激光与光电子学进展

极紫外多层膜表面污染与清洗技术研究进展

黄凯[1,2]，曾婷婷[1]，邵建达[1]，朱美萍[1,2*]

[1]中国科学院上海光学精密机械研究所薄膜光学实验室，上海 201800；

[2]中国科学院大学材料科学与光电技术学院，北京 100049

摘要 极紫外(EUV)多层膜是EUV光刻光学系统的重要组成元件。在光刻系统运行过程中，EUV多层膜反射镜的性能易受其表面污染物的显著影响，从而降低光源输出功率和整机的使用寿命。明晰EUV多层膜反射镜面临的主要污染问题及其针对性控制技术有助于提升EUV光刻系统的稳定性和使用寿命。本文从EUV多层膜反射镜表面污染的产生原因和清洗技术两个方面，对EUV多层膜反射镜污染控制的研究进展进行综述，详细介绍了EUV光刻系统中多层膜反射镜的主要污染与形成方式，以及针对不同污染的预防、抑制和清洗技术。

关键词 极紫外多层膜；锡污染；碳污染；氧化污染；清洗技术

中图分类号 O484 **文献标志码** A **DOI**：10.3788/LOP242093

Research Progress on Surface Contamination and Cleaning Techniques of Extreme Ultraviolet Multilayer Coatings

Huang Kai[1,2], Zeng Tingting[1], Shao Jianda[1], Zhu Meiping[1,2*]

[1]*Laboratory of Thin Film Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai* 201800, *China*;

[2]*College of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*

Abstract Extreme ultraviolet (EUV) multilayer are crucial components of EUV lithography optical systems. During the operation of lithography systems, the performance of EUV multilayer mirrors can be affected significantly by surface contaminants, thus resulting in reduced light-source output power and decreased overall system lifespan. Understanding the contamination of EUV multilayer mirrors and developing targeted control technologies can enhance the stability and longevity of EUV lithography systems. This paper reviews the research progress on the contamination control of EUV multilayer mirrors, with emphasis on the causes of surface contamination and cleaning technologies. It provides a detailed overview of the main contaminants and formation mechanisms of multilayer mirrors in EUV lithography systems, as well as prevention, suppression, and cleaning techniques for different contamination types.

Key words extreme ultraviolet multilayers; tin contamination; carbon contamination; oxidation contamination; cleaning techniques

1 引 言

极紫外(EUV)多层膜元件作为EUV光刻设备的核心光学元件，可以提供反射、聚焦等功能以引导光束传输[1]。为了获得高EUV光刻图案质量和吞吐量，EUV多层膜需要具备尽可能高的反射率，并在使役环境保持性能稳定。然而，EUV多层膜受役于高真空、强辐射和高温等极端环境，易因污染导致多层膜反射率下降甚至出现膜层失效。即使每个光学元件新增1%的损耗也会将总传输效率降低到经济可行性阈值以下[2]。

EUV光刻光学系统包括光源系统、照明系统、掩模版和投影系统等[3-4]，多层膜在各系统中的使役环境不同，面临的污染与损伤因环境而异。目前，商用

收稿日期：2024-10-14；**修回日期**：2024-11-07；**录用日期**：2024-11-15；**网络首发日期**：2024-11-18

基金项目：中国科学院战略性先导科技专项(XDA0380000)、上海市科技计划项目(21DZ1100400)

通信作者：*bree@siom.ac.cn

EUV 光刻设备全采用激光等离子体(LPP)光源系统，利用多层膜收集镜将激光与锡液滴靶相互作用产生的等离子 EUV 光会聚到中间焦点后传输到照明系统中。然而，这种等离子体不仅产生 EUV 光子，还产生锡离子和中性碎屑。光源系统中的收集镜多层膜，工作于 EUV 辐射、快离子、中性粒子、带外辐射、锡液滴、背景杂质(氢、碳、氮、氧)以及热负荷的复杂环境[5]。收集镜多层膜的污染主要是由碎屑流与多层膜相互作用引起的，包括溅射、注入和沉积三种不同的形式。前两种形式的损伤是不可逆转的，而第三种形式的损伤可以通过适当的技术进行处理[3]。照明系统用于引导 EUV 光束均匀照射至掩模版，掩模图案经投影系统缩小投影到硅片上。照明系统和投影系统的工作环境真空度约为 10^{-1} Pa，环境中的水、氧气和光刻胶等在内的残余气体污染物，导致多层膜表面的氧化污染物和碳污染物堆积[6]。

为了提升 EUV 多层膜的性能和使用寿命，很多工作致力于研究污染物的形成机制、缓解污染和去除污染的技术途径，并取得了重要的研究进展，包括：对各系统中的污染源进行处理与控制，从源头减少污染的产生；开发抗氧化的保护层，使得耐氧性较低的钼和硅与环境中的氧气隔离；开发表面污染物清洗技术，去除产生的污染物。本文针对 EUV 光刻系统光学薄膜元件面临的锡污染、碳污染和氧化污染，从污染物的形成机理、抑制技术和清洗技术等方面进行综述。

2　锡污染研究进展

2.1　锡污染形成过程

基于锡的 LPP 光源具有高 EUV 功率，是目前工业界最受欢迎的 EUV 光源。锡等离子体是生成 EUV 光的关键介质，高能激光脉冲照射熔融锡滴，在椭球收集镜的一个焦点处发生激光-等离子体相互作用，产生含 13.5 nm 辐射的 EUV 光[7]，经椭球收集镜反射聚焦至另一焦点处。该过程在产生发射 EUV 光的带电粒子的同时，还会释放大量的锡离子和中性粒子。其中，以一价锡和二价锡为主的带电碎片，在特定条件下的通量可达 1.06×10^{7} ions/cm^2，而中性碎片的尺寸分布以 3～10 μm^2 为主，偶尔可超过 100 μm^2[8]。锡碎屑在光源运行过程中积累，显著影响光源系统光学元件(尤其是收集镜多层膜)的性能和寿命。Ueno 等[9]在钼/硅多层膜反射镜上观察到薄且均匀的亚纳米至纳米级的锡碎屑层，距离锡等离子体 120 mm 处的碎屑层沉积速率为 30 nm 每百万次脉冲。Allain 等[10]观察到高能锡粒子暴露下铑单层膜的锡污染表面形貌，如图 1 所示。模拟结果表明，10 nm 的锡层在 EUV 波段附近的吸收率高达 50%，仅 5 nm 的锡污染沉积于多层膜表面，便可导致多层膜反射率降低约 70%[3]。

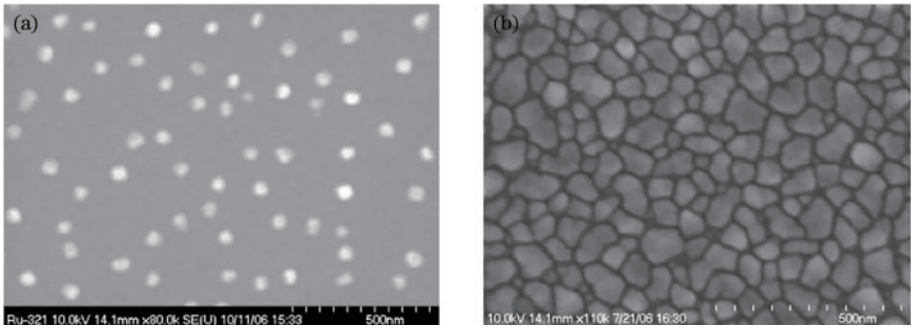

图 1　在室温下暴露于锡热蒸气的铑样品的扫描电镜图[10]。(a)曝光剂量 2.5×10^{15} cm^{-2}；(b)曝光剂量 3.5×10^{16} cm^{-2}

Fig. 1　Scanning electron micrographs of Rh sample exposed to Sn thermal vapor at room temperature[10]. (a) Exposure dose of 2.5×10^{15} cm^{-2}; (b) exposure dose of 3.5×10^{16} cm^{-2}

图 2 为到达收集镜的离子的空间和时间综合动能分布，锡离子的峰值动能高于钼和硅的表面结合能(6.83 eV 和 4.7 eV)。两种带电粒子会损伤收集镜多层膜：一种是收集镜附近低能等离子体形成的光电离低能离子，另一种是来自高能等离子体的高能粒子(带电或中性)[11]。低能离子会逐渐累积地对收集镜多层膜造成损伤，增加表面粗糙度。高能粒子的轰击则会导致收集镜多层膜的注入和溅射损伤。能量为 1 keV 的入射粒子对多层膜材料的刻蚀产额高达 1 atoms/ions，能够引起多层膜材料的严重刻蚀，降低收集镜多层膜的光学性能和使用寿命[12-14]。如果不实施有效的锡碎屑控制措施，收集镜多层膜的寿命不超过 34 h[8]。

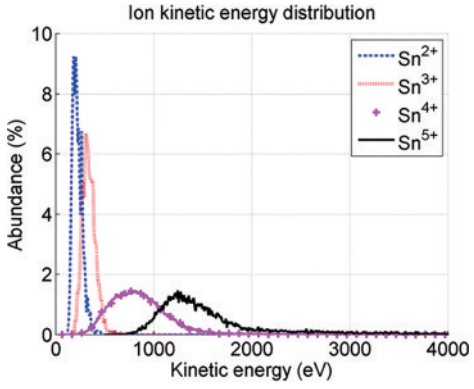

图 2　离子动能的分布[11]

Fig. 2　Abundance of ion kinetic energy[11]

2.2　锡污染缓解技术

为了减少锡污染，研究人员通过控制锡靶材质量、引入缓冲气体和外加磁场等技术减少锡碎屑的产生。

在控制靶材质量方面，Takenoshita 等[15]将质量分数为 30% 的锡掺入水溶液，借助毛细管喷嘴制成了直径为 30～40 μm 的锡液滴，并采用冷阱捕获未用靶材，有效减少了真空室内的中性碎屑。Namba 等[16-17]通过在塑料空心球壳上沉积 40 nm 厚度的锡层作为低密度靶材，显著减少了碎屑的产生。空心球壳结构的应用增大了靶材的受光面积，充分利用了激光光斑的能量，保证了较高的转换效率。此外，由于锡层厚度大于激光的烧蚀厚度，避免了激光对塑料球壳的烧蚀，防止引入额外的污染物。进一步，研究人员努力缩小锡液滴的尺寸并精准控制靶材的时间和空间特性，以减少多层膜表面的锡沉积污染。其中，液滴生成技术的应用是最小化锡靶质量的重要突破[18]，通过加热锡源生成直径为 20 μm 左右的锡液滴，显著减少了锡碎屑数量。如图 3 所示，这些锡液滴经预脉冲激光照射，再由二氧化碳气体激光照射以发射 EUV 光。通过优化激光脉冲打靶的条件，可以在保持高达 5.9% 转换效率[19]的同时最大限度地减少锡碎屑。中国科学院上海光学精密机械研究所的 EUV 光源团队近年来持续改进锡液滴靶发生器，现阶段已在 100 kHz 频率下实现了锡液滴较长时间的稳定输出，喷射的锡液滴直径为 40 μm，液滴间距为 230 μm，各项性能指标均为国内领先水平[20]。

