

УДК 621.793.14

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ЗЕРКАЛАХ Mo/Y

© 2019 г. Д. С. Квашенников¹, Ю. А. Вайнер¹, С. Ю. Зуев¹, В. Н. Полковников¹, *

¹Институт физики микроструктур РАН, 603087 Нижний Новгород, Россия

*E-mail: polkovnikov@ipmras.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018 г.

После доработки 21.05.2018 г.

Принята к публикации 21.05.2018 г.

Рассматриваются многослойные зеркала Mo/Y, предназначенные для работы в диапазоне 9–11 нм. Впервые изучена зависимость внутренних напряжений таких зеркал от доли молибдена. Показано, что структуры с нулевыми напряжениями характеризуются коэффициентом отражения около 6%. Экспериментально полученный максимум коэффициента отражения (30%) соответствует напряжению –160 МПа. Изучено влияние буферного слоя карбида бора на внутренние напряжения и на коэффициент отражения Mo/Y-зеркал. Предложена структура Si/Y для компенсации упругих деформаций подложки при изготовлении высокоотражающих многослойных зеркал Mo/Y.

Ключевые слова: многослойные зеркала, рентгеновская оптика, внутренние напряжения, магнетронное напыление.

DOI: 10.1134/S0207352819030119

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на развитие технологии изготовления многослойных зеркал для мягкого рентгеновского и экстремального ультрафиолетового излучения, не все спектральные диапазоны одинаково эффективно перекрываются. Многослойные структуры Mo/Si [1], которые сейчас применяются для литографии 13.5 нм, хорошо работают в диапазоне от 12.4 (*L*-край поглощения Si) до 17 нм. Такие пленки очень хорошо изучены, их успешно синтезируют с коэффициентом отражения, близким к теоретическому. В диапазоне 17–30 нм наиболее эффективны многослойные зеркала на основе Al с коэффициентом отражения ~60% [2–4]. Совершенствование Al-содержащих структур успешно продолжается. Хочется отметить, что в отличие от других лабораторий в ИФМ РАН было предложено выделить отдельно диапазон длин волн 11–12.4 нм и использовать для него зеркала на основе Be [5]. В этих целях была создана единственная в мире лаборатория по магнетронному напылению тонких пленок бериллия. Такие структуры имеют высокий коэффициент отражения. В диапазоне 6.7–8 нм высокими коэффициентами отражения характеризуются рентгеновские зеркала на основе бора [6, 7].

Но все вышеперечисленные структуры неэффективны в интервале длин волн 9–11 нм. Этот диапазон является интересным, например, для рентгеновской астрономии. На длине волны 9.34 нм в спектре солнечной короны можно увидеть харак-

терную линию Fe XVIII, наблюдение за которой позволяет сделать выводы об атомных процессах, управляющих состоянием этой части солнечной атмосферы. Такую оптику создали для спутника GOES-R (Geostationary Operational Environmental Satellite), запущенного в 2016 г. В качестве полезной нагрузки на борту спутника установлен SUVI (Solar Ultraviolet Imager) [8]. SUVI является обобщенным телескопом Кассегрена, в котором используются многослойные рентгеновские оптические элементы для работы на шести длинах волн, одна из которых 9.34 нм. Аналогичные системы будут установлены и на последующих моделях спутников GOES.

Не прекращаются попытки улучшить разрешение проекционной литографии экстремально-го ультрафиолетового диапазона. Исходя из критерия Релея можно предположить, что одно из решений – переход к более коротким длинам волн. Это позволит создавать микросхемы с большим количеством электронных элементов на единице площади, что, в свою очередь, позволит увеличить емкость флеш-памяти, создавать процессоры с большим количеством ядер. Например, источником для литографии взамен оловянной плазмы может выступать ксеноновая или криптоновая плазма, максимум излучения которых приходится на спектральный диапазон 10–11 нм [9, 10]. Также переход к новому источнику излучения сразу решает проблему загрязнения оптических элементов оловом. По причине многократного отражения в схеме литографа (до 10 отражающих по-

верхностей) требуются высокоотражающие зеркала. Таким образом, остаются актуальными разработка и исследование свойств многослойных зеркал для диапазона 9–11 нм.

