# (19) 中华人民共和国国家知识产权局



# (12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 112889003 A (43) 申请公布日 2021.06.01

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任 公司 11021

代理人 张启程

(51) Int.Cl. GO3F 7/20 (2006.01) C23C 16/30 (2006.01)

(21)申请号 201980064875.9

(22)申请日 2019.09.25

(30) 优先权数据 18197937.8 2018.10.01 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.03.31

(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2019/075801 2019.09.25

(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/069931 EN 2020.04.09

(71) 申请人 ASML荷兰有限公司 地址 荷兰维德霍温

(72) **发明人** A • 尼基帕罗夫 J • F • M • 贝克尔斯

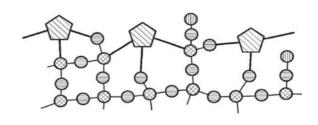
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

### (54) 发明名称

光刻设备中的物体

#### (57) 摘要

本发明涉及一种物体,诸如用于浸没式光刻设备的传感器,所述物体具有与浸没液体接触的外层,并且其中,所述外层具有包括稀土元素的成分。本发明还涉及包括这样的物体的浸没式光刻设备和用于制造这样的物体的方法。



ReOX 过渡	
SiO <sub>2</sub>	

CN 112889003 A

1.一种浸没式光刻设备,包括:

物体,所述物体包括:

衬底和外层,所述外层在使用时与浸没液体接触,

其中,所述外层具有包括稀土元素的成分。

- 2.根据权利要求1所述的浸没式光刻设备,其中,所述成分还包括无机和/或有机硅聚合物。
  - 3. 根据权利要求2所述的浸没式光刻设备,其中,所述聚合物具有Si-0-Si-0主链。
- 4.根据权利要求2所述的浸没式光刻设备,其中,所述聚合物具有选自甲基、乙基、丙基、苯基、乙烯基的一个或多个基团。
- 5.根据权利要求1或2所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素被至少部分地氧化、 氮化、硼化、碳化或硅化。
- 6.根据权利要求1或2所述的浸没式光刻设备,其中,所述物体还包括介于所述衬底与 所述外层之间的中间层。
- 7.根据权利要求7所述的浸没式光刻设备,其中,所述中间层包括Si02、Si02-x中的一个或多个。
- 8.根据权利要求1或2所述的浸没式光刻设备,其中,所述外层具有在所述层厚度上的、随着距所述衬底的距离增加而增加的稀土元素的浓度梯度。
- 9.根据权利要求1或2所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素以0.1%原子百分比至50%原子百分比的浓度(原子百分比)存在于所述外层的外表面中。
- 10.根据权利要求1或2所述的浸没式光刻设备,其中,所述物体包括至少一个图案化层,所述至少一个图案化层包括形成在所述衬底上的通孔的图案和/或形成在所述通孔中的台阶的图案,并且其中所述外层形成在所述图案化层的至少一部分上。
- 11.根据权利要求1至14中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述物体还包括形成 在位于所述外层下方的所述衬底上的辐射阻挡层。
  - 12.根据权利要求11所述的浸没式光刻设备,其中,所述辐射阻挡层包括TiN。
- 13.根据权利要求1或2所述的浸没式光刻设备,其中,所述外层对深紫外辐射是透射性的,其中所述外层的透射率是至少50%。
  - 14.根据权利要求1-13中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述物体是传感器。
- 15.根据权利要求1或2中所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素是选自包括铈(Ce)、镧(La)、钇(Y)、镝(Dy)、铒(Er)、钬(Ho)、钐(Sm)、铥(Tm)的组中的一个或多个元素。
  - 16.一种用于光刻设备的物体,包括:

衬底和外层,其中

水与所述外层的后退接触角是至少75°:并且

所述外层具有包括稀土元素的成分。

17.一种涂层衬底的方法,包括:

提供衬底:

通过以下中的至少一种,在所述衬底上沉积具有包括稀土元素的成分的外层:

- (a) 溅射,其中至少一个溅射靶材料包括稀土元素,和
- (b) PVD和/或CVD和/或ALD,其中前体/反应性气体中的至少一个包括稀土元素,和

- (c) 等离子体引发的(共)聚合,和
- (d) 离子注入,其中离子源是金属蒸汽电弧源,并且蒸汽至少部分地包括稀土。
- 18.根据权利要求28所述的方法,其中,包括稀土元素的所述成分的沉积在(a) 无机/有机硅聚合物或(b) Si02或Si02-x中任一个的沉积之前,或与(a) 无机/有机硅聚合物或(b) Si02或Si02-x中任一个的沉积交替进行,使得所述成分包括所述聚合物或Si02。
  - 19.一种涂层衬底的方法,包括:

提供衬底:

将所述衬底暴露于包含呈挥发物形式的稀土元素的化合物和无机/有机硅聚合物前体的氧化气氛,由此在所述衬底上沉积外层,所述外层包括共聚的和/或共价键合的无机单体和稀土元素。

# 光刻设备中的物体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2018年10月1日递交的欧洲申请18197937.8的优先权,所述欧洲申请的全部内容通过引用并入本文中。

## 技术领域

[0003] 本发明涉及光刻设备中的物体,其中所述物体具有被应用至所述物体的层。本发明特别地涉及一种用于光刻设备的传感器的传感器标记和一种使用光刻设备来制造器件的方法。

## 背景技术

[0004] 光刻设备是一种被构造为将所期望的图案施加到衬底上的机器。例如,光刻设备可以用于集成电路(IC)的制造中。光刻设备可以例如将图案形成装置(例如,掩模)的图案(也经常被称为"设计布局"或"设计")投影到被设置在衬底(例如,晶片)上的辐射敏感材料(抗蚀剂)的层上。

[0005] 为了将图案投影到衬底上,光刻设备可以使用电磁辐射。这种辐射的波长确定在衬底上图案化的特征的最小大小。当前使用的典型的波长是365nm(i线)、248nm、193nm和13.5nm。使用极紫外(EUV)辐射(具有在4nm至20nm范围内的波长,例如6.7nm或13.5nm)的光刻设备可以被用于在衬底上形成与使用例如具有193nm波长的辐射的光刻设备相比更小的特征。

