

**XUV/EUV-Reflektometrie als komplementäre
Messmethode für die oberflächennahe
Materialanalytik**

Von der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Phys. Istvan Balasa

2020

Referent: Prof. Dr. Detlev Ristau
Korreferent: apl. Prof. Dr. Milutin Kovacev,
Prof. Dr. Carsten Fallnich
Tag der Promotion: 18.06.2020

Kurzzusammenfassung

Maßgeblich getrieben durch die Unterhaltungselektronik, Mobilität und Kommunikationsbranche im privaten aber auch im industriellen Sektor verzeichnen wir momentan eine stark zunehmende Vernetzung smarterer Technologien. Steigende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit erfordern eine in gleichem Maße stetige Miniaturisierung von Prozessoren, Speichermedien und Sensorik. Eine Schlüsseltechnologie zur Realisierung dieser Anforderungen ist die nunmehr aufstrebende EUV-Lithografie zur Herstellung von Strukturen auf der Nanometerskala in der Halbleiterindustrie. In ähnlicher Weise wie bei den neusten Entwicklungen in der Biosensorik oder Optoelektronik, bei denen Strukturen aus einzelnen oder nur sehr wenigen Atomlagen synthetisiert werden, erfordert diese Technologie eine Qualitätssicherung der kritischen Komponenten auf zumeist atomarer Ebene. Das stellt bisherige Verfahren vor eine große Herausforderung und erfordert zumeist die Entwicklung neuartiger Methoden, die zudem in die Massenfertigung übertragbar sein müssen.

Die XUV/EUV-Reflektometrie wurde im Rahmen dieser Fragestellung als Analysemethode evaluiert. Mit einem verfügbaren Spektralbereich zwischen 2,7 nm - 20 nm wurde einerseits ein Messsystem entwickelt, mithilfe dessen typische optische Komponenten für die EUV-Lithografie, wie gekrümmte Spiegel auf Basis von Interferenzschichten für Steppersysteme, spektrale Filter aber auch gängige Optiken für streifenden Strahlungseinfall in Strahlführungssystemen von Synchrotrons mit hinreichender Genauigkeit auf Labormaßstab charakterisiert werden können. Andererseits wurde die Leistungsfähigkeit des Messsystems in der Materialanalytik untersucht. Aufgrund der sehr starken Wechselwirkung mit nahezu allen Materialien liegt aufgrund der sehr geringen Eindringtiefe der XUV/EUV-Strahlung eine besonders hohe Empfindlichkeit bezüglich der Oberflächeneigenschaften vor. Während die Methode eine gegenüber dem konkurrierenden Analyseverfahren der Röntgenelektronenspektroskopie leicht verminderte Genauigkeit besitzt, zeigte sich durch Untersuchungen nativer Oxidschichten, sowie dünner mittels Ionenstrahlspattern aufgebrauchten Einzelschichten von Siliziumdioxid auf Siliziumwafern eine materialabhängige Empfindlichkeit bei der Bestimmung der Schichtdicke von knapp unterhalb von einem Ångström. Damit bietet der Ansatz die Möglichkeit, einzelne Atomlagen zu zählen. Eine derartige Empfindlichkeit kann zwar heutzutage bereits bei der eng verwandten Röntgenreflektometrie erwartet werden. Infolge der schwachen Wechselwirkung ist allerdings für die Anpassung des winkelabhängigen Reflexionsspektrums an das zugrunde gelegte Modell eine Vielzahl von Schichtpaaren für eine genaue Bestimmung der Dicke erforderlich. Die XUV/EUV-Reflektometrie ist demnach das zurzeit einzige Verfahren, mit dem für eine Vielzahl von Materialien Einzelschichtdicken

im Bereich von Atomlagen bestimmt werden können, und dies vor allem ohne komplexe und kostspielige Infrastruktur, wie sie bei der Verwendung von Synchrotronstrahlung erforderlich ist.

Stichworte: *Extrem ultraviolette Strahlung, XUV/EUV-Spektralphotometrie, gekrümmte EUV-Multilayerspiegel, atomare Streukoeffizienten*

Abstract

We recognize an increasing interconnection of smart technologies, mostly driven by consumer electronics, mobility, and communication technology in private as well as in industrial sectors. Increasing performance requirements are demanding for continuous miniaturization of CPUs, data carriers, and sensors. A key technology for approaching these requirements is the emerging EUV-lithography for manufacturing of structures on the nanometer scale in semiconductor industry. Similar to latest developments concerning bio-sensors or optoelectronics, where structures made of single atomic layers are synthesized, this technology requires a quality assurance of the critical components mostly on the atomic scale. This pushes current procedures to the limits, necessitating the development of new methods that also have to be adapted for mass production.

In this context, XUV/EUV-reflectometry was evaluated as analytical measurement technique. Cover a spectral range of 2.7 nm-20 nm, on the one hand, a measurement system was developed for characterizing typical optical components in EUV-lithography applications, like curved multilayer mirrors for stepping systems, spectral filters, and also grazing incidence optics for synchrotron beam lines with adequate accuracy in a laboratory environment.

On the other hand, the performance of the system in materials analysis was investigated. Because of the strong interaction with nearly all materials, the penetration depth of XUV/EUV-radiation is very low, offering a high sensitivity regarding surface properties. Whereas the method exhibits a slightly lower accuracy in comparison to the competing analytical method of x-ray photoelectron spectroscopy, investigations of native oxide layers and thin single layers of silicon dioxide on silicon wafers deposited by ion beam sputtering, revealed a material dependent sensitivity in determining the layer thickness slightly below one Ångstrom. Therefore, this approach offers the possibility of counting single atomic layers. A comparable sensitivity is suggested with the closely related x-ray reflectometry. But as a consequence of the weak interaction, a multiple of layer pairs is required to be able to fit the angular reflectivity to the underlying model to accurately determine the layer thickness. XUV/EUV-reflectometry is therefore currently the only method for determining the thickness of a single layer on atomic scale for a multiplicity of materials, even without a complex and costly infrastructure, which is required when utilizing synchrotron radiation.

Keywords: *extreme ultraviolet radiation, XUV/EUV-spectrophotometry, curved EUV-multilayer mirrors, atomic scattering factors*



Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Eigenschaften von XUV/EUV-Strahlung	5
1.1 Lösung der Wellengleichung	6
1.2 Streuung an Punktladungen	8
1.3 Streuquerschnitt	10
1.4 Freie Elektronen - Thomson Streuung	11
1.5 Gebundene Elektronen - Rayleigh Streuung	12
1.6 Brechungsindex und atomare Streukoeffizienten	14
1.6.1 Absorption	16
1.6.2 Fresnelsche Formeln	16
1.6.3 Reflektivität einer Einzelschicht	18
1.6.4 Kramers-Kronig Beziehungen	21
1.7 Debye Waller- und Nevot Croce Modell	22
2 Das Spektralphotometer	25
2.1 Technologien in der XUV/EUV-Metrologie	25
2.2 Polychromatisches Spektrometerdesign	26
2.2.1 Strahlfokussierung	27
2.2.2 Detektorsystem	29
2.3 Verwendete Strahlungsquellen	33
2.3.1 Phoenix EUV-Röhre	33
2.3.2 Gold-LPP-Quelle bei Anregung mit Pikosekundenpulsen	34
2.3.3 Weiterentwicklung der Gold-LPP-Quelle	37
2.4 Qualifizierung des Messsystems	42
2.4.1 Spektrale Kalibration	43
2.4.2 Absolute Genauigkeit	47

3	Messung von gekrümmten Oberflächen	53
3.1	Variable Probeoptik	54
3.2	Ausnutzungsgrad des Dispersionsgitters	55
3.3	Ergebnisse der Reflexionsmessungen	57
4	EUV-Reflektometrie zur Analyse von Al-Mischschichten	61
4.1	Al ₂ O ₃ / SiO ₂ Mischungen	62
4.1.1	Bewertung der Referenzdaten	62
4.1.2	Modelle zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses	67
4.2	Al ₂ O ₃ / AlF ₃ Mischungen	70
5	Untersuchungen von Si-Verbindungen	75
5.1	Siliziumnitrid	75
5.2	Siliziumdioxid	78
5.2.1	EUV-Reflektometrie an Quarzglassubstraten	79
5.2.2	Natives SiO ₂ auf Si	82
5.2.3	Dickenbestimmung einer dünnen Einzelschicht	87
	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Abbildungsverzeichnis	96
	Tabellenverzeichnis	102
	Literaturverzeichnis	104
	Eigene Publikationen	113
	Lebenslauf	117

Einleitung

Bereits im Jahr 2018 kündigten sowohl der weltgrößte Auftragsfertiger, die Taiwan Semiconductor Manufacturing Company (TSMC), als auch Samsung die Serienfertigung von Computerchips mittels EUV-Lithografie an [1, 2]. Die serienmäßige Chipproduktion bei TSMC mit Strukturbreiten von 7 nm erfolgt zwar mit begrenztem Einsatz der EUV-Technologie, jedoch erhält sie nun nach etwa 10jähriger Verspätung Einzug in die kommerzielle Massenfertigung in der Halbleiterindustrie. Bereits seit 2009 durch Intel für die Fertigungslinie für Strukturbreiten von 32 nm geplant, verhinderten technische Hürden, beispielsweise in der verfügbaren Strahlungsleistung und bei der notwendigen Entwicklung geeigneter Photolacke, bis heute die erfolgreiche Umsetzung bei Intel als auch bei dem Konkurrenten Globalfoundries. Erstmals lieferte der Monopolinhaber ASML 2006 erste Full-Field Forschungssysteme für die EUV-Lithografie in die USA aus. Dann dauerte es allerdings weitere vier Jahre und die Übernahme des führenden EUV-Strahlquellenherstellers Cymer Inc. bis diesen beiden Anlagen fast 20 weitere Entwicklungssysteme bis zum Jahr 2013 folgten [3], und dann wiederum weitere vier Jahre bis die ersten Produktionssysteme im Jahr 2017 ausgeliefert wurden. Seit dem werden die Anlagen stetig in enger Zusammenarbeit mit dem Kunden weiterentwickelt.

Über mehr als 20 Jahre lang war die nunmehr wahr gewordene Vision der EUV-Lithografie die treibende Kraft für die rasanten technischen Entwicklungen auf dem Gebiet der extrem ultravioletten Strahlung. Sowohl auf dem Gebiet der Strahlungserzeugung als auch in der Optikkfertigung wurden enorm große Fortschritte gemacht [4, 5]. Von diesen Anstrengungen profitierten nicht zuletzt auch andere Technologiezweige wie zum Beispiel die Plasmaanalytik in der Fusionsforschung [6]. Der aktuelle technologische Umbruch ist von maßgebender Bedeutung in unserer heutigen hochtechnologischen Gesellschaft. Mit der neuen Generation der Fertigungslinien in der Halbleiterlithografie wird bei stetiger Weiterentwicklung die Quantenmechanik zunehmend an Bedeutung gewinnen, und möglicherweise die Grenzen der Technologie diktieren.

Bis es allerdings so weit ist, muss sich die EUV-Technologie flächendeckend etablieren. Dazu wird es künftig erforderlich sein, die Standzeiten weiter zu erhöhen, um so die Produktivität zu steigern. Maßgeblichen Einfluss auf die erzielbaren Standzeiten hat neben

der Strahlungserzeugungseinheit auch das Optiksystm zur Maskenbelichtung, bestehend aus aktuell 11 [7] unterschiedlich gekrümmten Reflektoren basierend auf hochqualitativen Vielschichtsystemen. Die Vielzahl der in jedem System verwendeten Spiegel sowie der große potentielle Absatzmarkt der neuen Generation von Produktionslinien für die Mikroprozessorenherstellung eröffnen die Notwendigkeit von zuverlässigen Qualifizierungsverfahren für die optischen Komponenten. Die heutzutage meist genutzten Möglichkeiten stellen Großforschungsanlagen mit Synchrotronstrahlung dar [8–11], welche in der Regel aber nur sehr begrenzte Zugriffszeiten erlauben und zumeist lange Vorlaufzeiten haben. Entsprechend den Erwartungen an die EUV-Lithografie erfordert die Qualitätssicherung der Optiken bei solch hohen Stückzahlen Messsysteme auf Labormaßstab mit hoher Zuverlässigkeit und hohem Probendurchsatz.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein solches bestehendes Spektralphotometer auf Labormaßstab weiterentwickelt und für die Messung von optischen Komponenten für den XUV/EUV-Bereich qualifiziert. Neben der Anwendung als Charakterisierungsinstrument für optische Komponenten in der EUV-Lithografie wurde das System für oberflächennahe Materialstudien verwendet, bei denen die Aspekte Materialzusammensetzung, Oberflächenrauheit, Schichtdicke und Oberflächenkontamination genau untersucht wurden.

In der Lithografie meint die Bezeichnung EUV die Wellenlänge 13,5 nm, bzw im Falle der bereits nächsten in der Erforschung befindlichen Generation BEUV (*Beyond-EUV Technologie*) sind es 6,xx nm, wobei die Bezeichnung daher rührt, dass die genaue Wellenlänge noch nicht festgelegt ist. Jedoch erstreckt sich das extrem ultraviolette Spektrum gemäß der Norm für die spektrale Kategorie der solaren Bestrahlungsstärke ISO-21348 über einen Bereich von 10 nm- 121 nm, und der Bereich der weichen Röntgenstrahlung von 0,1 nm- 10 nm. Gekennzeichnet sind diese Spektralbereiche von starker Wechselwirkung mit nahezu allen Materialien. Daraus ergeben sich auch unmittelbar die besonderen Schwierigkeiten beim Umgang mit der Strahlung: Die Strahlführung und -formung muss stets mit reflektiven Optiken realisiert werden, und es muss infolge der hohen Absorption, auch durch Schutzgase, unter Hochvakuum Bedingungen gearbeitet werden.

Weitere Details und Besonderheiten der Strahlung werden im ersten Kapitel dieser Arbeit dargestellt. Welche heutigen Messsysteme auf Labormaßstab aber auch in Großforschungsanlagen unter derartigen Bedingungen arbeiten, wird zu Beginn des zweiten Kapitels zusammengefasst. Daraufhin findet eine detaillierte Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Anlage statt, welche einerseits zur Messung von gekrümmten Optiken und andererseits für den Einsatz im weichen Röntgenbereich erweitert wurde. Auch die Strahlungsquelle auf Basis eines laserproduzierten Plasmas (LPP) wurde zur Verbesserung der Emissionsstabilität und damit zur Reduktion des Messfehlers weiterentwickelt. Die detaillierte Analyse der spektralen- als auch der Ordinatenkalibration ist in diesem

Kapitel ebenfalls dokumentiert. Im darauf folgenden Kapitel wird anhand einer verformbaren Optik sowie mittels sphärisch gekrümmter Multilayerspiegel die Leistungsfähigkeit des Systems zur Messung von gekrümmten Optiken im EUV-Spektralbereich demonstriert. In den letzten beiden Kapiteln werden die Möglichkeiten zur Materialanalytik mittels der XUV/EUV-Reflektometrie aufgezeigt. Dabei werden Materialmischungsverhältnisse von Oxiden und Oxifluoriden untersucht, und die Ergebnisse mit Daten aus kommerziellen Messungen verglichen. Im anschließenden Kapitel wird die besondere Leistungsfähigkeit der EUV-Reflektometrie als Instrument für die Analyse von Einzelschichten mit Dicken im Sub-Nanometerbereich gezeigt, mit der die Dicke der nativen Oxidschicht auf einem Siliziumwafer bestimmt werden kann.

Im ersten Kapitel folgen nun die erforderlichen theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen XUV/EUV-Strahlung mit Materie. Die Bedeutung der atomaren Streukoeffizienten für den komplexen Brechungsindex, sowie ihre Beziehung zueinander in Form der Kramers-Kronig Relation werden erläutert. Ergänzend erfolgt die Ableitung von daraus resultierenden Methoden für ihre Bestimmung und die Berechnung der Übertragungseigenschaften sowie Streuverlusten an realen Grenzschichten von EUV-Interferenzschichtsystemen.

Kapitel 1

Eigenschaften von XUV/EUV-Strahlung

Mithilfe einer semi-klassischen Betrachtungsweise der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Elektronen und Atomen lassen sich bereits viele experimentelle Beobachtungen im XUV/EUV-Spektralbereich vorhersagen. Sie führt schlussendlich zur Verwendung von materialspezifischen und hochgradig wellenlängenabhängigen atomaren Streukoeffizienten. Diese mikroskopischen Größen machen unmittelbar makroskopische Materialeigenschaften über die entsprechenden Streuquerschnitte zugänglich. Die aus den Streuquerschnitten ableitbare dielektrische Funktion eines Materials bestimmt Streuung, Reflexion und Absorption. Die Bestimmung der atomaren Streukoeffizienten ist allerdings, insbesondere nahe materialspezifischen Resonanzen, semi-empirisch, wodurch vor allem die Vorhersage makroskopischer Eigenschaften von Stoffverbindungen großen Unsicherheiten unterliegen kann. Die semi-klassische Beschreibung der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie liefert im XUV/EUV-Bereich lediglich bei Resonanzen abweichende Ergebnisse zur quantenmechanischen Beschreibung. Trotz dieser Einschränkung ist heutzutage die Verwendung der tabellierten, semi-empirisch ermittelten atomaren Streukoeffizienten gängig gegenüber der quantenmechanischen Beschreibung. Der Grund hierfür liegt auf der Hand: Insbesondere bei Materialverbindungen, welche makroskopisch eine amorphe Matrix bilden, existiert eine Vielzahl möglicher Konfigurationen der Atom- und Molekülorbitale, die es genau zu beschreiben gilt. In den folgenden Abschnitten soll nun systematisch der theoretische Zusammenhang zwischen eingestrahelter und von Materie gestreuter XUV/EUV-Strahlung dargestellt werden. Dazu wird zunächst die Wellengleichung für das elektrische Feld allgemein, und anschließend bezogen auf die Elektronen in Atomen und Molekülen für Punktladungen gelöst. Nach Einführung einer experimentell zugänglichen Größe, dem Streuquerschnitt, werden zunächst die mikroskopischen Eigenschaften gebundener Elektronen in Multielektronenatomen dargestellt. Daraus wird im

Anschluss das makroskopische Übertragungsverhalten von Elementen und Verbindungen bezüglich XUV/EUV-Strahlung abgeleitet, und so die Voraussetzung für die Beurteilung der Resultate aus den experimentellen Kapiteln geschaffen.

1.1 Lösung der Wellengleichung

Um Zugang zu den makroskopischen Größen bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie zu erlangen, soll in diesem Abschnitt auf mikroskopischer Ebene in semi-klassischer Vorgehensweise der Zusammenhang zwischen einer beliebig beschleunigten elektrischen Punktladung und dem daraus resultierendem elektrischen Feld dargestellt werden. Dieser grundlegende physikalische Zusammenhang wird dann im Folgenden übertragen auf freie Elektronen sowie auf in Atomen gebundene Elektronen. Aus den Maxwell-Gleichungen in Materie folgt die Vektor-Wellengleichung für das elektrische Feld [12, 13]:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2\right) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\partial \mathbf{J}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + c^2 \nabla \rho(\mathbf{r}, t)\right), \quad (1.1)$$

mit dem Nabla-Operator ∇ , dem elektrischen Feldstärkevektor \mathbf{E} , der Stromdichte \mathbf{J} , der elektrischen Ladungsverteilung ρ , der Lichtgeschwindigkeit c und der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , wobei mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 gilt

$$\frac{1}{\epsilon_0} = \mu_0 c^2. \quad (1.2)$$

Aufgrund der Quellterme auf der rechten Seite lässt sich die inhomogene Differentialgleichung zweiter Ordnung nicht einfach lösen. Einen elegante Lösungsansatz der Gleichung erhält man gemäß [13] mittels Fourier-Transformation in den (\mathbf{k}, ω) -Raum, mit dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Kreisfrequenz ω . Mithilfe dieser Transformation vereinfachen Operatoren auf der linken Seite der Gleichung zu Multiplikatoren. Die so ermittelte Amplitude des elektrischen Feldes im (\mathbf{k}, ω) -Raum in Abhängigkeit der Quellterme muss lediglich noch rücktransformiert werden in den (\mathbf{r}, t) -Raum. Mit den Fourier-Laplace-Transformationen des elektrischen Feldes

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4} \quad (1.3a)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{\mathbf{r}} \int_t \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} d\mathbf{r} dt, \quad (1.3b)$$

der Stromdichte

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4} \quad (1.4a)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{\mathbf{r}} \int_t \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} d\mathbf{r} dt, \quad (1.4b)$$

und der Ladungsverteilung

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \rho(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4} \quad (1.5a)$$

$$\rho(\mathbf{k}, \omega) = \int_{\mathbf{r}} \int_t \rho(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} d\mathbf{r} dt, \quad (1.5b)$$

erhält man für die partiell differenzierten Terme aus Gleichung (1.1):

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\omega^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4}$$

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -k^2 \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -i\omega \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4}$$

$$\nabla \rho(\mathbf{r}, t) = i\mathbf{k} \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \rho(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4}$$

Nach Einsetzen in die Wellengleichung für das elektrische Feld (1.1) enthalten alle Terme sowohl auf der linken als auch auf der rechten Seite jeweils ein Integral über dasselbe \mathbf{k} als auch über dasselbe ω . Folglich kann die Integration weggelassen werden, ohne dass die Gleichung ihre Allgemeingültigkeit verliert [13]. Weiterhin enthält jeder der Terme den Multiplikator $e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}$, welcher somit gekürzt werden kann. Das Resultat ist eine sehr einfache Form der Wellengleichung für das elektrische Feld im (\mathbf{k}, ω) -Raum:

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{-i\omega \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) + ic^2 \mathbf{k} \rho(\mathbf{k}, \omega)}{\epsilon_0(\omega^2 - k^2 c^2)}. \quad (1.6)$$

Diese kann weiter vereinfacht werden indem die Erhaltung der elektrischen Ladung berücksichtigt wird. In der Kontinuitätsgleichung [12]

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (1.7)$$

lässt sich analog zur vereinfachten Wellengleichung (1.6) mittels der Beziehungen aus Gln. (1.4) und (1.5) die Ladungsverteilung durch die Stromdichte in vereinfachter Form ausdrücken als

$$\frac{\mathbf{k}}{\omega} \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = \rho(\mathbf{k}, \omega). \quad (1.8)$$

Eingesetzt in (1.6) erhält man

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{i\omega}{\epsilon_0(\omega^2 - k^2 c^2)} \left[\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) - \frac{c^2}{\omega^2} \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega)) \right]. \quad (1.9)$$

Zur weiteren Vereinfachung ist es nun zweckmäßig, den eckig geklammerten Term auf der rechten Seite näher zu betrachten. Er liefert infolge des Skalarproduktes von Wellenvektor

\mathbf{k} und Stromdichte \mathbf{J} nur unter einer bestimmten Konstellation Beiträge. Zerlegt man die Stromdichte in die Anteile transversal \mathbf{J}_T und longitudinal \mathbf{J}_L zur Ausbreitungsrichtung der Welle mit $\mathbf{J}=\mathbf{J}_T+\mathbf{J}_L$, und berücksichtigt $k = c/\omega$ sowie den Einheitsvektor $\mathbf{e}_k=\mathbf{k}/k$, so erhält man

$$\mathbf{J}_T + \mathbf{J}_L - \frac{c^2}{\omega^2} \mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} \cdot (\mathbf{J}_T + \mathbf{J}_L)) = \mathbf{J}_T + \mathbf{J}_L - \frac{\mathbf{k} \cdot (\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}_L)}{k^2} = \mathbf{J}_T + \mathbf{J}_L - \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}_L}{k} \mathbf{e}_k = \mathbf{J}_T.$$

Beiträge zum elektrischen Feld liefert also nur der zur Propagationsrichtung der Welle senkrechte Anteil des Ladungsstroms:

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{i\omega}{\epsilon_0(\omega^2 - k^2c^2)} \cdot \mathbf{J}_T(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.10)$$

Die anschließende Rücktransformation des elektrischen Feldes in den (\mathbf{r}, t) -Raum liefert das Ergebnis für das erzeugte elektrische Feld ausgedrückt durch den in den (\mathbf{k}, ω) -Raum transformierten transversalen Anteil des elektrischen Stroms:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} -\frac{i\omega \cdot \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) \cdot e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}}{\epsilon_0(\omega^2 - k^2c^2)} \frac{d\omega d\mathbf{k}}{(2\pi)^4}. \quad (1.11)$$

Gl.(1.11) beschreibt allgemein das durch die zeitliche Variation einer Ladungsverteilung hervorgerufene elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle die der Wellengleichung (1.1) genügt. Die zeitliche Variation der Ladungsverteilung wird beschrieben durch die Stromdichte mit der Fourier-Laplace Transformation gemäß Gln.(1.4).

Zur Bestimmung der erzeugten Strahlung muss also nur problemspezifisch ein entsprechender Ausdruck für die Stromdichte gefunden werden, und ihre Fourier-Laplace Transformation in Gl.(1.11) eingesetzt werden. Die Wechselwirkung von XUV/EUV-Strahlung mit Atomen und Molekülen in diesem Spektralbereich ist auf die Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronen zurückzuführen. Daher ist es an dieser Stelle sinnvoll, den allgemeinen Ausdruck für das elektrische Feld auf den speziellen Fall von Punktladungen anzuwenden. Dies geschieht im nun folgenden Abschnitt.

1.2 Streuung an Punktladungen

Zur Betrachtung von Punktladungen ist es zweckmäßig, von der integralen Größe der elektrischen Stromdichte in Gl.(1.11) zu mikroskopischen Eigenschaften überzugehen. So kann die Bewegung einer einzelnen Punktladung, deren Größe deutlich unterhalb der Wellenlänge der Strahlung liegt, mit der Ladung e , der Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ und mithilfe der Dirac-Funktion beschrieben werden als elektrischer Strom von der Form

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -e \cdot \delta(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{v}(t) \quad (1.12)$$

mit den Eigenschaften

$$\delta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{r} \neq \mathbf{0} \\ \infty & \text{für } \mathbf{r} = \mathbf{0} \end{cases} \text{ und } \iiint_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1.$$

Die Fourier-Transformation des elektrischen Stroms ergibt sich durch Einsetzen von Gl.(1.12) in (1.4)

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{\mathbf{r}} \int_t (-e\delta(\mathbf{r})\mathbf{v}(t))(\mathbf{r}, t) e^{i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})} d\mathbf{r} dt = -e \int_t \mathbf{v}(t) e^{i\omega t} dt = -e \cdot \mathbf{v}(\omega).$$

Mit dem transversalen Anteil \mathbf{v}_T des Geschwindigkeitsvektors folgt daraus der Ausdruck für das elektrische Feld

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{ie}{\epsilon_0(2\pi)^4} \int_{\mathbf{k}} \int_{\omega} \frac{\omega \cdot \mathbf{v}_T(\omega) \cdot e^{-i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})}}{\omega^2 - k^2 c^2} d\omega d\mathbf{k}, \quad (1.13)$$

welcher sortiert auch in folgender Form dargestellt werden kann:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{ie}{\epsilon_0(2\pi)^4} \int_{\omega} \omega \mathbf{v}_T(\omega) e^{-i\omega t} \left(\int_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\omega^2 - k^2 c^2} d\mathbf{k} \right) d\omega.$$

Mit sphärischen Polarkoordinaten $d\mathbf{k} = k^2 \sin\theta d\theta d\phi dk$ ist die Integration über die Winkelelemente problemlos. Die Integration über k erfolgt mittels Integrationsformel von Cauchy, welche im Detail in [13] dargestellt ist. Für das elektrische Feld erhält man daraus zunächst

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{ie}{\epsilon_0(2\pi)^4} \int_{\omega} \omega \mathbf{v}_T(\omega) e^{-i\omega t} \left(\frac{(2\pi)^2}{2} \cdot \frac{-e^{i\omega r/c}}{rc^2} \right) d\omega,$$

woraus man nach Sortierung und Zusammenfassen den Term $-i\omega$ im (\mathbf{k}, ω) -Raum als Äquivalent zum Differentialoperator $\partial/\partial t$ im (\mathbf{r}, t) -Raum identifiziert

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_{\omega} \mathbf{v}_T(\omega) e^{-i\omega(t-r/c)} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (1.14)$$

Das Integral ist offensichtlich eine Fouriertransformation der Geschwindigkeit $\mathbf{v}_T(t')$ der Ladung in Abhängigkeit von der retardierten Zeit $t' = t - r/c$. Somit ergibt sich schlussendlich der Ausdruck für das erzeugte elektrische Feld in Abhängigkeit von der transversalen Beschleunigung der Punktladung zur retardierten Zeit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r c^2} \cdot \mathbf{a}_T(t - r/c). \quad (1.15)$$

Mit dieser Gleichung ist nun die Voraussetzung geschaffen, das durch beschleunigte Ladungsverteilungen erzeugte elektrische Feld zu bestimmen. Da diese physikalische Größe experimentell aber nicht zugänglich ist, soll vor dem Übergang zu gebundenen Ladungsträgern in Atomen und Molekülen, im folgenden Abschnitt ein Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und einer experimentell ermittelbaren Größe hergestellt werden, dem Streuquerschnitt.

1.3 Streuquerschnitt

Die bisherige Behandlung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie beinhaltete lediglich das elektromagnetische Feld als Antwort auf eine beschleunigte Ladung. Die Grundlagenschaffung in diesem Kapitel zielt jedoch darauf ab, die Antwort einer Ladung auf ein zeitlich alternierendes elektromagnetisches Feld zu bestimmen, und aus dieser Antwort wiederum die Reaktion des (neuen) Feldes. Materie ist also in der Lage Strahlung umzuleiten. Ein physikalisches Maß für diese Umleitung ist der Streuquerschnitt σ . Er ist definiert als das Verhältnis der in alle Raumrichtungen gestreuten mittleren Leistung \overline{P}_S und der eingestrahnten mittleren Leistungsdichte $|\mathbf{S}|$

$$\sigma = \frac{\overline{P}_S}{|\mathbf{S}|}, \quad (1.16)$$

bekannt als der Poynting-Vektor

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathbf{E}|^2 \mathbf{k}_0 \quad (1.17)$$

mit der Amplitude des eingestrahnten elektrischen Feldes \mathbf{E} und dem Einheitsvektor \mathbf{k}_0 entlang der Propagationsrichtung der Welle. Aus der Definition heraus hat der Streuquerschnitt demzufolge die Einheit einer Fläche, welche prinzipiell als die effektive Fläche zur Umleitung von Strahlung verstanden werden kann. Im Spezialfall einer Punktladung kann die gesamte gestreute Leistung gemäß

$$P = \iint_A \mathbf{S} \cdot d\mathbf{A} = \int_\phi \int_\theta \mathbf{S} \cdot r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, \mathbf{k}_0. \quad (1.18)$$

durch Integration des Poynting-Vektors aus Gl.(1.17) über die Oberfläche einer hinreichend weit entfernten Kugel bestimmt werden. Durch Einsetzen des Ausdrucks (1.15) für die Amplitude des elektrischen Feldes in Gl.(1.17) erhält man einen Ausdruck für die Energieflussdichte des durch die beschleunigte Ladung abgestrahlten Feldes.

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^2 |\mathbf{a}_T|^2}{16\pi^2 \epsilon_0 r^2 c^3} \mathbf{k}_0$$

Entsprechend der Koordinatenwahl in Gl.(1.18) folgt mit dem Azimutalwinkel θ und der Beziehung $|\mathbf{a}_T| = |\mathbf{a}| \sin \theta$ die gesamte in den 4π -Raumwinkel abgestrahlte Leistung zu

$$P = \frac{e^2 |\mathbf{a}|^2}{6\pi \epsilon_0 c^3}$$

Im Falle von sinusförmigen Feldern beträgt die über die Zeit gemittelte abgestrahlte Leistung, wie sie in Gl.(1.16) gefordert ist, die Hälfte:

$$\overline{P}_S = \frac{e^2 |\mathbf{a}|^2}{12\pi \epsilon_0 c^3} \quad (1.19)$$

Mit der nunmehr eingeführten skalaren Größe des Streuquerschnitts kann im Folgenden ein Vergleich zwischen Streuung durch freie und gebundene Elektronen vorgenommen werden.

1.4 Freie Elektronen - Thomson Streuung

Ein elektromagnetisches Feld induziert Oszillationen eines freien Elektrons gemäß dem zweiten Newtonschen Gesetz

$$m\mathbf{a} = -e(\mathbf{E}_i + \mathbf{v} \times \mathbf{B}_i) \quad (1.20)$$

Um die Gleichung zu vereinfachen kann die Amplitude des magnetischen Feldes durch die Amplitude des elektrischen Feldes ausgedrückt werden. Mithilfe des Induktionsgesetzes aus den Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} \quad (1.21)$$

kann in Analogie zum Vorgehen in Abschnitt 1.1 für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Vakuum über die Fourier-Laplace Transformation die Beziehung

$$\mathbf{B} = \frac{1}{c}(\mathbf{k}_0 \times \mathbf{E}) \quad (1.22)$$

abgeleitet werden. Einsetzen in Gl.(1.20) zusammen mit dem Einheitsvektor \mathbf{v}_e der Geschwindigkeit des Elektrons mit $\mathbf{v} = v \cdot \mathbf{v}_e$ liefert

$$m\mathbf{a} = -e \left[\mathbf{E}_i + \frac{v}{c} ((\mathbf{v}_e \mathbf{E}_i) \mathbf{k}_0 - (\mathbf{v}_e \mathbf{k}_0) \mathbf{E}_i) \right]. \quad (1.23)$$

Der gesamte rechte Term in der Klammer ist offensichtlich von der Größenordnung v/c . Im Bereich der weichen Röntgenstrahlung und insbesondere im EUV ist dieser Term vernachlässigbar, und kommt lediglich im relativistischen Fall von harter Röntgenstrahlung zum Tragen. Die durch eine elektromagnetische Welle erzeugte Beschleunigung des Elektrons kann also beschrieben werden durch

$$\mathbf{a} = -\frac{e}{m} \mathbf{E}_i \quad (1.24)$$

Somit ergibt sich gemäß Gl.(1.16) für den Streuquerschnitt eines freien Elektrons unter Verwendung von (1.17) für die eingestrahelte Welle und (1.19) für die abgestrahlte mittlere Leistung

$$\sigma_T = \frac{e^2}{6\pi m^2 \epsilon_0^2 c^2}, \quad (1.25)$$

auch bekannt als Thomson-Streuquerschnitt. Freie Elektronen streuen also unabhängig von der Frequenz, mit Ausnahme im Bereich harter Röntgenstrahlung, alle elektromagnetischen Wellen gleichermaßen. Im Fall von harter Röntgenstrahlung liefert der linksseitige Term $(v/c)(\mathbf{v}_e \mathbf{E}_i) \mathbf{k}_0$ in der Klammer von Gl.(1.23) einen nicht verschwindenden Beitrag zur Beschleunigung des Elektrons.

1.5 Gebundene Elektronen - Rayleigh Streuung

Um die Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie, bestehend aus Multielektronenatomen, mithilfe klassischer Elektrodynamik analytisch zu beschreiben, können für Photonenenergien bis in den XUV/EUV-Spektralbereich einige Annahmen zur Vereinfachung vorausgesetzt werden. Stellenweise wurden diese Annahmen bereits in den vorangegangenen Abschnitten vorausgesetzt, sollen hier aber der Übersicht halber noch einmal zusammengefasst werden:

Homogenes elektromagnetisches Feld

Für den Fall großer Wellenlängen $\lambda \gg a_0$ (Bohrscher Radius) können elektrisches und magnetisches Feld innerhalb eines Multielektronenatoms als homogen angenommen werden. Diese Annahme hat u.a. zur Folge, dass der Phasenunterschied der durch verschiedene Elektronen innerhalb eines Atoms gestreuten Wellen für einen entfernten Beobachter vernachlässigbar ist. Typische Abstände zu Nachbaratomen, sogar für schwere Elemente, liegen bei einigen wenigen Ångström. Diese Annahme kann also bereits zum kurzwelligen Ende des weichen Röntgenbereichs (0,1 nm) in ihrer Gültigkeit eingeschränkt sein.

Zeitlich langsam variierendes Feld

Die Frequenz periodischer eingestrahelter Felder ist derart gering, dass die Oszillation der gebundenen Elektronen stets der Frequenz der eingestrahlenen Welle folgt. Dies hat ebenfalls zur Folge, dass sich die Elektronen in ihrer Dynamik nichtrelativistisch verhalten. Es erfolgt kein Impulsübertrag auf das Atom, und damit auch keine Frequenzverschiebung der eingestrahlenen Welle, da die Wellenlänge viel größer ist als die Comptonwellenlänge $\lambda_c = \frac{h}{mc}$ ($\approx 10^{-13}$ m für schwere Atome).

Harmonischer Oszillator

Die Intensität der eingestrahlenen Felder ist derart gering, dass aufgrund der geringen Auslenkung der Elektronen aus der Ruhelage die Rückstellkräfte durch die Bindung im Atom in guter Näherung durch das Modell des harmonischen Oszillators beschrieben werden können. Zudem können aufgrund der nur sehr geringen Auslenkungen die gegenseitige Wechselwirkung der Elektronen vernachlässigt werden.

In Analogie zum freien Elektron lautet die Bewegungsgleichung für gebundene Elektronen mit den Koordinaten \mathbf{x}_s und den Geschwindigkeiten \mathbf{v}_s

$$m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x}_s + m\gamma \frac{d}{dt} \mathbf{x}_s + m\omega_s^2 \mathbf{x}_s = -e(\mathbf{E}_i + \mathbf{v}_s \times \mathbf{B}_i). \quad (1.26)$$

Der zweite Term auf der linken Seite der Gleichung ist ein Dämpfungsterm mit der Dämpfungskonstanten γ . Im dritten Term wird der bindungsspezifischen Resonanz mit Frequenz

ω_s des Elektrons im Atom Rechnung getragen, wobei wie oben beschrieben das Modell des harmonischen Oszillators vorausgesetzt wird. Der rechte Term in der Klammer auf der rechten Seite der Gleichung ist infolge der nichtrelativistischen Dynamik vernachlässigbar, wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde. Eine eingestrahelte ebene Welle kann beschrieben werden durch $\mathbf{E} = \mathbf{E}_i e^{-i(\omega t - \mathbf{k}_i \Delta \mathbf{r}_s)}$. Der Phasenterm im Exponenten trägt dabei dem Umstand Rechnung, dass die Elektronen an unterschiedlichen Orten zu unterschiedlichen Zeiten diese Welle streuen. Im Fall von Vorwärtsstreuung oder bei hinreichend großen Wellenlängen kann diese Phasendifferenz vernachlässigt werden [13]. Mit dem so reduzierten Ausdruck $\mathbf{E} = \mathbf{E}_i e^{-i\omega t}$ kann unter Annahme eines zeitlich nur langsam variierenden Feldes angenommen werden, dass die Elektronen der Oszillation des Feldes mit der gleichen zeitlichen Abhängigkeit folgen. In diesem Fall liefert die zeitliche Ableitung in Gl.(1.26) jeweils den Term $(-i\omega)$. Die Differentialgleichung geht über in eine einfache Gleichung die nach der Ortskoordinate der Elektronen aufgelöst werden kann

$$\mathbf{x}_s = \frac{1}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{e}{m} \mathbf{E}_i, \quad (1.27)$$

welche wiederum nach zweimaligen Differentiation nach der Zeit die Beschleunigung der gebundenen Elektronen liefert

$$\mathbf{a}_s = \frac{-\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{e}{m} \mathbf{E}_i. \quad (1.28)$$

Im Falle von nicht wechselwirkenden Elektronen und vernachlässigbaren Phasendifferenzen kann Gl.(1.15) nun erweitert werden [13] auf ein Atom der Ordnungszahl Z .

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \cdot \sum_{s=1}^Z \frac{\mathbf{a}_{T,s}(t - r/c)}{r_s}. \quad (1.29)$$

Der Streuquerschnitt eines Multielektronenatoms ergibt sich somit unter Verwendung der Beziehungen (1.17) und (1.19) in Analogie zum freien Elektron zu

$$\sigma_R = \frac{e^2}{6\pi m^2 \epsilon_0^2 c^2} \cdot \left(\sum_{s=1}^Z \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \right)^2. \quad (1.30)$$

Der sogenannte Rayleigh-Streuquerschnitt unterscheidet sich vom Thomson-Streuquerschnitt (1.25) durch die starke Abhängigkeit in der Frequenz der eingestrahelten Welle. Dieser Term folgt unmittelbar aus der Bindung der Elektronen an das Atom und wird daher komplexer atomarer Streufaktor genannt:

$$f^0(\omega) = \sum_{s=1}^Z \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \quad (1.31)$$

Aus Gleichung (1.31) wird eine weitere Einschränkung der semi-klassischen Betrachtung offensichtlich: Liegt die Frequenz der anregenden Strahlung nahe einer Resonanz, dominiert der Dämpfungskoeffizient γ den Nenner des Ausdrucks. Die klassische Elektrodynamik erlaubt keinen Zugang zu dieser Größe, so dass der Streufaktor nahe von atomaren Resonanzen größeren Unsicherheiten unterliegen kann. Hinzu kommt in realen Systemen die chemische Bindung des Atoms, welche großen Einfluss auf atomare Übergänge hat, und in diesem Modell grundsätzlich vorausgesetzt werden muss. In der Grenzwertbetrachtung wird ersichtlich, dass für hohe Frequenzen, fernab von atomaren Resonanzen, der Streuquerschnitt für gebundene Elektronen den von freien Elektronen annimmt. Vielmehr nähert sich der Wert für $f^0(\omega)$ der Ordnungszahl Z des Atoms.

1.6 Brechungsindex und atomare Streukoeffizienten

In Abschnitt 1.1 wurde gezeigt, dass der Quellterm auf der rechten Seite der Wellengleichung (1.1) mithilfe der Kontinuitätsgleichung (1.7) ausgedrückt werden kann durch den zum Wellenvektor \mathbf{k} transversalen Anteil der Stromdichte \mathbf{J}_T . Im Fall von transversalen elektromagnetischen Wellen, liefert lediglich der transversale (zu \mathbf{k} senkrechte) Anteil \mathbf{E}_T des elektrischen Feldes einen Beitrag zum gestreuten Feld:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2\right) \mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial \mathbf{J}_T(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.32)$$

Im Falle von hinreichend großer Wellenlänge ($\lambda \gg a_0$), oder im Fall der Vorwärtsstreuung kann für die makroskopische Stromdichte der Ansatz

$$\mathbf{J}_0(\mathbf{r}, t) = -e \cdot n_A \cdot \sum_{s=1}^Z \mathbf{v}_s(\mathbf{r}, t)$$

gewählt werden, wobei n_A die mittlere Dichte der Atome bezeichnet, und \mathbf{v}_s durch partielle Ableitung der Lösung für die Ortskoordinaten des gebundenen Elektrons (1.27) ausgedrückt werden kann. Einsetzen in die transversale Wellengleichung (1.32) liefert

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - c^2 \nabla^2\right) \mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = -\frac{e^2 n_A}{\epsilon_0 m} \sum_{s=1}^Z \frac{1}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega} \frac{\partial^2 \mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2}.$$

Es ist erkennbar, dass im Vergleich zur Wellengleichung für das elektrische Feld in der Standardform

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{c^2}{N(\omega)^2} \nabla^2\right) \mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = 0$$

der komplexe Brechwert $N(\omega)$ geschrieben werden kann als

$$N(\omega) = \sqrt{1 - \frac{e^2 n_A}{\epsilon_0 m} \sum_{s=1}^Z \frac{1}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma\omega}} \quad (1.33)$$

Der gesamte rechte Teil unter der Wurzel ist im XUV/EUV-Spektralbereich durch die große Frequenz viel kleiner als 1, so dass die Wurzel bis zur ersten Ordnung entwickelt werden, und der Brechwert in einfacherer Form durch den komplexen atomaren Streufaktor (1.31) geschrieben werden kann als:

$$N(\omega) = 1 - \frac{e^2 n_A}{2\epsilon_0 m} \cdot \frac{1}{\omega^2} \cdot f^0(\omega) \quad (1.34)$$

Es ist üblich, den Real- und Imaginärteil algebraisch mittels der atomaren Streukoeffizienten für Vorwärtsstreuung $f_1^0(\omega)$ und $f_2^0(\omega)$ zu trennen, so dass man für den komplexen Brechwert den folgenden Ausdruck erhält:

$$N(\omega) = 1 - \frac{e^2 n_A}{8\pi^2 \epsilon_0 m c^2} \lambda^2 \left[f_1^0(\omega) - i f_2^0(\omega) \right] = 1 - \delta + i\beta. \quad (1.35)$$

Für Materialien die aus mehreren Atomsorten zusammen gesetzt sind und dem klassischen Elektronenradius

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2},$$

folgt für den komplexen Brechungsindex:

$$N(\omega) = 1 - \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \sum_q n_{A,q} \left(f_{1,q}^0(\omega) - i f_{2,q}^0(\omega) \right). \quad (1.36)$$

Die atomaren Streukoeffizienten lassen sich experimentell mittels Bestimmung der Extinktion in dünnen Folien (oder Gasen) und über interferometrische Messungen zur Bestimmung von Laufzeitunterschieden ermitteln. Umfassend tabellierte atomare Streukoeffizienten finden sich in [14], welche bis zum aktuellen Zeitpunkt für einzelne Materialien fortwährend aktualisiert wurden, beispielsweise bezüglich der für diese Arbeit relevanten Materialien (Al [15], Si [15, 16], Mo [17], Ti [18]). Die Schwierigkeit bei der experimentellen Bestimmung der atomaren Streukoeffizienten ist einerseits die Kontamination bei der Bestimmung der Extinktion, und andererseits die technologischen Grenzen die der Interferometrie im XUV/EUV-Bereich momentan gesetzt sind. Die starke Wechselwirkung mit Materie ist insbesondere bei der XUV/EUV-Interferometrie der limitierende Faktor. Alternativ kann der Realteil des Brechungsindex auch mittels Reflexionsmethode [16, 19] bei Variation des Einfallswinkels bestimmt werden. Üblicher Weg ist die Ermittlung des Koeffizienten $f_2^0(\omega)$ aus Extinktionsmessungen, und mittels Kramers-Kronig Beziehung [13] zwischen Real- und Imaginärteil des Brechungsindex den Koeffizienten $f_1^0(\omega)$ zu berechnen. Zu diesem Zweck sollen im folgenden Abschnitt die experimentell zugänglichen Größen Reflexion und Absorption näher behandelt werden. Im Anschluss werden die Kramers-Kronig Beziehungen zwischen Real- und Imaginärteil des atomaren Streukoeffizienten formuliert.

