

学位論文の要旨

学位論文

題目

多層膜ミラーを用いた軟 X 線結像光学系の開発と EUV 露光装置への応用

論文提出者： 村上 勝彦

要旨

光学系の解像力の限界は、良く知られたレイリーの式で与えられるように、光の波長と光学系の開口数 (NA) で決まる。短波長化は解像力を上げる有効な手段だが、波長が 150 nm 付近以下になると透明な硝材が無くなるため、従来の屈折を用いた光学系は使用することが出来ない。波長が 10 nm 付近以下の軟 X 線を使って回折限界の結像光学系を構成することが出来れば、可視光や紫外線では実現が不可能な高い解像力が期待出来る。本研究は、軟 X 線の波長域で回折限界の光学系を開発して、従来の限界を打破する高い解像力を実現することを目的とした。この波長域では、屈折系は使えないので反射系を用いて光学系を構成する。通常の鏡では非常に低い反射率しか得ることができないので、重原子層と軽原子層を交互に積層し、多数の界面における反射を相互に干渉させて全体として高い反射率を得る多層膜ミラーを用いる。

X 線多層膜ミラーは、薄膜形成技術の進歩に伴い、1970 年代の終わりころから研究が盛んになり、X 線顕微鏡や X 線望遠鏡などの様々な用途に応用する研究が開始された。中でも産業上の応用分野として重要なのは、半導体デバイスを製造するための微細加工技術であるリソグラフィ技術である。波長 13.5 nm の軟 X 線を用いたリソグラフィ技術は、EUV (Extreme Ultraviolet; 極端紫外線) リソグラフィと呼ばれており、1980 年台の後半から研究開発が進められている。軟 X 線を用いて結像することにより、従来の光では不可能な高い解像力を実現することが可能になる。

現在半導体デバイスの製造に使われている光リソグラフィ技術は、露光波長の短波長化と投影系の開口数 (NA) の拡大によって解像力を向上してきた。露光波長は、高圧水銀灯の g 線 (436 nm) から始まって、i 線 (365 nm)、KrF エキシマレーザー (248 nm)、ArF エキシマレーザー (193 nm) へと短波長化が進められてきた。しかし、最近の 10 年間は、短波長化は止まっている。一時期 F₂ レーザー (152 nm) を用いたリソグラフィ技術の研究が行われたが、透明な硝材が得られないことから研究開発は中止された。この 10 年間は、短波長化以外の手段で解像力の向上が進められた。投影レンズの先端とウェハの間を空気よりも屈折率の大きい水で満たすことにより実効的な NA を拡大する液浸技術が実用化され、1.35 までの高 NA 化が実現されている。さらに、パターンを半周期ずらして 2 回露光するこ

とにより 2 倍のピッチのパターンを形成するダブルパターニング技術も実用化され、この方法を使うと ArF 液浸リソグラフィで 20 nm までの解像力が得られるようになっている。しかし、これ以上の解像力の向上は困難なので、更なる微細化を進めて 20 nm 以下の解像力を実現するために EUV リソグラフィが期待されている。

本論文は、X 線多層膜ミラーの開発、それを用いた軟 X 線光学系の開発、そして、この技術を応用した製品である EUV 露光装置の開発に関するもので、5 つの章から構成されている。以下に各章の概要を説明する。

第 1 章では、X 線多層膜ミラーの概要、およびリソグラフィ技術の進展など、本研究の背景について述べる。

第 2 章では、Mo/Si 多層膜ミラーの開発について述べる。Mo/Si 多層膜ミラーは Si の L 吸収端の 12.4 nm の長波長側で高い反射率を示す材料として知られており、EUV リソグラフィの露光波長が 13.5 nm に決められたのは、Mo/Si 多層膜ミラーの存在によるものである。多層膜ミラーを使って実際の軟 X 線光学系を構成するためには、反射率だけでなく、大口径化、膜厚分布の制御、内部応力の制御など様々な特性が必要となる。スパッタリング法により、そのような要求性能を満たす EUV 露光装置光学系用の多層膜ミラーを成膜する技術を開発した。本論文では、その中の高反射率化と内部応力制御について紹介する。

第 2 章第 1 節は、Mo/Si 多層膜ミラーの反射率向上について述べる。多層膜ミラーの反射率を測定すると、通常は理論値よりもかなり低い値しか得られない。従来、その主な原因は多層膜界面の粗さであると考えられていた。確かに、5 nm 以下の比較的波長の短い領域では界面粗さが支配的要因であるが、波長 13.5 nm 付近の Mo/Si 多層膜では、界面粗さよりも界面の相互拡散層の形成が反射率に大きな影響を与えていることを明らかにした。そして、このような拡散層の形成を防いで高反射率を得るためには、スパッタリングにおける成膜において、従来から使われている Ar の代わりに、分子量の大きな Xe を用いることが有効であることを示し、理論限界に近い約 70 % の高反射率を実現した。

