

На правах рукописи



Цыбин Николай Николаевич

**МНОГОСЛОЙНЫЕ АБСОРБЦИОННЫЕ ФИЛЬТРЫ
ДЛЯ АСТРОНОМИИ И ПРОЕКЦИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ
ЭКСТРЕМАЛЬНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА**

Специальность 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород - 2015

Работа выполнена Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики микроструктур Российской академии наук (ИФМ РАН).

Научный руководитель: член – корреспондент РАН,
доктор физико-математических наук
Салашенко Николай Николаевич
ИФМ РАН, г. Нижний Новгород

Официальные оппоненты **Кузин Сергей Вадимович**
доктор физико-математических наук,
федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Физический институт
им. П.Н. Лебедева Российской академии
наук (ФИАН, г. Москва)

Водопьянов Александр Валентинович
кандидат физико-математических наук,
доцент, федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
прикладной физики Российской академии
наук (ИПФ РАН, г. Нижний Новгород)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт спектроскопии
Российской академии наук (ИС РАН)

Защита состоится « 25 » июня 2015 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 002.098.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики микроструктур РАН по адресу: 603087, ул. Академическая, д. 7, д. Афонино, Нижегородская обл., Кстовский район, Россия

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики микроструктур РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



К.П. Гайкович

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Абсорбционные тонкоплёночные фильтры на просвет используются в оптических схемах с широкополосными источниками излучения, где необходимо пропустить излучение в мягком рентгеновском (МР) и экстремальном ультрафиолетовом (ЭУФ) диапазоне и подавить фоновое излучение в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра. Тонкоплёночные фильтры находят применение в спектральной диагностике горячей плазмы, рентгеновской астрономии Солнца, в схемах проекционной ЭУФ литографии и при решении других задач, в которых может быть существенна фоновая засветка [1-3]. Даже при условии оптимального выбора материалов, обеспечивающего требуемые оптические свойства свободновисящего фильтра, его характерная толщина не превышает нескольких сотен нанометров, и существует интерес к совершенствованию технологии их изготовления, направленному на повышение прочностных характеристик. При работе с мощными источниками излучения тонкоплёночный фильтр будет подвергаться термическому воздействию, поэтому актуальной является задача изучения термической стабильности фильтров.

С начала 60-х годов, когда стали доступны наблюдения за Солнцем с околоземных орбит в МР и ЭУФ диапазонах длин волн, возрос интерес к моделированию физических процессов, происходящих в солнечной атмосфере, что в свою очередь потребовало разработку телескопов с высоким пространственным и временным разрешением [4]. Достигнутого в настоящее время разрешения телескопов (угловое разрешение 1-2", временное разрешение ~1-10 секунд) оказывается недостаточно, ведутся активно работы по созданию новых солнечных обсерваторий, обладающих ещё лучшим разрешением. Для этого увеличивается рабочая апертура телескопов, ищутся способы повышения эффективности используемых для формирования изображения многослойных рентгеновских зеркал и применяемых для подавления паразитной засветки детектора тонкоплёночных фильтров. Кроме того, имеется тенденция в увеличении числа каналов телескопов, в которых регистрируется изображение Солнца в отдельных ярких линиях, которые характеризуют области атмосферы Солнца с различной температурой. Для новых каналов телескопов требуется разработать эффективные тонкоплёночные спектральные фильтры. В последние годы появляются проекты космических обсерваторий, в которых наблюдение за Солнцем предлагается вести с внеземных орбит, близко подходящих к Солнцу [5]. Для таких экспериментов требуются тонкоплёночные фильтры, обладающие высокой радиационной стойкостью.

Другим стимулирующим фактором развития исследований тонкоплёночных структур в последние годы является создание проекционной литографии на длине волны 13,5 нм. Переход к рабочим длинам волн в ЭУФ спектральном диапазоне потребовал разработки, в том числе, мощных источников, в качестве которых используются лазерно-плазменные и газоразрядные плазменные источники ЭУФ излучения. Для обеспечения высокой производительности установки необходимо чтобы мощность на выходе источника превышала 100 Вт в рабочем спектральном диапазоне ($12,15 \text{ нм} \leq \lambda \leq 14,85 \text{ нм}$) [6]. Вследствие того, что коэффициент конверсии источников не превышает нескольких процентов, в оптическую систему сканера попадает внеполосное излучение, мощность которого составляет $\sim 10 \text{ кВт}$. Это фоновое излучение вызывает нагрев оптической системы сканера и дополнительную засветку фоторезиста, ухудшая тем самым разрешение получаемого изображения [7]. Абсорбционные тонкоплёночные фильтры (как один из элементов фильтрации) призваны снизить тепловую нагрузку и отфильтровать излучение в диапазоне, к которому наиболее чувствительны ЭУФ фоторезисты.

Степень разработанности темы исследования. С середины прошлого столетия предлагались способы изготовления свободновисящих плёнок с использованием растворимых в воде или органических растворителях промежуточных ("жертвенных") слоёв между подложкой и плёнкой. Такими методами удавалось изготовить свободные тонкие плёнки различных материалов небольшого размера (несколько сантиметров в диаметре) и плёнки, приклеенные к поддерживающим гибким сеткам, которые использовались в качестве блокирующих спектральных фильтров в космических экспериментах.

В солнечных космических телескопах в качестве фильтров преимущественно использовались алюминиевые плёнки, приклеенные к поддерживающей сетке. В ЭУФ области спектра, где Al слабо прозрачен (на длинах волн $\lambda < 17 \text{ нм}$), в начале 2000-х годов за рубежом начали использоваться другие материалы, например, цирконий [8]. В отечественных солнечных телескопах в этом диапазоне длин волн использовались тонкие Al плёнки, укрепленные поддерживающими мембранами, которые уменьшали пропускание фильтров.

Было известно [9], что плёнка в виде многослойной композиции (стоящая из чередующихся пар слоёв) может иметь более высокую прочность. Однако на практике созданные тонкоплёночные фильтры имели не более 3 слоёв (два одинаковых внешних слоя защищающих слой другого материала, расположенного между ними).

