

На правах рукописи

Малыхин Евдоким Михайлович

Взаимодействие плазмы с поверхностью оптических элементов,  
используемых в литографии экстремального УФ (13.5 нм)

Специальность 01.04.08 – физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в *Отделе микроэлектроники НИИ Ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского Государственного Университета им М.В. Ломоносова.*

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,  
профессор*

*Рахимов Александр Турсунович*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук*

*Акишев Юрий Семенович*

*(Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований)*

*доктор физико-математических наук*

*Лукичев Владимир Федорович*

*(Физико-технологический институт РАН)*

Ведущая организация: *Институт спектроскопии Российской Академии Наук*

Защита состоится 22 июня 2011 г в 16 часов 30 минут на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45 при *Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 5 (19-й корпус НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова) в ауд.2-15.*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова.*

Автореферат разослан 18 мая 2011 г.

Ученый секретарь  
совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.45,  
кандидат физико-математических наук

*Вохник О.М.*

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Полномасштабная оптическая литография, сочетающая высокую плотность упаковки элементов с их сложной геометрией, в полном объеме может быть реализована, только если длина волны излучения существенно меньше характерного размера элементов схемы. Поэтому для полноценной реализации архитектуры сверхбольших интегральных схем (СБИС) 32 нм и менее необходимо использование излучения в диапазоне экстремального ультрафиолета – 13.5 нм и ниже (EUV излучения). В соответствии с Международной программой по развитию полупроводниковых устройств (International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS), EUV-литография является наиболее перспективной технологией развития микроэлектроники в ближайшие десятилетия [1].

На сегодняшний день такая литография с длиной волны 13.5 нм основана на отражающей многослойной Mo:Si оптике с коэффициентом отражения 70% (в пике) и шириной полосы отражения ~2 нм. Многослойные зеркала являются ключевыми элементами в схемах сбора и управления EUV излучением в современных литографах. Эти зеркала состоят из нескольких десятков слоев Mo:Si (не менее 50 слоев) толщиной ~6.8 нм каждый, и покрыты верхним защитным слоем Ru толщиной 2 нм [2]. При размерах зеркала в десятки сантиметров, их грубость поверхности составляет не более 0.2-0.3 нм. Столь совершенные и сложные в изготовлении зеркала являются достаточно дорогими и вносят существенный вклад в стоимость современной установки для EUV литографии. Поэтому, чтобы отвечать требованиям современной литографии, многослойные зеркала должны иметь длительный срок службы.

Срок службы многослойных зеркал ограничивается главным образом их загрязнением в процессе эксплуатации. Т.к. основным источником EUV-излучения в EUV-литографе на 13.5 нм является горячая многозарядная плазма паров олова, то поверхность Mo:Si многослойных зеркал вблизи источника EUV излучения подвергается, в основном, загрязнению оловом.

Углерод осаждается на поверхности зеркал при разложении углеводородов под действием EUV фотонов и вторичных электронов (остаточные углеводороды присутствуют даже при высоком вакууме). Такие загрязнения существенно снижают отражающую способность зеркал и четкость получаемого изображения. Т.к. в предполагаемых схемах литографа может содержаться более десятка многослойных зеркал, то, соответственно, даже небольшое снижение отражательной способности каждого зеркала (при осаждении всего нескольких нм загрязнений) может блокировать

работу литографа в целом. Как показали различные эксперименты, загрязнение поверхности зеркала происходит с довольно высокой скоростью (в зависимости от чистоты вакуумной системы, скорость роста углеродной пленки составляет  $\sim 0.1-0.01$  нм/час при средней мощности EUV-излучения порядка  $1 \text{ Вт/см}^2$ ) [3, 4].

Для использования EUV литографии в производстве СБИС уровня 32 нм и ниже, необходимо обеспечить достаточно длительный срок службы EUV литографа, а значит и многослойной оптики ( $\sim 30000$  часов) [5, 6]. *Для этого необходимо эффективно удалять загрязнения с поверхности многослойных зеркал, сохраняя при этом гладкость их поверхности. Без дополнительной очистки время жизни зеркал сокращается до нескольких тысяч часов вместо требуемых 30 000 часов. При этом важную роль при создании технологии очистки играет знание физических механизмов удаления загрязнений и особенностей взаимодействия плазмы с поверхностью многослойных зеркал.*

### **Цель диссертационной работы**

Цель данной работы – исследование взаимодействия плазмы с поверхностью многослойных зеркал, а также физических механизмов удаления загрязнений олова, углерода и оксида рутения с поверхности многослойной оптики в плазме.

Процедура удаления загрязнений должна обеспечивать, во-первых, достаточно высокую скорость удаления C и Sn (заметно превышающую скорость их осаждения  $\sim 0.01$  нм/час) а, во-вторых, не допускать повреждения верхнего слоя зеркала (обеспечивать сохранение его гладкости на протяжении 30 тыс. часов).

При этом система плазменной очистки, подходящая для практического использования, должна удовлетворять следующим требованиям:

- (1) В процессе очистки удалять слои углерода нанометровой толщины, не затрагивая при этом верхний слой зеркала.
- (2) Система очистки должна быть достаточно простой и доступной для реализации непосредственно в EUV литографе: процессы юстировки и настройки оптической системы столь сложны, что удаление зеркал из литографического аппарата для процедуры очистки недопустимо.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Создание экспериментальных стендов для исследования взаимодействия поверхности многослойной оптики и ее загрязнений с плазмой
2. Исследование структуры загрязнений многослойной оптики

3. Измерение вероятности удаления атомов загрязнений с поверхности многослойной оптики различными частицами (радикалами и ионами).
4. Установление физических механизмов ионной и ион-стимулированной очистки загрязнений с поверхности многослойной оптики
5. Поиск параметров плазмы, при которых удаление загрязнений с поверхности многослойных зеркал проходит оптимальным образом: скорость очистки достаточно велика, при этом деградация поверхности многослойных зеркал отсутствует или мала.

### **Научная новизна**

В представленной работе впервые исследованы физические механизмы удаления загрязнений с поверхности многослойной оптики. На основе изученных физических механизмов впервые предложена система плазменной очистки, удовлетворяющая обоим требованиям (1) и (2) (см предыдущий пункт) [A1-A3]. При этом существующие системы плазменной очистки с генерацией атомов водорода горячей нитью [8, 9] либо с использованием озона [10] малоприспособны для практического применения в EUV литографии, т.к. не удовлетворяют одновременно обоим требованиям. Системы с использованием горячей нити приводят к перегреву многослойных зеркал и к загрязнению их вольфрамом. Системы с использованием озона достаточно эффективны для удаления углерода, однако их использование ведет к быстрой деградации (окислению) поверхности многослойных зеркал.

В представленной работе впервые исследована структура углеродного загрязнения многослойных зеркал и показано, что структура пленок углерода, осажденных под EUV излучением, идентична структуре пленок углерода, напыленных магнетронным способом [A4].

Впервые измерены вероятности удаления атомов загрязнений различными частицами в условиях, приближенных к условиям EUV литографа. Измерены вероятности гибели атомов Н на тефлоне, кварце и нержавеющей стали (эти материалы являются основными в конструкции литографического оборудования) в условиях, приближенных к условиям в EUV-литографе [A5]. Показано, что из-за высокой вероятности гибели атомов на поверхности металла системы очистки с удаленной генерацией атомов Н не могут быть эффективными.

