提高极紫外光谱纯度的多层膜设计及制备

祝文秀1,2 金春水1 匡尚奇1 喻 波1

(¹中国科学院长春光学精密机械与物理研究所,吉林长春 130022 ²中国科学院研究生院,北京 100049

摘要 极紫外光刻是实现 22 nm 技术节点的候选技术。极紫外光刻使用的是波长为 13.5 nm 的极紫外光,但在 160~240 nm 波段,极紫外光刻中的激光等离子体光源光谱强度、光刻胶敏感度以及多层膜的反射率均比较高,光 刻胶在此波段的曝光会降低光刻系统的光刻质量。从理论和实验两方面验证了在传统 Mo/Si 多层膜上镀制 SiC 单层膜可对极紫外光刻中的带外波段进行有效抑制。通过使用 X 射线衍射仪、椭偏仪以及真空紫外(VUV)分光 光度计来确定薄膜厚度、薄膜的光学常数以及多层膜的反射率,设计并制备了[Mo/Si]40 SiC 多层膜。结果表明,在 极紫外波段的反射率减少 5%的前提下,带外波段的反射率减少到原来的 1/5。

关键词 薄膜;多层膜;光谱纯度;极紫外

中图分类号 O484.5 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.1031002

Design and Fabrication of the Multilayer Film of Enhancing Spectral-Purity in Extreme Ultraviolet

Zhu Wenxiu^{1,2} Jin Chunshui¹ Kuang Shangqi¹ Yu Bo¹

 $(^1$ Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences,

Changchun, Jilin 130022, China

² Graduate University of Chinese Academy of Scievces, Beijing 100049, China

Abstract Extreme ultraviolet lithography (EUVL) has been regarded as a promising lithographic technology for the 22 nm hp node. It takes advantage of the light of extreme ultraviolet (EUV) whose wavelength is 13.5 nm. But in the 160 \sim 240 nm band, laser produced plasma light source spectral intensity, photoresist sensitivity and the reflectivity of multilayers are relatively large in the EUVL. The exposure of photoresist will reduce the lithographic quality in the out-of-band. It demonstrates that both theoretically and experimentally, coating the SiC layer on the Mo/Si multilayer can effectively suppress the out-of-band radiation. Designing and fabricating [Mo/Si]₄₀ SiC multilayers take advantage of X-ray diffraction, spectroscopic ellipsometry, vacuum ultraviolet (VUV) spectrophotometer to determine the thickness and optical constants of thin films and the reflectivity of multilayers. The reflectivity of the out-of-band reduces to 1/5, while the reflectivity of in-band only 5% reduction.

Key words thin films; multilayer film; spectral purity; extreme ultraviolet

OCIS codes 310.4165; 310.1860; 340.7480

1 引 言

光刻系统的分辨率由工作波长和成像系统的数 值孔径决定,为提高光刻系统的分辨率,促使工作波 长向极紫外(EUV)方向发展^[1,2]。理想情况下,为 稳定极紫外光刻系统的分辨率,极紫外波段应为唯 一的工作波段。但是,由于当前可用作极紫外光刻 的光源均是宽带,光刻胶的敏感范围比较广以及多 层膜带外波段的反射率也很高,导致光刻胶也会在 带外波段曝光。极紫外光刻中工作波段的扩展会降 低光刻系统的分辨率。为有效抑制此带外波段,必

作者简介:祝文秀(1987—),女,硕士研究生,主要从事极紫外光学薄膜的设计与制备等方面的研究。

E-mail: zhuwenxiu311@126.com

导师简介:金春水(1964—),男,博士,研究员,主要从事紫外、极紫外光学技术与薄膜技术等方面的研究。 E-mail: jincs@sklao.ac. cn(通信联系人)

