

**Gefüge- und Grenzflächenbeschaffenheit von
Mo/Si-Multischichten, synthetisiert mittels
Puls-Laser- und Magnetron-Sputter-Deposition**

— Spiegel für extrem ultraviolette Strahlung —

Dissertation zur
Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Stefan Braun
aus Stralsund

Dresden, Februar 2004

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Heinzmann
Dr. Hermann Mai

Tag der Disputation: 28. April 2004

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Veröffentlichungen vorgestellt:

Monographien

- S. Braun, H. Mai: *Multilayers for X-ray optical purposes in Metal based thin films for electronics*, herausgegeben von K. Wetzig und C.M. Schneider, Wiley-VCH Verlag (2003) 276-292
- H. Mai, S. Braun: *X-ray optical systems in Metal based thin films for electronics*, herausgegeben von K. Wetzig und C.M. Schneider, Wiley-VCH Verlag (2003) 340-348

Fachzeitschriften/Tagungsbände

- S. Braun, T. Foltyn, M. Moss, L. van Luyen and A. Leson: *Multi-component EUV multilayer mirrors*, Proceedings of SPIE 5037 (2003) 274-285
- S. Braun, T. Foltyn, H. Mai, M. Moss und A. Leson: *Grenzflächen-optimierte Mo/Si-Multischichten als Reflektoren für den EUV Spektralbereich*, Vakuum in Forschung und Praxis 15 (2003) 76-81
- S. Braun, H. Mai, M. Moss, R. Scholz and A. Leson: *Microstructure of Mo/Si multilayers with barrier layers*, Proceedings of SPIE 4782 (2002) 185-195
- S. Braun, H. Mai, M. Moss, R. Scholz and A. Leson: *Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as EUV mirrors*, Japanese Journal of Applied Physics 41 (2002) 4074-4081
- S. Braun, R. Dietsch, M. Haidl, T. Holz, H. Mai, S. Müllender, R. Scholz: *Mo/Si multilayers for EUV applications prepared by Pulsed Laser Deposition (PLD)*, Microelectronic Engineering 57-58 (2001) 9-15

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
Liste verwendeter Formelzeichen	v
1 Einleitung	1
2 Reflexion an Multischichten	7
2.1 Theoretische Beschreibung	7
2.2 Realstruktur von Multischichten	10
2.2.1 Abweichungen von der Periodizität des Stapelaufbaus	11
2.2.2 Grenzflächenrauigkeit	13
2.2.3 Diffuse Grenzflächen	16
2.2.4 Abweichungen zwischen Kompaktmaterial- und Dünnschichtdichte	17
2.2.5 Oberflächenoxidation und -kontamination	19
2.3 Multischichten für EUV-Strahlung	20
2.3.1 Materialauswahl bei Zweischichtsystemen	20
2.3.2 Nichtperiodische Multischichten	23
2.3.3 Diffusions- und Reaktionsbarriereschichten	23
3 Verfahren zur Herstellung von nm-Multischichten	27
3.1 Strukturzonenmodelle	27
3.2 Elektronenstrahlverdampfung	31
3.3 Sputter-Deposition	32
3.3.1 Das Prinzip des Sputterns	32
3.3.2 Energieverteilung gesputterter Teilchen	35
3.3.3 Anlagentechnik zur Magnetron-Sputter-Deposition (MSD)	39
3.4 Puls-Laser-Deposition (PLD)	41
3.4.1 Das Prinzip der PLD	41
3.4.2 Energieverteilung der Plasmateilchen	43
3.4.3 Anlagentechnik zur PLD	46
4 Verfahren zur Charakterisierung von nm-Multischichten	49
4.1 Cu-K α -Reflektometrie	49
4.2 EUV-Reflektometrie	51
4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	53

5	PLD zur Herstellung von EUV-Spiegeln	55
5.1	Überblick über Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen	55
5.2	Mo/Si-Schichtwachstum bei der PLD	56
5.2.1	TRIDYN-Modellrechnungen	59
5.2.2	Reale Schichtausbildung	67
5.3	Stabilität der Abscheidung	79
5.4	Variation des Schichtdickenverhältnisses Γ	81
5.5	Droplets bei Mo/Si-Multischichten	83
5.6	Variation der Periodenanzahl	85
5.7	Molybdänkarbid als Absorbermaterial	86
5.8	Variation der Laserpulsenergie	87
5.9	Homogenität der Multischichten	91
5.10	Modell von PLD-Mo/Si-Multischichten	94
6	MSD zur Herstellung von EUV-Spiegeln	99
6.1	Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung	99
6.2	Homogenität der Beschichtung	103
6.3	Grundsystem Mo/Si	106
6.3.1	Abscheideraten und Periodendickenkontraktion	106
6.3.2	Schichtbildung in Abhängigkeit vom Ar-Sputtergasdruck	110
6.3.3	Optimierung der Deckschichtkonfiguration	119
6.3.4	Schichtstrukturmodell reiner Mo/Si-Multischichten	121
6.4	Diffusions- und Reaktionsbarriereschichten	125
6.4.1	Silber als Barriereschichtmaterial	125
6.4.2	Borkarbid als Barriereschichtmaterial	130
6.4.3	Kohlenstoff als Barriereschichtmaterial	139
6.4.4	Temperaturstabilität mit Barriereschichten	146
6.5	Absorberschichten der Kombination Ru/Mo	148
7	Zusammenfassung	155
7.1	Puls-Laser-Deposition	156
7.2	Magnetron-Sputter-Deposition	157
	Literaturverzeichnis	159
	Danksagung	167
	Eidesstattliche Erklärung	168
	Lebenslauf	169

Liste verwendeter Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Schichtoberfläche
α	$^\circ$	Einfallwinkel ($\alpha + \Theta = 90^\circ$)
α_{LPP}	$^\circ$	Öffnungswinkel der Laserplasmafackel bei der PLD
β		Absorptionskoeffizient
δ		Dispersionskoeffizient
d	nm	Schichtdicke
d_{P}	nm	Periodendicke der Multischicht
d_{Absorber}	nm	Dicke der Absorberschicht
d_{Spacer}	nm	Dicke der Spacerschicht
E	eV, J	Energie
$\vec{E}$	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$	elektrischer Feldvektor
f	s^{-1}	Frequenz
f_{R}	min^{-1}	Frequenz des Substratumlaufts bei der MSD
f_{S}	min^{-1}	Frequenz der Substrateigenrotation bei der MSD
ϕ	$^\circ$	Rotationswinkel des Substratumlaufts bei der MSD
Φ		Intensität des Plasmaflusses bei der PLD
Γ		Schichtdickenverhältnis ($\Gamma = d_{\text{Absorber}}/d_{\text{P}}$)
I	$\text{cps},$ willkürliche Einheiten	Intensität
$\vec{k}$	nm^{-1}	Wellenvektor
k		Imaginärteil des komplexen Brechungsindex

Symbol	Einheit	Bedeutung
l	mm	Target-Substrat-Abstand
λ	nm	Wellenlänge
m	kg	Masse
M	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	molare Masse
$\tilde{n}$		komplexer Brechungsindex
n		Realteil des komplexen Brechungsindex'
n_{B}		Ordnung des Bragg-Reflexes
n_{T}		Teilchenanzahl
n_{LPP}		Geometriefaktor der Laserplasmafackel bei der PLD
N		Anzahl der Perioden einer Multischicht
$N(E)$		Teilchenanzahl mit der kinetischen Energie E (Energieverteilung)
p	Pa, mbar	Druck
P	W	Leistung
R	%	Reflexionsgrad
ρ	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Massendichte
σ		Standardabweichung
t	s	Zeit
T	K, °C	Temperatur
τ	ns	Laserpulsdauer
Θ	°	Glanzwinkel ($\alpha + \Theta = 90^\circ$)
U_0	eV	Bindungsenergie
V	m^3	Volumen
x	mm	Längenmaß parallel zur Schichtoberfläche
y	mm	Längenmaß parallel zur Schichtoberfläche
z	nm	Längenmaß in Tiefenrichtung von Multischichten

1 Einleitung

Im Gegensatz zu sichtbarem Licht, das sich an polierten Metalloberflächen nahezu vollständig reflektieren lässt, ist dies für Röntgenstrahlen außerhalb des sogenannten Totalreflexionsbereichs ohne wesentliche Verluste nicht möglich. Dies folgt unmittelbar aus der Tatsache, dass der Brechungsindex aller Materialien für Wellenlängen im Röntgenbereich nur sehr wenig kleiner als der Wert 1 ist und sich damit nur geringfügig vom Brechungsindex von Luft oder Vakuum unterscheidet [1].

Schon kurz nach der Entdeckung der sogenannten X-Strahlen im Jahre 1895 durch Röntgen [2] wurde festgestellt, dass die Natur mit den Kristallen periodische Strukturen bereitstellt, an denen durch konstruktive Interferenz der an den Netzebenen reflektierten Teilstrahlen eine nennenswerte Reflexion von Röntgenstrahlung dennoch möglich ist [3, 4]. Dies wurde lange Zeit als einzige Möglichkeit angesehen, Röntgenstrahlen umzulenken oder zu formen. Da die in der Natur vorkommenden Kristalle nicht für jede denkbare Anwendung gleichermaßen geeignet sind, wurden Überlegungen angestellt [5], wie auch die gezielte Reflexion von Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge bei einem bestimmten Winkel realisiert werden könnte. Dies führte zur Entwicklung künstlicher "eindimensionaler Kristalle" (lsm = layered synthetic microstructures = Multischichten), die aus nm-dicken Wechselschichten bestehen [6]. Dabei muss ein Schichtpartner möglichst transparent für Röntgenstrahlen sein (Spacerschicht). Dieser entspricht in Analogie zu den Kristallen den Bereichen mit geringer Elektronendichte zwischen den Atomen. Die andere Schicht muss so ausgewählt werden, dass sowohl ein möglichst guter Elektronendichtekontrast zur Spacerschicht als auch möglichst geringe Absorption der Röntgenstrahlen durch diese Schicht gewährleistet sind. An jeder Einzelschicht ist die Reflexion der Röntgenstrahlung nach wie vor gering. Durch konstruktive Interferenz aller an den einzelnen Perioden reflektierten Teilstrahlen kann jedoch eine Reflexion der Röntgenstrahlung am Multischichtstapel erreicht werden, die abhängig von der verwendeten Wellenlänge und den Schichtsystemen bis zu 92 % betragen kann [7].

Besonderes Interesse erlangten dabei jene Wellenlängen, für die Multischichtsysteme gefunden werden können, die diese Strahlung auch bei nahezu senkrechtem Einfall reflektieren. Damit ist die Möglichkeit gegeben, analog zur klassischen Optik auch im Röntgengebiet komplexe optische Systeme aufbauen zu können.

Schon sehr früh zeigte sich, dass dem Multischichtsystem bestehend aus Molybdän/Silizium-Wechselschichten (= Mo/Si-Multischichten) als Reflektor für die Strahlung im extrem ultravioletten (EUV) Spektralbereich, der sich über

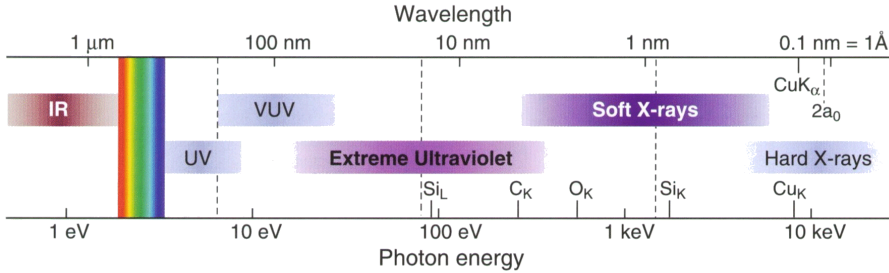


Abb. 1.1. Darstellung des elektromagnetischen Spektrums vom Infraroten (IR) bis zur harten Röntgenstrahlung. Der für diese Arbeit interessante Bereich der extrem ultravioletten (EUV) Strahlung erstreckt sich über Photonenenergien zwischen 30 eV und 250 eV (entspricht $\lambda = 5 \text{ nm}$ bis 40 nm) (aus [9])

den Wellenlängenbereich von $\lambda = 5 \text{ nm}$ bis 40 nm erstreckt (Abb. 1.1), große Bedeutung zukommt [8]. Die ersten Arbeiten deutscher Forschungsgruppen wurden ebenfalls bereits vor mehr als zehn Jahren vorgestellt und befassten sich schon damals mit der Erhöhung des Reflexionsgrades von Mo/Si-Multischichten durch Optimierung der Grenzflächen mittels geeigneter Wärmebehandlungen während des Wachstumsprozesses [10].

In den letzten Jahren haben sich die weltweiten Aktivitäten zur EUV-Lithographie (EUVL), bei der Strahlung der Wellenlänge um $\lambda = 13 \text{ nm}$ zur Abbildung von Schaltkreisstrukturen von einer Maske auf Si-Wafer verwendet werden soll, als die Haupttriebkraft für die Weiterentwicklung von Mo/Si-Multischichten erwiesen.

Historisch gesehen ist die Lithographie in ihrer Ursprungsform von Alois Senefelder im Jahre 1798 erfunden worden, um aus einem vorgegebenen, einmal hergestellten Muster beliebig viele Kopien anfertigen zu können [11]. In den Anfängen der Lithographie wurde auf einer glatten Stein- oder Metallplatte eine Originalstruktur aufgebracht, die sich durch Tinte abweisende und Tinte anziehende Bereiche auszeichnete. Dadurch konnte das Original beliebig oft reproduziert werden.

In der Halbleiterindustrie wird momentan die sogenannte optische Lithographie verwendet, um hochkomplizierte Schaltkreisstrukturen von einem Original, der so genannten Maske, zunächst auf strahlungsempfindlichem organischen Lack (Resist) verkleinert abzubilden und durch Ätzprozesse auf den Siliziumwafer zu übertragen. Die Abbildung der Strukturen der Maske erfolgt dabei ähnlich wie bei der aus dem Alltag bekannten Dia-Projektion nur mit dem Unterschied, dass die Strukturen bei der Lithographie verkleinert anstatt vergrößert werden und dass deutlich mehr und präzisere Linsen erforderlich sind, um eine fehlerfreie Abbildung zu gewährleisten. Die Größe der

abzubildenden Strukturen wird dabei durch die verwendete Wellenlänge der Strahlung begrenzt. Je geringer die Wellenlänge ist, desto höher wird das Auflösungsvermögen und desto kleinere Strukturen können realisiert werden. Mit der momentan vorrangig eingesetzten Wellenlänge von $\lambda = 248\text{ nm}$ des KrF-Lasers können Strukturbreiten von 130 nm erreicht werden [12]. Eine weitere Verringerung der Strukturgrößen wurde bereits durch den Einsatz von ArF-Lasern ($\lambda = 193\text{ nm}$) erzielt [13].

Es ist jedoch absehbar, dass die optische Lithographie danach an ihre Grenzen gerät. Daher wurden alternative Technologien gesucht, die die Abbildung von noch kleineren Strukturen ermöglichen (Next Generation Lithography, NGL). Ein potentiellies Verfahren ist die EUVL mit einer Arbeitswellenlänge von $13,5\text{ nm}$. Bei der EUVL muss jedoch ein prinzipiell anderer Ansatz gewählt werden. Die transmittierenden Optiken müssen aufgrund der hohen Absorption von Strahlung in diesem Wellenlängenbereich durch reflektierende Optiken ersetzt werden (Abb. 1.2). Diese reflektierenden Optiken bestehen aus einem im Allgemeinen asphärischen Spiegelträger, um eine optimale Bildfehlerkorrektur zu ermöglichen, und den darauf aufgetragenen Reflexionsschichten, den Mo/Si-Multischichten.

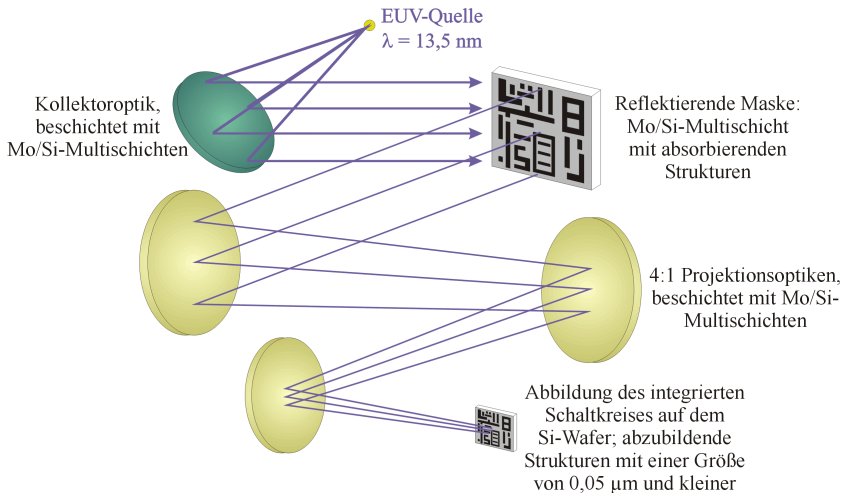


Abb. 1.2. Schematische Darstellung des Belichtungsprinzips bei der EUV-Lithographie. Die auf der Maske enthaltenen Schaltkreisstrukturen werden über die sogenannten Projektionsoptiken verkleinert auf den Resist des Si-Wafers belichtet. Durch anschließende Ätzprozesse wird die Schaltkreisstruktur auf den Si-Wafer übertragen. Im Einsatzfall besteht das Projektionssystem aus mindestens 6 verschiedenen Spiegeln

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Struktur und Eigenschaften von Mo/Si-Multischichten untersucht, die mittels Puls-Laser-Deposition (PLD) und

Magnetron-Sputter-Deposition (MSD) synthetisiert wurden. Ausgehend vom zweikomponentigen Grundsystem, bestehend aus Molybdän-, Silizium- und Übergangsschichten, erfolgte eine Weiterentwicklung dieses Grundsystems, indem dünnste Barrierschichten zwischen die eigentlichen Mo- und Si-Lagen eingefügt wurden, die effektiv Interdiffusion und chemische Reaktionen der beiden Hauptkomponenten verringern können. Die damit verbundenen strukturellen Veränderungen innerhalb der Multischichten wurden mittels verschiedener Dünnschichtcharakterisierungsverfahren (Röntgenreflektometrie, EUV-Reflektometrie, Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie = TEM) analysiert und die Auswirkungen auf die röntgenoptischen Eigenschaften werden beschrieben.

Die Arbeit gliedert sich neben dieser Einleitung in 6 weitere Kapitel. Die Kapitel 2 bis 4 sollen zunächst die Voraussetzungen schaffen zum Verständnis der zwei Hauptkapitel 5 und 6, die den wesentlichen Bestandteil dieser Arbeit bilden.

Im Kapitel 2 werden kurz die aus der Literatur bekannten theoretischen Grundlagen der Reflexion von elektromagnetischer Strahlung an Multischichten rekapituliert. Weiterhin wird beschrieben, wie Realstruktureffekte (Schichtdickenschwankungen, Grenzflächenrauigkeiten und -diffusivitäten, Dichteabweichungen, Oberflächenoxidation und -kontamination) den theoretisch möglichen Reflexionsgrad verringern können. Darauf aufbauend wird für den EUV-Spektralbereich dargestellt, warum gerade das Mo/Si-Multischichtsystem am besten zur Reflexion bei Wellenlängen zwischen 12,5-20 nm geeignet ist. Der aus den Modellrechnungen folgende optimale Multischichtaufbau wird vorgestellt.

Kapitel 3 gibt einen Überblick über die zur Synthese von nm-Multischichten eingesetzten Beschichtungsverfahren. Anhand von Strukturzonenmodellen werden die unterschiedlichen Verfahren analysiert und Vor- und Nachteile für die Herstellung von röntgenoptischen Multischichten diskutiert.

Im Kapitel 4 werden die zur Charakterisierung der Schichten eingesetzten Techniken beschrieben. Es erfolgt eine Angabe zu Schichtinformationen, die aus den jeweiligen Charakterisierungsmethoden ableitbar sind, zu erreichbaren Genauigkeiten und Grenzen der Methoden.

Kapitel 5 widmet sich der detaillierten Darstellung der Beschichtungs- und Charakterisierungsergebnisse von EUV-Spiegeln, die mittels PLD abgeschieden wurden. Es wird zunächst ein Überblick über die wenigen in der Literatur verfügbaren Informationen zur Synthese von Mo/Si-Multischichten mittels PLD gegeben. Es folgen Betrachtungen zur Stabilität des Abscheideprozesses und zum Schichtwachstum. Dabei werden ballistische Effekte und Diffusionsprozesse untersucht. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Variation unterschiedlicher Beschichtungsparameter (C-Barrierschichtedicke, Anzahl

der Perioden, Laserleistungsdichte am Target, alternative Absorberschichtmaterialien) mit dem Ziel, möglichst hohe EUV-Reflexionsgrade und homogene Schichten zu erhalten. Abschließend wird ein Schichtstrukturmodell für optimierte Mo/Si-Multischichten vorgestellt, welches sich als konsistent mit den Auswertungsergebnissen verschiedener Analysemethoden erwiesen hat.

Im Kapitel 6 werden die Ergebnisse des zweiten angewendeten Beschichtungsverfahrens, der Magnetron-Sputter-Deposition, vorgestellt. Zunächst wird das zweikomponentige Mo/Si-Grundsystem betrachtet. Es werden Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Multischichtsynthese, zu Abscheideraten und Periodendickenkontraktion, zur Schichthomogenität und zur Schichtbildung in Abhängigkeit vom Ar-Sputtergasdruck gemacht. Dabei zeigt sich, dass im Unterschied zu den PLD-Schichten auch ohne Diffusionsbarrieren hochreflektierende EUV-Spiegel hergestellt werden können. Weiterhin wird für das reine Mo/Si-System ebenfalls ein Schichtstrukturmodell entwickelt. In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie sich Barriereschichten in magnetrongesputterten Mo/Si-Multischichten auswirken. Intensiv werden die Materialien Kohlenstoff und Borkarbid als Barriereschichten untersucht. Es wird gezeigt, dass die Interdiffusion der Mo/Si-Multischichten reduziert und der EUV-Reflexionsgrad erhöht werden kann. Außerdem werden auch alternative Materialien wie Silber und Ruthenium im Multischichtstapel eingebaut und die sich ausbildende Schichtmorphologie untersucht.

Den Schluss der Arbeit bildet Kapitel 7, in dem die wesentlichen Ergebnisse nochmals zusammengefasst werden.

2 Reflexion von elektromagnetischen Wellen an Multischichten

2.1 Theoretische Beschreibung der Reflexion an idealen Multischichten

Experimentell kann bei der Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Multischicht das Verhältnis von reflektierter und einfallender Intensität in Abhängigkeit z. B. vom Einfallswinkel oder Glanzwinkel¹ oder von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung gemessen werden. Die dabei erhaltenen Spektren werden als Reflektogramme bezeichnet.

Zur theoretischen Beschreibung der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit einem Multischichtsystem gilt es folgendes Problem analytisch zu lösen: Welche elektromagnetischen Felder treten in den einzelnen Schichten eines Multischichtstapels auf, wenn eine elektromagnetische Welle unter dem Glanzwinkel Θ_0 auf die Probenoberfläche trifft (Abb. 2.1)? Die Antwort auf diese Frage wurde in zahlreichen Arbeiten bereits gegeben [14, 15, 16] und soll daher in diesem Kapitel nicht nochmals präsentiert werden. Es wird lediglich kurz skizziert, welcher Ansatz gewählt werden muss, um das theoretische Problem zu lösen.

Da der Brechungsindex aller Materialien für EUV- und Röntgenstrahlung kleiner 1 ist, kommt es unterhalb eines kritischen Glanzwinkels zur Totalreflexion der aus Luft oder Vakuum einfallenden Strahlung. Ist der Grenzwinkel der Totalreflexion überschritten, wird an jeder Grenzfläche der Multischicht ein Teil der Strahlung reflektiert und ein Teil transmittiert. Somit existiert innerhalb jeder Einzelschicht ein einfallender und ein auslaufender Strahlungsanteil, diese sind in Abb. 2.1 durch die ungestrichenen und gestrichenen Feldgrößen symbolisiert. Lediglich im Substrat, auf dem die Multischicht aufgebracht ist, existiert nur ein einfallender Anteil, da das Substrat im Vergleich zur nm-Multischicht als unendlich dick vorausgesetzt wird. Es wird angenommen, dass die in den einzelnen Schichten auftretenden Felder als ebene Wellen mit dem Wellenvektor $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ beschreibbar sind. Dann können die parallel und senkrecht zur Einfallsebene² polarisierten Anteile $\vec{E}_{j,p}$ und $\vec{E}_{j,s}$ separat betrachtet werden. Unter Berücksichtigung der aus den Maxwell'schen Gleichungen folgenden Steigkeitsbedingungen für die tangentialen Komponenten der elektrischen und magnetischen Feldvektoren können bei bekannten komplexen Brechungsindizes

¹Als Glanzwinkel wird der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem einfallenden Strahl bezeichnet. Es gilt: Glanzwinkel Θ + Einfallswinkel $\alpha = 90^\circ$. (siehe auch Abb. 2.1)

²In Abb. 2.1 wird die Einfallsebene von den Einheitsvektoren $\vec{e}_x$ und $\vec{e}_z$ aufgespannt.

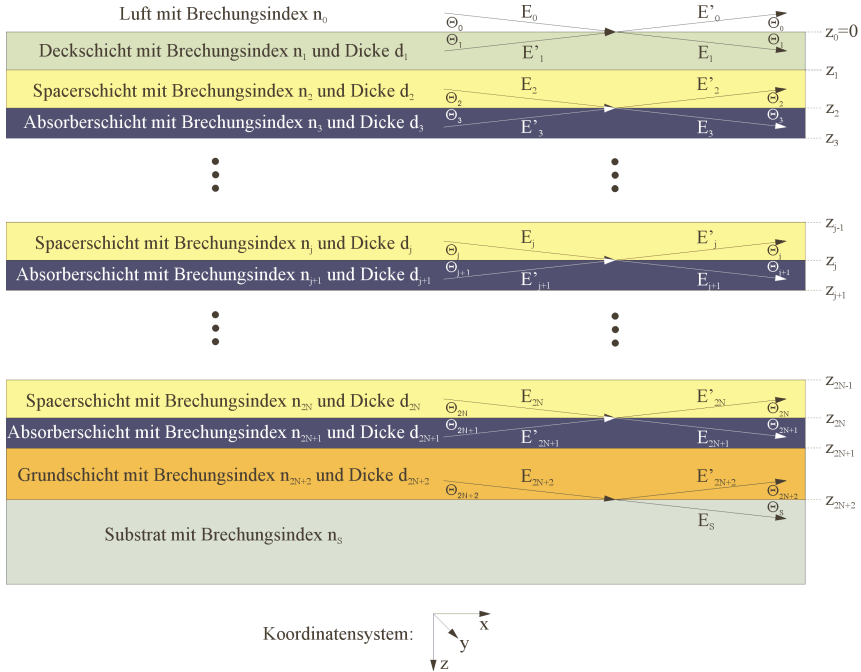


Abb. 2.1. Schematische Darstellung der Reflexion von elektromagnetischer Strahlung an idealisierten periodischen Multischichtsystemen mit dem allgemeinen Aufbau bestehend aus Grundschicht, alternierend angeordneten Absorber- und Spacerschichten und Deckschicht. Die in realen Multischichten auftretenden Abweichungen (siehe auch Abschnitt 2.2) vom idealen Aufbau sind in dieser Darstellung noch unberücksichtigt geblieben. An jeder Grenzfläche wird ein Teil der einfallenden Welle reflektiert und ein Teil gebrochen. Wenn zwischen allen auslaufenden Teilwellen (gestrichelte Feldgrößen) konstruktive Interferenz herrscht, kommt es in Analogie zur Beugung am Vielfachspalt zur Ausbildung eines Reflexionsmaximums. Um maximale konstruktive Interferenz zu erhalten, müssen jeweils die Dicken d_{Spacer} und d_{Absorber} aller Spacer- und Absorberschichten in Tiefenrichtung der Multischicht gleich sein

$\tilde{n}_j(\lambda) := n_j(\lambda) + ik_j(\lambda) = 1 - \delta_j(\lambda) + i\beta_j(\lambda)$ der Einzelschichten die elektromagnetischen Felder in jeder Schicht innerhalb des Multischichtstapels berechnet werden.³ Insbesondere ist es mit diesem mathematischen Algorithmus möglich, den Reflexionsgrad als das Verhältnis

$$R_{s/p} = \frac{|E'_{0,s/p}|^2}{|E_{0,s/p}|^2}$$

zwischen der am Multischichtstapel reflektierten und der einfallenden Feldintensität in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, der Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung und den optischen Parametern zu berechnen.

Zur Beschreibung realer Multischichten mit nicht idealen Grenzflächen (Rauigkeiten, diffuse Übergänge zwischen den Schichtpartnern) werden zahlreiche Rauigkeitsmodelle in den Formalismus integriert, in denen ein zusätzlicher Parameter σ zur Beschreibung der Grenzflächenrauigkeit und -diffusivität eingeführt wird [17, 18, 19, 20].

Unabhängig vom jeweils verwendeten Algorithmus können Reflexion und Transmission einer Multischicht eindeutig berechnet werden. Die Umkehrung jedoch ist nicht eindeutig möglich: Aus den bekannten Werten für Reflexion und Transmission kann nicht direkt auf die optischen Parameter der einzelnen Schichten geschlossen werden. Analog zur Kristallstrukturaufklärung aus den Beugungsintensitäten der Pulverdiffraktometrie tritt auch bei der Bestimmung der Multischichtparameter aus den Reflexionsintensitäten der Reflektometrie das sogenannte Phasenproblem auf [21]. Der messbare Reflexionsgrad stellt mathematisch den Realteil einer komplexen Zahl dar, deren Imaginärteil (Phasenfaktor) aus der Messung nicht extrahiert werden kann. Daher liefert das Experiment nicht die vollständige Information, die notwendig ist, um die Struktur- und Gefügedaten eindeutig zu bestimmen. Dennoch gibt es Multischichtparameter, die sich aus den Reflektometriedatensätzen über die verallgemeinerte Bragg-Gleichung⁴ (siehe Spiller [15] auf Seite 106)

$$n_B \lambda = 2d_P \sin \Theta \sqrt{1 - \frac{2\bar{\delta}}{\sin^2 \Theta}} \quad (2.1)$$

mit

³Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex eines Materials werden in der Literatur im Bereich des sichtbaren Lichts vorwiegend in der n-k-Schreibweise bezeichnet. Im EUV- und Röntgenbereich wird aufgrund der geringen Abweichung der Realteile der Brechungsindizes vom Wert 1 die δ - β -Schreibweise bevorzugt. Dabei gelten die Relationen $n = 1 - \delta$ und $k = \beta$.

⁴Anhand dieser Gleichung zeigt sich die Analogie der Multischichten und der Kristalle sehr deutlich. Die für Kristalle gültige Bragg-Bedingung für maximale Beugungsintensität gilt unter Berücksichtigung der Dispersionskorrektur ($\bar{\delta} \neq 0$) auch für Multischichten.

n_B	...	Reflexionsordnung des Bragg-Reflexes
λ	...	Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung
d_P	...	Periodendicke der Multischicht = Längenausdehnung in Tiefenrichtung der Multischicht, nach der sich die Schichtstruktur wiederholt (z. B. $d_P = d_{\text{Spacer}} + d_{\text{Absorber}}$, falls sich keine Übergangsschichten ausbilden)
Θ	...	Glanzwinkel, unter dem die Strahlung auf die Multischicht trifft
$\bar{\delta}$	...	mittlere Dispersionskonstante der Multischicht

exakt ermitteln lassen. Dies sind

- die Periodendicke d_P der Multischicht
- die mittlere Dichte $\bar{\rho} = f(\bar{\delta})$ der Multischicht

Weiterhin kann auch das Schichtdickenverhältnis $\Gamma = d_{\text{Absorber}}/d_P$ anhand der Intensitätsverhältnisse der Bragg-Reflexe unterschiedlicher Ordnungen im Röntgenreflektogramm abgeschätzt werden. Für spezielle Γ -Werte, die sich als rationale Zahl der Form m/n (mit $m, n = 1, 2, \dots, n_{\text{max}}$ und n_{max} als maximal noch reflektometrisch nachweisbare Reflexionsordnung) darstellen lassen, ist die Bestimmung von Γ sogar eindeutig möglich, da in diesem Fall die n -ten Ordnungen und deren Vielfache vollständig ausgelöscht sind. Bei nicht vollständiger Auslöschung sind meist jedoch auch unterdrückte Reflexordnungen erkennbar, die eine ungefähre Bestimmung von Γ erlauben.

Mit den so bestimmten Startwerten können Schichtstrukturmodelle postuliert werden, mit denen Reflektogramme berechnet und mit den gemessenen verglichen werden. Im Rahmen dieser Arbeit kam vorrangig die Software IMD [16] zum Einsatz, in der die oben erwähnten Algorithmen zur Berechnung der Reflektogramme umgesetzt wurden. Durch gezielte Veränderung einzelner Schichtparameter im aufgestellten Modell gelingt es, eine immer bessere Anpassung der berechneten Reflektogramme an die gemessenen zu erhalten. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der großen Anzahl variierbarer Parameter eine eindeutige Anpassung eines gemessenen Reflektogramms praktisch nicht möglich ist. Selbst ein Schichtstrukturmodell, das eine sehr gute Anpassung der Messung erlaubt, sollte stets mit ergänzenden, zur Reflektometrie unabhängigen Charakterisierungsmethoden gegengeprüft werden.

2.2 Realstruktur von Multischichten

Die Herstellung von realen Multischichten erfolgt mittels unterschiedlicher Dünnschichtverfahren, von denen die gebräuchlichsten in Kapitel 3 näher vorgestellt werden. Es ist jedoch mit keinem dieser Beschichtungsverfahren möglich,

mathematisch ideale Multischichten herzustellen, wie es bei der Betrachtung im vorangegangenen Abschnitt vorausgesetzt wurde. Je nach Verfahren sind die folgenden Abweichungen von der Idealstruktur mehr oder weniger stark ausgeprägt:

- Abweichungen von der Periodizität der Schichtparameter in Tiefenrichtung des Stapelaufbaus
- Störung des mathematisch idealen Übergangs von einer Schicht zur nächsten durch Grenzflächenrauigkeit (laterale Höhenschwankungen der abgeschiedenen Schichten)
- Störung des mathematisch idealen Übergangs von einer Schicht zur nächsten durch die Ausbildung von diffusen Grenzflächen (endliche Konzentrationsgradienten am Übergang von einem Schichtmaterial zum nächsten)
- Masse- bzw. Elektronendichtedifferenzen zwischen Kompakt- und Dünnschichtmaterialien
- Oberflächenoxidation und -kontamination

Um Nachweis und Einfluss der einzelnen Abweichungen von der Idealstruktur zu erläutern, wird in den nächsten Abschnitten einzeln auf die oben genannten Effekte eingegangen.

2.2.1 Abweichungen von der Periodizität des Stapelaufbaus

Wenn die Wirkungsweise von nm-Multischichten zur Reflexion von Röntgen- und EUV-Strahlung betrachtet wird (Kapitel 2.1), ist unmittelbar verständlich, dass die Übereinstimmung der Dicken jeweils aller in der Multischicht vorhandenen Spacer- und Absorberschichten genauestens gewährleistet sein muss. Jede Abweichung von der strengen Periodizität des Schichtstapels führt zu einer Störung der konstruktiven Interferenz der an den einzelnen Perioden reflektierten Teilstrahlen und bewirkt daher Verluste des Reflexionsgrades der Multischicht. Betrachtet man die unterschiedlichen Arten von Störungen der Schichtdickenperiodizität, müssen zwei Phänomene unterschieden werden:

- kontinuierliche Periodendickenänderungen in Tiefenrichtung der Multischicht aufgrund von Driften der Abscheiderate während der Beschichtung und
- statistische Schwankungen der Periodendicke ohne Korrelation zur Multischichttiefe.

Falls systematische Driften auftreten, lassen sich diese nach genauer Untersuchung durch geeignetes Gegensteuern z. B. des Substratbewegungsregimes vermeiden. Dagegen können durch den Herstellungsprozess bedingte statistische Schwankungen der Periodendicke nur durch eine Stabilisierung sämtlicher Prozessparameter verringert werden. So muss neben der Stabilität der Teilchenquellen auch die der Vakuumbedingungen, der mechanischen Bewegungseinheiten und der thermischen Verhältnisse über den Beschichtungszeitraum hinweg gewährleistet werden.

Die Analyse von Stapelunregelmäßigkeiten kann mittels Röntgenreflektometrie sehr präzise erfolgen. Jede Störung in der Multischicht zeigt sich im Röntgenreflektogramm als Verbreiterung der Bragg-Reflexionspeaks oder als Verschlechterung der Regelmäßigkeit der Kiessig-Nebenmaxima zwischen den Braggpeaks. Um die oben angesprochenen möglichen Effekte zu verdeutlichen, ist in Abb. 2.2 dargestellt, wie sich die einzelnen Störungen im Reflektogramm auswirken. Zum Vergleich und zur Demonstration der Güte der experimentell erreichbaren Reproduzierbarkeit mittels MSD wird auch die Messung an einer 40-periodigen Mo/Si-Multischicht, die ohne jegliche Driftkorrektur abgeschieden wurde, gezeigt.

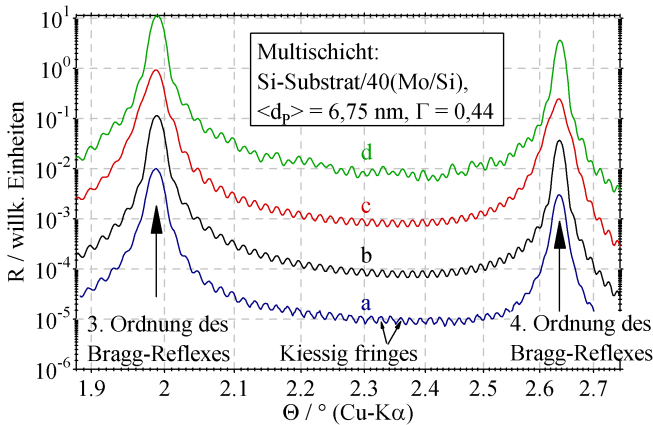


Abb. 2.2. Ausschnitt von Cu-K α -Reflektogrammen zwischen den Bragg-Reflexen der 3. und 4. Reflexionsordnung. Dargestellt sind eine Messkurve (a) und Modell-Rechnungen mit idealer Schichtung (b), mit einer Periodendickendrift von 0,003 nm pro Periode (c) und mit einer zufälligen Schichtdickenschwankung von $\sigma = 0,01$ nm (d)

Eine Drift der Periodendicke von 0,003 nm pro Periode bzw. von $d_p = 6,80$ nm bis $d_p = 6,68$ nm über den gesamten 40-periodigen Stapel bewirkt

schon eine deutliche Peakverbreiterung. Dagegen bleibt die Regelmäßigkeit der Kiessig-Maxima erhalten. Eine zufällige Schwankung der Periodendicke wiederum führt zur Verschlechterung dieser Regelmäßigkeit der Nebenmaxima zwischen den Bragg-Peaks. Dagegen bleibt in diesem Fall die Breite der Bragg-Peaks nahezu konstant im Vergleich zur idealen Schichtung. So ist es also möglich, eventuell vorhandene Störungsanteile von Drift oder statistischen Schwankungen zu separieren.

Aus dem Vergleich der in Abb. 2.2 dargestellten Messkurve und Modellrechnungen folgt, dass die Schichtdickenschwankungen innerhalb der Multischicht $< 0,003 \text{ nm}$ ($= 3 \text{ pm}$) sein müssen. Andernfalls könnte diese Regelmäßigkeit der Kiessig-Maxima nicht auftreten. Folglich ist es also durchaus legitim zu sagen, dass nm-Multischichten mit Pikometer-Präzision abgeschieden werden müssen und auch abgeschieden werden können! Neben der Schichtdickenregelmäßigkeit trifft dies auch für die Schichtdickenhomogenität zu (Abschnitt 6.2). Während die Schichtdickenregelmäßigkeit durch die Schwankung der Einzelschichtdicken in Tiefenrichtung (z-Richtung in Abb. 2.1 auf Seite 8) der Multischicht charakterisiert ist, beschreibt die Schichtdickenhomogenität den Grad der Konstanz der mittleren Periodendicken in lateraler Richtung (x-y-Ebene) senkrecht zur Tiefenrichtung der Multischicht.

2.2.2 Grenzflächenrauigkeit

Das Profil einer beliebigen Oberfläche lässt sich unter der Voraussetzung, dass keine Überhänge vorhanden sind, eindeutig als Höhenverteilung $z_{k,l} = z(x_k, y_l)$ in Abhängigkeit von den diskreten lateralen Koordinatenpunkten x_k und y_l beschreiben. Die am häufigsten verwendete Methode, die Rauigkeit einer röntgenoptischen Oberfläche zu quantifizieren, besteht darin, die mittlere quadratische Abweichung der einzelnen Oberflächenpunkte $z_{k,l}$ von der mittleren Höhe

$$\overline{z_{k,l}} = \frac{1}{K \cdot L} \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L z_{k,l} \quad (2.2)$$

zu betrachten ($K, L \dots$ Anzahl der Koordinatenpunkte in x- und y-Richtung). Dann erhält man die sogenannte rms-Rauigkeit (rms = root mean square):

$$\sigma_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{K \cdot L} \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L (z_{k,l} - \overline{z_{k,l}})^2}. \quad (2.3)$$

Bei der Abscheidung von Einzel- oder Multischichten ist das Oberflächenprofil des zu beschichtenden Substrates vorgegeben. Nach der Deposition der ersten Schicht auf dem Substrat ergibt sich ein verändertes Oberflächenprofil, da die Kontur des Substrates im Allgemeinen nicht vollständig reproduziert wird. Somit existieren an jedem Übergang zwischen zwei Materialien Ober- oder Grenzflächen mit bestimmten Profilen, deren Rauigkeiten im einfachsten Fall durch Parameter $\sigma_{\text{rms}, n}$ mit n als Laufparameter der Grenzflächennummerierung beschrieben werden können (Abb. 2.3).



Abb. 2.3. Schematische Darstellung der Rauigkeit in realen Multischichten. Der Übergang von einem Material zum anderen an der Grenzfläche n zeigt Rauigkeiten, die im einfachsten Fall durch den Parameter $\sigma_{\text{rms}, n}$ charakterisiert werden können

Die Beschreibung der Ober- oder Grenzflächenrauigkeit mit einem einzigen Parameter σ_{rms} enthält keine Informationen über laterale Korrelationen der Höhenwerte an verschiedenen Orten (x, y) der Oberfläche. So können zwei in ihrem äußeren Erscheinungsbild völlig unterschiedliche Oberflächenprofile identische rms-Rauigkeiten haben. Daher ist die einfache Beschreibung mit Hilfe von rms-Rauigkeiten nur für eine grobe Charakterisierung von Ober- und Grenzflächen geeignet. Eine umfassendere Analyse einer rauen Ober- oder Grenzfläche wird durch die Fourieranalyse des Oberflächenprofils erhalten und durch das Betragsquadrat der Fouriertransformierten des Höhenprofils $z(\vec{r}) = z(x, y)$, der sogenannten zweidimensionalen PSD-Funktion (PSD = Power Spectral Density)

$$PSD_2(f_x, f_y) = \frac{1}{A} \left| \int_{x=-\infty}^{\infty} \int_{y=-\infty}^{\infty} z(x, y) e^{2\pi i(f_x \cdot x + f_y \cdot y)} dx dy \right|^2 \quad (2.4)$$

ausgedrückt [15]. Dabei ist A die gesamte Oberfläche des Substrates oder der deponierten Schicht und $\vec{f} = (f_x, f_y)$ ist der Vektor der Rauigkeitsfrequenzen $f_x = 1/\Lambda_x$ und $f_y = 1/\Lambda_y$ mit den Wellenlängen Λ_x und Λ_y in der räumlichen Beschreibung der Rauigkeitsanteile. Damit können zusätzliche Informationen über die Frequenzverteilung der Rauigkeiten gewonnen werden.

Die typischerweise für die Berechnung von PSD-Funktionen verwendeten Höhenprofile einer Oberfläche werden durch Rasterkraftmikroskopie (engl.: AFM = atomic force microscopy) ermittelt. Die Höhenwerte $z_{k,l}$ liegen bei dieser Methode nur für diskrete und endliche Werte x_k und y_l vor, sodass das unendliche Integral in Gleichung 2.4 in eine endliche Summe umgeschrieben werden muss. Die Scanlänge S der AFM-Untersuchungen bestimmt dabei die

Größe der Oberfläche, d. h. $A = S^2$. Die infinitesimalen Größen dx und dy sind durch die Scanschrittweiten ΔS zu ersetzen.

Für isotrope Rauigkeitsverteilungen des Oberflächenprofils ist die PSD-Funktion nur vom Betrag $f = \sqrt{f_x^2 + f_y^2}$ abhängig. Um diese Abhängigkeit aus Gleichung 2.4 zu erhalten, muss $PSD_2(f_x, f_y)$ in Polarkoordinaten $PSD_2(f, \phi)$ transformiert und über alle Winkel ϕ gemittelt werden. Alternativ kann jedoch bei isotropen Oberflächen auch die eindimensionale PSD-Funktion betrachtet werden, bei der die Fouriertransformation nur für die Höhendaten $z_k = \text{konst.}, 1$ einer Zeile mit $k = \text{konst.}$ berechnet wird. Durch Mittelung der einzelnen PSD-Funktionen über alle Spalten von $k = 1$ bis K ($K = \text{Anzahl der diskreten Messpunkte bei den AFM-Untersuchungen}$) wird die eindimensionale PSD-Funktion der gesamten Oberfläche in Abhängigkeit von $f_j = j/(K\Delta S) = j/S$ mit $j = 1, \dots, K/2$ erhalten [22]:

$$\begin{aligned} PSD_1(f_j) &= \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \frac{1}{S} \left| \sum_{l=1}^K z_{k,l} e^{2\pi i \Delta S f_j l} \Delta S \right|^2 \\ &= \frac{\Delta S^2}{K \cdot S} \sum_{k=1}^K \left| \sum_{l=1}^K z_{k,l} e^{2\pi i \frac{j \cdot l}{K}} \right|^2. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Dabei ist der Zusammenhang zwischen der 1-dimensionalen PSD-Funktion und der rms-Rauigkeit σ_{rms} durch folgende Relation gegeben, die auch häufig zur Eichung auf absolute PSD-Werte genutzt wird:

$$\sigma_{\text{rms}}^2 = 2/S \sum_{j=1}^{j=K/2} PSD_1(f_j). \quad (2.6)$$

Die sich in realen Multischichten ausbildenden Grenzflächenrauigkeiten hängen sehr stark von der Rauigkeit des entsprechenden Substrates ab. Je höher die Rauigkeit des Substrates ist, desto größer wird auch die Rauigkeit der einzelnen Schichten innerhalb des Multischichtstapels. Um für alle Beschichtungen vergleichbare Bedingungen zu gewährleisten, wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich plane superpolierte Substrate (Silizium-Wafer oder hochpolierte Glassubstrate) verwendet. Die rms-Rauigkeiten dieser Substratoberflächen sind stets kleiner als 0,2 nm. Damit sind Reflexionsgrade von Beschichtungen auf unterschiedlichen Substraten direkt miteinander vergleichbar. Ein Einfluss der Rauigkeit der verwendeten Substrate auf die erreichten Reflexionsgrade wurde nicht beobachtet und sollte daher ausgeschlossen werden können.

2.2.3 Diffuse Grenzflächen

Zusätzlich zu Grenzflächenrauigkeiten werden in realen Multischichten auch diffuse Grenzflächen festgestellt. An den Kontaktflächen zweier Schichtmaterialien stellt sich im Allgemeinen kein im nm-Maßstab abrupter Übergang von einem Material zum anderen ein (Abb. 2.4). Solche Durchmischungszonen an den Grenzflächen werden durch zwei Prozesse bewirkt:

- Interdiffusion der Atome und Moleküle der Schichtpartner während und nach der Abscheidung sowie
- Implantation der schichtbildenden Teilchen in die bereits auf dem Substrat deponierte Schicht während der Abscheidung.

Beide genannten Prozesse sind bei allen Multischichtmaterialien und allen Herstellungsverfahren aktiv. Der Anteil beider Prozesse an der Ausbildung von diffusen Grenzflächen kann jedoch deutlich verschieden sein.

So ist bei Beschichtungsverfahren mit niedrigen mittleren Teilchenenergien in der Größenordnung von 0,1 eV, wie sie typischerweise bei der Elektronenstrahlverdampfung auftreten, vorrangig die reine Interdiffusion der Atome und Moleküle der Schichtpartner für die Ausbildung von diffusen Grenzflächen verantwortlich. Eine Implantation während der Schichtabscheidung kann aufgrund der geringen Teilchenenergien vernachlässigt werden.

Im Gegensatz dazu ist bei Beschichtungsverfahren mit hohen mittleren Teilchenenergien in der Größenordnung von 100 eV, wie sie z. B. bei der PLD auftreten, die Implantation der schichtbildenden Teilchen in die bereits abgeschiedene Schicht während der Abscheidung die bestimmende Komponente für die Ausbildung von diffusen Grenzflächen in nm-Multischichten [23].



Abb. 2.4. Schematische Darstellung diffuser Grenzflächen in realen Multischichten. Der Übergang von einem Material zum anderen erfolgt nicht abrupt, sondern über einen gewissen Übergangsbereich hinweg, in dem die Konzentrationen beider Schichtmaterialien entgegengesetzt von 0 nach 1 verlaufen

Die rein ballistische Durchmischung kann durch eine Absenkung der Energien der schichtbildenden Teilchen verringert werden. Dies kann jedoch aufgrund der verringerten Beweglichkeit der Teilchen eine Erhöhung der Schichtrauigkeit zur Folge haben. Daher muss stets ein Kompromiss gefunden werden, bei dem beide Effekte – Grenzflächenaufräufung und Grenzflächendurchmischung – zwar nicht vollständig unterdrückt sind, in ihrer Summe aber die beste

röntgenoptische Qualität der Multischicht gewährleisten. Diese optimale Teilchenenergieverteilung muss für jedes Materialsystem experimentell ermittelt werden.

Die chemisch getriebene Interdiffusion dagegen kann durch ein Absenken der mittleren Teilchenenergie nicht beeinflusst werden. Selbst bei Beschichtungsverfahren wie der Elektronenstrahlverdampfung, wo von der Verdampferquelle Teilchen mit sehr niedrigen Energien emittiert werden (Kapitel 3), sind Interdiffusionszonen in Mo/Si-Multischichten zu beobachten [24]. Eine Verringerung der Interdiffusion kann vielfach dadurch erfolgen, dass an den Grenzflächen dünnste Diffusionsbarriereschichten eingebaut werden, die den direkten Kontakt der eigentlichen Schichtpartner reduzieren. Je nach Materialsystem müssen geeignete Barriereschichtmaterialien ausgewählt werden.

Für das Mo/Si-Multischichtsystem wird für eine detaillierte Diskussion des Schichtwachstums und der damit verbundenen Grenzflächenbildung bei der PLD und der MSD auf die Abschnitte 5.2 und 6.3.2 verwiesen.

2.2.4 Abweichungen zwischen Kompaktmaterial- und Dünnschichtdichte

Wird bei der Berechnung des Reflexionsgrades eines Multischichtsystems davon ausgegangen, dass die Einzelschichten mit Dichten vorliegen, wie sie im entsprechenden Festkörper bestimmt wurden, kann dies eine weitere Quelle für eine Nichtübereinstimmung von Modellrechnung und Messung sein. Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass die Dichten der nm-dicken Schichten innerhalb des Multischichtstapels meist geringer sind als die der entsprechenden Festkörpermaterien. Die Abweichungen können insbesondere bei mittels PLD hergestellten Schichten bis zu 10 % betragen. Die Ursache dafür ist, dass sich die aufwachsenden Schichten vor allem bei der PLD fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Es bilden sich entsprechend der vierten Zone des Guenther'schen Strukturzonenmodells (siehe Abschnitt 3.1) glasartig amorphe Schichten, in denen ein geringerer Ordnungszustand als in den entsprechenden kristallinen Schichten vorliegt. All das führt zu einer Verringerung der Dichte.

Von einer Übereinstimmung von Dünnschicht- und Kompaktmaterialdichte kann dann ausgegangen werden, wenn die Schichtdicken größer als eine kritische Dicke sind, bei der die Schichten kristallisieren. Dann bilden sich polykristalline Schichten mit einer Vorzugsorientierung derart aus, dass die dichtest gepackten Netzebenen parallel zur Substratoberfläche verlaufen. So sind mittels MSD abgeschiedene kristalline Molybdänschichten durch eine 110-Textur in Wachstumsrichtung gekennzeichnet [25].

Die Abweichung der Schichtdichten von den Kompaktmaterialdichten wirkt sich reflexionsgradvermindernd aus, wenn die Absorberschicht von der Dichtedifferenz betroffen ist. In diesem Fall verringert sich der Elektronendichtekontrast zur Spacerschicht. Dagegen kann eine Verringerung der Dichte der Spacerschicht auch eine Erhöhung des Reflexionsgrades bewirken, da dann entsprechend der Kontrast zur Absorberschicht vergrößert wird.

Experimentell wird die Kompaktmaterialdichte von kristallinem Silizium in dünnen Schichten nicht erreicht. Es existieren bereits spezielle Datensätze [1] für die optischen Konstanten von amorphem Silizium, wie es sich in dünnen Schichten ausbildet. Um dies von kristallinem Si zu unterscheiden, wird die Nomenklatur a-Si verwendet. Der maximale Reflexionsgrad von Mo/Si-Multischichten bei $\lambda = 13,4$ nm und senkrechtem Strahlungseinfall beträgt dann 75,5 % anstatt 74,9 % wie es in Abb. 2.5 für kristallines Silizium mit einer Dichte von $2,33 \text{ g/cm}^3$ dargestellt ist.

Eine weitere Verringerung der Si-Dichten kann dadurch erreicht werden, dass die Spacerschichten nach der Abscheidung mit leichten Elementen wie z. B. Wasserstoff angereichert werden, indem diese in die Schicht implantiert werden [26, 27].

Wie sich Dichteänderungen von Absorber- und Spacerschichten auf den Reflexionsgrad auswirken, ist in Abb. 2.5 dargestellt, wo der maximale EUV-Reflexionsgrad von Mo/Si-Multischichten mit 60 Perioden bei $\lambda = 13,4$ nm und $\alpha = 1,5^\circ$ in Abhängigkeit von der Dichte der Si- und Mo-Schichten berechnet wurde.

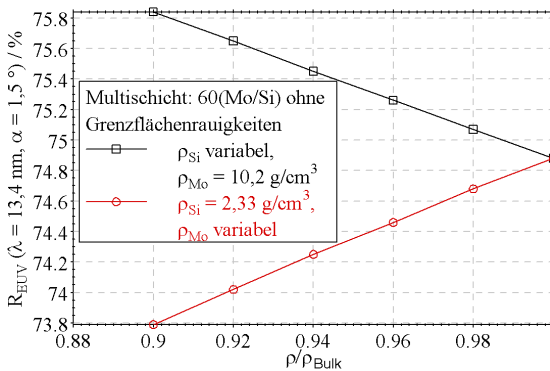


Abb. 2.5. Modellrechnungen zum EUV-Reflexionsgrad von Mo/Si-Multischichten mit unterschiedlichen Einzelschichtdichten. Eine Verringerung der Si-Dichte um 10 % bewirkt eine Reflexionsgradsteigerung von rund 1 %, eine Verringerung der Mo-Dichte führt zu Reflexionsgradverlusten von ebenfalls rund 1 %

2.2.5 Oberflächenoxidation und -kontamination

Insbesondere für weiche Röntgenstrahlung, bei der eine signifikante Absorption der Strahlung auch schon in dünnen Schichten stattfindet, ist es entscheidend, auf der röntgenoptisch aktiven Multischicht die Bildung von zusätzlichen Schichten durch Oxidation oder Kontamination der Oberfläche zu verhindern oder wenigstens zu begrenzen. So lässt sich theoretisch beim Mo/Si-Multischichtsystem für die Reflexion von Strahlung der Wellenlänge von 13,5 nm ein höherer Reflexionsgrad erreichen, wenn Molybdän als oberste Schicht aufgebracht wird (Abb. 2.6). Wird die Multischicht nach der Beschichtung jedoch der Atmosphäre ausgesetzt, beginnt die Oxidation der obersten Mo-Schicht und innerhalb einiger Stunden sinkt der Reflexionsgrad kontinuierlich ab und erreicht Werte, die rund 10-12 % unter denen von Multischichten mit Silizium als oberster Schicht liegen. Wird Si als oberste Schicht abgeschieden, findet ebenfalls Oxidation dieser Schicht statt. Jedoch ist diese Reaktion nach der Ausbildung einer 2,5 bis 3 nm dicken Siliziumoxidschicht abgeschlossen. Im Gegensatz zum Molybdänoxid bildet Siliziumoxid eine wirkungsvolle Barriere zwischen dem Luftsauerstoff und der reinen Si-Schicht unter dem Oxid. Falls Molybdän die oberste Schicht ist, reagiert die komplette oberste Mo-Schicht zu Molybdänoxid. Dies ist bei Silizium nicht der Fall, weshalb die besten experimentellen Reflexionsgrade mit Silizium als oberster Schicht erreicht wurden [28, 29].

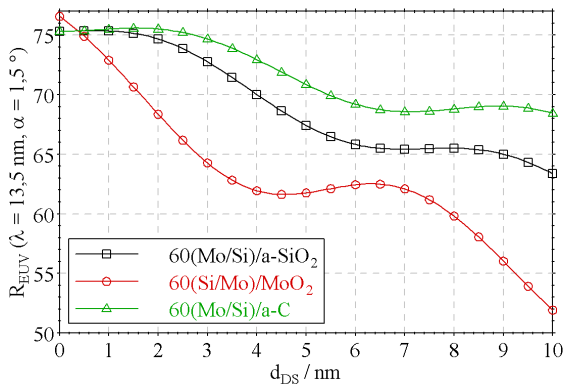


Abb. 2.6. Modellrechnungen zum EUV-Reflexionsgrad von Mo/Si-Multischichten mit unterschiedlichen Deckschichten (DS). Der größte Reflexionsgradverlust ist bei der Oxidation von Molybdän zu erwarten. Daher wird in der Praxis stets Silizium als oberste Schicht verwendet

Neben der Oberflächenoxidation kann auch Oberflächenkontamination auftreten. Hauptsächlich findet diese statt, wenn energiereiche Röntgenstrahlung die im Restgas oder in der Atmosphäre vorhandenen Kohlenwasserstoffe aufspaltet und sich atomarer Kohlenstoff auf den Multischichten niederschlägt. Dieser bewirkt eine erhöhte Absorption der EUV-Strahlung schon in der Deckschicht und damit eine Verringerung des Reflexionsgrades der gesamten Multischicht.

Experimentelle Untersuchungen zur Optimierung der Deckschichtkonfiguration in Mo/Si-Multischichten werden im Abschnitt 6.3.3 vorgestellt.

2.3 Multischichten zur Reflexion von EUV-Strahlung

2.3.1 Materialauswahl bei Zweischichtsystemen

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt erwähnt wurde, ist eine möglichst geringe Absorption der elektromagnetischen Strahlung innerhalb des Multischichtsystems die erste Voraussetzung für das Erreichen von hohen Reflexionsgraden. Im EUV-Spektralbereich eignen sich vor allem Silizium und Beryllium als Spacermaterialien, da beide Materialien für Energien unterhalb ihrer Absorptionskanten bei $E = 99,8 \text{ eV}$ ($\lambda = 12,43 \text{ nm}$) und $E = 111,9 \text{ eV}$ ($\lambda = 11,08 \text{ nm}$) nahezu transparent sind (Abb. 2.7).

