

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^a, 穴澤俊久^a, 眞田智衛^b, 小島一男^b, 中西康次^b, 渡辺巖^b, 太田俊明^b
Iwao Nishiyama^a, Toshihisa Anazawa^a,
Tomoe Sanada^b, Kazuo Kojima^b, Koji Nakanishi^b, Iwao Watanabe^b, Toshiaki Ohta^b

^a(株)半導体先端テクノロジーズ, ^b立命館大学

^aSemiconductor Leading Edge Technologies, inc., ^bRitsumeikan Univ.

強い真空紫外光の照射を受けるリソグラフィー用 EUV ミラーおよびマスク表面上には、これらの性能を低下させる汚染物が生じる。この汚染物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表面のシリコン K 端およびカーボン K 端 XANES を測定した。C_{1s} C=C *、C_{1s} C-H *および C_{1s} C=O *遷移などに同定されるピークが観測され、水素を多く含むカーボン膜が堆積していること、通常の真空系に存在する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、表面層のシリコンについては一部酸化されている非晶質シリコンであることが分かった。

When the mirrors and masks for EUV (Extreme Ultraviolet) lithography system are exposed to strong EUV light, contaminants are formed on their surfaces and the performance of the system deteriorates. In order to understand the chemical nature of the contaminants, Si K-edge and C K-edge XANES spectra were obtained for a mirror which had been used in the system. In the spectra, absorption peaks due to C_{1s} C=C *, C_{1s} C-H * and C_{1s} C=O * transitions appear. It is suggested that the film formed on the mirror consists of hydrogen-rich carbon, and also that it contains larger amount of C=C group than simple organic hydrocarbons present in vacuum system do. The Si K-edge XANES indicated that the Si at the surface was partly oxidized amorphous Si.

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¹⁾。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²⁾。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³⁾。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。エリブソメトリー、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⁴⁾。今回、この表面汚染膜の化学状態を X 線吸収分光法 (XANES) を用いて分析した。

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、試料とした。まず、BL10においてSi K-XANESの測定を行い、カーボン被膜中、あるいは下地のシリコンの存在状態を調べた。つぎにBL2においてC K-XANESの測定を行った。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)。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。スペクトルのエネルギー軸の校正にはグラフィットのC1s C=C *ピーク、285.5eVを用いた。

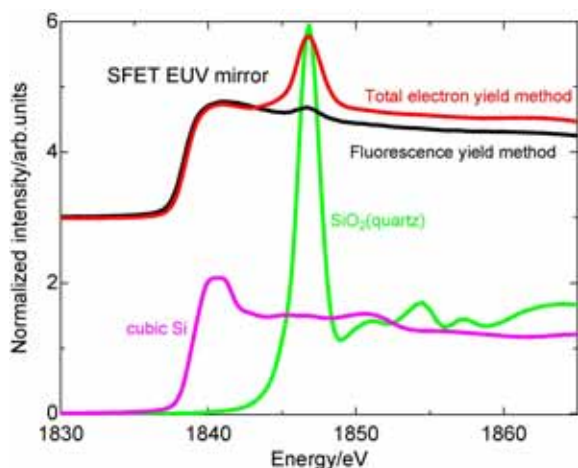


Fig.1 Si K-edge XANES spectra of SFET Mirror and reference samples.

結果、および、考察：

SFET ミラー表面の Si K 端 XANES を Fig.1 に示す。蛍光法では観測領域が深く、電子収量法では浅いことを反映して表面に Si 酸化物が多いことを示している。参照スペクトルと比較すると cubic-Si とは異なった形状をしており、観測領域の Si は amorphous-Si である⁵⁾。

次に C K 端 XANES を Fig.2 に示す。比較としてグラファイトのスペクトルも掲載した。測定点は、EUV 照射部 A および B、照射部と非照射部の境界 (edge)、非照射部である。照射部は

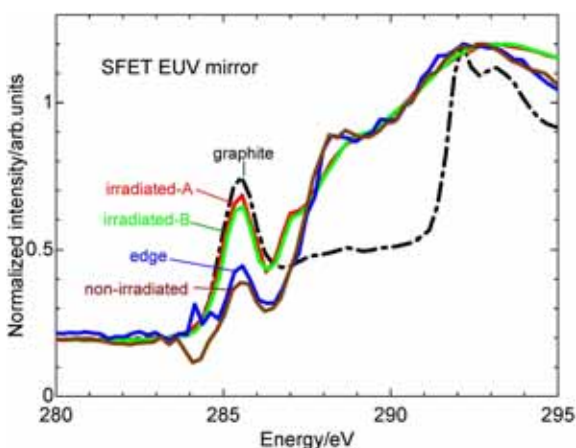


Fig.2 C K-edge XANES spectra of SFET mirror used for EUV lithography and reference sample graphite.

カーボンの堆積で黒化しており目視で明瞭に区別できる。

グラファイトのスペクトルと比較すると、非照射部にも、有機物汚染に起因すると推定される、 C_{1s} C-H *および C_{1s} C=O *のピークが観測されたが、照射部では C-H が減少し、C=C が増加しており、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。堆積時間を 3、5、10 時間と 3 段階に変化させた。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 回応用物理学関係連合講演会予稿集 17a-W-4 (2010) .

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.
- 5)C.J. Glover, G.J. Foran, M.C. Ridgway, "Structure of amorphous silicon investigated by EXAFS", Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 199 (2003) 195-199.

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。