

文章编号: 1001-4322(2006)06-0953-04

软 X 射线激光用自支撑 Zr 滤光膜的制备及测量*

张 莉, 吴永刚, 曹 鸿, 徐 垚, 焦宏飞, 陈玲燕

(同济大学 精密光学工程技术研究所, 上海 200092)

摘 要: 利用直流磁控溅射方法制备了质量厚度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 直径为 20 mm 的自支撑金属 Zr 滤光膜。用同步辐射光源和紫外可见分光光度计分别测量了滤光膜在软 X 射线和可见光波段的透射率, 用俄歇电子能谱(AES)分析了膜中的元素含量。结果表明: Zr 膜在 13.9 nm 波长的透射率达 19%, 对可见光的抑制性可达 43 dB。杂质、膜层氧化及表面污染是影响滤光膜软 X 射线光谱透射率的主要因素。

关键词: Zr; X 射线激光; 滤光膜; 透射率; 直流磁控溅射

中图分类号: O434.14 **文献标识码:** A

X 射线激光及其在惯性约束聚变(ICF)中的应用是当前研究工作的热点。2003 年, 我国在神光-II 高功率激光装置上利用 13.9 nm 类 Ni-Ag 的 X 射线激光作为探针, 采用马赫-贞德(Mach-Zehnder)干涉仪在国内首次拍摄到等离子体电子密度的清晰动态干涉图像^[1]。滤光膜是 X 射线激光诊断实验研究中的关键部件, 对于进一步在精密物理实验中获取准确可靠的数据, 为数值模拟程序和参数校对提供准确的实验依据有着重要意义^[2-3]。

X 射线激光实验对滤光膜的要求主要体现在一定光束直径度范围内不同光谱波段的透射或抑制特性。在滤光膜的制备工艺以及参数测定方面, 则体现在对薄膜厚度、均匀性、膜中元素等的准确测量和控制上。通常情况下, 当滤膜厚度为亚 μm 量级、直径大于 1 cm 时, 就需要用网衬加以支撑。如带有网衬的 Si/Zr/Si 薄膜, 以及美国桑地亚国家实验室(SNL)、劳伦斯-利弗莫尔国家实验室(LLNL)和劳伦斯-伯克利国家实验室(LBNL)联合研制的极紫外光刻机上的带网衬的 Zr 膜^[4]。在 X 射线激光诊断等离子体电子密度的实验中, 为避免网衬条纹对莫尔条纹的干扰, 要求滤光膜采用无网衬的全自支撑结构, 这对滤光膜的研制提出了新的要求。为此我们选用 Zr 作为材料, 制备了直径达 20 mm, 质量厚度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的自支撑 Zr 滤光膜, 并分析了膜中的元素含量及其对软 X 射线透射率的影响。

1 滤光膜的设计与制备

金属材料在短波区域通常有一定范围的低吸收系数区域, 而且当其厚度达到一定程度后在其它波段, 尤其是在可见光区具有很好的遮挡作用, 因此在 X 射线激光实验中得到了广泛的应用。相对于其它金属材料, Zr 不仅在类镍银 X 射线激光的 13.9 nm 波长具有较低的质量吸收系数($5\,594.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 而且还具有较低的密度($6.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)以及良好的环境稳定性, 因此是一种比较容易实现的适用于类镍银 13.9 nm X 射线激光波长的滤光膜材料^[5]。图 1 为计算的几种不同质量厚度 Zr 滤光膜的透射率曲线。考虑到工艺上的可行性以及 X 射线激光实验的实际需求, 我们选择制备厚度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的金属 Zr 自支撑滤光膜。

用单晶 Si 作为基底, 先用电子束蒸发方法在 Si 基片上制备一层脱膜剂, 接着再用直流磁控溅射的方法制备 Zr 薄膜, 靶材为金属 Zr(纯度 99.9%)。制备时真空室本底真空抽至 $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 溅射时工作气体氩气压强为 1.2 Pa, 溅射电压为 500 V, 溅射速率约为 20 nm/min。溅射完成后, 将薄膜粘于铜支架上, 然后用去离子水溶解脱膜剂, 制备出自支撑的 Zr 滤光膜。对制得的 Zr 滤光膜用真空 α 粒子能谱测厚仪及卢瑟福背散射(RBS)方法进行厚度定标, 用同步辐射方法和紫外可见分光光度计分别进行软 X 射线光谱透射特性和可见光抑制特性测试, 并用 AES 测试膜中的元素含量。