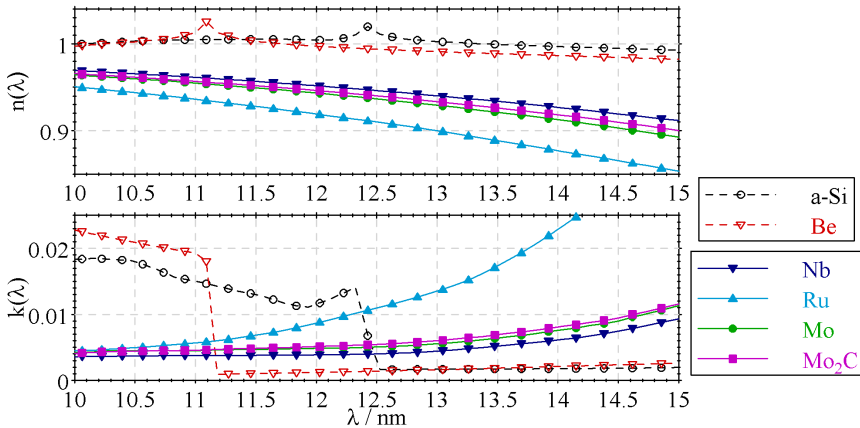


Abb. 2.7. Real- und Imaginärteile der Brechungsindizes der Spacerschichtmaterialien Beryllium und Silizium sowie der Absorberschichtmaterialien Niob, Ruthenium, Molybdän und Molybdänkarbid (Daten entnommen aus [1])

Als Multischichtpartner für Si und Be kommen Materialien in Frage, die einen möglichst guten röntgenoptischen Kontrast liefern und geringe Absorption aufweisen, d. h. sowohl $n(\lambda)$ als auch $k(\lambda)$ müssen im interessierenden Wellenlängenbereich möglichst klein sein. Die Fragestellung ist demnach, ob die in Abb. 2.7 enthaltenen optischen Konstanten für Molybdän das Optimum darstellen.

Der Vergleich der optischen Parameter von Mo mit anderen Elementen oder Verbindungen zeigt, dass es nicht möglich ist, gleichzeitig den Kontrast zur Spacerschicht zu erhöhen und die Absorption zu verringern. Falls wie bei Niob die Absorption geringer ist als bei Molybdän, tritt auch eine Erhöhung von $n(\lambda)$ auf. Der umgekehrte Fall liegt vor, wenn die optischen Konstanten von Ruthenium mit denen von Molybdän verglichen werden: In diesem Fall ist der röntgenoptische Kontrast zwischen Si und Ru höher als zwischen Si und Mo, jedoch ist auch die Absorption von Ru stärker als von Mo (Abb. 2.7).

Daher kann letztendlich nur die konkrete Berechnung der Reflexion an den jeweiligen Multischichtsystemen Klarheit über die bestmögliche Materialkombination liefern. Die Modellrechnungen mittels IMD [16] zeigen bei Verwendung der Daten aus [1], dass die Kombination Mo/Si mit $R_{\text{EUV}} = 75,5\%$ einen geringfügig höheren Reflexionsgrad aufweist als die Kombinationen Nb/Si ($R_{\text{EUV}} = 74,3\%$), $\text{Mo}_2\text{C/Si}$ ($R_{\text{EUV}} = 73,2\%$) und Ru/Si ($R_{\text{EUV}} = 70,8\%$). Entsprechend dem unterschiedlichen Verhältnis zwischen Absorption und Kontrast für die einzelnen Absorberschichtmaterialien ergeben sich auch unterschiedliche Verläufe des EUV-Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Periodenanzahl (Abb. 2.8).

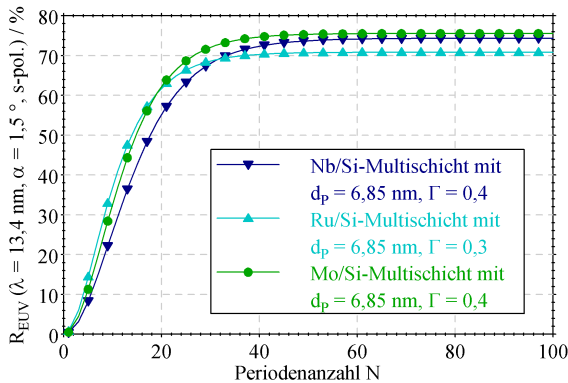


Abb. 2.8. EUV-Reflexionsgrade verschiedener Multischichtsysteme mit Silizium als Spacermaterial in Abhängigkeit von der Periodenanzahl (Berechnungen mittels IMD [16] unter Verwendung der Datensätze aus [1])

Bei Ruthenium, dem Material mit dem stärksten röntgenoptischen Kontrast zur Siliziumschicht, wird bei geringeren Periodenzahlen bis $N = 19$ ein höherer Reflexionsgrad erreicht als bei jedem anderen Material. Aufgrund der stärkeren Absorption von Ruthenium wird jedoch schon bei einer Periodenanzahl von $N_{\min} = 38$ die Sättigung⁵ erreicht, bei der zusätzliche Perioden keine Erhöhung des Reflexionsgrades bewirken. Dadurch tragen im Vergleich zu Molybdän/Silizium-Multischichten ($N_{\min} = 42$) eine geringere Anzahl von Perioden zur Reflexion bei und der Reflexionsgrad ist niedriger.

Bei Niob liegen genau umgekehrte Verhältnisse im Vergleich zu Ruthenium vor: Die Absorption aber auch der Kontrast zur Siliziumschicht sind geringer als von Molybdän. Infolgedessen ist der EUV-Reflexionsgrad bei kleinen Periodenzahlen niedriger im Vergleich zu allen anderen Kandidaten. Aufgrund der größeren Transparenz von Niob kann jedoch die elektromagnetische Welle tiefer in den Multischichtstapel eindringen, wodurch eine größere Anzahl von Perioden zur Reflexion beitragen kann. Dies bewirkt, dass die Sättigung erst bei einer Periodenanzahl von $N_{\min} = 48$ erreicht wird und dass der Reflexionsgrad der Nb/Si-Multischicht trotz des geringeren Kontrastes größer ist als beim Ru/Si-Schichtsystem.

Das System Mo/Si stellt somit das günstigste Zweischichtsystem für die Reflexion von EUV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 12,5 und 15 nm dar. Die Berechnung der maximalen Reflexion einer idealen Mo/Si-Multischicht ohne Grenzflächenrauigkeiten und -diffusivitäten unter Verwendung der Kompaktmaterialdichten für die nm-Schichten führt zu folgenden geometrischen Schichtdaten ($\lambda = 13,4 \text{ nm}$, $\alpha = 1,5^\circ$):

- Periodenanzahl $N = 45$,
- Periodendicke $d_P = 6,85 \text{ nm}$ und
- Schichtdickenverhältnis $\Gamma = 0,4$, d. h. $d_{\text{Mo}} = 2,74 \text{ nm}$ und $d_{\text{Si}} = 4,11 \text{ nm}$.

Durch Abweichungen von den genannten optimalen Parametern ergeben sich Reflexionsgradverluste. Bei Feigl [30] wird dargestellt, wie sich der EUV-Reflexionsgrad des Zweischichtsystems Mo/Si in Abhängigkeit von der Grenzflächenrauigkeit, der Periodenanzahl und dem Schichtdickenverhältnis Γ verringert. In den Abschnitten 5.10 und 6.3.4 der vorliegenden Arbeit werden darüber hinaus Schichtmodelle von mit unterschiedlichen Verfahren (PLD, MSD) hergestellten Multischichten vorgestellt, in denen die experimentell nicht zu vermeidenden Abweichungen von der Idealstruktur berücksichtigt sind.

⁵Die Festlegung der Periodenanzahl $N_{\min}$ bei der Sättigung vorliegt, erfolgte so, dass für diese Periodenanzahl mehr als 99 % des Reflexionsgrades bei unendlicher Periodenanzahl erreicht werden.

2.3.2 Nichtperiodische Multischichten

Die genaue Analyse der günstigsten Multischichtparameter hinsichtlich maximaler Reflexion im EUV-Spektralbereich zeigt, dass das optimale Schichtdickenverhältnis $\Gamma = d_{\text{Mo}}/d_{\text{P}}$ von der Periodenanzahl abhängig ist. Im Falle eines unendlich ausgedehnten Stapels beträgt der optimale Γ -Wert 0,4 und wird bei niedrigeren Periodenzahlen größer. Das optimale Schichtdickenverhältnis ergibt sich also immer aus einem Kompromiss zwischen möglichst geringer Absorption (kleiner Γ -Wert) und möglichst hohem Kontrast zwischen Spacer- und Absorberschicht ($\Gamma = 0,5$). Dies führt zur Fragestellung, ob möglicherweise eine nichtperiodische Stapelfolge, bei der Γ vom Substrat ausgehend abnimmt, geeigneter ist, hohe EUV-Reflexionsgrade zu erzielen. Die durchgeführten Rechnungen zeigen tatsächlich, dass bei einem linearen Γ -Gradientenverlauf von 0,42 bis 0,38 eine Erhöhung des Reflexionsgrades um 0,02 % erreicht werden kann. Diese Verbesserung ist jedoch so gering, dass der Aufwand, diesen Γ -Gradienten mit der notwendigen Genauigkeit zu realisieren, nicht gerechtfertigt ist.

Ein weiterer nichtperiodischer Ansatz für den Aufbau von Mo/Si-Multischichten besteht darin, dass der Reflexionsgrad bei festem Einfallswinkel und fester Photonenwellenlänge in Abhängigkeit von der Schichtdicke der aufwachsenden Schicht maximiert wird. Dadurch wird jeweils der momentan höchstmögliche EUV-Reflexionsgrad erzielt, ohne dass nachfolgende Schichten in die Betrachtung eingehen.

Die in Abb. 2.9 dargestellten Berechnungen zeigen, wie sich EUV-Reflexionsgrad, Einzelschichtdicken, Schichtdickenverhältnis Γ und Periodendicke in Abhängigkeit von der Periodenanzahl verhalten. Es wird ersichtlich, dass sich der EUV-Reflexionsgrad bei Verwendung dieses Ansatzes an den im periodischen Fall erreichbaren Reflexionsgrad asymptotisch annähert, ihn aber nicht überschreitet. Daher führt auch diese Betrachtung nicht zu der Notwendigkeit, von der periodischen Schichtanordnung, deren Realisierung bei einem stabilen Abscheideprozess die geringsten technologischen Anforderungen stellt, abzuweichen.

2.3.3 Diffusions- und Reaktionsbarriereschichten

Zunächst soll untersucht werden, wie sich das Einfügen von Barriereschichten unterschiedlicher Materialien und Dicken auf den theoretisch möglichen EUV-Reflexionsgrad auswirkt.

Betrachtet man den Fall maximaler Reflexion, bei dem die Bragg-Bedingung erfüllt ist, so bildet sich innerhalb des Multischichtstapels ein stehendes Wellenfeld aus, dessen Wellenlänge genau der Periodendicke der Multischicht entspricht (Abb. 2.10). Die Rechnung zeigt, dass die Wellenbäuche stets in der

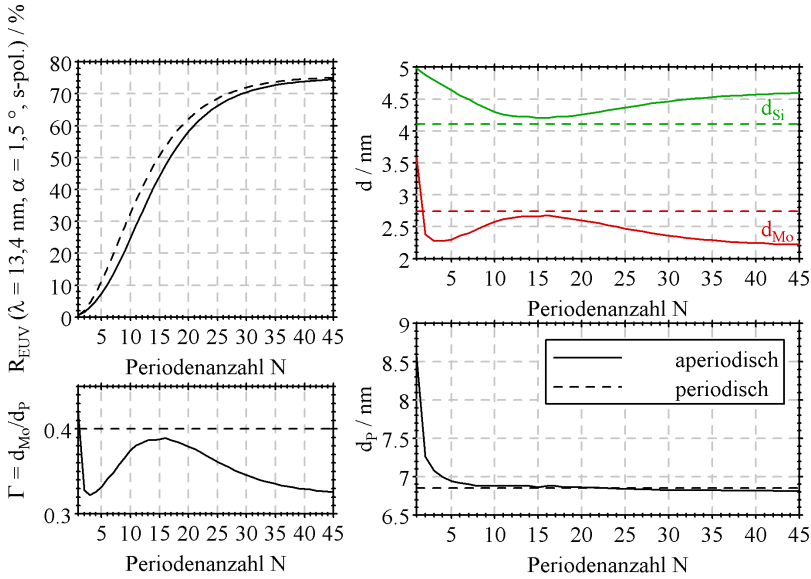


Abb. 2.9. EUV-Reflexionsgrad R_{EUV} , Einzelschichtdicken d , Schichtdickenverhältnis Γ und Periodendicke d_{P} in Abhängigkeit von der Periodenanzahl für den aperiodischen Ansatz, bei dem die Dicke der jeweils aufwachsenden Schicht so gewählt wird, dass bei $\alpha = 1,5^\circ$ und $\lambda = 13,4$ nm der maximale Reflexionsgrad des bis dahin aufgebauten Stapels vorliegt. Weiterhin sind zum Vergleich die Kurvenverläufe für den periodischen Fall dargestellt (gestrichelt). Der EUV-Reflexionsgrad nichtperiodischer Multischichten nähert sich dem des periodischen Falls asymptotisch an, ohne ihn zu überschreiten

Nähe der Grenzfläche Si-auf-Mo entstehen, während sich die Knoten direkt an der Grenzfläche Mo-auf-Si ergeben. Daraus folgt unmittelbar, dass an die optischen Konstanten der Barrierschichten an den beiden unterschiedlichen Grenzflächen verschiedene Anforderungen gestellt werden.

An der Grenzfläche Si-auf-Mo muss die Absorption möglichst klein sein, um die Dämpfung der stehenden Welle gering zu halten. Daher kommen an dieser Grenzfläche nur schwach absorbierende Materialien wie z.B. B_4C oder C in Frage. Die konkrete Berechnung des EUV-Reflexionsgrades zeigt, dass bei gleicher Dicke von Barriere- und MoSi_2 -Interdiffusionsschicht eine Reflexionsgrad-Verminderung durch das Einbringen von dünnen C- oder B_4C -Schichten bewirkt wird (Abb. 2.11). Wenn entsprechend den HRTEM-Aufnahmen der reinen Mo/Si-Multischichten davon ausgegangen wird, dass die Breite der MoSi_2 -Interdiffusionsschicht 0,7 nm beträgt, so kann eine Verbesserung des Reflexionsgrades nur dann erreicht werden, wenn Barrierschichtdicken von $< 0,56$ nm (B_4C) bzw. $< 0,3$ nm (C) ausreichen, um die Interdiffusion zu verhindern.

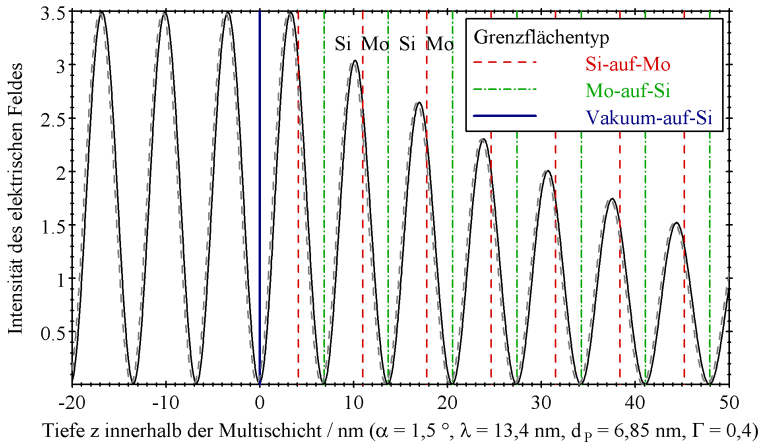


Abb. 2.10. Verteilung des elektrischen Feldes innerhalb der idealen Mo/Si-Multischicht ohne Barrierschicht (durchgezogene Kurve) und mit einer 0,5 nm dicken W-Barrierschicht an der Grenzfläche Mo-auf-Si (gestrichelte Kurve) für den Fall maximaler Reflexion (Bragg-Bedingung erfüllt) bei $\lambda = 13,4$ nm und $\alpha = 1,5^\circ$. Die Wellenlänge des sich ausbildenden stehenden Wellenfeldes entspricht genau der Periodendicke d_p der Multischicht. Die Wellenberge liegen nahe der Grenzfläche Si-auf-Mo, die Knoten liegen direkt an der Grenzfläche Mo-auf-Si. Dadurch wird das Wellenfeld auch durch Einfügung von stärker absorbierenden Barrierschichten nur schwach beeinflusst

Dagegen wird das Einbringen auch von stärker absorbierenden Materialien an der Grenzfläche Mo-auf-Si nicht zu einer drastischen Beeinflussung der stehenden Welle führen und somit den EUV-Reflexionsgrad wenig beeinflussen. Folglich kann prinzipiell jedes Material, das die Interdiffusion an der Grenzfläche Mo-auf-Si unterdrückt, als Barrierschicht verwendet werden. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, da die Grenzfläche Mo-auf-Si mit einem 17,5%-igen Anteil an der Periodendicke eine vergleichsweise dicke Übergangsschicht aufweist und schon die Reduzierung der Dicke dieser Schicht auf die Hälfte eine Erhöhung des EUV-Reflexionsgrades auf über 70 % bewirken würde. Daher erscheint eine Optimierung dieser Grenzfläche besonders vielversprechend. Die Berechnung des EUV-Reflexionsgrades in Abhängigkeit von Material und Dicke der Barrierschicht zeigt, dass unabhängig vom Material bis zu einer Dicke von 0,6 nm EUV-Reflexionsgrade von $> 75\%$ theoretisch möglich sind (Abb. 2.12). Für größere Schichtdicken wird der Materialeinfluss stärker, da dann durch die Barrierschicht Multischichtbereiche eingenommen werden, die weiter außerhalb des Knotens der stehenden Welle liegen und an denen die stärkere Absorption der Barrierschicht zur Schwächung der Reflexion führt.

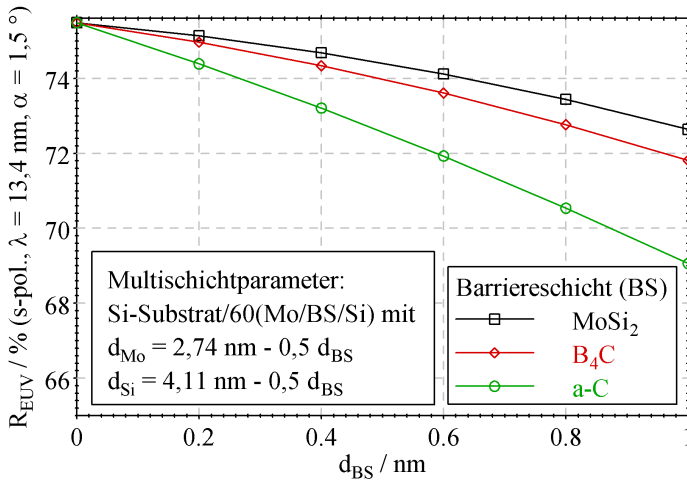


Abb. 2.11. EUV-Reflexionsgrad R_{EUV} in Abhängigkeit von Material und Dicke d_{BS} der Barrierschicht an der Grenzfläche Si-auf-Mo

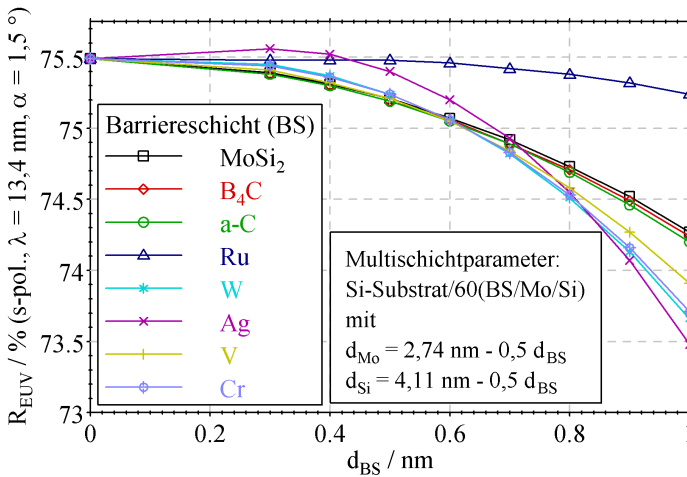


Abb. 2.12. EUV-Reflexionsgrad R_{EUV} in Abhängigkeit von Material und Dicke d_{BS} der Barrierschicht an der Grenzfläche Mo-auf-Si. Unabhängig vom ausgewählten Material bleibt bis zu einer Dicke von 0,6 nm der Reflexionsgrad größer als 75 %

3 Verfahren zur Herstellung von nm-Multischichten

Nachdem für eine bestimmte röntgenoptische Anwendung fest steht, welches Multischichtsystem für die jeweilige Wellenlänge der Strahlung bei einem bestimmten Einfallswinkel das geeignetste ist, besteht "nur" noch die Aufgabe, die Multischicht entsprechend den theoretischen Vorgaben zu synthetisieren. Als wesentliche Herausforderungen müssen folgende Punkte für die herzustellende Multischicht durch das Beschichtungsverfahren gewährleistet werden:

- glatte Grenzflächen an den Übergängen von einer Schicht zur nächsten,
- scharfe Grenzflächen, d. h. steile Konzentrationsgradienten beim Übergang von einem Material zum anderen (dies schließt auch die Vermeidung von Übergangsschichten, die aus einem Gemisch zweier Schichtpartner bestehen, ein) und
- Realisierung von nm-Schichten, deren optische Parameter den jeweiligen Werten des Kompaktmaterials möglichst nahe kommen.

Um die genannten Anforderungen gewährleisten zu können, müssen geeignete Beschichtungsverfahren ausgewählt werden. In diesem Kapitel soll daher ein Überblick über die vorrangig zur Herstellung von nm-Multischichten eingesetzten Verfahren

- Beschichtung mittels Elektronenstrahlverdampfung,
- Ionenstrahl-Sputter-Deposition,
- Magnetron-Sputter-Deposition und
- Puls-Laser-Deposition

gegeben werden. Unabhängig vom abzuschheidenden Materialsystem existieren prinzipielle Vor- und Nachteile jedes Verfahrens.

3.1 Einordnung der Beschichtungsverfahren in Strukturzonenmodelle

Ein wesentlicher Parameter zur Beschreibung des Schichtwachstums ist die mittlere Energie der schichtbildenden Teilchen. In dem von Movchan und Demchishin [31] vor mehr als 30 Jahren entwickelten Strukturzonenmodell wurde die normierte Substrattemperatur als einziger makroskopischer Parameter zur Beschreibung des Schichtwachstums herangezogen. Dabei ist die normierte Substrattemperatur T definiert als das Verhältnis von aktueller Substrattemperatur T_S (in Kelvin) und dem Schmelzpunkt T_M des Schichtmaterials. Das mögliche Wachstum dünner Schichten wird in drei Zonen eingeteilt (Abb. 3.1):

- Zone 1 ($T_S/T_M < 0,3$ für Metalle und $< 0,26$ für Oxide): Säulenwachstum mit Leerstellen (Poren) innerhalb der Schichten
- Zone 2 ($T_S/T_M = 0,3 - 0,45$ für Metalle und $0,26 - 0,45$ für Oxide): Wachstum dicht gepackter Säulen
- Zone 3 ($T_S/T_M > 0,45$ für Metalle und Oxide): Wachstum polykristalliner Schichten

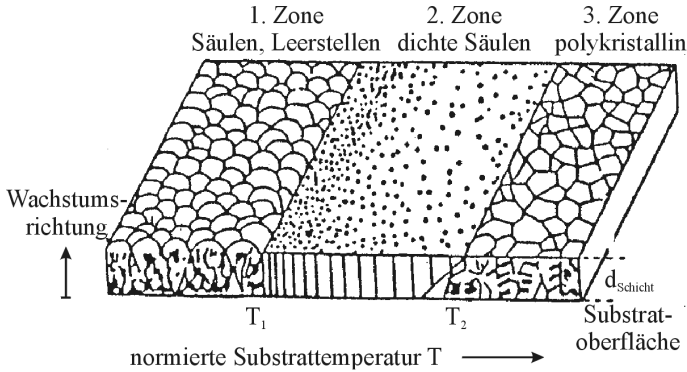


Abb. 3.1. Strukturzonenmodell von Movchan und Demchishin [31] mit drei Zonen in Abhängigkeit eines makroskopischen Parameters T als Quotient von aktueller Substrattemperatur T_S und der Schmelztemperatur T_M des zu beschichtenden Materials

Trotz der Einfachheit des vorgestellten Modells können viele experimentelle Beobachtungen damit schon sehr gut beschrieben werden. Aufbauend auf diesem Modell haben andere Autoren das Strukturzonenmodell erweitert.

Thornton [32] führte für Schichten, die mittels Sputtertechnik hergestellt werden, neben der normierten Substrattemperatur mit dem Sputtergasdruck einen weiteren Parameter ein. Die wesentliche Aussage dieses Modells ist, dass sich die kritischen normierten Substrattemperaturen, bei welchen das Wachstum der Schichten von einer in die nächste Zone übergeht, mit steigendem Argondruck erhöhen. Dies ist in Übereinstimmung mit eigenen Untersuchungen, die in Kapitel 6 beschrieben werden und die besagen, dass mit steigendem Argondruck eine Verringerung der mittleren Teilchenenergie eintritt, die zu einer Verstärkung des kolumnaren Wachstums verbunden mit einer Erhöhung der Schichtrauigkeiten führt.

Von Guenther [33] wurde schließlich ein verallgemeinertes und um eine vierte Zone erweitertes Strukturzonenmodell vorgeschlagen, das in seiner Grundidee auf das schon im Jahre 1969 publizierte Modell von Movchan und Demchishin [31] zurückgeht (Abb. 3.2). Die ursprünglich nicht betrachteten Triebkräfte bei der Schichtausbildung wie z. B.

- geometrische (Oberflächentopographie, Rauigkeit, Defektdichte),
- physikalische (Restgasdruck, Verdampfungs- und/oder Abscheiderate),
- physikalisch-chemische (freie Bildungsenergie und -enthalpie, Diffusion) und
- chemische (Konzentrationsgradienten)

Aspekte werden hier insofern berücksichtigt, dass die normierte Substrattemperatur T als Quotient der aktuellen Gesamtenergie (thermisch, kinetisch, elektronisch, chemisch) der schichtbildenden Teilchen und der Aktivierungsenergie des Schichtmaterials interpretiert wird. Weiterhin wird eine vierte Zone in das Modell aufgenommen, die das Wachstum von glasartig amorphen Schichten beschreibt und gültig ist für $T > 1$.

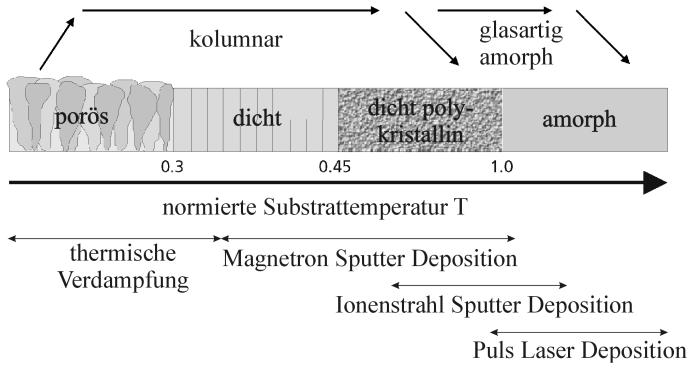


Abb. 3.2. Strukturzonenmodell von Guenther [33] mit vier Zonen in Abhängigkeit des verallgemeinerten Parameters T als Quotient von aktueller Gesamtenergie der schichtbildenden Teilchen und der Aktivierungsenergie des Schichtmaterials

Die Einführung der vierten Zone wurde erforderlich, um Beschichtungsverfahren, bei denen hyperthermale Teilchen mit Energien im Bereich zwischen 1 eV und 1000 eV zur Abscheidung genutzt werden, modellmäßig beschreiben zu können. Beschichtungsverfahren, die Teilchen mit derartigen Energien liefern, sind

- Magnetron-Sputter-Deposition bei niedrigem Sputtergasdruck ($p \approx 10^{-3}$ mbar),
- Ionenstrahl-Sputter-Deposition und
- Puls-Laser-Deposition.

Die genauen Energieverteilungen der schichtbildenden Teilchen hängen sehr stark von den konkreten Anlagen- und Teilchenquellparametern ab. Daher

können die Teilchenenergien generell bei allen drei genannten Verfahren in einem weiten Bereich variiert werden. Eine ausführliche Diskussion der auftretenden Energieverteilungen ist in den Abschnitten 3.3 und 3.4 zu finden.

Die Energie hyperthermaler Teilchen, wie sie zum Wachstum von Schichten entsprechend der vierten Zone von Guenther's Strukturzonenmodell notwendig sind, kann direkt in eine entsprechende Temperatur umgerechnet werden. So entspricht die Teilchenenergie von 1 eV einer Temperatur von 11600 K (siehe [34] auf dem hinteren Einband). Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich Plasmateilchen fernab des thermodynamischen Gleichgewichts befinden. Daher ist eine Temperaturdefinition eigentlich nicht möglich und der angegebene Temperaturwert wäre nur für den Fall korrekt, dass sich die Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden würden. Weiterhin zeigt sich, dass die Beschreibung des Schichtwachstums mittels konventioneller thermodynamischer Depositionsmodelle, in denen vorrangig Oberflächendifusionsprozesse die Schichtbildung bestimmen, nicht erfolgreich ist. Vielmehr müssen andere Mechanismen zur Beschreibung herangezogen werden, die für spezielle Energiebereiche der schichtbildenden Teilchen charakteristisch sind (Tab. 3.1).

Tab. 3.1. Auswirkungen des Beschusses von Festkörperoberflächen mit hyperthermalen Teilchen unterschiedlicher Energie, die zum Wachstum von Schichten der vierten Zone des oben genannten Strukturzonenmodells führen (entnommen aus [35, 23])

Teilchenenergie	Auswirkungen auf die unter Beschuss stehende Oberfläche
$\approx 1\text{-}10\text{ eV}$	Oberflächenreinigung, Verbesserung der Adhäsion, 3-dimensionales Schichtwachstum
$\approx 10\text{-}40\text{ eV}$	Oberflächendefekte, Beginn des Rücksputters von Oberflächenatomen (Sputterraten $\approx 0,1$), erhöhte Beweglichkeit der Adatome, layer-by-layer Schichtwachstum
$\approx 40\text{-}100\text{ eV}$	permanente Gitterschädigungen, Korngrößenverkleinerung, Amorphisierung
$\approx 100\text{-}300\text{ eV}$	intensives Rückspattern der Schicht, Kollisionskaskaden, Implantation von Teilchen unter die Schichtoberfläche, ballistische Durchmischung, bevorzugte Umordnung von Atomen mit niedriger Verrückungsenergie, "Subplantations" Schichtwachstumsmodus

Die spezielle Kombination der in Tab. 3.1 aufgelisteten Effekte bestimmt schließlich die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schichten. Typischerweise sind sie glasartig amorph (siehe auch Abb. 3.2).

Durch den Beschuss der aufwachsenden Schicht mit hyperthermalen Teilchen findet eine Implantation der ankommenden Teilchen statt, wodurch ständig Schädigungen im sich eventuell lokal bildenden Kristallgitter entstehen und es nicht zum Aufbau einer ferngeordneten und sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Struktur kommen kann. Im Falle der PLD mit einer signifikanten Anzahl von Teilchen mit Energien $> 100 \text{ eV}$ wird das Schichtwachstum bei Raumtemperatur vor allem durch kinetische und ballistische Faktoren und nur zu einem geringen Teil durch thermodynamische Triebkräfte bestimmt [35, 23].

3.2 Elektronenstrahlverdampfung

Die Elektronenstrahlverdampfung ist ein sehr weit verbreitetes Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit dünnen Schichten für optische Anwendungen. Dabei werden in einem Vakuumkessel die abzuscheidenden Materialien in einem Tiegel mittels eines Elektronenstrahls aufgeheizt und damit der Dampfdruck des zu deponierenden Materials erhöht. Die Kondensation der gasförmigen Phase an der Substratoberfläche führt zur Ausbildung der gewünschten nm-Schicht. Dabei liegen die Teilchenenergien der auf dem Substrat auftreffenden Teilchen im Bereich von $< 0,1 \text{ eV}$.

Entsprechend dem oben beschriebenen Strukturzonenmodell liegen Schichten, die mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden werden, innerhalb der Zonen 1 oder 2, bei denen säulenartiges Schichtwachstum, verbunden mit der Ausbildung von Poren, auftritt. In Hinblick auf die gewünschten röntgenoptischen Eigenschaften der Multischichten stellt dies nicht das Optimum dar, da derartige Schichten durch sich akkumulierende Rauigkeiten mit steigender Schichtdicke gekennzeichnet sind. Durch Erhöhung der Temperatur während der Schichtabscheidung kann das Anwachsen der Schichtrauigkeiten bereits reduziert werden [10]. Die effektivste Unterdrückung des kolumnaren Wachstums kann jedoch durch einen zusätzlichen Glättungsprozess erreicht werden, bei dem höherenergetische Argon- oder Krypton-Ionen unter einem geeigneten Winkel auf die bereits abgeschiedene Schicht gelenkt werden und einen Teil der bereits aufgewachsenen Schicht wieder abtragen [36, 37]. Dieses sogenannte Rücksputtern⁶ führt neben einer Verdichtung der nm-Schicht auch zur Glättung insbesondere der hochfrequenten Rauigkeitsanteile, die durch das kolumnare Wachstum zustande kommen. Durch Kombination der beiden Prozessschritte, Beschichtung und Glättung, ist es gelungen, auch mittels Elektronenstrahlverdampfung Mo/Si-Multischichten mit sehr guten EUV-Reflexionsgraden von bis zu 69,5 % ($\lambda = 13,0 \text{ nm}$, $\alpha = 1,5^\circ$) abzuscheiden [38, 39].

⁶Als Rücksputtern wird der Prozess bezeichnet, bei dem bereits auf dem Substrat aufgewachsene Teilchen durch nachfolgend auf dem Substrat auftreffende Teilchen wieder abgetragen werden.

Die Tatsache, dass der sich über dem Target ausbildende Dampfdruck exponentiell und damit sehr empfindlich von der Temperatur abhängt, führt dazu, dass die für die Abscheidung von periodischen Multischichten notwendige Stabilität der Abscheiderate ohne zusätzliche Hilfsmittel nicht zu erreichen ist. Um röntgenoptische Multischichten entsprechend den strengen Periodizitätsforderungen herstellen zu können, muss eine in-situ Schichtdickenkontrolle vorgesehen werden, die einen zielgerichteten Abbruch der Bedampfung und auch des Rücksputters ermöglicht. In vielen Fällen wird dies durch Aufzeichnung der von der Probe reflektierten Intensität einer unter festem Winkel angeordneten Röntgenquelle realisiert. Aus dem oszillierenden Verlauf des Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Schichtdicke können Beschichtungsprozess und auch Glättungsprozedur stets gezielt bei der gleichen Schichtdicke abgebrochen werden [37, 40].

3.3 Sputter-Deposition

3.3.1 Das Prinzip des Sputterns

Mit "sputtering" wird der Prozess beschrieben, bei dem durch Teilchenbeschuss Atome und Moleküle aus einer Festkörperoberfläche, dem Target, herausgelöst werden. Dieser Effekt ist schon als unerwünschte Begleiterscheinung in Gasentladungsröhren bekannt geworden, wo der stetige Beschuss der Kathoden mit Ionen oder Atomen zur Erosion des Kathodenmaterials führt [41]. Daher wird die Auslösung von Atomen und Molekülen auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet. Wird die Zerstäubung dagegen gezielt ausgenutzt, um das zerstäubte Material zur Generierung von dünnen Schichten einzusetzen, wird der Begriff "sputtering" oder "sputter deposition" verwendet.

Für die Abscheidung von nm-Schichten werden im Allgemeinen Edelgasatome oder -ionen (z. B. Ar, Kr, Xe) mit Energien im Bereich von 200-2000 eV als Projektilen zum Beschuss einer Targetoberfläche verwendet. Beim Auftreffen auf der Targetoberfläche können die Edelgaspartikel entweder reflektiert werden oder in das Festkörpermateriale eindringen und eine Stoßkaskade auslösen infolgedessen Atome des Targetmaterials aus dem Festkörperverbund herausgelöst werden (Abb. 3.3). In Abhängigkeit von Energie und Art der Projektilen wurden drei Mechanismen der Kollisionskaskaden identifiziert ([41]-[43]):

1. das Einzelstoßregime, bei dem niederenergetische und leichte Projektilen eine sehr schwache Stoßkaskade auslösen, an der nur wenige Atome nahe der Oberfläche beteiligt sind,
2. lineare Stoßkaskaden, bei denen die Energie der Projektilen in Zweiteilchenstößen weitergeleitet wird, wobei das angestoßene Teilchen vor dem Stoß stets in Ruhe ist und

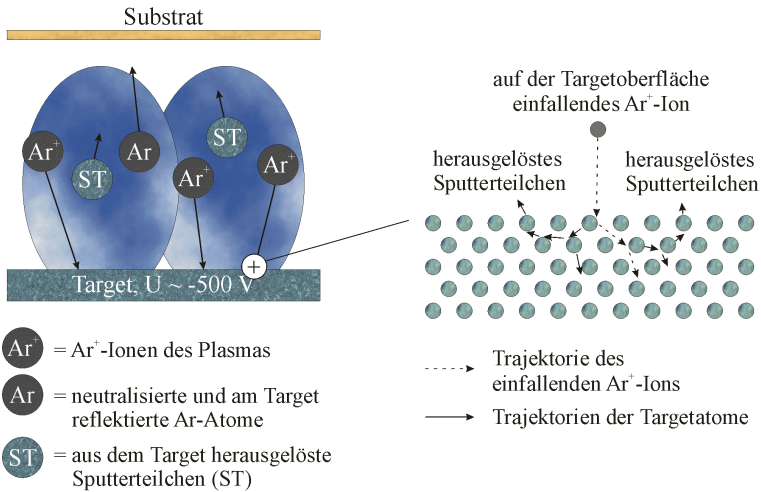


Abb. 3.3. Schematische Darstellung des Sputterprozesses

- das Kollisions-Spike-Regime, bei dem hochenergetische Partikel eine sehr dichte Stoßkaskade auslösen, an der viele Atome beteiligt sind, die auch während ihrer Bewegung erneute Stöße erfahren können.

Bei Projektilenergien in der Größenordnung von 1 keV beträgt die Ausdehnung der einzelnen Stoßkaskaden wenige 10 Atomabstände. Daher kommt es bei typischen Beschussstromdichten von einigen mA/cm^2 nicht zur Überlappung der Stoßkaskaden. Der Sputterprozess kann somit mit dem Regime der linearen Stoßkaskaden beschrieben werden [41].

Durch Impulsübertrag der auf das Targetmaterial gerichteten Edelgasionen und -atome kann durch Zweiteilchenstöße eine Richtungsumkehr des Impulses der unter Stoßwechselwirkung stehenden Targetatome erfolgen. Falls die Energie der Rückstoßatome größer ist als die Bindungsenergie, lösen sie sich von der Targetoberfläche und bewegen sich mit der verbleibenden kinetischen Energie vom Target weg.

Je nach der Art der Erzeugung der Projektilatome unterscheidet man zwischen den Beschichtungsverfahren Ionenstrahl-Sputter-Deposition (IBSD = Ion Beam Sputter Deposition) und Magnetron-Sputter-Deposition (MSD). Bei ersterem wird der auf die Targets gerichtete Teilchenstrom durch Ionenquellen (Kaufmann, ECR) bereitgestellt. Der Vorteil dieser Technologie besteht darin, dass Ionenquelle, Target und Substrat räumlich weit ($\approx 50 \text{ cm}$) voneinander entfernt sein können. Damit gibt es keine Wechselwirkung zwischen Substrat und Plasmabereich und die Abscheidung von Schichten mit extrem geringen Defektdichten ist möglich. Weiterhin bietet sich durch die Variationsmöglichkeiten

der Energie der Edelgasionen und der Winkel zwischen Ionenquelle und Target bzw. zwischen Target und Substrat, ein breites Spektrum von Parametern, um das Schichtwachstum am Substrat gezielt zu beeinflussen.

Beim zweiten sehr häufig eingesetzten Sputterverfahren – der MSD – befindet sich der gesamte Raum um die Sputterquelle herum unter Edelgasatmosphäre. Durch die zwischen Kathode und Anode angelegte Spannung kommt es zur Stoßionisation der Edelgasatome. Es bildet sich ein Plasma aus. Die im Plasma enthaltenen Ionen werden durch den Potentialverlauf in Richtung des Targets beschleunigt und treffen dort entsprechend der angelegten Beschleunigungsspannung mit Energien von 200-600 eV auf die Oberfläche. Wird dem elektrischen Feld senkrecht dazu ein magnetisches Feld überlagert, werden die Elektronen des Plasmas auf Schraubenbahnen gezwungen. Infolgedessen kommt es zu einer Verdichtung des Plasmas und zu einer Begrenzung des Plasmaflusses auf den Bereich direkt über den Sputterquellen. Damit kann der Sputtergasdruck erheblich reduziert werden, was zu einer Erhöhung der mittleren freien Weglänge und somit zu einer Erhöhung der mittleren Energie der schichtbildenden Teilchen führt, da sie auf dem Weg vom Target zum Substrat weniger Stöße erleiden.

Die MSD kann sowohl mit Gleichspannung (DC-Modus, DC = Direct Current) als auch mit hochfrequenter Wechselspannung (RF-Modus, RF = Radio Frequency) betrieben werden. Folglich lassen sich auch dielektrische Materialien abscheiden. Wesentliche Vorteile der MSD gegenüber anderen Abscheidungsverfahren sind die ausgezeichnete Reproduzierbarkeit und Stabilität sowie hohe Beschichtungsraten.

In der modernen Dünnschichttechnologie hat die Sputtertechnik vielfach die Verdampfung als Beschichtungsverfahren abgelöst. Die wesentlichsten Ursachen dafür, die aus [41] entnommen wurden, sind:

- Es können beliebige Festkörpermateriale, also auch hochschmelzende oder dielektrische, gesputtert werden, wenn die Hochfrequenzsputtertechnik angewandt wird.
- Das Sputtertarget muss nicht aufgeschmolzen werden, es bleibt im Vergleich zur Verdampfung relativ kalt. Damit treten bei mehrkomponentigen Targets keine Entmischungsprozesse auf.
- Wenn sich das Sputtergleichgewicht eingestellt hat, entspricht die Zusammensetzung des herausgelösten und sich auf dem Substrat abscheidenden Teilchenstroms der Stöchiometrie des Targets.
- Durch Hinzufügen von reaktiven Gasen kann während der Beschichtung eine gezielte chemische Reaktion initiiert werden.

- Der Beschuss des Sputtertargets kann großflächig geschehen. Dies hat zur Folge, dass im Unterschied zu anderen Verfahren keine punktförmige Teilchenquelle vorliegt und damit höhere Schichthomogenitäten auf großen Substraten erreichbar sind.
- Die Beschichtungsraten sind insbesondere beim Magnetronspütern deutlich höher als bei anderen Dünnschichtverfahren.
- Die abgeschiedenen Schichten sind frei von Makropartikeln wie z. B. Droplets.

3.3.2 Energieverteilung gesputterter Teilchen

Entsprechend der am Beginn dieses Kapitels vorgestellten Strukturzonenmodelle ist die Energieverteilung der schichtbildenden Teilchen von entscheidender Bedeutung für das Schichtwachstum. Da schon seit Mitte der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts umfangreiche Messungen und Berechnungen zur Energieverteilung durchgeführt wurden, soll in dieser Arbeit nur auf die vorliegenden Ergebnisse verwiesen werden. So zeigten sowohl experimentelle Untersuchungen [44, 45, 46] als auch theoretische Betrachtungen [44], dass die Energieverteilung $N(E)$ der zerstäubten Teilchen bei senkrechtem Einfall von Ar^+ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 1 keV folgendes Verhalten zeigt:

$$N(E) \propto N_{\text{relativ}} = \frac{E/U_0}{(E/U_0 + 1)^3} \quad (3.1)$$

mit

$$\begin{array}{ll} N(E) & \dots \text{Anzahl der Teilchen mit der kinetischen Energie } E \\ U_0 & \dots \text{Bindungsenergie.} \end{array}$$

Die Bindungsenergie U_0 beschreibt dabei die Energie, die nötig ist, um ein Atom aus dem Kristallverbund herauszulösen. Für Silizium und Molybdän betragen diese Werte 4,64 eV und 6,81 eV (siehe [34] auf der vorletzten Seite des hinteren Einbandes). Unter Ausnutzung obiger Beziehung kann sowohl die wahrscheinlichste kinetische Energie der emittierten Teilchen $E_W = 0,5 \cdot U_0$ als auch die mittlere kinetische Energie $E_M = U_0$ unmittelbar berechnet werden. In Abb. 3.4 sind die Kurvenverläufe für die in dieser Arbeit besonders interessanten Elemente Molybdän und Silizium dargestellt.

Der in Gleichung 3.1 dargestellte Zusammenhang gilt zunächst für Ar-Ionenenergien von 1 keV. Übereinstimmend wird jedoch in verschiedenen Experimenten festgestellt, dass die Energieverteilung der gesputterten Teilchen im Rahmen des Messfehlers konstant ist, wenn die Energie der senkrecht einfallenden Edelgasionen im Bereich von 600-1200 eV variiert wird [45, 46]. Lediglich

die Art des Sputtergases beeinflusst die Energien der aus dem Target herausgelösten Teilchen. So verschieben sich die mittleren kinetischen Teilchenenergien zu 20 % höheren Werten falls Kr-Ionen anstatt von Ar-Ionen verwendet werden [45].

Um Voraussagen über Energieverteilungen und deren Abhängigkeiten von Energie und Einfallswinkel der einfallenden Ar-Teilchen zu treffen, werden molekulardynamische Berechnungen der Wechselwirkungsprozesse beim Sputterabtrag genutzt. Damit gelingt eine auch quantitativ gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse. In Abb. 3.5 ist solch ein Vergleich für die Zerstäubung an einem Ni-Target dargestellt. Aufgrund der von Wadley et al. [43] gefundenen guten Übereinstimmung der Modellrechnungen mit dem experimentellen Befund kann davon ausgegangen werden, dass das Modell die wesentlichen Prozesse korrekt beschreibt und eine Voraussage auch von experimentell schwer zugänglichen Abhängigkeiten erlaubt. So konnte z. B. für Energien der einfallenden Ar-Ionen < 600 eV bisher kein experimentelles Ergebnis gefunden werden.

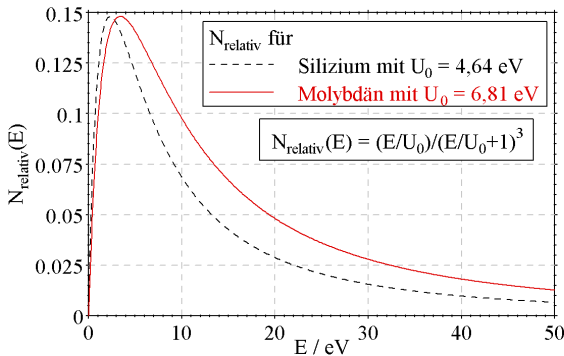


Abb. 3.4. Nach Gleichung 3.1 berechnete Energieverteilungen der aus dem Target herausgesputterten Teilchen für die beiden Fälle, dass die Targetmaterialien aus Silizium (Bindungsenergie $U_0 = 4,64$ eV) und Molybdän ($U_0 = 6,81$ eV) bestehen

Die molekulardynamischen Berechnungen ergeben, dass die mittlere Energie der Sputterteilchen nur sehr schwach vom Einfallswinkel abhängt, falls dieser kleiner 30° bleibt⁷: Für eine Energie der einfallenden Ar-Ionen von 600 eV steigt die mittlere Energie der Sputterteilchen von rund 12 eV auf 15 eV an. Erst bei größeren Einfallswinkeln wird ein stärkerer Anstieg der Teilchenenergie

⁷Aus Abschätzungen zur räumlichen Ausdehnung des Plasmabereiches bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MSD-Anordnung ergibt sich, dass die Einfallswinkel der auf das Target treffenden Ar-Ionen kleiner als 30° sind.

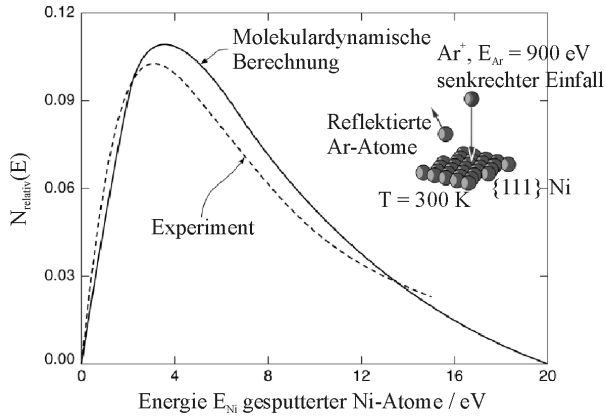


Abb. 3.5. Vergleich von molekulardynamischen Berechnungen der Energieverteilung gesputterter Ni-Atome mit experimentellen Ergebnissen (aus [43])

beobachtet, bevor zwischen 60° und 70° ein steiler Abfall der Teilchenenergien auftritt (Abb. 3.6).

Deutlich empfindlicher hängt die mittlere kinetische Teilchenenergie der Sputterteilchen von der Energie der einfallenden Ar-Ionen ab. Während im Bereich zwischen 600 eV und 1200 eV in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Stuart et al. [45] und Oechsner [46] nur eine geringe Änderung auftritt, zeigt sich für Ionenenergien zwischen 200 eV und 600 eV eine deutlich stärkere Abhängigkeit. Für Nickel sinkt die mittlere Teilchenenergie von 20 eV auf rund 12 eV ab, wenn die Energie der einfallenden Ar-Ionen von 600 eV auf 200 eV reduziert wird (Abb. 3.7). Der Grund für dieses Absinken der mittleren Teilchenenergien ist, dass die Energieverteilungen bei Beschussenergien < 1 keV schmaler werden, da dann keine in Rückwärtsrichtung gestreuten höherenergetischen Teilchen entstehen. Außerdem kann sich auch die wahrscheinlichste Emissionsenergie zu niedrigeren Werten hin verschieben [41].

Zusätzlich zu den schichtbildenden Teilchen, die durch das Targetmaterial bestimmt werden, erreichen auch am Target reflektierte Ar-Atome das Substrat. Deren mittlere kinetische Energie ist deutlich höher als die der schichtbildenden Teilchen. Die genauen Werte sind von der Energie und dem Einfallswinkel der einfallenden Ar-Ionen und von der Masse der Targetatome abhängig.

Molekulardynamische Modellrechnungen zeigen, dass für Einfallswinkel $< 30^\circ$ und Ionenenergien < 600 eV Energien der reflektierten Ar-Atome < 25 eV zu erwarten sind [43]. Damit liegt dieser Wert unterhalb der Schwelle, ab der die aufwachsende Schicht durch die an der Substratoberfläche auftreffenden Teilchen wieder abgetragen wird. Dies ist auch in Übereinstimmung

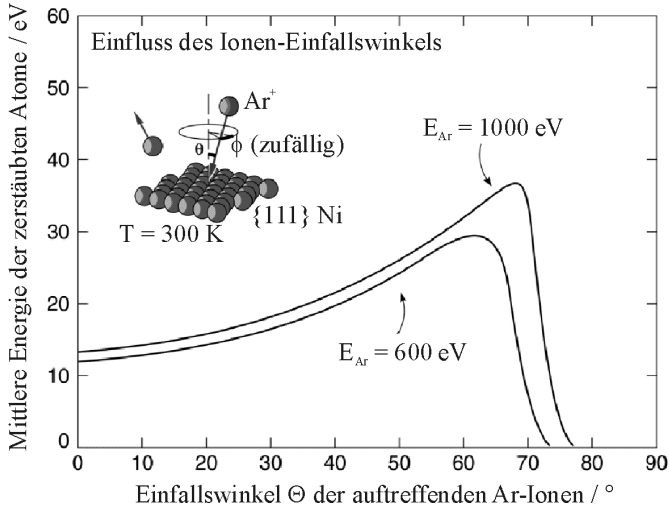


Abb. 3.6. Molekulardynamische Berechnung der Abhängigkeit der mittleren Energie gesputterter Ni-Atome vom Einfallswinkel der einfallenden Ar-Ionen (aus [43])

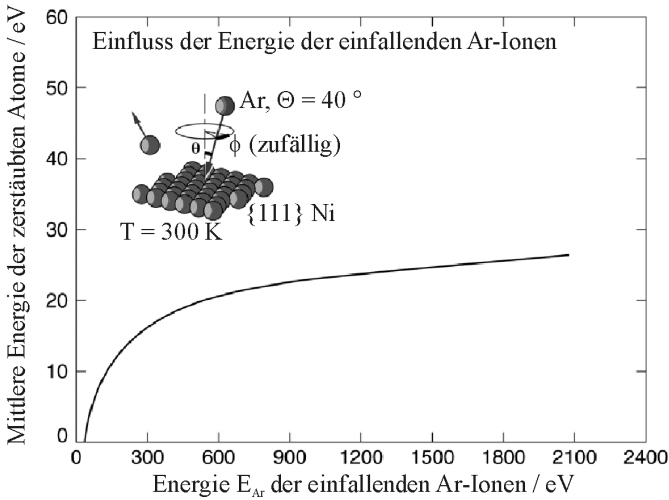


Abb. 3.7. Molekulardynamische Berechnung der Abhängigkeit der mittleren Energie gesputterter Ni-Atome von der Energie der einfallenden Ar-Ionen (aus [43])

mit allen experimentellen Ergebnissen, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden: Ein Rücksputter-Effekt wurde bei der MSD nicht beobachtet.

Dennoch beeinflussen die reflektierten Ar-Atome auch die Schichtbildung am Substrat. Je höher ihre Energie und ihr relativer Anteil an der Gesamtmenge der am Substrat ankommenden Teilchen ist, desto glatter werden die sich ausbildenden Schichten [47]. Während die Anzahl der reflektierten Ar-Atome, die im Bereich von $1/10$ bis $1/5$ des Gesamtteilchenstroms liegen kann [43], nicht beeinflusst werden kann, ist eine Erhöhung ihrer mittleren Energie möglich. Die Spannung zwischen Anode und Kathode des Magnetrons bestimmt die Energie der einfallenden Ar-Ionen. Steigt diese, wird auch die Energie der reflektierten Ar-Atome erhöht. Weiterhin gilt natürlich auch für die reflektierten Neutralteilchen, dass sie durch Stöße auf dem Weg vom Target zum Substrat Energie verlieren können, d. h. niedrige Sputtergasdrücke reduzieren die Stoßwahrscheinlichkeit und somit die Verluste an kinetischer Energie.

3.3.3 Anlagentechnik zur Magnetron-Sputter-Deposition (MSD)

Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse, die mittels MSD gewonnen wurden, entstanden alle an einer von der Firma Pink Vakuumtechnik (Wertheim) und dem Institut für Werkstofforschung (IFW, Dresden) aufgebauten Anlage, in der Sputterquellen der Firma Ångström Sciences⁸ eingebaut sind (Abb. 3.8). Die Anlage besteht aus den Modulen Probenhandler, Sputterkammer, PLD-Kammer, Schleuse und Magazin.

Soweit bekannt, ist dies die erste Versuchsanlage, bei der PLD und MSD in Kombination eingesetzt werden können, ohne die durch sukzessiven Einsatz beider Verfahren zu beschichtenden Proben der Luftatmosphäre auszusetzen.

Das Konzept für die Sputterkammer wurde direkt von bereits bestehenden Magnetronsputteranlagen übernommen [48, 49]. Vier rechteckige Sputterquellen sind entlang den Diagonalen einer Kammer mit quadratischer Grundfläche stationär angeordnet. Über den Quellen führt das Substrat eine Kreisbewegung aus und rotiert zusätzlich um die eigene Achse (Abb. 3.9). Die Ausgangslage des Substrates vor der Beschichtung ist die dunkelgrau markierte Position bei $\phi = 0$. Beim Start der Beschichtung bewegt sich das Substrat, wenn man von oben auf die Sputterkammer schaut, im Uhrzeigersinn über die einzelnen Targets hinweg. Eine Abschirmung über den Sputterquellen sorgt dafür, dass der Anteil der senkrecht aus der Quelle austretenden und auf dem Substrat abgeschiedenen Teilchen gegenüber den schräg aus dem Target kommenden bzw. gestreuten Teilchen erhöht wird.

⁸www.angstromsciences.com

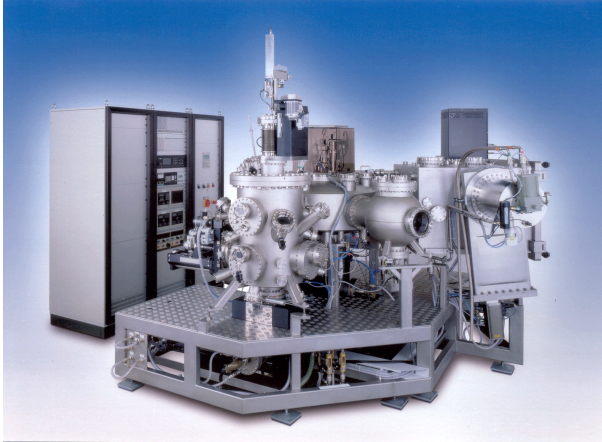


Abb. 3.8. UHV-Beschichtungsanlage, aufgebaut von der Firma Pink Vakuumtechnik (Wertheim) und dem Institut für Werkstofforschung (Dresden) in Zusammenarbeit mit dem FhIWS (Dresden), zur kombinierten Beschichtung mittels MSD und PLD

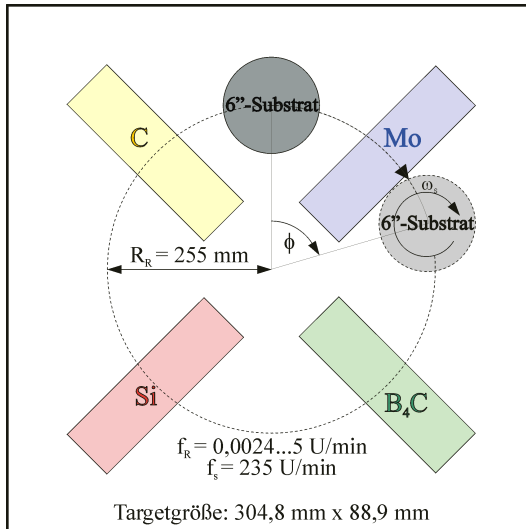


Abb. 3.9. Schematische Darstellung der Target-Substrat-Anordnung innerhalb der Sputterkammer zur Abscheidung von röntgenoptischen nm-Multischichten. Das Substrat bewegt sich mit einer Umlauffrequenz $f_R(\phi)$ auf einer Kreisbahn. Durch geeignete Wahl der Funktion $f_R(\phi)$ kann die Einzelschichtdicke und der Schichtdickenverlauf in radialer Richtung beeinflusst werden. Die Eigenrotation des Substrates mit der Frequenz $f_S = 235 \text{ U/min}$ führt zur Verbesserung der Schichthomogenität

In der Praxis wird die Beschichtung so durchgeführt, dass sich das Substrat zwischen den Magnetrons mit einer hohen Umlaufgeschwindigkeit bewegt ($f_R = 3\text{--}5\text{ U/min}$) und über den Magnetrons ein Geschwindigkeitsprofil fährt, das den jeweiligen Erfordernissen (homogene Beschichtung oder rotationssymmetrische Gradienten) angepasst ist. Das Winkelintervall, in dem über dem Mo-Target Beschichtung stattfindet beträgt bei 6"-Substraten $\phi = 45^\circ \pm 28^\circ$ (für 4"-Substrate: $\phi = 45^\circ \pm 22^\circ$). Analog verhält es sich für den Si-Beschichtungsbereich: $\phi = 225^\circ \pm 28^\circ$ für 6"-Substrate und $\phi = 225^\circ \pm 22^\circ$ für 4"-Substrate. Daraus ergibt sich das in Tab. 3.2 angegebene prinzipielle Geschwindigkeitsprofil eines Substratumlaufs.

Tab. 3.2. Prinzipielle Parameter eines Geschwindigkeitsprofils für die Beschichtung von 6"-Substraten. Die Geschwindigkeiten in den Feldern mit *variabel* müssen vom Beschichter den gewünschten Schichtdicken entsprechend angepasst werden. Im Allgemeinen ist es notwendig, innerhalb der jeweiligen Beschichtungsintervalle von 17° – 73° und 197° – 253° weitere Unterteilungen mit abgestuften Geschwindigkeiten vorzunehmen

$\Delta\phi$ [°]	0-17	17-73	73-197	197-253	253-360
f_R [U/min]	3...5	variabel	3...5	variabel	3...5

3.4 Puls-Laser-Deposition (PLD)

3.4.1 Das Prinzip der PLD

Bei der PLD wird ein gepulster Laserstrahl durch ein Lasereintrittsfenster in den UHV-Beschichtungsrezipienten auf ein Target, bestehend aus dem Schichtmaterial, fokussiert. Durch den kurzzeitig sehr hohen Energieeintrag in das Material entstehen aufgrund der Absorption der Photonenenergie an der Targetoberfläche im Fokus⁹ des Laserstrahls kritische Werte von Druck und Temperatur. Aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke im Laserstrahlfokus kommt es zur Ausbildung eines Plasmas, verbunden mit einem explosionsartigen Materialausstoß. Dieser Vorgang wird Ablation genannt.

