

博士学位論文

「極端紫外線(EUV)を用いたリソグラフィ基礎技術」

平成 19 年 3 月

九州工業大学大学院工学研究科

老泉 博昭



内容梗概

本論文は、極端紫外線(Extreme Ultra Violet: EUV)を用いたリソグラフィにおいて、実用に近い EUV 露光システムの微細パターン転写による実証、高性能 EUV 分子レジストの開発およびコンタミネーション制御技術の原理実証を行ない、EUV リソグラフィ実現の可能性を明らかにする。

現在、最先端の半導体の加工技術は 45nm から 32nm を研究対象とする時代になってきている。このような微細加工を量産技術として実現する方法として、利用する光の波長が 13.5nm である EUV リソグラフィ技術が注目されている。EUV リソグラフィ実現のためには高出力安定 EUV 光源、EUV 露光システム、高品質マスク、高性能 EUV レジストの開発が必須とされている。本論文ではこれらの技術課題のうち、EUV 露光システム、高性能 EUV レジストおよびそれらの関連課題としてコンタミネーション制御技術を検討する。

第 1 章では、半導体集積回路の微細化とリソグラフィ技術の進展、EUV リソグラフィの概要と位置付け、技術課題について述べ、本研究の目的と解決すべき課題を示す。

第 2 章では、より実用に近い EUV 露光システムの開発と微細レジストパターン転写による性能検証を行う。高 NA(0.3)の非球面 2 枚光学系からなる EUV 露光システム(HINA)の開発の経緯を述べ、通常照明、輪体照明における微細パターン転写と光学像計算との比較、考察を行う。さらにコヒーレント照明にて極微細パターンの形成を行い、光学系の解像限界に到達することを示す。

第 3 章では、第 2 章で述べた EUV 露光システムを用いた高性能 EUV 分子レジストの開発を示す。ラインエッジラフネス(LER)を改善するため、従来のレジストを構成する高分子から、低分子からなるレジスト材料すなわち分子レジストへの展開を図る。さらに LER をより小さくかつレジストの機械的強度が稼げる分子設計を行い、先の EUV 露光システムを用いてパターン倒壊の少ない高感度・高解像度・低 LER 性能を有する高性能 EUV レジストを実現する。

第 4 章では、レジスト露光時に発生するアウトガスに含まれる有機物や水分が原因となり露光光学系に発生するカーボンや酸化物の除去法として、加熱フィラメントから発生させた原子状水素による EUV 光学系の低損傷クリーニングを示す。EUV 光学系の表面保護膜にコンタミネーションとして形成されたカーボン層のみならず酸化層も原子状水素により還元され、ダメージがほとんどなく EUV 反射率がほぼ回復することを明らかにする。さらに石英管で輸送した原子状水素でも本方法が有効なことを示す。

第 5 章では本論文全体の研究成果を総括し、本論文で得られた主要な結論をまとめる。

目 次

第1章 序論	1
1.1 半導体集積回路(LSI)の微細化とリソグラフィ技術のトレンド	1
1.2 極端紫外線(EUV)リソグラフィの位置付け、原理検証および露光波長の選択	3
1.3 EUV リソグラフィの技術課題	6
1.3.1 高出力安定 EUV 光源	7
1.3.2 高品質反射型マスク	7
1.3.3 EUV 露光システム	7
1.3.4 高性能 EUV レジスト	8
1.3.5 コンタミネーション制御技術	12
1.4 本論文の構成	13
1.5 参考文献	14
第2章 実証光学系露光装置の開発・解像性能実証	23
2.1 実証光学系露光装置の必要性	23
2.2 実証光学系露光装置の概要	23
2.3 実証光学系露光装置の解像性能評価	29
2.3.1 実験方法	29
2.3.2 HINA2 を用いたレジスト露光転写結果	29
2.3.3 レジスト露光転写による HINA3 のフレアー評価	30
2.3.4 HINA3 を用いた実用照明条件での解像性能評価	31
2.3.5 HINA3 を用いたコヒーレント照明($\sigma = 0.0$)での解像性能評価および レジストの極限微細パターン転写	34
2.3.6 化学増幅型レジストの極限微細パターン転写	35
2.4 まとめ	36
2.5 参考文献	37
第3章 高性能 EUV 分子レジストの開発	39
3.1 分子レジストの必要性	39
3.2 プロセス実験方法	40
3.3 結果および考察	41

3.3.1	化学増幅型ポリフェノール系ポジ型分子レジストの解像性能評価	41
3.3.2	化学増幅型ポリフェノール系ポジ型分子レジストのLER評価	42
3.3.3	保護基の数と位置を制御した新ポリフェノール系ポジ型分子レジスト	43
3.3.4	新ポリフェノール系ポジ型分子レジストの解像性能評価	45
3.3.5	新ポリフェノール系ポジ型分子レジストのLER評価	47
3.4	まとめ	48
3.5	参考文献	48
第4章	原子状水素による低損傷コンタミネーションクリーニング技術	53
4.1	熱フィラメント励起の原子状水素によるコンタミネーションクリーニング	53
4.2	Si-capped 多層膜表面のカーボンの原子状水素クリーニング	53
4.2.1	実験方法	53
4.2.2	熱遮蔽がない装置による原子状水素クリーニング	55
4.2.3	熱遮蔽が可能な原子状水素クリーニング装置	57
4.2.4	結果および考察	60
4.3	バルク Ru 酸化膜の原子状水素による還元(クリーニング)	61
4.3.1	原子状水素による金属酸化膜還元の可能性	61
4.3.2	実験方法	62
4.3.3	結果および考察	64
4.4	Ru-capped 多層膜表面の酸化膜に対する原子状水素によるクリーニング	68
4.4.1	多層膜ミラーのキャッピング層表面酸化膜の原子状水素クリーニング	68
4.4.2	実験方法	68
4.4.3	結果および考察	69
4.5	EUV 光照射で酸化させた Ru-capped 多層膜の原子状水素クリーニング	72
4.5.1	実用に近い状態で形成された酸化膜の原子状水素クリーニング	72
4.5.2	実験方法	72
4.5.3	結果および考察	73
4.6	輸送した原子状水素によるクリーニングと原子状水素の絶対密度測定	75
4.6.1	実用化における課題	75
4.6.2	実験方法	76
4.6.3	結果および考察	78
4.7	まとめ	81
4.8	参考文献	82
第5章	結論	85

謝辞	87
研究業績	87
本論文に関する公表論文	88
参考論文	89
国際会議発表	96

第1章 序論

1.1 半導体集積回路 (LSI) の微細化とリソグラフィ技術のトレンド

現在の高度情報通信社会は半導体集積回路 (LSI) の高集積・高性能化の賜物と言ってよく、これには半導体素子の微細化が大きく貢献してきた。この微細化は光リソグラフィ技術の進展によるものが大きい。図 1.1 に光リソグラフィの原理を示す。回路を形成したい薄膜上にレジストを形成し、マスクと呼ばれる回路原版のパターンをレジストに焼付け (露光し)、現像後、レジストパターンを得る。このパターンをマスクとしエッチング加工およびレジスト除去することにより所望の薄膜材料の回路パターンを形成するものである。

図 1.2 に LSI の微細化とリソグラフィ技術の進展を示す。横軸は年代を示し、縦軸は LSI の密集パターンの最小加工寸法 (ハーフピッチ : hp) と露光に使用する光の波長を示す。当初は露光波長より大きな寸法を加工していた。微細化の進展と共に 1990 年代の半ばから、要求される最小加工寸法が露光波長を下回り、さらに最近では露光波長の半分以下が要求されるようになってきている。

1980 年代から光リソグラフィの主流となった縮小投影露光方式では下記に示すレイリーの式によりその解像度 R (最小加工寸法) が決定される [1]。

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA \quad (1.1)$$

ここで λ は露光波長、 NA は縮小投影結像光学系 (レンズ) の開口数、 k_1 はレジストや露光方式、プロセスに依存する係数である。ただし二つ以上の回折光の干渉によりパターンを形成するという通常の場合では 0.25 が下限となる。

k_1 値が 0.5 より大きく、露光波長に比較して大きなパターンの加工は比較的容易であった。露光波長と同じ程度の加工寸法になると (k_1 値が 0.45~0.38 に相当)、位相を反転した数%から十数%の光を透過させ、露光-未露光の境界部のコントラストを向上させるハーフトーン型位相シフト

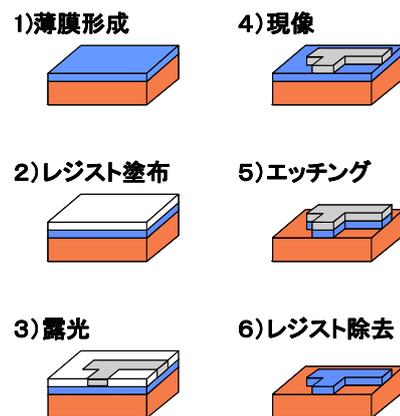


図 1.1 光リソグラフィによる微細パターン形成

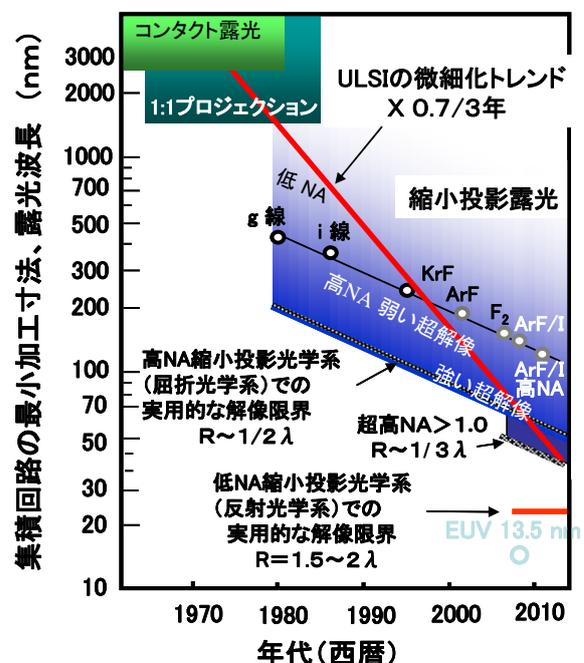


図 1.2 半導体集積回路の微細化とリソグラフィ技術の進展

法などを使用して解像度向上を図る[2]。この方法は弱い超解像技術と呼ばれマスクパターン形状への制限が少ない。一方、露光波長の半分(k_1 値が 0.38~0.25 に相当)レベルになると、マスクパターン形状への制限が大きい強い、マスク上の隣り合った透過パターンの位相を反転させる位相シフトマスクの適用や極端な斜入射照明にするといった超解像技術が必要となる[3-6]。現在量産されている 90-nm hp相当のLSIでは、まさに k_1 値がこの領域に相当する。

以上のように k_1 値がリソグラフィ技術の困難さを大きく左右する。表 1.1 に国際半導体ロードマップで要求される微細化に伴う露光波長、NAおよび k_1 値の変遷を示す[7]。45-nm hpまでは従来の光リソグラフィ技術の延長であるArF(193nm)液浸(純水)露光法を適用できると言われている[8, 9]。しかしながら 32-nm hp以降では従来の光リソグラフィ技術の延長では対応がかなり困難とされる。実現可能な方式が存在しないわけではなく、32-nm hp に対してはNA1.6 以上のArF液浸(高屈折材料)露光法[10-12]やダブルパターニング法[13, 14]と呼ばれる多重露光法が適用可能である。しかしながらいずれも大きな技術課題があること、また 22-nm hp以降では適用がほとんど不可能であり拡張性がないことが指摘される。

表 1.1 国際半導体ロードマップで要求される微細化に伴う露光波長、NA、 k_1 値の変遷

西暦	年	1995	1998	2001	2004	2007	2010	2013	2016	2019
ハーフピッチ (hp)寸法	nm	250	180	130	90	65	45	32	22	16
露光波長と 方式	NA	k_1 値								
KrF(248nm) 大気圧露光	0.60	0.60	0.44	0.31	0.22					
	0.65		0.47	0.34	0.24					
	0.70		0.51	0.37	0.25	0.18				
	0.75		0.54	0.39	0.27	0.20				
	0.80			0.42	0.29	0.21				
ArF(193nm) 大気圧露光	0.60			0.31	0.22	0.16				
	0.65			0.44	0.30	0.22				
	0.70			0.47	0.33	0.24				
	0.75			0.51	0.35	0.25	0.17			
	0.80			0.54	0.37	0.27	0.19			
ArF(193nm) 液浸露光 (純水)	0.85			0.57	0.40	0.29	0.20			
	1.10				0.51	0.37	0.26	0.18		
	1.30				0.61	0.44	0.30	0.22		
ArF(193nm) 液浸露光 (高屈折率媒 体)	1.35				0.63	0.45	0.31	0.22		
	1.40					0.47	0.33	0.23	0.16	0.12
	1.50					0.51	0.35	0.25	0.17	0.12
	1.60					0.54	0.37	0.27	0.18	0.13
	1.65					0.56	0.38	0.27	0.19	0.14
EUV (13.5nm)	1.70					0.57	0.40	0.28	0.19	0.14
	0.10				0.67	0.48	0.33	0.24	0.16	0.12
	0.25				1.67	1.20	0.83	0.59	0.41	0.30
	0.30				2.00	1.44	1.00	0.71	0.49	0.36
	0.35				2.33	1.69	1.17	0.83	0.57	0.41

