

文章编号:1004-4213(2011)01-0001-4

自支撑 Zr 膜制备及软 X 射线透过性能研究

伍和云, 吴永刚, 王振华, 吕刚, 凌磊婕, 夏子奕, 陈乃波

(同济大学 物理系, 上海 200092)

摘要:软 X 射线波段滤光膜材料大都为自支撑金属薄膜, 实验室环境下自支撑薄膜长期与空气接触表面易氧化, 空气中的杂质原子进入自支撑薄膜内部, 致使自支撑膜光学性能大幅下降. 5 nm 至 20 nm 软 X 射线波段 Zr 具有较低的质量吸收系数和较小的密度, 在该波段 Zr 滤光膜透过率较高. 采用脱模剂法制备自支撑 Zr 膜, 在洁净的浮法玻璃上蒸镀一层 NaCl 做为脱膜剂, 直流磁控溅射沉积 Zr 膜, 脱膜后的到自支撑 Zr 膜. 为防止薄膜表面氧化及空气中杂质原子进入薄膜内部, 在 Zr 膜两面各直流磁控溅射沉积一层 10 nm 厚的 C 或 Si 膜作为保护膜, 得到 C/Zr/C、Si/Zr/Si 复合膜, 测试结果显示 C 或 Si 膜的引入对于自支撑 Zr 膜光学性能基本无影响.

关键词:自支撑薄膜; 软 X 射线; 脱模剂; 磁控溅射; 同步辐射

中图分类号: O484

文献标识码: A

doi: 10. 3788/gzxb20114001. 0001

0 引言

软 X 射线具有波长短、亮度高、相干性好以及分辨率高等优点, 是激光干涉法测量惯性约束核聚变产生的高温高密度等离子体电子云密度的理想光源. 1995 年美国利弗莫尔实验室利用 15.5 nm 软 X 射线激光干涉得到了等离子体分布情况^[1-2]. 2001 年上海激光等离子体研究所在类银 X 射线研究中得到深度饱和的 13.9 nm 软 X 射线激光输出^[3], 并于 2003 年用于惯性约束核聚变诊断等离子体电子密度, 在国内首次拍摄到等离子体电子云密度动态图像^[4].

软 X 射线和极紫外滤光膜主要为自支撑金属薄膜, 自支撑薄膜是相对于有支撑薄膜而言, 即在使用过程中没有载体支撑的薄膜, 作为靶材或滤光膜等大量应用于低能核物理、激光核物理、原子核化学实验等科研活动中. 早期自支撑膜的制备方法主要是滚轧法, 适用于制备厚度大于 1 mg/cm² 的金属靶; 另一种方法是在可溶性衬底上沉积薄膜, 然后再将衬底溶解得到自支撑薄膜, 常用可溶性衬底有 NaCl 抛光片、Cu 箔、Al 箔、玻璃及某些有机物薄膜如火棉胶等, NaCl 可溶于水, Cu 箔可溶于三氯醋酸铵溶液, Al 箔溶于 NaOH 溶液, 玻璃溶于氢氟酸溶液, 有机物衬底地可以溶于丙酮等有机溶剂或采用等离子体刻蚀法去除^[5].

目前常用的自支撑膜制备方法是在固体抛光表面涂敷或生长脱模剂后沉积薄膜, 然后将脱模剂溶解得到自支撑薄膜. 常用的溶于水的脱膜剂有 NaCl、CsI₂、BaCl₂、甜菜碱等. 国外进行自支撑膜研制的主要是 Luxel 公司和 lebow 公司, 国内原子能科学研究所、中科院近代物理研究所、工程物理研究院等都对自己支撑薄膜进行了系统研究, 尤其在制备工艺方面进行了广泛探索, 但与国外相比, 制备成功的自支撑膜性能参量仍有很大差距.

1 自支撑 Zr 膜的设计

除真空外, 任何材料对任何波段的光波辐射都有吸收, 吸收量的大小和折射率的虚部大小有关. 折射率虚部 β 的大小可以由原子散射参量的虚部算出^[6]

$$\beta = (Nr_0\lambda^2/2\pi)f$$

式中 N 为原子数密度, r_0 为经典电子轨道半径, λ 为辐射波长, f 为原子散射参量虚部大小.

光波辐射通过密度为 ρ , 厚度为 d , 质量吸收系数为 μ 的材料透过率大小为

$$T = \exp(-\mu \times \rho \times d)$$

式中: $\mu = 4\pi\beta/\lambda\rho$.

