

文章编号 1004-924X(2003)01-0062-06

# Mo/Si 多层膜残余应力的研究

向 鹏, 金春水

(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 130022)

**摘要:**在极紫外光刻技术中,光学系统对多层膜光学元件表面面形精度有严格的要求,并且多层膜光学元件需要较高的反射率。由于多层膜中存在的内应力将改变光学元件的表面面形,因此在不减少反射率的前提下,一定要减少或补偿多层膜内的残余应力。论述了 Mo/Si 多层膜应力产生的原因和几种减少与补偿应力的技术,介绍应力的几种测量方法。

**关键词:**极紫外光刻;多层膜;残余应力

**中图分类号:**O484 **文献标识码:**A

## 1 引言

目前,工业用极紫外投影光刻系统的设计中普遍引入多块多层膜反射光学元件<sup>[1-2]</sup>:(1)四块聚光镜,用于汇集光源的极紫外辐射,并照射掩模;(2)镀有多层膜的反射式掩模;(3)由四块或六块多层膜反射镜组成的微缩投影光学系统。极紫外投影光刻系统采用的是中心波长为 13.0 nm 的多层膜。这种膜通常由 Mo、Si 材料交替镀制而成,类似于 1/4 波堆结构。各个 Mo、Si 单层膜厚度是根据两个条件来确定<sup>[3]</sup>:(1)使反射光干涉最强;(2)对光的吸收最小。在中心波长为 13.0 nm 的 Mo/Si 多层膜中,周期膜厚为 6.9 nm,Mo 层厚 2.8 nm, Si 层厚 4.1 nm。

为了确保极紫外光刻系统有足够高的光学传输效率,一个重要指标是要求其多层膜反射镜应具有尽可能高的正入射反射率。近几年来,人们经过不懈努力,已经可以把 Mo/Si 多层膜反射率做到接近 70%<sup>[4]</sup>。这完全可以满足极紫外投影光刻系统的要求。

另一方面,为了达到极紫外微缩投影光学系统的近衍射极限的分辨率,该系统的 RMS 波像差应小于工作波长的 1/14,对应于每个光学元件

的面形精度要达到深亚纳米级<sup>[5]</sup>。一般情况下,在多层膜反射镜光学基板上制备的多层膜内都存在着残余应力。这些残余应力是破坏光学基板的原始面形加工精度的最主要原因。据测量,在未施加任何控制的情况下,Mo/Si 多层膜内存在约 -500 Mpa 的压应力。因此,把多层膜的残余应力控制到允许的范围内是十分重要的。

本文将以 Mo/Si 多层膜为主,介绍多层膜残余应力产生的原因以及在不影响反射率的前提下其控制技术和测量技术的发展现状,提出近期研究工作的设想。

## 2 多层膜残余应力产生的原因

薄膜的形成过程分为四个基本阶段<sup>[6]</sup>:(1)岛状阶段;(2)聚结阶段;(3)沟渠阶段;(4)连续阶段。在成膜的初始阶段,当薄膜仅含有一些孤立的岛时,它们几乎是完善的晶粒;随着薄膜的进一步生长,这些岛彼此接触(聚结阶段),晶界和晶格缺陷就在薄膜中形成。在核的结合过程(沟渠阶段)中,邻近核的晶格常常相对另一个移动并垂直表面旋转。这样就形成了两个晶格之间的倾斜边界,即位错。这种位错不会随着连续薄膜(连续阶段)的形成,而完全消失。

收稿日期:2002-07-17;修订日期:2002-12-15.