收稿日期: 2012-04-25; 收到修改稿日期: 2012-05-08

基金项目:国家重大科技专项资助课题。

须首先从激光等离子体光源光谱、光刻胶敏感度以及多层膜反射率出发来确定带外波段的波长范围。

极紫外光刻中使用的光源一般为激光等离子体 光源,该光源不仅在极紫外波段具有较高的辐射强 度,而且在紫外、可见及其红外波段的辐射强度也比 较高[3~6]。极紫外光刻中使用的光刻胶不仅对极紫 外波段的光敏感,而且对带外波段的光也很敏感。 在整个带外波段中,波长在160~240 nm 波段范围 内光刻胶敏感度最大,其敏感度甚至高于极紫外波 段^[7~9]。当波长小于 150 nm 时,几乎所有材料的吸 收系数都很高,光刻系统只能采用全反射式系 统[10~12]。为缩短曝光时间,提高产量,需要在光学 元件上镀制高精度多层膜以提高反射率。极紫外光 刻中的光学系统一般镀制的是周期数为40、周期厚 度为7 nm的 Mo/Si 多层膜^[13]。该多层膜在极紫外 波段的反射率很高(劳伦斯•利弗莫尔国家实验室和 劳伦斯•贝克莱国家实验室在极紫外波段处获得了 70%的反射率),相比于极紫外波段,带外波段的反 射率也很高,在紫外波段反射率逐渐增加,最高可达 60%;在可见光波段,反射率为38%~47%;在红外 波段最低反射率也可达 30%。

综合激光等离子体光源光谱、极紫外光刻胶的 敏感度以及多层膜的反射率,波长为160~240 nm 波段为带外波段光刻胶敏感值的最大范围,光刻胶 在此波段的曝光,会影响光刻质量,需要采取必要的 措施来抑制此带外波段。

抑制带外波段的方法主要有在光学系统中增加 滤光片和使用闪耀光栅。由于大多数材料在极紫外 波段都有很强的吸收作用,所以滤光片要非常薄,增 加滤光片会增加光学元件的个数,使光学系统的装 校工作更困难^[14],并且透射滤光片的极紫外透射率 一般不超过 50%。闪耀光栅作为非掠入射、高光谱 分辨率的分光元件可以对带外波段进行抑制^[15,16], 但闪耀光栅的效率也低于 50%,制作光栅复杂且使 用闪耀光栅还会改变光线的辐射方向。

为了不改变膜系的外形,不增加光学元件,不改 变光线的辐射方向,也不增加额外的加工步骤,本文 设计了一种在传统 Mo/Si 多层膜上镀制减反层,既 抑制带外波段也提高了极紫外波段的效率,并使其 成为多层膜设计的一部分。相比于滤光片和闪耀光 栅,采用减反层后极紫外波段的反射率降低不大, 并且带外波段的反射率得到有效的抑制。可作为减 反层的材料主要有 SiC 和 Si₃N₄。已有文献对减反 层材料为 Si₃N₄ 进行报道,结果表明,该减反层可对 100~200 nm 波段的反射率进行有效抑制,但其抑制波段尚未延伸至 240 nm^[17]。由于减反层材料的 折射率随波长变化,不同的减反层厚度其带外波段 反射率的最大抑制度及抑制波段不同,本文选取的 减反层材料为 SiC,其厚度为 10 nm。

2 多层膜的设计及制备

2.1 多层膜的设计

极紫外光刻中, Mo/Si 多层膜是目前公认的提高极紫外波段反射率最好的多层膜组合。极紫外波段的反射率随周期数的增加而逐渐增加, 当周期数 为 40 时, 再增加周期数, 极紫外波段的反射率变化不大^[18]。采用的 Mo/Si 多层膜的周期数为 40, 周期厚度为 7 nm。在 Mo/Si 多层膜上设计一层减反层,利用减反层的吸收和相消干涉使带外波段得到有效的抑制。首先需要确定减反层的材料及其厚度。

理想的单层减反膜的条件是,膜层的光学厚度 为1/4波长,由于相邻出射光束出现相位突变,使得 某一特定波长的反射消失。然而,由于极紫外波段 的吸收系数较高,1/4波长的减反层厚度并不是最 理想的,极紫外多层膜需要一种更薄的减反层实现 相位突变,其厚度一般为10 nm 左右。相位突变的 来源主要有两个:减反层到硅界面的反射相位突变 以及减反层提供的额外相变。上述两个相变均与折 射率有关,折射率越大,减反层到硅界面的反射相位 突变越大,相应的减反层所需提供的额外相变越小, 减反层厚度也就越薄。

