

國立交通大學

工學院半導體材料與製程設備學程

碩 士 論 文

發展下一代環保微影光罩結構材料

Development of green material for mask of next generation lithography

研 究 生：吳 政 三
指 導 教 授：柯富祥教授

中華民國 一〇一 年 六 月

發展下一世代環保微影光罩結構材料

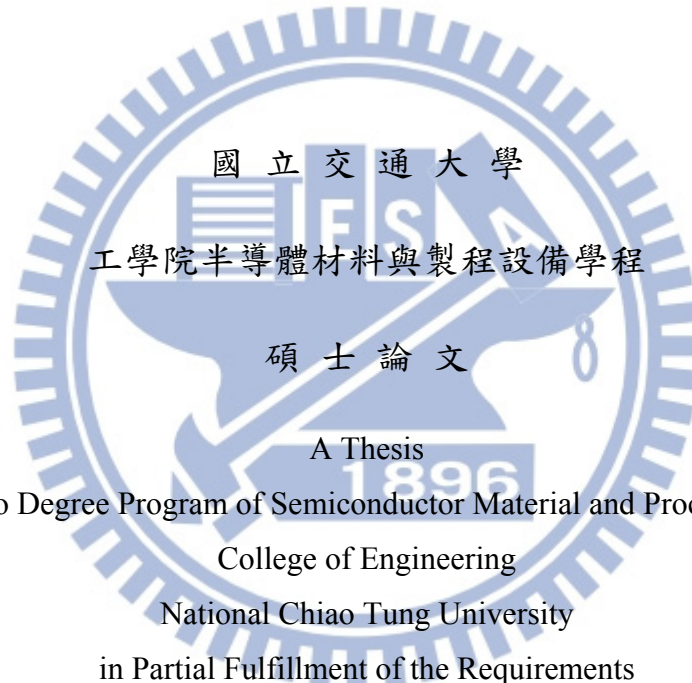
Development of green material for mask
of next generation lithography

研 究 生：吳 政 三

Student : Cheng-San Wu

指 導 教 授：柯富祥教授

Advisor : Dr. Fu-Hsiang Ko



Submitted to Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment
College of Engineering
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
in

Semiconductor Material and Process Equipment

June 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一〇一年 六 月

發展下一世代環保微影光罩結構材料

研 究 生：吳 政 三
指 導 教 授：柯富祥教授

Student : Cheng-San Wu
Advisor : Dr. Fu-Hsiang Ko

國 立 交 通 大 學

工學院半導體材料與製程設備學程

中文摘要

本論文使用氮化矽來製作光罩，試圖以環境友善材料，取代污染較嚴重之鉻、鉬等材料。我們利用化學氣相沈積方式，控制 SiH_4 及 NH_3 氣體流量比例，以改變氮化矽組成成分，進而控制氮化矽的光學常數。經過模擬計算，得知數組合適的光學常數與厚度。為了與市售光罩比較，實驗中我們選定氣體流量比例 50:5 來製作氮化矽，光學常數為 (3.514, 0.803)，厚度為 75.2nm，作為 i-line 衰減式相位移光罩之相位移層。在製作光罩的同時，我們也利用 UV-VIS 測定光罩穿透率約為 6%，確保其擁有弱穿透的性質。同時以 SEM、AFM 觀察薄膜形貌，測得知粗糙度約為 0.32nm，遠遠優於市售二元式鉻膜光罩。並以 FITR、XPS 等儀器分析薄膜組成成分，觀察薄膜化學鍵結變化，以確認此 Si-rich 氮化矽薄膜應為 $\text{SiN}_{0.22}$ ，同時驗證並確保薄膜成份穩定，不會因為批次或厚度不同而改變。最後以 i-line 曝光機曝光驗證，比較實驗製作之衰減式相位移光罩與二元式鉻膜光罩的解析能力，結果顯示，本實驗製作之衰減式相位移光罩對密集洞的

解析能力有明顯改善，可以製作出 $0.56\ \mu\text{m}$ 間距的密集洞，相較於二元式鉻膜光罩的 $0.60\ \mu\text{m}$ 間距密集洞優異許多。綜合實驗結果，證明此材料可為下一代環保微影光罩結構材料。



英文摘要

Development of green material for mask of next generation lithography

Student : Cheng-San Wu

Advisors : Dr. Fu-Hsiang Ko

Degree Program of Semiconductor Material and Process Equipment

College of Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, the environment friendly materials, silicon nitride was used to replace general chromium film used for binary mask as well as to replace molybdenum silicide embedded material for attenuating phase-shifting mask (Att-PSM) in lithography. The optical properties of the nitride film was controlled well by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The film stack with suitable optical properties (3.514, 0.803) and thickness 75.2nm was deposited by PECVD under 50 sccm SiH₄ with 5 sccm NH₃ gas flow rate for i-line Att-PSM usage. The transmittance of the Att-PSM measured by ultraviolet-visible spectroscopy is about 6%. Topography and roughness were observed and determined by scanning electron microscope and atomic force microscope that is result in 0.32 nm. The infrared absorption spectra of the films were measured to chemical bond variation make sure film content stability by Fourier transform infrared spectroscopy. The atom concentration for silicon nitride obtained here is SiN_{0.22} using X-ray photoelectron

spectroscopy calculation. The capability of resolution was evaluated by i-line stepper exposure. The significant improvement was shown in $0.56\mu\text{m}$ dense hole patterns more better than the $0.6\mu\text{m}$ dense hole patterns exposed by binary mask. The powerful proof of a green material for mask of next generation lithography was demonstrated.



誌 謝

首先要感謝我的指導老師柯富祥教授的細心指導，讓我對研究的態度與方法有更深一層的認知，同時也感謝口試委員趙天生教授及劉柏村教授在百忙中抽空前來指導。

本論文得以完成得感謝我的同事洪朝欣先生、施錫龍先生及鄭旭君先生的大力協助，使得各項實驗及結果得以更加完整及嚴謹，另外還要感謝NDL的其他同事在實驗及研究上的各項協助。

最後要感謝我的雙親、妻子及子女，感謝你們在精神上及生活上的支持與鼓勵，使我能無後顧之憂，專心地完成學業及論文。



目 錄

中文摘要	i
英文摘要	iii
誌 謝	v
目 錄	vi
表目錄	viii
圖目錄	ix
第一章、緒論	1
第二章、理論	3
2.1 微影技術(Lithography).....	3
2.1.1 光學微影	5
2.1.2 電子束微影	14
2.2 解析度增益技術(Resolution Enhancement Technologies, RET).....	14
2.2.1 偏軸照射(Off-Axis Illumination, OAI).....	16
2.2.2 光學近接效應修正(Optical Proximity Correction, OPC)	17
2.2.3 抗反射層(Anti-Reflective Coating, ARC)	19
2.2.4 相位移光罩(PSM)	19
2.3 相位移光罩技術	20
2.3.1 相位移光罩原理	20
2.3.2 常見的相位移光罩種類	21
第三章、實驗	27
3.1 研究內容與方法	27
3.2 薄膜製備	29
3.2.1 衰減式相位移光罩相位移層材料的要求及材料選擇.....	29
3.2.2 相位移層薄膜沈積	30

3.2.3 導電金屬層薄膜沈積	31
3.3 薄膜物理特性與化學特性分析	32
3.3.1 光學常數與厚度量測	32
3.3.2 穿透率量測	33
3.3.3 薄膜結構觀察與厚度量測	33
3.3.4 表面粗糙度量測	34
3.3.5 化學鍵結分析	34
3.3.6 薄膜元素分析	35
3.4 光罩製作	35
3.4.1 光罩微影製程	35
3.4.2 光罩圖案蝕刻及光阻去除	37
3.5 晶圓曝光驗證	38
第四章、結果與討論	39
4.1 光學常數的調控-n&k 分析儀、紫外/可見光光譜儀與模擬	39
4.2 薄膜沈積速率	46
4.3 物理特性與化學特性分析	48
4.3.1 薄膜結構觀察-掃描式電子顯微鏡(SEM)	49
4.3.2 表面粗糙度量測-原子力顯微鏡(AFM)	52
4.3.3 薄膜鍵結分析-傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)	59
4.3.4 薄膜元素分析-X 光光電子能譜儀與歐傑電子能譜儀	64
4.4 光罩製作及效能驗證	71
第五章、結論	77
參考文獻	78

表目錄

表 2.1 常見的相位移光罩類型及其應用.....	22
表 3.1 本實驗 PECVD 製程參數條件.....	31
表 3.2 光罩微影製程參數條件.....	36
表 3.3 光罩乾式蝕刻製程參數條件.....	37
表 3.4 晶圓曝光驗證製程參數條件.....	38
表 4.1 薄膜樣品在波長 365 nm 的光學常數.....	42
表 4.2 氮化矽薄膜內鍵結吸收帶.....	60



圖目錄

圖 2.1 積體電路生產流程.....	3
圖 2.2 奈米壓印微影技術示意圖.....	5
圖 2.3 光學微影技術的主要製程流程圖.....	6
圖 2.4 塗底過程 HMDS 與晶片表面反應之示意圖.....	7
圖 2.5 駐波效應造成光阻側壁形成鋸齒狀圖形.....	12
圖 2.6 傳統光罩與 OPC 光罩比較.....	18
圖 2.7 比較沒有做 OPC 以及添加不同大小的 OPC 圖案時，光罩的設計 及模擬曝光結果與實際曝光結果之比較 [19].....	18
圖 2.8 側向的反射光造成圖案發生凹陷缺口(notch).....	19
圖 2.9 傳統光罩與相位移光罩之比較 (a)傳統二元式光罩，(b)相位移光 罩.....	21
圖 2.10 交替式相位移光罩製作之方法.....	23
圖 2.11 外架型相位移光罩的示意圖.....	23
圖 2.12 Chromeless Phase Lithography (CPL™)技術(Courtesy of ASML).....	24
圖 2.13 邊緣型相位移光罩的示意圖.....	24
圖 2.14 衰減式相位移光罩之種類.....	25
圖 2.15 傳統光罩(BIM)與衰減式相位移光罩(Att-PSM)之比較.....	26
圖 2.16 目前較常使用的衰減式相位移光罩之製作方法.....	26
圖 3.1 環保材料之相位移光罩製作流程.....	28
圖 3.2 n&k 分析儀量測原理示意圖.....	32
圖 3.5 光罩微影製程主要步驟.....	36
圖 4.1 (a) 氮化矽薄膜的折射率(n).....	39
圖 4.1 (b) 氮化矽薄膜的消光係數(k).....	40

圖 4.2 在波長 365 nm 時薄膜的折射率(n)與消光係數(k).....	41
圖 4.3 在波長 365 nm 時穿透率對厚度變化關係.....	43
圖 4.4 (a) 在波長 365 nm 時，SiNx _∞ 厚度對穿透率及相位之關係.....	44
圖 4.4 (b) 在波長 365 nm 時，SiNx ₁₀ 厚度對穿透率及相位之關係.....	45
圖 4.4 (c) 在波長 365 nm 時，SiNx ₅ 厚度對穿透率及相位之關係.....	45
圖 4.5 SiNx ₁₀ 在矽晶圓與玻璃上之沈積速率.....	46
圖 4.6 不同沈積時間的穿透率變化.....	47
圖 4.7 實際量測與理論計算之穿透率的變化比較.....	48
圖 4.8 由 SiNx _{0.1} 至 SiNx _∞ 以 SEM 量測之表面形貌。.....	50
圖 4.9 SiNx ₁₀ 於 (a) 180 秒、(b) 210 秒及 (c) 240 秒沈積時間， 以 SEM 量測之表面形貌.....	52
圖 4.10 (a) SiNx _{0.1} 以 AFM 量測之表面形貌.....	53
圖 4.10 (b) SiNx _{0.2} 以 AFM 量測之表面形貌.....	53
圖 4.10 (c) SiNx _{0.5} 以 AFM 量測之表面形貌.....	54
圖 4.10 (d) SiNx ₁ 以 AFM 量測之表面形貌.....	54
圖 4.10 (e) SiNx ₂ 以 AFM 量測之表面形貌.....	54
圖 4.10 (f) SiNx ₅ 以 AFM 量測之表面形貌.....	55
圖 4.10 (g) SiNx ₁₀ 以 AFM 量測之表面形貌.....	55
圖 4.10 (h) SiNx _∞ 以 AFM 量測之表面形貌.....	55
圖 4.10 (i) Cr 以 AFM 量測之表面形貌.....	56
圖 4.11 不同薄膜之粗糙度.....	57
圖 4.12 (a) SiNx ₁₀ 沈積 180 秒以 AFM 量測之表面形貌.....	58
圖 4.12 (b) SiNx ₁₀ 沈積 210 秒以 AFM 量測之表面形貌.....	58
圖 4.12 (c) SiNx ₁₀ 沈積 240 秒以 AFM 量測之表面形貌.....	58
圖 4.13 氮化矽薄膜鍵結變化情形.....	61

圖 4.14 氮化矽薄膜 Si-H 特徵波峰變化情形	62
圖 4.15 氮化矽薄膜 N-H 特徵波峰變化情形.....	62
圖 4.16 氮化矽薄膜 N-H 及 Si-N 特徵波峰變化情形	63
圖 4.17 Si-N 特徵波峰強度與位置隨反應氣體配比變化關係。	63
圖 4.18 SiNx_10 薄膜鍵結於不同沈積時間的變化情形	64
圖 4.19 X 光光電子能譜儀 (XPS) 之薄膜成份分析	65
圖 4.20 SiNx_0.1 的 Si2p XPS 分峰圖譜	67
圖 4.21 SiNx_1 的 Si2p XPS 分峰圖譜.....	67
圖 4.22 SiNx_10 的 Si2p XPS 分峰圖譜.....	68
圖 4.23 N 與 O 對 Si 元素比例.....	69
圖 4.24 Si、N 與 O 元素於各樣品表面含量變化.....	70
圖 4.25 SiNx_10 薄膜成分 Si、C、N 與 O 元素縱深分析.....	71
圖 4.26 光罩效能測試圖案，(a) 圖案全貌；(b) 自 0.2 μ m 至 0.4 μ m 線寬分布條件；(c) 自 1:1 至 1:5 間距比例分布條件；(d) 0.28 μ m 密集洞設計圖。	72
圖 4.27 SiNx_10 薄膜光罩，(a) 製作圖案之前，與 (b) 製作圖案之後 光罩照片。光罩上 (c) 密集線，與 (d) 密集洞的圖案。	73
圖 4.28 為使用 SiNx_10 薄膜光罩於晶圓上實際曝光且顯影之結果。	74
圖 4.29 為晶圓上 0.48 μ m 週期光阻密集線 SEM 圖。(a) 為使用二元式 光罩曝光的結果，(b) 為使用 SiNx_10 薄膜光罩曝光的結果。	75
圖 4.30 為晶圓上光阻密集洞 SEM 圖。(a) 為使用二元式光罩曝光的 結果，週期為 0.6 μ m (b) 為使用 SiNx_10 薄膜光罩曝光的結果， 週期為 0.56 μ m。	76

第一章、緒論

科技的發展是為了改善全人類的生活，發展過程中會因為時代背景不同，而有不同的思考與追求方向。半導體工業在過去數十年的發展過程中，大部分的努力，幾乎都集中在追趕莫爾定律。當然，持續朝更小尺度的方向前進是必然的發展趨勢，但是，在行有餘力之時，是否應該慢下來認真思考，為我們賴以生存的環境稍盡綿薄之力。

半導體發展至今日，線寬不斷的縮小，而線寬縮小最主要的瓶頸還是在於微影技術，目前主要的微影技術有光學微影與電子束直寫微影兩種，現今量產的微影方法還是以光學微影技術為主，原因主要在於其具有高產能之特點。電子束直寫微影技術雖然有高解析度的特點，但因產能過低，始終無法成為量產的主流方法。

光學曝光方式的產能之所以較電子束直寫曝光方式高，關鍵在於光學曝光方式採用光罩，所有曝光所需之圖案已事先以特定倍率定義於光罩上，不論圖案多寡與複雜性如何，所有圖案皆能在一次曝光中完成轉移到晶圓上之光阻的特定位置(一般稱為 Die)上，因此光罩製作成為半導體製程中不可或缺的重要一環，且光罩的品質也與產品的良率息息相關。

隨著線寬越來越小，傳統二元式光罩(Binary Intensity Mask, BIM)已不符所需，因此，相位移式光罩(Phase-Shifting Mask, PSM)便應運而生。傳統二元式光罩之光線阻擋材質主要以鉻(Cr)及其化合物為主，相位移式光罩則主要以鈾化物為主。由於鉻和鈾皆為有毒或致癌之物質〔1〕〔2〕〔3〕，在現今環保意識高漲的今日，如何以較環保之物質來取代此類物質，為本研究之主要課題。

本研究提出以氮化矽取代鉻或鈾，來作為光罩的遮光層或相位移層材料，其特點為環保、穩定且容易製備，另外一大優點為此種材質在一般半導體製程中很常被採用，因此，無須特別開發新的製程及蝕刻技術，直接使用目前的半導體製程技術〔4〕，便可以製作出我們需要的光罩結構材料，藉由這種的環保材質的導入，可以讓半導體生產過程朝向更環保的目標邁進。



第二章、理論

2.1 微影技術(Lithography)

微影技術是半導體製程中相當重要的一項技術，而且也是非常關鍵的一個步驟，圖 2.1 為積體電路生產流程，由圖中可以看出，從晶圓 (Wafer) 下線開始到製造完成送到測試站前，微影技術在生產流程中不斷的被重複使用到 [5]，可見微影技術在積體電路生產過程中一直扮演著關鍵性的角色。

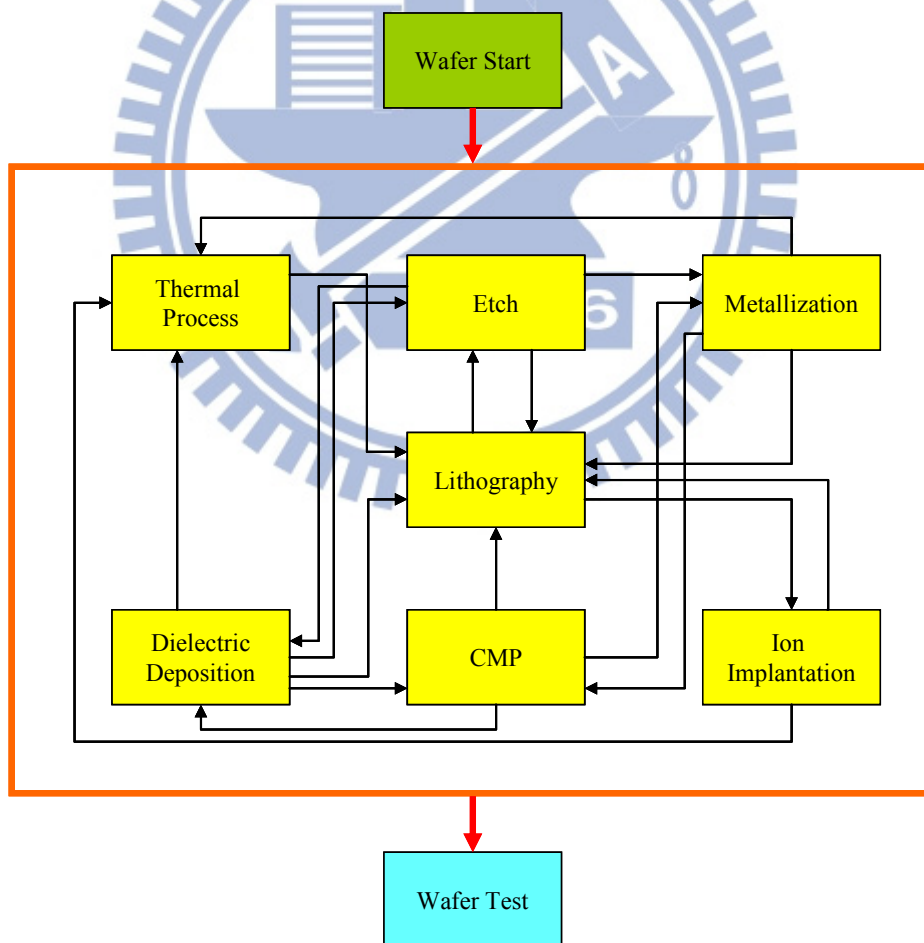


圖 2.1 積體電路生產流程

常見的微影技術有：光學微影技術(Optical Lithography 或稱為 Photo Lithography)、電子束微影技術(E-beam Lithography)、X 光微影技術(X-ray Lithography)及奈米壓印微影技術(Nanoimprint Lithography)等〔6〕〔7〕。X 光微影技術由於 X 光偏折困難，因此必須使用 1:1 倍率的光罩來進行投影曝光，由於奈米等級的 1:1 倍率 X 光光罩製作相當困難，加上高劑量 X 光光源取得不易，且 X 光能量大、穿透性強，會對元件產生潛在性的傷害，因此，X 光微影技術幾乎已經出局。奈米壓印微影技術最早由 Stephen Y. Chou 提出〔8〕〔9〕，其製作之原理如圖 2.2 所示，初期的方式為熱壓式奈米壓印，但因此方式對準相當困難且壓印時需要相當大的壓力，為了改善這些問題於是有了步進曝光式奈米壓印技術的出現，除積體電路生產外，目前也應用於其他產品生產，如光碟片之壓製、硬碟製造等，但目前尚有許多困難待克服，例如模板(Template)脫模時的沾黏問題、模板損壞之控制以及高深寬比之奈米等級模板製作不易等，但此技術也被列為下一世代微影技術的選項之一。

目前積體電路生產流程中常用到的兩種微影技術為光學微影技術與電子束微影技術，其中電子束微影技術主要用於光罩製作與少量生產之產品或研究開發之用途中，而光學微影技術則為目前積體電路生產之主要技術，有關於此兩種微影技術將詳述於下面章節中。

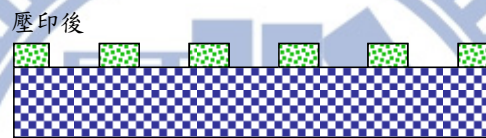
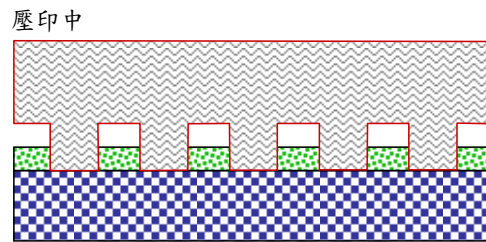
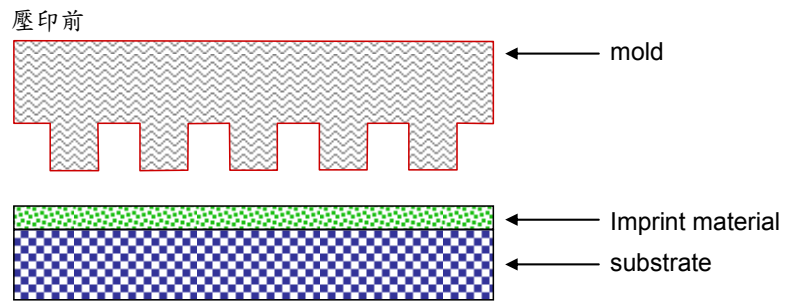


圖 2.2 奈米壓印微影技術示意圖

2.1.1 光學微影

光學微影技術的原理是將原本要製作的圖案預先製作於光罩上，再利用曝光的方式將圖案轉印到塗有光阻的晶圓上。圖 2.3 為光學微影技術的主要製程流程圖，整個光學微影技術的製程主要分成 8 個步驟：1.塗底、2.光阻塗佈、3.軟烤、4.曝光、5.曝後烤、6.顯影、7.硬烤、8.顯影後檢查，其中 1、2、3 及 5、6、7 幾個步驟在晶圓廠生產過程中，都在自動化光阻塗佈及顯影系統中作業，此系統通常會與曝光系統串連成自動化作業線，以減少污染之發生並可達到製程穩定及高產能之目的。以下針對 8 個步驟各別加以說明。

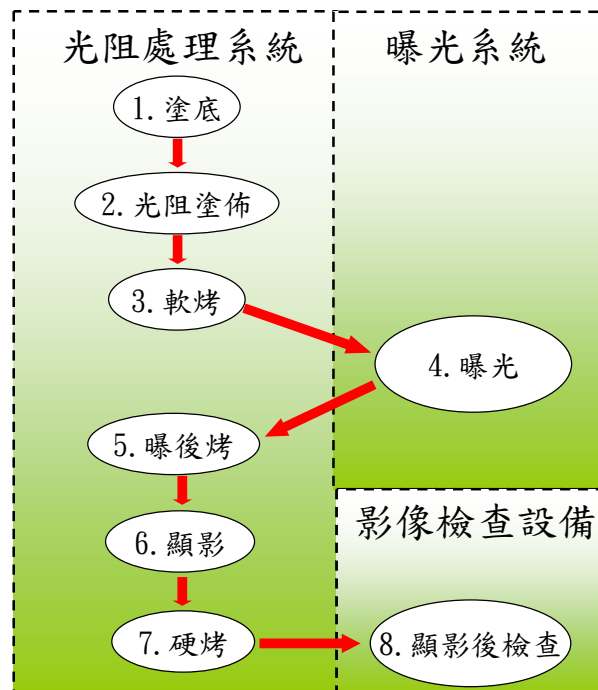


圖 2.3 光學微影技術的主要製程流程圖

1. 塗底(Priming)

塗底的目的是要確保光阻塗佈在晶圓上時有良好的附著性，由於一般光阻本身為疏水性材質，而晶圓表面因吸附空氣中之水氣而呈現親水性，透過塗底的步驟可以使晶圓表面變成疏水性。塗底前會先做去水烘烤(Dehydration Bake)以去除吸附在晶圓表面的大部分水氣，接下來才進行塗底步驟，塗底通常是使用 HMDS 這種物質，全名為六甲基二矽氯烷(Hexamethyldisilazane, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}(\text{CH}_3)_3$)，圖 2.4 為塗底過程 HMDS 與晶片表面反應之示意圖。塗底的方式可分為旋轉塗佈與氣相塗佈兩種，旋轉塗佈方式與光阻塗佈方式相同，而氣相塗佈則是將 HMDS 裝於氣泡瓶中，再把氮氣通入 HMDS 液體內使其產生氣泡，藉此方式得到 HMDS 蒸氣，再將其導入反應腔體內使其與晶圓表面產生反應達到塗底的目的，此種方式可以減少化學品用量及減低化學品中雜質微粒所造成的汙染，而且塗底效果較好，因此目前量產的方式都是採用氣相塗佈法，除此之外還會將去

水烘烤與塗底整合在同一個反應腔體中進行，這樣的好處是去水烘烤後的晶圓可以直接進行塗底，無須再離開腔體與空氣接觸造成水氣再吸附之困擾，另外也可以縮短製程時間。

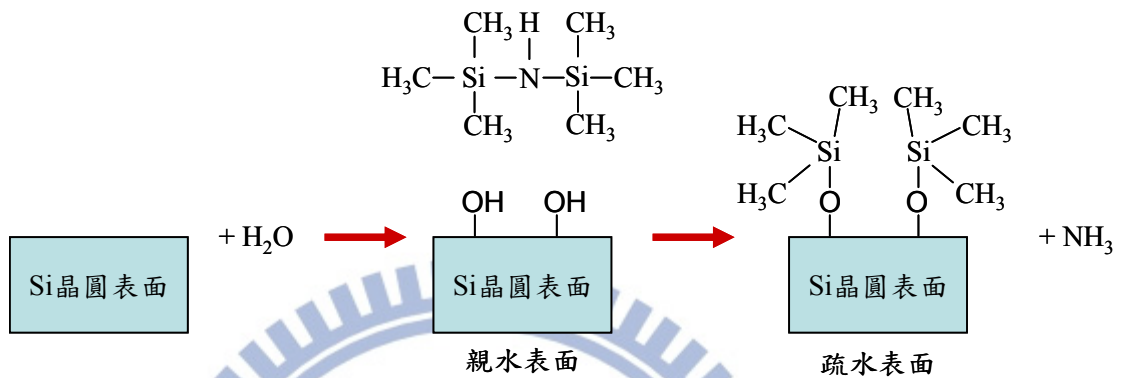


圖 2.4 塗底過程 HMDS 與晶片表面反應之示意圖

2. 光阻塗佈(Coating)

光阻塗佈的方式有滾輪塗佈、旋轉塗佈等方式，目前主流的方式為旋轉塗佈，光阻塗佈的步驟分別為：

(1). 晶圓冷卻

塗底後的晶圓溫度還很高，若在此時直接進行光阻塗佈，會因為光阻內的溶劑揮發太快而造成塗佈不均勻，因此，晶圓塗底後要先送到冷卻平板上降溫，而且此冷卻平板通常需要溫控系統來控制溫度，以維持晶圓冷卻後之溫度能固定，以維持製程之穩定。

(2). 晶圓定位：

將冷卻後之晶圓擺放於塗佈機(Coater)的晶圓吸盤(Chuck)上，擺放時須確保晶圓中心點與吸盤中心點一致，如此才能避免後面的旋塗步驟在高速旋轉時，因中

心點不一致而造成震動進而影響塗佈均勻性或造成破片。

(3). 光阻塗佈

晶圓定位後將適量的光阻噴灑在晶圓的中心，接下來利用旋轉的方式讓光阻佈滿整個晶圓，通常旋轉的轉速會分成兩個階段，第一階段為中速度旋轉，此階段的目的是讓光阻佈滿晶圓，第二階段為高速旋轉，這個轉速又稱為主轉速，此階段的目的是甩掉多餘的光阻，並讓光阻溶劑揮發以使光阻成膜及定型。塗佈時注入的光阻過多會造成浪費及成本增加，過少的光阻會造成塗佈不均勻甚至塗佈不完整，因此，光阻的注入量需要經過最佳化調整。主轉速及光阻的黏度則是決定光阻膜厚的兩個主要因素，轉速越高光阻膜越薄，而黏度越高則光阻膜越厚。

(4). 洗邊

以旋轉方式進行光阻塗佈後，通常在晶圓的邊緣甚至下方會被光阻覆蓋，這些位置的光阻可能在後續製程中，因機械手或晶圓夾盤的接觸而掉落造成微粒污染，因此，在光阻塗佈後要進行洗邊的動作，此步驟同樣在光阻塗佈槽中進行，通常是在主轉速之後，將轉速降回中轉速，並以噴頭將溶劑注射到晶圓邊緣的上下兩側，以使邊緣的光阻被溶解並沖走。

3. 軟烤(Soft Bake)

軟烤的目的是將塗佈在晶圓上之光阻內的大部分溶劑蒸發掉，使光阻硬化成膜，並且可以增加與晶圓間的附著力，烘烤的時間和溫度因光阻而異，通常光阻廠商都會有建議的溫度和烘烤時間供使用者參考，烘烤不足時可能會使得光阻內因溶劑含量過高而呈現如果凍般的狀態，這種情況在曝光時會使得光阻因產生微小的晃動而造成解析度不佳，另外，過多的溶劑也會使得光阻的感光度變差。過度的烘烤則會造成光阻變質，使得感光度下降甚至造成不感光。軟烤後的晶圓通常會先送到冷卻板上降溫後再送進曝光機中，以維持製程穩定。

4. 曝光(Exposure)