* 收稿日期: 2006-01-13; 修订日期: 2006-04-27

基金项目: 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院联合基金资助课题(10576021)

作者简介: 张莉(1976—), 女, 讲师, 硕士研究生, 目前主要从事短波长软 X 射线滤光膜的研究; lilly1022@163.com。

通信作者: 吴永刚, ygwu@mail.tongji.edu.cn。

2 结果与讨论

2.1 滤光膜的厚度定标

实验中我们用真空 α 粒子能谱测厚仪测量 Zr 膜的质量厚度。由于测量在真空中进行,消除了 α 粒子在空气中的能量损失和弥散,测量精度可以达到 1.0%,测量范围大于 $1\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ [6]。真空 α 粒子能谱测厚仪的原理是通过测量 α 粒子在薄膜中的能量损失来反推膜厚,由积分可得薄膜的质量厚度

$$R_\rho = \int_E^{E_0} dE(dE/dx\rho)^{-1} \quad (1)$$

式中: E_0 为 α 粒子的初始能量; E 为 α 粒子经薄膜衰减后的能量; $dE/dx\rho$ 为 α 粒子在物质中的质量阻止本领; ρ 为物质密度。 α 粒子源为 ^{241}Am ,只要测出 α 粒子的初始能量和经薄膜衰减后的能量,再根据不同能量所对应的 $dE/dx\rho$,利用积分公式(1)即可计算得到薄膜的质量厚度。为确保测量的可靠性,同一样品还利用 RBS 进行测量,两种方法的测量结果及相对误差见表 1,相对误差小于 3%,表明测量结果是可信的。用 α -step 台阶仪测量得 Zr 膜在 20 mm 直径范围内膜厚均匀性好于 5%。

表 1 两种方法测得 Zr 滤光膜的质量厚度及误差

Table 1 Mass thickness and error of Zr films by two measures

	1 # (Zr)	2 # (Zr)	3 # (Zr)
vacuum α -particle measurement/ $(\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2})$	197.0	195.3	202.1
rutherford backscattering $/(\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2})$	202.4	198.6	207.0
relative error/%	3	2	3

2.2 滤光膜的光谱特性

利用光学显微镜观察所制备的自支撑 Zr 滤光膜表面,未发现针孔存在。采用 V570 分光光度计,测量了薄膜在紫外、可见和近红外(200~1000 nm)的光谱透射率,结果发现在整个光谱范围,薄膜的平均透射率均低于 0.005%,即薄膜的可见光抑制特性已达到 43 dB。

在中国科学技术大学国家同步辐射实验室光谱辐射标准与计量实验站进行了 X 射线光谱透射率的测量,光谱范围为 5~25 nm。图 2 示出了测量结果以及未计及杂质影响的相同厚度的纯 Zr 薄膜的理论计算值。

从图中可以看到,同步辐射测量在 13.9 nm 波长的透射率达到了 19%,能较好地满足 X 射线激光实验的要求。但样品的整个测量光谱与相同厚度的纯 Zr 薄膜的理论计算值有较大的差异,其原因主要是制备过程中混入了杂质,以及薄膜放置于实验室环境后产生了表面氧化和表面污染。如 Luxel 公司制备的厚度为 $66.5\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的带网衬 Zr 膜,AES 分析表明滤片中也含有 10% 的氧[7]。

2.3 滤光膜的 AES 谱线

为验证并定量分析制备过程中的杂质、放置环境中的膜层氧化及表面污染对 Zr 滤光膜在软 X 射线波段透射率的影响,我们在单晶硅基片上直接制备得到 Zr 薄膜,在上海计量测试技术研究院用俄歇电子能谱分析了膜中元素的含量及深度分布。实验在 PHI550ESCA/SAM 多功能电子谱仪上进行,入射电子束能量 3 keV,束流 $1\ \mu\text{A}$,束斑直径 $15\ \mu\text{m}$,背景真空度 $1\times 10^{-8}\ \text{Pa}$,氩离子刻蚀速率约为 $15\ \text{nm}/\text{min}$,刻蚀时间约为 20 min。薄膜中各元素原子的摩尔百分数随深度的变化见图 3。

