

**GIXD/XR 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 GIXD and GIXR**

松成 秀一, 角谷幸信
Shuichi Matsunari, Yukinobu Kakutani

(株)ニコン
NIKON CORPORATION

RuO₂、Nb₂O₅、ZrO₂、Y₂O₃、V₂O₅、TiO₂、SiO₂の酸化物が最表面に1.7nm積層されたSiとMo 50ペアの交互多層膜ミラーサンプルを用意した。これら7種類のサンプルについてGIXD(0.1度in-plane)の測定を実施し、最上層の結晶性を評価したが、これらはいずれも非晶質であった。成膜条件を変えた6種のRuO₂サンプルでも、いずれも非晶質であった。局所構造などが耐酸化性の良し悪しに影響を与えていることが示された。多層膜ミラーから上2層を取り出した形のRuO₂/Si/ガラス基板のサンプルについてGIXRの測定を実施し、最上層近傍の構造を解析した。最上層酸化物とSi層の拡散が示され、RuO₂がSi層内に薄い層をつくっていることが示唆された。

キーワード： GIXD、GIXR

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、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、最上層の結晶性や構造に差があることが考えられる。そこで、今回、GIXD測定(GIXD: Grazing Incidence X-ray Diffraction、斜入射X線回折)およびGIXR(GIXR: Grazing Incidence X-ray Reflectivity、X線反射率)により、最上層近傍の結晶性や構造の測定・解析を試みた。

実験：

A. GIXDによるミラー最上層の結晶性評価

A.1. 最上層材料間の差

1.RuO₂ 2.Nb₂O₅ 3.ZrO₂ 4.Y₂O₃ 5.V₂O₅ 6.TiO₂ 7.SiO₂

以上の酸化物が最表面に1.7nm積層されたSiとMo 50ペアの交互多層膜ミラーサンプルを用意した。膜はSi基板上(10×8mm)にスパッタ法で作製した。

これら7種類のサンプルについてGIXD(in-plane)の測定を実施し、最上層の結晶性を評価した。

A.2. 成膜条件による差

RuO₂サンプルについては成膜条件の異なる6サンプルを用意して、GIXD(in-plane)の測定を実施し、結晶性の変化を評価した。

入射角度は0.1度とした。入射角度を0.3度にすると下地由来のMoピークが強く検出されており、

0.1 度では最上層を測定できている。検出の溜め込み時間は 2~4s で調整した。

B. GIXR によるミラー最上層近傍の構造解析

多層膜ミラーから上 2 層を取り出した形の RuO₂/Si/石英ガラス基板(30mm φ)をスパッタ法で作製した。最上層の RuO₂ の膜厚は 1.7nm である。このサンプルについて GIXR の測定を実施し、最上層近傍の構造を解析した。

2 層膜を用意したのは、それ以上の多層膜であれば解析が非常に困難になるためであり、Si と SiO₂ の密度差が小さいため実質的に単層膜に近い形の解析が可能と考えたからである。

いずれの測定も BL46XU において HUBER 製 8 軸回折計を用いて実施した。入射 X 線ビームは、Si(111)により 10keV の光に単色化、Rh コートミラーにて高次光を除去、横方向に集光し、0.5mm×10μm スリットにより光を制限した。サンプルは室温の He ガス置換キャプドーム内に置き、測定時にはサンプル面を立てるようにセットした。サンプルと NaI シンチレーションカウンターの間にソーラースリット(0.2 度分解能、開口部 10mm スリット)をセットした。

なお、サンプルの記載として便宜的に RuO₂ や TiO₂ のように書いているが、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：

