

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)ニコン
NIKON CORPORATION

RuO₂ について粉末、単層膜(約 30nm)、多層膜の最上層(約 2nm)の XAFS を透過法および蛍光法により測定した。多層膜最上層の RuO₂ は、粉末や厚みのある単層膜より低価数であり、成膜条件により価数が変化することが分かった。RuO₂ 膜サンプルは非晶質であるため、第二近接以降の秩序が失われ、第一近接の Ru-O 距離は短くなり、配位数が減少することが明らかになった。

キーワード： XAFS

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不可欠な装置で、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、RuO₂ などの保護層を最上層に約 2nm つけて酸化防止を行うことを検討している。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(XAFS: X-ray Absorption Fine Structure、X 線吸収微細構造)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、測定・解析を試みた。

実験：

○RuO₂ サンプル

1. RuO₂ 粉末(SIGMA-ALDRICH社 製品コード 238058、99.9%)
 2. RuO₂ 単層膜(膜厚 28nm)
 3. RuO₂ 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①
 4. RuO₂ 膜(膜厚 2.0nm)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②
 5. RuO₂ 膜(膜厚 2.0nm)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③
- 膜はSi基板上(10×8mm)にスパッタ法で作製した。
2と3の成膜条件は同じであるが、3、4、5は成膜条件の異なるサンプルである。

粉末サンプルはBNと混合しペレット形状にしてイオンチャンバーを用いた透過法で、膜サンプルは 19 素子SSDを用いた蛍光法でXAFS測定をBL14B2において実施した。

入射X線ビームは、Si(111)によりRu、MoK吸収端付近の光に単色化、Rhコートミラーにて高次光を除去し、スリットにより光量を調整した。

膜サンプルは入射X線に対し 1.8~3°傾斜させた。膜サンプルではSi基板を使用したので Bragg回折による信号妨害を避ける為に、サンプルを揺動させた。膜サンプルと検出器(入射X線に対して 90 度の位置)の間にはソーラーズリットをセットし、余分な散乱や蛍光を除去した。

