

Zusammenhang von strukturellen, chemischen und
röntgenoptischen Eigenschaften
mittels MOCVD und
Elektronenstrahlverdampfung hergestellter
Mo/Si und W/Si Multischichten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Physik
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Andreas Aschentrup
aus Gütersloh

November 2003

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht in:

„Detemination of layer thickness fluctuations in Mo/Si multilayers by cross-sectional HR-TEM and X-ray diffraction “

A. Aschentrup, W. Hachmann, T. Westerwalbesloh, Y.C Lim, U. Kleineberg, U. Heinzmann, Appl. Phys. A **77**, 607-611, 2003

„Silicon oxide nanolayers for soft x-ray optics produced by plasma enhanced CVD“

F. Hamelmann, A. Aschentrup, J. Schmalhorst, K. Dittmar, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, J. Phys. IV France **11**, 431-436, 2001

„ Fabrication and characterization of EUV multilayer mirrors optimized for small spectral reflection bandwidth”

Y.C. Lim, T. Westerwalbesloh, A. Aschentrup, O. Wehmeyer, G. Haindl, U. Kleineberg, U. Heinzmann, Appl. Phys. A **72**, 121-124, 2001

“Effect of substrate heating and ion beam polishing on the interface quality in Mo/Si multilayers – X-ray comparative study”

A. Anopchenko, M. Jergel, E. Majkova, S. Luby, V. Holy, A. Aschentrup, I. Kolina, Y.C. Lim, G. Haindl, U. Kleineberg, U. Heinzmann, Physica B **305**, 14-20, 2001

„Metaloxid/Siliconoxid Multilayers with smooth interfaces produced by in-situ controlled plasma-enhanced MOCVD”

F. Hamelmann, A. Aschentrup, G. Haindl, A. Klipp, J. Schmalhorst, E. Majkova, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, Thin Solid Films **358**, 90-93, 2000

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	3
2.1	MULTISCHICHTEN	3
2.1.1	<i>Reflexion und Transmission an einer idealen Grenzfläche.....</i>	<i>3</i>
2.1.2	<i>Nicht ideale Grenzflächen.....</i>	<i>4</i>
2.1.3	<i>Reflektivität von Multischichten.....</i>	<i>6</i>
2.2	BESCHICHTUNGSVERFAHREN.....	11
2.2.1	<i>Gasphasenabscheidung (CVD).....</i>	<i>11</i>
2.2.2	<i>Metal-Organic CVD (MOCVD).....</i>	<i>13</i>
2.2.3	<i>Plasma-Enhanced CVD (PE CVD).....</i>	<i>14</i>
2.3	DER MOCVD REAKTOR MIT IN-SITU RÖNTGENREFLEKTIVITÄTSMESSUNG	16
2.3.1	<i>In-situ Röntgenreflektivitätsmessung</i>	<i>17</i>
2.4	HERSTELLUNG VON MULTISCHICHTEN MITTELS ELEKTRONENSTRAHLVERDAMPFUNG ALS PVD-VERFAHREN.....	19
3	ANALYSEMETHODEN UND -VERFAHREN	21
3.1	GRAZING INCIDENCE X-RAY REFLEKTOMETRIE (GIXRR).....	21
3.1.1	<i>Analyse der GIXRR Daten.....</i>	<i>23</i>
3.1.2	<i>Testmessungen zur Fehlerbetrachtung.....</i>	<i>30</i>
3.1.3	<i>Fehlerrechnung.....</i>	<i>42</i>
3.2	AT-WAVELENGTH REFLEKTOMETRIE.....	44
3.2.1	<i>Aufbau des Reflektometers mit laserinduzierter Plasmalichtquelle.....</i>	<i>44</i>
3.3	SPUTTER-AUGERELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (SPUTTERAES)	47
3.3.1	<i>Auger Prozess.....</i>	<i>47</i>
3.3.2	<i>Aufbau des SputterAES Systems.....</i>	<i>48</i>
3.3.3	<i>Analyse der Spektren.....</i>	<i>49</i>
3.4	TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)	50
3.4.1	<i>Querschnittspräparation</i>	<i>51</i>
3.4.2	<i>Mikroskopie.....</i>	<i>53</i>
4	BESTIMMUNG VON SCHICHTDICKENFLUKTUATIONEN	55

4.1	MOTIVATION	55
4.2	VERFAHREN.....	56
4.2.1	<i>Bildanalyse</i>	56
4.2.2	<i>Statistik der Schichtdickenfluktuationen</i>	62
4.2.3	<i>Zweischichtmodell</i>	63
4.2.4	<i>Vierschichtmodell</i>	66
4.3	BEEINFLUSSUNG DER AT-WAVELENGTH REFLEKTIVITÄTEN	67
4.4	AUSWIRKUNGEN EINES SINGULÄREN DICKENFEHLERS	68
4.4.1	<i>Lage der Grenzflächen</i>	70
4.4.2	<i>Auswirkungen auf die at-wavelength Reflektivität</i>	73
5	CHARAKTERISIERUNG DER STRUKTURELLEN, CHEMISCHEN UND RÖNTGENOPTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON MOCVD EINZEL- UND MULTISCHICHTEN	75
5.1	WIRKUNGSSCHEMA ZUR BESCHREIBUNG DER EIGENSCHAFTEN VON MULTISCHICHTEN UND IHRER ZUSAMMENHÄNGE	76
5.2	MIT H ₂ PLASMA HERGESTELLTE MULTISCHICHT	79
5.2.1	<i>H₂ Plasma Mo und Si Einzelschichten</i>	80
5.2.2	<i>H₂ Plasma Mo/Si Multischichten</i>	85
5.2.3	<i>Chemische Zusammensetzung</i>	86
5.2.4	<i>Mikrokristallinität</i>	91
5.2.5	<i>Dichte</i>	92
5.2.6	<i>Schichtdicken und -fluktuationen</i>	93
5.2.7	<i>Rauhigkeit und Grenzflächenvermischung</i>	97
5.2.8	<i>Defektwachstum und Schichtkorrelation</i>	97
5.2.9	<i>At-wavelength Reflektivität</i>	99
5.3	EINZELSCHICHTEN	101
5.3.1	<i>Si-basierte Einzelschichten</i>	101
5.4	VERGLEICH VON H ₂ , H ₂ /O ₂ UND O ₂ PLASMEN ZUR MULTISCHICHTABSCHIEDUNG	105
5.5	VERGLEICH MIT H ₂ PLASMA W/SI MULTISCHICHTEN.....	109
5.6	VERGLEICH DES WACHSTUMS AN DEFEKTEN ZWISCHEN PVD UND MOCVD MULTISCHICHTEN.....	114
5.6.1	<i>PVD Multischichten</i>	114
5.6.2	<i>MOCVD Multischichten</i>	116

6	ZUSAMMENFASSUNG	118
7	ANHANG: AUFBAU EINER I_0 KONTROLLE AM REFLEKTO- METER MIT PLASMAINDUZIERTER LICHTQUELLE	121
7.1	EINSATZ VON MICROSPHEREPLATES (MSPs) ALS DETEKTOREN	121
7.2	STRAHLGEOMETRIE UND POSITIONIERUNG DES I_0 DETEKTORS	123
7.3	MESSUNGEN UND DISKUSSION	125
8	LITERATURVERZEICHNIS	130

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Reflexion und Transmission an einer idealen Grenzfläche.....	3
Abb. 2: Skizze einer Grenzflächenfunktionen zur Beschreibung einer rauhen bzw. diffusen Grenzfläche	5
Abb. 3: (Vielfach-)Reflexionen an einem Grenzflächenpaar.....	6
Abb. 4: Reflexion an einer Multischicht	8
Abb. 5: Imaginärteil β und Realteil $(1-\delta)$ des komplexen Brechungsindex n für verschiedene Spacermaterialien [64].	10
Abb. 6: Imaginärteil β und Realteil $(1-\delta)$ des komplexen Brechungsindex n für verschiedene Absorbermaterialien [64].	10
Abb. 7: Prinzipielle Vorgänge in einem CVD Prozeß	12
Abb. 9: Prinzip des Remote-PECVD	14
Abb. 10: Der MOCVD Reaktor (Frontansicht).....	16
Abb. 11: Die in-situ Röntgenreflektivitätsmessung	17
Abb. 12: Beispiel einer in-situ Röntgenreflektivitätskurve einer aufwachsenden PE-MOCVD Multischicht [114].	18
Abb. 13: Schematischer Aufbau des Cu- K_α Röntgenreflektometers	22
Abb. 14: Vergleich der berechneten at-wavelength Reflektivitäten zweier Multischichten mit Si Schichten unterschiedlicher Dichte.....	24
Abb. 15: Einfluss der Auflösung $\delta\theta$ und der Schrittweite $\Delta\theta$ auf die Darstellung des berechneten GIXRR Spektrums der idealperiodischen, 40 periodigen Multischicht aus Abb. 14	26
Abb. 16: Einfluss eines Schichtdickengradienten auf das Cu- K_α Spektrum.	27
Abb. 17: Vergleich einer gaussförmigen mit einer exponentiellen Grenzflächenprofilfunktion	29
Abb. 18: Simulation einer mit MOCVD hergestellten Mo_xC_y -Schicht. Die mit dem Pfeil markierte Stelle zeigt die wesentliche Nichtübereinstimmung.....	32
Abb. 19: Simulation der Probe aus Abb. 18 mit einem aus drei Schichten bestehenden Modell	32
Abb. 20: Vergleich von Fitergebnissen der Levenberg-Marquard Implementierung in IMD am Beispiel der Probe aus Abb. 19.	35
Abb. 21: Ergebnis eines Fits mit einem sog. genetischen Algorithmus, ausgehend von den Startbedingungen von Abb. 20 d).	37

Abb. 22: Gemessenes GIXRR Spektrum einer 12 periodigen PVD Mo/Si Multischicht.....	40
Abb. 23: Schematische Darstellung des Aufbaus der laserinduzierten Plasmalichtquelle mit Röntgenreflektometer.....	45
Abb. 24: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses	47
Abb. 25: Vereinfachte schematische Darstellung des Aufbaus der Probenregion des SputterAES. Probenschleuse, Greifstab, etc. sind nicht dargestellt.	48
Abb. 26: SputterAES Spektrum in Abhängigkeit von der Augerelektronenenergie.....	49
Abb. 27: Übersicht über die Präparationsschritte für XTEM.....	52
Abb. 28: Querschnitt durch die TEM-Säule [185].	53
Abb. 29: TEM Aufnahme einer 30 periodigen PVD Mo/Si Multischicht.	57
Abb. 30 a): Linescan der in Abb. 29 dargestellten Multischicht. Es wurde über alle Bildzeilen gemittelt.....	57
Abb. 31: Vergleich der Schichtdicken (normiert auf gleiches Γ), die sich aus Positionen der Schnittgeraden bei 140 bzw. 110 ergeben.....	61
Abb. 32: Das gemessene GIXRR Spektrum im Vergleich zu einem streng periodischen Stapel (a) und einem periodischen Stapel, bei dem die Dicke der untersten Mo Schicht angepasst wurde und die Bildung einer SiO ₂ Deckschicht berücksichtigt wurde (b).....	63
Abb. 33: Vergleich des gemessenen GIXRR Spektrums (gestrichelt) mit verschiedenen Modellen, die Schichtdickenfluktuationen aus TEM berücksichtigen.....	65
Abb. 34: Berechnete at-wavelength Reflektivitäten der Multischicht aus Abschnitt 4.2	68
Abb. 35: In-situ Röntgenreflektivitätsmessung einer ionenpolierten PVD Multischicht mit einem ausgeprägtem Schichtdickenfehler [198].	69
Abb. 36: TEM Aufnahme der PVD Multischicht mit einem ausgeprägtem Schichtdickenfehler	69
Abb. 37: Phasenversatz durch singulären Dickenfehler.....	70
Abb. 38: Abweichungen der Grenzflächenpositionen der Multischicht von der Ideallage	71
Abb. 39: Detail der in-situ Kurve aus Abb. 35.....	72
Abb. 40: Berechnete at-wavelength Reflektivitäten für verschiedene Schichtmodelle der Multischicht.....	73
Abb. 41: Einfaches Schema der in die Röntgenreflektivität einfließenden Größen.	76
Abb. 42: Schema zur Beschreibung der spekularen Röntgenreflektivität, der sie beeinflussenden Größen und ihrer Zusammenhänge untereinander („Wirkungsschema“).	78
Abb. 43: GIXRR Spektrum einer H ₂ Plasma Mo Einzelschicht.	80

Abb. 44: SputterAES Tiefenprofil einer H ₂ Plasma MOCVD Mo Einzelschicht.....	81
Abb. 45: SputterAES Tiefenprofil einer mit MoCl ₅ abgeschiedenen H ₂ Plasma MOCVD Schicht.....	82
Abb. 46: GIXRR Kurve einer H ₂ Plasma Si Einzelschicht.....	83
Abb. 47: SputterAES Tiefenprofil der H ₂ Plasma Si Einzelschicht.....	84
Abb. 48: GIXRR Kurve einer 12 periodigen H ₂ Plasma Mo/Si Multischicht.	85
Abb. 49: SputterAES Tiefenprofil der H ₂ Plasma Multischicht [206].....	86
Abb. 50: Zwei- und Dreifachschichtsysteme mit Si als erster Schicht	87
Abb. 51: GIXRR Kurve einer Si/Mo Doppelschicht	88
Abb. 52 a): TEM Aufnahme der unteren Schichten einer H ₂ Plasma MOCVD Multischicht.	89
Abb. 53: Skizze zur Berechnung des Si-Gehaltes in den Mo Schichten der Multischicht	90
Abb. 54: GIXRR Spektrum der H ₂ Plasma MOCVD Multischicht nach Anpassen der Dichte und Dicke der untersten Mo Schicht.	92
Abb. 55: TEM Aufnahme der H ₂ Plasma MOCVD Multischicht.....	93
Abb. 56: Linescan der H ₂ Plasma MOCVD Multischicht.	94
Abb. 57: Vergleich der Schichtdicken (normiert auf $\Gamma = 0,28$), die sich aus zwei verschiedenen Positionen der Schnittgeraden ergeben.	95
Abb. 58: GIXRR Kurve der H ₂ Plasma MOCVD Multischicht unter Berücksichtigung der mittels TEM extrahierten Schichtdickenfluktuationen	96
Abb. 59: Großflächige TEM Aufnahme der H ₂ Plasma MOCVD Multischicht.	98
Abb. 60: Großflächige TEM Aufnahme einer H ₂ /O ₂ -Plasma MOCVD Multischicht mit einer Vielzahl überwachsener Partikel.....	98
Abb. 61: Gemessene und berechnete Reflektivität einer H ₂ Plasma MOCVD Multischicht um 13 nm Wellenlänge (Einfallswinkel von 10 ° zur Normalen).....	99
Abb. 62: GIXRR Spektrum einer mit TEOS und Ar Plasma hergestellten SiO _x Schicht	101
Abb. 63: GIXRR Spektrum einer mit TEOS und O ₂ Plasma abgeschiedenen SiO ₂ Schicht.	102
Abb. 64: SputterAES Tiefenprofil einer Ar Plasma SiO _x Schicht [219].	103
Abb. 65: SputterAES Tiefenprofil einer O ₂ Plasma SiO ₂ Schicht [219].	104
Abb. 66: TEM Aufnahmen verschiedener MOCVD Mo/Si Multischichten.	106
Abb. 67: SputterAES Tiefenprofil einer H ₂ /O ₂ Multischicht. Während der Herstellung des Schichtsystems wurde das Sauerstoffangebot zweimal erhöht [206].	107
Abb. 68: SputterAES Tiefenprofil einer Mo/Si Doppelschicht.	108
Abb. 69: GIXRR Kurve einer 16 periodigen H ₂ Plasma W/Si Multischicht.	110
Abb. 70: TEM Aufnahme einer H ₂ Plasma W/Si Multischicht.	111

Abb. 71: Mit TEOS anstatt $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ hergestellte H_2 Plasma W/Si Multischicht.	112
Abb. 72: TEM Aufnahme einer H_2 Plasma W/Si Multischicht, bei dem TEOS zur Abscheidung der Si Schichten eingesetzt wurde.....	113
Abb. 73: TEM Aufnahmen zweier PVD Multischichten, die Partikel auf dem Substrat überwachsen haben.	114
Abb. 74: Entwicklung der Oberfläche eines Schichtsystems unter Berücksichtigung geometrischer Effekte (aus [227])......	115
Abb. 75: TEM Aufnahmen zweier MOCVD Multischichten, die Partikel auf dem Substrat überwachsen haben.	116
Abb. 76: Entwicklung einer zufälligen Startoberfläche nach dem Huygensschen Prinzip (aus [228])......	116
Abb. 77.: Mit einer doppelten Microchannelplate (MCP) gemessene Signalintensität bei 12 nm Wellenlänge in Abhängigkeit der Winkelstellung des Detektorarms.	122
Abb. 78: Mit einer Microsphereplate (MSP) gemessene Signalintensität bei 12 nm Wellenlänge in Abhängigkeit der Winkelstellung des Detektorarmes.	122
Abb. 79: Schematische Darstellung des Strahlengangs des Monochromators bei 13 nm Wellenlänge.....	124
Abb. 80: Schematische Darstellung der Anordnung des I_0 Detektors im Strahlengang (Aufsicht). Der Pfeil kennzeichnet die Bewegungsrichtung in den Abb. 81 und 83.	125
Abb. 81: I und I_0 in Abhängigkeit verschiedene Positionen des I_0 Detektors von -1 mm bis + 1 mm in nullter Ordnung des Monochromators.	126
Abb. 82: Langzeitstabilität von I, I_0 und I_{rel} bei einem festen Targetmaterial (Wolfram) in nullter Ordnung des Monochromators.	127
Abb. 83: I und I_0 in Abhängigkeit verschiedene Positionen des I_0 Detektors von -0,5 mm bis + 1 mm bei 12 nm Wellenlänge.	128

1 Einleitung

Multischichten als Spiegel für nicht streifend einfallende EUV- und weiche Röntgenstrahlung sind seit fast 30 Jahren bekannt. Sie werden mittlerweile u.a. eingesetzt im Bereich der Astronomie [1]-[3], Röntgenstrahlungsmikroskopie und -spektroskopie [5]-[8], Synchrotronstrahlungs-optik [9]-[12], Plasmadiagnostik [13]-[15] und im Bereich der Femtosekundenlaser [16]-[18]. Eine starke treibende Kraft ist seit Jahren die Entwicklung von Spiegeln für die EUV Lithografie, die die konventionelle Lithografie für die Herstellung hochintegrierter Bauelemente ablösen wird [19]. Komplexe, auf Mo/Si Multischichten basierende EUV Abbildungsoptiken befinden sich zur Zeit in der Entwicklung [20]-[22].

Multischichtspiegel bestehen aus einem periodischen Schichtsystem zweier alternierender Materialien mit unterschiedlichen optischen Konstanten. Aufgrund des geringen Röntgenreflexionsvermögens einer einzelnen Grenzfläche nutzt man in Analogie zu dielektrischen Spiegeln [23] die konstruktive Interferenz der Einzelstrahlen aus bis zu mehreren 100 Perioden. Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird dabei durch die Bragg- Bedingung beschrieben, die Periodendicke, Einfallswinkel und Wellenlänge miteinander verbindet. Bei Periodendicken von 2 – 12 nm lassen sich so Spiegel für Licht der Energie zwischen etwa 50 – 600 eV konstruieren. Bedingt durch die geringen Einzelschichtdicken muss die Grenzflächenrauigkeit der Schichten extrem klein sein. Auch eignen sich als Substrate nur Materialien mit sehr glatten Oberflächen wie superpolierte Gläser und Si-Wafer. Besonders intensiv werden Mo/Si Multischichten für 13 nm Wellenlänge untersucht, weil hier die höchsten Reflektivitäten von nahezu 70% erreicht werden [24]-[28].

Etablierte Herstellungsverfahren sind das DC-Magnetronspütern [29]-[32] und die Elektronenstrahlverdampfung [33]-[36] mit Erweiterungen wie dem Ionenpolieren [37]-[39]. Weitere Methoden stellen die Pulsed Laser Deposition [40]-[42] und das Ionenstrahlspütern [43] dar. Diese auf physikalischen Prozessen zur Abscheidung beruhenden Verfahren (Physical Vapor Deposition – PVD) werden auch in der industriellen Halbleiterfertigung eingesetzt. Daneben hat aber in den vergangenen Jahren die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition – CVD, auch Vapour Phase Epitaxie VPE genannt), auch in der Industrie, sehr an Bedeutung gewonnen [44]. Deshalb wurde an der Universität Bielefeld ein Projekt durchgeführt, um die Eignung CVD basierter Prozesse

für die Abscheidung von Multischichtspiegeln zu untersuchen [45]. Aufgrund ihrer besonderen Technologierelevanz stehen Mo/Si Systeme für 13 nm Wellenlänge im Vordergrund. Als Precursoren für die Metallabscheidung dienen vor allem die metallorganischen Verbindungen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$, weshalb das Verfahren genauer auch als MOCVD (Metal Organic CVD) bezeichnet wird.

Offen ist, welche Ergebnisse sich hinsichtlich des Schichtaufbaus, der chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur mit diesem Verfahren im Vergleich zur Elektronenstrahlverdampfung erzielen lassen. So interessiert in erster Linie die Eignung der Schichtsysteme als EUV Spiegel, also vor allem die erreichbare EUV-Reflektivität. Da die Reflektivität ein Merkmal ist, das auf vielen weiteren Eigenschaften basiert, ist auch die Analyse dieser Eigenschaften (z.B. chemische Zusammensetzung, Periodizität) nötig. Dies soll durch Verwendung von Reflektivitätsmessungen mit harter und mit weicher Röntgenstrahlung, durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Sputter-Augerelektronenspektroskopie erfolgen. Die Kenntnis der Eigenschaften wiederum erlaubt zielgerichtete Veränderungen des Herstellungsverfahrens. Wo dies möglich ist, kann auch ein Vergleich zu den ebenfalls in der Arbeitsgruppe mittels Elektronenstrahlverdampfung deponierten Multischichten gezogen werden.

Zentrale Aufgabe dieser Arbeit ist die umfassende ex-situ Charakterisierung der mittels MOCVD hergestellten Multischichten.

In Kap. 2 werden zunächst Grundlagen bezüglich der Reflektivität von Multischichten und des MOCVD Verfahrens gegeben. Kap. 3 stellt die eingesetzten Messverfahren vor, insbesondere GIXRR („grazing incidence X-ray reflectometry“). In Kap 4 wird ein neues Verfahren entwickelt, das die Analyse von Einzelschichtdicken innerhalb von Multischichten ermöglicht [46]. Dieses Verfahren beruht auf den mit Hilfe von TEM und Röntgenreflektometrie ermittelten Daten. Es werden sowohl das Verfahren als auch einige damit erzielbare, neuartige Ergebnisse anhand zweier mittels Elektronenstrahlverdampfung deponierter Mo/Si Multischichten erläutert. Kap. 5 widmet sich der Analyse der MOCVD Schichtsysteme. In Kap. 5.2 ist die möglichst vollständige Charakterisierung einer mittels H_2 Plasma abgeschiedenen MOCVD Multischicht dargestellt. Als Leitfaden dient ein Schema, in dem die relevanten Eigenschaften eines solchen Schichtsystems und ihre Zusammenhänge dargestellt sind. Die anschließenden Unterkapitel 5.3 – 5.6 beschäftigen sich mit der Charakterisierung weiterer Schichtsysteme, allerdings in deutlich kürzerer Form. Bei der Analyse des Wachstumsverhaltens an Defekten werden die Ergebnisse in Kontext gesetzt mit denen mittels Elektronenstrahlverdampfung deponierter Multischichten.

2 Grundlagen

2.1 Multischichten

2.1.1 Reflexion und Transmission an einer idealen Grenzfläche

Die (röntgen-)optischen Eigenschaften eines Materials lassen sich mit Hilfe des komplexen Brechungsindex n beschreiben. Für EUV- und weiche Röntgenstrahlung ist n für alle Materialien fast gleich eins [47]. Die daraus resultierende geringe Reflexion an einer einzelnen Grenzfläche bei steilem Einfallswinkel bedingt die Entwicklung von vielperiodigen Multischichtspiegeln. Man kann den komplexen Brechungsindex n in folgender Form schreiben [48]:

$$n = 1 - \delta + i\beta = 1 - \frac{N_a r_0 \lambda^2}{2\pi} (f_1 - f_2) \quad (2.1)$$

$$\delta = \frac{N_a r_0 \lambda^2}{2\pi} f_1 \quad (2.2, 2.3)$$

$$\beta = \frac{N_a r_0 \lambda^2}{2\pi} f_2$$

N_a : atomare Konzentration

$$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e C^2} : \text{klassischer Elektronenradius} \quad (2.4)$$

λ : Wellenlänge der Strahlung

$f = f_1 - if_2$: komplexer atomarer Streufaktor

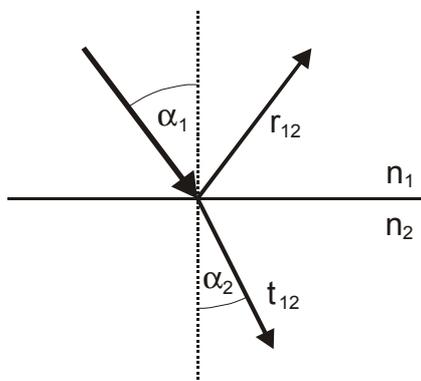


Abb. 1: Reflexion und Transmission an einer idealen Grenzfläche

Dabei charakterisiert der Realteil ($1-\delta$) die Brechung und der Imaginärteil (β) die Absorption. Die eigentlichen Material-„Konstanten“ sind also die atomaren Streufaktoren f_1 und f_2 . Die umfangreichsten Messungen der Streufaktoren sind von Henke et. al. gemacht und mehrfach aktualisiert worden [47][49]. Den Berechnungen in dieser Arbeit liegen ihre Daten zugrunde.

Betrachten wir nun das Verhalten einer elektromagnetischen Welle an einer idealen Grenzfläche, d.h. dem abrupten Übergang zweier nahezu unendlich ausgedehnter Materialien mit den Brechungsindizes n_i und n_j . Die einfallende elektromagnetische Welle wird dann in einen reflektierten und einen transmittierten Teil zerlegt, wie in Abb. 1 gezeigt. Das Verhältnis von einfallender zu reflektierter bzw. transmittierter Amplitude wird durch die Fresnel Gleichungen beschrieben [50].

Für s- polarisierte Strahlung:

$$r_{12}^s = \frac{n_1 \cos \alpha_1 - n_2 \cos \alpha_2}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2} \quad (2.5)$$

$$t_{12}^s = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2} \quad (2.6)$$

Und für p-polarisierte Strahlung:

$$r_{12}^p = \frac{n_1 \cos \alpha_2 - n_2 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_2 + n_2 \cos \alpha_1} \quad (2.7)$$

$$t_{12}^p = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_2 + n_2 \cos \alpha_1} \quad (2.8)$$

Aus dem Snelliusschen Gesetz lässt sich der Brechungswinkel α_2 der transmittierten Welle bestimmen:

$$n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2 \quad (2.9)$$

2.1.2 Nicht ideale Grenzflächen

Reale Grenzflächen sind nicht völlig abrupt, sondern weisen vor allem aufgrund von Rauigkeit und Interdiffusion eine gewisse Verschmierung auf. Das führt zu einem Verlust an spekularer Reflektivität an der Grenzfläche. Um den Materialübergang zu beschreiben, wird eine sog. Grenzflächenprofilfunktion $p(z)$ eingeführt, wie in Abb. 2 skizziert. Nach Stearns [51] definieren wir $p(z)$ als lateral gemittelten, normierten Wert der dielektrischen Funktion ε (mit $n = \sqrt{\varepsilon}$) entlang der senkrechten z-Achse, d.h. der Tiefe:

$$p(z) = \frac{\iint \varepsilon(z) dx dy}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \iint dx dy} \quad (2.10)$$

mit

$$\varepsilon(z) = \{\varepsilon_1, z \rightarrow \infty; \varepsilon_2, z \rightarrow -\infty\}$$

Im Falle diffuser oder rauher Grenzflächen kann der resultierende Verlust an spekularer Reflektivität näherungsweise bestimmt werden durch Multiplikation der Fresnel Reflexionskoeffizienten mit der Funktion $w(q)$, der Fouriertransformierten von $w(z) = dp / dz$. Die modifizierten Fresnel Koeffizienten sind dann gegeben durch:

$$r'_{12} = r_{12} w(q_1) \tag{2.11}$$

mit $q_i = 4\pi \cos \alpha_i / \lambda$. λ ist die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Der Verlust an spekularer Reflektivität einer Grenzfläche hängt also nur von der (in x- und y- Richtung gemittelten) Änderung des Brechungsindex senkrecht zur Grenzfläche ab. Sowohl eine rauhe Grenzschicht, die einen abrupten Übergang zwischen beiden Materialien an jedem Punkt (x,y) aufweist, als auch ein rein diffuser Übergang, bei dem der Brechungsindex sich allmählich in z-Richtung ändert, können die gleiche Grenzflächenverteilungsfunktion $p(z)$ und damit die gleiche Reflektivitätserniedrigung aufweisen.

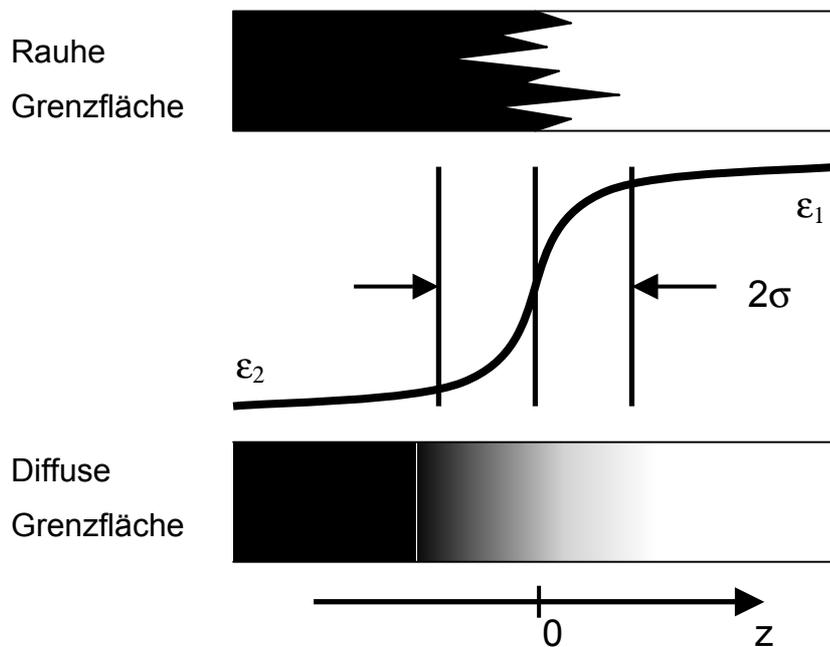


Abb. 2: Skizze einer Grenzflächenfunktionen zur Beschreibung einer rauhen bzw. diffusen Grenzfläche

Für den Verlauf des Materialübergangs existieren mehrere Grenzflächenprofilfunktionen [51]. Weitaus am häufigsten ist die Annahme eines Übergangsprofils, das eine Verteilung wie eine Fehlerfunktion (error function) aufweist. Dann haben $p(z)$ und die Fouriertransformierte $w(q)$ folgende Gestalt:

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-t^2/2\sigma^2} dt \tag{2.12}$$

$$w(q) = e^{-q^2\sigma^2/2} \tag{2.13}$$

Bei Gl. 2.13 handelt es sich um eine Gaußkurve, weshalb man auch häufig von einem gaussförmigen Übergangprofil spricht. Die Breite der Verteilung und damit der Grenzfläche wird durch den Parameter σ charakterisiert. In Anlehnung an ältere, analoge Ergebnisse aus der Röntgenbeugung an Kristallen [52][53] wird σ auch Debye-Waller Faktor genannt. Er ist ein Maß für die Rauigkeit und für die Interdiffusion an einer Grenzfläche.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führt das von Névot und Crocé [54][55] entwickelte Modell, das zunächst von einer glatten Grenzfläche ausgeht und die Veränderungen des elektrischen Feldes durch die Rauigkeit beschreibt. Die modifizierten Fresnel Koeffizienten lauten hier in Analogie zu Gl. 2.11 und 2.13:

$$r'_{12} = r_{12} e^{-q_1 q_2 \sigma^2 / 2} \quad (2.14)$$

wobei q_1 der Anteil in z-Richtung des Wellenvektors des auftreffenden Strahls ist und q_2 der Anteil des im Material gebrochenen Strahls. Die Unterschiede zwischen dem Debye-Waller (DW) und dem Névot-Crocé (NC) Modell sind für die hier zu untersuchenden Schichtensysteme klein. Beide Modelle lassen sich im Rahmen der „Distorted Wave Born Approximation“ (DWBA) [56]-[58] miteinander verbinden. Diese Beziehung wird über die Korrelationslänge ξ hergestellt ($\xi = 0$ NC, $\xi = \infty$ DW) [59]. Das Névot-Crocé Modell liefert i.a. eine etwas bessere Beschreibung in der Nähe der Totalreflexion [59][60].

2.1.3 Reflektivität von Multischichten

Betrachten wir zunächst die reflektierte und transmittierte Amplitude an einer einzelnen Schicht mit zwei idealen Grenzflächen (Abb. 3). Seien r_t , r_b und t_t , t_b die Fresnel Koeffizienten der reflektierten bzw. transmittierten Amplitude an der oberen bzw. unteren Grenzfläche. Da jetzt Mehrfachreflexionen auftreten, ist die tatsächlich reflektierte Amplitude nicht mehr gleich r_t . Die Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht lassen sich durch eine sogenannte Airy Summation lösen [61] oder mit Hilfe von Matrizenrechnungen (z.B. [62]).

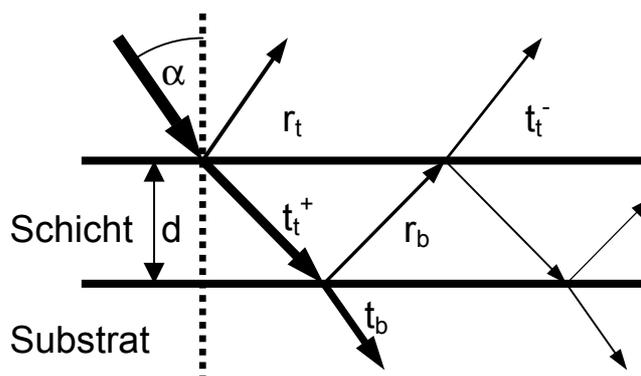


Abb. 3: (Vielfach-)Reflexionen an einem Grenzflächenpaar.

Für die tatsächlich reflektierte bzw. transmittierte Amplitude an der oberen Grenzfläche ergibt sich dann:

$$r = r_t + \frac{r_b t_t^+ t_t^- e^{2i\phi}}{1 + r_t r_b e^{2i\phi}} \quad t_t^+, t_t^-: \text{transmitt. Ampl. an der oberen Grenzfläche} \quad (2.15)$$

$$t = \frac{t_t^+ t_t^- e^{i\phi}}{1 + r_t r_b e^{2i\phi}} \quad (2.16)$$

Dabei ist ϕ die Phasendifferenz, die die Welle beim Durchlaufen der Schicht der Dicke d zwischen der oberen und der unteren Grenzfläche erfährt:

$$\phi = \frac{2\pi n d \cos \alpha}{\lambda} \quad n: \text{Brechungsindex} \quad (2.17)$$

Unter der Annahme, dass keine Streuverluste, d.h. keine nicht spekularen Streuungen, auftreten, gilt folgende Erhaltungsgleichung [63]:

$$t_b^+ t_b^- + r_b^2 = 1 \quad t_t^+, t_t^-: \text{transmitt. Ampl. an der unteren Grenzfläche} \quad (2.18)$$

Damit lässt sich Gl. 2.15 umschreiben zu:

$$r = \frac{r_t + r_b e^{2i\phi}}{1 + r_t r_b e^{2i\phi}} \quad (2.19)$$

Die Reflektivität R ist dann gegeben durch

$$R = |r|^2 \quad (2.20)$$

Ein Multischicht-Röntgenspiegel ist aus alternierenden Schichten zweier Materialien aufgebaut, die sich in ihrem Brechungsindex hinreichend unterscheiden müssen. Um die Gesamtreflektivität eines solchen Schichtstapels zu erhalten, beginnt man mit der Berechnung der Amplitude r der untersten Schicht und verwendet sie als r_b für die nächsthöhere Schicht. Durch Rekursion erhält man so die reflektierte Gesamtamplitude. Wenn die von den Schichten reflektierten Amplituden in Phase liegen, also konstruktiv interferieren, so erhält man Reflektivitäten, die um Größenordnungen über denen der Einzelgrenzflächen liegen. Die Bedingung für das Auftreten konstruktiver Interferenz von zwei Materialien mit Brechungsindizes n_1 , n_2 und den Dicken d_1 und d_2 lässt sich durch eine Bragg-Gleichung beschreiben:

$$m\lambda = 2(d_1 + d_2) \cos \alpha \sqrt{1 - \frac{2\delta - \delta^2}{\cos^2 \alpha}}, \quad \delta \ll 1, \beta \ll \delta \quad (2.21)$$

wobei m die Beugungsordnung bezeichnet. δ als Abweichung des Brechungsindex von eins (Gl. 2.1, 2.2) ist hier das gewichtete Mittel der Indizes der beiden Materialien:

$$\delta = \frac{d_1 \delta_1 + d_2 \delta_2}{d_1 + d_2} \quad (2.22)$$

Der gesamte Wurzelterm in Gl. 2.21 wird als Brechungskorrektur bezeichnet. Weil sie für den Bereich weicher Röntgenstrahlung nahe 1 ist, findet man Gl. 2.21 auch häufig ohne die Brechungskorrektur. Für streifende Einfallswinkel, wie sie bei GIXRR Messungen auftreten ($\alpha = 84^\circ - 90^\circ$), wird sie allerdings substantiell.

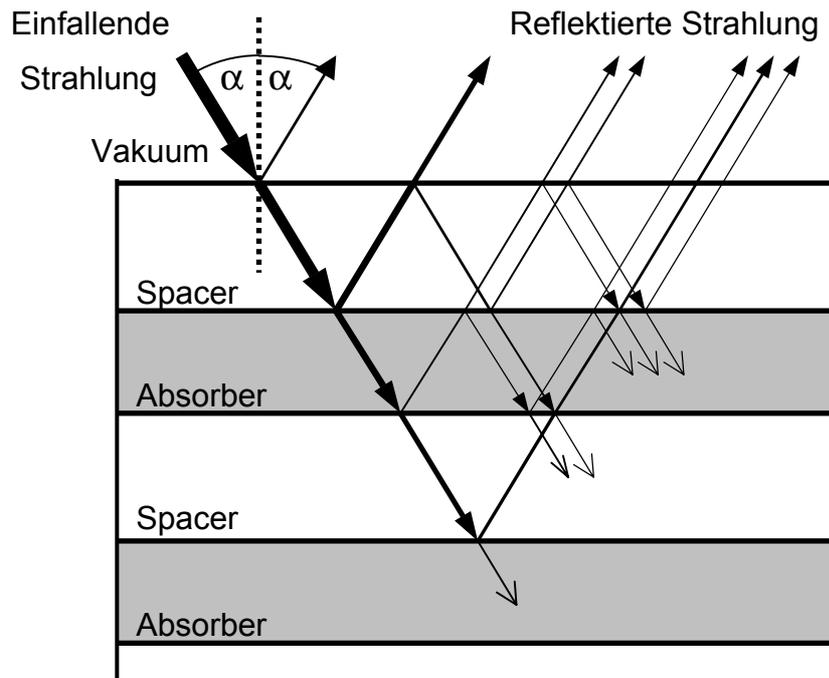


Abb. 4: Reflexion an einer Multischicht

Die Verminderung der Reflektivität einer Multischicht durch nicht ideale Grenzflächen lässt sich analog zu den in Gl. 2.10-2.14 dargestellten Beziehungen für eine einzelne Grenzfläche berechnen. Die Reflektivität R einer Multischicht mit einer gaussförmigen Grenzflächenprofilfunktion ist:

$$R = R_0 e^{-q^2 \sigma^2} = R_0 e^{-\left(\frac{4\pi m \sigma \cos \alpha}{\lambda}\right)^2} \quad (2.23)$$

Im Maximum der Reflektivität der ersten Bragg-Ordnung, d.h. unter konstruktiver Interferenz, kann man unter Verwendung der Bragg-Beziehung einfacher schreiben:

$$R = R_0 e^{-\left(2\pi \frac{\sigma}{d}\right)^2} \quad (2.22)$$

Die Periodendicke ist hier mit d bezeichnet. Der Verlust an Peakreflektivität einer Multischicht ist also nicht allein abhängig vom Rauigkeitsparameter σ , sondern vom Verhältnis σ/d . Als Faustformel gilt, dass $\sigma/d < 1/10$ sein sollte. Dies wird besonders für

Spiegel, die bei sehr kurzen Wellenlängen (etwa < 4 nm) reflektieren sollen, zu einem Problem. Aufgrund der geringen Periodendicken sind die Anforderungen an die Rauigkeit σ (< 0.2 nm) nicht mehr zu erfüllen. Bei immer kleineren Werten tritt der atomare Aufbau der Materie als eine Art minimale, intrinsische Rauigkeit zutage. Werte der Rauigkeit von 0.1 nm liegen bereits im Bereich der Atomradien von Hoch-Z-Elementen.

Da die Realteile der Brechungsindizes aller Materialien im Bereich der Röntgenstrahlung nahe 1 sind, muss man Materialkombinationen finden, die sich im Absorptionskoeffizienten unterscheiden. Entsprechend bezeichnet man die verwendeten Materialien häufig als Spacer

Spacer	Absorber
Si	Mo
C	W
Ti	Ni
Be	Cr
B ₄ C	
Sc	

(mit kleinem Absorptionskoeffizienten) und Absorber. Sehr wichtig sind außerdem die schichtbildenden Eigenschaften, wie Stabilität, Grenzflächenrauigkeit und die Neigung zur Diffusion. Tabelle 1 gibt einen Überblick über häufig verwendete Materialien und in Abb. 5 und 6 sind die Real- und Imaginärteile des Brechungsindex für verschiedene Absorber und Spacer dargestellt.

Die am häufigsten verwendete Kombination besteht aus Si als Spacer- und Mo als Absorbermaterial. Die höchsten Reflektivitäten erreicht man kurz oberhalb der Si-L Absorptionskante bei 12,4 nm. Mo ist in diesem Bereich nur ein mittelmäßig stark absorbierendes Material. Ein stärker absorbierendes Element wie Wolfram führt zwar zu größeren Einzelschichtreflektivitäten, aber durch die stärkere Absorption tragen

Tabelle 1: Typische Spacer- und Absorbermaterialien

wesentlich weniger Schichten zur Reflexion bei, was zu einer kleineren Reflektivität führt. Die steigende Absorption zu größeren Wellenlängen hin verhindert, dass sich oberhalb von etwa 40 nm Wellenlänge Multischichtspiegel noch sinnvoll einsetzen lassen [65]. Für Wellenlängen unter 10 nm ist W aufgrund seines großen Absorptionskoeffizienten ein häufig verwendetes Material [66].

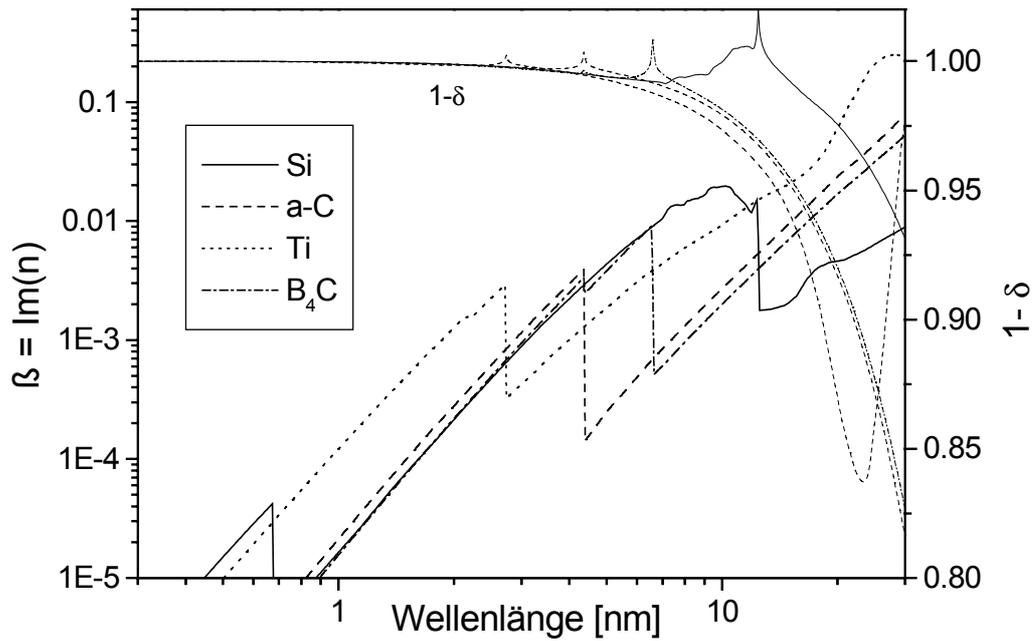


Abb. 5: Imaginärteil β und Realteil ($1 - \delta$) des komplexen Brechungsindex n für verschiedene Spacermaterialien [64].

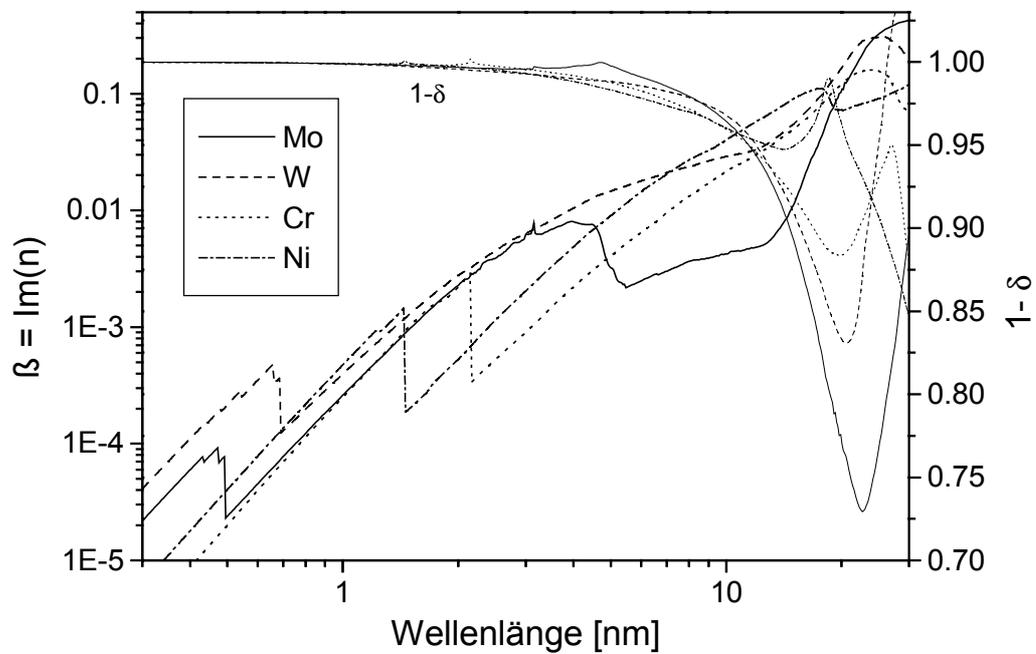


Abb. 6: Imaginärteil β und Realteil ($1 - \delta$) des komplexen Brechungsindex n für verschiedene Absorbermaterialien [64].

2.2 Beschichtungsverfahren

Die verschiedenen Beschichtungsverfahren im Bereich ultradünner Schichtsysteme lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) und die auf „physikalischen“ Prozessen beruhenden PVD Verfahren (Physical Vapor Deposition).

CVD wird als Beschichtungsverfahren definiert, bei dem in der Gasphase transportierte molekulare Komponenten, Precursor genannt, durch chemische Reaktionen an Oberflächen oder in der Gasphase zu fest haftenden Beschichtungen umgewandelt werden [67]. Der chemisch reaktive Aspekt stellt den Hauptunterschied zu den PVD Verfahren dar, bei denen (feste) Materialien durch physikalische Verfahren wie Elektronenstrahlbeschuss verdampft werden und in Form eines gerichteten Atom- oder Molekularstrahls auf das Substrat treffen. Als Verfahren zur Deposition von Multischichten wurden bisher ausschließlich PVD Verfahren eingesetzt. Dabei kamen in erster Linie Magnetronspütern [29]-[32] und Elektronenstrahlverdampfung [33]-[39] zum Einsatz, ferner auch Ionenstrahlspütern [43] und „Pulsed Laser Deposition“ (PLD) [40]-[42].

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme wurden mit zwei Verfahren hergestellt: Mit plasmaunterstützter metallorganischer CVD (PE MOCVD) und mit Elektronenstrahlverdampfung. Der Aufbau der Herstellungsapparaturen und die eigentlichen Abscheidungen sind nicht Teil dieser Arbeit. Darstellungen hierzu finden sich in u.a. in [65],[68],[69]. Weil MOCVD ein für die Herstellung von Metall/Si Multischichten neues Verfahren ist und die zur Schichtbildung beitragenden Prozesse etwas umfangreicher sind, wird zunächst eine Einführung in dieses Abscheideverfahren gegeben. Umfassende Darstellungen finden sich in zahlreichen Büchern, z.B. in [70]-[73].

2.2.1 Gasphasenabscheidung (CVD)

Im Bereich der CVD gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren. Allen gemeinsam ist jedoch die Verwendung von molekularen Vorstufen, sog. Precursoren. Diese chemischen Verbindungen sind aus dem oder den schichtbildenden Elementen und weiteren Liganden aufgebaut. Bei den Liganden kann es sich dabei sowohl um einfache H Atome als auch um Verbindungen mit mehreren hundert amu Masse handeln. Bei der Dekomposition des Precursors soll sich der schichtkonstituierende Teil auf dem Substrat abscheiden, während die Nebenprodukte flüchtig sein sollen und abgepumpt werden. Der Abscheideprozess lässt sich in vier fundamentale Schritte gliedern (s. a. Abb. 7):

1. Der in der Gasphase befindliche Precursor wird zur Probe geleitet. Dies kann unterstützt werden durch Zugabe eines Trägergases
2. Durch Energiezufuhr werden chemische Reaktionen ausgelöst, die zur Dekomposition des Precursors führen. Die Dekomposition kann an der Probenoberfläche oder in der Gasphase stattfinden.
3. Physi- oder Chemisorption des schichtkonstituierenden Materials und
4. Abtransport der Nebenprodukte aus der Reaktionszone

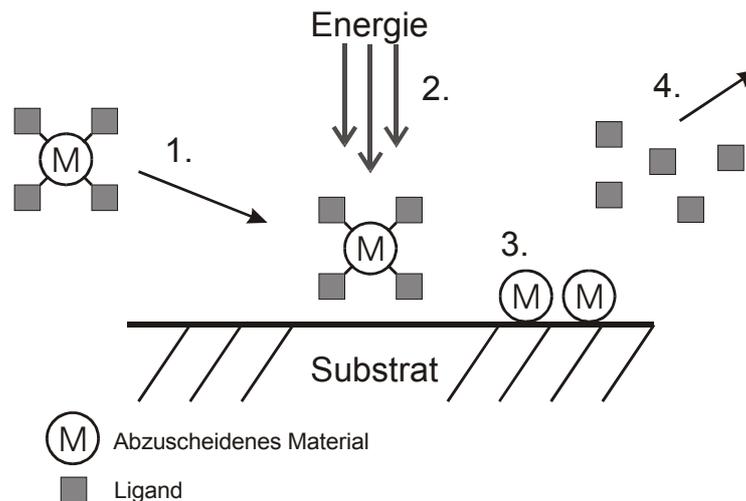


Abb. 7: Prinzipielle Vorgänge in einem CVD Prozess

Die zur Dekomposition benötigte Energie kann auf verschiedene Arten bereit gestellt werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Heizen des Substrats geschehen. Ein Beispiel hierfür ist die Zerlegung von Silan [74]:



Problematisch ist hierbei, dass die zur Dekomposition benötigte Substrattemperatur nicht automatisch gleich der für das Schichtwachstum optimalen Temperatur ist [75][76]. Es gibt deshalb weitere Verfahren, der Reaktionszone zusätzliche Energie zuzuführen und damit Dekomposition und Schichtwachstum stärker zu entkoppeln. Diese Verfahren nutzen die Einstrahlung von Licht (photolytische CVD, LaserCVD), das Anbringen eines Heizdrahtes über der Probe (hot-wire CVD) oder ein Plasma (Plasma-Enhanced CVD). Die beiden letztgenannten Verfahren wurden im Rahmen des Projektes [45] eingesetzt. Die in dieser Arbeit gezeigten CVD-Proben wurden ausschließlich mit Plasmaunterstützung hergestellt. Deshalb wird auf dieses Verfahren in Abschnitt 2.2.3 näher eingegangen.

Mit dem zunächst verwendeten hot-wire Verfahren war die Abscheidung von dünnen Einzelschichten (Si, Mo, W) und 24 periodigen Multischichten (Mo/Si und W/Si) möglich.

Die Schichten waren allerdings sehr rau und wiesen eine starke Kontamination auf. Die Kontamination ist in erster Linie auf die unspezifische Zerlegung der Precursoren am 1000°C heißen Filament und dem damit verbundenem Einbau von unerwünschten Precursorresten zu erklären [77][78]. Auch die großen Rauigkeiten bis hin zu nicht geschlossenen Schichten sind eine indirekte Folge dieser Problematik.

2.2.2 Metal-Organic CVD (MOCVD)

Als Precursoren kommen bei diesem Verfahren metallorganische Verbindungen zum Einsatz. Im „klassischen“ CVD Prozess nutzt man hingegen hauptsächlich Verbindungen wie Elementhalogenide (z.B. WF_6 , MoCl_5 , SiCl_4) und -hydride wie SiH_4 [79]-[81]. Diese Substanzen sind relativ einfach und kostengünstig herzustellen und finden deshalb in der Industrie weite Verbreitung, bergen aber gleichzeitig ein hohes Gefahrenpotential [67]. So ist z.B. SiH_4 selbstentzündlich [82]. Verstärkt wird diese Problematik durch die sehr hohe Flüchtigkeit dieser Stoffe. Außerdem kommt es bei der Verwendung von Metallhalogeniden häufig zur Bildung stark korrosiver Nebenprodukte wie HCl und HF .

Die Verwendung von Precursoren mit organischen Liganden erlaubt es, Eigenschaften wie die Bindungsenergie der Liganden und den Dampfdruck der Precursoren in einem weiten Bereich zu verändern. Literaturbekannte Verbindungen zur Abscheidung von Metallfilmen sind vor allem deren Carbonyle [83], z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Sie liegen bei Raumtemperatur in Form von kristallinen Pulvern oder Flüssigkeiten vor. Der Nachteil der teilorganischen Verbindungen besteht in der Gefahr des Einbaus organischer Fragmente aus dem Precusormolekül.

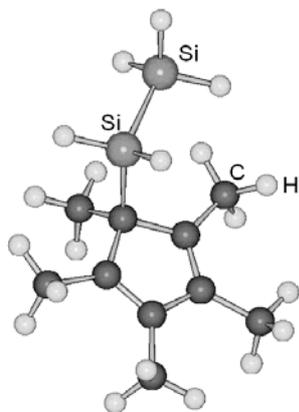


Abb. 8: Struktur von $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ [92]

Bei den hier vorgestellten MOCVD Proben dienten $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ als Metallprecursoren. Mit MoCl_5 wurden aufgrund der hohen Korrosionsgefahr fast keine Abscheidungen durchgeführt. Die Si-Verbindungen Pentamethylcyclopentadienylsilan und -disilan ($(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{SiH}_3$ bzw. $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Si}_2\text{H}_5$ oder kürzer $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ wurden im Rahmen des Kooperationsprojektes entwickelt [84]-[91]. Die Struktur von $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ zeigt Abb.

8. Als weiterer Si Precursor wurde außerdem Tetraethoxyorthosilikat (TEOS) eingesetzt.

2.2.3 Plasma-Enhanced CVD (PE CVD)

Als Plasma bezeichnet man ein Gas aus Ionen und freien Elektronen, bei dem die bestimmende Wechselwirkung die Coulomb Kraft ist. Man unterscheidet Gleichgewichtsplasmen, bei denen Elektronen und Ionentemperatur gleich groß sind (etwa 10^4 K) und Nichtgleichgewichtsplasmen, bei denen die Ionentemperatur nur etwa 10^2 K beträgt [93]. Letztere können erzeugt werden durch hochfrequente Anregung bei verhältnismäßig kleinen Drücken (< 2 Torr).

In die Industrie eingeführt wurde Plasma-Enhanced CVD in den sechziger Jahren zur Abscheidung von Siliziumnitrid [94]. Heute ist es ein bewährtes und verbreitetes Verfahren zur Abscheidung einer Vielzahl unterschiedlicher dünner Schichten. Interessanterweise ist mit Plasmen bei prinzipiell gleichem apparativem Aufbau sowohl das Aufbringen wie das Abtragen von Material möglich. Beispiel hierfür sind Plasmaätzen [95][96] und Oberflächenreinigung [97]. Aufgrund der Vielzahl der in einem Plasma stattfindenden physikalischen und chemischen Oberflächen- und Gasphasenprozesse ist eine theoretische Beschreibung der Verhältnisse in einer PE CVD Apparatur noch weitaus schwieriger als im Fall der klassischen CVD [98].

Die größte Verbreitung hat der Parallelplatten-PECVD Reaktor [82]. Das zwischen den Platten befindliche Gas wird durch ein elektrisches Feld zu einem Plasma angeregt. Die Probe

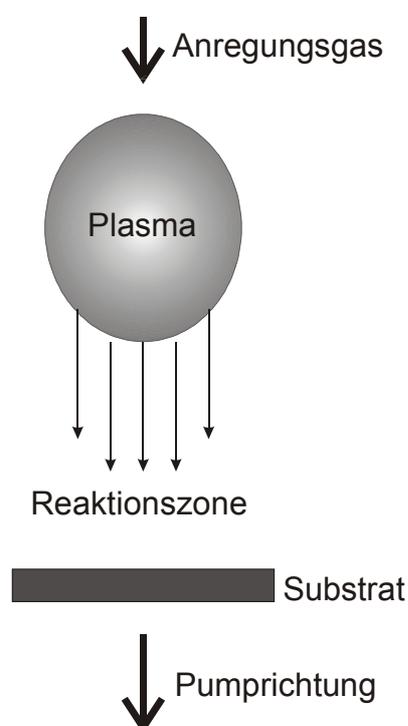


Abb. 9: Prinzip des Remote-PECVD

befindet sich auf einer der Platten und ist dem Plasma direkt ausgesetzt. Für einige Anwendungen ist dieses Prinzip von Nachteil, weil die auftreffenden Ionen das Substrat oder die aufwachsende Schicht schädigen können. Außerdem werden Precursoren mit organischen Bestandteilen stark fragmentiert und es droht der verstärkte Einbau dieser Bruchstücke in die aufwachsende Schicht.

Aus dieser Überlegung entstand das Remote-PECVD [99]-[105]. Abb. 9 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines solchen Systems. Die Plasmazone ist räumlich getrennt vom Probenbereich. Das Plasma wird durch induktive [105], manchmal auch kapazitive [106] Hochfrequenz- oder Mikrowellenanregung [107] gezündet. Der Precursor befindet sich nicht in der Plasmazone, sondern wird erst darunter eingeleitet. Durch die Platzierung des Pumpstutzens unterhalb der Probe wird eine abwärts

gerichtete Strömung gewährleistet („downstream“). Bei geeigneter Wahl von Parametern wie Plasmaleistung und Druck erreichen keine oder nur wenige Ionen das Substrat [106]. Die Precursormoleküle erhalten dann hauptsächlich Stöße von Radikalen oder angeregten Teilchen, was zu einer schonenderen Fragmentierung führt [103]. Der im Rahmen des Projekts gebaute Reaktor ist ebenfalls als Remote-PECVD Reaktor konzipiert.

2.3 Der MOCVD Reaktor mit in-situ Röntgenreflektivitätsmessung

Das Gaseinlasssystem wurde von einem MOCVD Reaktor der Fa. Elektro Gas Systems übernommen [108] und so modifiziert, dass zwei unabhängige Einlässe für zwei verschiedene Precursoren zur Verfügung stehen. Als Trägergase können Wasserstoff und Stickstoff bzw. ein Gemisch beider verwendet werden. Ihr Fluss wird über Massenflussregler eingestellt. Die Precursorbehälter können über temperierte Bäder geheizt oder gekühlt werden, um die Flussraten bei sehr niedrigen bzw. hohen Dampfdrücken anzupassen. Eine genaue Beschreibung des Systems findet sich in [109].

