

Plasmagestützte Beschichtung von Metallfluoriden für den tiefen ultravioletten Spektralbereich

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Phys. Martin Bischoff

geboren am 03.10.1981 in Jena

Gutachter:

1. Prof. Dr. Andreas Tünnermann, Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Frank Richter, Technische Universität Chemnitz
3. Prof. Dr. Günter Bräuer, Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik
IST Braunschweig

Tag der Disputation: 20. Oktober 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik der Schichtherstellung für den DUV-Spektralbereich	3
2.1	Schicht- und Substratmaterialien	3
2.2	PVD-Verfahren	5
2.2.1	Thermische Verdampfungsverfahren	5
2.2.2	Ionen- und plasmagestützte thermische Verdampfung	6
2.2.3	Sputterverfahren	8
2.2.4	Weitere Verfahren	9
2.2.5	Nachbehandlung der Schichten durch Tempern und UV-Bestrahlung	10
2.3	Eigenschaften des Plasmas	12
2.4	Funktionsweise der verwendeten "LION"-Plasmaquelle	13
2.5	Aufbau der verwendeten Beschichtungsanlage SYRUSpro 1110 DUV/F	16
3	Eigenschaften dünner Schichten	18
3.1	Schichtstruktur und Schichtwachstumsmodelle	18
3.2	Optische Konstanten dünner Schichten	21
3.3	Spektrale Eigenschaften dünner Schichten	24
4	Methoden zur Prozess- und Schichtcharakterisierung	28
4.1	Charakterisierung mit dem Spektralphotometer	28
4.2	FTIR-Messung zur Bestimmung des Wassergehalts und der Packungsdichte	34
4.3	Bestimmung geringer Absorptionswerte	36
4.3.1	Laserkalorimetrie	36
4.3.2	Laserinduzierte Teststrahlableitung (LID)	37
4.4	Röntgenreflektometrie	38
4.5	Röntgenbeugung	40
4.6	Transmissionselektronenmikroskopie	40
4.7	Analyse des Plasmas	41
4.7.1	Optische Emissionsspektroskopie	41
4.7.2	Ermittlung von Plasmaparametern mit einem Gegenfeldanalysator	42
5	Konventionelle Herstellung von metallfluoridischen Schichten	44
5.1	Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung	44
5.1.1	Konventionelle MgF ₂ -Einzelschichten	44
5.1.2	Konventionelle LaF ₃ -Einzelschichten	46
5.1.3	Konventionelle AlF ₃ -Einzelschichten	51
5.2	UV-Nachbehandlung konventionell hergestellter Fluoridschichten	53
5.3	Konventionell hergestellte Schichtsysteme	55
5.4	Konventionelle Verdampfung unter Zugabe von Fluor	59

6	Plasmagestützte Herstellung von Metallfluoriden	62
6.1	Plasmagestützte Beschichtung mit Argon als Prozessgas	62
6.1.1	Charakterisierung der Plasmaquelle	62
6.1.2	Ergebnisse mit Argonplasma gestützter LaF ₃ -Einzelschichten	64
6.1.3	Ergebnisse mit Argonplasma gestützter AlF ₃ -Einzelschichten	71
6.1.4	Ergebnisse mit Argonplasma gestützter MgF ₂ -Einzelschichten	76
6.2	Ermittelte Prozessparameter	81
6.3	Ergebnisse plasmagestützter Schichtsysteme	81
6.4	Analyse des Regenerationsprozesses plasmagestützter Einzelschichten	84
6.5	Diskussion	90
7	Zusammenfassung	93
	Literaturverzeichnis	95
A	Anhang - Laserkalorimetrie- und LID-Messungen	A-1
B	Anhang - Kristallstrukturanalyse	B-1
C	Anhang - AFM-Messungen	C-1
D	Anhang - Verwendung von Fluor als Prozessgas	D-1

Nomenklatur

A	Absorptionsvermögen; Fläche
α	Absorptionskoeffizient; Ionisierungsgrad; Winkel
β	Absorptionskomponente des Brechungsindex im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
C	Wärmekapazität
χ	lineare komplexe dielektrische Suszeptibilität
d	Schichtdicke
δ	Schichtinhomogenität; Dispersionskomponente des Brechungsindex im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung
e	Elementarladung
E	Energie; Feldstärke
ϵ	komplexe dielektrische Funktion; ϵ_1 Realteil, ϵ_2 Imaginärteil
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
f	Oszillatorstärke
f', f''	Dispersions- bzw. Absorptionskorrekturen
γ	natürliche Linienbreite; effektive Brechzahl
Γ	homogene Linienbreite
h	Plancksches Wirkungsquantum
H	Fluenz
I	Strom; Intensität
j	Stromdichte
k	Extinktionskoeffizient = Imaginärteil des komplexen Brechungsindex
\vec{k}	Wellenvektor der elektromagnetischen Strahlung
k_B	Boltzmannkonstante
κ	mikroskopische Polarisierbarkeit
L	optischer Verlust; Depolarisationsfaktor
λ	Vakuumwellenlänge
λ_D	Debye-Länge
λ_{frei}	mittlere freie Weglänge
m, M	Masse; m_e - Elektronenmasse

μ	magnetische Permeabilität
n	Teilchendichte; Brechzahl = Realteil des komplexen Brechungsindex
N	Oszillatordichte; Atomdichte
\tilde{n}	komplexer Brechungsindex
ν	Frequenz
ω	Kreisfrequenz
p	elektrisches Dipolmoment; Packungsdichte; Füllfaktor
P	Polarisation; Leistung; Impuls
ϕ	Gasfluss; Phasendifferenz
Φ	Potential
q	Ladung; Inhomogenitätsfaktor
Q	Wärmeenergie
r	Radius; Reflexionskoeffizient; Rate
R	Reflexionsvermögen
ρ	Massendichte
S	Streuvermögen
σ	Oberflächenrauheit; statische elektrische Leitfähigkeit; Standardabweichung
t	Zeit; Transmissionskoeffizient
T	Transmissionsvermögen; Temperatur
τ	mittlere Stoßzeit
Θ	Einfallswinkel der Röntgenstrahlung
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
Z	Ordnungszahl

1 Einleitung

Ein Einsatzgebiet von Argonfluorid-Excimerlasern mit einer Emissionswellenlänge von 193 nm ist die Photolithographie. Hier haben sich infolge der aktuellen Fortschritte und des Trends zu immer kleineren Strukturen [1] die Anforderungen an die dabei verwendeten Optiken stetig erweitert. So sind einerseits Absorptions- und Streuverluste zu minimieren, andererseits hohe Zerstörschwellen sowie eine hohe Lebensdauer der Optiken zu realisieren [2–5]. Um dies zu erreichen, ist es notwendig, die Eigenschaften der Funktionsschichten der optischen Komponenten zu verbessern.

Als Schichtmaterialien eignen sich bei der Arbeitswellenlänge des ArF-Lasers im tiefen ultravioletten (deep ultraviolet - DUV) Spektralbereich vor allem Metallfluoride, da diese eine größere Bandlücke und damit eine höhere Transparenz als Metalloxide aufweisen [6, 7]. Am häufigsten werden dabei Lanthanfluorid (LaF_3) als hochbrechendes Material und Aluminium- (AlF_3) bzw. Magnesiumfluorid (MgF_2) als niedrigbrechende Schichtmaterialien verwendet.

Infolge der gestiegenen Anforderungen an die Schichtsysteme wurden in der Vergangenheit verschiedene Beschichtungsverfahren untersucht [8–11]. Ergebnis war, dass sich fluoridische Hochleistungsschichtsysteme am besten durch konventionelle thermische Depositionsprozesse bei hohen Substrattemperaturen von etwa 300 °C herstellen lassen [10, 12, 13]. Dabei wird hauptsächlich die thermische Verdampfung stöchiometrischer Fluoride aus widerstandsbeheizten Metallschiffchen eingesetzt. Dieses Verfahren wird seit Einführung der optischen Beschichtungstechnik nahezu unverändert verwendet, weil Fluoride bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen verdampfen und weitgehend stöchiometrisch abgeschieden werden können. Je niedriger die Schmelztemperatur des Schichtmaterials und je höher die Temperatur des Substrates ist, desto dichter wachsen die Schichten auf den Substraten auf.

Häufig ist es jedoch notwendig, eine geringe Substrattemperatur zu verwenden, um beispielsweise temperaturempfindliche Substrate nicht zu beschädigen. Des Weiteren können infolge hoher Substrattemperaturen die beschichteten optischen Komponenten durch hohe thermische Spannungen belastet und so verformt werden, dass Wellenfrontdeformationen auftreten oder die Schichten sogar reißen und sich ablösen können. Eine geringere Substrattemperatur während der Beschichtung führt jedoch zu einer hohen Schichtinhomogenität, einer niedrigen Brechzahl, der Bildung einer offenporigen Schichtstruktur [14, 15] und der Einlagerung von Wasser in das Schichtsystem.

Um diese Probleme zu umgehen, ist es zweckmäßig, analog zur Herstellung oxidischer Schichtsysteme [16–18] die Metallfluoride durch Plasmastützung während der Beschichtung bei niedrigen Substrattemperaturen zu verdichten. Bisherige Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass bei

diesem Verfahren bevorzugt Fluor von der aufwachsenden Schicht abgesputtert wird [19]. Die daraus folgende Unterstöchiometrie führt zu hohen Absorptionen vor allem im DUV-Spektralbereich. Eine Alternative besteht daher im Einsatz von Fluor als Reaktivgas, um eine stöchiometrische Schichtabscheidung zu gewährleisten.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit besteht darin, metallfluoridische Schichtsysteme bei geringen Substrattemperaturen mit hoher Packungsdichte, hoher Brechzahl sowie geringer Bulkinhomogenität bei gleichzeitig geringen optischen Verlusten im DUV-Spektralbereich plasmagestützt herzustellen. Ein Schwerpunkt ist dabei die Entwicklung eines vollständig fluorreaktiven plasma- bzw. ionengestützten Aufdampfverfahrens für Fluoridschichten (FIAD). Für den Fluorgasbetrieb wird eine Beschichtungsanlage des Typs Leybold SYRUSpro 1110 mit einer "LION"-Plasmaquelle [20] zur Verdichtung der hergestellten Schichten modifiziert. Die "LION"-Quelle kann dabei mit reinem Fluor oder Argon als Prozessgas betrieben werden.

Die Charakterisierung der hergestellten Proben erfolgt mittels Spektralphotometrie zur Ermittlung der optischen Verluste und mittels FTIR-Spektroskopie zur Bestimmung des Wassergehalts und der Packungsdichte. Ergänzende Untersuchungen werden an einem Röntgendiffraktometer durchgeführt, um bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlung die Massendichte und die Oberflächenrauheit der Schichten zu bestimmen. Des Weiteren werden durch Röntgenbeugungs- und Transmissions-elektronenmikroskopieaufnahmen die Mikro- und Kristallstruktur und der Einfluss des Plasmas auf das Schichtwachstum ermittelt.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst der aktuelle Stand der Technik der Metallfluoridbeschichtung und die bisherigen Erfahrungen im Umgang mit Fluor oder fluorhaltigen Reaktivgasen präsentiert sowie der Aufbau der verwendeten Beschichtungsanlage und der Plasmaquelle erläutert. Danach wird auf die Grundlagen der dünnen Schichten und die Methoden zur Schicht- und Prozesscharakterisierung eingegangen. Der Experimentalteil befasst sich zunächst mit den Ergebnissen der konventionellen Metallfluoridbeschichtung und dem Einfluss des Fluors auf den Verdampfungsprozess. Schließlich werden die Resultate der plasmagestützten Prozesse vorgestellt und die erreichten Verbesserungen der Schichteigenschaften diskutiert.

2 Stand der Technik der Schichtherstellung für den DUV-Spektralbereich

Ein zentraler Punkt bei der Herstellung optischer Funktionsschichten ist die Identifizierung und Vermeidung verschiedener Verlustmechanismen. Extrinsische Kontaminationen werden beispielsweise dadurch vermindert, dass die Beschichtung im Hochvakuum (HV) oder Ultrahochvakuum (UHV) stattfindet. Einen wichtigen Beitrag liefert dabei die verwendete Anlagentechnik. Um Kontaminationen durch Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, werden statt Öldiffusionspumpen heutzutage Kryoder Turbomolekularpumpen eingesetzt. Außerdem ist es notwendig, den Einsatz von Vakuumfetten und ausgasenden Kunststoffdichtungen zu minimieren.

Weiterhin werden extrinsische Verluste auch dadurch verursacht, dass nach der Beschichtung vor allem Wasser oder Kohlenwasserstoffe in eine offenporige Schichtstruktur eindringen können. Unter Anwendungsbedingungen führt dies unter anderem zu chemischen Reaktionen des Schichtmaterials mit den in die Poren eingedrungenen Stoffen. Es können dadurch absorbierende Reaktionsprodukte wie Oxide, Hydroxide oder Oxyfluoride entstehen.

Das Ziel der eingesetzten Beschichtungstechnik ist es, verlustarme Schichten mit hoher Packungsdichte herzustellen. Diese beiden Eigenschaften zu kombinieren, bedeutet auch, die intrinsischen Verluste gering zu halten. Dabei ist vor allem darauf zu achten, dass die Schichtstöchiometrie erhalten bleibt. Bei Oxiden konnte dies mit Hilfe von Sputterprozessen und plasmagestützter Verdampfung unter Einsatz von Sauerstoff als Reaktivgas erreicht werden. Welche Verfahren sich bei Metallfluoriden eignen, soll im Folgenden geklärt werden.

2.1 Schicht- und Substratmaterialien

Die grundsätzliche Anforderung an Schichtmaterialien für die Anwendung bei einer Wellenlänge von 193 nm ist eine hohe Transparenz. Entsprechend muss ihre Bandlücke größer als 6,4 eV sein. Materialien, die dieser Anforderung genügen, sind einige Oxide (Siliziumoxid SiO_2 und Aluminiumoxid Al_2O_3) und vor allem Fluoride [21]. Die Transparenz der verwendeten Materialien bei 193 nm wird aber nicht ausschließlich durch deren Bandlücke bestimmt, weil durch den Beschichtungsprozess weitere Einflüsse berücksichtigt werden müssen, die zu einer Verminderung der Transparenz bzw. zu einer Erhöhung der optischen Verluste (Streuung und Absorption) beitragen. Dabei spielt die Mikrostruktur der Schicht eine große Rolle, die sich optisch vor allem durch Streuverluste bemerkbar

macht. Absorptionsverluste unterhalb der Bandkante des Schichtmaterials werden vor allem durch intrinsische (Stöchiometrieabweichungen, Mikrostruktur) und extrinsische Defekte (Kontaminationen) verursacht. Demnach addieren sich die Verluste zu [22]:

$$L(\lambda) = 1 - (R(\lambda) + T(\lambda)) = A_{in}(\lambda) + A_{ex}(\lambda) + S(\lambda). \quad (2.1)$$

Zwar ist zu erwarten, dass Al_2O_3 mit einer Bandlücke von 8,3 eV eine ausreichend hohe Transparenz bei 193 nm gewährleistet, jedoch ist die Defektdichte, verursacht durch die jeweiligen Beschichtungsverfahren, so hoch, dass die resultierende Materialabsorption für zahlreiche Anwendungen bereits zu groß ist. Aus diesem Grund wird ein Großteil der Hochleistungsoptiken mit reinen fluoridischen Schichtsystemen oder für spezielle Anwendungen mit Hybridsystemen beschichtet.

Infolge des fundamentalen physikalischen Zusammenhangs zwischen Bandlücke und Brechzahl eines Materials ist die Auswahl hochbrechender und hochtransparenter Metallfluoride sehr begrenzt [23]. Grundsätzlich bieten Lanthan- (LaF_3) und Gadoliniumfluorid (GdF_3) den besten Kompromiss aus hoher Brechzahl und geringem Extinktionskoeffizienten bei 193 nm. Yttriumfluorid (YF_3) weist zwar oft einen geringeren optischen Verlust auf als LaF_3 oder GdF_3 , aber der Nachteil dieses Materials besteht in seiner geringeren Brechzahl. Als niedrigbrechende Schichtsubstanzen kommen vor allem Magnesiumfluorid (MgF_2), Aluminiumfluorid (AlF_3) und vereinzelt Aluminiumtrinitriumhexafluorid bzw. Kryolith (Na_3AlF_6) und Chiolith ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) in Frage.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die am häufigsten verwendeten Schichtmaterialien LaF_3 , MgF_2 und AlF_3 untersucht. Als Substratmaterial wird in den meisten Fällen hochtransparentes Quarzglas (Suprasil Sup2) eingesetzt. Dabei ist vor allem auf die Qualität des Substratmaterials zu achten, da Sup2 beispielsweise intrinsische Defekte aufweisen kann, die unter anderem auch durch UV-Bestrahlung entstehen und in ihrer Zahl zunehmen können. Bemerkbar macht sich dies in der Ausbildung von verschiedenen Absorptionsbanden [24]. Weitere Untersuchungen werden auf kristallinen CaF_2 -Scheiben mit (111)-Orientierung der Oberfläche durchgeführt. Der Durchmesser der Sup2- und CaF_2 -Substrate beträgt dabei 25 mm und die Dicke 2 mm. Des Weiteren werden für FTIR-Transmissionsmessungen Siliziumscheiben mit einer Dicke von 340 μm verwendet.

Durch Lagerung unter Laborbedingungen können sich in kurzer Zeit organische Kontaminationen auf Substrat- und Schichtoberflächen ablagern [25, 26], die sich auch im Absorptionsspektrum der Proben bemerkbar machen. Daher müssen die Proben vor einer Beschichtung und vor spektral-photometrischen Messungen mittels UV-Bestrahlung gereinigt werden [27]. Als Lichtquelle dient eine Niederdruck-Quecksilberdampflampe mit einem Quarzglaskolben, deren Hauptemissionslinien im UV-Spektralbereich bei 184,9 nm, 253,7 nm, 312,5 nm und 365 nm liegen, wobei nur die beiden kurzwelligen Linien für die Reinigung der Proben von Bedeutung sind.

2.2 PVD-Verfahren

Die Herstellung fluoridischer Schichtsysteme erfolgt größtenteils mittels PVD-Verfahren (physical vapour deposition) [6, 8, 15, 28]. Darunter zählen sowohl thermische Verdampfungs- als auch Sputterverfahren [29]. Die Implementierung einer Ionen- bzw. Plasmastützung wurde vielerorts geprüft, jedoch konnten bisher kaum industriell verwertbare Ergebnisse erzielt werden. Verschiedene Gruppen untersuchten auch andere Beschichtungsverfahren, wie beispielsweise die Atomlagenabscheidung (atomic layer deposition - ALD) [30, 31] oder Sol-Gel-Verfahren [32, 33], mit dem Ziel, Metallfluoridschichten für den DUV-Spektralbereich mit brauchbaren optischen und mechanischen Eigenschaften herzustellen.

2.2.1 Thermische Verdampfungsverfahren

Konventionelle Verdampfungsverfahren wie widerstandsbeheizte Verdampfung oder Elektronenstrahlverdampfung [29] haben im Gegensatz zu Ionen- oder Plasmaprozessen den Vorteil, eine geringere intrinsische Absorption zu ermöglichen. Jedoch ist die mittlere kinetische Energie der Adatome mit 0,1 eV deutlich geringer als bei Ionen- bzw. plasmagestützten Prozessen mit 10 eV bis zu einigen 100 eV. Die daraus resultierenden Schichten mit niedriger Packungsdichte haben eine höhere Kontaminationsanfälligkeit und eine Erhöhung der extrinsischen Verluste zur Folge [15]. Dieser Nachteil wird dadurch kompensiert, dass die Substrattemperatur auf bis zu 400 °C erhöht wird, soweit es die Substrate und die Anlagentechnik zulassen.

Bei der widerstandsbeheizten Verdampfung wird das Beschichtungsmaterial in einem stromdurchflossenen Metallschiffchen verdampft. Als Schiffchenmaterial eignen sich dabei hochschmelzende Metalle wie Molybdän, Wolfram, Tantal oder Platin, deren Schmelztemperaturen in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Dabei sollte jedoch die Schmelztemperatur des verwendeten Schiffchenmaterials nicht unterhalb der Schmelz- oder Sublimationstemperatur des Verdampfungsguts liegen.

Schiffchenmaterial	Schmelztemperatur T_m
Molybdän (Mo)	2623 °C
Wolfram (W)	3422 °C
Tantal (Ta)	3017 °C
Platin (Pt)	1772 °C

Tabelle 2.1: Übersicht über die verwendeten Schiffchenmaterialien und deren jeweilige Schmelztemperatur.

Im Vergleich dazu wird bei der Elektronenstrahlverdampfung (ESV) die erforderliche Energie zum Verdampfen des Schichtmaterials durch einen gebündelten Elektronenstrahl zugeführt, der in der Regel über eine Glühkathode aus Wolfram erzeugt wird. Beim Auftreffen auf das zu verdampfende Material wird die kinetische Energie der Elektronen in Wärme umgewandelt. Das Verdampfungsmaterial befindet sich dabei in einem gekühlten Kupfertiegel oder einem Liner, der meist aus Molybdän, Kupfer oder Kohlenstoff besteht.

Nach wie vor gilt das Verfahren der thermischen Verdampfung von Metallfluoriden als beste Methode, um verlustarme Schichten herzustellen. Im Gegensatz dazu führen Ionen- bzw. plasma-

gestützte Verdampfung, Magnetronspütern [34] oder Ionenstrahlspütern zu deutlich höheren Verlusten [10]. Mittels Mo-Schiffchenverdampfung konnten LaF_3 -Schichten bei 300°C Substrattemperatur hergestellt werden, die bei 193 nm eine Brechzahl von $1,7$ und einen Extinktionskoeffizienten kleiner als $0,001$ aufwiesen. Es konnte dabei beobachtet werden, dass die Inhomogenität der LaF_3 -Schichten mit steigender Substrattemperatur sank. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt in der Regel die Zahl der Poren zu, was zu einer verminderten Packungsdichte führt. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Oberflächenrauheit mit steigender Substrattemperatur deutlich zunahm, da die Schichten eine ausgeprägte polykristalline Struktur aufweisen [35]. Aufgrund des höheren thermischen Expansionskoeffizienten von Fluoriden im Vergleich zu den üblichen Substratmaterialien entstehen dadurch sehr hohe Zugspannungen, die die Eigenschaften der Schichten und der optischen Komponenten negativ beeinflussen [36]. Außerdem können hohe Substrattemperaturen die Oberfläche von superpolierten Linsen, die größtenteils für Lithographieanwendungen genutzt werden, verändern. Daher ist es nicht immer möglich, bei hohen Substrattemperaturen zu arbeiten [37], um optimale Schichteigenschaften zu erreichen.

2.2.2 Ionen- und plasmagestützte thermische Verdampfung

Wie bereits erwähnt, ist es bei thermischen Verdampfungsverfahren notwendig, eine möglichst hohe Substrattemperatur zu wählen, um hinreichend gute Schichteigenschaften gewährleisten zu können. Zur Verdichtung der aufwachsenden Schichtstruktur ist es von Bedeutung, den Adatomen genügend Energie bereitzustellen, was ebenfalls mit Hilfe einer Ionen- oder Plasmaquelle realisiert werden kann [29]. In der Literatur werden dabei die Begriffe Ionenstützung, Plasmastützung oder auch die Kombination Plasma-Ionen-Stützung verwendet. Die begriffliche Trennung der Verfahren erfolgt jedoch nicht immer konsequent. In den meisten Fällen werden dabei Verfahren betrachtet, bei denen aus einer Plasmaquelle ein Ionenstrahl extrahiert wird, der für die Stützung der aufwachsenden Schichten verantwortlich ist. Kann schließlich in Substratnähe die Ausbildung einer Randschicht beobachtet werden, wird von Plasma- bzw. Plasma-Ionen-Stützung, in den anderen Fällen lediglich von Ionenstützung gesprochen. In dieser Arbeit wird für den Plasma-Ionen-Stützungsprozess der Begriff Plasmastützung verwendet.

Unabhängig von der gewählten Bezeichnung des Verfahrens treffen hochenergetische Ionen auf die aufwachsende Schicht, die ihre Energie durch Atomstöße oder Elektronenanregung an Adatome abgeben und somit eine Verdichtung der Schichtstruktur erreichen, ohne dabei nennenswert das Substrat aufzuheizen. Als Prozessgase dienen in den meisten Fällen Edelgase, die wegen ihrer geringen Reaktivität mit dem Schichtmaterial chemisch kaum in Wechselwirkung treten. Da jedoch die Ionenenergie bis zu einigen 100 eV betragen kann, wird die Schicht nicht nur verdichtet, sondern auch wieder abgesputtert. Dies ist zum Teil erwünscht, um locker gebundene Adatome wieder zu lösen, allerdings kann es auch zu präferentiellem Sputtern und damit zur Unterstöchiometrie des Schichtmaterials kommen. Die Folge ist eine Zunahme der intrinsischen Defekte und damit einhergehend höhere optische Verluste [19].

Durch den Einsatz von Reaktivgasen wird deshalb versucht, die Stöchiometrie wieder herzustellen, indem genau die präferentiell gesputterte Komponente als Gas zu dem Prozess dazugegeben und damit die intrinsische Schichtabsorption reduziert wird. Der Umgang mit Sauerstoff als Reaktivgas wird bei oxidischen Schichtmaterialien weitestgehend beherrscht, wobei auch der Einsatz von Sauerstoff als Prozessgas untersucht wurde. Um die Unterstöchiometrie bei gestützten Metallfluoriden auszugleichen, wird daher der Einsatz von Fluor als Reaktivgas erforderlich sein. Als Prozessgas einer Plasmaquelle zur Stützung von Metallfluoriden wurde Fluor bisher nicht verwendet.

Erste Forschungen zu ionengestützten Metallfluoriden wurden mit Quellen des Kaufman-Typs realisiert [38–40]. Diese Quellen sind jedoch auf Grund ihrer hohen Ionenenergie vergleichsweise ungeeignet. Infolge des Bombardements der aufwachsenden metallfluoridischen Schichtstruktur durch Ionen mit Energien von einigen 100 eV kommt es zu präferentiellen Sputterprozessen von Fluor und somit zu einer unterstöchiometrischen und stark absorbierenden Metallfluoridschicht [11]. Dieser Effekt konnte auch bei der Verwendung anderer Ionen- und Plasmaquellen beobachtet werden [12, 41, 42].

Die Untersuchungen haben ergeben, dass höhere Packungsdichten und Brechzahlen bei größeren Ionenenergien pro Beschichtungsmolekül (EMP) realisiert werden können, wobei als variable Größen die mittlere Ionenenergie, die Ionenstromdichte und die Partikeldichte des Beschichtungsmaterials zur Verfügung stehen. Dabei ist jedoch unklar, ob es beispielsweise eine Mindestenergie für eine effiziente Stützung geben muss oder ob es zu einer Überlagerung durch Beschichtungsparameter wie dem Arbeitsdruck kommt. Höhere EMP-Werte führen aber auch zu höheren optischen Verlusten im DUV-Spektralbereich [15, 43], da die Schichten zunehmend unterstöchiometrisch werden und der Anteil an eingebautem Sauerstoff deutlich ansteigt [43–45]. Als Sauerstoffquelle werden das im Restgas vorhandene Wasser und Sauerstoffmoleküle vermutet. Es hat sich auch gezeigt, dass die Stützung mit Xenon bessere Ergebnisse liefert als mit Argon [46]. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der Impulsübertrag auf die Adatome bei Xenon größer ist als bei Argon.

Neben der Unterstöchiometrie der Schichtstruktur und der Einlagerung von Sauerstoff wurden als Ursachen für die hohen optischen Verluste auch die Bildung von Farbzentren [8, 47] und metallischen Kolloiden angenommen. Infolge präferentieller Sputterprozesse und der Ausbildung von Defektzentren können sich Metallatome gruppieren und mikroskopische Partikel (Kolloide) in der Schicht entstehen lassen, was infolge von Plasmonenresonanzen zu einer Ausbildung von Absorptionspeaks führen kann [45].

Präferentielles Sputtern von Fluor kann schließlich durch niedrige Ionenenergien und eine höhere Ionenstromdichte unterbunden werden [40, 48]. Es wurde beispielsweise in [49] gezeigt, dass bei der Stützung von MgF_2 die Ionenenergie kleiner als 250 eV sein sollte, um hohe Absorptionswerte zu vermeiden. Durch eine noch geringere Ionenenergie von 60–90 eV und geringe Stromdichten von 20–110 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ konnte bei einer Rate von 0,06 nm/s eine Verdichtung der Schichten und geringe optische Verluste festgestellt werden. Um das präferentiell gesputterte Fluor wieder auszugleichen,

wurde neben der Verringerung der Ionenenergie und der Beschichtungsrate auch der Einsatz von Fluor als Reaktivgas untersucht [50]. Damit konnten jedoch keine deutlichen Verbesserungen erzielt werden, da es vermutlich infolge der Reaktion des Fluors mit einigen Anlagenkomponenten oder dem heißen Schiffchenmaterial zu einer weiteren Erhöhung der optischen Verluste im UV-Spektralbereich kam.

2.2.3 Sputterverfahren

Im Gegensatz zur plasma- bzw. ionengestützten Verdampfung, bei der Ionen zur Verdichtung der aufwachsenden Schichtstruktur verwendet werden, kommen bei diesem Verfahren Ionen zur Erzeugung des Materialdampfes durch Zerstäuben (Sputtern) eines Targets zum Einsatz [29]. Als Sputtergas werden in der Regel Edelgase verwendet, die durch eine geeignete Methode ionisiert und auf das Target gelenkt werden. Die abgestäubten Atome verlassen, bedingt durch den Impulsübertrag, den Festkörperverband mit im Vergleich zur thermischen Verdampfung relativ hoher Energie von 5 bis 40 eV. Auf Grund der erhöhten thermischen Energie der Adatome können ähnliche strukturelle Eigenschaften wie bei der plasmagestützten Verdampfung realisiert werden. Wie beim Plasmastützungsprozess ist auch bei diesem Verfahren ein präferentielles Sputtern einzelner Atomspezies des Schichtmaterials gegeben, was ebenfalls den Einsatz von Reaktivgasen notwendig macht.

Ein Großteil der Untersuchungen gesputterter Metallfluoride wurde mittels Ionenstrahlsputterprozessen (IBS - ion beam sputtering) durchgeführt. Dabei konnten gegenüber konventionellen Verfahren die Schichteigenschaften in Bezug auf die Oberflächen- und Grenzflächenrauheit, Packungsdichte und Verluste durch Streuung deutlich verbessert werden [36]. Auch ohne Verwendung von Reaktivgasen können für einige Anwendungsgebiete die optischen Eigenschaften der gesputterten Schichten die konventioneller Schichten übertreffen [51]. In der Regel ist es jedoch erforderlich, Reaktivgase zu verwenden, um die Absorptionsverluste, die durch eine unterstöchiometrische Schichtstruktur entstehen, zu verringern.

Sauerstoff vermindert zwar, ähnlich wie bei den plasmagestützten Prozessen, die Verluste im sichtbaren Bereich, führt jedoch zu hohen Verlusten im UV-Spektralbereich [15]. Daher wurde in [50] als Reaktivgas Fluor verwendet, um die optischen Verluste zu reduzieren. Dabei konnte jedoch eine fortwährende Korrosion der Kathode der IBS-Ionenquelle und eine Beschädigung der Anlagentechnik durch die Fluoreinwirkung festgestellt werden. Um dies zu vermeiden, wurde häufig das chemisch weniger aktive CF_4 als Reaktivgas eingesetzt. In [52] konnten damit jedoch keine Verbesserungen erzielt werden, so dass schließlich mit Argon verdünntes Fluor eingesetzt wurde, um eine Kohlenstoffkontamination in den hergestellten Schichten zu vermeiden [47]. Zwar wurden schließlich mit der reaktiven IBS-Technik gute Schichteigenschaften erzielt, jedoch ist der Prozess mit einer Beschichtungsrate wie beispielsweise in [28] mit 0,03 nm/s für industrielle Zwecke unbrauchbar. Deutliche Verbesserungen der Schichteigenschaften konnten letztendlich in [53] präsentiert werden. Auch hier wurde Fluor als Reaktivgas eingesetzt und es konnten sehr geringe Extinktionskoeffizienten und hohe

Brechzahlen der untersuchten Materialien realisiert werden.

Als weiteres Verfahren wurde das reaktive Magnetronspütern untersucht, das sich neben der IBS-Technik ebenfalls zur Herstellung von Metallfluoridschichten eignet. Verschiedene Reaktivgase wie SF_6 oder CF_4 wurden eingesetzt, um unterstöchiometrische Schichten und den Einbau von Sauerstoff zu verhindern. Jedoch ließen sich hohe Schichtkontaminationen durch Schwefel und Kohlenstoff nachweisen [34]. CF_4 kann nicht nur als Reaktiv-, sondern auch als Prozessgas eingesetzt werden [54]. Während des Prozesses wird das CF_4 -Gas ionisiert, so dass sich schließlich CF_3^+ und F^- -Ionen oder angeregte Fluoratome bilden. Das dabei verwendete Aluminiumtarget wird durch die CF_3^+ -Ionen gesputtert, so dass sich das abgetragene Material mit den Fluorionen oder den angeregten Fluoratomen zu AlF_3 verbinden und als Schicht auf einem Substrat abscheiden kann. Zwar konnten Schichten mit geringen optischen Verlusten hergestellt werden, jedoch ist auch hier die erzielte Beschichtungsrate zwischen 0,01 und 0,03 nm/s für industrielle Anwendungen unzureichend. Eine höhere Sputterleistung würde zu einer höheren Belastung der Schicht mit Kohlenstoff und zu einer unvollständigen Reaktion des gesputterten Aluminiums führen.

In [37] wurden AlF_3 - und LaF_3 -Schichten unter Verwendung von SF_6 als Reaktiv- und Argon als Prozessgas hergestellt. Um die Schichteigenschaften zu verbessern, wurde eine aufwendige Prozessstruktur entwickelt, bei der zunächst das Metallfluoridtarget in Fluoratmosphäre konditioniert wurde, so dass die eigentliche Beschichtung ohne Reaktivgas durchgeführt werden konnte. Es konnten damit Schichten mit sehr hohen Brechzahlen hergestellt werden, deren Verluste jedoch deutlich oberhalb konventioneller Schichten liegen. Verbesserungen konnten schließlich bei MgF_2 - und GdF_3 -Schichten dadurch erreicht werden, indem statt eines dielektrischen Targets ein Metalltarget verwendet und Fluor als Reaktivgas eingesetzt wurde [9].

2.2.4 Weitere Verfahren

Ein Verfahren zur Beseitigung der Nachteile konventioneller PVD-Verfahren stellt die Molekularstrahlbeschichtung (molecular beam deposition - MBD) dar [55]. Es sollen damit die Ausbildung von kolumnaren, polykristallinen Schichtstrukturen, die zahlreichen intrinsischen und extrinsischen Schichtdefekte sowie die geringe Packungsdichte und die hohen optischen Verluste verhindert werden. Die Verdampfung des Schichtmaterials erfolgt dabei in einer sogenannten Knudsen-Zelle nach der Effusionsmethode, so dass der Dampfdruck des Beschichtungsmaterials in der Kammer sehr gering ist und damit die Schichtabscheidung im Ultrahochvakuum (UHV) erfolgen kann [56, 57]. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Beschichtungsrate, wobei aber auch sehr dünne Schichten mit hoher Genauigkeit abgeschieden werden können.

In [30] wurde das Prinzip der Atomlagenabscheidung für MgF_2 vorgestellt. Dieses Verfahren ist eine Variante der chemischen Gasphasenabscheidung und konnte bisher nur unzureichend für Fluoride realisiert werden, da die notwendigen chemischen Ausgangsstoffe, auch Präkursoren genannt, in der benötigten Qualität nicht vorhanden oder zu gefährlich im Umgang (HF oder F_2 -Gas) waren. Im

Gegensatz zu den meisten CVD-Verfahren werden bei der ALD die Präkursoren zyklisch nacheinander in die Reaktionskammer eingelassen und danach jeweils mit einem Inertgas gespült, um die Teilreaktionen zeitlich voneinander zu trennen und damit auf die Oberfläche zu beschränken. Die Vorteile des ALD-Verfahrens sind die präzise Schichtdickenkontrolle, die gleichmäßige Beschichtung der Oberflächen unabhängig von ihrer Form oder Struktur und ihre ausgesprochen gute Reproduzierbarkeit. Jedoch muss die Substrattemperatur über 350 °C liegen, um die Verunreinigungen unterhalb von 1 AT% und die optischen Verluste im sichtbaren und im UV-Spektralbereich gering zu halten. Dies hatte jedoch eine sehr große Oberflächenrauheit zur Folge. Auch LaF₃- und CaF₂-Schichten wurden mit Hilfe des ALD-Verfahrens hergestellt, jedoch zeigten diese Schichten stärkere Verunreinigungen als die MgF₂-Schichten [31].

Eine spezielle und relativ neue Form der gestützten Beschichtung stellt die Ionenstützung mit Hilfe eines Gascluster-Ionenstrahls (gas cluster ion beam - GCIB) dar [58]. Dabei werden große Aggregate, bestehend aus mehreren tausend Atomen oder Molekülen, die durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, ionisiert und in Richtung der aufwachsenden Schicht beschleunigt. Jedes einzelne Atom oder Molekül des Clusters besitzt jedoch nur eine sehr geringe Energie von wenigen eV, so dass damit geringere Schädigungen der aufwachsenden Schichtstruktur erreicht werden. In [59] wurden MgF₂- und LaF₃-Schichten mit Gasclustern, bestehend aus SF₆ und Helium, gestützt und die Schichteigenschaften untersucht. Dabei bewirkt die Stützung eine starke Glättung der Schichtoberfläche. Die besten Schichteigenschaften konnten jedoch nur bei einer sehr geringen Beschichtungsrate von lediglich 0,02 nm/s erreicht werden.

Eine Alternative zu den bisher vorgestellten Verfahren stellt die Schichtherstellung von Metallfluoriden (meist MgF₂-Schichten) mittels des Sol-Gel-Prozesses dar [60]. Dabei werden die Schichten aus kolloidalen Dispersionen, den sogenannten Solen, mittels Spin-Coating auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Als Ausgangsstoffe für diesen Prozess dienten bei der Herstellung von MgF₂-Schichten Magnesiumacetat und Fluorwasserstoffsäure. Die hergestellten Schichten sind bei bestimmten Prozessbedingungen sehr porös und weisen somit eine sehr geringe Brechzahl auf ($n = 1,30$ bei 193 nm). Daher eignen sich diese Schichten auch aufgrund ihrer hohen Transparenz als AR-Beschichtung von Optiken für 193-nm-Anwendungen [32]. Es ist jedoch auch möglich, die Brechzahl der hergestellten Schichten durch einen Temperprozess deutlich zu erhöhen [33].

2.2.5 Nachbehandlung der Schichten durch Tempern und UV-Bestrahlung

Der Regenerationseffekt von Schichten mit hohen optischen Verlusten durch UV-Bestrahlung konnte bereits bei SiO₂-Schichten beobachtet werden [61], die durch Verdampfung von SiO unter Sauerstoffzugabe hergestellt wurden. Der Sauerstoffgehalt in den Schichten konnte nach der Beschichtung zusätzlich in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre erhöht und die ungebundenen Sauerstoffatome im Schichtvolumen an ihren definierten Bindungsplatz gebracht werden, was auch durch Tempern der Proben erreicht werden kann.

Auch bei Fluoriden werden Nachbehandlungsschritte wie beispielsweise Tempern optischer Schichten eingesetzt, um ihre optischen und strukturellen Eigenschaften zu verbessern [42, 62]. So können konventionell hergestellte Schichten durch Aufheizen auf 300 °C in einer fluorhaltigen Atmosphäre verdichtet [13] und ihr Wassergehalt und die optischen Verluste gesenkt werden. Der Einsatz von Fluor bei Temperprozessen ist notwendig, um der Abspaltung einzelner Fluoratomene entgegenzuwirken, da sonst die dabei entstehenden Defekte durch Sauerstoff wieder ausgeglichen werden.

Wie sich bei den ionen- und plasmagestützten sowie auch bei Sputterprozessen herausgestellt hat, weisen die Schichten in der Regel nach der Herstellung sehr hohe optische Verluste im UV-Spektralbereich auf. Infolge des hohen Energieeintrags durch auftreffende Ionen werden Störungen im Kristallgitter erzeugt, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können. Zunächst wurde davon ausgegangen, dass Fluordefizit und der Einbau von Sauerstoff die Hauptursachen für die beobachteten Verluste sind. Da sich die optischen Verluste durch Tempern und UV-Bestrahlung der Schichten verringern lassen [9, 63] und die Schichten zum Teil eine charakteristische Absorptionsstruktur aufweisen [47], wurde als neue Ursache für die Verluste die Ausbildung von Farbzentren vermutet. Zusätzlich zu diesen Fluorfehlstellen wird bei starker Unterstöchiometrie angenommen, dass es zu einer Ausbildung von metallischen Kolloiden kommt [45].

Die Nachbehandlung der Proben zeigte, dass die Absorption der Schichten ohne Reaktivgaszusatz kaum durch UV-Licht oder Tempern ausgeheilt werden kann. Im Vergleich dazu können bei der Verwendung von Reaktivgas die optischen Verluste durch die UV-Nachbehandlung nahezu vollständig ausgeheilt werden [9, 53, 59]. Dies bedeutet, dass zur Regeneration der Farbzentren genügend Fluor in der Schichtstruktur vorhanden sein muss, das sich auf Zwischengitterplätzen oder an Korngrenzen befindet. Da Fluoride sehr gute Ionenleiter sind [64, 65] und sich Diffusionsprozesse der Fluorionen durch Energiezufuhr aktivieren lassen [47], können die Defekte ausgeheilt und die Absorption der Schichten verringert werden.

In Tabelle 2.2 sind in einer Übersicht die optischen Konstanten verschiedener Metallfluoride zusammengefasst, die mittels unterschiedlicher reaktiver PVD-Verfahren nachgewiesen wurden. Die Gemeinsamkeit aller Proben besteht darin, dass die niedrigen Extinktionskoeffizienten ausschließlich nach einer längeren UV-Bestrahlung der Schichten erreichbar sind.

Schichtmaterial	Brechzahl n (193 nm)	Extinktionskoeffizient k (193 nm)	Methode
AlF ₃	1,43	$1,3 \cdot 10^{-4}$	IBS [53]
AlF ₃	1,37...1,42	$1 \dots 5 \cdot 10^{-4}$	Magnetronspütern [9]
AlF ₃	1,37	$6 \cdot 10^{-4}$	Magnetronspütern [37]
MgF ₂	1,44	$2 \cdot 10^{-4}$	IBS [53]
MgF ₂	1,42	$5 \cdot 10^{-3}$	Magnetronspütern [9]
GdF ₃	1,70	$5,8 \cdot 10^{-4}$	IBS [53]
GdF ₃	1,72	$3 \cdot 10^{-4}$	Magnetronspütern [9]
LaF ₃	1,75	$9 \cdot 10^{-4}$	Magnetronspütern [37]
LaF ₃	1,72	$1 \cdot 10^{-3}$	GCIB [58]

Tabelle 2.2: Übersicht über die mit reaktiven PVD-Verfahren erreichbaren optischen Konstanten verschiedener Schichtmaterialien nach Regeneration der Schichten durch UV-Bestrahlung.

2.3 Eigenschaften des Plasmas

Ein Plasma ist ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas, das aus Elektronen, Ionen und Neutralteilchen besteht und ein kollektives Verhalten aufweist [66], was aus der Langreichweitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung folgt. Bei einem hinreichend großen Volumen verhält sich die Ansammlung aus frei beweglichen Ladungsträgern nach außen hin neutral, weil die Teilchenzahldichten von Ionen und Elektronen gleich groß sind (Quasineutralität). Aufgrund der vorhandenen geladenen Teilchen kann das Plasma durch elektromagnetische Felder beeinflusst werden.

Ist der betrachtete Bereich des Plasmas kleiner als die sogenannte Debyelänge λ_D , kann das Plasma nicht mehr nach außen als quasineutrales Gas betrachtet werden und Coulombkräfte der einzelnen Ladungsträger wirken auf Testteilchen wie beispielsweise Atome oder Ionen. Die Debyelänge [67]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}} \quad (2.2)$$

gibt dabei den Radius einer Wolke aus freien Elektronen um ein positiv geladenes Testteilchen an, bei dem das elektrostatische Potential des Testteilchens auf $1/e$ abgefallen und mit zunehmendem Abstand $r > \lambda_D$ durch eine Wolke freier Elektronen quasi-abgeschirmt ist. Sie ist eine Funktion der Elektronentemperatur T_e und der Elektronendichte n_e . Weiterhin stellen in (2.2) k_B die Boltzmannkonstante, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und e die Elementarladung dar.

Die bei Beschichtungsprozessen verwendeten Plasmen werden in einem Druckbereich zwischen 0,1 und 1 Pa betrieben und werden als Niederdruckplasmen bezeichnet. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen eines Teilchens mit jeweils einem anderen größer als λ_D ist. Ein weiteres Merkmal von Niederdruckplasmen ist ihr niedriger Ionisierungsgrad [68]

$$\alpha_{Ion} = \frac{n_{Ion}}{n_{Ion} + n_{Neutral}} \quad (2.3)$$

von lediglich $10^{-6} < \alpha_{Ion} < 10^{-2}$. Neben seinem Ionisierungsgrad ist das Plasma noch durch die Elektronentemperatur charakterisiert, die mehrere Größenordnungen über der Ionen- und Neutralteilchentemperatur liegt, da in Niederdruckplasmen die Elektronen die meiste Energie aufnehmen können und der Energieübertrag von Elektronen auf Atome, Ionen oder Moleküle durch elastische Stöße wegen des großen Massenunterschiedes sehr gering ist. Auf Grund des geringen Druckes und der daraus folgenden relativ großen freien Weglänge finden nicht genügend Stöße statt, so dass sich zwischen den Elektronen und den Atomen oder Ionen kein thermisches Gleichgewicht ausbilden kann [69]. Infolge der höheren Temperatur und der geringeren Masse bewegen sich die Elektronen gegenüber den restlichen Plasmateilchen schneller und können somit das Plasma an den geerdeten Wänden des Rezipienten verlassen. Es kommt aufgrund der geringeren Elektronendichte an den Wänden zu einem Potentialabfall, der nun weiterem Elektronenverlust entgegenwirkt und die positiv geladenen Ionen im Plasma anzieht und Elektronen abstößt, so dass nur noch ein sehr geringer Teil der Elektronen diese Potentialbarriere durchdringen kann. Das sich dabei ausbildende Potential wird Plasmapotential

$$\Phi_{Plasma} = \frac{k_B T_e}{2e} \ln \left(\frac{m_{Ion}}{2,3 \cdot m_e} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (2.4)$$

genannt und nimmt in den meisten Fällen Werte zwischen 5 V und 30 V an. Des Weiteren wird der Übergangsbereich des Bulkplasmas zur begrenzenden Wand als Rand- oder Debyeschicht bezeichnet (siehe Abbildung 2.1). Die Ausdehnung der Randschicht ist dabei typischerweise in der Größenordnung der Debyelänge.

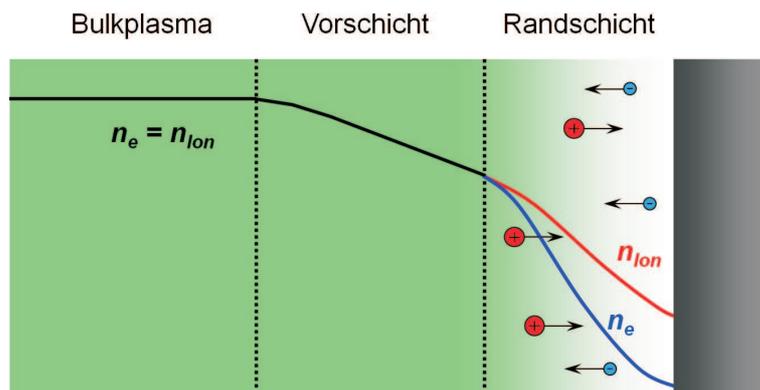


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Ausbildung einer Debye- oder Randschicht an einer das Plasma begrenzenden Wand und der daraus folgenden Veränderung der Elektronen- und Ionendichte, nach [66].

Um das Plasmapotential zu überwinden und somit durch die Randschicht bis zur Oberfläche der das Plasma begrenzenden Wand hindurchzudringen, benötigen die Ionen eine bestimmte Mindestgeschwindigkeit v_c , die durch das Bohm-Sheath-Kriterium [66] bestimmt ist:

$$v \geq v_c = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_{Ion}}}. \quad (2.5)$$

Die Beschleunigung der Ionen erfolgt in der sogenannten Vorschicht, deren Ausdehnung in der Größenordnung der freien Weglänge der Ionen ist. Damit besitzen die Ionen im Gegensatz zum Inneren des Plasmas eine Vorzugsrichtung. Die Geschwindigkeit der Ionen in der Randschicht ist wegen des Potentialgradienten hin zur Oberfläche, welche das Plasma begrenzt, gerichtet.

2.4 Funktionsweise der verwendeten “LION“-Plasmaquelle

Der Ionisierungsprozess erfolgt je nach Typ der Plasmaquelle thermisch, induktiv, kapazitiv, über Mikrowellen oder durch Stöße mit Elektronen und Ionen [70]. Bei der Verwendung von Fluor als Reaktiv- oder auch als Prozessgas ist es notwendig, möglichst wenig oder keine heißen Bauteile der Plasmaquelle (z.B. heiße Kathode zur Elektronenemission einer DC-Entladungsquelle) zu verwenden, um so unkontrollierte Reaktionen der heißen Materialien mit dem eingelassenen Fluor zu vermeiden. Daher eignen sich besonders induktiv und kapazitiv gekoppelte Plasmen zur Stützung von Metallfluoriden mit Fluor als Reaktiv- oder Prozessgas.

Bei der kapazitiven Kopplung des Plasmas erfolgt die Entladung zwischen zwei parallelen Kondensatorplatten (Elektroden), an die eine Hochfrequenz angelegt wird. Die typische Hochfrequenz (RF) ν_{RF} beträgt dabei 13,56 MHz. Da die Plasmafrequenz der Elektronen im GHz- und die der Ionen im unteren MHz-Bereich liegt, können die Elektronen der angelegten Wechselfrequenz folgen und Energie aufnehmen. Für die Ionen hingegen existiert nur eine Effektivspannung, die jedoch dafür genutzt werden kann, um einen kontinuierlichen Ionenstrom in Richtung einer Elektrode zu erzeugen. Diese Effektivspannung entsteht dann, wenn die Kondensatorflächen unterschiedlich groß sind (asymmetrische Entladung) und sich vor den Elektroden eine Randschicht mit jeweils unterschiedlichen Potentialen ausbildet.

Bei induktiv gekoppelten Entladungen wird über eine Spule ein elektrisches Feld im Plasma eingekoppelt und ebenfalls Energie durch eine angelegte Hochfrequenz auf das Plasma übertragen. Damit ist es beispielsweise möglich, ein Dielektrikum zwischen Spule und Plasma zu platzieren, das die Einkopplung nicht weiter beeinflusst. Die Spule kann sich somit außerhalb der eigentlichen Brennkammer des Plasmas befinden und kommt deshalb auch nicht in Kontakt mit dem Plasma.

Die verwendete Plasmaquelle wurde neben der Verträglichkeit mit Fluor auch nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, die notwendige Stützung des aufwachsenden Schichtmaterials bei sehr niedrigen Ionenenergien von < 50 eV und entsprechend hohen Ionenstromdichten zu gewährleisten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Plasmaquelle "LION" [20, 71] der Firma Leybold Optics GmbH verwendet, bei der es sich um eine Kombination aus induktiver und kapazitiver Kopplung des Plasmas mit einem elektromagnetischen Wechselfeld der Hochfrequenz $\nu_{RF} = 13,56$ MHz und einer zusätzlichen Überlagerung durch ein statisches Magnetfeld handelt. Das Funktionsprinzip der Quelle basiert auf der Elektron-Zyklotronwellen-Resonanz (ECWR) und ist in [72, 73] beschrieben. Ihr schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

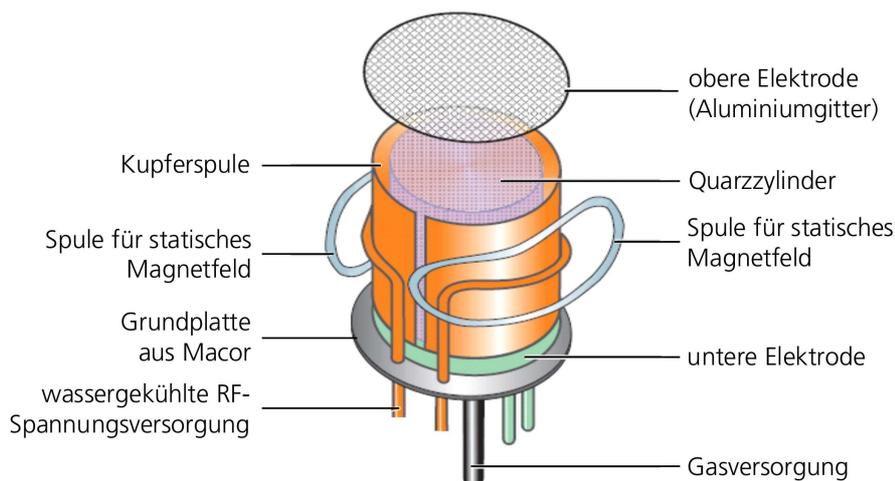


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des Aufbaus der Plasmaquelle "LION".

Das Prozessgas kommt durch die Gasversorgung von unten in die Brennkammer der Plasmaquelle, wobei zur gleichmäßigen Verteilung des Gases Bohrungen in der unteren Elektrode angebracht sind. Zu Beginn des Prozesses wird durch einen Argondruckstoß in der Quelle das Plasma gezündet.

Die Quellenparameter müssen nun dahingehend verändert werden, dass das Plasma stabil brennt. Die untere Aluminiumelektrode ist zum Schutz mit einer Quarzglasscheibe abgedeckt, um einen direkten Kontakt des Plasmas mit der Elektrode zu vermeiden. Die Quarzglasscheibe ist wiederum mit Bohrungen zum Durchlass und zur Verteilung des Gases versehen. Die Gegen- bzw. obere Elektrode der kapazitiven Einkopplung bildet schließlich ein Gitter aus Aluminium, das auf Massepotential liegt und zur gleichmäßigen Verteilung der extrahierten Plasmateilchen am Substrathalter leicht gewölbt ist.

Die induktive Leistungseinkopplung in das Plasma wird durch eine zylinderförmige Antenne aus Kupfer (Spule mit einer Windung) realisiert. Auch diese ist durch einen Quarzzyylinder abgedeckt, um ebenso wie bei der unteren Elektrode einen direkten Kontakt des Plasmas mit dem Metall zu vermeiden. Zusätzlich wird das Plasma durch weitere Spulen, die ein statisches Magnetfeld in der Plasmakammer erzeugen, verdichtet.

