

極端紫外線照射による反射膜表面の炭素膜形成現象

松成秀一

(株)ニコン／極端紫外線露光システム技術開発機構

1. 背景

技術ノード 32nm の半導体製造に向けた次世代露光装置として、13.5nm の極端紫外 (EUV) 光を用いた EUV 露光装置の開発が進められている。露光装置内は真空であるものの有機ガスが残留しており、非常に高いエネルギーを持つ EUV 光が照射されると、露光装置の光学系をなす反射膜表面に炭素膜が形成される問題点が指摘されている。反射膜表面に炭素膜が形成されると、反射率などの光学特性が低下し、露光装置の露光性能、スループットも劣化する。そのため、この反射膜表面への炭素膜形成現象の理解が必要とされている。極端紫外線露光システム技術開発機構では、このような現象の調査に取り組んでおり、ここで紹介する。

2. 実験

放射光施設 Super-ALIS (NTT 厚木研究開発センター内) のビームライン SBL2 上に設置された実験装置では、一定圧力のガスを導入しながら反射膜サンプルに EUV 光 (中心波長 13.5nm、バンド幅 1.1nm) を照射し、照射中に、装置内のフォトダイオード (IRD 社 SXUV-100) により反射膜サンプルの反射率変動をその場で測定することができる。この装置を使用し、有機ガスを導入しながら EUV 光を照射して、炭素膜形成のガス種依存性 (ブタン、ブタノール、プロピオン酸メチル、ヘキサン、パーフルオロオクタン、デカン、デカノール、ノナン酸メチル、ジエチルベンゼン、フタル酸ジメチル、ヘキサデカン)、EUV 照度依存性 (照度 0.1~40mW/mm²)、有機ガス圧依存性 ($1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa) について調査をおこなった。生成した炭素膜の量は光電子分光法により反射膜サンプル表面をオフラインにて分析して求めた。

3. 結果

高分子量、高沸点の有機ガスほど反射膜表面に吸着、滞留しやすくなるために炭素膜の生成速度が増加することが明らかになった。EUV 照度に対しては炭素膜の生成は飽和傾向を示し、低圧の範囲では有機ガス圧に対して比例的に炭素膜が増加するのが観測された。これら炭素膜形成現象は反応速度論から説明することが可能であった。

本研究は経産省プロジェクトとして NEDO の委託で実施されたものである。このように、どのような条件で炭素膜が形成されるのかの理解が進み、現在、さらなる炭素膜形成反応の理解、炭素膜形成の検出方法、抑制技術の開発を進めている。2007 年 12 月の Super-ALIS 運転停止に伴い、九州シンクロトン光研究センターに実験の場を移すことを予定している。

極端紫外線照射による 反射膜表面の炭素膜形成現象

ニコン/極端紫外線露光システム技術開発機構(EUVA)