$0.50 \leq k_1$
 $0.25 \leq k_1 < 0.38$
 $0.38 \leq k_1 < 0.50$
 $k_1 < 0.25$

1.2 極端紫外線(EUV)リソグラフィの位置付け、原理検証および露光波長の選択

1.1 式によれば R を小さくするには NA を増大させること、 k_1 値を小さくすること、露光波長 λ を小さくすることである。ここで k_1 、 NA 、露光波長のうちオーダーレベルで可変な物理量は露光波長になる。もし従来の光リソグラフィで使用されている露光波長より1桁以上小さい10nm前後の極端紫外線(Extreme Ultraviolet : EUV)を使用すると、解像度 R すなわち最小加工寸法を飛躍的に小さくできる。このような考えに基づき提案されたのが極端紫外線(EUV)リソグラフィである。表 1.1 に示すようにEUVリソグラフィでは、 $NA0.1$ では65-nm hp、 $NA0.25$ では32-nm hp、さらに $NA0.35$ なら16 nm-hpでもプロセス、マスクにあまり負担のかからない k_1 値で対応可能である。

縮小投影露光という観点におけるEUVリソグラフィの初めて提案は1986年応用物理学会にてNTT LSI研究所の木下らにより報告された[15]。当初、EUVリソグラフィは軟X線縮小投影リソグラフィ(Soft X-ray Reduction(Projection)Lithography)と呼ばれていた。木下らはW/C多層膜を成膜した球面2組のSchwarzschild光学系(縮小率5倍)、マスクパターンとしてワイヤーメッシュ(20 μ m幅)、および放射光(Synchrotron Radiation : SR)光源を使用し、露光波長約11nmのEUVリソグラフィで4 μ m幅のレジストパターンを転写した。しかし当時、光リソグラフィでも容易に形成可能な4 μ mという解像度のため、あまり注目はされなかった。EUVリソグラフィの国際的な初めて提案は1988年アメリカLawrence Livermore国立研究所Andrew M. Hawrylukらによってなされた[16]。彼らは露光波長10nmおよび4.5nmの縮小率5倍の投影露光用球面光学系の設計、光学系のミラーに成膜する多層膜の理論計算を行った。翌年(1989年)、木下らは、解像度がサブミクロンレベルのレジストパターン転写を初めて報告した[17]。彼らは5nmから13nmの範囲で多層膜の理論反射率計算およびレジストの露光特性評価による露光波長の検討を行い、W/C多層膜を成膜したSchwarzschild光学系(縮小率8倍)、反射型マスク、SR光源を使用し、12.4nmのEUVリソグラフィで500-nm hpの転写に成功した。さらに1990年にはAT&T Bell研究所のJ. E. BjorkholmらがMo/Si多層膜を成膜したSchwarzschild光学系(縮小率20倍)を用いてSRのアンジュレータ光を光源に利用し、14nmのEUVリソグラフィで100-nm hp以下の転写に成功した[18]。また1993年SORTECの老泉らが同様の光学系で50-nm hpの転写に成功した[19, 20]。使用したレジストは非化学増幅型レジストPMMA(ポリメチルメタクリレート)である。さらに、日立製作所中央研究所の伊東らが、反射型マスクおよび化学増幅型レジストを使用し、70-nm hpの転写に成功した[21, 22]。図 1.3 に2000年ASETの老泉らにより使用された原理検証用EUV露光装置の外観、図 1.4 に光学系配置図、図 1.5 に縮小率20倍のSchwarzschild結像光学系、図 1.6 に結像光学系の波面収差を示す[23]。球面からなる光学系を使用しているため、パターンが転写できる領域は僅か50 μ m角程度であった。また、図 1.7(a)には原理検証で形成された非化学増幅型レジストPMMAの50-nm hpの上面から見た電子顕微鏡(SEM)写真[19]、図 1.7(b)には膜厚110nm[†]の化学増幅型レジストの50-nm hpの上面写真および70-nm hpの断面と上面写真を示す[23]。NAが0.15と小さいにもかかわらず、EUVの短波長化効果により50-nm hpの解像が得られている。

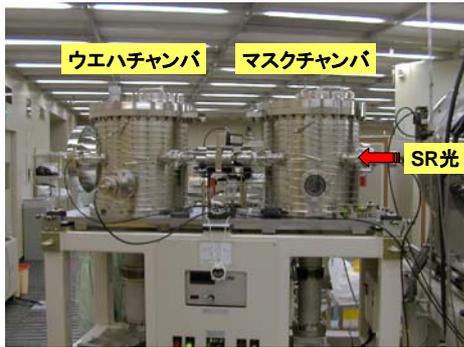


図 1.1 原理検証用露光装置の外観

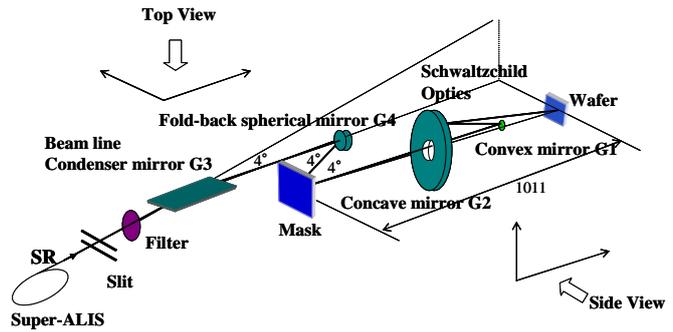


図 1.2 原理検証用露光装置の光学配置図

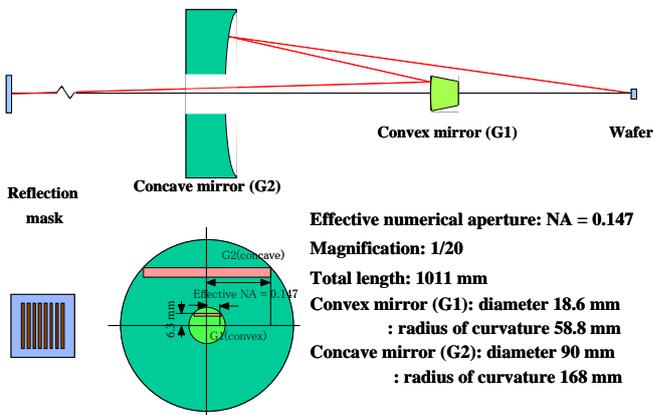


図 1.5 原理検証用露光装置の結像光学系

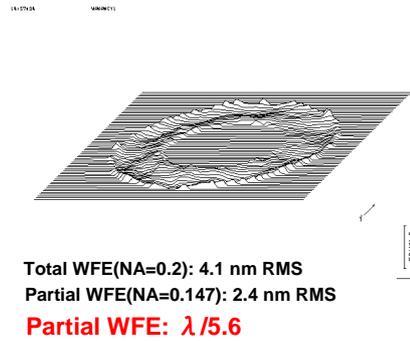
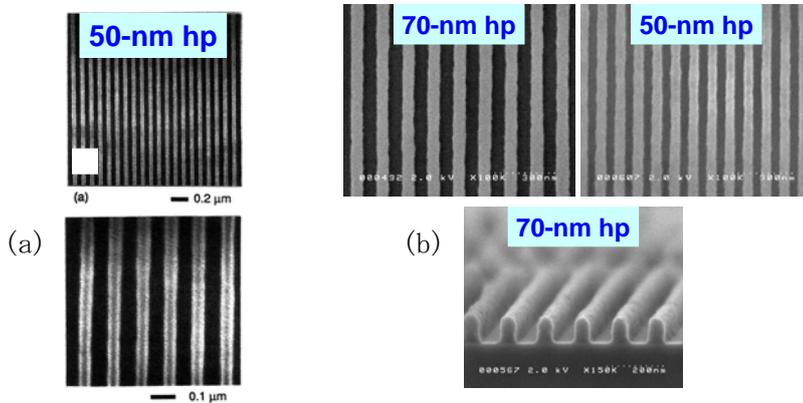


図 1.6 結像光学系の波面収差



(a) 非化学増幅型レジスト (PMMA) (b) 化学増幅型レジスト

図 1.7 原理検証による 50-nm hp および 70-nm hp パターン形成例

EUVリソグラフィの黎明期では4.5nmから14nmの範囲で露光波長の検討がなされてきた。これは各波長で物質に対する吸収係数が大きく変わるため、結像光学系に成膜される多層膜材料やその反射特性およびレジストプロセスが大きく異なるからである。図1.8には露光波長13.5nmでのEUVリ

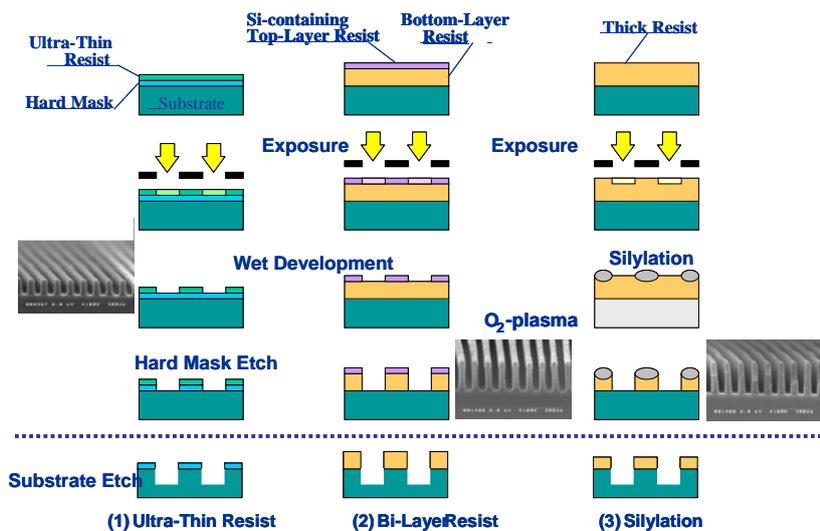


図 1.8 露光波長 13.5nm の EUV リソグラフィ用プロセス

ソグラフィ用プロセスを示す。13.5nmではあらゆる物質に対する吸収係数が大きいいため、使用するレジストの膜厚は100nm[†]程度の薄膜になる。このためレジストプロセスには、(a)薄膜レジストパターンを一旦ハードマスクと呼ばれるSiO₂やSiN_x膜にエッチング転写を行った後、このハードマスクパターンを用いて下地の薄膜をエッチング加工を行うハードマスクプロセス[19-24]、(b)2層または3層の多層レジストプロセス[25]、(c)厚膜レジストを露光して潜像を形成し、HMDS(ヘキサメチルジシラザン)などのシリル化剤を未露光部に反応させて酸素プラズマドライ現象によりパターンを形成する、シリル化と呼ばれるプロセス[26, 27]が適用される。したがって従来の単層レジストプロセスに比べて煩雑で工程数が増えるため、スループットや欠陥増加による歩留まりが低下するリスクが存在する。

露光波長4.5~5nmでは、レジスト材料を主に構成するカーボンに対する吸収係数が小さいため、使用するレジストの膜厚は0.5μm[†]以上の単層レジストプロセスが適用できる。図1.9に1994年老泉らにより検討された露光波長4.5nmのEUVリソグラフィの原理検証で転写した微細パターンを示す[28]。膜厚0.6μm[†]の単層厚膜レジストで0.3-μm hpパターンが形成されている。パターンの断面形状は垂直構造を示し、吸収の影響が小さいことが分かる。

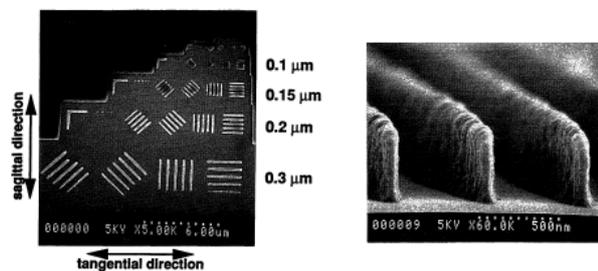


図 1.9 露光波長 4.5nm の EUV リソグラフィで転写した微細パターン例(右図: 膜厚 0.6μm[†] の 0.3-μm hp パターン)

実用EUV露光システムにおけるウェハ面上での露光強度は、結像光学系用ミラー表面に形成する多層膜材料の

EUV反射特性に大きく左右される。13.5nm近傍ではMo/Si系多層膜が使用される。ピーク反射率 R_{max} は70%以上でかつ積分反射率を司る半値幅 $\Delta\lambda$ も0.5nm程度有する。これに対し、4.5~5nmではC/CrNi系多層膜が使用される[29]。理論的には R_{max} は60%を有するものの、積分反射率を司る $\Delta\lambda$ は0.1nm程度しかない[30]。現在、光学設計の進歩により、実用露光機では照明系6枚、結像光学系6枚、および反射型マスク1枚で合計13枚に上る多層膜が必要になることが分かってきている。露光強度は $(R_{max} \times \Delta\lambda)^{13}$ に比例するため、4.5~5nmでは半値幅が細く、積分反射率が小さい値となり、現実的な露光強度は望めない。このように露光波長4.5~5nmのEUVリソグラフィは単層レジストプロセスが適用できる大きな魅力を有する反面、C/CrNi系多層膜の反射率特性を考慮すると、最終的にウエハ面上で得られる露光強度が非現実的となり実用化は困難である結論に至った。

また、Be/Mo系多層膜の反射特性と後述するEUV光源の観点から、より短波長である11.5nmがEUV露光波長候補に挙げられた時期があった[31]。しかしBeの本質的な毒性から採用が見送られた。以上より、EUVリソグラフィを実用化できうる波長は13.5nmと認識された。

1.3 EUVリソグラフィの技術課題

13.5nmという極端な短波長化に伴い、さまざまな新しい要素技術が必要となる。図1.10にEUVリソグラフィの技術課題の模式図に示す。EUVリソグラフィ実現(EUV露光システムの完成)のためには、高出力安定EUV光源、高品質マスク、EUV露光光学系、高性能EUVレジストおよびプロセス、ならびにそれらの関連課題としてコンタミネーション制御技術の開発が

