

6.X nm 下一代极紫外多层膜技术研究进展

李笑然^{1,2}, 唐何涛^{1,2}, 赵娇玲^{2*}, 李丰华²¹上海大学微电子学院, 上海 200072;²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

摘要 集成电路的生产主要依靠光刻技术为主的工艺体系,采用波长为 13.5 nm 光源的极紫外光刻是当前最先进的商用规模量产光刻技术,为集成电路的发展带来前所未有的进步。根据瑞利判据,为进一步提高分辨率,以波长 6.X nm 为光源的下一代“超越极紫外”光刻成为研究热点。多层膜反射镜是极紫外光刻机光学系统中的关键器件,其反射率和寿命决定光刻机的曝光效率与成像质量。综述了 6.X nm 多层膜的研究进展,对近年来 6.X nm 波段的极紫外光源以及多层膜的设计、制备和表征等方面进行了介绍和分析。重点阐述了 6.X nm 多层膜的界面优化方法,并讨论了多层膜在工程应用中的老化和性能衰减等问题,对面向未来商业应用的方向做出了展望。旨在为我国从事先进光刻等相关研究工作的学者、工程师等提供重要参考。

关键词 先进光刻; 超越极紫外; 多层膜; 反射率; 界面工程

中图分类号 O484 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231495

1 引言

集成电路制造主要依靠以光刻技术为主的工艺技术体系。21 世纪以来,随着集成电路的发展,对芯片集成度要求越来越高,为提高工作频率、降低功耗并增强芯片计算能力,光刻技术也在向着更高的分辨率发展。瑞利判据 $R = k_1 \cdot \frac{\lambda}{NA}$ 中,光刻工艺系数 k_1 一直是评估半导体制造中光刻工艺难度的标准或常规度量。虽然 k_1 是关于波长 λ 、数值孔径 (NA) 和光刻分辨率 R 的函数,但照明条件的轻微变化,如离轴照明方案中的相干设置、开孔角度和 NA,都会给光刻条件带来很大

的变化^[1]。减小光刻机的工作波长是提高分辨率的主要方法之一,如图 1 所示,光刻光源的波长从最初的紫外波段高压放电汞灯产生的 436 nm (G 线) 和 365 nm (I 线) 到深紫外波段的准分子激光 248 nm (KrF) 和 193 nm (ArF),再到如今先进的极紫外 (EUV) 13.5 nm,光刻分辨率一步步得到提高^[2-3]。目前阿斯麦公司的最新产品 NXE:3600D 已经投入商用,其投影物镜的数值孔径为 0.33,从而实现 5 nm 和 3 nm 技术节点的逻辑芯片集成电路的批量生产^[4]。随着 13.5 nm EUV 光刻机走向成熟,以 6.X nm 为光源波长的下一代“超越极紫外”(BEUV)光刻成为了研究的热点^[5-6]。

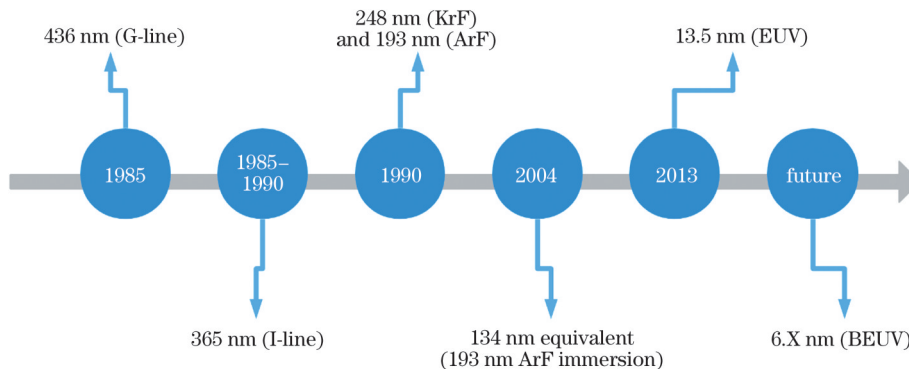


图 1 光刻光源波长发展的趋势路线图

Fig. 1 Trend for the development of lithographic light sources regarding wavelength

收稿日期: 2023-12-11; 修回日期: 2024-01-17; 录用日期: 2024-02-06; 网络首发日期: 2024-02-20
 基金项目: 国家自然科学基金(12275346)、中国科学院青促会会员(2020253)
 通信作者: *jolin923@siom.ac.cn

EUV 光刻选择 13.5 nm 为光源波长主要依赖于 Mo/Si 多层膜反射镜的性能,类似地, BEUV 光刻光源波长的选择也依赖于该波段范围内可以制备出的多层膜反射镜的工作性能。理论计算可知, La 基体系多层膜反射率在 6.X nm 波段可以达到 78% 以上, 因此, BEUV 光刻波长被定为 6.X nm。迄今, 国际上研究学者已经制备出了反射率达到 60% 以上的 6.X nm 多层膜, 可见其反射率依然有较大的提升空间^[7]。此类多层膜的设计思想, 源于 1972 年 Spiller^[8] 定义的由两种材料的纳米层交替组成的周期性多层膜 X 射线反射镜 (PMMs), 其原理是类一维布拉格晶体, 膜层厚度满足布拉格方程 $2d \cdot \sin \theta = m\lambda$, 其中, d 为周期厚度, θ 为入射光与多层膜夹角, m 为衍射级数, λ 为入射光波长。PMMs 的最大优势在于可以根据光源的入射角来调整多层膜的厚度, 且通过调整多层膜的周期数和两种材料厚度的比值, 来达到理论的最高反射率, 这对提高光刻机的曝光效率至关重要。

在 6.X nm 波段 La 基体系多层膜相比已经商业化 13.5 nm 波段的 Mo/Si 多层膜面临着更大的挑战。主要体现在: 6.X nm 波段近正入射的多层膜周期厚度从 7.0 nm 降低到了约 3.4 nm, 反射率饱和周期数从 40~60 增加到 250~300; La 基体系多层膜界面之间的混合层对反射率的影响更大, 对于沉积工艺精度、界面调控技术和设备的稳定性要求更高。此外, 材料的氧化、应力累积以及使用中受光源污染、损伤等因素将导致难以避免的反射率降低和性能衰减。目前国外已有一些 6.X nm 多层膜的报道, 但是反射率与理论极限相差近 20%, 且对于多层膜详实的结构设计、制备工艺等描述不够清晰, 缺乏全面、完整和明确的技术细节或者性能数据。本文围绕先进光刻前沿研究中的 6.X nm 多层膜技术, 从 6.X nm 光源特点、6.X nm 多层膜技术

(设计、制备、表征) 的发展现状等方面进行介绍, 并对多层膜技术中仍待解决的问题及其更广泛的应用进行探讨。

2 BEUV(6.X nm)光源及其光学系统对器件的要求

2.1 BEUV 光源产生方式

为满足芯片大规模量产的要求, EUV 光源系统应具有输出功率高且稳定、转换效率高、污染低、维护成本低等性能特点^[9]。EUV 光源的光子能量较高(90 eV 以上), 为了产生 EUV 光, 需要将物质的内壳层电子激发到高能级再跃迁。因此, 这需要极高的温度将物质的深层电子激励产生等离子体, 再利用等离子体的跃迁产生极紫外光^[10]。光源系统的输出功率是非常重要的参数, 其对光刻机的曝光效率有着直接的影响。其中功率的高低与激发光功率、EUV 转换效率、整体传输率以及光源功率稳定性四个方面有关^[9]。例如, 目前阿斯麦公司商用的 NXE3600D 光刻机的输出光功率为 250 W, 此机型在 30 mJ/cm² 和 20 mJ/cm² 的曝光剂量下, 可以分别实现 180 片/h 和 160 片/h 的晶圆产量^[11]。相比于 13.5 nm 波段的光源, 由于 6.X nm 波段有更多的光子散粒噪声, 从而对光刻胶产生更多的“随机噪声”^[12-13]。因此, 6.X nm 波段的光刻就需要更高的功率密度, 这也导致其光源输出功率相应提高^[14]。与此同时, 更高的功率也对 6.X nm 波段的反射镜的耐高温和抗损伤特性提出了更高的要求。EUV 波段光源^[15-27]的产生方式主要有: 同步辐射/自由电子激光器(FEL)、激光等离子体(LPP)、激光诱导放电等离子体(LDP)和放电等离子体(DPP), 这四种方法具有各自的优缺点(表 1)。在 BEUV 波段中, 除了 DPP 至今还未见报道, 其余三种方法的光源都已被沿用。

表 1 各种 BEUV 光源产生方式的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different BEUV light sources

Light source	Advantage	Disadvantage
FEL	High radiation brightness, high power, high efficiency, wide tunability of wavelength, ultra-short pulses ^[19]	Limited output power in narrowband, large volume of existing facilities ^[15]
LPP	Low debris, feasible power scalability, small & stable plasma spot, design freedom around plasma ^[28]	Lower conversion efficiency from electricity to EUV, complicated system ^[28]
LDP	Simple structure, better target utilization, high energy injection ^[27]	High thermal load on the electrodes, more prone to corrosion ^[29]