松成秀一

ニコン/EUVA¹, キヤノン/EUVA², キヤノン³, 兵庫県立大学高度研⁴

角谷幸信¹, 青木貴史¹, 村上勝彦¹, 河田真太郎¹, 寺島茂², 高瀬博光²,
渡辺豊², 五明由夫³, 新部正人⁴, 福田恵明²



半導体露光装置

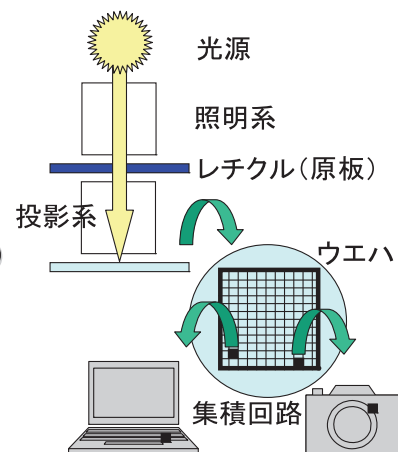
・社会を支える半導体集積回路
それを製造するのが、半導体露光装置

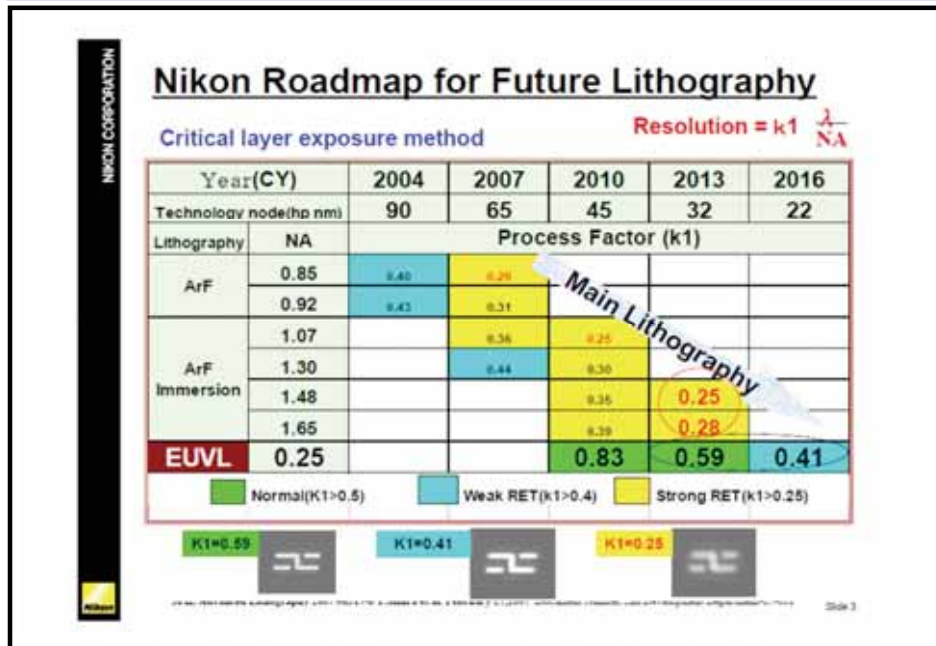
・半導体集積回路の高集積化
半導体露光装置の解像度を微細化

・半導体露光装置の解像度 = $k_1 \lambda / (NA)$
 λ は露光波長、NAはレンズの開口数、 k_1 はプロセス定数

→開口数の拡大、露光波長の短波長化

g線	$\lambda = 436\text{nm}$
i線	365nm
KrF	248nm
ArF	193nm
F2	157nm
EUV	13.5nm





SPIE advanced Lithography, T.Miura et al., 6517-6 (2007)



