

08

Влияние термического отжига на свойства многослойных зеркал Mo/Be

© Р.М. Смертин,¹ С.А. Гарахин,¹ С.Ю. Зуев,¹ А.Н. Нечай,¹ Н.В. Полковников,¹ Н.Н. Салашенко,¹ М.В. Свечников,¹ М.Г. Sertsu,² А. Sokolov,² Н.И. Чхало,¹ F. Schäfers,² П.А. Юнин¹

¹ Институт физики микроструктур РАН,
607680 Нижний Новгород, Россия

² Helmholtz-Zentrum Berlin, Albert-Einstein-Straße 15,
D-12489 Berlin, Germany
e-mail: smertin_ruslan@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 28 марта 2019 г.

Принято к публикации 15 апреля 2019 г.

Рассмотрены эффекты термического воздействия на рентгенооптические характеристики, структуру пленок и переходных областей в многослойных зеркалах Mo/Be, оптимизированных на максимум отражения в окрестности длины волны 11.2–11.4 nm при нормальном падении. Температура отжига изменялась в пределах до 300°C, время отжига составляло 1 и 4 h. Показано, что в результате термического отжига в течение 1 h в вакууме при температуре 300°C наблюдается увеличение коэффициента отражения, однако с увеличением времени отжига до 4 h коэффициент отражения падает. Наблюдается уменьшение размеров кристаллитов в пленках молибдена с одновременной перестройкой профиля переходных областей от экспоненциального к линейному. Период многослойных зеркал не изменялся при всех режимах отжига.

Ключевые слова: многослойные зеркала, пленки, межслоевые области, термическая стабильность, рентгеновское излучение.

DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48345.136-19

Введение

В связи с появлением новых, более мощных источников рентгеновского излучения, таких как ондуляторы, лазеры на свободных электронах [1,2], лазерно-плазменные источники экстремального ультрафиолетового излучения для проекционной литографии [3], остро встала проблема радиационно-стойких многослойных зеркал.

В случае нагрева возможны структурные изменения в пленках, которые могут приводить к негативным последствиям, таким как структурные дефекты в отдельных слоях; образование переходных областей на границах раздела между материалами и/или их увеличение, которые, в свою очередь, могут привести к изменению периода МРЗ; увеличение уровня шероховатостей межслоевых границ; снижение отражательной способности зеркал и/или смещение пика отражения по спектру. Для исключения таких негативных последствий используются такие методы как:

- использование материалов подложек для МРЗ с высокими коэффициентами теплопроводности, в частности металлами, и их принудительное охлаждение в процессе эксплуатации. В работе [4] сообщается о достаточно высоком, 60% на длине волны 0.154 nm, коэффициенте отражения Ni/C МРЗ, нанесенном на медную подложку с покрытием из электрохимического никеля. Из современных работ следует отметить [5], где МРЗ для EUV-коллектора наносился на водоохлаждаемую подложку из алюминия и никеля;

- создание зеркал с промежуточными прослойками, которые могут выступать как в качестве диффузионного барьера, так и как сглаживающий слой. Так, в работе [6] изучались зеркала Mo/Si с барьерным слоем углерода Mo/C/Si/C. Отжиг зеркала с углеродными слоями сопровождался монотонным снижением отражения с 60 до 58% с сохранением негативной тенденции. Лучшую термостабильность коэффициента отражения показало Mo/Si-зеркало с „секретными“ барьерными слоями (авторы приводят структуру в виде Mo/X/Si/X) [7]. Максимальное отражение термостабильного зеркала составило около 60%. Тем не менее и полученные 60% значительно меньше предельно достигнутых на длине волны 13.5 nm 70%;

- использование фазово-равновесных систем для создания отражающей оптики, которое заранее исключает перемешивание слоев. Так, в работе [8] была исследована фазово-равновесная система Si/Mg₂Si, которая является альтернативой системе Si/Mg. Однако при нагреве до 450°C происходит кристаллизация слоев силицида магния, а при дальнейшем нагреве до 600°C — кристаллизация слоев кремния. Кристаллизация слоев зеркала приводит к уплотнению слоев и, следовательно, усадке периода.