同步辐射装置中的 EUV 光束线为 EUV 光刻机元器件、光刻胶等研发提供了不可或缺的测试表征平台。虽然同步辐射可提供 kW 量级以上的瞬时功率, 但其在 13.5 nm 和 6.X nm 波段的窄带输出功率有限, 目前暂无法达到 EUV 光刻大规模量产的需求^[15-16]。近年来, 随着桌面化 X 射线自由电子激光(XFEL)的发展与报道^[17-18], EUV-FEL 成为了一种潜在可能。与传统激光器的电子在增益介质中的离散能级中被束缚不

同, FEL 使用的是电子束中的自由粒子。这使得 FEL 提供的辐射亮度比其他激光器提高了许多数量级, 并拥有了高功率、高效率、大范围波长调节和超短脉冲等一系列搭建优点^[19-20]。世界上首台自由电子激光器德国 FLASH 于 2009 年, 输出的波长范围为 6.8~47 nm, 脉冲频率为 50 kHz~1 MHz, 脉冲能量为 20~50 μ J^[21], 先后创造了 13.5 nm 和 6 nm 的 FEL 输出纪录。2017 年, 欧盟首次使用 XFEL 发出重复频率高达 27000 s⁻¹,

波长范围 0.05~6 nm、脉宽小于 100 fs 的超强 (功率达到 1 MW) 超短 X 射线相干光^[22-23]。在多次国际会议报道中,研究人员均探讨了 EUV-FEL 用于极紫外光刻的潜在可行性。

当前商用的光刻机采用的是 LPP 光源,其运行原理是通过高强度激光与靶材的相互作用,使靶材吸收高能而被加热气化并产生等离子体^[24]。为获得高亮度的 6.X nm 波长光源,Yin 等^[25]使用在 $\lambda=1030$ nm 处产生最高 100 mJ 脉冲激光的 Yb:YAG 激光设备照射钷 (Gd) 和铽 (Tb) 靶材并产生等离子体;结果表明,在激光强度为 6.8×10^{11} W/cm²、脉冲持续时间为 2 ns、光斑尺寸为 55 μm 的条件下,Gd 等离子体的转换效率 (CE) 最高,达到 0.47%。von Wezyk 等^[26]使用主波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器,使钷 (Gd)、铽 (Tb)、铝 (Al)、镁 (Mg) 和镁-铜-钷合金 (Mg₆₅-Cu₂₅-Gd₁₀) 靶材产生激光等离子体 (LPP),并对 6.X nm 波长下的 BEUV 发射光谱进行了对比研究。结果表明,铝 (Al) 和镁 (Mg) 可以实现钷 (Gd) 和铽 (Tb) 类似的光谱亮度,而镁-铜-钷合金 (Mg₆₅-Cu₂₅-Gd₁₀) 靶材在相比纯钷 (Gd) 低得多的熔点情况下,光谱的带宽约为纯钷的 50%,亮度大致相同。

LDP 激光诱导放电等离子体是将靶材料激发成高温等离子体。LDP-EUV 光源具有成本低、结构简单、目标利用率好、能量注入高等优点。Wang 等^[27]以此方法,在电压大于 6.7 kV 的 120 mJ 脉冲 CO₂ 激光器下,获得了 Gd 在 6.7 nm 附近的 BEUV 光谱。与 LPP 光谱比较发现,当电压达到 7.8 kV 时,带内发射增加,当电压达到 13.0 kV 时,光谱峰向更短的波长移动。

2.2 光刻系统对多层膜器件的要求

图 2 展现了 EUV 光刻机中一种典型的光学系统。它由 EUV 光源、照明系统,以及一套由 6 个多层膜反射镜组成的投影物镜系统组成^[30]。由于光源发出的光要经过收集镜、照明系统、投影物镜的多次反射,极紫外光刻机中光学系统的总反射率,比单个多层膜反射镜的反射率要低约一百多倍。Louis 等^[31]将 Mo/Si 在 13.5 nm 波段的反射率从 64% 提高到 69.5%,这使得一套经过 10 次反射的 EUV 光学系统的吞吐量提升两倍多。因此,在 EUV 光刻中,如何实现对应光源波长的多层膜持续且稳定的高反射率输出,一直是备受关注的,也是设计及制造反射多层膜时的难点所在。

6.X nm 多层膜周期厚度仅有 3.4 nm 左右,膜层数量达到 500 层以上,单层膜的厚度不到 2.0 nm,除了薄膜厚度精度控制要求达到亚纳米的量级,还需要维持在五六百层薄膜沉积过程的稳定速率控制。实际工程光刻系统基本都是曲面样件,为了保持中心波长的匹配,对于收集镜和照明投影物镜中不同尺寸曲面镜的要求需要选择沉积横向或者纵向梯度多层膜,

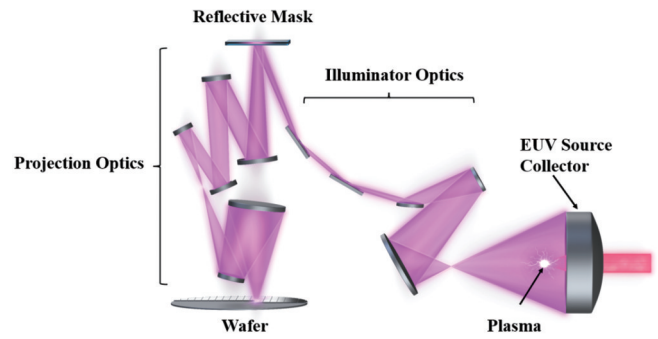


图 2 一种 EUV 光刻系统中的主要光学部件示意图^[30]
Fig. 2 Schematic of the main optical components in an EUV lithography system^[30]

而这一系列样件的加工面形精度最高可能达到 pm 量级,因此,对于梯度精度控制也需要在 pm 量级。与 13.5 nm 多层膜类似,在 6.X nm 多层膜厚度精度控制、应力控制、界面调控以及表面保护等方面均存在巨大挑战。此外,6.X nm 多层膜中的 La 基材料易氧化、B 基材料不易导电等特性,导致其在沉积工艺方面相比 13.5 nm 中 Mo 和 Si 的沉积更加困难。因此,为保证 6.X nm 多层膜在中心波长处持续且稳定的高反射率输出,不仅需要严格控制膜层厚度的精度,保证膜层的密度,而且要防止表/界面粗糙度、界面混合形成化合物、表面氧化、光源污染等因素降低反射率和使用寿命。

3 BEUV 多层膜

3.1 BEUV 多层膜选材和设计

天然晶体可以使得 X 射线反射或衍射,其工作原理是入射波从晶体中的每个平行原子面反射,反射波发生相长干涉,得出衍射束,这一过程被称为布拉格反射^[32]。但大多数实际可用的晶体晶格平面之间的间距过小,不符合相长干涉判据,即布拉格关系 $2d \cdot \sin \theta = m\lambda$ 。因此,为满足布拉格关系,人们构建了由两种材料周期性交替的纳米层组成的 PMMs,使得其周期厚度满足布拉格关系中的厚度 d 。来自所有界面的反射波叠加后,可以获得高反射率。如前所述,这种人造布拉格晶体的最大优势在于,可以根据光源的入射角来调整多层膜的厚度,并且可以调整周期以及材料厚度比值以达到最高的反射率。图 3 为典型的周期多层膜结构示意图。

不同波段的 多层膜的选材有极为严苛的要求,选材依据主要取决于材料在给定光源波长范围内的光学常数 $\tilde{n}(\tilde{n}=1-\delta+i\beta)$,式中,实部 δ 为折射率小量,虚部 β 为消光系数。在多层膜的选材中,主要考虑两方面:一是为了实现尽量高的反射率,两种材料应具有最大的光学对比度,换言之应该使用高 δ (高原子序数) 和低 δ (低原子序数) 材料的组合,也称为吸收层和间隔层,一般将吸收层厚度 d_A 和膜层厚度 d 的比值定义为

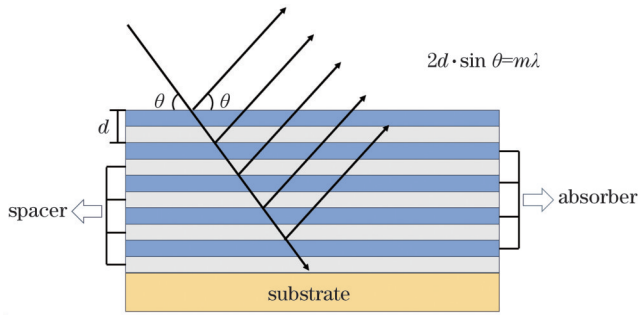


图 3 PMMs 中布拉格衍射示意图

Fig. 3 Schematic view of Bragg diffraction for PMMs

$\Gamma(\Gamma=d_A/d)$ 。并且,两种材料都应具有尽量小的消光系数。二是尽量选择能扩展多层膜带宽的材料。针对

应用于 6.X nm 波段的主要材料的折射率 \tilde{n} (实部、虚部), 本文将其汇总, 并归纳于图 4, 为 6.X nm 多层膜的材料选择提供便捷的参考。早在 1996 年, Montcalm 等^[33]就研究了基于 2~12 nm 波长范围的 PMMs 的选材, 其中提到, 对于 6.7~11.5 nm 来说, B 和 B_4C 都是非常合适的间隔层材料。而为了有足够的光学对比度, La 和 Mo 是作为吸收层材料的较佳选择。理论上, La/B 是最为优秀的膜系结构, 其理论反射率能达到 78% 以上, 而 B 是比 B_4C 更好的间隔层, 但由于 B 的介电性质导致制备 B 基 PMMs 过程中的不确定性, 与之相比, B_4C 相对容易溅射沉积^[34]。国际上不同团队对 Mo/ B_4C 、Pd/ B_4C 和 La/ B_4C 等 PMMs 开展了部分研究^[35-37], 其内容涉及多层膜的设计、界面模型建立以及沉积技术等。