Проблема термической стабильности тонкоплёночных фильтров появилась в последнее время в связи с разработкой проектов по наблюдению

Солнца в ЭУФ диапазоне с близких к Солнцу орбит [5] и в связи с изучением возможности использования тонких плёнок в качестве фильтров в установках проекционной литографии на длине волны 13,5 нм. Систематическое изучение термической стойкости свободновисящих плёнок при вакуумном нагреве не проводилось.

Цели и задачи. Целью диссертационной работы является развитие методов изготовления и изучение свойств тонкоплёночных свободновисящих структур с целью создания на их основе абсорбционных тонкоплёночных фильтров, удовлетворяющих требованиям современной рентгеновской астрономии и проекционной ЭУФ литографии.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Усовершенствовать технологию изготовления фильтров для создания ультратонких (толщиной 40-200 нм) свободновисящих плёнок большой апертуры с минимальным количеством дефектов (сквозных проколов, примесей).

2. Разработать и изготовить тонкоплёночные фильтры на поддерживающей сетке для космических обсерваторий и ракетных экспериментов. Оптимизировать состав плёнки и параметры поддерживающей сетки с целью повышения механической прочности и коэффициента пропуска фильтра в рабочей области длин волн.

3. Определить состав многослойных фильтров для проекционной литографии на длине волны $\lambda=13,5$ нм, обладающих термической стабильностью, прочностью и требуемыми оптическими характеристиками (пропусканием на длине волны 13,5 нм более 70% и подавлением в УФ, видимом и ИК диапазонах более чем в 20 раз). Установить пороговое значение поглощённой мощности, при которой тонкоплёночный фильтр сохраняет свои оптические свойства при длительном, в течение многих часов, вакуумном нагреве.

Научная новизна работы определяется оригинальностью полученных результатов и заключается в следующем:

1. Предложены и реализованы термостойкие абсорбционные фильтры на основе свободновисящих многослойных тонкоплёночных композиций. Изучены механизмы деградации многослойных пленочных структур при высоких тепловых нагрузках, характерных для режимов работы современных нанолитографов.

2. Показано, что оптимизированные многослойные фильтры, состоящие из чередующихся слоёв металла нанометровых толщин и упрочняющих прослоек, при сравнимой общей толщине плёнки существенно превосходят по прочности однослойные фильтры из того же металла.

3. Изучена термическая стабильность многослойных свободновисящих фильтров на основе Si, Zr, Mo, $ZrSi_2$, $MoSi_2$ в условиях вакуумного нагрева. Определены пороговые значения поглощённой плотности мощности, при превышении которых оптические свойства фильтров начинают деградировать.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Развита физическая основа создания многослойных свободновисящих структур с повышенной механической прочностью и высокой термической стойкостью.

2. Развита методика изготовления свободновисящих многослойных спектральных абсорбционных фильтров – необходимых оптических элементов современных схем МР и ЭУФ диапазона.

3. Изготовлены комплекты многослойных Zr/Si и Al/Si тонкоплёночных фильтров на поддерживающих опорных сетках, которые использовались в космических экспериментах (в телескопах обсерватории ТЕСИС (2009 г.) и в ракетном эксперименте Hi-C (2012 г.)) по изучению атмосферы Солнца. За счёт использования новых материалов и оптимизации толщин удалось добиться существенного увеличения пропускания фильтров (по сравнению с фильтрами, использовавшимися ранее).

4. Определена структура фильтра ($Mo/ZrSi_2$ с $MoSi_2$ защитными покрытиями), обладающего одновременно высокой термической стойкостью и высоким коэффициентом пропускания ($> 70\%$ на длине волны 13,5 нм). Такие фильтры применяются в установках проекционной ЭУФ литографии.

Методология и методы исследований. В рамках работы широко применялись следующие методики:

Расчёт пропускания многослойных тонкоплёночных структур в ЭУФ диапазоне осуществлялся методом рекуррентных соотношений, параметры многослойных структур (толщины слоёв) определялись методами малоугловой рентгеновской дифракции на дифрактометре Philips X-Pert Pro ($\lambda=0,154$ нм). Для расчётов использовались оптические константы, доступные в интернете [10].

- Синтез структур осуществлялся методом магнетронного напыления на установке, разработанной и собранной при определяющем участии автора. При изготовлении свободновисящих плёнок предварительно в едином технологическом цикле на подложку наносился "жертвенный" слой, который растворялся в процессе жидкостного селективного травления.

- Пропускание фильтров в МР и ЭУФ области спектра измерялось на рефлектометре, построенном на базе двух монохроматоров РСМ-500 и ЛНТ-30. Для измерения пропускания фильтров на длине волны 13,5 нм

использовался двухзеркальный рефлектометр.

Нагрев плёнок при отжиге осуществлялся либо пропусканием через плёнку электрического тока, либо за счёт воздействия лазерного излучения. Температура плёнки в процессе отжига измерялась с помощью ИК пирометра.

Анализ структуры и состава свободноисящих плёнок проводился методом вторично-ионной масс спектрометрии (TOF.SIMS 5) и методом электронной дифракции.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика, основанная на магнетронном напылении на подложку металлического подслоя и многослойной пленки, последующем её отделении от подложки при селективном травлении подслоя, позволяет изготавливать свободноисящие многослойные плёнки в диапазоне толщин 40 – 200 нм с апертурой до 150 мм. Плёночные образцы характеризуются повышенной механической прочностью, малым количеством сквозных дефектов и отсутствием примеси материала подслоя.

2. Многослойные тонкоплёночные Zr/Si (для области длин волн 13,2 нм) и Al/Si (для области 17,1 – 30,4 нм) абсорбционные фильтры на поддерживающих сетках с шагом ячейки до 5 мм превосходят по прочности и вибрационной стойкости существующие аналоги при сопоставимых оптических характеристиках.

3. Применение Ru или MoSi₂ защитных покрытий толщиной 1-3 нм позволяет в несколько раз снизить скорость проникновения примесей (в первую очередь кислорода) внутрь плёнки при нагреве.

4. Многослойный фильтр на основе Mo/ZrSi₂ с MoSi₂ защитными покрытиями с пропусканием более 70% на длине волны 13,5 нм на сегодняшний день обладает наиболее высокой термической стабильностью.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню, хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, повторяемостью и воспроизводимостью экспериментальных результатов.