Зеркала на основе бериллия привлекают к себе внимание благодаря экспериментально полученным высоким, более 70%, коэффициентам отражения вблизи края поглощения бериллия (11.1 nm) [9,10]. В последнее время интерес к этой паре материалов вновь возрос в связи

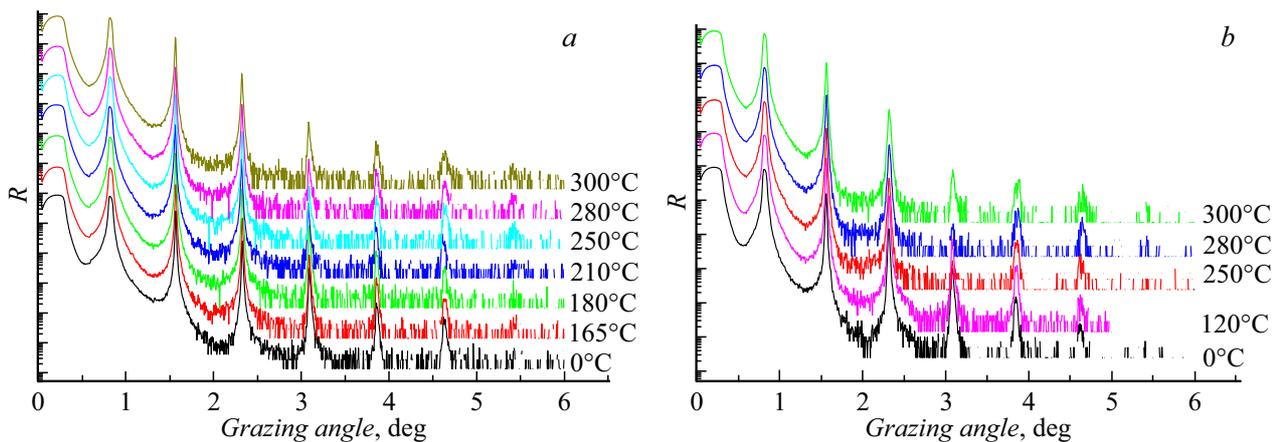


Рис. 1. Малоугловая рентгеновская дифрактограмма от зеркал Mo/Be в исходном состоянии и после термического отжига при времени отжига 1 (a) и 4 h (b).

с проектами по изучению Солнца [11] и безмасочной рентгеновской литографии [12].

Система Mo/Be является фазово-неравновесной [13]. При взаимодействии Mo с Be могут образовываться бериллиды — MoBe₂₂, MoBe₁₂, MoBe₂ и Mo₃Be [14]. Бериллиды молибдена получают сплавлением компонентов в высокочастотной печи под давлением аргона в тиглях из BeO [15], а также металлокерамическим методом [16]. Реакционная диффузия бериллия и молибдена исследована в работе [17]. Было установлено, что при этом образуются фазы MoBe₂, MoBe₁₂ и MoBe₂₂: до 1000°C — преимущественно MoBe₂, от 1000°C до 1150°C — смеси MoBe₂ и MoBe₁₂; при более высоких температурах появляется фаза MoBe₂₂. Слои на молибдене состоят последовательно из бериллидных фаз (от низших бериллидов к высшим); диффузия происходит преимущественно через бериллидные слои.

Микроструктура слоев в Mo/Be, Ru/Be и Mo_xRu_y/Be многослойных зеркалах исследовалась в [18] методом электронной микроскопии поперечных срезов и микродифракции электронов. Было установлено, что в исходном состоянии система состоит из слоев кристаллического Be в гексагональной решетке и кристаллического Mo в кубической решетке. Бериллиды в этой работе обнаружены не были. Влияние температурного отжига на микроструктуру зеркал не изучалось.

Однако при термическом отжиге могут образоваться бериллиды на границе раздела, что может привести к изменению периода зеркала, плотностей пленок, увеличению межслоевой шероховатости и, в конечном счете, к падению коэффициентов отражения зеркал. С другой стороны, как отмечалось в [19], отжиг приводит к вытеснению кислорода из слоев бериллия, что, при определенных условиях, даже повышало коэффициенты отражения зеркал на длине волны 11.4 nm.

Настоящая работа посвящена подтверждению результатов работы [19] и детальному рассмотрению эффекта термического воздействия на рентгенооптические характеристики, структуру пленок и переходных областей

зеркал нормального падения Mo/Be, оптимизированных на максимум отражения в окрестности длины волны 11.4 nm.