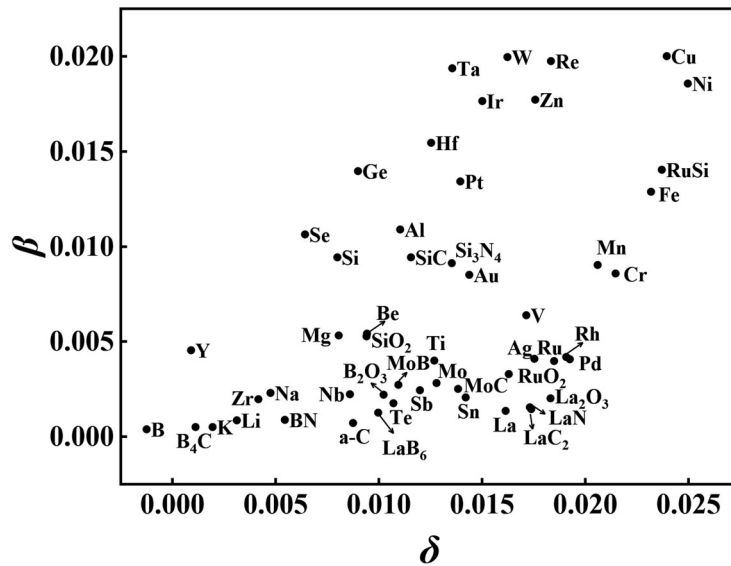


图 4 常见元素在 6.7 nm 处的折射率的实部 δ 和虚部 β (原始数据来源于劳伦斯伯克利国家实验室)^[38]

Fig. 4 Real and imaginary parts of the refractive index at 6.7 nm for typical elements (original data obtained from Lawrence Berkeley National Laboratory)^[38]

6.X nm 多层膜的设计与传统的 EUV 多层膜设计类似, 基本的设计理论较为成熟, 来源于薄膜干涉理论, 设计方法主要是借助 IMD 软件或者自主编程, 使用菲涅耳递推公式迭代计算每个界面的反射系数获得最终反射率。图 5 为采用 La、 B_4C 为吸收层和间隔层, 计算 3.4 nm 周期厚度的 6.X nm 多层膜反射谱线以及其峰值反射率随周期厚度的变化, 可见 6.X nm 多层膜的带宽极窄只有约 1%, 周期一般需要达到 250 以上反射率才能够饱和。为了提高反射率, 相比于 13.5 nm 波段常用的 Mo/Si 多层膜的 40~60 周期, 其周期数约增加了 200 以上, 即膜层总数增加了 400 层以上。多层膜反射镜的衬底材料多为硅、石英, 或具有极低热膨胀系数的一类材料, 并且衬底的粗糙度严重影响多层膜的反射率。图 5(c) 是基于 Debye-Waller 因子的衬底粗糙度与反射率关系曲线: 假设多层膜的粗糙度与衬底粗糙度相同, 且不随周期数变化, 可见图中的反射率随粗糙度显著下降。因此, 为保证较高水平的反射率,

6.X nm 多层膜衬底的粗糙度通常要小于 0.2 nm。

3.2 BEUV 多层膜的制备和表征

由于 6.X nm 多层膜材料的特殊性, 以及沉积过程中厚度的精度、膜层材料的密度以及界面控制等方面的要求, 一般选择磁控溅射或离子束溅射进行制备。

磁控溅射的原理是在高真空的条件下, 入射离子 (Ar^+) 在电场的作用下轰击靶材, 使得靶材表面的中性原子或分子获得足够的动能脱离靶材表面, 沉积在基片表面形成薄膜^[39]。2021 年, Penkov 等^[40]通过磁控溅射制备出 Mo/B PMMs, 中间层是厚度约为 0.4 nm 的 MoB 和 MoB_2 的混合物, 反射率约为 53%。在磁控溅射中, 由于其沉积粒子的能量很高(一般可达到 100 eV 或更高), 所以通过这种沉积方法获得的薄膜纯度高、致密性好。此外, 溅射的气体离子也有可能到达所沉积薄膜的表面, 使薄膜均匀性好、膜基结合力强。因此, 磁控溅射非常适合用于 EUV/BEUV 光刻收集镜、照明投影物镜等反射多层膜的制备。

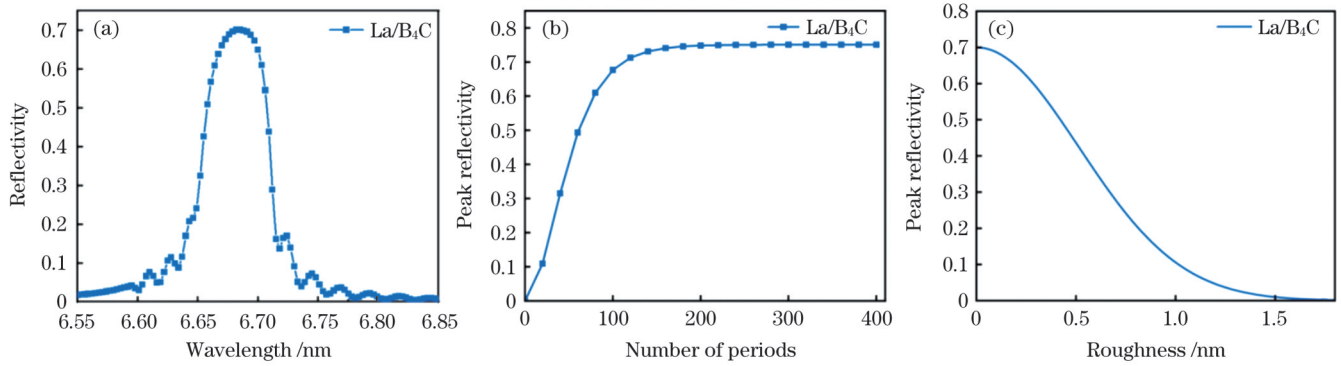


图5 La/B₄C多层膜的计算结果。(a)反射率光谱图;(b)反射率随周期数变化的曲线;(c)反射率随衬底粗糙度变化的曲线
Fig. 5 Calculated results of La/B₄C multilayers. (a) Reflectivity curve; (b) curve of reflectivity changing with number of periods; (c) curve of reflectivity variation with substrate roughness

离子束溅射的原理是用离子源发射出离子,经引出、加速、聚焦,使其成为束状,用此离子束轰击置于高真空的靶,将溅射出的原子进行镀膜^[41]。离子束溅射的优点是其能在多层材料中产生最少数量的缺陷夹杂物,Spiller等^[42]用双离子束体系制备Mo/Si多层膜,其中一个离子源指向目标并用于沉积,另一个离子源指向基底并允许对基底和多层膜进行蚀刻或抛光,通过这种方法降低了膜面粗糙度和对基底粗糙度的要求,并将厚度轮廓控制在±0.01%范围内。但由于离子束的能量比磁控溅射低很多,约为10 eV,所以通过该方法沉积的多层膜中存在较多的扩散层和非晶态层。一般来说,离子束溅射沉积的多层膜的最高反射率比其他方法所能达到的反射率要低;但是,离子束溅射的最大优点是能减少缺陷的产生,所以一般更适用于EUV/BEUV掩模版的制造^[43]。

对于多层膜的表征,最典型的多层膜结构表征方法为掠入射X射线反射(XRR)以及透射电子显微镜(TEM)。通过XRR得到反射率曲线,使用修正的布拉格公式可以直接计算出周期厚度

$$\sin^2 \theta_m = \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 + 2\delta, \quad (1)$$

式中: m 为衍射级次; θ_m 为第 m 级次布拉格峰对应的入射角; d 为多层膜的周期厚度; δ 为多层膜的平均折射小量。进一步建立不同的模型进行拟合,得到多层膜的周期厚度、不同材料厚度比和界面粗糙度等多层膜参数,这些信息能揭示多层膜的性能表现,从而指导镀膜工艺的改进^[44]。采用TEM能拍摄出多层膜的截面图,可更加直观地观察多层膜的膜层间扩散等现象^[45]。但是,TEM是一种有损的测量,且TEM制样条件的差异也会导致获得的结果与实际有一定的偏差。

此外,通过BEUV反射率计进行6.X nm反射率测试是评估多层膜使用性能的有效手段。根据极紫外反射率计的光源种类不同,主要分为两类:依托于国家同步辐射光源的大型反射率计,以及实验室中使用的以LPP光源为代表的小型光源反射率计^[46]。反射率计主

要由光源、收集镜、分光光栅以及CCD探测装置组成,反射率的计算方式为反射光强和入射光强的比值。在小型光源反射率计中,为了补偿光束强度的不稳定性,需使用光栅分束器对光强进行检测,即反射光和入射光需除以对应的参考光强,以得到更精准的反射率^[47-48]。此外,影响反射率测量精度的因素有:探测器的噪声、入射光的光谱纯度以及散射光^[49]。在一些研究中还需要借助X射线光电子能谱、X射线荧光/吸收、X射线散射等更多表征方法,对多层膜的组分和吸收特性等进行表征分析,以获得更高性能的多层膜。