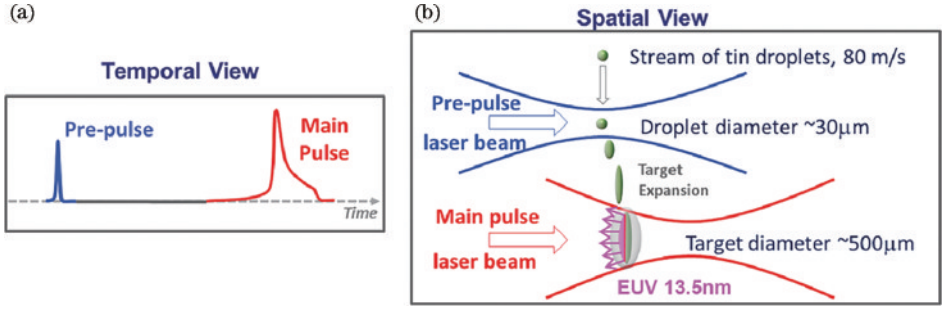

图 3　LPP 光源的时间和空间特性[18]。(a)用于产生 EUV 光的激光脉冲的时间视图；(b)靶材形成和 EUV 光生成过程的空间视图

Fig. 3　Temporal and spatial characteristics of LPP light source[18]. (a) Temporal view of laser pulses used to produce EUV; (b) spatial view of target formation and EUV generation process

引入缓冲气体和外加磁场可以进一步减少锡碎屑造成的损伤。氢气作为缓冲气体，对带内辐射的吸收较小，可用于阻挡锡离子以减轻其对多层膜的溅射损伤[21]。氢气通过电荷交换和电子捕获过程将高价态的锡离子转化为更容易被氢气减速的一价锡离子，从而减轻对多层膜的污染[22-23]。研究表明，结合 10 ps 的预脉冲激光和二氧化碳激光可以将锡的离子化率提升至 99% 以上[24]，产生的锡离子能够沿着磁通量路径被有效捕获。此外，部分中性原子也可通过与离子的电荷交换过程被引导并捕获。结合使用磁场和缓冲气体不仅能有效限制锡离子，还可以通过与氢气的碰撞减少离子的能量，之后在氢气流的引导下将锡离子从容器中排出，其工作原理如图 4[25]所示。

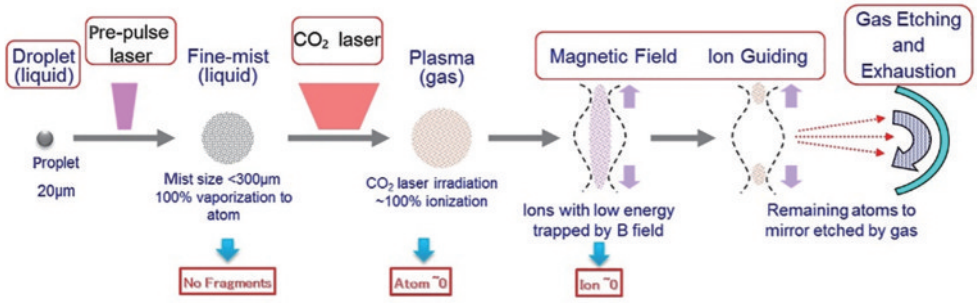

图 4　磁性碎屑缓解方案的概念[25]

Fig. 4　Concept of magnetic debris mitigation scheme[25]

2.3　锡污染清洗技术

针对锡污染问题，研究人员探索了多种清洗技术。早期，Shin 等[26]采用感应耦合氩气/氯气等离子体技术，在氮化硅基底上实现了高达 800 nm/min 的锡层清洗速率。然而，氯气会与腔室内的缓冲气体氢气反应生成酸性物质而影响设备部件，这限制了其在 EUV 光刻机原位清洗中的应用。基于氢的清洗技术是清洗表面锡及其化合物污染的主流选择。在室温下，尽管锡与氢气的反应非常缓慢，但锡能够与氢自由基通过化学反应 $4H+Sn(s)\rightarrow SnH_4(g)$ 迅速生成易挥发的四氢

化锡，从而有效地从多层膜表面脱吸附[27]。根据氢自由基的产生方式，可以分为原子氢清洗技术和氢等离子体清洗技术。此外，研究人员还探索了基于低温相变的清洗技术。以下将简要介绍利用原子氢清洗技术、氢等离子体清洗技术和低温相变清洗技术去除锡污染的研究进展。

1）基于原子氢的锡污染清洗技术

原子氢清洗技术利用氢气在高温钨下热裂解产生的氢自由基对材料表面进行清洗，在特定条件下能够实现高达 50 nm/min 的清洗速率，且不会对多层膜造成离子溅射损伤[28-30]。然而，四氢化锡的稳定性较低，易在顶层材料的催化作用下发生解离。相较于金属氧化物表面，四氢化锡在金属表面的分解更为显著；与单晶钌薄膜相比，拥有高密度晶界的多晶钌薄膜更容易受到解离污染[31]。四氢化锡分解过程的材料依赖性为选择适用于原子氢清洗技术中的多层膜顶层材料提供了重要依据。由于氢自由基在锡层上的重组系数很高，实际清洗过程中四氢化锡的生成效率较低，生成 1 个四氢化锡需要大约 90000 个氢原子[32]。因此，原子氢清洗技术存在清洗效率上的局限性。此外，由于热裂解产生的原子氢温度高达 1700 ℃，清洗过程的热负荷易导致多层膜发生界面材料扩散等问题，对多层膜造成不可逆的损伤[33]。

2）基于氢等离子体的锡污染清洗技术

2006 年，van der Velden 等发现了 EUV 光子脉冲束引起低压背景气体发光的一种特殊发光现象，该现象后来被称为“EUV 诱导等离子体”，如图 5[34]所示。发光现象的形成机理是高能量 EUV 光子与背景气体（主要是氢气）相互作用，发生光解和光电离[35]。在 EUV 光学元件表面上方形成的等离子体鞘层会产生强电场，加速等离子体中的离子，从而对光学元件产生长期影响[36]。有效管理和控制在 EUV 多层膜表面产生的 EUV 诱导等离子体对于实现在线的原位镜面清洗至关重要。

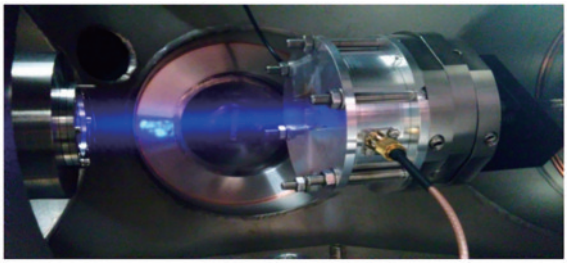

图 5　实验腔室内部的照片，EUV 光子脉冲束照射低压（氩）气体[34]（EUV 光束传输位置的蓝色辉光表明了 EUV 光子与气体之间的相互作用）

Fig. 5　Photograph of the inner side of an experimental chamber in which a low pressure (argon) gas is irradiated with a pulsed beam of EUV photons[34] (blueish glow at the position where the EUV beam travels indicates the interaction between the EUV photons and the gas)

2011 年，Sporre 等[37]通过外部射频等离子体源产生氢等离子体，在氢气流量为 50 sccm、气压为 10.67 Pa 和射频功率为 1000 W 的条件下，实现了硅基底上 125 nm/min 的锡层清洗速率，证明了氢等离子体技术清除表面锡污染的有效性。2013 年，Tomuro 等[38-39]利用钢制模拟收集镜驱动电容耦合氢等离子体，在 790 cm^2 的模拟收集镜表面上产生氢自由基，并以约 1.1 nm/min 的平均清洗速率完成了锡层的清洗，图 6 为实验方案示意图。2017 年，Panici 等[40]提出使用表面波等离子体源形成氢等离子体，将电子能量控制在 1～3 eV 范围内，低于常见等离子体。在氢气气压为 33.33 Pa 的条件下，该技术在硅基底上实现 95 nm/min 的锡层清洗速率，远超过表面锡的沉积速率。

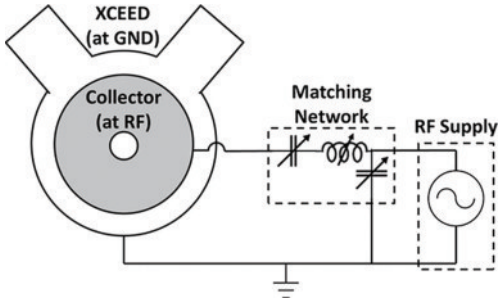

图 6　等离子体源装置的电路图[38]

Fig. 6　Circuit diagram of the plasma source setup[38]

随着氢等离子体清洗技术的发展，等离子体参数对表面锡污染清洗效果的影响已有广泛研究。2017 年，Elg 等[41]通过控制变量研究发现，氢等离子体中的自由基密度并非锡去除的限制因素，锡污染物的清洗速率很大程度上依赖于离子能流。在氢等离子体清洗过程中，等离子体鞘层将高能离子引导至多层膜表面，引发碰撞并断裂表面金属键，使得自由基更易吸附在悬挂键上，从而提高清洗效率[42]。在氢气气压为 8.67 Pa 和等离子体电源功率为 300 W 的条件下，生成 1 个四氢化锡分子需要约 2300 个氢自由基，显著低于原子氢清洗技术中所需的氢自由基数量。

历经多年研究，氢等离子体清洗技术的可行性和高清洗速率已被广泛验证，但在高功率条件下高能离子对多层膜造成的损伤不容忽视。例如，高能氢离子可能在清洗过程注入到多层膜内形成气泡，从而缩短多层膜的使用寿命。由于多层膜成本昂贵，应避免因离子能量导致的膜层损伤。因此，在氢等离子体清洗技术中，离子能量的调控显得尤为关键。2021 年，Ji 等[43]发现，锡化学蚀刻产率并非随着离子能量单调增长，而是在离子能量约为 10～14 eV 时达到峰值。在离子能量的调控中存在三个重要的阈值条件：首先，离子能量需要高于 7.9 eV 的化学刻蚀阈值，以打破锡的金属键并为氢自由基提供结合位点[44]；其次，离子能量不能高于 104.1 eV 的物理刻蚀阈值，以避免对膜层造