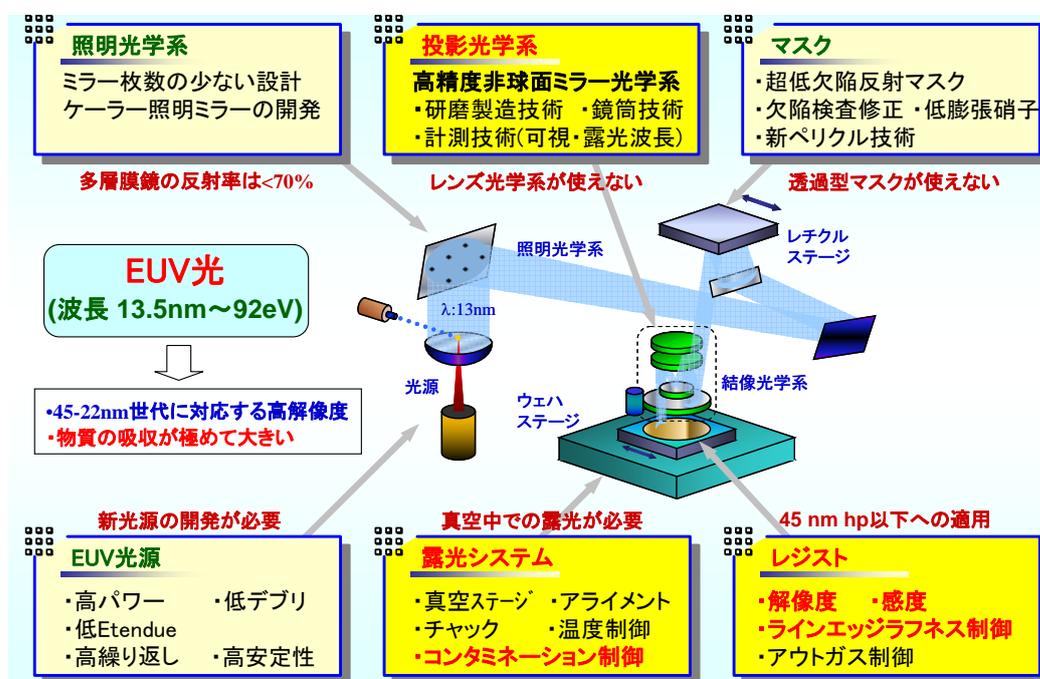


図 1.10 露光波長 13.5nm の EUV リソグラフィの技術課題
(黄色で色分けした部分が本論文の研究領域)

必須とされている。以下に各要素の技術課題を述べる。また、EUV 露光光学系、高性能 EUV レジストおよびコンタミネーション制御技術に関して本研究の目的を示す。

1.3.1 高出力安定 EUV 光源

原理検証実験等で利用された放射光施設(SR リング)を量産用露光装置の光源として半導体工場に導入することは経済的に難しく、いわゆるスタンドアローン型の高出力・安定 EUV 光源が必須となる。量産用光源に要求される出力は、後述するレジスト感度に大きく依存するが、中間集光点(Intermediate Focus: IF)にて 115~180W とされている[32]。光源方式としては 2 つのプラズマ光源が提唱されている。一つはレーザ励起型プラズマ光源(Laser Produced Plasma: LPP)、他は放電励起型プラズマ光源(Discharge Produced Plasma: DPP)である。光源研究当初は Xe をターゲットとした LPP 方式がリードし、原理検証用装置にも採用されていたが[31]、現在はより高出力が期待される Sn や Li をターゲットとする LPP やこれらの材料を放電ガスとする DPP 光源の開発が国内外で盛んである[33-36]。日本においては、文部科学省のリーディングプロジェクト「極端紫外(EUV)光源開発等による先進半導体製造技術の実用化」ならびに、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクトである技術研究組合極端紫外線露光システム開発機構(EUVA)が発足している。前者は主に基礎的な側面から EUV 光源物理の解明やプラズマ生成用レーザ基盤技術の確立を、後者は光源を含めた EUV 露光システム基盤技術の開発を目的としている。

1.3.2 高品質反射型マスク

前述のように EUV 光はほとんど全ての材料に対して屈折率が 1 に近くかつ吸収係数が大きいため、屈折光学系が使用できない。マスクも同様に従来の光リソグラフィ技術で使用された透過型マスクは適用できず、多層膜基板が表面に形成された反射型マスクを使用する。反射型マスクの最大の課題は多層膜基板の欠陥低減である[37]。光学シミュレーションから高さ 3nm、幅 80nm からなる非常に平たい欠陥が EUV 光の位相を変化させるため、転写パターンに欠陥を形成することが明らかになってきた。また欠陥低減には位相欠陥検査技術の開発も合わせて必要になる。従来からの紫外光を使用した欠陥検査の他に露光波長 13.5nm を使用した顕微鏡(拡大鏡)の開発も進んでいる[38, 39]。

1.3.3 EUV 露光システム

先の原理検証では露光システムに球面 2 枚組の Schwarzschild 型光学系と SR 光源を用いて EUV リソグラフィの原理検証を行った。しかしながら球面光学系では収差の影響により実用化に必要な大面積化(最低限 LSI チップの幅が必要)および高 NA 化ができない。このため実用上大面積化が可能となる非球面光学系の展開が必要になる。非球面光学系の最大の課題は、その研磨精度およびその組み立て精度の向上にある。光学系の研磨面精度は、収差を支配する低空間周波数領域の凹凸(LSFR)、フレアーと呼ばれる光強度分布に付加される迷光を

生じる中間空間周波数領域の凹凸(MSFR)、および EUV 用ミラーの反射率に関係する高空間周波数領域の凹凸(HSFR)の3つの領域に分類される。いずれの凹凸も露光波長 13.5nm から規格化される値である 0.1nm rms. レベルの値が要求される[39]。組み立て精度も同様に露光波長 13.5nm から規格化される値が要求され、光学系のトータル波面収差として 1~0.5nm rms. ($\lambda/13 \sim \lambda/20$)以下が必要となる。

EUV リソグラフィはその研究が始まった 1990 年初頭において 100nm 以降のノードに適用すると考えられていた。表 1.1 に示したように必要な NA が 0.1 でも 65-nm hp に適用可能であり、NA0.1 レベルでは大面積化に繋がる非球面光学系の設計およびその製作、露光システムの開発が進められてきた[41-45]。しかしながら図 1.2 に示したように、競合リソグラフィ技術の進展やロードマップの前倒し、EUV 結像光学系の設計の進展等によって状況は変化し、導入時期は 2012 年頃、導入ノードは 45-nm hp から 32-nm hp と見られている[46]。そのため、量産用露光装置の結像光学系は 6 枚ミラー系となり、その NA も最低 0.25 が必要である。従って、レジストプロセスの研究開発も 45nm から 32nm、さらにそれ以降をターゲットとし、その時代の問題点を先行的に評価しなければならない。そのためには、露光実験装置も原理検証[17-23]で使用された球面光学系や、既に検討されている NA 0.1 の非球面光学系露光システム[41-45]では不十分であり、NA0.25 レベルの露光実験用の転写光学系が必要となる。

以上の課題を踏まえ、本研究では、より実用に近い EUV 露光システムの開発と微細レジストパターン転写による性能検証を行った。高 NA(0.3)の非球面 2 枚光学系からなる EUV 露光システムの開発を行い、通常照明、輪帯照明における微細パターン転写と光学像計算との比較、考察を行った。さらにコヒーレント照明にて光学系の解像限界に届く極微細パターンの形成を行った。

1.3.4 高性能 EUV レジスト

加工寸法 32nm レベルで必要となる EUV レジストは、解像度・高感度・低ラインエッジラフネス(LER)・パターン倒れ防止・低アウトガス等の厳しい要求値を同時に満たさねばならない。図 1.11 に、レジスト材料の本質的課題すなわち、解像度・高感度・低 LER のトレードオフ依存性を示す[47]。

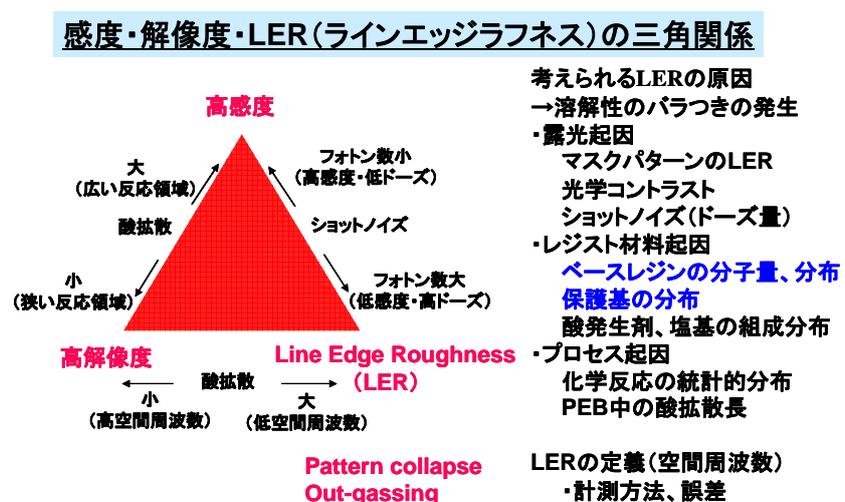


図 1.11 レジスト材料の本質的課題

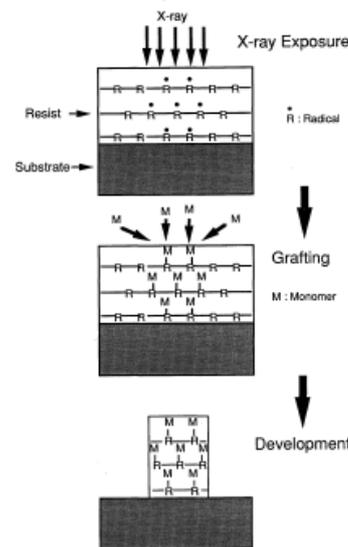
EUVリソグラフィでは1光子当りのエネルギーがおよそ92eVと、従来の光リソグラフィよりも一桁以上高いため、1露光量当りのフォトン数が少なくなる。たとえば量産効果による経済的なコストを考慮できる露光量10mJ/cm²の場合、レジスト1nm角の領域にEUV光のフォトンは6.8個しか入射しない。したがってEUVリソグラフィではこの数少ないフォトン効率よくレジストの感光反応に利用することが高感度化の鍵となる。また上述の光源開発のリスク低減の観点からもEUVレジストの高感度化は必須である。

高感度レジストシステムは一般に化学増幅系(chemically amplified system)と呼ばれ、2種類の反応が知られている。一つは連鎖反応である放射線グラフト重合を利用するものであり[48-50]、他方は酸触媒反応を利用するものである[51, 52]。

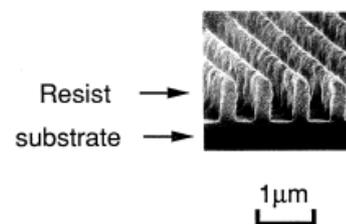
放射線グラフト重合を利用した高感度レジストは入射する放射線のエネルギーが大きく、単位面積あたりのフォトン(または電子)数が少ないX線、電子線(electron beam: EB)、

EUVリソグラフィに適用されている。1991年老泉らによりX線リソグラフィに適用した例を図1.13に示す[50]。軟X線(Mo-L_α線(波長λ=0.54nm))を光源に、ベースレジストにポリフェニルメタクリレート(PPhMA)、モノマーにアクリル酸を使用して、X線露光部に放射線グラフト重合を適用し、感度50mJ/cm²で解像度0.3μmを達成している。この場合、単位面積当りのフォトン数を計算すると、照射量50mJ/cm²でレジスト1nm角の領域に波長λ=0.54nmのフォトンは1.4個しか入射しないことになる。この少ないフォトン数にもかかわらず0.3μmのパターンが形成されていることから、連鎖反応による高感度化の効果が絶大なことが判る。しかしながら放射線グラフト重合を利用した高感度レジストはその露光部である重合部が膨張するため、100nm以下の微細パターンが形成できなかった。

以上の理由から現在、高感度・高解像レジストシステムの主流となっているのが酸触媒反応を利用した化学増幅型レジスト(chemically amplified resist)である[51, 52]。化学増幅型レジストは酸触媒により保



(a) 放射線グラフト重合による高感度化の原理



(b) 0.3μm パターンの転写例 (感度50mJ/cm²)

図1.13 X線リソグラフィにおける放射線グラフト重合を用いたレジストの高感度化と微細パターン転写例

護基が外れてアルカリ現像液に可溶となる部位を有するベースレジストと、DUV(deep ultraviolet)、X線、EB、EUV等のフォトンまたはEBにより分解し酸を発生する酸発生剤(photo-acid generator: PAG)からなる。酸発生剤はベースレジストに対して5~10%程度混合されている。化学増幅型レジストのプロセスは以下の通りである。まず、レジストを露光する。このとき露光部には酸が発生する。ここで比較的エネルギーの低いDUVでは入射フォトンの直接励起により酸発生剤が分解し酸が発生する[53]。一方、レジスト材料のイオン化エネルギーを越えているX線、EBなどでは一旦、フォトンがベースレジストに吸収され2次電子が発生し、この2次電子により酸発生剤が分解し酸が発生する[54]。EUVでは直接励起および2次電子励起の両者の影響があると予想されている[55]。次にレジストに露光後ベーク(post-exposure bake: PEB)と呼ばれる100°C程度の熱処理を1~2分間行う。この時、露光部では酸が触媒となりベースレジストの保護基が脱保護反応によりはずれる。その後、アルカリ現像液で現像処理を行うと、露光部は溶解しポジ型パターンが形成される(未露光部が残る)。