3.3 BEUV多层膜制备的主要挑战

PMMs各层结构对其光学性能有着非常关键的影响。厚度误差、界面混合、材料氧化导致的光学常数偏离等问题会带来膜层结构序列与理论的偏差,光学厚度产生偏离;同时粗糙度会带来散射,进而导致PMMs实际反射率往往低于理论反射率。为了提高多层膜的反射率,需要对PMMs的真实纳米结构进行表征,并采取相应的方法来降低这些结构缺陷。

3.3.1 膜厚误差

近正入射6.X nm多层膜的周期厚度大约3.4 nm,而在如此多的周期中,为保证严格的布拉格关系,不仅需要每一层膜的沉积厚度偏差尽可能小,还需要保证多层膜界面尽量平滑,即多层膜界面宽度(界面粗糙度和界面混合的综合效应)尽可能小。如图6(a)所示,周期厚度差在0.05 nm时中心波长将全部漂移;如图6(b)所示,反射率随界面宽度的变化显著,当界面宽度大于0.5 nm时,反射率大幅下降。可见,6.X nm多层膜对镀膜的精度和条件稳定性提出了非常严苛的要求。除此之外,镀膜期间的其他因素也可能导致结构的不均匀,如在镀Mo/B膜时,由于硼需要的功率较高,功率从280 W增加到330 W,衬底的最终温度会从78 °C增加到120 °C,导致界面粗糙度的增加以及中间层厚度的增大,这对多层膜的结构产生了负面影响。可见,沉积过程中温度的变化也会增加多层膜的界面不均匀性,影响多层膜的性能^[37]。

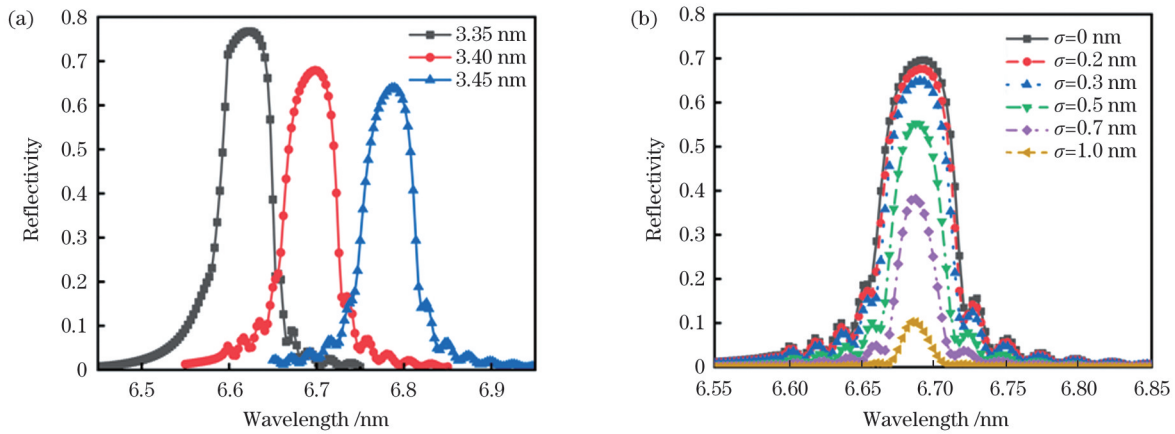


图 6 La/B₄C 多层膜的计算结果。(a)不同周期厚度的多层膜中心波长的变化;(b)不同界面宽度的多层膜峰值反射率的变化
Fig. 6 Calculated results of La/B₄C multilayers. (a) Variation of central wavelength of multilayers with different periodic thicknesses; (b) variation of peak reflectivity of multilayers with different interface widths

3.3.2 界面混合

多层膜中的界面混合被认为是一种结构缺陷,混合层虽然厚度很薄,但会降低光学对比度,导致反射率下降。目前主要通过增加界面阻隔层以及界面材料改性进行改善。

在 La/B₄C 的 6.X nm 多层膜中,由于 La 的活性高,La 和 B₄C 的界面处会产生 LaB₆ 和 LaC₂ 化合物,影响了多层膜的反射率。研究人员参考早期对 Sc/Si 和 Co/C PMMs 混合机制的研究,并通过引入扩散屏障来抑制混合提高反射率的方法,已将其应用在 BEUV 多层膜中^[50-52]。Andreev 等^[53]尝试在 La 和 B₄C 之间掺入 Mo、Cr 和 Sn 的抗扩散阻挡层,他们的研究表明,La/Sn 在生产过程中容易聚集成滴状物,导致了 La/Sn 尝试的失败。此外,在 6.69 nm 波长处,以 Mo 和 Cr 为抗扩散屏障的反射率分别为 9% 和 4.2%,这

些结果明显低于未添加屏障的 La/B₄C,说明采用 Mo、Cr 和 Sn 的抗扩散阻挡层并没有产生正面效果。而 Chkhalo 等^[54]选用碳(C)作为抗扩散阻挡层,并得到了有效的改善。他们利用磁控溅射法制备了 3.35 nm 的 La/B₄C 多层膜,并在 La-on-B₄C 界面插入了 0.25~0.3 nm 的碳层,将反射率从原来的 44%~48% 附近提高到 58.6%。为进一步说明碳阻挡层在 La/B₄C 界面处的作用,Drozdo 等^[55]通过飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)研究了 La/B₄C 的界面状态,他们在不同界面插入了相同厚度的碳阻挡层,如图 7(a)所示,结果发现 La/B₄C 的界面具有不对称性,其中 La-on-B₄C 界面处的混合程度较 B₄C-on-La 界面处的更加严重,而在两个界面处分别加入碳阻挡层都可以改善 La-on-B₄C 界面的混合,使得界面更加清晰。

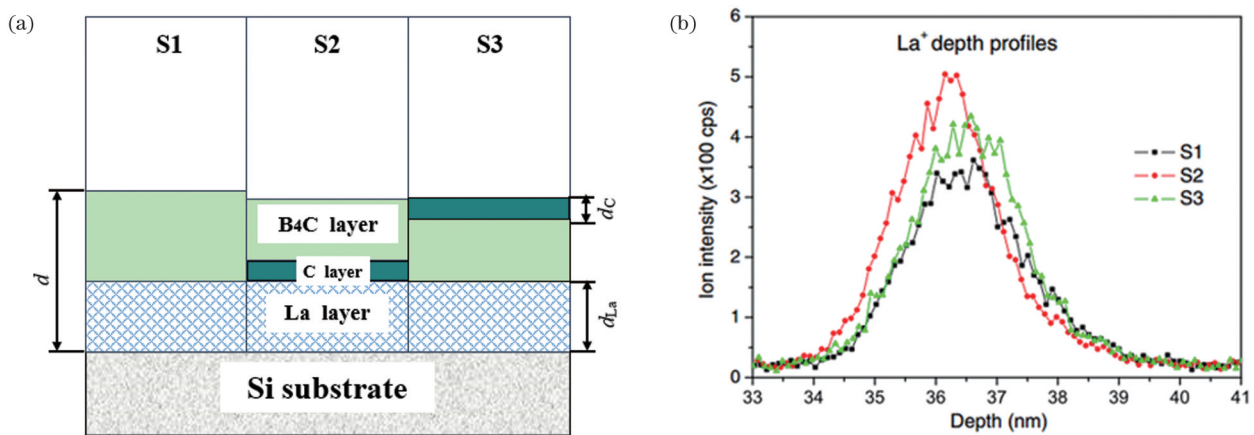


图 7 La/B₄C 插入碳阻挡层示意图^[55]。(a)La/B₄C 多层膜在不同界面处插入碳阻挡层的结构示意图;(b)通过 TOF-SIMS 得到 La⁺ 的强度的放大分布图

Fig. 7 Schematic of La/B₄C multilayers with barrier layer of carbon^[55]. (a) Structures of La/B₄C with carbon barrier layer inserted on different interfaces; (b) zoomed-in depth profiles of La⁺ measured by using TOF-SIMS (reprinted and adapted from Ref. [55] with permission from Elsevier)

除了增加抗扩散阻挡层,Tsarfaty 等^[56]采用氮气反应溅射的界面改性方法,发现氮化可以使 La/B₄C 界面

钝化,同时提高光学对比度;氮化也可以抑制混合层的形成和高温下的扩散,在 B₄C/LaN/La/LaN 的膜系结

构中,当La层顶部和底部的0.3 nm都被LaN取代时,与200周期的La/B₄C多层膜相比,峰值反射率和带宽可相对增加20%。

Makhotkin等^[57]研究了两种模式的氮化对光学性能的影响,分别是在氩气和氮气混合气体中反应磁控溅射镧[结构标识为La(N)/B],以及用N₂离子[标识为La/N/B]对镧层进行后处理,获得的多层膜反射率分别为57.3%和53%,可见,通过在氩气和氮气混合气体中反应磁控溅射镧所得到的La(N)/B结构的反射率更高。Kuznetsov等^[7]得出沉积过程中不同氮气

流量下氮含量的X射线光电子能谱(XPS)深度分布剖面图,发现La对氮气的吸收有一个饱和值。但由于氮化的产生,多层膜在沉积过程中不可避免地在LaN-on-B界面上形成BN,BN的形成会降低多层膜的反射率,将原先的膜系结构LaN/B调整为La/LaN/B[图8(a)],这样虽然导致了La和B混合生成LaB₆,但通过计算,与形成BN相比,生成LaB₆反射率损失要小得多,如图8(b)所示。最终研究人员以La/LaN/B的结构制备了220周期的多层膜,并在接近正入射的6.6 nm处获得了64%的反射率。