1.6.1 Absorption

Experimentell erhält man Zugang zum Imaginärteil $f_2^0(\omega)$ des atomaren Streufaktors $f^0(\omega)$ über den auf die Dichte ρ des absorbierenden Materials normierten Massenabsorptionskoeffizienten μ

$$\frac{I(z)}{I_0} = e^{-\rho\mu z}, \quad (1.37)$$

mit der Intensität I_0 der Welle und der verbliebenen Intensität $I(z)$ nach einer Laufstrecke z im absorbierenden Material. Andererseits liefert der Ausdruck (1.35) und die Beziehung $k = (\omega N)/c$ und der daraus folgende Ansatz

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i(\omega t - \frac{\omega}{c}(1-\delta+i\beta)r)}$$

für die ebene Welle die mittlere Intensität über den Poynting-Vektor [13]:

$$\bar{I} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(N) \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathbf{E}_0|^2 e^{-2(2\pi\beta/\lambda)r}.$$

Bezogen auf die Ausgangsintensität \bar{I}_0 erhält man

$$\frac{\bar{I}(r)}{\bar{I}_0} = e^{-(4\pi\beta/\lambda)r}. \quad (1.38)$$

Gln. (1.37) und (1.38) stellen den Zusammenhang her zwischen atomarem Streukoeffizienten und Massenabsorptionskoeffizienten

$$\mu = \frac{2r_e\lambda}{Am_u} f_2^0(\omega), \quad (1.39)$$

wobei $\rho = Am_u n_A$ mit der Ordnungszahl A des Elements und seiner Atommasse m_u verwendet wurde. Gleichmaßen kann der Absorptionsquerschnitt σ_{Abs} durch den atomaren Streukoeffizienten ausgedrückt werden:

$$\sigma_{Abs} = 2r_e\lambda f_2^0(\omega), \quad (1.40)$$

1.6.2 Fresnelsche Formeln

Die Fresnel-Formeln geben den Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Amplitude des elektrischen Feldes an. Mit dem Einfallswinkel ϕ und den komplexen Brechungsindizes N_0 und N_1 für den Durchgang der Strahlung von Medium 0 nach 1 lautet der Reflexionsfaktor r_s für senkrecht- und r_p parallel zur Einfallsebene polarisierte Strahlung:

$$r_s = \frac{N_0 \cos \phi - \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi}}{N_0 \cos \phi + \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi}} \quad (1.41a)$$

$$r_p = \frac{N_1^2 \cos \phi - N_0 \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi}}{N_1^2 \cos \phi + N_0 \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi}} \quad (1.41b)$$

Aufgrund der starken Absorption von XUV/EUV-Strahlung in Materie kann mit ihr lediglich unter Vakuumbedingungen gearbeitet werden. Die Reflexionsfaktoren einer Grenzfläche für senkrechte (R_{ts}) und parallele (R_{tp}) Polarisierung der einfallenden Welle zur Einfallsebene beim Übergang zwischen Vakuum und einem Medium mit komplexem Brechungsindex N_1 lauten dementsprechend:

$$r_{0s} = \frac{\cos \phi - \sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi}}{\cos \phi + \sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi}} \quad (1.42a)$$

$$r_{0p} = \frac{N_1^2 \cos \phi - \sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi}}{N_1^2 \cos \phi + \sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi}} \quad (1.42b)$$

Für den senkrechten Einfall folgt daraus näherungsweise für die Reflektivitäten

$$R_S(\phi = 0) \approx R_P(\phi = 0) \approx \frac{\delta^2 + \beta^2}{4} \quad (1.43)$$

Die Werte für δ und β liegen im XUV/EUV-Bereich für alle Materialien weit unter eins. Unter senkrechtem Einfall kann also von nahezu vollständiger Absorption ausgegangen werden. Allerdings ist der Realteil des Brechungsindex δ in diesem Spektralbereich weitestgehend größer Null. Somit liegt der Brechwert des Mediums unter eins. Dies hat zur Folge dass der in das Medium transmittierte Anteil der Strahlung vom Einfallslot weg gebrochen wird. Es ist daher offensichtlich, dass in Analogie zur Totalreflexion im sichtbaren Spektralbereich auch hier beim Übergang vom optischen dichteren Medium (hier das Vakuum) in das optisch dünnere (hier das Medium) Totalreflexion stattfindet. Die Bedingung dafür ist gegeben, wenn der gebrochene Anteil der Strahlung als evaneszente Welle entlang der Grenzfläche propagiert. Unter Vernachlässigung der Absorption $\beta \approx 0$ folgt mit dieser Bedingung aus dem Brechungsgesetz von Snellius die Bedingung für den kritischen Winkel ϕ_C

$$\sin \phi_C = 1 - \delta \quad (1.44)$$

Da unter senkrechtem Einfall nahezu die gesamte Strahlung absorbiert wird, ist es zweckmäßig im XUV/EUV-Spektralbereich den Ein- und Ausfallswinkel nicht auf die Oberflächennormale, sondern auf die Oberfläche zu beziehen und somit den Glanzwinkel $\theta = 90^\circ - \phi$ einzuführen. Einsetzen in Gl.(1.44) ergibt in der Kleinwinkelnäherung.

$$\theta_C = \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{n_A \lambda^2 e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 m c^2} f_1^0(\omega)}. \quad (1.45)$$

1.6.3 Reflektivität einer Einzelschicht

Die Reflektivität einer Einzelschicht lässt sich gemäß [20] bestimmen mittels

$$r_{SL} = \frac{r_1 + r_2 \cdot \exp(2i\psi)}{1 + r_1 r_2 \cdot \exp(2i\psi)} \quad (1.46)$$

mit den Reflexionsfaktoren r_1 am Übergang vom Vakuum zur Einzelschicht und r_2 am Übergang von Einzelschicht zu Substrat, sowie dem Phasenunterschied zwischen den beiden Teilreflexen

$$\psi_1 = \frac{2\pi}{\lambda} N_1 d \cos \phi', \quad (1.47)$$

mit der Schichtdicke d und dem Brechungswinkel ϕ' , der nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz ausgedrückt werden kann durch den Einfallswinkel:

$$\cos \phi' = \frac{\sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi}}{N_1} \quad (1.48)$$

Für die Bestimmung der Reflektivität R_{SL} einer Einzelschicht aus dem komplexen Reflexionsfaktor gemäß

$$R_{SL} = r_{SL} \cdot r_{SL}^* = |r_{SL}|^2 \quad (1.49)$$

ist es erforderlich die Real- und Imaginärteile zu separieren. Hierzu sind eine Reihe von Substitutionen hilfreich:

$$A = (1 - \delta_1)^2 - \beta_1^2 - \sin^2 \phi \quad (1.50a)$$

$$B = 2(1 - \delta_1)\beta_1 \quad (1.50b)$$

$$\xi = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (1.50c)$$

Der Phasenterm in (1.46) lässt sich damit und mit Hilfe der Beziehung

$$\sqrt{a + ib} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\sqrt{a^2 + b^2} + a} + i\sqrt{\sqrt{a^2 + b^2} - a} \right) \quad (1.51)$$

in Real- und Imaginärteil zerlegen

$$\exp(2i\psi) = \exp \left(\frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda} d (-\sqrt{\xi - A} + i\sqrt{\xi + A}) \right), \quad (1.52)$$

und kann nach Substitutionen gemäß

$$\tau = \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda} d \sqrt{\xi - A} \quad (1.53a)$$

$$\zeta = \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda} d \sqrt{\xi + A} \quad (1.53b)$$

$$X = e^{-\tau} \cos(\zeta) \quad (1.53c)$$

$$Y = e^{-\tau} \sin(\zeta) \quad (1.53d)$$

in vereinfachter Form als

$$\exp(2i\xi) = X + iY \quad (1.54)$$

geschrieben werden. Die komplexen Reflexionsfaktoren in Gl.(1.46) können ebenfalls separat als Real- und Imaginärteil betrachtet werden, so dass mithilfe der Substitutionen

$$\mu = \operatorname{Re}(r_1) + X \cdot \operatorname{Re}(r_2) - Y \cdot \operatorname{Im}(r_2) \quad (1.55a)$$

$$\nu = \operatorname{Im}(r_1) + Y \cdot \operatorname{Re}(r_2) + X \cdot \operatorname{Im}(r_2) \quad (1.55b)$$

$$\epsilon = X \cdot (\operatorname{Re}(r_1)\operatorname{Re}(r_2) - \operatorname{Im}(r_1)\operatorname{Im}(r_2)) - Y \cdot (\operatorname{Re}(r_1)\operatorname{Im}(r_2) + \operatorname{Re}(r_2)\operatorname{Im}(r_1)) + 1 \quad (1.55c)$$

$$\kappa = X \cdot (\operatorname{Re}(r_1)\operatorname{Re}(r_2) - \operatorname{Im}(r_1)\operatorname{Im}(r_2)) + Y \cdot (\operatorname{Re}(r_1)\operatorname{Im}(r_2) + \operatorname{Re}(r_2)\operatorname{Im}(r_1)) \quad (1.55d)$$

der Reflexionsfaktor für eine Einzelschicht eine einfache Form erhält:

$$r_{SL} = \frac{\mu\epsilon + \nu\kappa}{\epsilon^2 + \kappa^2} + i \cdot \frac{\nu\epsilon - \mu\kappa}{\epsilon^2 + \kappa^2} \quad (1.56)$$

In ähnlicher Weise müssen nun durch geeignete Substitutionen die Real- und Imaginärteile der Reflexionsfaktoren r_1 und r_2 ermittelt werden. Dieses gestaltet sich relativ einfach für r_1 , welches infolge des Übergangs von Vakuum in die Einzelschicht in vereinfachter Form gemäß Gl.(1.42) geschrieben werden kann. Mithilfe der Substitutionen (1.50) erhält man für den Reflexionsfaktor für s-polarisierte Strahlung

$$r_{1s} = \frac{\cos^2 \phi - \xi}{\cos^2 \phi + \xi + \cos \phi \cdot \sqrt{2(\xi + A)}} + i \cdot \frac{-\cos \phi \cdot \sqrt{2(\xi + A)}}{\cos^2 \phi + \xi + \cos \phi \cdot \sqrt{2(\xi + A)}}. \quad (1.57)$$

Mit den zusätzlichen Vereinfachungen

$$D = ((1 - \delta_1)^2 - \beta_1^2) \cos \phi \quad (1.58a)$$

$$E = 2(1 - \delta_1)\beta_1 \cos \phi \quad (1.58b)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{\xi + A}{2}} \quad (1.58c)$$

$$\eta = \sqrt{\frac{\xi - A}{2}} \quad (1.58d)$$

erhält man für parallel zur Einfallsebene polarisierte Strahlung

$$r_{1p} = \frac{D^2 + E^2 - \xi}{(D + \gamma)^2 + (E + \eta)^2} + i \cdot \frac{2(E\gamma - E\eta)}{(D + \gamma)^2 + (E + \eta)^2}. \quad (1.59)$$

Zur Bestimmung des Reflexionsfaktors am Übergang der Einzelschicht zum Substrat müssen in Gl.(1.41) $N_0 = N_1$, $N_1 = N_2$ und $\phi = \phi'$ gesetzt werden. Mit dem Snelliuschen Brechungsgesetz lassen sich r_{2s} und r_{2p} durch den Einfallswinkel ϕ ausdrücken:

$$r_{2s} = \frac{\sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi} - \sqrt{N_2^2 - \sin^2 \phi}}{\sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi} + \sqrt{N_2^2 - \sin^2 \phi}} \quad (1.60a)$$

$$r_{2p} = \frac{N_2^2 \sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi} - N_1^2 \sqrt{N_2^2 - \sin^2 \phi}}{N_2^2 \sqrt{N_1^2 - \sin^2 \phi} + N_1^2 \sqrt{N_2^2 - \sin^2 \phi}}. \quad (1.60b)$$

Die Terme unter den Wurzeln, die den Brechwert des Substrats beinhalten, lassen wieder in Analogie zur vorherigen Vorgehensweise mittels der Substitutionen

$$F = (1 - \delta_2)^2 - \beta_2^2 - \sin^2 \phi \quad (1.61a)$$

$$G = 2(1 - \delta_2)\beta_2 \quad (1.61b)$$

$$\chi = \sqrt{F^2 + G^2} \quad (1.61c)$$

ausdrücken. Daraus erhält man den Reflexionsfaktor der Grenzschicht zwischen Einzelschicht und Substrat für beide Polarisierungen:

$$r_{2i} = \frac{\mu_i^2 + \nu_i^2 - \epsilon_i^2 - \kappa_i^2}{(\mu_i + \epsilon_i)^2 + (\nu_i + \kappa_i)^2} + i \cdot \frac{2(\nu_i \epsilon_i - \mu_i \kappa_i)}{(\mu_i + \epsilon_i)^2 + (\nu_i + \kappa_i)^2} \quad (1.62)$$

mit den jeweiligen Substitutionen für beide Polarisierungen

$$\mu_s = \sqrt{\xi + A}, \nu_s = \sqrt{\xi - A}, \epsilon_s = \sqrt{\chi + F}, \kappa_s = \sqrt{\chi - F}, \quad (1.63)$$

$$\begin{aligned} \mu_p &= (F + \sin^2 \phi) \sqrt{\xi + A} - G \sqrt{\xi - A}, \nu_p = (F + \sin^2 \phi) \sqrt{\xi - A} + G \sqrt{\xi + A}, \\ \epsilon_p &= (A + \sin^2 \phi) \sqrt{\chi + F} - B \sqrt{\chi - F}, \kappa_p = (A + \sin^2 \phi) \sqrt{\chi - F} + B \sqrt{\chi + F}. \end{aligned} \quad (1.64)$$

Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen zur Reflektivität von dünnen Einzelschichten wurden für den Vergleich zu Messdaten durchgeführt. Die Strahlung für die Messungen wurde mithilfe eines laserproduzierten Plasmas erzeugt. Die Strahlführung erfolgte wie in Abschn. 2.2 gezeigt wird mittels einer Reflexion an einer Goldschicht und zweier Reflexionen an Cr/Ni-Schichten. Der Unterschied in den Reflektivitäten für s- und p-Polarisation liegt unterhalb von 10 % relativ im Spektralbereich zwischen 5 nm bis 20 nm. Zudem erfolgt die zweifache Reflexion im Kirkpatrick-Baez-Optikmodul (KPB-Modul), mittels zweier Cr/Ni beschichteter Siliziumwafer, in zwei zueinander senkrechten Einfallsebenen. Es ist daher davon auszugehen, dass der Polarisationsgrad der Teststrahlung unterhalb von 5 % liegt. Demzufolge liegt bei Annahme unpolarisierter Strahlung der durch den maximal möglichen Polarisationsgrad der Strahlung verursachte Messfehler

stets unterhalb von 0,5 % absolut. Daher wurde in den Berechnungen stets von unpolarisierter Strahlung ausgegangen. Dementsprechend muss zur Bestimmung der Reflektivität $R_{SL,unpol}$ der Reflexionsfaktor r_{SL} jeweils für s- und p-Polarisation bestimmt werden. Aus dem Mittelwert des Betragsquadrates ergibt sich dann die Reflektivität der Einzelschicht bezüglich unpolarisierter Strahlung:

$$R_{SL,unpol} = \frac{1}{2}(r_{SL,s} \cdot r_{SL,s}^* + r_{SL,p} \cdot r_{SL,p}^*). \quad (1.65)$$

1.6.4 Kramers-Kronig Beziehungen

Die Beziehung zwischen Real- und Imaginärteil des atomaren Streukoeffizienten kann sowohl über den Residuensatz von Cauchy [21] als auch aus quantenmechanischen Betrachtungen der atomaren Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß [14] hergeleitet werden:

$$f_1^0(E) = Z^* + \frac{2}{\pi} CH \int_0^\infty \frac{\epsilon f_2^0(\epsilon)}{E^2 - \epsilon^2} d\epsilon \quad (1.66)$$

$$f_2^0(E) = \frac{2E}{\pi} CH \int_0^\infty \frac{f_1^0(\epsilon) - Z^*}{\epsilon^2 - E^2} d\epsilon, \quad (1.67)$$

mit der relativistischen Korrektur [14]

$$Z^* = Z - (Z/82, 5)^{2,37} \quad (1.68)$$

zur Kernladungszahl Z . Die Korrektur ist maßgeblich bei Betrachtung von schweren Elementen aufgrund der sehr kernnahen Orbitale erforderlich. Der Ausdruck $CH \int f(x) dx$ bezeichnet den Cauchyschen Hauptwert des Integrals $\int f(x) dx$. Wie bereits zuvor erwähnt wurde, erfolgt die Bestimmung der optischen Konstanten mithilfe von Extinktionsmessungen an Folien, aus denen dann zunächst f_2^0 aufgrund der vernachlässigbaren Reflexion (Gl.1.43) direkt und anschließend mittels Gl.(1.66) auch f_1^0 bestimmt werden können. Insbesondere nahe Resonanzen sind diese Werte keine atomaren Eigenschaften mehr, sondern vielmehr vom chemischen Bindungszustand abhängig. Die aktuell umfassendste Datenbank liegt über die tabellierten Werte aus [14] vor. Diese Daten stammen sowohl aus experimentellen Untersuchungen an einatomigen Materialien, Simulationen von [22], aber auch aus Interpolationen über die Kernladungszahl, also über Elemente hinweg. Die Ergebnisse der spektralphotometrischen Messungen an mehratomigen Proben dieser Arbeit in den Kapiteln 5,4 werden in Ermangelung geeigneter Referenzdaten zumeist diesen Daten gegenüber gestellt. Maßgeblich getrieben durch die Entwicklungen der vergangenen Jahre in der EUV-Lithografie sind lediglich vereinzelt Materialien auf ihre spezifische Elektronenkonfiguration in Verbindungen mit anderen Atomsorten hin untersucht worden. Nach aktuellem Wissensstand existiert momentan keine Datenbank, welche die optischen Konstanten in Abhängigkeit der chemischen Konfiguration der jeweiligen Elemente beinhaltet.

1.7 Debye Waller- und Nevot Croce Modell

Die Fresnel-Gleichungen aus Abschn. 1.6.2 beschreiben die Amplitudenreflektivität einer idealisierten Grenzschicht, berücksichtigen demnach nicht die finite Ausdehnung des Übergangsbereichs zwischen zwei Materialien. In realen Materialsystemen findet infolge von Rauheit und Interdiffusion einerseits eine Verschmierung der Phasenbeziehung von einfallender und reflektierter Welle statt, andererseits geht ein Teil der eingestrahlte Leistung infolge von diffuser Reflexion verloren. Aufgrund der sehr ähnlichen Problematik bei der temperaturabhängigen Röntgendiffraktometrie, schlugen Debye und Waller [23, 24] eine Gaußverteilung des Erwartungswertes für die Position der Grenzschicht vor. Durch Fourierintegration erhält man gemäß [20] mit dem RMS-Rauheitswert σ und dem Impulsübertrag $q = \frac{4\pi}{\lambda} N_1 \cos \phi$ an das Photon senkrecht zur Oberfläche den integralen mittleren Korrekturfaktor für die Verluste an einer finiten Grenzfläche:

$$\exp\left(-\frac{1}{2}q^2\sigma^2\right).$$

Der Korrekturfaktor beinhaltet allerdings nur einen konstanten Impulsübertrag. Im Falle eines graduellen Übergangs ändert sich infolge des sich ändernden Brechungsindex die Propagationsrichtung. Für den streifenden Einfall muss dies mit berücksichtigt werden, und die korrigierte Amplitudenreflektivität r_q kann gemäß dem Nevot Croce Modell [25–28] geschrieben werden als

$$r_q = r \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}q_1q_2\sigma^2\right), \quad (1.69)$$

mit den Impulsüberträgen q_i der beiden an der Grenzschicht beteiligten Materialien. Nach Einsetzen der Ausdrücke für q_i und der Beziehung zwischen Einfalls- und Brechungswinkel nach Gl.(1.48) lässt sich der Korrekturfaktor $f(\lambda)$ für die Amplitudenreflektivität schreiben als

$$f(\lambda) = \frac{r_q}{r} = \exp\left(-\frac{8\pi^2}{\lambda^2}\sigma^2 \cos \phi_1 \sqrt{N_1^2(N_2^2 - N_1^2 \sin^2 \phi_1)}\right). \quad (1.70)$$

Durch Separation des Terms unter der Wurzel in Real- und Imaginärteil und mit der Beziehung (1.51) erhält man schließlich Real und Imaginärteil des Korrekturfaktors

$$\text{Re}f(\lambda) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}\pi^2}{\lambda^2}\sigma^2 \cos \phi_1 \sqrt{\sqrt{\mu^2 + \nu^2} + \mu}\right) \cos\left(\sqrt{\sqrt{\mu^2 + \nu^2} + \mu}\right) \quad (1.71a)$$

$$\text{Im}f(\lambda) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}\pi^2}{\lambda^2}\sigma^2 \cos \phi_1 \sqrt{\sqrt{\mu^2 + \nu^2} + \mu}\right) \sin\left(\sqrt{\sqrt{\mu^2 + \nu^2} + \mu}\right), \quad (1.71b)$$

mit den Substitutionen für $n_i = 1 - \delta_i$

$$\mu = (n_1^2 - \beta_1^2)(n_2^2 - \beta_2^2) - \left[(n_1^2 - \beta_1^2)^2 + 4n_1^2\beta_1^2\right] \sin^2 \phi_1 - 4n_1\beta_1n_2\beta_2 \quad (1.72a)$$

$$\nu = 2n_1\beta_1 \left[n_2^2 - \beta_2^2 - n_1\beta_1 \sin^2 \phi_1 \right] + 2 \left(n_1^2 - \beta_1^2 \right) \left[n_2\beta_2 - n_1\beta_1 \sin^2 \phi_1 \right]. \quad (1.72b)$$

Die in diesem Abschnitt hergeleitete Bedeutung der atomaren Streukoeffizienten ist die Grundlage für die Beschreibung der in Kapitel 5 untersuchten Siliziumverbindungen. Dort werden die atomaren Streukoeffizienten von Si_3N_4 anhand einer Transmissionsmessung mithilfe des Absorptionsquerschnittes (Gl(1.40)) und den Kramers-Kronig Beziehungen aus Abschn. 1.6.4 bestimmt. Für die Analyse der sehr dünnen Einzelschichten mittels EUV-Reflektometrie sind zudem die komplexen Amplitudenreflektivitäten aus Abschn. 1.6.3, sowie die Verluste aufgrund von Grenzflächenrauheit, beschrieben durch das Nevot Croce Modell, erforderlich. Im folgenden Abschnitt wird nun das Messsystem mit den realisierten Erweiterungen im Detail vorgestellt.

Kapitel 2

Das Spektralphotometer

2.1 Technologien in der XUV/EUV-Metrologie

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel dargelegt wurde, findet im Bereich extrem ultravioletter Strahlung eine starke Wechselwirkung mit Materie statt. Lediglich unter streifendem Einfall unter Ausnutzung der totalen externen Reflexion kann eine hinreichend verlustarme Führung und Formung der Strahlung erfolgen. Mittels Interferenzschichtsystemen ist es allerdings möglich, hohe Reflektivitäten zu erreichen. Mit sehr hohem technologischem Aufwand ist es in den vergangenen 20 Jahren gelungen, unter nahezu normalem Einfall Reflektivitäten über 71 % bei 13,5 nm [29] und sogar bis 64,1 % bei 6,65 nm [30] zu erreichen. Um in der Lage zu sein, mit einem Messgerät diese sehr verschiedenen Komponentenklassen qualifizieren zu können, muss der Einfallswinkel über einen entsprechend großen Bereich durchstimmbare sein. Eine weitere Herausforderung stellt die geeignete Referenzierung für eine bestmögliche absolute Kalibration dar. Infolge der sehr empfindlichen Abhängigkeit der Reflektivität bezüglich Kontamination der Oberfläche einer Referenzoptik oder eines Strahlteilers, ist eine Direktreferenzierung, bei der die zu messende Probe aus dem Strahlengang heraus geführt wird, zu bevorzugen. Etablierte Testinstitute verfahren nach diesem Prinzip. Bekannteste Einrichtungen bezüglich optischer Metrologie im EUV/XUV-Bereich sowie bezüglich weicher Röntgenstrahlung sind das Center for X-Ray Optics [8, 31, 32] an der *Advanced Light Source* des Lawrence Berkeley National Laboratory, das National Institute of Standards and Technology (NIST) in Gaithersburg an der *Synchrotron Ultraviolet Radiation Facility* (SURF III) [9, 33, 34], die Physikalisch Technische Bundesanstalt (PTB) [10, 35] in Berlin an der *Metrology Light Source* (MLS) und dem Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin, sowie die Photon Factory [11, 36] am KEK in Japan. Je nach Betriebsparametern und verwendeter Strahllinie stehen für die Untersuchungen ein Spektralbereich von unterhalb einem Nanometer bis hin zu 400 nm zur Verfügung. Typischerweise arbeiten die Spektrographen im Spektralbereich zwischen

5 nm bis 50 nm Wellenlänge. Nach teilweise über 40 Jahren in Betrieb zählen diese Institutionen in Verbindung mit den entsprechenden Speicherringen auch heute noch zu den maßgeblichen Einrichtungen zur hochgenauen Charakterisierung optischer Komponenten für den EUV/XUV-Spektralbereich. Sie erreichen eine Präzision von etwa 0,1 % absolut bei der Bestimmung der Reflektivität und eine Reproduzierbarkeit der Wellenlängenkali-
bration von besser als 0,01 % [31, 37]. Diese Genauigkeit ist auf Labormaßstab bis heute unerreicht, berichtet werden Abweichungen von 0,5 % in einem at-wavelength Aufbau mit durchstimmbarem Einfallswinkel [38], über 1 % [39] unter Verwendung einer modifizierten Röntgenröhre [40] wie sie u. a. auch in dieser Arbeit verwendet wurde, bis hin zu 2 % [41] mittels einer Pinch-Plasma Strahlungsquelle. Als Ursache für diese Abweichungen wird in einem mit dieser Arbeit vergleichbaren, polychromatischem Ansatz einerseits die kontaminationsempfindliche Referenzoptik angegeben [42], andererseits können Schwankungen in der Emission der zumeist verwendeten Gasentladungsquellen ein Grund sein.

Das in dieser Arbeit verwendete, im folgenden beschriebene und qualifizierte Laborsystem ist dahingehend einzigartig, als dass es trotz polychromatischem Messprinzip die Qualifizierung von gekrümmten Oberflächen, mit im Vergleich zu anderen Messgeräten auf Labormaßstab vergleichbarer Genauigkeit erlaubt. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten des Systems, sowie die Qualifizierung anhand einer Referenzprobe im Detail beschrieben.

2.2 Polychromatisches Spektrometerdesign

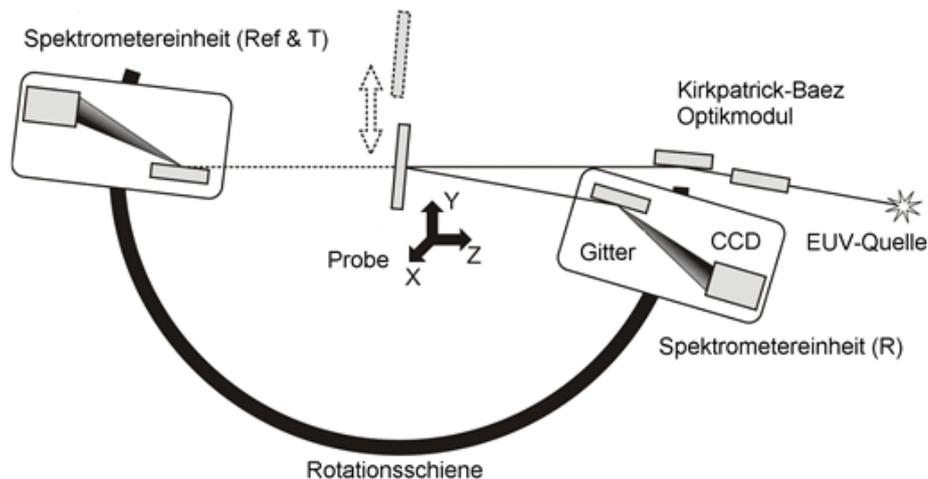


Abbildung 2.1: *Prinzipische Skizze des verwendeten Spektralphotometers mit der um nahezu 180° schwenkbaren Spektrographeneinheit. Der Probenort stellt den virtuellen Eintrittsspalt dar. Die spektrale Zerlegung erfolgt erst nach Wechselwirkung mit der Probe.*

Die besondere Eigenschaft des in dieser Arbeit verwendeten Spektrometers ist die um nahezu 180° um die Probe schwenkbare Spektrographeneinheit. Durch diese Anordnung kann die simultane spektrale Analyse von optischen Komponenten auch winkelaufgelöst bei sowohl normalem als auch streifendem Einfall der Strahlung durchgeführt werden. Eine derartige Flexibilität ist nicht nur hinsichtlich der vielseitigen Einsetzbarkeit des Gerätes von Vorteil, sondern birgt zugleich großes Potential für die Charakterisierung intrinsischer und herstellungsspezifischer Materialeigenschaften. Bedingt durch die Anordnung der Komponenten des Spektrographen auf einem Rowland-Kreis, ist das System dadurch gekennzeichnet, dass der Strahlfleck auf der zu vermessenden Probenoberfläche den virtuellen Eintrittsspalt des Spektrographen darstellt. Für eine bestmögliche spektrale Auflösung des Spektrographen ist ein minimaler Strahldurchmesser auf der Probenoberfläche erforderlich. Dieser Umstand eröffnet die Möglichkeit, auch Proben mit gekrümmter Oberflächen spektral zu untersuchen, da mit kleiner werdendem Strahldurchmesser die zusätzliche Aufweitung des Strahls durch eine Probenkrümmung vermindert wird. Das prinzipielle Konzept des Systems, wie es in [43] ausführlich beschrieben wird, ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. In den nun folgenden Abschnitten sollen die wesentlichen Module Strahlfokussierung, Spektrograph und Strahlungsquelle des Gesamtsystems kurz dargestellt werden. Anschließend wird die Qualifizierung des Systems mithilfe geeigneter Strahlungsquellen und Referenzproben beschrieben.

2.2.1 Strahlfokussierung

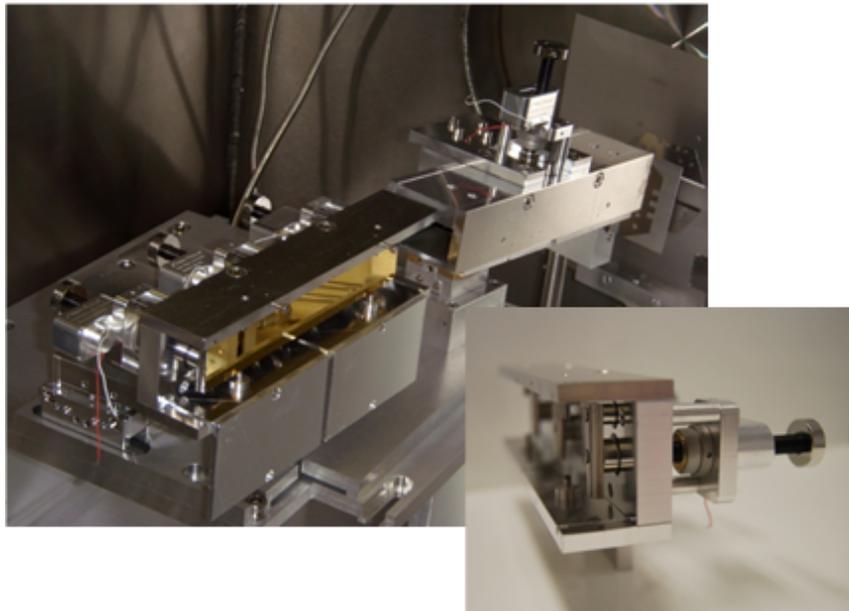


Abbildung 2.2: *KPB-Optikmodul zur Strahlfokussierung mit erweiterten Freiheitsgraden.*

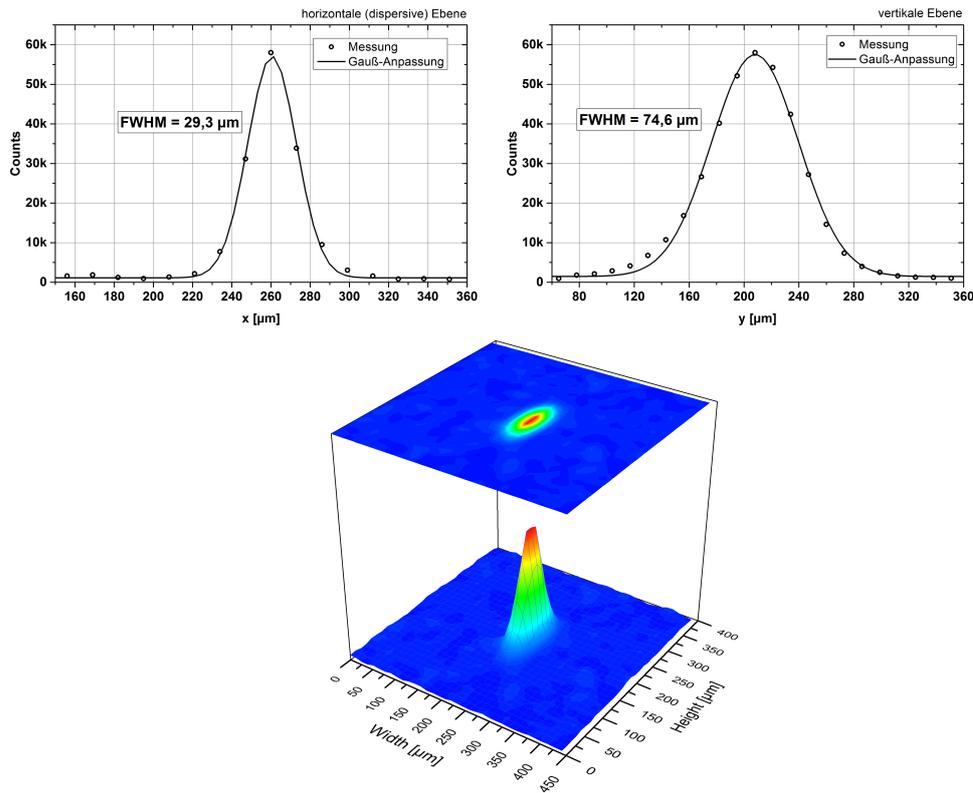


Abbildung 2.3: Laterale Ausdehnung des Strahlfokus am Probenort in der horizontalen (links) und vertikalen Ebene (Mitte) realisiert durch das KPB-Modul. Rechts ist die Aufnahme des lateralen Strahlprofils mit der CCD-Kamera zu sehen.

Die Fokussierung der von der Quelle kommenden divergenten Strahlung, oder besser gesagt die optische Abbildung des Quellflecks an den Probenort, wird mittels zweier Reflexionen unter streifendem Einfall realisiert, wobei zunächst in vertikaler und anschließend in horizontaler Richtung fokussiert wird. Aufgrund des bereits erwähnten Rowland-Aufbaus ist die Qualität der Fokussierung maßgebend für das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers, da der Probenort, also der Fokus, den virtuellen Eintrittspalt für den Spektrographen darstellt. Es wurde daher ein weiterentwickeltes Kirkpatrick-Baez [44] Modul verwendet, welches aufgrund besonderer Freiheitsgrade eine sehr gute Fokussierung erlaubt. Die Reflektoren bestehen aus Siliziumwafern mit einer Cr/Ni-Beschichtung. Der Biegeradius der Wafer und somit auch die Brennweite des Optikmoduls sind variabel. Sie wird durch Druckausübung rückseitiger Stempel an den Enden und in der Mitte der Wafer eingestellt. Die Mechanik des Optikmoduls erlaubt eine unabhängige Bewegung dieser Stempel mittels Aktoren. Die für die vertikale Fokussierung verantwortliche Einheit besitzt lediglich einen Freiheitsgrad, da die spektrale Analyse in der horizontalen Ebene stattfindet, und sowohl Gittergröße und Detektorfläche der CCD-Kamera entlang der

Vertikalen einen wesentlich größeren Spielraum bieten. Das Gesamtsystem ist in Abb.2.2 gezeigt. Die Anpassung der Biegeradien erfolgt mittels Pikoaktoren mit einer Auflösung in Translationsrichtung von 30 nm, wodurch die Biegung mit einer Auflösung von etwa 70 nrad optimiert werden kann. Abbildung 2.3 zeigt die volle Halbwertsbreite des Prüfstrahls in der Probenebene. In der kritischen, dispersiven Richtung beträgt sie lediglich 30 μm . Somit ist eine bestmögliche spektrale Auflösung des Gerätes gewährleistet, und darüber hinaus sind die Voraussetzungen für die Messung gekrümmter Optiken für die EUV-Lithografie geschaffen, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird.

2.2.2 Detektorsystem

Wie bereits zuvor beschrieben ist der Spektrograph um nahezu 180° um die Probe herum schwenkbar. Dadurch ist es möglich, sowohl nahe normalem Einfallswinkel als auch unter streifendem Einfall zu arbeiten. Dadurch können gleichermaßen Multilayer-Spiegel für die EUV-Lithographie oder astronomische Anwendungen und Synchrotron-Optiken qualifiziert werden. Darüber hinaus eignet sich das System ebenfalls entsprechend den Grundlagen in Kapitel 1 für die Materialanalytik an dünnen Schichten. Die maßgebliche Herausforderung für die Zuverlässigkeit des flexiblen System ist die präzise Positionierung der Probe und des Detektors. Da bei der Strahlführung und -formung unter streifendem Einfall gearbeitet wird, müssen die daraus resultierenden kleinen effektiven Aperturen sehr genau positioniert werden.

So arbeitet das in Abb. 2.1 skizzierte aberrationskorrigierte konkave Flat-Field-Gitter (Hitachi 001-0266, 1200 Linien/mm) für den Spektralbereich von 5 nm - 20 nm unter einem Glanzwinkel von nur 3°, und im weichen Röntgenbereich von 1 nm - 5 nm (Hitachi 001-0471, 2400 Linien/mm) unter 1,3°. Mit einer Breite von 50 mm beträgt also die projizierte Apertur in horizontaler (dispersiver) Ebene gerade mal 2,62 mm bzw. 1,13 mm (s. Abb. 2.4). Eine Fehlplatzierung der

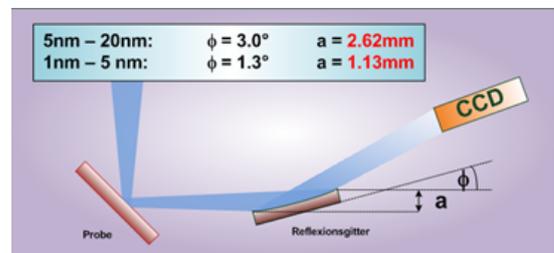


Abbildung 2.4: Illustration der effektiven Aperturen im Spektrographen.

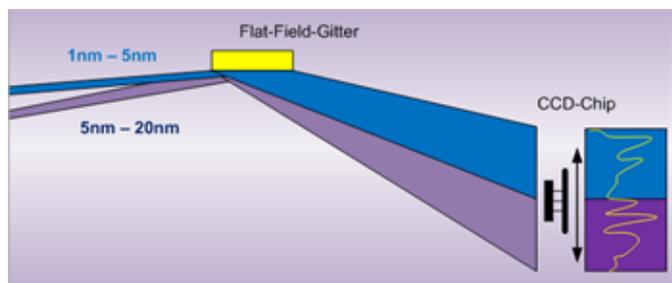


Abbildung 2.5: Illustration der gebeugten Spektren bei der Gitter.