Das Target wird dabei oberflächlich aufgeschmolzen und erstarrt anschließend wieder, was mit einer Veränderung der Oberflächenkontur verbunden ist. Die einzelnen in Abb. 3.10 dargestellten Teilprozesse sind [50]:

a: Die Bestrahlung der Targetoberfläche mit fokussiertem Laserlicht führt zum Aufschmelzen des Targetmaterials, wobei sich die Schmelzfront in Richtung des Targetinneren bewegt.

⁹Wenn im Folgenden von Fokus die Rede ist, wird strenggenommen stets die Strahltaille gemeint. Aufgrund der Kaustik des Laserstrahls existiert kein unendlich scharfer Fokus.

b: Das Erreichen von kritischen Werten für Druck und Temperatur in der Wechselwirkungszone von Laserstrahl und Targetmaterial führt zur Ausbildung des Plasmas. Dabei expandiert das Plasma zunächst eindimensional senkrecht zur Targetoberfläche und dehnt sich erst anschließend dreidimensional aus, sodass ein stark gerichteter Teilchenstrom entsteht, der als sogenannte Plasmafackel bezeichnet wird. Die geladenen Teilchen des Plasmas erfahren durch die Wechselwirkung mit den Photonen eine weitere, zu λ^4 proportionale Energiezufuhr aufgrund des Effekts der inversen Bremsstrahlung.

c: Nach Beendigung des Laserpulses kühlt sich die Targetoberfläche wieder ab und die Schmelzfront bewegt sich in Richtung Targetoberfläche. Das Plasma bleibt kurzzeitig erhalten, ist jedoch aufgrund der im Vergleich zum Zustand b fehlenden Wechselwirkung mit dem Laserstrahl weniger dicht.

d: Die Ablation ist beendet und die Targetoberfläche ist vollständig erstarrt, wobei der ablatierte Bereich durch eine Aufrauung der Oberfläche gekennzeichnet ist.

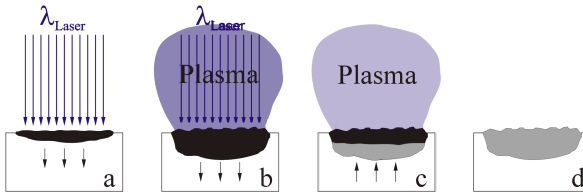


Abb. 3.10. Schematische Darstellung des Ablationsprozesses und der damit verbundenen Oberflächenveränderung des Targets bei Bestrahlung mit fokussiertem Laserlicht

Zur Herstellung von nm-Multischichten, wo es auf die außerordentlich genaue Reproduktion der Einzelschichten ankommt, muss ein Regime gefunden werden, bei dem die Oberflächenveränderung keine oder zumindest kompensierbare Auswirkungen auf die Abscheiderate hat. In der Praxis wird dies erreicht, indem sämtliche Targetoberflächen vor dem eigentlichen Einsatz definiert aufgeraut ("freigeschossen") werden. Damit ist gemeint, dass das Target entsprechend dem Einsatzfall bei der Beschichtung mit dem Laserstrahl abgerastert wird. Diese Aufrauung bleibt über einen ausreichend langen Zeitraum auch bei weiterer Laserbestrahlung stabil und erlaubt die reproduzierbare Abscheidung der Einzelschichten. Erst nach einer kritischen Zeit, die vom Targetmaterial, der Laserleistungsdichte, der Fokusgröße und dem Rastermuster abhängt, wird der Ablationsvorgang instabil und der Einsatz einer frischen Oberfläche nötig.

Die Ablation der Oberflächenschicht, bestehend aus dem gewünschten Schichtmaterial, führt zur Ausbildung eines gerichteten Plasmastroms Φ , der

sogenannten Plasmafackel, die aus einem Gemisch von Atomen, Ionen, Elektronen und Clustern besteht und folgende Richtungscharakteristik aufweist [51]:

$$\Phi(\alpha_{\text{LPP}}) = \frac{C \cdot \cos^{n_{\text{LPP}}} \alpha_{\text{LPP}}}{l^2}, \quad (3.2)$$

mit einer Konstanten C , die die Gesamtmenge des ablatierten Materials beschreibt, dem Winkel α_{LPP} zwischen der Beobachtungsrichtung und der Targetenormalen (LPP = **L**aser-**p**roduziertes **P**lasma), einem Geometriefaktor n_{LPP} als Maß für den Grad der Gerichtetheit der Plasmafackel und dem Abstand l zwischen dem Punkt der Ablation auf dem Target und dem Ort der Kondensation auf dem Substrat (siehe auch Abb. 3.11). Der Geometriefaktor n_{LPP} ist abhängig vom Targetmaterial, von der Laserleistungsdichte und von der Oberflächenbeschaffenheit des Targets. Die Bestimmung dieses Parameters kann erfolgen, indem Plasmafackel und Substrat stationär bleiben und eine direkte Projektion der Fackelverteilung auf das Substrat erfolgt. Typische Geometriefaktoren n_{LPP} für die Beschichtung der Mo/Si-Multischichten im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen liegen im Bereich von 4-12. Der vom Target emittierte Teilchenstrom ist also im Vergleich z. B. zu Magnetron-Sputter-Quellen stark gerichtet.

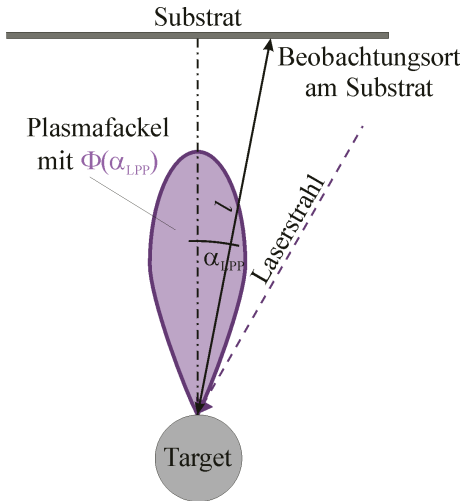


Abb. 3.11. Schematische Darstellung der in Gleichung 3.2 eingeführten geometrischen Größen bei der Laserablation

3.4.2 Energieverteilung der Plasmateilchen

Im Gegensatz zu konventionellen Beschichtungsverfahren wie der Elektronenstrahlverdampfung und den Sputterverfahren enthalten die schichtbildenden

Teilchen des Laserplasmas neben den atomaren Bestandteilen auch einen signifikanten Anteil von Ionen mit deutlich höheren kinetischen Energien als sie für die oben genannten Verfahren typisch sind.

Bereits im Jahr 1982 wurden Experimente zur Bestimmung der Energieverteilungen in Laserplasmen durchgeführt [52]. Der typische Verlauf der Energieverteilungen der Teilchen eines gepulsten PbTe-Plasmas ist in Abb. 3.12 dargestellt.

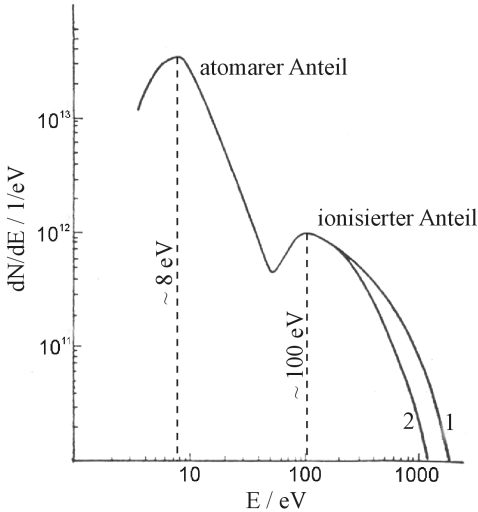


Abb. 3.12. Verteilung der kinetischen Energien von Teilchen eines PbTe-Plasmas (entnommen aus [52]). Eine Veränderung der Laserleistungsdichte von 10^9 W/cm^2 (Kurvenverlauf 1) auf $4 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ (Kurvenverlauf 2) bewirkt eine Verringerung der Teilchenanzahl mit kinetischen Energien $> 200 \text{ eV}$, was auch eine Absenkung der mittleren kinetischen Energie der Teilchen nach sich zieht

Die Messungen wurden bei zwei unterschiedlichen Laserleistungsdichten durchgeführt. Die mit "1" markierte Kurve gilt für einen Wert von 10^9 W/cm^2 , die Kurve 2 ergibt sich bei $4 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$. Die Analyse der Kurvenverläufe zeigt, dass die wahrscheinlichsten Energien für den atomaren Anteil der Plasmateilchen im Bereich um 8 eV zu finden sind. Für die Ionen des Plasmas liegen die wahrscheinlichsten Energien im Bereich von 100 eV . Sowohl die maximal auftretenden als auch die mittleren kinetischen Energien der Ionen erhöhen sich bei einer Steigerung der Leistungsdichte. Typische mittlere Energien der Ionen liegen zwischen 100 und 200 eV .

Im Verlauf der Erforschung von Laserplasmen wurden Untersuchungen zu Energieverteilungen der Ionen von Laserplasmen, die mit unterschiedlichen Targetmaterialien, Laserwellenlängen, Laserpulsdauern und Laserleistungsdichten erzeugt wurden, ausgeführt [53, 54, 55, 56]. Im Wesentlichen werden dabei die qualitativen Aussagen von [52] bestätigt: Die wahrscheinlichsten kinetischen Ionenenergien liegen im Bereich $50\text{-}100 \text{ eV}$, die mittleren Energien sind um einen Faktor 2-3 höher. Die dazu veröffentlichten Ergebnisse sind in Tab. 3.3 zusammengestellt. Wie an diesen Daten zu erkennen ist, ergibt sich der generelle

Trend, dass die mittleren kinetischen Energien mit geringeren Laserleistungsdichten absinken. Darüberhinaus ist auch mit verringerten Laserwellenlängen eine Reduzierung der mittleren Teilchenenergien zu erwarten, da der Effekt der inversen Bremsstrahlung geringer ist [57]. Dies ist mit den Daten aus Tab. 3.3 nicht unmittelbar nachweisbar. Dieser Effekt deutet sich lediglich anhand des Vergleichs der Ablation von Silber bei Laserwellenlängen von 355 nm und 248 nm an: Trotz geringerer Laserleistungsdichte bei 355 nm ist die mittlere Teilchenenergie höher als bei der Ablation mit 248 nm.

Tab. 3.3. Zusammenstellung experimentell ermittelter mittlerer kinetischer Ionen-Energien $\overline{E_{\text{kin}}}$ in Laserplasmen unterschiedlicher Materialien und bei verschiedenen Laserparametern

Material	λ_{Laser} [nm]	Leistungsdichte [W/cm^2]	$\overline{E_{\text{kin}}}$ [eV]	Referenz
Al, Ti, Fe, Cu, Co, Ni, Pt	1079	10^9	250-320	[53]
Co, Ag	532	$4 \cdot 10^8$	≈ 150	[54]
Pt	532	$4 \cdot 10^8$	≈ 100	[54]
Ag	355	$1,3 \cdot 10^8$	≈ 120	[55]
Ti	308	$7,5 \cdot 10^8$	≈ 250	[58]
Ag	248	$2 \cdot 10^8$	≈ 100	[56]

Ein weiterer wesentlicher Faktor, der die mittleren Teilchenenergien und damit das Schichtwachstum beeinflusst, ist der Ionisierungsgrad des Plasmas, d. h. das Verhältnis der Anzahl der im Plasma enthaltenen Ionen zur Gesamtanzahl der Plasmateilchen. Der Ionisierungsgrad hängt sehr stark von den konkreten Parametern wie Laserleistungsdichte, Laserwellenlänge, Targetmaterial und zeitlichem Verlauf des Laserpulses ab [58]. Für Titanplasmen werden für eine Laserwellenlänge von 308 nm und Laserleistungsdichten zwischen $1,0 \cdot 10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$ und $7,5 \cdot 10^8 \text{ W}/\text{cm}^2$ Ionisierungsgrade zwischen 10 % und 45 % gemessen [58]. Durch Variation der Laserleistungsdichte wird ein starke Beeinflussung des ionischen Anteils erreicht. Insbesondere bei Laserleistungsdichten nahe der Ablationsschwelle hängt der Ionenanteil sehr empfindlich von den genauen Werten der Leistungsdichte am Target ab.

Die bisher vorgestellten kinetischen Energien und Ionisierungsgrade gelten für Teilchen, die sich in Vorwärtsrichtung der Plasmafackel ausbreiten ($\alpha_{\text{LPP}} = 0$). Untersuchungen zur Richtungsabhängigkeit des ablatierten Materials zeigen, dass der Ionenanteil des Laserplasmas häufig deutlich stärker in

Vorwärtsrichtung ausgerichtet ist als der atomare Anteil [59]. Infolgedessen verringert sich die mittlere Energie der schichtbildenden Teilchen, wenn die Plasmafackel nicht senkrecht zur Substratoberfläche orientiert ist. Der Grad der Verringerung hängt stark von den genauen Ablationsbedingungen und den Targetmaterialien ab. Kürzlich vorgestellte Ergebnisse zur Ablation mit Laserstrahlung der Wellenlänge 532 nm zeigen, dass bei Silber und Platin rund eine Halbierung der maximalen und mittleren Ionenenergien erfolgt, wenn die Energieverteilungen bei $\alpha_{\text{LPP}} = 10^\circ$ und $\alpha_{\text{LPP}} = 30^\circ$ verglichen werden [54]. Dieses Verhalten ist jedoch selbst bei identischen Ablationsbedingungen nicht für alle Materialien gleich. Bei der Ablation von Kobalt ergibt sich eine weniger stark gerichtete Verteilung der mittleren Energien. Für dieses Material ist beim Übergang von $\alpha_{\text{LPP}} = 10^\circ$ zu $\alpha_{\text{LPP}} = 30^\circ$ nur eine Reduzierung um zirka 25 % feststellbar [54].

3.4.3 Anlagentechnik zur PLD

Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Multischichten wurde die Ablation des Targetmaterials unter Verwendung der dritten Harmonischen ($\lambda = 355$ nm) der Grundwelle eines Nd:YAG-Lasers (Spectra Physics GCR, $\lambda = 1064$ nm) innerhalb einer Vakuumkammer mit dem Basisdruck von $p < 3 \cdot 10^{-8}$ mbar und bei einem Arbeitsdruck von $p < 5 \cdot 10^{-8}$ mbar durchgeführt. Dabei wird der aus dem Laser kommende Strahl mittels eines Strahlteilers in zwei intensitätsgleiche Teilstrahlen zerlegt, die über Umlenkspiegel und Fokussierungslinsen gleichzeitig auf die Targetoberfläche gerichtet werden (Abb. 3.13). Der Abstand beider Fokussmittelpunkte auf dem Target beträgt rund 10 mm. Die Pulsenergie des primären Laserstrahls kann variiert werden, die Pulsdauer τ liegt zwischen 4 und 6 ns. Mit typischen Laserspotdurchmessern zwischen 3,5 und 4,5 mm und Laserenergien in jedem der beiden Teilstrahlen von 200-400 mJ ergeben sich Laserleistungsdichten zwischen $2,5 \cdot 10^8$ W/cm² und $8 \cdot 10^8$ W/cm². Der Ionisierungsgrad sollte entsprechend den Literaturangaben zwischen 25 % und 40 % liegen [58]. Die mittlere kinetische Energie der Ionen wird anhand der Datensammlung in Tab. 3.3 mit Werten zwischen 100 eV und 250 eV abgeschätzt.

Der stark gerichtete Teilchenstrom bei der PLD bewirkt, dass bei statischer Anordnung von Target und Substrat nur kleine Probenbereiche mit einer Größenordnung von 100 mm² homogen beschichtet werden können. Um auch Substrate mit einem Durchmesser von 150 mm gleichmäßig beschichten zu können, wurde im FhIWS eine Technologie entwickelt [51], die eine homogene Beschichtung auch dieser Geometrien ermöglicht. Bei diesem Konzept werden zylinderförmige Targets eingesetzt, die während der Beschichtung aus ihrer Nulllage ausgelenkt werden, sodass der näherungsweise senkrecht zur Targetoberfläche austretende Teilchenstrom in y-Richtung geschwenkt wird

(Abb. 3.13). Zusätzlich wird das Substrat über einer Blende in x-Richtung bewegt. Durch Wahl eines geeigneten Geschwindigkeitsprofils der Substratbewegung und durch Optimierung der Blendenform kann die laterale Schichtdickenhomogenität optimiert werden.

Das Schwenken der Plasmafackel bewirkt neben der Homogenisierung der Schichtdickenverteilung in y-Richtung auch eine periodische Änderung der Energieverteilung der an einer bestimmten Substratposition ankommenden Teilchen. Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, ist die Energieverteilung der Ionen stark richtungsabhängig. Teilchen mit der höchsten kinetischen Energie treffen dann verstärkt auf, wenn die Symmetrieachse der Plasmafackel genau in Richtung des jeweiligen Substratortes ausgerichtet ist. Über eine Fackelschwenk-Periode hinweg findet jedoch eine Mittelung statt: Den größten Teil der Beschichtungszeit gilt für jede Substratposition $\alpha_{\text{LPP}} > 0$, was im Vergleich zum stationären Fall für die direkt über dem Target befindlichen Substratpositionen mit $y = 0$ zu einer Verringerung der mittleren kinetischen Energien der schichtbildenden Teilchen führt.

Weiterhin muss beachtet werden, dass Substratpositionen mit unterschiedlichen y-Werten nicht äquivalent sind hinsichtlich der Energieverteilungen der auf diesen Positionen ankommenden Plasmateilchen. Je größer die y-Komponente ist, desto größer wird auch α_{LPP} , wenn die Plasmafackel genau in der entgegengesetzten Richtung ausgelenkt ist. Für typische y-Werte von $y = 0 \pm 10$ mm, die klein gegenüber dem Target-Substrat-Abstand sind, kann dieser Effekt jedoch vernachlässigt werden.

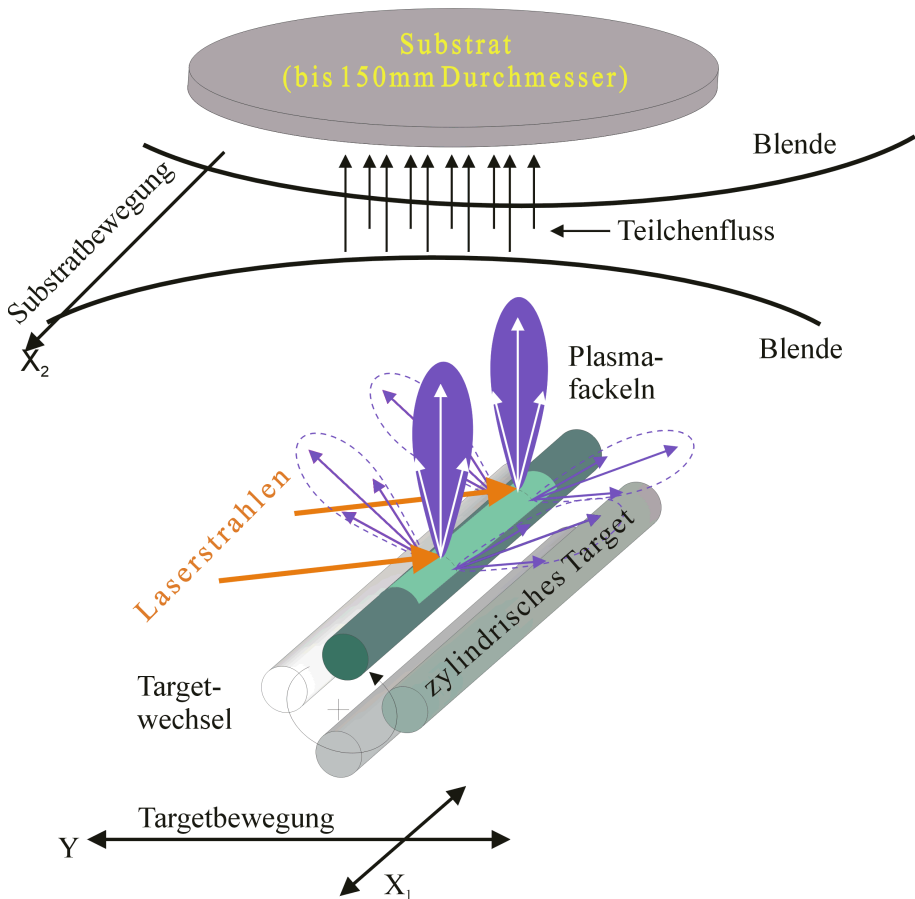


Abb. 3.13. Schematische Darstellung des im FhIWS entwickelten Prinzips zur Großflächenbeschichtung mittels Puls-Laser-Deposition [51]. Zwei Laserstrahlen werden durch jeweils ein Eintrittsfenster in die UHV-Kammer gelenkt und auf die Targetoberfläche fokussiert. Die kurzzeitig sehr hohe Leistungsdichte führt zur Ablation von Targetmaterial in Form eines Gemischs aus Atomen, Ionen, Elektronen und Clustern. Durch Kondensation dieser Partikel auf der Substratoberfläche bildet sich die gewünschte dünne Schicht aus. Die erforderliche Homogenität der Schichtbildung wird durch Auslenkung des zylinderförmigen Targets in x- und y-Richtung erreicht. Die y-Translation führt zur "Schwenkung" der Plasmafackel

4 Verfahren zur Charakterisierung von nm-Multischichten

4.1 Cu-K α -Reflektometrie

Die Röntgenreflektometrie als jederzeit im Labor verfügbares Verfahren kommt als vorrangige Charakterisierungsmethode für die Untersuchung von nm-Schichten zum Einsatz. Durch Auswertung der Messungen der spekularen Reflexion in Abhängigkeit vom Glanzwinkel Θ lassen sich Periodendicke d_P , Schichtdickenverhältnis Γ , mittlere Dichte $\bar{\rho}$ und Grenzflächenrauigkeiten σ der untersuchten Multischichten unmittelbar bestimmen (siehe auch Kapitel 2).

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Messungen fanden an einem kommerziellen Röntgengerät D5005 der Firma Bruker AXS statt, welches vorwiegend mit einer Kupferröhre (Cu-K α -Strahlung mit $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) betrieben wurde. Im Gegensatz zur standardmäßigen Ausrüstung dieser Geräte mit nur einem primärseitigen Göbelspiegel wurde hier die Doppelgöbelspiegelanordnung verwendet [60], wodurch ein verbessertes Signal-Untergrund-Verhältnis erreicht werden kann (Abb. 4.1). Die folgenden Werte stellen typische Parameter dieser Anordnung dar:

- Primärstrahlintensität $I_0 > 1,0 \cdot 10^9 \text{ cps}$ (Cu-K $\alpha_1 + \text{K}\alpha_2$)
- Unterdrückung der Cu-K β -Strahlung mit einem Verhältnis von $10^6 : 1$
- Strahldivergenz $< 0,02^\circ$

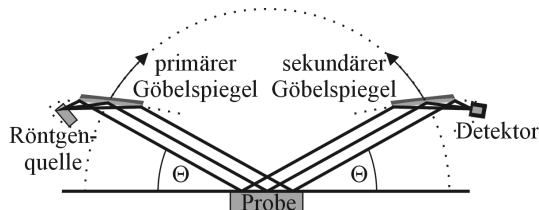


Abb. 4.1. Schematische Darstellung der Doppelgöbelspiegelanordnung [60]. Der divergent aus der Röntgenfeinfokusröhre austretende Strahl wird am primären Göbelspiegel kollimiert und parallelisiert. Nach der Reflexion des Strahls an der Multischicht findet am sekundären Göbelspiegel wieder eine Fokussierung des reflektierten parallelen Strahls statt. Dies ermöglicht den Einsatz einer sehr schmalen Detektorblende und führt zur Verbesserung des Signal-Untergrund-Verhältnisses

Im Verlauf der Charakterisierungsaufgaben mittels Cu-K α -Reflektometrie tauchte bei der Homogenitätsbestimmung der Schichtdickenverteilung die Frage auf, mit welcher Genauigkeit die Periodendicke einer Multischicht bestimmt werden kann. Insbesondere ist interessant, wie präzise relative Schichtdickenänderungen nachgewiesen werden können. Dies begrenzt die Genauigkeit, mit der die Homogenität einer Multischicht bestimmt werden kann.

Bei Homogenitätsmessungen wird das Substrat auf den Probenhalter so aufgelegt, dass sich der zu vermessende Probenpunkt im Zentrum des Röntgenstrahls befindet. Nach der Justierung und der eigentlichen Vermessung wird das Substrat vom Probentisch gelöst und erneut befestigt, um den nächsten Probenort zu vermessen. Danach werden die erhaltenen Reflektogramme analysiert und für jeden Probenort wird ein Periodendickenwert ermittelt. Um den Fehler der so bestimmten Periodendicke abschätzen zu können, ist es somit notwendig, ein und dieselbe Probe am immer gleichen Probenort zu vermessen. Zwischen den einzelnen Messungen muss die Probe analog zur Homogenitätsmessung vom Probenteller entfernt und erneut aufgebracht werden.

Um die Reproduzierbarkeit der aus der Cu-K α -Reflektometrie ermittelten Periodendickenwerte zu bestimmen, wurde die Multischicht PS052 am Ort (0,0) mehrmals vermessen. Nach jeder Messung wurde der Siliziumwafer vom Probentisch entfernt und erneut aufgelegt. Die Justierung der Multischicht erfolgte durch einen ω -Scan bei $2\Theta = 0,4^\circ$ (Justierung an der Totalreflexionskante). Aus den Winkellagen der Braggpeaks der Ordnungen 4 bis 9 kann über die verallgemeinerte Bragg-Gleichung 2.1 (Seite 9) mit $\bar{\delta} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ die Periodendicke bestimmt werden.

Als Ergebnis einer Messung würde man somit den Wert $\bar{d}_{4-9}$ erhalten. Die neun identisch durchgeführten Messungen zeigen, dass die so bestimmte Periodendicke einen gewisse Schwankung aufweist. Wird die Standardabweichung der 9 Werte berechnet, ergeben sich 0,0154 %. Dies ist ein Maß für die Abweichung des Wertes einer Einzelmessung vom Mittelwert vieler Messungen. Der Fehler der Periodendickenbestimmung ist mit 0,0154 % nur halb so groß wie die noch nachzuweisenden Schichtdickenunterschiede von $\approx 0,03$ %. Für die Homogenitätsbestimmung an Multischichten bedeutet dies, dass Schichtdickenunterschiede von $\pm 3\sigma = \pm 0,046$ % gerade noch nachgewiesen werden können.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Messungen wurde weiterhin eine Messreihe aufgenommen, bei der die Probe nicht vom Probentisch entfernt und auch die Schneidblende nicht verändert wurde. Nach jeder Messung fand lediglich eine neue Justierung der Probenkipfung statt (ω -Scan bei $2\Theta = 0,4^\circ$). Aus der statistischen Auswertung dieser Ergebnisse lassen sich Rückschlüsse ziehen, welcher Fehlerbeitrag allein durch wiederholte Messung und Auswertung der

Kurven zu erwarten ist. Die relative Standardabweichung der 9 Mittelwerte liegt bei $2,98 \cdot 10^{-5}$, d.h. die Streuung der so erhaltenen Messwerte beträgt nur noch $< 20\%$ des bei den Messungen mit Probenwechsel erhaltenen Wertes. Damit ist nachgewiesen, dass der Hauptanteil des zufälligen Messfehlers bei mehrmaliger Reflektometrie derselben Probe am selben Ort durch unterschiedliches Aufbringen der Röntgenspiegel auf dem Probenhalter verursacht wird.

4.2 EUV-Reflektometrie

Zur Charakterisierung der Multischichten bei der Arbeitswellenlänge im EUV-Spektralbereich ist die Messung des Reflexionsverhaltens mit EUV-Strahlung unverzichtbar. Aus den Daten der Cu-K α -Reflektometrie können zwar alle geometrischen Parameter der Multischicht bestimmt werden, bei der Bestimmung der optischen Parameter können jedoch nicht die Genauigkeiten erreicht werden, die zur präzisen Vorhersage des EUV-Reflexionsgrades notwendig wären.

Die prinzipiellen Unterschiede von EUV- und Cu-K α -Reflektometrie ergeben sich aus den physikalischen Eigenschaften der verwendeten Strahlung. Da herkömmliche Röntgenröhren zur Erzeugung der EUV-Strahlung nicht in Frage kommen, müssen andere Quellen gefunden werden. Momentan wird intensiv daran geforscht, neben den bereits vorhandenen und auch leistungsstarken Synchrotronstrahlungsquellen "EUV-Lampen" für den Laborbetrieb zu entwickeln. Besonders aussichtsreiche Kandidaten sind LPP- (Laser Produced Plasma) und Gasentladungsquellen. Bei allen bisher in der Literatur beschriebenen Laborreflektometern werden stets LPP-Quellen eingesetzt, wobei die quasikontinuierliche EUV-Strahlung durch Wechselwirkung von Laserlicht hoher Leistungsdichte mit einem Gold- oder Wolframtarget erzeugt wird ([61, 62, 49, 63, 64]). Auch ein am FhIWS aufgebautes EUV-Reflektometer zur Vermessung von Optiken mit Durchmessern von bis zu 500 mm ist mit einer LPP-Quelle mit Gold als Targetmaterial ausgestattet [65].

Neben der nicht unmittelbaren Verfügbarkeit einer EUV-Strahlungsquelle kommt bei der EUV-Reflektometrie erschwerend hinzu, dass die Multischichten im Ultrahochvakuum vermessen werden müssen, da die EUV-Strahlung auch von Luft absorbiert wird. Dies führt zur Notwendigkeit des Aufbaus von UHV-Kammersystemen in denen Quelle, Monochromator, Goniometer und Detektor integriert sein müssen.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen EUV-Reflexionsgradmessungen wurden im Radiometrielabor der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) an den Synchrotronstrahlungsringen BESSY1 und BESSY2 von Dr.

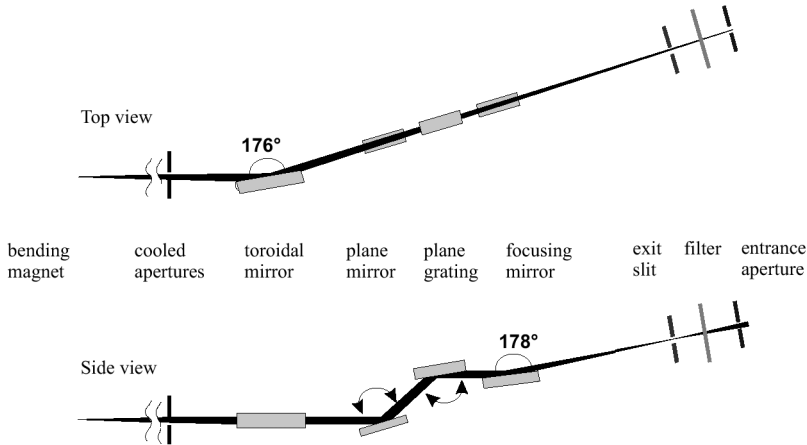


Abb. 4.2. Schematische Darstellung des Strahlengangs im PTB Radiometriellabor am Synchrotronstrahlungsring BESSY2. Der Toroidspiegel hinter der gekühlten Austrittsapertur fokussiert den Strahl horizontal auf die Eintrittsapertur des Reflektometers. In vertikaler Richtung wird der Strahl kollimiert. Das folgende Element ist ein ebenes Monochromatorgitter mit einer festen Austrittsblende. Der Spiegel hinter dem Monochromator fokussiert den Strahl auf den Austrittsspalt (entnommen aus [66])

Frank Scholze, Dr. Johannes Tümmeler, Bernd Meyer und Katrin Vogel durchgeführt. In dieser Einrichtung sind derzeit weltweit die präzisesten Messungen möglich. Der Strahlengang ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt.

Es können Reflektogramme in Abhängigkeit vom Einfallswinkel (Θ - 2Θ -Scans), von der verwendeten Wellenlänge der Strahlung (λ -Scans) und von der Probenposition gemessen werden. Die Kalibrierung des Reflexionsgrades erfolgt, indem vor und nach den Messungen der reflektierten Intensität I_R die Intensitäten des Primärstrahls I_1 und I_2 ermittelt werden. Der Absolutwert des Reflexionsgrades R ergibt sich folglich als Quotient aus $2I_R/(I_1 + I_2)$. Der relative Gesamtfehler bei der Bestimmung des Reflexionsgrades beträgt 0,25 %. Dieser Fehler wird durch folgende Faktoren bewirkt [66]:

- 0,25 % zeitliche Fluktuationen der Strahlungsleistung am Monochromatorausgang
- < 0,1 % Anteil von Photonen höherer Ordnungen
- < 0,2 % Streulichtanteil im Strahl
- $4 \cdot 10^{-5}$ Dunkelstrom des Detektors

Der relative Fehler der Peaklage wird von der PTB mit 0,025 % angegeben.

Bei Untersuchungen zur run-to-run Reproduzierbarkeit der Messungen zeigte sich, dass die an immer der gleichen Probe am gleichen Ort gemessenen Reflexionsgrade mit einer relativen Standardabweichung von $\sigma_{\text{Reflektivität}} = 0,07\%$ schwanken. Die Variation der gemessenen Peaklagen ist durch die relative Standardabweichung $\sigma_{\text{Peaklagen}} = 0,001\%$ charakterisiert [66].

4.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie liefert wertvolle Aussagen über den gefügemäßigen und strukturellen Aufbau der Einzelschichten und Grenzflächen innerhalb der Multischicht. Sie ist neben der Röntgenreflektometrie eine wesentliche Methode zur Strukturaufklärung der nm-Multischichten und liefert von der Reflektometrie unabhängige Informationen, da diese im Gegensatz zur Reflektometrie, wo über makroskopische Gebiete gemittelt wird, aus mikroskopischen Probenbereichen gewonnen werden. So können z. B. Schichtdickenfehler, die mittels Reflektometrie zwar nachweisbar aber nicht einer bestimmten Schicht zuordenbar sind, eindeutig identifiziert werden. Weiterhin können aus den TEM-Untersuchungen Aussagen zur Mikrostruktur der Einzelschichten (amorph, kristallin), zur Grenzflächenrauigkeit, zur Interdiffusion an den Grenzflächen und zur Regelmäßigkeit des Stapelaufbaus gewonnen werden. Zu beachten ist bei der Analyse von TEM-Aufnahmen, dass der Elektronenstrahl stets Proben einer von Null verschiedenen Dicke durchdringt. Somit stellt das generierte TEM-Bild Informationen der über die Probendicke gemittelten Elektronentransmission dar.

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten hochaufgelösten (high resolution = HR) TEM-Aufnahmen wurden im Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik von Herrn Dr. Roland Scholz und seinen Kollegen angefertigt. Die Abbildung der Multischichtquerschnitte wurde an einem Hochauflösungsmikroskop des Typs JEM-4010 bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV durchgeführt. Die Punktauflösung des Gerätes beträgt 0,16 nm.

Neben der eigentlichen Mikroskopie an den Multischichtquerschnitten ist auch die Präparation der Multischicht von entscheidender Bedeutung für die Qualität der gewonnenen Resultate. Die Erzeugung der Querschnitte von nur wenigen Nanometern Dicke erfolgt zunächst durch mechanisches Schleifen und anschließend durch beidseitiges Ionendünnen mittels Ar^+ -Ionen, die bei einer Energie von 4 kV unter einem Winkel von 6° auf die Probe gelenkt werden. Um auszuschließen, dass in den Multischichten durch den Energieeintrag während der Probenpräparation Gefüge- oder Strukturveränderungen induziert werden, wurde an einigen Proben auch die sogenannte Bruchkantenpräparation (Cleavage-Technik) angewendet. Der Vergleich beider HRTEM-Aufnahmen zeigt, dass bei optimierten Präparationsbedingungen auch mittels Ionendünnen keine Veränderungen innerhalb der Multischicht bewirkt werden.

5 Puls-Laser-Deposition zur Herstellung von EUV-Spiegeln

Die PLD ist eine zu den "klassischen" Dünnschichtpräparationsverfahren der Verdampfung, des Sputterns und des epitaktischen Wachstums mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE = Molecular Beam Epitaxy) alternative Beschichtungstechnologie, deren Potential zur Herstellung von röntgenoptischen Komponenten erfolgreich demonstriert werden konnte. Von allen oben genannten Beschichtungsverfahren liefert die PLD die schichtbildenden Teilchen mit der höchsten mittleren Energie. Dies bewirkt Unterschiede im Wachstumsprozess der dünnen Schichten. Nachdem umfangreiche Untersuchungen zur Schichtbildung und den optischen Eigenschaften von Ni/C-Multischichten erfolgt sind [67, 51, 68, 69], widmet sich dieses Kapitel der Charakterisierung von Mo/Si-Multischichten, die mittels PLD hergestellt wurden.

5.1 Überblick über Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen

Die Zahl der Veröffentlichungen, die Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der PLD zur Herstellung von Multischichten als Röntgenoptiken behandeln, ist eher begrenzt. Die ersten Arbeiten zu diesem Thema wurden von Gaponov et al. vorgestellt [70, 71]. Andere Arbeitsgruppen folgten 5-10 Jahre später. Die meisten dieser Beiträge zeigen, dass mit dem PLD-Verfahren nur kleine Substrate mit der erforderlichen Homogenität beschichtet werden können, wobei die charakteristischen Dimensionen der beschriebenen Röntgenspiegel oft unter einem Quadratzoll liegen. Über Substratgrößen, die technisch relevante Dimensionen erreichen (einige Quadrat-Zoll), wurde das erste Mal von Mitarbeitern des FhIWS berichtet [72, 67]. Durch die Entwicklung eines speziellen Target-Substrat-Bewegungsregimes konnten Multischichten mit Homogenitäten im Bereich von $\pm 0,5\%$ auf einer Substratgröße von $75 \times 25 \text{ mm}^2$ hergestellt werden.

Auf dem Gebiet der Mo/Si-Multischichtherstellung mittels PLD können zwei Veröffentlichungen gefunden werden, die den Einsatz der Multischichten als Röntgenspiegel betreffen [73, 74]. Kim et al. [73] setzten die zweite Harmonische eines Nd:YAG Lasers (Laserwellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$, Pulsdauer $\tau = 5 \text{ ns}$) ein und erreichten einen EUV-Reflexionsgrad von $1,2\%$ ($\lambda = 15,6 \text{ nm}$). Der geringe Reflexionsgrad wurde darauf zurück geführt, dass durch schlechte Vakuumbedingungen ($p = 10^{-3} \text{ mbar}$) eine beträchtliche Kontamination der Multischicht mit Sauerstoff und Kohlenstoff verursacht wird. Weaver et al. [74] benutzten zur Ablation des Targetmaterials einen KrF-Excimerlaser ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\tau = 23 \text{ ns}$) bei einem Basisdruck von $p = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$. Der EUV-Reflexionsgrad einer 11-periodigen Multischicht wurde mittels eines Laborreflektometers, das mit einer Blei-Laserplasmaquelle ausgestattet ist, bestimmt

und beträgt 7,3 % bei 19,0 nm. Die Herstellung einer Mo/Si-Multischicht mit einer größeren Periodenzahl war aufgrund von Stabilitätsproblemen nicht möglich. Der im Vergleich zu Modellrechnungen aufgetretene Unterschied des Reflexionsgrades wurde auf nicht-perfekte Grenzflächen (Rauigkeit, Diffusivität) zurückgeführt.

Weiterhin wurden einige methodische Untersuchungen an Mo/Si-Schichtstapeln vorgenommen [75]. Die Experimente zeigten, dass die Qualität der Schichtstapel stark von der Wahl der Laserparameter beeinflusst wird. Die Verringerung von Laserwellenlänge und -leistungsdichte führt zur Erhöhung der Grenzflächenschärfe. Da beim Einsatz der unterschiedlichen Wellenlängen verschiedene Laserleistungsdichten bei der Ablation der Targetmaterialien verwendet wurden, ist ein eindeutiger Nachweis, dass die Verringerung der Laserwellenlänge allein für die Verbesserung der Grenzflächen verantwortlich ist, jedoch nicht möglich. Vielmehr tragen beide Effekte – Verringerung von Laserwellenlänge und -leistungsdichte – zur Reduzierung der mittleren kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen und damit zur Erhöhung der Grenzflächenschärfe bei.

Bei größeren Laserwellenlängen führt der Effekt der inversen Bremsstrahlung, bei dem in das sich ausbildende Plasma zusätzliche Energie durch die Wechselwirkung des Plasmas mit dem Laserstrahl eingebracht wird, zu höheren kinetischen Energien der schichtbildenden Teilchen am Substrat. Dies wird jedoch auch durch eine Erhöhung der Laserleistungsdichte bewirkt (siehe auch Abschnitt 3.4.2). Höhere kinetische Energien der schichtbildenden Teilchen führen schließlich zu einer verstärkten ballistischen Durchmischung der Schichtmaterialien.

5.2 Schichtwachstum von mittels PLD hergestellten Mo/Si-Multischichten

Das Schichtwachstum von Multischichten wird vorrangig durch die Energieverteilungen der am Substrat auftreffenden Teilchen bestimmt. Da eine direkte Bestimmung der Energieverteilungen der Mo- und Si-Teilchen an der zur Beschichtung genutzten Produktionsanlage nicht möglich ist, werden vor allem die von anderen Autoren gefundenen Aussagen zu Energieverteilungen in Laserplasmen genutzt, um die beobachteten Ergebnisse qualitativ zu interpretieren. Entsprechend der im Abschnitt 3.4 vorgestellten Energieverteilung der Plasmateilchen treten beim PLD-Prozess mittlere kinetische Energien der auf das Substrat treffenden Ionen von bis zu einigen 100 eV auf. Daher gelten für das Wachstum von Einzel- oder Multischichten bei der PLD grundlegend andere Gesetzmäßigkeiten als z. B. bei der MSD oder bei der Elektronenstrahlverdampfung.

Die Wechselwirkung von hyperthermalen Teilchen (Teilchen mit Energien im Bereich zwischen 1 und 1000 eV) mit einer aufwachsenden Schicht wird durch drei zeitlich unterschiedliche Prozesse beschrieben [76]:

1. $\sim 10^{-13}$ s: Stoßprozesse, bei denen die hyperthermalen Teilchen ihre Energie auf Teilchen der unter Beschuss stehenden Schicht übertragen.
2. $\sim 10^{-11}$ s: Thermalisierung, bei der die an den Stoßkaskaden beteiligten Teilchen ihre überschüssige Energie abgeben.
3. $\sim 10^{-10} - 1$ s: Langzeitrelaxation, nach der der Endzustand der Schicht erreicht wird. In diesem Zeitraum laufen Phasenumwandlungen, chemische Reaktionen und Diffusionsprozesse von Fehlstellen und Zwischengitteratomen ab.

Die im ersten Punkt genannten Stoßprozesse bewirken Rücksputtereffekte der Schichtteilchen, atomare Verrückungen in der Schicht und das Entstehen von Fehlstellen innerhalb der Schicht. Die Stoßprozesse können unter der Annahme von Zweiteilchenwechselwirkungen durch molekulardynamische Berechnungen modelliert werden. Im nachfolgenden Abschnitt 5.2.1 werden ausschließlich diese ballistischen Effekte bei der Schichtabscheidung von Mo/Si-Multischichten betrachtet. Aufgrund der signifikanten Anzahl von Ionen mit Energien im Bereich der Größenordnung von 100 eV sind die ballistischen Effekte bei der PLD deutlich ausgeprägt. Die mittels molekulardynamischen Berechnungen durchgeführten Abschätzungen sollen Aufschlüsse darüber geben, welche Konzentrationsprofile und Eindringtiefen sich bei typischen Energien ausbilden.

Der zweite bei der Abscheidung auftretende Prozess der Thermalisierung wird häufig auch als "thermischer Spike" bezeichnet, bei dem die lokale Umgebung eines in die Schicht eindringenden hyperthermalen Teilchens aktiviert wird. Durch das kurzzeitige Aufbrechen atomarer Bindungen werden chemisch getriebene Atomumordnungen möglich, die z. B. auch die Durchmischung an den Grenzflächen der Multischichten verursachen. Diesbezügliche Untersuchungen ergaben jedoch, dass thermische Spikes für die Multischichtabscheidung mittels PLD nur eine geringe Bedeutung haben, da das Wechselwirkungsvolumen der thermischen Spikes sehr klein ist [23]. Molekulardynamische Modellrechnungen zeigen, dass ein thermischer Spike, der durch ein Teilchen mit einer Energie von 100 eV verursacht wird, auf einen Radius von weniger als 1 nm begrenzt ist und nur $1,2 \cdot 10^{-4}$ Atome pro Ereignis zusätzlich chemisch aktiviert [77]. Auch Untersuchungen an Fe/Al- und Mo/Cr-Multischichten ergaben, dass der Einfluss von thermischen Spikes auf die Schichtbildung sehr gering ist und – wenn vorhanden – implizit in der ballistischen Beschreibung enthalten ist [78]. Daher wird davon ausgegangen, dass das sich ausbildende

Konzentrationsprofil an den Grenzflächen einer Multischicht bei der Abscheidung mittels PLD sehr stark durch ballistische Wechselwirkungen während der Beschichtung bestimmt wird.

Im Falle der mittels PLD hergestellten Mo/Si-Multischichten zeigt sich dennoch, dass die Grenzflächenschärfe durch das Einbringen von dünnen Kohlenstoffbarriereschichten verbessert werden kann. Obwohl auch hier die Durchmischung an den Grenzflächen beider Schichtpartner stark durch die ballistische Wechselwirkung der Atome der Schichtpartner bestimmt wird, lässt sich durch den Einbau von derartigen Barriereschichten eine Verbesserung der röntgenoptischen Eigenschaften erreichen. Dies wird auf die folgenden beiden Ursachen zurückgeführt:

- Der Einbau von Kohlenstoff an den Grenzflächen führt zu einer Veränderung der ballistischen Verhältnisse bei der Abscheidung von Silizium auf Molybdän und umgekehrt. Dies ist auf die höhere Bindungsenergie U_0 von Kohlenstoff im Vergleich zu Molybdän und Silizium ($U_0(\text{C}) = 7,36 \text{ eV}$, $U_0(\text{Si}) = 4,64 \text{ eV}$, $U_0(\text{Mo}) = 6,81 \text{ eV}$) und die geringere molare Masse M ($M(\text{C}) = 12,0 \text{ g/mol}$, $M(\text{Si}) = 28,1 \text{ g/mol}$, $M(\text{Mo}) = 95,9 \text{ g/mol}$) zurückzuführen (Daten aus [34], vorderer und hinterer Einband).
- Die Anreicherung der Grenzflächen mit Kohlenstoff bewirkt eine Verringerung der thermodynamisch getriebenen Interdiffusion der niederenergetischen atomaren Mo- und Si-Teilchen mit kinetischen Energien um 10 eV .

Es kommt also bei der PLD von Mo/Si-Multischichten im Wesentlichen zur Überlagerung zweier Effekte. Die niederenergetischen Anteile ($E_{\text{kin}} \approx 10 \text{ eV}$) des am Substrat ankommenden Teilchenstroms unterliegen vorrangig thermodynamischen Triebkräften. Daher können dünne Barriereschichten eine Verbesserung der Grenzflächenschärfe bewirken, da deren Vorhandensein die Interdiffusion verringert. Dies lässt sich durch Untersuchungen zur diffusionsbedingten Periodendickenkontraktion mittels Cu-K α -Reflektometrie und HRTEM nachweisen (Abschnitt 5.2.2).

Der Ionenanteil des Teilchenstroms mit typischen kinetischen Energien von $E_{\text{kin}} \approx 100 \text{ eV}$ bewirkt eine zusätzliche Durchmischung der Grenzflächen, die sich mittels ballistischer Betrachtungen der Teilchenstöße während der Schichtabscheidung beschreiben lässt. Die im folgenden Abschnitt vorgestellten Untersuchungen an mathematischen Modellschichtsystemen sollen eine Vorstellung über die Größenordnung der ballistischen Effekte vermitteln.

Im Vergleich zur realen Grenzflächenausbildung in PLD-Mo/Si-Multischichten zeigt sich anschließend, dass das qualitative Erscheinungsbild des Konzentrationstiefenprofils durch die ballistischen Modellbetrachtungen

gut beschrieben wird. Dies und die Tatsache, dass sich das Tiefenprofil von PLD-Mo/Si-Multischichten deutlich von dem der MSD-Multischichten unterscheidet, lassen die Schlussfolgerung zu, dass Struktur und Gefüge bei der PLD sehr stark durch die höherenergetischen Ionen des Plasmastroms bestimmt werden, auch wenn deren Anteil am Gesamtteilchenstrom nur bei 25-40 % liegt (siehe Abschätzungen in Abschnitt 3.4.3, die auf Untersuchungen von Metev et al. [58] zurückgehen).

Quantitative Aussagen zur Kontraktionsänderung durch das Einbringen von C-Barriereschichten lassen sich jedoch mit den ballistischen Modellen nicht erklären, da thermodynamische und chemische Vorgänge wie Diffusion und Reaktion durch diese Modelle nicht erfasst werden. Diese Effekte sind jedoch für den atomaren Anteil der schichtbildenden Teilchen maßgebend.

5.2.1 TRIDYN-Modellrechnungen zu ballistischen Effekten auf die Multischichtausbildung

5.2.1.1 Modellrechnungen zum reinen Mo/Si-Multischichtsystem

Die für den PLD-Prozess typischen Energieverteilungen der schichtbildenden Teilchen – atomare Bestandteile (je nach Laserleistungsdichte 60-75 % des gesamten Teilchenstroms) mit Energien um die 10 eV, ionische Komponenten (25-40 %-iger Anteil) mit Energien um die 100 eV (siehe auch Abschnitt 3.4) – bewirken nicht nur extrem glatte Grenzflächen [75], sondern führen auch zum Rücksputtern bereits aufgewachsenen Schichtmaterials, da die Energien der Ionen im Plasma teilweise deutlich die für Metalle typische Sputterschwelle von rund 25 eV überschreiten. Außerdem kommt es auch zur Implantation der am Substrat auftreffenden Teilchen in die bereits abgeschiedene Schicht. Dieser Effekt wirkt sich insbesondere an den Grenzflächen negativ aus, da die Schärfe des Übergangs von einem Schichtmaterial zum nächsten verringert wird und somit eine diffuse Grenzfläche entsteht.

Um einen Eindruck zu gewinnen, welche Multischichtbereiche von der ballistischen Durchmischung betroffen sind, wurden mit Hilfe der Software TRIDYN Simulationsrechnungen durchgeführt. Der verwendete Algorithmus basiert auf molekulardynamischen Berechnungen, in denen reine Stoßprozesse betrachtet werden und folgende Annahmen hineingesteckt wurden [79, 80]:

- Die unter Teilchenbeschuss stehenden Materialien sind amorph.
- Die Trajektorien der einfallenden (Projektile) und ausfallenden (Recoils) Teilchen sind unkorreliert und unabhängig voneinander.
- Stöße finden immer nur zwischen zwei Teilchen statt (binary collision approximation).

Im Folgenden werden TRIDYN-Berechnungen für Mo- und Si-Teilchen mit Energien von 100 eV (typisch für den ionischen Anteil) und 10 eV (typisch für den atomaren Anteil) vorgestellt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Schichtbildung bei Teilchenenergien mit 10 eV nicht mehr mit ballistischen Modellen wie TRIDYN beschrieben werden kann. Bei diesen Energien sind thermodynamische Triebkräfte für die Schichtausbildung verantwortlich. Rein ballistische Deutungen führen im Allgemeinen zu keiner Übereinstimmung mit den realen Verhältnissen. Die Berechnungen mit Teilchenenergien von 10 eV wurden hier lediglich mit dem Ziel durchgeführt, die rein ballistischen Effekte zu bewerten, auch wenn sie bei diesen Energien nicht mehr die entscheidenden Triebkräfte sind.

Weiterhin muss angemerkt werden, dass die schichtbildenden Teilchen bei der realen Abscheidung nicht alle die gleiche Energie besitzen. Vielmehr unterliegen die Teilchenenergien einer gewissen Energieverteilung, die, wie bereits im Abschnitt 3.4.2 erörtert wurde, empfindlich von der Laserleistungsdichte, vom Targetmaterial und von der Anlagengeometrie abhängen. Insofern ist die folgende Diskussion mit monoenergetischen Teilchen als qualitativ anzusehen, um eine Abschätzung für die Größenordnung der ballistischen Effekte zu bekommen und Grenzfälle diskutieren zu können. Die realen Verhältnisse weichen von diesen idealisierten Betrachtungen ab und sind auch durch andere Einflüsse wie Interdiffusion und Molekülbildung beeinflusst.

Um die Auswirkung der höherenergetischen Ionen mit typischen Energien um die 100 eV auf die Schichtbildung abzuschätzen, wurden Modellrechnungen so ausgeführt, dass abwechselnd Si- und Mo-Teilchen mit einer Energie von 100 eV auf das Substrat gerichtet werden. Die Anzahl der einfallenden Mo- bzw. Si-Teilchen wird dabei so gewählt, dass sie jeweils der Zahl der in einer 2,8 nm dicken Mo- bzw. 4,2 nm dicken Si-Schicht enthaltenen Atome entspricht. Dann würde bei idealer Abscheidung ohne Durchmischung und bei vollständiger Deposition aller ankommenden Teilchen auf dem Substrat eine Multischicht mit einer Periodendicke von 7,0 nm, einem Schichtdickenverhältnis von $\Gamma = d_{\text{Mo}}/d_{\text{P}} = 0,4$ und mit Festkörperdichten der Einzelschichten entstehen. Die Berechnung der Teilchenanzahl erfolgte dabei über die Relation

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n_{\text{T}} \cdot M}{d \cdot A} \Rightarrow n_{\text{T}} \propto \frac{\rho \cdot d}{M} \quad (5.1)$$

mit

ρ	...	Massendichte der Schicht
m	...	Masse der Schicht
V	...	Volumen der Schicht
n_{T}	...	Teilchenanzahl in der Schicht
M	...	molare Masse des Schichtmaterials
d	...	Dicke der Schicht
A	...	als konstant vorausgesetzte Schichtoberfläche

Das in Abb. 5.1 dargestellte Ergebnis zeigt die Si- und Mo-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe der aufwachsenden Multischicht nach der wechselweisen Abscheidung von Si- und Mo-Schichten. Das Substrat befindet sich in den Abbildungen stets rechts und die momentane Oberfläche der Multischicht ist durch $z = 0$ charakterisiert.

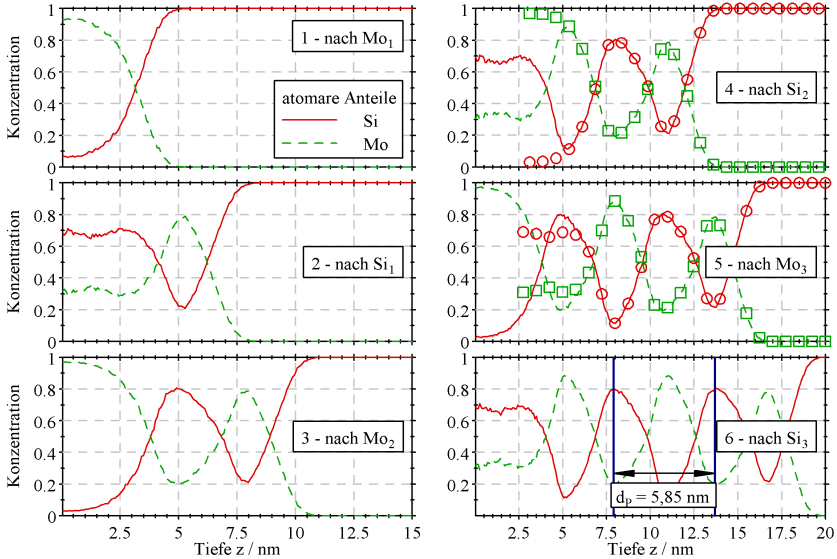


Abb. 5.1. Mittels TRIDYN berechnete Konzentrationsverläufe von Molybdän und Silizium in Mo/Si-Multischichten nach wechselweiser Abscheidung von Mo- und Si-Einzelschichten. Das Substrat befindet sich stets rechts in den Bildern, die momentane Oberfläche ist durch die Tiefe $z = 0$ gekennzeichnet. Die Energie der schichtbildenden und am Substrat auftreffenden Teilchen ist 100 eV. Die Anzahl der einfallenden Teilchen wurde so gewählt, dass die Gesamtmenge der Mo- und Si-Teilchen bei vollständiger Abscheidung aller Teilchen und ohne ballistische Durchmischung zu einer Multischicht mit $d_P = 7$ nm und $\Gamma = 0,4$ führen würde. Aufgrund von Rücksputtereffekten und Teilchenreflexion ist die tatsächliche Periodendicke auf 5,85 nm verringert. Im vierten und fünften Rechenschritt sind zum Vergleich die auf die Tiefe der Substratoberfläche bezogenen Konzentrationsprofile des jeweils vorhergehenden Rechenschritts dargestellt (Kreise und Quadrate ohne Punktverbindungslien)

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Durchmischung der beiden Schichtmaterialien erfolgt. Dennoch stellt sich nach schon einer Periode ein sich wiederholendes Konzentrationsprofil ein, das nicht mehr vom darunterliegenden Substrat beeinflusst ist. Die Berechnungen zeigen, dass für die gewählten Mo-

dellparameter keine Bereiche existieren, wo reine Mo- oder Si-Schichten vorliegen. Allein die ballistische Durchmischung bewirkt, dass die Mo- und Si-Konzentrationen in der Multischicht höchstens 90 % und 80 % erreichen.

Weiterhin ist bemerkenswert, dass sich nach der Abscheidung der Molybdänschichten an der Oberfläche der Multischicht eine Mo-Konzentration von fast 1 einstellt. Erst durch den nachfolgenden Beschuss dieser Oberfläche mit den leichteren Si-Teilchen wird die Mo-Konzentration wieder um 10 % verringert, indem Si-Teilchen in die Mo-Schicht implantiert und ein Teil der Mo-Atome durch Stoßprozesse in der aufwachsenden Si-Schicht eingebaut werden. Dies kann deutlich anhand des vierten Rechenschrittes nach der Abscheidung der zweiten Si-Schicht nachgewiesen werden. Zusätzlich zu den aktuellen Konzentrationsverhältnissen *nach* Beschichtung der zweiten Si-Schicht ist auch das Konzentrationsprofil *davor* eingezeichnet. Die Normierung beider Profile erfolgte auf den Tiefenwert der Substratoberfläche. Der Vergleich beider Verteilungen zeigt, dass die Eindringtiefe der auftreffenden Si-Teilchen in die bereits abgeschiedene Mo-Schicht rund 2,2 nm beträgt: Mo-Atome bis zu dieser Tiefe werden durch Stoßprozesse in die aufwachsende Si-Schicht umgeordnet. Der Bereich der ursprünglichen Oberfläche mit Mo-Konzentrationen von nahezu 100 % vor dem Start der zweiten Si-Abscheidung weist nach der Si-Beschichtung eine Mo-Konzentration von rund 30 % und eine Si-Konzentration von rund 70 % auf. Diese Betrachtung zeigt, dass durch den Beschuss mit Si-Teilchen eine signifikante Veränderung der atomaren Zusammensetzung der Grenzfläche Si-auf-Mo erfolgt.

Im Gegensatz dazu zeigt sich nach der Abscheidung der Siliziumschichten, dass die Si-Konzentration an der Oberfläche nur bei ungefähr 70 % liegt und erst durch den nachfolgenden Beschuss mit Mo-Teilchen die maximale Si-Konzentration von 80 % in der Multischicht erreicht wird. Zur Verdeutlichung der Veränderungen, die durch die Abscheidung von Molybdän auf der bestehenden Multischicht auftreten, wurden im fünften Rechenschritt in Abb. 5.1 die Konzentrationsprofile *vor* und *nach* der Abscheidung der dritten Mo-Schicht im gleichen Diagramm dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass die auftreffenden Mo-Teilchen bevorzugt die leichteren Si-Teilchen des ursprünglich oberflächennahen Bereichs in tiefere Regionen und damit in den Spacer der Multischicht stoßen. Im Gegensatz dazu werden die nach der zweiten Si-Beschichtung im Spacer befindlichen Mo-Teilchen bevorzugt in Rückwärtsrichtung, d. h. in die aufwachsende Mo-Schicht gestoßen. Die Eindringtiefe der auftreffenden Mo-Teilchen beträgt dabei rund 3,2 nm und ist um 1 nm größer als die der Si-Teilchen in die Mo-Schicht.

Weiterhin ergibt die Analyse der in Abb. 5.1 dargestellten Berechnungen, dass die sich ausbildende Multischicht eine zu geringe Periodendicke aufweist. Statt der anvisierten 7,0 nm werden nur 5,85 nm ermittelt. Somit muss bei

der Multischichtabscheidung mit mittleren Teilchenenergien von 100 eV mit deutlichen Rücksputtereffekten gerechnet werden.