問題点

○問題点

EUV露光機内は真空中とはいえ、有機ガスが残存

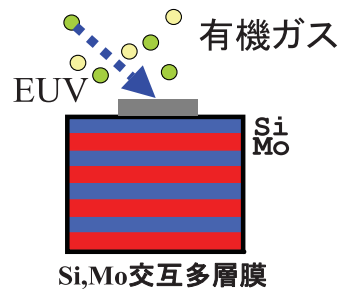
EUV照射で反射膜表面に炭素膜形成

それに伴い反射率低下、スループットの低下、寿命低下

○本研究

炭素膜形成現象の理解のため

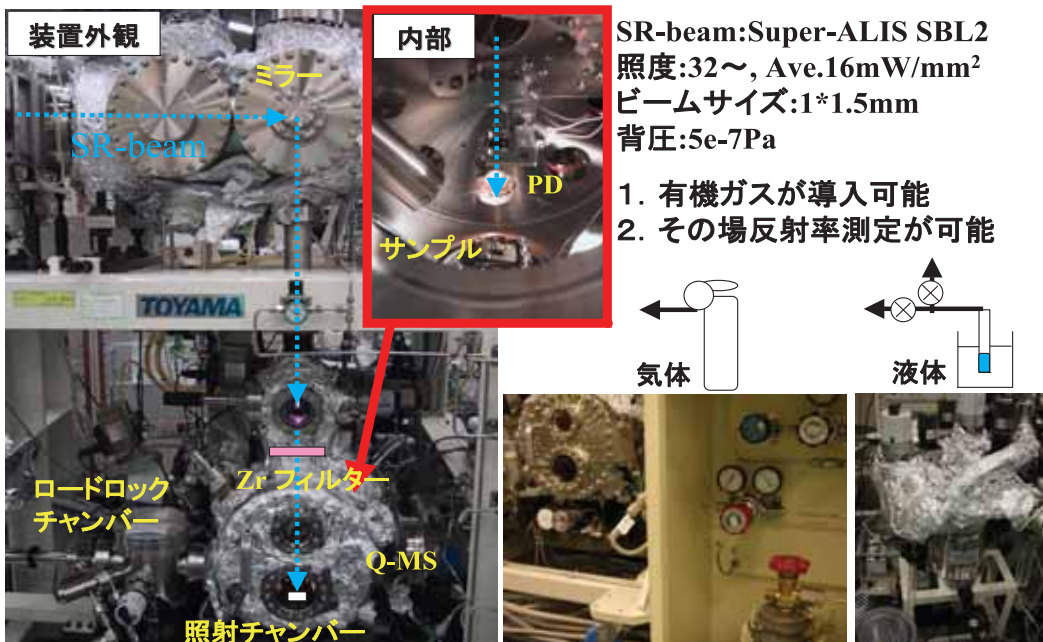
有機ガス種、有機ガス圧、照度依存性について調査



www.euva.or.jp

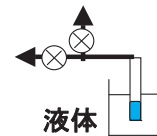


実験装置



SR-beam: Super-ALIS SBL2
 照度: 32~, Ave. 16mW/mm²
 ビームサイズ: 1*1.5mm
 背圧: 5e-7Pa

1. 有機ガスが導入可能
2. その場反射率測定が可能



実験



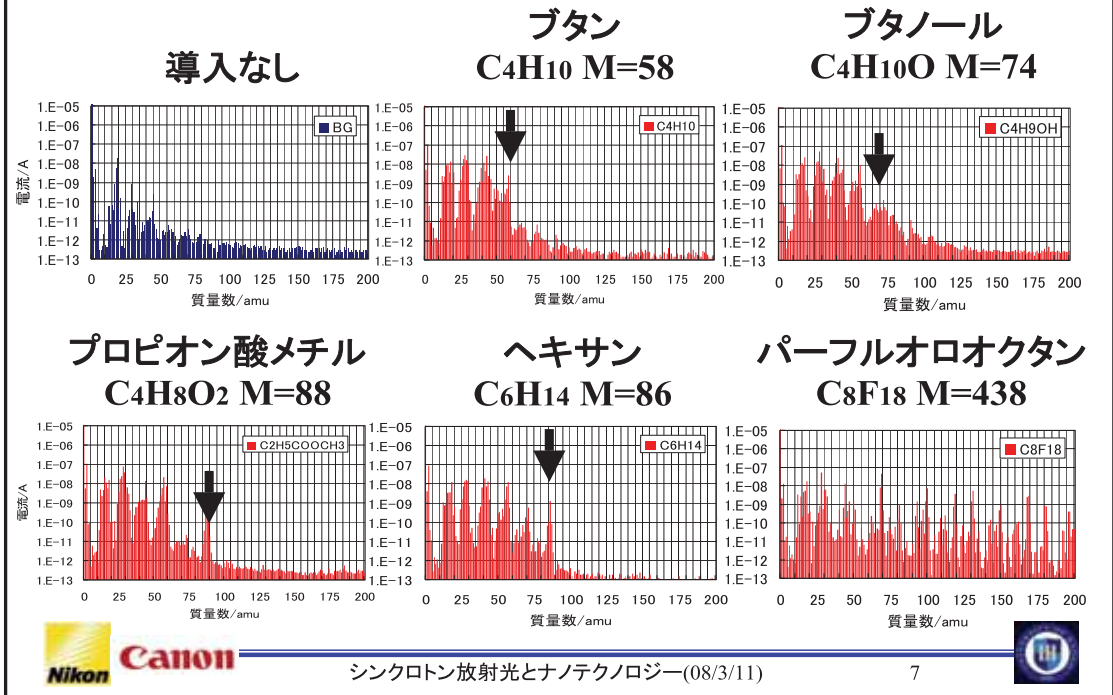
有機ガスを1e-5Pa導入しながら、反射膜サンプルにEUV照射

- | | | |
|---------------|--|----------|
| 1. ブタン | C ₄ H ₁₀ | 脂肪族炭化水素 |
| 2. ブタノール | C ₄ H ₁₀ O | 脂肪族アルコール |
| 3. プロピオン酸メチル | C ₄ H ₈ O ₂ | 脂肪族エステル |
| 4. ヘキサン | C ₆ H ₁₄ | 脂肪族炭化水素 |
| 5. パーフルオロオクタン | C ₈ F ₁₈ | 脂肪族フッ化炭素 |
| 6. デカン | C ₁₀ H ₂₂ | 脂肪族炭化水素 |
| 7. デカノール | C ₁₀ H ₂₂ O | 脂肪族アルコール |
| 8. ノナン酸メチル | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 脂肪族エステル |
| 9. ジエチルベンゼン | C ₁₀ H ₁₄ | 芳香族炭化水素 |
| 10. フタル酸ジメチル | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | 芳香族エステル |
| 11. ヘキサデカン | C ₁₆ H ₃₄ | 脂肪族炭化水素 |