Лучше всего в этой области длин волн изучены многослойные зеркала на основе иттрия. Как правило, выделяют две пары элементов – Mo/Y [11, 12] и Pd/Y [13, 14]. Из возможных рассеивающих материалов (Mo, Pd, Ag, Ru) молибден характеризуется наименьшим поглощением, а палладий – наибольшим контрастом по отношению к иттрию. Следствием этих свойств являются теоретические отражательные характеристики (рис. 1). Из приведенных зависимостей можно видеть, что Pd/Y демонстрирует высокий (до 60%) коэффициент отражения при вдвое большей спектральной полуширине пика отражения, чем Mo/Y, характеризующийся относительно невысоким (~45%) коэффициентом отражения. Более узкая полоса пропускания многослойного зеркала Mo/Y является преимуществом, например, при создании телескопов солнечной астрономии, где основной задачей является выделение наблюдаемой линии Fe XVIII из спектра солнечной короны.

Также молибден во много раз дешевле и доступнее Pd и Ru (типичная мишень Mo для магнетронного распыления стоит 25 тыс. рублей, а рутения – порядка 1 млн рублей). На сегодняшней день для многослойного зеркала на основе Mo/Y удалось достичь коэффициента отражения ~32%, хотя теоретический может превышать 40% (для $\lambda = 9.34$ нм).

Всегда желательно иметь изображающую оптику с пространственным разрешением, ограниченным только дифракционным пределом. На практике же разрешение определяется aberrациями оптических систем и отклонением формы поверхности зеркал от идеальной. Согласно критерию Марешаля для достижения дифракционного качества изображений квадратный корень из среднеквадратичной aberrации оптического объектива RMS должен удовлетворять условию: $RMS < \lambda/14$, где λ – длина волны излучения. Таким образом, для длины волны 9.34 нм величина RMS должна быть меньше 0.7 нм. В ИФМ РАН создан технологически-метрологический комплекс для изготовления подложек для элементов прецизионной изображающей оптики с точностью формы на субнанометровом уровне [15]. Однако внутренние механические напряжения в многослойных структурах, возникающие в процессе роста, способны изменять начальную форму подложки на десятки и даже сотни нанометров (эти значения зависят от величины внутренних напряжений в конкретных многослойных зеркалах, от материала и толщины подложки, от толщины отражающего покрытия). Важно отметить, что работы по изучению внутренних напряжений

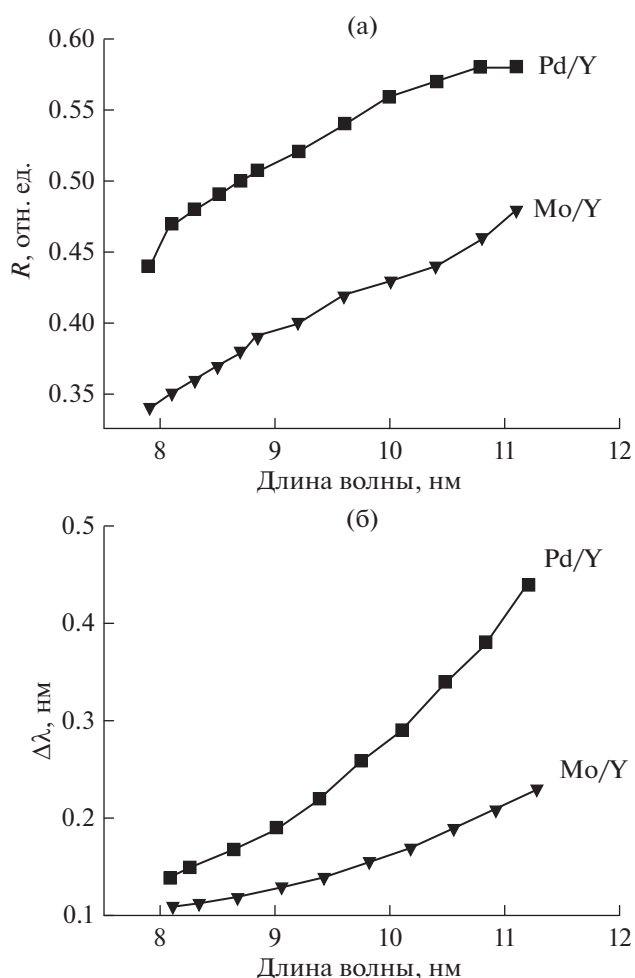


Рис. 1. Теоретические спектральные зависимости коэффициента отражения (а) и спектральной полуширины (б) для многослойных зеркал Pd/Y и Mo/Y.

