

文章编号 1004-924X(2015)01-0010-05

氮气反应溅射制备软 X 射线 Co/Ti 多层膜

朱京涛*, 岳帅鹏, 涂昱淳, 张一志

(同济大学 物理科学与工程系 精密光学工程技术研究所, 上海 200092)

摘要:针对“水窗”波段(280~540 eV)对多层膜反射镜的应用需求,在 Ti 的 L 吸收边(452.5 eV)附近,优化设计了 Co/Ti 多层膜的膜系结构。计算了不同界面粗糙度条件下的反射率,结果显示,界面粗糙度对多层膜反射率有较大影响。采用直流磁控溅射方法在超光滑硅基片上制备了 Co/Ti 多层膜,通过将氮气引入原有的溅射气体氩气中作为反应气体,明显减小了制备的多层膜的界面粗糙度。利用 X 射线掠入射反射实验和透射电子显微镜测试了多层膜结构,并在北京同步辐射装置(BSRF)3W1B 实验站测量了不同氮气浓度下多层膜的反射率。结果显示,氮气含量为 5% 的溅射气体制备的多层膜样品反射率最高,即将纯氩气溅射制备得到的反射率 9.5% 提高到了 12.0%。得到的结果表明,将氮气加入反应溅射气体可以有效改善 Co/Ti 多层膜的性能。

关键词:Co/Ti 多层膜;磁控溅射;反应溅射;同步辐射;反射率

中图分类号:O484.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20152301.0010

Preparation of Co/Ti multilayer in soft X-ray region by nitrogen reactive sputtering

ZHU Jing-tao*, YUE Shuai-peng, TU Yu-chun, ZHANG Yi-zhi

(*Institute of Precision and Optical Engineering, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*)

* *Corresponding author, E-mail: jtzhu@tongji.edu.cn*

Abstract: The film system structures of Co/Ti multilayer film were designed optimally at the L-absorption edge of Ti(452.5 eV) to meet the requirements of a multilayer mirror at the ‘water window’ energy region between 280 eV and 540 eV. The reflectivity of the multilayer film was calculated at different interface roughness conditions and it shows that the interface roughness has greater effect on the reflectivity of the multilayer film. Co/Ti multilayer films were deposited on a Si substrate by DC magnetron sputtering method and the quality of these films was improved by adding nitrogen gas into original argon gas in magnetron sputtering. Finally, the multilayer film structure was measured by a Grazing Incident X-ray Reflection (GIXRR) method and a Transmission Electron Microscope(TEM), and the reflectivities in different nitrogen concentrations were measured by Soft X-ray Reflectivity(SXR) at Beijing Synchrotron Radiation Facility(BSRF). The results show that the reflectivity of the Co/Ti multilayer with nitrogen gas fraction of 5% is the highest among the samples, by which the reflectivity has been improved from 9.5% to 12.0%. The results demonstrate that the reaction sputtering with nitrogen gas improves the quality of Co/Ti multilayer films effectively.

Key words: Co/Ti multilayer film; magnetron sputtering; reactive sputtering; synchronous radiation; reflectivity

收稿日期:2014-02-28;修订日期:2014-04-24.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 11375131, No. 11305104);国家 973 重点基础研究发展计划资助项目(No. 2011CB922203)

1 引言

在电磁波谱中,波长介于几纳米至几十纳米的极紫外与软 X 射线波段是非常特殊和重要的波段。在该波段所有材料的折射率都接近 1,这意味着光在介质中几乎不发生折射。其中的“水窗”(E=280~540 eV)波段尤为重要,水(其中的氧)基本上是透明的,而碳的吸收(生命物质中大部分组成元素)能力很强^[1]。用该波段的软 X 射线作为信息载体,可以在很好的对比度条件下对生物样品进行全息摄影,对活体细胞进行显微成像^[2],也可作为等离子体诊断的光源^[3-4]。然而,在水窗波段,任何单层膜的正入射反射率都非常低,只能采用多层膜反射元件,所以多层膜反射镜是该波段至关重要的元件。磁控溅射是目前最常用的极紫外及软 X 射线多层膜制备方法,该方法在溅射沉积过程中,溅射功率、工作气压等参数非常稳定,因此镀膜材料具有恒定的沉积速率,并且只需设定合适的沉积时间就可实现纳米级膜厚的精确控制^[5]。