Все работы были представлены в реферируемых научных и специализированных изданиях и докладывались на научных конференциях. Апробация содержащихся в данной диссертационной работе результатов проводилась на следующих научных конференциях, симпозиумах и совещаниях:

IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2003, ИК РАН, Москва, 2003 г.,

7th International Conference on the Physics of X-Ray Multilayer Struc-

tures, Sapporo, Japan, 2004 г.,

VIII- XIX симпозиумах "Нанопизика и нанозлектроника", г. Нижний Новгород, 2004-2014 г.,

рабочих совещаниях «Рентгеновская оптика – 2008, 2010, 2012, 2014», г. Черногловка,

2012 International EUVL Symposium, Brussels (Belgium), 2012 г.,

2012 International Workshop on EUV and Soft X-Ray Sources, Dublin, Ireland, 2012 г.

Краткое содержание диссертации

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, изложены цели работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, формулируются основные положения, выносимые на защиту и личное участие автора диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор по тонкоплёночным абсорбционным фильтрам. В главе рассматриваются основные характеристики плёночных фильтров, методики их изготовления и результаты исследований (на момент начала работы над диссертацией) по созданию тонкоплёночных абсорбционных фильтров для астрономии и проекционной литографии ЭУФ диапазона.

Рассмотрены принципы выбора материала тонкоплёночных фильтров. Тонкоплёночный абсорбционный спектральный фильтр представляет собой тонкую однородную плёнку, в разной степени поглощающую различные длины волн проходящего через неё излучения вследствие спектральной зависимости коэффициента поглощения от длины волны. Спектральный фильтр используется в оптических схемах с широкополосными источниками излучения, когда нужно пропустить излучение в ЭУФ диапазоне и ослабить излучение в более длинноволновом (УФ, видимом, ИК). Обычно в качестве абсорбционного фильтра применяют металлические плёнки, имеющие высокий коэффициент поглощения в УФ, видимом и ИК диапазонах длин волн. Материал абсорбционного фильтра выбирается таким образом, чтобы рабочий диапазон длин волн в ЭУФ области, где фильтр должен иметь высокое пропускание, примыкал к одному из собственных краёв поглощения вещества со стороны длинных волн, а толщина фильтра – чтобы обеспечить требуемую степень подавления длинноволнового фона. Так как в ЭУФ диапазоне отсутствуют непоглощающие материалы, для достижения высокого пропускания (десятки процентов) в ЭУФ диапазоне необходимо использовать тонкие, толщиной от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров, плёнки.

Приведён обзор трёх основных методов изготовления тонкоплёночных фильтров: нанесение плёнки на массивную подложку и протравливание "колодца" в подложке вплоть до плёнки; напыление материала фильтра на тонкую полимерную мембрану; напыление плёнки на подложку, на которую предварительно нанесён "жертвенный" слой, с последующим растворением "жертвенного" слоя в селективном травителе. В последнем случае, когда необходимо получить фильтр с большой апертурой (сантиметровых размеров), перед этапом растворения жертвенного слоя к поверхности плёнки приклеивается гибкая поддерживающая сетка.

Проведён анализ статей, в которых рассматриваются такие важные с практической точки зрения свойства фильтров, как механическая прочность, термическая и временная стабильность. Для изучения механических свойств плёнок часто используется методика, в которой между сторонами свobodновисящей плёнки на отверстиях создаётся перепад давления и измеряется зависимость прогиба плёнки от величины перепада или максимальный перепад давления, который может выдержать плёнка. Влияние нагрева фильтра на его свойства до настоящего времени было практически не изучено. Такая задача не стояла в связи с отсутствием мощных источников ЭУФ излучения. Только в начале 2000-х годов, в связи с экспериментами по созданию стандов проекционной литографии на длине волны 13,5 нм, появляются работы (обзор одной статьи приводится в данной главе), в которых изучалось влияние термического воздействия на фильтр.

Приводятся литературные данные о разработке спектральных фильтров с окнами прозрачности в диапазоне длин волн 9-110 нм для космических телескопов, в том числе сведения о составе фильтров, использовавшихся в отечественных орбитальных станциях КОРОНАС (КОРОНАС-И и КОРОНАС-Ф).

В заключительной части главы приводятся сведения об имевшемся ранее в ИФМ РАН заделе в технологии изготовления тонких плёнок.

Вторая глава посвящена применявшимся в диссертационной работе методам изготовления и исследования свойств многослойных тонкоплёночных фильтров.

В первой части главы дано описание развитой в диссертации методики отделения плёнок от подложек с использованием "жертвенного" слоя. На установке магнетронного напыления в едином технологическом цикле на кремниевую полированную подложку наносится жертвенный слой (металлический подслой – слой Sc или Y толщиной 20-80 нм) и многослойная структура фильтра. Затем подложка помещается на поверхность жидкого селективного травителя (водного раствора соляной или азотной

кислоты), где последовательно с краёв подложки происходит растворение подслоя, подложка постепенно погружается, а плёнка остаётся плавать на поверхности.

Ключевые особенности данной методики заключаются в следующем. Напыление подслоя и плёночной структуры фильтра за одну стадию позволяет уменьшить (в большинстве случаев исключить) вероятность попадания на подложку или на поверхность подслоя пылинок или других загрязнений, приводящих к образованию в плёнке сквозных проколов при отделении плёнки от подложки. Перемешивание на границе раздела между подслоем и материалом фильтра минимально, в результате чего на плёнке не остаётся следов подслоя. В процессе растворения подслоя (в отличие от случаев, когда подложка с фильтром погружается в растворитель) плёнка плавает на поверхности селективного травителя, а растворение подслоя идёт с краёв, что позволяет лучше контролировать процесс отделения плёнки от подложки (не допускать прилипания плёнки в местах, где подслоем уже растворился и т.п.). В итоге такой метод позволяет изготавливать свободностоящие плёнки большой апертуры с минимальным количеством проколов. Недостатком данного подхода является то, что с его помощью можно изготовить фильтры лишь из материалов, слабо или не взаимодействующих с кислотами.

Во второй части главы приведено описание разработанных стендов для проведения испытаний тонкоплёночных фильтров на механическую прочность и термическую стабильность.

Методика предварительного тестирования фильтров на прочность состояла в следующем. На кремниевые рамки с круглым отверстием вылавливаются образцы тестируемых плёнок. Между сторонами плёнок создаётся перепад давления и измеряется предельный перепад, при котором плёнка разрывается.

