

## Многослойные зеркала Ag/Y для спектрального диапазона 9–11 nm

© Д.С. Квашенников,<sup>1,2</sup> С.Ю. Зуев,<sup>1</sup> В.Н. Полковников,<sup>1\*</sup> Н.Н. Салащенко,<sup>1</sup> Н.И. Чхало,<sup>1</sup> F. Delmotte,<sup>3</sup> E. Meltchakov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики микроструктур РАН,  
607680 Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Laboratoire Charles Fabry, Institut d'Optique Graduate School,  
91127 Palaiseau, France  
e-mail: polkovnikov@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 28 марта 2019 г.

Принято к публикации 15 апреля 2019 г.

Изучены многослойные зеркала Ag/Y, предназначенные для работы в диапазоне длин волн 9–11 nm. Определены параметры таких зеркал, в частности, толщины переходных слоев. Показана эффективность применения барьерных слоев В<sub>4</sub>С и Si. Показано, что структуры типа Ag/Y и Ag/Y с барьерными слоями В<sub>4</sub>С обладают плохой временной стабильностью свойств. Наибольший измеренный коэффициент отражения на длине волны 9.34 nm составил 18% для структуры типа Ag/Si/Y. Эти же структуры обладают наилучшей временной стабильностью.

**Ключевые слова:** рентгеновское излучение, многослойные зеркала, периодические зеркала, проекционная литография.

DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48343.129-19

### Введение

Диапазон длин волн 9–11 nm представляет интерес для ряда приложений, например, для рентгеновской астрономии. На длине волны 9.34 nm в спектре солнечной короны можно увидеть линию FeXVIII, часто используемую астрофизиками для изучения короны Солнца [1]. Зеркала солнечных телескопов должны обладать сочетанием высокого пикового значения коэффициента отражения и узкой спектральной полосы пропускания. Первое свойство необходимо для увеличения временного разрешения прибора, второе — для повышения спектральной селективности.

Другое направление связано с созданием объективов для проекционной литографии с рабочей длиной волны короче 13.5 nm. В частности, интерес представляет окрестность  $\lambda = 10.8$  nm, на которую приходится максимум излучения ксеноновый плазмы [2]. Для этого приложения наиболее важным свойством зеркал является интегральное отражение многослойной системы (обычно 5 зеркал для безмасочной литографии и 12 зеркал для классической проекционной литографии). Фактически это означает отбор зеркал с сочетанием высокого пикового отражения и широкой спектральной полосы пропускания.

Таким образом, для развития этих и некоторых других приложений возникает задача разработки и синтеза эффективных многослойных зеркал (МЗ) для спектрального диапазона 9–11 nm.

В рассматриваемом диапазоне одним из слабопоглощающих материалов является иттрий. Как правило, именно он выступает в качестве материала-спейсера. В роли рассеивающих материалов многослойных зеркал могут выступать тяжелые металлы, например, молибден, палладий, рутений, серебро. На рис. 1 приведены теоретические спектральные зависимости коэффициентов отражения идеальных зеркал (для материалов взяты табличные плотности, отсутствует межслоевая шероховатость) Mo/Y, Pd/Y, Ru/Y и Ag/Y. На Pd/Y и Ag/Y, как на структуры с наибольшим возможным коэффициентом отражения вблизи 9 nm, ссылались в работе [3]. На рис. 1 для определенности максимум отражения всех зеркал оптимизирован на длину волны 9.5 nm.

Наиболее изученной из приведенных здесь является структура Mo/Y [4–6]. Зеркала Mo/Y имеют максимальное отражение около 30% при теоретических 42%. В работе [6] показана асимметрия границ раздела (граница Y-на-Mo имеет толщину около 0.33 nm, а граница Mo-на-Y — 0.7 nm). Методом осаждения барьерных слоев удалось уменьшить толщину перехода Mo-на-Y и повысить коэффициент отражения до 32% (измерение на длине волны 9.34 nm).