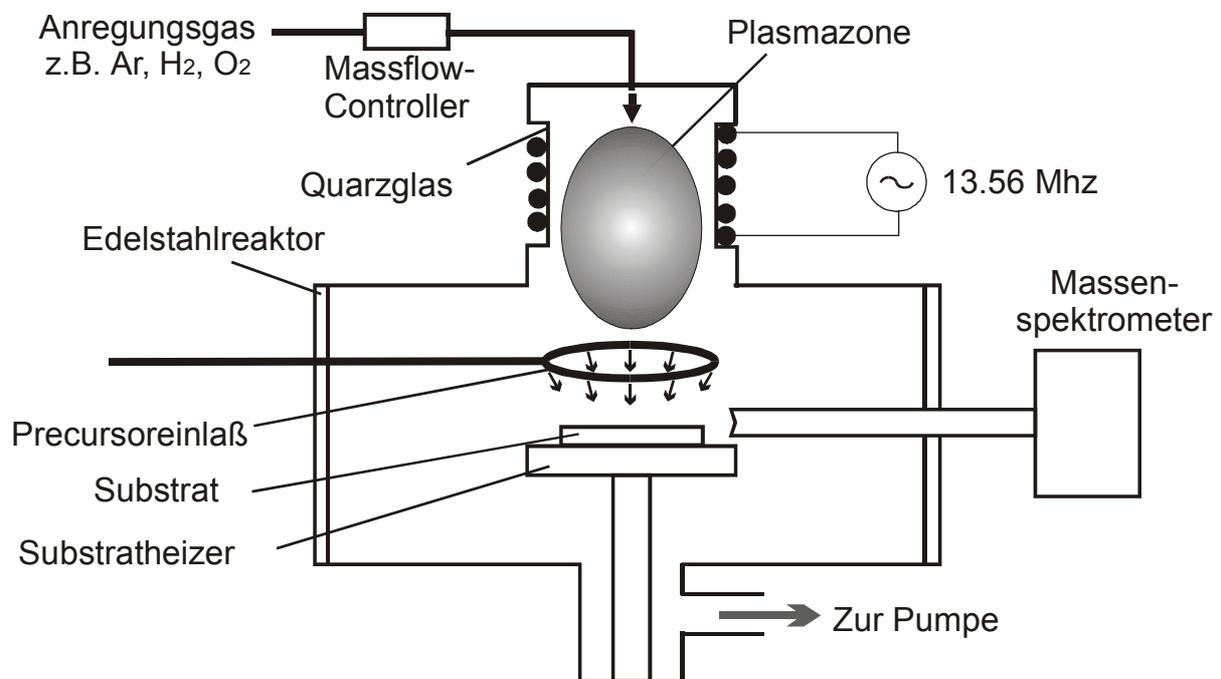


Abb. 10: Der MOCVD Reaktor (Frontansicht)

Der eigentliche Reaktor mit in-situ Röntgenreflektivitätsmessung und den Erweiterungen für PECVD wurde im Rahmen des Projektes neu aufgebaut und ist ebenfalls in [109] beschreiben. Der Aufbau des Edelstahlreaktors ist in Abb. 10 dargestellt. Der Substrathalter ist ein Widerstandsheizter aus pyrolytischem Bornitrid. Er ermöglicht Probertemperaturen bis zu 1100 °C im Hochvakuum und 600 °C unter Reaktivbedingungen. Die Temperaturmessung erfolgt über ein in den Heizer eingestecktes Thermoelement. Der Substrathalter befindet sich im Zentrum der Kammer und ist sowohl in der Höhe als auch in der Neigung justierbar, was

für die in-situ Kontrolle wichtig ist. Der Precursor tritt über einen ringförmigen Injektor oberhalb der Probe ein.

Der weiter oberhalb gelegene Flansch wird für die Erweiterung zur plasmaunterstützten Abscheidung genutzt. Als Plasmakammer dient ein Quarzrohr, das mit einer Kupferspule (8 Windungen) zur induktiven Einkopplung der Hochfrequenz umwickelt ist. Als Anregungsgase für das Plasma können Ne, Ar, Kr, H₂ oder O₂ über einen Massenflussregler zugeführt werden. Der Pumpstutzen befindet sich unterhalb der Probe, um die für das remote-PECVD Konzept wichtige Strömungsrichtung von oben nach unten („downstream“) zu gewährleisten. Die Basisevakuierung erfolgt über eine Turbomolekularpumpe mit nachgeschalteter Drehschieberpumpe. Bei Abscheidungen im Feinvakuumbereich wird eine „Molecular drag“ Pumpe verwendet, die bis 1 mbar Druck im Dauerbetrieb betrieben werden kann.

2.3.1 In-situ Röntgenreflektivitätsmessung

Das Prinzip der in-situ Röntgenreflektivitätsmessung zur Kontrolle von Multischichtabscheidungen wurde von Spiller [110][111] vorgeschlagen. Die Strahlung einer Röntgenanode (z.B. die C-K Linie 4.4 nm) wird von der aufwachsenden (Multi-)schicht reflektiert und von einem Proportionalzähler detektiert. Dieses Verfahren kann eine genauere Bestimmung der Schichtdicke ermöglichen als die Verwendung von Schwingquarzen. Außerdem lassen sich daraus bereits während des Aufwachsens des Schichtsystems erste Rückschlüsse auf die Rauigkeit und die Aperiodizitäten im Schichtstapel ziehen.

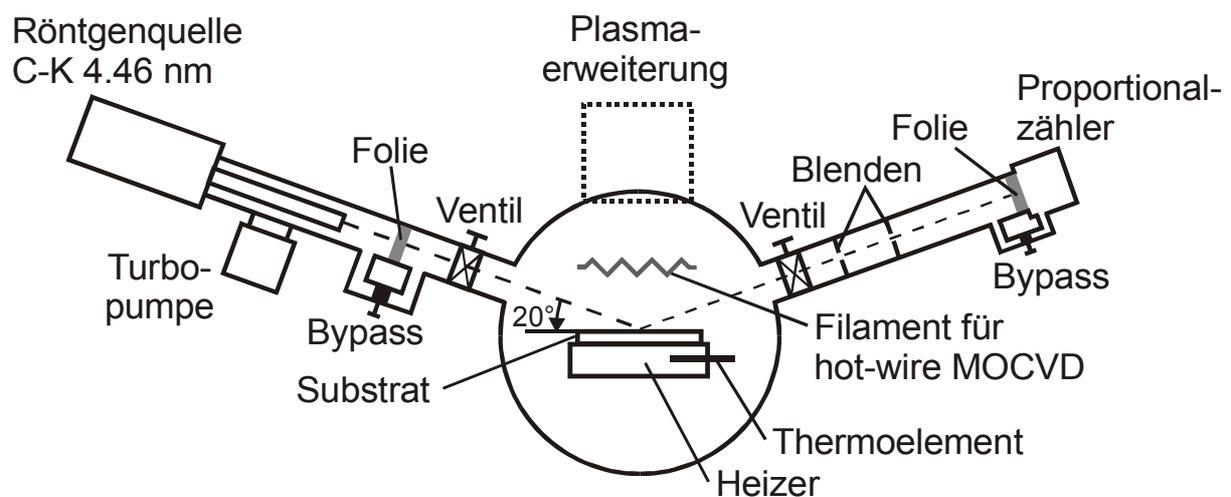


Abb. 11: Die in-situ Röntgenreflektivitätsmessung

Der apparative Aufbau ist in Abb. 11 dargestellt. Röntgenquelle und Detektor müssen über Folien vakuummäßig von der Kammer getrennt werden. Aufgrund der Absorption der Strahlung kann das Verfahren nur bis zu Prozessdrücken von etwa 10^{-1} mbar genutzt werden, darüber wird die gemessene Intensität zu schwach [112]. Dieses Verfahren funktioniert also nur für CVD Prozesse, die mit niedrigen Drücken arbeiten (low-pressure CVD).

Für eine einzelne, aufwachsende Schicht erhält man ein mit der Dicke oszillierendes, immer stärker gedämpftes Signal. Die Oszillationen werden durch Interferenz der von der oberen und unteren Grenzfläche reflektierten Strahlung hervorgerufen. Ist die Bragg-Bedingung für sie erfüllt, so ist das Signal maximal. Aufgrund der Absorption der Strahlung im Material ist das Signal außerdem gedämpft. Die Rauigkeit macht sich ebenfalls als Dämpfung bemerkbar. Sind die Oszillationen sehr schnell ausgedämpft, so ist das aufwachsende Material sehr rau. Im Falle von Multischichten sind die Verhältnisse aufgrund der Vielzahl der beitragenden Grenzflächen deutlich komplizierter. Eine anschauliche Darstellung der reflektierten komplexen Amplitude bietet der Yamamoto Plot [113].

Das von der in-situ Kontrolle aufgenommene Signal (der Betrag der komplexen Amplitude) einer aufwachsenden Multischicht ist in Abb. 12 dargestellt. Die Materialwechsel finden normalerweise im Maximum (Metallschichten) bzw. Minimum (Silizium) des reflektierten Signals statt. Durch konstruktive Interferenz steigt die mittlere Intensität zunächst deutlich an.

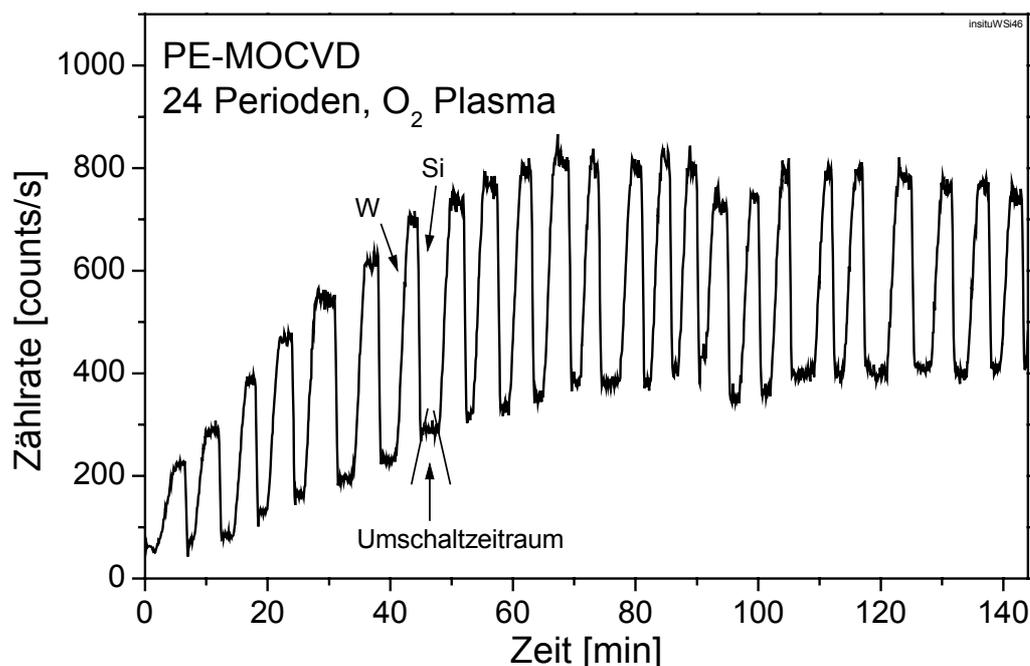


Abb. 12: Beispiel einer in-situ Röntgenreflektivitätskurve einer aufwachsenden PE-MOCVD Multischicht [114].

Mit zunehmender Gesamtschichtdicke führt die Absorption dazu, dass immer nur eine begrenzte Anzahl Schichten zum Signal beiträgt. Es geht in Sättigung, d.h. die Oszillationen und die mittlere Intensität bleiben konstant. Wenn die Rauigkeit von Schicht zu Schicht zunimmt, kommt es, analog zu den Einzelschichten, zu einer Dämpfung, und zwar sowohl der Oszillationen wie auch der mittleren Intensität.

Die exakte Bestimmung der Minima und Maxima ist aus zwei Gründen nicht ganz einfach: Zum einen ist das Signal verrauscht. Die Kurve in Abb. 12 zeigt bereits das über 6 s gemittelte Signal. Zum Zweiten ist nahe den Extrema das Verhältnis der Signaländerung zur Dickenänderung sehr klein und dadurch die exakte Bestimmung des Materialwechselzeitpunkts prinzipiell erschwert. Aufgrund der geschilderten Probleme sind die hergestellten Multischichten nicht streng periodisch, sondern weisen in den Einzelschichtdicken Dickenfluktuationen auf. Das im Rahmen dieser Arbeit (Kap. 4) entwickelte Verfahren zur Bestimmung dieser Fluktuationen liefert Ergebnisse zur Funktionsweise und -tüchtigkeit der in-situ Röntgenreflektivitätsmessung. Deshalb wird auf diese in späteren Kapiteln (4.2.2, 4.4, 5.2.6) noch näher eingegangen.

2.4 Herstellung von Multischichten mittels

Elektronenstrahlverdampfung als PVD-

Verfahren

Analog zu dem beschriebenen MOCVD Prozess wurden im Rahmen der Arbeit auch mittels eines PVD Verfahrens hergestellte Mo/Si Multischichten untersucht. Diese Multischichten wurden durch ionenstrahlunterstützte Elektronenstrahlverdampfung (e-beam deposition) im Ultrahochvakuum hergestellt. Details der Apparatur und des Beschichtungsprozesses sind in [115]-[121] veröffentlicht.

3 Analysemethoden und -verfahren

Um die strukturellen, chemischen und röntgenoptischen Eigenschaften der untersuchten Multischichten zu analysieren, wurde Reflektometrie mit harter und weicher Röntgenstrahlung, SputterAES und TEM eingesetzt. Basierend auf den TEM und Grazing Incidence X-Ray Reflektometrie (GIXRR) Ergebnissen wurde außerdem ein Verfahren zur Bestimmung von Schichtdickenfluktuationen entwickelt und verifiziert [46], das sowohl eine genauere Beschreibung der Multischichten ermöglicht als auch zusätzliche Informationen, z.B. über die Fortpflanzung eines Schichtdickenfehlers, liefert.

GIXRR mit Cu-K α Strahlung unter kleinen Winkeln ist ein Standardverfahren zur Analyse von dünnen (<100 nm) Einzelschichten und von Multischichten [122]-[126]. Es liefert die Elektronendichteverteilung als Funktion der Tiefe. Über den Vergleich mit Rechnungen erhält man Werte für die (durchschnittliche) Schichtdicke, die Rauigkeit bzw. Diffusivität σ und die Dichte. Die Messungen mit weicher Röntgenstrahlung unter nicht streifenden Winkeln (at-wavelength) dienen vor allem dazu, die Qualität der Multischichten als Röntgenspiegel zu bestimmen. Gemessen wurde sowohl mit Hilfe einer laserinduzierten Plasmalichtquelle [127]-[130] als auch an der PTB Beamline bei BESSY II [131]. Die Plasmalichtquelle hat zwar eine gute Verfügbarkeit, aber die absolute Genauigkeit ist für die exakte Bestimmung der at-wavelength Reflektivitäten nicht ausreichend.

Die AES Spektren und Tiefenprofile liefern die chemische Zusammensetzung der Proben. Dies ist für die MOCVD Schichten sehr wichtig, da diese, im Gegensatz zu den PVD Schichten, bedeutende Mengen an Kohlenstoff und Sauerstoff enthalten.

Die transmissionselektronenmikroskopischen Querschnittsaufnahmen beinhalten hauptsächlich Strukturinformation, diese ist aber im Gegensatz zu den GIXRR Daten lateral lokal. So lassen sich auch Aussagen über lokale Eigenschaften, wie das Wachstum an Defekten und die Mikrokristallinität der Metallschichten, gewinnen.

3.1 Grazing Incidence X-Ray Reflektometrie (GIXRR)

Die Vermessung der Röntgenreflektivität an (Multi-)schichten mit harter Röntgenstrahlung unter streifendem Einfall liefert Informationen über die Elektronendichteverteilung und damit über die Struktur der Probe. Eine quantitative Auswertung mit Hilfe von Simulationsrechnungen liefert Werte für die Schichtdicke und -dichte und den

Rauhigkeitsparameter σ . Durch die kurze Wellenlänge (typisch 0,154 nm) und den großen Dynamikbereich der Signaldetektion (10^6) kann über eine große Anzahl von Bragg-Ordnungen einer Multischicht gemessen werden.

Das verwendete Cu- K_α Reflektometer ist in Abb. 13 schematisch dargestellt. Es wurde im Rahmen einer Doktorarbeit aufgebaut [132]. Die von der Cu Röntgenröhre emittierte Strahlung wird vom Ge Monochromator vom Bremsstrahlungsuntergrund befreit und monochromatisiert. Es wird die (intensivere) Cu- K_α Linie verwendet. Die Feinstrukturaufspaltung der K_α Linie ($K_{\alpha 1} = 0,15405$ nm, $K_{\alpha 2} = 0,15443$ nm) wird vom Monochromator nicht mehr hinreichend getrennt. Der Anteil an höheren Ordnungen in den gebeugten Wellenlängen ist durch die Wahl des Ge(111) Kristalls vernachlässigbar klein [133]. Die Strahlung wird schließlich durch ein Doppelschlitzenblenden System kollimiert und trifft unter dem Winkel θ auf die Probenoberfläche. Probe und Detektor sind auf einem Zweikreisdiffraktometer aufgebaut, das u.a. eine θ - 2θ Geometrie für spekulare Scans fahren kann. Die Reproduziergenauigkeit beträgt $0,01^\circ$, die minimale Winkelschrittweite $\Delta\theta = 0,005^\circ$ [132][134]. Typisch wird mit einer Schrittweite von $0,01^\circ$ gearbeitet, die für die meisten spekularen Scans ausreichend ist. Die von der Probe reflektierte und/oder gebeugte Strahlung wird durch ein weiteres Doppelschlitzenblenden System in der Divergenz auf $0,06^\circ$ begrenzt und wird dann vom Proportionalzähler detektiert. Die Aufnahme des verstärkten Signals sowie die Steuerung der Schrittmotoren des Diffraktometers geschieht durch einen Messrechner.

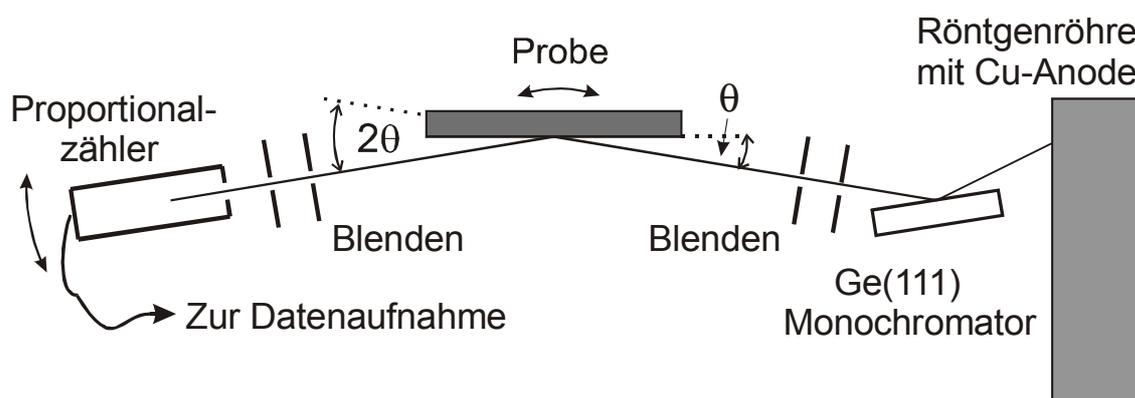


Abb. 13: Schematischer Aufbau des Cu- K_α Röntgenreflektometers

Die sog. „cut-off“ Wellenlänge, ab der ein merklicher Anteil der diffus gestreuten Strahlung aufgrund des Detektorakzeptanzwinkels noch als spekulare detektiert wird, liegt bei etwa 180 nm. Das bedeutet, dass Rauigkeitsstrukturen mit einer typischen Periodenlänge von über 180 nm nicht mehr zu einer Verminderung der gemessenen (spekularen) Intensität führen. Längerwellige Rauigkeiten können deshalb mit diesem Aufbau nicht detektiert werden.

3.1.1 Analyse der GIXRR Daten

Die Analyse der Reflektivitätsdaten erfolgt durch Vergleich mit computerbasierten Simulationsrechnungen. Dafür existiert eine Reihe von Programmen [135][136][137]. Diese Programme lassen sich in den meisten Fällen auch allgemeiner zu Berechnungen oder zur Modellierung (röntgen-)optischer Eigenschaften von Schichtsystemen in einem weiten Spektralbereich von der harten Röntgenstrahlung bis zum Sichtbaren verwenden.

Fast alle entsprechenden Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit der von D. Windt entwickelten Software IMD Version 4.1.1 durchgeführt [138]- [140]. Einige Berechnungen zu Schichtdicken, wie sie sich aufgrund der in-situ Schichtdickenkontrolle einstellen sollten, wurden mit einem speziell für diesen Zweck geschriebenen Programm „MT3“ durchgeführt, das im Rahmen einer Diplomarbeit an der Universität Bielefeld entstanden ist [115].

IMD und optische Konstanten

IMD ermöglicht die Modellierung optischer Eigenschaften, genauer der Reflektivität, Transmission, Absorption, Phasenverschiebung und der elektrischen Feldstärken, auch komplexer Schichtsysteme. In dieser Arbeit wird es hauptsächlich zur Simulation der GIXRR Messungen angewandt. Ausgehend von den GIXRR Messdaten und Randbedingungen, wie der Anzahl der Schichten, wird ein Strukturmodell des gemessenen Schichtsystems ermittelt. Das Programm wird aber auch umgekehrt eingesetzt, indem ausgehend von einem Modell Vorhersagen über die Reflektivität gemacht werden.

Die Berechnung der Reflektivitäten basiert auf den theoretischen Grundlagen, die in Kap. 2 dargestellt wurden. Eine einzelne Schicht in einem System wird spezifiziert durch das Material mit seiner Dichte oder seinem komplexem Brechungsindex, die Schichtdicke, den Rauigkeitsparameter σ , die Grenzflächenprofilfunktion und dadurch, ob es sich um ein graduelles Interface handelt. Auf die beiden letzten Punkte wird weiter unten gesondert eingegangen. Die größtmögliche Anzahl der berechenbaren Schichten wird praktisch nur durch den zur Verfügung stehenden Speicher begrenzt. Im Unterschied zu anderen Programmen kann IMD auch noch Schichtsysteme berechnen, die aus über 160 individuellen Einzelschichten aufgebaut sind. Das ist für die in Kap. 3.5 vorgestellte Methode notwendig.

Das Material wird durch den komplexen Brechungsindex beschrieben, der sich aus den Faktoren n und k berechnen lässt. Diese Arbeit verwendet die neuesten Werte, die in der entsprechenden Datenbank des CXRO [49] verfügbar sind. Die tatsächlichen Werte für den Brechungsindex hängen aber bei einer gegebenen Wellenlänge nicht nur von der Atomart, sondern auch (linear) von der Dichte des Materials ab. IMD bietet die Möglichkeit, auch die

Dichte eines Materials zu verändern. So hat das üblicherweise angenommene (kristalline) Si eine Dichte von $2,33 \text{ g/cm}^3$, amorphes Si dagegen, je nach Herstellungsverfahren, nur etwa $2,19 \text{ g/cm}^3$ [47][49]. Für die Reflektivität einer Mo/Si Multischicht hat dies bereits einen wesentlichen Einfluss. Abb. 12 zeigt einen Vergleich der berechneten Reflektivität für eine ideale 40 periodige Mo/Si Multischicht mit $\sigma = 0,4 \text{ nm}$ und $\Gamma = 0,4$. Durch die Berücksichtigung der verringerten Dichte amorpher Si Schichten erhöht sich die Peakreflektivität um 0,5 %.

Eine weitere Fehlerquelle stellen die optischen Konstanten selbst dar, da insbesondere in der Nähe der Absorptionskanten die Bestimmung schwierig ist. Durch neue, verbesserte Messungen, u.a. mit höherer Wellenlängenauflösung, wichtiger Elemente und Verbindungen sind mögliche Abweichungen mittlerweile so klein (vgl. z.B. mit [141]- [143]), dass sie verglichen mit der Genauigkeit in der Dichtenbestimmung zu vernachlässigen sind.

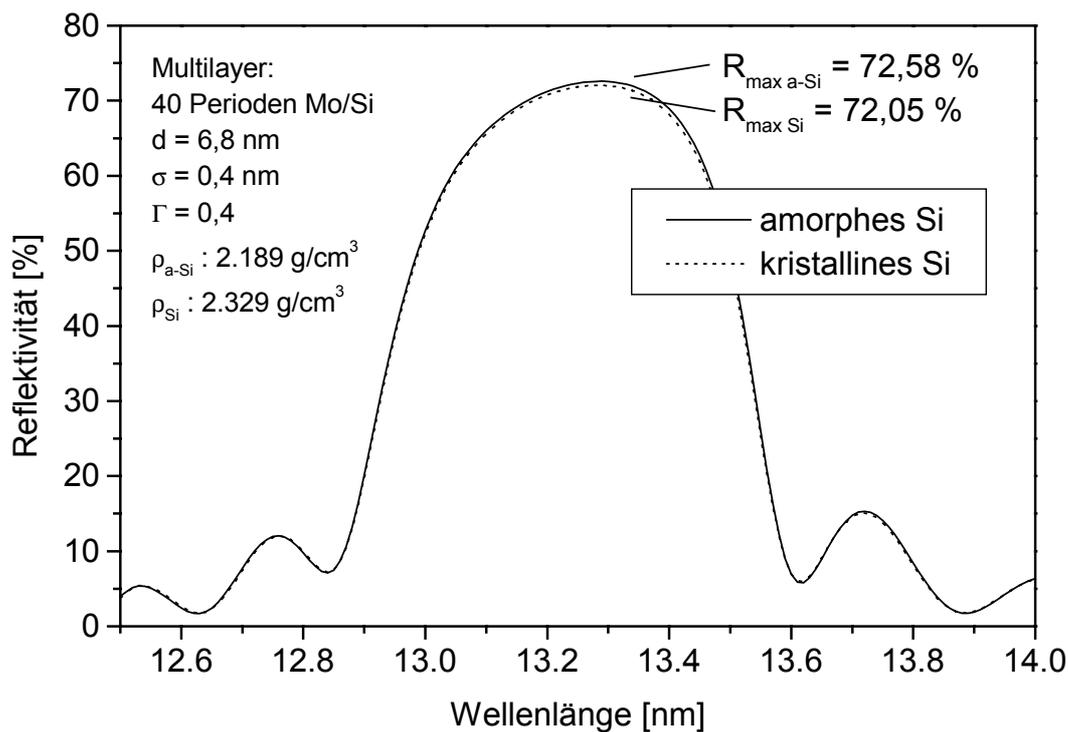


Abb. 14: Vergleich der berechneten at-wavelength Reflektivitäten zweier Multischichten mit Si Schichten unterschiedlicher Dichte.

Einfluss der Winkelauflösung

Es ist in IMD möglich, eine begrenzte apparative Auflösung nachzubilden. Dazu kann ein Wert für die Winkelauflösung $\delta\theta$ angegeben werden. Die berechnete optische Funktion, also z.B. die spekulare Reflektivität, wird dann mit einer Gaussverteilung der Breite $\delta\theta$ gefaltet [138]. Dazu nutzt IMD den in die Programmiersprache IDL implementierten Faltungsalgorithmus [139][144].

Deutliche Unterschiede für verschiedene Werte von $\delta\theta$ sieht man z.B. bei den sog. Kiessig-Oszillationen des GIXRR Spektrums einer Multischicht. Die Kiessig-Oszillationen rühren von unvollständiger konstruktiver Interferenz her, d.h. sie erfüllen nicht ganzzahlige Vielfache der Bragg Bedingung. Für hochperiodige Multischichten (z.B. 40 Perioden) ist die Breite dieser Maxima nur noch etwa so groß wie das Auflösungsvermögen des Cu-K $_{\alpha}$ Reflektometers von 0.010 °. Da gleichzeitig die typische Schrittweite ebenfalls 0.010 ° oder 0.005 ° ist, kann es in der Auswertung zur Bildung von Artefakten wie Schwebungen kommen.

Dies ist in Abb. 15 illustriert. Dargestellt ist ein Ausschnitt des berechneten Cu-K $_{\alpha}$ Spektrums der idealperiodischen Multischicht aus Abb. 14. Es wurde die Auflösung variiert (a) bis c) $\delta\theta = 0.0005^\circ$, d) $\delta\theta = 0.010^\circ$) und die Schrittweite der berechneten Datenpunkte $\Delta\theta$ (a) 0.0025° , b) 0.0071° , c) und d) 0.010°). Fall a) mit sehr feiner Auflösung und Schrittweite zeigt die „physikalische Wirklichkeit“, während Fall d) dem mit dem Cu-K $_{\alpha}$ Reflektometer gemessenen Spektrum einer entsprechenden Multischicht entspräche. Man erkennt deutlich die Unterschiede, besonders bezüglich der Kiessig-Oszillationen. Im Fall b) bildet sich eine Schwebung aus, weil die Schrittweite etwas größer ist als der Abstand der Oszillationen. In c) beträgt der Unterschied fast genau Faktor 2, so dass nur etwa jede zweite Oszillation erkannt wird. Da die Anzahl der Oszillationen charakteristisch ist für die Anzahl der Perioden der Multischicht und die Beugungsordnung, entsteht hier fälschlicherweise der Eindruck, dass es sich um eine etwa 20 periodigen Multischicht handelt. Die Berücksichtigung der tatsächlichen Auflösung des Cu-K $_{\alpha}$ Reflektometers von 0.01° dämpft die Oszillationen nicht vollständig aus. Sowohl für höhere als auch niedrigere Periodenzahlen verschwindet das Problem. Bei höherer Schichtanzahl werden die Oszillationen so klein, dass man sie mit der Auflösung $\delta\theta = 0.10^\circ$ nicht mehr trennen kann. Für niedrigere Periodenzahlen (z.B. 20) und mit Schrittweite $\Delta\theta = 0.005^\circ$ werden wieder alle Oszillationen aufgelöst.

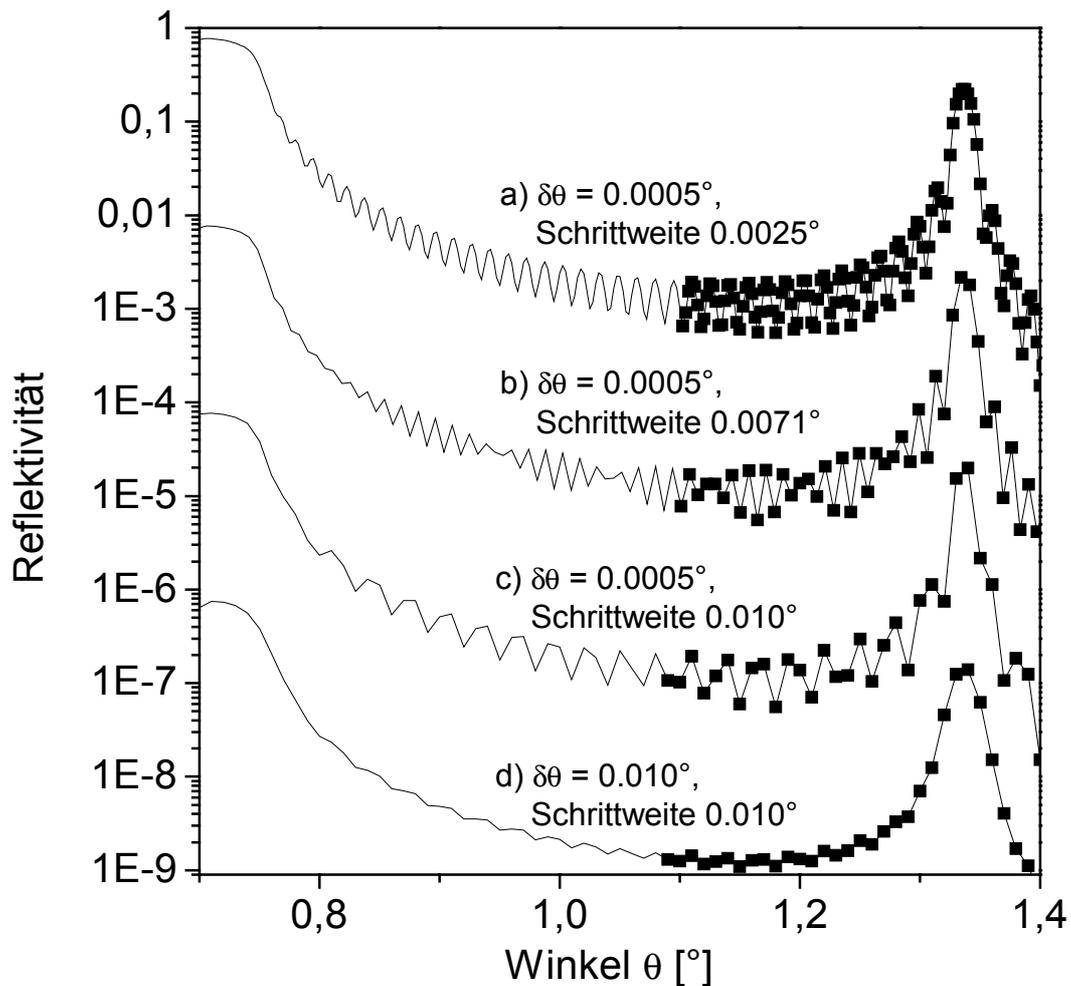


Abb. 15: Einfluss der Auflösung $\delta\theta$ und der Schrittweite $\Delta\theta$ auf die Darstellung des berechneten GIXRR Spektrums der idealperiodischen, 40 periodigen Multischicht aus Abb.

14

Laterale Schichtdickengradienten

Ein weiteres Problem bei der Beschreibung von Cu- K_{α} Spektren stellen laterale Schichtdickengradienten dar, weil GIXRR Messungen ein lateral mittelndes Verfahren sind. In der Richtung, die senkrecht zu der durch den ein- und ausfallenden Strahl aufgespannten Reflexionsebene ist, führt die Verwendung von Schlitzblenden zu einer lateralen Mittelung über einen Bereich von ca. 8 mm. Auch in der dazu senkrechten Richtung findet aufgrund des streifenden Einfalls eine Mittelung statt. Diese ist stark winkelabhängig. Bei punktförmiger Strahlungsquelle und typischen Schlitzstellungen (20 μm und 40 μm) beträgt die Ausleuchtung der Probe bei 0.5 $^{\circ}$ etwa 7,7 mm, bei 1 $^{\circ}$ noch 3,8 mm. Für eine ausgedehnte Quelle erhöht sich die Ausleuchtung um bis zu 80%.

Die mittels MOCVD hergestellten Proben weisen häufig einen Schichtdickengradienten auf. Abb. 16 illustriert anhand eines einfachen Modells den ersten Fall, d.h. einen Dickengradient über die Breite des einfallenden Strahls. Angenommen wurde dazu eine Mo Einzelschicht von 20 nm Dicke ($\sigma = 0,4$ nm) auf einem Substrat (Si, $\sigma = 0,3$ nm). Kurve b) zeigt die berechnete Reflexionskurve mit diesen Parametern. Weist die Schicht einen Dickengradienten von 3% über der Breite des einfallenden Strahls auf, so kommt es zu einer „Versmierung“, d.h. in erster Linie einer Dämpfung der Amplitude der Oszillationen der in b) gezeigten Kurve. Diese Versmierung wird umso stärker, je größer der Einfallswinkel wird. Das tatsächliche Spektrum einer solchen Probe wird deshalb etwa wie in a) gezeigt aussehen. Es ist durch Überlagerung von Einzelspektren mit leicht unterschiedlichen Schichtdicken erzeugt worden, weil eine direkte Berechnung von GIXRR Spektren von Proben mit lateral variierender Schichtdicke in IMD wie auch in anderen, ähnlichen Programmen, nicht möglich ist.

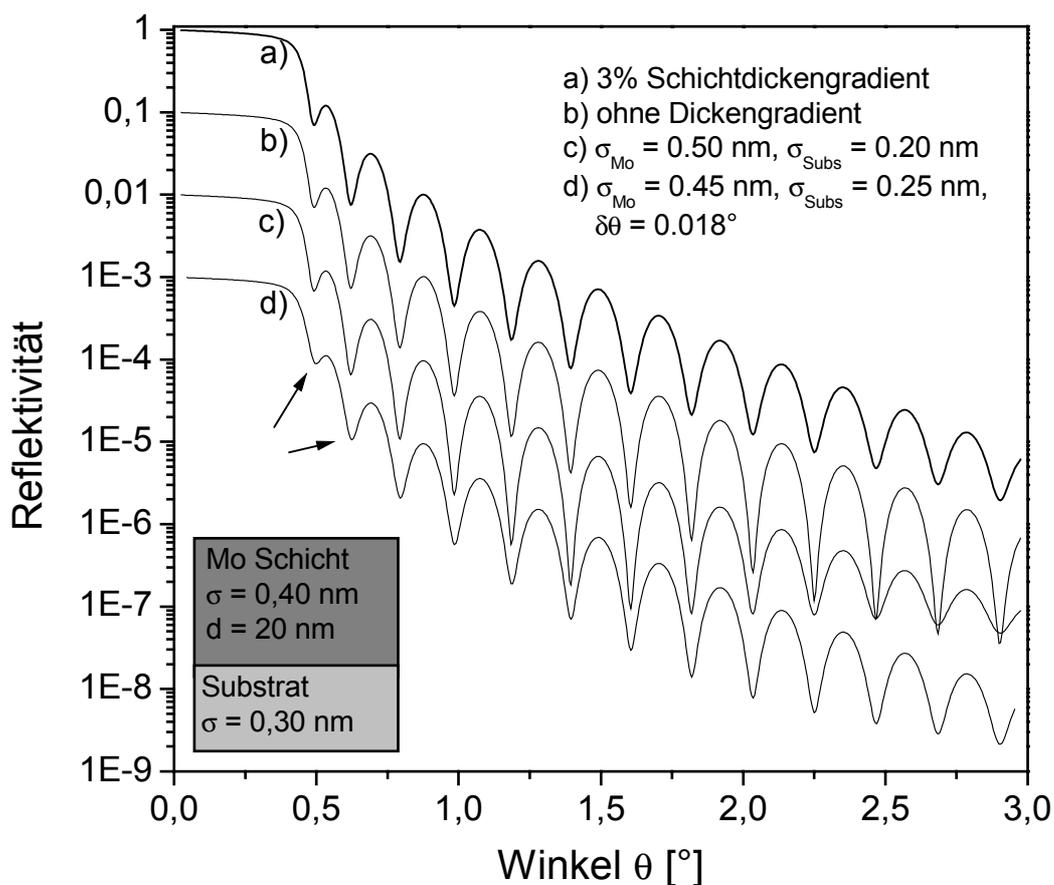


Abb. 16: Einfluss eines Schichtdickengradienten auf das Cu- K_α Spektrum.

Der beobachtete „Verschmierungseffekt“ kann allerdings nicht nur durch eine laterale Dickenvariation, sondern auch durch andere Eigenschaften wie Grenzflächenrauigkeit hervorgerufen werden. In Abb. 16 c) wurden die Rauigkeiten im Vergleich zu b) geändert. Die Erhöhung der Mo Rauigkeit führt u.a. zu einer starken Dämpfung der Oszillationen bei größeren Winkeln (hier ab etwa 2°). Eine schlechtere Auflösung $\delta\theta$ führt ebenfalls zu einer Dämpfung, diese wirkt aber gleichmäßig auf das gesamte Spektrum. Eine Kombination beider Änderungen ist in Teil d) dargestellt. Obwohl der Kurvenverlauf von d) einer Messung (ähnlich a)) sehr viel näher kommt als b), stimmen die Schichtparameter (s. Abb.) sehr viel schlechter mit der Wirklichkeit überein als dies die b) zugrundeliegenden tun.

Es ist deshalb bei der Analyse von Cu- K_α Spektren wichtig, möglichst viele korrekte Annahmen wie z.B. die Auflösung $\delta\theta$, fest in das den Rechnungen zugrundeliegende Modell einzugeben und beim Anpassen der verbleibenden Parameter nicht nur nach der besten Übereinstimmung, gemessen mit einem kleinste Quadrate Test, zu suchen. Auf diese Problematik wird im Abschnitt 3.1.2 weiter eingegangen. Allen in dieser Arbeit gezeigten Cu- K_α Spektren liegt eine Auflösung von $\delta\theta = 0.010^\circ$ oder 0.011° zugrunde, wenn es nicht anders vermerkt ist.

Einfluss der Grenzflächenprofilfunktion

Die Verminderung der Reflektivität einer Grenzfläche wird durch Modifikation der Fresnel Koeffizienten beschrieben. Dazu wird der Fresnel Koeffizient mit der Fouriertransformierten der Grenzflächenprofilfunktion multipliziert (s. Kap. 2.1.2). Üblicherweise nimmt man für das Grenzflächenprofil einen gaussförmigen Verlauf an. Stearns [51] entwickelte weitere Grenzflächenprofilfunktionen, die in IMD verfügbar sind. In Tab. 2 sind die Funktionen für einen gaussförmigen und exponentiellen Materialübergang dargestellt.

	$p(z)$	$w(s)$
Gauss-Kurve	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-t^2/2\sigma^2} dt$	$e^{-s^2\sigma^2/2}$
Exponentiell	$\frac{1}{2} e^{\sqrt{2}z/\sigma}, \quad z \leq 0$ $1 - \frac{1}{2} e^{\sqrt{2}z/\sigma}, \quad z > 0$	$\frac{1}{1 + s^2\sigma^2/2}$

Tabelle 2: Grenzflächenprofilfunktionen $p(z)$ für gaussförmigen und exponentiellen Verlauf

Der Einfluss der unterschiedlichen Grenzflächenprofilfunktionen auf die GIXRR Spektren ist im allgemeinen sehr klein [51]. Lediglich für Systeme mit sehr wenigen Schichten und großen Materialkontrasten zeigen sich deutliche Unterschiede. Ein Beispiel für einen solchen Fall zeigt Abb. 17. Hierin ist ein Vergleich zwischen gaussförmigem und exponentiellem

Interface für eine Einzelschicht Mo auf einem Si-Wafer dargestellt. Ab einem Winkel von etwa 2° unterscheiden sich beide Spektren deutlich.

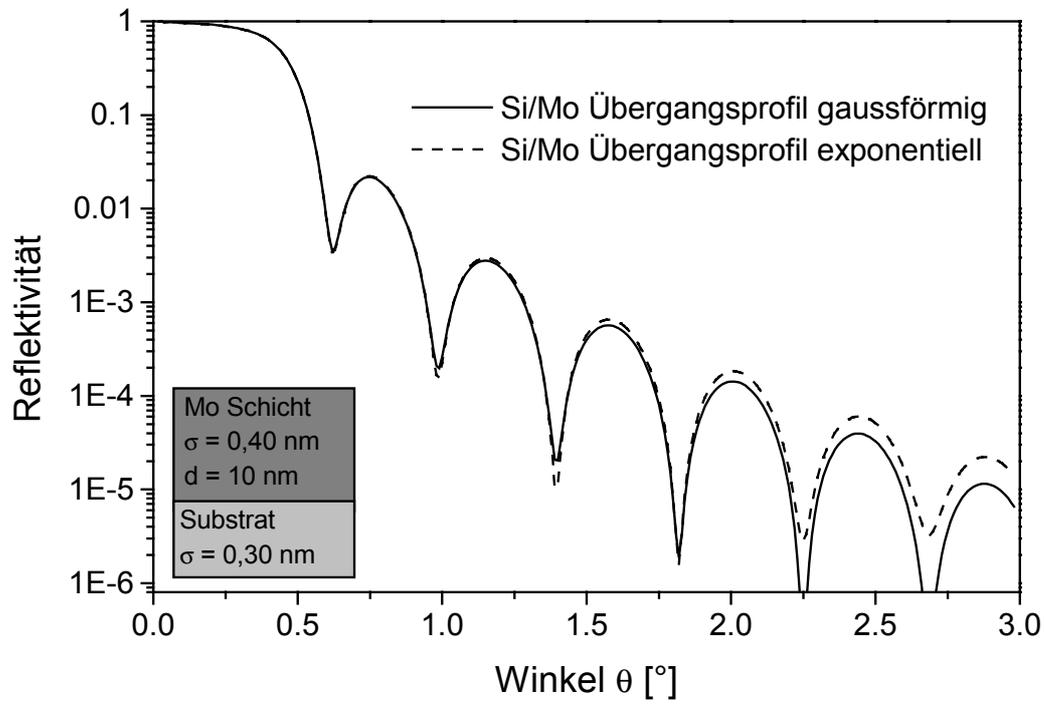


Abb. 17: Vergleich einer gaussförmigen mit einer exponentiellen Grenzflächenprofilfunktion

Für Multischichten sind die Unterschiede so klein, dass sie keinen merklichen Einfluss mehr haben. In dieser Arbeit wird deshalb ein gaussförmiges Grenzflächenprofil zugrunde gelegt, wenn nicht anders vermerkt.

3.1.2 Testmessungen zur Fehlerbetrachtung

Bei der Analyse der mittels MOCVD hergestellten Proben traten weitere Probleme auf, deren Ursachen spezifische Eigenschaften der Proben selbst sind. Diese Probleme und die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden im folgenden anhand von Testmessungen erläutert. Bei diesen Erkenntnissen handelt es sich um einen wesentlichen Teil der Arbeit. Weil der Bezug zum Verfahren stark ist und, aus physikalischer Sicht, der Bezug zur eigentlichen Fragestellung der Arbeit nur indirekt ist, wurde das Folgende nicht in den eigentlichen Mess- und Ergebnisteil der Arbeit (Kap. 4 und 5) eingegliedert.

Maß für Übereinstimmung zwischen Messung und Simulationsrechnung

Die Schichtsystemparameter werden bei GIXRR Messungen über Vergleich des gemessenen Spektrums mit dem berechneten Spektrum eines Modells ermittelt. Je näher das Modell an der Messung ist, um so größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die ermittelten Parameter korrekt sind bzw. um so kleiner ist die Abweichung der ermittelten Parameter zu den wirklichen Werten. Die Abweichung zwischen berechneter Reflexionskurve und Messung lassen sich über einen sog. R^2 Test ermitteln, für den die Quadrate der Abweichungen für alle gemessenen Winkel aufaddiert und normiert werden. Da wir uns auf einer logarithmischen Skala bewegen, erfolgt dies üblicherweise mit den Logarithmen der Werte [138][145]:

$$R^2 = \sum_{\Theta_i} (\log R_{meas.}(\Theta_i) - \log R_{calc}(\Theta_i))^2 \quad (3.1)$$

Weil die Messwerte zu kleinen Intensitäten hin verrauscht sind, ist die Übereinstimmung mit den Messwerten hier schlechter. Um zu verhindern, dass der R^2 Wert von Beiträgen aus dem Rauschen dominiert wird, können die Einzelbeiträge gewichtet werden. Dies kann mittels einer statistischen Wichtung geschehen, wie z.B.:

$$R^2 = \sum_{\Theta_i} (\log R_{meas.}(\Theta_i) - \log R_{calc}(\Theta_i))^2 \cdot R_{meas.}(\Theta_i) \quad (3.2)$$

Das eigentliche Problem liegt nun darin, dass die so ermittelte Abweichung trotzdem kein gutes Maß für die Bewertung der Richtigkeit der Parameter ist. Das hat verschiedene Ursachen, die in den folgende Abschnitten erläutert werden.

Falsches oder unvollständiges Schichtmodell

Eine berechnete Kurve kann eine Messkurve nur dann gut wiedergeben, wenn das Modellschichtsystem das tatsächliche Schichtsystem nachbilden kann. Dies ist nicht der Fall, wenn z.B. die Probe einen lateralen Dickengradienten aufweist, wie in Abb. 16 gezeigt.

Ein weiteres, häufig auftauchendes Problem besteht in der Annahme der richtigen Anzahl von Schichten, auch wenn diese aufgrund des Herstellungsprozesses der Probe bekannt zu sein scheint. Speziell bei MOCVD Abscheidungen kann durch Fluktuationen in den Beschichtungsparametern (z.B. im Precursorfluss) statt einer homogenen Einzelschicht eine inhomogene Schicht entstehen, die durch ein Mehrschichtsystem beschrieben werden muss. Dies soll am Beispiel einer tatsächlich hergestellten MOCVD Probe illustriert werden.

Bei der zu analysierenden Probe sollte mittels MOCVD eine Mo_xC_y Einzelschicht¹ auf einem Si-Wafer aufgebracht werden. Abb. 18 zeigt die gemessene und berechnete GIXRR Kurve dieser Probe. Das der Simulation zugrunde liegende Schichtmodell (Mo_xC_y Schicht auf Si-Wafer²) ist als Einschub in Abb. 18 ebenfalls dargestellt. Die Schichtdicke der aufgetragenen Schicht lässt sich anhand der periodischen Oszillationen bestimmen, die auch von der Simulationsrechnung wiedergegeben werden. Daraus ergibt sich eine Dicke von 16 nm. Die Simulation liefert jedoch über große Bereiche des Spektrums keine befriedigende Übereinstimmung mit der Messung. Veränderungen der Parameter führen zu schlechterer Übereinstimmung.

Besonders interessant ist die mit einem Pfeil gekennzeichnete Stelle bei $\theta = 0.3^\circ$. Obwohl der hier auftretende Unterschied zwischen Messung und Rechnung für die Größe des R^2 Wertes nur untergeordnete Bedeutung hat, stellt er den Ansatzpunkt für die Beurteilung der Korrektheit des zugrundeliegenden Einschichtmodells dar: Die hier auftretende zusätzliche Oszillation ist nur durch die Annahme mindestens einer zusätzlichen Schicht mit deutlich geringerer Dichte als die der eigentlichen Schicht zu erklären.

¹ In Kap. 5.2 – 5.5 wird ausführlich auf die chemische Zusammensetzung verschiedener MOCVD Schichtsysteme eingegangen. Weil die chemische Zusammensetzung für die hier dargestellte Problematik irrelevant ist, wird auf eine Erklärung an dieser Stelle verzichtet

² Da sich auf der Oberfläche eines Si-Wafers eine ca. 2 nm dicke native SiO_2 Schicht ausbildet, existiert tatsächlich noch eine weitere Schicht. Weil aber die optischen Konstanten von Si und SiO_2 bei $\lambda = 1.54$ nm annähernd gleich sind [64], bleibt der Einfluss dieser Schicht auf das Spektrum sehr klein. Die Schicht wird zwar in Berechnungen berücksichtigt, aber die Werte für die Schichtdicke (2,0 nm) und die Rauigkeit der Grenzfläche Si/ SiO_2 (0,3 nm) werden nicht variiert, weil kleine, noch sinnvolle Veränderungen der Parameter (z.B. Dicke 2,5 statt 2,0 nm) keinen merklichen Einfluss mehr haben. Die Werte der Strukturdaten basieren v.a. auf einer Fülle von TEM Querschnittsaufnahmen.

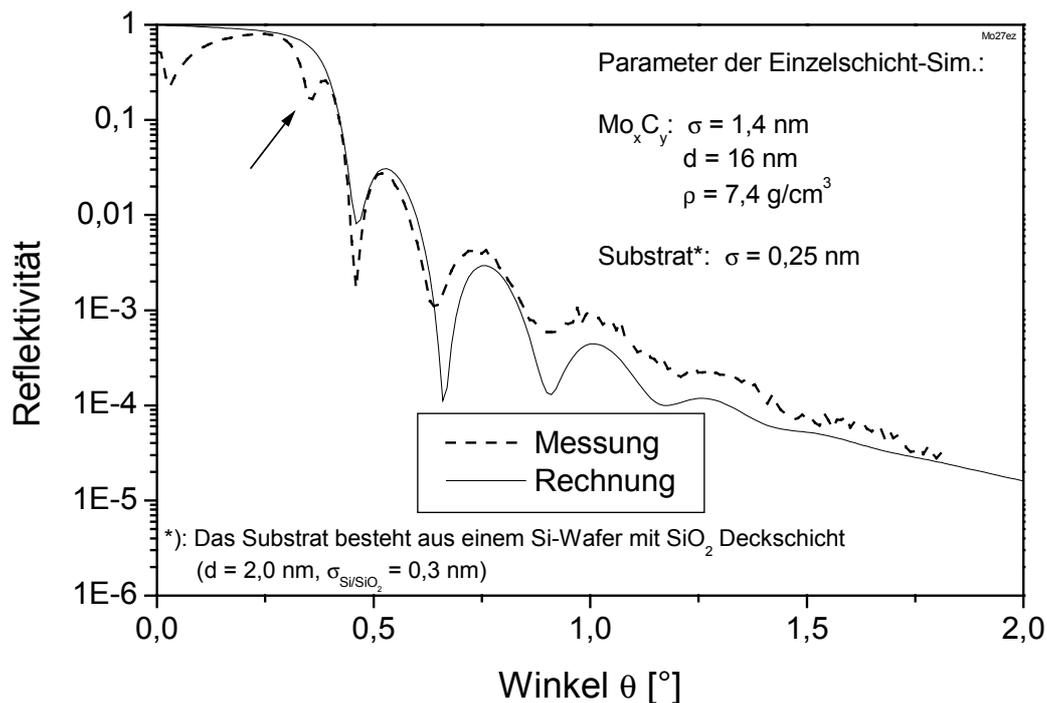


Abb. 18: Simulation einer mit MOCVD hergestellten Mo_xC_y -Schicht. Die mit dem Pfeil markierte Stelle zeigt die wesentliche Nichtübereinstimmung.

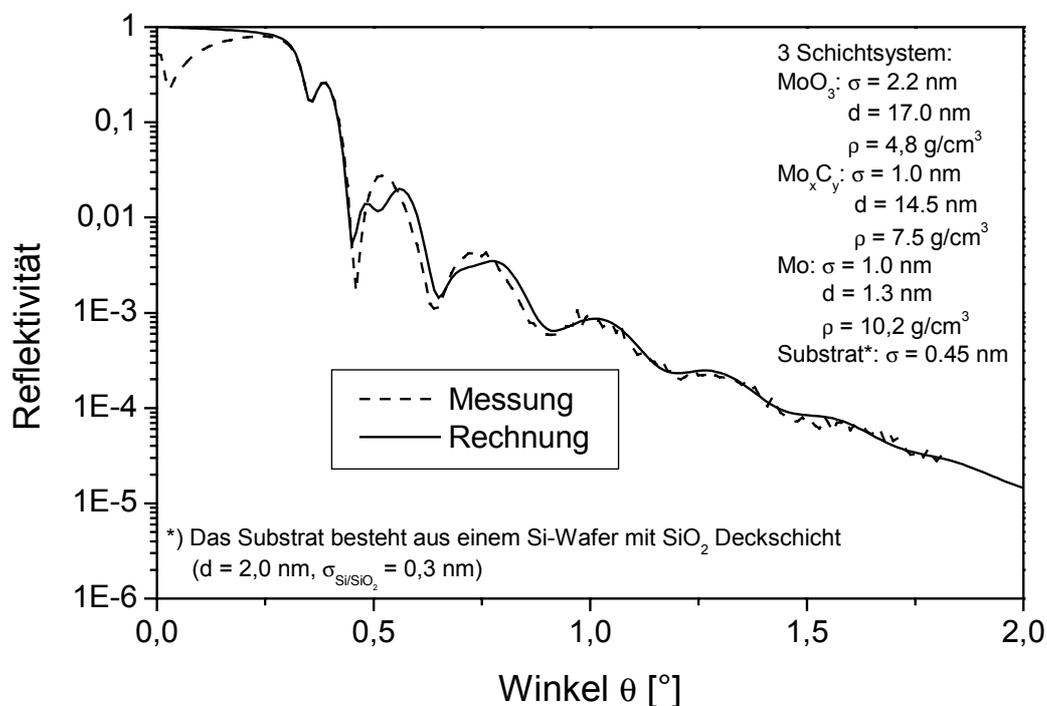


Abb. 19: Simulation der Probe aus Abb. 18 mit einem aus drei Schichten bestehenden Modell

Abb. 19 zeigt die gleiche GIXRR Messung zusammen mit einer Modellrechnung, die auf einem Dreischichtsystem basiert. Dieses Modell zeigt über fast alle Bereiche des Spektrums eine deutlich bessere Übereinstimmung. Die mittlere Schicht des Dreischichtmodells entspricht in ihrer Dicke und Dichte weitgehend der Einzelschicht von Abb. 18. Zusätzlich beinhaltet das Dreischichtmodell eine obere Schicht mit 17 nm Dicke und einer verringerten Dichte von $4,8 \text{ g/cm}^3$ (mittlere Schicht $d = 14,5 \text{ nm}$, $\rho = 7,5 \text{ g/cm}^3$). Diese Schicht ist dadurch entstanden, dass während der Schichtdeposition die Abscheidungsparameter geändert wurden. Nur die Annahme dieser zusätzlichen Schicht mit verminderter Dichte gestattet eine gute Beschreibung der Reflektivität an der Totalreflektionskante bei $0,3^\circ$.

Die in Abb. 19 ebenfalls eingefügte untere Schicht mit hoher Dichte und geringer Dicke sorgt für eine Anhebung der Reflektivität bei größeren Winkeln (ab etwa $0,7^\circ$). Sie beruht auf einem Einschalteffekt zu Beginn der Deposition.

Der verbleibende Unterschied zwischen GIXRR Messung und Rechnung bei $0,5^\circ$ rührt wahrscheinlich von einer unzureichenden Beschreibung des Überganges der mittleren auf die obere Schicht oder einem Dichtegradienten in der oberen Schicht her. Die Gesamtdicke des Dreischichtsystems (ca. 33 nm) stimmt überein mit der Dicke, die von der in-situ Schichtdickenkontrolle [146] her zu erwarten ist.

Die hier gezeigte, tatsächlich aus mehreren Schichten bestehende Probe zeigt ein Spektrum, das sehr stark an das einer Einzelschicht erinnert. Die kleine zusätzliche Oszillation bei $0,3^\circ$ liefert den Hinweis, dass es sich bei der untersuchten Probe nicht um eine homogene Einzelschicht handeln kann.

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass es wichtig ist, nicht nur die Abweichung, gemessen durch R^2 , zu minimieren, sondern in erster Linie zu erkennen, ob das Schichtmodell prinzipiell richtig ist. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit nicht nur die aus den GIXRR Messungen ermittelten Parameter gezeigt, sondern auch die zugehörigen Kurven.

Fitten

Wenn ein geeignetes Modell gefunden ist, werden dessen Parameter bestimmt, indem die Abweichungen zwischen Messspektrum und Rechnung sinnvoll minimiert werden. Dies kann durch Fitprozeduren geschehen, die versuchen, R^2 zu minimieren, indem sie die Parameter des Modells verändern. In diesem Zusammenhang wird R^2 auch als Kostenfunktion bezeichnet [138].

Numerisches Fitten

IMD bietet dafür zwei Fitprozeduren, die auf dem von Marquardt eingeführtem Algorithmus basieren [147][148]. Dieser Algorithmus verfolgt das Ziel, im Parameterraum die Richtung des stärksten Abfalls zu bestimmen und sich im Parameterraum in diese Richtung zu bewegen [149]. Der Parameterraum wird aufgespannt durch die einzelnen Schichten mit ihren Eigenschaften hinsichtlich chemischer Zusammensetzung, Schichtdicke und Rauigkeit/Diffusivität. Der Einfluss der optischen Konstanten der Materialien im harten Röntgenbereich bei Cu-K_a Strahlung kann für viele Materialien durch ihre Materialdichte ρ parametrisiert werden [49].

Für das Beispiel in Abb. 19 erhält man so etwa 10 Parameter: 3 Schichten jeweils mit ρ , d und σ und die Rauigkeit der Grenzfläche Substrat/Schicht (die Dicke der nativen Oxidschicht des Wafers sowie die Rauigkeit der Grenzfläche Si/SiO₂ bleiben fest, s. Fußnote S. 31). Mit IMD können maximal 8 Parameter gleichzeitig gefittet werden. Um die Parameteranzahl möglichst klein zu halten, sollten bekannte Werte festgehalten werden. So ist z.B. häufig die Substratrauigkeit bekannt. Es muss aber bedacht werden, dass die nach dem Aufbringen der Schicht entstandene Grenzfläche Substrat/Schicht nicht die gleiche Rauigkeit haben muss wie die zuvor existente Grenzfläche Substrat/Vakuum. Die richtige Auswahl der zu fittenden Parameter ist deshalb schwierig.

Das größte Problem beim Fitprozess stellen aber die lokalen Minima von R^2 dar. Fitalgorithmen vom Marquard Typ [147][148], wie sie allgemein verwandt werden, bleiben, abhängig von den Ausgangsparametern, häufig in lokalen Minima der Übereinstimmung stecken [150]. Dies wird um so wahrscheinlicher, je weiter die Ausgangsparameter von den wirklichen Werten entfernt sind und je größer die Anzahl der Parameter ist [138]. Die Beschränkung auf maximal 8 zu fittende Parameter stellt deshalb in der Praxis keine Einschränkung dar.

