

用透过率测试曲线确定半导体薄膜的 光学常数和厚度*

沈伟东 刘旭 朱勇 邹桐 叶辉 顾培夫

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 介绍了一种简单而准确地确定薄膜光学常数和厚度的方法. 借助于 Forouhi-Bloomer 物理模型, 用改进的单纯形法拟合分光光度计透过率测试曲线, 获得半导体薄膜的光学常数和厚度. 对射频磁控溅射和直流反应溅射制备的玻璃基板上的 -Si 和 ZnO 薄膜进行了实验, 拟合的理论曲线和实验曲线吻合得非常好. 计算得到的结果与文献报道的结果和台阶仪的测量结果一致, 误差小于 4%. 该方法对无定形或多晶的半导体薄膜都适用, 也可以用于计算厚度较薄的薄膜.

关键词: 薄膜材料; 光学常数; 透过率曲线; Forouhi-Bloomer 模型; 单纯形法

PACC: 7360F; 7865; 6860

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)02-0335-06

1 引言

当前许多先进的电子器件、光电器件和微光机电系统的制备过程中都涉及到沉积单层或者多层的半导体薄膜. 一般来说, 薄膜的光学性质不同于相应的块状材料, 而且随不同的工艺变化很大, 然而薄膜的光学常数和厚度有可能对整个器件的特性有很大的影响, 因此简单而精确获得薄膜的这些信息是很重要的. 现有的测定方法中, 椭圆法是应用最广泛的方法之一, 它具有灵敏度高, 适合于各种薄膜的优点, 但是它需要建立比较复杂的测试设备和计算模型, 并且其精度受到诸多因素的影响; 棱镜耦合法因为要产生一定的模式要求薄膜的厚度较厚, 并且能测膜层的折射率受到耦合棱镜的限制; 常用的光度法大多需要测量薄膜的反射率和透射率光谱曲线^[1], 由于反射率测量比较困难, 因此其测量精度远不如透射率测量高; 包络线法^[2]需要薄膜很厚以产生干涉振荡, 而且要求薄膜是弱吸收的, 这很难适用于许多半导体薄膜, 它们在可见区通常具有较大的吸收并且一般厚度较薄. 透过率的测量简单而方

便, 因此由单一透过率曲线确定薄膜的光学常数和厚度, 引起了人们极大的研究兴趣^[3~7].

本文借助 Forouhi-Bloomer 色散模型, 利用改进的单纯形方法拟合薄膜的透过率光谱曲线, 从而获得薄膜厚度、折射率和消光系数. 应用该法测试玻璃基板上不同条件溅射的无定形硅薄膜和反应溅射的 ZnO 薄膜, 得到的结果同文献报道的数据和台阶仪测量的结果吻合得非常好, 误差小于 4%. 该方法只需简单地测量透过率曲线, 可以测试各种薄膜的光学常数, 特别适合于较薄的、在可见区具有很大吸收的半导体薄膜, 这在光学薄膜、半导体工业和微光机电系统等领域都具有实际的应用价值.

2 原理

2.1 物理模型

用来拟合透过率曲线的色散模型是 Forouhi-Bloomer 公式. 1986 年, Forouhi 和 Bloomer 报道了无定形介质和半导体薄膜满足的色散关系^[8], 他们假定了导带和价带呈抛物线形状, 它们之间的距离

*国家自然科学基金资助项目(批准号:60078001)

沈伟东 男, 1977 年出生, 博士研究生, 从事光学光电子薄膜以及微光机电系统的研究. Email: adongszju@hotmail.com

2004-02-26 收到, 2004-06-11 定稿

© 2005 中国电子学会

是 E_g ; 1988 年他们把它扩展到多晶薄膜, 从而完善了 F-B 色散模型^[9]. 在 F-B 模型中, 消光系数 k 是复折射率的虚部 ($N = n - ik$), 它与光子能量 E 之间满足:

$$k(E) = \sum_{i=1}^q \frac{A_i (E - E_g)^2}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (1)$$

根据 Kramers-Krong 关系, 可以推得实部折射率 n 满足:

$$n(E) = n(\infty) + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0i} E + C_{0i}}{E^2 - B_i E + C_i} \quad (2)$$

