

软 X 射线光学和周期性多层膜

吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心,合肥 230026)

本文介绍了软 X 射线的基本性质,它们和可见光及 X 射线的性质有很大的差异。这些性质决定了软 X 射线光学元件的特殊性。过去发展的软 X 射线光学元件不够理想,影响了软 X 射线光学的发展。近十年来发展的由轻、重元素组成的周期性多层膜使局面大为改观。多层膜的结构研究有助于指明提高多层膜质量的方向。

软 X 射线学和 X 射线学、光学的发展相比要晚许多年。人们早就知道光学显微镜由于受到衍射的限制,分辨率不能优于 $0.2\mu\text{m}$,如果用软 X 射线,则衍射限制引起的分辨率可以改进一至二个数量级。人们也早就知道, X 射线管中有相当强的软 X 射线,如 Cu 靶 X 射线管既有强的硬 X 射线—— K_{α} 线,又有强的软 X 射线—— L_{α} 线,这就是说,软 X 射线源很容易获得。影响软 X 射线学发展的主要原因之一是缺乏合适的软 X 射线光学元件,软 X 射线既不能像光那样利用玻璃透镜和金属反射镜进行聚焦,又不能像 X 射线那样利用晶体进行分光和聚焦。多年以来,软 X 射线只能利用一些效率不高的光学元件。但是近十几年来,周期性金属多层膜的发展使局面有很大的改观,促进了软 X 射线学的迅速发展。同步辐射、软 X 射线天文学和显微学、高温等离子体诊断学和软 X 射线激光的研究工作者都已经开始利用金属多层膜。电子探针微分析仪器中的有机化合物多层膜(朗缪尔-布洛奇特膜)预计将被金属多层膜代替。利用多层膜球面镜有可能实现成像式软 X 射线光刻。

一、软 X 射线的一些性质

一般认为软 X 射线的波长为 $1-30\text{nm}$,这里的长波部分也可归入真空紫外光(比紫外光波长更短的光,在真空中才不被吸收)。它和真空紫外光都具有折射小、吸收大及反射很小等

物理

特性。下面简单介绍软 X 射线的这三项特性。

1. 小于、近于 1 的折射率

作为电磁波的光可以使介质原子的电子作受迫振荡,原子对光的吸收可以表示为受迫振荡受到阻尼。受迫阻尼振荡的次波的叠合引起折射。由这样的经典理论可以计算出图 1 所示的折射率和频率的关系曲线。当光波频率 ω 小于原子内电子的固有频率 ω_0 时,折射率 n 大于 1,如可见光在玻璃中的折射率为 1.5 左右。X

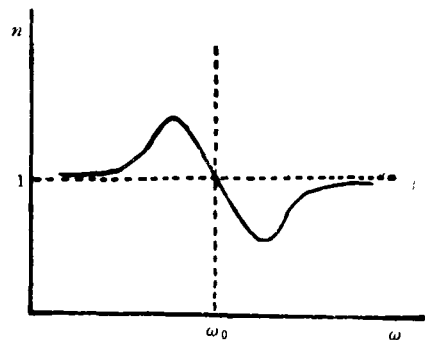


图 1 光的折射率和频率的关系

射线、软 X 射线的 ω 远远大于 ω_0 , 前者的 n 约为 $(1-10^{-3})$, 软 X 射线的 n 为 $0.995-0.95$ (波长为 $5-30\text{nm}$)。 $n > 1$ 的光波在大于临界角时发生全内反射(水中的光在水、空气界面上全反射,临界角约 49°)。 $n < 1$ 的 X 射线在小于临界角时发生全外反射(空气中的 X 射线在空气、固体界面上全反射),此时的临界角 θ_c 为

$$\theta_c \doteq \sqrt{1 - n^2} \doteq \sqrt{\delta}.$$

X 射线的 θ_c 为 $0.1-1^\circ$, 软 X 射线的 θ_c 为 $1-$

10°.