Для МЗ с максимальным отражением полученная величина спектральной полосы пропускания на половине высоты  $\Delta\lambda = 0.13$  nm. Данные эксперименты подтверждают возможность создания на основе Mo/Y зеркал высокоселективных приборов, например, для солнечной астрономии. Кроме того, важным свойством зеркал Mo/Y является временная стабильность их отражатель-

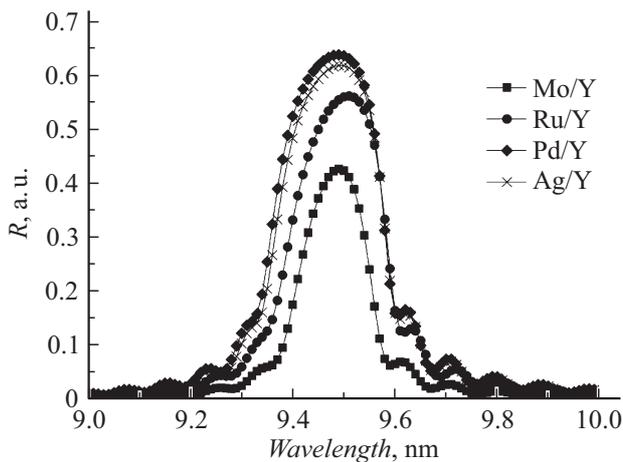


Рис. 1. Расчетные спектральные зависимости коэффициентов отражения МЗ Mo/Y, Pd/Y, Ru/Y и Ag/Y.

ных характеристик. Они остаются постоянными в течение длительного (как минимум, несколько лет) времени хранения при комнатных условиях.

Но даже теоретический коэффициент отражения, полученный при нулевых межслоевых шероховатостях, является недостаточно высоким для использования данных зеркал в оптических схемах современных литографов.

Максимальное значение измеренного коэффициента отражения на данный момент имеют МЗ на основе Pd/Y [7,8]. В работах продемонстрировано, что без использования методик „интерфейс-инжиниринга“ (управление переходными областями на границах между материалами) структура не имела резких границ. Для уменьшения толщин переходных слоев были применены барьерные слои карбида бора  $\text{V}_4\text{C}$ , а также азотирование пленок. Данные методики показали свою эффективность. Наибольший коэффициент отражения в 43% получен для зеркал типа Pd/Y с барьерными слоями  $\text{V}_4\text{C}$ .

Теоретически высоким коэффициентом отражения обладает и структура Ag/Y (теоретический максимум отражения на длине волны 9.34 nm 60%). В литературе мы нашли только одну работу [9], где было показано, что структура Ag/Y имеет высокую межслоевую шероховатость. Настолько большую, что авторы не сочли возможным изучить отражение от зеркала на целевой длине волны или оценить величину шероховатости. Отмечается лишь временная нестабильность структуры и наличие в ней значительного количества кислорода. Каких-либо дополнительных исследований свойств зеркал Ag/Y не проводились.

Таким образом, для МЗ Ag/Y остаются открытыми вопросы достижимых значений коэффициентов отражения в рентгеновском диапазоне длин волн, величин межслоевых границ раздела между материалами и стабильности рентгенооптических характеристик. Второй блок задач связан с изучением возможности уменьшения

толщин переходных слоев за счет методики „интерфейс-инжиниринга“.

## Методика эксперимента

В ходе экспериментов МЗ Ag/Y синтезировались методом магнетронного напыления при постоянном токе на установке, оснащенной четырьмя магнетронами планарного типа. Это количество источников позволяет работать как с двухкомпонентными структурами, так и с барьерными слоями, наносимыми между слоями базовых материалов. Распыление мишеней осуществляется на постоянном токе в среде высокочистого (99.998%) аргона. Рабочее давление газа в технологическом процессе составляет  $\sim 10^{-1}$  Па. Характерная скорость роста пленок  $\sim 0.1\text{--}0.3$  nm/s.

Многослойные зеркала осаждались на сверхгладкие (среднеквадратичная величина шероховатости 0.1–0.2 nm) кремниевые подложки. Давление остаточных газов было не выше  $10^{-4}$  Па. Подробно об установке и условиях напыления многослойных зеркал написано в [10].

Основные параметры многослойных зеркал, такие, как период, толщины индивидуальных слоев, толщины переходных слоев, определялись по результатам малоугловой рентгеновской дифракции и рефлектометрии в окрестности 9.34 nm.

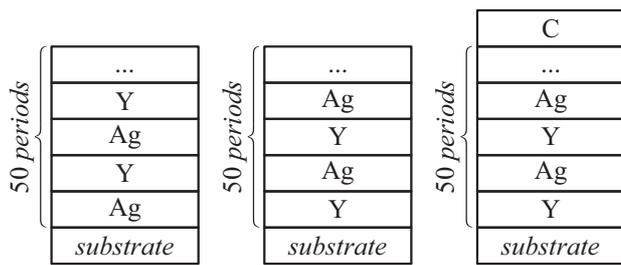
Измерения методом малоугловой рентгеновской дифракции проводили в диапазоне углов падения излучения на образец  $\theta = 0\text{--}3^\circ$  с использованием четырехкристального высоко разрешающего дифрактометра PANalytical X'PertPro ( $\lambda = 0.154$  nm). Измерения в окрестности длины волны 9.34 nm проводились на рефлектометре со спектрометром-монокроматором РСМ-500. Подробнее об измерениях можно посмотреть в [11]. Изучались угловые (при фиксированной энергии фотонов) зависимости коэффициентов отражения многослойных зеркал.

