

# CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> 液体微滴喷射靶激光等离子体光源光谱

尼启良, 陈波

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 130033

**摘要** 基于软 X 射线辐射计量和极紫外投影光刻(EUVL)应用, 研制了一台使用纳秒激光器的液体微滴喷射靶激光等离子体(LPP)极紫外光源。该光源由一个可连续控温的不锈钢电磁喷气阀门、YAG 激光器和能同步控制喷气阀门和激光器的脉冲发生器组成。使用液氮作致冷剂, 控温范围 77~473 K。对于足够高的背景气压和低的阀门温度, 当气体经过阀门脉冲式地喷入真空靶室内时, 气体经过气液相变碎裂成大量的液体微滴形成液体微滴喷射靶。首先, 依据非相对论量子力学理论, 使用原子光谱分析常用的 Cowan 程序, 计算了 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 和 CF<sub>4</sub> 等几种液体在  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  激光功率密度下可能相应产生的 O<sup>4+</sup>, O<sup>5+</sup>, O<sup>6+</sup>, O<sup>7+</sup>, F<sup>5+</sup>, F<sup>6+</sup> 和 F<sup>7+</sup> 离子的电偶极辐射跃迁波长和跃迁概率。其次, 在激光焦点功率密度为  $8 \times 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 测量了 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> 液体微滴喷射靶在 6~20 nm 波段的光谱。理论计算结果与实验结果相比较, 得出了所测量谱线的电偶极辐射跃迁波长和跃迁概率以及跃迁能级所应归属的组态和光谱项。

**关键词** 液体微滴喷射靶; 激光等离子体光源; 极紫外投影光刻

中图分类号: O434.1; O433.4 文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2465-04

## 引言

目前, 低碎屑激光等离子体光源的最主要应用领域是极紫外(EUV)投影光刻, 特别是以激光等离子体为光源的掩膜缩小成像的投影式 EUV 光刻, 其刻划的最小特征尺寸可达 0.035 μm, 因而这种光刻技术被认为是本世纪初信息产业中生产高集成度计算机芯片的最佳方法之一。EUV 投影光刻最常用的波长范围是 11~14 nm, 在此波段已经制备出接近理论计算反射率的多层膜光学元件<sup>[1-3]</sup>。

作为光源的激光等离子体, 人们更关心它的光谱辐射情况。决定激光等离子体光谱辐射特性的基本参量是靶材的原子序数 Z。Z 影响着碰撞电离所产生的电离态、谱线位置及辐射强度。在实际应用中, 靶材的选取应该首先考虑在感兴趣的波段范围内有强辐射跃迁的材料, 即激光 EUV 转换效率高的材料。为了做到这一点, 必须对靶材的光谱辐射特性进行分析。不同的应用对靶材的要求不同, 对靶材所辐射波长的要求差异很大。本文根据 EUV 投影光刻和辐射计量对激光等离子体靶材的要求, 测量了 CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 和 CF<sub>4</sub> 液体微滴喷射靶 LPP 源在 6~20 nm 波段的软 X 射线辐射光谱, 并与理论计算的 O<sup>4+</sup>, O<sup>5+</sup>, O<sup>6+</sup>, O<sup>7+</sup>, F<sup>5+</sup>, F<sup>6+</sup> 和 F<sup>7+</sup> 等离子的电偶极辐射跃迁波长、谐振子强度(或跃迁概率)进行比较,

给出了所测量谱线的电偶极辐射跃迁波长、谐振子强度和跃迁概率以及跃迁能级所应归属的组态和光谱项。

## 1 液体微滴喷射靶 LPP 光源的工作原理及结构

所设计和研制的液体微滴喷射靶 LPP 光源由一个可连续控温的电磁喷气阀、YAG 激光器、信号脉冲发生器和气体收集器组成, 其工作原理和结构如图 1 所示。由信号发生器产生的 3 个脉冲按照一定的时序分别触发激光器的 Xe 灯、Q-switch 和电磁阀, 使激光束正好聚焦在阀门喷出的液体微滴上, 产生辐射软 X 射线的激光等离子体。选取美国通用阀门公司的系列 99 型电磁喷气阀门作为制冷对象, 这种阀门可使用任何无腐蚀性的流体, 其阀体使用金属密封, 在极低的温度下流体的漏率小于  $1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。使用液氮作制冷剂可以把阀门制冷到足够低的温度。工作时液氮不间断地流过缠绕在阀体外部直径为 3mm 的螺旋状铜管, 阀门的温度会逐渐地降低并趋近液氮的温度。因铜具有良好的导热性, 所以在阀体和铜管之间夹了一层厚度 2 mm 的金属铜来提高制冷速度。一个铂温度计被安装在铜层内, 用来测量整个阀体的温度, 控温仪可以显示这一温度。为了获得所需的工作温度, 在铜管的外面缠绕了钨丝作为加热器, 加热器根据控

