(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101278238 B
(45)授权公告日 2010.06.16

(21)申请号 200680036076.3

(22)申请日 2006.09.05

(30)优先权数据
11/163,007 2005.09.30 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2008.03.28

(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2006/065995 2006.09.05

(87)PCT申请的公布数据
WO2007/039374 EN 2007.04.12

(73)专利权人 国际商业机器公司
地址 美国纽约

(72)发明人 S·霍姆斯 古川俊治
C·科伯格三世 N·姆曼

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 于静 李峥

(51)Int.Cl.
G03F 7/20(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)

(56)对比文件
EP 1510871 A2,2005.03.02, 全文.
WO 01/77719 A1,2001.10.18, 全文.
US 2005/0100745 A1,2005.05.12, 全文.
WO 03/077034 A2,2003.09.18, 全文.
EP 1571700 A1,2005.09.07, 全文.

审查员 陈凯

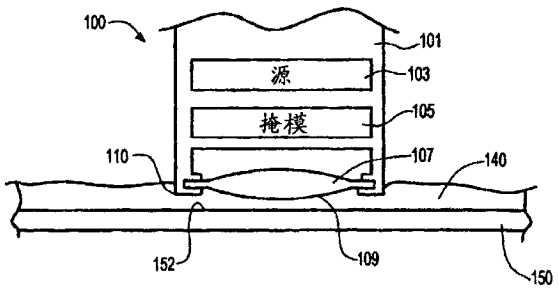
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54)发明名称

具有保护性光学涂层的浸没光刻系统

(57)摘要

提供了一种浸没光刻系统，其包括可用于产生具有标称波长的光的光源和光学成像系统。该光学成像系统具有在从光源到待由其构图的物件的光路上的光学元件。所述光学元件具有适于接触液体的表面，该液体占据该表面和该物件之间的空间。该光学元件包括可由该液体降解的材料以及覆盖该表面上的可降解材料以保护该表面不受液体影响的保护涂层，该保护涂层对光透明、当暴露于光时稳定且当暴露于液体时稳定。



CN 101278238 B

1. 一种形成用于聚焦来自光源的光的浸没光刻系统的光学元件的方法，所述光学元件具有适于接触液体的表面，所述液体占据所述表面和待由所述浸没光刻系统构图的物件之间的空间，所述方法包括：

提供光学元件，所述光学元件的表面上包括可由所述液体降解的材料；以及

形成保护涂层，其覆盖所述表面上的所述可降解材料，以保护所述光学元件表面不受所述液体的影响，所述保护涂层对所述光透明、当暴露于所述光时稳定且当暴露于所述液体时稳定；

其中所述液体包括水，所述光学元件包括至少一种碱土金属的氟化物，所述形成保护涂层的步骤包括形成至少一种碱土金属的氮化物，所述氮化物通过将氮等离子体注入所述光学元件的表面而形成。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述形成保护涂层的步骤还包括形成所述至少一种碱土金属的氟化物和所述氮化物的混合物。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述形成所述保护涂层的步骤还包括向腔内提供硅烷，在所述腔内进行所述等离子体注入。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述形成所述保护涂层的步骤还包括使所述光学元件退火。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中所述退火包括使所述光学元件暴露于波长在 100 纳米和 200 纳米之间的光源。

具有保护性光学涂层的浸没光刻系统

技术领域

[0001] 本发明涉及光刻系统，更特别是涉及用于光学浸没光刻的该系统的结构和处理。

背景技术

[0002] 发展半导体工业所必需的一个条件为在集成电路 (IC) 上印刷更小特征的能力。但是，近来光刻术面临几个可阻碍半导体技术进一步发展的挑战。已经对例如 x- 辐射光刻术和电子束光刻术的技术进行了投入，以作为传统光刻术的替换。但是，光学浸没光刻得到了关注，其可能满足印刷更小尺寸特征的改进半导体技术的需要。