Detektoreinheit beim Schwenken von nur einem zehntel Millimeter kann somit bereits einen Fehler von 4% bzw. 9% bedeuten. Eine ähnliche Präzision ist für die Orientierung des Spektrographen erforderlich. Die In-Vakuum Rückseiten-belichtete CCD-Kamera von Princeton Instruments mit 1024×1024 Pixeln hat bei einer Pixelgröße von $13,5 \mu\text{m}$ eine Breite von 13,8 mm. Auf dieser Breite lässt sich mit dem Gitter ein spektrales Intervall von ca. 8 nm bzw. 2,7 nm darstellen. Eine Fehlausrichtung um lediglich $0,1^\circ$ bewirkt bei

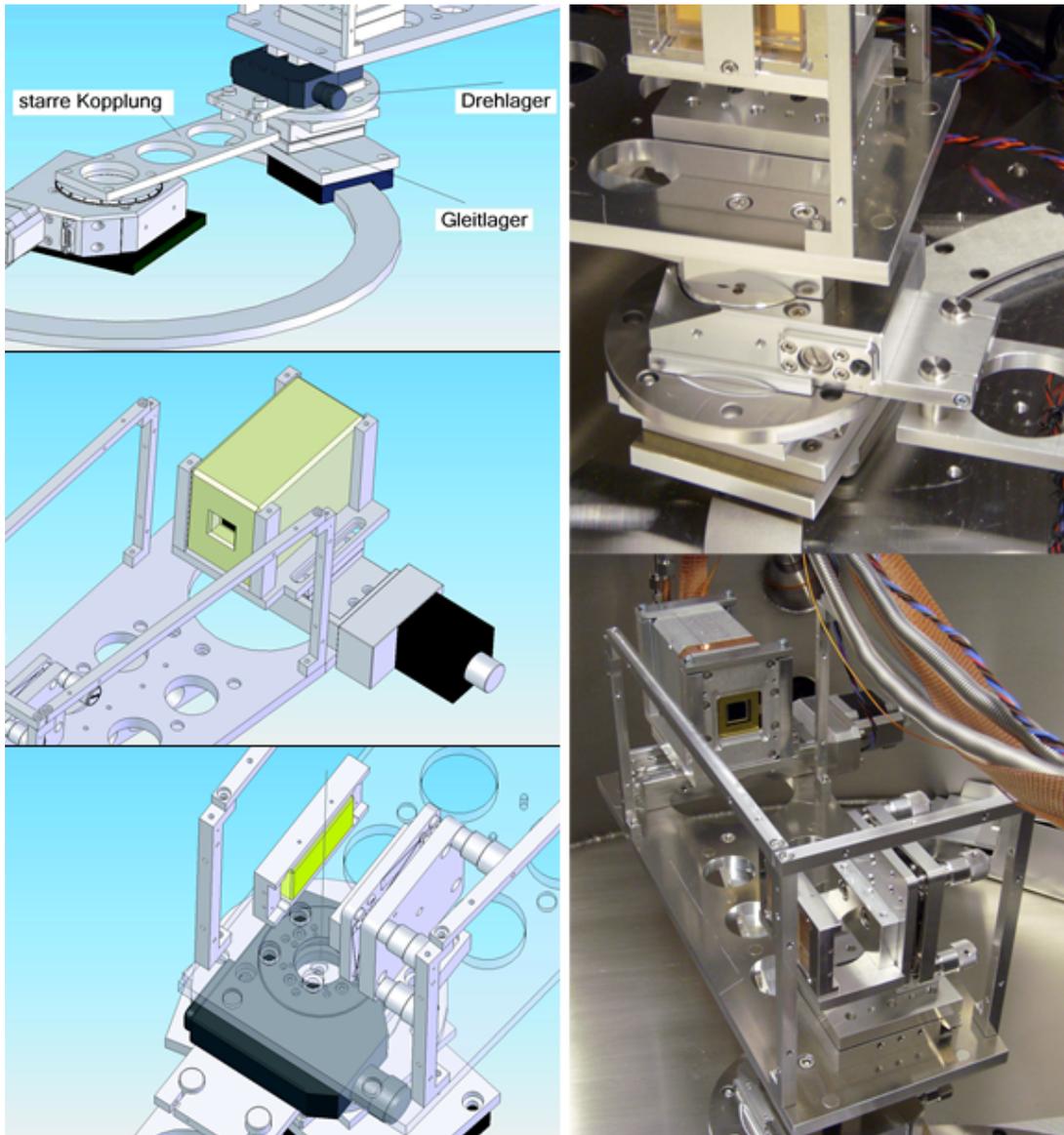


Abbildung 2.6: *Technisches Modell des Detektormoduls mit der doppelt gelagerten Plattform (oben links), der motorisierten CCD-Kamera (mitte links), und der manuell drehbaren Detektorplattform (unten links) für einen einfachen Gitterwechsel, und die Umsetzung des Konzeptes (Fotos rechte Seite).*

einem Arbeitsabstand von 235 mm einen spektralen Fehler von $2,4 \text{ \AA}$ bzw. $0,8 \text{ \AA}$. Es ist

daher essentiell für eine geeignete Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem Gerät, eine außerordentlich präzise Positionierung von Probe und Detektorsystem vorzunehmen. Genauer gesagt, müssen Drehachse von Probe und Detektorsystem mit einer Präzision besser als $100\ \mu\text{m}$ überlagert werden. Erschwerend kommt hinzu, dass zwei Gitter verwendet werden müssen, um den Spektralbereich von $1\ \text{nm}$ bis $20\ \text{nm}$ abdecken zu können. Beide Gitter sind zwar für den gleichen Arbeitsabstand, jedoch für unterschiedliche Einfallswinkel konzipiert. Gewünscht ist ein einfacher Wechsel zwischen den beiden Gittern, ohne dass jeweils eine Neujustage des Spektrometers erforderlich wird. Der Lösungsansatz zu diesen Randbedingungen ist in den Modellansichten und der fotografischen Aufnahmen des Detektorsystems zu sehen. Die Plattform der Detektorsystems ist auf einen manuellen Drehtisch montiert, dessen Drehachse durch die Mitte der Oberfläche des Dispersionsgitters verläuft (links unten in Abb. 2.6), wodurch die gesamte Einheit im Einfallswinkel angepasst werden kann. Die optomechanische Einheit zur Aufnahme des Dispersionsgitters ist auf eine magnetische Basis mit hoher Positioniergenauigkeit montiert. Da sich bei einem Gitterwechsel die Position des gebeugten Spektrums durch den abweichenden Einfallswinkel ändert, muss entsprechend der Abb. 2.5 die CCD-Kamera nachgefahren werden, daher wurde die Kamera auf eine Linearachse montiert (Mitte links in Abb. 2.6). Die Detektoreinheit mitsamt manuellem Drehtisch ist zweifach gelagert, um einer Verklemmung durch geringfügige Deplatziierung von Laufschiene und motorisiertem Drehtisch, welche beide auf den Boden des Spektrometergehäuses montiert sind, zu entgehen. Somit definiert die Drehachse des Drehtisches exakt die Drehachse der Detektoreinheit. Zur Überlagerung der Drehachsen von Detektoreinheit und Probenpositioniereinheit wur-

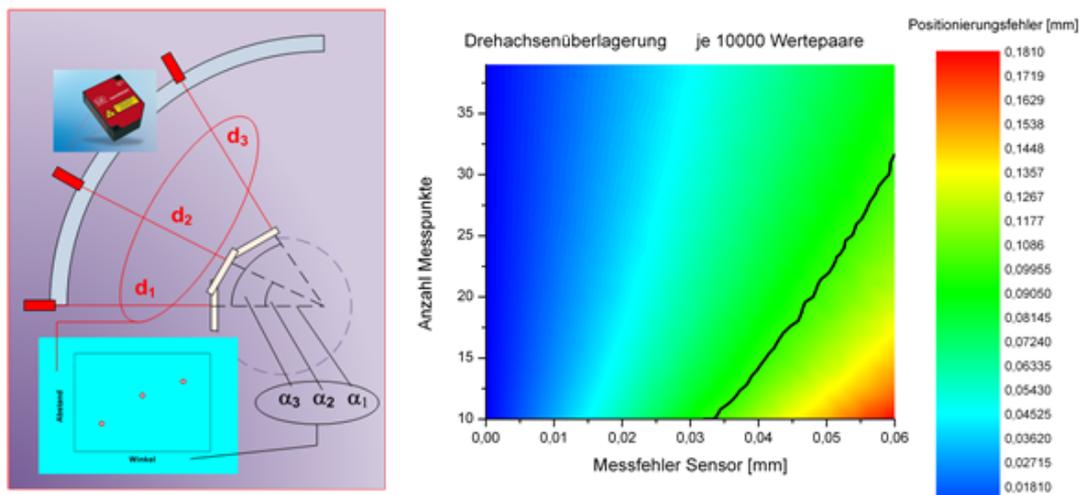


Abbildung 2.7: Prinzip der Drehachsenüberlagerung mittels der Lasertriangulation (links) und Parameterfeld-Studie zur Positioniergenauigkeit des entwickelten Algorithmus (rechts).

de ein Algorithmus auf der Grundlage der Lasertriangulation entwickelt. Das Prinzip des

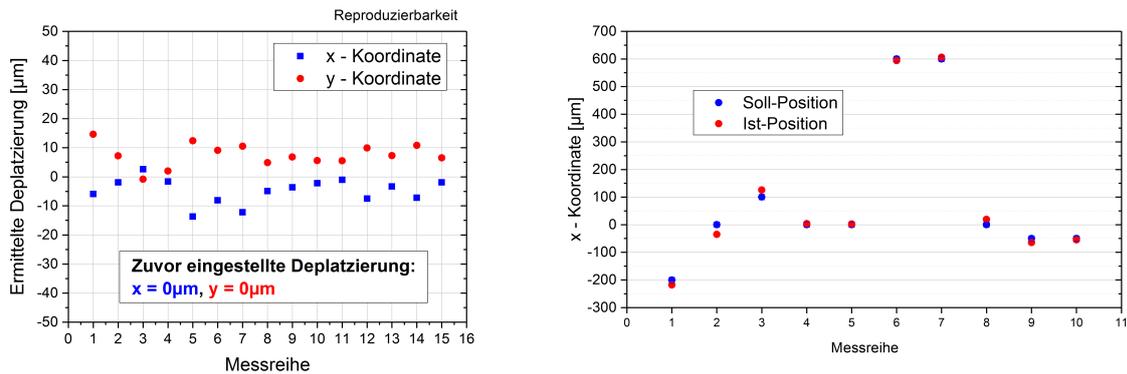


Abbildung 2.8: Bestimmung von Präzision und Relativgenauigkeit des Algorithmus zur Überlagerung der Drehachsen von Spektrographen und Probenhalter.

Verfahrens ist auf der linken Seite der Abb. 2.7 gezeigt. Ein Abstandssensor wird an die Detektoreinheit montiert und zum Probenhalter ausgerichtet. In den Probenhalter wird eine diffus reflektierende Testfläche eingesetzt, und deren Oberfläche senkrecht zum Sensor ausgerichtet. In mehreren Einzelschritten werden Testfläche und Detektoreinheit um den gleichen Winkel gedreht und für jeden Drehwinkel der Abstand von Sensor und Testfläche ermittelt. Aus dem funktionalen Zusammenhang von Abstand und Drehwinkel kann mittels der Methode der kleinsten Quadrate analytisch die Fehlplatzierung der Drehachsen, ausgedrückt in zweidimensionalen kartesischen Koordinaten, extrahiert werden. Die Genauigkeit der Methode ist eng verknüpft mit der Präzision des Triangulationssensors und diese wiederum mit der Beschaffenheit der Testfläche. Als eine geeignete Kombination wurde ein Sensor der Firma Micro-Epsilon Messtechnik und die unpolierte Rückseite eines Siliziumwafers identifiziert. Diese Kombination erlaubt eine Abstandsmessung mit einer Präzision von etwa $30\ \mu\text{m}$. Das rechtsseitige Diagramm der Abbildung 16 zeigt eine Simulation zur Positioniergenauigkeit in Abhängigkeit des Messfehlers des Sensorsystems und der Anzahl der Einzelschritte. Linksseitig der schwarzen Markierung liegt der Bereich, in dem der Positionierungsfehler weniger als $100\ \mu\text{m}$ beträgt. Aus der numerischen Studie geht hervor, dass unter Berücksichtigung des Messfehlers vom Sensor, prinzipiell zehn Einzelschritte völlig ausreichend sind, um die Drehachsen mit einer Genauigkeit von $100\ \mu\text{m}$ zu überlagern. Bei der experimentellen Verifizierung der erwarteten Positioniergenauigkeit wurde zum einen durch mehrfache Messung die Präzision des Algorithmus ermittelt und zum anderen mithilfe der skalierten Mikrometerschrauben des Kreuztisches des Probenhalters die Relativgenauigkeit bestimmt. Ein Auszug aus der Qualifizierung ist in Abb. 2.8 dargestellt. Für 30 Einzelschritte wurde eine Präzision von besser als $30\ \mu\text{m}$ ermittelt (linksseitiges Diagramm). Die relative Bestimmung der Drehachsenlage lieferte eine maximale Abweichung von etwa $60\ \mu\text{m}$ bei insgesamt 30 Einzelschritten und stimmt

somit sehr gut mit dem Wert von $50\ \mu\text{m}$ aus der numerischen Feldstudie überein.

2.3 Verwendete Strahlungsquellen

Für die Arbeiten standen zwei verschiedene kompakte Systeme auf Labormaßstab zur Strahlungserzeugung zur Verfügung. Einerseits eine auf den EUV-Bereich adaptierte Version einer Röntgenröhre [40], welche mittels Elektronenbeschuss eines Targetmaterials infolge der entstehenden Bremsstrahlung und materialspezifischer Resonanzen EUV-Strahlung erzeugt. Andererseits wurde vor allem zur Erzeugung spektral breitbandiger Strahlung eine laserplasmabasierte Quelle verwendet [45,46]. Aufgrund der hohen Intensitäten des fokussierten Laserstrahls auf der Oberfläche des Targetmaterials entsteht hierbei ein Plasma, dessen Emissionsspektrum in Abhängigkeit von der Temperatur näherungsweise dem eines Schwarzkörperstrahlers entspricht. Die Eigenschaften beider Systeme werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben, um ihre Eignung als Strahlungsquelle für das EUV-Spektrometer darzustellen.

2.3.1 Phoenix EUV-Röhre

Die Phoenix EUV-Röhre bot den maßgeblichen Vorteil einfach austauschbarer Targetmaterialien zur Strahlungserzeugung in den unterschiedlichsten Teilbereichen des XUV/EUV. Auf das Basismaterial Molybdän wurden dünne Schichten verschiedener Metalle und Dielektrika aufgebracht. Wie im Abschnitt 2.4 noch gezeigt wird, konnte mithilfe dieser materialspezifischen Emissionscharakteristika eine einfache Methode zur spektralen Kalibration des Messsystems verifiziert werden. Abb. 2.9 zeigt einige dieser charakteristischen Spektren. Es sei an dieser Stelle betont, dass es sich dabei nicht um Emissionsspektren handelt, da keinerlei Ordnungsfiler verwendet wurden. Dennoch ist die Tendenz erkennbar, dass die schweren Elemente Tantal und Gold generell zu breitbandige Emissionsspektren besitzen, wohingegen leichtere Materialien wie Aluminium und Silizium in spektral schmalere Intervallen emittieren. Die Aufnahmen wurden bei vergleichbaren Parametern der EUV-Röhre aufgenommen. Aufgrund der geringen Intensität der erzeugten Strahlung war jeweils eine Belichtungszeit von ca. 10 Minuten erforderlich. Vorgreifend auf den kommenden Abschnitt, stellte sich heraus dass unter Verwendung der laserplasmabasierten Strahlungsquelle deutlich kürzere Belichtungszeiten erforderlich sind. Dennoch macht Abb. 2.9 deutlich, dass die einfache Adaption des Targetmaterials in der Phoenix EUV-Röhre ein leistungsfähiges Instrument für die detaillierte Betrachtung der Wellenlängengenauigkeit des Spektralphotometers ist. Insbesondere die deutlichen schmalbandigen Emissionslinien von Molybdän eignen sich hervorragend für eine Kalibration des Instruments, oder umgekehrt für die Verifizierung der Kalibration. Der Abgleich der in Abb.

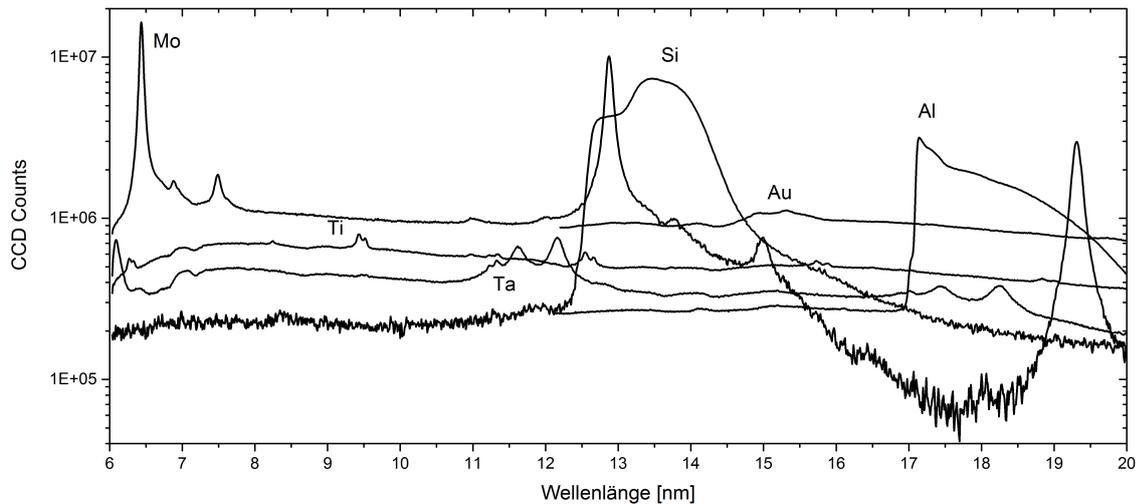


Abbildung 2.9: *Typische Kennlinien elektroneninduzierter Emission für ausgewählte Metalle. Zur besseren Identifizierung der materialspezifischen Charakteristika wurde kein Ordnungsfilter verwendet.*

2.9 gezeigten Messergebnisse mit Literaturdaten erfolgt detailliert in Abschnitt 2.4.

2.3.2 Gold-LPP-Quelle bei Anregung mit Pikosekundenpulsen

Bei der Erzeugung von extrem ultravioletter Strahlung anhand eines laserproduzierten Plasmas auf Basis eines Festkörpertargets ist die Intensität der Pumpstrahlung am Ort der Plasmaerzeugung maßgeblich für die Charakteristik der erzeugten Strahlung. Das emittierte Spektrum weist unter Annahme eines Schwarzkörperstrahlers nach dem Planckschen Strahlungsgesetz einen rapiden Abfall der Intensität zu kürzeren Wellenlängen auf. Die spektrale Lage dieser Abbruchkante verschiebt sich bei höheren Intensitäten der Pumpstrahlung weiter in den kurzwelligen Spektralbereich. Um hinreichend hohe Strahlungsleistungen im Bereich weicher Röntgenstrahlung zu erzielen, sind hohe Pulsspitzenleistungen notwendig. Diese wurden insbesondere für den XUV-Bereich mittels eines Pikosekundenlasers mit einer Pulsdauer von 74 ps und einer Pulsenergie von bis 80 mJ bei einer Wellenlänge von 1064 nm realisiert. Dadurch wurden Pulsspitzenleistungen von mehreren 10^{14} W/cm² auf der Targetoberfläche erreicht. Eine sehr ausführliche Untersuchung zum Vergleich von Nanosekunden- und Pikosekunden-Lasersystemen zur Erzeugung extrem ultravioletter Strahlung findet sich beispielsweise in [47]. Goldbeschichtete Edelstahlzylinder werden als Targetmaterial verwendet. Unter Verwendung des Pikosekunden-Lasersystems wurde die Langzeitstabilität der Strahlungsquelle untersucht. Auf der linken Seite der Abb. 2.10 ist der zeitliche Intensitätsverlauf der LPP-Quelle dargestellt. Integriert wurde über den Spektralbereich

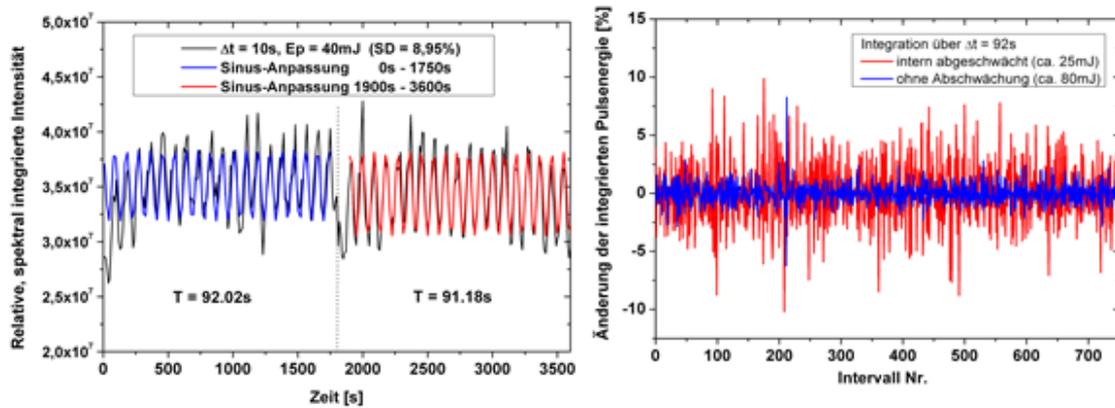


Abbildung 2.10: Zeitlicher Verlauf der relativen Intensität am Detektor, integriert über einen Spektralbereich von 9 nm bis 17 nm (links). Langzeitverhalten des Pumplasers (rechts).

9 nm-17 nm, mit 10s Belichtungszeit je Messpunkt. Der Verlauf zeigt sehr eindeutig eine Periodizität von etwa 92s. Dieses Zeitintervall entspricht exakt der Umlaufdauer des Gold-Targets auf der Spiralbahn. Die Drehung des Goldzylinders erfolgt nicht exakt entlang ihrer Symmetrieachse, so dass eine periodische Schwankung mit einer Amplitude von etwa 9% zu beobachten ist. Eine derartige Schwankung ist angesichts einer fehlenden Detektion der Puls-zu-Puls-Intensität der Strahlungsquelle prinzipiell problematisch. Eine Beherrschung der Problematik konnte jedoch mit der Anpassung der Belichtungszeit erfolgen. Sie wurde jeweils in ganzzahligen Vielfachen von 92s gewählt, so dass jeweils über ganze Target-Umdrehungen integriert wurde. Die Schwankungen in der Intensität über diese sehr klare Periode hinaus sind auf Schwankungen in der Pulsenergie und der Strahlagestabilität des Pumplasersystems, sowie auf geringfügige Unregelmäßigkeiten auf der Targetoberfläche zurückzuführen. Auf der rechten Seite der Abb.2.10 ist das Langzeitverhalten des Pumplasers gezeigt. Es wurde bei realen

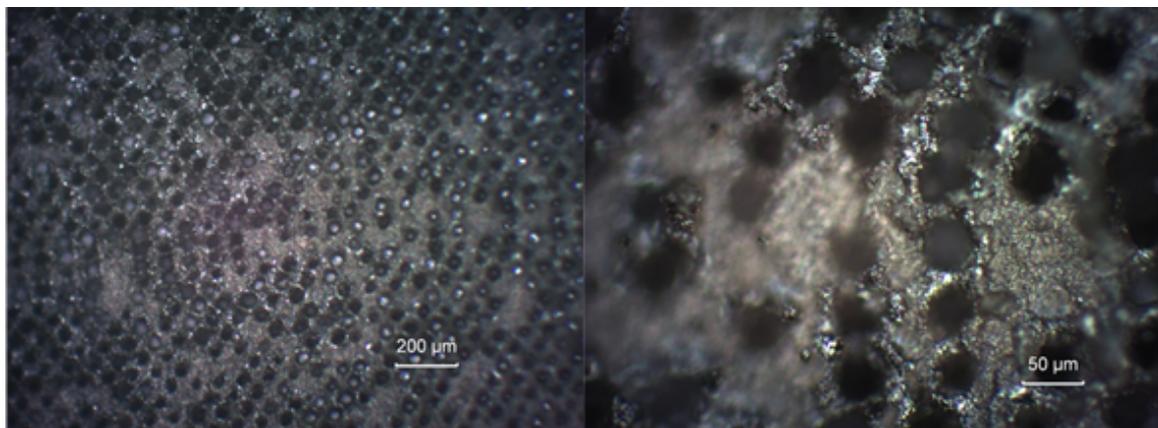


Abbildung 2.11: Topografie der Target-Oberfläche nach Bestrahlung, 80 mJ, 74 ps, 1064 nm.

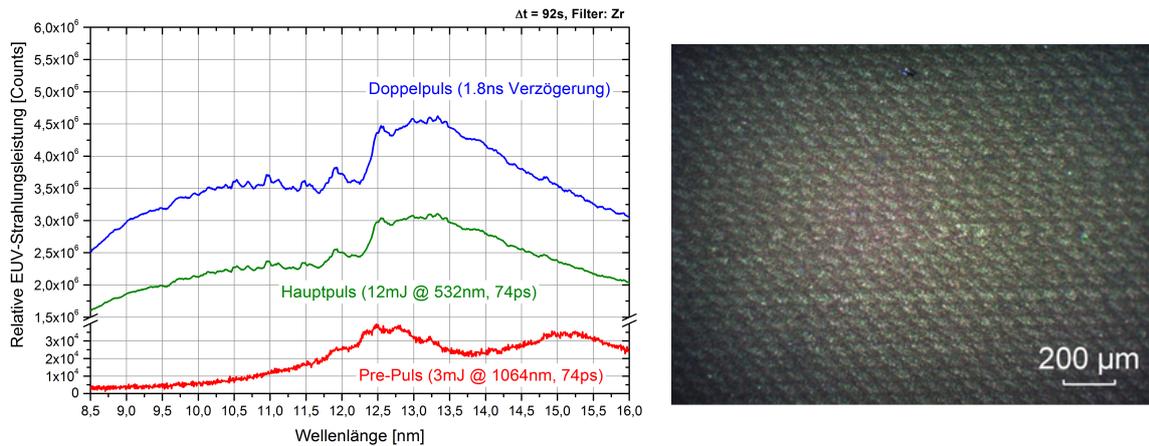


Abbildung 2.12: Steigerung der Strahlungsemission mittels Doppelpuls-Methode (links), und Topografie der dadurch veränderten Target-Oberfläche (rechts).

Messbedingungen aufgezeichnet. Die Energien von jeweils 1840 Einzelpulsen (entspricht 92s bei 20 Hz) wurden addiert und jeweils mit der vorherigen Messperiode von 92s verglichen. Die prozentualen Abweichungen machen deutlich, dass der Laser bei Betrieb mit interner Abschwächung eine Schwankung von Messung zu Messung von etwa 5% aufweisen kann. Ohne interne Abschwächung ist diese Schwankung deutlich auf etwa 2% reduziert.

Die Oberfläche des Targets wurde zur Bestimmung des Strahldurchmessers an der Oberfläche mittels Mikroskopie untersucht. Die unter Verwendung des Pikosekunden-Lasersystems mit einer Pulsenergie von etwa 80 mJ bei einer Wellenlänge von 1064 nm entstehende Struktur auf der Oberfläche ist in Abb. 2.11 dargestellt. Infolge des Bestrahlungsmusters zeigt sich eine Wabenstruktur, anhand derer sich der Strahldurchmesser auf etwa 40 µm abschätzen lässt. Überraschend ist jedoch die abgeschätzte Ablationstiefe. Diese liegt in einem Bereich zwischen 30 µm bis etwa 80 µm. Vor allem zu Bestrahlungsbeginn beträgt sie zwischen 60 µm und 80 µm, und nimmt mit der Dauer der Bestrahlung im Mittel ab. Dieses kann mit der Degradation der Debris-Schirmung erklärt werden. Sie besteht aus einem kommerziellen Objektträger, wie er für die Mikroskopie verwendet wird, und soll verhindern, dass sich das Debris auf dem optischen Durchgang der Quelle niederschlägt und so ein aufwendiger Austausch notwendig wird. Die Objektträger sind hingegen sehr preisgünstig und sehr einfach austauschbar. Der Materialabtrag vom Target ist deutlich zu groß. Dies wird auch anhand des Debris-Schutzes deutlich, welcher mit einer silbrigen Schicht bedeckt wird, was auf das Grundmaterial des Targets, nämlich Edelstahl hindeutet. Dieser starke Abtrag führt zu einer schnellen Degradation des Debris-Schutzes und erforderte einen Austausch nach bereits wenigen Stunden. Daher wurde ein modifiziertes Konzept zur Plasmaerzeugung getestet. Es

basiert auf der Generierung mittels zwei unmittelbar aufeinander folgender Laserpulse (s. z.B. [48, 49]). Der erste Puls besitzt gerade noch hinreichend genug Energie, um auf der Oberfläche ein Plasma zu erzeugen. Der nachfolgende zweite Puls mit deutlich höherer Energie dient dazu, dieses erzeugte Plasma weiter zu heizen. Da der zweite Laserpuls nahezu vollständig vom Plasma absorbiert wird, erfolgt kein weiterer Materialabtrag, und das Plasma kann deutlich besser geheizt werden, um Strahlung im kurzwelligen Spektralbereich zu erzeugen. Aufgrund der höheren Absorption der Laserstrahlung im Plasma für kürzere Wellenlängen [50], wurde der zweite Laserpuls frequenzverdoppelt. Dieses Konzept lieferte in zweierlei Hinsicht hervorragende Resultate. Einerseits konnte unter Verwendung von deutlich weniger Pulsenergie eine vergleichbare Menge Strahlung im XUV-Spektralbereich generiert werden. Es konnte eine Steigerung der Konversions-effizienz von etwa 50% (s. linke Seite von Abb. 2.12) beobachtet werden. Andererseits erfolgte dadurch auf der Targetoberfläche ein wesentlich geringerer Materialabtrag. Dies wird auf der rechten Seite in Abb. 2.12 deutlich, in der keinerlei Wabenstruktur mehr zu erkennen ist, so dass die Vermutung nahe liegt, dass lediglich ein sehr geringer Abtrag von der Oberfläche erfolgt. In Abb. 2.12 ist das breitbandige Emissionsspektrum der Gold-LPP-Quelle zu erkennen. Es ist ähnlich dem Spektrum in Abb. 2.9 aufgenommen mittels Phoenix EUV-Röhre, jedoch mit einer deutlich kürzeren Belichtungszeit von 92 Sekunden anstatt 720 Sekunden. Die Gold-LPP-Quelle wird daher standardmäßig als breitbandige Strahlungsquelle für Messungen an Probensätzen verwendet. Die Phoenix EUV-Quelle diente maßgeblich als System zur initialen Verifizierung des Kalibrationsalgorithmus für das Spektrometer.

2.3.3 Weiterentwicklung der Gold-LPP-Quelle

Das erzeugte Plasma der vorhandenen Gold-LPP Quelle liefert in Kombination mit der Strahlführung und -aufbereitung ausreichend Strahlung im Spektralbereich zwischen 5 nm bis 20 nm um Belichtungszeiten von einigen Sekunden realisieren zu können, selbst bei Anregung mit Laserpulsen von einigen Nanosekunden Dauer. Vielmehr muss sogar die Pulsenergie verringert werden, um während der Dauer einer Rotation des Targetzylinders nicht die Kamera zu übersteuern. Durch Kompensation der Positionsschwankung des Plasmas können die vergleichsweise kostspieligen goldbeschichteten Targetzylinder aufgrund der verkürzten Belichtungszeiten deutlich länger verwendet werden. Die Positionsschwankung des Plasmas infolge der nicht zentrierten Rotation des Targets wurde im vorhandenen Konzept bereits teilweise kompensiert. Dies erfolgt anhand einer einseitig erzwungenen Position der Oberfläche des Targets, welches aufgrund seines Eigengewichts gegen eine fest gelagerte Edelstahlkugel gedrückt wird. Der Berührungspunkt von Edel-

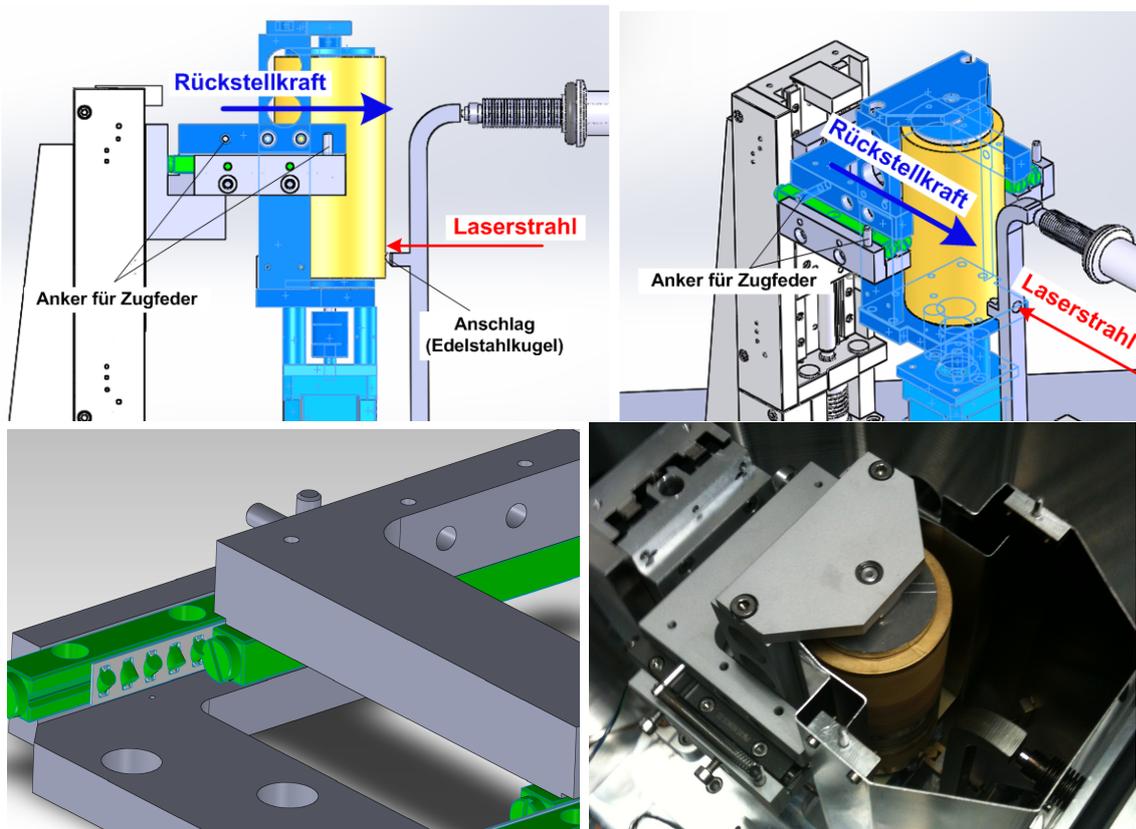


Abbildung 2.13: Überarbeitetes Konzept der Rückhalte- und Zielmechanik des Goldzylinders (oben links und rechts). Das Lineargleitlager (unten links) besitzt einen sehr geringen Reibungswiderstand bei zugleich sehr hoher Steifigkeit aufgrund der nahezu spielfreien Lagerung. Umgesetzte überarbeitete Mechanik in einem neuen Konzept der EUV-Quelle (Foto unten rechts).

stahlkugel und Targetoberfläche liegt sehr nah am Plasma, typischerweise in einer Entfernung zwischen zwei bis vier Millimetern. Im Zuge einer Weiterentwicklung der Mechanik zur spiralförmigen Bewegung des zylindrischen Targets konnte eine deutliche Steigerung der Wirtschaftlichkeit und Zuverlässigkeit erzielt werden. Abb. 2.13 zeigt das Prinzip der verbesserten Mechanik. Anstatt das Eigengewicht von Linearachse und Targetzylinder auszunutzen, wurden zwei sehr reibungsarme und zugleich nahezu spielfreie Lineargleitlager für die Bewegung des Targets entlang der Richtung der Rückstellkraft verwendet. Die Rückstellkraft kann anhand der Wahl zweier geeigneter Federn so ausbalanciert werden, dass die bestrahlte Oberfläche des Targets stets auf gleicher Position bleibt, ohne dass infolge einer zu großen Rückstellkraft ein Abrieb der Oberfläche oder gar eine Beeinträchtigung der Rotationsbewegung stattfindet. Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit der Strahlungsquelle genügt es, das Emissionsverhalten über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten zu betrachten. Innerhalb dieser Zeit ist es möglich, sowohl Referenzmessung (Kalibration der Ordinate) als auch Probenmessung inklusive Proben- und Detektorbe-

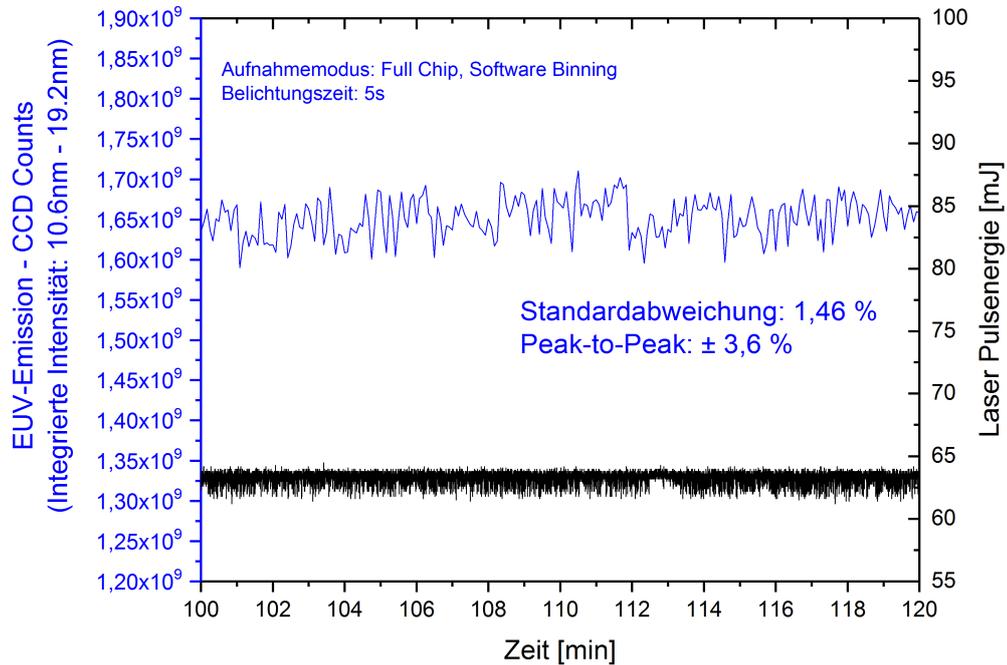


Abbildung 2.14: Kurzzeitstabilität der EUV-Emission mit der überarbeiteten Rückhalte-
mechanik unter Anregung bei 1064 nm mit einer Wiederholrate von 15 Hz mit einem Nanosekunden
Lasersystem. Die Belichtungszeit betrug 5 s.

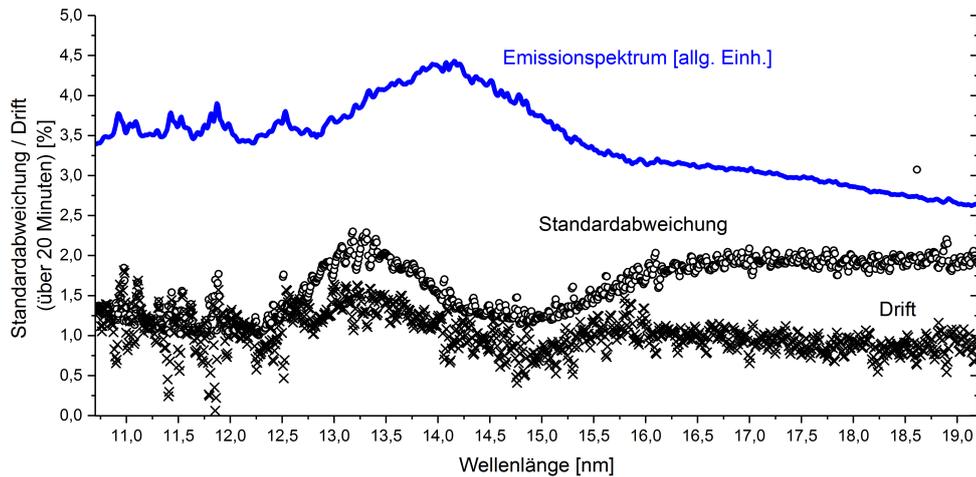


Abbildung 2.15: Spektrale Schwankungen der EUV-Emission mit der überarbeiteten Rückhalte-
mechanik mit einer Belichtungszeit von jeweils 5 s. Die mittlere zeitliche Drift der Intensität
bei der jeweiligen Wellenlänge wurde mittels einer Linearanpassung an die Messdaten bestimmt.

wegungen mehrfach durchzuführen. Der Vergleich von Abb. 2.10 aus Abschnitt 2.3.2 und Abb. 2.14 verdeutlicht die erzielte Verbesserung der Plasmastabilisierung durch die neue Rückhalte mechanik. In letzterer ist keine periodische Schwankung der relativen integrierten Intensität am Detektor im spektralen Intervall zwischen 10,6 nm und 19,2 nm mit der Rotationsperiode erkennbar. Die Standardabweichung der Intensitätsschwankungen vom Mittelwert beträgt 1,5 %, mit maximalen Abweichungen von weniger als ± 4 %. Dies sind bereits gute Voraussetzungen für den Einsatz der überarbeiteten Strahlungsquelle für photometrische Anwendungen. Um die Zuverlässigkeit abschließend bewerten zu können, müssen zudem noch die spektralen Schwankungen der Emission im Detail betrachtet werden. Abb. 2.15 zeigt die spektral aufgelöste Variationen der Strahlungsintensität über einen Zeitraum von 20 Minuten. Die spektralen Variationen schwanken um den in Abb. 2.14 errechneten Wert des integralen Spektrums. Es ist eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit dieser Variation zu beobachten, welche im Bereich um 13,2 nm und im Intervall 17 nm - 19 nm am größten ist, und bei etwa zwei Prozent liegt. Die mittlere zeitliche Drift von etwa einem Prozent, bestimmt mittels einer Linearanpassung an die Messdaten bei der jeweiligen Wellenlänge, ist weitestgehend wellenlängenunabhängig. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich das Emissionsspektrum über längere Zeiträume qualitativ nicht ändert, wodurch bei geeigneter Wahl der Belichtungszeit mittels einer integralen Referenzierung, beispielsweise einer Photodiode, eine deutliche Verbesserung der Messgenauigkeit erzielt werden kann.

Abb. 2.16 zeigt für ausgewählte Wellenlängen die Schwankung in der Intensität mit der verwendeten Pulsanzahl. Durch Belichtung über etwa 500 Pulse (bei 15 Hz entspricht dies in etwa einer halben Minute) lässt sich die Schwankung bei allen betrachteten Wellenlängen um den Faktor von etwa zwei reduzieren. Im Langzeitverhalten ist eine Abhängigkeit der Intensität der EUV-Emission von der Pulsenergie des hier verwendeten Nanosekundenlasers bei einer Wellenlänge von 1064 nm zu beobachten.

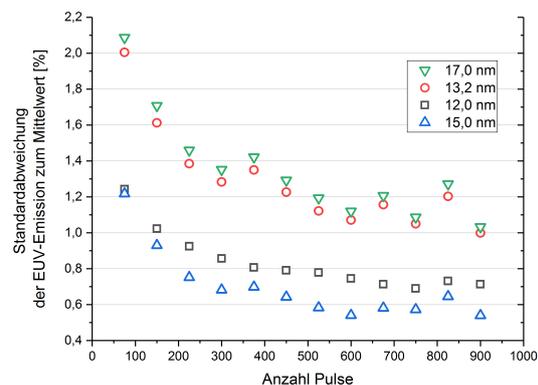


Abbildung 2.16: *Abhängigkeit der spektralen Schwankung von der Integrationszeit.*

Im linksseitigen Diagramm der Abb. 2.17 ist ein typischer zeitlicher Verlauf der Pulsenergie und der EUV-Emission gezeigt. Ebenso wie die Pulsenergie des Lasers, erreicht die EUV-Emission ihr Maximum nach ca. 50 Minuten. Über weitere vier Stunden Betriebszeit hinweg sinkt dann aber die Intensität trotz gleichbleibender Pulsenergie des Anregungslasers. Dies kann auf die Degradation der Debris-Schirmung zurück geführt

werden. In der rechten Grafik der Abb. 2.17 ist die spektrale Transmission einer Debris-Schirmung vor Benutzung und nach 5 Stunden Betrieb in der EUV-Quelle dargestellt. Der Abfall in der Transmission bei der Anregungswellenlänge von 1064 nm um etwa 10 % relativ korreliert sehr gut mit einem Abfall der EUV-Intensität um etwa 8 % nach 5 Stunden. Dieser nahezu lineare Zusammenhang zwischen Pulsenergie und EUV-Intensität wird auf der rechten Seite der Abb. 2.18 untermauert, in der die integrierte EUV-Intensität am Detektor über einen Spektralbereich von 10,6 nm bis 19,2 nm in Abhängigkeit der verwendeten Pulsenergie dargestellt ist. In der linken Grafik der Abb. 2.18 ist ebenfalls eine Verschiebung der lokalen Maxima der Spektren in den kurzwelligen Spektralbereich erkennbar, welche aufgrund des Wienschen Verschiebungsgesetzes infolge der erhöhten Plasmatemperatur zu erwarten ist. Das Transmissionsspektrum der Debris-Schirmung aus Abb. 2.17 liefert zudem eine weitere wichtige Information zu den Betriebsparametern der Quelle. Gold absorbiert im moderaten Intensitätsregime rund 15-25 mal mehr Strahlung bei 532 nm als bei 1064 nm [51–53]. Demnach ist eine Anregungswellenlänge von 532 nm gegenüber 1064 nm nicht nur für das Heizen des Plasmas sondern auch bei seiner Initiierung von Vorteil. Diesem Vorteil muss nun aber die im Betrieb deutlich geringere Transmission der Debris-Schirmung entgegengehalten werden, welche bei 532 nm nur etwa 60 % der bei 1064 nm beträgt. Berücksichtigt man nun noch die Effizienz der Konversion der Fundamentalen in die zweite Harmonische, die typischerweise bei 50 % liegt, so kann davon ausgegangen werden, dass im Vergleich zu einer Anregung mit 1064 nm nur rund 25 % - 30 % der Pulsenergie bei 532 nm für die Strahlungserzeugung zur Verfügung steht.

