

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ Mo/Si ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ He

Д.Л. Воронов, А.Ю. Девизенко, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, **А.В. Пеньков**,
В.А. Севрюкова, В.В. Бобков*, Т. И. Перегон*, Л. П. Тищенко*

Национальный технический университет "ХПИ", (Харьков)

**Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,
Украина*

Поступила в редакцию 18.02.2004

С помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии поперечных срезов исследованы структурные изменения в многослойных периодических композициях Mo/Si во время облучения ионами He. Установлено, что облучение вызывает уменьшение периода многослойной композиции, которое сопровождается уменьшением толщины слоев молибдена и кремния, возрастанием толщины перемешанных зон и уменьшением их плотности. В многослойном покрытии развиваются сжимающие напряжения.

ВВЕДЕНИЕ

Многослойные периодические пленочные композиции (МПК) являются удобным объектом для изучения начальных стадий процессов межслоевого взаимодействия при термическом или радиационном воздействии [1, 2]. Картина малоугловой рентгеновской дифракции от таких структур, обусловленная искусственной периодичностью, несет информацию о величине периода, толщинах отдельных слоев, плотности слоев, межслоевой шероховатости и т.д. [3]. Для облегчения теоретического моделирования рентгеновских спектров и повышения достоверности результатов важно уменьшить число варьируемых параметров, используя данные о многослойной композиции, полученные другими, прямыми методами, в частности, высокоразрешающей электронной микроскопией поперечных срезов. Совместное использование методов малоугловой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии поперечных срезов при исследовании процессов межслоевого взаимодействия позволяет достичь разрешения по глубине на уровне 0,05 – 0,1 нм, что на 1 – 2 порядка лучше, чем для других методов анализа, таких как обратное резерфордское рассеяние [2] или Оже-спектроскопия с профилированием по глубине [4].

В качестве объекта исследования нами была выбрана система Mo/Si. Многослойные рентгеновские зеркала Mo/Si являются перспективными для применения в проекционной рентгеновской литографии на длине волны 13,4 нм. Источником рентгеновского излучения в литографических системах является плазма, образующаяся при воздействии лазерного излучения на твердую мишень, состоящую из ксенона или гелий-ксеноновой смеси [5]. При этом формируется поток

ускоренных частиц, который воздействует на рентгенооптическое покрытие первого зеркала [6]. Знание последствий радиационного воздействия является необходимым для прогнозирования оптических свойств и для разработки принципов повышения радиационной стойкости рентгеновских зеркал.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Многослойные периодические покрытия Mo/Si с периодом 11,5 нм были изготовлены методом прямого магнетронного распыления на подложки из полированного кремния толщиной ~0,4 мм. Облучение ионами гелия с энергией 40 кэВ проводилось на линейном ускорителе с магнитным масс-сепаратором [7] при комнатной температуре с дозами от $3 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻². Структура покрытия в исходном и облученном состоянии исследовалась с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов и малоугловой рентгеновской дифракции с компьютерным моделированием дифракционных профилей.

Период МПК определялся по профилям малоугловой рентгеновской дифракции из уравнения Вульфа-Брегга с учетом преломления [3]. Съемка производилась в геометрии $\Theta - 2\Theta$ в излучении $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$. Поскольку не существует аналитического решения задачи определения параметров многослойного периодического покрытия по спектру рентгеновской дифракции (т.н. прямая задача), использовался метод подгонки, который позволяет решить обратную задачу. Путем перебора подбиралась такая комбинация параметров, описывающих многослойное покрытие, при которой достигалось наилучшее совпадение теоретического и экспериментального дифракционных