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(No. 69938020);863-804 高科技项目;中国科学院创新基金资助项目

目前,普遍的观点认为,残余应力产生的过程是在成膜阶段岛生成时,随表面扩散产生质量传递,原子发生重新排列;在衬底界面和晶粒界面的影响下,原子排列不完整,引起了形变,从而产生了残余应力。具体地说,残余应力产生的原因有:(1)薄膜在沉积的过程中,膜系材料与基片的热膨胀系数不同引起的;(2)由于材料对各自晶格常数失配会产生失配位错,在材料的膜表面之间扩散产生的晶格缺陷引起的;(3)成膜过程中产生的缺陷引起的。第一种原因产生的残余应力被称为热应力,第二和第三种原因产生的残余应力被称为固有应力。热应力在蒸发沉积镀膜中表现很突出,但在离子束或磁控溅射法沉积镀制的多层膜中表现并不明显。在离子束和磁控溅射法沉积镀制的多层膜中,我们只考虑第二种和第三种原因所产生的残余应力。

我们知道,沉积在基片上的薄膜内存在的应力会使基片发生一定程度的形变。这种形变的类型有:(1)薄膜中的某些部分与其他部分处于压缩状态,弯曲的结果使薄膜成为弯曲面的外侧;(2)薄膜中的某些部分与其外的部分处于拉伸状态,弯曲的结果使薄膜成为弯曲面的内侧。第一种情况产生的残余应力称为压应力,后种情况产生的残余应力称为张应力。在未施加控制的情况下,Mo/Si 多层膜中 Mo 单层膜表现为张应力,Si 单层膜表现为压应力,多层膜整体表现为压应力。

### 3 Mo/Si 多层膜残余应力控制技术

根据多层膜内残余应力产生的原因,其大小与多层膜结构有直接关系。这样就可以通过改变沉积条件、使用退火工艺、加入亚层(sublayer)结构和进行离子束抛光等手段,改变多层膜结构,达到应力控制的目的。下面讨论控制 Mo/Si 多层膜内残余应力的各项技术。

#### 3.1 改变射频源功率控制应力技术

在磁控溅射沉积镀膜实验中,随着射频源的功率变化,沉积原子(Mo、Si)的动能也发生变化,界面扩散层结构和膜层结构的晶格缺陷浓度也随变化<sup>[7]</sup>。这样,多层膜内的残余应力就会发生

改变。在离子束或磁控溅射法沉积镀制单层膜实验中,在本底真空度和 Ar 气的工作气压分别保持在  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa 和 0.5 Pa 的条件下,射频源的功率从 100 W 变化到 500 W 时,Si 单层中残余应力变化不大,且其压应力存在增大的趋势;Mo 单层内残余应力变化很大,且在 400 W 时表现为最大的张应力。如图 1 所示,在磁控溅射法沉积镀制 Mo/Si 多层膜实验中,在 Si 靶的射频源功率保持在 200 W 的条件下,Mo 靶的射频源功率从 100 W 变化到 500 W 时,多层膜的残余应力从压应力状态变到张应力状态,且在 200 W 和 500 W 时为零<sup>[8]</sup>。从图中可以看出多层膜残余应力随射频源功率变化很大。

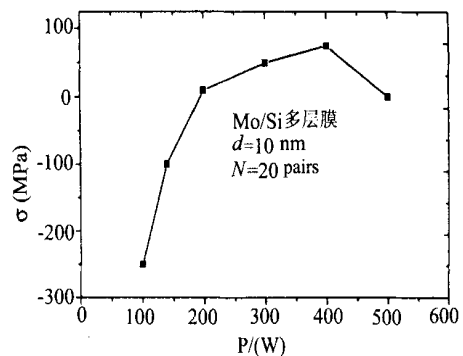


图 1 Mo/Si 多层膜应力与射频功率的关系

Fig. 1 Stress dependence of Mo/Si multilayers on RF power

#### 3.2 改变 值控制应力技术

薄膜内的残余应力与膜厚有直接的关系<sup>[9-10]</sup>。当 值(在一个周期膜厚中 Mo 单层厚度与周期厚度的比值)改变时,Mo 单层和 Si 单层的厚度都将发生变化。这样,多层膜内的残余应力必然发生变化。如图 2 所示,当 值不断增加时,残余应力经历了从最初的表现压应力逐渐减少到零,再由零过渡到表现为张应力且逐渐增大的过程。同时,多层膜的反射率在逐渐减小。当  $\lambda = 0.68$  时,Mo/Si 多层膜内的残余应力接近为零,且中心波长为 13.4 nm 处多层膜的反射率为 44%<sup>[11]</sup>。从图中不难看到,虽然通过改变 值可以使薄膜内的残余应力得到控制,但同时也会影响多层膜的反射率。