Entsprechend den jeweiligen Zuständen in der Plasmaquelle und bei Veränderung der Quellenparameter muss die Impedanz des Gesamtsystems angepasst werden, da die Leistungseinkopplung in das Plasma aufgrund von Reflexionen elektromagnetischer Hochfrequenzwellen an Medien mit unterschiedlichen Wellenwiderständen nicht maximal ist. Um schließlich eine optimale Leistungseinkopplung zu gewährleisten, wird die reflektierte Leistung mit einer Matchbox durch Variation der Kapazität von Drehkondensatoren minimiert. Ein Ersatzschaltbild der "LION"-Quelle ist dazu in Abbildung 2.3 dargestellt.

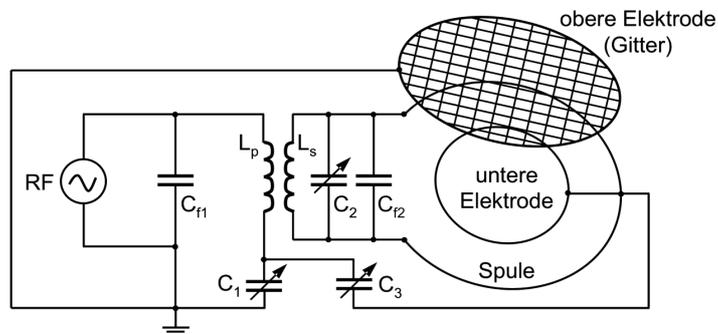


Abbildung 2.3: Ersatzschaltbild der Plasmaquelle "LION". Die Kondensatoren C_{f1} und C_{f2} sind dabei fest, ebenso die Spulen L_p und L_s . Die Leistungsanpassung erfolgt durch die regelbaren Drehkondensatoren C_1 , C_2 und C_3 .

Die Ionenenergie wird primär über die kapazitive Einkopplung durch Veränderung des C_3 -Drehkondensators eingestellt. Deshalb wird der Kondensator C_3 auch als Energiekondensator bezeichnet. Als Parameter wird dabei die Winkelstellung des Kondensators in Grad angegeben. Je höher der Winkel des Energiekondensators ist, desto höher ist auch die mittlere Energie der Ionen, die auf das Substrat auftreffen. Bei Veränderung des C_3 -Wertes müssen die anderen Drehkondensatoren C_1 und C_2 nachgeregelt werden, um die reflektierte Leistung zu minimieren.

Mit der Transformation vom Primär- in den Sekundärkreislauf durch die zwei Spulen L_p und L_s erfolgt die induktive Leistungseinkopplung in das Plasma über die Zylinderspule, die wiederum mit der unteren Elektrode (Gasdusche) leitend verbunden ist. Die wirkende Kondensatorfläche der

unteren Elektrode wird dadurch vergrößert und so die für die Emission der Ionen aus der oberen Gitterelektrode notwendige asymmetrische Entladung realisiert.

Die Plasmaquelle ist für den Betrieb mit unterschiedlichen Prozessgasen ausgelegt, so dass sie mit Argon und mit Fluor arbeiten kann. Die wesentlichen Prozessparameter für die Plasmastützung sind die Gasflüsse ϕ_F oder ϕ_{Ar} , die Stellung des Energiekondensators C_3 und die eingekoppelte Leistung P . Der Spulenstrom bleibt nach Möglichkeit unverändert, die Drehkondensatoren C_1 und C_2 werden so eingestellt, dass die reflektierte Leistung minimal ist.

2.5 Aufbau der verwendeten Beschichtungsanlage SYRUSpro 1110 DUV/F

Infolge der Verwendung von reinem Fluor und im Hinblick auf dessen ausgesprochen hohe Reaktivität, Toxizität und Explosivität ist es notwendig, eine spezielle Auswahl der verwendeten Materialien und der technischen Anlagenkomponenten durchzuführen. Es ist darauf zu achten, dass mögliche Reaktionsprodukte aus der Wechselwirkung mit Fluor als extrinsische und absorbierende Defekte in der aufwachsenden Schicht eingebaut werden können. Daher eignen sich besonders Materialien, die im Kontakt mit Fluor eine Passivierungsschicht ausbilden und so eine fortwährende Korrosion der Anlagenteile verhindern. Alternativ können die Oberflächen von reaktionsfreudigen Materialien beschichtet und so vor der Einwirkung von Fluor geschützt werden.

Mit der Konzeption von Sicherheitsaspekten in Verbindung mit der Fluorgasversorgung, der Vermeidung des Austritts und der Detektion von kleinsten Mengen Fluor oder Fluorwasserstoff in der Laboratmosphäre wurde im Ergebnis eine speziell weiterentwickelte SYRUSpro 1110 DUV/F der Firma Leybold Optics GmbH installiert und mit einer Fluorgasversorgungsanlage der Firma Intega GmbH ausgerüstet.

In Abbildung 2.4 ist der Aufbau der Beschichtungsanlage gezeigt, wie er für die konventionellen und plasmagestützten Beschichtungsprozesse verwendet wird. Im Rezipienten befinden sich die

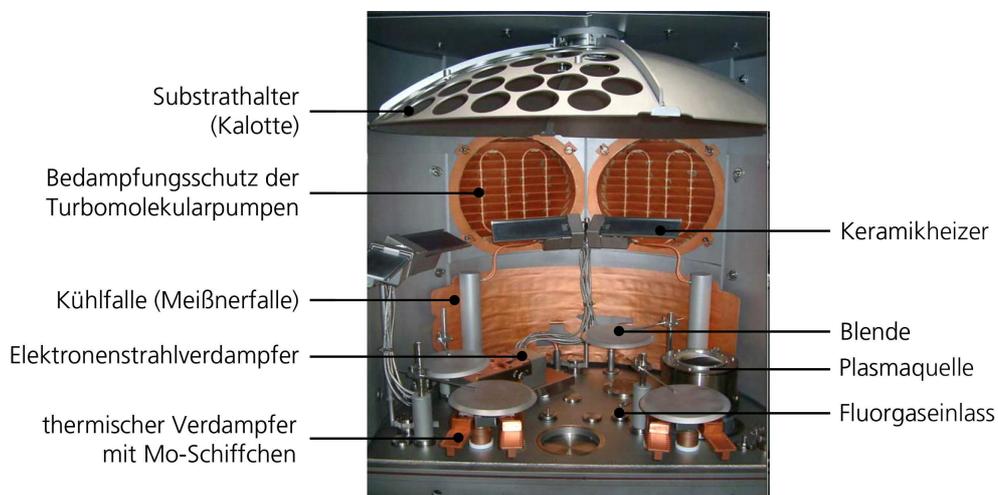


Abbildung 2.4: Blick in die Prozesskammer (Rezipient) der Beschichtungsanlage SYRUSpro 1110 DUV/F.

Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfer für die Schichtmaterialien am Boden. Ebenfalls dort ist die Plasmaquelle positioniert, die sich dezentral befindet, um eine bessere Verteilung des Plasmas an der rotierenden Kalotte zu gewährleisten. Die zu beschichtenden Substrate werden in entsprechende Aufnahmen in die Kalotte gelegt und während des Prozesses mit Keramikheizern erhitzt, die sich unterhalb des rotierenden Substrathalters befinden.

Als Hochvakuumpumpen sind zwei magnetgelagerte Turbomolekularpumpen am Rezipienten angebracht, die speziell für den Einsatz von Fluor im Prozessbetrieb ausgelegt sind. Als Vorvakuumpumpen dienen eine Drehschieber- und eine Wälzkolbenpumpe. Da die Turbomolekularpumpen im Gegensatz zu Kryopumpen den im Vakuum vorhandenen Wasserdampf vergleichsweise schlecht pumpen, wird zur Reduktion des Wasserdampf-Partialdrucks eine Meißnerfalle eingesetzt, an deren kalter Oberfläche das Wasser im Prozessbetrieb gefriert. Der Enddruck liegt damit im Bereich von 10^{-5} Pa und je nach Gasfluss wird im Prozessbetrieb ein Druck von einigen $10^{-3} \dots 10^{-2}$ Pa erreicht.

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei Arbeiten im Hochvakuum ist die Messung des Drucks während der Beschichtungsprozesse, vor allem wenn mit Fluorgas gearbeitet wird. Die installierten Druckmessgeräte, die im Hochvakuum arbeiten, sind ein Ionisationsvakuummeter (Ionivac) und eine Penning-Vakuummessröhre (Penningvac). Das Penningvac eignet sich auch für den Prozessbetrieb mit Fluor, jedoch ist es damit nicht möglich, beispielsweise den Partialdruck von Fluor oder Argon bei geringen Flüssen genau anzugeben, so dass im Folgenden als Prozessparameter nicht der Partialdruck der verwendeten Gase, sondern der jeweilige Fluor- bzw. Argonfluss ϕ_F und ϕ_{Ar} [sccm] angegeben wird.

3 Eigenschaften dünner Schichten

Das Schichtwachstum während des Bedampfungsprozesses ist der entscheidende Vorgang für die Bildung der Realstruktur, welche vor allem von der Substrattemperatur, der Aufdampfrate, der Energie der kondensierenden Teilchen, vom Restgas im Rezipienten und von der Beschaffenheit der Substratoberfläche beeinflusst wird [74]. In direkter Verbindung stehen dabei die optischen, mechanischen und strukturellen Schichteigenschaften. Daher werden in diesem Kapitel zunächst die Schichtstruktur in Abhängigkeit von einigen Prozessparametern und danach die optischen Konstanten der Materialien und die spektralen Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen erläutert.

3.1 Schichtstruktur und Schichtwachstumsmodelle

Zusammenhänge zwischen Herstellungsbedingungen, Schichtstruktur und Schichteigenschaften sind oft sehr komplex und nicht immer konkret erfassbar. Die Realstruktur dünner Schichten ist im Allgemeinen weit von der idealen Struktur entfernt im Hinblick auf gestörte Bindungen, Punktdefekte, Versetzungen, Inhomogenität, Verunreinigung, Korngrenzen oder Poren. Durch Variation der Beschichtungsparameter ist es jedoch möglich, die Realstruktur zu modifizieren und damit die Schichteigenschaften gezielt zu ändern.

Die Idealstruktur (ideal kristallin oder ideal amorph) liefert optimale Schichteigenschaften. Ziel der Schichtherstellung ist es also, die Realstruktur so einzustellen, dass sie nach Möglichkeit mit der Idealstruktur übereinstimmt. Als Resultat der üblichen Beschichtungsbedingungen und der Oberflächenbeschaffenheit der Substrate sind jedoch die aufwachsenden Schichten meist polykristallin [75]. Die Zahl der extrinsischen und intrinsischen Defekte ist in den hergestellten Schichten um fünf Größenordnungen höher als in Bulk-Materialien. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Eigenschaften dünner Schichten zum Teil erheblich von denen der Bulk-Materialien.

Bei den betrachteten Beschichtungsprozessen ist es sinnvoll, diese in drei grundsätzliche Phasen einzuteilen [76]: In der ersten Phase wird der Transport des Beschichtungsmaterials von der Verdampferquelle zum Substrat betrachtet, die zweite Phase befasst sich mit der Adsorption des Materials auf dem Substrat, der Diffusion und schließlich der Eingliederung in die Schichtstruktur bzw. der Rückspatterung von der Oberfläche, die dritte Phase beinhaltet den Transport des Beschichtungsmoleküls in der Schicht zur endgültigen Position. Dabei können alle Phasen gezielt durch verschiedene Prozessparameter wie beispielsweise Prozessdruck oder Substrattemperatur beeinflusst werden.

In den sogenannten Schichtwachstums- oder Strukturzonenmodellen (SZM) ist es das Ziel, eine

allgemeine Richtlinie für ausgewählte Beschichtungsbedingungen und deren Einfluss auf die Schichtstruktur bereitzustellen, nicht aber detaillierte, quantitative Aussagen treffen zu können. Durch ihre Einfachheit wird aber eine universelle Anwendbarkeit gewährleistet.

Unter Standardbedingungen weist ein Großteil der üblichen Beschichtungsmaterialien eine kolumnare und poröse Mikrostruktur auf [77], die sich als Konsequenz aus Abschattungseffekten in Verbindung mit der geringen Mobilität der Adatome herausbildet. Um daher eine möglichst dichte Struktur der aufwachsenden Schicht zu erreichen, muss die Beweglichkeit der kondensierten Teilchen an der Schichtoberfläche erhöht werden. Der Hauptparameter dafür ist das Verhältnis aus Beschichtungs- bzw. Substrattemperatur T_s und Schmelztemperatur T_m .

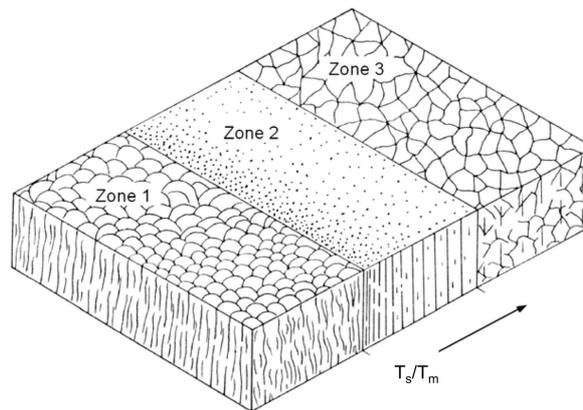


Abbildung 3.1: Dreizonenmodell für Metalloxide von Movchan und Demchishin, aus [78].

Movchan und Demchishin untersuchten die Struktur von gedampften Metall- und Metalloxydschichten und haben daraus das in Abbildung 3.1 und Tabelle 3.1 dargestellte Dreizonenmodell entwickelt. Es wird dabei deutlich, dass die Schichteigenschaften nicht immer durch eine höhere Substrattemperatur verbessert werden [29]. Zwar ist die Schichtstruktur dichter, aber die Mikrostruktur ist grober und die Oberflächenrauheit größer (größere Kristallite) [79].

Zone	Temperaturverhältnis T_s/T_m Temperaturen in K	Mikrostruktur
1	$< 0,3$	Adatome mit geringer Beweglichkeit; Abschattungen können nicht ausgeglichen werden; poröse Realstruktur aus dünnen, konusförmigen Kristalliten; hohe Oberflächenrauheit
2	$0,3 \dots 0,45$	höhere Beweglichkeit der Adatome; dicht gepackte kolumnare Schichtstruktur mit säulenartigen Kristalliten und geringer Oberflächenrauheit
3	$> 0,45$	hohe Packungsdichte durch Volumendiffusion; starke Textur, große Kristallite und glatte Schichtoberfläche

Tabelle 3.1: Einteilung der Zonen des Strukturmodells von Movchan und Demchishin für Metalloxide

Der physikalische Hintergrund dieses phänomenologischen Modells ist der proportionale Zusammenhang zwischen Schmelztemperatur und Bindungsenergie der kondensierenden Teilchen. Ausgehend von diesem Modell kann die zu erwartende Schichtstruktur verschiedener Metallfluoride bei den gängigen Beschichtungstemperaturen von $T_s = 150^\circ\text{C}$ und $T_s = 300^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden.

Demnach ist zu erwarten, dass alle Materialien bei 150 °C porös mit einer hohen Oberflächenrauheit aufwachsen, aber bei 300 °C weitestgehend dicht sind, was Tabelle 3.2 zusammenfasst.

Schichtmaterial	Schmelztemperatur T_m	T_s/T_m und Struktur bei $T_s = 150\text{ °C}$ und $T_s = 300\text{ °C}$	
LaF ₃	1493 °C	0,24 (Zone 1)	0,32 (Zone 2)
MgF ₂	1266 °C	0,27 (Zone 1)	0,37 (Zone 2)
AlF ₃	1260 °C	0,28 (Zone 1)	0,37 (Zone 2)

Tabelle 3.2: Zu erwartende Schichtstruktur verschiedener Metallfluoride bei unterschiedlichen Substrattemperaturen [10, 35].

Das klassische Dreizonenmodell musste jedoch für Sputterprozesse erweitert werden, da die schichtbildenden Teilchen im Gegensatz zu Verdampfungsprozessen (0,1 bis 0,2 eV) eine deutlich höhere kinetische Energie (4 bis 40 eV) besitzen. Das nun entwickelte Modell beschreibt die Abhängigkeit der Schichtmorphologie von der Substrattemperatur und vom Arbeitsdruck. Im Modell von Thornton ist dabei eine mit abnehmendem Druck breiter werdende Übergangzone T zwischen Zone 1 und Zone 2 eingefügt, deren Struktur durch einen dichten, faserförmigen Aufbau mit glatter Oberfläche geprägt ist. Diese ist wiederum vom Arbeitsdruck abhängig, denn die von der Kathode zerstäubten Teilchen verlieren beim Durchqueren des Entladungsraumes durch vermehrte Kollisionen mit den Gasteilchen einen Teil ihrer kinetischen Energie, was dazu führt, dass die schichtbildenden Teilchen weniger Diffusionsprozesse ausführen können [76].

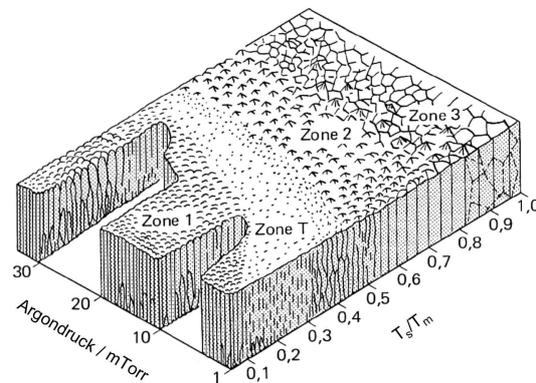


Abbildung 3.2: Erweitertes Strukturzonenmodell für gesputterte Schichten nach Thornton, aus [29].

Im Hinblick auf plasma- und ionengestützte Verdampfungsprozesse ist es sinnvoller, die Schichtstruktur in Abhängigkeit von der Ionenenergie darzustellen, wie es in Abbildung 3.3 der Fall ist, oder in Abhängigkeit von der Ionenenergie pro Beschichtungsmolekül, was in [79] vorgestellt worden ist. Die Wahrscheinlichkeit für Diffusionsprozesse an der Oberfläche wird durch eine Zunahme der Ionenenergie erhöht und verschiebt dadurch die Grenze zwischen Zone 1 und der Übergangzone T zu niedrigeren Substrattemperaturen. Messier [80] definiert die Übergangzone T als einen Teilbereich der Zone 1, die sich mit steigender Ionenenergie verbreitert.

Dass ein Großteil der Energie, die in die wachsende Schichtstruktur eingebracht wird, durch Neutralteilchen bereitgestellt wird [81], ist in diesen Modellen jedoch nicht berücksichtigt. Nach einer Abschätzung bei Ionenplattierungsprozessen beträgt die mittlere Energie der Neutralteilchen 35 %

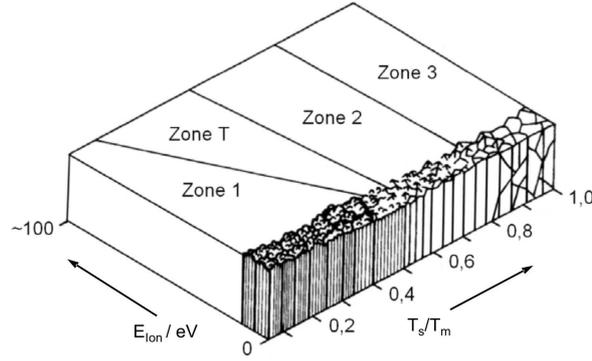


Abbildung 3.3: Strukturzonenmodell in Abhängigkeit von der Teilchenenergie, aus [80].

der mittleren Ionenenergie [82]. Dieser Wert ist jedoch stark von der mittleren freien Weglänge abhängig und steigt bei zunehmendem Prozessdruck, weil dadurch mehr Stöße stattfinden und so mehr Energie auf Neutralteilchen übertragen werden kann.

3.2 Optische Konstanten dünner Schichten

In diesem Abschnitt sollen die optischen Schichteigenschaften und die Modellentwicklung zu ihrer Beschreibung im Vordergrund stehen. Grundlegend kann dabei die Wechselwirkung von Licht mit optischen Materialien mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen und den klassischen Modellen für die Materialkonstanten beschrieben werden [22, 83]. Daraus folgt für die Wellengleichung einer entlang der z -Achse verlaufenden Welle \vec{E} in einem homogenen, isotropen, dielektrischen und nichtmagnetischen Medium (mit $\mu \approx 1$):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0. \quad (3.1)$$

Hier ist c die Vakuumlichtgeschwindigkeit, E die elektrische Feldstärke und ϵ die Dielektrizitätskonstante, die unabhängig von der Feldstärke sein soll. Gleichung (3.1) kann mit dem Ansatz

$$E = E_0 e^{i(k_z z - \omega t)} \quad (3.2)$$

gelöst werden, so dass durch das Einsetzen in die Wellengleichung für die z -Komponente des Wellenvektors k_z in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω gilt:

$$k_z(\omega) = \omega \frac{\sqrt{\epsilon}}{c}. \quad (3.3)$$

Der Ausdruck (3.3) wird als Dispersionsgesetz bezeichnet und erlaubt nach dem Einsetzen in (3.2) die Definition der wichtigen optischen Konstanten (Brechzahl und Extinktionskoeffizient). Mit der Annahme, dass ϵ komplex ist, folgt somit:

$$E = E_0 e^{-Im\sqrt{\epsilon} \cdot \frac{\omega z}{c}} e^{-i\omega(Re\sqrt{\epsilon} \cdot \frac{z}{c} - t)}. \quad (3.4)$$

Der erste Exponent ist für die exponentielle Dämpfung der Amplitude einer sich in z -Richtung ausbreitenden Welle verantwortlich, der zweite Exponent beschreibt die Verlangsamung der Phasengeschwindigkeit in einem Medium. Die dafür verantwortlichen Größen werden als Extinktionskoeffizient

$$k = \text{Im}\sqrt{\epsilon} \quad (3.5)$$

und Brechzahl

$$n = \text{Re}\sqrt{\epsilon} \quad (3.6)$$

bezeichnet und können zum komplexen Brechungsindex

$$\tilde{n} = n - ik = \sqrt{\epsilon} \quad (3.7)$$

zusammengefasst werden. Im Allgemeinen kann für die Dielektrizitätskonstante ϵ auch folgender Ausdruck verwendet werden:

$$\epsilon = \epsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega), \quad (3.8)$$

der mit Hilfe der linearen dielektrischen Suszeptibilität $\chi(\omega)$ die Frequenzabhängigkeit beschreibt. $\epsilon(\omega)$ wird daher auch als dielektrische Funktion bezeichnet. Neben der Beschreibung mit Hilfe der optischen Konstanten bzw. des komplexen Brechungsindex ist es ebenso üblich, die optischen Eigenschaften eines Materials durch die komplexe dielektrische Funktion auszudrücken:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (3.9)$$

wobei ϵ_1 den Realteil und ϵ_2 den Imaginärteil von $\epsilon(\omega)$ darstellt. Mit (3.7) oder (3.9) wären zwar die optischen Materialeigenschaften charakterisiert, jedoch müssen diese in vielen Fällen erst durch verschiedene Messungen ermittelt und ausgewertet werden. So kann die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem optischen Medium beispielsweise durch das Oszillatormodell beschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass die elektrischen Ladungen des Mediums fest gebunden sind und lediglich geringe Auslenkungen aus ihrer Gleichgewichtslage durch ein zeitlich veränderliches elektrisches Feld erfahren können. Die eindimensionale Bewegungsgleichung der jeweiligen Ladungen in x -Richtung kann dann durch harmonische Oszillatoren in der Form [83]

$$\frac{q}{m}E = \ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2x \quad (3.10)$$

beschrieben werden. Dabei entsprechen γ der Dämpfungskonstante, ω_0 der Resonanzfrequenz des Oszillators und q und m der Ladung bzw. der Masse der Ladungsträger (in diesem Fall Elektronen). Wird nun ein einzelner Ladungsträger betrachtet, verursacht seine Bewegung ein elementares Dipolmoment

$$p = qx = \frac{q^2E}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma}, \quad (3.11)$$

was entsprechend seiner Definition

$$p = \epsilon_0\kappa E_{\text{lok}} \quad (3.12)$$

mit der mikroskopischen Polarisierbarkeit κ verknüpft ist:

$$\kappa = \frac{q^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma} = \frac{\kappa_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma}. \quad (3.13)$$

Das Lokalfeld E_{lok} , das den Dipol in (3.12) induziert, ist hier die Überlagerung des äußeren elektrischen Feldes E mit dem aus der Polarisation aller übrigen Dipole erzeugten Gegenfeld. Daraus kann schließlich mit der Oszillatordichte N die Polarisation $P = Np$ bzw. zur Bestimmung des komplexen Brechungsindex über $P = \epsilon_0 \chi E$ die Suszeptibilität χ bestimmt werden [22]:

$$\chi = \frac{\kappa \cdot N}{1 - \frac{\kappa \cdot N}{3}}. \quad (3.14)$$

Für nichtmagnetische Materialien gilt mit (3.3) folgender Zusammenhang:

$$\frac{\tilde{n}^2 - 1}{\tilde{n}^2 + 2} = \frac{\kappa \cdot N}{3}, \quad (3.15)$$

der eine Verbindung zwischen den mikroskopischen und makroskopischen Größen herstellt und auch als Lorentz-Lorenz-Formel bezeichnet wird. Mit der Substitution

$$\omega_0'^2 = \omega_0^2 - \frac{\kappa_0 \cdot N}{3} \quad (3.16)$$

folgt für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\kappa_0 \cdot N(\omega_0'^2 - \omega^2)}{(\omega_0'^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2} \quad \text{und} \quad (3.17)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\kappa_0 \cdot N\gamma\omega}{(\omega_0'^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2\gamma^2}. \quad (3.18)$$

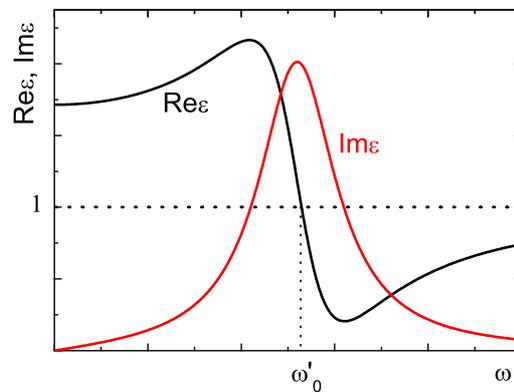


Abbildung 3.4: Verlauf des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Frequenz um eine Absorptionslinie bei ω'_0 .

Das Verhalten des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion um eine Absorptionslinie (Lorentzlinie) bei ω'_0 ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Die Linienbreite (Halbwertsbreite) ist im beschriebenen Modell durch die Größe 2γ gegeben, deren reziproker Wert die Zeitkonstante darstellt, in der die Energie aus dem System dissipiert und um den Faktor $1/e$ abnimmt. Außerhalb der Absorptionslinie steigt der Realteil von ϵ mit zunehmender Frequenz an, was als normale Dispersion bezeichnet wird. Im Bereich der Absorptionslinie tritt jedoch anomale Dispersion auf, das heißt $Re\epsilon$ fällt bei steigender Frequenz. Die Beschreibung der Absorption und der Dispersion mit dem Lorentzmodell ist

für diskrete Linien geeignet und kann daher für optische Materialien im Bereich ihrer Fundamentalabsorptionskante genutzt werden.

Für die Modellierung der spektralphotometrischen Messung und der optischen Eigenschaften eines Materials über einen großen Wellenlängen- oder Frequenzbereich werden jedoch mehr als ein Oszillator, nicht selten vier bis sechs Oszillatoren, benötigt. Im Folgenden wird ein System mit M Oszillatoren betrachtet, wobei jeder Oszillator j mit $j = 1 \dots M$ wiederum durch seine Stärke f_j , Dämpfung Γ_j und Frequenz ω'_{j0} definiert ist. Für die dielektrische Funktion wird nun folgende allgemeinere Beschreibung verwendet [84]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^M \frac{f_j}{\omega'^2_{j0} - \omega^2 + 2i\omega\Gamma_j}. \quad (3.19)$$

Daraus ergibt sich schließlich für den Real- und Imaginärteil von $\epsilon(\omega)$ statt (3.17) und (3.18):

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^M \frac{f_j (\omega'^2_{j0} - \omega^2)}{(\omega'^2_{j0} - \omega^2)^2 + 4\omega^2\Gamma_j^2} \quad \text{und} \quad (3.20)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2\omega \cdot \sum_{j=1}^M \frac{f_j\Gamma_j}{(\omega'^2_{j0} - \omega^2)^2 + 4\omega^2\Gamma_j^2}. \quad (3.21)$$

Die optischen Konstanten können schließlich mittels der Gleichungen

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1 \right]} \quad \text{und} \quad (3.22)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1 \right]} \quad (3.23)$$

berechnet werden [85]. Die Charakterisierung von optischen Materialien, speziell von optischen Schichten, erfolgt in der Regel durch Messung ihrer spektralen Eigenschaften und der anschließenden Ermittlung ihrer n - und k -Werte unter Zuhilfenahme von optischen Rechenprogrammen. Auf diese Thematik wird ausführlich in Kapitel 4.1 eingegangen.

3.3 Spektrale Eigenschaften dünner Schichten

Da nun die optischen Konstanten der jeweiligen Materialien beschrieben sind, kann die spektrale Transmission und Reflexion einer Probe berechnet werden. Dazu wird zunächst eine elektromagnetische Welle betrachtet, die aus einem Medium mit der Brechzahl n_1 unter dem Winkel α_1 auf die Grenzfläche zu einem Medium mit der Brechzahl n_2 trifft, was schematisch in Abbildung 3.5 (links) dargestellt ist. Unter Berücksichtigung des Polarisationszustandes des einfallenden Lichtes (s - und p -Polarisation) folgt mit Hilfe der Fresnelschen Formeln für den Transmissions- und Reflexionsgrad der einzelnen Komponenten [22]:

$$r_p = \frac{E_p^{(r)}}{E_p^{(e)}} = \frac{n_2 \cos \alpha_1 - n_1 \cos \alpha_2}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2} \quad r_s = \frac{E_s^{(r)}}{E_s^{(e)}} = \frac{n_1 \cos \alpha_1 - n_2 \cos \alpha_2}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2} \quad (3.24)$$

$$t_p = \frac{E_p^{(t)}}{E_p^{(e)}} = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2} \quad t_s = \frac{E_s^{(t)}}{E_s^{(e)}} = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2}. \quad (3.25)$$

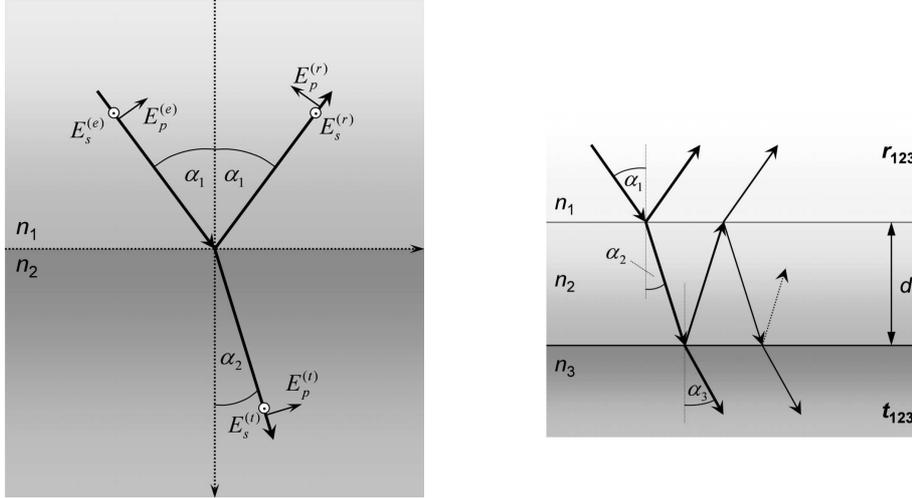


Abbildung 3.5: Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzfläche zwischen Medium 1 und 2 (links) und in einer dünnen Einzelschicht (rechts).

Wird nun die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen in einer dünnen optischen Schicht mit der Brechzahl n_2 betrachtet, was in Abbildung 3.5 (rechts) dargestellt ist, müssen die Reflexionen an deren Rückseite berücksichtigt werden, da sie Interferenzerscheinungen in der reflektierten und transmittierten Welle verursachen. Unter der Annahme, dass die Schicht auf einem quasi-unendlich ausgedehnten Substrat mit der Brechzahl n_3 aufgebracht ist, folgt für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten nach [22]:

$$r_{123} = r_{12} + t_{12}e^{i\phi}r_{23}e^{i\phi}t_{21} + t_{12}e^{i\phi}r_{23}e^{i\phi}r_{21}e^{i\phi}r_{23}e^{i\phi}t_{21} + \dots = \frac{r_{12} + r_{23}e^{2i\phi}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\phi}} \quad \text{und} \quad (3.26)$$

$$t_{123} = t_{12}e^{i\phi}t_{23} \left(1 + r_{21}r_{23}e^{2i\phi} + (r_{21}r_{23}e^{2i\phi})^2 + \dots \right) = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\phi}}{1 - r_{21}r_{23}e^{2i\phi}}, \quad (3.27)$$

wobei die Größe ϕ den Phasenunterschied der Welle angibt, den sie beim einmaligen Schichtdurchlauf gegenüber ihrem Anfangswert erhält. Die Phasendifferenz für die Vakuumwellenlänge λ ergibt sich aus der geometrischen Betrachtung entsprechend Abbildung 3.5:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \alpha_1}. \quad (3.28)$$

In der Praxis ist in den meisten Fällen das Einfallsmittel Luft ($n_1 = 1$), so dass sich das Reflexions- und Transmissionsvermögen errechnet zu:

$$R = |r_{123}|^2, \quad T = \frac{n_3 \cos \alpha_3}{n_1 \cos \alpha_1} |t_{123}|^2. \quad (3.29)$$

Aus der Analyse des spektralen Interferenzmusters einer dünnen Schicht ist es möglich, Informationen über die Brechzahl und die Schichtdicke zu erhalten. Der Spezialfall einer $\lambda/2$ -Schicht (homogen und absorptionsfrei) liegt vor (bei $\alpha_1 = 0$), wenn die optische Dicke $n \cdot d$ der Schicht gleich der Hälfte der einfallenden Wellenlänge ist oder einem ganzzahligen Vielfachen davon. Dabei entspricht der Reflexionskoeffizient gerade dem der Grenzfläche Luft zu Substrat, die Schicht wird somit optisch unwirksam ($\lambda/2$ -Stellen des Reflexionsspektrums in Abbildung 3.6). Entspricht die optische Schichtdicke einem ungeradzahligen Vielfachen von $\lambda/4$, ist die Reflexion nur noch von den Brechzahlverhältnissen von Schicht und Substrat (senkrechter Lichteinfall) abhängig. Die Reflexion ist in diesem Fall schichtdickenunabhängig ($\lambda/4$ Stellen des Reflexionsspektrums in Abbildung 3.6) und die Schichtbrechzahl kann direkt bestimmt werden.

Für niedrigbrechende Schichtmaterialien ($n_2 < n_3$) sinkt das Reflexionsvermögen unter das eines unbeschichteten Substrates und erreicht an den $\lambda/4$ -Stellen ein Minimum (Entspiegelung), hochbrechende Materialien hingegen ($n_2 > n_3$) weisen eine erhöhte Reflektivität auf, die wiederum an den $\lambda/4$ -Stellen ihren Maximalwert erreicht (Verspiegelung). Im Falle dispersionsfreier Schichtmaterialien sind die Extrema des Interferenzspektrums auf der Frequenzskala äquidistant. Abweichungen davon werden dazu verwendet, die Materialdispersion zu ermitteln.

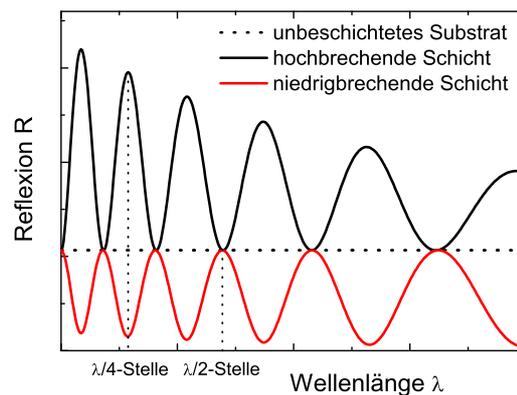


Abbildung 3.6: Schematischer Verlauf der Reflexionspektren für homogene Einzschichten (hoch- und niedrigbrechend).

Die Berechnung komplizierter Schichtsysteme mit l Schichten erfolgt rekursiv mit Hilfe des Transfermatrixformalismus [86] basierend auf den optischen Konstanten der Einzschichten. Aufgrund der Komplexität wird nun nicht mehr die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Schichtsystem berechnet, sondern die an den Grenzflächen der jeweiligen Schichten resultierenden Feldstärken bzw. die Summen aus den hin- und rücklaufenden Wellen bestimmt. Dabei werden die Feldstärken an den Grenzflächen zweier Schichtmaterialien verknüpft. Dies geschieht über die aus den Maxwellgleichungen folgenden Grenzbedingungen für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen, so dass schließlich jede Schicht durch eine sogenannte charakteristische Matrix $M_j^{s,p}$ bestimmt wird. Die Berechnung der spektralen Reflexion und Transmission des Gesamtsystems, bestehend aus mehreren Schichten, erfolgt über das Produkt

$$M^{s,p} = \prod_{j=2}^{l+1} M_j^{s,p} \quad (3.30)$$

der jeweiligen charakteristischen Matrizen. Diese werden wiederum für jede Feldkomponente entsprechend ihrer Polarisation (TE- und TM-Polarisation, bzw. s - und p -Polarisation) separat berechnet [87]:

$$M_j^{s,p} = \begin{pmatrix} m_{j,11} & m_{j,12}^{s,p} \\ m_{j,21}^{s,p} & m_{j,22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi_j & \frac{i}{\gamma_j^{s,p}} \sin \phi_j \\ i\gamma_j^{s,p} \sin \phi_j & \cos \phi_j \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Dabei beschreiben die Größen $\gamma_j^{s,p}$ die von der Polarisation abhängige effektive Brechzahl, so dass für s - und p -Polarisation gelten:

$$\gamma_j^s = \sqrt{n_j^2 - n_1^2 \sin^2 \alpha_1}, \quad (3.32)$$

$$\gamma_j^p = \frac{n_j^2}{\sqrt{n_j^2 - n_1^2 \sin^2 \alpha_1}}. \quad (3.33)$$

Die beschriebenen Algorithmen sind in den meisten Dünnschichtrechenprogrammen implementiert [88–90], mit denen es möglich ist, komplizierte Schichtsysteme zu berechnen und auszuwerten.

4 Methoden zur Prozess- und Schichtcharakterisierung

Nachdem im letzten Kapitel auf die Schichtstruktur und die spektralphotometrischen Schichteigenschaften eingegangen wurde, folgt nun die Darstellung der verwendeten Messmethoden zur Charakterisierung des Prozesses, der optischen Eigenschaften und der Schichtstruktur der hergestellten Proben.

4.1 Charakterisierung mit dem Spektralphotometer

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der hergestellten Proben im UV-Spektralbereich wurde das Spektralphotometer *Lambda 850* der Firma Perkin Elmer verwendet. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Zweistrahl-Gitterspektrometer, so dass sich die photometrischen Werte als Verhältnis der Signale von Mess- zu Referenzstrahl ergeben. Als Lichtquelle kommt eine Deuteriumlampe und als Detektor ein hochempfindlicher Photomultiplier zum Einsatz. Das Gerät wird im Betrieb kontinuierlich mit Stickstoff gespült, um den absorbierenden Sauerstoffanteil der Luft zu verdrängen und somit auch noch unterhalb von 190 nm ein Messsignal zu erhalten.

Aus den gewonnenen Messdaten für Reflexion und Transmission können unter Vernachlässigung optischer Streuverluste die optischen Konstanten (n , k) berechnet werden, wofür in den meisten Fällen in dieser Arbeit das Programm OptiChar [88] verwendet wird. Dass dies eine nichttriviale Aufgabe ist [21], wird nach den Betrachtungen zur Mikrostruktur der Schichten, ihren Wachstumseigenschaften bei geringen Substrattemperaturen und den damit zu erwartenden Schichtinhomogenitäten deutlich. Zusätzlich können beispielsweise Effekte wie eine ausgeprägte Anwachszone bzw. Nukleationsschicht in Substratnähe oder die Oberflächenrauheit und die Oberflächeninhomogenität berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich für den komplexen Brechungsindex eine Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Schichtdicke ($z = 0 \dots d$):

$$\tilde{n}(z, \lambda) = n(z, \lambda) - ik(z, \lambda). \quad (4.1)$$

Ein wesentliches Problem bei einer steigenden Anzahl von Modellparametern bzw. bei steigender Komplexität des Schichtmodells ist, dass die gemessenen optischen Spektren zwar besser beschrieben werden können, jedoch erhöht sich damit auch die Zahl der mathematisch möglichen Ergebnisse, die aber nicht zwangsläufig der physikalisch korrekten Lösung entsprechen müssen. Daher ist eine

sinnvolle Vereinfachung des allgemeinen Modells (4.1) notwendig, um so eine bessere Interpretation der veränderten Schichteigenschaften infolge der Beschichtungsparametervariation oder des Einflusses der Plasmastützung zu ermöglichen.

Dass geringe Inhomogenitäten einen starken Einfluss auf die Transmissions- und Reflexionseigenschaften einer dünnen Schicht ausüben, wird durch die Schröder-Approximation beschrieben. Bei normaler Lichtinzidenz ergibt sich für den Reflexionskoeffizienten [91]:

$$r = \frac{\left(n_a \sqrt{\frac{n_i}{n_o}} - n_s \sqrt{\frac{n_o}{n_i}}\right) \cos \phi + i \left(\frac{n_a n_s}{\sqrt{n_o n_i}} - \sqrt{n_o n_i}\right) \sin \phi}{\left(n_a \sqrt{\frac{n_i}{n_o}} + n_s \sqrt{\frac{n_o}{n_i}}\right) \cos \phi + i \left(\frac{n_a n_s}{\sqrt{n_o n_i}} + \sqrt{n_o n_i}\right) \sin \phi}, \quad (4.2)$$

wobei n_s der Brechzahl des Substrates, n_a der Brechzahl des umgebenden Mediums (im Folgenden ist $n_a = 1$) und n_i und n_o den Brechzahlen der leicht inhomogenen Schicht am Substrat bzw. an der Grenze zur Luft entsprechen. Die Phasenverzögerung ϕ der Schicht ist dabei definiert durch:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^d n(z) dz \quad (4.3)$$

mit der physikalischen Schichtdicke d und dem Profil der Brechzahl $n(z)$ über die inhomogene Schicht z . In (4.1) werden jegliche Interferenzeffekte, die durch die Schichtinhomogenität verursacht werden können, vernachlässigt und lediglich die Reflexionen an den Grenzflächen der Schicht zum Substrat und zur Luft berücksichtigt. Daher ist das Modell auf eine kontinuierliche und langsame Variation der Brechzahl angewiesen.

Die Brechzahl einer inhomogenen Schicht ergibt sich nun analog zu (4.3) aus dem Integral des Brechzahlverlaufs $n(z)$ über der Schichtdicke d . Bei geringer Inhomogenität ist das Ergebnis in der Nähe des geometrischen Mittelwerts der Brechzahl an den Grenzflächen (n_i und n_o):

$$n = \frac{1}{d} \int_0^d n(z) dz \approx \sqrt{n_o n_i}. \quad (4.4)$$

Der Grad der Inhomogenität kann durch folgende Beschreibung ausgedrückt werden:

$$\delta = \frac{n_o - n_i}{n}. \quad (4.5)$$

Entsprechend des Vorzeichens von δ wird die Inhomogenität der Schicht als positiv ($\delta > 0$) oder negativ ($\delta < 0$) bezeichnet. Wenn δ klein ist, folgt aus (4.4) und (4.5) mit hinreichend hoher Genauigkeit:

$$\sqrt{\frac{n_o}{n_i}} = 1 + \frac{\delta}{2} \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{n_i}{n_o}} = 1 - \frac{\delta}{2}, \quad (4.6)$$

so dass sich nun aus (4.2) ergibt:

$$r = \frac{\left[(1 - n_s) - \frac{\delta}{2}(1 + n_s)\right] \cos \phi + i \left(\frac{n_s}{n} - n\right) \sin \phi}{\left[(1 + n_s) - \frac{\delta}{2}(1 - n_s)\right] \cos \phi + i \left(\frac{n_s}{n} + n\right) \sin \phi}. \quad (4.7)$$

Wird hingegen eine homogene Einzelschicht berechnet, bei der $n = n_i = n_o$ gilt, folgt für den Reflexionskoeffizienten aus der letzten Gleichung:

$$r = \frac{(1 - n_s) \cos \phi + i \left(\frac{n_s}{n} - n \right) \sin \phi}{(1 + n_s) \cos \phi + i \left(\frac{n_s}{n} + n \right) \sin \phi} \quad (4.8)$$

mit der Phasenverzögerung für eine homogene Einzelschicht

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n d. \quad (4.9)$$

Vergleicht man die inhomogene mit einer homogenen Schicht, wird deutlich, dass die größten Abweichungen bei den Werten

$$\phi = m \frac{\pi}{2} \quad (4.10)$$

mit $m = 1, 2, \dots$ auftreten. Im optischen Spektrum entsprechen diese Stellen denen der Reflexionsextrema. Es sei im Folgenden angenommen, dass die Brechzahl der Schicht größer als die Substratbrechzahl ist ($n > n_s$). Somit gilt für die Reflexionswerte bei einem Reflexionsminimum (m ungerade, $\lambda/2$ -Stelle):

$$R_{min}^{inh} = \left[\frac{(1 - n_s) - \frac{\delta}{2}(1 + n_s)}{(1 + n_s) - \frac{\delta}{2}(1 + n_s)} \right]^2 \quad \text{und} \quad R_{min}^{hom} = \left(\frac{1 - n_s}{1 + n_s} \right)^2. \quad (4.11)$$

Es ist ersichtlich, dass die Reflexion einer homogenen Schicht an diesen Stellen der Substratreflexion entspricht, die der inhomogenen Schicht dabei jedoch unter die Substratreflexion fällt, also entspiegelnd wirkt. Die Differenz ist durch den Grad der Inhomogenität δ bestimmt, so dass aus (4.11) folgt:

$$\Delta R_{min} = R_{min}^{inh} - R_{min}^{hom} = 4\delta \frac{n_s(n_s - 1)}{(n_s + 1)^3}. \quad (4.12)$$

Für die Reflexionsmaxima gilt hingegen:

$$R_{max}^{inh} = R_{max}^{hom} = \left(\frac{n_s - n^2}{n_s + n^2} \right)^2. \quad (4.13)$$

In einem Modell werden nun Absorption, Schichtinhomogenität und Dispersion der Brechzahl zusammengeführt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die gemessenen Transmissions- und Reflexionsdaten fehlerbehaftet sind. Für den Fall, dass die Inhomogenität der Schicht nicht zu groß ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Brechzahl $n(\lambda, z)$ bei allen z eine vergleichbare Wellenlängenabhängigkeit aufweist. Daher können die Abhängigkeiten von λ und z getrennt voneinander erfasst und somit vereinfacht geschrieben werden:

$$n(z, \lambda) = q(z) \cdot n(\lambda), \quad (4.14)$$

wobei $n(\lambda)$ die Dispersion der Brechzahl und $q(z)$ die Schichtinhomogenität beschreibt. Der Faktor $q(z)$ wird dabei als Inhomogenitätsfaktor bezeichnet.

Eine Schichtdickenabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ist im Prinzip zwar möglich, jedoch nach [92] (für dicke Schichten) nicht realistisch, da für den Fall von kleinen Absorptionswerten lediglich das Integral des Extinktionskoeffizienten über die gesamte Schichtdicke in die Berechnungen

für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten eingeht. Unabhängig davon würde sich die messtechnische Erfassung eines schichtdickenabhängigen k -Wertes als schwierig erweisen. Damit kann die Gleichung (4.1) mit (4.14) vereinfacht werden zu:

$$\tilde{n}(z, \lambda) = q(z)n(\lambda) - ik(\lambda). \quad (4.15)$$

Für die praktische Anwendung sind jedoch noch weitere Vereinfachungen bzw. Parametrisierungen notwendig. So kann die Brechzahl $n(\lambda)$ mit dem Cauchy-Modell [88]

$$n(\lambda) = n' + \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \quad (4.16)$$

parametrisiert werden und für den Extinktionskoeffizienten im UV- und visuellen Bereich kann der Zusammenhang [88]

$$k(\lambda) = be^{-c\lambda}. \quad (4.17)$$

gewählt werden. Mit der Annahme, dass sich die Brechzahl linear mit zunehmender Schichtdicke ($z=0\dots d$) ändert, kann mit Hilfe des Schröder-Modells für die Schichtinhomogenität als Parametrisierung von $q(z)$ geschrieben werden:

$$q(z) = 1 + a_1 \left(\frac{2z}{d} - 1 \right). \quad (4.18)$$

Die Konstanten n' , A , B , b , c und a_1 entsprechen dabei Parametern für die jeweiligen Modelle.

Eine Anwendung dieser Modelle ist in der Abbildung 4.1 dargestellt. Eine LaF_3 -Einzelschicht mit ausgeprägter Schichtinhomogenität kann mit dem homogenen Schichtmodell nur unzureichend angefitet werden, wohingegen das gemessene Reflexionsspektrum mit Hilfe einer Bulkinhomogenität von $\delta = -10,6\%$ sehr gut beschrieben werden kann.

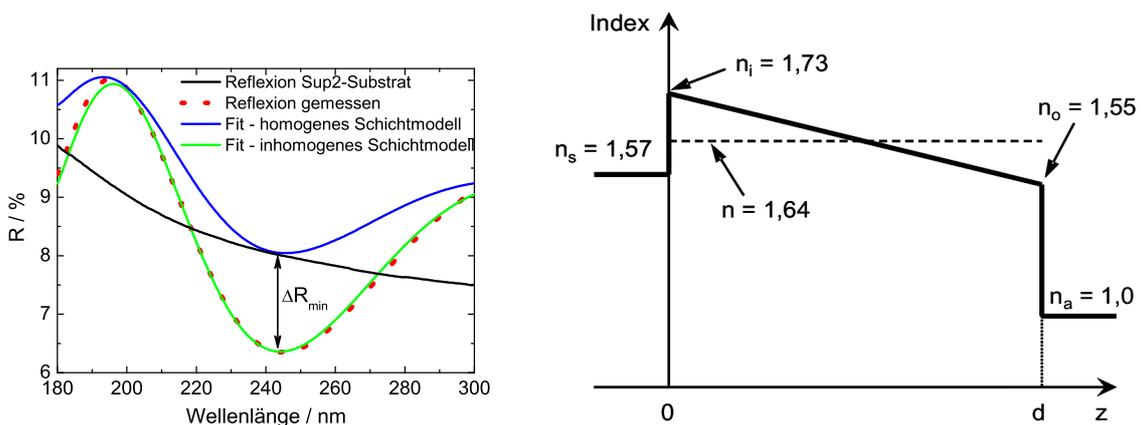


Abbildung 4.1: Beschreibung der Reflexionsmessung mit einem homogenen und inhomogenen Schichtmodell (links) und Profil der Brechzahl bei 193 nm in Abhängigkeit von der Schichtdicke (rechts).

Im Gegensatz zur Schichtinhomogenität, die sich sowohl in den Reflexions- als auch in den Transmissionsspektren einer Schicht bemerkbar macht, können geringe Absorptionswerte lediglich im Transmissionsspektrum identifiziert werden, was in Abbildung 4.2 (links) dargestellt ist.

Die resultierenden optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge sind in Abbildung 4.2 (rechts) gezeigt. Zur vollständigen Beschreibung der hergestellten Einzelschicht wird schließlich noch

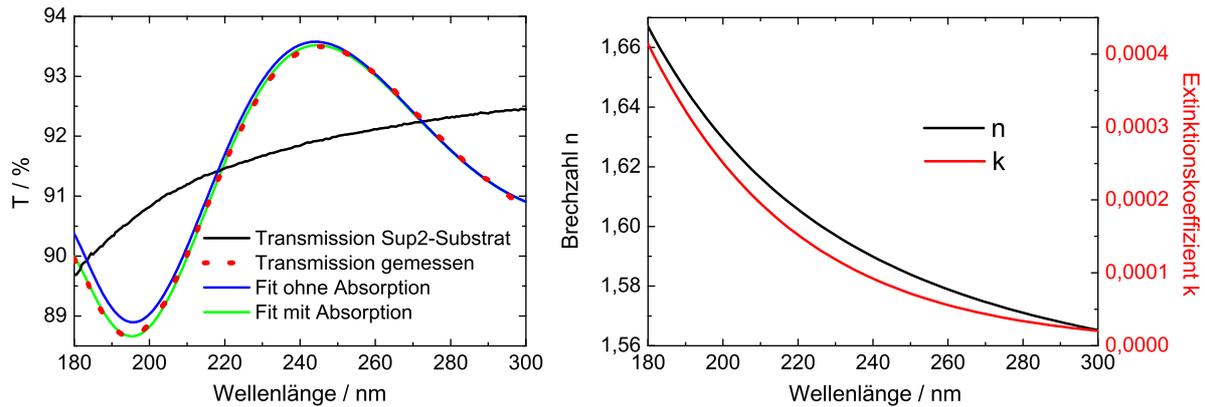


Abbildung 4.2: Verdeutlichung des Einflusses geringer Schichtabsorption auf das Transmissionsspektrum der charakterisierten Einzelschicht (links) und ermittelte Wellenlängenabhängigkeit der Brechzahl und des Extinktionskoeffizienten (rechts).

die physikalische Schichtdicke $d = 151,7$ nm angegeben. Um die Fehler der ermittelten Werte von n , k , δ und d zu bestimmen, müssen mögliche Fehlerquellen identifiziert werden, die die Genauigkeit der Messungen und schließlich der Auswertung beeinträchtigen können. Zur Charakterisierung einer Schicht ist es zuallererst notwendig, die optischen Konstanten des Substrats so genau wie möglich zu kennen. Diese werden wiederum, ähnlich zu denen der optischen Einzelschichten, aus spektralphotometrischen Messungen gewonnen. Eine exakte Beschreibung der Lösung dieses inversen Problems $(R, T) \rightarrow (n, k)$ ergibt sich aus [93]:

$$k(R, T) = \frac{\lambda}{4\pi d_s} \ln \left[\frac{R_{12} T}{R - R_{12}} \right], \quad (4.19)$$

$$n(R, T) = \frac{1 + R_{12}}{1 - R_{12}} \pm \sqrt{\frac{4R_{12}}{(1 - R_{12})^2} - \left(\frac{\lambda}{4\pi d_s} \right)^2 \ln^2 \left[\frac{R_{12} T}{R - R_{12}} \right]}. \quad (4.20)$$

Dabei entspricht d_s der geometrischen Substratdicke und R_{12} der Reflexion an einer Grenzfläche Luft zu Substrat, die sich ebenfalls als Funktion der gemessenen Werte R und T darstellen lässt:

$$R_{12} = R_{12}(R, T) = \frac{2 + T^2 - (1 - R)^2 - \sqrt{[2 + T^2 - (1 - R)^2]^2 - 4R(2 - R)}}{2(2 - R)}. \quad (4.21)$$

Nach der Berechnung der optischen Konstanten des Substrats aus den Gleichungen (4.19) bis (4.21) werden schließlich die Daten, die noch mit einem Rauschen unterlegt sind, mit Hilfe der Funktionen (4.16) und (4.11) angefitet und in das Programm OptiChar eingegeben.