[0006] 在浸没式光刻设备中,液体被液体限制结构限制于浸没空间。浸没空间位于通过其来对图案进行成像的投影系统的最终光学元件与图案被转印其上的衬底或其上保持有衬底的衬底台之间。液体可以通过液体密封而被限制于浸没空间。液体限制结构可以产生或使用气体流,例如以帮助控制浸没空间中的液体的流动和/或位置。气体流可以帮助形成密封以将液体至浸没空间。衬底支撑台的至少一部分涂覆有具有有限亲水性的涂层,以减少由于衬底支撑台相对于最终光学元件的运动而导致的液体损失。被集成到衬底支撑台的传感器的至少一部分涂覆有具有有限亲水性的涂层,以减少液体损失,并通过保持液体蒸发来降低热负荷。

[0007] 浸没式光刻设备依赖被集成到支撑衬底的支撑台中的若干传感器。这些传感器被用于:

[0008] -相对于参考框架的衬底/支撑台对准;

[0009] -透镜(重)调整、设置、加热补偿;和

[0010] -掩模版(掩模)加热补偿。

[0011] 传感器的标记被集成到薄膜层的叠层中,叠层被沉积在内置于支撑台中的透明 (石英) 板上,并用作:

[0012] -用于DUV的空间透射滤光器(在扫描器"ILIAS"传感器处的集成式透镜干涉仪、并行式ILIAS传感器(PARIS)、透射图像传感器"TIS"传感器功能)。

[0013] -用于可见辐射"VIS"、近红外"NIR"、中红外"MIR"的空间反射型滤光器(智能对准传感器混合型"SMASH"传感器功能)

[0014] 来自叠层的顶表面(无标记区)的反射被用于水平传感器。

[0015] 例如,由于暴露于深紫外辐射,上部疏水层(例如,具有有限亲水性的层)遭受劣化。

[0016] 疏水层(例如具有有限亲水性的层)被施加至光刻设备中的其它物体。实际上,光刻设备中的许多物体具有施加其上的涂层或层。可能难以防止涂层或层劣化。

[0017] 出于许多原因,涂层或层的劣化是不期望的,这些原因包括不期望地产生的颗粒,这些颗粒如果找到进入用于对衬底进行成像的束路径或进入传感器可能引入成像误差,以及以下事实:一旦涂层或层劣化,由于涂层或层(例如,疏水的涂层或层)的存在而期望的性质就不再存在。

## 发明内容

[0018] 期望为光刻设备中的物体提供具有改善的抗劣化性的外层(例如,涂层),例如以为传感器标记提供改善的疏水(例如,有限的亲水性)涂层抗劣化性。

[0019] 根据一方面,提供一种浸没式光刻设备,浸没式光刻设备包括:物体,物体包括:衬底和外层,外层在使用时与浸没液体接触,其中外层具有包括稀土元素的成分。

[0020] 根据一方面,提供一种用于光刻设备的物体,物体包括:衬底和外层,其中水与外层呈至少75°的后退接触角:并且其中外层具有包括稀土元素的成分。

[0021] 根据方面,提供一种涂覆衬底的方法,方法包括;提供衬底;通过(a)溅射、和(b) PVD和/或CVD和/或ALD、和(c)等离子体引发的(共)聚合、和(d)离子注入中的至少一种,在衬底上沉积具有包括稀土元素的成分的外层,在(a)溅射中至少一个溅射靶材料包括稀土元素,在(b)PVD和/或CVD和/或ALD中前体/反应性气体中的至少一个包括稀土元素,在(d)离子注入中离子源是金属蒸汽电弧源并且蒸汽至少部分地包括稀土。

[0022] 根据一方面,提供一种涂覆衬底的方法,方法包括;提供衬底;将衬底暴露于包含无机/有机硅聚合物前体与呈挥发物形式的稀土元素的化合物的氧化气氛,由此在衬底上沉积外层,外层包括共聚的和/或共价键合的无机单体和稀土元素。

#### 附图说明

[0023] 现在将参考随附的示意性附图、仅通过举例的方式来描述本发明的实施例,在附图中相应的附图标记表示指示相应的部件,并且在附图中:

[0024] 图1示意性地描绘了一种光刻设备;

[0025] 图2示意性地描绘了在光刻设备中使用的液体限制结构;

[0026] 图3是常规的透射型传感器标记的截面图:

[0027] 图4是常规的反射型传感器标记的截面图:

[0028] 图5示出在单个石英板中图3和图4的传感器标记;

[0029] 图6图示Lipocer的结构:

[0030] 图7图示如在本发明中修改的Lipocer的结构;

[0031] 图8图示稀土元素氧化物的前进水接触角;

[0032] 图9图示SiO<sub>2</sub>的结构;以及

[0033] 图10图示如在本发明中修改的Si0,的结构.

#### 具体实施方式

[0034] 在本文中,术语"辐射"和"束"被用于涵盖所有类型的电磁辐射,包括紫外辐射(例如,具有365nm、248nm、193nm、157nm或126nm的波长)。

[0035] 如本文中使用的术语"掩模版"、"掩模"或"图案形成装置"可以被广泛地解释为是指可以用以向入射辐射束赋予被图案化的横截面的通用图案形成装置,被图案化的横截面与将要在衬底的目标部分中产生的图案对应。在上下文中,也可以使用术语"光阀"。除经典掩模(透射型或反射型、二元、相移、混合型等等)以外,其它这样的图案形成装置的示例包括可编程反射镜阵列和可编程LCD阵列。

[0036] 图1示意性地描绘了根据实施例的光刻设备。设备包括:

[0037] -可选地,照射系统(照射器) IL,照射系统被配置成调节辐射束B(例如,UV辐射或 DUV辐射);

[0038] -支撑结构(例如,掩模台)MT,支撑结构被构造成支撑图案形成装置(例如,掩模)MA,并被连接至第一定位器PM,第一定位器PM被配置成根据某些参数准确地定位图案形成装置MA;

[0039] -支撑台,例如用于支撑一个或多个传感器的传感器台或被构造成保持衬底(例如,涂覆有抗蚀剂的生产衬底)W的衬底台或晶片台WT,支撑台被连接至第二定位器PW,第二定位器PW被配置成根据某些参数准确地定位(例如,衬底W的)台的表面;以及

[0040] -投影系统(例如,折射型投影透镜系统)PS,投影系统配置成将由图案形成装置MA赋予辐射束B的图案投影到衬底W的目标部分C(例如,包括管芯的一部分,一个或多个管芯)上。

