

06

Сравнительное исследование термостойкости пелликов на основе бериллия

© С.Ю. Зуев, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, Н.Н. Салащенко, Д.А. Татарский, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало

Институт физики микроструктур РАН,
603950 Нижний Новгород, Россия
e-mail: tsybin@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 28 июня 2021 г.
В окончательной редакции 26 августа 2021 г.
Принято к публикации 31 августа 2021 г.

Продемонстрирована возможность создания Be-содержащих сверхтонких пленок с высоким пропусканием на длинах волн 11.4 и 13.5 nm. Для свободновисящих пленок Be и Be-содержащих многослойных структур (Si/Be, ZrSi₂/Be, Be/Be_xN_y, Zr/Be, Ru/Be, Mo/Be) определены пороги по поглощенной мощности, при которых в процессе вакуумного отжига через непродолжительное время (десять минут) в изначально ненапрянутых пленочных образцах начинает визуально наблюдаться натяжение. Наиболее высокий порог по поглощенной мощности (1 W/cm²) продемонстрировала многослойная Be/Be_xN_y-структура (с прослойками из азотированного бериллия). Однако вследствие меньшей прочности этой структуры более перспективными с точки зрения создания полномасштабного пленочного экрана (пелликла) являются пленки ZrSi₂/Be, Mo/Be и Be. Длительный вакуумный отжиг ультратонких пленок Mo/Be и Be показал, что они могут выдерживать 24 h вакуумного нагрева при плотности поглощенной мощности 0.2 W/cm² без заметных изменений в пропускании на рабочих длинах волн и в натяжении. При сравнимых коэффициентах пропускания (~ 83% на длине волны 13.5 nm и ~ 88% на длине волны 11.4 nm) многослойная Mo/Be-структура толщиной 30 nm выглядит более предпочтительной, демонстрируя большую прочность по сравнению с однородной Be-пленкой толщиной 50 nm.

Ключевые слова: бериллийсодержащие свободновисящие пленки, экстремальная ультрафиолетовая литография, термостойкость.

DOI: 10.21883/JTF.2022.01.51857.197-21

Введение

Кремнийсодержащие свободновисящие пленки применяются в сканерах для экстремальной ультрафиолетовой (ЭУФ) литографии (длина волны 13.5 nm) в качестве защитного экрана (пелликла), препятствующего попаданию частичек пыли и иных загрязнений на поверхность фотомаски (маски) [1,2], а также в качестве мембраны-перегородки (DGL-фильтра), отделяющей вакуумный объем с проекционной оптикой от объема, где происходит засветка ЭУФ-резиста, и предотвращающей оседание продуктов отгазовки резиста на поверхность оптических элементов [3,4]. Эти же пленки могут дополнительно служить в качестве спектральных фильтров для подавления нежелательного внеполосного излучения, имеющегося в спектре лазерно-плазменного источника (например, излучения в диапазоне длин волн 100–400 nm, к которому чувствителен ЭУФ-резист) [4].

Использование пелликла позволяет предотвратить осаждение загрязнений на поверхность маски. Пылинки же, осевшие на поверхность пелликла, отстоящего на несколько миллиметров от поверхности маски, будут вне фокуса, и при размерах менее 10 μm не оказывают существенного влияния на формируемое в ЭУФ-резисте изображение [1].

Используясь как защитные экраны и мембраны в ЭУФ-сканерах, пленки не должны вносить искажений и значительных потерь в проходящее через них ЭУФ-излучение в рабочем диапазоне длин волн. С этой целью в качестве материалов для пелликов и DGL-фильтров выбираются наиболее прозрачные на рабочей длине волны материалы, а сами пленки стараются сделать как можно более тонкими. Типичные толщины пелликов лежат в диапазоне 35–50 nm и ограничены снизу как прочностью материала, из которого они изготовлены, так и, отчасти, методами их изготовления.

Помимо сложности изготовления пелликов с большой апертурой, превышающей размер маски (104 × 132 mm), существует иная проблема, связанная с локальным нагревом пленки в области засветки. Чтобы повысить производительность ЭУФ-сканеров, разработчики стремятся увеличить мощность используемых лазерно-плазменных источников ЭУФ-излучения, и в новейших машинах мощность собранного зеркалом-коллектором (в промежуточном фокусе) ЭУФ-излучения в окрестности рабочей длины волны 13.5 nm уже достигла 250 W [5,6]. В этом случае на пелликл падает плотность мощности ЭУФ-излучения около 5 W/cm², из которых за двойной проход поглощается около 1 W/cm² (при коэффициенте пропускания пелликла 90% на длине волны 13.5 nm за один проход), вызывая локальный нагрев пел-

ликла до температур выше 500°C [7]. Высокие температуры ведут к ускорению процессов окисления материала пленок и осаждению на них углеродных загрязнений из присутствующих в атмосфере сканера углеродсодержащих газов, приводя к снижению коэффициента пропускания пленочных элементов в ЭУФ-диапазоне длин волн. Локальный нагрев пленки может приводить также к ее повреждению вследствие появления внутренних напряжений, вызванных структурными изменениями (например, из-за кристаллизации изначально аморфного материала пленки). Кроме того, поскольку область засветки перемещается вдоль пелликла (из-за движения маски вместе с пелликом в процессе сканирования), температура пленки в области воздействия циклически изменяется от минимальной (комнатная температура) до максимальной, что может со временем привести к усталостному разрушению материала пелликла.