Die Genauigkeit dieser Auswertung ist neben der fehlerbehafteten Messung des Spektrometers auch beschränkt durch die Dickenabweichung des Substrats, die mit $(2 \pm 0,2)$ mm angegeben ist. Die Fehler der optischen Konstanten wurden durch mehrfache Charakterisierung und eine statistische Auswertung eines Sup2-Substrats ermittelt. So konnte bei 193 nm die Substratbrechzahl mit $1,573 \pm 0,001$ und der Extinktionskoeffizient mit $(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-8}$ bestimmt werden. Einen größeren Einfluss haben jedoch starke Qualitätsschwankungen des Substratmaterials. So wiesen qualitativ

gute Substrate bei 193 nm lediglich einen optischen Verlust von 0,2 % auf, andere Substrate hatten bei dieser Wellenlänge bereits einen Verlust von 0,4 % oder zeigten auch bei einer Wellenlänge um 215 nm ausgeprägte Verluste, wie in Abbildung 4.3 dargestellt ist.

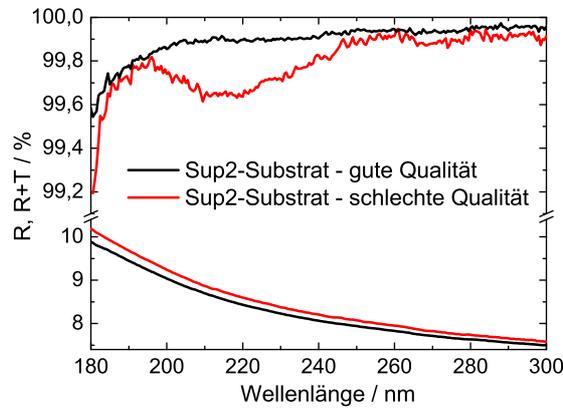


Abbildung 4.3: Einfluss der unterschiedlichen Qualität des Substratmaterials auf die Ergebnisse der spektralphotometrischen Messungen.

Zur Schichtcharakterisierung ist es jedoch nicht möglich, jedes Substrat separat vor der Beschichtung zu messen und auszuwerten. Daher werden die Schwankungen der Substratqualität des Sup2 mit in die Fehlerbetrachtung der optischen Konstanten des Substrats einbezogen, so dass sich schließlich für die Substratbrechzahl bei 193 nm ein gemittelter Wert von $1,570 \pm 0,005$ und für den Extinktionskoeffizienten ein Wert von $(2 \pm 1) \cdot 10^{-8}$ ergibt.

Abschließend werden die fehlerbehaftete Substrat- und die Messfehler der Schichtcharakterisierung bei der Auswertung berücksichtigt. Eine Maximalabschätzung der Fehler der Schichtparameter (n , k , δ und d) ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Beitrag der jeweiligen Fehler	Δn (193 nm)	$\Delta \delta$	Δk (193 nm)	Δd
Messungsgenauigkeit der Schichtcharakterisierung	0,001	0,1 %	$0,6 \cdot 10^{-4}$	0,1 nm
Charakterisierung eines einzelnen Substrats	0,001	0,1 %	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,1 nm
Dickenungenauigkeit des Substrats	0,0005	≈ 0	$0,1 \cdot 10^{-4}$	≈ 0
Einfluss der Substratqualität	0,001	0,4 %	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,2 nm
Abschätzung des Maximalfehlers	0,004	0,6 %	$\approx 2 \cdot 10^{-4}$	0,4 nm

Tabelle 4.1: Abschätzung der Maximalfehler der Schichtparameter (n , k , δ und d) bei einer Schichtdicke von etwa 150 nm und bei Verwendung von Sup2 als Substratmaterial.

Am Beispiel der in den Abbildungen 4.1 und 4.2 gezeigten Einzelschicht ergibt sich nun für die optischen Konstanten der LaF₃-Einzelschicht, dass die Brechzahl n der Schicht mit 1,64 relativ genau bestimmt und der Fehler von $\Delta n = 0,003$ somit vernachlässigt werden kann. Ebenso kann die Schichtdicke mit $d = (151,7 \pm 0,4)$ nm sehr genau ermittelt werden. Die Schichtinhomogenität hingegen weist mit $\delta = (-10,6 \pm 0,6)$ % infolge der Schwankungen der Sup2-Substratqualität einen hohen Fehler auf. Auch der Extinktionskoeffizient kann mit $(3 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ nur unzureichend genau

bestimmt werden. Es ist jedoch zu bemerken, dass sich der Fehler Δk mit der Schichtdicke ändert. Da ein Großteil der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten etwa 150 nm dick sind, kann die in Tabelle 4.1 getroffene Maximalabschätzung der Fehler für die Charakterisierung von Einzelschichten auf Sup2-Substraten verwendet werden.

Auch bei den verwendeten CaF_2 -Substraten gibt es ausgeprägte Schwankungen in der Materialqualität, so dass die Substratbrechzahl ebenso wie bei Sup2 mit einer Genauigkeit von $1,449 \pm 0,005$ bestimmt werden konnte. Da die CaF_2 -Substrate bei 193 nm nur sehr schwach absorbieren, d.h. bei einer Dicke von $(2,0 \pm 0,2)$ mm lediglich einen optischen Verlust von etwa 0,1 % aufweisen, kann ihr Extinktionskoeffizient $k = (1,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-8}$ infolge der Messungenauigkeiten und Materialschwankungen nur mit einem sehr hohen relativen Fehler bestimmt werden. Daher wurden für die Schichtcharakterisierung in OptiChar die CaF_2 -Substrate als verlustfrei angenommen. Aus diesem Grund weisen die charakterisierten Schichten tendenziell einen zu hohen k -Wert auf. Der Fehler ist jedoch nicht größer als der, der aus der Messungenauigkeit bei der Schichtcharakterisierung resultiert, wie in Tabelle 4.2 bei der Maximalfehlerabschätzung zu sehen ist.

Beitrag der jeweiligen Fehler	Δn (193 nm)	$\Delta \delta$	Δk (193 nm)	Δd
Messungenauigkeit der Schichtcharakterisierung	0,001	0,1 %	$0,6 \cdot 10^{-4}$	0,1 nm
Charakterisierung eines einzelnen Substrats	0,001	0,1 %	≈ 0	0,1 nm
Einfluss der Substratqualität	0,001	0,4 %	≈ 0	0,2 nm
Vernachlässigung der Substratabsorption	0,002	≈ 0	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,2 nm
Abschätzung des Maximalfehlers	0,005	0,6 %	$\approx 1 \cdot 10^{-4}$	0,6 nm

Tabelle 4.2: Abschätzung der Maximalfehler der Schichtparameter (n , k , δ und d) bei einer Schichtdicke von etwa 150 nm und bei Verwendung von CaF_2 als Substratmaterial.

4.2 FTIR-Messung zur Bestimmung des Wassergehalts und der Packungsdichte

Mit dem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR-Spektrometer) ist es möglich, den Wassergehalt und damit die Packungsdichte einer Schicht zu bestimmen. Die Messungen wurden mit einem Excalibur 3100 FTIR-Spektrometer der Firma Varian im Wellenzahlbereich von 6000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} durchgeführt, die Genauigkeit der Wellenzahlskala wird vom Hersteller mit $0,25 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Jede Messung stellt die Überlagerung von 30 Einzelmessungen dar, wobei die Charakterisierung einer Probe jeweils aus Untergrund- und Probenmessung besteht.

Zur Bestimmung der Packungsdichte der Schichten wurden die Spektren der OH-Banden zwischen 3600 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} ausgewertet. Entsprechend den Beschichtungsbedingungen besitzen die Schichten eine lockere und poröse Mikrostruktur und somit eine reduzierte Packungsdichte, in die schließlich Wasser und andere Verunreinigungen wie Kohlenwasserstoffe eindringen können. Dies

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Schwingungsform	Funktionale Gruppe	Molekül
3370 und 3486	Streckschwingung	O-H	Hydroxid von Wasser
2960	Asymmetrische Streckschwingung	CH ₃	Alkyl
2926	Asymmetrische Streckschwingung	CH ₂	Alkyl
2872	Symmetrische Streckschwingung	CH ₃	Alkyl
2858	Symmetrische Streckschwingung	CH ₂	Alkyl

Tabelle 4.3: Zuordnung der beobachteten IR-Absorptionspeaks.

kann im IR-Spektrum anhand der charakteristischen Absorptionspeaks nachgewiesen und ausgewertet werden. Die für die Auswertung relevanten Peaks sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Da Sup2 einen sehr hohen OH-Gehalt aufweist, kommen somit als Substratmaterialien für die IR-Charakterisierung nur Si und CaF₂ in Frage. Die Packungsdichte p ist in der Regel definiert als:

$$p = \frac{\text{Volumen des Festkörperanteils}}{\text{Volumen der Schicht}}, \quad (4.22)$$

wobei dieser Wert bei dünnen Schichten üblicherweise im Bereich von 0,7 bis 1 liegt. Die Bestimmung von p erfolgt über die Auswertung der Wasserabsorptionsbande. Eine exakte Herangehensweise ist in [57, 94] präsentiert, bei der aus der Fläche des Absorptionspeaks die Zahl der absorbierenden OH- bzw. Wassermoleküle ermittelt wird. Jedoch ist diese Methode auf eine Vergleichsmessung angewiesen, die den Shift eines Schwingquarzes nach Beschichtung im Hochvakuum durch das Belüften berücksichtigt. Das infolge der Belüftung in die Schicht eindringende Wasser erhöht die Masse auf dem Schwingquarz und aus der resultierenden Frequenzänderung kann auf die Menge des eingedrungenen Wassers geschlossen werden. Dieses Verfahren ist jedoch stark fehlerbehaftet, da davon ausgegangen wird, dass vor dem Belüften kein Wasser in der Schicht integriert ist und sich durch das Belüften alle Poren vollständig mit Wasser gefüllt haben.

Ebenso kann die Packungsdichte näherungsweise aus dem Lambert-Beer-Gesetz ermittelt werden, so dass gilt [95]:

$$p = 1 - \frac{\ln\left(\frac{T_0}{T}\right)}{\alpha_W d}. \quad (4.23)$$

T ist dabei die gemessene Transmission der Schicht bei der Wellenzahl der Wasserabsorptionsbande, T_0 entspräche der Schichttransmission für den Fall, dass kein Wasser in der Schicht vorhanden ist und α_W stellt den Absorptionskoeffizienten von Wasser bei 3370 cm⁻¹ mit $\alpha_W = 1,27 \cdot 10^4$ cm⁻¹ dar [12].

Die Genauigkeit der Methode der Packungsdichtermittlung ist vor allem dadurch beschränkt, dass nicht wie im Abschnitt 4.1 von inhomogenen Schichten ausgegangen wird, sondern dass lediglich eine mittlere Packungsdichte errechnet wird. Auch die Geometrie der Poren findet keine Berücksichtigung. Zudem wird angenommen, dass alle Poren vollständig mit Wasser gefüllt sind und der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf den gemessenen Wassergehalt der Schichten unwesentlich ist. Ebenso kann

ein Wasserfilm auf der Substrat- und der rauen Schichtoberfläche das Ergebnis beeinflussen. Bei einigen unbeschichteten Si-Substraten ist daher infolge des dünnen Wasserfilms eine geringe Wasserbande zu beobachten. Die Transmission wird dabei um bis zu 0,3% verringert, so dass durch die Fehlerfortpflanzung mit

$$\Delta p = \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{\alpha_w d} \cdot \Delta T \quad (4.24)$$

bei einer geometrischen Schichtdicke von $d = 150 \text{ nm}$ die Packungsdichte nur mit $\Delta p \approx 0,03$ genau bestimmt werden kann. Eine genauere Bestimmung der Packungsdichte kann beispielsweise über Shift-Messungen erfolgen, bei denen die Probe im Vakuum erhitzt und die Verschiebung der spektralen Charakteristika registriert wird.

4.3 Bestimmung geringer Absorptionswerte

Im Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass Extinktionskoeffizienten kleiner als $2 \cdot 10^{-4}$ mittels Spektrophotometrie in der Regel nicht bzw. nur sehr ungenau ermittelt werden können. Als Grund dafür wurden die begrenzte Messgenauigkeit und die zum Teil schwierige Trennung von Substrat- und Schichtabsorption genannt. Daher werden zur Bestimmung geringer Absorptionswerte und damit der Extinktionskoeffizienten der Schichten bei 193 nm genauere Verfahren angewandt, die im Folgenden vorgestellt werden. Dabei ist zu bemerken, dass lediglich die photothermische Absorption gemessen werden kann, was bedeutet, dass nur die Photonenenergie, die in Phononenenergie umgewandelt wird, berücksichtigt wird.

4.3.1 Laserkalorimetrie

Ein Verfahren zur genauen Bestimmung der Absorption einer Probe stellt die Laserkalorimetrie dar. Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe mit einem ArF-Excimerlaser bestrahlt und die durch die Absorption bei 193 nm hervorgerufene Temperaturerhöhung ΔT der Probe durch einen empfindlichen Temperatursensor im geeigneten Abstand vom Bestrahlungsfleck registriert. Aus dieser Temperaturerhöhung kann wiederum auf die von der Probe absorbierte Energie geschlossen werden [96], so dass sich die Absorption der Probe aus dem Verhältnis der absorbierten zur eingestrahlten Energie ergibt:

$$A = \frac{Q_{abs}}{Q_{in}} = C_{eff} \cdot \frac{\Delta T}{Q_{in}} \quad (4.25)$$

C_{eff} stellt dabei die effektive Wärmekapazität der Probe dar und muss für jedes Probenmaterial und jede Messgeometrie experimentell ermittelt werden [97].

Neben einem linearen Anteil A_0 existiert bei einer hohen eingestrahlten Fluenz H noch ein nicht-linearer Absorptionsanteil A_{NL} , der aus Zweiphotonenabsorptionsprozessen resultiert:

$$A = A_0 + A_{NL} \cdot H. \quad (4.26)$$

Dabei ist noch zu beachten, dass die jeweiligen Absorptionswerte Anteile von Schicht- und Substratabsorption beinhalten. Die dabei zu beobachtende Zweiphotonenabsorption tritt bei Materialien auf,

deren Bandlücke kleiner als die doppelte Photonenenergie bei 193 nm ($2h\nu = 12,8$ eV) ist. Daher steigt die Absorption der Probe linear mit steigender Energiedichte, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muss [98]. Es wird bei verschiedenen Fluenzen die Absorption der Probe bestimmt und schließlich auf die Fluenz $H = 0$ extrapoliert, was in Abbildung 4.4 am Beispiel eines CaF_2 -Substrats dargestellt ist.

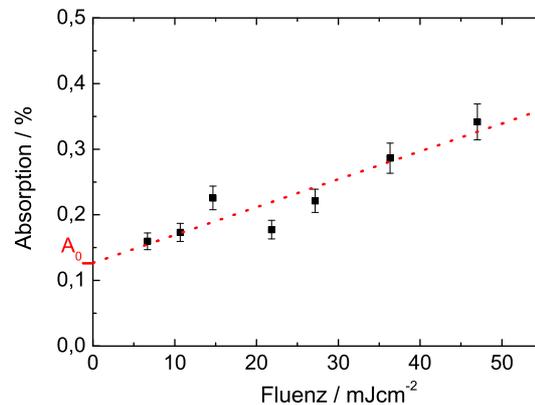


Abbildung 4.4: Absorption eines CaF_2 -Substrates in Abhängigkeit von der Fluenz und Extrapolation auf $H = 0$ zur Bestimmung der linearen Absorption A_0 .

Der Fehler der gemessenen Absorptionswerte ergibt sich aus den Beiträgen der Kalibrierung des Messaufbaus sowie der begrenzten Genauigkeit der Temperatur- und Laserleistungsmessung und kann mit 8 % abgeschätzt werden. Aus der linearen Regression in Abbildung 4.4 ergibt sich schließlich für den linearen Anteil der CaF_2 -Substratabsorption ein Wert von $A_{0,Sub} = (0,13 \pm 0,02)$ %. Auch bei dieser Messmethode erwies sich die Schwankung der Substratqualität als kritisch, denn ein weiteres CaF_2 -Substrat konnte mit $A_{0,Sub} = (0,08 \pm 0,02)$ % charakterisiert werden. Bei der Messung eines beschichteten Substrats muss die Substratabsorption von der ermittelten (linearen) Gesamtabsorption A_0 separiert werden, um schließlich die Schichtabsorption $A_{0,L}$ zu erhalten [99].

4.3.2 Laserinduzierte Teststrahlableitung (LID)

Befinden sich die optischen Verluste der Schichten in der Größenordnung der Substratverluste, ist es günstiger, diese beiden Bestandteile der Probenabsorption getrennt voneinander an einem Testobjekt zu charakterisieren, ohne auf eine Referenzmessung angewiesen zu sein. Dafür eignet sich die Methode der laserinduzierten Teststrahlableitung (laser induced deflection - LID), deren Funktionsprinzip in Abbildung 4.5 dargestellt ist. Der Messaufbau muss lediglich bezüglich der Substratgeometrie und des Substratmaterials kalibriert werden [100]. Das Prinzip funktioniert nach dem Pump-Probe-Verfahren.

Das Messobjekt wird hierbei zentral mit einem ArF-Excimerlaser bestrahlt, wodurch sich infolge der Materialabsorption ein Temperaturgradient zwischen bestrahltem und unbestrahltem Bereich ausbildet. Da sich mit veränderter Temperatur ebenfalls auf Grund des Materialparameters dn/dT die Brechzahl des Materials ändert, kann wegen des sich ausbildenden Brechzahlprofils (thermische

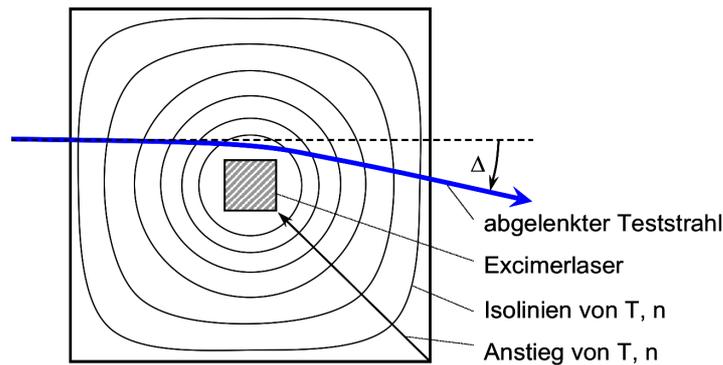


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des LID-Funktionsprinzips, nach [101].

Linse) ein senkrecht zum Excimerlaser verlaufender Teststrahl abgelenkt werden. Die Ablenkung Δ wird schließlich mit einem positionsempfindlichen Detektor registriert und in ein Spannungssignal übertragen, das ein Maß für die mittlere absorbierte Laserleistung darstellt.

Die mit dieser Methode charakterisierten Schichten sind auf rechteckigen Sup2- oder CaF_2 -Substraten aufgebracht, um den Teststrahl seitlich durch das Substrat führen zu können. Vor der eigentlichen Messung werden die Proben vorbestrahlt, um vor allem Kohlenwasserstoffverunreinigungen von der Probenoberfläche zu entfernen [100].

Bei der Charakterisierung der Probe müssen jedoch die Beiträge der Oberfläche, des Substratmaterials und der Schicht zur Gesamtabsorption voneinander getrennt werden. Dazu wird die Ablenkung des Teststrahls an verschiedenen Positionen entlang der Probendicke aufgenommen. Die Auswertung erfolgt schließlich mit Hilfe von Kalibrierungsfaktoren, die wiederum von der Position des Teststrahls abhängig sind [101]. Nach der Kalibrierung des Messaufbaus mit einem unbeschichteten Substrat kann der Beitrag der Schichtabsorption direkt bestimmt werden. Der Fehler der ermittelten Schichtabsorption setzt sich aus den Einzelfehlern der Kalibrierung, der Schwankung des Messsignals und der statistischen Auswertung der Leistungsmessung des Lasers zusammen und kann schließlich mit 5 - 10 % abgeschätzt werden.

4.4 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (XRR) unter streifendem Einfall liefert eine Reihe von Informationen über die zu charakterisierende Schicht. Die Methode ist dazu geeignet, das Profil der Elektronendichte senkrecht zur Probenoberfläche zu ermitteln und so nicht nur die Massendichte (und damit Packungsdichte) zu bestimmen, sondern auch die Oberflächenrauheit und die Schichtdicke zu ermitteln. Durch die Verwendung von harter Röntgenstrahlung werden zwar bei der Bestimmung der Rauheit nur bedingt relevante Ortsfrequenzen für das Streulicht bei 193 nm registriert, jedoch lassen sich auf Grund von Korrelationen der Oberflächenrauheiten, die sich aus XRR- und AFM-Messungen ergeben [102], Rückschlüsse auf den Einfluss der Prozessparameter und die Oberflächenbeschaffenheit der hergestellten Schichten ziehen. Der Bereich der Ortsfrequenzen, der mit der XRR-Methode charakterisierbar ist, liegt zwischen $0,04$ und $8 \mu\text{m}^{-1}$, wohingegen der Frequenzbereich mit dem AFM je

nach Größe des Scanfildes im Bereich von $0,06 - 100 \mu\text{m}^{-1}$ liegt [103]. Trotz der unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden stimmen die Ergebnisse gut miteinander überein.

Die Proben wurden zur Charakterisierung mit den Röntgendiffraktometern D 5005 bzw. D8 der Firma Bruker AXS mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) unter streifendem Einfall im Bereich der Totalreflexion untersucht. Die Messmethode und der prinzipielle Versuchsaufbau sind bereits in [104] vorgestellt worden. Es ist zu bemerken, dass entgegen der optischen Definition der 0° -Winkel bei Röntgenmessungen in der Schichtebene liegt, d.h. senkrecht zur Schichtnormale steht.

Im Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung kann der Brechungsindex geschrieben werden als:

$$\tilde{n} = 1 - \delta - i\beta, \quad (4.27)$$

wobei δ und β die Dispersions- und Absorptionskomponente von \tilde{n} darstellen, für die wiederum gilt [105, 106]:

$$\delta = \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 N (Z + f') = \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 N_A \frac{Z + f'}{m_A} \rho \quad \text{und} \quad (4.28)$$

$$\beta = \frac{r_0}{2\pi} \lambda^2 N f'' \quad (4.29)$$

Dabei entsprechen $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ dem klassischen Elektronenradius, N der Zahl der Streuzentren pro Volumeneinheit (Atomdichte), f' und f'' den Dispersions- bzw. Absorptionskorrekturen [107] und Z der Ordnungszahl. Außerdem stellen N_A die Avogadrokonstante, m_A die relative Atommasse und ρ die Dichte dar. Für die Bestimmung der Dichte wurde die Tatsache ausgenutzt, dass der Brechungsindex (4.27) für harte Röntgenstrahlung kleiner als 1 ist. Daher kann es unter einem bestimmten Winkel Θ_c , dem so genannten kritischen Winkel, zur Totalreflexion kommen. Der kritische Winkel wiederum ist proportional zur Wurzel der Dichte ρ und errechnet sich für vernachlässigbare Absorption zu:

$$\Theta_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \cdot \sqrt{\frac{r_0}{\pi} N_A \frac{Z + f'}{m_A} \rho}. \quad (4.30)$$

In der Praxis ist dieser Winkel kleiner als $0,5^\circ$ [107] und wird näherungsweise aus der Winkelposition der halben Intensität des Primärstrahls bestimmt.

Die Schichtdicke d einer Einzelschicht wiederum kann mit hoher Genauigkeit anhand der Oszillationen der Reflexion oberhalb des kritischen Winkels unter Verwendung der Bragg-Gleichung

$$m\lambda = 2d \cdot \sin \Theta_m \quad (m = 1, 2, \dots) \quad (4.31)$$

ermittelt werden. Bei der Auswertung ist der Einfluss der Oberflächenrauheit σ zu berücksichtigen, die vor allem oberhalb des kritischen Winkels auf die gemessene Reflexion Auswirkungen hat [105]. Im Allgemeinen wird die Verringerung der Reflexion auf Grund von Oberflächenrauheit und die damit einhergehende Zunahme der gestreuten Röntgenstrahlung durch einen Debye-Waller-Faktor beschrieben, so dass gilt [108]:

$$R = R_0 e^{-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda} \sin \Theta\right)^2}, \quad (4.32)$$

wobei R_0 der Reflexion einer ideal glatten Oberfläche entspricht. Dabei verringert jedoch die Ober-

flächenrauheit einer Einzelschicht nicht nur die gemessene Reflexion. Ebenso kann die Interferenzstruktur der Reflexion reduziert oder komplett unterdrückt werden.

Die Ermittlung der Schichtparameter erfolgt mit Hilfe der Simulationsprogramme REFSIM [109] bzw. LEPTOS [110], die jeweils komplexe Rauheitsmodelle [111] und die für die Berechnungen benötigten Parameter, wie z.B. Streufaktoren, Atommassen und weitere Materialkonstanten enthalten. Bei der Auswertung ergibt sich für die Ungenauigkeit der Schichtdickenbestimmung ein Fehler von $< 0,5\%$ und für die Bestimmung der Massendichte ein Wert von etwa 2% , der vor allem aus der ungenauen Bestimmung des kritischen Winkels resultiert. Ein Fehler für die Rauheit kann nur schwer angegeben werden, da dieser stark von der Topographie und von der Ortsfrequenz der Oberflächenrauheiten abhängt.

4.5 Röntgenbeugung

Die Untersuchungen der Proben bezüglich ihrer Kristallstruktur wurden ebenfalls mit dem Röntgendiffraktometer (D 5005) durchgeführt. Bei der Röntgendiffraktometrie wirkt das Kristallgitter einer Schicht infolge seiner periodischen Wiederholung der Einheitszelle als dreidimensionales Beugungsgitter für Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Atomabstände liegt.

Bei der Messung trifft der monochromatische Röntgenstrahl im Winkel Θ auf die Probenoberfläche. Spiegelsymmetrisch zur Röntgenquelle ist der Detektor angeordnet, der im Winkel 2Θ gebeugte Röntgenstrahlung erfasst. In einer Messung wird die Intensität als Funktion des Winkels 2Θ bei feststehender Probe ermittelt. Das Auftreten von scharfen Interferenzmaxima bei der Beugung infolge der Gitterstruktur des Materials wird durch die Bragg-Bedingung (4.31) beschrieben, wobei statt der Schichtdicke d nun der Netzebenenabstand d_{hkl} mit Millerschen Indizes hkl verwendet wird. Der Netzebenenabstand berechnet sich in Abhängigkeit vom Gittertyp aus den Gitterkonstanten. Die Gittertypen der verwendeten Materialien sind kubisch (CaF_2 , AlF_3), tetragonal (MgF_2) bzw. hexagonal (LaF_3). Die gemessenen Peaks geben Aufschluss über die in den Schichten entstandenen Kristallmodifikationen (amorph, ein- oder polykristallin) und die Aufwuchsrichtung (Textur) der Kristallite.

4.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde die Mikrostruktur von ausgewählten Proben an Querbrüchen der hergestellten Schichten auf CaF_2 - und Sup2-Substraten charakterisiert. Zusätzlich konnten mit dem TEM auch kritische Messdaten der Schichten aus XRD- und XRR-Messungen verifiziert werden. Hierfür wurden Hellfeld- und hochauflösende Aufnahmen (HRTEM) an den Querbrüchen durchgeführt. Detaillierte Grundlagen zur Funktionsweise der TEM-Analyse sind in [112] beschrieben.

Die Herausforderung bei der Charakterisierung der Schichtmikrostruktur bestand zunächst in der Probenpräparation der Querbrüche der 2 mm dicken Substrate. Diese wurden geschnitten und die

zwei entstandenen Bruchstücke mit den Schichtseiten aufeinander geklebt. Danach wurde der Querbruch erst mechanisch, anschließend durch Ionendünnung auf die für die Transparenz für Elektronen benötigte Dicke von zum Teil nur noch 20 nm abgetragen. Die Präparation der CaF₂-Substrate erwies sich infolge ihrer hohen Brüchigkeit als besonders schwierig.

Problematisch ist zudem, dass die Schichten und deren Mikrostruktur sich bei der Ionendünnung und während des Elektronenbeschusses bei der Messung verändern können. In [113] wurde untersucht, wie sich die Struktur von amorphen AlF₃-Schichten verändert, wenn sie dem Beschuss mit Elektronen ausgesetzt werden, wie es bei der TEM-Messung der Fall ist. Es hat sich gezeigt, dass die Schichten nicht elektronenstrahlstabil sind. Somit kann während der Messung das Material dissoziieren oder kristalline Phasen bilden und es können bei Anwesenheit von Wasser (in den Poren) Al₂O₃-Kristallite entstehen. Bei Schichtsystemen können auch Diffusionsprozesse induziert und so Mischkristallite erzeugt werden.

4.7 Analyse des Plasmas

Grundsätzlich soll die Plasmaanalyse zunächst die Aufgabe der Kontaminationsidentifizierung erfüllen und Verunreinigungen im Plasma ermitteln, wozu die optische Emissionsspektroskopie verwendet wurde. Da jedoch verschiedene Prozessgase zum Einsatz kamen und um die Ergebnisse mit denen anderer Forschungsgruppen vergleichen zu können, wurden zudem auch Charakterisierungen mit einem Gegenfeldanalysator durchgeführt.

4.7.1 Optische Emissionsspektroskopie

Durch die in der Plasmaquelle auftretenden hohen Energien treten neben Ionisationen auch elektromagnetische Anregungen der vorhandenen Spezies auf. Die Abregung erfolgt vorwiegend durch spontane Photonenemission, aber auch durch Stoßprozesse (Quenching). Die emittierten Photonen der Wellenlänge $\lambda = h \cdot c / \Delta E$, mit ΔE als Energiedifferenz zwischen angeregtem und unterem Niveau, können mit einem geeigneten Spektrometer nachgewiesen und die beobachteten Linien den jeweiligen Übergängen der vorhandenen Spezies zugeordnet werden [114]. Die Linienintensitäten sind dabei abhängig von der Dichte der Spezies und von den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten.

Der Vorteil dieser gegenüber anderen Messmethoden ist die nicht-invasive Charakterisierung des Plasmas, die mit einem Gitterspektrometer und einem CCD-Detektor, der aus einer Zeile mit 1024 Fotodioden besteht, in einem Wellenlängenbereich von etwa 400 - 850 nm außerhalb der Beschichtungsanlage erfolgt. Das Plasma wird dabei durch das Vakuumfenster der Anlage analysiert, wobei das Licht mit einer Sammellinse auf ein Glasfaserkabel fokussiert und somit in das Gitterspektrometer eingekoppelt wird.

Die beobachteten Emissionslinien werden mit dem Programm Plasus Specline [115] den jeweiligen Spezies zugeordnet. Da neben dem verwendeten Prozessgas in und oberhalb der Plasmaquelle

auch Fremdstoffe angeregt und ionisiert werden, eignet sich diese Methode vor allem zur Identifizierung von Verunreinigungen im Plasma, die vermutlich auch als Defekte in die Schichtstruktur der plasmagestützten Schicht integriert werden können. Eine ausführliche Darstellung der Grundlagen der optischen Emissionsspektroskopie (OES), der Zuordnung der Emissionslinien zu bekannten Übergängen und des Einflusses der Plasmaparameter auf die Intensität der Peaks findet sich in [116].

4.7.2 Ermittlung von Plasmaparametern mit einem Gegenfeldanalysator

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung der Ionenenergieverteilung und des Gesamtionenstroms bietet die Messung mit einem Gegenfeldanalysator, auch Faraday-Cup genannt. Die Plasmateilchen gelangen durch eine Öffnung in das Innere des Messgeräts, wobei der Öffnungsdurchmesser mit 0,615 mm in der Größenordnung der Debyelänge liegt, um eine Störung der Ionenenergie durch eine lokale Änderung der elektrischen Feldverteilung in der Randschicht zu vermeiden. Im Inneren der Gegenfeldanalysatorkammer passieren die zu charakterisierenden Ionen zunächst ein Gegenfeld, das auf negativem Potential liegt, um Elektronen abzufangen und damit zu verhindern, dass diese am zweiten Gegenfeld beschleunigt werden und so zusätzlich neutrale Teilchen ionisieren können [117]. Das positive und variable zweite Gegenfeld stellt schließlich eine Barriere für die positiven Ionen dar und dient der Ermittlung des Ionenstroms in Abhängigkeit vom Gegenfeldpotential bzw. von der Ionenenergie. Die Ableitung der aufgenommenen Ionenstromkurve nach der Spannung verhält sich proportional zur Ionenenergieverteilung.

Die Charakterisierung mittels Gegenfeldanalysatormessung erfolgte bei stehender Kalotte im Substratbereich oberhalb der Plasmaquelle mit einem Faraday-Cup bei verschiedenen Quellenparametern und Gasflüssen. Es konnten daher keine Prozessbedingungen realisiert oder die räumliche Verteilung der Plasmaparameter über den Kalottenbereich ermittelt werden.

Für die Auswertung und die Vergleichsmöglichkeit der charakterisierten Plasmaparameter ist es jedoch vorteilhaft, diese auf Beschichtungsprozesse zu übertragen und das Verhältnis zwischen Ionenrate r_i zur Aufdampftrate r der Beschichtungsmoleküle zu bilden. Gemessen wurde der Strom I , der durch die Öffnung A_{FC} (bei Leybold Faraday-Cup Messgerät $A = 0,0119 \text{ cm}^2$) fließt. Daraus ergibt sich die Stromdichte j zu:

$$j = \frac{I}{A_{FC}}. \quad (4.33)$$

In diesem Strom I , welcher von der Fläche A abhängt, sind N Teilchen pro Zeiteinheit t enthalten. Wenn doppelt ionisierte Teilchen vernachlässigt werden, gilt für die Teilchenzahl N_{FC} , die im Faraday-Cup pro Zeiteinheit registriert wird, mit e als Elementarladung:

$$\frac{N_{FC}}{t} = \frac{I}{e}. \quad (4.34)$$

Die Ionenrate r_i , also die Teilchenzahl pro Zeiteinheit, die auf eine beliebige Fläche A fällt, beträgt somit:

$$r_i = \frac{N}{t} = \frac{I}{e} \cdot \frac{A}{A_{FC}}. \quad (4.35)$$

Die Teilchenrate r des Beschichtungsmaterials wiederum ergibt sich aus der Beschichtungsrate $r' = d/t$, die angibt, welche Schichtdicke d in einer Zeiteinheit t aufgedampft wird (unabhängig von der Fläche A). Da die Dichte ρ und die Atommasse M des Beschichtungsmaterials bekannt sind, kann die Teilchenrate ermittelt werden, die auf eine beliebige Fläche A trifft:

$$r = r' \frac{\rho \cdot A}{M}. \quad (4.36)$$

Daraus ergibt sich schließlich für das Verhältnis zwischen Ionenrate und Beschichtungsteilchenrate:

$$V = \frac{r_i}{r} = \frac{I}{e} \cdot \frac{M}{r' \rho A_{FC}}. \quad (4.37)$$

V stellt somit die Zahl der Ionen dar, die pro Beschichtungsmolekül zur Verdichtung zur Verfügung stehen und ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung und Vergleichbarkeit der Plasmastützung.

Zur Vergleichbarkeit mit den Angaben in der Literatur und für den Fall, dass verschiedene Prozessgase zum Einsatz kommen, wird als Stützparameter schließlich noch der durch die Ionen übertragene Impuls auf ein Beschichtungsmolekül eingeführt [19]:

$$P_N = V \sqrt{2M_i E_i}, \quad (4.38)$$

wobei M_i die atomare Masse der Ionen und E_i deren mittlere Energie darstellen.

5 Konventionelle Herstellung von metallfluoridischen Schichten

Ausgangspunkt der Arbeiten sind die konventionellen Beschichtungsmethoden von Metallfluoriden, die Schiffchen- und die Elektronenstrahlverdampfung. In der Literatur ist dabei nicht abschließend geklärt, welches Verfahren besser geeignet ist. Daher wird in diesem Kapitel auf diese Problemstellung konkret eingegangen und auch die Verträglichkeit der jeweiligen Verdampfungsverfahren mit Fluor untersucht.

5.1 Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung

Zunächst wurden metallfluoridische Einzelschichten auf Sup2-, CaF₂- und Si-Substraten abgeschieden und charakterisiert. Die gewählte Substrattemperatur von 150 °C ließ poröse Schichten mit hoher Oberflächenrauheit, geringer Brechzahl und hoher Inhomogenität erwarten. Als Schiffchenmaterial wurde zumeist Molybdän gewählt, einige Versuche wurden mit Wolfram-, Tantal- oder Platinschiffchen durchgeführt. Die Beschichtungsrate betrug bei allen Materialien 0,2 nm/s.

5.1.1 Konventionelle MgF₂-Einzelschichten

Die ersten Untersuchungen wurden an Magnesiumfluorid-Einzelschichten auf CaF₂-Substraten durchgeführt und die Schichten mittels ESV und Schiffchenverdampfung hergestellt. Die spektralphotometrischen Messungen sind in einem Bereich von 180 bis 300 nm in Abbildung 5.1 dargestellt. Dabei

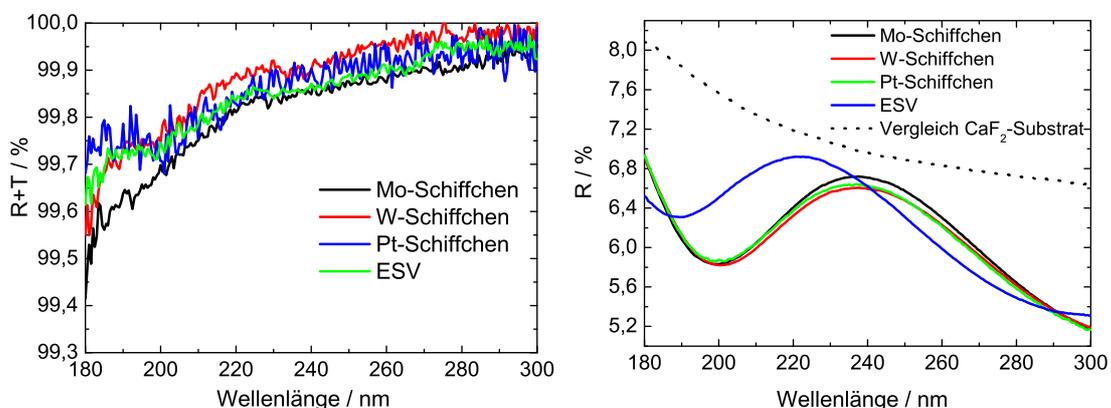


Abbildung 5.1: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von MgF₂-Einzelschichten auf CaF₂-Substraten, hergestellt durch Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung.

Verfahren	Brechzahl n (193 nm)	Bulkinhomogenität δ	Extinktionskoeffizient k (193 nm)	Schichtdicke d [nm]
MgF ₂ - Mo-Schiffchen	1,42	-1,5 %	$3 \cdot 10^{-4}$	174
MgF ₂ - W-Schiffchen	1,42	-1,9 %	$2 \cdot 10^{-4}$	174
MgF ₂ - Pt-Schiffchen	1,42	-1,7 %	$2 \cdot 10^{-4}$	173
MgF ₂ - ESV Cu-Liner	1,43	-0,8 %	$2 \cdot 10^{-4}$	196

Tabelle 5.1: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf CaF₂-Substraten.

ist erkennbar, dass die Schichten bei 193 nm jeweils einen Verlust von 0,2 % bis 0,5 % aufweisen, was schließlich in einem k -Wert von 2 bis $3 \cdot 10^{-4}$ resultiert. Aus den Reflexionsspektren in Abbildung 5.1 (rechts) wird zudem eine leichte Inhomogenität der Schichten deutlich, da die $\lambda/2$ -Stellen der Schichten nicht die Substratlinie berühren. Die Auswertung der Spektren ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die Ergebnisse der MgF₂-Einzelschichten auf CaF₂-Substraten machen deutlich, dass die optischen Konstanten der ESV-Schichten im Vergleich zu denen schiffchenverdampfter Schichten geringfügig verbessert wurden. Da Wolfram- und Platinschiffchen für den Prozessbetrieb unhandlich (Wolfram ist spröde und schwer zu formen) oder zu teuer sind und die Schichten aus dem Mo-Schiffchen leicht höhere Verluste aufweisen, wurden die weiteren Versuche mittels ESV durchgeführt. Es wurde dabei ebenfalls der Einfluss verschiedener Linermaterialien auf die optischen Konstanten untersucht.

Die in Tabelle 5.1 errechneten Extinktionskoeffizienten für MgF₂ auf CaF₂ sind jedoch im Vergleich zu Literaturwerten relativ hoch. Aufschluss darüber geben die Schichten auf Sup2-Substraten, die zum Teil geringere Absorptionsverluste aufweisen. Die spektralphotometrischen Messungen sind in Abbildung 5.2 und die daraus ermittelten optischen Konstanten in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

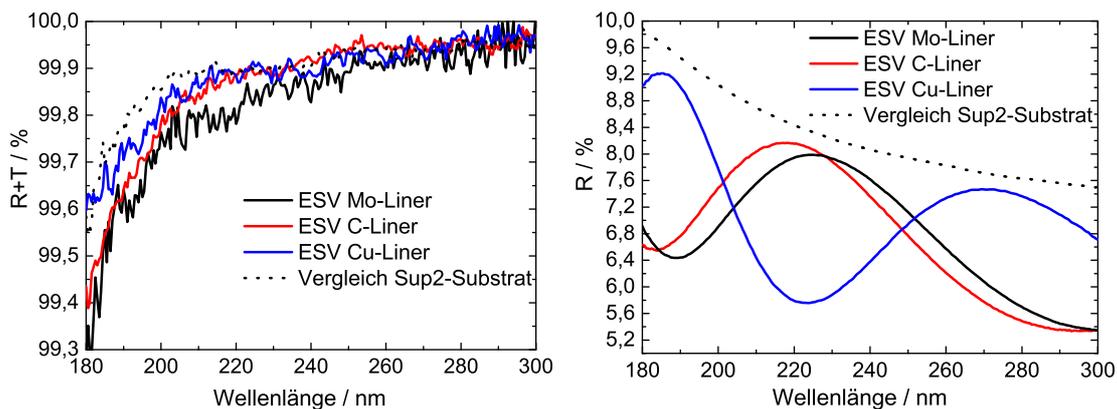


Abbildung 5.2: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von MgF₂-Einzelschichten auf Sup2-Substraten, hergestellt durch ESV mit verschiedenen Linermaterialien.

Verfahren	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
MgF ₂ - ESV Mo-Liner	1,42	-1,6 %	$2 \cdot 10^{-4}$	159
MgF ₂ - ESV C-Liner	1,42	-1,9 %	$2 \cdot 10^{-4}$	164
MgF ₂ - ESV Cu-Liner	1,42	-1,8 %	$1 \cdot 10^{-4}$	198

Tabelle 5.2: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

Trotz des relativ hohen Fehlers der ermittelten Extinktionskoeffizienten (vergleiche dazu Tabelle 4.1) ist tendenziell eine geringe Abhängigkeit vom Linermaterial feststellbar. Die Schicht aus dem Kupferliner hatte dabei die geringsten Verluste bei 193 nm. Neben den spektralphotometrischen Messungen im UV-Bereich wurden die Schichten im IR-Spektralbereich charakterisiert, um deren Packungsdichte zu ermitteln.

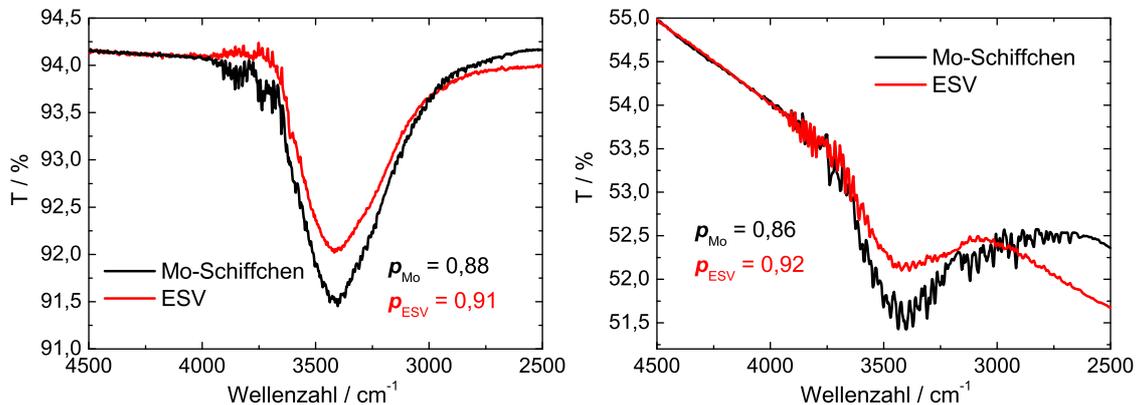


Abbildung 5.3: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte zweier MgF_2 -Schichten auf CaF_2 - (links) und Si-Substraten (rechts).

Des Weiteren wurden die Schichten mit dem Röntgendiffraktometer unter streifendem Einfall charakterisiert. Aus den Messungen wurden die Massendichte, die Oberflächenrauheit und die Dicke der Schichten bestimmt und die Ergebnisse in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Verfahren und Substrate	Massendichte ρ [g/cm^3]	Oberflächenrauheit σ [nm]	Schichtdicke d [nm]
MgF_2 - Mo-Schiffchen CaF_2	2,95	2,5	180
MgF_2 - Mo-Schiffchen Sup2	2,9	2,7	180
MgF_2 - ESV Cu-Liner CaF_2	3,16	2,5	199
MgF_2 - ESV Cu-Liner Sup2	3,14	2,5	198

Tabelle 5.3: Auswertung der XRR-Messungen (ρ , σ und d).

Dabei ist zu erkennen, dass die Massendichte und die Oberflächenrauheit der Schichten weitestgehend unabhängig vom Substratmaterial sind. Die ermittelten Massen- und Packungsdichten in Tabelle 5.3 bzw. Abbildung 5.3 hängen jedoch vom gewählten Verdampfungsverfahren ab, wobei die jeweiligen Werte der ESV-Schichten deutlich höher sind als die der schiffchenverdampften.

5.1.2 Konventionelle LaF_3 -Einzelschichten

Als hochbrechendes Schichtmaterial wurde LaF_3 ebenfalls aus verschiedenen Schiffchenmaterialien verdampft. Es zeigte sich, dass Platin während der Verdampfung des Schichtmaterials sehr weich wurde, schließlich riss und sich somit nicht zur Verdampfung von LaF_3 eignet. In Abbildung 5.4 sind die spektralphotometrischen Messungen von LaF_3 -Schichten auf Sup2 dargestellt, die mittels Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden. Dabei ist zwischen den Wolfram- und Molybdän-verdampften Schichten kein nennenswerter Unterschied zu beobachten, jedoch weist die Schicht aus dem Elektronenstrahlverdampfer geringere optische Verluste auf. Als Linermaterial

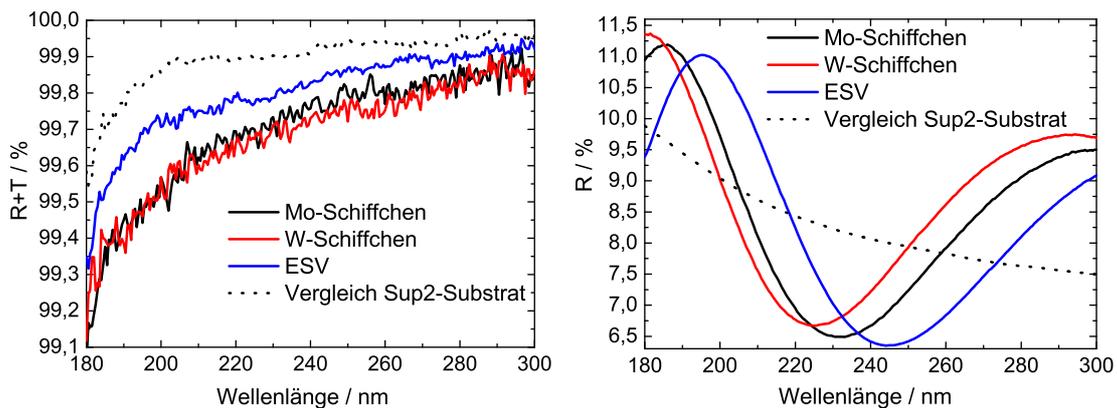


Abbildung 5.4: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten, hergestellt durch Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung.

wurde nach einer Reihe von Voruntersuchungen und den Erfahrungen mit den MgF_2 -Schichten schließlich ebenfalls Kupfer verwendet.

Aus den Reflexionsspektren in Abbildung 5.4 (rechts) werden die ausgeprägte Inhomogenität und die niedrige Brechzahl der Schichten deutlich, was sich in den Auswertungen in Tabelle 5.4 widerspiegelt. Die Inhomogenität δ der Schichten beträgt jeweils etwa -11% und die mittlere Brechzahl von 1,63 bzw. 1,64 ist deutlich unterhalb des Bulkwertes für LaF_3 .

Verfahren	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
LaF_3 - Mo-Schiffchen	1,63	-11,4 %	$4 \cdot 10^{-4}$	143
LaF_3 - W-Schiffchen	1,63	-10,6 %	$4 \cdot 10^{-4}$	138
LaF_3 - ESV Cu-Liner	1,64	-10,6 %	$3 \cdot 10^{-4}$	155

Tabelle 5.4: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

Die Ursache der Inhomogenität und der niedrigen mittleren Brechzahl ist die poröse Mikrostruktur und die daraus resultierende geringere Packungsdichte der Schichten. Dies wird ebenfalls durch die Messung der Wasserbande der LaF_3 -Schichten auf Si-Substraten in Abbildung 5.5 deutlich. Die Packungsdichte beträgt bei beiden Proben nur rund 0,8. Auch hier wurden die Proben mit dem Röntgendiffraktometer charakterisiert und die Ergebnisse in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

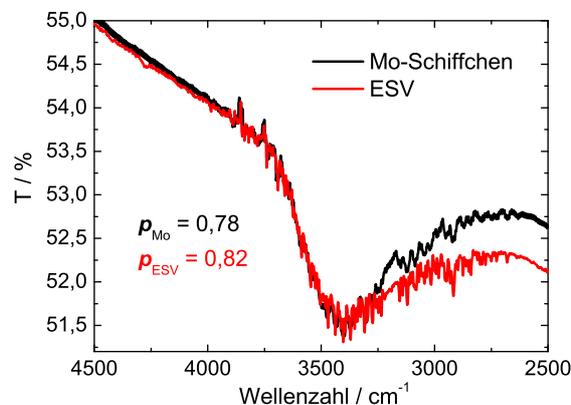


Abbildung 5.5: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte zweier LaF_3 -Schichten auf Si-Substraten.

Verfahren	ρ [g/cm ³]	σ [nm]	d [nm]
LaF ₃ - Mo-Schiffchen	5,0	4,2	143
LaF ₃ - W-Schiffchen	5,0	4,6	139
LaF ₃ - ESV Cu-Liner	4,9	3,9	156

Tabelle 5.5: Auswertung der XRR-Messungen (ρ , σ und d).

Das Auswertemodell der Messungen geht jedoch von Schichten mit gleichbleibender Dichte aus, so dass inhomogene Schichten nur durch eine mittlere Dichte beschrieben werden können. Die Auswertung wird daher mit zunehmender Schichtdicke ungenauer. Um die Entwicklung der Dichte und der Oberflächenrauheit genauer zu untersuchen, wurden LaF₃-Schichten auf Si-Substraten mit Dicken von 12 nm, 25 nm, 50 nm und 150 nm abgeschieden.

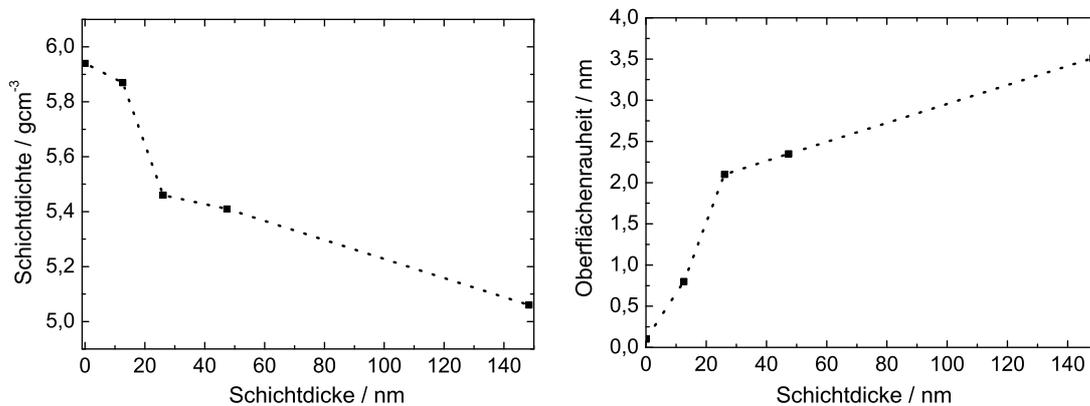


Abbildung 5.6: Ermittelte Massendichten und Oberflächenrauheiten von LaF₃-Schichten unterschiedlicher Dicke auf Si-Substraten.

Die Entwicklung der Massendichte und die der Oberflächenrauheit bei zunehmender Schichtdicke sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Demnach ist eine Anwachszone bis zu einer Schichtdicke von 25 nm zu erkennen, in der die Dichte stark sinkt und die Oberflächenrauheit stark zunimmt. Die Abnahme der Dichte bzw. der Anstieg der Rauheit ist danach mit zunehmender Schichtdicke deutlich geringer [102].

Die Schichteigenschaften von LaF₃-Einzelschichten verändern sich jedoch drastisch, wenn es auf einkristallinen CaF₂-Substraten mit (111)-Orientierung der Oberfläche aufgebracht wird. Infolge der Übereinstimmung der Gitterkonstanten des CaF₂ (111) mit LaF₃ (002) [102, 118] kommt es zu einem heteroepitaktischen Wachstum der LaF₃-Schichten. Dabei ist nicht nur die Orientierung der Kristallstruktur des Substrates entscheidend, sondern ebenso die Polierqualität der Substratoberfläche sowie das Verdampfungsverfahren.