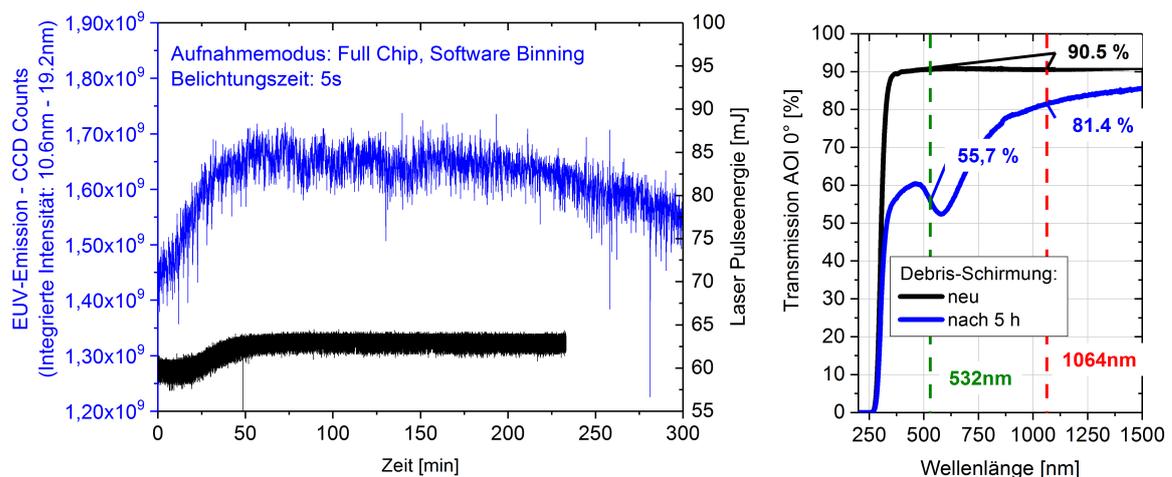


Abbildung 2.17: *Typisches Langzeitverhalten der integrierten Intensität der EUV-Emission und der Pulsenergie des Anregungslasers bei 1064 nm (links). Spektrale Transmission der Debris-Schirmung im Neuzustand und nach 5 Stunden Gebrauch in der EUV-Quelle (rechts).*

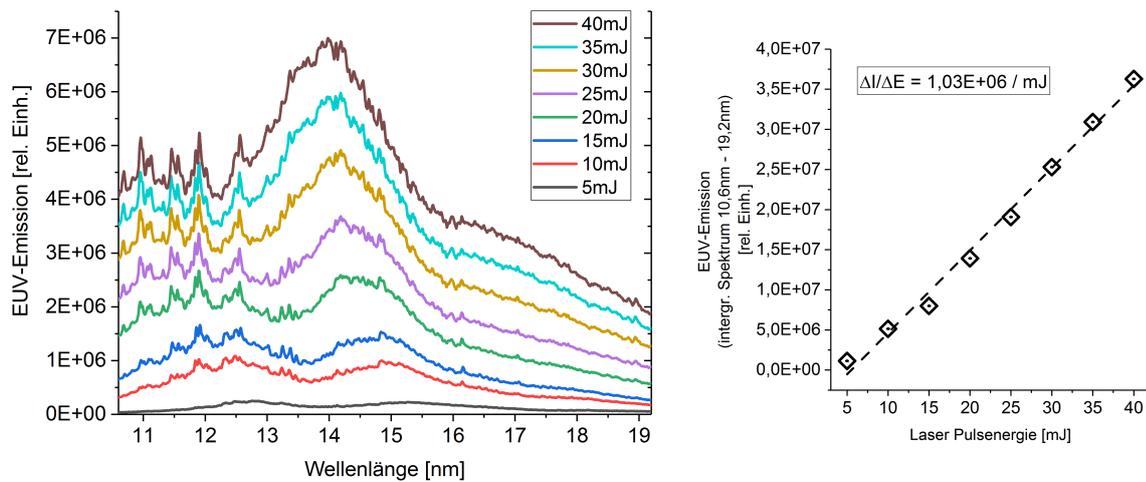


Abbildung 2.18: EUV-Referenzspektren der Strahlungsquelle bei Anregung mit einer Laserwellenlänge von 1064 nm bei 7 ns Impulsdauer. Das tatsächliche Emissionsspektrum ist aufgrund mehrfacher Reflexionen in der Strahlführung und durch die Gittereffizienz modifiziert. Die Integrationszeit bei 5 mJ bis inklusive 25 mJ betrug 10 Sekunden, bei 30 mJ bis 40 mJ wurde eine Belichtungszeit von 5 Sekunden gewählt, um eine Übersteuerung der Kamera zu vermeiden. Die ermittelten Spektren bei diesen Pulsenergien wurden auf eine Belichtungszeit von 10 Sekunden linear hochskaliert.

Untersuchungen von beispielsweise Spitzer et al [54] deuten darauf hin, dass die Steigerung der Konversionseffizienz bei der Erzeugung von EUV-Strahlung bei 13 nm infolge der kürzeren Anregungswellenlänge diese Diskrepanz nicht ausgleichen kann. Somit ist unter Berücksichtigung des verwendeten Targetmaterials und der verwendeten Impulsdauer des Lasers im Nanosekundenbereich die Fundamentale für die Erzeugung von EUV-Strahlung am effizientesten.

2.4 Qualifizierung des Messsystems

Nach der nunmehr ausführlichen Beschreibung der wesentlichen Komponenten des Messsystems soll in den folgenden Abschnitten ein Gefühl für die Genauigkeit, mit der das Gerät messen kann, vermittelt werden. Zum einen werden die mit der Phoenix EUV-Röhre erhaltenen Spektren aus Abb. 2.9 zwecks spektraler Kalibration detaillierter analysiert. Zum anderen werden die Messergebnisse an Referenzproben mit Daten von der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt (PTB) verglichen, um Aussagen über die Absolutgenauigkeit der Messungen zu erhalten.

2.4.1 Spektrale Kalibration

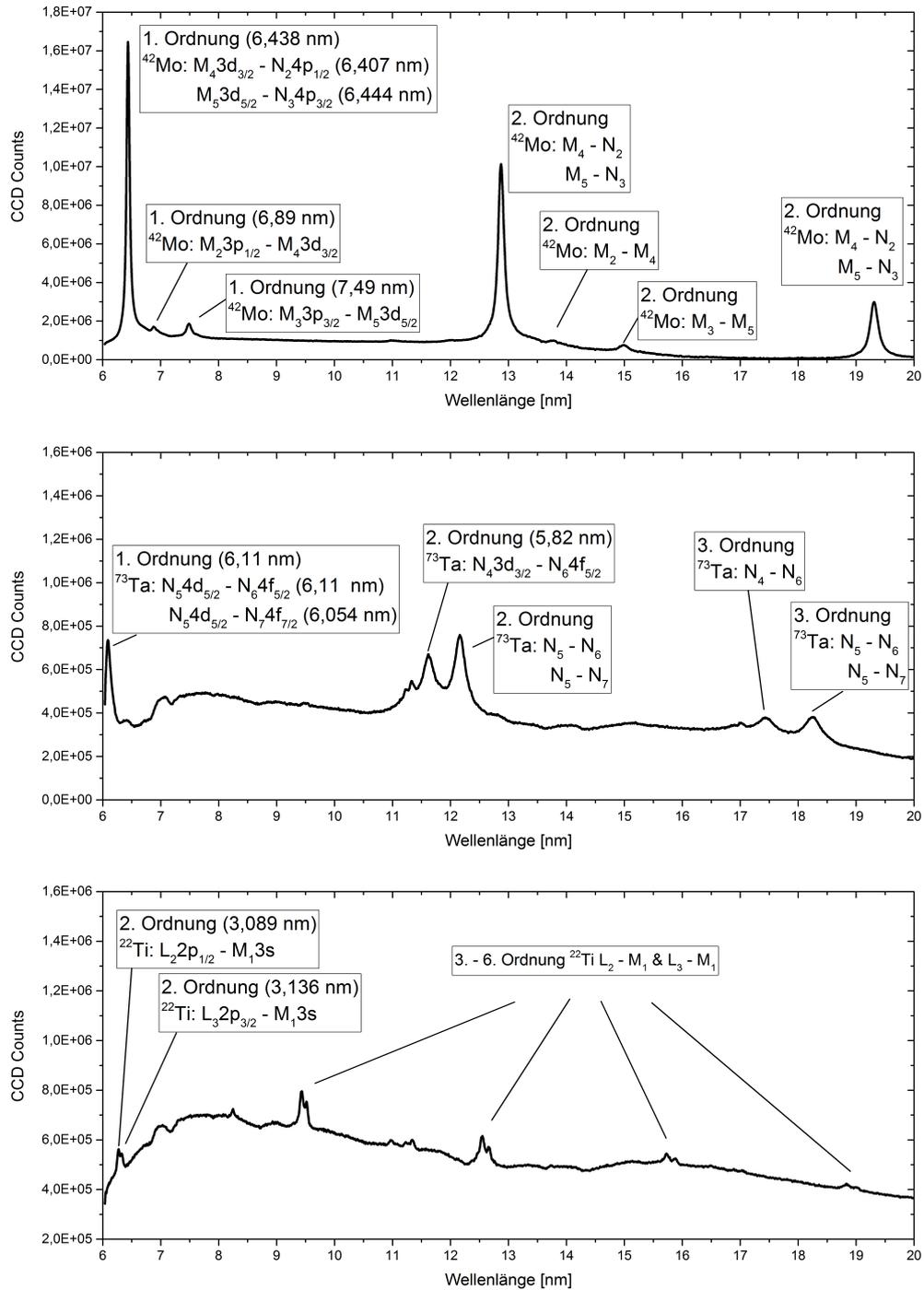


Abbildung 2.19: Charakteristische Spektren von Molybdän (oben), Tantal (mitte) und Titan (unten) erhalten durch elektroneninduzierte Emission. Die zugeordneten einfachen elektronischen Übergänge der Reinformen sind [55] entnommen. Die überlagerten Linien von Mo ($M_4 - N_2, M_5 - N_3$) und Ta ($N_5 - N_6, N_5 - N_7$) sind aus den Bindungsenergien von [56] errechnet.

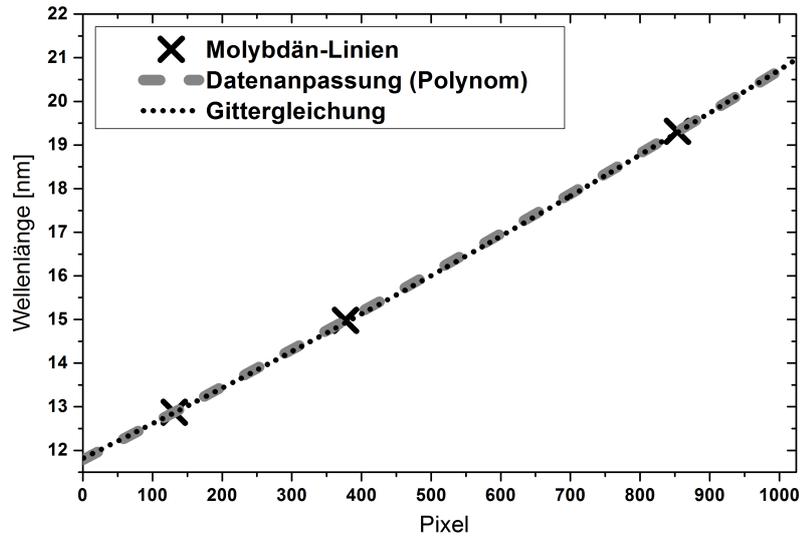


Abbildung 2.20: Kalibration des Spektrographen mittels der Emissionslinien von Molybdän [55] und der in Gl.(2.2) verwendeten Gittergleichung.

Zur Kalibration eines Spektrophotometers bieten sich stets vorzugsweise wohldefinierte schmalbandige Emissions- oder Absorptionslinien an. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich aus Abb. 2.9 die Elemente Molybdän, Tantal und Titan als potentiell geeignete Kandidaten für die spektrale Kalibration des Spektrographen extrahieren. Die einzelnen Spektren, wiederum sei betont, dass es sich in Ermangelung geeigneter Ordnungsfiler nicht um Emissionsspektren handelt, sind unter Angabe der elektronischen Übergänge der jeweiligen reinen Elemente in Abb. 2.19 dargestellt. Wie bereits zuvor erwähnt wurde, wurden die Spektren unter sehr ähnlichen Bedingungen mit vergleichbaren Parametern der Phoenix EUV-Röhre aufgenommen. Auffällig ist, dass die Intensität der Emissionslinien von Molybdän in etwa eine Größenordnung über den Charakteristika von Tantal und Titan liegt. Darüber hinaus ist ein sehr starker Kontrast erkennbar, zwischen Emissionslinien und dem Rest des aufgenommenem Spektralbereichs. Für eine präzise Wellenlängenkalibration des Spektrographen wurden daher die Emissionslinien und höhere Ordnungen von Molybdän ausgewählt, welche in [55] gut dokumentiert sind. Mittels eines Polynoms kann mit den bekannten Werten nun den Pixeln der CCD-Kamera die entsprechende Wellenlänge zugeordnet werden. Dies geschieht mittels der Gittergleichung

$$m\lambda = g \cdot (\sin\alpha - \sin\beta), \quad (2.1)$$

mit der Gitterkonstanten g , dem Beugungswinkel (Glanzwinkel) β , und der unter dem Glanzwinkel α eingestrahlteten Wellenlänge λ , welche in der Beugungsordnung m beobachtet werden kann. Aus dem Arbeitsabstand r' (der Brennebene) des Flat-Field-Gitters

kann somit bis auf einen konstanten Wert x_0 , der eine relative Position einer Leinwand zur Gitterebene darstellt, die Position x auf dieser Leinwand durch Einsetzen von $x = r' \tan \beta$ in (2.1) berechnet werden mittels

$$x(\lambda) = r' \cdot \tan \left[\arcsin \left(\alpha - \frac{m\lambda}{g} \right) \right] - x_0. \quad (2.2)$$

Das bedeutet, dass es bei Kenntnis lediglich einer Wellenlänge in einem beliebigen Spektrum daher möglich sein sollte, eine vollständige spektrale Kalibration vorzunehmen. Der Vergleich zwischen der rein experimentellen Kalibration mit den Emissionslinien von Molybdän und der semi-experimentellen Kalibration mittels Gittergleichung und der 1. Ordnung der Hauptlinie von Molybdän bei 6,438 nm ist in Abb. 2.20 am Beispiel des Spektralbereichs von ca. 12 nm bis 20 nm gezeigt. Die Parameter hier für die Gittergleichung sind $g = 1200 \text{ mm}^{-1}$, $\alpha = 3^\circ$ und ein Arbeitsabstand von 235,3 mm. Gl.(2.2) liefert ein außerordentlich wichtiges Ergebnis: Es ist infolge gut definierter Parameter des Gitters und einer hinreichend guten Justage des Gesamtsystems völlig ausreichend, lediglich eine Wellenlänge im gesamten Spektrum zu kennen, um eine Kalibration des gesamten Spektralbereichs vornehmen zu können. Dieser Umstand eröffnet eine enorme Flexibilität und damit eine deutliche Vereinfachung der spektralen Kalibration des Systems. Um die Effizienz der semi-experimentellen Kalibration deutlich zu machen, sind die

Übergang	$\lambda_{Exp}[\text{nm}]$	$\lambda_{Ref}[\text{nm}]$ [55]	$\lambda_{Exp} - \lambda_{Ref}[\text{nm}]$
Ta: O ¹ N ₅ 4d _{5/2} - N ₆ 4f _{5/2}	6,09	6,11 ± 0,02	- 0,02
Ta: O ¹ N ₅ 4d _{5/2} - N ₇ 4f _{7/2}			
Ta: O ² N ₄ 3d _{3/2} - N ₆ 4f _{5/2}	11,62	11,64 ± 0,02	- 0,02
Ta: O ² N ₅ 4d _{5/2} - N ₆ 4f _{5/2}	12,17	12,22 ± 0,04	- 0,05
Ta: O ² N ₅ 4d _{5/2} - N ₇ 4f _{7/2}			
Ta: O ³ N ₄ 3d _{3/2} - N ₆ 4f _{5/2}	17,43	17,46 ± 0,03	- 0,03
Ta: O ³ N ₅ 4d _{5/2} - N ₆ 4f _{5/2}	18,25	18,33 ± 0,06	- 0,08
Ta: O ³ N ₅ 4d _{5/2} - N ₇ 4f _{7/2}			
Ti: O ² L ₂ 2p _{1/2} - M ₁ 3s	6,28	6,18 ± 0,006	+ 0,10
Ti: O ² L ₃ 2p _{3/2} - M ₁ 3s	6,32	6,28 ± 0,004	+ 0,04
Ti: O ³ L ₂ 2p _{1/2} - M ₁ 3s	9,43	9,27 ± 0,009	+ 0,16
Ti: O ³ L ₃ 2p _{3/2} - M ₁ 3s	9,52	9,41 ± 0,006	+ 0,09
Ti: O ⁴ L ₂ 2p _{1/2} - M ₁ 3s	12,54	12,36 ± 0,012	+ 0,18
Ti: O ⁴ L ₃ 2p _{3/2} - M ₁ 3s	12,66	12,54 ± 0,008	+ 0,08
Ti: O ⁵ L ₂ 2p _{1/2} - M ₁ 3s	15,73	15,45 ± 0,015	+ 0,18
Ti: O ⁵ L ₃ 2p _{3/2} - M ₁ 3s	15,88	15,68 ± 0,010	+ 0,20

Tabelle 2.1: Vergleich der spektralen Emissionslinien von Tantal und Titan mit Referenzwerten aus [55]. Kalibriert wurde mittels semi-experimenteller Methode.

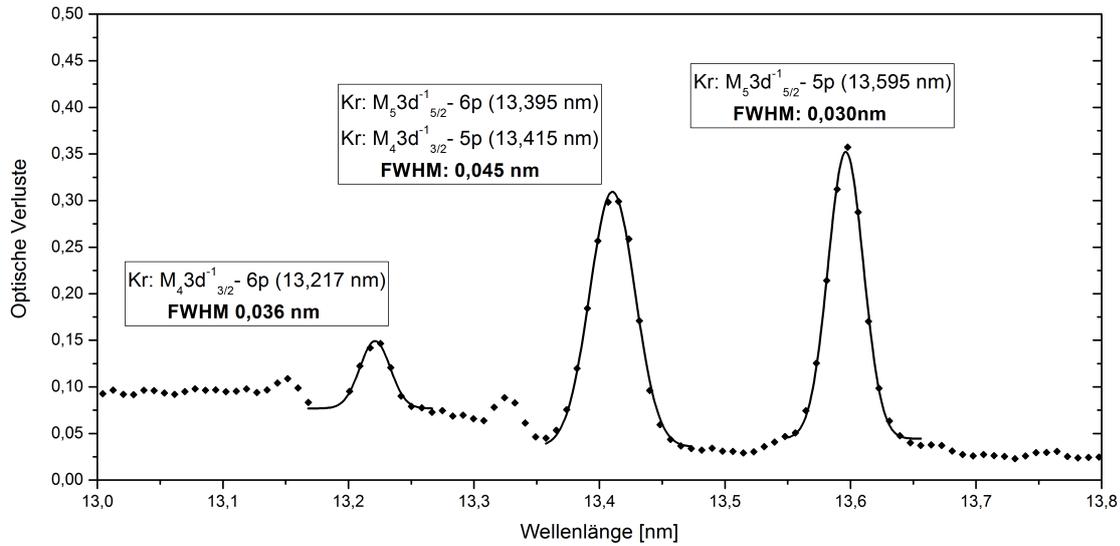


Abbildung 2.21: Absorptionsspektroskopie an Krypton bei einem Druck von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die spektralen Positionen der Absorptionslinien sind [57] entnommen.

mittels beschriebener Kalibrationsmethode ermittelten Abweichungen zu Literaturdaten von Tantal und Titan in Tab. 2.1 aufgeführt. Die Abweichungen für Tantal liegen zumeist deutlich unter 1 \AA , wohingegen im Fall von Titan die Abweichungen bis zu 2 \AA betragen können. Das ist nicht verwunderlich, da das Dispersionsgitter außerhalb der Spezifikation für die Emissionslinien von Titan liegt ($5 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$). Dennoch kann man sehr gut abschätzen, dass der spektrale Fehler im Spektralbereich von $5 \text{ nm} - 20 \text{ nm}$ unterhalb von 1% liegen wird unter Verwendung der vereinfachten semi-experimentellen Kalibration. Unter diesen günstigen Voraussetzungen wurden die Spektren im EUV-Spektralbereich mittels Absorptionsspektroskopie an Krypton in der Wellenlänge kalibriert. Unter Anregung von Krypton mittels EUV-Strahlung können Übergänge von Innerschalenelektronen auf unbesetzte Orbitale erfolgen [57]. So zeigt Abb. 2.21 die Übergänge von den Zuständen $M_4 3d_{3/2}$ bzw. $M_5 3d_{5/2}$ auf unbesetzte $5p$ - bzw. $6p$ -Orbitale. Bei $13,15 \text{ nm}$ und $13,32 \text{ nm}$ sind sogar noch die Übergänge auf die unbesetzten $7p$ -Zustände zu erkennen. Die beiden Übergänge M_5 - $6p$ und M_4 - $5p$ sind in der Aufnahme aufgrund des spektralen Auflösungsvermögens nicht mehr zu separieren. In [57] ist die ermittelte spektrale Breite der separierten Peaks angegeben mit 98 meV , was $0,0144 \text{ nm}$ bei $13,5 \text{ nm}$ entspricht. Die hier ermittelte volle Halbwertsbreite von $0,030 \text{ nm}$ liefert demzufolge eine spektrale Auflösung des Systems von

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \approx 450.$$

2.4.2 Absolute Genauigkeit

Zur Bestimmung der Absolutgenauigkeit wurden mit 100 nm Kohlenstoff beschichtete Siliziumwafer verwendet. Zu Vergleichszwecken lagen Messdaten von der PTB an Komponenten-

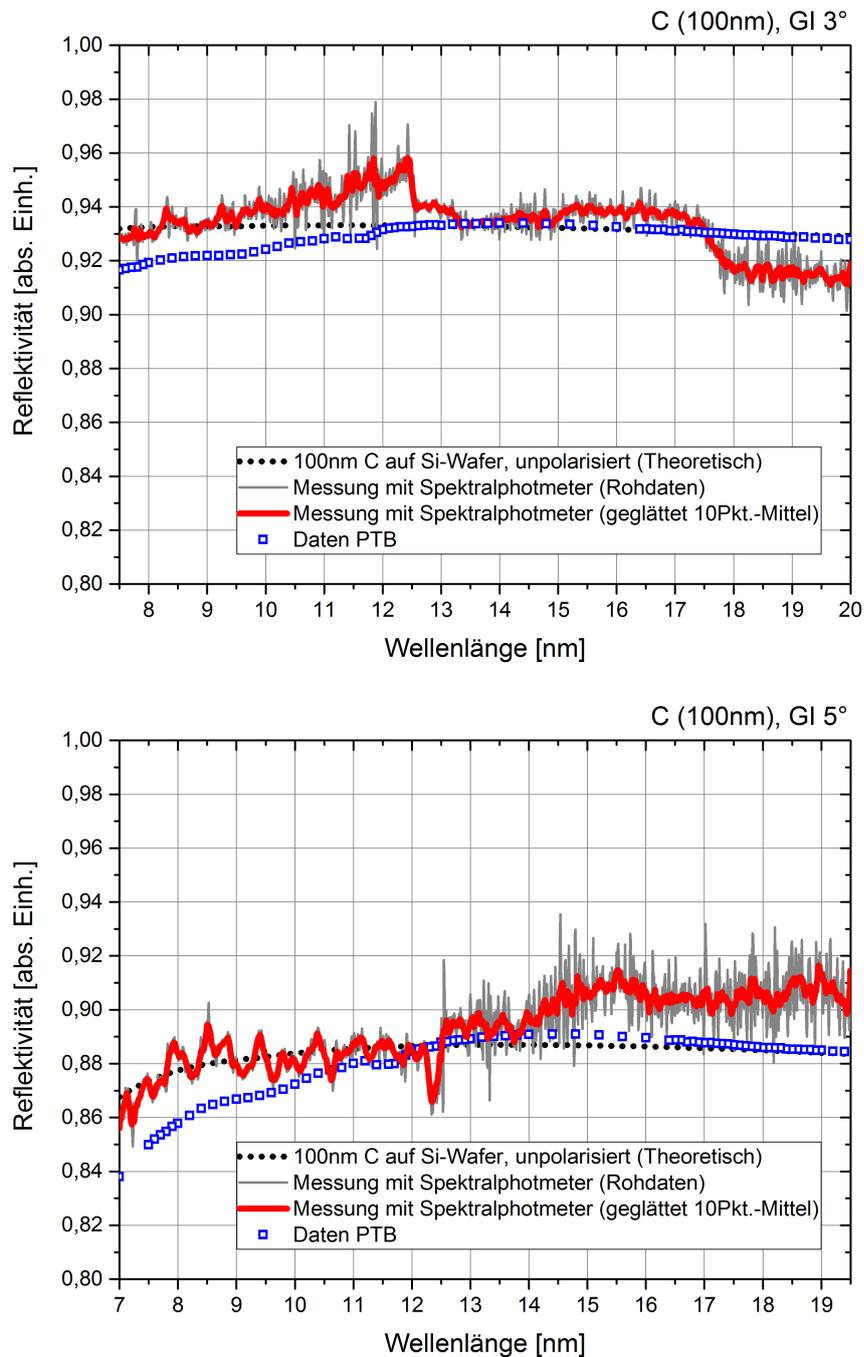


Abbildung 2.22: Vergleich zwischen theoretischer (gemäß tabellierten Werten aus [14]), an der PTB ermittelter und gemessener Reflektivität unter Glanzwinkeln von 3° (oben) und 5° (unten) einer 100 nm Kohlenstoffschicht auf einem Siliziumwafer.

ten aus der gleichen Beschichtungscharge vor. Die Analysen von dünnen optischen Funktionsschichten in den späteren Kapiteln erfolgten ausschließlich im EUV-Spektralbereich von 5 nm bis 20 nm. Daher liegt das Augenmerk in diesem Abschnitt auf der detaillierten Analyse der absoluten Genauigkeit in diesem Spektralbereich. Für den weichen Röntgenbereich wird lediglich eine Vorstellung zur Absolutgenauigkeit mittels einer ausgesuchten Messung gegeben. Die Resultate der Messungen im EUV-Bereich unter einem Einfallswinkel von 3° , 5° zur Oberfläche sind in Abb. 2.22 dargestellt. Die Abweichungen zu den Messungen an der PTB kommen entsprechend der Darstellungen in Abschnitt ??, aufgrund der Schwankungen der Pulsenergie des Pumplasers und somit Schwankungen in der Emissionscharakteristik der Strahlungsquelle zustande. Bei der Messung unter einem Einfallswinkel von $15,8^\circ$ tritt entsprechend der linksseitigen Grafik der Abb. 2.23 eine signifikante Abweichung zu den PTB-Daten im Spektralbereich zwischen 15 nm bis 20 nm von bis zu 7% auf. Interessant ist, dass die Abweichung bei streifendem Einfall nicht zu beobachten ist. Ein Fehler durch Wahl eines ungünstigen Ordnungsfilters kann ausgeschlossen werden. Der 275 nm Silizium-Filter, welcher für den Spektralbereich oberhalb von 12,4 nm verwendet wird, hat im Spektralbereich zwischen 7 nm bis 11 nm (entsprechend liegt die zweite Ordnung zwischen 14 nm und 22 nm) eine Transmission von weniger als 0,3%. Ebenso wenig kann das Reflexionsspektrum durch eine etwaige Polarisation des Teststrahls erklärt werden. Selbst bei vollständiger paralleler Polarisation gäbe es lediglich Einbußen in der Reflektivität von maximal 2,5% (rechte Seite in Abb. 2.23). Organische Rückstände auf der Oberfläche können entsprechend der rechtsseitigen Grafik in Abb. 2.23 das mit dem XUV/EUV-Spektrometer gemessene Spektrum zumindest rechnerisch [14] erklären. Da die Kohlenstoffschichten mittels Magnetronspütern aufgebracht wurden, kann die Einlagerung von Wasser in der Schicht, welche zu einem ähnlichen Effekt führen würde, infolge der hohen Dichte zu erwartenden Dichte ausgeschlossen werden. Das abschließende Resultat der Betrachtungen ist in Abb. 2.24 zusammengefasst, wo die Abweichungen der Messwerte zu den Daten von der PTB über den gesamten Dynamikbereich aufgetragen sind. Man erhält unter Ausschluss der Abweichungen aus der Messung unter $15,8^\circ$ einen 3σ -Wert von $\pm 3\%$, welcher maßgeblich vom obersten Rand des Dynamikbereichs diktiert wird. Wie oben bereits angedeutet, soll nun im folgenden nur ein sehr kurzer Überblick zur Genauigkeit des Messsystems anhand einer Messung des Kohlenstoffspiegels im weichen Röntgenbereich gegeben werden. Für das Resultat in Abb. 2.25 wurde eine 300 nm Titan-Folie als Ordnungsfiler verwendet. In diesem Spektralbereich existieren nur vereinzelt Referenzpunkte der PTB, so dass eine umfangreiche Analyse der Messgenauigkeit nicht möglich ist. Die vorhandenen Datenpunkte liegen jedoch sehr eng bei den Messdaten. Beide Datensätze in Abb. 2.25 lassen eine signifikante Diskrepanz zu den aus [14] berechneten Reflexionswerten erkennen. Obwohl es sich hierbei nicht um

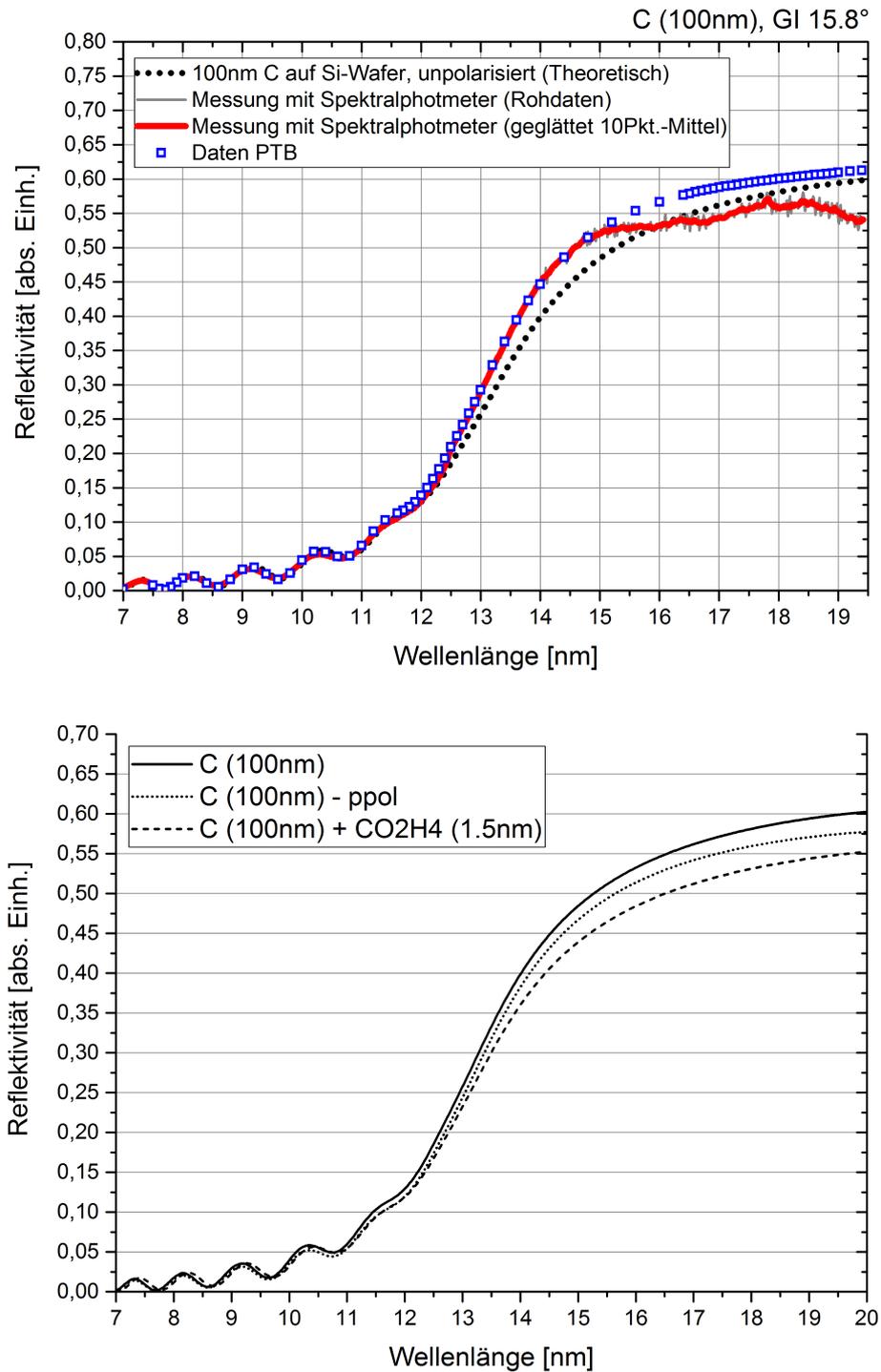


Abbildung 2.23: Reflektivität der C-Schicht im Vergleich mit tabellierten Werten aus [14] und den PTB-Messungen unter einem Glanzwinkel von 15,8° (oben). Theoretische Spektren gemäß [14] unter paralleler Polarisation und bei einer organisch kontaminierten Oberfläche (unten).

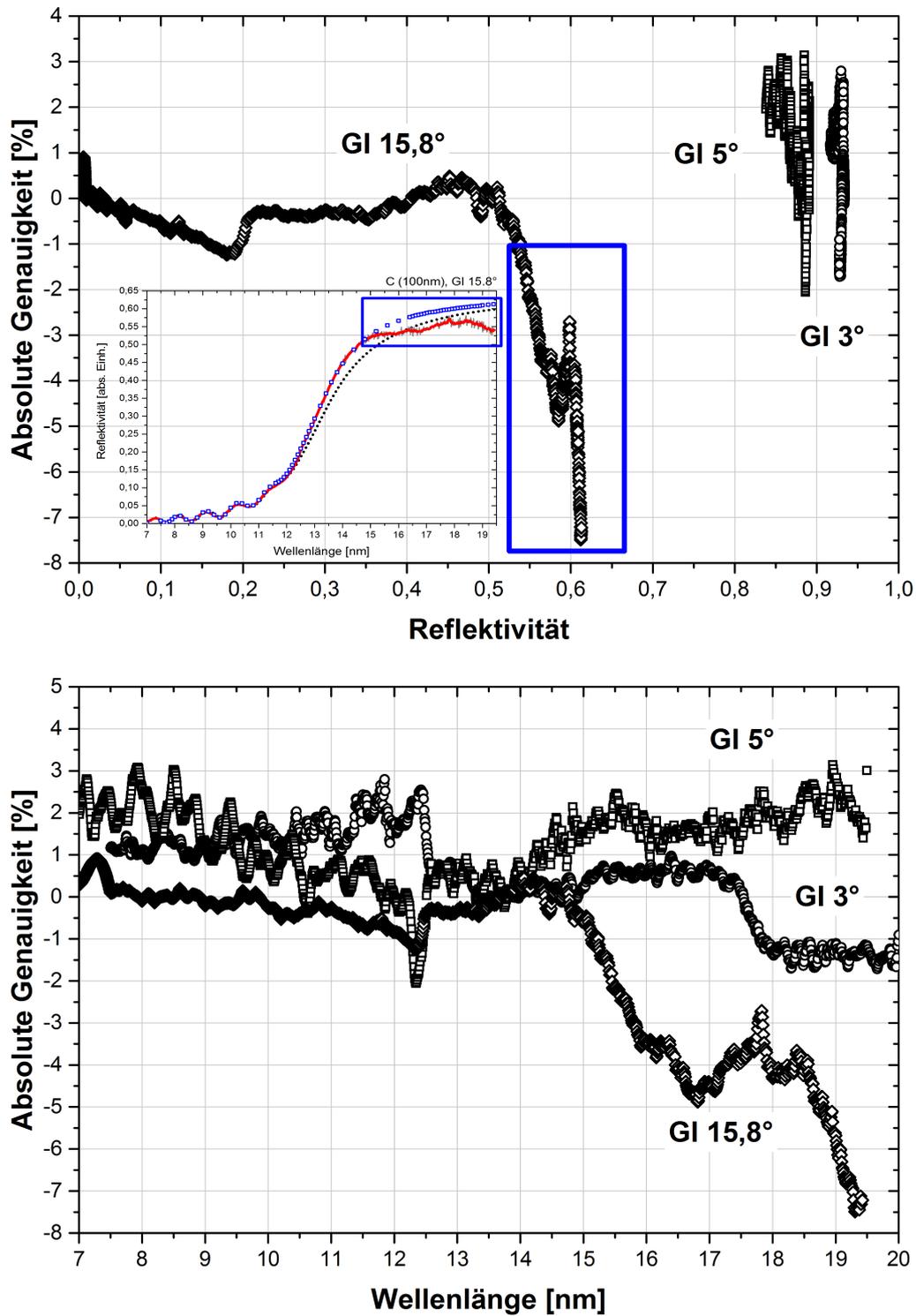


Abbildung 2.24: Absolute Abweichung der Messwerte zu den PTB-Daten aufgetragen über den Dynamikbereich (oben) und den Spektralbereich (unten).

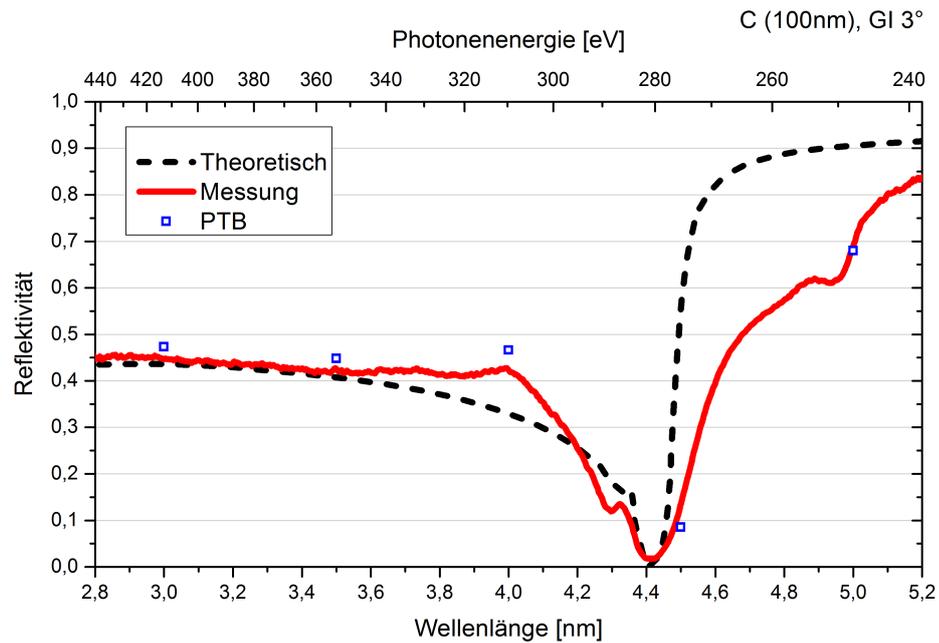


Abbildung 2.25: *Ermittelte spektrale Reflektivität des Kohlenstoffspiegels im weichen Röntgenbereich im Vergleich zu Daten der PTB und [14].*

eine Materialverbindung handelt, sind diese Abweichungen gravierend. Es wird offensichtlich, dass insbesondere nahe materialspezifischen Resonanzen der Datensatz aus [14] die Wechselwirkungen weicher Röntgenstrahlung mit Materie nicht ausreichend beschreiben kann.

Kapitel 3

Messung von gekrümmten Oberflächen

Neben den rein experimentellen Schwierigkeiten, einen gekrümmten Reflektor spektralphotometrisch korrekt zu messen, ist die Überprüfung der Richtigkeit der erhaltenen Daten nicht trivial. Es muss gezeigt werden, innerhalb welcher Fehlertoleranzen sich das Reflexionsspektrum eines planaren Referenzreflektors auf einer gekrümmten Oberfläche reproduzieren lässt. Der Transfer der planen Referenz auf eine gekrümmte Oberfläche ist dabei die entscheidende Schwierigkeit. Da sich ein EUV-Schichtstapel, mit Einzelschichtdicken im Nanometer-Bereich nicht einfach auf ein anderes Substrat transferieren lässt, müssen zwangsläufig mehrere Referenzproben auf unterschiedlichen Substraten identisch hergestellt werden. Hier eröffnet sich eine weitere Schwierigkeit: Die Oberflächenrauheit eines Substrats wird sich auch in der Rauheit der Einzelschichten, oder besser gesagt, der Rauheit der Grenzschichten widerspiegeln. Rauheiten selbst im Ångström-Bereich beeinflussen die Reflektivität maßgeblich. Die Parameter eines Politurprozesses für ein Substrat werden sicherlich unterschiedlich sein für plane- und gekrümmte Oberflächen. Es existiert also schon ein Unsicherheitsfaktor bei der Vergleichbarkeit zweier Referenzoptiken bereits vor Aufbringung des eigentlichen Schichtsystems. Hinzu kommt, dass Abschattungseffekte während der Beschichtung für unterschiedliche Krümmungen der Substrate auch unterschiedlich ausfallen. Eine Adaption der Beschichtungsanlage auf einen spezifischen Krümmungsradius beinhaltet zwangsläufig unterschiedliche Bedingungen bei der Beschichtung, oder gar zwei verschiedene Beschichtungsläufe. Es kann also infolge mindestens zweier Aspekte nur unter enorm großem Qualifizierungsaufwand eine Aussage getroffen werden, wie ähnlich sich zwei Referenzoptiken sein könnten. Um diesen unvermeidbaren Unsicherheitsfaktoren bei der Herstellung gleicher Referenzproben mit unterschiedlichen Krümmungsradius des Substrats zu entgehen, wurde ein (form-)variables Substrat gewählt. Dadurch konnte mit ein und derselben Probe bei unterschiedlichen

Krümmungsradien des Substrats gearbeitet werden. In den folgenden Abschnitten wird entsprechend [58] zunächst die Probeoptik und ihr spezieller Halter vorgestellt. Anschließend wird das einfache Modifikationskonzept des Spektralphotometers erklärt, mithilfe dessen sich Reflexionsmessungen an gekrümmten Optiken ohne nachweislichen Genauigkeitsverlust durchführen lassen.

3.1 Variable Probeoptik

Zur stichhaltigen Qualifizierung des Spektrometers für die Messung von gekrümmten Optiken wurden Vergleichsmessungen an ein und demselben Molybdän-Silizium-Vielschichtsystem durchgeführt. Es wurde ein etwa $700\ \mu\text{m}$ dicker Siliziumwafer als Substrat für das Schichtsystem gewählt, so dass in Analogie zum Kirkpatrick-Baez-Optikmodul (Abschn. 2.2.1) die Krümmung der Optik variabel einstellbar ist.

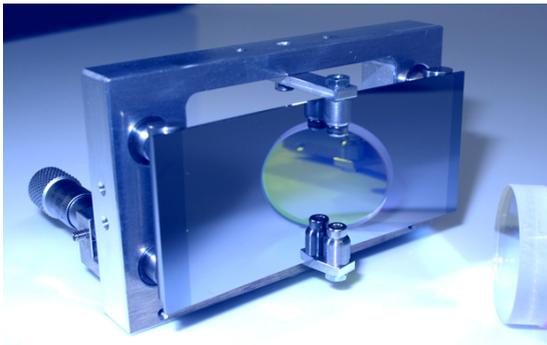


Abbildung 3.1: Halter mit beschichtetem, gebogen montiertem Siliziumwafer. Aufgrund der offenen Rückseite des Halters kann das Substrat auch von hinten vermessen werden (konvexe Krümmungen).

Hierzu wurde ein spezieller Probenhalter nach dem Vorbild des Optikmoduls entworfen. Er ist so gestaltet, dass die Biegung zwar nur in einer Richtung erfolgt, der Halter als Ganzes aber durch die rückseitige Öffnung auch umgedreht genutzt werden kann. Somit können also sowohl konkave als auch konvexe Krümmungen eingestellt werden (s. Abb. 3.1). Die Biegung erfolgt zwar in nur einer Ebene, jedoch ist der Spektrograph in vertikaler Richtung in einem völlig ausreichendem Grade unkritisch gegenüber einer veränderten Strahldivergenz. Mithilfe eines kollimierten Helium-Neon-Laserstrahls und einer CCD-Kamera wurde der Krümmungsradius des Substrats indirekt optisch vermessen. Zunächst wurde für den Fall der konkaven Krümmung die Brennweite des gebogenen Wafers, und unter Annahme einer sphärischen Krümmung des Substrats, sein Krümmungsradius bestimmt. Im Fall der konvexen Krümmung wurde mithilfe der CCD-Kamera in Abhängigkeit von der Propagationsstrecke die volle Halbwertsbreite des Strahlprofils bestimmt und daraus wiederum die Divergenz des Teststrahls nach Reflexion am gekrümmten Substrat. Aus der Divergenz kann anschließend auf die Brennweite und somit auf den Krümmungsradius des Substrats geschlossen werden. Den Zusammenhang zwischen der Propagationsstrecke und dem jeweiligen gemessenem Strahldurchmesser zeigt die linke Grafik der Abb. 3.2. Die Werte für den

Strahldurchmesser wurden um die initiale Divergenz des He-Ne-Laserstrahls korrigiert. Die rechte Seite der Abb. 3.2 zeigt die so gefundene Abhängigkeit des Krümmungsradius der Probe von einem altersspezifischen Biegeparameter.

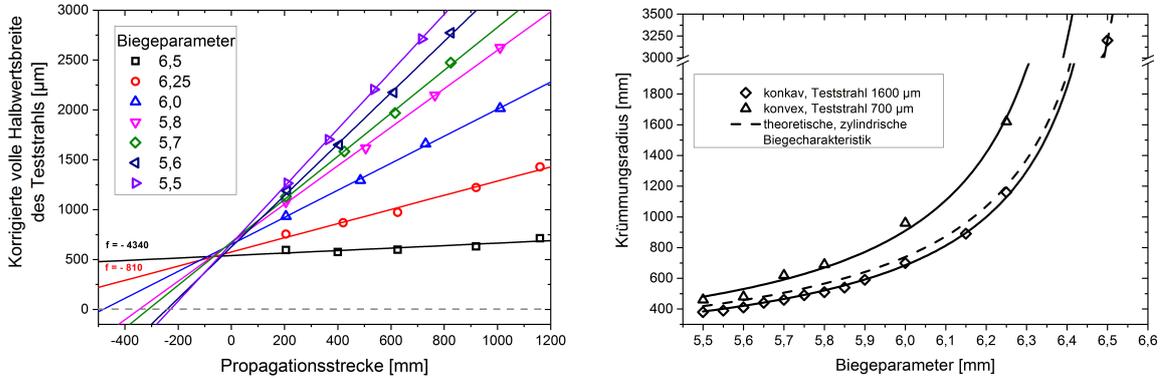


Abbildung 3.2: Abhängigkeit zwischen Propagationsstrecke und gemessenem Strahldurchmesser bei konvexer Krümmung für verschiedene Biegeparameter (links), und ermittelte Krümmungsradien für konkave und konvexe Krümmung in Abhängigkeit vom Biegeparameter (rechts).