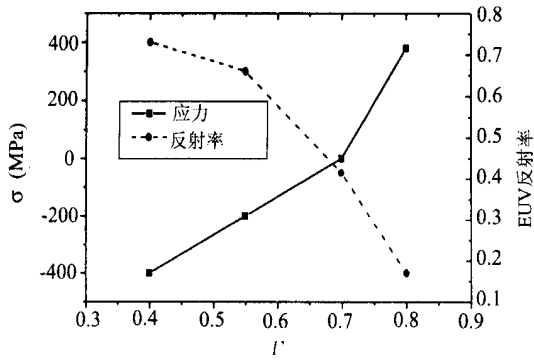


图 2 Mo/ Si 多层膜应力 EUV 反射率与  $\Gamma$  的关系  
 Fig.2 Stress and EUV reflectance of Mo/ Si multilayers as a function of the fraction of molybdenum

### 3.3 调节镀膜时的工作气压控制应力技术

在 Mo/ Si 多层膜镀制过程中,当其工作气压升高时,Ar 气体浓度增大,中性原子(Mo、Si 原子)和 Ar 气体分子之间的碰撞频率增加。这样,沉积的中性原子的动能变小,扩散层结构和膜层结构的晶格缺陷减少,从而可以使多层膜内残余应力变小。如图 3 所示,当  $\Gamma = 0.375$  时,工作气压从 0.1 Pa 增加到 0.6 Pa,多层膜内残余应力整体表现为压应力,且其从 -1200 MPa 减小到 -400 MPa;当  $\Gamma = 0.468$  或  $\Gamma = 0.625$  时,工作气压从 0.1 Pa 增加到 0.6 Pa,多层膜内残余应力从表现为压应力逐渐变化到表现为张应力<sup>[12]</sup>,亦即:可以控制这样一个区间,在这个区间内,多层膜内的残余应力会足够小。在实验中还观察到低能量的沉积原子形成的膜层结构较差,膜表面粗糙度较大,薄膜柱状结构生长,多层膜的反射率会被降低<sup>[13]</sup>。

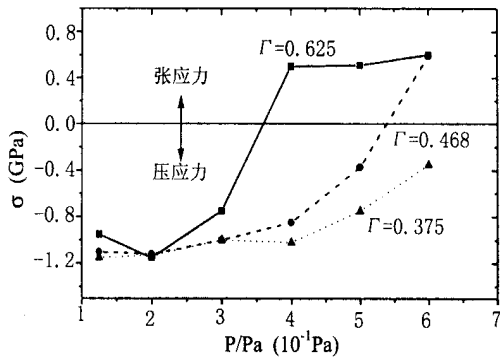


图 3 Mo/ Si 多层膜应力随氩气气压变化关系  
 Fig.3 Internal stresses of Mo/ Si multilay films with Ar gas pressure

### 3.4 使用退火工艺控制应力技术

在镀膜过程中使用退火工艺可以改变多层膜的内部结构,消灭薄膜中的晶格缺陷,从而减小膜内的残余应力<sup>[14]</sup>。一块没有经过退火工艺处理的 Mo/ Si 多层膜,在中心波长为 13.0 nm 处,一般其反射率为 67.5%,应力为 -520 MPa。当以每分钟升高 2 的速率从室温加热到 300,再以每分钟降低 2 的速率从 300 降回到室温后,该膜的反射率一般降低了 1.7%,而其内的残余应力近乎为零。继续对该膜进行观察测试能够确定:经过退火工艺处理的 Mo/ Si 多层膜具有较好的热稳定性,在较长时间内其残余应力不会发生变化<sup>[15]</sup>。另外,使用退火工艺会使极紫外光刻系统的反射镜基底发生形变,多层膜的相邻膜层之间相互扩散增强,这个结果是不希望得到的。

