

# 碳污染清洗工艺对极紫外光刻光学元件 反射率的影响

王 依<sup>1,2</sup>, 卢启鹏<sup>1\*</sup>, 高云国<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033;

<sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 极紫外光刻系统中的碳污染会降低多层膜反射率, 在保证光学元件性能的前提下, 如何选择碳清洗工艺是一项重要课题。通过对不同清洗工艺的原理分析, 揭示了不同工艺对多层膜反射率的影响主要体现在膜层氧化、刻蚀及表面粗糙度劣化等方面。基于时域有限差分方法及总积分散射理论, 研究了不同影响因素与多层膜反射率的关系。结果表明, 膜层氧化及表面粗糙度劣化是导致多层膜反射率下降的主要因素, 而刻蚀的影响相对较小。基于以上分析结果, 射频氢等离子体及原子氢清洗技术, 在去除光学元件表面沉积碳的同时, 不会显著降低光学元件性能, 可优先考虑采用。

**关键词** 薄膜; 极紫外光刻; 碳污染; 清洗技术; 反射率

**中图分类号** O484 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.0303004

## Impact of Carbon Contamination Cleaning Technologies on Reflectivity of Extreme Ultraviolet Lithography Optics

Wang Yi<sup>1,2</sup>, Lu Qipeng<sup>1</sup>, Gao Yunguo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics and Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China;

<sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The carbon contamination of extreme ultraviolet lithography system will degrade the reflectivity of multilayer. On the premise of guaranteeing the performances of optics, how to choose the carbon cleaning process is an important project. By analyzing the principle of various cleaning methods process theory, it is revealed that the influences of different technologies on the reflectivity of multilayer mainly are film oxidation, etching and surface roughness degradation. On the base of finite difference time domain and total integrated scattering theory, the relation between various influence factors and reflectivity of multilayer is studied. Results show that film oxidation and surface roughness degradation are main factors that result in decrease of the reflectivity of multilayer, while the influence for etching is minor. Based on the above analysis results, both radio frequency hydrogen plasma and atomic hydrogen cleaning technologies will not reduce the performances of optics and can be adopted as prior options, while the carbon contamination at the surface of optics is removed.

**Key words** thin films; extreme ultraviolet lithography; carbon contamination; cleaning technology; reflectivity

**OCIS codes** 310.3840; 340.7480; 110.4235; 220.3740

**收稿日期:** 2016-11-04; **收到修改稿日期:** 2016-12-05

**基金项目:** 国家自然科学基金(61404139)、国家科技重大专项(2012ZX02702001-005)、应用光学国家重点实验室自主基金(Y5743FQ158)、吉林省重点科技成果转化项目(20150307039GX)

**作者简介:** 王 依(1987—), 男, 博士研究生, 主要从事短波光学碳污染去除技术的研究。E-mail: wangln2007@sina.com

**导师简介:** 高云国(1955—), 男, 博士生导师, 研究员, 主要从事光电仪器总体设计方面的研究。

E-mail: gaoyunguo@163.com

\* **通信联系人.** E-mail: luqipeng@126.com

# 1 引 言

光学元件在极紫外光(EUV)的辐照作用下会产生碳污染的现象<sup>[1]</sup>。真空腔内残余的气体分子,以及光刻胶与电子学元器件等释放出的有机物,在 EUV 光作用下会裂解产生游离碳,并吸附沉积在光学元件表面<sup>[2-5]</sup>。碳对 EUV 光有较强的吸收,光学元件的反射率会急剧下降。研究表明<sup>[6]</sup>,如未采取任何防护措施,光学元件的使用寿命将缩减为几小时。

极紫外多层膜光学元件碳污染问题是实现极紫外光刻(EUVL)商业化生产必须解决的关键问题之一,合理有效的清洗手段对恢复光学元件反射率,延长使用寿命,保证光刻效率起到至关重要的作用。为实现碳污染的原位清洗,通常在真空条件下实施清洗策略,在清洗元件表面沉积碳的同时,应最大程度降低对元件反射率的影响。影响因素的评定是清洗技术选择时必须考虑的关键因素,而清洗技术的选择是清洗工艺的核心。