В исследовательских лабораториях уже тестируют лазерно-плазменные источники ЭУФ-излучения, которые могут обеспечивать более 300 W в промежуточном фокусе [8–10], и при использовании таких источников излучения в сканерах потребуются пленочные структуры, превосходящие существующие по термостойкости.

Следует отметить, что тепловая нагрузка на пелликл определяется балансом между нагревом, вызванным поглощением проходящего дважды (так как в ЭУФ-диапазоне используется отражательная маска) сквозь пленку излучения, и охлаждением, которое в случае пелликла в основном определяется тепловым излучением (иные способы охлаждения менее эффективны).

Полностью прозрачных материалов в ЭУФ-диапазоне длин волн не существует, поэтому для пелликов выбираются материалы с возможно наименьшим коэффициентом поглощения. На длине волны 13.5 nm одним из таких материалов является кремний. Но тонкая однородная пленка поликристаллического кремния ($p\text{-Si}$) не обладает высокой стойкостью к тепловым нагрузкам и может повреждаться под воздействием нагрузки, эквивалентной воздействию источника с мощностью 80 W в промежуточном фокусе [11,12]. Повреждение пленки вызвано высокими температурами из-за неэффективного охлаждения, поскольку инфракрасная (ИК) излучательная способность $p\text{-Si}$ пелликла 50 nm толщиной невелика (около 0.02 при комнатной температуре). Ситуацию с $p\text{-Si}$ пелликлами удается улучшить, покрывая их тонкими слоями из материалов с высокой ИК-излучательной способностью. Так, нанесение нанометровой толщины рутениевых покрытий на обе стороны кремниевой пленки позволяет повысить ее ИК-излучательную способность до $0.2\text{--}0.4$, что близко к значению излучательной способности слоя Ru толщиной $2\text{--}3\text{ nm}$ [13,14]. Такое увеличение ИК-излучательной способности позволяет значительно снизить температуру пленки, несмотря на то, что покрытия приводят к росту поглощения ЭУФ-излучения. Таким образом, $p\text{-Si}$ пелликлы и DGL-фильтры с нанометровыми покрытиями успешно используют-

ся в сканерах с источником ЭУФ-излучения мощностью 250 W в промежуточном фокусе.

Однако пленочные структуры из поликристаллического кремния в новейших ЭУФ-сканерах работают на пределе своей термостойкости [12,15], и потому в мире интенсивно ведутся поиски новых материалов для создания пелликов, которые удовлетворяли бы всем предъявляемым к ним требованиям и которые одновременно могли бы выдерживать высокие тепловые нагрузки при эксплуатации в ЭУФ сканерах с лазерно-плазменными источниками излучения мощностью более 250 W в промежуточном фокусе. Интенсивно изучаются следующие варианты материалов: силициды относительно прозрачных на длине волны 13.5 nm металлов [7] (в том числе нитриды силицидов металлов [16]), нитрид кремния [13], графит [17,18]. В качестве пелликов рассматривают также пористые пленки из углеродных нанотрубок [19].

У каждого из перечисленных вариантов имеются недостатки. Хотя пленки на основе углерода обладают высокой стойкостью к тепловым нагрузкам и высокой излучательной способностью (например, пленки из углеродных нанотрубок, как показано в [20], могут выдерживать кратковременный нагрев с тепловой нагрузкой, эквивалентной воздействию на пелликл источника ЭУФ-излучения мощностью 600 W в промежуточном фокусе), пленочные структуры на основе углерода деградируют при нагреве в содержащей водород атмосфере сканера [21]. Пленки из силицидов металлов (ZrSi_2 , MoSi_2) способны выдерживать тепловую нагрузку, сравнимую с той, что выдерживают пленки из $p\text{-Si}$ [22], и поэтому не имеют явных преимуществ, в то время как пленки из азотированных силицидов циркония и молибдена превосходят по термостойкости пленки из $p\text{-Si}$ (в том числе и $p\text{-Si}$ с нанометровыми покрытиями), но менее прозрачны [16]. Пленки из нитрида кремния обладают более высокой термостойкостью, чем из $p\text{-Si}$, однако вследствие того, что ИК-излучательная способность у нитрида кремния еще меньше, чем у поликристаллического кремния, SiN_x -пелликлы (толщиной 54 nm) без покрытий выдерживают примерно такую же тепловую нагрузку (менее 80 W эквивалентной мощности в промежуточном фокусе [23]), что и $p\text{-Si}$ -пелликлы.

В настоящее время ищутся способы преодоления указанных недостатков пленочных структур, а также ведутся поиски новых материалов для пелликов.

В настоящей работе мы рассмотрим варианты пелликов на основе бериллия, обращая основное внимание на их стойкость к тепловым нагрузкам. Выбор бериллия обусловлен тем, что он, наряду с кремнием, является одним из наиболее прозрачных материалов на длине волны 13.5 nm (рис. 1).

1. Методы исследования

Для работы с бериллием в Институте физики микроструктур РАН имеется специальная лаборатория, осна-

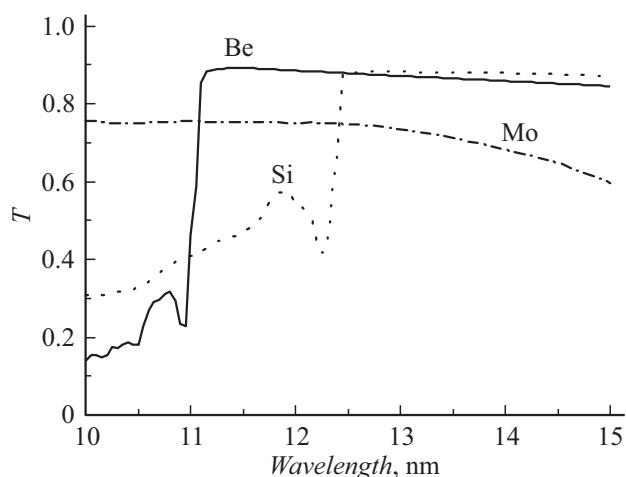


Рис. 1. Расчетный спектр пропускания пленок Be, Si и Mo толщиной 50 nm на основе оптических констант, взятых с сайта [24]. В расчете предполагалось, что на поверхностях пленок находятся слои естественно образующегося окисла толщиной 2.5 nm каждый.