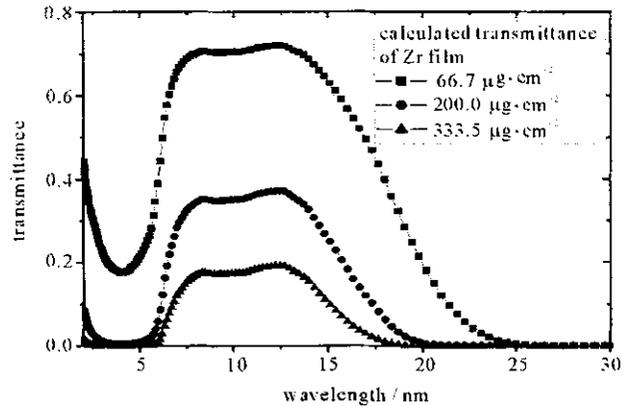


Fig. 1 Calculated transmittance of Zr films

图 1 计算的 Zr 滤光膜透射率曲线

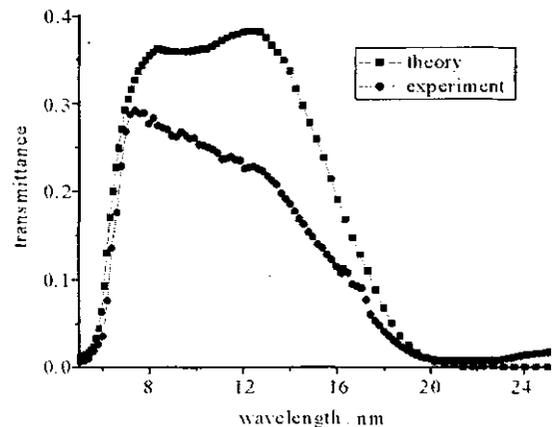


Fig. 2 Comparison between theory result and synchrotron radiation measurement

图 2 同步辐射测量结果与纯 Zr 薄膜的理论计算结果的比较

从图 3 可以看出:刚开始刻蚀,谱图上主要显示出 O 的信号,Zr 的信号较小;随着刻蚀的进行,O 在初期快速减小而 Zr 则快速增加;大约 100 s 后,O 的减少和 Zr 的增加都逐渐变缓,含量渐渐趋于稳定。这是因为当样品淀积完成,并由真空室内取出后,薄膜表面不可避免地产生了与空气环境的接触,因此存在一个表面氧化的过程^[8]。将表面 O 含量下降到其最高值与最低值之差的 10% 作为判定薄膜氧化层厚度的依据^[9],经计算,Zr 膜表面氧化层厚度为 24 nm,约占总膜厚的 8%。从 AES 谱图上可以看出,Zr 膜中的 O 来自于真空中的制备过程和空气中的表面氧化,但计算可知表面氧化层中的 O 占了 Zr 膜中总 O 含量的 57% 左右,可见表面氧化层是膜中 O 的主要来源。

表面上 C 含量不多,说明表面比较干净,基本上未受到污染,随着刻蚀的进行,C 含量逐渐减少。膜中的 C 含量主要由滤光膜制备时的背景气氛和取出后实验室环境两者所贡献,但薄膜表面比较干净,说明其来源主要是制备时的背景气氛。在 Zr 膜的表面 AES 分析中,甚至未能发现 N 的俄歇峰。随着刻蚀的进行,N 很快达到一个确定值,而且此后其含量基本不发生变化,可见 N 不应该是由于存放环境,而应该是由薄膜溅射制备过程所引入。

用氩离子进行表面深度刻蚀时,可能会产生择优溅射现象。但择优溅射通常发生在合金中,而且此现象发生在溅射初期的 1~2 min 时间内,此后便会重新达到平衡。因此图 3 中 Zr,C,N 及 O 含量随刻蚀深度而变化的现象应该是薄膜本身的性质,而不受测试方法的影响。