[0041] 光刻设备还可以属于如下类型:其中衬底W的至少一部分可以被具有相对高折射率的浸没液体(例如,水,诸如超纯水(UPW))覆盖,以便填充投影系统PS与衬底W之间的浸没空间。浸没液体也可以被施加至光刻设备中的其它空间,例如图案形成装置MA与投影系统PS之间的空间。浸没技术可以用于增加投影系统的数值孔径。如本文中使用的术语"浸没"并不意味着诸如衬底W之类的结构必须浸没在液体中;相反,"浸没"仅意味着在曝光期间液体位于投影系统PS与衬底W之间。图案化辐射束从投影系统PS到衬底W的路径全部通过浸没液体。在用于在投影系统PS的最终光学元件与衬底W之间提供浸没液体的布置中,液体限制结构沿位于投影系统PS的最终光学元件与面向投影系统PS的平台或台的面向表面之间的浸没空间的边界的至少一部分延伸。

[0042] 在操作中,照射器IL例如通过束传递系统BD从辐射源SO接收辐射束。照射系统IL可以包括用于引导、成形和/或控制辐射的各种类型的光学部件,诸如折射型、反射型、磁性型、电磁型、静电型和/或其它类型的光学部件,或其任何组合。照射器IL可以被用于调节辐射束B以在图案形成装置MA的平面处在其横截面中具有期望的空间性强度分布和角强度分布。

[0043] 本发明中使用的术语"投影系统"PS应被广泛地解释为涵盖适于所使用的曝光辐射和/或适于诸如浸没液体的使用或真空的使用之类的其它因素的各种类型的投影系统,

包括折射型、反射型、反射折射型、变形型、磁性型、电磁型和/或静电型光学系统或其任何组合。本文中使用的任何术语"投影透镜"可以被认为与更上位的术语"投影系统"同义。

[0044] 光刻设备可以属于具有两个或更多个支撑台的类型,例如,两个或更多个支撑台,或一个或多个支撑台和一个或多个支撑台清洁、传感器台或测量台的组合。例如,光刻设备是包括位于投影系统的曝光侧的两个或更多个台的多平台设备,每个台包括和/或保持一个或多个物体。在一示例中,一个或多个台可以保持辐射敏感衬底。在一示例中,一个或多个台可以保持用于测量来自投影系统的辐射的传感器。在一示例中,多平台设备包括配置成保持辐射敏感衬底(即,支撑台)的第一台和未配置成保持辐射敏感衬底的第二台(参考下文且通常不限制为测量台、传感器台和/或清洁台)。除了辐射敏感衬底之外,第二台可以包括和/或可以保持一个或多个物体。这样的一个或多个物体可以包括从以下选择的一项或更多项:用于测量来自投影系统的辐射的传感器、一个或多个对准标记和/或清洁装置(用于清洁例如液体限制结构)。

[0045] 在操作中,辐射束B被入射到存在于图案形成装置(例如,掩模) MA的图案(布局)上并被图案形成装置MA图案化,图案形成装置MA被保持在支撑结构(例如,掩模台) MT上。在已横穿图案形成装置MA的情况下,辐射束B穿过投影系统PS,投影系统将束聚焦至衬底W的目标部分C上。借助于第二定位器PW和位置传感器IF(例如,干涉仪装置、线性编码器、2D编码器或电容传感器),衬底台WT可以被准确地移动,例如以便将不同的目标部分C定位在辐射束B的路径中的聚焦和对准位置处。类似地,第一定位器PM和另一位置传感器(在图1中未明确地描绘)可以用以相对于辐射束B的路径来准确地定位图案形成装置MA。可以使用图案形成装置对准标记M1、M2和衬底对准标记P1、P2来对准图案形成装置MA和衬底W。虽然如图示的衬底对准标记占据了专用目标部分,但是它们可以位于多个目标部分C之间的空间(这些被公知为划线对准标记)中。

[0046] 控制器500控制光刻设备的整体操作并且特别地执行下文中进一步描述的操作过程。控制器500可以被体现为被适当编程的通用计算机,通用计算机包括中央处理单元、易失性和非易失性存储装置、一个或多个输入和输出装置(诸如,键盘或屏幕)、一个或多个网络连接、以及至光刻设备的各个部分的一个或多个接口。将理解,控制计算机与光刻设备之间的一对一关系不是必须的。一个计算机可以控制多个光刻设备。多个网络计算机可以被用于控制一个光刻设备。控制器500还可以被配置成控制一个或多个相关联的过程装置和光刻设备构成其一部分的光刻单元或簇中的衬底处理装置。控制器500还可以被配置成隶属于光刻元或簇的管理控制系统和/或工厂的整体控制系统。在已经提议用于局域化的浸没系统的布置中,液体限制结构12沿位于投影系统PS的最终光学元件100与面向投影系统PS的平台或台的面向表面之间的浸没空间10的边界的至少一部分延伸。台的面向表面被如此称谓,是因为台在使用期间移动且很少静止。通常,台的面向表面是衬底W、支撑台WT(例如,围绕衬底W的衬底台)、或这两者的表面。这样的布置在图2中图示。图2中图示且下文描述的布置可以被应用至上文描述且在图1中图示的光刻设备。

[0047] 图2示意性地描绘了液体限制结构12。液体限制结构12沿位于投影系统PS的最终光学元件100与支撑台WT或衬底W之间的浸没空间10的边界的至少一部分延伸。在实施例中,在液体限制结构12与衬底W/支撑台WT的表面之间形成密封。密封可以是非接触式密封,诸如气体密封16(具有气体密封的这样的系统在欧洲专利申请公开号EP-A-1,420,298中公

开)或液体密封。

[0048] 液体限制结构12被配置成供应和限制浸没流体(例如,液体)至浸没空间10。通过液体开口中的一个液体开口(例如,开口13a)将浸没流体引入至浸没空间10中。可以通过液体开口中的一个液体开口(例如,开口13b)去除浸没流体。可以通过液体开口中的至少两个液体开口(例如,开口13a和开口13b)将浸没流体带入至浸没空间10中。液体开口中的哪个被用于供应浸没流体且可选地哪个被用于去除浸没液体可以依赖于支撑台WT的运动方向。[0049] 浸没流体可以通过气体密封16被包含在浸没空间10中,气体密封16在使用期间被形成在液体限制结构12的底部与台的面向表面(即,衬底W的表面和/或支撑台WT的表面)之间。气体密封16中的气体在压力作用下经由气体入口15被提供至液体限制结构12与衬底W和/或支撑台WT之间的间隙。经由与气体出口14相关联的通道来抽取气体。气体入口15上的过剩压力、气体出口14上的真空水平和间隙的几何形状被布置成使得,存在限制浸没流体向内的高速气体流。气体作用于液体限制结构12与衬底W和/或支撑台WT之间的浸没流体的力将浸没流体限制在浸没空间10中。弯液面320形成在浸没流体的边界处。这样的系统在美国专利申请公开号US2004-0207824中被公开。其它液体限制结构12可以与本发明的实施例一起应用。