Впервые установлен механизм ионной и ион-стимулированной очистки загрязнений с поверхности многослойных зеркал для EUV литографии. Предложена уникальная

технология непрерывной очистки многослойных зеркал непосредственно в процессе работы литографа [A1-A3].

### **Практическая значимость**

Практическая значимость задачи обусловлена необходимостью ее решения для выполнения плана по развитию микроэлектроники в соответствии с Международной программой развития полупроводниковых технологий [1].

Установленные физические механизмы открывают перспективы создания технологии управляемой, прецизионной плазменной очистки многослойной EUV оптики непосредственно в процессе работы литографа. Такая технология оптимальным образом подходит для использования в промышленных системах EUV литографии по следующим причинам:

- Позволяет увеличить срок службы многослойных зеркал с имеющихся 100 часов до необходимых 30 000 часов [A1]

- Позволяет повысить производительность литографической установки (т.к. зеркала остаются постоянно чистыми, следовательно, производительность литографа не падает со временем)

- Позволяет свести к минимуму технологические перерывы для обслуживания литографа, что также важно, т.к. современный промышленный литограф должен быть в рабочем состоянии не менее 95% времени.

### **На защиту выносятся следующие основные результаты и положения**

1. Измерены вероятности удаления радикалами и ионами атомов загрязнений с поверхности многослойных зеркал в плазме:  $\sim 10^{-6}$  для «холодных» атомов H и  $\sim 0.04$  для ионов  $\text{He}^+$ . Установлено, что главным механизмом удаления олова являются химические реакции с атомарным водородом, с образованием летучего продукта  $\text{SnH}_4$ , в то время как легкие ионы  $\text{H}_3^+$  и  $\text{He}^+$  практически не влияют на очистку олова. Оценена вероятность удаления атома Sn «холодным» атомом H, падающим на поверхность при температуре 300 K: она составляет порядка  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ . Оценена вероятность удаления одного атома C одним «холодным» атомом H:  $\sim 10^{-6}$  [A1-A3]

2. Установлен физический механизм ионной и радикальной очистки поверхности многослойных зеркал в плазме и ее послесвечении (химические реакции с образованием летучих продуктов в случае атомарного водорода и поверхностная нейтрализация в случае ионов). Показана принципиальная физическая возможность прецизионной и эффективной очистки многослойных зеркал в плазме [A1, A2].

3. Измерены вероятности гибели атомов водорода и азота на основных материалах, из которых состоит оборудование для EUV литографии ( $\sim 0.1$  для нержавеющей стали,  $\sim 10^{-3}$  для тефлона и кварца). Показано, что вследствие этого системы очистки с удаленной генерацией атомов H и их последующей транспортировкой к поверхности не могут быть эффективными [A5].

4. Установлен диапазон энергии ионов  $\text{He}^+$  или  $\text{H}_3^+$ , в котором удаление загрязнений в плазме происходит с необходимыми высокими скоростью и селективностью, без повреждения поверхности многослойного зеркала: от 20 до 60 эВ. Установлено, что основной физический процесс, влияющий на удаление загрязнений ионами – нейтрализация ионов  $\text{H}_3^+$  на поверхности с образованием горячих атомов водорода [A1, A2].

### **Апробация работы**

Результаты данной работы были представлены в докладах на двух конференциях:

1. 63<sup>rd</sup> Gaseous Electronics Conference & ICRP 2010, Париж, 4-8 октября 2010 г. Устный доклад.
2. VII Курчатовская молодежная научная школа, РНЦ Курчатовский институт, Москва, 10-12 ноября 2009 г. Устный доклад.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 5 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых научных журналах [A2, A4, A5] и 2 тезиса доклада [A1, A3].

### **Личный вклад автора**

Автор принимал участие в создании экспериментальных стендов низкого давления для обработки образцов в плазме и ее послесвечении. С использованием данных экспериментальных установок автором были проведены эксперименты по обработке образцов многослойных зеркал в плазме и ее послесвечении. Автор занимался подготовкой образцов для этих экспериментов и анализом полученных экспериментальных данных по диагностике поверхности.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из шести глав. Глава 1 посвящена обзору существующей литературы по многослойным зеркалам и их загрязнениям, а также роли EUV литографии в современной микроэлектронной технологии. В главе 2 описаны основные

использованные в данной работе методы диагностики поверхности многослойных зеркал и их загрязнений. В главе 3 исследуется структура загрязнений многослойных зеркал. Главы 4 посвящены взаимодействию плазмы с загрязнениями поверхностей многослойных зеркал. Глава 5 посвящена исследованию возможности создания систем удаленной плазменной очистки многослойной EUV оптики. В главе 6 исследованы физические механизмы химической и ион-стимулированной очистки поверхности многослойных зеркал в плазме. Основные результаты работы представлены в заключении.

## **Содержание работы**

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе** описана Международная программа по развитию полупроводниковых устройств, место EUV литографии в этой программе и основные задачи в EUV литографии, которые необходимо решить в соответствии с этой программой. Описаны основные принципы оптической литографии. Приведены свойства многослойных зеркал для EUV литографии и описана проблема их загрязнения. Глава заканчивается постановкой задачи исследования физических механизмов взаимодействия плазмы с поверхностью многослойных зеркал и их загрязнений.

**Во второй главе** описываются методы исследования поверхности оптических элементов и их загрязнений в EUV литографии.

В разделе 2.1 описывается спектроскопия рамановского рассеяния применительно к тонким пленкам углерода. С помощью данной диагностики исследовалась как структура, так и толщина углеродной пленки. Описана схема экспериментальной установки (рис. 1) и приведены калибровочные кривые для измерения толщины тонких пленок углерода по интенсивности рамановского сигнала (рис. 2).

Интерпретация рамановских спектров пленок углерода и анализ структуры этих пленок проводится в разделе 3.2

В разделе 2.2 описывается Фурье ИК-спектроскопия тонких пленок углерода. Для того чтобы проверить наличие C-H<sub>x</sub> связей в EUV-осажденном углероде, были измерены ИК спектры поглощения EUV-осажденных пленок. Так как эти пленки очень тонкие, и спектроскопический сигнал от них очень слабый, то для этих измерений использовался вакуумный Фурье-ИК спектрометр Bruker IFS-66 со специальным апертурным держателем. Примеры ИК-спектров и их интерпретация приводятся в разделе 3.3.



