

用离子束溅射法制备X射线 多层膜的实验和工艺

马月英

摘要:叙述了用离子束溅射镀膜机进行X射线波段多层膜镀膜实验及制备X射线多层膜光学元件方面的工作,简述离子束溅射镀膜机的工作原理,X射线多层膜的制备过程,主要工艺参数及注意事项,以及用X射线小角衍射仪对制备样品进行检测的部分结果。

一、引 言

X射线波段多层膜光学元件的研制与应用已成为当今短波光学领域的一大热点。多层膜制备是最重要的关键技术之一,制备方法的研究和相应设备的研制是必不可少的。目前已经实用化的X射线多层膜制备方法主要有以下三种^[1]:(1)电子束蒸发;(2)射频磁控溅射;(3)离子束溅射。近年来国内已有些单位在利用头两种方法开展工作^[1],而第三种方法(离子束溅射)则还是空白。为此,曹健林等同志自行设计、并与中科院沈阳科仪厂、物理所等单位合作,研制了国内首台这种用途的离子束溅射镀膜机。该装置于1990年内完成了全部设计、加工、安装、调整,从1991年初开始进行多层膜制备实验。

为了制备高质量的多层膜光学元件,除了制备方法研究和设备研究,还要针对不同要求不同镀膜材料摸索出最佳工艺路线,以及确定对应的设备极限能力(如最小成膜厚度)。结合X射线多层膜元件的研制,我们在这方面开展了一些工作,初步确定了镀膜工作参数,并对Mo/Si、Mo/C、W/C、W/Si等材料做了最小成膜厚度的实验研究。

本文主要从制备实验和工艺技术的角度对以上工作做简要介绍,并给出一部分利用X射线衍射仪进行检测的结果。

二、离子束溅射镀膜装置

离子束溅射方法制备X射线多层膜始于八十年代初美国洛仑兹·利弗莫尔实验室Barbee等人的工作。同常用的电子束蒸发方法相比,这种方法的镀膜速率稳定,并且易于通过控制工作条件(参数)来严格控制镀膜速率,制备高熔点材料(如C、W)的多层膜没有特殊困难;同射频磁控溅射方法比,这种方法的工作气压要低一个数量级以上,成膜的质量较好,没有电磁波干扰,易于对镀膜过程进行实时控制。目前人们普遍认为,这种方法是制备X射线多层膜最有效、最有发展前途的方法。

我们自行研制的离子束溅射镀膜装置工作原理如图1所示。

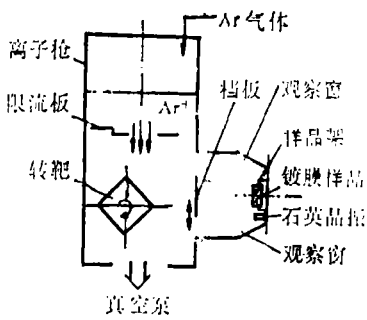


图1 离子束溅射镀膜机工作原理

送入离子枪中的工作气体 (Ar 气体) 被电离后产生离子流, 离子流经限流板束后轰击靶材料, 溅射出的靶材料沉积到镀膜样品上。镀膜材料的切换由挡板的开闭和靶架的旋转完成。安置在样品旁边的石英晶体振荡器探头随着镀膜材料的沉积, 其振荡频率发生变化, 经定标计算后, 观测这种频率变化可实时监控样品的膜厚变化。通过两个对称的观察窗配置椭圆偏仪, 用于实时监控膜厚变化并对样品表面进行分析。

进入离子枪的工作气体流量由质量流量计控制。离子束流密度从每平方厘米零点几到两个 mA 左右连续可调, 加速电压从 300 V 可调到约 2000 V。离子束直径为 60 mm, 流强的不均匀性小于 5%。真空系统由蜗轮分子泵和机械泵 (前级) 组成, 加液氮冷却后本底真空度可进入 10^{-7} Torr 数量级。整个系统可以长期稳定地工作 (设计连续工作时间为 100 h)。束流密度、加速电压、以及工作气压的变化都可以控制在 1% 以内。