в многослойных зеркалах Mo/Y до сих пор не проводились. Этой задаче посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные зеркала для исследований и испытаний осаждали методом магнетронного распыления на стандартные подложки из полированного кремния, среднеквадратичная шероховатость поверхности около 0.1–0.2 нм. Распыление проводили в аргоне с чистотой 99.998% при давлении 0.1 Па. Давление остаточных газов не превышало 10^{-4} Па. Равномерность толщины покрытий по поверхности подложек составляла величину не хуже 1%.

Параметры структур (период, индивидуальные толщины слоев, плотность материалов, межслоевая шероховатость) определяли методом подгонки по результатам рентгеновских измере-

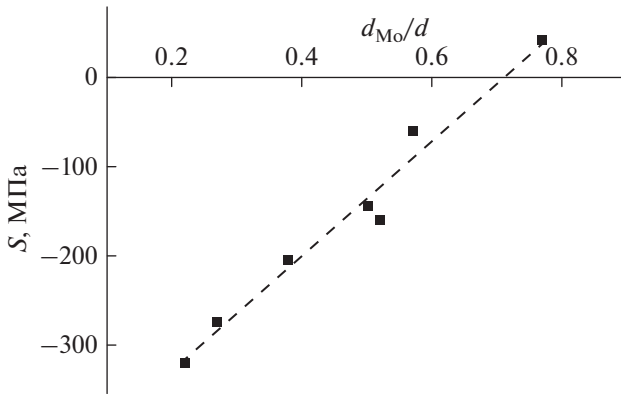


Рис. 2. Экспериментальная зависимость внутренних напряжений от доли молибдена в многослойном зеркале Мо/У.

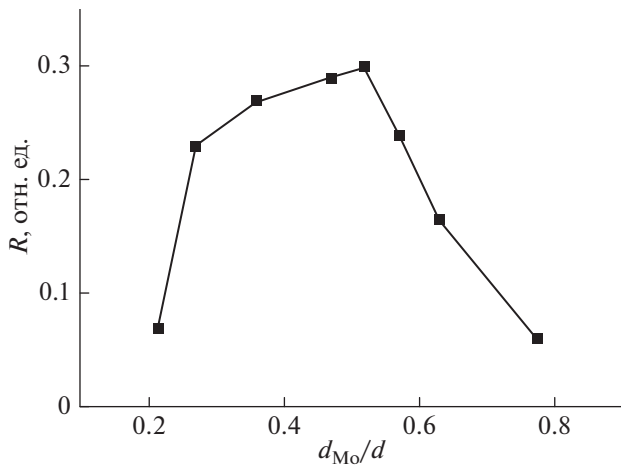


Рис. 3. Экспериментальная зависимость максимума коэффициента отражения на длине волны 9.34 нм от доли молибдена в многослойном зеркале Мо/У.

ний, проводившихся на дифрактометре Philips XPert Pro (рабочая длина волны $\lambda = 0.154$ нм) и на лабораторном рефлектометре со спектрометром-монохроматором РСМ-500 ($\lambda = 9.34, 10.5, 10.8$ и 11.2 нм). Подробнее о рефлектометрах и методике восстановления структурных параметров многослойных зеркал можно прочесть в [16, 17].