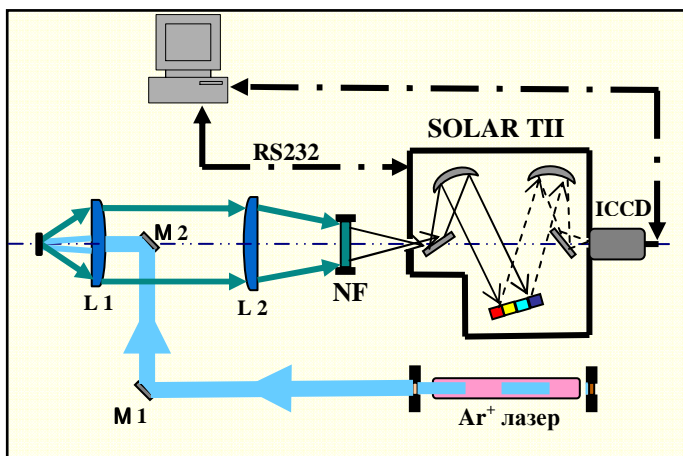


Рис. 1. Схема установки для рамановской спектроскопии тонких пленок. SOLAR TII – изображающий монохроматор, ICCD – матрица, NF – “notch”-фильтр

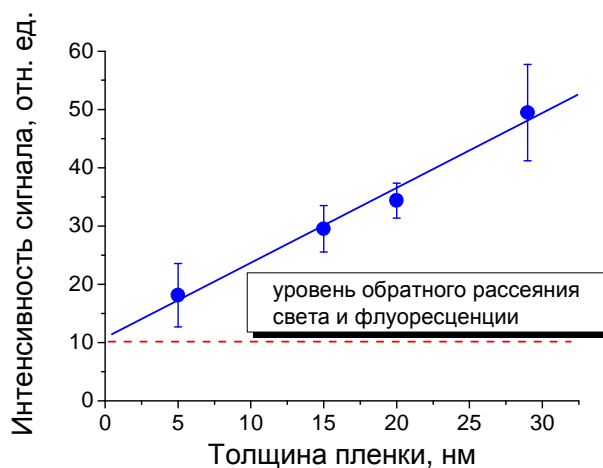


Рис. 2. Калибровочная кривая для измерения толщины тонких углеродных пленок с помощью спектроскопии рамановского рассеяния.

Раздел 2.3 посвящен рентгенофлуоресцентному анализу пленок олова.

В случае металлов (Sn, Mo) рамановская спектроскопия оказывается неприменимой. Поэтому для измерения толщины пленок олова и молибдена был использован рентгенофлуоресцентный анализ (XRF, X-Ray fluorescence). Измерения были проведены на рентгеновском спектрометре Focus-M2 с капиллярными линзами Кумахова.

XRF спектры возбуждались рентгеновским излучением на двух линиях меди  $\text{Cu K}_\alpha$  (0.154 нм) и  $\text{Cu K}_\beta$  (0.139 нм). Измерения были выполнены при атмосферном давлении. XRF анализ был использован для измерения толщины пленок олова, а также для количественного анализа элементов, из которых состоит пленка.

В качестве примера на рис. 3 приведен XRF спектр образцов пленок олова до и после обработки в  $H_2$  плазме.

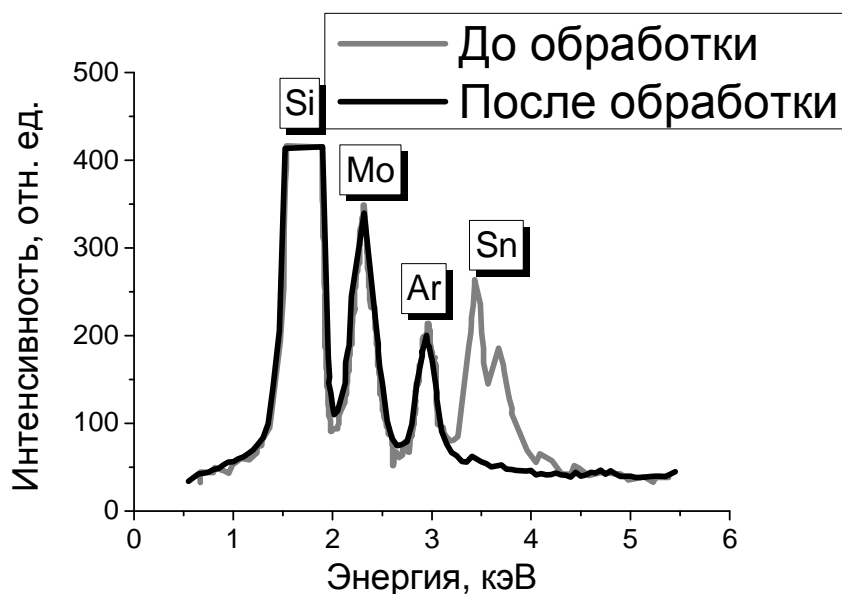


Рис. 3. XRF спектр образца с Sn пленкой до ( $\sim 10$  нм Sn) и после обработки в  $H_2$  плазме.

В разделе 2.4 описана диагностика поверхности с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сканирующая электронная микроскопия использовалась, в основном, для визуального контроля качества поверхности.

В разделе 2.5 описана диагностика поверхности оптических элементов для EUV литографии с помощью атомно-силовой микроскопии. Атомно-силовая микроскопия использовалась как для визуального контроля качества поверхности многослойных зеркал до и после очистки, так и для статистического анализа грубости поверхности. Грубость поверхности характеризует статистику распределения дефектов поверхности по их размерам. В качестве иллюстрации на рис. 4 приведена грубость поверхности образца до и после обработки в He плазме (подробнее обработка в плазме описана в гл. 4).

Результаты второй главы опубликованы в [A1, A2, A4].

В третьей главе исследуется структура загрязнений поверхности многослойных зеркал для EUV литографии.

Эксперименты с промышленными зеркалами и в промышленных условиях являются достаточно дорогими как вследствие дороговизны самих зеркал, так и вследствие высокой стоимости эксплуатации литографической установки. Кроме того, загрязнение и очистка

происходят на достаточно длительных временных масштабах. Поэтому ключевую роль в разработке эффективных методов контроля чистоты зеркала играет понимание физических процессов образования пленок и знание их структуры. В работе обоснована возможность замены образцов дорогих промышленных многослойных зеркал и их загрязнений на более дешевые модельные.



Рис. 4. Грубость поверхности до и после обработки в He плазме (подробнее об обработке см Главу 4).

В разделе 3.1 обсуждается структура загрязнений олова и оксида рутения. Как пленки оксида рутения, так и пленки олова представляют собой пленки, фазовое состояние которых практически не зависит от способа их нанесения на поверхность. В данной работе в качестве способа равномерного нанесения тонких пленок металла на поверхность было выбрано магнетронное напыление как наиболее удобный и доступный способ.

В разделе 3.2 анализируется структура тонких пленок углерода, осажденных под EUV излучением. Углерод, в отличие от олова, может образовывать различные фазовые модификации, такие как аморфный углерод, графен, алмаз и т.д. От структуры пленки зависит доминирующий механизм ее разрушения. Поэтому знание структуры (фазового состояния) пленок углерода крайне важно в контексте решаемых в данной работе задач. Вопрос о фазовом состоянии таких пленок ранее столь подробно не исследовался и впервые сделан в данной работе [A4].

Приведены измеренные рамановские спектры углерода в различных фазовых модификациях (рис. 5).