A. GIXD によるミラー最上層の結晶性評価

A.1. 最上層材料間の差

図 1 にサンプルの GIXD スペクトルを示す。

サンプルステージ由来と思われる Al、基板由来の Si、下地由来の Mo からのピークを除くと最上層由来の回折ピークは観察されず、いずれの材料も非晶質であった。

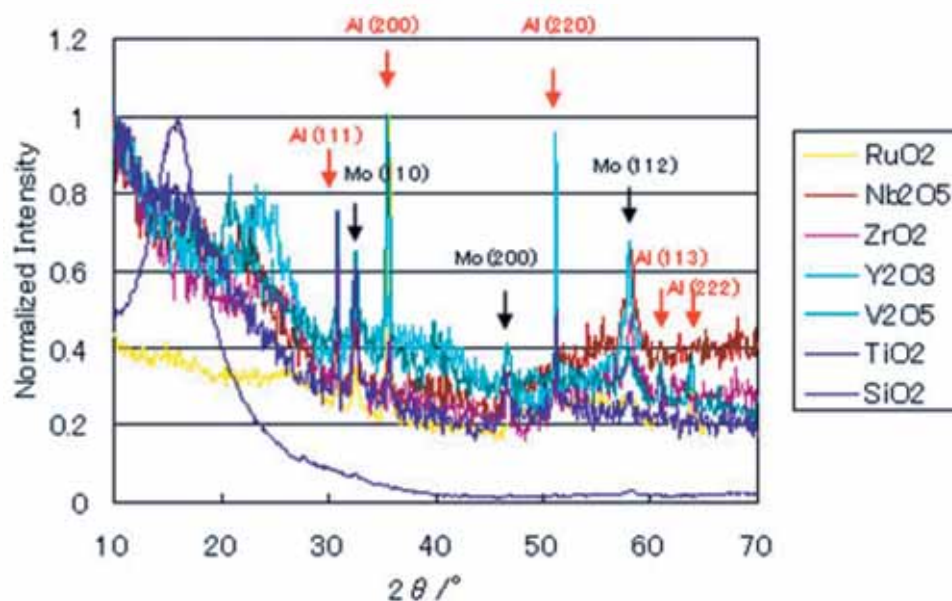


図 1. (Fig.1) サンプルの GIXD スペクトル

A.2. 成膜条件による差

図 2 に RuO₂ サンプルの GIXD スペクトルを示す。スパッタガスを含めスパッタ条件変更した

り、成膜時の基板-ターゲット距離を変えたりしたが、いずれの成膜条件でも非晶質であった。GIXDを測定したこれらのサンプルの耐酸化性はそれぞれ異なっている。結晶性ではない因子、局所構造などが耐酸化性の良し悪しに影響を与えているようだ。