Методика эксперимента

Многослойные зеркала Mo/Be изготавливались методом магнетронного напыления при постоянном токе ($I_{Mo} = 0.6$ A, $I_{Be} = 0.9$ A) в среде Ag при давлении газа ~ 0.2 Pa. Зеркала осаждались на гладкие (величина среднеквадратичной шероховатости ~ 0.2 nm) кремниевые пластины. Скорости осаждения составляли ~ 0.13 nm/s для Mo и ~ 0.09 nm/s для Be. Структурные параметры зеркал определялись с использованием расширенной модели [20] по данным малоугловой рентгеновской дифракции (длина волны 0.154 nm) и рефлектометрии в окрестности длины волны 11.4 nm, выполненными как на лабораторном рефлектометре [21], так и в синхротронном центре BESSY-II [22]. Для определения степени кристаллической структуры и наличия соединений бериллия и молибдена (бериллидов молибдена) в Mo/Be-зеркала применялась широкоугловая рентгеновская дифракция с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover. Отжиг зеркал проводился в вакуумной печи при давлении 6×10^{-5} Pa. Температура контролировалась термопарой хромель-алюмель с точностью $\pm 5^\circ$ C. Время отжига составляло 1 и 4 h. Время нагрева и охлаждения не учитывалось.

Экспериментальные результаты

Серии образцов с периодами $d \sim 5.73$ nm, оптимизированными на отражение при длине волны $\lambda = 11.4$ nm, подвергались изотермическому отжигу в интервале температур 120–300°C с разным временем отжига. На рис. 1 приведены данные сравнения результатов малоугловой рентгеновской дифракции для исходного образца-свидетеля и структур, подвергшихся термическому от-

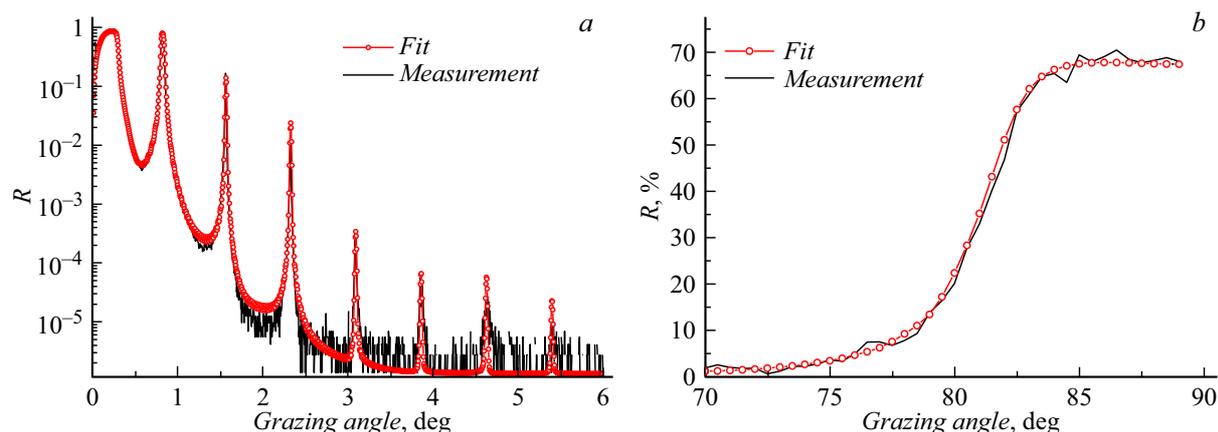


Рис. 2. Пример одновременного моделирования экспериментальных спектров малоугловой рентгеновской дифракции (a) и отражения на рабочей длине волны (b) от зеркала Mo/Be, отожженного на 300°C при времени отжига 1 h.