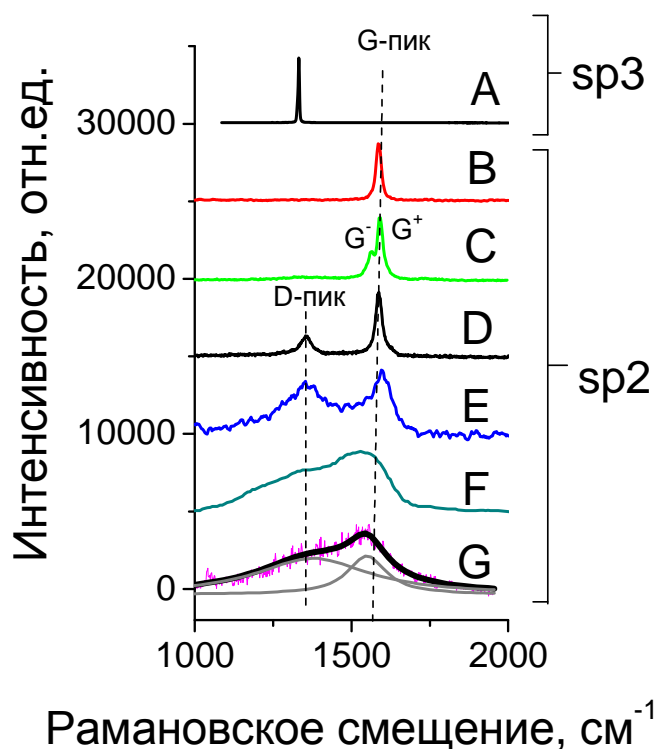


Рис. 5. Рамановские спектры углерода в различных фазах: А – кристаллический алмаз, В – высоко ориентированный пиролитический графит (highly oriented pyrolytic graphite, НОРГ), С – одностенная нанотрубка, D – микро-поликристаллический графит (glassed graphite), E – нанографит (нано-поликристаллический графит), F – аморфный углерод осажденный под действием мощного EUV излучения, G – аморфный углерод, осажденный магнетронным напылением. Спектр аморфного углерода G аппроксимирован суммой двух гауссианов (толстые перекрывающиеся серые линии – гауссианы, толстая черная линия – сумма гауссианов).

Для анализа пленок углерода на предмет наличия С-Н связей были измерены FTIR-спектры углеродных пленок, осажденных под 13.5 нм EUV излучением. Показано, что тонкие пленки углерода, образующегося под EUV излучением, являются аморфными, не содержат водорода, а структура этих пленок идентична структуре пленок магнетронно-напыленного углерода. Показано, что в целях исследования физических особенностей процессов взаимодействия с плазмой пленки EUV-осажденного углерода могут быть смоделированы более дешевыми и доступными пленками магнетронно-напыленного углерода.

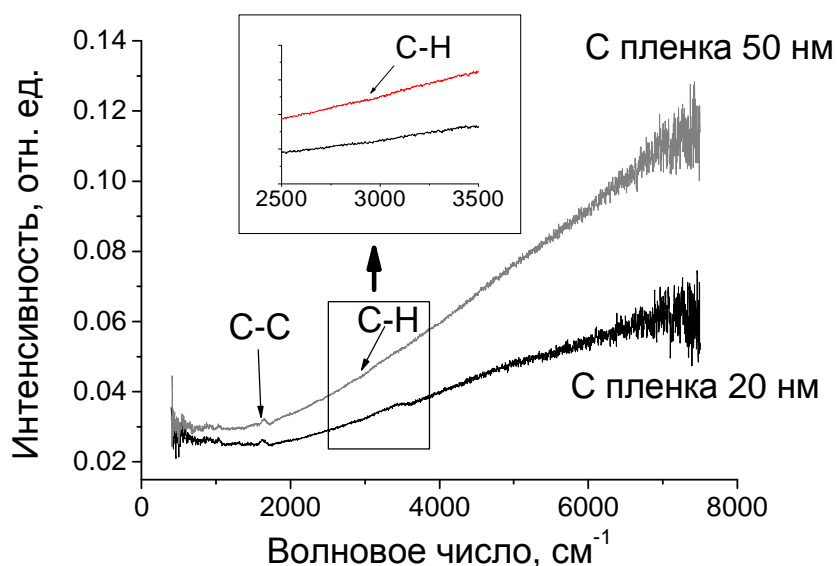


Рис. 6. FTIR-спектры углеродных пленок, осажденных под 13.5 нм EUV-излучением из пульсирующего разрядного Sn источника (z-пинч, средняя мощность  $\sim 0.2$  Вт/см<sup>2</sup> в полосе шириной 2 нм). Отсутствие C-H связей указывает на отсутствие атомов водорода в пленках.

В разделе 3.3 описана физическая модель углеродного загрязнения, принятая Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST). Показано, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с этой моделью.

В разделе 3.4 сформулированы выводы главы. В основе углеродных пленок, осаждаемых на поверхности под воздействием EUV излучения, лежит  $sp^2$ -углерод. Осаждаемые пленки являются аморфными углеродными пленками.

В первом приближении магнетронно-напыленные пленки углерода структурно идентичны EUV-напыленным пленкам углерода и вполне подходят для моделирования загрязнения многослойных зеркал углеродом под действием EUV излучения.

Поэтому возможно исследовать физические процессы очистки в модельных условиях, т.е. на модельных образцах и модельных загрязнениях. В качестве модели многослойных зеркал в данной работе использовались многослойные Mo:Si пластины ( $\sim 40$  слоев Mo:Si на кремниевой подложке) с верхним слоем Mo, а загрязнение моделировалось слоем магнетронно-напыленного олова или углерода толщиной до  $\sim 10$  нм. Загрязнения осажденного под EUV углерода моделировались тонкими пленками магнетронно-напыленного углерода.

Результаты третьей главы опубликованы в [A4].

**В четвертой главе** исследуется взаимодействие тонких пленок углерода и олова с плазмой и ее послесвечением.

В разделе 4.1 содержится введение. Известно, что поверхностные загрязнения углерода и олова достаточно эффективно могут удаляться атомами водорода с образованием стабильных летучих продуктов  $\text{SnH}_4$  и  $\text{CH}_4$ , которые при протоке газа уходят в откачку. Источники атомов водорода могут быть разными. Как известно, одним из наиболее эффективных источников атомов  $\text{H}$  является «горячая нить» (как правило, это  $\text{W}$  спираль при температуре более  $2000\text{ C}$ ) [8, 9].

Однако горячая нить оказывается малоприменимой на практике из-за мощного теплового излучения и загрязнения зеркал вольфрамом в процессе очистки. Поэтому в качестве первого приближения было принято заменить горячую нить другим источником атомов, а именно – плазмой.

В разделе 4.2 описана экспериментальная установка для исследования взаимодействия поверхности образцов многослойных зеркал с плазмой ВЧ разряда (рис. 7). Давление газа (водород или гелий) варьировалось в диапазоне  $0.5 - 5\text{ Тор}$ , образец располагался на нижнем (заземленном) образце. Плотность плазмы  $n_e$  и температура электронов  $T_e$  были приблизительно оценены из измеренных ВАХ зонда.  $T_e$  была оценена как  $\sim 2.5\text{ эВ}$  и слегка уменьшалась с увеличением давления. С другой стороны, при этом плотность электронов увеличивается. Измерения показали, что  $n_e$  варьировалась в диапазоне  $10^9 - 10^{10}\text{ см}^{-3}$ .