高感度化をより進めるには酸触媒反応の回数を増加させればよく、例えば露光後ベークの温度を上げれば化学増幅型レジストの感度は向上する。しかし、酸触媒反応の回数が増えることは酸の拡散が進むことになり、所望のパターン(露光部)の外に酸が拡散移動する。潜像コントラストが低下するため解像度が劣化する。このように高感度化と高解像度化はトレードオフの関係にある[56]。

デバイスの微細化に伴い回路パターン寸法の局所的な凹凸、すなわちLERがデバイスの特性に大きな影響を与えることが特に近年問題視されている[57, 58]。このLERには凹凸の空間周波数でデバイス特性に与える影響が異なる。図1.12に示すように細かい粗さである高空間周波数領域の凹凸では、1つトランジスタ内のゲート電極の一番細いところで大きなリーク電流が発生し、デバイス破壊につながる[59]。一方、長周期の粗さである低空間周波数領域の凹凸では各トランジスタの電流-電圧特性の閾値が異なるため、特性変動につながる。このように回路パターンのLERは極微細デバイスの特性に大きく影響するため、レジストパターンのLER[60]を低減することがEUVレジストの最大の課題となる。

LERの主な原因は現像時にレジスト露光部と未露光部の境界(パターンの側壁)における溶解性のバラつき(不均一溶解または分別溶解)により、レジストパターン側面にレジストを構成する高分子の不溶化した集合体

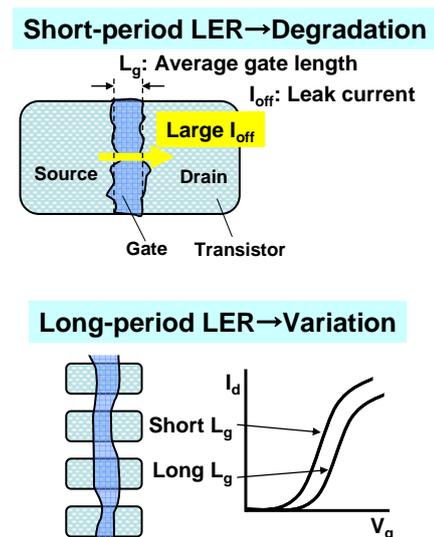


図 1.12 レジストパターンの LER がデバイス特性に与える影響

(aggregate)が発生するためと言われている[61]。溶解性のバラツキの原因は三つに大別される。一つは露光起因[62-69]であり、もう一つはレジスト材料起因[70-78]、さらにプロセス起因[77-82]である。

露光起因はマスクパターンのLER[62, 63]、結像光学系の波面収差やフレアーに起因する光学コントラスト(光強度分布)[64-67]、およびショットノイズ[68, 69]が挙げられる。X線リソグラフィのようなマスクが等倍の場合ではマスクパターンのLERは直接レジストパターンのLERに影響する[62]。一方、縮小投影露光のマスクパターンはレジストパターンの4ないし5倍の大きさであり、 k_1 ファクターが小さい光リソグラフィでは注意が必要であるが、 k_1 ファクターが大きいEUVリソグラフィではマスクパターンのLERの寄与は小さい。

光学コントラスト(光強度分布)がLERに大きく影響する[64-67]。ポジ型レジストでは十分な露光量が与えられた領域は現像により完全に溶解し、露光量がほとんど与えられない領域ではまったく溶解しない。これらの中間の露光量範囲では現像液に対するレジストの溶解速度が急激に変化し、この中間露光量範囲にレジストパターンの側壁すなわちレジストパターンの寸法を決定する露光量の閾値が存在する。この中間露光量範囲で不均一溶解が生じるとパターンの側壁でラフネスが生じる。したがって光学コントラストが低く中間露光量範囲が大きくなるとラフネスも大きくなる。

高感度化を図ると入射する光子の数が少なくなり、ショットノイズと呼ばれる入射する光子数の局所的な統計バラツキが発生する[68]。ショットノイズによりレジスト感光反応の分布が生じ、結局不均一溶解が起こり、LERが発生する[69]。このため高感度化と低LER化はトレードオフの関係にある[56]。

現在主流の化学増幅型レジスト材料は保護基を有するベースレジン、酸発生剤、塩基等の多成分系からなる。レジスト薄膜中における多成分系組成の不均一性やベースレジン自身の分子量およびその分布、さらに保護基の分布がレジスト感光反応および溶解性の不均一性を起こす可能性がある[70-78]。

化学増幅型レジストのパターン形成プロセスは塗布、プリバーク、露光、露光後バーク、現像、リンスの工程からなる。化学増幅型レジスト膜内では露光および露光後バーク工程で酸の発生、酸の拡散、酸触媒による脱保護反応等の複雑な化学反応が起こっている。これらの化学反応の統計的なバラツキにより脱保護反応が空間的に不均一になり、結局LERが発生する可能性がある[77-82]。

また、酸触媒による脱保護反応は熱により推進されるので酸の拡散が助長される。この酸の拡散は露光強度、酸の発生、脱保護反応の統計的なバラツキを補填し、LERを低減する効果があるため、低LER化と高解像度化(低拡散化)はトレードオフの関係にある[82]。ただし酸の拡散があまり増大すぎると潜像コントラストが低下し、LERを増加させることもある[79]。

この他のレジストに要求される課題は低アウトガスとパターン倒壊防止である。低アウトガスは次節で述べるコンタミネーション制御技術に関係し、露光時にレジストから発生するアウトガスを極力低減させなければならない。汎用フェノール系レジストでは、保護基、酸

発生剤および残留溶媒の分解がアウトガス発生の主因としている[83]。

レジストのパターン倒壊問題は微細化の進行に伴い顕在化してきた。パターン倒壊のメカニズム解析ならびに防止方法は、多数の研究者により行われてきた[84-90]。しかしながら40-nm hp以下の微細パターンに有効な方法がないのが現状である[90]。またLERの低減を目的とした分子レジストの研究も盛んに行われているが[91-104]、低分子ということから生じる分子レジストの機械的強度不足によるパターン倒壊が多発し、現有の高分子レジストの性能に到達していないのが現状である。本質的にパターン倒壊防止をするためにはレジスト自体の機械的強度すなわち分子間力を向上させるような材料設計が必要になる。

以上の課題を踏まえ、本研究では、第2章で述べるEUV露光システムを用いた高性能EUV分子レジストの開発を行った。LERを改善するため、従来のレジストを構成する高分子から、低分子かつ単分散であるレジスト材料すなわち分子レジストへの展開を図り、さらにLERをより小さくかつレジストの機械的強度が稼げる分子設計を行い、パターン倒壊性も考慮した高感度・高解像度・低LER性能を有する高性能EUVレジストを検討した。

1.3.5 コンタミネーション制御技術

全てのリソグラフィ技術においては、マスクや光学素子の汚染はスループットの低下や転写性能の劣化を引き起こすため、極力抑制する必要がある。EUVリソグラフィにおいては、①光源のフォトンエネルギーが高い、②真空露光である、③真空でつながるプラズマ光源を利用する、などの理由でとりわけその重要性が高い。またEUVリソグラフィの13.5nm(~92eV)の光は、気相有機分子を直接分解することができるだけでなく、ミラー表面で2次電子を発生させ、これが表面における分子の分解反応を誘起し、コンタミネーション発生の原因となる。この反応を抑制するためには、コンタミネーション発生の原因となる真空容器中の有機物分子を極力低減するとともに、真空の環境および表面状態をコントロールして、コンタミネーション堆積反応を抑制する必要がある。

EUVリソグラフィは真空中で行われるため、従来の光リソグラフィで適用できた超高純度ガスを用いたパージの技術が使用できない。さらには、真空雰囲気下にnmオーダの超高精度光学系が設置されるため、超高真空を達成するために必要なベーキング処理を適用することができない。したがって、アウトガスの発生源となる材料を徹底的に吟味し、真空の質を向上させることが必要である。

EUV露光装置メーカーであるASMLから、露光雰囲気(真空度)での水および炭化水素の分圧に対する要求スペックが提案されている。ASMLは露光雰囲気の真空度を水に対して 4.7×10^{17} 分子/cm²/sec、炭化水素に対して 4.7×10^{15} 分子/cm²/secとしている。またそのうちの1%をレジストからの脱ガス量のバジェットとして許容するとしている。

結像光学系は組み立てに超高精度が要求されるため、その分解組み立てには多大な時間のロスと費用が発生し、コンタミネーションが発生したミラーを分解洗浄することは通常許されない。ここで結像光学系多層膜ミラー1枚あたりの寿命(要求値)は30000露光時間で反射率

(絶対値)の低下が1%未満としている[105, 106]。したがって、結像光学系のコンタミネーション対策では、コンタミネーションの成長速度を極端に抑制して長寿命化を実現すること、発生してしまったコンタミネーションは in situ でクリーニングすることが重要な技術課題となる。ミラーのコンタミネーションには大きく分けて、カーボン付着と表面酸化の2種類がある。どちらも反射率を低下させるとともに、結像光学系の波面収差を増大させる。

多層膜上のカーボンコンタミネーションに関しては多層膜への損傷に関する検討は別として、活性酸素または原子状水素によりクリーニング除去可能であることが分かっている[107-112]。一方、多層膜表面の酸化に関しては、一旦多層膜表面が酸化してしまうと不可逆で戻らないという観点から、保護膜として耐酸化性の強いキャッピング層の材料開発が精力的に行われている[113-115]。Ruが耐酸化性の強いキャッピング層の有力候補であり、その結晶性などの膜質にも耐酸化性が大きく依存する等の現象はわかってきたが、未だ、現状の寿命は、多層膜ミラー1枚あたりの要求寿命に対して2桁近くかけ離れている。

以上の課題を踏まえ、本研究では、結像光学系にコンタミネーションとして発生するカーボンの除去法として、熱フィラメントから発生させた原子状水素による EUV 光学系の低損傷クリーニングを検討した。また除去・回復が困難と考えられてきた多層膜上の耐酸化性キャッピング層に形成された酸化膜の除去も行った。さらに実用化において必須となる輸送した原子状水素によるクリーニングも検討した。

1.4 本論文の構成

本研究は、EUV リソグラフィにおいて、実用に近い EUV 露光システムの微細パターン転写による実証、高性能 EUV 分子レジストの開発およびコンタミネーション制御技術の原理実証を行ない、EUV リソグラフィ実現の可能性を明らかにする。

第1章では、半導体集積回路の微細化とリソグラフィ技術の進展、EUV リソグラフィの概要と位置付け、技術課題について述べ、本研究の目的と解決すべき課題を示した。

第2章では、より実用に近い EUV 露光システムの開発と微細レジストパターン転写による性能検証を行う。高 NA(0.3)の非球面2枚光学系からなる EUV 露光システム(HINA)の開発の経緯を述べ、通常照明、輪帯照明における微細パターン転写と光学像計算との比較、考察を行う。さらにコヒーレント照明にて極微細パターンの形成を行い、光学系の解像限界に到達することを示す。

第3章では、第2章で述べた EUV 露光システムを用いた高性能 EUV 分子レジストの開発を示す。LERを改善するため、従来のレジストを構成する高分子から、低分子からなるレジスト材料すなわち分子レジストへの展開を図る。さらに LER をより小さくかつレジストの機械的強度が稼げる分子設計を行い、先の EUV 露光システムを用いてパターン倒壊の少ない高感度・高解像度・低 LER 性能を有する高性能 EUV レジストを実現する。

第4章では、レジスト露光時に発生するアウトガスに含まれる有機物や水分が原因となり露光光学系に発生するカーボンや酸化物の除去法として、熱フィラメントから発生させた原

子状水素による EUV 光学系の低損傷クリーニングを示す。EUV 光学系の表面保護膜にコンタミネーションとして形成されたカーボン層のみならず酸化層も原子状水素により還元され、ダメージがほとんどなく EUV 反射率がほぼ回復することを明らかにする。さらに石英管で輸送した原子状水素でも本方法が有効なことを示す。

第5章では本研究全体の研究成果を総括し、本研究で得られた主要な結論をまとめる。最後に謝辞および研究業績を述べる。

1.5 参考文献

- [1] 例えば、久保田宏著：光学(岩波書店、1964)。
- [2] 長谷川昇雄、今井 彰、寺澤恒夫、田中稔彦、村井二三夫：
「位相シフト法による Sub μm リソグラフィ(9) —ハーフトーン位相シフトマスク—」
第38回応用物理学関係連合講演会予稿集、29p-ZC-3, p535 (1991)。
- [3] 渋谷真人：透過照明用被投影原版、特公昭 62-50811。
- [4] M.D. Levenson, N.S. Viswanathan and R.A. Simpson, “Improving resolution in photolithography with a phase-shifting mask”,
IEEE Trans. Electron Devices **29** (1982) 1828.
- [5] N. Shiraishi, S. Hirukawa, Y. Takeuchi and N. Magome, “New imaging technique for 64M-DRAM”, Proc. SPIE **1674** (1992) 741.
- [6] M. Noguchi, M. Muraki, Y. Iwasaki and A. Suzuki, “Subhalf-micron lithography system with phase-shifting effect”, Proc. SPIE **1674** (1992) 92.
- [7] Semiconductor Industry Association, The International Technology Roadmap for Semiconductor Roadmap, 2005 ed.
- [8] T. Chen, D. Van Den Broeke, S. Hsu, S. Park, G. Berger, T. Coskun, J. de Vocht, N. Corcoran, F. Chen, E. van der Heijden, J. Finders, A. Engelen and R. Socha, “Patterning 45nm flash/DRAM contact hole mask with hyper-NA immersion lithography and optimized illumination”, Proc. SPIE **6154** (2006) 615410.
- [9] D. Gil, J. Tirapu-Azpiroz, R. Deschner, T. Brunner, C. Fonseca, J. Fullam, D. Corliss, K. Auschnitt and P. Vanoppen, “Characterization of imaging performance for immersion lithography at NA=0.93”, Proc. SPIE **6154** (2006) 615405.
- [10] T. Miyamatsu, Y. Wang, M. Shima, S. Kusumoto, T. Chiba, H. Nakagawa, K. Hieda and T. Shimokawa, “Material design for immersion lithography with high refractive index fluid (HIF)”, Proc. SPIE **5753** (2005) 10.
- [11] R. H. French, W. Qiu, M. K. Yang, R. C. Wheland, M. F. Lemon, A. L. Shoe, D. J. Adelman, M. K. Crawford, H. V. Tran, J. Feldman, S. J. McLain and S. Peng, “Second generation fluids for 193nm immersion lithography”,
Proc. SPIE **6154** (2006) 615415.