Für das in Abb. 18/19 dargestellte Beispiel führt die Anwendung eines Marquardt Fitalgorithmus im allgemeinen nicht in das globale Minimum von R^2 . Dies illustriert Abb. 20. Dargestellt sind die Reflexionskurve mit den Ausgangsparametern, bei dem der Fit startete,

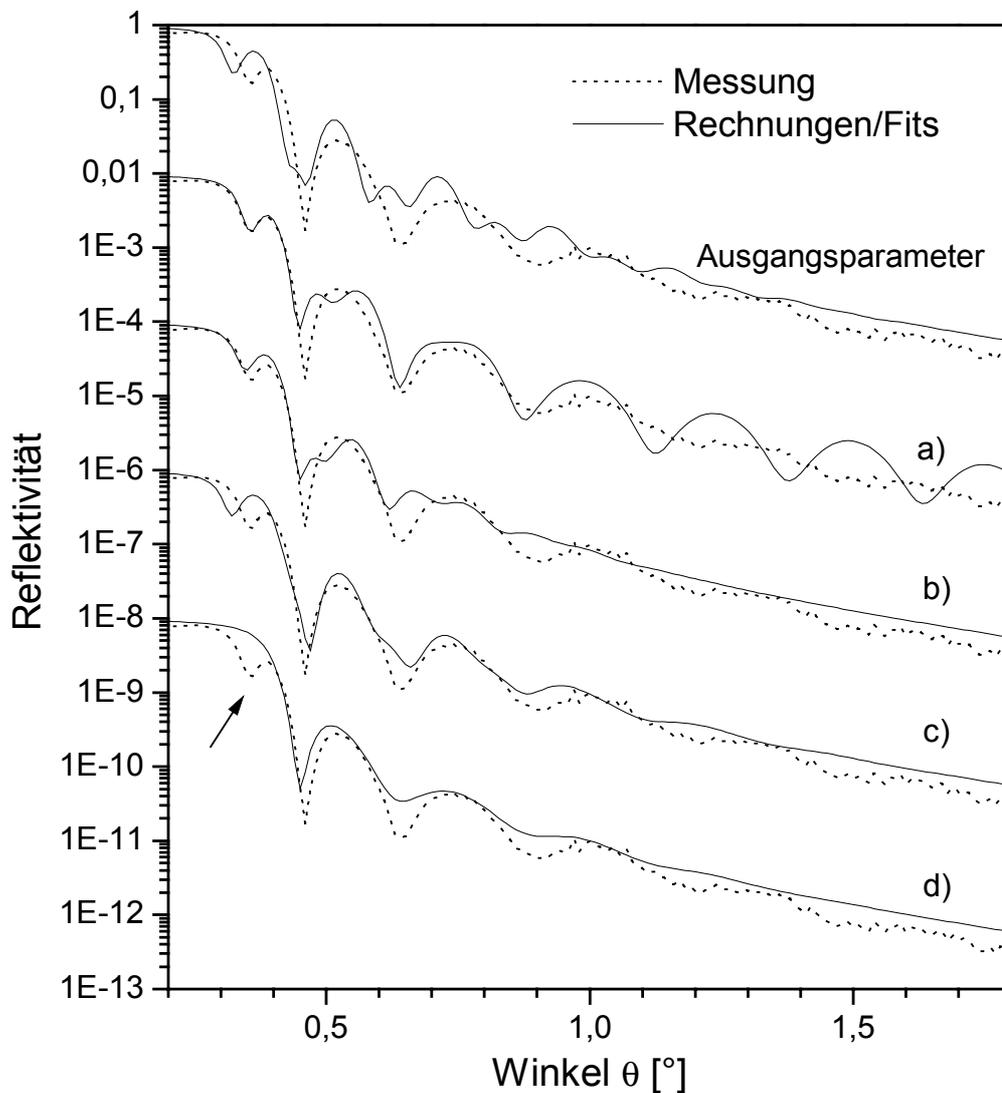


Abb. 20: Vergleich von Fitergebnissen der Levenberg-Marquard Implementierung in IMD am Beispiel der Probe aus Abb. 19. Die Parameter sind in Tab. 3 aufgeführt. Das oberste Spektrenpaar zeigt die Messung (gepunktet) mit dem Spektrum, wie es sich aus den Ausgangsparametern ergibt. a) Ergebnis ohne statistische Gewichtung, auf linearer Skala, b) auf logarithmischer Skala, mit statistischer Wichtung, c) auf logarithmischer Skala ohne Wichtung, d) wie b), aber mit einem anderen Ausgangswert für die Dicke der obersten Schicht (4 nm statt 20 nm)

sowie die Ergebnisse verschiedener mit IMD durchgeführter Fits. Dazu wurde die Levenberg-Marquard Implementierung (MINPACK-1)[148] genutzt. Die Parameter aller Rechnungen sind in Tab. 3 dargestellt. Die Ausgangsparameter liegen in diesem Beispiel bereits recht nahe an den in Abb. 19 gezeigten Einstellungen und damit an der Wirklichkeit. Je nachdem, ob die Kostenfunktion („ R^2 “) auf logarithmischer Basis (b, c, d) und mit statistischer Gewichtung (b, d) gerechnet wird oder nicht, ergeben sich deutlich unterschiedliche Spektren und Parameter. In a) wurde ohne Gewichtung und auf einer absoluten statt einer logarithmischen Skala gerechnet. Bereiche des Spektrums mit geringer Intensität tragen deshalb kaum noch zur Kostenfunktion bei. Dadurch ergibt sich eine gute Übereinstimmung bei kleinen Winkeln und eine sehr schlechte Übereinstimmung bei größeren. In b) mit statistischer Gewichtung und auf logarithmischer Skala ist die Übereinstimmung etwa gleichgut über das gesamte Spektrum. In c) ohne statistische Gewichtung werden die Bereiche unter 0.5° nur noch sehr schwach gewichtet. Man erkennt den Einfluss der gewählten Kostenfunktion auf das resultierende Spektrum. In dieser Arbeit wird mit statistischer Gewichtung und auf logarithmischer Skala gefittet, wenn nicht anders vermerkt.

Fall d) entspricht b), es wurde aber ein Ausgangsparameter verändert. Dadurch bleibt dieser Fit in einem lokalen Minimum stecken und führt zu deutlich abweichenden Ergebnissen. So

	<i>Abb. 19 (manuell)</i>	<i>Ausgangs- parameter</i>	<i>a)</i>	<i>b)</i>	<i>c)</i>	<i>d)</i>	<i>Genet. Algor.</i>
<i>Dichte (g/cm³) 1. Schicht</i>	4.8	4.0	4.8	4.5	3.9	3.0	4.3
<i>Dicke (nm) 1. Schicht</i>	17.0	20.0	16.8	17.7	20.3	3.4	15.1
<i>σ (nm) 1. Schicht</i>	2.2	1.4	2.0	2.0 ^{*1)}	2.0 ^{*1)}	2.0 ^{*1)}	2.0 ^{*1)}
<i>Dichte (g/cm³) 2. Schicht</i>	7.5	7.5	7.5	8.0	7.8	7.5	8.0
<i>Dicke (nm) 2. Schicht</i>	14.5	16.0	15.5	15.9	15.7	15.5	16.0
<i>σ (nm) 2. Schicht</i>	1.0	1.4	0.3	2.0	1.4	1.6	1.5
<i>Dicke (nm) 3. Schicht</i>	1.3	2.0	1.3	1.5	1.4	1.2	1.0
<i>σ (nm) 3. Schicht</i>	1.0	1.4	2.2	1.8	1.7	1.6	1.1
<i>R^2</i>	19	342	*2)	79	*2)	85	11

Tabelle 3: Die sich aus Abb. 19, 20 a) - d) und 21 ergebenden Parameter im Überblick.

*1) σ war auf höchstens 2,0 nm beschränkt

*2) Werte sind nicht vergleichbar, weil für R^2 eine andere Funktion zugrunde liegt

ergibt sich z.B. für die Dicke der obersten Schicht nur noch ein Wert von 3,4 nm gegenüber 16,8 – 20,3 nm in allen anderen Fällen. Trotz der gravierenden Abweichungen vergrößert sich der Wert für R^2 nur leicht von 79 in b) auf 85 in d). Das in Abb. 19 gezeigte, „von Hand“, ermittelte Spektrum erreicht dagegen einen R^2 Wert von 19.

Eine deutliche Verbesserung beim Auffinden des globalen Minimums der Kostenfunktion versprechen neuartige Prozeduren, die auf sog. genetischen Algorithmen basieren [150][151]. Eine Implementierung eines solchen genetischen Fitalgorithmus konnte in einer Probeversion des Programms „REFS Mercury“ [152] getestet werden. Ergebnisse sind in Tab. 3 (rechte Spalte) und Abb. 21 dargestellt. Als Ausgangsparameter dienten die Werte von d). Im Gegensatz zum Levenberg-Marquardt Algorithmus wird das Spektrum hier prinzipiell richtig angefitet.

Der Wert für R^2 beträgt 11. Auch unter weiteren, noch stärker abweichenden Startbedingungen findet dieses Programm zu den dargestellten Parametern. Da es nur die Reflektivität von Systemen aus maximal 8 Schichten rechnen kann und keine Gruppierungen zulässt, eignet es sich nicht für die Berechnung von Multischichten. Auch der sonstige Funktionsumfang ist im Vergleich zu IMD kleiner.

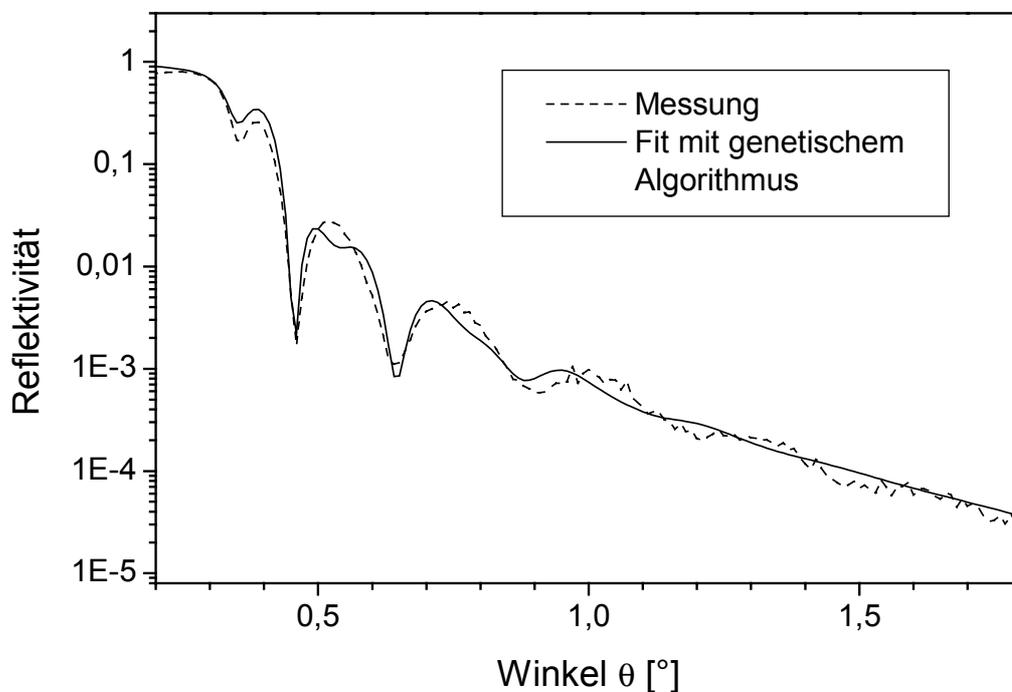


Abb. 21: Ergebnis eines Fits mit einem sog. genetischen Algorithmus, ausgehend von den Startbedingungen von Abb. 20 d).

Die Beispiele zeigen, dass ein numerisches Anpassen von GIXRR Spektren mit verschiedenen Problemen behaftet ist:

- Fitten kann nur dann korrekte Ergebnisse liefern, wenn das zugrunde liegende Modell prinzipiell richtig ist. Es muss die korrekte Zahl an Schichten aufweisen und die Werte der festen Parameter, wie z.B. die der Substratrauhigkeit, müssen richtig sein. Die Probe darf keinen lateralen Dickengradienten aufweisen.
- Fitten liefert nur gute Ergebnisse, wenn die Ausgangsparameter genügend nah an den tatsächlichen Werten liegen, weil andernfalls nicht das globale Minimum der Kostenfunktion erreicht wird. Fitprozeduren auf der Basis genetischer Algorithmen können dieses Problem lösen, waren aber zum Zeitpunkt dieser Arbeit nur so eingeschränkt verfügbar, dass sie nur zu Testzwecken eingesetzt werden konnten.
- Die Wahl der Kostenfunktion hat großen Einfluss auf die Optimierung und damit auch auf die ermittelten Parameter, weil die Parameter unterschiedlich starken Einfluss auf die Gestalt der verschiedenen Bereiche eines GIXRR Spektrums haben.

Fitten nach physikalischen Gesichtspunkten

Aufgrund der im vorigen Abschnitt geschilderten Probleme ist es häufig nicht sinnvoll oder nicht möglich, mit Hilfe numerischer Algorithmen zu fitten. In solchen Fällen muss die Rechnung manuell an das gemessene Spektrum angepasst werden im Rahmen eines „try and error“ Prozesses. In der vorliegenden Arbeit treten die Probleme mit automatischen Fitten vor allem bei der Analyse der MOCVD Einzel- und Multischichten auf. Zurückzuführen ist das auf folgende Sachverhalte:

- Die Schichten weisen einen lateralen Dickengradienten auf, so dass das den Rechnungen zugrundeliegende Modell nicht korrekt ist.
- Die Dichte innerhalb einer Schicht variiert in vertikaler Richtung. Für eine korrekte Wiedergabe im Modell muss diese Schicht in viele Schichten unterschiedlicher Dichte zerlegt werden. Dies ist zwar prinzipiell möglich, aber ab einer gewissen Anzahl von Schichten, etwa mehr als drei, zu aufwendig.
- Die besondere Bedeutung der Bragg-Peaks einer Multischicht kann durch die zur Verfügung stehenden Kostenfunktionen nicht adäquat berücksichtigt werden.
- Die MOCVD –Multischichten weisen vertikale Schichtdickenfluktuationen auf. In Kap 3.5 wird näher auf Schichtdickenfluktuationen eingegangen.

Das manuelle Anpassen der Spektren erfordert die Kenntnis, wie die einzelnen Parameter des Modells sein Spektrum beeinflussen. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist aber auch hilfreich bei der Beurteilung der in dieser Arbeit gezeigten Spektren. Folgende Grundsätze liegen dem manuellen Anpassen zugrunde:

Einzelheiten:

- Dichte ρ : Die Dichte wird durch die Kante des Totalreflexionsabfalls bestimmt. Sie schiebt bei höheren Dichten zu größeren Winkeln. Außerdem vergrößert sie die Amplitude der Oszillationen und hat Einfluss auf den Intensitätsabfall bei größeren Winkeln (ab etwa $1,5^\circ$). In der Regel kann sie auf $\pm 2\%$ genau angegeben werden, wenn sie deutlich größer (etwa ab Faktor 1,5) ist als die Dichte des Substrates.
- Schichtdicke: Die Dicke kann anhand der Periodenlänge der Oszillationen bestimmt werden. Wenn der Unterschied der Dichten groß genug ist und die Dicke etwa zwischen 1,5 und 60 nm liegt, beträgt die Genauigkeit etwa $\pm 1\%$ oberhalb von 10 nm Dicke und ca. 1Å darunter. Üblicherweise ist die Dicke die am einfachsten und genauesten zu bestimmende Größe. Bei Dicken $> 80\text{ nm}$ wird die Wellenlänge der Amplituden allerdings so klein, dass diese nicht mehr vom Cu-K_α Reflektometer aufgelöst werden können. Bei sehr kleinen Dicken (unterhalb 1,5 nm) werden die Oszillationen hingegen so langwellig, dass sie trotz des Dynamikbereichs der Messung von fast 6 Größenordnungen nicht mehr detektiert werden können.
- σ (Rauhigkeit/Diffusivität): σ äußert sich in einer Dämpfung der Amplitude der Oszillationen bei größeren Winkeln. Außerdem beeinflusst es den Intensitätsabfall bei größeren Winkeln. Bei nahezu idealen Systemen beträgt die Unsicherheit in der Rauhigkeit nicht mehr als 5 % vom Wert. Die Genauigkeit ist aber deutlich stärker als bei den beiden anderen Größen davon abhängig, ob die hergestellte Schicht dem Modellsystem entspricht (z.B. keinen lateralen Dickengradienten aufweist) oder nicht. Diese Angabe ist deshalb teilweise kritisch und es wird in solchen Fällen explizit ein Fehler für die jeweilige Probe angegeben.

Zu beachten ist außerdem, dass bei großen Rauigkeiten (etwa ab $\sigma > 1\text{ nm}$) immer mehr Strahlung nicht spekulär gestreut wird. Damit gilt die Erhaltungsgleichung (Gl. 2.18) nicht mehr und die Berechnung ist nicht mehr exakt. Werden in dieser Arbeit trotzdem große Werte für die Rauhigkeit angegeben, sind sie als Ergebnis der GIXRR Rechnungen zu sehen. Die tatsächliche Rauhigkeit oder der Aufbau der Grenzfläche kann dann deutlich vom Ergebnis bzw. Modell abweichen.

Ein weiteres prinzipielles Problem besteht darin, dass die Rauigkeit kein Skalar ist, sondern charakterisiert wird durch einen funktionellen Zusammenhang, der die Verteilung über einen weiten Frequenzbereich (Power Spectral Density PSD) angibt [60],[153],[154]. Verschiedene Messverfahren wie GIXRR, AFM und Reflektometrie bei 13 nm detektieren unterschiedliche Ausschnitte aus diesem Frequenzbereich. Deshalb können die mit verschiedenen Methoden ermittelten Werte für den Rauigkeitsparameter σ einer Probe i. a. voneinander abweichen. (Fehler-)angaben für σ in dieser Arbeit sind deshalb nur für die jeweilige Methode gültig.

Periodische Multschichten:

Zur besseren Veranschaulichung ist in Abb. 22 ein typisches, gemessenes GIXRR Spektrum einer 12 periodigen PVD Mo/Si Multischicht dargestellt. Die Besonderheit periodischer Multschichten liegt im Auftreten ausgeprägter Maxima, den sog. Bragg-Peaks, bei denen die Bragg Bedingung (Gl. 2.19) in 1., 2., 3. usw. Ordnung erfüllt ist. Die kleinen Oszillationen zwischen diesen Bragg-Peaks werden Kiessig-Oszillationen genannt [155][156].

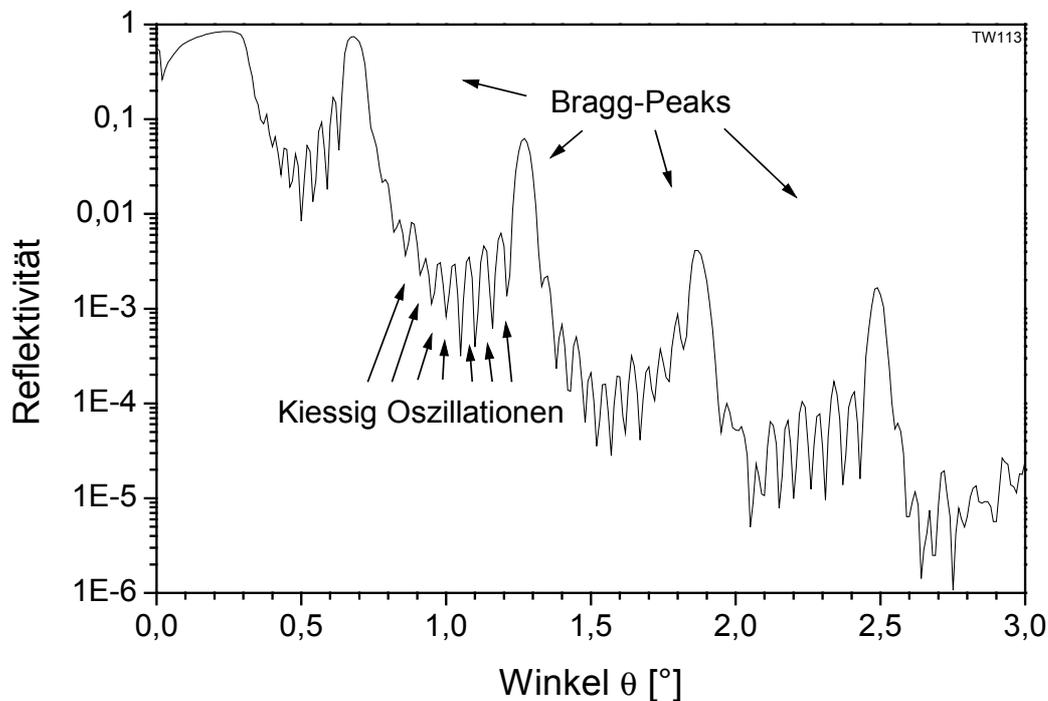


Abb. 22: Gemessenes GIXRR Spektrum einer 12 periodigen PVD Mo/Si Multischicht

- Durchschnittliche Dichte: Die Lage der Totalreflexionskante sagt in erster Linie etwas über die Dichte der obersten Schicht aus. Je nach Schichtdicken und –dichten tragen auch darunter liegende Schichten noch zur Lage der Kante bei. Die jeweiligen durchschnittlichen Dichten des Spacer- und des Absorbermaterials, insbesondere der zweitobersten Schicht, ist aber nur mit Hilfe von zusätzlichen Angaben, vor allem über das Verhältnis von Spacer- zu Absorberschichtdicke (s. u. unter Γ -Faktor) zu bestimmen. Tatsächlich wird in der Praxis häufig der umgekehrte Weg beschritten; die Spacer- und Absorberdichte werden als bekannt angenommen, um so das Schichtdickenverhältnis zu bestimmen. Bei den hier untersuchten MOCVD Multischichten sind die Spacer- und Absorberdichte normalerweise nicht bekannt (vgl. z.B. Kap. 5.2.5), was die Analyse erschwert.
- Periodendicke d : Die vertikal gemittelte Periodendicke wird anhand der Winkelposition der Bragg-Peaks bestimmt. Bei hinreichend guter Periodizität und hoher Schichtanzahl sind die möglichen Abweichungen kleiner $\pm 0,5 \%$ bei 7 nm Periodendicke. Bei den hier untersuchten MOCVD Multischichten ist der Fehler in der Bestimmung der durchschnittlichen Periodendicke grundsätzlich deutlich kleiner als die einzelnen, tatsächlichen Schichtdickenfluktuationen.
- σ (Rauhigkeit/Diffusivität): σ beeinflusst in erster Linie die Höhe der Bragg-Peaks, und zwar um so stärker, je höher deren Ordnung ist. Bilden sich an der Grenzfläche zwischen Spacer und Absorber durch Diffusion dünne Zwischenschichten und werden diese nicht durch zusätzliche Schichten im Modell beschrieben, so führt dies zu einem höheren Wert von σ . Geht man davon aus, dass das den Rechnungen zugrundeliegende Schichtmodell korrekt ist, so beträgt die Unsicherheit bei Werten von $\sigma > 0,3$ nm etwa $\pm 5 \%$. Je stärker die tatsächliche Multischicht hinsichtlich Schichtdickenfluktuationen und Zwischenschichtbildung vom Ideal abweicht, um so schwieriger bzw. ungenauer wird die Bestimmung von σ . Für Werte von $\sigma < 0,3$ nm zeigt sich der Einfluss auf die Bragg Peaks erst bei hohen (>4) Ordnungen, so dass auch hier eine Bestimmung immer schwieriger wird oder sich nur eine Obergrenze für σ angeben lässt. Wie schon bei den Einzelschichten, so muss auch hier aufgrund der Frequenzverteilung der Rauhigkeit die für den Cu- K_α Wellenlängenbereich ermittelte Rauhigkeit σ nicht mit der im weichen Röntgenbereich übereinstimmen.
- Γ -Faktor: Das Verhältnis der Absorberschichtdicke zur Periodendicke (Γ -Faktor) beeinflusst das Verhältnis der Höhen der Bragg-Peaks zueinander und die Lage der Totalreflexionskante. Bei bestimmten, ganzzahligen Verhältnissen von Spacer- zu

Absorberdicke kommt es zur Auslöschung von Bragg-Peaks. Beträgt z.B. $\Gamma = 0,5$, so verschwinden alle geradzahligen Bragg-Ordnungen. Ist das Verhältnis nahezu erfüllt, so sind die entsprechenden Ordnungen stark verkleinert.

- Periodizität/Schichtdickenfluktuationen: Schichtdickenfluktuationen führen zu einer Dämpfung und Verbreiterung der höheren Ordnungen der Bragg-Maxima bis hin zu einer Aufspaltung. Das für eine periodische Multischicht regelmäßige Muster der Kiessig-Oszillationen wird gestört. In Kap. 3.5 wird ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren zur Bestimmung von Schichtdickenfluktuationen vorgestellt.
- Anzahl der Perioden: Die Anzahl der Perioden geht grundsätzlich als Annahme in die Rechnungen ein. Für einen hinreichend periodischen Stapel kann anhand der Anzahl der Kiessig-Oszillationen ($= n - 2$) auf die Periodenanzahl geschlossen werden.

3.1.3 Fehlerrechnung

Neben der Ermittlung eines besten bzw. wahrscheinlichsten Wertes für einen Parameter besteht ferner Interesse daran, die Schwankungsbreite zu bestimmen, innerhalb derer sich der tatsächliche Wert befindet. Wurden die verschiedenen Parameter des Modells durch numerisches Fitten bestimmt, wie oben beschrieben, so bietet die Software IMD die Möglichkeit, sog. Konfidenzintervalle zu berechnen, d.h. eine Schwankungsbreite, innerhalb derer sich der Parameter mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit befindet.

Die Methode der Konfidenzintervallgenerierung ist von Lampton et. al. [157][158] für Problemstellungen in der Röntgenastronomie entwickelt worden und in IMD implementiert. Das Minimum der Kostenfunktion R^2_{\min} und die zugehörigen Werte der Parameter seien bekannt. Dann werden für jede zu untersuchende Größe eine Reihe verschiedener, vom Bestwert abweichender Werte gewählt und für alle Punkte des so entstandenen Parameterraumes der Wert der Kostenfunktion ermittelt. Das Konfidenzintervall umfasst diejenigen Punkte des Parameterraumes, deren Kostenfunktion kleiner oder gleich eines Wertes $R^2 = R^2_{\min} + \Delta R_p^2(\alpha)$ sind. So lässt sich für den Wert jedes Parameters eine Spannweite berechnen, innerhalb derer der tatsächliche Wert mit der Wahrscheinlichkeit α liegt. Die Berechnung von $\Delta R_p^2(\alpha)$ ist in [155] beschrieben.

In IMD muss die Anzahl der zu untersuchenden Parameter q kleiner oder gleich der Anzahl der Fitparameter p sein. Wenn $q = p$ ist, werden alle Punkte des q -dimensionalen Parameterraumes berechnet. Zieht man das obige Beispiel heran mit 8 zu fittenden

Parametern und wählt pro Parameter 10 zu untersuchende Werte, müssen 10^8 Kombinationen berechnet werden. Weil ein solcher Raum zu groß ist und die Berechnung zu lange dauert (bei 1 s pro Punkt etwa 3 Jahre), ist dieses Verfahren nur sinnvoll, wenn es nur wenige variable Parameter gibt. Für das weiter oben verwandte Beispiel mit 8 variablen Parametern kann es praktisch nicht ausgeführt werden. Ist $q < p$, so werden die übrigen Parameter für jeden Punkt des q -dimensionalen Raumes vom Programm gefittet. Aufgrund der IMD zugrundeliegenden Fitalgorithmen beansprucht dies zwar deutlich weniger Rechenzeit, es tauchen aber wieder die oben geschilderten Probleme mit dem Auffinden des Minimums der Kostenfunktion auf (vgl. Kap. 3.1.4). Dies wiederum führt bei einem System mit (vielen) Parametern p zu nicht konsistenten Ergebnissen. Nicht konsistent bedeutet, dass die Auswahl der Parameter q entscheidenden Einfluss auf die ermittelte Schwankungsbreite eines gewählten Parameters hat. Führt man z.B. zwei Konfidenzanalysen mit zwei verschiedenen Sätzen gewählter Parameter durch, so erhält man für einen Parameter, der sich in beiden Sätzen befindet, u. U. stark abweichende Werte ($>$ Faktor 10) für die mögliche Schwankungsbreite der gleichen Größe. Deshalb ist die Bestimmung von Konfidenzintervallen in einem großen Parameterraum zwar rechnerisch möglich, die ermittelten Schwankungsbreiten haben aber keine Aussagekraft.

Es bleibt dann nur die Möglichkeit, die Anzahl der Parameter p einzuschränken, d.h. einige Parameter fest zu lassen. Das ermöglicht die Angabe von Schwankungsbreiten für die verbleibenden Parameter unter der Prämisse, dass die Annahmen über die festen Größen korrekt sind. Das setzt die Kenntnis voraus, welche Parameter eines Modells welchen Einfluss auf die Kurve haben. Dabei sollte es sich um Größen handeln, bei denen Abweichungen zwischen Annahme und Wirklichkeit die übrigen Größen kaum beeinflussen, weil sie nur bestimmte Bereiche eines GIXRR-Spektrums beeinflussen oder nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf das Spektrum haben.

3.2 At-wavelength Reflektometrie

Unter "at-wavelength" Reflektometrie versteht man Reflektivitätsmessungen an Multischichten mit weicher Röntgenstrahlung unter nicht streifenden Einfallswinkeln ($< 60^\circ$ zur Normalen) in der Nähe der maximalen Reflektivität. So kann die Eignung der Proben als Spiegel für weiche Röntgenstrahlung direkt gemessen werden. Dabei interessieren in erster Linie die Reflektivität im Maximum der Reflektivitätskurve (im folgenden Peakreflektivität genannt) sowie die Lage des Maximums (Peakwellenlänge).

Wie schon bei den GIXRR Spektren kann auch hier die Reflektivitätskurve anhand eines Strukturmodells berechnet werden. Für den Wellenlängenbereich der weichen Röntgenstrahlung gelten die gleichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten, wie sie in Kap. 2.1 beschrieben sind. Allerdings ist der komplexe Brechungsindex n hier stark vom Material abhängig (vgl. Abb. 5, 6), so dass die chemische Zusammensetzung, im Gegensatz zu den GIXRR Spektren, eine entscheidende Rolle spielt.

Bei Messungen wird üblicherweise die Reflektivität über der Wellenlänge gemessen. Die Erzeugung der dafür notwendigen, durchstimmbaren weichen Röntgenstrahlung stellt den begrenzenden Faktor für solche Messungen dar. Als Lichtquellen werden laserinduzierte Plasmalichtquellen und vermehrt Synchrotronstrahlungsquellen wie BESSY II genutzt [131],[159]-[161]. Plasmalichtquellen bieten den Vorteil guter Verfügbarkeit, weil sie im Labor aufgebaut werden können. Hohe Messgenauigkeiten (z.B. Peakreflektivität besser 0,5 % absolut) hingegen sind nur mit Synchrotronstrahlungsquellen zu erhalten [162]-[164].

3.2.1 Aufbau des Reflektometers mit laserinduzierter

Plasmalichtquelle

Die Plasmalichtquelle mit Reflektometer wurde im Rahmen mehrerer Diplom- und Doktorarbeiten an der Universität Bielefeld erstellt [127]-[130]. In dieser Arbeit wurde der Aufbau einer I_0 Kontrolle (die Messung der auf die Probe einfallenden Intensität) getestet. Der schematische Gesamtaufbau ist in Abb. 23 dargestellt. Zur Plasmaerzeugung wird ein Nd:YAG Lasersystem der Firma Spectra Physics (Model GCR 4) eingesetzt. Der Laser arbeitet im infraroten Spektralbereich bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Der Oszillator wird mit einer Repetitionsrate von 10 Hz getriggert. Eine Pockelszelle arbeitet als Güteschalter („Q-Switch“), der die Oszillatorbedingung verschlechtert, bis er im Augenblick maximaler Inversion schaltet. So lassen sich kurze Pulse von etwa 8 ns Länge (Halbwertsbreite) erzeugen [165]. Die Pulsenergie beträgt typisch 0,3 J, bei eingeschalteter

Verstärkerstufe lassen sich maximal 1,1 J pro Puls erzielen. Die Schwankungen der Pulsenergie werden in [165] mit 4% angegeben. Der Laser befindet sich ca. 3,5 m von der Umlenkoptik entfernt, um zu vermeiden, dass Rückreflexe die Laseroptiken beschädigen. Über einen Umlenkspiegel wird der Laserstrahl auf eine aus zwei Linsen bestehende Fokussieroptik gelenkt. Der Fokus hat einen Durchmesser von ca. 40 μm [130], womit Leistungsdichten von bis zu $1.3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ erreicht werden können. Der Durchmesser des sich ausbildenden Plasmas beträgt etwa 100 μm [166], je nach Pulsleistung.

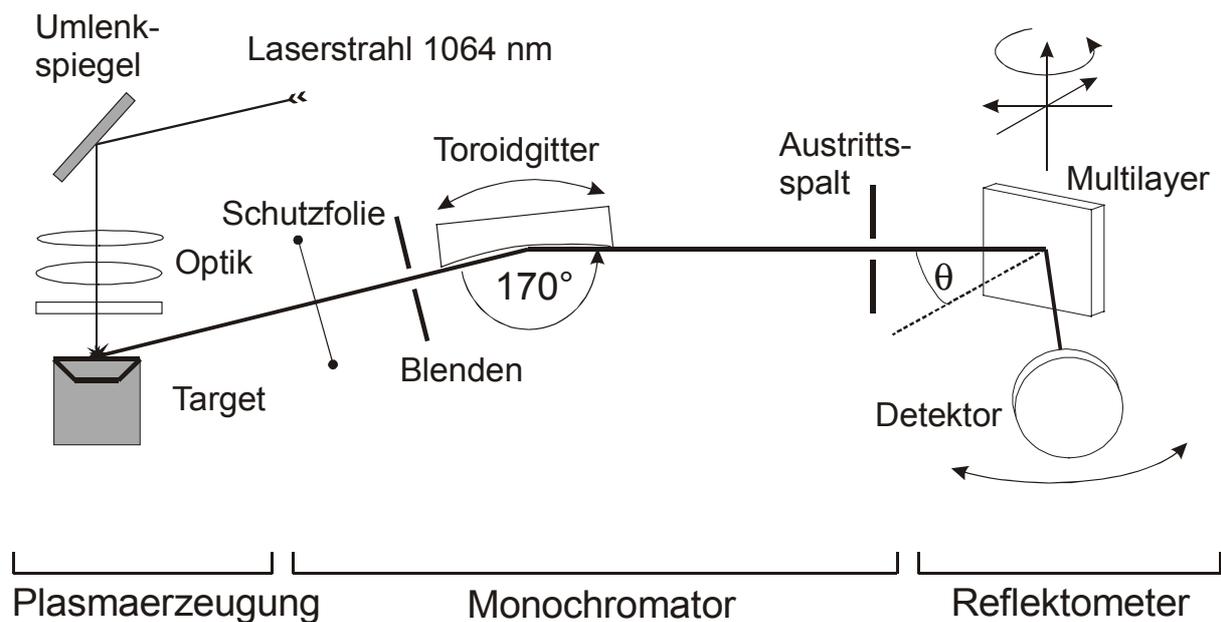


Abb. 23: Schematische Darstellung des Aufbaus der laserinduzierten Plasmalichtquelle mit Röntgenreflektometer.

Als Targetmaterialien können sowohl feste als auch flüssige, niedrigschmelzende Materialien eingesetzt werden. Feste Materialien, z.B. Wolfram, haben die Form einer Scheibe und werden rotiert. Durch den Laserbeschuss bildet sich so eine kreisförmige Rille im Target, die nach einigen Minuten Beschuss (je nach Material und Laserleistung) zu einer Abschattung und damit Verkleinerung der seitlich abgestrahlten Röntgenstrahlung des Plasma führt. Durch den Einsatz niedrig schmelzender, geheizter und deshalb flüssiger Legierungen lässt sich dieses Problem umgehen, so dass man eine bessere Langzeitstabilität erreicht [129].

Unter einem Winkel von 10° zur Targetoberfläche wird die Strahlung zum Monochromator ausgefädelt. Zum Schutz des Monochromators vor Debris befindet sich eine ca. 150 nm dicke Polymerfolie im Strahlengang. Während im Plasmarezipienten ein Betriebsdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar herrscht, ist der Monochromator im Betrieb bis auf etwa $7 \cdot 10^{-10}$ mbar evakuiert. Die

Monochromatisierung und Selektierung der Strahlung erfolgt mit Hilfe eines Toroidgitters [167]. Das holographisch belichtete, ionengeätzte Laminargitter mit 20 nm Goldbeschichtung weist eine Gitterstrichdichte von 1000 Strichen pro mm auf. Die beste Wellenlängenauflösung von 300 wird bei 4 nm Wellenlänge erreicht [168]. Da der Monochromator auf den Wellenlängenbereich von 2 bis 12 nm ausgelegt ist [169], sinkt die Auflösung für den häufig benötigten Bereich bei 13 nm auf unter 40 [168]. Darauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. Der Winkel zwischen Eintritts- und Austrittsarm des Monochromators beträgt knapp 170° . Die Wellenlängenselektion erfolgt durch Verkippen des Gitters mittels eines Sinusarms, der von einem Schrittmotor mit Mikrometerschraube bewegt wird. Zur Messung wird das Gitter in erster Ordnung betrieben. Vor dem Toroidgitter sind horizontale und vertikale Blenden angebracht, mit denen der ausgeleuchtete Bereich des Gitters eingestellt und damit auch die Auflösung beeinflusst werden kann. Über den Austrittsarm und den im meridionalen Fokus liegenden Austrittsspalt trifft der Strahl auf die Probe. Diese ist auf einem 4-Achsen Manipulator (x-y-z- θ) angebracht. Die Messung des reflektierten Signals erfolgt über eine doppelte Multichannelplate (MCP). Dieser Detektor ist an einer Präzisionsdrehdurchführung befestigt und lässt sich so um die Probe drehen. Der minimale Auftreffwinkel der einfallenden Strahlung auf die Probe beträgt 8° , da bei noch kleineren Winkeln der Detektor den einfallenden Strahl abschattet. Anstelle der Channelplate wurde auch eine „Microsphereplate“ (MSP) [170] getestet und eingesetzt. Das Signal wird über Vorverstärker, Verstärker, Sample & Hold und einem A/D Wandler dem Messrechner zugeführt, der auch die Wellenlängenselektion steuert.

Zur Durchführung einer Messung werden Probe und Detektor in eine feste $\theta - 2\theta$ Anordnung gebracht und die Wellenlänge durchgefahren. Da noch kein geeignetes Verfahren gefunden wurde, die einfallende Strahlung I_0 simultan zu messen, wird zur I_0 Messung die Probe aus dem Strahlengang gefahren und der Detektor misst die Intensität des direkten Strahls, während das Wellenlängenintervall ein zweites Mal durchfahren wird. Durch Division beider Kurven und unter Berücksichtigung der jeweiligen Verstärkungen sowie des Untergrundes ergibt sich die eigentliche Reflektivitätskurve, mit I/I_0 aufgetragen über der Wellenlänge.

Die Versuche zur simultanen Messung von I und I_0 zum Aufbau einer I_0 Kontrolle sind im Anhang A dargestellt. Die dabei auftretenden Probleme hinsichtlich der Strahlgeometrie und Strahllagestabilität werden dort dargestellt und erläutert.

3.3 Sputter-Augerelektronenspektroskopie (SputterAES)

Augerelektronenspektroskopie wird zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Proben eingesetzt. Es ist ein oberflächensensitives Sekundärelektronenspektroskopieverfahren, das den Nachweis aller Elemente außer H und He erlaubt. Die Zuordnung der sog. Augerlinien zu den Elementen basiert auf der einzigartigen Elektronenkonfiguration jedes Elementes, deren Veränderung durch chemische Bindungen oder Ionisation geringer ist als die Unterschiede zwischen zwei benachbarten Elementen [171]. Um ein Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung zu erhalten, wird abwechselnd durch Sputtern eine dünne Schicht abgetragen (Größenordnung ein nm) und anschließend ein AES Spektrum aufgenommen. Die erreichbare Tiefenauflösung ist abhängig von der lateralen Homogenität des Sputterabtrags, von der Durchmischung an der Oberfläche und von der Größe der Anregungszone.

Ein Großteil der SputterAES Aufnahmen entstand an einem SputterAES System innerhalb der Arbeitsgruppe [172]. Dieses wurde im Rahmen einer Doktorarbeit aufgebaut [173]. Einige Tiefenprofile von Multischichten wurden an einem kommerziellen System einer anderen Arbeitsgruppe [174] angefertigt, weil es eine bessere Tiefenauflösung bieten konnte. Auf dieses System wird nicht näher eingegangen.

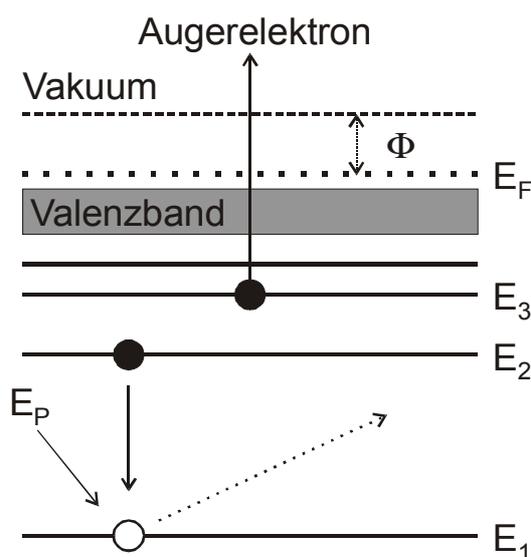


Abb. 24: Schematische Darstellung des Auger-Prozesses

3.3.1 Auger Prozess

Die Anregung des Augerprozesses erfolgt durch Ionisierung einer inneren Schale des Atoms. Dies kann durch Elektronenbeschuss oder Röntgenstrahlung erfolgen. Abb. 24 gibt einen Überblick der folgenden Prozesse. Das auf dem Niveau E_1 entstandene Loch wird durch ein Elektron vom Niveau E_2 aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energiedifferenz $E_1 - E_2$ kann ohne Strahlungsverluste auf ein Elektron des Niveaus E_3 übertragen werden. Dieses sogenannte Augerelektron verlässt das Atom mit einer spezifischen, elementtypischen kinetischen

Energie. Chemische Bindungen verursachen Änderungen in den Augerlinien sowohl hinsichtlich der energetischen Lage (chemical shift) als auch der Linienform [171][175].

Die Messgröße der Augerspektroskopie ist die Energieverteilung der Elektronen $N(E)$; genauer die Anzahl der aus der Probe austretenden, pro Zeiteinheit in den Analysator gelangenden Elektronen mit Energie zwischen E und $E+\Delta E$. Da dieses Signal, insbesondere bei Anregung des Augerprozesses durch Elektronen, auf einem hohen Untergrund von Sekundärelektronen liegt, wird das differenzierte Signal $d^2N(E)/dE^2$ ausgewertet.

3.3.2 Aufbau des SputterAES Systems

Eine genaue Beschreibung des Aufbaus des SputterAES findet sich in [176]. Hier werden nur die wichtigsten Komponenten erläutert. Das System ist in eine UHV Apparatur integriert und erreicht einen Basisdruck von $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Dadurch kann sichergestellt werden, dass während der Aufnahme eines Augerspektrums keine wesentliche Verschmutzung der Oberfläche (z.B. durch Adsorption von CO) stattfindet und die Messung verfälscht. Die Anregung der Augerprozesse geschieht mit Hilfe eines Elektronenstrahls, der senkrecht auf die Probe auftrifft und fokussiert ist (Abb. 25). Er wird vom CMA (Cylindrical Mirror Analyser) System bereitgestellt, das auch die Analyse der einfallenden Augerelektronen übernimmt. Das Sputtern der Probe zur Tiefenprofilierung geschieht mit Hilfe einer Ionenkanone, die unter einem Winkel von 11° streifend zur Oberfläche positioniert ist. Als

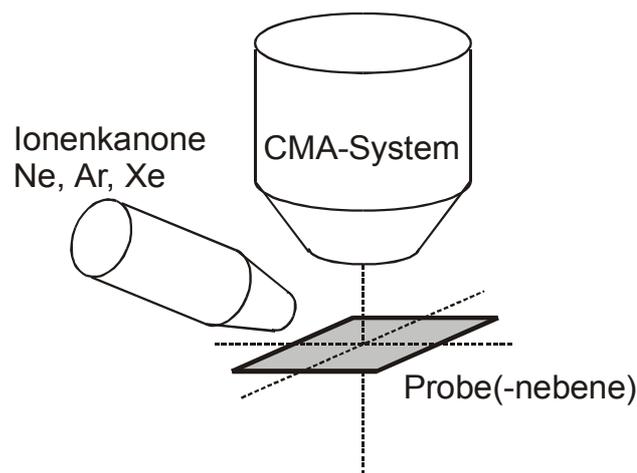


Abb. 25: Vereinfachte schematische Darstellung des Aufbaus der Probenregion des SputterAES. Probenschleuse, Greifstab, etc. sind nicht dargestellt.

Sputtergas kam Ar zum Einsatz. Die Probe wurde während des Sputterns nicht gedreht. Mit zunehmender Sputtertiefe lässt die Tiefenauflösung nach, da dann der Abtrag nicht mehr über eine genügend große Fläche lateral homogen ist.

3.3.3 Analyse der Spektren

Gemessen wird die Anzahl der Elektronen pro Energieintervall. Durch Differenzieren befreit man das Spektrum vom Untergrund an Sekundärelektronen. Die Augerelektronen erscheinen dann als Peaks. Abb. 26 zeigt dies am Beispiel einer Si Schicht. Die Auswertung der differenzierten Spektren geschieht durch einen Peakhöhenvergleich, wie in der Abbildung gekennzeichnet. Zur Ermittlung atomarer Konzentrationen werden diese Peakhöhen mit Hilfe der in [177] tabellierten atomaren Empfindlichkeitsfaktoren gewichtet. Die Empfindlichkeitsfaktoren von Verbindungen wie z.B. MoSi_2 oder MoO_3 ähneln denen der darin enthaltenen Atome, können aber je nach vorliegender Verbindung merkliche Abweichungen hinsichtlich Linienform und -lage (chemical shift) und der Größe des

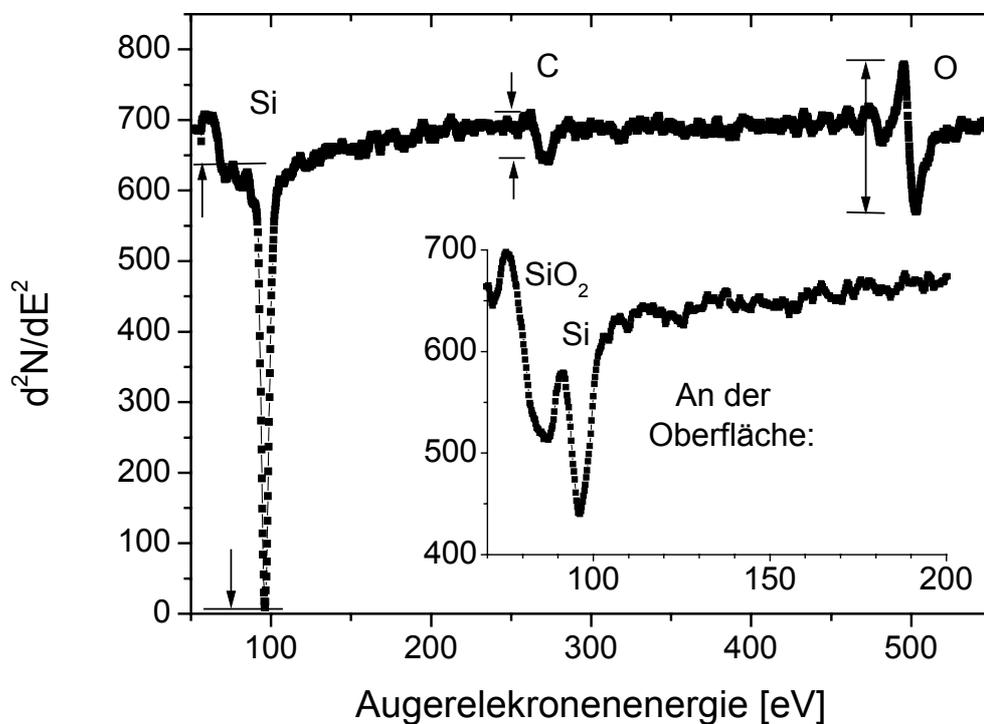


Abb. 26: SputterAES Spektrum in Abhängigkeit von der Augerelektronenenergie

Empfindlichkeitsfaktors aufweisen. Sehr deutlich werden diese Abweichungen zwischen reinem Si und SiO₂, wie der Einschub in Abb. 26 zeigt. Die mit atomaren Empfindlichkeitsfaktoren gerechneten Ergebnisse sind deshalb fehlerbehaftet. Da nur für wenige Verbindungen die Empfindlichkeitsfaktoren bekannt sind und bei MOCVD Proben häufig Mischungen verschiedener Verbindungen vorliegen, ist eine genauere Analyse nur in Fällen möglich, in denen die entsprechenden Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt wurden, z.B. für reines SiO₂. In Einzelfällen, bei Mischungen von Verbindungen, kann aufgrund der charakteristischen Linienform zumindest das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung in der Probe ermittelt werden.

3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die vorliegende Arbeit wurde hochauflösende Querschnittstransmissionselektronenmikroskopie (HR-XTEM: High-Resolution Cross-Sectional TEM) als weiteres Analyseverfahren eingesetzt. Im Folgenden wird dies nur mit TEM bezeichnet. Die Aufnahmen bieten, besonders im Gegensatz zu Röntgenreflektivitätsmessungen, eine sehr lokale Information (etwa 1µm²). Die ableitbaren Aussagen betreffen überwiegend die Struktur an der untersuchten Stelle der Probe: Rauigkeit, Frequenz der Rauigkeit (PSD), Kristallinität und Textur, Diffusion und Zwischenschichtbildung, Schichtdickenfehler, Defektdichte und Wachstumsverhalten an Defekten. Informationen über die chemische Zusammensetzung wurden nur mit Hilfe des Materialkontrastes gewonnen.

Wie SputterAES ist TEM ein zerstörendes Verfahren, so dass diese beiden Analysemethoden normalerweise erst nach den nicht zerstörenden Methoden durchgeführt werden. Neben der eigentlichen Mikroskopie nimmt die Präparation der Querschnitte einen breiten Raum ein. Die erreichbare Qualität und Aussagekraft der TEM Aufnahmen ist stark abhängig von der Qualität der präparierten Querschnitte. Es gilt sicherzustellen, dass durch die Präparation keine Artefakte entstehen und ein großer mikroskopierbarer Bereich des gedünnten Querschnitts (Dicke < 10 nm) entstanden ist.

3.4.1 Querschnittspräparation

Die Präparation orientiert sich an der Vorgehensweise, die von R. Alani et. al. [178][179] vorgeschlagen wurde. Die zur Präparation nötigen Geräte stammen zum Großteil von der Fa. Gatan. Abb. 27 gibt einen Überblick über die verschiedenen Arbeitsschritte. Darin wird angenommen, dass das zu untersuchende Schichtsystem auf einem Si-Wafer deponiert wurde, was für fast alle Proben der Fall ist.

Zunächst werden aus der Probe zwei ca. 5 x 5 mm große Stücke geschnitten, gereinigt und mit ihren Oberflächen aufeinandergeklebt („face to face“). Durch Aufkleben zweier weiterer Siliziumklötzchen („Dummies“) erreicht der so entstandene Block die nötige Dicke für die nachfolgenden Schritte. Als Kleber wird ein spezielles Epoxidharz verwendet [180]. Das Aushärten erfolgt durch Erwärmung in einem Ofen. Dessen Temperatur muss so niedrig sein, dass keine nachträglichen, temperaturinduzierten Veränderungen in der Probe auftreten [181]. Für die hier untersuchten Multischichten wurden Temperaturen $< 110\text{ °C}$ eingehalten. Aus dem entstandenen Klötzchen werden quer zu den Klebeflächen ca. 0,5 mm dicke Scheiben gesägt (je nach eingesetzter Säge). Die außen liegenden Scheiben werden nicht weiter verwandt, da in diesem Bereich mechanische Schädigungen der Probe nicht auszuschließen sind. Aus einer der mittleren Scheiben wird mit Hilfe eines Ultraschallkernschneiders eine Platte von ca. 3 mm Durchmesser ausgestanzt und nachfolgend von beiden Seiten bis auf eine Dicke von knapp 100 μm heruntergeschliffen und anschließend poliert. Dann wird mit Hilfe eines Schleifrades [182] mechanisch eine Mulde in die Platte gedünnt und anschließend poliert, so dass die Probendicke in der Mitte nur noch wenige μm beträgt. Im letzten Schritt wird mit Hilfe von Ionenstrahlen noch weiter gedünnt, bis die zu mikroskopierende Stelle nur noch wenige nm dick ist. Dieser letzte Schritt ist für die Qualität des Querschnittes kritisch. Das Ziel ist ein möglichst großer, nahezu gleichdünner Bereich von wenigen nm Dicke, der möglichst geringe Gefügeschädigungen durch die Präparation aufweist.

Das Ionendünnen geschieht mit Hilfe einer Ionenstrahlmühle [183] der Fa. Gatan. Die beiden Ar-Ionenstrahlen treffen unter einem streifenden Einfallswinkel von 4 ° auf die Ober und Unterseite der Probe. Diese wird gedreht und nur innerhalb eines Winkelbereichs von $\pm 30\text{ °}$ senkrecht zur Klebefuge wird gedünnt. Die Energie der eintreffenden Ionen wird dabei schrittweise von 4 keV (großer Abtrag) bis auf 1,5 keV (kleinste Gefügeschädigung) verringert. Bei 1,5 keV muss mindestens 10 min poliert werden, um den bei 2 keV Ionenenergie geschädigten Bereich abzutragen. Mit dieser Methode konnten Proben präpariert werden, deren mikroskopierbarer Bereich über 20 μm lang ist [184].

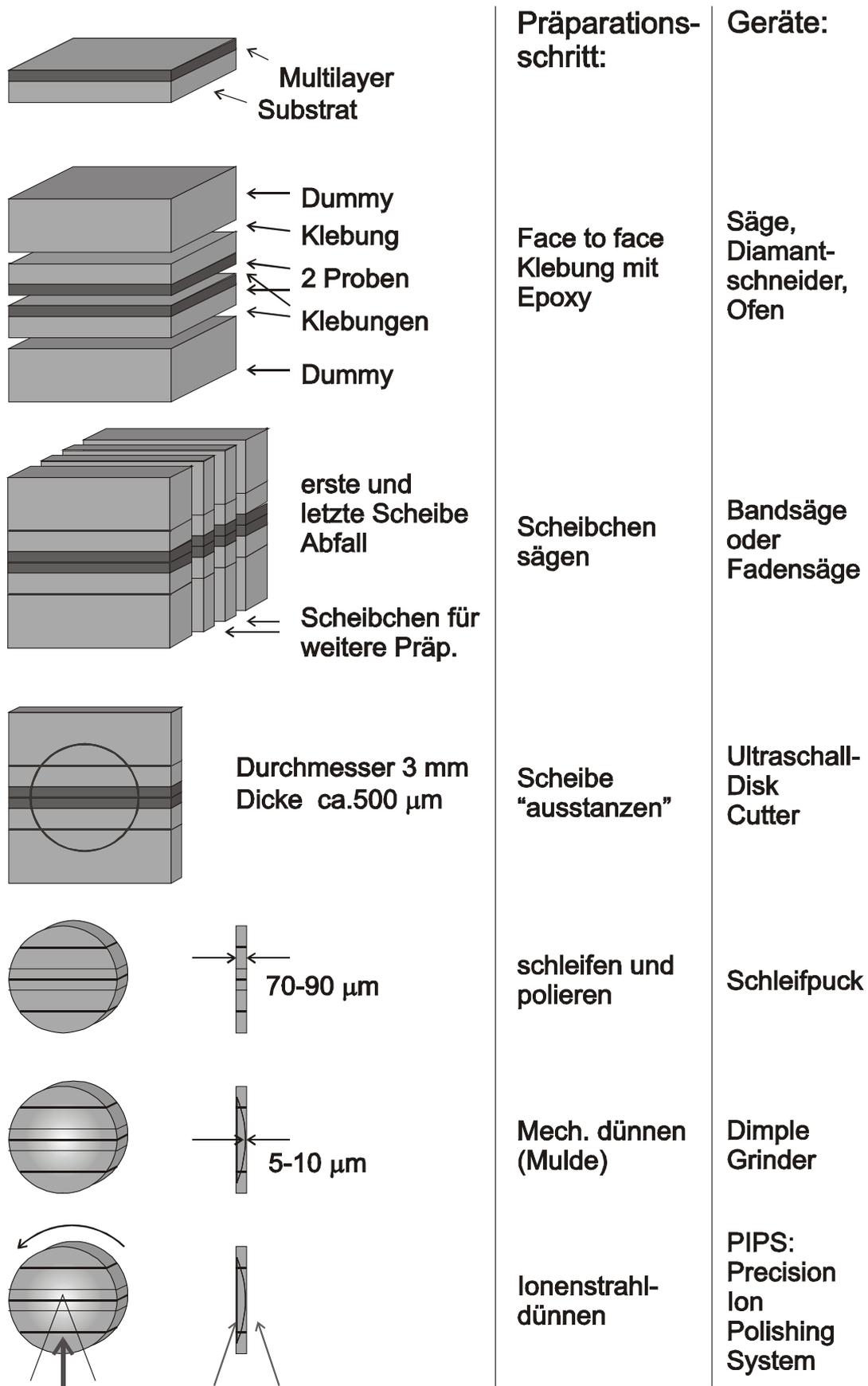


Abb. 27: Übersicht über die Präparationsschritte für XTEM

3.4.2 Mikroskopie

Die Aufnahmen wurden mit einem Philips CM 200 SuperTwin TEM bei 200 kV Beschleunigungsspannung gemacht. Als Elektronenemitter dient eine LaB₆ Kathode. Die erreichbare Auflösung beträgt 0,24 nm (Punkt) bzw. 0,14 nm (Linie) [185]. Der Vergrößerungsbereich ist 25-fach bis 1.1M-fach. Die Proben werden in einem Philips

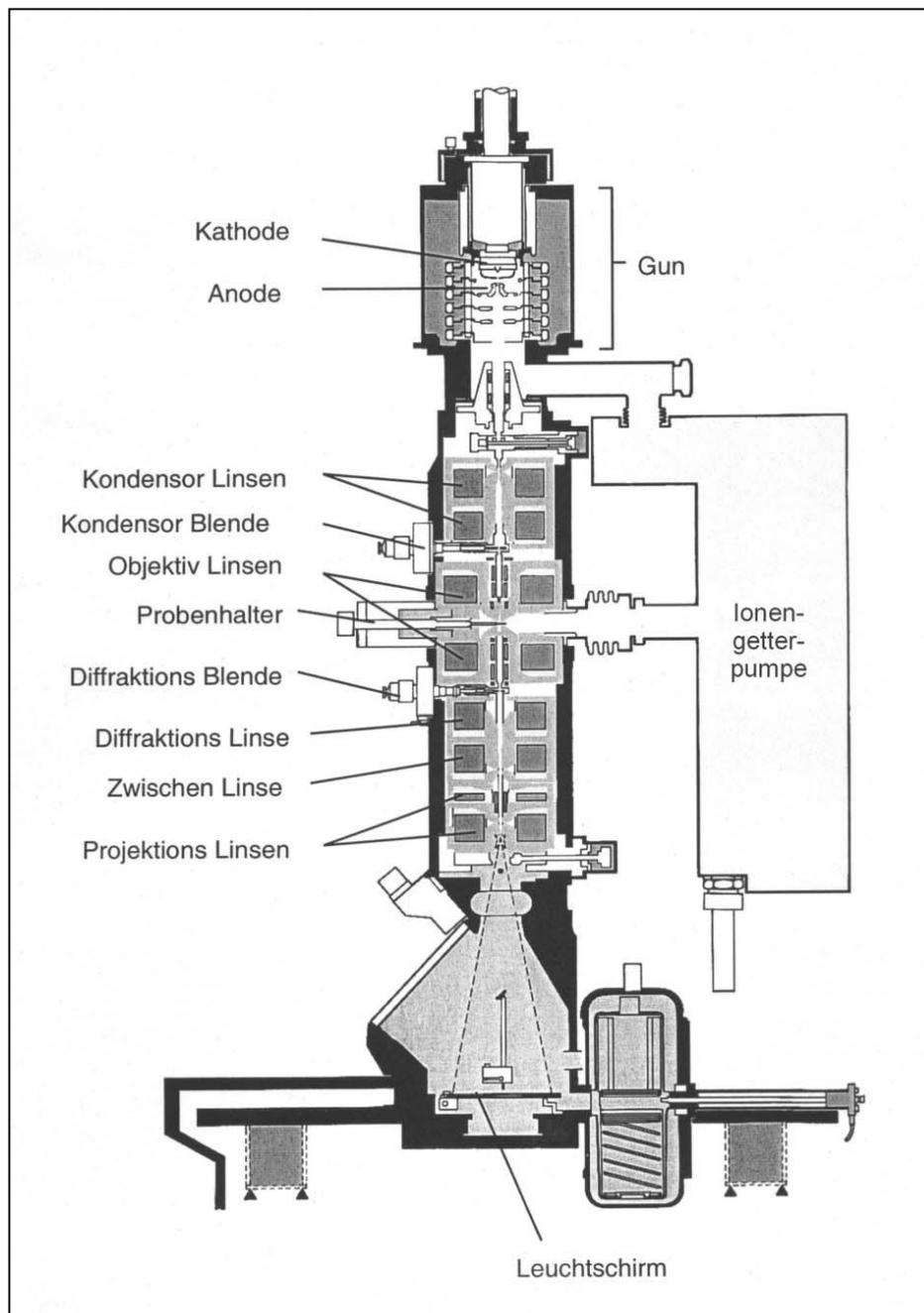


Abb. 28: Querschnitt durch die TEM-Säule [186].

Doppelkipphalter montiert und ermöglichen zusammen mit der „Compustage“ der TEM Säule eine 5 Achsen-Manipulation. Die Proben werden so justiert, dass das kristalline Si (100) Substrat entlang der [110] Richtung gesehen wird und die (100) Ebene parallel zum einfallenden Strahl liegt. Die Wachstumsrichtung des Schichtsystems ist dann senkrecht zum Elektronenstrahl. Die Aufnahme der Bilder erfolgte digital durch eine gekühlte slow-scan CCD Kamera mit 1024x1024 Punkten Auflösung. Für hochauflösender Bilder wird das Mikroskop leicht defokussiert im sog. Scherzer Fokus [187][188] eingestellt, um genügenden Kontrast zu bekommen.

