

01.1;05.1;06.1

## Проникновение жидкометаллических капель через мембраны на основе одностенных углеродных нанотрубок

© В.М. Губарев<sup>1,2</sup>, М.С. Кривокорытов<sup>1</sup>, В.В. Иванов<sup>1</sup>, В.М. Кривцун<sup>1</sup>, В.В. Медведев<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, Россия<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

E-mail: gubarev@phystech.edu

Поступило в Редакцию 29 ноября 2021 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2021 г.

Принято к публикации 22 декабря 2021 г.

Экспериментально определена вероятность проникновения капель разного размера (от 20 нм до порядка десятков микрометров) сквозь тонкую ( $\sim 90$  нм) защитную мембрану на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Показано, что вероятность проникновения капель с размерами менее 200 нм сквозь ОУНТ-мембрану составляет 0.4%. Приводятся результаты сравнения эксперимента с данными численного моделирования скорости запыления кремниевых образцов каплями, выполненного при помощи RZLINE-кода. Результаты симуляции находятся в хорошем согласии с результатами эксперимента.

**Ключевые слова:** ОУНТ-мембраны, проникновение капель, RZLINE-код.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.06.52207.19091

Экстремальная ультрафиолетовая литография на длине волны 13.5 нм является ключевой технологией при производстве кремниевых интегральных микросхем с характерным размером менее 8 нм [1]. Одна из наиболее актуальных задач — разработка источников коротковолнового электромагнитного излучения для ряда приложений: 1) засветка фоторезистивного слоя через проекционную оптику с фотошаблоном [2]; 2) инспекция фотошаблона на наличие дефектов [3]. Применяемые в литографии источники излучения работают на принципах генерации лазерно-индуцированной плазмы. Такие источники обладают высокими значениями мощности, яркости и коэффициента конверсии энергии. Однако их использование вызывает сложности по причине разлета ионов, атомов и капель, загрязняющих оптические элементы [4]. Наличие таких загрязнений на поверхности оптических элементов литографа уменьшает отражательную способность зеркал, что приводит к потере мощности на фоторезистивном слое. Кроме того, загрязнение фотошаблона микрокаплями вызывает появление дефектов в печатных интегральных микросхемах. Поэтому развитие системы защиты оптических элементов литографа крайне востребовано. Одним из решений является использование защитных мембран, к которым предъявляется ряд требований, таких как высокая оптическая прозрачность и механическая стабильность [5]. Перспективным материалом для выполнения защитных функций в экстремальной ультрафиолетовой литографии являются мембраны на основе одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). ОУНТ-мембраны обладают оптической прозрачностью  $T > 60\%$  в диапазоне длин волн 1–20 нм ( $T = 80\%$  на 13.5 нм) и высокими прочностными характеристиками [6]. Однако способность

ОУНТ-мембран останавливать потоки плазмы и микрокапель изучена мало.

В настоящей работе исследуется вероятность проникновения жидкометаллических микро- и наноккапель сквозь ОУНТ-мембраны. Генерация капель в эксперименте осуществлялась в результате взаимодействия лазерного импульса с жидкой In–Sn-мишенью. Анализ количества и размеров падающих и прошедших за ОУНТ-мембрану капель осуществлялся при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) с последующей обработкой изображений в программе ImageJ [7], что позволило рассчитать вероятность проникновения капель сквозь мембрану.

Также в работе верифицируется RZLINE-код [8], в котором моделируются процессы нагрева металла лазерным излучением, образования излучающей плазмы, образования ударных волн давления в жидкой фазе, приводящие к выбросу капель из мишени. Для этого по РЭМ-снимкам осуществлялся расчет напыления покрытия каплями в терминах „эффективной“ толщины. „Эффективная“ толщина рассчитывалась как отношение полного объема налетевших капель к площади РЭМ-снимка и затем сравнивалась с результатами вычислений по RZLINE-коду.

Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 1, а. Для генерации плазмы использовался импульсный дисковый Nd:YVO<sub>4</sub>-лазер фирмы EdgeWave ( $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$ , энергия импульса 4 мДж, длительность импульса 1.5 нс, частота импульсов 25 кГц). Излучение фокусировалось на поверхность мишени, размер фокального пятна составлял  $60 \mu\text{m}$  (по уровню  $1/e^{-2}$ ). Мишенью являлся жидкий металл, помещенный в быстро вращающийся ( $F = 240$  Hz) тигель. Такой под-

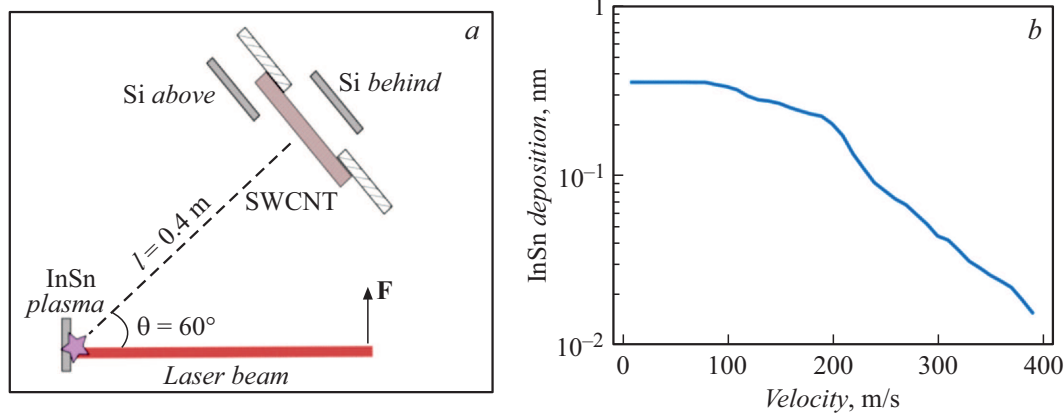


Рис. 1. *a* — принципиальная схема экспериментальной установки; *b* — RZLINE-симуляция интегральной толщины покрытия кремния каплями со скоростью, большей заданной, за  $1.71 \cdot 10^9$  лазерных импульсов.

ход обеспечивал возобновляемую плоскую мишень для всех лазерных импульсов. Материалом мишени являлся эвтектический сплав In и Sn ( $m_{\text{In}}/m_{\text{Sn}} = 48\%/52\%$ ). На расстоянии  $l = 0.4 \text{ m}$  от плазмы под углом  $\theta = 60^\circ$  к нормали поверхности мишени устанавливалась свободно висящая ОУНТ-мембрана с характерной толщиной  $d = 90 \text{ nm}$ . В качестве ОУНТ-мембран использовались коммерчески доступные образцы фирмы Sanatu. С целью предотвращения запыления ОУНТ-мембран ионами и атомами плазмы применялись магнитное поле и буферный газ (Ar) при давлении 1.5 Pa. Для характеристики падающих и прошедших через мембрану капель перед и за ОУНТ-мембраной соответственно устанавливались кремниевые образцы-свидетели. После экспозиции образцов каплями в течение  $1.71 \cdot 10^9$  лазерных импульсов (19 h непрерывной работы лазера с частотой 25 kHz) поверхность Si исследовалась при помощи РЭМ на различных увеличениях (10k, 1k, 100). Для репрезентативности выборки для каждого увеличения осуществлялись снимки с десяти различных мест поверхности образцов. С использованием программы обработки изображений ImageJ по РЭМ-снимкам анализировались размер и количество капель на образцах Si. Для увеличений 10k, 1k, 100 фиксировались капли диаметром 20–200, 200–2000 и  $> 2000 \text{ nm}$  соответственно. Отношение количества капель, найденных на равных площадях РЭМ-снимков кремниевых образцов, помещенных перед и за защитной ОУНТ-мембраной, определяло вероятность проникновения капель.

