

Effets d'un chauffage thermique sur les performances de miroirs multicouches Mo/Si, Mo/C et Ni/C pour le rayonnement X mou

T. Djavanbakht^{*,***}, V. Carrier^{*,***}, J.-M. Andre^{*,***}, R. Barchewitz^{*,***}
et P. Troussel^{*,***}

^{*} Laboratoire de Chimie Physique – Matière et Rayonnement, Université Pierre et Marie Curie, UMR 7614 du CNRS, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris cedex 05, France

^{**} CEA-DAM/DRIF/DCRE/SDE, Centre de Bruyères-le-Châtel, BP. 12, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

^{***} Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique (LURE), Université Paris-Sud, bâtiment 209D, 91405 Orsay, France

Résumé. Les effets d'un chauffage thermique continu sur les performances en terme de réflectivité de miroirs multicouches Mo/Si, Mo/C, Ni/C sont étudiés. Les mesures de réflectivité autour de 100eV sont réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron de Super-ACO au LURE. Des variations de réflectivité en fonction de la température sont enregistrées. On observe que la période du miroir Mo/Si décroît, celui du miroir Mo/C reste constante et celle du miroir Ni/C croît quand la température augmente. Ces comportements sont discutés dans le cadre de la science des matériaux.

Abstract. The effects of continuous thermal annealing on the performances in terms of reflectivity of Mo/Si, Mo/C, Ni/C multilayer mirrors are studied. The measurements of reflectivity around 100eV are performed by using the synchrotron radiation supplied by Super-ACO at the LURE. Variations of reflectivity versus the temperature are recorded. We observe that the period of the Mo/Si mirror decreases, the one of the Mo/C mirror remains constant and the one of the Ni/C increases as the annealing temperature increases. These behaviours are discussed in the framework of material science.

1. INTRODUCTION

Les miroirs interférentiels multicouches (MIMs) sont d'un usage répandu en optique du rayonnement X-UV[1]. Les MIMs sont employés comme monochromateurs pour la fluorescence ou comme prémonochromateurs dans les réflectomètres à rayons X mous [2]. Récemment des MIMs ont été proposés comme réflecteurs en lithographie par projection dans le domaine X-UV [3] et comme filtres de puissance [4] positionnés comme premier élément optique dans les lignes de lumière des synchrotrons de troisième génération. Les cavités des lasers X consistent en des MIMs de grande période [5]. Des réseaux multicouches ont été développés comme polychromateurs [6], monochromateurs à bande passante étroite [7] ou coupleurs de sortie pour les lasers X [8]. Des lentilles dites de Bragg-Fresnel ont été réalisées à partir de MIMs pour focaliser des faisceaux de rayons X [9].

La stabilité thermique est une caractéristique importante pour la plupart des applications citées précédemment. Les MIMs sont des matériaux métastables et par conséquent des questions se posent quant à leur stabilité sous chauffage continu dans des faisceaux synchrotrons ou sous irradiation pour des bouffées intenses de rayonnement X telles que celles produites par les sources basées sur les plasma-lasers ou les lasers X. Les effets de chauffage thermique [10, 11, 12, 13, 14] et d'irradiation par des flashes de rayons X dont l'intensité est de l'ordre de $1\text{J}/\text{cm}^2$ [15, 16, 17] ont été étudiés par plusieurs groupes. De ces

études il apparaît clairement que les problèmes de stabilité sous chauffage thermique continu ou irradiation par des faisceaux intenses mais brefs de rayons X mettent en jeu des phénomènes très différents car dans le premier cas, l'équilibre thermodynamique peut être atteint tandis que dans le second cas des effets « hors équilibre » dominant. On peut penser que des MIMs stables thermiquement seront des réflecteurs stables sous rayonnement synchrotron : des effets semblables ont été notés sur des échantillons chauffés thermiquement et sur des échantillons exposés à des faisceaux synchrotrons intenses [18].

Dans ce travail, nous étudions la résistance au chauffage thermique de MIMs Mo/Si, Mo/C et Ni/C. Bien que les effets de chauffage thermique des MIMs Mo/Si aient fait l'objet de plusieurs études [10, 11, 14], nous avons décidé d'évaluer les performances de ces miroirs en terme de stabilité thermique parce qu'ils sont d'un intérêt tout particulier dans le domaine du rayonnement X mou, spécialement pour des longueurs d'onde comprises entre 13 et 30 nm. Il ressort des travaux cités que la réflectivité et la période des miroirs Mo/Si décroissent après chauffage au dessus de 300°C [10, 11, 14]. Les MIMs MoSi/Si ont été trouvés plus résistants au chauffage que les MIMs Mo/Si [19]. La réponse au chauffage des MIMs Mo/C [14] et Ni/C [12, 20] a été moins étudiée. Ces MIMs sont particulièrement intéressants en deçà du seuil d'absorption K du carbone et pour la raie d'émission K du bore, ce qui a motivé notre étude.