- [12] J. H. Burnett, S. G. Kaplan, E. L. Shirley, D. Horowitz, W. Clauss, A. Grenville and C. Van Peski, “High-index optical materials for 193nm immersion lithography”, Proc. SPIE **6154** (2006) 615418.
- [13] S. Hsu, N. P. Corcoran, M. Eurlings, W. Knose, T. L. Laidig, K. E. Wampler, S. Roy, X. Shi, C. Michael Hsu, J. F. Chen, J. Finders, R.J. Socha and M.V. Dusa, “Dipole decomposition mask design for full-chip implementation at 100-nm technology node and beyond”, Proc. SPIE **4691** (2002) 476.
- [14] C. Noelscher, M. Heller, B. Habets, M. Markert, U. Scheler and P. Moll, “Double line shrink lithography at $k_1 = 0.16$ ”, Microelectron. Eng. **83** (2006) 730.
- [15] 木下博雄、金子隆司、武井弘次、竹内信行、石原直：「X線縮小投影露光の検討(その1)」第47回秋季応用物理学学術講演会予稿集、28p-ZF-15, p322 (1986).
- [16] A. M. Hawryluk and L. G. Seppala, “Soft x-ray projection lithography using an x-ray reduction camera”, J. Vac. Sci. Technol. **B 6**, (1988) 2162.
- [17] H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii and Y. Torii, “Soft x-ray reduction lithography using multilayer mirrors”, J. Vac. Sci. Technol. **B 7** (1989) 1648.
- [18] J. E. Bjorkholm, J. Bokor, L. Eichner, R. R. Freeman, J. Gregus, T. E. Jewell, W. M. Mansfield, A. A. Mac Dowell, E. L. Raab, W. T. Silfvast, L. H. Szeto, D. M. Tennant, W. K. Waskiewicz, D. L. White, D. L. Windt and O. R. Wood II, “Reduction imaging at 14 nm using multilayer-coated optics: Printing of features smaller than $0.1 \mu\text{m}$ ”, J. Vac. Sci. Technol. **B 8** (1990) 1509.
- [19] H. Oizumi, Y. Maejima, T. Watanabe, T. Taguchi, Y. Yamashita, N. Atoda, K. Murakami, M. Ohtani and H. Nagata, “Sub- $0.1 \mu\text{m}$ Resist Patterning in Soft X-Ray (13 nm) Projection Lithography”, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 5914.
- [20] H. Nagata, M. Ohtani K. Murakami, H. Oizumi, Y. Maejima, T. Watanabe, T. Taguchi, Y. Yamashita and N. Atoda, “Fabrication of $0.1 \mu\text{m}$ Line-and-Space Patterns using Soft X-Ray Reduction Lithography”, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 360.
- [21] 山梨弘将、伊東昌昭、片桐創一、小川太郎、曾我隆、老泉博昭、瀬谷英一、武田英二：「反射型マスクを用いた X線縮小投影露光の検討(II)」第54回秋季応用物理学学術講演会予稿集、29p-Q-16, p596 (1993).
- [22] M. Ito, H. Oizumi, T. Soga, H. Yamanashi, T. Ogawa, K. Katagiri, E. Seya and E. Takeda, “Soft X-ray projection imaging with multilayer reflection masks”, Microelectron. Eng. **27** (1995) 285.
- [23] H. Oizumi, I. Nishiyama, H. Yamanashi, M. Ito, E. Yano and S. Okazaki, “Sub-50-nm Patterning in EUV Lithography”, Extended abstract 13th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2000), Tokyo, 2000, pp.120.

- [24] S. Irie, S. Shirayone, S. Mori, H. Oizumi, N. Matsuzawa, E. Yano and S. Okazaki, “Development of Resist Materials for EUVL”, T. Watanabe and H. Kinoshita, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **13** (2000) 385.
- [25] M. Ryoo, S. Shirayone, H. Oizumi, N. Matsuzawa, S. Irie, E. Yano and S. Okazaki, “Control of line edge roughness of ultrathin resist films subjected to EUV exposure”, *Proc. SPIE* **4345** (2001) 903.
- [26] H. Oizumi, Y. Yamashita, T. Ogawa and M. Ohtani, “Wet-silylation process for X-ray and EUV Lithographies”, *J. Photopolymer Science and Technology* **8** (1996) 627.
- [27] S. Mori, S. Shirayone, S. Irie, N. Matsuzawa, H. Oizumi, E. Yano, S. Okazaki, A. Miyafuji, T. Watanabe, H. Kinoshita, T. Oshino and K. Sugisaki, “Prediction of resolution using wet-develop type single layer and dry-development process for EUV lithography”, *Microelectron. Eng.* **53** (2000) 689.
- [28] H. Oizumi, M. Ohtani, Y. Yamashita, K. Murakami, H. Nagata and N. Atoda, “Resist Performance in 5 nm Soft X-Ray Projection Lithography”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 6919.
- [29] H. Nagata, M. Ohtani, K. Murakami, H. Oizumi, Y. Yamashita and N. Atoda, “Reduction Imaging at 4.5 nm with Schwarzschild Optics”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1192.
- [30] M. Niibe, M. Tsukamoto, T. Iizuka, A. Miyake, Y. Watanabe and Y. Fukuda, “Fabrication and evaluation of Cr-C multilayer mirrors for soft x rays”, *Proc. SPIE* **1720** (1992) 208.
- [31] G. D. Kubiak, L. J. Bernardez II and K. D. Krenz, “High-power extreme-ultraviolet source based on gas jets”, *Proc. SPIE* **3331** (1998) 81.
- [32] V. Banine and R. Mores, “Extreme-ultraviolet sources for lithography applications”, *Proc. SPIE* **4343** (2001) 203.
- [33] B. A. Hansson, I. V. Fomenkov, N. R. Böwering, A. I. Ershov, W. N. Partlo, D. W. Myers, O. V. Khodykin, A. N. Bykanov, C. L. Rettig, J. R. Hoffman, E. Vargas, R. D. Simmons, J. A. Chavez, W. F. Marx and D. C. Brandt, “LPP EUV source development for HVM”, *Proc. SPIE* **6151** (2006) 61510R.
- [34] J. Pankert, R. Apetz, K. Bergmann, M. Damen, G. Derra, O. Franken, M. Janssen, J. Jonkers, J. Klein, H. Kraus, T. Krücken, A. List, M. Loeken, A. Mader, C. Metzmacher, W. Neff, S. Probst, R. Prümmer, O. Rosier, S. Schwabe, S. Seiwert, G. Siemons, D. Vaudrevange, D. Wagemann, A. Weber, P. Zink and O. Zitzen, “EUV sources for the alpha-tools”, *Proc. SPIE* **6151** (2006) 61510Q.
- [35] U. Stamm, J. Kleinschmidt, D. Bolshukhin, J. Brudermann, G. Hergenhan, V. Korobotchko, B. Nikolaus, M. C. Schürmann, G. Schriever, C. Ziener and

- V. M. Borisov, "Development status of EUV sources for use in beta-tools and high-volume chip manufacturing tools", Proc. SPIE **6151** (2006) 615100.
- [36] Y. Teramoto, G. Niimi, D. Yamatani, Y. Joshima, K. Bessho, T. Shirai, T. Takemura, T. Yokota, H. Yabuta, K. C. Paul, K. Kabuki, K. Miyauchi, M. Ikeuchi, K. Hotta, M. Yoshioka and H Sato, "Development of Xe⁻ and Sn-fueled high-power Z-pinch EUV source aiming at HVM", Proc. SPIE **6151** (2006) 615147.
- [37] E. M. Gullikson, C. Cerjan, D. G. Stearns, P. B. Mirkarimi and D. W. Sweeney, "Practical approach for modeling extreme ultraviolet lithography mask defects", J. Vac. Sci. Technol. **B20** (2002) 81.
- [38] J. P. Urbach, J. F Cavelaars, H. Kusunose, T. Liang and A. Stivers, "EUV substrate and blank inspection with confocal microscopy", Proc. SPIE **5256** (2003) 556.
- [39] Y. Tezuka, M. Ito, T. Terasawa and T. Tomie, "Actinic detection of multilayer defects on EUV mask blanks using LPP light source and dark-field imaging", Proc. SPIE **5374** (2004) 271.
- [40] H. Meiling, J. P. Benschop, U. Dinger and P. Kuerz, "Progress of the EUVL alpha tool", Proc. SPIE **4343** (2002) 38.
- [41] K. Kurihara, H. Kinoshita, T. Mizota, T. Haga and Y. Torii, "Two-mirror telecentric optics for soft x-ray reduction lithography", J. Vac. Sci. Technol. **B 9** (1991) 3189.
- [42] H. Kinoshita, "Present and future requirements of soft x-ray projection lithography", Proc. SPIE **1742** (1993) 576.
- [43] S. Katagiri, M. Ito, H. Yamanashi, E. Seya and T. Terasawa, "Optical system for high-throughput EUV lithography", Proc. SPIE **2723** (1996) 34.
- [44] H. Kinoshita, T. Watanabe, M. Niibe, M. Ito, H. Oizumi, H. Yamanashi, K. Murakami, T. Oshino, Y. Y. Platonov and N. Grupido, "Three-aspherical-mirror system for EUV lithography", Proc. SPIE **3331** (1998) 20.
- [45] D. A. Tichenor, G. D. Kubiak, W. C. Replogle, L. E. Klebanoff, J. B. Wronosky, L. C. Hale, H. N. Chapman, J. S. Taylor, J. A. Folta, C. Montcalm, R. M. Hudyma, K. A. Goldberg and P. P. Naulleau, "EUV engineering test stand", Proc. SPIE **3997** (2000) 48.
- [46] P. J. Silverman, "Insertion of EUVL into high-volume manufacturing", Proc. SPIE **4343** (2002) 12.
- [47] D. Van Steenwinckel, J. Lammers, L. Leunissen, J. Kwinten, "Lithographic importance of acid diffusion in chemically amplified resists", Proc. SPIE **5753** (2005) 269.
- [48] M. Gazard, C. Duchesne, J. Dubois and A. Chapiro, "Lithographic technique using radiation-induced grafting of acrylic acid into poly(methyl methacrylate) films",

- Polym. Eng. Sci. **20** (1980) 1069.
- [49] K. Mochiji, H. Oizumi, Y. Sooda, T. Ogawa and T. Kimura, "Sensitivity-enhanced x-ray lithography using radiation-induced grafting to poly (phenyl methacrylate)", *J. Vac. Sci. & Technol.* **B6** (1988) 2158.
- [50] H. Oizumi, Y. Sooda and K. Mochiji, "Polymer Dissolution Characteristics of Radiation-Induced Grafted Resist in X-Ray Lithography", *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) 339.
- [51] H. Ito, C. G. Willson and J. M. J. Frechet, Extended abstract at the 1982 Symposium on VLSI Technology, Oiso, Japan, Sept., pp76.
- [52] H. Ito and C. G. Willson, "Chemical amplification in the design of dry developing resist materials", *Polym. Eng. Sci.* **23** (1983) 1012.
- [53] T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka and S. Tagawa, "Radiation-Induced Acid Generation Reactions in Chemically Amplified Resists for Electron Beam and X-Ray Lithography", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 4301.
- [54] S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst and A. D. Trifunac, "Radiation and photochemistry of onium salt acid generators in chemically amplified resists", *Proc. SPIE* **3999** (2000) 204.
- [55] T. Kozawa, S. Tagawa, H. Oizumi and I. Nishiyama, "Acid generation efficiency in a model system of chemically amplified extreme ultraviolet resist", *J. Vac. Sci. Technol.* **B 24** (2006) L27.
- [56] W. D. Hinsberg, F. A. Houle, M. I. Sanchez, J. A. Hoffnagle, G. M. Wallraff, D. R. Medeiros, G. M. Gallatin and J. L. Cobb, "Extendibility of chemically amplified resists: another brick wall?", *Proc. SPIE* **5039** (2003) 1.
- [57] C.H. Diaz H-J. Teo, Y-C. Ku, A. Yen and K. Young, "An experimentally validated analytical model for gate line-edge roughness (LER) effects on technology scaling", *IEEE Trans. Electron Devices Lett.* **22** (2001) 287.
- [58] S. Xiong, J. Bokor, Q. Xiang, P. Fisher, I. M. Dudley and P. Rao, "Gate line-edge roughness effects in 50-nm bulk MOSFET devices", *Proc. SPIE* **4689** (2002) 733
- [59] A. Yamaguchi, R. Tsuchiya, H. Fukuda, O. Komuro, H. Kawada and T. Iizumi, "Characterization of line-edge roughness in resist patterns and estimations of its effect on device performance", *Proc. SPIE* **5038** (2003) 689.
- [60] T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto and S. Okazaki, "Nano edge roughness in polymer resist patterns", *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 764.
- [61] H. Namatsu, M. Nagase, T. Yamaguchi, K. Yamazaki and K. Kurihara, "Influence of edge roughness in resist patterns on etched patterns", *J. Vac. Sci. Technol.* **B16** (1998) 3315.