成损伤[45]；最后，为防止氢离子植入多层膜中形成气泡，离子能量需控制在 20 eV 以下[46]。综合上述阈值条件，等离子体中离子能量的理想范围介于 7.9～20 eV 之间。这一范围的确定促使业界开始寻求更有效的方法来产生低能等离子体，从而减少清洗过程对多层膜的损伤。通过精确控制离子能量，可以实现更高效且对设备更为温和的清洗过程，这对于提高 EUV 光刻技术的维护效率和延长设备使用寿命具有重要意义。

利用光刻系统中的 EUV 光诱导氢等离子体产生的方法显示了极高的应用潜力。其直接在腔室内部产生氢等离子体，离子能量范围为 0～20 eV，可直接用于收集镜表面的锡污染清洗，且几乎不会造成膜层损伤[47]。2021 年，van Veldhoven 等[46]通过在氢气中以几十兆赫的频率放电的方法生成了电容耦合等离子体，在收集镜处产生了能量为 15～20 eV 的氢离子。此外，研究人员还采用向氢气注入电子束的方法生成了能量为 1～10 eV 的氢等离子体。这两种氢等离子体产生方法均有 EUV 多层膜污染物清洗的应用前景。2023 年，Wang 等[44]生成了峰值离子能量为 17～22 eV 的电容耦合等离子体，在 1～10 W 的运行功率下实现了硅基底上 0.3～0.75 nm/min 的锡层清洗速率，如图 7 所示。综合来看，氢等离子体清洗技术正稳步发展。前沿研究正努力在提高清洗速率和降低膜层损伤之间找到平衡，从而为 EUV 光刻技术的发展提供重要支持。

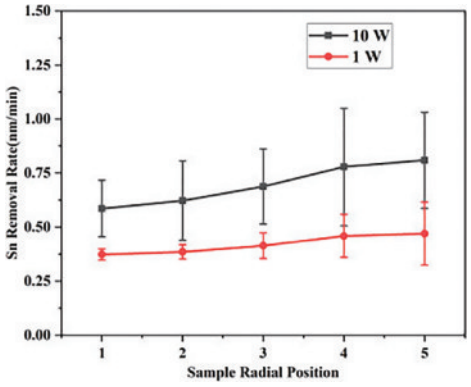

图 7　放电电极半径方向上锡清洗速率的变化[44]

Fig. 7　Change in tin cleaning rate along the radius of discharge electrode[44]

3）基于低温相变的锡污染清洗技术

2018 年，Böwering 等[48]开发了一种基于诱导沉积锡污染发生相变的低温清洗技术，通过干燥或惰性气体的喷射来去除相变之后的锡。如图 8 所示，在锡原子的重排过程中，体心四方晶体结构的白色 β 相锡转变为面心立方结构的灰色 α 相锡，结构变化导致了材料体积增加了 26%，而 α 相锡极易开裂，容易从反射镜面清除，清洗后 EUV 多层膜的反射率下降范围仅为 0.5%。2020 年，Böwering 等[49]探究了基于热分层或气溶胶喷射的非原位低温清洗技术。前者通过将样品

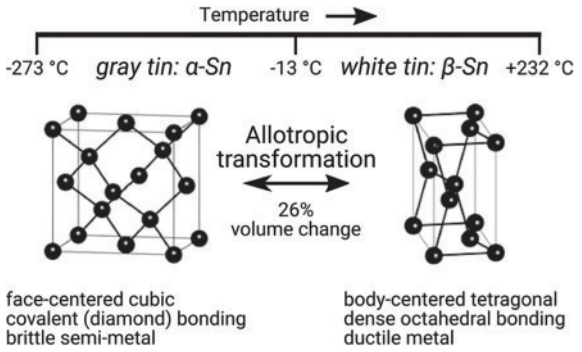

图 8　温度依赖的 α 相灰锡与 β 相白锡之间的同素异形转换示意图[48]

Fig. 8　Illustration of temperature-dependent allotropic transformation between α-phase gray tin and β-phase white tin[48]

浸泡到液氮中快速降温到－120 ℃左右后恢复温度，可以实现锡液滴与反射镜样品的热分层去除。而后者不需要剧烈的温度变化，通过二氧化碳雪花气溶胶吹扫样品表面，当锡液滴的边缘处稍微抬起时，雪花射流的冲击力超过锡液滴的黏附力，在几秒的时间内可以完全清除黏附的锡污染。相比基于氢的清洗技术，低温清洗技术的速率会快几个数量级，因此在商业 EUV 源中具有一定的应用前景。

3　碳污染研究进展

3.1　碳污染形成过程

碳污染的形成归因于光学元件表面吸附的碳氢化合物在光子、电子和离子等作用下的解离过程[50]。早在 1910 年，Berthelot 等[51]就观察到有机分子在紫外线照射下的聚合反应。碳污染问题因存在于多个领域而得到广泛关注。在电子显微镜领域，碳污染会降低透射电子显微镜和扫描电子显微镜图像的清晰度[52-56]。在太空应用领域，EUV 辐射引发的碳沉积是导致卫星表面污染的一个重要因素[57-58]。在使用 EUV 光子能量的同步辐射光源中，即便是在经过烘烤的真空系统环境中，极少量的水和碳氢化合物也会导致在衍射光栅等光学元件表面形成类石墨碳薄膜[59]。在光刻技术领域，Kunz 等[60]发现光学元件会遭受光刻胶等有机物的沉积污染，导致光刻系统的透射率降低。

在没有 EUV 光子辐射的情况下，碳氢化合物通过物理吸附等方式沉积在多层膜表面。由于吸附与解吸附过程同时发生且吸附的碳氢化合物结合力较弱，碳污染物不会在光学元件表面持续累积[61]，通常为单分子层或更少[62]。当 EUV 光子照射到饱和吸附状态的薄膜表面时，大部分光子（约为 67%）发生反射；一部分光子被表面的碳氢化合物吸收引起物理吸附分子的解离和交联；另一部分光子进入基底转化为初级电子后散射形成次级电子，这些次级电子从基底表面逸出，通过直接电离或电子附着方式将大的碳氢化合物解离为小分子片段[63]。化学活性更高的小分子片段在多层

膜表面发生聚合反应，形成部分氢化的非晶类石墨层，如图 9[64]所示。化学结合的分子片段具有比物理吸附分子更高的解吸附能，导致光学元件表面形成稳定且难以清除的碳薄膜。

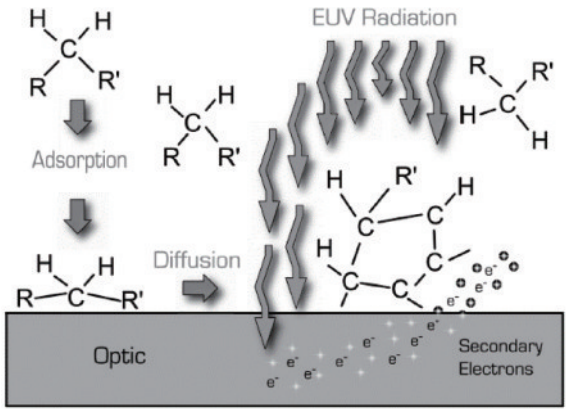

图 9　大型碳氢化合物在 EUV 辐射或次级电子影响下的吸附、扩散和解离过程，形成了部分氢化的类石墨层[64]

Fig. 9　Adsorption, diffusion, and dissociation of large hydrocarbons into a graphitic-like, but partially hydrogenated, layer by EUV radiation or secondary electrons[64]

碳薄膜的特性很大程度上依赖于温度、背景气体成分、EUV 曝光强度和曝光时间等沉积条件。碳薄膜可按图 10 的相图进行分类[65]，在含水和重烃物质的环境下，碳薄膜倾向于形成氢化非晶碳(a-C∶H)。氢化非晶碳的形态可根据其杂化程度、氢含量和硬度分为四种类型：石墨态氢化非晶碳、聚合物态氢化非晶碳、金刚石态氢化非晶碳和四面体态氢化非晶碳[66]。石墨态氢化非晶碳主要由 sp^2 杂化碳原子构成，含氢量低，性质类似石墨，硬度较低，可通过磁控溅射技术在含氢环境下制备形成。聚合物态氢化非晶碳具有最高的氢含量，含有较多 sp^3 杂化碳原子，性质类似有机聚合物，柔软且密度低。金刚石态氢化非晶碳相比聚合物态氢化非晶碳含有更多 sp^3 杂化碳原子，具有更好的力学性能。四面体态氢化非晶碳则含有最多的 sp^3 杂化碳原子，具有较高的密度和杨氏模量。

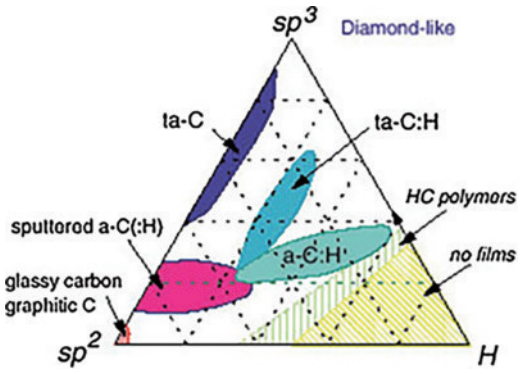

图 10　非晶碳-氢合金键合的三元相图[65]

Fig. 10　Ternary phase diagram of bonding in amorphous carbon-hydrogen alloys[65]

为了抑制和清洗 EUV 多层膜表面的碳污染物，需要理解 EUV 辐射环境产生的碳污染的特性。Chen 等[67]利用激光产生的表面声波对 EUV 诱导沉积的碳薄膜机械特性进行表征，发现碳薄膜具有聚合物态特性。Dolgov 等[68]发现使役于等离子体环境的多层膜(如收集镜)表面沉积的碳薄膜表现出金刚石态氢化非晶碳的特性。与具有相同厚度的聚合物态非晶碳薄膜相比，金刚石态氢化非晶碳薄膜更易吸收 EUV 光。无论是在化学还是物理刻蚀中，金刚石态氢化非晶碳表现出明显的耐刻蚀性。与普通非晶碳相比，在氢等离子体清洗过程中，去除金刚石态氢化非晶碳中的一个碳原子需要近十倍数量的三氢阳离子。

研究表明，只要 EUV 辐射和碳氢化合物同时存在，就会形成持续生长的碳薄膜，厚度可以达到物理吸附状态下的几百倍[64]。即使在低至 10^{-5}～10^{-6} Pa 的气压下，0.1～1 W/cm^2 的 EUV 辐射引起的碳薄膜沉积速率也高达 0.01～1 nm/h[68]。对于反射率为 68% 的钼/硅多层膜，厚度为 1～3 nm 的碳污染会导致至少 1% 的相对反射率下降[69]。因此，研究碳污染物的清洗技术十分必要。