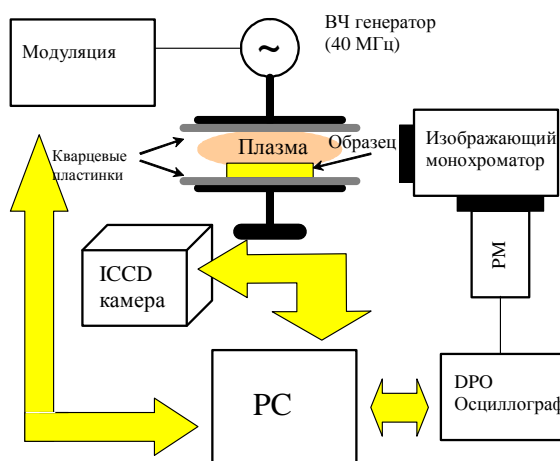


Рис 7. Экспериментальная установка для исследования взаимодействия поверхности образцов многослойных зеркал с плазмой ВЧ разряда 40 МГц.

В разделе 4.3 описан использованный в работе метод актинометрии для измерения плотности атомов водорода в плазме [A5].

В разделе 4.4 описана экспериментальная установка для исследования взаимодействия поверхности образцов многослойных зеркал с послесвечением плазмы (рис. 8). Был проведен эксперимент, в котором атомы водорода производились в кварцевой разрядной трубке в потоке газа, а образец располагался в дальнем послесвечении разряда в камере из нержавеющей стали диаметром ~300 мм.

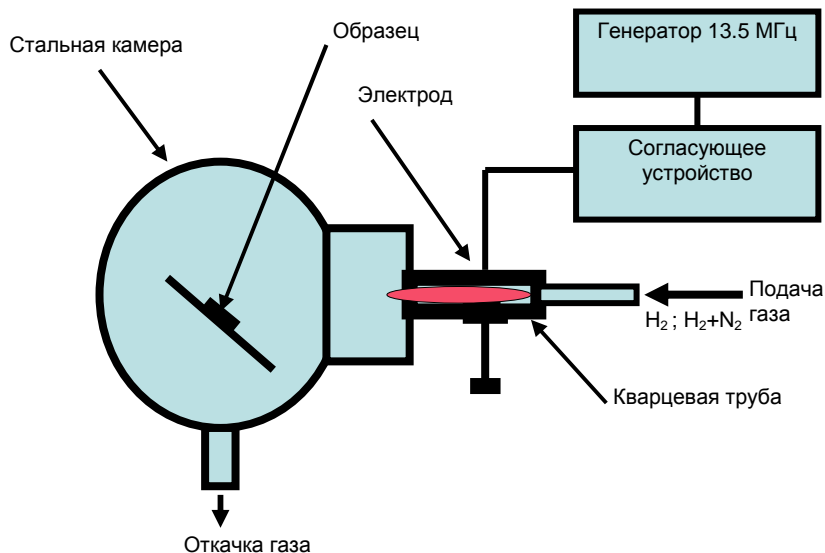


Рис. 8. Экспериментальная установка для исследования взаимодействия послесвечении разряда 13.56 МГц

Раздел 4.5 посвящен взаимодействию тонких пленок олова с плазмой и ее послесвечением. Проводились измерения скорости удаления олова в зависимости от потока атомов Н и ионов  $\text{He}^+$ ,  $\text{H}_3^+$  на образец (см рис. 8).

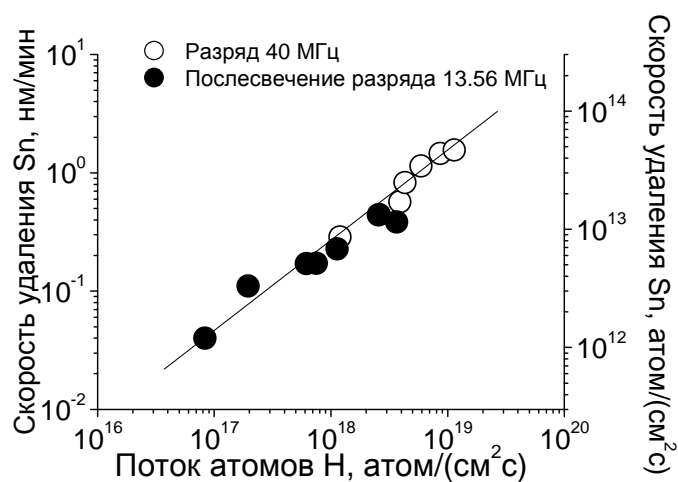


Рис. 9. Скорость удаления пленки Sn в 40 МГц ССР разряде в  $\text{H}_2$  и послесвечении разряда 13.56 МГц как функция потока атомов Н на поверхность.

Учитывая линейный характер зависимости скорости удаления олова от потока атомов водорода, впервые [A1, A2, A3] были оценены вероятности удаления атомов Sn атомами H, т.е. вероятность, с которой падающий на поверхность пленки олова атом водорода может экстрагировать атом олова. Для атомов H при температуре  $\sim 300\text{K}$  вероятность удалить атом Sn составляет  $3 \cdot 10^{-6}$ . Аналогичным образом была оценена вероятность удаления олова ионами  $\text{He}^+$ , т.е. вероятность удалить атом олова при падении на поверхность одного иона  $\text{He}^+$ :  $\sim (2-4) \cdot 10^{-3}$ .

Предложено качественное физическое описание многоступенчатого процесса удаления олова с последующим переосаждением.

Раздел 4.6 посвящен взаимодействию тонких пленок углерода с плазмой и ее послесвечением. Проводились измерения скорости удаления углерода в зависимости от потока атомов H на образец (см рис. 9).

Оценена, как и ранее для атомов Sn, вероятность удаления атома C ионами  $\text{He}^+$ , т.е. вероятность удаления одного атома углерода при падении на поверхность одного иона:  $\sim 0.04$ .

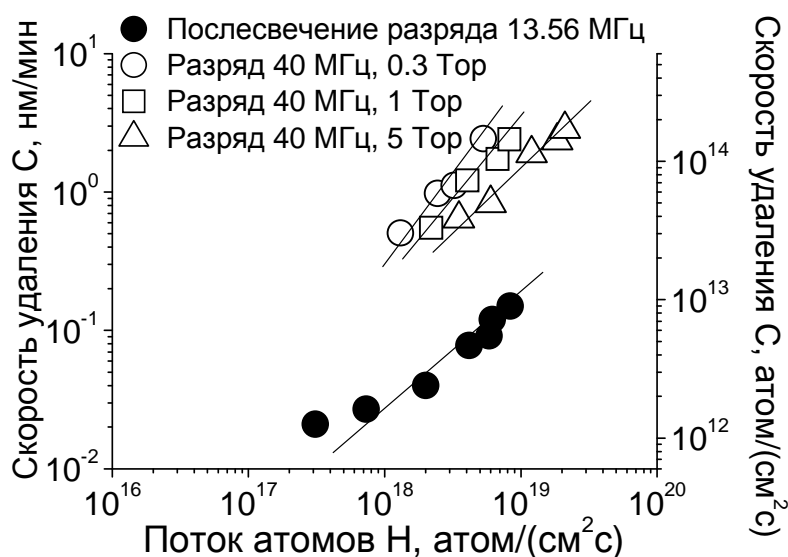


Рис. 10. Скорость удаления пленки C в 40 МГц ССР разряде в  $\text{H}_2$  и послесвечении разряда 13.56 МГц как функция потока атомов H на поверхность.

