

文章编号: 1002-1582(2001)06-0532-03

极紫外多层膜制备工艺研究^{*}王占山¹, 马月英²

(1. 同济大学物理系, 上海 200092; 2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130022)

摘 要: 介绍了用平面磁控溅射方法制备极紫外多层膜的研究工作。围绕极紫外多层膜技术, 重点探讨了多层膜膜厚定标和工艺过程对多层膜结构和内部成分的影响。为深入研究多层膜制备工艺指明了方向。**关 键 词:** 极紫外; 多层膜; 磁控溅射

中图分类号: O484.41 文献标识码: A

Researches on extreme ultraviolet multilayers fabrication

WANG Zhan-shan¹, MA Yue-ying²

(1. Physics Department, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Researches in making Extreme multilayers by magnetron sputtering are represented. For depositing multilayers, the determination of deposition speed of Mo and Si is finished. A variety of techniques are used to test the structure and composition of multilayers, including X-ray diffraction, Rutherford backscattering spectroscopy, and Auger depth profiling. The results will be directed for making high quality multilayers.**Key words:** Extreme ultraviolet; multilayers; magnetron sputtering

1 引 言

多层膜是极紫外波段的重要光学元件。它的成功使类似于红外和可见光波段的正入射光学系统在极紫外波段的应用成为可能, 扩展了高性能光学仪器的应用范围^[1]。多层膜由两种折射率有一定差别材料交替镀制而成, 非常类似于可见光中的四分之一波堆。多层膜的制备主要采用物理气相沉积技术, 如磁控溅射、离子束溅射和电子束蒸发方法, 可将多层膜制备在超光滑的光学基板上。为了使多层膜有尽可能高的反射率, 组成多层膜材料的选取和镀膜条件应满足: (1) 两种材料的折射率差别最大; (2) 两种材料在工作波段的吸收尽可能小; (3) 两种材料能形成连续的膜层, 并且具有膜层间界面光滑、相互扩散小的要求^[2]。实现这些要求, 除了需两种材料有好的光学性能外, 还需要有材料的物理和化学性能优异。实际制备的多层膜的反射率比理论值低, 其原因主要为: (1) 每层膜的厚度误差; (2) 不同工艺制备的薄膜光学常数的差别; (3) 杂质对膜层尤其是低折射率膜层光学常数的影响; (4) 薄膜内界面层的粗糙度造成的散射损失; (5) 两种材料间的混合和扩散产生的界面处光学常数的连续变化。要制备出高性能的多层膜, 必须在镀膜过程中控制工艺条件, 使得每层膜的厚度尽可能与理论设计值相一致, 同时还要保证膜层内含有较少的杂质, 且膜层界面光滑, 相互扩散小。实现这些要求主要是膜层厚度的定标和工艺参数的确定。本文主要介绍在镀膜过程中如何实现膜厚的精确定标和对膜层内杂质各种成分的确定, 为制备高质量的多层膜准备了条件, 提供了技术储备。

2 极紫外多层膜的设计和制备方法分析

2.1 极紫外多层膜设计与性能模拟计算

在多层膜设计过程中需要解决两个问题: 一是镀膜材料的选择, 这方面的工作已经研究得比较深入了, 不同的波段有不同的材料组合, 例如: 在 12.4~20.0 nm 波段, Mo/Si 是目前公认最好的多层膜材料组合^[3]; 二是确定膜层的厚度分布, 对一般的周期膜系来说, 每一种材料的厚度是相同的。因此, 在设计时, 主要是针对不同的用途, 确定多层膜的厚度分布。

确定多层膜的膜厚分布问题实质上是一个优化问题。在这个优化过程中, 需要明确如何改变膜层的厚度, 怎样选择评价函数, 如何考虑膜层间的误差和确定初始条件等问题。在设计中, 笔者用随机改变膜层厚度的方法来改变膜厚, 评价函数则是根据应用的不同选择不同的形式, 膜层间的误差则是用普遍采用的德拜沃勒因子^[4]。在一般情况下, 初始条件都是用周期多层膜。