曝光機的原理和照相機基本上是類似的，完成光阻塗佈的晶圓就如同底片一樣，而光罩就是我們要照的影像，只是曝光機的解析度比照相機好很多而且也複雜很多。曝光機可分成接觸式與步進式兩種，分別說明如下：

接觸式曝光機

接觸式曝光機根據光罩與晶圓的擺放方式又可細分為近接式(Proximity)、接觸式(Contact)與真空式(Vacuum)三種曝光方式，真空式曝光是指晶圓與光罩間利用真空的方式使得兩者之間緊密接觸在一起，此種方式的解析度最好，缺點是光罩容易受損或沾黏光阻，進而縮短光罩壽命及造成製程缺陷。接觸式曝光是指晶圓與光罩直接接觸，但不使用真空的方式來讓兩者之間緊密接觸在一起，此種方式的解析度比真空式差但比近接式好，缺點同樣是光罩容易受損或沾黏光阻，但情況比真空式好

一些。近接式曝光方式是指晶圓與光罩間沒有直接接觸，而是留有一個約數十微米的間隙，這樣的好處是光罩不易受損或沾黏光阻，使得光罩壽命增加及減少製程缺陷的發生，但缺點是光學繞射情況較明顯，使得解析度變差。

接觸式曝光機所使用的光罩是 1:1 的倍率，也就是光罩上的圖案與晶圓上的圖案一樣，如此一來，晶圓越大光罩就必須越大，才能在一次曝光中曝滿整個晶圓。接觸式曝光機通常需要手動對準，加上解析度不夠好，在目前量產的晶圓廠中已很少採用。

步進式曝光機(Stepper)

步進式曝光機是利用投影的方式將光罩上的圖案投影到晶圓上，與接觸式曝光機不同的是光罩上的圖案已被事先放大 4 或 5 倍，經由步進式曝光機的鏡頭投影到晶圓上時，再縮小成原先設計的圖案大小，這樣的好處是當線寬越來小時，光罩的製作相對會較容易，且光罩上的誤差也會相對被縮小，這種形式的光罩被稱為倍縮光罩(Reticle)。步進式曝光機每次曝光時僅在晶圓上的局部區域進行曝光，這樣的區域我們一般稱為 Die，曝光完成後晶圓再移動到下一個曝光位置，再進行下一次曝光，如此反覆作業直到曝滿整片晶圓。當半導體的關鍵線寬(Critical Dimension, CD)越來越小時，Die 的尺寸卻是越來越大，而 Die 的尺寸越大代表著鏡頭必須越做越大，但鏡頭越大不僅製造難度越高且製造成本也會急遽增加，為了控制成本又要製造出解析度更高且 Die 更大

的曝光機，業者便在步進式曝光機的基礎上進行改良，推出了掃描式步進曝光機(Scanner)，掃描式步進曝光機不僅解析度更好，而且使用相同直徑的鏡頭時，掃描式步進曝光機單次曝光的範圍比步進式曝光機來的大，如此一來便可以降低鏡頭的成本又能滿足產業的需求。

步進式曝光機與掃描式步進曝光機由於具有自動化對準功能及全自動的晶圓傳送功能，可以與自動化光阻塗佈及顯影系統串連成自動化作業線，因此，已經成為目前量產晶圓廠中的主要曝光方式。

5. 曝後烤(Post Exposure Bake, PEB)

曝後烤的目的是消除駐波效應以及在光酸放大型阻劑中提供光酸擴散與反應時所需的能量。所謂駐波效應是指曝光的光源穿過光阻後照射在晶圓上時，晶圓表面反射的光線會與入射光線發生干涉現象，進而在光阻內形成駐波，駐波效應會造成光阻側壁形成鋸齒狀的現象，如圖 2.5 所示〔5〕。消除駐波效應的方法有幾種：1. 使用抗反射層(anti-reflective coating, ARC)來減少晶圓表面的反射，以減少駐波效應的發生。2. 在光阻內添加染料可減低光的反射強度，以降低駐波效應的形成。3. 利用曝後烤來消除駐波效應，曝後烤時會將光阻加熱到玻態轉換溫度，此時光阻會變軟並稍具流動性，而鋸齒狀的表面由於應力較大，因此光阻的分子便會重新排列，變成應力較小的平滑表面。曝後烤的溫度通常介於軟烤與硬烤之間，時間大約在一分鐘左右，溫度或烘烤時間不足都無法完全消除駐波效應，但過度的烘烤可能會造成光阻變形使得圖案失真。

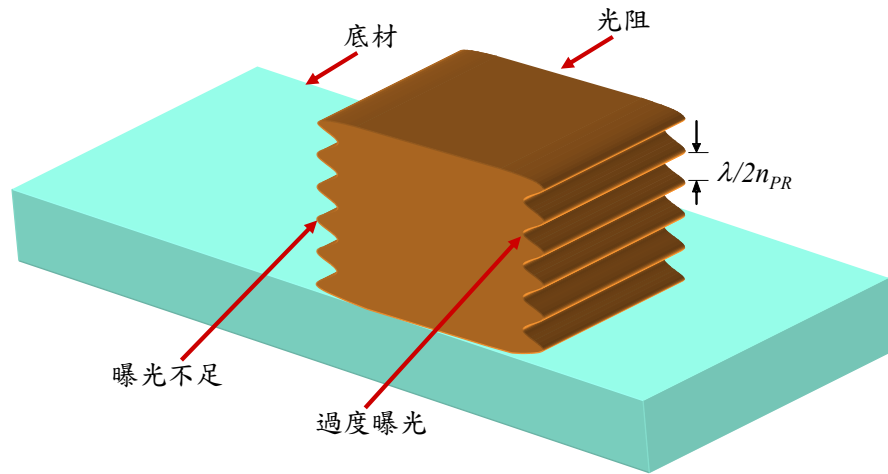


圖 2.5 駐波效應造成光阻側壁形成鋸齒狀圖形

6. 顯影(Development)

由於溫度是影響溶解速率的重要因素，所以顯影時的溫度對顯影速率會有明顯的影響，因此，曝後烤後的晶圓通常會先送到冷卻板上降溫到特定溫度後再送進顯影機中，以維持製程穩定。顯影是將不需要留下的光阻溶解並去除，僅保留需要的圖案，若使用的是負型光阻，則曝光區域的光阻會交聯成不容易被顯影液溶解的長鏈分子，因此在顯影過程中曝光區域會被留下來，而未曝光的區域則會被顯影液溶解掉。反之，若使用的是正型光阻，則曝光區域的光阻會變成可以被顯影液溶解的短鏈分子，因此在顯影過程中曝光區域會被顯影液溶解掉，而未曝光的區域則會被留下來。目前業界普遍使用的顯影液為 TMAH，全名為氫氧化四甲銨 (Tetramethyl Ammonium Hydroxide, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$)，顯影的方式通常先噴灑一定量的顯影液，使得晶圓表面因表面張力的關係而覆蓋一層顯影液，並靜置一段時使顯影液充分反應以溶解掉不需要的的光阻，接下來再使晶圓以中等速度旋轉，並噴灑大量的純水來洗淨晶圓，最後關閉純水並使晶圓以高速度旋轉讓晶圓自動乾燥。

7. 硬烤(Hard Bake)

硬烤的目的主要是使光阻硬化，以增加對後續蝕刻或離子植入等製程的抵擋能力，另一個目的則是消除光阻中的針孔，硬烤的溫度通常比軟烤溫度高，而和曝後烤溫度相當或稍高，烘烤時間約在60~90 秒左右。硬烤時間或溫度不足時，會造成蝕刻或離子植入的抵擋能力不足，也可能因為光阻流動性不夠，而無法有效消除光阻中的針孔。過度的烘烤則可能會造成光阻流動過大使得圖案失真變形，也可能造成光阻過硬而造成後續去除光阻的步驟變的很困難。

8. 顯影後檢查(After Development Inspection, ADI)

微影製程結束後通常便會送到蝕刻機或離子佈植機中進行後續製程，而這些步驟都是不可逆的，因此，在微影製程結束後進行圖案正確性的檢查是很重要的，這個步驟一般稱為：顯影後檢查。顯影後檢查的目的是要篩選出圖案製作不良的晶圓，無法通過檢查的晶圓便會將光阻去除，並重新再做一次微影製程，這個流程稱為重工(Rework)。

顯影後檢查是非常重要的一个步驟，因為在此步驟發現錯誤時，可以很容易的去除晶圓上的光阻圖案，如果是在蝕刻或離子佈植後才發現圖案錯誤，則可以重工的機會是很低的，這些晶圓可能最後需要報廢。顯影後檢查通常會使用目視、光學顯微鏡檢驗及電子顯微鏡檢驗等方法，目視主要是巨觀的觀察，而顯微鏡則是做微觀的觀察，主要是查看晶片是否有缺損、刮傷、顯影不良、對準偏移過大、光罩使用錯誤、缺陷或微粒污染等情形。在關鍵層圖案製作時，則會使用線上型電子顯微鏡進行關鍵線寬(CD)的量測，此種顯微鏡的特色是不需任何前處理即可將整片晶圓直接送入觀察，並

且於觀察後可以直接送回生產線繼續生產，因此線上型電子顯微鏡已成為目前晶圓廠必備的顯影後檢查設備。

2.1.2 電子束微影

電子束微影技術的特點為解析度高，在積體電路產業中最常應用於光罩製作上，而其最大的缺點是產能過低，為了改善電子束微影低產能的問題，陸續有不同的技術開發出來，例如投影式電子束微影技術(E-Beam Projection Lithography, EPL)、可變形束電子束(Shaped E-Beam) [10] [11] 以及多重電子束(Multi E-Beam)等，微影技術的發展目前還在持續中，此技術也被列為下一世代微影技術的選項之一。電子束微影技術的製程基本上與光學微影技術類似，不同的部份在於曝光光源以及光罩的使用與否，電子束微影使用的光源為電子束，因此不會有駐波效應的發生。至於光罩的部份除了投影式電子束微影技術外，其他的電子束微影技術都是使用直寫(Direct Writing)的方式，因此無須使用光罩，投影式電子束微影技術由於技術門檻相當高，加上光罩製作不易，幾乎已經出局，目前常用的還是使用直寫的電子束微影技術。

2.2 解析度增益技術(Resolution Enhancement Technologies, RET)

在介紹解析度增益技術前，首先我們先針對光學微影製程技術的幾項重要參數做一個簡單的回顧，解析度與景深應該算是微影製程中很

最重要的兩個參數，根據雷利方程式(Rayleigh's Equation)可將解析度與景深表示如下：

解析度：

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (1)$$

景深：

$$DOF = k_2 \frac{\lambda}{NA^2} \quad (2)$$

R ：解析度(Resolution)

DOF ：景深(Depth of Focus)

k_1 、 k_2 ：製程參數(Process factor)

λ ：曝光光源波長(Wavelength)

NA ：數值孔徑(Numerical Aperture)

由以上公式可以得知若要提高解析度，有幾個方式可以達到，縮短曝光光源波長(λ)為其中的一個方法，基於這個方法使得曝光機使用的光源由 g-line($\lambda=436\text{nm}$)演變為 i-line ($\lambda=365\text{nm}$)，再進一步變成 DUV 光源，也就是 KrF($\lambda=248\text{nm}$)以及目前主流的 ArF($\lambda=193\text{nm}$)光源，但當波長越來越短時，透鏡對曝光光源的吸收越來越高，因此傳統的石英材質已經不敷使用，在 ArF 的成像系統中必需加入新的透鏡材料(如 fused silica、CaF₂ 等)，以確保有足夠的穿透率，而波長越來越短另一個意義是光子能量越來越大，曝光時對光學系統的傷害也越來越大〔12〕

[13]，這些原因都會造成設備製造及維護的成本大幅提升。另一個提高解析度的方法是加大 NA 值，要提高 NA 值最直接的方法就是使用更大的成像鏡頭，但鏡頭越大成本越高，且技術難度也會越高 [14]。

由以上景深的公式可以得知，當我們努力的提高解析度時，景深卻跟著變小了，而這與我們的需求正好是相反的，因此，當使用縮短曝光光源波長及加大 NA 值這兩種方法來提高解析度時，必須兼顧到合理的景深，過小的景深會導致成像失敗，這樣的解析度是沒有用的 [15] [16]。

除了前面提到的縮短曝光光源波長(λ)以及加大 NA 值外，另一個提高解析度的方法是降低公式(1)中的 k_1 值，這就是所謂的解析度增益技術(RET)，改變光學系統就可以改變 k_1 值，而相位移光罩(PSM)便是其中一種方法，除此之外還有偏軸照射(OAI)、光學近接效應修正(OPC)及抗反射層(ARC)等 [17] [18]，茲分別敘述如下：

2.2.1 偏軸照射(Off-Axis Illumination, OAI)

所謂偏軸照射，顧名思義即是使入射光偏離成像系統之光軸，藉由斜向入射以消除零階背景光，以提升影像對比度，進而得到較佳的成像品質，但由於消除了背景光，降低整體入射光強度，因此必須增加曝光時間，造成產能降低。

偏軸照明技術多應用在小線寬的密集線情況下，概略約是週期小於波長除以數值孔徑的範圍內($p < \lambda/NA$)，因為在此情況時方得以顯現出這項技術增加解析度的效果；用在大線寬及孤立線圖案時，不僅效果平平，甚至反倒會有景深下降的缺點。在使用此項技

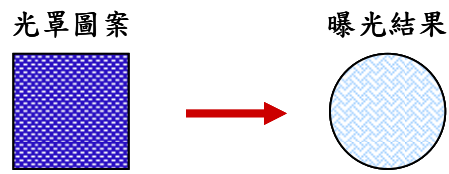
術時，會依據不同的圖案模式來選擇合適的偏軸照明模式。一般而言，一維週期性圖案如動態隨機存取記憶體（DRAM）中的字元線（Word Line）與位元線（Bit Line），多使用偶極（Dipole）偏軸照射光源；二維週期性圖案如接觸洞（Contact Hole），則使用四極（Quadrupole）偏軸照射光源；至於其他類型圖案則有環形（Annular）偏軸照射光源可供選擇。

此外，近年來由於模擬運算技術進步，偏軸照射光源已非上述之單純模式，光源形狀可以依照圖案設計需求來改變，藉由運算設計之後，利用繞射光學元件（Diffraction Optical Element）來達成。

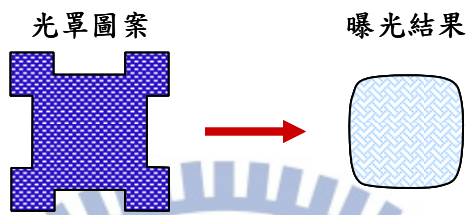
2.2.2 光學近接效應修正(Optical Proximity Correction, OPC)

當曝光的圖案接近解析極限時，圖形會因繞射現象而產生明顯的失真情形，如圖 2.6 (a)所示，原本光罩上方形的圖案經過曝光後得到的圖案變成圓形，光學近接效應修正(OPC)是在原本會發生失真的位置，加上小於解析極限的修飾圖案，使得曝光後的圖案會較接近於原本的設計圖形，如圖 2.6 (b)所示〔19〕。製作 OPC 光罩有許多困難的地方，例如增加修飾圖案後光罩複雜度變的很高，使得光罩的檢測與製作相對變的更困難，而許多原本不會被曝光出來的微小缺陷，可能因為添加了 OPC 圖案後而被曝出來，除此之外，增加在原圖案上的修飾圖案該如何設計才能達到最佳化，使曝光出來的結果能最接近原設計圖案又不至於產生不希望有的圖形，則是更複雜的問題，圖 2.7 為比較沒有做 OPC 以及添加不同大小的 OPC 圖案時，光罩的設計及模擬曝光結果與實際曝光結果之比較〔19〕，由

圖中結果可以看出，過度的修飾反而會造成原本不希望有的圖形被曝出來。



(a) 傳統光罩



(b) OPC光罩

圖 2.6 傳統光罩與 OPC 光罩比較

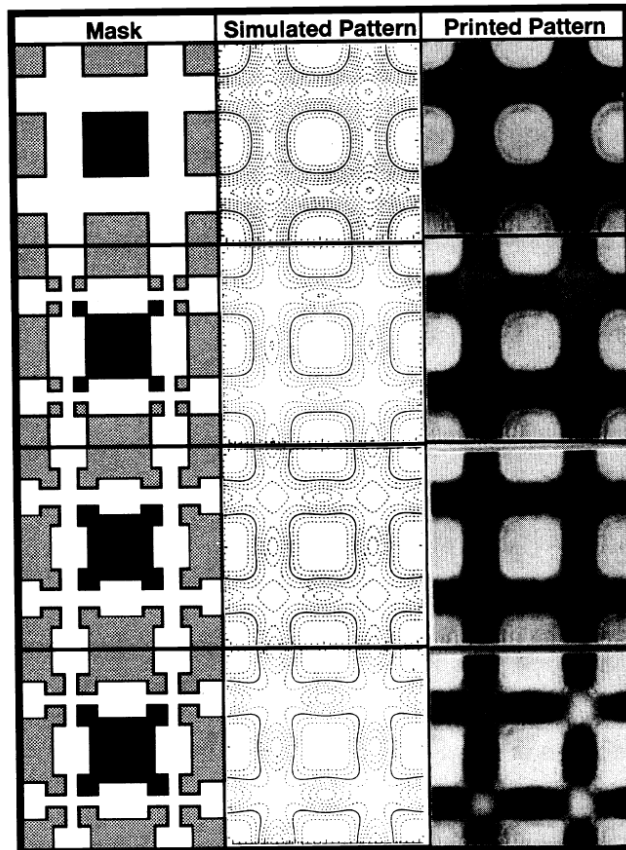


圖 2.7 比較沒有做 OPC 以及添加不同大小的 OPC 圖案時，光罩的設計及模擬曝光結果與實際曝光結果之比較 [19]

2.2.3 抗反射層(Anti-Reflective Coating, ARC)

當晶圓經過蝕刻或沈積等製程後，表面開始變的不平整，此時晶圓表面的反射光會有垂直晶圓表面的反射光及側向的反射光，垂直晶圓表面的反射光會造成駐波效應的發生，這個部份在前面已經提過，而側向的反射光會造成圖案發生凹陷缺口(notch)之情形，圖 2.8 左圖顯示入射光因晶圓表面凸起之圖案而發生側向散射，使得鄰近原本不透光區域被曝光，而發生右圖之凹陷缺口現象〔20〕，這種現象的發生會造成解析度下降，使用抗反射層(ARC)可以減少晶圓表面的反射，不僅減少駐波效應的發生，也可以避免凹陷缺口現象之產生，進而提高解析度。

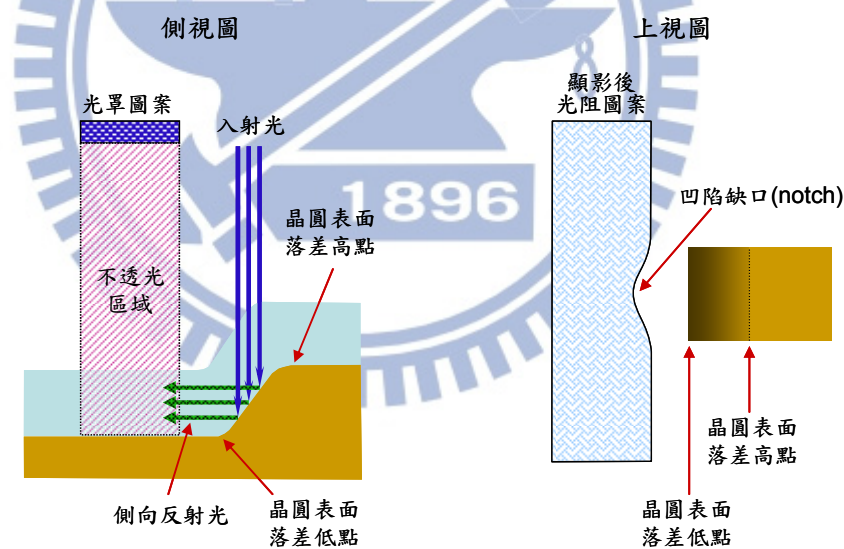


圖 2.8 側向的反射光造成圖案發生凹陷缺口(notch)

2.2.4 相位移光罩(PSM)

相位移光罩是用於改善空間成像品質的解析度增益技術之一，相位移光罩的形式有很多種，現今製程上最常見的為交替式相位移

光罩(Alternating Phase Shifting Mask, Alt-PSM)及衰減式相位移光罩(Attenuated Phase Shifting Mask, Att-PSM), 有關相位移光罩的部份詳述於後。

2.3 相位移光罩技術

相位移光罩的概念最早是由 Levenson 等人所提出，後來陸續有各種變化形式的相位移光罩出現，目前業界的先進微影製程技術中，相位移光罩已是必然會使用的一項光罩技術，此技術不僅可以提升解析度，更可以增加景深。

2.3.1 相位移光罩原理

相位移光罩是藉由降低繞射現象產生的問題，進而達到增加影像對比、提高解析度的目的。圖 2.9 是傳統二元式光罩(BIM)與相位移光罩之比較圖，圖 2.9(b)由於添加了相位移材料，使得鄰近的兩個透光區域的光相位相反，造成繞射光產生壞性干涉，使得不透光區域的光強度減弱，因此加強了原本的對比度(contrast)，使得原本無法解析的區域變成可以解析出來〔21〕。相位移層材料所需的厚度可以用以下的公式(3)來概略計算：

$$d = \frac{m\lambda\theta}{2(n - n_{env})\pi} \quad (3)$$

d : 相位移層厚度

m : 奇數($m=1, 3, 5, 7, \dots$)

λ : 入射光波長

θ : 相位移角度

n : 相位移層折射率

n_{env} : 環境折射率，如在空氣中則為 1

要計算在空氣環境下，產生 180 度相位差之最小厚度時，將 $\theta=\pi$ 、 $m=1$ 及 $n_{env}=1$ 帶入公式(3)中變成：

$$d = \frac{\lambda}{2(n-1)} \quad (4)$$

將相位移層材料之折射率「n」帶入公式(4)中，即可求得產生 180 度相位差之相位移層材料的最小厚度「d」。

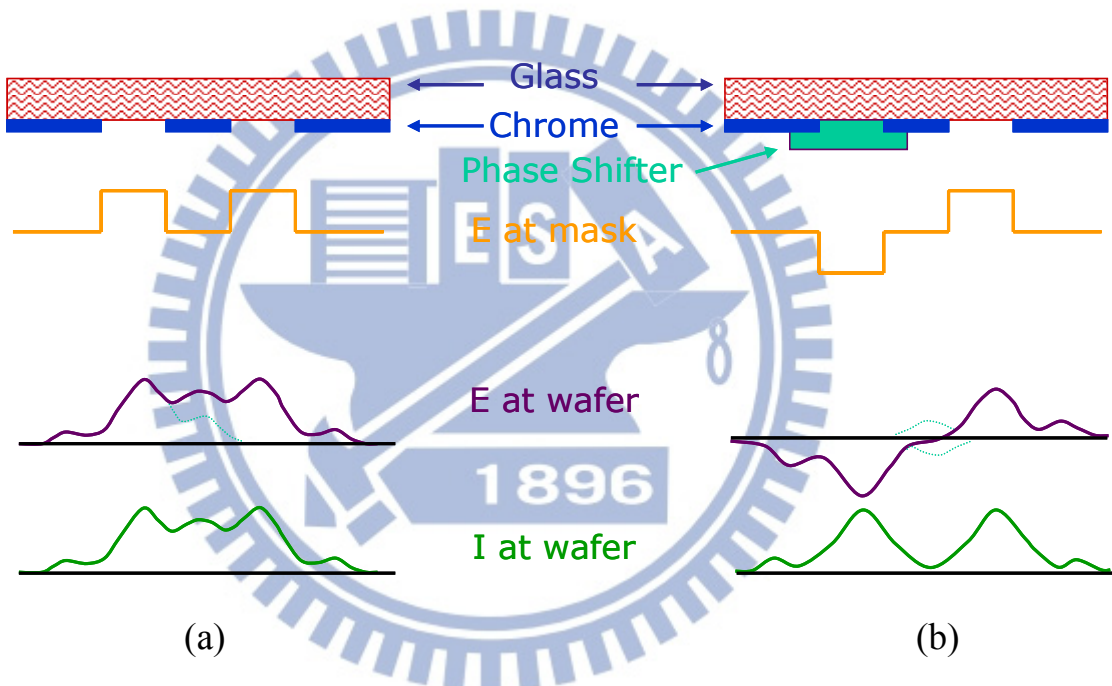


圖 2.9 傳統光罩與相位移光罩之比較 (a)傳統二元式光罩，(b)相位移光罩

2.3.2 常見的相位移光罩種類

相位移光罩常見的種類有：1. 交替式相位移光罩 (Alternating Phase-Shifting Mask, Alt-PSM)，2. 外架型相位移光罩 (Outrigger Phase-Shifting Mask) [22]，3. 無鉻膜式相位移光罩 (Chrome-less Phase-Shifting Mask) [23]，4. 邊緣型相位移光罩 (Rim Phase-Shifting Mask)

Mask) [24]，5.衰減式相位移光罩(Attenuating Phase-Shifting Mask, Att-PSM) [25]，表 2.1 列出常見的相位移光罩類型及其應用。

表 2.1 常見的相位移光罩類型及其應用

種類	別稱	效果	可引用之處
交替式相位移光罩 Alternating PSM	Alt-PSM Levenson PSM Strong PSM	Strong	Dense Lines Dense Spaces
外架型相位移光罩 Outrigger PSM	Sub-resolution Additional Aperture	Weak	Isolated Features
無鉻膜式相位移光罩 Chrome-less PSM	Phase-edge Chrome-less Un-attenuated	Strong	Narrow Lines
邊緣型相位移光罩 Rim PSM		Weak	Contacts, Isolated Features
衰減式相位移光罩 Attenuating PSM	Att-PSM Half-tone PSM Leaky-chrome PSM Embedded PSM	Weak	Contacts Isolated Features

1. 交替式相位移光罩(Alternating Phase-Shifting Mask, Alt-PSM)

交替式相位移光罩為 Levenson 等人所發明，主要在鉻膜圖案 (Chrome Feature)間加入相位移層(Shifter)材料，藉由相位移層材料使得入射光產生 180 度的相位差，降低繞射所引起的干涉效應，使得鉻膜圖案邊界的對比提高。加入相位移層材料可能使得相位移層之圖案被定義在光阻上，但現今已有許多方法可以解決此問題，圖 2.10 為其中一種解決方式，此種方式不另外使用相位移層材料，而是直

接觸刻石英(Quartz)基材，利用石英基材厚度的改變來達到相位反相的目的。

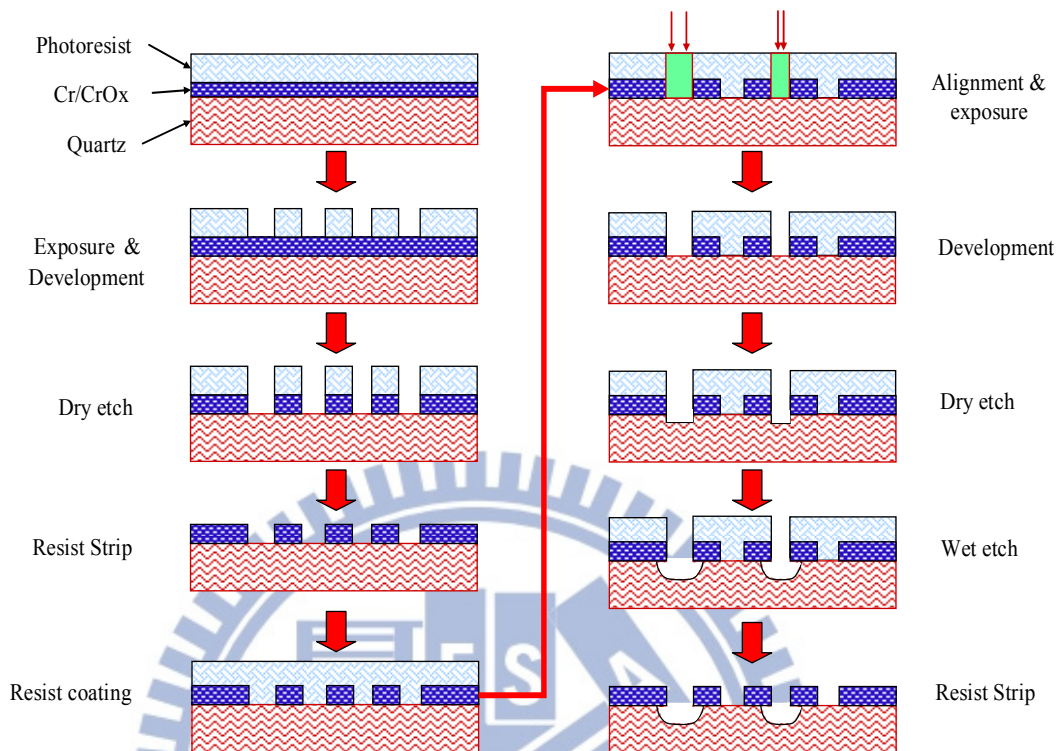


圖 2.10 交替式相位移光罩製作之方法

2. 外架型相位移光罩(Outrigger Phase-Shifting Mask)

圖 2.11 為外架型相位移光罩的示意圖，此種光罩適用於獨立的圖案(Isolated Features) [20] 。

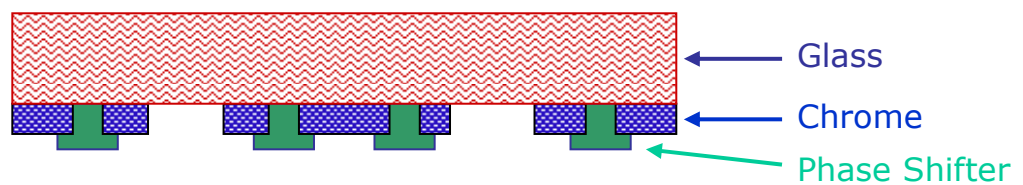


圖 2.11 外架型相位移光罩的示意圖

3. 無鉻膜式相位移光罩(Chrome-less Phase-Shifting Mask)

無鉻膜式相位移光罩的原理是利用石英作為相位移層材料取代鉻膜來定義圖案輪廓，此外，由於反相干涉，相位移層材料的邊緣會形成暗線，當相位移層材料的圖形寬度小於可解析距離時，在兩邊形成的暗線會結合成一條，就如同一條鉻膜形成的線一般。圖 2.12 為 ASML 公司提出的 Chromeless Phase Lithography (CPL™) 技術。