- [62] G. W. Reynolds, J. W. Taylor and C. J. Brooks, "Direct measurement of x-ray mask sidewall roughness and its contribution to the overall sidewall roughness of chemically amplified resist features", *J. Vac. Sci. Technol.* **B17** (1999) 3420.
- [63] S. C. Palmateer, S. G. Cann, J. E. Curtin, S. P. Doran, L. M. Eriksen, A. R. Forte, R. R. Kunz, T. M. Lyszczarz, M. B. Stern and C. M. Nelson-Thomas, "Line-edge roughness in sub-0.18- μm resist patterns", *Proc. SPIE* **3333** (1998) 634.
- [64] W. Hinsberg, F. A. Houle, J. Hoffnagle, M. Sanchez, G. Wallraff, M. Morrison and S. Frank, "Deep-ultraviolet interferometric lithography as a tool for assessment of chemically amplified photoresist performance", *J. Vac. Sci. Technol.* **B16** (1998) 3689.
- [65] T. Azuma, K. Chiba, M. Imabeppu, D. Kawamura and Y. Onishi, "Line-edge roughness of chemically amplified resists", *Proc. SPIE* **3999** (2000) 264.
- [66] M. Yoshizawa and S. Moriya, "Quantitative factor analysis of resolution limit in electron beam lithography using the edge roughness evaluation method", *J. Vac. Sci. Technol.* **B18** (2000) 3105.
- [67] J. Shin, G. Han, Y. Ma, K. Moloni and F. Cerrina, "Resist line edge roughness and aerial image contrast", *J. Vac. Sci. Technol.* **B19** (2001) 2890.
- [68] H. I. Smith, "A statistical analysis of ultraviolet, x-ray, and charged-particle lithographies", *J. Vac. Sci. Technol.* **B4** (1986) 148.
- [69] N. Rau, F. Stratton, C. Fields, T. Ogawa, A. Neureuther, R. Kubena and G. Willson, "Shot-noise and edge roughness effects in resists patterned at 10 nm exposure", *J. Vac. Sci. Technol.* **B16** (1998) 3784.
- [70] T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto and S. Okazaki, "Correlation of Nano Edge Roughness in Resist Patterns with Base Polymers", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 6065.
- [71] H. Shiraishi, T. Yoshimura, T. Sakamizu, T. Ueno and S. Okazaki, "Nanometer-scale imaging characteristics of novolak resin-based chemical amplification negative resist systems and molecular weight distribution effects of the resin matrix", *J. Vac. Sci. Technol.* **B12** (1994) 3895.
- [72] Q. Lin, R. Sooriyakumaran and Wu-Song Huang, "Toward controlled resist line-edge roughness: material origin of line-edge roughness in chemically amplified positive-tone resists", *Proc. SPIE* **3999** (2000) 230.
- [73] N. Kubota, T. Hayashi, T. Iwai, H. Komano and A. Kawai, "Advanced Resist Design Using AFM Analysis for ArF Lithography", *J. Photopolym. Sci. Tech.* **16** (2003) 467.
- [74] W. Lawrence, "Spatial frequency analysis of line-edge roughness in nine chemically related photoresists", *Proc. SPIE* **5039** (2003) 713.

- [75] S. Masuda, X. Ma, G. Noya and G. Pawlowski, "Lithography and line-edge roughness of high-activation-energy resists", Proc. SPIE **3999** (2000) 252.
- [76] E. W. Scheckler, S. Shukuri and E. Takeda, "Molecular Scale E-Beam Resist Development Simulation for Pattern Fluctuation Analysis", Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 327.
- [77] H. Fukuda, "Analysis of Line Edge Roughness Using Probability Process Model for Chemically Amplified Resists", Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 3748.
- [78] R. D. Peters, G. R. Amblard and J. Lee, T. Guenther, "Ultrathin photoresists for 193-nm lithography", Proc. SPIE **5039** (2003) 393.
- [79] T. Yoshimura, Y. Nakayama and S. Okazaki, "Acid-diffusion effect on nanofabrication in chemical amplification resist", J. Vac. Sci. Technol. **B10** (1992) 2615.
- [80] J. Nakamura, K. Deguchi and H. Ban, "Resist Surface Roughness Calculated Using Theoretical Percolation Model", J. Photopolym. Sci. Technol. **11** (1998) 571.
- [81] M. Yoshizawa and S. Moriya, "Study of the acid-diffusion effect on line edge roughness using the edge roughness evaluation method", J. Vac. Sci. Technol. **B20** (2002) 1342.
- [82] M. Kotera, T. Yamada and Y. Ishida, "Line Edge Roughness of Developed Resist with Low-Dose Electron Beam Exposure", Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4150.
- [83] T. Watanabe, K. Hamamoto, H. Kinoshita, H. Hada and H. Komano, "Resist Outgassing Characteristics in Extreme Ultraviolet Lithography", Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 3713.
- [84] K. Deguchi, K. Miyoshi, T. Ishii and T. Matsuda, "Patterning Characteristics of a Chemically-Amplified Negative Resist in Synchrotron Radiation Lithography", Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) 2954.
- [85] T. Tanaka, M. Morigami, N. Atoda, "Mechanism of Resist Pattern Collapse", J. Electrochem. Soc. **140** (1993) L115.
- [86] T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi and T. Ogawa, "Freeze-Drying Process to Avoid Resist Pattern Collapse", Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 5813.
- [87] H. Namatsu, K. Kurihara, M. Nagase, K. Iwadate and K. Murase, "Dimensional limitations of silicon nanolines resulting from pattern distortion due to surface tension of rinse water", Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 2655.
- [88] H.B. Cao, P. F. Nealey and W. Domke, "Comparison of resist collapse properties for deep ultraviolet and 193 nm resist platforms", J. Vac. Sci. Technol. **B18** (2000) 3303.
- [89] K. Tanaka, R. Naito, T. Kitada, Y. Kiba, Y. Yamada, M. Kobayashi and H. Ichikawa, "Improvement of pattern collapse issue by additive-added D.I. water rinse process",

- Proc. SPIE **5039** (2003)1366.
- [90] A. Jouve, J. Simon, A. Pikon, H. Solak, C. Vannuffel and J-H Tortai, “Overcoming pattern collapse on e-beam and EUV lithography”, Proc. SPIE **6153** (2006) 61531C.
- [91] T. Kadota, M. Yoshiiwa, H. Kageyama, F. Wakaya, K. Gamo and Y. Shirota, “Creation of low-molecular-weight organic resists for nanometer lithography”, Proc. SPIE **4345** (2001) 891.
- [92] J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai and S. Matsui, “Ultrahigh resolution of calixarene negative resist in electron beam lithography”, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1297.
- [93] T. Tada and T. Kanayama, “Nanolithography Using Fullerene Films as an Electron Beam Resist”, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L63.
- [94] M. Yoshiiwa, H. Kageyama, Y. Shirota, F. Wakaya, K. Gamo and M. Takai, “Novel class of low molecular-weight organic resists for nanometer lithography”, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2605.
- [95] T. Nakayama, K. Haga, O. Haba and M. Ueda, “A Negative-Working Alkaline Developable Photoresist Based on Calix[4]resorcinarene, a Cross-linker, and a Photoacid Generator”, Chem. Lett. **26** (1997) 265.
- [96] M. Ueda, D. Takahashi, T. Nakayama and O. Haba, “Three-Component Negative-Type Photoresist Based on Calix[4]resorcinarene, a Cross-linker, and a Photoacid Generator”, Chem. Mater. **10** (1998) 2230.
- [97] N. Kihara, S. Saito, T. Ushirogouchi and M. Nakase, “EB Resist Materials Consist of Catechol Derivatives”, J. Photopolym. Sci. Technol. **11** (1998) 553.
- [98] S. Uchino, J. Yamamoto, S. Migitaka, K. Kojima, M. Hashimoto and H. Shiraishi, “Negative electron-beam nanofabrication resist using acid-catalyzed protection of polyphenol provided by phenylcarbinol”, J. Vac. Sci. Technol. **B16** (1998) 3684.
- [99] A.P.G. Robinson, R.E. Palmer, T. Tada, T. Kanayama, M. T. Allen and J. A. Preece, “A Fullerene derivative as an electron beam resist for nanolithography”, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1302.
- [100] D. C. Tully, A. R. Trimble and J. M. J. Frechet, “Dendrimers with Thermally Labile End Groups: An Alternative Approach to Chemically Amplified Resist Materials Designed for Sub-100 nm Lithography”, Adv. Mater. **12** (2000) 1118.
- [101] J. Kim, H. Yun and Y. Kwon, “Novel Molecular Resist Based on Derivative of Cholic Acid”, Chem. Lett. **10** (2002) 1064.
- [102] T. Hirayama, D. Shiono, H. Hada, J. Onodera and M. Ueda, “New Photoresist Based on Amorphous Low MolecularWeight Polyphenols”, J. Photopolym. Sci. Technol. **17** (2004) 435.

- [103] S. Chang, D. Yang, J. Dai, N. Felix, D. Bratton, K. Tsuchiya, Y. Kwark, J. Bravo, C. Ober, H. Cao and H. Deng, “Materials for future lithography”, Proc. SPIE **5753** (2005) 1.
- [104] T. Fedynyshyn, R. Sinta, I. Pottebaum and A. Cabral, “Resist materials for advanced lithography”, Proc. SPIE **5753** (2005) 281.
- [105] S. Wurm and C. Gwyn: in *Microlithography*, ed. K. Suzuki (CRC Press/Taylor and Francis Informa Group, Boca Raton, FL, USA, in press) 2nd ed., Chap. 8.
- [106] T. E. Madey, N. S. Faradzhev and B. V. Yakshinskiy, N. V. Edwards, “Surface phenomena related to mirror degradation in extreme ultraviolet (EUV) lithography”, Appl. Surf. Sci. **253** (2006) 1691.
- [107] S. Graham, M. Malinowski, C. Steinhaus, P. Grunow and L. Klebanoff, “Studies of EUV contamination mitigation”, Proc. SPIE **4688** (2002) 431.
- [108] S. Oestreich, R. Klein, F. Scholze, J. Jonkers, E. Louis, A. Yakshin, P. Görts, G. Ulm, M. Haidl and F. Bijkerk, “Multilayer reflectance during exposure to EUV radiation”, SPIE **4146** (2000) 64.
- [109] M. Malinowski, P. Grunow, C. Steinhaus, M. Clift and L. Klebanoff, “Use of molecular oxygen to reduce EUV-induced carbon contamination of optics”, Proc. SPIE **4343** (2001) 347.
- [110] S. Graham, C. Steinhaus, M. Clift and L. Klebanoff, “Radio-frequency discharge cleaning of silicon-capped Mo/Si multilayer extreme ultraviolet optics”, J. Vac. Sci. Technol. **B20** (2002) 2393.
- [111] S. Graham, C. Steinhaus, M. Clift, L. Klebanoff and S. Bajt, “Atomic hydrogen cleaning of EUV multilayer optics”, SPIE **5037** (2003) 460.
- [112] K. Hamamoto, S. Takada, T. Watanabe, N. Sakaya, T. Shoki, M. Hosoya and H. Kinoshita, “Investigation of Contamination Removal from Finished EUVL Mask”, J. Photopolym. Sci. Technol. **16** (2003) 395.
- [113] S. Bajt, H. N. Chapman, N. Nguyen, J. Alameda, J. C. Robinson, M. Malinowski, E. Gullikson, A. Aquila, C. Tarrio and S. Grantham, “Design and Performance of Capping Layers for Extreme-Ultraviolet Multilayer Mirrors”, Appl. Opt. **42** (2003) 5750.
- [114] S. Bajt, Z. R. Dai, E. J. Nelson, M. A. Wall, J. Alameda, N. Nguyen, S. Baker, J. C. Robinson, J. S. Taylor, M. Clift, A. Aquila, E. M. Gullikson and G. Edwards, “Oxidation resistance of Ru-capped EUV multilayers”, Proc. SPIE **5751** (2005) 118.
- [115] Y. Kakutani, M. Niibe, H. Takase, S. Terashima, H. Kondo, S. Matsunari, T. Aoki, Y. Gomei and Y. Fukuda, “Reflectance change of Si- and Ru-capped Mo/Si multilayer mirrors caused by intense EUV irradiation”, Proc. SPIE **5751** (2005) 1077.