普通的周期性多层膜也可用笔者的方法进行设计, 在设计时评价函数为

$$MF = R(\lambda, \theta) \rightarrow \text{Maximum}(\lambda = \lambda_0, \theta = \theta_0) \quad (1)$$

图 1 是对 14 nm 正入射 Mo/Si 多层膜设计的结果。图 1(a) 表示反射率随周期数的变化, 图 1(b) 表示多层膜周期随周期数

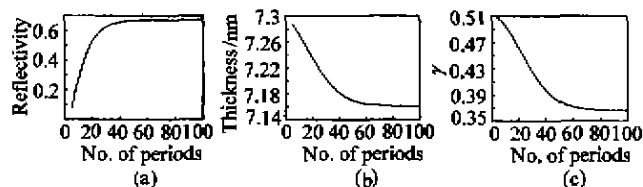


图 1 14 nm 正入射 Mo/Si 多层膜设计的结果

* 收稿日期: 2001-05-24

作者简介: 王占山(1963-), 男, 吉林省东辽县人, 上海同济大学物理系研究员(博士生导师), 博士, 主要从事短波光学和薄膜技术方面的研究。

的变化,图1(c)为钼膜的厚度与周期厚度之比 γ 随周期数的变化。所得结果与用其它方法的相同。

根据极紫外多层膜理论可以模拟计算多层膜的性能。结果表明^[5],膜厚的随机控制误差对多层膜的性能影响较小,它只是使多层膜的反射率降低。而系统控制误差对多层膜性能影响较大,它使多层膜反射峰值位置发生改变。因此在制备多层膜时,要尽可能减小膜厚的系统误差。多层膜膜层间的粗糙度对反射率影响较大,并且随着多层膜周期的减小,界面粗糙度影响加大。

2.2 极紫外多层膜制备方法

从原理上讲,所有的薄膜沉积方法都可以用于极紫外波段多层膜的制备。与可见光多层膜相比,极紫外波段多层膜的膜厚和它所允许的误差约小两个数量级。同时,在多层膜结构中,界面层的厚度要小于多层膜周期厚度的1/10。因此,在选择极紫外波段多层膜的制备方法时,要选择有非常高的膜厚定标和控制精度,同时可制备出高界面质量的多层膜沉积方法。

磁控溅射是目前制备极紫外波段多层膜的常用方法。其主要优点是膜层与基板间的结合力好,沉积速率和沉积粒子能量易控制,沉积速率稳定。磁控溅射方法制备的膜层结构致密,界面结构好。目前,美国的科学家主要用磁控溅射方法制备 Mo/Si 和 Mo/Be 多层膜,性能是国际上最好的。

离子束溅射也是一种极紫外波段多层膜的制备方法。在极紫外波段在多层膜研究初期,人们也用离子束溅射方法来制备多层膜,也获得了较好的实验结果。但由于用离子束溅射方法制备多层膜时,膜层材料粒子的能量较高,膜层间的混合与扩散较大,其性能始终与磁控溅射方法制备的多层膜有一定差距。

电子束蒸发技术是光学薄膜制备方法中最常用的一种,同溅射技术相比,其膜厚沉积速率波动很大,在镀膜过程中需要膜厚的实时控制装置。用电子束蒸发方法,膜层的致密度不高,要想得到高质量的多层膜,需要加入离子束抛光装置,每镀完一层膜就要用离子束进行抛光,这样才能使所制备的多层膜质量有较大的提高。目前,用这种方法制备的多层膜性能与溅射方法在同一水平上。但这种方法制作过程复杂,不如磁控溅射简单。因此,笔者在制备多层膜时,采用的是磁控溅射方法。