10~40 nm 波段 Zr、C 和 Si 的质量吸收系数如图 1, 300 nm、400 nm 和 500 nm Zr 自支撑薄膜的理论透过率曲线如图 2, 在 10~15 nm 波段 Zr 自支撑

基金项目: 国家自然科学基金(No. 60977028)和上海市基础重点研究课题(No. 09JC1413800)资助

第一作者: 伍和云(1976-), 男, 博士研究生, 主要研究方向为几何光学与软 X 射线过滤器. Email: why760116@126.com

导师(通讯作者): 吴永刚(1957-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为短波长与软 X 射线器件、低维光子能隙材料和固体薄膜材料. Email: yugangwu@tongji.edu.cn

收稿日期: 2010-06-17; 修回日期: 2010-08-10

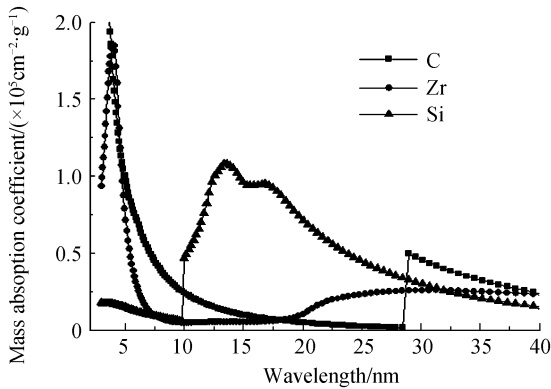


图1 C、Si、Zr 质量吸收系数

Fig. 1 Mass absorption coefficients of C, Si & Zr

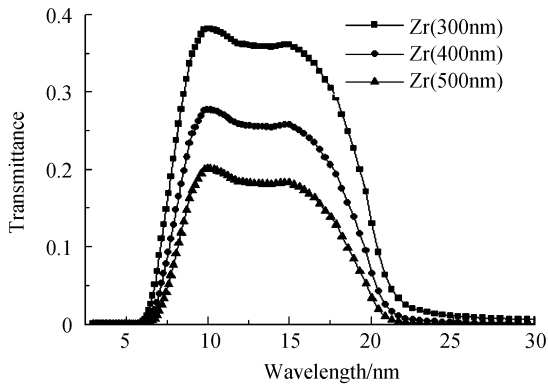


图2 不同厚度 Zr 膜的理论透过率

Fig. 2 Theoretical transmittances of Zr thin films

薄膜有较高的透过率,是该波段滤光膜的理想材料.

2 自支撑 Zr 膜的制备

自支撑薄膜制备一般先在可溶性衬底或者覆有脱模剂的基底上沉积成膜,再将可溶性基底或脱模剂溶解得到自支撑薄膜^[7-8].

2.1 实验仪器与材料

自支撑 Zr 膜制备中使用的仪器为北京仪器厂的 DMDE450 光学多层膜镀膜机,中科院微电子所的 D450-3 共射镀膜机,靶材为 $\Phi 10$ cm 纯度 99.99% 的 Zr 靶,脱模剂为纯度 99.9% 的 NaCl,溅射气体为纯度 99.99% 的高纯 Ar 气体.

2.2 支撑 Zr 膜的制备工艺

自支撑膜的制备工艺流程如图 3. 首先在清洗干净的浮法玻璃基片上蒸镀一层厚度为 50~100 nm 的 NaCl 薄膜作为可溶性脱模剂,然后再直流磁控溅射沉积厚度分别为 300、400、500 nm 的 Zr 膜,沉积条件为:本底真空 5×10^{-4} Pa,溅射气压 0.2 Pa,溅射功率 150 W,基片和靶间距为 12 cm,薄膜沉积速度 20 nm/min. 薄膜中由于应力的存在,其性能受到很大影响,过大的应力会导致薄膜脱离基片,自支撑薄膜对薄膜中应力的要求更高,应力的存在会使自支撑薄膜破裂,采用高温退火的办法可以降低薄膜中应力的影响^[9]. 薄膜沉积完毕后高温

退火 3 h 减小薄膜应力,退火温度为 200 °C,升温速率为 5 °C/min,降温速率为 3 °C/min. 退火完毕后将制备的 NaCl/Zr 复合膜放到去离子水中脱模,NaCl 溶解后得到自支撑 Zr 膜. 为防止 Zr 膜表面氧化,本文制备了 C/Zr/C、Si/Zr/Si 复合薄膜,在 Zr 膜两面各溅射沉积一层 C 或者 Si 膜作为保护膜.