收稿日期: 2007-03-18, 修订日期: 2007-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(60677043, 40774098)资助

作者简介: 尼启良, 1966 年生, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所副研究员

E-mail: niqiliang@yahoo.com

©1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

温仪设定的温度自动地加热阀门使之接近设定的温度。适当地控制液氮的流量, 阀门的温度就会固定在设定的温度。控温范围 77~ 473 K, 控温精度 0.2 K。

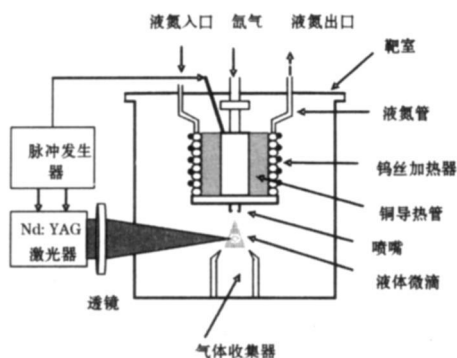


Fig. 1 Structural and operating principle illustration of liquid aerosol jet LPP source

## 2 LPP 软 X 射线光源光谱装置和测量结果

LPP 软 X 射线光源光谱测量装置由 Mcpherson 247 型单色仪和探测系统(包括探测器及其放大电路)两部分组成, 如图 2 所示。



Fig. 2 Schematic diagram of setup for use in spectra measurement of LPP

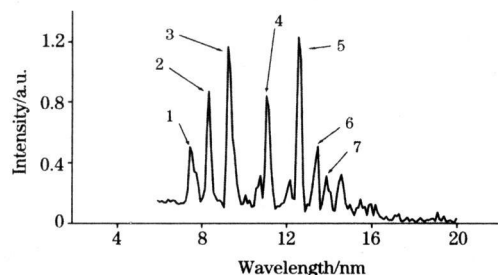


Fig. 3 Spectra of  $\text{CF}_4$  liquid aerosol jet LPP source

- 1:  $1s^1 2p^1 P_1 - 1s^1 4d^1 D_2$ ;
- 2:  $1s^1 4p^1 P_{1/2,3/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$ ;
- 3:  $1s^2 2p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 4d^2 D_{3/2,5/2}$ ;
- 4:  $1s^2 3p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$ ;
- 5:  $1s^2 2p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 3d^2 D_{3/2,5/2}$ ;
- 6:  $1s^2 2p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 3s^2 S_{1/2}$ ;
- 7:  $1s^2 2s2p^3 P_{0,1,2} - 1s^2 2s3d^3 D_{1,2,3}$

Mcpherson 247 型单色仪的入射狭缝、出射狭缝、凹面光栅在同一罗兰圆上。使用  $600 \text{ lp} \cdot \text{mm}^{-1}$  光栅, 实验时出入狭缝宽度为  $100 \mu\text{m}$ , 光谱分辨率小于  $0.1 \text{ nm}$ 。光栅曲率半径  $2.217 \text{ m}$ , 有效面积  $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。入射角为  $88^\circ$  时, 波

段范围  $1 \sim 125 \text{ nm}$ 。

所用 Nd:YAG 激光器的参数如下, 脉冲宽度  $7 \text{ ns}$ 、工作频率  $10 \text{ Hz}$ 、工作波长  $1.064 \mu\text{m}$ 、每个脉冲的能量为  $1 \text{ J}$ 。焦距为  $75 \text{ mm}$  的非球面石英透镜将激光束聚焦在距离喷嘴正下方  $4 \text{ mm}$  的地方, 对应的激光焦点处的功率密度为  $8 \times 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。所用探测器为光电二极管 AXUV-100G, 一个由电荷灵敏前置放大器、脉冲整形放大器及其峰值保持器组成的放大电路用来测量每个激光脉冲使光电二极管所产生的电脉冲信号。具体的测量方法见文献[4, 5]。

实验过程中, 阀门的温度由靶材决定, 分别是  $218 \text{ K}$  ( $\text{CO}_2$ ),  $83 \text{ K}$  ( $\text{O}_2$ ),  $133 \text{ K}$  ( $\text{CF}_4$ )。测量的等离子体光谱如图 3~ 图 5 以及表 1 和表 2 所示。