Wie Abbildung 5.7 zeigt, haben die Schichten auf CaF₂ aus dem Mo-Schiffchen höhere optische Verluste als die vergleichbaren Schichten auf Sup2 in Abbildung 5.4. Zudem sind die Verluste auf dem CaF₂-Substrat mit der schlechteren Politur (CaF_{2n}) deutlich höher als auf dem superpolierten Substrat (CaF_{2s}), ebenso ist die Inhomogenität dieser Schichten sehr hoch.

Verbesserte Schichteigenschaften hat die LaF₃-Einzelschicht aus dem W-Schiffchen. Optimale Schichtqualität liefert jedoch die ESV-Schicht mit sehr geringen Verlusten, einer sehr hohen Brechzahl und einer nicht messbaren Inhomogenität. Diese Beobachtungen spiegeln sich in den ermittelten

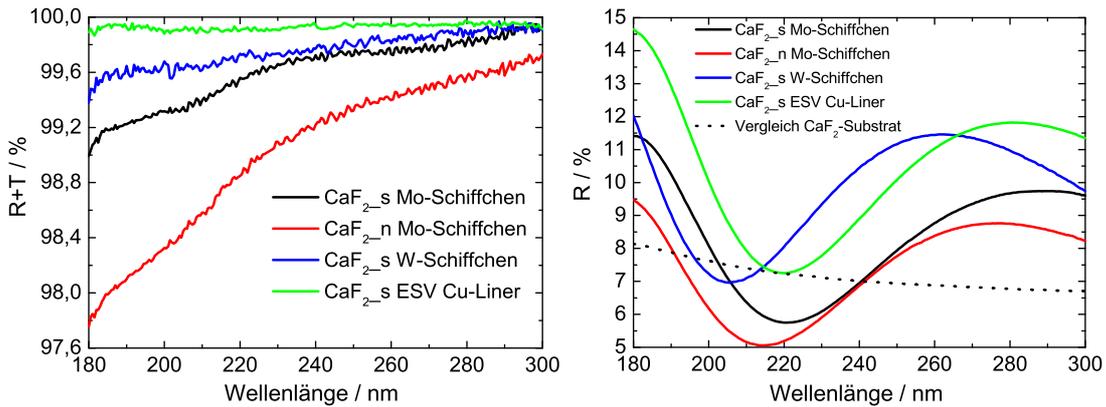


Abbildung 5.7: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von LaF_3 -Einzelschichten auf CaF_2 -Substraten, hergestellt durch Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung.

Verfahren und Substrate	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
LaF_3 - Mo-Schiffchen CaF_{2s}	1,63	-8,7 %	$9 \cdot 10^{-4}$	137
LaF_3 - Mo-Schiffchen CaF_{2n}	1,59	-14,1 %	$2 \cdot 10^{-3}$	136
LaF_3 - W-Schiffchen CaF_{2s}	1,69	-2,1 %	$5 \cdot 10^{-4}$	122
LaF_3 - ESV Cu-Liner CaF_{2s}	1,72	0	$1 \cdot 10^{-4}$	130

Tabelle 5.6: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf CaF_2 -Substraten.

Werten der optischen Konstanten in Tabelle 5.6 und der Packungsdichte der Schichten in Abbildung 5.8 wider und decken sich mit den Ergebnissen der XRR-Charakterisierung in Tabelle 5.7.

Der sehr geringe Wassergehalt der ESV-Schicht lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Mikrostruktur kompakt und ohne Poren ist. Daraus resultiert die hohe Brechzahl und die hohe aus den XRR-Messungen errechnete Dichte, die der Bulkdicke von LaF_3 entspricht. Im Vergleich dazu weisen die schiffchenverdampften Schichten einen hohen Wassergehalt und eine geringere Dichte auf, was für eine poröse Mikrostruktur spricht. Die Schichten aus dem Mo-Schiffchen haben dabei die geringste Packungsdichte. Außerdem werden die Ergebnisse durch eine schlechtere Oberflächenpolitur des Substrates negativ beeinflusst.

Zur genaueren Untersuchung der Mikrostruktur der Schichten aus dem Mo-Schiffchen und des Einflusses des Substrates wurden Transmissionselektronenaufnahmen der hergestellten Proben durch-

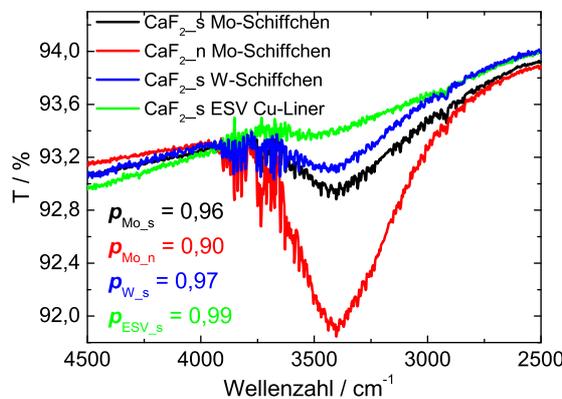


Abbildung 5.8: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte von LaF_3 -Schichten auf CaF_2 -Substraten.

Verfahren	ρ [g/cm ³]	σ [nm]	d [nm]
LaF ₃ - Mo-Schiffchen CaF _{2s}	4,6	1,5	132
LaF ₃ - Mo-Schiffchen CaF _{2n}	3,6	1,6	130
LaF ₃ - W-Schiffchen CaF _{2s}	5,68	0,6	120
LaF ₃ - ESV Cu-Liner CaF _{2s}	5,94	0,5	131

Tabelle 5.7: Auswertung der XRR-Messungen (ρ , σ und d).

geführt. In Abbildung 5.9 sind LaF₃-Einzelschichten mit einer Dicke von 25 nm (links) und 135 nm (rechts) auf superpolierten CaF₂-Substraten mit (111)-Orientierung dargestellt. In der HRTEM-Aufnahme der 25 nm dünnen Schicht sind deutlich das heteroepitaktische Wachstum des LaF₃ auf dem Substrat und die Orientierung der jeweiligen Kristallstruktur zu erkennen. Die Vorzugsrichtung des Kristallwachstums ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Es sind jedoch sowohl im Substrat als auch in der Schicht gestörte Bereiche mit anders orientierten Kristalliten erkennbar. Als Grund dafür sind Polierdefekte anzunehmen, die sich auf das Wachstum der Schicht auswirken und so die epitaktische Struktur stören. Im rechten Bild ist mit zunehmender Schichtdicke zu erkennen, dass die Schicht zwar immer noch einkristallin aufwächst, sich jedoch ab einer Schichtdicke von etwa 20 bis 30 nm nodulare Defekte ausbreiten, die sich schließlich durch die gesamte Schichtstruktur prägen. Diese Beobachtungen erklären die hohe Inhomogenität, die geringe Brechzahl und Packungsdichte der Schichten. Zusätzlich ist davon auszugehen, dass die beobachteten Defekte die optischen Verluste erhöhen, was bei vernachlässigter Streuung in einem höheren Extinktionskoeffizienten resultiert.

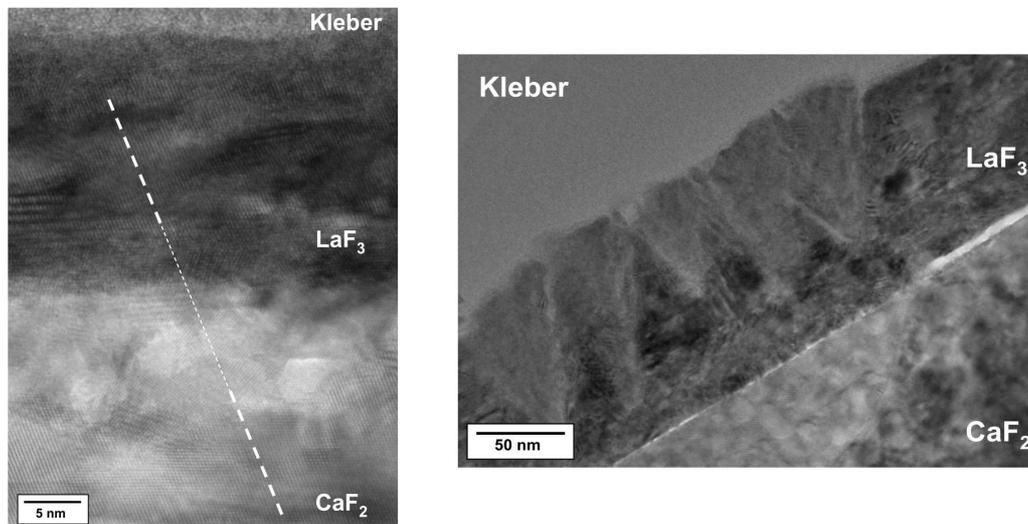


Abbildung 5.9: HRTEM-Aufnahme und bevorzugtes Wachstum einer 25 nm dicken LaF₃-Schicht auf einem CaF_{2s} (111)-Substrat (links) und TEM-Aufnahme einer 130 nm dicken Schicht ebenfalls auf einem CaF_{2s} (111)-Substrat (rechts). Beide Schichten wurden aus einem Mo-Schiffchen verdampft.

Ähnliche Beobachtungen wie in Abbildung 5.9 konnten bei den LaF₃-Schichten auf dem CaF₂-Substrat mit der schlechteren Polierqualität gemacht werden, wobei in Abbildung 5.10 (links) zur Veranschaulichung lediglich die 130 nm dicke Schicht gezeigt wird. Dabei ist zu erkennen, dass die Schicht zunächst epitaktisch aufwächst, jedoch zahlreiche Nanokristallite mit anderen Orientierungen beinhaltet. Im Vergleich zu der Superpolitur ist der substratoberflächennahe Bereich dieser Probe

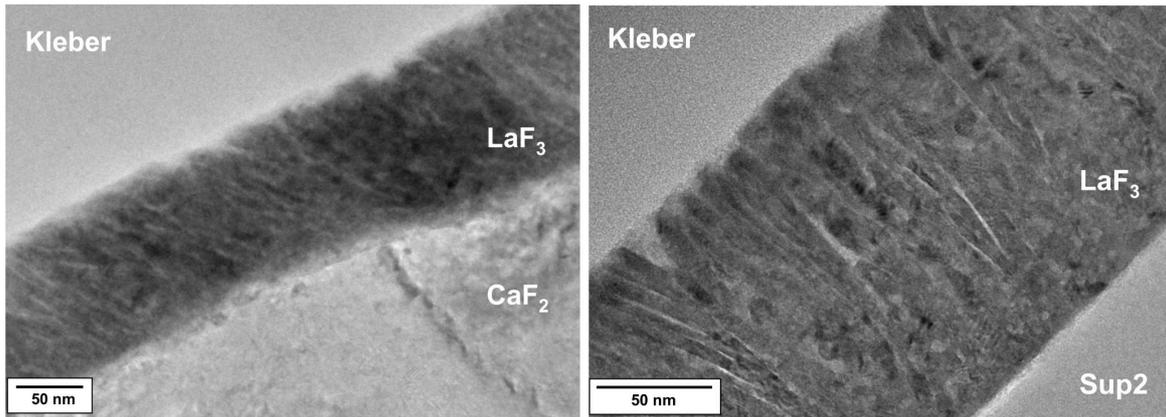


Abbildung 5.10: TEM-Aufnahme einer 130 nm dicken LaF_3 -Schicht auf einem CaF_2 (111)-Substrat (links) und auf einem Sup2-Substrat (rechts).

jedoch stark gestört. Die Zahl der Nanokristallite nimmt mit zunehmender Schichtdicke stark zu und es bilden sich Poren mit einem Durchmesser von 1 bis 2 nm aus, die bis zur Probenoberfläche durchgeprägt werden.

Im Gegensatz dazu wächst LaF_3 auf einem Sup2-Substrat polykristallin auf und bildet eine ausgeprägte kolumnare Struktur aus (siehe Abbildung 5.10 (rechts)). Es ist ebenfalls eine Anwachszone (Nukleationsbereich) von etwa 30 nm zu beobachten, die mit der vermuteten Anwachszone des LaF_3 auf Si in Abbildung 5.6 vergleichbar ist. Die Aufnahmen in Abbildung 5.10 erklären die geringe Packungsdichte und den hohen Wassergehalt der Schichten.

5.1.3 Konventionelle AlF_3 -Einzelschichten

Als eine Alternative zum niedrigbrechenden MgF_2 wurde AlF_3 untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Schichteigenschaften sowohl vom Beschichtungsverfahren als auch vom Substratmaterial nicht wesentlich beeinflusst werden. In Abbildung 5.11 sind die Spektren von AlF_3 -Einzelschichten auf Sup2 und CaF_2 dargestellt.

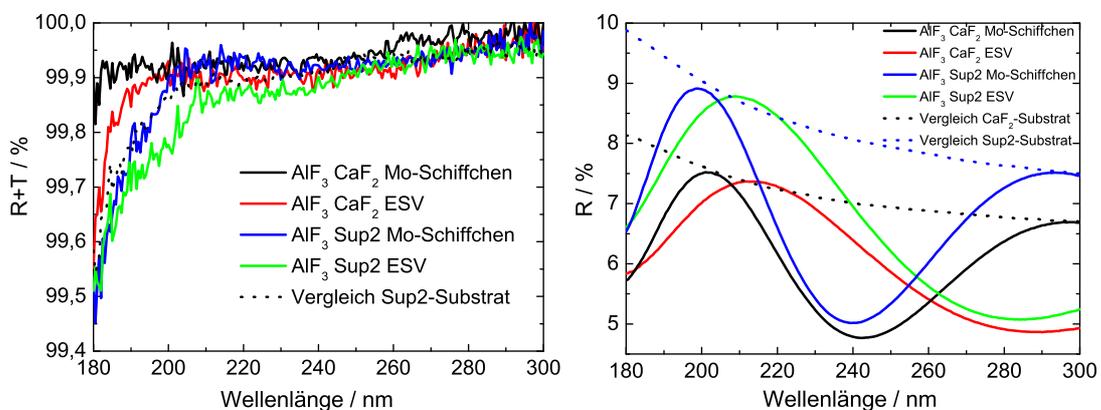


Abbildung 5.11: Spektralphotometrische Messungen $R+T$ (links) bzw. R (rechts) von AlF_3 -Einzelschichten, hergestellt durch Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung.

Bei allen Proben sind die geringen optischen Verluste erkennbar, unabhängig vom gewählten Verdampfungsverfahren (ESV oder Schiffchenverdampfung). Die Inhomogenität der Schichten ist ebenfalls sehr gering bzw. vernachlässigbar. Die unterschiedlichen Ergebnisse in Tabelle 5.8 sind dabei im Wesentlichen auf Qualitätsschwankungen der Substratmaterialien zurückführbar. Der ermittelte Extinktionskoeffizient der Schichten von jeweils $1 \cdot 10^{-4}$ liegt jedoch außerhalb der Nachweisgrenze spektralphotometrischer Methoden und müsste daher mit anderen Verfahren wie Laserkalorimetrie oder LID-Messung genauer bestimmt werden.

Verfahren und Substrate	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
AlF ₃ - Mo-Schiffchen CaF ₂	1,38	+0,7 %	$1 \cdot 10^{-4}$	222
AlF ₃ - Mo-Schiffchen Sup2	1,37	-0,5 %	$1 \cdot 10^{-4}$	220
AlF ₃ - ESV Cu-Liner CaF ₂	1,40	+1,1 %	$1 \cdot 10^{-4}$	156
AlF ₃ - ESV Cu-Liner Sup2	1,40	+0,4 %	$1 \cdot 10^{-4}$	154

Tabelle 5.8: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d).

Zu bemerken ist zudem, dass die ESV-Schichten eine höhere Brechzahl haben als die schiffchenverdampften. Dies ist jedoch nicht mit einem kompakteren Schichtaufbau zu erklären, da die Packungsdichte beider Schichten ähnlich ist. Anzunehmen ist, dass bei der Verdampfung durch den hochenergetischen Elektronenstrahl das AlF₃ teilweise dissoziiert und so Defekte in die aufwachsende Schicht eingebaut werden. Die notwendige Nachbehandlung der Schichten, die im folgenden Abschnitt diskutiert wird, führt zum Anstieg der Brechzahl und zur Senkung des Extinktionskoeffizienten.

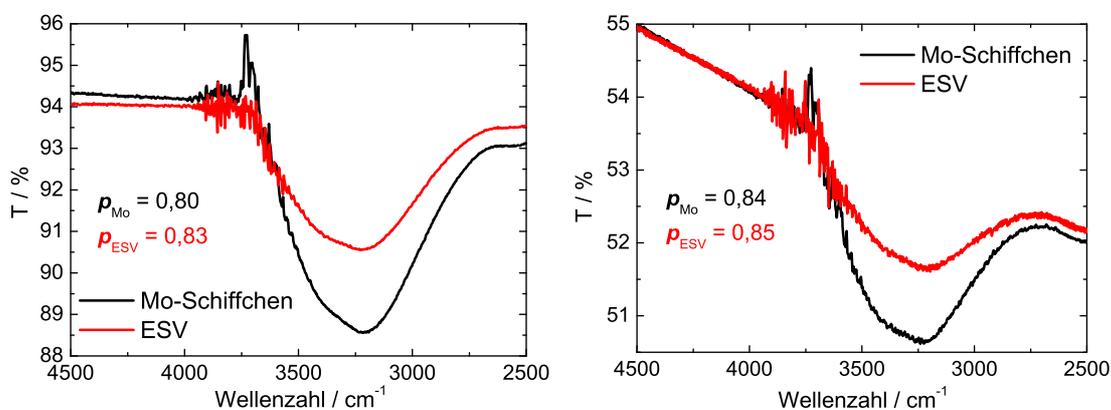


Abbildung 5.12: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande zweier AlF₃ Schichten auf CaF₂- (links) und Si-Substraten (rechts).

Aus der XRR-Charakterisierung der ESV-Schichten ist in Tabelle 5.9 zu erkennen, dass die Masendichte trotz des hohen Wassergehalts (siehe Abbildung 5.12) und der sich daraus ergebenden geringen Packungsdichte der Schichten im Bereich der Bulkichte von AlF₃ liegt. Des Weiteren spielt die geringe Oberflächenrauheit von unter 1 nm eine große Rolle in der Anwendbarkeit des Schichtmaterials in Schichtsystemen. Die jeweiligen AlF₃-Schichten dienen dabei als Glättungsschichten und verringern somit die Grenzflächenrauheiten.

Verfahren	ρ [g/cm ³]	σ [nm]	d [nm]
AlF ₃ - ESV Sup2	2,87	0,8	158
AlF ₃ - ESV CaF ₂	2,89	0,9	156

Tabelle 5.9: Auswertung der XRR-Messungen (ρ , σ und d).

5.2 UV-Nachbehandlung konventionell hergestellter Fluoridschichten

Die UV-Bestrahlung unbeschichteter Substrate in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ist ein gängiges Verfahren, um deren Oberflächen von Kohlenwasserstoffresten zu reinigen. Ebenso ist es möglich, die Probe von Kohlenwasserstoffen zu befreien, die sich während oder nach der Beschichtung in die offenporige Schichtstruktur ein- oder an die Probenoberfläche angelagert haben.

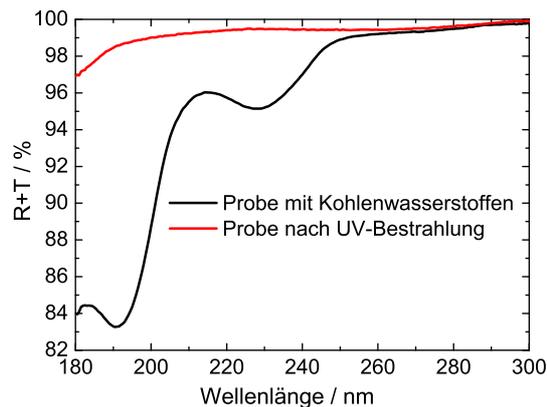


Abbildung 5.13: Beispiel einer Probe, die stark mit Kohlenwasserstoffen verunreinigt ist. Die typischen Absorptionsbanden bei 195 nm und 230 nm können durch UV-Bestrahlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre beseitigt werden.

In Abbildung 5.13 ist zur Verdeutlichung eine Probe dargestellt, die längere Zeit unter Laborbedingungen gelagert wurde und stark durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist. Es sind ausgeprägte Absorptionsbanden von Kohlenwasserstoffen bei 195 nm und 230 nm zu erkennen, die sich aber durch UV-Bestrahlung der Probe beseitigen lassen. Die zu beobachtende Restabsorption resultiert aus nicht optimalen Prozessparametern, was jedoch an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden soll. Neben der Beseitigung von Kohlenwasserstoffen wird die UV-Behandlung auch dafür verwendet, um intrinsische Schichtdefekte auszuheilen.

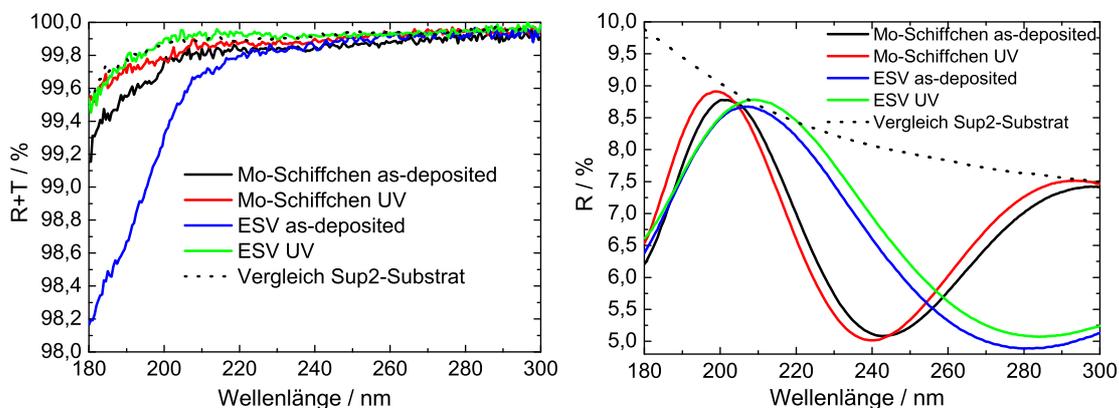


Abbildung 5.14: Spektralphotometrische Messungen von AlF_3 -Einzelschichten vor (as-deposited) und nach UV-Bestrahlung (UV).

Dies ist vor allem bei elektronenstrahlverdampftem AlF_3 notwendig, um den k -Wert der hergestellten Einzelschichten zu senken. In Abbildung 5.14 sind zur Veranschaulichung die Spektren von AlF_3 -Schichten vor und nach der UV-Bestrahlung dargestellt. Die Messung der elektronenstrahlverdampften AlF_3 -Schicht zeigt nach der Beschichtung im Vergleich zur schiffchenverdampften Schicht unterhalb von 220 nm deutliche Verluste, die durch eine 30-minütige UV-Bestrahlung komplett beseitigt werden können. Ein geringer Regenerationseffekt ist auch bei der schiffchenverdampften Schicht zu verzeichnen.

Verfahren	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
AlF_3 - Mo-Schiffchen Sup2, as-deposited	1,38	-0,9 %	$2 \cdot 10^{-4}$	222
AlF_3 - Mo-Schiffchen Sup2, UV	1,37	-0,5 %	$1 \cdot 10^{-4}$	220
AlF_3 - ESV Cu-Liner Sup2, as-deposited	1,37	-0,5 %	$8 \cdot 10^{-4}$	155
AlF_3 - ESV Cu-Liner Sup2, UV	1,40	+0,4 %	$1 \cdot 10^{-4}$	154

Tabelle 5.10: Veränderung der optischen Konstanten von AlF_3 -Einzelschichten nach Bestrahlung mit UV-Licht.

Neben der deutlichen Abnahme der optischen Verluste ist durch UV-Bestrahlung der ESV-Schicht auch eine Zunahme der Brechzahl von 1,37 auf 1,4 festzustellen, was in Tabelle 5.10 und Abbildung 5.15 dargestellt ist. Da die ESV-Schicht vor der UV-Bestrahlung die gleiche Brechzahl wie die schiffchenverdampfte Schicht besitzt, diese durch die UV-Behandlung jedoch nur bei der ESV-Schicht deutlich bei gleichzeitiger Reduktion der Verluste ansteigt, ist anzunehmen, dass ein Teil der Defekte (zum Beispiel mögliche Farbzentren) durch Sauerstoffatome ausgeglichen wird. Ein geringer Sauerstoffanteil in der Schicht wirkt sich demnach kaum auf den Extinktionskoeffizienten aus, so dass der k -Wert nach der UV-Bestrahlung für beide Schichten nahezu identisch ist.

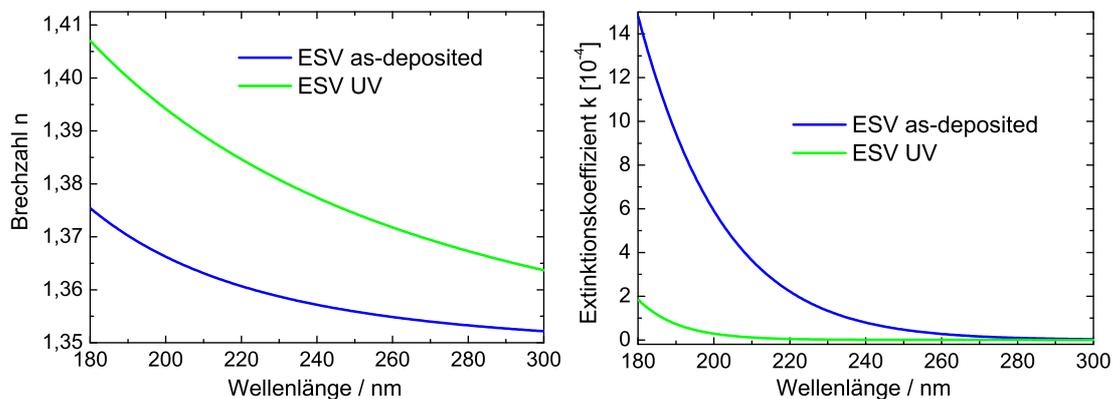


Abbildung 5.15: Effekt der UV-Behandlung der elektronenstrahlverdampften AlF_3 -Einzelschicht auf die optischen Konstanten: Zunahme der Brechzahl (links) und Abnahme des Extinktionskoeffizienten (rechts).

Weniger stark ausgeprägt ist der Ausheileneffekt bei elektronenstrahlverdampften LaF_3 -Einzelschichten. Wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist, nehmen die optischen Verluste unter 220 nm durch die UV-Bestrahlung leicht ab, Änderungen der Brechzahl sind nicht zu verzeichnen.

Die MgF_2 -Einzelschichten hingegen sind nach der Beschichtung bereits in einem Zustand, der durch UV-Bestrahlung der Proben nicht mehr verbessert werden kann. Daraus kann geschlossen werden, dass die beobachteten Verluste der LaF_3 - und AlF_3 -Schichten nicht auf extrinsische Defekte

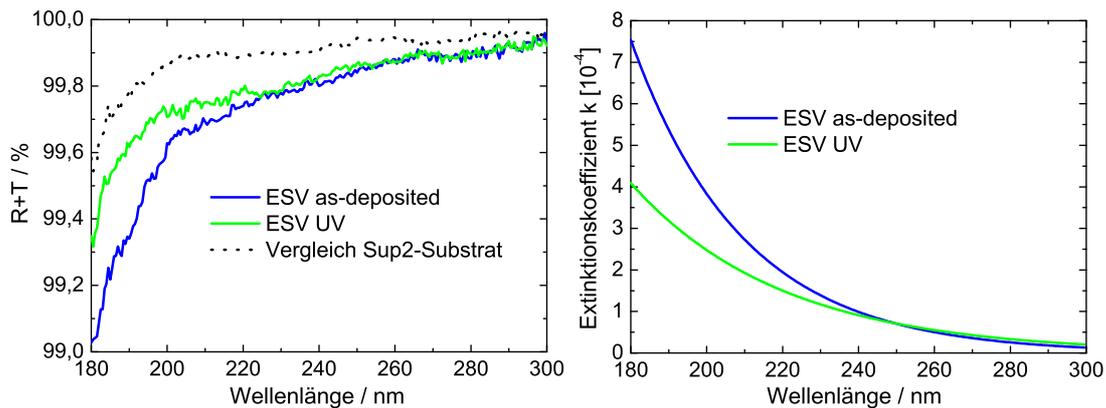


Abbildung 5.16: Effekt der UV-Behandlung der elektronenstrahlverdampften LaF_3 -Einzelschicht: Rückgang der optischen Verluste in der spektralphotometrischen Messung $R + T$ (links) und Abnahme des Extinktionskoeffizienten (rechts).

wie Kohlenwasserstoffe oder andere Kontaminationen zurückzuführen sind. Vielmehr sind intrinsische Defekte, die durch Wechselwirkungen des Verdampfungsmaterials mit dem Elektronenstrahl während der Verdampfung und der dadurch möglichen Dissoziation der Moleküle entstehen, für die höhere Schichtabsorption verantwortlich.

5.3 Konventionell hergestellte Schichtsysteme

Beschichtungen für 193-nm-Anwendungen bestehen in den seltensten Fällen aus Einzelschichten, so dass in diesem Abschnitt konventionell hergestellte Schichtsysteme wie Entspiegelungen (AR) oder Spiegel (HR) präsentiert werden. Es sollte zunächst ein 45° Umlenkspiegel für 193 nm mittels Schiffchenverdampfung hergestellt werden. Das System war dahingehend spezifiziert, eine Reflexion von über 93 % (beliebig polarisiert bei 45° Einfallswinkel) und dabei eine Resttransmission kleiner als 0,5 % zu gewährleisten. Bei der gewählten Materialkombination $\text{MgF}_2/\text{LaF}_3$ wurden 59 Schichten gedampft, um diese Spezifikation zu erreichen. Des Weiteren war es notwendig, die Substrattemperatur auf 300°C und damit die Brechzahl von LaF_3 bzw. den Brechzahlkontrast zwischen hoch- und niedrigbrechendem Schichtmaterial zu erhöhen.

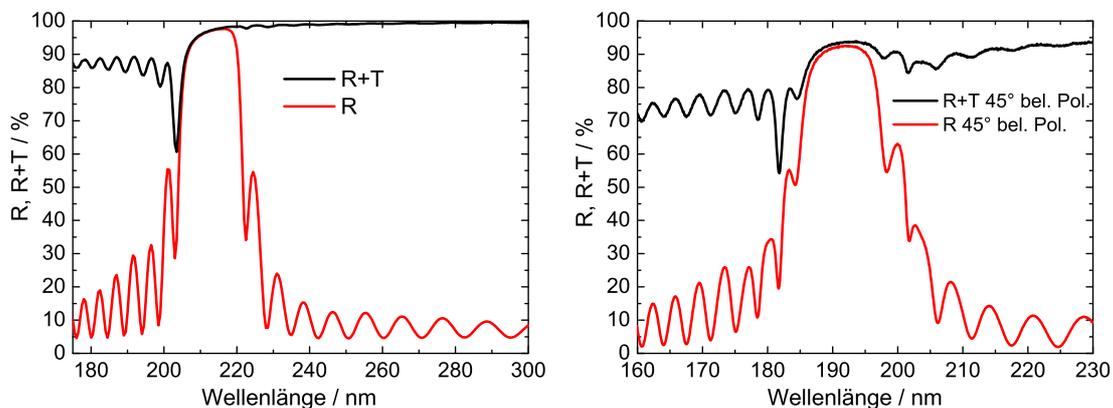


Abbildung 5.17: Spektralphotometrische Messdaten R und $R+T$ des HR-Schichtsystems bei senkrechtem Lichteinfall in einem Spektralbereich von 175 - 300 nm (links) und unter 45° im VUV-Spektralbereich (rechts).

Die in Abbildung 5.17 (links) gezeigten Messungen wurden am Spektrometer *Lambda 850* unter senkrechtem Lichteinfall durchgeführt. Das HR-System hat dabei eine Reflexion von über 97 %, die jedoch mit sinkender Wellenlänge aufgrund von Streuverlusten abnimmt. Gleiches gilt für die Messungen im VUV-Spektrometer unter 45° mit unpolarisiertem Licht in Abbildung 5.17 (rechts), wo die Reflexion bei 193 nm mit 92,5 % gemessen wurde. Die große Schichtzahl hat dabei zur Folge, dass durch die hohen Grenzflächenrauheiten die Streuverluste stark zunehmen, die bei 193 nm unter 45° mit $(2,6 \pm 0,5)$ % bestimmt wurden. Trotz der relativ hohen Substrattemperatur von 300°C hatte das Schichtsystem einen relativ hohen Wassergehalt, wie in Abbildung 5.18 zu erkennen ist. Unter Berücksichtigung aller 59 Schichten und einer Gesamtdicke des Schichtsystems von etwa $1,9\ \mu\text{m}$ ergibt sich unter Annahme einer Gleichverteilung des Wassers über das Schichtsystem eine sehr hohe Packungsdichte von 0,98.

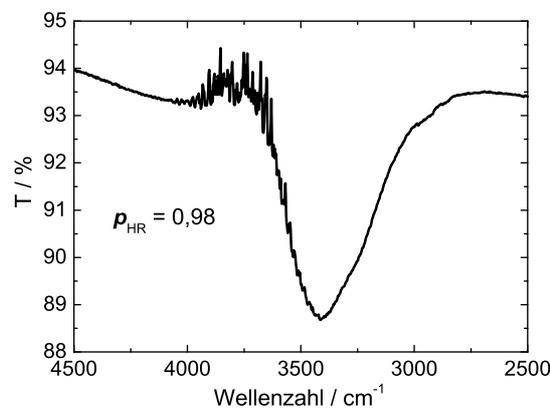


Abbildung 5.18: IR-Wasserabsorptionsbande und Packungsdichte des $\text{MgF}_2/\text{LaF}_3$ -HR-Systems.

Ein weiterer Versuch wurde mit AlF_3 als niedrigbrechender Substanz durchgeführt. Im Gegensatz zu MgF_2 hat dieses Material den Vorteil einer geringeren Oberflächenrauheit, so dass die jeweiligen Einzelschichten im System als Glättungsschichten dienen und so die Streuverluste minimieren. Das Design bestand aus 16 Perioden ($\lambda/4$ -Schichten von $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$) und diente als Reflektor für 193 nm bei senkrechtem Lichteinfall. Das Schichtsystem wurde mittels Elektronenstrahlverdampfung bei einer Substrattemperatur von 150°C hergestellt. In Abbildung 5.19 sind die Spektren der Reflexion und von $R + T$ vor und nach der UV-Bestrahlung dargestellt. Wie im letzten Abschnitt bereits diskutiert wurde, können die Verluste durch die Bestrahlung des Schichtsystems verringert und bei dieser Probe die Reflexion bei 193 nm um 2 % auf 98,0 % gesteigert werden. Die Resttransmission des Systems beträgt 1,2 %, so dass ein sehr geringer optischer Verlust von 0,8 % zu verzeichnen ist.

Da die spektralphotometrischen Messungen in Abbildung 5.19 in einem mit Stickstoff gespülten Messgerät durchgeführt wurden, kam es während der Messung zu einem leichten Shift des Spektrums, da durch die trockene Messumgebung Wasser aus der Schichtstruktur herausdiffundiert und somit sich die Brechzahlen der jeweiligen Schichten verändern. Die Verschiebung des Spektrums macht sich in der Addition der Reflexions- und Transmissionsmessung $R + T$ bemerkbar.

Die Mikrostruktur des Schichtsystems wurde mittels TEM untersucht und ist in Abbildung 5.20

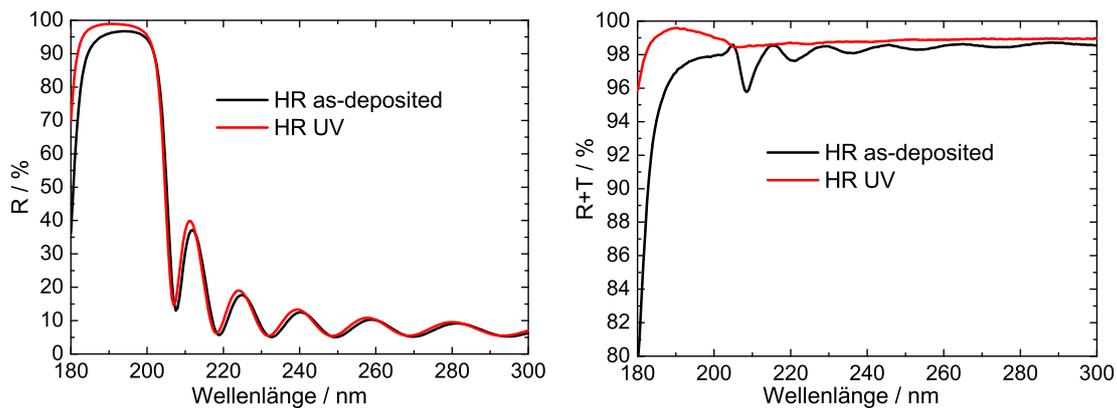


Abbildung 5.19: Spektralphotometrische Messdaten R (links) und $R + T$ (rechts) des HR-Schichtsystems bei senkrechtem Lichteinfall vor und nach UV-Bestrahlung.

dargestellt. Es sind darin die 16 Schichtpaare zu erkennen, wobei die LaF_3 -Schichten polykristallin und kolumnar und die AlF_3 -Schichten amorph sind. Die Rauheit der Grenzflächen und der Probenoberfläche wird durch das LaF_3 bestimmt. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Rauheit (Peak-Valley-Verhältnis) mit steigender Schichtzahl zunimmt, was in der rechten Darstellung gezeigt ist. Die AlF_3 -Schichten dienen jeweils auch als Glättungsschichten, können aber die Zunahme der Rauheit der obersten LaF_3 -Schicht auf bis zu 9 nm nicht verhindern. Der Messfehler wurde dabei mit 2 nm angenommen.

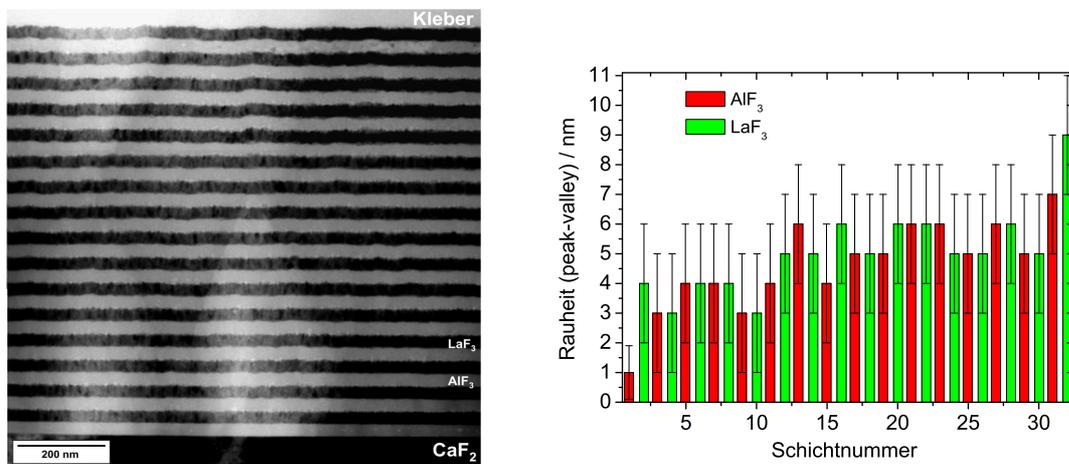


Abbildung 5.20: TEM-Aufnahme des HR-Systems auf einem CaF_2 -Substrat (links) und Zunahme der Grenzflächenrauheit mit steigender Schichtzahl (rechts).

Abbildung 5.21 zeigt die Wasserbande des Spiegels, verglichen mit der einer beidseitigen Entspiegelung bestehend aus jeweils drei Schichten, ebenfalls auf CaF_2 . Wegen der geringeren Substrattemperatur ist die Packungsdichte deutlich geringer als die des HR-Schichtsystems in Abbildung 5.18, das bei 300°C hergestellt wurde. Die geringere Intensität der Wasserbande der AR-Schicht gegenüber der HR-Schicht ist in erster Näherung auf die deutlich geringere Dicke des Schichtsystems zurückzuführen. Abgesehen von der großen Porosität und dem daraus resultierenden hohen Wassergehalt der

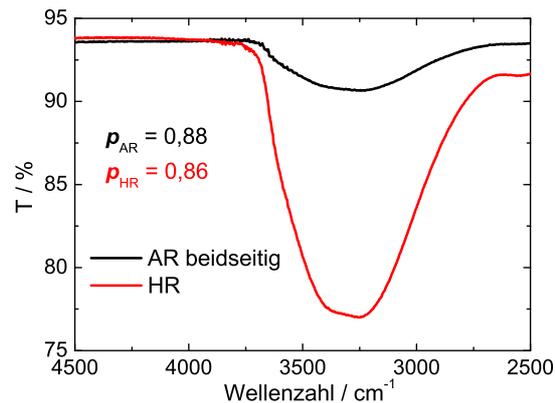


Abbildung 5.21: IR-Wasserabsorptionsbande und Packungsdichte der $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$ -Systeme.

Proben sind auch die optischen Verluste der beidseitigen Entspiegelung mit rund 0,2 % bei 193 nm sehr gering. In Abbildung 5.22 ist gezeigt, dass es auch bei dem AR-System notwendig ist, die Probe nach der Beschichtung durch UV-Bestrahlung auszuheilen.

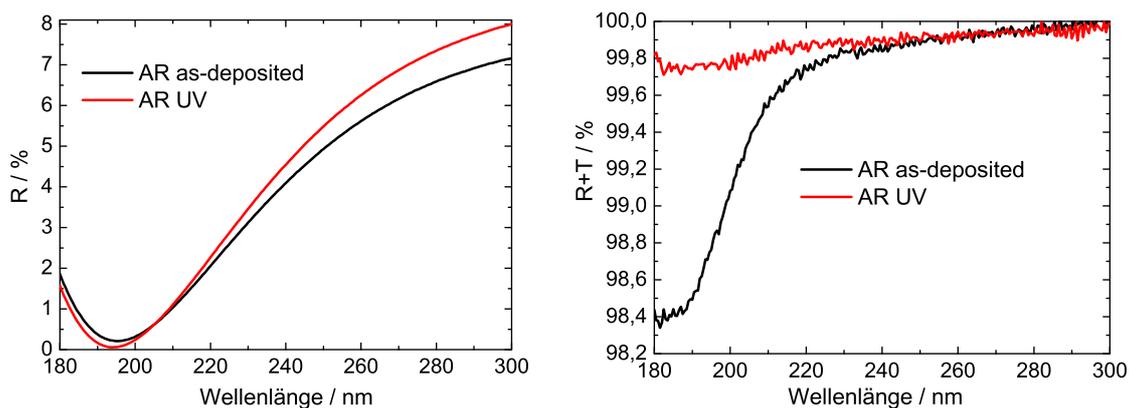


Abbildung 5.22: Spektralphotometrische Messdaten R (links) und $R + T$ (rechts) des AR-Schichtsystems auf CaF_2 bei senkrechtem Lichteinfall vor und nach der UV-Bestrahlung.

Die konventionelle Beschichtung ist geprägt vom hohen Wassergehalt der hergestellten Schichtsysteme. Durch die niedrige Substrattemperatur können die Schichten nicht dicht aufwachsen und bilden daher Poren, in die Wasser eindringen kann. Dies kann einerseits zu einer Verstimmung des Schichtsystems führen, da die optischen Dicken der jeweiligen Schichten durch das Eindringen von Wasser verändert werden. Andererseits kann es zu einer chemischen Wechselwirkung des eindringenden Wassers mit dem Schichtmaterial und zu einer Anbindung im Schichtsystem bzw. zu photoinduzierten Reaktionen und der Bildung von Oxyfluoriden oder Hydroxyfluoriden kommen. Des Weiteren können zusätzlich Fremdstoffe wie Kohlenwasserstoffe in das poröse Schichtsystem eindringen, was unter Anwendungsbedingungen zur Schädigung der Optiken führen kann.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur ist bei der Verwendung von CaF_2 als Substratmaterial nicht uneingeschränkt möglich, da CaF_2 wegen seiner hohen IR-Transparenz sehr schwer aufzuheizen ist und auch die Substratoberfläche und die Politur beeinträchtigt werden können. Des Weiteren kann

auch eine hohe Substrattemperatur das inhomogene und polykristalline Schichtwachstum von LaF_3 nicht verhindern. Das Resultat sind Schichtsysteme mit hoher Grenzflächen- und Oberflächenrauheit und damit einhergehend ausgeprägte Streuverluste.

5.4 Konventionelle Verdampfung unter Zugabe von Fluor

Bei der konventionellen Beschichtung wurde geklärt, dass die ESV im Vergleich zur Schiffchenverdampfung gleichwertige oder bessere Ergebnisse in Bezug auf die Schichteigenschaften liefert. In diesem Abschnitt soll nun untersucht werden, wie die Eigenschaften der verschiedenen Beschichtungsmaterialien bei Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung durch die Zugabe von Fluor beeinflusst werden. Diese Betrachtungen sind notwendig, um bei Verwendung des Fluors als Reaktivgas einen Einfluss durch Wechselwirkungen mit dem Verdampfungsmaterial und der Verdampfungsquelle auszuschließen.

Zunächst wurde bei der Verdampfung von LaF_3 aus einem Mo-Schiffchen die Zugabe von Fluor schrittweise bis auf 50 sccm erhöht. In Abbildung 5.23 (links) ist zu beobachten, wie dabei die optischen Verluste um 215 nm mit steigendem Fluorfluss stark zunehmen. Die Ursache dafür ist die Reaktion des Fluors mit dem heißen Schiffchenmaterial. Die dabei entstehenden verschiedenen Oxidationsstufen von Molybdänfluorid verdampfen und werden in die aufwachsende Schichtstruktur integriert.

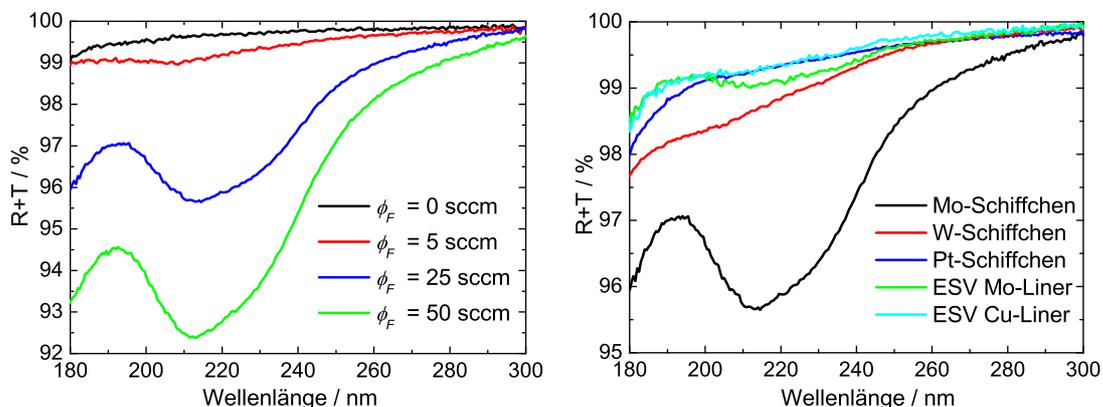


Abbildung 5.23: Spektrophotometrische Messdaten von LaF_3 -Einzelschichten aus einem Mo-Schiffchen bei verschiedenen Fluorflüssen (links). Bei 25 sccm Fluorzugabe wurden LaF_3 -Einzelschichten mittels Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung unter Verwendung verschiedener Schiffchen- und Linermaterialien hergestellt (rechts). Das Substratmaterial ist jeweils Sup2.

Andere Schiffchenmaterialien reagieren weniger stark mit dem Fluorgas während der Verdampfung, was in Abbildung 5.23 (rechts) dargestellt ist. Die Schicht aus dem Platinschiffchen weist zwar unter den schiffchenverdampften Schichten die geringsten Verluste auf, jedoch eignet sich das Metall nicht zur Verdampfung von LaF_3 , was im vorangegangenen Abschnitt bereits erläutert wurde. Zu bemerken ist zudem, dass die optischen Verluste von LaF_3 aus dem Platinschiffchen unabhängig vom Fluorfluss sind. Die geeignete Methode zur Verdampfung von LaF_3 unter der Verwendung von Fluor

als Reaktivgas ist die ESV, wobei auch hier das Linermaterial entscheidend ist. Wird ein Mo-Liner verwendet, bildet sich bei 215 nm eine ähnliche Absorptionsbande aus wie bei den Schichten aus dem Mo-Schiffchen, jedoch weniger stark ausgeprägt. Durch die Zugabe von Fluor werden die Schichteigenschaften von LaF_3 nicht verbessert, was die in Tabelle 5.11 ermittelten optischen Konstanten von LaF_3 -Schichten, die unter 5 sccm und 25 sccm Fluorzugabe hergestellt wurden, bestätigen. Die Verluste lassen sich in der Regel auch nicht durch UV-Bestrahlung ausheilen, da die Absorption vermutlich durch fest in die Schichtstruktur integrierte Verunreinigungen verursacht wird. Es kann zwar nach wie vor das heteroepitaktische Wachstum von LaF_3 auf CaF_2 (111) bei einem Fluorfluss von 5 sccm beobachtet werden, jedoch weisen die Schichten einen leicht erhöhten Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu den Schichten auf, die konventionell ohne Fluorzugabe hergestellt wurden. Wird der Fluorfluss weiter erhöht, sinkt die Brechzahl bei steigendem Extinktionskoeffizienten.

Verfahren und Substrate	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
LaF_3 - W-Schiffchen CaF_2 , $\phi_F = 5$ sccm	1,69	-2,7 %	$1,2 \cdot 10^{-3}$	120
LaF_3 - W-Schiffchen CaF_2 , $\phi_F = 25$ sccm	1,58	-10,9 %	$1,9 \cdot 10^{-3}$	156
LaF_3 - ESV CaF_2 , $\phi_F = 5$ sccm	1,72	0	$2 \cdot 10^{-4}$	116
LaF_3 - ESV Sup2, $\phi_F = 5$ sccm	1,63	-9,3 %	$6 \cdot 10^{-4}$	140
LaF_3 - ESV Sup2, $\phi_F = 25$ sccm	1,58	-8,5 %	$9 \cdot 10^{-4}$	157

Tabelle 5.11: Optische Konstanten von LaF_3 -Einzelschichten, hergestellt mit 5 sccm bzw. 25 sccm Reaktivgaszugabe. Die Proben wurden jeweils 30 Minuten mit UV-Licht bestrahlt.

Im Gegensatz dazu senkt bei MgF_2 eine geringe Zugabe von Fluor während der Beschichtung des Materials zunächst die Schichtabsorption. Bei höheren Reaktivgasflüssen ist jedoch das Verhalten ähnlich dem von LaF_3 . Die schiffchenverdampfte Schicht weist erhöhte optische Verluste auf, wohingegen die ESV-Schicht kaum Veränderungen zu verzeichnen hat, was die spektralphotometrischen Messungen in Abbildung 5.24 verdeutlichen.

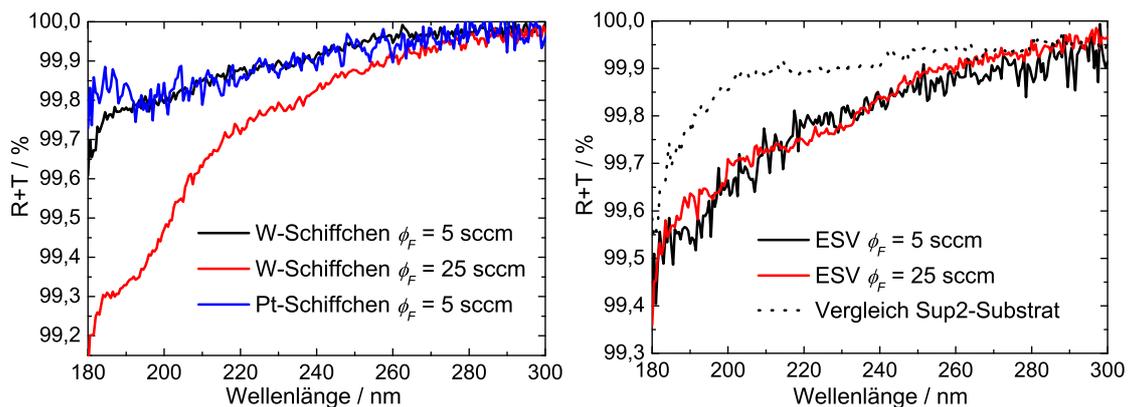


Abbildung 5.24: Spektralphotometrische Messdaten von MgF_2 -Einzelschichten auf CaF_2 (links) und Sup2 (rechts). Die Beschichtung erfolgte unter Zugabe von Fluor.

Der Extinktionskoeffizient kann vor allem bei den Schichten auf CaF_2 -Substraten etwas gesenkt werden, was in Tabelle 5.12 zusammengefasst ist. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass mit höherem Fluorfluss die Brechzahl der Schichten sinkt.

Bei der Verwendung von Fluor als Reaktivgas, das während der konventionellen Verdampfung zu

Verfahren und Substrate	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
MgF ₂ - W-Schiffchen CaF ₂ , $\phi_F = 5$ sccm	1,42	-2,1 %	$1,5 \cdot 10^{-4}$	176
MgF ₂ - W-Schiffchen CaF ₂ , $\phi_F = 25$ sccm	1,39	-2,5 %	$5 \cdot 10^{-4}$	189
MgF ₂ - Pt-Schiffchen CaF ₂ , $\phi_F = 5$ sccm	1,41	-1,9 %	$1,5 \cdot 10^{-4}$	175
MgF ₂ - ESV Sup2, $\phi_F = 5$ sccm	1,41	-2,6 %	$2 \cdot 10^{-4}$	169
MgF ₂ - ESV Sup2, $\phi_F = 25$ sccm	1,39	-2,9 %	$1,5 \cdot 10^{-4}$	188

Tabelle 5.12: Optische Konstanten von MgF₂-Einzelschichten, hergestellt mit 5 sccm bzw. 25 sccm Reaktivgaszugabe.

dem Prozess dazugegeben wird, konnte festgestellt werden, dass ein geringer Fluorfluss die Schichteigenschaften nicht wesentlich negativ beeinflusst. Jedoch ist es erforderlich, Materialien mit hoher Verdampfungstemperatur mittels ESV zu beschichten, da anderenfalls das Fluor mit dem heißen Schiffchenmaterial wechselwirkt und die dabei entstehenden Verbindungen als Kontamination in die aufwachsende Schichtstruktur eingebaut werden.