Параметры структур определялись методом одновременной подгонки кривых отражения, снятыми на длинах волн 0.154 и 9.34 nm, с использованием модели восстановления значений параметров МЗ, описанной в [12].

## Экспериментальные результаты

На первом этапе в работе обнаружен эффект чувствительности структуры по отношению к материалу верхнего слоя. Были синтезированы три типа структур: Ag/Y, Y/Ag и [Y/Ag]/C. Схематически они изображены на рис. 2. Период структур составил около 4.9 nm, доля серебра в периоде — 0.4. Число периодов — 50.

Первые два типа различаются последовательностью материалов. В Ag/Y первым на подложку нанесено серебро, верхний слой — иттрий. В Y/Ag — наоборот. Третий тип — это повтор Y/Ag, но с четырьмя нанометрами углерода поверх всей структуры.



**Рис. 2.** Схема расположения слоев в структурах Ag/Y, Y/Ag и [Y/Ag]/C.

На рис. 3 приведены результаты малоугловой рентгеновской дифракции для всех трех типов структур.

Дифрактограмма образца с Ag в качестве верхнего слоя представляет собой наложение дифракционных порядков на отражение от пленки толщиной около 4.9 nm. По всей видимости, мы имеем дело с полностью окисленным верхним периодом M3. Это утверждение подтверждается фактом совпадения толщины этой пленки с периодом M3. Заметим, что эта картина очень хорошо совпадает с той, что продемонстрирована в работе [9]. Там же было сделано утверждение об окислении верхних слоев.

Однако картина становится иной при замене верхнего слоя. Как в случае иттрия, так и пленки углерода на дифрактограмме отчетливо проявляются дифракционные пики и не виден результат отражения от поверхностной пленки.

Таким образом, первый вывод состоит в том, что именно серебро в качестве верхнего слоя инициирует процесс окисления верхнего периода M3. Проблема разрешается простой заменой верхнего материала.

По результатам моделирования двухкомпонентной структуры Ag/Y (итрий в качестве верхнего слоя) в рамках модели [12] толщина переходного слоя Ag-на-Y составила 0.7 nm, а Y-на-Ag 1.34 nm. При этом коэффициент отражения на длине волны 9.34 nm составил всего 4%. Это хорошо соответствует отражению от структуры, состоящей из оксидов  $Ag_2O_3/Y_2O_3$ .

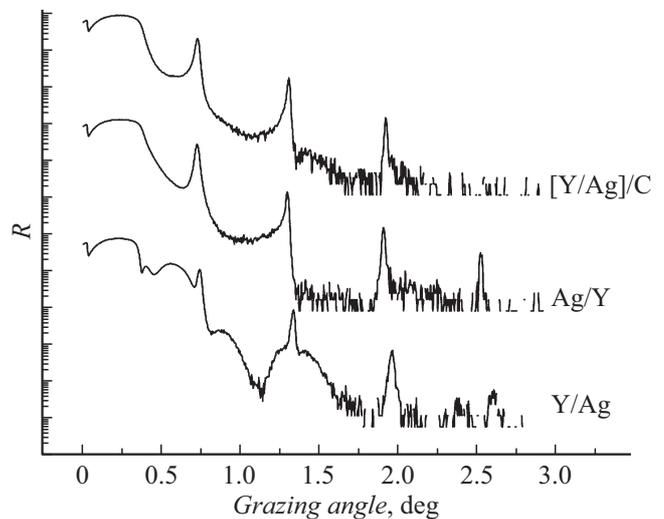
Для снижения толщин переходных слоев в работе использовалась методика барьерных слоев. Она заключается во введении между основными элементами зеркала третьего материала либо предотвращающего взаимодействие между серебром и иттрием, либо предотвращающих кристаллизацию материалов пленок. Кроме того, как показано, например, в [13], в некоторых случаях барьерные слои предотвращают проникновение кислорода вглубь структуры. Таким образом, на втором этапе целью работы стало изучение влияния барьерных слоев на характеристики многослойных зеркал Ag/Y.