3.2　碳污染清洗技术

针对碳污染问题，研究人员探索了多种清洗技术。Takagi 等[70]在真空紫外光照下使用臭氧清洗多层膜表面碳污染物，由于清洗过程中臭氧容易氧化光学元件表面，引入额外污染物，因此清洗后仅能部分恢复多层膜的反射率。为避免这一问题，研究人员提出了非氧化性的清洗技术。其中，基于高活性原子氢的清洗技术已被证明适用于光学元件表面碳污染物的清洗，且对表面损害较小[71]。原子氢通过氢化和化学刻蚀作用与碳原子反应，生成挥发性的碳氢化合物，实现碳污染物的彻底清洗。此外，研究人员还探索了具有清洗效率高和热负荷低等优点的等离子体清洗技术[72]。以下将简要介绍利用原子氢清洗技术和等离子体清洗技术去除碳污染的研究进展。

1)基于原子氢的碳污染清洗技术

原子氢清洗技术通过高温钨丝裂解氢气产生原子氢，与表面的碳污染物发生反应。由于钨丝裂解产生的原子氢能量相对较低，不足以引发物理刻蚀，基于原子氢的碳污染物去除主要机制为化学刻蚀。碳污染物(不含氢)中的碳原子轨道杂化状态为 sp^2，氢化后转变为 sp^3，产生的挥发性碳氢化合物吸收足够的能量后克服表面结合能并逸出表面，进而实现多层膜表面碳污染物的去除，如图 11[73]所示。这一机制解释了碳薄膜的清洗速率与氢含量及 sp^2/sp^3 比的关联。Heya 等[74]研究了原子氢技术清洗不同方法沉积的碳薄膜的速率，结果表明脉冲等离子体增强化学气相法沉积碳薄膜的清洗速率比过滤电弧法沉积碳薄膜的清洗速率高 4 倍。这是由于脉冲等离子体增强化学气相沉积的碳

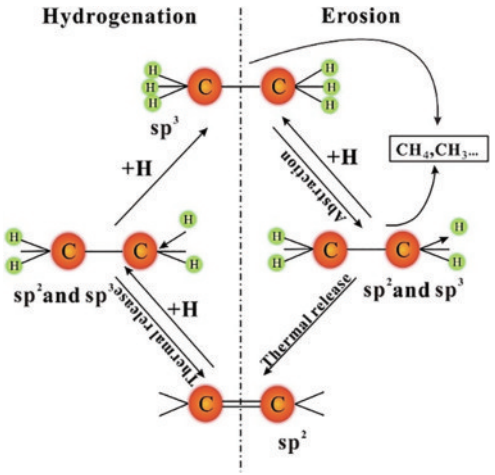

图 11　化学反应机理的进程[73]

Fig. 11　Process of chemical reaction mechanism[73]

薄膜具有更高的氢含量，其清洗过程需要的氢化程度小。2003 年，Graham 等[75]采用高温钨丝裂解氢气，在氢气气压为 0.12 Pa 的条件下获得了 0.03 nm/min 的碳薄膜清洗速率，之后借助石英传输管引导原子氢，清洗速率提升到 0.1 nm/min，将初始反射率为 66.1% 的多层膜从使用后下降至 48% 的反射率恢复至 61% 的反射率。2005 年，Nishiyama 等[76]增加氢气气压到 66.5 Pa，实现了超过 0.6 nm/min 的碳薄膜清洗速率，并将初始反射率为 62.2% 的多层膜从使用后下降至 58.9% 的反射率恢复至 61.7% 的反射率。2011 年，Chen 等[77]探究了清洗不同氢化程度和 sp^2/sp^3 比的碳薄膜的速率差异，在氢气气压均为 20 Pa 的清洗条件下，EUV 诱导碳薄膜、热丝蒸发碳薄膜和物理气相沉积（PVD）碳薄膜的清洗速率分别为 0.2 nm/min、0.02 nm/min 和 0.06 nm/min，三种碳薄膜的清洗速率均遵从阿伦尼乌斯方程的温度依赖性。2022 年，Song 等[78]探究发现原子氢清洗速率与工作距离的平方成反比，也会随入射角度的增加迅速下降，在 90° 时清洗速率接近 0。在清洗腔室气压低至 0.001 Pa 的条件下，通过调整工作距离等工艺参数实现了 0.035 nm/min 的碳薄膜清洗速率。

早期研究发现原子氢移除表面碳原子的概率为 $(1.5\pm0.5)\times10^{-6}$[33]，远低于干净金属表面的原子氢重组概率（10^{-1}）[79]，导致原子氢技术清洗效率较低。近年来，原子氢退火技术在处理碳污染方面表现出显著优势，图 12[80]为原子氢退火装置的示意图。一方面，原子氢退火技术通过在大面积的热钨表面上裂解氢气，生成密度高达 10^{23} m^{-3} 的原子氢[81]；另一方面，原子氢退火技术可以通过增加催化剂的面积来处理大面积的样品，且不会对光学元件造成溅射损伤。Heya 等[80]利用原子氢退火技术将存在碳污染物的镍镜反射率从 14% 提高至 64%，并在不损伤钼/硅多层膜的情况下去除至少 10 nm 厚的碳污染物。

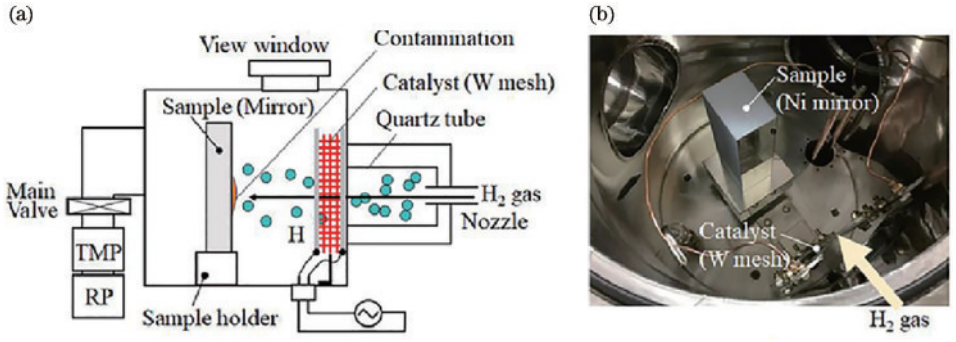

图 12　原子氢退火设备[80]。(a)原理示意图；(b)内部照片

Fig. 12　Atomic hydrogen annealing apparatus[80]. (a) Principle diagram; (b) internal photograph

2）基于等离子体的碳污染清洗技术

根据等离子体的性质和使用的气体类型，等离子体清洗的类型分为物理刻蚀、化学刻蚀以及物理刻蚀和化学刻蚀相结合的反应性离子刻蚀。单独利用物理刻蚀或化学刻蚀均能清洗碳污染物，但反应性离子刻蚀能够显著提升清洗速率[82]。反应性离子刻蚀可以视为离子增强的热化学侵蚀过程，是物理化学过程（离子轰击）和热化学过程（氢化过程）的结合。该过程中，碳污染物中的碳碳键经离子破坏断裂，然后被原子氢氢化，并在亚表面形成稳定的碳氢化合物，这些化合物随后扩散到表面并解吸附。Hopf 等[83]发现，在反应性离子刻蚀过程中，通过引入化学刻蚀机制，碳氢化合物薄膜的刻蚀阈值能量从仅有物理刻蚀时的 200 eV 降低到 20 eV，使得 800 eV 入射离子能量下的刻蚀产额从仅有物理刻蚀时的 0.5 增加到 3。

Malykhin 等[84]采用了表面波放电氦等离子体和氢等离子体清洗碳污染物，发现氦等离子体中起主要清洗作用的是一价氦离子，而在氢等离子体中，由于氢离子会快速转变生成三氢阳离子，因此三氢阳离子起主要清洗作用。三氢阳离子通过物理刻蚀作用和在碳污染物表面中和形成高能氢原子的两种途径实现碳污染物的清洗。氢等离子体的清洗速率随着氢气通量的增加而线性增加，在氢气气压为 2.67 Pa 的条件下实现了 0.3 nm/min 的清洗速率。Braginsky 等[33]探究了电容耦合氢等离子体及其余辉对碳污染物的清洗效果，在氢气气压为 666.61 Pa 的条件下借助氢等离子体实

现了 2 nm/min 的最大清洗速率，而只有原子氢存在的等离子体余辉对碳污染物的清洗速率要低一个量级。Dolgov 等[85]对比了表面波放电和 EUV 诱导的氦等离子体和氢等离子体对碳污染物的清洗速率。在偏置电压为－90 V 的条件下，EUV 诱导氢等离子体的清洗速率为 3.5 nm/min，是 EUV 诱导氦等离子体的 8 倍，也是表面波放电氢等离子体的 3～4 倍。EUV 诱导氢等离子体具有高清洗速率主要归因于两个方面：一是原子氢的额外生成，这些原子氢是通过吸附的分子氢的解离和电离在碳表面层直接形成的；二是 EUV 辐射使 4% 的表面碳原子电离或形成自由基，提高了清洗效率。

4　氧化污染研究进展

4.1　氧化污染形成过程

当多层膜暴露于 EUV 辐射和 EUV 光子产生的二次电子环境时，表面吸附的水分子氢氧键发生断裂生成活性较高的氧原子，活性氧原子与多层膜表面材料反应形成氧化物，导致多层膜反射率下降[86-87]。图 13[88]为钼/硅多层膜（以顶层为硅层的多层膜为例）在 EUV 辐射环境的退化过程。首先，多层膜表面的硅层在空气中自然形成约 2 nm 厚的氧化层；随后，顶层硅层在 EUV 辐射下全部氧化，紧靠顶层硅层的钼层开始发生氧化；随着 EUV 剂量的增加，氧化过程加剧，更深层的材料发生氧化。氧化程度的加剧一方面会增加膜层物理厚度，另一方面氧化层会吸收更多 EUV 光，从而导致多层膜反射率下降。

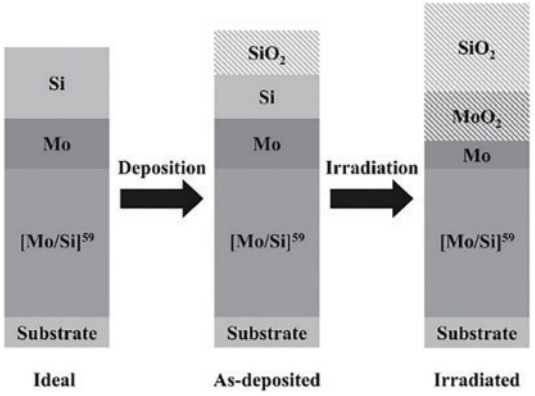

图 13　EUV 辐射下的钼/硅多层膜退化过程模型[88]