Bei höheren Fluorflüssen wird die Schichtstruktur zunehmend locker, was sich in einer geringeren Brechzahl bei MgF₂ und LaF₃ widerspiegelt. Auf den Extinktionskoeffizienten von MgF₂ hat dies keinen messbaren Einfluss, jedoch steigt dieser bei LaF₃ leicht an. Bei den folgenden plasmagestützten Beschichtungen unter Fluorzugabe als Reaktivgas ist darauf zu achten, dass der Fluorfluss möglichst gering gehalten wird. Als Verdampfungsmethode wird im weiteren Verlauf ausschließlich die ESV für alle Beschichtungsmaterialien mit Kupfer als Linermaterial verwendet.

6 Plasmagestützte Herstellung von Metallfluoriden

Nach dem Einsatz von Fluor als Reaktivgas während der konventionellen Verdampfung des Beschichtungsmaterials konnte die ESV als die am besten geeignete Methode qualifiziert werden. In diesem Kapitel soll untersucht werden, inwieweit sich die Schichteigenschaften durch die Plasmastützung der Beschichtung mit Argon als Prozessgas verbessern lassen und welche Rolle dabei das Reaktivgas Fluor spielt.

6.1 Plasmagestützte Beschichtung mit Argon als Prozessgas

6.1.1 Charakterisierung der Plasmaquelle

Die wesentlichen Parameter für die Stützwirkung der Plasmaquelle sind der Fluss des Prozessgases ϕ_{Ar} , die eingekoppelte Leistung und die Stellung des Energiekondensators C_3 . Der stabile Betrieb der Plasmaquelle ist bereits mit einem Argonfluss von 10 sccm möglich. Unabhängig von den gewählten Quellenparametern kann Fluor als Reaktivgas in die Anlage eingelassen werden, so dass im Beschichtungsprozess nur so viel Fluor dazugegeben werden soll, wie für die jeweiligen verdampften Schichtmaterialien benötigt wird.

Um mögliche Kontaminationen des Plasmas durch Fremdstoffe zu analysieren, wurde das emittierte Licht registriert und die dabei beobachteten Emissionslinien ausgewertet. Es kann festgestellt werden, dass nur geringfügige Verunreinigungen durch angeregte Magnesium- und Wasserstoffatome vorhanden sind, deren Ursprung die Aluminiumgitterelektrode, die zu 3 % aus Magnesium besteht, bzw. das Wasser im Restgas sind. Die Plasmaquelle wurde dabei mit 10 sccm Argon und einem Reaktivgasfluss von 1 sccm Fluor bei einem C_3 -Wert von 120° betrieben.

Die Emissionen von Aluminiumatomen im UV-Spektralbereich konnten ebenfalls mit einer anderen Messgerätekonfiguration registriert werden, sind aber nicht in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Prozesse, die für die Freisetzung der gemessenen Verunreinigungen verantwortlich sind, können jedoch kaum beeinflusst werden, da die Gitterelektrode stets Sputterprozessen ausgesetzt ist und auch das Wasser im Restgas, das in der Ionenquelle dissoziiert und sich in einer schwachen Wasserstofflinie bemerkbar macht, kaum verringert werden kann. Fluor- und Sauerstofflinien konnten allerdings nicht identifiziert werden, obwohl 1 sccm Reaktivgas in den Rezipienten neben der Aluminiumgitterelektrode eingelassen worden ist.

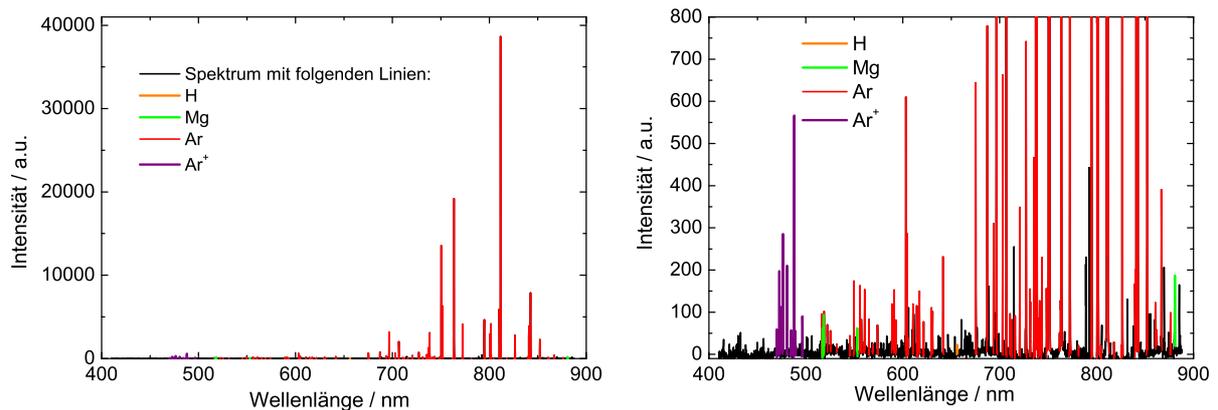


Abbildung 6.1: Optische Emissionsspektroskopie der mit Argon betriebenen Plasmaquelle (links) mit vergrößerter Darstellung der Linien von identifizierten Kontaminationen im Plasma (rechts).

Die Ionenhäufigkeit, abhängig von der Ionenenergie, ist in Abbildung 6.2 (links) dargestellt. Für die mittlere Ionenenergie wurde als Näherung der Wert des zweiten Peaks verwendet. Es ist dabei gut zu erkennen, dass die mittlere Ionenenergie deutlich mit steigendem C_3 -Wert wächst, ebenso nimmt dabei der Ionenstrom zu, was in Abbildung 6.2 (rechts) gezeigt ist.

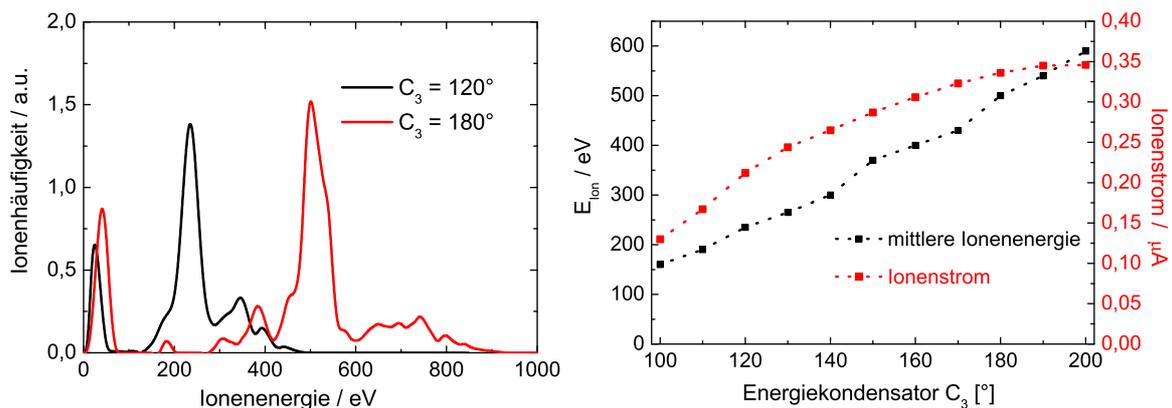


Abbildung 6.2: Darstellung der Ionenhäufigkeit über der Ionenenergie (links) und Verschiebung der mittleren Ionenenergie und des Ionenstroms für verschiedene C_3 -Werte.

Interessant ist nicht nur die Abhängigkeit der Plasmaparameter von der Stellung des Energiekondensators, sondern auch die Veränderung der mittleren Ionenenergie und des Ionenstroms bei unterschiedlichen Prozessgas- und Reaktivgasflüssen (siehe Abbildung 6.3). Nicht nur der Ionenstrom, sondern auch die mittlere Ionenenergie nimmt mit steigendem Argonfluss stark ab. Dies kann auch bei steigendem Reaktivgasfluss beobachtet werden. Da das Fluor jedoch nicht in die Plasmaquelle eingelassen wird, ist der Effekt weniger stark ausgeprägt. Um die Plasmaquelle effizient zu betreiben, ist demzufolge ein möglichst geringer Argonfluss notwendig. Für die folgenden Versuche wurde daher mit einem Prozessgasfluss von 10 sccm gearbeitet.

Während der Charakterisierung der Plasmaquelle mit Hilfe eines Gegenfeldanalysators wurden zur Kontrolle bei $C_3 = 120^\circ$, einem Argonfluss von 10 sccm und einem Reaktivgasfluss von 1 sccm jeweils der Ionenstrom gemessen und die mittlere Ionenenergie bestimmt. Dabei ist zu erkennen, dass die

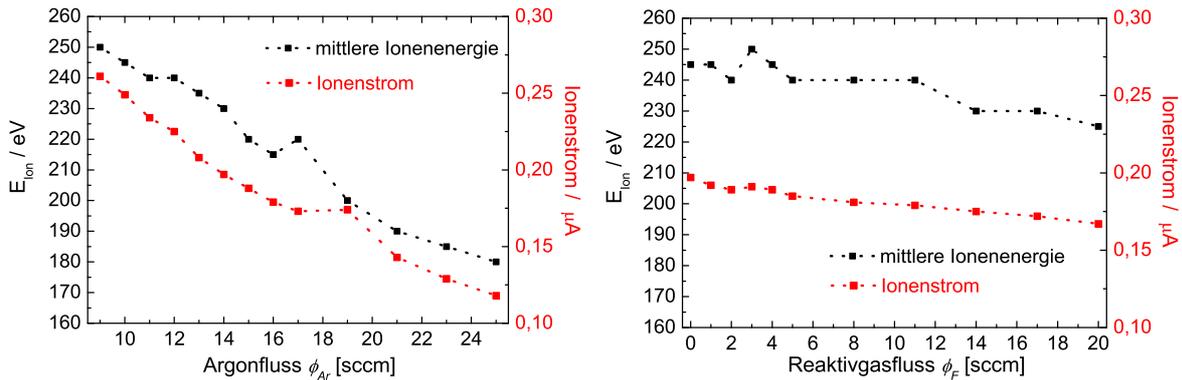


Abbildung 6.3: Veränderung der mittleren Ionenenergie und des Ionenstroms infolge der Variation des Prozess- (links) und des Reaktivgasflusses (rechts).

mittlere Ionenenergie im Rahmen der Messgenauigkeit weitestgehend konstant bleibt, jedoch der Ionenstrom mit der Zeit abnimmt. Ähnliche Beobachtungen können bei der Variation der eingekoppelten Leistung gemacht werden: Wird die Leistungseinkopplung von 1000 W auf 800 W gesenkt, kann nahezu der gleiche Rückgang des Ionenstroms wie in Abbildung 6.4 beobachtet werden, wohingegen sich die mittlere Ionenenergie im Rahmen der Messgenauigkeit kaum verändert.

Als Ursache für den Rückgang des Ionenstroms wird eine zunehmende Beschichtung des Quarzzylinders durch Material der Gitterelektrode vermutet, wodurch ein Teil der eingekoppelten Leistung absorbiert und damit eine zeitliche Drift der Plasmaparameter hervorgerufen wird.

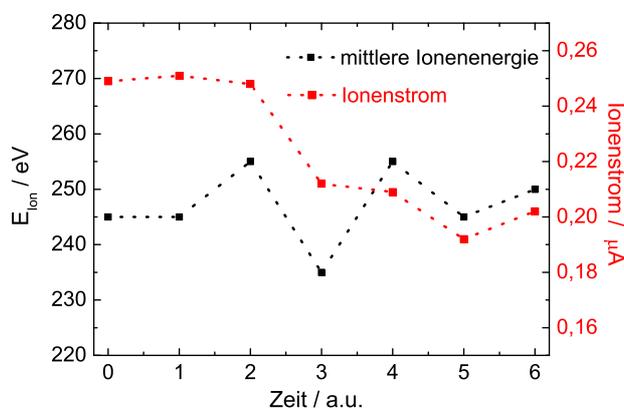


Abbildung 6.4: Zeitliche Veränderung der Lage der mittleren Ionenenergie und des Ionenstroms. Der Messzeitraum beträgt etwa zwei Stunden.

Da der Rückgang erst nach der dritten Kontrollmessung - also nach einer Brenndauer der Plasmaquelle von etwa 45 Minuten - beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass für die plasmagestützten Einzelschichten die Plasmaparameter keiner Drift ausgesetzt sind.

6.1.2 Ergebnisse mit Argonplasma gestützter LaF₃-Einzelschichten

UV-Nachbehandlung von LaF₃

In Abbildung 6.5 (links) sind verschiedene Proben dargestellt, die bei gleichen Quellenparametern und unterschiedlichen Fluorflüssen hergestellt wurden. Es ist deutlich zu erkennen, wie die optischen Verluste im gesamten Spektralbereich zwischen 180 nm und 300 nm mit steigendem Fluoreinlass

abnehmen. Dies ist jedoch kein Indiz dafür, wie effektiv die Proben durch UV-Bestrahlung ausgeheilt werden können. Nach dreistündiger Regeneration ist die Restabsorption der Probe mit 1 sccm Fluoreinlass am geringsten. Bei der Probe ohne Reaktivgaszufuhr ist hingegen eine längere Regenerationszeit notwendig, um die optischen Verluste weiter zu reduzieren.

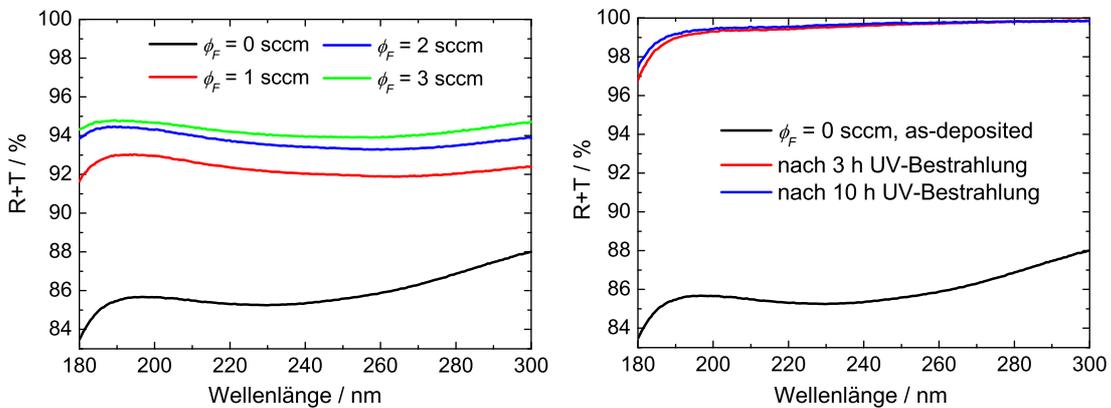


Abbildung 6.5: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ von plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten (links), deren Verluste durch UV-Bestrahlung verringert werden können (rechts).

Daraus kann geschlussfolgert werden, dass durch die Plasmastützung der aufwachsenden Schicht Defekte in der Schichtstruktur erzeugt werden, die für die starken Verluste im UV-Spektralbereich verantwortlich sind und deren Zahl durch Zugabe von Fluor verringert werden kann. Nach der Beschichtung kann die Defektzahl durch Bestrahlung der Proben mit UV-Licht unter der Voraussetzung, dass genügend Fluor in der Schichtstruktur für den Regenerationsprozess vorhanden ist, weiter gesenkt werden.

Stützung von LaF_3

In Abbildung 6.6 und Tabelle 6.1 ist zu erkennen, wie zunächst die Brechzahl bei konstantem C_3 -Wert von 160° und sinkender Reaktivgaszufuhr zunimmt und die Schichtinhomogenität dabei deutlich zurückgeht. Zwar hat dabei die LaF_3 -Einzelschicht bei 5 sccm Fluorfluss den geringsten

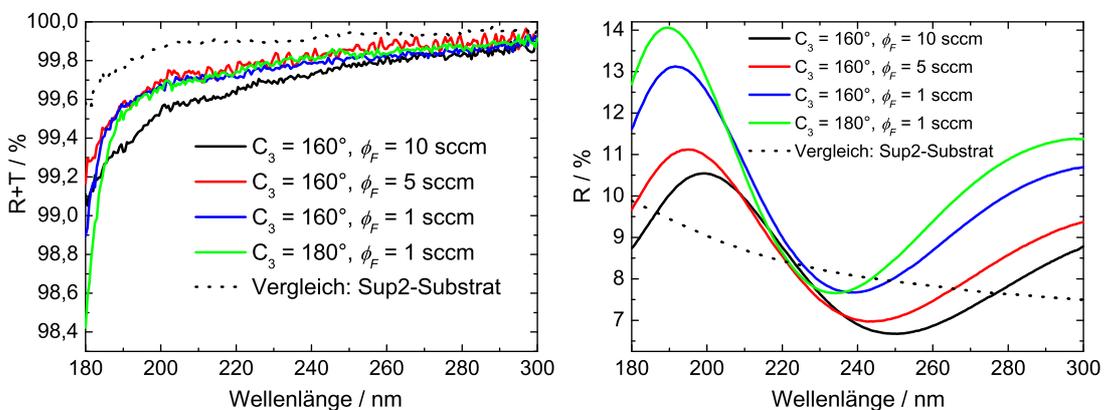


Abbildung 6.6: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Argon als Prozessgas und Fluor als Reaktivgas bei unterschiedlichen C_3 -Werten und Fluorflüssen.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
LaF ₃ - $\phi_F = 10$ sccm, $C_3 = 160^\circ$	1,63	-8,0 %	$4 \cdot 10^{-4}$	156
LaF ₃ - $\phi_F = 5$ sccm, $C_3 = 160^\circ$	1,64	-6,5 %	$2 \cdot 10^{-4}$	151
LaF ₃ - $\phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 160^\circ$	1,71	-2,6 %	$4 \cdot 10^{-4}$	143
LaF ₃ - $\phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	1,73	-3,2 %	$4 \cdot 10^{-4}$	138

Tabelle 6.1: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

Extinktionskoeffizienten, jedoch weist diese Probe aufgrund ihrer geringen Brechzahl und der hohen Schichtinhomogenität noch keine zufriedenstellende Verdichtung auf.

Erst mit einem Fluorfluss von 1 sccm kann eine wesentlich höhere Brechzahl bei $C_3 = 160^\circ$ erreicht werden. Dies korreliert aber nicht in gleichem Maße mit dem Wassergehalt bzw. der Packungsdichte der Proben, was in Abbildung 6.7 zu beobachten ist. Zwar geht der Wassergehalt leicht mit der Senkung des Fluorflusses zurück, jedoch ist erst bei einem höheren Energiekondensatorwert von $C_3 = 180^\circ$ die Packungsdichte der Schicht so hoch, dass sie im Rahmen der Messgenauigkeit als dicht angesehen werden kann.

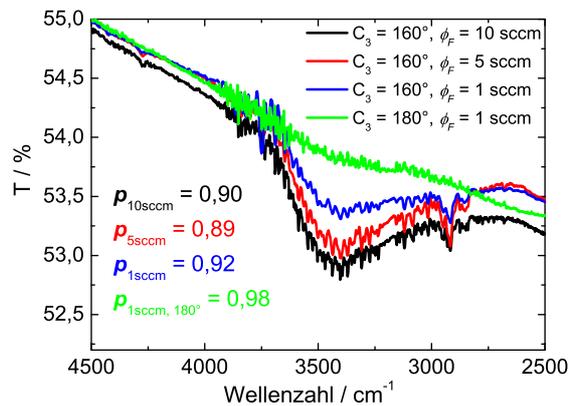


Abbildung 6.7: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte plasmagestützter LaF₃-Schichten auf Si-Substraten.

In einer weiteren Versuchsserie wurde der optimale Reaktivgasfluss ermittelt, indem der Fluorfluss bei einem C_3 -Wert von 180° zwischen 0 und 3 sccm in kleinen Abstufungen variiert wurde. In Abbildung 6.8 ist zu erkennen, dass die Probe mit 1 sccm Fluorzugabe die geringsten optischen Verluste bei 193 nm aufzuweisen hat. Unterhalb von 190 nm ist der Anstieg der Absorption größer als bei den Proben, die mit einem höheren Fluorfluss hergestellt worden sind. Noch deutlicher fällt dieser Effekt bei der Probe aus, die ohne zusätzliches Reaktivgas beschichtet wurde. Trotzdem sind die optischen Verluste dieser Probe mit 0,7 % bei 193 nm als gering anzusehen.

Es kann beobachtet werden, dass bei den Proben die Brechzahl der LaF₃-Einzelschichten mit steigendem Fluorfluss sinkt und der Extinktionskoeffizient bei $\phi_F = 1$ sccm am geringsten ist. Die Restabsorption der Proben ist offensichtlich nicht primär von den optischen Verlusten nach der Beschichtung abhängig, was im oberen Abschnitt gezeigt worden ist. Vielmehr spielen Faktoren wie Fluordefizit (bei 0 sccm Fluorfluss) oder in die Schichtstruktur eingebaute Verunreinigungen (bei > 1 sccm Fluorfluss) eine entscheidende Rolle.

Die hohe Ionenenergie, die zur Verdichtung der aufwachsenden Schicht notwendig ist, begünstigt das Abspalten des Gittermaterials. Bei höherem Fluorfluss als 1 sccm wird dieser Effekt zusätzlich

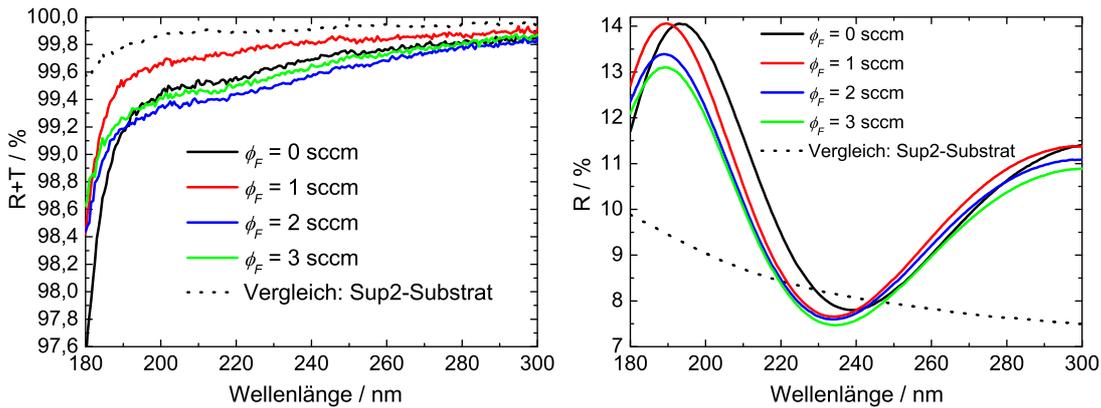


Abbildung 6.8: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Argon als Prozessgas und Fluor als Reaktivgas bei $C_3 = 180^\circ$ und verschiedenen Fluorflüssen.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{LaF}_3 - \phi_F = 0$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	1,74	-1,5 %	$1 \cdot 10^{-3}$	141
$\text{LaF}_3 - \phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	1,73	-3,2 %	$4 \cdot 10^{-4}$	138
$\text{LaF}_3 - \phi_F = 2$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	1,71	-3,4 %	$8 \cdot 10^{-4}$	139
$\text{LaF}_3 - \phi_F = 3$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	1,70	-4,1 %	$7 \cdot 10^{-4}$	140

Tabelle 6.2: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

reaktiv beschleunigt, es werden größere Mengen an Verunreinigungen freigesetzt und in die Schicht integriert. Eine Möglichkeit wäre die Bildung von Aluminiumfluorid aus dem abgesputterten Gittermaterial und dem Reaktivgas, das sich mit höherem Fluorfluss zunehmend in das Schichtsystem einlagert, dadurch eine Mischschicht bildet und entsprechend die Brechzahl senkt, ohne die Packungsdichte wesentlich zu verringern (siehe Abbildung 6.9). Da vermutlich das sich bildende Aluminiumfluorid nicht stöchiometrisch im Schichtsystem vorliegt, kann eine größere Menge des Materials höhere Absorption hervorrufen, was in einem höheren Extinktionskoeffizienten resultiert (siehe Tabelle 6.2).

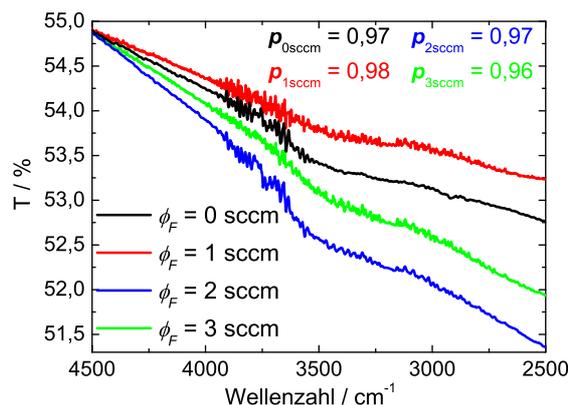


Abbildung 6.9: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte plasmagestützter LaF_3 -Schichten auf Si-Substraten.

Ob ein Reaktivgasfluss von 1 sccm Fluor der optimale Wert für die plasmagestützte Beschichtung von LaF_3 ist, konnte nicht detaillierter untersucht werden. Zum einen konnten derart geringe Flüsse mit der vorhandenen Technik nicht genau dosiert werden, zum anderen ist der für den Prozess entscheidende Parameter - der Partialdruck des Fluors - nicht messbar und hängt wesentlich vom

Saugvolumen des Pumpsystems und vom Anlagenzustand (z.B. auch Leckrate und Klimabedingungen) ab.

Zum Abschluss der Untersuchungen der plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten wurde als Substratmaterial CaF_2 mit (111) - Orientierung verwendet. Bei den konventionellen Beschichtungen wurde bekanntlich ein heteroepitaktisches Schichtwachstum von LaF_3 beobachtet. Nun ist herauszufinden, wie dieses Wachstum durch die Plasmastützung beeinflusst oder gestört wird und wie sich dies auf die optischen Konstanten des Schichtmaterials auswirkt. Die Beschichtung wurde bei den optimierten Parametern ($\phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 180^\circ$) durchgeführt.

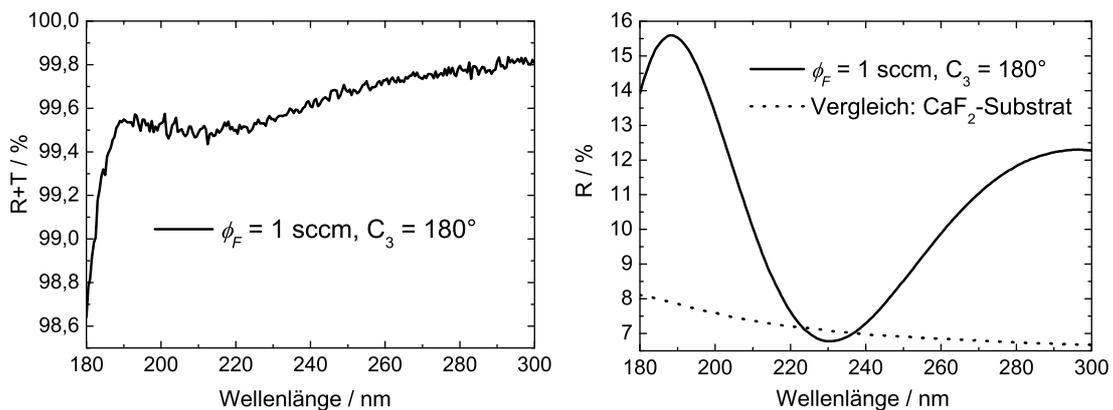


Abbildung 6.10: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten auf CaF_2 .

In Abbildung 6.10 und anhand der optischen Konstanten in Tabelle 6.3 ist zu erkennen, dass durch die Plasmastützung des auf dem (111) - orientierten CaF_2 aufwachsenden LaF_3 zum einen eine höhere Brechzahl von 1,76 bei 193 nm erzielt werden kann und zum anderen sich der Extinktionskoeffizient im Vergleich zu der Schicht auf Sup2 verdoppelt.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{LaF}_3 - \phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	1,76	-1,3 %	$8 \cdot 10^{-4}$	135

Tabelle 6.3: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf CaF_2 .

Bei dieser Probe dauert die Regeneration deutlich länger als bei der Schicht auf Sup2. Nach drei Stunden UV-Bestrahlung liegen die optischen Verluste noch bei 3 %, erst nach einem Tag tritt eine nahezu vollständige Regeneration ein.

Im Vergleich zur konventionell hergestellten weist die plasmagestützte Schicht eine höhere Inhomogenität und eine niedrigere Packungsdichte auf (siehe Abbildung 6.11). Bestätigt wird dies durch die XRR-Charakterisierung der Probe und der im Vergleich zum Bulkwert leicht geringeren Schichtdichte, was Tabelle 6.4 zu entnehmen ist. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die Oberflächenrauheit durch die Plasmastützung der Schicht auf CaF_2 leicht gestiegen ist. Diese Beobachtung wird auch anhand von AFM-Messungen im Anhang C verifiziert. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Aufraueffekt durch den Einfluss des Plasmas während der Beschichtung entsteht. Durch Wechselwirkungen des Plasmas mit der epitaktisch aufwachsenden Schicht werden Defekte erzeugt,

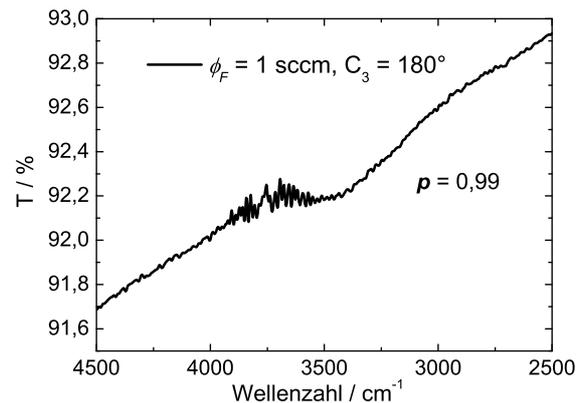


Abbildung 6.11: IR-Wasserabsorptionsbande und Packungsdichte der plasmagestützten LaF₃-Schichten auf CaF₂.

die in einem Anstieg der Brechzahl, des Extinktionskoeffizienten und auch der Oberflächenrauheit resultieren.

Neben der längeren Regenerationszeit und der größeren Restabsorption der Schicht auf dem CaF₂ (111) im Vergleich zu der auf Sup2 ist das epitaktische Wachstum von LaF₃ bei Beschichtungen auf gekrümmten Substratoberflächen unerwünscht, da sich die Kristallorientierung des CaF₂ zwangsläufig ändert. Die Schichteigenschaften des LaF₃ würden sich lateral je nach Oberflächenposition verändern und dadurch die optische Funktion stark beeinträchtigen. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, das heteroepitaktische Wachstum auf diesen Substraten zu unterbinden, was beispielsweise durch eine Zwischenschicht aus einem anderen Metallfluorid (z.B. AlF₃) erreicht werden kann.

Parameter und Substrate	ρ [g/cm ³]	σ [nm]	d [nm]
LaF ₃ - $\phi_F = 0$ sccm, Sup2	5,6	2,0	140
LaF ₃ - $\phi_F = 1$ sccm, Sup2	5,6	2,3	138
LaF ₃ - $\phi_F = 2$ sccm, Sup2	5,5	2,2	140
LaF ₃ - $\phi_F = 3$ sccm, Sup2	5,4	2,4	139
LaF ₃ - $\phi_F = 1$ sccm, CaF ₂	5,85	1,2	135

Tabelle 6.4: Auswertung der XRR-Messungen (ρ , σ und d).

Außer bei der LaF₃-Schicht auf CaF₂ wurden ebenfalls XRR-Charakterisierungen auf Sup2 vorgenommen und die Ergebnisse in Tabelle 6.4 zusammengefasst, wobei für alle Proben der Wert des Energiekondensators mit 180° konstant gehalten wurde. Wie bereits oben vermutet, kann auch hier ein Rückgang der ermittelten Massendichte mit steigendem Fluorfluss festgestellt werden. Damit wird die Annahme bestärkt, dass bei einem höheren Fluoreinlass größere Mengen an Aluminiumfluorid in die Schicht eingebaut werden. Daraus resultieren schließlich die geringere Brechzahl und Dichte bei nahezu gleichbleibender Packungsdichte der Schichten.

Im Vergleich zu den Schichteigenschaften der konventionell hergestellten Proben zeigen die ermittelten Werte für die Massendichte und die Oberflächenrauheit der Schicht eine deutliche Verbesserung infolge der Plasmastützung des Schichtwachstums. Neben einer Steigerung der Dichte ist vor allem die Rauheit der Schichtoberfläche zurückgegangen, was von hoher Bedeutung für den Einsatz des LaF₃ in Schichtsystemen und das Auftreten möglicher Streuverluste auf Grund von Grenzflächenrauheiten ist.

Die Auswirkung der Plasmastützung auf die Mikrostruktur der Schichten wurde durch TEM-Messungen von LaF_3 auf verschiedenen Substraten charakterisiert. Zum einen sollte untersucht werden, wie das epitaktische Wachstum des Schichtmaterials auf CaF_2 (111)-Substraten durch das Plasma beeinflusst wird, zum anderen sollte herausgefunden werden, ob auf Sup2 weiterhin eine offenporige, kolumnare und polykristalline Schichtstruktur entsteht.

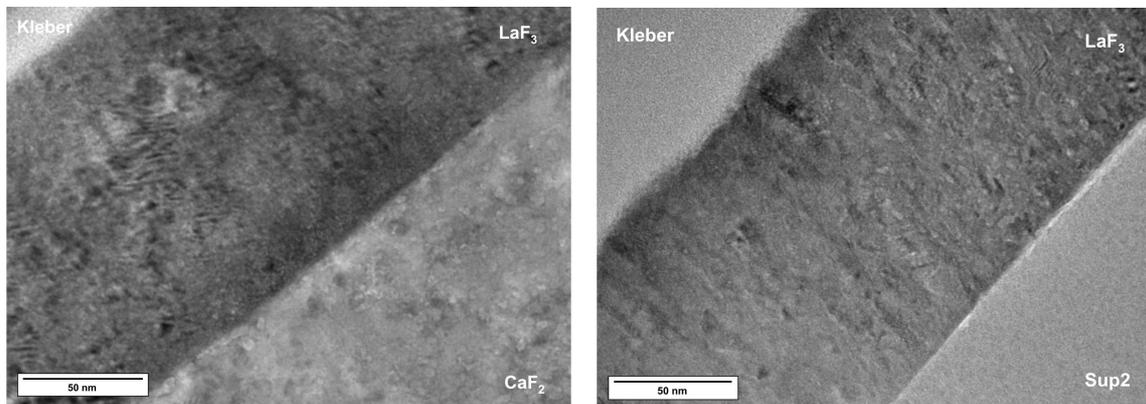


Abbildung 6.12: TEM-Aufnahmen plasmagestützter LaF_3 -Einzelschichten auf CaF_2 (111) (links) und Sup2 (rechts).

Abgesehen von zahlreichen Präparationsartefakten (siehe Abbildung 6.12 (links)), die in einer stark gestörten Substratoberfläche, Poren in der Schicht mit einem Durchmesser in der Größenordnung der Schichtdicke und einer texturierten LaF_3 -Schicht resultiert, kann festgestellt werden, dass zwar heteroepitaktisches Schichtwachstum vorliegt, jedoch nanokristalline und amorphe Bereiche überwiegen. Im Vergleich zur konventionellen Beschichtung sind jedoch keine Defekte mehr erkennbar, deren Entstehung offensichtlich durch die Plasmastützung unterdrückt wird. Eine genauere Untersuchung der Probe war wegen der ausgeprägten Artefaktbildung nicht möglich.

Eine detailliertere Aufnahme der Mikrostruktur der plasmagestützten Schicht auf Sup2 zeigt Abbildung 6.12 (rechts). Bei der konventionell hergestellten Einzelschicht konnte noch ein ausgeprägtes kolumnares Schichtwachstum mit offenen Poren und hoher Oberflächenrauheit beobachtet werden. Die gemessene Oberflächenrauheit (peak-valley-Verhältnis) beträgt nun nur noch (5 ± 2) nm und ist somit etwa um einen Faktor 3 geringer als bei der ungestützten LaF_3 -Schicht. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die Kristallitgröße verringert hat, keine klaren Korngrenzen zu beobachten sind und kein ausgeprägter Nukleationsbereich mehr nachzuweisen ist. Bei beiden Proben (ungestützt und plasmagestützt) kann auf Sup2 jedoch weiterhin ein kolumnares Schichtwachstum und eine polykristalline Schichtstruktur beobachtet werden. Anhang B zeigt zum Vergleich der Kristallstruktur von gestützten und ungestützten Proben XRD-Aufnahmen, die die polykristalline Schichtstruktur auf Sup2 und das einkristalline Schichtwachstum auf CaF_2 bestätigen.

Die Verdichtung der Schichtstruktur von LaF_3 kann mit Hilfe der "LION"-Plasmaquelle und der Verwendung von Argon als Prozessgas bei - im Vergleich zur konventionellen Beschichtung - nur geringfügig ansteigenden optischen Verlusten realisiert werden. Für die verwendeten Prozessparameter ist nur ein sehr geringer Fluoreinlass von 1 sccm notwendig, um optimale Schichteigenschaften,

d.h. hohe Brechzahl bei geringem Extinktionskoeffizienten und hoher Packungsdichte, zu gewährleisten. Sogar ohne Reaktivgaszufuhr können noch gute optische Schichteigenschaften erreicht werden, auch wenn die LaF_3 -Schicht bereits deutlich gestiegene optische Verluste aufweist.

6.1.3 Ergebnisse mit Argonplasma gestützter AlF_3 -Einzelschichten

UV-Nachbehandlung von AlF_3

Die nahezu vollständige Regeneration der Proben ist bei den meisten AlF_3 -Einzelschichten möglich. Es ist jedoch analog zu den Resultaten im vorangestellten Kapitel zu beobachten, dass ab dem Punkt, an dem die Packungsdichte der hergestellten Schichten nahezu eins ist (also durch intensivere Stützung nicht weiter erhöht werden kann), Restabsorption in den Schichten verbleibt, die durch längere UV-Bestrahlung der Proben nicht beseitigt werden kann.

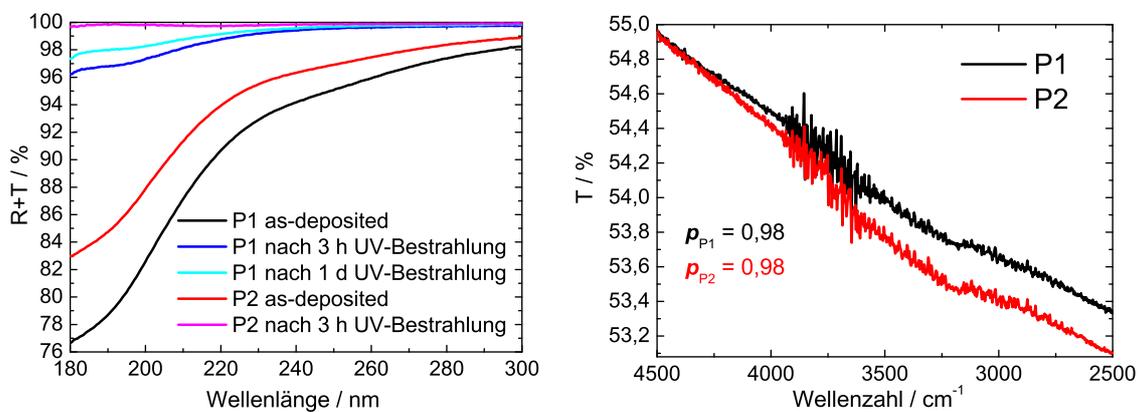


Abbildung 6.13: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ zweier plasmagestützter AlF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten (Proben P1 und P2), deren Verluste durch UV-Bestrahlung zum Teil ausheilbar sind (links) sowie Wassergehalt und Packungsdichte der Proben auf Si (rechts).

Als Beispiel sind in Abbildung 6.13 zwei Proben gezeigt, deren Packungsdichte jeweils nahezu eins beträgt und die somit keinen nennenswerten Wassergehalt besitzen, wie im IR-Spektrum in der rechten Darstellung zu sehen ist. Die Probe P1 wurde im Vergleich zur Probe P2 mit einer geringfügig höheren Stützung hergestellt und weist daher auch einen höheren optischen Verlust direkt nach der Beschichtung auf. Nach dreistündiger UV-Bestrahlung ist die Probe P2 bereits vollständig regeneriert, während bei P1 auch noch nach eintägiger Bestrahlung ca. 2 % Restabsorption in der Schicht verbleiben.

Der Extinktionskoeffizient von P2 wird durch die UV-Nachbehandlung innerhalb von drei Stunden um zwei Größenordnungen gesenkt, wohingegen der k -Wert von P1 selbst nach einem Tag

Nachbehandlungszeit	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
P1 - as-deposited	1,42	-2,3 %	$2,6 \cdot 10^{-2}$	136
P1 - nach 3 h UV-Bestrahlung	1,44	-1,7 %	$3,3 \cdot 10^{-3}$	133
P1 - nach 1 d UV-Bestrahlung	1,44	-1,4 %	$2,1 \cdot 10^{-3}$	134
P2 - as-deposited	1,42	-0,3 %	$1,7 \cdot 10^{-2}$	143
P2 - nach 3 h UV-Bestrahlung	1,41	-0,1 %	$1,5 \cdot 10^{-4}$	143

Tabelle 6.5: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

Bestrahlungsdauer noch um einen Faktor 10 höher ist als der von P2. Des Weiteren unterscheiden sich die beiden Proben deutlich in der Brechzahl und der Inhomogenität der Schichten.

Der Grund für die hohe Brechzahl von P1 ist vermutlich, dass sich trotz der Zugabe von Reaktivgas während der plasmagestützten Beschichtung ein geringes Fluordefizit in den Schichten ausbildet und die Fehlstellen durch Sauerstoffatome besetzt werden, die somit für die höhere Brechzahl verantwortlich sind (siehe Tabelle 6.5). Da die Plasmastützung intensiver war als für die Verdichtung der aufwachsenden Schichtstruktur notwendig ist, wird zunehmend Schichtmaterial präferentiell gesputtert und eine höhere (extrinsische) Defektdichte in den Schichten erzeugt. Ein Teil dieser Defekte ist nun nicht mehr durch UV-Bestrahlung regenerierbar, was am Beispiel der Probe P1 zu sehen ist.

Stützung von AlF_3

Die Ergebnisse der plasmagestützten LaF_3 -Schichten haben gezeigt, dass 1 sccm Fluoreinlass bereits ausreichen kann, um Einzelschichten mit sehr guten Eigenschaften wie hoher Packungsdichte, hoher Brechzahl und geringem Extinktionskoeffizienten herzustellen. Daher wurde auch bei AlF_3 zunächst 1 sccm Fluor während der Beschichtung eingelassen.

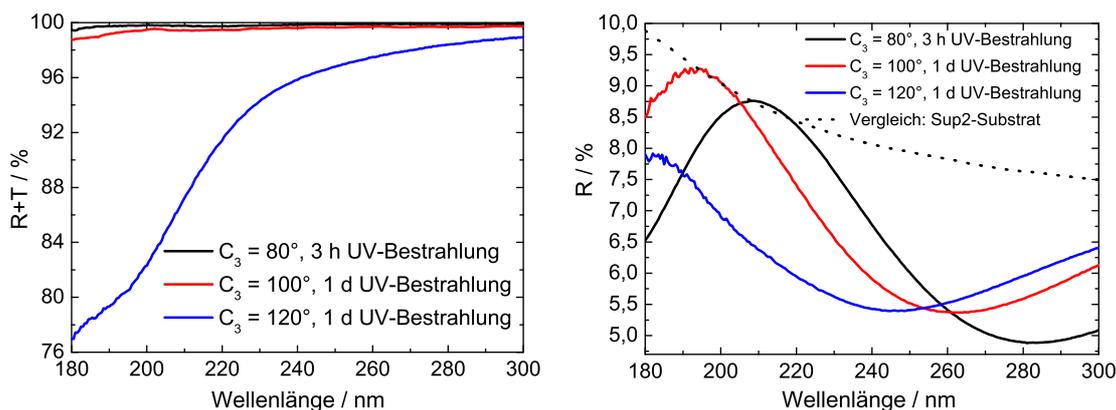


Abbildung 6.14: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten AlF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Argon als Prozessgas und Zugabe von 1 sccm Fluor als Reaktivgas unter Veränderung des Energiekondensators.

Abbildung 6.14 (links) zeigt die $R + T$ -Spektren von drei Proben, die bei unterschiedlichen C_3 -Werten hergestellt wurden. Die Proben wurden nach der Beschichtung zwischen drei Stunden und einem Tag mit UV-Licht bestrahlt und anschließend die spektralphotometrischen Charakterisierungen durchgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren C_3 -Werten die Restabsorption der Proben stark ansteigt und auch die zur Regeneration der Proben notwendige Zeit zunimmt. Der Verlauf des Spektrums der AlF_3 -Schicht, die bei einem C_3 -Wert von 120° hergestellt wurde, ähnelt stark den Spektren der Proben in Abbildung 6.13 (links), die direkt nach der Beschichtung aufgenommen wurden.

Anhand des Wassergehalts und der Packungsdichte der Proben ist in Abbildung 6.15 festzustellen, dass die AlF_3 -Schichtstruktur bereits ab einem C_3 -Wert von 100° verdichtet werden kann. Die Proben können jedoch nur dann vollständig regeneriert werden, wenn dafür genügend Fluor in der Schicht

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
AlF ₃ - C ₃ = 80°, nach 3 h UV-Bestrahlung	1,40	0,3 %	$2 \cdot 10^{-4}$	154
AlF ₃ - C ₃ = 100°, nach 3 h UV-Bestrahlung	1,42	0,1 %	$8 \cdot 10^{-4}$	140
AlF ₃ - C ₃ = 120°, nach 1 d UV-Bestrahlung	1,44	-0,5 %	$2,61 \cdot 10^{-2}$	132

Tabelle 6.6: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

vorhanden ist. Ein Fluoreinlass von 1 sccm ist anscheinend zu gering, um AlF₃-Einzelschichten mit geringen optischen Verlusten nach der Regeneration mit UV-Licht zu erhalten, da die Extinktionskoeffizienten in Tabelle 6.6 noch sehr hoch sind. Erst bei geringeren Werten des Energiekondensators wie z.B. C₃ = 80° sinkt der k -Wert auf $2 \cdot 10^{-4}$, allerdings gehen dabei auch die Packungsdichte und die Brechzahl der Probe deutlich zurück, was allerdings nicht das Ziel der Plasmastützung ist.

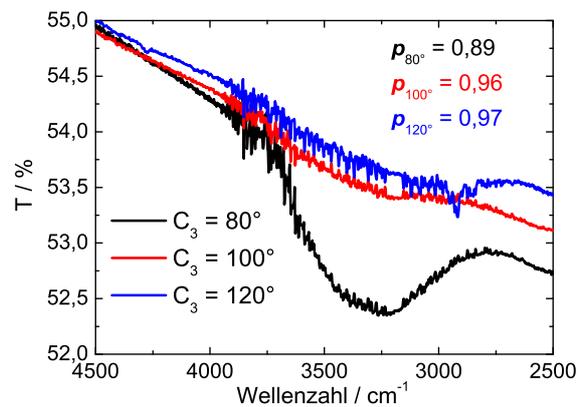


Abbildung 6.15: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte der plasmagestützten AlF₃-Schichten auf Si-Substraten.

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Proben mit jeweils höheren Fluorflüssen hergestellt und dabei die C₃-Werte ermittelt, bei denen die AlF₃-Schichten anhand des Wassergehalts im IR-Spektralbereich als dicht angesehen werden konnten. Bei einer Erhöhung des Fluorflusses von 5 sccm auf 15 sccm war es notwendig, den C₃-Wert von 115° auf 125° zu erhöhen, um die AlF₃-Schichten zu verdichten, was darauf zurückzuführen ist, dass bei höherem Fluorfluss auch mehr Fluor locker in die aufwachsende Schichtstruktur eingebaut wird. Mit einem höheren Energieeintrag durch die auf die Schicht auftreffenden Plasmateilchen kann somit das überschüssige Fluor wieder gelöst bzw.

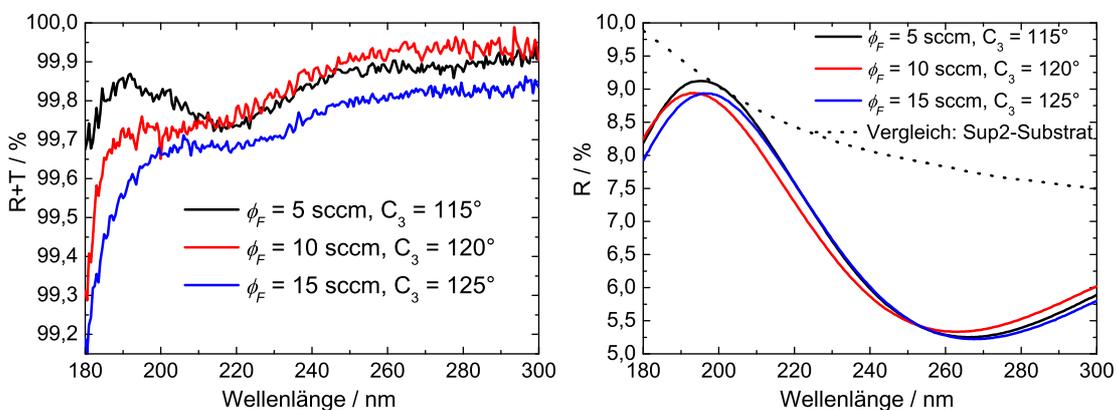


Abbildung 6.16: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten AlF₃-Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Argon als Prozess- und Fluor als Reaktivgas unter Veränderung des Energiekondensators und des Fluorflusses.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{AlF}_3 - \phi_F = 5 \text{ sccm}, C_3 = 115^\circ$	1,41	-0,1 %	$1,5 \cdot 10^{-4}$	143
$\text{AlF}_3 - \phi_F = 10 \text{ sccm}, C_3 = 120^\circ$	1,43	-1,2 %	$3 \cdot 10^{-4}$	140
$\text{AlF}_3 - \phi_F = 15 \text{ sccm}, C_3 = 125^\circ$	1,42	-0,9 %	$4 \cdot 10^{-4}$	144

Tabelle 6.7: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

abgesputtert werden. Die größten Verbesserungen der Schichteigenschaften sind bei der Erhöhung des Fluorflusses von 1 auf 5 sccm zu erkennen. Die AlF_3 -Einzelschicht hat einen sehr kleinen Extinktionskoeffizienten und eine hohe Packungsdichte (siehe Abbildung 6.17). Wird der Fluorfluss weiter erhöht und der C_3 -Wert entsprechend angepasst, kann keine zusätzliche Verbesserung der optischen Schichteigenschaften erreicht werden. Wird mehr Fluor während des Prozesses eingelassen, können größere Mengen an Verunreinigungen reaktiv gelöst und in das Schichtsystem eingebaut werden, was sich in den leicht gestiegenen Extinktionskoeffizienten der entsprechenden AlF_3 -Schichten in Tabelle 6.7 widerspiegelt. Zu bemerken ist, dass die in Abbildung 6.16 (links) zu beobachtende geringe Absorptionsbande um 220 nm nicht auf Schichtabsorption, sondern auf das verwendete Substratmaterial zurückgeführt werden kann.

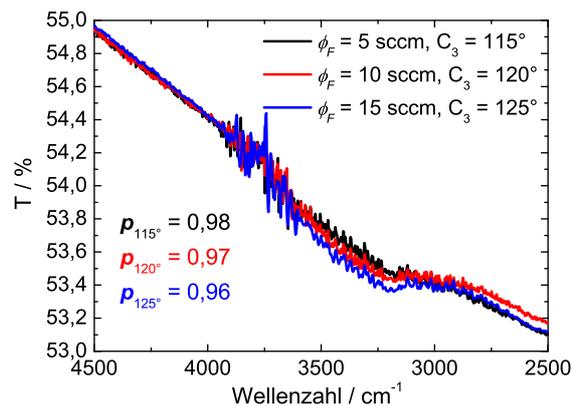


Abbildung 6.17: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte der plasmagestützten AlF_3 -Schichten auf Si-Substraten.

Es ist davon auszugehen, dass es einen großen Spielraum bezüglich der Kombinationsmöglichkeiten zwischen dem jeweiligen Fluorfluss und dem zur Verdichtung der Schicht notwendigen C_3 -Wert gibt, die jeweils in ähnlichen Schichteigenschaften resultieren. Als weiterer Parameter käme zusätzlich noch die Beschichtungsrate in Frage, die für die durchgeführten Versuche bei 0,2 nm/s konstant gehalten wurde. Da die optischen Verluste jedoch so gering sind, dass sie spektralphotometrisch nur noch schwer zu charakterisieren sind, ist das Optimierungspotential der Prozessparameter für plasmagestützte AlF_3 -Schichten mit den vorhandenen und vor allem leicht zugänglichen Methoden weitestgehend ausgeschöpft.

Abschließend wurden mit den gefundenen Parametern ($C_3 = 115^\circ$, $\phi_F = 5 \text{ sccm}$) AlF_3 -Einzelschichten auf CaF_2 -Substraten hergestellt und diese charakterisiert (siehe Abbildung 6.18). Der optische Verlust der Probe von rund 0,1 % bei 193 nm ist mittels Spektralphotometermessung nicht mehr nachzuweisen.

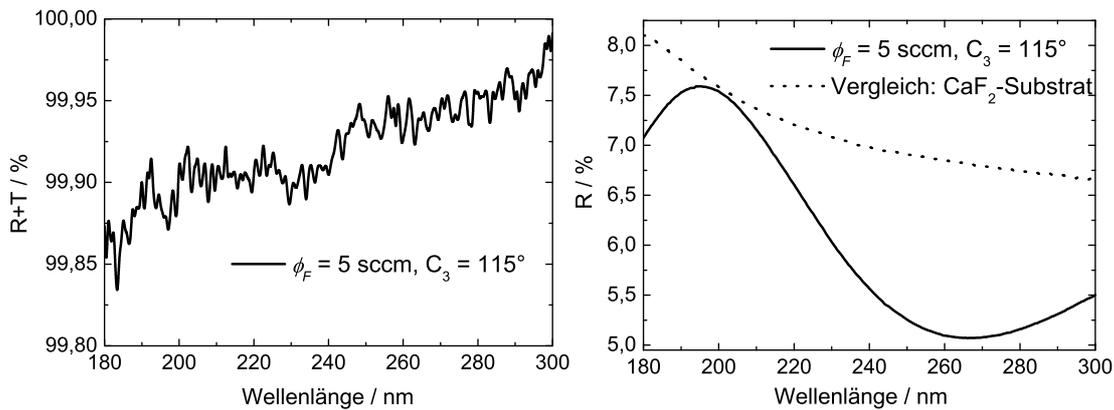


Abbildung 6.18: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten AlF_3 -Einzelschichten mit Argon als Prozessgas und Zugabe von Fluor als Reaktivgas auf CaF_2 .