4 Bestimmung von Schichtdickenfluktuationen

4.1 Motivation

Sowohl TEM-Aufnahmen als auch Röntgenreflektivitätsspektren zeigen, dass die einzelnen Metall- und Si-Schichten einer Multischicht nicht exakt die gleiche Dicke haben, sondern, je nach Verfahren, mehr oder minder deutliche Abweichungen der Dicke von Periode zu Periode haben.

Bei GIXRR Spektren sind diese Schichtdickenfluktuationen verantwortlich für die Störung der Kiessig-Oszillationen und außerdem für die Erniedrigung und Verbreiterung der Bragg Peaks höherer Ordnung. Dieser Effekt erschwert die Analyse der MOCVD Spektren erheblich, weil hier die Schichtdickenfluktuationen bis zu ca. 10% der Einzelschichtdicke betragen. Die Einbeziehung von Schichtdickenfluktuationen in das GIXRR Strukturmodell ermöglicht eine bessere Beschreibung der Messkurven und damit eine größere Genauigkeit in der Parameterbestimmung.

Die Herstellung der Multischichten geschieht mit Hilfe der in-situ Schichtdickenkontrolle [121][189]. Aufgrund des Regelungsverfahrens sind die theoretisch zu erwartenden Schichtdicken nicht alle gleich. Die untersten, zuerst abgeschiedenen Schichten müssen eine größere Dicke aufweisen [113],[190]. Außerdem sollte die in-situ Kontrolle dafür sorgen, dass ein Fehler in der Dicke einer Schicht innerhalb der nächsten Periode wieder nahezu ausgeglichen wird. Mit der hier vorgestellten Methode lässt sich zeigen, inwieweit dies der Fall ist.

Die Reflektivität für weiche Röntgenstrahlung wird ebenfalls durch die Schichtdickenfluktuationen verringert. Diese Verringerung lässt sich aber durch die Annahme statistisch verteilter Schichtdickenfluktuationen nur unzureichend beschreiben, weil die Abweichungen aufgrund der in-situ Kontrolle nicht rein statisch sind und weil die Lage der Abweichungen innerhalb des Stapels entscheidenden Einfluss auf die Reflektivitätsverminderung hat. Dieses Analyseverfahren bietet die Möglichkeit, den Beitrag der Schichtdickenfehler zur Verringerung der Reflektivität zu bestimmen und so von anderen beitragenden Effekten wie Zwischenschichtbildung oder Rauigkeit zu trennen. Daraus wiederum lassen sich die Ansatzpunkte für eine weitere Verbesserung der Multischichten ermitteln.

In TEM Aufnahmen sind die Schichtdickenfluktuationen teilweise mit bloßem Auge zu erkennen. Ansätze zur Analyse der Aufnahmen wurden schon von verschiedenen Gruppen vorgenommen [191][192], teilweise mit anderen Zielsetzungen und für magnetische Multischichten [192]-[194]. Das Neue der hier vorgestellten Methode liegt darin, dass die zunächst aus TEM Aufnahmen extrahierten Daten in ein Strukturmodell eingebracht werden und die Richtigkeit der Daten nun durch den Vergleich mit GIXRR Spektren der Probe getestet werden kann. Tatsächlich hat sich gezeigt, dass die zunächst aus TEM Aufnahmen ermittelten Werte keine korrekte Beschreibung liefern konnten. Erst durch die Kontrollmöglichkeit mit Hilfe der GIXRR Spektren gelang es, das Verfahren so zu modifizieren und zu verbessern, dass die richtigen Werte gewonnen werden konnten. Es zeigte sich ebenfalls, dass nicht alle Dickenparameter aus TEM Aufnahmen alleine extrahiert werden können. Im Folgenden wird das Verfahren anhand eines Beispiels erläutert.

4.2 Verfahren

4.2.1 Bildanalyse

Das TEM Bild einer 30 periodigen PVD Mo/Si Multischicht ist in Abb. 29 dargestellt. Ziel der Analyse ist es zunächst, die Position jeder Grenzfläche zu ermitteln. Das in [192] beschriebene Verfahren versucht dagegen die Mitte jeder Schicht zu bestimmen. Da die Interaktion mit der Röntgenstrahlung hauptsächlich an den Grenzflächen stattfindet, ist es für diesen Zweck sinnvoller, die Lage der Grenzflächen zu bestimmen. Dazu wird zunächst ein über viele (ca. 1000) Bildzeilen mittelnder Linescan durchgeführt. In diesem Linescan (Abb. 30) repräsentieren die Maxima die Si Schichten, die Minima die Mo Schichten und die Flanken die Materialübergänge. Die an der Grenzfläche vorhandenen Zwischenschichten werden zunächst vernachlässigt und erst in einem späteren Schritt mit einbezogen. Die Schichtdicken werden aus dem Abstand der Flanken voneinander bestimmt. Dazu wird eine Schnittgerade durch den Linescan gelegt und aus der Lage der Schnittpunkte werden die einzelnen Abstände, also Dicken, ermittelt.

Damit die Analyse des Linescans erfolgreich sein kann, muss schon die TEM Aufnahme einige Bedingungen erfüllen. Um atomar auflösende Bilder einer hochperiodigen Multischicht zu erhalten, müssen mehrere Einzelbilder benachbarter Bereiche aufgenommen werden und dann zu einem Bild zusammengefügt werden. Werden die Einzelbilder nicht ganz korrekt

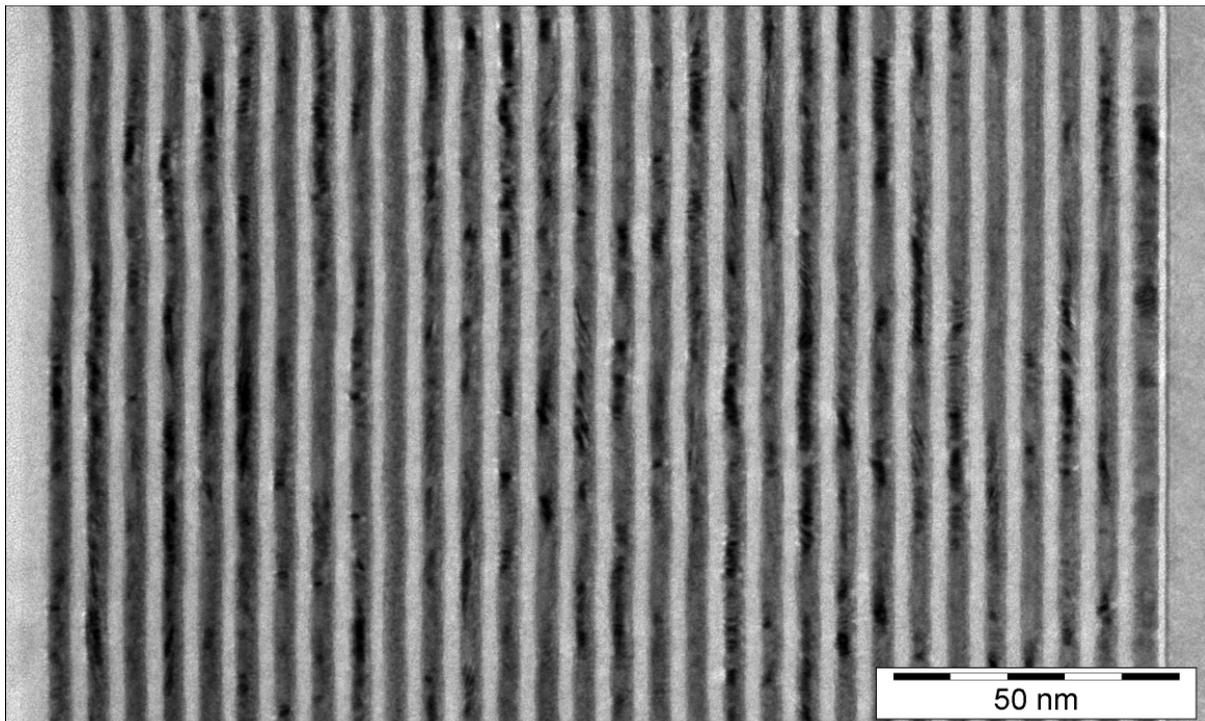


Abb. 29: TEM Aufnahme einer 30 periodigen PVD Mo/Si Multischicht.

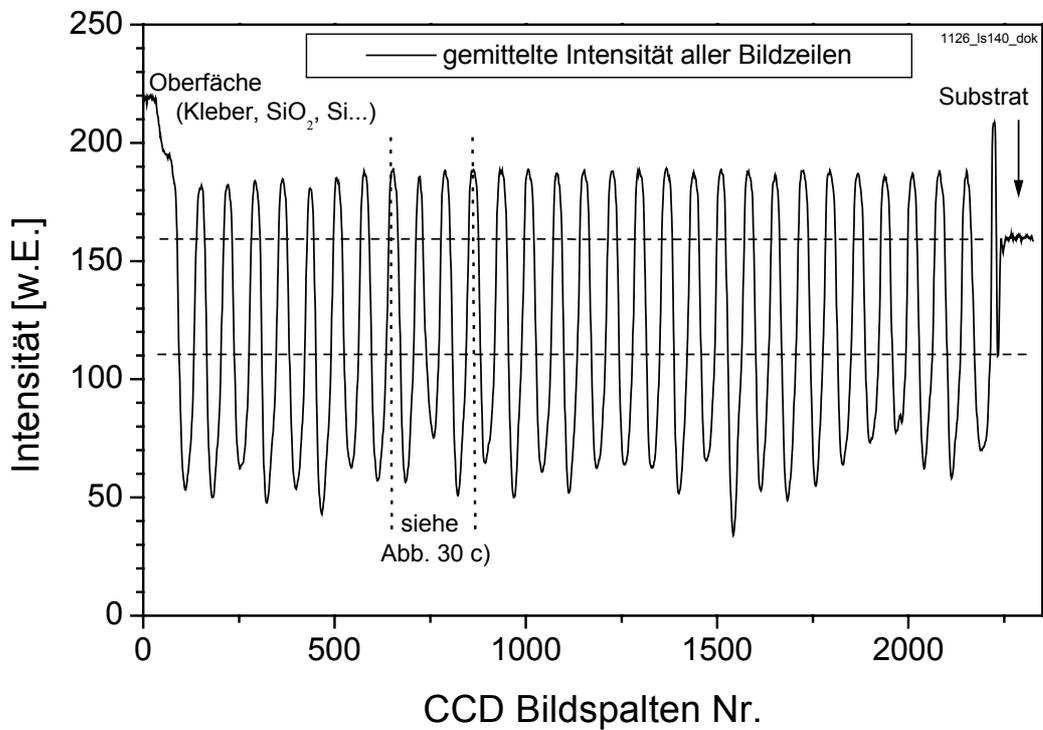


Abb. 30 a): Linescan der in Abb. 29 dargestellten Multischicht. Es wurde über alle Bildzeilen gemittelt

zusammengefügt, kann das, je nach Orientierung der Schichten, zu einem Fehler in der Dickenbestimmung einer Schicht führen. Ein Verrutschen um eine Pixelspalte kann dann bei einem 50 periodigen System zu einem Fehler von bis zu 5% in der Dicke einer Schicht führen. Weil dieser Fehler beim Bild zusammenfügen von den darunter liegenden Schichten nicht mehr ausgeglichen wird, ändert sich die Phasenlage aller darunter liegenden Schichten relativ zum einfallenden Strahl. Die mit der Bildbearbeitungssoftware Analysis 4.0 [195] zusammengefügt Bilder werden deshalb manuell kontrolliert und, wenn nötig, korrigiert. Diese Probleme können vermieden werden, wenn weniger hochauflösende Einzelbilder (200.000-fach) des gesamten Schichtsystems verwendet werden. Die Auflösung der Dickenbestimmung wird durch lineare Approximation der Intensität zwischen zwei benachbarten Pixelspalten bzw. zwei Punkten im Linescan verbessert. Abb. 30 b) zeigt einige Punkte des Linescans und die Schnittgerade in diesem Bereich im Detail.

Weiterhin ist es wichtig, dass die Probe senkrecht zum Schichtsystem keinen Präparationskeil der Dicke aufweist. Weil die dickeren Bereiche vom Elektronenstrahl schwerer durchdrungen werden, erscheinen sie im Mikroskop dunkler. Für die Auswertung hätte das zur Folge, dass sich das Verhältnis von hellen (Si) zu dunklen Schichten innerhalb der Multischicht fälschlicherweise ändert. Weist die Probe einen Keil auf und ist das Schichtsystem darüber hinaus nicht genau parallel zum einfallenden Strahl ausgerichtet, z.B. aufgrund einer

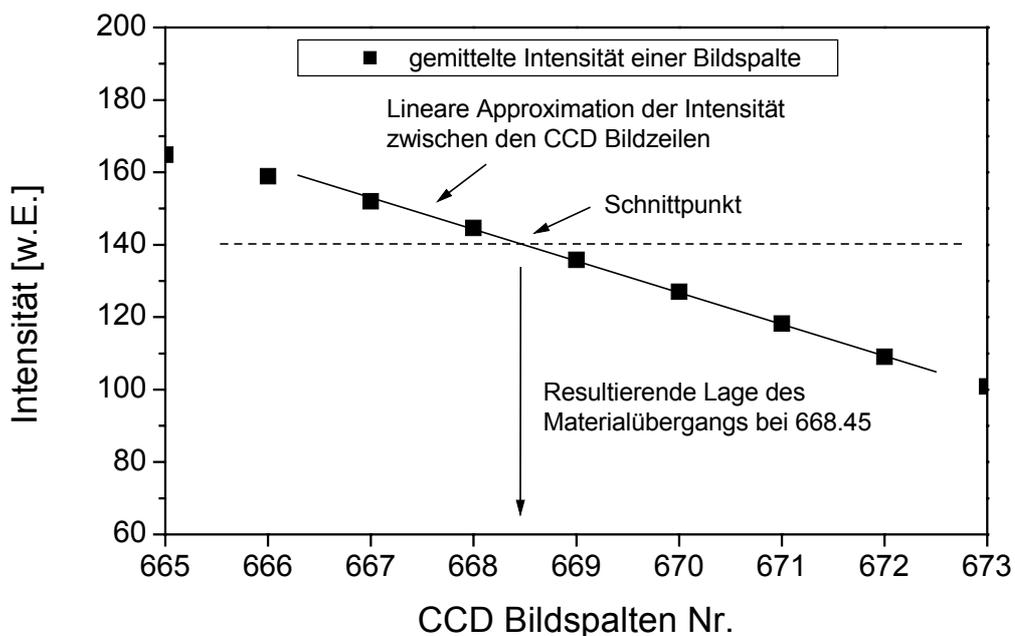


Abb. 30 b): Detail aus Abb. 30 a). Ermittlung des Schnittpunktes durch lineare Approximation der Intensität zwischen zwei Bildspalten.

deutlichen Fehlorientierung der Substratoberfläche zum Kristallgitter, so kann dies zusätzlich zu einer Verschiebung der Schichtdickenverhältnisse für die dickeren Bereiche der Aufnahme führen.

An den geschilderten Effekten wird deutlich, wie wichtig eine gute Probenpräparation für diese Art der Auswertung wird. Betrachtet man wieder den Linescan (Abb. 30 a)), so fällt auf, dass die Maxima alle die gleiche Höhe aufweisen, während die Höhe der Minima von Schicht zu Schicht schwankt. Letzteres wird durch die polykristalline Struktur der Struktur der Mo Schichten hervorgerufen. Im Mikroskop wird die Intensität des Elektronenstrahls, der die Probe durchdringt, auch von der Orientierung des Kristallgitters der Mo-Mikrokristallite beeinflusst. Aus dem gleichen Grund zeigen die Minima, im Gegensatz zu den Maxima, auch kein Plateau, sondern einen „spitzen“ Verlauf. Die Flanken zwischen den Extrema sind relativ steil. Die Steilheit hängt von der Rauigkeit und Welligkeit der Schichten und von der Vermischung an den Grenzflächen ab.

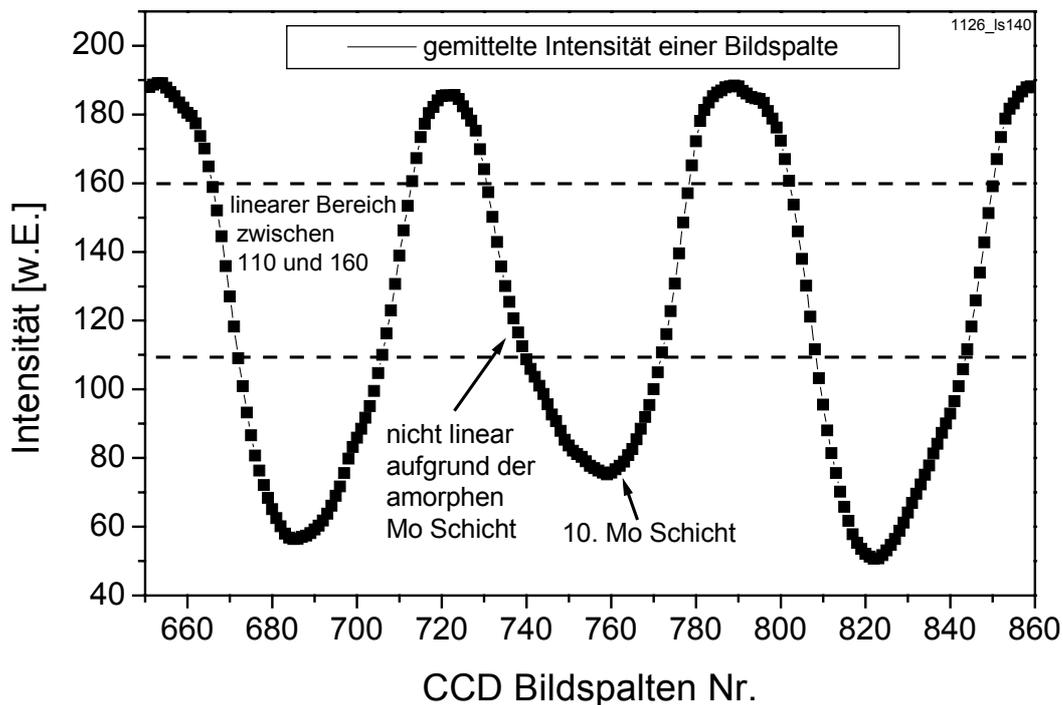


Abb. 30 c): Der Bereich der 10. Mo Schicht im Detail

Am oberen Abschluss der Multischicht ist der Übergang vom Si in das sich natürlich bildende SiO_2 an der Oberfläche und den anschließenden Kleber der Präparation nicht sichtbar. Die Dicken dieser Schichten sind also nicht aus der TEM Aufnahme zu bestimmen. Weiterhin stellt sich die Frage, an welcher Stelle der Flanke des Linescans der Materialübergang von Si auf Mo und umgekehrt stattfindet. Die Position der Schnittgeraden, die ja auch den Γ -Faktor des Schichtsystems beeinflusst, wird nicht in der Höhe platziert, die dem zu erwartenden Γ -Faktor entspricht, sondern an der Stelle der größten Steigung der Flanken. An dieser Stelle ist der Gradient nahezu linear. Variiert man nun die Position der Schnittgeraden leicht, so verschiebt sich zwar der Γ -Faktor, aber die absoluten Dickenunterschiede bleiben konstant.

Abb. 31 zeigt einen Vergleich der resultierenden Schichtdicken für zwei verschiedene Positionen der Schnittgeraden. Der Γ -Faktor wurde nachträglich für beide Sätze auf den gleichen Wert normiert. Der Vergleich zeigt nur geringe Unterschiede zwischen beiden Datensätzen. Die Unterschiede von Schicht zu Schicht sind deutlich größer. Eine Ausnahme stellt die 10. Periode von oben dar. Weil die Mo Schicht dieser Periode völlig amorph und damit transparenter für den Elektronenstrahl ist, erscheint sie im TEM Bild heller. Dadurch ist auch das entsprechende Minimum im Linescan nicht so tief wie die übrigen Minima. Die Schnittgerade kreuzt hier zu nah am Minimum, wo die Flanke des Signals nicht mehr linear ist. Dadurch unterscheiden sich die normierten Datensätze in diesem Punkt. Abb. 30 c) zeigt die 9., 10. und 11. Periode im Detail. Die Form des Signals bei der 10. Mo Schicht unterscheidet sich deutlich von der Form der anderen. Der Mangel an Linearität der Si auf Mo Flanke wird deutlich.

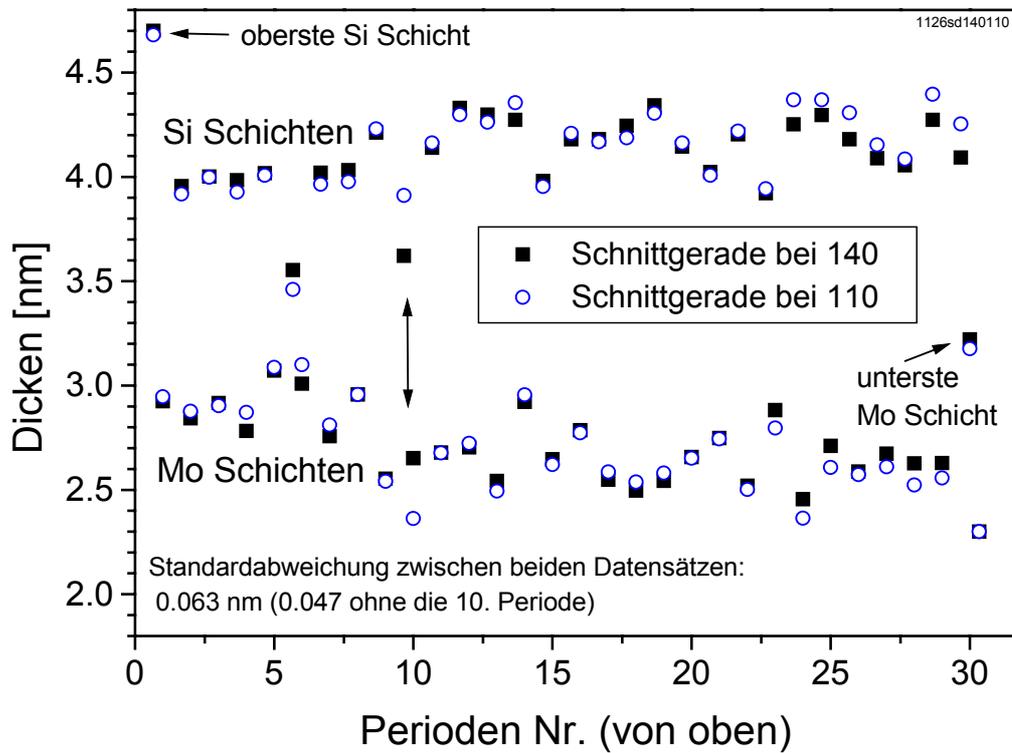


Abb. 31: Vergleich der Schichtdicken (normiert auf gleiches I), die sich aus Positionen der Schnittgeraden bei 140 bzw. 110 ergeben.

Indirekt lässt dies auch Rückschlüsse auf die Dicke der Zwischenschichten zu. Die geringere Dicke der Mo Schicht wird nur von der darüber liegenden Si Schicht ausgeglichen und nicht von beiden, d.h. der darüber und der darunter liegenden Si Schicht. Das bedeutet, dass nur die Position des Si auf Mo Interfaces von der amorphen Struktur der 10. Mo Schicht beeinflusst wird, während die Mo auf Si Grenzfläche unverändert bleibt. Diese Grenzfläche bleibt unverändert, weil hier eine mehrere Å dicke, amorphe Zwischenschicht existiert. Die Zwischenschicht an der oberen Mo Grenzfläche hingegen muss viel dünner sein.

4.2.2 Statistik der Schichtdickenfluktuationen

Die im vorangegangenen Abschnitt ermittelten Schichtdicken sollen nun zunächst statistisch analysiert werden. Die Implementierung der Daten in das Schichtmodell der Multischicht und die daraus ableitbaren Ergebnisse folgen in den späteren Abschnitten.

Tab. 4 zeigt eine statistische Analyse der Schichtdickenfluktuationen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die 2. – 29. Periode, die Werte in Klammern auf den gesamten Schichtstapel (1.-30. Periode). Die Trennung wurde gemacht, um den starken Einfluss der 1. und letzten Periode auf die Statistik auszuschließen.

	Mittlere Schichtdicke (nm)	Standard-Abweichung (nm)	Relativer Fehler $\Delta d/d$
Si	4,103 (4,093)	0,171 (0,170)	4.2 % (4.2 %)
Mo	2,708 (2,732)	0,147 (0,183)	5.4 % (6.7 %)
Periode (Si auf Mo)	6,811 (6,825)	0,173 (0,191)	2.5 % (2.8 %)

Tabelle 4: Statistische Analyse der Schichtdickenfluktuationen der PVD Multischicht der 2. – 29. Periode (in Klammern für die 1. – 30. Periode).

Die Abweichung der tatsächlichen Si Schichtdicke von der mittleren Dicke beträgt im Mittel 0,17 nm. Bei den Mo Schichten beträgt die Abweichung 0,15 nm. Die relative Abweichung von der Schichtdicke ist 4.2 % bzw. 5,4 %. Der relative Fehler in der Periodendicke beträgt nur 2,5 %. Wenn die Fehler in den Mo und den Si Schichten unabhängig voneinander wären, sollte die absolute Abweichung für eine Periode etwa 0,23 nm betragen. Die Abweichungen der einzelnen Schichtdicken sind folglich nicht rein zufällig. Die Herstellung der Multischichten mittels in-situ Schichtdickenkontrolle sorgt vielmehr dafür, dass ein Fehler in einer Schicht von der nachfolgenden Schicht tendenziell ausgeglichen wird. Die deutlich dickere unterste Schicht ist ebenfalls eine direkte Folge der Herstellung mittels in-situ Schichtdickenkontrolle.

4.2.3 Zweischichtmodell

Das gemessene GIXRR Spektrum der Probe ist in Abb. 32 dargestellt. Das berechnete Spektrum in Abb. 32 a) basiert auf einem Zweischichtmodell und vernachlässigt die Zwischenschichten. Der Großteil der Unterschiede zwischen Messung und Rechnung wird hier durch die Schichtdickenfluktuationen verursacht, wie sich zeigen wird.

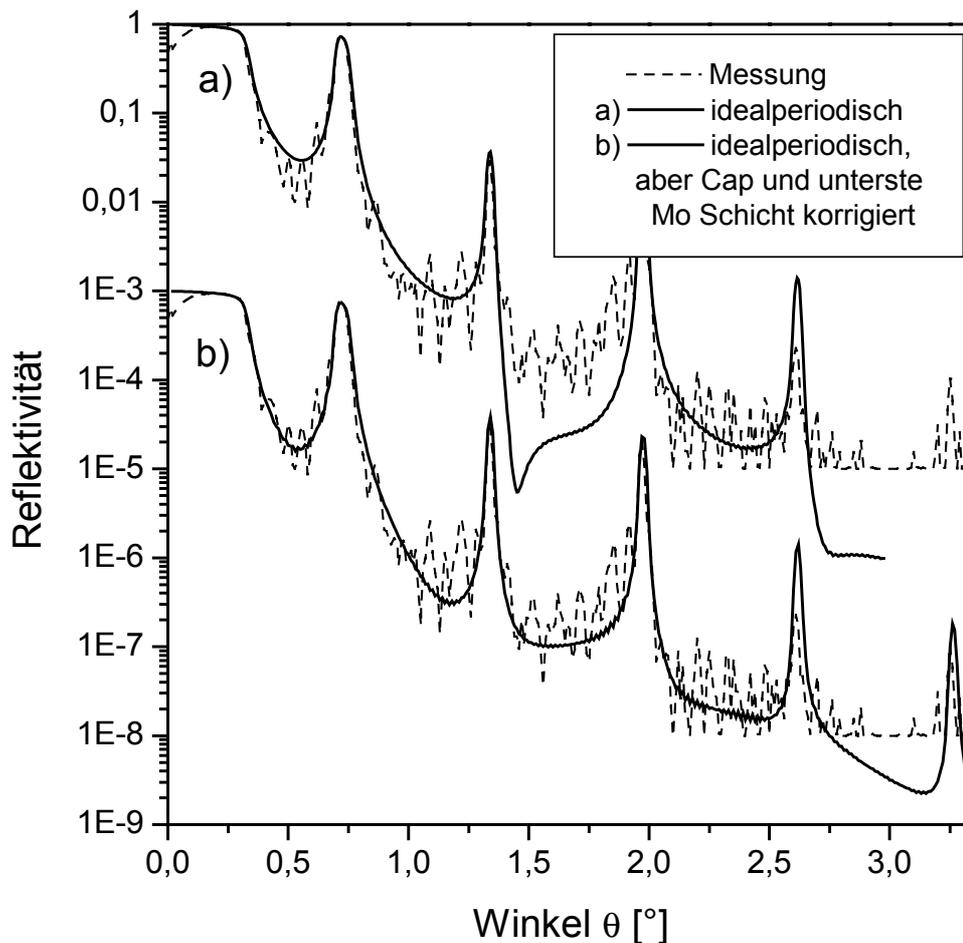


Abb. 32: Das gemessene GIXRR Spektrum im Vergleich zu einem streng periodischen Stapel (a) und einem periodischen Stapel, bei dem die Dicke der untersten Mo Schicht angepasst wurde und die Bildung einer SiO₂ Deckschicht berücksichtigt wurde (b).

Das Abb. 32 a) zugrundeliegende streng periodische Schichtmodell lässt sich verbessern, indem man die Bildung des SiO₂ Cap-Layers berücksichtigt und die Dicke der zuerst abgeschiedenen Mo Schicht vergrößert. Beide Sachverhalte lassen sich regelmäßig in TEM

Bildern beobachten (vgl. z.B. Abb. 29, 31, 52 a), 55, 59, 60, 66 a) – c), 70, 72) und sind bei der Herstellung mittels in-situ Monitoring auch theoretisch zu erwarten [113][190]. Abb. 32 b) zeigt das entsprechende Spektrum.

Weil die Unterschiede zwischen Messung und Rechnung groß sind, wird automatisches Fitten zu falschen Werten führen, insbesondere für die Rauigkeit. Diese verringert die Höhe der höheren Bragg-Ordnungen, und zwar um so stärker, je größer sie ist und je höher die Ordnungen sind (s. Kap. 3.1.5). Ein Fit dieses Schichtsystems liefert einen Rauigkeitsparameter σ von 0.6 ± 0.05 nm. Deshalb wurde σ manuell bestimmt, so dass die ersten 3 Bragg-Ordnungen korrekt wiedergegeben werden. σ wurde so zu 0,43 nm bestimmt. Die relativen Höhen der Bragg-Maxima zueinander hängen stark vom Dickenverhältnis der Schichten ab. Einige Maxima werden sehr viel kleiner oder verschwinden ganz bei bestimmten Schichtdickenverhältnissen. Weil bisher nur mit einem Zweischichtmodell gerechnet wird, ist es nicht möglich, alle Bragg-Ordnungen korrekt anzufitten [196].

Abb. 33 a) zeigt ein Spektrum, in dem die Schichtdicken benutzt wurden, die weiter oben mit Hilfe der TEM Aufnahme bestimmt wurden. Für die Rauigkeit und die Cap-Layer Dicke wurden die gleichen Werte wie zuvor benutzt. Das Spektrum zeigt, dass die durchschnittliche Schichtdicke zu groß ist (aufgrund einer ungenauen TEM Kalibrierung) und der Γ Faktor falsch ist, was sich aus der Lage der Totalreflexionskante und dem Verhältnis der Bragg-Ordnungen erschließt. Im nächsten Schritt wird nun die durchschnittliche Schichtdicke korrigiert, indem jede Schichtdicke mit einem Korrekturfaktor multipliziert wird. Der Γ -Faktor kann variiert werden, indem zu jeder Si bzw. Mo Schicht ein konstanter Betrag addiert bzw. subtrahiert wird. Diese Anpassungen bewirken eine sehr stark verbesserte Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation. Der Wert von σ erhöht sich nur leicht von 0,43 nm auf 0,44 nm. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 33 b) dargestellt. Die Rechnung reproduziert die Messung nun zwischen der Totalreflexionskante bei $0,3^\circ$ und dem ersten Bragg-Maximum fast perfekt. Zwischen 1. und 3. Bragg-Ordnung ist die Übereinstimmung stark verbessert und zeigt nun die gleiche mittlere Intensität und den gleichen qualitativen Verlauf der kleinen Oszillationen. Im Vergleich zum idealperiodischen Schichtsystem ist auch die Höhe der vierten Bragg-Ordnung vermindert.

Durch die stark verbesserte Übereinstimmung treten nun auch kleine Änderungen in einigen Parametern deutlich zutage. Im hier vorliegenden Fall ist man in der Lage, die Dichte der 10., amorphen Schicht zu bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von 8.7 ± 0.3 g/cm³ gegenüber 10,2 g/cm³ für reines Mo. Das legt den Schluss nahe, dass diese Schicht Si enthält, welches die Ausbildung von Mo Mikrokristalliten verhindert und die Dichte verringert.

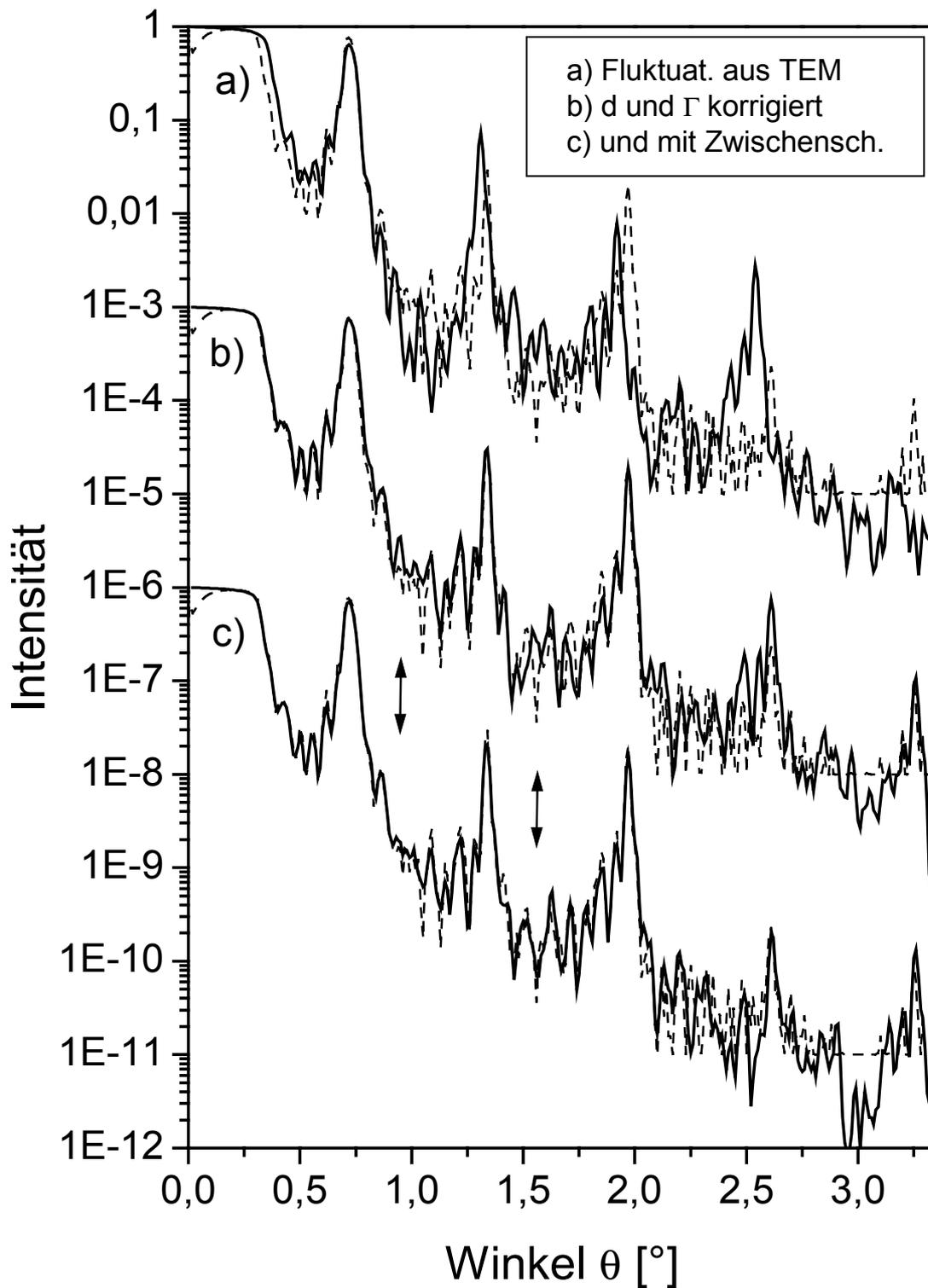


Abb. 33: Vergleich des gemessenen GIXRR Spektrums (gestrichelt) mit verschiedenen Modellen, die Schichtdickenfluktuationen aus TEM berücksichtigen: a): Dicken, wie aus TEM ermittelt. b): Mit korrigierter durchschnittlicher Schichtdicke und korrigiertem Γ -Faktor. c): Wie b), aber zusätzlich mit Zwischenschichten (Vierschichtmodell).

4.2.4 Vierschichtmodell

Obwohl die Ausbildung einer Zwischenschicht an der Mo auf Si Grenzfläche in TEM Aufnahmen deutlich zu sehen ist, ist es nicht möglich, diese Zwischenschicht mit hoher Genauigkeit aus dem abgeleiteten Linescan zu ermitteln. Stattdessen wird angenommen, dass die Zwischenschichtdicke unabhängig von kleinen Änderungen in der Schichtdicke ist, wenn die verbleibende Schichtdicke wenigstens mehrere Å dick ist. Letzteres ist für das hier untersuchte System gegeben. Das Modell wird deshalb durch die Einführung von zwei Typen von Zwischenschichten (an der Mo auf Si und der Si auf Mo Grenzfläche) erweitert. Diese beiden zusätzlichen Schichten haben die gleiche Dicke für jede Periode und verringern die Dicke der zurückbleibenden Si und Mo Schichten. Die Dicken der beiden Zwischenschichten werden gefittet. Die Werte der Si und Mo Schichten variieren von Schicht zu Schicht, wie mit Hilfe der TEM Aufnahme bestimmt. Die Rauigkeit der vier Typen von Grenzflächen sei die gleiche, um die Bestimmung der Zwischenschichtdicken zu ermöglichen.

	Nahezu period. Stapel Abb. 32 b)	Nicht periodisches Zweischichtsystem Abb. 33b)	Nicht periodisches Vierschichtsystem Abb. 33 c)
Rauhigkeit σ [nm]	0,6 / 0,43 , s. Text	0,44	0,41
Dichte 10. Mo Schicht	10,2 g/cm ³	8,7 g/cm ³	8,5 g/cm ³
R² (Keine Wichtung)	17.67	8.82	3.82
R² (Statist. Wichtung)	0.1276	0.0456	0.0243

Tabelle 5: Vergleich der R² Werte, der Rauigkeit und der Dichte der 10. Mo Schicht für die verschiedenen Strukturmodelle

Das sich ergebende GIXRR Spektrum des Vierschichtmodells mit Schichtdickenfluktuationen ist in Abb. 33 c) dargestellt. Dieses Modell erzielt eine bessere Beschreibung der höheren Bragg-Ordnungen. Auch bietet es eine noch weiter verbesserte Darstellung der Bereiche zwischen den Bragg-Maxima (an den durch Pfeile gekennzeichneten Stellen in Abb. 33). Die Rauigkeit σ ist $0,41 \text{ nm} \pm 0,02 \text{ nm}$. Die Zwischenschichtdicke beträgt $0,55 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ für die Si auf Mo Zwischenschicht und $1,7 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$ für die Mo auf Si Zwischenschicht, wenn Mo_5Si_3 als Material gewählt wird. Rechnungen mit MoSi_2 [197] führten zu etwas schlechteren Übereinstimmungen und tendierten zu noch größeren Zwischenschichtdicken. Die Dichte der 10. Mo Schicht wurde mit $8,5 \text{ g/cm}^3 \pm 0,5 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Die bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung kann auch anhand der R² Werte

abgelesen werden. Diese wurden im Bereich von $0,2^\circ$, kurz vor der Totalreflexionskante, bis $2,05^\circ$, direkt hinter dem 3. Maximum, bestimmt. Es wurde auf einer logarithmischen Skala gerechnet. Tab. 5 fasst die Werte der verschiedenen Modelle zusammen. Die R^2 Werte konnten bis auf 20% des Wertes für den nahezu periodischen Stapel (Abb. 32 b) reduziert werden.

Mit Hilfe des hier gewonnenen Strukturmodells der Multischicht können nun weitere Eigenschaften, wie zum Beispiel die Verminderung der Peakreflektivität bei 13 nm oder der Einfluss der in-situ Schichtdickenkontrolle, untersucht werden.

4.3 Beeinflussung der at-wavelength Reflektivitäten

Mit Hilfe des gewonnenen Strukturmodells der Multischicht kann der Einfluss der ermittelten Schichtdickenfluktuationen auf die weiche Röntgenreflektivität geklärt werden. Interessant ist vor allem die Frage, wie stark die Peakreflektivität durch die Dickenfehler verringert wird. Weil die Dickenfehler nicht rein statistisch sind, sondern durch die Art der Herstellung tendenziell ausgeglichen werden (vgl. auch Kap. 5.2.6 für MOCVD), kann die Annahme rein statistisch verteilter Fehler nicht zu richtigen Ergebnissen führen. Das Verfahren der Schichtdickenanalyse bietet also erstmalig die Möglichkeit, eine gute Abschätzung des Einflusses der Dickenfluktuationen einer hochreflektierenden Multischicht auf seine at-wavelength Peakreflektivität zu ermitteln.

Abb. 34 zeigt die Ergebnisse für drei verschiedene Schichtmodelle. Das erste Schichtmodell hat einen streng periodischen Schichtaufbau mit Deckschicht und angepasster unterster Mo Schicht. Es entspricht dem Modell, dessen GIXRR Spektrum in Abb. 32 b) dargestellt ist. Das zweite Modell berücksichtigt die Schichtdickenfluktuationen und entspricht dem Stapel aus Abb. 33 b). Das dritte Modell berücksichtigt zusätzlich die Bildung von Zwischenschichten (Vierschichtmodell). Es entspricht weitgehend dem Modell aus Abb. 33 c). Alle Modelle haben eine Deckschicht aus (natürlichem) SiO_2 .

Weil die Dicke und Position der Deckschicht vergleichsweise großen Einfluss auf die Reflektivitäten bei 13 nm hat [198] (typisch 1% bei 2 nm Dicke) und die Modelle leicht unterschiedliche Dicken der Deckschicht und der folgenden Si Schicht haben, wurde der Einfluss der unterschiedlichen Dicken ermittelt, indem alle 3 Modelle auch mit den gleichen Dicken der Deckschicht und der obersten Si Schicht gerechnet wurden. Die dabei gefundenen Abweichungen sind klein ($< 0,2\%$) gegenüber denen, die zwischen den Modellen bestehen und können deshalb vernachlässigt werden.

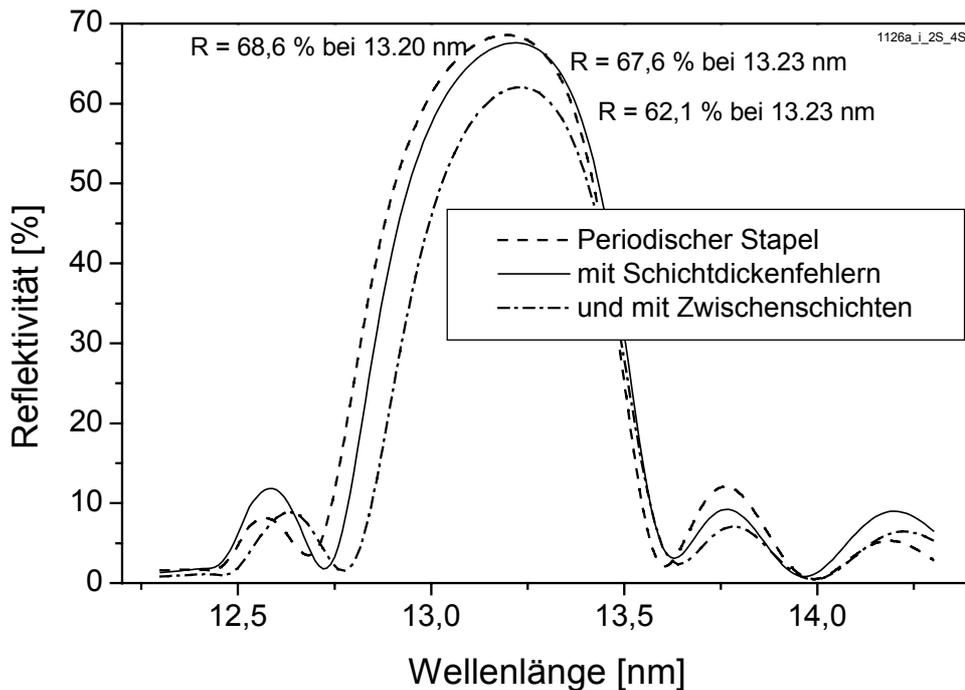


Abb. 34: Berechnete at-wavelength Reflektivitäten der Multischicht aus Abschnitt 4.2

Für die hier untersuchte Multischicht verursachen die Schichtdickenfluktuationen eine Abnahme der Peakreflektivität um etwa 1 %. Die Unterschiede in den Nebenmaxima betragen bis zu 4 %. Die Peakreflektivität für das Schichtmodell mit Zwischenschichten ist weitere 5,5 % kleiner. Dieser Verlust ist hauptsächlich auf die 1,7 nm dicke untere (Mo auf Si) Zwischenschicht zurückzuführen und kann auch bei einem periodischem Vierschichtmodell beobachtet werden (nicht dargestellt). Ein Vergleich des periodischen Vierschichtmodells mit dem nicht periodischen Vierschichtmodell zeigt wiederum einen Verlust an Peakreflektivität von 1 % aufgrund der Schichtdickenfluktuationen.

4.4 Auswirkungen eines singulären Dickenfehlers

Abb. 35 zeigt die in-situ Röntgenreflektivitätskurve einer 42 periodigen Mo/Si Multischicht [199]. Der Einschub (Teil b) zeigt einen Ausschnitt der Kurve. Man erkennt, dass hier die Si-Schichtdicken „überzogen“ wurde, d.h. die Si Abscheidung wurde nicht beim Erreichen des Minimums der in-situ Röntgenreflektivität beendet, sondern noch eine gewisse Zeit fortgesetzt. Dieses zusätzlich aufgebrachte Material wird anschließend durch Ionenpolieren (800 eV Ar) wieder abgetragen, bis erneut das Minimum erreicht ist. Die gesamte in-situ Kurve zeigt zunächst den typischen Verlauf: Die mittlere Intensität steigt an und die Amplitude der Oszillationen nimmt zu. Bei etwa der Hälfte der Zeit ist ein deutlicher Bruch zu erkennen. Die mittlere Intensität bricht plötzlich ein und erholt sich darauf hin wieder

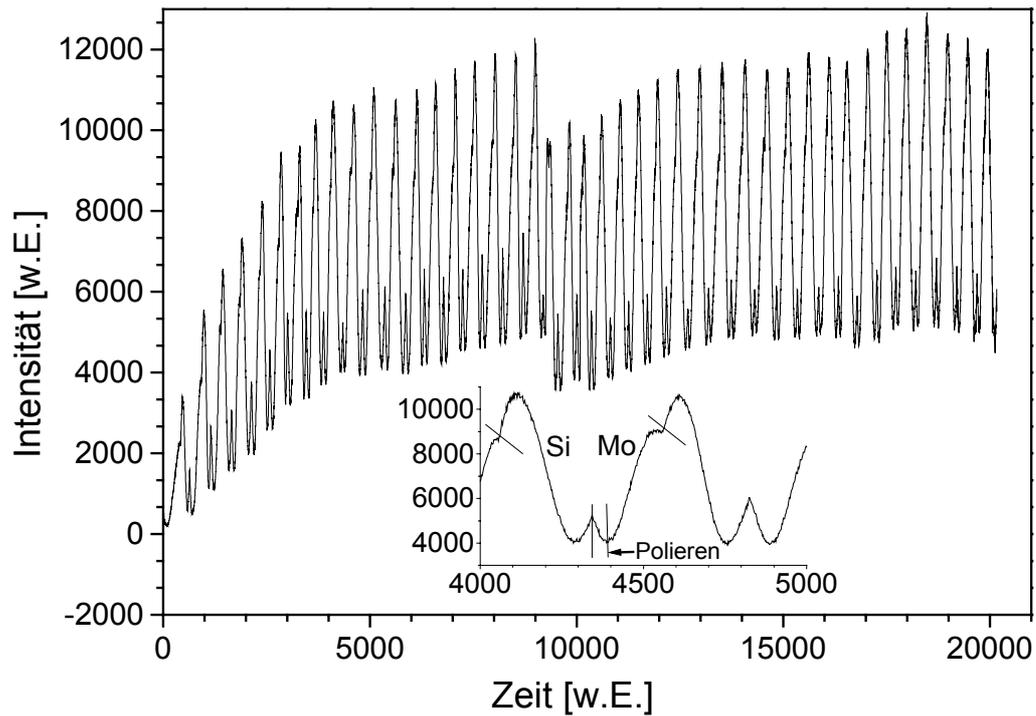


Abb. 35: In-situ Röntgenreflektivitätsmessung einer ionenpolierten PVD Multischicht mit einem ausgeprägten Schichtdickenfehler [199].

Oberfläche

Substrat

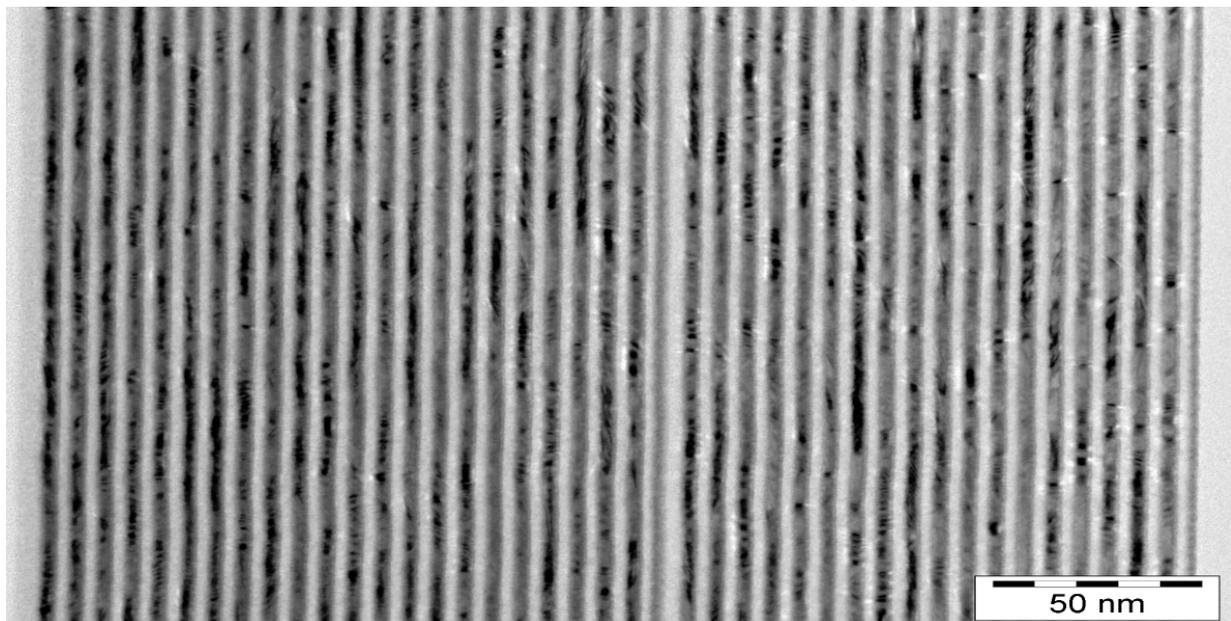


Abb. 36: TEM Aufnahme der PVD Multischicht mit einem ausgeprägten Schichtdickenfehler [200]

langsam. Wenn apparative Ursachen in der in-situ Kontrolle ausgeschlossen werden können (z.B. ein Einbruch des I_0 Signals), so lässt dieses Verhalten der in-situ Kurve auf einen deutlichen Schichtdickenfehler schließen

Tatsächlich ist ein solcher Schichtdickenfehler in der TEM Aufnahme der Multischicht (Abb. 36) zu erkennen und kann dem Einbruch der Intensität der in-situ Kurve zugeordnet werden. Dieser Fehler wird die Reflektivität des Spiegels bei seiner Peakwellenlänge erniedrigen. Der Verlust an Peakreflektivität ist, neben der Lage des Fehlers im Schichtstapel, stark davon abhängig, wie gut der Fehler von den nachfolgenden Schichten wieder ausgeglichen wird.

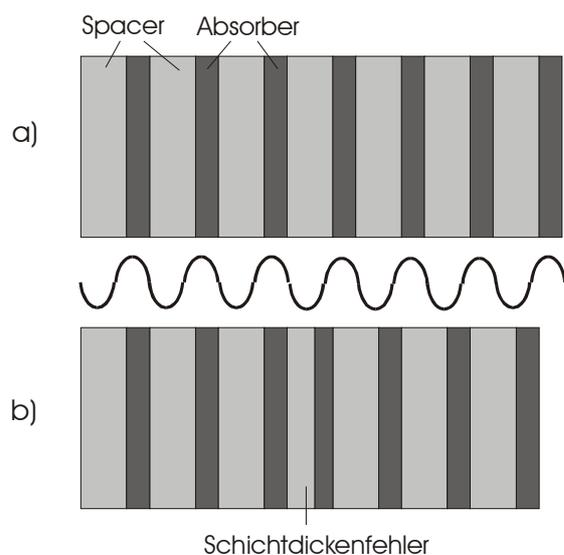


Abb. 37: Phasenversatz durch singulären Dickenfehler

Dies soll zunächst anhand einer schematischen Darstellung erläutert werden (Abb. 37). Die obere Multischicht ist streng periodisch. Bei konstruktiver Interferenz ist die stehende Welle des elektromagnetischen Feldes in Phase mit den Perioden der Multischicht. Im Teil b) der Abbildung ist ein Schichtsystem mit einem Fehler in der Mitte des Stapels skizziert. Dadurch zerfällt die Multischicht in zwei Teile, die bei der gleichen Wellenlänge reflektieren. Durch den Dickenfehler sind beide Stapel aber mit einem Phasenversatz zusammengefügt. Dieser Phasenversatz führt zu partiell destruktiver Interferenz zwischen beiden Teilstapeln und damit zu einer deutlichen

Erniedrigung der Reflektivität der Multischicht.

4.4.1 Lage der Grenzflächen

Mit Hilfe der TEM Aufnahme und der GIXRR Messung der Multischicht wurden die Schichtdicken analysiert. Das Ziel ist es, zu klären, ob durch den ausgeprägten Schichtdickenfehler in der Mitte des Schichtsystems zwischen beiden Hälften ein Phasenversatz besteht oder ob der Dickenfehler durch die nachfolgend deponierten Schichten wieder schnell und vollständig korrigiert wurde.

Dazu wurde mit Hilfe der extrahierten Einzelschichtdicken die Lage aller Grenzflächen im Vergleich zu ihrer jeweiligen Ideallage (ohne Dickenfluktuationen) berechnet. Ein negativer Wert für eine Grenzfläche bedeutet, dass sie zu weit zur Oberfläche hin liegt, und umgekehrt.

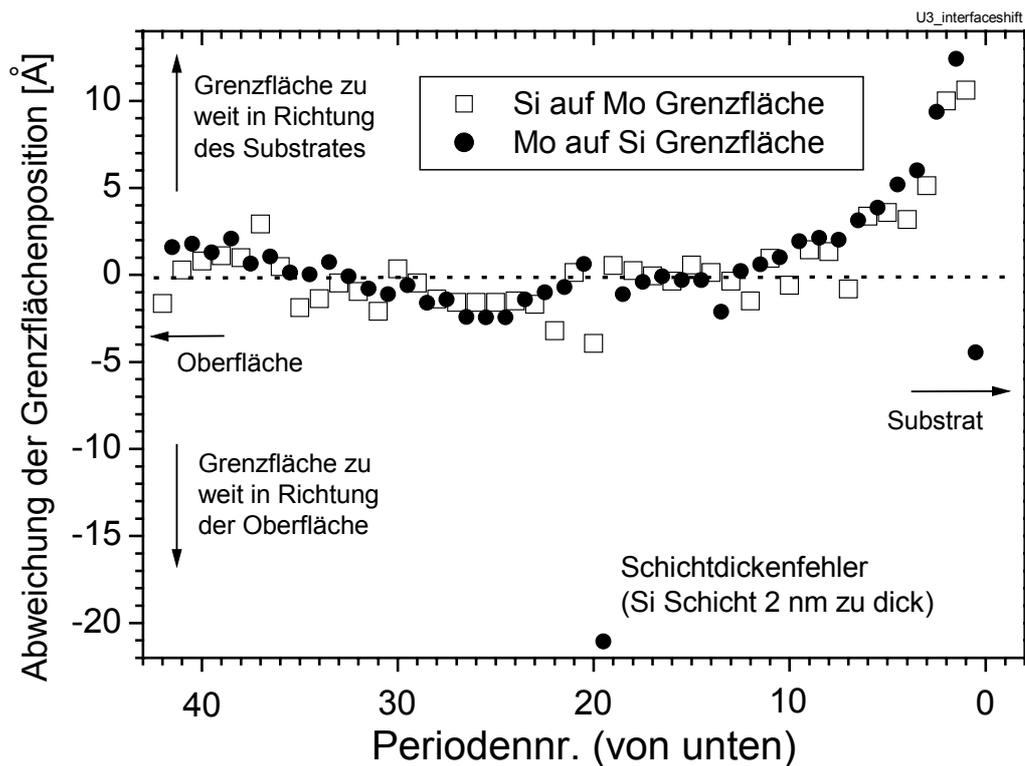


Abb. 38: Abweichungen der Grenzflächenpositionen der Multischicht von der Ideallage

Abb. 38 stellt die Lage der Grenzflächen (nicht die Schichtdicken) dar. Die Si auf Mo Grenzflächen werden durch Quadrate repräsentiert, die Mo auf Si Grenzflächen durch Kreise. Die Oberfläche des Schichtsystems liegt am linken Rand der Abbildung. Die größte Abweichung zeigt das Mo auf Si Interface der 20. Periode (von unten). Es liegt bei $-2,1$ nm, d.h. die Grenzfläche ist zu nah an der Oberfläche. Die 19. Si Schicht ist folglich also 2 nm dicker als die übrigen Si Schichten. Die Lage der folgenden Si auf Mo Grenzfläche ist bereits wieder nahe an der Nullposition. Die zu dicke Si Schicht wird durch die nachfolgende, deutlich dünnere Mo Schicht schon fast ganz ausgeglichen. Mit der darauf folgenden Si Schicht wird der Fehler vollständig ausgeglichen. Zwischen der Lage der Grenzflächen vor und hinter dem Fehler ist keine Stufe zu erkennen.

Es befindet sich kein Phasenversatz zwischen dem oberen und unteren Teil der Multischicht. Der Schichtdickenfehler in der 20. Si Schicht wird durch die beiden nachfolgenden Schichten wieder vollständig ausgeglichen. Die Schichtherstellung mittels in-situ Kontrolle sorgt dafür, dass einzelne Schichtdickenfehler durch die nachfolgend deponierten Schichten schnell und vollständig ausgeglichen werden.

In Abb. 38 ist außerdem zu erkennen, dass kein wesentlicher Drift der Periodendicke während der Herstellung auftritt. Lediglich zum Substrat hin ist ein Ansteigen der durchschnittlichen

Schichtdicke zu erkennen. Dabei handelt es sich allerdings nicht um Drift, sondern um eine intrinsische Eigenschaft mittels in-situ Kontrolle deponierter Mo/Si Multischichten. Diese Eigenschaft ist aus Rechnungen der in-situ Röntgenreflektivität her bekannt [190] und wird von den hier vorliegenden Messdaten bestätigt. Die unterste Mo Schicht ist in diesem Fall sehr dünn, weil auf dem Substrat zunächst eine Buffer-Schicht aus Kohlenstoff abgeschieden wurde.

Abb. 39 zeigt einen Ausschnitt der in-situ Kurve, in dem der Bereich um den Schichtdickenfehler dargestellt ist. Auffällig ist zunächst, dass das Signal der 20. Si Schicht nicht mehr die Höhe der vorigen erreicht und auch tiefer absinkt. Bei genauerem Hinsehen ist außerdem zu erkennen, dass das Signal schon im Bereich der zuvor deponierten 20. Mo Schicht deutlich steiler als normal ansteigt. Dies ist nicht die Folge einer höheren Depositionsrate für diese Mo Schicht. Tatsächlich zeigen die oben ermittelten Ergebnisse, dass die zuvor abgeschiedene, 19. Si Schicht deutlich (2.1 nm) zu dick geworden ist. Die nachträgliche Analyse des Herstellungsprotokolls der Probe zeigte, dass es hier kurzfristig ein Offset-Problem in der in-situ Reflektivitätsmessung gegeben hat [201]. Dies ist lediglich daran zu erkennen, dass scheinbar weniger Si zusätzlich aufgebracht wurde. Beim anschließenden Ionenpolierprozess wurde dann wahrscheinlich zu wenig Material abgetragen, so dass die 19. Si Schicht zu dick zurückbleibt.

