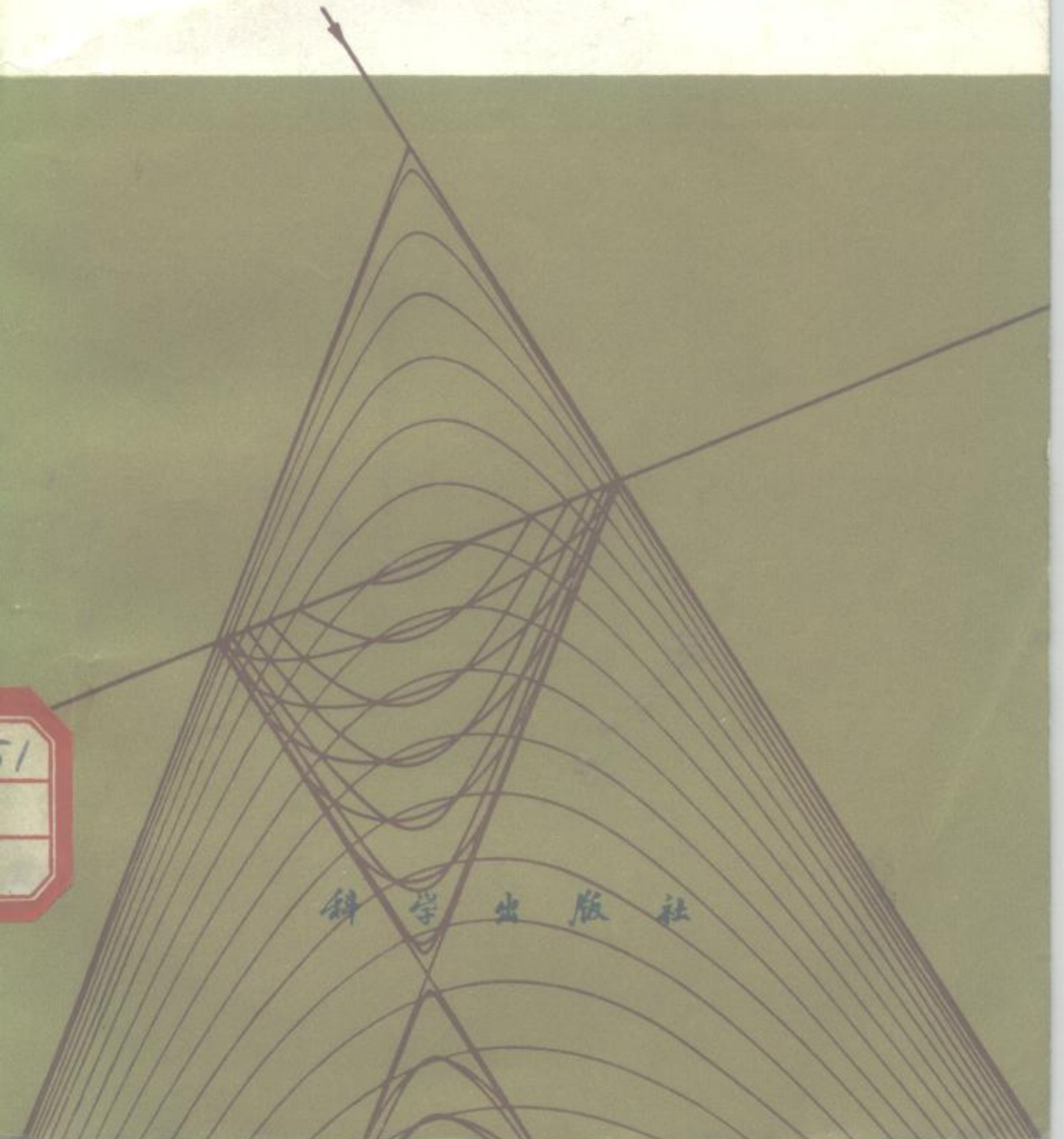


X射线光学 在固体领域中的应用

H.-J. 奎瑟 主编



科学出版社

73.75151

396

X 射线 光 学 在固体领域中的应用

H.-J. 奎瑟 主编

王 煜 李家宝 译

张立新 校



1985

8510157

内 容 简 介

本书重点介绍与固体材料微观结构研究及固体器件制作密切相关的几种新型X射线光学技术,详细阐述对半导体器件和其他高集成度固体器件进一步微型化具有十分重要意义的X射线光刻技术的科学原理、工艺过程及实际应用,还讨论了X射线干涉量度术、中子干涉量度术、X射线形貌术、中子形貌术的理论基础——衍射动力学理论,介绍了它们的试验方法和在晶体缺陷研究及其他自然界基本特性研究方面的应用。强X射线源是所有这些技术得以实现的基本保证,书中对目前应用的最强常规源——旋转阳极X射线发生器也作了专门论述。