Внутренние напряжения S в структурах определяли методом балки. Подложки представляли собой пластины с размерами $100 \times 20 \times 0.3$ мм. Таким образом, они удовлетворяли условию балки (длина в 3–5 раз больше ширины, и оба параметра много больше толщины) [18], что позволяет применять формулу Стони [19]:

$$S = \frac{E}{6(1-\nu)} \frac{d_{\text{подл}}^2}{d_{\text{пл}}} \left(\frac{1}{R_{\text{после}}} - \frac{1}{R_{\text{до}}} \right), \quad (1)$$

где E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала подложки, $d_{\text{подл}}$ и $d_{\text{пл}}$ – толщины подложки и пленки, $R_{\text{до}}$ и $R_{\text{после}}$ – радиусы кривизны подложки до и после осаждения на нее пленки. Примеры применения подобной методики для компенсации напряжений в различных многослойных зеркалах можно найти в [20, 21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе экспериментов были синтезированы как двухкомпонентные многослойные зеркала Мо/У, так и зеркала с барьерными слоями карбида бора В₄С. Большинство образцов имело период около 5 нм. Это значение обеспечивает близкий к нормали пик отражения при $\lambda = 9.34$ нм. На заключительном этапе работ были также синтезированы структуры Мо/У с периодами 5.5–6 нм, т.е. предназначенные для работы на длинах волн 10.5–11.2 нм.

В работе изучали зависимости коэффициентов отражения и внутренних напряжений многослойных зеркал Мо/У от доли рассеивающего материала (молибдена) d_{Mo}/d . Результаты измерений внутренних напряжений представлены на рис. 2 (точки). Относительная погрешность измерений составила ~10%. Знак “минус” относится к сжимающим напряжениям, знак “плюс” – к растягивающим. Очевидно, что полученная зависимость хорошо аппроксимируется прямой. Видно, что существует такое соотношение материалов, при котором напряжения будут равны нулю (бесстрессовая структура). Это возможно при $d_{Mo}/d \sim 0.72$.

Наиболее выгодной стратегией нанесения многослойных зеркал для изображающей оптики следует признать подбор толщин материалов, обеспечивающий одновременно близкое к нулю значение внутренних напряжений и близкое к максимальному значение коэффициента отражения. Поэтому следующим этапом исследований стало изучение зависимости пикового коэффициента отражения многослойного зеркала Мо/У от d_{Mo}/d . Результаты исследований представлены на рис. 3.

Из приведенной зависимости следует, что при $d_{Mo}/d = 0.72$ (бесстрессовая структура) не следует ожидать коэффициентов отражения, заметно превосходящих 10%. Экспериментальный максимум отражения приходится на $d_{Mo}/d = 0.52$ и составляет 30%. В соответствии с данными рис. 2 величина внутренних напряжений в многослойном зеркале Мо/У составит около –160 МПа. Это приводит к тому, что, например, подложка из плавленого кварца диаметром 200 мм и толщиной 20 мм после нанесения такого зеркала приобретает дополнительную стрелку прогиба ≈ 70 нм (формула (1)), т.е. недопустимо искажает форму по-

верхности. Для компенсации подобной деформации необходимо применение специальных мер.

Важно отметить, что для многослойного зеркала, характеризующегося максимальным коэффициентом отражения, ширина спектральной полосы пропускания на половине высоты $\Delta\lambda = 0.13$ нм. Это хорошо согласуется с теорией (рис. 16). То есть проведенные эксперименты подтверждают возможность создания на основе Mo/Y-зеркал высокоселективных приборов.

В то же время достигнутое пиковое значение коэффициента отражения 30% довольно сильно отличается от приведенного на рис. 1а теоретического 40%. Стоит заметить, что на длине волны 10.5 нм коэффициент отражения многослойного зеркала Mo/Y составил 35%, при $\lambda = 10.8$ нм – 37%, 11.2 нм – 38%. Эти значения также заметно ниже теоретических. Расхождение объясняется наличием межслоевых шероховатостей. Моделирование методом подгонки показывает, что граница Y на Mo имеет протяженность около 0.33 нм, а граница Mo на Y – 0.7 нм.

Одним из основных методов уменьшения протяженности переходных областей многослойных зеркал является метод барьерных слоев, заключающийся в осаждении на поверхность материалов зеркала буферных веществ. В качестве такого вещества можно выбрать карбид бора B_4C , характеризующийся низким поглощением в этом диапазоне и хорошо зарекомендовавший себя в зеркале Mo/Si [22].