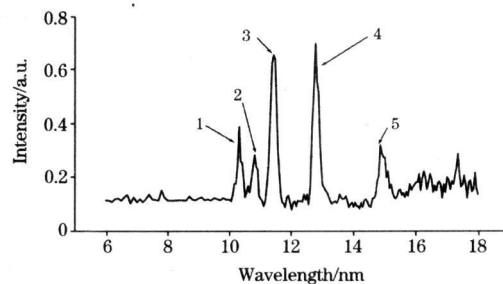


Fig. 4 Spectra of  $\text{CO}_2$  liquid aerosol jet LPP source

- 1:  $1s^1 5p^1 P_{1/2,3/2} - 1s^1 2s^2 S_{1/2}$ ;
- 2:  $1s^2 2p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 6s^2 S_{1/2}$ ;
- 3:  $1s^2 4p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$ ;
- 4:  $1s^2 2p^2 P_{3/2} - 1s^2 4d^2 D_{3/2,5/2}$ ;
- 5:  $1s^2 3p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$

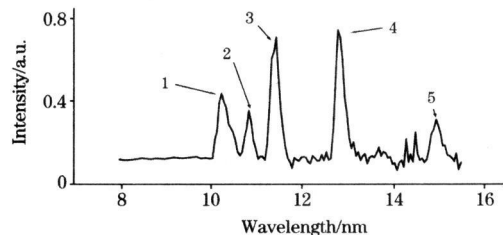


Fig. 5 Spectra of  $\text{CO}_2$  liquid aerosol jet LPP source

- 1:  $1s^1 5p^1 P_{1/2,3/2} - 1s^1 2s^2 S_{1/2}$ ;
- 2:  $1s^2 2p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 6s^2 S_{1/2}$ ;
- 3:  $1s^2 4p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$ ;
- 4:  $1s^2 2p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 4d^2 D_{1/2,3/2}$ ;
- 5:  $1s^2 3p^2 P_{1/2,3/2} - 1s^2 2s^2 S_{1/2}$

## 3 结 论

(1) 在较低的打靶激光功率密度  $8 \times 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  下, 由低 Z 元素及含低 Z 元素的化合物形成的液体微滴喷射靶 LPP 源通常产生线谱辐射。 $\text{F}^{6+}$  和  $\text{O}^{5+}$  在  $11 \sim 14 \text{ nm}$  可以产生适用于 EU VL 的线谱辐射。

(2) 低 Z 元素及含低 Z 元素的化合物产生的特征谱线可以用于辐射定标, 例如, 单色仪在软 X 射线 EU V 波段的波长定标。

Table 1 Line spectra of CF<sub>4</sub> liquid aerosol jet LPP source in 6~ 20 nm region

| 离子价态            | 上下能级组态- 谱项                                                                                                    | 辐射波长/ nm | 谐振子强度( log 值) | 跃迁概率/ S <sup>-1</sup> |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------|-----------------------|
| F <sup>7+</sup> | 1s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup> p <sub>1</sub> - 1s <sup>1</sup> 4d <sup>1</sup> D <sub>2</sub>               | 7 585 5  | - 0 440       | 4 207E+ 11            |
| F <sup>6+</sup> | 1s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>      | 8 644 4  | - 1 288       | 4 597E+ 10            |
|                 |                                                                                                               | 8 643 5  | - 0 987       | 9 196E+ 10            |
| F <sup>6+</sup> | 1s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup> D <sub>3/2, 5/2</sub> | 9 545 8  | - 1 308       | 3 603E+ 10            |
|                 |                                                                                                               | 9 545 5  | - 0 354       | 3 243E+ 11            |
| F <sup>6+</sup> | 1s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>      | 11 252 6 | - 0 725       | 9 919E+ 10            |
|                 |                                                                                                               | 11 249 0 | - 0 424       | 1 986E+ 11            |
| F <sup>6+</sup> | 1s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup> D <sub>3/2, 5/2</sub>      | 12 735 8 | - 0 576       | 1 091E+ 11            |
|                 |                                                                                                               | 12 734 4 | 0 378         | 9 824E+ 11            |
| F <sup>6+</sup> | 1s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 3s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub>      | 13 411 7 | - 1 281       | 1 943E+ 10            |
|                 |                                                                                                               | 13 429 1 | - 0 980       | 3 870E+ 10            |
| F <sup>5+</sup> | 1s <sup>2</sup> 2s2p <sup>3</sup> P <sub>2</sub> - 1s <sup>2</sup> 2s3d <sup>3</sup> D <sub>2, 3</sub>        | 14 052 5 | - 0 337       | 1 556E+ 11            |
|                 |                                                                                                               | 14 051 8 | 0 412         | 8 715E+ 11            |