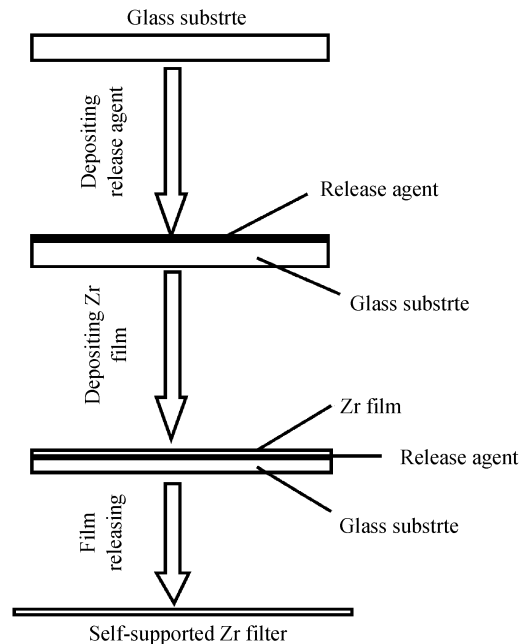


图3 自支撑 Zr 膜制备流程

Fig. 3 Preparation procedure of the self-supported Zr thin film

实验制备的 Zr 自支撑膜和 C/Zr/C、Si/Zr/Si 自支撑膜如图 4 和图 5. 由图可见,实验制备的自支撑膜均匀性和平整度良好,不会对拍摄激光等离子体电子云分布的光学系统像质产生影响.

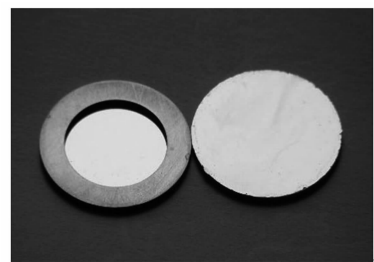


图4 自支撑 Zr 膜

Fig. 4 The self-supported Zr film



图5 自支撑 C/Zr/C、Si/Zr/Si 膜

Fig. 5 The self-supported C/ZrC & Si/Zr/Si film

3 自支撑 Zr 膜性能测试

厚度为 300~500 nm 的自支撑 Zr 膜在 2~25 nm 波段范围的理论透过率曲线如图 2, 其中 300 nm 厚度的 Zr 膜在 8~18 nm 范围内透过率接近 40%。实际制备的 Zr 自支撑薄膜经合肥国家同步辐射实验室测量得到其 5~25 nm 波段范围内的透过率曲线如图 6, 和理论透过率比较有明显差别, 其原因为薄膜中杂质的存在。在实验室环境存放一段时间后薄膜表面氧化, 以及空气中的 N、O 等原子渗透进入薄膜内部产生的影响, 当 Zr 膜中氮氧含量分别达到 2%、5% 和 10% 时, 透过率曲线变化如图 7。氮氧等杂质的存在不仅使得透过率曲线整体下降, 截止波长也向短波方向移动。

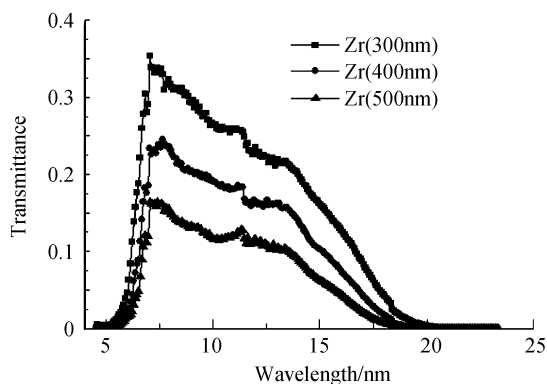


图 6 不同厚度 Zr 膜透过率曲线
Fig. 6 The real transmittances of Zr thin films

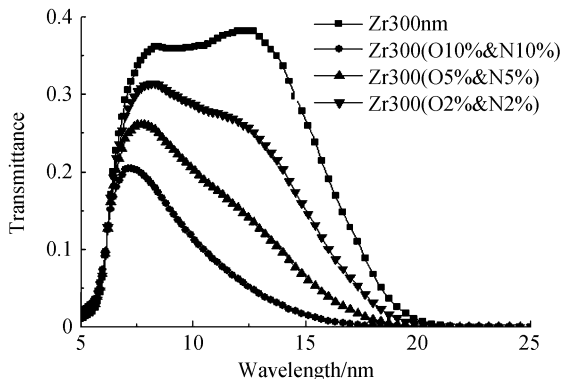


图 7 300 nm Zr 膜在不同杂质含量下透过率曲线
Fig. 7 300 nm Zr filter's transmittances with different percentage impurities