三、多层膜制备

1. 准备工作

(a) 基板清洗

X 射线多层膜的每层膜厚一般都小于 10 nm, 基板表面任何残存的灰尘或污物都将严重影响多层膜的质量。另外, 制备 X 射线多层膜的基板表面都经过超光滑加工 (由我所工厂光学工艺室提供), 表面粗糙度小于 1 nm, 清洗时必须极为小心, 避免损伤表面。

根据我所多年制备光学薄膜的工作经验, 我们采用擦洗表面的方法。清洗剂用高纯度的乙醇和乙醚配制, 清洗用的纱布经过仔细脱脂。

(b) 镀膜装置清洗

为了避免杂质在镀膜过程中沉积到样品表面, 镀膜前要对靶室、样品室、以及靶架、靶表面和离子枪等进行彻底清洗, 去掉前次镀膜的溅射沉积物质。

2. 最佳工艺条件

要得到对不同镀膜材料、不同使用要求的最佳镀膜工艺条件, 需要大量的实验和一些必备的检测手段。根据现有条件, 我们主要考虑了以下几个方面:

(a) 从成膜条件考虑, 离子束必须有足够的能量才能使靶材料溅射并沉积到基板上, 否则不能成膜。但离子束的能量又不能过大, 过大会使靶材料电离, 同时溅射出来的靶材料能量过大也会加剧多层膜界面间的相互渗透, 影响多层膜的质量。

(b) 从膜厚控制考虑, 由于 X 射线多层膜的膜厚控制精度要求很高 (实用元件要求控制精度优于 0.1 nm), 镀膜速率不能太快。但镀膜速率也不能太慢, 过慢会使设备的工作时间过长, 增大设备出故障的几率。

(c) 从多层膜的质量考虑, 一般希望镀膜室的气压尽可能低, 以减少多层膜表面的氧化 (特别是制备易氧化材料, 如 Si 等) 和气体吸附。但在现有条件下产生离子束, 必须充入工作气体, 同时气压过低也会使束流密度过低, 大大降低镀膜速率。

(d) 制备 X 射线多层膜至少要两种镀膜材料。在给定的工作条件下, 这两种材料的溅射

速率往往相差几倍。从镀膜实际操作的角度出发,工作条件的选择必须兼顾两种材料。

综合以上考虑,经过大量实验并结合国外研究者的工作经验,我们对C、Si、W、Mo等四种材料选择的镀膜工艺条件为:

工作气压 (Ar气体):	4×10^{-2} Pa
速流密度 :	1mA/cm ²
加速电压 :	900V

在这样的条件下,镀膜速率对C(溅射速率最低的材料)约为0.1nm/min,对Si(溅射速率较高的材料)约为0.6nm/min,满足了膜厚控制和设备连续工作时间两方面的要求。制备的多层膜元件样品用X射线衍射仪进行了多次检测(部分结果见本文第四部分),一些样品还成功地应用于X射线激光双程放大打靶实验。

(3) 最小成膜厚度实验

镀膜材料在基板表面的沉积成膜是一个复杂的物理—化学过程。目前人们已经知道,对于每一种材料都存在一个最小成膜厚度(以下简称 d_m),只有当膜厚 d 大于 d_m 时,沉积物质才能形成连续、均匀的薄膜。如果 $d < d_m$,沉积物质不会均匀地复盖基板表面,一般称为岛状结构。 d_m 的大小与材料、镀膜方法、镀膜时的工艺条件都有关系,目前还只能通过实验摸索。

对于X射线波段多层膜光学元件研制工作来说,确定镀膜材料的 d_m 显然是极为重要的。实用的多层膜光学元件每层膜厚必须大于 d_m ,换句话说, d_m 决定了所能制备的多层膜元件的工作范围,如工作波段,入射角变化范围等。