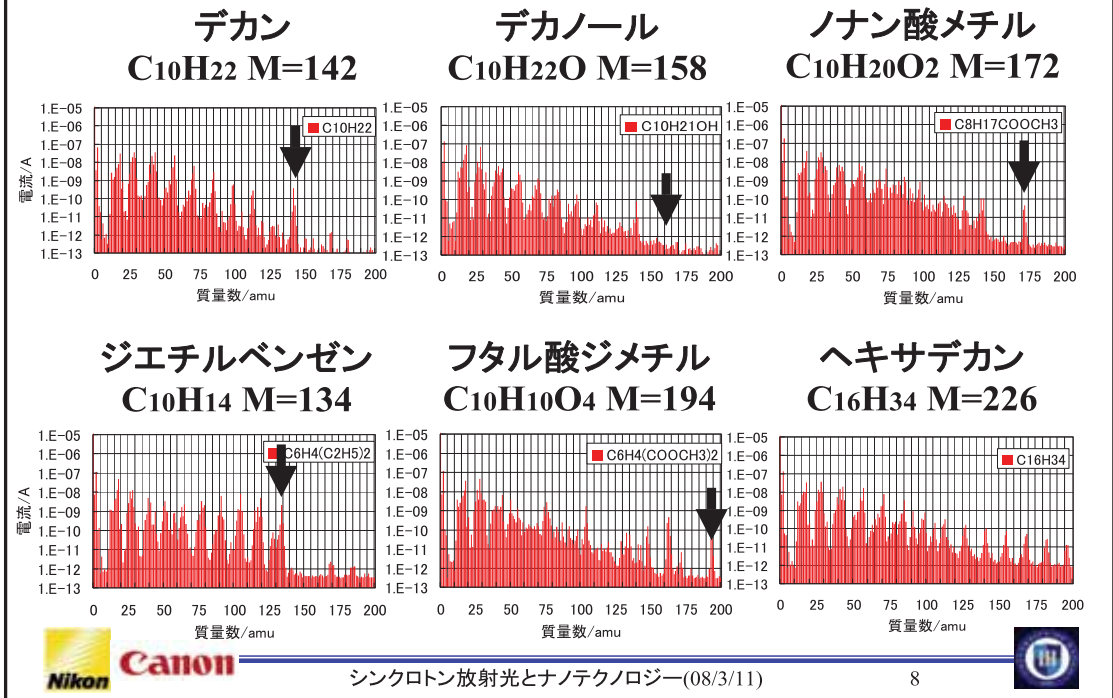
→反射率変動や、光電子分光法(XPS)で生成炭素量を測定



有機ガス導入時のQ-MSスペクトル



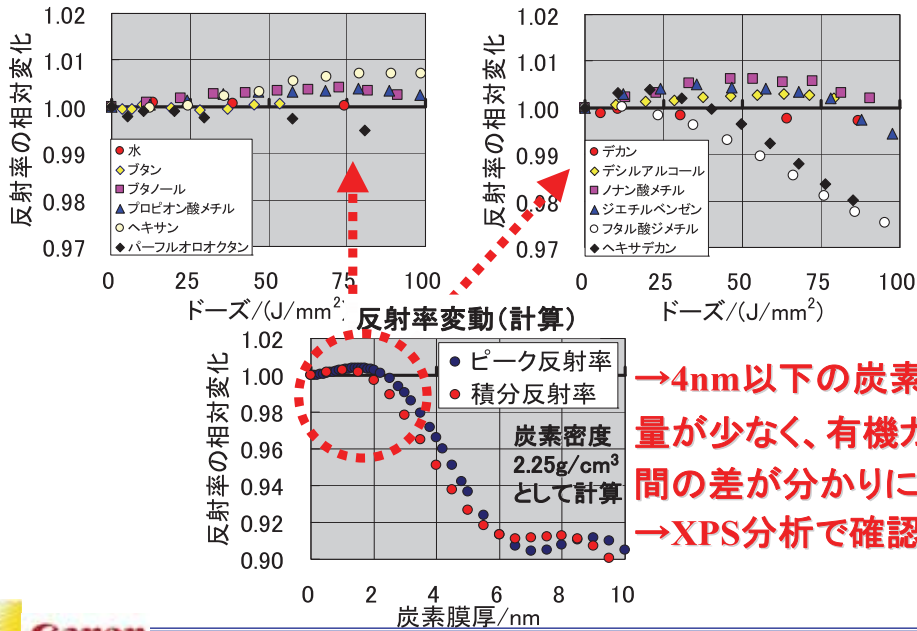
有機ガス導入時のQ-MSスペクトル



反射率変動



有機ガス1e-5Pa, EUV (16mW/mm²)照射サンプルの反射率変動



シンクロトン放射光とナノテクノロジー(08/3/11)

9

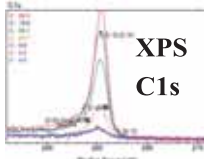


炭素膜形成のガス種依存性



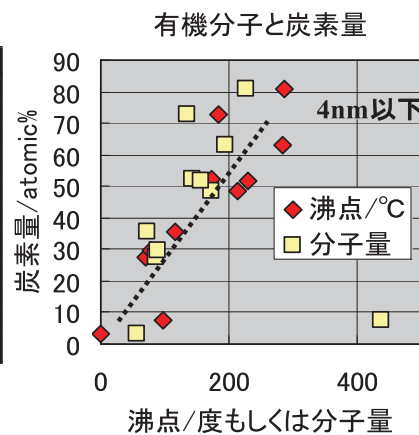
有機ガス1e-5Pa, EUV照射(180J/mm²)サンプルをXPS測定 表面の炭素量を定量

有機分子	炭素量	沸点/°C	分子量
ブタン	3.3	-1	58
ブタノール	35.7	117	74
プロピオン酸メチル	29.6	79	88
ヘキサン	27.7	69	86
パーフルオロオクタン	7.8	97	438
デカン	52.2	174	142
デカノール	51.8	231	158
ノナン酸メチル	48.4	214	172
ジエチルベンゼン	73	183	134
フタル酸ジメチル	63.3	283.7	194
ヘキサデカン	81.1	287	226



↑ 表面における炭素の
定量値/atomic%

→XPSで有機ガス種間の差が明確に
→高沸点・高分子量ほど炭素量/生成速度が増加



シンクロトン放射光とナノテクノロジー(08/3/11)