шенная системами вентиляции и вытяжки с несколькими степенями очистки и удовлетворяющая всем нормативам по технике безопасности. При создании пленочных образцов использовалась четырехмагнетронная напылительная установка [25]. Распыление мишеней проводилось в среде аргона (в случае прослоек из азотированного бериллия Be_xN_y — в смеси газов N_2 и Ar при соотношении парциальных давлений $p_{N_2}/p_{Ar} = 1/5$) при давлении $7 \cdot 10^{-4}$ Torr, остаточное давление в вакуумной камере перед напылением было менее 10^{-6} Torr.

Соотношение парциальных давлений азота и аргона при напылении слоев Be_xN_y было выбрано сравнительно большим (см., для примера, ранее опубликованную работу [16] по изучению пленок из азотированных силицидов циркония и молибдена), чтобы обеспечить высокое содержание азота в слоях. Точное содержание азота и бериллия в слоях азотированного бериллия не определялось. Можно предполагать, что доля азота близка или несколько меньше той, что в Be_3N_2 .

Свободнолежащие Be-содержащие пленки изготавливались с применением Mg жертвенного слоя и селективного травителя (водного раствора уксусной кислоты), подробнее см. [25]. Толщины слоев пленок в многослойных композициях определялись по данным обработки угловых кривых отражения при скользящем падении, измеренных на дифрактометре PANalitical X'Pert PRO (длина волны $\lambda = 0.154$ nm).

Нагрев пленок проводился в вакууме (остаточное давление $\sim 10^{-8}$ Torr, откачка во время отжига осуществлялась геттерно-ионным насосом НМД-0.4) путем пропускания тока через свободнолежащую пленку на стенде [26], позволяющем осуществлять многочасовой отжиг при постоянной выделяемой в пленке мощности. Бериллийсодержащие пленки высаживались на кварце-

вые рамки, на которых предварительно были нанесены контактные площадки. В центре кварцевой рамки располагается сквозное квадратное отверстие размером 8×8 mm. Используя вакуумные токовводы и прижимные контакты, через пленку пропускаться электрический ток, нагревающий пленку за счет выделения джоулева тепла. Применение четырехконтактной схемы и контроллеров позволяет автоматически поддерживать одну и ту же выделяемую в свободнолежащей пленке мощность для пленок разного состава и толщин в течение всего процесса.

Наличие смотровых окон в вакуумной камере позволяет вести наблюдение за состоянием пленки визуально.

Измерение температуры пленки в центре отверстия проводилось с помощью инфракрасного пирометра Metis MB35 (рабочий диапазон длин волн $2-5 \mu m$) через окно из CaF_2 . Показания ИК-пирометра зависят от установленного значения излучательной способности ϵ . Определение значения ϵ для сравнительно толстых пленочных образцов при температурах $130-150^\circ C$ проводилось по методике, описанной в [22,26].

Однако указанный метод не годится для определения излучательной способности сверхтонких пленок, которые становятся прозрачными для ИК-излучения. Кроме того, так как с уменьшением толщины излучательная способность однородных пленок заметно изменяется [27], и все больше влияние на ее величину оказывает состояние поверхностных слоев (наличие окислов, углеродных загрязнений), то использование значений излучательной способности, определенных для более толстых пленок, при измерении температуры сверхтонких пленок того же состава является некорректным.

Тем не менее в тексте для ориентировки приводятся показания ИК-пирометра для сверхтонких пленок (грубая оценка значения температуры свободнолежащей пленки в центре отверстия), полученные в предположении, что излучательная способность ϵ исследуемых сверхтонких пленок одинакова и равна 0.2, значению, близкому к измеренному для Mo/Be-многослойной структуры толщиной 50 nm. При этом стоит иметь в виду, что в сравнительных испытаниях материалов для пелликов значимой является величина предельной плотности поглощенной мощности, которую сверхтонкая пленка может выдержать при нагреве без изменения свойств, а не ее температура.

До и после вакуумного отжига сверхтонких пленок проводились измерения их коэффициентов пропускания в ЭУФ-диапазоне длин волн на лабораторном рефлектометре со спектрометром-монохроматором РСМ-500 и рентгеновской трубкой в качестве источника излучения [28].

Для некоторых пленочных образцов проводилось сравнение их предельной прочности на разрыв. Пленки монтировались на кремниевые рамки с круглым отверстием диаметром 2.5 mm, между сторонами пленки создавался перепад давления, и измерялся предельный перепад, при котором происходило разрушение пленки.

2. Предварительные испытания. Кратковременный отжиг

Существенным недостатком бериллия является его хрупкость [29]. Одним из возможных способов преодоления этого недостатка — использование многослойных структур, в которых хрупкие Ве-слои прослаиваются слоями из других материалов, предпочтительно с большей пластичностью [30]. Многослойные композиции также могут обладать большей прочностью [31].