Fig. 13　Model of degradation of the Mo/Si multilayer under EUV radiation[88]

理论上，钼/硅多层膜反射镜使用钼层作为顶层具有更高的反射率。然而，由于钼在空气中不稳定[61]，钼层不用作多层膜的顶层。硅作为顶层能够因氧化作用而形成一层薄且稳定的二氧化硅，早期在高真空环境（气压为 5×10^{-6} Pa）的测试表明，硅层作为顶层时每年氧化程度不会显著影响多层膜的整体性能[89]。然而，实际工作环境中的真空系统常常不经过烘烤，真空腔室内残留的水分子在 EUV 辐射下会加速硅的氧化过程，导致多层膜在一周至几个月内的反射率损失达 1.6%，影响商业化光刻设备的使用[90]。因此，EUV 多层膜需要采用抗氧化的顶层材料。

4.2　氧化污染抑制和清洗技术

1）基于保护层的氧化污染抑制技术

保护层技术是抑制多层膜表面氧化的常用途径，保护层材料的选择必须满足一系列条件。为了维持多层膜的高 EUV 反射率，保护层的厚度需控制在数纳米，且具有较高的致密性（对于碳和氧扩散应该是不可渗透的）、较低的应力和表面粗糙度，以及优良的化学惰性和热稳定性。常用的保护层材料有钌（Ru）、二氧化钛（TiO_2）和二氧化锆（ZrO_2）[91]。

Singh 等[92]研究发现，钼/硅多层膜的反射率会随顶层硅厚度的增加呈现周期性波动。在多层膜表面引入保护层会改变多层膜内的电场分布，引起多层膜反射率变化[93]。为了提高多层膜的稳定性且不牺牲反射率，需要同时对钼/硅多层膜的硅顶层和保护层的厚度进行优化[94-95]。图 14[96]为二氧化硅、二氧化钛和钌保护层厚度对碳化钼/硅多层膜在 13.5 nm 波长处反射率的影响。可以看出，多层膜反射率随保护层厚度的增加呈现周期性波动下降，存在局部的反射率极大值点。

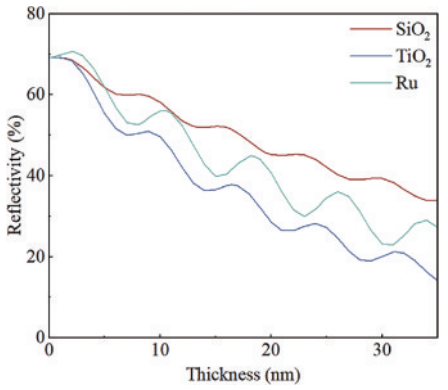

图 14　反射率随保护层厚度的变化[96]

Fig. 14　Relationship between reflectivity and thickness of capping layer[96]

鉴于钌和二氧化钌[97]均满足保护层材料的基本要求，且钌可以由直流溅射方式沉积而成，针对钌的研究工作尤为丰富。Garisto 等研究发现钌的氧化反应速率与环境温度密切相关，室温下钌的氧化反应速率常数仅为 10^{-23} min^{-1}，但 500 ℃下钌的氧化反应速率常数显著提升至 10^{-5} min^{-1}。Ryunin 等[98]使用金属粉末研究了钌的氧化动力学，发现钌的明显氧化开始于 450 ℃，并在约 800 ℃时达到最大速率。Herd 等[99]借助隧道电子显微镜研究发现，限制钌氧化速率的关键步骤是分子氧的活化，只有温度超过分子氧的 227 ℃激活阈值，氧化过程才能快速进行，因此钌在相对较低的温度下不会发生明显氧化。Gupta 等[100]的研究表明，沉积在

硅基底上的钌薄膜经 600 ℃退火后呈现出三层结构：由于环境污染和表面氧化形成的表面层、二氧化钌层，以及硅基底和钌扩散形成的混合层。钌薄膜的氧化涉及多个化学反应和物理变化，如图 15[101]所示。氧化初期，先形成二维氧化钌低密度层。随着氧化的进行，钌原子向表面扩散并与外部氧原子反应，从而将部分低密度氧化钌转化为高密度的二氧化钌。由于氧化钌顶层的无序结构并不支持晶体沿表面生长，因此二氧化钌晶体在垂直方向生长形成三维柱状结构。随着钌原子继续向表面扩散，新的低密度氧化钌层形成与二氧化钌柱状结构的生长同时进行，在氧化过程中可以观察到氧化钌和二氧化钌两种结构的共存。扩散动力学分析表明，纳米级二氧化钌薄膜的扩散速率遵循线性的阿伦尼乌斯依赖性[97]。然而，氧化物厚度的增加使得扩散速率降低，这归因于晶粒的增长和更复杂的晶界结构对扩散的阻碍，从而导致钌薄膜的氧化速度减缓。这些研究加深了对于钌在高温环境中的氧化动力学特性的理解，同时也推动了 EUV 光刻技术中钌的应用进步。

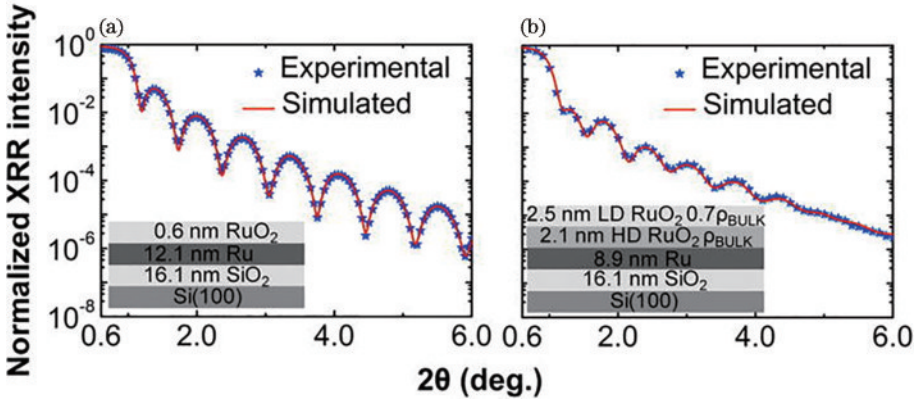

图 15　实验和模拟的 X 射线反射率（XRR）数据[101]。（a）初始沉积样品；（b）在 400 ℃下退火 20 min 的样品（插图：模拟使用的分层模型）

Fig. 15　Experimental and simulated X-ray reflectivity (XRR) data[101]. (a) As-deposited sample; (b) sample annealed at 400 ℃ for 20 min (inset: layered model used in simulation)

钌保护层能够有效提升 EUV 多层膜反射镜的使用寿命。相较于顶层为硅层的多层膜，2～3 nm 厚的钌保护层能够将多层膜反射镜的寿命延长 30～40 倍[90]。Gomei 等[102]发现，在总 EUV 辐射剂量达到 2250 J/mm^{2}时，具有 2 nm 厚钌保护层的钼/硅多层膜在中心位置的 EUV 反射率仍能保持在初始值的 99% 左右。

二氧化钛具有优良的光学性能和光催化活性，二氧化钛表面在紫外线辐射下产生的光生空穴具有很强的氧化性，能够完全氧化大多数吸附物质，从而避免潜在的表面污染[103]。二氧化钛是继钌之后最广泛研究的保护层材料。Bajt 等[104]采用氩气与氧气的混合气体对二氧化钛靶材进行反应性射频溅射，制备出非晶态的二氧化钛保护层[104]。该保护层能够完全覆盖多层膜且与 EUV 多层膜表面硅层的界面清晰，带有二氧化钛保护层的 EUV 多层膜反射率高达 66%。与保护层为钌的多层膜相比，保护层为二氧化钛的多层膜在 EUV 曝光强度为 5 mW/mm^{2}和水分压为 2.67×10^{-5} Pa 的条件下，其寿命至少提高了 10 倍，显示出更优异的抗氧化稳定性。Matsunari 等[105]发现，在总 EUV 辐射剂量达到 1000 J/mm^{2}时，具有 1.7 nm 厚二氧化钛保护层的钼/硅多层膜相对反射率下降幅度小于 0.6%。然而，二氧化钛保护层在 LPP 光源系统环境下容易形成针孔，氢气和氧气能够通过针孔轻易穿透保护层，引发 EUV 多层膜的起泡和氧化问题。Honda 等[106]通过薄膜样品的退火实验，模拟了 EUV 辐照期间的部分退化机制，发现针孔的主要形成原因是等离子体中发射的高速锡离子以金属或离子态植入二氧化钛和硅层中，在 EUV 辐射的作用下，界面处的锡与二氧化钛形成

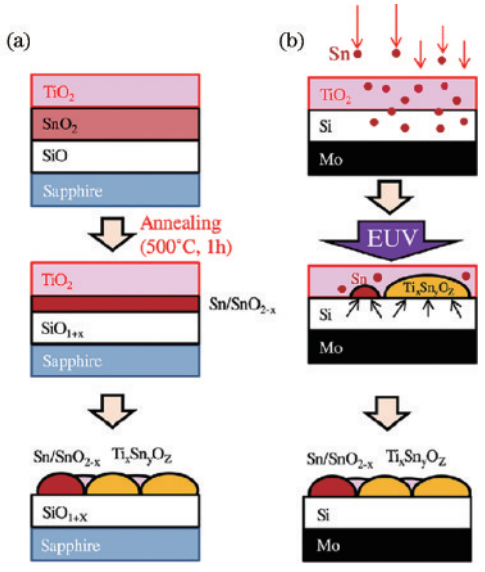

图 16　二氧化钛保护层退化过程的示意图[106]。（a）薄膜样品的退火测试过程；（b）LPP 光源运行期间的 EUV 辐射过程

Fig. 16　Schematic of degradation process in protective TiO_2 film[106]. (a) Annealing test process of the thin film samples; (b) EUV irradiation process during LPP light source operation

锡-二氧化钛金红石晶体，如图 16 所示。增加保护层的厚度可以有效防止锡植入到硅层，从而避免针孔形成，但这会导致 13.5 nm 处的反射率降低。因此，为了预防针孔的形成需要降低系统中的锡植入并且优化二氧化钛保护层的性能。