3 多层膜制备和性能测试

3.1 多层膜制备

制备极紫外多层膜需要采用超光滑基板。一般采用表面粗糙度均方根值 σ 来确定表面粗糙度,但 σ 值与空间频率范围有

关。文献[6]指出:要想得到高反射率的极紫外多层膜元件,空间频率范围在 $1\sim 100\mu\text{m}^{-1}$ 内的 σ 值最有意义。适用于这一范围的测量仪器应为扫描探针显微镜。在研制极紫外多层膜时,经原子力显微镜测量,基板的粗糙度在0.3 nm左右。

在制备极紫外多层膜时,膜厚控制精度要求非常严格,必须在原子量级。由于磁控溅射方法非常稳定,因此可采用时间控制法控制膜厚。在工作参数选定后,精确的膜厚定标是制备极紫外多层膜的关键。实验中,采用两种方法进行膜厚的定标。用原子力显微镜测量,确定时间内单层膜的厚度,可计算出镀膜速率。由于制备多层膜时,膜层间存在一定的扩散作用,因此用测量单层膜厚度只是膜厚测试过程中的粗测量,要想精确测得镀膜速率,采用镀制多层膜的方法进行。在制备多层膜时,镀制不同周期厚度的两种多层膜,用X射线衍射仪可精确测定多层膜的周期厚度,通过计算可以得到镀膜速率。得到的镀膜速率精度达到制备极紫外多层膜的要求。

实验中制备的是 Mo/Si 多层膜,溅射镀膜装置的本底真空度低于 $3\times 10^{-4}\text{Pa}$ 。沉积过程中,Ar气的(纯度>99.99%)气压保持在0.4 Pa,Mo和Si的沉积速率分别为 $V_{\text{Mo}}=0.15\text{ nm/s}$ 和 $V_{\text{Si}}=0.145\text{ nm/s}$ 。根据镀膜速率,通过计算机控制基板暴露在不同靶下方的时间,完成预先设计多层膜的制备。

3.2 多层膜性能的测试

3.2.1 多层膜周期厚度的测试

极紫外多层膜可看作是晶格常数为纳米量级的一维人造晶体,入射到其表面上的X射线将产生衍射。X射线衍射仪使用的光源通常为铜靶X射线管,其发射的X射线波长为0.154 nm,用它测量极紫外多层膜,衍射峰出现在掠入射角非常小的位置。一般有,衍射峰强度越高,个数越多,极紫外多层膜的周期性越好。利用不同衍射峰角度的值可以计算得到多层膜的周期厚度,这是膜厚定标的基础和前提,这方面国内的研究工作很多^[7],这里就不描述了。

3.2.2 卢瑟福背散射谱的测试

卢瑟福背散射谱用来研究 Mo/Si 多层膜内杂质的含量,尤其是工作气体氩在多层膜内的含量。开始时,入射的 α 粒子垂直入射到样品上,探测器与入射粒子方向成 165° ,如图2(a)所示。图2(b)和图2(c)分别是对制备在硅基板上20个周期和5个周期的 Mo/Si 多层膜得到的测试结果。从图2中的数据可知,不论周期是多还是少,多层膜内都含有溅射时的工作气体氩。

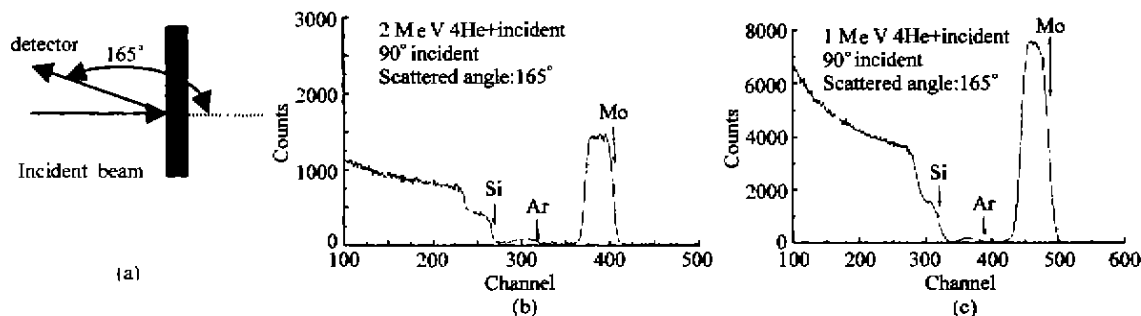


图2 卢瑟福背散射入射粒子与接受器的位置

由于极紫外 Mo/Si 多层膜的膜厚在纳米量级,低于卢瑟福背散射谱方法对膜层厚度的分辨率,因此膜层的细节没有分辨开。从图2中曲线的形状可知,Mo膜在多层膜的最上层,这与