本书可供从事固体材料研究及固体器件制作的科技人员阅读,也可供大专院校师生参考。

H.-J. Queisser (editor)

X-Ray Optics
Applications to Solids
Springer-Verlag, 1977

X 射线光学 在固体领域中的应用

H.-J. 奎瑟 主编

王 煜 李家宝 译

张立新 校

责任编辑 陈菊华

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年1月第一版 开本:787×1092 1/32

1985年1月第一次印刷 印张:9 3/8

印数:0001—3,000 字数:210,000

统一书号:13031·2787

本社书号:3839·13—3

定价: 2.20 元

7510164

7510164

序 言

在过去几十年中,主要由于激光的发现,光学又恢复了青春.然而,大多数研究都只限于可见光及其邻近的光谱区.另一方面,X射线区经历了不同的发展.等离子体诊断学和有关的X射线天文学领域,促进了仪器改进和新的实验方法的发展.当然,X射线在医学和材料试验方面的应用,强有力的推动着X射线区中射线源、检测器和信号处理技术的改进.作为强大X射线源的同步加速器和存储环的应用,对在许多领域中应用X射线光子进行各种实验也有过重要影响.

本书不可能包括上述所有这些方面,因此必须把题材加以限制,着重讲述与固体科学、特别是与新的固体技术有关的X射线光学的最新发展.固体物理、固体化学和固体结晶学的发展,总是与对X射线的认识和控制密切地交织在一起,而且将继续紧密地互相配合.近代半导体技术提供了一个例子,利用这项技术获得了高度完整的晶体,可以极其严格地控制结晶的完整性以及提高对晶体几何构型的分辨能力,这都超出了可见光所及的范围.本书的内容就是从X射线光学与固体科学的这种内在互相联系来选择的.书中没有包括大家所熟知的晶体结构测定技术,而是试图重点介绍一些新的方法.我们认为,其中有许多方法会象X射线的其它许多应用所经历的那样,将以类似方式从实验室研究过渡到广泛的应用,例如制造固体材料和固体器件.

本书首先介绍高功率X射线源的现状,但没有讨论同步辐射问题,因为近代物理学丛书 (*Topics in Current Physics*,

C. Kunz 主编) 将有单独一卷介绍这个专题。本书第三章非常详细地介绍了 X 射线光刻技术的科学原理和实际应用, 这是一个进展非常迅速的领域, 对今后半导体器件和其它高集成度组件超小型化是至关重要的。第四章综述干涉量度技术的现状, 也包括了与它不可分割的中子干涉量度技术的情况。最后两章讨论 X 射线形貌术的现状, 这是用特殊的 Laue 反射光对近完整单晶体进行大面积拍照的技术。第五章介绍截面形貌术, 这是显示缺陷精细结构和获得这些缺陷沿深度分布信息的一种特别灵敏的手段。第六章叙述的实时形貌术采用直接显示技术, 以避免长时间的照相曝光。

我希望本书已从近代 X 射线技术的浩瀚领域选出了一组连贯的、有密切联系的专题, 它们对于那些有志于使用和促进 X 射线技术和固体科学的人可能是有用的。我要感谢在本书编辑过程中帮助过我的同事们, 首先要感谢各位作者, 感谢他们通力合作介绍了各个专题的最新情况; 还要感谢出版者为本书早日问世所做的努力; 感谢 W. Hagen 的帮助和指点; 感谢 A. Vierhaus 小姐在打字和稿件处理方面所付出的辛勤劳动。

H.-J. 奎瑟

1977 年于斯图加特

目 录

1. 引言: 固体结构与固体器件的制作	H.-J. 奎瑟	1
1.1 范围		1
1.2 X射线与固体		3
1.2.1 光学与固体		3
1.2.2 X射线与固体物理		3
1.2.3 展望		4
1.3 源		5
1.4 用X射线技术制作固体器件		5
1.5 干涉量度术		7
1.6 缺陷结构的形貌术		8
2. 高亮度X射线源	吉松满 小崎茂	10
2.1 发展史		10
2.2 固定靶和可动靶X射线源的亮度		14
2.2.1 固定靶的焦点亮度		14
2.2.2 旋转靶的焦点亮度		18
2.2.3 X射线获得率		22
2.3 技术问题		23
2.3.1 电子枪		23
2.3.2 旋转靶的制作		26
2.3.3 真空密封		28
2.3.4 冷却水		29
2.3.5 背散射电子的影响		30
2.4 当代的旋转阳极和微焦点X射线发生器		31
2.4.1 旋转阳极X射线发生器		31