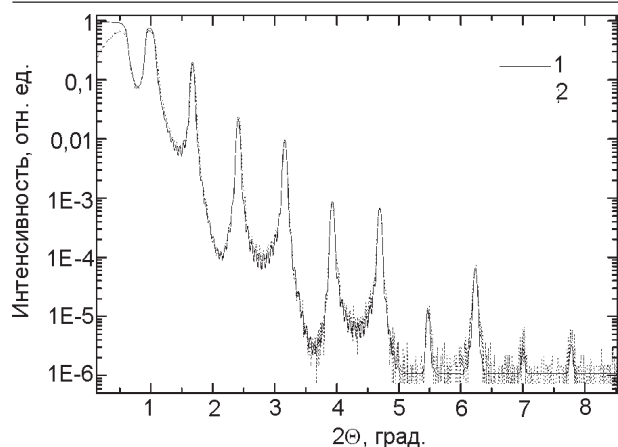


Рис. 1. Расчетный (1) и экспериментальный (2) профили рентгеновской дифракции на МПК Mo/Si на длине волны 0,154 нм.

профилей (рис. 1). В качестве подгоночных параметров использовались толщины и плотности слоев, шероховатости границ раздела. Теоретические спектры малоугловой рентгеновской дифракции рассчитывались по методу рекуррентных соотношений [3].

В качестве начальных значений использовались толщины слоев, измеренные по электронно-микроскопическим изображениям. Затем в процессе подгонки эти толщины уточнялись, определялись плотности слоев и шероховатость межфазных границ.

Для моделирования ионно-лучевого перемешивания использовалась программа TRIM2003 [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии многослойное покрытие Mo/Si состоит из периодически чередующихся слоев аморфного кремния и поликристаллического текстурированного молибдена, разделенных аморфными перемешанными зонами (рис. 2). Эти зоны образуются во время изготовления покрытия в результате межслоевого диффузионного

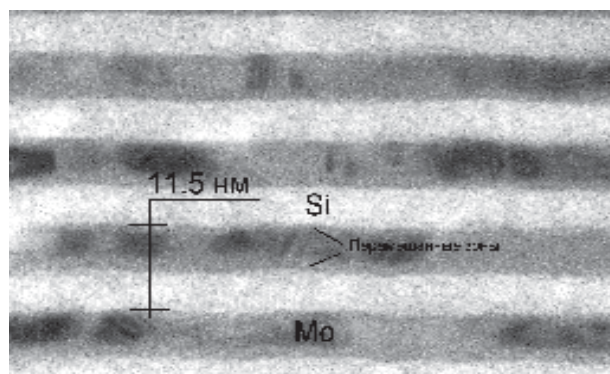


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза МПК Mo/Si в исходном состоянии. Подложка внизу.

взаимодействия. Асимметрия толщин соседних перемешанных зон обусловлена различными условиями для диффузии в случае роста Mo на Si и Si на Mo [9]. Средний состав перемешанных зон в исходном состоянии близок по стехиометрическому составу к силициду молибдена $MoSi_2$ [10]. Дифракционная картина от многослойного покрытия, полученная в $Cu-K_{\alpha 1}$ излучении на малых углах падения – скольжения, содержит достаточно большое число порядков отражения (≥ 10), что повышает достоверность результатов подгонки экспериментальной и расчетной кривых. В табл. 1 приведены параметры многослойного покрытия Mo/Si, в исходном состоянии, соответствующие наилучшему совпадению расчетного и экспериментального дифракционных спектров малоугловой рентгеновской дифракции. Плотности кремния и перемешанных зон соответствуют табличным значениям, а плотность молибдена на 5 – 10 % ниже табличной плотности.

Таблица 1

Параметры МПК Mo/Si в исходном и облученном состоянии

	Исходный		He ⁺ , 40 кэВ, 4·10 ¹⁶ см ⁻²	
	h, нм	ρ, г/см ³	h, нм	ρ, г/см ³
Si	6,19	2,3	3,30	2,3
Si на Mo	0,52	6,2	1,45	4,3
Mo	3,6	9,6	3,33	9,6
Mo на Si	1,07	6,2	2,16	4,3