第 2 章第 2 節は、Mo/Si 多層膜ミラーの内部応力制御について述べる。スパッタリングにより形成した Mo/Si 多層膜は一般に圧縮応力を有している。このような内部応力は、高精度に加工されたミラーの形状を変形させて、光学系の収差を劣化させてしまう。Mo/Si 多層膜の Mo 層の厚さの比率を大きくすると、反射率は低下するが引っ張り応力が生じる。このような引っ張り応力の Mo/Si 多層膜を応力相殺層として用いて、その上に高反射率で圧縮応力の Mo/Si 多層膜を反射層として成膜して全体として応力を低減させる方法が知られていた。しかし、応力相殺層の Mo 層を厚くすると、Mo の微結晶が成長して表面粗さが増加し、その上に形成した反射層の反射率が低下してしまうという問題が生じた。この問題を解決するために、応力相殺層の周期長を意図的に小さくして Mo 層の厚さを制限することにより、低応力と高反射率を両立させることに成功した。

第 3 章では、軟 X 線結像光学系の開発について述べる。最初は 2 枚の球面鏡から構成されるシュバルツシルド光学系を作製して軟 X 線による結像性能の評価を行い、高い解像力

を確認した。しかし、EUV リソグラフィへ応用するためには、露光領域の拡大が必要であった。そこで、3枚の非球面ミラーからなるリングフィールド投影系を試作した。高精度な光学系を製作するためには、使用する波長で光学系の波面を計測する技術が不可欠である。そのために、EUV 露光装置投影系の波面収差を EUV 光で計測する技術を開発した。

第3章第1節は、シュバルツシルド光学系による拡大結像系について述べる。最初は、実験室で簡便に取り扱うことのできる電子線励起の X 線源を用いて実験を行った。波長 4.5 nm の C K α 線を用いた。この波長域では Ni/C 多層膜が比較的高い反射率を示すことが知られていたが、Ni 層を薄くすると島状成長のために界面粗さが増加して、低い反射率しか得られなかった。そこで、Ni の代わりに NiCr 合金を用いることにより、島状成長を防いで反射率を向上した。このような NiCr/C 多層膜ミラーを使って倍率 32、開口数 (NA) 0.2 のシュバルツシルド光学系を製作して結像実験を行い、少なくとも 0.5 μm 以下の分解能を有することを確認した。

第3章第2節は、シュバルツシルド光学系による縮小投影露光系について述べる。Mo/Si 多層膜ミラーを使って、波長 13 nm 用のシュバルツシルド光学系を作製した。倍率と NA は前節の光学系と同じ 32 倍と 0.2 である。この光学系を用いて、SORTEC 放射光施設において縮小投影露光の実験を行った。PMMA レジストを用いて 50 nmL/S パターンを解像した。当時(1992年)の最先端の KrF エキシマレーザーを用いた半導体露光装置の解像力は 250 nm 程度だったので、EUV リソグラフィの圧倒的な高解像力を実感させた。当初は SiN メンブレン上に Au のパターンを形成した透過型のマスクを使用した。その後、Mo/Si 多層膜上に Ni のパターンを形成した反射型のマスクを使った実験も行った。また、前節で紹介した波長 4.5 nm 用のシュバルツシルド光学系を用いた縮小投影露光の実験も試みた。

第3章第3節は、非球面3枚投影系による縮小投影系について述べる。前節までのシュバルツシルド光学系では直径 0.1 mm 程度以下の小さな露光領域しか得られないが、半導体露光装置では 20 mm \times 20 mm 以上の大きな範囲にパターンを露光しなければならない。EUV 露光装置の光学系を構成する Mo/Si 多層膜ミラーの反射率は、理論限界が 70 %程度であり 100 %に近い反射率を得ることは出来ない。そのため、極力少ないミラー枚数で光学系を構成する必要がある。収差を補正するために非球面を導入するが、それでも広い範囲を一括して露光する投影系を設計することは困難なので、ある特定の像高だけで収差が補正されたリングフィールド状の露光フィールドを有する投影系を用いて、これをスキャンして広い範囲を露光する方法が用いられる。そのような光学系として、3枚の非球面ミラーからなる倍率 5、NA0.1 のリングフィールド光学系を試作して、ニュースバル放射光施設において露光実験を行った。なお、本研究は姫路工業大学(当時。現在は兵庫県立大学)、日立製作所とニコンの共同研究として行われた。

第3章第4節は、EUV 光を用いた波面計測技術の開発について述べる。光学系の波面収差は干渉計によって計測される。EUV の波長域では使用できる光学素子も限られており、ピンホールや回折格子を組み合わせて干渉計を構成する。X 線レーザーのようなコヒーレン

トな EUV 光源は未だ簡単に使える状況ではなかったため、高輝度な EUV 光源としてニューズバル放射光施設のアンジュレータを用いた。PDI (Point Diffraction Interferometer) 法とシアリング干渉法による波面計測技術の研究を行い、EUV 露光装置の投影系の EUV 光による波面計測を行うことの出来る EUV Wavefront Metrology System (EWMS) を開発した。なお、本研究は、NEDO の委託研究および継続研究として、EUVA (Extreme Ultraviolet Lithography System Development Association; 技術研究組合 極端紫外線露光システム技術開発機構) においてニコンとキヤノンの研究員により遂行された。

