+1$ 个, 大于方程个数。因此, 直接得到

吸收薄膜光学常数的精确数学解求解比较困难。

椭偏数据的分析拟合, 首先要建立物理模型, 然后利用软件计算出 ψ 和 Δ 。采用均方误差(MSE)来评价模型理论计算值与实验测量值的符合程度, 椭偏参数的反演拟合实际上就是寻找最小 MSE 值的过程。一般 MSE 定义为

$$\sigma_{\text{MSE}} = \frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\psi_i^{\text{mod}} - \psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\psi_i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right], \quad (4)$$

式中 N 为椭偏仪同时测量的波长数量, 即获得的 ψ 和 Δ 总对数, M 为所选取拟合参数的数目, ψ_i^{exp} 和 ψ_i^{mod} , Δ_i^{exp} 和 Δ_i^{mod} 分别为测量和根据模型计算的 ψ 和 Δ 值, $\sigma_{\psi_i}^{\text{exp}}$ 和 $\sigma_{\Delta_i}^{\text{exp}}$ 为 ψ 与 Δ 值的测量误差。同一种拟合方法, MSE 值越小, 计算值与实验值误差越小, 所得结果越可靠。这里, 为了便于对不同拟合方法进行比较, 定义“归一化 MSE”(NMSE)的概念, 它等于 MSE 除以最小 MSE 值, 即 $\sigma_{\text{NMSE}} = \frac{\sigma_{\text{MSE}}}{\min(\sigma_{\text{MSE}})}$ 。这样, 使用不同的拟合方法即使最小值不一样, 但最小 σ_{NMSE} 均为 1。

3 实验

采用自主设计、韩国 J&L 公司加工制造的 P600 型混合等离子体沉积设备, 通过辉光放电法制备 DLC 薄膜。工作气体为 C_2H_2 , 衬底选用 0.5 mm 厚的单面抛光的 p 型(100)单晶硅。衬底在放入腔体前依次用去离子水、丙酮和无水乙醇超声波各清洗 10 min, 最后吹干放入真空室。当本底真空达到 2.5×10^{-3} Pa 时, 通入 Ar 在 -100 V 偏压下对样品刻蚀 5 min, 去除衬底表面的氧化物。随后, 对衬底施加 -350 V 的脉冲负偏压, 通入 C_2H_2 开始辉光放电进行薄膜沉积。用上述相同的工艺制备三个样品, 编号为 1~3 号, 沉积时间分别是 15、28.5 和 50 min, 对应的名义厚度为 75、150 和 250 nm。

椭偏测试采用美国 J. A. Woollam 公司生产的 M-2000DI 可变入射角光谱型椭偏仪(VASE), 波长范围 150~1700 nm, 共 514 个波长通道。入射角选用 55° , 65° 和 75° , 数据分析计算采用仪器自带的 WVASE32 软件。沉积薄膜名义厚度的测量由台阶表面轮廓仪(KLA-Tencor IQ)来完成。

4 结果与讨论

采用如图 1 所示的物理模型, 考虑到薄膜/空气

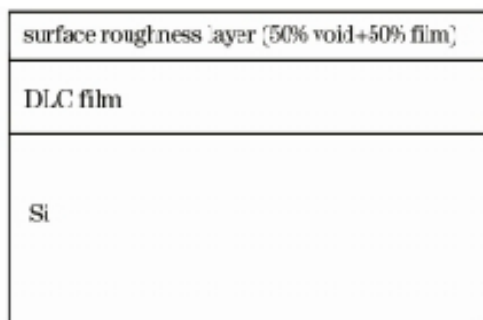


图1 椭圆拟合采用的物理模型

Fig. 1 Physical model for ellipsometric analysis

界面并不是理想的光滑平面,在表面添加了一层由50%薄膜和50%空隙组成的表面粗糙层^[4,17],其光学常数用 Braggeman 有效介质近似(EMA)^[18]理论处理。

