

帽层对极紫外多层膜反射特性影响分析*

王洪昌[†] 王占山[‡] 李佛生 秦树基 杜芸 王利 张众 陈玲燕

(同济大学精密光学工程技术研究所 物理系, 上海 200092)

(2003 年 6 月 27 日收到 2003 年 11 月 30 日收到修改稿)

介绍了在极紫外波段, 利用帽层材料来减少多层膜反射镜因外部环境干扰而造成的反射率降低, 使多层膜光学元件能够长时间稳定工作. 计算了在 13.9nm 波长处 Mo/Si 极紫外多层膜反射镜在表面镀制不同帽层材料时的理论最大反射率. 利用单纯形调优法, 对帽层和多层膜的周期厚度进行优化, 同时把分层理论用于多层膜帽层优化, 可使多层膜的反射率得到进一步提高. 分析了在加入帽层前后多层膜外层电场强度的分布变化情况.

关键词: 多层膜, 反射率, 帽层, 极紫外

PACC: 7865, 4280X, 3320L

1. 引 言

在极紫外(EUV)波段所有的材料都有较高的吸收. 除了用掠入射镜外, 目前还可以通过设计多层膜来作为高反射镜. 在 EUV 波段, 用 Mo/Si, Mo/Be 等材料制备的多层膜得到了广泛的研究^[1]. 在 11—14nm 波段, 近正入射的高反射镜主要用于下一代 EUV 投影光刻装置中^[2]. 用 Mo/Be 和 Mo/Si 多层膜制备的反射镜, 分别在 11.2—12.0nm 和 12.8—14.0nm 特定范围内表现出极高的反射率, 对 80 周期的 Mo/Be 多层膜理论最大反射率达到 75%, 对 40—50 周期的 Mo/Si 多层膜理论最大反射率达到 73%(这时已经把 Be 和 Si 层表面生成的 2—3nm 氧化物高吸收特性考虑进去)^[2]. 这么高的反射率对于拥有少量反射镜的光学系统已足够, 但是在一个由九面镜组成的 EUV 光刻系统中, 最终光强输出(R^9)将减少至(6—10)%, 如果高反射率的多层膜在 EUV 环境中性能不稳定, 如每个镜面的峰值反射率从 75% 降低至 70%, 则光学系统的光强输出则从 7.5% 减小到 4.0%, 当多层膜不能长时间稳定工作时, 这样的光学元件也就不能用于商用的 EUV 投影光刻系统中. 因此在设计多层膜时必须要考虑其在 EUV 辐射条件下的反射率

的稳定性.

对于由 Mo 和 Si 组成的多层膜, Si 在最外层时, 由于 Si 层极易氧化, 放置于空气时会立即在多层膜表面生成约 2nm 厚的 Si 氧化物而达到稳定状态, 反射率有一定的降低, 而当 Mo 层为最外层接触空气时, Mo 层不会像 Si 层一样立即氧化, Mo 层虽然氧化较缓慢, 但是这种氧化会持续很长时间, 最终导致反射率有很大的降低. 为防止多层膜表面因氧化而造成的反射率降低, 可在多层膜反射镜暴露于大气环境之前在多层膜表面镀上一些有效的抗氧化薄膜(帽层). 现在用帽层(CL)来使多层膜在空气中保持化学稳定性的工作主要集中在 Si 帽层的研究上^[3—5]. 这些研究主要是在多层膜表面上镀一层 Si 膜, 实验表明 Si 膜作为帽层表现出了良好的稳定性和反射特性^[6, 7]. 但是在 EUV 光和水蒸气条件下, Si 的氧化物的厚度会不断地增加, 使多层膜的反射率进一步降低, EUV 光照射在反射镜上时, 产生的低能二次电子也会破坏多层膜的界面特性. 现有的实验数据表明 Si 帽层并不能充分防止氧化, 这将缩短多层膜反射镜的寿命. 因此在 EUV 波段选择的帽层材料要既能有效防止氧化, 又能形成光滑稳定的膜层, 还要有较好的光学特性.

x 射线激光研究已有很大发展, 13.9nm 类 Ni-Ag

* 国家自然科学基金(批准号 60178021)、上海市科技攻关项目(批准号 022261049)和国家高技术研究发展计划(批准号 2002AA847050)资助的课题.