第2章 実証光学系露光装置の開発・解像性能実証

2.1 実証光学系露光装置の必要性

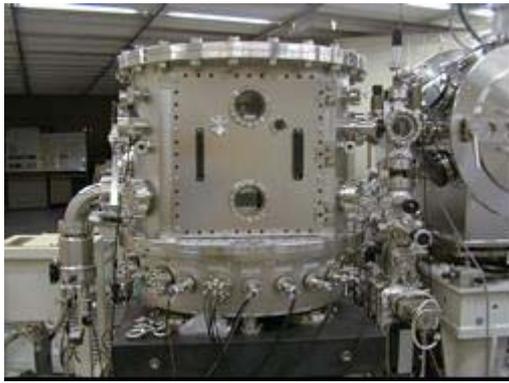
現在、最先端の半導体の加工技術は 45nm から 32nm を研究対象とする時代になってきている。このような微細加工を量産技術として実現する方法の有力候補として、EUV リソグラフィ技術が挙げられている [1]。しかし、当初 EUV リソグラフィの実用化時期は 2007 年頃とされ、導入ノードは 65-nm hp と見られていた。しかし、その後競合リソグラフィ技術の進展やロードマップの前倒し、EUV 結像光学系の設計の進展等によって状況は変化し、導入時期は 2012 年頃、導入ノードは 45-nm hp から 32-nm hp と見られている。そのため、量産用露光装置の結像光学系は 6 枚ミラー系となり、その NA も 最低 0.25 が必要である。また高性能 EUV レジスト開発が現時点での EUVL クリティカルイシューとして最難課題となってきている [2, 3]。従って、レジストプロセスの研究開発も 45nm から 32nm、さらにそれ以降をターゲットとし、その時代の問題点を先行的に評価することが必要になる。そのためには、露光実験装置も原理検証 [4-10] で使用された球面光学系や、既に検討されている NA 0.1 の非球面光学系露光システム [11-15] では不十分であり、NA 0.25 レベルの露光実験用の転写光学系が必要となる。このため、NA 0.25 以上の非球面実証光学系を搭載した露光実験用、高 NA 小フィールド露光装置 (high-numerical-aperture small-field EUV exposure tool: HINA) を製作し、その解像性能を実証することとした。

2.2 実証光学系露光装置の概要

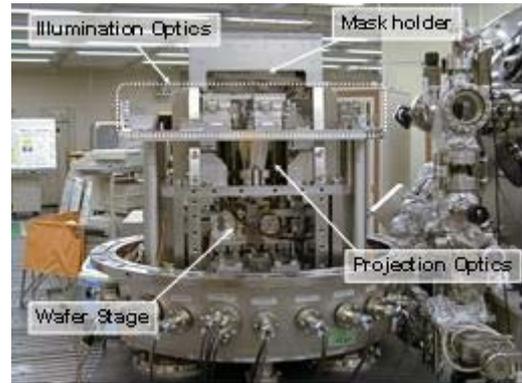
表 2.1 に高 NA 小フィールド EUV 露光装置 (HINA) の基本仕様、および図 2.1 に HINA の概観写真を示す。HINA は非球面 2 枚系からなる露光光学系、照明系、反射型マスクおよびウエハステージからなり、真空チャンバに収められている。露光波長は 13.5nm、縮小率は 1/5、開口数 (NA) は 0.3、露光フィールドは 0.3 mm x 0.5 mm である。EUV 光源には NTT 厚木研究センターの SR 放射光施設 SUPER-ALICE を使用している [16]。SUPER-ALICE に付設したビームライン SBL-1 から、斜入射ミラーおよび Zr フィルターを介して短波長および長波長を除去し、照明系のミラーに成膜された Mo/Si 多層膜で 13.5nm 近傍の EUV 光をとりだしている。ウエハステージには 8 インチウエハが装着できる静電チャックが搭載されている。また、NA が 0.3 と大きいため、焦点深度が浅くなる。静電容量センサーを用いた焦点検出機構具備して焦点検出精度の

表 2.1 高 NA 小フィールド EUV 露光装置 (HINA) の仕様

露光波長	13.5nm
光学系	非球面 2 枚系
倍率	1/5
開口数 (NA)	0.3
露光領域	0.3 mm x 0.5 mm
照明条件	0.8 (ノーマル、輪帯)、0.0 (コヒーレント)
ウエハサイズ	8 インチウエハ
マスクサイズ	6025 (6 インチ)、8 インチウエハ



(a) 概観



(b) 内部構造

図 2.1 HINA の概観および内部構造

向上を図っている。マスクステージは、8 インチウエハマスク用ホルダーおよび 6025 レチクル基板ホルダーを取り替えることによりの両方のマスク基板が搭載可能となっている。

図 2.2 に HINA 装置概略図を示す。光学系保持機構は大きく分けると、照明光学系を搭載する照明光学系保持プレートと、マスク、鏡筒、ウエハステージを搭載する結像光学系保持フレームの二つからなり、それぞれ別の支柱を介して共通のベースプレート上に搭載されている。ベースプレートはベローズを介して支柱により石定盤に固定されている。一方、真空チャンバは別途石定盤の上に固定されており、この様な構造を取ることで、真空引きによるチャンバの変形は剛性の高い石定盤で吸収され、光学系保持機構に与える影響を防いでいる。また、露光中の真空排気には機械的振動を発生しないイオンポンプのみを使用している。

結像光学系保持フレームには、マスクを搭載するマスクステージプレート、鏡筒を固定する鏡筒プレート、ウエハステージ機構を搭載するウエハステージプレートが搭載されている。振動の影響を避けるため、剛性の高い一体構造となっており、主要構造部は温度変化による変形を抑制するため、スーパーインバーを使用している。

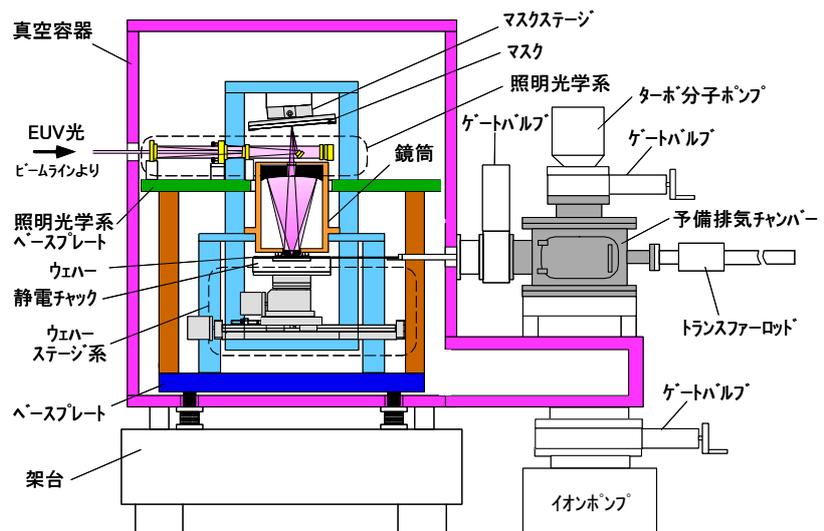


図 2.2 HINA の概略図

照明光学系保持プレートはステンレスで、その上にマスクを照明する光学系を構成するミラー用ホルダーが配置されている。これら照明系はコヒーレント照明 ($\sigma = 0$) と部分コヒーレント照明 ($\sigma = 0.8$) の2つのタイプが搭載されており、手動で切り替え可能となっている。図 2.3(a) および図 2.3(b) にそれぞれを示す。

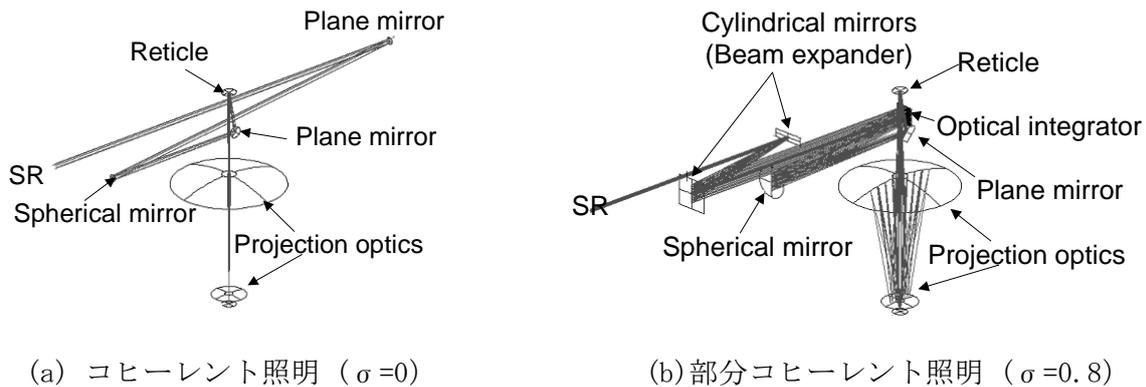


図 2.3 HINA の照明系

コヒーレント照明系は、①平面ミラー、②凹球面ミラー、③平面 45 度折り返しミラーからなる 3 枚の多層膜反射鏡で構成される。床面に平行に入射された放射光は平面ミラーで反射され、凹球面ミラーで瞳面上に光源像を作るように集光される。平面 45 度折り返しミラーは、光軸を 90 度曲げてマスク面を照明するために、マスク下に配置されている。マスク照射の入射角は 5 度である。コヒーレント照明では一方向のラインアンドスペース (L/S またはハーフピッチ hp と呼ぶ) パターンの解像力が優れるため、レジストの極限解像評価に適している。一方、部分コヒーレント照明は実露光条件に近いため、パターン転写による EUV マスク評価や欠陥評価に適している。

部分コヒーレント照明系は、①凸面シリンダリカルミラー、②凹面シリンダリカルミラー、③フライアイミラー、④凹球面ミラー、⑤平面折り返しミラーの 5 枚の多層膜反射鏡で構成されている。光源の SR 光は横に長い形状をしており、幅約 30mm、高さ約 5.4mm の横長の緩く発散する光線として、床面に平行に入射される。最初の凸面シリンダリカルミラーと凹面シリンダリカルミラーの組み合わせによって、ビームは縦方向に広げられ、ほぼ縦横大ききの等しい近似平行光となる。平行にそろえられた EUV 光は、フライアイミラーによって分割され、次の凹球面ミラーによってそれぞれが瞳面に結像される。このフライアイミラーは、部分コヒーレント照明系にてケーラー照明を行うため搭載されている。ケーラー照明系は実用露光装置において照明の強度と NA の均一性を確保するために必須となる [17]。フライアイミラーは、4mm x 4mm のセグメントが 8 x 8 の格子状に配置されたオプティカルインテグレータである。図 2.4 に典型的な部分コヒーレント照明における光線追跡を示す。この様な本格的フライアイ光学系の採用は、EUV リソグラフィでは初めてのものである。

また、フライアイミラーの直前にアパーチャが挿入できるようになっており、フライアイミラーの全面を使用する通常照明 ($\sigma = 0.8$) のほか、変形照明である輪帯照明の適用可能になっている。図 2.5 に通常照明用のフライアイミラーおよび輪帯照明 ($0.5 < \sigma < 0.8$) に使用するアパーチャを示す。図 2.6 には SR 光の可視光を利用した時の、通常照明、輪帯照明およびコヒーレント照明の入射瞳に形成される 2 次光源を示す。尚、輪帯照明による解像度向上に関してはパターン転写による解像性能確認の節で後述する。

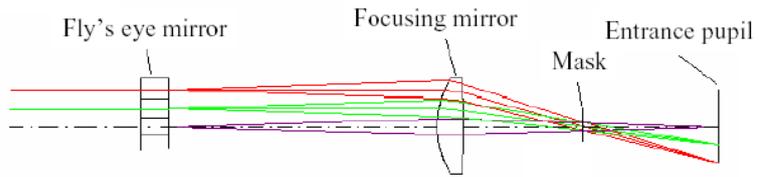


図 2.4 典型的な部分コヒーレント照明における光線追跡

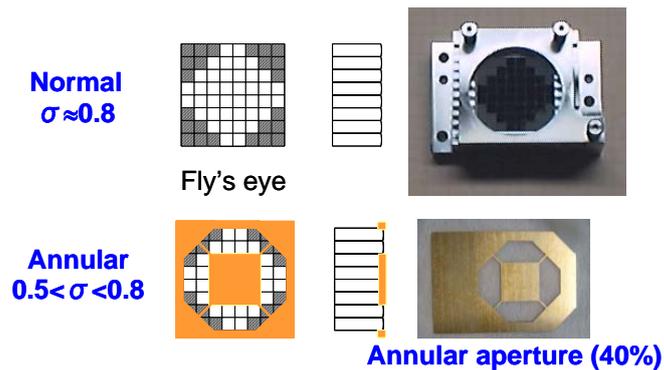
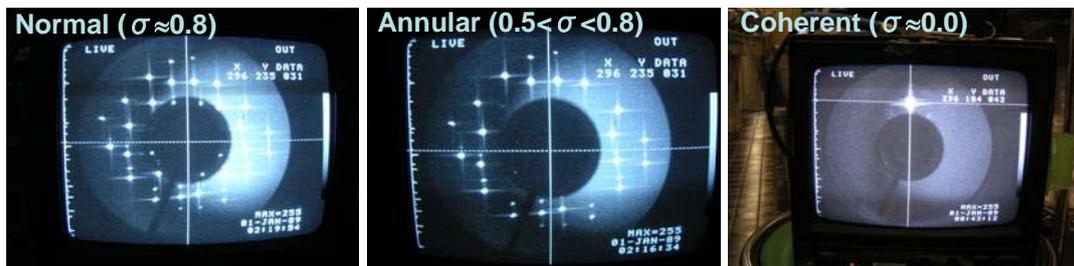


図 2.5 通常照明 ($\sigma = 0.8$) 用フライアイミラーと輪帯照明 ($0.5 < \sigma < 0.8$) 用アパーチャ



(a) 通常照明 (b) 輪帯照明 (c) コヒーレント照明

図 2.6 SR 光の可視光を利用した時の、通常照明 ($\sigma = 0.8$)、輪帯照明 ($0.5 < \sigma < 0.8$) およびコヒーレント照明 ($\sigma = 0$) 場合の入射瞳に形成される 2 次光源