Основная концепция, развитая в диссертации, заключается в создании фильтров в виде многослойных композиций (состоящих, в основном, из чередующихся пар слоёв). Как видно из результатов испытаний (табл. 1), многослойные фильтры, состоящие из чередующихся пар слоёв металла нанометровых толщин и прослоек (например, Si), могут выдерживать существенно больший перепад давления, чем однослойные плёнки из того же металла. Выбор материала прослоек и их толщины определялись исходя из оптических требований к фильтру (материал прослойки должен быть прозрачным на рабочих длинах волн в ЭУФ диапазоне), механических свойств фильтра и возможности его изготовления. Повышение прочности многослойных композиций по сравнению с однослойными связано с зависимостью кристаллической структуры и внутренних напряжений от толщины слоёв и с наличием большого числа границ разде-

ла между слоями, препятствующих распространению дислокаций и трещин.

Таблица 1. Средние значения перепада давления на разрыв (Δp) для разного состава плёнок, выловленных на рамку с круглым отверстием (\emptyset – диаметр отверстия). d_1 , d_2 – соответственно толщины первого и второго слоя в периоде многослойных структур, N - число периодов, D - толщина плёнки.

Состав плёнок	d_1 , нм	d_2 , нм	N	D , нм	\emptyset , мм	Δp , атм
Zr	98		1	98	3	0,18
Zr/Si	2,8	1,25	22	89,1	3	0,44
Mo	50		1	50	3	0,14
Mo/Si	2,5	0,75	15	48,75	3	0,34
Zr/Si	1,6	0,6	23	50,6	3	0,34
Zr/Si	2,8	1,2	65	260	5	0,36
Zr/Si	1,4	0,6	130	260	5	0,42

В конце главы 2 приведено описание разработанного стенда для проведения долговременного отжига свободновисящих плёнок. Нагрев образца осуществляется за счёт джоулева тепла, выделяющегося в плёнке при пропускании через неё электрического тока. Стенд позволяет проводить длительный (сотни и тысячи часов) нагрев при постоянной выделяемой в плёнке мощности, поддерживаемой с относительной точностью 0,5%. В процессе испытаний на стенде могут измеряться пропускание плёнки на длине волны 633 нм или температура плёнки (ИК пирометром). В последнем случае необходимо предварительно определить степень черноты (излучательную способность) структуры плёнки, методика определения которой описана в соответствующем разделе.

Третья глава посвящена разработке многослойных спектральных фильтров для космических солнечных телескопов. Основное назначение фильтра – подавление интенсивного солнечного излучения в УФ, видимом и ИК диапазонах при высоком пропускании на рабочих длинах волн в ЭУФ диапазоне. Для надёжности в каналах регистрации солнечных телескопов используется несколько последовательно установленных фильтров (входные фильтры и фильтры детектора), типичное требование по подавлению видимого излучения системы фильтров – 10^{12} раз. Чтобы тонкоплёночный фильтр выдержал старт ракеты, он укрепляется поддерживающей сеткой или мембраной.

Для телескопов обсерватории ТЕСИС были изготовлены комплекты входных фильтров, представляющие собой натянутую многослойную плёнку, приклеенную к жесткой опорной сетке и фильтры детекторов, представляющих собой плёнку, напылённую на поверхность ПЗС матрицы. Для разных каналов регистрации (связанных с линиями излучения Солнца и определяемыми разработчиками телескопов) были определены наиболее подходящие с точки зрения оптических характеристик и возможности изготовления материалы. Для каналов регистрации 17,1 и 30,4 нм предложен (Al-3,2нм/Si-1,4нм)×65 ($d_{Al}=3,2$ нм, $d_{Si}=1,4$ нм, $N=65$) многослойный фильтр, обладающий высоким уровнем подавления видимого излучения (лучше, чем 10^7) и пропусканием (с учётом поддерживающей сетки) на длинах волн 17,1 и 30,4 нм более 30% и 20% соответственно. Al/Si фильтр изготавливался по методике с использованием металлического подслоя. Так как Al взаимодействует с кислотами, чтобы предотвратить его растворение, слои Al прослаивались сравнительно толстыми прослойками Si. Для канала регистрации 13,2 нм был предложен и изготовлен (Zr-2,8нм/Si-1,4нм)×50 многослойный фильтр на поддерживающей сетке с требуемым подавлением видимого излучения (10^6) и пропусканием на длине волны 13,6 нм 33%.

Основное преимущество разработанных солнечных фильтров заключается в более высокой прочности и надёжности конструкции. Многослойный фильтр за счёт вклада в поглощение в ЭУФ диапазоне прослоек кремния имеет более низкое пропускание, чем однослойный металлический фильтр, но выигрывает в механической прочности и стойкости к вибрациям и акустическим шумам. Многослойный фильтр по разработанной методике удаётся изготовить натянутым в ячейках жесткой опорной сетки. Было показано, что натянутая и приклеенная к кольцу с круглым отверстием Ø 20 мм (Al-2,7нм/Si-2нм)×65 плёнка успешно выдерживает тестовые испытания на вибрационные нагрузки, что открывает возможности по созданию для солнечных телескопов фильтров на сетках с большим размером ячеек.

Для ракетного эксперимента Ni-C (NASA), в котором были получены изображения солнечной короны на длине волны 19,3 нм с высоким пространственным и временным разрешением, был изготовлен Si-2,1нм, (Al-2,9нм/Si-2,1нм)×55 входной фильтр на жесткой опорной сетке с шагом квадратной ячейки 5 мм (рис. 1). Чтобы изготовить сектора такого большого размера, было увеличено относительное содержания кремния и уменьшено содержание алюминия в периоде многослойной плёнки для того, чтобы в ходе продолжительного по времени этапа растворения подслоя исключить растворение слоёв алюминия, вызванное взаимодействием с селективным травителем.