Da sich keine reinen Mo- und Si-Schichten ausbilden, ist die Analyse der Einzelschichten nicht unmittelbar möglich. Es muss eine willkürliche Festlegung getroffen werden, ab welcher Atomkonzentration eine Schicht als Spacer oder Absorber gezählt wird. Im Idealfall einer unendlich scharfen Grenzfläche und ohne Rücksputtern sollten sich Einzelschichtdicken von $d_{\text{Absorber}} = d_{\text{Mo}} = 2,8 \text{ nm}$ und $d_{\text{Spacer}} = d_{\text{Si}} = 4,2 \text{ nm}$ ergeben. Wenn die willkürliche Grenze so gesetzt wird, dass die Molybdän- und Siliziumkonzentrationen in den Absorber- und Spacerschichten mindestens $2/3$ betragen, erhält man folgende Einzelschichtdicken¹⁰:

- $d_{\text{Absorber}} = 1,92 \text{ nm}$,
- $d_{\text{Spacer}} = 1,80 \text{ nm}$,
- $d_{\text{Absorber-auf-Spacer}} = 0,85 \text{ nm}$ und
- $d_{\text{Spacer-auf-Absorber}} = 1,17 \text{ nm}$.

Unabhängig von der willkürlichen Festlegung der Schwelle, ab der die Schichten als Absorber und Spacer gewertet werden, kann jedoch festgestellt werden, dass die Übergangsschicht Spacer-auf-Absorber die größere Breite aufweist und dass das Schichtdickenverhältnis zu Gunsten des Mo-reichen Absorbers verschoben ist. Die Erklärung für die zuletzt genannte Feststellung ist auch anschaulich klar, da nach der Abscheidung einer Si-Schicht die leichteren Si-Teilchen von den ankommenden schwereren Mo-Teilchen durch Stoßprozesse bevorzugt rückgesputtert werden können. Außerdem ist die Reflexion von Si-Teilchen, die auf eine Mo-Schicht treffen aufgrund der Massenverhältnisse höher als die Reflexion von Mo-Teilchen an einer Si-Schicht.

Zusätzlich zur gerade betrachteten Berechnung mit Teilchenenergien von 100 eV wurde eine weitere mit Teilchenenergien von 10 eV durchgeführt, die qualitativ das ballistische Verhalten der niederenergetischen atomaren Teilchen des Laserplasmas veranschaulichen soll (Abb. 5.2). Es ist erkennbar, dass die Durchmischung der Schichten erwartungsgemäß deutlich geringer ist. Die Atomkonzentrationen sowohl von Silizium als auch von Molybdän erreichen innerhalb der Spacer- und Absorberschichten 100 %. Setzt man erneut den Schwellwert von 66,7 % für die Festlegung von Absorber- und Spacerschichtdicken an, so erhält man folgende Einzeldicken:

- $d_{\text{Absorber}} = 2,28 \text{ nm}$,

¹⁰Naheliegender wäre zunächst auch, die Grenze zwischen Absorber und Spacer auf Mo- und Si-Konzentrationen von 0,5 festzulegen. Dann könnte jedoch keine Aussage zu Übergangsschichtdicken gemacht werden. Daher wurde der Konzentrationswert von $2/3$ als Grenze festgelegt.

- $d_{\text{Spacer}} = 3,58 \text{ nm}$,
- $d_{\text{Absorber-auf-Spacer}} = 0,54 \text{ nm}$ und
- $d_{\text{Spacer-auf-Absorber}} = 0,59 \text{ nm}$.

Die Periodendicke beträgt $6,99 \text{ nm}$, ein Absputtern der Schichten durch den am Substrat ankommenden Teilchenstrom tritt bei diesen Teilchenenergien nicht auf. Die Dicke der Übergangsschichten ist im Vergleich zu oben deutlich geringer. Auch das Verhältnis von Absorberschichtdicke zur Periodendicke bleibt gut erhalten, wenn man die Hälfte jeder Übergangsschicht dem Absorber zuordnet. Insofern sind also Teilchenenergien in der Größenordnung von 10 eV aus ballistischen Gesichtspunkten besser geeignet zur Abscheidung von Mo/Si-Multischichten.

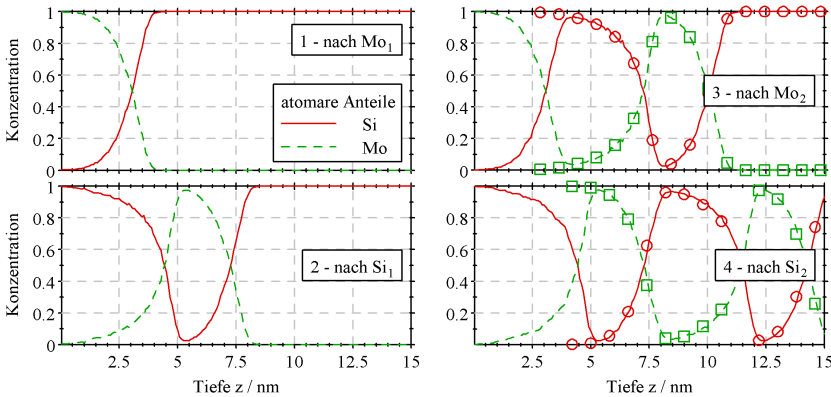


Abb. 5.2. Eine TRIDYN-Berechnung analog zur Abb. 5.1 jedoch mit Teilchenenergien von 10 eV . Im dritten und vierten Rechenschritt sind zum Vergleich die auf die Tiefe der Substratoberfläche bezogenen Konzentrationsprofile des jeweils vorhergehenden Rechenschritts dargestellt (Kreise und Quadrate ohne Punktverbindungslinien)

5.2.1.2 Modellrechnungen zum Mo/C/Si/C-Multischichtsystem

Die Motivation zum Einfügen von C-Barriereschichten in PLD-Mo/Si-Multischichten beruht auf den folgenden Überlegungen:

- Eine diffusionshemmende kohlenstoffhaltige Barriereschicht an den Grenzflächen kann die Interdiffusion von Mo- und Si-Atomen, die mit Teilchenenergien um 10 eV auf das Substrat treffen, verringern.

- Das Einbringen von Kohlenstoff verändert die ballistische Wechselwirkung an den Grenzflächen. Dies könnte positive Auswirkungen sowohl auf die Grenzflächen- als auch auf die Absorber- und Spacerschichtbeschaffenheit haben.

Um die rein ballistischen Auswirkungen des Einfügens von Kohlenstoffzwischen-schichten an den Grenzflächen zu bewerten, wurden zunächst analog zum reinen Mo/Si-Multischichtsystem TRIDYN-Simulationsrechnungen durchgeführt. Die Atomanzahl der auf die Schicht treffenden C-Atome entspricht der Anzahl an C-Atomen, die in einer C-Schicht der Dichte $2,2 \text{ g/cm}^3$ und der Dicke $0,3 \text{ nm}$ enthalten sind. Zur Berechnung dieser Teilchenzahl wurde Gleichung 5.1 von Seite 60 genutzt. Die Zahl der Si- und Mo-Atome wurde proportional um die Anzahl der Atome, die in jeweils $0,3 \text{ nm}$ dicken Si- und Mo-Schichten enthalten sind, verringert.

Die Berechnungen mit Teilchenenergien von 10 eV zeigen erwartungsgemäß, dass sich die Kohlenstoffatome an den darunter liegenden Schichten anlagern. Eine signifikante Implantation und Durchmischung ist nicht feststellbar. Deutlich verändert ist die Situation bei Teilchenenergien von 100 eV . In diesem Fall werden die auftreffenden C-Teilchen in die bereits abgeschiedene Schicht implantiert, was zur Durchmischung und zur Ausbildung von Mischschichten führt. Die Berechnungen zeigen, dass die C-Konzentration an keiner Stelle der Multischicht bis auf Null absinkt. Dennoch ist eine Oszillation der C-Konzentration in Tiefenrichtung der Multischicht erkennbar. Die Konzentrationsmaxima liegen an den Grenzflächen. In Abb. 5.3 ist der Vergleich der Konzentrationsprofile einer Periode von Mo/Si-Multischichten mit und ohne C-Barriereschichten dargestellt (TRIDYN mit 100 eV).

Die erste Feststellung nach der Analyse der Berechnungen mit C-Barriereschichten ist, dass auch in diesem Fall die Periodendicke geringer ist als es die Anzahl der auf das Substrat gerichteten Teilchen erwarten lässt. Es treten auch mit den C-Zwischenschichten die gleichen Rücksputtereffekte auf, wie sie ohne diese Schichten in den Modellrechnungen beobachtet wurden. Allerdings muss diese Aussage mit Vorbehalt betrachtet werden, da das TRIDYN-Modell die Bildung von Molekülen nicht berücksichtigt und es an den Grenzflächen beim Einbau von Kohlenstoff vermutlich zur Karbidbildung kommt. Auch wenn karbidische Phasen mittels Diffraktometrie nicht nachgewiesen werden konnten, liegt jedoch die Vermutung nahe, dass zumindest die Nahordnung der Atome ähnlich der in kristallinen Karbiden ist.

Die zweite Feststellung ist, dass die maximalen Si- und Mo-Konzentrationen von rund 72% in den Multischichten mit Barrieren geringer sind als in denen ohne C-Zwischenschichten. Dies ist unmittelbar verständlich, da bei der ballistischen Modellierung der Beschichtung der atomare Anteil von Mo und Si zugunsten von C verringert wurde.

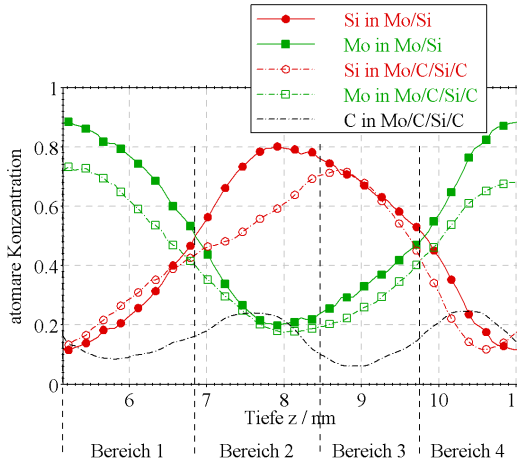


Abb. 5.3. Vergleich von TRIDYN-Simulationsrechnungen zur Schichtausbildung in Mo/Si-Multischichten mit und ohne C-Zwischenschichten und mit Teilchenenergien von 100 eV. Die Bereiche 1 bis 4 wurden anhand charakteristischer Unterschiede der Konzentrationsverhältnisse der drei im Multischichtstapel enthaltenen Atomsorten Mo, Si und C festgelegt

Vergleicht man den Mo-Konzentrationsverlauf beider Multischichtkonfigurationen miteinander, so ist der prinzipielle Verlauf ähnlich. Mit Barrierschichten ist die Mo-Konzentration an allen Positionen in der Multischicht geringer, wobei sich die deutlichste Verringerung am Konzentrationsmaximum in der Absorberschicht zeigt.

Eine deutliche Veränderung im Verlauf des Konzentrationsprofils zeigt sich in den Si-reichen Spacerschichten. Die stärkste Abweichung tritt in dem mit "Bereich 2" gekennzeichneten Gebiet in der Nähe der Grenzflächen Mo-auf-Si auf. Dort ist die Si-Konzentration deutlich verringert, während die Mo-Konzentration im Bereich 2 nur leicht reduziert ist im Vergleich zur reinen Mo/Si-Multischicht. Der wesentliche zusätzliche atomare Beitrag wird durch die eingebrachten C-Atome geliefert. Da die energetisch günstigste Formation dann eingenommen wird, wenn sich Bindungen ausbilden, bei denen Energie frei wird, kann als Hypothese zunächst angenommen werden, dass sich an der Grenzfläche Mo-auf-Si über eine Dicke von zirka 1,5 nm eine Schicht ausbildet, die aus einem Gemisch von amorphem SiC und MoSi₂ besteht. Dass diese sich im Bereich 2 formierende Schicht tatsächlich von der darunterliegenden Si-reichen Spacerschicht unterschieden werden muss, zeigen auch TEM-Untersuchungen an Mo/Si-Multischichten mit C-Barrierschichten, die im nachfolgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Auch in der unmittelbaren Nähe der Grenzfläche Si-auf-Mo ergeben die Modellrechnungen, dass interessante Veränderungen beim Einfügen von C-Zwischenschichten eintreten. Das als "Bereich 3" markierte Gebiet in der Multischicht zeichnet sich dadurch aus, dass das Verhältnis der Konzentrationen von Si und Mo deutlich zugunsten von Silizium verschoben ist. Während die Si-Konzentration nahezu unverändert geblieben ist im Vergleich zur reinen Mo/Si-Multischicht, verringert sich die Mo-Konzentration durch das Einfügen der C-Schicht um rund 7 %. Anstelle der Mo-Atome befinden sich nun C-Atome im Bereich 3. Dies ist vor allem deshalb von Bedeutung, da sich bei der Reflexion von Röntgenstrahlen an der Multischicht stehende Wellenfelder innerhalb des Stapels ausbilden und die Maxima der stehenden Welle genau innerhalb dieses Bereichs liegen (zur Ausbildung des stehenden Wellenfeldes siehe auch Abb. 2.10 auf Seite 25). Eine Verringerung der Absorption wie sie durch die Reduzierung der Mo-Konzentration erreicht wird, wirkt sich gerade in diesem Bereich günstig hinsichtlich der beabsichtigten Steigerung des Reflexionsgrades aus. Zusätzlich bildet sich im Schichtstapel direkt unterhalb dieses Bereiches (in Abb. 5.3 rechts davon) eine mit C-Atomen angereicherte Zwischenschicht aus, die die Interdiffusion von Mo- und Si-Teilchen mit Teilchenenergien um 10 eV reduziert. Als Hypothese wird angenommen, dass diese Zwischenschicht aus amorphem Mo_2C besteht.

Die in der Abb. 5.3 mit "Bereich 1" und "Bereich 4" gekennzeichneten Gebiete innerhalb der Mo-reichen Absorberschicht zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, dass die Mo-Atomkonzentrationen in der Mo/C/Si/C-Multischicht zirka 10-15 % niedriger sind als in der reinen Mo/Si-Multischicht. Dadurch ergibt sich für die Absorberschicht eine geringere Dichte, was aufgrund der geringeren Absorption von EUV-Strahlung vorteilhaft sein kann.

Andererseits bewirkt die Dichterduzierung der Absorberschicht aber auch eine Verringerung des röntgenoptischen Kontrasts zur Spacerschicht. Vor allem im Bereich 1 ist das Absinken der Mo-Konzentration auch mit einer Erhöhung der Si-Konzentration verbunden, was sich nach Modellrechnungen nachteilig auf den maximalen EUV-Reflexionsgrad auswirkt¹¹.

5.2.2 Reale Schichtausbildung bei der PLD von Mo/Si-Multischichten mit Kohlenstoff-Barrierschichten

5.2.2.1 Strukturuntersuchungen

In Experimenten mit Kohlenstoffzwischenschichten an beiden Grenzflächen zeigte sich, dass durch deren Zusatz eine deutliche Verringerung der Perioden-

¹¹Eine Verschiebung der Mo- und Si-Konzentrationsverhältnisse in der gesamten Absorberschicht um 15 % zugunsten von Silizium führt bei gleichzeitiger Reduzierung der Absorberdichte um 10 % zu einer Verringerung des maximalen EUV-Reflexionsgrades um rund 2,5 %.

dickenkontraktion erreicht werden kann. Es wurden Multischichten mit unterschiedlichen C-Schichtdicken ($d_C = 0$, $d_C = 0,37$ nm, $d_C = 0,74$ nm) an beiden Grenzflächen und mit identischen Beschichtungszeiten für Si und Mo hergestellt. Die Bestimmung der Kohlenstoffschichtdicken erfolgte dabei über die Kalibrierung bei der Abscheidung von Einzelschichten. Die reflektometrische Bestimmung von C-Schichtdicken in dieser Größenordnung innerhalb der Multischichten ist nicht mehr möglich. Aus dieser Tatsache resultierend ergibt sich die Fragestellung, wieviele C-Atome tatsächlich in der Multischicht abgeschieden werden. Das Aufwuchsverhalten von Kohlenstoff auf sich selbst, wie es bei der Abscheidung der C-Einzelschichten erfolgt, kann sich vom Aufwuchsverhalten von Kohlenstoff auf Molybdän oder Silizium durchaus unterscheiden. Insofern sind die oben angegebenen Schichtdicken immer mit Bezug auf die beschriebene Dickenbestimmungsmethode zu verwenden. Die realen Verhältnisse innerhalb der Multischicht sind dadurch gekennzeichnet, dass sich erstens Karbidverbindungen bilden und keine reinen C-Schichten vorliegen und dass zweitens die vom Target kommenden C-Teilchen beim Auftreffen auf C-, Si- oder Mo-Schichten unterschiedlichen ballistischen Verhältnissen unterliegen.

Beim Übergang von der reinen Mo/Si-Multischicht zur Multischicht mit C-Barrieren der Dicke 0,37 nm erhöht sich die Periodendicke um rund 1,0 nm. Dies ist 0,26 nm mehr als durch den reinen Zuwachs der zwei Kohlenstoffschichten zu erwarten gewesen wäre. Bei einer weiteren Erhöhung der Kohlenstoffdicke auf $d_C = 0,74$ nm nimmt die Periodendicke dagegen nur noch um die zusätzliche C-Schichtdicke zu. Somit ist dies schon ein Hinweis, dass die Interdiffusion und/oder die Rücksputtereffekte durch den Einbau von C-Barrierschichten verringert sind. Um die Schichtausbildung von Mo/Si-Multischichten mit und ohne Kohlenstoffzwischen-schichten bei der PLD systematisch in Abhängigkeit von der jeweiligen Grenzfläche zu untersuchen, wurden Testschichten folgender Konfigurationen hergestellt:

- P1: Si-Substrat/SiO_x/C_{Grund}/5(Mo/C/Si)
- P2: Si-Substrat/SiO_x/C_{Grund}/5(Mo/Si/C)
- P3: Si-Substrat/SiO_x/C_{Grund}/5(Mo/C/Si/C)

Die C-Grundsichten wurden abgeschieden, um eine vom natürlichen Siliziumoxid unabhängige und klar definierte Unterlage für die Multischichten zu erhalten. Die Abscheidezeiten der Mo- und Si-Schichten sind bei allen drei Konfigurationen identisch und die Dicke der C-Barrierschichten beträgt jeweils 0,73 nm. Schichten dieser drei unterschiedlichen Stapelfolgen wurden mittels Cu-K α -Reflektometrie und TEM charakterisiert.

Die Auswertung der Cu-K α -Reflektometrie gibt unmittelbaren Aufschluss über Periodendicken d_P , Schichtdickenverhältnisse $\Gamma = d_{\text{Absorber}}/d_P$ und mittlere Werte für die Dispersionkonstanten $\bar{\delta}$ der einzelnen Multischichten. Aus

den Peaklagen der Braggpeaks und aus den vorhandenen Auslöschungen spezieller Ordnungen der Braggpeaks wurden die in Tab. 5.1 aufgelisteten Parameter einer Serie von Multischichten unterschiedlicher Konfigurationen ermittelt. Dabei erfolgte die Bestimmung der mittleren Periodendicken dadurch, dass zunächst die Peaklagen der Braggpeaks der ersten bis vierten Ordnung aus den Reflektogrammen bestimmt wurden. Unter Verwendung von Gleichung 2.1 (Seite 9) wurde die mittlere Dispersionskonstante $\bar{\delta}$ dadurch bestimmt, dass die mittlere quadratische Abweichung der aus den vier Reflexionsordnungen bestimmten Periodendicken $d_{P,1}$ bis $d_{P,4}$ minimal wird. Die mittlere Periodendicke ergibt sich schließlich durch Mittelung über $d_{P,1}$ bis $d_{P,4}$. Das Schichtdickenverhältnis Γ wurde anhand der vorhandenen und in der linearen Darstellung in Abb. 5.4 nicht sichtbaren Auslöschungen bzw. Intensitätsunterdrückungen der Bragg-Reflexionspeaks abgeschätzt.

Schichtrauigkeiten wurden bei diesen Untersuchungen zunächst nicht betrachtet, da das vorrangige Ziel darin bestand, Informationen über die Schichtdickenkontraktion in Abhängigkeit von der Position der Kohlenstoff-Barrierschicht zu erhalten. Wie die auf den folgenden Seiten vorgestellten Untersuchungen mittels TEM zeigen, ist die Rauigkeit aller drei Multischichttypen P1 bis P3 vergleichbar. Deutlich unterschiedlich ist jedoch die Ausbildung der Interdiffusionszonen an den einzelnen Grenzflächen (siehe Abb. 5.5 und 5.6).

Tab. 5.1. Zusammenstellung der aus der Cu-K α -Reflektometrie gewonnenen Strukturdaten von Multischichten des Typs P1 bis P3, die identische atomare Anteile von Molybdän und Silizium enthalten. Der für die Periodendicken angegebene Fehler ist mit 0,02 nm deutlich größer als der im Kapitel 4.1 angegebene Fehler für eine Periodendickenmessung. Dies liegt daran, dass die Peaklagenbestimmung im Reflektogramm einer 5-periodigen Multischicht einen höheren Fehler aufweist. Außerdem muss erwähnt werden, dass der hier angegebene Fehler nur zufällige Anteile enthält. Der Fehler für das Schichtdickenverhältnis Γ wurde anhand von Modellrechnungen abgeschätzt, die zeigen, dass eine Veränderung von Γ über die angegebenen Grenzen hinaus zu deutlich von den Messergebnissen verschiedenen Intensitätsverhältnissen führt

Probentyp	d_P [nm]	Γ	d_{Absorber} [nm]
P1	$6,97 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,02$	$\approx 3,5$
P2	$6,13 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$	$\approx 2,0$
P3	$7,93 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,03$	$\approx 2,9$

Der direkte Vergleich der in Abb. 5.4 dargestellten Reflektogramme der Vertreter von P1 und P2 ergibt, dass trotz gleicher nomineller Schichtdicken aller Partner eine deutlich niedrigere Periodendicke bei den P2-Proben festgestellt

wird. Gleichzeitig ist die mittlere Dichte dieser Multischichten höher als die der P1-Proben. Dies kann aus der Lage der Totalreflexionskante abgeleitet werden, die bei den P2-Proben um $\Delta\Theta = 0,012^\circ$ zu höheren Winkeln hin verschoben ist. Weiterhin ist die relative Absorberdicke bei den P2-Proben deutlich kleiner. Zieht man diese beiden experimentellen Befunde in Betracht, ergeben sich zwei mögliche Schlussfolgerungen:

- Die Dichte der Spacerschichten der P2-Proben ist höher als in den P1-Proben.
- Die Dichte der Absorberschichten der P1-Proben ist niedriger als in den P2-Proben.

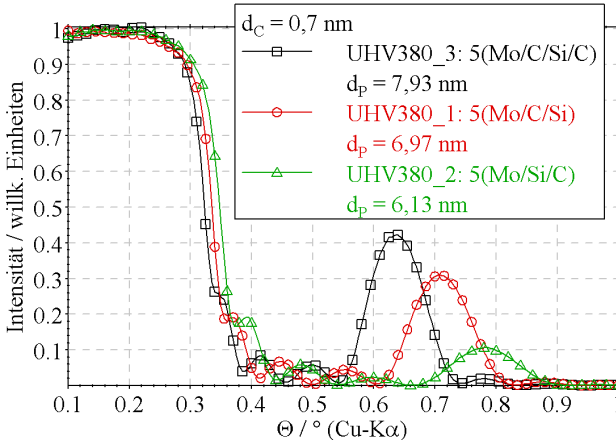


Abb. 5.4. Cu-K α -Reflektogramme von Mo/Si-Multischichten des Typs P1, P2 und P3 ($d_C \approx 0,73$ nm). Die Abscheidezeiten von Mo und Si sind bei allen Proben gleich. Dennoch weisen die Proben UHV380-1 und 2 aufgrund unterschiedlich starker Interdiffusion an den Grenzflächen verschiedene Periodendicken auf. Anhand der Verschiebung der Totalreflexionskanten ist ein deutlicher Dichteunterschied zu erkennen

Da die beim Vergleich der P1- und P2-Proben beobachtete Kontraktion der Schichten einer Vermischung von Mo- und Si-Atomen und einer daraus folgenden dichteren Atompackung verbunden mit Silizidbildung zugeordnet werden kann, ist eine Abschätzung der Dicke der sich ohne Barrierschicht bildenden MoSi $_x$ -Schicht unter Verwendung von Gl. 5.1 (siehe Seite 60) möglich. Wenn man annimmt, dass $x \approx 2$ gilt, kann aus der in einer 1 nm dicken MoSi $_2$ -Schicht enthaltenen Anzahl von Atomen berechnet werden, dass sich bei Separierung der Mo- und Si-Atome in Einzelschichten Dicken von $d_{\text{Mo}} = 0,4$ nm und $d_{\text{Si}} = 1,0$ nm ergeben würden. Dabei wurde außerdem angenommen, dass die Dichten

der einzelnen Schichten den entsprechenden Kompaktmaterialwerten entsprechen. Eine Silizidschicht der Dicke würde unter diesen Voraussetzungen zu einer Periodendickenkontraktion von 0,4 nm führen.

Der Vergleich der Reflektometrie-Ergebnisse der P1- und P2-Proben belegt, dass C-Zwischenschichten an den Grenzflächen Si-auf-Mo eine stärkere Wirkung haben als an den Grenzflächen Mo-auf-Si. Um die durch das Einbringen der C-Barriereschichten verringerte Silizidbildung quantitativ beurteilen zu können, ist der Vergleich der P2-Schichten mit P3-Schichten hilfreich. Aus der um die C-Schichtdicke korrigierten Periodendickendifferenz von P2- und P3-Multischichten von typischerweise 1 nm kann mit obiger Betrachtung abgeschätzt werden, dass sich an der Grenzfläche Si-auf-Mo zusätzlich eine rund 2,5 nm dicke Molybdänsilizidschicht bildet, falls keine Kohlenstoffbarriereschicht an dieser Grenzfläche eingesetzt wird.

Aus dem Vergleich der Periodendicken der P1- und P3-Proben ergibt sich, dass auch an der Grenzfläche Mo-auf-Si eine Periodendickenkontraktion auftritt, falls keine Kohlenstoffbarriere an dieser Grenzfläche eingebaut wird. Der Unterschied der Periodendicken ist mit rund 0,95 nm um 0,25 nm größer als es durch die zusätzliche C-Schicht ($d_C = 0,7$ nm) zu erwarten gewesen wäre. Durch den Einbau von C-Barrieren an den Grenzflächen Mo-auf-Si wird die Periodendickenkontraktion demnach um $\approx 0,25$ nm verringert, d. h. die sich ohne Barrieren zusätzlich ausbildende Molybdänsilizidschichtdicke liegt bei ca. 0,63 nm.

Ergänzend zur Cu-K α -Reflektometrie wurden Vertreter der Probenserien P1 bis P3 auch mittels TEM untersucht (Abb. 5.5 bis 5.7). Diese Untersuchungen bestätigen gut die schon mittels Cu-K α -Reflektometrie ermittelten Ergebnisse. Außerdem werden auch einige der aus TRIDYN-Modellrechnungen vorhergesagten Befunde zur ballistischen Wechselwirkung bei der Schichtabscheidung in den TEM-Aufnahmen experimentell nachgewiesen.

Die TEM-Querschnittsaufnahmen von P1-Proben in Abb. 5.5 lassen sehr glatte und vergleichsweise scharfe Grenzflächen erkennen. Die durch C-Barriereschichten geschützten Grenzflächen Si-auf-Mo weisen einen steilen Konzentrationsgradienten von der Spacer- zur Absorberschicht auf. An der Grenzfläche Mo-auf-Si dagegen bildet sich ein Übergangsbereich Ü1 aus, in dem ein Gemisch von Mo und Si vorliegt.

Die Abscheidung von Molybdän auf der Si-Schicht führt jedoch nicht nur zur Ausbildung der Übergangsschicht Ü1, sondern auch zu einer Erhöhung der Si-Konzentration innerhalb der Mo-reichen Absorberschichten. Das wird beim Vergleich der Absorberschichten A1 und A2 deutlich. Wird Molybdän wie bei A1 direkt auf der C-Grundsicht abgeschieden ergibt sich eine um rund 5 % niedrigere Absorberschichtdicke als wenn Molybdän auf Silizium abgeschieden wird, d. h. Si-Atome werden durch den nachfolgenden Beschuss mit Mo-Teilchen

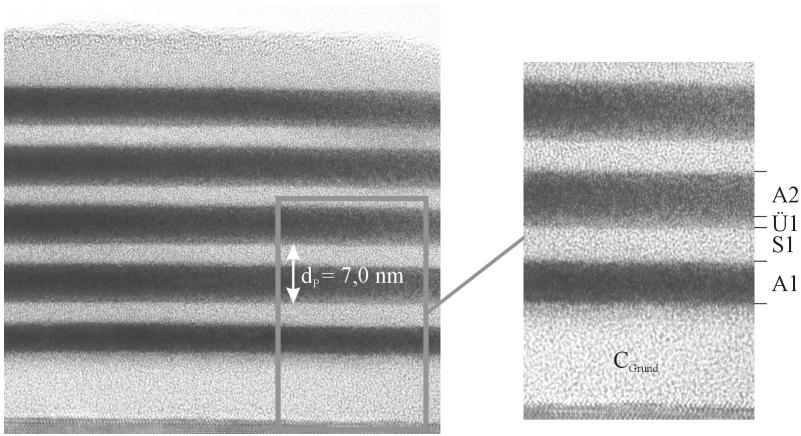


Abb. 5.5. HRTEM-Aufnahme der Probe UHV380-1, einem Vertreter der Stapelkonfiguration P1. Die rechts im vergrößerten Ausschnitt aufgeführten Abkürzungen stehen für Schichtbereiche mit deutlich unterschiedlicher Elektronentransmission: A1 - erste Absorberschicht, die direkt auf der C-Grundsicht abgeschieden wurde, S1 - erste Spacerschicht, Ü1 - Übergangsschicht an der Grenzfläche Absorber-auf-Spacer (α -MoSi₂), A2 - Absorberschicht, die auf der gleichen Unterlage wie alle restlichen Absorberschichten abgeschieden wurde

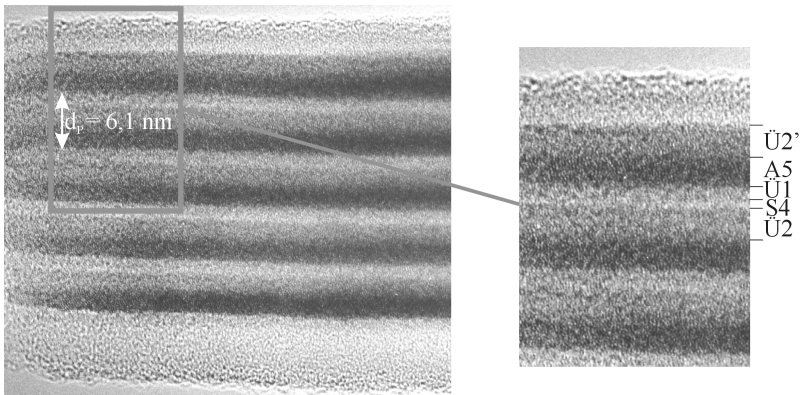


Abb. 5.6. HRTEM-Aufnahme der Probe UHV380-2, einem Vertreter der Stapelkonfiguration P2. Die rechts im vergrößerten Ausschnitt aufgeführten Abkürzungen stehen für Schichtbereiche mit deutlich unterschiedlicher Elektronentransmission: Ü2 - Übergangsschicht an der Grenzfläche Spacer-auf-Absorber (α -MoSi₂-Si-Gemisch), S4 - Spacerschicht, Ü1 - Übergangsschicht an der Grenzfläche Absorber-auf-Spacer (SiC-MoSi_x-Gemisch), A5 - Absorberschicht, Ü2' - Übergangsschicht an der Grenzfläche Spacer-auf-Absorber, wenn anschließend kein Molybdän abgeschieden wird

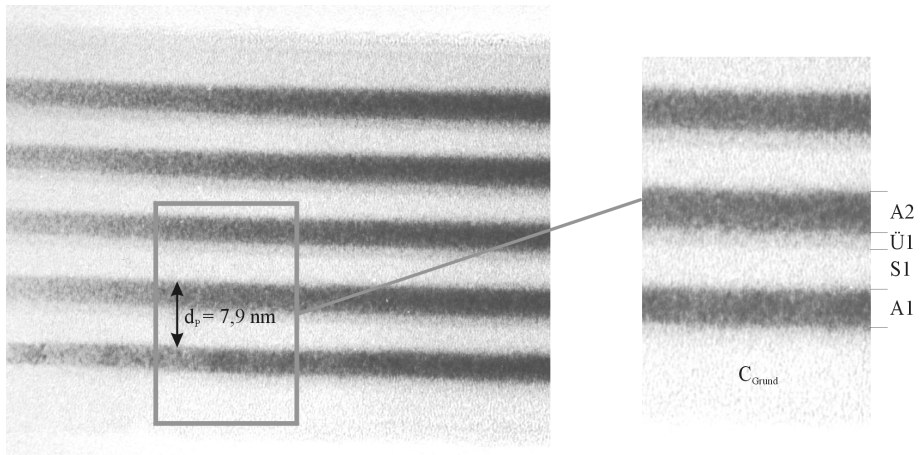


Abb. 5.7. HRTEM-Aufnahme der Probe UHV380-3, einem Vertreter der Stapelkonfiguration P3. Die rechts im vergrößerten Ausschnitt aufgeführten Abkürzungen stehen für Schichtbereiche mit deutlich unterschiedlicher Elektronentransmission: A1 - erste Absorberschicht, die direkt auf der C-Grundsicht abgeschieden wurde, S1 - erste Spacerschicht, Ü1 - Übergangsschicht an der Grenzfläche Absorber-auf-Spacer (SiC-MoSi_x -Gemisch), A2 - Absorberschicht, die auf der gleichen Unterlage wie alle restlichen Absorberschichten abgeschieden wurde

aus den Spacerschichten in die aufwachsenden Übergangs- und Absorberschichten gestoßen. Ein weiterer Beleg für obige Behauptung ist die Tatsache, dass die Absorption und damit der Mo-Anteil in der A2-Schicht geringer als in der A1-Schicht ist, da die Absorberschicht A2 in der TEM-Aufnahme einen helleren Grauton aufweist als die A1-Schicht. Die mittels Cu-K α -Reflektometrie bestimmte Absorberdicke von 3,5 nm ($\Gamma = 0,5$) stimmt gut mit der Dicke der A2-Schicht überein. Für den Röntgenstrahl wirkt die Übergangsschicht Ü1 folglich als Spacer, d. h. die röntgenoptischen Konstanten von Ü1 korrespondieren stärker mit den Daten der Spacerschicht.

In den TEM-Aufnahmen der P2-Proben wird eine deutlich andere Schichtstruktur als in den P1-Proben festgestellt (Abb. 5.6). Die mittels Cu-K α -Reflektometrie ermittelte Absorberschichtdicke von 2,0 nm entspricht ungefähr der Schichtdicke des in der Abb. 5.6 mit A5 gekennzeichneten Schichtbereichs. Die reflektometrisch als Spacer erscheinende Schicht ist jedoch in Tiefenrichtung der Multischicht inhomogen. Zunächst zeigen die TEM-Aufnahmen einen breiten Übergangsbereich Ü2 an der kohlenstofffreien Grenzfläche, der aus einem Gemisch aus Mo- und Si-Atomen besteht. Als Hypothese wird angenommen, dass dieses Gemisch aus a-MoSi₂ und a-Si besteht. Sich anschließend an die Zone Ü2 bildet sich ein schmaler Bereich aus, der in den TEM-Aufnahmen heller als der Rest erscheint und in dem die Si-Konzentration am höchsten sein muss.

Auch der Übergang Absorber-auf-Spacer ist trotz der eingebrachten C-Barrierschichten nicht so scharf, wie es bei den P1-Proben an der Grenzfläche mit Zwischenschicht zu beobachten war. Vielmehr bildet sich eine Schicht Ü1 aus, die höhere Absorption als die Spacerschicht S4 aufweist.

Weiterhin ergibt der Vergleich der untersten Absorberschicht A1 mit den restlichen Absorberschichten, dass die Mo-Konzentration von A1 höher sein muss, da diese Schicht einen dunkleren Grauton aufweist als die anderen Absorberschichten. Im Unterschied zu den P1-Proben ist hier jedoch kein Dickenunterschied zwischen A1 und den restlichen Absorberschichten feststellbar. Die Vermutung ist, dass beim Beschuss der Si-Schichten mit Mo-Teilchen trotz der C-Barrierschichten Silizium- und/oder Kohlenstoffatome in den aufwachsenden Mo-Schichten eingebaut werden. Die Anzahl ist aber vermutlich geringer als wenn an dieser Grenzfläche keine C-Zwischenschicht eingebaut ist.

Trotz der hinsichtlich der röntgenoptischen Eignung ungünstigen Schichtausbildung der P2-Schichten geben die TEM-Bilder wertvolle Informationen, die vor allem die Nützlichkeit der TRIDYN-Rechnungen veranschaulichen. Im Folgenden werden drei Argumente für die gute Übereinstimmung des realen Schichtwachstums mit den Voraussagen durch die TRIDYN-Simulationen erläutert.

1. *Argument:* Vergleicht man jeweils die barriereschichtfreien Grenzflächen der P1- und P2-Proben, so ist eine deutlich stärkere Durchmischung bei den P2-Proben feststellbar. Die Aussage der TRIDYN-Rechnungen, dass gerade bei der Abscheidung von Silizium auf Molybdän eine deutliche Durchmischung von Mo und Si-Atomen erfolgt, bestätigt genau diese Tatsache.

2. *Argument:* Auch der Effekt, dass die Abscheidung von Molybdän auf einer mit Molybdän angereicherten Spacerschicht zu einer Erhöhung der Si-Konzentration im Spacer führt, ist experimentell nachweisbar. Dazu müssen lediglich die letzten beiden Perioden der P2-Proben miteinander verglichen werden. Daraus folgt, dass die Übergangsschichten $\ddot{U}2$ und $\ddot{U}2'$ nicht vollkommen identisch sind. Der mittlere Grauwert der obersten Übergangsschicht $\ddot{U}2'$ ist auf einer Skala der insgesamt in der Aufnahme enthaltenen Grauwerte von 55 bis 255 um 7 Einheiten dunkler. Auf diese Skala bezogen, ist $\ddot{U}2'$ also um 3,5 % dunkler¹².

3. *Argument:* Die Beobachtung, dass sich trotz Barriereschicht an der Grenzfläche Mo-auf-Si eine Übergangsschicht $\ddot{U}1$ ausbildet, lässt sich zwanglos mit den TRIDYN-Rechnungen in Einklang bringen. Wie die Rechnungen ergeben haben, bildet sich beim Einbau von Kohlenstoff an dieser Grenzfläche ein im Vergleich zum reinen Mo/Si-System deutlich veränderter Bereich mit reduzierter Si-Konzentration und hoher C-Konzentration aus. In Abb. 5.3 auf Seite 66 wurde dies als Bereich 2 gekennzeichnet. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass $\ddot{U}1$ vorrangig durch die ballistischen Randbedingungen zustande kommt.

Die TEM-Aufnahmen der P3-Proben, bei denen beide Grenzflächen mit C-Barriereschichten versehen sind, bestätigen die bereits zu den P1- und P2-Proben getroffenen Aussagen (Abb. 5.7). Bei diesen Proben bildet sich ein Dreischichtsystem aus, wobei die Zwischenschicht an der Grenzfläche Mo-auf-Si entsteht (Abb. 5.7). Es zeigt sich vom Stapelaufbau her ein ähnliches Bild wie bei den P1-Proben. Allerdings sind die Schichtdicken unterschiedlich. Trotz gleicher Mengen abgeschiedener Mo-Atome in beiden Proben ist die Absorberdicke bei den P3-Proben geringer als bei den P1-Proben. Bei den P3-Proben beträgt die Absorberschichtdicke rund 2,9 nm, was sehr nahe an der Zielschichtdicke von 2,8 nm liegt. Dies bestätigt die oben bereits genannte Vermutung, dass ohne C-Zwischenschichten an den Mo-auf-Si-Grenzflächen ein stärkeres Rückstoßen von Si-Atomen in die aufwachsende Absorberschicht auftritt, wodurch diese dicker und weniger dicht wird.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen mittels Cu-K α -Reflektometrie und TEM zeigen, dass der Einsatz von C-Barriereschichten an den Übergängen

¹²Die Bestimmung der Grauwerte erfolgte jeweils an drei verschiedenen Schichtausschnitten der zwei benachbarten Perioden. Der angegebene Wert ist ein Mittelwert. Auch eine Veränderung der Dicke des durchstrahlten Querschnittspräparats sollte nicht die Ursache für den beobachteten Effekt sein, da die Dicke in Richtung der Multischichtoberfläche gewöhnlich eher abnimmt.

Si-auf-Mo zwingend notwendig ist, um scharfe Grenzflächen zu realisieren. Dagegen bleibt offen, ob auch an den anderen Grenzflächen, Mo-auf-Si, Barrierschichten eingefügt werden müssen, um den maximalen EUV-Reflexionsgrad zu erhalten. Es wurde zwar auch an den Grenzflächen Mo-auf-Si eine Periodendickenkontraktion festgestellt, falls keine Barrierschicht im Stapel enthalten ist. Jedoch muss die Bildung der MoSi_x -Übergangsschicht für die EUV-Reflexion nicht ungünstiger sein als der Einbau der C-Schicht. Eine abschließende Beurteilung kann nur durch direkte Messung des EUV-Reflexionsgrades vorgenommen werden. Folglich wurden 40-periodige Multischichten des Typs P1 und P3 mit C-Barrierschichtdicken zwischen 0,3 und 0,5 nm hergestellt und mittels EUV-Reflektometrie vermessen. Aus den Unterschieden des Reflexionsgrades der einzelnen Proben, die im Bereich von rund 10 % liegen (Abb. 5.8), folgt, dass der Einbau von Barrierschichten auch an der Grenzfläche Mo-auf-Si notwendig ist. Alle weiteren Untersuchungen dieser Arbeit wurden daher mit der Multischichtkonfiguration P3 ausgeführt.

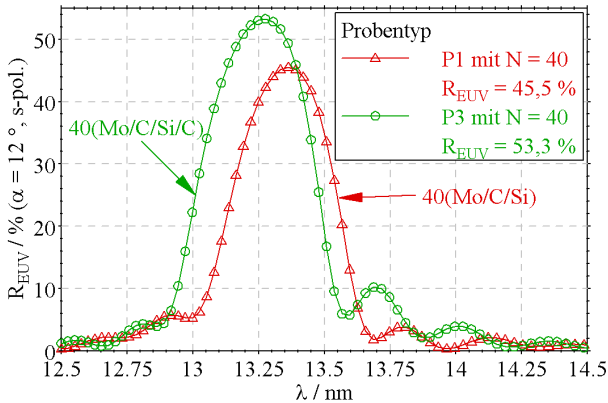


Abb. 5.8. Vergleich typischer von der PTB bei BESSY1 vermessener EUV-Reflexionsgrade von Proben der Typen P1 und P3 mit einer Periodenanzahl von $N = 40$. Der deutliche Unterschied im Reflexionsgrad zeigt, dass die Interdiffusion von Molybdän und Silizium auch an der Grenzfläche Mo-auf-Si durch das Einfügen einer C-Barrierschicht verringert werden kann. Die Verschiebung der Peaklagen der Reflexionskurven ergibt sich aus den geringfügig unterschiedlichen Periodendicken der Multischichten, die sich aufgrund der Veränderung der Abscheidebedingungen zwischen den Beschichtungen beider Proben ergeben. Beide Multischichten wurden mit Laserpulsenergien von 2×400 mJ hergestellt

5.2.2.2 Variation der C-Barrierschichtdicke

Die Untersuchungen im vorangegangenen Abschnitt haben klar gezeigt, dass

Kohlenstoffbarriereschichten wirkungsvoll im Mo/Si-Multischichtstapel eingesetzt werden können, um die Grenzflächenqualität zu verbessern. Eine offene Frage ist dabei noch, wie dick die C-Barriereschicht sein muss, um eine effektive Unterdrückung der Interdiffusion der eigentlichen Schichtpartner Mo und Si zu gewährleisten. Dabei gilt es, die aus den theoretischen Betrachtungen folgende Randbedingung zu berücksichtigen, dass im idealen Multischichtstapel (perfekte Grenzflächen, Schicht- und Kompaktmaterialdichte identisch) das Einbringen einer C-Barriereschicht insbesondere an der Grenzfläche Si-auf-Mo zu einer Verschlechterung des Reflexionsgrades führt (siehe Kap. 2 ab Seite 7). Praktisch kann jedoch der Einbau einer Barriereschicht zu einer Verbesserung führen, wenn die Erhöhung des Reflexionsgrades durch die verringerte Interdiffusion von Mo und Si gegenüber der Verminderung, die durch das Einfügen der optisch ungünstigeren Barriereschicht verursacht wird, überwiegt. Letztendlichen Aufschluss über die geeignetste C-Barriereschichtdicke kann nur der experimentelle Test liefern, bei dem Multischichten unter identischen Beschichtungsbedingungen und lediglich mit veränderten Abscheidezeiten der C-Barriereschichten hergestellt und hinsichtlich ihres EUV-Reflexionsgrades vermessen werden.

Derartige Multischichtabscheidungen wurden bei fester Pulsenergie des Lasers von 2×400 mJ durchgeführt. Die Kalibrierung der Anzahl der abgeschiedenen Kohlenstoffatome erfolgte analog zu oben, indem Beschichtungen von C-Einzelschichten durchgeführt und deren Dicken bestimmt wurden. Die Dicken der C-Einzelschichten sind dann ein Maß für die an den Grenzflächen Mo-auf-Si und Si-auf-Mo aufgebrachten C-Atome. Das heißt jedoch noch nicht, dass die Barriereschicht tatsächlich die so bestimmte Dicke hat, da angenommen werden muss, dass der Kohlenstoff der Barriereschicht mit den darunterliegenden Si- und Mo-Schichten reagiert und somit karbidische Barriereschichten vorliegen. Dennoch ist die Abscheiderate wichtig, um die abgeschiedene Menge an Kohlenstoff quantifizieren und reproduzierbar wiederholen zu können. Die in den folgenden Abschnitten angegebene C-Schichtdicke ist jeweils stets die, welche sich beim Vorliegen von reinen C-Schichten als Barriereschicht einstellen würde.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des EUV-Reflexionsgrades von der C-Barriereschichtdicke wurden drei verschiedene Dicken gewählt, für die folgende maximale Werte auftraten (Abb. 5.9):

- $d_C \approx 0,7$ nm (V409): 52,4 %
- $d_C \approx 0,5$ nm (V405): 53,8 %
- $d_C \approx 0,3$ nm (V423): 53,7 %

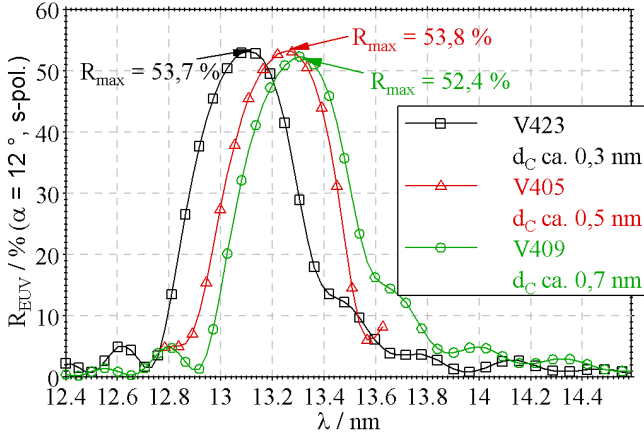


Abb. 5.9. Vergleich der EUV-Reflexionsgrade dreier Proben, die mit unterschiedlich dicken Kohlenstoff-Barrierschichtdicken hergestellt wurden. Die Unterschiede der einzelnen Werte sind gering. Die Verschiebung der Peaklagen ergibt sich aufgrund veränderter Beschichtungsbedingungen, die Periodendickenschwankungen der Multischichten zur Folge haben

Der Vergleich der EUV-Reflexionsgrade der untersuchten Proben zeigt, dass die Barrierschichtdicke von rund 0,7 nm nicht optimal ist. Bei den Multischichten mit geringeren Barrierschichtdicken von 0,3 nm und 0,5 nm sind die Reflexionsgrade mehr als 1 % höher. Die notwendige Barrierewirkung für die Interdiffusion wird also schon bei diesen Schichtdicken erreicht. Eine Erhöhung der C-Dicken führt aufgrund der im Vergleich zu Molybdän und Silizium ungünstigeren röntgenoptischen Konstanten von Kohlenstoff zu einer Verringerung des EUV-Reflexionsgrades. Hinsichtlich der Schichtausbildung zeigt sich auch bei den verringerten Barrierschichtdicken ein ähnliches Verhalten wie bei den im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Versuchen. Ein typisches TEM-Querschnittsbild von Mo/Si-Multischichten mit C-Barrierschichtdicken von $\approx 0,3$ nm ist in Abb. 5.10 dargestellt. Analog zu Abb. 5.7 ist klar die Ausbildung eines Dreischichtsystems mit sehr scharfen und glatten Grenzflächen zu erkennen. Die aus dem TEM-Querschnitt ermittelten relativen Dicken der Absorber-, Spacer- und Übergangsschichten dienen als Startwerte für ein Schichtstrukturmodell für Mo/Si-Multischichten mit C-Barrierschichten an beiden Grenzflächen, die mittels PLD abgeschieden werden (siehe auch Abschnitt 5.10).

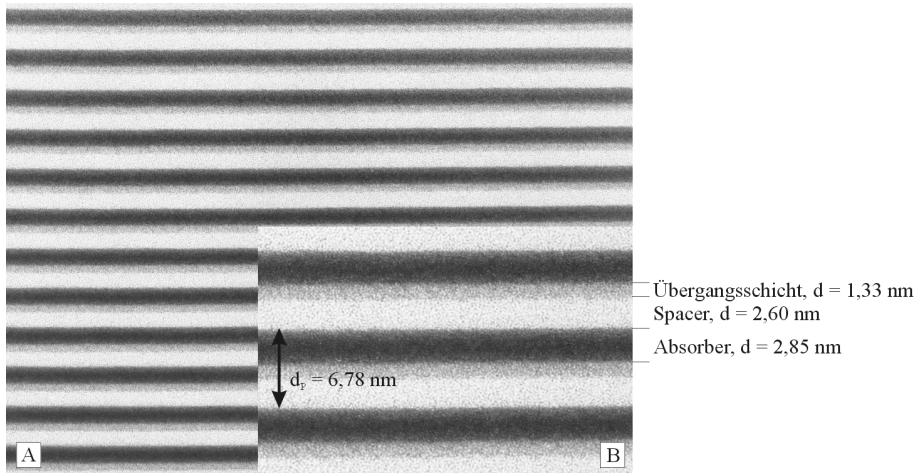


Abb. 5.10. HRTEM-Aufnahme einer typischen Mo/Si-Multischicht mit zirka 0,3 nm dicken C-Barrierschichten an beiden Grenzflächen. A: Übersichtsaufnahme, in der extrem glatte Grenzflächen und eine sehr gute Stapelgleichmäßigkeit erkennbar sind. B: vergrößerter Ausschnitt, der die Ausbildung eines Dreischichtsystems veranschaulicht

5.3 Stabilität des PLD-Prozesses bei der Mo/Si-Multischichtabscheidung

Es wurde bereits im Abschnitt 3.4 erwähnt, dass durch die Bestrahlung des Targets mit dem fokussierten Laserstrahl eine Aufrauung der Oberfläche erfolgt. Diese Veränderung der Targettopographie ist mit einer Veränderung der Ankopplung des Laserstrahls an die Targetoberfläche verbunden, die sich wiederum auf die Abscheiderate auswirkt. Um eine möglichst stabile Teilchenquelle zu erhalten, wird daher eine definierte Aufrauung der Targetoberfläche vorgenommen. Dieser Zustand bleibt auch bei weiterer Ablation eine Zeit lang erhalten und ändert sich erst zu einem kritischen Zeitpunkt, ab dem die Aufrauung stark voranschreitet und die Targetoberfläche erneuert werden muss.

Dennoch findet auch während der stabilen Ablationsphase eine Änderung der Abscheiderate statt. Sie ist jedoch reproduzierbar für jede neue Targetfläche und kann weitgehend kompensiert werden. Die Stärke der auftretenden Drift hängt unter anderem auch vom Targetmaterial ab. Insbesondere für Materialien mit niedrigem Schmelzpunkt wie z. B. Silizium oder Aluminium ist sie besonders stark, da die Targetoberfläche stark und schnell aufraut¹³.

¹³Bei Materialien mit niedrigem Schmelzpunkt ist auch die Dropletbildung besonders stark. Dieser zusätzliche Materialabtrag von der Targetoberfläche führt zur beschleunigten Aufrauung (siehe auch Abschnitt 5.5).

Die Kompensation der Drift der Beschichtungsrate kann erfolgen, indem entweder die Beschichtungszeit von Periode zu Periode nachgeregelt oder der Abstand zwischen Target und Substrat verändert wird. Es hat sich steuerungstechnisch als einfacher herausgestellt, wenn die Substratbewegung streng periodisch beibehalten und nur der Target-Substrat-Abstand geändert wird.

Beim Mo/Si-Multischichtsystem zeigt sich, dass die Abscheiderate im Zeitverlauf abnimmt. Demzufolge wird der Target-Substrat-Abstand pro Periode um wenige μm verringert. Die genauen Werte hängen von den verwendeten Strahlparametern (Fokusgröße, Laserleistung, ...) ab und müssen für jede Einstellung experimentell bestimmt werden. Im Ergebnis der Optimierung ist es auch für Mo/Si-Multischichten möglich, reproduzierbare Einzelschichten mit weitgehend konstanten Dicken in Tiefenrichtung der Multischicht abzuscheiden (Abb. 5.11).

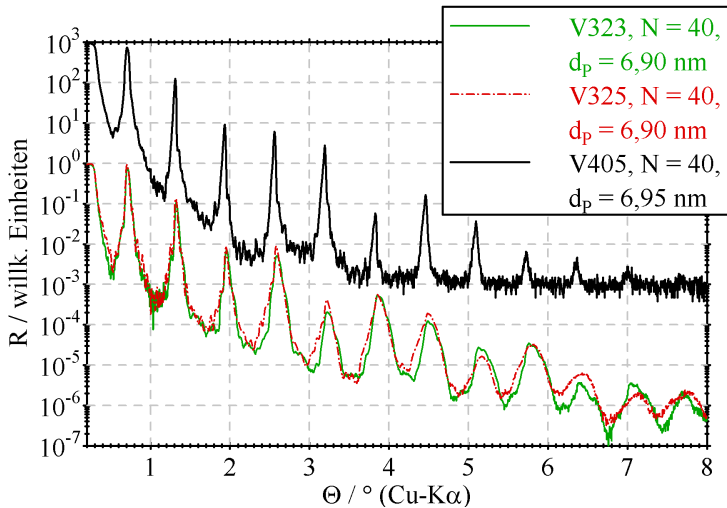


Abb. 5.11. Cu-K α -Reflektogramme von Mo/Si-Multischichten, die mit (V405, oben) und ohne (V323, V325, unten) Driftkorrektur hergestellt wurden. Zusätzlich wurden bei der Herstellung von V405 die Schwankungen der Raumlufttemperatur reduziert, wodurch eine Stabilisierung der Laserstrahleigenschaften erreicht wurde

An den nicht perfekt ausgebildeten Kiessig-Maxima zwischen den Bragg-Reflexionspeaks ist zu erkennen, dass noch statistische Schichtdickenschwankungen in der Größenordnung von rund $0,02 \text{ nm}$ auftreten. Zum Vergleich sind in Abb. 5.11 zwei Reflektogramme von Mo/Si-Multischichten dargestellt, die ohne jegliche Driftkorrektur hergestellt wurden. Es ist deutlich die systematische Drift der Periodendicke anhand der Peakverbreiterung zu erkennen.

Sowohl die Periodendicken der Multischichten als auch die Peakverbreiterungen sind jedoch von einer Beschichtung zur nächsten reproduzierbar, wie der Vergleich von zwei an aufeinanderfolgenden Tagen hergestellten Multischichten zeigt.

5.4 Variation des Schichtdickenverhältnisses Γ

Aus Modellrechnungen kann eindeutig bestimmt werden, welche relative Absorberschichtdicke $\Gamma = d_{\text{Mo}}/d_{\text{P}}$ gewählt werden muss, um maximale EUV-Reflexionsgrade der Mo/Si-Multischichten zu erzielen. Unter der Annahme von Kompaktmaterialdichten und idealen Grenzflächen ergibt sich ein Wert von $\Gamma_{\text{Optimum, Theorie}} = 0,4$. Da sich jedoch in realen Multischichten Abweichungen der Dichten und Grenzflächenübergänge vom angenommenen Idealzustand einstellen, muss experimentell geprüft werden, welches Schichtdickenverhältnis für reale Multischichten den höchsten Reflexionsgrad liefert.

Die Variation des Schichtdickenverhältnisses Γ von 0,3 bis 0,5 kann durch die Beschichtung von gegenläufigen lateralen Schichtdickengradienten der Si- und Mo-Einzelschichten erreicht werden, wobei die Gesamtperiodendicke $d_{\text{P}} = d_{\text{Mo}} + d_{\text{Si}}$ bis auf $\pm 0,1$ nm lateral konstant bleibt. Dies wird durch gezielte Wahl der Substratgeschwindigkeitsprofile während der Si- und Mo-Beschichtung gewährleistet, wobei die drei Stützstellen von $\Gamma = 0,3, 0,4$ und $0,5$ gut mittels Cu-K α -Reflektometrie bestimmt werden können, da bei diesen Schichtdickenverhältnissen charakteristische Auslöschungen von Bragg-Reflexionspeaks auftreten. Die gesamte Beschichtung wurde über eine Länge von 5 cm auf 4"-Si-Wafern durchgeführt (Abb. 5.12).

Die Reflexionsgradmessungen im EUV-Bereich ergeben, dass das Maximum nicht bei $x = 0$ (vgl. Abb. 5.12 und 5.13) gemessen wird, wo nach den Reflektometrie-Ergebnissen mit Cu-K α -Strahlung $\Gamma = 0,4$ ist, sondern bei $x = 5$ mm bis $x = 10$ mm. Der experimentell günstigste Γ -Wert liegt demnach zwischen 0,425 und 0,45 (Abb. 5.13). Dies weicht vom optimalen Γ -Wert von 0,4 für "ideale" Mo/Si-Multischichten mit scharfen Grenzflächen und reinen Einzelschichten ab. Der Grund dafür ist, dass die Absorberschichten (im Idealfall reines Molybdän) innerhalb der Multischicht nicht nur Mo, sondern auch 30-40 Atom-% Silizium enthalten. Dies wurde durch gleichzeitige Anpassung von Simulationen eines Modellschichtsystems an gemessene Cu-K α - und EUV-Reflektogramme nachgewiesen (Abb. 5.26 und 5.27 im Abschnitt 5.10).

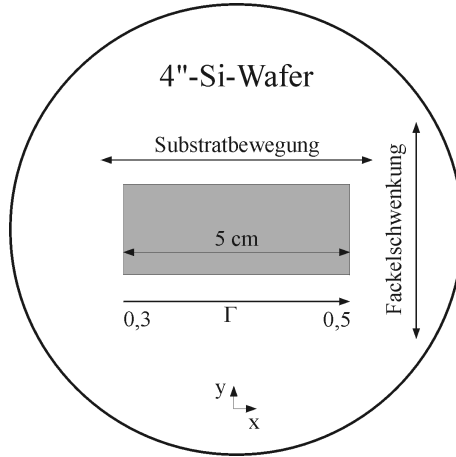


Abb. 5.12. Veranschaulichung des gezielt beschichteten Bereiches (grau) auf den 4"-Si-Wafern zur Optimierung der Abscheideparameter. Der Γ -Gradient verläuft in Substratbewegungsrichtung (x-Richtung). Der Mittelpunkt des Wafers hat die Koordinaten (0,0)

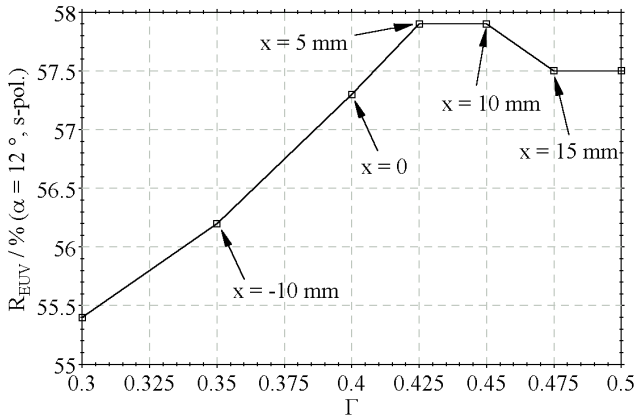


Abb. 5.13. Messung des EUV-Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Substratposition, die sich wiederum einem Γ -Wert zuordnen lässt. Der maximale Wert wird bei Γ -Werten zwischen 0,425 und 0,45 erreicht

5.5 Droplets bei Mo/Si-Multischichten

Ein Problem bei der Schichtabscheidung mittels PLD ist die Dropletbildung, die sich im Rahmen dieser Arbeit vor allem bei der Abscheidung von Silizium bemerkbar macht. Der Anteil der Droplets wird umso größer je mehr die Targetalterung voranschreitet.