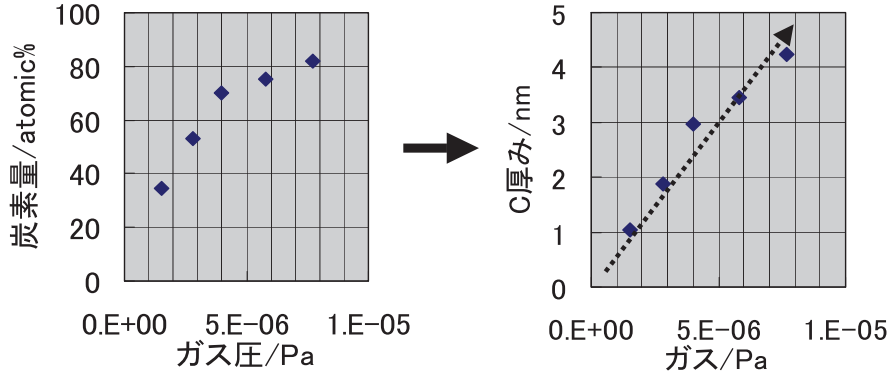
10



炭素膜形成の有機ガス圧依存性



実験条件: ヘキサデカン, EUV照射180 J/mm²



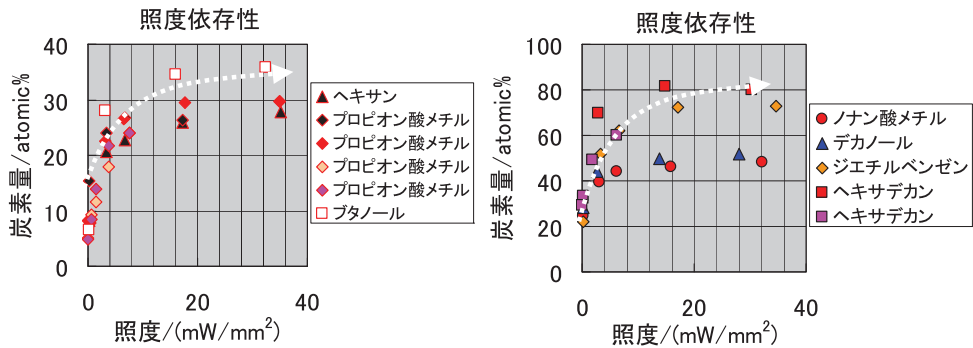
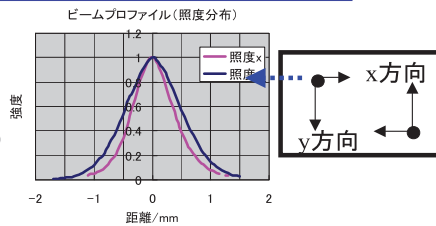
→ガス圧とともに炭素膜が増加



炭素膜形成の照度依存性



照度分布と炭素分布を比較し
生成炭素量の照度依存性を求めた。



→低照度でも炭素量/生成速度が増加するが、高照度で飽和傾向



炭素膜形成モデル(反応速度論)

1. 有機ガスの吸着と脱離反応



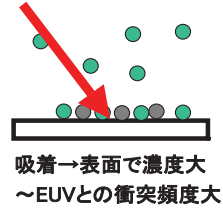
2. EUV光が照射され固化/炭素生成反応



[有機ガス-表面]が定常として反応速度を解くと

$$\frac{d[\text{炭素}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{有機ガス}] [\text{EUV}]}{k_{-1} + k_2 [\text{EUV}]} \{1 - e^{-(k_{-1} + k_2 [\text{EUV}])t}\}$$

[有機ガス]:有機ガス圧,[炭素]:表面炭素濃度~炭素量, [EUV]:EUV照度, t:時間
 k₁:吸着反応速度定数, k₋₁:脱離反応速度定数, k₂:炭素生成反応速度定数



炭素膜形成モデル(反応速度論)