其中 B_{0i}, C_{0i} 不是独立的参数, 它由 A_i, B_i, E_g 决定,

$$B_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left[-\frac{B_i^2}{2} + E_g B_i - E_g^2 + C_i \right],$$

$$C_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left[(E_g^2 + C_i) \frac{B_i}{2} - 2 E_g C_i \right],$$

$$Q_i = \frac{1}{2} (4 C_i - B_i^2)^{1/2};$$

$n(\infty)$ 代表光子能量在无穷大时的折射率; B_i 等于导带与价带中心距离的两倍; C_i 与 B_i 通过跃迁时激子寿命 $\tau_i = \hbar / Q_i$ 联系起来; E_g 代表吸收最小的光子能量, 称为 F-B 带隙, 需要特别指出的是它不等于材料的光学带宽, 一般小于光学带宽^[10]; q 是色散公式取的项数, 对于无定形薄膜 $q = 1$, 而对于多晶薄膜 $q = 2 \sim 4$. 因此, 薄膜的光学常数可以由参数 $n(\infty), E_g, A_i, B_i, C_i$ 等决定.

F-B 色散模型的各个参数均具有明确的物理意义, 相比于 Cauchy, Sellmeier 等色散模型, 它具有严格的物理推导基础, 并且满足 Kramers-Krong 色散关系, 对于许多的无定形、多晶的半导体和介质薄膜都适用^[10~13]. 在 F-B 色散模型的参数中, 一些物理限制条件必须被满足, (1) 所有的参数必须大于 0; (2) F-B 带隙 $E_g < B_i/2$, 并且和薄膜的材料禁带宽度接近; (3) 为了保证 Q_i 有意义, $4 C_i - B_i^2 > 0$.

2.2 光学模型

在 $N_s = n_s - ik_s$ 的基板上有一层均匀的薄膜, 如图 1 所示, 假定薄膜的复折射率为 $N = n - ik$, 则由薄膜的特征矩阵^[14]可得:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos & \frac{i}{n-ik} \sin \\ i(n-ik) \sin & \cos \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_s - ik_s \end{bmatrix} \quad (3)$$

其中 $\phi = 2(n-ik)d$ 是这层薄膜的相位厚度; d

是薄膜的物理厚度, 由 (3) 式可以得到薄膜和基板的组合导纳 $Y = C/B$, 薄膜的透过率为:

$$T = \frac{4 n_0 / n_s - i k_s /}{| n_0 B + C |^2} \quad (4)$$

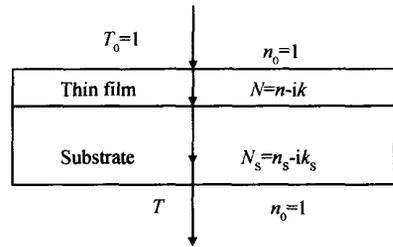


图 1 有限厚基板上的单层薄膜

Fig. 1 Schematic diagram of a single layer on finite thickness substrate

由于基板后表面有反射, 因此透过率会降低, 必须进行修正. 考虑到基板的厚度比较大, 可以假设基板没有干涉现象, 只有强度的叠加, 则

$$T = \frac{T T_s}{1 - R_s R} \quad (5)$$

其中 T 是考虑基板后表面反射时的透过率; R, T 是基板镀膜面反射率和透过率; R_s, T_s 是基板和空气界面的透过率和反射率.

由测到的透过率曲线, 确定薄膜光学常数和厚度是一个反演工程, 已知薄膜系统的响应来确定系统的参数. 由 (1), (2) 式可以得到薄膜的 n, k , 代入 (4) 式后就可以计算各个波长处的透过率 $T(\lambda)_{calc}$, 最小化理论计算值与分光光度计测到的透过率之差, 就能获得薄膜的光学常数和厚度, 因此目标函数取为:

$$\text{Metric} = \sum_j \left(\frac{T(\lambda_j)_{exp} - T(\lambda_j, d, E_g, n(\infty), A_1, B_1, C_1, \dots)_{calc}}{\phi(\lambda_j)} \right)^2 + \quad (6)$$