Um den Einfluss der Droplets auf die Verringerung des Reflexionsgrades zu untersuchen, wurden zwei Proben mit identischen Beschichtungsparametern hergestellt. Der einzige Unterschied war, dass bei Probe V407 ein schon benutztes Si-Target eingesetzt wurde, wohingegen das bei Probe V409 verwendete Si-Target im unbenutzten Ausgangszustand vorlag. In den lichtmikroskopischen Aufnahmen eines typischen Ausschnitts beider Probenoberflächen ist der Unterschied in der Dropletflächenbelegung zu erkennen (Abb. 5.14 und 5.15). Probe V407 weist einen Dropletflächenanteil von rund 5 % auf, bei Probe V409 liegt dieser Wert unter 1 %.

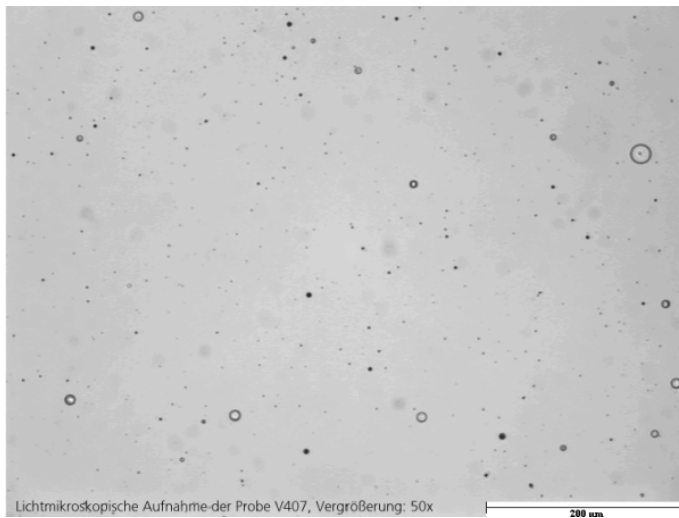


Abb. 5.14. Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe V407 mit einem Dropletflächenanteil von rund 5 %

In Abb. 5.16 ist zu erkennen, dass sich der maximale Reflexionsgrad bei der Proben allerdings im Rahmen der Messunsicherheit nicht unterscheidet. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die Gleichmäßigkeit des Stapelaufbaus bei Probe V407 etwas besser ist als bei Probe V409 und somit die Verluste durch den höheren Dropletanteil kompensiert werden. Die Störung der strengen Stapelregelmäßigkeit zeigt sich im Auftreten einer sogenannten "Schulter"

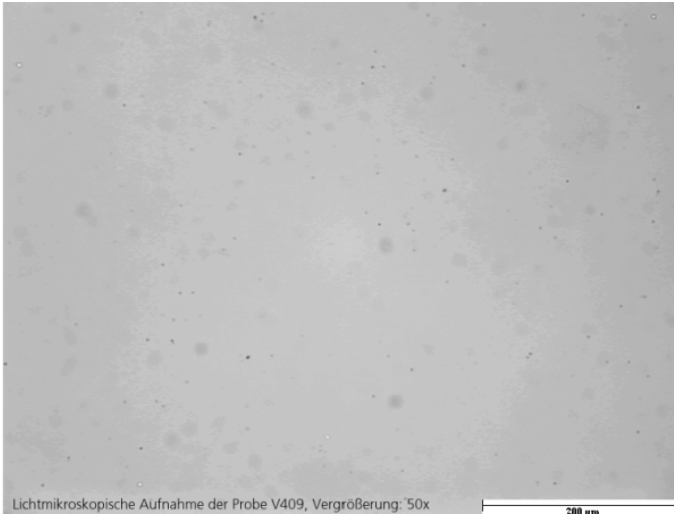


Abb. 5.15. Lichtmikroskopische Aufnahme der Probe V409 mit einem Dropletflächenanteil von $< 1\%$

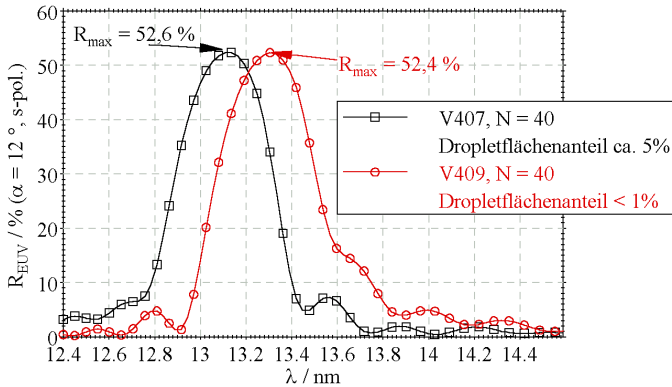


Abb. 5.16. Vergleich des maximalen Reflexionsgrades der Proben V407 und V409, die unterschiedliche Dropletflächenbelegungen aufweisen. Es ist kein signifikanter Unterschied festzustellen. Die Verschiebung der Peaklagen ergibt sich aufgrund veränderter Beschichtungsbedingungen, die Periodendickenschwankungen der Multischichten zur Folge haben

an der rechten Flanke des Reflexionspeaks. Die Ursache für die geringere Regelmäßigkeit der Probe V409 könnte sein, dass die frische Fläche des Si-Targets noch nicht ausreichend "freigeschossen" war, sodass sich noch keine stabilen Abscheideraten für Silizium eingestellt haben.

5.6 Variation der Periodenanzahl

Die theoretischen Betrachtungen zur Abhängigkeit des Reflexionsgrades von der Periodenanzahl zeigen, dass für Mo/Si-Multischichten bei einer Periodenanzahl von $N = 42$ schon 99 % des Reflexionsgrades eines unendlich ausgedehnten Multischichtstapels erreicht werden (Abschnitt 2.3). Falls jedoch die Dichte der Absorberschicht geringer ist als es in den Modellrechnungen angenommen wird, verschiebt sich nicht nur das optimale Γ zu größeren Werten. Auch die Anzahl der Perioden, ab der Sättigung erreicht wird, erhöht sich. Bei einer geringeren Dichte der Absorberschicht wird der eindringende Röntgenstrahl weniger stark geschwächt und kann in tiefere Bereiche der Multischicht eindringen, sodass auch diese noch einen Beitrag zur Gesamtreflexion bringen können.

In Abb. 5.17 ist dargestellt, wie sich der maximale Reflexionsgrad und die Periodendicke $N_{\min}$, ab der die Sättigung eintritt, in Abhängigkeit von der Absorberdichte verhalten. Da die Anpassung von Modellrechnungen an gemessene Cu-K α - und EUV-Reflektogramme Dichtewerte für die Absorberschichten ergeben, die 15-20 % unter den Kompaktmaterialwerten liegen, ist für PLD-präparierte Mo/Si-Multischichten eine Periodenanzahl von mindestens 50 notwendig.

Die experimentellen Untersuchungen der Abhängigkeit des EUV-Reflexionsgrades von der Periodenanzahl zeigen folgendes Ergebnis:

- Übergang von $N = 20$ zu $N = 40$ (V404 -> V405): Steigerung von R um 13 %
- Übergang von $N = 30$ zu $N = 40$ (V420 -> V421): Steigerung von R um 3,5 %
- Übergang von $N = 40$ zu $N = 55$ (V423 -> V424): Steigerung von R um 1,5 %

Wie erwartet zeigt sich, dass beim Übergang von $N = 40$ zu $N = 55$ eine stärkere Erhöhung des Reflexionsgrades auftritt als es bei idealen Mo/Si-Multischichten der Fall wäre. Würde die Absorberschicht aus reinem Mo bestehen, dürfte nur eine Erhöhung um 0,7 % auftreten. Prinzipiell kann nun aus dem veränderten Verhalten $R(N)$, Reflexionsgrad R in Abhängigkeit von der Periodenanzahl N , die Dichte der Absorberschicht abgeschätzt werden. Eine genaue Ermittlung der Dichte ist jedoch deshalb nicht möglich,

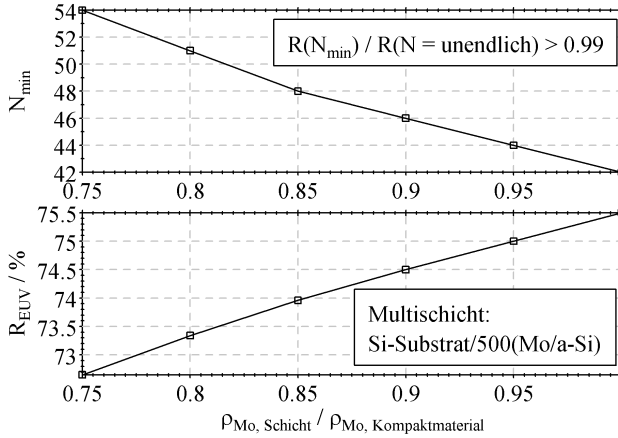


Abb. 5.17. Modellrechnungen zur Abhängigkeit des EUV-Reflexionsgrades und der Sättigungsperiodenanzahl N_{min} von der Absorberdichte

da die Gleichmäßigkeiten der Schichtstapel von V423 und V424 nicht identisch sind. Bei der 55-periodigen Schicht treten etwas stärkere Schwankungen der Periodendicke auf¹⁴, sodass vermutlich sogar ein noch höherer Reflexionsgrad gemessen werden würde, wenn die gleiche Regelmäßigkeit wie bei V423 vorliegt. Daher dient diese Untersuchung auch als weitere Bestätigung dafür, dass die Absorberdichte deutlich verringert ist im Vergleich zur Mo-Kompaktmaterialdichte. Die genauere Bestimmung der einzelnen Schichtparameter erfolgt anhand der Anpassung von Cu-K α - und EUV-Reflektogrammen im Abschnitt 5.10.

5.7 Mo₂C als Absorberschichtmaterial

Aufgrund von ballistischen Effekten und Diffusionsvorgängen kommt es an den Grenzflächen der Mo/Si-Multischichten zur Bildung von röntgenamorphem MoSi_x. Die Bildung dieser Zwischenschichten ist unerwünscht, da sie zur Verringerung des Elektronendichtekontrastes führt und somit den Reflexionsgrad der Multischicht herabsetzt. Es bestand daher die Fragestellung, ob durch die Wahl eines alternativen Absorbermaterials die Ausbildung dieser Übergangsschichten verhindert oder zumindest vermindert werden kann.

Besonders günstig erscheinen dabei Absorbermaterialien, die nicht als reine Elemente sondern als Verbindung vorliegen. Eine Nebenbedingung für die

¹⁴Je mehr Perioden abgeschieden werden, desto schwieriger ist es, die stets auftretende Drift der Abscheideraten zu kompensieren.

Auswahl eines solchen Absorbermaterials ist, dass der theoretisch mögliche Reflexionsgrad nicht deutlich kleiner wird als bei Mo/Si. Ein vielversprechender Kandidat für solch ein Absorbermaterial ist Mo_2C . Der theoretisch mögliche Reflexionsgrad liegt rund 2,4 % unter dem von Mo/Si (Abb. 5.18).

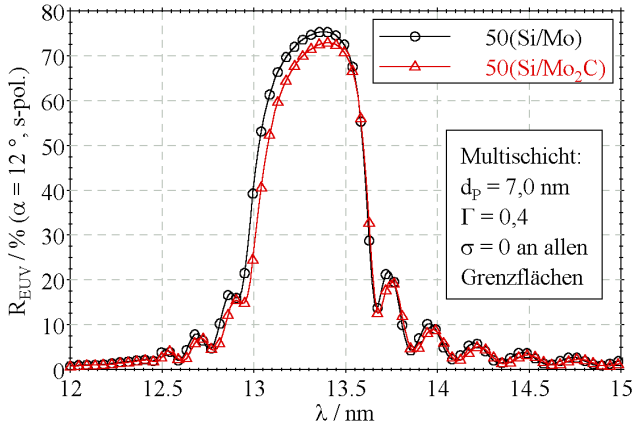


Abb. 5.18. Berechnete EUV-Reflektogramme für Multischichten mit unterschiedlichen Absorbermaterialien. Die maximalen Reflexionsgrade bei einem Einfallswinkel von 12° sind: 50(Mo/a-Si): $R = 75,4\%$ und 50(Mo_2C /a-Si): $R = 73,0\%$

Der Vergleich der hergestellten Multischichten ergibt, dass durch den Einsatz von Mo_2C als Absorbermaterial keine höheren Reflexionsgrade zu erreichen sind, als bei den üblichen Mo/Si-Multischichten mit Kohlenstoffdiffusionsbarrieren zwischen den Einzelschichten (Abb. 5.19). Offenbar findet auch bei Verwendung von Mo_2C eine starke Durchmischung der Schichten statt. Dies liegt auch daran, dass sich kein kristallines Mo_2C ausbildet, dessen Struktur relativ dicht gepackt ist und wo auch alle Bindungen abgesättigt sind. Vielmehr entsteht eine amorphe Schicht mit Fehlstellen, in die die Si-Atome hineindiffundieren können. Insofern unterscheiden sich die Absorbermaterialien Mo und Mo_2C nicht wesentlich voneinander. Es müssten also auch bei Mo_2C zusätzliche Barrierschichten eingebaut werden. Dann kann jedoch auch der aus optischen Gesichtspunkten besser geeignete Absorber Mo verwendet werden.

5.8 Einfluss der Laserpulsenergie auf den EUV-Reflexionsgrad

Die Energie der schichtbildenden Teilchen am Substrat wird vorrangig durch die am Target auftretenden Laserleistungsdichten beeinflusst. Eine Veränderung

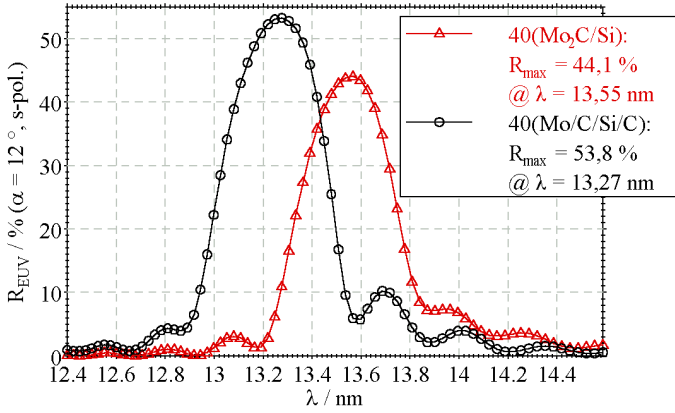


Abb. 5.19. Vergleich der EUV-Reflektogramme zweier Proben, die bei gleichen Ablationsbedingungen aber mit unterschiedlichen Absorbermaterialien hergestellt wurden. Dabei bewirkt die Verwendung von Mo₂C keine Erhöhung des Reflexionsgrades

der Leistungsdichte kann erreicht werden, indem entweder die Fokusgröße oder die Laserstrahlenergie verändert wird. Da die Änderung der Fokusgröße weniger reproduzierbar vorgenommen werden kann, ist die Variation der Laserpulsenergie geeigneter um die Leistungsdichte am Target zu verändern.

Es wurden drei verschiedene Laserpulsenergien (2×400 mJ, 2×275 mJ und 2×200 mJ) eingesetzt. Die jeweils hergestellten 40-periodigen Multischichten wurden anschließend mittels EUV-Reflektometrie untersucht. Es zeigt sich, dass die Laserpulsenergie einen erheblichen Einfluss auf den maximalen Reflexionsgrad hat (Tab. 5.2 und Abb. 5.20):

Tab. 5.2. EUV-Reflexionsgrad in Abhängigkeit von verschiedenen Laserstrahlenergien. Die Laserleistungsdichten wurden unter Annahme der folgenden Daten abgeschätzt: Fokusdurchmesser = 4 mm, Pulsdauer $\tau = 4$ ns. Die mittleren kinetischen Energien der Ionen des Plasmas sollten entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 3.4 zwischen 100 und 200 eV liegen

Probe	Laserstrahlenergie [mJ]	Laserleistungsdichte [W/cm ³]	R _{EUV} [%]
V423	2×400	$6,4 \cdot 10^8$	53,7
V421	2×275	$4,4 \cdot 10^8$	55,0
V414	2×200	$3,2 \cdot 10^8$	58,1

Offensichtlich ist die Durchmischung der Schichten bei geringerer Laserpulsenergie reduziert. Dadurch vergrößert sich der Elektronendichtekontrast zwischen der molybdänreichen Absorberschicht und der siliziumreichen Spacer-schicht. Dies führt zu der beobachteten Erhöhung der Reflexionsgrades bei geringeren Laserleistungsdichten.

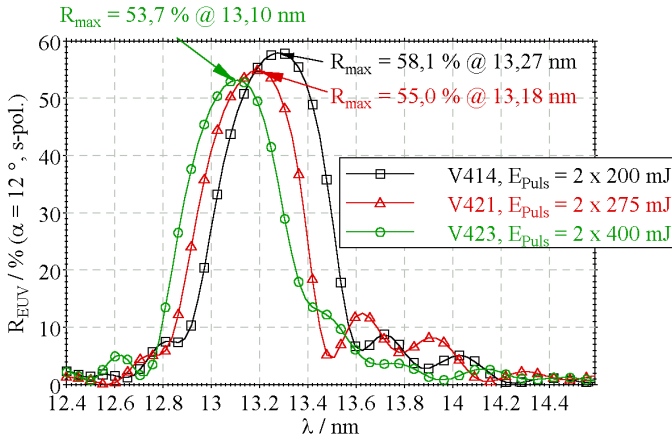


Abb. 5.20. Vergleich der Reflexionskurven dreier Proben, die mit unterschiedlichen Laserpulsenergien hergestellt wurden. Die Erhöhung des Reflexionsgrades bei geringerer Pulsenergie ist deutlich zu erkennen

Ein nachteiliger Effekt bei der Verringerung der Laserleistungsdichte ist, dass die Targetablationsbedingungen instabiler werden, die Aufrauung des Targets geht schneller vonstatten. Weiterhin werden unter diesen Bedingungen insbesondere beim Silizium mehr Droplets ausgelöst.

Das Ziel war es nun, die Leistungsdichte auf dem Target so weit abzusenken, dass gerade noch stabile Ablationsbedingungen vorliegen. Dabei galt es zu berücksichtigen, dass größere Substratflächen Stabilität über größere Zeiträume erfordern als kleinere Proben.

Ausgehend von den Herstellungsparametern von Probe V414 ($E_{\text{Puls}} = 2 \times 200$ mJ) wurde die Leistungsdichte geringfügig verändert, um drastische Änderungen des Ablationsverhaltens zu verhindern. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

- Senkung der Laserleistungsdichte auf den Targets um 5 %:
V539: $N = 40$, $d_P = 6,64$ nm, $R(\alpha = 1,5^\circ, \lambda = 13,0$ nm) = 58,9 %;
- weitere Verringerung der Leistungsdichte um 2 %:
V543: $N = 40$, $d_P = 6,83$ nm, $R(\alpha = 1,5^\circ, \lambda = 13,0$ nm) = 56,6 %;

Die weitere Verringerung der Leistungsdichte führt also nicht zu einer Verbesserung des Reflexionsgrades. Zwei Ursachen werden dafür gesehen: Erstens, dass der Beschichtungsprozess zunehmend instabil wird und die Periodendicke über die 40 oder 50 Perioden hinweg eine Drift aufweist. Zweitens führt die bei geringen Leistungsdichten erhöhte Droplettdichte auf dem Substrat zu röntgenoptischen Verlusten.

In den Abb. 5.21 und 5.22 sind die Cu-K α -Reflektogramme der Proben V539 und V543 gegenübergestellt. Die Drift der Periodendicke über den Schichtstapel hinweg ist bei der Probe V543 in den Bragg-Peaks höherer Ordnungen als auslaufende Schulter zu erkennen. Vermutlich ist es so, dass die Beschichtung zunächst stabil abläuft, ehe ab einem gewissen Zeitpunkt Veränderungen in den Ablationsbedingungen eintreten, sodass die Dicke der folgenden Schichten geringer wird.

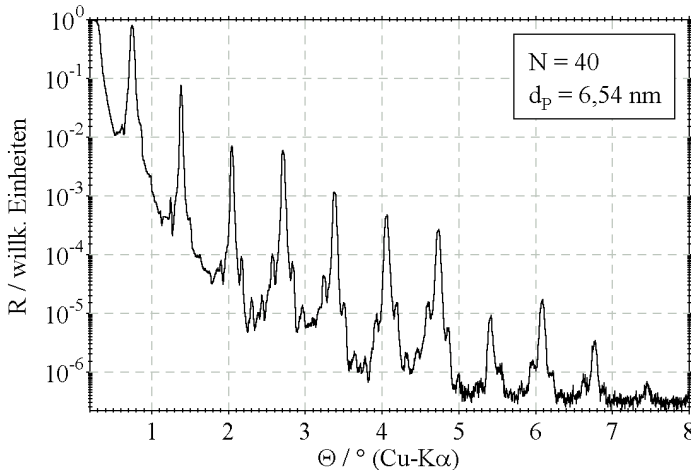


Abb. 5.21. Cu-K α -Reflektogramm der Probe V539. Auch bei geringeren Leistungsdichten lassen sich sehr regelmäßig aufgebaute Schichtstapel herstellen. Dies kann aus der fehlenden Peakverbreiterung der Braggmaxima der höheren Ordnungen abgeleitet werden

Ein weiterer negativer Einfluss auf die Stabilität der Abscheidung kommt daher, dass bei geringen Leistungsdichten die Lasereintrittsfenster der UHV-Kammer vom Laserstrahl nicht mehr gereinigt werden, da die Energie nicht ausreicht, die aufgedampfte Schicht wieder komplett abzutragen. Dies führt zur immer stärkeren Absorption des Laserstrahls durch das Eintrittsfenster und somit zu veränderten Leistungsdichten auf dem Target, die andere Abscheideraten verursachen. Wie das Reflektogramm der Probe V539 zeigt, ist es dennoch möglich, regelmäßig aufgebaute Schichtstapel zu erzeugen. Eine ausreichende run-to-run Stabilität ist für eine Serienbeschichtung jedoch nicht mehr gegeben.

Es muss konstatiert werden, dass eine weitere Verringerung der Leistungsdichte nicht zur erhofften Steigerung des Reflexionsgrades führt, da sowohl die verstärkte Dropletbildung als auch die schlechtere Regelmäßigkeit dem entgegenwirken. Die Dropletbildung könnte verringert werden, indem man größere

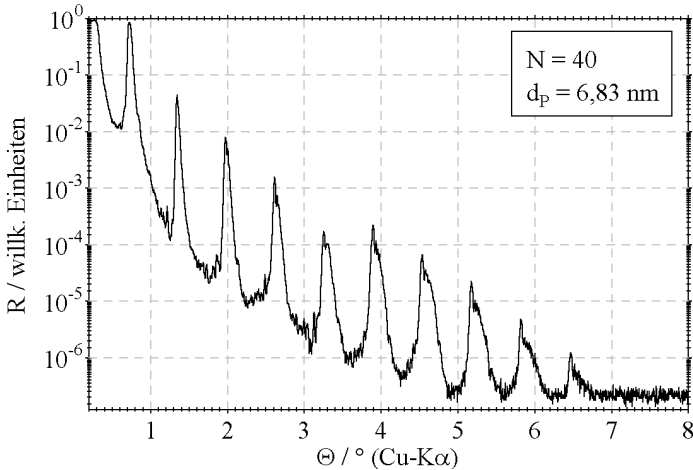


Abb. 5.22. Cu-K α -Reflektogramm der Probe V543. Die Schulter an der rechten Seite der Braggpeaks weist auf eine Drift der Periodendicke über den Multischichtstapel hinweg hin

Targetoberflächen bereitstellt. Dies würde auch die Regelmäßigkeit des Stapels verbessern, da die Targetalterung langsamer abläuft. Außerdem müsste eine Anordnung gefunden werden, bei der auch bei geringen Laserleistungsdichten eine Beschichtung der Eintrittsfenster verhindert wird.

Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass für eine Serienbeschichtung höhere Leistungsdichten eingesetzt werden müssen, um die run-to-run-Stabilität zu gewährleisten.

5.9 Untersuchungen zur Homogenität der Multischichten

Wie schon im Abschnitt 3.4 beschrieben, muss die Homogenität der Schichtdicke in Substratbewegungsrichtung und Fackelschwenkrichtung separat betrachtet werden. Durch geeignete Wahl des Geschwindigkeitsprofils der Substratbewegung wird erreicht, dass die Schichtdicke entlang der x-Richtung (= Substratbewegungsrichtung, siehe Abb. 3.13 auf Seite 48) innerhalb gewisser Fehlergrenzen konstant ist. Die Homogenität in y-Richtung (= Fackelschwenkrichtung) muss durch Anpassung von Targetquerbewegung und Blendenform sichergestellt werden.

Die Homogenitätsuntersuchungen an Proben, die ohne Γ -Gradient und mit sich bewegendem Substrat hergestellt wurden, zeigten, dass starke Schwankungen des Reflexionsgrades in x-Richtung auftreten (Abb. 5.23, Probe V543R)

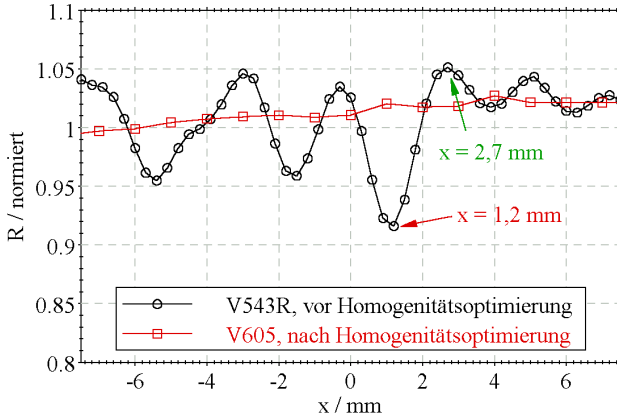


Abb. 5.23. Vergleich der Ortsscans in x-Richtung (= Substratbewegungsrichtung) der Proben V543R und V605. Bei V543R ist deutlich die Auflösung der Fackelschwenkung zu erkennen – Minima und Maxima des Reflexionsgrades wiederholen sich in regelmäßigen Abständen. Durch Verringerung der Abscheiderate und Erhöhung der Anzahl der Fackelschwenkungen wird eine erhebliche Verbesserung der Homogenität erzielt (Multischicht V605)

Der Mittelwert des Reflexionsgrades ist nahezu konstant, wenn man unterschiedliche Probengebiete von V543R betrachtet. Über laterale Bereiche der Größenordnung von 1-2 mm treten jedoch Schwankungen des Reflexionsgrades auf. Der Grund für diese Schwankungen liegt nicht in unterschiedlichen Stapelqualitäten, sondern darin, dass die Periodendicke innerhalb dieser Probengebiete variiert. Das führt zu Verschiebungen der Peaklagen, die sich in den lateralen Ortsscans bei fester Energie und festem Winkel als Schwankungen des Reflexionsgrades äußern. Dies kann verifiziert werden, wenn man sich auf das absolute Minimum und das absolute Maximum der Oszillationen in Abb. 5.23 begibt und an diesen Orten bei festem Winkel einen Energiescan aufnimmt. Es zeigt sich, dass die absolut erreichten Reflexionsgrade innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind (Abb. 5.24), nur die Lage der Peakmaxima unterscheidet sich:

- absolutes Minimum bei $x = 1,2 \text{ mm}$: 56,4 % bei $\lambda = 13,29 \text{ nm}$ und $\alpha = 1,5^\circ$
- absolutes Maximum bei $x = 2,7 \text{ mm}$: 56,93 % bei $\lambda = 13,16 \text{ nm}$ und $\alpha = 1,5^\circ$

Die Verschiebung der Peaklage um rund 0,13 nm entspricht einer Periodendickenänderung von 0,07 nm. Die Ursache für diese Änderung ist der bei der

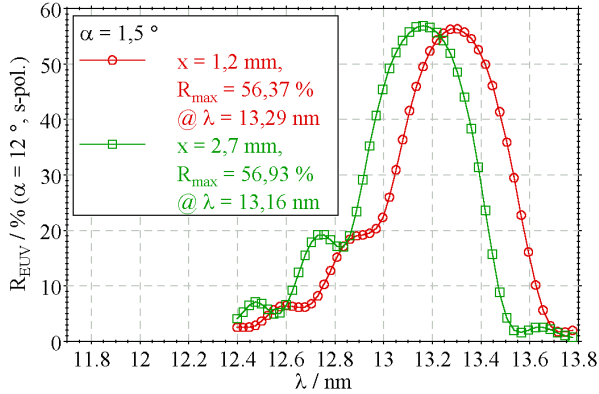


Abb. 5.24. Messung der Reflexionskurven an zwei verschiedenen Orten der Probe V543R. Die beiden Orte bei $x = 1,2 \text{ mm}$ und $x = 2,7 \text{ mm}$ zeichnen sich dadurch aus, dass an ihnen beim Ortsscan minimale und maximale Reflexionsgrade bestimmt wurden (siehe auch Abb. 5.23). Die unterschiedlichen Periodendicken an den beiden Orten sind der Grund für die Schwankungen

PLD stark vorwärts gerichtete Teilchenstrom. Die Schwenkung der Fackel in y -Richtung, die die Homogenität in dieser Richtung verbessert, führt dazu, dass in der dazu senkrechten Richtung x die Schichtdicke geringfügig schwankt je nachdem, ob der Substratpunkt, der sich gerade im Zentrum der Blende befindet, die Fackel auch im Zentrum oder an den Umkehrpunkten der Targetquerbewegung vorfindet. Je größer die Substratgeschwindigkeit in x -Richtung und je größer die Targetauslenkung in y -Richtung ist, desto stärker ist dieser Effekt. Insbesondere für die vergleichsweise dünnen C-Barriereschichten muss die Geschwindigkeit der Substratbewegung in x -Richtung hoch sein, wodurch keine ausreichende Homogenisierung erreicht wird.

Um die Auflösung der Fackelschwenkung zu verhindern, gibt es zwei Möglichkeiten:

- Verringerung der Targetquerauslenkung von $\pm 6 \text{ mm}$ auf $\pm 4 \text{ mm}$ und
- Verringerung der Abscheiderate und Herabsetzung der Substratgeschwindigkeit.

Da die zweite Möglichkeit zur Erhöhung der Beschichtungszeit führt, wurde zunächst versucht, durch Verringerung der Targetauslenkung die Periodendickenschwankungen zu verhindern. Es zeigte sich jedoch, dass diese Maßnahme noch nicht zur gewünschten Schichtdickenhomogenität führt.

Die folgenden Beschichtungsversuche wurden daher mit verringerter Abscheiderate durchgeführt. Zusätzlich wurde bei der Abscheidung der C-Barriereschichten einer der beiden Laserstrahlen abgeschattet, sodass die Abscheiderate für die Barriereschichten halbiert wird. Dadurch kann die Geschwindigkeit der Substratbewegung herabgesetzt und die Anzahl der Fackelschwenkungen erhöht werden. Messungen an einer Probe mit 20 Perioden (V605) zeigten eine deutliche Verbesserung der Homogenität in x-Richtung (Abb. 5.23).

5.10 Schichtstrukturmodell von mittels PLD hergestellten Mo/Si-Multischichten

Aufgrund der großen Zahl unbekannter Parameter ist die Anpassung eines gemessenen Reflektogramms sehr zeitaufwendig und es ist praktisch unmöglich, ein gemessenes Reflektogramm in jeder Einzelheit korrekt durch ein Modell anzupassen.

Wie in Kapitel 2 dargestellt, lässt sich die Periodendicke exakt aus den Reflektometriedaten berechnen. Alle anderen Parameter können nur durch Anpassung des mit Hilfe eines Modells berechneten Reflektogramms an die Messung gewonnen werden. Daher ist es hilfreich, zusätzliche und von der Reflektometrie unabhängige Charakterisierungsverfahren heranzuziehen, um weitere Informationen über den Aufbau der Multischicht zu erhalten. Daher wird das aus den HRTEM-Untersuchungen folgende Ergebnis genutzt, dass typische mittels PLD hergestellte Mo/Si-Multischichten mit C-Barriereschichten ein Dreischichtsystem bilden, wobei die Einzelschichtdicken sich beim optimierten Verhältnis von Absorber- zu Spacerschichtdicke wie folgt verhalten (siehe Abb. 5.10 auf Seite 79): $d_{\text{Absorber}} = 0,420 \cdot d_P$, $d_{\text{Übergangsschicht}} = 0,196 \cdot d_P$ und $d_{\text{Spacer}} = 0,383 \cdot d_P$.

Mit der Kenntnis von d_P aus der Cu-K α -Reflektometrie sind alle Einzelschichtdicken bekannt. Es mussten somit "nur" noch die optischen Parameter der jeweiligen Einzelschichten bestimmt werden. Dies geschah durch gleichzeitige Anpassung der EUV- und der Cu-K α -Reflektogramme. Dabei wurde vorausgesetzt, dass die Zusammensetzung der Übergangsschicht der von MoSi₂ entspricht. Diese Voraussetzung kann nicht unmittelbar überprüft werden. Es erscheint jedoch plausibel, diese Annahme zu treffen, da MoSi₂ eine stabile chemische Verbindung ist und damit vermutlich die Nahordnung innerhalb der Übergangsschicht der von MoSi₂ ähnelt. Als unterstützendes Argument kommt hinzu, dass auch bei magnetrongesputterten Multischichten diese Nahordnung innerhalb der Übergangsschichten beobachtet wird [92]. Außerdem wurden die C-Barriereschichten im Modell vernachlässigt. Zum einen ist die C-Konzentration im gesamten Stapel deutlich geringer als die von Mo und Si

und zum zweiten kann für Cu-K α -Strahlung ohnehin nicht zwischen Si und C unterschieden werden, da die optischen Konstanten sehr ähnlich sind.

Unter Verwendung des Softwarepaketes IMD [16] wurde das in Tab. 5.3 und Abb. 5.25 dargestellte Multischichtmodell herausgearbeitet. Die Vergleiche der mit diesem Schichtstrukturmodell berechneten Reflektogramme und den gemessenen sind in Abb. 5.26 und 5.27 dargestellt.

Tab. 5.3. Schichtparameter, die aus der Anpassung von Cu-K α - und EUV-Reflektogrammen von mittels PLD hergestellten Mo/Si-Multischichten mit rund 0,3 nm dicken C-Barrierschichten an beiden Grenzflächen folgen. Der C-Anteil wurde im Modell vernachlässigt, da er zwar in seiner Wirkung auf die Interdiffusionsunterdrückung von Molybdän und Silizium sehr wichtig ist, röntgenoptisch jedoch aufgrund der geringen Konzentration und der schlechten Unterscheidbarkeit von Silizium vernachlässigt werden kann

Schichtmaterial	d [nm]	ρ [g/cm ³]	σ [nm]
Si-Substrat		2,33	0,15
SiO _x	2,6	2,19	0,2
C _{Grund}	2,5	2,2	0,25
Mo _{0,70} Si _{0,30}	2,85	8,1	0,20
Si _{0,93} Mo _{0,07}	2,60	2,4	0,20
MoSi ₂	1,33	5,3	0,63

Bei der Anpassung des EUV-Reflektogramms wurde berücksichtigt, dass rund 5 % der Oberfläche durch Droplets belegt sind und somit nicht zur Reflexion beitragen. Ohne Droplets würde die Multischicht absolut ca. 3 % mehr reflektieren¹⁵.

Als Maß für die Güte der Anpassung des Cu-K α -Reflektogramms kann nur der visuelle Eindruck herangezogen werden. Wesentliche Punkte, denen bei der Anpassung Aufmerksamkeit geschenkt werden muss, sind die Übereinstimmung des Winkels der Totalreflexionskante, die Beibehaltung der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Bragg-Reflexionsordnungen im Vergleich zur Messung und die Übereinstimmung des Abfalls der Intensitäten der höheren Reflexionsordnungen. Da es kein eindeutiges Kriterium gibt, wann eine Anpassung besser als eine zweite ist, sind die Fehler der frei wählbaren Parameter der Dichten und der Rauigkeiten relativ groß. Aufgrund der durchgeführten Berechnung wurde abgeschätzt, dass die einzelnen Dichtewerte für die Mo-reichen Absorberschichten und die Si-reichen Spacerschichten mit einer Unsicherheit von $\approx 10\%$ zu versehen sind. Die Dichten für Substrat, Siliziumoxid,

¹⁵Wenn der Reflexionsgrad der Multischicht ohne "blinde" Bereiche auf der Oberfläche typischerweise bei $R = 60\% = 0,60$ liegt und 5 % der Oberfläche nicht zur Reflexion beitragen, gibt es also einen dropletbedingten Reflexionsverlust von absolut $0,05 \cdot 0,60 = 0,03 = 3\%$.

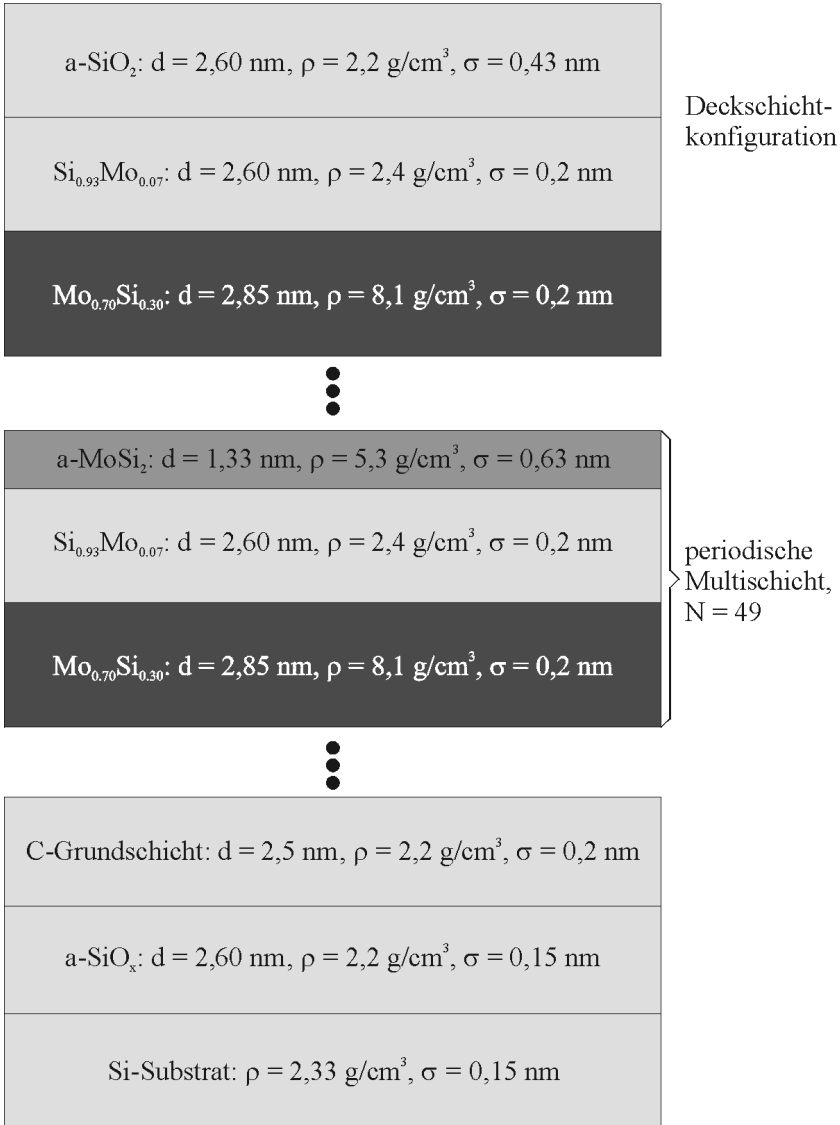


Abb. 5.25. Schichtstrukturmodell für Mo/Si-Multischichten, hergestellt mittels PLD. Die aus den TEM-Aufnahmen bestimmten Dicken der einzelnen Schichten wurden bei der Anpassung dieses Modells an die Messkurven konstant gehalten. Lediglich die optischen Parameter, die durch die Dichten und die Zusammensetzungen der einzelnen Schichten bestimmt sind, wurden variiert. Außerdem wurden auch die 0,3 nm dicken C-Barrierschichten vernachlässigt

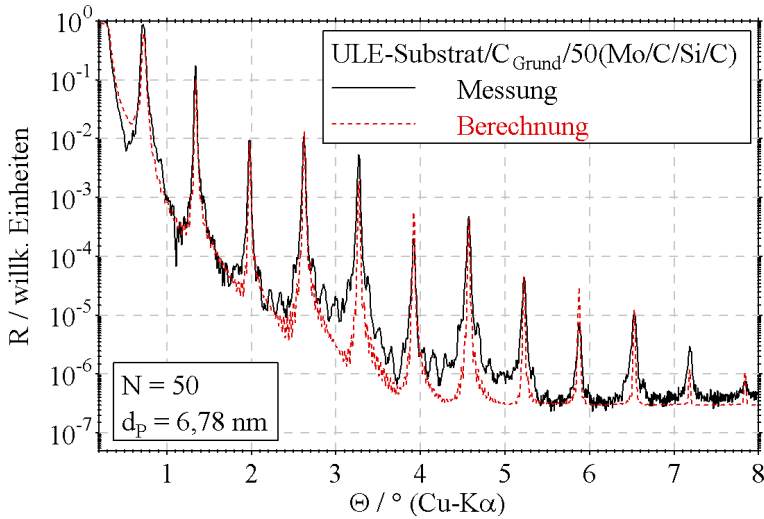


Abb. 5.26. Vergleich von gemessenem und mit dem oben angegebenen Modellschichtsystem berechneten Cu-K α -Reflektogramm für eine typische PLD-Mo/Si-Multischicht mit C-Barrierschichten an beiden Grenzflächen

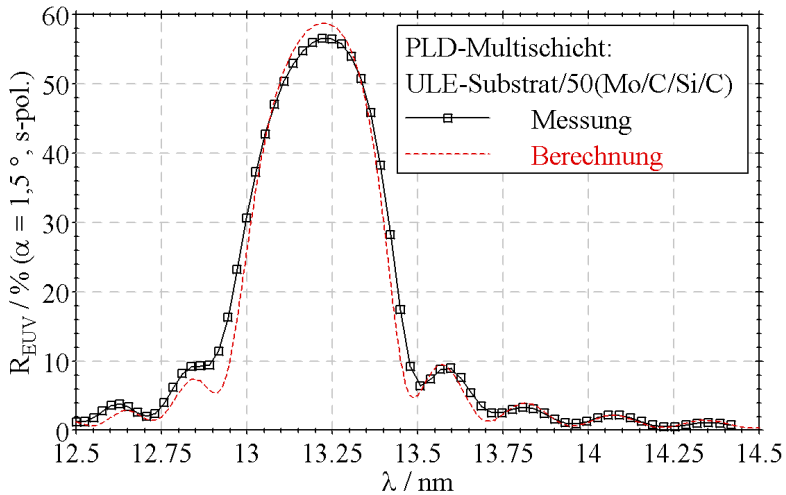


Abb. 5.27. Vergleich von gemessenem und mit dem oben angegebenen Modellschichtsystem berechneten EUV-Reflektogramm für eine typische PLD-Mo/Si-Multischicht mit C-Barrierschichten an beiden Grenzflächen

C-Schichten und Molybdänsilizidschicht wurden unverändert zu den jeweiligen Kompaktmaterialwerten beibehalten. Die Unsicherheiten der Rauigkeiten der Schichten innerhalb der Multischichten wurden mit 10 % abgeschätzt, die der Deck- und Grundsichten mit rund 20 %.

6 Magnetron-Sputter-Deposition zur Herstellung von EUV-Spiegeln

In diesem Kapitel werden Untersuchungen an Mo/Si-Multischichten beschrieben, deren Herstellung mittels Magnetron-Sputter-Deposition erfolgte. Zunächst werden die Reproduzierbarkeit der Schichtabscheidung und erreichbare Homogenitäten bestimmt. Anschließend wird das reine Mo/Si-Multischichtsystem hinsichtlich Schichtmorphologie und Reflexionsgrad untersucht. Es werden prinzipielle Unterschiede dieses Beschichtungsverfahrens im Vergleich zur PLD festgestellt. Während die PLD Teilchen mit hohen kinetischen Energien liefert, die für das Wachstum von sehr glatten Schichten notwendig sind, müssen bei der MSD mit typischen mittleren Teilchenenergien in der Größenordnung von 5-10 eV geeignete Abscheidebedingungen gefunden werden, um glatte Multischichten realisieren zu können. Dies kann durch die Wahl der Sputterparameter (Ar-Sputtergasdruck) und der Anlagengeometrie (Target-Substrat-Abstand) erreicht werden.

Im Unterschied zur Beschichtung mittels PLD können mittels MSD auch ohne Diffusionsbarriereschichten hohe EUV-Reflexionsgrade erreicht werden. Dennoch existieren Abweichungen der sich ausbildenden Multischichten vom Idealzustand, die vor allem anhand von Cu-K α - und EUV-Reflektometrie sowie HRTEM-Untersuchungen analysiert werden. So ist auch bei magnetrongesputterten Mo/Si-Multischichten eine Periodendickenkontraktion zu beobachten, die durch die Bildung von Interdiffusionszonen an den Grenzflächen verursacht wird.

Durch die Integration von Zwischenschichten, die als Diffusions- und Reaktionsbarriereschichten zwischen den Partnern Molybdän und Silizium wirken, konnte die Ausbildung der für das Grundsystem typischen Interdiffusionszonen reduziert werden. Außerdem wurde mittels Röntgenbeugung nachgewiesen, dass sich durch den Einsatz von Zwischenschichten das Wachstumsverhalten der Molybdänschichten beeinflussen lässt. Dies kann anhand der unterschiedlichen Kristallinität der Mo-Schichten nachgewiesen werden.

6.1 Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung

Es wurde bereits in Abschnitt 2.2.1 dargestellt, dass die Herstellung von Multischichten mittels MSD durch eine außerordentlich hohe Reproduzierbarkeit der Einzelschichteigenschaften charakterisiert ist. Aus dem Vergleich gemessener Reflektogramme und Modellrechnungen folgt, dass die Schwankungen der Einzelschichtdicken kleiner als 0,003 nm sein müssen. Damit ist der Prozess der

MSD nahezu eine Größenordnung stabiler als die PLD (siehe zum Vergleich Abschnitt 5.3).

Neben der Gleichmäßigkeit der Einzelschichten im Schichtstapel ist jedoch auch die reproduzierbare Herstellung von einer Multischicht zur nächsten wichtig, um genau die Periodendicke zu erzielen, die für maximale Reflexion bei den gewünschten Parametern von Wellenlänge und Einfallswinkel notwendig ist. Die hier untersuchte Reproduzierbarkeit zur Multischichtabscheidung bezieht sich stets auf den Fall, dass die geringstmöglichen Änderungen an der Beschichtungsanlage vorgenommen werden. Die einzige Änderung von einer Beschichtung zur nächsten besteht darin, dass das Substrat gewechselt wird und die Sputterquellen erneut eingeschaltet werden. Größere Änderungen an der Anlagenkonfiguration (z. B. Belüftung der Kammer oder Targetwechsel) bewirken eine Verschlechterung der Reproduzierbarkeit, die im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurde. Die für die Herstellung von röntgenoptischen Multischichten entscheidende anlagentechnische Limitierung der Reproduzierbarkeit der Schichtabscheidung kann jedoch durch die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen quantifiziert werden.

Um Aussagen über die Reproduzierbarkeit des Sputterprozesses von Beschichtung zu Beschichtung zu gewinnen, wurden mehrere Mo/Si-Multischichten mit identischen Prozessparametern hergestellt.

Die Bestimmung der Periodendicke erfolgte mittels Cu-K α -Reflektometrie. Es wurden die Lagen der Bragg-Peaks der dritten bis neunten Ordnung ermittelt und daraus über die verallgemeinerte Bragg-Gleichung 2.1 (Seite 9) die zugehörigen Werte der Periodendicke bestimmt. Als mittlere Dispersionskonstante der Multischichten wurde $\bar{\delta} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ eingesetzt. Die in Tab. 6.1 und Abb. 6.1 aufgeführten Werte sind ermittelt worden. Die Standardabweichung der 7 mittels Cu-K α -Reflektometrie bestimmten Periodendicken beträgt 0,096 %. Wird in Betracht gezogen, dass auch die Ermittlung der Periodendicke Schwankungen unterliegt, die durch eine Standardabweichung von 0,0154 % charakterisiert sind (siehe Kapitel 4.1 auf Seite 49), ergibt sich, dass die Unterschiede der Periodendicke von einer Beschichtung zur nächsten geringer als 0,095 % sein müssen.

Tab. 6.1. Mittels Cu-K α -Reflektometrie ermittelte Periodendicken von 7 Mo/Si-Multischichten, die mit identischen Parametern hergestellt wurden. Relative Standardabweichung der Periodendicken der Proben PS032 bis PS038: $\sigma_{\text{relativ}} = 0,096 \%$

Probe	PS032	PS033	PS034	PS035	PS036	PS037	PS038
d_P [nm]	6,849	6,858	6,848	6,858	6,865	6,849	6,860

Die bisher dargestellten Ergebnisse wurden unmittelbar nach Inbetriebnahme der Beschichtungsanlage gewonnen (32. bis 38. Beschichtung). Im Laufe der Zeit wird durch die ständige Teilchenemission der Plasmaquellen eine

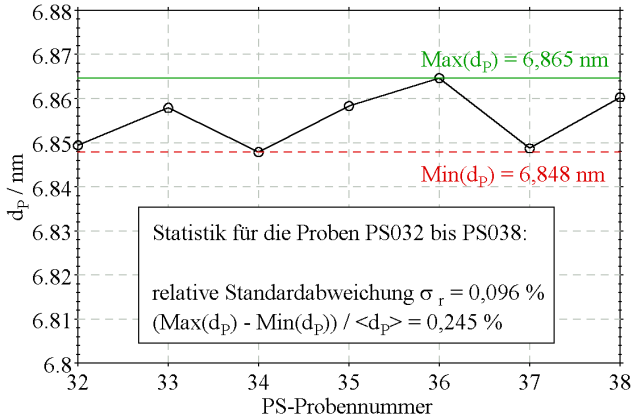


Abb. 6.1. Graphische Darstellung der Periodendicken aus Tab. 6.1 für 7 identisch hergestellte Multischichten. Die Standardabweichung der Periodendicken beträgt 0,096 %, die relative Periodendickendifferenz von dickster und dünnster Multischicht liegt bei 0,245 %

Wandbelegung innerhalb der Sputterkammer erzeugt. Abhängig davon, welche Targetmaterialien verwendet werden, ändert sich diese Belegung. Es ist daher nicht auszuschließen, dass dadurch die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung beeinflusst wird. Daher wurde nach 750 Beschichtungen ein erneuter Reproduzierbarkeitsversuch vorgenommen.

Außerdem zeigte sich im Fortgang der Arbeiten, dass das reine Mo/Si-System mit 40 Perioden hinsichtlich höchstmöglichem EUV-Reflexionsgrad noch nicht optimal ist. Durch gezieltes Einbringen von B_4C - und C-Zwischenschichten und durch Erhöhung der Periodenzahl auf $N = 60$ können deutlich höhere Reflexionsgrade erreicht werden (Abschnitt 6.4). Daher wurde der erneute Reproduzierbarkeitstest mit dem Multischichtsystem 60(Mo/ B_4C /Si/C) durchgeführt.

Bei diesen Beschichtungsversuchen wurden jeweils zwei Substrate in einem Durchlauf beschichtet. Die Multischichten fünf verschiedener Durchläufe wurden hinsichtlich EUV-Reflexionsgrad und -peaklage bei der PTB am Synchrotronstrahlungsring BESSY2 vermessen und statistisch ausgewertet. Aus dem Mittelwert der Messungen an 5 Probenorten ergibt sich ein repräsentativer Wert für jede Probe. Dabei ist die laterale Homogenität deutlich besser als die Reproduzierbarkeit von einer Beschichtung zur nächsten. So liegen typische Werte für die relativen Standardabweichungen der Reflexionsgrade für die 5 Probenorte bei 0,02-0,08 %. Die relativen Periodendickenschwankungen sind

durch Standardabweichungen im Bereich von 0,01-0,03 % gekennzeichnet. Damit sind die Schwankungsbreiten aufgrund der lateral unterschiedlichen Messposition um rund eine Größenordnung geringer als die Unterschiede bei den verschiedenen Beschichtungsdurchläufen.

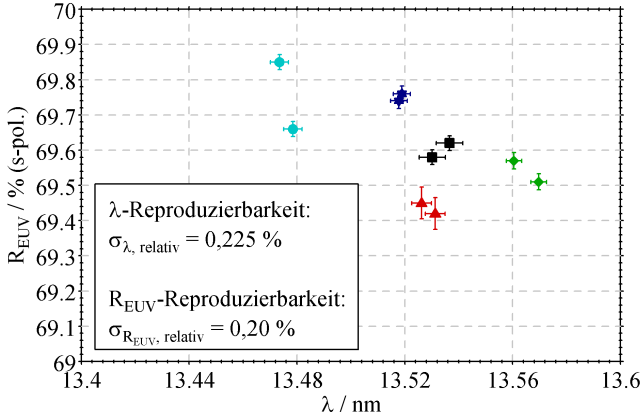


Abb. 6.2. Reproduzierbarkeit von EUV-Reflexionsgrad und EUV-Peaklage bei nominell identischen Beschichtungsparametern von Multischichten der Stapelfolge 60(Mo/B₄C/Si/C). In jedem der fünf Durchläufe wurden je zwei Substrate beschichtet, die durch gleiche Punktmarkierungen symbolisiert sind. Die run-to-run Reproduzierbarkeiten der Mittelwerte von EUV-Reflexionsgrad und -peaklage sind durch Standardabweichungen von $\sigma_R = 0,20 \%$ und $\sigma_\lambda = 0,225 \%$ charakterisiert. Die eingezeichneten Fehlerbalken symbolisieren die Standardabweichung der Messungen an den fünf verschiedenen Probenorten

Die Standardabweichungen für die über die 5 Probenorte gemittelten EUV-Reflexionsgrade und -peaklagen aller 10 Proben betragen $\sigma_R = 0,20 \%$ und $\sigma_\lambda = 0,225 \%$ (Abb. 6.2). Im Vergleich zum oben betrachteten reinen Mo/Si-Multischichtsystem ist die Reproduzierbarkeit der Periodendicke, die mit der Reproduzierbarkeit der EUV-Peaklage korrespondiert, etwas schlechter¹⁶. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den Multischichten mit Barrieren vier anstatt nur zwei Materialien pro Periode beschichtet werden müssen. Damit ist hier die Anzahl der Plasmaquellen doppelt so groß und somit auch die Anzahl der Verursacher von Störungen. Außerdem ist die Periodenzahl von 40 auf 60 erhöht worden. Dies bewirkt längere Beschichtungszeiten und somit höhere Wahrscheinlichkeiten, dass irgendwann eine Abweichung vom "Normzustand" auftritt.

¹⁶Der Vergleich der Schwankungen von mittels Cu-K α -Reflektometrie bestimmter Periodendicken und von mittels EUV-Reflektometrie ermittelter Peaklagen kann trotz unterschiedlicher Verfahren vorgenommen werden, da die Messfehler bei beiden Verfahren im Vergleich zu den Schwankungen der Messwerte klein sind (siehe auch Kapitel 4.1 und 4.2).

6.2 Homogenität der Beschichtung

Auch zur Bestimmung der Periodendicke einer Multischicht wurde die Cu-K α -Reflektometrie verwendet. Aus den Winkellagen des Braggpeaks 6. Ordnung und einem mittlerer δ -Wert von $1,5 \cdot 10^{-5}$ können über die verallgemeinerte Bragg-Gleichung (2.1) (Seite 9) die Periodendicken berechnet werden.

Zunächst wird der Fall betrachtet, dass die Umlauffrequenz f_R des Substrates über den Magnetrons konstant ist. Aufgrund der Eigenrotation (Spin) des Substrates mit einer Frequenz von $f_S = 235$ Umdrehungen pro Minute ist gesichert, dass die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat rotationssymmetrisch ist. Dies wurde experimentell durch Cu-K α -Reflektometrie bestätigt.

Zur Bestimmung der lateralen Verteilung der Periodendicken wurde detektorseitig eine $2 \times 2 \text{ mm}^2$ Blende verwendet. Bei einer Öffnungsweite der Spaltblende von 0,05 mm ergibt dies für die zur Auswertung herangezogene 6. Ordnung des Braggpeaks eine beleuchtete Fläche von $1,5 \times 2 \text{ mm}^2$.

Aus der Lage der 6. Ordnung des Braggpeaks wird mit der verallgemeinerten Bragg-Gleichung die zugehörige Periodendicke berechnet. Als mittlere Dispersionskonstante des Multischichtstapels wurde $\bar{\delta} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ eingesetzt. Die berechneten Periodendicken als Funktion des Radius R sind in Abb. 6.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass innerhalb eines Radius von 20 mm die Periodendicke sehr gut homogen ist und dass nach außen zu größeren Radien hin die Periodendicke abnimmt.

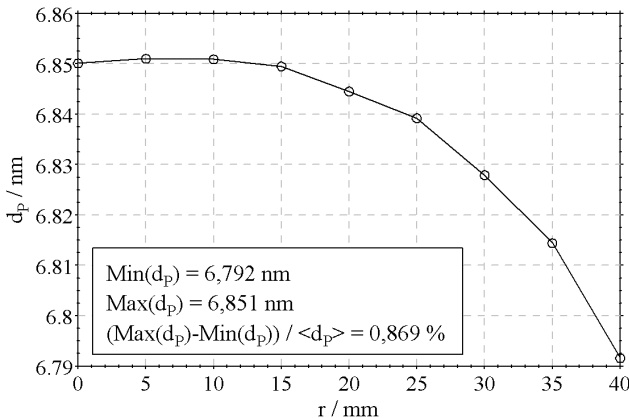


Abb. 6.3. Verlauf der Periodendicke d_P in radialer Richtung bei konstanter Umlauffrequenz f_R des Substrates über den Sputtertargets

Um den bei konstanter Umlauffrequenz auftretenden Schichtdickenabfall zu größeren Substradradien hin auszugleichen, ist es nötig, die äußeren Substratbereiche länger zu beschichten. Dies kann realisiert werden, indem die Umlauffrequenz f_R in Abhängigkeit vom Umlaufwinkel ϕ variiert wird. Die Ermittlung des Geschwindigkeitsprofils wurde so vorgenommen, dass zunächst mit konstanter Umlaufgeschwindigkeit bis zu einem Winkel ϕ_{20} gefahren wurde, bei dem gerade der innere Substratbereich mit dem Radius von 20 mm die Beschichtungszone verlassen hat. Bei ϕ_{20} fand die erste Verringerung der Umlauffrequenz statt. Sukzessive konnten weitere Winkelpositionen gefunden werden, bei denen die Umlauffrequenz weiter verringert wurde. Als Ergebnis dieser Prozedur erhält man innerhalb des Beschichtungsintervalls von 17° – 73° für Mo und 197° – 253° für Si eine Anzahl von Teilintervallen, denen jeweils eine Umlauffrequenz zugeordnet ist. Die Ergebnisse dieses Optimierungsprozesses sind in der Abb. 6.4 dargestellt. Die darin enthaltenen Daten wurden mit Cu-K α -Reflektometrie gewonnen. Die Standardabweichung der Periodendicken beträgt weniger als 0,04 %.