В качестве барьерных материалов были выбраны карбид бора  $B_4C$  и кремний Si. Первый характеризуется низкой химической активностью и малым поглощением, а Si в [14–16] продемонстрировал сглаживающий эффект

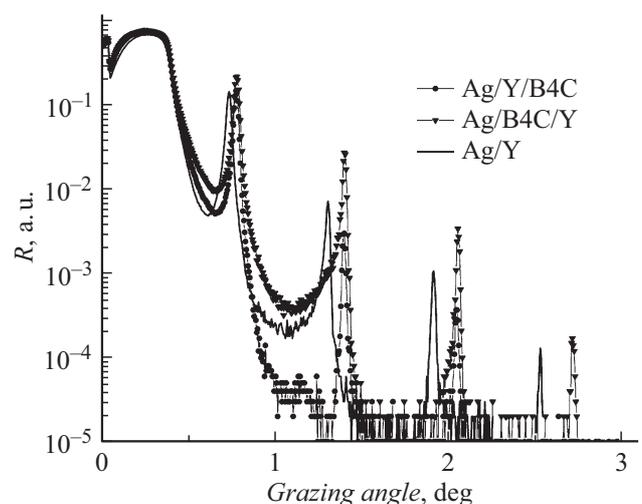
на границах раздела типа металл–металл. Соответственно мы ожидали, что и в случае пары Ag и Y будет обнаружено сглаживающее свойство кремния.

Барьерные слои наносились на поверхность либо серебра, либо иттрия. Их толщины определяются как 0.3 nm для  $B_4C$  и 0.34 nm для Si.

Как и следовало ожидать, существенное улучшение картины дифракционных пиков происходит при осаждении третьего материала на более протяженную границу раздела, т.е. на поверхность Ag. На рис. 4 приведены результаты малоугловой рентгеновской дифракции для структур Ag/ $B_4C$ /Y и Ag/Y/ $B_4C$  (последовательность материалов указана в направлении от подложки к поверхности).



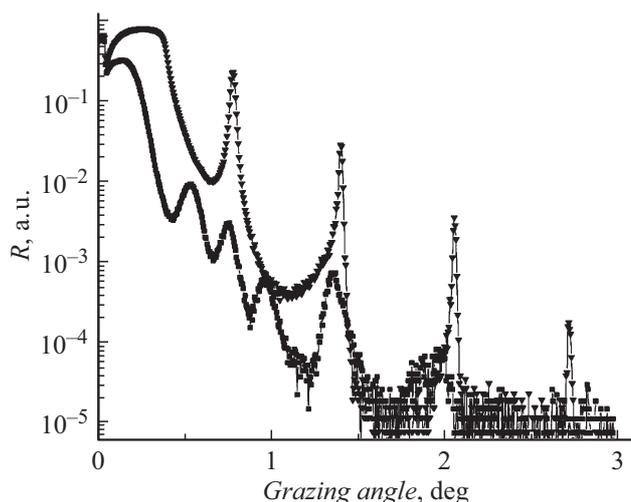
**Рис. 3.** Результаты малоугловой рентгеновской дифракции для структур Ag/Y, Y/Ag и [Y/Ag]/C.



**Рис. 4.** Результаты малоугловой рентгеновской дифракции для структур Ag/ $B_4C$ /Y (треугольные символы) и Ag/Y/ $B_4C$  (квадратные символы).

Значения толщин переходных слоев, определенные по результатам моделирования для структур Ag/Y, Ag/B<sub>4</sub>C/Y и Ag/Si/Y

Граница	Структура		
	Ag/Y	Ag/B <sub>4</sub> C/Y	Ag/Si/Y
Ag-на-Y	0.7 nm	0.54 nm	0.47 nm
Y-на-Ag	1.34 nm	1.32 nm	1.13 nm



**Рис. 5.** Сравнение результатов малоугловой рентгеновской дифракции для структуры Ag/B<sub>4</sub>C/Y сразу после напыления (треугольные символы) и через 17 days после напыления (квадратные символы).

В случае осаждения барьерного материала на слой серебра очевидно заметное увеличение дифракционных порядков. В таблице приведены результаты определения толщин переходных слоев.

Наиболее ярко выраженное сглаживание обеих границ происходит в случае применения в качестве барьерного материала кремния. Осажденный на поверхность серебра кремний заметно сглаживает и другую границу. Видимо в случае Ag/Y имеет место тот же эффект, что отмечен в [14–16].

Другим немаловажным вопросом является стабильность структур. Для изучения этого вопроса были проведены дополнительные измерения. Они показали, что МЗ с карбидом бора абсолютно нестабильна и буквально утрачивает четкую периодичность. Сравнение дифрактограмм для структур, снятых сразу после напыления и через 17 days, приведено на рис. 5.

