

(様式第4号)

XAFSによる極端紫外線露光装置用多層膜ミラー表面の局所構造解析 2 Local structure analysis of multi-layer mirror for extreme ultraviolet lithography tool by XAFS 2

松成秀一、山崎敦史

Shuichi MATSUNARI, Atsushi YAMAZAKI

株式会社ニコン
Nikon Corporation

1. 概要

TiO₂単層膜(150nm、20nm)、比較用にTiO₂アナターゼ粉末、TiO₂ルチル粉末、TiO₂アモルファス粉末のX線吸収微細構造測定を実施した。TiO₂単層膜(150nm)の測定においては、蛍光法と全電子収量法の2つの検出方法を比較したが、全電子収量法の方が薄膜測定に適していた。この全電子収量法により20nmのTiO₂単層膜もスペクトルを得ることができた。スペクトルからTiO₂単層膜(150nm、20nm)はアモルファスであることが示された。TiO₂単層膜中のTi-O結合距離は0.195nmであり、6配位8面体構造で観察される距離に等しかったものの、酸素配位数の減少が観察された。

We measured X-ray absorption fine structure spectra of TiO₂ single layer (150nm), TiO₂ single layer (20nm), TiO₂ anatase powder, TiO₂ rutile powder and TiO₂ amorphous powder. A total electron yield method shows a lower noise spectrum than a fluorescence method does in the measurement of TiO₂ single layer (150nm). We obtain a spectrum of TiO₂ single layer (20nm) with this total electron yield method. Compared with powder spectra, these thin film spectra match with the amorphous spectrum. Ti-O bond lengths in TiO₂ single layers are 0.195nm that corresponds to 6 coordination. However, coordination numbers show decrement.

2. 背景と研究目的：

露光装置はメモリ、中央処理演算装置などの半導体製造に必要な装置で、現在、32nmノードに向けた次世代の極端紫外線露光装置の開発が進められている。この露光装置には、極端紫外線を反射するSi/Mo多層膜ミラーが使用されている。これら露光装置用ミラーは使用していると残留水分と極端紫外線による光化学反応で表面が酸化していく問題がある。そこで、TiO₂などの保護層を最上層につけて酸化防止を行うことが検討されている。しかし、最上層材料の種類や、成膜条件によって酸化防止能に差が生じる。この理由として、最上層材料に構造上の差があることが考えられる。X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure: XAFS)測定により、保護層における金属や酸素の結合距離、配位数を求めることができると重要な知見が得られることになる。そこで、今回、保護層解析の前段階としてTiO₂単層膜を用意して、XAFS測定・解析ができるのかどうか確認を行った。

3. 実験内容：

- TiO₂単層膜(150nm)/ガラス基板
- TiO₂単層膜(20nm)/Si基板
- TiO₂アナターゼ粉末(0.5mm)
- TiO₂ルチル粉末(0.5mm)
- TiO₂アモルファス粉末(0.5mm)

TiO₂単層膜はスパッタ法により作製した。粉末は、BNと混ぜ合わせてペレット状にした。これらサンプルは、九州シンクロトン光研究センターのBL15においてTi K吸収端でXAFS測定を実施した。単層膜サンプルは、臨界角近傍の斜入射条件で蛍光法および全電子収量法にて測定を行い、両方法を比較した。蛍光検出においてはSDD検出器を使用した。

粉末サンプルは透過法にて測定を行った。

4. 結果、および、考察：

TiO₂単層膜(150nm)のXAFSスペクトルを図1に示す。蛍光法および全電子収量法においてスペクトル形状に違いが見られなかったものの、同等の測定時間で全電子収量法の方が滑らかなデータが得られた。入射角度を深くした場合、蛍光法ではスペクトルの鈍りが観測された

が、全電子収量法ではスペクトルの変化はあまり観測されなかった。表面に敏感である全電子収量法の方が、薄膜の測定に向いている。この全電子収量法にて、TiO₂単層膜（20nm）を測定した結果を図2に示す。20nmの厚みであったが、測定は問題なく行うことができた。TiO₂単層膜とTiO₂アナターゼ、ルチル、アモルファスのXAFSスペクトルを比較すると、TiO₂単層膜はアモルファスに近いことが分かった。配位状態を反映するプレッジピークも位置（4967eV）・形状の一致が見られた。（図3 a,b）図4にTiO₂アナターゼ、ルチル、アモルファス、TiO₂単層膜（150nm、20nm）の広域X線吸収微細構造（Extended X-ray Absorption Fine Structure: EXAFS）スペクトルのフーリエ変換、表1に解析して得られた配位数、Ti-O結合距離を示す。長距離秩序が弱くなっていることから、TiO₂単層膜（150nm、20nm）がアモルファスであることが分かる。ルチル、アナターゼにおいては、チタンのまわりに酸素が6配位する8面体構造を持つ。TiO₂単層膜（150nm、20nm）中のTi-O距離は0.195nmであり、結晶構造で観察されるTi-O結合距離に等しい。ただし、TiO₂単層膜（150nm、20nm）中のチタンの酸素配位数は2.8と小さいことが示された。TiO₂結晶粉末に比べても23%ほど少ない。