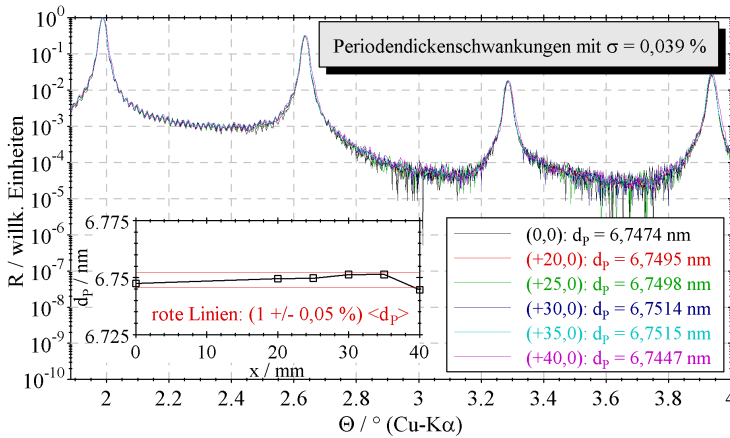


Abb. 6.4. Cu-K α -Homogenitätsmessungen an Multischicht PS057. Die Lagen der Braggpeaks der 3. bis 6. Ordnung stimmen sehr gut überein. Zu beachten ist weiterhin, dass zwischen den Braggpeaks 3. und 4. Ordnung sämtliche Nebenmaxima aufgelöst werden können. Dies spricht für die hervorragende Regelmäßigkeit des Stapelaufbaus

Zusätzlich wurde die Probe PS057 bei PTB/BESSY2 vermessen, sodass auch für die Arbeitswellenlänge im EUV-Wellenlängenbereich die Homogenitätswerte von Reflexionsgrad und Periodendicke vorliegen. Dabei wurde die laterale Homogenität mittels zweier verschiedener Scanarten bestimmt. Die

Standardmessung erfolgt so, dass bei festem Einfallswinkel von $\alpha = 1,5^\circ$ ein Energie- bzw. Wellenlängenscan (λ -Scan) durchgeführt wird. In Abhängigkeit von den Periodendicken der Multischicht an den jeweiligen Messpositionen erhält man unterschiedliche λ -Peaklagen der Maxima der Bragg-Reflexe. Die zweite mögliche Scanart besteht darin, die Photonenenergie konstant zu halten (z. B. bei $E = 99 \text{ eV}$) und einen Winkelscan mit gekoppelter Θ - 2Θ -Bewegung auszuführen. Dann ergeben sich unterschiedliche Werte für die Winkellagen der Maxima der Bragg-Reflexe.

Für beide oben beschriebenen Scanarten lassen sich aus den Wertepaaren (λ, Θ) oder (λ, α) die Periodendicken der Multischicht an den einzelnen Substratpositionen berechnen. Die so ermittelten Standardabweichungen betragen 0,186 % für die Reflexionsgrade und 0,033 % für die relativen Periodendicken an den einzelnen Orten. Die Ergebnisse der EUV-Messungen sind in Abb. 6.5 dargestellt und bestätigen sehr gut die Periodendickenschwankungen, die mittels Cu-K α -Reflektometrie bestimmt wurden.

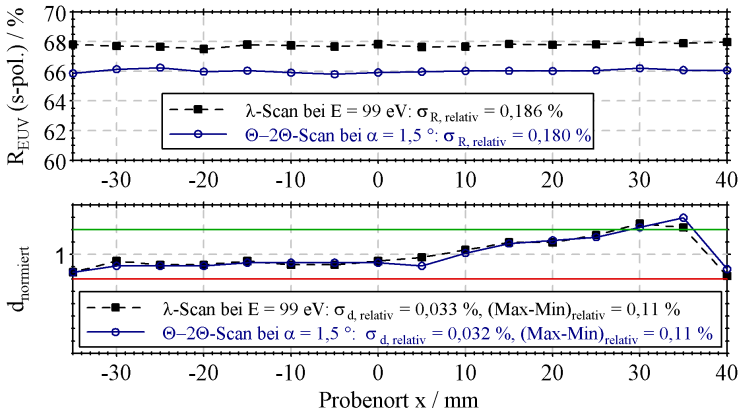


Abb. 6.5. EUV-Reflexionsgrad (oben) und normierte Periodendicke (unten) in Abhängigkeit vom Probenort bei Multischicht PS057. Der Reflexionsgrad ist beim Θ - 2Θ -Scan um rund 2 % höher, da das Reflexionsmaximum unmittelbar an der Si-Absorptionskante und bei größeren Einfallswinkeln gemessen wird. Zur Verdeutlichung der sehr guten Homogenität ist im unteren Diagramm das Intervall von $\pm 0,05 \%$ markiert. Außerdem ist erkennbar, dass die mit Cu-K α - und EUV-Reflektometrie bestimmten radialen Schichtdickenverläufe sehr gut übereinstimmen (vgl. Abb. 6.4)

Die bisher beschriebenen Homogenitätsuntersuchungen fanden auf Substraten mit 100 mm Durchmesser statt. Die Aufskalierung auf die in der Pilotanlage maximal mögliche Substratgröße von 150 mm Durchmesser zeigte

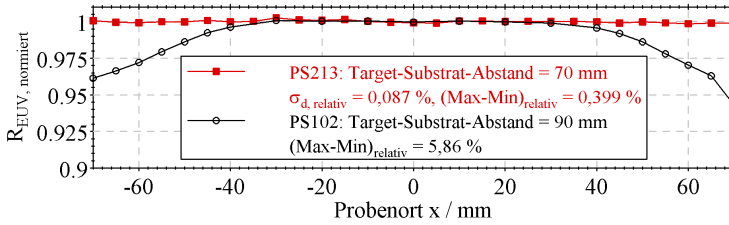


Abb. 6.6. Homogenität des normierten EUV-Reflexionsgrades beim Target-Substrat-Abstand von $l = 90$ mm (PS102) und bei $l = 70$ mm (PS213). Durch Reduzierung des Target-Substrat-Abstandes kann die Verringerung des EUV-Reflexionsgrades in den Randbereichen des Substrates vermieden werden

zunächst einen Abfall des EUV-Reflexionsgrades in den äußeren Substratbereichen (Abb. 6.6, Probe PS102).

Die Analyse der Cu-K α -Reflektogramme zeigt, dass in den äußeren Substratbereichen größere Schichtdickenschwankungen auftreten (Abb. 6.7, links). Durch Verringerung des Target-Substrat-Abstandes von $l = 90$ mm auf $l = 70$ mm konnte dieser Effekt reduziert werden (Abb. 6.7, rechts), sodass auch auf Substraten mit 150 mm Durchmesser eine homogene Beschichtung mit typischen EUV-Reflexionsgraden von 68 % möglich ist (Abb. 6.6, Probe PS213).

Als Grund für die stärkeren Einzelschichtdickenschwankungen in den äußeren Substratbereichen bei größeren Target-Substrat-Abständen wird vermutet, dass mit wachsendem Target-Substrat-Abstand verstärkt zeitliche Fluktuationen des Teilchenstroms in den äußeren Beschichtungsbereichen auftreten.

6.3 Grundsystem Mo/Si

6.3.1 Abscheideraten und Periodendickenkontraktion

Die hohe Reproduzierbarkeit der Schichtabscheidung gewährleistet, dass die Bestimmung der Abscheiderate in Abhängigkeit von den Parametern Beschichtungszeit t , Entladungsleistung P , Ar-Sputtergasdruck p und Target-Substrat-Abstand l eine gute Kalibrierung für die Dicken der abzuschcheidenden Schichten darstellt. Da sich die Beschichtungszeit sehr präzise einstellen lässt und durch Variation dieses Parameters auch keine Veränderungen in der Entladung erzeugt werden, wird im Allgemeinen nur dieser Parameter zur Schichtdickensteuerung eingesetzt.

Die Bestimmung der Abscheiderate erfolgt im einfachsten Fall dadurch, dass Einzelschichten mit Dicken zwischen 10 nm und 50 nm hergestellt und mittels Cu-K α -Reflektometrie charakterisiert werden. Aus der vermessenen Dicke folgt

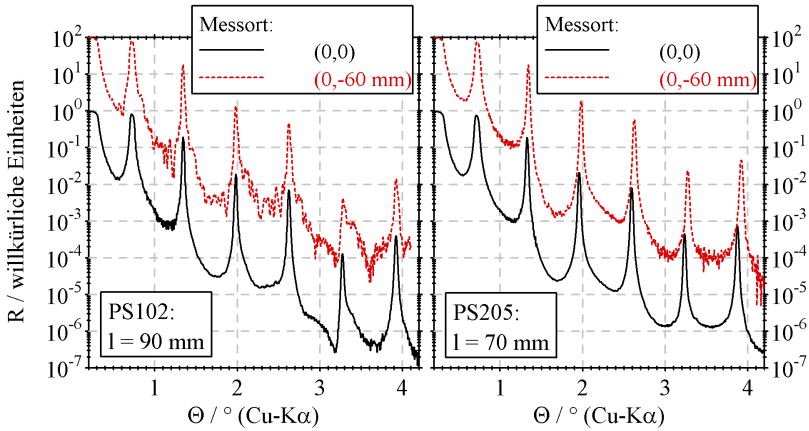


Abb. 6.7. Cu-K α -Reflektogramme von Mo/Si-Multischichten im Zentrum des Wafers und 60 mm außerhalb des Zentrums, die bei den Target-Substrat-Abständen von $l = 90$ mm (links) und $l = 70$ mm (rechts) hergestellt wurden. Beim Target-Substrat-Abstand von 90 mm sind deutliche Schichtdickenschwankungen am Ort 60 mm außerhalb des Zentrums zu erkennen. Durch Reduzierung des Target-Substrat-Abstandes kann die Gleichmäßigkeit des Stapelaufbaus in den äußeren Substratbereichen verbessert werden

direkt die Abscheiderate $A = \frac{\Delta d}{\Delta t}$. Es zeigt sich jedoch insbesondere bei oxidierenden Materialien, dass durch den Kontakt der Schicht mit der Atmosphäre chemische Veränderungen an der Oberfläche der Schicht vonstatten gehen, die eine Erhöhung der Schichtdicke vortäuschen und damit die Bestimmung der real abgeschiedenen Schichtdicke erschweren. In Abhängigkeit vom untersuchten Material kann daher der Fehler der ermittelten Schichtdicke schwanken.

Eine deutlich genauere Methode der Abscheideratenbestimmung besteht darin, zwei oder mehrere Multischichtstapel übereinander zu beschichten, wobei sich die einzelnen Stapel nur durch die Veränderung der Beschichtungszeit t_i eines Schichtmaterials unterscheiden [81]. Die unterschiedlichen Periodendicken der jeweiligen Multischichten lassen sich aus den Reflektogrammen aufgrund der im Vergleich zu Einzelschichten deutlich schärferen Bragg-Reflexionspeaks sehr präzise bestimmen. Auch hier ergibt sich die Abscheiderate $A_i = (\Delta d_P)/(\Delta t_i)$ direkt aus der Messung. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die so bestimmte Abscheiderate unabhängig von sich ausbildenden Interdiffusionszonen ist. Zwar wird die Periodendicke selbst durch die Interdiffusion an den Grenzflächen beeinflusst, der Periodendickenunterschied zweier Multischichten kann jedoch direkt dem Dickenunterschied des Materials zugeordnet werden, dessen Beschichtungszeit verändert wurde.

Bei Anwendung dieser Methode muss jedoch gesichert sein, dass durch die Erhöhung der Schichtdicke keine Veränderungen in der Morphologie der Multischicht auftreten. So ist für Mo/Si-Multischichten bekannt, dass die Mo-Schicht bei einer Dicke von ≈ 2 nm vom amorphen in den kristallinen Zustand übergeht [82]. In diesem Übergangsbereich ist der lineare Zusammenhang zwischen Beschichtungszeit und Schichtdicke nicht gültig. Daher muss für die korrekte Bestimmung der Abscheideraten die Bedingung $d_{\text{Mo}} > 2,0$ nm eingehalten werden. Außerdem müssen die Einzelschichten eine gewisse Mindestdicke überschreiten, damit die Wechselwirkung mit den darüber- und darunterliegenden Schichten unabhängig von der Schichtdicke ist. So wird z.B. durch das Einfügen von dünnen Barrierschichten mit $d = 0,2\text{--}0,5$ nm im Mo/Si-Multischichtstapel ein Periodendickenzuwachs bewirkt, der deutlich größer ist als die Dicke der eingebrachten Barrierschicht, da zusätzlich die Interdiffusion zwischen den Mo- und Si-Schichten verringert wird (siehe Abschnitt 6.4).

Die so ermittelten Beschichtungsraten dienen als Ausgangspunkt für die Präparation von Multischichten mit gezielten Schichtdickenverhältnissen. Beim reinen Mo/Si-Multischichtsystem zeigt sich, dass die hergestellten Multischichten stets eine geringere Periodendicke aufweisen als die aus den ermittelten Beschichtungsraten erwartete Dicke. Der Grund für diesen Effekt ist die Ausbildung von Interdiffusionsschichten an den Grenzflächen, die in ihrer chemischen Zusammensetzung und Nahordnung nahe der Verbindung MoSi_2 liegen [83]. Die Bildung der Interdiffusionsschichten führt zu einer Kontraktion der Periodendicke, da die gleiche Anzahl von Mo- und Si-Atomen in der amorphen a- MoSi_2 -Schicht dichter gepackt ist als es in den jeweils separiert vorliegenden Einzelschichten der Fall wäre. Für Mo/Si-Multischichten, die bei optimierten Sputterbedingungen hinsichtlich höchster EUV-Reflexionsgrade abgeschieden wurden ($p_{\text{Ar}} = 0,78$ mTorr, $P(\text{Si}) = 230$ W, $P(\text{Mo}) = 280$ W, $l = 65$ mm), beträgt die Differenz der aus den Abscheideraten berechneten und der tatsächlichen Periodendicken $\approx 0,51$ nm. Dies ist in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Werten [84].

Die durch die Silizidbildung bedingte Periodendickenkontraktion kann zur Abschätzung der a- MoSi_2 -Schichtdicke innerhalb einer Periode genutzt werden. Unter der Voraussetzung von Bulkwerten für die Dichten der einzelnen Schichten und unter Verwendung von Gleichung 5.1 von Seite 60 ergibt sich, dass die in einer MoSi_2 -Schicht der Dicke 1 nm enthaltene Anzahl von Atomen zu Einzelschichtdicken von $d_{\text{Mo}} = 0,4$ nm und $d_{\text{Si}} = 1,0$ nm führen würde. Um eine Kontraktion um 0,51 nm durch Silizidbildung zu erklären, muss folglich der Anteil der MoSi_2 -Schichtdicke an der Gesamtperiodendicke 1,25 nm betragen. Dieser aus der Periodenkontraktion vorhergesagte Wert erweist sich bei der Untersuchung von realen Multischichten als etwas zu gering. In den HRTEM-Aufnahmen lassen sich Interdiffusionszonen an beiden Grenzflächen erkennen, deren Gesamtdicken pro Periode zwischen 1,7 nm und 1,9 nm betragen (Abb. 6.8). Diese Differenz kann verschiedene Ursachen haben:

- Die Übergangsschicht besteht nicht aus stöchiometrischem MoSi_2 , sondern aus einem Gemisch von a- MoSi_2 und a-Si.
- Die Dichte von amorphem a- MoSi_2 ist geringer als die von kristallinem c- MoSi_2 .
- Der Übergangsschichten sind in Tiefenrichtung der Multischicht nicht homogen, sondern weisen Konzentrationsgradienten der atomaren Anteile von Molybdän und Silizium auf.

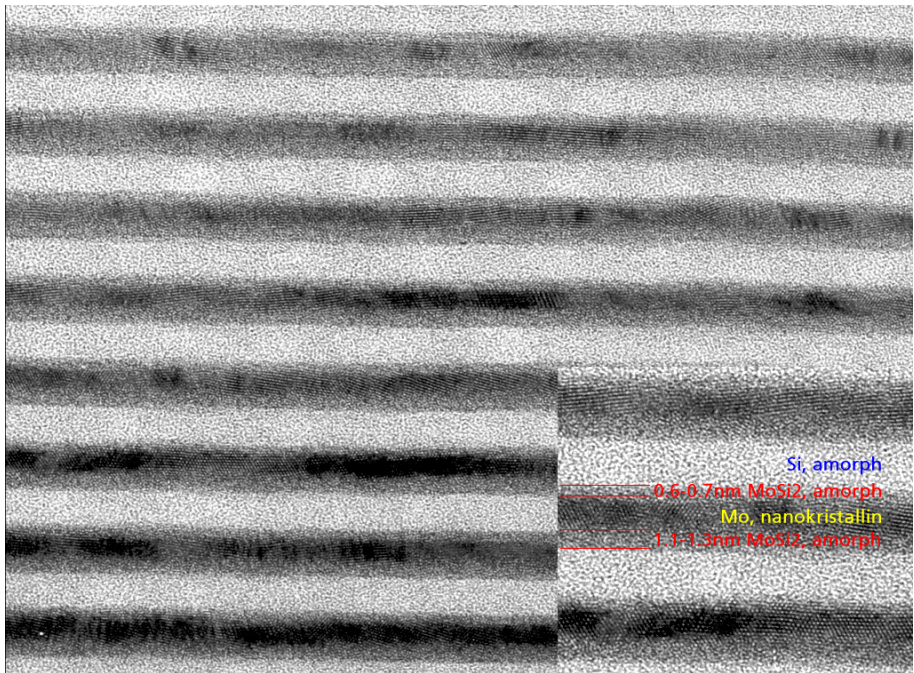


Abb. 6.8. HRTEM-Aufnahme einer typischen Mo/Si-Multischicht, bestehend aus folgenden Einzelschichten: polykristallines Mo, amorphes a-Si, 0,6-0,7 nm a- MoSi_2 an der Grenzfläche Si-auf-Mo, 1,1-1,3 nm a- MoSi_2 an der Grenzfläche Mo-auf-Si. Die Dicken der MoSi_2 -Interdiffusionsschichten sind unabhängig von der Gesamtperiodendicke d_P , falls $d_{\text{Mo}} > 2 \text{ nm}$ und $d_{\text{Si}} > 1,5 \text{ nm}$ gilt. Eine Veränderung von d_P wirkt sich dann nur auf die Mo- und Si-Schichtdicken aus.

Die wirkliche Struktur der Übergangsschicht wird durch eine Kombination aller drei genannten Punkte gekennzeichnet sein. Für den Fall, dass die wesentliche Ursache für die Abweichung zwischen vorausgesagtem und experimentell ermittelten Wert die Annahme von Kompaktmaterieldichten der a- MoSi_2 -Schicht ist, lässt sich die Dichte der a- MoSi_2 -Schicht abschätzen. Um Übereinstimmung der aus der Kontraktion berechneten Schichtdicke und der

mittels HRTEM bestimmten Dicke zu erzielen, muss für a-MoSi₂ statt der Kompaktmaterialdichte von 6,3 g/cm³ eine Dichte von 5,7-5,85 g/cm³ angenommen werden. Dies würde eine Verringerung der Dichte um 10 % bedeuten. Es zeigt sich, dass mit diesen Werten auch experimentell bestimmte EUV-Reflektogramme mittels Modellrechnungen sehr gut beschrieben werden können (Abb. 6.19 auf Seite 124).

6.3.2 Schichtbildung in Abhängigkeit vom Ar-Sputtergasdruck

Beim Magnetronsputtern kann durch Variation des Sputtergasdrucks die Energieverteilung der am Substrat auftreffenden Teilchen erheblich beeinflusst werden. Die kinetische Energie der aus dem Target herausgesputterten Teilchen ist unabhängig vom Sputtergasdruck und hängt vor allem von der Energie der auf das Target treffenden Ar-Ionen ab (siehe Abschnitt 3.3 ab Seite 32). Je höher jedoch der Ar-Druck ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die gesputterten Mo- oder Si-Teilchen und die reflektierten Ar-Atome durch Stöße mit den Ar-Atomen oder -ionen des Plasmas auf dem Weg vom Target zum Substrat einen Teil ihrer kinetischen Energie verlieren. Die verringerte Beweglichkeit der Teilchen führt im Allgemeinen zu einer verringerten Oberflächendiffusion am Substrat und damit zu einer stärkeren Aufrauung der durch diese Teilchen gebildeten nm-Schicht.

Die erstmalige Beschreibung der Abhängigkeit des Wachstums von Mo/Si-Multischichten vom Sputtergasdruck wurde von Stearns et al. [85] vorgestellt. Mit steigendem Ar-Druck zeigt sich eine qualitative Veränderung der Schichtausbildung. Beim niedrigsten angewendeten Druck von 2,5 mTorr entstehen geschlossene Schichten, die keine Anzeichen für eine Akkumulation der Rauigkeiten von Periode zu Periode zeigen. Bei 5 mTorr bleiben die Schichten zunächst noch geschlossen, es wird jedoch schon eine Rauigkeitserhöhung vor allem der niedrigen Rauigkeitsfrequenzen im Bereich von 10-20 nm festgestellt. Eine weitere Erhöhung des Ar-Drucks auf 10 mTorr führt zu einem starken Anstieg der Schichtrauigkeit mit steigender Periodenzahl, die TEM-Bilder zeigen stark kolumnares Wachstum.

Die Bestimmung des EUV-Reflexionsgrades der mit unterschiedlichen Sputtergasdrücken hergestellten Multischichten ergibt, dass der Reflexionsgrad von Multischichten, die beim niedrigsten Ar-Druck von 2,5 mTorr abgeschieden wurden, am höchsten ist. Es wurden 61,1 % bei $\lambda = 13,2$ nm und $\alpha = 0,8^\circ$ gemessen [85].

Die Untersuchungen von Stearns et al. [85] belegen, dass niedrige Sputtergasdrücke eingestellt werden müssen, um möglichst geringe Verluste an kinetischer Energie der schichtbildenden Teilchen zuzulassen. Mit der für diese Arbeit

genutzten Anlagentechnik ist es möglich, stabile Abscheidebedingungen auch bei Sputtergasdrücken von bis zu 0,7 mTorr zu gewährleisten. Damit kann der Energieverlust der schichtbildenden Teilchen im Vergleich zu Stearns' Experimenten weiter reduziert werden. Andererseits können höhere Teilchenenergien auch zu einigen nachteiligen Effekten führen, wie schon aus den Untersuchungen an PLD-präparierten Mo/Si-Multischichten folgt. So wird die Durchmischung an den Grenzflächen durch die rein ballistischen Einflüsse vergrößert und bewirkt einen diffusen, weniger abrupten Übergang von einem Schichtmaterial zum anderen - die Schärfe der Grenzflächen nimmt ab.

Für das Erreichen des höchstmöglichen Reflexionsgrades ist es somit notwendig, genau die Teilchenenergie bzw. genau den Ar-Druck zu bestimmen, bei dem das Optimum der Antagonisten *geringe Grenzflächenrauigkeit* und *hohe Grenzflächenschärfe* erreicht wird.

In einer ersten Beschichtungsserie werden alle Parameter außer dem Ar-Druck konstant gehalten. Dieser wird im Bereich von 1,0 mTorr bis 2,0 mTorr variiert. Die Reflektogramme der verschiedenen Multischichten zeigen, dass mit erhöhtem Ar-Druck die Periodendicke sinkt (Abb. 6.9) und die Grenzflächenrauigkeit sowie die relative Absorberdicke Γ zunehmen.

Die nahezu lineare Abnahme der Periodendicke um 0,1 nm pro 0,1 mTorr Druckerhöhung wird dadurch verursacht, dass mit höherem Ar-Druck die Streuung der schichtbildenden Teilchen an den Ar-Atomen und -Ionen zunimmt. Dies erklärt auch die Verschiebung des Schichtdickenverhältnisses Γ hin zu größeren Werten bei zunehmendem Ar-Druck: die schwereren Mo-Atome werden weniger stark als die leichteren Si-Atome von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt und erreichen daher mit höherer Wahrscheinlichkeit die Substratoberfläche (siehe auch [30]).

Die Zunahme der Grenzflächenrauigkeit bestätigt die Ergebnisse von Stearns [85] und besagt, dass auch bei Ar-Drücken bis hinab zu 1 mTorr Energieverluste der schichtbildenden Teilchen durch Stoßwechselwirkungen mit dem Plasma auftreten, die zu einer Erhöhung der Schichtrauigkeiten führen.

In einer zweiten Beschichtungsserie wurde die Umlauffrequenz des Substrates so nachgeregelt, dass die Periodendicken der hergestellten Multischichten nahezu konstant bleiben. ($d_p = 6,83 \text{ nm} - 6,915 \text{ nm}$, Abb. 6.11). Damit eignen sich diese Schichten für einen genauen Vergleich der EUV-Reflexionsgrade bei nahe normalem Strahlungseinfall und Photonenwellenlängen von 13,4 nm bis 13,6 nm. Die Einhaltung einer möglichst konstanten Periodendicke ist wichtig, damit die EUV-Reflexion bei nahezu gleicher Photonenwellenlänge erfolgt. Die nachzuweisenden Reflexionsgrad-Unterschiede in der Größenordnung von 0,1 % könnten ansonsten schon durch Peakverschiebungen im EUV-Spektrum zustande kommen. So ist der EUV-Reflexionsgrad bei festem Einfallswinkel

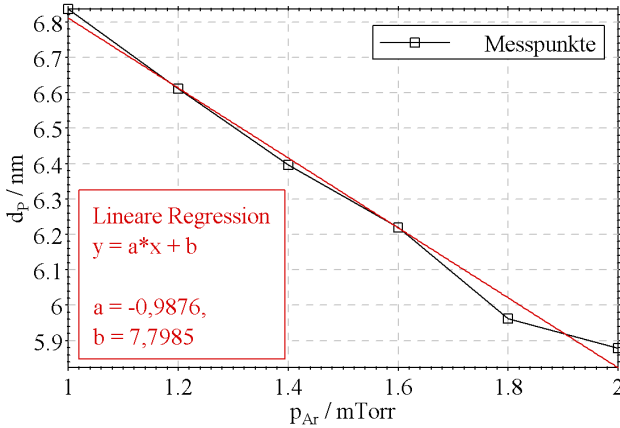


Abb. 6.9. Abhängigkeit der Periodendicke d_P vom Ar-Sputtergasdruck. Alle sonstigen Beschichtungsparameter sind identisch

von $\alpha = 1,5^\circ$ aufgrund der abnehmenden Absorption von Silizium unmittelbar an der Si-Absorptionskante bei 99 eV (12,5 nm) um rund 1 % höher als bei 92 eV (13,5 nm). Ändert sich zusätzlich auch der Einfallswinkel der Strahlung von $\alpha = 1,5^\circ$ auf typischerweise 20-25°, so ist eine Reflexionsgraderhöhung von $\approx 2\%$ nachweisbar (siehe z. B. Abb. 6.5 oder Abb. 6.10).

Im Vergleich zur ersten Beschichtungsserie wurde das Intervall für die Druckvariation auf 1,0-1,5 mTorr verringert, da Multischichten, die bei höheren Ar-Drücken als 1,5 mTorr abgeschieden werden, eine so hohe Grenzflächenrauigkeit aufweisen, dass sie nicht für optimale EUV-Reflektoren in Frage kommen. Die Schrittweite für die Abstufung der Druckwerte wurde mit 0,1 mTorr halbiert, um aus den EUV-Messungen das Maximum des Reflexionsgrades in Abhängigkeit vom Druck genauer ableiten zu können.

Der Vergleich der EUV-Reflexionsgrade zeigt, dass der maximale Wert bei einem Ar-Sputtergasdruck von $(1,1 \pm 0,1)$ mTorr erreicht wird (Abb. 6.10 und Tab. 6.2). Die Verwendung höherer Ar-Drücke führt wie in der ersten Beschichtungsserie zu verstärkten Grenzflächenrauigkeiten innerhalb der Multischichten. Ein klares Indiz ist die Verringerung der Intensitäten der Bragg-peaks höherer Ordnungen in den Cu-K α -Reflektogrammen der Abb. 6.11, die aufgrund der gleichen Lage im Reflexionsspektrum unmittelbar miteinander verglichen werden können.

Um auszuschließen, dass nicht eine Veränderung der Interdiffusion an den Grenzflächen zur Intensitätsreduzierung der höheren Bragg-Reflexionsordnungen führt, wurden von drei ausgewählten Proben auch Messungen zum diffusen Streulicht vorgenommen. Aus der Erhöhung des diffus

gestreuten Anteils der einfallenden Strahlung kann zweifelsfrei abgeleitet werden, dass nicht die Grenzflächendiffusion sondern die Grenzflächenrauigkeit zur Reduzierung der EUV-Reflektivitäten führt (Abb. 6.12).

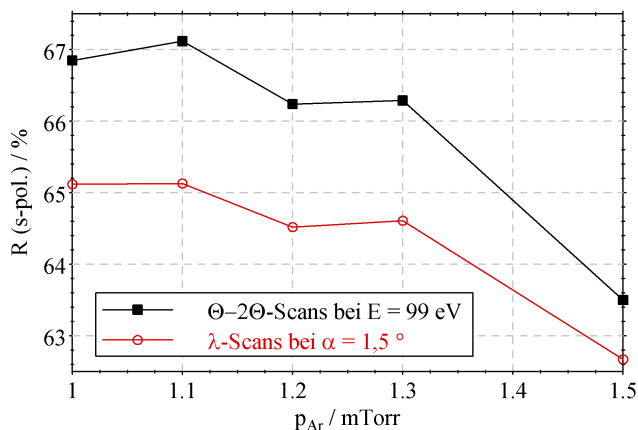


Abb. 6.10. EUV-Reflexionsgrade in Abhängigkeit vom Ar-Sputtergasdruck. Sowohl bei den Messungen bei fester Photonenenergie von $E = 99 \text{ eV}$ (Θ -2 Θ -Scans) als auch bei festem Einfallswinkel von $\alpha = 1,5^\circ$ (λ -Scan) liegt das Maximum des Reflexionsgrades bei 1,1 mTorr. Der systematische Unterschied des Reflexionsgrades von rund 2 % zwischen den beiden Scanarten ist auch hier durch die unterschiedlichen Wellenlängen- und Winkellagen der Bragg-Reflexe verursacht

Tab. 6.2. Liste der EUV-Reflexionsgrade, die mittels Θ -2 Θ -Scans bei fester Photonenenergie von $E = 99 \text{ eV}$ ($\lambda = 12,52 \text{ nm}$, $\alpha = 21,1...23,1^\circ$) und mittels λ -Scans bei festem Einfallswinkel von $\alpha = 1,5^\circ$ ($\lambda = 13,35...13,55 \text{ nm}$) in Abhängigkeit vom verwendeten Ar-Sputtergasdruck gemessen wurden

p_{Ar} [mTorr]	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5
Probe	PS074	PS072	PS070	PS065	PS069
$R(E = 99 \text{ eV})$ [%]	66,85	67,12	66,24	66,29	63,50
$R(\alpha = 1,5^\circ)$ [%]	65,12	65,13	64,52	64,61	62,67

Zusätzlich zu den reflektometrischen Untersuchungen konnte mittels hochauflöster Transmissionselektronenmikroskopie bestätigt werden, dass sich bei höheren Ar-Sputtergasdrücken mit steigender Periodenanzahl größere Grenzflächenrauigkeiten ausbilden. Das bei diesen Teilchenenergien auftretende kolumnare Schichtwachstum entsprechend der dritten Zone des Guentherischen Strukturzonenmodells (siehe Abschnitt 3.1) führt zur Akkumulation der Mul-

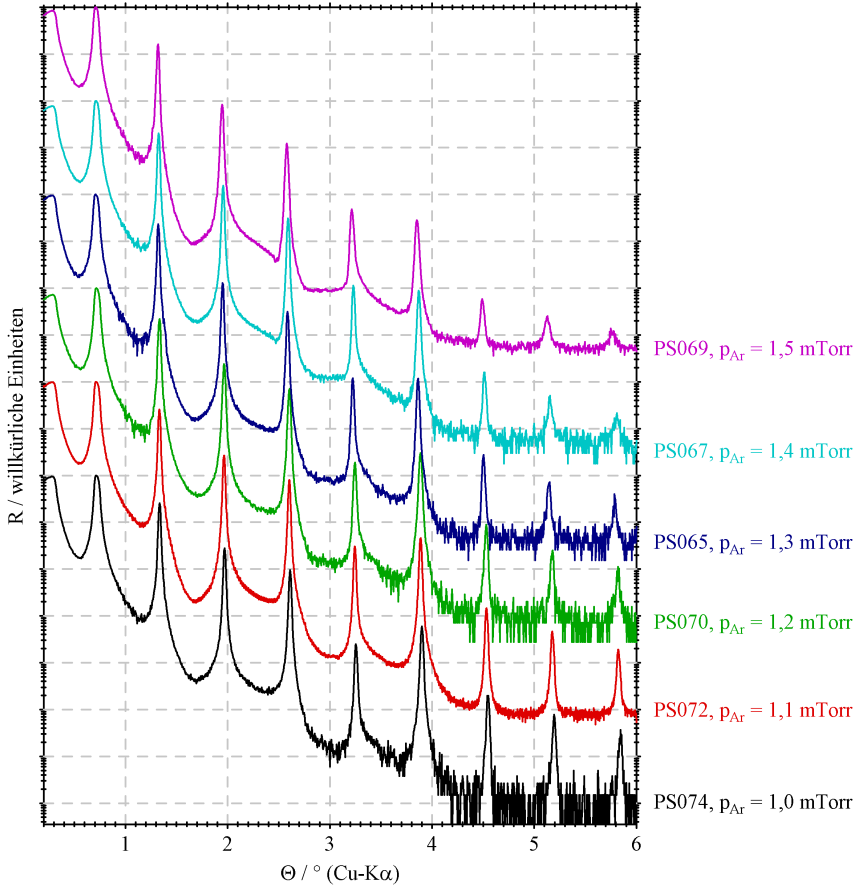


Abb. 6.11. Cu-K α -Reflektogramme von Mo/Si-Multischichten, die bei unterschiedlichen Ar-Drücken gesputtert wurden. Die Umlauffrequenz des Substrates wurde so verändert, dass die Periodendicke innerhalb der Toleranz von $\pm 0,5\%$ konstant bleibt. Mit zunehmendem Ar-Sputtergasdruck erhöht sich die Grenzflächenrauigkeit, die Verringerung der Intensitäten der Braggpeaks höherer Ordnung ist ein klares Indiz dafür

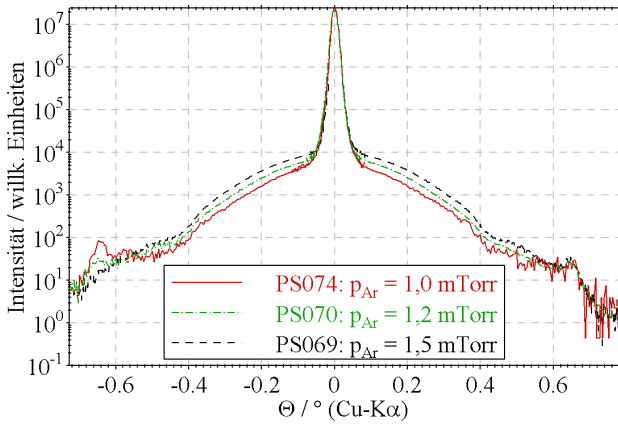


Abb. 6.12. Rockingkurven um den ersten Braggpeak an drei Multischichten, die bei unterschiedlichen Ar-Drücken hergestellt wurden. Mit zunehmendem Ar-Druck ist deutlich die Erhöhung des diffus gestreuten Anteils der einfallenden Strahlung zu erkennen

tischichtraugigkeit. Durch Vergleich von HRTEM-Aufnahmen der ersten (substratnahen) und letzten (oberflächennahen) fünf Perioden ein und derselben Probe, die bei einem Ar-Druck von $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar beschichtet wurde, kann dies verifiziert werden (Abb. 6.13 und 6.14). Während sich im substratnahen Bereich nur Andeutungen von langwelligen Schichtraugigkeiten zeigen, erkennt man im oberflächennahen Bereich korrelierte Rauigkeiten, die sich von einer Periode zur nächsten fortpflanzen. AFM-Untersuchungen mit Scanlängen von $1 \mu\text{m}$ ergeben, dass die rms-Oberflächenrauigkeiten dieser Multischicht bei rund $0,35 \text{ nm}$ liegen. Da unbeschichtete Si-Substrate typischerweise rms-Rauigkeiten von $0,15\text{-}0,19 \text{ nm}$ aufweisen, wird auch durch diese Untersuchungen bestätigt, dass das Aufwachsen der Multischicht bei derartigen Abscheidebedingungen zu einer erhöhten Schichtraugigkeit führt.

Wird dagegen bei einem auf $1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar verringertem Ar-Druck gearbeitet, ist entsprechend der oben beschriebenen Tatsachen eine stärkere Schichtglättung zu erwarten. In den HRTEM-Querschnittsaufnahmen kann dies belegt werden, auch in den oberen oberflächennahen Perioden ist keine Akkumulation der Rauigkeit nachweisbar (Abb. 6.15). Die entsprechenden AFM-Untersuchungen zeigen, dass die rms-Oberflächenrauigkeiten solcher unter optimierten Sputterbedingungen abgeschiedenen Schichten rund $0,19 \text{ nm}$ betragen und damit im Bereich typischer Substratraugigkeiten liegen.

Im Folgenden wird nun die Abscheidung bei niedrigen Sputtergasdrücken anhand der im Abschnitt 3.1 vorgestellten Strukturzonenmodelle diskutiert.

Unter der Voraussetzung, dass der für die Gesamtenergien stehende Term T_S bei gleichen Abscheidebedingungen für die am Substrat auftreffenden Mo- und Si-Atome vergleichbar ist, lässt sich aus dem Vergleich der Schmelztemperaturen von Molybdän ($T_M = 2610^\circ\text{C}$) und Silizium ($T_M = 1410^\circ\text{C}$) ableiten, dass der Quotient $T = T_S/T_M$ für die Abscheidung von Silizium höher ist. Entsprechend dem experimentellen Befund, dass sich bei Mo/Si-Multischichten mit typischen Einzelschichtdicken von $d_{\text{Mo}} = 2,5\text{-}3\text{ nm}$ und $d_{\text{Si}} = 4\text{-}4,5\text{ nm}$ die Mo-Schichten polykristallin und die Si-Schichten amorph ausbilden, kann davon ausgegangen werden, dass sich das Wachstum von Mo- und Si-Schichten entsprechend der dritten und vierten Zone des Guentherischen Strukturzonenmodells beschreiben lässt. Folglich gilt für die verallgemeinerten normierten Substrattemperaturen: $T < 1$ für Molybdän und $T > 1$ für Silizium. Neben der unterschiedlichen Struktur der sich ausbildenden Schichten ist der Übergang von $T < 1$ zu $T > 1$ auch mit einer qualitativen Änderung der Rauigkeitsentwicklung beim Schichtwachstum verbunden. Für $T < 1$ wird aufgrund des dicht polykristallinen Wachstums von sich verstärkenden Rauigkeiten mit wachsender Schichtdicke ausgegangen. Dagegen erfolgt bei $T > 1$ eher eine Glättung insbesondere der hochfrequenten Rauigkeitsanteile. Daher ist das Wachstum von Mo/Si-Multischichten durch zwei konkurrierende Effekte gekennzeichnet: die Abscheidung von Molybdän führt zur Aufrauung, der die Glättung durch die Siliziumabscheidung gegenüber steht. Dies bestätigt Untersuchungen zu PSD-Funktionen an den einzelnen Grenzflächen innerhalb von Mo/Si-Multischichten von Stearns et al. [20]: Auf ursprünglich glatten Substraten mit Rauigkeiten von $\sigma_{\text{rms}} = 0,09\text{ nm}$ werden Mo/Si-Multischichten abgeschieden. Dabei führt jede Mo-Schicht zu einer Erhöhung der Rauigkeit, die durch die Si-Schicht teilweise wieder geglättet wird. Nach 40 Perioden ergibt sich schließlich eine Rauigkeit der Multischicht von $\sigma_{\text{rms}} = 0,18\text{ nm}$.

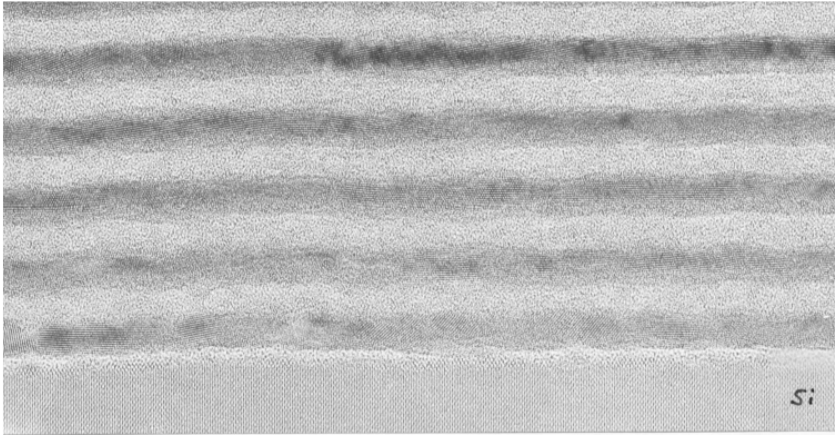


Abb. 6.13. HRTEM Querschnittsaufnahme des substratnahen Bereichs einer Multischicht, die bei einem Ar-Druck von $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar beschichtet wurde (dunkle Schicht: Molybdän, helle Schicht: Silizium). Es ist bereits in den ersten abgesetzten Perioden korrelierte Rauigkeit zwischen den Einzelschichten vorhanden

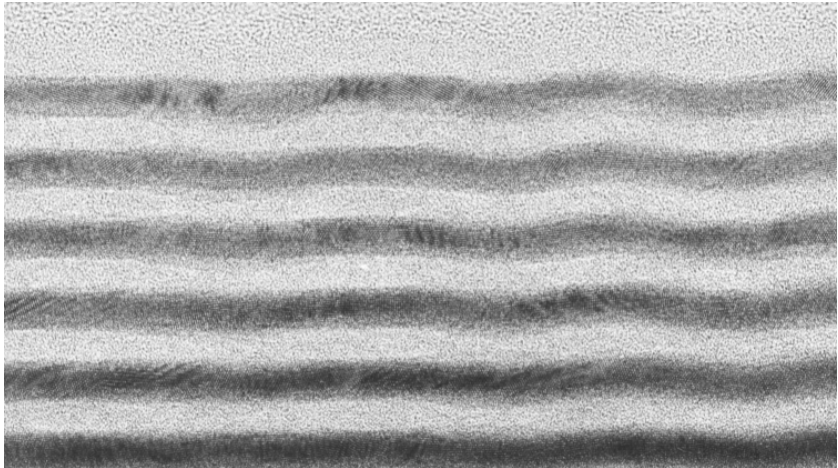


Abb. 6.14. HRTEM-Querschnittsaufnahme des oberflächennahen Bereichs einer bei einem Ar-Druck von $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellten Multischicht. Die Rauigkeit der Grenzflächen ist erheblich größer als die der substratnahen Bereiche (Abb. 6.13). Deutlich zu erkennen ist die Korrelation der Grenzflächenrauigkeit zwischen den einzelnen Perioden (Akkumulation der Rauigkeit durch kolumnares Wachstum). Die mittels AFM bestimmte rms-Oberflächenrauigkeit dieser Schicht beträgt rund 0,35 nm

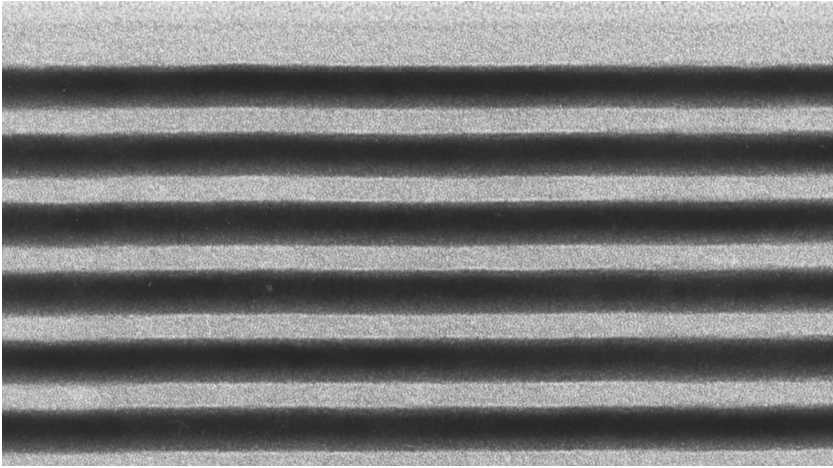


Abb. 6.15. HRTEM-Querschnittsaufnahme des oberflächennahen Bereichs einer bei einem Ar-Druck von $1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellten Multischicht. Bei Einstellung dieses Ar-Drucks ist keine Rauigkeitsverstärkung zu den oberen Multischichtbereichen hin zu erkennen. Die rms-Rauigkeit der Oberfläche beträgt rund 0,19 nm und ist damit vergleichbar mit der von unbeschichteten Substraten, die typischerweise bei 0,18-0,19 nm liegt

6.3.3 Optimierung der Deckschichtkonfiguration

Bei der Reflexion von Röntgenstrahlen an Multischichten kommt der Auswahl von geeigneten Deckschichten besondere Bedeutung zu. Schichten in Substratnähe haben nur einen sehr geringen Einfluss auf den Gesamtreflexionsgrad, da die Intensität der Strahlung mit zunehmender Multischicht-Tiefe aufgrund der Absorption immer schwächer wird. Dagegen wirkt sich eine ungünstige Konfiguration der obersten Perioden sehr stark auf das Reflexionsverhalten aus. Insbesondere muss berücksichtigt werden, dass an die oberste Schicht im Multischichtstapel besondere Anforderungen gestellt werden müssen, da diese die einzige ist, die nach der Beschichtung direkt mit der Atmosphäre in Wechselwirkung tritt. Dies führt im Allgemeinen zu nachträglichen Veränderungen der obersten Schicht und beeinflusst somit die röntgenoptischen Eigenschaften der gesamten Multischicht.

Modellrechnungen zeigen, dass der EUV-Reflexionsgrad höher ist, wenn die oberste Schicht aus Molybdän besteht. Die Untersuchungen an realen Schichtsystemen mit Molybdän als abschließender Schicht ergaben jedoch, dass mit zunehmender Zeit der EUV-Reflexionsgrad sinkt und schließlich bis zu absolut 10-12 % unter den Werten liegt, die mit Si als oberster Schicht erreicht werden [28, 29]. Der Grund dafür ist, dass bei Mo eine vollständige Oxidation der ursprünglich rund 3 nm dicken Schicht stattfindet. Dies führt zu einer drastischen Reflexionsgradverringern.

Wird hingegen Silizium als oberste Schicht verwendet, ist zwar der theoretisch erreichbare Reflexionsgrad geringer, jedoch ist der zeitliche Abfall des Reflexionsgrades aufgrund der Bildung von Siliziumoxid kleiner. Somit ist der resultierende Reflexionsgrad nach der Wechselwirkung der Multischicht mit der Atmosphäre größer. Dies liegt an der Tatsache, dass nicht die gesamte Si-Schicht durchoxidiert, sondern dass sich ein 2-3 nm dicker SiO_x -Film bildet, der als Diffusions- und Reaktionsbarriere wirkt, die Oxidation der darunterliegenden Si-Restschicht verhindert und zu einem stabilen Gleichgewicht zwischen der Si- und der SiO_x -Schicht führt.

Die Bildung der Siliziumoxidschicht auf der obersten Si-Schicht hat zur Folge, dass die oberste Periode eine größere Dicke aufweist als alle im Stapel darunterliegenden Perioden. Somit sind die an den Schichten der ersten Perioden reflektierten Teilstrahlen nicht in vollständiger Interferenz mit den restlichen Teilstrahlen. Durch Verringerung der Si-Schichtdicke bei gegebener SiO_x -Schichtdicke kann jedoch wieder bestmögliche Überlagerung der an den einzelnen Grenzflächen reflektierten Teilwellen erreicht werden.

In Abb. 6.16 sind Modellrechnungen dargestellt, die für feste SiO_x -Schichtdicken den EUV-Reflexionsgrad für zwei verschiedene Multischichtmodelle in Abhängigkeit von der Dicke der obersten Si-Schicht zeigen.

Folgende Trends sind bei beiden Modellsystemen zu erkennen:

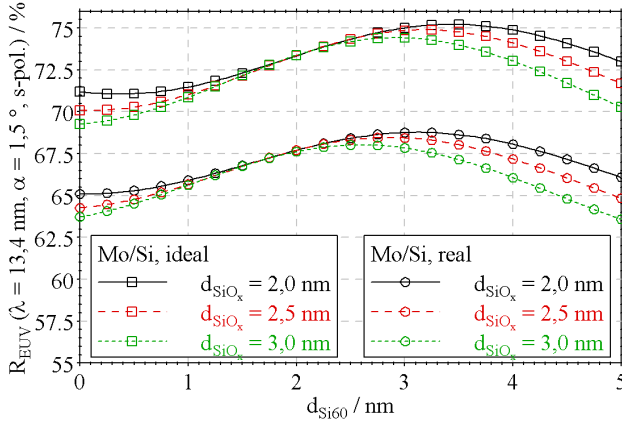


Abb. 6.16. Berechneter EUV-Reflexionsgrad von Mo/Si-Multischichten mit SiO_x-Deckschicht in Abhängigkeit von der Dicke der unter dem Oxid liegenden Si-Schicht, berechnet für das ideale und reale Modellschichtsystem (ideal: Mo/Si-Multischicht ohne Grenzflächenrauigkeit und ohne Interdiffusionszonen, real: 4-Schichtmodell, wie in Abschnitt 6.3.4 beschrieben)

- Je kleiner die SiO_x-Schichtdicke ist, desto höher ist der maximale EUV-Reflexionsgrad.
- Je größer die SiO_x-Schichtdicke ist, desto kleiner ist die Dicke der darunterliegenden Si-Schicht, bei der der maximale Reflexionsgrad erreicht wird.

Experimentell wurde der Einfluss der Siliziumoxid-Deckschicht bestimmt, indem Mo/Si-Multischichten mit unterschiedlich dicker Silizium-Deckschicht hergestellt wurden. Ausgehend von den für die Siliziumschichten innerhalb der Multischicht verwendeten Beschichtungszeiten wurde die Beschichtungszeit für die oberste Si-Schicht bis um den Faktor 2 verringert, sodass die Dicke der obersten Si-Schicht d_{Si}^{40} nur noch die Hälfte der Schichtdicken d_{Si}^{1-39} innerhalb des Stapels aufweist.

Die Messung der EUV-Reflexionsgrade dieser Probenreihe zeigt, dass bei einem Schichtdickenverhältnis von $d_{\text{Si}}^{40}/d_{\text{Si}}^{1-39} \approx 0,85$ der maximale Reflexionsgrad erreicht wird (Abb. 6.17). Aufgrund der Ausbildung von Siliziumoxid durch die Wechselwirkung der Multischicht mit der Atmosphäre ist für das Erreichen des maximalen EUV-Reflexionsgrades eine im Vergleich zu den Si-Schichten im Stapel um den Faktor 0,85 verringerte Schichtdicke der obersten Siliziumschicht günstiger.

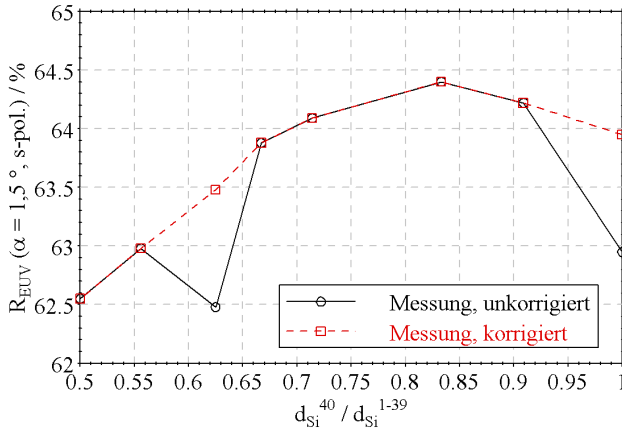


Abb. 6.17. EUV-Reflexionsgrad in Abhängigkeit von der Schichtdicke der obersten Siliziumschicht. Die durchgezogene Kurve zeigt die gemessenen Daten, die gestrichelte Kurve weist eine Korrektur auf, die in Betracht zieht, dass die jeweils erste Schicht eines jeden Tages einen um 1 % geringeren Reflexionsgrad aufweist

6.3.4 Schichtstrukturmodell reiner Mo/Si-Multischichten

Es zeigte sich, dass nach Optimierung aller Beschichtungsparameter (Ar-Sputtergasdruck, Deckschichtkonfiguration, Periodenanzahl) maximale EUV-Reflexionsgrade von $R_{\text{EUV}} = 68,7\%$ ($\lambda = 13,4 \text{ nm}$, $\alpha = 1,5^\circ$) erreicht werden können (Abb. 6.19). Dies ist exakt der Wert, der auch von anderen Gruppen mittels MSD für das reine Mo/Si-System erreicht wurde [84].

Ausgehend von den in Abb. 6.8 (Seite 109) vorgestellten TEM-Untersuchungen an reinen Mo/Si-Multischichten wird nun ein Schichtstrukturmodell aufgestellt, das auch die EUV-Reflektometrie beschreibt. Das Ziel war dabei, ein möglichst einfaches Modell zu entwickeln, das mit den TEM-Untersuchungen und der Reflektometrie in Übereinstimmung ist. Ein derartiges Schichtmodell ist nicht eindeutig ableitbar. Durch Einführung vieler Zwischenschichten innerhalb des Multischichtstapels können beliebig viele Modellstrukturen postuliert werden, die vergleichbare Reflektogramme liefern. Der erste Ansatz erfolgt mit einem 4-Schichtmodell: polykristalline Mo-Schicht, amorphe Si-Schicht und 2 amorphe Übergangsschichten. Dabei wurden die Übergangsschichten entsprechend den EXAFS-Untersuchungen von Böttger [83] als amorphe a-MoSi₂-Schichten angenommen. Die Dichte der MoSi₂-Schichten wurde nach den Betrachtungen in Abschnitt 6.3.1 auf Seite 106 mit $\rho_{\text{MoSi}_2} = 5,8 \text{ g/cm}^3$ festgelegt. Die Dicken der Übergangsschichten werden als konstant angesetzt:

- Grenzfläche Si-auf-Mo: $d_{\text{MoSi}_2} = 0,7 \text{ nm}$
- Grenzfläche Mo-auf-Si: $d_{\text{MoSi}_2} = 1,2 \text{ nm}$

Der Übergang zwischen den einzelnen Schichten der Periode ist in der realen Struktur nicht unendlich scharf. Zur Beschreibung der diffusen Übergänge und der Schichtrauigkeiten werden die Rauigkeitsparameter σ an allen Grenzflächen zur Variation freigegeben. Insgesamt werden die folgenden Parameter angepasst: d_{Mo} und d_{Si} , ρ_{Mo} und ρ_{Si} und die Rauigkeitsparameter σ an allen Grenzflächen.

Da bei optimierten Beschichtungsbedingungen kein Aufschaukeln der Rauigkeiten zu höheren Perioden hin nachweisbar ist, wurde angenommen, dass der Rauigkeitsparameter σ an allen Grenzflächen gleich ist. Dies sollte keine zu grobe Näherung sein, da die diffusionsbedingte Asymmetrie der Grenzflächenbildung schon durch die Einführung der MoSi_2 -Übergangsschichten berücksichtigt wurde.

Außerdem muss im Modell in Betracht gezogen werden, dass die letzte Periode optimalerweise eine dünnere Si-Schicht aufweist, da diese oberste Schicht beim Verlassen des Vakuums oxidiert (siehe Abschnitt 6.3.3).

Die schrittweise Verfeinerung der bei der Berechnung verwendeten optischen Parameter liefert das in Abb. 6.18 dargestellte Schichtstrukturmodell für reine Mo/Si-Multischichten, die mittels MSD hergestellt worden sind. Die Übereinstimmung von gemessenem und berechnetem EUV-Reflektogramm ist in Abb. 6.19 zu sehen.

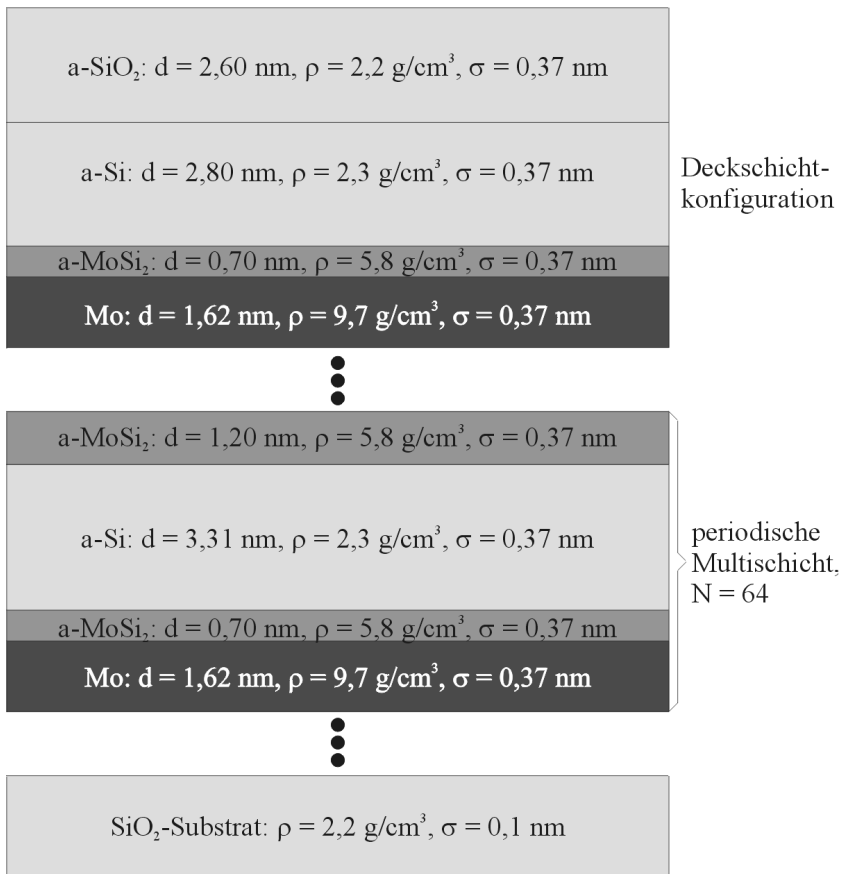


Abb. 6.18. Schichtstrukturmodell für reine Mo/Si-Multischichten, hergestellt mittels MSD. Auf einem Substrat, dessen Material prinzipiell beliebig sein kann solange eine Mikrorauigkeit von $\sigma_{\text{rms}} < 0,1 \text{ nm}$ garantiert ist, befindet sich die eigentliche Multischicht (hier mit 64 Perioden). Die Deckschicht ist im Vergleich zu den Perioden im Stapel leicht modifiziert. Dies trägt der Tatsache Rechnung, dass die oberste Si-Schicht beim Kontakt mit der Atmosphäre oxidiert und damit eine zusätzliche Schicht aufgebracht wird (siehe auch Abschnitt 6.3.3)

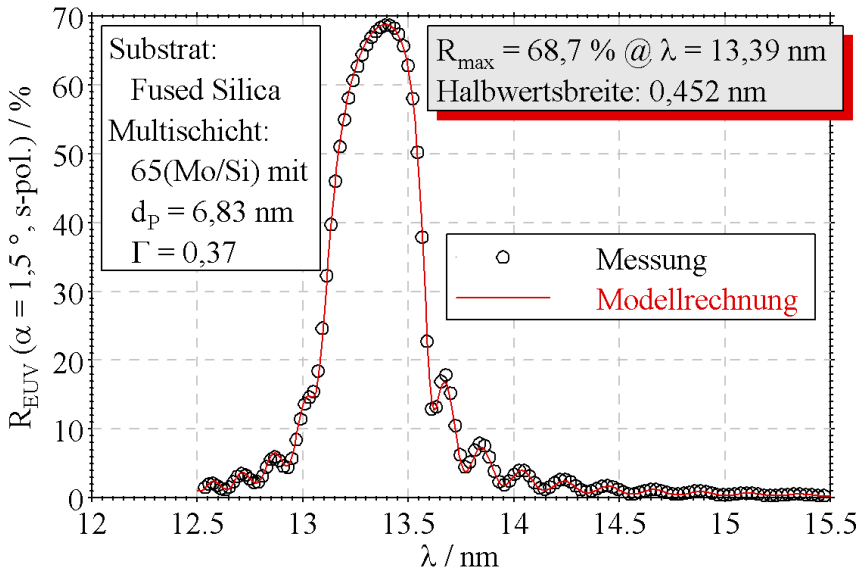


Abb. 6.19. EUV-Reflektogramm einer typischen reinen Mo/Si-Multischicht, die mit optimierten Beschichtungsparametern hergestellt wurde. Der maximale EUV-Reflexionsgrad beträgt 68,7 %. Die durchgezogene Kurve zeigt das mit dem beschriebenen Schichtstrukturmodell berechnete Reflektogramm

6.4 Diffusions- und Reaktionsbarriereschichten

Bei Mo/Si-Multischichten, die mittels PLD hergestellt wurden, konnte durch das Einfügen von 0,3-0,5 nm dicken Kohlenstoff-Diffusions- und Reaktionsbarriereschichten eine deutliche Verbesserung der röntgenoptischen Eigenschaften erreicht werden (siehe Kapitel 5 ab Seite 55). Im Vergleich zu den PLD-präparierten Schichten erreicht man mit Mo/Si-Multischichten, die mittels Magnetron-Sputtertechnik hergestellt werden, auch ohne zusätzliche Barriereschichten deutlich höhere EUV-Reflexionsgrade ($R_{\text{EUV}} = 68,7\%$). Dennoch besteht zwischen diesem experimentell erreichten Wert und dem theoretischen Limit bei $R = 75,5\%$ eine Diskrepanz. Eine der wesentlichen Ursachen dafür ist die Ausbildung von Übergangsschichten an den Grenzflächen zwischen Molybdän und Silizium. Aus HRTEM Untersuchungen folgt, dass diese Übergangsschichten an den beiden Grenzflächen unterschiedlich dick sind und folgende Werte aufweisen (siehe Abschnitt 6.3.1):

- Grenzfläche Mo-auf-Si: Übergangsschichtdicke = 1,1-1,3 nm
- Grenzfläche Si-auf-Mo: Übergangsschichtdicke = 0,6-0,7 nm

Die Asymmetrie der Grenzflächenbildung deutet darauf hin, dass, abhängig davon, ob Molybdän auf Silizium beschichtet wird oder umgekehrt, unterschiedliche Diffusions- und Reaktionsvorgänge ablaufen. Daher ist es notwendig, beide Grenzflächen gesondert zu betrachten. Möglicherweise müssen an den verschiedenen Grenzflächen unterschiedlich dicke oder auch aus unterschiedlichen Materialien bestehende Barriereschichten eingesetzt werden. Bei der Auswahl der Barrierschichtmaterialien ist das Einhalten folgender Randbedingungen erforderlich:

- Diffusions- und Reaktionsvorgänge zwischen Molybdän und Silizium müssen verhindert oder wenigstens reduziert werden.
- Der theoretisch mögliche EUV-Reflexionsgrad des idealen Multischichtstapels mit eingefügten Barriereschichten darf nicht geringer sein als der experimentell realisierbare Reflexionsgrad mit reinen Mo/Si-Multischichten.