При облучении многослойной периодической композиции ионами гелия происходит взаимное перемешивание слоев на границах раздела. Согласно данным малоугловой рентгеновской дифракции заметные изменения в многослойном покрытии, обусловленные перемешиванием, наблюдаются уже при дозе $3 \cdot 10^{15}$ см⁻². При дальнейшем увеличении дозы облучения взаимное перемешивание слоев проявляется в линейном увеличении толщины аморфных перемешанных зон, уменьшении толщин слоев молибдена и кремния (рис. 3). Прирост толщины для каждой из перемешанных зон при максимальной дозе облучения составил ~1,2 нм (табл. 1). Учитывая большую разницу в атомных массах ионов и компонентов мишени, можно предположить, что в нашей системе реализуется баллистическое перемешивание. При этом, как показывает расчет в TRIM, число первично выбитых атомов составляет ~40 % от общего числа смещенных. Остальной

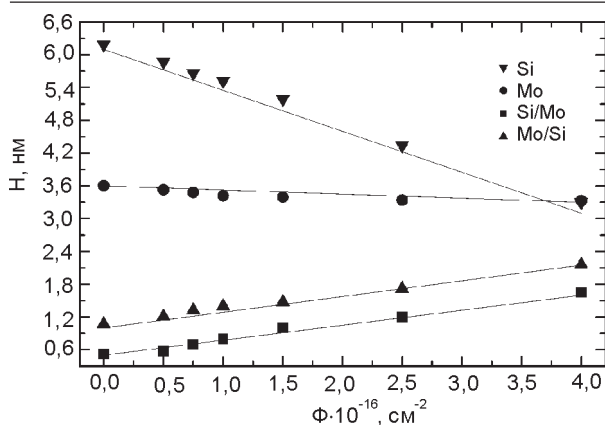


Рис. 3. Зависимость толщин слоев в МПК Mo/Si от дозы облучения по результатам моделирования дифракционных спектров.

вклад в перемешивание дают вторичные атомы отдачи и каскадные атомы отдачи [11]. При этом ~45% каскадов содержат от 1 до 6 смещенных атомов.

Суммарное изменение толщин слоев перемешанных зон, кремния и молибдена приводит к уменьшению периода многослойного покрытия. Уменьшение периода, как было нами ранее установлено [12], линейно зависит от дозы облучения и составляет ~10% при дозе $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Как отмечалось выше, перемешанные зоны в исходном состоянии имеют состав близкий к MoSi_2 . Для того, чтобы поддерживать этот состав при увеличении ширины зон в процессе перемешивания необходимо, как показывает расчет, чтобы соотношение между толщинами кремния и молибдена, которые участвуют в наращивании зон, было ~2,5:1. Это соотношение подтверждается экспериментально при формировании дисилицида молибдена MoSi_2 в процессе отжига многослойных композиций Mo/Si [12]. При ионно-лучевом облучении толщина кремния уменьшается примерно в 5 раз быстрее, чем толщина молибдена или в два раза быстрее, чем необходимо для поддержания состава MoSi_2 . Это означает, что в перемешанных зонах при облучении происходит уменьшение концентрации молибдена, а рост перемешанных зон в конечном итоге осуществляется преимущественно за счет перераспределения атомов молибдена из перемешанных зон в слой кремния. В результате с увеличением дозы облучения средняя плотность перемешанных зон уменьшается и при дозе $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ составляет ~4,3 г/см³.

Обращает на себя внимание тот факт, что из 4-х типов межфазных границ в многослойной системе Mo/Si (Mo/MoSi_2 , MoSi_2/Si , Si/MoSi_2 и MoSi_2/Mo) наиболее существенное перемешивание наблюдается на фазово-равновесных гра-

ницах MoSi_2/Si и Si/MoSi_2 . В то же время многослойная система MoSi_2/Si , составленная именно из таких границ раздела, как показали наши исследования, не претерпевает никаких изменений при облучении ионами с энергией 40 кэВ и с дозами $3 \cdot 10^{15} - 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Такая устойчивость к ионному перемешиванию наблюдается и у других фазово-равновесных систем [1]. Переход от многослойной системы MoSi_2/Si к системе Mo/Si формально означает введение прослойки Mo в слой MoSi_2 . Атомы молибдена, в процессе облучения перемещаясь из слоев молибдена в перемешанные зоны, нарушают фазовое равновесие на границах MoSi_2/Si и Si/MoSi_2 . Участие слоев Mo в формировании конечной структуры многослойного покрытия Mo/Si в процессе ионного перемешивания является принципиальным, несмотря на малое изменение толщины самих слоев Mo по сравнению с толщинами слоев Si и перемешанных зон в этом процессе.