Отметим, что улучшить механические свойства свободновисящих пленок порой удастся за счет использования тонких двухсторонних покрытий, что наблюдалось, например, в случае Al-пленочных структур при использовании двухсторонних MoSi₂-защитных покрытий нанометровых толщин [26]. Попытка аналогичным способом повысить прочность Ве-пленки не дала существенного результата (табл. 1). Кроме того, поскольку кристаллизация изначально аморфных слоев (таких как MoSi₂) в принципе может способствовать появлению повреждающих внутренних напряжений в пленке при нагреве, в настоящей работе мы отказались от рассмотрения трехслойных композиций и рассматривали многослойные периодические Ве-содержащие структуры без защитных покрытий.

В качестве пары к бериллию в многослойных композициях выбирались относительно прозрачные на длинах волн 13.5 nm материалы: Si, Zr, ZrSi₂, Mo, Ru. Кроме того, был рассмотрен вариант многослойной пленки, в которой бериллий прослаивался азотированными слоями бериллия (Ве_xN_y), полагая, что нитрид бериллия может быть более стоек к окислению, чем бериллий [32].

Поскольку количество возможных вариантов многослойных структур на основе Ве было достаточно велико, мы разделили исследование на две части. На первом этапе задача стояла в выборе структур, которые бы выдерживали кратковременный вакуумный нагрев при наиболее высоких плотностях поглощенной мощности. В этих предварительных экспериментах использовались сравнительно толстые (до 200 nm) образцы свободновисящих пленок, что упрощало процесс изготовления и обращение с ними.

Таблица 1. Предельные перепады давления Δp (усредненные по 8–12 попыткам) между сторонами пленки, при которых пленка повреждается

Структура, nm	Толщина пленки, nm	Δp_{mean} , atm	σ , atm
Al-150	150	0.057	0.03
MoSi ₂ -2.5, Al-150, MoSi ₂ -2.5	155	0.18	0.07
Ве-150	150	0.092	0.067
MoSi ₂ -3, Ве-150, MoSi ₂ -3	156	0.102	0.088

Примечание: диаметр отверстия в кремниевой рамке 2.5 mm, σ — среднеквадратическое отклонение.

Таблица 2. Плотность поглощенной мощности (q), при которой начинает наблюдаться натяжение закрепленных по периметру на отверстиях рамки Ве-содержащих свободновисящих пленок при кратковременном (15–30 min) отжиге в вакууме

Структура (толщины в nm)	q , W/cm ²	ϵ	T , °C
(Si-2.5/Ве-1.5)×15	0.1	0.34	165–170
(ZrSi ₂ -2/Ве-2.5)×23	0.4	0.3	~ 330
(Ве-2.5/Ве _x N _y -2.5)×20	1	–	~ 530 при $\epsilon = 0.2$
(Zr-2.5/Ве-2.5)×40	0.15	–	~ 255 при $\epsilon = 0.2$
(Ru-2/Ве-2.5)×10	0.2	0.2	~ 260
(Mo-2/Ве-2)×10	0.4	0.18	~ 360
Ве-160	0.5	0.14	~ 495

Примечание: ϵ — излучательная способность, определенная при температурах 130–150°C, T — измеренная ИК-пирометром температура пленки в центре отверстия.

Эксперимент проводился следующим образом. В вакуумную камеру помещалась высаженная на кварцевую рамку одна из рассматриваемых пленочных структур. Из-за особенностей технологического процесса, пленка на отверстии исходно оказывалась провисшей (образовывала складки). В процессе нагрева в вакууме прикладываемая к пленке плотность мощности постепенно увеличивалась (с шагом 0.05 W/cm²), и через окно в вакуумной камере проводилось наблюдение за состоянием свободновисящей части пленки. За пороговое значение (q) принималось значение плотности поглощенной мощности, при котором через непродолжительное время (15–30 min) начиналось отчетливо наблюдаться натяжение пленки на отверстии (свободновисящая пленка в отверстии из провисшей становилась зеркальной).

Наблюдения за поведением пленок разного состава при вакуумном нагреве позволили приблизительно сравнить их стойкость к тепловым нагрузкам (касающуюся только изменений в структурных свойствах и не учитывающую изменений в оптических свойствах). Результаты таких испытаний Ве-содержащих пленок представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, появления натяжения в отверстиях в разных по составу пленках происходит при заметно различающихся величинах плотности поглощенной мощности q и температуры. Причины такого разброса не полностью ясны.

Натяжение бериллиевой пленки на отверстии при нагреве, по-видимому, связано с увеличением доли кристаллической фазы (появлением и ростом размера кристаллитов), что сопровождается уменьшением удельного объема пленки и, как следствие, растяжением закрепленной по периметру отверстия свободновисящей пленки. На рис. 2 показаны электронные изображения Ве 160-nm пленки (исходной (рис. 2, а) и отожженной

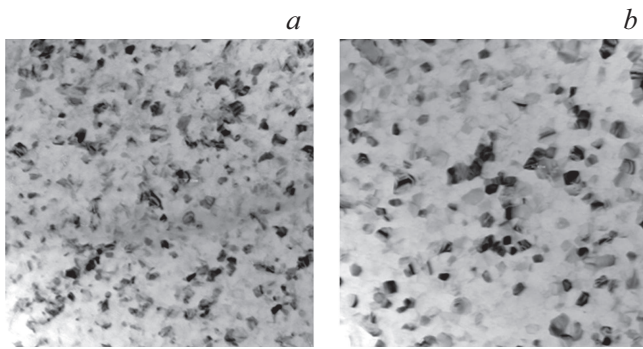


Рис. 2. ТЕМ-изображение пленки Ве толщиной 160 nm до (а) и после (b) вакуумного отжига при $q = 0.55 \text{ W/cm}^2$ (температура пленки $\sim 515^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 0.14$) в течение 2.5 h. Размер кадров около 900 nm.