二氧化锆具有出色的热稳定性和化学稳定性、较高的介电常数、较大的能隙、较高的硬度以及在近紫外-可见光波段的优良光学性能（高折射率和低光学损耗）[107-109]。这些特性使得二氧化锆薄膜适用于多种应用场景，例如，作为紫外滤波器和激光反射镜等光学设备的关键组成部分[110-111]。二氧化锆与硅的低反应性，加上锆形成的稳定惰性氧化物能够抵御外部污染，使得二氧化锆可以用作 EUV 多层膜的保护层材料[112-113]。二氧化锆薄膜通常在厚度达到几纳米后就会结晶，导致氧能够通过薄膜中的晶界扩散[114]。因此，为了保证二氧化锆保护层既是有效的氧气扩散屏障，又能保持良好的光学响应特性，其厚度需要尽量减小。EUV 多层膜的反射率计算表明，3 nm 和 4 nm 的二氧化锆保护层引入会导致 EUV 多层膜在 13.5 nm 处的反射率分别下降 2.10% 和 5.34%，超出了保护层材料容许的 2% 最大反射率损失[91]。除了保护层厚度的合理设计之外，保护层的沉积工艺也同样重要。Ribera 等[115]对比了氧含量对二氧化锆保护层和保护效果的影响。高氧和低氧二氧化锆在非晶硅基底上形成封闭膜层对应的厚度分别为 3.4 nm 和 1.7 nm，如图 17 所示。与低氧二氧化锆相比，高氧二氧化锆膜层的密度低了约 12% 且膜层缺陷更多。高氧二氧化锆膜层中形成了大量的硅酸盐和/或氧化硅。此外，硅从二氧化锆/非晶硅的界面扩散至表面，表面覆盖率约为 3%。相比之下，低氧条件制备的二氧化锆薄膜具有更好的阻止氧扩散能力、非晶性质和更高的光滑度，使得其可以作为 EUV 多层膜的保护层。

2）氧化污染的清洗技术

EUV 多层膜的表面氧化一般是不可逆的退化，现有的氧化污染清洗技术往往会损伤多层膜的结构。为了抑制 EUV 多层膜的表面氧化，Malinowski 等[116]将 EUV 多层膜暴露于含有氧气和碳氢化合物气体的 EUV 辐射环境，通过控制碳沉积过程与碳氧化清除过程的动态平衡，将多层膜的反射率维持在理想范围。Klebanoff 等[117]在多层膜表面上涂覆乙醇混合物，利用 EUV 辐射解离乙醇的碳氢部分，留下的反应性碳原子在多层膜表面形成厚度约为 5 Å 的类石墨碳质膜层，在多层膜相对反射率仅下降约 0.5% 的情况下大幅降低了多层膜的氧化速率，如图 18 所示。

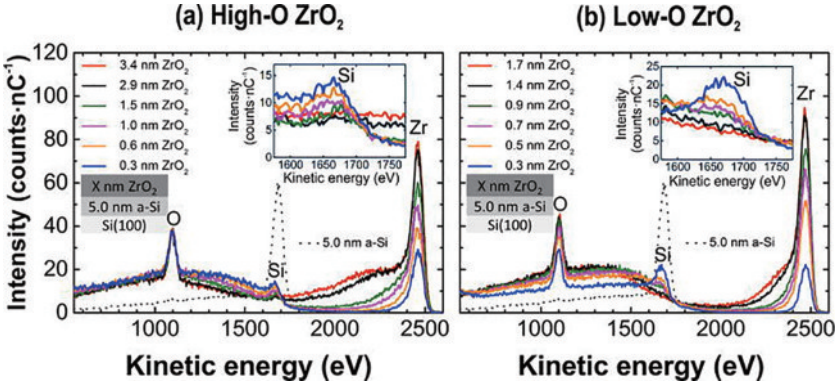

图 17　在硅（100）基底上以 5 nm 非晶硅为底层生长的二氧化锆层的低能离子散射光谱[115]。（a）高氧二氧化锆层（0.3～3.4 nm）；（b）低氧二氧化锆层（0.3～1.7 nm）（插图：硅峰的放大图和沉积结构的分层模型）

Fig. 17　Low energy ion scattering spectra of ZrO_2 layers grown on a Si (100) substrate with 5 nm amorphous silicon as the bottom layer[115]. (a) High-O ZrO_2 layers (0.3–3.4 nm); (b) low-O ZrO_2 layers (0.3–1.7 nm) (insets: magnified view of the Si peak and layered model of deposition structure)

尽管钼/硅多层膜表面的氧化是不可逆的，但是 Nishiyama 等[76]研究发现钌表面的氧化过程是可逆的，氢原子清洗可以在不改变光学表面粗糙度的情况下，去除钌保护层表面由电子回旋共振氧等离子体处理产生的钌氧化物。此外，Tsarfati 等[118]发现联合使用原子氢和原子氧清洗可以完全去除钌保护层在大气环境下暴露形成的氧化物和碳氢化合物。然而，对于钌氧化物的还原，氢原子并非一种高效的还原剂。在高能光子照射下，光电离阻止了高密度的氢原子在被照射表面上的聚集，这对清洗速度和选择性产生了明显的限制[119]。与 EUV 诱导的氢等离子体能够清洗碳沉积污染相类似，采用 EUV 诱导的氢等离子体也可以实现氧化污染的原位清洗。其清洗氧化污染的机理主要包括两个过程[120]。第一种过程涉及低能离子，它们能在表面或近表面区域迅速中和。氢原子在此过程中以弱结合的形式存在于二氧化钌的晶格中，并与氧位点形成化学键，从而在表面生成羟基。羟基的形成会引发空位的产生，接着通过脱水吸附形成氧和空位浓度梯度，促使氧从氧化物内部向表面扩散并被清除。第二种过程涉及高能离子，它们能直接生成空位。在这个过程中，高能离子断裂表面的氧键，形成羟基，并导致表面层中氧空位的形成。然而，低能离子通量可能无

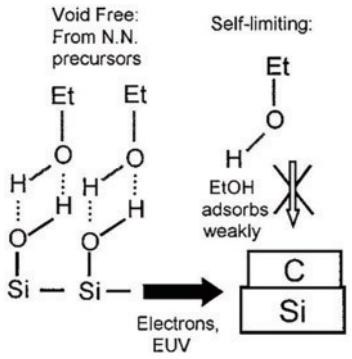

图 18 乙醇在羟基化的钼/硅多层膜硅表面吸附后，形成无空隙、自限性碳层的过程[117]

Fig. 18 Production of void-free, self-limiting carbon layer from ethanol adsorption on a hydroxylated silicon surface of the Mo/Si multilayer[117]

法提供足够的离子进行高效率的反应，且当离子能量超过 50 eV 时，大部分离子通量穿透表面，无法还原表面氧化物。因此，该过程需要离子和自由基的共同作用，既可以提供激活羟基形成的能量，又保证了反应物的供应。随着自由基浓度的增加，羟基与自由基形成水的概率会增加，从而提高钌氧化物的还原效率。

5 结束语

EUV 多层膜作为 EUV 光刻系统的核心组成部分，负责聚焦和反射波长为 13.5 nm 的 EUV 光。在实际光刻环境中，包括锡粒子、氧气、水蒸气、光刻胶和溶剂蒸气在内的环境气体会对 EUV 多层膜造成锡污染、碳污染和氧化污染，影响 EUV 光学系统的性能和稳定性。本文探讨了三种污染的形成机理以及针对污染物的抑制与清洗技术的研究进展。多层膜的锡污染源于光源系统中的锡等离子体，等离子体中的高能粒子会对多层膜造成溅射、注入和沉积损伤。研究人员采用靶材质量控制、引入缓冲气体与外加磁场等创新技术大幅减少了锡碎屑对多层膜造成的损伤。为了实现多层膜表面沉积锡污染物的去除，开发了基于原子氢的锡污染清洗技术、基于氢等离子体的锡污染清洗技术以及基于低温相变的锡污染清洗技术等。碳污染的形成归因于多层膜表面吸附的碳氢化合物在 EUV 光子、电子和离子等作用下的解离过程，碳污染的特性很大程度上依赖于温度、背景气体成分、EUV 曝光强度和曝光时间等沉积条件。研究人员开发了基于原子氢的碳污染清洗技术和基于等离子体的碳污染清洗技术以实现多层膜表面碳污染物的有效清洗。在 EUV 光子和低能量二次电子的作用下，水蒸气与多层膜表面材料反应产生氧化污染，导致多层膜反射率下降。针对氧化污染，可采用抗氧化的保护层（钌、二氧化钛、二氧化锆）抑制多层膜的氧化过程，同时清洗已产生的氧化污染。尽管研究表明不同类型的污染物在形成机理上存在差异，但为了保证光刻系统的长期稳定性，需要进一步开发高效且具有针对性的清洗技术。以上研究进展不仅加深了对 EUV 光刻技术中污染物产生机理的认识，而且推动了针对污染问题的清洗技术创新发展，对提高 EUV 光刻机的运行稳定性及经济效益具有重要意义。

参 考 文 献

[1] Folta J A, Bajt S, Barbee T W, Jr, et al. Advances in multilayer reflective coatings for extreme ultraviolet lithography[J]. Proceedings of SPIE, 1999, 3676: 702-709.

[2] Meiling H, Mertens B, Stietz F, et al. Prevention of MoSi multilayer reflection loss in EUVL tools[J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4506: 93-104.

[3] Bakshi V. EUV lithography[M]. 2nd ed. Bellingham: SPIE, 2018.

[4] 李艳秋，南雁北，陈雨情，等. 极紫外光刻机曝光系统光学设计研究与进展[J]. 光学学报, 2023, 43(15): 1522002.
Li Y Q, Nan Y B, Chen Y Q, et al. Research and progress on optical design of exposure systems in extreme ultraviolet lithography[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(15): 1522002.

[5] Braic V, Balaceanu M, Braic M. Grazing incidence mirrors for EUV lithography[C]//2008 International Semiconductor Conference, October 13-15, 2008, Sinaia, Romania. New York: IEEE Press, 2008: 267-270.

[6] Chen J Q, Louis E, Lee C J, et al. Detection and characterization of carbon contamination on EUV multilayer mirrors[J]. Optics Express, 2009, 17(19): 16969-16979.

[7] Srivastava S N, Thompson K C, Antonsen E L, et al. Lifetime measurements on collector optics from Xe and Sn extreme ultraviolet sources[J]. 2007, 102(2): 023301.

[8] Higashiguchi T, Rajyaguru C, Dojyo N, et al. Debris characteristics of a laser-produced tin plasma for extreme ultraviolet source[J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(12): 126102.

[9] Ueno Y, Soumagne G, Moriya M, et al. Magnetic debris mitigation of a CO_2 laser-produced Sn plasma[J]. Proceedings of SPIE, 2008, 6921: 69212Z.