La section 2 est consacrée à la diffraction de Bragg par un MIM. Dans la section 3, nous donnons la procédure expérimentale et dans la section 4 nous présentons les résultats. Nous discutons, dans la section 5, nos résultats dans le cadre de la science des matériaux. La section 6 est consacrée à la conclusion.

2. DIFFRACTION PAR UN MIM

Un MIM est constitué d'un empilement périodique de bicouches. Chacune des bicouches est constituée d'un matériau lourd d'épaisseur d_1 et d'un matériau léger d'épaisseur d_2 . On définit le rapport cyclique γ de la multicouche par:

$$\gamma = \frac{d_1}{d_1 + d_2} \quad (1)$$

Un MIM diffracte le rayonnement selon la loi de Bragg corrigée pour tenir compte des effets de dispersion, à savoir

$$2 d \sin \theta \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta} \right) = p \lambda \quad (2)$$

où $d = d_1 + d_2$ est l'épaisseur de la bicouche, θ l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde dans le vide et p l'ordre. δ est le décrement à l'unité moyen de l'indice de réfraction, défini à partir du décrement δ_1 du matériau lourd et du décrement δ_2 du matériau léger par

$$\delta = \gamma \delta_1 + (1 - \gamma) \delta_2 \quad (3)$$

A partir de la mesure de l'angle de Bragg à une longueur d'onde λ , il est possible de déduire la période d en utilisant les équations (1) et (2).

3. EXPERIENCE

3.1 Echantillons

Les trois types d'échantillons ont été préparés par pulvérisation ionique. Ils ont été déposés sur des substrats polis de silicium avec une rugosité moyenne de surface inférieure à 0,5 nm. Les caractéristiques des MIMs sont résumées dans le tableau 1.

Table 1: Caractéristiques des MIMs. Characteristics of the MIMs.

Echantillons	Période d (nm)	Nombre de bicouches	γ
Mo/Si	11,9	20	0,33
Mo/C	14,6	20	0,33
Ni/C	7,7	35	0,33

3.2 Chauffage thermique

Pour effectuer le chauffage thermique, l'échantillon est placé dans une cellule en acier inoxydable dans laquelle on réalise un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar; la cellule est introduite à l'intérieur d'un four électrique. Un thermocouple alumel-chromel est fixé sur la cellule pour enregistrer la température. Au cours de la phase de montée en température, cette dernière croît à une vitesse d'environ $300^{\circ}/h$; la durée de la période de chauffage est de 2 heures. A l'issue de cette période, l'échantillon revient à la température ambiante sous atmosphère d'argon.

3.3 Mesures de réflectométrie X-UV

Le pouvoir réflecteur X-UV de l'échantillon non chauffé puis chauffé à différentes températures a été mesuré en fonction de l'angle d'attaque à une énergie de photons fixée et en fonction de l'énergie des photons à un angle d'attaque fixé avec une résolution spectrale de l'ordre de 1eV à 100eV. Les mesures ont été effectuées sur la ligne de lumière SA23 de l'anneau de stockage Super-ACO du LURE. Le rayonnement provenant de l'aimant de courbure est focalisé sur un monochromateur à réseau. Le rayonnement monochromatique est ensuite acheminé vers un réflectomètre. Ce dernier consiste en un goniomètre 0-20 et un détecteur constitué d'une diode silicium de type UDT100. Le courant du détecteur est mesuré au moyen d'un picoampèremètre Keithley 485. L'acquisition est pilotée par un micro-ordinateur.