при плотности поглощенной мощности 0.55 W/cm^2 в течение 2.5 h (рис. 2, b)), снятые на просвечивающем электронном микроскопе LIBRA 200MC. Как видно, после отжига наблюдается увеличение размеров кристаллитов.

В случае ZrSi_2/Be - и Si/Be -структур появления натяжения может быть связано с кристаллизацией изначально аморфных слоев ZrSi_2 и Si . Например, как показано ранее [16], во время вакуумного отжига однослойной пленки ZrSi_2 происходит резкое (в течение нескольких минут) натяжение пленки на отверстиях, когда плотность поглощенной мощности достигает величины 0.5 W/cm^2 (температура пленки $\sim 325^\circ\text{C}$, $\varepsilon = 0.35$).

Что касается многослойных структур, состоящих из чередующихся слоев Ве с другими металлами, то причины, вследствие которых появляется натяжение свободновисящих пленок при температурах, заметно меньших, чем те, при которых имеет место натяжение однородных пленок, составляющих многослойную структуру (как, например, в случае Ru/Be : натяжения Ве и Ru свободновисящих пленок по отдельности при кратковременном вакуумном нагреве при температурах менее 500°C не обнаруживаются), остаются неизвестными и требуют проведения дополнительных исследований. Это же касается и заметного отличия величин пороговой плотности мощности для Mo/Be - и Zr/Be , Ru/Be -многослойных структур, имеющих близкие значения излучательной способности.

В случае структуры $\text{Be}/\text{Be}_x\text{N}_y$ можно предположить, что наличие азота в прослойках препятствуют их кристаллизации при нагреве, а сами аморфные прослойки Be_xN_y , в свою очередь, могут предотвращать рост размера кристаллитов в бериллиевых слоях, по крайней мере, в направлении, перпендикулярном к плоскости слоев. Вероятно это, а также, по-видимому, относительно высокая излучательная способность, являются причинами, почему $\text{Be}/\text{Be}_x\text{N}_y$ среди протестированных структур показала наилучшую стойкость к тепловым нагрузкам.

3. Сравнение по термостойкости сверхтонких пленок из Ве, Мо/Ве и ZrSi_2/Be

Несмотря на то что в предварительных испытаниях $\text{Be}/\text{Be}_x\text{N}_y$ -многослойная структура оказалась лучшей среди протестированных Ве-содержащих пленок, эта структура, в силу ее низкой прочности, была исключена от второго этапа испытаний. Пленка $\text{Be}/\text{Be}_x\text{N}_y$ оказалась еще менее прочной, чем однородная пленка бериллия сравнимой толщины. Кроме того, оказалось, что азотированные слои бериллия химически менее стабильные, чем слои бериллия, и растворяются в селективном травителе (что вызывает постепенное растворение $\text{Be}/\text{Be}_x\text{N}_y$ -пленки в процессе ее отделения от подложки, но не препятствует изготовлению небольших по размеру образцов в том случае, когда внешними слоями являются слои бериллия). Очевидно, что эти особенности материала могут стать препятствием на пути изготовления большеапертурных $\text{Be}/\text{Be}_x\text{N}_y$ -сверхтонких пленок.

По результатам предварительных испытаний были выбраны три структуры (Be , Mo/Be , ZrSi_2/Be), натяжение которых наблюдалось при сравнительно высоких плотностях поглощенной мощности и которые обладали достаточной прочностью и пластичностью, чтобы можно было изготовить из них высокопрозрачные в рабочем диапазоне свободновисящие пленки.

В сравнительных испытаниях использовались свободновисящие пленки следующего состава: Ве-пленки толщиной 50 nm, многослойные структуры $\text{Be}-2,(\text{Mo}-2/\text{Be}-2)\times 7$ и $\text{Be}-2,(\text{ZrSi}_2-2/\text{Be}-2)\times 7$ (толщины в нанометрах). Вакуумный нагрев указанных пленочных структур проводился при одинаковых плотностях мощности (начиная со значения 0.3 W/cm^2 и затем при меньших нагрузках) в течение 24 h. До и после нагрева измерялись коэффициенты пропускания пленок на длинах волн $\lambda = 11.4$ и 13.5 nm .

Во всех трех случаях при плотности поглощенной мощности 0.3 W/cm^2 (температура в центре пленок $300\text{--}320^\circ\text{C}$ в предположении, что излучательная способность $\varepsilon = 0.2$) наблюдалось появление со временем (через несколько часов после начала отжига) натяжения в свободновисящей части пленок. После суточного нагрева на этапе выключения (что происходило с постоянной скоростью в течение десятков минут) они перетягивались и образовывались трещины (рис. 3).

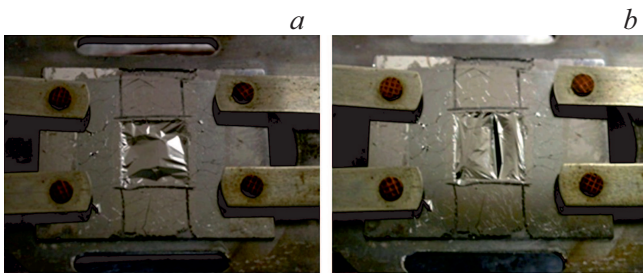
После отжига наблюдалось некоторое снижение коэффициентов пропускания пленочных образцов на длинах волн 11.4 и 13.5 nm (табл. 3 и 4), вызванное, по-видимому, окислением внешних слоев Ве и, возможно, материалов более глубоких слоев. Можно предположить, что сравнительно меньшее изменение коэффициентов пропускания в случае Mo/Be -структуры (по сравнению с Ве и ZrSi_2/Be) связано с большей стойкостью к окислению Мо-слоев.