为使减反层相邻两个出射光束间出现相位突变 从而实现相消干涉,减反层材料的选取原则为:为保 证极紫外波段的高反射率,极紫外波段的吸收应尽 可能的小,要求减反层的厚度要尽可能薄;在160~ 240 nm 波段,减反层的折射率实部应尽可能大以实 现π相位突变,折射率虚部应尽可能小以提高效率。 根据以上原则,选取的减反层材料为 SiC。图 1 为 X 射线光学中心(CXRO)的 SiC 光学常数曲线。

由于 SiC 的折射率实部比较大,根据上述分析, 可以用较薄的减反层在保证极紫外波段反射率损失 不大的前提下,对带外波段的反射率进行有效的抑 制。利用光学常数等参数进行理论计算得到减反层 SiC 的膜层厚度为 10 nm。图 2 为极紫外多层膜结 构设计示意图。

薄膜的厚度和光学常数在很大程度上决定了薄 膜的力学性能、电磁性能以及光电性能,所以准确地



图 1 CXRO 的 SiC 光学常数 Fig. 1 Optical constants of SiC derived from the CXRO tables

SiC
Si
Мо
Si
Мо
Si
Si

图 2 极紫外多层膜结构设计示意图

Fig. 2 Schematic of EUV multilayer-film structure 测量薄膜的厚度和光学常数在薄膜的制备中起着重 要作用。本文中薄膜的厚度使用 X 射线衍射仪(荷 兰 Panalytical 公司的 X'Pert PRO MRD,该衍射仪



测角精度为 0.0001)进行拟合,薄膜的光学常数采 用椭偏仪(法国 SOPRA 公司的 PUV 光谱式椭偏 仪)进行拟合。

2.2 椭偏法拟合 SiC 的光学常数

椭偏测量的基本原理是偏振光波通过介质时与 介质发生相互作用,这种相互作用将改变光波的偏 振态。由于偏振态的改变与材料的光学性质、厚度、 结构直接相关,因此,通过椭偏测量可以获得材料的 光学常数^[19]。

椭偏仪的测量值和称为椭偏参量,椭偏参量和 菲涅耳反射系数的关系为

$$\rho = \frac{R_{\rm p}}{R_{\rm s}} = \tan\,\psi \exp(\mathrm{j}\Delta)\,,\qquad(1)$$

式中 R_p 和 R_s 分别表示偏振光相对于入射面的平 行分量和垂直分量的反射系数, tan ϕ 表示 p 分量和 s 分量振幅系数之比, Δ 表示 p 分量和 s 分量的相对 相位变化^[20]。

为拟合 SiC 薄膜的光学常数,采用 FJL-600 型 真空磁控溅射设备在 2.54 cm Si 基片上制备 40 nm 厚的 SiC 单层膜。本底真空度为 2.0×10⁻³ Pa,工 作气体为 Ar 气(纯度 99.999%)。采用射频磁控溅 射,SiC 靶(纯度 99.95%)功率为 195 W,采用 X 射 线衍射仪测量并拟合单层膜的厚度,并对沉积速率 进行精确定标,膜层厚度通过计算机控制基片在溅 射靶材下的停留时间控制。然后使用椭偏仪测量其 椭偏参数,并通过建立物理结构模型和色散关系来 拟合光学常数。图 3 为使用椭偏仪得到的椭偏参量 的测量及拟合曲线。实线为椭偏仪的测量结果,虚 线为使用结构模型与其色散关系得到的拟合结果。





Fig. 3 Fitting result of spectroscopic ellipsometry parameters of a SiC single-layer film

X射线衍射仪拟合的单层膜厚度为41.7 nm, 椭偏仪拟合的单层膜厚度为42 nm,两者间的误差 仅为0.3 nm,可排除由于厚度原因引起的光学常数 偏差。使用椭偏仪拟合出的单层膜光学常数,除 cos Δ 在深紫外区有所偏差外,其他区域椭偏参数 和的拟和值与测试值几乎完全重合,说明模型结构 与色散关系反映了薄膜的真实情况。