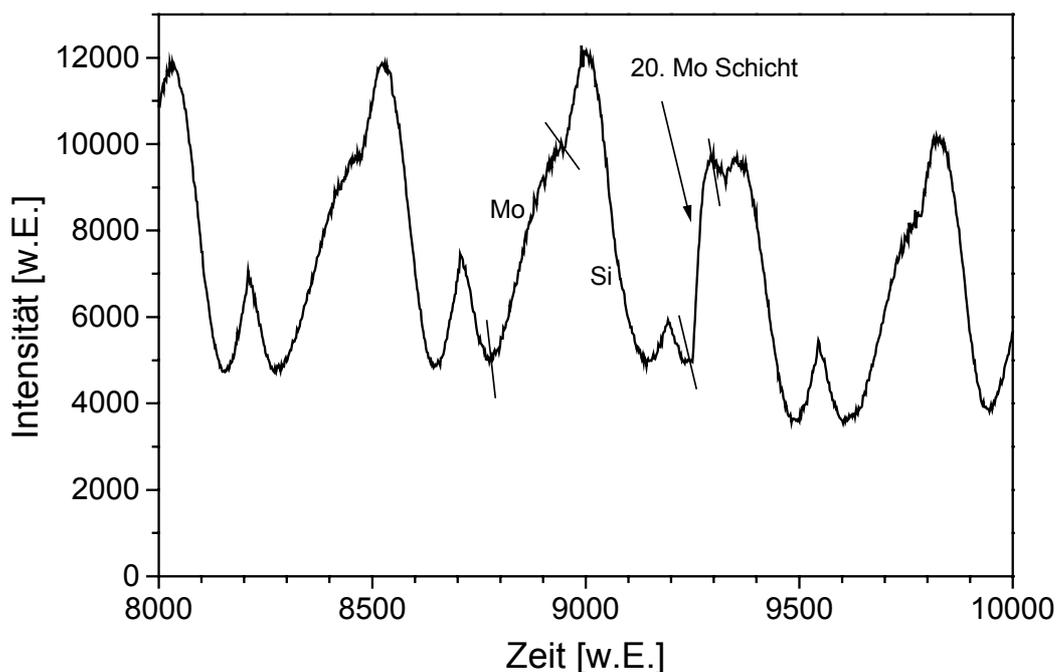


Abb. 39: Detail der in-situ Kurve aus Abb. 35

4.4.2 Auswirkungen auf die at-wavelength Reflektivität

Mit Hilfe der aus GIXRR Messungen bestimmten Schichtmodelle werden die Reflektivitäten der Multischicht im weichen Röntgenbereich berechnet. Dabei werden drei Modelle miteinander verglichen. Dem ersten Modell liegt ein periodischer Stapel zugrunde, während im zweiten Modell die mit TEM und GIXRR ermittelten Schichtdickenfluktuationen berücksichtigt sind. Das 3. Modell entspricht dem 2., hier wurde aber der ausgeprägte, singuläre Fehler ausgeglichen, so dass die Lage der verschobenen Grenzfläche der Ideallage entspricht. Die Ergebnisse sind in Abb. 40 dargestellt.

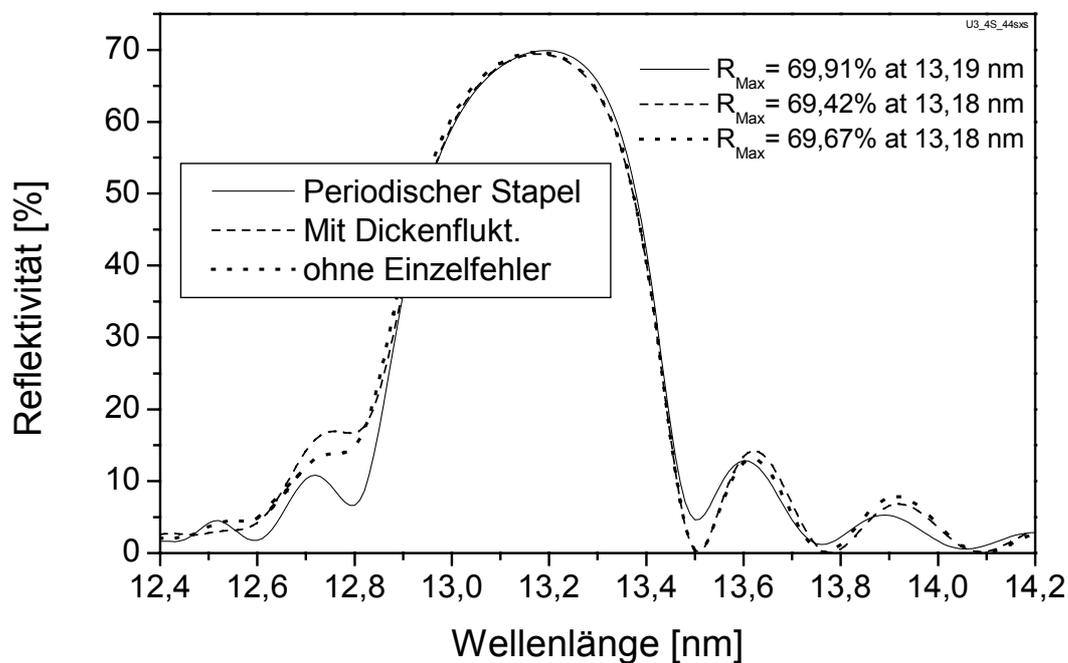


Abb. 40: Berechnete at-wavelength Reflektivitäten für verschiedene Schichtmodelle der Multischicht

Die Dickenfluktuationen verringern die Peakreflektivität der Multischicht um 0,5%. Dies ist weniger als bei der in Abschnitt 4.3 untersuchten Multischicht, weil die durchschnittliche Abweichung der Schichtdicken untereinander kleiner ist. Deutliche Unterschiede zeigen sich nur im Bereich der Nebenmaxima. Hier zeigen sich Unterschiede bis zu einem Faktor 2.

Durch den Vergleich mit dem 3. Modell wird deutlich, wie groß der Reflektivitätsverlust ist, den die Multischicht allein aufgrund seines ausgeprägten, singulären Fehlers erfährt. Die Peakreflektivität liegt in der Mitte zwischen dem idealperiodischen 1. Modell und dem 2. mit allen Dickenfehlern.

Der große, singuläre Dickenfehler führt also zu einem Verlust an Peakreflektivität von etwa 0,25 %. Der Reflektivitätsverlust an diesem Fehler bleibt also relativ klein, weil die Phasenlage vor und hinter dem Fehler, wie in Abschnitt 4.4.1 gezeigt, gleich bleibt. Die Qualität des Schichtsystems als Spiegel für weiche Röntgenstrahlung ist nicht wesentlich beeinträchtigt.

5 Charakterisierung der strukturellen, chemischen und röntgenoptischen Eigenschaften von MOCVD Einzel- und Multischichten

Die Analyse von MOCVD Multischichten aus alternierenden Metall (Mo, W) / Silizium Schichten ist eine zentrale Aufgabe dieser Arbeit. Dabei zeigte sich, dass die verschiedenen Eigenschaften wie chemische Komposition, Dichte oder Rauigkeit sich gegenseitig stark beeinflussen. Dieses Kapitel versucht deshalb zunächst, die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Eigenschaften zu erläutern. Die Wechselwirkungen der eingehenden Schichteigenschaften sind in Form eines Wirkungsschemas in Abb. 42 dargestellt. Eine mittels H₂ Plasma hergestellte MOCVD Multischicht wird dann anhand dieses Schemas möglichst vollständig charakterisiert (Kap. 5.2), so dass auch die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Eigenschaften deutlich werden.

In den anschließenden Kapiteln werden die Ergebnisse zu weiteren Einzelschichten (Kap. 5.3) und Multischichtsystemen (Kap. 5.4, 5.5) dargestellt. Dabei geht es nicht mehr um eine vollständige Analyse, sondern um die Darstellung der wichtigsten und interessantesten Ergebnisse.

Um die Lesbarkeit zu verbessern, wird im Folgenden anstelle von „mittels H₂ Plasma hergestellte Multischicht“ nur noch „H₂ Plasma Multischicht“ geschrieben. Entsprechendes gilt für andere Plasmagase und Einzelschichten.

5.1 Wirkungsschema zur Beschreibung der Eigenschaften von Multischichten und ihrer Zusammenhänge

Zentrale Eigenschaft der in dieser Arbeit behandelten Multischichten ist ihre Eignung als Spiegel für Röntgenstrahlung und damit ihre spekulare Röntgenreflektivität. Gemäß der Bragg Gleichung $n\lambda = 2d \cos \alpha$ können diese Multischichten sowohl im Bereich der weichen Röntgenstrahlung unter (nahezu) senkrechtem Einfall („at-wavelength“), wie auch im Bereich harter Röntgenstrahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) unter streifenden Einfallswinkeln, reflektometrisch charakterisiert werden. Während die Messung der Reflektivität im weichen Röntgenbereich die aufwendige Nutzung von Synchrotronstrahlung (z.B. PTB/BESSY) oder von laserinduzierten Plasmalichtquellen erfordert, ist die Cu-K α Reflektometrie ein Standardmessverfahren [122]-[126].

Die spekulare Röntgenreflektivität steht deshalb im Mittelpunkt des Wirkungsschemas. Orientiert man sich an der theoretischen Beschreibung der Röntgenreflektivität (Gl. 2.5, 2.7, 2.21), so ergibt sich ein Schema wie in Abb. 41 dargestellt. Als Parameter gehen die komplexen Brechungsindizes der Schichtmaterialien, die Rauigkeitsparameter σ der Grenzflächen, die Schichtdicken d sowie Wellenlänge λ und Einfallswinkel der Strahlung ein. Um die Anzahl der Parameter klein zu halten, wird üblicherweise angenommen, dass alle Perioden die gleichen Eigenschaften haben, z.B. die gleiche Periodendicke d .

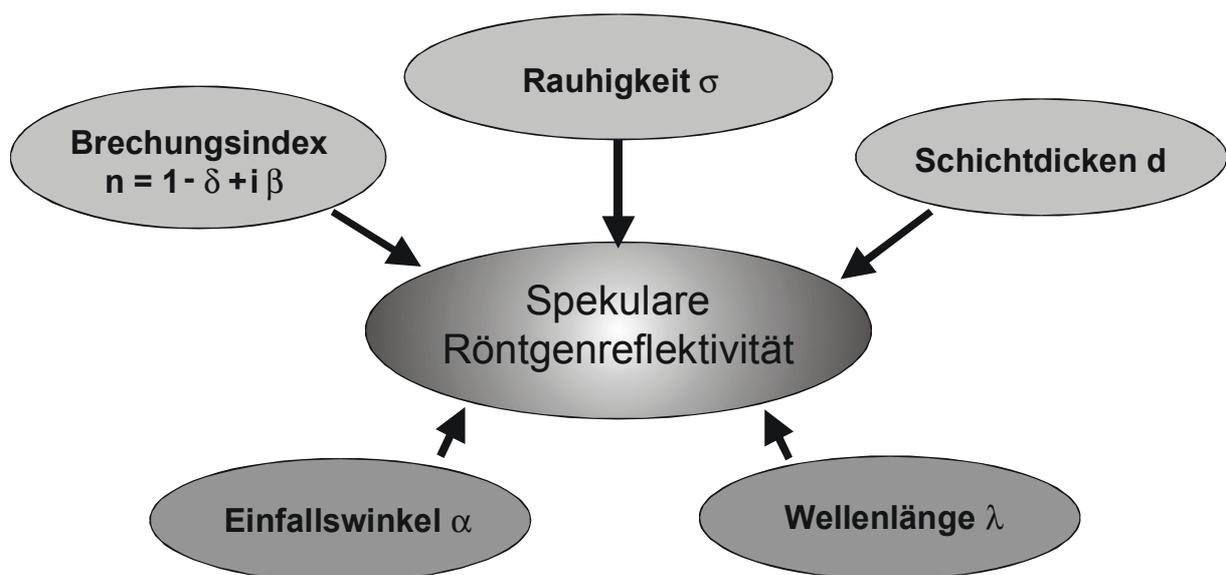


Abb. 41: Einfaches Schema der in die Röntgenreflektivität einfließenden Größen.

Dieses Modell ist zur Charakterisierung der hier untersuchten Multischichten schlecht geeignet. Problematisch ist hier z.B. die Beschreibung der Rauigkeit allein durch σ , weil in σ sowohl die eigentliche Rauigkeit wie auch die Grenzflächendiffusion eingehen (vgl. Abb. 2).

Abb. 42 zeigt ein Schema, das mehr Eigenschaften enthält und sich stärker an den tatsächlichen Messgrößen orientiert. Zusätzlich sind Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Eigenschaften durch Pfeile markiert. Einfallswinkel und Wellenlänge werden weggelassen, weil sie keine Eigenschaft des Schichtsystems, sondern nur der Messung sind. Anstelle des komplexen Brechungsindex n wird die chemische Zusammensetzung und die Dichte angegeben, weil der komplexe Brechungsindex eines Materials nicht nur von den Atomarten, sondern auch von der Dichte abhängt (vgl. Gl. 2.1) und weil die Dichten bei den hier gezeigten MOCVD Abscheidungen häufig nicht den normalen Festkörperdichten entsprechen. Der jeweilige Brechungsindex (der mit der Dichte skaliert) kann dann aus diesen beiden Angaben berechnet werden. Bei der Rauigkeit σ wird nun unterschieden zwischen der Diffusion an Grenzflächen und der eigentlichen Rauigkeit. Beide Effekte fließen normalerweise in σ ein, das wiederum ein Parameter für die Berechnung der Reflektivität ist. Als weitere Struktureigenschaften wurden die Mikrokristallinität, das Korrelationsverhalten zwischen den Schichten und das Wachstum an Defekten mit aufgenommen. Korrelationsverhalten meint die Eigenschaft des Schichtsystems, eine (topographische) Struktur mehr oder weniger stark auf die nachfolgende Schicht zu übertragen. Das Wachstum an Defekten spielt nur bei sehr hohen Defektdichten eine Rolle. Neben der mittleren Periodendicke müssen auch Fluktuationen der Einzelschichtdicken berücksichtigt werden, wenn diese mehr als ca. 2 % der Einzelschichtdicke betragen. Ebenfalls neu aufgenommen ist die in-situ Schichtdickenkontrolle, die ihrerseits von der Röntgenreflektivität der aufwachsenden Multischicht beeinflusst wird. Hier gibt es eine Rückkopplungsschleife. Eine nähere Erläuterung des Schemas, insbesondere der Wechselwirkungen zwischen den Größen, soll im folgenden Kapitel an Hand einer mittels H_2 Plasma hergestellten MOCVD Multischicht geschehen.

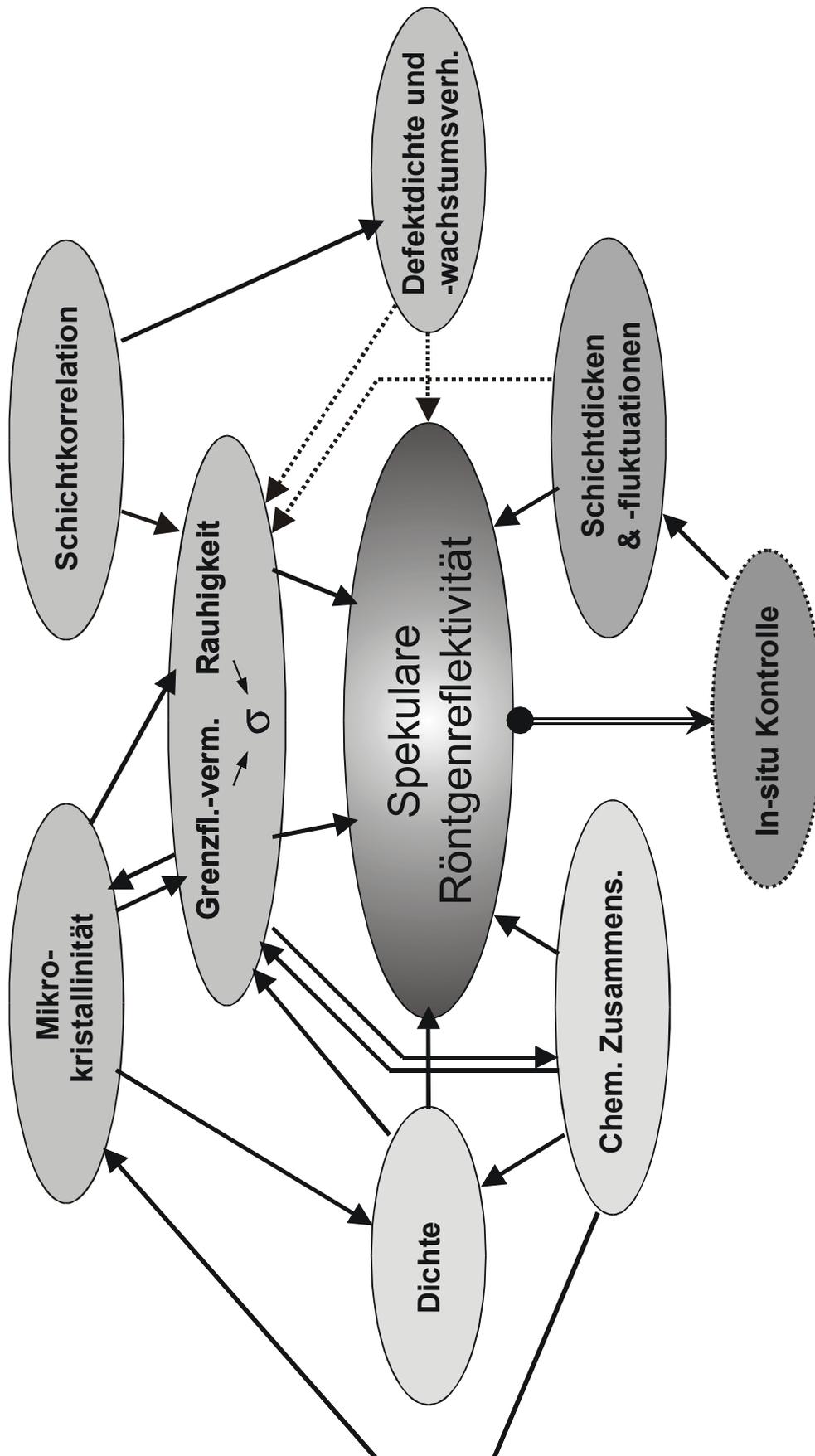


Abb. 42: Schema zur Beschreibung der spekularen Röntgenreflektivität, der sie beeinflussenden Größen und ihrer Zusammenhänge untereinander („Wirkungschema“).

5.2 Mit H₂ Plasma hergestellte Multischicht

Eine wichtige Voraussetzung für eine hochreflektierende Multischicht ist eine sehr kleine (typisch $\sigma/d_{\text{Schicht}} < 0,1$) Rauigkeit. Höhere Rauigkeiten führen aus zwei Gründen zu niedrigeren Reflektivitäten: Zum Einen führt die höhere Rauigkeit direkt zu einem immer größeren Reflektivitätsverlust. Dies ist in Tab. 6 illustriert. Zum Zweiten kann es zu einer Akkumulierung der Rauigkeit von Schicht zu Schicht kommen. Die oberen Schichten haben dann eine sehr viel größere Rauigkeit, als dies von Einzelschichten her zu erwarten ist. Dieser Prozess kann so stark werden, dass nach wenigen Perioden keine Schichten mehr zu erkennen sind.

Die in [202] veröffentlichten Ergebnisse zu den mittels O₂ Plasma hergestellten Multischichten zeigen, dass mit O₂ Plasma extrem glatte Schichtsysteme mit Rauigkeiten $\sigma < 0,3$ nm hergestellt werden können. Die Verwendung eines O₂ Plasma führt jedoch zu oxidischen Schichtsystemen. Da Sauerstoff bei 13 nm Wellenlänge stark absorbiert (im Gegensatz zum Bereich des „Wasserfensters“ zwischen 2,3 und 4,4 nm), ist der Sauerstoffeinbau für hochreflektierende Spiegel für 13 nm sowohl in den Spacer als auch den Absorberschichten zu vermeiden.

Deshalb wurden die Möglichkeiten einer Schichtabscheidung mittels eines H₂ Plasmas untersucht, da Wasserstoff eine reduzierende Wirkung hat. Dabei zeigte sich schnell, dass die mit H₂ Plasma unter verschiedenen Bedingungen abgeschiedenen Mo und W Schichten i.a. sehr rau sind. Typisch sind Werte von $\sigma = 1$ nm bei 20 nm Schichtdicke. Weil es mit solch rauhen Schichten nicht möglich ist, Multischichten aufzubauen (vgl. Tab. 6), wurde intensiv nach Herstellungsparametern gesucht, bei denen sich deutlich glattere Metallschichten bilden. Die Herstellungsparameter sind die Leistung des Plasmas (gemessen anhand der eingekoppelten Leistung), die Durchflussmenge des Plasmagases, Art und Menge des Trägergases (sofern benutzt) und Temperatur und BIAS Spannung der Probe.

Rauigkeit/Diffusion σ [nm]	0,3 nm	0,5 nm	1,0 nm	1,5 nm
Peakreflektivität bei 13 nm [%]	74,5 %	72,4 %	60,5 %	35 ,0%

Tabelle 6: Abhängigkeit der maximal erreichbaren Reflektivität einer Mo/Si Multischicht von der Rauigkeit der Grenzflächen. Eine darüber hinaus mögliche Akkumulation von Rauigkeit mit zunehmender Schichtanzahl wurde nicht berücksichtigt.

5.2.1 H₂ Plasma Mo und Si Einzelschichten

Abb. 43 zeigt die GIXRR Messung einer Mo Einzelschicht. Die Herstellungsparameter sind oben in der Abbildung angegeben. Unter diesen Bedingungen wurde die beste

Material	Dichte [g/cm ³]
Mo	10,2
Mo ₂ C	8,9
MoC	8,2
MoO ₂	6,47
MoO ₃	4,69
MoSi ₂	6,31

Tabelle 7: Dichten von Mo Verbindungen [47].

Die Dichten der Verbindungen reichen von 4.7 g/cm³ für MoO₃ bis 8.9 g/cm³ für Mo₂C. Die im Vergleich zu reinem Mo geringe Dichte lässt sich durch den Einbau von C und O und H (in Form von Kohlenwasserstoffen) erklären. An

Oberflächenrauhigkeit erzielt. Sie beträgt 0,5 nm. Obwohl nur eine Schicht aufgebracht wurde, weist das Strukturmodell zwei Schichten mit unterschiedlicher Dichte auf (6.7 und 7.1 nm). Die ermittelten Dichten sind deutlich kleiner als die von reinem Mo. Die weniger dichte Schicht mit 2.2 nm Dicke liegt an der Oberfläche. Die niedrige Dichte und die Entstehung einer zweiten Schicht wirft die Frage nach der chemischen Zusammensetzung auf. Deshalb wurde von dieser Probe ein SputterAES Tiefenprofil angefertigt (Abb. 44). Neben Mo enthält die Probe ca. 35 % C und ca. 25 % Sauerstoff. Tab. 7

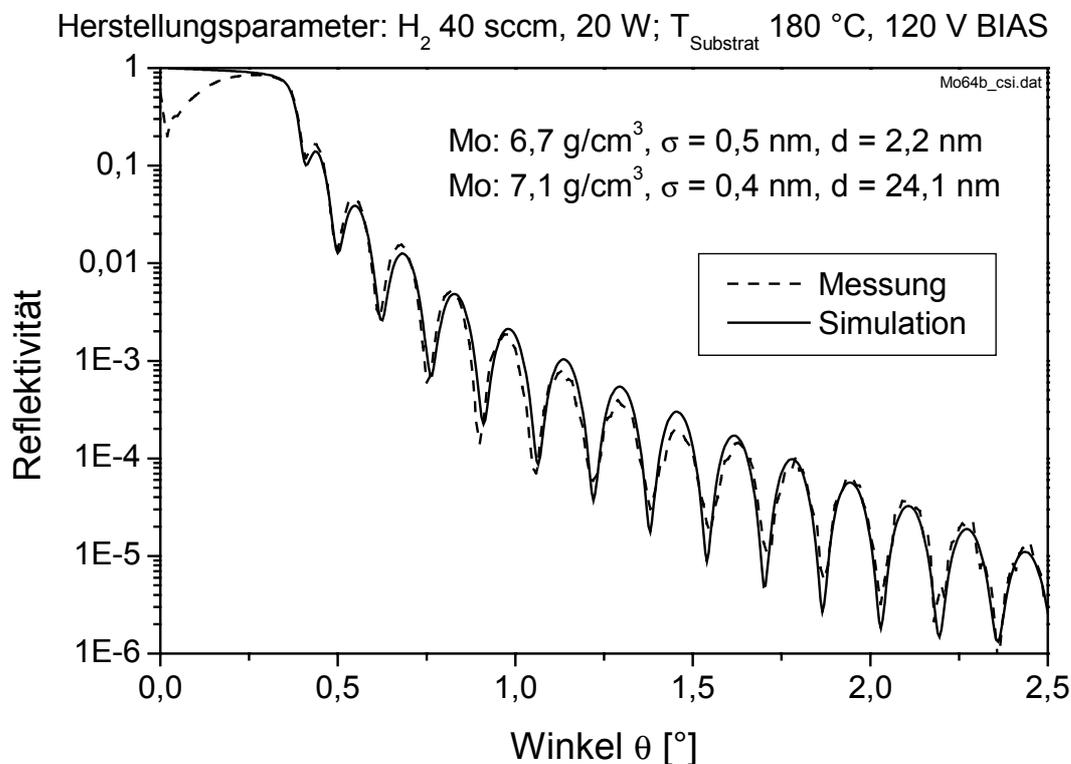


Abb. 43: GIXRR Spektrum einer H₂ Plasma Mo Einzelschicht.

der Oberfläche der Probe steigt die Kohlenstoff- und besonders die Sauerstoffkonzentration stark an. Das höhere Kohlenstoffsignal ist auf eine Kontamination der Probenoberfläche mit Kohlenwasserstoffen („Schmutz“) zurückzuführen. Das höhere Sauerstoffsignal entsteht durch die nachträgliche Oxidation der Oberfläche an Luft. Die Dichte der oberen Schicht von $6,7 \text{ g/cm}^3$ liegt nahe an der Dichte von MoO_2 ($6,5 \text{ g/cm}^3$). Weil diese Schicht aber auch ca. 35% C enthält, kann sie nicht allein aus MoO_2 bestehen.

Die Rauigkeit der Grenzfläche zwischen dieser und der darunter liegenden Schicht ist zwar aufgrund des geringen Dichteunterschiedes nur mit etwa $\pm 0,1 \text{ nm}$ Genauigkeit zu bestimmen, aber diese, nachträglich entstandene, Grenzfläche ist im Hinblick auf die Herstellung von Multischichten ohne Bedeutung, da sie sich in diesen nicht bilden kann.

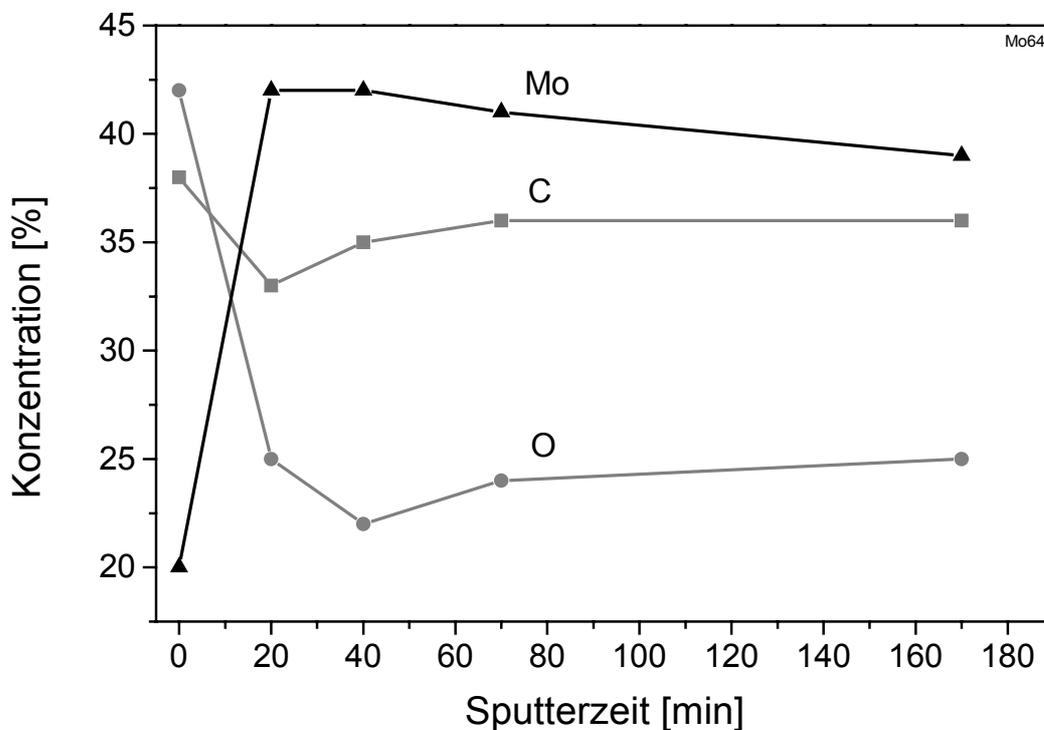


Abb. 44: SputterAES Tiefenprofil einer H_2 Plasma MOCVD Mo Einzelschicht.

Die in dieser Probe festgestellten hohen Gehalte an C und O sind kein Einzelfall, sondern typisch für die hier untersuchten MOCVD Abscheidungen bei Probertemperaturen von $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Tendenziell ist der C-Gehalt niedriger, wenn der O-Gehalt höher ist. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt bei Abscheidungen mit O_2 Plasma zu beobachten. Mit Sauerstoff gesättigte Proben enthalten praktisch keinen Kohlenstoff mehr ($<2\%$ Nachweisgrenze). Die C und O Gehalte stammen nicht allein aus den CO Gruppen des Precursors $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Eine weitere wichtige Quelle für Kohlenstoff stellen die Kohlenwasserstoffe dar, die sich im

Restgas der Kammer (Basisdruck $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) befinden oder im Bereich der Wandungen und der Zuleitungen adsorbiert sind. Aufgrund der Abscheidungen mit kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen wie $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ ist dies unvermeidlich. Ein Leck in der Kammer oder dem Gasleitungssystem kann aufgrund massenspektrometrischer Untersuchungen des Restgases und der Prozessgaszusammensetzung ausgeschlossen werden [203].

Bestätigt werden diese Erkenntnisse durch Abscheidungen mit dem Precursor $\text{Mo}(\text{Cl})_5$, der keine CO Gruppen enthält. Es zeigen sich auch hier ähnlich hohe Konzentrationen von C und O in den Schichten wie dies bei Abscheidungen mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ festgestellt wird. Das AES Tiefenprofil ist in Abb. 45 dargestellt. Neben Mo, C und O enthält diese Probe zusätzlich Si, obwohl kein Si abgeschieden wurde. Die bei der Zerlegung von $\text{Mo}(\text{Cl})_5$ entstehenden Cl Radikale führen vermutlich zu einem starken Ätzprozess ähnlich den Prozessen, die in einer Anlage für reaktives Ionenätzen Anwendung [204] finden. Das Si stammt entweder aus vorangegangenen Abscheidungen mit $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ und TEOS oder aus dem Bereich des Glaszylinders der Plasmazone (vgl. Abb. 10). Aufgrund der starken Ätzwirkung und der daraus resultierenden hohen Materialbelastung konnten nur wenige Abscheidungen mit $\text{Mo}(\text{Cl})_5$ durchgeführt werden. Hinweise auf Sputterprozesse im Abscheideprozess finden

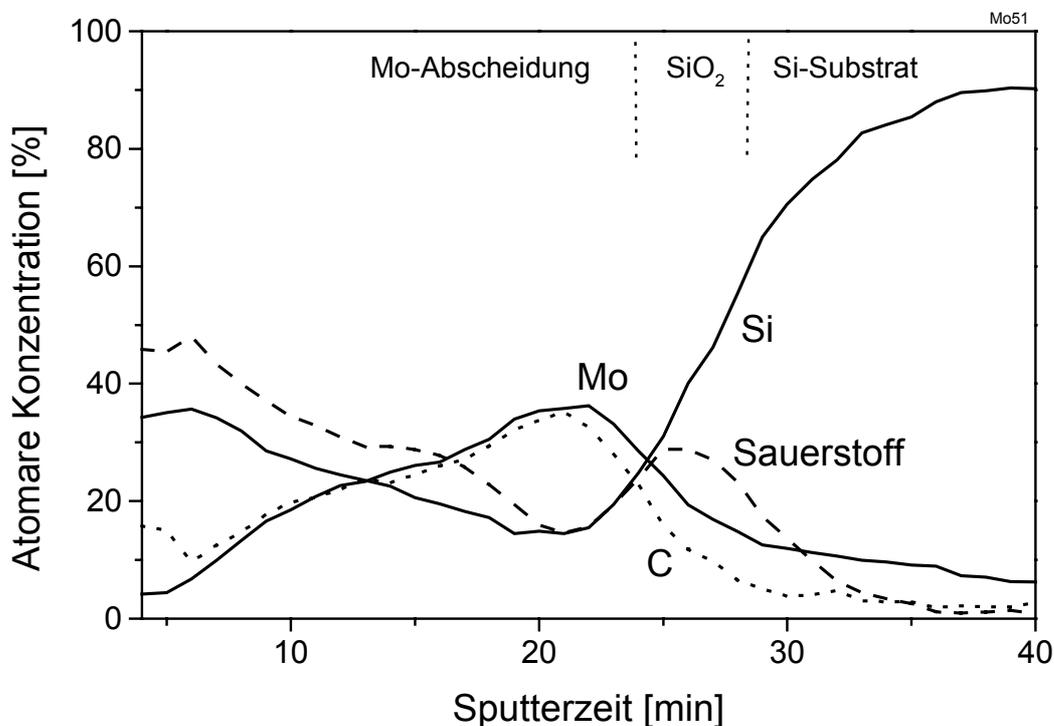


Abb. 45: SputterAES Tiefenprofil einer mit MoCl_5 abgeschiedenen H_2 Plasma MOCVD Schicht.

sich, wenn auch in sehr viel geringerem Umfang, ebenfalls bei anderen eingesetzten Precursoren ($\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$, etc.).

Mit den gleichen Herstellungsparametern wie für die oben gezeigte Mo Schicht wurde auch eine Si Einzelschicht abgeschieden. Als Si- Precursor kam Pentamethylcyclopentadienyldisilan $\text{Cp}^*\text{Si}_2\text{H}_5$ zum Einsatz. Abb. 46 zeigt die GIXRR Messung. Die Dichte der Schicht beträgt $1,5 \text{ g/cm}^3$ im Vergleich zu $2,3 \text{ g/cm}^3$ für reines, amorphes Silizium. Die Oberflächenrauigkeit σ ist $\leq 0,25 \text{ nm}$. Eine Untergrenze kann nicht angegeben werden, weil der Dynamikbereich der Messung ($1 \cdot 10^{-6}$) nicht ausreicht, um bei deutlich größeren Winkeln als 2° noch genug Signalintensität für eine genauere Bestimmung zu haben. Die Rauigkeit ist folglich sehr klein. Sie ist genauso gut oder sogar besser als die Substratrauigkeit (typisch $0,3 \text{ nm}$ für die hier verwendeten Wafer [205]). Damit hat diese Schicht das Potential zur Glättung kleiner Unebenheiten in Multischichten, die häufig von den Metallschichten herrühren. Der für die Herstellung der Probe verwandte Parametersatz führt auch für Si, wie schon beim Mo, zu relativ glatten Schichten.

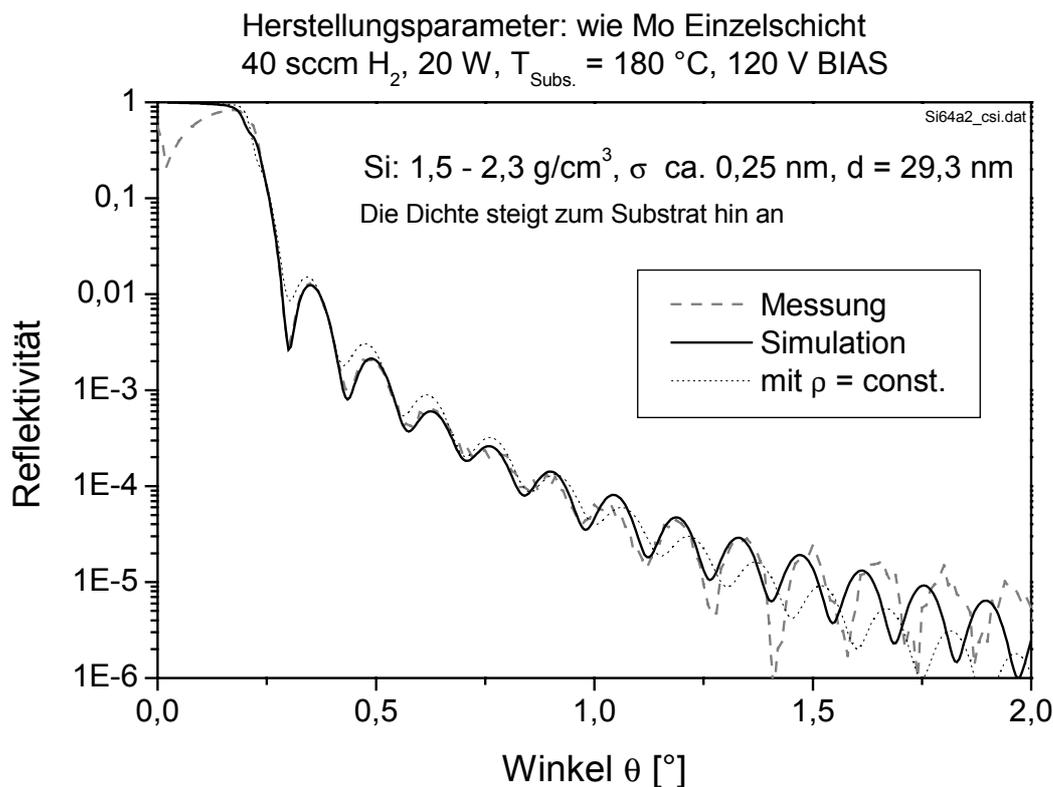


Abb. 46: GIXRR Kurve einer H_2 Plasma Si Einzelschicht.

Auffällig ist weiterhin, dass die Dichte der Schicht nicht konstant ist, sondern zur Oberfläche hin abnimmt. Am Übergang zum Substrat beträgt die Dichte bis zu $2,3 \text{ g/cm}^3$. Eine Änderung

der Dichte der Schichten mit zunehmender Dicke und damit Abscheidezeit wurde bei einer Reihe von Einzelschichten beobachtet. Als Gründe kommen in Frage: Das Absinken des Precursorflusses als Folge des Absinken seines Partialdruckes in einem Nichtgleichgewichtszustand, die Verminderung der Plasmaleistung durch zunehmende Beschichtung des Glaszylinders, durch den die Hochfrequenz eingekoppelt wird und Änderungen im Restgasdruck und in der Restgaszusammensetzung der Kammer.

Die chemische Zusammensetzung wurde wieder mit Hilfe von SputterAES bestimmt (Abb. 47). Tatsächlich enthält diese Schicht nur knapp 30% Si und fast 60% C. Die Si Konzentration steigt zum Substrat hin an, während der Sauerstoffgehalt abnimmt. Hier zeigt sich, wie bei der GIXRR Messung, dass die Schicht in vertikaler Richtung nicht ganz homogen ist. Die natürliche Oxidschicht des Si Substrates verursacht den Peak des Sauerstoffsignals beim Übergang von der abgeschiedenen Schicht in das Substrat. An der Oberfläche der Schicht ist hingegen keine Oxidierung zu erkennen.

Je nach Herstellungsbedingungen weist ein Teil der Proben eine deutliche Oxidation der Oberfläche auf. Dies zeigt, dass in Abhängigkeit der Abscheideparameter das Si unterschiedlich gebunden ist, z.B. in Form von Si-Si oder Si-C_xH_y Bindungen. Da AES als Analyseverfahren keine Aussagen über die Bindungsenergien und den Wasserstoffgehalt liefern kann, ist daraus nicht bestimmbar, welche Bindungen vorherrschen. Weil die Dichte

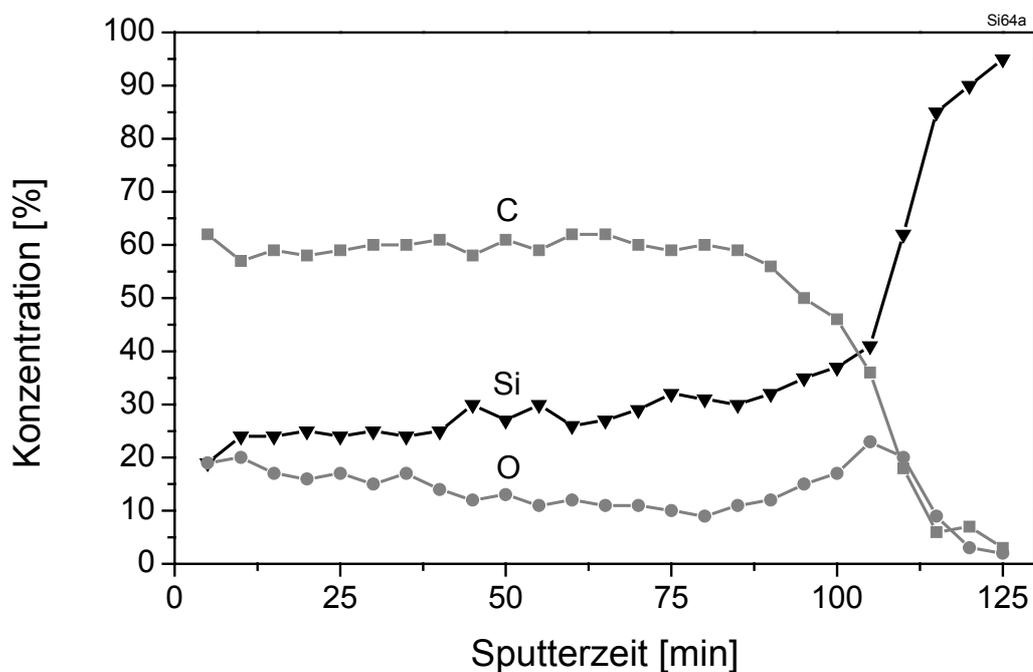


Abb. 47: SputterAES Tiefenprofil der H₂ Plasma Si Einzelschicht

von reinem SiC $3,2 \text{ g/cm}^3$ beträgt und die von SiO_2 im Bereich von $2,2 - 2,7 \text{ g/cm}^3$ liegt, legt die kleine, mit GIXRR ermittelte Dichte den Schluss nahe, dass diese Probe auch merkliche Anteile an Wasserstoff enthält oder porös ist. Ist letzteres der Fall, so muss aufgrund der kleinen Rauigkeit die Oberfläche geschlossen sein, während das Volumen porös ist. Allerdings weist die Oberfläche keine höhere Dichte als das Volumen auf.

Der Kohlenstoff liegt demnach nicht in Form von SiC Bindungen, sondern in Form von Kohlenwasserstoffen vor. Dafür spricht auch die geringe mechanische Widerstandsfähigkeit der Schicht, wohingegen SiC ein sehr hartes Material ist [206]. Weil sich an der Oberfläche keine merkliche Oxidation zeigt, gibt es kaum Si-Si Bindungen. Die Si Atome sind vielmehr an Kohlenwasserstoffe oder an Wasserstoff gebunden.

5.2.2 H_2 Plasma Mo/Si Multischichten

Weil unter den Herstellungsparametern, wie sie oben verwandt wurden, die glattesten Schichten zu erzielen sind, wurde unter diesen Bedingungen eine Multischicht abgeschieden. Die spekulare Röntgenreflektivität für Cu- K_α Strahlung ist in Abb. 48 dargestellt. Die gemessene Kurve weicht deutlich von der zu erwartenden Kurve einer Mo/Si Multischicht ab. Die Übereinstimmung mit der Modellrechnung ist schlecht, und zwar sowohl im Bereich der

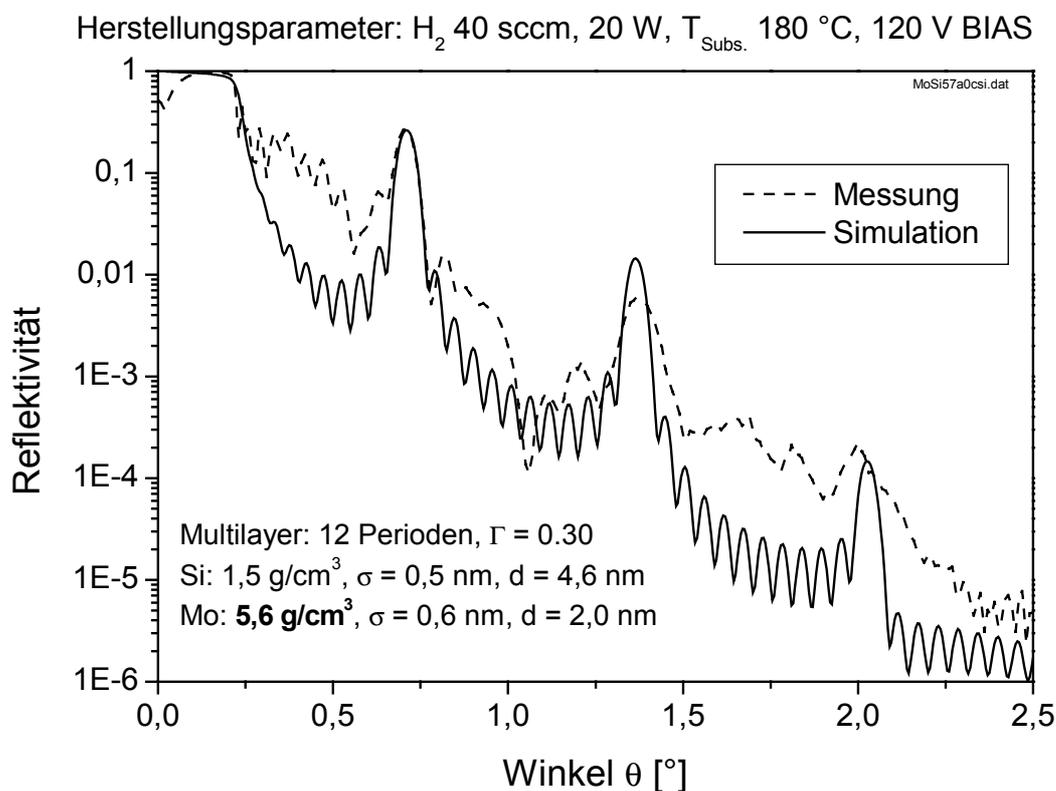


Abb. 48: GIXRR Kurve einer 12 periodigen H_2 Plasma Mo/Si Multischicht.

Bragg-Maxima als auch zwischen ihnen. Die hier untersuchte Multischicht entspricht folglich in vielen Eigenschaften nicht dem Modell. Es stellt sich die Frage, in wieweit die in Abb. 48 dargestellten Parameter der Wirklichkeit entsprechen. Anhand des Wirkungsschemas (Abb. 42) werden im folgenden die Eigenschaften dieses Schichtsystems und deren Zusammenhänge untersucht, um eine bessere Beschreibung der Multischicht zu erhalten.

5.2.3 Chemische Zusammensetzung

Vergleicht man die Dichte der Mo Schichten in der Multischicht ($5,6 \text{ g/cm}^3$) mit der der Einzelschicht (ca. 7 g/cm^3), zeigt sich ein deutlicher Unterschied. Eine Ursache hierfür kann eine veränderte chemische Zusammensetzung der Mo Schicht in der Multischicht sein. Dies wird im Wirkungsschema durch den Pfeil von der chemischen Zusammensetzung zur Dichte repräsentiert. Die Zusammensetzung beeinflusst durch die Materialabhängigkeit des komplexen Brechungsindex auch die Röntgenreflektivität, die Kristallinität (reine Mo-Schichten mit Dicken $> 2 \text{ nm}$ sind polykristallin [207]) und die Vermischung an den Grenzflächen. Umgekehrt beeinflusst auch die Diffusion die Zusammensetzung.

Ausgangspunkt für die weitere Analyse ist das AES Tiefenprofil der Multischicht (Abb. 49

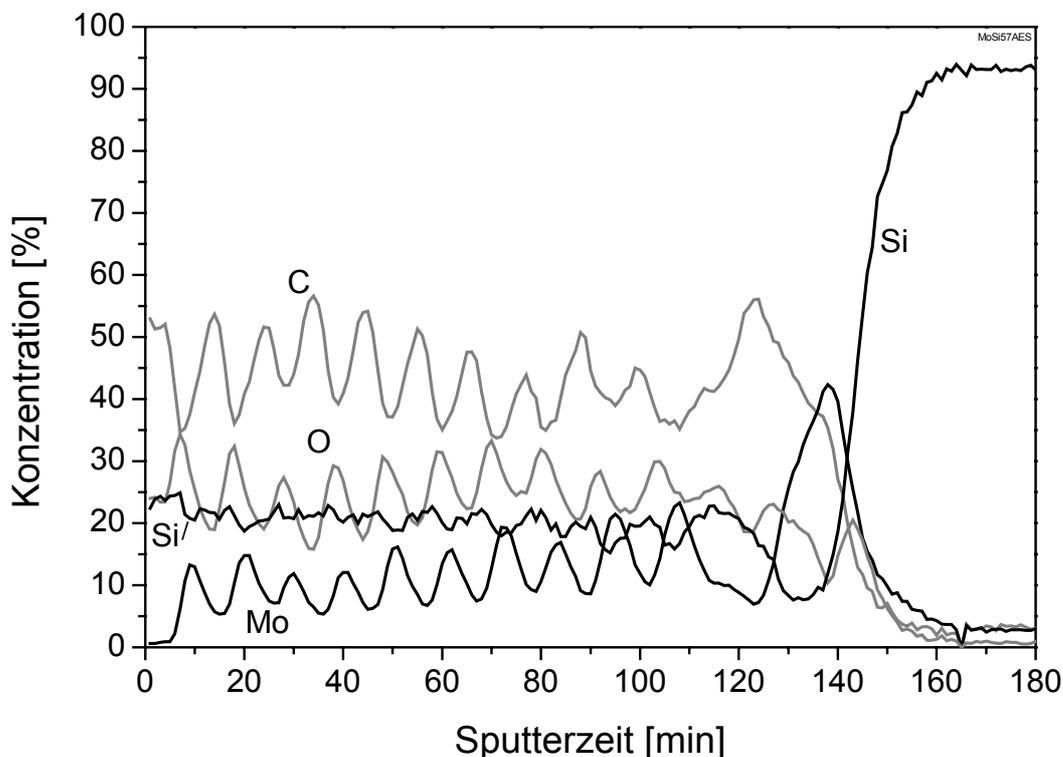


Abb. 49: SputterAES Tiefenprofil der H₂ Plasma Multischicht [208].

[208]). Anhand der Oszillation der Linien ist der periodische Aufbau des Schichtsystems zu erkennen. Die Tiefenauflösung des SputterAES begrenzt die Auflösung des Tiefenprofils. Im Gegensatz zum Mo Signal zeigt die Si Konzentration keine deutlichen Schwankungen. Dies ist ungewöhnlich für ein Tiefenprofil einer Mo/Si Multischicht und nicht Folge einer zu geringen Auflösung der SputterAES Messung. Es liegt der Schluss nahe, dass die Mo Schichten auch Si enthalten. Da Si das diffundierende Element ist [209], kann die Vermischung durch Diffusion des Si in die darüber und/oder in die darunter liegende Mo Schicht entstanden sein.

Zur Klärung des Sachverhaltes werden TEM Querschnittsaufnahmen zur Hilfe genommen. Abb. 52 a) zeigt einen Ausschnitt vom oberen Bereich der Probe, Abb. 52 b) vom unteren Teil. Man erkennt, dass die Mo Schichten keine geschlossenen Schichten bilden. Sie scheinen vielmehr aus kleinen Partikeln zu bestehen, die in die Si Schichten eingebettet sind.

Dies ist auch bei der zweituntersten Mo Schicht der Fall, die besonders wenig Mo enthält. Obwohl sie wesentlich weniger Mo enthält (s. a. Abb. 49), ist ihre räumliche Ausdehnung nicht wesentlich kleiner als die der oberen Schichten der Probe. Die unterste, zuerst abgeschiedene Mo Schicht hingegen ist deutlich dicker und zeigt einen geschlossenen Schichtaufbau.

Es gilt zu klären, ob es sich bei der abweichenden Morphologie der untersten, zuerst abgeschiedenen Schicht um einen Einschaltteffekt handelt, der beim ersten Betreiben des Mo Gasleitungssystem eintritt oder ob diese abweichende Morphologie allein durch Diffusionsprozesse entstanden ist. Da die erste Mo Schicht auf der nativen SiO₂ Schicht des Si-Substrates abgeschieden wird, welches eine gute Diffusionsbarriere ist, kann hier keine Vermischung mit dem Substrat eintreten. Auch der Übergang von der untersten Mo Schicht zur folgenden, darüber liegenden Si Schicht ist eher abrupt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass das abgeschiedene Si nicht in das darunter liegende Mo hineindiffundiert.

Um den Sachverhalt zweifelsfrei zu klären, wurden Zwei- und Dreifachschichtsysteme

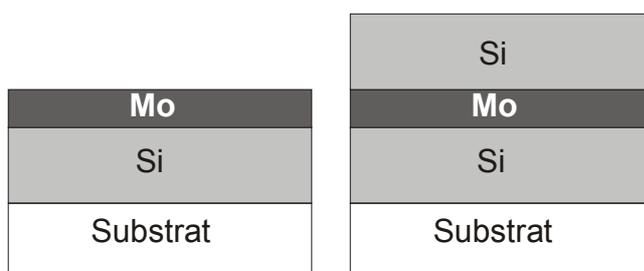


Abb. 50: Zwei- und Dreifachschichtsysteme mit Si als erster Schicht

hergestellt. Dabei wurde zunächst Si abgeschieden und danach Mo und, bei den Dreifachschichten, noch einmal Si (Abb. 50).

Die Analyse der Doppelschichten zeigt, dass die Dichte der Mo Schicht (4,3 g/cm³, Abb. 51) deutlich geringer ist als die einer direkt auf dem Substrat

abgeschiedenen Mo Einzelschicht (7 g/cm^3). In SputterAES Spektren wird außerdem Si an der Oberfläche der Mo Schicht nachgewiesen. Die Mo Schicht ist also mit der darunter liegenden Si Schicht vermischt. Das Aufbringen einer weiteren Schicht Si führt zu keiner Änderung der Dichte der Mo Schicht mehr.

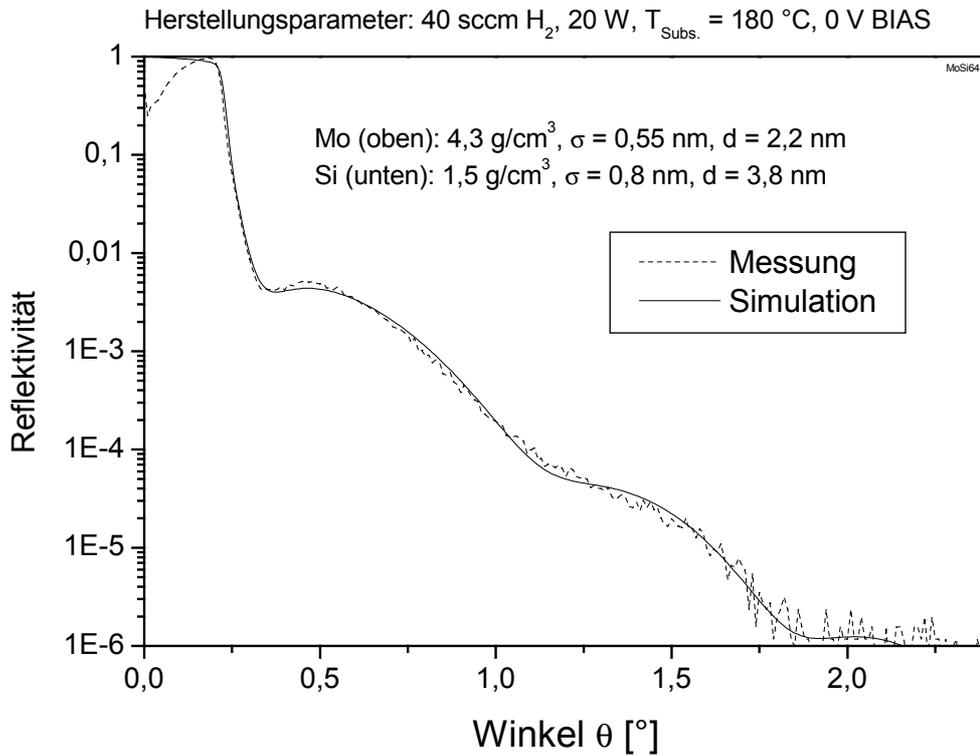


Abb. 51: GIXRR Kurve einer Si/Mo Doppelschicht

Im Anfangsstadium der Mo-Abscheidung sieht die darunter liegende Si-Schicht eine relativ offene Struktur des Mo und diffundiert in die aufwachsende Schicht hinein. Die auf Mo abgeschiedene Si Schicht sieht eine relativ geschlossene Mo-Schicht, in die es nicht oder kaum hineindiffundieren kann.

Die Ausbildung einer Diffusionsschicht wird durch das Plasma und die evtl. angelegte BIAS Spannung gefördert. Durch den Beschuss mit reaktiven Ionen kann es zu Veränderungen in einer bestehenden Schicht oder auch an der Substratoberfläche kommen. So wurde z.B. bei Abscheidungen mit O_2 Plasma beobachtet, dass sich durch den Ionenbeschuss an der Oberfläche des Si-Wafer Substrates eine Oxidschicht von etwa 5 nm Dicke bildet.

Die TEM Aufnahmen der H_2 Plasma Multischicht zeigen weiterhin, dass die Oberfläche der etwas dickeren dritt- und viertuntersten Schicht kompakter und glatter, vergleichbar mit der untersten Mo Schicht, ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es bei größeren Schichtdicken

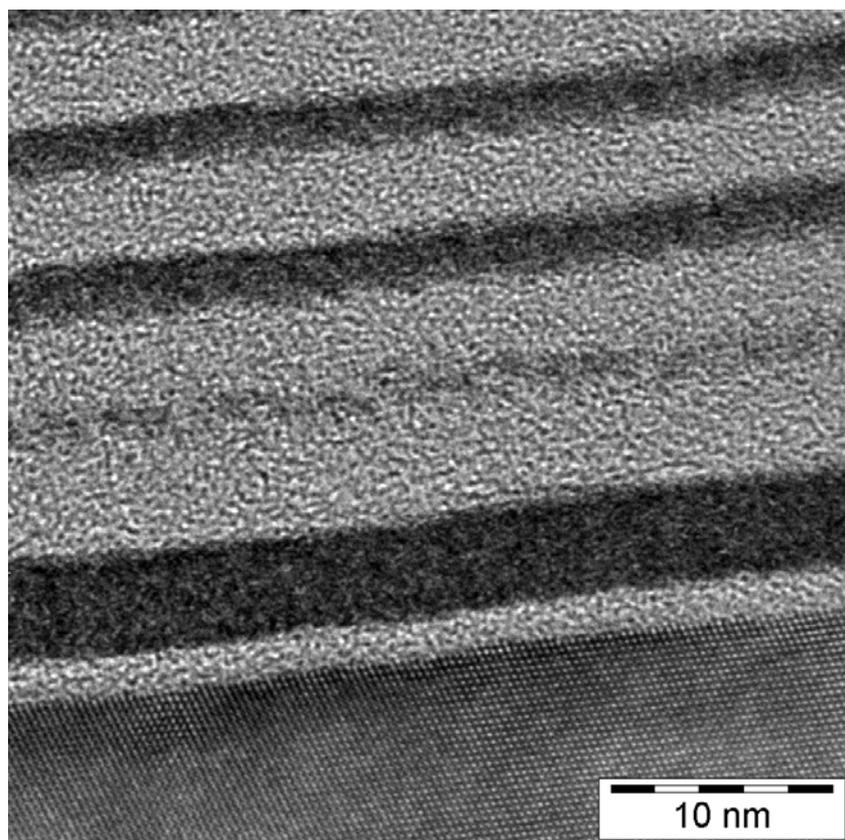


Abb. 52 a): TEM Aufnahme der unteren Schichten einer H₂ Plasma MOCVD Multischicht

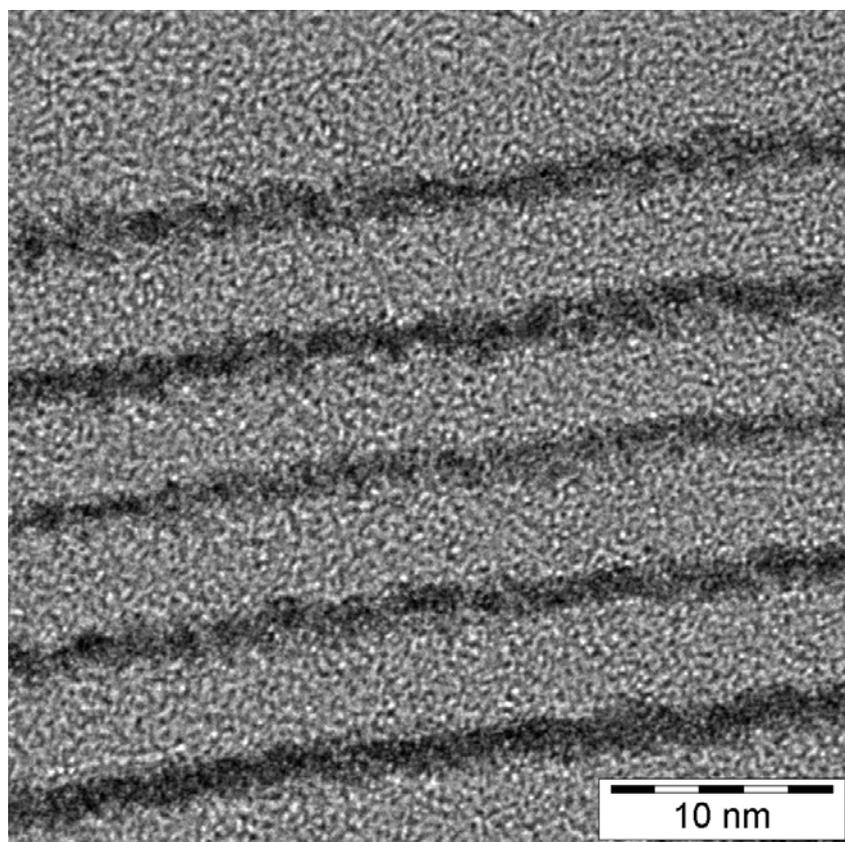


Abb. 52 b): TEM Aufnahme der oberen Schichten einer H₂ Plasma MOCVD Multischicht.

zunächst zur Ausbildung der Mischschicht kommt und bei Dicken ab ca. 2,5 nm das zusätzliche Material nicht mehr vermischt.