根据 AES 分析得到 Zr 滤光膜中 Zr,C,N 和 O 各元素原子的摩尔百分数,计算得出薄膜中各元素原子的质量百分数如表 2 所示。

表 2 Zr 膜中各元素原子的质量分数
Table 2 Element mass fraction in Zr film

element	Zr	C	O	N
mass fraction/%	92.25	2.11	3.52	2.12

根据各元素在软 X 射线波段的质量吸收系数,得到按表 2 给出的质量厚度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 Zr 薄膜的软 X 射线透射率曲线,如图 4 所示。作为比较,图中同时给出了 Zr 膜的同步辐射测量透射率曲线。

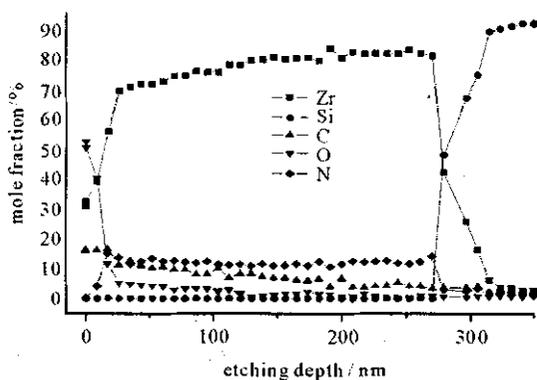


Fig. 3 Element mole fraction vs etching depth
图 3 各元素原子的摩尔百分数随深度变化曲线

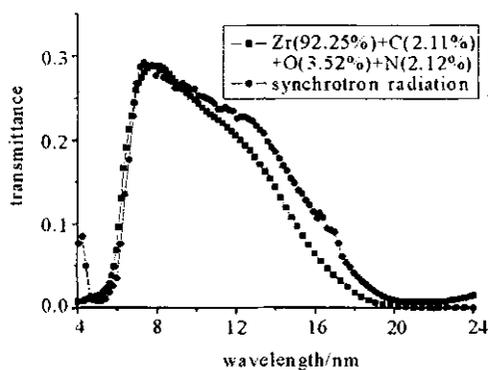


Fig. 4 Comparison between synchrotron radiation measurement and AES result

图 4 Zr 膜同步辐射透射率与 AES 结果的比较

通过比较两条曲线发现,两者的峰值透射率及曲线形状都有了较好的符合。但同步辐射测得的透射率,尤其在 13.9 nm 波长处要高于由 AES 元素含量分析而得到的透射率,这一方面可能是由于 AES 测量本身有较大的误差;另一方面是样品存放时间、存放环境等因素也会对测量产生影响。但两条曲线都表明,溅射镀膜时杂质的引入、存放过程中膜层的氧化及表面污染对于 Zr 膜在 13.9 nm 的透射率有相当大的影响。

若设想在 Zr 薄膜中分别去除 C、N 或 O 元素,则得到的透射光谱如图 5 所示。图中同时画出了含有全部 3 种元素的 Zr 的透射光谱。由图中可看出,在 13.9 nm 处,若没有 O 元素,Zr 膜的透射率将由 14.4% 提高到 25.5%;若没有 N 元素,则透射率会达到 18.1%;若没有 C 元素,则透射率仅提高到 16.3%。显然,O 元素对透射率的影响最为显著,N 元素次之,减少 O 和 N 的含量尤为重要。薄膜中的 O 含量与制备过程以及储存环境有关,因此改善薄膜的制备方法,如提高制备薄膜时的背景真空度,采用薄膜表面防氧化措施,如制备三明治式的滤光薄膜^[4]等,应可能制备出性能更好的薄膜。薄膜中的 N 是制备中引入的,主要措施应该是提高背景

真空度和溅射时的工作气体及靶材纯度。

3 结 论

利用金属 Zr 在软 X 射线激光波段吸收系数低的特点, 结合自支撑滤光膜制备工艺要求, 用直流磁控溅射方法制备了直径达 20 mm, 质量厚度为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 适用于 13.9 nm X 射线激光实验的无栅网、自支撑的金属 Zr 滤光膜。同步辐射测量得到在 13.9 nm 波长的透射率达到 19%, 分光光度计测量表明对可见光的抑制特性达 43 dB, 能较好地满足 X 射线激光实验的要求。

AES 测量表明 Zr 膜中存在一定的 C, N, O 元素, 它们由制备过程中的杂质、存放过程中的膜层氧化及表面污染引入, 它们对 Zr 滤光薄膜的性能产生负面影响。针对引入这些元素的原因, 采取对应的措施, 可以制备出性能更好的 Zr 滤光薄膜。