实验结果一致。由于无法分辨各膜层,很难进行定量分析。为了能用卢瑟福背散射谱方法定量给出氩在膜层内的含量,实验中采用了倾斜样品的办法,如图3(a)所示。同正入射相比,此

时样品与入射 α 射线的夹角为 15° , 探测器位置没有改变。图 3(b) 给出了 20 个周期多层膜的测试结果, 这时虽然可以将靠近表面每一层的 Mo 分辨开, 但由于膜层数太多, 离表面较远的 Mo 膜与 Si 膜的散射峰重叠在一起, 所以这也很难进行定量测量。为了便于测量, 制作了 5 个周期的 Mo/Si 多层膜, 测试结果

如图 3(c) 所示。这时 Mo 的散射峰完全分开, 可以进行定量测量。在假定 Mo 膜和 Si 的密度都为其体密度时, 得到 Ar 膜层内的含量在 6%~8% 之间。这样的 Ar 含量对于极紫外多层膜的性能有极大的影响, 怎样降低膜层内 Ar 的含量需进一步进行相应的工艺实验和测试才能解决。这也是未来的研究重点之一。

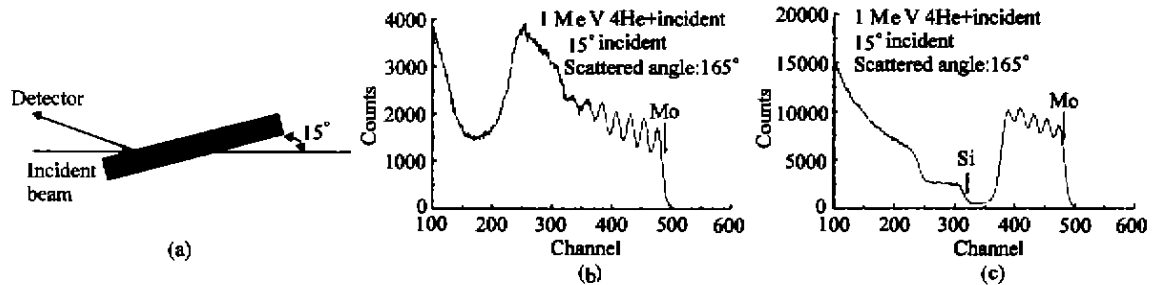


图 3 卢瑟福背散射入射粒子与接受器的位置

3.2.3 俄歇电子能谱的测试

俄歇电子能谱测量是用 PHI550ESCA/SAM 多功能电子能谱仪完成的。测试时, 用 3 keV 和 5 μ A 的电子束轰击样品表面, 使表面上的几个原子层激发出俄歇电子。根据表面发出的俄歇电子特征能量可以确定出样品中所含的元素, 发射谱内的信号强度指明含有不同元素的数量。测量多层膜时, 用一个电压为 3 keV、电流为 20 mA 的氦离子束缓慢溅射刻蚀样品, 俄歇信号振幅的变化指出样品成分随深度的变化。

对具有接近俄歇电子逸出深度的膜层间距的软 X 射线多层膜来说, 测得的原子密度轮廓受溅射深度轮廓本身、离子碰撞、原子间混合、溅射引起的表面粗糙度和优先刻蚀引起的界面扩散的影响, 这些因素使得俄歇电子能谱测量在深度方向上的分辨率在纳米水平, 而 Mo/Si 多层膜样品的膜厚就在这一量级上。尽管这样, 还是获得了 Mo/Si 多层膜间极好的原子密度轮廓图。由轮廓图可知, 制备的多层膜周期结构非常好, 在多层膜与基板的接触面上有较多的氧, 这是由于硅基板放在空气中吸附氧的缘故。