Таблица 3. Коэффициенты пропускания сверхтонких пленок ($\lambda = 13.5 \text{ nm}$) до $T_{initial}$ и после T_{anneal} 24 h отжига при 0.3 W/cm^2

Пленки	Be (50 nm)	Mo/Be (30 nm)	ZrSi ₂ /Be (30 nm)
$T_{initial}$	0.827	0.823	0.873
T_{anneal}	0.805	0.804	0.844

Таблица 4. Коэффициенты пропускания сверхтонких пленок ($\lambda = 11.4 \text{ nm}$) до $T_{initial}$ и после T_{anneal} 24 h отжига при 0.3 W/cm^2

Пленки	Be (50 nm)	Mo/Be (30 nm)	ZrSi ₂ /Be (30 nm)
$T_{initial}$	0.880	0.874	0.793
T_{anneal}	0.866	0.864	0.773

**Рис. 3.** Фотографии сверхтонкой пленки Be на кварцевой рамке с квадратным отверстием $8 \times 8 \text{ mm}$ до (a) и после (b) отжига при 0.3 W/cm^2 в течение 24 h. На фотографии (b) видна появившаяся на этапе выключения нагрева трещина в пленке.

После вакуумного отжига в течение 24 h при 0.2 W/cm^2 (температура пленок в центре отверстия $\sim 250^\circ\text{C}$ в предположении, что $\varepsilon = 0.2$) лишь на образце ZrSi₂/Be наблюдалось появление натяжения свободновисящей части пленки и только на этапе выключения нагрева. Внешний же вид пленочных образцов Be и Mo/Be после суточного отжига не изменился. Коэффициент пропускания на длинах волн 11.4 и 13.5 nm для всех трех видов пелликов остался неизменным (в пределах 1% в абсолютных величинах — предела точности измерений). Заметим, что значение 0.2 W/cm^2 значительно ниже значений q , полученных для этих структур в предварительных испытаниях, что связано с большим временем нагрева и, возможно, отчасти с изменением ИК-излучательной способности пленок с толщиной.

Величина поглощенной плотности мощности 0.2 W/cm^2 приблизительно соответствует тепловой нагрузке на пелликл, которую дает источник ЭУФ-излучения, имеющий 40 W в промежуточном фокусе. Таким образом, по возможности выдерживать тепловые нагрузки Be- и Mo/Be-сверхтонкие пленочные структуры показали сравнимую или несколько худшую

способность по сравнению с Si- и SiN_x-сверхтонкими пленками.

Несмотря на заметно меньшую толщину Mo/Be по сравнению с Be-пленками, Mo/Be-пленочная структура оказалась более прочной, на что указывает сравнение средних значений перепада давления, при котором пленки разрываются ($\Delta p = 0.18 \text{ atm}$ для пленки Be-2, (Mo-2/Be-2) $\times 22$ толщиной 90 nm и $\Delta p = 0.092 \text{ atm}$ для пленки Be толщиной 150 nm на отверстиях диаметром 2.5 mm).

Заключение

Бериллий прозрачен на длинах волн за K -краем поглощения ($\lambda \geq 11.1 \text{ nm}$), а потому представляет интерес с точки зрения создания высокопрозрачных пленочных элементов для установок проекционной литографии на длине волны 13.5 nm. В настоящей работе рассмотрены варианты пелликов на основе бериллия, и для лучших кандидатов определены пороги по плотности поглощенной мощности, которые такие пленочные структуры могут выдерживать в течение суточного нагрева в вакууме.

Исследование влияния кратковременного (15–30 min) вакуумного нагрева на появления натяжения в свободновисящих пленках Be, Si/Be, ZrSi₂/Be, Be/Be_xN_y, Zr/Be, Ru/Be и Mo/Be показало, что в Be/Be_xN_y-структуре видимое натяжение свободновисящей части пленки на отверстии появляется через 20 min отжига при поглощенной мощности около 1 W/cm^2 (соответствует воздействию на пелликл источника ЭУФ-излучения мощностью 250 W в промежуточном фокусе), что является наиболее высоким значением среди протестированных Be-содержащих пленочных структур. Предположительно, термостойкость Be/Be_xN_y связана с тем, что наличие азота препятствует кристаллизации изначально аморфных слоев Be_xN_y при нагревании, а Be_xN_y-прослойки, в свою очередь, препятствуют укрупнению кристаллитов в поликристаллических слоях бериллия. Однако Be/Be_xN_y-пленочная структура оказалась химически менее стойкой (слои Be_xN_y растворялись при контакте с раствором уксусной кислоты в процессе отделения пленок от подложек) и менее прочной, чем однородная пленка бериллия сравнимой толщины, что может служить препятствием на пути производства полноразмерных пелликов такого состава. В дальнейших исследованиях мы будем стремиться повысить прочность этой пленочной структуры и найти новый растворитель, который бы не взаимодействовал с Be_xN_y.