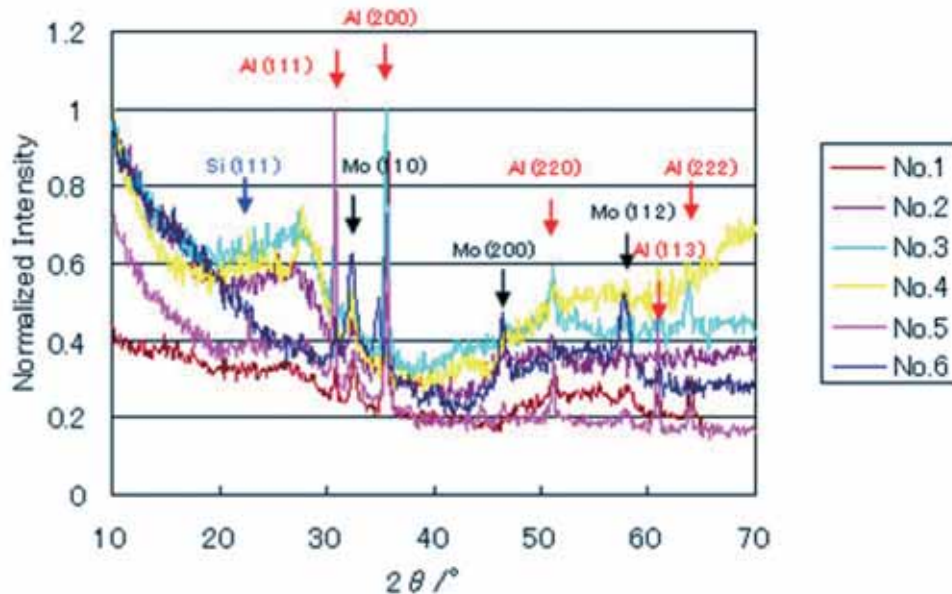


図2. (Fig.2)成膜条件の異なる RuO₂ サンプルの GIXD スペクトル
成膜条件は6種類

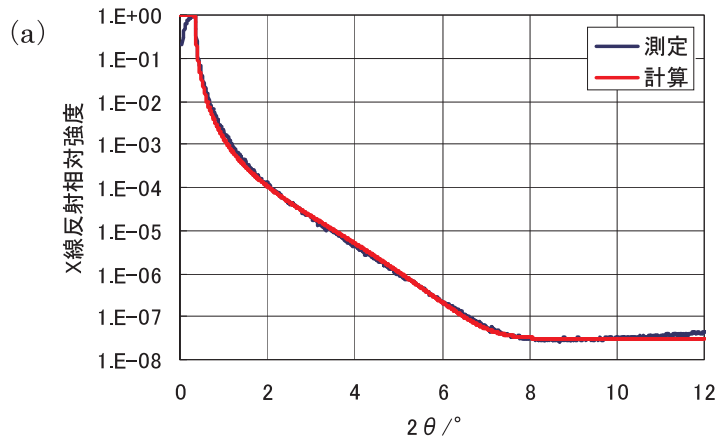
B. GIXR によるミラー最上層近傍の構造解析

図3にサンプルの GIXR スペクトルを示す。

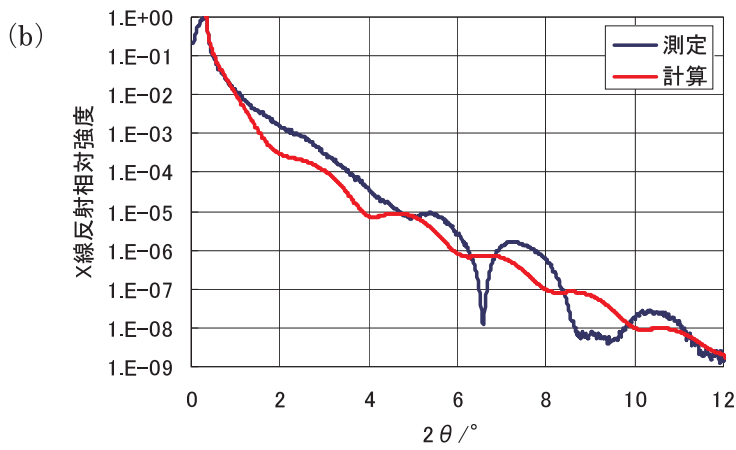
2層膜を用意したのは、それ以上の多層膜であれば解析が非常に困難になるためであり、SiとSiO₂の密度差が小さいため実質的に単層膜に近い形の解析が可能と考えたからであった。しかし、基板のみの解析を行うと表面基板上に密度が高い層が存在していることが示された。(図3(a)参照)精密洗浄は行っているが、それでも、研磨剤を含むような表面改質層が存在しているためと思われる。そのため、この層を含む形で解析を実施した。

RuO₂/Si/石英ガラス基板サンプルでは、RuO₂/Siの界面が荒れていること、密度が高い層がSi層に存在していることが示唆された。これはRuO₂が拡散し内部に非常に薄い層をつくっている可能性がある。(図3(b), (c))拡散の程度が、サンプルの耐酸化性に影響を与えているのかもしれない。

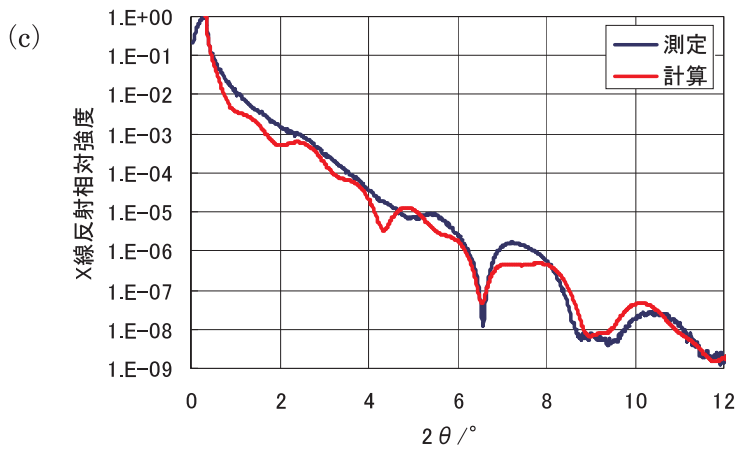
いずれのサンプルにおいても基板上の表面改質層によりスペクトルが複雑になっており、フィッティングとのズレが生じている。今後は解析しやすい構造をもったサンプルで測定・解析を進めるのが良い。



(a) ガラス基板



(b) RuO₂/Si/ガラス基板



(c) RuO₂/Si/ガラス基板

図3. (Fig.3) GIXR スペクトル

- 青線は測定スペクトル、赤線は計算スペクトル(縦線はフィッティング範囲を示す)
- (a) 表面に高密度層を考慮するとフィッティングできるようになる。
- (b) RuO₂/Si の単純2層膜では単調な反射率変動になり、測定データと合わない。

(c) RuO₂/Si/RuO₂/Si のように薄い RuO₂ を Si 層に挿入すると、測定データに近くなる。
ただし、これらサンプルの GIXR スペクトルでは酸化の程度までは分からない。

今後の課題：

今回の GIXD 測定ではステージ由来と思われる Al ピークが検出されたので、検出側のスリット制限などで除去することが望ましい。時間が足りず、他の材料、成膜条件の異なるサンプルについて GIXD を測定することができなかった。そのようなサンプルについても結晶性を評価し、耐酸化性と総合的に比較することが課題である。

GIXR 測定においては基板上の表面改質層により解析が複雑になっており、今後は解析しやすい構造をもったサンプルで測定・解析を進めるのが良いと思われる。拡散の程度と耐酸化性の関係を調査することが課題である。

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)