Установлено, что в дальнем послесвечении разряда, в котором присутствуют только атомы водорода, скорость удаления углерода очень мала ( $\sim 0.03$  нм/мин), в то время как в разряде она порядка 1 нм/мин. Т.к. плотность атомов H в металлической камере не отличается от плотности в разряде при высоких давлениях  $> 1$  Тор, можно сделать вывод о том, что эффективность удаления углерода атомарным водородом достаточно низкая.



Более того, эффективность удаления углерода атомами N и радикалами  $\text{NH}_x$  также достаточно низка. Показано, что в отличие от олова очистка углерода атомами водорода при низком давлении крайне неэффективна: практически все атомы будут рекомбинировать на поверхности и лишь исключительно малая их часть будет участвовать в поверхностных реакциях, удаляя углерод.

В разделе 4.7 сформулированы выводы главы.

Главным механизмом удаления олова являются химические реакции с атомарным водородом, с образованием летучего продукта  $\text{SnH}_4$ , в то время как легкие ионы  $\text{H}_3^+$  и  $\text{He}^+$  практически не влияют на очистку олова. Предположительно, механизм очистки олова является многостадийным, с переосаждением олова из газовой фазы на поверхность. Оценена вероятность удаления атома Sn холодным атомом H, падающим на поверхность при температуре 300 К: она составляет порядка  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ . В противоположность олову, углерод плохо удаляется «холодными» атомами водорода. Вероятность удаления одного атома C одним «холодным» атомом H составляет  $\sim 10^{-6}$ . При этом скорости удаления как олова, так и углерода атомами водорода на много порядков меньше, чем скорости поверхностной рекомбинации атомов водорода ( $\sim 10^{-2}$ ). В этом смысле очистка олова и углерода атомарным водородом при низком давлении крайне неэффективна: большая часть атомов H имеет достаточно времени, чтобы рекомбинировать с поверхностью и только крайне небольшая часть атомов реально участвует в реакциях поверхностной очистки.

В противоположность олову, очистка углерода ионами, падающими на поверхность, эффективна и имеет достаточно высокую вероятность ( $\sim 0.04$  для ионов  $\text{He}^+$ ), даже при очень небольших энергиях ионов. Очевидно, механизм такой очистки не является простым кинетическим распылением. Весьма вероятно, что энергия, высвобождающаяся при нейтрализации иона на поверхности, также играет важную роль в этих реакциях очистки.

Таким образом, использование низкотемпературной водородной плазмы при низком давлении позволяет удалять олово и аморфный углерод с поверхности многослойной оптики. При этом олово, в основном, удаляется атомами водорода, а углерод – ионами. Олово удаляется достаточно эффективно атомами водорода, а скорость удаления углерода атомами водорода достаточно мала, однако она превышает скорость его осаждения в современных EUV литографах - 0.1 нм/час. Поэтому, в принципе, атомы водорода способны поддерживать многослойные зеркала чистыми, несмотря на то, что такая очистка является низкоэффективной. Однако, для того чтобы эффективно реализовать

такую очистку, необходимо обеспечить достаточно эффективную генерацию и транспортировку атомов Н к поверхности многослойных зеркал. Учитывая, что такие эффективные генераторы атомов Н, как плазма и горячая нить, создают мощные электромагнитные помехи, предпочтительным представляется создание схем удаленной очистки, в которых источник атомов Н и их потребитель пространственно разделены. Следующая глава посвящена исследованию возможности подобной очистки.

Результаты четвертой главы опубликованы в [A1, A2, A4, A5].

**В пятой главе** исследуется принципиальная физическая возможность создания систем удаленной плазменной очистки многослойных зеркал. Процессы транспортировки атомов исследовались в кварцевых трубках. Эксперимент описан в разделе 5.2 и проводился следующим образом. Изучался транспорт атомов водорода вдоль трубки при заданных высоком и низком давлении. Для этого методом актинометрии измерялась степень диссоциации водорода в послесвечении разряда. Образцы тефлоновых пленок и фольги из нержавеющей стали были расположены внутри трубки и занимали приблизительно половину площади трубки, что позволяло зажигать «подсвечивающий» разряд 81 МГц для актинометрических измерений.

Результаты эксперимента обсуждаются в разделе 5.3.

|                                  | <b>Кварц</b>           | <b>Металл</b> | <b>Тефлон</b>       |
|----------------------------------|------------------------|---------------|---------------------|
| <b>В ближайшем послесвечении</b> | $(1-2) \cdot 10^{-3}$  | 0.07-0.13     | $\sim 10^{-3}$      |
| <b>В далеком послесвечении</b>   | $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ | 0.02-0.05     | $< 2 \cdot 10^{-4}$ |

Табл. 1. Значения вероятности поверхностной гибели для Н атомов ( $\gamma_H$ ), полученные в экспериментах при низком давлении.

В разделе 5.4 описано моделирование системы удаленной плазменной очистки с помощью пакета для моделирования низкотемпературной плазмы **CFD-ACE+2D**. Моделирование показало, что если использовать полученные выше оценки вероятности удаления аморфного углерода атомами Н и N, т.е.  $\beta_H \approx (6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$  и азота  $\beta_N \approx (4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ , то максимально возможные скорости удаления загрязнений с поверхности многослойной оптики оказываются примерно на уровне  $< 0.3$  нм/час для атомов Н при  $\gamma_H = 5 \cdot 10^{-4}$  и  $< 0.0001$  нм/час при  $\gamma_H = 2 \cdot 10^{-3}$ . При этом скорость удаления углерода атомами N оказывается заметно выше, чем атомами водорода, но все-таки довольно низкой: менее 5 нм/час для  $\gamma_N = 2 \cdot 10^{-4}$ . Увеличение вероятности поверхностной гибели атомов в 1.5-2 раза, резко

снижает скорость очистки с помощью удаленного источника атомов. Увеличение  $\gamma_H$  в четыре раза от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  ведет к уменьшению скорости удаления загрязнений более чем в 1000 раз. Максимальные скорости очистки поверхности многослойных зеркал от аморфного углерода (с использованием удаленных систем очистки) оказываются сравнимыми со скоростью роста углеродной пленки под действием EUV излучения. А приведенные модельные расчеты показывают, что система очистки с помощью удаленного источника атомов H или N крайне чувствительна к материалу и конструкции системы транспортировки атомов.

Результаты пятой главы опубликованы в [A5].

**В шестой главе** исследуются физические механизмы взаимодействия ионов с поверхностью многослойных зеркал и их загрязнениями. Исследуется ионная и ион-стимулированная очистка многослойных зеркал в применении к созданию систем непрерывной очистки многослойных зеркал.