すべての測定は室温、大気下で実施した。

なお、単層膜、ミラー、2層膜サンプルを含め膜サンプルと称し、便宜的にRuO₂ などと

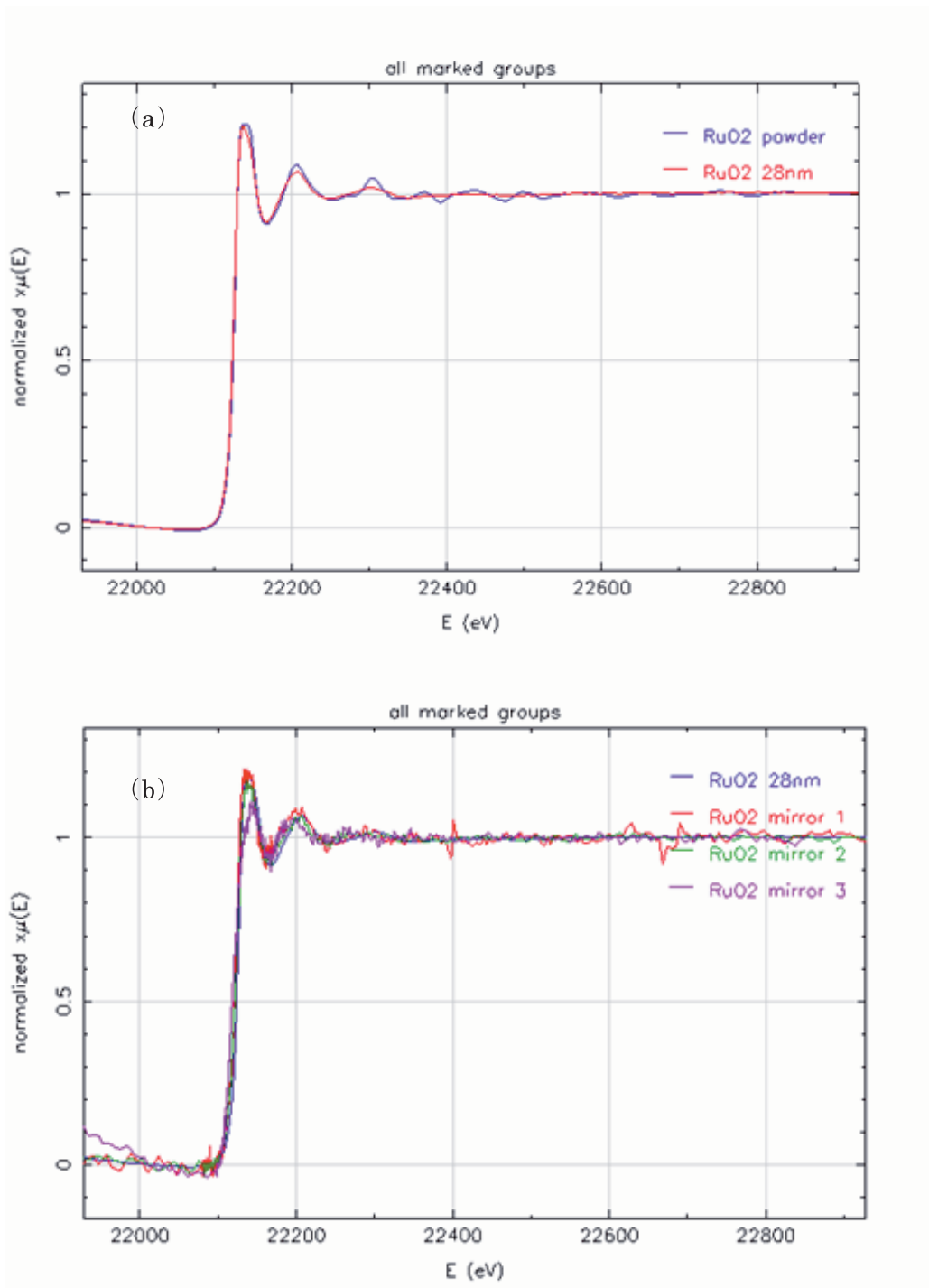
書いているが、化学量論比がぴったり 2 というわけではなく、予め測定したX線光電子分光で得られた主成分名で記している。

結果および考察：

図 1 に RuO₂ サンプルの XAFS スペクトルを示す。

RuO₂ 単層膜のスペクトルの立ち上がりは RuO₂ 粉末と一致している一方、RuO₂ ミラー①②そして、特に③は低エネルギーで立ち上がっている。ミラー最上層の RuO₂ は、バルクや厚みのある単層膜より低価数にシフトすること、成膜条件により程度が違ってくる。実際、RuO₂ ミラー①②③の XPS (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy、光電子分光) 結果を見ると、RuO₂ ミラー③は酸化度が低めになっている。