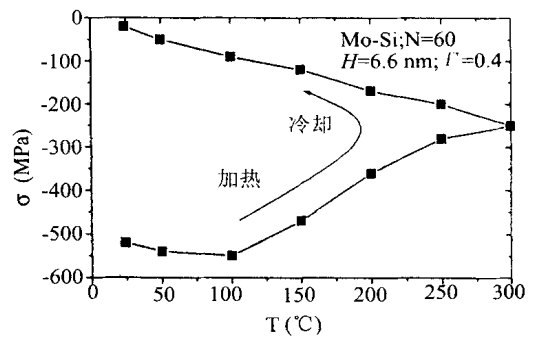


图 4 退火后的 Mo/ Si 多层膜应力的变化  
 Fig.4 Relaxation of stresses of Mo/ Si multilayers during post annealing

### 3.5 采用添加亚层和离子束抛光方法控制应力技术

从应力产生的原因可知,薄膜中的残余应力大小与薄膜内各单层的厚度有关。人们可以通过改变薄膜内各单层的膜厚,从而实现对薄膜中的残余应力的控制。可以在传统的 Mo/ Si 多层膜周期结构中增加一种材料 Ru(在中心波长 13.0 nm 处,该种材料的光学常数与 Mo 的比较相近<sup>[16]</sup>,不会影响到反射率),在不改变多层膜的周期膜厚的情况下,把其镀制成多层膜中的一个亚层。在这个镀制过程中,Mo、Ru、Si 各单层之间是相对独立的,它们被镀制的先后顺序是 Mo/ Ru/ Mo/ Si,且两个 Mo 单层与一个 Ru 单层的厚度之和等于未加入该亚层之前的一个 Mo 单层厚度。如图 4 所示,加入该亚层结构前 Mo/ Si 多层

膜内的残余应力大小为 - 450 MPa,而加入后在反射率几乎不变的情况下,其残余应力为 - 320 MPa。因此可以确定通过添加亚层,Mo/ Ru/ Mo/ Si 多层膜内的残余应力大小与 Mo/ Si 多层膜内的相比会有所降低。

通过高分辨率电子显微镜(HREM)可以较清楚地看到多层膜的微观结构和表面形貌。在多层膜内,相邻的两个 Mo 和 Si 单层之间存在着不对称的混合物间隔层<sup>[17]</sup>。其中,分布于 Mo 膜层上的间隔层厚度约占其总厚度的 2/3,相当于 Si 膜层上的 2 倍。产生这个间隔层的原因是由于两个相邻的 Mo 和 Si 单层膜的原子发生了扩散<sup>[18]</sup>。如前面分析,这是产生多层膜残余应力的一个原因,并且随着这种扩散的减少,压应力就会减少,从而使多层膜内的残余应力减小。在镀膜的过程中,人们对 Mo 层采用离子束抛光,使薄膜中弱束缚的原子迁移率增高,增加薄膜的致密程度,有效地防止了膜层间 Si 原子向 Mo 层扩散<sup>[19]</sup>,从而实现了对多层膜内的残余应力的控制。实验结果表明,经过离子束抛光处理后的多层膜膜层界面清晰,扩散较小;且其压应力会从处理前的 - 450 MPa减少到 - 140 MPa。