确定 d_m 可以有多种方法,如用电子显微镜或隧道扫描电镜(STM)直接观察不同膜厚的样品表面,以及用椭偏仪观察表面状态随膜厚的变化等。对于金属表面,还可以用测量表面电导(或电阻)随膜厚变化的方法。根据现有条件,我们采取了制备不同厚度(特别是膜厚很小的)多层膜,然后用X射线衍射仪观察多层膜周期结构的方法。如果能观察到明显的周期结构,说明薄膜已经形成;如果观察不到,说明多层膜的界面不够清晰,没有良好地成膜。

四、利用X射线衍射仪的检测结果

我们制备的每块周期性多层膜样品都用X射线衍射仪进行了检测。如前所述,对于合格的样品能观察到明显的周期性衍射峰,并且峰的个数越多越好。实际上能观察到的衍射峰受光源强度(X射线波段反射率随掠射角增大而急剧下降),样品的表面粗糙度、以及膜层数的限制,对于一般的X射线衍射仪,做 $2\theta > 10^\circ$ 的多层膜衍射峰观察就已经比较困难。

除了用衍射峰的个数(级次)可以检查多层膜质量之外,利用准确测定的衍射峰位置还可以计算膜系的周期,从而对膜厚控制精度进行检测和标定。设单位振幅、波长为 λ 的平行X射线以掠射角 θ 照射周期为 D 的多层膜,考虑到光学常数(N)、干涉条件和界面位相跃变(α)的Bragg公式可以写成

$$2ND\cos\varphi = (m + \alpha/2\pi)\lambda \quad (1)$$

其中 m 为衍射级次,光学常数(复数) N 为

$$N = n - ik = 1 - \delta - ik \quad (2)$$

进入多层膜的折射角中(复数)由Snell定律

$$\cos\theta = N\sin\varphi \quad (3)$$

给出。对于我们所用的CuK_α线 ($\lambda = 0.154\text{nm}$),

$$\text{有 } 1 \gg \delta \gg k, \delta \gg \delta^2, \delta \gg k \quad (4)$$

将(2) ~ (4)式带入(1)后可得

$$\sin^2\theta = Am^2 + Bm + C \quad (5)$$

其中

$$\begin{cases} A = (\lambda/2D)^2 \\ B = \alpha\lambda^2/2D^2 \\ C = (\alpha\lambda/2D)^2 + 2\delta \end{cases} \quad (6)$$

精确测定依次与几个 m 对应的 θ_m 之后,由(5)式用最小二乘法可以定出 A, B, C ,利用定出的 A 值经(6)式即可得到 D 。

图2 ~ 图5给出我们制备的一个Mo/Si25层(12.5对)膜的部分检测结果,检测是在日本东北大学科学计测研究所用RU-200B型小角X射线衍射仪完成的。图中标出了衍射级次,各级的位置列于表1,由4级到10级衍射峰位置利用前面的计算方法得出的多层膜周期为

表1 MoSi 25L 256样品的衍射峰位置

级次	位置(2 θ ,度)
4	2.708Q
5	3.368
6	4.012
7	4.643
8	5.356
9	5.961
10	6.621
11	7.280
12	7.944
13	8.596
14	9.272
15	9.928
16	10.600
17	11.272

$$D = 135.95 \text{ \AA}$$

而设计周期(制备多层膜时的控制膜厚)为

$$D = d_{Mo} + d_{Si} = 48.5 + 90.6 = 139.1 \text{ \AA}$$

图6 ~ 图9给出最小成膜厚度实验的测试结果。其中图6、7的样品为W/Si 121层(60.5对),设计值为 $d_w = 8.0 \text{ \AA}$, $d_{Si} = 17.0 \text{ \AA}$ 。图8、图9的样品为Mo/Si 221层(110.5对)设计值为 $d_{Mo} = 4.98 \text{ \AA}$, $d_{Si} = 22.4 \text{ \AA}$ 。这两个样品都测到了明显的衍射峰。但 $d_{Mo} = 4.98 \text{ \AA}$, $d_{Si} = 11.2 \text{ \AA}$ 的样品已经观察不到衍射峰。目前这类实验还在进行之中。