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{AlF}_3 - \phi_F = 5 \text{ sccm}, C_3 = 115^\circ$	1,41	-0,3 %	$1 \cdot 10^{-4}$	143

Tabelle 6.8: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf CaF_2 .

Die Ergebnisse der optischen Konstanten in Tabelle 6.8 sind mit der Schicht auf Sup2 (siehe Tabelle 6.7) vergleichbar. Gegenüber der konventionellen Beschichtung sind jedoch deutliche Verbesserungen erkennbar: Die Brechzahl ist durch die Plasmastützung gestiegen, ebenso hat die Packungsdichte (siehe Abbildung 6.19) bei unverändert niedrigem Extinktionskoeffizienten deutlich zugenommen.

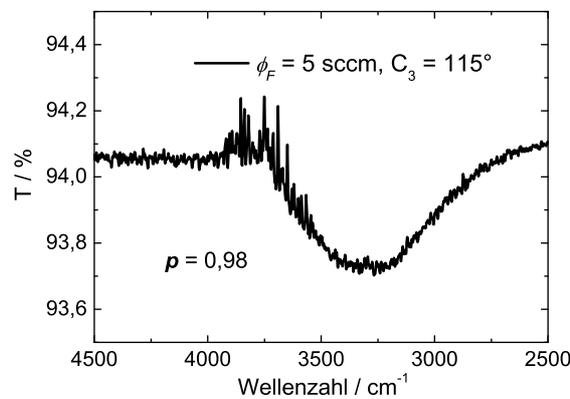


Abbildung 6.19: IR-Wasserabsorptionsbande und Packungsdichte der plasmagestützten AlF_3 -Schicht auf CaF_2 .

Die Charakterisierung mittels XRR-Messungen resultiert in einer im Vergleich zu den konventionell hergestellten Schichten gestiegenen Schichtdichte, die auch höher als die Bulkdichte des Materials ist. Dieser Effekt wird auch bei Metalloxiden mit amorpher und polykristalliner Schichtstruktur beschrieben [119] und kann offensichtlich auch bei den amorphen AlF_3 -Schichten beobachtet werden. Aus Tabelle 6.9 geht zudem hervor, dass sich die Oberflächenrauheit der plasmagestützten AlF_3 -Schichten kaum verändert.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass AlF_3 -Einzelschichten mit den gewünschten Schichteigenschaften wie hoher Packungsdichte und niedrigen optischen Verlusten bei geringer Substrattemperatur mittels Plasmastützung herstellbar sind. Um dies zu erreichen, ist es

Substrat	ρ [g/cm ³]	σ [nm]	d [nm]
AlF ₃ - Sup2	3,03	1,1	143
AlF ₃ - CaF ₂	3,05	0,8	145

Tabelle 6.9: Auswertung der XRR-Messungen (ρ , σ und d).

notwendig, die beschichteten Proben zur Regeneration mit UV-Licht zu bestrahlen, damit die erzeugten Defekte und die daraus resultierenden hohen optischen Verluste ausgeheilt werden können.

Bei der plasmagestützten Beschichtung ist darauf zu achten, dass zwar ein breites Parameterfeld in Bezug auf die Stellung des Energiekondensators C_3 , den Fluorfluss und die Beschichtungsrate existiert, aber die jeweils gefundenen Parameter nur minimal variieren dürfen, um noch optimale Schichteigenschaften zu gewährleisten. Die Voraussetzung dafür ist ein stabiler und reproduzierbarer Prozess. Bei geringfügig schwächerer Stützung wird die aufwachsende Schichtstruktur nicht mehr vollständig verdichtet und bei erhöhter Stützung können die optischen Verluste nicht mehr komplett regeneriert werden.

6.1.4 Ergebnisse mit Argonplasma gestützter MgF₂-Einzelschichten

UV-Nachbehandlung von MgF₂

Auch bei den plasmagestützten MgF₂-Einzelschichten sind die optischen Verluste nach der Beschichtung sehr ausgeprägt und können in Abbildung 6.20 anhand verschiedener Proben beobachtet werden, die bei unterschiedlichen Fluorflüssen, aber gleichen Quellenparametern hergestellt worden sind. Es

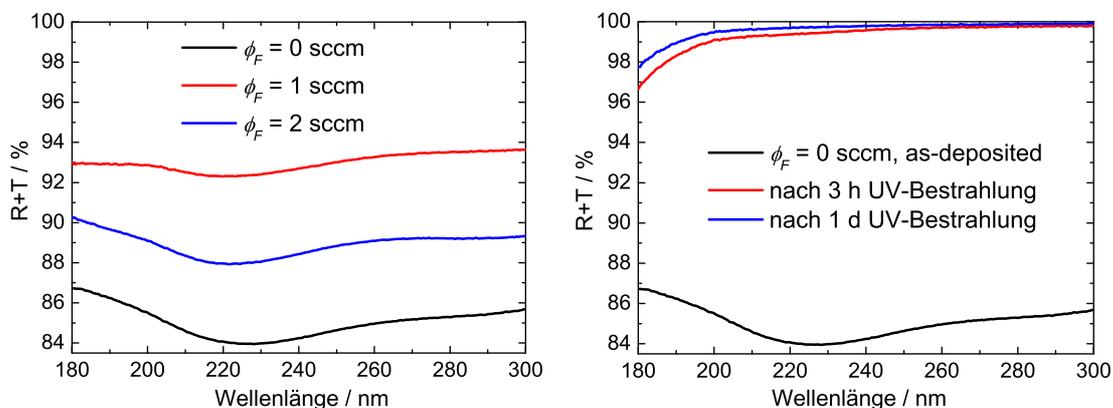


Abbildung 6.20: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ von plasmagestützten MgF₂-Einzelschichten auf Sup2-Substraten (links), deren Verluste durch UV-Bestrahlung verringert wurden (rechts).

ist zu erkennen, dass die optischen Verluste bei 1 sccm Fluoreinlass am geringsten sind. Wie sich bei den Untersuchungen herausgestellt hat, die im Folgenden präsentiert werden, ist ebenfalls die Restabsorption der Proben nach der UV-Bestrahlung bei einem Fluorfluss von 1 sccm am geringsten.

Stützung von MgF₂

Die mit Argonplasma gestützten MgF₂-Einzelschichten weisen analog zu den Ergebnissen der LaF₃-Schichten bereits bei sehr geringer Reaktivgaszufuhr sehr gute Schichteigenschaften in Bezug auf die Packungsdichte und die in der Schicht verbleibende Restabsorption auf. Bereits bei einem C_3 -Wert

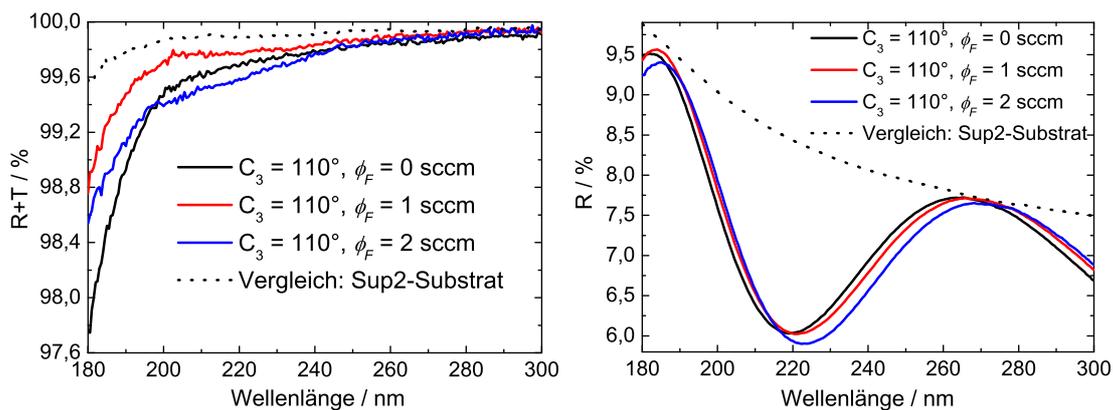


Abbildung 6.21: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten MgF_2 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Argon als Prozess- und Fluor als Reaktivgas bei unterschiedlichen C_3 -Werten und Fluorflüssen.

von 110° können die MgF_2 -Schichten verdichtet werden und zur Minimierung der optischen Verluste ist lediglich eine geringe Fluorzufuhr von 1 sccm notwendig. Anhand der Spektren in Abbildung 6.21 ist zu erkennen, dass bei jeweils niedrigerer (0 sccm) und höherer Fluorzugabe (2 sccm) die optischen Verluste höher sind.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$MgF_2 - \phi_F = 0$ sccm, $C_3 = 110^\circ$	1,43	-0,2 %	$6 \cdot 10^{-4}$	192
$MgF_2 - \phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 110^\circ$	1,43	-0,3 %	$3 \cdot 10^{-4}$	194
$MgF_2 - \phi_F = 2$ sccm, $C_3 = 110^\circ$	1,43	-0,5 %	$5 \cdot 10^{-4}$	196

Tabelle 6.10: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

Ohne Reaktivgas wird die plasmagestützte MgF_2 -Schicht vermutlich an Fluordefizit leiden. Bei einem höheren Fluorfluss als 1 sccm kann analog zu LaF_3 davon ausgegangen werden, dass zunehmend Aluminium vom Gitter der Plasmaquelle reaktiv gelöst und als Defekt bzw. Kontamination in Form von Aluminiumfluorid in die aufwachsende Schicht integriert wird. Entsprechend ist bei 2 sccm Fluorzugabe ein höherer Extinktionskoeffizient zu beobachten (siehe dazu Tabelle 6.10). Dies erklärt, warum AlF_3 -Einzelschichten bei vergleichsweise hohen Fluorflüssen von 5 sccm verlustarm hergestellt werden können, da die aus dem Aluminiumgitter stammende Kontamination in der Aluminiumfluoridschicht sich nicht auf die Schichteigenschaften auswirkt.

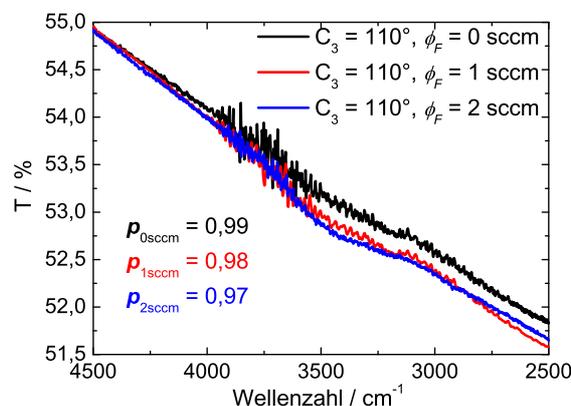


Abbildung 6.22: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte plasmagestützter MgF_2 -Schichten auf Si-Substraten.

Mit einem k -Wert von $3 \cdot 10^{-4}$ zeigt die plasmagestützte MgF_2 -Einzelschicht zwar höhere optische Verluste als die konventionell hergestellten Schichten auf Sup2, im Vergleich zu den Literaturwerten in Tabelle 2.2 ist dieses Ergebnis jedoch sehr gut. Der Wassergehalt der untersuchten Proben ist ebenfalls sehr gering, auch wenn in Abbildung 6.22 zu erkennen ist, dass mit steigendem Fluorfluss die IR-Wasserabsorptionsbande leicht zunimmt und die Packungsdichte geringfügig abnimmt.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, ob sich weitere geeignete Prozessparameter finden lassen, um dichte und verlustarme Schichten herzustellen. Dazu wurden der Wert des Energiekondensators sowie der Reaktivgasfluss variiert und die Eigenschaften der hergestellten Schichten untersucht. Bei einem niedrigeren C_3 -Wert von 100° weist die MgF_2 -Schicht zwar noch geringere optische Verluste auf, jedoch ist die Packungsdichte der Schicht zurückgegangen, was in Abbildung 6.23 anhand der IR-Wasserabsorptionsbande zu erkennen ist.

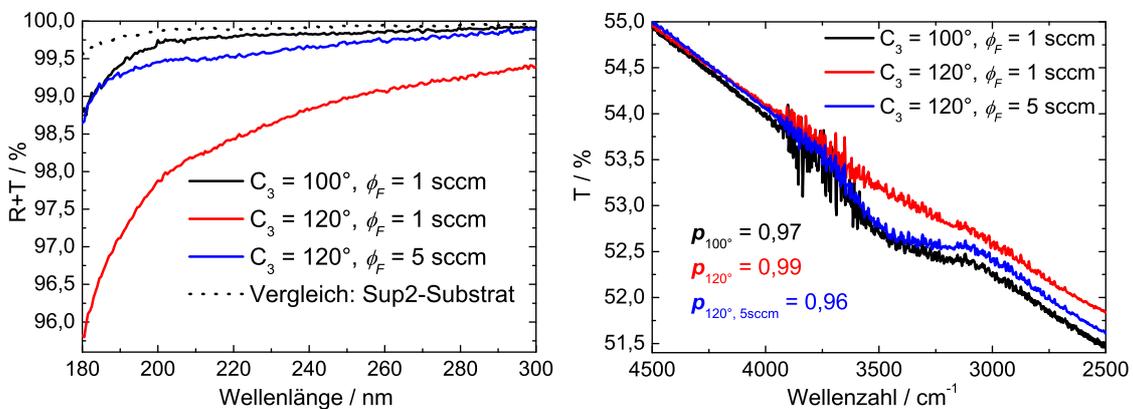


Abbildung 6.23: Spektralphotometrische Messungen $R+T$ auf Sup2-Substraten (links) sowie FTIR-Messungen auf Si-Substraten zur Ermittlung der Packungsdichte (rechts) plasmagestützter MgF_2 -Einzelschichten mit Argon als Prozess- und Fluor als Reaktivgas.

Bei einem höheren C_3 -Wert von 120° ist die Schicht zwar sehr gut verdichtet, weist aber nach der UV-Bestrahlung noch eine hohe Restabsorption auf, was in Tabelle 6.11 an dem um den Faktor 10 höheren Extinktionskoeffizient zu erkennen ist. Erst bei einem Fluorfluss von 5 sccm sind die optischen Verluste nach der Bestrahlung mit UV-Licht deutlich zurückgegangen, die Packungsdichte dieser Probe ist aber wieder gesunken.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{MgF}_2 - \phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 100^\circ$	1,42	-0,6 %	$2 \cdot 10^{-4}$	203
$\text{MgF}_2 - \phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 120^\circ$	1,43	-0,2 %	$2,1 \cdot 10^{-3}$	190
$\text{MgF}_2 - \phi_F = 5$ sccm, $C_3 = 120^\circ$	1,43	-1,7 %	$4 \cdot 10^{-4}$	200

Tabelle 6.11: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf Sup2-Substraten.

Das Ergebnis der Versuche ist, dass ein Reaktivgasfluss von 1 sccm Fluor optimal zur Stützung von MgF_2 ist. Eine höhere Fluorzufuhr führt zu einer höheren Restabsorption in der Schicht und es wird zur Verdichtung der Schicht ein höherer C_3 -Wert benötigt.

Ebenso wie bei den anderen Materialien wurde bei den optimierten Prozessparametern das MgF_2 auf einem CaF_2 (111)-Substrat abgeschieden. Es konnte bereits bei der konventionellen Beschichtung

beobachtet werden, dass das MgF_2 auf dem CaF_2 einen höheren Extinktionskoeffizienten als die vergleichbare Schicht auf Sup2 aufweist. Dies hat sich auch bei der plasmagestützten Einzelschicht bestätigt, wie in Abbildung 6.24 und anhand der optischen Konstanten in Tabelle 6.11 zu sehen ist.

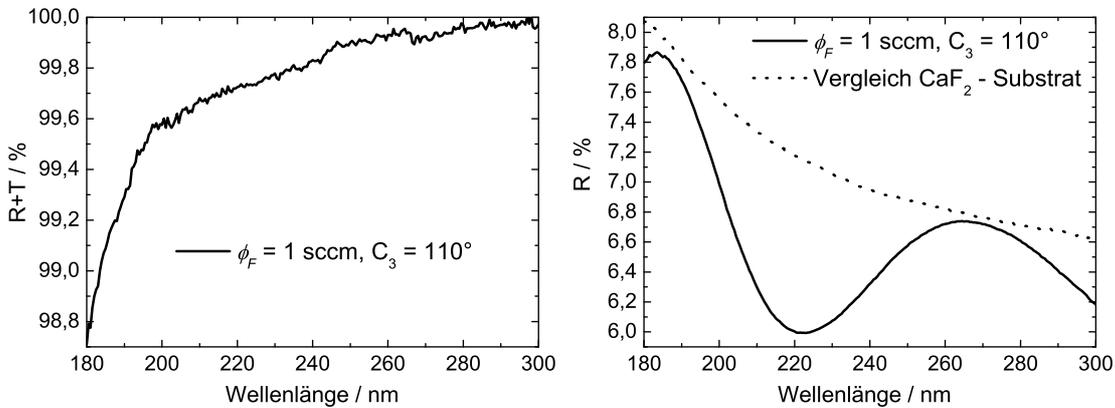


Abbildung 6.24: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten MgF_2 -Einzelschichten auf CaF_2 mit Argon als Prozess- und Fluor als Reaktivgas.

Neben einem deutlich höheren Extinktionskoeffizienten ist auch die Brechzahl im Vergleich zu der Schicht auf Sup2 gestiegen. Da in Abbildung 6.25 eine erkennbare IR-Wasserabsorptionsbande zu verzeichnen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die erhöhte Brechzahl nicht auf eine zusätzliche Verdichtung der Schicht zurückzuführen ist, sondern vermutlich in Zusammenhang mit der Mikrostruktur der MgF_2 -Schicht steht, die vom Plasma beeinflusst worden ist.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{MgF}_2 - \phi_F = 1 \text{ sccm}, C_3 = 110^\circ$	1,45	-0,4 %	$5 \cdot 10^{-4}$	192

Tabelle 6.12: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , δ , k und d) auf CaF_2 .

Die Charakterisierungen mit dem Röntgendiffraktometer (XRR-Analyse) in Tabelle 6.13 weisen jedoch nicht auf eine wesentlich höhere Dichte der Schicht auf CaF_2 im Vergleich zu der auf Sup2 hin. Es kann aber eine geringfügige Steigerung der Dichte gegenüber der konventionellen Beschichtung festgestellt werden, so dass der Wert nun oberhalb der Bulkdichte von MgF_2 liegt. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Oberflächenrauheit durch die Plasmastützung verringert wird.

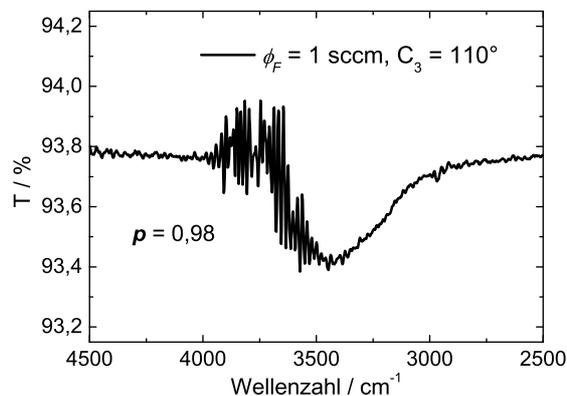


Abbildung 6.25: IR-Wasserabsorptionsbande und Packungsdichte der plasmagestützten MgF_2 -Schicht auf CaF_2 .

Substrat	ρ [g/cm ³]	σ [nm]	d [nm]
MgF ₂ - Sup2	3,21	2,2	193
MgF ₂ - CaF ₂	3,24	2,1	193

Tabelle 6.13: Auswertung der XRR-Messungen (ρ , σ und d).

Als abschließende Untersuchung wurde die Mikro- und Kristallstruktur der MgF₂-Schicht auf CaF₂ mittels TEM charakterisiert. Die Aufnahmen in Abbildung 6.26 zeigen ein kolumnares Schichtwachstum mit einer im Vergleich zur konventionellen Schicht deutlich dickeren und raueren Nukleationsschicht. Die Oberflächenrauheit und die Kristallitgrößen haben sich im Rahmen der Messtoleranz kaum verändert. Es ist anzumerken, dass die MgF₂-Schichten nicht elektronenstrahlstabil sind und sich im Laufe der Messungen veränderten.

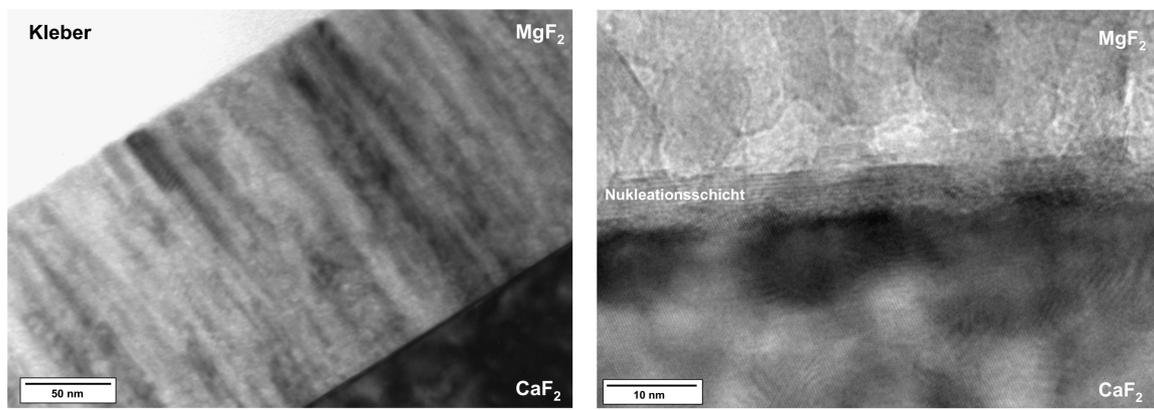


Abbildung 6.26: TEM-Aufnahmen plasmagestützter MgF₂-Schichten auf CaF₂ (111) (links) und HR-TEM-Aufnahme der Nukleationsschicht (rechts).

Die Analyse der Kristallstruktur mittels XRD-Charakterisierung im Anhang B ergab einen ausgeprägten (200)-Reflex, der jedoch nicht von der Schicht selbst, sondern aus der MgF₂-Nukleationsschicht stammt, die in Abbildung 6.26 deutlich zu erkennen ist. Es konnte mit Hilfe des TEM festgestellt werden, dass die Nukleationsschicht über weite Bereiche entlang der (200)-Richtung eine ähnliche Orientierung wie das CaF₂ aufweist und etwa 7° zur (111)-Richtung des CaF₂-Substrates liegt. Ausgehend von der Annahme, dass die Nukleationsschicht für einen Großteil der optischen Verluste verantwortlich ist und diese Schichtstruktur nur an den MgF₂-Schichten auf CaF₂ mittels XRD und TEM nachzuweisen ist, resultiert daraus ein höherer Extinktionskoeffizient dieser MgF₂-Einzelschichten auf CaF₂-Substraten. Da die Dicke der Nukleationsschicht bei der plasmagestützten Probe größer als die der ungestützten ist, kann so auch der höhere k -Wert der plasmagestützten MgF₂-Schicht erklärt werden.

Wie sich die Schichteigenschaften von MgF₂ auf CaF₂-Substraten ohne (111)-Orientierung verhalten, wurde nicht explizit untersucht. Es ist jedoch analog zum LaF₃ davon auszugehen, dass das Schichtwachstum von der Kristallorientierung des Substrats abhängig ist. Wegen der höheren optischen Verluste infolge der ausgeprägten Nukleationsschicht ist ein derartiges Schichtwachstum des MgF₂ wie auch die heteroepitaktische Schichtstruktur des LaF₃ auf CaF₂ (111) unerwünscht.

6.2 Ermittelte Prozessparameter

Die in den letzten Kapiteln ermittelten Prozessparameter für optimale Schichteigenschaften der jeweiligen Schichtmaterialien sind in Tabelle 6.14 zusammengetragen. Die dabei konstant gehaltenen Parameter sind die Substrattemperatur von 150 °C, die Beschichtungsrate von 0,2 nm/s, der Argonfluss zum Betrieb der Plasmaquelle von 10 sccm und die eingekoppelte Leistung von 1000 W.

Schichtmaterial	C_3	ϕ_F	EPM [eV]	$P_N [(g \cdot eV/mol)^{1/2}]$
LaF ₃	180°	1 sccm	265	105
AlF ₃	115°	5 sccm	31	19
MgF ₂	110°	1 sccm	22	14

Tabelle 6.14: Übersicht der ermittelten Prozessparameter.

Zum Vergleich mit üblichen Literaturwerten [7] sind zu den jeweiligen Parametersätzen noch die Energie (EPM) und der Impuls P_N angegeben, die im Mittel von den Ionen auf ein einzelnes Schichtmolekül übertragen werden.

6.3 Ergebnisse plasmagestützter Schichtsysteme

Bisher wurde nur die Verbesserung der Schichteigenschaften von plasmagestützten Einzelschichten präsentiert. Jedoch sind diese für 193-nm-Anwendungen nur beding interessant. Vielmehr ist es notwendig, die Leistungsfähigkeit der plasmagestützten Metallfluoridbeschichtung an Schichtsystemen nachzuweisen. Die Prozessparameter der plasmagestützten Einzelschichten wurden auch für die jeweiligen Schichten der Systeme verwendet, wobei im Folgenden ausschließlich AlF₃/LaF₃-Systeme präsentiert werden.

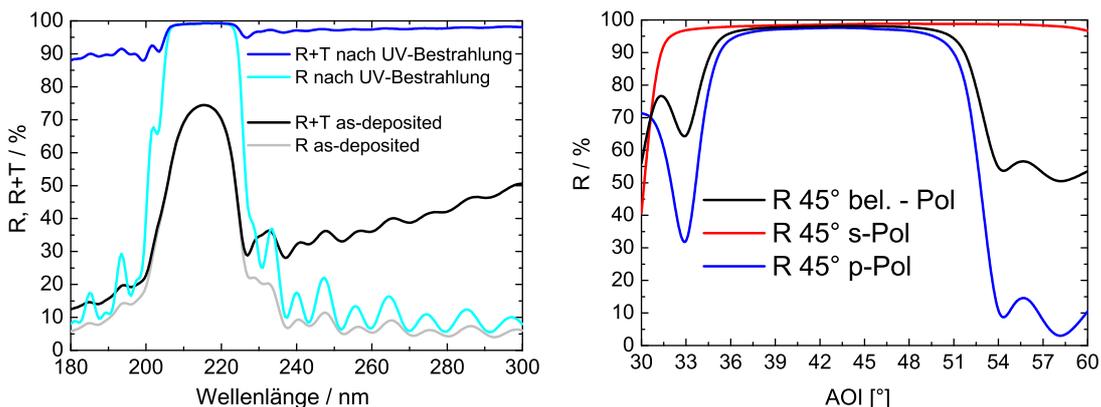


Abbildung 6.27: Spektralphotometrische Messdaten R und $R+T$ des HR-Schichtsystems bei senkrechtem Lichteinfall in einem Spektralbereich von 180 - 300 nm (links) und winkelaufgelöste Reflexionsmessung bei 193 nm (rechts).

Analog zu den Untersuchungen der konventionellen Beschichtung wurde ein 45° Umlenkspiegel für 193 nm hergestellt. Das Schichtsystem bestand aus 64 Schichten (LH)³², um eine möglichst hohe Reflexion bei niedriger Resttransmission zu erhalten. Aus den spektralphotometrischen Messungen, die in Abbildung 6.27 (links) dargestellt sind, geht hervor, dass unter einem Einfallswinkel von 6° das Schichtsystem eine sehr hohe Reflexion von 99,3 % bei vernachlässigbarer Transmission aufweist.

Dieser Wert ist jedoch erst nach einer dreistündigen UV-Bestrahlung der Probe zu erreichen. Vor der Regeneration der Probe sind die optischen Verluste sehr hoch, können aber schnell ausgeheilt werden. Aus der winkelaufgelösten Messung bei 193 nm mit Hilfe eines ArF-Lasers in Abbildung 6.27 (rechts) resultiert bei 45° für beliebig polarisiertes Licht eine Reflexion von 98,1 % (*s*-pol. 98,8 % und *p*-pol. 97,6 %) bei einer Resttransmission von 0,1 %.

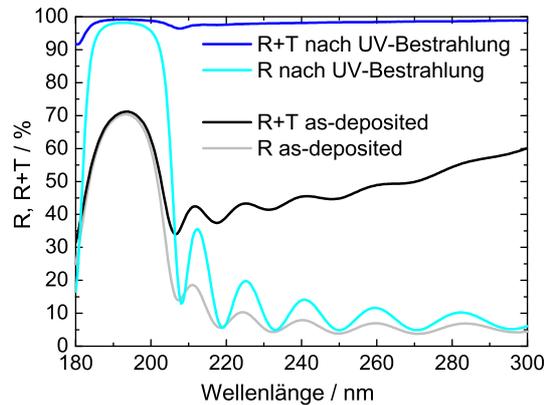


Abbildung 6.28: Spektralphotometrische Messdaten R und $R+T$ des HR-Schichtsystems bei senkrechtem Lichteinfall vor und nach der UV-Bestrahlung.

Des Weiteren wurde auch ein Spiegel für 193 nm und senkrechten Lichteinfall hergestellt. Ebenso wie das konventionelle System bestand das Design aus 16 Perioden ($\lambda/4$ -Schichten von $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$). Nach der Regeneration der Probe liegt die Reflexion bei der Schwerpunktswellenlänge bei 98,2 %, wobei die Transmission noch 1 % beträgt. Auch bei dieser Probe ist ein sehr geringer optischer Verlust von 0,8 % zu verzeichnen. Durch die Plasmastützung und die folglich deutlich gestiegene Packungsdichte (siehe Abbildung 6.30) ist das Schichtsystem nahezu shiftfrei, so dass keine Verschiebung des Spektrums in Abhängigkeit von der Messumgebung (trocken in Stickstoff oder an Atmosphäre mit relativ hoher Luftfeuchte) beobachtet werden kann.

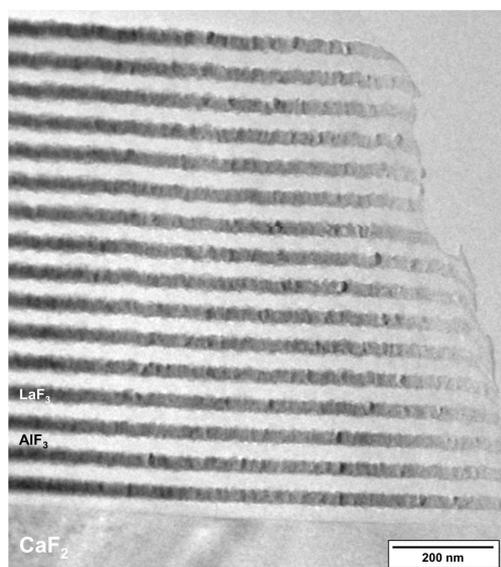


Abbildung 6.29: TEM-Aufnahme des HR-Systems auf einem CaF_2 -Substrat.

Im Vergleich zum konventionellen Schichtsystem hat sich die Mikrostruktur (siehe Abbildung 6.29) durch die Plasmastützung dahingehend verändert, dass zwar die Rauheit der Grenzflächen immer noch vom LaF_3 bestimmt wird, diese sich aber im Schichtsystem nicht mehr stark verändert, sondern mit (6 ± 2) nm weitestgehend konstant bleibt.

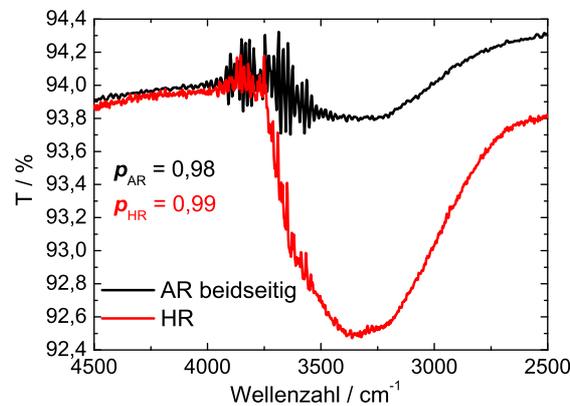


Abbildung 6.30: IR-Wasserabsorptionsbande von AlF_3 / LaF_3 Systemen auf CaF_2 -Substraten.

Es wurde ebenfalls zum Vergleich zur konventionellen Beschichtung ein CaF_2 -Substrat mit einem beidseitigen 3-Schicht-AR-System versehen, die spektralphotometrischen Messungen sind in Abbildung 6.31 zusammengefasst. Abgesehen davon, dass das AR-Design nicht vollständig optimiert wurde, ist eine ausgesprochen lange Bestrahlungsdauer notwendig, um die Probe vollständig zu regenerieren. Nach einer zweitägigen Bestrahlung mit UV-Licht weist die Probe schließlich einen optischen Verlust von 0,3 % bei 193 nm auf, der somit nur geringfügig höher als der der konventionellen AR-Schicht ist.

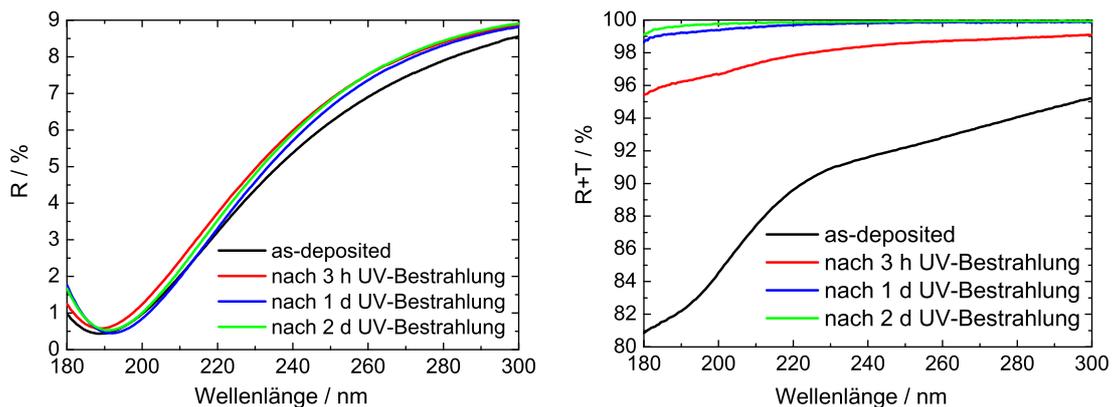


Abbildung 6.31: Spektralphotometrische Messdaten R (links) und $R + T$ (rechts) des AR-Schichtsystems bei senkrechtem Lichteinfall vor und nach der UV-Bestrahlung.

6.4 Analyse des Regenerationsprozesses plasmagestützter Einzelschichten

Der Regenerationsprozess der plasmagestützten Schichten wurde für jedes Schichtmaterial am Beispiel einer Probe detailliert untersucht. Dabei wurden die Beschichtungsparameter so gewählt, dass nach der Beschichtung deutlich messbare Verluste zu verzeichnen waren, die sich auch sehr gut regenerieren ließen. Es wurden spektralphotometrische Messungen nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer durchgeführt und daraus die optischen Konstanten bestimmt. Des Weiteren wurde eine Probe nach der Beschichtung eine Stunde bei 300 °C getempert und danach ebenfalls charakterisiert.

In Abbildung 6.32 sind die Messungen der bestrahlten und der getemperten LaF_3 -Einzelschichten dargestellt. Im Vergleich zu dem Ausheilprozess der LaF_3 -Schichten durch UV-Bestrahlung ist auch das Tempern der Probe sehr effektiv, auch wenn der Prozess nicht komplett abgeschlossen ist und Restabsorption verbleibt.

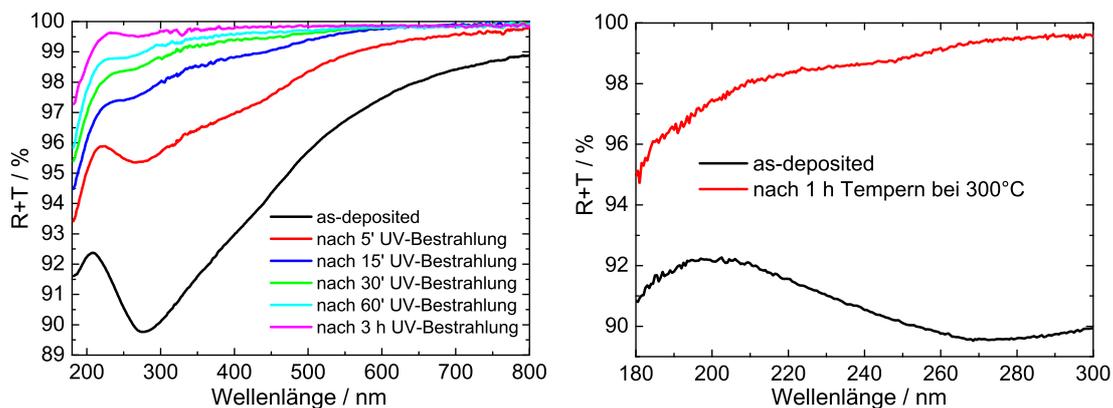


Abbildung 6.32: Spektralphotometrische Messungen $R+T$ einer plasmagestützten LaF_3 -Einzelschicht in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (links). Ebenso kann ein Regenerationsprozess durch Tempern der Probe erreicht werden (rechts).

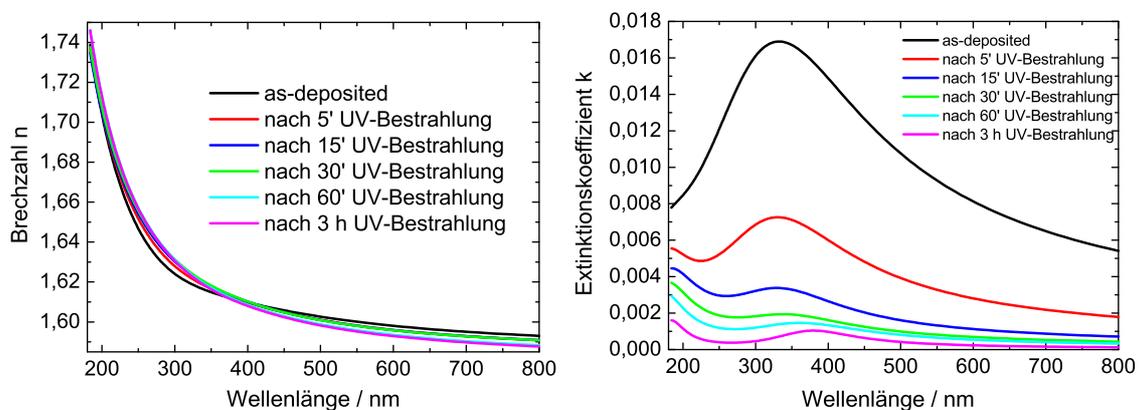


Abbildung 6.33: Veränderung der optischen Konstanten infolge der Regeneration der plasmagestützten LaF_3 -Einzelschicht durch UV-Bestrahlung.

Die Auswertung der Spektren in Abbildung 6.32 (links) mit dem in Kapitel 3.2 vorgestellten Oszillatormodell, das im Programm LCalc implementiert ist [120], gelingt mit zwei Oszillatoren bei 340 nm und 175 nm, deren Intensität jeweils mit der Bestrahlungsdauer in Stärke und Breite abnimmt. Zusätzlich sind weit im kurzwelligen Bereich noch zwei weitere Oszillatoren mit jeweils einer Breite null angenommen, um die Brechzahl besser beschreiben zu können. Die berechneten optischen Konstanten sind schließlich in Abbildung 6.33 zusammengefasst.

Analog zu den Untersuchungen bei LaF_3 wurden die Messungen bei MgF_2 wiederholt und die Ergebnisse nach UV-Bestrahlung und Tempern in Abbildung 6.34 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zwar der Großteil der optischen Verluste nach drei Stunden UV-Bestrahlung ausgeheilt ist, doch eine nahezu vollständige Regeneration ist erst nach deutlich längerer Bestrahlzeit zu verzeichnen. Die Regeneration kann ebenso wie bei LaF_3 durch Tempern erfolgen, jedoch ist dieser Prozess nicht sehr effektiv und bedarf höchstwahrscheinlich einer deutlich längeren Heizdauer als nur einer Stunde.

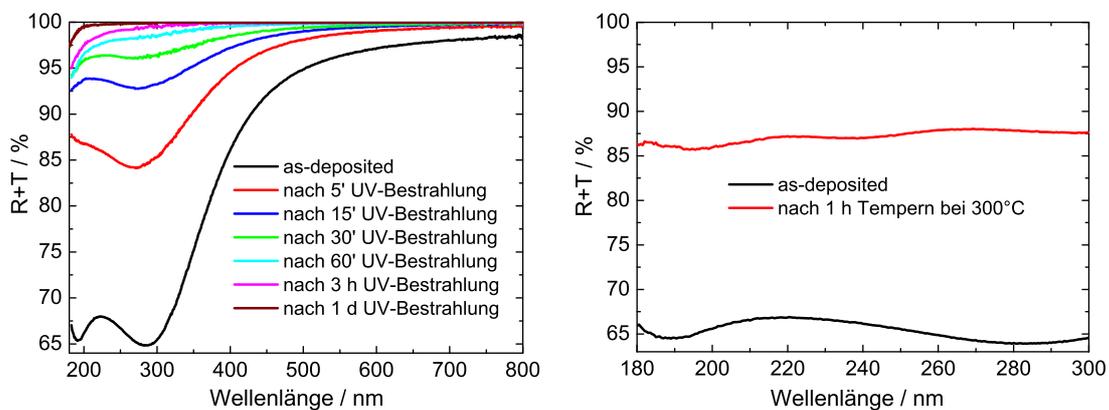


Abbildung 6.34: Spektralphotometrische Messungen $R+T$ einer plasmagestützten MgF_2 -Einzelschicht in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (links). Ebenso kann ein partieller Regenerationsprozess durch Tempern der Probe erreicht werden (rechts).

Aus der Auswertung der Spektren in Abbildung 6.34 (links) folgen neben den zwei Oszillatoren für die Darstellung der Brechzahl drei Oszillatoren bei 305 nm, 220 nm und 175 nm für die Beschreibung der Verluste. Dabei ist in Abbildung 6.35 zu erkennen, dass der Oszillator bei 175 nm nach 5 Minuten UV-Bestrahlung in Stärke und Breite nahezu gleich bleibt und die Oszillatoren bei 220 und 305 nm

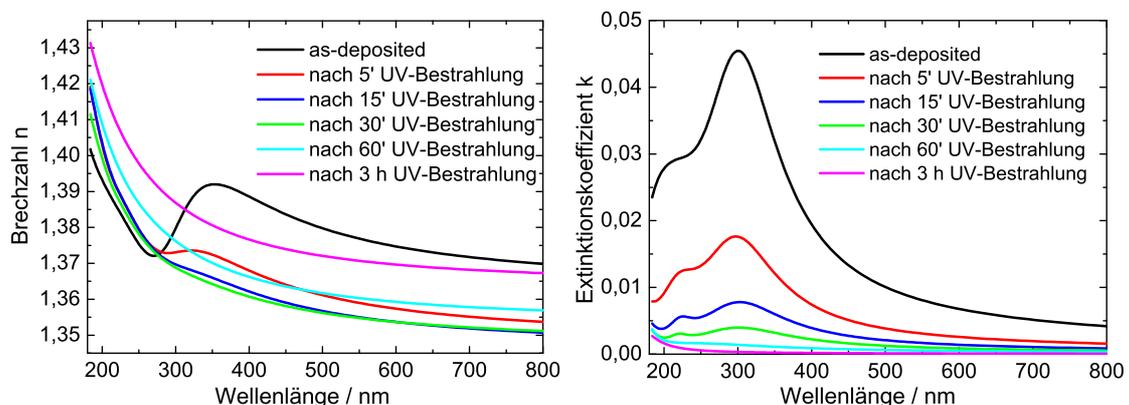


Abbildung 6.35: Veränderung der optischen Konstanten infolge der Regeneration der plasmagestützten MgF_2 -Einzelschicht durch UV-Bestrahlung.

mit der UV-Bestrahlzeit schnell abnehmen und nach 30 Minuten nicht mehr nachweisbar sind.

Schließlich wurde auch der Regenerationsprozess einer plasmagestützten AlF_3 -Einzelschicht untersucht, bei der die Ausheilung der optischen Verluste mittels UV-Bestrahlung in sehr kurzer Zeit abgeschlossen ist, was in Abbildung 6.36 zu beobachten ist. Durch Tempern der Schicht können zwar auch die Verluste reduziert werden, jedoch ist dies in sauerstoffhaltiger Atmosphäre mit einer chemischen Umwandlung der Schichtstruktur und der Bildung von Al_2O_3 verbunden. Anhand der getemperten Probe kann die Stoffumwandlung der Schicht durch einen Anstieg der Brechzahl bei 193 nm auf 1,9 nachgewiesen werden.

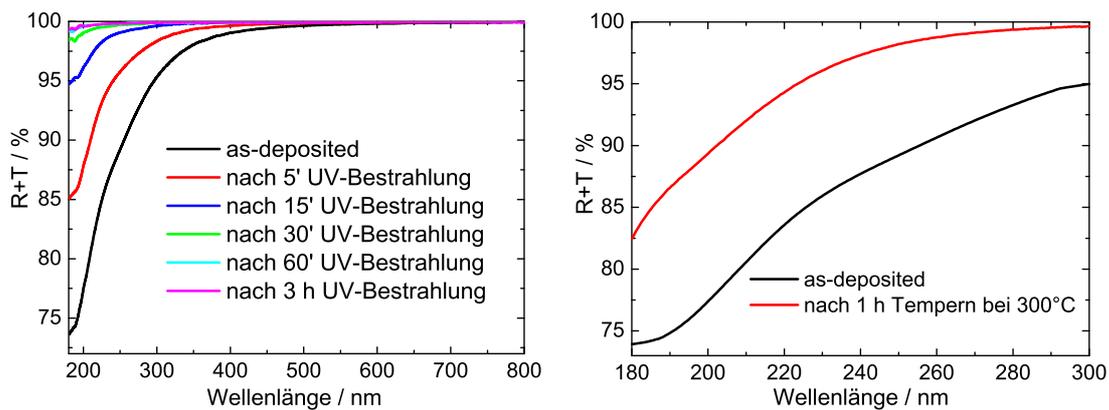


Abbildung 6.36: Spektralphotometrische Messungen $R+T$ einer plasmagestützten AlF_3 -Einzelschicht in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (links). Ebenso kann ein partieller Regenerationsprozess durch Tempern der Probe erreicht werden (rechts).

Die Spektren können schließlich mit vier Oszillatoren dargestellt werden, wobei wiederum zwei lediglich für die Darstellung der Brechzahl verantwortlich sind. Die zwei Oszillatoren, die die optischen Verluste beschreiben, liegen bei 195 und 250 nm (siehe Abbildung 6.37). Beide Oszillatoren nehmen in ihrer Stärke mit der Bestrahlungsdauer ab, wobei der schwächere und langwelligere bereits nach 30 Minuten Bestrahlungsdauer nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Wie in Kapitel 2.2.5 bereits angesprochen wurde, hat sich auch im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass die UV-Nachbehandlung ein notwendiger Prozessschritt zur Senkung der optischen Verluste im DUV-Spektralbereich ist. Der Ursprung der hohen Absorption der Proben nach der Beschichtung

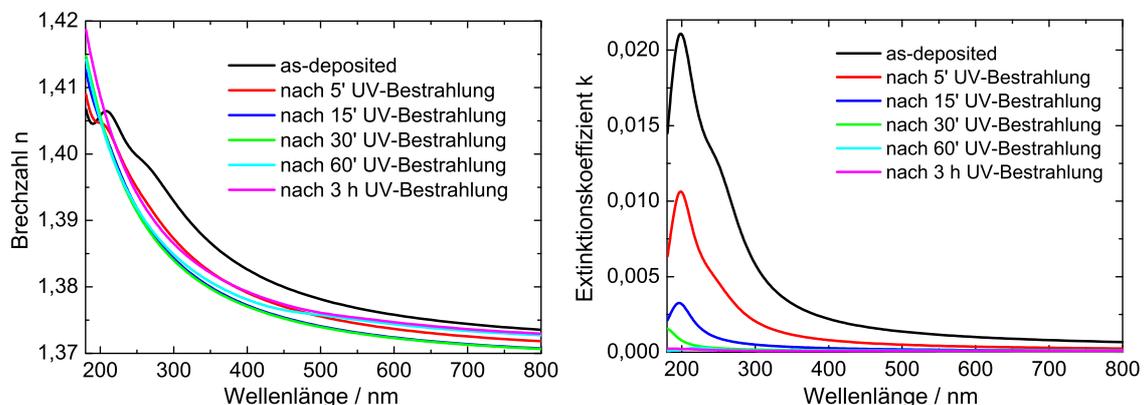


Abbildung 6.37: Veränderung der optischen Konstanten infolge der Regeneration der plasmagestützten AlF_3 -Einzelschicht durch UV-Bestrahlung.

sowie die Wirkungsweise des Regenerationsprozesses sind jedoch messtechnisch kaum erfassbar. Eine Möglichkeit, Defektzentren im ppm-Bereich identifizieren zu können, stellt die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) dar. So wurden in [121] die Fluoreszenzsignale von verschiedenen metallfluoridischen Schichtmaterialien untersucht, um eventuelle Farbzentren zu identifizieren und deren Einfluss auf die Schichteigenschaften zu studieren. Dabei konnten Kohlenwasserstofffluoreszenzen bei MgF_2 und LaF_3 , Cer-Verunreinigungen (extrinsische Farbzentren) in den LaF_3 -Schichten, jedoch keinerlei Fluoreszenzen bei AlF_3 nachgewiesen werden. Auch intrinsische Farbzentren, d.h. Fluordefizitstellen, konnten in keiner der untersuchten Schichtsubstanzen nachgewiesen werden, da diese in der Regel nicht fluoreszieren.

Durch den Einsatz von Fluor als Reaktivgas während des Prozesses kann eine (makroskopische) Unterstöchiometrie in messbarer Größenordnung weitestgehend ausgeschlossen werden, so dass lediglich mikroskopische Stöchiometrieabweichungen in Form von Farbzentren, Kolloidbildungen oder Fluorfehlstellen an Korngrenzen oder Zwischengitterplätzen anzunehmen sind.

Diesbezüglich wurden eine Reihe von Untersuchungen in der Literatur an Magnesiumfluoridkristallen durchgeführt und aufgetretene Absorptionslinien identifiziert. So wurden beispielsweise MgF_2 -Kristalle mit hochenergetischen Magnesiumionen beschossen [122] und neben den bekannten F- (250 nm) und F_2 -Zentren (317 nm, 369 nm und 403 nm) auch ein schwacher $\text{F}_2(\pi)$ -Übergang bei 219 nm [123, 124] sowie eine Absorptionsbande bei 280 nm, entstanden durch Magnesiumkolloide, identifiziert. Komplementär zu den F_2 - und F-Zentren konnten Absorptionsbänder im VUV-Spektralbereich bei den Wellenlängen 159 nm und 191 nm beobachtet werden, die vermutlich auf Zwischengitterdefekte durch Fluor zurückzuführen sind. Eine eindeutige Zuordnung aller Defekte fällt jedoch schwer, weil die Absorptionsbänder sehr breit sind und sich gegenseitig überlagern. Die beobachteten Farbzentren können in der Regel bei Temperaturen zwischen 200 °C und 350 °C ausgeheilt werden, wohingegen die durch Kolloide verursachte Absorption erst bei deutlich höheren Temperaturen verringert werden kann. In LaF_3 -Kristallen konnten nach Ionenbeschuss keine Farbzentren bei Zimmertemperatur nachgewiesen werden, da diese oberhalb von 140 K thermisch instabil sind [125].

Mit der Auswertung der plasmagestützten MgF_2 -Schichten wird ersichtlich, dass die Lage der identifizierten Oszillatoren nur unzureichend mit bekannten Farbzentren übereinstimmt. Interessant ist jedoch die aus der Kolloidbildung in einer dielektrischen Matrix ableitbare Plasmonenresonanz, die für kugelförmige Einschlüsse auftritt, wenn $|\epsilon_M + 2\epsilon_{MF}|$ minimal wird [84]. Dabei ist ϵ_M die dielektrische Funktion des Metalls und ϵ_{MF} die des Matrixmaterials. Für diese Betrachtungen ist es notwendig, die dielektrischen Funktionen bzw. die komplexen Brechungsindizes der jeweiligen Kolloid- und Matrixmaterialien zu kennen. Für die metallfluoridischen Matrixmaterialien werden die ermittelten optischen Konstanten der ausgeheilten Proben und für Aluminium sowie Magnesium die bekannten n - und k -Werte aus [126, 127] verwendet (siehe Abbildung 6.38).

Da für Lanthan nach bestem Wissen des Autors keine optischen Konstanten im DUV-Spektralbereich in der Literatur veröffentlicht sind, wurden sie aus den Angaben der Bulkplasmafrequenz ω_p ,

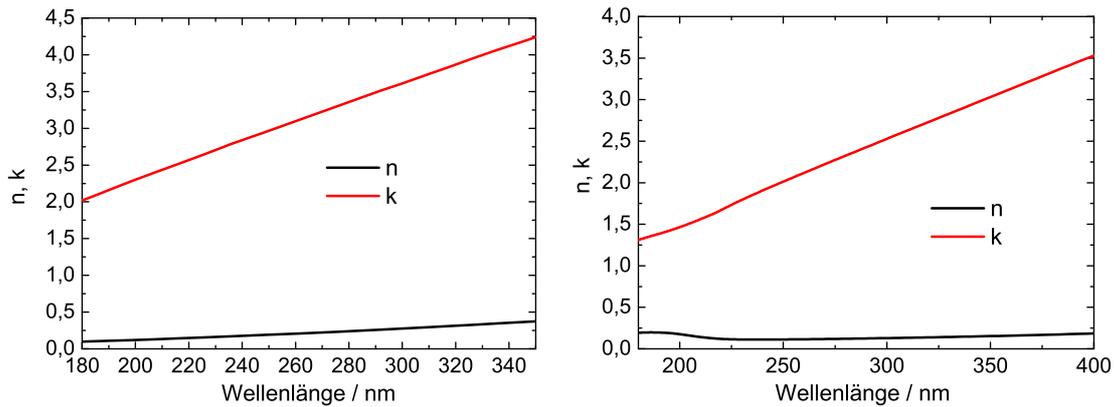


Abbildung 6.38: Optische Konstanten von Aluminium (links) und Magnesium (rechts) [126, 127].

der statischen elektrischen Leitfähigkeit σ und verschiedener Elektronenübergänge des Materials [128] mit dem Drude-Modell, überlagert durch einen Lorentz-Oszillator, im UV-Spektralbereich (bei 7,5 eV) abgeschätzt:

$$\epsilon_{La} = \epsilon_{Drude} + \epsilon_{Lorentz}. \quad (6.1)$$

Der Drude-Term ϵ_{Drude} der dielektrischen Funktion ist bestimmt durch [22]:

$$\epsilon_{Drude} = 1 - \frac{\sigma/\epsilon_0}{\omega^2\tau + i\omega} \quad (6.2)$$

mit Hilfe des Zusammenhangs

$$\sigma = \omega_p^2 \epsilon_0 \tau. \quad (6.3)$$

Die Ergebnisse dieser Abschätzung und die daraus resultierenden optischen Konstanten sind in Abbildung 6.39 dargestellt.