为防止薄膜表面氧化及阻止空气中的原子渗透进入薄膜内部, 可以在薄膜表面增加一层保护膜, 在薄膜表面采用提拉法涂覆一层有机物薄膜作为保护层^[10], 或者在滤光膜两表面各沉积一定厚度的耐氧化介质薄膜作为保护膜制备复合滤光膜^[11]。本文采用在薄膜表面沉积一层厚度为 10 nm 的 C 或 Si 薄膜作为保护层, C 的吸收系数在 5~25 nm 范围内比较小, 对 Zr 自支撑膜的透过率影响不大, Si 的吸收系数在该波段范围内较大, 但由于 Si 保护膜很薄,

对自支撑膜的光学性能基本无影响, 400 nm 厚度的 Zr 膜、C(10 nm)/Zr(400 nm)/C(10 nm) 复合膜和 Si(10 nm)/Zr(400 nm)/Si(10 nm) 复合膜的理论透过率如图 8, 透过率曲线基本重合。实际测得实际透过率曲线如图 9, 自支撑 Zr 膜与自支撑 C/Zr/C 复合膜透过率曲线大部分都重合, 但在 12~14 nm 范围内波动较大, 这是由于实验测量时同步辐射光束线上光源能量波动造成。Si/Zr/Si 复合膜在全波长范围内较自支撑 Zr 膜透过率稍小。

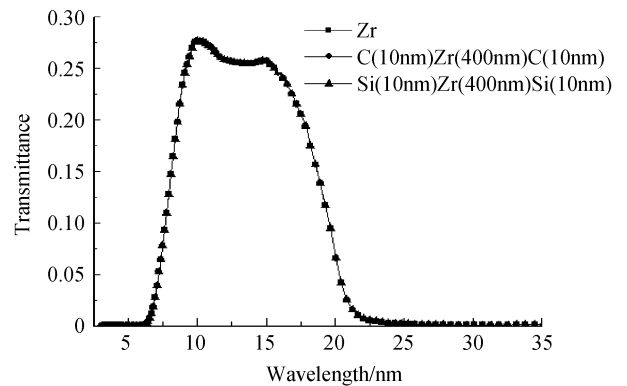


图 8 C/Zr/C、Si/Zr/Si 透过率曲线理论值
Fig. 8 The theoretical transmittances of Zr, C/Zr/C & Si/Zr/Si thin films

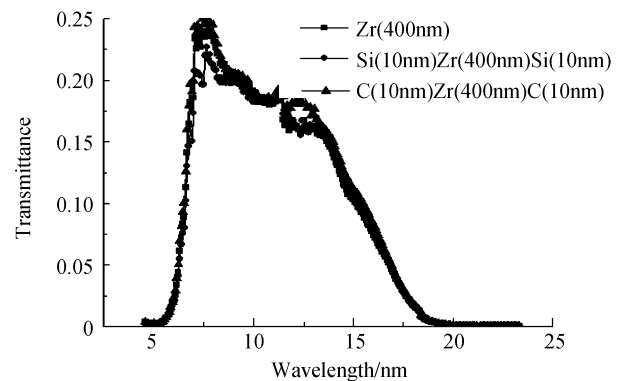


图 9 C/Zr/C、Si/Zr/Si 透过率曲线测量值
Fig. 9 The real transmittances of Zr, C/Zr/C & Si/Zr/Si thin films

4 结论

金属材料中 Zr 在软 X 射线波段具有较低的质量吸收系数和密度, 是制备软 X 射线波段滤光膜的理想材料。400 nm 厚的自支撑 Zr 膜在 15.5 nm 和 13.9 nm 处的理论透过率都达到 25% 以上。实验室环境下自支撑 Zr 膜表面容易氧化, 同时长期放置空气中的杂质原子有可能进入 Zr 膜内部, 由于空气中 C、N、O 等杂质在 10~30 nm 波段范围内质量吸收系数远大于 Zr, 因此自支撑 Zr 膜随着放置时间的增加透过率会衰减, 为防止薄膜表面氧化和杂质原子进入薄膜内部, 可以在薄膜表面增加一层保护膜。C 的化学稳定性较好, Si 在空气中氧化后形成一层

致密 SiO₂ 薄膜,从而防止薄膜表面的 Zr 被氧化,并阻止空气中杂质进入薄膜内部,同时 C 和 Si 保护膜的引入更有利于减少薄膜出现针孔的机率,提高自支撑薄膜制备成功率。