В разделе 6.1 описывается мотивация создания систем непрерывной очистки. Энергия кванта EUV излучения с длиной волны 13.5 нм составляет 92 эВ. Фотоны и вторичные электроны, продуцируемые таким излучением, способны в присутствии газа образовывать плазму над поверхностью зеркала. Особый интерес представляет использование такой плазмы для непрерывной (in-line) очистки зеркал непосредственно в камере литографа.

В разделе 6.2 описана экспериментальная установка для исследования физических механизмов удаления аморфного углерода в разрядной плазме водорода и гелия (рис. 11).

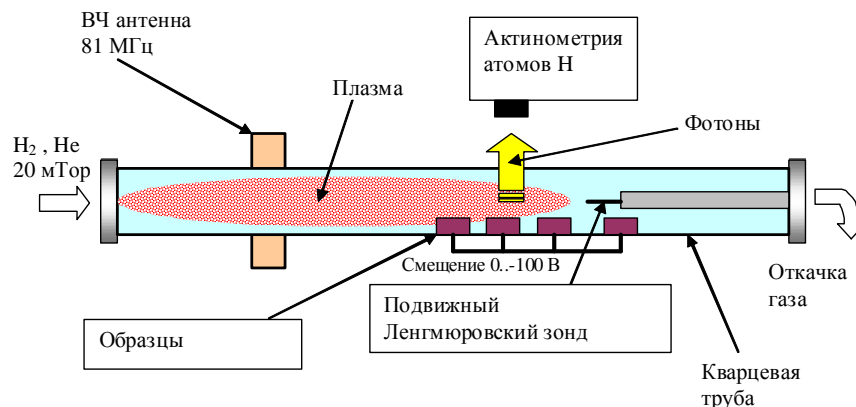


Рис. 11. Экспериментальная установка для исследования физических механизмов удаления аморфного углерода в разрядной плазме водорода и гелия.

В разделе 6.3 обсуждаются результаты проведенных экспериментов. Получены вероятности удаления одного атома углерода одним падающим ионом гелия или водорода.

| Плазма | Основной ион                | Энергия ионов | Вероятность удаления |
|--------|-----------------------------|---------------|----------------------|
| He     | He <sup>+</sup>             | 12 эВ         | 0.128 ± 0.006        |
| H      | H <sub>3</sub> <sup>+</sup> | 22 эВ         | 0.092 ± 0.008        |

Табл. 2. Вероятности удаления одного атома углерода одним падающим ионом.

Сопоставлены вероятности удаления различных атомов (углерода, молибдена, рутения) в зависимости от энергии падающих ионов (см рис. 12). Вероятность удаления атома углерода одним ионом H<sub>3</sub><sup>+</sup> или He<sup>+</sup> значительно выше, чем вероятность удаления одного атома рутения или молибдена, особенно при низких энергиях ионов, где разница исчисляется уже порядками. При этом вероятность удаления углерода даже при очень низких энергиях ионов (~10 эВ) очень высока и также значительно превышает вероятность распыления графита. Особенно это характерно для ионов H<sub>3</sub><sup>+</sup>, для которых даже при энергии ~1 эВ вероятность удаления углерода остается высокой 0.2-0.3. При этом, как видно из рис. 12, при столь малой энергии ионов также наблюдается существенная разница в вероятностях удаления углерода для ионов H<sub>3</sub><sup>+</sup> и He<sup>+</sup> (при этом вероятность удаления С ионами He<sup>+</sup> начинает быстро уменьшаться, что характерно для кинетического механизма, когда есть заметный энергетический барьер для удаления атома с поверхности). Столь высокая вероятность удаления углерода при низких энергиях H<sub>3</sub><sup>+</sup> ионов косвенно свидетельствует о том, что в случае водородной плазмы доминирует именно химический механизм очистки, т.к. энергии ионов всего в несколько эВ недостаточно для кинетического распыления. Наиболее вероятный механизм такой плазмохимического удаления атомов углерода – это поверхностная нейтрализация ионов H<sub>3</sub><sup>+</sup> с образованием «горячих» (с характерной температурой > 1000-5000 К) атомов водорода. Такие атомы водорода способны преодолеть активационные барьеры поверхностных химических реакций (это в некоторой степени соответствует процессу горения С в водороде). Однако, этот механизм, так же как и обычный механизм кинетического распыления, нуждается в дополнительном исследовании.

По полученным данным, была оценена селективность процесса плазменной очистки зеркал в зависимости от энергии ионов (рис. 13). «Рабочее окно» для энергии ионов, при которой очистка удовлетворяет требованиям к селективности и скорости очистки, определяется двумя условиями. Верхняя граница энергии ионов определяется требованиями минимально допустимой селективности. С ростом энергии ионов, падающих на образец, селективность очистки заметно снижается. При слишком высокой энергии ионы будут не только удалять загрязнение с поверхности, но и вызывать модификацию верхнего слоя зеркала, что неприемлемо. При очень низкой энергии ионов

верхний слой зеркала не будет повреждаться, но и очистка будет происходить слишком медленно, что собственно и определяет нижнюю границу по энергии ионов. Баланс этих двух требований задает «рабочее окно» системы плазменной очистки многослойной оптики в EUV литографе, которое представлено окружностью на рис. 13.

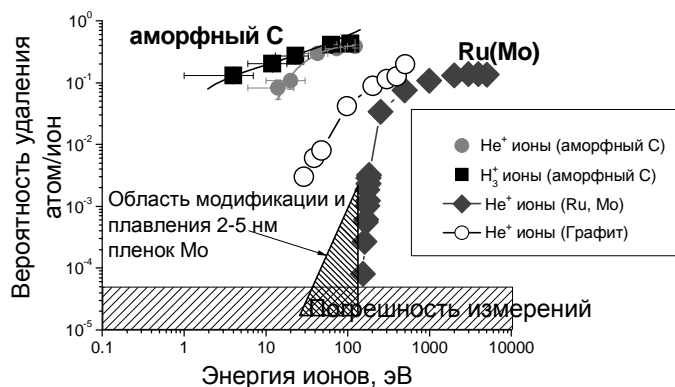


Рис 12. Вероятности удаления аморфного углерода, рутения (молибдена) и графита в зависимости от энергии ионов, падающих на образец

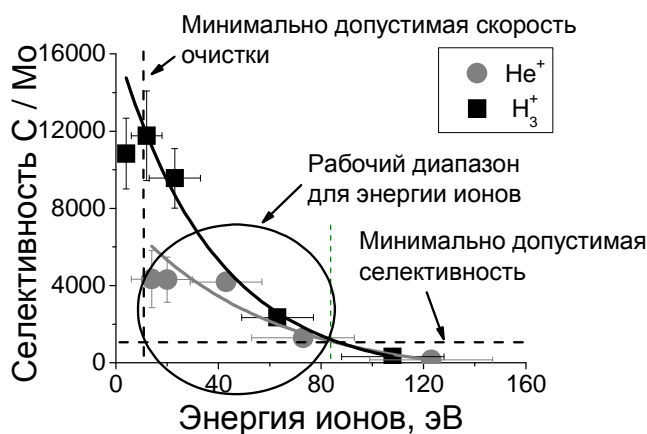


Рис. 13. Селективность удаления углерода по отношению к молибдену. Рабочее окно для энергии ионов выделено черным овалом.