2. 大的吸收系数

光和 X 射线的强度 I 随入射深度 z 的衰减均可表示为

$$I = I_0 \exp(-z/l),$$

这里 I_0 是入射到介质表面的强度, l 可以称为吸收自由程, $1/l$ 称为线吸收系数. 根据电磁理论, 可得到

$$l = \lambda / 2\pi\gamma,$$

这里的 γ 是复介电系数 ϵ 的虚部 ($1 - \delta$ 则是 ϵ 的实部). 图 2 是几种材料中吸收自由程随软 X 射线波长的变化. 由图可见, 5—10nm 的软 X 射线经过约 $1\mu\text{m}$ 的 C 膜就衰减到 $1/e$, 这比玻璃对可见光的吸收大好几个数量级. 图中 C 的曲线上出现跳跃, 这是因为软 X 射线波长减小到约 4nm 以下时, 光子能量足够使 C 的 K 电子电离, 引起吸收自由程的突然下降, 这样的跳跃被称为 K 吸收边跳跃^[1]. 图中 Ni 的曲线上有 L 吸收边跳跃. 空气对软 X 射线也有一定的吸收, 因此一般来说应创造条件使软 X 射线在真空中或 He 气中传播.

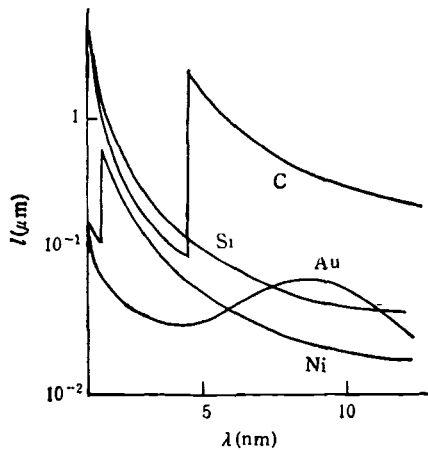


图 2 软 X 射线的吸收自由程

3. 很小的反射率

根据连续介质电动力学^[2], 软 X 射线正入射时的反射率 R 为

$$R \approx (\delta^2 - \gamma^2) / 16,$$

这里 $(1 - \delta)$ 是介电系数的实部, δ 约为 0.1—0.01 (软 X 射线波长 30—5nm), γ 值比 δ 更小.

因此, 波长为 10nm 的软 X 射线在 Au, Ni 等金属上的正入射时的反射率仅为 0.1%, 比可见光小三个数量级.

二、软 X 射线元件

由于软 X 射线的上述性质, 我们只能利用一些特殊的光学元件, 即下面介绍的掠入射全反射镜、菲涅耳半波带片、朗缪尔-布洛奇特膜和金属多层膜.

1. 掠入射全反射镜

全外反射临界角随软 X 射线波长的增大而增大, 以一定角度掠入射的软 X 射线的长波部分能全反射, 短波部分则被吸收. 这种全反射平面镜已经在同步辐射装置中广泛应用.

全反射曲面镜可以有聚焦作用, 但是它的象差, 特别是它的象散(平行反射方向的二个互相垂直平面上的焦距不等)较大, 改进的方法是在光路上前后放置二个不同方向上聚焦的曲面镜以消除大部分象散. 这种方法已在 50 年代开始研制的软 X 射线显微镜上得到应用, 但显微镜的分辨率仅为 $1-3\mu\text{m}$ ^[3]. 另一种减小象差的方法是制成二次曲线旋转面聚光镜, 它已在天文望远镜上得到应用. 1978—1981 年运行的望远镜直径达 56cm, 为了增加接收软 X 射线的立体角, 望远镜由四个酒桶状的聚光镜套在一起而组成, 它的角分辨率为 $2-4''$. 正在研制的六个聚光镜组成的直径为 120cm 的望远镜角分辨率将达到 $0.5''$, 预计 1991 年完成^[4].

最近 Vinogradov 等提出了多次全反射凹面镜的设计^[5], 计算得出经过如图 3 所示的多

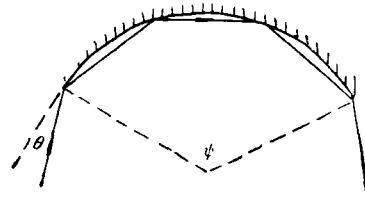


图 3 软 X 射线的多次全反射凹面镜 (θ 为入射角, ϕ 为转角)