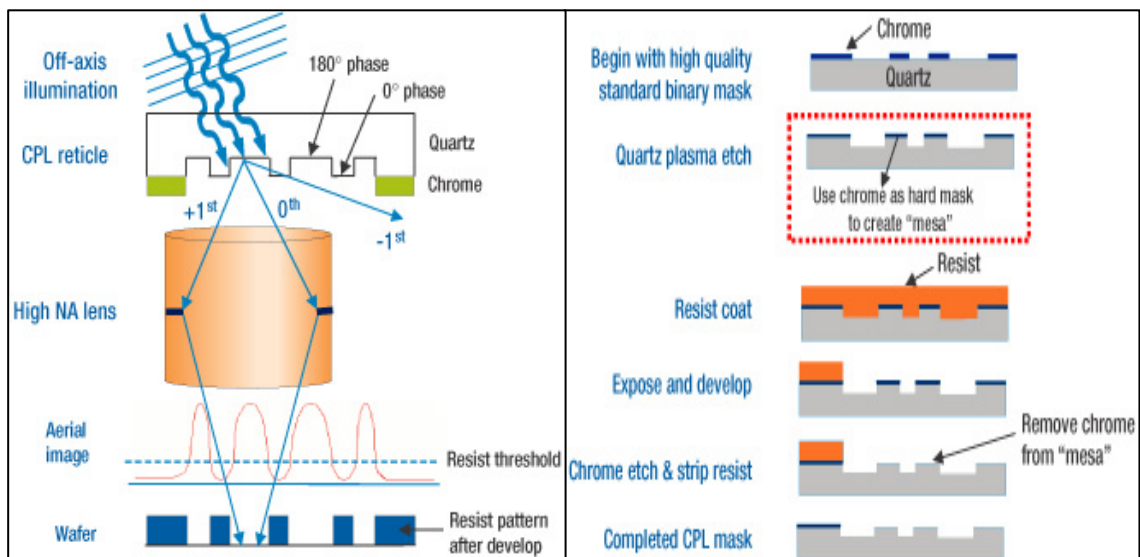


圖 2.12 Chromeless Phase Lithography (CPL™) 技術(Courtesy of ASML)

4. 邊緣型相位移光罩(Rim Phase-Shifting Mask)

圖 2.13 為邊緣型相位移光罩的示意圖，此種光罩適用於接觸洞(Contact Hole)及獨立的圖案(Isolated Features) [20] 。

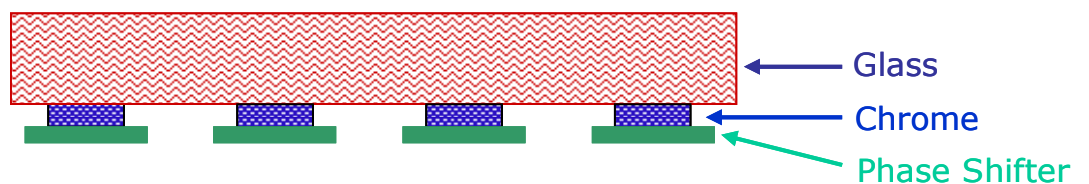


圖 2.13 邊緣型相位移光罩的示意圖

5. 衰減式相位移光罩(Attenuating Phase-Shifting Mask, Att-PSM)

衰減式相位移光罩又稱為減光型相位移光罩或半透(Halftone)型相位移光罩，主要使用於接觸洞(Contact Hole)〔26〕。若依其形式可分為單層、雙層與多層三種〔27〕〔28〕〔29〕，如圖 2.14 所示。

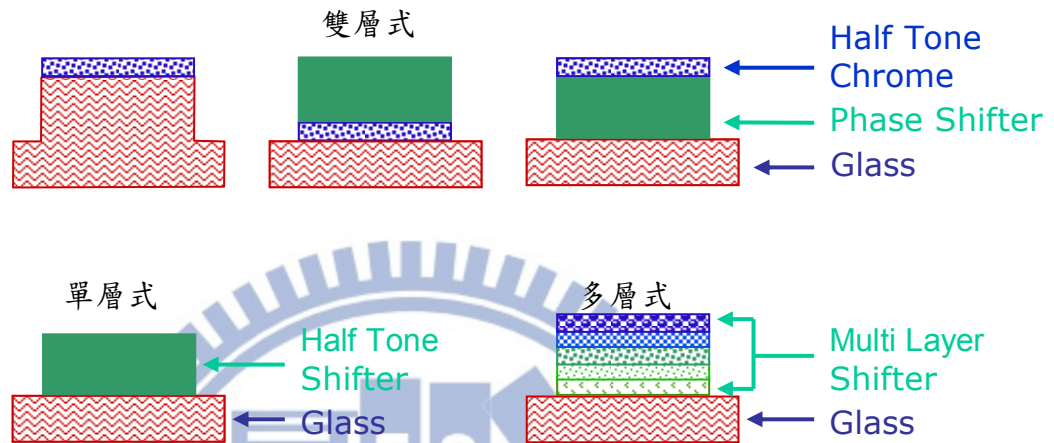


圖 2.14 衰減式相位移光罩之種類

目前常見的衰減式相位移光罩通常只使用一層相位移層 (Shifter)，鉬矽化合物為常用之材質，這種光罩的相位移層由於呈現半透明狀，藉由透明及半透明區域的相反相位差來達到提高影像解析度的目的，圖 2.15 為傳統光罩(BIM)與衰減式相位移光罩 (Att-PSM)之比較。此類光罩的副作用是主要圖形投射光之側瓣波 (Sidelobe)會從局部透光之相位移層漏光，通常單獨之側瓣波不會有足夠的能量來對阻劑曝光，然而某些圖案的配置可能造成特定位置之側瓣波疊加而於不應曝光處曝光〔30〕。衰減式相位移光罩常會搭配偏軸照射(OAI)以達到更好的解像能力〔31〕。圖 2.16 為目前較常用的衰減式相位移光罩之製作方法。

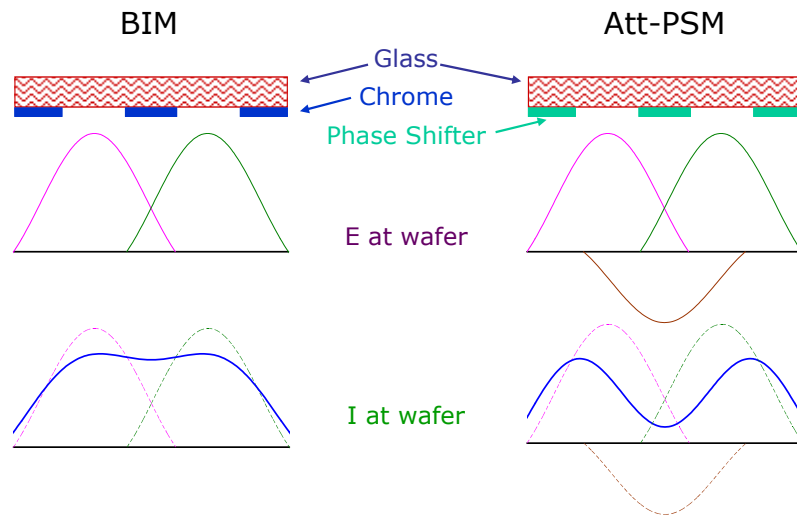


圖 2.15 傳統光罩(BIM)與衰減式相位移光罩(Att-PSM)之比較

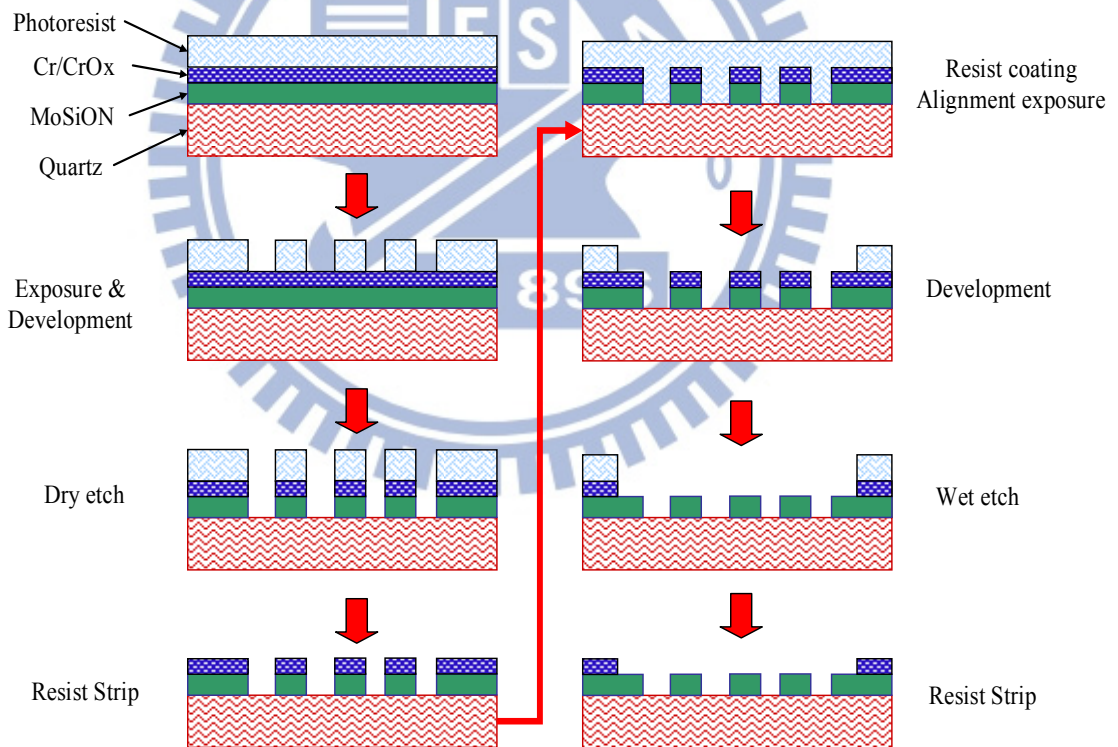


圖 2.16 目前較常使用的衰減式相位移光罩之製作方法

第三章、實驗

3.1 研究內容與方法

爲了證明本次研究提出的氮化矽薄膜，可以作為下一世代環保微影光罩結構材料，我們希望實際製作氮化矽薄膜之光罩並進行曝光測試，但礙於儀器設備受限，因此本實驗將製作波長 365nm 的 i-line 衰減式相位移光罩(Att-PSM)，並進行各種驗證以確認此材質之可行性。

傳統之衰減式相位移光罩(Att-PSM)通常使用鈿矽化合物為相位移層，本次研究使用氮化矽(SiN_x)薄膜來取代傳統薄膜。傳統之衰減式相位移光罩之相位移層薄膜通常須保持 4%~12% 的透光率，且其厚度要能剛好使穿透之光線與鄰近無相位移層材料區域之穿透光具有 180 度之相位差，如此才能使得對比度提高，進而增加解析度。而要達到這兩個特點，通常需要尋找適當折射率(Refractive Index, n)及消光係數(Extinction Coefficient, k)之材料，才能滿足此要求。

針對不同曝光光源之波長，相位移層薄膜所需之厚度及 n 、 k 值並不相同，本次使用之氮化矽薄膜，為了符合所需之厚度及 n 、 k 值，我們可以藉由調整矽及氮的比例來達成。

目前製作光罩之曝光設備主要有雷射描繪機(Laser Writer)及電子束曝光機(E-beam Writer)兩種，由於雷射描繪機之解析度較差，因此，高階光罩大多使用電子束曝光機來製作圖案。使用電子束曝光機進行光罩製作時，由於會有電荷累積的現象，因此，光罩上須有一層導電薄膜以避免電荷累積現象發生，由於氮化矽薄膜本身不導電，因此，本研究將於氮化矽薄膜上再鍍上一層金屬薄膜，以作為導電層。本研究之光罩

在蝕刻步驟將採用乾蝕刻方式，以避免濕式蝕刻所造成之底切(Under Cut)效應。圖 3.1 為本實驗之環保材料相位移光罩製作流程。

在薄膜的特性分析方面，鍍完相位移層薄膜之光罩，可以利用 UV-Vis 光譜分析儀進行量測，即可知道其不同波長之穿透率，便可知道其穿透率是否符合需求。利用 n & k Analyser 可以求得薄膜之 n、k 值，進而可得知需求之薄膜厚度。當 n、k 值與穿透率無法同時符合需求時，可以調整矽及氮的比例來改變薄膜特性，直到符合需求為止。

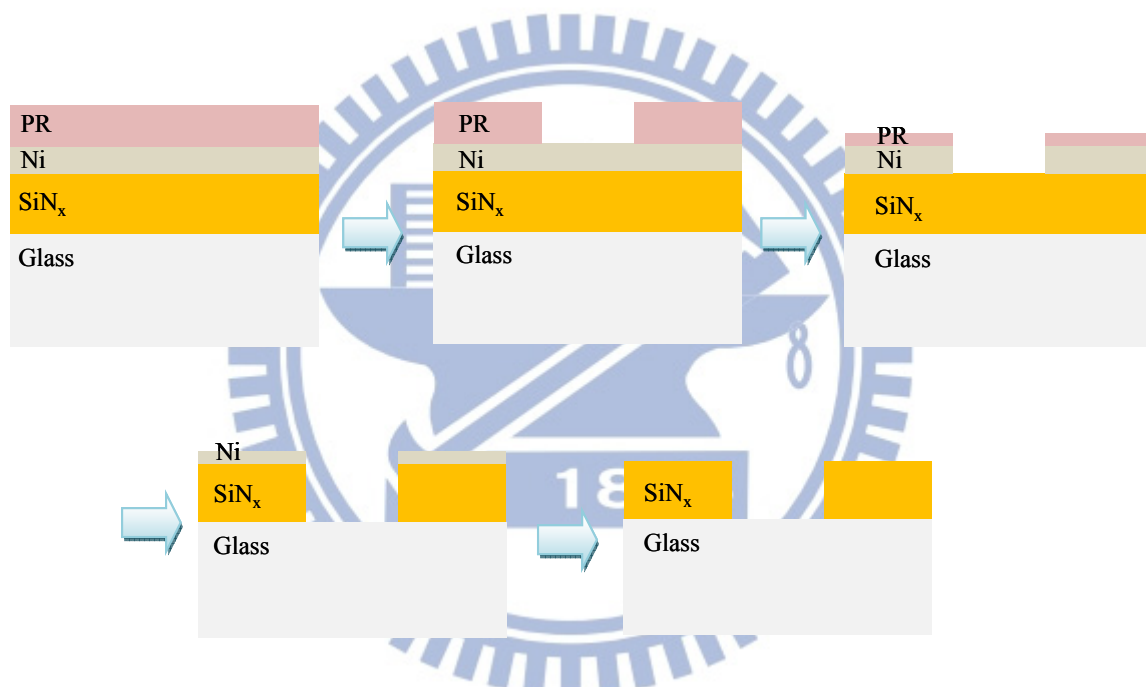


圖 3.1 環保材料之相位移光罩製作流程

3.2 薄膜製備

3.2.1 衰減式相位移光罩相位移層材料的要求及材料選擇

1. 折射率(Refraction Index, n)

選擇適當折射率的材料，使得相位移層(Shifter)能讓穿透光能產生 180 度之相位差。

2. 消光係數(Extinction Coefficient, k)

選擇適當消光係數的材料，並搭配適當膜厚使穿透光能保持特定的穿透率，傳統衰減式相位移光罩之相位移層薄膜通常須保持 4%~12% 的透光率，而目前商用的衰減式相位移光罩的相位移層穿透率約為 6% 至 18%。〔32〕

3. 須能耐酸洗

在光罩的製作過程最中，會使用硫酸來去除光罩表面的光阻，且在微影製程中由於光罩會不斷的被重複使用到，一旦發現光罩有被污染之情形時，便會進行光罩清洗的作業，而光罩清洗最常使用的方式也是酸洗，因此，光罩及相位移層的材料必須能夠耐酸洗，以確保光罩在清洗後能繼續使用。

4. 薄膜成份穩定且不易水解

微影製程之光罩通常存放在無塵室中，雖然無塵室裡有良好的溫濕度控制，但是氧化或是吸附水氣之情形還是無法避免，因此，成份穩定且不易水解的材料才適合用來製作光罩及相位移層的材料。

要選擇一種適當的材料使其 n 、 k 值能夠與 Quartz 底材有 180 度的相位差，又對曝光機的光源能保持適當的穿透率，以目前單一元素的材料而言較難達到，因此須朝向二元化合物尋找，二元以上化合物則因製作複雜，本次研究暫不考慮。

3.2.2 相位移層薄膜沈積

傳統之衰減式相位移光罩(Att-PSM)通常使用鉬矽化合物為相位移層，本研究挑選的材料為 SiN_x ，藉由調整氮與矽成分組成的控制技術可以獲得所需的 n 與 k 值。相位的調整可經由製程條件改變其 n 與 k 值及厚度，所以薄膜成長製程的調整與控制是非常重要的。

相位移層薄膜採用電漿輔助化學氣相沈積系統(PECVD)來沈積氮化矽(SiN_x)薄膜，該設備廠牌為 Oxford，型號為 100 PECVD Cassette System，電漿輔助化學氣相沈積的原理與一般的 CVD 類似，但是因為電漿的加入，使得薄膜可以在較低的溫度下沈積，主要原因是電漿中的反應物是自由基及化學活性較高的離子，而且基板表面也因為離子轟擊的關係而變得化學活性較高，這兩項因素促進了基板表面的化學反應速率，才使得電漿輔助化學氣相沈積系統可以在較低的溫度下進行沈積。此種沈積方式主要優點是具有較低的沈積溫度，而缺點則是容易會有微粒的污染。電漿輔助化學氣相沈積的薄膜中常含有大量的氫原子。

使用 PECVD 成長氮化矽薄膜具有容易調控薄膜成份之優點，薄膜成份可藉由諸多製程參數來調整，如反應前驅物流量比、RF Power、溫度、壓力等。其中又以調整反應前驅物流量比之效果最顯著。因此本實驗選擇使用此法，調控反應前驅物比例以製作不同光學常數之 SiN_x 薄膜，展示此材料應用於相位移光罩的潛力。

表 3.1 為本實驗 PECVD 製程參數條件，編號尾數即為氣體流量配比，以 $\text{SiN}_x_{0.2}$ 為例，即代表 SiH_4/NH_3 比例為 10:50，除了 $\text{SiN}_x_{0.1}$ 、 SiN_x_{10} 與 SiN_x_{∞} 這 3 組因為儀器氣體流量上限制的關係，其餘各組反應氣體總量固定為 60sccm，以容易釐清氣體配比對

光學常數變化與膜厚成長速率影響關係。此外，我們同時將矽晶圓與玻璃基材置入 PECVD 反應腔體，兩種基材一起完成相同條件之鍍膜，以利於後續各種不同的量測分析作業。

表 3.1 本實驗 PECVD 製程參數條件

Gas	Mass Flow (sccm)							
編號	SiNx_0.1	SiNx_0.2	SiNx_0.5	SiNx_1	SiNx_2	SiNx_5	SiNx_10	SiNx_∞
SiH ₄	5	10	20	30	40	50	50	50
NH ₃	50	50	40	30	20	10	5	0
1. Recipe: PSM SiN 1000 A Si/N 2. Pressure: 850 mTorr ; APC: 38.6° - 38.8° 3. Time: 8 min 4. Temp: 300°C 5. RF Power: 20 W , R Power: 0 W								

3.2.3 導電金屬層薄膜沈積

由於光罩製作時我們採用電子束曝光機來製作圖案，因為氮化矽薄膜本身不導電，為了避免電荷累積現象發生，因此，我們在氮化矽薄膜之上沈積了一層鎳金屬薄膜以作為導電層，由於鎳的硬度相當高，因此我們同時拿它來當作光罩蝕刻時的硬遮罩(Hard Mask)。本次蒸鍍鎳的厚度為 50Å。

本次實驗的導電金屬層沈積採用電子槍金屬蒸鍍系統(E-gun)，設備廠牌為AST(Advanced System Technology Co., Ltd.)，型號：AST PEVA 600I。此機台使用電子束作為蒸鍍源，最大直流功率為 10 KW，基本真空能力(Base Pressure)約為 5E-7torr，濺渡時維持在 8E-6torr。電子槍金屬蒸鍍系統的特點是採用可聚焦的電子束來局部加熱蒸鍍源，因為不加熱其他部分因此可以避免污染，另外，聚焦的電子束能量非常大，適合用來蒸鍍高熔點元素。

3.3 薄膜物理特性與化學特性分析

3.3.1 光學常數與厚度量測

n & k 分析儀 (n & k Analyzer) 於本實驗中用來量測薄膜光學常數與厚度，儀器廠牌為 n & k Technology，型號為 n & k 1500。

此儀器主要量測樣品表面的反射率，再以反射率曲線比對方式計算出薄膜的光學常數與厚度。量測光波段涵蓋深紫外光至近紅外光，為 190 nm 至 1000 nm，量測光入射光角度為 5° 。

此儀器使用之計算理論基礎為 Forouhi-Bloomer Formulation [33] [34] [35]，理論反射率 R_t 表示於下面之公式(5)：

$$R_t = R_t[\lambda, \theta, t, n_f(\lambda), k_f(\lambda), n_s(\lambda), k_s(\lambda), E_g, \sigma_1, \sigma_2] \quad (5)$$

其中， λ 為波長， θ 為光入射角度， t 為薄膜厚度， $n_f(\lambda)$ 與 $k_f(\lambda)$ 為薄膜折射率與消光係數， $n_s(\lambda)$ 與 $k_s(\lambda)$ 為底材折射率與消光係數， E_g 為薄膜能帶間隙， σ_1 為空氣/薄膜介面粗糙度， σ_2 為薄膜/底材介面粗糙度。

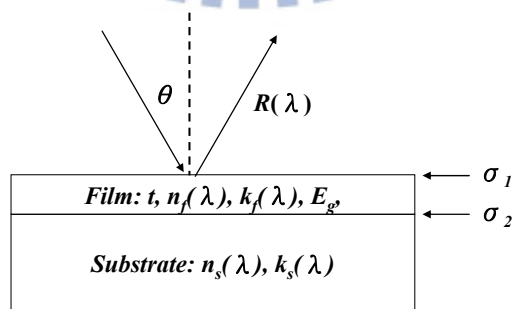


圖 3.2 n&k 分析儀量測原理示意圖

當儀器量測得反射率之後，再與使用者給定之薄膜材料資訊以
上述公式運算結果比對，以求得薄膜光學常數及厚度。

3.3.2 穿透率量測

紫外-可見光光譜儀（Ultraviolet and Visible Spectroscopy）於本
實驗中用來量測薄膜穿透率，儀器廠牌為 SHIMADZU，型號為
UV-2501PC。

此儀器主要利用入射光同時穿過兩個不同樣品槽，一個為參考
光，另一個則為實驗樣品，比較兩道穿透光強度以計算穿透率。量
測範圍為 200 nm 至 1100 nm，以垂直角度入射樣品。穿透率 T 表示
如下：

$$T = \frac{I_{sample}}{I_{ref}} \quad (6)$$

I_{sample} 為樣品穿透光強度， I_{ref} 為參考穿透光強度。

本實驗以潔淨乾燥氮氣為背景進行儀器光學系統校正，同樣再
以潔淨乾燥氮氣作為參考樣品，求得之穿透率為包含薄膜與玻璃之
光罩整體穿透率。

3.3.3 薄膜結構觀察與厚度量測

掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）於本
實驗中用來觀測薄膜截面結構及量測薄膜厚度，儀器廠牌為 FEI，型
號為 Nanolab NOVA600i。

此儀器主要利用電子束入射樣品表面以產生二次電子，以偵測
器收集二次電子訊號，並轉換成電訊號，輸出至螢幕畫面顯示〔36〕。

由於本實驗薄膜材料導電性不良，因此影像品質欠佳，但又礙於鍍導電膜會覆蓋原有薄膜結構，可能更無法看出細微狀態，因此僅以人工破片後，送入腔體直接觀察。

3.3.4 表面粗糙度量測

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)於本實驗中用來量測薄膜表面粗糙度，儀器廠牌為 Veeco，型號為 D5000。

此儀器主要利用懸臂 (Cantilever) 前端微小探針 (Tip) 於試片表面掃描，探針尖端的原子與樣品表面原子的凡得瓦力 (Van Der Waals' Forces) 作用，造成懸臂產生位移，再以雷射光偵測懸臂位移量，以取得位置試片表面位置與對應高度的資訊。

3.3.5 化學鍵結分析

傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 於本實驗中用來分析薄膜含有的化學鍵結，以分析薄膜組成成分，儀器廠牌為 ASTeX，型號為 PDS-17。

此儀器主要量測紅外線吸收光譜，利用化學鍵吸收紅外線的特性，來判定樣品中含有何種鍵結。環境以潔淨乾燥氮氣 purge，量測範圍為 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 。

3.3.6 薄膜元素分析

X 光光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)與歐傑電子能譜儀 (Auger Electron Spectroscopy, AES) 於本實驗中用來判定薄膜的化學成分、成分比例與成分縱深分布，儀器廠牌為 VG Scientific，型號為 Microlab 310F。

X 光光電子能譜儀主要利用 X 光入射樣品表面，表面原子的電子吸收 X 光的能量後脫離原子束縛，形成自由電子並帶有動能，藉由偵測自由電子的數量與動能，分析此光電子的能量以獲得相關的化學組態以及化學成分的資訊。實驗中能譜儀的量測範圍從 0 至 1000eV，使用的 X 光光源為 Al 的 $K\alpha$ (1486eV)。

歐傑電子能譜儀則是先利用 3keV 氬離子進行蝕刻，於設定時間再以 10keV 電子入射樣品表面，激發並收集樣品表面數層原子內的歐傑電子，分析此歐傑電子的能量以獲得樣品組成成分資訊。實驗中主要觀測 Si、C、N、O 四種元素於薄膜中含量變化。

3.4 光罩製作

3.4.1 光罩微影製程

光罩微影製程主要步驟如圖 3.5 所示，本次實驗使用旋塗機來塗佈電子束阻劑，設備廠牌為 CONVAC，型號為 801。曝光設備為電子束曝光機，設備廠牌為 Leica，型號為 Weprint 200。顯影機之廠牌為 CONVAC，型號為 CPP 70。光罩微影製程參數條件如表 3.2 所示。

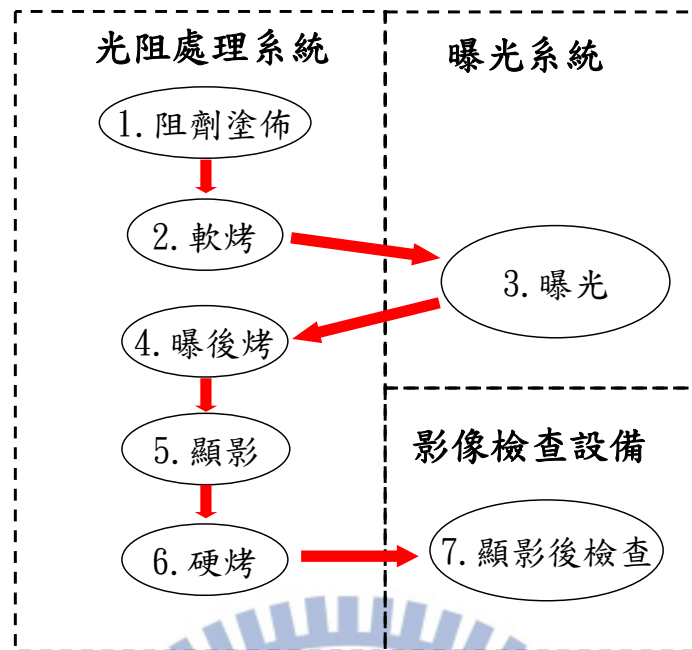


圖 3.5 光罩微影製程主要步驟

表 3.2 光罩微影製程參數條件

項目	參數	說明
阻劑塗佈	轉速：3000rpm 膜厚：2300Å	電子束阻劑 廠牌：Fujifilm 型號：FEP-171 類型：正型
軟烤	溫度：120°C 時間：90 秒	加熱形式：熱板接觸式加熱
曝光	劑量：11 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	
曝後烤	溫度：110°C 時間：90 秒	加熱形式：熱板接觸式加熱
顯影	方式：puddle 時間：50 秒	顯影液 廠牌：多聯科技 型號：AD-10 成份：TMAH 2.38%
硬烤	溫度：90°C 時間：90 秒	加熱形式：熱板接觸式加熱

3.4.2 光罩圖案蝕刻及光阻去除

所有微影製作程序完成並通過顯影後檢查者，即可送到蝕刻站進行下一步作業，蝕刻可分為溼式蝕刻與乾式蝕刻，溼式蝕刻設備成本較低，但會有底切效應，適合製作較大線寬的光罩時使用，乾式蝕刻適合製作較小線寬的光罩時使用，雖然效果很好但設備成本很高，目前僅用在高階光罩製作上。

本次實驗採用乾式蝕刻法，由於乾式光罩蝕刻設備相當昂貴，並非一般學校或研究機構所能買的起，因此本次實驗以 PECVD 設備來執行乾蝕刻作業，設備廠牌為 Oxford，型號為 100 PECVD cassette system。

調整 PECVD 相關參數即可讓設備由沈積的功能變為蝕刻的功能，這項功能在 PECVD 進行腔體(Chamber)清潔時常會使用到，表 3.3 為本次光罩乾式蝕刻製程參數條件。

蝕刻後之光罩需要進行蝕刻後檢查，通過後才可進行光阻去除，光阻去除我們使用濃硫酸加少量雙氧水浸泡 10 分鐘，浸泡時之溫度為 120°C，浸泡完成後以超純水清洗再晾乾，晾乾完成之光罩要做最後 QC 檢查，確認圖案無誤後即完成光罩製作。

表 3.3 光罩乾式蝕刻製程參數條件

項目		Ni 蝕刻參數	SiN _x 蝕刻參數
Gas flow rate (sccm)	NH ₃	50	
	CF ₄ /O ₂		80/20
Temp (°C)		300	300
Pressure (mTorr)		150	150
RF Power (W)		250	60
Time (sec)		120	240

3.5 晶圓曝光驗證

晶圓曝光驗證之微影製程主要步驟如圖 2.3 所示，本次實驗使用自動化光阻塗佈及顯影系統(Track)來進行曝光前之塗底、光阻塗佈及軟烤作業，以及曝光後之曝後烤、顯影、及硬烤作業，使用之設備廠牌為 TEL(Tokyo Electron)，型號為 CLEAN TRACK Mk-8。曝光設備為 i-line 光學曝光機(i-line Stepper)，廠牌為 Canon，型號為 FPA 3000 i5+。顯影後檢查之設備為線上型電子顯微鏡(In-line SEM)，廠牌為 HITACHI，型號為 S-6280H。表 3.4 為本實驗晶圓曝光驗證之製程參數條件。

表 3.4 晶圓曝光驗證製程參數條件

項目	參數	說明
塗底	溫度：90°C 時間：90 秒	HMDS 塗底方式：氣相塗佈 加熱形式：熱板接觸式加熱
阻劑塗佈	轉速：3435 rpm 膜厚：8350Å	光阻劑 廠牌：TOK 型號：THMP-iP 3650 HP 類型：正型
軟烤	溫度：90°C 時間：60 秒	加熱形式：熱板接觸式加熱
曝光	中心劑量：2000 J/M ² 中心焦距：0 μm	
曝後烤	溫度：120°C 時間：60 秒	加熱形式：熱板接觸式加熱
顯影	方式：Puddle 時間：60 秒	顯影液 廠牌：多聯科技 型號：AD-10 成份：TMAH 2.38%
硬烤	溫度：120°C 時間：90 秒	加熱形式：熱板接觸式加熱

第四章、結果與討論

4.1 光學常數的調控-n&k 分析儀、紫外/可見光光譜儀與模擬

由於合適的光學常數為相位移光罩對材料特性的首要要求，因此我們使用 n&k 分析儀以及模擬軟體進行光學常數分析計算，求得各組薄膜材料的折射率(n)及消光係數(k)。圖 4.1 中顯示在各個反應前趨物配比下，成長出的薄膜光學常數變化情況；4.1 (a) 為折射率，4.1 (b) 為消光係數；由圖中可以清楚看出，當反應氣體 SiH_4 比例增加時，折射率與消光係數皆有升高趨勢，與文獻記載趨勢相符，材質逐漸轉為含矽量較高的 Si-rich SiN_x 薄膜 [37]。這是個明確且強力的結果，它已直接證明可以利用這個簡單又有效率的方法來調控薄膜光學特性，使其適用於不同目的所需之特定波長。