[0050] 光刻设备的许多物体的表面具有施加其上的涂层或层。涂层可以具有一个或多个用途。光刻设备中的涂层的示例用途包括:浸没液体的位置控制;防止某些材料与浸没液体接触;辐射束的吸收、透射或反射。本发明可以被应用至存在于物体上的任何外层。

[0051] 物体本身可以被用作用于外层的衬底(即,在其上形成有器件的支撑基础物质或与晶片相对的层,在不同的情形中,晶片有时也被称为衬底),或者物体可以具有位于外层下面的一个或多个下层。下层不一定是直接在衬底上的层,而是相对于外层更靠下。下层位于衬底与外层之间。

[0052] 在本发明中,中间层(有时被称为界接层)可以被定位在外层与衬底或下层(如果存在下层)之间。

[0053] 下文将参考传感器标记来详细地描述本发明,传感器标记包括石英衬底、用于与辐射束相互作用的一个或多个下层以及具有有限亲水性的外层(有时被称为疏水涂层或涂层),例如水与外层具有至少75°的后退接触角,优选至少90°的后退接触角。

[0054] 图3、图4和图5图示了形成在衬底(例如,石英(Si02)板200)上的现有技术的传感器标记。传感器的标记被集成到薄膜的叠层300中,叠层被沉积在石英板200的顶部上。石英板200被集成到支撑台WT中。薄膜的叠层300可以包括任意数目个层。如图3、图4和图5所图示的,叠层300包括四个层,层310、层320和层330是用于吸收从上方(如所图示的)投影到传感器标记上的DUV辐射、并用于吸收来自石英板200下面的辐射(其可以由石英板200下面的材料600发射,材料600被DUV辐射辐照时发出可见光)的层。下层350(相对于外层400更靠下)被形成于叠层300的层310、层320、层330的顶部上。在实施例中,下层350对VIS和/或NIR和/或MIR辐射是反射性的。

[0055] 为了提供一些测量,传感器在液体限制结构12下方通过,因此传感器标记被浸没液体覆盖。在这些测量传感器再次在液体限制结构12下方通过之后被从浸没液体移除。为了避免液体被留在传感器标记上或标记周围的叠层300上,具有有限亲水性的外层400被施加至传感器标记和/或在传感器标记周围。

[0056] 在解释了传感器标记在光刻设备中的应用之后,现在将更详细地描述这些层及其制造的目的。

[0057] 传感器标记用作:

[0058] -用于深紫外线(DUV)(PARIS、ILIAS、TIS功能)的空间透射型滤光器;和

[0059] -用于VIS、NIR、MIR (SMASH功能)的空间反射型滤光器。

[0060] 而且,来自叠层300(无标记区域)的顶部表面的反射可以被其它传感器使用。

[0061] 当前,传感器标记通过以下序列产生,参考图3:

[0062] 1) 在石英板200上沉积连续的蓝色铬 (Cr0x-Cr-Cr0x) 310、320、330层,其总厚度为 ~100nm (例如50-200nm)。需要蓝色铬310、320、330以使可见光从放置在石英板200下方的 材料600的二次反射最小化。这种材料600将DUV转换成由传感器捕获的可见光。来自投影系统PS的DUV穿过在蓝色铬310、320、330中图案化的通孔100。Cr0x的成分是Cr<sub>2</sub>0<sub>3</sub>、Cr0<sub>x</sub>N<sub>y</sub>或 Cr0<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub>。蓝色铬310、320、330内的层是:底层310为10-80nm厚的Cr0<sub>x</sub>;中层320为5-60nm厚的Cr; 顶层330为20-100nm厚的Cr0<sub>x</sub>。

[0063] 2) 用于PARIS/ILIAS/TIS/SMASH标记(1D和2D光栅)和其它标记的图案被光刻地沉积,然后被蚀刻在蓝色铬310、320、330中,直到石英表面(其起蚀刻停止的作用)被暴露。通孔100形成图案。

[0064] 3) 在蓝色铬310、320、330和石英板200的顶部沉积总厚度达到300nm或小于100nm的TiN层350,层350顺应图案。这个层350将提供用于测量经由VIS/NIR/MIR反射的标记,而没有光通过这些标记泄漏通过石英(VIS/IR/DUV)。这个层可以被看做辐射阻挡层。

[0065] 4) 在层(下层) 350的顶部上施加具有有限亲水性(例如,具有例如Si-0-Si-0主链的,优选地具有诸如Lipocer®之类的甲基基团的,无机聚合物)的涂层的外层400。在下文中参考Lipocer(但这不旨在进行限制)。例如,外层400可以包括任何无机和/或有机硅聚合物。聚合物可以具有选自甲基、乙基、丙基、苯基、乙烯基的一个或多个基团。在具有传感器的支撑台WT从液体限制结构12下方移动的时间期间,Lipocer被沉积在下(TiN)层350上,这使得水损失最小化。外层(Lipocer层)典型地具有1-300nm的厚度,但可以更厚,例如,高达500nm。

[0066] 5) 在传感器板上的一些斑点 (在斑点处由于测量工序而预期高的DUV剂量) 中,Lipocer不存在,例如被移除 (典型地,斑点是 $\sim$ 100 $\times$ 100 $\mu$ m²,但它也可以更大,例如 $\sim$ 2 $\times$ 2cm²)。

[0067] 一些斑点也将被剥去TiN,从而允许DUV通过蓝色铬310、320、330中的通孔100传到石英板200表面。这样的斑点通常在TIS、ILIAS和PARIS上方(参见图3)。

[0068] 在图3和图4中:

[0069] -光栅不是成比例的,典型的图块大小(即图案的方块的大小)、光栅的线宽为1-10 μm。

[0070] -DUV (被投影通过掩模版标记和透镜) 穿过蓝色铬310、320、330中的通孔100。

[0071] -IR/VIS(来自SMASH测量系统的源)主要从Lipocer/TiN界面反射;一些反射也可能发生在TiN/蓝色铬界面处。

[0072] -水平传感器基于来自Lipocer和/或TiN的反射。

[0073] 图3表示PARIS叠层(和ILIAS)。图4表示SMASH叠层。图5示出在共用的石英板200上

以相同制造序列产生的PARIS标记和SMASH标记。

[0074] 为了防止Cr的电化学腐蚀(其与液体限制结构12的不锈钢形成一对),整个传感器标记可以相对于接地的液体限制结构12被偏置。

[0075] 由Lipocer制成的外层400在光刻设备中遭受劣化。劣化起因于由于DUV的直接的和散射的照射。作为由于DUV(直接地或间接地)的照射的结果,Lipocer变得更具亲水性。据认为,疏水性的降低起因于CH<sub>3</sub>基的裂解导致不能再保证含水量的情形。水可能残留在传感器标记上。水残留在传感器标记上可能导致由于水平传感器误读或者留下液滴或污染物而产生聚焦误差。因为蒸发液体,干燥液滴可能导致传感器标记的温度波动,由此导致传感器损伤。据认为,来自DUV辐射的高能光子能够破坏分子链并使甲烷基团留下Lipocer。反应取代了亲水的甲基羟基端基。