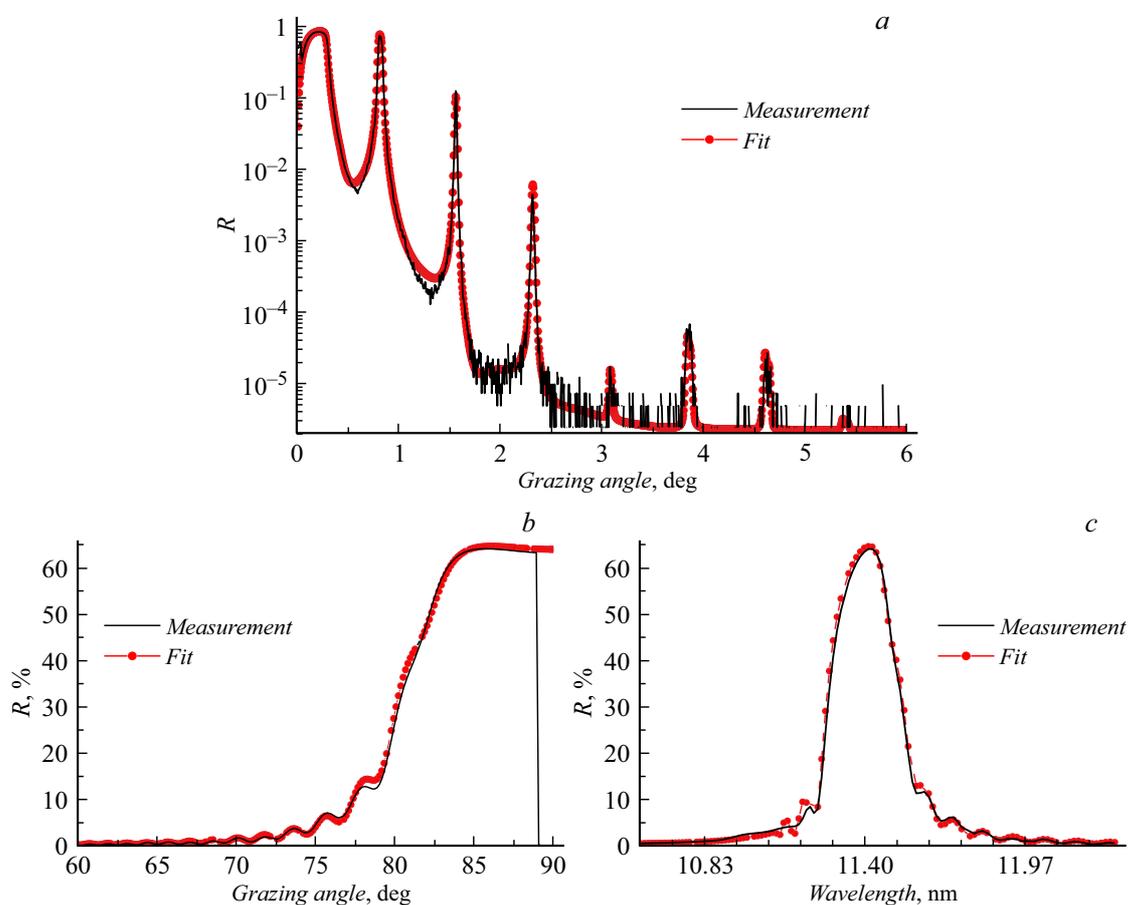


Рис. 3. Пример одновременного моделирования экспериментальных спектров малоугловой рентгеновской дифракции (a), отражения на рабочей длине волны (b) и спектральной зависимости отражения при угле скольжения 88° (c) от зеркала Mo/Be, отожженного на 250°C при времени отжига 4 h.

жигу до 300°C при времени отжига 1 h (рис. 1, a) и при времени 4 h (рис. 1, b).

Из приведенных данных следует, что положение брегговских максимумов и критического угла не меняется вплоть до 300°C как при отжиге в течение 1 h, так и при 4 h, что свидетельствует о сохранении значения пе-

риода рентгеновского зеркала и средней плотности всей многослойной структуры и соответственно соотношения толщин слоев материалов в периоде.