[†] E-mail: wang4833@sohu.com

[‡] E-mail: wangzs@mail.tongji.edu.cn

x 射线激光已经可以做到饱和输出,并用于测量激光等离子体的临界面附近状态.在这些应用中需要用到许多块 Mo/Si 多层膜反射镜.为保持系统能持续工作,也要考虑多层膜元件的稳定性问题^[8,9].本文利用不同的优化算法,选择不同的帽层材料,对 13.9nm 处多层膜元件加入帽层材料前后的反射率变化情况进行比较和分析.

2. 帽层材料的理论计算

2.1. 帽层对多层膜反射率的影响

本文的计算都假设多层膜的界面为理想界面,界面间无粗糙度和相互扩散,入射光波长为 13.9nm,正入射角为 0° ,基片为 SiO_2 .材料的光学常数^[10]来自网站 http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants.对于 13.9nm 波长处,经过单纯形优化算法优化后的 50 周期 Mo/Si 多层膜的最大反射率为 75.51% 此时 $d_{\text{Mo}} = 2.69\text{nm}$, $d_{\text{Si}} = 4.43\text{nm}$,在该周期性多层膜上加上帽层材料后反射率随帽层材料厚度的变化曲线如图 1(a)所示,多层膜反射率随帽层厚度单调递减,只是当选择 C 作为帽层时,多层膜反射率没有 SiO_2 和 Ru 帽层降低得快.当我们在该周期性多层膜上先镀上 4.97nm 厚的间隔层 Si 时,反射率降为 74.07%,然后再镀帽层,多层膜反射率随帽层材料厚度的变化曲线如图 1(b)所示,随帽层厚度的增加,反射率先增大,后减小.由于 Ru 具有较好的稳定性,在空气中暴露一段时间后,表现出更强的稳定性^[11],常被选作帽层材料.当 Si 层作为最外层,在空气中会氧化成一定厚度的 SiO_2 (更确切地说

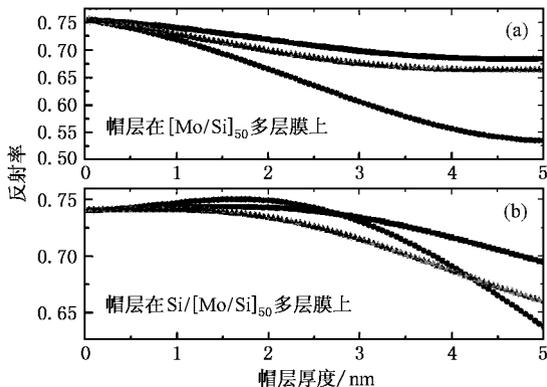


图 1 波长 $\lambda = 13.9\text{nm}$,周期 $N = 50$ 不同帽层厚度对多层膜反射率峰值的影响 ■为 C,●为 Ru,▲为 SiO_2

是 SiO_x),生成的 Si 的氧化物在空气中可以稳定存在,可以阻止 Si 膜继续氧化.C 是一种非常理想的镀膜材料,即使在沉积超薄薄膜时,C 极易形成非晶的连续的薄膜,同时 C 也是极好的帽层材料,当 SiO_2 ,C,Ru 帽层厚度分别为 0.7,1.6 和 1.7nm 时,多层膜反射率分别增加至 74.12%,74.37%和 75.03%.

2.2. 对多层膜帽层的优化计算

如上所述,当 SiO_2 帽层的厚度为 0.7nm 时,多层膜反射率虽然较高,但这么薄的帽层还不足以阻止最外层 Si 的继续氧化,不能对多层膜起到全保护作用.如果假定帽层的厚度为 2nm,这时需对已优化好的 [Si/Mo] 多层膜的周期厚度进行重新优化,本文将单纯形优化算法应用于优化多层膜的周期厚度,取得了较好的优化结果.同时本文也应用分层理论^[12]对周期性多层膜和帽层的厚度同时进行优化,虽然理论计算的反射率比单纯形优化算法计算的反射率大,如表 1 所示,但是有时优化出来的帽层材料太薄,也不足以起到全保护的作用.由于 C 或 B_4C 可以有效地防止帽层和多层膜顶层材料之间的扩散^[13],同时可以使膜层之间的界面比较光滑,当选择 Ru 或 Rh 等材料作为帽层时,可以在帽层和顶层膜之间镀上一层 C 或 B_4C ,为增强多层膜的保护性能,在牺牲一定反射率的前提下,可以用化学稳定性非常好的 SiC 代替 $\text{Si}^{[11]}$.虽然这些措施都会降低多层膜的反射率,但是可以很好地保护 [Mo/Si] 多层膜不受外界环境的干扰.也可以采用增加组成多层膜的材料种类的方法来提高多层膜反射率.根据亚 1/4 波长多层膜的选材原则^[14,15],可以选择 Ru,Rh,Si,Mo 等材料组成三种材料的周期性多层膜,计算结果如表 1 所示,由于 Ru 和 Rh 是一种稳定性较好的材料^[11],一般把 Ru 和 Rh 作为最外层材料,因此 Ru 和 Rh 在周期性多层膜中也充当着帽层的角色.