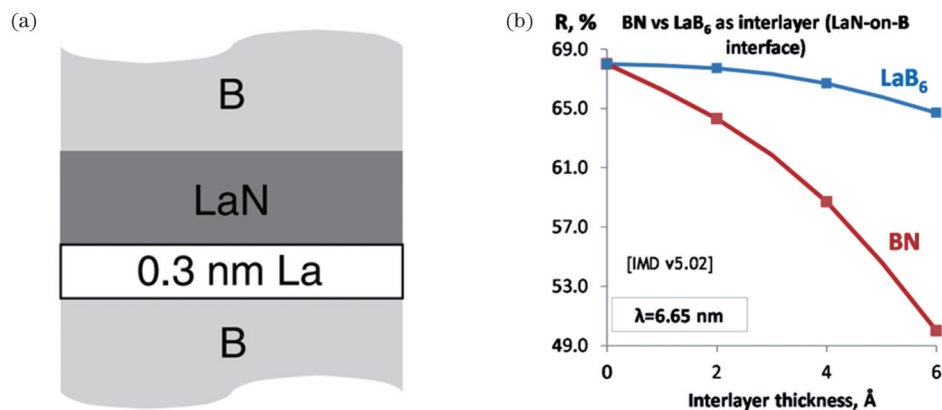


图8 La/B界面的氮化实验^[7]。(a)“延迟氮化”方案制备的La/B基多层膜的示意图;(b)在LaN-on-B界面以BN和LaB₆为中间混合层的LaN/B多层膜的理论峰值反射率

Fig. 8 Experiments on the nitridation of La/B interface^[7]. (a) Schematic of La/B-based multilayer prepared by using the delayed nitridation method; (b) calculated peak reflectivity for LaN/B multilayers, with BN and LaB₆ as interlayers on the LaN-on-B interface (adapted with permission from Ref. [7] © The Optical Society)

通过氮化处理,6.X nm多层膜的反射率都得到了显著提高。尽管如此,由于选择性氮化技术的复杂性,周期厚度的误差控制更加困难,这些误差也使得制备的多层膜无法达到理论反射率。因此,相应的沉积技术需要持续加以改进,以减少或避免氮化所带来的相关不利影响。

本文将近十年来文献中报道的有关BEUV多层膜的膜系结构、周期厚度、膜层厚度比、周期数、界面粗糙度、沉积方法,以及实际测得(理论)反射率等参数与结果数据,进行了归纳与总结,如表2所示。

3.4 BEUV多层膜的老化和性能衰减

反射镜的老化和性能衰减是极紫外多层膜面临的工程应用难题之一。如果没有适当的措施,抗污染和抗损伤能力较差的多层膜的使用寿命可能只有几个小时^[62]。因此,为保证EUVL的经济可行性,对使用寿命提出了严格的要求。针对13.5 nm的多层膜,EUV光刻曝光系统中的反射光学器件的最初设计寿命为30000 h,如果反射镜的不可逆相对反射率衰减量达到1%,则会被停止使用,因为这相当于通过整个光学系统的传输损耗约增加10%^[63]。

然而,在BEUV多层膜领域中,需要面对同样的问题。所以本节围绕BEUV多层膜的使用寿命进行

讨论,主要包括三个方面:多层膜的热稳定性、氧化以及表面由于长时间真空BEUV辐照下的化学降解和光源中碎屑污染。

在6.X nm波长下BEUV多层膜的热稳定性是保持较长使用寿命的前提,因为BEUV光学器件通常相比EUV光源中使用的光学器件暴露于更大的热负荷(或更高的功率密度)中。在高通量或长时间曝光下热负荷增大,可能导致原子的相互扩散和层界面处化合物的连续形成,从而降低反射率。此外,层间形成的化合物可能改变多层膜的周期厚度,使光源波长与多层膜周期对应的中心波长之间不匹配。可见,研究热负荷对多层膜造成的各种不利影响至关重要。Nyabero等^[64]利用磁控溅射分别制备了周期厚度为3.4 nm的50周期La/B和LaN/B的多层膜。通过XRR,观察到退火后的La/B和LaN/B多层膜的周期厚度随着退火温度与退火时间的改变而发生变化。相比于Mo/Si多层膜,La/B在退火后表现为周期厚度膨胀而不是收缩,并且其周期厚度的变化在5 pm之内(250~400 °C),远远小于Mo/Si多层膜的几十pm到几百pm的周期厚度变化(100~300 °C)。而在La/B和LaN/B的对比中,LaN/B多层膜的周期厚度增加更少,反射率的衰减量随着温度变化更小,表明其在沉积过程中

表 2 BEUV 多层膜的相关参数汇总

Table 2 Summary of relevant parameters for BEUV multilayers

Year	PMMs structure	d / nm	Γ	Period	Interface roughness σ / nm	Measured (theoretical) reflectivity / %	Deposition method	Reference
2013	W/B ₄ C	3.47	0.28	50	0.3/0.47 (W-on-B ₄ C/B ₄ C-on-W)	7.6	Magnetron sputtering	[58]
2013	La/B ₄ C/C	3.35	0.5	N/A	N/A	58.6	Magnetron sputtering	[54]
2013	La/B	3.48	N/A	40	N/A	4.5	Electron beam evaporation	[57]
2013	LaN/B	3.5	N/A	175	N/A	57.3(60)	Magnetron sputtering	[57]
2015	La/B ₄ C	4.8	0.4	120	0.4/0.9 (La-on-B ₄ C/B ₄ C-on-La)	54.4(69.7)	DC magnetron sputtering	[36]
2015	La/LaN/B	3.4	N/A	220	N/A	64.1	DC magnetron sputtering	[7]
2017	La/B ₄ C	3.4	N/A	250	0.4/1.5 (La-on-B ₄ C/B ₄ C-on-La)	51.1	DC magnetron sputtering	[59]
2017	LaN/B ₄ C	3.4	N/A	250	0.4/1.2 (LaN-on-B ₄ C/B ₄ C-on-LaN)	58.1	DC magnetron sputtering	[59]
2020	Mo _x C _{1-x} /B ₄ C	3.6	0.4	100	0.2/0.3 (Mo _x C _{1-x} -on-B ₄ C/B ₄ C-on-Mo _x C _{1-x})	10	DC magnetron sputtering	[60]
2021	Mo/B	3.4	0.35	300	0.3-0.4	53(63)	DC and RF magnetron sputtering	[40]
2023	C/B	3.35	0.6	220	N/A	N/A(58)	RF magnetron sputtering	[61]

Notes: N/A means not applicable, DC means direct-current.

LaN 和 B 的相互扩散较少。这说明 LaN 的存在阻止了界面中间层的增加,使得 LaN/B 比 La/B 的热稳定性更好。

Naujok 等^[65]分别制备了周期厚度为 3.4 nm、周期数为 250 的 La/B₄C 和 LaN/B₄C 多层膜,并在高真空条件下($\sim 10^{-4}$ Pa)以 100 °C 为阶梯、最高 800 °C 的温度进行退火,观察不同温度对多层膜界面结构和反射率的影响。如图 9(a)所示,当温度 ≤ 300 °C 时,La/B₄C 多层膜的周期厚度没有明显变化。当退火温度为 300~

800 °C 时,周期厚度显著减小。如图 9(b)所示,在入射角为 8° 下,对比室温和退火 400 °C 后的 La/B₄C 多层膜反射率曲线,中心波长从 6.7 nm 漂移到 6.68 nm,反射率从 49.8% 降至 37.2%,800 °C 热处理后反射率降至 2.3%。对 LaN/B₄C 进行了相似实验,退火后周期厚度反而变大,如图 9(a)所示,当温度达到 300 °C 后,LaN/B₄C 周期厚度开始变大,且周期厚度变化差异相比 La/B₄C 更加明显,其主要原因是界面产生非晶化的 BN。同样在入射角为 8° 的情况下,对比室温和退火

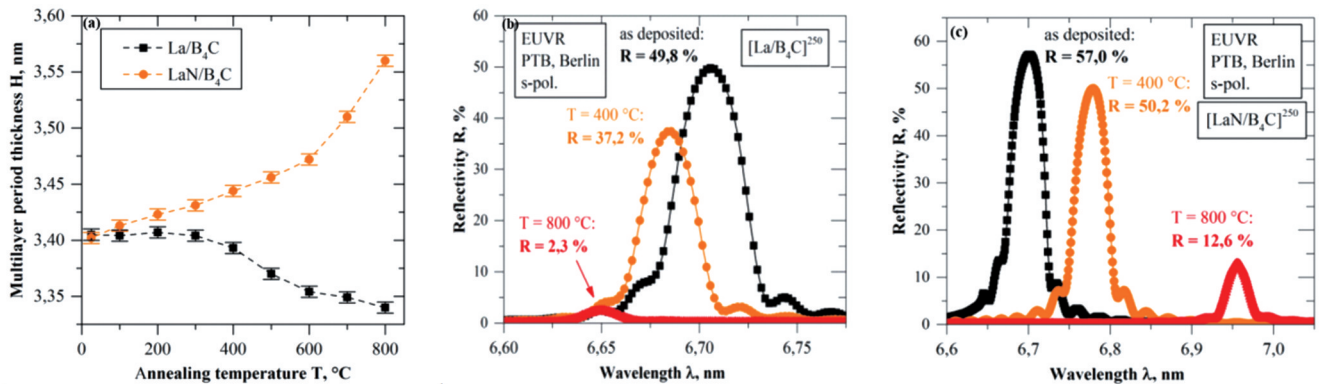


图 9 La/B₄C 和 LaN/B₄C 多层膜退火实验^[65]。(a) 当退火温度上升到 800 °C 时,La/B₄C 和 LaN/B₄C 多层膜周期厚度的变化;(b) La/B₄C 多层膜沉积后、退火至 400 °C 和 800 °C 后的 EUV 反射率曲线;(c) LaN/B₄C 多层膜沉积后、退火至 400 °C 和 800 °C 后的 EUV 反射率曲线