[0076] 另外或可替代地,暴露于DUV以及来自传感器的照射(特别是SMASH激光)可能引起Lipocer层的收缩。这种收缩可能导致Lipocer层中的开口撕裂。因而,在层350中发生撕裂的情况下,任何TiN都可能被氧化。氧化后的TiN吸收DUV辐射并且由此可以加速由于温度波动导致的劣化过程。氧化后的TiN可能引起传感器读数中不可接受的漂移。

[0077] 以上两个所提到的问题主要与由于暴露于水和DUV辐射而导致的Lipocer的劣化相关联。劣化由氧化或收缩引起。收缩是移除相对大的甲基(非极性)基团的结果,甲基基团被极性的较小的羟基(-OH)取代,因此这也通过与环境中的其它极性基团相互作用而引发额外的应力。

[0078] 在本发明中,外层具有包括稀土元素的成分。本发明人已经发现,由于与稀土元素形成的伸长的键长(例如稀土元素-氧键),因此这种外层是疏水的,并且在具有DUV辐射的水环境中也更稳健。此外,这样的涂层对DUV辐射是透明的。

[0079] 稀土元素与氧(或其它元素,例如C、Si、B、N)之间的大的原子间距离意味着疏水性具有与Lipocer相比不同的源。在Lipocer中,甲基、乙基、丙基、苯基或乙烯基的存在导致疏水性。然而,当在外层400中使用稀土元素时,疏水性由大的原子间距离引起。与甲基的极性导致疏水性的Lipocer不同,稀土元素氧化物(或由扩展碳化物、硅化物、氮化物和硼化物)的疏水性是晶格内晶胞尺寸和形状的结果。因此,与Lipocer不同,氧化或用羟基取代甲基不会不利地影响层的亲水性。这样的层能够与水相互作用以给出至少75°甚至至少90°的后退接触角。

[0080] 当首先制备外层时,稀土元素可以被结合至氧原子(至少部分地氧化)。可替代地或另外,稀土元素可以在使用期间键合至氧原子。替代地或另外,稀土元素可以在使用之前或使用期间被部分氮化、硼化、碳酸盐化或硅化,并且这样的化合物示出与稀土元素氧化物类似的属性。

[0081] 图8示出各种不同的稀有元素氧化物及其相关联的前进水接触角。可以预期后退接触角与前进水接触角成比例。因此,就疏水性来说,最有前途的稀土元素是铈、镝、铒、钬、钐和铥,并且这些稀土元素是优选的。然而,任何稀土元素都预期表现出疏水性。镧和钇可能是优选的,因为它们较便宜。

[0082] 在第一实施例中,稀土元素与无机和/或有机硅聚合物一起存在于外层400。一个这样的示例聚合物是Lipocer,并且本发明将参考Lipocer来描述。然而,本发明不限于Lipocer,并且可以使用其它无机和/或有机硅聚合物,特别是基于Si-0-Si-0主链(像

Lipocer那样)的无机和/或有机硅聚合物。

[0083] 在实施例中,稀土元素部分替代Si-0-Si-0主链中的Si。图6示出典型的Lipocer结构,图7示出当稀土元素(REM)替代主链中的Si原子时这种结构如何改变。如可以看出的,稀土元素与氧之间的键长长于Si与氧之间的键长。这对疏水性作出贡献。

[0084] Lipocer可以被多级沉积,使得其底层最密集。在等离子体中存在大量氧的情况下,更多的 $\mathrm{CH}_3$ 基被移除,并且它更接近纯 $\mathrm{SiO}_2$  (Aquacer),否则更多的 $\mathrm{CH}_3$ 基保持附接并且它是真正的Lipocer。

[0085] 
$$e^- + CH_3 - C$$

[0086] 如上示出的那样等离子体引发的聚合的开始。

[0087] 
$$Si(CH_3)_3 - \overline{O} - Si^{\textcircled{O}} + Si(CH_3)_3 - \overline{O} - Si(CH_3)_3 - \overline{O} - Si(CH_3)_3 - \overline{O} - Si(CH_3)_3 - \overline{O} - Si(CH_3)_3$$

[0088] 如上示出的从HMDSO的Lipocer的可能的等离子体引发的聚合反应。

[0089] 上文的化学反应(等离子体引发的聚合)图示了在富氧等离子体中的沉积导致成分更接近于Si0<sub>2</sub>(通过去除CH<sub>3</sub>基)。

[0090] 在实施例中,外层的成分包括稀土元素和无机和/或有机硅聚合物,诸如Lipocer。得到的结构可以是聚合的和/或混合的稀土元素。外层可以具有与纯Lipocer层相比稍微降低的透明度。在实施例中,外层中的稀土元素的浓度在0.1原子百分比至50原子百分比之间。这确保存在足够的稀土元素改善外层的劣化性能,而不存在过多的稀土元素降低外层的透射率。优选地,外层的透射率(在正入射下)是至少50%的深紫外辐射,更优选地至少90%的深紫外辐射。在优选实施例中,外层中的稀土元素的浓度在2.0原子百分比至30原子百分比之间。这样的浓度具有在改善劣化性能与深紫外辐射的高透射率之间的最佳平衡。

[0091] 在实施例中,稀土元素与Lipocer可以通过溅射稀土元素靶或使用金属蒸汽弧源 (例如,稀土电极)被(共)沉积。靶可以通过与聚合物沉积中使用的相同或不同的等离子体源被共溅射,或者金属蒸汽电弧源可以被接合,这可以与聚合物沉积进行或与聚合物沉积 交替地进行。在任一情况(共沉积或者交替沉积)下,预期类似于图7中的结构。聚合物中的稀土注入的较浅的深度表明入射到聚合物上的离子或原子的能量较低。