FILE NAME: 6203100 SAMPLE NAME: Mosi25T256 91.06.20
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 2.5 STOP ANGLE: 5 SAMPLING: .001
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End=
 Full Scale=250000

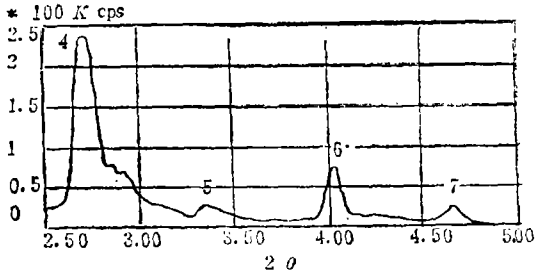


图 2

FILE NAME: 6204100 SAMPLE NAME: Mosi25T256 91.06.20
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 5 STOP ANGLE: 7.5 SAMPLING: .001
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End=
 Full Scale=25000

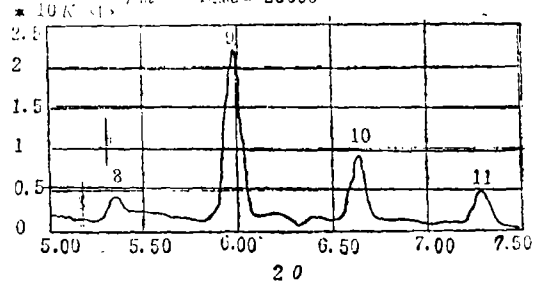


图 3

FILE NAME: 6205100 SAMPLE NAME: Mosi25T256 91.06.20
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 7.5 STOP ANGLE: 10 SAMPLING: .001
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End=
 Full Scale=25000

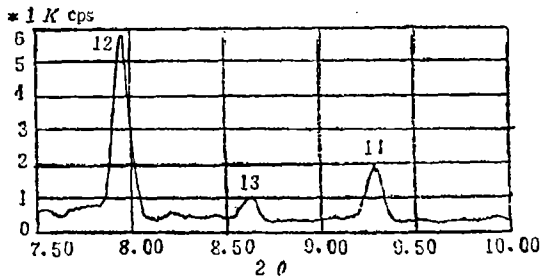


图 4

FILE NAME: 6207100 SAMPLE NAME: Mosi25T256 91.06.20
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 9.5 STOP ANGLE: 12 SAMPLING: .001
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End=
 Full Scale=25000

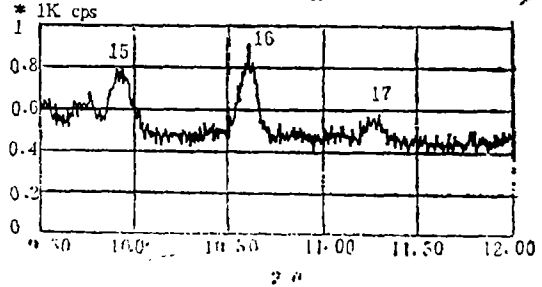


图 5

FILE NAME: 6162100 SAMPLE NAME: Wsi121 91.06.17
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 3 STOP ANGLE: 7 SAMPLING: .002
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End=
 Full Scale=15000

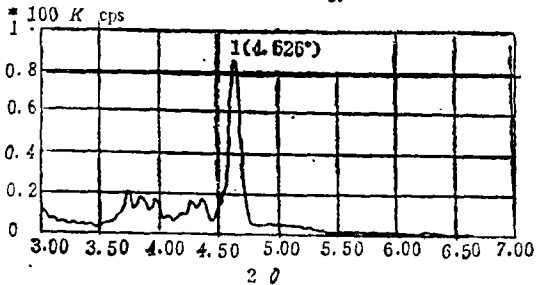


图 6

FILE NAME: 6164100 SAMPLE NAME: Wsi121 91.06.17
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 7 STOP ANGLE: 11 SAMPLING: .002
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End=
 Full Scale=15000