通过在该波段选取吸收较小的材料,交替镀制高折射率和低折射率材料,提高膜层对数等手段可有效提高多层膜反射镜的反射率。Ti 的 L 吸收边在 452.5 eV 处于“水窗”波段,可作为多层膜反射镜的间隔层。由理论计算可知,在 452.5 eV 附近,Ni/Ti、Co/Ti、Cu/Ti、W/Ti 都具有比较高的理论反射率,其中 Ni/Ti、Co/Ti 多层膜的反射率较高。但 Ni/Ti 多层膜应用在磁学、中子反射镜中^[6-7],存在膜层界面成分复杂、制备工艺较困难、成膜质量较差、界面粗糙度较大^[8]等问题。因此,改善工艺,提高成膜质量,研制高反射率的 Co/Ti 多层膜反射镜成为软 X 射线光学研究的重要内容。改善多层膜界面性能的方法有很多,如降低溅射气压、插入间隔层、反应溅射等。2002 年,Sasa 等人通过在 Mo/Si 多层膜中插入间隔层 B₁C 降低了界面粗糙度,阻碍了界面扩散,有效提高了反射率^[9]。在实际应用中,人们通常会用材料掺杂的方法来获得某种特殊功能材料^[10]。2008 年,Naureen 等人在“水窗”波段制备了 Cr/Sc 多层膜反射镜,采用氩气和氮气的混合

气体作为溅射气体,在 10° 近正入射情况下将反射率从 5.3% 提高到 11.5%^[11]。2009 年,Windt 和 Jeffrey 等人在制备 Al/SiC 多层膜的过程中,在氩气中引入一定比例的氮气有效改善了多层膜的界面,同时 Al 层也从晶态向非晶态转变^[12]。因此,氮气反应溅射工艺可以改善多层膜的成膜质量,提高反射率。

本文首先对 Co/Ti 多层膜的膜系结构进行优化设计,计算分析了不同界面粗糙度条件下的反射率,采用直流磁控溅射技术制备了一组不同氮气浓度的周期性多层膜。然后通过 X 射线衍射分析了样品的膜层结构及界面粗糙度,利用透射电子显微镜对比了反应溅射前后样品的成膜质量。最后在北京同步辐射装置(BSRF)上测量了样品反射率,并对测试结果进行了比较和分析。

2 多层膜反射率计算

本文在多层膜样品掠入射角为 22.5°,峰值反射率为 445 eV,膜层厚度 $D=3.7$ nm,膜层厚度比 γ 值(Ti 层厚度与总厚度之比)为 0.6,周期数 $N=20$ 的条件下,用 IMD^[13] 软件计算不同粗糙度条件下的反射率曲线,结果如图 1 所示。由图可见,反射率随着粗糙度的增加而急剧减小,当粗糙度 σ 从 0 增加到 1.0 nm 时,峰值反射率从 26% 降低到 2%。因此,多层膜的界面粗糙度是影响反射率至关重要的因素,是制备工艺优化的重点考虑因素。

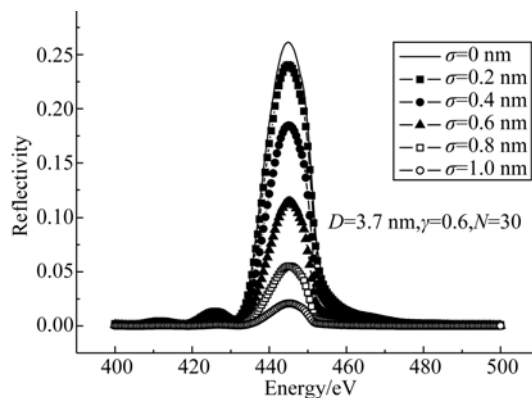


图 1 随着多层膜界面粗糙度改变的理论反射率曲线

Fig. 1 Variation of theoretical multilayer reflectance with interface roughness

3 实验

3.1 薄膜制备工艺

由于磁控溅射法具有易于控制、成膜致密、膜层杂质含量少等优点,适合制作软 X 射线多层膜^[14]。实验采用超高真空磁控溅射镀膜机制备 Co/Ti 多层膜反射镜。根据速率标定实验确定 Co 和 Ti 的镀膜速率,通过计算机控制样品在不同靶位上的停留时间来完成多层膜镀制。镀膜过程中,Co 靶的溅射功率是 25 W, Ti 靶的溅射功率是 80 W。真空室的本底真空度为 1.0×10^{-4} Pa, 溅射气体为氩气和氮气的混合气体,溅射气压为 0.15 Pa。镀膜前先进行 20 min 左右的预溅射,以去除靶表面的污染物,同时使系统达到热平衡。

在保持溅射气压不变的情况下,在溅射气体中混入不同浓度的氮气,利用质量流量计精确调节氩气和氮气的流量,在氮气浓度分别为 0% (纯氩气), 5%, 10%, 15%, 20% 下制备出一组多层膜样品。