[0092] 在实施例中,代替溅射或离子注入,可以通过物理气相沉积(PVD)和/或化学汽相沉积(CVD)和/或原子层沉积(ALD)技术沉积稀土元素。在PVD、CVD和ALD中,前体和/或反应性气体中的至少一个包括待沉积在外层中的稀土元素。

[0093] 在沉积的替代方法中,如上文描述,在氧化等离子体中出现的Lipocer的沉积期间,呈挥发物形式的稀土元素化合物与Lipocer聚合物前体一起被引入。还可以包括惰性气体。呈挥发物形式的稀土元素化合物的示例包括三乙酰丙酮酸酯、螯合物和其它有机金属化合物。这样的沉积导致诸如图7中图示的结构。

[0094] 通过选择适当比率的聚合物与稀土金属,有可能降低聚合物在接触角方面的老化效应。也就是说,随着甲基被去除,外层的接触角将越来越受到存在稀土元素-氧键的驱动,

而不是受到表面上初始存在甲基的驱动。另外,聚合物的自修复性质可以被改善。这是因为主链中稀土元素的存在(参见图7)为相邻的甲基留下更多的空间以旋转。由此,甲基旋转以填充已被去除的甲基的间隙的自由度被改善。由此,聚合物的自修复性质被改善。

[0095] 在实施例中,增加稀土元素的量可能是有益的,由此改变外层的光学或化学性质。在实施例中,添加足够的稀土元素可以使聚合物对以掠入射角入射的DUV辐射具有更强的反射性,或更不易氧化。然后,可以减少由被散射的DUV与例如透射型传感器标记之外的UPW一起驱动的外层劣化。

[0096] 在实施例中,Lipocer由 $Si0_2$ 取代。

[0097] 在实施例中,以在多个步骤中进行聚合物或Si $0_2$ 或Si $0_2$ 、和稀土元素的沉积的方式来沉积外层。稀土元素和/或聚合物或Si $0_2$ 或Si $0_2$ 、的沉积可以通过溅射、PVD、CVD和/或ALD或它们的组合而发生。理想地,例如通过保持沉积运动之间的层周围的真空,在不将层暴露于大气的情况下,执行多个沉积步骤。

[0098] 在实施例中,无机或有机硅聚合物通过等离子体引发的聚合沉积,和/或 $Si0_2$ 或  $Si0_2$ ,通过溅射或ALD来沉积。

[0099] 在 (在暴露于空气或UPW之后) 使用中,由于许多-0H基而终止通过溅射或ALD来沉积Si $0_2$ /Si $0_2$ -x层。这在图9中图示。这样的层是亲水的 (-0H基是极性的并且对主体水分子或宿主水分子具有良好的纵横比)。然而,这样的层是有益的,因为它具有良好化学性质,并且在存在水的情况下对于DUV照射是稳健的。通过添加稀土元素,亲水性将降低,而无需对机械性质和化学性质进行折衷。在图10中图示这样的结构。因而,外层可以被看作包括稀土元素氧化物 (并且扩展到硼化物、氮化物、碳化物、硅化物)。

[0100] 在实施例中,在通过溅射或优选地ALD来沉积 $SiO_2$ 层之后,沉积稀土元素。可替代地,结构可以通过共沉积,例如,共溅射, $SiO_2$ 与稀土元素来实现。

[0101] 足够薄的稀土元素氧化物层(例如,1-30nm)是透明的,并且不会使DUV或可见辐射透射发生变形。

[0102] 在实施例中,在外层的厚度上建立浓度梯度。例如,随着在外层的厚度上远离衬底移动,稀土元素的浓度增加。这可以通过以下方式来实现:使共沉积期间稀土元素的浓度发生变化,或在稀土元素的沉积散布另一物质的沉积的那些实施例中改变各个沉积步骤的时间。优选地,沉积使得在外层的外表面中的稀土元素的浓度大于10%原子百分比,因为这将确保足够高的疏水性水平。

[0103] 在优选实施例中,通过ALD来沉积Si $0_2$ 层,随后是通过溅射来沉积的Si $0_2$ 层,随后是溅射的Si $0_2$ 和溅射的稀土元素氧化物的过渡层,随后是稀土元素氧化物的最终的溅射层。

[0104] 在实施例中,ALD  $Si0_2$ 层随后是溅射的 $Si0_2$ 层,随后是通过溅射沉积的 $Si0_2$ 和ReOX的混合层。在混合层中浓度梯度可以改变,使得混合层外侧上的稀土元素氧化物的浓度最高。

[0105] 在实施例中,不需要过渡层,使得外层可以包括通过原子层沉积来沉积的 ${
m Si0}_2$ 、通过溅射来沉积的 ${
m Si0}_2$ 以及通过溅射沉积的稀土元素氧化物。

[0106] 在实施例中,通过直接溅射到由原子层沉积而沉积的 $Si0_2$ 层上,沉积稀土元素氧化物。在这样的实施例, $Si0_2$ 层将具有50-100nm的厚度,并且溅射的稀土元素氧化物层具有小于30nm (优选地小于10nm) 的厚度。

[0107] 虽然本发明关于形成在下层350 (例如,TiN)上的外层400进行了描述,但是还可以使用具有相当的性质的其它氮化物(诸如,CrN、AlTiN和TiAlN和ZrN等)。另外或可替代地,另外的层(例如,Si0。层)可以形成在下层350与外层400之间。

[0108] 上文关于传感器标记和疏水层或具有有限亲水性的涂层来来描述了本发明。然而,本发明可以被应用于传感器的其它表面以及除传感器以外的物体(例如,透镜元件、支撑台等)。

[0109] 虽然在本文中可以对光刻设备在IC的制造中的使用进行具体参考,但是,应理解,本文中描述的光刻设备可以具有其它应用,诸如集成光学系统的制造、用于磁畴存储器的引导和检测图案、平板显示器、液晶显示器(LCD)、薄膜磁头等。本领域技术人员将理解,在这种替代应用的情形中,本文中使用的任何术语"晶片"或"管芯"可以被认为分别与更上位的术语"衬底"或"目标部分"同义。本文中提及的衬底可以在曝光之前或之后例如在轨道或涂覆显影系统(一种典型地将抗蚀剂层施加到衬底上并且对被曝光的抗蚀剂进行显影的工具)、量测工具和/或检查工具中进行处理。在可适用的情况下,可以将本文的公开内容应用于这种和其它衬底处理工具中。另外,衬底可以被处理一次以上,例如用于产生多层IC,使得本文中使用的术语衬底也可以表示已经包含多个已处理层的衬底。