第 4 章では、EUV 露光装置の開発について述べる。EUV リソグラフィの黎明期 (1990 年初頭) には、投影系の NA は 0.1 程度で解像力 100 nm 程度が想定されていたが、その後の光リソグラフィ技術の高解像度化に伴い、EUV リソグラフィは NA を拡大して解像力を更に向上することが必要となった。そこで、NA0.3 の小フィールド投影系を搭載した小フィールド露光装置を開発した。この開発を通じて投影系の収差を低減する技術を蓄積し、それらを応用して本格的な EUV 露光装置 EUV1 を開発した。EUV1 は NA0.25 のリングフィールド投影系を搭載した。EUV 露光装置におけるコンタミネーションの問題は以前から指摘されていたが、EUV1 で実際に露光を開始すると、ミラー表面のカーボンのコンタミネーションの成長による、光学系透過率の急速な低下に悩まされた。このようなコンタミネーションを抑止および洗浄する技術を開発して、この問題を克服した。

第 4 章第 1 節は、高 NA 小フィールド露光実験装置 (HiNA) の開発について述べる。本装置は 2 枚の非球面ミラーからなる倍率 5、NA0.3 の小フィールド投影系を搭載した。投影系は改良を加えながら 3 本製作して波面収差の低減を進めた。非球面の加工精度を向上すると同時に、ホールドによる変形を抑制する新しいホールド技術を開発して、後の EUV1 に繋がる投影系製作の基盤技術を確立した。本装置は NTT 厚木開発センターの Super ALIS 放射光施設に設置され、ASET (Association of Super-Advanced Electronics Technologies; 技術研究組合 超先端電子技術開発機構) により EUV リソグラフィのプロセス技術の研究開発に活用された。

第 4 章第 2 節は、EUV 露光装置 (EUV1) 光学系の開発について述べる。6 枚の非球面ミラーからなる倍率 4、NA0.25 のリングフィールド光学系を開発した。波面収差は 0.4nmRMS、フレアは 8% を達成した。反射型のオプティカルインテレータであるフライアイミラーを備え、コヒーレンスファクターを可変できる照明系を備えている。通常照明で 25 nmL/S、dipole 照明で 22 nmL/S のパターンを解像した。位相シフトマスクを用いた露光実験も試みて、16 nmL/S まで modulation を観察した。なお、EUV1 は 2 台製作し、1 台は Selete (Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc.; 株式会社 半導体先端テクノロジーズ) へ納入され、産業技術総合研究所のスーパークリーンルームに設置されて EUV リソグラフィのインテグレーション技術の研究開発に活用された。

第 4 章第 3 節は、EUV 露光装置におけるコンタミネーション制御について述べる。多層膜ミラーに EUV 光が照射されると光電子が発生する。多層膜ミラー表面に炭化水素分子が

吸着していると、この光電子が炭化水素分子を分解してカーボンコンタミネーションが成長する。多層膜ミラー表面に水分子が吸着していると、光電子により水分子が分解して酸素ラジカルが発生し、多層膜表面を酸化させる。EUV1 では、装置の真空環境の清浄度が不十分だったこともあり、前者のコンタミネーションに悩まされた。そこで、露光中に酸素を流してカーボンコンタミネーションを防ぐ技術を開発した。既に付着してしまったカーボンコンタミネーションについては、大気中で UV ランプを照射して容易に洗浄、除去できることを見出し、これを応用して露光装置上でミラーを洗浄する技術を開発した。多層膜ミラーの耐酸化性を確保するためには、最上層に酸化防止層として **capping layer** を設ける方法が知られている。このような **capping layer** の材料として、従来は Ru が一般的に用いられているが、酸化物を用いて Ru よりも大幅に耐酸化性を向上した **capping layer** を開発した。以上のようなコンタミネーション制御技術を開発するために、九州シンクロトロン光研究センターの放射光施設に専用ビームラインを建設して、EUV 光の照射実験を行った。

第 5 章では、本論文の総括として第 2 章、第 3 章および第 4 章のまとめと、EUV リソグラフィ技術の今後の展望について述べる。

本研究では、軟 X 線結像光学系の基盤技術である多層膜ミラーの研究開発から始めて、球面からなる光学系から非球面を用いた光学系の開発へと進み、最終的には EUV 露光装置の開発を行い、波長 13.5 nm の EUV 光で回折限界の解像力を実現することが出来た。EUV 露光装置の光学系を作り上げるためには、非球面の加工・計測技術、光学系の波面計測技術、ミラーの無変形保持技術、ミラー姿勢の微調整技術など様々な技術の高度化が必要であった。これらの技術は、EUV 露光装置だけでなく既存の光露光装置の光学系の性能向上にも応用され、その性能向上に寄与している。