3.2 测试方法

3.2.1 X 射线掠入射反射测量

使用 X 射线衍射仪(英国 Bede 公司, D1 型)测量 Co/Ti 多层膜样品的掠入射反射曲线,光源为 Cu 的 K_{α} 谱线(波长为 0.154 nm)。拟合分析测试结果可得到多层膜的周期厚度、膜层厚度与界面粗糙度。

3.2.2 透射电子显微镜测量

使用 FEI 公司的 TECNAI(G2 F20 型)场发射透射电子显微镜,对氮气浓度分别为 0% 和 5% 两块样品的薄膜结构和成膜质量进行了对比测量,其电子加速电压为 200 keV,点分辨率为 0.24 nm。

3.2.3 X 射线反射率测量

在北京同步辐射装置(BSRF)上测量了 Co/Ti 多层膜的反射率,确定了不同氮气浓度下多层膜的反射率变化。测试时固定光的入射角度和连续扫描波长,并对测试结果进行了对比分析。通过反射率可直观地得到镀制过程中工作气体含有的最佳氮气浓度。

4 结果与讨论

4.1 Co/Ti 多层膜的掠入射 X 射线反射测试

在不同氮气浓度的溅射条件下,制备了一组

周期厚度为 3.7 nm 的 Co/Ti 多层膜, γ 值为 0.6, 膜对数为 20。掠入射 X 射线反射测试结果以及拟合曲线如图 2 所示(彩图见期刊电子版), 横坐标为掠入射角度, 纵坐标为探测器接收到的光强。将不同浓度下的反射曲线放在一起, 用以对比成膜质量的变化, 因此每条曲线的纵坐标都乘了系数。黑线为测试结果, 红线为拟合曲线。从图中可以看出, 加入氮气后, 多层膜的成膜质量均有所改善。

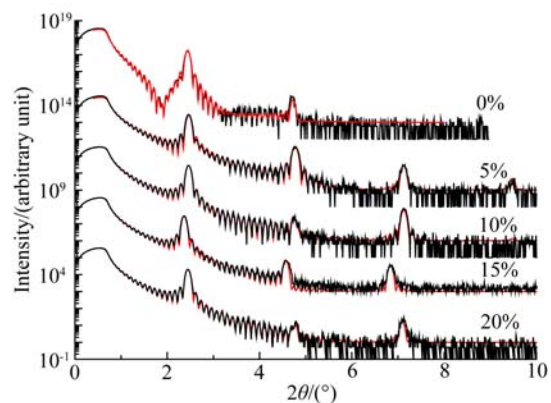


图 2 掠入射 X 射线反射测试曲线和拟合曲线

Fig. 2 Grazing incidence X-ray reflectance curves and their fitting curves

把图 2 中每条曲线的一级布拉格峰反射率与理论一级峰反射率进行归一化处理, 得到了如图 3 所示的结果。纵坐标为一级峰归一化反射率, 横坐标为氮气的浓度。从图 3 可以看出, 在氮气浓度为 5% 时一级布拉格峰反射率最高, 对应的成膜质量最好。

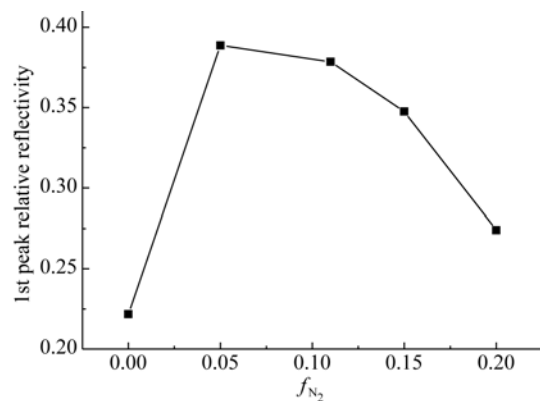


图 3 归一化一级布拉格峰反射率

Fig. 3 Normalized 1st Bragg peak reflectivity from Fig. 2

拟合图 2 中的反射曲线得到不同氮气浓度条件下制备的多层膜样品的膜层厚度和界面粗糙度。拟合结果表明:Co 层、Ti 层的厚度基本不变,然而界面粗糙度却不同,粗糙度如图 4 所示。由图可以看出,采用反应溅射,多层膜界面的粗糙度明显减小,在氮气浓度为 5% 时界面粗糙度最小;而后随着氮气浓度的逐渐增加,粗糙度也有增加的趋势,原因是氮气反应溅射使膜层更加平整。