其中 $T(\lambda_j)_{exp}$ 是分光光度计测到的透过率; $T(\lambda_j, d, E_g, n(\infty), A_1, B_1, C_1, \dots)_{calc}$ 是理论计算得到的数值; $\phi(\lambda_j)$ 是分光光度计的测量误差值, 一般取为 1%. 最小化目标函数, 就是优化色散模型中的各个参数, F-B 模型中 $n(\infty), E_g, A_i, B_i, C_i$ 等参数都是有物理意义的, 因此参数要满足一定的限制条件, (6) 式中 ϕ 定义为:

$$\phi = \begin{cases} 0, & \text{有物理意义} \\ M, & \text{没有物理意义} \end{cases} \quad (7)$$

对于没有物理意义的参数 $\phi = M$, M 是一个极大的数取为 5000; 满足限制条件的参数, $\phi = 0$ 对目标函数没有影响. 这是一个惩罚函数, 使优化过程中自动远离那些没有物理意义的值, 这样就把一个约束优化问题变成一个无约束优化问题.

单纯形方法是光学薄膜优化中运用较多的方法, 它受初始结构的影响小, 并且不需要计算导数, 因此特别适用于这种表达式较复杂而且变量较多的情况. F-B 色散模型中的参数都有一个范围, 如 $n(\lambda) = 1 \sim 5$ 等, 而薄膜的物理厚度范围为 $10 \sim 3000\text{nm}$, 因此在确定薄膜光学常数的优化过程中, 作为变量的物理厚度和色散模型中各个参数之间数值有很大的差别, 对它们作一些修正进行归一化

$$v_x = (v_x - v_x^1) \frac{d_x^2 - d_x^1}{v_x^2 - v_x^1} + d_x^1 \quad (8)$$

式中 v_x 表示色散模型的参数变量; d_x 表示薄膜的厚度变量. 这样在 $[v_x^1, v_x^2]$ 中均匀分布的色散变量就转化成 $[d_x^1, d_x^2]$ 中均匀分布的变量, 给单纯形提供了一个良好的搜索空间.

对于多晶薄膜, F-B 模型中的参数将会增加很多, 在优化过程中, 单纯形经过反复变换后很容易出现降维现象, 以致找不到局部极小点, 因此我们采用了初始值 $2N$ 个顶点的多面体来进行变换. 由于顶点增多, 这样在优化过程中即使有降维, 也不会影响到优化的进行. 用随机投点进行优化, 不断地更改初始点, 直至找到一个满足要求的全局最优值, 由于随机投点本身具有搜索功能, 而且是对宽波段内的透过率曲线拟合, 因此一定能找到较好的点, 从而获得薄膜的光学常数和物理厚度.

3 实验和结果

3.1 射频磁控溅射的无定形硅

-Si 是半导体器件和微机电系统 (MEMS) 中应用最多的材料之一, 图 2 是分光光度计 (岛津 UV310) 测到的沉积在玻璃基板上的 -Si 的透过率曲线, 波长范围为 $500 \sim 1100\text{nm}$, 测试间隔为 1nm . 薄膜是用 RF 磁控溅射来沉积的, 纯度 99.999% 的 Si 作为靶材, 99.999% 的高纯氩气作溅射气体, 背景真空度为 $6 \times 10^{-4}\text{Pa}$, 溅射功率 200W , 基板没有加热. Sample 1 溅射气压为 0.4Pa , 而 Sample 2 溅射气压为 0.8Pa . 为了测量薄膜的物理厚度以便同计

算得到的结果比较, 镀膜前在玻璃基板上用上 AZ4620 光刻胶, 曝光、显影、后烘后留一个 $200\mu\text{m}$ 宽的窄条, 镀膜完成后在丙酮溶液里用超声波振荡, 把光刻胶以及上面的薄膜剥离掉, 形成一个尖锐的台阶, 就可以用 deltek 台阶仪来测量薄膜厚度.