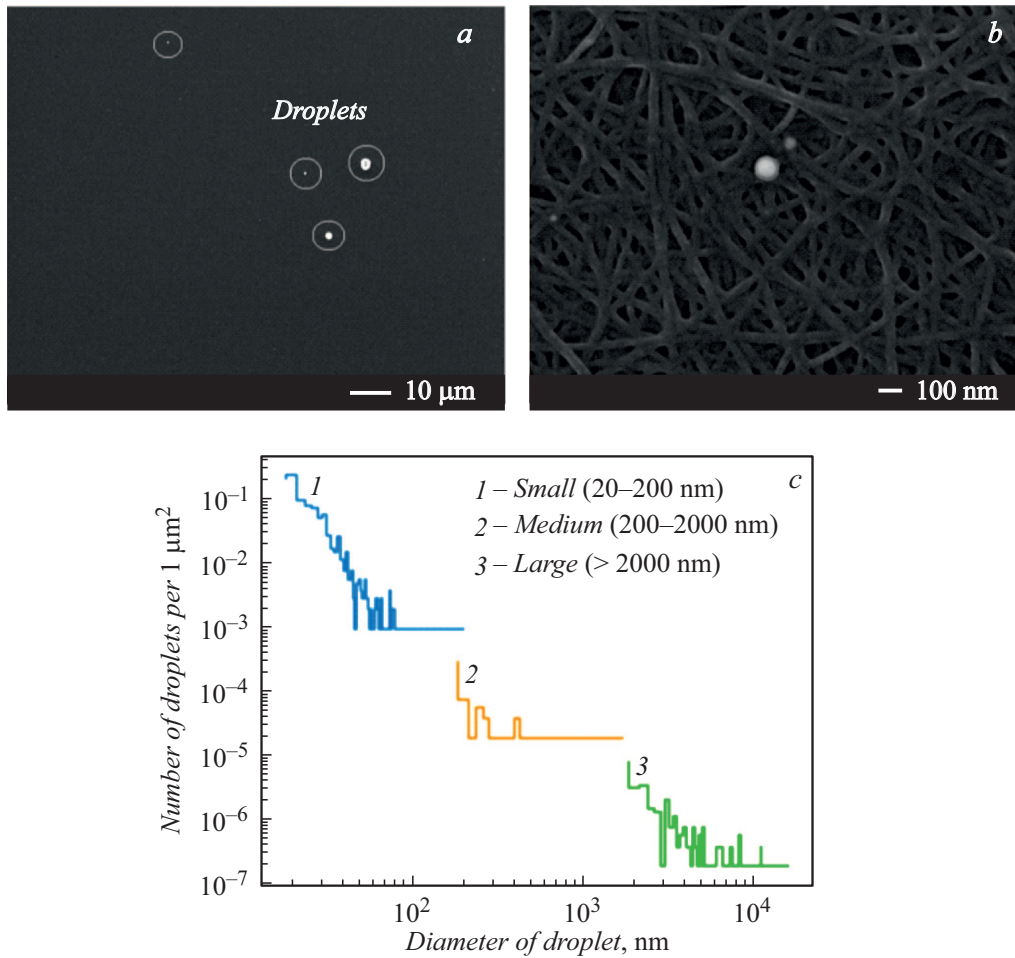
На рис. 2, *a* и *b* показаны примеры РЭМ-снимков незащищенного кремниевых образцов и ОУНТ-мембраны соответственно после экспозиции каплями в течение  $1.71 \cdot 10^9$  лазерных импульсов. Светлые области на снимках соответствуют In–Sn-каплям. Распределение капель по размерам представлено на рис. 2, *c*. Из рис. 2, *c* видно, что количество прилетевших капель на незащищенный ОУНТ-мембраной образец Si площадью  $1 \mu\text{m}^2$  уменьшается с увеличением их диаметра.

Количество капель различных размеров, найденных на поверхности образцов Si, приведено в таблице. Из таблицы видно, что вероятность проникновения капель крупных (более 2000 nm), средних (200–2000 nm) и малых (20–200 nm) размеров составляет 67, 17 и 0.4% соответственно. Таким образом, вероятность проникновения капель через ОУНТ-мембрану толщиной 90 nm убывает с уменьшением их размера. Это может объясняться тем, что уменьшение размера капель, а следовательно, и их массы приводит к уменьшению кинетической энергии. В зависимости от энергии налетающих капель возможны три варианта взаимодействия с ОУНТ-мембраной: 1) пробитие мембраны насквозь; 2) изменение направления движения капли на  $180^\circ$ ; 3) неупругое столкновение с полной потерей скорости движения. Первый вариант наиболее вероятен для капель крупного размера с высокой кинетической энергией, в то время как второй и третий варианты более вероятны для капель среднего и малого размера.

Отметим, что распределение налетающих капель малого размера было однородным, а после прохождения через ОУНТ-мембрану неоднородным: при сканировании больших площадей образцов только на отдельных РЭМ-снимках наблюдались единичные капли. Это позволяет заключить, что капли проходят через ОУНТ-мембрану без фрагментации.