[0003] 由下式确定可以采用光刻系统印刷的最小特征的尺寸 W：

[0004] 公式 1：$W = k_1 \lambda / n\sin\alpha$ ；

[0005] 这里，k_1 为分辨率因子，λ 为曝光辐射的波长，$n\sin\alpha$ 为界面介质的数值孔径 (“NA”)，曝光辐射通过该界面介质在该界面上传输至正在印刷的特征。

[0006] 因为在开发半导体器件时减小了最小特征尺寸 W，所以也减小了曝光辐射的波长。但是，波长更小的新辐射源的开发面临许多挑战，对于传输和聚焦该波长减小的辐射源的光所需要的光学设计的改进同样如此。

[0007] 再次考虑公式 1，可以看出最小尺寸 W 也是数值孔径的函数。当数值孔径更大时，最小尺寸 W 更小。数值孔径量化为 $n\sin\alpha$，这里 n 为透镜和印刷的特征之间的界面介质的折射率，α 为透镜的接受角。因为任何角的正弦总是小于或者等于 1，并且当空气为界面介质时折射率“n”几乎近似等于 1，因此以另一种介质替换空气将提高系统的数值孔径。该介质应当还满足其它要求。例如，界面介质应当具有低光吸收率、相对于光致抗蚀剂和透镜材料可兼容且不受污染、整体具有均匀的厚度和均匀的光学特征。水具有低光吸收率，提供了均匀介质并且可与大多数光致抗蚀剂材料兼容。

[0008] 但是制造特定透镜和其它光学元件的材料可通过与水接触而退化。例如，制造与 193 纳米曝光源一起使用的光学元件的材料氟化钙和氟化镁可略溶于水。接触该光学元件的水退化了其的光学特征。由于该原因，水通常不用作所述光学元件的浸没液体。

[0009] 因此，期望提供一种允许以水为浸没液体的光学浸没光刻系统和形成其光学元件的方法。

发明内容

[0010] 一种形成用于聚焦来自光源的光的浸没光刻系统的光学元件的方法，所述光学元件具有适于接触液体的表面，所述液体占据所述表面和待由所述浸没光刻系统构图的物件之间的空间，所述方法包括：提供光学元件，所述光学元件的表面上包括可由所述液体降解的材料；以及形成保护涂层，其覆盖所述表面上的所述可降解材料，以保护所述光学元件表面不受所述液体的影响，所述保护涂层对所述光透明、当暴露于所述光时稳定且当暴露于所述液体时稳定；其中所述液体包括水，所述光学元件包括至少一种碱土金属的氟化物，所述形成保护涂层的步骤包括形成至少一种碱土金属的氮化物，所述氮化物通过将氮等离子

体注入所述光学元件的表面而形成。

[0011] 在该光刻系统中，液体优选包括水，可退化材料包括碱土金属的氟化物，保护涂层包括选自于铪 (Hf)、硅 (Si)、锆 (Zr)、铝 (Al) 和钪 (Sc) 的至少一种元素的氧化物。

[0012] 例如，保护涂层可包括多个氧化物单层，其中第一单层覆盖并接触氟化物，所有其它单层覆盖并接触至少一个其它单层。优选，每个单层的厚度在大约 1 埃和大约 2 埃之间，保护涂层的厚度为大约 30 埃。优选，标称波长为 157 纳米或者 193 纳米。

[0013] 根据本发明的优选方面，该液体包括水，光学元件包括碱土金属的至少一种氟化物，保护涂层包括碱土金属的至少一种氮化物。

[0014] 根据本发明的特别方面，光学元件包括氟化钙，保护涂层包括氮化钙。

[0015] 在本发明的一方面中，光学元件包括氟化镁，保护涂层包括氮化镁。

[0016] 根据本发明的特定方面，保护涂层包括氟化物和氮化物的混合物。例如，保护涂层包括氮化钙和氟化钙的混合物。

[0017] 本发明还提供一种如从属方法权利要求所述的方法。

[0018] 优选，光学元件包括碱土金属的氟化物，形成保护涂层的步骤包括：通过使光学元件暴露于氧气源和金属材料的蒸汽源，形成选自于铪 (Hf)、硅 (Si)、锆 (Zr)、铝 (Al) 和钪 (Sc) 的至少一种金属材料的氧化物。