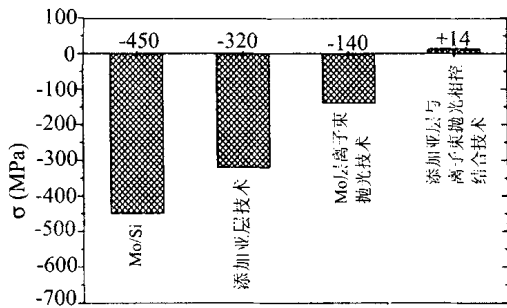


图 5 几种应力控制技术处理后的应力大小的比较  
Fig. 5 Comparison of stresses at various multilayers

在实际运用当中,人们常把加亚层结构和离子束抛光技术结合起来,在不减小极紫外光刻用多层膜反射镜反射率的情况下,把多层膜内的残余应力降低到零,从而达到不破坏多层膜反射镜基片的原始加工面形精度的目的。图 6 表示出了多层膜总应力及其各单层膜的应力随膜厚变化的关系<sup>[20]</sup>。通过加入 Ru 层使 Mo/ Ru/ Mo 层中张应力减少(与 Mo/ Si 多层膜中的 Mo 单层相比),采用离子束抛光技术使 Si 层压应力减少(与 Mo/ Si 多层膜中的 Si 单层相比),整个多层膜张应力

与压应力相对平衡,从而获得低应力的多层膜。

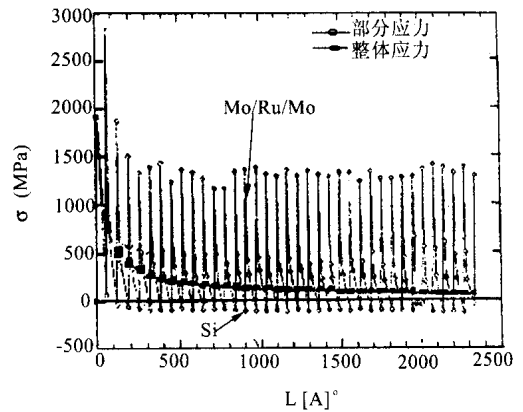


图 6 周期为 6.5 nm 的多层膜低应力部分应力与整体应力随膜厚的变化关系

Fig. 6 Partical and total stresses vs film thickness in a low-stress multilayer with layer period of 6.5 nm

#### 4 薄膜内的残余应力的测量与计算

简单地讲,镀膜的过程就是按照一定的条件要求用某些材料形成的薄膜覆盖某一基片(或光学元件)的表面的过程。如前所述,在薄膜内残余应力存在的条件下,薄膜内的晶格常数要发生变化,薄膜本身会产生或者收缩、或者伸长的形变,同时,其覆盖的基片也随之发生形变。当薄膜发生收缩形变时,基片会产生阻止其收缩的拉伸弹性形变;反之,基片会产生压缩弹性形变。弹性形变大小正比于膜层中应力的的大小。

下面介绍通过测量弹性形变量或晶格常数的变化量,运用相关的原理和公式,计算薄膜内残余应力的大小的方法。

##### 4.1 干涉法

在圆形的平面基片上镀膜以后,通常圆形的平面基片都会发生形变,其表面变成碗形的空间曲面。可以把这个曲面视作球面的一部分。如前面所述,可以这样认定:基片发生的形变完全是由薄膜内存在的残余应力作用的结果。这样,就可以近似地用 Stoney<sup>[21]</sup>公式计算出薄膜内的残余应力的的大小,即:

$$\sigma = \frac{Eb^2}{6(1-\nu)rd} \quad (1)$$

式(1)中,  $E$  为基片的杨氏模量,  $b$  为基片的厚度,  $\nu$  为基片的泊松比,  $d$  为薄膜的厚度,  $r$  为球冠(即形变后的基片)曲率半径。

$E, b, \nu$  的大小由基片材料本身决定,在镀膜前已明确。 $d$  的大小可以由晶振法测量。 $r$  的大小可以用牛顿环法进行测量,其测量装置如图 7 所示。其测量原理是:当平行光束从垂直光学平板玻璃表面的方向,射向与光学平板玻璃时,在变形后的薄膜和光学平板玻璃之间的劈尖形空气层的两表面会有反射光,而且这些反射光产生干涉,形成一组同心干涉圆环(牛顿环)。通过测量牛顿环的半径就可以计算出  $r$  的大小。