3.2 Ausnutzungsgrad des Dispersionsgitters

Die Schwierigkeit bei der Messung gekrümmter Optiken ist stets die veränderte Divergenz des Teststrahls. Diese hat zur Folge, dass Detektoren teilweise verfehlt werden, oder infolge von Inhomogenitäten auf der Detektorfläche verfälschte Resultate produziert werden. Insofern stellt das Grundkonzept des polychromatischen Spektrometers mit dem Rowland-Kreis und dem Fokus in der Probenebene eine ideale Voraussetzung dar, gekrümmte Optiken mit hoher Genauigkeit messen zu können. Wie die linke Seite der Abb. 3.3 rechnerisch aus einfachen geometrischen Überlegungen zeigt, hat der Strahldurchmesser in der Probenebene maßgeblichen Einfluss auf den zu erwartenden Fehler durch eine veränderte Strahldivergenz, die ein teilweises Verfehlen des Detektors zur Folge hat. Für den Fall eines Strahldurchmessers von $30\ \mu\text{m}$, wie er in Abschnitt 2.2.1 in der dispersiven Ebene ermittelt wurde, zeigt die durchgezogene Linie eine Abweichung von knapp über 2% bzw. 3% für Krümmungsradien der Probe von 500 mm bzw. 300 mm bei einem Einfallswinkel von 10° . Es ist also trotz der sehr guten Fokussierungseigenschaften des KPB-Moduls bei für die EUV-Lithografie üblichen Krümmungsradien der Stepper-Optiken ein sichtbarer Fehler zu erwarten. Es muss also eine Modifikation vorgenommen werden, so dass ein in seiner Divergenz geringfügig veränderter Teststrahl dennoch in Gänze das Dispersionsgitter trifft. Die rechte Seite der Abb. 3.3 zeigt dazu den schematischen Aufbau von KPB-Modul, Probe und Spektrograph. Die Einbringung einer begrenzenden

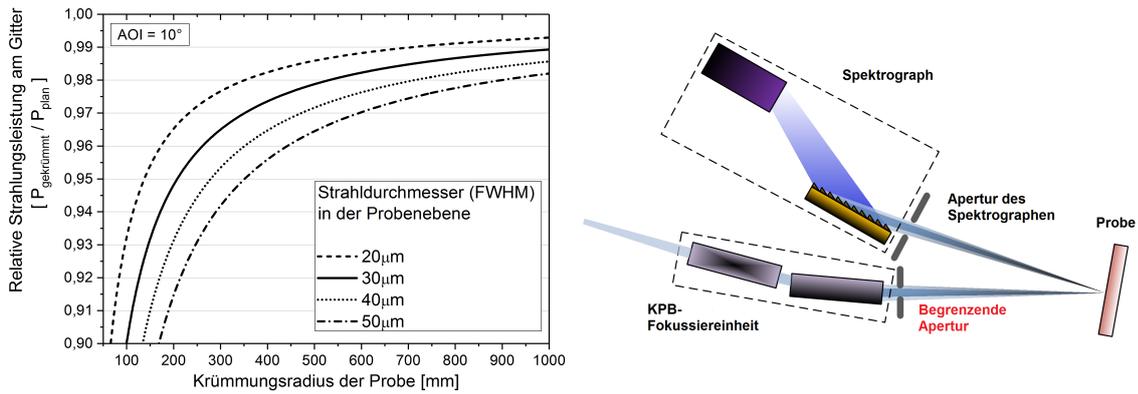


Abbildung 3.3: Zu erwartender Messfehler in Abhängigkeit vom Krümmungsradius der Probe für verschiedene Strahldurchmesser in der Probenebene (links), und schematische Darstellung zur Einstellung des Ausnutzungsgrades des Dispersionsgitters mittels einer begrenzenden Apertur (rechts).

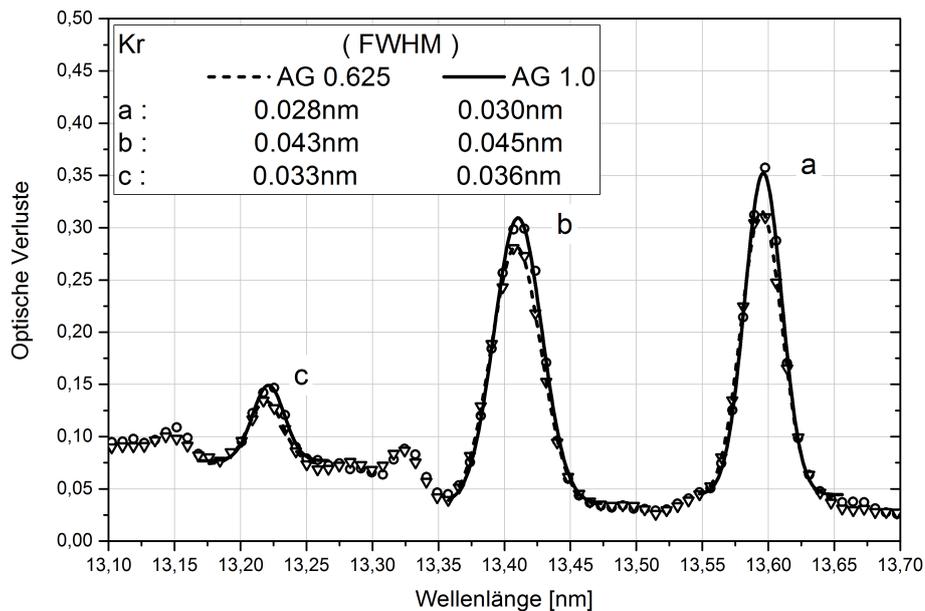


Abbildung 3.4: Spektrale Linienbreiten von Krypton bei Ausnutzungsgraden (AG) des Dispersionsgitters von 1,0 und 0,625.

Apertur unmittelbar nach dem KPB-Modul, noch vor Interaktion mit der Probe, kann der Ausnutzungsgrad des Dispersionsgitters in Abhängigkeit von der Aperturgröße eingestellt werden. Entsprechend der zu erwartenden Fehler in Abb. 3.3 ist eine geringfügige Anpassung des Ausnutzungsgrades von nur einigen Prozent bereits völlig ausreichend. Bei geringerer Ausnutzung des Gitters bleibt zu prüfen, ob bereits das spektrale Auflösungsvermögen unter der Verwendung von weniger Gitterlinien leidet. Abb. 3.4 zeigt die

vollen Halbwertsbreiten der Absorptionslinien von Krypton nahe 13,5 nm, wie sie bereits in Abschnitt 2.4.1 behandelt wurden. Diese sind in Abb. 3.4 nun denjenigen bei einem Ausnutzungsgrad von 62,5% (AG 0,625 in der Abbildung) gemessenen gegenüber gestellt. Innerhalb der Schwankungsbreite bei der Bestimmung der vollen Halbwertsbreiten ist keine Herabsetzung des spektralen Auflösungsvermögens zu erkennen.

3.3 Ergebnisse der Reflexionsmessungen

Das gemessene Schichtsystem besteht aus 60 Paaren aus Molybdän und Silizium, die jeweils durch Interdiffusionsbarrieren getrennt sind [59]. Die gemessenen Reflexionsspektren unter einem Einfallswinkel von 10° für eine Vielzahl verschiedener konvexer und konkaver Krümmungen sind in Abb. 3.5 gezeigt. Aufgrund der mechanischen Stabilität des

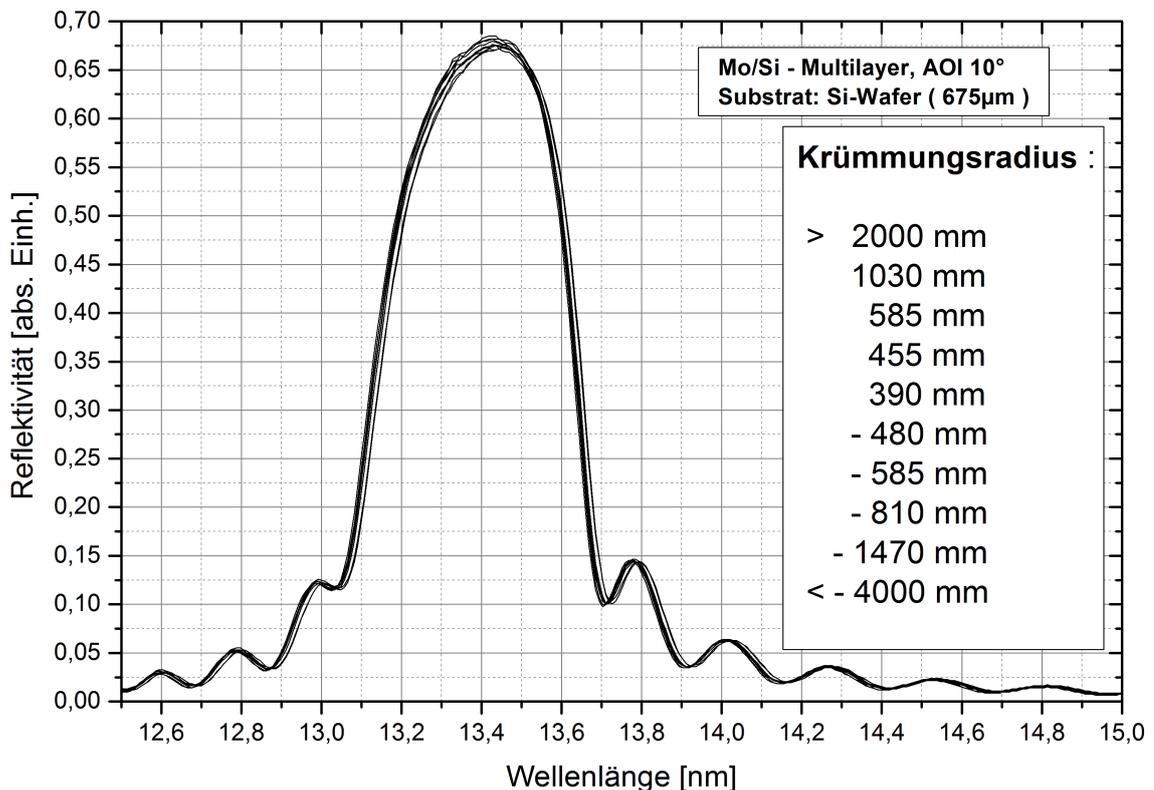


Abbildung 3.5: Gemessene Reflexionsspektren eines Mo/Si-Multilayers auf einem biegbaren Silizium-Wafer bei verschiedenen Krümmungsradien des Substrats. Die Krümmungsradien > 2000 mm und < -4000 mm entsprechen näherungsweise einer planen Oberfläche.

Si-Wafers betrug der kleinste einstellbare Krümmungsradius 390 mm. Die Abweichungen bei verschiedenen Krümmungsradien, egal ob konkav oder konvex, liegen allesamt innerhalb der Fehlermargen, wie sie in Abschnitt 2.4 bei der Qualifikation des Systems u.a. an

planen Optiken ermittelt wurden. Abb. 3.6 macht deutlich, dass die jeweiligen Spitzenre-

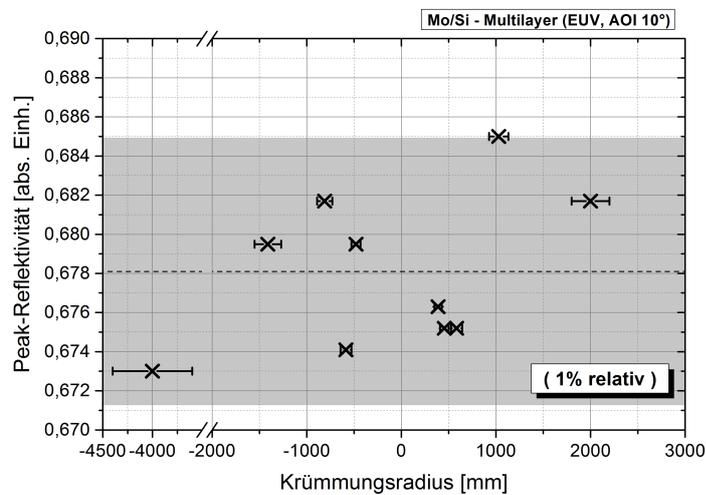


Abbildung 3.6: Gemessene Spitzenreflexivitäten in Abhängigkeit vom Krümmungsradius des Substrats. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar.

fektivitäten innerhalb eines Bereichs von $\pm 1\%$ relativ um den Mittelwert liegen. Das ist in jedem Fall deutlich besser als die Absolutgenauigkeit und vergleichbar mit der erfahrungsgemäßen Präzision (Wiederholungsgenauigkeit) des Systems. Die spektrale Position des Reflexivitätsmaximums variiert über ein Intervall, das zuvor als spektrales Auflösungsvermögen bestimmt wurde (s. Abb.3.7). Veränderungen des Schichtsystems selbst, aufgrund

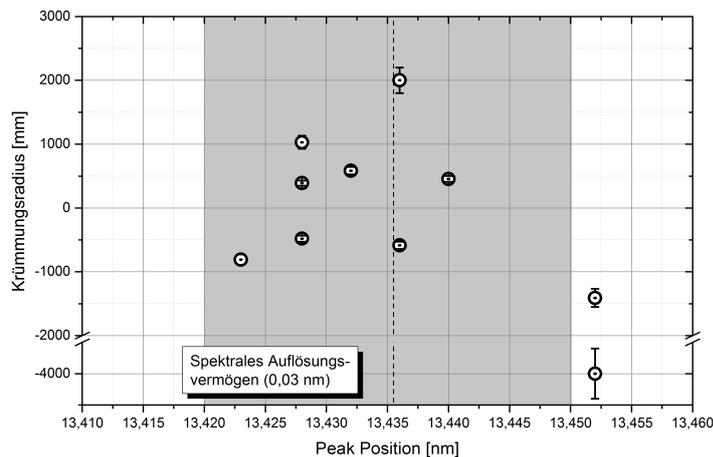


Abbildung 3.7: Gemessene spektrale Position des Reflexionsmaximums in Abhängigkeit vom Krümmungsradius des Substrats. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar.

externer mechanischer Einwirkung, können vernachlässigt werden, da sich diese tendenziell in der spektralen Lage des Maximums niederschlagen sollten. Eine potentielle, durch die Biegung hervorgerufene Änderung der physikalischen Schichtdicke oder eine Änderung

des Brechwertes haben gleichermaßen eine Modifikation der optischen Schichtdicke und somit eine spektrale Verschiebung des Reflexionsbandes zur Folge. Die stochastische Verteilung der Zentralwellenlänge lässt Derartiges aber nicht vermuten. Weder bei der Spitzenreflektivität noch bei der spektralen Position des Maximums sind Korrelationen von Krümmungsradius und Messwert zu beobachten. Bei den grafisch ermittelten vollen Halb-

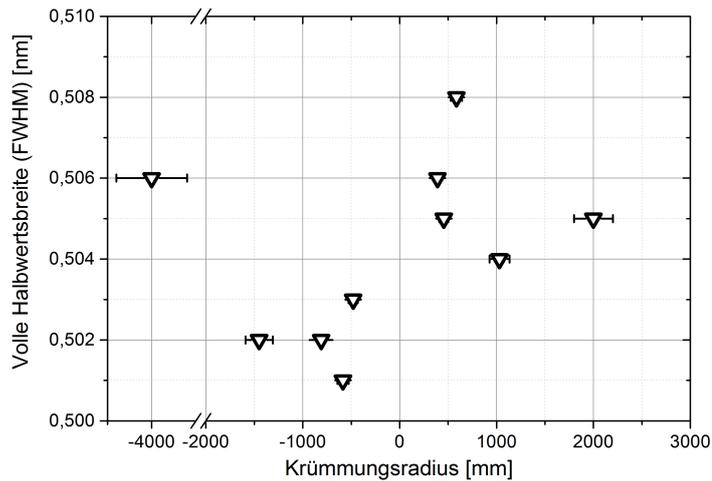


Abbildung 3.8: *Ermittelte Breite des Reflexionsbandes (FWHM) in Abhängigkeit vom Krümmungsradius des Substrats.*

wertsbreite des Reflexionsbandes in Abb. 3.8 ist zu erkennen, dass im Fall von konvexen Krümmungen eine geringfügig schmalere Band gemessen wird. Allerdings muss betont werden, dass die Variation in der Breite weit unterhalb des spektralen Auflösungsvermögens liegt. Sie beträgt weniger als $0,1 \text{ \AA}$, so dass hier dieser Tendenz keinerlei Bedeutung zugesprochen wird. Die für die Messreihe kleinstmöglich einstellbaren Krümmungsradien von 390 mm (konkav) und -480 mm (konvex) ergaben sich rein aus der mechanischen Stabilität des Substrates. Prinzipiell ist zu erwarten, dass auch Proben mit deutlich kleineren Krümmungsradien fehlerfrei messbar sind. Maßgebend dafür ist das Verhältnis von strahlbegrenzender Apertur am Optikmodul und Apertur des Spektrographen. Im folgenden soll anhand einer Messreihe an einer sphärisch gekrümmten Optik diese Abschätzung veranschaulicht werden, und zudem demonstriert werden, dass die gefundenen Resultate auch für sphärisch gekrümmte Spiegel gültig sind. Es lag ein gekrümmter Spiegel auf Basis eines Mo/Si-Schichtsystems mit einem Krümmungsradius von 286 mm vor. Variiert wurde das Verhältnis von Eintrittsapertur (Strahlbegrenzung am Optikmodul) und Apertur des Spektrographen, und somit der Ausnutzungsgrad des Gitters. Im Falle eines Messfehlers muss die gemessene Reflektivität für größer werdenden Ausnutzungsgrad des Spektrographen stetig sinken. Das ist in Abb. 3.9 klar zu erkennen. Die durchgezogene Linie in der Abbildung zeigt den zu erwartenden relativen Wert für die Spitzenreflektivität. Gemäß

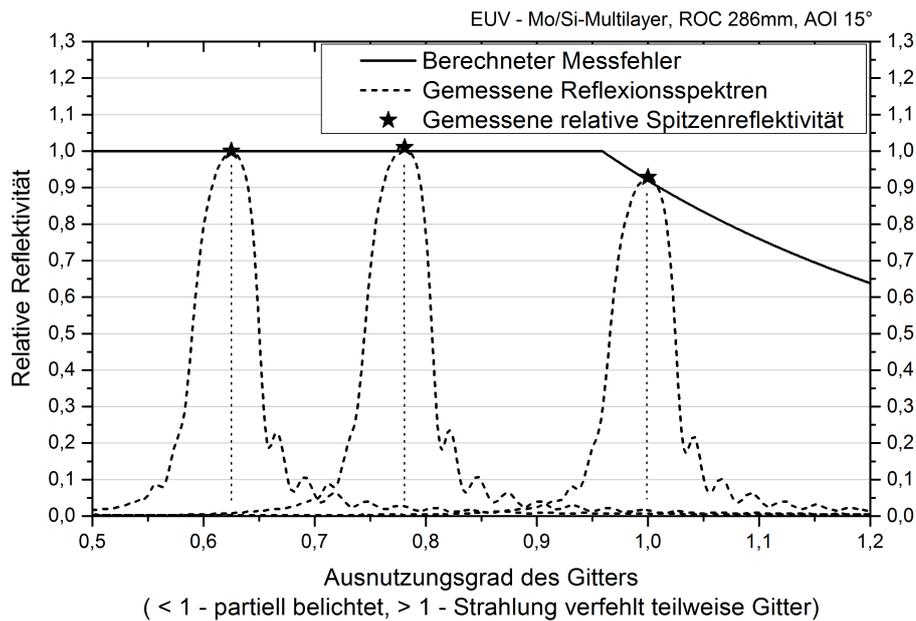


Abbildung 3.9: *Ermittelte relative Spitzenreflektivität eines Mo/Si-Spiegels mit einem Krümmungsradius von 286 mm bei einem Einfallswinkel von 15° in Abhängigkeit vom Ausnutzungsgrad des Dispersionsgitters im Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Werten. Die gestrichelten Linien illustrieren lediglich die gemessenen Spektren.*

den Berechnungen ist bei einem Krümmungsradius von 286 mm bei einem Einfallswinkel von 15° erst oberhalb eines Ausnutzungsgrads von 0,95 Messfehler zu erwarten. Der berechnete Wert von 7% relativ wird mit einem gemessenen Wert von 6% hinreichend gut bestätigt. Es kann also angenommen werden, dass die einfache geometrische Überlegung eine gute Fehlerabschätzung liefert. Demzufolge ist die fehlerfreie Analyse gekrümmter optischer Komponenten mit deutlich kleinerem Krümmungsradius denkbar.

Kapitel 4

EUV-Reflektometrie zur Analyse von Al-Mischschichten

Infolge der starken Wechselwirkung der Strahlung mit nahezu allen Material ist eine gute Sensitivität der EUV-Reflektivität zur Bestimmung von Materialzusammensetzungen zu erwarten. Dieses Kapitel enthält eine Zusammenfassung der Untersuchungen von Aluminium-Mischschichten. Neben Anwendungen in denen sehr breitbandige Reflektoren erforderlich sind, ist das Material in der Dünnschichttechnik vor allem im UV-Spektralbereich aufgrund seiner hohen Bandkante sowohl für Spiegel- als auch für Antireflexbeschichtungen von großem Interesse. Das Material zeichnet sich insbesondere durch sehr geringe Schichtdefekte aus, und eignet sich aufgrund der hinreichend hohen Zerstörfestigkeit ebenfalls für Laseranwendungen bis in den DUV-Spektralbereich bei 193 nm. Als fluoridische Verbindung liegt die Bandkante sogar noch höher als bei SiO_2 bei gleichzeitig noch moderaten optischen Verlusten. Hier sollen über die in [60] detailliert dargestellten optischen Eigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ - und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ -Mischungen im DUV- bis in den IR-Spektralbereich mittels EUV-Reflektometrie die oberflächennahe Materialzusammensetzung untersucht werden. Hierzu ist es erforderlich, die Analysemethode der EUV-Reflektometrie mittels Referenzdaten zu kalibrieren und zu qualifizieren. Da diese Referenzdaten das Fundament für die Analyse mittels EUV-Reflektometrie darstellen, werden diese ebenso wie die zugrundeliegenden kommerziellen Messmethoden in einem separaten Abschnitt bewertet und ihre Gültigkeit auf die spezifischen Materialsysteme beurteilt. Nach Schaffung dieser essentiellen Grundlagen werden die Ergebnisse aus der EUV-Reflektometrie vorgestellt, und empirische Modelle zur Extraktion materialspezifischer Daten aus den Reflexionsspektren vorgeschlagen und bewertet.

4.1 Al_2O_3 / SiO_2 Mischungen

Beim vorliegenden Probensatz handelte es sich um 10 verschiedene Mischungsverhältnisse von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mit einer jeweiligen optischen Schichtdicke von $\lambda/4$ bei 1064 nm. Eine detaillierte Beschreibung des Herstellungsprozesses und der Eigenschaften findet sich in [60]. Die spektrale Charakteristik im DUV-Spektralbereich ist zur Übersicht in Abb. 4.1 dargestellt. Mit zunehmendem Al-Anteil ist ein Schieben der Absorptionskante in den langwelligen Spektralbereich gut zu erkennen. Aus den Transmissionsdaten wird nicht ersichtlich, ob die beiden Oxide in getrennter Form $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y$ oder als molekulare Mischung $\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ in der Schicht vorliegen. Im folgenden werden die Referenzmethoden zur Materialanalytik vorgestellt und diskutiert, mit denen die Anteile von Aluminium und Silizium in den jeweiligen Mischungen bestimmt worden sind.

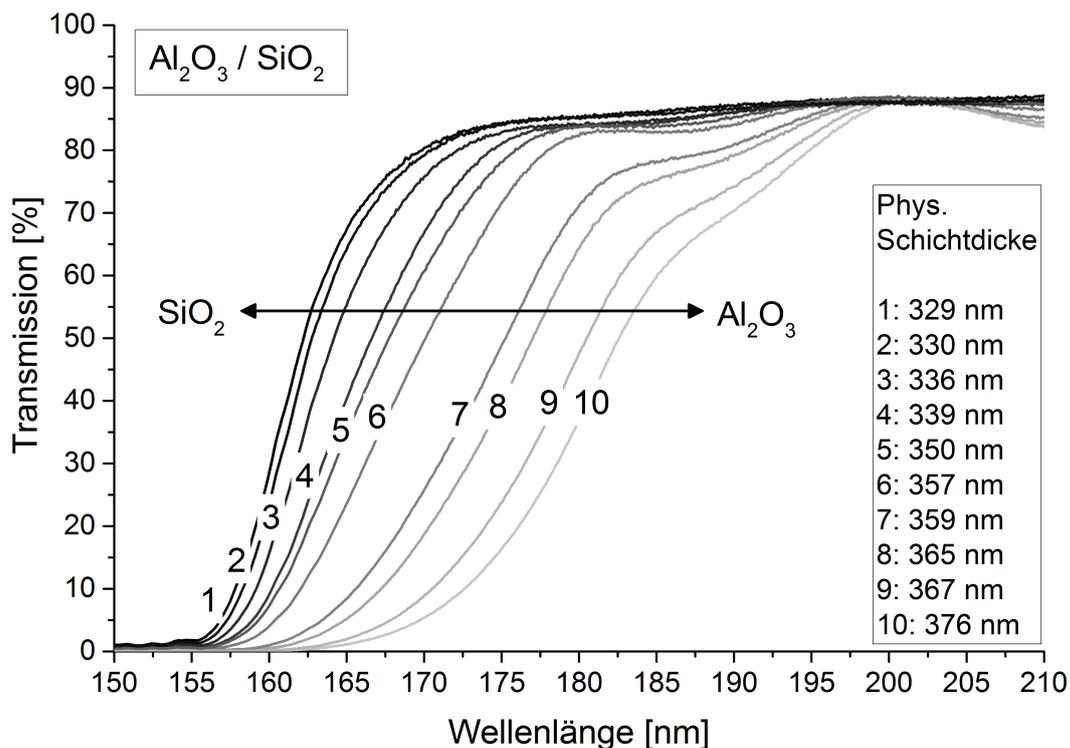


Abbildung 4.1: Transmission der Einzelschichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Al_2O_3 und SiO_2 im DUV-Spektralbereich.

4.1.1 Bewertung der Referenzdaten

Das Mischungsverhältnis der Einzelschichten wurde einerseits mittels EDX in [60] und andererseits mittels XPS bestimmt. Das Substratmaterial bei den EDX-Messungen war

Molybdän, um aufgrund der hohen Eindringtiefe Verfälschungen durch das Substratmaterial zu umgehen. Bei den XPS-Messungen erfolgte je Einzelschicht eine Serie von Messungen von der Oberfläche der Schicht bis zum Übergang in das Substrat. Aufgrund der

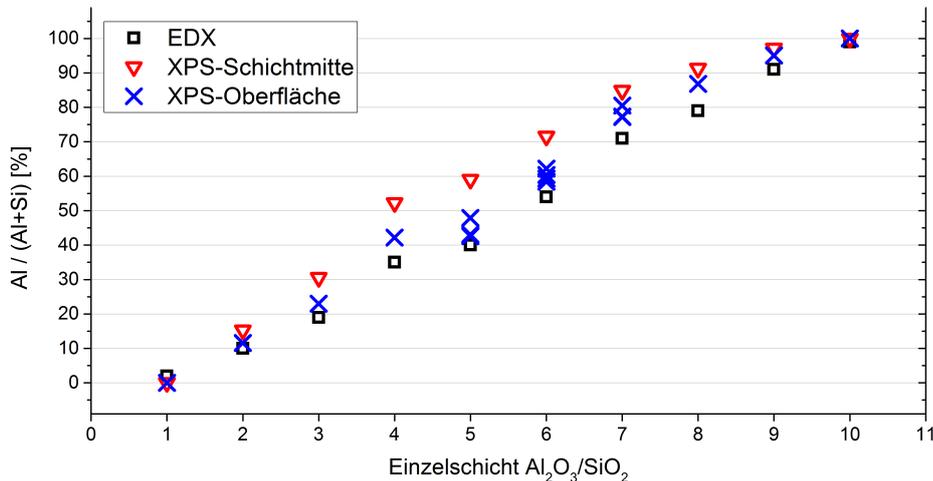


Abbildung 4.2: Vergleich der Ergebnisse aus EDX- und XPS-Messung zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Einzelschichten.

geringen freien Weglänge der Elektronen werden dabei nur Informationen zu den oberen 5 nm-10 nm gewonnen. Tiefer liegende Bereiche der Einzelschichten werden nach Sputtern des darüber liegenden Materials gemessen. Der direkte Vergleich der EDX-Messungen mit den XPS-Messungen ist in Abb. 4.2 dargestellt. Es ist auffällig, dass insbesondere bei ähnlichen Anteilen von Aluminium und Silizium die Abweichung zwischen beiden Methoden bei bis zu 20% liegt. Sobald eines der beiden Materialien in der Mischung dominiert, nähern sich die Resultate von EDX- und XPS-Untersuchung wieder an. Dem Verdacht einer inhomogenen Schicht, bei welcher integrale Analyse (EDX) und oberflächensensitiver Methode (XPS) unterschiedliche Ergebnisse liefern würden, kann infolge Abb. 4.3 abschlägig begegnet werden. Zwischen 0,25 - 24 Minuten liegen innerhalb der Messgenauigkeit konstante Anteile von Aluminium, Silizium und Sauerstoff vor. Nach einer Sputterzeit von etwa 24 Minuten ändern sich plötzlich alle Konzentrationen, da das Substrat erreicht wird. Das Schichtmaterial Aluminium und das durch den Beschichtungsprozess (Ion Beam Sputtering) eingebaute Xenon verschwinden. Ein steiler Anstieg von Kalium wird beobachtet, welches zu Anteilen von 1%-10% in Form von Kaliumoxid in B270® vorliegt. Qualitativ sind die Sprünge in den Konzentrationen von der ersten zur zweiten Messung nicht verwunderlich, da durch das Sputtern organische Kontamination entfernt wird. Bei quantitativer Betrachtung fällt allerdings auf, dass die Mischungsverhältnisse an den Oberflächen für ähnliche Anteile von Aluminium und Silizium andere zu sein scheinen als im Material (Vrgl. Abb. 4.2). Die Werte liegen grundsätzlich näher an den Werten aus den

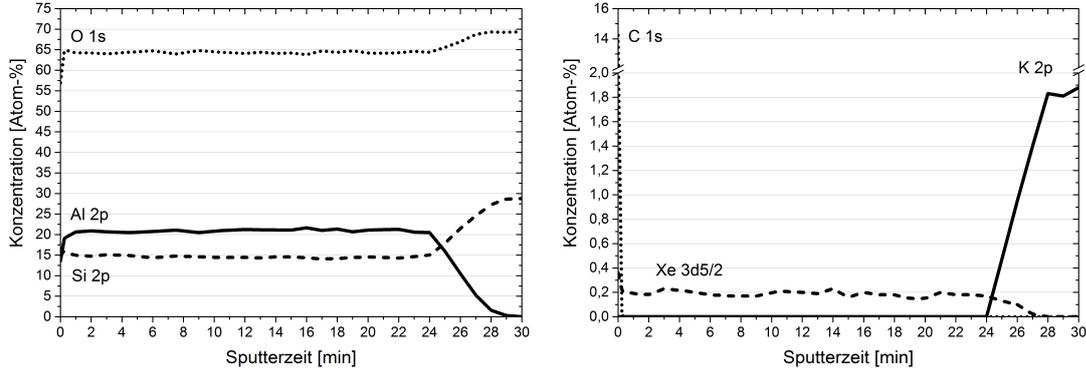


Abbildung 4.3: XPS-Tiefenprofile der Probe 5 für Al, Si, O, C, Xe, K. Nach einer Sputterzeit von 24 Minuten ist die Grenzschicht zwischen Substrat und Einzelschicht erreicht, was sich in ändernden Konzentrationen und dem instantan steigendem Anteil K des B270®Substrats äußert.

EDX-Messungen. Belastbare Daten sind das allerdings nicht, da die auf der Oberfläche befindliche Kontamination ebenfalls Anteile von Silizium enthalten kann. Was aber durch die Oberflächenwerte angedeutet wird, ist bekannt als Preferential Sputtering [61]. Aluminiumoxid und Siliziumoxid haben verschiedene Abtragsraten beim Sputtern. Dadurch wird ein anderes Mischungsverhältnis eingestellt, als es ursprünglich vorliegt. Die Probenpräparation beeinflusst also maßgeblich das Ergebnis. Diese Manipulation lässt sich mittels der Ratengleichungen, die aus einfachen Überlegungen folgen, für den Gleichgewichtszustand gut abschätzen. Es sei an dieser Stelle betont, dass es sich dabei lediglich um eine Abschätzung handelt. Die Konzentrationsänderung infolge unterschiedlicher Sputterraten ist komplexer als es hier skizziert wird. Das stark vereinfachte Modell soll lediglich eine Näherung erster Ordnung sein: Es seien zwei Spezies A und B mit Sputterraten S_A und S_B , und Sputterverhältnis $\rho = S_B/S_A$ für ein spezielles Sputterion, welches auf der Oberfläche eines Targets die entsprechenden Anzahlen N_A und N_B von Teilchen 'sieht'. Diese liegen in Anteilen κ_A und κ_B mit $\kappa_A + \kappa_B = 1$ im Target vor. Die Ratengleichungen haben die Form:

$$\dot{N}_A = -S_A N_A + \kappa_A S_A N_A + \kappa_A S_B N_B = -\kappa_B S_A N_A + \kappa_A S_B N_B \quad (4.1a)$$

$$\dot{N}_B = -S_B N_B + \kappa_B S_B N_B + \kappa_B S_A N_A = -\kappa_A S_B N_B + \kappa_B S_A N_A \quad (4.1b)$$

So vermindert sich beispielsweise N_A um die Anzahl der gesputterten Teilchen $S_A N_A$, erhöht sich aber wiederum um $\kappa_A S_A N_A$ und $\kappa_A S_B N_B$, da unter den gesputterten Teilchen beider Sorten mit einer Quote von κ_A wiederum neue Teilchen der Spezies A sichtbar werden. In völliger Analogie verhält es sich für die Teilchen der Sorte B . Dabei ist im Gleichgewichtszustand die Anzahl der gesputterten Teilchen konstant: $\dot{N}_A = -\dot{N}_B$. Mit

den zeitabhängigen Konzentrationen

$$\mu_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (4.2a)$$

$$\mu_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (4.2b)$$

und mit $\mu_A + \mu_B = 1$ folgt unter Berücksichtigung von $\dot{N}_A = -\dot{N}_B$ wegen

$$\dot{\mu}_A = \frac{\dot{N}_A}{N_A + N_B} - \frac{\dot{N}_A + \dot{N}_B}{(N_A + N_B)^2} N_A = \frac{\dot{N}_A}{N_A + N_B} = \frac{\mu_A}{N_A} \dot{N}_A$$

der Zusammenhang zwischen der Teilchenzahl und der Konzentration:

$$\frac{\dot{\mu}_A}{\mu_A} = \frac{\dot{N}_A}{N_A} \quad (4.3)$$

Einsetzen von Gl.(4.3) in die Ratengleichung (4.1a) liefert nach Ausdrücken von N_B durch N_A und μ_A mittels Gl.(4.2a) die Differentialgleichung für die Konzentration der Teilchensorte A :

$$\dot{\mu}_A = -S_A (1 + \kappa_A(\rho - 1)) \mu_A + \rho \kappa_A S_A \quad (4.4)$$

Mit der Randbedingung $\mu_A(0) = \kappa_A$ und der Substitution $\xi = 1 + \kappa_A(\rho - 1)$ hat die Lösung der Gl.(4.4) die Form

$$\mu_A(t) = \frac{\kappa_A}{\xi} [(\xi - \rho)e^{-S_A \xi t} + \rho]. \quad (4.5)$$

Im Gleichgewicht für $t \rightarrow \infty$ hängt die Konzentration nur noch vom Sputterverhältnis und der Anfangskonzentration ab

$$\mu_A(t \rightarrow \infty) = \frac{\rho \kappa_A}{1 + \kappa_A(\rho - 1)}, \quad (4.6)$$

und die Anfangskonzentration lässt sich wiederum errechnen mit

$$\kappa_A = \frac{\mu_A(t \rightarrow \infty)}{\rho - (\rho - 1)\mu_A(t \rightarrow \infty)}. \quad (4.7)$$

Zur Korrektur der gefundenen Anteile kann nun mittels der Sputterraten der reinen Materialien das Sputterverhältnis ρ bestimmt werden. In Abb. 4.4 ist die Konzentration von Kalium in den reinen Einzelschichten in Abhängigkeit von der Sputterzeit der reinen Einzelschichten gezeigt. Der Anstieg von Kalium deutet die Präsenz des Substrats an. Aus der Zeit bis zum Erreichen des Substrats und der bekannten physikalischen Schichtdicke aus Abb. 4.1 kann das Sputterverhältnis von SiO₂ zu Al₂O₃ abgeleitet werden:

$$\rho = \left(\frac{376 \text{ nm}}{1200 \text{ s}} \right) \cdot \left(\frac{329 \text{ nm}}{1890 \text{ s}} \right)^{-1} = 1,80$$

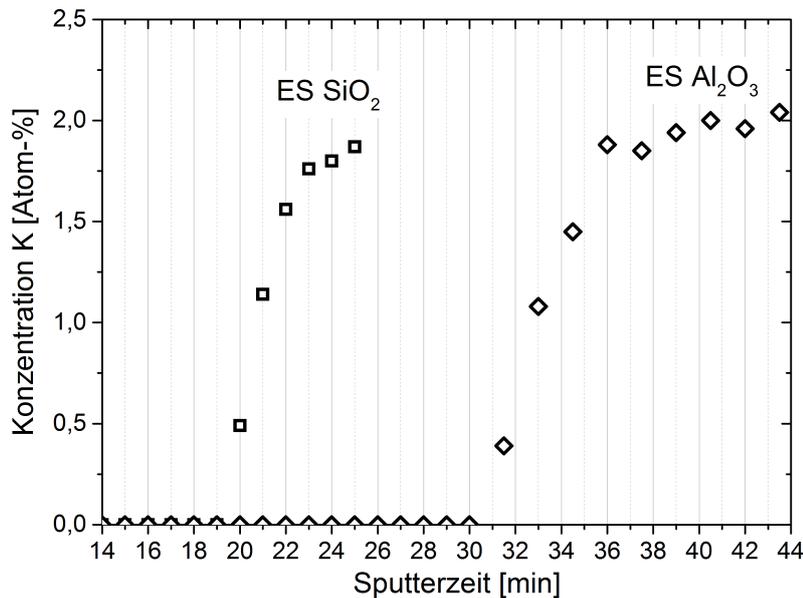


Abbildung 4.4: Tiefenkonzentration von Kalium in den Einzelschichten der Reinmaterialien zur Bestimmung der Sputterraten.

Es ist zu erkennen, dass entsprechend der korrigierten Werte aus Abb. 4.2 nun die korrigierten XPS-Werte in Abb. 4.5 näher an den EDX-Werten liegen. Es gibt jedoch immer noch Abweichungen bis zu 6,2%, maßgeblich bei höherem SiO₂-Anteil, wohingegen bei höherem Al₂O₃-Anteil die Abweichungen unterhalb von 1,5% liegen. Die Abweichungen können daher rühren, dass jeweils nur minutenweise Daten vorliegen, und bei einer Sputterzeit von ca. 20 Minuten dabei schon ein Fehler von 5% bei der Bestimmung der Sputterrate entstehen kann. Weiterhin ist in einer realen Mischung zweier Verbindungen bei genauer Betrachtung nicht davon auszugehen, dass die jeweiligen Partner isoliert in der Mischung vorliegen, sondern dass sie infolge molekularer Bindungen eingebettet sind. Die Sputterrate der jeweiligen Spezies wird daher auch eine Funktion der Konzentration sein. Zusammenfassend wird festgehalten, dass die aufwändigeren XPS-Messungen zur Bestimmung der Materialzusammensetzungen und Mischungsverhältnissen gegenüber den EDX-Messungen keinen Vorteil bietet. Infolge der hohen Eindringtiefe der Elektronen von bis zu einigen Mikrometern liefert die EDX-Messung zwar maßgeblich Informationen über das verwendete Substrat, jedoch sind Schichtdicken von etwa 300 nm noch vollkommen ausreichend, um mit dieser Messmethode zuverlässige Daten zur Zusammensetzung der dünnen Schicht zu erhalten. Aufgrund der Manipulation der Probe durch die Präparation müssen die erhaltenen Werte aus der XPS-Messung mittels eines idealisierten Modells korrigiert werden. Dies lieferte im Fall von Al₂O₃/SiO₂-Mischschichten gute Resultate, es ist aber infolge der erwähnten prinzipiell zu erwartenden Abhängigkeit der Sputterra-

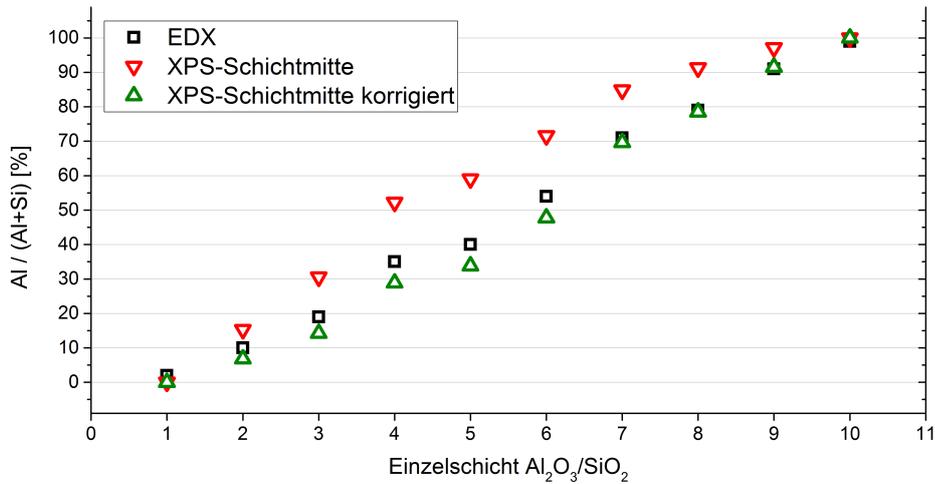


Abbildung 4.5: Vergleich der Ergebnisse aus EDX- und XPS-Messung zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Einzelschichten unter Berücksichtigung unterschiedlicher Sputterraten gemäß Gl.(4.7).

ten von der Konzentration in einem Gemisch ungewiss, ob die hier gezeigte Methode bei anderen Materialmischungen ebenfalls derart plausible Ergebnisse liefert. Die Materialanteile und Mischungsverhältnisse wurde daher für alle folgenden Untersuchungen mittels EDX-Analyse ermittelt.

4.1.2 Modelle zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses

In Abb. 4.6 sind alle zu diesem Probensatz gemessenen Reflexionsspektren aufgeführt. Dabei ist zunächst keine Tendenz in Bezug auf das Mischungsverhältnis zu erkennen, vielmehr scheinen die Spektren in Bezug auf die Ordinate wahllos angeordnet zu sein. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Konditionen auf der Oberfläche der Proben. Die Oberflächenreinheit beeinflusst die Absolutwerte der Reflexion maßgeblich. Im späteren Abschnitt 5.2.1 wird gezeigt werden, wie signifikant sich Reflexionsspektren durch Reinigung der Oberfläche ändern. Diese Abhängigkeit vom Zustand der Oberfläche, aber auch von der Rauheit der Oberfläche muss weitestgehend eliminiert werden, um die Analyseverfahren für ein breites Spektrum an Probentypen anwenden zu können. Die ermittelten Spektren wurden daher ungeachtet ihrer Absolutwerte auf der linken Seite der Abb. 4.7 zunächst im Spektralbereich nahe der Al L_2 Absorptionskante sortiert. Für die weitergehende Analyse wurde das Absorptionsspektrum aus $A = 1 - R$ bestimmt, und nahe der Absorptionslinien ein Shirley-Untergrund [62] subtrahiert. Mittels zweier Voigt-Funktionen wurden die resultierenden Daten angepasst, und daraus entsprechend der Bezeichnungen auf der rechten Seite der Abb. 4.7 die Fläche unter den Profilen (obere

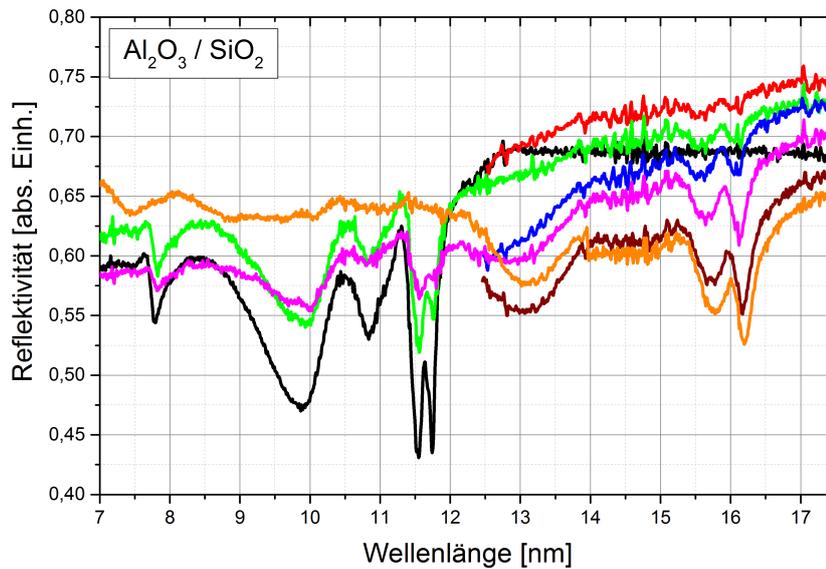


Abbildung 4.6: Übersicht der gemessenen Reflexionsspektren der Al_2O_3/SiO_2 -Einzelschichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bei einem Glanzwinkel von 5° unter Verwendung eines 200 nm Siliziumfilters.