[0019] 优选，形成保护涂层的步骤包括连续形成多个氧化物单层，所述多个氧化物单层包括与光学元件表面上的氟化物接触的多个单层的第一单层。

[0020] 优选，形成第一层的步骤包括在光学元件表面上形成羟基官能团和使羟基官能团与金属材料蒸汽源反应以形成氧化物。在一个实例中，通过使在光学元件表面上的氟化物暴露于水蒸汽形成羟基官能团。金属蒸汽源可包括金属材料的氯化物。

[0021] 优选，所述液体包括水，光学元件包括碱土金属的至少一种氟化物，形成保护涂层的步骤包括，在光学元件表面上形成至少一种碱土金属的至少一种氮化物。

[0022] 优选，形成保护涂层的步骤还包括，形成氟化物和氮化物的混合物。

[0023] 优选，形成保护涂层的步骤包括，将氮等离子体注入光学元件表面。优选，形成保护涂层的步骤还包括向腔内提供硅烷，在该腔内向表面进行等离子体注入。

[0024] 优选，形成保护涂层的步骤还包括退火光学元件。优选，该退火包括使光学元件暴露于波长在大约 100 纳米和 200 纳米之间的光源。

[0025] 优选，形成保护涂层的步骤包括，使光学元件表面暴露于氨和至少一种碱土金属的二酮酸盐 (diketonates) 的源。

[0026] 优选，形成保护涂层的步骤包括连续形成多个单层，每个单层包括至少一种碱土金属的氮化物，该多个单层包括与光学元件表面上的氟化物接触的多个单层的第一单层。

[0027] 优选，形成保护涂层的步骤包括，使出现于光学元件表面上的碱土金属与叠氮化物反应的步骤和使叠氮化物分解以形成氮化物的步骤，该氮化物包括氟化物中的至少一种碱土金属的氮化物。优选，连续重复使碱土金属和叠氮化物反应的步骤和使叠氮化物分解的步骤。

[0028] 优选，提供一种形成用于聚焦来自光源的光的浸没光刻系统的光学元件的方法，光学元件具有适合于接触液体的表面，该液体占据在该表面和待由浸没光刻系统构图的物件之间的空间，其中光学元件包括可由液体降解的材料。在该方法中，将含氮物质喷洒沉积

在光学元件的表面上，以形成覆盖该表面上的可降解材料的保护涂层，该保护涂层包括碱土金属的氮化物并对光透明、当暴露于光时稳定并且当暴露于液体时稳定。

[0029] 优选，通过使光学元件暴露于选自于热源、光源和电子束源的至少一种能源而退火保护涂层。

[0030] 优选，提供一种形成用于聚焦来自光源的光的浸没光刻系统的光学元件的方法，光学元件具有适于接触液体的表面，该液体占据该表面和待由浸没光刻系统构图的物件之间的空间，其中光学元件包括可由液体降解的材料。该方法包括在光学元件表面上连续形成包括碱土金属氮化物的多个单层的每个单层，以形成覆盖该表面上可降解材料的保护涂层，该保护涂层对光透明、当暴露于光时稳定并且当暴露于液体时稳定。