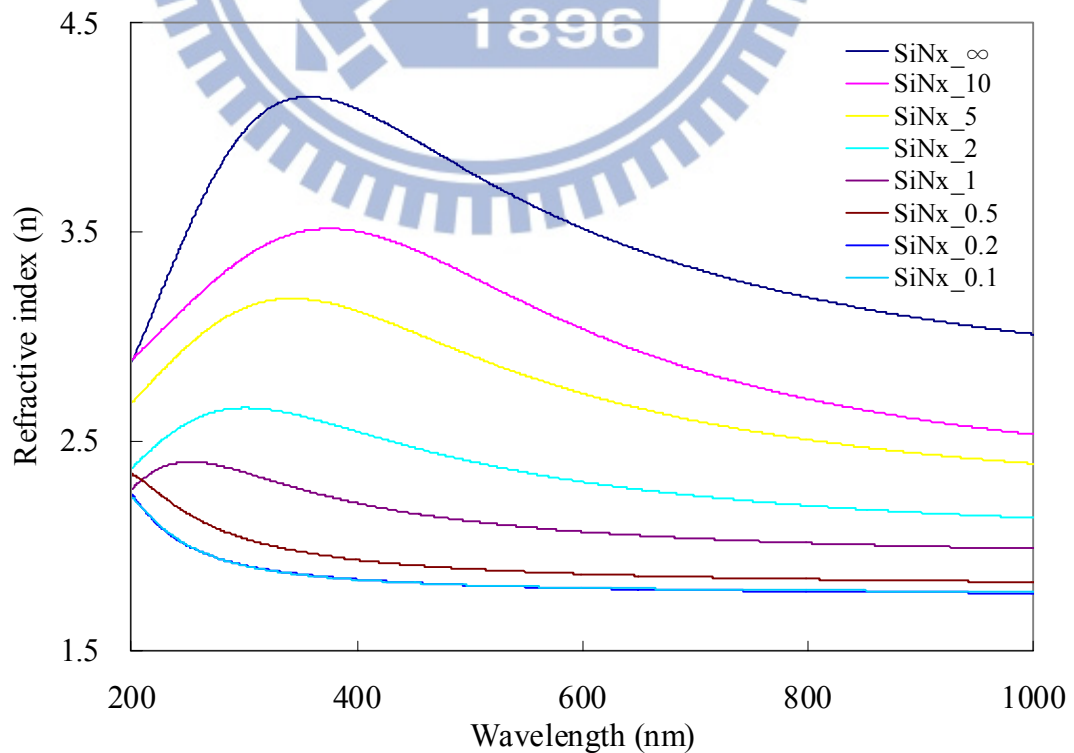


圖 4.1 (a) 氮化矽薄膜的折射率(n)

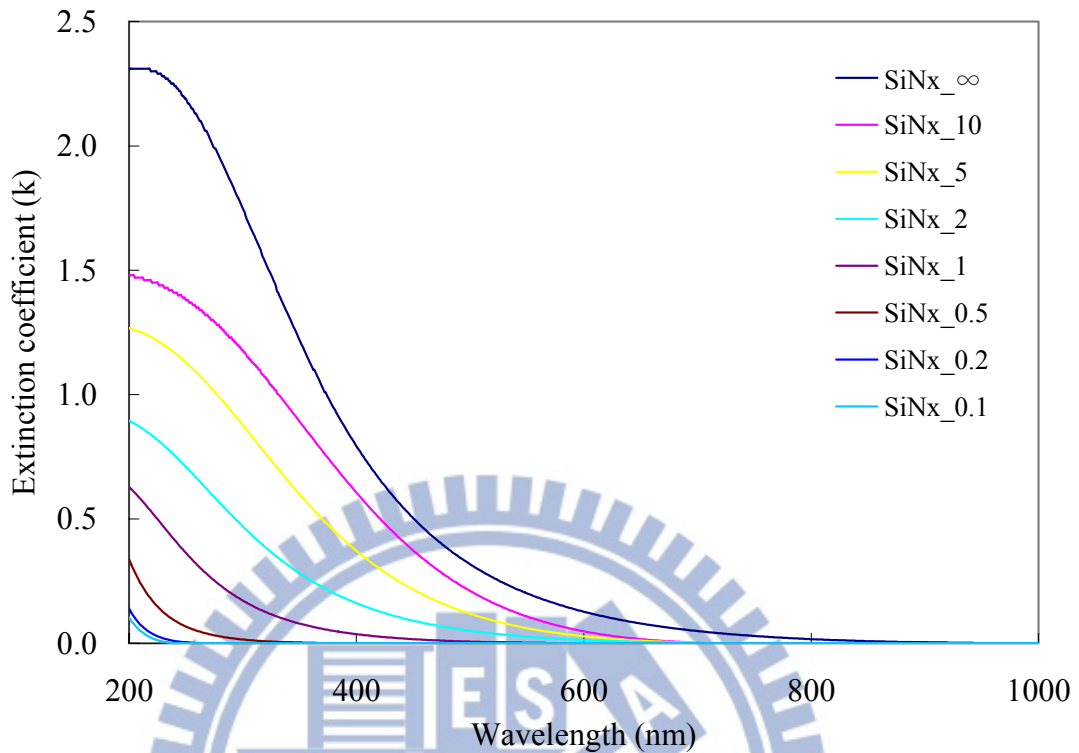


圖 4.1 (b) 氮化矽薄膜的消光係數(k)

誠如前述，礙於儀器設備受限，且為力求完整模擬設計與實做驗證，因此本實驗著重於波長 365 nm 的 i-line 為例，以此波長為本實驗模擬設計之重點，而相同的結果當然也可以應用於其他如 248 nm 或 193 nm 等波長範圍。

參考前述圖 4.1 中資料，整理出各組樣品在波長 365 nm 的光學常數於圖 4.2 所示。從 SiNx_0.1 開始，其薄膜光學常數為 (1.853, 0)，相較於一般氮化矽 (Si_3N_4) 的光學常數 (2.093, 0)，與非晶矽 (aSi) 的光學常數 (3.903, 2.656)，此薄膜光學性質近似為一般氮化矽。此組薄膜消光係數為 0，於 365 nm 波長完全無吸收，並不適合作為衰減式相位移光罩的相位移層(Shifter)材料。而隨著 SiH_4/NH_3 比例提高至 0.5 至 1 (即為 $\text{SiH}_4 : \text{NH}_3 = 20 : 40$ 與 $\text{SiH}_4 : \text{NH}_3 = 30 : 30$)，薄膜開始有些

微吸收，k 值約為 0.002 至 0.06 之間，此弱吸收材料仍不適合作為衰減式相位移光罩的相位移層材料。直至 SiH_4/NH_3 比例提高至 5（即為 $\text{SiH}_4:\text{NH}_3=50:10$ ），此時 k 值為 0.524，方符合作為衰減式相位移光罩的相位移層材料需為弱穿透的基本要求，而本實驗中其他更高 SiH_4/NH_3 比例的條件也都符合此基本要求。

同時，折射率亦有明顯隨著 SiH_4/NH_3 比例提高而增加的趨勢，由於衰減式相位移光罩的相位移層材料折射率不能太低，如果太低會無法於有限厚度內產生足夠的相位差；但是如果太高又會造成製程上薄膜厚度差異容忍度變差，兩者都是必須一併考量的重要因素。

因此，從圖中結果挑選出 3 組符合上述預期的量測結果，以進行更仔細的模擬分析，這 3 組薄膜樣品在波長 365 nm 的光學常數詳列於表 4.1 中。

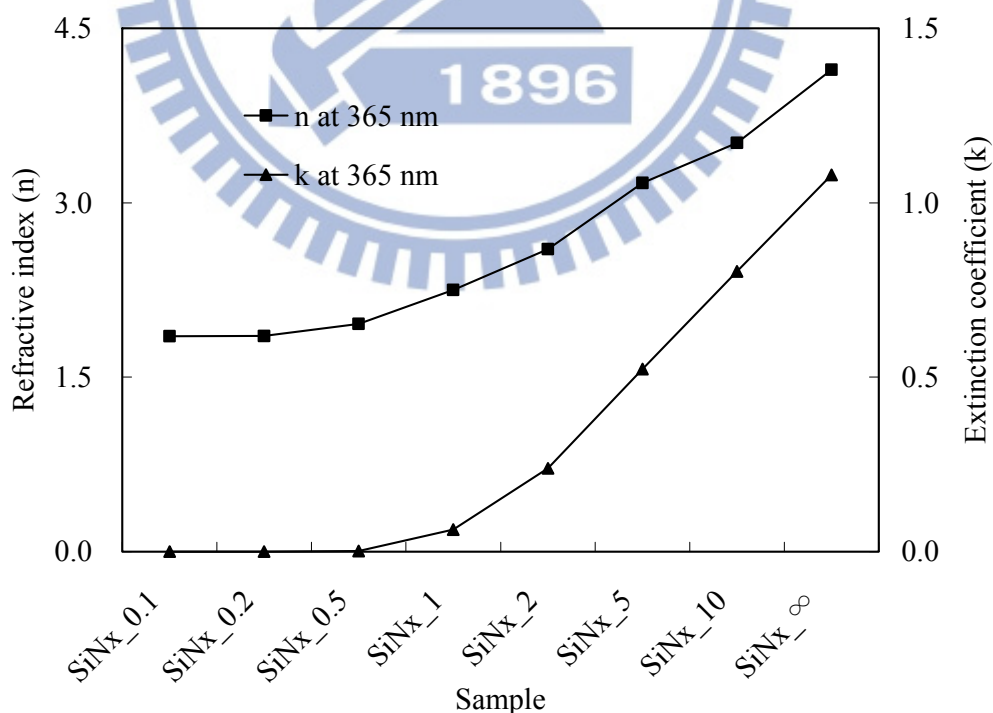


圖 4.2 在波長 365 nm 時薄膜的折射率(n)與消光係數(k)

表 4.1 薄膜樣品在波長 365 nm 的光學常數

樣品	折射率(n)	消光係數(k)
SiNx_5	3.171	0.524
SiNx_10	3.514	0.803
SiNx_∞	4.144	1.080

在計算上述 3 組合適樣品的相位差與穿透率之前，我們先看所有樣品的膜厚對穿透率的變化關係，圖 4.3 為在玻璃基板上改變薄膜厚度，波長 365 nm 穿透率對薄膜厚度變化關係圖。圖中可以清楚看出薄膜光學常數改變所帶來的影響，當樣品 SiNx_0.1 厚度增加，其穿透率並未隨厚度增加而下降，僅因為干涉現象而有週期性的強度變化，而 SiNx_1 與 SiNx_2 雖有穿透率隨厚度增加而下降趨勢，但是因為下降趨勢緩慢，以致不適合衰減式相位移光罩的相位移層材料使用。

目前商用的衰減式相位移光罩的相位移層厚度約為 100 nm 左右，穿透率為 6%至 18% [32]，以 SiNx_1 與 SiNx_2 在 100 nm 的穿透率分別為 63.4%與 28.4%來看，穿透率明顯過高。

僅 SiNx_5、SiNx_10 與 SiNx_∞在厚度 100nm 時，穿透率為 10.2%、3.6%與 1.1%，為適合條件。至於圖中 a-Si 的穿透率僅有 0.005%則明顯過低，雖不適用於衰減式相位移光罩的相位移層材料，但可應用於一般二元式光罩的遮光層材料。

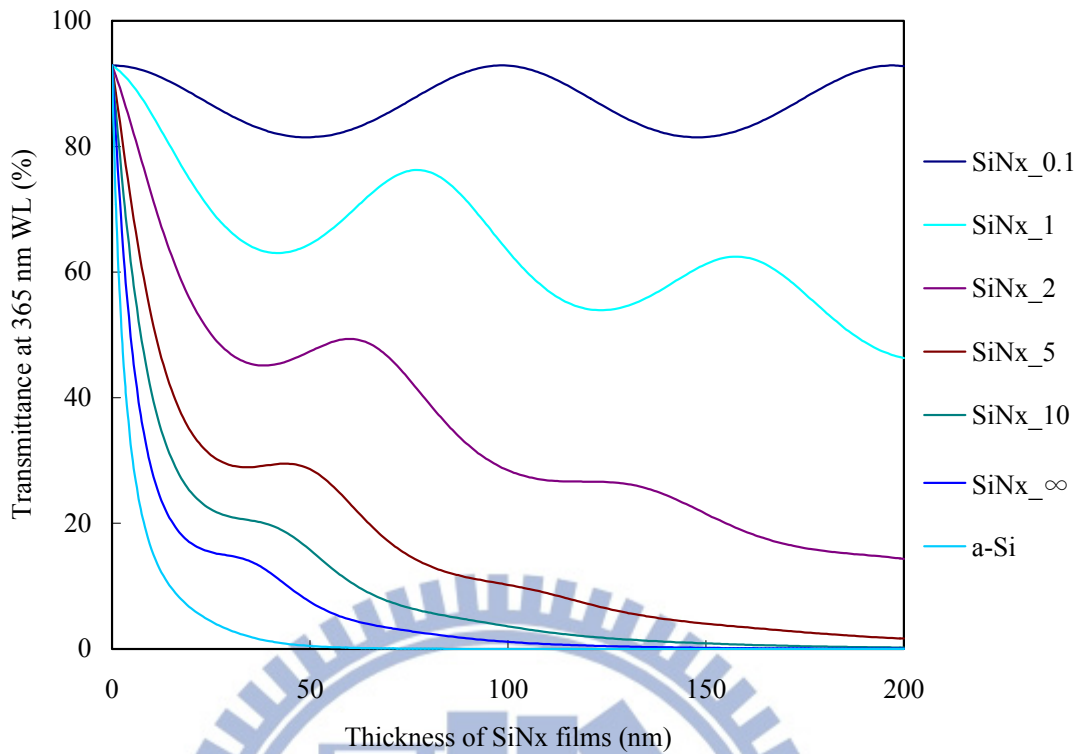


圖 4.3 在波長 365 nm 時穿透率對厚度變化關係

我們接著以模擬軟體計算 SiNx_5、SiNx_10 與 SiNx_∞ 此 3 組適合條件的相位差與穿透率對厚度的關係，以釐清其變化關係，同時考量相位差與穿透率，找尋最合適之薄膜條件與膜厚。

由圖 4.4 (a) 可以看到，SiNx_∞ 薄膜如欲達到 180° 相位差，厚度約為 60.4 nm，此時穿透率為 4.7%。同樣的，SiNx_10 最佳厚度為 75.2 nm，穿透率為 6.5%，見圖 4.4 (b)；SiNx_5 最佳厚度為 86.4 nm，穿透率為 11.9%，見圖 4.4 (c)。

參考 2011 年國際半導體技術藍圖 (International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS roadmap 2011) 裡面對於 Att-PSM 光罩的規範 [38]，相位差的誤差容許範圍為 ±3°。依據這個標準來比較 SiNx_5、SiNx_10 與 SiNx_∞ 這 3 組樣品，忽略製程中薄膜缺陷造成的相位偏差，僅考慮薄膜厚度不準度是造成相位不準確的唯一因素，則

SiNx_5 的薄膜厚度變化容許量為 3.2 nm，SiNx_10 的薄膜厚度變化容許量為 2.6 nm，SiNx_∞的薄膜厚度變化容許量為 2.1 nm；這樣的薄膜厚度變化容許量對於現行的鍍膜技術而言，是可以控制且容易達成的。

以這 3 組樣品來看，因為 SiNx_10 樣品於 180°相位差厚度的穿透率最接近目前市面上通用之 Mo/Si Att-PSM，所以我們選用這個製程條件，以目標厚度 75.2 nm，來製作 Att-PSM 光罩，進行 i-line stepper 曝光，驗證此薄膜對解析度的增益效果。

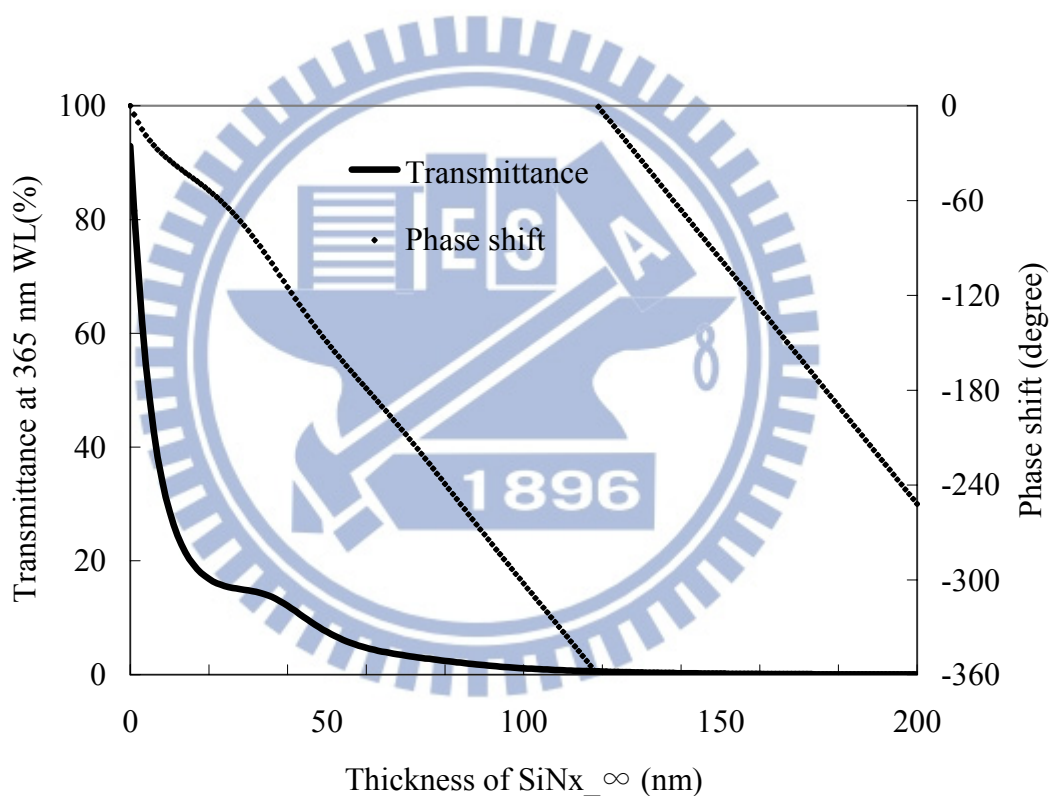


圖 4.4 (a) 在波長 365 nm 時，SiNx_∞厚度對穿透率及相位之關係

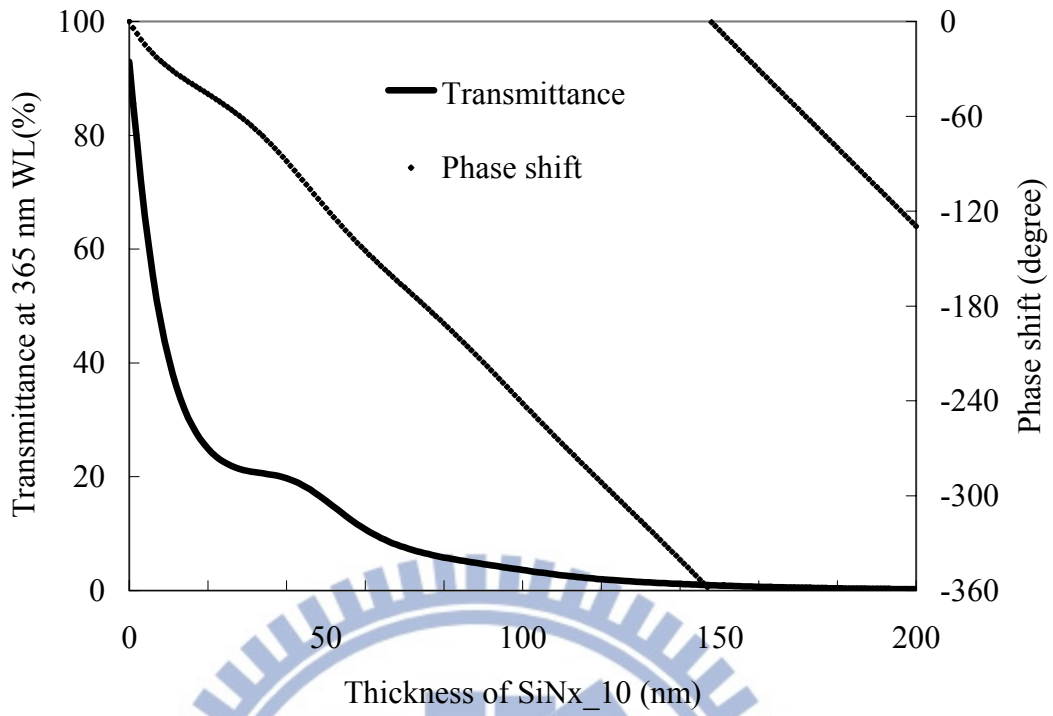


圖 4.4 (b) 在波長 365 nm 時，SiNx_10 厚度對穿透率及相位之關係

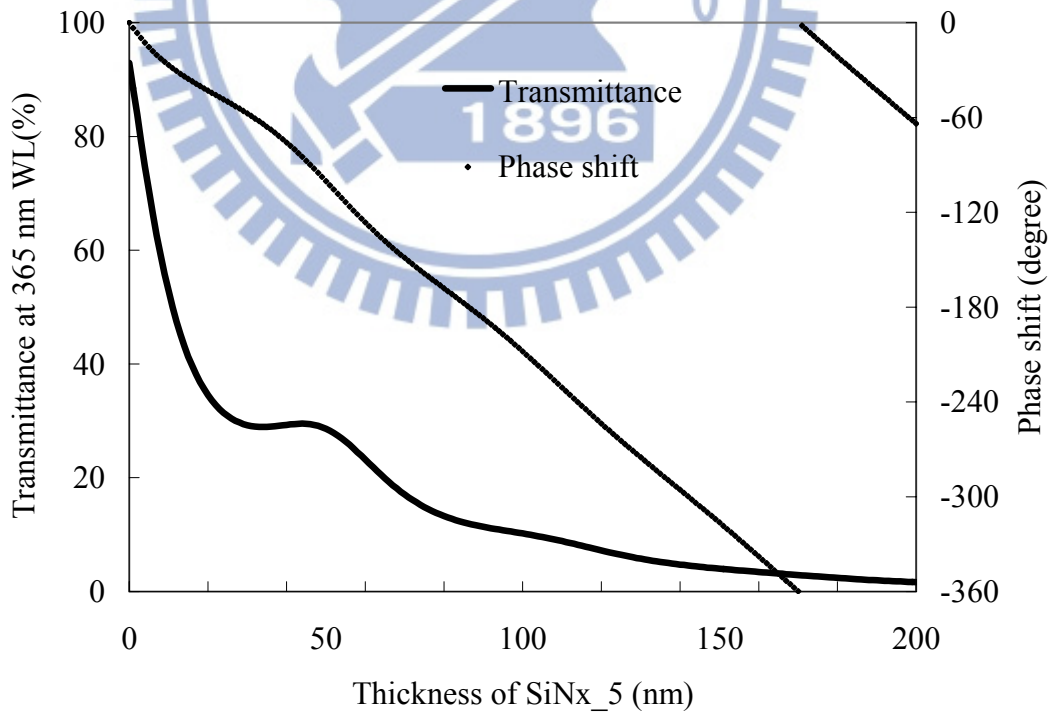


圖 4.4 (c) 在波長 365 nm 時，SiNx_5 厚度對穿透率及相位之關係

4.2 薄膜沈積速率

上述經由模擬計算得知最佳膜厚，於實際製作光罩之前必須先得知沈積速率，考量底材會影響薄膜成長速率，我們同時於矽晶圓與玻璃基板上沈積薄膜，固定製程參數為 SiNx_10，只改變沈積時間，分別為 180 秒、210 秒與 240 秒。以 n&k 分析儀以及掃描式電子顯微鏡量測各成長時間的膜厚，紀錄沈積時間對膜厚關係如圖 4.5，可以清楚看出於矽晶圓與玻璃基材上薄膜成長速率略有不同，矽晶圓上沈積速率略高於玻璃基材。而在同一種底材上，短時間距離內，薄膜沈積厚度對時間可視為線性關係，因此可計算出玻璃基材上，SiNx_10 薄膜沈積速率約為 3.24 Å/sec。換算得知，如欲得到 Att-PSM 光罩吸收層最佳厚度 75.2 nm，沈積時間為 232 秒。

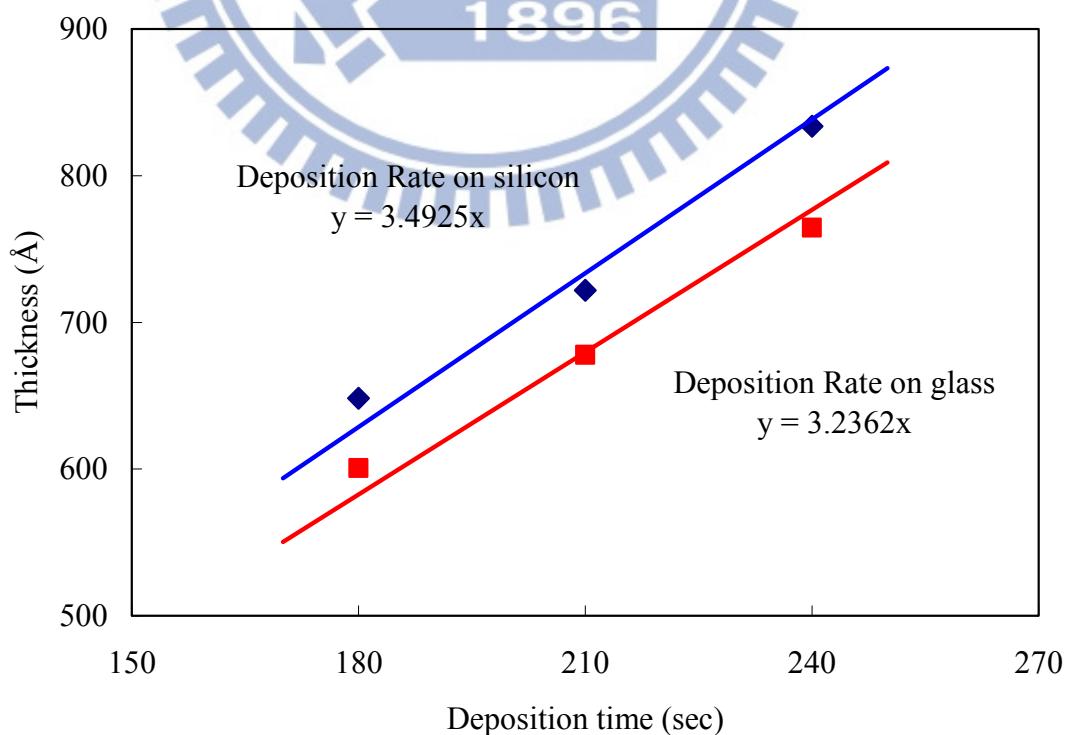


圖 4.5 SiNx_10 在矽晶圓與玻璃上之沈積速率

此外，我們也使用紫外/可見光光譜儀量測試片穿透率於不同沈積時間的變化關係，由穿透率的變化關係來驗證模擬計算所得最佳膜厚的準確性。如圖 4.6 所示，以空氣作為背景校正，分別利用光垂直入射空氣及薄膜試片，比較其穿透光強度，取樣波長範圍為 200 nm 至 800 nm，取樣間距為 1 nm。由於本次實驗使用玻璃基材，於 DUV 波長範圍穿透率甚低，加上薄膜吸收影響，因此可以看到在波長 300 nm 以下穿透幾乎為 0。但我們仍然可以清楚觀察到於波長 436 nm 與 365 nm 位置，穿透率隨薄膜厚度增加而遞減。

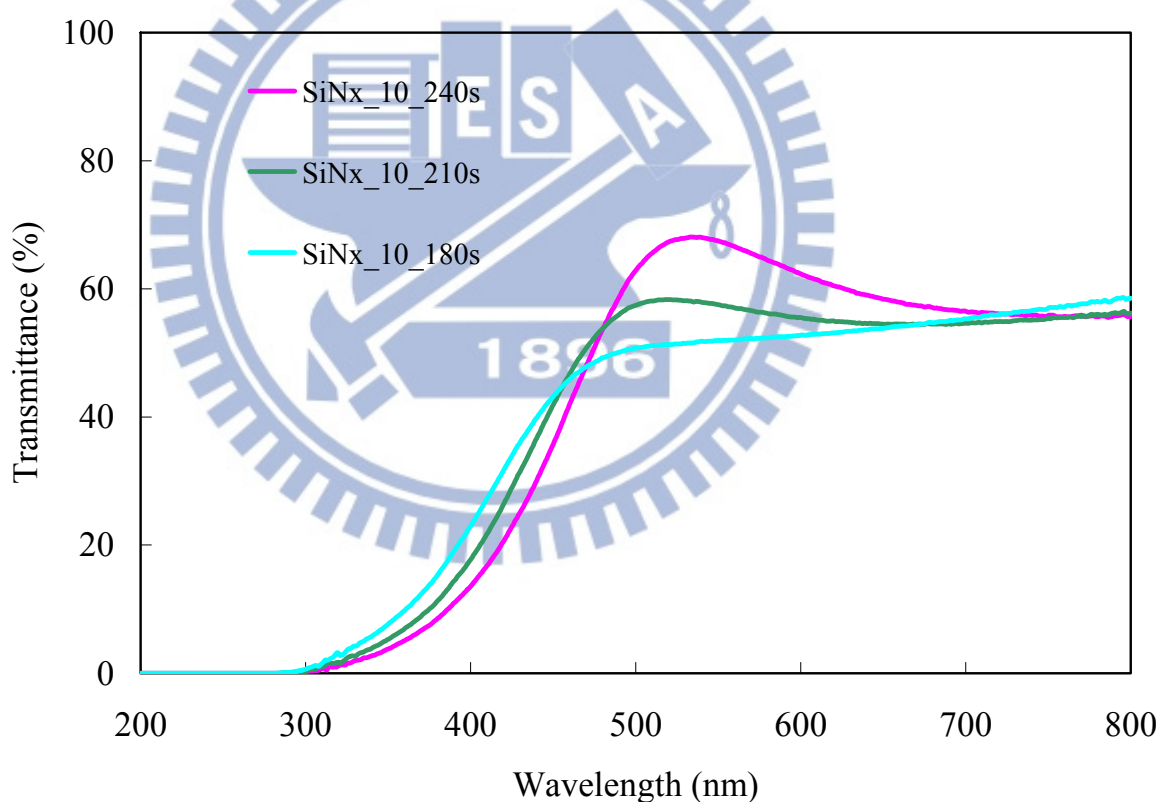


圖 4.6 不同沈積時間的穿透率變化

由於本實驗將以 i-line stepper 進行實際曝光驗證，因此我們進一步更仔細觀察波長 365 nm 位置穿透率對薄膜厚度的變化關係，以為光罩

實作之預備。於圖 4.7 比較實際量測值與理論計算值差異，實線是依模擬計算結果所繪出，實心點為實際量測所得，結果顯示兩者十分相近，推估這些微小的差異來自於光學常數推算的準確度，以及薄膜品質並非理論計算般完美所造成，如材料分布均勻性、表面粗糙度、材料極性等。此結果已明確顯示模擬與量測結果準確，且製程條件控制頗佳，為後續實際曝光驗證結果打了一劑強心針。