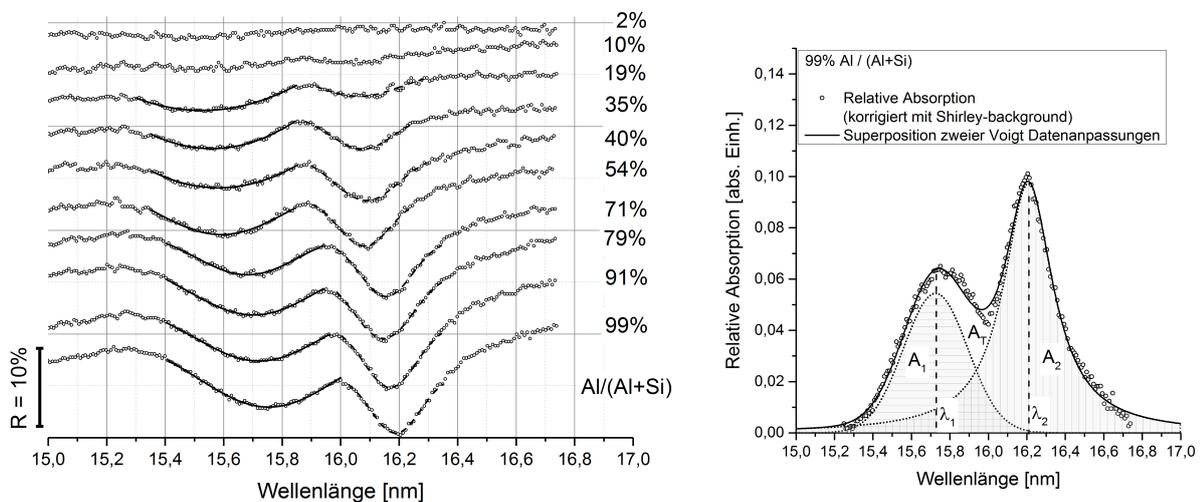


Abbildung 4.7: Sortierte Reflexionsspektren der Al_2O_3/SiO_2 -Mischungen (links). Zur weiteren Analyse wurden die jeweiligen relativen Absorptionsspektren durch Subtraktion des Shirley-Untergrunds [62] ermittelt.

Grafik der Abb. 4.8) und die spektrale Lage der Absorptionslinien (untere Grafik der Abb. 4.8) für alle Einzelschichten ermittelt. Es zeigt sich zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen der Fläche und dem Mischungsverhältnis. Darüber hinaus schieben die Absorptionslinien bei Erhöhung des Si-Anteil in den kurzwelligen Bereich um ca. $0,9\text{ eV}$ (λ_1)

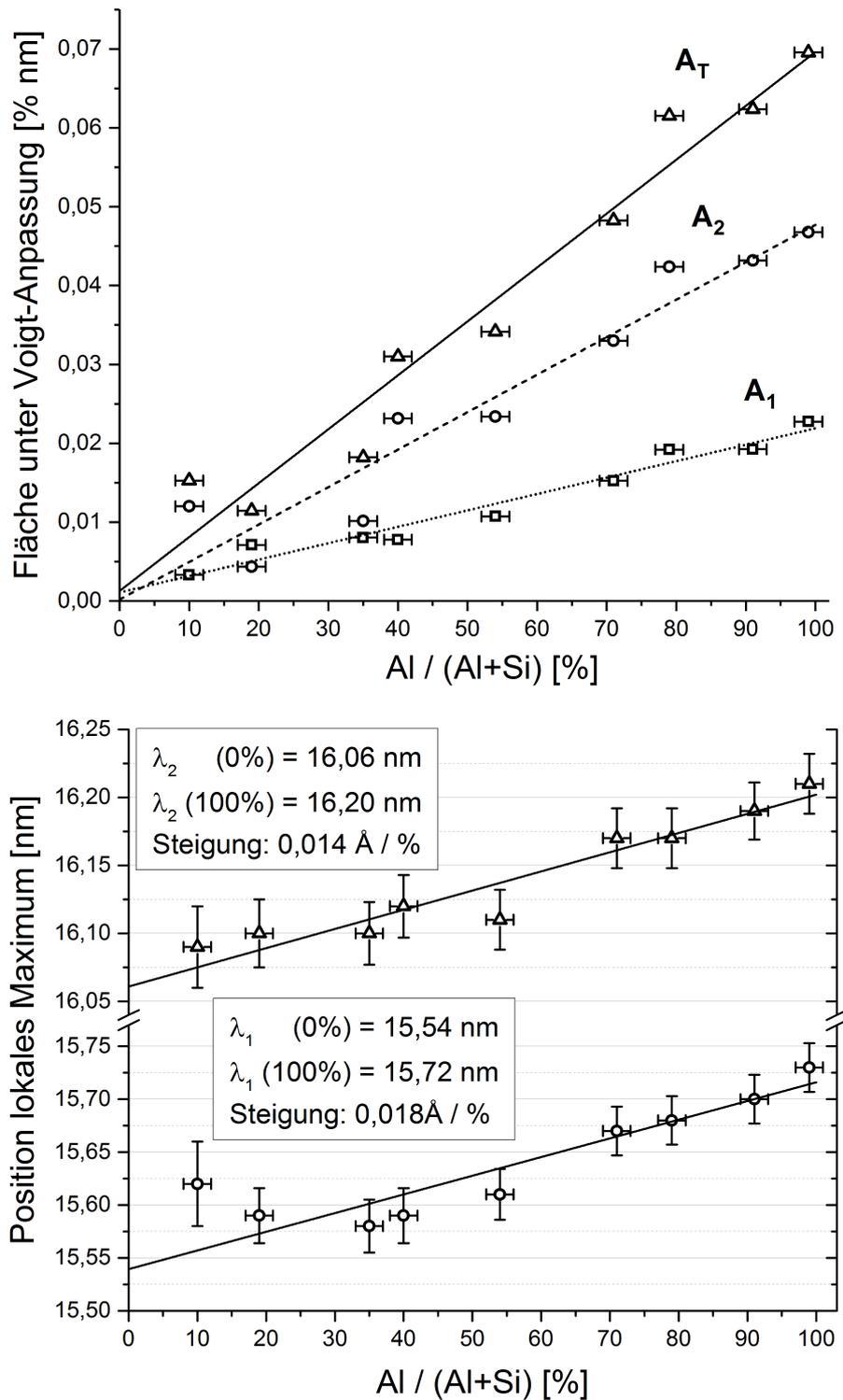


Abbildung 4.8: Ermittelte Fläche unter der Voigt-Anpassung (oben) und spektrale Verschiebung der Resonanzen (unten) von Al_2O_3 in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.

bzw. 0,6 eV (λ_2). Der Vergleich zu Literaturdaten von ALD-Schichten [63] und thermisch verdampften Einzelschichten [64] in Tab. 4.1 zeigt eine enorm gute Übereinstimmung der ermittelten spektralen Positionen, allerdings für geringe Anteile von Aluminium in der Mischung. Die Änderung der spektralen Lage der Absorptionslinien deutet darauf hin, dass sich mit zunehmender Si-Konzentration der Bindungszustand von Al in der Matrix kontinuierlich ändert, also zumindest teilweise molekulare Verbindungen von $Al_xSi_yO_z$ vorhanden sein müssen. Andererseits ist keinerlei chemische Verschiebung der Absorptionslinien von Si in Abb. 4.6 zu erkennen. Die Bildung von Aluminiumsilikaten der Form Al_2SiO_5 (Andalusit, Kyanit, Sillimanit) ist sehr wahrscheinlich. Gemäß [64] sind die charakteristischen Absorptionslinien von Al in 6-facher Koordination bei kristallinem Al_2O_3 gegenüber der amorphen Phase mit 4-facher Koordination in den kurzwelligeren Spektralbereich verschoben. Diese Koordinationen von Al treten gemäß [65] bei den Aluminiumsilikaten auf.

Quelle	λ_1	λ_2
	78,87 eV (99 % Al)	76,53 eV (99 % Al)
	79,73 eV (10 % Al)	77,15 eV (10 % Al)
[64] PVD	79,8 eV \pm 0,2 eV	77,1 eV \pm 0,2 eV
[63] ALD	79,75 eV \pm 0,25 eV	77,10 eV

Tabelle 4.1: Vergleich der ermittelten spektralen Positionen der Absorptionslinien von Al_2O_3 mit Literaturwerten.

4.2 Al_2O_3 / AlF_3 Mischungen

In Analogie zum vorangegangenen Abschnitt 4.1 wurde ein Probenatz einer Mischung aus Al_2O_3 und AlF_3 auf seine Zusammensetzung hin mittels EUV-Reflektometrie untersucht. Details zur Herstellung und zu den Eigenschaften finden sich ebenfalls in [60]. Kenngröße zur Beurteilung der Anteile von Al_2O_3 - und AlF_3 -Verbindungen ist hier der atomare Anteil von Sauerstoff am Gesamtanteil von Sauerstoff und Fluor ($O/(O+F)$). Gegenüber den oxidischen Mischungen von Aluminium und Silizium gibt es bei den oxifluoridischen Verbindungen von Aluminium eine spezifische Fragestellung bei der Nachbehandlung der Schichten. Zur Verringerung der optischen Verluste im ultravioletten Spektralbereich, maßgeblich durch die Absorption aufgrund von Unerstöchiometrien, werden oxidische Schichtsysteme typischerweise thermisch in Luft nachbehandelt. Eine ähnliche Prozedur für fluoridische Aluminiumverbindungen würde natürlich unmittelbar zur Oxidierung führen. In Analogie zum sogenannten Annealing von oxidischen Schichten kann die Reduktion

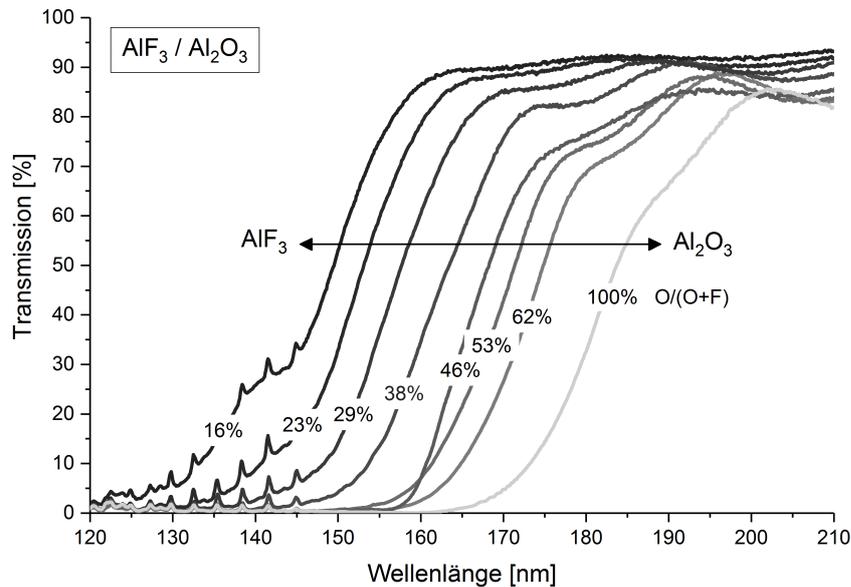


Abbildung 4.9: Transmissionsspektren der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ -Mischungen im DUV-Spektralbereich.

der optischen Verluste durch eine UV-Behandlung unter Stickstoffatmosphäre stattfinden. Vermutlich werden durch die kurzwellige Strahlung ungebundenen Fluormoleküle in der Schicht zur Absättigung von Unterstöchiometrien mobilisiert. Wie in Abb. 4.9 anhand der Transmissionsspektren von Einzelschichten verschiedener Mischungsverhältnisse zu erkennen ist, konnten mit dieser Nachbehandlungsmethode die optischen Verluste im DUV-Spektralbereich für einen Sauerstoffgehalt von 38 % und weniger des O+F-Anteils deutlich reduziert werden. Bei höheren Konzentrationen erfolgte keine Verbesserung, da die erhöhte Absorption vermutlich durch ein Sauerstoffdefizit im oxidischen Anteil der Einzelschichten begründet ist. Da die Absättigung dieser Unterstöchiometrie durch Annealing unweigerlich mit einer Substitution von Fluor durch Sauerstoff einherginge, wurde jedoch auf eine thermische Nachbehandlung verzichtet. Die äquidistanten Absorptionslinien unterhalb von 150 nm in Abb. 4.9 sind die Absorptionslinien von Stickstoff, der zur Spülung des Messgerätes benutzt wurde, da die Strahlung durch Sauerstoff stark absorbiert wird. Die sortierten EUV-Reflexionsspektren zu den Einzelschichten nahe der $\text{Al L}_{2,3}$ Absorptionskante sind in Abb. 4.10 gezeigt. Der Sauerstoffanteil wurde mittels EDX-Messungen bestimmt. In ähnlicher Weise wie bei den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Mischungen verschiebt sich die Lage der Absorptionslinien mit dem Anteil an Sauerstoff in der Schicht. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im O+F-Anteil liegen die Absorptionslinien im langwelligeren Spektralbereich. Ausgenommen ist dabei die Probe mit einem oxidischen Anteil von 46 %. Diese zeigt bereits im Transmissionsspektrum im DUV in Abb. 4.9 qualitative Unregelmäßigkeiten im Vergleich zu den anderen Proben. Die UV-Behandlung bei diesem oxidischen Anteil scheint eine Schädigung hervorzurufen, da die optischen Verluste deut-

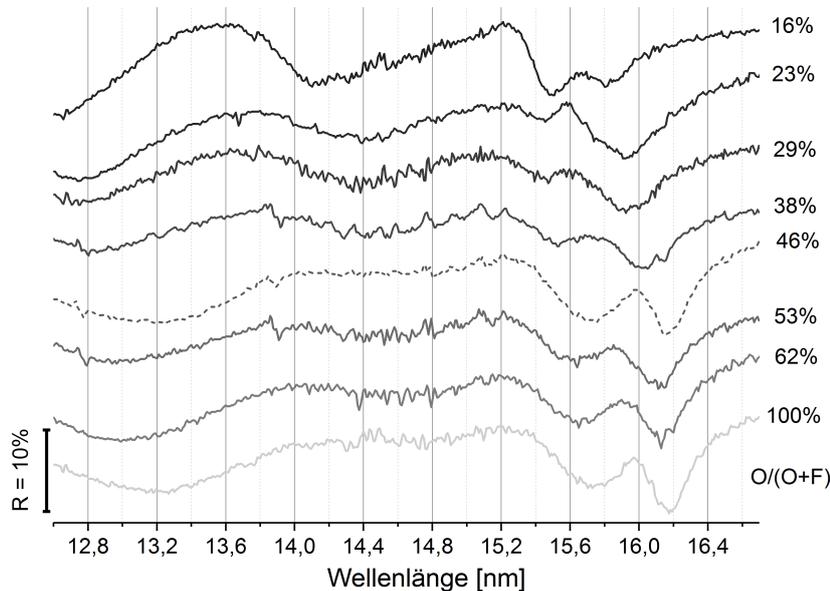


Abbildung 4.10: Relative EUV-Reflexionsspektren der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ -Mischungen bei einem Glanzwinkel von 5° unter Verwendung eines 200 nm Siliziumfilters, sortiert nach oxidischem Anteil.

lich über den Erwartungen aus dem Vergleich mit den anderen Schichten liegen. Dennoch muss aufgrund der Lage der Absorptionskante im DUV ein deutlicher fluoridischer Anteil in der Schicht vorhanden sein. Vergleicht man jedoch die EUV-Reflexionsspektren, so ist erkennbar, dass zumindest im oberen Teil der Schicht maßgeblich Al_2O_3 vorliegt. Ein naheliegender Schluss ist, dass maßgeblich im oberen Teil der Schicht eine Schädigung stattgefunden hat, wodurch freie Valenzen am Al entstanden sind. Beim Transfer in das Spektralphotometer kommt die Optik unweigerlich in Kontakt mit Luft, so dass durch Oxidation entstandene Fehlstellen wieder abgesättigt werden können. Es liegt also mit hoher Wahrscheinlichkeit eine tiefenabhängige Sauerstoffkonzentration in der Schicht vor. Aus diesem Grund wurde diese Probe bei der Auswertung der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Eine weitere Auffälligkeit zeigt die Probe mit einem oxidischen Anteil von 16 %, sowohl im EUV-Reflexionsspektrum als auch im Transmissionsspektrum im DUV. In Transmission im DUV in Abb. 4.9, und besser noch in Abb. 8 in [60] ist bei den optischen Verlusten ein Plateau bei etwa 140 nm (ca. 8,8 eV) erkennbar. Im EUV zeigt sich ein qualitative Änderung der Feinstruktur an der Al $L_{2,3}$ -Kante. Wie in Abb. 4.11 für die beiden Absorptionslinien dargestellt ist, hat die spektrale Position in Abhängigkeit vom oxidischen Anteil in der Mischung einen exponentiellen Verlauf, der für beide Linien sehr ähnlich ist. Die spektralen Positionen der Linien, sowie die Fläche unter ihnen wurden analog zur Auswertung im vorangegangenen Abschnitt 4.1 ermittelt. Lediglich der

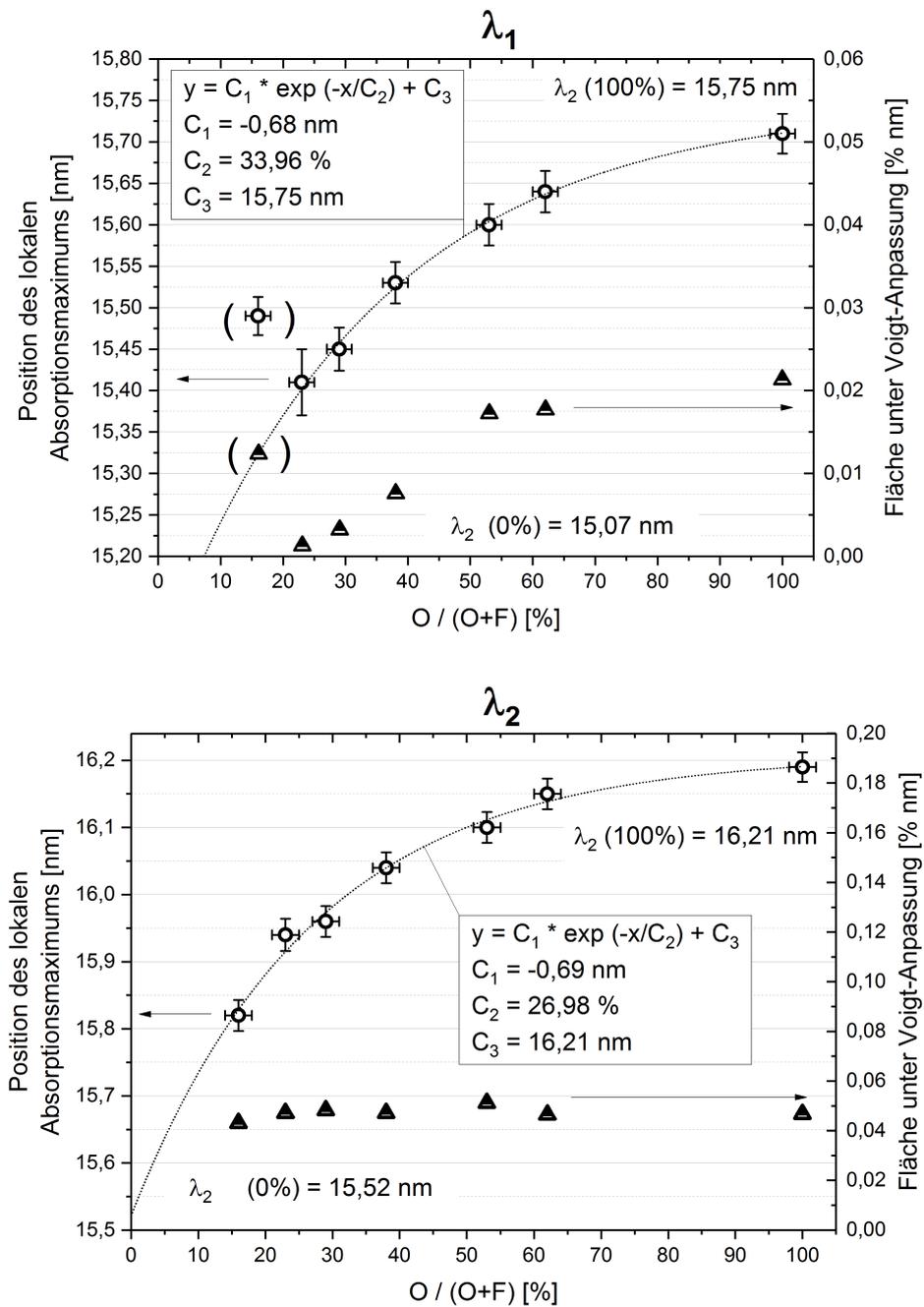


Abbildung 4.11: Spektrale Verschiebung der Resonanzen nahe der Al L_{2,3} Absorptionskante in Abhängigkeit vom oxidischen Anteil in oxifluoridischen Materialmischung zusammen mit den aus den Voigt-Profilen ermittelten Flächen.

Wert für die kurzwellige Absorptionslinie der Probe mit 16% oxidischem Anteil ist nicht vereinbar mit diesem Zusammenhang. Die spektralen Auffälligkeiten sowohl im EUV als auch im DUV können in der Mikrostruktur der Schicht begründet sein. TEM-Analysen

in [60] deuten darauf hin, dass die amorphe Matrix von Schichten mit hohem AlF_3 -Anteil durchsetzt sein kann von Nanokristalliten. Die damit einhergehende Änderung des Oxidationszustandes von Al im Kristallit hätte eine Modifikation der Feinstruktur zur Folge. Im Vergleich zu den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ aus Abschnitt 4.1 ist die chemische Shift deutlich ausgeprägter. Sie liegt für beide Absorptionslinien bei etwa 0,7 nm. Mit einem Auflösungsvermögen von $\lambda/\Delta\lambda = 450$ kann eine Variation des oxidischen Anteils in den Materialmischungen von etwa 5 % durch die Shift verifiziert werden.

Kapitel 5

Untersuchungen von Si-Verbindungen

Silizium ist das unumstrittene High-Tech Material der heutigen Zeit. Das zweithäufigste Material der Erdkruste ist elementarer Bestandteil von Solarzellen, Grundlage für integrierte Schaltkreise, Sensoren und mikromechanische Baugruppen. Es ist daher u.a. aus der Forschung, Unterhaltungsindustrie, der Photovoltaik, der Optik und der Halbleiterlithografie nicht wegzudenken. Speziell in der Optik ist es ein prominentes Substrat- als auch niedrigbrechendes Schichtmaterial in seiner oxidischen Form SiO_2 , da es aufgrund seiner sehr geringen optischen Verluste über einen breiten Spektralbereich vom DUV-bis in der NIR-Bereich einsetzbar ist. Auch in der Halbleiterlithografie findet es neben der Verwendung als Basismaterial für die Chipherstellung in der neuen Generation der Fertigungslinien Anwendung als optisches Material, beispielsweise als Schichtmaterial in Multilayer-Spiegeln oder als spektraler Filter in Form von Si_3N_4 . Es ist daher speziell für diese High-Tech Industrie von besonderem Interesse, was sich unter anderem darin äußert, dass es im relevanten Spektralbereich um 13,5 nm Wellenlänge sehr gut untersucht ist. Diese umfangreiche Datenbasis kann u. a. dazu genutzt werden, detaillierte Oberflächenanalysen von Siliziumverbindungen durchzuführen. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel anhand von Beispielproben gezeigt, wie atomaren Streukoeffizienten experimentell bestimmt werden können.

5.1 Siliziumnitrid

In Abb. 5.1 liefert der Vergleich zwischen gemessenem und errechnetem [14] Transmissi-
onsspektrum einer Si_3N_4 -Folie deutliche Unterschiede. Das Spektrum wurde mittels zweier
Einzelmessungen ermittelt, zum einen der kurzwellige Teil bis etwa 12,6 nm unter Ver-
wendung eines Zirkon-Filters, und zum anderen der langwellige Spektralbereich ab etwa

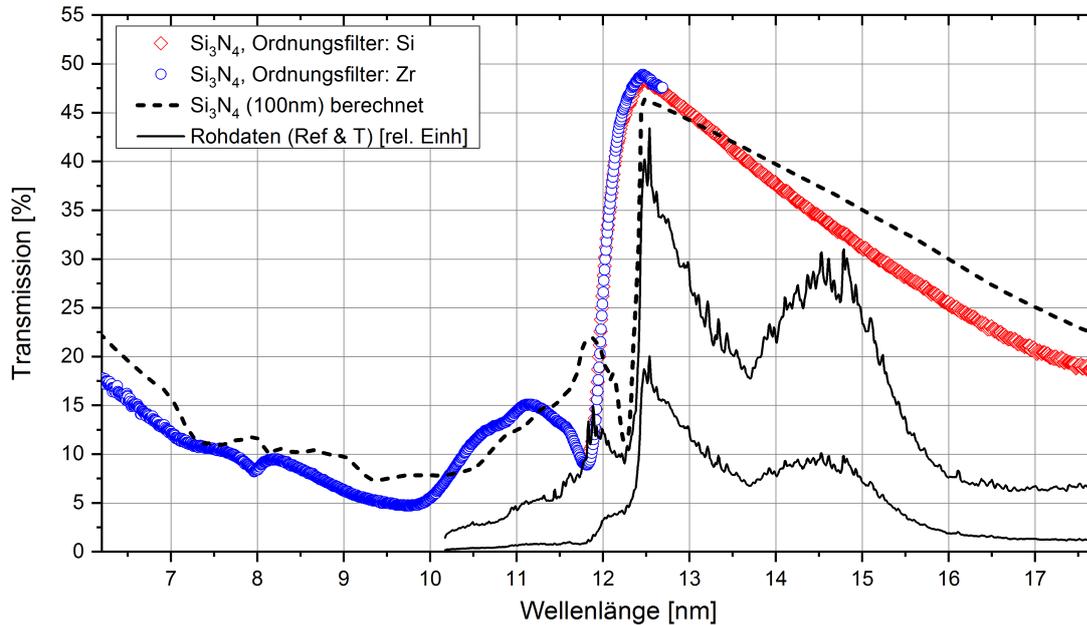


Abbildung 5.1: *Ermitteltes und berechnetes [14] EUV-Transmissionsspektrum eines Si_3N_4 -Filters.*

11,7 nm, der mit Hilfe eines Si-Filters aufgezeichnet wurde. Maßgebliche Diskrepanz im Vergleich zur theoretischen Kurve ist die spektrale Lage der Absorptionskante. Die Messung liefert eine Verschiebung in den kurzwelligeren Bereich. Als spektrale Referenz dienen hier die Rohdaten der Messung aus dem langwelligeren Spektralbereich, zum einen die direkte Strahlungsmessung und zum anderen das Spektrum nach Durchgang durch den Filter. Beide Rohspektren zeigen einen steilen Abfall um etwa 12,4 nm Wellenlänge, was in sehr guter Übereinstimmung mit den theoretischen Daten ist. Daher kann ein Fehler in der spektralen Kalibration ausgeschlossen werden. Wie bereits in Abschnitt 1.6.4 diskutiert wurde, können die Streukoeffizienten die der theoretischen Berechnung zugrunde liegen, nur im Bereich hinreichend hoher Photonenenergien (ca. oberhalb von 50 eV) und abseits von Resonanzen als atomare Eigenschaften betrachtet werden. In der Nähe von Resonanzen spielt der chemische Zustand eine maßgebliche Rolle. Der Unterschied in der Elektronenkonfiguration wird am besten durch Ermittlung der atomaren Streukoeffizienten sichtbar. Zur Bestimmung von $f_2^0(\omega)$ gemäß Gl.(1.40) ist die genaue Dicke des Filters erforderlich. Ein geeignetes Kriterium zur Bestimmung der Dicke ist die Anschlussfähigkeit des ermittelten $f_2^0(\omega)$ an Literaturdaten [14] abseits der Absorptionskante von Si. In Abb. 5.2 ist gut zu erkennen, dass im Bereich oberhalb von etwa 175 eV Photonenenergie, sowie unterhalb von 80 eV eine sehr gute Übereinstimmung vorliegt bei Annahme einer Dicke von 114 nm. Zur Bestimmung des Absorptionsquerschnittes von Silizium σ_{Si} in Si_3N_4 aus den Transmissionsmessungen wird das Lambert-Beer'sche Gesetz unter Annahme von

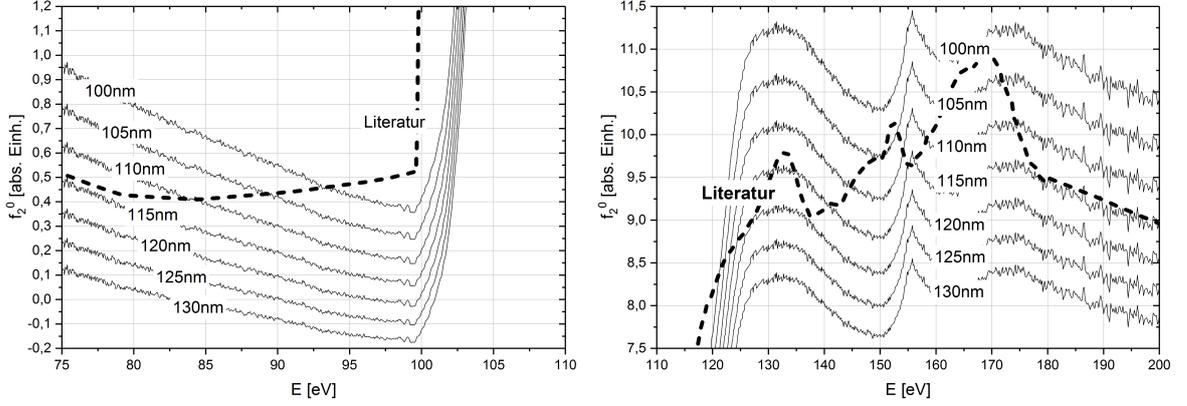


Abbildung 5.2: Ermittelter Verlauf von f_2^0 bei Annahme verschiedener Filterdicken im Vergleich zu Literaturdaten [14].

zwei unabhängigen atomaren Stoffen angesetzt:

$$I(z) = I_0 \cdot \exp(-(\sigma_{Si} \cdot \rho_{T,Si} + \sigma_N \cdot \rho_{T,N}) \cdot z). \quad (5.1)$$

σ_N ist der Absorptionsquerschnitt von Stickstoff, $\rho_{T,Si}$ und $\rho_{T,N}$ bezeichnen die Teilchendichte von atomarem Silizium und Stickstoff in Si_3N_4 . Mit der Avogadro Konstanten N_A , der molaren Masse $M_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ und der Massendichte $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ von Siliziumnitrid können anhand der Teilchendichte

$$\rho_{T,\text{Si}_3\text{N}_4} = \frac{N_A}{M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \cdot \rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \quad (5.2)$$

von Si_3N_4 -Molekülen in der Folie die Teilchendichten

$$\rho_{T,Si} = 3 \cdot \rho_{T,\text{Si}_3\text{N}_4}, \quad \rho_{T,N} = 4 \cdot \rho_{T,\text{Si}_3\text{N}_4} \quad (5.3)$$

von Silizium- und Stickstoffmolekülen angegeben werden. Durch Umstellen von Gl.(5.1) und mit Ausnutzung der Beziehung aus Gl.(1.40) folgt mit dem gemessenen Transmissionsgrad $T(\lambda)$, der Foliendicke d für den Imaginärteil des atomaren Streukoeffizienten

$$f_{2,Si}^0(\lambda) = -\frac{M_{\text{Si}_3\text{N}_4} \ln(T(\lambda))}{6dr_e \lambda N_A \rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}} - \frac{4}{3} \cdot f_{2,N}^0. \quad (5.4)$$

Für die Berechnung wurden die tabellierten [14] $f_{2,N}^0$ für Stickstoff verwendet. Da Stickstoff im relevanten Spektralbereich keinerlei atomare Übergänge besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass die Literaturwerte hinreichende Genauigkeit auch in der Matrix in Si_3N_4 besitzen. Es wurde eine Massendichte von $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,44 \text{ g/cm}^3$ und eine molare Masse von $M_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 140,28 \text{ g/mol}$ für Si_3N_4 angenommen. Aus den so ermittelten Werten kann mittels Gl.(1.66) ebenfalls der Realteil des atomaren Streukoeffizienten bestimmt

werden. Für die Integration wurden die ermittelten $f_2^0(\omega)$, sowie die tabellierten [14] Werte im Bereich < 70 eV und > 200 eV in Schrittgrößen von 1 meV linear interpoliert, und nur im Bereich von ± 20 meV um die Singularitäten integriert. Die so ermittelten Real- und Imaginärteile des atomaren Streukoeffizienten im Vergleich zu tabellierten Werten sind in Abb. 5.3 dargestellt. In einer detaillierten Studie der Elektronenkonfiguration von

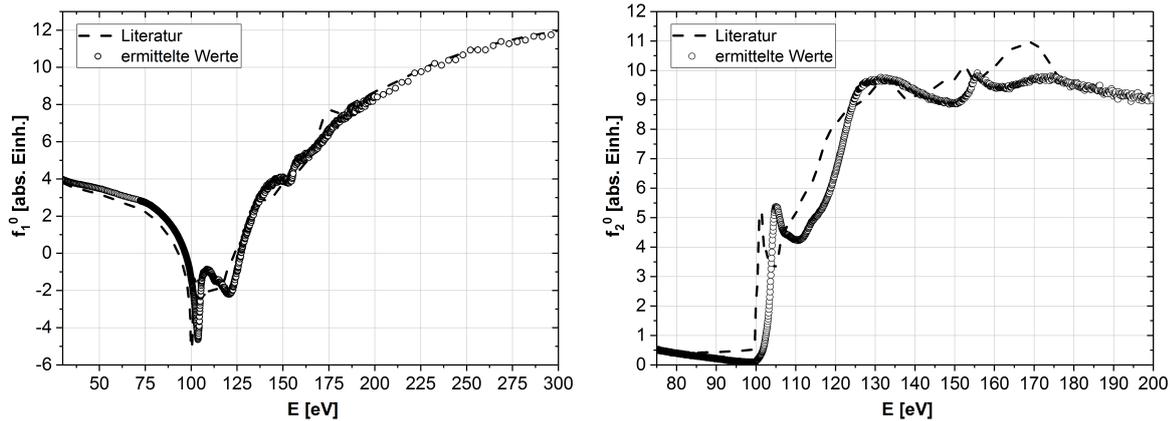


Abbildung 5.3: Ermittelte Werte von Real- (links) und Imaginärteil (rechts) des atomaren Streukoeffizienten von Si in Si_3N_4 im Vergleich zu Literaturwerten bestimmt aus reinem Si [14].

Silizium [66] wurde geschlossen, dass das Si 2p Niveaus in amorphem Si_3N_4 im Gegensatz zu reinem Silizium energetisch höher liegt, und bei steigender N-Konzentration die Bandlücke verbreitert wird. Diese Verschiebung zu knapp oberhalb von 100 eV ist in guter Übereinstimmung zu den hier gezeigten Werten von f_2^0 . Mit diesem Beispiel zeigt sich sehr deutlich dass insbesondere nahe Resonanzen der chemische Bindungszustand auch im EUV-Spektralbereich eine maßgebliche Rolle spielt und für die Materialanalyse berücksichtigt werden muss. Der Trend in der Elektronenkonfiguration hin zum höheren Energieniveau des Si 2p Orbitals setzt sich gemäß [66] bei SiO_2 weiter fort.

5.2 Siliziumdioxid

Im Gegensatz zu Si_3N_4 ist die Herstellung von dünnen SiO_2 -Folien deutlich schwieriger. Wie beispielsweise bei der Produktliste des Anbieters Lebow Company [67] ersichtlich wird, ist die Dichte des Materials zwischen 2,3- 2,7 g/cm³ spezifiziert. Mit dieser Angabe ist keine zuverlässige Bestimmung des Streukoeffizienten wie im vorherigen Abschnitt 5.1 möglich. Bisherige Untersuchungen [16, 19] zeigten, dass die mittels Reflexionsmethode ermittelten Streukoeffizienten insbesondere nahe ähnlichen Werten von δ und β große Unsicherheiten aufweisen können. Da f_1^0 und f_2^0 simultan bestimmt werden müssen, sind mehr experimentelle Daten erforderlich als bei der Bestimmung mittels Extinktionsme-

thode. Die Ermittlung erfolgt anhand der Winkelabhängigkeit der Reflexion über einen möglichst großen Bereich der Photonenenergie. Eine sehr umfangreiche Studie über einen Bereich von 60-3000 eV von amorphem Siliziumdioxid erfolgte von Filatova et al. [68]. Die verwendete Probe war ein kristalliner Si-Wafer mit einer mittels thermischer Oxidation aufgebrachtener Einzelschicht von SiO_2 von 120 nm. Die angenommene Dichte von $2,3 \text{ g/cm}^3$ liegt dabei etwas höher als die mit $2,2 \text{ g/cm}^3$ angenommenen Dichte von amorphen Quarzglassubstraten, die hier im folgenden untersucht werden. Wie sich aber zeigen wird, scheint die Elektronenkonfiguration nahe der Si $L_{2,3}$ -Kante weitestgehend identisch zu sein, mit nur sehr geringfügigen Abweichungen. Die in [68] tabellierten Werte der optischen Konstanten wurden daher für die in diesem Kapitel folgenden Berechnungen verwendet.