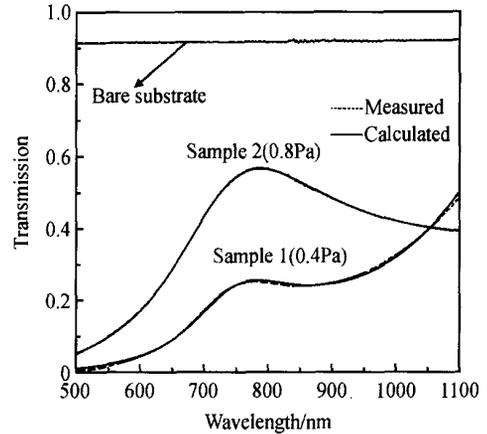


图 2 玻璃基板上 -Si 的测试和拟合的透过率曲线

Fig. 2 Measured and calculated transmission spectra of -Si films deposited on glass at various pressure

对于无定形硅薄膜, F-B 模型中 $q = 1$, 共有 $n(\lambda)$, E_g , A_1 , B_1 , C_1 和 d 六个参数需要优化, 拟合后的结果列于表 1. 从图 2 可以看到两个样品的理论计算曲线和实验测试曲线都拟合得非常好. F-B 模型可以很好地描述 Si 薄膜的色散关系, 它们的目标函数值分别为 153 和 9. 图 3 是计算得到的薄膜折射率和消光系数与波长的关系, 它们与文献 [15] 中所报道的数值接近. 当溅射气压增加时, 驻留在真空室内的水汽分子和溅射出的 Si 碰撞增加, 而水汽中的氧离子很活泼, 与 Si 生成氧化硅, 使得薄膜的折射率和吸收变小, 这从图 3 中可以看出, Sample 1

表 1 计算得到的硅膜的 F-B 模型参数和物理厚度以及台阶仪测到的结果, 同时给出了目标函数值以及误差值

Table 1 F-B model parameters, thickness of -Si films and metric function values Results by step profiler and the errors are also shown.

Si	Sample 1	Sample 2
A_1	0.477	0.410
B_1/eV	3.862	4.797
C_1/eV^2	5.101	7.295
$n(\lambda)$	3.194	2.690
E_g/eV	0.7	0.618
d/nm	169.4	95.4
Metric	153	9
Measured thickness/ nm	163.6	98.2
Error/ %	3.7	2.9

的折射率和消光系数要比溅射气压较高而其他条件相同的 Sample 2 大. 计算得到的薄膜厚度分别是 169.4nm 和 95.4nm, 这与台阶仪测量结果的误差分别为 3.7% 和 2.9%. 这些误差是由基板的不平整引起台阶仪测试误差, 薄膜的不均匀性, 以及色散模型的不精确性等因素引起的.

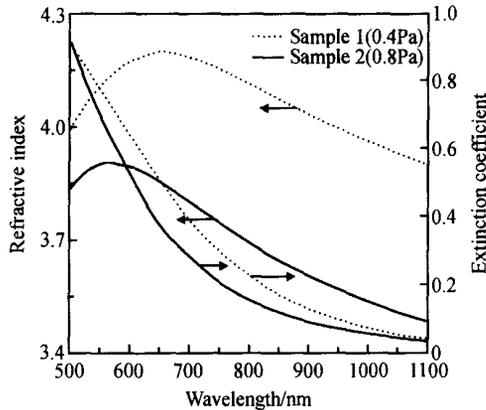


图 3 玻璃基板上 -Si 的折射率和消光系数曲线

Fig. 3 Refractive index and extinction coefficient of -Si films deposited on glass at various pressure

3.2 反应磁控溅射的 ZnO 薄膜

ZnO 薄膜具有低介电常数、高化学稳定性和优异的光电特性, 是一种多功能材料, 在发光器件、非线性光学器件等领域有重要的应用. 用直流磁控溅射在玻璃基板上制备 ZnO 薄膜, 溅射靶是纯度 99.99% 的锌, 溅射气体为 99.999% 的 Ar 和 99.9% 的 O_2 ($Ar/O_2 = 1/1$), 基板加热至 300 °C, 背景真空度为 6×10^{-4} Pa, 溅射功率 80W. 图 4 是测量的透过率光谱曲线, 波长范围 360 ~ 1100nm, 测试波长间隔 0.5nm. 拟合得到 F-B 模型中的参数为 $A_1 = 0.029$, $B_1 = 7.32\text{eV}$, $C_1 = 13.41\text{eV}^2$, $E_g = 2.47\text{eV}$, $n(\infty) = 1.75$, 物理厚度为 $d = 161.66\text{nm}$, 评价函数为 381.7. 拟合得到的透过率曲线与实验曲线在 360 ~ 1000nm 内都拟合得非常好. 它的折射率和消光系数曲线如图 5 所示, 在波长 633nm 处折射率为 1.91, 整个波段的折射率和文献报道的相似. 从消光系数曲线看, 在 $E < E_g$ 时, 消光系数非常小, 而波长小于 390nm 消光系数急剧增加.