2.3 制备 Mo/Si 多层膜

采用 FJL-600 型真空磁控溅射设备在 2.54 cm Si 基片上制备周期厚度为 7 nm,周期数为 40 的 Mo/Si 多层膜。本底真空度为 2.0×10⁻³ Pa,工作 气体为 Ar 气(纯度 99.999%)。采用恒电流直流磁 控溅射,Mo 靶(纯度 99.95%)功率为 34 W,Si 靶 (纯度 99.999%)功率为 41 W。采用 X 射线衍射仪 测量并拟合多层膜的周期厚度,单层膜厚度以及界 面粗糙度,膜层厚度是通过计算机控制基片在溅射 靶材下的停留时间控制。图 4 为在此工艺下得到的 Mo/Si 多层膜小角度 X 射线衍射结果及拟合结果。 实线为 X 射线衍射仪的测量结果,虚线为其相应的 衍射谱拟合法得到的拟合结果。





Fig. 4 Mo/Si multilayers small-angle X-ray diffraction result and fitting result

拟合后, Mo/Si 多层膜的周期厚度为7.089 nm, Mo 层和 Si 层的厚度分别为 3.373 nm 和 3.716 nm, Mo 在 Si 上和 Si 在 Mo 上的粗糙度分别为 0.781 nm 和 0.466 nm, Mo 在 Si 上的粗糙度大于 Si 在 Mo 上 的,符合已报道的文献[21]。

2.4 制备提高光谱纯度的多层膜

采用 FJL-600 型真空磁控溅射设备在 2.54 cm Si 基片上制备周期厚度为 7 nm,周期数为 40 的 Mo/Si 多层膜,再在 Mo/Si 多层膜上制备 10 nm 厚的 SiC 薄 膜。本底真空度为 2.0×10⁻³ Pa,工作气体为 Ar 气 (纯度 99.999%)。采用恒电流直流磁控溅射制备 Mo/Si 多层膜,Mo 靶(纯度 99.95%)功率为 34 W,Si 靶(纯度 99.999%)功率为 41 W,采用射频磁控溅射 制备 SiC 薄膜,SiC 靶(纯度 99.95%)功率为 195 W。 采用 X 射线衍射仪测量并拟合 Mo/Si 多层膜的周期 厚度,各单层膜厚度以及界面粗糙度,膜层厚度是通 过计算机控制基片在溅射靶材下的停留时间控制。 图 5 在此工艺下得到的[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜小角 度 X 射线衍射结果及拟合结果。实线为 X 射线衍 射仪的测量结果,虚线为其相应的衍射谱拟合法得 到的拟合结果。



图 5 [Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜的小角度 X 射线 衍射结果及拟合结果

Fig. 5 Small-angle X-ray diffraction result and fitting result of [Mo/Si]₄₀ SiC multilayers

经理论拟合后, Mo/Si 多层膜的周期厚度为 7.096 nm, Mo 层和 Si 层的厚度分别为 3.396 nm 和 3.7 nm, Mo 在 Si 上和 Si 在 Mo 上的粗糙度分别为 0.71 nm和 0.453 nm, SiC 薄膜的厚度为 10.2 nm, 粗 糙度为 0.786 nm, 基本符合实验设计。

3 结果与讨论

将上述 Mo/Si 多层膜和[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜 使用真空紫外(VUV)反射率计(德国 LZH 公司的 VUV 光度分光计-ML6500)测量其 160~240 nm 波段的反射率。测量结果如图 6 所示,其中实线与 点线分别为使用 VUV 反射率计测得的 Mo/Si 多层 膜与[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜带外波段的反射率曲线; 虚线与点划线分别为使用 X 射线衍射结果和椭偏 仪拟合结果得到的 Mo/Si 多层膜与[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜带外波段的反射率曲线。