附图说明

[0031] 图 1 为示出根据本发明实施例的浸没光刻系统的横截面图；

[0032] 图 2 为示出根据本发明另一个实施例的浸没光刻系统的横截面图。

具体实施方式

[0033] 图 1 为示出根据本发明一个实施例的浸没光刻系统 100 的横截面图。如图 1 所示，浸没光刻系统 100 包括具有光源 103 和光学元件 107 的光学成像系统 101。光掩模或者“掩模”105 被安装在光学成像系统的平台上。光源 103 用于产生光，所述光将掩模 105（有时也称为“调制盘”）的图像投影至物件 150 上，所述物件例如为半导体晶片或者其它具有曝光的可光刻成像表面的物件。示意性地，光源产生标称波长为 248 纳米、193 纳米或者 157 纳米的光。光学元件 107 用于将掩模的图像投影至物件 150。通常，光学成像系统 100 包括一组光学元件，例如聚焦透镜、较正透镜、准直仪、滤光器等，其协作将图像投影至物件。光学元件 107 代表光学成像系统 101 下端 110 处或者附近的一个该光学元件。如图 1 所示，指向物件 150 的成像光经光学元件 107 的表面 109 离开光学成像系统 101。示例性光学元件 107 呈凸透镜的形式。但是，光学元件的表面 109 可具有平面、凹面或者凸面形状的任意形状。可选地，表面 109 可包括平面部分、凹面部分和 / 或凸面部分的一个或多个。

[0034] 图 1 示出了采用浸没光刻系统 100 将图像投影至物件 150 例如半导体晶片或者其它光刻构图物件的可光成像的表面 152。浸没光刻系统通过占据在光学元件 107 的表面 109 和物件 150 之间空间的液体 140 将掩模图像投影至物件上。示意性地，液体 140 完全覆盖物件 150 的表面 152。如图 1 所示，光学元件 107 的表面 109 接触液体。优选，表面浸没在液体中，即由液体完全接触从而液体处于整个表面 109 上，并且该液体完全填充表面 109 和可光成像表面 152 之间的空间。

[0035] 图 2 示出了浸没光刻系统 100 的变化，其中浸没液体 140 不覆盖整个物件而是仅仅填充光学元件表面 109 和物件 150 之间的界面区域 145。该系统中，由位于光学成像系统 101 侧面附近的供应管 160 分配水。物件相对于成像系统的移动使得光学成像系统和物件之间的界面区域 145 保持被液体 140 填充。通常，浸没光刻系统 100 还包括采用真空或者其它力去除光学成像系统 101 的与成像系统的被分配液体的边缘相对的边缘上的液体的机构（未示出）。

[0036] 在优选实施例中，光源产生标称波长为 193 纳米的光，光学元件 107 对于 193 纳

米波长优化。示意性地，光学元件包括例如碱土金属的氟化物的材料，该金属为铍 (Be)、钙 (Ca)、镁 (Mg)、锶 (Sr) 和钡 (Ba) 的第 II 族元素。用于 193nm 波长的光学元件通常由氟化钙或者氟化镁制成，该材料的光学特征特别适合于 193 纳米波长。在该实施例中，液体 140 优选包括水，因为低成本、容易获得性和高均匀性，该液体更优选基本由纯水组成。此外，水的 1.43 的折射率使得水良好地适合于用作浸没液体。

[0037] 但是，可通过接触水降解碱土金属的氟化物。例如，氟化钙 (CaF_2) 和氟化镁 (MgF_2) 一定程度上可溶于例如水的液体。为保护不受液体影响，光学元件包括覆盖氟化物材料的表面 109 上的保护涂层。该保护涂层防止液体（例如水）和可由液体降解的光学元件的材料之间的接触。但是，要求该保护涂层当与液体接触时和当暴露于用于将图像投影至物件上的光时持久耐用。换言之，该保护涂层当暴露于液体时稳定以及当暴露于从源 103 通过光学元件 107 的光时稳定。此外，要求该保护涂层具有良好的光学特征，例如对用于投影图像的光透明，以及不会造成图像过度失真。因此，该保护涂层应当在光学元件上的保护涂层的整个区域和厚度上具有良好的均匀性，即具有均匀的厚度和均匀的特征，例如折射率，和吸收率。此外，保护涂层应当优选良好地适合于光源的光波长，即具有可均匀通过从光源 103 经光学元件 107 的光的特征。

[0038] 在一个实例中，涂层包括一组连续沉积的氧化物单层。该氧化物优选为透明氧化物，其具有和氟化物材料之间的良好兼容性以及与浸没液体例如水相关的优良特征。例如，该涂层可包括一组连续沉积的选自铪 (Hf)、硅 (Si)、锆 (Zr)、铝 (Al) 和钪 (Sc) 的材料的氧化物单层。优选，在该实例中，每个沉积单层的厚度在大约 1 埃和 2 埃之间。优选，在碱土金属氟化物材料的曝光表面上形成第一氧化物单层。其后，每个随后沉积的单层形成为与一个或多个在该特定单层之前沉积的单层接触。