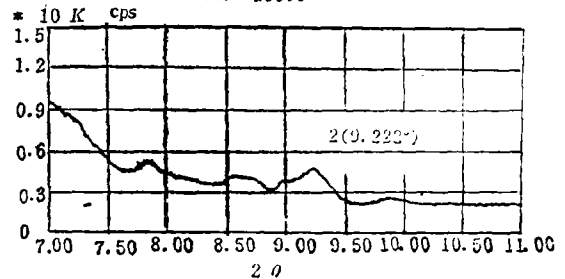


图 7

FILE NAME: 6172100 SAMPLE NAME: Mosi221 91.05.18
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 3 STOP ANGLE: 7 SAMPLING: .004
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End =
 Full Scale=120000

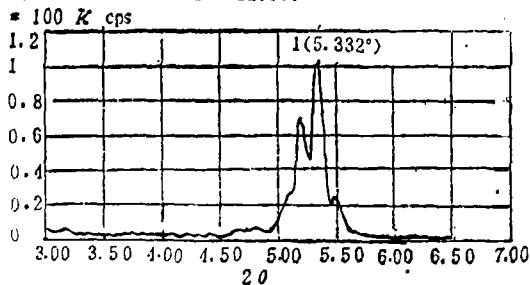


图 8

FILE NAME: 6173100 SAMPLE NAME: Mosi 221 91.05.18
 wideangle Step Scan observed data
 START ANGLE: 7 STOP ANGLE: 12 SAMPLING: .004
 1. Range 2. Scale 3. Type 4. End =

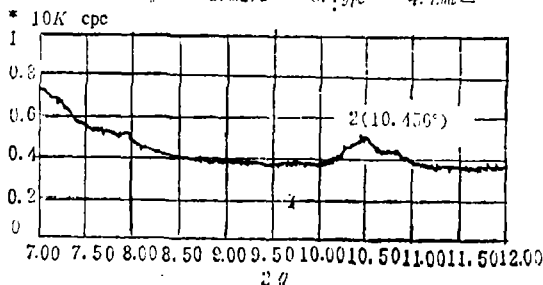


图 9

五、结 论

目前, 我们已基本上掌握了用离子束溅射方法制备X射线多层膜的技术, 并且总结出了
 一些适当的工艺参数。检测结果表明, 我们制备的多层膜周期性结构相当好。最小成膜厚度
 的实验研究进展顺利, 得出了一些对制备X射线多层膜光学元件很有意义的结果。

然而, 我们的工作还处于起步阶段, 未能解决的问题还有很多。从小角X射线衍射仪检
 测结果看, 膜厚小于1nm的样品虽能成膜, 但能观察到的峰还太少, 膜厚控制的相对误差
 也比较大。另外, 在已成膜的条件下, 如何提高膜的质量也是我们需要认真研究的问题。

本项工作一直在陈星旦研究员的关怀、指导下进行。这一工作的主要参加者还有曹健林、
 缪同群、薛立盛、金蕾等同志。另外, 对日本东北大学科学计测研究所的波冈武教授、山本
 正树副教授、柳原美广博士, 表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 曹健林, 物理, 1991年第五期288—291
- [2] 郑天水等, 光学机械, 1991年 第1期 25—33

Soft X-ray Multilayers Fabricated by Ion-beam Sputtering

Ma Yueying

Abstract

This paper introduces the research work on the experiment and fabrication of soft X-ray multilayers which were fabricated by the ion-beam sputtering coating machine developed in this institute, also describes the operating principle of the ion-beam coating machine, the main technology parameter and so on. Finally the measurement results of some samples tested by small angle X-ray diffractometer was presented.