2.4.2	微焦点X射线发生器	32
2.5	特殊的X射线发生器	33
2.5.1	软X射线发生器	33
2.5.2	超高功率X射线发生器	34
2.5.3	超高亮度X射线发生器	35
2.5.4	脉冲X射线发生器	38
2.5.5	展望	38
3.	X射线光刻技术 E. 斯皮勒 R. 费德	40
3.1	背景	40
3.2	概述	41
3.3	波长选择	43
3.4	掩模	46
3.4.1	硅膜	47
3.4.2	Si_3N_4 和 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ 薄膜	49
3.4.3	有机膜	49
3.5	X射线源	51
3.5.1	电子轰击X射线源	51
3.5.2	同步辐射源	54
3.5.3	激光等离子体X射线源	57
3.6	X射线抗蚀膜	58
3.6.1	理想抗蚀膜的性能	60
3.6.2	真实抗蚀膜	65
3.6.2.1	抗蚀膜特性的描述(以 PMMA 为例).....	66
3.6.2.2	分辨率	76
3.6.2.3	敏化X射线抗蚀膜	77
3.6.2.4	小结	82
3.7	位置对准	83
3.7.1	各种对准方法	85
3.7.1.1	光学对准	85
3.7.1.2	X射线对准	87

3.7.2 自对准方法	89
3.8 后处理工艺	91
3.9 X射线光刻系统	99
3.9.1 多晶片的平行曝光	100
3.9.2 单晶片曝光	101
3.10 应用	103
3.10.1 磁泡器件	104
3.10.2 半导体器件	105
3.10.3 生物体显微技术	107
3.11 优点与局限性	109
3.12 展望: 软X射线聚焦元件	112
4. X射线干涉量度术和中子干涉量度术	
.....U. 邦泽 W. 格拉夫	116
4.1 X射线干涉量度术和中子干涉量度术的本质	118
4.1.1 与电子干涉量度术之间的关系	118
4.1.2 干涉量度术的原理	119
4.1.3 X射线和热中子干涉量度术的试验设计	120
4.2 干涉仪元件	123
4.2.1 干涉仪元件的平面波理论	123
4.2.1.1 波束分离器	125
4.2.1.2 反射镜和分析器	136
4.2.1.3 元件位移的影响	138
4.2.2 非平面波	139
4.3 LLL 干涉仪	143
4.3.1 振幅的普遍表达式	144
4.3.2 理想几何关系	145
4.3.3 能流考虑	148
4.3.4 几何允差,散焦的影响	151
4.3.5 位置稳定性,组合式干涉仪	154

4.4	其他类型的干涉仪: 设想与实现	155
4.4.1	LLL 干涉仪的 Laue 型变体	156
4.4.2	Bragg 型干涉仪	158
4.4.3	三波束型干涉仪	159
4.4.4	Bragg-Laue 混合型干涉仪	160
4.4.5	Michelson 干涉仪	160
4.5	应用	163
4.5.1	Moiré 技术及缺陷研究	163
4.5.2	点阵常数的绝对测量	166
4.5.3	散射因子 f 和相干散射长度 b_c 的确定	168
4.5.4	相衬形貌术	173
4.5.5	中子干涉量度术的特殊应用	175
4.6	结语	177
5.	截面形貌术 A. 奥蒂埃	178
5.1	X 射线形貌术和中子形貌术的原理	179
5.1.1	基本的形貌学方法	179
5.1.2	截面形貌术	180
5.1.3	双晶形貌术	183
5.1.4	专门技术	184
5.1.5	中子形貌术	184
5.2	X 射线衍射动力学理论的基础	186
5.2.1	引论	186
5.2.2	传播方程	187
5.2.3	平面波理论	188
5.2.4	异常透射	195
5.2.5	球面波理论	196
5.3	截面花样上强度分布的讨论	199
5.3.1	色散曲面每一分支的强度分布	199
5.3.2	拍振条纹或 Kato 条纹	201
5.4	形变晶体中波场的传播	203