[0039] 在示例性过程中，通过向光学元件的曝光表面提供氧源及其后提供金属蒸汽源，即，例如铪、硅、锆和铝中的一种或多种，而沉积每个单层。金属蒸汽与表面上的氧结合形成氧化物。在特定实施例中，在光学元件表面上形成羟基官能团，羟基官能团然后与金属蒸汽源相互反应形成氧化物单层。例如，可通过使光学元件表面暴露于水蒸汽而在包括氟化钙或者氟化镁材料的表面上形成羟基官能团。然后可通过使该表面暴露于金属氯化物例如 $HfCl_4$ 将羟基官能团转换为金属氧化物。因此，通过将氟化物表面依次暴露于羟基官能团源和金属蒸汽源，在氟化钙或者氟化镁的表面上形成金属氧化物单层。同样，在其它单层的连续沉积中，通过将氟化物表面连续暴露于羟基官能团源和金属蒸汽源，在上次沉积的金属氧化物层的表面上形成每个单层。另一种形成可溶于水的膜的方法为以美国专利公开 2004/0043149 中所描述的方式铝催化生长氧化硅膜。其中所描述的技术可用于均匀沉积氧化铪、硅酸铪、氧化锆、氧化钪和其它相似的化合物。

[0040] 在另一个实例中，当光学元件包括例如碱土金属的氟化物的材料时，涂层可包括一种或多种碱土金属的氮化物。该氮化物优选为透明氮化物，其具有和氟化物材料之间的良好兼容性以及与浸没液体例如水相关的优良特征。特别是，该氮化物不溶于水。在该实例中，氮化物可以是但不必为光学元件中所包括氟化物的碱土金属相同的氮化物。例如，当光学元件包括氟化钙或者氟化镁时，保护涂层优选包括钙、镁、钡或者锶的一种或多种氮化物。

[0041] 在特别优选的实施例中，保护涂层包括与光学元件中包括的氟化物中的碱土金属

相同的碱土金属的氮化物。在该实例中，优选通过在适当条件下光学元件表面上包括的碱土金属氟化物和氮反应生长氮化物。特别是，在该实例中，当光学元件包括或者基本由例如氟化钙的材料组成时，保护涂层可包括或者基本由氮化钙组成。在该实例的变化中，当光学元件包括或者基本由例如氟化镁的材料组成时，则保护涂层可包括或者可基本由氮化镁组成。优选，所产生氮化物涂层的厚度在大约 10 纳米 (nm) 和 50nm 之间。

[0042] 形成该氮化物的示例性过程包括等离子体浸没离子注入。该过程以例如氮气或者氨蒸汽为产生氮等离子体的氮源将氮物质注入光学元件表面中。在该过程中，由氮清除光学元件表面上的氟化物，带走作为形成碱土金属氮化物的反应的副产品的 NF_3 气体形式的氟。

[0043] 在特别优选的实施例中，可能需要向氮等离子体中添加硅烷 (SiH_4) 组分。由硅清除光学元件表面上的氟以形成 SiF_4。硅和氟之间的键接强而稳定。因此，该过程有效地防止清除的氟进一步和光学元件表面上暴露的钙或者镁反应。优选以在相对于腔室中氮气源浓度的大约 1 和大约 10％的浓度向腔室中的气体混合物提供硅烷。该过程可能导致在光学元件表面上引入通常为氮化硅形式的硅。引入的氮化硅还可用于使保护涂层钝化。由于该过程，产生包括一个或多个膜的涂层，该膜包括碱土金属氮化物并还可以包括氮化硅。在注入过程期间，涂层的均匀性取决于用以将离子从含氮等离子体驱动至光学元件的电场的均匀性。因为可在较大范围上良好地控制电场，所以可获得埃级的具有均匀特征（均匀厚度、和空间成分均匀性）的涂层。