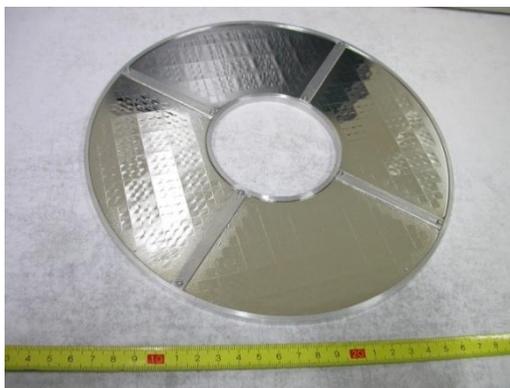


Рис. 1. Фотография входного фильтра для ракетного эксперимента Ni-C в сборе (4 сектора). Фильтр представляет собой натянутую и приклеенную к опорной сетке (с размером квадратной ячейки 5×5 мм) Si-2,1нм, (Al-2,9нм/Si-2,1нм) $\times 55$ плёнку.

Следующая часть главы посвящена разработке фильтров на длину волны 58,4 нм. Среди созданных ранее многослойных структур наиболее прозрачным на этой длине волны являлся Al/Si фильтр. В диапазоне длин волн 58,4 нм поглощение Si велико и максимально достижимое пропускание (при величине блокировки на уровне 10^6) для структуры (Al-2,9нм/Si-2,1нм) $\times 28$ составляет 11,7%. Более прозрачным на длинах волн в окрестности 58,4 нм является Mg. Для создания Mg-содержащих фильтров использовалась методика напыления на свободновисящую плёнку, в качестве которой была выбрана многослойная (Al-3нм/Si-2,4нм) $\times 5$ плёнка. Были изготовлены образцы (Al/Si), (Mg/Al) структур с пропусканием более 15% на длине волны 58,4 нм и эффективно блокирующих видимый свет (пропускание в видимом диапазоне менее 10^{-7}). Было установлено, что при нахождении на воздухе такие структуры нестабильны (что связано с окислением магния), и они требуют специальных условий хранения (без доступа кислорода).

В последнем разделе изучена термическая стабильность Al/Si многослойных фильтров. Существенная деградация оптических свойств (уменьшение пропускания в ЭУФ диапазоне и просветление в видимом диапазоне длин волн) происходит уже при нагреве в вакууме ($p < 5 \times 10^{-8}$ торр) в течение суток при плотности поглощённой мощности 0,05 Вт/см² (температура около 150°C). Низкая термическая стабильность ограничивает область использования Al/Si фильтров экспериментами на околоземных орбитах, где нагрев плёнки незначителен.

Четвертая глава посвящена изучению термической стабильности тонкоплёночных фильтров для использования их в стендах проекционной литографии на длине волны 13,5 нм. Было проведено исследование с целью создания свободновисящих фильтров, обладающих высоким пропусканием на длине волны 13,5 нм (более 70%), с требуемой степенью подавления излучения в УФ (более чем в 20 раз в диапазоне длин волн 130-400 нм), видимом и ИК диапазоне (в 100 раз), обладающих необходимой механической прочностью и термической стабильностью. Предполагалось, что при размере фильтра 18 см в диаметре плотность поглощённой мощности составит более 4,5 Вт/см².

При проведении термических испытаний наряду со стендом для токового отжига использовался также созданный Л.А. Шмаенком в ФТИ им. Иоффе РАН стенд лазерного отжига, в котором вакуумный нагрев плёночных образцов осуществлялся с помощью сфокусированного излучения СО₂ лазера.

Первая часть главы посвящена изучению влияния теплового воздействия на свойства Zr/Si многослойных фильтров, которые обладают высоким коэффициентом пропускания на рабочей длине волны в сочетании с высокой механической прочностью. Нагрев образцов осуществлялся в вакууме (давление остаточных газов в камере $(1-5) \times 10^{-8}$ торр) при разных поглощённых мощностях. Установлено, что при многочасовом нагреве при плотности поглощённой мощности более 0,5 Вт/см² начинается существенная деградация оптических свойств фильтра. Исследование образцов на электронном микроскопе методами микродифракционного и рентгеновского флуоресцентного анализа показало, что в плёнках Zr/Si после отжига возрастает содержание кислорода и происходит образование и кристаллизация силицидов.

Изучено влияние тонких (нанометровых толщин) защитных покрытий В₄С, Ru на скорость окисления Zr/Si фильтра при вакуумном отжиге. Исследование показало, что В₄С покрытия не дают эффекта. Анализ распределения В и С по глубине плёнки методом вторично-ионной масс спектроскопии (ВИМС) после отжига указывает на то, что в процессе нагрева соединение В₄С распадается, а атомы В и С диффундируют внутрь плёнки. Использование Ru покрытий дало положительный результат. Так пропускание фильтра (Zr-2,8нм/Si-1,4нм)×43 после отжига в течение 5 суток при плотности поглощённой мощности 1,3 Вт/см² на длине волны $\lambda=13,5$ нм снизилось с 50 до 19%, в то время как для фильтра Ru-1нм,(Zr-2,8нм/Si-1,4нм)×43, Zr-2,8нм, Ru-1нм при тех же условиях отжига пропускание уменьшилось с 47% до 28%.

Далее в главе представлены результаты термических испытаний многослойных Zr-содержащих фильтров с ZrSi₂ и MoSi₂ слоями в качестве

прослойку и защитных покрытий. Продемонстрировано, что использование MoSi_2 слоёв в качестве защитных слоёв и прослоек существенно снижает скорость окисления плёнки при вакуумном нагреве, однако при температурах нагрева более 370°C происходит кристаллизация слоёв MoSi_2 , что при больших толщинах защитных слоёв (более 5 нм) или при использовании MoSi_2 слоёв в качестве прослоек может приводить к натяжению и даже повреждению плёнки в области нагрева.

Увеличение термической стабильности удалось добиться за счёт замены Zr на более стойкий к окислению Mo. Mo/Si многослойные фильтры оказались в целом более термически стабильными, чем Zr-содержащие фильтры (см. табл. 2).

Таблица 2. Изменение пропускания многослойных фильтров на длине волны $\lambda=13,5$ нм (ΔT) в результате вакуумного отжига при температуре (t) в течении (τ) часов. $T_{\text{исх}}$ - исходное пропускание фильтра при $\lambda=13,5$ нм.