4.1 单样品椭圆法分析

单样品椭圆法(SE)的分析过程以名义厚度为75 nm的1号DLC薄膜样品为例。首先不考虑粗糙层,把拟合范围限定在1000 nm以上吸收较弱的红外区,选用带有 Urbach 吸收的柯西模型,很快可以得到较好的拟合结果($d_f=79.875$ nm)。然后把拟合范围扩展到380~1700 nm,由于DLC在可见光和紫外区域吸收较大,无法再适用柯西模型。采用普通拟合方法,固定厚度值 $d_f=79.875$ nm不变,选择 n_f 和 k_f 作为可变的拟合量,软件经过一段时间的计算,得到 $\sigma_{\text{MSE}}=5.924$ nm。最后添加表面粗糙层并使它的厚度 d_s 与 n_f 、 k_f 同时作为拟合量,得到 $\sigma_{\text{MSE}}=1.124$ nm, $d_s=4.263$ nm。

为进一步验证上述结果的可靠性,在74~84 nm的厚度范围内平均选取了20个点作为 d_f 的初始厚度值,在考虑表面粗糙层条件下重复上述拟合,得到了不同厚度对应的MSE值。进一步将MSE转换为NMSE,可得到如图2所示的不同实验厚度与NMSE的关系曲线。结果表明,当实验厚度大于76 nm时,拟合结果具有几乎相同的NMSE

值,无明显极小值,即可认为在76~84 nm范围内的拟合结果都是较满意的。表1中上半部分列出了4个代表性厚度值的对应拟合结果。虽然MSE在 $d_f=78$ nm时有最小值,但若考虑到仪器本身的一些误差, $d_f=78$ nm对应的结果并不一定是最准确的。因为,从图3所示的四个实验厚度所对应的折射率和消光系数曲线可明显看出,各曲线之间存在显著差异。也就是说,在完全不同的光学常数与厚度的组合下,采用单样品椭圆法进行拟合时都能得到很好的拟合结果。而这种结果所呈现出的强关联性,也使得精确测定DLC吸收薄膜的光学常数变得非常困难^[14,18,19]。

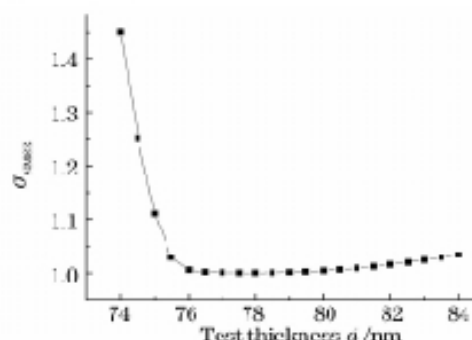
图2 单样品椭圆法实验厚度与 σ_{MSE} 关系Fig. 2 σ_{MSE} as a function of test thickness for single sample SE analysis

表1 两种拟合方法MSE的比较

Table 1 Comparison of MSE by the two fitting methods

| Fitting method | Test thickness /nm | MSE /nm | NMSE |
|----------------|--------------------|---------|-------|
| SE | 76.030 | 1.126 | 1.005 |
| | 78.030 | 1.120 | 1.000 |
| | 79.875 | 1.124 | 1.004 |
| | 82.030 | 1.137 | 1.015 |
| MS | 76.030 | 3.207 | 1.736 |
| | 78.030 | 5.971 | 1.126 |
| | 79.186 | 5.303 | 1.000 |
| | 82.030 | 3.340 | 1.572 |