Как будет показано ниже, изменение интенсивности брегговских пиков с отжигом связано с изменением ширины и профиля переходных областей. Определение

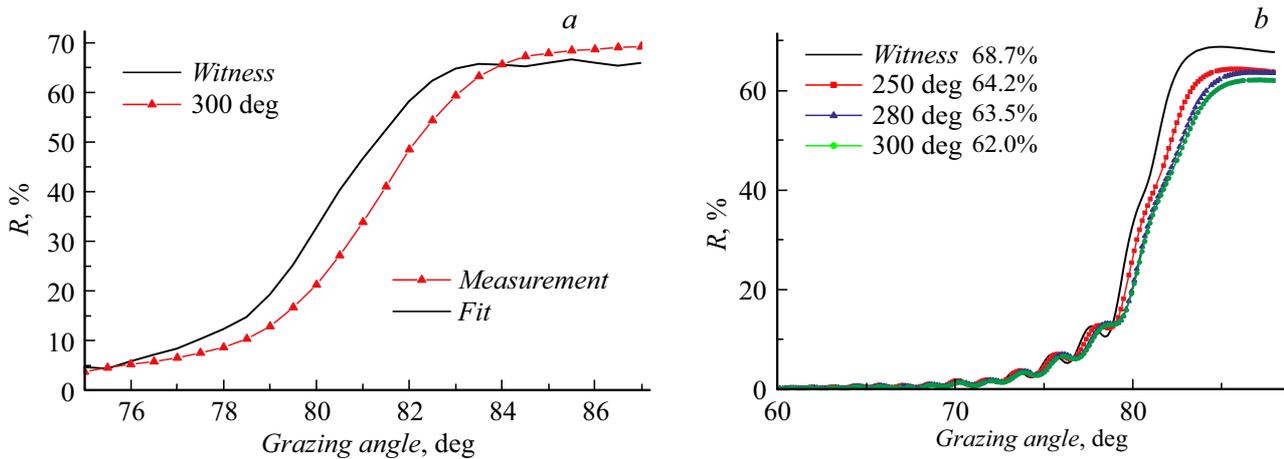


Рис. 4. Результаты измерения зеркал Mo/Be при излучении на длине волны $\lambda = 11.4 \text{ nm}$ в исходном состоянии и после термического отжига в течение 1 (a), и 4 h (b).

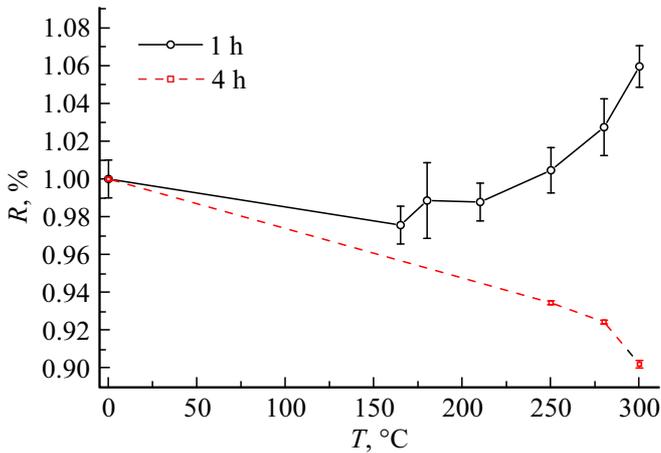


Рис. 5. Зависимости максимума коэффициента отражения зеркал Mo/Be на длине волны 11.34 nm от температуры отжига, отожженных при времени отжига 1 и 4 h. Коэффициент отражения нормирован на коэффициент отражения исходного образца.

ширин и профилей переходных областей проводилось при одновременной подгонке спектров отражения на длинах волн 0.154 и 11.37 nm . На рис. 2 и 3 приведены примеры одновременного моделирования спектров от отожженных образцов при 1 h (рис. 2.) и при 4 h (рис. 3).

При моделировании учитывалось: окисление верхнего периода структуры; изменение толщины оксидного слоя; изменение ширины и профиля переходных областей. При подгонке профиль переходной области задавался в виде линейной комбинации функции ошибок, наилучшим образом описывающей межслоевую шероховатость, и линейной, хорошо описывающей перемешивание материалов в многослойных структурах [23,24]. Коэффициенты при этих функциях являлись подгоночными параметрами. Значение периода и соотношения толщин слоев при подгонке структуры не изменялись от таковых

в исходном состоянии. Как показало моделирование, такой подход дает хорошее соответствие теоретических и экспериментальных спектров.