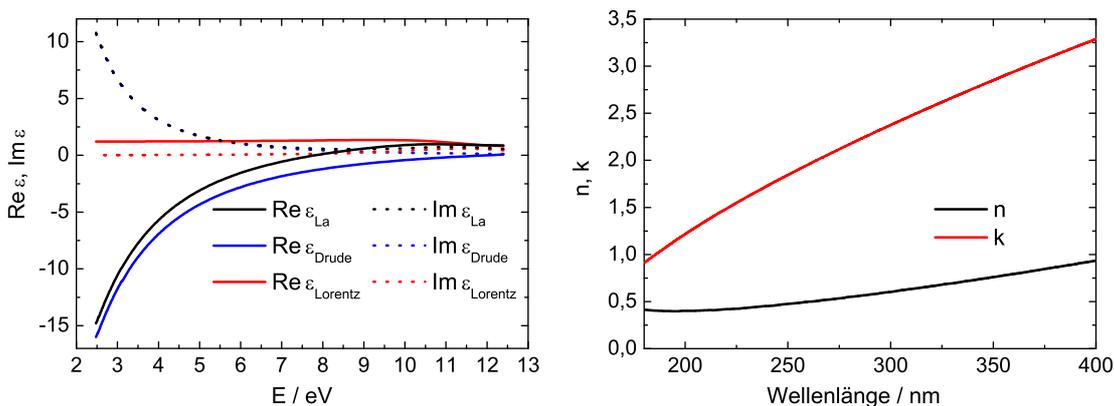


Abbildung 6.39: Abschätzungen der Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion (links) und der optischen Konstanten von Lanthan (rechts).

Aus den nun vollständig bekannten komplexen Brechungsindizes der Einschlüsse und der Matrixmaterialien kann jetzt der Erwartungswert des jeweiligen Gesamtsystems berechnet werden. Dazu

notwendig ist noch die Angabe der drei Depolarisationsfaktoren L_x , L_y und L_z (in x -, y - und z -Richtung), ausgehend von den Hauptachsen (l_x , l_y und l_z) der sphäroidischen metallischen Einschlüsse. Betrachtet wird dabei eine statistische Verteilung (Normalverteilung), die durch die Mittelwerte und die Standardabweichungen σ der Hauptachsen gegeben ist [129]:

$$\langle \epsilon(\lambda) \rangle = \epsilon_L(\lambda) \int_0^1 dL \cdot g(L) \cdot \frac{1 + \frac{p(1-L)(\epsilon_M(\lambda) - \epsilon_{MF}(\lambda))}{\epsilon_{MF}(\lambda) + (\epsilon_M(\lambda) - \epsilon_{MF}(\lambda))L}}{1 - \frac{pL(\epsilon_M(\lambda) - \epsilon_{MF}(\lambda))}{\epsilon_{MF}(\lambda) + (\epsilon_M(\lambda) - \epsilon_{MF}(\lambda))L}}. \quad (6.4)$$

Dabei bedeutet $g(L)$ die Dichteverteilung, die sich aus der Verteilung der Depolarisationsfaktoren ergibt und p ist der Füllfaktor der Einschlüsse. L ergibt sich dabei aus dem arithmetischen Mittel der drei Depolarisationsfaktoren L_x , L_y und L_z . Mit Hilfe der Formel (3.7) kann schließlich der Erwartungswert des komplexen Brechungsindex berechnet werden.

Die daraus ermittelten Extinktionskoeffizienten $k(\lambda)$ sind im Vergleich zu den berechneten Werten aus dem Oszillatormodell in den Abbildungen 6.40 und 6.41 dargestellt. Die Plasmonenresonanz, die sich bei allen Systemen im UV-Spektralbereich befindet, ist in ihrer Höhe und Breite durch den Füllfaktor p und die Standardabweichung σ der Hauptachsen der Sphäroide gegeben. Da von kugelförmigen Einschlüssen ausgegangen wird, ist der Wert der Hauptachsen jeweils eins. Um die Berechnungen der k -Werte in Einklang mit den Ergebnissen des Oszillatormodells zu bringen, muss jedoch σ einen Wert zwischen 0,2 und 0,5 annehmen. Die Füllfaktoren sind für das System AlF_3 - Al 0,003, für MgF_2 - Mg 0,006 und für LaF_3 - La 0,004.

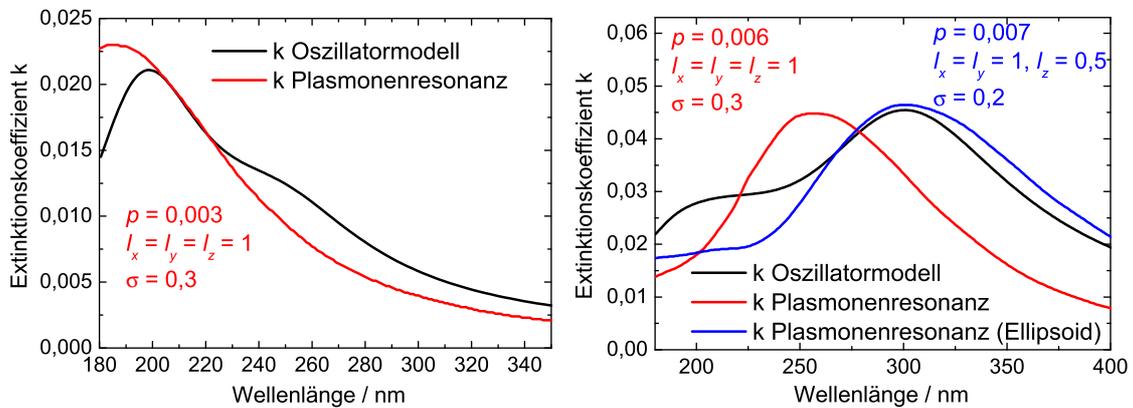


Abbildung 6.40: Extinktionskoeffizient des Gesamtsystems aus dielektrischer Matrix und metallischen Einschlüssen für AlF_3 - Al (links) und MgF_2 - Mg (rechts).

Aus Abbildung 6.40 (rechts) ist ersichtlich, dass der Verlauf von k statt mit sphärischen Einschlüssen besser mit Ellipsoiden beschrieben werden kann. Ob die tatsächliche Form der Magnesium-Kolloide ellipsoidisch und die der anderen metallischen Einschlüsse sphärisch ist, kann prinzipiell nur durch TEM-Messungen geklärt werden. Anhand der durchgeführten Untersuchungen können aber keine metallischen Einschlüsse in der Schichtstruktur beobachtet werden. Dies liegt vermutlich daran, dass der Füllfaktor der Kolloide sehr gering ist oder dass sich die Einschlüsse analog zur UV-Bestrahlung durch den Ionenbeschuss während der Probenpräparation und den Elektronenbeschuss während der Messung auflösen.

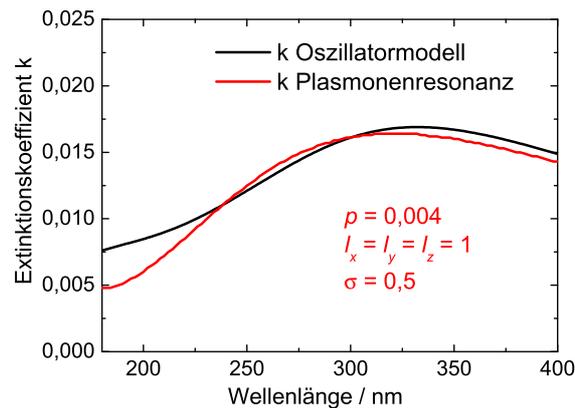


Abbildung 6.41: Extinktionskoeffizient des Gesamtsystems aus dielektrischer Matrix und metallischen Einschlüssen für LaF_3 -La.

6.5 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Ursachen der auftretenden optischen Verluste prinzipiell identifiziert werden. Die bisher in der Literatur gefundenen Erklärungen reichen von Fluordefizit über Farbzentren, Zwischengitterdefekte durch Fluor bis hin zu Plasmonenresonanzen infolge von Kolloiden in einer dielektrischen Matrix. Aufgrund der möglichen Regeneration durch Temperprozesse oder Bestrahlung mit UV-Licht haben sich die Vermutungen in der Literatur auf Farbzentren und Kolloide beschränkt, die sich infolge der sehr guten Beweglichkeit von Fluorionen im Kristall ausheilen lassen. Voraussetzung dafür ist im Kristallgitter vorhandenes ungebundenes Fluor.

Die Modellierungen der optischen Verluste bzw. der k -Werte mittels metallischer Einschlüsse in einer metallfluoridischen Matrix sind im Wesentlichen mit den Ergebnissen der spektralphotometrischen Messungen konsistent. Beachtet werden muss dabei, dass das Modell eine geringfügige Unterstöchiometrie von Fluor entsprechend dem Füllfaktor der metallischen Einschlüsse voraussetzt. Daher werden die Defekte, die vom Fluor auf Zwischengitterplätzen oder an Korngrenzen erzeugt werden, nicht berücksichtigt. Des Weiteren geht das Modell davon aus, dass die optischen Konstanten der metallischen Einschlüsse und des metallfluoridischen Matrixmaterials konstant sind. Die Regeneration der optischen Verluste während der UV-Bestrahlung wird in diesem Modell lediglich durch die Abnahme des Füllfaktors der Einschlüsse beschrieben, so dass sich entsprechend der k -Wert des Gesamtsystems verringert.

Die genaue Bezeichnung der Defekte (Farbzentren, Kolloide), die mit der Plasmastützung im metallfluoridischen Schichtsystem erzeugt werden, ist für den Prozess zweitrangig. Klar ist, dass durch die Plasmaeinwirkung die stöchiometrische Metallfluoridbindung gestört und zum Ausgleich Fluor als Reaktivgas benötigt wird. Die Schichten wachsen bei der Plasmastützung aller Wahrscheinlichkeit nach mit lokalen Stöchiometrieabweichungen auf, die in einem Nachbehandlungsschritt wieder ausgeglichen werden können. Die Schichten können dabei im Rahmen der Messgenauigkeit als dicht angesehen werden. Für den Fall, dass die Plasmastützung oberhalb des für die Verdichtung

notwendigen Wertes liegt, ist vermutlich die Defektkonzentration so hoch, dass eine Regeneration nicht mehr möglich ist.

Für die durchgeführten Beschichtungsexperimente haben sich als geeignete Kontrollparameter zur Prozessentwicklung und -kontrolle die Packungsdichte und der Extinktionskoeffizient erwiesen. Diese Werte ergeben sich aus spektralphotometrischen, Laserkalorimetrie-, LID- und FTIR-Messungen. Sie korrelieren zudem mit weiteren Schichtparametern wie Brechzahl, Schichtinhomogenität oder Massendichte.

Anhand der konventionell und plasmagestützt hergestellten LaF_3 -Schichten können die Verbesserungen der Schichteigenschaften sehr deutlich identifiziert werden. Infolge der Plasmastützung steigen die Packungsdichte und die Brechzahl der Schichten, die Inhomogenität wird gesenkt. Notwendig dafür sind eine vergleichsweise hohe Energie und ein hoher Impuls, die im Mittel von den Ionen auf ein einzelnes LaF_3 -Molekül übertragen werden. Zur Realisierung einer hohen Packungsdichte bei gleichzeitig geringem Extinktionskoeffizienten müssen die Prozess- und Plasmaparameter während der Beschichtung sehr stabil sein.

Die Grenzen der verwendeten Analytik werden vor allem bei der Bestimmung geringer Absorptionsverluste mit dem Spektralphotometer deutlich. Zwar können von ausgewählten Proben die Extinktionskoeffizienten durch Laserkalorimetrie- oder LID-Messungen genauer ermittelt werden, jedoch eignen sich diese Verfahren nicht als prozessbegleitende Messmethoden. Nur eingeschränkt konsistent sind zudem die verwendeten Messmethoden und Modelle zur Ermittlung der Schichteigenschaften. Die spektralphotometrische Charakterisierung findet in einer Stickstoffatmosphäre statt, so dass nur das chemisch gebundene Wasser in den Schichten verbleibt. Im Gegensatz dazu werden die FTIR- und die XRR-Messung in Luft durchgeführt, so dass auch das physisorbierte Wasser in der offenporigen Schichtstruktur gemessen wird. Zusätzlich unterscheiden sich die zugrundeliegenden Auswertungsmodelle. Bei der Bestimmung der Brechzahl wird von einer inhomogenen Schichtstruktur ausgegangen, die Analyse der FTIR- und XRR-Spektren erfolgt dagegen unter der Annahme einer homogenen Schicht. Die Diskrepanz der Modelle nimmt allerdings kontinuierlich ab, je höher die Verdichtung der Schichten ist. Daher sind für dichte und absorptionsarme Schichten die Aussagen konsistent.

Das Ziel, verlustarme Einzelschichten und Schichtsysteme mit hoher Packungsdichte für 193-nm-Anwendungen zu fertigen, wurde im Rahmen dieser Arbeit erreicht. Die dafür notwendigen Optimierungsschritte sind in Abbildung 6.42 anhand der Ergebnisse der jeweiligen Schichtmaterialien illustriert. In der Spannweite von ungestützten oder zu schwach gestützten Proben mit zu geringer Packungsdichte einerseits bis hin zu stark gestützte Proben mit zu hohem Extinktionskoeffizienten andererseits konnten schließlich für jedes Schichtmaterial Prozessbedingungen für optimale Schichteigenschaften realisiert werden.

Für eine industrielle Umsetzbarkeit der entwickelten Technologie muss in weiterführenden Experimenten noch der Nachweis erbracht werden, dass die plasmagestützten Schichten im Vergleich

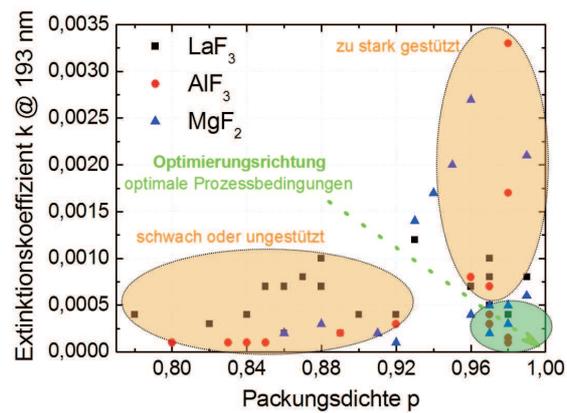


Abbildung 6.42: Illustration des Zusammenhangs zwischen Extinktionskoeffizient und Packungsdichte der jeweiligen Schichtmaterialien.

zu konventionell hergestellten Proben bei Laserbeschuss über eine höhere Lebensdauer sowie eine höhere Zerstörschwelle verfügen. Des Weiteren ist bei der industriellen Umsetzung die Problematik der Übertragbarkeit der Prozesse auf andere Beschichtungsanlagen und Plasmaquellentypen von Bedeutung.

Als unverzichtbar hat sich die Analyse des Plasmas mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie und eines Faraday-Cups erwiesen. So konnten bei Verwendung von Fluor als Prozessgas Sauerstoff sowie weitere Verunreinigungen im Plasma identifiziert und damit die schlechten Schichteigenschaften erklärt werden. Des Weiteren geht aus den Faraday-Cup-Messungen hervor, dass die Plasmamparameter zeitlich nicht stabil und damit einer Drift ausgesetzt sind. Diese Drift während der Beschichtungsexperimente zu kompensieren, wird die Hauptaufgabe weiterer Forschungsvorhaben sein.

7 Zusammenfassung

Um den gestiegenen Anforderungen an die optischen Komponenten für den Einsatz bei 193 nm bezüglich der Minimierung der optischen Verluste und der Erhöhung der Zerstörschwelle gerecht zu werden, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiges Verfahren zur Beschichtung von Metallfluoriden entwickelt. Die Zielstellung war die Optimierung der Schichteigenschaften von metallfluoridischen Einzelschichten und Schichtsystemen mittels fluorreaktiver und plasmagestützter Beschichtung. Es wurden Schichten mit hoher Packungsdichte und geringen optischen Verlusten bei niedriger Substrattemperatur hergestellt, um damit den Einsatz der entwickelten Technologie zur Beschichtung von Lithographieoptiken zu ermöglichen.

Zunächst wurden zur Vergleichbarkeit Einzelschichten aus LaF_3 , AlF_3 sowie MgF_2 und Schichtsysteme mittels konventioneller Schiffchen- und Elektronenstrahlverdampfung hergestellt. Zusätzlich wurde während der Beschichtungsprozesse Fluor eingelassen, um die Verträglichkeit der jeweiligen Verdampfungsmethode mit dem Reaktivgas zu untersuchen. Dabei konnte die ESV als die am besten geeignete Methode zur Verdampfung von Metallfluoriden qualifiziert werden, da das Fluor bei der Schiffchenverdampfung mit dem heißen Metall reagiert und dadurch starke optische Verluste in den hergestellten Schichten verursacht.

Durch die Plasmastützung mit Argon als Prozess- und Fluor als Reaktivgas konnten schließlich die erwünschten Schichteigenschaften realisiert werden. Zwar konnten auch LaF_3 - und MgF_2 -Einzelschichten ohne Zugabe von Fluor verdichtet und dabei Extinktionskoeffizienten im Bereich von 10^{-3} bei 193 nm erreicht werden, jedoch war es zur weiteren Reduktion der optischen Verluste notwendig, Fluor als Reaktivgas in geringen Mengen zwischen 1 und 5 sccm einzulassen. Mit den für die jeweiligen Schichtmaterialien gefundenen Stützungs- und Prozessparametern konnten Schichten mit einer Packungsdichte von nahezu eins und einem sehr geringen Extinktionskoeffizienten von $2 \cdot 10^{-4}$ bei MgF_2 bzw. AlF_3 und von $4 \cdot 10^{-4}$ bei LaF_3 realisiert werden. Zusammen mit den erreichten Brechzahlen von 1,43 für MgF_2 , 1,41 für AlF_3 und 1,73 für LaF_3 sind die optischen Konstanten der hergestellten Einzelschichten mit denen reaktiver Sputterverfahren vergleichbar.

Die bisherige Vermutung, dass Schichten mit geringen optischen Verlusten nur bei niedrigen Ionenenergien und hohen Ionenstromdichten hergestellt werden können, wurde in dieser Arbeit widerlegt. Bei der Stützung der aufwachsenden Schichten mit der "LION"-Quelle wird erst eine nennenswerte Verdichtung registriert, wenn die mittlere Ionenenergie größer als 200 eV bei MgF_2 und AlF_3 ist bzw. bei LaF_3 im Bereich von 500 eV liegt. Fluor konnte nicht als Prozessgas für die Plasmaquelle qualifiziert werden, da infolge der hohen Reaktivität Sauerstoff aus den Quarzbauteilen der Quelle gelöst und in die Schichtstruktur integriert wurde.

Des Weiteren konnte nachgewiesen werden, dass ein zusätzlicher Prozessschritt nach der Beschichtung notwendig ist, um die Absorption der Proben im DUV-Spektralbereich zu senken. Wie in einigen Arbeiten schon untersucht wurde, konnte auch im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden, dass die Plasmastützung starke optische Verluste erzeugt, die charakteristisch für das jeweilige Schichtmaterial sind. Im Einklang mit gängigen Modellvorstellungen können den sich dabei ausbildenden Absorptionsbanden Plasmonenresonanzen zugeordnet werden, die durch metallische Kolloide in der dielektrischen Schichtmatrix verursacht werden. Diese lassen sich durch Tempern oder UV-Bestrahlung der Proben nach der Beschichtung ausheilen, so dass die optischen Verluste reduziert werden.

Es ist davon auszugehen, dass durch die Plasmaeinwirkung die stöchiometrische Metallfluoridbindung gestört wird und dadurch lokale Stöchiometrieabweichungen entstehen. Zum Erhalt der makroskopischen Stöchiometrie des jeweiligen Metallfluorids ist eine bestimmte Menge Reaktivgas notwendig, was wiederum auf Zwischengitterplätzen und Korngrenzen in die Schichtstruktur eingebunden wird. Um diese Defekte auszuheilen, wird der Umstand ausgenutzt, dass die Metallfluoride sehr gute Ionenleiter sind. Die notwendige Energie für den Diffusionsprozess von Fluor (bzw. Fluorionen) kann durch Tempern der Probe, effektiver aber durch UV-Bestrahlung zugeführt werden.

Im Hinblick darauf, dass die Experimente im Rahmen dieser Arbeit an einer industrietauglichen und damit anwendernahen Beschichtungsanlage durchgeführt wurden, bieten die Ergebnisse die Möglichkeit einer zeitnahen industriellen Umsetzung. Dafür ist es jedoch notwendig, dass das sehr schmale Prozessparameterfenster zur Realisierung optimaler Schichteigenschaften mit Hilfe geeigneter Methoden monitoriert wird, um der beobachteten zeitlichen Drift der Plasmamaparameter gezielt entgegenwirken zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, <http://www.itrs.net/> (2009).
- [2] M. L. Protopapa, F. D. Tomasi, M. R. Perrone, A. Piegari, E. Masetti, D. Ristau, E. Quesnel, and A. Duparré, "Laser damage studies on MgF₂ thin films," *J. Vac. Sci. Technol. A* 19, S. 681–688, 2001.
- [3] N. Beermann, H. Blaschke, H. Ehlers, D. Ristau, D. Wulff-Molder, S. Jukresch, A. Matern, C. F. Strowitzki, A. Görtler, M. Bischoff, D. Gäbler, and N. Kaiser, "Long Term Tests of Resonator Optics in ArF Excimer Lasers," *Proc. SPIE* 7131, S. 713117–713117–5, 2008.
- [4] H. Blaschke, N. Beermann, H. Ehlers, D. Ristau, M. Bischoff, D. Gäbler, N. Kaiser, A. Matern, and D. Wulff-Molder, "Investigation in the degradation of CaF₂ outcouplers in excimer lasers operating at 193nm," *Proc. SPIE* 7132, S. 71321A–71321A–8, 2008.
- [5] M. Bauer, M. Bischoff, S. Jukresch, T. Hülsenbusch, A. Matern, A. Görtler, R. W. Stark, A. Chuvilin, and U. Kaiser, "Exterior surface damage of calcium fluoride outcoupling mirrors for DUV lasers," *Optics Express* 17, S. 8253–8263, 2009.
- [6] S. Niisaka, T. Saito, J. Saito, A. Tanaka, A. Matsumoto, M. Otani, R. Biro, C. Ouchi, M. Hasegawa, Y. Suzuki, and K. Sone, "Development of optical coatings for 157-nm lithography. I. Coating materials," *Appl. Opt.* 41, S. 3242–3247, 2002.
- [7] F. Sarto, E. Nichelatti, D. Flori, M. Vadrucci, A. Santoni, S. Pietrantonio, S. Guenster, D. Ristau, A. Gatto, M. Trovò, M. Danailov, and B. Diviacco, "Vacuum-ultraviolet optical properties of ion beam assisted fluoride coatings for free electron laser applications," *Thin Solid Films* 515, S. 3858–3866, 2007.
- [8] D. Ristau, S. Günster, S. Bosch, A. Duparré, E. Masetti, J. Ferre-Borrull, G. Kiriakidis, F. Peiro, E. Quesnel, and A. Tikhonravov, "Ultraviolet optical and microstructural properties of MgF₂ and LaF₃ coatings deposited by ion-beam sputtering and boat and electron-beam evaporation," *Appl. Opt.* 41, S. 3196–3204, 2002.
- [9] K. Iwahori, M. Furuta, Y. Taki, T. Yamamura, and A. Tanaka, "Optical properties of fluoride thin films deposited by RF magnetron sputtering," *Appl. Opt.* 45, S. 4598–4602, 2006.
- [10] M.-C. Liu, C.-C. Lee, M. Kaneko, K. Nakahira, and Y. Takano, "Microstructure related properties of lanthanum fluoride films deposited by molybdenum boat evaporation at 193 nm," *Thin Solid Films* 492, S. 45–51, 2005.
- [11] C.-C. Jaing, M.-H. Shiao, C.-C. Lee, C.-J. Lu, M.-C. Liu, C.-H. Lee, and H.-C. Chen, "Effects of ion assist and substrate temperature on the optical properties and microstructure of MgF₂ films produced by e-beam evaporation," *Proc. SPIE* 5870, S. 58700F–1–58700F–5, 2005.
- [12] G. Atanassov and J. Turlo and J. Kai Fu and Y. Sheng Dai, "Mechanical, optical and structural properties of TiO₂ and MgF₂ thin films deposited by plasma ion assisted deposition," *Thin Solid Films* 342, S. 83–92, 1999.
- [13] Y. Taki, S. Watanabe, and A. Tanaka, "Postfluorination of fluoride films for vacuum-ultraviolet lithography to improve their optical properties," *Appl. Opt.* 45, S. 1380–1385, 2006.
- [14] H. Yu, Y. Shen, Y. Cui, H. Qi, J. Shao, and Z. Fan, "Characterization of LaF₃ coatings prepared at different temperatures and rates," *Appl. Surf. Sci.* 254, S. 1783–1788, 2008.
- [15] J. Kolbe, H. Kessler, T. Hofmann, F. Meyer, H. Schink, and D. Ristau, "Optical properties and damage thresholds of dielectric UV/VUV-coatings deposited by conventional evaporation, IAD and IBS," *Proc. SPIE* 1624, S. 221–235, 1992.
- [16] P. J. Martin, H. A. Macleod, R. P. Netterfield, C. G. Pacey, and W. G. Sainty, "Ion-beam-assisted deposition of thin films," *Appl. Opt.* 22, S. 178–184, 1983.
- [17] A. Zöller, S. Beisswenger, R. Goetzelmann, and K. Matl, "Plasma-ion-assisted-deposition: a novel technique for the production of optical coatings," *Proc. SPIE* 2253, S. 394–402, 1994.

- [18] L. Martinu and D. Poitras, "Plasma deposition of optical films and coatings: A review," *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, S. 2619–2645, 2000.
- [19] L. Dumas, E. Quesnel, J. Y. Robic, and Y. Pauleau, "Characterization of magnesium fluoride thin films produced by argon ion beam-assisted deposition," *Thin Solid Films* 382, S. 61–68, 2001.
- [20] H. Hagedorn, R. Beckmann, R. Goetzelmann, H. Reus, and A. Zöller, "Plasma sources for precision optical coatings," *Optical Interference Coatings and OSA Technical Digest*, 2007.
- [21] M. Zukic, D. G. Torr, J. F. Spann, and M. R. Torr, "Vacuum ultraviolet thin films. 1: Optical constants of BaF₂, CaF₂, LaF₃, MgF₂, Al₂O₃, HfO₂, and SiO₂ thin films," *Appl. Opt.* 29, S. 4284–4292, 1990.
- [22] O. Stenzel, *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag Berlin, 1996.
- [23] H. Uhlig, R. Thielsch, J. Heber, and N. Kaiser, "Lanthanide tri-fluorides: a survey of the optical, mechanical and structural properties of thin films with emphasis of their use in the DUV- VUV-spectral range," *Proc. SPIE* 5963, 2005.
- [24] A. Schreiber, B. Kühn, E. Arnold, F.-J. Schilling, and H.-D. Witzke, "Radiation resistance of quartz glass for VUV discharge lamps," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, S. 3242–3250, 2005.
- [25] U. Kaiser and N. Kaiser, "C-adsorption behaviour of thin fluoride films," *Thin Solid Films* 237, S. 250–254, 1994.
- [26] E. Strein and D. Allred, "Elimination carbon contamination on oxidized Si surfaces using VUV excimer lamp," *Thin Solid Films* 517, S. 1011–1015, 2008.
- [27] J. R. Vig, "UV/ozone cleaning of surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A* 3, S. 1027–1034, 1985.
- [28] D. Jacob, F. Peiró, E. Quesnel, and D. Ristau, "Microstructure and composition of MgF₂ optical coatings grown on Si substrate by PVD and IBS processes," *Thin Solid Films* 360, S. 133–138, 2000.
- [29] G. Kienel and K. Röhl, *Vakuumbeschichtung: Band 2: Verfahren und Anlagen*. VDI Verlag, 1995.
- [30] T. Pilvi, T. Hatanpää, E. Puukilainen, K. Arstila, M. Bischoff, U. Kaiser, N. Kaiser, M. Leskelä, and M. Ritala, "Study of a novel ALD process for depositing MgF₂ thin films," *J. Mater. Chem.* 17, S. 5077–5083, 2007.
- [31] T. Pilvi, M. Ritala, M. Leskelä, M. Bischoff, U. Kaiser, and N. Kaiser, "Atomic layer deposition process with TiF₄ as a precursor for depositing metal fluoride thin films," *Appl. Opt.* 47, S. C271–C274, 2008.
- [32] T. Murata, H. Ishizawa, and A. Tanaka, "Investigation of MgF₂ optical thin films with ultralow refractive indices prepared from autoclaved sols," *Appl. Opt.* 47, S. C246–C250, 2008.
- [33] H. Krüger, E. Kemnitz, A. Hertwig, and U. Beck, "Transparent MgF₂-films by sol-gel coating: Synthesis and optical properties," *Thin Solid Films* 516, S. 4175–4177, 2008.
- [34] J. G. Cook, G. H. Yousefi, S. R. Das, and D. F. Mitchell, "R.f. magnetron deposition of calcium fluoride," *Thin Solid Films* 217, S. 87–90, 1992.
- [35] M.-C. Liu, C.-C. Lee, M. Kaneko, K. Nakahira, and Y. Takano, "Microstructure-related properties at 193nm of MgF₂ and GdF₃ films deposited by a resistive-heating boat," *Appl. Opt.* 45, S. 1368–1374, 2006.
- [36] J. Ferré-Borrull, A. Duparré, and E. Quesnel, "Roughness and light scattering of ion-beam-sputtered fluoride coatings for 193 nm," *Appl. Opt.* 39, S. 5854–5864, 2000.
- [37] Y. Taki, "Film structure and optical constants of magnetron-sputtered fluoride films for deep ultraviolet lithography," *Vacuum* 74, S. 431–435, 2004.
- [38] U. J. Gibson and C. M. K. III, "Ion-assisted deposition of MgF₂ at ambient temperatures," *Thin Solid Films* 124, S. 27–33, 1985.
- [39] L. J. Lingg, J. D. Targove, J. P. Lehan, and H. A. Macleod, "Ion-Assisted Deposition of Lanthanide Trifluorides for VUV Applications," *Proc. SPIE* 818, S. 86–92, 1987.
- [40] M. Kennedy, D. Ristau, and H. S. Niederwald, "Ion beam-assisted deposition of MgF₂ and YbF₃ films," *Thin Solid Films* 333, S. 191–195, 1998.

- [41] J. Y. Robic, V. Muffato, P. Chaton, M. Ida, and M. Berger, "Optical and structural properties of YF_3 thin films prepared by ion assisted deposition or ion beam sputtering techniques," *Proc. SPIE* 2253, S. 195–207, 1994.
- [42] S.-H. Woo and C. K. Hwangbo, "Effects of annealing on the optical, structural, and chemical properties of TiO_2 and MgF_2 thin films prepared by plasma ion-assisted deposition," *Appl. Opt.* 41, S. 1447–1455, 2006.
- [43] C. M. K. III and U. J. Gibson, "Ion beam processing for coating MgF_2 onto ambient temperature substrates," *Appl. Opt.* 23, S. 3608–3611, 1984.
- [44] J. D. Targove, L. J. Lingg, J. P. Lehan, and H. A. Macleod, "Effect of oxygen incorporation on the structure of ion-beam-assisted LaF_3 thin films," *Appl. Opt.* 27, S. 213–215, 1988.
- [45] L. Dumas, E. Quesnel, F. Pierre, and F. Bertin, "Optical properties of magnesium fluoride thin films produced by argon ion-beam assisted deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, S. 102–106, 2002.
- [46] J. D. Targove and H. A. Macleod, "Verification of momentum transfer as the dominant densification mechanism in ion-assisted deposition," *Appl. Opt.* 27, S. 3779–3781, 1988.
- [47] E. Quesnel, L. Dumas, D. Jacob, and F. Peiró, "Optical and microstructural properties of MgF_2 UV coatings grown by ion beam sputtering process," *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, S. 2869–2876, 2000.
- [48] D. A. Baldwin, J. B. Ramsey, and J. E. Miles, " MgF_2 Optical Films: Ion-Beam-Assisted Deposition of Magnesium Fluoride in a Conventional Electron Beam Evaporator and the Resulting Film Properties," *Society of Vacuum Coaters 40th Annual Technical Conference*, S. 1–5, 1997.
- [49] M. Alvisi, F. D. Tomasi, A. D. Patria, M. D. Giulio, E. Masetti, M. R. Perrone, M. L. Protopapa, and A. Tepore, "Ion assistance effects on electron beam deposited MgF_2 films," *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, S. 714–720, 2002.
- [50] J. Kolbe, H. Schink, and D. Ristau, "Optical Losses of Fluoride Coatings for UV/VUV Applications Deposited by Reactive IAD and IBS Processes," *Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference*, S. 44–49, 1993.
- [51] J. I. Larruquert and R. A. M. Keski-Kuha, "Far ultraviolet optical properties of MgF_2 films deposited by ion-beam sputtering and their application as protective coatings for Al," *Opt. Commun.* 215, S. 93–99, 2003.
- [52] H. Schink, J. Kolbe, F. Zimmermann, D. Ristau, and H. Welling, "Reactive Ion-Beam-Sputtering of fluoride coatings for the UV/VUV range," *Proc. SPIE* 1441, S. 327–338, 1990.
- [53] T. Yoshida, K. Nishimoto, K. Sekine, and K. Etoh, "Fluoride antireflection coatings for deep ultraviolet optics deposited by ion-beam sputtering," *Appl. Opt.* 45, S. 1375–1379, 2006.
- [54] B.-H. Liao, M.-C. Liu, and C.-C. Lee, "Process for deposition of AlF_3 thin films," *Appl. Opt.* 47, S. C41–C45, 2008.
- [55] K. L. Lewis, I. T. Muirhead, A. M. Pitt, A. G. Cullis, N. G. Chew, A. Miller, and T. J. Wyatt-Davies, "Molecular beam deposition of optical coatings and their characterization," *Appl. Opt.* 35, S. 2785–2790, 1989.
- [56] U. Kaiser, M. Adamik, G. Sáfrán, P. B. Barna, S. Laux, and W. Richter, "Growth structure investigation of MgF_2 and NdF_3 films grown by molecular beam deposition on $\text{CaF}_2(111)$ substrates," *Thin Solid Films* 280, S. 5–15, 1996.
- [57] S. Laux and W. Richter, "Packing-density calculation of thin fluoride films from infrared transmission spectra," *Appl. Opt.* 35, S. 97–101, 1996.
- [58] S. Nakazawa, N. Toyoda, K. Mochiji, T. Mitamura, and I. Yamada, "Fluoride thin film formation with low optical absorption by gas cluster ion beam assisted deposition," *Nucl. Instrum. Meth. B* 261, S. 656–659, 2007.
- [59] N. Toyoda and I. Yamada, " MgF_2 and LaF_3 thin film formation with gas cluster ion beam assisted deposition," *Surf. Coat. Technol.* 201, S. 8620–8623, 2007.
- [60] I. M. Thomas, "Porous fluoride antireflective coatings," *Appl. Opt.* 27, S. 3356–3358, 1988.
- [61] A. P. Bradford, G. Hass, M. McFarland, and E. Ritter, "Effect of Ultraviolet Irradiation on the Optical Properties of Silicon Oxide Films," *Appl. Opt.* 4, S. 971–976, 1965.

- [62] E. Eva, K. Mann, N. Kaiser, B. Anton, R. Henking, D. Ristau, P. Weissbrodt, D. Mademann, L. Raupach, and E. Hacker, "Laser conditioning of LaF₃/MgF₂ dielectric coatings at 248 nm," *Appl. Opt.* 35, S. 5613–5619, 1996.
- [63] E. Sirbegovic, M. Cevro, and I. Tucak, "Effect of the uv irradiation on the optical properties of MgF₂ and TiO₂ thin films," *Vacuum* 43, S. 723–725, 1992.
- [64] M. Vijayakumar, S. Selvasekarapandian, T. Gnanasekaran, S. Fujihara, and S. Koji, "Structural and impedance studies on LaF₃ thin films prepared by vacuum evaporation," *J. Fluorine Chem.* 125, S. 1119–1125, 2004.
- [65] D. Kruk, O. Lips, P. Gumann, A. Privalov, and F. Fujara, "Dynamics of fluorine ions in LaF₃-type crystals investigated by NMR lineshape analysis," *J. Phys.: Condens. Matter* 18, S. 1725–1741, 2006.
- [66] M. A. Liebermann and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley and Sons and Inc Publication, 2005.
- [67] W. H. Kegel, *Plasmaphysik: Eine Einführung*. Springer-Verlag Berlin, 2007.
- [68] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie. Teil I: Beschichtung von Oberflächen*. Springer-Verlag Berlin, 1987.
- [69] P. M. Bellan, *Fundamentals of Plasma Physics*. Cambridge University Press, 2006.
- [70] A. Anders, "Plasma and ion sources in large area coating: A review," *Surf. Coat. Technol.* 200, S. 1893–1906, 2005.
- [71] H. Hagedorn, M. Klosch, H. Reus, and A. Zoeller, "Plasma ion assisted deposition with radio frequency powered plasma sources," *Proc. SPIE* 7101, S. 710109–710109–6, 2008.
- [72] H. Oechsner, "Electron cyclotron wave resonances and power absorption effects in electrodeless low pressure H.F. plasmas with a superimposed static magnetic field," *Plasma Phys.* 16, S. 835–844, 1974.
- [73] M. Weiler, K. Lang, E. Li, and J. Roberston, "Deposition of tetrahedral hydrogenated amorphous carbon using a novel electron cyclotron wave resonance reactor," *Appl. Phys. Lett.* 72, S. 1315–1317, 1998.
- [74] R. Messier, "Toward quantification of thin film morphology," *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, S. 490–495, 1986.
- [75] N. Kaiser, "Review of the fundamentals of thin-film growth," *Appl. Opt.* 41, S. 3053–3060, 2002.
- [76] J. A. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, S. 3059–3065, 1986.
- [77] K. Guenther, "Microstructure of vapour-deposited optical coatings," *Appl. Opt.* 23, S. 3806–3816, 1984.
- [78] K. Sell, *Neue Schichtkonzepte zur Abscheidung von kubischem Bornitrid*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 2005.
- [79] E. Moll, R. Buhl, H. K. Pulker, and E. Bergmann, "Activated reactive ion plating (ARIP)," *Surf. Coat. Technol.* 39/40, S. 475–486, 1989.
- [80] R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, S. 500–503, 1984.
- [81] D. G. Armour, H. Valisadeh, F. A. H. Soliman, and G. Carter, "The characteristics of the ion and neutral fluxes incident on the substrate in an ion plating discharge," *Vacuum* 34, S. 295–300, 1984.
- [82] C. Fountzoulas and W. B. Nowak, "Influence of ion energy and substrate temperature on the structure of copper, germanium, and zinc films produced by ion plating," *J. Vac. Sci. Technol. A* 9, S. 2128–2137, 1991.
- [83] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. Pergamon Press, 1993.
- [84] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra - An Introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [85] A. B. Djuricic and E. H. Li, "Modeling the Index of Refraction of Insulating Solids with a Modified Lorentz Oscillator Model," *Appl. Opt.* 37, S. 5291–5297, 1998.

- [86] H. A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001.
- [87] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, and H. Schmidt, *Optik für Ingenieure*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [88] Optilayer Thin Film Software, Version 7.21, <http://www.optilayer.com/>, Optilayer Ltd. (1996-2009).
- [89] FilmWizard, Version 9, <http://www.sci-soft.com/>, Scientific Computing International (1993-2009).
- [90] Essential Macleod, Version 8.4, <http://www.thinfilmcenter.com/>, Thin Film Center Inc. (1993-2009).
- [91] J. P. Borgogno, B. Lazarides, and E. Pelletier, "Automatic determination of the optical constants of inhomogeneous thin films," *Appl. Opt.* 21, S. 4020–4029, 1982.
- [92] A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, B. T. Sullivan, and J. A. Dobrowolski, "Influence of small inhomogeneities on the spectral characteristics of single thin films," *Appl. Opt.* 36, S. 7188–7198, 1997.
- [93] E. Nichelatti, "Complex refractive index of a slab from reflectance and transmittance: analytical solution," *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 4, S. 400–403, 2002.
- [94] A. Lehmann, "Infrarotspektroskopische Charakterisierung Dünner Schichten," *Phys. Halbleiteroberfläche* 19, S. 153–160, 1988.
- [95] G. Atanassov, R. Thielsch, and D. Popov, "Optical properties of TiO₂, Y₂O₃ and CeO₂ thin films deposited by electron beam evaporation," *Thin Solid Films* 223, S. 288–292, 1993.
- [96] C. Görling, U. Leinhos, and K. Mann, "Comparative studies of absorptance behaviour of alkaline-earth fluorides at 193 nm and 157 nm," *Appl. Phys. B* 74, S. 259–265, 2002.
- [97] O. Apel, K. Mann, A. Zoeller, R. Goetzelmann, and E. Eva, "Nonlinear Absorption of Thin Al₂O₃ Films at 193 nm," *Appl. Opt.* 39, S. 3165–3169, 2000.
- [98] C. Görling, U. Leinhos, and K. Mann, "Surface and bulk absorption in CaF₂ at 193 and 157 nm," *Opt. Commun.* 249, S. 319–328, 2005.
- [99] O. Apel, *Untersuchung der Verlustmechanismen an optischen Komponenten für Hochleistungs-DUV-Laser*. Dissertation, Universität Göttingen, 2000.
- [100] C. Mühlig, W. Triebel, S. Kufert, and S. Bublitz, "Laser induced fluorescence and absorption measurements for DUV optical thin film characterization," *Proc. SPIE* 7101, S. 71011R–1–71011R–9, 2008.
- [101] C. Mühlig, W. Triebel, S. Kufert, and S. Bublitz, "Characterization of low losses in optical thin films and materials," *Appl. Opt.* 47, S. C135–C142, 2008.
- [102] M. Bischoff, D. Gäbler, N. Kaiser, A. Chuvilin, U. Kaiser, and A. Tünnermann, "Optical and Structural Properties of LaF₃ Thin Films," *Appl. Opt.* 47, S. C157–C161, 2008.
- [103] V. E. Asadchikov, A. Duparré, S. Jakobs, A. Y. Karabekov, I. V. Kozhevnikov, and Y. S. Krivonosov, "Comparative study of the roughness of optical surfaces and thin films by use of x-ray scattering and atomic force microscopy," *Appl. Opt.* 38, S. 684–691, 1999.
- [104] M. Parrot, "Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays," *Phys. Rev.* 95, S. 359–369, 1954.
- [105] U. Klemradt, M. Fromm, G. Landmesser, H. Amschler, and J. Peisl, "Surface effects in displacive phase transformations studied by X-ray specular reflectivity," *Physika B* 248, S. 83–89, 1998.
- [106] M. Fromm, U. Klemradt, G. Landmesser, and J. Peisl, "Grazing incidence x-ray reflectivity: a new experimental approach to the martensitic surface relief," *Mat. Sci. & Eng. A* 273-275, S. 291–295, 1999.
- [107] F. Stanglmeier, B. Lengeler, W. Weber, H. Göbel, and M. Schuster, "Determination of the dispersive correction $f'(E)$ to the atomic form factor from X-ray reflection," *Acta Cryst. A* 48, S. 626–639, 1992.
- [108] B. Vidal and P. Vincent, "Metallic multilayers for x rays using classical thin-film theory," *Appl. Opt.* 23, S. 1794–1801, 1984.
- [109] WIN-REFSIM, Version 1.1i, Siemens AG, 1992-1995.

- [110] Leptos, Version 3.04 (built 1), Bruker AXS GmbH, 2002-2005.
- [111] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, "X-ray and neutron scattering from rough surfaces," *Phys. Rev. B* 38, S. 2297–2311, 1988.
- [112] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*. Plenum Press New York, 1996.
- [113] G. S. Chen, P. Y. Lee, C. B. Boothroyd, and C. J. Humphreys, "Crystallization transformations in vacuum-deposited amorphous aluminum fluoride self-developing thin-film resists induced by electron-beam irradiation," *J. Vac. Sci. Technol. A* 20, S. 986–990, 2002.
- [114] A. Ricard, T. Czerwiec, T. Belmonte, S. Bockel, and H. Michel, "Detection by emission spectroscopy of active species in plasma-surface processes," *Thin Solid Films* 341, S. 1–8, 1999.
- [115] Plasus SpecLine, Version 2.13, PLASUS Ingenieurbüro Königsbrunn (2009).
- [116] M. Sode, "Charakterisierung von Fluor- und Argonplasmen sowie deren Anwendung in der Beschichtungstechnik," Diplomarbeit, IOF Jena, 2008.
- [117] U. Kortshagen and M. Zethoff, "Ion energy distribution functions in a planar inductively coupled RF discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.* 4, S. 541–550, 1995.
- [118] Y. Taki and K. Muramatsu, "Hetero-epitaxial growth and optical properties of LaF_3 on CaF_2 ," *Thin Solid Films* 420-421, S. 30–37, 2002.
- [119] A. Hallbauer, D. Huber, F. Klauser, A. Kunz, R. Tessadri, U. Kaiser, S. Yulin, and H. K. Pulker, "Optical and Structural Characteristics of Ion-Plated Nb_2O_5 and HfO_2 Films," *Plasma Process. Polym.* 4, S. 53–58, 2007.
- [120] S. Wilbrandt, LCalc, Version 2.1, lcalc@scitev.de (1994-2004).
- [121] J. Heber, C. Mühlig, W. Triebel, N. Danz, R. Thielsch, and N. Kaiser, "Deep UV laser induced fluorescence in fluoride thin films," *Appl. Phys. A* 76, S. 123–128, 2003.
- [122] G. O. Amolo, J. D. Comins, A. T. Davidson, A. G. Kozakiewicz, T. E. Derry, and D. S. McLachlan, "Visible and VUV optical absorption studies of Mg-colloids and colour centres in MgF_2 crystals implanted by 100 keV Mg-ions," *Nucl. Instrum. Meth. B* 218, S. 244–248, 2004.
- [123] A. T. Davidson, J. D. Comins, T. E. Derry, and A. M. J. Raphuthi, "Optical studies in the range 2-9 eV of ion-implanted MgF_2 crystals," *Phys. Rev. B* 48, S. 782–788, 1993.
- [124] A. S. El-Said, R. Neumann, K. Schwartz, and C. Trautmann, "Swelling and creation of color centers in MgF_2 single crystals irradiated with energetic heavy ions," *Nucl. Instrum. Meth. B* 245, S. 250–254, 2006.
- [125] A. S. El-Said, M. Cranney, N. Ishikawa, A. Iwase, R. Neumann, K. Schwartz, M. Toulemonde, and C. Trautmann, "Study of heavy-ion induced modifications in BaF_2 and LaF_3 single crystals," *Nucl. Instrum. Meth. B* 218, S. 492–497, 2004.
- [126] E. D. Palik, *Handbook of optical Constants of Solids: Part I*. Academic Press London, 1998.
- [127] E. D. Palik, *Handbook of optical Constants of Solids: Part III*. Academic Press London, 1998.
- [128] M. N. Mikheeva and V. G. Nazin, "Electron Energy Loss Spectroscopy Study of the Initial Stage of Lanthanum Oxidation," *Physics of the Solid State* 48, S. 1219–1222, 2006.
- [129] K. Friedrich, Praktikumsbericht, Jena, 29.02.2008.

A Anhang - Laserkalorimetrie- und LID-Messungen

Da einige Schichten sehr geringe optische Verluste aufwiesen, so dass der berechnete Extinktionskoeffizient aus den spektralphotometrischen Messungen kleiner war als der angegebene Messfehler, wurden einige Vergleichsmessungen mittels Laserkalorimetrie und LID durchgeführt und alle k -Werte in einer Übersicht (siehe Tabelle A.1) zusammengefasst.

Schicht, Parameter	k (193 nm) optisch	Substrat	k (193 nm) LK, LID
MgF ₂ - Mo-Schiffchen	$2 \cdot 10^{-4}$	CaF ₂ (111)	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ LK
MgF ₂ - Pt-Schiffchen, $\phi_F = 5$ sccm	$1,5 \cdot 10^{-4}$	CaF ₂ (111), SQ1-Würfel	$(0,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ LID
MgF ₂ - ESV, $\phi_F = 5$ sccm, $C_3 = 110^\circ$	$2 \cdot 10^{-4}$	CaF ₂ (111)	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ LK
LaF ₃ - Mo-Schiffchen	$9 \cdot 10^{-4}$	CaF ₂ (111)	$(6,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$ LID
LaF ₃ - ESV	$3 \cdot 10^{-4}$	Sup2, SQ1-Würfel	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ LID
LaF ₃ - ESV, $\phi_F = 5$ sccm	$6 \cdot 10^{-4}$	Sup2, SQ1-Würfel	$(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ LID
LaF ₃ - ESV, $\phi_F = 25$ sccm	$9 \cdot 10^{-4}$	Sup2, SQ1-Würfel	$(6,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ LID
LaF ₃ - ESV, $\phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	$4 \cdot 10^{-4}$	Sup2	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ LK
LaF ₃ - ESV, $\phi_F = 1$ sccm, $C_3 = 180^\circ$	$8 \cdot 10^{-4}$	CaF ₂ (111) CaF ₂	$(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ LID $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ LID
AlF ₃ - ESV, $\phi_F = 5$ sccm, $C_3 = 115^\circ$	$1,5 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$	Sup2 CaF ₂ (111)	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ LID $(3,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$ LK

Tabelle A.1: Übersicht über die k -Werte, die aus den Spektralphotometermessungen gewonnen wurden (optisch) im Vergleich zu den Werten mittels Laserkalorimetrie (LK) und laserinduzierter Deflektion (LID).

Zur Kalibrierung der Laserkalorimetrie wurden Vergleichssubstrate gemessen und ihre Absorption zu $(0,11 \pm 0,03)$ für 2 mm dicke CaF₂- und $(0,25 \pm 0,08)$ für 2 mm dicke Sup2-Substrate bestimmt. Die angegebenen Fehler berücksichtigen dabei den Messfehler der Methode und unterschiedliche Substratqualitäten. Aus Tabelle A.1 wird ersichtlich, dass prinzipiell die spektralphotometrisch ermittelten Extinktionskoeffizienten mit denen der LID- und Laserkalorimetrie-Vergleichsmessungen übereinstimmen. Sehr geringe k -Werte können auch mit dem Laserkalorimetrie-Verfahren nur ungenau bestimmt werden, da das dabei beschichtete Substrat in seiner Qualität selten mit dem Referenzsubstrat übereinstimmt.

B Anhang - Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstruktur von konventionellen und plasmagestützten Einzelschichten auf Sup2 und CaF₂ (111) wurden mit dem Diffraktometer untersucht und die Messungen in den Abbildungen B.1 - B.3 dargestellt, wobei die beobachteten Peaks jeweils zugeordnet wurden.

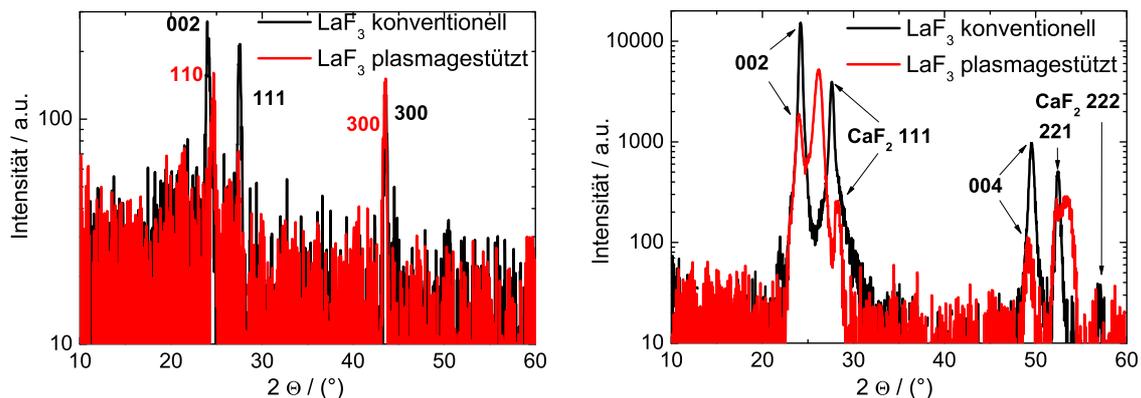


Abbildung B.1: XRD-Messungen von konventionellen und plasmagestützten LaF₃-Einzelschichten auf Sup2 (links) und CaF₂ (111) (rechts).

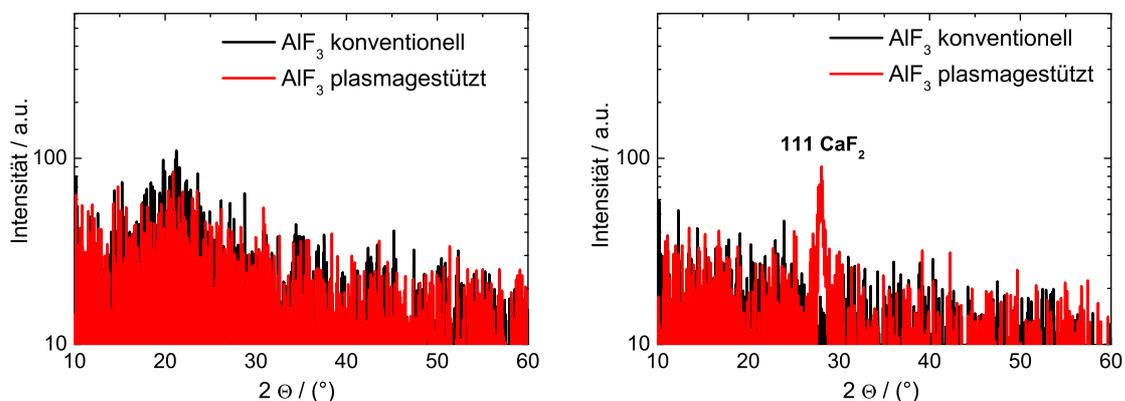


Abbildung B.2: XRD-Messungen von konventionellen und plasmagestützten AlF₃-Einzelschichten auf Sup2 (links) und CaF₂ (111) (rechts).