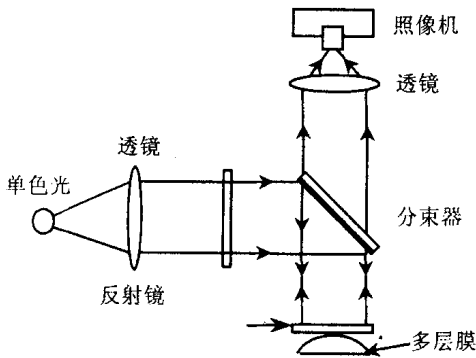


图 7 牛顿环薄膜应力测量装置

Fig. 7 Measurement of stress by Newtons ' rings system

### 4.2 X射线衍射法

图 8 为 X 射线衍射法测量应力的装置。X 射线衍射法原理是:选定薄膜内某一晶体的晶面为研究对象,当该晶体没有发生畸变时,晶面之间距离为  $d_0$ ,当由于沿晶面方向的内应力引起晶面间距  $d_0$  变为  $d$  时,其应力计算由下面公式<sup>[22]</sup>给出:

$$= \frac{E}{2\nu} \frac{d_0 - d}{d_0} \quad (2)$$

### 参考文献:

[1] CEGLIO N M, HAWRYLUK A M. Soft X-ray projection lithography system design[A]. 1991 OSA Technical Digest Series [C]. Washingto, D C, 1991.

[2] CEGLIO N M. Design considerations for a front end illumination system for soft X-ray projection lithography[J]. Appl Opt, 1993, 32: 7050-7052.

[3] MONTCALM C, BAJT S, MIRKARIMI P B. Multilayer reflective coatings for extreme - ultraviolet lithograph[J]. SPIE, 1998, 3331: 42-51.

[4] STEARNS D G, ROSEN R S, VERNON S P. Molydendum/ beryllium multilayer mirrors for normal incidence in the extreme ultraviolet[J]. Appl Opt, 1993, 32: 6952-6960.

[5] JIN CH SH, MA Y Y, PEI SH, et al. Development of an experimental EUVL system[J]. Optics and Precision Engineering, 2001, 9(5): 418-423. (in Chinese)

[6] 薛增泉, 吴全德, 李洁. 薄膜物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1991.

XUE Z Q, WU Q D, LI J. Thin film physics [M]. Beijing: Electronic Industry Publishing House, 1991. (in Chinese)

式(2)中,  $E$  为基片的杨氏模量,  $\nu$  为基片的泊松比, 其晶格常数用 X 射线衍射仪测量。这种方法要求薄膜厚度至少在几十个纳米以上, Mo/ Si 多层膜中, Mo 层为强的  $\langle 110 \rangle$  晶向, 而 Si 层具有  $\langle 400 \rangle$  晶向和非晶态两种结构, 可以用此方法测量单层膜 Mo 中的应力。

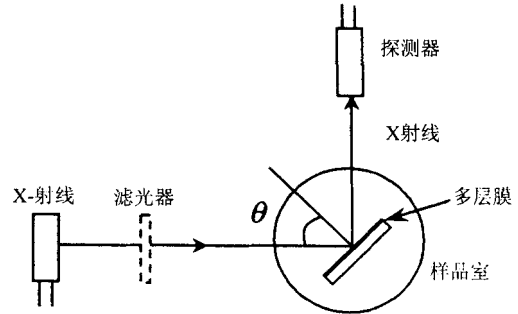


图 8 X 射线衍射仪薄膜应力测量装置

Fig. 8 Measurement of stress by X-ray diffraction system

## 5 结 束 语

目前,采用改变沉积条件、退火工艺、加入亚层结构和离子束抛光等技术均可达到应力控制的目的。然而,采用改变沉积条件、退火工艺等技术势必要以降低反射率为代价。只有把加入亚层结构和离子束抛光技术结合起来才能得到高反射率、低应力的多层膜。国外有一些研究所及大公司已经制备出了低应力的多层膜,我们也做了一些初步的研究。下一步的工作是利用现有的条件,综合考虑多层膜中应力产生的原因和控制其大小的因素,制备出高反射率、低应力的 Mo/ Si 多层膜。

