

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 **P**uls-**L**aser-**D**eposition (PLD) und **M**agnetron-**S**putter-**D**eposition (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 Gefügebauklärung 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 Gefügebauklärung 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 Schichtraugigkeit 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 $d_P \approx 7\text{ nm}$ ist durch folgenden Schichtaufbau gekennzeichnet:

- Absorberschichten bestehend aus polykristallinem Molybdän,
- Spacerschichten bestehend aus amorphem Silizium und
- amorphe Übergangsschichten mit Dicken von $0,6\text{-}0,7\text{ nm}$ bzw. $1,1\text{-}1,3\text{ nm}$ 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 $\lambda = 13,4\text{ nm}$ 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 ($d = 0,3\text{...}1,2\text{ nm}$) 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.