[10] Allain J P, Nieto M, Hendricks M, et al. Energetic and thermal Sn interactions and their effect on EUVL source collector mirror lifetime at high temperatures[J]. Proceedings of SPIE, 2007, 6517: 65171V.

[11] Allain J P, Nieto M, Hassanein A, et al. Effect of charged-particle bombardment on collector mirror reflectivity in EUV lithography devices[J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6151: 837-846.

[12] Rollinger B, Morris O, Chokani N, et al. Tin ion and neutral dynamics within an LPP EUV source[J]. Proceedings of SPIE, 2010, 7636: 76363F.

[13] Wu T, Rao Z M, Wang S F. Deposition and sputtering yields on EUV collector mirror from Laser Plasma Extreme Ultraviolet Sources[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2011, 276: 012031.

[14] Yanagida T, Nagano H, Wada Y, et al. Characterization

and optimization of tin particle mitigation and EUV conversion efficiency in a laser produced plasma EUV light source[J]. Proceedings of SPIE, 2011, 7969: 79692T.

[15] Takenoshita K, Koay C S, Teerawattanasook S, et al. Debris studies for the tin-based droplet laser-plasma EUV source[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5374: 954-963.

[16] Namba S, Fujioka S, Nishimura H, et al. Spectroscopic study of debris mitigation with minimum-mass Sn laser plasma for extreme ultraviolet lithography[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(17): 171503.

[17] Fujioka S, Nishimura H, Nishihara K, et al. Properties of ion debris emitted from laser-produced mass-limited tin plasmas for extreme ultraviolet light source applications [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(24): 241503.

[18] Fomenkov I, Schafgans A, Brandt D. Laser-produced plasma sources for high-volume-manufacturing EUV lithography[J]. Synchrotron Radiation News, 2019, 32 (4): 3-8.

[19] Hosoda H, Nagai S, Yanagida T, et al. The development progress of the high power LPP-EUV light source using a magnetic field[J]. Proceedings of SPIE, 2021, 11609: 116091G.

[20] 孙海轶, 王关德, 李学红, 等. 100 kHz重复频率锡液滴靶研究[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(23): 2314001.
Sun H Y, Wang G D, Li X H, et al. Study on 100 kHz repetitive frequency tin droplet targets[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(23): 2314001.

[21] Harilal S S, O'Shay B, Tao Y, et al. Ion debris mitigation from tin plasma using ambient gas, magnetic field and combined effects[J]. Applied Physics B, 2007, 86(3): 547-553.

[22] Abramenko D B, Spiridonov M V, Krainov P V, et al. Measurements of hydrogen gas stopping efficiency for tin ions from laser-produced plasma[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(16): 164102.

[23] Bijlsma K I, de Wit E, Sheil J, et al. Evidence of production of keV Sn^{+} ions in the H_2 buffer gas surrounding an Sn-plasma EUV source[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2023, 32(3): 035006.

[24] Mizoguchi H, Saito T, Itou N, et al. Short wavelength light source for semiconductor manufacturing: challenge from excimer laser to LPP-EUV light source[EB/OL]. [2024-08-09]. https://www.komatsu.jp/en/-/media/home/aboutus/innovation/technology/techreport/2016/en/170331_06.pdf.

[25] Nishimura Y, Ueno Y, Nagai S, et al. Key technology development progress of the high power LPP-EUV light source[J]. Proceedings of SPIE, 2022, 12051: 120510T.

[26] Shin H, Srivastava S N, Ruzic D N. Tin removal from extreme ultraviolet collector optics by inductively coupled plasma reactive ion etching[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2008, 26(3): 389-398.

[27] Faradzhev N, Sidorkin V. Hydrogen mediated transport of Sn to Ru film surface[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2009, 27 (2): 306-314.

[28] Soer W A, van Herpen M M J W, Jak M J J, et al. Atomic-hydrogen cleaning of Sn from Mo/Si and DLC/Si extreme ultraviolet multilayer mirrors[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2012, 11(2): 021118.

[29] van Herpen M M J W, Klunder D J W, Soer W A, et al. Sn etching with hydrogen radicals to clean EUV optics[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 484(4/5/6): 197-199.

[30] Smith J N, Jr, Fite W L. Reflection and dissociation of H_2 on tungsten[J]. The Journal of Chemical Physics, 1962, 37(4): 898-904.

[31] Ugur D, Storm A J, Verberk R, et al. Decomposition of SnH_4 molecules on metal and metal-oxide surfaces[J]. Applied Surface Science, 2014, 288: 673-676.

[32] Ugur D, Storm A J, Verberk R, et al. Generation and decomposition of volatile tin hydrides monitored by *in situ* quartz crystal microbalances[J]. Chemical Physics Letters, 2012, 552: 122-125.

[33] Braginsky O V, Kovalev A S, Lopaev D V, et al. Removal of amorphous C and Sn on Mo: Si multilayer mirror surface in hydrogen plasma and afterglow[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(9): 093304.

[34] Beckers J, van de Ven T H M, van der Horst R M, et al. EUV-induced plasma: a peculiar phenomenon of a modern lithographic technology[J]. Applied Sciences, 2019, 9(14): 2827.

[35] Hernandez J E, Tanaka N, Yamada R, et al. Efficient photo-dissociation-induced production of hydrogen radicals using vacuum ultraviolet light from a laser-produced plasma [J]. Applied Physics Letters, 2024, 124(1): 012101.

[36] van der Horst R M, Beckers J, Osorio E A, et al. Exploring the electron density in plasmas induced by extreme ultraviolet radiation in argon[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2015, 48(28): 285203.

[37] Sporre J, Lofgren R E, Ruzic D N, et al. Development of an *in situ* Sn cleaning method for extreme ultraviolet light lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2011, 7969: 796929.

[38] Tomuro H, Ji M R, Nagata R, et al. Evaluation of hydrogen-induced blistering of Mo/Si multilayers with a capping layer[J]. Plasma and Fusion Research, 2022, 17: 1406005.

[39] International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography 2013. *In-situ* plasma cleaning of collector optics[EB/OL]. [2024-08-09]. https://www.proceedings.com/content/021/021900webtoc.pdf.

[40] Panici G, Qerimi D, Ruzic D N. Study of Sn removal by surface wave plasma for source cleaning[J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10143: 101432I.

[41] Elg D T, Panici G A, Peck J A, et al. Modeling and measurement of hydrogen radical densities of *in situ* plasma-based Sn cleaning source[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2017, 16(2): 023501.

[42] Elg D T, Panici G A, Liu S M, et al. Removal of tin

from extreme ultraviolet collector optics by *in situ* hydrogen plasma etching[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2018, 38(1): 223-245.

[43] Ji M R, Nagata R, Uchino K. Effect of hydrogen ion energy in the process of reactive ion etching of Sn thin films by hydrogen plasmas[J]. Plasma and Fusion Research, 2021, 16: 1406003.

[44] Wang S S, Ye Z B, Pu G, et al. *In-situ* non-destructive removal of tin particles by low-energy plasma for imitation of EUV optical mirrors self-cleaning[J]. Vacuum, 2023, 212: 111963.

[45] Behrisch R, Eckstein W. Sputtering by particle bombardment[M]. New York: Springer, 2007.

[46] van Veldhoven J, Stodólna A S, Storm A, et al. Low-energy plasma source for clean vacuum environments: EUV lithography and optical mirrors cleaning[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2021, 49(10): 3132-3141.

[47] van de Ven T H M, Reefman P, de Meijere C A, et al. Ion energy distributions in highly transient EUV induced plasma in hydrogen[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123(6): 063301.

[48] Böwering N, Meier C. *In situ* transformation and cleaning of tin-drop contamination on mirrors for extreme ultraviolet light[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2018, 36(2): 021602.

[49] Böwering N, Meier C. Cryogenic cleaning of tin-drop contamination on surfaces relevant for extreme ultraviolet light collection[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2020, 38(6): 062602.

[50] Hao M, Teng S, Liu J X, et al. Development of a dynamic gas lock inhibited model for EUV-induced carbon deposition[J]. Journal of Chemical Physics, 2024, 160(4): 044708.

[51] Berthelot D, Gaudechon H. Effets chimiques des rayons ultraviolets sur les corps gazeux. actions de polymérization [J]. Compt. Rendus, 1910, 150: 1169-1672.

[52] Hren J. Introduction to analytical electron microscopy [M]. New York: Springer, 2013.

[53] Hirsch P, Kässens M, Püttmann M, et al. Contamination in a scanning electron microscope and the influence of specimen cooling[J]. Scanning, 1994, 16(2): 101-110.

[54] Hart R K, Kassner T F, Maurin J K. The contamination of surfaces during high-energy electron irradiation[J]. Philosophical Magazine, 1970, 21(171): 453-467.

[55] Christy R W. Formation of thin polymer films by electron bombardment[J]. Journal of Applied Physics, 1960, 31 (9): 1680-1683.

[56] Ennos A E. The sources of electron-induced contamination in kinetic vacuum systems[J]. British Journal of Applied Physics, 1954, 5(1): 27-31.

[57] Shaw C G. Wavelength and coverage dependence of spacecraft contaminant photodeposition[J]. Proceedings of SPIE, 1996, 2864: 258-268.

[58] Arnold G S, Luey K. Photochemically deposited contaminant film effects[J]. Proceedings of SPIE, 1996, 2864: 269-285.

[59] Kita T, Harada T, Maezawa H, et al. High-temperature diffraction gratings for synchrotron radiation[J]. Review of Scientific Instruments, 1992, 63(1): 1424-1427.

[60] Kunz R R, Liberman V, Downs D K. Experimentation and modeling of organic photocontamination on lithographic optics[J]. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena, 2000, 18(3): 1306-1313.

[61] Klebanoff L E, Malinowski M E, Grunow P, et al. First environmental data from the EUV engineering test stand [J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4343: 342-346.

[62] Hollenshead J T, Klebanoff L E. Modeling carbon contamination of extreme ultraviolet (EUV) optics[J]. Proceedings of SPIE, 2004, 5374: 675-685.

[63] 宋源. 极紫外多层膜表面碳污染原子氢清洗技术研究[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2017: 9-11.
Song Y. Research on atomic hydrogen cleaning carbon contaminations on EUV multilayer[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2017: 9-11.

[64] Hollenshead J, Klebanoff L. Modeling radiation-induced carbon contamination of extreme ultraviolet optics [J]. Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2006, 24 (1): 64-82.

[65] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science & Engineering R, 2002, 37(4): 129-281.