5.4.1	引论	203
5.4.2	小应变	203
5.4.3	大应变	206
5.5	截面形貌像上的位错像	207
5.5.1	像的类型	207
5.5.2	直接像	208
5.5.3	动力学像	210
5.5.4	中间像	214
5.5.5	拍振条纹在位错近旁的变形	215
5.6	面缺陷在截面形貌像上的像	216
5.6.1	面缺陷的各种类型	216
5.6.2	堆垛层错	217
5.6.3	孪晶界	222
5.6.4	取向差晶界	223
5.6.5	与应变梯度有关的边界	225
6.	实时形貌术..... W. 哈特曼	227
6.1	X射线形貌术	228
6.2	直接显示系统	232
6.2.1	一步成像法	234
6.2.2	多步成像法	246
6.3	小结	256
6.4	将来的发展趋势	258
6.4.1	X射线源	258
6.4.2	检测器系统	259
6.4.3	电子像处理	259
	参考文献.....	261
	补充参考文献.....	276
	索引.....	277

1. 引言：固体结构与固体器件的制作

H.-J. 奎瑟

1.1 范 围

本书汇集了用X射线光学方法分析和处理固体材料的新技术的几篇文章。X射线技术一直是了解晶态固体及其理想的和实际的原子排列的一种必不可少的工具^[1,2]。由于篇幅所限，本书只能选择在目前看来对于进一步控制固体的将来发展(如在大规模集成化微电子学中)特别有希望起重要作用的一些新技术。现代X射线方法能使我们加深对晶体结构的了解，以及深入地分辨固体的成分和几何构成^[1,3]。

因此，我们把重点首先放在几种精密技术上，在这些技术中，X射线光学可以显示出完整性很高的单晶体中的点阵缺陷。在这方面，硅和石英是有代表性的典型材料。能对有明确意义的、孤立的缺陷进行精细结构分析的新型X射线方法，是与在严格控制下大块单晶体的培养同时出现的。本书中论述X射线形貌术的两篇文章讨论了这方面的问题。本书的另一篇文章——X射线干涉量度技术，是一种新的实验方法，与材料科学也有强烈的相互影响。X射线干涉量度技术所显示出来的简单易行性，使得人们把它推广到了中子光谱区，而且使基本粒子物理学的一些基础实验得以实现。

可见光谱区的光学工艺，对于新的几代微电子学器件的兴起，特别是在功能数目和功能密度不断增加的半导体电路领域内，曾起过重大的作用。常用的紫外光谱区的波长，目前

8510157

• 1 •

实际上限制了密集度和复杂度的进一步提高^[1.4]。电子束或X射线可以提供更短的波长以提高空间分辨力。因此,本书用一章篇幅介绍正在迅速发展的X射线光刻技术。

因为从电的输入功率转换到X射线光子的效率太低,所以X射线源成了非常令人头痛的问题^[1.5]。这个问题限制了X射线方法的简易性和应用效果,因此,本书第二章讨论现在可供使用的最强的常规源——旋转阳极X射线发生器。后面几章所述的大多数方法目前还必须依靠这种发生器。

当前又出现了一种X射线源,用它可以获得许多重要的结果。这就是由同步加速器或存储环中被加速的电子所产生的“同步辐射”^[1.6]。本书没有单列一章讨论这个当代非常有效的发展,因为应用物理学丛书*计划在不久将用一整卷进行介绍。

与固体科学和固体工艺有关的其它许多X射线技术问题在本卷中也未做介绍。由于篇幅所限,我们只能列举其中的几个问题,并引用少量(显然不能说是完全的)参考文献来引起读者的兴趣。关于晶体结构测定的整个领域^[1.7],特别是关于计算机自动数据处理的新发展^[1.8],本书都没有介绍。书中未能包括漫散射分析^[1.9]和X射线 Raman 散射^[1.10]。本书也未涉及荧光分析^[1.11]、应力分析^[1.12]和庞大的迅速发展的X射线光电光谱学(ESCA)领域^[1.13]。关于这些课题已有大量文献。应用物理学丛书正在考虑介绍其中特别重要的一些领域。例如,使用光栅光谱仪的软X射线光谱学已在别处做了适当介绍^[1.14],自从 Cosslette 和 Nixon 的书^[1.15]出版后,X射线显微术已有了许多新发展。拍摄X射线发射天体的像以备随

* 这里及下一段提到的丛书实际为“Topics in Current Physics”。其中第10卷专门讨论同步辐射源:主编 C. Kunz, Synchrotron Radiation: Techniques and Applications, Springer-Verlag, 1979。——译者注