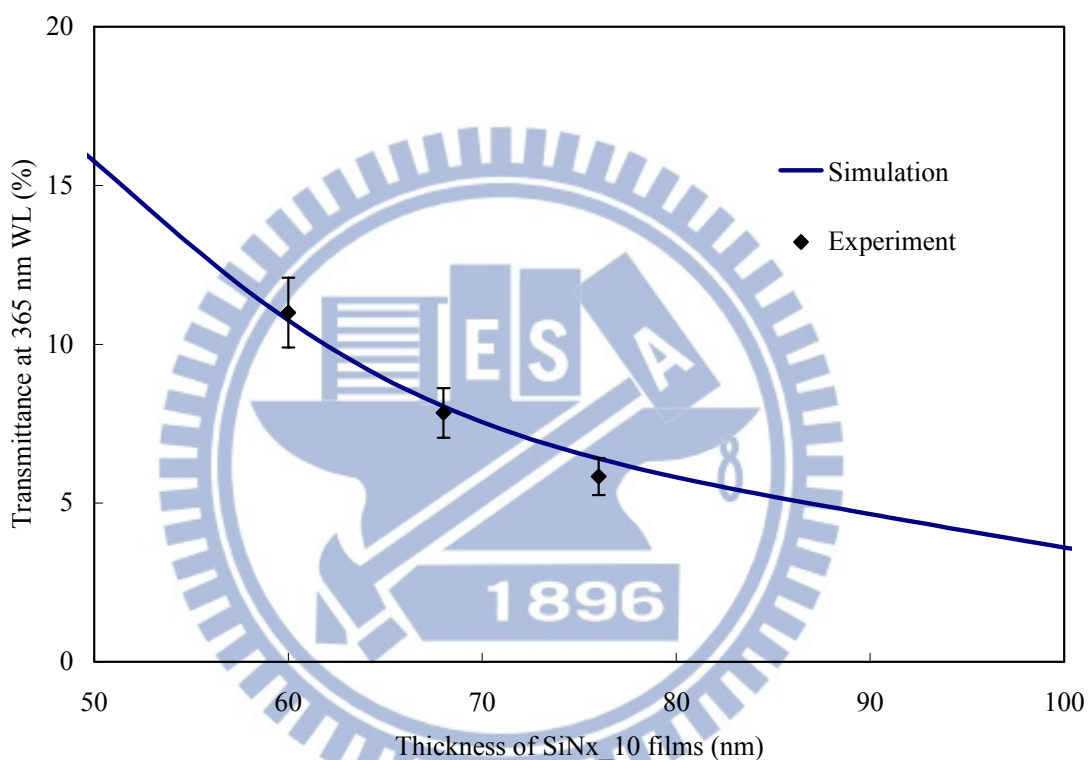


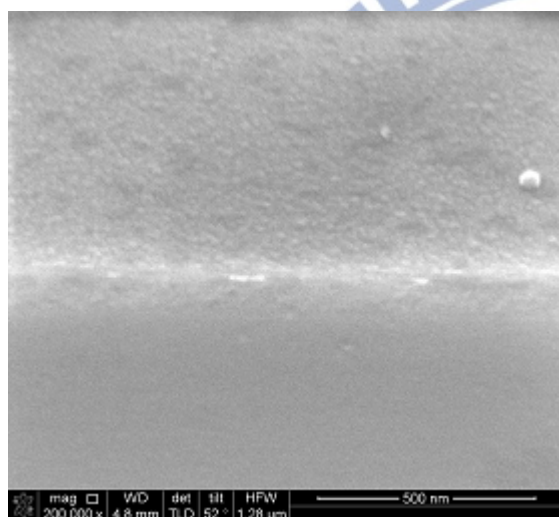
圖 4.7 實際量測與理論計算之穿透率的變化比較

4.3 物理特性與化學特性分析

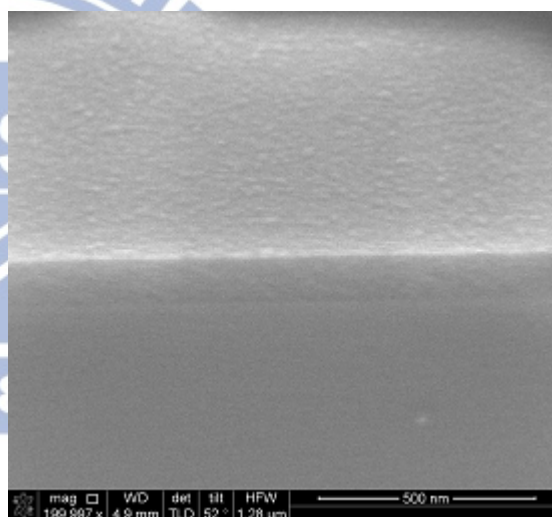
在實際製作光罩之前，我們必須驗證材料的性質，一來釐清前述理論與實際的差異來源，二來確保未來光罩之品質。以下，我們分別就物理性與化學性來做分析。

4.3.1 薄膜結構觀察-掃描式電子顯微鏡(SEM)

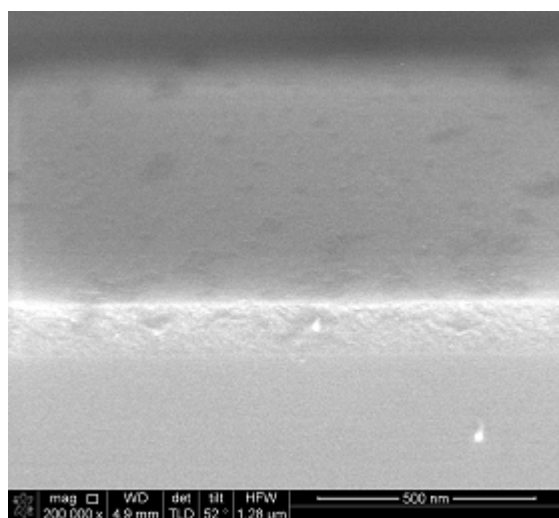
我們使用掃描式電子顯微鏡觀測薄膜表面及斷面形貌，固定放大倍率為 20 萬倍。如圖 4.8 所示，各組薄膜由 SEM 圖中看來，薄膜狀態皆屬良好。隨著 SiH_4/NH_3 比例增加，薄膜結構趨於緻密，於 SiN_x_1 條件達到最細緻，之後再逐漸轉為較粗大顆粒。我們在觀測同時量取薄膜截面厚度，與前面所提到的光學方法量測得之厚度相互比對，結果相當一致。



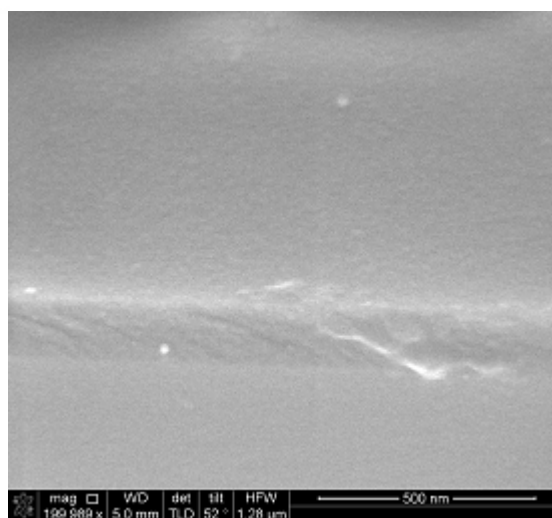
(a) $\text{SiN}_x_{0.1}$



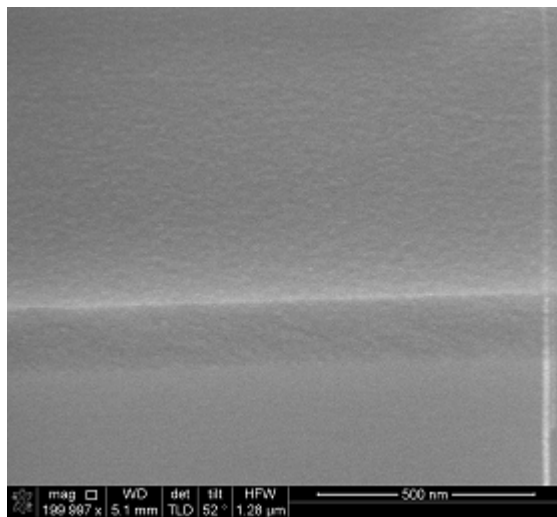
(b) $\text{SiN}_x_{0.2}$



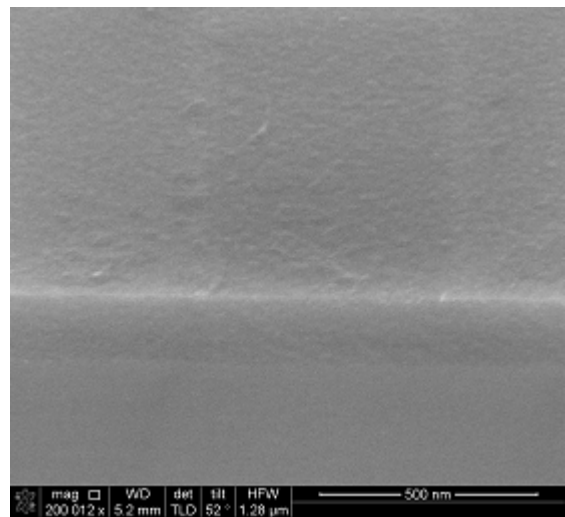
(c) $\text{SiN}_x_{0.5}$



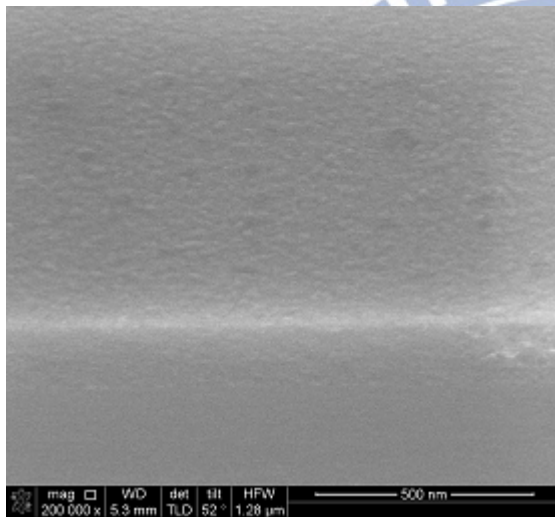
(d) SiN_x_1



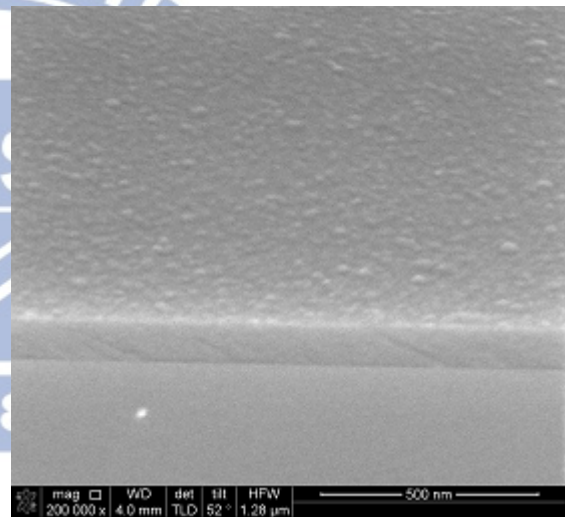
(e) SiNx_2



(f) SiNx_5



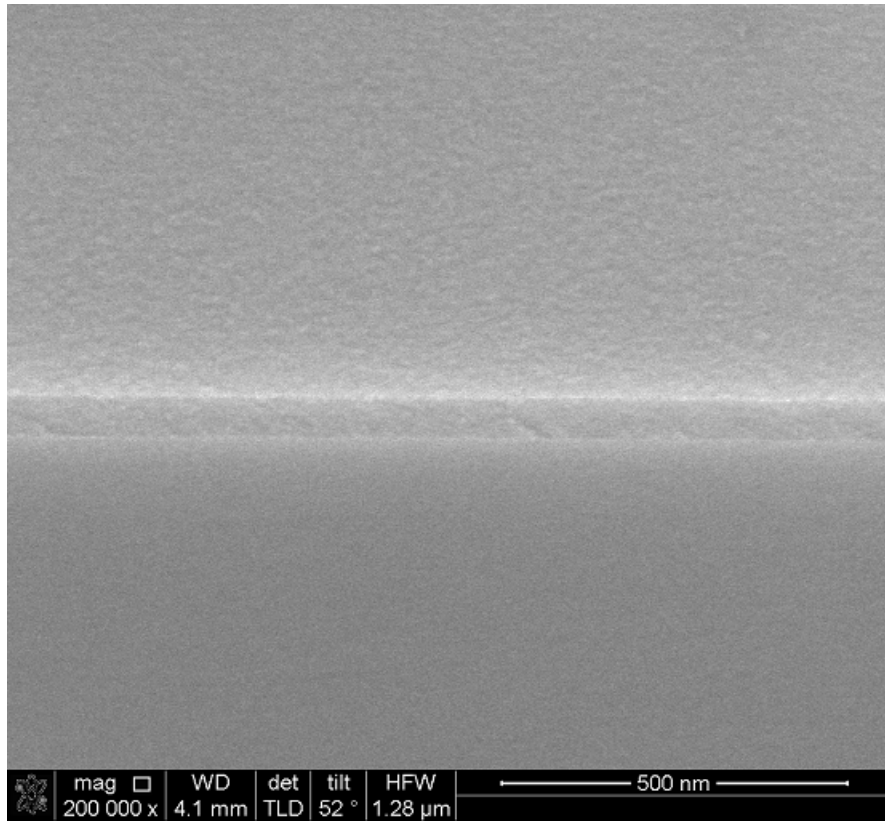
(g) SiNx_10



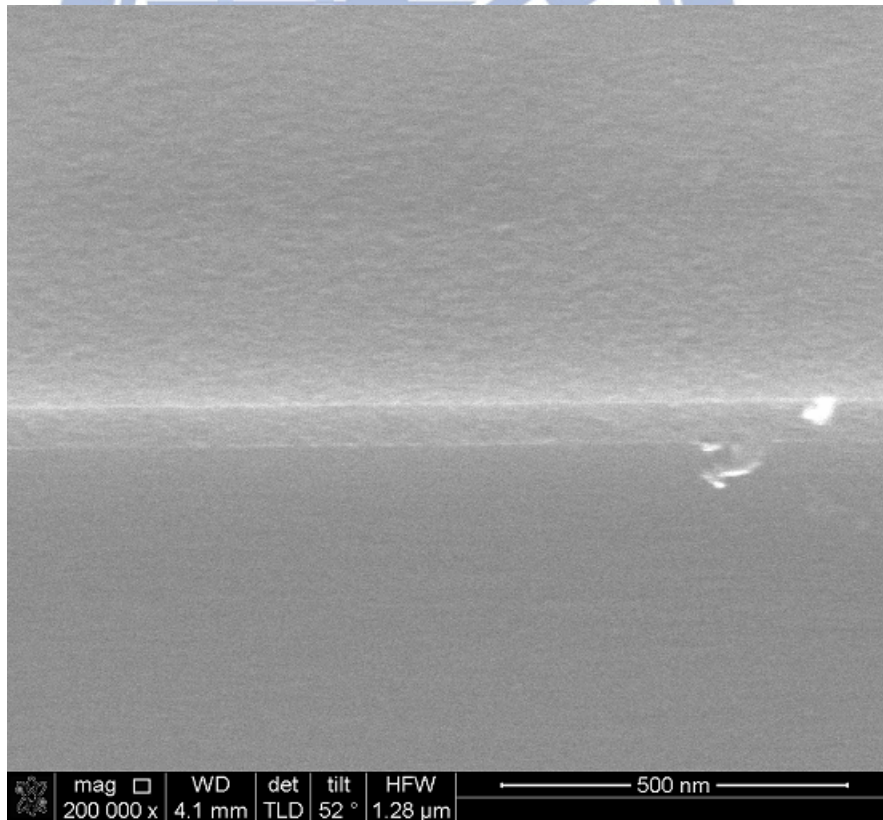
(h) SiNx_∞

圖 4.8 由 SiNx_0.1 至 SiNx_∞以 SEM 量測之表面形貌。

由於 SiNx_10 為我們預計使用的薄膜組合，因此我們也對於 180 秒、210 秒至 240 秒沈積時間，薄膜形貌、成膜情況、厚度等作仔細觀察，由圖 4.9 中可以定性上看出以此成膜條件製作的薄膜品質甚佳。



(a)



(b)

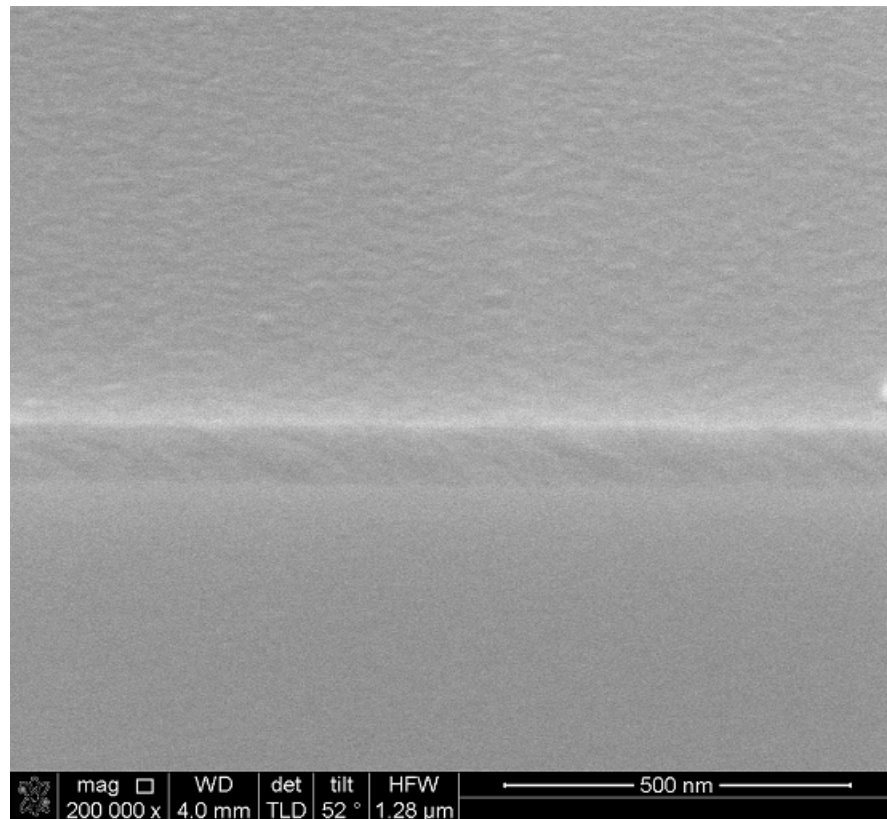


圖 4.9 SiN_x_10 於 (a) 180 秒、(b) 210 秒及 (c) 240 秒沈積時間，以 SEM 量測之表面形貌

4.3.2 表面粗糙度量測-原子力顯微鏡(AFM)

由於前面我們使用之 SEM 無法對薄膜表面粗糙度作定量量測，因此我們使用 AFM 來補前述量測方法之不足。取樣位置為樣品上隨機位置，取樣範圍為 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ ，探針掃描頻率 1.017 Hz，於指定範圍內共取樣 512×512 點。

下圖為各組樣品以 AFM 量測表面形貌圖，圖 4.10 (a) 至圖 (h) 依序由 SiN_x_0.1 至 SiN_x_∞，為了更清楚本實驗對象的薄膜品質程度，我們也量測了目前市售二元式鉻(Cr)膜光罩表面，結果顯示於圖 4.10 (i)；由圖中可以更明顯看出各樣品粗糙度差異，如同電子顯微鏡所觀測的結果，一開始，隨著 SiH₄/NH₃ 比例增加，粗糙度下降，

至 0.5 至 1 之間降至最低後，開始隨著 SiH_4/NH_3 比例增加而上升，在某一定 SiH_4/NH_3 比例時，會有最佳的表面平坦度，代表著一定程度上的薄膜品質較佳。雖然本實驗中適當光學常數的合適配比並未有最佳表面平坦度，但是其粗糙度已遠遠優於市售二元式鉻(Cr)膜光罩表面，這主要是薄膜成長方式的差異所造成之結果，因此，在曝光波長也不會有因為粗糙度導致的光散射現象產生。