反射率是极紫外光刻光学元件的关键特性,碳污染是影响极紫外多层膜反射率及寿命的主要原因。采取有效的清洗手段,在不损伤元件的前提下,周期性去除沉积碳是延长整机寿命,降低成本的有效手段之一。目前,针对 EUVL 光学元件的碳污染去除问题,国内外提出了多种清洗方法<sup>[7-11]</sup>,通过将气体物质转化为活性粒子,与碳污染表面发生物理或者化学反应,去除光学元件表面沉积碳。这些清洗方法在去除沉积碳的同时会对光学元件性能产生影响,最直接的作用结果是导致反射率降低。

针对碳污染清洗技术对多层膜元件反射率影响的问题,根据不同清洗技术的反应机理,总结出清洗技术的影响因素,基于时域有限差分方法及总积分散射理论,研究不同影响因素与光学元件反射率的关系,在此基础上评价和决策适应实际需要的清洗技术。

# 2 碳污染清洗技术工艺原理

目前,国内外提出了多种 EUVL 光学元件碳污染清洗技术,不同技术所采用的反应机理各不相同,对光学元件产生的影响也存在差异。表 1 汇总了目前国际上主流的碳污染清洗技术,其中包括:臭氧清洗<sup>[7]</sup>,在紫外灯的照射下,氧气转化为臭氧,与污染物沉积碳反应,生成挥发性气体碳氧化物;氩等离子体清洗<sup>[7]</sup>,氩气经过射频放电产生等离子体,轰击光学元件表面,使沉积碳化学键断裂,脱离光学元件表面;氧等离子体清洗<sup>[7]</sup>,氧气经过射频放电产生等离子体,其中氧自由基将沉积碳氧化为碳氧化物;氢等离子体清洗<sup>[8]</sup>,氢气经过射频放电产生等离子体,氢自由基与沉积碳发生还原反应,生成挥发性的碳氢化合物;原子氢清洗<sup>[9-11]</sup>,氢气分子经过温度 2000 K 以上的钨丝,分子会裂解为活性较强的氢原子,氢原子与沉积碳反应,生成挥发性的碳氢化合物。

表 1 碳污染清洗技术工艺

Table 1 Carbon contamination cleaning technology process

Cleaning technology	Process theory	Mechanism of action	Side-effect	Influence factor
Ozone	$O_2 + UV \rightarrow O_3$ $O_3 + C \rightarrow CO_x$	Chemical reaction	$O_3 + Mo \rightarrow MoO_2$ $O_3 + Si \rightarrow SiO_2$	Oxidation
Argon plasma	$Ar + e \rightarrow Ar^+$ $Ar^+ + C \rightarrow C^+ + Ar$	Physical reaction	$Ar^+ + Mo \rightarrow Mo^+ + Ar$ $Ar^+ + Si \rightarrow Si^+ + Ar$	Surface roughness and etching
Oxygen plasma	$O_2 + e \rightarrow O^* + O^+$ $O^* + C \rightarrow CO_x$	Chemical and physical reaction	$O^* + Mo \rightarrow MoO_2$ $O^* + Si \rightarrow SiO_2$ $O^+ + Mo \rightarrow Mo^+ + O$ $O^+ + Si \rightarrow Si^+ + O$	Etching, surface roughness and oxidation
Hydrogen plasma	$H_2 + e \rightarrow H^* + H^+$ $H^* + C \rightarrow CH_x$	Chemical reaction	$H^+ + Mo \rightarrow Mo^+ + H$ $H^+ + Si \rightarrow Si^+ + H$	Etching
Atomic hydrogen	$H_2 + Heat \rightarrow H^0$ $H^0 + C \rightarrow CH_x$	Chemical reaction	High heat	Heat effect

如表 1 所示,上述几种技术在清洗沉积碳的同时,对光学元件本身都会产生一定的副效应,主要体现在多层膜材料的氧化,热效应,离子粒子对材料的刻蚀以及光学表面形貌的改变。通过对不同清洗技术的副效应分析,主要的影响因素包括:表面粗糙度、氧化、刻蚀等。

极紫外光学元件 Mo/Si 多层膜结构中的 Mo 与 Si 都易被氧化,多层膜材料被氧化后,其光学性质会发生改变,极大影响元件的反射率。目前,通过在多层膜顶层沉积 Ru 作为保护层在一定程度上增强其抗氧化能力,但还是会与强氧化物发生反应。

由于沉积碳在光学元件表面的分布及碳层厚度是随机的,活性气体粒子作用于元件表面,在去除表层沉积碳的同时,元件保护层及表层 Mo/Si 材料会被刻蚀掉,影响光的传输效率,降低光能利用率,刻蚀主要是物理作用的结果。