ZnO 薄膜在价带和导带间会发生直接跃迁, 因此吸收系数与光子能量间满足下述关系

$$h = C_1 (h - E_g^{\text{dopt}})^{1/2} \quad (9)$$

其中 C_1 是一个常数; E_g^{dopt} 是直接跃迁带宽. 无定

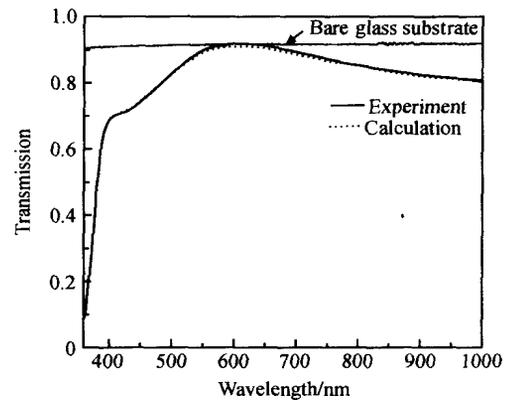


图 4 玻璃基板上 ZnO 薄膜的实验和拟合透过率曲线

Fig. 4 Measured and calculated transmission spectra of ZnO film on glass

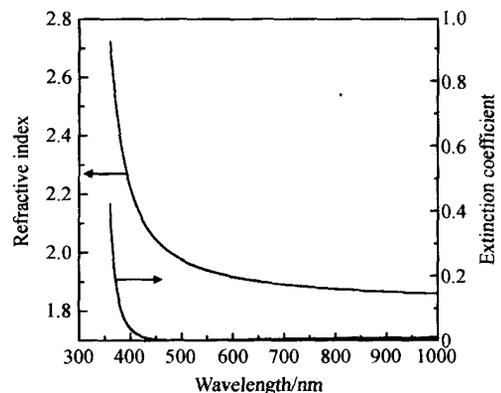


图 5 玻璃基板上 ZnO 薄膜的折射率和消光系数与波长的关系

Fig. 5 Refractive index and extinction coefficient of ZnO film on glass

形 ZnO 薄膜的吸收系数 α 可以由 $\alpha = 4k/\lambda$ 计算. 图 6 是吸收能量 $(h\nu)^2$ 和入射光子能量 $h\nu$ 之间的关系图. 可以看出在 高能部分, 它们呈线性关系, 外推这条直线到吸收系数等于 0, 就可以获得 ZnO 薄膜的光学带宽 E_g^{dopt} 为 3.36eV, 这个结果和其他文献报道的完全一致^[16].

4 结论

本文介绍了一种简单而准确地确定半导体薄膜光学常数和物理厚度的方法. 借助 Forouhi-Bloomer 物理模型, 拟合测试透过率曲线获得 F-B 模型中的参数, 来获得薄膜光学常数厚度. 对各个变量进行归一化, 添加惩罚函数来限制没有物理意义的解, 用改

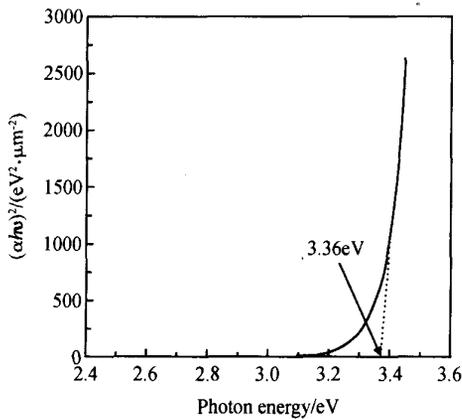


图 6 ZnO 薄膜的吸收系数和光子能量之间的关系图

Fig. 6 Optical absorption coefficient versus photon energy of amorphous ZnO film on glass

进的单纯形法来解这个无约束的优化问题,取得了较好的结果.测试了射频磁控溅射制备的 -Si 薄膜和反应溅射的 ZnO 薄膜,得到的结果和文献报道及台阶仪的测量结果吻合得很好,误差小于 4%.这种方法适用于无定形、多晶的半导体薄膜,可以计算厚度很薄的薄膜,而且很容易推广到其他的介质、光电功能薄膜以及多层薄膜系统.由于可以无接触地测量薄膜的物理厚度,在 MEMS 中可以监控刻蚀的进程. F-B 模型中的参数都是具有物理意义的,因而它也可用来研究薄膜材料的物理特性.