Структура, нм	$t, ^\circ\text{C}$	τ , часы	$T_{\text{исх}}$, %	ΔT , %
$\text{ZrSi}_2\text{-}1,5, (\text{Zr-}1,5/\text{ZrSi}_2\text{-}1,5)\times 19$	700-740	4	74,5	7,3
$\text{MoSi}_2\text{-}6, \text{ZrSi}_2\text{-}3, (\text{Zr-}3/\text{ZrSi}_2\text{-}3)\times 8, \text{MoSi}_2\text{-}6$	700-740	7	73,5	0,7
$\text{MoSi}_2\text{-}2,1, (\text{Zr-}2,8/\text{Si-}1,2)\times 21, \text{Zr-}2,8, \text{MoSi}_2\text{-}2,1$	700-740	4	68,7	5,8
$\text{Si-}1,0, (\text{Mo-}2,5/\text{Si-}1,0)\times 14$	700-740	1,5	72,3	4,5
$\text{MoSi}_2\text{-}3,1, \text{Si-}1,5, (\text{Mo-}2,5/\text{Si-}1,5)\times 13, \text{MoSi}_2\text{-}3,1$	770-800	3,5	69,9	2,1
$\text{MoSi}_2\text{-}3,1, \text{Si-}1,5, (\text{Mo-}2,5/\text{Si-}1,5)\times 13, \text{MoSi}_2\text{-}3,1$	880-900	3,5	69,9	2,8
$\text{MoSi}_2\text{-}3,5, (\text{Mo-}2,5/\text{ZrSi}_2\text{-}1,5)\times 11, \text{Mo-}2,5, \text{MoSi}_2\text{-}3,5$	770-800	3	70,7	0,1
$\text{MoSi}_2\text{-}3,5, (\text{Mo-}2,5/\text{ZrSi}_2\text{-}1,5)\times 11, \text{Mo-}2,5, \text{MoSi}_2\text{-}3,5$	840-880	17,5	70,7	0,4
$\text{MoSi}_2\text{-}3,5, (\text{Mo-}2,5/\text{ZrSi}_2\text{-}1,5)\times 11, \text{Mo-}2,5, \text{MoSi}_2\text{-}3,5$	920-940	19	70,7	2,1

Однако в области нагрева (по данным ВИМС анализа) при указанных температурах происходит перемешивание слоёв Mo и Si и, вероятно, образование плотных силицидов, в результате чего плёнка натягивается.

При сравнимых температурах термически более стойкими оказались (Mo/ZrSi₂) структуры фильтров. Исследование показало, что при нагреве в вакууме при температуре $780\text{-}800^\circ\text{C}$ (плотность поглощённой мощности около 3 Вт/см^2) в течение 3 часов пропускание (Mo-2,5нм/ZrSi₂-1,5нм) $\times 11$, Mo-2,5нм структуры с MoSi₂-3,5нм защитными покрытиями на длине волны 13,5 нм почти не изменилось. Исследование образцов фильтров указанного состава при более высоких тепловых нагрузках показало (см. рис. 2,3, табл. 2), что происходит заметное изменение оптических свойств, увеличивается содержание кислорода в плёнке, а при длительном нагреве при температурах более 900°C уменьшается содержание

Si в плёнке, что вызвано, по-видимому, освобождением кремния в результате окисления силицидов, диффузией кремния к поверхности и его сублимацией.

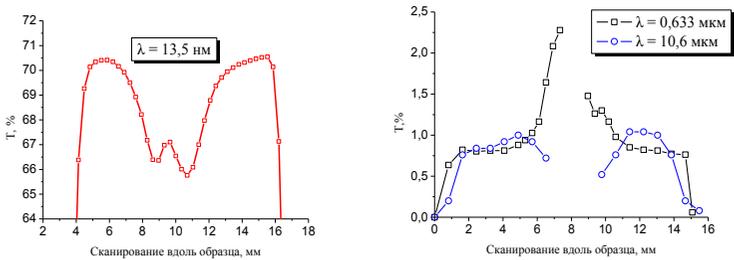


Рис.2. Измеренные значения пропускания $\text{MoSi}_2\text{-}3,5\text{нм}$, $(\text{Mo-}2,5\text{нм}/\text{ZrSi}_2\text{-}1,5\text{нм}) \times 11$, $\text{Mo-}2,5\text{нм}$, $\text{MoSi}_2\text{-}3,5\text{нм}$ образца на длинах волн 13,5 нм, 0,633 мкм, 10,6 мкм после отжига в течение 7 часов при температуре более 1000°C в центре лазерного пятна. Отсутствие достоверных значений пропускания в центральной части образца связано с наличием трещины, образовавшейся в процессе отжига.

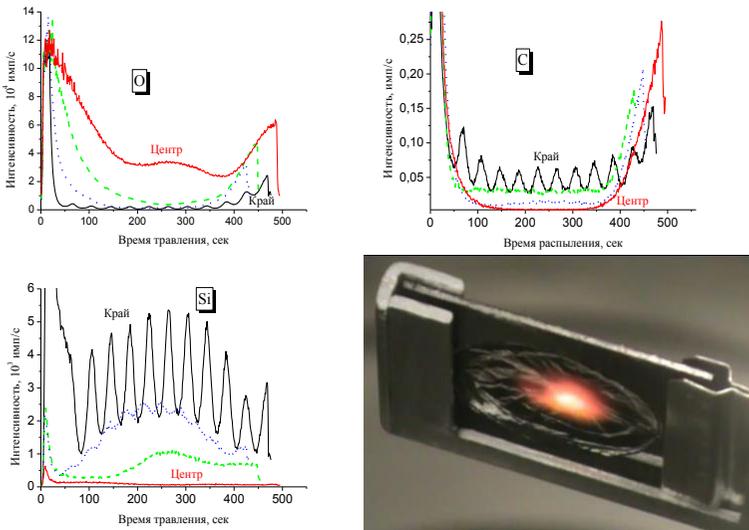


Рис.3. Распределение, по данным ВИМС, O, C и Si в структуре фильтра $\text{MoSi}_2\text{-}3,5\text{нм}$, $(\text{Mo-}2,5\text{нм}/\text{ZrSi}_2\text{-}1,5\text{нм}) \times 11$, $\text{Mo-}2,5\text{нм}$, $\text{MoSi}_2\text{-}3,5\text{нм}$ после вакуумного отжига в течение 7 часов при температуре более 1000°C в центре пятна. На каждом графике показаны распределения, снятые в разных местах последовательно между областью вблизи края

рамки (температура 760°C) и центром лазерного пятна (температура 1000°C). Справа внизу фотография свободновисящего фильтра на кремниевой рамке с отверстием $\varnothing 14$ мм в процессе лазерного отжига.