[0044] 在等离子体注入过程后，优选例如通过在大约 200 和 700 摄氏度之间的温度范围将光学元件保持一段时间而对光学元件进行退火。退火过程密实化从等离子体注入过程获得的涂层以改进其质量。

[0045] 可选地，可通过光学退火，例如通过暴露于紫外光源，例如波长在大约 100 纳米 (nm) 和 200nm 之间的紫外光，而使涂层密实。

[0046] 而在另一个实施例中，可通过化学气相沉积形成包括一种或多种碱土金属氮化物的涂层。在该实施例中，从包括氨和所述金属离子的双（β－二酮酸盐）的气体混合物沉积包括例如钡、锶、钙或者镁的碱土金属的氮化物的膜。在该过程中，金属的二酮酸盐被加热至大约 150 和 250 摄氏度之间的温度作为用于沉积的金属蒸汽源，同时在该腔室中包括氨气。向和氨气发生反应的光学元件表面输送金属蒸汽以沉积金属氮化物。可采用相同碱土金属的二酮酸盐或者不同碱土金属的二酮酸盐重复该过程，直到形成具有希望涂层厚度的一组膜。

[0047] 可选地，可采用原子层沉积过程。由于通过一次产生一个原子层而产生厚度为大约 10 到大约 20 个原子层的涂层，原子层沉积可形成非常均匀的涂层。在一个该过程中，首先采用氨气处理光学元件。在等离子体中或者不在等离子体中进行该处理。这一点造成光学元件表面“氨化”，即氨分子束缚至光学元件表面上。其后，由包括非活性胺例如三甲胺的载气将例如上述碱土金属的二酮酸盐的蒸汽源输送至光学元件表面。二酮酸盐蒸汽中所包括的金属与表面束缚氨反应生成金属氮化物单层。连续重复多次氨处理和之后的金属的二酮酸盐的处理，以产生包括足量金属氮化物单层的并达到期望厚度例如大约 10 和 20 纳米之间的涂层。

[0048] 在该过程中，可形成包括一些单层的涂层，该单层包括特定碱土金属例如钙的氮

化物，而其它单层包括另一种碱土金属例如镁、钡或者锶的氮化物。任何组合都是可能的。可选地，一个或多个单层可包括特定比例的两种或多种碱土金属的氮化物，而另一个或多个单层可包括不同比例的两种或多种碱土金属的氮化物。

[0049] 在特别优选的实施例中，保护涂层可包括光学元件包含的氟化物中的碱土金属的氮化物与小比例（摩尔百分比或者重量百分比）该碱土金属的氟化物的混合物。最佳的摩尔或者重量百分比取决于光学透射以及膜在浸没液体中的溶解性之间的期望平衡。可期望较高氮含量以减小溶解性。另一方面，可期望较高氟化物含量以增强光透射。工作点的选择取决于透射程度和所需要的溶解阻力度。因为这些特征还取决于膜的选择厚度，所以不能指定对所有条件都最佳的氮化物百分比含量和氟化物百分比含量。

[0050] 涂覆之前的光学元件可基本由氟化钙组成。在该实例中，保护涂层可包括 5 至 25 重量％的氟化钙和剩余的百分的氮化钙的混合物。在该实例中，可通过在沉积金属氮化物时向腔室内提供氢氟酸 (HF) 而将氟化物引入碱土金属氮化物中。在其形成之后，例如通过如上述的热或光退火，密实化氮化物膜。

[0051] 在原子层沉积的另一个实例中，可通过叠氮化氢 (HN_3) 与光学元件表面上的氟化钙或者氟化镁的反应形成氮化物的薄层。在该反应中，叠氮化物和金属氟化物相互反应产生作为挥发性副产品的氢氟酸 (HF)，同时将叠氮化物官能团束缚至金属。然后通过加热或者以光照射光学元件使叠氮化物分解。其然后释放作为稳定的副产品的氮气 (N2)，使得活性氮宾物质束缚至金属。该氮宾然后重新排列以产生金属氮化物。可多次重复叠氮化物处理以在光学元件表面上生长均匀的氮化物涂层。其后，例如通过热或者光学退火密实化氮化物涂层。