Для МЗ с кремнием это не так. Дифрактограмма, снятая через месяц после напыления, практически не отличается от начальной. Однако коэффициент отражения, измеренный на длине волны 9.34 nm, снизился с начальных 18 до 15%. Можно предположить, что это снижение связано с окислением верхнего слоя.

## Выводы и заключение

Таким образом, в работе были изучены МЗ на основе Ag/Y. Установлена чувствительность их отражательных характеристик от материала верхнего слоя. Определены параметры МЗ, в частности, ширины переходных границ. Показана эффективность применения методики барьерных слоев. Наивысший коэффициент отражения на длине волны 9.34 nm был получен для МЗ Ag/Si/Y и составил 18%. МЗ с барьерными слоями В<sub>4</sub>С продемонстрировало низкую стабильность рентгенооптических характеристик. МЗ Ag/Si/Y показало лучшую структурную стабильность, однако наблюдается слабое снижение коэффициента отражения на длине волны 9.34 nm, что указывает на необходимость применения верхнего слоя, защищающего МЗ от окисления.

Тем не менее видно, что МЗ на основе Ag/Y по отражению заметно проигрывают конкурентам Mo/Y и Pd/Y, что делает практическое использование этого типа МЗ маловероятным.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики микроструктур РАН (тема № 0035-2014-0204). Часть работ поддержана Российским фондом фундаментальных исследований: синтез структур поддержан грантом № 19-02-00081, измерение отражательных характеристик на 0.154 nm — грантом 17-52-150006, рефлектометрические измерения в области мягкого рентгеновского излучения — совместным российско-французским грантом CNRS/РФФИ (PRC2016, № 1567).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Martínez-Galarce D., Soufli R., Windt D.L., Bruner M. et al. // Opt. Eng. 2013. Vol. 59. N 2. P. 095102-1–095102-15.
- [2] Chkhalo N.I., Garakhin S.A., Lopatin A.Ya., Nechay A.N., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Tsybin N.N., Zuev S.Yu. // AIP Adv. 2018. Vol. 8. P. 105003.
- [3] Вишняков Е.А., Каменец Ф.Ф., Кондратенко В.В., Лугинин М.С., Панченко А.В., Першин Ю.П., Пирожков А.С., Рагозин Е.Н. // Квант. электрон. 2012. Т. 42. № 2. С. 143–152.
- [4] Wang Z., Wang H., Zhu J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 89. P. 241120.
- [5] Gupta P., Tenka T.P., Rai S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. Vol. 40. P. 6684.
- [6] Квашиеников Д.С., Вайнер Ю.А., Зув С.Ю., Полковников В.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 3. С. 14–18.
- [7] Windt D.L., Gullikson E.M. // Appl. Opt. 2015. Vol. 54. N 18. P. 5850.

- [8] *Xu D., Huang Q., Wang Y.* et al. // *Opt. Exp.* 2015. Vol. 23. N 26. P. 33018.
- [9] *Montcalm C., Kearney P.A., Slaughter J.M., Sullivan B.T., Chaker M., Pepin H., Falco C.M.* // *Appl. Opt.* 1996. Vol. 35. N 25. P. 5134–5147.
- [10] *Забродин И.Г., Закалов Б.А., Каськов И.А., Клоенков Е.Б., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н., Стариков С.Д., Суслон Л.А.* // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2013. № 7. С. 37–39.
- [11] *Andreev S.S., Akhsakhalyan A.D., Bibishkin M.A.* et al. // *Centr. Europ. J. Phys.* 2003. Vol. 1. P. 191.
- [12] *Svechnikov M., Pariev D., Nechay A.* et al. // *J. Appl. Cryst.* 2017. Vol. 50. P. 1428.
- [13] *Зуев С.Ю., Кузин С.В., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н.* // *Известия РАН. Серия физическая.* 2010. Т. 74. № 1. С. 58–61.
- [14] *Chkhalo N.I., Pariev D.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Shaposhnikov R.A., Stroulea I.L., Svechnikov M.V., Vainer Yu.A., Zuev S.Yu.* // *Thin Solid Films.* 2017. Vol. 631. P. 106–111.
- [15] *Svechnikov M.V., Chkhalo N.I., Gusev S.A., Nechay A.N., Pariev D.E., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Tatarskiy D.A., Salashchenko N.N., Schäfers F., Sertsu M.G., Sokolov A., Vainer Yu.A., Zorina M.V.* // *Opt. Express.* 2018. Vol. 26. N 26. P. 33718–33731.
- [16] *Zhong Q., Zhang Z., Qi R., Li J., Wang Z., Guen K.L., André J.-M., Jonnard P.* // *Opt. Express.* 2018. Vol. 21. N 12. P. 14399–14408.