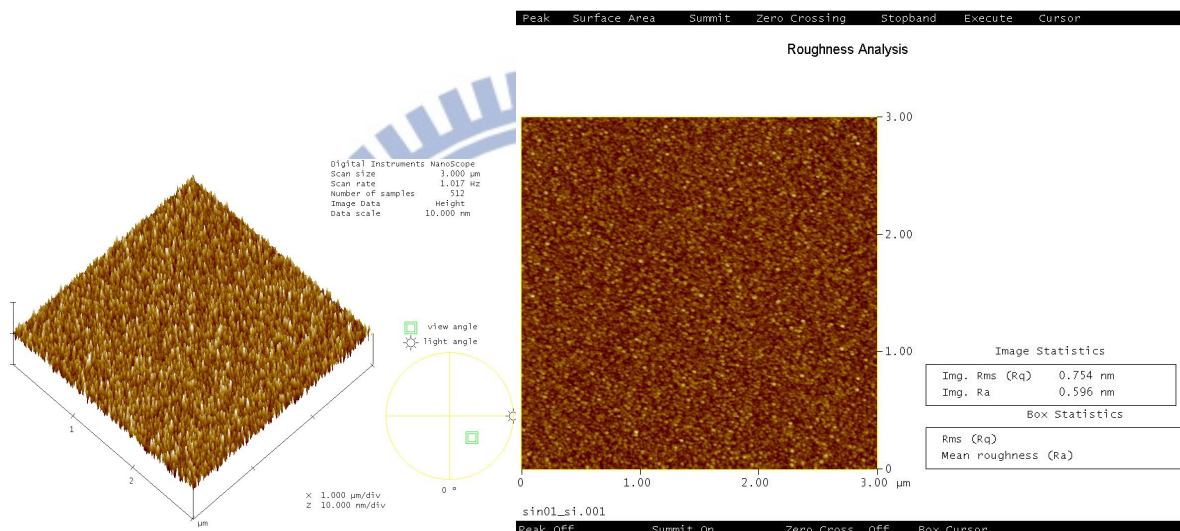


圖 4.10 (a) $\text{SiN}_x_{0.1}$ 以 AFM 量測之表面形貌

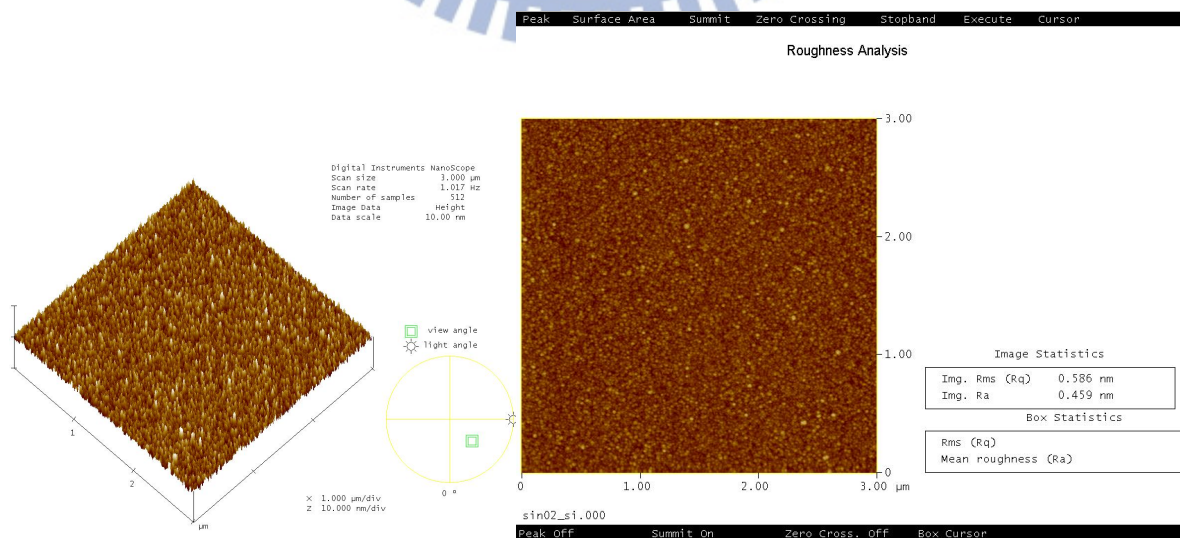


圖 4.10 (b) $\text{SiN}_x_{0.2}$ 以 AFM 量測之表面形貌

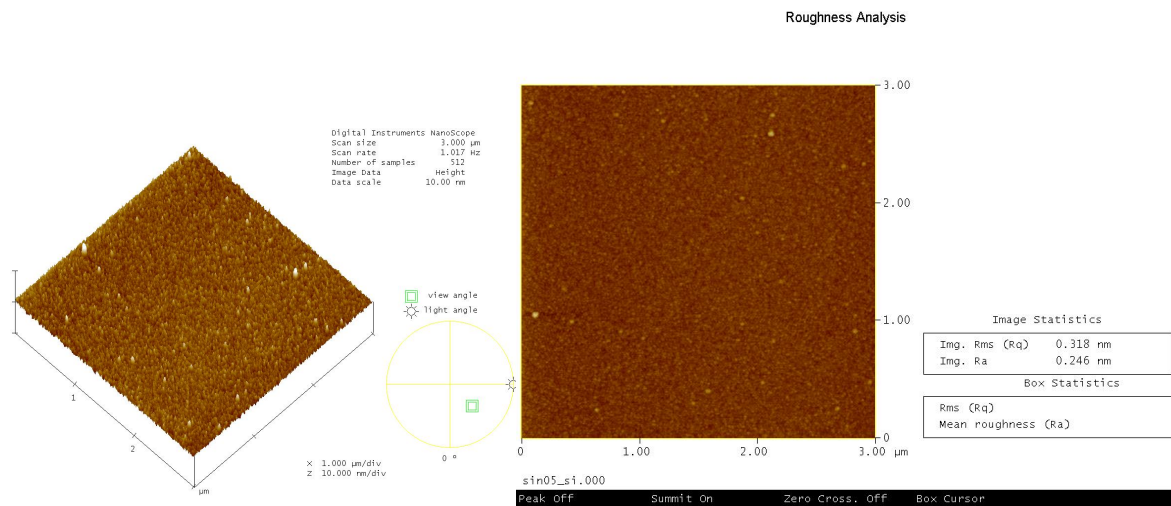


圖 4.10 (c) SiNx_0.5 以 AFM 量測之表面形貌

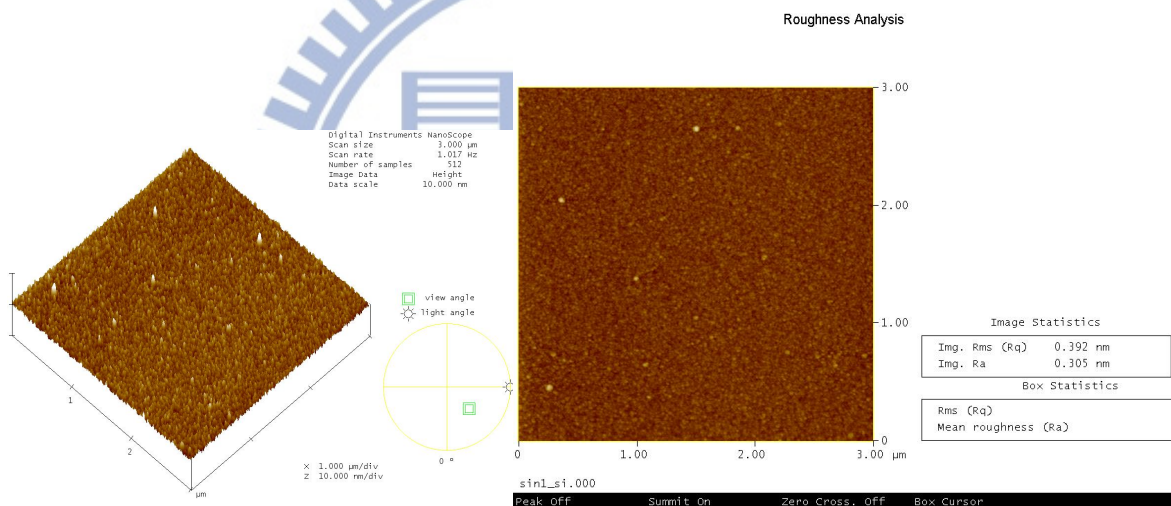


圖 4.10 (d) SiNx_1 以 AFM 量測之表面形貌

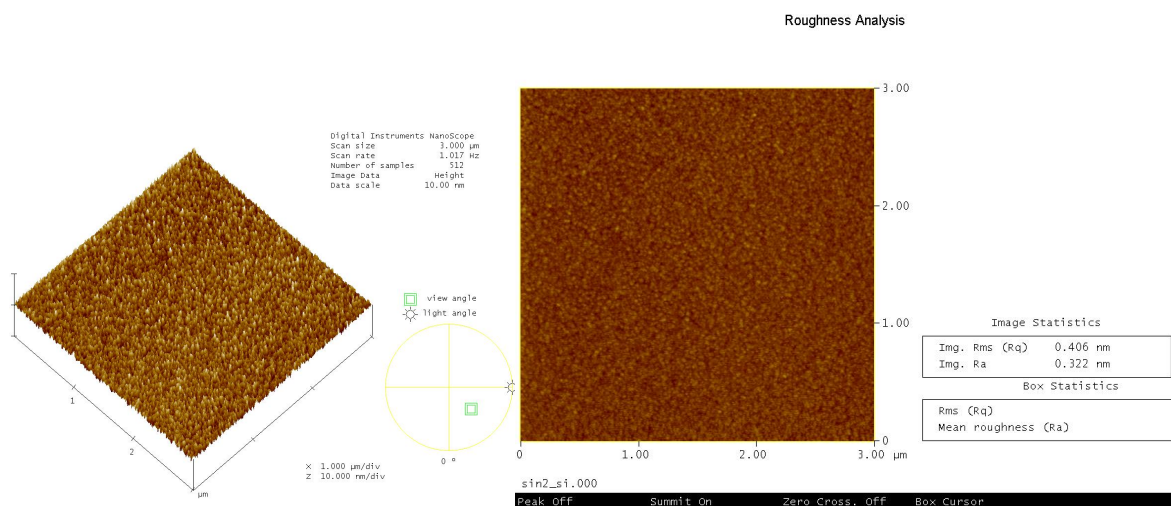


圖 4.10 (e) SiNx_2 以 AFM 量測之表面形貌

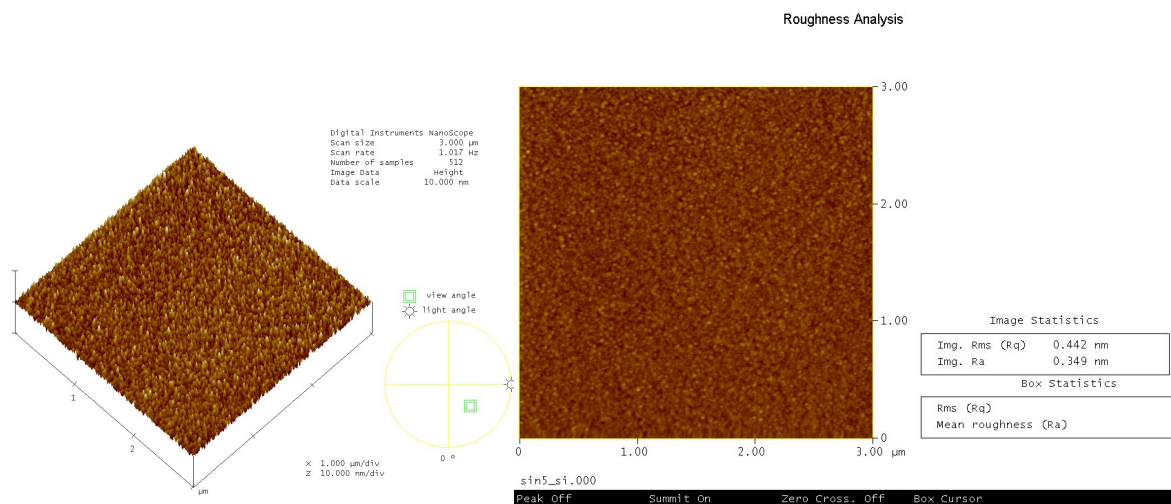


圖 4.10 (f) SiNx₅ 以 AFM 量測之表面形貌

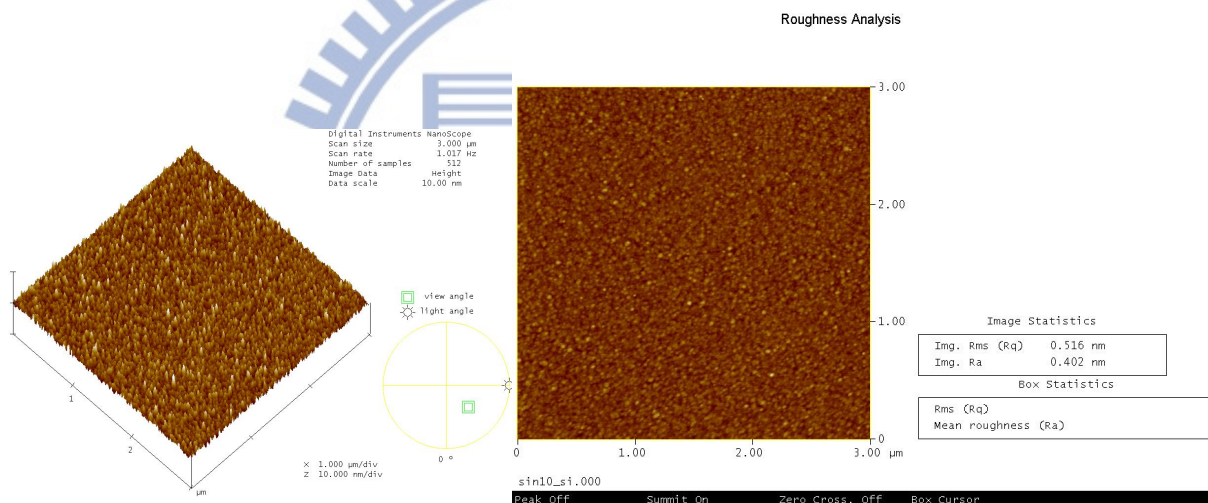


圖 4.10 (g) SiNx₁₀ 以 AFM 量測之表面形貌

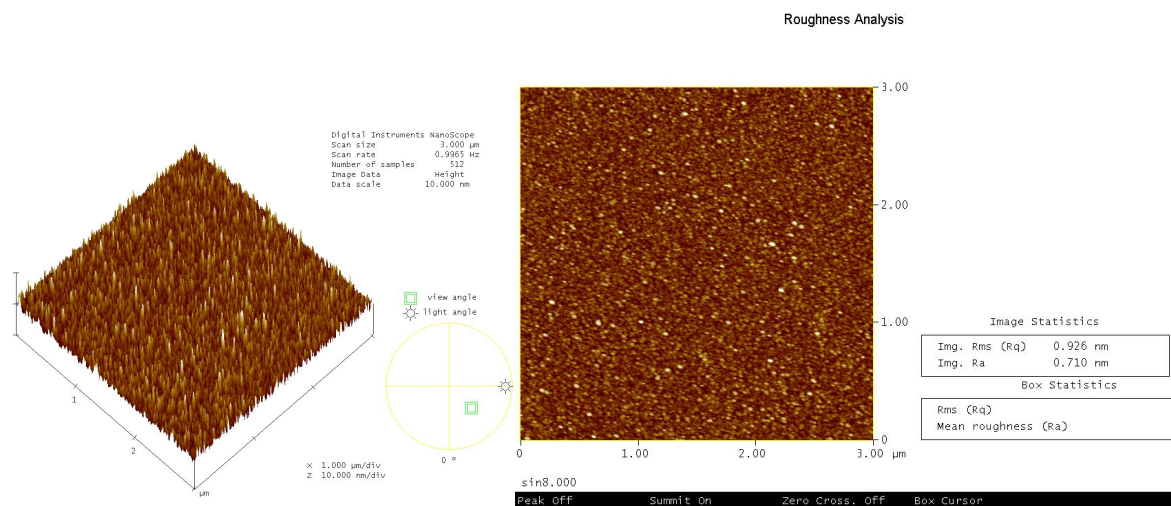


圖 4.10 (h) SiNx_∞ 以 AFM 量測之表面形貌

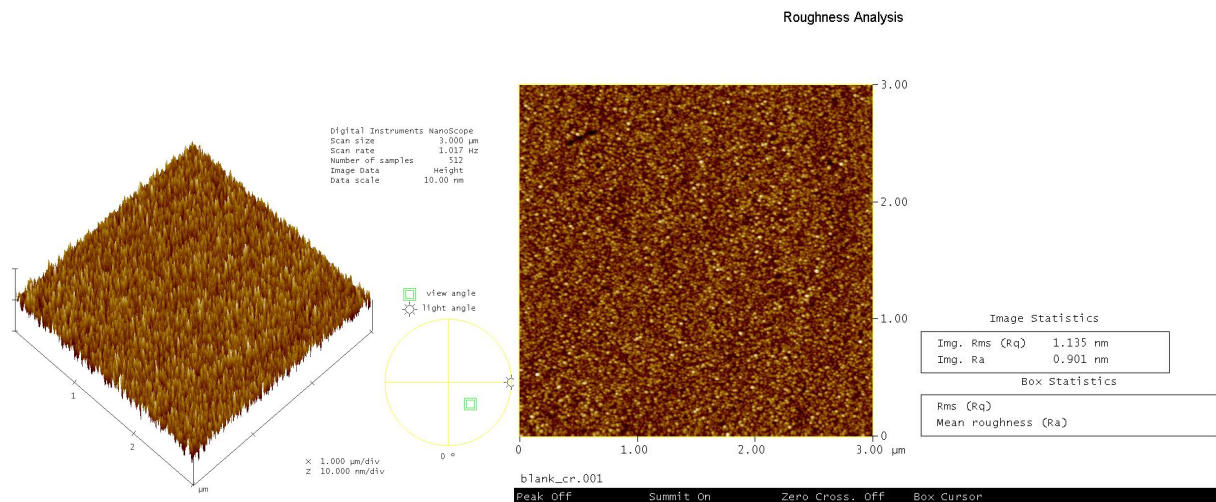


圖 4.10 (i) Cr 以 AFM 量測之表面形貌

我們整理上述各組粗糙度資料，如圖 4.11 所示，此外，由實驗結果可以觀察到，由 SiH_4/NH_3 比例為 0.1 開始，由於反應前趨物提供之 Si 稀少，反應傾向於氣相中均勻成核，反應物有較高比例於反應腔體內生成後，再沈積於基板表面聚結成薄膜；而試片表面的薄膜晶粒也會成長至較大尺寸後才開始聚結，由於表面遷移能力較低，因此造成薄膜成長較為粗糙。隨著反應前趨物提供的 Si 原子數量增加，前趨物比例相當，反應物有越來越高的比例於試片表面生成，晶粒聚結時間較早，薄膜有較高比例成長為 Si_3N_4 ，此薄膜結構最為緻密；而當 Si 原子過量時，又有較高比例均勻成核及長成較大晶粒，粗糙度又開始升高。但由於 Si 相較於 N 於薄膜表面遷移能力為高，因此粗糙度升高速度不似前者。

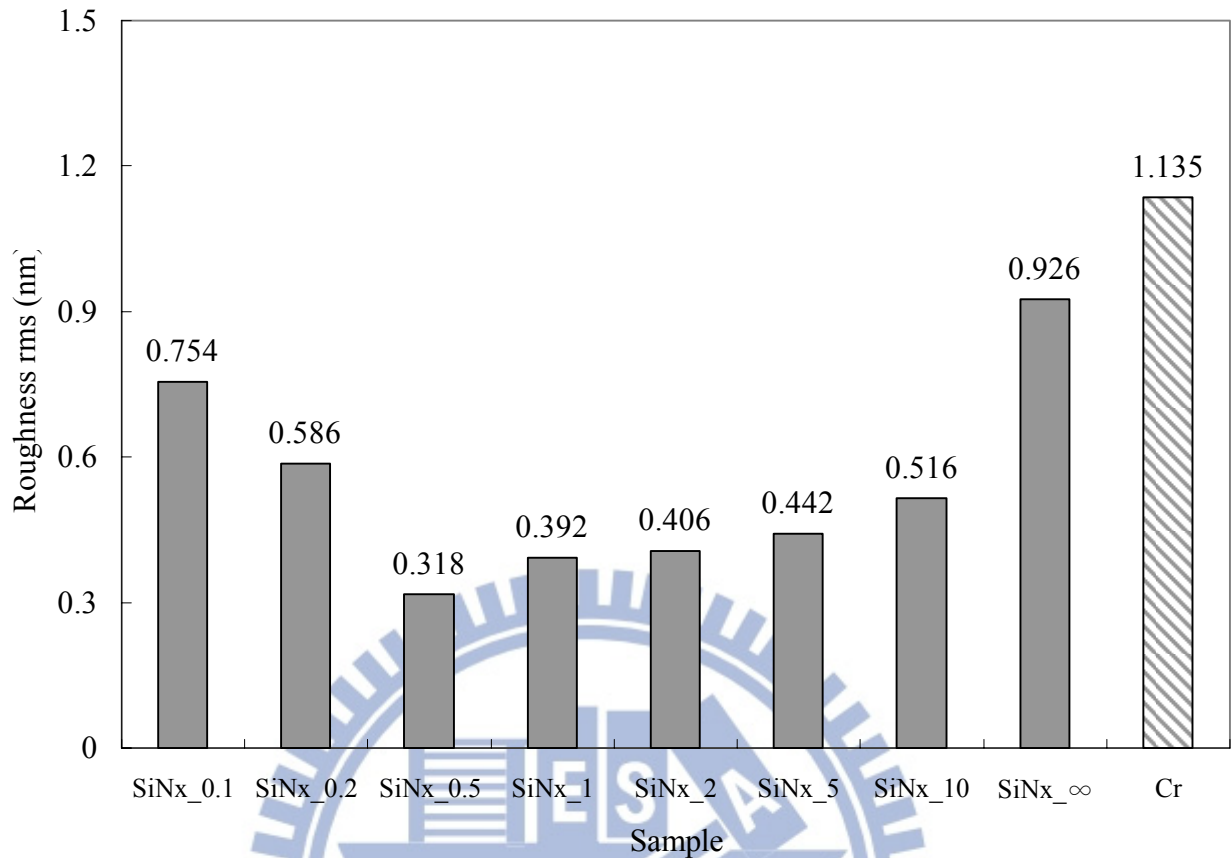


圖 4.11 不同薄膜之粗糙度

由於我們主要選定 SiNx₁₀ 為本實驗之理想條件，因此對於薄膜粗糙度作定量，用以衡量此薄膜品質，如圖 4.12，觀察 180 秒、210 秒至 240 秒沈積時間之薄膜，由圖中可以看出粗糙度約為 0.32 nm 左右，並未有隨膜厚增加而明顯上升的趨勢，薄膜表面粗糙度極低，不會對曝光波長 365 nm 造成影響，就算是應用於 193 nm 波長亦是合適。

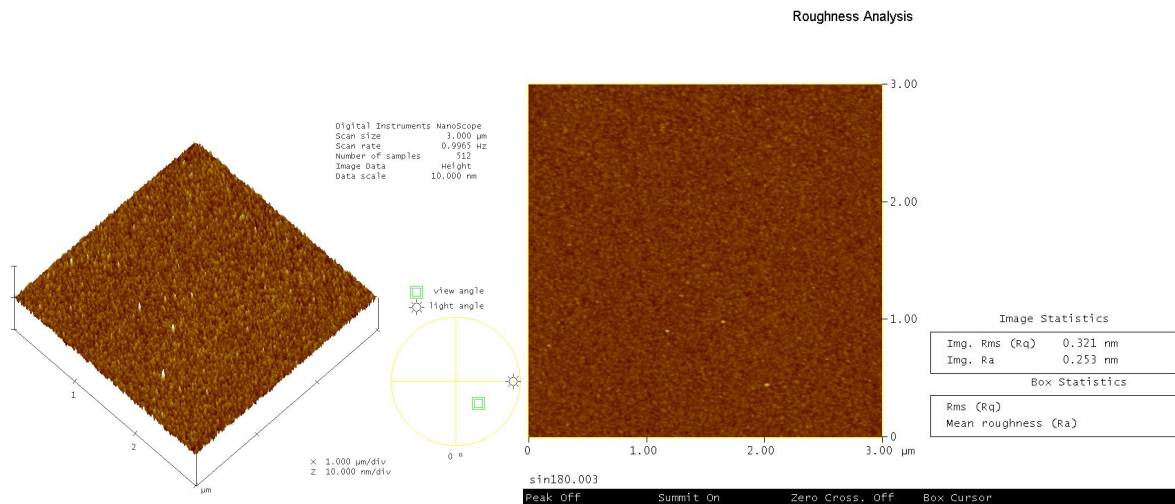


圖 4.12 (a) SiNx₁₀ 沈積 180 秒以 AFM 量測之表面形貌

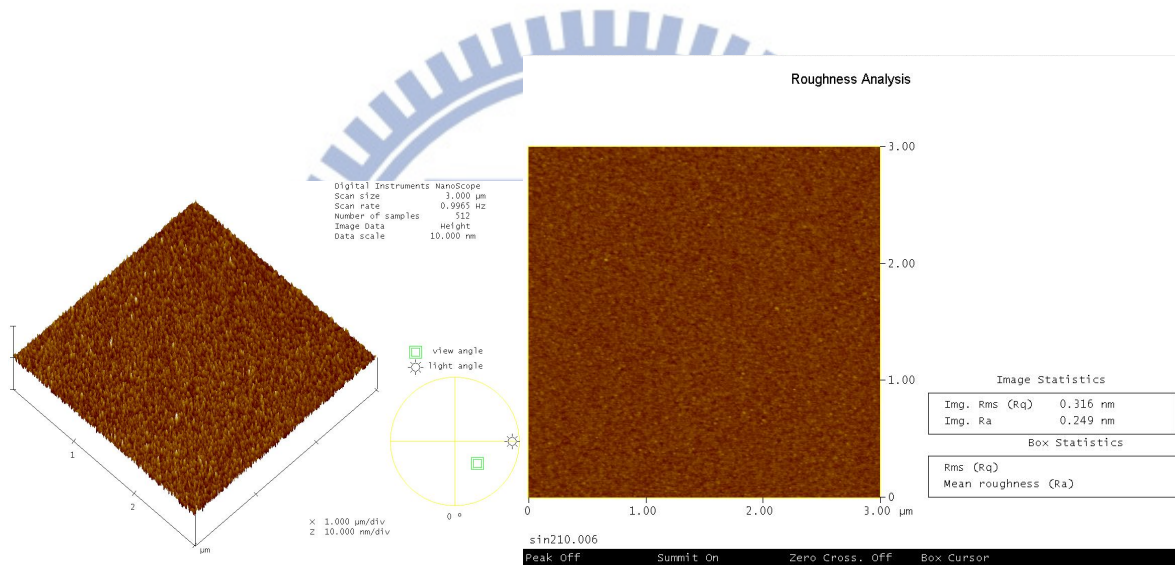


圖 4.12 (b) SiNx₁₀ 沈積 210 秒以 AFM 量測之表面形貌

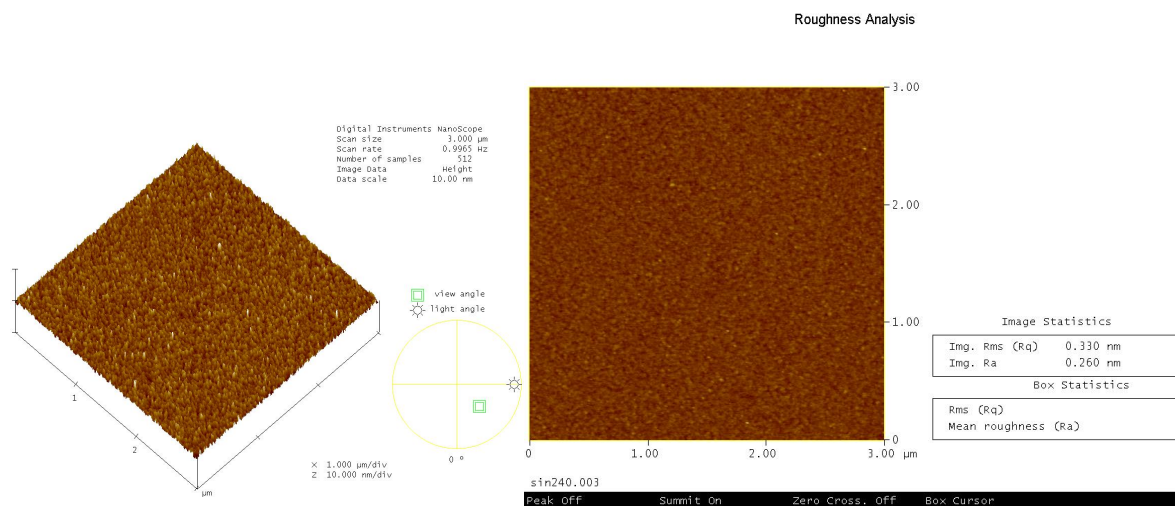


圖 4.12 (c) SiNx₁₀ 沈積 240 秒以 AFM 量測之表面形貌

4.3.3 薄膜鍵結分析-傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)

本實驗以傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR) 量測各條件之 SiN_x 薄膜，用以觀察薄膜特徵吸收峰，分析成長條件對於薄膜鍵結的改變，進而推測成分的影響。量測範圍為 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 波數，量測結果如圖 4.13 所示。此系列薄膜有 5 處明顯的特徵波峰變化，分別出現在 657 cm^{-1} 、 840 cm^{-1} 、 1150 cm^{-1} 、 2150 cm^{-1} 及 3340 cm^{-1} 等處，由於 PECVD 製程之 SiN_x 多含有 H 原子，因此條件推估可能鍵結為 Si-Si (657 cm^{-1})、Si-N (840 cm^{-1} Stretching Vibration)、N-H (1150 cm^{-1} Bending Vibration 及 3340 cm^{-1} Stretching Vibration) 與 Si-H (2150 cm^{-1} Stretching Vibration) [36]，整理於表 4.2。

圖 4.14 中可以看到隨著 SiH_4/NH_3 比例提高，特徵波峰 2150 cm^{-1} 強度亦隨之升高，顯示薄膜裡 Si-H 鍵結比例增加；相反的，圖 4.15 中特徵波峰 3340 cm^{-1} 與圖 4.16 中特徵波峰 1150 cm^{-1} 之強度卻隨之降低，顯示薄膜裡 N-H 鍵結比例減少。其中最有趣的是特徵波峰 840 cm^{-1} ，見圖 4.16，其強度於 SiH_4/NH_3 比例 0.1 至 1 時呈現升高趨勢，但是於 1-10 卻呈現下降趨勢。推測這代表著在此製程條件下， SiH_4/NH_3 比例在 1 附近為薄膜中 Si 與 N 比例的飽和點。在比例 1 以下， SiN_x 裡的 x 會隨比例增加而增加，超過比例 1 之後，多餘的 Si 會形成類似 a-Si 非晶矽形式出現在 SiN_x 薄膜內，這點亦可以從觀察特徵波峰 657 cm^{-1} 自比例 1 之後才有明顯增長，與特徵波峰 1150 cm^{-1} 及 3340 cm^{-1} 強度因為缺乏 N 以形成 N-H 鍵結而降低，得到印證。

此外，特徵波峰 840 cm^{-1} 還出現位置偏移的現象，如圖 4.17 所示。吸收峰位置偏移表示受到鍵結比例改變的影響，產生極化程度改變。

圖 4.18 為 SiN_x _10 薄膜鍵結於不同沈積時間的變化情形，由圖中可以看出薄膜鍵結並未隨沈積時間改變而有所變化，由此可知薄膜的特性不會隨著膜厚增加而改變。

表 4.2 氮化矽薄膜內鍵結吸收帶

Nitride Test	Absorption Band (Wavenumber)
=Si-Si	657 cm^{-1}
=Si-N Stretch	840 cm^{-1}
=N-H Bend	1150 cm^{-1}
=Si-H Stretch	2150 cm^{-1}
=N-H Stretch	3340 cm^{-1}