- [7] TINONE M, HAGA T, Kinoshita. Multilayer sputter deposition stress control[J]. *Electron Spectroscopy, Relat Phenom*, 1996, 80: 461-464.
- [8] FREITAG J M, CLEMENS B M. Stress evolution in Mo/Si multilayers for high-reflectivity extreme ultraviolet mirrors [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 43-45.
- [9] NGUYEN T D, LU X, UNDERWOOD J H. In physics of X-ray multilayer structures[A]. *Optical Society of America* [C]. Washington, D C, 1994. 103-105.
- [10] NGUYEN T D, KHAN M C, UNDERWOOD J H. In OSA Proceedings on extreme ultraviolet lithography [A]. *Atwood Optical Society of America* [C]. Washington, D C, 1994. 56-59.
- [11] MIRKARIMI P B, MONTCALM C. Advances in the reduction and compensation of film stress in high-reflectance multilayer coatings for extreme ultraviolet lithography[J]. *SPIE*, 1996, 3331: 133-148.
- [12] WIND D L, BROWN W L, VOLKEN C A, et al. Variation in stress with background pressure in sputtered Mo/Si multilayer films[J]. *J Appl Phys*, 1995, 78: 2423-2430.
- [13] CHENG Y, SMITH D J, STEARNS M B, et al. Imaging X-ray multilayer structures using cross-sectional high resolution electron microscopy[J]. *J Appl Phys*, 1992, 72: 5165-5171.
- [14] STEARNS M B, CHANG C H, STEARNS D G. Optimization of growth conditions of vapor deposited Mo/Si multilayers [J]. *J Appl Phys*, 1992, 71: 187-195.
- [15] NGUYEN T D. Stress, microstructure, and thermal behavior in Mo/Si x-ray multilayer [J]. *Mat Res Soc Symp Proc* 1995, 382: 296-301.
- [16] SHIRAIISHI M, ISHIYAMA W, OSHINO T, et al. Stress reduction of molybdenum/silicon multilayers deposited by ion-beam sputtering[J]. *SPIE*, 2000, 3997: 620-627.
- [17] SHITANI Y, MIYATA N. Thermal diffusion of Si atoms at the interface of Mo/Si bilayers studied with a soft X-ray emission microscope[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2001, 9(5): 446-450. (in Chinese)
- [18] WASA W, MIWA S, MURAKAMI K. Extended Abst[J]. *Jap Soc Appl Phys*, 1995, (2): 491-495.
- [19] SHIRAIISHI M, ISHIYAMA W, et al. Low-stress molybdenum/silicon multilayer coatings for extreme ultraviolet lithography[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: 6810-6814.
- [20] SHIRAIISHI M, ISHIYAMA W, KANDA K A N. In-situ stress measurement of molybdenum/silicon multilayers and low-stress multilayer for extreme ultraviolet lithography[J]. *SPIE*, 2001, 4343: 590-598.
- [21] ODA M, UNE A. A highly accurate stress measurement system for producing precise X-ray masks. [J]. *J Appl Phys*, 1995, 34: 6729-6733.
- [22] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.  
TIAN M B, LIU D L. *Handbook of thin film science and technology* [M]. Beijing: China Machine Press, 1991. (in Chinese)

## Measurement of residual stress in molybdenum/silicon multilayer coatings

XIANG Peng, JIN Chun-shui

(State Key Lab of Applied Optics, Changchun Institute of Optics  
and Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract:** The stringent surface figure requirements for the multilayer-coated elements in an extreme ultraviolet (EUV) projection lithography system makes it desirable to minimize the deformation resulting from multilayer film stresses. However, the stress must be reduced or compensated without decreasing EUV reflectivity because the reflectivity has a strong impact on the throughput of an EUV lithography tool. Several stress reduction and compensation techniques applicable to Mo/Si multilayer coatings, and several stress measurement methods are discussed in detail.

**Key words:** EUVL; multilayer-coatings; residual stress.

**作者简介:** 向 鹏(1970-)男,四川省广安人,讲师,在长春工业大学物理教研室工作,现为中国科学院长春光学精密机械与物理研究所硕士研究生,研究方向为软 X 射线多层膜技术。