次全反射,总的转角为 90° 时软X射线在适当材料凹面镜的反射率可达20—80%,转 180° 时的反射率为10—40%。他们的实验得出: B(硼) $K_\alpha(\lambda = 6.76\text{nm})$ 在 C(碳)层凹面镜偏转 29° 的反射率,在 3° 掠入射时高达60%,在 5° 掠入射时还有40%。同步辐射沿水平方向出射,对X射线光刻不利,需要重新设计光刻机,如用此法将软X射线偏转 90° (例如C层、LiF层凹面镜对5—12nm, 2—3nm软X射线的反射率分别约为40%和20%),对实现软X射线光刻很有好处。

2. 菲涅耳半波带片

这种光学元件由交替的透明和不透明同心圆环组成,各个环的面积相同。距离波带片一定距离的物可以在波带片另一侧聚焦成像,因为物点经过相邻透明圆环到达像点的光程差为波长的整数倍。一般教科书对此均有介绍。波带片的焦距 f 为

$$f = r^2/k\lambda,$$

这里 r 是透光的最大半径, k 是半波带的数目。波带片可以由沉积在最薄的氮化硅膜上的Au膜组成,由于波长 λ 短,波带片的 r 仅 $55.6\mu\text{m}$, k 为251,最外侧半波带宽为 $0.055\mu\text{m}$,可达到的分辨率约 $0.05\mu\text{m}$,比光学显微镜有很大的改进^[6]。波带片的缺点是,不同波长的光有不同的焦距,也就是说,它的色差很大。在X射线显微镜中可以在物之前再加一个聚光波带片,聚焦一种波长到物上,以提高分辨率和衬度。波带片的另一缺点是效率较低,只能利用入射光的10%以下。这是因为波带片除了在 f 处有一个一级焦点外,它在 $f/3, f/5, f/7\cdots$ 处还有二级、三级、四级……焦点,再加上一半的光被不透明的半波带挡住,所以波带片效率低。

3. 朗缪尔-布洛奇特膜

这是一种由有机单分子层组成的周期性多层膜,它的制备方法可参阅文献[7]。在电子探针微分析仪中广泛采用的 $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2\text{Pb}$ 膺晶体(周期为10.02nm的多层膜),用来探测BK α 到OK α 软X射线($\lambda = 6.76\text{—}2.36\text{nm}$),多层膜可以制备在曲面底座上,把电子束在样品上

激发产生的软X射线聚焦到探测器上,对样品中的上述超轻元素的含量进行定量的分析。

朗缪尔-布洛奇特多层膜难于制成大面积的元件,它的稳定性比较差,不能使用在同步辐射等,强光源照射之下,因为同步辐射引起光学元件显著的温升;另外这种单分子层含有大量的C,超过C吸收边的软X射线被强烈地吸收(图2),此时信号减弱,噪声(背底)增强,显著地影响了它的探测性能。

4. 金属多层膜

从1976年制成五个周期的Au/C多层膜($d = 10.6\text{nm}$)(30° 入射的9.6nm软X射线反射率达4.5%)以来,由重金属元素/轻元素组成的周期性金属多层膜得到了迅速的发展。光学理论认为,每一界面反射的次波相干后可以得到高反射率,X射线衍射理论认为,每一周期的衍射可以用结构振幅表示,相干后也可以得到高反射率。总体上看,二种理论得到的结果是一致的,但仔细考虑起来二者有所不同。

图4给出不同波长软X射线正入射时的最大反射率^[8]。对0.6—12nm的波长来说它们可以达到40—80%,显然此时的周期是二分之一波长,但组合的材料不同,并且重元素层厚度占周期约20—40%,以得到每一周期有较大的反射振幅及较小的吸收二者之间的最佳配合。图4中还给出了达到最大反射率所需的总周期数,由此可计算出多层膜总厚度的数量级为 $1\mu\text{m}$ 。

近几年来达到的水平是^[9]: 反射率可达到78%($\lambda = 17\text{nm}$,入射角 67.5° ,材料Mo/Si),对波长较短的软X射线($\lambda = 12.9\text{nm}$),得到的反射率可稳定在53%。波长分辨率 $\lambda_0/\Delta\lambda$ (λ_0 为反射率最大时的 λ , $\Delta\lambda$ 为半峰值时二个波长之差)可达133(CuK α ,入射角 2°)。多层膜工艺:周期最小做到1.0—1.5nm(几个原子层厚),周期数最大达1500,面积最大达200 cm^2 ,界面粗糙度为0.2—0.5nm,衬底粗糙度为0.2—0.3nm,周期的均匀度达 $\pm 0.02\text{nm}/10\text{cm}$ 。正由于多层膜工艺的不断改进,使它的反射率和波长分辨率接近了理论水平。