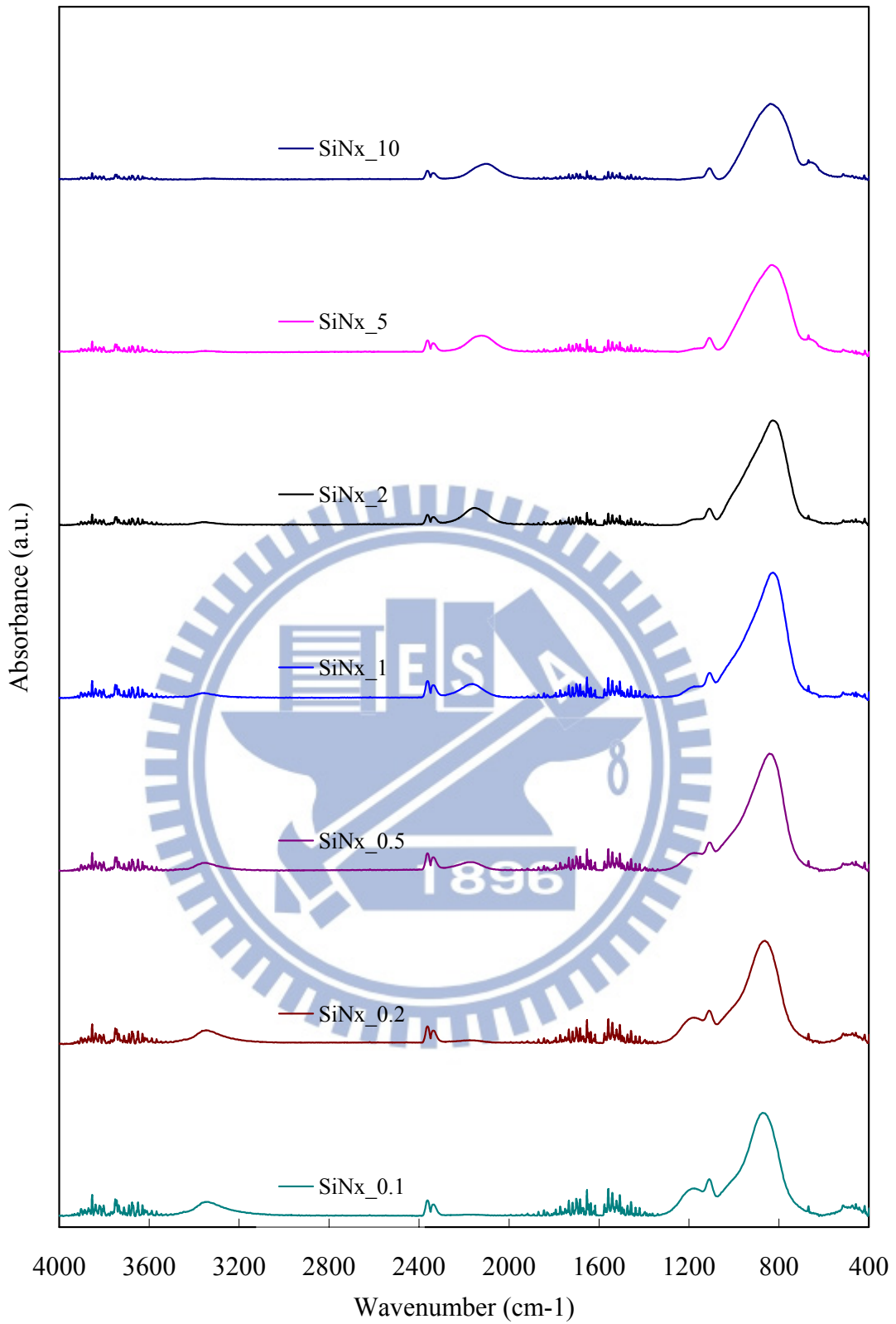


圖 4.13 氮化矽薄膜鍵結變化情形

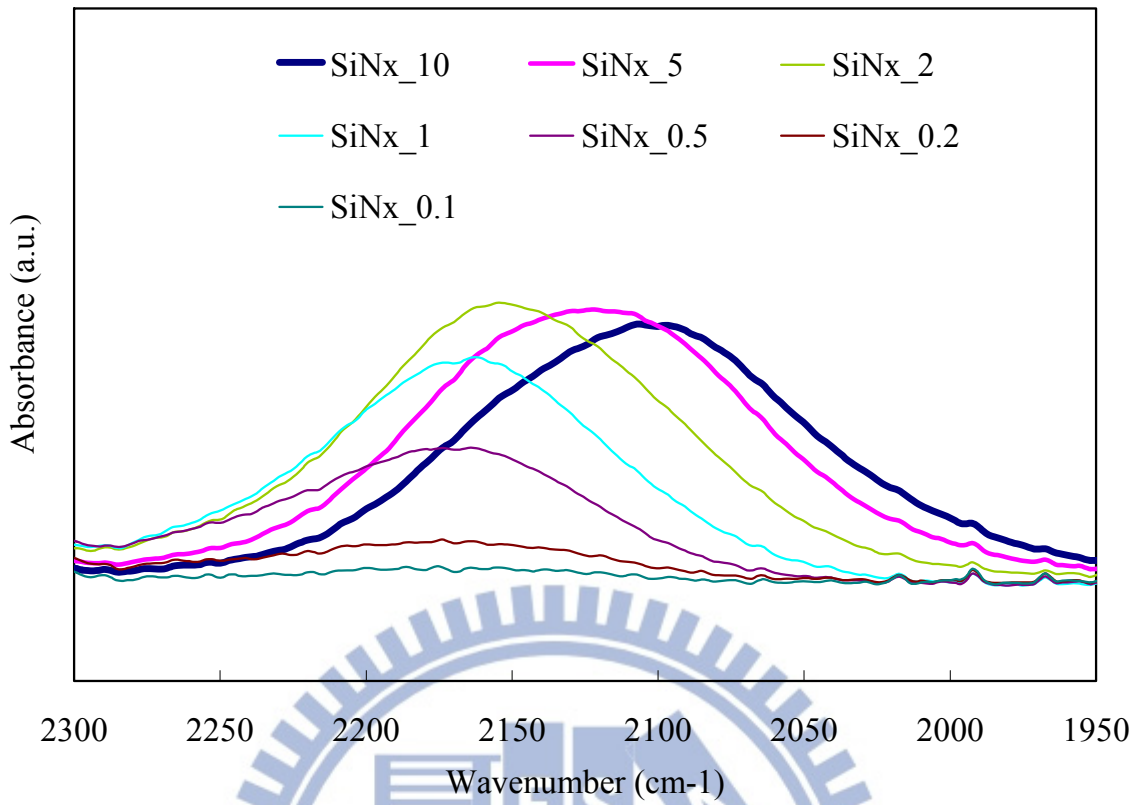


圖 4.14 氮化矽薄膜 Si-H 特徵波峰變化情形

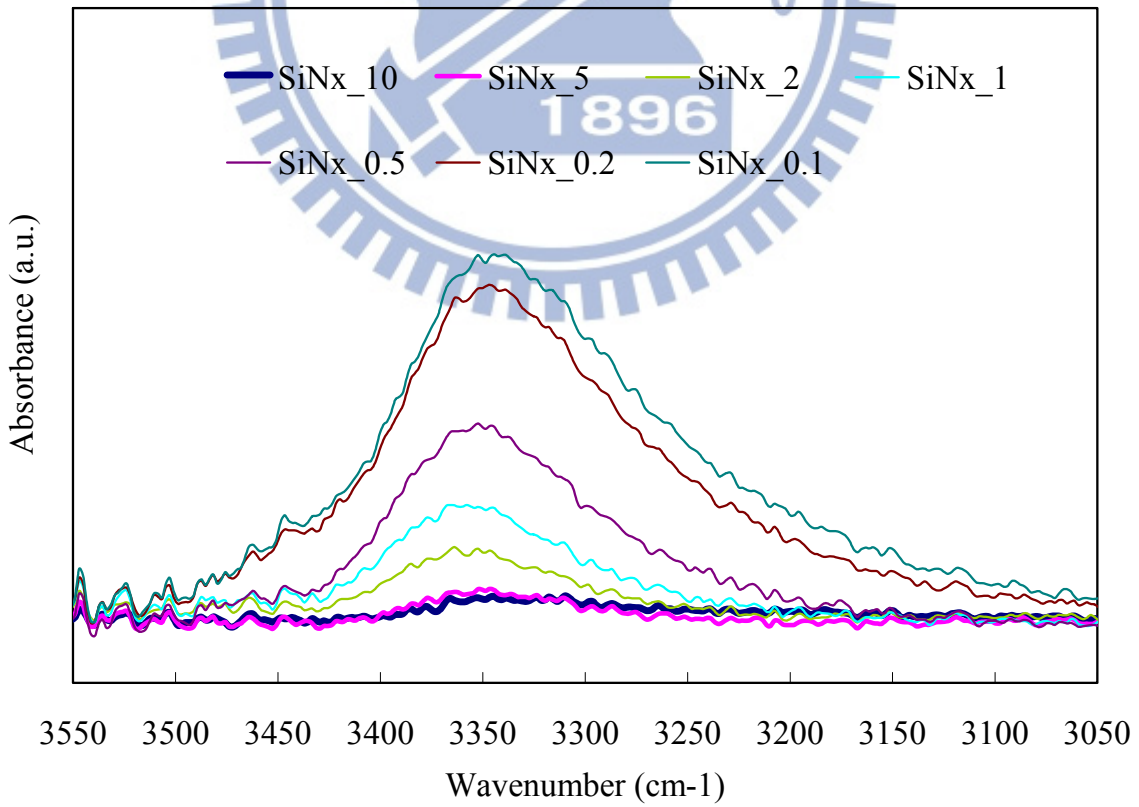


圖 4.15 氮化矽薄膜 N-H 特徵波峰變化情形

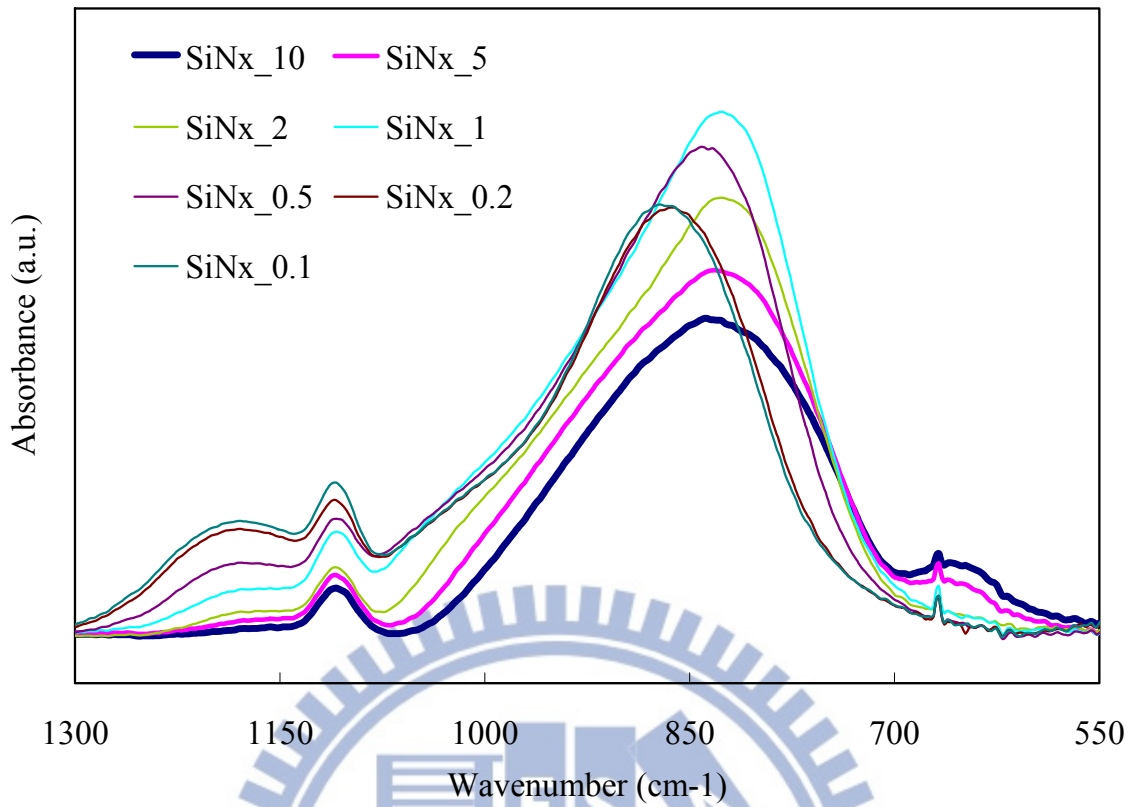


圖 4.16 氮化矽薄膜 N-H 及 Si-N 特徵波峰變化情形

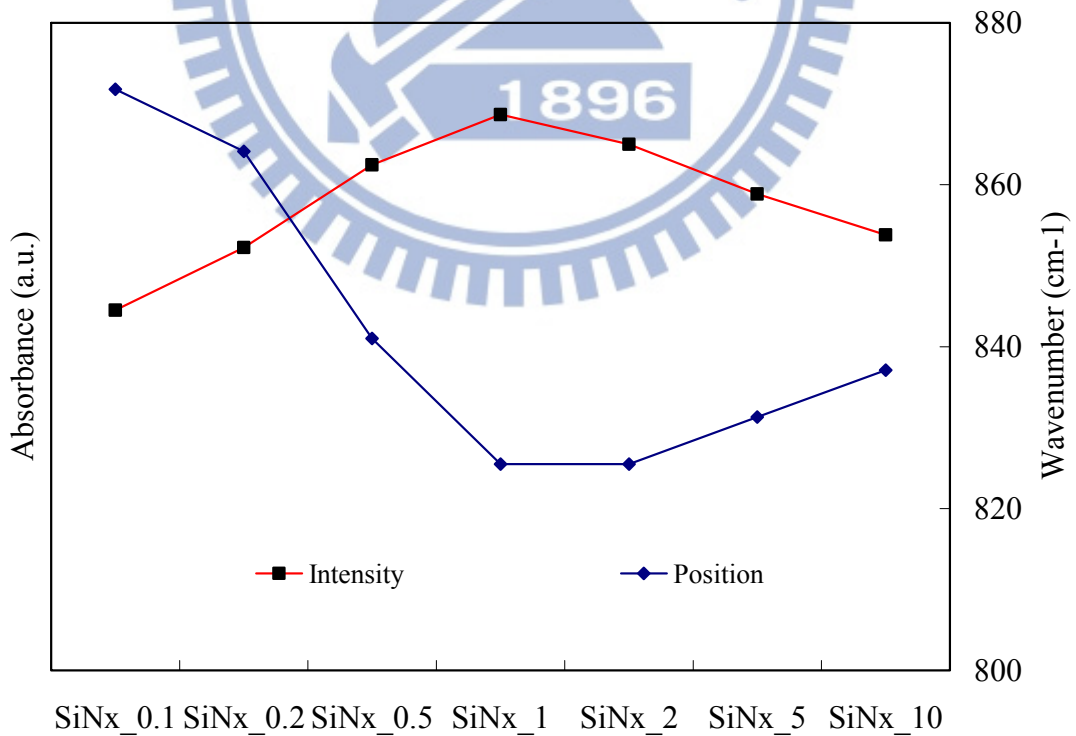


圖 4.17 Si-N 特徵波峰強度與位置隨反應氣體配比變化關係。

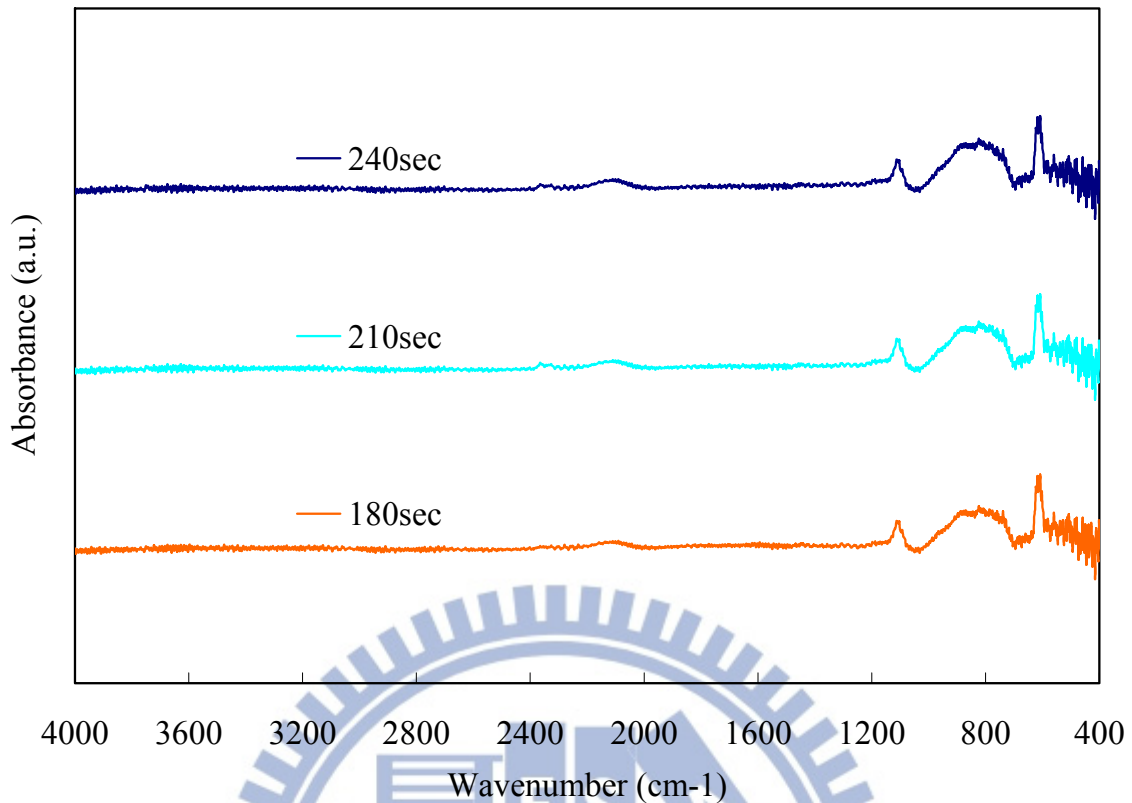


圖 4.18 SiNx₁₀ 薄膜鍵結於不同沈積時間的變化情形

4.3.4 薄膜元素分析-X 光光電子能譜儀與歐傑電子能譜儀

我們使用 X 光光電子能譜儀 (XPS) 進行薄膜表面成份分析，並藉由觀察鍵結能變化，釐清薄膜成份的轉變情況。量測範圍為 0 至 1000 eV，首先量測各條件薄膜表面的成分，圖 4.19 顯示於能量 101eV、153eV、283.93eV、397.3eV 及 533eV 等處有特徵波峰，由小至大各別代表 Si2p、Si2s、C1s、N1s 與 O1s。其中，除了作為對照組 Si wafer 之外，其餘樣品皆可以明顯看出含有 N1s (BE:397.3eV) 特徵波峰，且高度隨著 SiH₄/NH₃ 比例變化而改變，但此圖掃描精度較粗，僅可看出含有元素種類，並概略看出在 SiNx₁ 處約為轉折點，並無法看出精確比例變化。因此，我們對上列特徵波峰位置進

行細部掃描，以求取更精細之特徵波峰輪廓，以計算各元素於薄膜中比例變化。

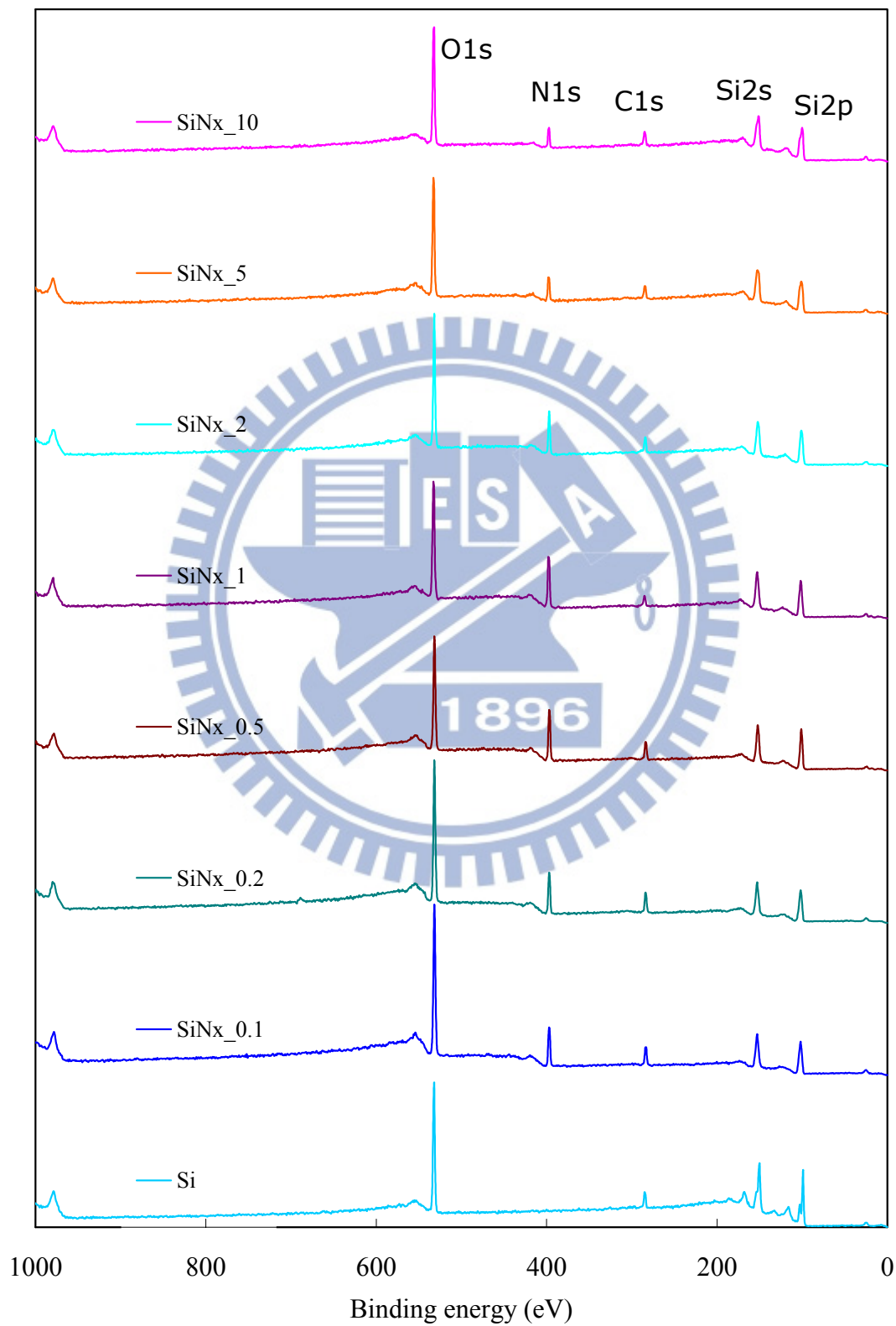


圖 4.19 X 光光電子能譜儀 (XPS) 之薄膜成份分析

我們主要看 Si2p 波峰位置，圖 4.20、圖 4.21 及圖 4.22 為 3 組不同條件的 XPS 圖譜，分別為 SiNx_0.1、SiNx_1 與 SiNx_10 的 Si2p，顯示出三種薄膜裡 Si 材料鍵結轉變情況。查閱相關文件得知 Si-O、Si-N 與 Si 的鍵結能（binding energy）各約為 102.8 eV、101.6 eV 與 98.9 eV [39]，並依此作分峰比對，以釐清 Si 鍵結狀態的轉變情形。

以圖 4.20 SiNx_0.1 的 Si2p XPS 圖譜來看，薄膜裡的 Si2p 主要由 Si-N 與 Si-O 組成，比例約為 1:1.19，並無 Si-Si 型態存在，這是由於反應過程中，反應前驅物 N 總量遠高於 Si，因此 Si 相互結合的機會渺茫，儘管如果有形成 Si-Si 型態，於表層則會受到環境氧化的影響而轉變成 Si-O，且由於 AFM 結果顯示其表面較為粗糙，推測此薄膜結構可能較鬆散，環境中的氧滲透深度大於 XPS 量測深度，導致在 XPS 量測深度內完全測不到 Si-Si 的存在。

而圖 4.21 SiNx_1 的 Si2p XPS 圖譜中，除了 Si-N 與 Si-O 之外，已出現 Si-Si 鍵結，這 3 種鍵結的比例約為 1:0.39:0.47。由於此薄膜結構較緻密，氧滲透深度較淺，薄膜內 Si-Si 得以維持，不被氧化成 Si-O；且因為薄膜裡 Si-N 高於 Si-Si，又 Si-O 大部分來自於 Si-Si；因此 Si-N 比例大於 Si-O 加上 Si-Si 的總量。

至於圖 4.22 SiNx_10 的 Si2p XPS 圖譜中，Si-N:Si-O:Si-Si 的比例則為 1:1.05:1.32。雖然薄膜緻密，但是整體乃至於表層的 Si-Si 含量皆高，又 Si-Si 較 Si-N 容易氧化，因此造成 Si-Si 與 Si-O 皆較高的結果。

由上述結果清楚看到薄膜成分明顯的變化，了解到之前量測的光學常數，於 SiNx_0.1 為何會有略低於正常氮化矽之情況，主要因為結構較不緻密，加上薄膜受到環境氧化，表層氮化矽產生某種程度的氧化 [40]，導致薄膜整體光學常數略低於標準氮化矽。

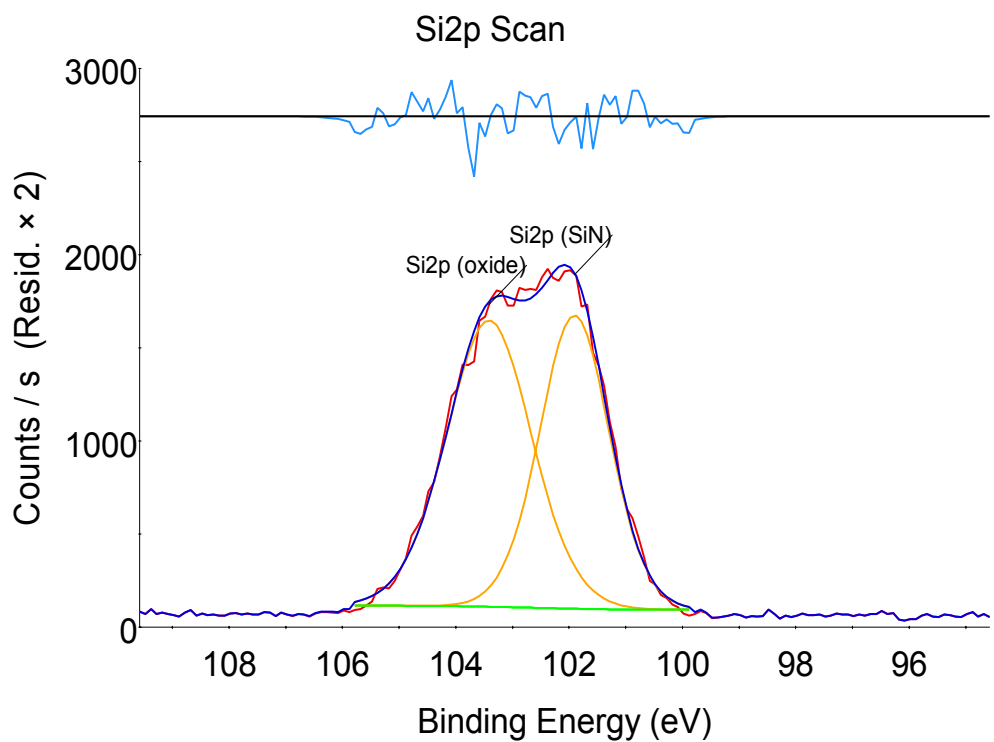


圖 4.20 SiN_x_0.1 的 Si2p XPS 分峰圖譜

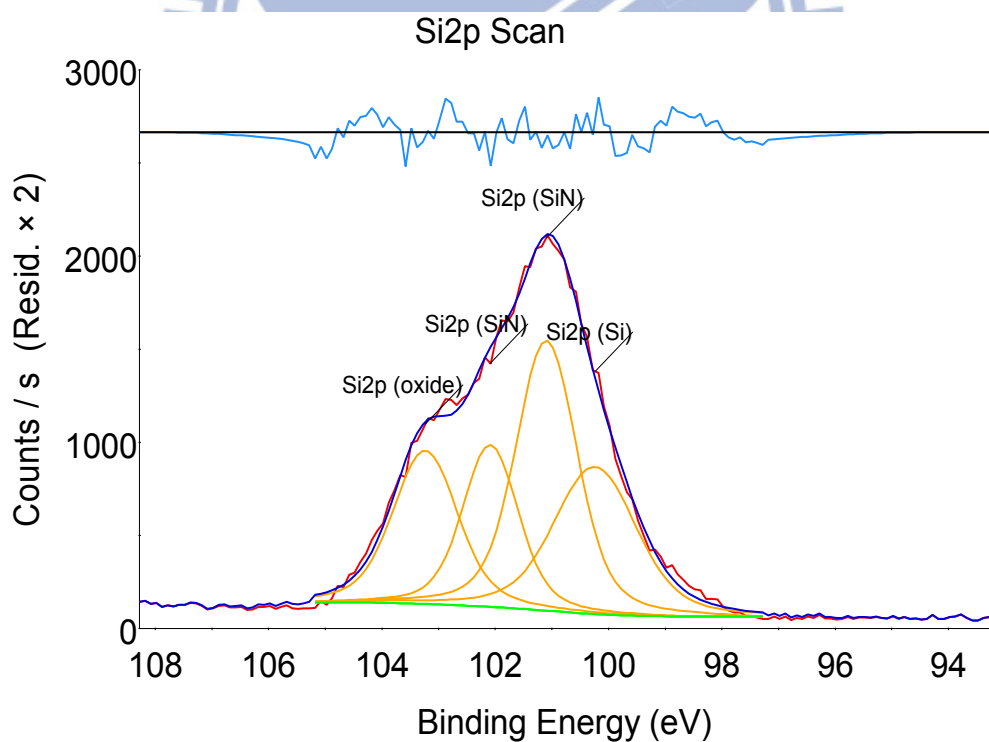


圖 4.21 SiN_x_1 的 Si2p XPS 分峰圖譜

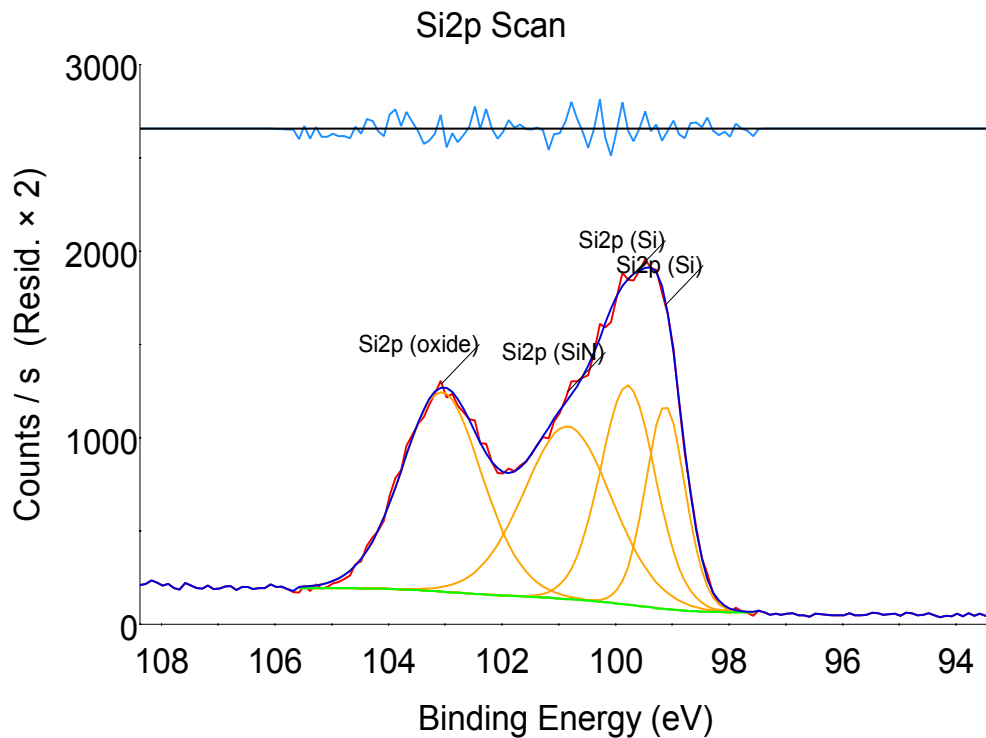


圖 4.22 SiN_x_10 的 Si2p XPS 分峰圖譜

由以上結果來看，不免令人擔心環境氧化對薄膜的影響程度，尤其是當薄膜內 Si-Si 比例升高時，氧化程度是否會加深，光學常數之控制是否變的較為困難。因此，我們整理了各個樣品中 N 與 O 對 Si 元素比例的變化關係於圖 4.23。圖中我們觀察到 O/Si 比例由 SiN_x_0.1 開始往 SiN_x_1 一路降低，但自 SiN_x_1 往 SiN_x_10 幾乎維持定值；由於 O/Si 比例一樣，代表薄膜表層內含有的 Si-O 一樣，因此，Si-O 影響薄膜光學常數的量是定值，是一個常數，將來設計光罩相位移層時，即可簡單的依等效介質理論，將此薄氧化層定值的影響考慮進去。至於 N/Si 比例則如同預期一樣，於 Si 少量時，Si 幾乎都充分反應成 Si-N；但是當 Si 過量時，越來越多的 Si-Si 就產生了，導致 N/Si 比例下降。

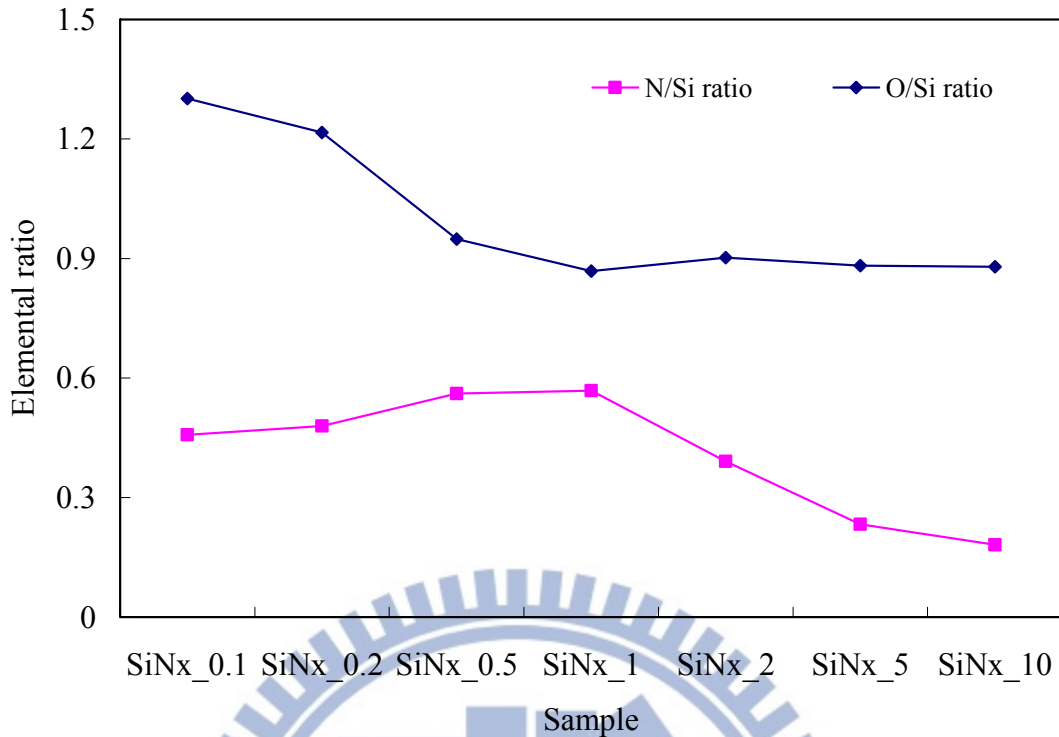


圖 4.23 N 與 O 對 Si 元素比例

圖 4.24 為經過計算整理之後，各元素於各樣品內含量變化關係圖，隨著 SiH_4/NH_3 比例增加， $\text{Si}2p$ 比例也增加，符合實驗假設。但是原本應該與 $\text{Si}2p$ 呈現相反趨勢的 $\text{N}1s$ 卻於 SiH_4/NH_3 比例 0.5 至 2 之間達到最高。 SiH_4/NH_3 比例高於 1 之樣品 $\text{N}1s$ 變化趨勢應該與前述 FTIR 圖譜分析結果一致，但是為何在 SiH_4/NH_3 比例低於 1 時呈現相反趨勢呢？由於此反應中 N 必須與 Si 形成 Si-N 方可存在薄膜內，因此在一些 Si 極度欠缺的樣品中，N 的量會隨著 Si 的量而增加，直至飽和點之後，變成欠缺 N 的狀態，形成 Si 自行形成 Si-Si。

至於 $\text{O}1s$ 比例在 $\text{SiNx}_0.1$ 與 $\text{SiNx}_0.2$ 較高，是因為粗糙樣品表面會有較大等效吸附面積，容易與環境中水氣接觸與氧化，而在 SiNx_1 至 SiNx_{10} 有升高趨勢，是因為薄膜表層裡的非晶矽氧化所造成。

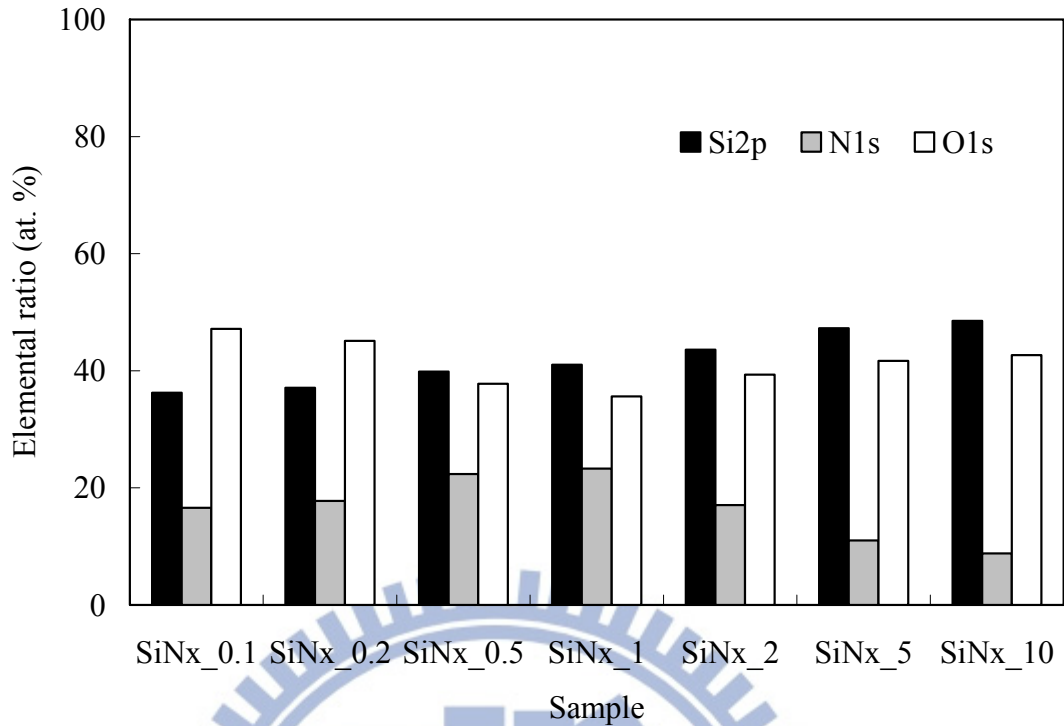


圖 4.24 Si、N 與 O 元素於各樣品表面含量變化

為了釐清表面氧化深度以及薄膜內 Si 與 N 成分準確比例，我們以歐傑電子能譜儀 (AES) 進行 SiNx_10 樣品的縱深分析。如圖 25 所示，隨深度越來越深，來自空氣落塵的 C 消失了，表面氧化的 O 也消失了，時間點約為 40 秒，換算成深度約略為 3.3 nm，這個結果印證了前面 XPS 實驗結果的推論正確。且自 40 秒至 2335 秒之間矽氮比例維持穩定，顯示薄膜成分穩定，直至 2335 秒之後打到矽晶圓基板為止。