Für das Strukturmodell des Schichtsystems soll nun die chemische Zusammensetzung der Multischicht bestimmt werden. Aus dem AES Tiefenprofil der Multischicht lässt sich

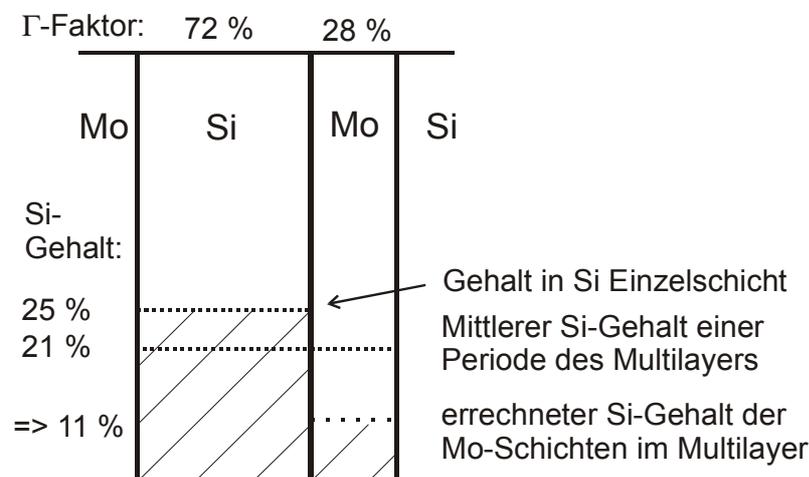


Abb. 53: Skizze zur Berechnung des Si-Gehaltes in den Mo Schichten der Multischicht

aufgrund der Dickenauflösung des Verfahrens nur eine durchschnittliche Konzentration bestimmen. Um zu einer Zusammensetzung für die Si und die Mo Schichten der Multischicht zu gelangen, nimmt man an, dass die Zusammensetzung der Si Schichten in der Multischicht gegenüber der unter gleichen Bedingungen deponierten Si-Einzelschicht (Abb. 47) unverändert geblieben ist. Dann kann für die chemische Zusammensetzung der Si-Schichten in der Multischicht die Zusammensetzung der Einzelschicht aus Abb. 47 angenommen werden. Aus dem SputterAES Spektrum der Multischicht können die durchschnittlichen Konzentrationen für eine Periode bestimmt werden. Ist zusätzlich das Schichtdickenverhältnis Γ bekannt, so lässt sich daraus eine Abschätzung für die chemische Zusammensetzung Mo Schichten in der Multischicht errechnen.

Tab. 8 gibt die so ermittelten Konzentrationen an. Nach dieser Abschätzung enthalten die Mo

	Gemessene Si-Einzel-Schicht (aus Abb. 47)	Gemessener Durchschnitt Multischicht (aus Abb. 49)	Errechnete Mo-Einzel-schicht der Multischicht
Si	25 %	21 %	11 %
Mo	0 %	11 %	39 %
C	59 %	43 %	2 %
O	16 %	25 %	48 %

Tabelle 8: Abschätzung der chemischen Zusammensetzung der Multischicht

Schichten noch etwa 40 % Mo und fast 50% Sauerstoff. Der Kohlenstoffgehalt ist niedrig. Im Tiefenprofil erkennt man, dass die Maxima der O Konzentration mit den Minima der C Konzentration zusammenfallen. Dieser reziproke Zusammenhang zwischen C und O Gehalten ist bei allen H₂ und O₂ Plasma MOCVD Multischichten zu beobachten. Ein höheres Angebot an

reaktionsfähigem Sauerstoff führt zur Verminderung des Kohlenstoffs und stattdessen zu einer stärkeren Oxidation der Schichten. Die oben abgeschätzte chemische Zusammensetzung der Mo Schichten gilt nicht für die beiden zuerst abgeschiedenen Mo Schichten. Für die unterste Schicht kann die Zusammensetzung einer dicken Mo Einzelschicht angenommen werden.

Die Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung werden in das Strukturmodell des Schichtsystems eingearbeitet. Eine Neuberechnung des GIXRR Spektrums zeigt aber gegenüber Abb. 48 keine mit bloßem Auge sichtbaren Unterschiede, weil der Brechungsindex im Wellenlängenbereich der Cu-K α Strahlung bei Mo, MoC und MoO $_2$ fast nur von der Dichte und nicht von der atomaren Zusammensetzung abhängig ist. Für den Bereich der weichen Röntgenstrahlung gilt dies nicht. Im Abschnitt 5.2.9 wird deshalb noch einmal auf die Auswirkungen der chemischen Zusammensetzung auf die weiche Röntgenreflektivität eingegangen.

5.2.4 Mikrokrystallinität

Im Gegensatz zu PVD Mo/Si Multischichten, die aus amorphen Si Schichten und polykristallinen Mo Schichten bestehen, sind die beschriebenen MOCVD Mo Schichten ebenfalls amorph. Dies ist anhand der im vorangegangenen Abschnitt gezeigten TEM Aufnahmen (Abb. 52) ersichtlich. Die hohen Gehalte an C und O verhindern die Bildung von Mo Mikrokrystalliten. Die möglichen Einflüsse einer Kristallbildung auf die Dichte, die Grenzflächenvermischung und die Rauigkeit, wie im Wirkungsschema ersichtlich, können nicht anhand dieser (amorphen) Probe erläutert werden.

Mittels thermischer MOCVD abgeschiedene Metallschichten zeigen eine polykristalline Struktur [210],[211]. Auch in einigen edelgasplasmagestützten MOCVD Abscheidungen sind die Metallschichten polykristallin [212]. Ebenso sind Schichten aus reinem Mo, wie sie typischerweise in PVD Multischichten vorkommen, polykristallin. Die Ausbildung von kleinen Kristalliten in diesen Schichten kann zur Vergrößerung der Rauigkeit beitragen, je nach Orientierung der Netzebenen der Kristallite. Dabei wurden bei den MOCVD Schichtsystemen, im Gegensatz zu den PVD Mo/Si Multischichten [191], keine Vorzugsrichtungen hinsichtlich der Orientierung oder Größe der Kristallite gefunden [210],[212],[213]. Außerdem kann die Vermischung von Si mit Mo an der Grenze zum Kristallit stoppen. Stattdessen verläuft die Diffusion dann entlang der Korngrenzen.

5.2.5 Dichte

Die von den übrigen Mo Schichten deutlich abweichende chemische Zusammensetzung der untersten Schicht bedingt eine höhere Dichte dieser Schicht. Auch die Mo Einzelschicht hatte eine höhere Dichte als die vermischten Schichten in der Multischicht. Die TEM Aufnahmen zeigen darüber hinaus auch eine größere Dicke.

Abb. 54 zeigt die GIXRR Kurve, bei der die Dichte der untersten Schicht erhöht wurde. Zusätzlich sind die Schichtdicken der untersten Periode angepasst. Das Anpassen ist in diesem Fall einfach, da der relativ große Dichtekontrast zu einer Überlagerung des Spektrums

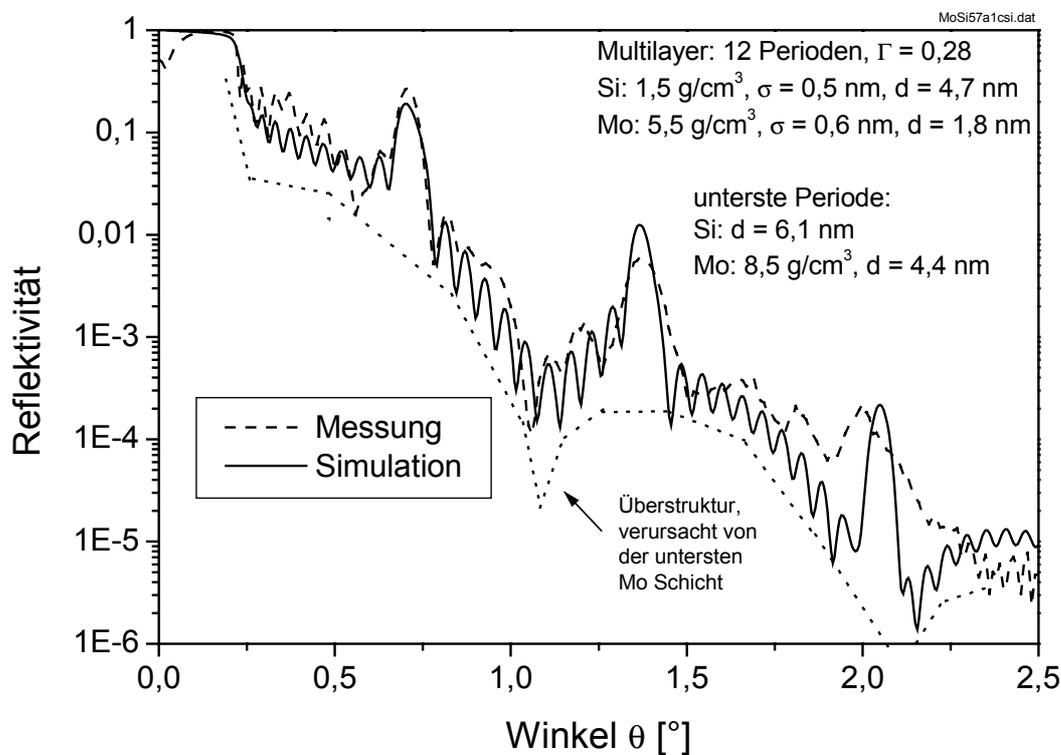


Abb. 54: GIXRR Spektrum der H_2 Plasma MOCVD Multischicht nach Anpassen der Dichte und Dicke der untersten Mo Schicht.

einer Multischicht mit dem einer Einzelschicht führt. Das führt zu dem charakteristischen Intensitätsabfall bei $1,1^\circ$ und $2,2^\circ$. Zur Veranschaulichung ist der Intensitätsverlauf einer Einzelschicht als gepunktete Linie in Abb. 54 angedeutet. Das Anpassen der Dichte und Dicke der untersten Schicht führt zu einer deutlich besseren Übereinstimmung mit der Messkurve. Die Übereinstimmung im Bereich der höheren Bragg-Maxima ist weiterhin schlecht. Dies wird in erster Linie durch Schichtdickenfluktuationen hervorgerufen. Inwieweit auch die Rauigkeit dazu beiträgt, kann erst nach der Analyse der Schichtdickenfluktuationen ermittelt werden.

5.2.6 Schichtdicken und -fluktuationen

Die Schichtdicke der zuerst abgeschiedenen Mo Schicht ist deutlich größer als die der übrigen. Sie konnte bereits anhand des GIXRR Spektrums bestimmt werden. Abb. 55 zeigt die TEM Aufnahme des gesamten Schichtstapels. Die Helligkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Mo Schichten sind deutlich zu erkennen. Allerdings sind die Helligkeitsunterschiede nicht automatisch gleichbedeutend mit Dickenunterschieden.

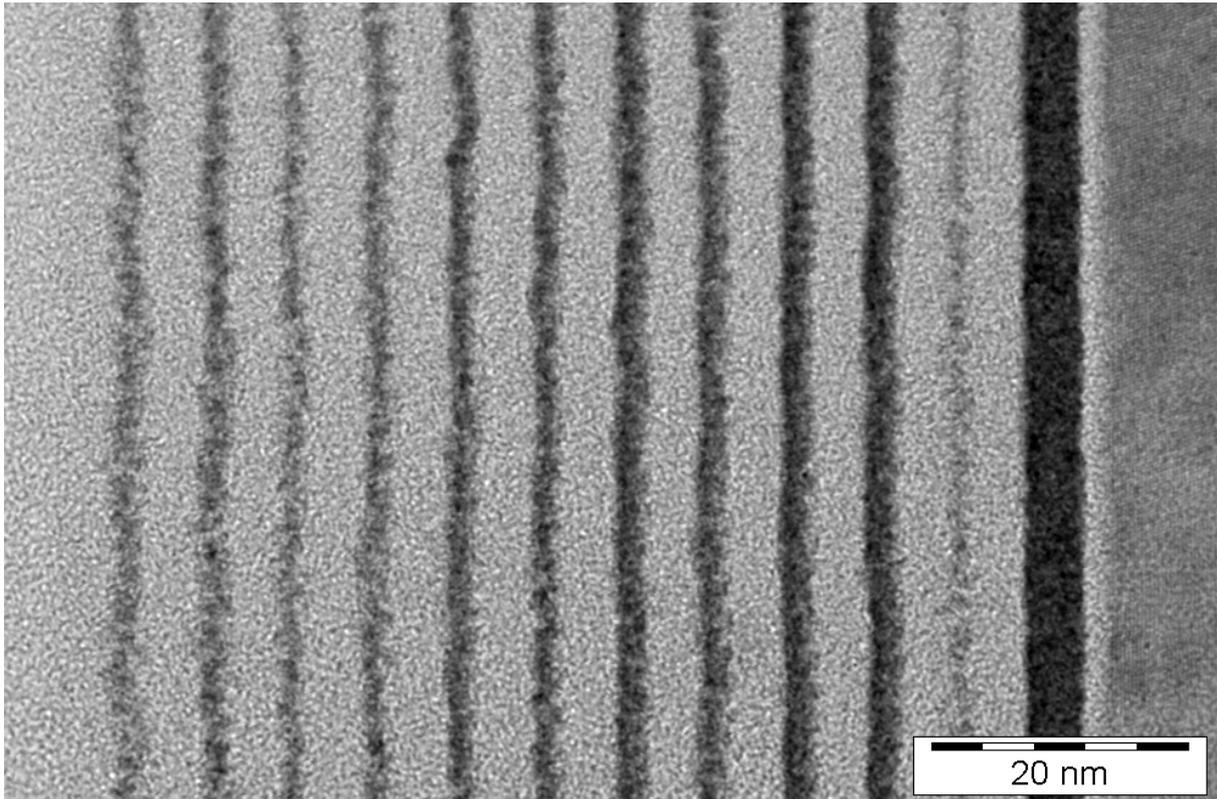


Abb. 55: TEM Aufnahme der H_2 Plasma MOCVD Multischicht.

Zur Analyse der Fluktuationen wird deshalb das in Kap. 4 beschriebene Analyseverfahren durchgeführt. In Abb. 56 ist der gemittelte Linescan dieses Schichtsystems dargestellt. Während sich im Bereich der Si Schichten die Intensitäten kaum unterscheiden und näherungsweise ein Plateau bilden, erscheinen die Mo Schichten (mit Ausnahmen der untersten) als Spitzen mit unterschiedlichen Höhen. Die gestrichelte Linie deutet die gewählte Schnittebene zur Auswertung an.

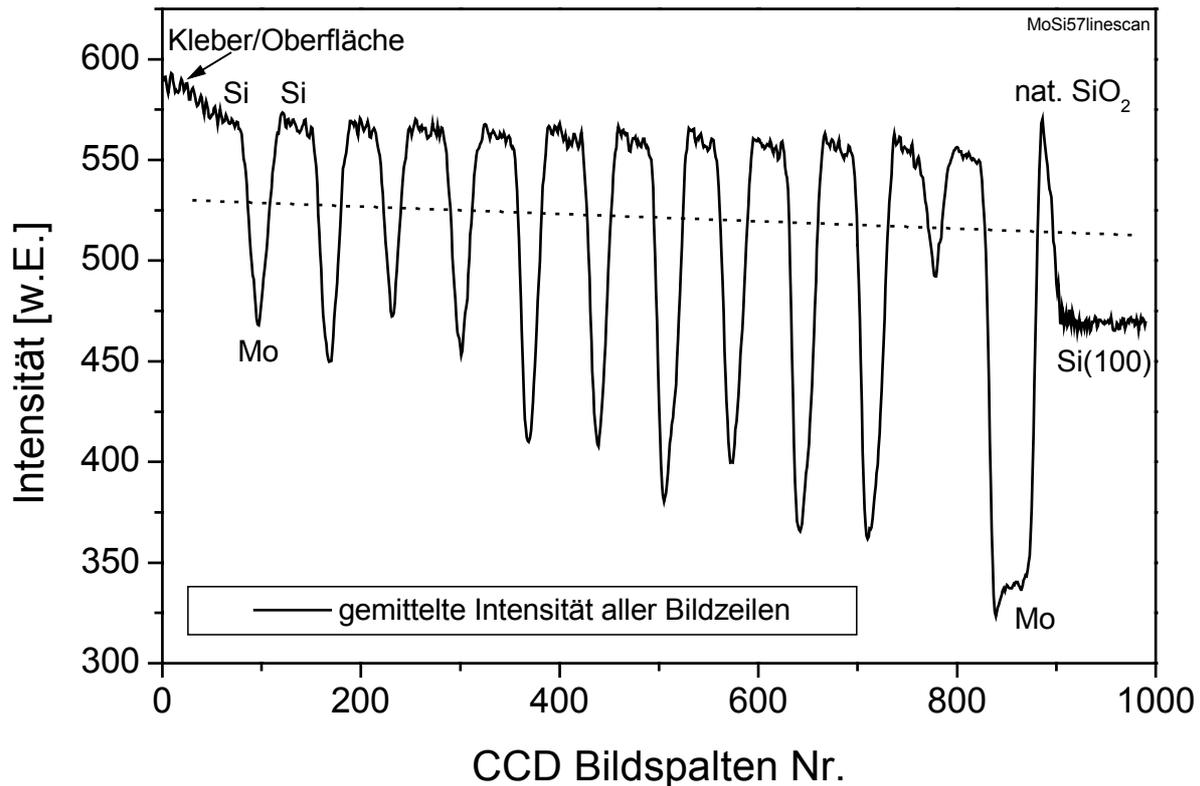


Abb. 56: Linescan der H_2 Plasma MOCVD Multischicht.

Probleme bereitet die kontrastarme zweitunterste Mo Schicht. Abb. 57 zeigt den Vergleich zweier unterschiedlicher Schnittebenen, die auf den gleichen Γ -Faktor (0,28) normiert wurden. Deutliche Abweichungen gibt es im Bereich der zweituntersten Mo Schicht. Diese Abweichungen werden von der veränderten chemischen Zusammensetzung dieser Schicht hervorgerufen. Die geringere Dicke der Mo Schicht wird durch größere Dicken sowohl der darüber wie auch der darunter liegenden Si Schicht ausgeglichen. Dieses Verhalten weicht von dem in Kap. 4 gezeigten Beispiel ab, in dem nur die untere Si Schicht zum Ausgleich beiträgt.

Tab. 9 zeigt eine statistische Auswertung der Schichtdicken. Dazu wurden die durchschnittlichen Schichtdicken auf einen Γ Faktor von 0,28 normiert. Die gemittelten Schichtdicken beziehen sich auf die oberen 10 Perioden des Schichtsystems. In Klammern sind die Werte für alle 12 Perioden angegeben. Die absoluten Schichtdickenfehler betragen 0,40 nm für die Si Schichten und 0,47 nm für die Mo Schichten.

Die durchschnittliche Abweichung der Periodendicke beträgt 0,41 nm. Wenn die Fehler in den Mo und Si Schichten unabhängig voneinander wären, sollte die Abweichung der Periode etwa 0,62 nm betragen.

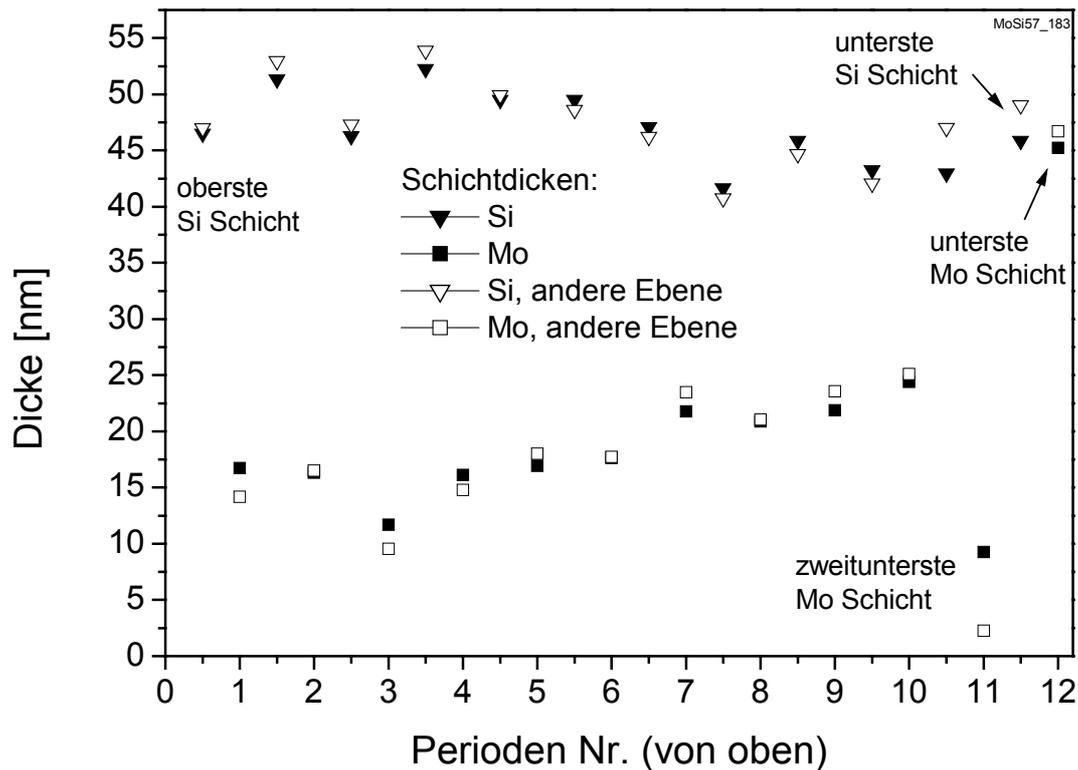


Abb. 57: Vergleich der Schichtdicken (normiert auf $\Gamma = 0,28$), die sich aus zwei verschiedenen Positionen der Schnittgeraden ergeben.

Wie schon bei den in Kap. 4 gezeigten PVD In der Multischicht, so ist auch hier ersichtlich, dass die Fehler in den Mo und Si Dicken nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich in der Tendenz ausgleichen. Dies ist eine Folge der Herstellung mittels in-situ Schichtdickenkontrolle.

Im Vergleich zu den PVD Multischichten sind die Abweichungen hier deutlich größer. Dafür

	Mittlere Dicke [nm]	Standardabweichung [nm]	Relativer Fehler
Periode	6,58 (6,69)	0,41 (1,05)	6 % (16 %)
Si-Schichten	4,74 (4,75)	0,40 (0,37)	9 % (8%)
Mo-Schichten	1,84 (1,94)	0,48 (1,03)	25 % (33 %)

Tabelle 9: Statistische Auswertung der Schichtdicken der oberen 10 Perioden (in Klammern für alle 12 Perioden).

ist hauptsächlich die bessere Stabilisierung der PVD in-situ Kontrolle verantwortlich. In geringerem Umfang trägt auch die chemische Zusammensetzung, die Rauigkeit und die höhere Strahlungsabsorption bei typischen MOCVD Prozessdrücken dazu bei. Mit Hilfe der ermittelten Dickenfluktuationen lässt sich eine neue GIXRR Kurve berechnen (Abb. 58). Durch die Schichtdickenfehler

werden die höheren Bragg-Ordnungen stark gedämpft. Bereits das 3. Bragg-Maximum ist nur noch ansatzweise zu erkennen. Auch die Intensität zwischen den Bragg-Maxima wird deutlich besser wiedergegeben. Besonders gut ist die Übereinstimmung bis zum ersten Bragg-Maximum. Hier werden fast alle Kiessig-Oszillationen reproduziert.

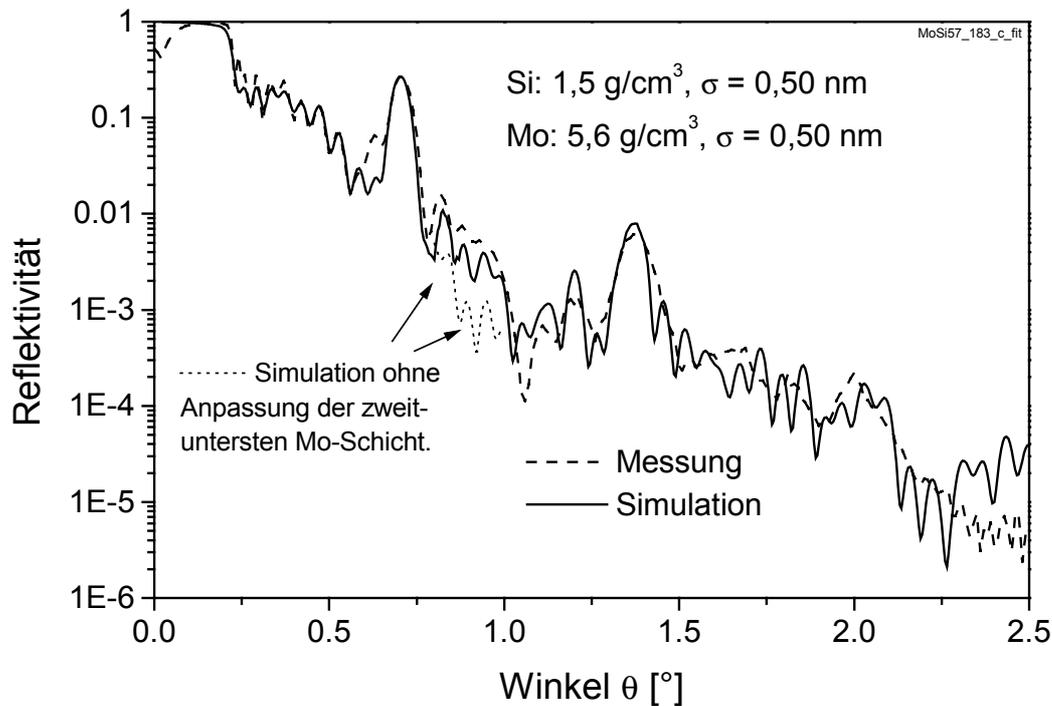


Abb. 58: GIXRR Kurve der H₂ Plasma MOCVD Multischicht unter Berücksichtigung der mittels TEM extrahierten Schichtdickenfluktuationen

Insgesamt betrachtet ist die Übereinstimmung aber nicht so gut, wie bei der in Kap. 4.2 gezeigten PVD Multischicht. Im Gegensatz zu der PVD Multischicht weist die MOCVD Multischicht nicht nur deutliche Fluktuationen der Schichtdicke, sondern auch Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung und damit der Dichte auf. Diese Dichteschwankungen beeinflussen das GIXRR Spektrum ebenso wie die Dickenfluktuationen. Änderungen der Dichte können nicht oder nur ansatzweise aus der Analyse der TEM Bilder ermittelt werden. Im vorliegenden Schichtsystem ist die zweitunterste Mo Schicht deutlich heller und enthält deshalb weniger Mo. Dies wird auch vom SputterAES Tiefenprofil bestätigt. Wahrscheinlich ist deshalb auch die Dichte dieser Schicht geringer. Eine Verringerung der Dichte in den GIXRR Rechnungen führte zu einer deutlich verbesserten Übereinstimmung der Spektren an den Stellen, die in Abb. 58 mit zwei Pfeilen markiert sind. Die beste Übereinstimmung wurde mit einer Dichte von 2,0 g/cm³ für die zweitunterste Schicht erzielt. Die Dichte der untersten,

zuerst abgeschiedenen Mo Schicht beträgt $8,5 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte der übrigen Mo Schichten wurde als für alle Schichten gleich angenommen, obwohl es auch hier Hinweise auf Unterschiede gibt. Die TEM Aufnahmen (Abb. 52, 55) und die Ergebnisse zur Diffusion liefern Hinweise darauf, dass aufgrund der begrenzten Diffusionslänge die dickeren Mo-Schichten in ihrem oberen Bereich eine andere Zusammensetzung und eine höhere Dichte aufweisen

5.2.7 Rauigkeit und Grenzflächenvermischung

Durch die verbesserte Beschreibung der GIXRR Messung ist es möglich, die Rauigkeit σ mit größerer Sicherheit zu bestimmen. Sie beträgt für die betrachteten Multischicht $0,50 \text{ nm}$. Die Rauigkeit beider Grenzflächentypen (Mo auf Si und Si auf Mo) wird als gleich angenommen, weil die TEM Aufnahmen keine Hinweise auf eine größere Rauigkeit der Metalloberflächen liefern, was sonst häufig zu beobachten ist. Gegenüber dem nahezu periodischen Schichtsystem ist die ermittelte Rauigkeit σ eher kleiner ($0,5 \text{ nm}$ gegenüber $0,5 / 0,6 \text{ nm}$). Die Verringerung von σ bei Berücksichtigung der Schichtdickenfluktuationen konnte auch für andere Multischichten beobachtet werden. Ohne Berücksichtigung der Schichtdickenfluktuationen wird der Rauigkeitsparameter σ eher über- als unterschätzt.

5.2.8 Defektwachstum und Schichtkorrelation

Abb. 59 zeigt eine großflächige TEM Aufnahme der untersuchten Multischicht. Das Schichtsystem zeigt keine Störungen durch Substratdefekte oder akkumulierte Rauigkeit. Zum Vergleich ist in Abb. 60 die TEM Aufnahme einer anderen Multischicht dargestellt. Bei dieser befinden sich auf dem Substrat eine Vielzahl kleiner Partikel, die von der Multischicht überwachsen wurden. Hier zeigt sich das im Vergleich zu PVD Verfahren grundsätzlich andere Wachstumsverhalten. In Kap. 5.4 wird noch genauer darauf eingegangen. An dieser Stelle sollen lediglich die im Wirkungsschema (Abb. 42) dargestellten Zusammenhänge erläutert werden.

Schichtkorrelation meint die Fähigkeit der Reproduktion der Topographie einer Schicht durch die nachfolgende Schicht. Lokale Störungen wie Substratdefekte können so, wenn sie genügend groß sind, auf eine charakteristische Art fortgepflanzt werden und nicht ausgeglättet werden. Das führt lokal zu Veränderungen der Röntgenreflektivität, z.B. der Phasenlage oder der Größe der Amplitude. Bei sehr hoher Defektdichte, wie in Abb. 60, wird auch die lateral gemittelte Röntgenreflektivität beeinflusst. Als Defekte müssen nicht nur Partikel und Fehler

im Substrat betrachtet werden, sondern auch größere Kristallite von Mo oder MoC, wie sie vornehmlich in den zuerst abgeschiedenen Mo Schichten einer Multischicht zu finden sind. Das Überwachsen dieser Kristallite kann, je nach Wachstumsverhalten, lateraler Ausdehnung und typischem Abstand der Welligkeit/Rauhigkeit, zu einer Abformung oder sogar Verstärkung der Rauhigkeit von Schicht zu Schicht führen. In GIXRR Analysen führt dies wiederum zu einem höheren Wert der ermittelten Rauhigkeit σ . Die TEM Aufnahmen der hier untersuchten Multischicht zeigen keine Hinweise auf eine Aufrauung von Schicht zu Schicht oder eine größere Dichte von überformten Defekten. Eine merkliche Beeinflussung der spekularen Röntgenreflektivität oder der Rauhigkeit kann deshalb ausgeschlossen werden.

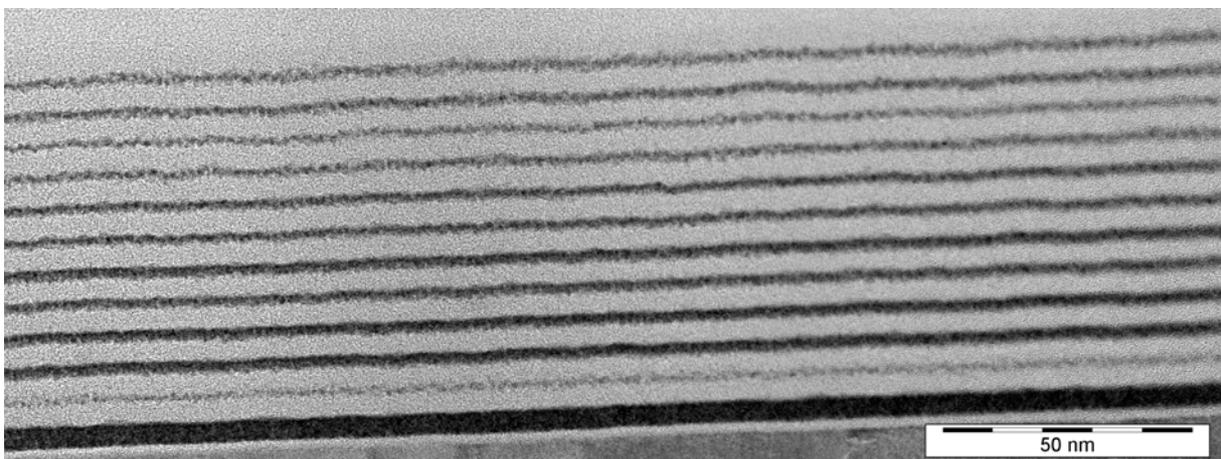


Abb. 59: Großflächige TEM Aufnahme der H₂ Plasma MOCVD Multischicht.

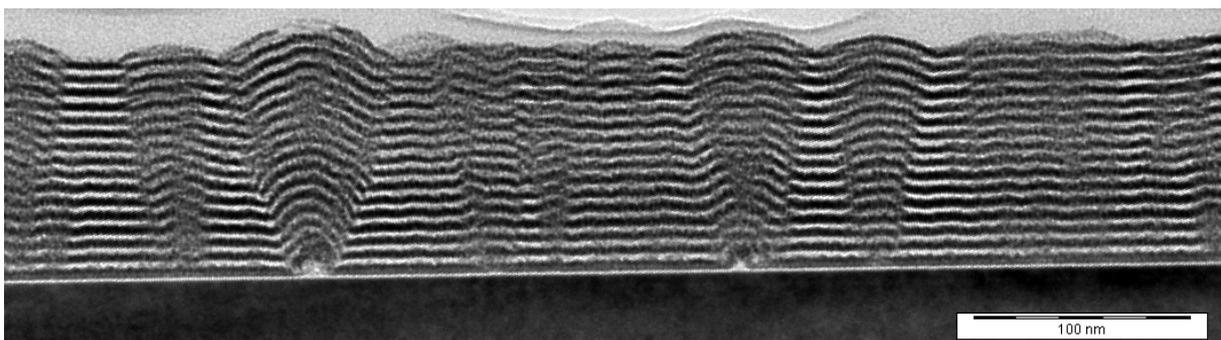


Abb. 60: Großflächige TEM Aufnahme einer H₂/O₂-Plasma MOCVD Multischicht mit einer Vielzahl überwachener Partikel.

5.2.9 At-wavelength Reflektivität

Im Zusammenhang mit dem Wirkungsschema wurde bisher nur von der Reflektivität im harten Röntgenbereich gesprochen. Weil im harten und weichen Röntgenbereich prinzipiell die gleiche Physik gilt, ist das gleiche Schema auch zur Beschreibung der Verhältnisse bei 13 nm Wellenlänge geeignet. Insbesondere kann das in den vorangegangenen Abschnitten gewonnene Schichtmodell genutzt werden, um eine Vorhersage über die Reflektivität des Schichtsystems bei 13 nm Wellenlänge zu liefern. Die Multischicht wurde außerdem mit Hilfe der laserinduzierten Plasmalichtquelle hinsichtlich ihrer Reflektivität bei 13 nm Wellenlänge vermessen.

Die Ergebnisse sind in Abb. 61 dargestellt. Die Messpunkte sind das Mittel aus drei unabhängigen Einzelmessungen, die Fehlerbalken sind statistisch. Die Messung wird verglichen mit Rechnungen, die auf drei verschiedenen Strukturmodellen basieren. Das 1. Modell entspricht dem periodischen Schichtsystem, das dem GIXRR Spektrum in Abb. 54 zugrunde liegt. Im zweiten Modell wurde die aus SputterAES Tiefenprofilen abgeschätzte

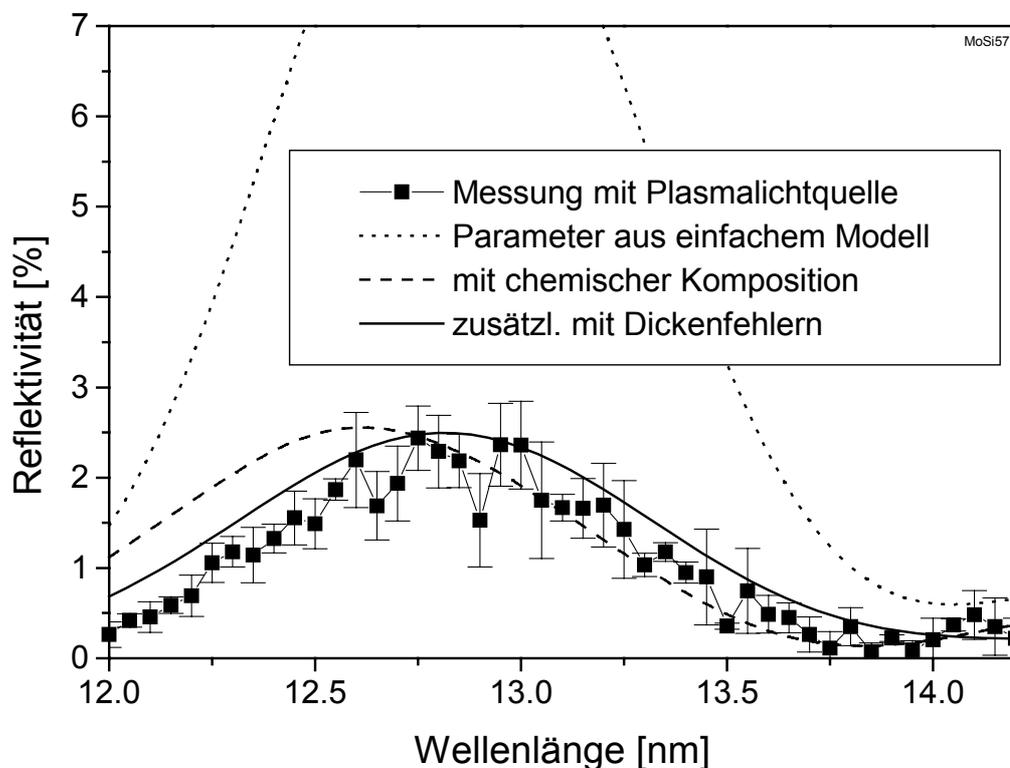


Abb. 61: Gemessene und berechnete Reflektivität einer H_2 Plasma MOCVD Multischicht um 13 nm Wellenlänge (Einfallswinkel von 10° zur Normalen).

chemische Komposition der Probe (Tab. 8) sowie die größere Dicke und Dichte der untersten Mo-Schicht berücksichtigt. In das 3. Modell sind zusätzlich die Ergebnisse der Schichtdickenanalyse eingeflossen. Die Messung zeigt eine Peakreflektivität von etwa 2 - 2,5% bei einer Wellenlänge von 12,8 – 12,9 nm. Die maximale Reflektivität des einfachen periodischen Modells beträgt hingegen etwa 10 % und ist damit um ein Vielfaches größer als der tatsächliche Wert.

Die Berücksichtigung der chemischen Komposition des Schichtsystems führt zu einer sehr starken Senkung der Peakreflektivität auf 2,5%. Während im harten Röntgenbereich die Reflektivität bei den hier wichtigen Materialien und Verbindungen fast keine Abhängigkeit von der Atomart zeigt (nur von der Dichte), so ist sie im weichen Röntgenbereich von großer Bedeutung.

Die hier vorliegende Zusammensetzung mit erheblichen Anteilen an Sauerstoff und auch Kohlenstoff sowie außerdem noch das im Mo vorhandene Si stellen eine ungünstige chemische Zusammensetzung dar, die zu einer gravierenden Verschlechterung der at-wavelength Reflektivität führt.

Die zusätzliche Berücksichtigung der Schichtdickenfluktuationen führt nur zu einer unbedeutenden Verminderung der Peakreflektivität, verschiebt aber deren Maximum von 12,6 nm auf etwas mehr als 12,8 nm. Dieses Modell zeigt damit die eindeutig beste Übereinstimmung mit der Messkurve. Dass die Peakreflektivität nur minimal kleiner ist verglichen mit dem 2. Modell, ist auch eine Folge der etwas besseren Rauigkeit dieses Schichtmodells gegenüber den beiden anderen Modellen. Aufgrund der Probleme und der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der at-wavelength Messung ist eine bessere Übereinstimmung mit der Messung nicht zu erwarten.

5.3 Einzelschichten

5.3.1 Si-basierte Einzelschichten

Ein aktuelles Forschungsfeld im Bereich der Multischichtspiegel ist die Suche nach sog. Pufferschichten, um Substratrauigkeiten zu glätten oder Stress zwischen Substrat und Multischicht abzubauen [214][215]. Während Sauerstoff in Schichtsystemen für 13 nm Wellenlänge ungünstig ist, ist er als Bestandteil einer Pufferschicht unter einer Multischicht unproblematisch. Vorausgegangene Studien haben gezeigt, dass mit O_2 Plasma abgeschiedene Multischichten extrem glatte Grenzflächen aufweisen können [202],[216]. SiO_2 ist als Puffermaterial gut geeignet, weil viele Substrate aus Si oder Siliziumoxid aufgebaut sind (Si-Wafer, Zerodur [217] und ULE [218] Substrate).

Als Precursor für die SiO_2 Abscheidung wurde neben dem $Cp^*Si_2H_5$ Tetraethoxyorthosilikat (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) eingesetzt. TEOS zeichnet sich durch seine einfache Handhabung [219] aus und hat sich als geeignet zur Herstellung glatter SiO_2 Schichten unter bestimmten CVD Bedingungen erwiesen [220].

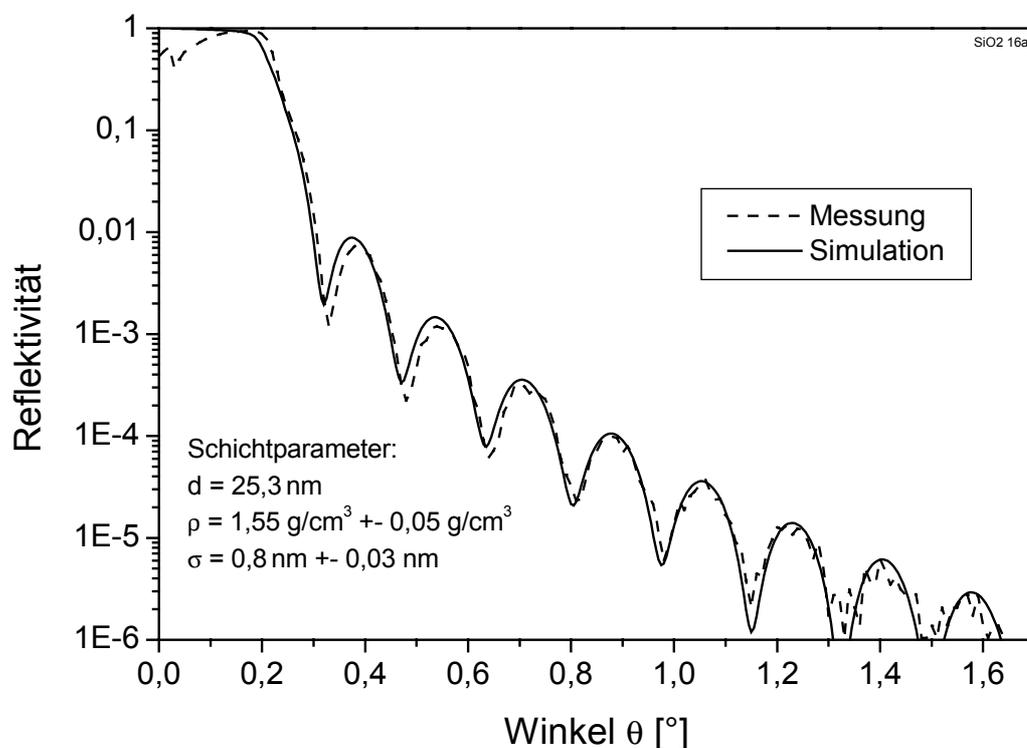


Abb. 62: GIXRR Spektrum einer mit TEOS und Ar Plasma hergestellten SiO_x Schicht

Abb. 62 zeigt die GIXRR Messung einer 25 nm dicken Schicht, die mit Hilfe eines Ar Plasmas (10 sccm, 10 W) bei $T_{\text{Sub.}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung von TEOS abgeschieden wurde. Die Dichte der deponierten Schicht beträgt lediglich $1,5 \text{ g/cm}^3$ gegenüber $2,2 - 2,5 \text{ g/cm}^3$ für SiO_2 . Die Rauigkeit der Oberfläche beträgt etwa $0,8 \text{ nm}$ und ist deutlich größer als die der Grenzfläche Substrat/Schicht ($\sigma = 0,4 \text{ nm}$).

Eine mit O_2 Plasma (10 sccm, 2 W) abgeschiedene Probe ist in Abb. 63 untersucht worden. Das Spektrum dieser Probe weist nur sehr kleine Oszillationen auf, weil der Dichteunterschied zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht sehr klein ist. Die Dichte der deponierten Schicht beträgt $2,2 \text{ g/cm}^3$ und entspricht damit der Dichte von SiO_2 . Die Rauigkeit σ ist $0,43 \text{ nm}$ und liegt im Bereich der Substratrauhigkeit. Aufgrund des geringen Dichteunterschiedes zwischen Schicht und Substrat kann nicht ermittelt werden, ob die Substratrauhigkeit größer oder kleiner als die der abgeschiedenen Schicht ist.

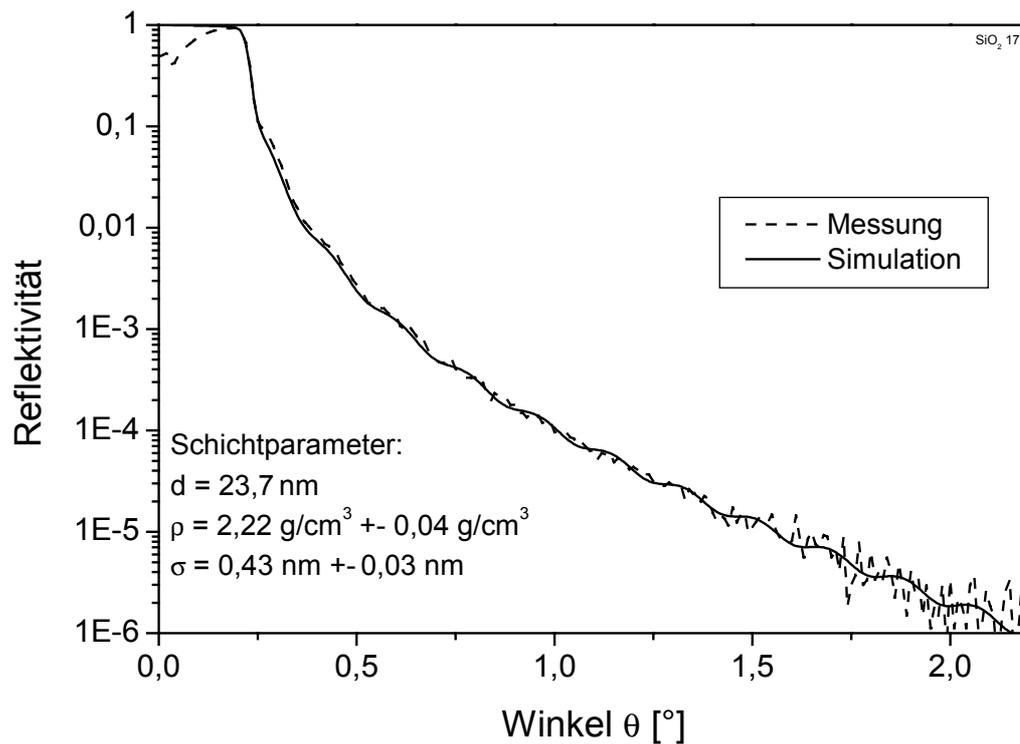


Abb. 63: GIXRR Spektrum einer mit TEOS und O_2 Plasma abgeschiedenen SiO_2 Schicht.

Aufschluss über die chemische Zusammensetzung geben die SputterAES Tiefenprofile der beiden Proben in Abb. 64 und 65 [221]. Die Verwendung des Edelgasplasmas führt zum Einbau von etwa 30% Kohlenstoff. Das Verhältnis von Si zu Sauerstoff beträgt etwa 1:1. In der mit O_2 Plasma abgeschiedenen Schicht ist hingegen kein Kohlenstoff nachweisbar (Nachweisgrenze $< 2\%$). Zur Ermittlung der Si und O Konzentrationen wurden hier nicht die atomaren Sensitivitätsfaktoren von Si und O [177], sondern die von SiO_2 zugrunde gelegt [174][222]. Das Si zu O Verhältnis beträgt 1:2, d.h. diese Schicht besteht tatsächlich aus SiO_2 . Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration vor dem Übergang in das Si Substrat ist mit großer Wahrscheinlichkeit ein Artefakt der Messung, z.B. aufgrund einer Akkumulation von Sauerstoff durch das Sputtern.

Die Untersuchungen zeigen, dass auch im Falle des Precursors TEOS trotz der vier im Molekül vorhandenen Si-O Bindungen noch Sauerstoff zugeführt werden muss, um SiO_2 abzuscheiden. Abscheidungen mit höherer Plasmaleistung (≥ 20 W) führen bei sonst gleichen Parametern zu Schichten, die weniger Sauerstoff und stattdessen wieder mehr Kohlenstoff enthalten. Der Kohlenstoff stammt wahrscheinlich aus den vier Ethylgruppen des Precursors.

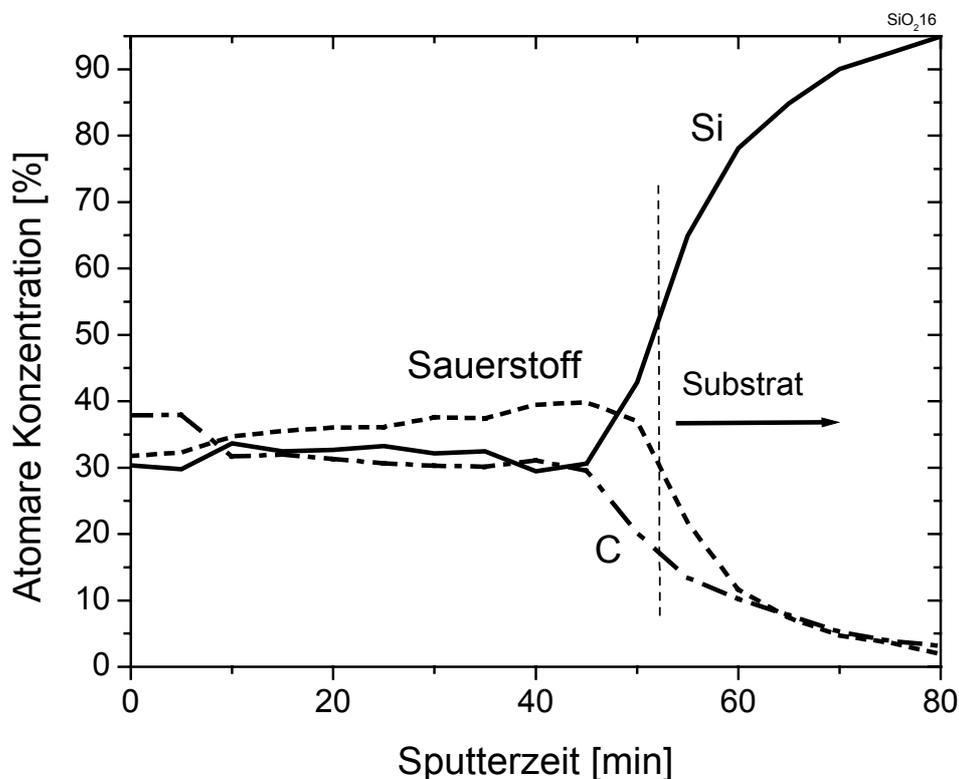


Abb. 64: SputterAES Tiefenprofil einer Ar Plasma SiO_x Schicht [221].

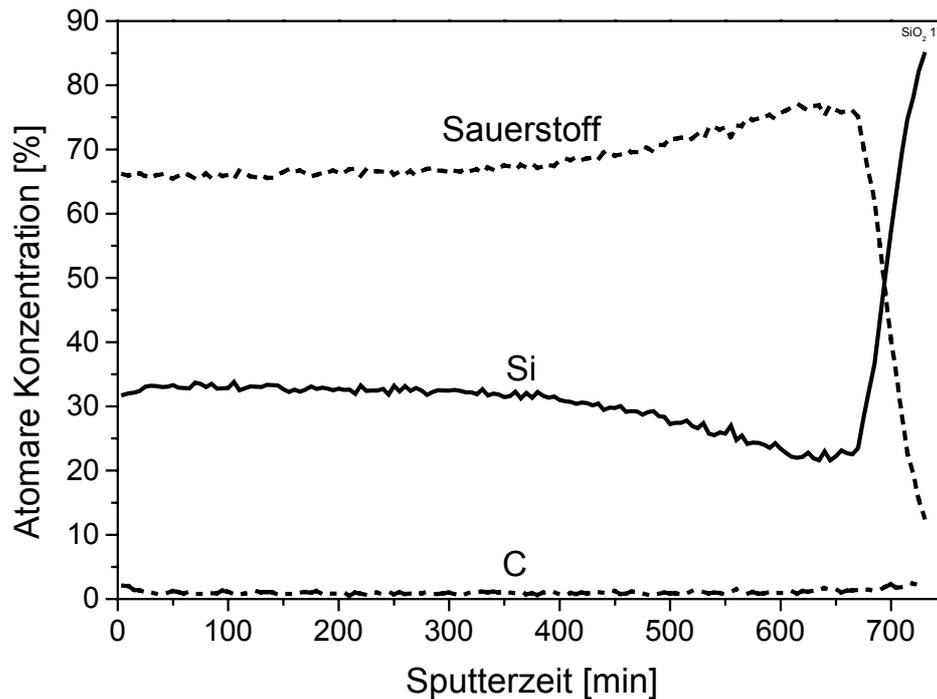


Abb. 65: SputterAES Tiefenprofil einer O_2 Plasma SiO_2 Schicht [221].

Mit Hilfe von TEOS unter O_2 Plasma abgeschiedene Schichten zeigen Potential zur Glättung von Substraten. Ein unpoliertes Glassubstrat mit 0,7 nm Rauigkeit wurde mit einer 30 nm dicken Schicht beschichtet (5 sccm, 10 W). Die GIXRR Analyse zeigt eine Abnahme der ursprünglichen Substratrauhigkeit von 0,7 nm auf 0,44 nm. Die Beschichtung eines superpolierten Quarzsubstrates hingegen brachte keine Verbesserung der Rauigkeit. Sowohl die Schicht als auch die ursprüngliche Substratoberfläche weisen laut GIXRR Analyse eine Rauigkeit von 0,37 nm auf. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich unter diesen Abscheidebedingungen eine intrinsische Rauigkeit der deponierten Schicht von etwa 0,4 nm einstellt. Der glättende Einfluss geht hier hauptsächlich vom Angebot an (atomarem) Sauerstoff aus.

5.4 Vergleich von H₂, H₂/O₂ und O₂ Plasmen zur Multischichtabscheidung

Als Kombination zwischen den oben beschriebenen H₂ Plasma Multischichten und den schon früher hergestellten O₂ Plasma Multischichten wurden Schichtsysteme deponiert, bei denen die Mo Schichten mittels H₂ Plasma und die Si Schichten mittels O₂ Plasma abgeschieden wurden. Die TEM Aufnahmen in Abb. 66 a-d zeigen neben einer reinen H₂ Plasma (a) und einer reinen O₂ Plasma Multischicht (d) noch zwei Systeme mit H₂/O₂ Plasma. Diese beiden unterscheiden sich hauptsächlich im Sauerstoffangebot, das während des Aufwachsens der Si Schichten angeboten wurde.

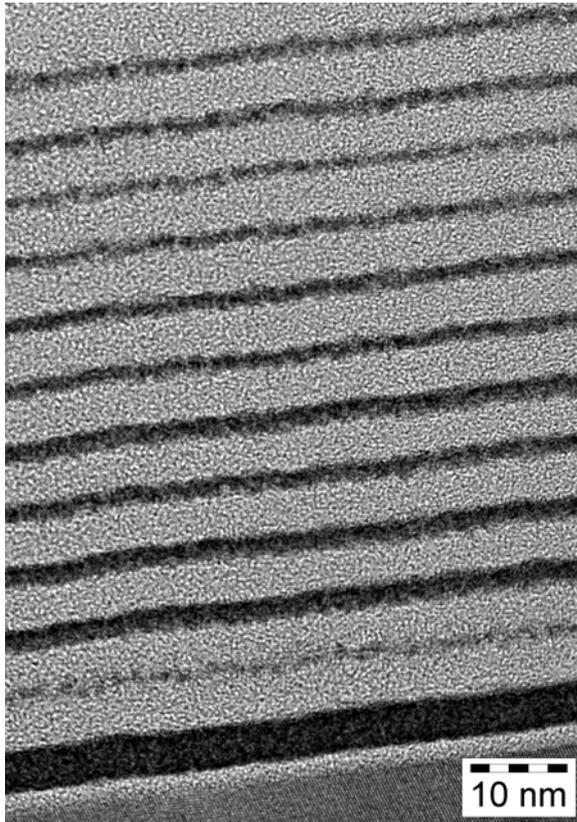
Als Precursor für die Si Schichten kam hier Tetraethoxyorthosilikat (TEOS) zum Einsatz, mit dem sich unter Verwendung von O₂-Plasma bei hohem Angebot SiO₂ Schichten herstellen lassen (siehe Kap. 5.3, [223]).

Für die Mo Schichten wurden H₂ Plasmabedingungen (50 sccm H₂, 20 W, keine BIAS Spannung) gewählt, die zu höheren Molybdän Konzentrationen und höherer Dichte (etwa 8 g/cm³) entsprechender Einzelschichten als in Kap 5.2 führen. Die Rauigkeit solcher Einzelschichten betrug $\sigma = 0,85$ nm bei 20 nm Dicke. Damit sind sie normalerweise nicht zur Abscheidung von Multischichten geeignet. Die Zumischung von Edelgas zum Plasma (z.B. 10 sccm Ar + 20 sccm H₂) erhöhte die Oberflächenrauigkeit auf 1,1 nm bei 15 nm Dicke. Das Potential von O₂ Plasma MOCVD zur Glättung soll genutzt werden, um innerhalb der Si Schichten die großen Rauigkeiten der Mo Schichten auszugleichen.