元件表面在活性气体粒子的作用下,表面形貌质量会下降,光照射后会发生散射,使光线的传播偏离镜面反射方向,散布于反射方向周围的立体角内,当表面质量较差时,部分光能会被元件材料吸收,在理想反射方向上,光能利用率将会降低,除了影响极紫外光刻成像质量外,也直接决定曝光光刻能否实现。

### 3 清洗技术对光学元件反射率影响分析

碳污染清洗技术对光学元件反射率有氧化、刻蚀及表面粗糙度这三类影响因素,氧化与刻蚀改变多层膜的膜层结构,利用时域有限差分方法研究氧化和刻蚀与反射率关系,表面粗糙度反映元件表面形貌特征,利用总积分散射理论研究表面粗糙度对 EUV 光学元件反射率的影响。

Panoramic 公司的光刻仿真软件 EM-suite,采用时域有限差分法来计算 EUV 多层膜的反射率<sup>[12]</sup>。利用该软件研究碳污染清洗技术中氧化、刻蚀问题,以 EUV 多层膜基础膜系为基础,膜系由 Ru 保护层及 40 个 Mo/Si 膜对构成,其中 Ru 层厚度为 2 nm,膜对中 Si 层厚度为 4.2 nm,Mo 层厚度为 2.8 nm。光学参数采用 13.5 nm 波长及 6°入射角,多层膜材料及各自氧化产物和沉积碳的材料光学常数如表 2 所示。根据表 2 的参数分别分析碳污染、刻蚀及氧化对反射率的影响机理。

表 2 EUV 多层膜材料及各自氧化产物和污染沉积碳光学常数

Table 2 Optical constant of EUV multilayer materials and its oxides and contamination deposition carbon

Material	Refractivity	Extinction coefficient	Oxides	Refractivity of oxides	Extinction coefficient of oxides
Ru	0.8863	0.0171	RuO <sub>2</sub>	0.9207	0.0215
Mo	0.9238	0.0064	MoO <sub>2</sub>	0.9341	0.0168
Si	0.999	0.0018	SiO <sub>2</sub>	0.978	0.0108
C	0.9617	0.0069			

#### 3.1 碳污染分析及结果讨论

碳污染分析是在基础膜系表面逐渐增加碳层厚度,计算反射率的大小,碳层厚度由 0 nm 增加到 15 nm,厚度增量为 0.1 nm。模型的膜层结构如图 1 所示。

图 2 为碳污染模型的计算结果:在 Mo/Si 多层膜的 Ru 保护层的表面,反射率随污染物无定形碳沉积厚

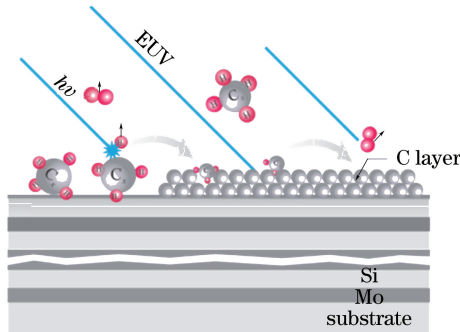


图 1 EUV 多层膜光学元件碳污染模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of carbon contamination model of EUV multilayer optics

度变化。在碳沉积前,多层膜的理论反射率为 71.02%,与设计膜层的理论值一致。从计算结果上分析,在碳污染的初始阶段,碳层厚度在 1 nm 以内,反射率略升,在 1.1 nm 处达到最大值 71.48%,反射率随沉积碳层厚度的增加,呈现振荡下降趋势,出现振荡反映的是干涉的驻波效应。根据分析结果,当沉积碳层厚度为 10 nm 时,多层膜元件的反射率为 60.51%,比初始反射率下降约 10%。由此可以看出,碳污染直接导致光学元件反射率下降,对光学系统的特性产生严重后果,说明碳污染清洗对恢复光学元件反射率的必要性。

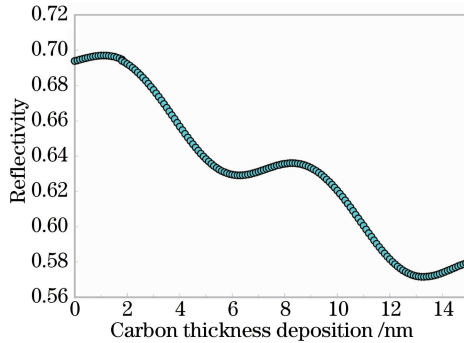


图 2 碳污染对 EUV 多层膜光学元件反射率的影响结果

Fig. 2 Effect of carbon contamination on reflectivity of EUV multilayer optics

### 3.2 氧化分析及结果讨论

氧化分析模型是在基础膜系表面沉积 10 nm 厚无定形碳,首先仿真清洗过程中表层碳的去除,然后是基础膜系材料的转化,多层膜元件表面物质逐层被氧化,由单质转化为相应的氧化物,氧化深度不断增加,膜层结构如图 3 所示。