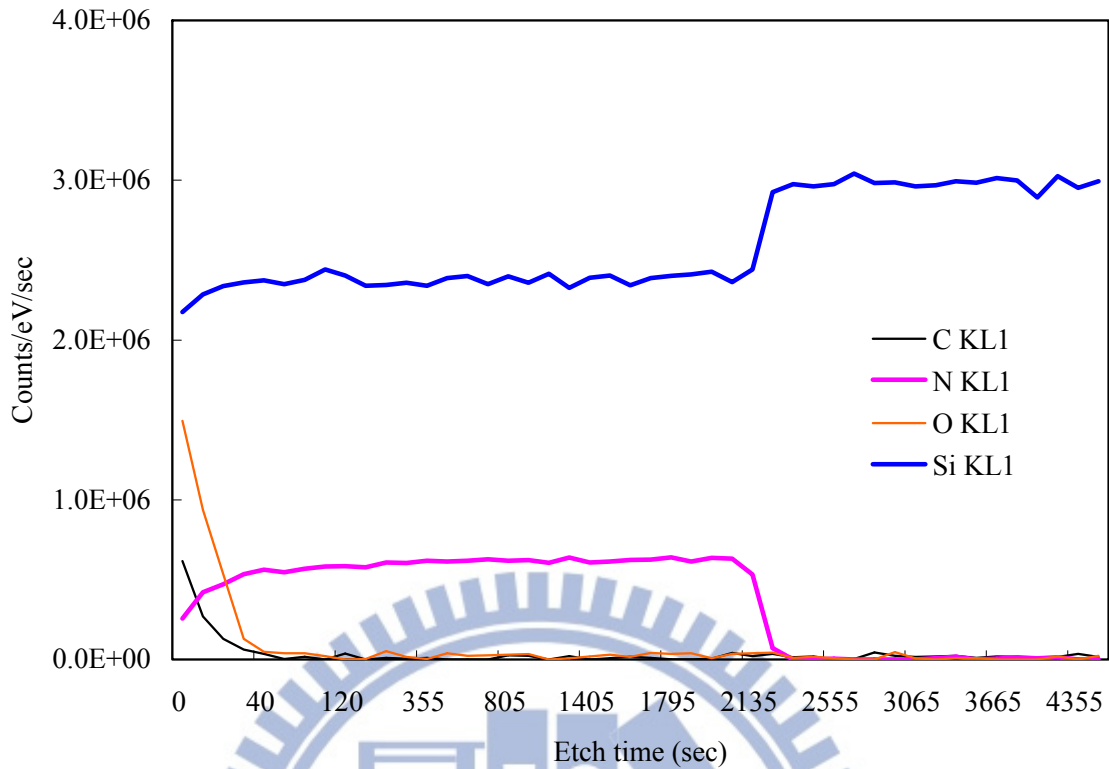


圖 4.25 SiNx_10 薄膜成分 Si、C、N 與 O 元素縱深分析

最後，為求 Si:N 比例準確，我們以 XPS 量測了 3 個不同批次的 SiNx_10 樣品表面，得到相近的結果，Si:N 各約為 1:0.2098、1:0.2217、0.2194，平均這 3 次的結果 Si:N 約為 1:0.2170，因此，本實驗中 SiNx_10 即為 SiN_{0.217}。

4.4 光罩製作及效能驗證

我們挑選上述各組配比之中最佳製程條件 SiNx_10，以此條件於空白玻璃基板上沈積 SiNx_10 薄膜做為光罩空片，並以電子束微影技術於光罩上製作密集線與密集洞圖案，以驗證 Att-PSM 光罩效能。

本實驗以密集線與密集洞圖案作為測試圖案，將相同之設計圖案，各別製作在傳統鉻膜二元式光罩上，與 SiNx₁₀ 薄膜光罩上。圖 4-26 為本實驗使用的測試圖案，圖 4-26 (a) 為測試圖案全貌，周圍框線為曝光機台對準記號，中央為實際測試圖案；我們將中央位置放大來看，線寬分別自 0.2 μ m 至 0.4 μ m，圖 4-26 (b)；間距比例自 1:1 至 1:5，圖 4-26 (c)；測試圖案上半區域為密集線，下半區域為密集洞，圖 4-26 (d)。

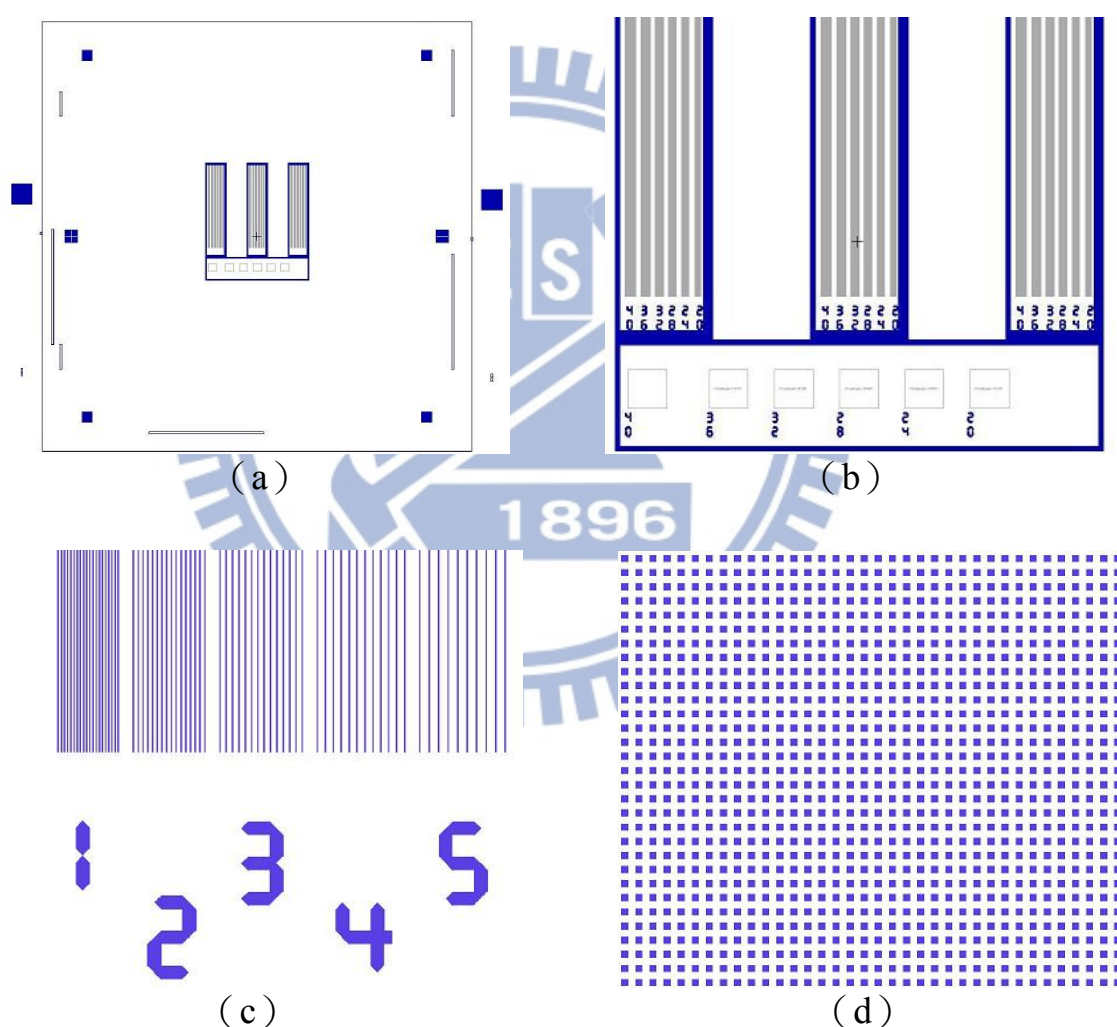


圖 4.26 光罩效能測試圖案，(a) 圖案全貌；(b) 自 0.2 μ m 至 0.4 μ m 線寬分布條件；(c) 自 1:1 至 1:5 間距比例分布條件；(d) 0.28 μ m 密集洞設計圖。

圖 4-27 (a) 為沈積 SiN_x_{10} 的 5 吋光罩，中心區域均勻性佳，僅周圍部份均勻性較差，由於本實驗使用之 PECVD 製程是專為晶圓之幾何形狀所設計，並非為製作光罩所設計專用所致。但是我們用來驗證光罩效能的圖案僅需使用光罩中心區域，因此並不會造成影響。圖 4-27 (b) 即是使用 SiN_x_{10} 薄膜製作之光罩成品，測試圖案位於光罩中央位置。完成後我們使用光學顯微鏡檢查並量測圖案是否如預期般正確，如圖 4-27 (c) 與 (d)。

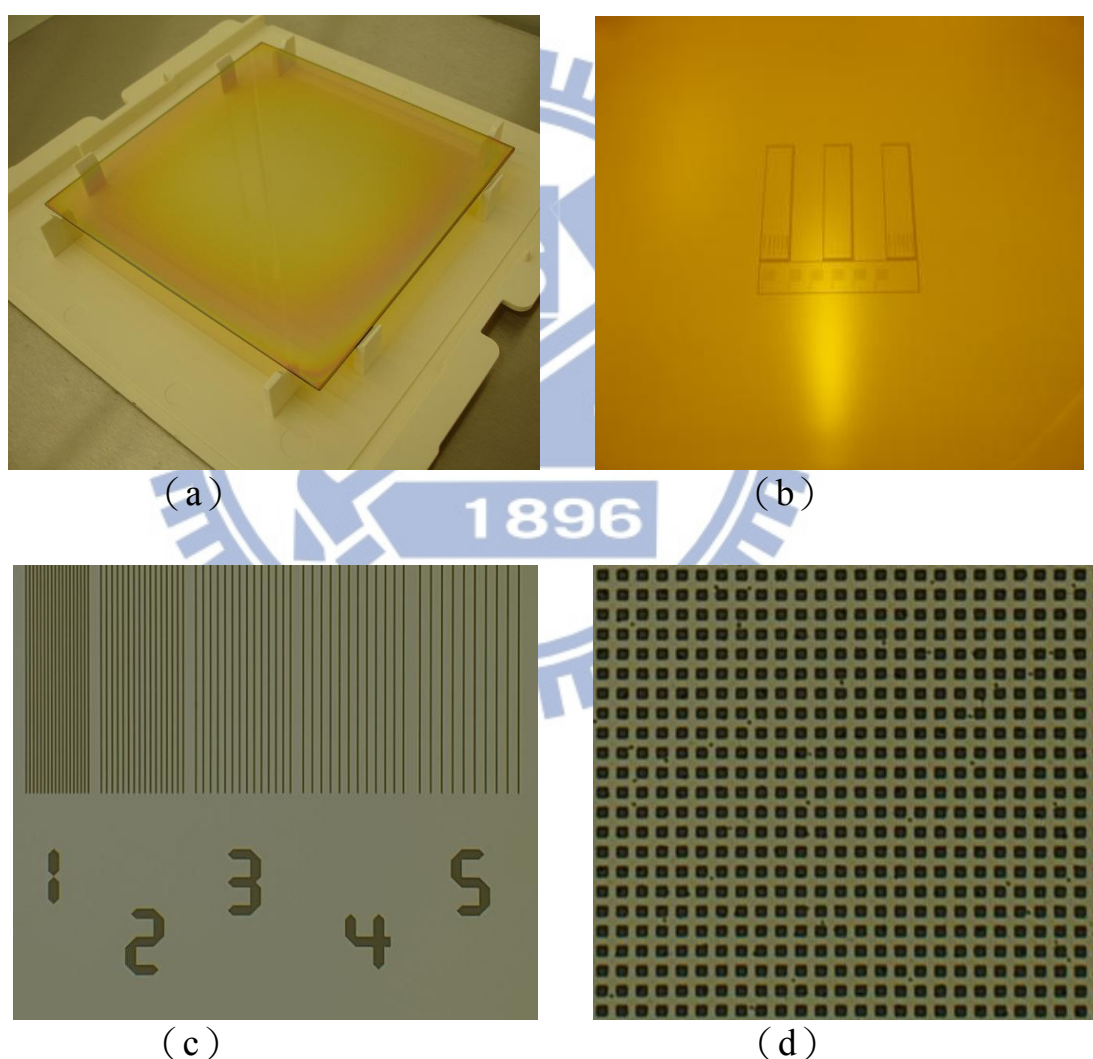


圖 4.27 SiN_x_{10} 薄膜光罩，(a) 製作圖案之前，與 (b) 製作圖案之後光罩照片。光罩上 (c) 密集線，與 (d) 密集洞的圖案。

於實驗中曝光機主要改變參數為曝光劑量與焦距，x 方向改變劑量，y 方向改變焦距位置。圖 4-28 為使用 SiNx_10 薄膜光罩於晶圓上實際曝光且顯影之結果。值得一提的是，本光罩具有半穿透性質，因此可在晶方周圍觀察到光阻有厚度減少的跡象，即圖中色澤偏紅之處。不過在 SEM 觀察並量測圖案的時候，並未發現因為漏光 (Side Lobes) 而造成的鬼影 (Ghost Image)。因為 6.5% 衰減式相位移光罩產生的漏光強度約為 13.5%，換算曝光計量約為 338 J/m^2 ，遠低於本實驗曝光低限劑量 (Dose to Clear) 1100 J/m^2 。

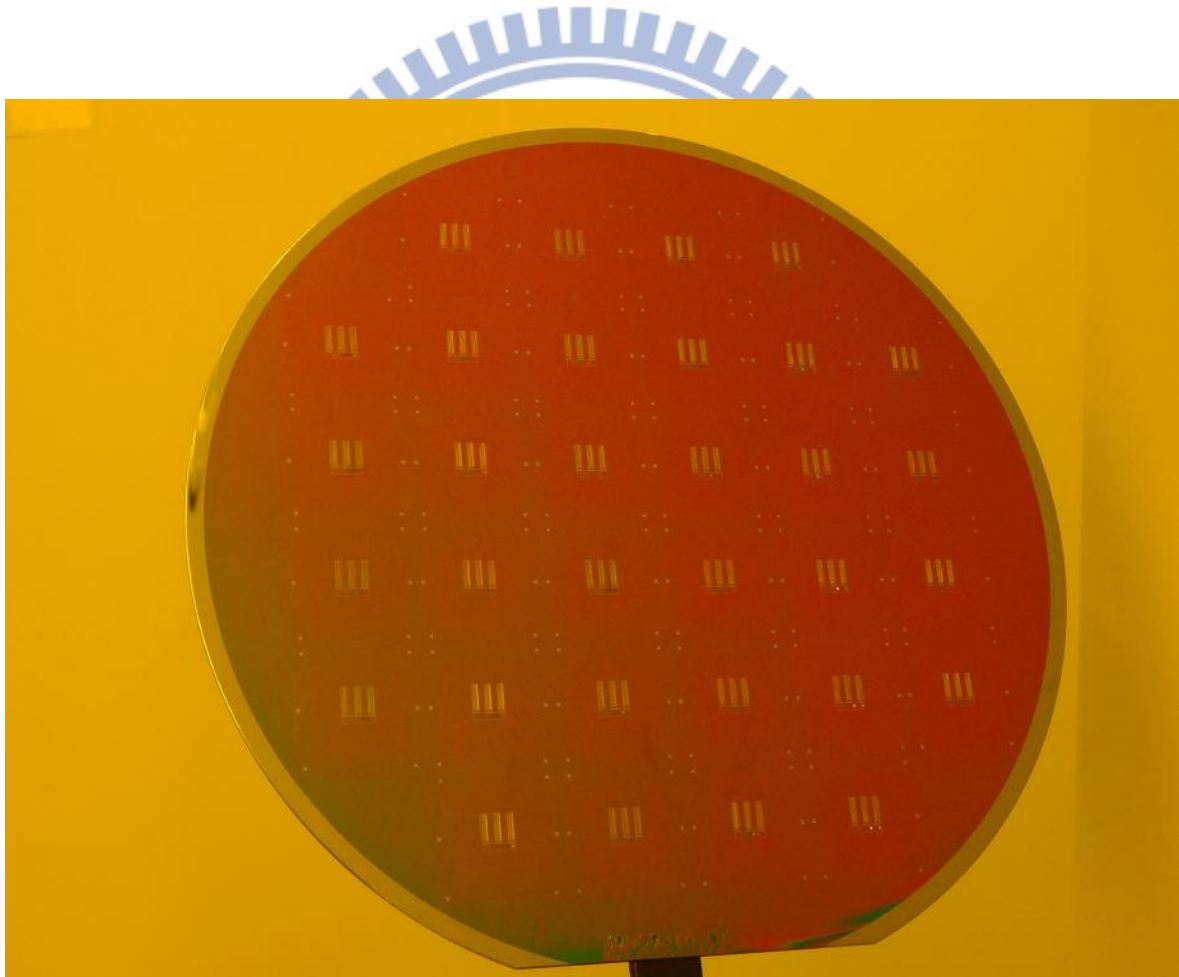


圖 4.28 為使用 SiNx_10 薄膜光罩於晶圓上實際曝光且顯影之結果。

圖 4-29 為晶圓上光阻密集線 SEM 圖。我們比較了使用二元式光罩曝光的結果，圖 4-29 (a)，與 SiNx_10 薄膜光罩曝光的結果，

圖 4-29 (b) 。以二元式光罩搭配現有 i-line 步進機曝光的密集線解析極限約為 $0.48\mu\text{m}$ 週期，如圖 4-29 (a) 中可看出 CDSEM 量測線寬為 $0.195\mu\text{m}$ 。而改用 SiN_x_{10} 薄膜光罩曝光得到相近的結果為 $0.195\mu\text{m}$ ，並無法獲得更高解析之結果，因為對比增強所帶來的解析度增益效果不明顯。

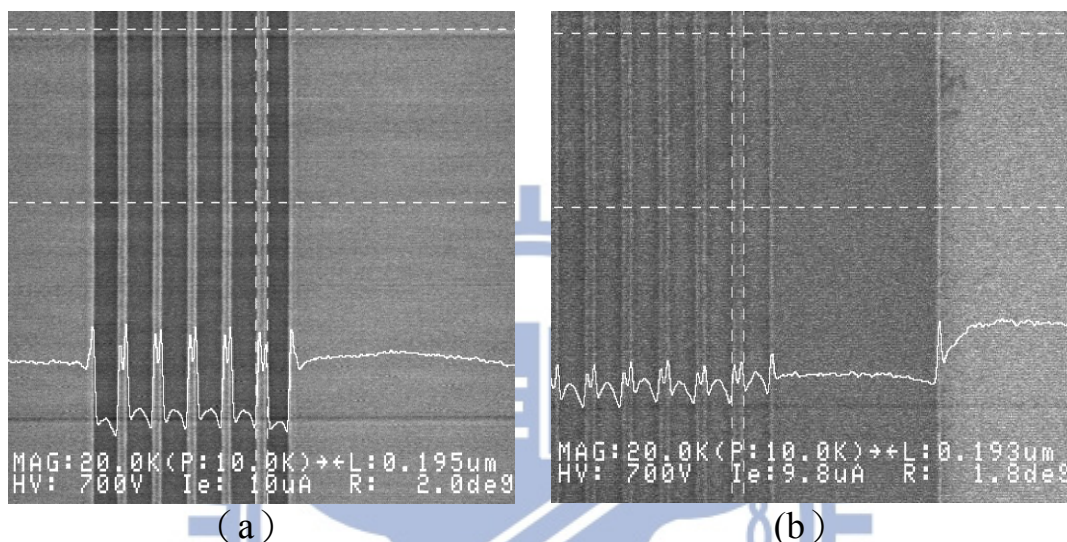


圖 4.29 為晶圓上 $0.48\mu\text{m}$ 週期光阻密集線 SEM 圖。(a) 為使用二元式光罩曝光的結果，(b) 為使用 SiN_x_{10} 薄膜光罩曝光的結果。

圖 4-30 為晶圓上光阻密集洞 SEM 圖。我們比較了使用二元式光罩曝光的結果，圖 4-30 (a) ，與 SiN_x_{10} 薄膜光罩曝光的結果，圖 4-30 (b) 。以二元式光罩搭配現有 i-line 步進機曝光的解析極限約為 $0.6\mu\text{m}$ 週期，不過更正確的說應該是解析度不到 $0.6\mu\text{m}$ 週期，因為在最佳製程條件下，光阻並無法完全的顯影乾淨，接觸洞的底部仍有相當多光阻殘留，且阻劑輪廓已呈現側壁過度傾斜的狀態。但是當改用 SiN_x_{10} 薄膜光罩曝光時，不僅 $0.6\mu\text{m}$ 週期的接觸洞可以準確的製作出來，甚至連 $0.56\mu\text{m}$ 週期的圖案也可以達成。

本實驗中使用之曝光條件為曝光波長 365 nm 、 $\text{NA}0.63$ 、 $\sigma 0.65$ ，理論上空間成像能力約為 $0.18\mu\text{m}$ ，但是要引起光阻裡產生化學反

應，進而被顯影液溶解，入射影像必需要有一定程度的對比度。由於衰減式相位移光罩提供比二元式光罩更佳的影像對比度，因此，原本無法解析的圖案就被解析出來了，這個結果顯示這是一張貨真價實的相位移光罩，也證明實驗計算正確，且此 SiN_x 薄膜可以應用於光罩材料。

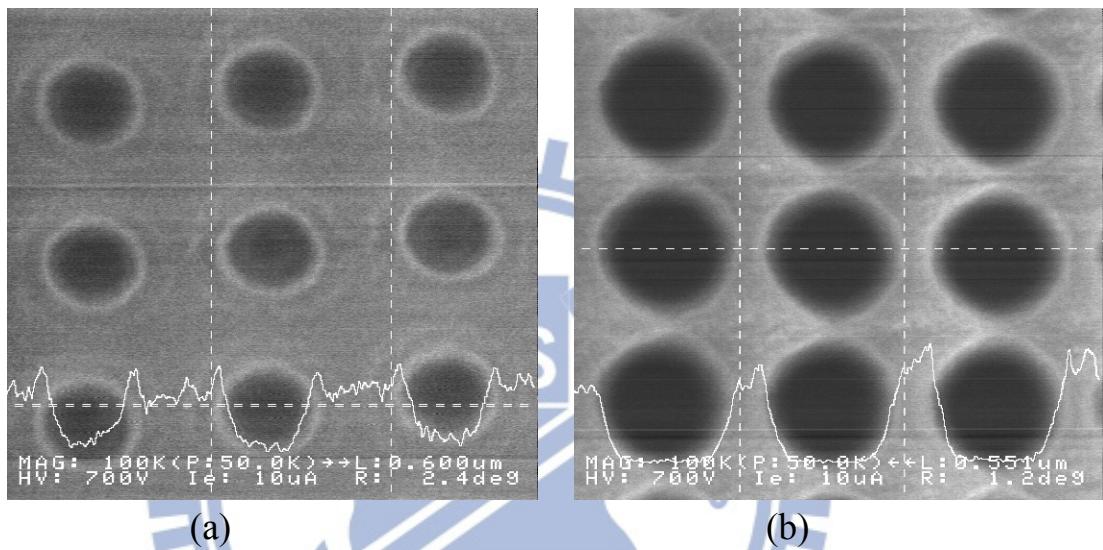


圖 4.30 為晶圓上光阻密集洞 SEM 圖。(a) 為使用二元式光罩曝光的結果，週期為 $0.6\mu\text{m}$ (b) 為使用 SiN_x_{10} 薄膜光罩曝光的結果，週期為 $0.56\mu\text{m}$ 。

第五章、結論

由 n&k 分析儀、紫外/可見光光譜儀量測與軟體模擬結果得知，調整 SiN_x 薄膜之厚度與調整矽與氮的比例，可以製作出 365nm、248nm 及 193nm 波長所需要的二元式光罩(BIM)遮光層材料，也可以製造出這些波長的光源所需之相位移光罩(PSM)的相位移層(Shifter)材料。

據 SEM、AFM、FTIR、XPS 及 AES 等儀器之分析結果得知以 PECVD 成長之 SiN_x 薄膜表面粗糙度優於傳統二元式光罩之鉻膜，且成長的薄膜品質穩定，物理特性與化學特性都證明適合先進微影製程。

本次研究之衰減式相位移光罩(Att-PSM)，雖然並未發現在密集線(Dense Line)的解像能力有明顯的提升，但對密集洞(Dense Hole)的解析能力卻有明顯改善。傳統之二元式光罩雖可以製作出 $0.60\mu\text{m}$ 間距(Pitch)的密集洞，但洞的截面形貌(Profile)不佳，甚至底部有光阻殘留的情況發生，而本次研究之衰減式相位移光罩則可以製作出 $0.56\mu\text{m}$ 間距(Pitch)的密集洞(Dense Hole)，且無光阻殘留的情況，足以證明 SiN_x 薄膜材料確實可以作為相位移層材料。

綜合以上結果可以得知，氮化矽(SiN_x) 薄膜材料不僅可以取代鉻做為下一代二元式光罩的遮光層材料，也可以取代鉬作為下一代衰減式相位移光罩之相位移層材料，加上此薄膜為半導體製程中經常被使用到的材料，製程技術已經相當成熟，因此以氮化矽(SiN_x)薄膜取代鉻及鉬成為下一代環保微影光罩結構材料確實可行。

參考文獻

- [1] Katz, Sidney A.; Salem Harry "The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review". Journal of Applied Toxicology 13 (3), pp217–224, 1992.
- [2] National Institute for Occupational Safety and Health. 1996-08-16 Retrieved 2007-05-31
- [3] Barceloux, Donald G.; Barceloux, Donald. "Chromium". Clinical Toxicology 37 (2), pp173–194, 1999.
- [4] S. L. Shy, et al., "Green binary and phase shifting mask", Proc. SPIE 7520, 75202D, p1-10 (2009)
- [5] Hong Xiao, Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology, Prentice Hall, USA,2001.
- [6] George R. Brewer, Electron-Beam Technology in Microelectronic Fabrication, ACADEMIC PRESS, USA, 1980.
- [7] Wayne M. Moreau, Semiconductor Lithography, Plenum Press, New York, 1988.
- [8] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, "Nanoimprint Lithography", J. Vac. Sci. Technol. B14, pp 4129-4133, 1996.
- [9] Stephen Y. Chou, Peter R. Krauss, and Preston J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers", Appl. Phys. Lett. 67, 3114 , 1995.

- [10] John N. Helbert, HANDBOOK of VLSI Microlithography, 2nd edition, Noyes Publications, USA, 2001.
- [11] Saburo Nonogaki, Takumi Ueno, Toshio Ito, MICROLITHOGRAPHY FUNDAMENTALS IN SEMICONDUCTOR DEVICES AND FABRICATION TECHNOLOGY, Marcel Dekker, Inc., USA, 1998.
- [12] Richard E. Schenker, Ludwig Eichner, Hem Vaidya, Sheila Vaidya and William G. Oldham, "Degradation of fused silica at 193 nm and 213 nm", Proc. SPIE 2440, 118 ,1995.
- [13] Richard E. Schenker, Fan Piao and William G. Oldham, "Material limitations to 193-nm lithographic system lifetimes", Proc. SPIE 2726, 698 ,1996.
- [14] W. H. A. Finchan, M. H. Freeman, Optics, 楊建人, 8th edition, 光學原理, 徐氏基金會, 台北, 1998.
- [15] Hiroshi Fukuda, Akira Imai and Shinji Okazaki, "Phase-shifting mask and FLEX method for advanced photolithography", Proc. SPIE 1264, 14 ,1990.
- [16] Hiroshi Fukuda, Akira Imai, Tsuneo Terasawa, and Shinji Okazaki,"New approach to resolution limit and advanced image formation techniques in optical lithography", IEEE Transactions on Electron Devices, VOL. 38,Issue 1, pp. 67-75 ,JANUARY 1991.
- [17] Mireille Maenhoudt, Staf Verhaegen, Kurt G. Ronse, Peter Zandbergen and Edward G. Muzio, "Limits of optical lithography", Proc. SPIE 4000, 373 ,2000.
- [18] Harry J. Levinson, Principles Of Lithography, 2nd edition, SPIE, USA, 2005.

- [19] Emiko Sugiura, Hisashi Watanabe, Tadashi Imoriya and Yoshihiro Todokoro, "Fabrication and pattern transfer of optical proximity correction (OPC) mask", Proc. SPIE 2254, 183 ,1994.
- [20] P.Rai-Choudhury, Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication., volume 1 : Microlithography, SPIE, USA, 1997.
- [21] M. D. Levenson, et al., "Improving Resolution in Photolithography with a Phase-Shifting Mask", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. Ed-29, No. 12, p1828-1836 ,December 1982.
- [22] T.Terasawa, N.Haswgawa, T.Kurosaki, T.Tanaka, "0.3-micron optical lithography using a phase-shifting mask", SPffi, Vol. 1088, p25, 1989.
- [23] H.Watanabe, Y.Todokoro, M.Inoue, "Transparent phase shifting mask", Proc. IEDM, 82 p1, 1990.
- [24] A.Nitayama, T.Sato, K.Hashimoto, F.Shigemitsu, N.Nakase, "New phase-shifting mask with self-aligned phase-shifters for a quarter micron photolithography", Proc. IEDM, p57 ,1989.
- [25] B.Lin, "Phase-shifting and other challenges in optical mask technology", SPIE, Vol.1496, p54, 1990.
- [26] Z. Cui, et al., " Comparison of Phase Shift Mask Types for Submicron Contact Hole Definition ", SPIE Vol.2197,253,1994.
- [27] M.Nakajima, et al., " Attenuated phase-shifting mask with a single-layer absorptive shifter of Cr₀, CrON, MoSiO and MoSiON film ", SPIE Vol. 2197,111,1994

- [28] K.Han Nam, et al., " Impact of ArF attenuated PSM using multishifter layer (TiN -Si₃N₄) for next-generation lithography " , SPIE Vol. 4409,70,2001.
- [29] A.Ogura, et al., "Development of practical attenuated phase-shifting mask " , SPIE Vol. 2254,275,1994.
- [30] N.Singh, et al., "Effect of feature size, pitch, and resist sensitivity on side-lobe and ring formation for via hole patterning in attenuated phase-shift masks " , SPIE Vol. 4691,1054,2002.
- [31] H.K. Oh, et al., "Exposure of halftone mask by conventional and off-axis illumination" , SPIE Vol. 2197,265,1994.
- [32] <http://www.photomask.com/products/phase-shift-masks>
- [33] A.R. Forouhi, I. Bloomer, "Method and apparatus of determining optical constants of amorphous semiconductors and dielectrics" U. S. Patent 4,905,170 ,1990.
- [34] A.R. Forouhi, I. Bloomer, "Optical Properties of Crystalline Semiconductors and Dielectrics", Phys. Rev. B, Vol. 38, p1865 ,1988.
- [35] A.R. Forouhi, I. Bloomer, "Optical Dispersion Relations for Amorphous Semiconductors and Amorphous Dielectrics", Phys. Rev. B, Vol. 34, p7018 ,1986.
- [36] Joseph I. Goldstein, et al, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 2nd edition, Plenum Press, New york, 1992.
- [37] Z. Yin and F. W. Smith, "Optical dielectric function and infrared absorption of hydrogenated amorphous silicon nitride films:

Experimental results and effective-medium approximation analysis,”
Physical Review B, vol. 42, no. 6, p.3666, 1990.

[38] INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR
SEMICONDUCTORS 2011 EDITION LITHOGRAPHY

[39] <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>

[40] W. S. Liao, C.H. Lin, and S. C. Lee, “Oxidation of silicon nitride
prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition at low
temperature”, Appl. Phys. Lett., 65, p2229 ,1994.