当周期性多层膜在加上一定厚度的帽层后,只是外界材料由空气变成帽层,光学常数发生改变而已,不需要对多层膜整个膜系重新进行优化,只需对最外层薄膜的厚度进行调整,可以先用单纯形算法求出标准的周期性多层膜结构($d_{\text{Mo}} = 2.69\text{nm}$, $d_{\text{Si}} = 4.43\text{nm}$),然后利用改变顶层膜厚度来求出多层膜反射率的极大值.如图 2 所示,也可以使加入帽层后的多层膜得到最大反射率^[16,17].优化结果如表 1 所示,由于单纯形算法有时只能求出局部极值,因此有时该方法的优化结果好于仅用单纯形算法的优化结果.

表 1 波长 $\lambda = 13.9\text{nm}$ 周期 $N = 50$ 的 Mo/Si 多层膜在正入射时, 选择不同帽层材料, 利用不同优化算法的优化计算结果

多层膜结构	帽层	是否优化	帽层厚度 /nm	峰 值 反 射 率
[Mo/Si] ₅₀	None	Y ^a	0.0	0.7551
[Mo/Si] ₅₀	Ru	N	2.0	0.6654
[Mo/Si] ₅₀	SiO ₂	N	2.0	0.6984
[Mo/Si] ₅₀	C	N	2.0	0.7184
[Mo/Si] ₅₀	B ₄ C	N	2.0	0.7276
[Mo/Si] ₅₀	Si	N	2.0	0.7456
Si[Mo/Si] ₅₀	None	Y ^a	0.0	0.7407
Si[Mo/Si] ₅₀	Ru	N	2.0	0.7491
Si[Mo/Si] ₅₀	Ru	Y ^a	2.0	0.7493
Si[Mo/Si] ₅₀	Ru	Y ^b	2.0	0.7497
Si[Mo/Si] ₅₀	Ru	Y ^c	1.6	0.7503
Si[Mo/Si] ₅₀	Rh	N	2.0	0.7367
Si[Mo/Si] ₅₀	Rh	Y ^a	2.0	0.7391
Si[Mo/Si] ₅₀	Rh	Y ^b	2.0	0.7421
Si[Mo/Si] ₅₀	Rh	Y ^c	1.2	0.7463
Si[Mo/Si] ₅₀	C	N	2.0	0.7429
Si[Mo/Si] ₅₀	C	Y ^a	2.0	0.7430
Si[Mo/Si] ₅₀	C	Y ^b	2.0	0.7434
Si[Mo/Si] ₅₀	C	Y ^c	1.5	0.7437
Si[Mo/Si] ₅₀	SiO ₂	N	2.0	0.7336
Si[Mo/Si] ₅₀	SiO ₂	Y ^a	2.0	0.7346
Si[Mo/Si] ₅₀	SiO ₂	Y ^b	2.0	0.7385
Si[Mo/Si] ₅₀	SiO ₂	Y ^c	0.7	0.7412
Si[Mo/Si] ₅₀	Pt	N	2.0	0.7015
Si[Mo/Si] ₅₀	Pt	Y ^a	2.0	0.7151
Si[Mo/Si] ₅₀	Pt	Y ^b	2.0	0.7269
Si[Mo/Si] ₅₀	Pt	Y ^c	0.7	0.7424
SiC[Mo/Si] ₅₀	SiO ₂	Y ^c	2.0	0.7100
SiC[Mo/Si] ₅₀	C	Y ^c	2.0	0.7143
SiC[Mo/Si] ₅₀	Rh	Y ^c	2.0	0.7151
SiC[Mo/Si] ₅₀	Ru	Y ^c	2.0	0.7227
Si[Mo/Si] ₅₀	Ru/C	Y ^c	2.0/7.2	0.6850
Si[Mo/Si] ₅₀	Ru/B ₄ C	Y ^c	1.9/7.2	0.7011
[Rh/Si/Mo] ₅₀	None	Y ^c	0.0	0.7509
[Ru/Si/Mo] ₅₀	None	Y ^c	0.0	0.7513