图 4 为氧化模型的计算结果:从图中可以看出,随着表面碳层被氧化为挥发性 CO 及 CO<sub>2</sub>,元件的反射率得到恢复,达到约 72%。接着保护层 Ru 被氧化为 RuO<sub>2</sub>,反射率下降约 2%。随后顶层 Si 被氧化,反射率下降约 8%,之后 Mo 被氧化为 MoO<sub>2</sub>,对反射率的影响很小,说明多层膜中 Si 的氧化是反射率下降的主要原因。随着底层 Si 和 Mo 的氧化,反射率下降的趋势趋于平缓,当膜层氧化厚度达到 50 nm 时,反射率下降至约 40%。

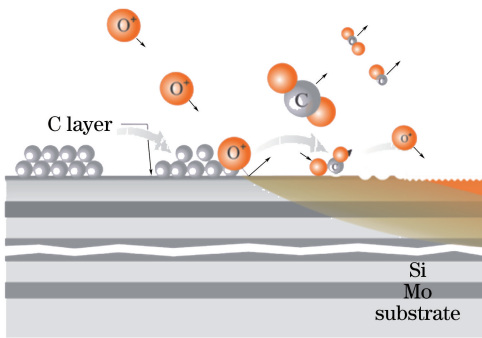


图 3 EUV 多层膜光学元件碳污染清洗氧化模型示意图  
Fig. 3 Schematic diagram of oxidation model for carbon contamination cleaning of EUV multilayer optics

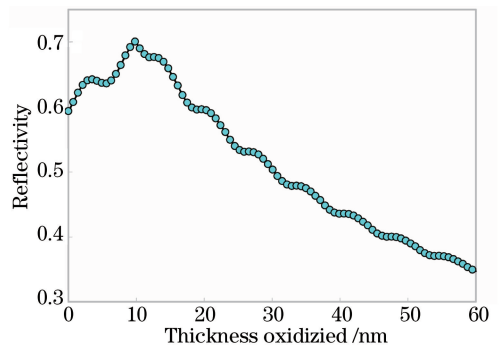


图 4 氧化对 EUV 多层膜光学元件反射率的影响结果  
Fig. 4 Effect of oxidation on reflectivity of EUV multilayer optics

从分析结果可以看出,氧化对 EUV 多层膜的影响显著,随氧化深度的增加,光学元件反射率迅速下降,结合表 1 所列的碳污染清洗工艺的反射率影响因素,应尽量避免氧化工艺的实施,因此应慎重考虑采用臭氧或射频氧等离子体的清洗工艺。

### 3.3 刻蚀分析及结果讨论

刻蚀模型在基础膜系表面沉积 10 nm 厚无定形碳,首先仿真表层碳的去除,然后是基础膜系材料被刻蚀,保护层 Ru 及表层的 Mo/Si 膜对的刻蚀,刻蚀深度不断增加。模型的膜层结构如图 5 所示。

图 6 为刻蚀模型的计算结果:从图中可以看出,在碳层刻蚀深度为 1.4 nm 前,反射率有小幅上升,之后下降,直到刻蚀深度为 3.5 nm 时,反射率开始上升,上升趋势一直持续到全部碳层被刻蚀掉,前面碳污染模

型中提到的驻波效应可以解释这一现象。2 nm 厚的 Ru 保护层被刻蚀的过程中,在 Ru 刻蚀深度为 0.5 nm 处出现一个波峰,反射率达到 72.1%,反射率的振荡幅值较小,刻蚀前后反射率变化 0.3%,说明 Ru 保护层对反射率的影响较小。Mo/Si 多层膜被刻蚀过程中,呈现波动振荡的特征约为 1.5%,整体趋势是反射率下降,当 5 个膜对被刻蚀掉后,反射率下降约 0.55%。