Следует отметить, что только увеличением уровня шероховатости межслоевых границ, без учета веса линейной функции в результирующем профиле, совпадения теории и эксперимента достичь не удалось. Шероховатость межслоевых границ и отношение веса линейной функции к функции ошибок после термического отжига при 300°C составили — $\sigma(\text{Be-на-Mo}) \sim 0.40 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{lin}}/\sigma_{\text{erf}} = 0.4/1$, $\sigma(\text{Mo-на-Be}) \sim 0.75 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{lin}}/\sigma_{\text{erf}} = 2.5/1$ после отжига в течение 1 h и $\sigma(\text{Be-на-Mo}) \sim 0.49 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{lin}}/\sigma_{\text{erf}} = 4.8/1$, $\sigma(\text{Mo-на-Be}) \sim 0.86 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{lin}}/\sigma_{\text{erf}} = 3.5/1$ — после 4 h. Толщина оксидного слоя, исходно составляющая $t(\text{BeO}) \sim 2.5 \text{ nm}$, после отжига при 300°C , возросла до $t(\text{BeO}) \sim 2.8 \text{ nm}$ после отжига при 1 h и $t(\text{BeO}) \sim 3.2 \text{ nm}$ — после 4 h.

В результате измерений коэффициентов отражения на рабочей длине волны ($\lambda = 11.4 \text{ nm}$) было установлено, что в результате отжига при 300°C пик на $\sim 1.8^\circ$ в сторону больших углов независимо от времени отжига (рис. 4). Этот сдвиг соответствует уменьшению оптического периода зеркала на 0.2% . Относительные изменения коэффициентов отражения на длине волны 11.4 nm зеркал, отожженных в течение 1 и 4 h в зависимости от температуры, приведены на рис. 5. Такое поведение коэффициента отражения от температуры и времени отжига неплохо соответствует данным работы [19]. По результатам вторичной ионной масс-спектрографии [19] рост отражения связан с вытеснением кислорода из бериллиевых слоев зеркала. Однако по мере увеличения времени отжига в нашем случае до 4 h, коэффициент отражения, исходно составлявший около $R \sim 69\%$, падает с увеличением температуры. Это связано как с ростом поглощения в верхних, окисленных слоях, так и с тем, что рост ширины переходных слоев дает больший негативный вклад в отражательную способность, чем

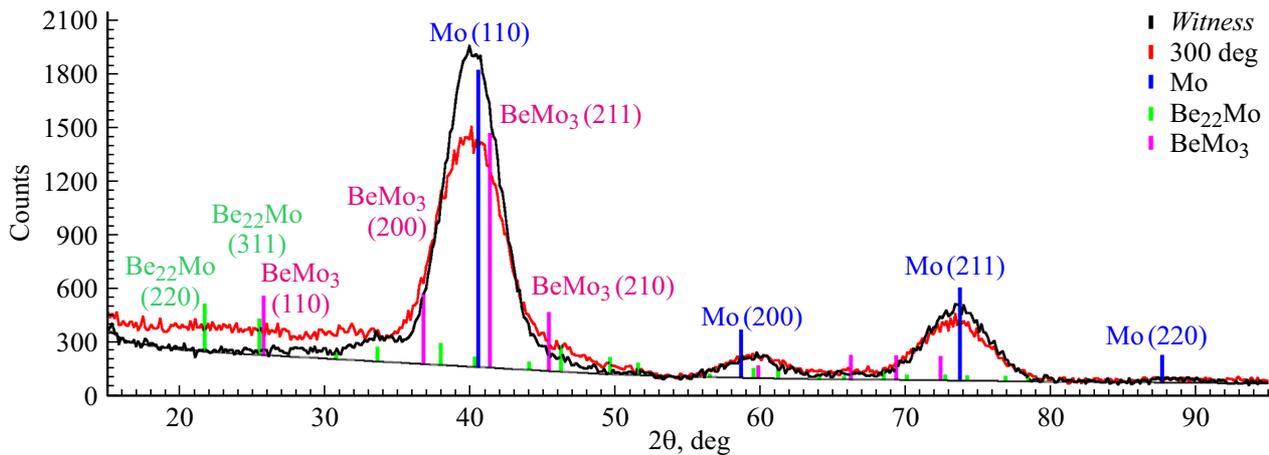


Рис. 6. Рентгеновский фазовый анализ от зеркал Mo/Be в исходном состоянии и после термического отжига при 300°C при времени отжига 4 h (рис. 2). Схема расположения слоев в структурах Ag/Y, Y/Ag и [Y/Ag]/C.