注: 1. None 表示不加帽层; Y 表示加上帽层后, 对多层膜进行优化; N 表示加上帽层后, 未对多层膜进行优化。

2. a 表示利用单纯形算法优化; b 表示先用单纯形算法将标准的多层膜进行优化, 然后只改变顶层膜的厚度进行优化; c 表示利用分层理论方法进行优化。

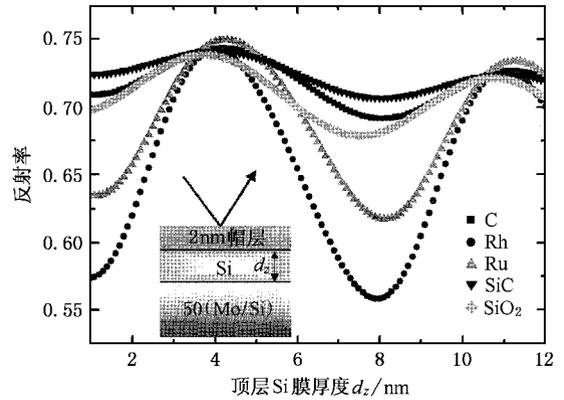


图 2 不同帽层材料在厚度固定时, 顶层 Si 膜厚度与反射率关系曲线

3. 帽层对多层膜外层电场强度的影响

反射镜膜层中的入射波和反射波相互叠加便产生驻波, 在膜层中形成驻波场. 各层膜的电场强度取决于其入射波和反射波的叠加结果. 图 3(a) 表示 50 周期 Si/Mo 多层膜在未加帽层时, 膜层厚度与电场强度的曲线关系(薄膜的表面定义为 $d_z = 0$), 驻波的波节都落在 Mo 层和 Si 层之间的交界处, 在最上层波节在薄膜的表面, 经过优化后的多层膜中驻波的波腹位于消光系数较低的间隔层 Si 膜中, 使能量在间隔层耗散最小. 多层膜反射镜中各层膜内的吸收、散射耗散与光强度在各层膜内的分布密切相关, 一般而言, 电场强度越大的膜层或界面, 其吸收和散射损耗越大^[18]. 所以我们总是力图降低电场强度,

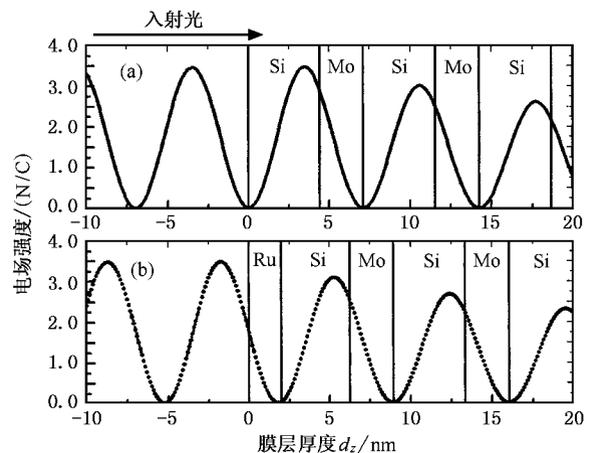


图 3 入射方向上的膜层厚度 d_z 与电场强度的关系曲线 (a) 为 Si[Mo/Si]₅₀ 多层膜 (b) 为 Ru[Si/Mo]₅₀ 多层膜

以便减小损耗.为减小电场强度应当选择折射率尽可能高的材料作为帽层,以有效地降低反射镜中的第一个驻波的波腹.图 3(b)表示周期性多层膜在加入 2nm Ru 帽层后的膜层厚度与电场强度的关系曲线.经过优化顶层 Si 膜的厚度(由 4.43nm 变为 4.25nm),使最上层的驻波波节不落在 Ru 膜和 Si 膜的界面上,而是落在吸收的帽层 Ru 膜上,这样不仅可以提高多层膜的反射率,而且可以避免由于在帽层中高能损耗而导致的薄膜表面局部发热带来的不良影响^[19].