Таким образом, лучшей из протестированных структур по термической стабильности является $(\text{Mo}-2,5\text{нм}/\text{ZrSi}_2-1,5\text{нм})\times 11$, $\text{Mo}-2,5\text{нм}$ структура с $\text{MoSi}_2-3,5\text{нм}$ защитными покрытиями. Из плёнки указанного состава изготовлен прототип свободновисящего фильтра для стенда проекционной ЭУФ литографии, состоящий из двух половинок, диаметром 160мм (см. рис. 4).



Рис.4. Фотография прототипа тонкоплёночного фильтра для стенда проекционной литографии $\text{MoSi}_2-3,5\text{нм}$, $(\text{Mo}-2,5\text{нм}/\text{ZrSi}_2-1,5\text{нм})\times 11$, $\text{Mo}-2,5\text{нм}$, $\text{MoSi}_2-3,5\text{нм}$, состоящего из двух половинок с апертурой 160 мм.

Основные результаты работы

1. Развита методика изготовления ультратонких, толщиной 40-200 нм, с рекордно высокой апертурой, до 160 мм, свободновисящих тонкоплёночных спектральных фильтров экстремального ультрафиолетового диапазона.
2. Экспериментально показано, что оптимизированные многослойные фильтры, состоящие из чередующихся слоёв металла нанометровых толщин и упрочняющих прослоек существенно превосходят по прочности однослойные фильтры из того же металла при сравнимой общей толщине плёнки. Эффект упрочнения связан с зависимостью размеров кристаллитов и внутренних напряжений от толщины металлических слоёв.

3. Разработана методика и создан испытательный стенд для долговременных термических испытаний свободновисящих плёнок. Методика основана на нагреве плёночных образцов в вакууме за счёт джоулева тепла, выделяющегося в плёнке при пропускании через неё электрического тока. Испытательный стенд оснащён схемой стабилизации выделяемой в плёнке мощности и каналами для измерения пропускания образца на длине волны 633 нм и для контроля температуры плёнки с помощью ИК пирометра.
4. Для астрономических применений предложены и разработаны многослойные тонкоплёночные Zr/Si фильтры на длину волны 13,2 нм (линии излучения ионов Fe XXI - Fe XXIII) и Al/Si фильтры на длины волн 17,1 нм (линии излучения ионов Fe IX, Fe X) и 30,4 нм (линия излучения иона He II) на поддерживающих сетках с размером ячейки до 5 мм. Изготовлены комплекты фильтров для обсерватории ТЕСИС и ракетного эксперимента Ni-C. В ходе этих экспериментов были получены изображения солнечной короны с высоким временным (1-5 сек) и рекордным угловым разрешением (0,3-0,4").
5. Создана методика изготовления Mg-содержащих фильтров с прозрачностью более 15% на рабочей длине волны 58,4 нм при высоком давлении длинноволнового фонового излучения.
6. Для стандов проекционной нанолитографии на длине волны 13,5 нм предложены и разработаны многослойные свободновисящие структуры на основе различных комбинаций слоёв Si, Zr, Mo, ZrSi₂, MoSi₂. Проведено сравнительное тестирование термической стабильности изготовленных образцов при вакуумном нагреве. Изучена возможность и целесообразность их применения в промышленных литографических системах в качестве спектральных термостойких фильтров с высокой прозрачностью (>70%) на рабочей длине волны.
7. Продемонстрирована эффективность применения Ru, MoSi₂ защитных покрытий для увеличения устойчивости фильтра к долговременному тепловому воздействию.
8. Предложена и реализована наиболее термически стабильная структура Mo/ZrSi₂ с MoSi₂ защитными покрытиями, выдерживающая многочасовой нагрев в вакууме при плотности поглощённой мощности до 2,5 Вт/см². При более интенсивных поглощаемых тепловых потоках уменьшается прозрачность на рабочей длине волны и ослабляется блокировка длинноволнового фона, что вызвано увеличением содержания в плёнке кислорода.

Список публикаций автора по теме диссертации

А1. Андреев, С.С. Поляризаторы и фазовращатели на основе много-

слойных зеркал и свободно висящих пленок для диапазона длин волн излучения 2.1 – 4.5 нм / С.С. Андреев, М.С. Бибишкин, Х. Кимура, Е.Б. Клюенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, К.А. Прохоров, Н.Н. Салашенко, Т. Хироно, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало // Известия Академии наук. Серия физическая. - 2004. - Т. 68. - № 4. - С. 565-568.

A2. Андреев, С.С. Фазовращатели на основе свободновисящих многослойных структур Cr/Sc / С.С. Андреев, М.С. Бибишкин, Н. Kimura, Е.Б. Клюенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, К.А. Прохоров, Н.Н. Салашенко, Т. Hirono, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало // Известия Академии наук. Серия физическая. - 2005. - Т.69, - №2, - С.207-210.

A3. Bibishkin, M.S. Multilayer Zr/Si filters for EUV lithography and for radiation source metrology / M.S. Bibishkin, N.I. Chkhalo, S.A. Gusev, E.B. Kluevokov, A.Y. Lopatin, V.I. Luchin, A.E. Pestov, N.N. Salashchenko, L.A. Shmaenok, N.N. Tsybin, S.Y. Zuev // Proc. SPIE. – 2008. - V.7025. – 702502.

A4. Chkhalo, N.I. Influence of annealing on the structural and optical properties of thin multilayer EUV filters containing Zr, Mo and silicides of these metals / N.I. Chkhalo, S. A. Gusev, M.N. Drozdov, E. B. Kluevokov, A. Ya. Lopatin, V.I. Luchin, A.E. Pestov, N. N. Salashchenko, L.A. Shmaenok, N.N. Tsybin // Proc. SPIE. – 2010. - V.7521. – 752105.

A5. Володин, Б.А. Многослойные тонкопленочные фильтры экстремального ультрафиолетового и мягкого рентгеновского диапазонов / Б.А. Володин, С.А. Гусев, М.Н. Дроздов, С.Ю. Зуев, Е.Б. Клюенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, А.Е. Пестов, Н. Н. Салашенко, Н.Н. Цыбин, Н. И. Чхало, Л. А. Шмаенок // Известия Академии наук. Серия физическая. - 2010. - Т.74, - №1, - С.53-57.