вытеснение кислорода из слоев бериллия. Возможно, наличие барьерных слоев могло бы привести к эффекту сдерживания роста ширины переходных слоев.

На картине рентгеновского фазового анализа (рис. 6) наблюдаются рефлексы только кристаллического молибдена. Эти данные показывают, что в исходном состоянии слои молибдена являются поликристаллическими в кубической решетке. После термического отжига при 300°C при времени отжига 4 h рефлексы от молибдена становятся менее интенсивными и растет полуширина, что свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов молибдена. Сдвига положения рефлексов нет, рефлексы бериллидов после отжига образцов до 300°C не обнаружены. Про кристаллическую структуру бериллия по приведенным данным сказать ничего нельзя в силу его слабой рассеивающей способности.

Выводы и заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие основные выводы. Многослойные Mo/Be рентгеновское зеркало обладает высокой термической стабильностью, по крайней мере, вплоть до 300°C, не меняя своего периода и соотношения толщин слоев. В результате термического отжига, происходит увеличение ширины переходных слоев до $\sigma(\text{Be на Mo}) \sim 0.40 \text{ nm}$, $\sigma(\text{Mo на Be}) \sim 0.75 \text{ nm}$ после отжига в течение 1 h и до $\sigma(\text{Be на Mo}) \sim 0.49 \text{ nm}$, $\sigma(\text{Mo на Be}) \sim 0.86 \text{ nm}$ после отжига в течение 4 h. Смещение угла отражения на рабочей длине волны ($\lambda = 11.4 \text{ nm}$) составляет 1.8 deg в сторону больших углов, по отношению к исходному как для образцов, отжигаемых в течение 1 h, так и при 4 h. У образцов, подвергнутых отжигу в течении 1 h при температурах выше 200 °C, наблюдается рост коэффициента отражения, по отношению к исходно-

му, предположительно связанный с вытеснением кислорода из слоев зеркала. Данный рост отражения не наблюдается у образцов, отжигаемых в течение 4 h.

Обнаружить в результате эксперимента образование бериллидов на границе двух материалов при нагреве не удалось, что однозначно указывает на малую их долю. Из анализа дифрактограммы можно смело утверждать, что их наличие даже на уровне 0.2 nm было бы заметным.

Остался непонятным физический механизм, приводящий к уменьшению размеров кристаллитов молибдена при термическом отжиге. Традиционно в самых различных системах, например, металл–углерод [25] или металл–кремний [26] с увеличением температуры отжига происходит кристаллизация, вплоть до полного разрушения периодической структуры. По-видимому, этот процесс связан со взаимодиффузией материалов, однако эти процессы требуют дополнительных исследований.