Концентрационный профиль, рассчитанный с помощью программы TRIM2003 (рис. 4) показывает, что в результате облучения должна сформироваться перемешанная зона с градиентом концентраций. В то же время на электронномикроскопическом изображении хорошо видны

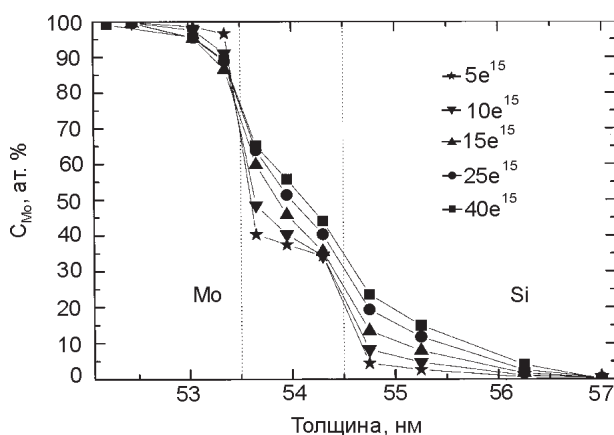


Рис. 4. Рассчитанные с помощью TRIM 2003 концентрационные профили молибдена на границе Mo/MoSi₂/Si в зависимости от дозы облучения.

достаточно резкие границы перемешанных зон (рис. 5). При этом эти аморфные перемешанные зоны имеют смесь фазового и абсорбционного контраста.

Моделирование дифракционных профилей так же не разрешает этого противоречия. Межслоевая шероховатость, которая является подгоночным параметром при построении теоретических дифракционных профилей, увеличивается при увеличении дозы облучения. Но, согласно [3], малая шероховатость границы раздела эквивалентна градиенту концентрации. Поэтому увели-

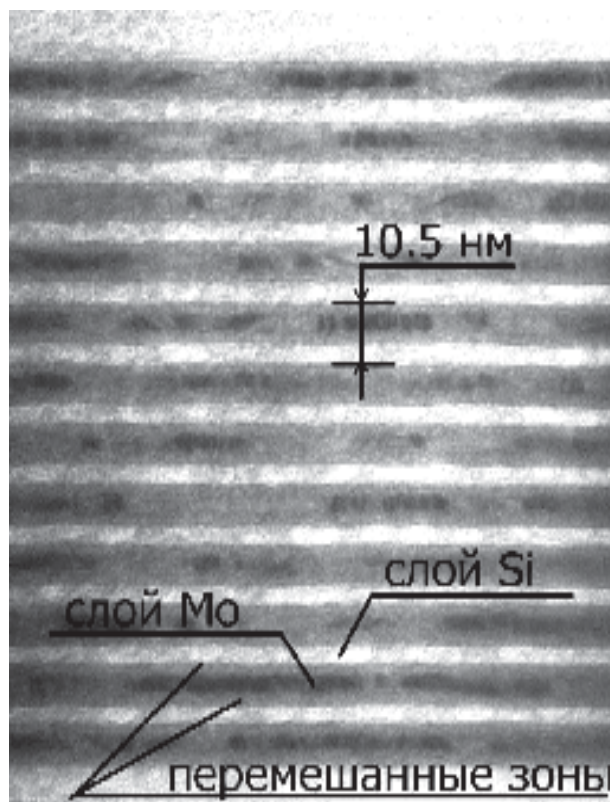


Рис 5. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза МПК Mo/Si после облучения ионами He^+ с энергией 40 кэВ и дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Подложка внизу.