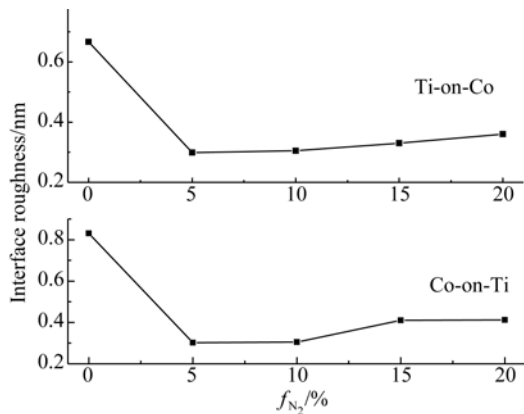
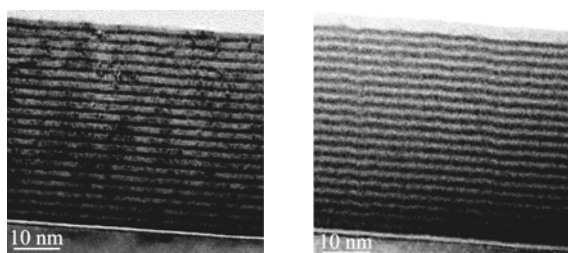


图 4 由图 2 拟合得到的多层膜界面粗糙度

Fig. 4 Fitting results of multilayer interface roughness from Fig. 2

4.2 Co/Ti 多层膜透射电子显微镜测试

由 Co/Ti 多层膜的掠入射 X 射线反射测量及拟合数据可知,氮气浓度为 5% 时样品的一级峰反射率最高,界面粗糙度最小。为直观比较两种多层膜的成膜质量,分别对氮气浓度为 0% 和 5% 的样品进行透射电子显微镜(TEM)测量,测试结果如图 5 所示(彩图见期刊电子版)。图中暗色区域是 Co 层,亮色区域为 Ti 层,可见 Co/Ti 多层膜加入 5% 的氮气之后膜层更加平整,而没有添加氮气的多层膜样品 Co 层厚度增加, Ti 层厚度减小,这可能由 Ti 层向 Co 层扩散所致。



(a) 加入 5% 氮气 (a) With 5% N_2
(b) 不加氮气 (b) Without N_2

图 5 Co/Ti 多层膜透射电子显微镜测试
Fig. 5 TEM measurement of Co/Ti multilayer

4.3 Co/Ti 多层膜软 X 射线反射率测试

在北京同步辐射光源 3W1B 实验站,利用软 X 射线反射率计测量多层膜的反射率。当掠入射角为 22.5° 时,将信号光与直通光进行归一化处理得到反射率,实验中采用储存环的束流修改测试数据,测试结果如图 6 所示。从图中可直观看出在氮气浓度为 5% 时,Co/Ti 多层膜的反射率最高,这与之前 X 射线掠入射反射测试的结果相吻合。而当氮气浓度升高到 15% 和 20% 时反射率却低于不加氮气的样品,这有两方面原因:一是界面粗糙度的增加降低了反射率;另一方面是反应溅射添加的氮气(吸收边为 400 eV)在该波段存在一定的吸收,随着氮气浓度的增加吸收也随之增加,从而导致反射率降低。

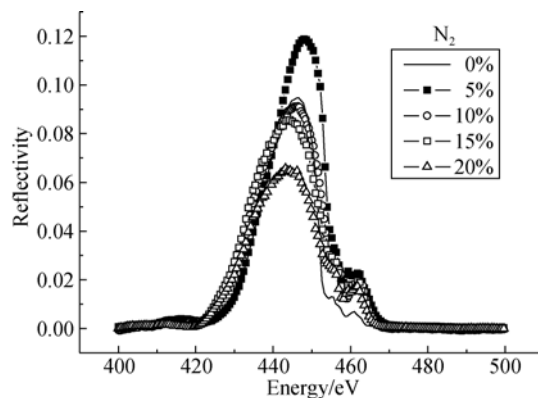


图 6 X 射线反射率测试曲线

Fig. 6 X-ray reflectivity curves

5 结 论

本文在“水窗”波段,Ti 的 L 吸收边附近,设计并制备了 Co/Ti 多层膜反射镜。计算了不同界面粗糙度的多层膜反射率,并利用反应溅射成功改善了多层膜的界面粗糙度,提高了多层膜的反射率。通过掠入射 X 射线反射和软 X 射线反射率的测试,发现在反应溅射制备 Co/Ti 多层膜时,最佳条件为氮气浓度为 5%,此条件下界面粗糙度最小,反射率为 12.0%,而不加氮气的多层膜反射率仅有 9.5%。通过透射电子显微镜可直观看出加入 5% 氮气前后,膜层的平整度和界面都有了明显改善,实验结果表明氮气反应溅射可以有效改善软 X 射线 Co/Ti 多层膜的性能。然而反应溅射改善成膜质量的物理机理还需进一步研究,下一步将采用 X 射线光电子能谱(XPS)分析反应溅射制备多层膜的成分结构。