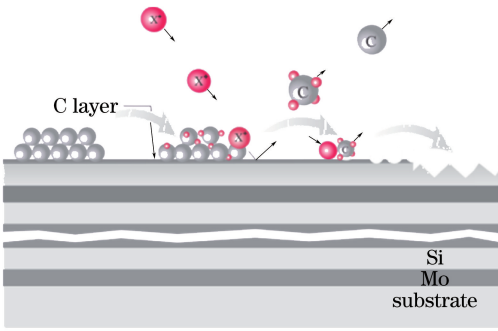


图 5 EUV 多层膜光学元件碳污染清洗刻蚀模型示意图  
Fig. 5 Schematic diagram of etching model for carbon contamination cleaning of EUV multilayer optics

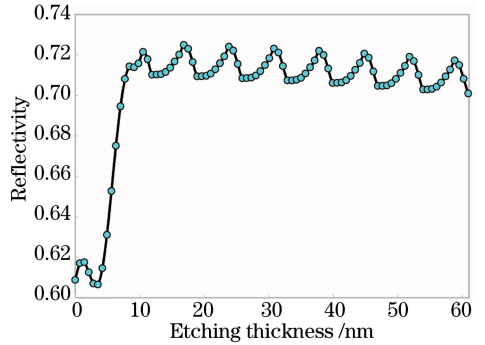


图 6 刻蚀深度对 EUV 多层膜光学元件反射率的影响结果  
Fig. 6 Effect of etching thickness on reflectivity of EUV multilayer optics

从分析结果可以看出,刻蚀对 EUV 多层膜影响较小,刻蚀深度对反射率的影响较为缓慢,结合表 1 所列的碳污染清洗工艺的反射率影响因素,氩和氢等离子体的刻蚀效应不作为清洗源选择的关键因素。

### 3.4 表面粗糙度分析及结果讨论

光入射到粗糙表面时,会发生镜面反射及散射,镜面反射与散射的比例关系与入射光波长及表面粗糙度有关。总积分散射(TIS)理论<sup>[12-15]</sup>提出了一种散射程度与表面粗糙度之间的标量关系模型,TIS 理论认为,对于光滑表面,散射光与镜面反射的比率与光学表面的均方根(RMS)表面粗糙度  $\sigma$  相关,根据高斯分布 TIS 可以记作

$$d_{TIS} = 1 - \frac{R_s}{R_0} = 1 - \exp[-(4\pi\sigma \cos \theta / \lambda)^2], \quad (1)$$

式中  $R_s$  为镜面反射系数,  $R_0$  为相同材料光滑光学表面的反射系数,  $\theta$  是入射角。对于粗糙表面,散射系数  $R_d$  与  $R_s$  及  $R_0$ ,存在如下关系

$$R_s + R_d = R_0. \quad (2)$$

由(1)式得到的考虑表面粗糙度的光学表面反射率为

$$R = \exp[-(4\pi\sigma \cos \theta / \lambda)^2] \cdot R_0. \quad (3)$$

取 EUV 多层膜理论反射率  $R_0$  为 70%,入射角  $\theta$  为  $6^\circ$ ,入射光 EUV 波长  $\lambda$  为 13.5 nm,代入(3)式,得到反射率与 RMS 表面粗糙度的关系,图 7 为表面粗糙度模型的计算结果:从图中可以看出,在 RMS 粗糙度小于 0.1 nm 时,反射率变化较小,然而随着 RMS 粗糙度的下降,散射增强,反射率快速降低,粗糙度每下降 0.1 nm,反射率下降 4%~5%,当 RMS 粗糙度达到 0.5 nm 时,反射率接近 50%。

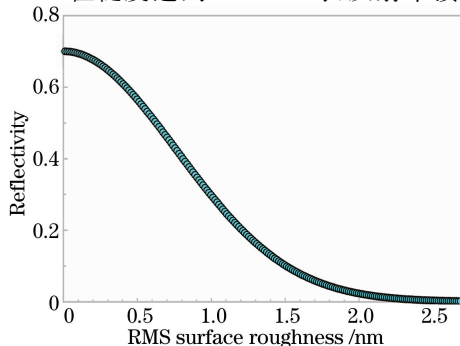


图 7 表面粗糙度对 EUV 多层膜光学元件反射率的影响结果

Fig. 7 Effect of surface roughness on reflectivity of EUV multilayer optics



计算结果说明,表面粗糙度的恶化严重影响 EUV 多层膜光学元件反射率,随表面粗糙度的增加,反射率快速下降,结合表 1 所列的碳污染清洗工艺的反射率影响因素,氩等离子体的轰击效应会严重影响光学元件表面粗糙度,由于氢等离子体及氢原子粒子质量相对较小,对表面粗糙度的影响相对较弱。