由图 6 可以看出,多层膜带外波段反射率的实验测得结果与理论拟合结果一致。相比于 Mo/Si 多层膜,[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜在 160~240 nm 波段 的反射率只有前者的 1/5。[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜 在 160~240 nm 波段内最低反射率可达 10%,实现 较宽光谱范围的抑制。

SiC 减反层在 160~240 nm 波段的折射率实部 较大,用尽可能薄的减反层厚度实现相位突变,同时 得到较宽的带外波段光谱抑制范围。通过吸收和相 消干涉,SiC 减反层对 160~240 nm 波段的反射率





Fig. 6 Reflectivity curves of Mo/Si and [Mo/Si]₄₀ SiC multilayers in the out-of-band

进行了有效的抑制。

相比于理论拟合,实验得出的反射率曲线在波长为 200 nm 后的波段更理想一些,出现这种现象的原因可能是表面及界面粗糙度的影响、界面间的扩散作用以及膜层厚度和薄膜光学常数的不确定性等。

图 7 为上述 Mo/Si 与[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜在 极紫外波段的反射率对比曲线。将制备的 Mo/Si 与[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜使用 X 射线衍射仪拟合出 膜层的厚度,再使用膜系设计(IMD)软件模拟得到 其反射率曲线。其中实线为 Mo/Si 多层膜极紫外 波段的反射率曲线,虚线为[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜极 紫外波段的反射率曲线。



图 7 Mo/Si 及[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜极紫外波段的 反射率曲线

Fig. 7 Reflectivity curves of Mo/Si and $[{\rm Mo}/{\rm Si}]_{40}$ SiC multilayers in the EUV

在 Mo/Si 多层膜上制备 SiC 薄膜后,由于吸收 作用,极紫外波段的反射率会有所降低。由于膜层 厚度的精确度不够导致反射率最高值有所漂移,出 现在 13.6 nm 处。在极紫外波段,Mo/Si 多层膜的 反射率为 67%,[Mo/Si]₄₀ SiC 多层膜的反射率为 62%,加减反层后反射率减少了5%。

相比于减反层为 Si₃N₄ 的多层膜,减反层材料 为 SiC 的多层膜具有较宽的光谱抑制范围,并且在 保证极紫外波段的反射率减少 5%的前提下,带外 波段的反射率降低到原来的 1/5。除应用于极紫外 光刻中,EUV 多层膜在天文观测、显微分析、等离子 体诊断和同步辐射等许多领域均得到了广泛的 应用。

4 结 论

波长在 160~240 nm 波段范围内光源输出功 率较大、光刻胶较为敏感且在此波段多层膜反射率 也比较高,光刻胶在此波段的曝光,会降低光刻质 量。本文从理论和实验两方面论证了通过在 Mo/Si 多层膜上制备 SiC 减反层可以在不改变膜系的外 形,不增加光学元件,不改变光线的辐射方向,也不 增加额外的加工步骤的前提下,既保证极紫外波段 的反射率仅有 5%的降低又使带外波段的反射率减 少到原来的 1/5。[Mo/Si]40 SiC 多层膜可实现极 紫外光刻光谱纯度的进一步提高,对提高极紫外光 刻质量具有重要的意义。