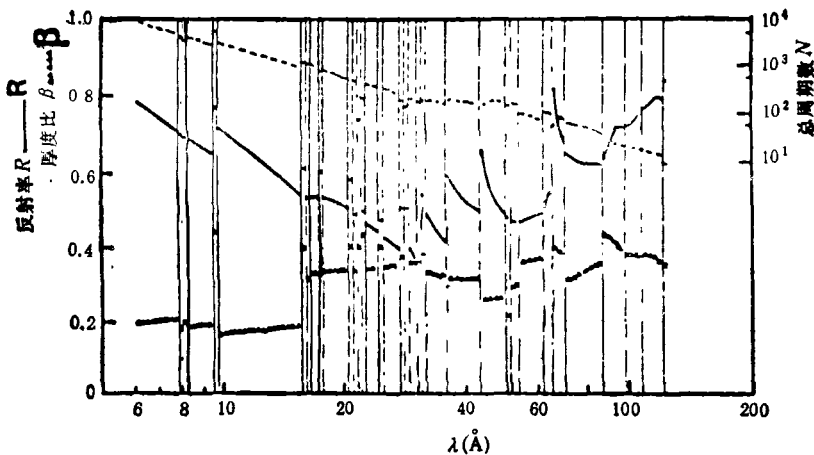


图4 不同波长软X射线正入射时可能达到的最大反射率R
(此时重元素最佳厚度比率为 β ,有效总周期数为N)

金属多层膜的高反射率和它的制备工艺的进展,使它的应用领域日益广泛。在软X射线望远镜中,ReW/C多层膜(周期3.4nm,周期数124)构成的球状反射镜(曲率半径为10.5m),在6.76nm软X射线探测实验中反射镜的分辨率达到1"。在软X射线显微镜的初步实验中(使用适用于6.76nm X射线正入射的多层膜元件),显微镜的分辨率预计可达到0.03—0.3 μ m。在软X射线光刻中提出了投影成像的模式(图5)^[10]。由等离子体等实验室软X射线光源发出的光经球面多层膜反射镜反射并聚焦后透过标准掩膜,经第二个球面多层膜反射镜反射并聚焦后在感光膜上成像实现光刻,这样的光刻可以在缩小的条件下进行。以上应用中X射线的旁轴光学条件得到满足,使象差比掠入射方式显著减小,有利于提高分辨率。

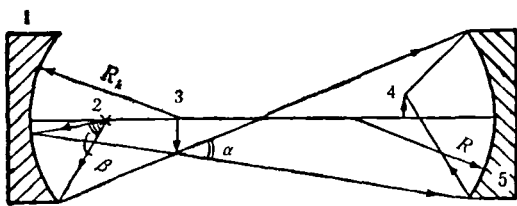


图5 投影成像式软X射线光刻
1.聚光镜(半径 R_1); 2.光源; 3.物; 4.像; 5.物镜
(半径 R); α .张角; β .聚光半角

W/C多层膜已用于强激光引起的Be(铍)等离子体的诊断,探测到BeIV(三个电子全部电离,一个电子处于激发态)3p,4p和5p态到

1s态跃迁发生的软X射线谱线(波长范围为5.9—6.4nm)。在软X射线激光的探索中多层膜元件将发挥更大的作用。

由30nm厚 Si_3N_4 膜上七个周期Mo/Si层组成的多层膜(周期为11.5nm,波长21nm时反射率为15%,透射率约5%),适合于软X射线激光的谐振腔。还有报道说,用反射率为12%的多层膜使CVI离子的波长为18.2nm的受激发射增加了120%^[11]。

在X射线微分析方面有不少报道说,多层膜在软X射线探测方面的性能优于朗缪尔-布洛奇特膜。目前国外已有几家公司生产金属多层膜,他们提供的样品在探测NK_α上的优点最为显著。预计电子探针微分析仪将会采用弯曲多层膜元件聚焦软X射线进入探测器,用于超轻元素的定量分析^[12]。在X射线荧光分析仪中,也可以用多层膜作为聚焦和分光元件^[13]。用椭球状多层膜已可将波长1nm的软X射线聚成约50 μ m的斑点,为X射线光电子能谱仪的微区分析创造了条件。