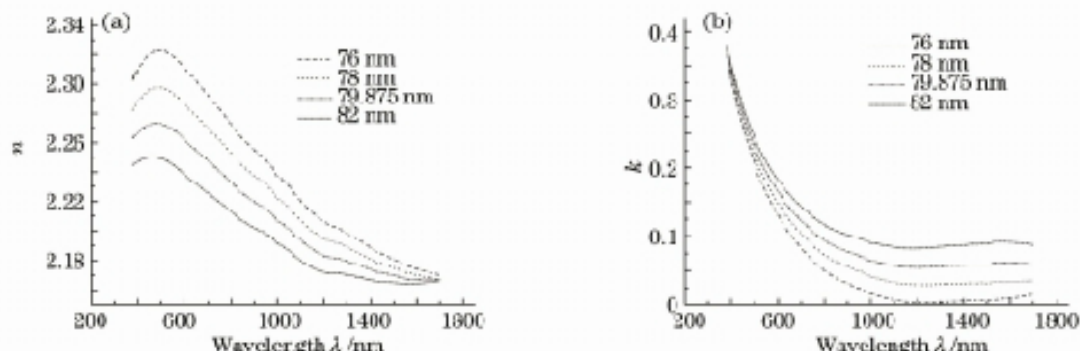


图3 样品在不同实验厚度下拟合得到的光学常数。(a)折射率,(b)消光系数

Fig. 3 Optical constants of sample 1 fitted by various test thicknesses. (a) refractive index; (b) extinction coefficient

从上述分析可知, DLC 吸收薄膜拟合时之所以会出现厚度与光学常数的关联性, 原因在于未知参数数量大于方程数, 椭圆方程无唯一解。这直接导致了一定范围内不同的 d , n 和 k 组合时都能产生很好的拟合结果, 从而使结果离散性大。解决这一问题的理想途径之一, 是必须要增加方程的数量, 提供更多的限定条件。如引言中提到的, 如果衬底是透明的, 可以加入薄膜透射率 T 与椭圆参数同时拟合; 但对于沉积在可见光范围内不透明的 Si 衬底上的 DLC 薄膜而言, 该方法不能适用, 要快速、精确地获得 DLC 薄膜的光学常数, 必须寻求新的拟合方法。

4.2 多样品分析

多样品分析方法(MS)中, 三个 DLC 薄膜样品

表 2 采用 MS 方法拟合得到的三个样品的厚度以及生长速率

Table 2 Thicknesses and deposition rates of three samples fitted by the MS method

| Sample | Thickness /nm | Thickness of surface roughness | | Total thickness /nm | Deposition rate / (nm/min) |
|--------|---------------|--------------------------------|--|---------------------|----------------------------|
| | | layer /nm | | | |
| 1 | 79.165 | 3.496 | | 82.662 | 5.511 |
| 2 | 160.912 | 2.742 | | 163.654 | 5.742 |
| 3 | 271.682 | 2.537 | | 274.219 | 5.484 |

同样, 用上文的方法研究不同试验厚度时的拟合情况, 典型的结果列于表 1 的下半部分, 对应的试验厚度与 σ_{NMSE} 的关系曲线如图 4 所示。显然, 与 SE 方法不同, MS 方法的 σ_{NMSE} 在 79 nm 左右出现了十分明显的极小值, 这与上述模拟计算的 $d = 79.166$ nm 的结果是一致的, 唯一性很好。图 5 是用 MS 方法的三个样品的对应椭圆参数的拟合情况, Δ 拟合数据与实验数据重合非常好 (exp 表示实验数据), ϕ 稍差一些, 这主要源于 MS 方法得到的 MSE 值比 SE 方法偏大。

以 1 号样品为例, 采用 SE 与 MS 两种不同的拟合方法, 对所得到的 DLC 薄膜光学常数进行了比

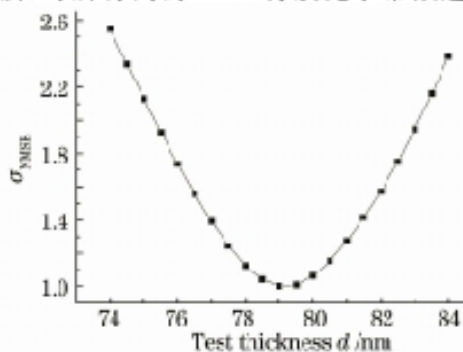


图 4 多样品分析法的实验厚度与 σ_{NMSE} 关系

Fig. 4 σ_{NMSE} as a function of test thickness for multiple sample SE analysis

除沉积时间不同外, 其他制备工艺参数完全相同, 因而可以认为所制备的 DLC 薄膜具有相同的光学性质。如果将它们的椭圆参数同时拟合, 此时已知参数为 $6N$ 个, 未知数为三个样品的厚度以及相同的光学常数共 $3+2N$ 个, 显然未知参数远小于已知参数的数量, 这大大降低了软件的计算难度。