Карбид бора является одним из самых химически стойких веществ. Он не взаимодействует с кислородом при комнатной температуре, а также не вступает в другие химические реакции при нормальных условиях. Также молекула B_4C крупнее молекул Mo и Y, что может привести к затруднению межслоевой диффузии, если между слоями молибдена и иттрия будет находиться тонкий слой карбида бора. Кроме того, как отмечалось выше, B_4C слабо поглощает излучение в рассматриваемом спектральном диапазоне.

Были синтезированы два образца: в первом B_4C наносили на поверхность слоев Mo (Mo/ B_4C /Y – последовательность материалов от подложки к поверхности структуры), во втором – на Y (Mo/Y/ B_4C). Соотношение молибдена и иттрия в обеих структурах было, как в случае оптимального двухкомпонентного зеркала. Толщина осаждаемого карбида бора составила ~ 0.3 нм. Измеренные коэффициенты отражения: 30% для Mo/ B_4C /Y и 32% для Mo/Y/ B_4C .

Для многослойной структуры Mo/Y/ B_4C также были измерены внутренние напряжения, они составили -220 МПа. В этом случае дополнительная стрелка прогиба кварцевой подложки диаметром 200 мм и толщиной 20 мм ~ 100 нм.

Таким образом, осажденное на подложку многослойное зеркало, характеризующееся максимальным коэффициентом отражения (30–32%), может привести к искажению формы подложки на десятки нанометров. Бесстрессовая структура будет иметь коэффициент отражения порядка 6%, что является чрезвычайно низким значением. Поэтому представляется очевидной необходимость применения методики компенсации упругих деформаций, описанная в [21].

Компенсация отрицательных внутренних напряжений возможна в результате использования антистрессовой структуры, в которой существуют положительные внутренние напряжения. В этом качестве могут выступать многослойные пленки Cr/Sc [20] или Cr/Y [21]. В настоящей работе для компенсации внутренних напряжений была выбрана структура Cr/Y. Условие компенсации, которое представляет собой условие равенства сил, действующих в основном многослойном зеркале и в антистрессовой структуре:

$$S_{Cr/Y} d_{Cr/Y} N_{Cr/Y} = -S_{Mo/Y} d_{Mo/Y} N_{Mo/Y}. \quad (2)$$

Здесь S – внутренние напряжения, d – период, N – число периодов.

Для демонстрации компенсации упругих деформаций подложки выбрано многослойное зеркало Mo/Y с параметрами: $d_{Mo}/d = 0.5$; $d_{Mo/Y} = 5.15$ нм; $N = 100$; $S_{Mo/Y} = -125$ МПа. В соответствии с данными [21] и формулой (2) антистрессовая структура Cr/Y должна иметь следующие параметры: $N = 27$; $d_{Cr/Y} = 5.54$ нм; $S_{Cr/Y} = 427$ МПа.

Был проведен эксперимент с напылением соответствующей двойной структуры [Cr/Y]/[Mo/Y]. Ее суммарные внутренние напряжения, вычисленные по остаточной деформации с учетом точности измерений, составили 0 ± 20 МПа. Таким образом, эта структура характеризуется коэффициентом отражения $\sim 29.5\%$ и обеспечивает минимальную деформацию поверхности подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной экспериментальной работы изучена зависимость коэффициента отражения многослойных рентгеновских зеркал Mo/Y, предназначенных для работы в спектральном диапазоне 8–11 нм, от доли в рассеивающем материале d_{Mo}/d . Оптимальное для реализации максимального коэффициента отражения значение d_{Mo}/d составило 0.52. Коэффициент отражения равен 30%. Также определена шероховатость границ раздела веществ. Изучено влияние барьерного слоя B_4C на коэффициент отражения многослойного зеркала. Коэффициент отражения структуры Mo/Y/ B_4C составил 32%.