参考文献

- [1] Da SILVA L B, BARBEE Jr T W, CAUBLE R, *et al.* Electron density measurements of high density plasma using soft X-ray laser interferometry[J]. *Phys Rev Lett*, 1995, **74**(20): 3991-3994.
- [2] WAN A S, BARBEE Jr T W, CAUBLE R, *et al.* Electron density measurement of a colliding plasma using soft-X-ray laser interferometry[J]. *Physical Review Letters E*, 1997, **55**(5): 6293-6296.
- [3] WANG Chen, GU Yuan, WANG Shi-ji, *et al.* Experimental studies of Ni-like Ag X-ray laser and its application[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2002, **14**(3): 381-384. 王琛,顾援,王世绩,等.类镍-银 X-射线激光及其应用实验研究[J]. *强激光与粒子束*, 2002, **14**(3): 381-384.
- [4] WANG Chen, WANG Wei, SUN Jin-ren, *et al.* Experimental diagnoses of plasma electron density by interferometry using an X-ray-laser as probe[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(1): 202-205. 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.
- [5] STONER J O. Collodion-reinforcement and plasma-cleaning of target foils[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2002, **480**(1): 171-177.
- [6] YOSHIKAWA L I, MURACHI T. New multilayer coating for 30.4 nm radiation[C]. *SPIE*, 2004, **5533**: 163-170.
- [7] GAO Feng-ju, ZHENG Rui-ting, CHENG Guo-an. Research progress in preparation of self-supporting thin film [J]. *Materials Review*, 2007, **21**(6): 1-8. 高凤菊,郑瑞廷,程国安.自支撑薄膜制备的研究进展[J]. *材料导报*, 2007, **21**(6): 1-8.
- [8] DU Ying-hui, XU Guo-ji, WANG Rui-lan, *et al.* Preparation of X-ray filter foils [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, **39**(6): 552-554. 杜英辉,许国基,王瑞兰,等. X 滤光片制备方法研究[J]. *原子能科学与技术*, 2005, **39**(6): 552-554.
- [9] WU Gui-fang, SHI Shou-hua, HE Yu-ping, *et al.* Influence of annealing temperature on microstructures and stress of sputtered Cu film on Si substrate[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2002, **22**(2): 139-142. 吴桂芳,史守华,何玉平,等.退火对硅基溅射铜膜应力的影响[J]. *真空科学与技术*, 2002, **22**(2): 139-142.
- [10] CAO Hong, WU Yong-gang, ZHEN Xiu-ping, *et al.* Improving properties of free-standing Zr filter with polystyrene film[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(11): 1837-1840. 曹鸿,吴永刚,郑秀萍,等.聚苯乙烯对自支撑锆薄膜性的改善[J]. *强激光与粒子束*, 2007, **19**(11): 1837-1840.
- [11] FU Lian-xiao, WU Yong-gang, WU He-yun, *et al.* Fabrication and characterization of 30.4 nm Cr/Al/Cr self-supporting filters [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2009, **21**(2): 235-239. 付联效,吴永刚,伍和云,等.30.4 nm Cr/Al/Cr 自支撑滤光片的研制[J]. *强激光与粒子束*, 2009, **21**(2): 235-239.

Preparation and Research on Self-supported Zr Filter for Soft-X-ray

WU He-yun, WU Yong-gang, WANG Zhen-hua, LU Gang, LING Lei-jie, XIA Zi-huan, CHEN Nai-bo
(Physics Department, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Filters for soft-x-ray are mostly self-supported metal thin films. Under experimental circumstance, while long exposure to the air of the self-supported metal thin film, impurity atoms will enter into self-supported thin film, which will result in decline of self-supported thin film's optics performance. Zr filters have high transmittance at band from 5 nm to 20 nm because of its low mass absorption coefficient and density. After vapor depositing NaCl film on cleaned float glass as a release agent, Zr film was sputtered on NaCl film. Self-supported Zr film was prepared after NaCl film being dissolved in deionized water. To prevent surface oxidizing and impurity atoms from the air entering Zr film in experimental environment, C or Si film with 10 nanometer thickness was sputtered on both Zr film sides for separating Zr from the air. Measurement result of C/Zr/C and Si/Zr/Si film shows that C or Si film has little influence on self-supported Zr film performance.

Key words: Self-supported thin film; Extreme Ultra Violet(EUV); Release agent; Magnetron sputtering; Synchrotron radiation