参考文献

- 1 Wang Zhanshan, Cao Jianlin, Chen Xingdan. Optical technology of EUVL[J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(8): 785~791 王占山,曹健林,陈星旦. 极紫外投影光刻技术[J]. 科学通报, 1998, 43(8): 785~791
- 2 Jin Chunshui, Ma Yueying, Pei Shu *et al.*. Development of elementary arrangement for exterme ultraviolet projection lithography[J]. Acta Optica Sinica, 2002, **22**(7): 852~857 金春水,马月英,裴 舒等. 极紫外投影光刻原理装置的集成研 究[J]. 光学学报, 2002, **22**(7): 852~857
- 3 H. Komori, Y. Ueno, H. Hoshino *et al.*. EUV radiation characteristics of a CO₂ laser produced Xe plasma [J]. Appl. Phys. B: Lasers & Opt., 2006, 83(2): 213~218
- 4 S. Namba, S. Fujioka, H. Sakaguchi *et al.*. Characterization of out-of-band radiation and plasma parameters in laser-produced Sn plasmas for extreme ultraviolet lithography light sources[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(1): 013305
- 5 V. Bakshi. EUV Sources for Lithography[M]. Washington: SPIE Press, 2005. 537~715
- 6 V. Banine, R. Moors. Plasma sources for EUV lithography exposure tools[J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 2004, 19(11): 3207~3212
- 7 J. M. Roberts, R. L. Bristol, T. R. Younkin *et al.*. Sensitivity of EUV resists to out-of-band radiation[C]. *SPIE*, 2009, **7273**: 72731W
- 8 C. Mbanaso, G. Denbeaux, K. Dean *et al.*. Investigation of sensitivity of extreme ultraviolet resists to out-of-band radiation [C]. SPIE, 2008, 6921: 69213L
- 9 T. I. Wallow, R. Kim, B. L. Fontaine *et al.*. Progress in EUV photoresist technology[C]. SPIE, 2007, 6533: 653317
- 10 Wang Liping. Optical system of extreme ultraviolet lithography [J]. Chinese J. Optics & Applied Optics, 2010, 3 (5):

 $452 \sim 461$

王丽萍.极紫外投影光刻光学系统[J].中国光学与应用光学,2010,3(5):452~461

11 Liu Fei, Li Yanqiu. Design of high numerical aperture projection objective for industrial extreme ultraviolet lithography[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(2): 0222003
刘 菲,李艳秋,大数值孔径产业化极紫外投影光刻物镜设计

[J]. 光学学报,2011,**31**(2): 0222003

12 Yang Xiong, Xing Tingwen. Design of extreme ultraviolet lithographic objectives [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(9): 2520~2523

杨 雄,邢廷文.极紫外投影光刻物镜设计[J].光学学报, 2009, **29**(9): 2520~2523

- 13 N. Benoit, S. Yulin, T. Feigl *et al.*. Radiation stability of EUV Mo/Si multilayer mirrors [J]. *Physica B*, 2005, **357** (1-2): 222~226
- 14 I. A. Artioukov, A. V. Vinogradov, V. E. Asadchikov *et al.*. Schwarzschild soft-X-ray microscope for imaging of nonradiating objects[J]. Opt. Lett., 1995, 15(12): 2451~2453
- 15 Zhang Lichao. EUV/Soft X-Ray Multilayer Gratings [D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2007. 59~64 张立超.极紫外软X射线多层膜光栅技术研究[D].长春:中国 科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2007. 59~64
- 16 P. P. Naulleau, J. A. Liddle, F. Salmassi et al.. Design,

fabrication, and characterization of high-efficiency extreme ultraviolet diffusers[J]. *Appl. Opt.*, 2004, **43**(28): 5323~5329

- 17 M. M. J. W. van Herpen, R. W. E. van de Kruijs, D. J. W. Klunder *et al.*. Spectral purity enhancing layer for multilayer mirrors[J]. Opt. Lett., 2008, 15(3): 560~562
- 18 Wang Zhanshan, Ma Yueying. Researches on extreme ultraviolet multilayers fabrication [J]. Optical Technique, 2001, 27 (6): 532~534

王占山,马月英.极紫外多层膜制备工艺研究[J].光学技术, 2001,27(6):532~534

- 19 Zhang Junrong, Yao Mingyuan, Zheng Yuxiang et al.. The reflecting RAP spectroscopic ellipsometer and its application[J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2010, **29**(3): 30~33 张荣君,姚明远,郑玉祥等. 反射式 RAP 型椭圆偏振光谱仪及 其应用[J]. 实验室研究与探索, 2010, **29**(3): 30~33

杨 坤,王向朝,步 扬. 椭偏仪的研究发展[J]. 激光与光电子 学进展,2007,44(3):43~49

21 M. Nayaka, G. S. Lodha, R. V. Nandedkar *et al.*. Interlayer composition in Mo, Si multilayers using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Electron Spectrometer and Related Phenomena*, 2006, **152**(3): 115~120

栏目编辑:韩 峰