综上,在清洗技术对反射率的影响因素中,氧化与表面粗糙度对反射率影响显著,在清洗工艺的选择中,应着重考虑这两方面因素。

## 4 结 论

研究表明,碳污染对 EUV 多层膜光学元件反射率有显著影响,在清洗工艺对元件反射率的影响因素中,氧化对多层膜反射率影响最大,随氧化层厚度增加,反射率迅速下降,一个膜对氧化后,反射率下降约 8%。其次是表面粗糙度,粗糙度每下降 0.1 nm,反射率下降 3%~4%,刻蚀对元件反射率的影响相对较小。结合不同碳污染清洗工艺对元件反射率影响因素分析,应慎重考虑采用臭氧及射频氩、氧等离子体清洗方法,从清洗工艺对 EUV 光学元件反射率影响的角度,应优先考虑采用射频氩等离子体或原子氢清洗技术。

## 参 考 文 献

- [1] Yu Bo, Li Chun, Jin Chunshui, *et al.* Design and fabrication of broadband Mo/Si multilayer films for extreme ultra violet lithography illumination system[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(4): 0407001.  
喻 波, 李 春, 金春水, 等. 极紫外光刻照明系统宽带 Mo/Si 多层膜设计与制备[J]. 中国激光, 2016, 43(4): 0407001.
- [2] Madey T E, Faradzhev N S, Yakshinskiy B V, *et al.* Surface phenomena related to mirror degradation in extreme ultraviolet (EUV) lithography[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 1691-1708.
- [3] Chen J. Characterization of EUV induced contamination on multilayeroptics[D]. University of Twente, 2011.
- [4] Wang Xun, Jin Chunshui, Kuang Shangqi, *et al.* Simulation model of surface carbon deposition contamination under extreme ultraviolet radiation[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(5): 0531001.  
王 珣, 金春水, 匡尚奇, 等. 极紫外光辐照下表面碳沉积污染的计算模型[J]. 光学学报, 2014, 34(5): 0531001.
- [5] Wang Xun, Jin Chunshui, Li Chun, *et al.* Preparation and characteristic of oxide capping-layer on extreme ultraviolet reflective mirrors[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(3): 0331001.  
王 珣, 金春水, 李 春, 等. 极紫外反射镜氧化物保护层的制备与表征[J]. 光学学报, 2015, 35(3): 0331001.
- [6] Mertens B, Weiss M, Meiling H, *et al.* Progress in EUV optics lifetime expectations[J]. Microelectronic Engineering, 2004, 73/74(1): 16-22.
- [7] Takagi N, Anazawa T, Nishiyama I, *et al.* Evaluation of the contamination removal capability and multilayer degradation in various cleaning methods[C]. SPIE, 2010, 7823: 782327.
- [8] 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.
- [9] Motai K, Oizumi H, Miyagaki S, *et al.* Atomic hydrogen cleaning of Ru-capped EUV multilayer mirror[C]. SPIE, 2007, 6517: 65170F.
- [10] Motai K, Oizumi H, Miyagaki S, *et al.* Cleaning technology for EUV multilayer mirror using atomic hydrogen generated with hot wire[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(5): 839-843.
- [11] Graham S, Jr Steinhaus C A, Clift W M, *et al.* Atomic hydrogen cleaning of EUV multilayer optics[C]. SPIE, 2003, 5037.
- [12] Upadhyaya M, Denbeaux G, Arun J, *et al.* Simulation study of cleaning induced extreme ultraviolet reflectivity loss mechanisms on mask blanks [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B Microelectronics & Nanometer Structures, 2012, 30(5): 051604.
- [13] Vorburger T V, Marx E, Lettieri T R. Regimes of surface roughness measurable with light scattering[J]. Applied Optics, 1993, 32(19): 3401-3408.
- [14] Manallah A, Bouafia M. Application of the technique of total integrated scattering of light for micro-roughness evaluation of polished surfaces[J]. Physics Procedia, 2011, 21(1): 174-179.
- [15] Yang Lin, Zheng Xianliang, Chen Bo. Calculation of resolution for EUV telescope based on surface roughness of mirrors[J]. Optics and Precision Engineering, 2011, 19(11): 2565-2572.  
杨 林, 郑贤良, 陈 波. 基于反射镜表面粗糙度计算极紫外望远镜分辨率[J]. 光学精密工程, 2011, 19(11): 2565-2572.