Изучена зависимость внутренних напряжений в многослойных структурах Mo/Y от доли молиб-

дена, а также влияние буферного слоя карбида бора на внутренние напряжения. Предложена структура Cr/Y для компенсации упругих деформаций подложки при изготовлении высокоотражающих многослойных зеркал Mo/Y.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Физика и технология микро- и наноструктур” ИФМ РАН при поддержке РФФИ (гранты № 17-52-150006, № 18-32-00671), а также в рамках государственного задания ИФМ РАН (тема № 0035-2014-0204) при поддержке Президиума РАН (программы I.1 “Экстремальные световые поля и их взаимодействие с веществом” и I.2 “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий”), в части синтеза покрытий Mo/Y – при поддержке РФФИ (грант № 17-12-01227).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreev S.S., Gaponov S.V., Gusev S.A. et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 415. P. 123.*
2. *Зуев С.Ю., Кузин С.В., Полковников В.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 1. С. 58.*
3. *Meltchakov E., Hecquet C., Roullia M. et al. // Appl. Phys. A. 2010. V. 98. P. 111.*
4. *Chkhalo N.I., Pariev D.E., Polkovnikov V.N. et al. // Thin Solid Films. 2017. V. 631. P. 106.*
5. *Chkhalo N.I., Gusev S.A., Nechay A.N. et al. // Optics Lett. 2017. V. 42. № 24. P. 5070.*
6. *Chkhalo N.I., Kunstner S., Polkovnikov V.N. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 011602.*
7. *Kuznetsov D.S., Yakshin A.E., Sturm J.M. et al. // Opt. Lett. 2015. V. 40. № 16. P. 3778.*
8. *Martínez-Galarce D., Soufli R., Windt D.L. et al. // Opt. Eng. 2013. V. 59. № 2. P. 095102.*
9. *Stamm U., Ahmad I., Balogh I. et al. // Proceed. SPIE. 2003. V. 5037. P. 119.*
10. *Chkhalo N.I., Salashchenko N.N. // AIP Adv. 2013. V. 3. P. 082130-1.*
11. *Wang Z., Wang H., Zhu J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 241120.*
12. *Gupta P., Tenka T.P., Rai S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 6684.*
13. *Windt D.L., Gullikson E.M. // Appl. Opt. 2015. V. 54. № 18. P. 5850.*
14. *Xu D., Huang Q., Wang Y. et al. // Opt. Exp. 2015. V. 23. № 26. P. 33018.*
15. *Ахсаханян А.Д., Клоенков Е.Б., Лопатин А.Я. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 1. С. 5.*
16. *Bibishkin M.S., Chekhonadskih D.P., Chkhalo N.I. et al. // Proceed. SPIE. 2004. V. 5401. P. 8.*
17. *Svechnikov M., Pariev D., Nechay A. et al. // J. Appl. Cryst. 2017. V. 50. P. 1428.*
18. *Майссел Л. Технология тонких пленок. М.: Советское радио, 1977. 271 с.*
19. *Brenner A., Senderoff S. // J. Res. Nat'l. Bur. Stand. 1949. V. 42. P. 105.*
20. *Андреев С.С., Клоенков Е.Б., Мизинов А.Л. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 2. С. 45.*
21. *Bogachev S.A., Chkhalo N.I., Kuzin S.V. et al. // Appl. Optics. 2016. V. 55. № 9. P. 2126.*
22. *Yakshin A.E., van de Kruijs R.W.E., Nedelcu I. et al. // Proceed. SPIE. 2007. V. 6517. P. 65170I.*

Internal Stresses in Mo/Y Multilayer Mirrors

D. S. Kvashennikov, Yu. A. Vainer, S. Yu. Zuev, V. N. Polkovnikov

Multilayer mirrors Mo/Y intended for operation in a range of 9–11 nm are considered. For the first time, the dependence of the internal stresses of such mirrors on the percentage of molybdenum has been studied. Structures with zero stress value are shown to be characterized by a reflection coefficient of about 6%. The experimental maximum reflection coefficient (30%) corresponds to a stress of –160 MPa. The effect of a boron carbide buffer layer on internal stresses and on the reflection coefficient of multilayer mirrors Mo/Y has been studied. A Cr/Y structure is proposed to compensate elastic deformations of the substrate in the production of highly reflective multilayer Mo/Y mirrors.

Keywords: multilayer mirrors, X-ray optics, internal stress, magnetron sputtering.