

XRF 用于涂镀层的测量和监控

----- 马云

一、 关于涂镀层：重点了解涂镀层的测量与监控

1、膜厚的分类

薄膜是指在基板的垂直方向上所堆积的 $1 \sim 10^4$ 的原子层或分子层。在此方向上，薄膜具有微观结构。

理想的薄膜厚度是指基片表面和薄膜表面之间的距离。由于薄膜仅在厚度方向是微观的，其他的两维方向具有宏观大小。所以，表示薄膜的形状，一定要用宏观方法，即采用长、宽、厚的方法。因此，膜厚既是一个宏观概念，又是微观上的实体线度。

由于实际上存在的表面是不平整和连续的，而且薄膜内部还可能存在着针孔、杂质、晶格缺陷和表面吸附分子等，所以，要严格地定义和精确测量薄膜的厚度实际上是比较困难的。

膜厚的定义应根据测量的方法和目的来决定。

经典模型认为物质的表面并不是一个抽象的几何概念，而是由刚性球的原子（分子）紧密排列而成，是实际存在的一个物理概念。

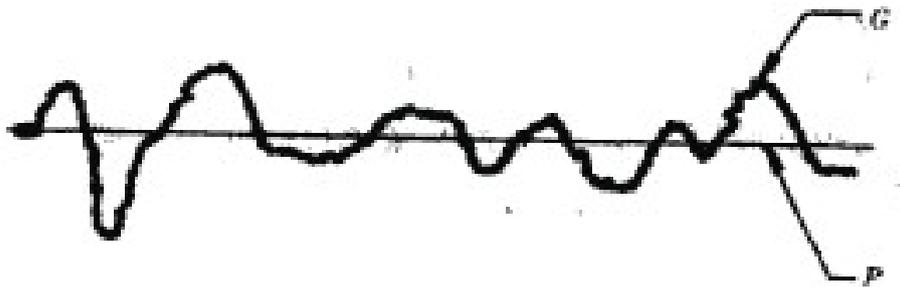


图2-80 实际表面和平均表面示意图
G—实际表面； P—平均表面

上图是实际表面和平均表面的示意图。平均表面是指表面原子所有的点到这个面的距离代数和等于零，平均表面是一个几何概念。通常，将基片一侧的表面分子的集合的平均表面

称为基片表面 S_S ; 薄膜上不与基片接触的那一侧的表面的平均表面称为薄膜的形状表面 S_T ; 将所测量的薄膜原子重新排列, 使其密度和块状材料相同且均匀分布在基片表面上, 这时的平均表面称为薄膜质量等价表面 S_M ; 根据测量薄膜的物理性质等效为一定长度和宽度与所测量的薄膜相同尺寸的块状材料的薄膜, 这时的平均表面称为薄膜物性等价表面 S_P 。

由此可以定义:

- (1) 形状膜厚 d_T 是 S_S 和 S_T 面之间的距离;
- (2) 质量膜厚 d_M 是 S_S 和 S_M 面之间的距离;
- (3) 物性膜厚 d_P 是 S_S 和 S_P 面之间的距离。

形状膜厚 d_T 是最接近于直观形式的膜厚, 通常以 μm 为单位。 d_T 只与表面原子 (分子) 有关, 并且包含着薄膜内部结构的影响;

质量膜厚 d_M 反映了薄膜中包含物质的多少, 通常以 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 为单位, 它消除了薄膜内部结构的影响 (如缺陷、针孔、变形等);

物性膜厚 d_P 在实际使用上较有用, 而且比较容易测量, 它与薄膜内部结构和外部结构无直接关系, 主要取决于薄膜的性质 (如电阻率、透射率等)。

三种定义的膜厚往往满足下列不等式:

$$d_T \geq d_M \geq d_P$$

三种膜厚的测试方法如表 2-8 所示。

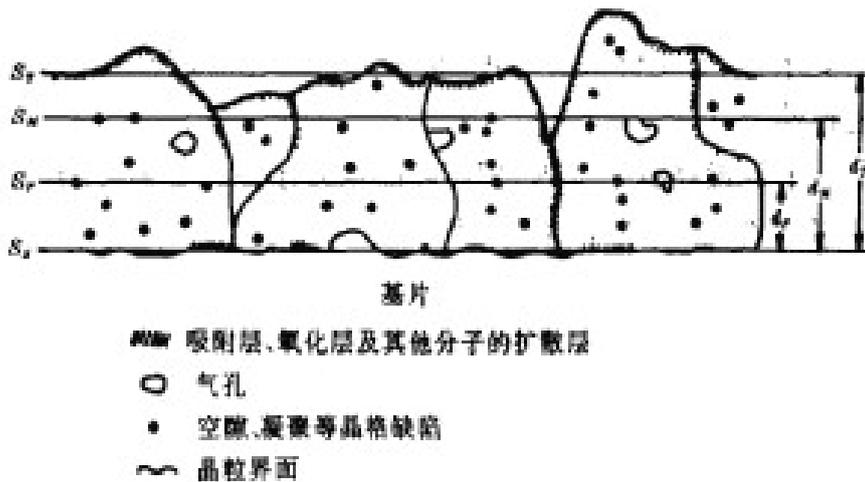


图2-31 假想的薄膜截面和膜厚定义示意图

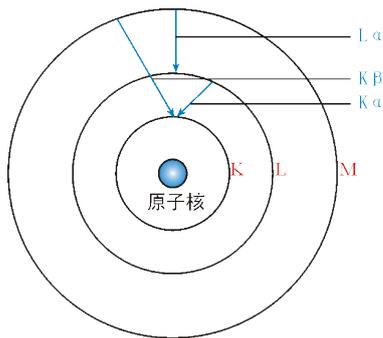
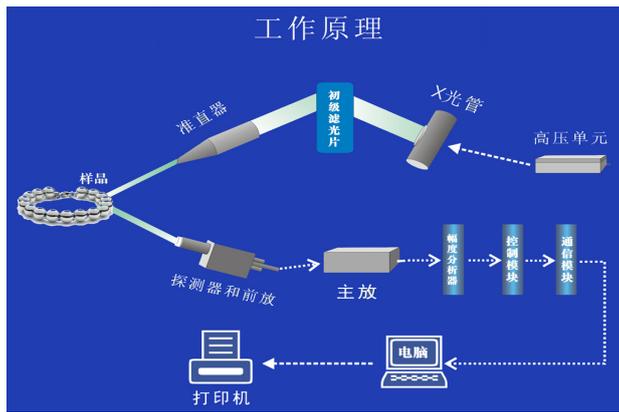
2、膜厚的测量方法

膜厚定义	测试手段	测试方法
形状膜厚	机械方法	触针法,测微计法
	光学方法	多次反射干涉法,双光线干涉法
	其他方法	电子显微镜法
质量膜厚	质量测定法	化学天平法,微量天平法,扭力天平法,石英晶体振荡法
	原子数测定法	比色法、X 射线荧光法、离子探针法、放射性分析法
物性膜厚	电学方法	电阻法、电容法、涡流法、电压法
	光学方法	干涉色法、椭圆偏振法、光吸收法

以下重点介绍以下 2 种方法

(1) X 射线荧光法 (XRF): 能量 X 荧光光谱侧厚法(质量膜厚)

测试原理: XRF 测厚是通过 X 射线激发各种物质 (如 Mo、Ag、Mn) 的特征 X 射线, 然后测量这被释放出来的特征 X 射线的能量对样品进行定性, 测量这被释放出来的特征 X 射线的强度与标准片 (或者对比样) 对比得出各物质的厚度, 这种强度和厚度的对应关系在软件后台形成曲线。而各种物质的强度增加, 厚度值也增加, 但不是绝对直线关系; 通过标样和软件及算法 (算法有 FP 法和经验系数法) 得到一个最接近实际对应关系的曲线



原子结构图

(2) 触针法：差动变压器法、阻抗放大法、压电元件法（形状膜厚）

原理:在针尖上镶有曲率半径为几微米的蓝宝石或金刚石的触针，使其在薄膜表面上移动时，由于试样的台阶会引起触针随之作阶梯式上下运动。再采用机械的、光学的或电学的方法，放大触针所运动的距离并转换成相应的读数，该读数所表征的距离即为薄膜厚度。

直接影响触针法的应用与精度的几个方面:

- (a) 由于触针尖端的面积非常小，会穿透铝膜等易受损伤的软质膜，并在其上划出道沟，从而产生极大的误差;
- (b) 基片表面的起伏或不平整所造成的“噪声”亦会引起误差；
- (c) 被测薄膜与基片之间，必须要有膜-基台阶存在，才能进行测量。
- (d) 只能测试被测薄膜与基片之间，一台阶内的总厚度，不分辨测试或者多层。

二、 形状膜厚与质量膜厚、XRF 测试值的关系和转换。

XRF 原本测试的是质量，但是在现在应用中都已经转换成用厚度表示了。

关系公式如下：(XRF 的测试值用 d_{XRF} 表示，质量用 d_M 表示，标定曲线时用的标样的密度用 $\rho_{\text{标定时}}$ 表示，当前测试样的密度用 $\rho_{\text{当前}}$ 表示，形状膜厚 d_T 表示)

$$d_{XRF} = \frac{d_M}{\rho_{\text{标定时}}}$$
$$d_T = d_{XRF} * \frac{\rho_{\text{当前}}}{\rho_{\text{标定时}}}$$

通过 XRF 标准曲线的测量，也可以知道密度的变化。

$$\rho_{\text{当前}} = \rho_{\text{标定时}} * \frac{d_T}{d_{XRF}}$$

三、XRF 的对涂镀层的应用和作用：

- 1、用标样建立标准工作曲线，可以作用于：
 - a、获得各层质量膜厚。
 - b、形状膜厚对比，获得各层膜厚密度。
 - c、膜厚的均匀度。
- 2、利用几组样品来做为标样，制作曲线，可以得到接近形状膜厚 (前提条件，对密度的变换要监控好)。

2011 年 10 月