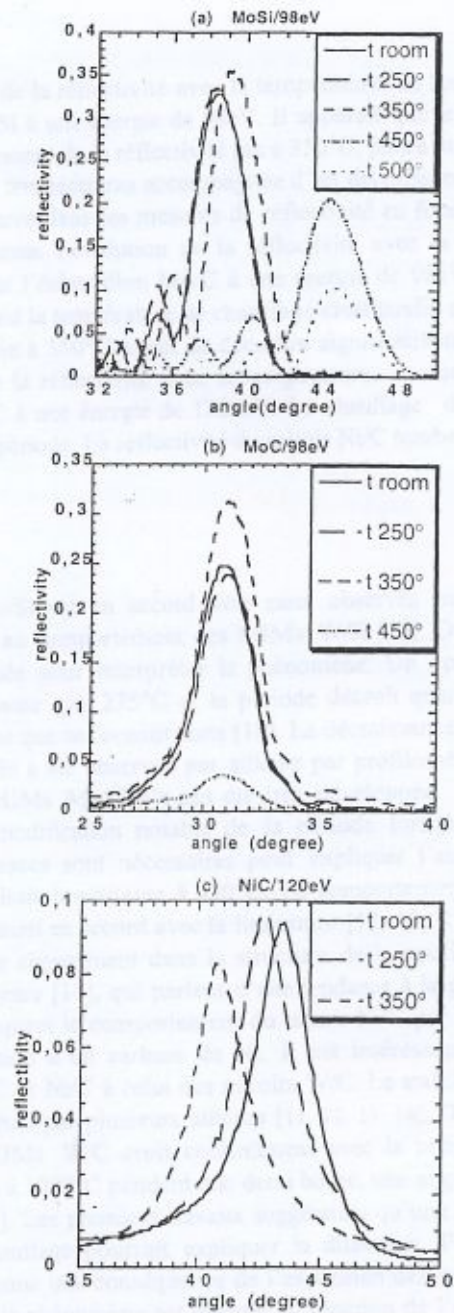


Figure 1 : Variations de la réflectivité avec la température de chauffage en fonction de l'angle d'attaque (a) miroir MoSi (98eV), (b) miroir MoC (98eV), miroir NiC (120eV).

Variations of the reflectivity with the annealing temperature versus the glancing angle (a) MoSi mirror (98eV), (b) MoC mirror (98eV), NiC mirror (120eV).

4. RESULTATS

La figure 1(a) montre l'évolution de la réflectivité avec la température, en fonction de l'angle d'attaque, pour l'échantillon Mo/Si à une énergie de 98eV. Il apparaît que le chauffage de ce miroir résulte en un léger accroissement de la réflectivité pic à 350°C, puis à une décroissance à de la réflectivité pic à plus hautes températures accompagnée d'une décroissance de la période. Ce comportement a été aussi observé dans les mesures de réflectivité en fonction de l'énergie des photons. La figure 1(b) présente l'évolution de la réflectivité avec la température, en fonction de l'angle d'attaque, pour l'échantillon Mo/C à une énergie de 98eV. On s'aperçoit que la période reste constante quand la température de chauffage croît tandis que la réflectivité pic s'accroît d'une manière notable à 350°C avant de décroître significativement à 450°C. La figure 1(a) montre l'évolution de la réflectivité avec la température, en fonction de l'angle d'attaque, pour l'échantillon Ni/C à une énergie de 120 eV. Le chauffage de cet échantillon conduit à une augmentation de la période. La réflectivité du miroir Ni/C tombe dramatiquement à zéro à partir de 450°C.

5. DISCUSSION

Le comportement du miroir Mo/Si est en accord avec ceux observés précédemment par plusieurs auteurs. Il est similaire au comportement des MIMs W/Si [10]. Dans chaque cas la formation de siliciure est invoquée pour interpréter le phénomène. Un composé MoSi₂ se forme à une température aussi basse que 275°C et la période décroît quand la température augmente car MoSi₂ est plus dense que ses constituants [10]. La décroissance de l'épaisseur de films multicouches Mo/Si chauffés a été observée par ailleurs par profilométrie [21]. Comme indiqué auparavant l'étude des MIMs Mo/C n'a pas été très développée. Pour notre part, nous n'avons pas observé de modification notable de la période lorsque la température augmente. Des études plus poussées sont nécessaires pour expliquer l'augmentation de la réflectivité à 350°C suivi de la chute importante à 450°C. Le comportement du miroir Ni/C (augmentation de la période) est aussi en accord avec la littérature [12, 19, 21]. Pour expliquer l'accroissement de la période, un changement dans la structure de la couche de carbone est avancé par les auteurs de la référence [14], qui parlent d'une tendance à la graphitisation. Les auteurs de la référence [20] expliquent le comportement du miroir Ni/C par une cristallisation de la couche de Ni et la formation d'un carbure de Ni. Il est intéressant de comparer le comportement des miroirs Mo/C et Ni/C à celui des miroirs W/C. La stabilité thermique des MIMs W/C a été étudiée en détail par plusieurs auteurs [11, 12, 13, 14]. De leurs travaux, il apparaît que la période des MIMs W/C croît continûment avec la température. Il a été rapporté que, après un chauffage à 1000°C pendant une demi heure, une augmentation de 20% de la période a été observée [11]. Les premiers travaux suggéraient qu'une agglomération des couches de W au cours du chauffage pourrait expliquer la dilatation. Plus récemment le phénomène a été interprété comme une conséquence de l'expansion des couches de carbone [11, 23]. Dans la référence [14], le phénomène est discuté en fonction de l'épaisseur d_w de la couche de tungstène. Si d_w est inférieur à 1nm, alors les couches lourdes sont entièrement dans l'état amorphe W/C et le processus à haute température pourrait être:



Dans ce cas le carbone relâché des couches lourdes migrent dans les couches de carbone et ce processus contribue à l'expansion. Si d_w est compris entre 1nm et 2,5nm, la couche lourde est constituée par une interface de 1nm et par du W pur; un processus additionnel se produirait



Dans le cas où d_w est plus grand que 2,5nm, le « pompage » du carbone à partir de la couche de C se produit et une grande quantité de W est transformée selon la réaction (5). On en conclue que, pour que l'expansion soit observable, soit l'épaisseur de W doit être plus faible que 2,5 nm ou bien que la condition suivante soit satisfaite

$$\frac{d_w(\text{nm}) - 1}{d_c(\text{nm}) + 1,93} < 0,79 \quad (6)$$

sinon la formation de W_2C avec pompage de C est prépondérante. Les auteurs de la référence [24] rapportent que sous chauffage, il y a dans une multicouche W/C une importante formation de W_2C dépendant de l'épaisseur de W et du rapport W/C; la présence de carbone stabilise l'état amorphe de W et inhibe la formation de W_2C quand l'épaisseur de la couche de W et le rapport W/C sont petits.

Il n'est pas prouvé que le comportement du miroir Ni/C puisse être expliqué de la même manière que celui de W/C mais les études sur W/C constituent une bonne base de discussion pour les autres MIMs métal/C. En fait des comportements similaires ont été publiés pour les MIMs X/C avec X=Pt, V, Cr, Fe, Co, Ru [22]. Ce qui est surprenant maintenant, c'est que le miroir Mo/C ne semble pas évoluer comme les autres MIMs métal/C.

6. CONCLUSION

Les effets de chauffage sur les MIMs Mo/Si, Mo/C et Ni/C sont différents. La période de Mo/Si tend à décroître quand la température augmente tandis que la période de Mo/C reste constante et la période de Ni/C s'accroît. Il semble qu'il y ait un accord dans la littérature pour expliquer le comportement des miroirs Mo/Si par la formation de $MoSi_2$. Concernant le comportement du miroir Ni/C il y a des divergences dans les raisons présentées pour rendre compte de l'expansion de la période. Le cas de Mo/C semble plutôt original au regard des autres systèmes métal/C.

Références

- [1] Spiller E., *Soft X-Ray Optics*: (SPIE Optical Engineering Press, Bellingham Washington USA), Chapitre 12.
- [2] Arbaoui M. et al., *Rev. Sci. Instrum.* **56(11)**(1985),2055-2058.
- [3] Wood O. R. et al., *Soft-X-Ray Projection Lithography* (Optical Society of America, Washington D.C. USA, 1991),40-43.
- [4] Kortright J. B., DiGennaro R. S., *Rev. Sci. Instrum.* **60**(1989),1995-1998.
- [5] Ceglio N. M., *Opt. Lett.* **13(2)**(1988)108-110.
- [6] Krastev K. et al., *Nucl. Instrum. Meth. A* **368**(1996)533-542.
- [7] Sammar et al., *C. R. Acad. Sci. Paris* **316(II)**(1993)1055-1057.
- [8] Hawryluk A. M. et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **6(6)**(1988)2153-2157.

- [9] André J.-M. et Barchewitz R., *Ann. Phys.* **5(19)**(1994)C1-17
- [10] Holloway K. et al., *J. Appl. Phys.* **65(2)**(1989)474-479.
- [11] Zuimin Jiang et al., *J. Appl. Phys.* **65(1)**(1989)196-200.
- [12] Kortright J. B. et al., *J. Appl. Phys.* **69(1)** (1991)168-173.
- [13] Hisayuki Okada et al., *Appl. Opt.* **33(19)**(1994)4219-4223.
- [14] Dupuis V. et al., *J. Appl. Phys.* **68(10)**(1990)5146-5154.
- [15] MacGowan E. J. et al., *J. of X-Ray Sci. and Techn.* **3**(1993)231-282.
- [16] Leguern F. et al., *Rev. Sci. Instrum.* **67(6)** (1996) 2107-2110.
- [17] Leguern F. et al., *J. of X-Ray Sci. and Techn.* **7**(1997)271-283.
- [18] Ziegler E. et al., *Rev. Sci. Instrum.* **60**(1989),1999-2002.
- [19] Takenaka H., *J. Appl. Phys.* **78(9)**(1995)5227-5230.
- [20] Nakajima K. et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**(1992)2864-2868.
- [21] Nakajima K. et Fujimori, *J. Appl. Phys.* **63(4)**,(1988)1046-1051.
- [22] Spiller E., Scanning soft x-ray microscope using normal incidence mirrors(Springers Series in Optical Sciences, Berlin, 1984)226-231.
- [23] Jiang X. et al., *Appl. Phys. Lett.* **57(24)**(1990)2549-2551.
- [24] Lambie G. M., *J. Appl. Phys.* **65(11)**(1989)4250-4255.