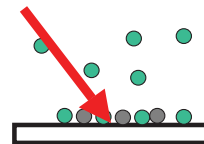
$$\frac{d[\text{炭素}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{有機ガス}] [\text{EUV}]}{k_{-1} + k_2 [\text{EUV}]} \{1 - e^{-(k_{-1} + k_2 [\text{EUV}])t}\} \dots (1)$$

k₋₁~0 もしくは k₋₁<<k₂[EUV]のとき

$$\frac{d[\text{炭素}]}{dt} = k_1 [\text{有機ガス}] \{1 - e^{-k_2 [\text{EUV}]t}\} \dots (2)$$

さらに[EUV]→∞のとき

$$\frac{d[\text{炭素}]}{dt} = k_1 [\text{有機ガス}] \dots (3)$$



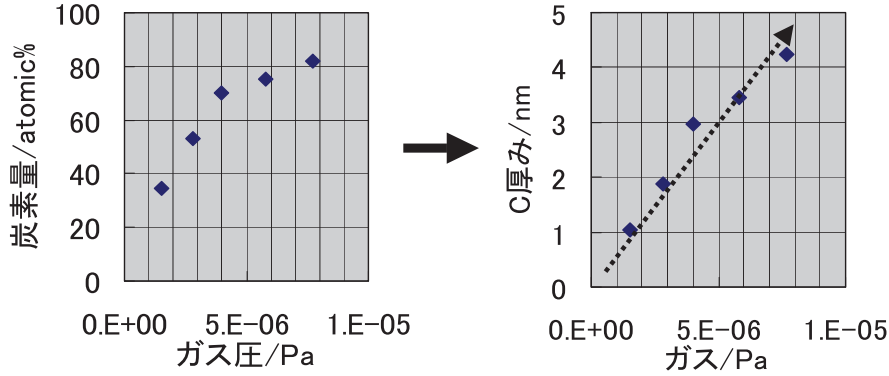
有機ガス依存性 :ガス圧、吸着と脱離、炭素生成反応速度定数
 →k₁大きい(吸着しやすい)ほど炭素生成速度大

照度(時間)依存性:1-e^{-k₂[EUV]t}関数依存



炭素膜形成の有機ガス圧依存性

実験条件: ヘキサデカン, EUV照射180 J/mm²



$$\frac{d[\text{炭素}]}{dt} = k_1[\text{有機ガス}] \dots (3)$$

ガス圧とともに炭素膜が増加

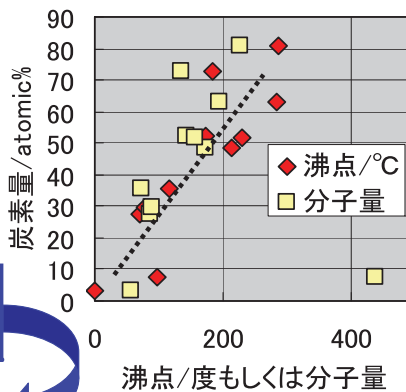


炭素膜形成のガス種依存性

有機ガス1e-5Pa, EUV照射(180J/mm²) サンプルの炭素量

有機分子	炭素量	沸点/°C	分子量
ブタン	3.3	-1	58
ブタノール	35.7	117	74
プロピオン酸メチル	29.6	79	88
ヘキササン	27.7	69	86
パーフルオロオクタン	7.8	97	438
デカン	52.2	174	142
デカノール	51.8	231	158
ノナン酸メチル	48.4	214	172
ジエチルベンゼン	73	183	134
フタル酸ジメチル	63.3	283.7	194
ヘキササンデカン	81.1	287	226