Следует заметить, что рост отражения, приведенный на рис. 5, не закончился на 300°C, есть основания ожидать еще большего эффекта. Для этого необходимо провести дополнительные исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 17-52-150006 и 18-02-00588, а также в рамках государственного задания ИФМ РАН (тема № 0035 2014-0204) с использованием оборудования ЦКП „Физика и технология микро- и нано-структур“ ИФМ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Admans G., Berkvens P., Kaprolat A., Revol J.-L.* // ESRF upgrade programme phase II (201–2022). technical design study: Imprimerie de Pont de Claix © ESRF, December 2014. 192 p.
- [2] *Störmer M., Siewert F., Horstmann C., Buchheim J., Gwalt G.* // Coatings for FEL Optics. 2018. Vol. 25. P. 116–122.
- [3] *Böwering N.R., Fomenkov I.V., Brandt D.C., Bykanov A.N., Ershov A.I., Partlo W.N., Myers D.W., Farrar N.R., Vaschenko G.O., Khodykin O.V., Hoffman J.R., Chrobak C.P., Srivastava S.N., Ahmad I., Rajyaguru C. Golich D. Vidusek D.A. Dea S., De Hou R.R.* // J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. 2009. Vol. 8. N 4. P. 041504-1.
- [4] *Chkhalo N.I., Fedorchenko M.V., Kovalenko N.V., Kruglyakov E.P., Volokhov A.I., Chernov V.A., Mytmichenko S.V.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. A. 1995. Vol. 359. P. 121–126.
- [5] *Kriese M., Platonov Yu., Ehlers B., Jiang L., Rodriguez J., Mueller U., Daniel J., Khatri S., Magruder A., Grantham S., Tarrío C., Lucatorto T.* // Proc. SPIE. 2014. Vol. 9048. P. 90483C.
- [6] *Yulin S., Benoit N., Feigl T., Kaiser N.* // Proc. SPIE. 2005. Vol. 5751. P. 1155.
- [7] *Feigl T., Yulin S., Benoit N., Perske M., Schörmann M., Kaiser N., Böwering N.R., Khodykin O.V., Fomenkov I.V., Brandt D.C.* // Proc. SPIE. 2008. Vol. 7077. P. 70771W.
- [8] *Конопотский Л.Е., Копылец И.А., Севрюкова В.А., Зубарев Е.Н., Кондратенко В.В.* // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2016. T. 38. № 6. С. 825–838.
- [9] *Montcalm C., Bajt S., Mirkarimi P., Spiller E., Weber F., Folta J.* // SPIE. 1998. Vol. 3331. P. 42–51.
- [10] *Svechnikov M.V., Chkhalo N.I., Gusev S.A., Nechay A.N., Pariev D.E., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Tatarskiy D.A., Salashchenko N.N., Schäfers F., Sertsu M.G., Sokolov A., Vainer Y.A., Zorina M.V.* // Opt. Express. 2018. Vol. 26. N 26. P. 33718.
- [11] *Bogachev S.A., Chkhalo N.I., Kuzin S.V., Pariev D.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Shestov S.V., Zuev S.Y.* // Appl. Opt. 2016. Vol. 55. N 9. P. 2126–2135.
- [12] *Салащенко Н.Н., Чхало Н.И., Дюжнев Н.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 10. С. 10–20.
- [13] *Лякишева Н.П.* // Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т.1. 1996. С. 587–589.
- [14] *Самсонов Г.В.* // Бериллиды. 1996. С. 45–47.
- [15] *Гладышевский Е.И., Бодак О.И.* // Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. 1994.
- [16] *Lewis J.J.* // Metals. 1961. Vol. 13. P. 357.
- [17] *Марковский Л.Я., Кондрашев Ю.Д., Капустовская Г.В.* // ЖОХ. 1955. Т. 2. С. 1045.
- [18] *Bajt S.* // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2000. Vol. 18. N 2. P. 557–559.
- [19] *Nechay A.N., Chkhalo N.I., Drozdov M.N., Garakhin S.A., Pariev D.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Svechnikov M.V., Vainer Yu.A., Meltchakov E., Delmotte F.* // AIP Advances. 2018. Vol. 8 P. 075202.
- [20] *Svechnikov M., Pariev D., Nechay A., Salashchenko N., Chkhalo N., Vainer Y., Gaman D.* // J. Appl. Crystall. 2017. Vol. 50. N 5. P. 1428–1440.
- [21] *Гарахин С.А., Забродин И.Г., Зуев С.Ю., Каськов И.А., Лопатин А.Я., Нечай А.Н., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н., Цыбин Н.Н., Чхало Н.И.* // Квантовая электроника. 2017. Т. 47. № 4. С. 385–392.
- [22] *Sokolov A., Bischoff P., Eggenstein F., Erko A., Gaupp A., Künstner S., Mast M., Schmidt J.-S., Senf F., Siewert F., Zeschke T., Schäfers F.* // Rev. Sci. Instrum. 2016. Vol. 87. P. 052005.
- [23] *Андреев С.С., Барышева М.М., Чхало Н.И., Гусев С.А., Пестов А.Е., Полковников В.Н., Рогачев Д.Н., Салащенко Н.Н., Вайнер Ю.А., Зуев С.Ю.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 93–100.
- [24] *Kuznetsov D. S., Yakshin A.E., Sturm J.M., van de Krujjs R.W.E., Louis E., Bijkerk F.* // Opt. Lett. 2015. Vol. 40. N 16. P. 3778.
- [25] *Chernov V.A., Chkhalo N.I., Fedorchenko M.V., Kruglyakov E.P., Mytmichenko S.V., Nikitenko S.G.* // J. X-Ray Sci. Technol. 1995. Vol.5. P. 389–395.
- [26] *Windt D.L.* // J. Vac. Sci. Technol. 2000. Vol. 18. N 3. P. 980–991.