Bei den Messungen ist deutlich zu erkennen, dass die LaF₃-Einzelschichten grundsätzlich polykristallin und die AlF₃- und MgF₂-Schichten amorph aufwachsen. Ausnahmen bilden dabei die LaF₃- und MgF₂-Schichten auf CaF₂-Substraten mit (111)-Orientierung. Charakteristisch ist dabei das epitaktische Schichtwachstum von LaF₃, was jedoch besser in den TEM-Aufnahmen zu beobachten ist, da die (111)-Orientierung des CaF₂-Kristalls um bis zu 10° relativ zur Substratoberfläche geneigt sein kann und damit nicht mehr vom Diffraktometer erfasst wird. Ein ähnliches epitaktisches Wachstum ist bei den MgF₂-Schichten anhand des (200)-Peaks zu beobachten, der jedoch seinen Ursprung in einer 10 - 50 nm dicken Nukleationsschicht hat.

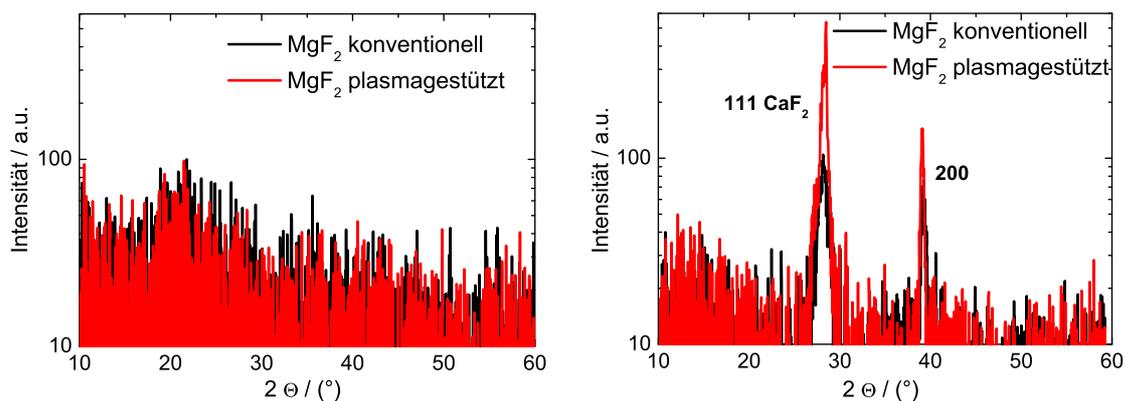


Abbildung B.3: XRD-Messungen von konventionellen und plasmagestützten MgF₂-Einzelschichten auf Sup2 (links) und CaF₂ (111) (rechts).

Infolge der Fehlanpassung zwischen LaF₃- und CaF₂-Gitter um etwa 7% [118] kommt es während des Schichtwachstums zu Störungen des einkristallinen Wachstums, so dass auch andere Peaks neben den (002)- und (004)-Peaks zu beobachten sind. Bei der plasmagestützten LaF₃-Schicht sind noch zwei zusätzliche Peaks bei 26,2° und 53,7° zu beobachten. Die beiden Peaks liegen jeweils zwischen den LaF₃ (002)- bzw. (004)- und den CaF₂ (111)- bzw. (222)-Peaks. Dies lässt vermuten, dass infolge der Plasmastützung die Gitterkonstante des LaF₃ (vorwiegend im Nukleationsbereich) an die von CaF₂ angepasst wird, was sich durch eine Verschiebung der jeweiligen Peaks in der XRD-Messung bemerkbar macht.

C Anhang - AFM-Messungen

Am Beispiel von LaF_3 -Einzelschichten wurden AFM-Aufnahmen von konventionellen und plasmagestützten Einzelschichten auf Sup2 und CaF_2 (111) durchgeführt und die Scans über $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ in den folgenden Abbildungen C.1 und C.2 dargestellt.

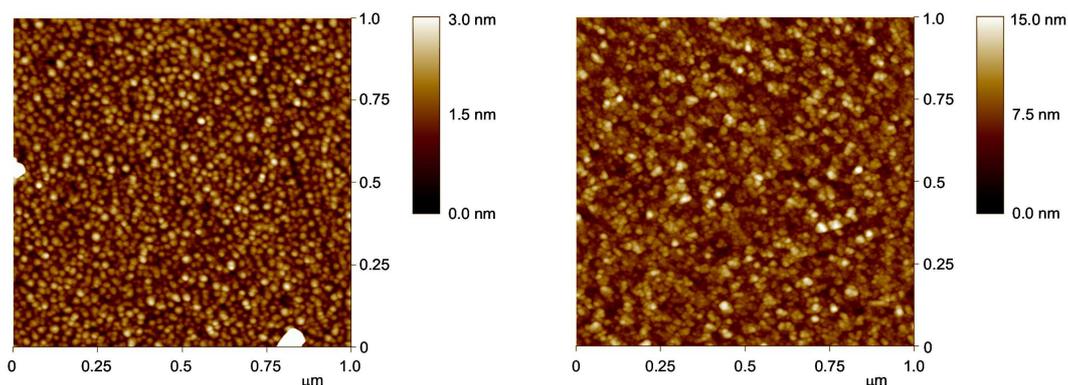


Abbildung C.1: AFM-Messungen von konventionellen (links) und plasmagestützten (rechts) LaF_3 -Einzelschichten auf CaF_2 (111), wobei die unterschiedliche Höhenskalierung zu beachten ist.

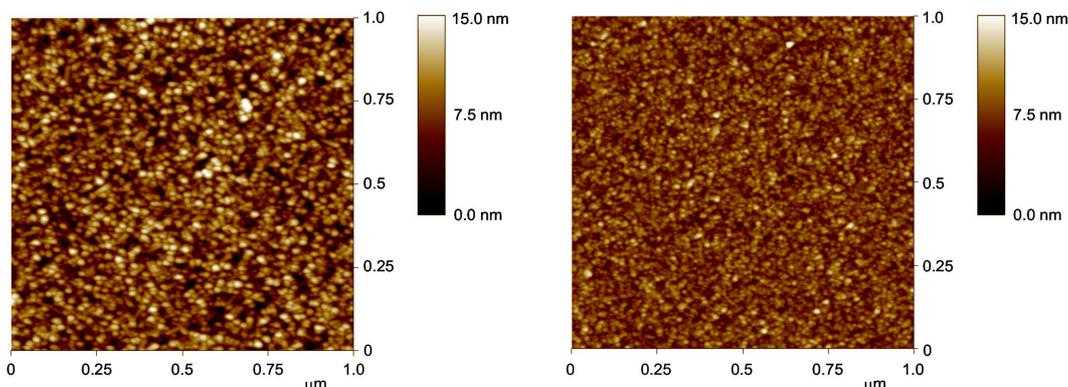


Abbildung C.2: FM-Messungen von konventionellen (links) und plasmagestützten (rechts) LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2.

Die rms-Rauheit der LaF_3 -Einzelschichten auf CaF_2 steigt infolge der Plasmastützung von 0,42 nm auf 1,8 nm an, wogegen sie auf Sup2 von 2,6 nm auf 1,6 nm sinkt. Offensichtlich wird das epitaktische Wachstum der LaF_3 -Schicht auf den CaF_2 -Substraten durch die Plasmastützung gestört, so dass es schließlich zu einer Aufrauung der Oberfläche kommt. Die Schicht auf Sup2 wird jedoch durch den Einfluss des Plasmas verdichtet und es kommt zu einer Senkung der Oberflächenrauheit.

D Anhang - Verwendung von Fluor als Prozessgas

Da die Beschichtungsanlage und die gewählte Plasmaquelle für den Betrieb mit reinem Fluor ausgerüstet sind, wurde neben Argon als Prozessgas auch Fluor eingesetzt, um damit die "LION"-Quelle zu betreiben. Diese Experimente wurden durchgeführt, um die Notwendigkeit der 100 %-Fluorverträglichkeit der entwickelten Technologie und mögliche Vorteile bei der Verwendung des Reaktivgases als Prozessgas zu überprüfen.

Charakterisierung der Plasmaquelle

Zum stabilen Betrieb der "LION"-Quelle war es notwendig, den Fluorfluss größer als 12 sccm zu wählen. Infolge des benötigten hohen Fluorflusses und der Aktivierung des Fluors im Plasma reagierte das Fluor mit den Bauteilen in der Plasmaquelle. Zum einen wurde durch die Reaktion mit den Quarzeinbauten Sauerstoff freigesetzt, zum anderen erfolgte eine Reaktion des Fluors mit dem Gittermaterial, das aus einer Aluminiumlegierung mit einem dreiprozentigen Magnesiumanteil besteht. Diese Stoffe konnten durch optische Emissionsspektroskopie im Plasma nachgewiesen werden.

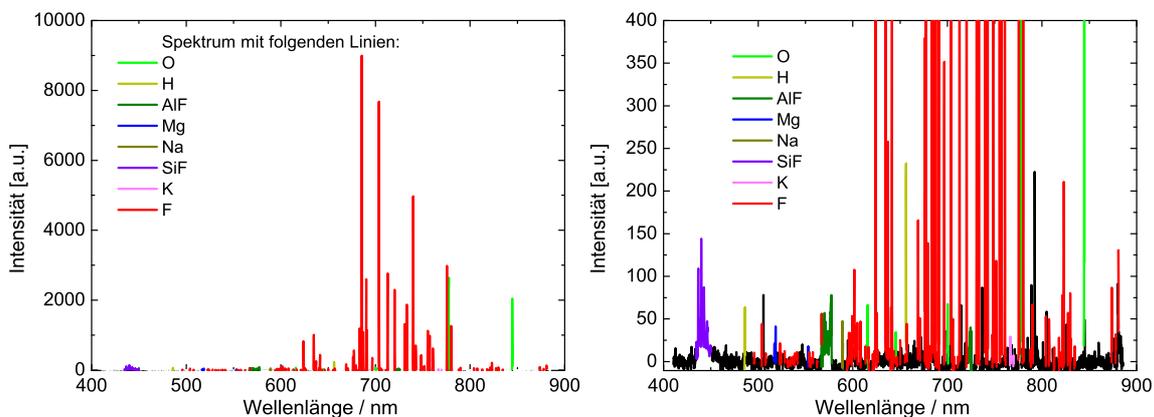


Abbildung D.1: Optische Emissionsspektroskopie der mit Fluorgas betriebenen Plasmaquelle (links) mit vergrößerter Darstellung der Linien von identifizierten Kontaminationen im Plasma (rechts).

Das Spektrum des Fluorplasmas ist in Abbildung D.1 dargestellt, wobei die Plasmaquelle mit 15 sccm Prozessgasfluss und bei einem C_3 -Wert von 120° betrieben wurde. Im Emissionsspektrum fallen intensitätsstarke Linien des atomaren Fluors auf, da das eingelassene Fluor (F_2) im Plasma zu atomarem Fluor (F) dissoziiert. Ebenso konnten sehr starke Emissionslinien atomaren Sauerstoffs nachgewiesen werden, der reaktiv aus dem Quarzzyylinder, der Quarzplatte und der vakuumbegrenzenden Grundplatte aus Macor, die zu 46 % aus Quarz besteht, freigesetzt wird. Versuche mit unterschiedlichen Fluorflüssen haben gezeigt, dass die Sauerstofflinie linear mit steigendem Fluorfluss wächst. Emissionslinien oder Banden von ionisiertem Fluor (F^+ oder F_2^+) konnten nicht nachgewiesen werden.

Fluor ist ein sehr elektronegatives Element und erzeugt daher ein elektronegatives Plasma, so dass prinzipiell positive mit negativen Fluorionen reagieren und sich neutralisieren können. Ebenfalls

konnte kein einfach ionisiertes Sauerstoffmolekül O_2^+ identifiziert werden, was aber in reinem Sauerstoffplasma beobachtet werden konnte. Zusätzlich zu dem reaktiv freigesetzten Sauerstoff wird aus dem Quarz auch Silizium gelöst, das zu Siliziumfluorid (SiF) reagiert und dessen Molekülbanden im Emissionsspektrum beobachtet werden können.

Da Fluor ein Element der siebten Hauptgruppe ist, besitzt es insbesondere zu Elementen der ersten Hauptgruppe eine hohe Affinität und Reaktivität. Der Ursprung von Natrium ist NaCl, welches sich bei geöffneter Anlage im Rezipienten und in der Plasmaquelle ablagert. Kalium hingegen kommt in der Grundplatte aus Macor vor und der nachgewiesene Wasserstoff hat als Ursprung vermutlich das sich im Restgas befindende Wasser. Neben der Charakterisierung des Plasmas mittels OES wurde bei stehender Kalotte der Ionenstrom mit einem Gegenfeldanalysator in Abhängigkeit von der positiven Gegenspannung untersucht. Die Messungen fanden jedoch bei Parametern (Fluorfluss 25 sccm und eingekoppelte Leistung von 1500 W) statt, die schließlich nicht für die späteren Prozesse verwendet wurden.

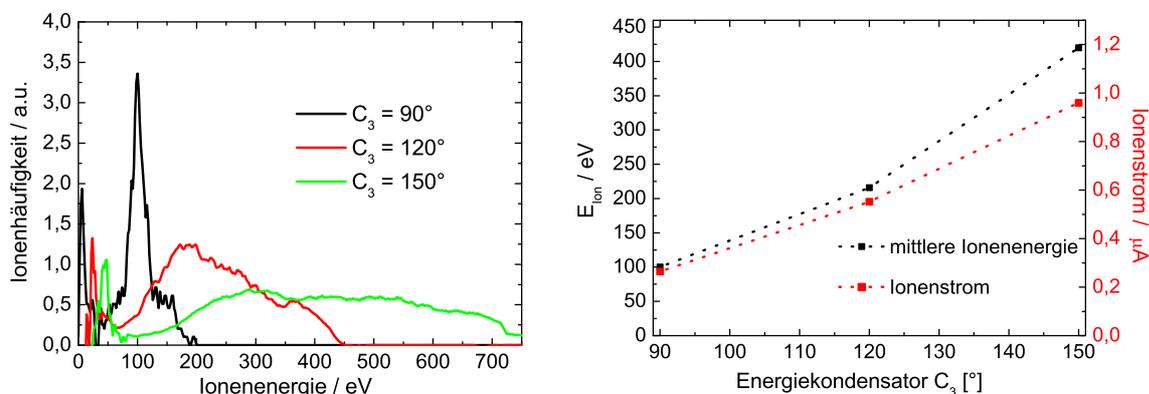


Abbildung D.2: Graphische Darstellung der Ionenhäufigkeit über Ionenenergie (links) und Verschiebung der mittleren Ionenenergie und des Ionenstroms für verschiedene C_3 -Werte.

In Abbildung D.2 (links) sind für verschiedene C_3 -Werte die Ionenhäufigkeiten in Abhängigkeit von der Ionenenergie dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sich die beiden charakteristischen Peaks der jeweiligen Verteilungen mit steigendem C_3 -Wert zu höheren Ionenenergien verschieben, jedoch der zweite Peak dabei stark verbreitert wird, so dass die übliche Näherung, dass die Ionenenergie des zweiten Peaks der mittleren Ionenenergie entspricht, bei höheren C_3 -Werten nicht mehr angewandt werden kann.

Die Stellung des Energiekondensators C_3 ist der geeignete Parameter, um die mittlere Ionenenergie und den Ionenstrom effektiv zu verändern, was in Abbildung D.2 (rechts) dargestellt ist. Weiterhin kann mit einer Veränderung der eingekoppelten Leistung der Ionenstrom variiert werden. Bei höherer Leistung steigt der Ionenstrom an, jedoch bleibt die mittlere Ionenenergie dabei nahezu unverändert. Eine höhere eingekoppelte Leistung führt jedoch auch zu einem vermehrten Sputterabtrag der Aluminium-Gitterelektrode, deren Lebensdauer dadurch stark eingeschränkt wird. Daher wurde bei den folgenden Versuchen die eingekoppelte Leistung üblicherweise auf 1000 W begrenzt. Der Fluorfluss wurde dafür ebenfalls reduziert, um die Menge an freigesetztem Sauerstoff zu reduzieren. Um einen stabilen Betrieb der Plasmaquelle zu ermöglichen, wurde ein Fluorfluss von 15 sccm gewählt.

Ergebnisse mit Fluorplasma gestützter LaF_3 -Einzelschichten

UV-Nachbehandlung von LaF_3

Auch die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten plasmagestützten Metallfluoride weisen ausgeprägte optische Verluste im UV-Spektralbereich auf, wie in Abbildung D.3 zu sehen ist. Die Spektren in Abbildung D.3 (links) zeigen die Proben direkt nach der Beschichtung, wohingegen in der rechten

Darstellung zu beobachten ist, wie sich die Verluste durch die UV-Bestrahlung der Probe reduzieren. Die notwendige Bestrahlungsdauer, bis kein hinreichender Ausheileffekt mehr zu verzeichnen ist, ist abhängig von der Verdichtung der Schicht, also von der Defektzahl, die durch den Ionenbeschuss der Probe während der Beschichtung erzeugt wurde und sich durch Energiezufuhr in Form von UV-Strahlung wieder reduzieren lässt. Die Restabsorption der Schichten ist schließlich auf Verunreinigungen oder Defekte wie beispielsweise Stöchiometrieabweichungen zurückzuführen.

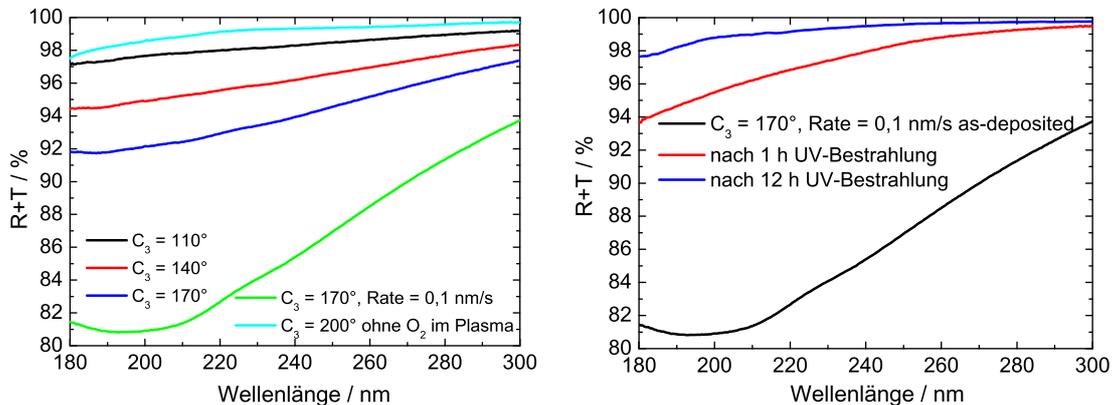


Abbildung D.3: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ von plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Fluor als Prozessgas unter Veränderung des Energiekondensators vor (links) und nach der UV-Bestrahlung (rechts).

Es ist zu beobachten, dass mit steigendem Wert des Energiekondensators die Verluste deutlich zunehmen, diese jedoch zum Großteil durch UV-Bestrahlung wieder reduziert werden können, was am Beispiel der Probe mit den höchsten Verlusten demonstriert wurde. Eine Ausnahme stellt die Probe dar, die mit einem C_3 -Wert von 200° hergestellt und bei der der Sauerstoffanteil im Plasma gesenkt wurde. Die gemessenen Verluste nach der Beschichtung sind im Vergleich zu den anderen Proben deutlich geringer. Der Grund dafür ist die durch den fehlenden Sauerstoff zurückgegangene Verdichtungswirkung des Plasmas, was im folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert wird.

Stützung von LaF_3

Bei einer eingekoppelten Leistung von 1000 W und einem Fluorfluss von 15 sccm wurden die Schichteigenschaften von LaF_3 auf Sup2 und Si untersucht. In Abbildung D.4 ist ersichtlich, dass mit einem größeren Wert für den Energiekondensator die Brechzahl steigt, aber ebenso die Verluste stark zunehmen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Plasmastützung mehr Defekte und Farbzentren in der aufwachsenden Schichtstruktur erzeugt werden, die schließlich durch Fremdatome wie dem freigesetzten Sauerstoff oder andere reaktiv gelöste Verunreinigungen besetzt werden und

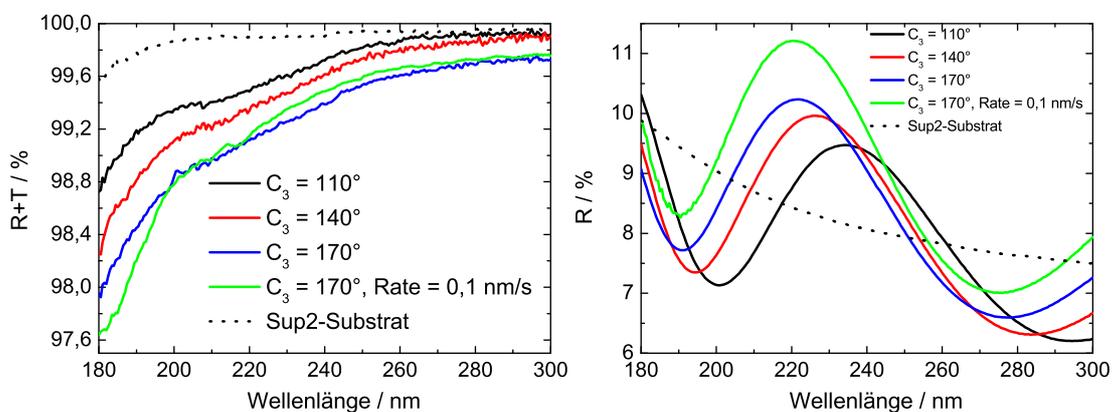


Abbildung D.4: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Fluor als Prozessgas unter Veränderung des Energiekondensators.

durch UV-Bestrahlung der Proben nicht mehr beseitigt werden können. Der Wert für den Energiekondensator wurde zwischen 110° und 170° variiert. Dadurch konnte zwar die Brechzahl leicht erhöht werden, jedoch lag der ermittelte Wert von 1,63 bei $C_3 = 170^\circ$ nur im Bereich der Ergebnisse, die konventionell ohne Fluorzugabe erreicht werden konnten. Daher wurde die Beschichtungsrate von 0,2 nm/s auf 0,1 nm/s reduziert, was zu einer deutlichen Erhöhung der Brechzahl führte, jedoch auch zu einer leichten Steigerung des Extinktionskoeffizienten.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
LaF ₃ - C ₃ = 110°	1,61	-9,8 %	$4 \cdot 10^{-4}$	187
LaF ₃ - C ₃ = 140°	1,62	-9,4 %	$7 \cdot 10^{-4}$	178
LaF ₃ - C ₃ = 170°	1,63	-7,6 %	$1 \cdot 10^{-3}$	174
LaF ₃ - C ₃ = 170°, 0,1 nm/s	1,67	-5,3 %	$1,2 \cdot 10^{-3}$	169

Tabelle D.1: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , k , δ und d) auf Sup2-Substraten.

Die Ergebnisse der spektralphotometrischen Charakterisierung lassen sich auch durch die Untersuchung der Wasserbande im IR-Spektralbereich in Abbildung D.5 bestätigen. Je höher der Wert des Energiekondensators, d.h. je höher die mittlere Ionenenergie der auf das Substrat auftreffenden Teilchen ist, desto dichter ist die Schichtstruktur, was durch einen geringeren Wassergehalt der Probe nachgewiesen werden kann. Wird schließlich die Beschichtungsrate auf 0,1 nm/s reduziert und dadurch die Zahl der auftreffenden Ionen pro Beschichtungsmolekül verdoppelt, kann die Schichtstruktur weiter verdichtet werden.

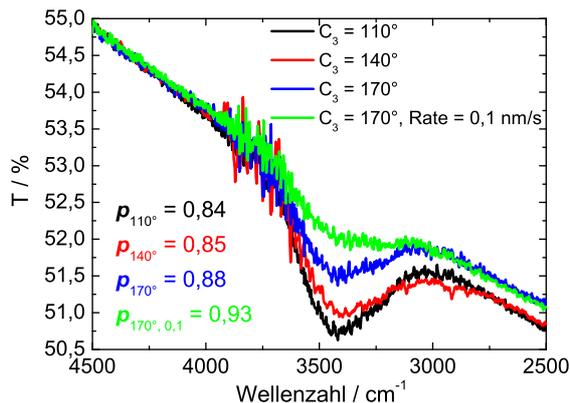


Abbildung D.5: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte plasmagesetzter LaF₃-Schichten auf Si-Substraten.

Um schließlich zu verhindern, dass durch die Wechselwirkung des Fluors mit den Quarzeinbauten der Plasmaquelle Sauerstoff freigesetzt wird, wurden die Quarzplatte und der Quarzzylinder selbst mit LaF₃ beschichtet. Dies hatte zur Folge, dass die Plasmaquelle bei einem Fluorfluss von 15 sccm nicht mehr zündete. Um auch während des Prozesses die Stabilität der Plasmaquelle zu erhalten, musste die Fluorzugabe auf 22 sccm erhöht werden. Im Emissionsspektrum der Plasmaquelle konnte beobachtet werden, dass die Peakhöhe der Sauerstoffemissionslinien sich deutlich auf bis zu 1/10 reduzierten.

Die Beschichtung der Quarzeinbauten wurde während der Versuche durch Sputtereffekte in der Quelle abgetragen, so dass sie nicht reproduzierbar durchgeführt werden konnten. Es ist jedoch in Abbildung D.6 zu beobachten, dass trotz der Erhöhung des C₃-Wertes keine nennenswerten Veränderungen in den Spektren zu verzeichnen sind. Eine Ausnahme stellt dabei der Versuch mit C₃ = 220° dar, bei dem die Beschichtung der Quarzeinbauten gerade erneuert worden war und die Probe die geringsten Verluste aufwies.

Es kann daraus geschlossen werden, dass nicht das Fluor selbst für die Stützwirkung der Plasmaquelle verantwortlich ist. Vielmehr ist davon auszugehen, dass der aus den Quarzeinbauten

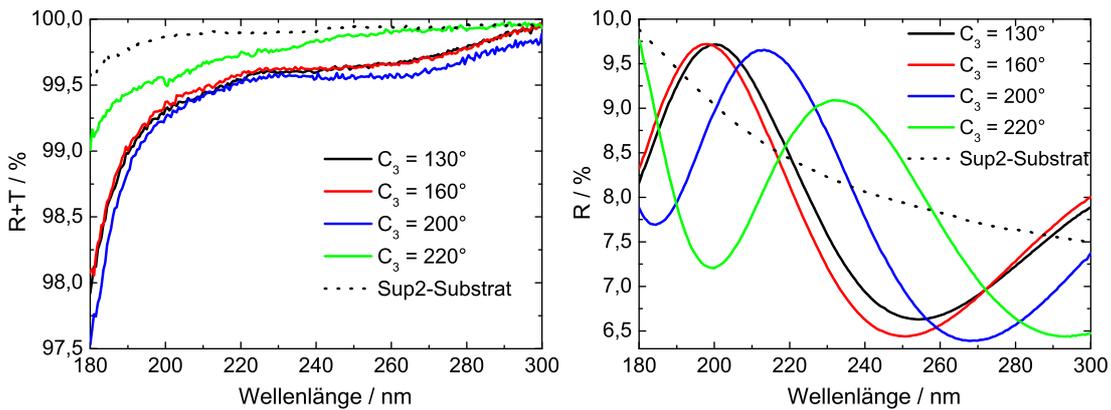


Abbildung D.6: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten LaF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Fluor als Prozessgas unter Veränderung des Energiekondensators.

reaktiv freigesetzte Sauerstoff für das stabile Brennen der Plasmaquelle benötigt wird und dieser auch die Verdichtung der aufwachsenden Schichten erst ermöglicht. Da der Sauerstoffanteil durch die Beschichtung der Quarzbauteile nicht vollständig beseitigt werden konnte und die Menge an freigesetztem Sauerstoff mit dem Fluorfluss korreliert, musste der Fluoreinlass so weit erhöht werden, bis genügend Sauerstoff reaktiv freigesetzt wird, der die Plasmaquelle noch am stabilen Brennen hält. Jedoch konnten dabei nicht mehr genügend Ionen erzeugt werden, um eine nennenswerte Verdichtung der aufwachsenden Schicht zu ermöglichen. Dies spiegeln auch die optischen Konstanten in Tabelle D.2 wider. Die Brechzahl entspricht dem der konventionell hergestellten Schichten mit 25 sccm Fluoreinlass und ändert sich kaum bei Erhöhung des C_3 -Wertes.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{LaF}_3 - C_3 = 130^\circ$	1,60	-7,9 %	$7 \cdot 10^{-4}$	165
$\text{LaF}_3 - C_3 = 160^\circ$	1,60	-9,2 %	$8 \cdot 10^{-4}$	158
$\text{LaF}_3 - C_3 = 200^\circ$	1,61	-9,2 %	$7 \cdot 10^{-4}$	170
$\text{LaF}_3 - C_3 = 220^\circ$	1,58	-8,9 %	$2 \cdot 10^{-4}$	187

Tabelle D.2: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , k , δ und d) auf Sup2-Substraten.

Ebenso sprechen die hohe Inhomogenität und die ausgeprägte Wasserbande im IR-Spektralbereich (siehe Abbildung D.7) dafür, dass keine Stützwirkung der Plasmaquelle bei Reduktion des Sauerstoffanteils im Plasma nachweisbar ist.

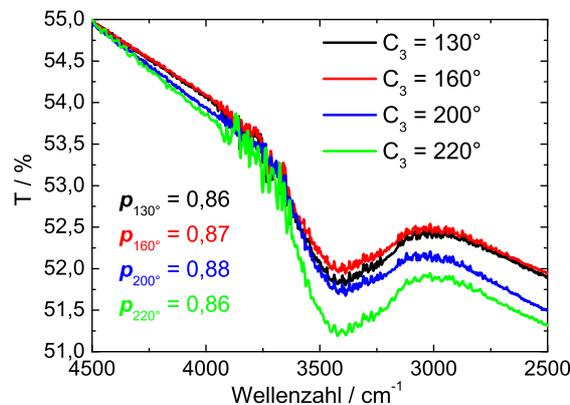


Abbildung D.7: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte plasmagestützter LaF_3 -Schichten auf Si-Substraten.

Als Resultat kann festgehalten werden, dass sich Fluor als Prozessgas der "LION"-Quelle zur Stützung von LaF_3 nicht eignet. Erst der aus den Quarz- und Keramikbauteilen der "LION"-Quelle reaktiv freigesetzte Sauerstoff gewährleistet einen stabilen Betrieb der Plasmaquelle und kann auch eine Verdichtung der aufwachsenden LaF_3 -Schichten erreichen. Der Nebeneffekt dabei ist jedoch, dass mit zunehmender Stützung die optischen Verluste in den Schichten steigen, die nicht durch UV-Bestrahlung der Proben beseitigt werden können. Als Grund dafür wird ein zunehmender Sauerstoffeinbau in die aufwachsende Schicht vermutet, verbunden mit der Ausbildung von absorbierenden oxyfluoridischen Bestandteilen in der Schicht. Wird der Sauerstoffanteil im Plasma reduziert, verliert die Plasmaquelle nahezu vollständig ihre Stützwirkung, so dass davon ausgegangen werden kann, dass ein reines Fluorplasma mit der "LION"-Quelle nicht erzeugbar ist.

Ergebnisse mit Fluorplasma gestützter AlF_3 -Einzelschichten

UV-Nachbehandlung von AlF_3

Ebenso wie bei LaF_3 weisen auch die AlF_3 -Einzelschichten nach der Beschichtung deutliche Verluste im UV-Spektralbereich auf, die mit kleiner werdender Wellenlänge stark zunehmen. Die Bestrahlung der Proben mit UV-Licht ist daher ebenfalls notwendig, um die Verluste zu reduzieren. Auch beim niedrigbrechenden AlF_3 steigen die Verluste mit größer werdendem Wert des Energiekondensators an, was aus der höheren mittleren Ionenenergie und der Erzeugung von mehr Defekten in der aufwachsenden Schichtstruktur resultiert. Die in die Plasmaquelle eingekoppelte Leistung betrug während der Versuche 1000 W und der Fluorfluss 15 sccm. Der Energiekondensator C_3 wurde bei den in Abbildung D.8 gezeigten Spektren zwischen 120° und 160° variiert.

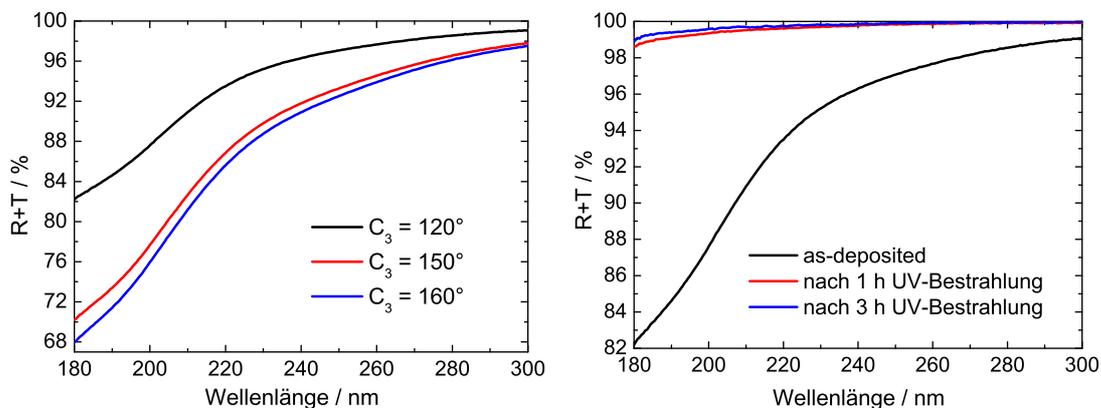


Abbildung D.8: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ von plasmagestützten AlF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Fluor als Prozessgas unter Veränderung des Energiekondensators vor (links) und nach der UV-Bestrahlung (rechts).

Am Beispiel der Probe, die bei einem C_3 -Wert von 120° hergestellt wurde, ist die Abnahme der optischen Verluste durch Bestrahlung mit UV-Licht in Abbildung D.8 (rechts) gezeigt. Die Regeneration der AlF_3 -Einzelschichten bedarf im Vergleich zu den LaF_3 -Proben einer kürzeren Bestrahlungsdauer und ist nach dreistündiger Bestrahlung nahezu abgeschlossen.

Nachbehandlungszeit	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
AlF_3 - as-deposited	1,40	-1,0 %	$1,3 \cdot 10^{-2}$	174
AlF_3 - nach 1 h UV-Bestrahlung	1,40	-0,5 %	$6 \cdot 10^{-4}$	173
AlF_3 - nach 3 h UV-Bestrahlung	1,41	-0,2 %	$3 \cdot 10^{-4}$	174

Tabelle D.3: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , k , δ und d).

Die Änderungen der optischen Konstanten infolge der Regeneration sind in Tabelle D.3 zusammengefasst. Die Restabsorption der Probe ist höchstwahrscheinlich auf den Einbau von Sauerstoff und anderen Verunreinigungen in die aufwachsende Schichtstruktur zurückzuführen.

Stützung von AlF_3

Je höher die Stützung des Plasmas während der Beschichtung ist, desto höher ist die Restabsorption der regenerierten Proben, die sich durch weitere UV-Bestrahlung der Proben nicht verringern lässt.

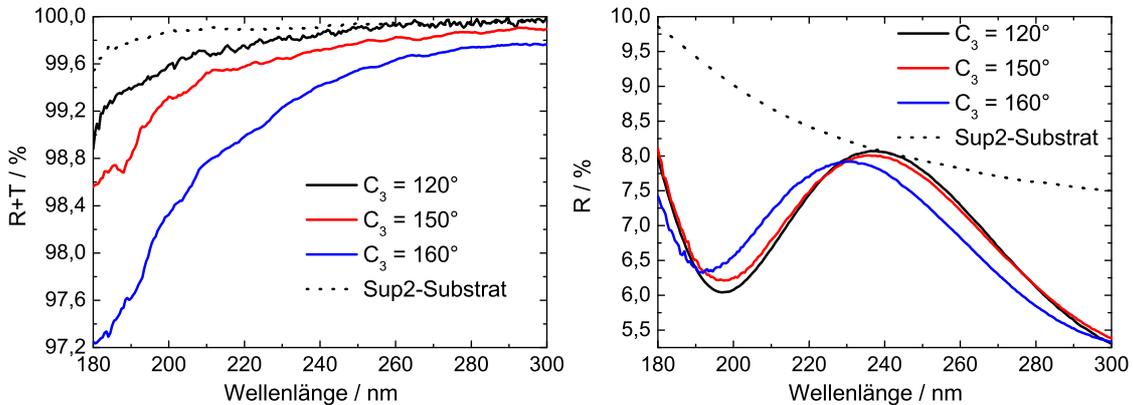


Abbildung D.9: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten AlF_3 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Fluor als Prozessgas unter Veränderung des Energiekondensators.

Die Ergebnisse der Auswertung der in Abbildung D.9 dargestellten spektralphotometrischen Messungen sind in Tabelle D.4 zusammengefasst. Es ist mit steigendem C_3 -Wert von 120° auf 160° eine Zunahme der Brechzahl von 1,41 auf 1,43 zu verzeichnen. Die plasmagestützten Proben weisen damit eine höhere Brechzahl auf als die konventionell hergestellten AlF_3 -Schichten.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{AlF}_3 - C_3 = 120^\circ$	1,41	-0,2 %	$3 \cdot 10^{-4}$	174
$\text{AlF}_3 - C_3 = 150^\circ$	1,42	-0,5 %	$7 \cdot 10^{-4}$	173
$\text{AlF}_3 - C_3 = 160^\circ$	1,43	-1,4 %	$1,7 \cdot 10^{-3}$	167

Tabelle D.4: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , k , δ und d) auf Sup2-Substraten.

Die Erhöhung des C_3 -Wertes von 150° auf 160° resultiert nur in einer geringen Steigerung der mittleren Ionenenergie, hat jedoch damit enorme Auswirkungen auf die in der regenerierten Schicht verbleibende Absorption. Die AlF_3 -Schicht, die bei einem C_3 -Wert von 150° hergestellt wurde, kann anhand der IR-Wasserabsorption in Abbildung D.10 bereits als dicht angesehen werden, so dass eine Erhöhung der Plasmastützung der Schicht zu erhöhtem Rückspütern und starkem Einbau von Defekten führen kann. Dies ist anhand des deutlich gestiegenen Extinktionskoeffizienten und der vergleichsweise hohen Inhomogenität der AlF_3 -Schicht bei einem C_3 -Wert von 160° zu beobachten.

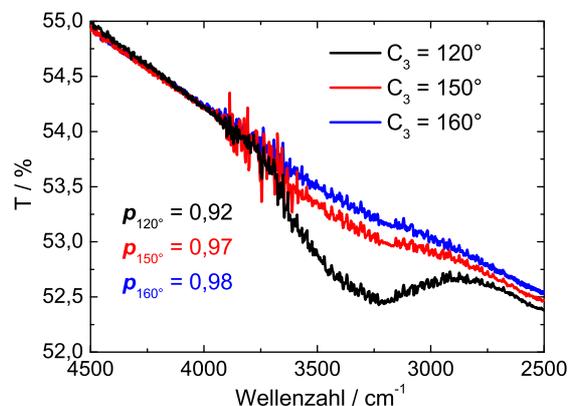


Abbildung D.10: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte plasmagestützter AlF_3 -Schichten auf Si-Substraten.

Es kann zwar eine Verdichtungswirkung des Plasmas nachgewiesen werden, jedoch sind die in der Schicht verbleibenden Verluste deutlich höher als die der konventionell hergestellten Proben. Einen noch geringeren Extinktionskoeffizienten weist die AlF_3 -Schicht auf, die bei einem C_3 -Wert von 120° hergestellt wurde, jedoch ist bei dieser Probe eine deutliche Wasserbande in Abbildung D.10 erkennbar. Je höher die Packungsdichte der plasmagestützten Schichten wird, desto höher ist die Restabsorption der regenerierten Proben.

Auch bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass sich das Fluor als Prozessgas nur bedingt zur Stützung von AlF_3 eignet. Schichten können mit hoher Packungsdichte und hohem Extinktionskoeffizienten hergestellt werden. Als Grund für die Restabsorption wird auch hier der hohe Sauerstoffanteil im Plasma vermutet. Da die Sauerstoffionen für die eigentliche Stützungswirkung des Plasmas verantwortlich sind, wird umso mehr Sauerstoff in die Schicht eingebaut, je höher die Stützungswirkung des Plasmas und damit die Packungsdichte der Schichten ist.

Ergebnisse mit Fluorplasma gestützter MgF_2 -Einzelschichten

Nachbehandlung von MgF_2

Die zu beobachtende Restabsorption nach der UV-Bestrahlung ist deutlich höher als die der im oberen Abschnitt untersuchten Materialien. Als Grund für die Restabsorption wurden bisher Verunreinigungen wie beispielsweise der hohe Sauerstoffanteil oder andere durch das Fluor reaktiv freigesetzte Stoffe im Plasma angenommen, die in die aufwachsende Schichtstruktur integriert werden. Die spektralphotometrischen Messungen der Proben nach der Beschichtung und die Abnahme der optischen Verluste in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer mit UV-Licht sind in Abbildung D.11 zusammengefasst.

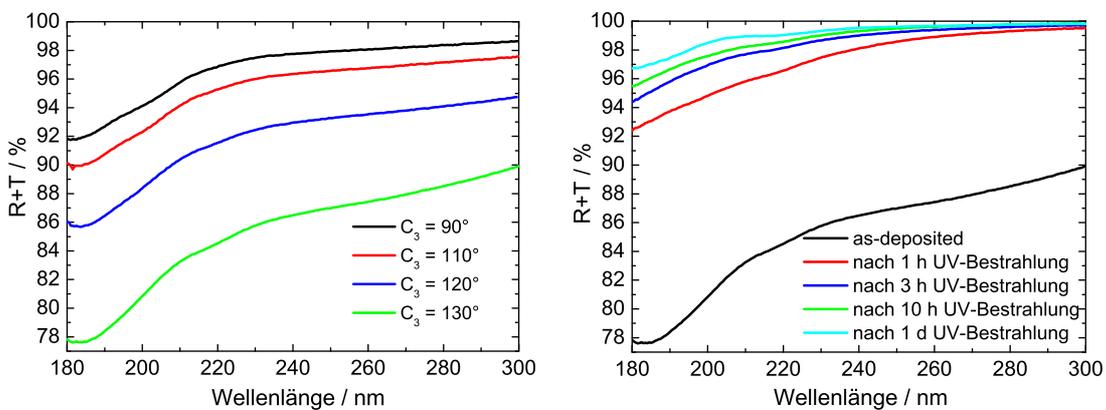


Abbildung D.11: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ von plasmagestützten MgF_2 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Fluor als Prozessgas unter Veränderung des Energiekondensators vor (links) und nach der UV-Bestrahlung (rechts).

Nachbehandlungszeit	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
MgF_2 - as-deposited	1,40	1,5 %	$1,9 \cdot 10^{-2}$	134
MgF_2 - nach 1 h UV-Bestrahlung	1,44	-1,8 %	$5,8 \cdot 10^{-3}$	130
MgF_2 - nach 3 h UV-Bestrahlung	1,45	-1,4 %	$3,5 \cdot 10^{-3}$	131
MgF_2 - nach 10 h UV-Bestrahlung	1,45	-1,2 %	$2,9 \cdot 10^{-3}$	131
MgF_2 - nach 1 d UV-Bestrahlung	1,46	-1,9 %	$2,7 \cdot 10^{-3}$	131

Tabelle D.5: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , k , δ und d) auf Sup2-Substraten.

Die Regeneration durch UV-Bestrahlung ist am Beispiel der Probe, die bei einem C_3 -Wert von 130° hergestellt wurde, in Abbildung D.11 (rechts) demonstriert. Es ist zu erkennen, dass nach dreistündiger Bestrahlung der Regenerationsvorgang noch nicht abgeschlossen ist und erst nach einer

Bestrahlungsdauer von einem Tag sich die Restabsorption der Probe kaum noch ändert.

Stützung von MgF_2

Im Gegensatz zu den Resultaten bei LaF_3 und AlF_3 kann bei den MgF_2 -Einzelschichten beobachtet werden, dass die Restabsorption der Proben nach der UV-Bestrahlung nicht primär von dem gewählten Wert des Energiekondensators bzw. von der Verdichtung der Schicht abhängt. Selbst die nur sehr gering verdichtete Schicht, die bei einem C_3 -Wert von 90° hergestellt wurde, weist bei 193 nm einen sehr hohen optischen Verlust von etwa 1,5 % auf. Die Steigerung des C_3 -Wertes auf 130° bewirkt einen Anstieg der Absorption auf 2,5 %, was in Abbildung D.12 (links) zu sehen ist.

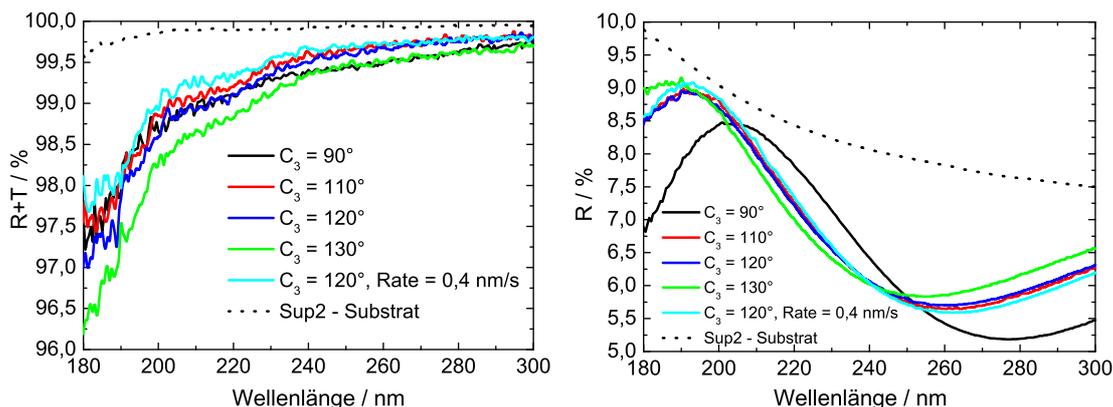


Abbildung D.12: Spektralphotometrische Messungen $R + T$ (links) bzw. R (rechts) von plasmagestützten MgF_2 -Einzelschichten auf Sup2-Substraten mit Fluor als Prozessgas unter Veränderung des Energiekondensators.

In Tabelle D.6 sind die Ergebnisse der Auswertung der in Abbildung D.12 dargestellten spektralphotometrischen Messungen zusammengefasst. Deutlich ist dabei zu erkennen, wie mit zunehmendem C_3 -Wert die Brechzahl der Schichten von 1,42 auf 1,46 ansteigt. Der Energiekondensator muss dabei einen höheren Wert als 110° aufweisen, damit die plasmagestützten Proben eine höhere Brechzahl als die konventionell hergestellten MgF_2 -Schichten besitzen. Allerdings ist auch ein um den Faktor 10 höherer Extinktionskoeffizient zu beobachten.

Parameter	n (193 nm)	δ	k (193 nm)	d [nm]
$\text{MgF}_2 - C_3 = 90^\circ$	1,42	-1,9 %	$1,6 \cdot 10^{-3}$	149
$\text{MgF}_2 - C_3 = 110^\circ$	1,44	-1,2 %	$1,7 \cdot 10^{-3}$	137
$\text{MgF}_2 - C_3 = 120^\circ$	1,45	-1,5 %	$2,0 \cdot 10^{-3}$	136
$\text{MgF}_2 - C_3 = 130^\circ$	1,46	-1,9 %	$2,7 \cdot 10^{-3}$	131
$\text{MgF}_2 - C_3 = 120^\circ, 0,4 \text{ nm/s}$	1,42	-0,8 %	$1,4 \cdot 10^{-3}$	139

Tabelle D.6: Auswertung der spektralphotometrischen Messungen (n , k , δ und d) auf Sup2-Substraten.

Bei einer Verdopplung der Beschichtungsrate von $0,2 \text{ nm/s}$ auf $0,4 \text{ nm/s}$ wird die Zahl der Ionen pro Beschichtungsmolekül halbiert. Dies hat bei dem verwendeten Plasma den Vorteil, dass somit auch der Anteil des Sauerstoffs und anderer Verunreinigungen gesenkt wird, der in die Schichtstruktur eingebaut werden kann.

Durch diese Maßnahme kann zwar der Extinktionskoeffizient etwas gesenkt werden, jedoch resultieren daraus ebenfalls eine geringere Brechzahl und ein gesteigener Wassergehalt der Schicht, was in Abbildung D.13 zu sehen ist. In dieser Darstellung ist ebenfalls ersichtlich, wie der Wassergehalt der Schichten mit steigendem C_3 -Wert sinkt, jedoch ist die Packungsdichte der Schicht bei $C_3 = 130^\circ$ noch deutlich kleiner als eins. Es ist daher bei dieser Schicht anzunehmen, dass die hohe Brechzahl von 1,46 aus dem Einbau von Sauerstoff und der Bildung von oxidischen Anteilen folgt.

Zwar kann auch bei MgF_2 -Einzelschichten eine Verdichtungswirkung des Plasmas nachgewiesen werden, jedoch besitzen die regenerierten Proben im Vergleich zu den konventionell hergestellten

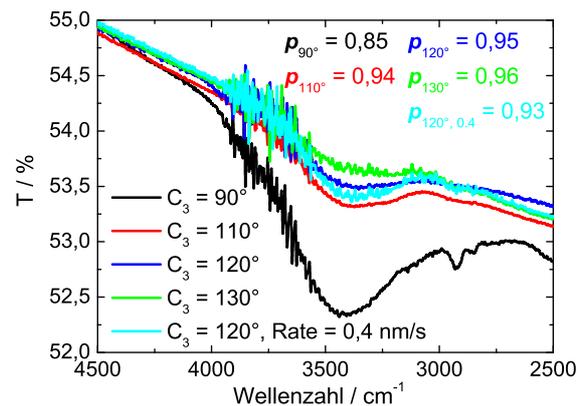


Abbildung D.13: Vergleich der IR-Wasserabsorptionsbande und der Packungsdichte plasmagestützter MgF_2 -Schichten auf Si-Substraten.

Proben einen um den Faktor 10 höheren Extinktionskoeffizienten. Die optischen Verluste, die während der Beschichtung unter Plasmaeinwirkung erzeugt werden, können durch UV-Bestrahlung nicht in dem Maße reduziert werden, wie es bei LaF_3 oder AlF_3 der Fall ist, zumal die notwendige Dauer der UV-Bestrahlung zur Regeneration der Schichten deutlich höher ist.

Es konnte somit bei allen untersuchten Materialien nachgewiesen werden, dass die Verwendung von Fluor als Prozessgas nicht optimal zur Plasmastützung und Verdichtung von Metallfluoriden ist. Der Einfluss des Plasmas auf die optischen Konstanten und die Packungsdichte ist dabei deutlich vom verwendeten Beschichtungsmaterial abhängig. Die höchste Packungsdichte bei vergleichsweise noch geringem Extinktionskoeffizienten kann bei AlF_3 erreicht werden, wohingegen bei MgF_2 selbst bei geringer Packungsdichte der Extinktionskoeffizient bereits deutlich größer als 10^{-3} ist. Diese Beobachtungen decken sich mit dem vermuteten Einbau von Sauerstoff in die aufwachsende Schichtstruktur, da Aluminiumoxid bei 193 nm deutlich geringere optische Verluste aufweist als Magnesium- oder Lanthanoxid. Es ist daher davon auszugehen, dass mit dem vorhandenen Quellendesign in Verbindung mit Fluor als Prozessgas kein Plasma erzeugbar ist, das den Ansprüchen der Beschichtungen für 193-nm-Anwendungen genügt.

Die erreichbaren Werte der mit Fluorplasma gestützten Metallfluoridschichten zeigen weder Verbesserungen gegenüber der konventionellen noch der plasmagestützten Beschichtung mit Argon als Prozessgas. Der Einsatz von Fluor als Prozessgas ist daher mit der vorhandenen Anlagen- und Quellentechnik nicht zu empfehlen. Abgesehen von diesen Ergebnissen ist es jedoch sinnvoll, Fluor als Reaktivgas zu verwenden, um bei Betrieb der Plasmaquelle mit Argon den Fluorfluss für das jeweilige Beschichtungsmaterial unabhängig von den Quellenparametern einstellen zu können.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Ich danke zuallererst Herrn Prof. Andreas Tünnermann für seine Unterstützung, die fachlichen Diskussionen und die konstruktiven Kritiken. Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung "Optische Schichten" des Fraunhofer IOF und dem Abteilungsleiter Prof. Norbert Kaiser für die offene und motivierende Arbeitsatmosphäre bedanken.

Mein Dank gilt dabei vor allem Hanno Heiße für seine Unterstützung an der Beschichtungsanlage sowie für die zahlreichen motivierenden Diskussionen. Des Weiteren möchte ich mich besonders bei Dr. Olaf Stenzel, Kevin Füchsel und Wieland Stöckl für die vielen interessanten Gespräche, Anregungen und Hinweise zur Verbesserung bedanken.

Weiterhin möchte ich Karen Friedrich für ihr Programm zur Berechnung der Plasmonenresonanzen und Marco Perske, Sergiy Yulin sowie Dieter Gäbler für ihre Hilfe bei der Mess- und Anlagentechnik und für die Klärung konkreter Fragen meinen Dank aussprechen.

Außerdem bedanke ich mich bei Dr. Christoph Zaczek, Dr. Peter Huber (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen), Dr. Sven Laux (Jenoptik LOS GmbH, Jena) und Dr. Christian Mühlig (IPHT Jena) für die ausgesprochen konstruktive Zusammenarbeit und die zahlreichen Messungen.

Schließlich möchte ich auch meinen Eltern danken, die meinen Werdegang stets mit aller Kraft unterstützt haben. Ein ganz besonderer Dank geht an meine Freundin Christine für ihr Verständnis und ihre Geduld, die sie in der ganzen Zeit aufgebracht hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Person	Martin Bischoff
Geburtstag	03.10.1981
Geburtsort	Jena
Nationalität	Deutsch
Adresse	Buchaer Str. 12e, 07745 Jena

Schulbildung

1993–2000	Staatliches Gymnasium "Leuchtenburg" Kahla
-----------	--

Studium

2000–2005	Studium der Physik an der Friedrich-Schiller-Universität (FSU), Jena
-----------	--

Beschäftigung

2003–2005	wissenschaftliche Hilfskraft am Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (IOF), Jena
2005–2009	Doktorand am Institut für Angewandte Physik der FSU / Fraunhofer IOF

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

- Prof. Ute Kaiser, Dr. Andrey Chuvilin und Sören Selve (Universität Ulm): TEM-Messungen
- Maik Sode: Plasma-Emissionsspektroskopie
- Dr. Sven Schröder und Luisa Coriand (Fraunhofer IOF, Jena): AFM-Messungen
- Dr. Christian Mühlig (IPHT Jena): LID-Messungen
- Dr. Peter Huber (Carl Zeiss SMT AG, Oberkochen), Istvan Balasa (LZH, Hannover): Laserkalorimetrie-Messungen
- Dr. Sven Laux (Jenoptik LOS GmbH, Jena): Laserspektroskopie

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 19. Juli 2009