5.2.1 EUV-Reflektometrie an Quarzglassubstraten

Heutige Quarzglassubstrate für photonische Anwendungen, insbesondere für Laseranwendungen, erzielen eine hohe Qualität. Für gleiche Materialsorten von verschiedenen Herstellern ist es sehr schwierig, mittels zerstörungsfreier Charakterisierungsmethoden Unterschiede in der Qualität festzustellen. Umso deutlicher äußern sich diese jedoch in Bezug auf Zerstörfestigkeit und Lebensdauer in Hochleistungsanwendungen oder in besonders anspruchsvollen Umgebungen, wie beispielsweise unter Vakuumbedingungen. Besonders kritischer Aspekt in UV-Anwendungen ist die Oberflächenqualität der Substrate. Belegungen und Unvollkommenheiten limitieren die Standfestigkeit von beschichteten transmittiven Komponenten. In Abb. 5.4 sind die optischen Verlustspektren von Quarzglassubstraten im DUV-Spektralbereich gezeigt, welche in [69] untersucht wurden. Bei dem Probensatz handelt es sich um ein ArF-Excimer-Grade für Laseranwendungen bei 193 nm unterschiedlicher Dicken. Entsprechend dieser Dicken skalieren die optischen Verluste in der Umgebung der Bandkante. Im Gegensatz zu den drei anderen Substraten scheint die Probe DS3-11-4 mit einer Dicke von 2,5 mm erhöhte Verluste zu besitzen. Wie in [69] gezeigt wurde, war die zu erwartende Skalierung der optischen Absorption mit der Probendicke unter Laserbestrah-

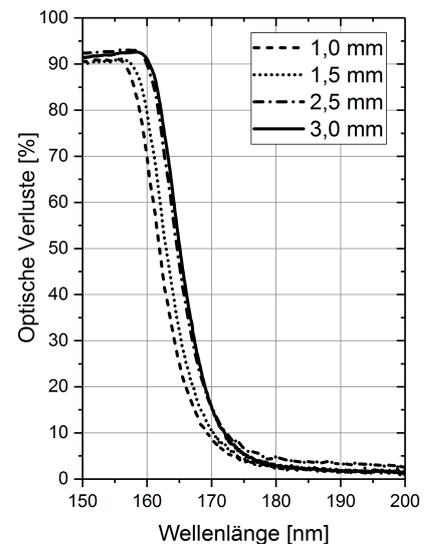


Abbildung 5.4: *Optische Verlustspektren untersuchter ArF-Excimer-Grade Quarzglassubstrate unterschiedlicher Dicke.*

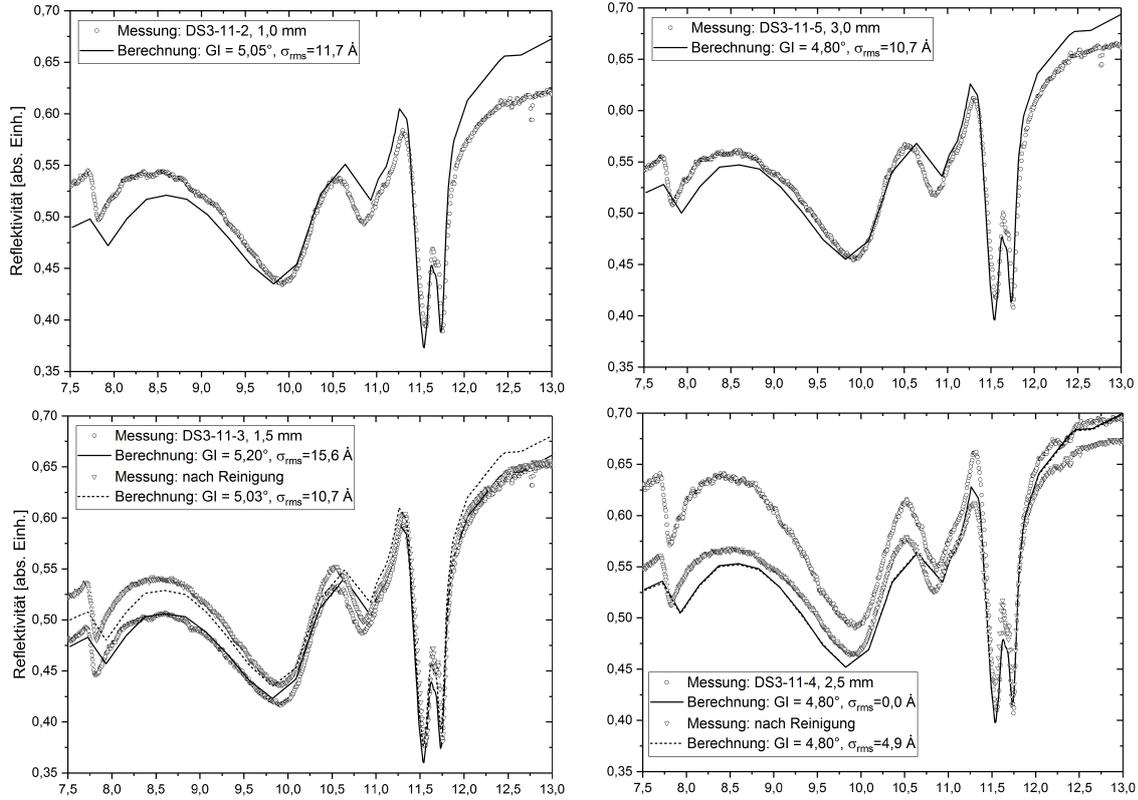


Abbildung 5.5: Gemessene und berechnete [68] Reflexionsspektren der Quarzglassubstrate. Fitparameter: Toleranzbereich von $\pm 0,2^\circ$ für den Glanzwinkel, Oberflächenrauheit.

lung bei 193 nm erst nach Reinigung zu beobachten. In Abb. 5.5 sind die entsprechenden EUV-Reflexionsspektren mit den dazugehörigen Berechnungen aus Literaturwerten [68] gezeigt. Gemäß Untersuchungen von Li et al. [70] zeigt sich nahe der Oberfläche der Substrate ein Gemenge aus amorphem Siliziumdioxid gemischt mit Phasen von kristallinem Quarz und Cristobalit. Die Berechnung der Spektren erfolgte mittels eines Toleranzintervalls des Glanzwinkels von $\pm 0,2^\circ$ und der Variation der Oberflächenrauheit, welche in Form des Korrekturfaktors $f(\lambda)$ gemäß Gl.(1.70) berücksichtigt wurde, zur Minimierung der Standardabweichung

$$\Delta_{Std} = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=1}^N (R_{SL}(\lambda) - R_i(\lambda))^2} \quad (5.5)$$

der Messung (R_i) von der theoretischen Kurve (R_{SL}). Der ermittelte optimale Glanzwinkel liegt typischerweise im angesetzten Toleranzintervall. Die Messdaten und Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung. Es ist lediglich eine Blauverschiebung von $0,25 \text{ \AA}$, entsprechend $0,23 \text{ eV}$ bei 107 eV Photonenenergie, der Daten aus [68] gegenüber den Messungen zu beobachten. Im Mittel liegen die resultierenden Rauheitswerte aus der EUV-Reflektometrie bei $10,7 \text{ \AA}$, und damit im Rahmen der Schwankungen bei der Rasterkraft-

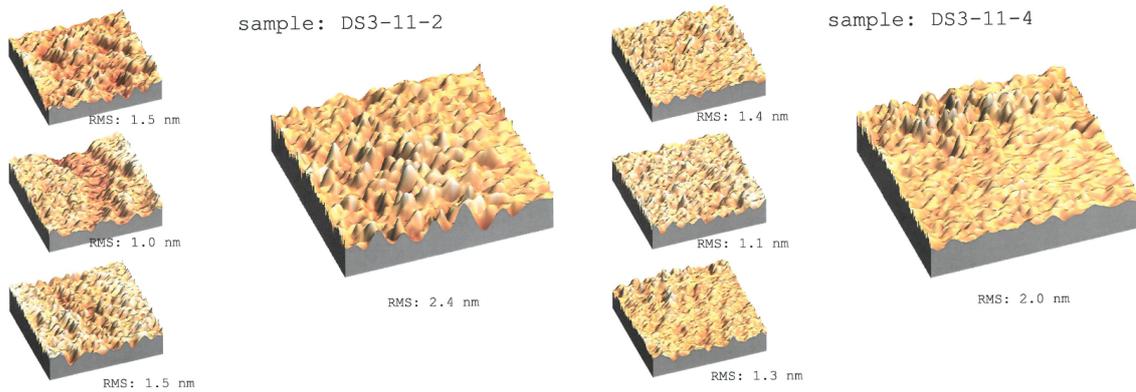


Abbildung 5.6: Messung der Oberflächenrauheit mittels AFM, jeweils $3 \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ und $1 \times 3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$.

mikroskopie (AFM: *Atomic Force Microscopy*) sehr nahe bei den höheren Raumfrequenzen, die im Mittel bei 13 \AA liegen. Signifikante Abweichungen von Messung und Berechnung zeigt sich lediglich bei Probe DS3-11-4 mit einer Dicke von 2,5 mm. Vor der Reinigung lässt sich kein sinnvoller Rauheitswert bestimmen. Die Abweichung der Reflexionsdaten zu theoretischen Werten ist stark wellenlängenabhängig. Eine organische Kontamination kann ausgeschlossen werden, da Kohlenstoff zwar zu einer Erhöhung der Reflektivität führen würde, allerdings gleichermaßen über den gesamten untersuchten Spektralbereich. Ein noch stärkeres Argument gegen Kohlenstoff ist, dass die Absorption bei 193 nm gegenüber den anderen Substraten zu niedrig zu liegen scheint und nach der Reinigung erst zunimmt. In Abb. 5.7 sind Messungen an weiteren Substraten nach gleichem Prinzip gezeigt. Bei diesen Substraten handelt es sich allerdings um eine deutlich bessere Oberflächengüte, die von verschiedenen Herstellern bezogen wurden. Die Reflexionsspektren zeigen wiederum eine sehr gute Übereinstimmung zu den Berechnungen, und lassen aufgrund der qualitativ identischen Nahkantenstruktur vermuten, dass trotz unterschiedlicher Lieferanten mit verschiedenen Politurverfahren die chemische Zusammensetzung der oberflächennahen Struktur von Quarzglassubstraten stets identisch ist. Abb. 5.8 fasst die Rauheitswerte bestimmt durch AFM, Weisslichtinterferometrie und EUV-Reflektometrie für unterschiedliche Raumfrequenzen zusammen. Die Darstellung der Resultate als Balkendiagramm macht allerdings deutlich, dass die Oberflächen in punkto Rauheit durch die EUV-Reflektometrie nicht unterscheidbar sind. Aus der lateralen Teststrahlabmessung in Abb. 2.3 in Abschnitt 2.2.1 lässt sich für einen Glanzwinkel leicht ermitteln, dass die abgeprüfte Probenfläche etwa zweimal so groß ist wie die bei der Weisslichtinterferometrie. Aus statistischer Sicht würde man eine Vergleichbarkeit zwischen den EUV-R- und den WLI-Daten erwarten. Aus dem Nevot Croce Modell heraus, nach der eine raue Grenzschicht eine Verbreiterung der Phasenbeziehung zwischen einfallender und reflektierter

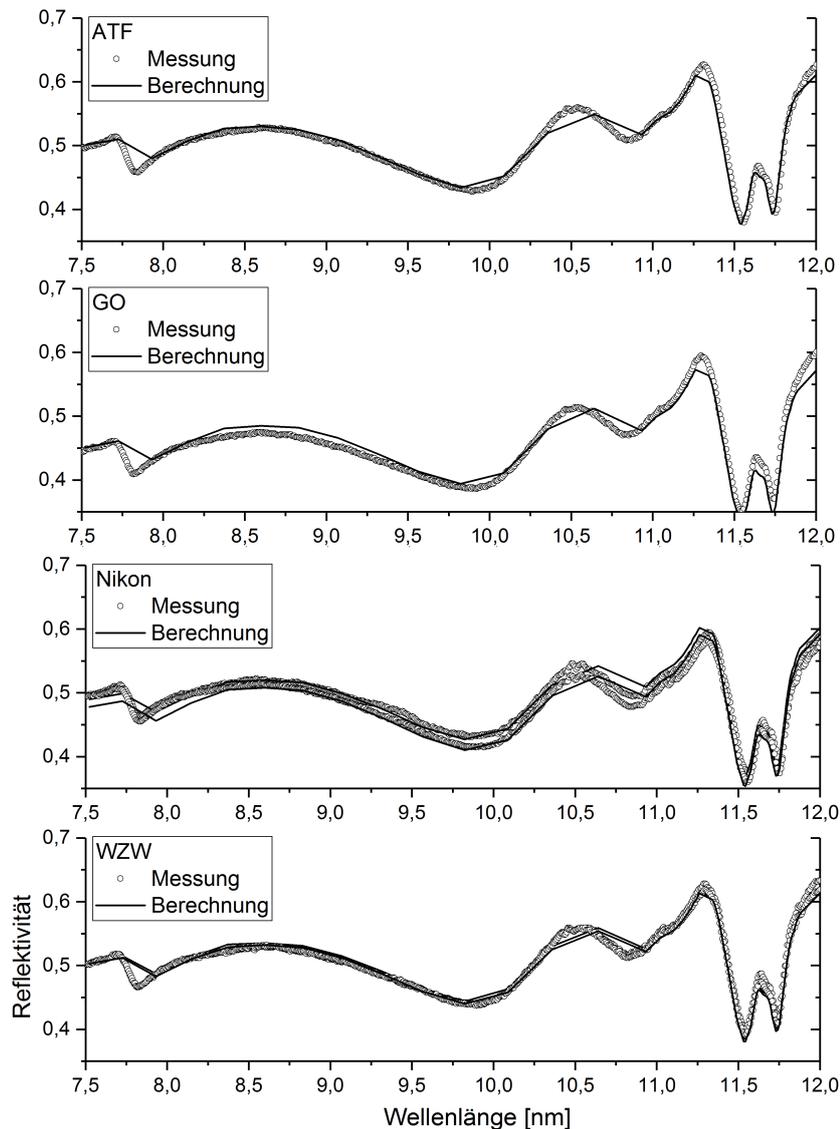


Abbildung 5.7: Gemessene Reflexionsspektren der Quarzglassubstrate im Vergleich zur Datenanpassung.

Welle zur Folge hat, würde man eher eine Vergleichbarkeit der Rauheitswerte aus den Messungen für hohe Raumfrequenzen erwarten. Letzteres erscheint angesichts der Messergebnisse wahrscheinlicher, wobei allerdings der Unterschied zwischen den Resultaten aus den AFM-Messungen und der EUV-Reflektometrie einen Faktor von bis zu 6 (GO, WZW) ausmacht.

5.2.2 Natives SiO₂ auf Si

Mittels der EUV-Reflektometrie ist es u. a. möglich, eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit bezüglich der Dicke von Einzelschichten zu erzielen. Grundvoraussetzung dafür sind ausreichend untersuchte optische Eigenschaften der involvierten Materialien im EUV-

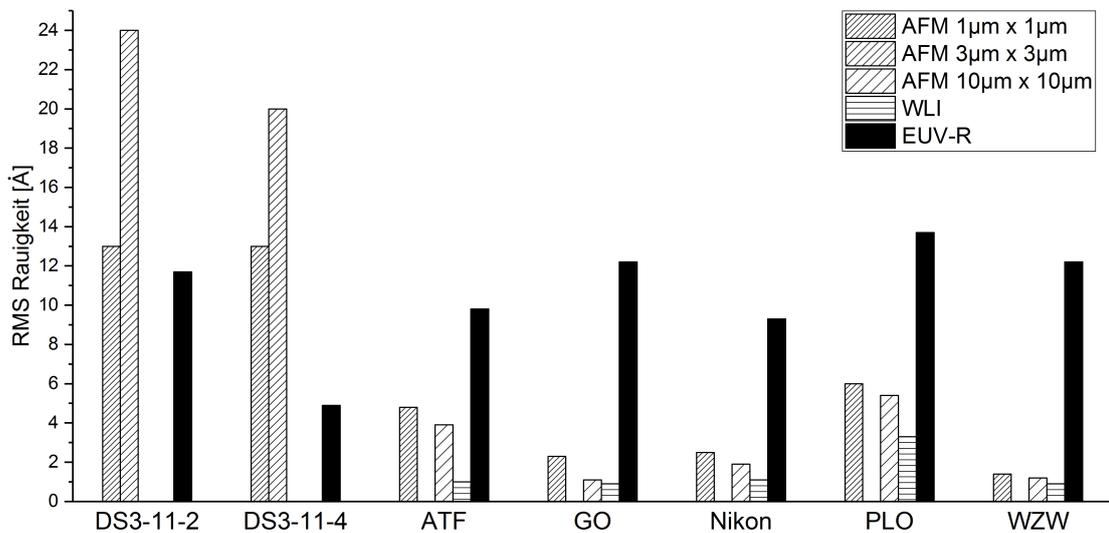


Abbildung 5.8: Vergleich der ermittelten Rauheitswerte mit unterschiedlichen Messmethoden.

Spektralbereich. Für Silizium lässt sich beispielsweise die Dicke der nativen Oxidschicht auf einem Si-Wafer mit einer Empfindlichkeit im Å-Bereich nachvollziehen. Dazu wurde ein Si-Wafer (100) unter vier verschiedenen Glanzwinkeln $2,5^\circ$, $3,5^\circ$, $4,5^\circ$ und $6,5^\circ$ in seiner Reflexion vermessen. Die Probe wurde vor der Messung mittels einer Excimerlampe, die ein Emissionsmaximum bei 172 nm Wellenlänge besitzt, in Luft einer Oberflächenreinigung unterzogen. Infolge der Strahlung der Excimerlampe entsteht Ozon, welches organische Moleküle auf der Oberfläche der Probe zersetzt. Die beste Datenanpassung wurde mittels Variation der Rauheit von Grenzsicht und Oberfläche und der Dicke der nativen Oxidschicht bestimmt. Die Standardabweichung Δ_{Std} der Messdaten zu den theoretischen Werten gemäß des Reflexionskoeffizienten einer Einzelschicht aus Gl.(1.56) wurde dabei sowohl separat für jedes einzelne Reflexionsspektrum, als auch simultan für alle vier Messungen bestimmt. Es wurde eine Dichte der oxidischen Einzelschicht von $2,3 \text{ g/cm}^3$ und $2,33 \text{ g/cm}^3$ für das Substrat angenommen, und die tabellierten Werte für Si aus [14], sowie diejenigen aus [68] für SiO_2 verwendet. Die bestmögliche Datenanpassung an die Messwerte für alle vier Glanzwinkel ist in Abb. 5.9 dargestellt, die ermittelten Schichtdicken, Rauheiten, sowie die dazugehörigen Δ_{Std} sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Weitestgehend ist eine gute Übereinstimmung von Messung und theoretischer Reflektivität zu beobachten. Maßgebliche Abweichungen sind im langwelligen Bereich oberhalb von 13 nm und im Bereich 10,5 nm - 11,5 nm, entsprechend Photonenenergien $< 95 \text{ eV}$ und 108 - 118 eV zu sehen. Im letzteren Intervall wurden bei den Untersuchungen in Abschn. 5.2.1 zu den Substraten keinerlei systematische Abweichungen beobachtet. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Daten von [68] in Übereinstimmung mit den experi-

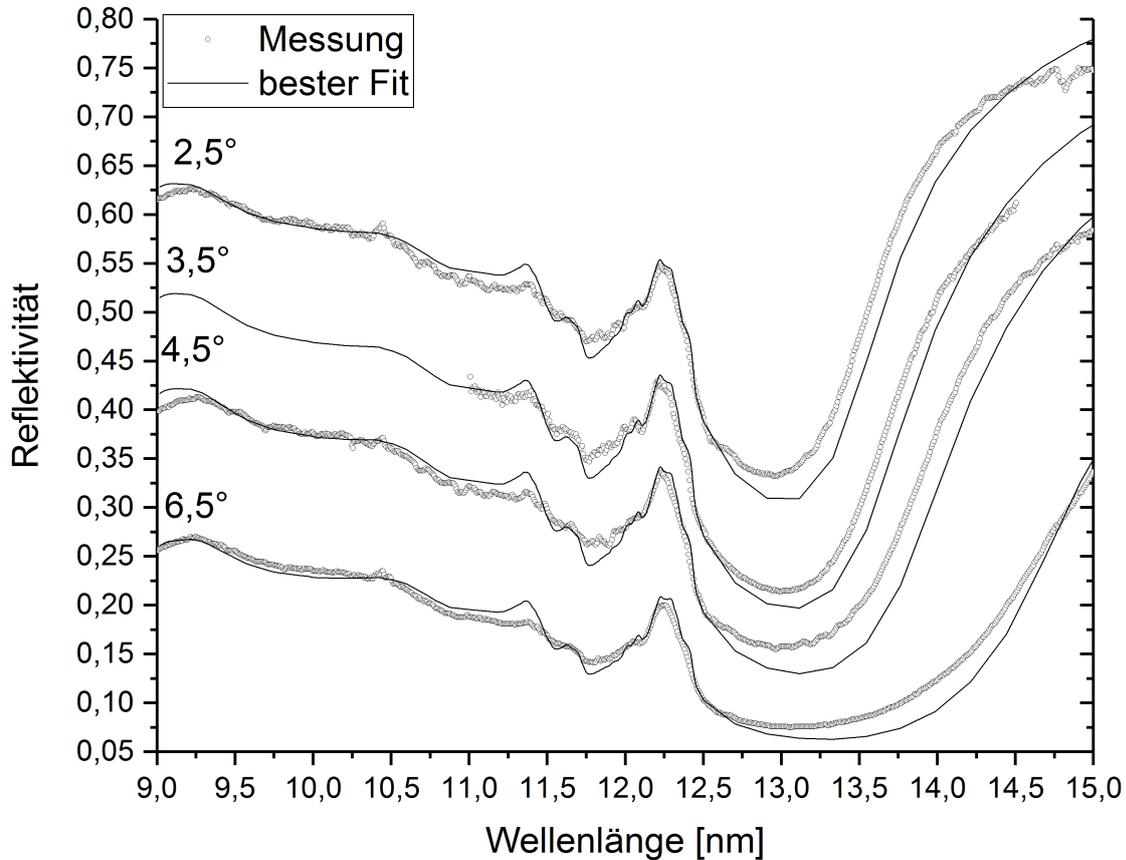


Abbildung 5.9: Vergleich der gemessenen Reflexionsspektren eines Si-Wafers und bester Fit bei Variation der Dicke der nativen Oxidschicht. Angenommen wurde eine Dichte der Einzelschicht von $2,3 \text{ g/cm}^3$ und eine Rauheit der Grenzsicht und Oberfläche von 5 \AA .

mentellen Daten dieser Arbeit SiO_2 sehr gut beschreiben. Die Diskrepanz zu den Daten des Si-Wafers in diesem Intervall deutet an, dass die Annahme einer stöchiometrischen Einzelschicht SiO_2 auf der Waferoberfläche lediglich eine gute Näherung ist.

Es wird ersichtlich, dass die Rauheit des vorliegenden Systems mit der EUV-Reflektometrie nicht bestimmt werden kann. Die Werte in Tab. 5.1 schwanken zwischen 0 und $11,7 \text{ \AA}$. Der Grund hierfür wird im linken Diagramm der Abb.5.10 deutlich. Bei Variation der angenommenen Rauheit von 0 bis 20 \AA zeigt sich bei Minimierung von Δ_{Std} eine lediglich unwesentliche Änderung der ermittelten Dicke der Einzelschicht. Die Änderung des Reflexionsspektrums aufgrund der Variation der Rauheit ist marginal, und somit ist die Messmethode bei Einzelschichten unempfindlich gegenüber Rauheiten unterhalb von 20 \AA . Auf der rechten Seite der Abb.5.10 wird ebenfalls deutlich, dass die gleichzeitige Bestimmung von Schichtdicke und Dichte der SiO_2 -Schicht nicht möglich ist. Trotz sehr deutlicher Variation der Dichte um $\pm 20\%$ ist kaum eine Änderung von Δ_{Std} zu beobachten. Die zunehmenden Abweichungen der theoretischen Daten zu den Messungen bei

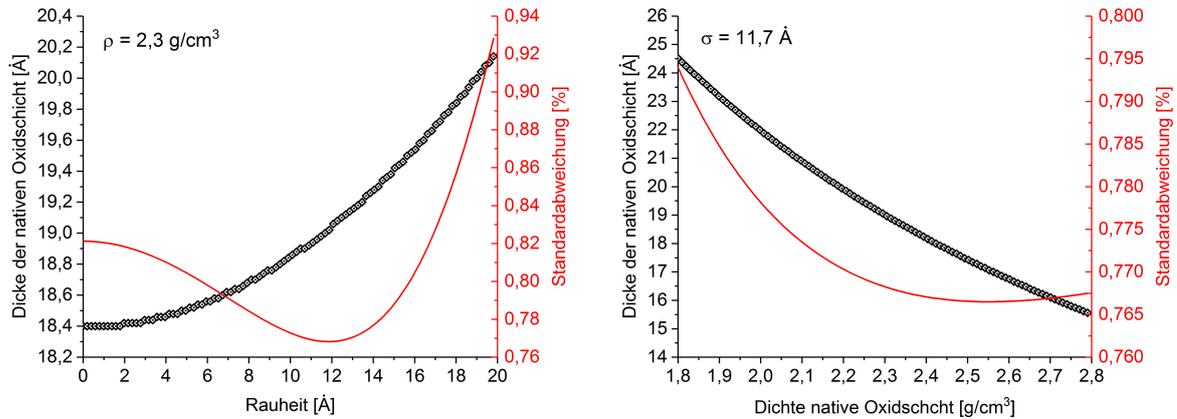


Abbildung 5.10: Änderung der ermittelten Schichtdicke bei Variation der Rauheit (links) und der Dichte (rechts) der Einzelschicht.

Variation der Dichte können nahezu vollständig kompensiert werden durch die Anpassung der Schichtdicke, wodurch eine Schwankung der ermittelten Schichtdicke von 16 bis über 24 Å resultiert. Das Minimum der Abweichung bei einer Dichte von etwa $2,55 \text{ g/cm}^3$ ergibt sich lediglich für eine angenommene Rauheit von $11,7 \text{ Å}$. Die simultane Variation von Schichtdicke, Rauheit und Dichte führt zu keinen stabilen physikalischen Ergebnissen. Für eine genaue Bestimmung der Dicke einer Einzelschicht muss die Dichte also sehr gut bekannt sein, wohingegen die Kenntnis der Rauheit eine untergeordnete Rolle spielt. Aus Tab. 5.1 ergibt sich ein mit dem Kehrwert von Δ_{Std} gewichteter Mittelwert von $18,5 \text{ Å}$ für die Dicke der nativen Oxidschicht bei Annahme einer Dichte von $2,3 \text{ g/cm}^3$. Die Schwankung der ermittelten Schichtdicke liegt bei $\pm 0,7 \text{ Å}$ und entspricht einer relativen Schwankung von 3,8%. Belastbare Referenzwerte für die Dicke der nativen Oxidschicht liegen nicht vor. Die Schwierigkeit bei der Bestimmung der Schichtdicke ist die entlang der Tiefe inhomogene chemische Zusammensetzung. Untersuchungen von Al-Bayati et al. [71] deuten eine komplexe Struktur auf der Oberfläche des Si-Substrats an. Mittels *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS) fanden sie unmittelbar auf der Oberfläche einige Atomlagen Si ($\sim 7 \text{ Å}$), zwar nicht amorph jedoch räumlich gegen die kristalline Gitterstruktur des Si(001)-Wafers verschoben. Darüber wurden amorphe Schichten von unterstöchiometrischem SiO_x mit $x < 2$ ($\sim 6 \text{ Å}$), sowie eine anschließende Schicht von amorphem SiO_2 mit einer Dicke von $\sim 7 \text{ Å}$ beobachtet. Die beobachtete Gesamtschichtdicke der für 30 Minuten bei 673 K geheizten Substrate betrug etwa 20 Å . Dieser Verlauf in der Zusammensetzung kann der Grund für die Abweichungen im gemessenen Spektralbereich von $10,5\text{-}11,5 \text{ nm}$ sein. Vor diesem Hintergrund ist die Bestimmung der Schichtdicke mittels Ellipsometrie aufgrund der notwendigen Annahme eines Brechwertes problematisch. Morita et al. [72] wählten eine Kombination aus Ellipsometrie und XPS zur Untersuchung

der Wachstumsraten der nativen Oxidschichten. Mit dieser Methode beobachteten sie eine mittlere Wachstumsrate bei Raumtemperatur an Luft von etwa 6 \AA nach etwa 2 Monaten. Deutlich höhere Raten wurden von Philipp et al. [73] unter Verwendung der Vakuum-UV Reflektionsspektroskopie berichtet, mit einer Sättigungsschichtdicke von 27 \AA nach mehreren Jahren. Bei dem in dieser Arbeit gemessenen Si-Wafer kann davon ausgegangen werden, dass er mindestens etwa 1-2 Jahre unter Raumtemperatur der Laborluft ausgesetzt war, und somit die Schichtdicke in Sättigung ist. Das Resultat liegt sehr gut im Intervall der berichteten Werte. Mit vergleichbaren Unsicherheiten [74] wie in dieser Arbeit

GI [°]	d_{SiO_2} [Å]	σ [Å]	Δ_{Std} [%]
2,5	17,8	3,0	0,51
3,5	19,0	0,0	1,13
4,5	18,0	11,7	0,61
6,5	17,8	0,0	0,39
2,5 + 3,5 + 4,5 + 6,5	19,0	11,7	0,77

Tabelle 5.1: Ergebnisse aus der Datenanpassung für die Dicke der nativen Oxidschicht und der Rauheit von Grenzschicht und Oberfläche. Dichte der Oxidschicht: $2,3 \text{ g/cm}^3$.

ist bei der mit der EUV-Reflektometrie eng verwandten *X-Ray Reflectometry* (XRR) zu rechnen, die auch manchmal als *Grazing incidence x-ray reflectometry* (GIXR) bezeichnet wird. Mithilfe dieser Methode lassen sich ebenfalls Schichtdicken mit einer Genauigkeit im Ångstombereich bestimmen. Allerdings ist diese Empfindlichkeit nicht für Einzelschichten gegeben, sondern vielmehr für Vielschichtsysteme in der EUV-Lithografie. In einer Untersuchung zur Schichtdickenbestimmung einer HfO_2 -Einzelschicht [75] mit einer nominellen Dicke von 1 nm, hergestellt mittels Atomlagenabscheidung (*Atomic Layer Deposition* - *ALD*), führt die Modellierung der Messdaten unterhalb von 1 nm zu keinen stabilen Ergebnissen. Zu dem Schluss einer um etwa eine Größenordnung besseren Genauigkeit kommt eine theoretische Arbeit zur Schichtdickenbestimmung einer AlO -Einzelschicht auf einem Siliziumwafer. Unter Berücksichtigung von Poisson-Rauschen ermitteln Tiilikainen et al. [76] eine Genauigkeit von $\pm 0,9 \text{ \AA}$ bei einer Einzelschichtdicke von 20 nm, entsprechend einer Genauigkeit von 0,45 %. In einem internationalen Ringversuch [77] wurden anhand einer TaN/Ta-Schicht mit einer nominellen Dicke von 13 nm Variationen im Bereich von $\pm 1 \text{ \AA}$ ermittelt, Sah et al. kamen zu sehr ähnlichen Resultaten bei einer Schichtdicke von etwa 70 nm mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \text{ \AA}$ für ein Al_2O_3 -System [74]. Unter Verwendung eines Systems aus vielen Bilayern konnten Sintonen et al. auch für besonders dünne Al_2O_3/TiO_2 -Nanolamine unterhalb von einem Nanometer die Schichtdicke bestimmen [78]. Erforderlich dazu war jedoch eine Gesamtdicke der Schichtpaare von 100 nm.

Eine weitere sehr etablierte Methode zur Bestimmung der Schichtdicke von dünnen Einzelschichten ist die spektroskopische Ellipsometrie. Theoretisch erlaubt die Methode eine Nachweisgrenze im Bereich unterhalb von einem Nanometer. In ähnlicher Weise wie bei der Röntgenreflektometrie ist die Datenanpassung an das zugrunde gelegte Modell die maßgebliche Limitierung der Genauigkeit und Empfindlichkeit. Die Kopplung von Brechungsindex und Schichtdicke, die vor allem unterhalb von 15 nm Schichtdicke zum Tragen kommt, spielt dabei eine maßgebliche Rolle. Bei genauer Kenntnis der Dispersionsdaten der involvierten Materialien werden theoretische Nachweisgrenzen unterhalb von einem Ångström angepriesen [79]. Bei gleichzeitiger Bestimmung der optischen Konstanten liegt diese Nachweisgrenze oberhalb von 0,5 nm, bzw. oberhalb von 5 nm für nichtmetallische Materialien. In einem aktuellen Ansatz [80] wird diese Angabe mithilfe der Entwicklung des komplexen ellipsometrischen Parameters ρ , der das Verhältnis der Amplitudenreflektivitäten von parallel- und senkrecht polarisierten Anteilen darstellt, erreicht. Die Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in der Schichtdicke erlaubte eine zuverlässige Schichtdickenbestimmung bis hin zu 5 nm.

Die hier ermittelten Schwankungsbreiten demonstrieren somit eindeutig die Konkurrenzfähigkeit der EUV-Reflektometrie zu etablierten Messverfahren. Obwohl die sehr hohe Genauigkeit von XRR oberhalb von etwa 5 nm nicht erreicht werden kann, überzeugt die EUV-Reflektometrie aufgrund der Tatsache, dass im Gegensatz zu XRR eine einzelne Schicht völlig ausreichend für die Analyse ist.

5.2.3 Dickenbestimmung einer dünnen Einzelschicht

Die Bestimmung von Schichtdicken in Einheiten der Anzahl von Atomlagen gewinnt angesichts der fortschreitenden Miniaturisierung zunehmend an Bedeutung. So wurde beispielsweise vor einigen Jahren die erfolgreiche Entwicklung ultradünner, homogener Einzelschichten für eine 3D-Chip-Architektur in der Halbleiterlithografie berichtet [81]. Die sehr dünnen Schichten aus Molybdän- und Wolframsulfid besaßen eine Dicke von lediglich drei Atomlagen. Graphen ist im Bereich der Biosensorik ein vielversprechendes Material, welches beispielsweise in Monolagen als Feld-Effekt-Transistor (GFET) verwendet werden kann [82]. Ein revolutionärer Schritt ist vor einigen Jahren einem Forscherteam der TU Wien gelungen. Sie demonstrierten eine ultradünne Diode auf Basis einer Atomlage Wolframdiselenid mit einer Dicke von 7 Å [83]. Bei einem Transmissionsgrad von über 95 % für sichtbare Strahlung konnte eine Effizienz von 0,5 % bei der Konversion von Licht in elektrische Energie gezeigt werden. In all diesen Beispielen folgt der Schluss auf die umgesetzte Schichtdicke lediglich über indirekte Nachweisverfahren wie z.B. der Raman-Spektroskopie in Kombination mit der beobachteten Funktionalität. Wie im Folgenden anhand einer aufgetragenen Einzelschicht Siliziumdioxid auf einem

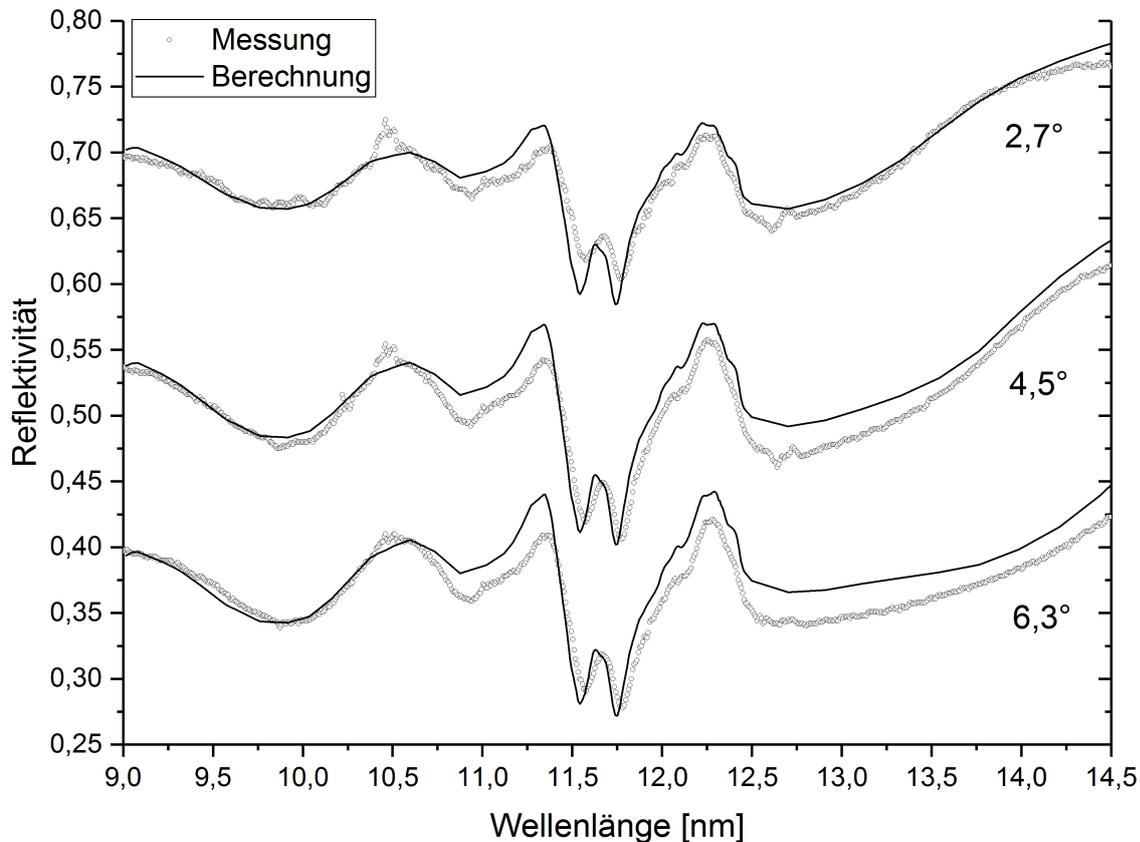


Abbildung 5.11: Vergleich der gemessenen Reflexionsspektren einer dünnen Einzelschicht SiO_2 auf einem Si-Wafers und bester Fit bei Variation der Schichtdicke und der Rauheit. Angenommen wurde eine Dichte der Einzelschicht von $2,3 \text{ g/cm}^3$. Die nominelle Dicke der Einzelschicht beträgt 5 nm .

Siliziumwafer gezeigt wird, bietet hier die EUV-Spektralphotometrie als einziges Messverfahren die Möglichkeit einer unabhängigen, direkten Schichtdickenbestimmung für ein breites Materialspektrum.

Im Gegensatz zu den in den vergangenen 30 Jahren sehr gut untersuchten Struktur und optischen sowie mechanischen Eigenschaften von nativen Oxidschichten auf Siliziumwafern, gibt es bei physikalischen Abscheidungsverfahren einen breiten Parameterraum bezüglich Dichte und Rauheit. Innerhalb eines Prozesses ist dieser Parameterraum deutlich reduziert, da zur Erreichung geringster optischer Verluste die Prozessparameter sehr genau gesteuert werden. So ist die in [84] gezeigte Breite an möglichen Werten in realen Beschichtungsprozessen nicht zugegen. Für die im folgenden untersuchte Einzelschicht aus SiO_2 aus einem Ionenzerstäubungsprozess (IBS) sind die optischen Eigenschaften im UV bis NIR sehr gut bekannt. Die optischen Eigenschaften der mittels Xe gesputterten Schicht stimmen sehr gut überein mit den Daten aus [85]. Für die folgenden Anpassungen

der theoretischen Reflektivität an die Messdaten wurde demnach eine Dichte von $2,3 \text{ g/cm}^3$ gewählt. Untersuchungen von Šimurka et al. [84] zufolge, hängt beim reaktiven RF Magnetronspütern sowohl die Dichte als auch die Oberflächenrauheit von amorphem SiO_2 vom Prozessdruck ab. Die Rauheit von sehr dichten Schichten bis etwa $2,4 \text{ g/cm}^3$ liegt im Bereich von etwa 2 \AA . Für die hier angenommene Dichte von $2,3 \text{ g/cm}^3$ aus dem IBS Prozess kann ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die Rauheit unterhalb von 1 nm rms liegt. In Abb. 5.11 sind die Reflexionsspektren einer dünnen Einzelschicht auf einem Siliziumwafer, vergleichbar mit dem in Abschn. 5.2.2 untersuchten, bei unterschiedlichen Glanzwinkeln gezeigt. Die Datenanpassung erfolgte simultan für die drei Messkurven. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Messdaten und Anpassung im Bereich von 9 nm bis $14,5 \text{ nm}$. Sehr ähnlich zum unbeschichteten Siliziumwafer in Abb. 5.9 zeigen sich auch hier Abweichungen im Bereich zwischen $10,5$ - $11,5 \text{ nm}$, die auf eine von stöchiometrischem SiO_2 verschiedene Struktur hinweisen. Die aus den Datenfits abgeleiteten Schichtdicken und Rauheiten sind in Tabelle 5.2

GI [°]	d_{SiO_2} [nm]	σ [Å]	Δ_{Std} [%]
2,7	9,04	15,1	0,59
4,5	8,66	13,2	0,50
6,3	8,10	4,9	0,39
2,7 + 4,5 + 6,3	8,42	9,3	0,55

Tabelle 5.2: Ergebnisse aus der Datenanpassung für die Dicke der SiO_2 -Einzelschicht und der Rauheit. Dichte: $2,3 \text{ g/cm}^3$.

zusammengetragen. Es ergibt sich ein mit dem Kehrwert von Δ_{Std} gewichteter Mittelwert von $8,6 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$ für die Schichtdicke. Die relative Schwankung im ermittelten Wert liegt hier bei knapp $5,8 \%$. Die Einzelschicht wurde aufgrund ihrer geringen Dicke bei bekannter mittlerer Schichtwachstumsrate lediglich auf Zeit abgeschlossen. Die mittleren Wachstumsraten werden typischerweise mithilfe von Schichtdicken im Bereich von einigen zehn bis hundert Nanometern ermittelt. Genaue Werte für sehr dünne Schichten sind nicht bekannt. Mit den gleichen Prozessparametern wurden ebenfalls Einzelschichten mit nominellen Dicken von 10 nm und 20 nm auf Si-Wafer aufgebracht. Die Analyse der vorbeschichteten Monitorsubstrate dieser Beschichtungen ergab eine um etwa 10% - 15% größere Schichtdicke. Daher wird davon ausgegangen, dass die tatsächliche Dicke der nominellen 5 nm Schicht ebenso prozentual größer ist. Eine nachträgliche Analyse des Monitorsubstrates wie für die dickeren Schichten ist allerdings mit einem großen Fehler behaftet, so dass von Seiten der Prozessmonitorierung keine zuverlässige Aussage zur Schichtdicke getroffen werden kann.

In Abb.5.12 ist der Verlauf der Reflektivität einer SiO_2 Einzelschicht auf einem Si-Wafer

bei ausgewählten Wellenlängen gezeigt. Die Wellenlängen 11,56 nm und 11,75 nm sind spezifisch für SiO₂, und bei 13,33 nm liegt das Minimum der Reflektivität eines reinen Si-Wafers. Im gezeigten Dynamikbereich liegt der absolute Messfehler bei etwa 1 % (vgl. Abb.2.24 in Abschn.2.4.2). Anhand der berechneten Variation der Reflektivität mit der Schichtdicke lässt sich der Messfehler als Fehler in der Schichtdickenbestimmung ausdrücken. Bei den Kennlinien von SiO₂ entspricht dies einem Fehler von etwa 3 Å bei 13,3 nm sind es sogar nur 1,6 Å bei Schichtdicken größer als 1 nm. Der Vergleich mit den Daten aus Tabelle 5.1, wo die Variation der Schichtdicke bei ±0,7 Å lag, legt nahe dass diese Abschätzung für sehr geringe Schichtdicken sogar eher konservativ ist. Somit

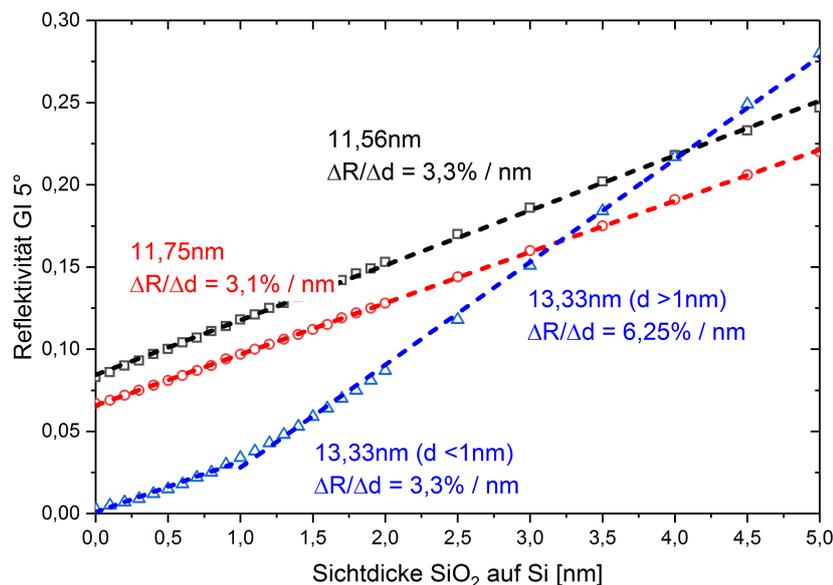


Abbildung 5.12: Abhängigkeit der Reflektivität bei einem Glanzwinkel von 5° einer Einzelschicht SiO₂ auf Si von der Schichtdicke. Die größte Dynamik besitzt das System bei einer Wellenlänge von 13,3 nm.

Substrat	Schichtmaterial									
	Si	C	Al	Ta	Hf	W	Ti	Mo	La	Zr
Si	-	1,0 ^d	0,7 ^e	0,9 ^d	1,2 ^d	0,8 ^d	0,9 ^d	0,6 ^d	1,3 ^b	0,9 ^d
C	1,0 ^d	-	0,9 ^e	1,0 ^a	1,0 ^a	1,0 ^a	2,5 ^a	2,6 ^a	0,6 ^c	0,8 ^a
Al	2,9 ^f	0,9 ^f	-	0,8 ^f	0,9 ^f	0,7 ^f	0,7 ^f	0,6 ^f	1,2 ^f	0,7 ^f

Tabelle 5.3: Zu erwartende Genauigkeit bei der Bestimmung der Schichtdicke bei verschiedenen Materialkombinationen unter Annahme eines absoluten Messfehlers von 1 % (angegebene Werte in Å, Glanzwinkel 5°). Wellenlängen höchster Dynamik: a = 6,0 nm, b = 7,1 nm, c = 11,3 nm, d = 13,3 nm, e = 17,0 nm, f = 19,1 nm.

lässt sich eine konservative Abschätzung der Empfindlichkeit in gleicher Weise auch für andere Materialkombinationen durchführen. In Analogie zum Si/SiO₂-System zeigen die Materialkombinationen in Tabelle 5.3 dann eine hohe Empfindlichkeit, wenn eine Materialresonanz im untersuchten Spektralbereich liegt. So beträgt die zu erwartende Genauigkeit für Systeme mit Silizium, Aluminium oder Lanthan unterhalb von einem Å. Dabei spielt allerdings auch die Reihenfolge der Materialien zum Teil eine maßgebliche Rolle. Eine Einzelschicht Aluminium auf Silizium kann theoretisch mit einer Genauigkeit von 0,7 Å bestimmt werden, ist allerdings Aluminium das Substratmaterial, so liegt die Genauigkeit bei etwa 3 Å. Das Verfahren lässt sich demnach ohne Weiteres auf eine Vielzahl anderer Materialkombinationen übertragen, wobei Genauigkeiten im Bereich von sehr wenigen bis einer einzigen Atomlage erzielt werden können.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein XUV/EUV-Spektralphotometer mit breitem Anwendungsbereich entwickelt. Mit einem spektralen Arbeitsbereich von 2,7 nm bis 20 nm ist es das derzeit einzige Messsystem auf Labormaßstab, welches die spektral breitbandig aufgelöste Messung von gekrümmten Optiken bis in den Spektralbereich des Wasserfensters im weichen Röntgenbereich ermöglicht. Die dabei erzielbare Messgenauigkeit liegt zwar noch unterhalb der Genauigkeit von Synchrotron basierten Messsystemen an Großforschungseinrichtungen, ist jedoch absolut konkurrenzfähig gegenüber ähnlichen Laborsystemen. Es wurde demonstriert, dass anhand einer deutlich verbesserten Strahlformung in Kombination mit einer geschickten Ausnutzung des Dispersionsgitters Optiken unter nahe normalem Strahlungseinfall mit einem Krümmungsradius von bis zu + 390 mm und - 480 mm im Rahmen einer Fehlertoleranz von $\pm 1\%$ relativ in ihrer Spitzenreflektivität vermessen werden können. Gezeigt wurde dies anhand eines Vielschichtsystems auf einem Siliziumwafer, der mithilfe einer maßgeschneiderte mechanischen Aufnahme in der Dispersionsebene des Spektrographen gebogen werden konnte. Dadurch konnten die spektralen Spezifikationen des Schichtsystems für alle Krümmungsradien gewährleistet werden. Die ermittelte Schwankung der spektralen Lage des Maximums nach Wiedereinbau lag dabei im Rahmen des spektralen Auflösungsvermögens von $\lambda/\Delta\lambda \approx 450$ (0,03 nm bei 13,5 nm). Die Vielseitigkeit des Gerätes in Kombination mit der erzielten Messgenauigkeit erlauben darüber hinaus vollständig zerstörungsfreie spezifische Materialstudien an Festkörpern. Neben der Bestimmung der optischen Konstanten von Siliziumnitrid im EUV-Spektralbereich wurde mittels EUV-Reflektometrie gezeigt, dass Mischungsverhältnisse der oxidischen Beschichtungsmaterialien SiO_2 und Al_2O_3 , sowie auch von oxifluoridischen Mischungen von Aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$) mit einer Genauigkeit von 5% zerstörungsfrei und oberflächensensitiv bestimmt werden können. Infolge der energetischen Verschiebung atomarer Übergänge in der L-Schale in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, liegt bei der verwendeten Methode ein hoher Grad der Unempfindlichkeit gegenüber Oberflächenkontaminationen vor. Letztere hat infolge der sehr hohen Reflektivität von Kohlenstoff in diesem Spektralbereich großen Einfluss auf den Absolutwert der Reflektivität. Somit kann unter Einbeziehung der Absolutwerte wiederum eine Empfindlichkeit bzgl. der Ober-

flächenkontamination eingestellt werden. Im Rahmen einer Studie an unbeschichteten Quarzglassubstraten konnte anhand der EUV-Reflektometrie auf diese Weise auf die Vergleichbarkeit der Oberflächen der Substrate geschlossen werden. Das Verfahren erlaubt zwar keine Aussagen bezüglich der Rauheit von Oberflächen im Nanometerbereich, jedoch liegt eine besonders hohe Empfindlichkeit bezüglich der Oberflächenbelegung vor. So konnte im Einklang mit hochempfindlichen Absorptionsmessungen im DUV-Spektralbereich zerstörungsfrei gezeigt werden, dass nach erfolgter Reinigung der Substrate im Gegensatz zum vorherigen Zustand, eine gute Vergleichbarkeit der Substrate bezüglich der Oberflächenkontamination vorliegt.