后进行空间的或光谱的分析，对于研究等离子体是特别重要的，诸如在天体物理学和聚变研究方面^[1.16]。

1.2 X射线与固体

1.2.1 光学与固体

光学在过去二十年间明显地恢复了活力，其部分原因是由于固体材料和固体器件的进展。最值得注意的例子是红宝石激光器、半导体注入型激光器、光发射二极管和各种各样的固体辐射检测器以及低损耗的光导纤维材料。在可见光和红外区的电磁辐射与固体中的电子过程之间，目前已能进行受控的和有效的相互转换。注入型激光器^[1.17]证实了，在半导体内部十分之几微米范围内成分的控制，是获得波长范围为1微米左右的相干辐射源的先决条件。不过，在紫外区和更短的波长区，由于在非常小的尺寸内控制成分所需要的严格条件和强烈吸水的影响，始终达不到与可见光和红外区类似的精度和效果。固体工艺已开始使光学发生显著的变化：传统上利用单个光学元件的自由空间传播技术，正逐渐被在高度集成化的固体器件内电磁辐射的产生、导向、调制和转换技术所代替，发展的目标是成为一门真正的“集成光学”^[1.18]。

1.2.2 X射线与固体物理

在X射线物理和X射线技术的历史上，固体起过决定性的作用。X射线波动性的实验证明是按经典方式通过狭缝衍射完成的。然而，用规则的单晶体作三维光栅所进行的衍射实验是带有革命性质的。Laue及其合作者^[1.19]所做的这个实验立即开辟了固体衍射分析的领域，用实验证明固体在本质上是周期性的结构，以及精确地测定了原子间距离，从而标志

着固体物理学的诞生。一个直接的结果是在倒易空间内对固体的早期描述,这个概念后来成为所有固体理论的主要基础。后期的发展集中在固体的实际结构上,特别是集中在特殊点阵缺陷对晶体物理性质的极为强烈的影响上,这些缺陷只能用X射线衍射和电子衍射技术才能确实地加以鉴别和定量表示。

对点阵常数大致与波长相等的固体内的波场的认识,是通过动力学理论^[1.20]和把这种反常现象解释为异常透射^[1.21]而得到的。当点阵参数和波长这两个特征尺寸的量级变为相等时,应把结晶学和波动力学结合起来。

1.2.3 展望

电磁波场和规则的原子列阵之间相互作用所产生的错综复杂的效应,一直是在研究、发展和应用等方面富有成果的领域。我认为我们可以预料在这个领域内获得更新成果的时刻不久就会到来。我把这种希望建立在对固体成分的控制所做的不懈努力和已经取得的显著成绩的基础上。分子束外延晶体生长技术^[1.22]已为此提供了一个特别引人注目的例子:现在似乎已有可能对混合晶体半导体材料进行逐层控制^[1.23]。检验和分析在原子尺度内控制材料这一异乎寻常的要求的技术,显然要以衍射技术为基础。从另一方面来讲,现在似乎有把握预言,具有人为设计的点阵参数变化,或在特定的点阵平面内有着指定的原子品种,这样经过精心调整其特性的固体结构,必然会以迄今所不知道的精度对X射线区的波场加以限制、引导和调制。新的效应和应用将从这种虽然是困难的和费力的设计固体的这些实验中涌现出来。本书的目的就是希望把固体研究和X射线技术结合起来,以求对这一边缘学科的进展做出贡献。

1.3 源

任何光学实验的标准排列都是由下述序列组成：光源、传播介质、样品、检测器。对每一个光谱区来说，往往是这些组成部分中的一个部分明显地限制着实验的效率和精度，例如，在红外区，由于这种光子的量子能量小，检测器的问题就显得特别难解决。然而在X射线区，虽然噪音也可能是一个问题，但光子的能量很大，足以利用多种反应与效应来检测，所以源是实验的中心问题。第六章将讨论检测器问题，由于照相底版的积累效应不能满足实时形貌术的需要，从而迫使人们寻求有效的降频方法，将X射线转变为可见光。

X射线源的转换效率一般不到百分之一，提高效率的困难在于，必须迅速转移过剩的热量，否则这些热量将损坏作用的阳极区。因此，当前广泛使用的X射线源是旋转阳极型的。到目前已对这种发生器做过大量的研制工作。Yoshimatzu 和 Kozaki 所写的本书第二章详细介绍了这项技术的历史和现状，并预料了它的发展趋势。