有機分子と炭素量



$$\frac{d[\text{炭素}]}{dt} = k_1[\text{有機ガス}] \dots (3)$$

→吸着の反応速度定数k₁
これが炭素量/生成反応を左右する



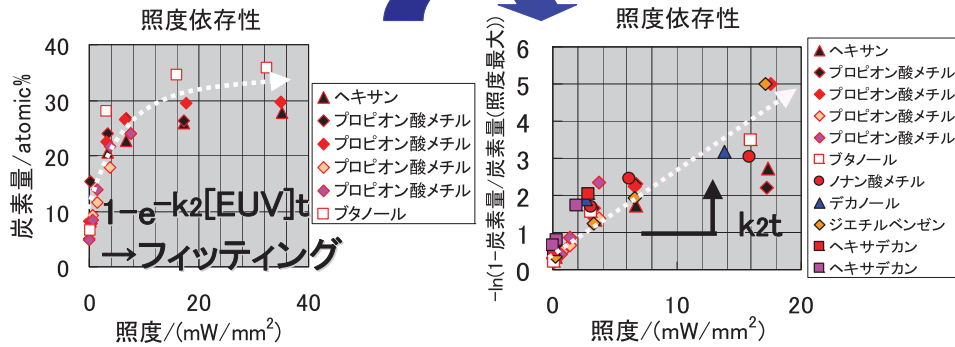
炭素膜形成の照度依存性



照度と炭素分布の比較から求めた生成炭素量の照度依存性

(照射時間は90分で一定)

$$\frac{d[\text{炭素}]}{dt} = k_1[\text{有機ガス}]\{1 - e^{-k_2[\text{EUV}]t}\} \dots (2)$$



→炭素生成の反応速度定数k₂は、どの有機物もほぼ同じ。



Canon

シンクロトン放射光とナノテクノロジー(08/3/11)

17



まとめ



炭素膜形成現象を調査

有機ガスを導入しながら反射膜サンプルにEUV照射し、
サンプルの反射率変動、生成炭素量を測定した。

- ・有機ガスが高沸点・高分子量になるほど炭素膜の生成速度増加
- ・有機ガス圧は高くなるほど炭素膜の生成速度が増加
- ・低照度で炭素膜の生成速度が増加するが、高照度で飽和傾向

→反応速度論による説明

- ・吸着した有機ガス分子にEUVが照射され固化、炭素が表面に生成していく。(EUVに対し1次)
- 固化する速度は有機ガス種で大きな差がなく、吸着しやすいものほど炭素膜を形成しやすい。



Canon

シンクロトン放射光とナノテクノロジー(08/3/11)

18



将来



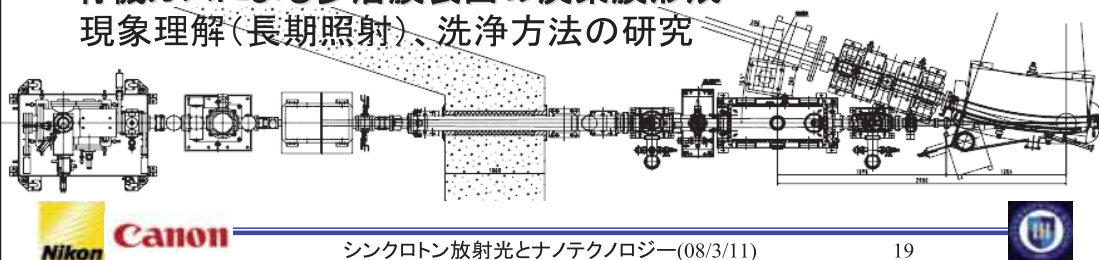
04～08年 EUVA(ニコン・キヤノン・兵庫県立大学)
放射光施設 SuperALIS, NewSUBARUにおいて実験。

- ・水分ガスによる多層膜表面の酸化
現象理解、保護層の研究
- ・有機ガスによる多層膜表面の炭素膜形成
現象理解、検出方法、洗浄方法の研究

08年～ ニコン



九州シンクロトン光研究センター(BL18)に実験の場を移す予定。

- ・有機ガスによる多層膜表面の炭素膜形成
現象理解(長期照射)、洗浄方法の研究



謝辞



This work was performed under the management of
Extreme Ultraviolet Lithography System Development
Association () in the Ministry of Economy
Trade and Industry (METI) program supported by New
Energy and Industrial Technology Development
Organization ().

本研究は、極端紫外線(EUV)露光システム開発プロジェクトの一環で
極端紫外線露光システム技術開発機構(EUVA)が新エネルギー・産業
技術総合開発機構(NEDO)から委託を受けて、実施したものです。