В [разделе 6.4](#) описана ион-стимулированная очистка окислов рутения. Показано, что удаление окислов рутения «холодными» атомами Н неэффективно (менее 0.05 нм/мин), в противоположность плазменной ион-стимулированной очистке (до 0.5 нм/мин).

В [разделе 6.5](#) сформулированы выводы главы.

В данной работе экспериментально исследована возможность прецизионной плазменной очистки загрязнений аморфного углерода и окислов рутения с поверхности многослойных зеркал для EUV литографии. Показано, что низкотемпературная водородная плазма может быть использована для эффективной и бездефектной очистки

многослойных зеркал. Впервые установлены рабочие параметры плазмы, при которых очистка происходит с необходимыми высокими скоростью и селективностью. При этом главную роль в процессе данной плазменной очистки, по-видимому, играет нейтрализация ионов  $H_3^+$  на поверхности, с образованием горячих атомов водорода.

Результаты шестой главы опубликованы в [A1, A2, A3].

**В заключении** представлены основные результаты диссертации.

В данной диссертационной работе исследовано взаимодействие низкотемпературной плазмы с поверхностью многослойной отражающей оптики для 13.5 нм EUV литографии и основными загрязнениями на ее поверхности – аморфными тонкими (нм толщины) пленками олова, углерода и оксида рутения.

Основное воздействие на поверхность многослойной оптики оказывают атомы и ионы из плазмы. Изучены физические особенности процессов удаления загрязнений с поверхности многослойных зеркал атомами водорода и азота, образованными в плазме.

Установлено, что главным физическим механизмом удаления олова являются химические реакции с атомарным водородом, с образованием летучего продукта  $SnH_4$ , в то время как легкие ионы  $H_3^+$  и  $He^+$  практически не влияют на скорость удаления олова. Оценена вероятность удаления атома Sn «холодным» (300 К) атомом H, падающим на поверхность при температуре 300 К: порядка  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ . В противоположность олову, углерод плохо удаляется «холодными» атомами водорода. Вероятность удаления одного атома C одним «холодным» атомом H составляет  $\sim 10^{-6}$ . Очистка углерода ионами, падающими на поверхность, эффективна и имеет достаточно высокую вероятность ( $\sim 0.04$  для ионов  $He^+$ ), даже при очень небольших энергиях ионов.

Проведены измерения скорости удаления пленок аморфного углерода атомами водорода и азота в дальнем послесвечении ICP разряда, на основе которых затем получены оценки вероятностей удаления атомов углерода на один атом H или N, падающий на поверхность пленки:  $\beta_H \approx (6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$  и  $\beta_N \approx (4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ .

Впервые установлен диапазон энергии ионов в плазме, в котором удаление загрязнений происходит с необходимыми высокими скоростью и селективностью [A1, A2]. При этом главную роль в процессе данной плазменной очистки, по-видимому, играет нейтрализация ионов  $H_3^+$  на поверхности, с образованием горячих атомов водорода. Данный подход закладывает физические основы для создания технологии управляемой и прецизионной плазменной очистки многослойной оптики непосредственно в процессе работы EUV литографа. Учитывая, что плазма, индуцированная EUV излучением и вторичными фотоэлектронами над поверхностью зеркала, является достаточно

«холодной», где температура электронов и, соответственно, плазменный потенциал малы, то основной вклад в очистку поверхности многослойных зеркал могут давать только ионы малых энергий. Поэтому именно механизм поверхностной нейтрализации ионов  $H_3^+$  может стать физической основой технологии непрерывной очистки многослойной оптики в EUV литографии.

### **Список публикаций**

- A1. E. Malykhin, O. Braginsky, A. Kovalev, D. Lopaev, A. Rakhimov, T. Rakhimova, A. Vasilieva, S. M. Zyryanov, K. Koshelev, V. Krivtsun, O. Yakushev. In-line plasma cleaning of EUV multilayer mirrors //Bulletin of the American Physical Society, 2010, N. 55 (7), P. 12
- A2. Е.М. Малыхин, Д.В. Лопаев, А.Т. Рахимов, Т.В. Рахимова, О.В. Брагинский, А.С. Ковалев, Т.В. Васильева, С.М. Зырянов. Плазменная очистка аморфного углерода с поверхности многослойных зеркал в EUV литографии //Вестник Московского Университета, 2011, N. 2, P. 76
- A3. О. В. Брагинский, А. Н. Васильева, С. М. Зырянов, А. С. Ковалев, Д. В. Лопаев, Е. М. Малыхин, Ю. А. Манкелевич, Т. В. Рахимова, А. Т. Рахимов, М. Р. Бакланов. Плазменная очистка многослойных зеркал для EUV (13.5 нм) литографии. // 7-я Курчатовская Молодежная Научная Школа. 2009.
- A4. Е.М. Малыхин, В.А. Кривченко, Д.В. Лопаев, Т.В. Рахимова, С.М. Зырянов. Структура тонких пленок углерода, осажденных под EUV 13.5 нм излучением //Вестник Московского Университета, 2011, N. 1, P. 53
- A5. D. V. Lopaev, E. M. Malykhin, S. M. Zyryanov. Surface recombination of oxygen atoms in O<sub>2</sub> plasma at increased pressure: I. The recombination probability and phenomenological model of surface processes //Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, N. 44, P. 015201

### **Цитированная литература**

1. International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009
2. S. Bajt, H. N. Chapman, N. Nguyen, J. Alameda et al //Applied Optics, 2003, V. 42, N. 28, P. 5750
3. N. Kaiser, S. Yulin, M. Perske, T. Feigl //Proc. of SPIE, 2008, V. 7101, P. 71010Z-1
4. Marc Bienert, Aksel Göhnemeier, Oliver Natt, Martin Lowisch et al //J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS, 2009, V. 8, N. 4, P. 041509
5. Peter J. Silverman //J. Microlith., Microfab., Microsyst., 2005, V. 4, N. 1, P. 011006

6. R. P. Seisyan //Techn. Phys. 2005, V. 50, N. 5, P. 535-545
7. H. Shin, S. N. Srivastava, and D. N. Ruzic //Proc. SPIE, 2007, V. 6518, P. 65184N
8. Samuel Graham, Jr., Charles A. Steinhaus, W. Miles Clift, Leonard E. Klebanoff et al // Proceedings of SPIE, 2003, V. 5037, P. 460-469
9. Yasushi Nishiyama, Toshihisa Anazawa, Hiroaki Oizumi, Iwao Nishiyama et al //Proc. of SPIE, 2008, V. 6921, N. 692116, P. 692116-1
10. Roger W. C. Hansen, Mark Bissen, Dan Wallace, Jeff Wolske et al //J. Appl. Opt., 1993, V. 32, N. 22, P. 4114
11. Справочник констант элементарных процессов с участием атомов, ионов, электронов, фотонов. Под ред. проф. А.Г. Жиглинского. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 1994.

Подписано в печать 16.05.2011

Формат 60x88 1/16. Объем 1.0 п.л.

Тираж 100 экз. Заказ № 1117

Отпечатано в ООО «Соцветие красок»

119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1

Главное здание МГУ, к. А-102