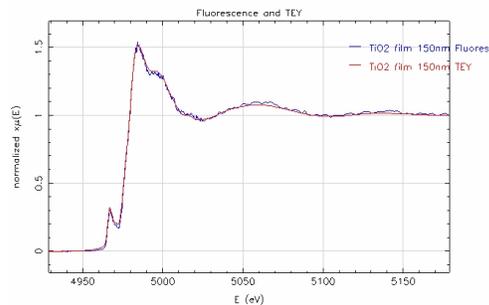


図1 TiO₂単層膜のXAFSスペクトルの検出法差 Fluores は蛍光法、TEY は全電子収量法

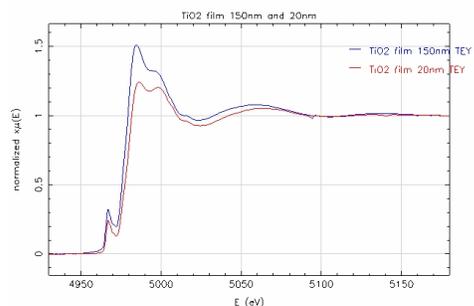


図2 TiO₂単層膜150nmと20nmのXAFSスペクトル

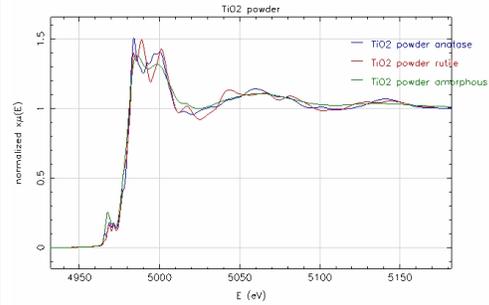


図3 a TiO₂粉末のXAFSスペクトル

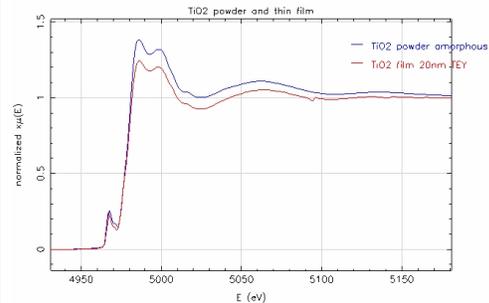


図3 b TiO₂アモルファス粉末と単層膜20nmのXAFSスペクトル

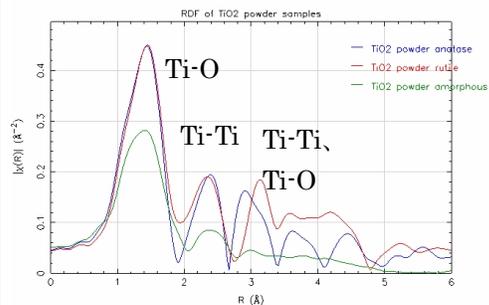


図4 a TiO₂粉末のEXAFSスペクトルのフーリエ変換（動径分布関数）

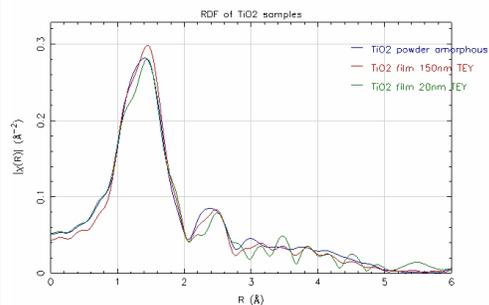


図4 b TiO₂粉末と単層膜のEXAFSスペクトルのフーリエ変換（動径分布関数）

表1 TiO₂粉末と単層膜のTiまわり酸素の配位数とTi-O結合距離

サンプル	TiO ₂ 粉末			TiO ₂ 単層膜	
	アナターゼ	ルチル	アモルファス	150nm	20nm
配位数	3.43	3.85	2.92	2.81	2.78
Ti-O距離(nm)	0.194	0.196	0.194	0.195	0.195

5. 今後の課題：

今回の測定で、20nm の膜厚でも、TiO₂ 単層膜の XAFS 測定・解析ができることが分かった。実際の多層膜ミラー上の TiO₂ 保護膜（2nm）について測定・解析を行うことが次の課題である。そして、成膜条件の異なる TiO₂ や、TiO₂ 以外の保護層についても、XAFS 測定・解析を行い、多層膜ミラー保護層の酸化防止能に影響を与え構造上の因子を見出すことが目標である。

6. 論文発表状況・特許状況：

特になし

7. 参考文献：

- [1] 第 52 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 30a-YW-10, (2005)
- [2] EUVA 装置プロジェクト 16 年度成果報告書, (2005)
- [3] EUVA 装置プロジェクト 17 年度成果報告書, (2006)
- [4] “Development of Capping Layers on Multi-layer Mirrors for EUV Lithography Tool”, Papers of Technical Meeting on Light Application and Visual Science, LAV-06, No.1-7, P29-33 (2005)
- [5] EUVA 装置プロジェクト 18 年度成果報告書, (2007)
- [6] 第 55 回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 28a-ZL-2, (2008)
- [7] EUVA 装置プロジェクト 19 年度成果報告書, (2008)
- [8]九州シンクロトロン利用報告書 課題番号：080615G (2008)

8. キーワード

・極端紫外線露光装置
13.5nm の極端紫外線を利用した露光装置。反射光学系で、多層膜ミラーが使用されている。
・ XAFS
X 線吸収微細構造、
・ EXAFS
広域 X 線吸収微細構造