чение шероховатости, наблюдаемое после облучения, на самом деле может быть вызвано как образованием перемешанных зон с неоднородным по толщине составом, так и увеличением шероховатости.

Перемешивание слоев происходит неравномерно по толщине многослойного покрытия. Об этом свидетельствуют различия в толщинах одноименных слоев по мере продвижения от поверхности покрытия к подложке. Как следует из рис. 5 толщины слоев кремния и молибдена уменьшаются вглубь образца, а толщины перемешанных зон увеличиваются. При дозе $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ различие в толщинах слоев для кремния и перемешанных зон по толщине покрытия достигает $\sim 20 - 30 \%$. В то же время толщина слоев молибдена изменяется незначительно, что согласуется с отмеченным выше малым расходом молибдена по сравнению с кремнием при ионном перемешивании. Период многослойного покрытия уменьшается от поверхности к подложке на $\sim 3\%$. Неоднородность перемешивания по глубине хорошо коррелирует с расчетным распределением энергии, выделенной в столкновениях. Согласно расчетам, выделение энергии линейно возрастает от поверхности к подложке [12], где наблюдается наибольшее перемешивание.

Облучение ионами гелия сопровождается генерацией сжимающих механических напряжений в многослойном покрытии Mo/Si. Под действием этих напряжений кремниевая подложка с многослойным покрытием изгибается таким образом, что покрытие располагается на выпуклой стороне. Радиус изгиба кремниевой подложки с многослойным покрытием составляет $\sim 12 \text{ м}$ при дозе облучения $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Изгиб подложки с покрытием приводит к уширению всех дифракционных порядков отражения на картине малоугловой рентгеновской дифракции (рис. 6). Такое уширение дифрагированного пучка выглядит естественным при переходе к съемке выпуклого образца. Увеличение полуширины дифракционных

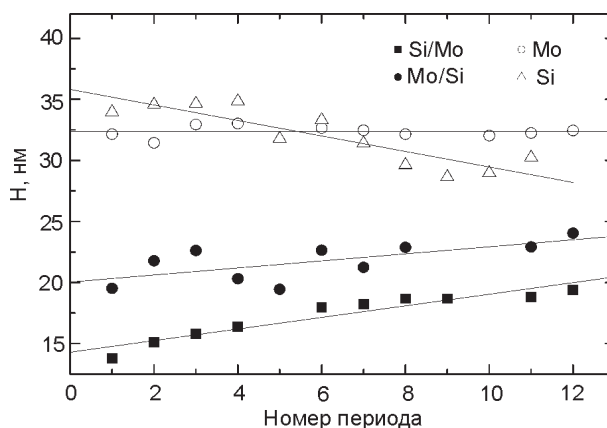


Рис. 6. Распределение толщин слоев по глубине МПК Mo/Si после облучения ионами He^+ с энергией 40 кэВ и дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

максимумов становится заметным при дозе облучения $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При увеличении дозы до $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ полуширина возрастает более, чем в два раза (рис. 7). Необходимо отметить, что возрастание полуширины не может быть объяснено градиентом толщин слоев по глубине покрытия вследствие неравномерности процесса переме-

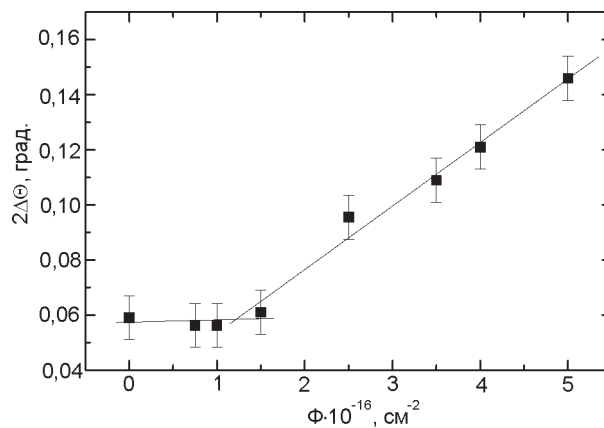


Рис. 7. Зависимость полуширины дифракционного максимума 6-го порядка от дозы облучения.