Fig. 9 Annealing experiments for La/B₄C and LaN/B₄C multilayers^[65]. (a) Period thicknesses of the La/B₄C and LaN/B₄C multilayer, for annealing temperatures up to 800 °C; (b) EUV reflectance curves of the La/B₄C multilayer right after deposition, and after annealing to 400 °C and 800 °C, respectively; (c) EUV reflectance curves of the LaN/B₄C multilayer right after deposition, and after annealing to 400 °C and 800 °C, respectively (reprinted and adapted from Ref. [65] with permission from Elsevier)

400 °C 后的 LaN/B₄C 多层膜反射率曲线,中心波长从 6.7 nm 漂移到 6.76 nm,反射率从 57% 降至 50.2%,800 °C 热处理后反射率降至 12.6%。可见,LaN/B₄C 经过退火后,反射率衰减量更小。

在工业应用的存储和运输环节中,尽管多层膜反射镜可以被保存在惰性气体氛围内,但在实际光刻过程中,即使是在高真空环境中,微量的 H₂O 在受高能辐射下,会产生氧自由基,这会导致多层膜的氧化从而影响其使用寿命。在 Mo/Si 多层膜中,最外层的硅层会在空气中形成薄的氧化层,而影响其反射率。为此,Bajt 等^[66-67]在 Mo/Si 多层膜上镀制超薄 Ru 或氧化物(TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₅等)保护层来提高抗氧化能力。在 BEUV 中,由于 La 系材料的化学性质更加活泼,多层膜更易氧化。Kuznetsov 等^[68-69]制备的周期厚度约为 15 nm 的 LaN/B 在空气中暴露一周后,表面出现了由于氧化而产生的大量圆形缺陷区,且通过不同厚度的 B 保护层并不能阻止多层膜被氧化,原因是镧与氮气反应溅射生成亚稳态晶相的 LaN,并且 2 nm 以上厚度的 LaN 的致密度降低,导致氧气渗入多层膜中,从而引起快速氧化。因此,研究者在大量实验后设计了一种特殊的 La/LaN/B 结构,且保证 LaN 厚度控制在 2 nm 以内来形成致密的膜层,初步解决了严重氧化问题^[68]。而在实际商业应用中,其环境条件相比于实验室更加苛刻。因此,对于 BEUV 多层膜被氧化的原因需进一步被研究,从而提出更有效的抗氧化方法以达到商业化多层膜的使用寿命。除此之外,光源导致的污染对 EUV 光学系统寿命有很大影响,包括碳污染、氧化污染,以及 LPP-EUV 光源系统中碎屑对收集镜损伤污染等。在 13.5 nm EUV 光学元件的研发进展过程中,碳污染和氧化污染的主要来源是真空腔中的碳氢化合物附着在多层膜的表面上,并被 EUV 光产生的光电子电离,从而形成碳层或导致表面氧化^[70]。这取决于特定的局部环境,如碳氢化合物分子的类型和性质,及其在表面的平均停留时间和 EUV 光源的通量^[71-72]。碳层的出现会导致反射率的衰减,但该过程被发现是可逆的。当使用氢等离子清洗反射镜后,受到碳污染的多层膜反射镜的反射率会恢复正常^[73]。除此之外,由于多层膜长时间暴露在极强和超短的极紫外脉冲光下,研究其损伤阈值并了解其机理对未来 6.X nm 多层膜的实际工程应用也十分重要^[74-76]。对于 13.5 nm 的 EUV 多层膜和光源已有大量的研究,并实现了工程化和商业化应用^[9,77]。即便 NA 达到 0.55 的最新一代 13.5 nm EUV 光刻机,也可借鉴 NA 为 0.33 的光刻机的工程化和商业化经验。但 BEUV 光源和多层膜技术暂未成熟,国内外均未开展 BEUV 光源对多层膜表面污染和损伤的研究,目前存在诸多亟待研究的课题。

4 结束语

极紫外光刻已成为制造下一代集成电路的主要技

术。而为了制造具有更小特征尺寸的集成电路, BEUV 波段将成为光刻机光源的重要候选。多层膜反射镜作为极紫外光刻系统的核心元件, BEUV 多层膜有着重要的应用价值,其研究也面临着重大挑战。本文从波段为 6.X nm 的 BEUVL 出发,详细介绍了 BEUV 光源以及 BEUV 多层膜的设计、制备以及表征。BEUV 光源仍以输出功率高且稳定、提升转换效率作为研究目标,现主流方案是使用 Tb 靶或 Gb 靶的 LPP 技术。而为了确保光刻机能够实现高效率的曝光与高质量的成像,必须配备有高反射率的多层反射膜。针对 6.X nm 的 BEUV 所采用的多层膜,由于其周期厚度更小、周期数更高,不仅对膜厚误差有很苛刻的要求,且由层间混合引起的粗糙度对反射率的影响也更大,使得 BEUV 多层膜的反射率远远低于理论值。为此,现有两种方法来解决界面混合的问题,分别是俄罗斯的微结构物理研究所(Institute for Physics of Microstructures of RAS)提出的“插入碳阻隔层”(反射率从 48.9% 提高到 58.6%),以及荷兰的特文特大学(University of Twente)提出的“氮气进行界面钝化”(反射率从 57.5% 提高到 64.1%)。除此以外, BEUV 反射镜性能的稳定性是其能够商用的重要前提条件,现如今学者们仅针对其热稳定性这一问题进行了研究,得出的实验结果表明:LaN 基多层膜相比 La 基多层膜的热稳定性更加优秀。

如今,13.5 nm 波段的极紫外光刻技术已经成熟并应用于芯片量产。但随着对光刻分辨率需求的提高,下一代面向商业应用的 6.X nm 波段光刻技术仍需要大量深入的研究。多层膜反射镜作为 EUV/BEUV 光刻的关键光学元件,具有重要的应用前景和深远的战略意义;亟需更多深入的研究以及产-学-研多方联动的共同努力,从而可重复地制备出在 6.X nm 波段具有高反射率、长使用寿命、可满足实际商业应用需求的多层膜反射镜。对于多层膜性能方面,需进一步研究界面混合规律和机理,更加有效地降低界面混合;高精度控制材料沉积速率,制备亚纳米级精度的周期薄膜;改善多层膜沉积工艺,降低薄膜界面粗糙度。此外,目前 BEUV 光源尚未成熟,因此无法投入到多层膜的研究中;为了能够在 kW 级以上光源功率下进行实际工程应用,多层膜在光源辐照下的使用寿命,包括热稳定性、损伤阈值、防氧化、光源导致的污染等诸多方面,均需更进一步的探索和深入的研究。

参 考 文 献

- [1] Chua G S, Tay C J, Quan C G, et al. Improvement of Rayleigh criterion with duty ratio characterization for subwavelength lithography[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2004, 22(2): 801-808.
- [2] 楼祺洪, 袁志军, 张海波. 光刻技术的历史与现状[J]. *科学*, 2017, 69(3): 32-36.
- [3] Lou Q H, Yuan Z J, Zhang H B. History and present situation of