6.4.1 Silber als Barrierschichtmaterial

Wie aus den in Abb. 2.12 dargestellten Modellrechnungen zu entnehmen ist, kann mit einer Silber-Barrierschicht sogar eine Erhöhung des EUV-Reflexionsgrades erreicht werden. Weiterhin erscheint Silber als Edelmetall auch aufgrund seiner geringen chemischen Reaktivität als günstiges Element hinsichtlich der Verhinderung von unerwünschten Phasen an den Grenzflächen.

Schon die ersten Versuche mit Ag-Einzelschichten zeigten jedoch, dass die mittels Magnetronsputtertechnik präparierten Ag-Schichten auch beim niedrigstmöglichen Ar-Sputtergasdruck eine sehr hohe Rauigkeit aufweisen. Aus Untersuchungen mittels Cu-K α -Reflektometrie an unterschiedlich dicken Ag-Schichten kann durch Vergleich mit berechneten Reflektogrammen einer Modellschicht die rms-Rauigkeit von $\sigma = 1,5\text{--}2,0\text{ nm}$ ermittelt werden [86]. Dies ist im Vergleich zu anderen Einzelschichten (z.B. Mo, Si, W, ...), bei denen Rauigkeiten zwischen 0,3 und 0,5 nm bestimmt werden, ein fast um eine Größenordnung höherer Wert.

Auch Ag/Si-Multischichten, die hergestellt wurden, um Aufschluss über das Diffusions- und Reaktionsverhalten der beiden Komponenten zu erhalten, weisen höhere Grenzflächenrauigkeiten auf als andere für röntgenoptische Anwendungen typische Materialkombinationen (Abb. 6.20). Grund für die erhöhte Rauigkeit der Ag-Schichten ist das für Edelmetalle typische Inselwachstum [86]. In einer Serie, bei der die Beschichtungszeit für Silizium konstant gehalten und nur die Silberschichtdicke verändert wurde, können folgende aufschlussreiche Effekte beobachtet werden: Unterhalb von $d_{\text{Ag}} = 2,9\text{ nm}$ liefert die Anpassung der Cu-K α -Reflektogramme im Vergleich zu den aus den Beschichtungsdaten ermittelten Soll-Werten stets folgende Ergebnisse:

- $d_{\text{Ag, ist}} > d_{\text{Ag, soll}}, \rho_{\text{Ag, ist}} < \rho_{\text{Ag, soll}}$
- $d_{\text{Si, ist}} < d_{\text{Si, soll}}, \rho_{\text{Si, ist}} > \rho_{\text{Si, soll}}$

Die Si-haltige Spacerschicht ist also stets dünner und optisch dichter als erwartet und umgekehrt ist die Ag-haltige Absorberschicht dicker und optisch weniger dicht. Erst ab einer Ag-Schichtdicke von 2,9 nm stellt sich das erwartete Verhalten ein. Der Grund für diese Anomalie ist das Inselwachstum der Ag-Schichten. Unterhalb von 2,9 nm sind die Silberschichten nicht geschlossen, sondern sind im Extremfall als kugelförmige Silberansammlungen auf der darunterliegenden Si-Schicht verteilt. Die Dicke der Ansammlungen in Wachstumsrichtung ist dabei durchaus größer als die nominelle mittlere Ag-Schichtdicke. Das dann darauf abgeschiedene Silizium füllt zunächst die entstandenen Lücken auf und bildet erst danach die eigentliche Si-Schicht. Somit weist die als Absorber wirkende Schicht einen hohen Anteil von Si auf. Dadurch wird die Dichte der Absorberschicht verringert und die effektive Dicke vergrößert. Umgekehrt fehlt der Spacerschicht derjenige Si-Anteil, der zum Auffüllen der Fehlstellen innerhalb der Ag-Schicht benötigt wird. Modellhaft ist die entwickelte Vorstellung über das Schichtwachstum in Ag/Si-Multischichten in Abb. 6.22 dargestellt.

Trotz des zunächst ungünstigen Verhaltens der Ag-Schichten wurden Mo/Si-Multischichten mit Ag-Barriereschichten verschiedener Dicken hergestellt. Es wird jedoch auch bei diesem Stapelgefüge mittels HRTEM eine

erhöhte Rauigkeit festgestellt (Abb. 6.21). Durch Cu-K α -Reflektometrie kann dies bestätigt werden. Die Intensität der Braggpeaks höherer Ordnungen ist deutlich verringert im Vergleich zu reinen Mo/Si-Multischichten (Abb. 6.23).

Weiterhin ist in den HRTEM-Aufnahmen in Abb. 6.21 zu erkennen, dass sich trotz der Ag-Barrierschicht Interdiffusionszonen an der Grenzfläche Mo-auf-Si ausbilden. Offenbar ist die rund 0,45 nm dicke Silberschicht ähnlich wie im Ag/Si-Schichtsystem nicht vollständig geschlossen und hat daher keine Barrierewirkung. Aufgrund dieser Eigenschaft und der deutlichen Rauigkeitsvergrößerung kann ausgeschlossen werden, dass durch das Einbringen von dünnen Ag-Schichten in den Mo/Si-Stapel der EUV-Reflexionsgrad erhöht wird.

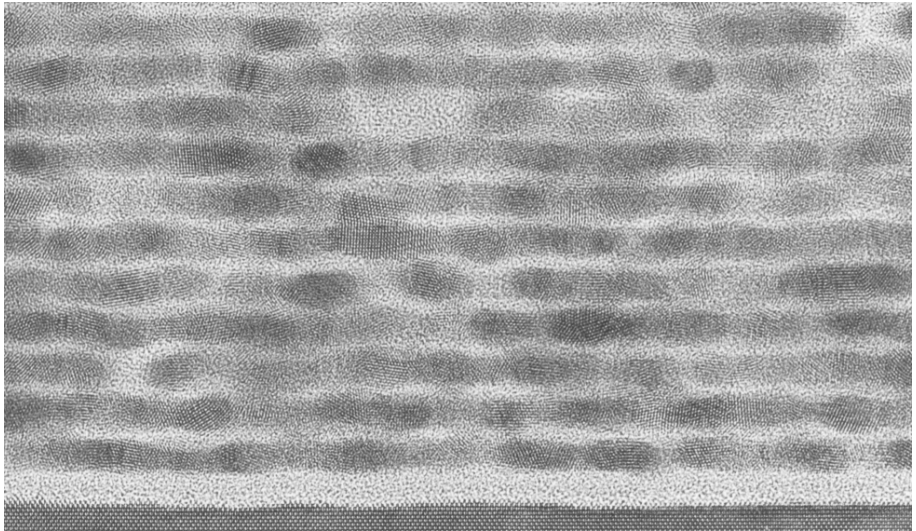


Abb. 6.20. TEM-Aufnahme der Probe PS395, einer Ag/Si-Multischicht ($d_P = 3,18$ nm). Aufgrund des Inselwachstums der Silberschicht bilden sich keine zusammenhängenden Schichten aus. In der Cu-K α -Reflektometrie macht sich dies als erhöhte Rauigkeit bemerkbar. Innerhalb der Silberschichten existieren zwischen den Bereichen mit kristallinem Silber Lücken, wo wenig oder gar kein Silber zu erkennen ist. Diese Lücken werden durch Silizium aufgefüllt



Abb. 6.21. TEM-Aufnahme der Probe PS424, einer Mo/Si-Multischicht mit einer Ag-Barrierschicht an der Grenzfläche Mo-auf-Si ($d_P = 6,87 \text{ nm}$). Auch in diesem Fall bewirkt die Silberschicht eine höhere Grenzflächenrauigkeit. Hinzu kommt, dass die Bildung der Interdiffusionszone an der Grenzfläche Mo-auf-Si nicht verschwunden ist. Offenbar bilden sich, ähnlich wie bei den Ag/Si-Multischichten, keine geschlossenen Ag-Schichten aus, die eine Interdiffusion von Mo und Si verhindern könnten

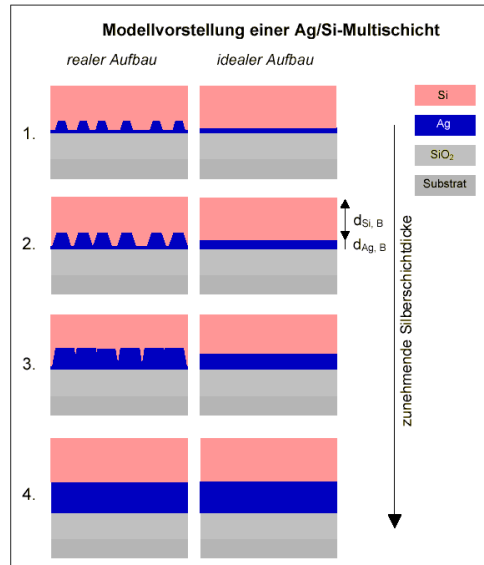


Abb. 6.22. Modellvorstellung über die Schichtbildung in Ag/Si-Multischichten in Abhängigkeit von der Ag-Schichtdicke. Unterhalb einer kritischen Dicke bildet sich keine geschlossene Ag-Schicht aus. Die beim Inselwachstum entstehenden Fehlstellen werden durch die nachfolgende Si-Schicht aufgefüllt und führen zu einer Vergrößerung der effektiven Absorberschichtdicke (siehe auch [86])

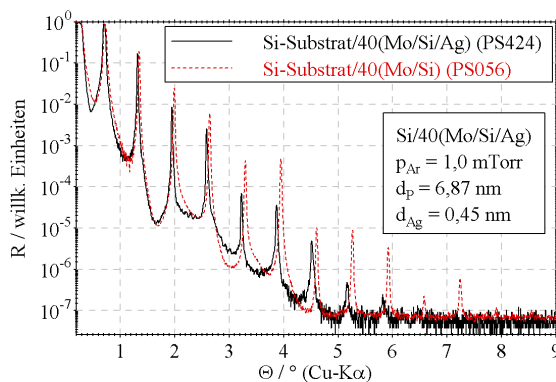


Abb. 6.23. Cu-K α -Reflektogramm der Multischicht PS424 mit dem Schichtaufbau 40(Mo/Si/Ag) und $d_{\text{Ag}} \approx 0,45 \text{ nm}$. Die Intensität der Braggpeaks der höheren Ordnungen ist deutlich geringer als in vergleichbaren Multischichten ohne Ag-Barrierschichten (z. B. PS056 mit 40(Mo/Si))

6.4.2 Borkarbid als Barrierschichtmaterial

Aufgrund der vergleichsweise geringen EUV-Strahlungsabsorption von Borkarbidsschichten eignet sich dieses Material besonders für den Einsatz als Barrierschicht an der Grenzfläche Si-auf-Mo, an der die Amplitude des stehenden Wellenfeldes lokale Maxima erreicht.

Aus den TEM-Untersuchungen am reinen Mo/Si-Multischichtsystem folgt, dass sich an der Grenzfläche Si-auf-Mo mit rund 0,7 nm eine deutlich schmalere Interdiffusionszone als an der Grenzfläche Mo-auf-Si ausbildet (Abb. 6.8 auf Seite 109). Durch das Einbringen von Barrierschichten ist entsprechend Abb. 2.11 (Seite 26) nur dann eine Verbesserung der röntgenoptischen Eigenschaften zu erwarten, wenn die Dicke der Barrierschicht unterhalb von 0,55 nm bleibt.

Wird die Grenzfläche Mo-auf-Si betrachtet, so hat der Austausch von MoSi₂ durch B₄C nahezu keinen Einfluss. Daher führt jede Borkarbidsschicht, die dünner als die sich normalerweise ausbildende Silizidschicht ist, zu einer Erhöhung des EUV-Reflexionsgrades.

Um experimentell die Eignung von Borkarbid als Barrierschichtmaterial in Mo/Si-Multischichtsystemen zu charakterisieren, wurden Multischichten unterschiedlichen Typs hergestellt:

- M0: N(Mo/Si): Mo/Si-Multischichten ohne Barrierschichten
- M1: N(Mo/B₄C/Si): B₄C an der Grenzfläche Si-auf-Mo
- M2: N(Mo/Si/B₄C): B₄C an der Grenzfläche Mo-auf-Si
- M3: N(Mo/B₄C/Si/C): B₄C an der Grenzfläche Si-auf-Mo, C an der Grenzfläche Mo-auf-Si

Diese Schichten wurden mittels Cu-K α -Reflektometrie, -Diffraktometrie, HRTEM und EUV-Reflektometrie untersucht.

6.4.2.1 Cu-K α -Reflektometrie

Da Borkarbid auch schon in anderen röntgenoptischen Multischichtsystemen wie z. B. W/B₄C oder Mo/B₄C erfolgreich zum Einsatz gekommen ist, konnte davon ausgegangen werden, dass glatte nm-Schichten dieses Materials mittels Magnetronsputtertechnik herstellbar sind. Für den Einsatz als Barrierschicht muss jedoch die Schichtdicke mit 0,2-0,5 nm noch fast eine Größenordnung kleiner sein als in den erwähnten Multischichten mit Periodendicken zwischen 2 und 5 nm. Dass auch bei diesen extrem geringen Dicken noch Schichten mit rms-Rauigkeiten < 0,3 nm hergestellt werden können, zeigt der Vergleich der

Cu-K α -Reflektogramme von Multischichten des Typs M0, M1 und M2. Im Unterschied zu den in Abschnitt 6.4.1 beschriebenen Multischichten mit Silber als Barrierschicht tritt in allen Fällen keine Erhöhung der Grenzflächenrauigkeit durch das Einbringen der Barrierschichten auf (Abb. 6.24).

Aufgrund des unterschiedlichen Verhältnisses $\Gamma = d_{\text{Mo}}/d_{\text{P}}$ sind die relativen Intensitätsverhältnisse der einzelnen Bragg-Reflexe für die drei betrachteten Schichtsysteme unterschiedlich, dies stellt jedoch kein Qualitätsmerkmal für die Multischichten dar. In Hinblick auf die Bewertung der Grenzflächenrauigkeit ist wesentlich, dass in allen drei Reflektogrammen gleichermaßen 12 Reflexionsordnungen nachgewiesen werden können.

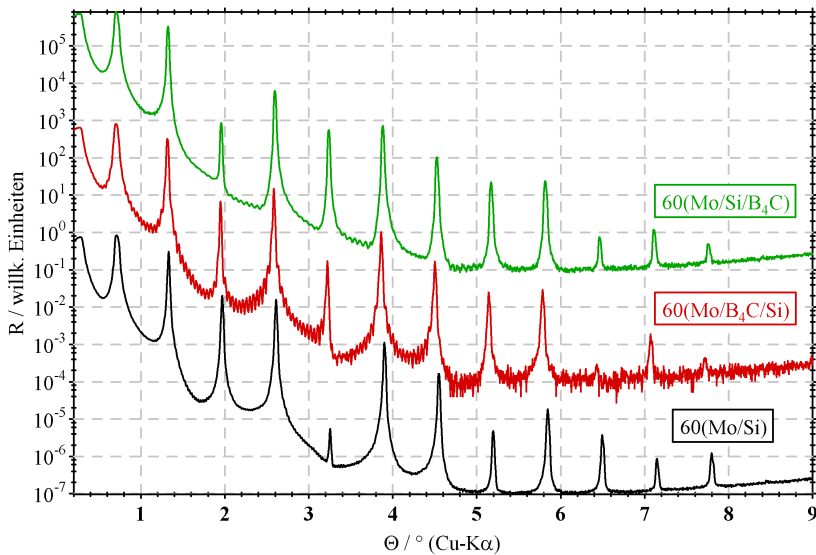


Abb. 6.24. Cu-K α -Reflektogramme von Mo/Si-Multischichten mit B₄C-Barrierschichten an unterschiedlichen Grenzflächen (Prozentyp M0, M1 und M2).

Wie schon im Abschnitt 6.3.1 erwähnt wurde, führt die Ausbildung der MoSi_x-Interdiffusionszonen zu einer Periodendickenkontraktion. Im reinen Mo/Si-Multischichtsystem beträgt die Differenz der aus den Abscheideraten von Si und Mo bestimmten und der wirklichen Dicke $\approx 0,51$ nm. Somit ist der Wert der Kontraktion ein Maß für die Dicke der MoSi_x-Übergangsschichten. Daher wurden Mo/Si-Multischichten mit unterschiedlichen Barrierschichtdicken an den einzelnen Grenzflächen hergestellt und die Periodendickenkontraktion bestimmt. Um dies möglichst genau durchzuführen, wurde jeweils ein Stapel mit dreimal 30 Perioden hergestellt, wobei sich in jedem

der drei Teilstapel die Dicke der Barrierschicht unterscheidet und der oberste Stapel als Referenz stets ohne Barrierschicht abgeschieden wurde. Die Periodendicke jedes Teilstapels kann sehr präzise bestimmt werden. Aus der Differenz der Periodendicken der einzelnen Teilstapel ergibt sich bei genau bekannter Abscheiderate für B_4C ein Wert für die durch die Barrierschichten erreichte Reduzierung der $MoSi_x$ -Schichtbildung.

Wird zunächst die Grenzfläche Si-auf-Mo betrachtet, muss eine Fallunterscheidung vorgenommen werden, je nachdem, ob die Mo-Schicht amorph oder kristallin vorliegt. In reinen Mo/Si-Multischichten liegen die Mo-Schichten stets im polykristallinen Zustand vor, falls die Schichtdicke $> 2\text{ nm}$ ist [82]. Bei Mo/Si-Multischichten, die als Reflektoren für EUV-Wellenlängen zwischen $12,5\text{ nm}$ und 15 nm eingesetzt werden sollen, ist die optimale Mo-Schichtdicke stets größer als die Übergangsschichtdicke $d_{a->k}$, bei der der Übergang der Mo-Schicht vom amorphen in den kristallinen Zustand erfolgt. Durch den Einbau von B_4C - oder C-Barrierschichten an der Grenzfläche Mo-auf-Si erhöht sich jedoch der Wert für $d_{a->k}$ auf rund $2,2\text{ nm}$ oder $2,4\text{ nm}$ (siehe Diffraktometrie-Ergebnisse in diesem Abschnitt und im Abschnitt 6.4.3.2). Daher liegen die optimale Dicke für höchste EUV-Reflexion und die Übergangsschichtdicke $d_{a->k}$ sehr nahe beieinander, was dazu führt, dass die Mo-Schicht je nach gewünschter Periodendicke amorph oder kristallin vorliegen kann. Somit muss bei den Untersuchungen zur Periodendickenkontraktion zwischen beiden Fällen unterschieden werden.

Für den Fall, dass die Dicken der Mo-Schichten unterhalb der Übergangsschichtdicke $d_{a->k}$ liegen und amorph sind, zeigt sich, dass die Periodendicke beim Einsatz von Barrierschichten, die dünner als $0,3\text{ nm}$ sind, stärker zunimmt, als es nach der Dicke der eingebrachten B_4C -Schicht zu erwarten gewesen wäre. Es muss also zu einer Verringerung der Dicke der $MoSi_x$ -Zwischenschicht an der Grenzfläche Si-auf-Mo gekommen sein. Die detaillierte Analyse der Periodendicken der Multischichten in Abhängigkeit von der Barrierschichtdicke zeigt, dass bis zu einer B_4C -Schichtdicke von $0,3\text{ nm}$ ein Anstieg > 1 beobachtet wird (Abb. 6.25). Ab dieser Barrierschichtdicke wächst die Periodendicke nur noch entsprechend der zusätzlich eingebrachten B_4C -Schicht. Damit wird hier ein Maß erhalten für diejenige B_4C -Barrierschichtdicke ab der die volle diffusionshemmende Wirkung entfaltet ist. Ab dieser Dicke ergibt sich aus der Differenz von Periodendickenzunahme und der Barrierschichtdicke die Verringerung der Kontraktion. Für amorphe Mo-Schichten beträgt der Wert $0,085\text{ nm}$ und ist direkt als Schnittpunkt der Geraden mit Anstieg 1 und der y-Achse ablesbar.

Ist die Mo-Schichtdicke größer als $d_{a->k}$ und Molybdän somit polykristallin, zeigt sich ein verändertes Verhalten. Es ist stets nur eine Periodendickenzunahme zu verzeichnen, die der Zunahme der Barrierschichtdicke entspricht

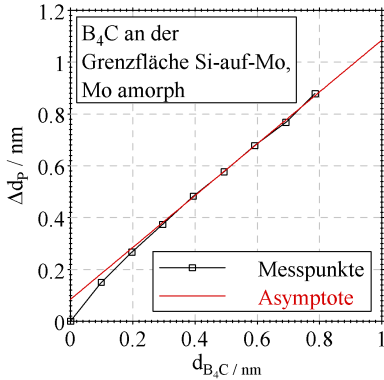


Abb. 6.25. Periodendickenzunahme in Abhängigkeit von der Barriereschichtdicke an der Grenzfläche Si-auf-Mo für **amorphe** Mo-Schichten. Die eingezeichnete Asymptote mit dem Anstieg 1 schneidet die y-Achse bei 0,085 nm, d. h. um diesen Betrag wird die Kontraktion bei B_4C -Schichtdicken $> 0,3 \text{ nm}$ verringert

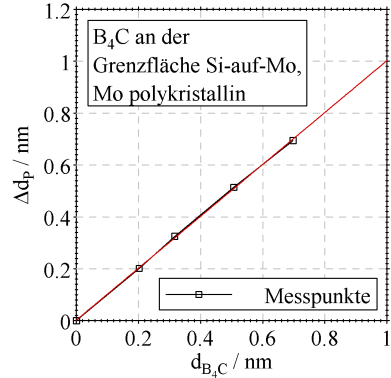


Abb. 6.26. Periodendickenzunahme in Abhängigkeit von der Barriereschichtdicke an der Grenzfläche Si-auf-Mo für **kristalline** Mo-Schichten. In diesem Fall erfolgt keine Verringerung der Kontraktion durch den Einbau der B_4C -Barriereschichten

(Abb. 6.26). Die Kontraktion wird in dem Fall also nicht verringert. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen [84].

Wird der Fall des Einbaus von B_4C an der Grenzfläche Mo-auf-Si betrachtet, muss keine Fallunterscheidung vorgenommen werden, da die unterhalb der Mo-Schicht liegende Si-Schicht stets amorph ist. Die unterschiedliche Ausbildung der Mo-Schichten in Abhängigkeit von deren Dicken beeinflusst das Diffusionsverhalten an den Grenzflächen Mo-auf-Si nicht, da erst die diffusionsbedingten Prozesse ablaufen, bevor die Kristallisation der Mo-Schichten startet.

Analog zu den oben beschriebenen Experimenten wurde wiederum die Dicke der Barriereschicht variiert. Durch Vergleich der Periodendicken von Mo/Si-Multischichten mit und ohne B_4C -Barriereschichten an den Grenzflächen Mo-auf-Si kann auch hier die Reduzierung der Periodendickenkontraktion bestimmt werden. Die praktischen Untersuchungen ergeben, dass bis zu einer B_4C -Schichtdicke von 0,4 nm eine stärkere Periodendickenzunahme auftritt als es durch den reinen Zuwachs an B_4C -Schichtdicke zu erwarten gewesen wäre. Ab dieser Schichtdicke entspricht der Periodendickenzuwachs genau der Zunahme der B_4C -Schicht (Abb. 6.27).

Die Verringerung der Periodendickenkontraktion, die durch eine B_4C -Schicht mit einer Dicke $> 0,4 \text{ nm}$ erreicht werden kann, beträgt 0,18 nm (ablesbar am Schnittpunkt der y-Achse und der Asymptote mit Anstieg 1).

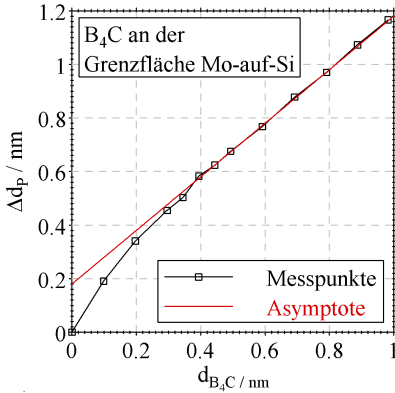


Abb. 6.27. Periodendickenzunahme in Abhängigkeit von der Barrierschichtdicke an der Grenzfläche Mo-auf-Si. Die eingezeichnete Asymptote mit dem Anstieg 1 schneidet die y-Achse bei 0,18 nm, d. h. um diesen Betrag wird die Kontraktion bei B₄C-Schichtdicken > 0,4 nm verringert. Eine Unterscheidung bzgl. amorpher oder kristalliner Mo-Schichten muss nicht vorgenommen werden. Das Diffusionsverhalten ist in beiden Fällen gleich

6.4.2.2 Cu-K α -Diffraktometrie

Zunächst sollen Untersuchungen im symmetrischen Θ -2 Θ -Scanverfahren beschrieben werden. Mit dieser Anordnung können alle Reflexe der Netzebenen vermessen werden, die parallel zur Substratoberfläche liegen. Bei reinen Mo/Si-Multischichten gibt es eine schwache 110-Textur der Mo-Kristallite parallel zur Substratoberfläche, daher weist dieser Reflex in den Messungen auch die größte Intensität auf. Wird der Mo-110-Reflex betrachtet, zeigt sich, dass durch den Einbau von Barrierschichten an der Grenzfläche Mo-auf-Si eine Veränderung in der Mikrostruktur der Mo-Schichten bewirkt wird (Abb. 6.28). Folgende Effekte werden beim Vergleich von M2- mit M0-Proben nachgewiesen:

- geringere Intensitäten der Molybdänreflexe, d. h. der kristalline Anteil innerhalb der Mo-Schichten ist niedriger, und
- Verschiebung der Peaklagen zu kleineren Winkeln, d. h. Aufweitung des Kristallgitters, wobei der Gitterabstand um rund 2 % größer wird.

Das Einfügen von B₄C an der Grenzfläche Si-auf-Mo führt dagegen kaum zur Beeinflussung der darunterliegenden Mo-Schicht. Es wird lediglich eine Peakverschiebung des 110-Reflexes beobachtet, der auf eine Aufweitung des Mo-Kristallgitters, verbunden mit einer Erhöhung der inneren Spannungen, hinweist. Peakintensität und -halbwidthsbreite sind dagegen unverändert.

Die überraschende Tatsache, dass sich das Kristallisationsverhalten der Mo-Schichten beim Einfügen von B₄C-Barrierschichten ändert, soll im Folgenden näher untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde eine Serie von Multischichten hergestellt, bei denen sich lediglich die Beschichtungszeiten und damit die Dicken der Mo-Schichten unterscheiden. Von all diesen Multischichten wurden Diffraktogramme des 110-Beugungspeaks vermessen (Abb. 6.29). Es fanden

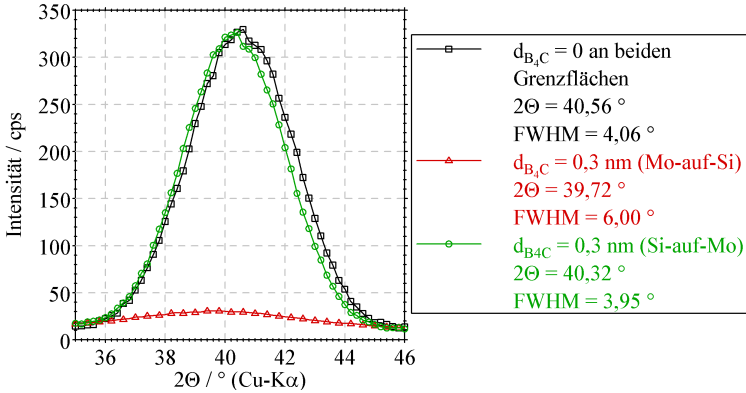


Abb. 6.28. Mo-110-Beugungspeaks von Mo/Si-Multischichten von Proben des Typs M0, M1 und M2. Falls B_4C an der Grenzfläche Si-auf-Mo vorliegt (M1), ist im Vergleich zu M0-Proben lediglich eine geringfügige Peakverschiebung zu beobachten. B_4C an der Grenzfläche Mo-auf-Si (M2) führt zu einer Reduzierung der Kristallinität der Mo-Schichten

also die analogen Untersuchungen statt, die von Bajt [82] für das reine Mo/Si-System beschrieben wurden.

Im Ergebnis der Untersuchungen am reinen System zeigte sich, dass die kritische Schichtdicke $d_{a \rightarrow k}$, bei der die Mo-Schichten vom amorphen in den kristallinen Zustand übergehen, bei 2 nm liegt. Die Analyse der Diffraktogramme der Multischichten mit B_4C -Barrierschichten an den Grenzflächen Mo-auf-Si zeigt, dass sich erste ferngeordnete Bereiche erst ab einer Mo-Schichtdicke von 2,2 nm formieren. Somit ist $d_{a \rightarrow k}$ für dieses Multischichtsystem um 0,2 nm erhöht im Vergleich zu reinen Mo/Si-Multischichten. Die Ursache für diesen Effekt ist wahrscheinlich, dass die Atome und Moleküle der B_4C -Schicht in die darauf aufwachsende Mo-Schicht diffundieren. Da sowohl Bor als auch Kohlenstoff eine glasbildende Wirkung haben, wenn sie innerhalb von Metallen vorliegen, kann erst dann eine Kristallisation der Mo-Schicht erfolgen, wenn die Konzentration der C- und/oder B-Atome innerhalb der Mo-Schichten klein genug ist. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, dass auch bei gesputterten Mo_2C/Si -Schichten mit ähnlichen Einzelschichtdicken wie in diesen Versuchen stets amorphe Mo_2C -Schichten beobachtet werden [30].

Falls Molybdän direkt auf Silizium abgeschieden wird, ist dieser Effekt ebenfalls vorhanden, da auch dann zunächst amorphe Mo-Schichten beobachtet werden. Jedoch ist die amorphisierende Wirkung von Si offensichtlich geringer als von B und C, da der Übergang zu kristallinen Schichten bereits bei 2,0 nm erfolgt und nicht erst bei 2,2 nm wie im vorliegenden Fall.

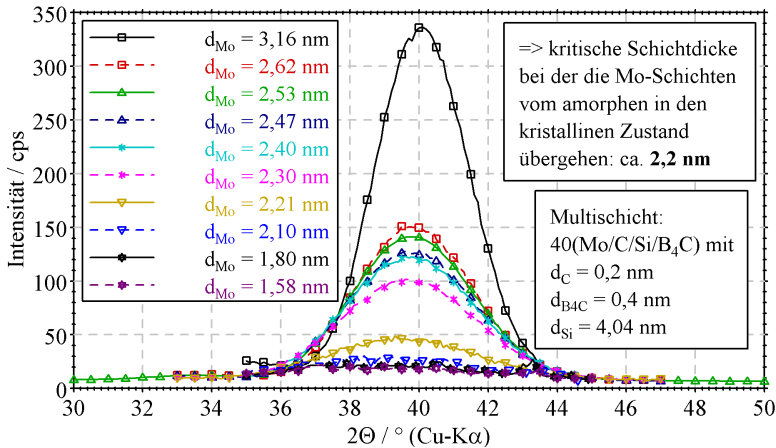


Abb. 6.29. Mo-110-Beugungspeaks von Mo/Si-Multischichten mit 0,4 nm dicken B₄C-Barrierschichten an den Grenzflächen Mo-auf-Si in Abhängigkeit von der Dicke der Mo-Schichten. Ab einer Mo-Schichtdicke größer als 2,2 nm ist die Bildung von polykristallinem Molybdän nachweisbar.

Die durch den Einbau von B₄C an der Grenzfläche Mo-auf-Si verringerte Kristallinität der Mo-Schichten kann für das Schichtwachstum von Vorteil sein, da die Bildung von kristallinen Schichten aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Kristallite auch immer mit einer Zunahme der Grenzflächenrauigkeit verbunden ist. Nachteilig könnte sich die Aufweitung des Kristallgitters auswirken, da dadurch auch die Dichte der Mo-Schichten beeinflusst wird. Ein um 2 % vergrößerter Gitterabstand führt zu einer Dichteabnahme um 6 %.

6.4.2.3 HRTEM-Untersuchungen

Die Untersuchungen zur Mikrostruktur der Multischichten mit B₄C-Barrieren mittels HRTEM geben einen wesentlichen Hinweis darauf, inwieweit durch das Einbringen der Barrierschichten wirklich die beabsichtigte Verringerung der Interdiffusion erreicht wird. Alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an M1-, M2- und M3-Proben müssen im Vergleich zu der in Abb. 6.8 dargestellten HRTEM-Aufnahme einer M0-Probe bewertet werden. Für reine Mo/Si-Multischichten ohne Barrierschichten ist die Ausbildung von asymmetrischen MoSi_x-Übergangsschichten mit Schichtdicken zwischen 0,6 und 0,7 nm an der Grenzfläche Si-auf-Mo und 1,1 nm bis 1,3 nm an der Grenzfläche Mo-auf-Si charakteristisch. Die Siliziumschicht ist amorph, die Molybdänschicht polykristallin.

Zunächst ergibt die Analyse der HRTEM-Aufnahmen von Multischichten mit $d_{\text{Mo}} < d_{\text{a} \rightarrow \text{k}}$, dass das schon aus der Cu-K α -Reflektometrie abgeleitete Ergebniss der glatten Grenzflächen bestätigt werden kann (Abb. 6.30a-c).

Wird eine 0,5 nm dicke B₄C-Schicht an der Grenzfläche Si-auf-Mo eingebaut (M1-Proben), bleibt die Grenzfläche Mo-auf-Si unverändert im Vergleich zur reinen Mo/Si-Multischicht (Abb. 6.30a). Es bildet sich ebenfalls eine MoSi_x-Übergangsschicht mit einer Dicke zwischen 1,1 nm und 1,3 nm aus. An der Grenzfläche Si-auf-Mo sind dagegen Veränderungen sichtbar. Auffällig ist, dass Mo-Netzebenen direkt bis an den Übergang zur darüberliegenden B₄C- bzw. Si-Schicht heranreichen. Die im reinen System beobachtete amorphe Übergangsschicht an dieser Grenzfläche ist deutlich in ihrer Dicke reduziert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das Einfügen von B₄C eine Reduzierung der Silizidbildung an dieser Grenzfläche bewirkt.

Betrachtet man die andere Grenzfläche, Mo-auf-Si, kann auch für diesen Fall festgestellt werden, dass die Interdiffusion verringert ist. Die TEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass der Elektronendichtekontrast an der Grenzfläche Mo-auf-Si erhöht ist (Abb. 6.30b).

Weiterhin ist erkennbar, dass innerhalb der Mo-Schichten keine Netzebenen nachgewiesen werden können. Dies bestätigt die Untersuchungen mittels Cu-K α -Diffraktometrie aus Abschnitt 6.4.2.2, wo ebenfalls amorphe Mo-Schichten beobachtet werden falls B₄C-Barriereschichten an den Grenzflächen Mo-auf-Si eingefügt sind. Die veränderte Morphologie der Mo-Schichten führt jedoch zu einer verstärkten Diffusion an der nicht durch Barriereschichten geschützten Grenzfläche Si-auf-Mo. Die Interdiffusionszone, die bei kristallinen Mo-Schichten Dicken zwischen 0,6 und 0,7 nm erreicht, ist für amorphe Mo-Schichten mit 0,9 bis 1,1 nm deutlich größer. Vermutlich ist der wesentliche Mechanismus die Leerstellendiffusion mit einer signifikant höheren Anzahl an Leerstellen in röntgenamorphen Mo-Schichten.

6.4.2.4 EUV-Reflektometrie

Die Ergebnisse der Cu-K α -Reflektometrie und der TEM-Untersuchungen lassen vermuten, dass eine Erhöhung des EUV-Reflexionsgrades möglich sein sollte. Um dies zu prüfen, wurden jeweils eine der M1- und M2-Proben hinsichtlich des EUV-Reflexionsgrades vermessen. Es handelte sich dabei um die beiden Proben, deren Cu-K α -Reflektogramme in Abb. 6.24 (Seite 131) dargestellt sind. Die Dicke der B₄C-Barriereschichten beträgt in beiden Fällen 0,5 nm.

Die EUV-Messungen ergeben, dass bei beiden Proben keine Reflexionsgraderhöhung erreicht wird. Die Probe aus der M1-Serie mit B₄C an den Grenzflächen Si-auf-Mo weist einen Reflexionsgrad von 67,9 % auf. Im Vergleich zu typischen reinen Mo/Si-Multischichten (M0) ist dies 0,5 % weniger.

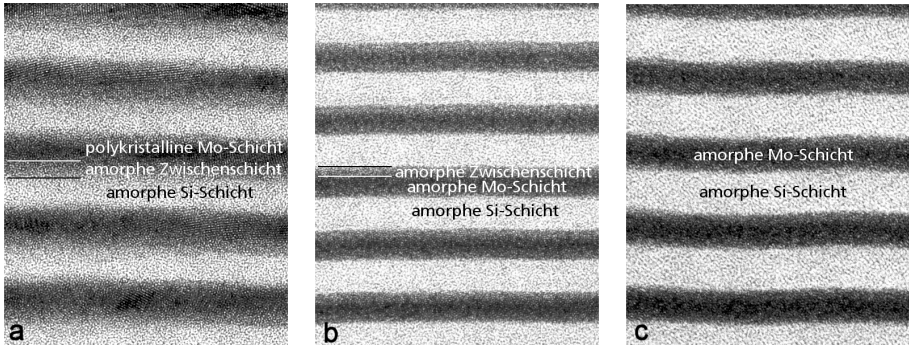


Abb. 6.30. HRTEM-Aufnahmen von Mo/Si-Multischichten mit Borkarbidbarriereschichten an unterschiedlichen Grenzflächen: a: 0,5 nm B₄C an den Grenzflächen Si-auf-Mo, b: 0,5 nm B₄C an den Grenzflächen Mo-auf-Si, c: 0,5 nm B₄C an beiden Grenzflächen

Als Ursache wird hier gesehen, dass die B₄C-Schichtdicke mit 0,5 nm zu hoch ist. Dadurch tritt an den Grenzflächen Si-auf-Mo verstärkt Absorption auf. Außerdem bleibt die Mo-Schicht kristallin, falls an den anderen Grenzflächen Mo-auf-Si keine Barrierschicht eingesetzt wird. In diesem Fall ist nach den obigen Untersuchungen zur Kontraktion der Multischicht in Abhängigkeit von der Barrierschichtdicke keine Reduzierung der Silizidschichtbildung zu erwarten. Daher wird der röntgenoptische Kontrast nicht verbessert. Im Gegensatz dazu wird jedoch durch das Einfügen der B₄C-Barrierschicht die Absorption an den Grenzflächen Si-auf-Mo vergrößert, sodass nur noch weniger Perioden zur Reflexion beitragen können.

Betrachtet man die Probe aus der M2-Serie mit B₄C an den Grenzflächen Mo-auf-Si, so ist ein noch größerer EUV-Reflexionsverlust im Vergleich zur reinen Multischicht zu verzeichnen. Der Reflexionsgrad beträgt lediglich 67,3 % und liegt damit mehr als 1 % unterhalb des Wertes für typische M0-Proben. Anhand der TEM- und Diffraktometrie-Ergebnisse kann der Grund sofort angegeben werden: Durch das Einfügen der Barrierschicht werden die im reinen System polykristallinen Mo-Schichten zu amorphen Schichten, da die Mo-Schichtdicke für diese Probe genau zwischen den kritischen Schichtdicken $d_{a \rightarrow k}$ von 2,0 nm für reines Mo/Si und 2,2 nm für Mo/Si mit B₄C an den Mo-auf-Si-Grenzflächen liegt. Durch den Strukturwandel der Mo-Schichten ändert sich auch das Diffusionsverhalten an den "ungeschützten" Grenzflächen Si-auf-Mo und es bildet sich dort eine im Vergleich zum reinen Mo/Si-System dickere Interdiffusionsschicht. Da sich gerade an diesen Grenzflächen die Ausbildung von Übergangsschichten sehr empfindlich auf den EUV-Reflexionsgrad auswirkt, kommt es zu diesem recht deutlichen Verlust. Die Konsequenz ist folglich, dass bei M2-Proben gesichert sein muss, dass die Mo-Schichten so dick sind, dass

sie kristallin vorliegen oder dass, falls dies nicht der Fall ist, auch die anderen Grenzflächen mit Barrierschichten versehen werden müssen. Die nachfolgenden Untersuchungen mit C- und B₄C-Barrierschichten werden zeigen, dass dann Reflexionsgradsteigerungen möglich sind.

6.4.3 Kohlenstoff als Barrierschichtmaterial

Wie die Modellrechnungen in Abschnitt 2.3.3 gezeigt haben, eignet sich Kohlenstoff nur bis zu einer Dicke von 0,3 nm als Barrierschicht an der Grenzfläche Si-auf-Mo. Da an dieser Grenzfläche mit den B₄C-Schichten schon eine wirkungsvolle Diffusions- und Reaktionsbarriere vorliegt, wurde Kohlenstoff als Barriermaterial an der Grenzfläche Mo-auf-Si eingesetzt.

6.4.3.1 Cu-K α -Reflektometrie

Zunächst wird die Veränderung der Kontraktion des Multischichtstapels in Abhängigkeit von der Barrierschichtdicke untersucht. Die Bestimmung der Abscheiderate für Kohlenstoff erfolgt zunächst über die Herstellung einer C-Einzelschicht. Zusätzlich wurde ein Mo/C-Doppelmultischichtstapel mit zweimal 30 Perioden und veränderter C-Beschichtungszeit hergestellt, um eine exakte Kalibrierung der Abscheiderate zu erhalten (siehe auch Abschnitt 6.3.1). Beide Abscheidezeiten unterscheiden sich um 1,6 %. Für die weiteren Betrachtungen wird wegen der höheren Genauigkeit die am Doppelstapel ermittelte Kalibrierung verwendet.

Um die Kontraktion des Multischichtstapels in Abhängigkeit von der C-Barrierschichtdicke zu untersuchen, wurden analog zu den Untersuchungen mit B₄C-Barrierschichten spezielle Multischichten hergestellt, die aus dreimal dreißig Perioden bestehen, wobei sich die einzelnen Teilstapel nur durch die Dicke der C-Barrierschicht unterscheiden. Als Bezugspunkt zur Multischicht mit vollständiger Kontraktion an der Grenzfläche Mo-auf-Si wurde jeweils immer ein Stapel ohne Barrierschicht an dieser Grenzfläche hergestellt. Dies erlaubt die präzise Bestimmung des Periodendickenunterschiedes zwischen den Multischichten mit und ohne Barrierschichten.

Es zeigt sich, dass für nominelle C-Schichtdicken unterhalb von 0,4 nm eine stärkere Zunahme der Periodendicke erfolgt, als es durch das Einbringen der C-Schicht zu erwarten gewesen wäre (Abb. 6.31). Folglich bewirken die Barrierschichten eine Verringerung der Diffusion zwischen Molybdän und Silizium und beide Materialien sind stärker separiert. Ab einer C-Barrierschichtdicke von 0,4 nm wird der Periodendickenzuwachs ausschließlich durch die Erhöhung der C-Schichtdicke selbst verursacht, d. h. dass ab dieser Dicke offenbar ein Zustand erreicht ist, bei dem die Mo- und Si-Schichten nicht mehr miteinander

wechselwirken. In diesem Fall besteht zwischen der C-Schichtdicke, die aus der Abscheiderate bestimmt wurde und dem Periodendickenzuwachs ein linearer Zusammenhang mit einem Anstieg der Geraden von 1 (Abb. 6.31). Falls die Barrierschicht keine Kontraktionsveränderungen bewirken würde, verliefte diese Gerade durch den Koordinatennullpunkt. Folglich kann am Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse bei 0,137 nm direkt die Verringerung der Multischichtkontraktion durch das Einbringen einer C-Barrierschicht mit einer Dicke $> 0,4$ nm abgelesen werden.

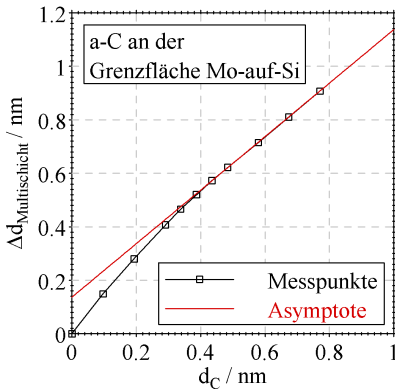


Abb. 6.31. Veränderung der Periodendicke von Mo/Si-Multischichten in Abhängigkeit von der Dicke der C-Barrierschichten an der Grenzfläche Mo-auf-Si. Die eingezeichnete Asymptote zeigt den linearen Kurvenverlauf mit einem Geradenanstieg von 1, der sich in dem Falle einstellt, wenn sich die Multischichtkontraktion nicht ändert. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der y-Achse liegt bei 0,137 nm

6.4.3.2 Cu-K α -Diffraktometrie

Neben der Veränderung der Kontraktion des Multischichtstapels durch das Einbringen von C-Barrierschichten wird auch die Mikrostruktur der Mo-Schichten beeinflusst. Reine Mo/Si-Multischichten, die für die Reflexion bei 13,4 nm optimiert wurden, bestehen aus amorphen Si- und MoSi $_x$ -Schichten und polykristallinen Mo-Schichten. Durch das Einbringen der C-Barrierschicht an der Grenzfläche Mo-auf-Si wird bei gleicher Abscheidezeit von Molybdän eine andere Morphologie beobachtet. Der kristalline Charakter der Mo-Schichten ist deutlich schwächer, die Absorberschichten sind nahezu röntgenamorph. Die Untersuchungen an einer Serie von Multischichten, bei denen nur die C-Schichtdicke variiert wurde, zeigen, dass bei mittleren C-Schichtdicken zwischen 0 und 0,2 nm eine kontinuierliche Verringerung der Kristallinität der Multischichten auftritt (Abb. 6.32). Mit steigender C-Schichtdicke werden folgende Tatsachen festgestellt:

- Verringerung der Beugungsintensität bis auf rund 10 % des Ausgangswertes ohne C-Barrierschicht,

- Verschiebung des Schwerpunktes des Beugungspeaks zu kleineren Winkeln,
- Vergrößerung der Halbwertsbreite der Beugungspeaks und
- nur noch geringe Veränderungen der Peakform ab einer C-Schichtdicke von 0,2 nm.

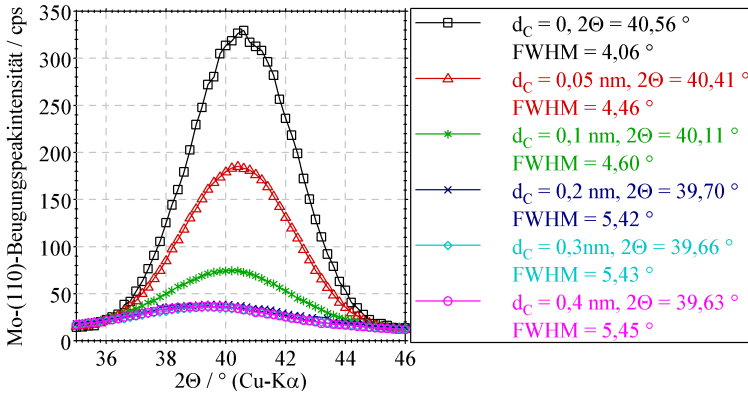


Abb. 6.32. Mo-110-Beugungspeaks von Mo/Si-Multischichten mit $d_{Mo} = 2,3$ nm und mit C-Barriereschichten unterschiedlicher Dicke an der Grenzfläche Mo-auf-Si. Es wird ein kontinuierlicher Übergang der Mo-Schichten vom polykristallinen in den amorphen Zustand beobachtet. Ab einer C-Schichtdicke von 0,2 nm werden nur noch geringe Veränderungen des Beugungspeaks nachgewiesen

Mit steigender C-Schichtdicke wird somit der Anteil des kristallinen Materials innerhalb der Multischicht geringer. Außerdem findet im Molybdän, welches auf Kohlenstoff aufwächst, eine Aufweitung des kristallinen Gitters statt, da die Peaklage zu kleineren Winkeln verschoben ist. Durch Umrechnung der Peakverschiebung, die aus dem Vergleich der Peaks von Multischichten mit 0 und 0,4 nm dicken C-Schichten hervorgeht, ergibt sich eine Aufweitung des Abstandes im Mo-Gitter von rund 2 %. Die Vergrößerung der Halbwertsbreiten der Beugungspeaks zeigt an, dass sich die Größe der Kristallite mit steigender C-Schichtdicke verringert. Die mit Hilfe der Scherrer-Formel abgeschätzte mittlere Kristallitgröße beträgt 2,3 nm bei reinen Mo/Si-Multischichten und verringert sich bis auf 1,7 nm, falls eine C-Barriereschicht mit einer Dicke $\geq 0,2$ nm in den Stapel integriert wird.

Wird analog zu Untersuchungen an reinen Mo/Si-Multischichten [82] die Mo-Schichtdicke bei sonst gleichbleibenden Stapelparametern variiert, können Aussagen über die Abhängigkeit der mittleren Korngröße von der Schichtdicke

und über die kritische Schichtdicke $d_{a \rightarrow k}$, bei der der Übergang von amorphen zu kristallinen Mo-Schichten erfolgt, gewonnen werden.

In reinen Mo/Si-Multischichten wird der Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand bei einer Mo-Schichtdicke von 2 nm beobachtet. Ist die kritische Schichtdicke überschritten, entspricht die Korngröße der Mo-Kristallite senkrecht zur Schichtung genau der Mo-Schichtdicke. Die Experimente an Mo/B₄C/Si/C-Multischichten zeigen, dass $d_{a \rightarrow k}$ nachweisbar größer als 2 nm ist. Auch bei Mo-Schichtdicken von 2,2 nm ist keine deutliche Abhebung des 110-Reflexes vom Untergrund nachweisbar. Erst bei einer Mo-Schichtdicke von rund 2,47 nm ist eine deutlich über dem Untergrund liegende Beugungsintensität nachweisbar (Abb. 6.33).

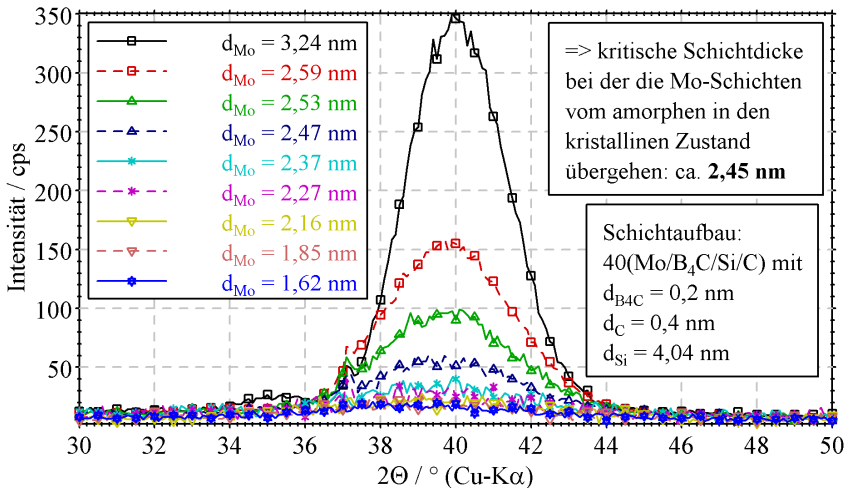


Abb. 6.33. Mo-110-Beugungspeaks von Mo/Si-Multischichten mit 0,4 nm dicken C-Barrierschichten an den Grenzflächen Mo-auf-Si in Abhängigkeit von der Dicke der Mo-Schichten. Ab einer Mo-Schichtdicke größer als 2,4 nm ist die Bildung von polykristallinem Molybdän nachweisbar

Die Auswertung der Mo-110-Beugungspeaks aus Abb. 6.33 liefert mittlere Korngrößen der Mo-Kristallite in Richtung der Schichtnormalen (Abb. 6.34). Es zeigt sich, dass die Kristallitgröße im Unterschied zu reinen Mo/Si-Multischichten stets kleiner als die Mo-Schichtdicke ist. Unterhalb der kritischen Schichtdicke $d_{a \rightarrow k}$, ab der eine deutliche Ausprägung der des 110-Beugungspeaks zu erkennen ist, wächst die Kristallitgröße linear mit der Schichtdicke, wobei der Anstieg der Geraden 0,2 beträgt. Oberhalb von $d_{a \rightarrow k}$ steigt die Kristallitgröße linear mit der Schichtdicke und dem Anstieg 1. Jedoch besteht zwischen der Mo-Schichtdicke und der Mo-Kristallitgröße eine

konstante Differenz von rund 0,25 nm. Im Mo-Schichtdickenbereich zwischen 2,2 und 2,6 nm, wo der Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand erfolgt, wächst die Kristallitgröße stärker als die Schichtdicke, erreicht ihren Wert jedoch nicht.

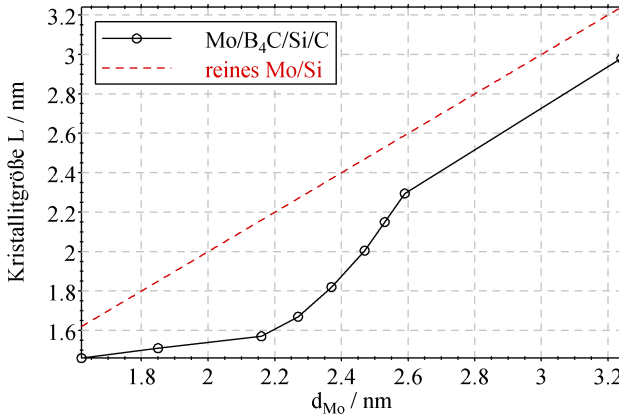


Abb. 6.34. Mittlere Mo-Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Mo-Schichtdicke bei Mo/B₄C/Si/C-Multischichten mit $d_C = 0,4 \text{ nm}$. Im Unterschied zu reinen Multischichten findet der Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand erst bei rund 2,4 nm statt und die Kristallitgröße bleibt stets kleiner als die Mo-Schichtdicke

Weiterhin zeigt sich, dass im Unterschied zu den Untersuchungen an reinen Mo/Si-Multischichten Differenzen zwischen den Werten für die mittlere Mo-Korngröße und die Mo-Schichtdicke auftreten. Falls sich C-Barrierschichten mit einer Dicke von 0,4 nm an der GF Mo-auf-Si befinden, ist die mittlere Mo-Korngröße stets kleiner als die Mo-Schichtdicke (Abb. 6.34). Die Differenz wird mit zunehmender Mo-Schichtdicke kleiner, unterschreitet den Wert von 0,2 nm jedoch nicht. Vermutlich wird an den Grenzflächen ein Teil der Mo-Atome zur Bildung von amorphem Molybdänkarbid verbraucht, sodass diese Atome nicht mehr zur Kristallisation im Mo-Gitter zur Verfügung stehen.

6.4.3.3 EUV-Reflektometrie

Wie in den Abschnitten 6.4.2.1 und 6.4.3.1 gezeigt werden konnte, lässt sich durch den Einbau von B₄C- und C-Barrierschichten die durch die Bildung von MoSi_x bedingte Periodendickenkontraktion der Mo/Si-Multischichten verringern. Dies hat eine Verbesserung der Grenzflächenschärfe zur Folge, die sich vorteilhaft auch auf den EUV-Reflexionsgrad auswirken sollte.

Aufgrund der Tatsache, dass die Morphologie der Multischicht entscheidend von der Mo-Schichtdicke abhängt (Abschnitte 6.4.2.2 und 6.4.3.2), muss diesem Parameter besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Aus Modellrechnungen¹⁷ ergibt sich, dass die optimale Mo-Schichtdicke für eine Mo/Si-Multischicht mit B₄C- ($d_{\text{B}_4\text{C}} = 0,4 \text{ nm}$) und C-Barriereschichten ($d_{\text{C}} = 0,2 \text{ nm}$) 2,5 nm beträgt. Damit liegt die aus rein optischen Gesichtspunkten optimale Dicke innerhalb des Übergangsbereiches (2,2-2,6 nm) in dem die Mo-Schichten vom amorphen in den kristallinen Zustand übergehen. Es gilt experimentell zu klären, welche Mo-Schichtdicke hinsichtlich höchstmöglichem EUV-Reflexionsgrad nötig ist. Von vornherein lässt sich nicht sagen, ob amorphe oder kristalline Mo-Schichten dafür geeigneter sind. Für beide Fälle existieren Vor- und Nachteile (Tab. 6.3).

Tab. 6.3. Vor- und Nachteile von amorphen und kristallinen Mo-Schichten

Morphologie der Molybdän- schichten	Vorteile	Nachteile
amorph	glatte Grenzflächen, größere Eindringtiefe der EUV-Strahlung aufgrund verringelter Absorption der Schichten	geringere Dichte, stärkere Interdiffusion an den Grenzflächen Si-auf-Mo
kristallin	höhere Dichte	erhöhte Grenzflächenrau- igkeit

Um experimentell zu prüfen, welche Mo-Schichtdicke optimal ist, wurden Multischichten mit unterschiedlichen Mo-Schichtdicken hergestellt und mittels EUV-Reflektometrie untersucht. Es zeigt sich, dass sowohl mit amorphen als auch mit kristallinen Mo-Schichten eine Steigerung des EUV-Reflexionsgrades gegenüber den reinen Mo/Si-Multischichten erreicht werden kann (Abb. 6.35 und 6.36). Die höchsten Werte wurden bisher bei Multischichten mit kristallinen Mo-Schichten gemessen: $R_{\text{EUV}} = 69,9 \%$ bei $\lambda = 13,48 \text{ nm}$ und $\alpha = 1,5^\circ$. Weiterhin konnte bestätigt werden, dass auch ohne B₄C-Barriereschichten an den Grenzflächen Si-auf-Mo hohe EUV-Reflexionsgrade erreicht werden können, wenn die Mo-Schicht kristallin ist. Bei einer Multischicht mit dem Stapelaufbau Si-Substrat/59(Mo/Si/C)/Mo/Si wurde ein EUV-Reflexionsgrad von $R_{\text{EUV}} = 69,3 \%$ ($\lambda = 13,5 \text{ nm}$, $\alpha = 1,5^\circ$) gemessen. Damit ist der eindeutige Zusammenhang zwischen den Kontraktionsuntersuchungen mittels Cu-K α -Reflektometrie und dem EUV-Reflexionsgrad nachgewiesen.

¹⁷Zur Berechnung wurden Multischichten mit ideal glatten Grenzflächen angenommen, wobei die Dichtewerte der Einzelschichten den Festkörperwerten entsprechen. Beide Annahmen sind in realen Multischichten mehr oder weniger nicht erfüllt.