拟合时, 对三个样品都建立如图 1 所示的物理模型, 软件在模拟计算时, 除厚度各不相同外, 各样品的光学常数是互相耦合的。拟合过程以各自的名义厚度作为初值, 范围直接选择 380~1700 nm, 在不需要任何色散模型的情况下, 很快得到了三个样品的厚度及其光学常数, 此时 $\sigma_{\text{MSE}} = 5.303$ nm, 各样品的厚度以及生长速率如表 2 所示。

较, 如图 6 所示。可以发现, 由于椭圆仪的光源在红外区强度较弱, 测量噪声比较大, 导致采用 SE 方法得到的光学常数在该波段有比较大的波动; 而 MS 方法则有效克服了红外区的噪声, 得到的薄膜光学常数曲线非常平滑, 接近实际情况。不仅如此, 在某些波长范围内, 两种方法所得的 n 和 k 也有明显的差异。

从拟合反演的过程比较中可以看出, SE 方法不仅唯一性差, 而且步骤较繁琐, 软件自动拟合并不能自动找到最小的 MSE; MS 方法比 SE 更加快捷简便, 也不需要借助任何色散模型就得到了唯一性很好的结果。虽然本研究中使用的是不透明的 Si 衬底, 但从原理上该法显然同样适用于透明衬底。值得注意的是, 使用多样品分析方法的前提是不同厚度的样品必须具有相同的光学性质。考虑到实际薄膜的生长过程并不完全是理想的均匀过程(从表 2 生长速率的差别就可以证明这一点), 三个样品之间的光学常数必然是略有差别的, 最后得到的光学常数在某种意义上是三个样品的“平均”。这也是 MS 方法 MSE 要大于 SE 方法的原因。对于金属薄膜, 由于生长初期往往是非连续的, 厚度几十纳米以下时其光学性质具有尺寸效应^[20,21], 在使用该方法时必须特别注意。