[66] Casiraghi C, Piazza F, Ferrari A C, et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy [J]. Diamond and Related Materials, 2005, 14(3/4/5/6/7): 1098-1102.

[67] Chen J Q, Lee C J, Louis E, et al. Characterization of EUV induced carbon films using laser-generated surface acoustic waves[J]. Diamond and Related Materials, 2009, 18(5/6/7/8): 768-771.

[68] Dolgov A, Lopaev D, Lee C J, et al. Characterization of carbon contamination under ion and hot atom bombardment in a tin-plasma extreme ultraviolet light source[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 708-713.

[69] Koster N, Mertens B, Jansen R, et al. Molecular contamination mitigation in EUVL by environmental control[J]. Microelectronic Engineering, 2002, 61: 65-76.

[70] Takagi N, Anazawa T, Nishiyama I, et al. Evaluation of the contamination removal capability and multilayer degradation in various cleaning methods[J]. Proceedings of SPIE, 2010, 7823: 782327.

[71] Roth J. Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 266: 51-57.

[72] Yang G, Wu L F, Wang T, et al. Vacuum cleaning of amorphous carbon using hydrogen plasma for EUV lithography[J]. Materials Science and Engineering: B, 2024, 307: 117545.

[73] Song Y, Lu Q P, Gong X P. Mechanism and model of atomic hydrogen cleaning for different types of carbon

contamination on extreme ultraviolet multilayers[J]. Thin Solid Films, 2016, 612: 96-100.

[74] Heya A, Harada T, Niibe M, et al. Removal of surface contamination by atomic hydrogen annealing[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2020, 33(4): 419-426.

[75] Graham S, Jr, Steinhaus C A, Clift W M, et al. Atomic hydrogen cleaning of EUV multilayer optics[J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5037: 460-469.

[76] Nishiyama I, Oizumi H, Motai K, et al. Reduction of oxide layer on Ru surface by atomic-hydrogen treatment[J]. Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2005, 23(6): 3129-3131.

[77] Chen J Q, Louis E, Harmsen R, et al. *In situ* ellipsometry study of atomic hydrogen etching of extreme ultraviolet induced carbon layers[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(1): 7-12.

[78] Song Y, Lu Q P, Gong X P, et al. Study on the characteristics of atomic hydrogen cleaning carbon contamination on multilayers[J]. Vacuum, 2022, 196: 110738.

[79] Zyryanov S M, Kovalev A S, Lopaev D V, et al. Loss of hydrogen atoms in H_2 plasma on the surfaces of materials used in EUV lithography[J]. Plasma Physics Reports, 2011, 37(10): 881-889.

[80] Heya A, Harada T, Niibe M, et al. Damage-less removal of surface contamination using atomic hydrogen generated on heated tungsten mesh[J]. Proceedings of SPIE, 2021, 11908: 119080S.

[81] Larjo J, Koivikko H, Lahtonen K, et al. Two-dimensional atomic hydrogen concentration maps in hot-filament diamond-deposition environment[J]. Applied Physics B, 2002, 74(6): 583-587.

[82] Meyer F W, Zhang H, Lance M J, et al. Chemical sputtering and surface damage of graphite by low-energy atomic and molecular hydrogen and deuterium projectiles [J]. Vacuum, 2008, 82(9): 880-887.

[83] Hopf C, von Keudell A, Jacob W. Chemical sputtering of hydrocarbon films[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(4): 2373-2380.

[84] Malykhin E M, Lopaev D V, Rakhimov A T, et al. Plasma cleaning of multilayer mirrors in EUV lithography from amorphous carbon contaminations[J]. Moscow University Physics Bulletin, 2011, 66(2): 184-189.

[85] Dolgov A, Lopaev D, Rachimova T, et al. Comparison of H_2 and He carbon cleaning mechanisms in extreme ultraviolet induced and surface wave discharge plasmas [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(6): 065205.

[86] 鹿国庆. 极紫外多层膜光学元件表面污染研究[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械研究所, 2014: 12-14.
Lu G Q. Study on surface contamination of EUV multilayer optics[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2014: 12-14.

[87] Malinowski M E, Steinhaus C A, Meeker D E, et al. Relation between electron- and photon-caused oxidation in EUVL optics[J]. Proceedings of SPIE, 2003, 5037: 429-438.

[88] Benoit N, Schröder S, Yulin S, et al. Extreme-ultraviolet-induced oxidation of Mo/Si multilayers[J]. Applied Optics, 2008, 47(19): 3455-3462.

[89] Gaines D P, Spitzer R C, Ceglio N M, et al. Radiation hardness of molybdenum silicon multilayers designed for use in a soft-x-ray projection lithography system[J]. Applied Optics, 1993, 32(34): 6991-6998.

[90] Bajt S, Chapman H N, Nguyen N, et al. Design and performance of capping layers for extreme-ultraviolet multilayer mirrors[J]. Applied Optics, 2003, 42(28): 5750-5758.

[91] Bajt S, Edwards N V, Madey T E. Properties of ultrathin films appropriate for optics capping layers exposed to high energy photon irradiation[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(2): 73-99.

[92] Singh M, Braat J J. Capping layers for extreme-ultraviolet multilayer interference coatings[J]. Optics Letters, 2001, 26(5): 259-261.

[93] Singh M, Braat J J M. Improved theoretical reflectivities of extreme ultraviolet mirrors[J]. Proceedings of SPIE, 2000, 3997: 412-419.

[94] 王洪昌, 王占山, 李佛生, 等. 帽层对极紫外多层膜反射特性影响分析[J]. 物理学报, 2004, 53(7): 2368-2372.
Wang H C, Wang Z S, Li F S, et al. Analysis of the reflective performance of EUV multilayer under the influence of capping layer[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(7): 2368-2372.

[95] 徐达, 朱京涛, 张众, 等. Mo/Si多层膜表面保护层设计[J]. 光子学报, 2009, 38(1): 160-164.
Xu D, Zhu J T, Zhang Z, et al. Design of capping layers on Mo/Si multilayer[J]. Acta Photonica Sinica, 2009, 38 (1): 160-164.

[96] 段冠文. 保护层对EUV多层膜Sn污染沉积特性的影响研究[D]. 上海: 上海大学, 2024: 22-23.
Duan G W. Research on effect of capping layer on the deposition characteristics of Sn contamination on EUV multilayer[D]. Shanghai: Shanghai University, 2024: 22-23.

[97] Ribera R C, van de Kruijs R W E, Yakshin A E, et al. Determination of oxygen diffusion kinetics during thin film ruthenium oxidation[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(5): 055303.

[98] Ryunin A I, Ivashentsev Y I. Oxidation of ruthenium and iridium in air[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Tsvetnaya Metallurgiya, 1980, (4): 73-75.

[99] Herd B, Goritzka J C, Over H. Room temperature oxidation of ruthenium[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(29): 15148-15154.

[100] Gupta S, Sinha M, Dhawan R, et al. Study of oxidation behaviour of Ruthenium thin film after thermal annealing in oxygen environment[J]. Thin Solid Films, 2023, 764: 139606.

[101] Ribera R C, van de Kruijs R W E, Kokke S, et al. Surface and sub-surface thermal oxidation of thin ruthenium films[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105 (13): 131601.

[102] Gomei Y, Kakutani Y, Takase H, et al. The role of ambient hydrocarbon species to reduce oxidation in Ru capping layers for EUVL optics mirrors[J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83(4/5/6/7/8/9): 676-679.

[103] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: a historical overview and future prospects[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2005, 44(12R): 8269-8285.

[104] Bajt S, Hau-Riege S, Alameda J, et al. Protective capping layer for EUVL optics using TiO_2 [C]//4th International Extreme Ultraviolet Lithography Symposium, November 7-9, 2005, San Diego, CA, United States. New York: Sematech, 2005: 1092-1105.

[105] Matsunari S, Kakutani Y, Aoki T, et al. Durability of capped multilayer mirrors for high volume manufacturing extreme ultraviolet lithography tool[J]. Proceedings of SPIE, 2009, 7271: 72713R.

[106] Honda Y, Yanagida T, Shiraishi Y, et al. Surface morphology change of protective film on collector mirror related to implantation of Sn emitted from laser produced plasma in EUV light source[J]. Applied Physics Express, 2020, 13(11): 115501.

[107] Chen Y, Li A L, Li Y G, et al. Highly transparent porous ZrO_2 thin films: fabrication and optical properties [J]. RSC Advances, 2015, 5(45): 35929-35933.

[108] Wilk G D, Wallace R M, Anthony J M. High-κ gate dielectrics: current status and materials properties considerations[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89 (10): 5243-5275.

[109] Hojabri A. Structural and optical characterization of ZrO_2 thin films grown on silicon and quartz substrates[J]. Journal of Theoretical and Applied Physics, 2016, 10(3): 219-224.

[110] Garoli D, Alaibac M, Pelizzo M G. Ultraviolet filters for sensors matching biological action spectra[J]. Optica Applicata, 2014, 44(4): 611-620.

[111] Reese M, Schäfer B, Großmann P, et al. Submicron focusing of XUV radiation from a laser plasma source using a multilayer Laue lens[J]. Applied Physics A, 2011, 102(1): 85-90.

[112] David R. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference of chemical and physical data[M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.

[113] Pachecka M, Sturm J M, van de Kruijs R W E, et al. Electronegativity-dependent tin etching from thin films [J]. AIP Advances, 2016, 6(7): 075222.

[114] Panda D, Tseng T Y. Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO_2 thin films[J]. Thin Solid Films, 2013, 531: 1-20.

[115] Ribera R C, van de Kruijs R W E, Sturm J M, et al. Intermixing and thermal oxidation of ZrO_2 thin films grown on a-Si, SiN, and SiO_2 by metallic and oxidic mode magnetron sputtering[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(11): 115303.

[116] Malinowski M, Grunow P, Steinhaus C, et al. Use of molecular oxygen to reduce EUV-induced carbon contamination of optics[J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4343: 347-356.

[117] Klebanoff L E, Clift W M, Malinowski M E, et al. Radiation-induced protective carbon coating for extreme ultraviolet optics[J]. Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2002, 20 (2): 696-703.

[118] Tsarfati T, Zoethout E, van de Kruijs R W E, et al. Atomic O and H exposure of C-covered and oxidized d-metal surfaces[J]. Surface Science, 2009, 603(16): 2594-2599.

[119] Ugur D, Storm A J, Verberk R, et al. Kinetics of reduction of a RuO_2(110) film on Ru(0001) by atomic hydrogen[J]. Microelectronic Engineering, 2013, 110: 60-65.

[120] Dolgov A, Lee C J, Bijkerk F, et al. Plasma-assisted oxide removal from ruthenium-coated EUV optics[J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123(15): 153301.