A6. Дроздов, М.Н. Изучение методом ВИМС влияние отжига на распределение элементов в свободновисящих многослойных пленках Al/Si и Zr/ZrSi₂ / М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, В.И. Лучин, А.Я. Лопатин, Н.Н. Салашенко, Н.Н. Цыбин, Л.А. Шмаенок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.- 2010.- №5, С. 50-56.

A7. Дроздов, М.Н. Термически стойкие многослойные фильтры на основе молибдена для экстремального УФ-диапазона / М.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, А.Е. Пестов, Н.Н. Салашенко, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало // Известия Академии наук. Серия физическая. - 2011. - Т.75, - №1, - С.77-79.

A8. Дроздов, М.Н. Эволюция распределения элементов в свободно висящих структурах Zr/ZrSi₂ с защитными слоями MoSi₂ и ZrSi₂ при отжиге / М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, Е.Б. Клюенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, Н.Н. Салашенко, Н.Н. Цыбин, Л.А. Шмаенок // Известия

Академии наук. Серия физическая. - 2011. - Т.75, - №1, - С.80-83.

A9. Chkhalo, N.I. Freestanding multilayer films for application as phase retarders and spectral purity filters in the soft X-ray and EUV ranges / N.I. Chkhalo, M.N. Drozdov, S.A. Gusev, E.B. Kluev, A.Ya. Lopatin, V.I. Luchin, N.N. Salashchenko, L.A. Shmaenok, N.N. Tsybin, B.A. Volodin // Proc. of SPIE. – 2011. – Vol. 8076. – 807600-1.

A10. Chkhalo, N.I. Free-standing spectral purity filters for extreme ultraviolet lithography / N.I. Chkhalo, M.N. Drozdov, E.B. Kluev, A.Ya. Lopatin, V.I. Luchin, N.N. Salashchenko, N.N. Tsybin, L.A. Shmaenok, V.E. Banine, A.M. Yakunin // J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. – 2012.-Vol. 11(2).- 021115.

A11. Гусев, С.А. Термостабильность свободновисящих ЭУФ-фильтров в условиях длительного вакуумного отжига при температуре 700-1000°С / С.А. Гусев, М.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, Н.Н. Салашченко, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало, Л.А. Шмаенок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.-2012.- №6. - С. 23-27.

A12. Дроздов, М.Н. Сравнительное тестирование свободно висящих многослойных фильтров Mo/ZrSi₂ и Mo/NbSi₂ по термостабильности / М.Н. Дроздов, Е.Б. Ключенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, А.Е. Пестов, Н.Н. Салашченко, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало, Л.А. Шмаенок // Известия Академии наук. Серия физическая. - 2013. - Т.77. - №1. - С.94-96.

A13. Ключенков, Е.Б. Свободновисящие пленочные структуры для лазерно-плазменных экспериментов / Е.Б. Ключенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, Н.Н. Салашченко, Н.Н. Цыбин // Квантовая электроника. – 2013. – Т.43. - №4. - С.388-391.

Список литературы

1. Зайдель, А.Н. Вакуумная спектроскопия и ее применение / А.Н. Зайдель, Е.Я. Шрейдер // М.: Наука.- 1976. – с.83.
2. Хантер, В.Р. Изготовление свободных металлических пленок и их применение в качестве светофильтров для крайней ультрафиолетовой области спектра / В.Р. Хантер // Физика тонких пленок. М.: Мир – 1977. - т.VII.-с.52.
3. Powell, F.R. Thin film filter performance for extreme ultraviolet and x-ray application / F.R. Powell, P.W. Vedder, J.F. Lindblom, S.F. Powell // Optical Engineering. – 1990. - 29(6). - p.614-624.
4. Wilhelm, K. Observations of the Sun at vacuum-ultraviolet wavelengths from space. Part II: Results and interpretations / K. Wilhelm, E. Marsch, B. N. Dwivedi, U. Feldman // Space Science Reviews. – 2007. - Volume 133, Issue 1-4. - p. 103-179.

5. Rousseau, A.D. Stability of EUV multilayers to long-term heating, and to energetic protons and neutrons, for extreme solar missions / A.D. Rousseau; D.L. Windt; B. Winter; L. Harra; H. Lamoureux; F. Eriksson // Proc. of SPIE. -2005. – V.5900. – p. 590004-1-9.
6. Böwering, N.R. Performance results of laser-produced plasma test and prototype light sources for EUV lithography / N.R. Böwering, I.V. Fomenkov, D.C. Brandt, A.N. Bykanov, A.I. Ershov, W.N. Partlo, D.W. Myers, N.R. Farrar, G.O. Vaschenko, O.V. Khodykin, J.R. Hoffman, C.P. Chrobak, S.N. Srivastava, I. Ahmad, C. Rajyaguru, D. Golich, D.A. Vidusek, S. D. Dea, R.R. Hou // J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. – 2009.- V.8(4). - p. 041504-1-11.
7. George, S.A. Estimating the out-of-band radiation flare levels for extreme ultraviolet lithography / S.A. George, P.P. Naulleau, S. Rekawa, E. Gulikson, C.D. Kemp // J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS. -2009.- V.8(4). - p. 041502-1-8.
8. Hemphill R. Extreme-ultraviolet calibration of thin-film Zr filter for the Cosmic Hot Interstellar Plasma Spectrometer / R. Hemphill, M. G. Pelizzo, M. Hurwitz // Applied optics. – 2002.- vol. 41, No. 22. - p. 4680-4685.
9. Палатник Л.С. Механические свойства металлических пленок / Л. С. Палатник, А. И. Ильинский // Успехи физических наук. – 1968. - том 95, выпуск 4. - стр. 613-645.
10. URL: http://henke.lbl.gov/optical_constants/

Цыбин Николай Николаевич

**МНОГОСЛОЙНЫЕ АБСОРБЦИОННЫЕ ФИЛЬТРЫ
ДЛЯ АСТРОНОМИИ И ПРОЕКЦИОННОЙ ЛИТОГРАФИИ
ЭКСТРЕМАЛЬНОГО УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА**

Подписано к печати 16 апреля 2015 г.

Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе в Институте физики микроструктур РАН
603950, Нижний Новгород, ГСП-105