参考文献

- [1] Arndt D P, Azzam R M A, Bennett J M, et al. Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials. *Appl Opt*, 1984, 23: 3571
- [2] Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J Phys E*, 1983, 16: 1214
- [3] Davazoglou D. Determination of optical dispersion and film thickness of semiconducting disordered layers by transmission measurements: Application for chemically vapor deposited Si and SnO_2 film. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 246
- [4] Forouhi A R, Bloomer I. Simultaneous determination of thickness and optical constants of thin films. *SPIE*, 1995, 2439: 126
- [5] Mulato M, Chambouleyron I, Birgin E G, et al. Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon films from transmittance data. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 2133
- [6] Chambouleyron I, Ventura S D, Birgin E G, et al. Optical constants and thickness determination of very thin amorphous semiconductor films. *J Appl Phys*, 2002, 92: 3093
- [7] Poelman D, Smet P F. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. *J Phys D*, 2003, 36: 1850
- [8] Forouhi A R, Bloomer I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics. *Phys Rev B*, 1986, 34: 7018
- [9] Forouhi A R, Bloomer I. Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics. *Phys Rev B*, 1986, 38: 1865
- [10] Davazoglou D. Optical absorption threshold of low pressure chemically vapor deposited silicon oxynitride films from $\text{SiCl}_2\text{H}_2\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{O}$ mixtures. *Thin Solid Films*, 2003, 437: 266
- [11] Zhang K, Forouhi A R, Bloomer I. Accurate and rapid determination of thickness, n and k spectra and resistivity of indium tin oxide films. *J Vac Sci Technol A*, 1999, 17: 1843
- [12] Mak C L, Lai B, Wong K H, et al. Spectroellipsometric study of sol-gel derived potassium sodium strontium barium niobate films. *J Appl Phys*, 2001, 89: 4491
- [13] Davazoglou D. Optical properties of SnO_2 thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition oxidizing SnCl_2 . *Thin Solid Films*, 1997, 302: 204
- [14] Macleod H A. Thin-film optical filters. Bristol: Adam Hilger, 1986: 35
- [15] Palik E D. Handbook of optical constants of solids. New York: Academic, 1985: 547
- [16] Ji Zhenguo, Song Yongliang, Yang Chengxing, et al. Characterization of ZnO thin film preparation by sol-gel spinning-coating. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(1): 52 (in Chinese) [季振国, 宋永梁, 杨成兴, 等. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 薄膜及表征. *半导体学报*, 2004, 25(1): 52]

Determination of Optical Constants and Thickness of Semiconductor Thin Films by Transmission Measurement *

Shen Weidong, Liu Xu, Zhu Yong, Zou Tong, Ye Hui, and Gu Peifu

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract : A simple and accurate method is presented for determination of the optical constants and physical thickness of semiconductor films. The method consists in fitting the experimental transmission curve with the help of the physical model proposed by Forouhi and Bloomer. The fit is made using the modified ' downhill ' simplex method to determine of the film thickness and the model parameters. This method is applied for amorphous Si deposited by RF sputtering and amorphous ZnO deposited by reactive sputtering on glass substrate. The calculated transmission curves fit the experimental ones well. And the results agree with those reported in the literature and from step profiler ,the errors are less than 4 %. The method is suitable for amorphous and crystalline semiconductor films ,and those with thinner thickness as well.

Key words : thin film materials ; optical constants ; transmission curve ; ForouhiBloomer model ; " downhill " simplex method

PACC : 7360F ; 7865 ; 6860

Article ID : 0253-4177(2005)02-0335-06

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60078001)

Shen Weidong male ,was born in 1977 ,PhD candidate. His research is mainly focused on MOEMS technology as well as optical and optoelectronic films. Email :adongszju@hotmail.com

Received 26 February 2004 ,revised manuscript received 11 June 2004

© 2005 The Chinese Institute of Electronics