

(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**  
**Local structure analysis of multi-layer mirror for extreme ultraviolet lithography tool by XAFS**

松成秀一、角谷幸信

**Shuichi MATSUNARI, Yukinobu KAKUTANI**

株式会社ニコン  
**Nikon Corporation**

**1. 概要**

Ru 単層膜 (20nm)、TiO<sub>2</sub> 単層膜 (20nm)、TiO<sub>2</sub> 最表面 (1.7nm) の多層膜ミラーについて全電子収量法による XAFS 測定を実施した。Ru 単層膜については XAFS シグナルが弱く測定できなかった。これは Ru の K 吸収端が 22KeV であり、BL15 では このエネルギーのフォトン数が少ないためと思われる。TiO<sub>2</sub> 単層膜からプレエッジピーク、XANES 領域でシグナルが得られた。有意義な局所構造解析を行うためには、数 100nm の膜厚が必要と思われる。多層膜上の TiO<sub>2</sub> 膜になると更にシグナルが弱くなり、ピーク位置が分かるだけであった。単層膜と比較すると、一致が見られ、多層膜上の 1.7nm 膜厚の状態でも 20nm の単層膜での電子状態と変わらないことが示された。

We measured XAFS spectrums of Ru single layer (20nm), TiO<sub>2</sub> single layer (20nm) and TiO<sub>2</sub> surface (1.7nm) on multi layer with total electron yield method. Because BL15 does not have enough photons around 22keV that is Ru K-edge, Ru single layer showed noisy spectrum. TiO<sub>2</sub> single layer showed weak pre-edge peak and XANES peaks. Several hundred thickness is needed to analyze the local structure properly. TiO<sub>2</sub> surface on multi layer showed weaker signals because of the thinner thickness. Their peaks agreed with single layer's ones within limited observation. 1.7nm TiO<sub>2</sub> surface layer on multilayer has the same electrical states as ones in 20nm TiO<sub>2</sub> single layer.

**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、Ru や、TiO<sub>2</sub> 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。XAFS 測定により、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、単層膜と多層膜を用意して、上記の測定・解析ができるかどうかトライアルユースの中で確認した。

**3. 実験内容：**

(試料)

Si 基板上にスパッタ法で作成した以下のサンプルを用いた。

1. Ru 単層膜 (膜厚 20nm)
2. TiO<sub>2</sub> 単層膜 (膜厚 20nm)
3. TiO<sub>2</sub> 膜 (膜厚 1.7nm) が最表面に積層された Si と Mo 50 ペアの交互多層膜ミラー

(XAFS)

九州シンクロトロン光研究センターの BL15 において、Ti と Ru の K 吸収端で XAFS 測定を実施した。薄膜であるため、3 度の斜入射条件とし、全電子収量法にて検出を行った。

**4. 結果、および、考察：**

Ru 単層膜については XAFS シグナルが測定できなかった (図 1 (a) 参照)。これは Ru の K 吸収端が 22KeV であり、BL15 の分光器 (22.7KeV まで保障) ではそのエネルギーを分光できていない、強度が弱いと思われる。

図 1 に TiO<sub>2</sub> 単層膜の XAFS スペクトルを示す。プレエッジピーク、XANES 領域でシグナル

が得られた。しかし、EXAFS の解析を行うと、スペクトルの S/N 比が悪く、フーリエ範囲が狭くなり、動径分布関数上、原点付近でもピークが観察される状況に陥った。

今回の測定条件で有意義な解析を行うためには、数 100nm の膜厚をもつサンプルでシグナル強度を上げる必要があるものと思われる。また、測定ではサンプル設置の仕方により出方が変わる Si 基板由来と思われるノイズが観測された。硝子基板などの方が、測定には向いているようだ。

多層膜上の最表面 TiO<sub>2</sub> になると、その膜厚は 1.7nm しかないため、20nm の TiO<sub>2</sub> 単層膜に比べ、更にシグナルが弱くなっている。このため、ピーク位置がかろうじて分かるだけであった。(図 1 (c)) 単層膜と多層膜でのプレエッジピーク、XANES を比較すると、両者は一致しており、多層膜上の 1.7nm 膜厚の状態でも電子状態は変わらないことが分かった。配位の様子も大きな差がないものと推察される。

図 1 (a) Ru 単層膜の XAFS スペクトル

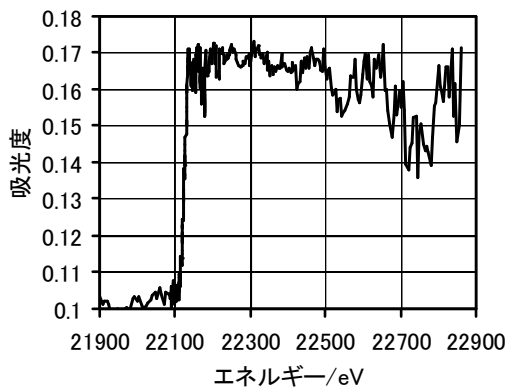


図 1 (b) TiO<sub>2</sub> 単層膜の XAFS スペクトル

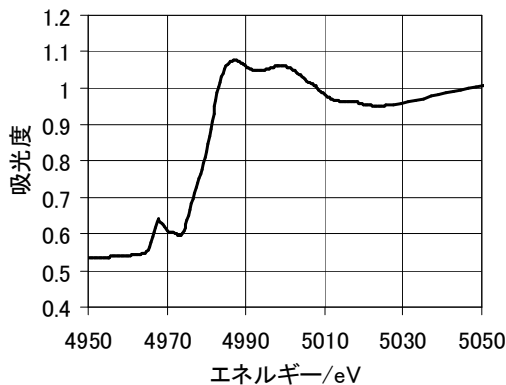


図 1 (c) TiO<sub>2</sub> 表面多層膜の XAFS スペクトル

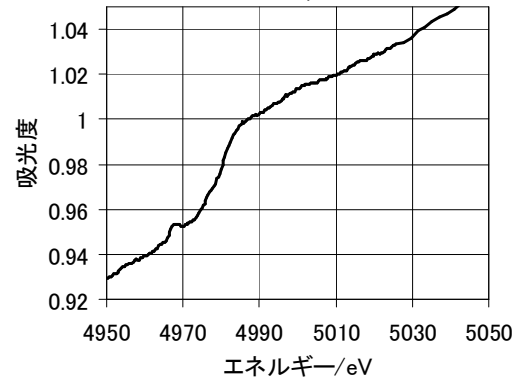


図 XAFS スペクトル

### 5. 今後の課題：

分光器の保障範囲外でなければ、1.7nm の薄い層でも XANES 近傍のピーク比較は可能ではある。しかし、詳細な局所構造解析には膜厚 数 100nm のものを用意して測定する必要がある。基板も Si 基板からのノイズを防ぐため硝子基板が望ましい。また、今回試した全電子収量法以外にも、蛍光法などを試し、シグナル強度を増やせないか確認するのが良い。

### 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. 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