吸収端近傍の微細構造を見てみると、RuO₂ ミラー③は他サンプルと異なる。成膜条件により構造、電子状態に差が生じているようだ。



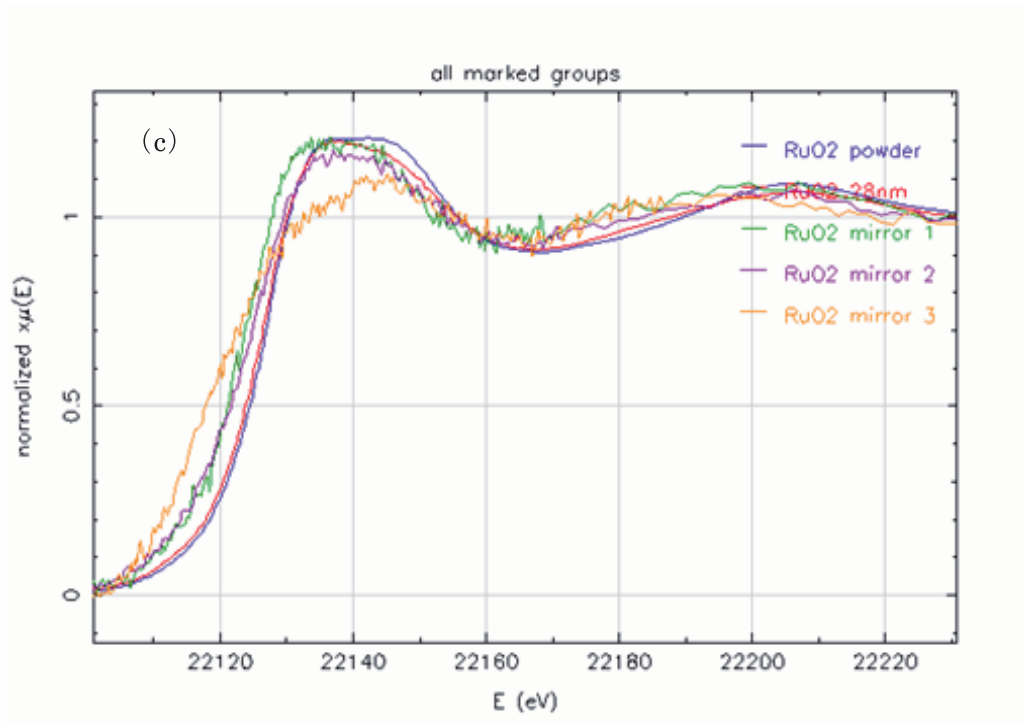


図 1. (Fig.1) RuO₂ サンプルの XAFS スペクトル
 (a) RuO₂ 粉末、RuO₂ 単層膜
 (b) RuO₂ 粉末、RuO₂ 単層膜(比較のため(a)と重複記載)、RuO₂ ミラー①②③
 (c) 吸収端近傍の拡大図

図 2 に RuO₂ サンプルの EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルのフーリエ変換を示す。RuO₂ 粉末と単層膜のみ載せる。今回の測定ではミラーサンプルは S/N 比が悪いため、EXAFS の解析ができなかった。これは、ミラーサンプルの測定では交互多層膜中にある Mo からの妨害を防ぐため Ru 蛍光の検出に K_α でなく K_β を使用したためである。EXAFS 解析には、積算時間を延ばす、RuO₂/Si/基板のような擬似ミラーサンプルを用いるなどの工夫が必要である。

RuO₂ 粉末では結晶構造 (P 42/mnm: a=4.4968, b=4.4968, c=3.1049, α=90°, β=90°, γ=90°) を仮定してフィッティング計算したものと一致している。(図 2 (b)参照) RuO₂ 単層膜では、Ru-O 距離がバルクに比べ若干短くなり、第 2 近接以降のピークが非常に弱くなっている。配位数も減っている。RuO₂ 膜サンプルは重点産業利用課題 2008B1854 の GIXD 測定から非晶質になっていることが示されている。

