

## EUVリソグラフィ用ミラーおよびマスクのコンタミネーション分析 Analysis of carbon contamination formed on mirror and mask for EUV Lithography

西山 岩男<sup>a</sup>, 穴澤俊久<sup>a</sup>, 眞田智衛<sup>b</sup>, 小島一男<sup>b</sup>, 池田弘幸<sup>b</sup>, 渡辺巖<sup>b</sup>, 太田俊明<sup>b</sup>  
Iwao Nishiyama<sup>a</sup>, Toshihisa Anazawa<sup>a</sup>,  
Tomoe Sanada<sup>b</sup>, Kazuo Kojima<sup>b</sup>, Hiroyuki Ikeda<sup>b</sup>, Iwao Watanabe<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)半導体先端テクノロジーズ, <sup>b</sup>立命館大学

<sup>a</sup>Semiconductor Leading Edge Technologies, inc., <sup>b</sup>Ritsumeikan Univ.

EUV ミラーおよびマスク上に発生するカーボンコンタミネーションの化学的性質を調べる目的で、実際の露光に使用したミラーを使用して、カーボン K 殻領域の XANES を測定した。 $C_{1s}$  C-H \* と  $C_{1s}$  C=C \* の吸収に同定される吸収が観測され、水素を多く含むカーボン膜が堆積していること、単純な有機物に比べると2重結合化が進んでいることが分かった。また、低真空環境化の高エネルギー光照射で形成した模擬カーボン膜について XANES を行い、照射時間が長い試料ほど2重結合化が進展していることを明らかにした。これらの結果から、露光によって発生するカーボン膜は、吸着した有機物が光照射に伴いグラファイト化が進行する途中の状態にあるものと解釈した。

We measured XANES (X-ray adsorption near edge structure spectroscopy) spectra of carbon film that grew on a mirror exposed to EUV (Extreme Ultraviolet) radiation to examine the chemical nature of carbon contamination in EUV Lithography. In the spectra, absorption peaks assigned to  $C_{1s}$  C-H \* and  $C_{1s}$  C=C \* appear simultaneously. This suggests that the film on the mirror is hydrogen-rich carbon, and also that it contains larger amount of carbon with double bonds than typical organic hydrocarbons do. XANES spectra of carbon film formed in a low vacuum by irradiation with high energy photon were also measured. There is a clear time-dependent change in the spectra, which suggests that nature of chemical bonding changes from single-bond-rich to double-bond-rich. These observations reveal that carbon contamination generated in EUV mirror is halfway between organic carbon of contaminants to graphite-like phase.

### 背景と研究目的：

EUV (Extreme Ultraviolet) リソグラフィは、次世代半導体デバイスを製造する上で、本命の微細加工技術と目され、研究開発が本格化している<sup>1)</sup>。ただし、産業界で経験の少ない極端紫外光を使用するため、克服すべき技術課題も多い。露光中に発生するミラーやマスクのコンタミネーションもその一つである<sup>2)</sup>。コンタミネーションは、スループットや転写露光品質の劣化を招くため、汚染抑制技術や洗浄技術の開発が必要となる<sup>3)</sup>。これら技術開発を進めるには、露光装置内で発生するコンタミネーションの実態を明らかにする必要がある。

Selete では、小フィールド露光装置 (SFET) やフルフィールド露光装置 (EUV1) を用いて、EUV リソグラフィの開発を進めている。その過程において、汚染した照明系ミラーを交換する機会があり、その表面分析を進めてきた。エリプソメトリー、TEM、RBS、XPS、ERDA、TOF-SIMS などの分析技術を用いて、総合的に

評価を行っている。これまでに膜厚約 20nm、密度 1.3 程度の、水素を含むカーボン膜が付着していることが分かっている<sup>4)</sup>。今回、カーボンの化学結合状態について調べる目的で、X 線吸収分光法 (XANES) を用いて分析を行った。

### 実験：

Seleteの小フィールド露光装置SFET (Small field exposure tool)において、約9ヶ月間使用した照明系ミラーを分割し、試料として用いた。また、比較試料として、BL-5のLIGA 照射用ビームラインにおいて、油回転ポンプの真空雰囲気下で堆積させたカーボン膜についても測定を行った(別課題: ナノネット21-18報告書参照)。また、参照試料として、文献等で既知のグラファイト試料についても測定を行った。

XANES測定は、SRセンターの軟X線ビームラインBL-2を用い、カーボンK殻電子に相当する320-270 eVのエネルギー領域について測定を行った。励起光の強度モニターには放射光のリン

グカレントを用い、Auからの2次電子放出強度を測定することにより、励起光波長分布の補正を行った。また、グラファイトの \*遷移に帰属される既知のピークをエネルギー軸の較正に用いた。