Многослойные пленки ZrSi₂/Be и Mo/Be и однослойные пленки Be показали относительно высокую стойкость к кратковременному нагреву, а также оказались более прочными, чем пленочная структура Be/Be_xN_y. Сверхтонкие свободновисящие пленки Be, ZrSi₂/Be и Mo/Be нагревались в вакууме в течение 24 h при различных тепловых нагрузках. Пленки ZrSi₂/Be (толщиной 30 nm) оказались менее термостойкими, чем плен-

ки Ве и Мо/Ве (натяжение свободновисящих пленок $ZrSi_2/Ве$ на отверстиях наблюдалось на этапе выключения после 24 h отжига при 0.2 W/cm^2). Пленки Ве (толщиной 50 nm) и Мо/Ве (толщиной 30 nm) показали сравнимую стойкость к тепловым нагрузкам: обе структуры выдержали 24 h нагрева в вакууме при плотности поглощенной мощности 0.2 W/cm^2 . После испытаний свободновисящие пленки из Ве и Мо/Ве сохранили свое начальное провисание, а коэффициент пропускания в ЭУФ-диапазоне длин волн не изменился в пределах точности измерений (1% по абсолютным значениям). Исходя из этого, можно сделать вывод, что Ве- и Мо/Ве-пелликлы могут выдерживать тепловую нагрузку, эквивалентную воздействию на пленку ЭУФ-источника излучения мощностью 40 W в сканере. Таким образом, Ве- и Мо/Ве-сверхтонкие пленки по способности сохранять свои свойства под воздействием тепловых нагрузок в ЭУФ-сканере сравнимы или лишь немного уступают возможностям $p\text{-Si}$ - и SiN_x -сверхтонких пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физики микроструктур РАН (№ 0030-2021-0022) с использованием оборудования центра коллективного пользования „Физика и технология микро- и наноструктур“ ИФМ РАН при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проектов № 19-07-00173 и 19-02-00081).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Scaccabarozzi, D. Smith, P.R. Diago, E. Casimiri, N. Dziomkina, H. Meijer. Proc. SPIE, **8679**, 867904 (2013). DOI: 10.1117/12.2015833
- [2] Y. Hyun, J. Kim, K. Kim, S. Koo, S. Kim, Y. Kim, C. Lim, N. Kwak. Proc. SPIE, **9422**, 94221U (2015). DOI: 10.1117/12.2085626
- [3] M. van de Kerkhof, H. Jasper, L. Levasier, R. Peeters, R. van Es, J.-W. Bosker, A. Zdravkov, E. Lenderink, F. Evangelista, P. Broman, B. Bilski, T. Last. Proc. SPIE, **10143**, 101430D (2017). DOI: 10.1117/12.2258025
- [4] M.A. van de Kerkhof, F. Liu, M. Meeuwissen, X. Zhang, M. Bayraktar, R.C. de Kruijff, N.V. Davydova. J. Micro-Nanolith. MEM., **19** (3), 033801 (2020). DOI: 10.1117/1.JMM.19.3.033801
- [5] N. Fu, Y. Liu, X. Ma, Z. Chen. J. Microelectron. Manuf., **2**, 19020202 (2019). DOI: 10.33079/jomm.19020202
- [6] R. van Es, M. van de Kerkhof, A. Minnaert, G. Fisser, J. de Klerk, J. Smits, R. Moors, E. Verhoeven, L. Levasier, R. Peeters, M. Pieters, H. Meiling. Proc. SPIE, **10583**, 105830H (2018). DOI: 10.1117/12.2299503
- [7] P.J. van Zwol, M. Nasalevich, W.P. Voorthuijzen, E. Kurganova, A. Notenboom, D. Vles, M. Peter, W. Symens, A.J.M. Giesbers, J.H. Klootwijk, R.W.E. van de Kruijff, W.J. van der Zande. Proc. SPIE, **10451**, 104510O (2017). DOI: 10.1117/12.2280560
- [8] H. Mizoguchi, H. Nakarai, T. Abe, H. Tanaka, Yu. Watanabe, T. Hori, Yu. Shiraiishi, T. Yanagida, G. Soumagne, T. Yamada, T. Saitou. Proc. SPIE, **11323**, 113230X (2020). DOI: 10.1117/12.2549905
- [9] D.C. Brandt, M. Purvis, I. Fomenkov, D. Brown, A. Schafgans, P. Mayer, R. Rafac. Proc. SPIE, **11609**, 116091E (2021). DOI: 10.1117/12.2584413
- [10] H. Mizoguchi, H. Nakarai, T. Abe, H. Tanak, Yu. Watanabe, T. Hori, Yu. Shiraiishi, T. Yanagida, G. Sumangne, T. Yamada, T. Saitou. Proc. SPIE, **11609**, 1160919 (2021). DOI: 10.1117/12.2581910
- [11] J. Wiley. *EUV Pellicle Progress and Strategy. iEUVi Mask TWG Meeting* (Toyama, Japan, 2013)
- [12] C. Zoldesi, K. Bal, B. Blum, G. Bock, D. Brouns, F. Dhalluin, N. Dziomkina, J.D.A. Espinoza, J. de Hoogh, S. Houweling, M. Jansen, M. Kamali, A. Kempa, R. Kox, R. de Kruijff, J. Lima, Y. Liu, H. Meijer, H. Meiling, I. van Mil, M. Reijnen, L. Scaccabarozzi, D. Smith, B. Verbrugge, L. de Winters, X. Xiong, J. Zimmerman. A. Proc. SPIE, **9048**, 90481N (2014). DOI: 10.1117/12.2049276
- [13] M. Nasalevich, P.J. van Zwol, E. Abegg, P. Voorthuijzen, D. Vles, M. Péter, W. van der Zande, H. Vermeulen. Proc. SPIE, **10032**, 100320L (2016). DOI: 10.1117/12.2255040
- [14] J. Hong, C. Park, C. Lee, K. Nam, Y. Jang, S. Wi, J. Ahn. Proc. SPIE, **10809**, 108090R (2018). DOI: 10.1117/12.2501772
- [15] D. Brouns, P. Broman, J.-W. van der Horst, R. Lafarre, R. Maas, T. Modderman, R. Notermans, G. Salmaso. Proc. SPIE, **11178**, 1117806 (2019). DOI: 10.1117/12.2536344
- [16] С.Ю. Зуев, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, Н.Н. Салашченко, Д.А. Татарский, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало. ЖТФ, **89** (11), 1680 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.11.48328.114-19 [S.Yu. Zuev, A.Ya. Lopatin, V.I. Luchin, N.N. Salashchenko, D.A. Tatarskiy, N.N. Tsybin, N.I. Chkhalo. Tech. Phys., **64** (11), 1590 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219110306]
- [17] M.J. Kim, H. Chul Jeon, R. Chalykh, E. Kim, J. Na, B.-G. Kim, H. Kim, C. Jeon, S.-G. Kim, D.-W. Shin, T. Kim, S. Kim, J.H. Lee, J.-B. Yoo. Proc. SPIE, **9776**, 97761Z (2016). DOI: 10.1117/12.2218228
- [18] Q. Hu, S.-G. Kim, D.-W. Shin, T.-S. Kim, K.-B. Nam, M.J. Kim, H.-C. Chun, J.-B. Yoo. Carbon, **113**, 309 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.068
- [19] M.Y. Timmermans, I. Pollentier, J.U. Lee, J. Meererschaut, O. Richard, C. Adelmann, C. Huyghebaert, E.E. Gallagher. Proc. SPIE, **10451**, 104510P (2017). DOI: 10.1117/12.2280632
- [20] J. Bekaert, E. Gallagher, R. Jonckheere, L. Van Look, R. Aubert, V.V. Nair, M.Y. Timmermans, I. Pollentier, E. Hendrickx, A. Klein, G. Yeğen, P. Broman. Proc. SPIE, **11609**, 116090Z (2021). DOI: 10.1117/12.2584724
- [21] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, D. Mann, X. Li, H. Dai. J. Am. Chem. Soc., **128** (18), 6026 (2006). DOI: 10.1021/ja061324b
- [22] N.I. Chkhalo, M.N. Drozdov, E.B. Klunov, A.Ya. Lopatin, V.I. Luchin, N.N. Salashchenko, N.N. Tsybin, L.A. Sjmaenok, V.E. Banine, A.M. Yakunin. J. Micro-Nanolith. MEM., **11** (2), 021115 (2012). DOI: 10.1117/1.JMM.11.2.021115