4. 结 论

本文在 13.9 nm 波长处,选择不同帽层材料,利用不同的优化方法,分析了帽层材料对 [Mo/Si] 多层膜反射特性的影响.在 EUV 波段选择的帽层材料要既能有效防止氧化,又能形成光滑稳定的膜层,还要有较好的光学特性.这样在尽可能不降低多层膜初始最大反射率的前提下,还能保持多层膜元件能长时间稳定工作.这些工作都对今后研制高稳定性的多层膜元件具有一定的意义.

- [1] Stearns D G 1993 *Appl. Opt.* **32** 6952
- [2] Singh M and Braat J J M 2000 *Proc. SPIE* **3997** 412
- [3] Montcalm C, Bajt S, Mirkarimi P B, Spiller E, Weber F J and Folta J A 1998 *Proc. SPIE* **3331** 42
- [4] Folta J A, Bajt S, Barbee T W Jr, Grabner R F, Mirkarimi P B, Nguyen T, Schmidt M A, Spiller E, Walton C C, Wedowski M and Montcalm C 1999 *Proc. SPIE* **3676** 702
- [5] Wedowski M, Bajt S, Folta J A, Gullikson E M, Kleineberg U, Klebanoff L E, Malinowski M E and Clift W M 1999 *Proc. SPIE* **3767** 217
- [6] Gaines D P, Spitzer R C, Ceglio N M, Krumrey M and Ulm G 1993 *Appl. Opt.* **32** 6991
- [7] Oestreich S, Klein R, Scholze F, Jonkers J, Louis E, Yakshin A, Görts P, Ulm G, Haidl M and Bijkerk F 2000 *Proc. SPIE* **4146** 64
- [8] Shao J D, Yi K, Fang Z X and Wang R W 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2258 [in Chinese] 邵建达、易 葵、范正修、王润文 1997 物理学报 **46** 2258]
- [9] Bai H L, Jiang E Y, Wang C D and Tian R Y 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 738 [in Chinese] 白海力、姜恩永、王存达、田仁玉 1997 物理学报 **46** 732]
- [10] Henke B L, Gullikson E M and Davis J C 1993 *Data Nucl. Data Tables* **54** 181
- [11] Bajt S *et al* 2002 *Opt. Eng.* **41** 1797
- [12] Larruquert J I 2002 *J. Opt. Soc. Am. A* **19** 385
- [13] Yanagihara M, Maehara T, Gunadi S, Asano M and Namioka T 1992 *Appl. Opt.* **31** 972
- [14] Larruquert J I 2002 *J. Opt. Soc. Am. A* **19** 391
- [15] Larruquert J I 2002 *Opt. Commun.* **206** 259
- [16] Yamamoto M and Namioka T 1992 *Appl. Opt.* **31** 1622
- [17] Singh M and Braat J J M 2001 *Opt. Lett.* **26** 259
- [18] Tang J F and Zheng Q 1984 *Applied Thin Film Optics* (Shanghai : Shanghai Science and Technology Publishing House) pp189—208 [in Chinese] 唐晋发、郑 权 1984 应用薄膜光学(上海:上海科学技术出版社)第 189—208 页]
- [19] Macleod H A 1986 *Thin-Film Optical Filters* 2nd ed (New York : Macmillan) pp11—43

Analysis of the reflective performance of EUV multilayer under the influence of capping layer^{*}

Wang Hong-Chang Wang Zhan-Shan Li Fo-Sheng Qin Shu-Ji

Du Yun Wang Li Zhang Zhong Chen Ling-Yan

(*Institute of Precision Optical Engineering and Department of Physics , Tongji University , Shanghai 200092 ,China*)

(Received 27 June 2003 ; revised manuscript received 30 November 2003)

Abstract

In this paper we present a solution that addresses the reflectance loss due to oxidation. The solution is a capping layer (CL) that acts as an effective oxidation barrier when the multilayer (ML) is exposed to the extreme ultraviolet (EUV) light in the presence of water vapor , so that the optical element of multilayer can be used as long as possible. The theoretical reflectivity of ML Mo/Si EUV mirrors is calculated at 13.9nm under the different CL materials. The thicknesses of the CL and standard ML are optimized by the simplex method , meanwhile the reflectivity of ML can be further enhanced when the layer-by-layer theory is used. Finally the electric-field intensity distribution in the top layers of the ML is analyzed when the CL is added.

Keywords : multilayer , reflectivity , capping layer , extreme ultraviolet

PACC : 7865 , 4280X , 3320L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60178021) , the Key Science and Technology Program of Shanghai Government , China (Grant No. 022261049) , and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA847050) .