[0110] 本文中所用的术语"辐射"和"束"包含全部类型的电磁辐射,包括紫外(UV)辐射(例如,具有或约365nm、248nm、193nm、157nm或126nm的波长)。

[0111] 在内容背景允许的情况下,术语"透镜"可以表示各种类型的光学部件中的任何一种或其组合,包括折射型、反射型、磁性的、电磁的和静电的光学部件。

[0112] 虽然上文已经描述了具体实施例,但将理解,本发明的实施例可以与上述不同的其它方式来实践。上文的描述旨在是示例性的而非限制性的。因而,本领域的技术人员将明白,在不背离下面阐述的方面的范围的情况下,可以对本发明进行修改。本发明的其它方面以以下编号的方面的方式被阐述如下:

- [0113] 1.一种浸没式光刻设备,包括:
- [0114] 物体,所述物体包括:
- [0115] 衬底和外层,所述外层在使用时与浸没液体接触,
- [0116] 其中,所述外层具有包括稀土元素的成分。
- [0117] 2.根据款项1所述的浸没式光刻设备,其中,所述成分还包括无机和/或有机硅聚合物。
- [0118] 3.根据款项2所述的浸没式光刻设备,其中,所述聚合物具有Si-0-Si-0主链。
- [0119] 4. 根据款项3所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素的一部分部分地替代所述主链中的Si。

[0120] 5. 根据款项2、3或4所述的浸没式光刻设备,其中,所述聚合物具有选自甲基、乙基、丙基、苯基、乙烯基中的一个或多个基团。

[0121] 6.根据款项1-4中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素被至少部分地氧化、氮化、硼化、碳化或硅化。

[0122] 7. 根据款项1-6中任一项所述的浸没式光刻设备,还包括介于所述衬底与所述外层之间的中间层。

[0123] 8. 根据款项7所述的浸没式光刻设备,其中,所述中间层包括Si02、Si02-x中的一

个或多个。

[0124] 9.根据款项7或8中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述中间层具有介于1nm至1μm之间的厚度,优选地具有介于10nm至300nm之间的厚度。

[0125] 10.根据款项1-9中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述外层具有在所述层厚度上的稀土元素的浓度梯度,所述浓度梯度随着距所述衬底的距离的增加而增加。

[0126] 11.根据款项1-10中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素以0.1%原子百分比至50%原子百分比,优选地2.0%原子百分比至30%原子百分比的浓度(原子百分比)存在于所述外层的外表面中。

[0127] 12.根据款项1-11中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素以大于10%原子百分比的浓度存在于所述外层的外表面中。

[0128] 13.根据款项1-12中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述外层具有介于1nm与300nm之间的厚度,优选地具有介于1nm与30nm之间的厚度。

[0129] 14.根据款项1至13中任一项所述的浸没式光刻设备,包括至少一个图案化层,所述至少一个图案化层包括形成在所述衬底上的通孔的图案和/或形成在所述通孔中的台阶的图案,并且其中所述外层形成在所述图案化层的至少一部分上。

[0130] 15.根据款项1至14中任一项所述的浸没式光刻设备,还包括形成在位于所述外层下方的所述衬底上的辐射阻挡层。

[0131] 16.根据款项15所述的浸没式光刻设备,其中,所述辐射阻挡层包括TiN。

[0132] 17.根据款项1至16中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述外层对深紫外辐射是透射的,其中所述外层的透射率是至少50%,优选地至少90%。

[0133] 18.根据款项1至17中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,水与所述外层的后退接触角是至少75°,优选地至少90°。

[0134] 19.根据款项1-18中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述物体是传感器。

[0135] 20.根据款项19所述的浸没式光刻设备,其中,所述传感器包括用于深紫外线的空间透射型滤光器。

[0136] 21.根据款项19或20所述的浸没式光刻设备的,其中,所述传感器是透射图像传感器或集成式透镜干涉仪传感器。

[0137] 22.根据款项1-19中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述物体是传感器标记。

[0138] 23.根据款项22所述的浸没式光刻设备,其中,所述传感器标记空间反射型滤光器。

[0139] 24.根据款项22或23所述的浸没式光刻设备,其中,所述传感器标记是对准传感器的传感器标记。

[0140] 25.根据款项1-24中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述稀土元素是选自包括铈(Ce)、镧(La)、钇(Y)、镝(Dy)、铒(Er)、钬(Ho)、钐(Sm)、铥(Tm)的组中的一个或多个元素。

[0141] 26.根据款项1-25中任一项所述的浸没式光刻设备,其中,所述外层在使用时被直接地或间接地暴露于深紫外辐射。

[0142] 27.一种用于光刻设备的物体,包括:

- [0143] 衬底和外层,其中
- [0144] 水与所述外层的后退接触角是至少75°;并且
- [0145] 所述外层具有包括稀土元素的成分。
- [0146] 28.一种涂层衬底的方法,包括:
- [0147] 提供衬底;
- [0148] 通过以下中的至少一种,在所述衬底上沉积具有包括稀土元素的成分的外层:
- [0149] (a) 溅射,其中至少一个溅射靶材料包括稀土元素,和(b) PVD和/或CVD和/或ALD,其中前体/反应性气体中的至少一个包括稀土元素,和(c) 等离子体引发的(共)聚合,和(d)离子注入,其中离子源是金属蒸汽电弧源,并且蒸汽至少部分地包括稀土。
- [0150] 29.根据款项28所述的方法,其中,包括稀土元素的所述成分的沉积在(a) 无机/有机硅聚合物或(b) Si02或Si02-x中任一个的沉积之前,或与(a) 无机/有机硅聚合物或(b) Si02或Si02-x中任一个的沉积交替进行,使得所述成分包括所述聚合物或Si02。
- [0151] 30.根据款项29所述的方法,其中,包括稀土元素的所述成分的沉积在通过PVD和/或等离子体引发的聚合进行的无机/有机硅聚合物的沉积之前,或与通过PVD和/或等离子体引发的聚合进行的无机/有机硅聚合物的沉积交替进行,使得所述成分包括所述聚合物。
- [0152] 31.根据款项29所述的方法,其中,包括稀土元素的所述成分的沉积在通过溅射或ALD进行的Si02或Si02-x的沉积之前,或与通过溅射或ALD进行的Si02或Si02-x的沉积交替进行,使得所述成分包括Si02。
- [0153] 32.根据款项28所述的方法,其中,包括稀土元素的所述成分的沉积是聚合的和/或共聚的和/或混合的稀土元素的沉积。
- [0154] 33.根据款项28或32所述的方法,其中所述成分还包括通过PVD或等离子体引发的聚合而沉积的无机和/或有机硅聚合物。
- [0155] 34.根据款项28至33中任一项所述的方法,其中,所述稀土元素被至少部分地氧化、氮化、硼化、碳化或硅化。
- [0156] 35.一种涂层衬底的方法,包括:
- [0157] 提供衬底:
- [0158] 将所述衬底暴露于包含呈挥发物形式的稀土元素的化合物和无机/有机硅聚合物前体的氧化气氛,由此在所述衬底上沉积外层,所述外层包括共聚的和/或共价键合的无机单体和稀土元素。