**結果、および、考察：**

SFET ミラーを用いて測定した、カーボン K 吸収端近傍の XANES スペクトルを Figure 1 に示す。比較として、参照用に測定したグラファイトのスペクトルも図に掲載した。測定点は、EUV 照射部、照射端部、非照射部である。Figure 1 では、それぞれのスペクトルの特徴を比較するため、次のデータ処理を行った。ベースラインを吸収の立ち上がり前の 283 eV の点で揃えた。ベースラインのドリフト成分補正のため、1 次関数による傾き補正を行った。相対強度で比較するため、最大強度で規格化した。

その結果、非照射部にも、有機物汚染に起因すると推定される、C<sub>1s</sub> C-H \*および C<sub>1s</sub> C=C \*のピークが観測されたが、照射部ではそのうち C-H \*が減少し、C=C \*が増大しており、2重結合化（水素の脱離）が進んでいることがわかった。しかし、グラファイトに比べると C-H ボンド領域の強度が大きく、有機物からグラファイトに変化する中間的な状態にあることが分かった。この結果は、RBS および ERDA を用いた膜組成の分析結果とよく一致している。今回の実験では、組成変化だけでなく、C-H 結合の減少と、C=C 結合の増加という、化学結合状態の変化として、明瞭に捕らえることができた。

比較試料として、同センターの BL-5 の照射用ビームラインにて成長させた模擬汚染膜についても XANES 測定を行った。結果を Figure 2 に示す。堆積時間を 3、5、10 時間と 3 段階に変化させた。全体の形状は良く似ており、水素を含むカーボン膜と同定できるが、照射時間依存性を見ると、C-H および C=O が減少し、C=C が増大する傾向があることが分かった。つまり、照射に伴う水素の脱離が時間とともに進行していることを示している。これまでの RBS および ERDA の測定結果において、膜内の水素の含有率が、膜の深い部分ほど低下するという現象を見出しているが、今回の結果から、その原因が照射に伴う水素の脱離であり、結果としてグラファイト化が進んでいるものと解釈できる。

**論文発表状況・特許状況**

[1] 眞田智衛, 小島一男, 池田弘幸, 渡辺巖, 太田俊明, 西山 岩男, 穴澤 俊久, 高木紀明, 須賀治, "EUV 露光装置光学系に発生したカーボン汚染の XANES 測定", 第 57 回応用物理

**参考文献**

- 1) 西山岩男, "極端紫外線リソグラフィ技術の概要", レーザー研究 36 (2008) 673-683.
- 2) 西山岩男, "コンタミネーション制御技術", 「EUV 光源の開発と応用」(シーエムシー出版) 豊田浩一, 岡崎信次監修 (2007) 247-263.
- 3) 西山岩男, "EUV 露光におけるクリーン化技術", クリーンテクノロジー 19 (2009) 21-25.
- 4) Y. Nishiyama, T. Anazawa, H. Oizumi, I. Nishiyama, O. Suga, K. Abe, S. Kagata, A. Izumi, "Carbon contamination of EUV mask: film characterization, impact on lithographic performance, and cleaning", Proc. SPIE 6921 (2008) 692116-1-692116-10..

**キーワード**

・ EUV リソグラフィ

波長 13.5 nm の極端紫外光を用いて、半導体のパターンを露光転写する技術のこと。22 nm 以降のデバイス適用を目指して開発中。

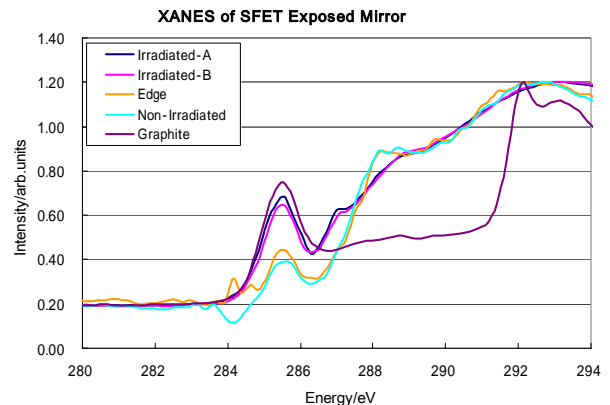


Fig. 1. XANES of carbon contaminated EUV mirror utilized in small -field-exposure tool in Selete

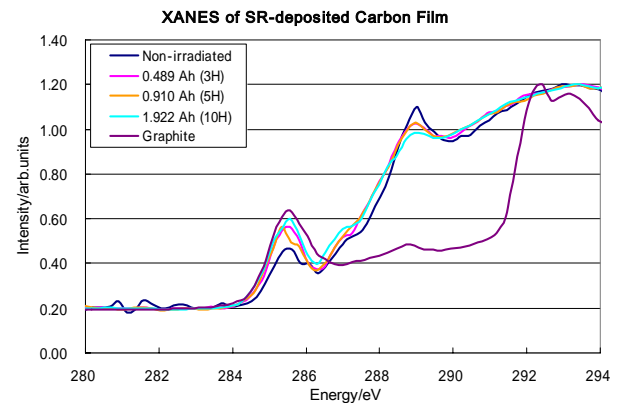


Fig. 2. XANES of SR deposited carbon film