参考文献:

- [1] 王琛, 王伟, 孙今人, 等. 利用 X 射线激光干涉诊断等离子体电子密度[J]. 物理学报, 2005, **54**(1): 202-205. (Wang C, Wang W, Sun J R, et al. Experimental diagnoses of plasma electron density by interferometry using an X-ray laser as probe. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(1): 202-205)
- [2] 彭惠民, 王世绩. X 射线激光[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997. (Peng H M, Wang S J. X-ray laser. Beijing: National Defence Industry Press, 1997)
- [3] 阿特伍德 D(著), 张杰(译). 软 X 射线与极紫外辐射的原理和应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 9. (Attwood D, translated by Zhang J. Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation. Beijing: Science Press, 2003:9)
- [4] Powells F R, Johnson T A. Filter windows for EUV lithography[C]//Proc of SPIE. 2001, **4343**:585-589.
- [5] 王占山, 吴永刚, 唐伟星, 等. 软 X 射线多层膜与衰减膜研究[J]. 强激光与粒子束, 2002, **14**(3): 385-388. (Wang Z S, Wu Y G, Tang W X, et al. Soft X-ray multilayers and filters. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **14**(3): 385-388)
- [6] 汤学峰, 顾牡, 周斌, 等. 类 Ni 稀土 X 光激光波段衰减膜的设计研究[J]. 强激光与粒子束, 1999, **11**(4): 428-432. (Tang X F, Gu M, Zhou B, et al. Design and research of attenuation foil for the waveband of Ni-like rare earth X-ray laser. *High Power Laser and Particle Beams*, 1999, **11**(4):428-432)
- [7] Hemphill R, Pelizzo M G, Hurwitz M. Extreme-ultraviolet calibration of thin-film Zr filters for the cosmic hot interstellar plasma spectrometer[J]. *Appl Optics*, 2002, **41**(22): 4680-4685.
- [8] Horgan A M, King D A. Oxygen adsorption, reconstruction, and thin oxide film formation on clean metal surfaces: Ni, Fe, W, Mo[J]. *Surface Science*, 1970, **23**:259.
- [9] 吴永刚, 陈玲燕, 张哲, 等. 不同环境 X 射线激光 Yb 靶表面氧化研究[J]. 强激光与粒子束, 2000, **12**(2): 129-133. (Wu Y G, Chen L Y, Zhang Z, et al. Characterization of the oxidation of Yb film targets exposed to various atmosphere. *High Power Laser and Particle Beams*, 2000, **12**(2):129-133)

Preparation and research of free-standing Zr filter for soft X-ray laser

ZHANG Li, WU Yong-gang, CAO Hong, XU Yao, JIAO Hong-fei, CHEN Ling-yan

(Institute of Precise Optical Engineering and Technology, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ free-standing Zr filters of 20 mm in diameter were made by DC magnetron sputtering. Soft X-ray spectral transmittance of the filters was measured in the National Synchrotron Radiation Laboratory, and the light blocking performance was tested by spectrophotometer. The elements in Zr filters were analyzed using Auger Electron Spectroscopy. The results indicate that Zr filters have good transmittance(19%) at 13.9 nm and perfect visible light blocking properties(43 dB), N, O arisen from background pressure, oxidation and surface contamination are the major species that affect the transmittance of Zr films in the soft X-ray.

Key words: Zirconium; X-ray laser; Filters; Transmittance; DC magnetron sputtering

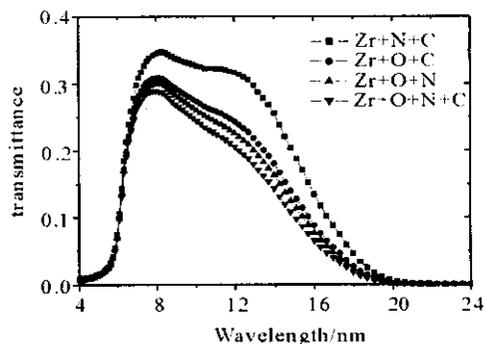


Fig. 5 Influence of elements on the transmittance of Zr film
图 5 O, N, C 元素对 Zr 膜透射率影响的比较