- [23] Y.J. Jang, H.-J. Shin, S.J. Wi, H.N. Kim, G.S. Lee, J. Ahn. *Kor. J. Met. Mater.*, **57** (2), 124 (2019). DOI: 10.3365/KJMM.2019.57.2.124
- [24] X-Ray Interactions With Matter [Электронный ресурс] Режим доступа: https://henke.lbl.gov/optical_constants/
- [25] N. Chkhalo, A. Lopatin, A. Nechay, D. Pariev, A. Pestov, V. Polkovnikov, N. Salashchenko, F. Schäfers, M. Sertso, A. Sokolov, M. Svechnikov, N. Tsybin, S. Zuev. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **19**, 546 (2019). DOI: 10.1166/jnn.2019.16474
- [26] N.I. Chkhalo, M.N. Drozdov, S.A. Gusev, A.Ya. Lopatin, V.I. Luchin, N.N. Salashchenko, D.A. Tatarskiy, N.N. Tsybin, S.Yu. Zuev. *Appl. Opt.*, **58** (1), 21 (2019). DOI: 10.1364/AO.58.000021
- [27] P.J. van Zwol, D.F. Vles, W.P. Voorthuijzen, M. Péter, H. Vermeulen, W.J. Zande, J.M. Sturm, R.W.E. van de Kruijs, F. Bijkerk. *J. Appl. Phys.*, **118**, 213107 (2015). DOI: 10.1063/1.4936851
- [28] M.S. Bibishkin, D.P. Chekhonadskih, N.I. Chkhalo, E.B. Klyuenkov, A.E. Pestov, N.N. Salashchenko, L.A. Shmaenok, I.G. Zabrodin, S.Yu. Zuev. *Proc. SPIE*, **5401**, 8-15 (2004).
- [29] A.F. Jankowski, M.A. Wall, T.G. Nieh. *J. Non-Cryst. Sol.*, **317** (1–2), 129 (2003). DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01993-2
- [30] Q. Zhou, Y. Ren, Y. Du, D. Hua, W. Han. *Appl. Sci.*, **8** (10), 1821 (2018). DOI: 10.3390/app8101821
- [31] M.S. Bibishkin, N.I. Chkhalo, S.A. Gusev, E.B. Kluenkov, A.Y. Lopatin, V.I. Luchin, A.E. Pestov, N.N. Salashchenko, L.A. Shmaenok, N.N. Tsybin, S.Y. Zuev. *Proc. SPIE*, **7025**, 702502 (2008). DOI: 10.1117/12.802347
- [32] W. de la Cruz, G. Soto, F. Yubero. *Opt. Mater.*, **25** (1), 39 (2004). DOI: 10.1016/S0925-3467(03)00214-3