三、金属多层膜的结构研究

图5给出的反射率是由理想周期结构计算得到的。在多层膜的实际结构中存在着多种缺陷,它们和多层膜的制备工艺有关。目前多层膜制备方法有电子束交替蒸发、激光交替蒸发

及交替溅射等,利用它们将二种元素沉积到光滑的衬底(玻璃、Si片)上形成周期结构。在沉积过程中还可以利用监控装置(如石英振荡片测原装置等),对沉积过程进行自动控制。

衬底的粗糙度将引起多层膜界面的粗糙度,目前的工艺可以使衬底的粗糙度(均方根高度差)明显地小于1nm。成膜过程也引起界面粗糙。成膜的方式有三种:一层一层生长,岛状生长和层状生长后转为岛状生长。我们要尽量避免岛状生长。幸运的是有些金属膜(如W)呈明显的非晶态,有些金属膜(如Mo,Ta等)呈明显的择优取向的晶态(密排面平行衬底),这些生长模式均有利于减小界面粗糙度。利用横截面透射电子显微术可以直接观察多层膜的周期性和界面粗糙度,利用X射线衍射结果和计算机模拟结果的比较也可以判断界面的粗糙度。目前的工艺也可以保证界面粗糙度明显小于1nm。因此多层膜的最小周期可以达到1—1.5nm。蒸发出来的原子的动能约0.2eV,溅射出来的原子的动能约几个eV,它们会在界面附近引起二种原子的混合、并且重原子引起的混合更显著一些。另外轻、重元素界面和重、轻元素界面粗糙度也可以不同。目前多层膜的光学理论把粗糙度对反射率R的影响表示为

$$R = R_0 \exp[-(2\pi n \Delta h / d)^2],$$

这里 R_0 是理想平界面下的反射率, n 是衍射级数, Δh 是均方根高度差, d 是周期。这说明粗糙度对反射率影响很大。

界面粗糙不一定影响周期性,如果每一周期的粗糙度相同,多层膜仍可认为是理想的一维周期结构。偏离理想周期性的因素可以认

为是多层膜的缺陷。我们可以举出以下几种多层膜的缺陷:(1)周期的随机涨落,即每一周期随机地偏离周期平均值。这是制备工艺难于避免的。(2)周期的系统偏差,即周期愈来愈大(或愈小)。这是制备工艺或监控方法的系统漂移引起的,采取适当措施后可以改进。(3)周期的偶发偏差,即制备中的偶发因素使某一周期偶然地显著增大或减小,也可以把它认为是一种特殊的堆积层错。(4)周期中两种元素厚度比的系统偏差,即A元素逐渐增厚,B元素逐渐减薄,而总厚度保持不变。显然,这些缺陷可以同时存在,计算机模拟得出:一般来说它们会降低反射率(前三种)。因此不断完善工艺,减少多层膜的缺陷,至关重要。

- [1] 吴自勤,物理,8(1979),532.
- [2] Л. Д. Ланбау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика Сплошных Сред., Наука, Москва, (1982), 624.
- [3] R. H. Price, Proc. Conf. Low energy X-Ray Diagnostics, Ed. D. T. Attwood, B. L. Henke, AIP, New York, (1981), 189.
- [4] M. V. Zombeck et al., Proc. SPIE, 316 (1980), 223.
- [5] A. V. Vinogradov et al., Nucl. Inst. Meth., A261 (1987), 101.
- [6] Г. Шмаль, Д. Рудольф, Рентгеновская Оптика и Микрокопия, Мир, Москва, (1987), 464
- [7] 郑文琛,肖定全,物理,14(1985),399.
- [8] P. Dhez, Proc. 10 ICXOM, J. Physique, 45-2 (1964), Suppl., C2-66.
- [9] А. В. Виноградов, И. В. Котевников, Рентгеновская Оптика, Наука, Москва, (1989), 4.
- [10] Н. Н. Зорев, ibid, (1989), 129.
- [11] T. W. (Jr.) Barber et al., Appl. Opt., 24(1985), 3534.
- [12] K. Kawabe et al., Proc. 11 Congr. Electron Microsc, Kyoto, (1986) 569.
- [13] G. F. Marshall, Opt. Eng., 25(1986), 922.