Die größte Leistungsfähigkeit des Messverfahrens kommt allerdings bei der Analyse von besonders dünnen Einzelschichten eindrucksvoll zum Vorschein. Die Analyse der nativen Oxidschicht eines kristallinen Siliziumwafers ergab eine 3σ Schwankung der ermittelten Schichtdicke von lediglich $\pm 0,7 \text{ \AA}$, was angesichts einer absoluten Dicke von $18,5 \text{ \AA}$ eine Schwankung von etwa $3,8\%$ bedeutet. Eine derartige Genauigkeit bei der Schichtdickenbestimmung kann mit der eng verwandten und etablierten Röntgen-Reflektometrie lediglich für Vielschichtsysteme erzielt werden. Die XUV/EUV-Reflektometrie ist demnach zur Zeit das leistungsfähigste Verfahren zur Bestimmung der Dicke von Einzelschichten im Nanometer- und Subnanometerbereich. Die zu erwartende Nachweisgrenze einer Einzelschicht SiO_2 auf Si liegt unterhalb von einem Ångstrom. Wie im letzten Kapitel beschrieben wurde, kann diese Empfindlichkeit auch für andere Materialien erwartet werden, unter der Voraussetzung dass im zugänglichen Spektralbereich zwischen $2,7 \text{ nm}$ bis 20 nm ein spektraler Übergang vorhanden ist. Derart genaue Messverfahren sind in heutigen zukunftssträchtigen Technologiezweigen auf den Gebieten der Biosensorik, Halbleiterlithografie und 2D-Optoelektronik essentiell. Die EUV-Spektralphotometrie bietet hier als einziges Messverfahren die Möglichkeit einer unabhängigen, direkten Schichtdickenbestimmung für ein breites Materialspektrum zur besseren Modellierung und zur Optimierung von Herstellungsprozessen.

Auch auf dem Gebiet der Optikcharakterisierung im XUV/EUV-Bereich bieten sich mit dem entwickelten System zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, die in ihrer Genauigkeit zwar nicht an etablierte Referenzinstitutionen an Synchrotronforschungseinrichtungen heranreichen, allerdings eine deutlich kostengünstigere Alternative auf Labormaßstab mit deutlich besserer Verfügbarkeit darstellen. Insbesondere die Qualifizierung von gekrümmten Multilayer-Spiegeln für die wachsende EUV-Lithografie bietet hier enormes Marktpotential, da infolge der erst kürzlichen Markteinführung der Technologie davon auszugehen ist, dass die erforderliche Qualitätssicherung schon sehr bald nicht mehr allein von diesen Forschungseinrichtungen bewältigt werden kann. Der erste Schritt zur kommerziellen Vermarktung der Technologie ist bereits getan. Nach dem Vorbild des hier

realisierten Messsystems wurde von der Firma Bruker ASC ein Spektralphotometer für den XUV/EUV-Spektralbereich zum kommerziellen Vertrieb entwickelt [86]. Neben dem polychromatischen Konzept verwendet das Spektralphotometer die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelte Strahlungsquelle auf Basis eines Laserplasmas. Seit 2015 wird das Messsystem sowie auch die Strahlquelle als Einzelmodul von der Firma Research Instruments GmbH in Bergisch-Gladbach bei Köln kommerziell vertrieben [87, 88].

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prinzipskizze des verwendeten Spektralphotometers mit der um nahezu 180° schwenkbaren Spektrographeneinheit. Der Probenort stellt den virtuellen Eintrittsspalt dar. Die spektrale Zerlegung erfolgt erst nach Wechselwirkung mit der Probe.	26
2.2	KPB-Optikmodul zur Strahlfokussierung mit erweiterten Freiheitsgraden. .	27
2.3	Laterale Ausdehnung des Strahlfokus am Probenort in der horizontalen (links) und vertikalen Ebene (Mitte) realisiert durch das KPB-Modul. Rechts ist die Aufnahme des lateralen Strahlprofils mit der CCD-Kamera zu sehen.	28
2.4	Illustration der effektiven Aperturen im Spektrographen.	29
2.5	Illustration der gebeugten Spektren beider Gitter.	29
2.6	Technisches Modell des Detektormoduls mit der doppelt gelagerten Plattform (oben links), der motorisierten CCD-Kamera (mitte links), und der manuell drehbaren Detektorplattform (unten links) für einen einfachen Gitterwechsel, und die Umsetzung des Konzeptes (Fotos rechte Seite).	30
2.7	Prinzip der Drehachsenüberlagerung mittels der Lasertriangulation (links) und Parameterfeld-Studie zur Positioniergenauigkeit des entwickelten Algorithmus (rechts).	31
2.8	Bestimmung von Präzision und Relativgenauigkeit des Algorithmus zur Überlagerung der Drehachsen von Spektrographen und Probenhalter. . . .	32
2.9	Typische Kenndaten elektroneninduzierter Emission für ausgewählte Metalle. Zur besseren Identifizierung der materialspezifischen Charakteristika wurde kein Ordnungsfiler verwendet.	34
2.10	Zeitlicher Verlauf der relativen Intensität am Detektor, integriert über einen Spektralbereich von 9 nm bis 17 nm (links). Langzeitverhalten des Pumplasers (rechts).	35
2.11	Topografie der Target-Oberfläche nach Bestrahlung, 80 mJ, 74 ps, 1064 nm. .	35
2.12	Steigerung der Strahlungsemission mittels Doppelpuls-Methode (links), und Topografie der dadurch veränderten Target-Oberfläche (rechts).	36

2.13	Überarbeitetes Konzept der Rückhalte- mechanik des Goldzylinders (oben links und rechts). Das Lineargleitlager (unten links) besitzt einen sehr ge- ringen Reibungswiderstand bei zugleich sehr hoher Steifigkeit aufgrund der nahezu spielfreien Lagerung. Umgesetzte überarbeitete Mechanik in einem neuen Konzept der EUV-Quelle (Foto unten rechts).	38
2.14	Kurzzeitstabilität der EUV-Emission mit der überarbeiteten Rückhalte- mechanik unter Anregung bei 1064 nm mit einer Wiederholrate von 15 Hz mit einem Nanosekunden Lasersystem. Die Belichtungszeit betrug 5 s.	39
2.15	Spektrale Schwankungen der EUV-Emission mit der überarbeiteten Rück- halte- mechanik mit einer Belichtungszeit von jeweils 5 s. Die mittlere zeitli- che Drift der Intensität bei der jeweiligen Wellenlänge wurde mittels einer Linearanpassung an die Messdaten bestimmt.	39
2.16	Abhängigkeit der spektralen Schwankung von der Integrationszeit.	40
2.17	Typisches Langzeitverhalten der integrierten Intensität der EUV-Emission und der Pulsenergie des Anregungslasers bei 1064 nm (links). Spektrale Transmission der Debris-Schirmung im Neuzustand und nach 5 Stunden Gebrauch in der EUV-Quelle (rechts).	41
2.18	EUV-Referenzspektren der Strahlungsquelle bei Anregung mit einer La- serwellenlänge von 1064 nm bei 7 ns Impulsdauer. Das tatsächliche Emis- sionsspektrum ist aufgrund mehrfacher Reflexionen in der Strahlführung und durch die Gittereffizienz modifiziert. Die Integrationszeit bei 5 mJ bis inklusive 25 mJ betrug 10 Sekunden, bei 30 mJ bis 40 mJ wurde eine Be- lichtungszeit von 5 Sekunden gewählt, um eine Übersteuerung der Kamera zu vermeiden. Die ermittelten Spektren bei diesen Pulsenergien wurden auf eine Belichtungszeit von 10 Sekunden linear hochskaliert.	42
2.19	Charakteristische Spektren von Molybdän (oben), Tantal (mitte) und Ti- tan (unten) erhalten durch elektroneninduzierte Emission. Die zugeordne- ten einfachen elektronischen Übergänge der Reinmaterialien sind [55] ent- nommen. Die überlagerten Linien von Mo (M_4-N_2, M_5-N_3) und Ta (N_5-N_6, N_5-N_7) sind aus den Bindungsenergien von [56] errechnet.	43
2.20	Kalibration des Spektrographen mittels der Emissionslinien von Molybdän [55] und der in Gl.(2.2) verwendeten Gittergleichung.	44
2.21	Absorptionsspektroskopie an Krypton bei einem Druck von $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die spektralen Positionen der Absorptionslinien sind [57] entnommen. . . .	46

2.22	Vergleich zwischen theoretischer (gemäß tabellierten Werten aus [14]), an der PTB ermittelter und gemessener Reflektivität unter Glanzwinkeln von 3° (oben) und 5° (unten) einer 100 nm Kohlenstoffschicht auf einem Siliziumwafer.	47
2.23	Reflektivität der C-Schicht im Vergleich mit tabellierten Werten aus [14] und den PTB-Messungen unter einem Glanzwinkel von $15,8^\circ$ (oben). Theoretische Spektren gemäß [14] unter paralleler Polarisierung und bei einer organisch kontaminierten Oberfläche (unten).	49
2.24	Absolute Abweichung der Messwerte zu den PTB-Daten aufgetragen über den Dynamikbereich (oben) und den Spektralbereich (unten).	50
2.25	Ermittelte spektrale Reflektivität des Kohlenstoffspiegels im weichen Röntgenbereich im Vergleich zu Daten der PTB und [14].	51
3.1	Halter mit beschichtetem, gebogen montiertem Siliziumwafer. Aufgrund der offenen Rückseite des Halters kann das Substrat auch von hinten vermessen werden (konvexe Krümmungen).	54
3.2	Abhängigkeit zwischen Propagationsstrecke und gemessenem Strahldurchmesser bei konvexer Krümmung für verschiedene Biegeparameter (links), und ermittelte Krümmungsradien für konkave und konvexe Krümmung in Abhängigkeit vom Biegeparameter (rechts).	55
3.3	Zu erwartender Messfehler in Abhängigkeit vom Krümmungsradius der Probe für verschiedene Strahldurchmesser in der Probenebene (links), und schematische Darstellung zur Einstellung des Ausnutzungsgrades des Dispersionsgitters mittels einer begrenzenden Apertur (rechts).	56
3.4	Spektrale Linienbreiten von Krypton bei Ausnutzungsgraden (AG) des Dispersionsgitters von 1,0 und 0,625.	56
3.5	Gemessene Reflexionsspektren eines Mo/Si-Multilayers auf einem biegbaren Silizium-Wafer bei verschiedenen Krümmungsradien des Substrats. Die Krümmungsradien > 2000 mm und < -4000 mm entsprechen näherungsweise einer planen Oberfläche.	57
3.6	Gemessene Spitzenreflektivitäten in Abhängigkeit vom Krümmungsradius des Substrats. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar.	58
3.7	Gemessene spektrale Position des Reflexionsmaximums in Abhängigkeit vom Krümmungsradius des Substrats. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert dar.	58
3.8	Ermittelte Breite des Reflexionsbandes (FWHM) in Abhängigkeit vom Krümmungsradius des Substrats.	59

3.9	Ermittelte relative Spitzenreflektivität eines Mo/Si-Spiegels mit einem Krümmungsradius von 286 mm bei einem Einfallswinkel von 15° in Abhängigkeit vom Ausnutzungsgrad des Dispersionsgitters im Vergleich mit den theoretisch zu erwartenden Werten. Die gestrichelten Linien illustrieren lediglich die gemessenen Spektren.	60
4.1	Transmission der Einzelschichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von Al ₂ O ₃ und SiO ₂ im DUV-Spektralbereich.	62
4.2	Vergleich der Ergebnisse aus EDX- und XPS-Messung zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Al ₂ O ₃ /SiO ₂ -Einzelschichten.	63
4.3	XPS-Tiefenprofile der Probe 5 für Al, Si, O, C, Xe, K. Nach einer Sputterzeit von 24 Minuten ist die Grenzschicht zwischen Substrat und Einzelschicht erreicht, was sich in ändernden Konzentrationen und dem instantan steigendem Anteil K des B270®Substrats äußert.	64
4.4	Tiefenkonzentration von Kalium in den Einzelschichten der Reinmaterialien zur Bestimmung der Sputterraten.	66
4.5	Vergleich der Ergebnisse aus EDX- und XPS-Messung zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses der Al ₂ O ₃ /SiO ₂ -Einzelschichten unter Berücksichtigung unterschiedlicher Sputterraten gemäß Gl.(4.7).	67
4.6	Übersicht der gemessenen Reflexionsspektren der Al ₂ O ₃ /SiO ₂ -Einzelschichten mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bei einem Glanzwinkel von 5° unter Verwendung eines 200 nm Siliziumfilters.	68
4.7	Sortierte Reflexionsspektren der Al ₂ O ₃ /SiO ₂ -Mischungen (links). Zur weiteren Analyse wurden die jeweiligen relativen Absorptionsspektren durch Subtraktion des Shirley-Untergrunds [62] ermittelt.	68
4.8	Ermittelte Fläche unter der Voigt-Anpassung (oben) und spektrale Verschiebung der Resonanzen (unten) von Al ₂ O ₃ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis.	69
4.9	Transmissionsspektren der Al ₂ O ₃ /AlF ₃ -Mischungen im DUV-Spektralbereich.	71
4.10	Relative EUV-Reflexionsspektren der Al ₂ O ₃ /AlF ₃ -Mischungen bei einem Glanzwinkel von 5° unter Verwendung eines 200 nm Siliziumfilters, sortiert nach oxidischem Anteil.	72
4.11	Spektrale Verschiebung der Resonanzen nahe der Al L _{2,3} Absorptionskante in Abhängigkeit vom oxidischen Anteil in oxifluoridischen Materialmischung zusammen mit den aus den Voigt-Profilen ermittelten Flächen.	73

5.1	Ermitteltes und berechnetes [14] EUV-Transmissionsspektrum eines Si_3N_4 -Filters.	76
5.2	Ermittelter Verlauf von f_2^0 bei Annahme verschiedener Filterdicken im Vergleich zu Literaturdaten [14].	77
5.3	Ermittelte Werte von Real- (links) und Imaginärteil (rechts) des atomaren Streukoeffizienten von Si in Si_3N_4 im Vergleich zu Literaturwerten bestimmt aus reinem Si [14].	78
5.4	Optische Verlustspektren untersuchter ArF-Excimer-Grade Quarzglassubstrate unterschiedlicher Dicke.	79
5.5	Gemessene und berechnete [68] Reflexionsspektren der Quarzglassubstrate. Fitparameter: Toleranzbereich von $\pm 0,2^\circ$ für den Glanzwinkel, Oberflächenrauheit.	80
5.6	Messung der Oberflächenrauheit mittels AFM, jeweils $3 \times 1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ und $1 \times 3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$	81
5.7	Gemessene Reflexionsspektren der Quarzglassubstrate im Vergleich zur Datenanpassung.	82
5.8	Vergleich der ermittelten Rauheitswerte mit unterschiedlichen Messmethoden.	83
5.9	Vergleich der gemessenen Reflexionsspektren eines Si-Wafers und bester Fit bei Variation der Dicke der nativen Oxidschicht. Angenommen wurde eine Dichte der Einzelschicht von $2,3 \text{ g/cm}^3$ und eine Rauheit der Grenzschicht und Oberfläche von 5 \AA	84
5.10	Änderung der ermittelten Schichtdicke bei Variation der Rauheit (links) und der Dichte (rechts) der Einzelschicht.	85
5.11	Vergleich der gemessenen Reflexionsspektren einer dünnen Einzelschicht SiO_2 auf einem Si-Wafers und bester Fit bei Variation der Schichtdicke und der Rauheit. Angenommen wurde eine Dichte der Einzelschicht von $2,3 \text{ g/cm}^3$. Die nominelle Dicke der Einzelschicht beträgt 5 nm	88
5.12	Abhängigkeit der Reflektivität bei einem Glanzwinkel von 5° einer Einzelschicht SiO_2 auf Si von der Schichtdicke. Die größte Dynamik besitzt das System bei einer Wellenlänge von $13,3 \text{ nm}$	90

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der spektralen Emissionslinien von Tantal und Titan mit Referenzwerten aus [55]. Kalibriert wurde mittels semi-experimenteller Methode.	45
4.1	Vergleich der ermittelten spektralen Positionen der Absorptionslinien von Al_2O_3 mit Literaturwerten.	70
5.1	Ergebnisse aus der Datenanpassung für die Dicke der nativen Oxidschicht und der Rauheit von Grenzsicht und Oberfläche. Dichte der Oxidschicht: $2,3 \text{ g/cm}^3$	86
5.2	Ergebnisse aus der Datenanpassung für die Dicke der SiO_2 -Einzelschicht und der Rauheit. Dichte: $2,3 \text{ g/cm}^3$	89
5.3	Zu erwartende Genauigkeit bei der Bestimmung der Schichtdicke bei verschiedenen Materialkombinationen unter Annahme eines absoluten Messfehlers von 1% (angegebene Werte in Å, Glanzwinkel 5°). Wellenlängen höchster Dynamik: $a = 6,0 \text{ nm}$, $b = 7,1 \text{ nm}$, $c = 11,3 \text{ nm}$, $d = 13,3 \text{ nm}$, $e = 17,0 \text{ nm}$, $f = 19,1 \text{ nm}$	90

LITERATURVERZEICHNIS

Literaturverzeichnis

- [1] Rick Merritt EETimes. Tsmc goes photon to cloud. https://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1333827&page_number=1, March 2018. Stand 12.03.2019.
- [2] Samsung Foundry. Samsung electronics starts production of euv-based 7nm lpp process. <https://news.samsung.com/global/samsung-electronics-starts-production-of-euv-based-7nm-lpp-process>, October 2018. Stand 12.03.2019.
- [3] ASML. Euv products and business opportunity. Investor Day 2018, 2018.
- [4] Vivek Bakshi, editor. *EUV Sources for Lithography*, volume PM149. SPIE, 2006.
- [5] H. Pauer, M. Perske, T. Feigl, S. Yulin, V. Nesterenko, M. Schürmann, and N. Kaiser. Multilayer optics for EUV and beyond. In *2010 International Workshop on Extreme Ultraviolet Sources, Dublin, 2010*.
- [6] J.K. Lepson, P. Beiersdorfer, J. Clementson, M.F. Gu, M. Bitter, L. Roquemore, R. Kaita, P.G. Cox, and A.S. Safronova. EUV spectroscopy on NSTX. *J. Phys. B*, 43:144018, 2010.
- [7] Dirk Jürgens. EUV Lithography optics current status and outlook. In *SEMICON Europa, München*, November 2018.
- [8] Lawrence Berkeley National Laboratory. Avanced Light Source. <http://als.lbl.gov/>. Stand 10.01.2019.
- [9] C. Tarrío, S. Grantham, T.A. Germer, J. Rife T.B. Lucatorto, M. Kriese, Y. Platonov, L. Jiang, and J. Rodriguez. Improved measurement capabilities at the NIST EUV reflectometry facility. In *Proc. SPIE 9408, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography V*, page 90481I, 2014.
- [10] C. Laubis, A. Barboutis, M. Biel, C. Buchholz, B. Dubrau, A. Fischer, A. Hesse, J. Puls, C. Stadelhoff, V. Soltwisch, and F. Scholze. Status of EUV Reflectometry

- at PTB. In *Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography IV*, volume 8679, page 867921. Proc. of SPIE, 2013.
- [11] KEK Photon Factory, IMSS. <https://www2.kek.jp/imss/pf/eng/>. Stand 12.02.2019.
- [12] John David Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, 2006.
- [13] David Attwood. *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*. Cambridge University Press, 2007.
- [14] B.L. Henke, E.M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50\text{-}30000$ eV, $Z=1\text{-}92$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54(2):181–342, July 1993.
- [15] E.M. Gullikson, P. Denham, S. Mrowka, and J.H. Underwood. Absolute photoabsorption measurements of Mg, Al, and Si in the soft-X-ray region below the L_{2,3} edges. *Physical Review B*, 49:16283–8, June 1994.
- [16] R. Souffi and E. M. Gullikson. Reflectance measurements on clean surfaces for the determination of optical constants of materials in the EUV/soft x-ray region. *Applied Optics*, 36:5499–5507, 1997.
- [17] R. Souffi and E.M. Gullikson. Absolute photoabsorption measurements of molybdenum in the range 60 to 930 eV for optical constant determination. *Applied Optics*, 37:1713–1719, 1998.
- [18] Yu.A. Uspenskii, J.F. Seely, N.I. Popov, A.V. Vinogradov, Yu.P. Pershin, and V.V. Kondratenko. Efficient method for the determination of extreme ultraviolet optical constants in reactive materials: application to scandium and titanium. *J. Opt. Soc. Am. A*, 21:298, 2004.
- [19] W.R. Hunter. Measurement of optical properties of materials in the vacuum ultraviolet spectral range. *Appl. Opt.*, 21(12):2103–2114, 1982.
- [20] E.A. Spiller. *Soft X-Ray Optics*, volume PM15. SPIE, 1994.
- [21] E. Kreyszig. *Advanced Engineering Mathematics*. Wiley, 10th edition, 2011. p.719.
- [22] G. Doolen and D.A. Liberman. Calculation of photoabsorption by atoms using a linear response method. *Phys. Scr.*, 36:77–79, 1987.
- [23] P. Debye. Über die Intensitätsverteilung in den mit Röntgenstrahlung erzeugten Interferenzbildern. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, 15:738, 1913.

- [24] I. Waller. Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen. *Z. Physik*, 17(1):398–408, 1923.
- [25] P. Croce and L. Névot. Étude des couches mince et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayon X. *J. De Physique Appliquée*, 11(1):113–125, 1976.
- [26] L. Névot and P. Croce. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayon X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. *Rev. Phys. Appl.*, 15(3):761–779, 1980.
- [27] F. Stanglmeier, B. Lengeler, and W. Weber. Determination of the dispersive correction $f(E)$ to the atomic form factor from x-ray reflection. *Acta Cryst.*, A48:626–639, 1992.
- [28] 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.
- [29] N.I. Chkhalo, S.A. Gusev, A.N. Nechay, D.E. Pariev, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, F. Schäfers, M.G. Sertsu, A. Solokov, M.V. Svechnikov, and D.A. Tatarsky. High-reflection Mo/Be/Si multilayers for EUV lithography. *Opt. Lett.*, 42(24):5070–5073, 2017.
- [30] D.S. Kuznetsov, A.E. Yakshin, J.M. Sturm, R.W.E. van de Kruijs, E. Louis, and F. Bijkerk. High-reflectance La/B-based multilayer mirror for 6.x nm wavelength. *Opt. Lett.*, 40(16):3778–3781, 2015.
- [31] E.M. Gullikson, S. Mrowka, and B.B. Kaufmann. Recent developments in EUV reflectometry at the Advanced Light Source. In *Emerging Lithographic Technologies V, Proc. SPIE*, volume 4343, pages 363–373, 2001.
- [32] Lawrence Berkeley National Laboratory The Center for X-Ray Optics. The CXRO reflectometer. <http://cxro.lbl.gov/reflectometer>. Stand 07.01.2019.
- [33] C. Tarrío, R.E. Vest, and S. Grantham. Absolute extreme-ultraviolet metrology. In *Harnessing Light: Optical Science and Metrology at NIST, Proc. SPIE*, volume 4450, pages 94–107, 2001.
- [34] S. Grantham, C. Tarrío, M.B. Squires, and T.B. Lucatorto. First results from the updated NIST/DARPA EUV reflectometry facility. In *Emerging Lithographic Technologies VI, Proc. SPIE*, volume 4688, pages 348–353, 2001.
- [35] F. Scholze, C. Laubis, A. Barboutis, C. Buchholz, A. Fischer, J. Puls, and C. Stadelhoff. Radiometry for EUV Lithography. *PTB-Mitteilungen*, 124(3/4):43–47, 2014.

- [36] N. Kandaka, T. Kobayashi, T. Komiya, M. Shiraishi, T. Oshino, and K. Murakami. Measurement of EUV scattering from Mo/Si multilayer mirrors. In *3rd International Extreme Ultra-Violet Lithography EUVL Symposium*, Miyazaki, Japan, November 2004.
- [37] J. Tümmler, H. Blume, G. Brandt, J. Eden, B. Meyer, H. Scherr, F. Scholze, and G. Ulm. Characterization of the PTB EUV reflectometry facility for large EUVL optical components. In *Emerging Lithographic Technologies VII*, volume 5037, pages 265–273, 2003.
- [38] S. Döring, F. Hertlein, A. Bayer, and K. Mann. Euv reflectometry for thickness and density determination of thin film coatings. *Appl. Phys. A*, 107:795–800, 2012.
- [39] U. Hinze, M. Fokoua, and B. Chichkov. High-accuracy EUV reflectometer. In *Emerging Lithographic Technologies XI*, volume 6517, page 651732, 2007.
- [40] A. Egbert, B. Tkachenko, S. Becker, and B. Chichkov. Compact electron-based EUV source for at-wavelength metrology. In *High-Power Laser Ablation V*, pages 693–703, 2004.
- [41] K. Bergmann, O. Rosier, and C. Metzmacher. Compact extreme ultraviolet reflectometer for the characterization of grazing incidence optics based on a gas discharge light source. *Rev. Sci. Instrum.*, 76:043104, 2005.
- [42] M. Banyay and L. Juschkina. Table-top reflectometer in the extreme ultraviolet for surface sensitive analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 94:063507, 2009.
- [43] H. Blaschke, I. Balasa, L. Koch, K. Starke, D. Ristau, C. Wies, R. Lebert, A. Bayer, F. Barkusky, and K. Mann. Optics characterization with compact EUV spectrophotometer. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXII*, pages 692228–1–9, 2008.
- [44] P. Kirkpatrick and A.V. Baez. Formation of optical images by x-rays. *J. Opt. Soc. Am.*, 38(9):766–774, 1948.
- [45] L. Koch. *Entwicklung einer kompakten Laser-Plasma-Strahlungsquelle im EUV für messtechnische und spektroskopische Anwendungen*. PhD thesis, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2007.
- [46] L. Koch and B. Wellegehausen. Eine kompakte breitbandige Laserplasma-EUV-Quelle für messtechnische Anwendungen. *Photonik*, 1:26–28, 2009.

- [47] H. van Brug, G.E. van Dorssen, and M.J. van der Wiel. Soft x-ray emission of laser-produced plasmas: Comparison for 30-ps and 20-ns laser pulses. *Journal of X-Ray Science and Technology*, 1(2):121–133, 1989.
- [48] J. Steingruber, S. Borgstrom, T. Starczewski, and U. Litzén. Prepulse dependence of x-ray emission from plasmas created by IR femtosecond laser pulses on solids. *Journal of Physics B*, 29(2):L75–L81, 1996.
- [49] P. Dunne, G. O’Sullivan, and D. O’Reilly. Prepulse-enhanced narrow bandwidth soft x-ray emission from a low debris, subnanosecond, laser plasma source. *Appl. Phys. Lett.*, 76(1):34–36, 2000.
- [50] H. Nishimura, F. Matsuoka, M. Yagi, K. Yamada, S. Nakai, G.H. McCall, and C. Yamanaka. Radiation conversion and related ablation behavior of a gold-foil target irradiated by 0.35, 0.53, 1.06, and 10.6 μm lasers. *Phys. Fluids*, 26(6):1688–1692, 1983.
- [51] S. Babar and J.H. Weaver. Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited. *Appl. Opt.*, 54(3):477–481, 2015.
- [52] R.L. Olmon, B. Slovick, T.W. Johnson, D. Shelton, S.-H. Oh, G.D. Boreman, and M.B. Raschke. Optical dielectric function of gold. *Phys. Rev. B*, 86(23):235147, 2012.
- [53] K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D.J. Norris. Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes. *ACS Photonics*, 2(3):326–333, 2015.
- [54] R.C. Spitzer, T.J. Orzechowski, D.W. Phillion, R.L. Kauffman, and C. Cerjan. Conversion efficiencies from laser-produced plasmas in the extreme ultraviolet regime. *J. Appl. Phys.*, 79(5):2251–2258, 1996.
- [55] J.A. Bearden. X-ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.*, 39(1):78–124, 1967.
- [56] J.C. Fuggle and N. Martensson. Core-level binding energies in metals. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 21(3):275–281, 1980.
- [57] G C King, M. Tronc, F.H. Read, and R.C. Bradford. An investigation of the structure near the L_{2,3} edges of argon, the M_{4,5} edges of krypton and the N_{4,5} edges of xenon, using electron impact with high resolution. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 10(16):2479–2495, 1977.

- [58] I. Balasa, H. Blaschke, and D. Ristau. Broadband spectrophotometry on nonplanar EUV multilayer optics. In *Proc. SPIE 7969 Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography II*, page 796928, 2011.
- [59] T. Feigl, S. Yulin, N. Benoit, and N. Kaiser. EUV multilayer optics. *J. Microelectron. Eng.*, 83(4-9):703–706, 2006.
- [60] M. Mende, I. Balasa, H. Ehlers, D. Ristau, D.B. Douthett, L. Gallais, and M. Comandré. Relation of optical properties and femtosecond laser damage resistance for Al₂O₃/AlF₃ and Al₂O₃/SiO₂ composite coatings. *Appl Opt.*, 53(4):A383–A391, 2014.
- [61] S. Berg and I.V. Katardjiev. Preferential sputtering effects in thin film processing. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17(4):1916–1925, 1998.
- [62] D.A. Shirley. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, 5(12):4709–4714, 1972.
- [63] E.O. Filatova, E.Yu. Taracheva, A.A. Sokolov, S.V. Bukin, A.S. Shulakov, P. Jonnard, J.-M. Andre, and V.E. Drozd. Ultrasoft x-ray reflection and emission spectroscopic analysis of Al₂O₃/Si structure synthesized by the atomic layer deposition method. *X-Ray Spectrometry*, 35(6):359–364, 2006.
- [64] K. Codling and R.P. Madden. Structure in the LII,III absorption of aluminum and its oxides. *Phys. Rev.*, 167(3):587–591, 1968.
- [65] C. Weigel, G. Calas, L. Cormier, L. Galois, and G.S. Henderson. High-resolution Al L_{2,3}-edge x-ray absorption near edge structure spectra of Al-containing crystals and glasses: coordination number and bonding information from edge components. *J. Phys.: Condens. Matter*, 20:135219, 2008.
- [66] V.A. Gritsenko. Electronic structure of silicon nitride. *Phys.-Usop.*, 55(5):498–507, 2012.
- [67] Lebow Company. (foil list). <http://lebowcompany.com/foils-list>. Stand 23.01.2019.
- [68] E. Filatova, V. Lukyanov, R. Barchewitz, J.-M. Andre, M. Idir, and P. Stemmler. Optical constants of amorphous SiO₂ for photons in the range of 60-3000 eV. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:3355–3370, 1999.
- [69] I. Balasa, H. Blaschke, L. Jensen, and D. Ristau. Impact of SiO₂ and CaF₂ surface composition on the absolute absorptance at 193nm. In *Laser-induced Damage in Optical Materials:2011*, volume 8190, page 81901T. SPIE Proc., 2011.

- [70] D. Li, G.M. Bancroft, M. Kasrai, M.E. Fleet, R.A. Secco, X.H. Feng, K.H. Tan, and B.X. Yang. X-ray absorption spectroscopy of silicon dioxide (SiO₂) polymorphs: The structural characterization of opal. *Am. Mineral.*, 79:622–632, 1994.
- [71] A.H. Al-Bayati, K.G. Orrman-Rossiter, J.A. van den Berg, and D.G. Armour. Composition and structure of the native Si oxide by high depth resolution medium energy ion scattering. *Surf. Sci.*, 241(1-2):91–102, 1991.
- [72] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *J. Appl. Phys.*, 68(3):1272–1281, 1990.
- [73] H.R. Philipp and E.A. Taft. An optical characterization of native oxides and thin thermal oxides on silicon. *J. Appl. Phys.*, 53(7):5224–5229, 1982.
- [74] R.E. Sah, R. Driad, F. Bernhardt, L. Kirste, C.-C. Leancu, H. Czap, F. Benkhelifa, M. Mikulla, and O. Ambacher. Mechanical and electrical properties of plasma and thermal atomic layer deposited Al₂O₃ films on GaAs and Si. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 31(4):041502, 2013.
- [75] D. Windover, N. Armstrong, J.P. Cline, P.Y. Hung, and A. Diebold. Characterization of atomic layer deposition using x-ray reflectometry. In *Characterization and Metrology for ULSI Technology*, volume 788, pages 161–165, 2005.
- [76] J. Tiilikainen, J.-M. Tilli, V. Bosund, M. Mattila, T. Hakkarainen, J. Sormunen, and H. Lipsanen. Accuracy in x-ray reflectivity analysis. *J. Phys. D*, 40:7497–7501, 2007.
- [77] R.J. Matyi, L.E. Depero, E. Bontempi, P. Colombi, A. Gibaud, M. Jergel, M. Krumrey, T.A. Lafford, A. Lamperti, M. Meduna, A. van der Lee, and C. Wiemer. The international VAMAS project on x-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers - preliminary results from the second round-robin. *Thin Solid Films*, 516:7962–7966, 2008.
- [78] S. Sintonen, S. Ali, O.M.E. Ylivaara, R.L. Puurunen, and H. Lipsanen. X-ray reflectivity characterization of atomic layer deposition Al₂O₃/TiO₂ nanolaminates with ultrathin bilayers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 32(1):01A111, 2014.
- [79] Filmmetrics. Ellipsometrie und spektrale Reflexion. <https://www.filmmetrics.de/ellipsometry>. Stand 26.02.2019.
- [80] P. Nestler and C.A. Helm. Determination of refractive index and layer thickness of nm-thin film via ellipsometry. *Opt. Express*, 25(22):27077–27085, 2017.

- [81] K. Kang, S. Xie, L. Huang, Y. Han, P.Y. Huang, K.F. Mak, C.J. Kim, D. Muller, and J. Park. High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity. *Nature*, 520:656–660, 2015.
- [82] B. Kattel, L. Qin, T.R. Kafele, and W.-L. Chan. Graphene field-effect transistor as a high-throughput platform to probe charge separation at donor-acceptor interfaces. *J. Phys. Chem. Lett.*, 9:1633–1641, 2018.
- [83] M.M. Furchi, A. Pospischil, F. Libisch, J. Burgdörfer, and T. Müller. Photovoltaic effect in an electrically tunable van der Waals heterojunction. *Nano Lett.*, 14(8):4785–4791, 2014.
- [84] L. Šimurka, R. Čtvrtlík, J. Tomašík, G. Bektaş, J. Svoboda, and K. Bange. Mechanical and optical properties of SiO₂ thin films deposited on glass. *Chem. Papers*, 72:2143–2151, 2018.
- [85] M. Mateev, T. Lautenschläger, D. Spemann, A. Finzel, J.W. Gerlach, F. Frost, and C. Bundesmann. Systematic investigation of the reactive ion beam sputter deposition process of SiO₂. *Eur. Phys. J. B*, 91(45):1–8, 2018.
- [86] Bruker ASC. XUV-SPM XUV-Spectrophotometer. https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/1-Products/SuperconductingWireDevices/PDF/XUV-SPM_Einzelseiten.pdf, April 2013. Stand 25.02.2019.
- [87] R. Lebert, C. Phiesel, T. Mißalla, C. Piel, A. von Wezyk, K. Bergmann, J. Vieker, S. Danylyuk, S. Herbert, L. Bahrenberg, L. Juschkin, A. Maryasov, and M. Tryus. XUV Research with compact DPP and LPP laboratory sources: Complementary to beamlines and large scale industrial tools. International Workshop on EUV Lithography, Maui, Hawaii, June 2015.
- [88] Research Instruments GmbH. XUV/EUV systems and solutions. https://research-instruments.de/images/ri_euv_systems_solutions.pdf, 2017. Stand 07.01.2019.

Eigene Publikationen

- (1) F. Liu, H. Jiao, B. Ma, S. Paschel, I. Balasa, D. Ristau, Z. Wang, J. Zhang, X. Cheng. Influence of the surface and subsurface contaminants on laser-induced damage threshold of anti-reflection sub-wavelength structures working at 1064nm. *Optics & Laser Technology*, vol. 127, 2020
- (2) X. Cheng, S. Dong, S. Zhi, S. Paschel, I. Balasa, D. Ristau, Z. Wang. Waterproof coatings for high-power laser cavities. *Light Sci Appl* 8: 12, 2019.
- (3) L. Jensen, T. Böntgen, I. Balasa. Highest Laser Powers – not without Understanding the Limits of the Coatings. *OSA Technical Digest*, CM2C.2, 2019.
- (4) T. Böntgen, T. Alig, I. Balasa, L. O. Jensen, D. Ristau. Advances in IBS Coatings for space applications on the topics of curved surfaces and laser damage. *Proceedings of the International Conference on Space Optics (ICSO)* vol. 11180, 1118045, 2019.
- (5) S. Paschel, H. Mädebach, I. Balasa, X. Cheng, Z. Wang, D. Ristau. Decrease of nanosecond LIDT of UV optics under large incident angle. *SPIE Optical System Design* 2018.
- (6) S. Paschel, I. Balasa, L. O. Jensen, D. Ristau, X. Cheng, Z. Wang. Laser-induced pit formation in UV-antireflective coatings. *Proc. of SPIE* vol. 10805, 108051N, 2018.
- (7) A. K. Rüsseler, I. Balasa, L. O. Jensen, D. Ristau. Continuous detection of particles on a rotating substrate during thin film deposition. *Proc. of SPIE* vol. 10805, 108051X, 2018.
- (8) K. Kiedrowski, J. Thiem, F. Jakobs, J. Kielhorn, , I. Balasa, D. Kracht, D. Ristau. Determination of the laser-induced damage threshold of polymer optical fibers. *Proc. of SPIE* vol. 10805, 108052C, 2018.
- (9) K. Kiedrowski, I. Balasa, D. Kracht, D. Ristau. Bestimmung optischer Eigenschaften von Werkstoffen zur Herstellung passiver und aktiver polymeroptischer Faserkomponenten. *DGaO-Proceedings*, 2018.

- (10) A. K. Rüsseler, I. Balasa, D. Ristau, H.-U. Kricheldorf, M. Vergöhl, L. O. Jensen. Time resolved detection of particle contamination during thin film deposition. *Proc. of SPIE* vol. 10691, 106910H, 2018.
- (11) I. Balasa, L. Jensen, D. Ristau. Lifetime of space-based LIDAR Systems: Defect-Limited Durability of Optical Coatings. *2nd International Workshop on space-based LIDAR remote sensing techniques and emerging technologies*, Milos (Greece), 2018.
- (12) M. Gyamfi, I. Balasa, D. Ristau. Electronic quantization in dielectric nanolaminates. *MIATEC*, 2017.
- (13) M. Gyamfi, I. Balasa, D. Ristau. UV laser damage from the nano- to the femto-second regime. *Proc. of SPIE* vol. 10447, 10447-77, 2017.
- (14) S. Paschel, H. Mädebach, X. Cheng, Z. Wang, I. Balasa, D. Ristau. Correlation between electric field distribution and nanosecond laser-induced damage of UV-optics. *The international Conference on Frontiers of Optical Coatings (FOC)*, Talk, Guangzhou (China), 2017.
- (15) X. Niu, H. Jiao, X. Cheng, J. Zhang, Z. Wang, S. Paschel, I. Balasa, D. Ristau. Structural modification of hafnia/silica composite coatings deposited by Ion Assisted Coevaporation. *SPIE Laser Damage*, Poster, 2017.
- (16) A. K. Rüsseler, P. Schulz, I. Balasa, H.-U. Kricheldorf, A. Pflug, M. Vergöhl, D. Ristau. IGF-Projekt EVAPORE Entstehungsdetektion und Vermeidungsstrategien von Mikropartikeln in Plasmabeschichtungsprozessen für die optische Industrie. *F.O.M.-Konferenz*, Poster, 2017.
- (17) Y. Willer, L. Hao, I. Balasa, D. Ristau. Calibration accuracy of laser calorimetry for common crystal geometries. *Proc. of SPIE* vol. 10447, 104471V, 2017.
- (18) M. Ließmann, L. O. Jensen, I. Balasa, M. Hunnekuhl, A. Büttner, P. Wessels, J. Neumann, D. Ristau. Scaling of Laser-induced Contamination Growth at 266 nm and 355 nm. *Proc. of SPIE* vol. 9632, 96321Z, 2015.
- (19) M. Mende, I. Balasa, H. Ehlers, D. Ristau, D.B. Douthett, L. Gallais and M. Commandré. Relation of optical properties and femtosecond laser damage resistance for Al₂O₃/AlF₃ and Al₂O₃/SiO₂ composite coatings. *Appl. Opt.* 53(4), A383–91, 2014.
- (20) I. Balasa, X. Neiers, M. Mende, L.O. Jensen, D. Ristau. Investigation of binary coating material mixtures using grazing incidence euv-reflectometry. *Proc. of SPIE* vol. 9237, 92371Y, 2014.
- (21) I. Balasa, L.O. Jensen, D. Ristau. Laser calorimetric absorptance testing of samples with varying geometry. *Opt. Eng.* 53(12), 122503, 2014.

- (22) I. Balasa, H. Hippler, H. Schröder, L.O. Jensen, M. Gauch, D. Ristau, W. Riede. Enhancement of contamination growth and damage by absorption centers under uv irradiation. *Proc. of SPIE* vol. 9237, 92372A, 2014.
- (23) M. Mende, I. Balasa, H. Ehlers, D. Ristau, D. Douti, L. Gallais, M. Commandré. Correlation of Optical Properties and Laser Damage Resistance for Ion Beam Sputtered Al₂O₃/AlF₃ and Al₂O₃/SiO₂ Mixture Coatings. *Optical Interference Coatings (OIC)*, 2013.
- (24) I. Balasa, L.O. Jensen, D. Ristau. Laser calorimetric absorptance testing of samples with varying geometry. *Proc. of SPIE* vol. 8885, 8885–61, 2013.
- (25) I. Balasa. Oberflächenabsorption von SiO₂ und CaF₂ bei 193nm. *Arbeitskreis DUV-VUV Qioptiq* (Göttingen), 2011.
- (26) I. Balasa, H. Blaschke, D. Ristau. Broadband Spectrophotometry on non-planar EUV-Multilayer Optics. *Proc. of SPIE* vol. 7969, 796928, 2011.
- (27) I. Balasa, H. Blaschke, L. Jensen, D. Ristau. Impact of SiO₂ and CaF₂ surface composition on the absolute absorption at 193nm. *Proc. of SPIE* vol. 8190, 81901T, 2011.
- (28) O. Jensen, I. Balasa, H. Blaschke, D. Ristau. Novel technique for the determination of hydroxyl distributions in fused silica. *Opt. Expr.* 17, 17144–17149, 2009.
- (29) M. Banyay, L. Juschkin, T. Bücken, P. Loosen, A. Bayer, F. Barkusky, S. Döring, C. Peth, K. Mann, H. Blaschke, I. Balasa, D. Ristau. XUV Metrology: Surface Analysis with Extreme Ultraviolet Radiation. *Proc. of SPIE* vol. 7361, 736113, 2009.
- (30) H. Blaschke, I. Balasa, L. Koch, K. Starke, D. Ristau, C. Wies, R. Lebert, A. Bayer, F. Barkusky, K. Mann. Optics characterization with compact EUV spectrophotometer. *Proc. of SPIE* vol. 6922, 692228–692228–9, 2008.
- (31) I. Balasa. Entwicklung eines kompakten XUV-Spektralphotometers. *COSP - Colloquium Optische Spektrometrie*, BAM (Berlin), 2007.
- (32) K. Starke, I. Balasa, H. Blaschke, L. Jensen, M. Jupé, D. Ristau. Standardized Characterization of Optical Losses from the Ultraviolet to Near-Infrared Range. *Opt. Interfer. Coatings, OSA Technical Digest*, ThA1, 2007.
- (33) L. Jensen, I. Balasa, K. Starke, D. Ristau. Spectral Resolved Laser-calorimetric Absorptance Measurements. *Proc. of SPIE* vol. 6720, 67201C, 2007.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Istvan Balasa
Geburt	30.07.1979 in Hannover
Staatsangehörigkeit	deutsch

Berufliche Laufbahn

Okt. 2007 - Juli 2016	Laser Zentrum Hannover e.V., Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Aug. 2016 - heute	Laser Zentrum Hannover e.V., Leiter Arbeitsgruppe Charakterisierung

Ausbildung

Apr. 2002 - Sep. 2007, Sep. 1999 - März 2001	Studium an der Universität Hannover, Abschluss: Physik Diplom
Aug. 1991 - Juli 1999	St. Ursula Gymnasium Hannover, Abschluss: Abitur