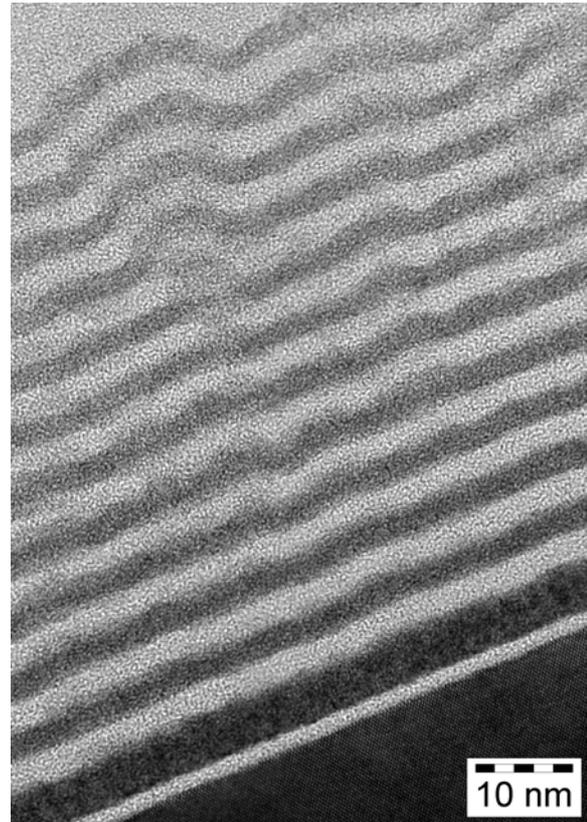
	a - H ₂	b - O ₂ /H ₂	c - O ₂ /H ₂	d - O ₂
Dichte Si [g/cm³]	1,5	1,9	2,2	2,2
Dichte Mo [g/cm³]	5,5	7,3	6,4	6,5
Dicke Si [nm]	4,67	4,24	4,27	4,6
Dicke Mo [nm]	1,82	2,38	2,3	4,6
Γ-Faktor	0,28	0,36	0,35	0,5
Rauigkeit σ [nm]	0,55	1,0	0,53	≤ 0,3

Tabelle 10: Vergleich von mittels H₂, H₂/O₂ und O₂ Plasma hergestellten Mo/Si Multischichten

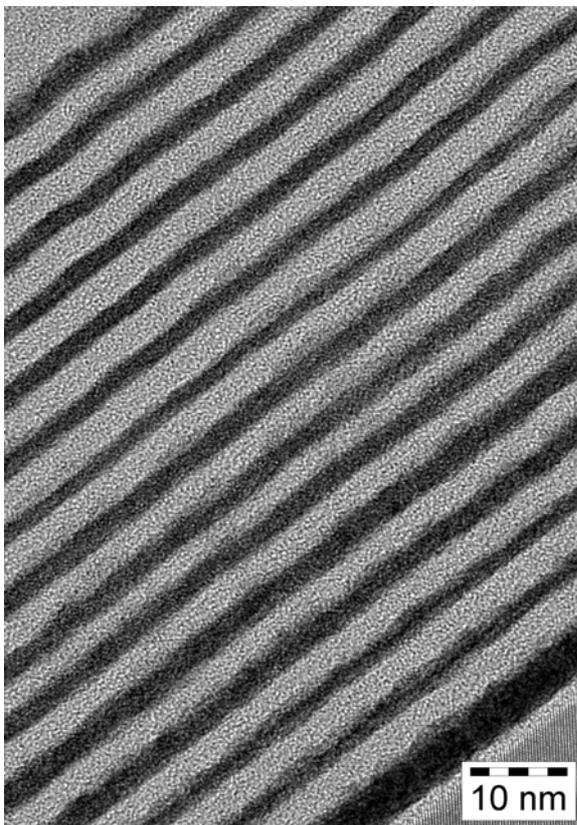
Anhand der GIXRR Messungen der verschiedenen Multischichten wurden die in Tab. 10 aufgeführten Werte ermittelt. Das Schichtsystem c) mit höherem Sauerstoffangebot und



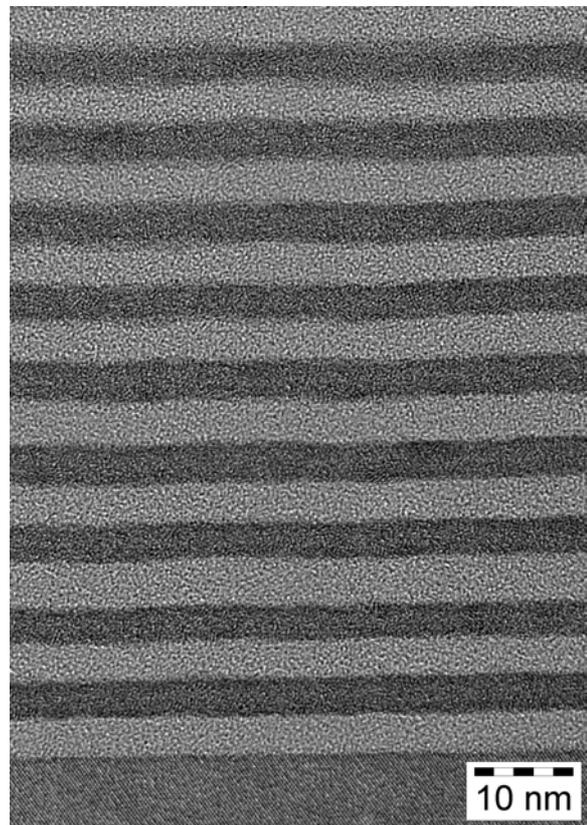
a) H_2 Plasma



b) H_2/O_2 Plasma, wenig Sauerstoff



c) H_2/O_2 Plasma, viel Sauerstoff



d) O_2 Plasma

Abb. 66: TEM Aufnahmen verschiedener MOCVD Mo/Si Multischichten.

ferner erkennen, dass der C Gehalt jeweils im unteren Teil der Mo-Schichten ansteigt. Ursache für dieses Verhalten ist das O₂ Plasma der nachfolgend abgeschiedenen Si Schicht. Der Sauerstoff dringt nachträglich „von oben“ in die Mo Schichten ein und verascht durch Oxidation den Kohlenstoff weitgehend.

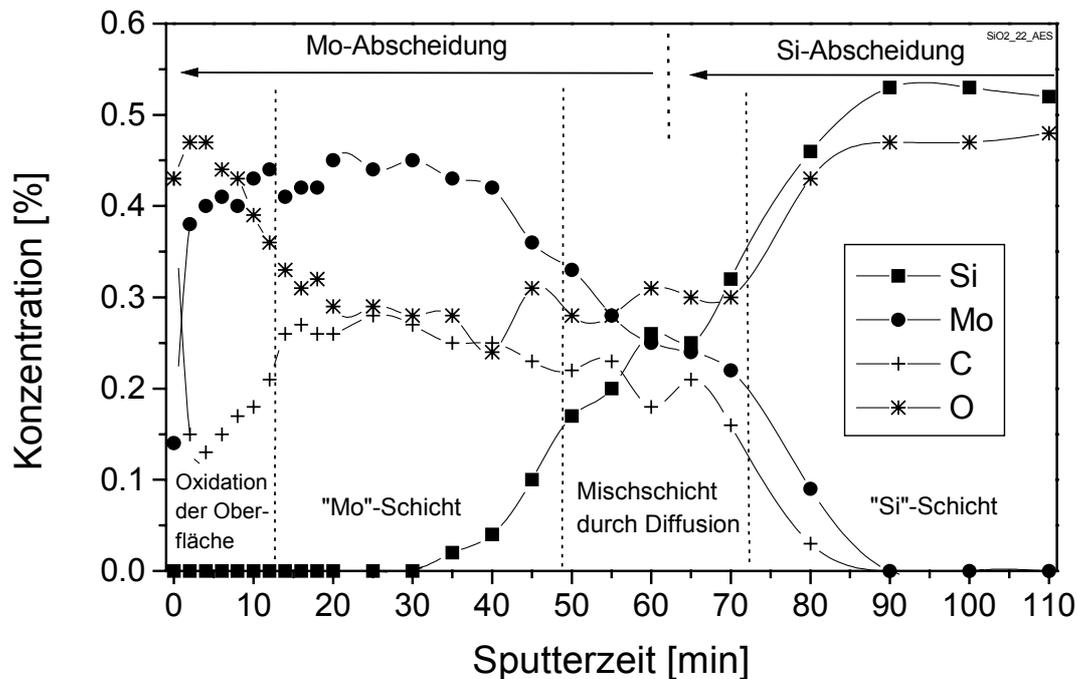


Abb. 68: SputterAES Tiefenprofil einer Mo/Si Doppelschicht.

Den Effekt des nachträglichen Oxidierens einer Mo-Oberfläche kann auch an der Oberfläche von MOCVD Proben beobachtet werden, die mit einer Mo-Schicht abschließen. Im AES Tiefenprofil einer unter ähnlichen Bedingungen hergestellten Doppelschicht (Abb. 68) ist gut der Anstieg der O und der Abfall der C und Mo Konzentrationen zu erkennen.

Je nach Herstellungsparameter bildet sich aber nicht zwangsläufig eine oxidierte Schicht aus (so z.B. bei Zugabe von H₂-Carriergas). Die Oberflächen solcher Schichten weisen dann aber extrem hohe Rauigkeiten ($\sigma > 2$ nm bei 20 nm Schichtdicke) auf. Das wird wahrscheinlich hervorgerufen durch die Bildung von polykristallinem MoC oder Mo₂C. Aufgrund ihrer zu großen Rauigkeit scheiden solche Schichten für die Abscheidung von Multischichten aus.

Der nachträgliche Einbau von Sauerstoff in die Mo Schichten der Multischicht aus Abb. 66 c) führt also zu rein amorphen, geschlossenen und relativ glatten Schichten. Die Rauigkeit der untersten (rauen) Mo Schicht wird in der Multischicht nicht verstärkt, sondern eher gedämpft. Diese Multischicht kommt einem nur mit O₂-Plasma abgeschiedenem sowohl von

der chemischen Zusammensetzung als auch von der Morphologie her sehr nahe. Die Ähnlichkeit ist auch in den TEM Aufnahmen zu erkennen. Die mit kleinerem Sauerstoffangebot hergestellte Multischicht (Abb. 66 b) dagegen repliziert und verstärkt kleine Störungen und es kommt zur Ausbildung säulenförmiger Strukturen, die große Teile der Multischicht einnehmen. Diese Störungen sind die Ursache für den deutlich höheren Rauigkeitsparameter ($\sigma = 1,0 \text{ nm}$) dieses Schichtsystems.

5.5 Vergleich mit H_2 Plasma W/Si Multischichten

Parallel zu den Untersuchungen mit Mo basierten Schichtsystemen wurden auch Abscheidungen von W Schichten und W/Si Multischichten durchgeführt. Dafür wurde der entsprechende Precursor Wolframhexacarbonyl $\text{W}(\text{CO})_6$ eingesetzt. W/Si Multischichten erreichen aufgrund der höheren Absorption des Wolframs (vgl. Abb. 6) kleinere maximale Reflektivitäten im Wellenlängenbereich um 13 nm. Bei kleineren Wellenlängen bis hin zum Bereich des Wasserfensters zwischen der O-K und der C-K Absorptionskante (2,3 – 4,4 nm) hingegen wird aufgrund der in diesem Bereich kleineren Absorption häufig Wolfram als Absorbermaterial eingesetzt [119][224].

Im Bereich des Wasserfensters ist außerdem Sauerstoff weitgehend transparent, daher rührt der Name „Wasserfenster“.

Im Folgenden wird eine mittels H_2 Plasma hergestellte, 16 periodige W/Si Multischicht vorgestellt, die unter ähnlichen Bedingungen wie die in Kap. 5.2 beschriebene Mo/Si Multischicht abgeschieden wurde. Die Ergebnisse der GIXRR Analyse sind in Abb. 69 dargestellt. Die Rauigkeit von 0,55-0,6 nm ist nur geringfügig höher als die des Mo-Systems. Die Dichte der W-Schichten in der Multischicht von $11,8 \text{ g/cm}^3$ ist hingegen deutlich höher. Eine Ursache hierfür ist die höhere W-Festkörperdichte von $19,3 \text{ g/cm}^3$.

Eine unter diesen Bedingungen hergestellte W-Einzelschicht zeigt eine Dichte von $17,4 \text{ g/cm}^3$. Ihre Dichte ist also nur geringfügig niedriger als die Festkörperdichte. Der im Vergleich zu Mo Abscheidungen geringe Unterschied in Dichte zwischen Festkörper und H_2 Plasma MOCVD Abscheidungen beruht auf den geringeren C und O Gehalten der W-Schichten. $\text{W}(\text{CO})_6$ zeigte sich allgemein etwas besser geeignet als Precursor zur Abscheidung möglichst reiner Metallschichten bei niedrigen Temperaturen (typisch 200°) als sein Mo Pendant. Dies wird wahrscheinlich durch die etwas geringere Bindungsenergie zwischen W und den Carboxylgruppen verursacht (1,8 eV, ca. 2 eV für den ersten Liganden [225]). Die Dichte der W-Schichten in der Multischicht ($11,8 \text{ g/cm}^3$) ist deutlich niedriger als

die der Einzelschicht ($17,4 \text{ g/cm}^3$). Die Dichte des Si-Schichten in der Multischicht ist ebenfalls sehr niedrig ($1,7 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$). Ein genauer Wert ist hier schwer zu bestimmen, weil die W-Schichten sehr viel dichter sind und so die Rechnung relativ unempfindlich auf Änderungen in der Si Dichte reagiert. Für die unterste W-Schicht wurde eine deutlich größere Dicke und Dichte bestimmt, wie es schon beim Mo/Si H_2 Plasma Multischichten beobachtet wurde.

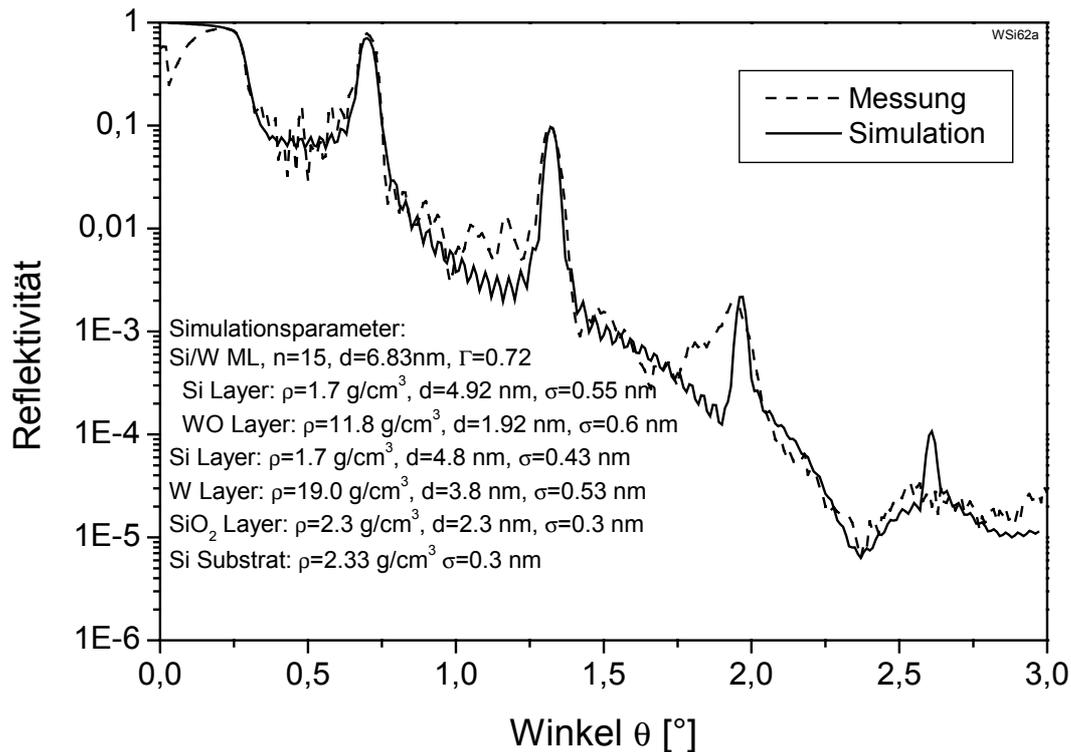


Abb. 69: GIXRR Kurve einer 16 periodigen H_2 Plasma W/Si Multischicht.

Die TEM Abbildung dieses Systems (Abb. 70) bestätigt diese Annahme. Ab der zweiten W-Schicht wirken die Schichten nicht mehr so kompakt und scheinen aus Partikeln aufgebaut zu sein. Dabei handelt es sich um den gleichen Effekt wie bei Mo/Si. Auch hier diffundiert das Si in die darüber liegenden W Schichten und bildet Inseln. Die nachfolgende Si Schicht überformt und glättet diese Struktur, so dass die Multischicht nach oben keine Aufrauung zeigt.

Die Metallschichten treten hier deutlicher hervor als beim Mo/Si, obwohl der aus den GIXRR Messungen bestimmte Γ -Faktor fast gleich groß ist. Weil W eine höhere Ordnungszahl als Mo hat, erzeugt es im Elektronenmikroskop auch einen stärkeren Kontrast.

Die W/Si Multischicht zeigt prinzipiell die gleichen Eigenschaften wie ihr Mo/Si Pendant. Die C und O Konzentrationen in den W Schichten sind durchweg etwas kleiner als beim Mo.

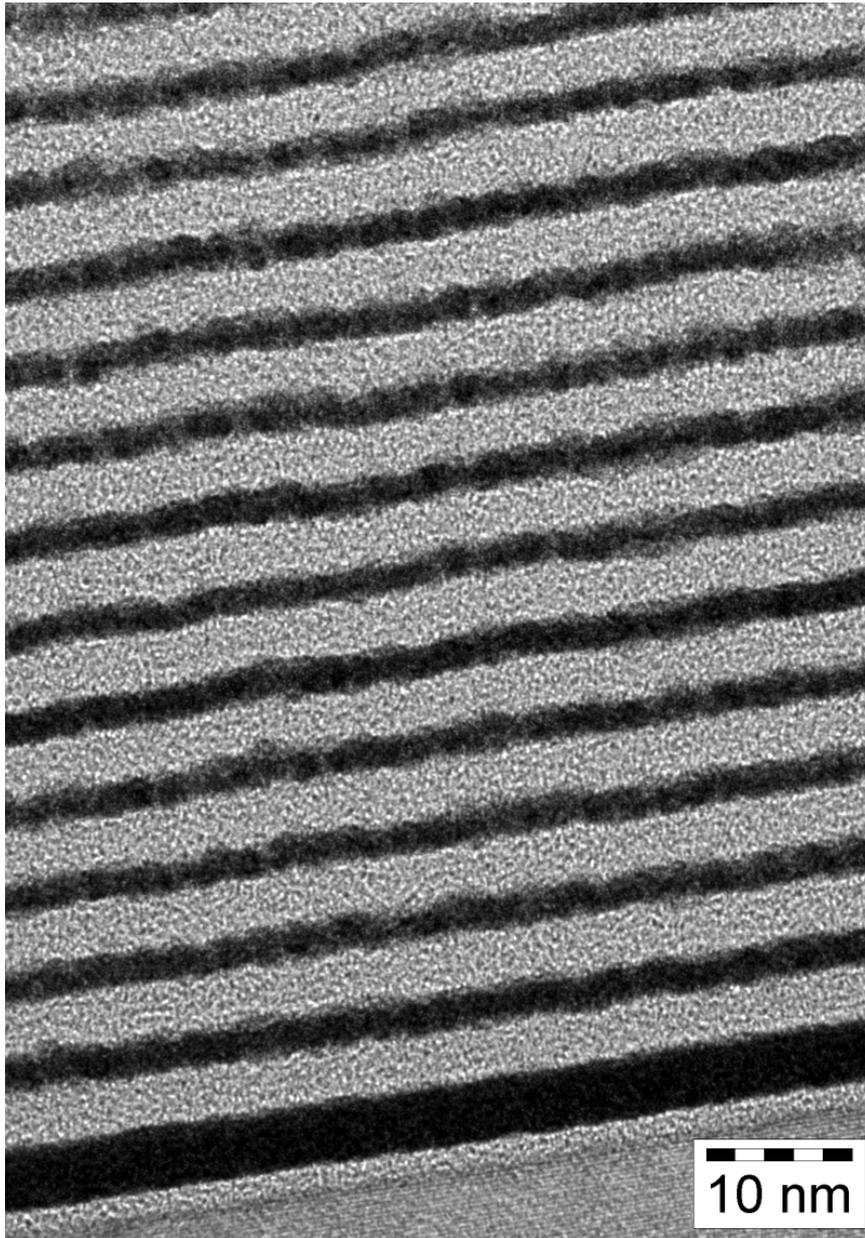


Abb. 70: TEM Aufnahme einer H_2 Plasma W/Si Multischicht.

Die größere Dichte der W Schichten wird in erster Linie durch die höhere Dichte des Wolframs hervorgerufen.

Zur Abscheidung der Si Schichten wurde neben $Cp^*Si_2H_5$ auch TEOS getestet. Mit TEOS abgeschiedene Si Einzelschichten können auch bei kleineren Gasflüssen relativ glatte Oberflächen ausbilden ($\sigma < 0,6$ nm). Die Schichten weisen eine höhere Dichte und eine höhere Sauerstoffkonzentration auf (vgl. Kap. 5.3, [223]). Der Sauerstoff stammt zum Teil aus dem TEOS Molekül, das ein Si zu O Verhältnis von 1 zu 4 aufweist.

Die GIXRR Auswertung (Abb. 71) einer mit TEOS abgeschiedenen H_2 Plasma W/Si Multischicht zeigt eine etwas höhere Dichte sowohl der Si als auch der W Schichten. Der Γ -

Faktor ist etwas größer, d.h. die W Schichten sind im Verhältnis dicker. Des weiteren scheinen die Schichten deutlich rauher ($\sigma = 0,7/0,8$ nm) zu sein.

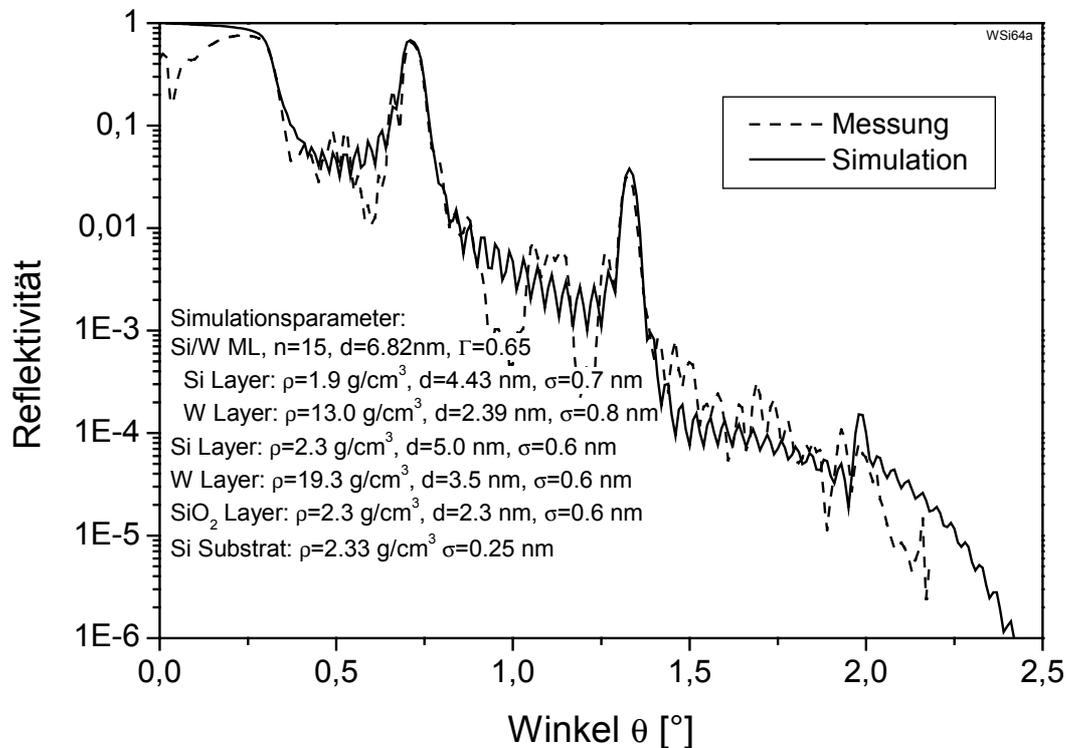


Abb. 71: Mit TEOS anstatt $Cp^*Si_2H_5$ hergestellte H_2 Plasma W/Si Multischicht.

Die TEM Aufnahme (Abb. 72) zeigt, wodurch der erhöhte σ -Parameter entsteht. Auf der ursprünglichen Substratoberfläche befinden sich eine Vielzahl kleiner Partikel, die von der aufwachsenden Multischicht überformt werden. Auf die Reflektivitätsmessungen mit harter Röntgenstrahlung, die über große laterale Bereiche mittelt, wirkt sich das näherungsweise wie eine erhöhte Rauigkeit aus. Außerhalb dieser Störungen weist die Multischicht eine ähnlich glatte Schichtstruktur auf wie die mit $Cp^*Si_2H_5$ hergestellte. Die W Schichten wirken geschlossener. Der Unterschied im Erscheinungsbild der untersten W-Schicht zu den nachfolgenden W-Schichten ist klein. Der durchschnittliche O Gehalt dieser Probe beträgt ca. 25% bei 30% C verglichen mit 15 % O und 50 % C im zuvor beschriebenen System (Abb. 69, 70). Der höhere Sauerstoffgehalt und die größere Dichte der Si Schichten verhindern hier eine merkliche Diffusion an den Grenzflächen. Dieses Schichtsystem ähnelt eher den gemischten (Mo/Si) H_2/O_2 -Plasma Multischichten als den reinen H_2 -Plasma Systemen.

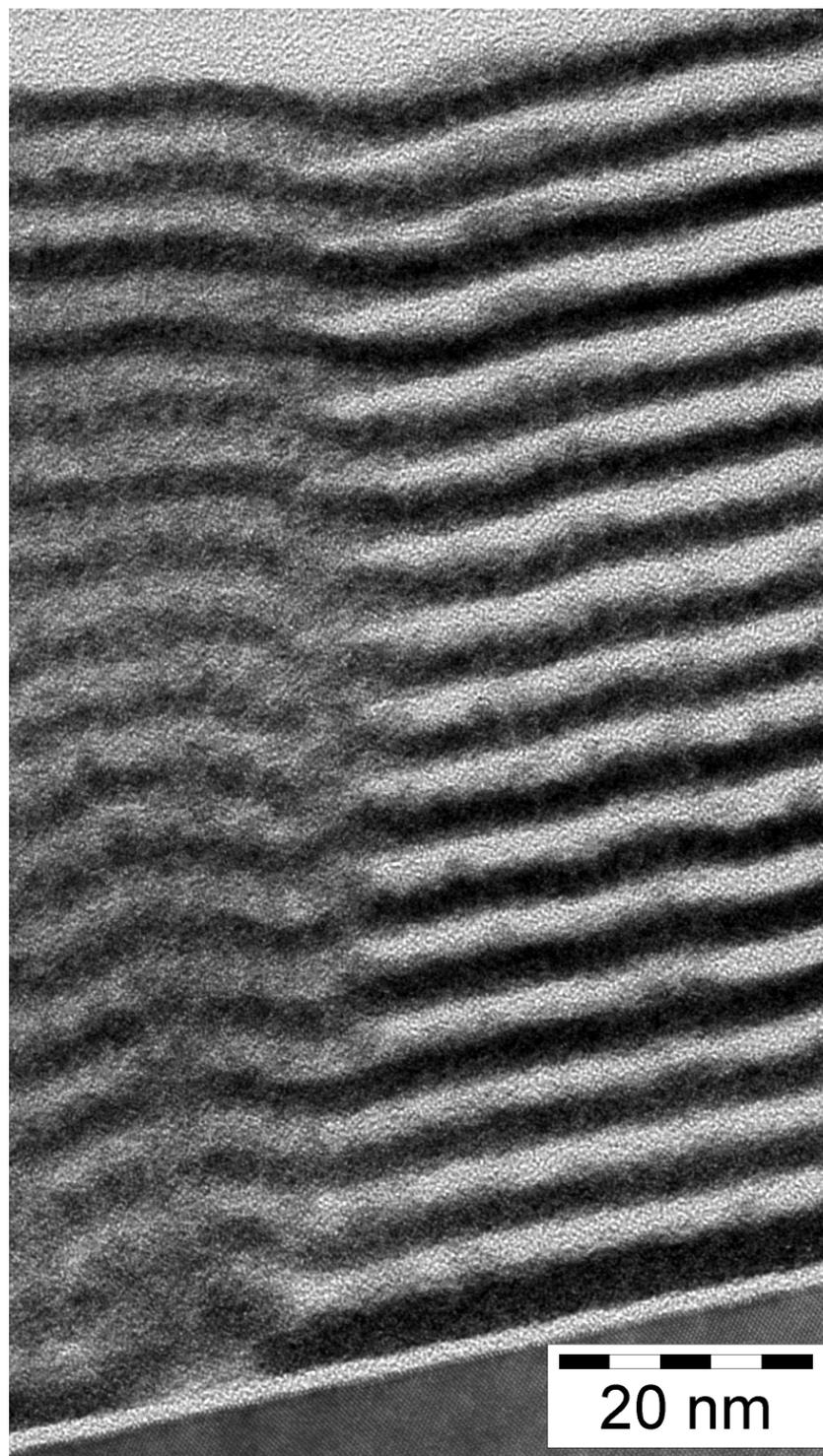


Abb. 72: TEM Aufnahme einer H_2 Plasma W/Si Multischicht, bei dem TEOS zur Abscheidung der Si Schichten eingesetzt wurde.

5.6 Vergleich des Wachstums an Defekten zwischen PVD und MOCVD Multischichten

5.6.1 PVD Multischichten

Das Wachstum an Defekten wird mittels TEM Aufnahmen analysiert. Bei Substratdefekten kann es sich um nanoskopische Löcher (pits) oder Kratzer im Substrat oder um Partikel auf dem Substrat handeln. Abb. 73 zeigt zwei mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellte Mo/Si Multischichten, die einen Partikel überwachsen haben. Die Störung pflanzt sich nach oben durch das Schichtsystem fort, sie wird weder ausgemittelt noch überformt. Bei der Deutung ist zu beachten, dass die durchstrahlte Probe eine nicht zu vernachlässigende Dicke hat und die Schichtstruktur im TEM Bild deshalb stärker vermischt scheint als sie tatsächlich ist. Dieser Effekt tritt stärker hervor, wenn die Partikel und die Störungszone klein gegenüber der Probendicke sind und wenn der Partikel nicht genau in der Probenebene liegt.

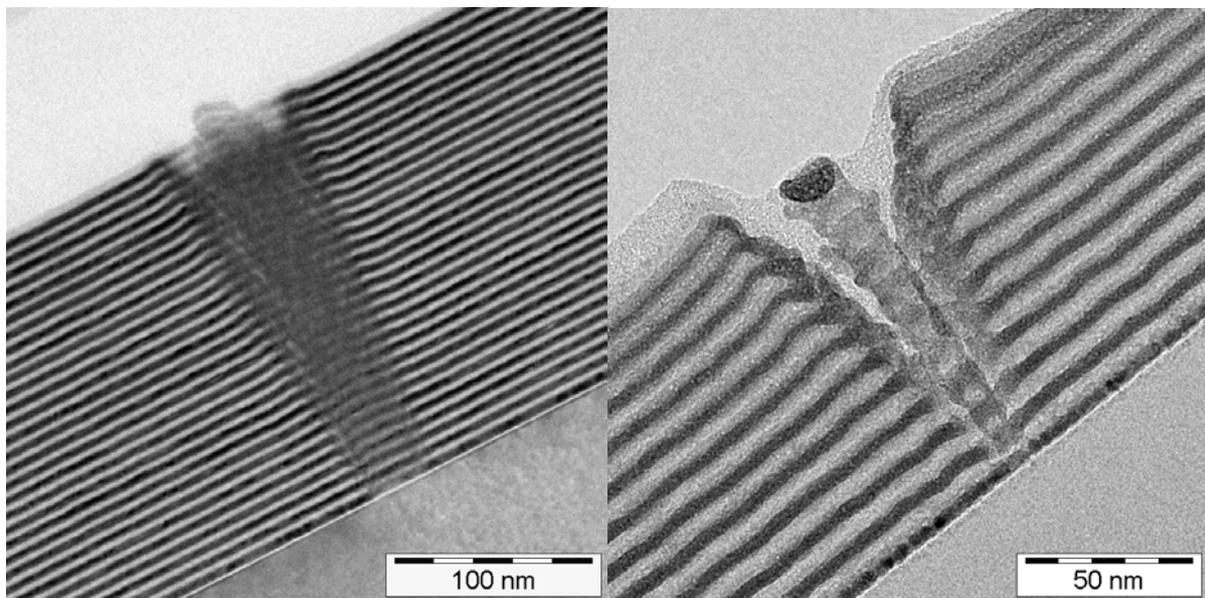


Abb. 73: TEM Aufnahmen zweier PVD Multischichten, die Partikel auf dem Substrat überwachsen haben.

Das Wachstumsverhalten ähnelt dem in der Literatur beschriebenen säulenartigen Wachstum (columnar growth). Die Defektzonen oberhalb der Störung sind schmal und werden nur wenig breiter. Die Ränder sind überhöht gegenüber den durchschnittlichen Dicken. Bei den beiden hier gezeigten Aufnahmen befindet sich eine Säule in der Mitte, die vom Überwachsen des Partikels herrührt. Beim Überwachsen einer Grube zeigt sich keine Säule in der Mitte.

Für das hier zu beobachtende Wachstumsverhalten sind zwei Prozesse bestimmend: Die laterale Diffusion von Atomen an der Oberfläche und der sog. „finite atomic size“ Effekt [226], der zu einem stärkeren Wachstum an konvex gekrümmten Stellen führt. Die eigentliche geometrische Abschattung spielt hier, im Gegensatz zu mittels Magnetronspütern deponierten Schichten, aufgrund der kleinen Quellgröße und des großen Quellabstands (ca. 1 m) keine Rolle [227][228].

Der Prozess der Oberflächendiffusion führt zu einer Glättung der Schichtoberfläche. Aufgrund der niedrigen Probertemperaturen ist die Diffusionslänge klein und es werden nur

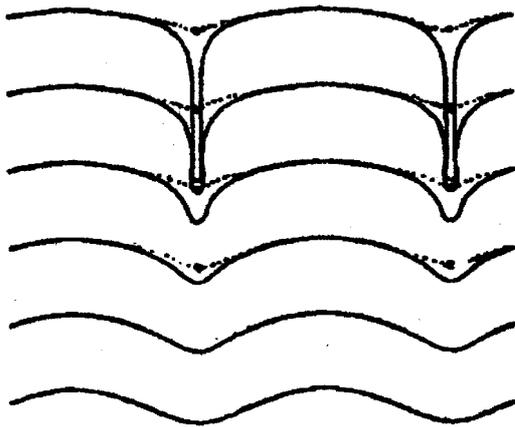


Abb. 74: Entwicklung der Oberfläche eines Schichtsystems unter Berücksichtigung geometrischer Effekte (aus [229]).

kleine Störungen geglättet, deren Ausdehnung kleiner als die Schichtdicke ist. Störungen mit einer lateralen Ausdehnung von mehreren nm, z.B. von Kristalliten in den Mo Schichten, werden hingegen repliziert und führen zu einem gewellten Schichtaufbau.

An Stellen mit starker Krümmung der Oberfläche wird der „finite atomic size“ Effekt bestimmend. Bei einem kleinem Partikel führt dies zu einem starken Wachstum an der konvexen Oberfläche des Partikels. Es entsteht eine Säule, die höher ist als die Multischicht (Abb. 73 a). An den Rändern des Partikels ist

die Oberfläche konkav, hier kondensiert nur sehr wenig Materie. Es kommt zur Ausbildung tiefer Gruben, wie in Abb. 74 skizziert. Abb. 73 b) zeigt deutlich den tiefen Einschnitt um die mittlere Säule. Nach wenigen nm entsteht außerdem an den äußeren Rändern eine weitere Zone mit konvexer Krümmung, d.h. verstärktem Wachstum. Das führt zu einer Überhöhung der Ränder.

5.6.2 MOCVD Multischichten

Bei den MOCVD Multischichten zeigt sich ein grundsätzlich anderes Wachstumsverhalten. Zwei typische Beispiele sind in Abb. 75 dargestellt. Teil a) zeigt eine mittels Neon Plasma hergestellte W/Si Multischicht, Teil b) wurde mit H₂ Plasma-Unterstützung deponiert.

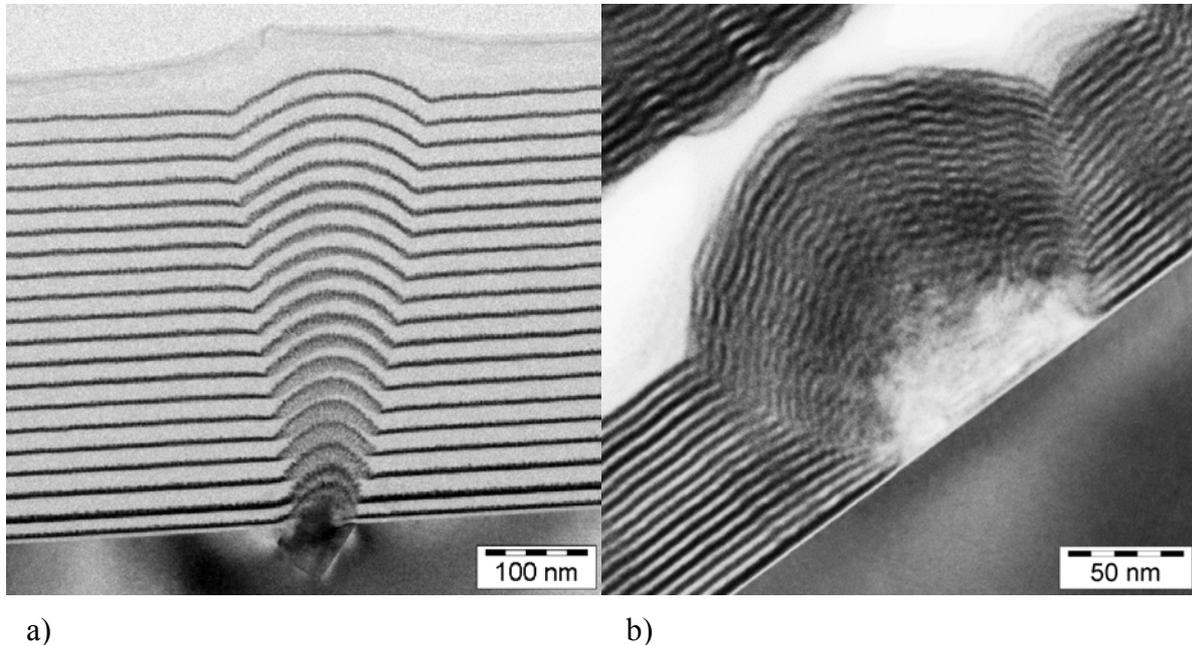


Abb. 75: TEM Aufnahmen zweier MOCVD Multischichten, die Partikel auf dem Substrat überwachsen haben.

Die Defekte werden überformt und repliziert. Es kommt zur Ausbildung des typischen, breiten Störungskegels. Das Wachstumsverhalten entspricht streng dem Huygensschen Prinzip (Abb. 76) [227][230]. Besonders eindrucksvoll ist dies anhand der großen Störung in Teil b) zu erkennen.

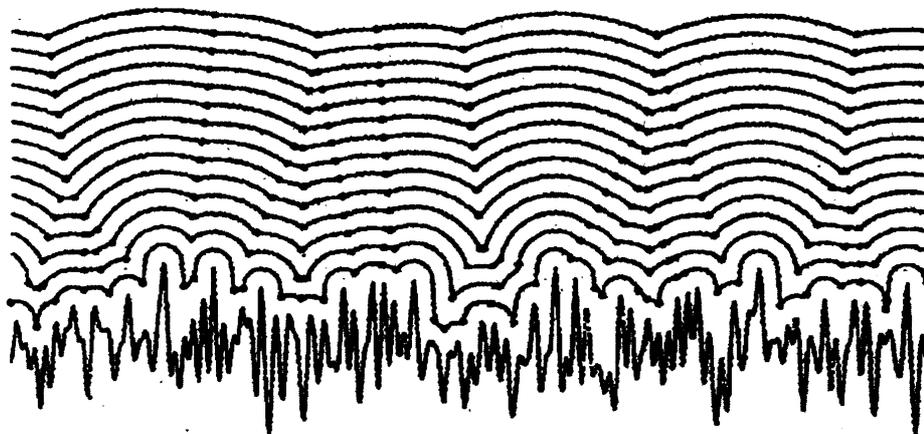


Abb. 76: Entwicklung einer zufälligen Startoberfläche nach dem Huygensschen Prinzip (aus [230]).

Die beiden hier gezeigten MOCVD Proben lassen kein säulenartiges Wachstum erkennen. Es gibt auch Proben, deren Schichtaufbau, durch Replikation kleiner Unebenheiten oder Rauigkeiten an eine säulenartige Struktur erinnert. Dies ist abhängig von den Depositionsparametern, insbesondere dem Potential der Si Schichten zur Glättung kleiner Unebenheiten von wenigen nm lateraler Ausdehnung.

Allen MOCVD Proben gemeinsam ist die Ausbildung eines breiten Störungskegels an großen Unebenheiten oder Partikeln. Hinsichtlich dieses Verhaltens ähneln die MOCVD Multischichten ähnelt so eher den mit Magnetronspütern [227] hergestellten Multischichten als den hier gezeigten mittels Elektronenstrahlverdampfung deponierten.

6 Zusammenfassung

Aufgabe dieser Arbeit war die Analyse der chemischen, strukturellen und röntgenoptischen Eigenschaften verschiedener Multischichtsysteme. Die zentrale Eigenschaft solcher Systeme stellt ihre spekulare Röntgenreflektivität dar. Damit ist sowohl die Reflektivität im weichen Röntgenbereich („at-wavelength“) gemeint, weil dies die eigentlich interessante Eigenschaft ist, als auch die Reflektivität im harten Röntgenbereich (GIXRR), weil sie aufgrund ihrer Mächtigkeit und einfachen Messbarkeit das zentrale Analyseverfahren weniger Nanometer dünner Schichten und Schichtsysteme darstellt.

Zur umfassenden Analyse von Multischichten ist die Kenntnis zahlreicher weiterer Eigenschaften wie deren chemische Komposition, Dichte, Rauigkeit und struktureller Aufbau wichtig. Dabei existieren zwischen den einzelnen Eigenschaften umfangreiche Wechselwirkungen, die in dem sog. Wirkungsschema zunächst postuliert wurden. Insbesondere bei der Analyse von MOCVD Multischichten treten diese Zusammenhänge deutlich zu Tage, weil die Eigenschaften dieser Schichtsysteme stark von den üblicherweise angenommenen, idealisierten Modellvorstellungen abweichen. Angelehnt an das Wirkungsschema wurde eine möglichst vollständige Analyse einer mittels H_2 Plasma hergestellten MOCVD Multischicht dargestellt.

Aus der Analyse dieser und weiterer MOCVD Einzel- und Multischichten kristallisiert sich als ein Problem die chemische Zusammensetzung der mittels MOCVD deponierten Schichten heraus. Es kommt zum massiven Einbau (bis über 50 %) von Kohlenstoff in die Schichten, der in erster Linie aus Kohlenwasserstoffen stammt, die wiederum ihren Ursprung in den eingesetzten (metall-)organischen Precursoren haben. Trotz umfangreicher Veränderungen am Reaktor (thermal, hot-wire, plasma enhanced) und Variation der Abscheideparameter gelingt es nicht, kohlenstofffreie Schichten zu deponieren, es sei denn, durch ein ausreichend hohes Angebot an reaktionsfähigem Sauerstoff. Dieser kann aus dem Plasma oder dem Precursor (im Falle von TEOS) stammen. Aufgrund der hohen Oxiophilie von Si und Mo verdrängt der Sauerstoff andere Bindungen und führt bei genügend hohem Angebot zu vollständig oxidierten Schichten, wie für eine SiO_2 Schicht gezeigt. Der Sauerstoff hat einen positiven Einfluss auf die Morphologie der Schichtsysteme, weil er zu glatten Schichten mit Rauigkeiten $\sigma \leq 0,3$ nm führen kann. Ohne Sauerstoff kommt es, besonders bei den Metallschichten, häufig zur Bildung sehr rauer Grenzflächen. Hier entstehen unter einem Großteil der Abscheidebedingungen keine glatten, geschlossenen Schichten mehr. Als Folge

verlieren die Multischichten schon nach wenigen Perioden völlig ihren lagenweisen Aufbau. Auch bei den übrigen Systemen zeigen sich deutliche Variationen z.B. hinsichtlich der lateralen Dickenhomogenität, der Schichtdickenfluktuationen oder der (vertikalen) chemischen Zusammensetzung. Diffusion von Si in das darüber liegende Mo ist, im Gegensatz zu den PVD Mo/Si Multischichten, aufgrund der chemischen Zusammensetzung nur selten zu beobachten. Die Systeme mit W aus $W(CO)_6$ zeigen keine prinzipiellen Unterschiede zu entsprechenden Mo Systemen.

Die bei den MOCVD Multischichten beobachteten starken Abweichungen der tatsächlichen Struktur von den idealisierten Modellvorstellungen erschweren die Analyse der GIXRR Messdaten, weil die üblicherweise eingesetzten Modelle keine adäquate Beschreibung erlauben. Dadurch ist die Genauigkeit bzw. Aussagekraft der GIXRR Analysen eingeschränkt. Dies war ein Anstoß zur Entwicklung eines Verfahrens zur Analyse von Schichtdickenfluktuationen mit Hilfe von TEM Aufnahmen. Allerdings ist die Analyse allein der TEM Bilder nicht ausreichend. Durch Einführen der TEM Rohdaten in die Modelle zur Beschreibung der GIXRR Spektren erhält man die Möglichkeit, die Ergebnisse zu testen und das Verfahren so zu verändern, dass es korrekte Daten liefert. Die Berücksichtigung der so ermittelten Dickenfluktuationen führt zu besser gestützten Aussagen aus der Analyse der GIXRR Messungen, weil die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung erheblich verbessert wird.

Darüber hinaus eröffnet die Fähigkeit der Einzelschichtdickenbestimmung auch die Möglichkeit, neue, bisher nicht machbare Analysen durchzuführen. Dies wurde besonders anhand zweier, mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellter Mo/Si Multischichten demonstriert. In einem Beispiel wird der Verlust an at-wavelength Peakreflektivität ermittelt und in Kontext gesetzt zum Verlust durch Zwischenschichtbildung. In einem zweiten Beispiel wird die Fähigkeit der in-situ Schichtdickenkontrolle beschrieben, einzelne Schichtdickenfehler phasenkorrekt auszugleichen und die durchschnittliche Periodendicke über viele Schichten konstant zu halten. Es wird deutlich, dass zukünftige Verbesserungen der Peakreflektivität der PVD Mo/Si Multischichten vor allem auf eine Verkleinerung der Zwischenschichten abzielen werden.

7 Anhang: Aufbau einer I_0 Kontrolle am Reflektometer mit plasmainduzierter Lichtquelle

7.1 Einsatz von Microsphereplates (MSPs) als Detektoren

Bisher wurde die Strahlung mit Hilfe einer doppelten Microchannelplate (MCP) gemessen. Stattdessen wurde der Einsatz einer Microsphereplate (MSP) [170] geprüft. Dieser Detektor hat keine beschichteten, feinen Kanäle zur Elektronenvervielfachung, sondern kleine, beschichtete Glaskügelchen von 50 μm Durchmesser, die zu einer dünnen Platte von typisch 0,7 mm gesintert werden. Drei Gründe sprechen für den Einsatz solcher MSPs [231],[232]:

- Der I_0 Detektor soll in der Mitte ein Loch aufweisen, durch das ein Teil des Strahls die Probe erreicht. Doppelte MCP mit Loch sind aufgrund der Herstellungsprobleme kaum verfügbar und extrem teuer. MSP waren standardmäßig mit verschiedenen Lochgrößen lieferbar.
- MSP haben eine bessere Handhabbarkeit. Sie können längere Zeit an Luft verbringen, ohne merklich zu altern. Dies ist bei häufigem Belüften für Probenwechsel oder bei Umbauarbeiten von Vorteil. Außerdem können sie bei höheren Restgasdrücken von $< 1 \cdot 10^{-4}$ Torr betrieben werden.
- Aufgrund ihres isotropen Aufbaus (die Kanäle der MCP sind leicht schräg zur Oberfläche angeordnet) sollte ihr Signal keine Abhängigkeit vom Winkel der einfallenden Strahlung zeigen.

Zunächst wurde eine einfache MSP anstelle der doppelten MCP verwendet. Die Verstärkung der MSP war nur geringfügig kleiner als die des alten Detektors und konnte durch eine entsprechend höhere elektronische Verstärkung des Signals ausgeglichen werden.

Um die Winkelabhängigkeit zu vermessen, wurde der eintreffende Strahl (Probe aus dem Strahlengang gefahren) unter verschiedenen Winkelstellungen des Detektorarms gemessen. Neben einer Winkelverkipfung führt dies auch zu einer translatorischen Verschiebung quer zur Strahlachse. Bei 4° beträgt sie 11 mm. Bei 25 mm Detektordurchmesser und 2 mm Strahldurchmesser liegt hier die Grenze, bei der noch die gesamte Strahlung auf den Detektor fällt

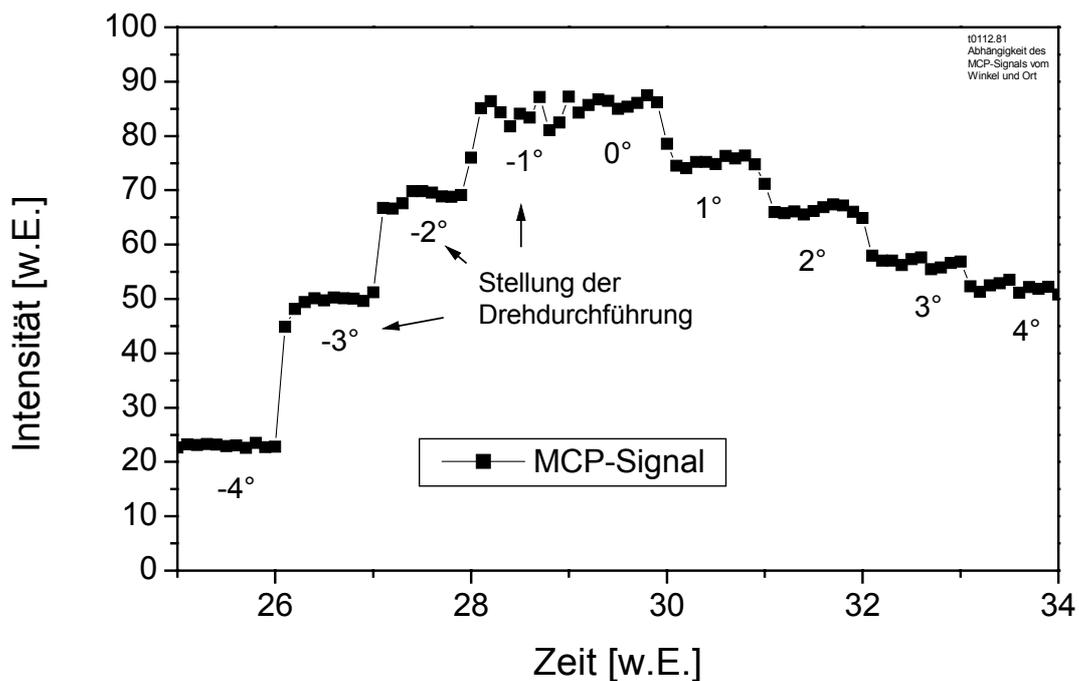


Abb. 77.: Mit einer doppelten Microchannelplate (MCP) gemessene Signalintensität bei 12 nm Wellenlänge in Abhängigkeit der Winkelstellung des Detektorarmes.

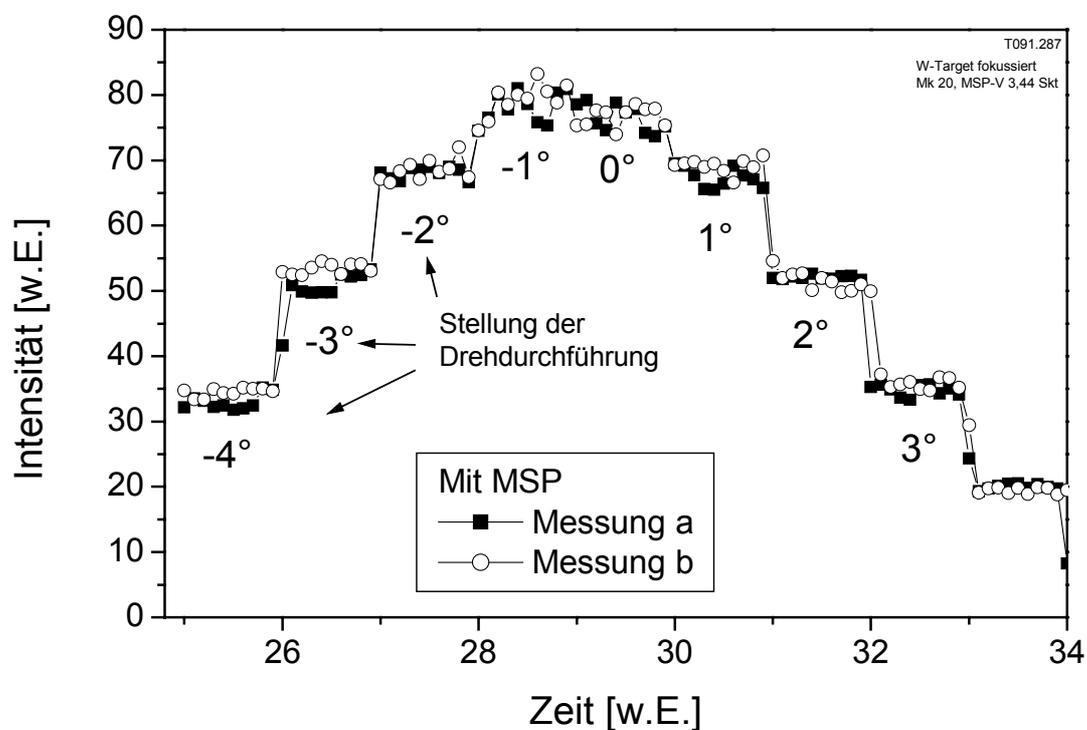


Abb. 78: Mit einer Microsphereplate (MSP) gemessene Signalintensität bei 12 nm Wellenlänge in Abhängigkeit der Winkelstellung des Detektorarmes.

Das Signal in Abhängigkeit von der Winkelstellung ist in Abb. 77 für die MCP und Abb. 78 für die MSP dargestellt. Die Wellenlänge der einfallenden Strahlung war konstant und betrug 12 nm. Die Verteilung für die MCP ist deutlich asymmetrisch, während die der MSP nahezu symmetrisch ist, wenn man eine Stellung von $-0,5^\circ$ als Nullpunkt ansieht. Neben einer Winkelabhängigkeit können noch andere Effekte wie eine lateral verschiedene Sensitivität des Detektors oder Strahlung anderer Gitterordnungen sowie Streustrahlung Einfluss auf die Intensitätsverteilung haben. Diese Einflüsse wurden nicht systematisch untersucht.

7.2 Strahlgeometrie und Positionierung des I_0 Detektors

Wie bereits oben erwähnt, ist der Monochromator für den Wellenlängenbereich von 2 bis 12 nm ausgelegt worden. Es sind damit Messungen im sog. Wasserfenster von 2,3 nm bis 4,4 nm möglich. Da sich der Bereich um 13 nm Wellenlänge als besonders interessant und wichtig herausgestellt hat, muss häufig auch in diesem Bereich gemessen werden. Die Abbildungseigenschaften sind hier deutlich schlechter. So wandert z.B. der meridionale Fokus, der sich bei 2 - 4 nm Wellenlänge in 210 cm Entfernung vom Gitter befindet, bis auf 340 cm Entfernung bei 14 nm [233].

Die Geometrie des Strahlengangs ist in Abb. 79 skizziert. Teil a) zeigt eine Aufsicht, senkrecht zur Dispersionsebene. Vor dem Gitter befinden sich horizontale Blenden, mit denen die Ausleuchtung des Gitters verkleinert werden kann. Sind die Blenden ganz geöffnet, so wird das Gitter auf seiner Breite von 30 mm ausgeleuchtet. Durch die toroidale Form des Substrates wird die Strahlung fokussiert. Der sagittale Fokus befindet sich in 208 cm Entfernung und ist praktisch unabhängig von der Wellenlänge (Änderung maximal 0,5%) [233]. Zur Probe hin weitet sich der Strahl wieder auf und hat hier eine maximale Breite von etwa 10 mm. Durch Abblenden des Gitters kann die Spotgröße am Ort der Probe verkleinert werden, allerdings auf Kosten der Intensität. Ein I_0 Detektor mit einem Loch, der in der Mitte zwischen der Probe und dem Dispersionsspalt platziert wird, kann dann einen Teil der Intensität auffangen. In Teil b) der Abbildung sind die Verhältnisse in der Dispersionsebene für eine Wellenlänge von 13 nm dargestellt. Die Lage des meridionalen Fokus bereitet Probleme. Während er bei 2 - 4 nm in 208 cm Entfernung vom Gitter liegt, dort wo sich der Dispersionsspalt befindet, so entfernt er sich mit steigender Wellenlänge immer weiter. Bei 13 nm Wellenlänge ist er bereits 318 cm vom Gitter entfernt und liegt damit hinter der Probe. Die Dispersionsspaltöffnung muss deshalb groß sein, damit noch genügend Intensität durchgelassen wird. Teil c) illustriert, dass bei dieser Geometrie, unabhängig von der Spaltöffnung, zwangsläufig noch merkliche Anteile von kürzer- und längerwelliger Strahlung

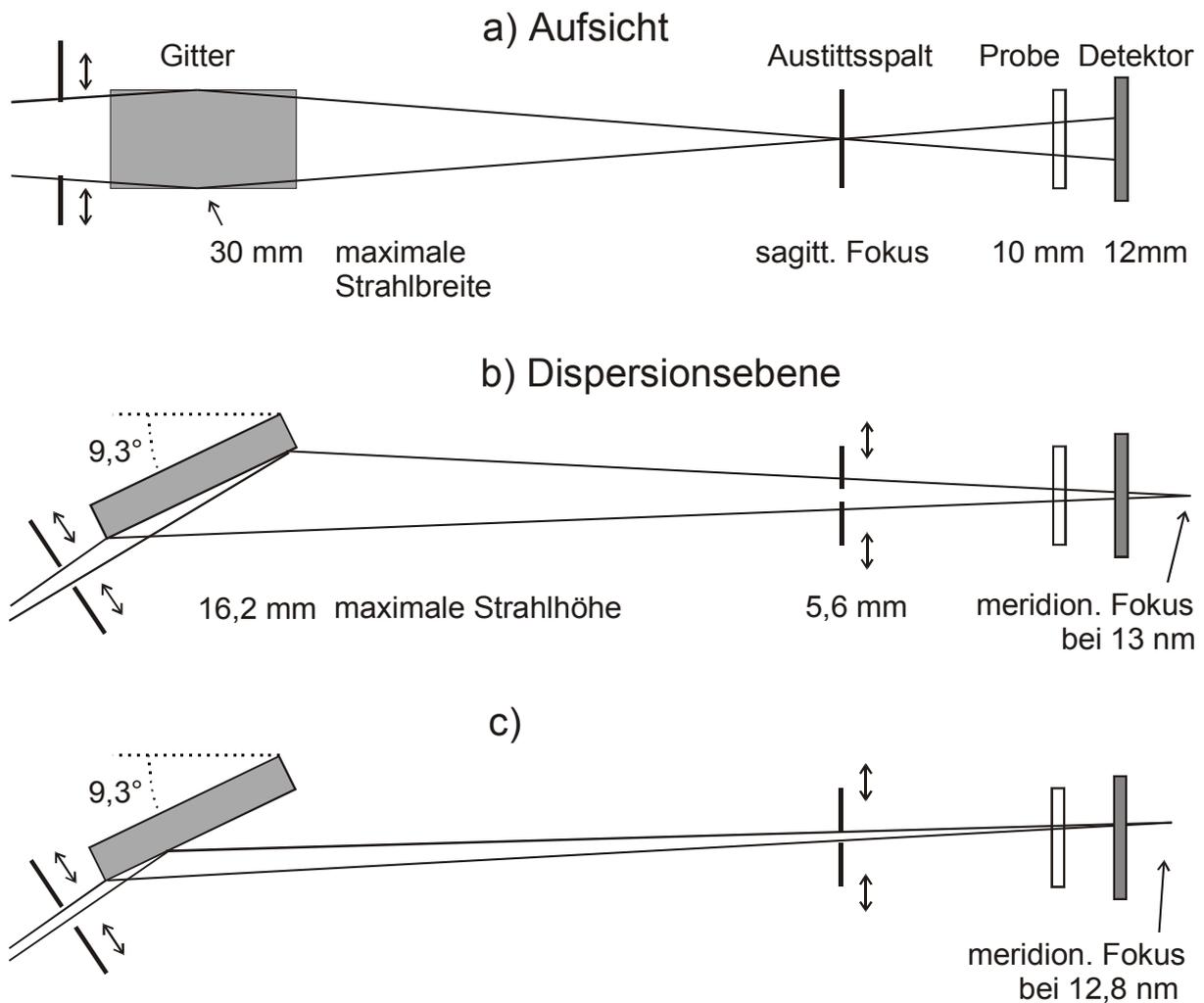


Abb. 79: Schematische Darstellung des Strahlengangs des Monochromators bei 13 nm Wellenlänge. Teil a) zeigt eine Aufsicht, während in b) und c) die dazu senkrechte Dispersionsebene dargestellt wird. Weil der meridionale Fokus nicht mehr am Ort des Dispersionsspales liegt, erreicht auch Strahlung benachbarter Wellenlängen die Probe (Teil c), 12,8 nm).

hindurchtreten, weil der Spalt keine Selektion am Ort des meridionalen Fokus mehr machen kann. Die spektrale Auflösung verschlechtert sich deshalb von besser 1000 bei 4 nm auf weniger als 40 bei 13 nm [233]. Eine Verbesserung der Auflösung durch Verkleinerung der Eintrittsblenden ist ebenfalls nicht möglich, da die Strahlung bereits sehr streifend ($< 1^\circ$ zur Oberfläche) auf das toroidale Gitter auftrifft und der vertikale Akzeptanzwinkel so sehr klein ist.

Diese Probleme in der Strahlgeometrie rühren daher, dass die Horizontwellenlänge des Monochromators (Lichteinfall unter 0° zur Oberfläche) 15,4 nm beträgt und 80% davon, also 12,3 nm, als Grenzwellenlänge betrachtet werden [234]. Der Monochromator wird bei 13 nm deutlich außerhalb seiner eigentlichen Spezifikation betrieben.