- lithography[J]. *Science*, 2017, 69(3): 32-36.
- [3] Tallents G, Wagenaars E, Pert G. Lithography at EUV wavelengths[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(12): 809-811.
- [4] ASML. EUV lithography systems TW INSCAN NXE3600D [EB/OL]. [2023-12-02]. <https://www.asml.com/en/products/euv-lithography-systems/twinscan-nxe-3600d>.
- [5] Uzoma P C, Shabbir S, Hu H, et al. Multilayer reflective coatings for BEUV lithography: a review[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(11): 2782.
- [6] Koshelev K, Krivtsov V, Gayasov R. Experimental study of laser produced gadolinium plasma emitting at 6.7 nm[C]//International Workshop on EUV Sources, November 13-15, 2010, Dublin, UCD. [S.l.: s.n.], 2010.
- [7] Kuznetsov D S, Yakshin A E, Sturm J M, et al. High-reflectance La/B-based multilayer mirror for 6. x nm wavelength[J]. *Optics Letters*, 2015, 40(16): 3778-3781.
- [8] Spiller E. Low-loss reflection coatings using absorbing materials[J]. *Applied Physics Letters*, 1972, 20(9): 365-367.
- [9] 林楠, 杨文河, 陈韞懿, 等. 极紫外光刻光源的研究进展及发展趋势[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(9): 0922002.
- Lin N, Yang W H, Chen Y Y, et al. Research progress and development trend of extreme ultraviolet lithography source[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(9): 0922002.
- [10] 伍强, 李艳丽, 刘显和. 现代光刻机的发展历程与未来展望[J]. *微纳电子与智能制造*, 2022, 4(1): 30-56.
- Wu Q, Li Y L, Liu X H. Development and future outlook of modern lithography machines[J]. *Micro/Nano Electronics and Intelligent Manufacturing*, 2022, 4(1): 30-56.
- [11] Brandt D C, Fomenkov I V, Graham M. Performance and availability of EUV sources in high volume manufacturing on multiple nodes in the field and advances in source power[J]. *Proceedings of SPIE*, 2021, 11854: 118540J.
- [12] 郭旭东, 杨国强, 李嫻. 极紫外(EUV)光刻胶的研发[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(9): 0922004.
- Guo X D, Yang G Q, Li Y. Development of extreme ultraviolet photoresists[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(9): 0922004.
- [13] Mojarad N, Gobrecht J, Ekinci Y. Interference lithography at EUV and soft X-ray wavelengths: principles, methods, and applications[J]. *Microelectronic Engineering*, 2015, 143: 55-63.
- [14] Mojarad N, Gobrecht J, Ekinci Y. Beyond EUV lithography: a comparative study of efficient photoresists' performance[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9235.
- [15] 唐传祥, 邓秀杰. 稳态微聚束加速器光源[J]. *物理学报*, 2022, 71(15): 152901.
- Tang C X, Deng X J. Steady-state micro-bunching accelerator light source[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(15): 152901.
- [16] Endo A. Extendibility evaluation of industrial EUV source technologies for kW average power and 6. x nm wavelength operation[J]. *Journal of Modern Physics*, 2014, 5(5): 285-295.
- [17] Wang W T, Feng K, Ke L T, et al. Free-electron lasing at 27 nanometres based on a laser Wakefield accelerator[J]. *Nature*, 2021, 595(7868): 516-520.
- [18] Tian Y, Liu J S, Bai Y F, et al. Femtosecond-laser-driven wire-guided helical undulator for intense terahertz radiation[J]. *Nature Photonics*, 2017, 11: 242-246.
- [19] Seddon E A, Clarke J A, Dunning D J, et al. Short-wavelength free-electron laser sources and science: a review[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2017, 80(11): 115901.
- [20] Huang N S, Deng H X, Liu B, et al. Features and futures of X-ray free-electron lasers[J]. *The Innovation*, 2021, 2(2): 100097.
- [21] Rönch-Schulenburg J, Honkavaara K, Schreiber S, et al. FLASH-status and upgrades[C]//Part of Proceedings, 39th International Free Electron Laser Conference (FEL2019) : Hamburg, Germany, August 26-30, 2019, Liverpool, UK. [S.l.: s.n.], 2019: WEOA02.
- [22] Tanaka T. Proposal to generate an isolated monochycle X-ray pulse by counteracting the slippage effect in free-electron lasers[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(4): 044801.
- [23] Wolff-Fabris F, Viehweger M, Li Y H, et al. High accuracy measurements of magnetic field integrals for the European XFEL undulator systems[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2016, 833: 54-60.
- [24] Mainfray G, Manus G. Multiphoton ionization of atoms[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1991, 54(10): 1333-1372.
- [25] Yin L, Wang H C, Reagan B A, et al. 6.7-nm emission from Gd and Tb plasmas over a broad range of irradiation parameters using a single laser[J]. *Physical Review Applied*, 2016, 6(3): 034009.
- [26] von Wezyk A, Andrianov K, Wilhein T, et al. Target materials for efficient plasma-based extreme ultraviolet sources in the range of 6 to 8 nm[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019, 52(50): 505202.
- [27] Wang J W, Wang X B, Zuo D L, et al. Characteristics of discharge and beyond extreme ultraviolet spectra of laser induced discharge gadolinium plasma[J]. *Optics Laser Technology*, 2021, 138: 106904.
- [28] Fujimoto J, Abe T, Tanaka S, et al. Laser-produced plasma-based extreme-ultraviolet light source technology for high-volume manufacturing extreme-ultraviolet lithography[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2012, 11(2): 021111.
- [29] 宗楠, 胡蔚敏, 王志敏, 等. 激光等离子体 13.5 nm 极紫外光刻光源进展[J]. *中国光学*, 2020, 13(1): 28-42.
- Zong N, Hu W M, Wang Z M, et al. Research progress on laser-produced plasma light source for 13.5 nm extreme ultraviolet lithography[J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(1): 28-42.
- [30] Wurm S, Kemp K. SEMATECH pushes extreme UV lithography forward[N/OL]. *SPIE Newsroom*, 2006-04-11(1) [2023-11-02]. <https://www.spie.org/news/0079-sematech-pushes-extreme-uv-lithography-forward>.
- [31] Louis E, Yakshin A E, Goerts P C, et al. Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics[J]. *Proceedings of SPIE*, 2000, 3997: 406-411.
- [32] Kittel C. *Introduction to solid state physics*[M]. 4th ed. New York: Wiley, 1971: 25-26.
- [33] Montcalm C, Kearney P A, Slaughter J M, et al. Survey of Ti-, B-, and Y-based soft X-ray-extreme ultraviolet multilayer mirrors for the 2- to 12-nm wavelength region[J]. *Applied Optics*, 1996, 35(25): 5134-5147.
- [34] Dellasega D, Russo V, Pezzoli A, et al. Boron films produced by high energy Pulsed Laser Deposition[J]. *Materials & Design*, 2017, 134: 35-43.
- [35] Barthelmeß M, Bajt S. Thermal and stress studies of normal incidence Mo/B₄C multilayers for a 6.7 nm wavelength[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(11): 1610-1619.
- [36] Naujok P, Yulin S, Bianco A, et al. La/B₄C multilayer mirrors with an additional wavelength suppression[J]. *Optics Express*, 2015, 23(4): 4289-4295.
- [37] Morawe C, Supruangnet R, Peffen J C. Structural modifications in Pd/B₄C multilayers for X-ray optical applications[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 588: 1-10.
- [38] X-Ray interactions with matter[EB/OL]. [2023-12-05]. https://henke.lbl.gov/optical_constants/.
- [39] Barbee T W, Jr. Multilayers for X-ray optics[J]. *Optical Engineering*, 1986, 25(8): 893-915.
- [40] Penkov O V, Kopylets I A, Kondratenko V V, et al. Synthesis and structural analysis of Mo/B periodical multilayer X-ray mirrors for beyond extreme ultraviolet optics[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109318.
- [41] Kearney P A, Moore C E, Tan S I, et al. Mask blanks for extreme ultraviolet lithography: ion beam sputter deposition of low defect density Mo/Si multilayers[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1997, 15(6): 2452-