В предположении, что каждая капля на РЭМ-снимке представляет собой шар, можно рассчитать равномерную „эффективную“ толщину капельного покрытия, образованную за время эксперимента. Рассчитанные значения „эффективной“ толщины покрытия каплями малого, среднего и крупного размеров на образце Si, помещенном перед защитной мембраной, составляют порядка 0.001, 0.061 и 0.262 nm соответственно. Таким образом, полная „эффективная“ толщина покрытия, напыленного каплями, равна 0.32 nm.

Для теоретического описания скорости напыления был применен RZLINE-код. Рис. 1, *b* показывает рас-



**Рис. 2.** *a* — РЭМ-снимок облученного каплями кремниевого образца; *b* — РЭМ-снимок ОУНТ-мембраны; *c* — гистограмма распределения частиц по размерам.

Распределение среднего числа капель плазмы на образцах Si, помещенных перед и за защитной ОУНТ-мембраной (в скобках указана площадь РЭМ-снимка)

Расположение образцов	Маленькие капли 20–200 nm ( $10^{-3}$ mm <sup>2</sup> )	Средние капли 200–2000 nm (0.053 mm <sup>2</sup> )	Крупные капли > 2000 nm (5.3 mm <sup>2</sup> )
Перед ОУНТ	1078	35	168
За ОУНТ	4	6	112

считанную „эффективную“ толщину покрытия, напыленного жидкой фазой Sn + In (каплями) со скоростями выше заданной, осаждающегося на расстоянии 0.4 м от источника за время эксперимента ( $1.71 \cdot 10^9$  лазерных импульсов). Из рисунка видно, что основной вклад в капельное напыление вносят частицы со скоростями менее 200 м/с, а максимальная скорость капель не превышает 400 м/с. При этом полная толщина покрытия составляет порядка 0.34 нм. Отметим, что в RZLINE-коде не учитываются силы поверхностного натяжения, что не позволяет рассчитать распределение капель по их диаметрам, поэтому сравнивается лишь „эффективная“ тол-

щина покрытия. Результаты расчетов толщины покрытия находятся в хорошем согласии с экспериментом, что позволяет верифицировать заложенную в RZLINE-коде модель разбрызгивания мишени.

Полученные результаты демонстрируют, что тонкие (90 нм) ОУНТ-мембраны эффективно подавляют капли размерами 20–200 нм, обеспечивая вероятность проникновения 0.4%. Показано, что вероятность проникновения капель возрастает при увеличении их размера. Представлены расчеты кода RZLINE скорости напыления покрытий в терминах „эффективной“ толщины, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M.S. Lawrence, *Adv. Opt. Technol.*, **10** (2), 85 (2021). DOI: 10.1515/aot-2021-0018
- [2] H. Mizoguchi, H. Nakarai, T. Abe, H. Tanaka, Y. Watanabe, T. Hori, T. Kodama, Y. Shiraishi, T. Yanagida, G. Soumagne, T. Yamada, T. Saitou, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **32** (1), 77 (2019). DOI: 10.2494/photopolymer.32.77
- [3] A. Tchikoulaeva, H. Miyai, T. Kohyama, K. Takehisa, H. Kusunose, *Proc. SPIE*, **11323**, 113231K (2020). DOI: 10.1117/12.2557858
- [4] M. Brandstätter, M.M. Weber, R.S. Abhari, *J. Appl. Phys.*, **129** (23), 233306 (2021). DOI: 10.1063/5.0050927
- [5] R. Lafarre, R. Maas, *Proc. SPIE*, **11609**, 1160912 (2021). DOI: 10.1117/12.2587058
- [6] V. Gubarev, V. Yakovlev, M. Sertsu, O. Yakushev, V. Krivtsun, Y. Gladush, I. Ostanin, A. Sokolov, F. Schäfers, V. Medvedev, A. Nasibulin, *Carbon*, **155**, 734 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2019.09.006
- [7] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, *Nature Methods*, **9** (7), 671 (2012). DOI: 10.1038/nmeth.2089
- [8] K. Koshelev, V. Ivanov, V. Medvedev, V.M. Krivtsun, V.G. Noivkov, A.S. Grushin, *J. Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, **11** (2), 021112 (2012). DOI: 10.1117/1.JMM.11.2.021112