Die vertikale Ausdehnung des Lichtstrahls hinter dem Spalt beträgt etwa 5 mm (bei Spaltgröße 5 mm) und wird für eine (gegebene) Wellenlänge kleiner in Richtung Probe. Da auch andere Wellenlängen durch den Spalt treten und sie eine Dispersionsebene aufspannen, kommt es tatsächlich eher zu einer Aufweitung des Strahls auf über 5 mm am Ort der Probe. Ein Detektor hinter dem Austrittsspalt sieht sowohl Strahlung der Sollwellenlänge als auch der angrenzenden Spektralbereiche. Die hier dargestellten zu erwartenden Spotgrößen am Ort der Probe decken sich weitgehend mit ray-tracing Berechnungen [235]. Strahlen von den Eckpunkten des Toroidgitters zeigen demnach noch etwas größere Abweichungen.

Aufgrund der horizontalen und vertikalen Ausdehnung des Strahls zwischen Dispersionsspalt und Probe sollte der I_0 Detektor eine Öffnung von wenigen Millimetern Durchmesser haben, um in etwa gleich große Anteile der Strahlung auf die Probe und den I_0 Detektor fallen zu lassen. Außerdem darf die Totzone des Detektors an der Öffnung nur sehr klein sein (etwa < 1 mm).

7.3 Messungen und Diskussion

Als I_0 Detektor wurde eine Microsphereplate mit einem runden 3 mm Loch in der Mitte des Detektors eingesetzt. Die Totzone bzw. die Zone mit verminderter Verstärkung am Rand des Loches ist $< 0,5$ mm [231]. Als Detektor für I wurde eine gleichartige Microsphereplate ohne Bohrung eingesetzt. Die Weiterverarbeitung des Signals erfolgte über zwei baugleiche Verstärkungselektroniken, die bereits in [236] hinsichtlich ihrer Linearität analysiert wurden.

Der I_0 Detektor wurde zunächst an Stelle der Probe auf dem 4-Achsenmanipulator montiert und erlaubt so zunächst eine einfache Justage und Positionierbarkeit zum Strahl (s. Abb. 80). Der Detektor für I war wie üblich auf dem Detektorarm positioniert und ist daher ebenfalls justierbar. Die Oberfläche beider Detektoren ist senkrecht zur Strahlachse. Durch vertikales und horizontales Verschieben kann der I_0 Detektors so positioniert werden, dass das Signal auf dem I Detektor maximal wird.

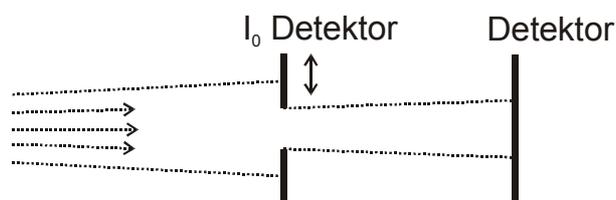
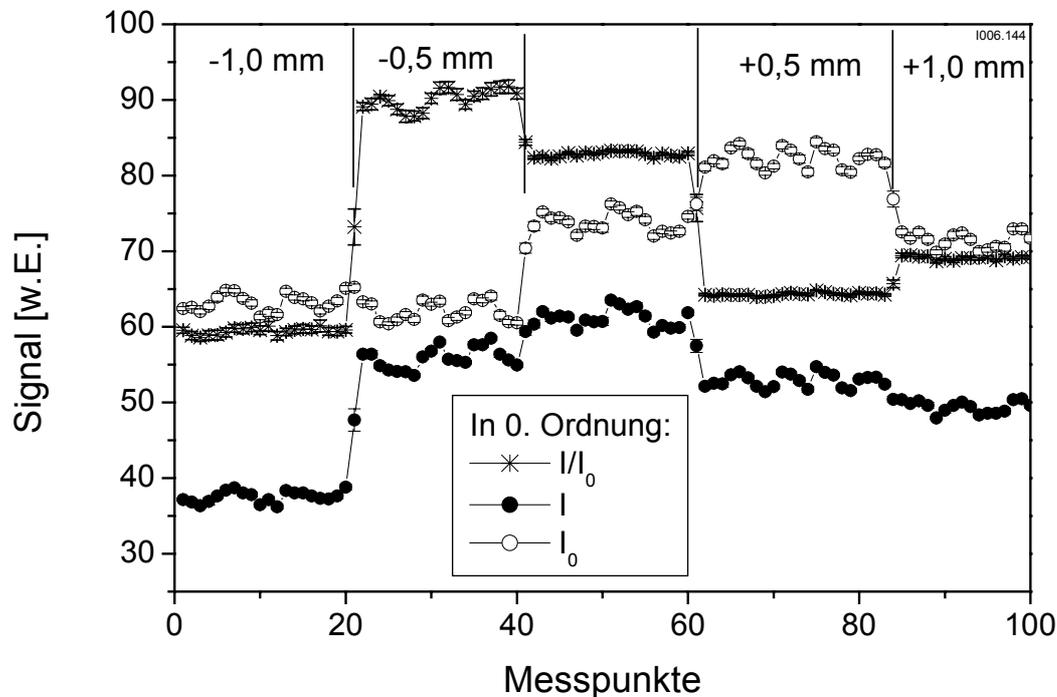


Abb. 80: Schematische Darstellung der Anordnung des I_0 Detektors im Strahlengang (Aufsicht). Der Pfeil kennzeichnet die Bewegungsrichtung in den Abb. 81 und 83.

Abb. 81 zeigt I , I_0 und I/I_0 in 0. Ordnung des Monochromators in Abhängigkeit der seitlichen Verschiebung des I_0 Detektors. Jeder Messpunkt ist das Mittel von 20 Einzelpulsen, um die starken Schuss zu Schuss Schwankungen (bis zu $\pm 20\%$ relativ, je nach Wellenlänge) zu unterdrücken. Bei den Fehlerbalken handelt es sich um statistische Werte. Trotz der Mittelung über 20 Einzelpulse zeigen sich deutliche Schwankungen in der Intensität bei der gleichen Einstellung. Beide Messsignale weisen diese Schwankungen auf. Durch die Verhältnisbildung verschwinden sie. Die I_0 Messung ermöglicht es hier also, die Statistik deutlich zu verbessern. Eine Ausnahme bildet die Position bei $-0,5$ mm. Hier sind die Schwankungen nicht gut



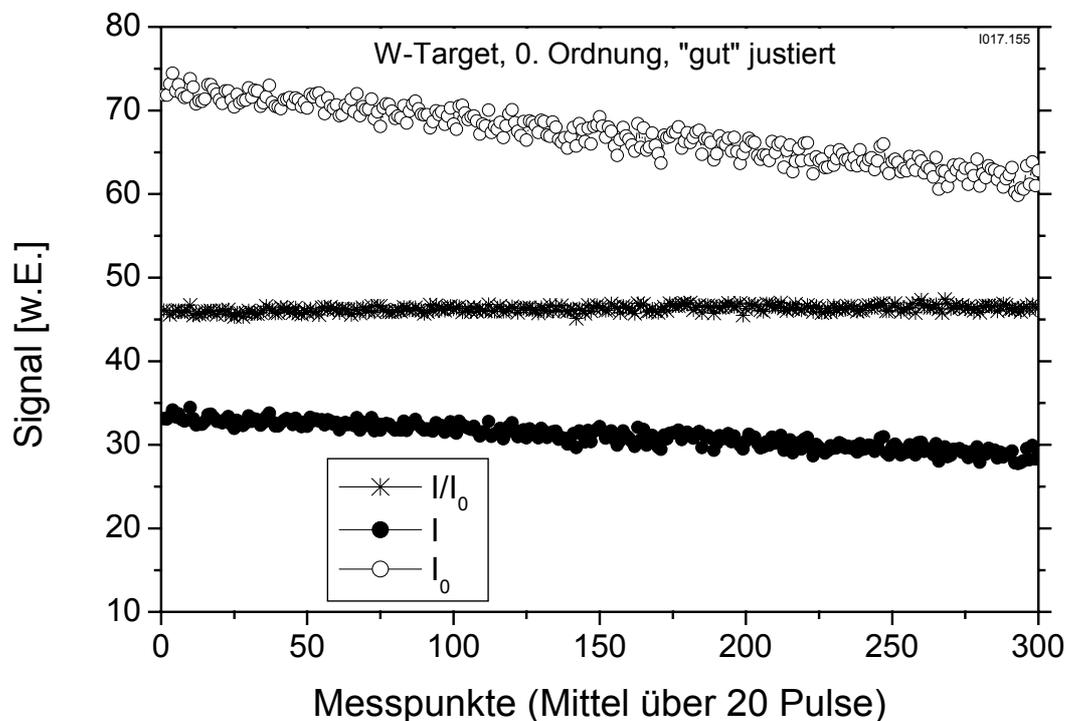
korreliert, das I zu I_0 Signal schwankt nur etwas weniger als die beiden Ausgangssignale.

Abb. 81: I und I_0 in Abhängigkeit verschiedene Positionen des I_0 Detektors von -1 mm bis $+1$ mm in nullter Ordnung des Monochromators.

Tatsächlich ist diese Position keine Ausnahme, sondern der Regelfall. Nur bei bestimmten Positionen des I_0 Detektors in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung ergibt sich eine genügend gute Korrelation. Betrachtet man in Abb. 81 ferner den Intensitätsverlauf der beiden Signale, so fällt auf, dass bei $+0,5$ mm gegenüber der Nulllage I abfällt und I_0 dafür ansteigt. Mehr Intensität fällt hier auf den I_0 Detektor und weniger auf den Detektor für I . Bei $-0,5$

mm hingegen verringern sich sowohl I als auch I_0 . Ein merklicher Anteil der Strahlung fällt hier auf die Totzone des I_0 Detektors, die den Rand des Loches umgibt. Die räumliche Verteilung der Intensität im Strahlprofil ist also deutlich inhomogen.

Wie bereits weiter oben erwähnt, haben feste Targets den Nachteil, dass sich unter Laserbeschuss Krater bilden, die mit der Zeit zu einer Verringerung der gemessenen Intensität führen. Abb. 82 zeigt den zeitlichen Verlauf von I , I_0 und I_{rel} über 6000 Laserpulse (300 Punkte á 20 Pulse) an einer Stelle guter Korrelation zwischen I und I_0 . Man erkennt, dass sowohl I als auch I_0 aufgrund der Kraterbildung mit der Zeit abnehmen. Das Verhältnis I_{rel} bleibt hingegen über die gesamte Zeit konstant. Bei diesen Einstellungen werden nicht nur die kurz- und mittelfristigen Schwankungen unterdrückt, sondern auch die Langzeitstabilität der



Intensität fester Targets verbessert.

Abb. 82: Langzeitstabilität von I , I_0 und I_{rel} bei einem festen Targetmaterial (Wolfram) in nullter Ordnung des Monochromators.

Die in Abb. 82 gezeigten Laserpulse reichen für die Messung von etwa 2 Multischichtspiegeln. Die in Abb. 83 dargestellten Daten entstanden unter den gleichen Bedingungen wie die in Abb. 81 gezeigten, wurden aber in 1. Ordnung des Monochromators bei 12 nm Wellenlänge aufgenommen. Die absoluten Intensitäten sind hier kleiner und die

statistischen Schwankungen von Messpunkt zu Messpunkt größer. Im Gegensatz zu den Messungen in nullter Monochromatorordnung gibt es hier keine Stellung des I_0 Detektors, bei der sich eine gute Korrelation zwischen I und I_0 zeigt. Die Schwankungen beider Signale sind weitgehend unabhängig voneinander. Interessant ist auch die Veränderung des I_0 Signals beim Übergang von 0 auf + 0,5 mm Verschiebung. Das I_0 Signal steigt im Mittel um 15% absolut an, d.h. es fällt mehr Strahlung auf die aktive Zone des Detektors. Gleichzeitig werden die Schwankungen von Messpunkt zu Messpunkt wesentlich größer. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die räumliche Verteilung der Intensität nicht nur inhomogen ist, sondern dass sie auch von Puls zu Puls variiert.

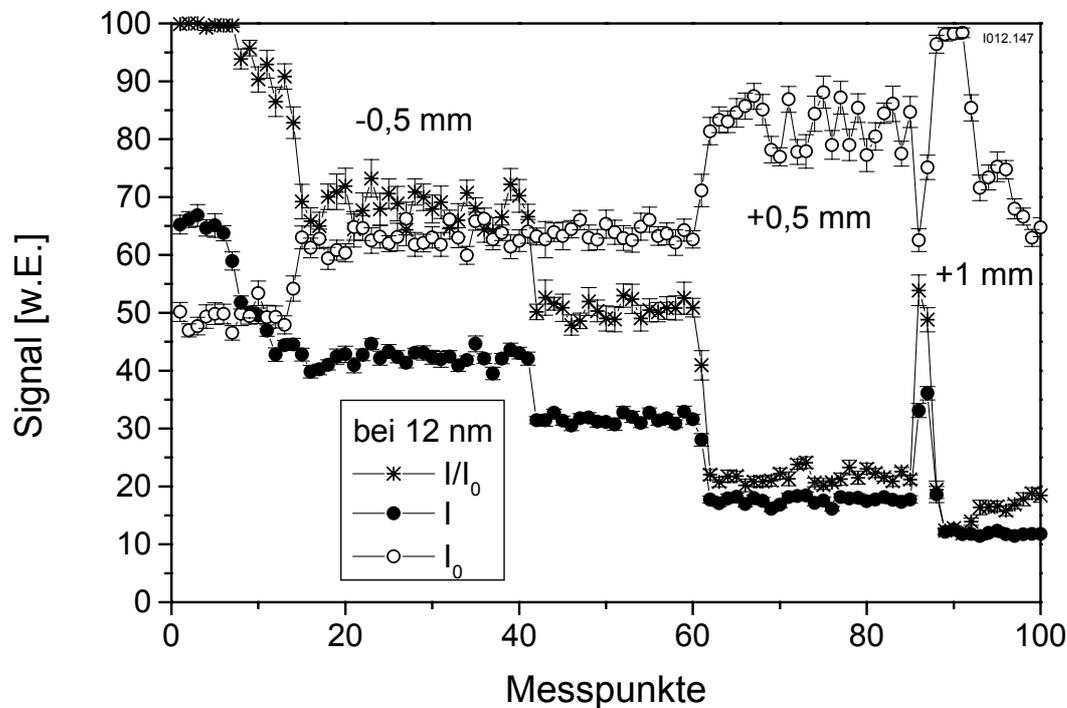


Abb. 83: I und I_0 in Abhängigkeit verschiedene Positionen des I_0 Detektors von $-0,5$ mm bis $+1$ mm bei 12 nm Wellenlänge.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Beobachtung, dass der Rückreflex des Laserstrahles aus dem Plasmatorf in Richtung Laser von Schuss zu Schuss seine Position leicht variiert. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass auch die Position des Plasmas von Schuss zu Schuss schwankt und diese Schwankungen sich über den Monochromator bis zur Detektion fortpflanzen. Verursacht werden diese Schwankungen von Variationen in der Strahlage des Lasers.

Ferner zeigten Messungen der Pulsintensität des Laserstrahles, dass diese zwar merklich schwankt (im Bereich von $\pm 10\%$ pro Schuss), dass diese Schwankungen aber nicht korreliert sind mit der Schuss zu Schuss Intensität der weichen Röntgenstrahlung bei einer Wellenlänge. Folglich ist auch die spektrale Zusammensetzung hinter dem Monochromator von Puls zu Puls verschieden.

Das Problem der fehlenden Korrelation zwischen dem I und dem I_0 Signal im weichen Röntgenbereich zeigte sich auch bei anderen Wellenlängen (6- 14 nm) und mit verschiedenen Targetmaterialien (W und flüssige Legierungen wie in [237] beschrieben). Trotz umfangreicher Messungen konnte in erster Monochromatorordnung für keine Position des I_0 Detektors eine deutliche Korrelation zwischen dem I und I_0 gefunden werden. Die Gründe dafür liegen in der inhomogenen Strahlintensität, die nicht nur lateral inhomogen, sondern auch von Puls zu Puls räumlich verschieden verteilt ist. Durch die unvermeidlichen Totzonen am Rand des Detektors wird diese Problematik verschärft.

8 Literaturverzeichnis

- [1] L. Golub, M. Herant, K. Kalata, I. Lovas, G. Nystrom, E. Spiller, J. Wilczynski, „Sub-arcsecond observations of the solar x-ray corona“, *Nature* **344**, 842-844, 1990
- [2] L. Golub, R. Rosner, G.S. Vaiana, M.V. Zombeck, „Solar corona at high resolution“, *Proc. SPIE* **316**, 149-156, 1981
- [3] U. Feldman, J.M. Laming, G.A. Doschek, H. P. Warren, L. Golub, „On the ability of an extreme-ultraviolet multilayer normal-incidence telescope to provide temperature information for solar plasmas“, *Astrophys. Journal* **511**, 61-64, 1999
- [4] A.B.C. Walker, T.W. Barbee, R.B. Hoover, J.F. Lindblom, „Soft x-ray telescope“, *Science* **241**, 1781-1787, 1988
- [5] G. Schmahl, D. Rudolph (Hrsg.), „X-ray microscopy“, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, S.1, 139-143, 144-162, 163-170, 226-231, 1984
- [6] A. G. Michette, „X-ray microscopy“, *Reports on Progress in Physics* **51**, 1525-1606, 1988
- [7] R.B. Hoover, D.L. Shealy, B.R. Brinkley, P.C. Baker, T.W. Barbee Jr., A.B.C. Walker, „Development of the water window imaging x-ray microscope utilizing normal incidence multilayer optics“, *Optical Engineering* **30** (8), 1086-1093, 1991
- [8] J.F. Seely, C.M. Brown, „Multilayer coated grating spectrometer operating in the extreme ultraviolet region based on the Seya Namioka mount“, *Appl. Opt.* **32**, 6288-6293, 1993
- [9] E. Spiller, „Soft x-ray optics and microscopy“, *Handbook on Synchrotron Radiation* 1, 1093-1130, 1983

- [10] N.V. Andronova, V.G. Kohn, A.I. Chechin, „Multilayer mirrors as synchrotron radiation monochromators”, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A **359**, 131-134, 1995
- [11] H. Mekar, Y. Tsusaka, T. Miyamae, T. Kinoshita, T. Urisu, S. Masui, E. Toyota, H. Takenaka, „Construction of the multilayered-mirror monochromator beam line for the study of synchrotron radiation stimulated processes”, Rev. Sci. Instr. **70** (6), 2605-2610, 1999
- [12] M. Pohl, „Aufbau und Charakterisierung einer Undulatorbeamline bei BESSY II für EUV-Photoemissionsmikroskopie an organischen Nanoschichten und Nanoinseln auf Silizium“, Dissertation, Universität Bielefeld, 2002
- [13] C.M. Brown, U. Feldman, J.F. Seely, M.C. Richardson, H. Chen, J.H. Underwood, A. Zigler, „Imaging of laser-produced plasmas at 44 Å using a multilayer mirror”, Opt. Commun. **68**, 190-195, 1988
- [14] S. Duorah, A. Ejiri, S. Lee, H. Iguchi, A. Fujisawa, M. Kojima, K. Matsuoka, E. Ishiyama, K. Hanada, S. Shiraiwa, H. Toyama, Y. Takase, „Multilayer mirror based soft x-ray spectrometer as a high temperature plasma diagnostic“, Rev. Sci. Instrum. **72**, 1183-1187, 2001
- [15] J.R. Norby, L.D. Van Woerkum, „Soft-x-ray imaging from an ultrashort-pulse laser-produced plasma using a multilayer coated optic”, J. Opt. Soc. Am. B **13**, 454-458, 1996
- [16] M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakolev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, F. Krausz, „Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy“, Nature **419** (6909), 803-807, 2002
- [17] R. Kienberger, M. Hentschel, M. Uiberacker, C. Spielmann, M. Kitzler, A. Scrinzi, M. Wieland, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann, M. Drescher, F. Krausz, „Steering attosecond electron wave packets with light“, Science **297** (5584), 1144-1148, 2002

- [18] N.M. Ceglio, D.P. Gaines, D.G. Stearns, A.M. Hawryluk, „Double pass amplification of laser radiation at 131 nm“, *Opt. Commun.* **69**, 285-288, 1989
- [19] D.A. Tichenor, A.K. Ray-Chaudhuri, S.H. Lee, H.N. Chapman, W.C. Replogle, K.W. Berger, R.H. Stulen, G.D. Kubiak, L.E. Klebanoff, J.B. Wronosky, D.J. O'Connell, A.E. Leung, K.L. Jefferson, W.P. Ballard, L.C. Hale, K.L. Blaedel, J.S Taylor, J.A. Folta, E.A Spiller, R. Soufli, G.E. Sommargren, D.W. Sweeny, P. Naulleau, K.A. Goldberg, E.M. Gullikson, J. Bokor, D.T. Attwood, U. Mickan, R.M. Hanzen, E.M. Panning, P.-Y. Yan, J.E. Borkholm, C.W. Gwyn, „Initial results from the EUV engineering test stand“, *Proc. SPIE* **4506**, 9-18, 2001
- [20] J.A. Folta, S. Bajt, T.W. Barbee, F.R. Grabner, P.B. Mirkarimi, C. Montcalm, T. Nguyen, M.A. Schmidt, E. Spiller, C.C. Walton, M. Wedowski, C. Montcalm, „Advances in multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography“, *Proc. SPIE* **3676**, 702-709, 1999
- [21] K. Murakami, M. Shiraishi, „Stress control of Mo/Si-based multilayer coatings deposited by ion-beam sputtering“, *Proc. SPIE* **4506**, 56-64, 2001
- [22] E. Louis, A.E. Yakshin, P.C. Görts, S. Oestreich, R. Stuik, E.L.G. Maas, M.J.H. Kessels, F. Bijkerk, M. Haidl, S. Müllender, M. Mertin, D. Schmitz, F. Scholze, G. Ulm, *Proc. SPIE* **3997**, 406-411, 2000
- [23] Bergmann Schäfer, „Optik“ (Bd. 3), W. de Gruyter, Berlin, New York, 9. Aufl., S. 330, 1993
- [24] S. Bajt, J.B. Alameda, T.W. Barbee, „Improved reflectance and stability of Mo/Si multilayers“, *Proc. SPIE* **4506**, 65-75, 2001
- [25] S. Braun, H. Mai, M. Moss, „Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors“, *Jap. J. Appl. Phys.* **1 41**, 4074-4081, 2002

- [26] A.E. Yakshin, E. Louis, E.L.G. Maas, F. Bijkerk, R. Klein, F. Scholze, P. Zalm, F. Stietz, M. Wedowski, S. Müllender, B. Mertens, H. Meiling, „Protection of Mo/Si multilayers with a carbon capping layer”, PXRMS 2000 **P2.17**, 2000
- [27] T. Westerwalbesloh, gemessen von der PTB, BESSY II, persönliche Mitteilung, 2001
- [28] Das „Center for X-Ray optics (CXRO), Lawrence Berkeley national laboratory” unterhält eine Webseite, an die Ergebnisse von Reflektivitätsmessungen für Spiegel unterschiedlicher Wellenlängenbereiche eingereicht werden können: <http://www-cxro.lbl.gov/multilayer/survey.html>. Außerdem werden Ergebnisse auch auf Tagungen wie der „PXRMS“ oder der „SPIE“ präsentiert.
- [29] C. Montcalm, S. Bajt, P.B. Mirkami, E. Spiller, F.J. Weber, J.A. Folta, „Multilayer reflective coatings for extreme ultraviolet lithography“, Proc. SPIE **3331**, 42-51, 1998
- [30] D.L. Windt, W.K. Waskiewicz, „Multilayer facilities required for extreme ultraviolet lithography“, J. Vac. Sci. Technol. B **12** (6), 3826-3832, 1994
- [31] D.G. Stearns, R.S. Rosen, S.P. Vernon, „Fabrication of high reflectance Mo-Si multilayer mirrors by planar magnetron sputtering”, J. Vac. Sci. and Technol. A **9** (5), 2662-2667, 1991
- [32] S. Braun, H. Mai, M. Moss, R. Scholz, A. Leson, „Mo/Si Multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors“, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 4074-4081, 2002
- [33] 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“, Appl. Phys. Lett. **63**, 2207-2209, 1993
- [34] E. Louis, H.J. Voorma, N.B. Koster, F. Bijkerk, Y.Y. Platonov, S.Y. Zuev, S.S. Andreev, E.A. Shamov, N.N. Salashchenko, „Multilayer coated reflective optics for extreme UV lithography”, Mircoelectr. Engineering **27**, 235-238, 1995

- [35] M. Sudoh, R. Yokoyama, M. Sumiya, M. Yamamoto, M. Yanagihara, T. Namioka, „Soft x-ray multilayers fabricated by electron-beam deposition”, *Opt. Eng.* **30** (8), 1061-1066, 1991
- [36] E. Spiller, A. Segemüller, J. Rife, R.P. Haelbich, „Controlled fabrication of multilayer soft x-ray mirrors“, *Appl. Phys. Lett.* **37** (11), 1048-1050, 1980
- [37] I. Kolina, „Herstellung und Charakterisierung von Mo/Si Multischichten als EUV-Spiegel mittels Elektronenstrahlverdampfung und Ionenpolieren“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1999
- [38] Y.C. Lim, T. Westerwalbesloh, A. Aschtrup, O. Wehmeyer, G. Haidl, U. Kleineberg, U. Heinzmann, „Fabrication and characterization of EUV multilayer mirrors optimized for small spectral reflection bandwidth”, *Appl. Phys. A* **72**, 121-124, 2001
- [39] R. Schlatmann, C. Lu, J. Verhoeven, E.J. Puik, M. J. van der Weil, „Modification by Ar and Kr ion bombardment of Mo/Si X-ray multilayers“, *Appl. Surf. Sci.* **78** (2), 147-157, 1994
- [40] 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**, 9-15, 2001
- [41] 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”, *Appl. Surf. Sci.* **127-129**, 915-920, 1998
- [42] R. Dietsch, T. Holz, H. Mai, C.F. Meyer, R. Scholz, B. Wehner, „High precision large area PLD of X-ray optical multilayers“, *Appl. Surface Sci.* **127-129**, 451-456, 1998
- [43] S.P. Vernon, P.A. Kearney, W.M. Tong, S. Prsbrey, C. Larson, C.E. Moore, F.W. Weber, G. Cardinale, Pei Yang Yan, S.D. Hector, „Masks for extreme ultraviolet lithography”, *Proc. SPIE* **3546**, 184-193, 1998

- [44] „Anwendungsfelder moderner Oberflächentechnik – Bestandsaufnahme und Analyse“, VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien, Info Phys Tech **30**, 1-4, 2000
- [45] Forschergruppe Nanometerschichtsysteme, „Neue chemische und physikalische Ansätze für Abscheidung, Wachstum und Lateralstrukturierung von Nanometerschichtsystemen“, UP 2, Fak. f. Chemie, Fak. f. Physik, Universität Bielefeld, 1995
- [46] A. Aschentrup, W. Hachmann, T. Westerwalbesloh, Y.C. Lim, U. Kleineberg, U. Heinzmann, „Determination of layer thickness fluctuations in Mo/Si multilayers by cross-sectional HR-TEM and x-ray diffraction“, Appl. Phys. A **77**, 607-611, 2003
- [47] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, „X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E = 50 - 30000$ eV, $Z = 1 - 92$ “, Atomic data and nuclear data tables **54** (2), 181–343, 1993
- [48] D. Attwood, „Soft X-rays and extreme ultraviolet radiation“, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 60f., 1999
- [49] E.M. Gullikson, „X-ray interactions with matter“, Center for X-Ray Optics (CXRO), Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Daten sind verfügbar unter http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants , 1997
- [50] Siehe z.B. Bergmann-Schäfer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3 Optik, S. 468, W. de Gruyter, Berlin, New York, 1993
- [51] D. G. Stearns, „The scattering of x-rays from non-ideal multilayer structures“, J. Appl. Phys. **65**, S. 491-506, 1989
- [52] P. Debye, „Über die Intensitätsverteilung in den mit Röntgenstrahlung erzeugten Interferenzbildern“, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, S. 738, 1913
- [53] I. Waller, „Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen“, Z. Physik **17**, S. 398, 1923

- [54] L. Nénot, P. Crocé, „Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates“, *Revue Phys. Appl.* **15**, 761-779, 1980
- [55] R. Pynn, „Neutron scattering by rough surfaces at grazing incidence“, *Phys. Rev. B* **45** (2), 602-612, 1992
- [56] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, H.B. Stanley, „X-ray and neutron scattering from rough surfaces“, *Phys. Rev. B* **38**, 2297-2311, 1988
- [57] V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka, W. Plotz, „X-ray reflection from rough layered systems“, *Phys. Rev. B* **47**, 15896-15903, 1993
- [58] V. Holy, T. Baumbach, „Nonspecular X-ray reflection from rough multilayers“, *Phys. Rev. B* **49**, 10668-10676, 1994
- [59] D.K.G. de Boer, „Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x-rays and neutrons“, *Phys. Rev. B* **49** (9), 5817-5820, 1994
- [60] D.K.G. de Boer, „X-ray reflection and transmission by rough surfaces“, *Phys. Rev. B* **51** (8), 5297-5305, 1995
- [61] Z. Knittl, „Optics of thin films“, J. Wiley & Sons, London, New York, 46-48, 1976
- [62] M. Born, E. Wolf, „Principles of optics“, Cambridge University Press, Cambridge, 7. Auflage, 64-66, 2002
- [63] E. Spiller, „Soft X-ray optics“, SPIE optical engineering press, Bellingham, Washington, S. 24, S. 105, 1994
- [64] Die Daten werden unter „www-cxro.lbl.gov/optical_constants/asf.html“ zur Verfügung gestellt, 2003

- [65] H.-J. Stock, „Herstellung von Multischichtröntgenspiegeln für verschiedene Wellenlängenbereiche von 2 bis 30 nm“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1998
- [66] D.L. Windt, F.E. Christensen, W.W. Craig, C. Hailey, F.A. Harrison, M. Jimenez-Garate, R. Kalyanaraman, P.H. Mao, „Growth, structure and performance of depth-graded W/Si multilayers for hard x-ray optics“, *J. Appl. Phys.* **88** (1), 460-470, 2000
- [67] R.A. Fischer, „Erzeugung dünner Schichten: Neue Herausforderungen für die Metallorganische Chemie“, *Chemie in unserer Zeit* **29** (3), S. 141, 1995
- [68] F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1999
- [69] Y.C. Lim, „Herstellung und Charakterisierung von schmalbandigen EUV-Multischichtenspiegeln für Anwendungen mit fs-HHG-Strahlung“, Dissertation, Universität Bielefeld, 2001
- [70] H.O. Pierson (Hrsg.), „Handbook of chemical vapor deposition“, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, ix-xi, Kap. 1 – 7 (1-252), 408-413, 1992
- [71] A.C. Jones, P. O'Brien, „CVD of compound semiconductors“, VCH Weinheim, 1-42, 287-289, 1997
- [72] W.S. Rees (Hrsg.), „CVD of nonmetals“, VCH Weinheim, 2-38, 262-320, 369-400, 1996
- [73] T. Kodas, M. Hampden-Smith (Hrsg.), „The chemistry of metal CVD“, VCH Weinheim, S. v, vi, 8, 9, 24, 105-174, 429-498, 1994
- [74] H.O. Pierson (Hrsg.), „Handbook of chemical vapor deposition“, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, S. 52, 1992
- [75] W.S. Rees (Hrsg.), „CVD of nonmetals“, VCH Weinheim, S. 22, 1996

- [76] F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, S. 38, 1999
- [77] F. Hamelmann, S.H.A. Petri, A. Klipp, G. Haindl, J. Hartwich, L. Dreeskornfeld, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, „W/Si multilayers deposited by hot-filament MOCVD“, *Thin Solid Films* **338**, 70-74, 1999
- [78] F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, 38-43, 1999
- [79] T. Kodas, M. Hampden-Smith (Hrsg.), „The chemistry of metal CVD“, VCH Weinheim, 390-391, 1994
- [80] T. Kodas, M. Hampden-Smith (Hrsg.), „The chemistry of metal CVD“, VCH Weinheim, S. 111, 1994
- [81] W.S. Rees (Hrsg.), „CVD of nonmetals“, VCH Weinheim, S. 273, 1996
- [82] E. Unger, „Das PECVD Verfahren: Gasphasenabscheidung in einem Plasma“, *Chemie in unserer Zeit* **25** (3), S. 148, 1991
- [83] T. Kodas, M. Hampden-Smith (Hrsg.), „The chemistry of metal CVD“, VCH Weinheim, S. 378, 1994
- [84] A. Klipp, S.H.A. Petri, B. Neumann, H.-G. Stammler, P. Jutzi, „Novel cyclopentadienyl silanes and disilanes: Synthesis, dynamic behavior, structure and gas-phase pyrolysis“, *J. Organomet. Chem.* **620**, S. 20, 2001
- [85] A. Klipp, S.H.A. Petri, F. Hamelmann, P. Jutzi, U. Heinzmann, „The synthesis of cyclopentadienyl silanes and disilanes and their fragmentation under thermal CVD conditions“, in N. Aumer, J. Weis (Eds.), *Organosilicon chemistry – From molecules to materials IV*, VCH Weinheim, S. 806, 2000

- [86] A. Klipp, F. Hamelmann, J. Hartwich, U. Kleineberg, U. Heinzmann, „Pentamethylcyclopentadienyl disilane as a novel precursor for the chemical vapor deposition of thin silicon films“, *Chemical Vapor Dep.* **6**, S. 63, 2000
- [87] S.H.A. Petri, „Synthese, Charakterisierung und Gasphasenabscheidung cyclopentadienylhaltiger Elementorganika“, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, 1998
- [88] P. Jutzi, „Cyclopentadienyl complexes with main-group elements as central atoms – a decade of research“, *J. Organomet. Chem.* **400**, S. 1, 1990
- [89] J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.-J. Frenck, W. Kulisch, „ $(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{SiH}_3$ and $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{SiH}_2$ as precursors for low temperature remote plasma enhanced CVD of thin Si_3N_4 and SiO_2 films“, *Adv. Mat.* **5** (5), S. 377, 1993
- [90] J. Dahlhaus, „MOCVD-Materialien zur Abscheidung dünner Schichten“, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, 1993
- [91] A. Klipp, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, 1999
- [92] F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, S. 15, 1999
- [93] R. Reif, „Plasma enhanced chemical vapor deposition of thin films for microelectronics“, in: S.M. Rosnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood (Hrsg.), *Handbook of plasma processing technology*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 260-262, 1990
- [94] H.O. Pierson (Hrsg.), „Handbook of chemical vapor deposition“, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, S. 98, 1992
- [95] S. Rahn, „Konzeption, Aufbau und Inbetriebnahme eines Reflektometers zur ortsauflösenden Charakterisierung von EUV-Optikkomponenten mit lateral variablen Eigenschaften“, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Physik, 1998

- [96] L. Dreeskornfeld, R. Segler, G. Haindl, O. Wehmeyer, S. Rahn, E. Majkova, U. Kleineberg, P. Hudek, I. Kostic, U. Heinzmann, „Reactive ion etching with end point detection of microstructured Mo/Si multilayers by optical emission spectroscopy” , *Microelectr. Engineering* **54** (3-4), S. 303, 2000
- [97] P. Krüger, R. Knes, J. Friedrich, „Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC)“, *Surf. & Coatings Technol.* **112**, S. 240, 1999
- [98] G.S. Oehrlein, „Surface processes in low pressure plasmas”, *Surf. Sci.* **386**, S. 222, 1997
- [99] L.G. Meiners, „Indirect plasma deposition of silicon dioxide”, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, S. 655, 1982
- [100] W. Kulisch, M. Schiller, S. Reinke, „In-situ characterisation of the remote plasma technique“, *Surf. & Coatings Technol.* **74-75**, S. 455, 1995
- [101] W. Kulisch, T. Lippmann, R. Kassing, „Plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon dioxide using TEOS as silicon source“, *Thin Solid Films* **174**, S. 57, 1989
- [102] H.J. Frenck, W. Kulisch, M. Kuhr, R. Kassing, „Deposition of TiO₂ thin films by plasma-enhanced decomposition of tetraisopropyltitanate“, *Thin Solid Films* **201**, S. 327, 1991
- [103] G. Lucovsky, D.V. Tsu, „Plasma-enhanced chemical vapor deposition: Differences between direct and remote plasma excitation”, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, S. 2231, 1987
- [104] D.V. Tsu, G. N. Parsons, G. Lukovsky, M.W. Watkins, „Optical emission and mass spectroscopic studies on the gas phase during deposition of SiO₂ and a-Si:H by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition”, *J. Vac. Sci. Technol.* **A7**, S. 1115, 1989
- [105] G. Lucovsky, D.V. Tsu, R.J. Markunas, „Formation of thin films by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition (Remote PECVD)”, S. 387 in : S.M. Rossnagel, J.J.

- Cuomo, W.D. Westwood (Hrsg.), „Handbook of plasma processing technology”, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1990
- [106]M. Schiller, W. Kulisch, „Plasma properties at the transition from remote to direct plasma“, Surf. & Coatings Technol. **98**, S. 1590, 1998
- [107]C.A. Rego, R.S. Tsang, P.W. May, M.N.R. Ashfold, K.N. Rosser, „Gas-phase composition measurements during chlorine assisted chemical vapor deposition of diamond: A molecular beam mass spectrometric study”, J. Appl. Phys. **79** (9), S. 7264, 1996
- [108]J. Dahlhaus, „MOCVD-Materialien zur Abscheidung dünner Schichten”, Dissertation, Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, 1993
- [109]F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1999
- [110]E. Spiller, A. Segemüller, J. Rife, R.P. Haelbich, „Controlled fabrication of multilayer soft x-ray mirrors“, Appl. Phys. Lett. **37** (11), 1048-1050, 1980
- [111]E. Spiller, „Experiments with the in-situ monitoring system for the fabrication of x-ray mirrors”, Proc. SPIE **563**, 367-375, 1985
- [112]F. Hamelmann, pers. Mitteilung, 2000
- [113]M. Yamamoto, S. Nakayama, T. Namioka, „Optimum design method of multilayer elements”, Proc. SPIE **984**, 1988
- [114]Abb. 4-31 aus: F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, S. 62, 1999
- [115]H. Müller, „Herstellung ausgewählter Metall-Silizium Multischichten als Röntgenspiegel und Berechnung ihrer Reflektivitäten”, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1990

- [116] H.-J. Stock, „Multischichten-Röntgenspiegel verschiedener Materialzusammensetzung und Größe und ihre thermische Stabilität“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1992
- [117] A. Kloidt, „Herstellung von Multischichtsystemen durch Elektronenstrahlverdampfung für die Anwendung als Röntgenspiegel“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1993
- [118] D. Menke, „Mo/Si Transmissionsmultilayer als Phasenschieber für XUV-Strahlung einer Energie von 94 eV“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1995
- [119] H.-J. Stock, „Herstellung von Multischicht-Röntgenspiegeln für verschiedene Wellenlängenbereiche von 2 bis 30 nm“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1998
- [120] O. Wehmeyer, „Asphärische Multilayer-Spiegel mit lateraler Periodendickenvariation als Kondensorreflektionsoptiken für laserinduzierte Plasmalichtquellen: Anwendung im Labor-EUV-Photoemissions-Elektronenmikroskop“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1999
- [121] Y.C. Lim, „Herstellung und Charakterisierung von schmalbandigen EUV-Multischichtenspiegeln für Anwendungen mit fs-HHG-Strahlung“, Dissertation, Universität Bielefeld, 2001
- [122] E. Spiller, „Soft X-ray optics“, SPIE optical engineering press, Bellingham, Washington, S. 199, 1994
- [123] D.L. Windt, „Periodic and depth graded Cu/Si multilayer films for hard x-ray optics“, Appl. Phys. Lett. **74** (19), S. 2890, 1999
- [124] V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach, „High-resolution X-ray scattering from thin films and Multilayers“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. VI, 1999
- [125] D.K.G. de Boer, „Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials“, Phys. Rev. B **44**, S. 498, 1991

- [126] V. Holy, U. Pietsch, T. Baumbach, „High-resolution x-ray scattering from thin films and Multilayers“, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, S. 191, 1999
- [127] F. Heidemann, „Bau und Charakterisierung eines XUV-Toroidgittermonochromators in Verbindung mit einem laserinduzierten Plasma als Lichtquelle“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1991
- [128] T. Döhring, „Das laserinduzierte Plasma – eine Röntgenlichtquelle“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1993
- [129] F. Hamelmann, „Untersuchungen an laserinduzierten Plasmen mit flüssigen Metalltargets und ihre Anwendung für Reflektivitätsmessungen an Multischichten“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1995
- [130] U. Gärner, „Charakterisierung eines laserinduzierten Plasmas als XUV-Strahlungsquelle“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 1989
- [131] Berliner Elektronenspeicherung Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, Berlin-Adlershof. Die Messungen werden am PTB Reflektometer an der Beamline SX 700 durchgeführt.
- [132] U. Kleineberg, „Röntgenoptische Charakterisierung von Multilayer-Röntgenspiegeln und Multilayer-Röntgenreflektionsgittern“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1994
- [133] C.S. Barret, T.B. Massalski, „Structure of metals“, Pergamon Press, Oxford, 3. Aufl., S. 62, 1980
- [134] Zweikreispräzisionsdiffraktometer der Fa. Huber, Rimsting
- [135] Z.B. „REFS Mercury“ und „REFS 4.0“ der Fa. Bede Scientific, Durham, UK, 2000
- [136] Das Center for X-ray Optics des Lawrence Berkeley National Laboratory stellt unter http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/multi2.html ein einfaches Programm zur Berechnung von Multilayerreflektivitäten bereit.

- [137] „GIXA“, Fa. Philips, Eindhoven, NL; Nachfolger dieses Programms ist „X’Pert“, Fa. PANalytical, Almelo, NL, 2003
- [138] D.L. Windt, „IMD - Software for modelling the optical properties of multilayer films“, *Computers in Physics* **12**, 360-370, 1998, das Programm und die Dokumentation sind verfügbar unter <http://cletus.phys.columbia.edu/windt/idl/imd>
- [139] Diese Arbeit nutzte IMD als „XOP extension“. XOP seinerseits basiert auf IDL, ist aber frei verfügbar unter www.esrf.fr/computing/scientific/xop
- [140] M. Sánchez del Río, R.J. Dejus, „XOP: A multiplatform graphical user interface for synchrotron radiation spectral and optics calculations“, *SPIE Proc.* **3152**, 148-157, 1997
- [141] B.L. Henke, J.C. Davis, F.M. Gullikson, R.C. Perera, „A preliminary report on x-ray photoabsorption coefficients and atomic scattering factors for 92 elements in the 10 – 10000 eV region“, Lawrence Berkeley Lab., LBL-26259, 1-376, 1988
- [142] D.L. Windt, W.C. Cash, M.L. Scott, P.N. Arendt, B.E. Newnam, R.F. Fisher, A.B. Swartzlander, „Optical constants for thin films of Ti, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Ir, Os, Pt, and Au from 24 Å to 1216 Å“, *Appl. Optics* **27** (2), S. 246, 1988
- [143] D.L. Windt, W.C. Cash, M.L. Scott, P.N. Arendt, B.E. Newnam, R.F. Fisher, A.B. Swartzlander, P.Z. Takacs, J.M. Pinneo, „Optical constants for thin films of C, diamond, Al, Si, and CVD SiC from 24 Å to 1216 Å“, *Appl. Optics* **27** (2), S. 279, 1988
- [144] Programmiersprache und -umgebung „IDL“, Fa. Research System, Inc. Boulder, Colorado, <http://www.rsinc.com>. IMD ist in IDL geschrieben und macht z.T. intensiven Gebrauch von dessen Funktionen.
- [145] S. Bajt, D.G. Stearns, P.A. Kearney, „Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers“, *J. of Appl. Phys.* **90** (2), 1017-1025, 2001
- [146] Die in-situ Kurve wurde aufgenommen von F. Hamelmann, 2000

- [147] D.W. Marquardt, „An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters”, J. Soc. Ind. Appl. Math. **11** (2), 431-441, 1963
- [148] „MINPACK-1”, J. J. Moré, Fortran Code unter www.netlib.org; J.J. Moré, S.J. Wright „Optimization software guide”, Frontiers Appl. Math. **14**, SIAM Press, Philadelphia, PA, 1993
- [149] P. R. Bevington, „Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences”, McGraw-Hill, New York, 235-240, 1969
- [150] S. Bajt, D.G. Stearns, P.A. Kearney, „Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers”, J. of Appl. Phys. **90** (2), Anhang A, 1017-1025, 2001
- [151] M. Wormington, C. Panaccione, K. M. Matney, „Characterization of structures from x-ray scattering data using genetic algorithms”, Philos. Transa. – Royal Society of London A **1761**, 2827- 2836, 1999
- [152] „REFS Mercury v 3.5 b”, Fa. Bede Scientific, Durham, UK, 2000
- [153] D.G. Stearns, „Stochastic model for thin film growth and erosion”, Appl. Phys. Lett. **62**, 1745-1747, 1993
- [154] A. Anopchenko, M. Jergel, E. Majkova, S. Luby, V. Holy, A. Aschentrup, I. Kolina, Y.C. Lim, G. Haindl, U. Kleineberg, U. Heinzmann, „Effect of substrate heating and ion beam polishing on the interface quality in Mo/Si multilayers – X-ray comparative study”, Physica B **305**, 14-20, 2001
- [155] H. Kiessig, „Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten”, Ann. der Physik Folge 5, Bd. **10**, 769-788, 1931
- [156] E. Spiller, „Soft X-ray optics“, SPIE optical engineering press, Bellingham, Washington, 194-197, 1994

- [157]M. Lampton, B. Margon, S. Bowyer, „Parameter estimation in x-ray astronomy”, *Astrophys. J.* **208**, 177-190, 1976
- [158]W. Cash, „Generation of confidence intervals for model parameters in x-ray astronomy”, *Astron. & Astrophys.* **52**, 307-308, 1976
- [159]E.M. Gullikson, J.H. Underwood, P.J. Batson, V. Nikitin, „A soft X-ray/EUV reflectometer based on a laser produced plasma source”, *J. of X-ray Science and Technol.* **3**, 283-299, 1992
- [160]Z.Y. Guo, F. Cerrina, „Comparison of plasma and synchrotron sources“, *Proc. SPIE* **1465**, S. 330, 1991
- [161]Advanced Light Source (ALS), Berkeley, CA, Beamline 6.3.2, siehe z.B. unter „<http://www-cxro.lbl.gov/als6.3.2/>”
- [162]F. Scholze, B. Beckhoff, G. Brandt, R. Fliegau, A. Gottwald, R. Klein, B. Meyer, D. Rost, U. D. Schwarz, R. Thornagel, J. Tümmeler, M. Veldkamp, J. Weser, G. Ulm, Metrology, inspection and process control for microlithography XV, *Proc. SPIE* **4344**, 402-413, 2001
- [163]J. Tümmeler, F. Scholze, G. Brandt, B. Meyer, F. Scholz, K. Vogel, G. Ulm, M. Poier, U. Klein, W. Diets, „New PTB reflectometer for the characterization of large optics for the extreme ultraviolet spectral region“, *Proc. SPIE* **4688**, 338-347, 2002
- [164]E.M. Gullikson, S. Mrowka, B.B. Kaufmann, „Recent Developments in EUV Reflectometry at the Advanced Light Source,” *Proc. SPIE* **4343**, S. 363, 2001
- [165]T. Döhring, „Das laserinduzierte Plasma – eine Röntgenlichtquelle”, Dissertation, Universität Bielefeld, 3-5, 1993
- [166]T. Döhring, „Das laserinduzierte Plasma – eine Röntgenlichtquelle”, Dissertation, Universität Bielefeld, S. 48, 1993

- [167]Fa. Carl Zeiss, Oberkochen und Fa. Ferranti Astron Ltd., England
- [168]F. Heidemann, „Bau und Charakterisierung eines XUV-Toroidgittermonochromators in Verbindung mit einem laserinduzierten Plasma als Lichtquelle“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, S. 14, 1991
- [169]F. Heidemann, „Bau und Charakterisierung eines XUV-Toroidgittermonochromators in Verbindung mit einem laserinduzierten Plasma als Lichtquelle“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, S. 6, 1991
- [170]MSP-B-025 und MSP-C-033 von El-Mul Technologies Ltd., Israel, vertrieben durch Tectra GmbH, Frankfurt
- [171]H.H. Madden, „Chemical information from Auger electron spectroscopy“, J. Vac. Sci. Technol. **18**, S. 677, 1981
- [172]Die Spektren wurden von Herrn Dr. M. Sundermann und Herrn Dipl. Phys. A. Brechling gemessen.
- [173]K. Hilgers, „Untersuchungen an Multischicht-Röntgenspiegeln durch AES-Tiefenprofilanalyse und Raster-AES“, Dissertation, Universität Bielefeld, 1995
- [174]Arbeitsgruppe Prof. Dr. G. Reiss, Universität Bielefeld. Die Spektren wurden freundlicherweise gemessen von Herrn Dr. J. Schmalhorst.
- [175]G. Ertl, J. Küppers, „Low energy electrons and surface chemistry“, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, S. 37, 1985
- [176]K. Hilgers, „Untersuchungen an Multischicht-Röntgenspiegeln durch AES-Tiefenprofilanalyse und Raster-AES“, Dissertation, Universität Bielefeld, 32-48, 1995
- [177]L.E. Davies, N.C. McDonald, W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, „Handbook of Auger electron spectroscopy“, Phys. Electronics division, Minnesota, 2. Aufl., S. 27, 31, 33, 49, 53, 131, 213, 1976

- [178] R.J. Mitro, R. Alani, P.R. Swann, „An updated ion polishing system for TEM specimen preparation of materials”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **480**, S. 263, 1997
- [179] R. Alani, „TEM specimen preparation school”, Manual, Gatan Inc., 1996
- [180] Zweikomponentenepoxidharz „G 1” der Fa. Gatan
- [181] B. Heidemann, U. Kleineberg, K. Hilgers, U. Heinzmann, „Thermal stability of Mo/Si multilayer soft x-ray mirrors fabricated by electron beam evaporation”, *Appl. Phys. A* **58** (4), 371-376, 1994
- [182] Fa. Gatan, „Dimple Grinder Model 656“
- [183] Fa. Gatan, Ionenstrahlmühle „Precision Ion Polishing System model 691”
- [184] G. Haindl, persönliche Mitteilung. Ein Beispiel ist in der Arbeitsgruppe ausgestellt.
- [185] „Transmission electron microscope CM 200“, Spezifikationen mit SuperTWIN α Objektivlinse, Philips Electron Optics, Eindhoven, Niederlande
- [186] Das Bild befindet sich u.a. in „Electron microscopy course manual”, Teil 3, Fig. 3.2, Philips Electron Optics, 1997
- [187] L. Reimer, „Transmission electron microscopy”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 4. Aufl., 219-221, 1997
- [188] O. Scherzer, „The theoretical resolution limit of the electron microscope”, *J. Appl. Phys.* **20**, 20, 1949
- [189] E. Spiller, „Soft X-ray optics“, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, 194-197, 1994

- [190]H. Müller, Programm "Mt3" zur Berechnung von in-situ Reflektivitätskurven, Universität Bielefeld, 1990
- [191]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”, J. Appl. Phys. **61** (4), 1422-1428, 1987
- [192]T. Schurke, J. Zweck, H. Hoffmann, „Quantitative analysis of electron microscopic micrographs of multilayers“, Thin Solid Films **292**, 118-123, 1997
- [193]T. Zimmermann, J. Zweck, T. Schurke, „TEM imaging and evaluation of magnetic structures in Co/Cu multilayers”, Ultramicroscopy **67** (1/4), 153-158, 1997
- [194]J. Zweck, persönliche Mitteilung, 2001
- [195]Analysis 4.0, Soft Imaging System GmbH, München, 2000
- [196]A.E. Yakshin, E. Louis, P.C. Görts, E.L.G. Maas, F. Bijkerk, „Determination of the layered structure in Mo/Si multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry”, Physica B **283**, 2000
- [197]J.M. Slaughter, A. Shapiro, P.A. Kearney, C.M. Falco, „Growth of molybdenum on silicon: Structure and interface formation”, Phys. Rev. B **44** (8), 3854-3863, 1991
- [198]M. Singh, J.J.M. Braat, „Capping layers for extreme ultraviolet multilayer interference coatings”, Optics Letters **26** (4), 172-176, 2001
- [199]Die in-situ Kurve wurde von Th. Westerwalbesloh aufgenommen, 2002
- [200]Die TEM Aufnahme wurde von W. Hachmann erstellt, 2002
- [201]Th. Westerwalbesloh, pers. Mitteilung, 2003

- [202]F. Hamelmann, A. Aschentrup, G. Haindl, A. Klipp, J. Schmalhorst, E. Majkova, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, „Metaloxid/Siliconoxid Multilayers with smooth interfaces produced by in-situ controlled plasma-enhanced MOCVD”, *Thin Solid Films* **358**, S. 90, 2000
- [203]F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, S. 76, 1999
- [204]D.E. Hanson, J.D. Kress, A.F. Voter, „Reactive ion etching of Si by Cl and Cl₂ ions : Molecular dynamics simulations with comparisons to experiment“, *J. Vac. Sci. And Technol. A* **17** (4), 1510-1513, 1999
- [205]Eigene Messungen mit GIXRR. Weitere Messungen der Substratrauhigkeit von Wafern finden sich z.B. in: U. Kleineberg, „Röntgenoptische Charakterisierung von Multilayer-Röntgenspiegeln und Multilayer-Röntgenreflektionsgittern“, Dissertation, Universität Bielefeld, S. 38, 1994
- [206]Die Vickers Härte (HV, 500g) von SiC beträgt 24-28 GPa, die Druckfestigkeit σ_D ca. 2200 MPa
- [207]S. Bajt, D.G. Stearns, P.A. Kearney, „Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers”, *J. Appl. Phys.* **90** (2), 1017-1025, 2001
- [208]Dieses Tiefenprofil wurde freundlicherweise von J. Schmalhorst gemessen.
- [209]W. Lowell Morgan, D.B. Boercker, „Simulating growth of Mo/Si multilayers“, *Appl. Phys. Lett.* **59** (10), 1176-1178, 1991
- [210]F. Hamelmann, S.H.A. Petri, A. Klipp, G. Haindl, J. Hartwich, L. Dreeskornfeld, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, „W/Si multilayers deposited by hot-filament MOCVD“, *Thin Solid Films* **338**, 70-74, 1999

- [211]F. Hamelmann, G. Haindl, A. Klipp, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, „Metal/Silicon multilayers produced by low-temperature MOCVD“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **555**, S. 19, 1999
- [212]F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium Multischichten mit dem MOCVD Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, 48-54, 1999
- [213]G. Haindl, pers. Mitteilung, 1999
- [214]T. Westerwalbesloh, Dissertation, Universität Bielefeld, in Arbeit
- [215]U. Kleineberg, T. Westerwalbesloh, W. Hachmann, U. Heinzmann, „Effect of substrate roughness on Mo/Si multilayer optics for EUVL produced by UHV-e-beam evaporation and ion polishing“, Thin Solid Films, 2003, in press
- [216]F. Hamelmann, „Herstellung von Metall/Silizium-Multischichten mit dem MOCVD-Verfahren“, Dissertation, Universität Bielefeld, 62-69, 1999
- [217]Werkstoff Zerodur der Fa. Schott, Mainz. Die Oberflächenbehandlung erfolgte bei der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen, die die Substrate auch lieferte.
- [218]Substrate aus ULE („ultra low extinction“) der Fa. General Optics, USA
- [219]A.R. Baron, „CVD of insulating materials“, CVD of nonmetals, W.S. Reese Ed., VCH Weinheim, 276-277, 1996
- [220]K. Kurosawa, N. Takezoe, H. Yanagida, R. Nomura, A. Yokotani, Mat. Res. Soc. Proc. **555**, S. 167, 1999
- [221]Die SputterAES Tiefenprofile wurden freundlicherweise von J. Schmalhorst gemessen
- [222]Die Sensitivitätsfaktoren von SiO₂ wurden von J. Schmalhorst ermittelt.

- [223] F. Hamelmann, A. Aschentrup, J. Schmalhorst, K. Dittmar, U. Kleineberg, P. Jutzi, U. Heinzmann, „Silicon oxide nanolayers for soft x-ray optics produced by plasma enhanced CVD“, *J. Phys. IV* **11**, 431-436, 2001
- [224] D.L. Windt, F.E. Christensen, W.W. Craig, C. Hailey, F.A. Harrison, M. Jimenez-Garate, R. Kalyanaraman, and P.H. Mao, „Growth, structure and performance of depth-graded W/Si multilayers for hard X-ray optics“, *J. Appl. Phys.* **88**, 460-470, 2000
- [225] T. Kodas, M. Hampden-Smith (Hrsg.), „The chemistry of metal CVD“, VCH Weinheim, S. 152, 1994
- [226] D.J. Srolovitz, A. Mazor, D.G. Bukiet, „Analytical and numerical modeling of columnar evolution in thin films“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (4), 2371-2380, 1988
- [227] Z. Czigany, G. Radnoczi, „Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous and polycrystalline multilayered thin films“, *Thin Solid Films* **347**, 133-145, 1999
- [228] G.S. Bales, A. Zangwill, „Macroscopic model for columnar growth of amorphous films by sputter deposition“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** (1), 145-149, 1991
- [229] G.S. Bales, A. Zangwill, „Growth dynamics of sputter deposition“, *Phys. Rev. Lett.* **63** (6), 692-693, 1989
- [230] C. Tang, S. Alexander, R. Bruinsma, „Scaling theory for the growth of amorphous films“, *Phys. Rev. Lett.* **64** (7), 772-775, 1990
- [231] Angaben der Fa. Tectra, Frankfurt. Informationen sind auch unter „<http://www.tectra.de/e/detect.htm>“ verfügbar
- [232] A.S. Tremsin, J.F. Pearson, J.E. Lees, G.W. Fraser, „The microsphere plate: A new type of electron multiplier“, *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Research A* **368**, 719, 1996

-
- [233]F. Heidemann, „Bau und Charakterisierung eines XUV-Toroidgittermonochromators in Verbindung mit einem laserinduzierten Plasma als Lichtquelle“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 8-11, 1991
- [234]F. Schäfers, W. Braun, Technischer Bericht BESSY TB95/86, 1986
- [235]F. Heidemann, „Bau und Charakterisierung eines XUV-Toroidgittermonochromators in Verbindung mit einem laserinduzierten Plasma als Lichtquelle“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 15-18, 1991
- [236]F. Heidemann, „Bau und Charakterisierung eines XUV-Toroidgittermonochromators in Verbindung mit einem laserinduzierten Plasma als Lichtquelle“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 35f. , 1991
- [237]F. Hamelmann, „Untersuchungen an laserinduzierten Plasmen mit flüssigen Metalltargets und ihre Anwendung für Reflektivitätsmessungen an Multischichten“, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 40-44, 1995

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines von der DFG geförderten Projektes am Lehrstuhl für Molekül- und Oberflächenphysik an der Universität Bielefeld durchgeführt. Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der DFG bedanken

Bei Herrn Prof. Dr. U. Heinzmann möchte ich mich für die sehr interessante Themenstellung, für die Betreuung der Arbeit und besonders für die große Flexibilität hinsichtlich der Zeiteinteilung, die diese Arbeit erst möglich machte, bedanken.

Mein Dank gilt auch Herrn Priv. Doz. Dr. U. Kleineberg für die Betreuung dieser Arbeit und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen.

Herrn Dr. F. Hamelmann danke ich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Projektes wie auch für die Herstellung einer Vielzahl von Proben.

Mein Dank gilt auch den Herren Dr. M. Sundermann, Dr. J. Schmalhorst und Dr. A. Brechling für die Aufnahme zahlreicher AES Tiefenprofile.

Bei Frau Dr. W. Hachmann und Frau G. Haindl möchte ich mich für die Betreuung und Hilfe bei der TEM-Präparation und Mikroskopie sowie für die Wartung des Mikroskopes bedanken.

Herrn T. Westerwalbesloh danke ich für die Bereitstellung einiger PVD Proben und die wertvollen wissenschaftliche Diskussionen.

Bei Herrn Dr. M. Pohl und Herrn C. Meier sowie allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich mich für die große Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit bedanken.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern der mechanischen und der elektronischen Werkstatt für ihre Arbeit an den Bau- und Reparaturaufträgen.

Frau Dr. E. Majkova danke ich für ihre Hilfe und Anregungen und für ihren Hinweis auf die Software „IMD“.

Eidesstattliche Erklärung

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

Bielefeld, im November 2003

Andreas Aschentrup

Lebenslauf

Andreas Aschentrup

geb. am 14.11.1969 in Gütersloh

deutscher Staatsbürger

Schulischer und Beruflicher Werdegang:

- 1976-1980 Besuch der Grundschule in Bielefeld-Ummeln
- 1980-1989 Besuch des Brackweder Gymnasiums, Bielefeld
- 1989-1990 Grundwehrdienst als Fernmelder in Rotenburg/Wümme
- 1990-1997 Studium der Physik an der Universität Bielefeld
- 1997 Abschluss des Studiums mit der Diplomarbeit zum Thema:
Planung, Aufbau und Charakterisierung eines MOMBE-Gaseinlaßsystems mit Crackerzelle
- Seit 1997 Wissenschaftlicher Angestellter an der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld mit dem Ziel der Promotion
- Seit 2001 Selbstständige Tätigkeit als Betriebsleiter in einem Obstbaubetrieb