X射线激光器是现今人们集中讨论和思考的一个问题^[1.24]。目前大量的研究工作是在产生和鉴定相干辐射方面，通常是在波长为几百埃的非常软的X射线区。我们认为在编写本书的时候，这方面的工作尚未成熟到应该把它们列为一个题目加以介绍的程度。但是十分明显，在获取类激光器的X射线源中的任何突破，都会大大影响和推动X射线的许多应用，包括本书各章介绍的那些用途^[1.27]。

1.4 用X射线技术制作固体器件

Spiller 和 Feder 撰写的本书第三章是目前人们很感兴趣

的一个题目。人们把X射线光刻技术在固体器件上的应用看作是大大提高几何控制程度的可行方法，而提高几何控制程度对增加集成电路功能密度和减小集成电路单个元件尺寸是绝对需要的。利用波长比普通可见光短的波来改善显微镜的分辨率，这种想法是很自然的。一些时间以来，已对此做过非常细致的讨论^[1,15]。无论如何，某些工业部门对更加精密地制作固体器件的需要以及在这个领域里所做的巨大努力，看来会重新引起人们对X射线显微术的普遍兴趣，这对其它许多领域里的应用有着深远的影响，当然也包括对生物学和医学的影响。Spiller 等人^[1,25]的工作就是一个例子，他们用高放大倍数的扫描电子显微镜事后检查光刻图像，达到了极高的分辨率。将来将会表明，这种综合技术的进一步发展，是否能最终研制出一种最理想的显微镜用来观察生物大分子。

X射线照射的光刻活性起源于适当的抗蚀膜中光电子的释放，光电子的释放使得光敏抗蚀膜在严格限定的区域内扩展，其结果是使溶解度和刻蚀速度等化学特性发生可资利用的变化。问题是，如果引致实质效应的是重新转换出来的电子，那么为什么一定先要把高能电子转换为X射线呢？确实，在固体器件的应用方面，比起X射线光刻术来，目前人们更强调电子束光刻术的发展。现在常常可以听到这样的意见：正在高速进展的电子束光刻术可能使人们不再对X射线光刻术感兴趣了。然而，X射线方法也是有优点的，把高能电子转变为电磁辐射，有利于传播，特别是容易穿过像窗口这样的分界面。波对外场的灵敏度较低，因而波比带电粒子有利，用波就避免了电子的散射和充电效应。在曝光过程中对尘埃和污染的敏感性低。对X射线系统，特别是对采用同步辐射的系统来说，须注意多次连续曝光中样品对准这个实质问题。然而，所有这些选择都还没有完全的定论，而且还将受经济上考虑

的强烈影响。

1.5 干涉量度术

X射线区光学的特征是缺乏色散效应,在其它光谱区中,像稜镜和透镜等元件是以色散效应为基础的。外场的频率大大超过偏振振子的频率,因此可以用

$$n = 1 - C\rho\lambda^2 \quad (1.1)$$

近似地表示X射线区的折射率,其中 ρ 为材料的密度, λ 为波长,常数 C 的数量级为 10^{11}mkg^{-1} 。这方程表明, n 与具体材料的性质无关。我们还看到,折射率总是略小于1。若材料的密度为 10gcm^{-3} ,则在 $\lambda = 1\text{\AA}$ 时 n 与1只差大约 10^{-5} 。如果利用它与真空折射率这样小的差值,则将导致不切实际的长焦距。

从固体中有规则地隔开的原子面所产生的 Bragg 反射,正好可以做光学组件用。最近出现了一种非常高级的、使用极完整单晶体的干涉量度技术。Bonse (这个新领域里最早的研究人员之一)和 Graeff 在第四章中介绍了这方法的原理和应用。X射线在这情况下与具有相近波长的中子非常类似,以致于已经把这两类波态激发统一起来了。利用中子干涉仪已经完成了一个有关基本自然规律的非常漂亮的实验。在这实验中能够确定万有引力相互作用引起的相移,这是量子理论的常数 $\hbar$ 与万有引力常数一起出现的唯一的一个实验。

曾经用X射线干涉仪做过材料与同种材料的标准的光学比较。几何控制的苛刻条件要求干涉仪的单个元件必须是用具有结晶学长程连贯性的完整单晶体加工制成。这一要求在一定程度上限制了X射线干涉仪更为普遍的使用(譬如说在硅材料的特征描绘方面)。可以指望的是,将会进一步发展