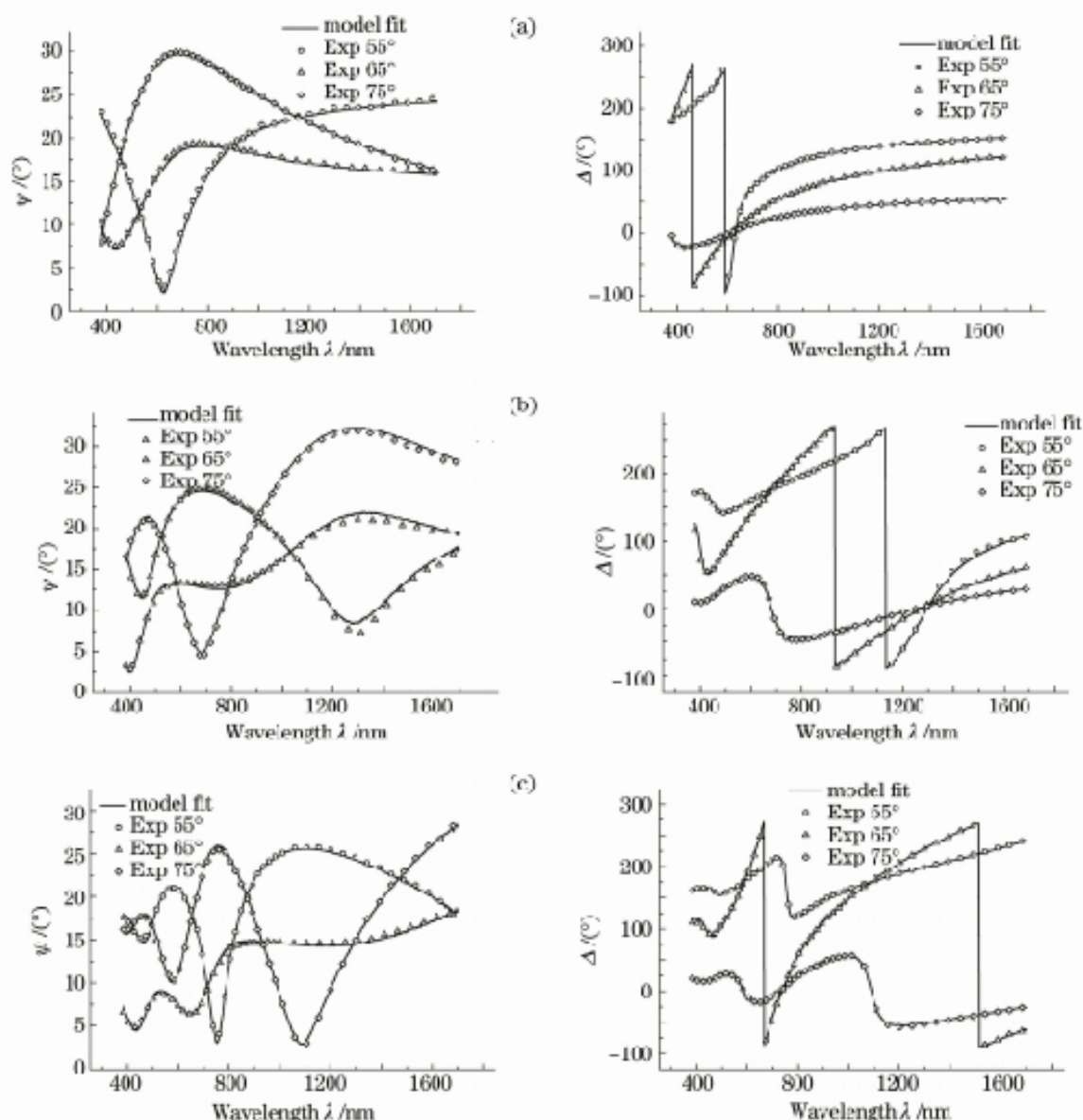


图 5 三个样品椭圆参数的模型计算值与实验值拟合情况。(a)1号样品;(b)2号样品;(c)3号样品

Fig. 5. Model fit and experimental ψ and Δ of three samples. (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3

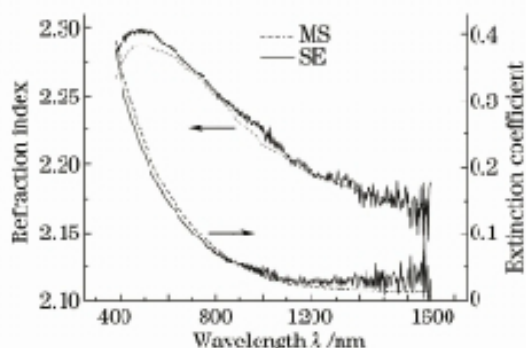


图 6 两种方法所得到的折射率和消光系数比较

Fig. 6. Comparison of refractive index and extinction coefficient fitting by the two methods

5 结 论

由于 DLC 薄膜在可见光以及近红外都具有吸

收,薄膜的厚度与光学常数之间存在强烈关联性。传统的单样品椭圆法拟合分析表明,不同的厚度与光学常数组合时在一定耦合条件下都能得到很小的均方误差,导致结果离散性大,无法准确、快速获得可靠结果。

采用多样品椭圆法,对在相同工艺条件下制备的三个不同名义厚度的 DLC 薄膜建立相同物理模型,并同时对其椭圆参数进行拟合,发现此时由于已知参数大于未知参数数目,可以简便、快速地获得样品的光学常数以及各自厚度,所得结果经检验具有很好的唯一性。多样品椭圆法作为一种高效、准确测量 DLC 吸收薄膜的光学常数和厚度的新方法,不仅可适用于不透明衬底、透明衬底的薄膜光学常数测量,其最大优点也体现在不需要任何色散模型即