RuO₂ 膜では非晶質化することで長距離の秩序が失われるとともに、第一近接の Ru-O 距離が短くなり、配位数が減少することが一連の測定で明らかになった。

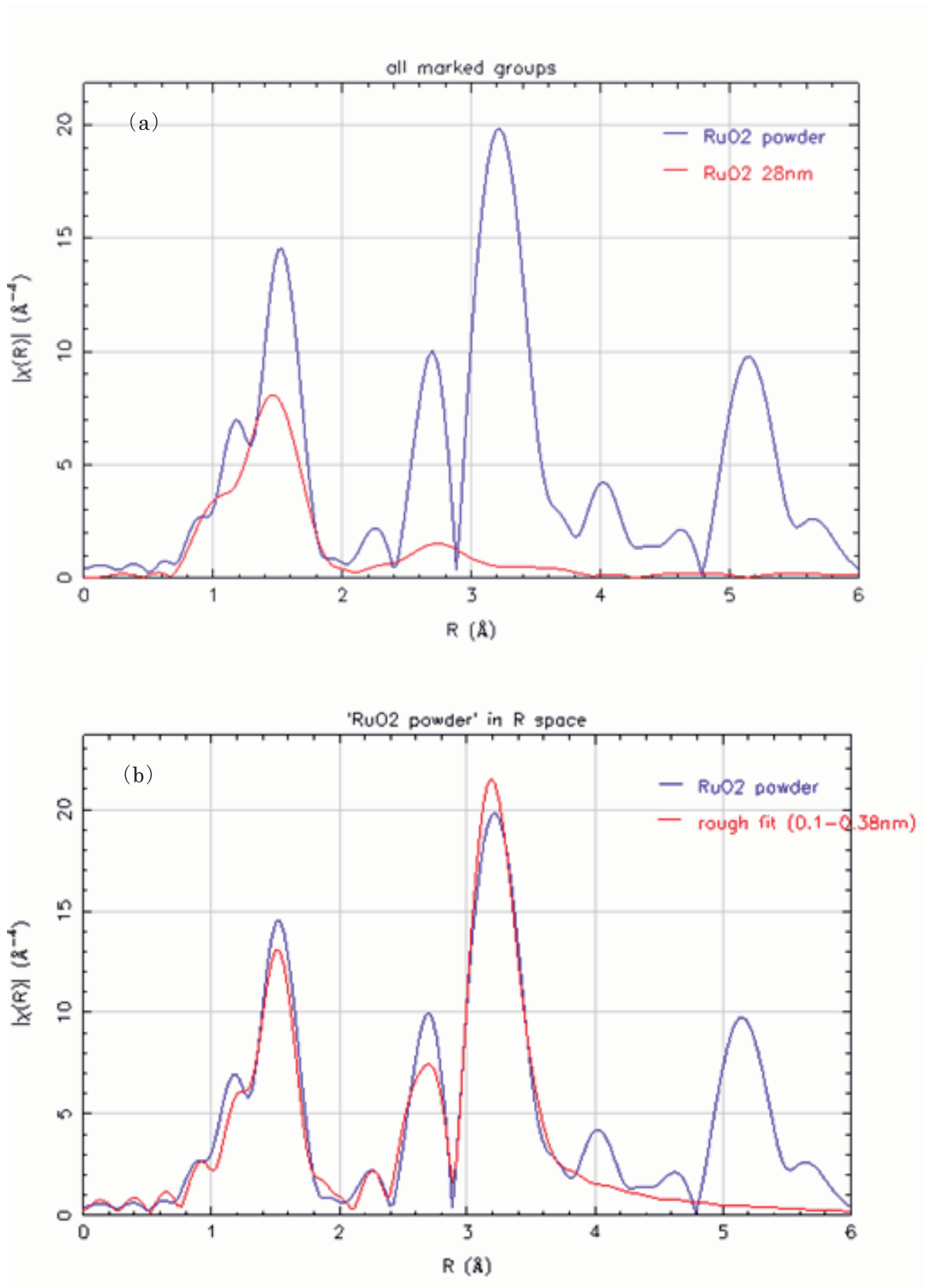


図2. (Fig.2) RuO₂ サンプルの EXAFS スペクトル フーリエ変換
 (a) RuO₂ 粉末、RuO₂ 単層膜の測定データ
 (b) RuO₂ 粉末の測定データと結晶構造からの計算データ(0.38nm までの範囲)

今後の課題：

今回の測定では、RuO₂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は S/N 比が悪いため、EXAFS の解析ができなかった。これは、ミラーサンプルの測定では交互多層膜中にある Mo からの妨害を防ぐため Ru 蛍光の検出に K_α でなく K_β を使用したためである。EXAFS 解析には、積算時間を延ばす、RuO₂/Si/基板のような擬似ミラーサンプルを用いるなどの工夫が必要である。そして、局所構造と、極端紫外線照射による耐酸化性との関係を調べていくことが課題である。

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)