[0052] 而在另一个实施例中，采用喷射气相沉积来沉积氮化钙或者氮化镁涂层。在美国专利 4,788,082 ;5,256,205 ;5,356,672 ;5,356,673 和 5,759,634 中描述了喷射气相沉积技术。在该实施例中，从包括一种或多种氮等离子体或者氨蒸汽的周围环境中的“喷射”喷射沉积包括碱土金属物质的蒸汽，以直接产生碱土金属的氮化物膜。以低沉积速率，该方法可获得作为一组连续沉积单层的具有高均匀性的薄膜。在其它情况下例如制造晶体管的栅极介质的过程中已采用了该方法，产生厚度为 10 至 15 埃的非常均匀的膜，其厚度被控制为在大约 1 和 2 埃之间的精度。

[0053] 而在另一个实施例中，可在热或者光学退火后将氮化钙或者氮化镁溅射沉积在光学元件上。由于光学元件上涂层厚度可能变化，相比于上述其它方法，较不希望采用溅射沉积方法。

[0054] 虽然根据某些优选实施例描述了本发明，但是本领域技术人员将理解，可对其进行许多更改和增强，而不偏离本发明的仅由下面所附的权利要求书所限定的范围。

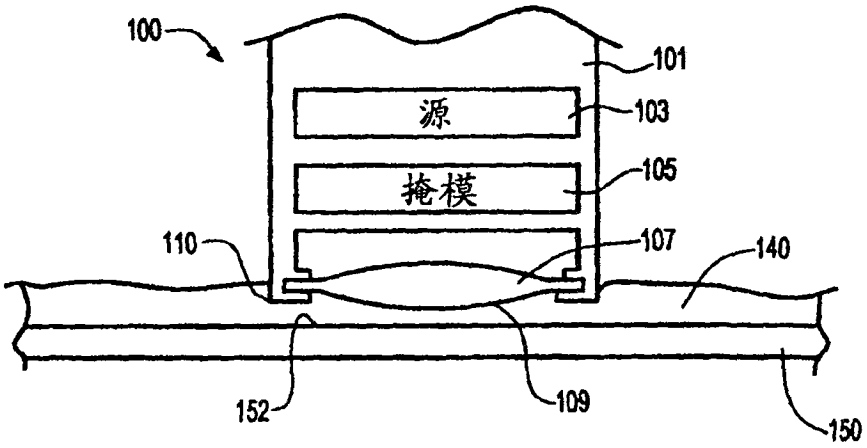

100
101
源
103
掩模
105
110
107
140
152
109
150

图 1

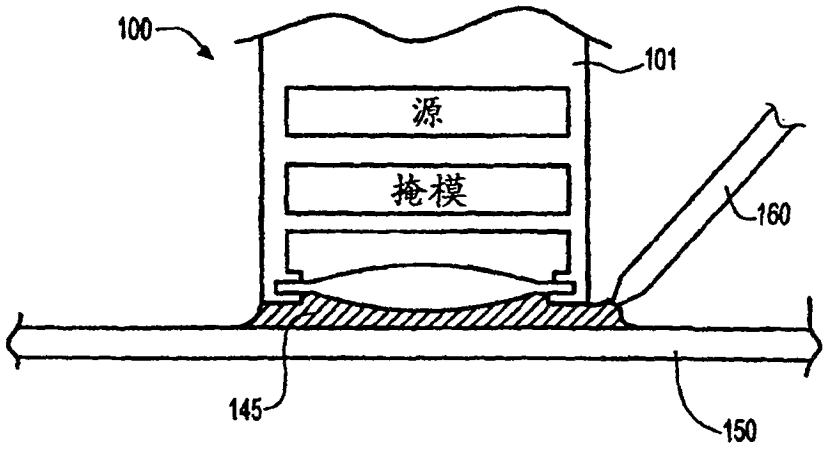

100
101
源
掩模
160
145
150

图 2