可快速得到 DLC 薄膜的 n , k 和 d 。

参 考 文 献

- Zhang Deheng, Xu Zhaofang, Li Boxun. Study on optical property of DLC/Ag/DLC multilayer films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2031~2035
张德恒, 徐四方, 李伯勋. DLC/Ag/DLC 复合多层薄膜光学性能[J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 2031~2035
- Y. Hishikawa, N. Nakamura, S. Tsuda *et al.*. Interference-free determination of the optical absorption coefficient and the optical gap of amorphous-silicon thin-films[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(5): 1008~1014
- Tang Jintu, Gu Peitu, Li Xu *et al.*. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2003
唐晋发, 顾培夫, 李旭等. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006
- Han Jiexi, Tan Marlin, Zhu Jiaqi *et al.*. Properties of tetrahedral amorphous carbon films characterized by X-Ray reflectivity technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(4): 572~576
韩杰才, 檀满林, 朱嘉琦等. 非晶金刚石薄膜的 X 射线反射研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(4): 572~576
- Zhong Disheng, Wang Luchuan, Yu Yingzhi. Optical constants measurement of thin film by spectrophotometry[J]. *J. Liaoning University(Natural Sciences Edition)*, 1996, **23**(2): 1~3
钟进生, 王鲁川, 于颖止. 用分光光度法测量薄膜的光学常数[J]. *辽宁大学学报(自然科学版)*, 1996, **23**(2): 1~3
- C. Xu, K. Yi, C. Wei *et al.*. Optical constants of DUV/UV fluoride thin films[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(5): 444~451
- Che Yanping, Yu Feihong. Test methods for film thickness and optical constants[J]. *Optical Instruments*, 2003, **28**(6): 84~88
陈燕平, 余飞鸿. 薄膜厚度和光学常数的主要测试方法[J]. *光学仪器*, 2003, **28**(6): 84~88
- Yang Kun, Wang Xiangzhao, Zu Yang. Research progress of ellipsometer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, **44**(3): 43~49
杨坤, 王向朝, 步扬. 椭偏仪的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2007, **44**(3): 43~49
- E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids[M]. San Diego: Academic Press, 1985. 89~110
- J. N. Hilfiker, C. L. Eungay, R. A. Synowiski *et al.*. Progress in spectroscopic ellipsometry: applications from vacuum ultraviolet to infrared[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2003, **21**(4), 1103~1108
- H. Fujiwara. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. 81~87
- Sun Zhaocui, Cao Chunbin, Song Xueping *et al.*. Study on ellipsometric spectra of ITO film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 403~408
孙兆奇, 曹春斌, 宋学萍等. 氧化铟锡薄膜的椭偏光谱研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 403~408
- E. Johs, R. H. French, F. D. Kalk *et al.*. Optical analysis of complex multilayer structures using multiple data types[C]. *SPIE*, 1994, **2253**, 1098~1106
- W. A. McGahan, B. Johs, J. A. Woollam. Techniques for ellipsometric measurement of the thickness and optical constants of thin absorbing films[J]. *Thin Solid Films*, 1993, **234**(1-2): 443~446
- G. X. Pribi, B. Johs, N. J. Iano. Dielectric function of thin metal films by combined in situ transmission ellipsometry and intensity measurements[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **455~456**: 443~449
- D. E. Aspnes, J. B. Theeten. Investigation of effective-medium models of microscopically surface roughness by spectroscopic ellipsometry[J]. *Phys. Rev. B*, 1979, **21**(8), 3292~3302
- A. V. Tikhonravov, M. E. Trubetskov, A. A. Tikhonravov *et al.*. Effects of interface roughness on the spectral properties of thin films and multilayers[J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(25): 5140~5148
- D. Franta, I. Zujickova, I. Ohlídal *et al.*. Optical characterization of diamond-like carbon films using multi-sample modification of variable angle spectroscopic ellipsometry[J]. *Diam. Relat. Mater.*, 2002, **11**(1): 105~117
- H. G. Tompkins, S. Tasic. Synergism of transmission measurements with spectroscopic ellipsometry measurements in the analysis of a nearly opaque bimetal film stack on glass[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, **18**(3): 946~950
- Fan Ping, Shao Jianda, Yi Kai *et al.*. Optical constants of ion beam sputtering deposited copper films of different thickness[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(6): 943~947
范平, 邵建达, 易葵等. 离子束溅射沉积不同厚度铜膜的光学常数研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(6): 943~947
- X. Sun, R. Hong, H. Hou *et al.*. Optical properties and structures of silver thin films deposited by magnetron sputtering with different thicknesses[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(6), 386~389