从上面的测量结果可知, 制备多层膜的硅基板表面有氧的存在, 多层膜内部也有少量的氧, 表面有大量的氧, 而对于溅射过程中用到的 Ar 气体来说, 由于俄歇电子能谱测试过程中要用到 Ar, 故无法测出它是否存在于多层膜中。多层膜内部含有少量的氧说明在制备多层膜时, 镀膜机的本底真空度不够高。现在的多层膜是以 Mo 作为顶层材料的, 虽然从设计角度来讲, 顶层是 Mo 可以增加反射率, 但它易发生氧化。应该将抗氧化的硅作为顶层材料, 这样虽然使理论反射率有一点降低, 但多层膜的稳定性会得到改善。

4 结 论

本文对极紫外多层膜制备过程中必须解决的膜厚精确定标问题进行了研究, 同时用卢瑟福背散射谱方法和俄歇电子谱方法对膜层内的杂质进行了研究。测试结果显示, 用现有的工艺方法制备的多层膜内含有一定量的氢和氧, 这两种杂质会对极紫外多层膜的性能产生不利影响。要想继续提高极紫外多层膜的性能, 除继续提高膜厚控制精度外, 还需控制膜层内杂质的含量。

致谢: 在多层膜检测过程中得到了复旦大学周筑颖老师和上海材料所赵国珍老师的大力帮助, 在此向她们表示深深的感谢。

参考文献:

- [1] Spiller E. Soft x-ray optics [M]. SPIE Press, Bellingham, Washington, 1994.
- [2] Montcalm C, Kearney P A, Slaughter J M, et al. Survey of Ti-, B-, and Y-based soft x-ray-extreme ultraviolet multilayer mirrors for the 2- to 12-nm wavelength region [J]. Appl Opt, 1996, 35(25): 5134—5147.
- [3] Slaughter J M, Schulze D W, Hills C R, et al. Structure and performance of Si/Mo multilayer mirrors for the extreme ultraviolet [J]. Appl Phys, 1994, 76(4): 2144—2156.
- [4] Spiller E, Stearns D G, Krumrey M. Multilayer x-ray mirrors: interfacial roughness, scattering and image quality [J]. Appl Phys, 1993, 74(1): 106-118.
- [5] Michette A G, Wang Zhanshan. Optimization of depth-graded multilayer coatings for broadband reflectivity in the soft x-ray and EUV regions [J]. Opt Comm, 2000, 177: 47—55.
- [6] Windt D L. Surface finish requirements for soft x-ray mirrors [J]. Appl Opt, 1994, 33(10): 2025—2034.
- [7] 吕俊霞, 马月英, 张俊平, 曹健林. 正入射 Mo/B4C 软 X 射线多层膜 [J]. 光学学报, 1998, 18(1): 109—111.

文后参考文献编排格式:

- (1) 专著、论文集、学位论文、报告
[序号] 主要责任者. 文献题名. 出版地: 出版者, 出版年. 起止页码 (任选).
- (2) 期刊文章
[序号] 主要责任者. 文献题名. 刊名, 年, 卷(期): 起止页码.
- (3) 论文集中的析出文献
[序号] 析出文献主要责任者. 析出文献题名. 原文献主要责任者 (任选). 原文献题名 出版地: 出版者, 出版年. 析出文献起止页码.

(4) 报纸文章

[序号] 主要责任者. 文献题名. 报纸名, 出版日期(版次).

(5) 国际、国家标准

[序号] 标准编号, 标准名称.

(6) 专利

[序号] 专利所有者. 专利题名. 专利国别, 专利号, 出版日期.

(7) 电子文献

[序号] 主要责任者. 电子文献题名. 电子文献的出处或可获得地址, 发表或更新日期/引用日期(任选).