6 致 谢

感谢中国科学院北京高能物理研究所的崔明

启研究员,以及杨栋亮、王得来同学在同步辐射反射率测试实验中给予的帮助。

参考文献:

- [1] 马斌,王占山,王洪昌,等. 水窗波段反射式偏振光学元件的设计和制作[J]. 光学学报,2005,25(11): 1581-1584.
MA B, WANG ZH SH, WANG H CH, *et al.*. Design and fabrication of the polarizing elements of reflection multilayer film in water window wave band [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005,25(11):1581-1584. (in Chinese)
- [2] MUAMER Z, JONGMIN K, MICHELE W, *et al.*. Nongrazing high reflective narrow band multilayer X-ray coatings [J]. *SPIE*,1993,2011:322-333.
- [3] ZHONG J Y, WANG C, ZHANG J, *et al.*. Driver-puls econfiguration of the nickel like Ta X-ray laser at 4.48 nm [J]. *Phys. Rev A*,2004,70:053803:1-6.
- [4] MAXON S, ESTABROOK K G, PRASAD M K, *et al.*. High gain X ray lasers at the water window [J]. *Phys. Rev Lett.*, 1993,70(15): 2285-2288.
- [5] 张立超. 极紫外多层膜技术研究进展[J]. 中国光学与应用光学,2010,3(6): 554-565.
ZHANG L CH. Progress in EUV multilayer coating technologies[J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2010,3(6): 554-565. (in Chinese)
- [6] SELLA C, MAAZA M, KAABOUCHI M, *et al.*. Annealing effects on the structure and magnetic properties of Ni₃Ti multilayers [J]. *Magn. Magn. Mater.*, 1993,121:201-204.
- [7] MAAZA M, FAMOUX B, SAMUEL F, *et al.*. Reduction of the interfacial diffusion in Ni-Ti neutron-optics multilayers by carburization of the Ni-Ti interfaces [J]. *Appl. Crystallogr.*, 1993,26:574-582.
- [8] MONTCALM C, PATRICK A, SLAUGHTER K J M, *et al.*. Survey of Ti-, B-, and Y-based soft X-ray-extreme ultraviolet multilayer mirrors for the 2 nm to 12 nm wavelength region[J]. *Applied Optics*, 1996, 35(25):5134-5147.
- [9] SASA BAJT, JENNIFER B, TROY W, *et al.*. Improved reflectance and stability of Mo-Si multilayers [J]. *Opt. Eng.*, 2002,41(8):1797-1804.
- [10] 申振峰. 特定折射率材料及光学薄膜制备[J]. 中国光学, 2013,6(6): 900-905.
SHEN ZH F. Preparation of specific refractive index material and optical thin films[J]. *Chinese Optics*, 2013,6(6): 900-905. (in Chinese)
- [11] GHAFOR N, ERIKSSON F, GULLIKSON E, *et al.*. Incorporation of nitrogen in Cr/Sc multilayers giving improved soft x-ray reflectivity [J]. *Applied Physics Letters*, 2008,92:091913.
- [12] WINDT D L, BELLOTTI J A. Performance, structure, and stability of SiC/Al multilayer films for extreme ultraviolet applications[J]. *Applied Optics*, 2009,48(26):4932-4941.
- [13] WINDT D L. IMD: Software for modeling the optical properties of multilayer films [J]. *Comput. Phys.*, 1998,12:360-370.
- [14] 王凤丽,王占山,张众,等. W/B₄C/W/C/W/Si 多层膜的研究[J]. 光学精密工程,2005,13(1):28-33.
WANG F L, WANG ZH SH, ZHANG ZH, *et al.*. W/B₄C/W/C/W/Si multilayers[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2005,13(1):28-33. (in Chinese)

作者简介:



朱京涛(1978—),男,教授,博士生导师,2005年于复旦大学获得博士学位,主要从事极紫外与X射线光学薄膜与技术的研究。E-mail: jtzhu@tongji.edu.cn



岳帅鹏(1988—),男,天津人,硕士研究生,2011年于天津大学获得学士学位,主要从事极紫外与软X射线光学薄膜的制备与检测。E-mail: 1214ysp@tongji.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)