Table 2 Line spectra of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> liquid aerosol jet LPP source in 6~ 20 nm region

| 离子价态            | 上下能级组态- 谱项                                                                                               | 辐射波长/ nm | 谐振子强度( log 值) | 跃迁概率/ S <sup>-1</sup> |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------|-----------------------|
| O <sup>5+</sup> | 1s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 10 440 7 | - 1 676       | 1 290E+ 10            |
|                 |                                                                                                          | 10 440 3 | - 1 375       | 2 580E+ 10            |
| O <sup>5+</sup> | 1s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 11 020 8 | - 2 668       | 1 179E+ 09            |
|                 |                                                                                                          | 11 027 2 | - 2 367       | 2 354E+ 09            |
| O <sup>5+</sup> | 1s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 11 534 6 | - 1 311       | 2 451E+ 10            |
|                 |                                                                                                          | 11 533 7 | - 1 010       | 4 904E+ 10            |
| O <sup>5+</sup> | 1s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup> D <sub>3/2, 5/2</sub> | 12 931 3 | - 1 307       | 1 965E+ 10            |
|                 |                                                                                                          | 12 931 0 | - 0 353       | 1 769E+ 11            |
| O <sup>5+</sup> | 1s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> P <sub>1/2, 3/2</sub> - 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> | 14 938 4 | - 0 757       | 5 228E+ 10            |
|                 |                                                                                                          | 14 935 0 | - 0 456       | 1 046E+ 11            |

参 考 文 献

[1] Lebert R, Bergmann K, Juschkin L, et al. Proc. SPIE, 2001, 4343: 215.  
[2] Ballard W P, Bernardez L J, Lafon R E, et al. Proc. SPIE, 2002, 4688: 302.  
[3] Hiroshi K, Yousuke I, Soumagne G, et al. Proc. SPIE, 2005, 5751: 859.  
[4] NI Qi liang( 尼启良). Optics and Precision Engineering( 光学精密工程), 2005, 13: 212.  
[5] NI Qi liang, GONG Yan, CHEN Bo, et al( 尼启良, 巩 岩, 陈 波, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis( 光谱学与光谱分析), 2004, 24( 1): 1.

# The Spectra of a Laser Produced Plasma Source with CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> Liquid Aerosol Spray Target

NI Qí liang, CHEN Bo

State Key Lab of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China

**Abstract** A laser produced plasma (LPP) source with liquid aerosol spray target and nanosecond laser was developed, based on both soft X-ray radiation metrology and extreme ultraviolet projection lithography (EUVL). The LPP source is composed of a stainless steel solenoid valve whose temperature can be continuously controlled, a Nd: YAG laser with pulse width, working wavelength and pulse energy being 7 ns, 1.064  $\mu\text{m}$  and 1J respectively, and a pulse generator which can synchronously control the valve and the laser. A standard General Valve Corporation series 99 stainless steel solenoid valve with copper gasket seals and a KeF F poppet are used in order to minimize leakage and poppet deformation during high pressure cryogenic operation. A close fitting copper cooling jacket surrounds the valve body. The jacket clamps a copper coolant carrying tube 3 mm in diameter, which is fed by an automatically pressurized liquid nitrogen filled dewar. The valve temperature can be controlled between 77 and 473 K. For sufficiently high backing pressure and low temperature, the valve reservoir gas can undergo a gas to liquid phase transition. Upon valve pulsing, the liquid is ejected into a vacuum and breaks up into droplets, which is called liquid aerosol spray target. For the above mentioned LPP source, firstly, by the use of Cowan program on the basis of non relativistic quantum mechanics, the authors computed the radiative transition wavelengths and probabilities in soft X-ray region for O<sup>4+</sup>, O<sup>5+</sup>, O<sup>6+</sup>, O<sup>7+</sup>, F<sup>5+</sup>, F<sup>6+</sup> and F<sup>7+</sup> ions which were correspondingly produced from the interaction of the  $10^{11}$ - $10^{12}$  W  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> power laser with liquid O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> aerosol spray targets. Secondly, the authors measured the spectra of liquid O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> aerosol spray target LPP sources in the 6-20 nm band for the  $8 \times 10^{11}$  W  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> laser irradiance. The measured results were compared with the Cowan calculated results ones, and the radiative transition wavelength and probability for the measured spectral lines were obtained.

**Keywords** Liquid aerosol spray target; Laser produced plasma(LPP) source; EUVL

(Received Mar. 18, 2007; accepted Jun. 28, 2007)