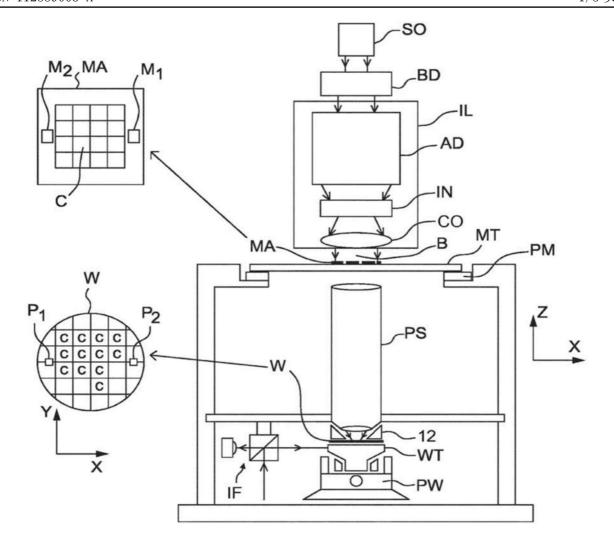


图1

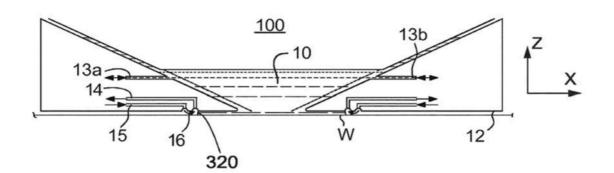


图2

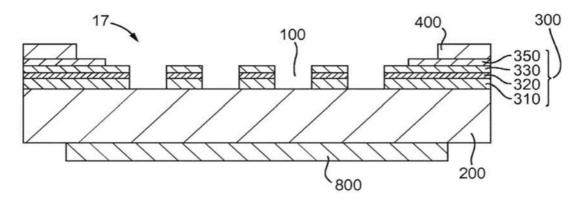


图3

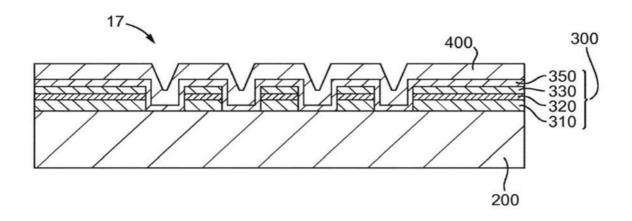


图4

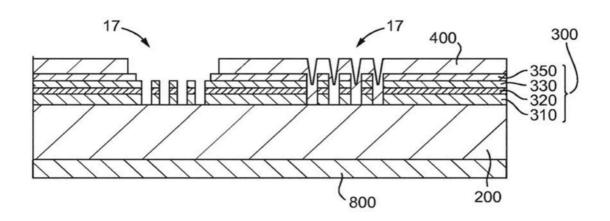


图5



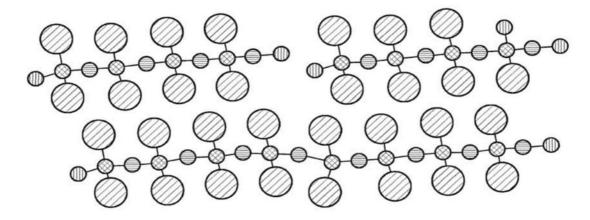


图6



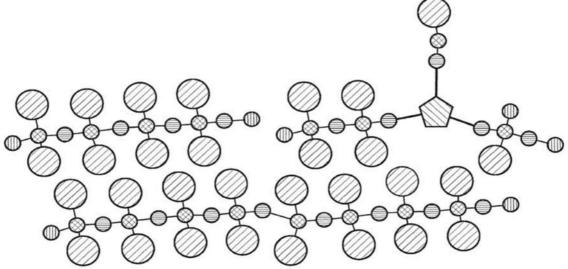


图7

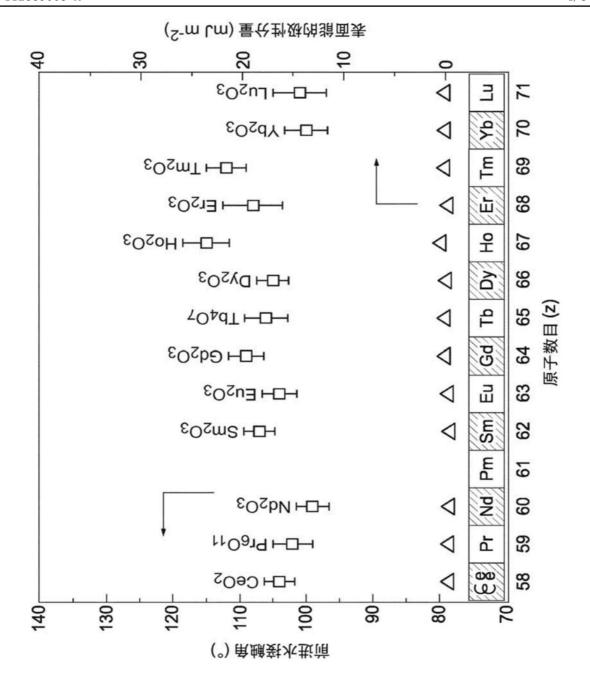


图8

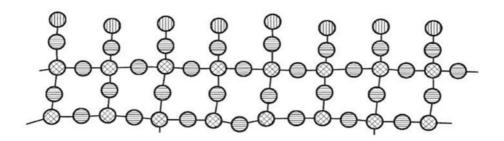
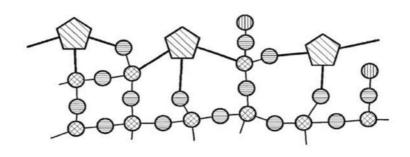


图9



ReOX 过渡 SiO<sub>2</sub>

图10