- 2454.
- [42] Spiller E, Baker S L, Mirkarimi P B, et al. High-performance Mo-Si multilayer coatings for extreme-ultraviolet lithography by ion-beam deposition[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(19): 4049-4058.
- [43] Paret V, Boher P, Geyl R, et al. Characterization of optics and masks for the EUV lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, 61/62: 145-155.
- [44] 喻波. Mo/Si 多层膜小角 X 射线衍射结构表征[J]. *中国光学与应用光学*, 2010, 3(6): 623-629.
Yu B. Structural characterization of Mo/Si multilayer by grazing incidence X-ray diffraction[J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2010, 3(6): 623-629.
- [45] Jiang H, Michette A, Pfauntsch S, et al. Determination of the evolution of layer thickness errors and interfacial imperfections in ultrathin sputtered Cr/C multilayers using high-resolution transmission electron microscopy[J]. *Optics Express*, 2011, 19(12): 11815-11824.
- [46] 喻波. 极紫外多层膜厚梯度控制及抗热损伤研究[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2016: 38-39.
Yu B. Study on the thickness gradient control and anti-thermal damage for EUV multilayers[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2016: 38-39.
- [47] 谢春, 姚倩霞, 余越, 等. 真空紫外 - 极紫外反射率计控制与数据采集系统[J]. *光学仪器*, 2020, 42(3): 71-80.
Xie C, Yao Q X, Yu Y, et al. Control and data acquisition system for VUV-EUV reflectometer[J]. *Optical Instruments*, 2020, 42(3): 71-80.
- [48] Miyake A, Miyachi T, Amemiya M, et al. LPP-based reflectometer for characterization of EUV lithography systems[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5037: 647-655.
- [49] Gullikson E M, Mrowka S, Kaufmann B B. Recent developments in EUV reflectometry at the Advanced Light Source[J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4343: 363-373.
- [50] Zhu J T, Ji B, Jiang H, et al. Interface study of Sc/Si multilayers [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146066.
- [51] Voronov D L, Zubarev E N, Kondratenko V V, et al. Study of fast diffusion species in Sc/Si multilayers by W-based marker analysis[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 513(1/2): 152-158.
- [52] Yuan Y Y, Le Guen K, Mény C, et al. Evolution of interfacial structure of Co-based periodic multilayers upon annealing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 352: 508-512.
- [53] Andreev S S, Barysheva M M, Chkhalo N I, et al. Multilayer X-ray mirrors based on La/B₄C and La/B₉C[J]. *Technical Physics*, 2010, 55(8): 1168-1174.
- [54] Chkhalo N I, Künstner S, Polkovnikov V N, et al. High performance La/B₄C multilayer mirrors with barrier layers for the next generation lithography[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(1): 011602.
- [55] Drozdov M N, Drozdov Y N, Chkhalo N I, et al. The role of ultra-thin carbon barrier layers for fabrication of La/B₄C interferential mirrors: study by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 577: 11-16.
- [56] Tsarfati T, van de Kruijs R W E, Zoethout E, et al. Nitridation and contrast of B₄C/La interfaces and X-ray multilayer optics[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(24): 7249-7252.
- [57] Makhokin I A, Zoethout E, van de Kruijs R, et al. Short period La/B and LaN/B multilayer mirrors for ~6.8 nm wavelength[J]. *Optics Express*, 2013, 21(24): 29894-29904.
- [58] Rao P N, Rai S K, Nayak M, et al. Stability and normal incidence reflectivity of W/B₄C multilayer mirror near the boron K absorption edge[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(25): 6126-6130.
- [59] Naujok P, Yulin S, Müller R, et al. Interface characterization in B-based multilayer mirrors for next generation lithography[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 612: 414-418.
- [60] Zhu J T, Ji B, Zhu J, et al. Studies on the stress and thermal properties of Mo/B₄C and Mo_xC_{1-x}/B₄C multilayers[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(3): 036403.
- [61] Fujimoto U, Harada T, Yamakawa S, et al. Carbon/boron multilayer for beyond EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2023, 12915: 129150M.
- [62] Mertens B, Weiss M, Meiling H, et al. Progress in EUV optics lifetime expectations[J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, 73/74(1): 16-22.
- [63] Meiling H, Banine V, Kuerz P, et al. The EUV program at ASML: an update[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5037: 24-35.
- [64] Nyabero S L, van de Kruijs R W E, Yakshin A E, et al. Diffusion-induced structural changes in La/B-based multilayers for 6.7-nm radiation[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2014, 13(1): 013014.
- [65] Naujok P, Murray K, Yulin S, et al. Thermal stability of B-based multilayer mirrors for next generation lithography[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 642: 252-257.
- [66] 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.
- [67] Bajt S, Dai Z R, Nelson E J, et al. Oxidation resistance of Ru-capped EUV multilayers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5751: 118-127.
- [68] Kuznetsov D S, Yakshin A E, Sturm J M, et al. Grazing-incidence La/B-based multilayer mirrors for 6. x nm wavelength[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(1): 585-592.
- [69] Krause B, Kuznetsov D S, Yakshin A E, et al. In situ and real-time monitoring of structure formation during non-reactive sputter deposition of lanthanum and reactive sputter deposition of lanthanum nitride[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2018, 51(4): 1013-1020.
- [70] Boller K, Haelbich R P, Hogrefe H, et al. Investigation of carbon contamination of mirror surfaces exposed to synchrotron radiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 1983, 208(1): 273-279.
- [71] 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.
- [72] Yakshinskiy B V, Wasielewski R, Loginova E, et al. DIET processes on ruthenium surfaces related to extreme ultraviolet lithography (EUVL) [J]. *Surface Science*, 2008, 602(20): 3220-3224.
- [73] 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.
- [74] Li W B, Pan L Y, Wang C L, et al. Multi-shot damage on Mo/Si multilayer induced by nanosecond EUV radiation[J]. *AIP Advances*, 2021, 11(1): 015201.
- [75] 谢婉露, 吴晓斌, 王魁波, 等. 极紫外光源参数对极紫外辐照损伤测试系统聚焦光束性能的影响[J]. *中国激光*, 2020, 47(6): 0601004.
- Xie W L, Wu X B, Wang K B, et al. Effect of EUV source parameters on focused beam performance of EUV radiation-damage-test system[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(6): 0601004.
- [76] Chalupský J, Hájková V, Altapova V, et al. Damage of amorphous carbon induced by soft X-ray femtosecond pulses above and below the critical angle[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(3): 031111.
- [77] 张立超. 极紫外多层膜技术研究进展[J]. *中国光学与应用光学*, 2010, 3(6): 554-565.
Zhang L C. Progress in EUV multilayer coating technologies[J]. *Chinese Journal of Optics and Applied Optics*, 2010, 3(6): 554-565.

Research Progress of Beyond Extreme Ultraviolet Multilayers at 6.X nm

Li Xiaoran^{1,2}, Tang Hetao^{1,2}, Zhao Jiaoling^{2*}, Li Fenghua²

¹*School of Microelectronics, Shanghai University, Shanghai 200072, China;*

²*Laboratory of Thin Film Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

Abstract

Significance The production of integrated circuits relies primarily on lithography. Extreme Ultraviolet (EUV) lithography employing a light source at 13.5 nm is currently the most advanced lithography technology for high-volume mass production, which has led to unprecedented progress in the development of integrated circuits (IC). The constant demand for IC chips with higher computing power has increased with the technological development of artificial intelligence in recent years. This requires further improvement in the lithographic resolution for the manufacture of smaller transistors on chips. Beyond extreme ultraviolet lithography (BEUV) at a wavelength of 6.X nm has become a research hotspot according to the Rayleigh criterion.

Light-source technology is indispensable to EUV lithography. To meet the requirements for mass production, an EUV light source must possess key performance characteristics, such as a stable and high-level output power, high energy conversion efficiency, minimum contamination level, and low maintenance cost. Currently, the predominant methods for the emission of BEUV light at a wavelength of 6.X nm include synchrotron radiation/free electron lasers (FEL), laser-produced plasma (LPP), and laser-induced discharge plasma (LDP). The mainstream approach is LPP technology, which utilizes Tb or Gb targets. Meanwhile, FEL exhibit potential as feasible BEUV light sources owing to their high power and efficiency, especially since the recent development of miniaturized X-ray free electron lasers (XFEL).

In particular, the reflective multilayer mirror is a crucial component of the optical system of EUV/BEUV lithography, which determines the exposure efficiency and imaging quality during lithography. To achieve a high reflectivity at the designated wavelength, the multilayer structure generally comprises alternating nanolayers of two materials with high optical contrast and low extinction coefficient. Notably, for a wavelength of 6.X nm, the period thickness of the multilayers is only approximately 3 nm, and the required number of layers exceeds 500. Precise control of the layer thickness and density is essential for ensuring a continuous and stable high reflectivity of the multilayers at the central wavelength. In addition, surface/interfacial roughness and/or intermixing between layers can lead to a decrease in the reflectivity and a shift in the central wavelength of these multilayers. Therefore, many studies have focused on the interfacial barrier layer for suppressing the intermixing or diffusion and mitigating its negative impact on the reflectivity.

Aging and the performance degradation of multilayers have brought considerable engineering challenges to EUV/BEUV lithography. Even a slight decrease in the reflectivity can result in a significant reduction in the power of the entire optical system. Specifically, the thermal stability of the BEUV multilayer is essential for maintaining a longer lifetime, because BEUV mirrors are typically exposed to higher thermal loads (higher power densities) than those used in EUV optics. Such high exposure loads lead to a severe interface diffusion and a reflectivity reduction. In addition, contamination caused by the BEUV light source, including carbon and/or oxidation contamination and plasma-induced damage, significantly shortens the lifetime of BEUV optics.

Progress First, the methods for generating BEUV light (FEL, LPP, and LDP) are introduced in this review. The characteristics of the different BEUV light sources are summarized in Table 1. The advantages and disadvantages of using magnetron sputtering for the deposition of BEUV multilayers are discussed along with typical characterization methods such as X-ray reflectivity (XRR) and transmission electron microscopy (TEM) and their working principles. This review describes suitable spacer (B and B₄C) and absorber materials (La and Mo) by examining the refractive index of each material at a wavelength of 6.X nm (Fig. 4). From among them, the theoretical reflectivity of the La/B multilayer is the highest (above 80%); however, its measured reflectivity is only approximately 10%, owing to the low sputtering rate of B and its high interface diffusion. Various methods have been proposed to address these issues. For instance, Chkhalo et al. at the Physics of Microstructures of RAS inserted a carbon layer of 0.25–0.3 nm into the interface of La/B₄C multilayer to prevent interfacial diffusion and increase the reflectivity to approximately 58.6%. Another typical method involves the passivation of the lanthanum interface with nitrogen, which improves the interfacial optical contrast and inhibits interface diffusion. For example, Kuznets et al. from the University of Twente fabricated a La/LaN/B multilayer with a reflectivity of up to 64%. The structural parameters and properties of other BEUV multilayers developed over the last decade are summarized in Table 2. Regarding the aging and performance degradation of multilayers, we studied the relevant literature on the thermal stability of BEUV multilayer mirrors in recent years, revealing that nitridation treatment of multilayers results in a better thermal stability. The influence of oxidation and contamination on the lifetime of the multilayers is also briefly introduced.

Conclusions and Prospects Today, 13.5 nm EUV lithography technology has matured to the stage of widespread use in mass production. However, next-generation BEUV lithography at 6.X nm for commercial applications requires extensive research and

further engineering. Notably, there is a lack of comprehensive studies on the development of BEUV light sources and multilayer mirror technologies, both at home and abroad, particularly on the surface contamination and damage mechanism of multilayer mirrors caused by BEUV light. Therefore, all these critical research topics urgently require a joint effort of industry, academia, and research communities with the common goal of developing a BEUV multilayer mirror with a high reflectivity (at 6.X nm) and an industry-relevant level of stability and lifetime, enabling practical applications in commercial use. Finally, we believe that this review will provide an insightful reference for scholars and engineers engaged in domestic research activities related to advanced lithography, while hopefully promoting more in-depth studies on BEUV multilayers.

Key words advanced lithography; beyond extreme ultraviolet; multilayer; reflectivity; interface engineering