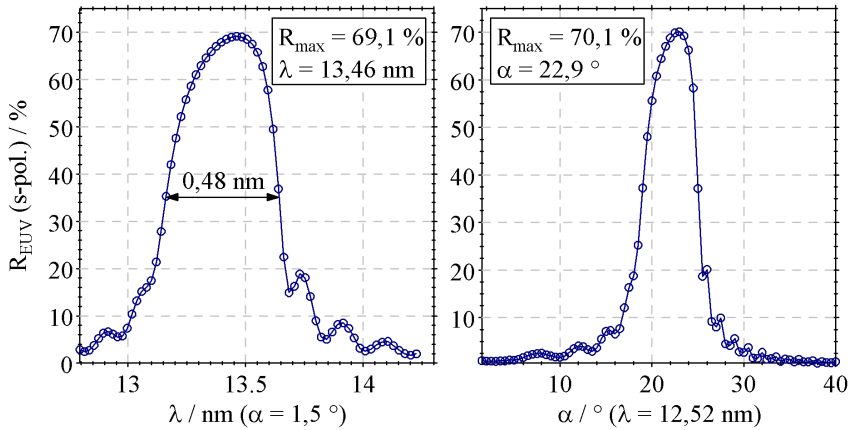


Abb. 6.35. EUV-Reflexionsgrad von Multischichten mit amorphen Mo-Schichten in Abhängigkeit von der Photonenwellenlänge λ beim Einfallswinkel $\alpha = 1,5^\circ$ (links) und in Abhängigkeit von α bei $\lambda = 12,52 \text{ nm}$ (rechts)

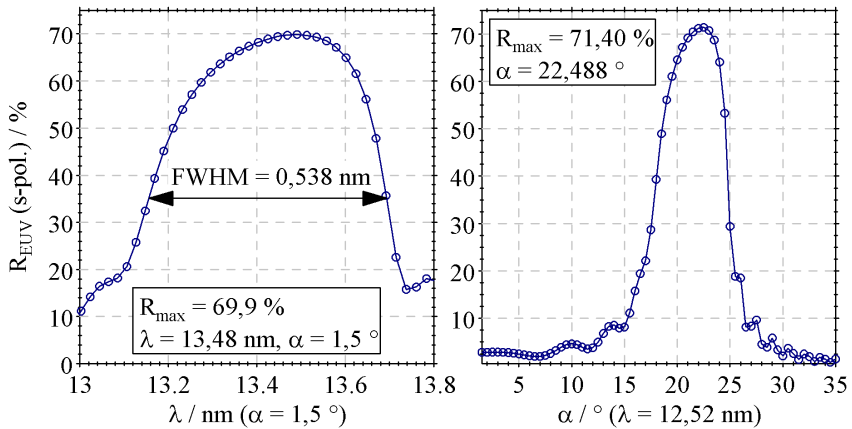


Abb. 6.36. EUV-Reflexionsgrad von optimierten Multischichten mit kristallinen Mo-Schichten in Abhängigkeit von der Photonenwellenlänge λ beim Einfallswinkel $\alpha = 1,5^\circ$ (links) und in Abhängigkeit von α bei $\lambda = 12,52 \text{ nm}$ (rechts)

6.4.4 Temperaturstabilität mit Barrierschichten

Die Notwendigkeit des Einsatzes von ein bis zwei Monolagen dicken Barrierschichten ergibt sich auch dann, wenn EUV-Spiegel in einem höheren Temperaturbereich eingesetzt werden sollen. Vom reinen Mo/Si-System ist bekannt, dass bereits bei Temperaturen oberhalb 150 °C Veränderungen im Stapelgefüge auftreten, die zur Verringerung von Periodendicke und Reflexionsgrad führen.

In der Literatur sind bereits zahlreiche Arbeiten vorgestellt worden, die über eine Erhöhung der Temperaturstabilität in Mo-Si-basierten Multischichten berichten. So gelang es, durch den Ersatz von Molybdän als Absorbermaterial mit $\text{Mo}_x\text{Si}_{1-x}$ eine Stabilisierung der Multischichten zu erreichen [87, 88, 89]. Auch durch den Ersatz des Absorberschichtmaterials Mo durch Mo_2C konnte eine Verbesserung der Temperaturstabilität erreicht werden [30].

In dieser Arbeit wird ähnlich zu bereits durchgeführten Untersuchungen im Mo/C/Si/C-Multischichtsystem [90, 91] ein alternativer Ansatz verfolgt, bei dem analog zu den PLD-präparierten Multischichten dünnste Reaktions- und Diffusionsbarrierschichten in den Stapelaufbau eingebracht werden. Böttger [83, 92] führte umfangreiche Untersuchungen am Mo/Si-System mit B_4C als Barrierschichtmaterial durch. Es zeigt sich, dass damit eine deutlich verbesserte Temperaturstabilität erreicht werden kann, ohne dass zusätzliche Rauigkeiten im Stapel induziert werden.

Mit Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimenten wurde gezeigt, dass die bei reinen Mo/Si-Multischichten einsetzende Bildung von h- MoSi_2 bei ca. 400 °C durch den Einsatz von Barrierschichten zu deutlich höheren Temperaturen (rund 700 °C) verschoben werden kann. Dies ist ein deutliches Zeichen, dass die Interdiffusion innerhalb der Multischicht durch das Einbringen der Barrierschichten deutlich behindert wird. Die detaillierte Untersuchung zeigt, dass die Grenzflächen Mo-auf-Si und Si-auf-Mo hinsichtlich des Diffusionsverhaltens nicht gleichwertig sind. Wird nur an der Grenzfläche Si-auf-Mo eine Barrierschicht eingesetzt, ist ähnlich wie im reinen Mo/Si-System auch bei 400 °C schon Silizidbildung beobachtbar. Wird dagegen nur die Grenzfläche Mo-auf-Si durch eine Barrierschicht geschützt, ist die Silizidbildung wiederum deutlich behindert. Somit ist vor allem an dieser Grenzfläche der Einsatz einer Barrierschicht notwendig, da die Diffusion an dieser Grenzfläche beginnt.

Weiterhin führten Böttger et al. [92] Untersuchungen zur Absorptionsfeinstruktur (EXAFS) an der Mo- $K\alpha$ -Absorptionskante durch, die Informationen über die Nahordnung der Mo-Schichten lieferten. Die schon mittels Röntgenbeugung nachgewiesenen Unterschiede der Morphologie der Mo-Schichten beim Einsatz von Barrierschichten an der Grenzfläche Mo-auf-Si zeigen sich auch in einer veränderten Nahordnung der Mo-Atome. Das Einbringen der B_4C -Schichten an den Grenzflächen Mo-auf-Si führt während der

Multischichtsynthese zur Diffusion von B- und/oder C-Atomen in die aufwachsende Mo-Schicht und bewirkt eine Aufweitung des Mo-Kristallgitters vorwiegend für Bereiche in der Nähe dieser Grenzfläche.

Zur Demonstration der verbesserten Temperaturstabilität beim Einsatz von Barrierschichten sind in den Abb. 6.37 und 6.38 TEM-Aufnahmen an ein und derselben Probe im Ausgangszustand und nach 20-minütiger Temperung bei 400 °C dargestellt. Der Stapelaufbau ist weitestgehend erhalten geblieben, lediglich die Schärfe der Grenzflächen ist nach der Temperung etwas verringert. Dies kann aus dem vom Fotoabzug ermittelten Helligkeitsprofil quer zur Schichtung (Abb. 6.39) ebenfalls abgelesen werden.

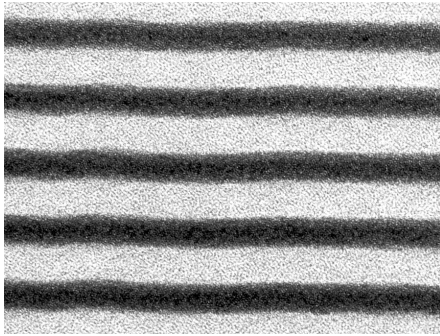


Abb. 6.37. Hochaufgelöste Darstellung der Querschnitts-TEM-Aufnahme der Probe PS350 mit B_4C -Barrierschichten an beiden Grenzflächen im Ausgangszustand. Im Unterschied zu reinen Mo/Si-Multischichten sind innerhalb der Mo-Schichten keine kristallinen Bereiche zu erkennen. Auch die Asymmetrie der Grenzflächen wird nicht beobachtet

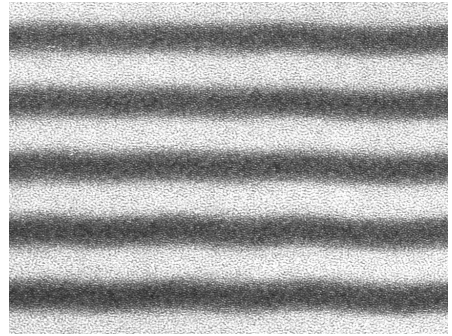


Abb. 6.38. Hochaufgelöste Darstellung der Querschnitts-TEM-Aufnahme der Probe PS350 mit B_4C -Barrierschichten an beiden Grenzflächen nach 20-minütiger Temperung bei 400 °C. Der Stapelaufbau ist weitgehend unverändert, lediglich die Schärfe der Grenzflächen ist etwas verringert. Auch nach der Temperung sind keine kristallinen Bereiche zu erkennen

Das wichtigste Kriterium für den Einsatz der Mo/Si-Multischichten als Spiegel für die EUVL ist jedoch, wie sich der EUV-Reflexionsgrad der Multischicht bei Wärmeeinwirkung verhält. Daher wurden aus einem großen 4"-Wafer mehrere kleine Spiegel herausgesägt und unterschiedlichen Wärmebehandlungen ausgesetzt. Die bereits erwähnten Arbeiten [83, 92] lassen aufgrund der Untersuchungen zur Periodendickenkontraktion und Phasenbildung vermuten, dass bis zu Temperaturen von 200 °C keine dramatischen EUV-Reflektivitätsverluste zu erwarten sein sollten. Daher wurde diese Temperatur als Obergrenze gewählt. Die Haltezeit für die jeweils gewählte Temperatur betrug 20 Minuten. Die eigentliche Wärmeeinwirkung ist deutlich länger (rund 3 Stunden), da der Abkühlprozess sehr langsam vor sich geht.

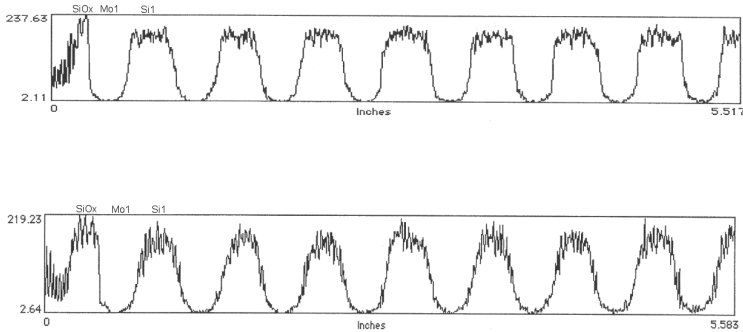


Abb. 6.39. Elektronentransmission eines TEM-Querschnitts der Multischicht PS350 im Ausgangszustand (oben, entsprechend Abb. 6.37) und nach 20-minütiger Temperung bei 400 °C (unten, entsprechend Abb. 6.38). Das Substrat befindet sich links, die Bereiche mit geringer bzw. hoher Helligkeit sind die Mo- bzw. Si-Schichten. Es kann festgestellt werden, dass nach der Temperung die Schärfe der Grenzfläche geringer ist. Die Übergangsbereiche zwischen den Mo- und Si-Schichten sind größer und die Plateaus mit gleicher Helligkeit (Si- bzw. Mo-Schichten) sind vor allem bei den Si-Schichten kleiner

Es zeigt sich, dass typische Multischichten mit dem Stapelaufbau Si-Substrat/60(Mo/B₄C/Si/C) und Barrierschichtdicken von $d_{B_4C} = 0,2 \text{ nm}$ und $d_C = 0,4 \text{ nm}$ im Ausgangszustand einen Reflexionsgrad von rund 69,5 % aufweisen. Bei Temperung bis zu 150 °C steigt der Reflexionsgrad sogar noch bis auf knapp 69,7 % an. Dies deutet darauf hin, dass durch den Energieeintrag ein Ausheilen der Multischicht – möglicherweise verbunden mit einer Reduzierung der Grenzflächenrauigkeit – stattfindet. Erst bei Temperaturen oberhalb von 150 °C beginnt die Interdiffusion der Schichtpartner. Dennoch weisen die Spiegel auch nach Temperung bei 200 °C einen Reflexionsgrad von 69,2 % auf (Abb. 6.40).

6.5 Absorberschichten der Schichtkombination Ru/Mo

Die Modellrechnungen in Kapitel 2 ab Seite 20 haben gezeigt, dass Molybdän das geeignetste Absorbermaterial für die Reflexion um $\lambda = 13 \text{ nm}$ ist, wenn zweikomponentige Multischichten betrachtet werden. Dies ist der Fall obwohl der Elektronendichtekontrast zwischen Mo und Si kleiner ist als zwischen Ru und Si. Bei Verwendung von Ru bewirkt die höhere Absorption dieses Materials, dass der EUV-Strahl weniger tief in die Multischicht eindringen kann und somit weniger Perioden zur Reflexion beitragen.

Die Analyse der elektrischen Feldverteilung innerhalb der Multischicht zeigt jedoch (Abschnitt 2.3.3 auf Seite 23), dass absorbierende Schichtanteile nicht

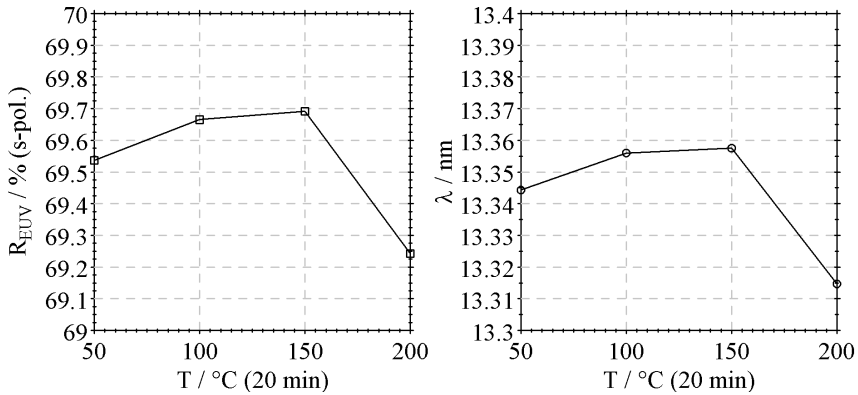


Abb. 6.40. Veränderung der EUV-Reflexionsgrades (links) und der EUV-Peaklage (rechts) von Mo/B₄C/Si/C-Multischichten bei 20-minütiger Temperung. Bis zu $T = 150^{\circ}\text{C}$ kann sogar eine Reflexionssteigerung erreicht werden, erst danach beginnt die Interdiffusion, die zu einem Absinken des EUV-Reflexionsgrades führt und mit einer Kontraktion der Multischicht verbunden ist, die sich in einer Peakverschiebung zu kleineren Photonenwellenlängen äußert

in allen Bereichen der Multischicht gleichermaßen empfindlich auf den EUV-Reflexionsgrad wirken. Prinzipiell zeigt sich innerhalb der Absorberschicht in jeder Periode das gleiche Verhalten: ausgehend von der Grenzfläche Spacer-auf-Absorber sinkt die Intensität des elektrischen Feldes innerhalb der Absorberschichten in Richtung des Substrates kontinuierlich ab und erreicht an den Grenzflächen Absorber-auf-Spacer den Wert Null (Abb. 6.41). Somit führt eine größere Absorption in Absorberbereichen mit geringer Feldintensität insgesamt zur Erhöhung des EUV-Reflexionsgrades, wenn die verstärkte Absorption durch eine Verbesserung des Elektronendichtekontrastes zu den Si-Schichten überkompensiert wird.

Mit der durch die experimentellen Möglichkeiten vorgegebenen Begrenzung auf vier Schichtmaterialien pro Periode wird das folgende Schichtsystem modelliert: Si-Substrat/60(Ru/Mo/Si/C), wobei die Schichtdicke der C-Barrierschicht auf 0,4 nm festgelegt wird, da sich diese Dicke in den Untersuchungen zu den Diffusionsbarrieren als günstigste herausgestellt hat. Die B₄C-Barrierschicht, die normalerweise an der Grenzfläche Si-auf-Mo eingebaut wird, muss aufgrund der experimentellen Einschränkungen weggelassen werden. Dies sollte dann nicht zu drastischen EUV-Reflexionsgradverlusten führen, wenn die Mo-Schichten kristallin sind und die Diffusion an den Grenzflächen Si-auf-Mo geringer ist. Die Modellierungen führen zu den folgenden optimalen Schichtdicken: $d_{\text{Si}} = 4,0 \text{ nm}$, $d_{\text{Mo}} = 1,65 \text{ nm}$ und $d_{\text{Ru}} = 0,8 \text{ nm}$. Im Vergleich zu

Absorberschichten aus reinem Molybdän kann der EUV-Reflexionsgrad durch den Einsatz von Ru-Mo-Absorberschichten theoretisch um rund 0,5 % erhöht werden (Abb. 6.42).

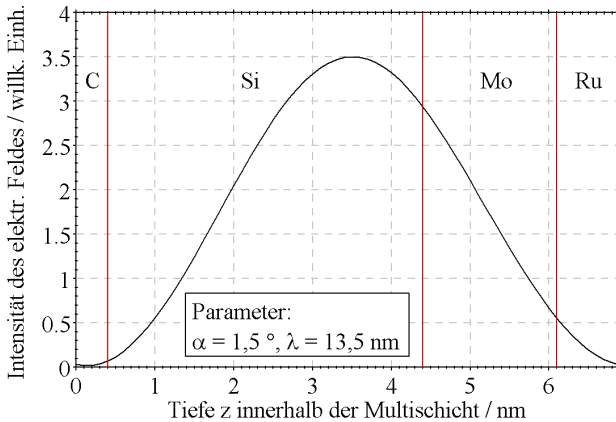


Abb. 6.41. Intensität des elektrischen Feldes innerhalb der ersten Periode einer 60-periodigen Ru/Mo/Si/C-Multischicht. Das Substrat (nicht dargestellt) befindet sich rechts, die Oberfläche der Multischicht ist links bei $z = 0$

Zunächst wurde experimentell bestimmt, welche Barrierschichtdicke an der Grenzfläche Ru-auf-Si notwendig ist um die Interdiffusion von Ru und Si zu verhindern. Es wurden analoge Untersuchungen zur Kontraktion wie für die Grenzflächen zwischen Mo und Si durchgeführt. Sie ergaben, dass bei Verwendung von Ru als Absorbermaterial eine etwas dickere C-Barrierschicht ($d_C = 0,5 \text{ nm}$) verwendet werden muss, um die Silizidbildung von Ru zu unterdrücken.

Da nur vier Targetmaterialien zur Verfügung stehen, kann beim Ersatz von Mo durch eine Kombination aus Ru und Mo keine Barrierschicht an der Grenzfläche Si-auf-Mo eingebaut werden. Dies kann nach obigen Untersuchungen genau dann in Kauf genommen werden, wenn eine polykristalline Mo-Schicht vorliegt, bei der keine Kontraktion an der Grenzfläche Si-auf-Mo nachweisbar ist. Es zeigt sich jedoch, dass unter dieser Randbedingung eine Mo-Schichtdicke von mindestens $d_{\text{Mo}} = 2,6 \text{ nm}$ abgeschieden werden muss. Die Schwelle, ab der Mo kristallisiert, wird durch die darunterliegende Ru-Schicht zu höheren Schichtdicken verschoben. Damit ist jedoch die Gesamtdicke des Absorbers, $d_{\text{Ru}} + d_{\text{Mo}}$ mit $d_{\text{Ru}} = 0,6\text{-}1 \text{ nm}$, deutlich zu groß. Das Optimum liegt nach den Modellrechnungen bei Absorberdicken von $2,45 \text{ nm}$. Damit ist der mögliche Gewinn aufgrund des Einbaus von Ru durch die Abweichung vom idealen Γ wieder aufgebraucht. Weiterhin zeigt sich in den Cu-K α -Reflektogrammen, dass

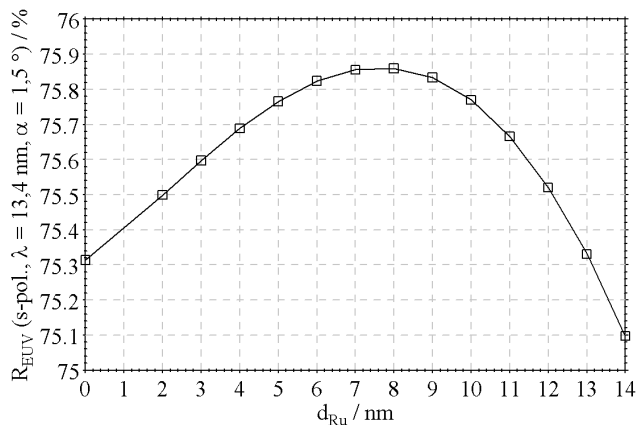


Abb. 6.42. Theoretischer Verlauf des EUV-Reflexionsgrades in Abhängigkeit von der Rutheniumschichtdicke innerhalb des Absorbers bestehend aus Mo und Ru. Das Reflexionsgrad-Maximum wird bei $d_{\text{Ru}} = 0,8 \text{ nm}$ erreicht und liegt rund 0,5 % über dem Wert für reine Mo-Absorberschichten

die Intensitäten der höheren Bragg-Reflexionsordnungen deutlich schwächer sind als bei vergleichbaren Mo/Si-Multischichten mit oder ohne Barrieren. Durch Messungen des diffusen Streulichts mittels Rocking-Scans um den ersten Bragg-Peak im Cu-K α -Reflektogramm konnte gezeigt werden, dass hauptsächlich eine erhöhte Grenzflächenwelligkeit zu den beobachteten Effekten führt (Abb. 6.43). Die durchgeführten TEM-Untersuchungen bestätigen diese Beobachtung (Abb. 6.44). Außer der höheren Schichtrauigkeit ist die Morphologie dieser Schichten vergleichbar mit der von Mo/Si-Multischichten ohne Ruthenium.

Entsprechend den bereits beschriebenen Beobachtungen ist es unwahrscheinlich, dass der EUV-Reflexionsgrad durch den Einbau von Ru verbessert werden kann. Dies bestätigt sich bei der konkreten Vermessung. Der maximale Reflexionsgrad aller getesteten Schichten beträgt 68,4 %. Es zeigt sich dabei, dass die Multischichten, bei denen kristalline Mo-Schichten präpariert wurden, aufgrund des nicht-optimalen Γ -Wertes sogar schlechter sind als Multischichten, bei denen das korrekte Γ eingestellt wurde und dafür aber die Mo-Schicht amorph ist. Jedoch ist auch in diesem Fall ein geringerer EUV-Reflexionsgrad gemessen worden (Abb. 6.45). Dies lässt sich sowohl mit der größeren Rauigkeit durch den Einbau von Ru also auch mit der höheren Interdiffusion an der Grenzfläche Si-auf-Mo erklären.

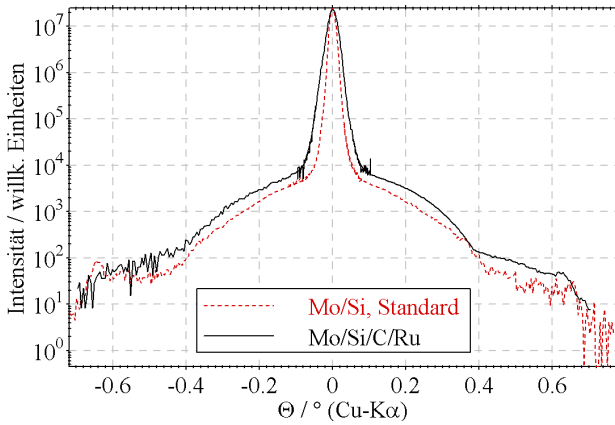


Abb. 6.43. Vergleich zweier Rocking-Scans einer reinen Mo/Si-Multischicht und einer Multischicht, bei der der Absorber Mo durch eine Kombination aus Ru und Mo ersetzt wird. Die Ru-Schichtdicke ist in diesem Fall $d_{\text{Ru}} = 0,6 \text{ nm}$. Der diffuse Untergrund wird durch den Einbau der Ru-Schicht deutlich erhöht. Dies zeigt eindeutig stärkere Grenzflächenrauigkeiten an

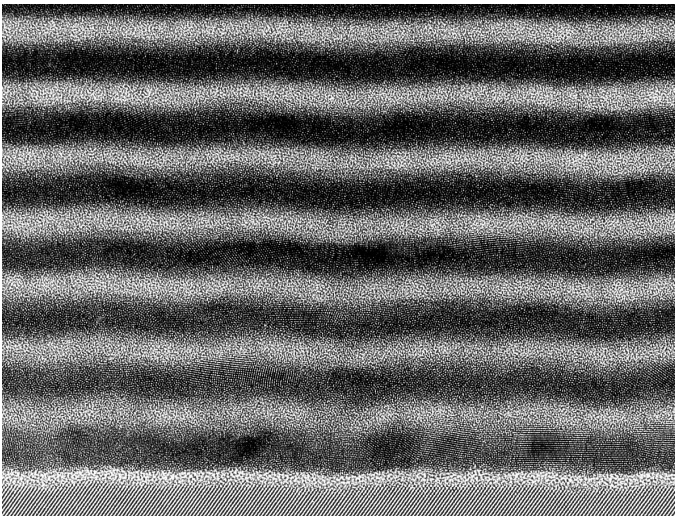


Abb. 6.44. TEM-Aufnahme einer Multischicht, bei der die Mo-Absorberschicht durch eine Kombination von Ru und Mo ersetzt wurde. Es ist auch hier deutlich die erhöhte Schichtrauigkeit zu erkennen. Die sonstige Morphologie der Multischicht unterscheidet sich nicht von der von typischen Mo/Si-Multischichten ohne Ruthenium

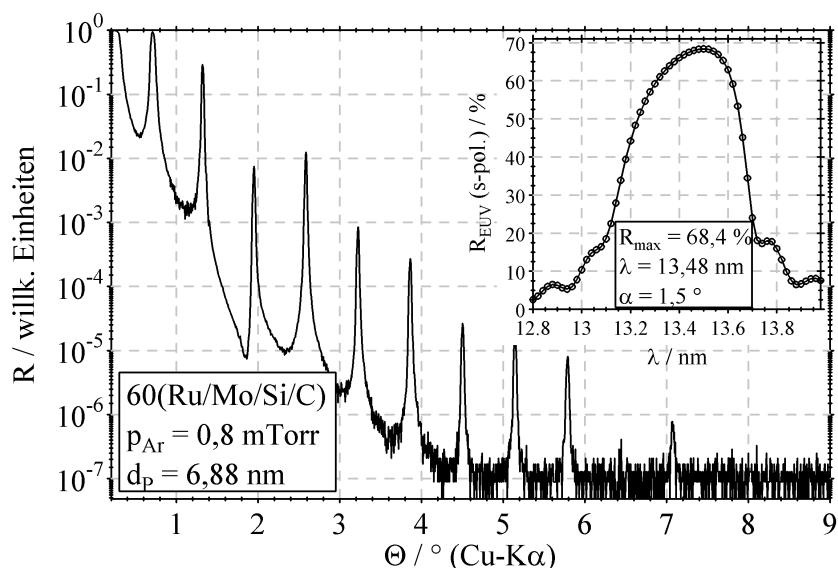


Abb. 6.45. Cu-K α und EUV-Reflektogramme einer Multischicht, in der die Mo-Absorberschicht durch eine Kombination aus Ru und Mo ersetzt wurde. Im Vergleich zu typischen Reflektogrammen von Multischichten ohne Ru ist deutlich die verringerte Intensität der Braggpeaks der höheren Ordnungen zu erkennen (zum Vgl. siehe z. B. Abb. 6.24)

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen zu Struktur und Eigenschaften von Molybdän/Silizium-Multischichten beschrieben. Das Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung von Spiegeln für extrem ultraviolette (EUV) Strahlung ($\lambda \approx 13 \text{ nm}$) mit höchstmöglichem Reflexionsgrad. Die Haupttriebkraft für die Erforschung derartiger Spiegel ist die Halbleiterindustrie. Dort bilden EUV-Spiegel als Kollektor- und Projektionsoptiken zur Übertragung einer Maskenstruktur auf Siliziumchips das Herzstück bei einem Lithographieverfahren der nächsten Generation, der EUV-Lithographie.

Zur Synthese der Multischichten kamen die Abscheideverfahren **Puls-Laser-Deposition** (PLD) und **Magnetron-Sputter-Deposition** (MSD) zum Einsatz. Beide Verfahren unterscheiden sich deutlich hinsichtlich der Energieverteilungen und dem Ionisierungsgrad der auf das Substrat auftreffenden schichtbildenden Teilchen. Folglich unterliegt das Schichtwachstum verschiedenen Mechanismen, die zu qualitativ verschiedenen Multischichten führen. Dies wiederum wirkt sich auf den maximal möglichen Reflexionsgrad der Multischichten aus.

Die wesentlichen Beiträge dieser Arbeit über den Stand der Technik hinaus bestehen darin, dass folgende Aspekte erstmalig untersucht wurden:

- systematische Struktur- und Gefügebauaufklärung von PLD-Mo/Si-Multischichten,
- Einbau von Kohlenstoff-Barriereschichten in PLD-Mo/Si-Multischichten,
- Optimierung von PLD-Mo/Si-Multischichten für EUV-Reflexionsoptiken mit einem typischen Reflexionsgrad von $\approx 58\%$ bei der Arbeitswellenlänge und $\approx 61\%$ bei der Photonenenergie von 99 eV kurz unterhalb der Si-L-Absorptionskante,
- Erweiterung des Standard-MSD-Mo/Si-Schichtstapels durch Einbau weiterer Materialien wie Silber, Ruthenium, Borkarbid und Kohlenstoff in den Schichtstapel,
- Struktur- und Gefügebauaufklärung von MSD-Mo/Si-Multischichten mit B_4C - und C-Barriereschichten an den Grenzflächen,
- Optimierung von MSD-Mo/Si-Multischichten für EUV-Reflexionsoptiken mit einem typischen Reflexionsgrad von $\approx 70\%$ bei der Arbeitswellenlänge und $\approx 71\%$ bei der Photonenenergie von 99 eV kurz unterhalb der Si-L-Absorptionskante.

7.1 Puls-Laser-Deposition

Bei der PLD können die Teilchenenergien bei den verwendeten Laserparametern bis zu einigen 100 eV betragen. Dies führt beim Mo/Si-Multischichtsystem mit Periodendicken bis 7 nm zur Ausbildung von ausschließlich amorphen Schichten. Durch die hohe Beweglichkeit der am Substrat auftreffenden Teilchen wird eine Glättung hochfrequenter Rauigkeitsanteile erreicht. Die Ausbildung von extrem glatten Grenzflächen ist daher ein typisches Merkmal aller mittels PLD hergestellten Mo/Si-Multischichten.

Nachteilig wirkt sich die höhere Teilchenenergie auf die ballistische Wechselwirkung der Teilchen mit der bereits deponierten Schicht während der Beschichtung aus. Dadurch erfolgt eine zusätzliche Durchmischung des Stapels. Der Vergleich von berechneten Konzentrationsverläufen in Tiefenrichtung der Multischicht, die mittels Modellrechnungen unter Verwendung des TRIDYN-Algorithmus gewonnen wurden, mit Konzentrationsverläufen in realen Multischichten zeigt, dass die Schichtbildung stark durch die ballistischen Abläufe bestimmt ist. Charakteristische Erscheinungen, die bei den Modellrechnungen mit Energien der schichtbildenden Teilchen von 100 eV auftreten, können mittels Transmissionselektronenmikroskopie auch an realen Multischichten nachgewiesen werden. Aus dieser qualitativ guten Übereinstimmung wird die Schlussfolgerung gezogen, dass die Konzentrationsverläufe der in der Multischicht enthaltenen Materialien wesentlich durch ballistische Effekte bestimmt werden.

Dennoch kann durch das Einbringen von Kohlenstoff-Barrierschichten mit Dicken zwischen 0,3 und 0,5 nm eine Verbesserung der Grenzflächen- und Schichtqualität erreicht werden. Dafür werden die folgenden beiden Ursachen gesehen:

- Kohlenstoffhaltige Schichten an den Grenzflächen wirken als Diffusionsbarrieren für den atomaren Anteil der schichtbildenden Teilchen mit typischen kinetischen Energien um 10 eV. Diese unterliegen thermodynamischen Triebkräften. Durch die Barrierschichten wird daher deren Interdiffusion mit dem jeweils anderen Schichtpartner reduziert.
- Das Einbringen von Kohlenstoff an den Grenzflächen bewirkt eine Veränderung der ballistischen Verhältnisse. Dadurch wird vor allem an den Grenzflächen Si-auf-Mo eine Verringerung der Mo-Konzentration in den Spacerschichten erreicht, was sich vorteilhaft auf den EUV-Reflexionsgrad auswirkt.

Die Implantation der auftreffenden hyperthermalen Teilchen in die schon auf dem Substrat aufgewachsene Schicht bewirkt eine chemische Verunreinigung der Einzelschichten. Insbesondere weist die molybdänreiche Absorberschicht einen mit rund 30 Atom-% hohen Anteil an Silizium auf. Infolgedessen liegt der maximal erreichte EUV-Reflexionsgrad der mittels PLD hergestellten Mo/Si-Multischichten trotz C-Barrierschichten nur bei $\approx 58\%$ und damit um absolut mehr als 10 % niedriger als der von Multischichten, die mittels MSD abgeschieden wurden.

7.2 Magnetron-Sputter-Deposition

Bei der MSD ist die mittlere Energie der schichtbildenden Teilchen mit typischerweise 5 eV deutlich geringer als die der ionischen Komponente bei der PLD. Dies kann aufgrund der verringerten Beweglichkeit der schichtbildenden Teilchen eine größere Rauigkeit der Schichten zur Folge haben. Durch geeignete Wahl der Beschichtungsparameter können jedoch "ausreichend" glatte Multischichten abgeschieden werden, bei denen sich die Rauigkeit mit steigender Periodenanzahl nicht erhöht. Als entscheidender Parameter für die Beeinflussung der Schichtrauigkeit hat sich der Sputtergasdruck p erwiesen. Durch Reduzierung von p wird die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen und damit auch deren mittlere kinetische Energie beim Auftreffen auf der Substratoberfläche erhöht.

Die Struktur des hinsichtlich höchstmöglichem EUV-Reflexionsgrad optimierten zweikomponentigen Mo/Si-Multischichtsystems mit Periodendicken von $d_p \approx 7$ nm ist durch folgenden Schichtaufbau gekennzeichnet:

- Absorberschichten bestehend aus polykristallinem Molybdän,
- Spacerschichten bestehend aus amorphem Silizium und
- amorphe Übergangsschichten mit Dicken von 0,6-0,7 nm bzw. 1,1-1,3 nm an den Grenzflächen Si-auf-Mo bzw. Mo-auf-Si.

Der maximal erreichte Reflexionsgrad des zweikomponentigen Systems mit optimiertem Deckschichtaufbau liegt bei 68,7 % bei $\lambda = 13,4$ nm und $\alpha = 1,5^\circ$. Dieser Wert stellt das intrinsische Maximum solcher mittels MSD hergestellter Mo/Si-Multischichten dar. Auch von anderen Arbeitsgruppen wurde dieser Wert unabhängig von den Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit erreicht.

Der entscheidende Zugewinn dieser Arbeit über bereits existierende Untersuchungen besteht im Hinzufügen von weiteren Schichtkomponenten in den reinen Mo/Si-Multischichtstapel. Durch den Einbau von Barrierschichten unterschiedlicher Materialien (B_4C , C) und Dicken ($d = 0,3 \dots 1,2$ nm) gelang es, die sich in reinen Mo/Si-Multischichten bildenden Interdiffusionsbereiche an

den Grenzflächen innerhalb der Multischicht zu reduzieren. Damit konnte der maximale Reflexionsgrad um mehr als 1 % erhöht werden.

Die Integration von bis zu vier verschiedenen Schichtmaterialien in den Multischichtstapel erhöht deutlich die Komplexität des zu untersuchenden Multischichtsystems. So sind die Dicken aller vier Einzelschichten so zu optimieren, dass der resultierende Stapel den höchstmöglichen Reflexionsgrad aufweist. Dies konnte erfolgreich ausgeführt werden, indem die diffusionsbedingte Periodendickenkontraktion an den Grenzflächen in Abhängigkeit von der Barrierschichtdicke untersucht wurde. Damit wurden optimale Barrierschichtdicken von $d = 0,25$ nm bzw. $d = 0,4$ nm an den Grenzflächen Si-auf-Mo bzw. Mo-auf-Si ermittelt. Diese für maximale Kontraktionsverringering günstigen Dicken gelten sowohl für Borkarbid als auch für Kohlenstoff als Barrierschichtmaterial.

Das Einfügen von B_4C - und C-Barrierschichten führt auch zu einer veränderten Schichtausbildung der Mo-Schichten. Während die kritische Dicke $d_{a->k}$, bei der die Kristallisation der Mo-Schichten beginnt, im reinen Mo/Si-System bei 2,0 nm liegt, erhöht sich dieser Wert beim Einfügen von Barrierschichten an den Grenzflächen Mo-auf-Si: Bei B_4C -Barrierschichten gilt $d_{a->k} = 2,2$ nm, bei C-Barrierschichten gilt $d_{a->k} = 2,45$ nm. Damit liegen die kritischen Schichtdicken nahe den Dickenwerten, die aus den röntgenoptischen Simulationsrechnungen als optimal für einen höchstmöglichen EUV-Reflexionsgrad folgen. Der konkrete Vergleich an realen Multischichten zeigt, dass im Falle von kristallinen Mo-Schichten höhere EUV-Reflexionsgrade auftreten. Der maximale Wert im Rahmen dieser Arbeit beträgt $R = 69,9\%$ bei $\lambda = 13,5$ nm und $\alpha = 1,5^\circ$.

Weiterhin wurde durch das Einfügen von Kohlenstoff- und Borkarbid-Barrierschichten eine Erhöhung der Temperaturstabilität der Mo/Si-Multischichten erreicht. Es zeigte sich, dass bis zu einer Temperatur von 150°C keine Verringerung des EUV-Reflexionsgrades auftritt. Vielmehr ist sogar ein Ansteigen um absolut rund 0,1 % zu beobachten. Erst innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 150 und 200°C beginnt die für Mo/Si-Multischichten typische Interdiffusion der Schichtpartner Molybdän und Silizium. Dennoch ist auch nach einer Wärmebehandlung bei 200°C ein Reflexionsgrad $> 69\%$ erreicht worden.

Literaturverzeichnis

- [1] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J.C. Davis: *X-ray interactions: photo-absorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50\text{-}30000\text{ eV}$, $Z = 1\text{-}92$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables, 54 (1993) 181
- [2] W.C. Röntgen: *Über eine neue Art von Strahlen (vorläufige Mitteilung)*, Sitzungsberichte der Würzburger Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft (1896) 137
- [3] W.H. Bragg, W.L. Bragg: *The reflection of X-rays by crystals*, Proceedings of Royal Society (London) 88A (1913) 428
- [4] P.D. Debye, P. Scherrer: *Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht*, Physikalische Zeitschrift 17 (1916) 277
- [5] E. Spiller: *Low-loss reflection coatings using absorbing materials*, Applied Physics Letters 20 (1972) 365
- [6] O.J. Petersen, J.M. Thorne, L.V. Knight, T.W. Barbee: *Reflectivity and roughness of layered synthetic microstructures*, Proceedings of SPIE 448 (1984) 27
- [7] E. Gullikson: *X-ray multilayer database*, <http://www-cxro.lbl.gov/multilayer/survey.html>
- [8] T.W. Barbee Jr., S. Mrowka, M.C. Hettrick: *Molybdenum-silicon multilayer mirrors for the extreme ultraviolet*, Applied Optics 24 (1985) 883
- [9] D. Attwood: *Soft X-rays and Extreme Ultraviolet Radiation: Principles and Applications*, Cambridge University Press (1999)
- [10] A. Kloidt, K. Nolting, U. Kleineberg, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, P. Müller, M. Kühne: *Enhancement of the reflectivity of Mo/Si multilayer X-ray mirrors by thermal treatment*, Applied Physics Letters 58 (1991) 2601
- [11] *Das Bertelsmann Lexikon, Band 14*, Verlagshaus Stuttgart GmbH (1995) 6083
- [12] R. Kassing, R. Käismaier, I.W. Rangelow: *Lithographie der nächsten Generation*, Physikalische Blätter 56 (2000) 31
- [13] *Intel präsentiert Prototypen mit 65-Nanometer-Strukturen*, www.heise.de/newsticker/meldung/42319 (2003)

- [14] A. Król, C.J. Sher, Y.H. Kao: *X-ray fluorescence of layered synthetic materials with interfacial roughness*, Physical Review B 38 (1988) 8579
- [15] E. Spiller: *Soft X-ray Optics*, SPIE Optical Engineering Press (1994)
- [16] D.L. Windt: *IMD: Software for modeling the optical properties of multilayer films*, Computers in Physics 12 (1998) 360
- [17] L. Nevot, P. Croce: *Characterisation of surfaces by grazing X-ray reflection, Application to the study of polishing some silicate glasses*, Revue de Physique Appliquée 15 (1980) 761
- [18] D.G. Stearns: *The scattering of x-rays from non-ideal multilayer structures*, Journal of Applied Physics 65 (1989) 491
- [19] D.G. Stearns: *X-ray scattering from interfacial roughness in multilayer structures*, Journal of Applied Physics 71 (1992) 4286
- [20] D.G. Stearns, D.P. Gaines, D.W. Sweeney: *Nonspecular x-ray scattering in a multilayer-coated imaging system*, Journal of Applied Physics 84 (1998) 1003
- [21] W. Borchard-Ott: *Kristallographie*, Springer-Verlag, 5. Auflage (1997)
- [22] M. Ulmeanu, A. Serghei, I.N. Mihailescu, P. Budau, M. Enachescu: *C-Ni amorphous multilayers studied by atomic force microscopy*, Applied Surface Science 165 (2000) 109
- [23] A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe: *Transition layers in metal bilayers produced by pulsed laser deposition in vacuum*, Journal of Vacuum Science and Technology A 20 (2002) 1557
- [24] H.-J. Voorma, E. Louis, N.B. Koster, F. Bijkerk: *Temperature induced diffusion in Mo/Si multilayer mirrors*, Journal of Applied Physics 83 (1998) 4700
- [25] A.K. Petford-Long, M.B. Stearns, C.-H. Chang, S.R. Nutt, D.G. Stearns, N.M. Ceglio, A.M. Hawryluk: *High resolution electron microscopy study of x-ray multilayer structures*, Journal of Applied Physics 61 (1987) 1422
- [26] R. Schlattman, A. Keppel, Y. Xue, J. Verhoeven, M.J. van der Wiel: *Enhanced reflectivity of soft X-ray multilayer mirrors by reduction of Si atomic density*, Applied Physics Letters 63 (1993) 3297
- [27] R. Schlattmann, A. Keppel, Y. Xue, J. Verhoeven, C.H.M. Marée, F.H.P.M. Habraken: *Enhanced X-ray optical contrast of Mo/Si multilayers by H implantation of Si*, Journal of Applied Physics 80 (1996) 2121

- [28] C. Montcalm, S. Bajt, P.B. Mirkarimi, E. Spiller, F.J. Weber, J.A. Folta: *Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography*, Proceedings of SPIE 3331 (1998) 42
- [29] J.H. Underwood, E.M. Gullikson, K. Nguyen: *Tarnishing of Mo/Si multilayer x-ray mirrors*, Applied Optics 32 (1993) 6985
- [30] T. Feigl: *Struktur und Eigenschaften von Schichtsystemen für den EUV-Spektralbereich*, Dissertation, Physikalisch-Astronomische Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena (2000)
- [31] B.A. Movchan, A.V. Demchishin: *Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide*, Physics of Metals and Metallography 28 (1969) 653
- [32] J.A. Thornton: *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*, Journal of Vacuum Science and Technology 11 (1974) 666
- [33] K.H. Guenther: *Revisiting structure zone models for thin film growth*, Proceedings of SPIE 1324 (1990) 2
- [34] C. Gerthsen: *Physik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 19. Auflage (1997)
- [35] A. Gorbunov, A.A. Levin, A. Mensch, D.C. Meyer, A. Tselev, P. Paufler, W. Pompe, D. Eckert: *Formation of unusual intermetallic phases by vacuum PLD*, Applied Surface Science 197-198 (2002) 475
- [36] E. Spiller: *Enhancement of the reflectivity of multilayer x-ray mirrors by ion polishing*, Optical Engineering 29 (1990) 609
- [37] A. Kloidt, H.-J. Stock, U. Kleineberg, T. Döhring, M. Pröpper, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann: *Smoothing of interfaces in ultrathin Mo/Si multilayers by ion bombardment*, Thin Solid Films 228 (1993) 154
- [38] E. Louis, A.E. Yakshin, P.C. Görts, S. Abdali, E.L.G. Maas, R. Stuik, F. Bijkerk, D. Schmitz, F. Scholze, G. Ulm, M. Haidl: *Reflectivity of Mo/Si multilayer systems for EUVL*, Proceedings of SPIE 3676 (1999) 844
- [39] U. Kleineberg, Th. Westerwalbesloh, W. Hachmann, U. Heinzmann, J. Tümmeler, F. Scholze, G. Ulm, S. Müllender: *Effect of substrate roughness on Mo/Si multilayer optics for EUVL produced by UHV-e-beam evaporation and ion polishing*, Thin Solid Films 433 (2003) 230

- [40] H.-J. Voorma, E. Louis, F. Bijkerk: *Angular and energy dependence of ion bombardment of Mo/Si multilayers*, Journal of Applied Physics 82 (1997) 1876
- [41] G. Kienel, K. Röhl: *Vakuumbeschichtung 2*, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1995)
- [42] P. Siegmund: *Sputtering by particle bombardment I.*, herausgegeben von R. Behrisch, Topics in Applied Physics, 47, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1981)
- [43] H.N.G. Wadley, X. Zhou, R.A. Johnson, M. Neurock: *Mechanisms, models and methods of vapor deposition*, Progress in Materials Science 46 (2001) 329
- [44] M.W. Thompson: *The energy spectrum of ejected atoms during high energy sputtering of gold*, Philosophical Magazine 18 (1968) 377
- [45] R.V. Stuart, G.K. Wehner, G.S. Andersen: *Energy distribution of atoms sputtered from polycrystalline metals*, Journal of Applied Physics 40 (1969) 803
- [46] O. Oechsner: *Energieverteilungen bei der Festkörperzerstäubung durch Ionenbeschuß*, Zeitschrift für Physik 238 (1970) 433
- [47] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley: *Atomistic simulations of low energy ion assisted vapor deposition of metal multilayers*, Journal of Applied Physics 87 (2000) 2273
- [48] T.W. Barbee: *Multilayers for X-ray optics*, Optical engineering 25 (1986) 893
- [49] D.L. Windt, W.K. Waskiewicz: *Multilayer facilities required for extreme-ultraviolet lithography*, Journal of Vacuum Science and Technology B 12 (1994) 3826
- [50] S.R. Foltyn: *Surface modification of materials by cumulative laser irradiation*, in "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", herausgegeben von D. Chrisey und G.K. Hubler, John Wiley and Sons (1994) 89
- [51] R. Dietsch, T. Holz, H. Mai, M. Panzner, S. Völlmar: *Pulsed laser deposition (PLD) - an advanced state for technical applications*, Optical and Quantum Electronics 27 (1995) 1385

- [52] A.D. Akhsakhalyan, Yu.A. Bitjurin, S.V. Gaponov, A.A. Gudkov, V.I. Lutschin: *Processes occuring in a erosion plasma during laser vacuum deposition of films. I. Properties of a laser erosion plasma in the inertial expansion stage*, Soviet Physics - Technical Physics 27 (1982) 969
- [53] A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe: *Spatio-energetical characteristics of laser plasma in cross-beam pulsed laser deposition*, Applied Surface Science 138-139 (1999) 12
- [54] D.W. Kang, I.J. Jeon, J.S. Song, D. Kim: *Spatial and energy distribution of Co, Ag and Pt particles in pulsed laser deposition: in view of the fabrication of nanometer multilayer film*, Applied Physics A (2002)
- [55] B. Toftmann, J. Schou, T.N. Hansen, J.G. Lunney: *Angular distribution of electron temperature and density in a laser-ablation plume*, Physical Review Letters 84 (2000) 3998
- [56] K. Sturm, S. Fähler, H.-U. Krebs: *Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gas*, Applied Surface Science 154-155 (2000) 462
- [57] D.B. Geohegan: *Diagnostics and characteristics of pulsed laser deposition laser plasmas*, in "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", herausgegeben von D. Chrisey und G.K. Hubler, John Wiley and Sons (1994) 115
- [58] S. Metev: *Process characteristics and film properties in pulsed laser deposition*, in "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", herausgegeben von D. Chrisey und G.K. Hubler, John Wiley and Sons (1994) 255
- [59] K.L. Saenger: *Angular distribution of ablated material*, in "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", herausgegeben von D. Chrisey und G.K. Hubler, John Wiley and Sons (1994) 199
- [60] T. Holz, R. Dietsch, H. Mai, L. Brügemann: *Application of Ni/C Göbel mirrors*, Trans Tech Publications 321-324 (2000) 179
- [61] D.L. Windt, W.K. Waskiewicz: *Soft x-ray reflectometry of multilayer coatings using a laser-plasma source*, Proceedings of SPIE 1547 (1991) 144
- [62] E.M. Gullikson, J.H. Underwood, P.C. Batson, V. Nikitin: *A soft x-ray/EUV reflectometer based on a laser produced plasma source*, Journal of X-ray Science and Technology 3 (1992) 283
- [63] S. Rahn: *Konzeption, Aufbau und Inbetriebnahme eines Reflektometers zur ortsauflösenden Charakterisierung von EUV-Optikkomponenten mit lateral variablen Eigenschaften*, Dissertation, Fakultät Physik, Universität Bielefeld (1998)

- [64] S. Mrowka, J.H. Underwood, E. Gullikson, P. Batson: *A laser produced plasma based reflectometer for EUV metrology*, Proceedings of SPIE 3997 (2000) 163
- [65] L. van Loyen, T. Böttger, St. Braun, H. Mai, A. Leson, F. Scholze, J. Tümmmler, G. Ulm, H. Legall, P.V. Nickles, W. Sandner, H. Stiel, C. Rempel, M. Schulze, J. Brutscher, F. Macco, S. Müllender: *A new laboratory EUV reflectometer for large optics using a laser plasma source*, Proceedings of SPIE 5038 (2003) 12
- [66] J. Tümmmler, F. Scholze, G. Brandt, B. Meyer, F. Scholz, K. Vogel, G. Ulm, M. Poier, U. Klein, W. Diete: *New PTB reflectometer for the characterization of large optics for the extreme ultraviolet spectral region*, Proceedings of SPIE 4688 (2002) 391
- [67] H. Mai, R. Dietsch, T. Holz, S. Völlmar, S. Hopfe, R. Scholz, P. Weißbrodt, R. Krawietz, B. Wehner, H. Eichler, H. Wendrock: *Pulsed laser deposition of X-ray optical layer stacks with atomically flat interfaces*, Proceedings of SPIE 2253 (1994) 268
- [68] N. Kallis: *Abscheidung von Nickel und Kohlenstoff durch Kondensation laserinduzierten Plasmas sowie Charakterisierung von Schichten und Interfaces für Anwendungen in der Röntgenanalytik*, Dissertation, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, TU Dresden (1994)
- [69] R. Krawietz: *Untersuchung von thermisch behandelten Ni/C-Nanometerschichten mit Röntgenmethoden*, Dissertation, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften, TU Dresden (1997)
- [70] S.V. Gaponov, S.A. Gusev, J.J. Platonov, N.N. Salashchenko: *Synthetic multilayer reflectors and selectors for soft X-rays. I. Choice of materials and design of multilayer mirrors*, Soviet Physics - Technical Physics 29 (1984) 442
- [71] S.V. Gaponov, S.A. Gusev, J.J. Platonov, N.I. Polushkin, N.N. Salaschchenko, N.I. Fomina, A.A. Fraerman: *Influence of interplane roughness of the reflectivity and resolution of multilayer X-ray mirrors*, Soviet Physics - Technical Physics 31 (1986) 541
- [72] R. Dietsch, H. Mai, W. Pompe, S. Völlmar: *A modified plasma source for controlled layer thickness synthesis in laser pulse vapour deposition (LPVD)*, Advanced Materials for Optics and Electronics 2 (1993) 19

- [73] D.E. Kim, S.M. Lee, I.J. Jeon, M. Yanagihara: *Characterization of a multilayer soft X-ray reflector fabricated by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science 127-129 (1998) 531
- [74] I. Weaver, C.L.S. Lewis, A.G. MacPhee, P.J. Warwick, R. Jordan, J.G. Lunney: *PLD fabrication of a soft X-ray multilayer mirror and LPP reflectance test*, Applied Surface Science 127-129 (1998) 915
- [75] R. Dietsch, T. Holz, S. Hopfe, H. Mai, R. Scholz, B. Schöneich, H. Wendrock: *Characterization of ultra smooth interfaces in Mo/Si multilayers*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry 353 (1995) 383
- [76] B.W. Dodsen: *Atomic-scale modeling of low-energy ion-solid processes*, Materials Research Soc. Symp. Proc. 128 (1989) 137
- [77] C.M. Gilmore, A. Haeri, J.A. Sprague: *A thermal spike analysis of low energy ion activated surface processes*, Thin Solid Films 165 (1988) 359
- [78] R. Kelly, A. Miotello, E. Knystautas, S.L. Russo: *On the question of whether ion-beam mixing of Fe-Al and Mo-Cr multilayers is governed more nearly by ballistic effects, residual defects, or thermal-spike effects*, Surface and Coating Technology 83 (1996) 156
- [79] W. Möller, W. Eckstein: *Tridyn – a TRIM simulation code including dynamic composition changes*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2 (1984) 814
- [80] W. Möller: *Modelling and computer simulation of ion-beam- and plasma-assisted film growth*, Thin Solid Films 228 (1993) 319
- [81] C. Montcalm, B.T. Sullivan, H. Pepin, J.A. Dobrowolski, M. Sutton: *Extreme-ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors deposited by radio-frequency-magnetron sputtering*, Applied Optics 33 (1994) 2057
- [82] S. Bajt, D.G. Stearns, P.A. Kearney: *Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers*, Journal of Applied Physics 90 (2001) 1017
- [83] Th. Böttger: *Untersuchungen zur thermischen Stabilität durch Magnetron-Zerstäubung erzeugter Mo/Si-Multischichten*, Diplomarbeit, TU Dresden, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften (2001)
- [84] S. Bajt, J. Alameda, T. Barbee Jr., W.M. Clift, J.A. Folta, B. Kauffman, E. Spiller: *Improved reflectance and stability of Mo/Si multilayers*, Proceedings of SPIE 4506 (2001) 65

- [85] D.G. Stearns, R.S. Rosen, S.P. Vernon: *Fabrication of high-reflectance Mo-Si multilayer mirrors by planar-magnetron sputtering*, Journal of Vacuum Science and Technology A 9 (1991) 2662
- [86] K. Demmler: *Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Ag/Si und Si/B₄C bei der Herstellung von nm-Multischichten*, Diplomarbeit, Fachhochschule Zwickau und FhIWS Dresden (2001)
- [87] H.-J. Stock, U. Kleineberg, A. Kloidt, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze: *Mo_{0.5}Si_{0.5}/Si multilayer soft X-ray mirrors, high thermal stability, and normal incidence reflectivity*, Applied Physics Letters 63 (1993) 2207
- [88] U. Kleineberg, H.-J. Stock, A. Kloidt, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, S. Hopfe, R. Scholz: *Interface stability and silicide formation in high temperature stable Mo_xSi_{1-x}/Si multilayer soft X-ray mirrors studied by means of X-ray diffraction and HRTEM*, Physica Status Solidi A 145 (1994) 539
- [89] H.-J. Stock, U. Kleineberg, B. Heidemann, K. Hilgers, A. Kloidt, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, M. Krumrey, P. Müller, F. Scholze, K.F. Heidemann: *Thermal stability of Mo/Si multilayer soft X-ray mirrors fabricated by electron-beam evaporation*, Applied Physics A 58 (1994) 371
- [90] H. Takenaka, T. Kawamura: *Thermal stability of Mo/C/Si/C multilayer soft x-ray mirrors*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 80, (1996), 381
- [91] H. Takenaka, H. Ito, T. Haga, T. Kawamura: *Design and fabrication of highly heat-resistant Mo/Si multilayer soft X-ray mirrors with interleaved barrier layers*, Journal of Synchrotron Radiation 5 (1998) 708
- [92] Th. Böttger, D.C. Meyer, P. Paufler, St. Braun: *Thermal stability of Mo/Si-multilayers with boron carbide interlayers*, Thin Solid Films 444 (2003) 165

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der von Herrn Dr. A. Leson geleiteten Abteilung "Röntgen- und EUV-Optik" des Fraunhofer-Instituts für Werkstoff- und Strahltechnik (IWS) in Dresden. Ich möchte ganz besonders Herrn Dr. H. Mai für die direkte Betreuung und die fachliche Beratung während der Arbeiten danken. Erst die zahlreichen Diskussionen und die kontinuierliche Verfolgung des Themas der Arbeit haben zu dem nun vorliegenden Ergebnis geführt.

Weiterhin möchte ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. U. Heinzmann für die Möglichkeit der Promotion am Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik der Universität Bielefeld bedanken. Ich war sehr erfreut über die äußerst unkomplizierte und schnelle Durchsicht des Manuskripts und die umgehende Einleitung des Promotionsverfahrens.

Den Herren Dipl.-Phys. R. Dietsch und Dipl.-Phys. Th. Holz danke ich sehr für die umfassende Hilfe bei vielen praktischen Problemen vor allem zur Vakuumanlagen- und Röntgenmesstechnik. Für zahlreiche Diskussionen zu wissenschaftlichen und sonstigen Fragen des täglichen Lebens möchte ich mich bei Dipl.-Phys. P. Gawlitza, Dipl.-Phys. T. Sebald und Dipl.-Ing. D. Weißbach bedanken.

Für die stets hervorragenden TEM-Aufnahmen danke ich Herrn Dr. R. Scholz. Viele Fragestellungen konnten erst durch die Analyse dieser Bilder beantwortet werden.

Außerdem möchte ich den Herren Dr. F. Scholze, Dr. J. Tümmler und Dipl.-Ing. B. Meyer für die zahlreichen Messungen zum EUV-Reflexionsgrad danken. Das Eintreffen der Messergebnisse erzeugte stets eine gewisse Spannung, verbunden mit der Frage, ob der Reflexionsgrad der neuesten Schichten nicht doch wieder ein wenig höher ist.

Für Untersuchungen zur Temperaturstabilität der Mo/Si-Multischichten danke ich den Herren Dipl.-Phys. Th. Böttger, Dr. D. C. Meyer und Prof. Dr. P. Paufler.

Ganz besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern und bei meiner Frau bedanken. Meine Eltern haben sicherlich den größten Anteil daran, dass ich systematisches und ausdauerndes Bearbeiten eines Problems erlernt habe ohne den Spaß an der Sache und die notwendige Gelassenheit zu verlieren. Meiner Frau danke ich, dass sie sich auf das Wagnis eingelassen hat, einen Physiker *vor* Abschluss seiner Promotion zu heiraten. Ohne ihre moralische Unterstützung und Ablenkung zur rechten Zeit wäre die Dissertationsperiode weniger angenehm verlaufen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit bis auf die dem Aufgabensteller bekannten Hilfen selbstständig angefertigt und die benutzten Hilfsmittel unter Angabe der Literaturstellen kenntlich gemacht zu haben.

Dresden, Februar 2004

Stefan Braun

Lebenslauf

Name: Stefan Braun
Geburtsdatum: 08. Dezember 1971
Geburtsort: Stralsund
Familienstand: verheiratet mit Cordula Braun, geborene Scholz

Schulischer und beruflicher Werdegang:

1978-1988	Besuch der Polytechnischen Oberschule "Ernst Thälmann" in Dresden
1988-1990	Besuch der Erweiterten Oberschule "Bertold Brecht" in Dresden
1990	Schulabschluss mit Abitur
1990-1991	Zivildienst an der Medizinischen Akademie "Carl Gustav Carus" in Dresden
1991-1997	Studium der Physik an der Technischen Universität Dresden
1996-1997	Diplomarbeit zum Thema "Herstellung und Nahordnungsuntersuchungen quasikristalliner dünner Schichten des Systems Al-Ni-Co" bei Prof. Dr. P. Paufler am Institut für Kristallographie und Festkörperphysik der Technischen Universität Dresden
11/1997	Studienabschluss als Diplomphysiker
11/1997-12/1997	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallographie und Festkörperphysik der Technischen Universität Dresden
01/1998-08/2000	Doktorand am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden
seit 09/2000	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden
seit 01/2002	Leiter der Gruppe "Beschichtung" in der Abteilung "Röntgen- und EUV-Optik" des Fraunhofer-Instituts für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden

Dresden, Februar 2004