шивания. Хорошее совпадение экспериментальной и расчетной дифракционных кривых достигается при увеличении в процессе моделирования угла расходимости дифрагированного рентгеновского пучка $\Delta\Theta$ с $0,015^\circ$ для исходного состояния и при малых дозах облучения до $0,06^\circ$ для дозы $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Оценка уровня напряжений в многослойном покрытии, выполненная на основании измеренного радиуса кривизны [14], дает для дозы облучения $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ величину сжимающих напряжений $\sim 2,9$ ГПа. Такой уровень напряжений характерен для облученных гелием металлических пленок, в которых атомная концентрация гелия достигает нескольких процентов [15]. В нашем случае средняя концентрация гелия составляет $\sim 2 - 4$ ат. % (по данным расчета в TRIM 2003). Источником напряжений могут быть как дефекты, образовавшиеся при облучении, так и внедренные атомы гелия [13]. Сложность исследуемого объекта (аморфная структура перемешанных зон и кремниевых слоев, невысокое кристаллическое совершенство молибденовых слоев, большое число межфазных границ раздела, наноразмерные толщины слоев) затрудняет изучение структурных превращений в многослойном покрытии, установление и локализацию источников генерируемых напряжений. Вместе с тем необходимо отметить, что полуширина дифракционного максимума (110) Mo после облучения дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ возросла на 15 %. Такое возрастание полуширины дифракционного пика только частично может быть объяснено уширением за счет уменьшения толщины слоя молибдена. Свой вклад в увеличение полуширины, по-видимому, могут давать и вторичные радиационные дефекты, образовавшиеся в слоях Mo [13].

Описанные выше структурные изменения в МПК Mo/Si, индуцируемые радиационным воздействием, существенно ухудшают рентгено-оптические характеристики рентгеновских зеркал за счет изменения геометрии и оптических констант слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение многослойной пленочной периодической композиции в сочетании с такими взаимодополняющими методами как высокоразрешающая электронная микроскопия, малоугловая рентгеновская дифракция и теоретическое моделирование рентгеновских спектров позволили выявить следующие особенности начальных стадий ионного перемешивания многослойной периодической системы Mo/Si при облучении

ионами гелия с энергией 40 кэВ и дозами $3 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

1. Процесс перемешивания сопровождается увеличением толщины перемешанных зон, уменьшением толщины слоев кремния, молибдена и периода в целом. Толщины перемешанных зон линейно возрастают с увеличением дозы облучения. Прирост перемешанных зон составляет $\sim 1,2$ нм и происходит преимущественно за счет их размывания в сторону слоев кремния и сопровождается снижением их плотности.

2. Ионное перемешивание происходит неравномерно по толщине покрытия. Наиболее интенсивно процесс идет вблизи подложки, где согласно расчетам наблюдается наибольшее выделение энергии при столкновениях.

3. Ионное перемешивание сопровождается генерацией сжимающих механических напряжений, которые нарастают с увеличением дозы облучения, достигая $\sim 2,9$ ГПа при дозе $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nastasi M., Mayer J.W. Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials // Material Science and Engineering. – 1994. – R 12. – P. 1 - 52
2. Bolse W. Ion-beam induced atomic transport through bi-layer interfaces of low- and medium-Z metals and their nitrides // Material Science and Engineering. – 1994. – R12. – P. 53 - 102
3. Зеркальная рентгеновская оптика /под ред. Виноградова А.В. – Л.: "Машиностроение", 1989. – 463 с.
4. Konkol A, Sulyok A, Menyhard M. and Barna A. Auger indepth profiling of Mo-Si multilayers // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1994. – A12. – P. 436 - 442.
5. Kubiak G.D. EUVL Cappillary Discharge Source // Second EUVL Source Workshop. – Santa-Clara. – 2001.
6. Spiller E. High performance multilayer coatings for EUV lithography // Proceedings of SPIE. – 2004. – Vol. 5193. – P. 89 - 97
7. Чечетенко В.В., Савченко Е.В., Фогель Я.М., Шкляров И.Н., Яровая Р.Г. Изучение влияния протонной бомбардировки на оптические постоянные тонких металлических слоев // Оптика и спектроскопия. – 1967. – Т. 22, № 4. – С. 626- 629
8. Ziegler J. F., Biersack J. P. and Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: "Pergamon Press". – 1999. – 486 p.
9. Зубарев Е.Н., Кондратенко В.В., Польцева О.В., Севрюкова В.А., Федоренко А.И., Юлин С.А. Межфазные перемешанные зоны в сверхрешетках Mo-Si // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т.19, № 8. – С. 56 - 63
10. Yulin S., Feigl T., Kuhlmann T., Keiser N., Fedorenko A.I., Poltseva O.V., Sevryukova V.A., Zolota-

- rev A.Yu., Zubarev E.N. Interlayer transition zones in Mo/Si superlattices//Journal of Applied Physics.– 2002. – Vol. 92. – P. 1216 - 1220
11. Комаров Ф.Ф., Новиков А.П., Буренков А.Ф. Ионная имплантация. – Мн.: “Университетское”, 1994.– 303 с.
 12. Воронов Д.Л., Зубарев Е.Н., Кондратенко В.В., Пеньков А.В., Перегон Т.И., Тищенко Л.П. Ионно-лучевое перемешивание в многослойных рентгеновских зеркалах Mo/Si // Сборник докладов 14^{го} Международного симпозиума “Тонкие пленки в оптике и электронике”. Харьков. – 2002. – Ч.2. – С. 168-175
 13. Мюарка Ш. Силициды для СБИС. – М.: “Мир”, 1986. – 176 с.
 14. Зубарев Е.Н., Козьма А.А., Стеценко А.Н., Федоренко А.И., Перегон Т.И., Тищенко Л.П. Влияние исходной структуры и напряжений на кинетику накопления радиационных дефектов в тонких пленках ванадия // Вопросы атомной науки и техники. “Серия физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. – 1987. – Вып. 2(40). – С. 21 - 26.

ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ ПЕРЕМІШУВАННЯ В БАГАТОШАРОВИХ ПЕРІОДИЧНИХ ПОКРИТТЯХ Mo/Si ПРИ ОПРОМІНЕННІ ІОНАМИ He.

Д.Л. Воронов, А.Ю. Девизенко, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, А.В. Пеньков, В.А. Севрюкова, В.В. Бобков, Т.І. Перегон, Л. П. Тищенко

За допомогою рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії поперечних зрізів досліджені структурні зміни в багатошарових періодичних композиціях Mo/Si під час опромінювання іонами He. Встановлено, що опромінювання викликає зменшення періоду багатошарової композиції, яке супроводжується зменшенням товщини шарів молибдену та кремнію, зростанням товщини перемішаних зон та зменшенням їх густини. В багатошаровому покритті розвиваються стискуючі напруги.

INITIAL STAGES OF INTERMIXING IN Mo/Si MULTILAYER COATINGS DURING He ION IRRADIATION

D.L. Voronov, O.Yu. Devizenko, E.M. Zubaryev, V.V. Kondratenko, O.V. Penkov, V.A. Sevryukova, V.V. Bobkov, T.I. Peregon, L.P. Tishenko

The structural changes in Mo/Si multilayer coatings induced by He ions irradiation were studied. The electron microscopy of cross-sections and low-angle x-ray diffraction were used. It was shown that irradiation lead to shrinkage of multilayer's period and thicknesses of Mo and Si layers, growth of mixed zones, decreasing of mixed zone density. Compressing stresses in the coating were formed during irradiation.