図 2.7 に HINA の露光(結像)光学系の設計図を示す。非球面凸面ミラーの M1 および凹面ミラーの M2 の 2 枚系からなり、その縮小倍率は 1/5、開口数は 0.3 である。ただしミラーの中央には光線通過のための穴が開いており、その NA は 0.09 に相当する。G1 の直径は 190 mm、焦点距離は 122.76mm である。一方、G2 の直径は 70mm、焦点距離は 120.61 mm である。また非球面度はそれぞれ $4.0 \mu\text{m}$ (M1)、 $3.9 \mu\text{m}$ (M2) であり、光学設計上の残留収差は 0.019nm RMS (λ

/710 ($\lambda = 13.5 \text{ nm}$)である。また、中央の穴を通して直接ウエハ上に照明光が当たることを防ぐため、光軸上には遮蔽版が儲けられている。ミラー反射面には、内部応力 15Mpa 以下に低応力化された Mo/Ru/Mo/Si 多層膜を用いている[18]。

図 2.8(a)に HINA1 の鏡筒の外観写真を示す。

HINA1 では 2 枚のミラーについている支持枠がそれぞれ金枠の両端に固定され、2 枚のミラーは支持枠についている板ばねを介して接着剤で固定されている。表 2.2 に HINA1、HINA2、および HINA3 の各非球面ミラーの空間周波数ごとの加工精度を示す。また図 2.9(a)に HINA1 の透過波面収差(鏡筒形成後：金枠保持後)を示す。金枠保持前の 2 枚の非球面ミラーの単独加工精度はそれぞれ M1 で 1.1nm RMS、M2 で 0.41nm RMS の値に比較して(表 2.2 上段参照)、最終的に得られた絶対波面収差は 8.9 nm RMS (0.66λ ($\lambda = 13.5 \text{ nm}$))という大きな値であった。金枠保持工程の後で波面収差が大幅に増加している。これはミラー保持機構の不具合により非球面ミラーの変形が起こったものである。この値は実証実験露光装置の目標値である $< 1\text{nm RMS}$ に遥かに及ばない値であり、この HINA1 を用いた実用露光条件 ($\sigma = 0.8$)における露光実験により 100nm 以下の微細パターンを転写するのは困難であると判断した。

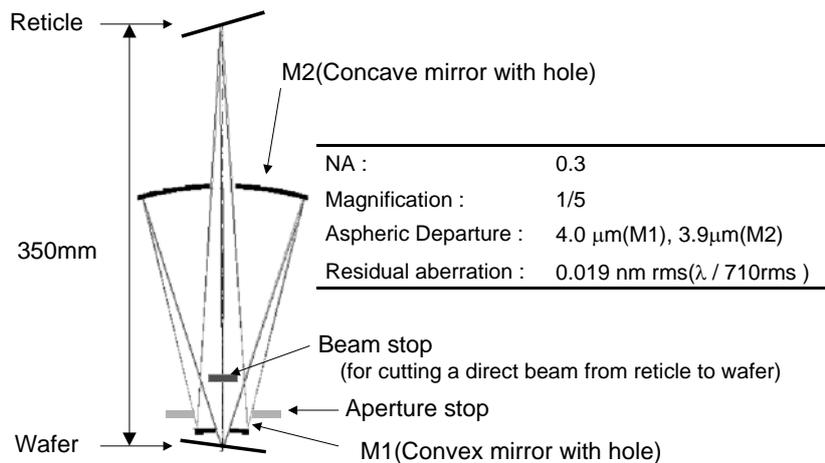
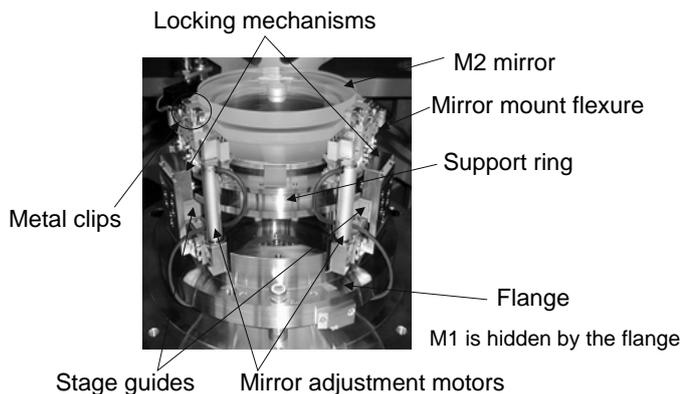


図 2.7 HINA の露光 (結像) 光学系の設計図



(a) HINA1



(b) HINA2

図 2.8 HINA の結像光学系鏡筒

表 2.2 HINA1、HINA2 および HINA3 のミラー(M1、M2)における空間周波数ごとの加工精度

	LSFR		MSFR		HSFR (nm RMS)	
	M1	M2	M1	M2	M1	M2
HINA1		1.1	0.41			
HINA2		0.52	0.66	0.34	0.32	0.13
HINA3		0.25	0.25	0.17	0.20	0.10

そこで主にミラー加工精度およびミラー保持機構を改善することにより、改良した鏡筒(HINA2)を開発することとした。表 2.2 に示すように HINA2 の非球面ミラーの加工精度は HINA1 に比較して M1 の形状精度(LSFR)が大幅に改善されている[18]。図 2.8(b)に HINA2(HINA3 も同じ外観)の鏡筒を示す。HINA2 の鏡筒は改良ミラー保持機構と保持調整機構を備えている。ミラーは研磨機械で形成された 3 つの耳を有し、その耳の 3 点で支持される。保持機構は金属クリップと複数の板ばねからなるミラー保持たわみ吸収部(ヒンジ機構)からなる。金属クリップ付きミラーは金属クリップとヒンジ機構をねじ止めして鏡筒の支持枠に固定されるため、ヒンジ機構の板ばねが固定により発生する応力を吸収するのでミラーの変形は最小限となる[18]。

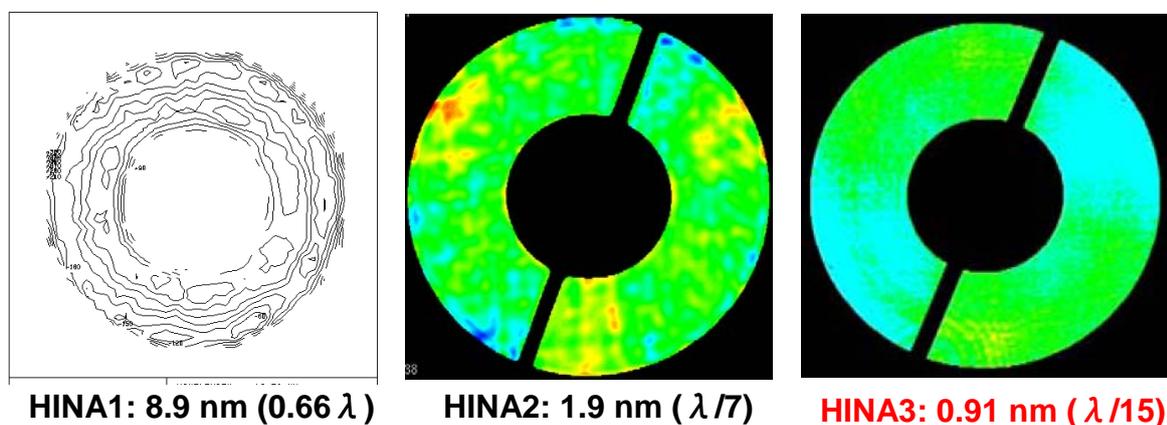


図 2.9 HINA1、HINA2 および HINA3 の結像光学系の波面収差 (透過波面)

図 2.9(b)に HINA2 の透過波面を示す。最終的な HINA2 の透過波面収差は 1.9 nm RMS(0.14 λ (λ = 13.5 nm))であった。この値は HINA1 の 8.9 nm RMS に対して大幅に改善されている。しかし目標値である 1nm 未満には届かなかった。また、露光かぶりとなるフレア量に影響する MSFR の値も大きい。したがってさらに改良した鏡筒(HINA3)を開発することとした。

露光光学系 HINA3 での改良した点は主に非球面ミラー加工である。表 2.2 下段に HINA3 の非球面ミラーの空間周波数ごとの加工精度を示す[19]。HINA3 の M1, M2 の形状精度(LSFR)および MSFR の値は HINA2 とそれと比較して大幅に改善されている。図 2.9(c)に HINA3 の透過波面における波面収差を示す。HINA2 が 1.9nm RMS ($\lambda/7$: $\lambda=13.5\text{nm}$) に対して HINA3 が 0.91nm RMS ($\lambda/15$) と目標の 1nm RMS 以下を達成した[19]。以上の結果から HINA3 の解像力の向上およびフレアー量の大幅な低減が期待される。

2.3 実証光学系露光装置の解像性能評価

2.3.1 実験方法

露光装置の性能評価用として使用したレジストは、高解像電子線レジスト ZEP520A (日本ゼノン) である。本レジストは非化学増幅型であるため安定であり、プロセス起因の変動を極力避けることができる。また EB リソグラフィにて 20nm レベルの解像度が確認されている[20]。EUV における ZEP520A の感度は約 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。また、この他、KrF リソグラフィで使用されている高解像化学増幅型レジスト (PHS ベース系高分子レジスト) をフレアー評価用および極限解像性能評価用として使用した。このレジストの感度は約 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

転写用 EUV 反射型マスクは、フレアー評価用、ダークフィールドパターン転写用[21] および微細パターン転写用の 3 種類を使用した。微細パターン転写用マスクは膜厚 60–80nm^t の TaGeN 吸収体と 10nm^t の Cr バッファ層からなるパターンを有する[22]。

2.3.2 HINA2 を用いたレジスト露光転写結果

非化学増幅型レジスト ZEP520A (日本ゼノン) を用いて HINA2 の解像性能を評価した。露光照明条件は、実用露光条件である部分コヒーレント照明 ($\sigma=0.8$) とした。多層膜の反射部面積が多いブライトフィールドのマスクパターンを使用している。図 2.10 に 80nm、90nm、および 100-nm hp パターンを示す。80-nm hp は解像していない。

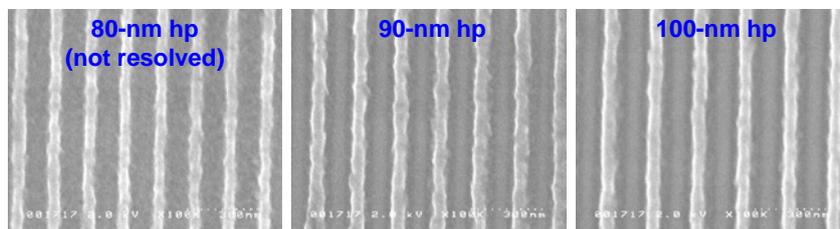


図 2.10 HINA2 を用いて転写した 80、90、100-nm hp パターン ($\sigma=0.8$)

図 2.11 に HINA2 の製造公差で発生した波面収差を考慮した 70nm-hp の光強度分布計算結果を示す。計算には光学シミュレータ CODE-V (IBM 製) を使用した。ただし本計算は MSFR から発

生するフレアーを考慮していない。70-nm hp の光コントラストは約 45%を有し、もし、フレアーがなければ、70-nm hp パターンは分離解像する。本計算結果、原理検証用実験露光機を使用したコヒーレント照明 ($\sigma = 0.01$) で露光したパターンに比べてエッジラフネスが大きい点、および未露光部の膜厚減少も大きい点を考察すると、波面収差と共にフレアーによるかぶり露光の影響により光コントラストが大きく低下するため、ブライトフィールドマスクでの解像性能は 90-nm hp が限界であった。

フレアーによるかぶり露光の影響を避けるため、マスクパターンがほとんど吸収体で覆われているダークフィールドマスクを使用して転写を行った。図 2.12 にここで得られた最小寸法の 70-nm hp パターンの転写結果を示す。得られたパターンは分離解像しているものの、波面収差による大きなラインエッジラフネス (LER) が観察される。ちなみに測長 SEM (CD-SEM) では LER の測定は不可であった。先に示した光強度計算 (図 2.11) から予想されたように、ダークフィールドマスクを使用し、フレアーの影響を回避してかろうじて 70-nm hp パターンが解像した。

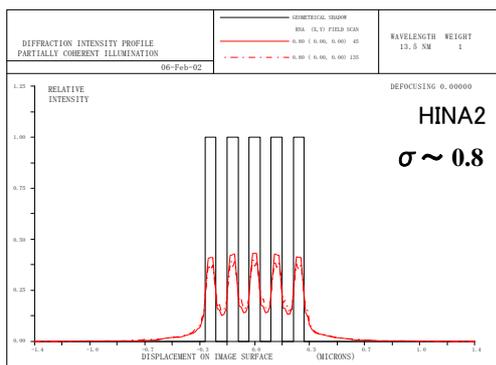


図 2.11 HINA2 の製造公差波面収差を考慮した 70nm-hp の光強度分布

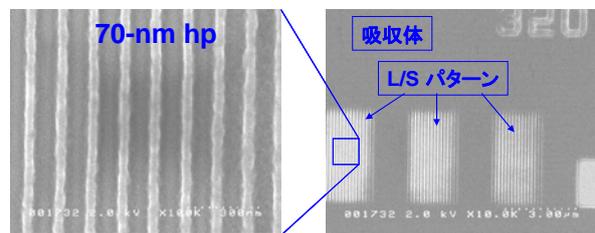


図 2.12 ダークフィールドマスクで転写した 70-nm hp パターン ($\sigma = 0.8$)

2.3.3 レジスト露光転写による HINA3 のフレアー評価

HINA3 では波面収差低減による解像性能向上のみならず、低MSFRの達成によりフレアーの大幅な低減が期待される。図 2.13 に示したマスクパターンを使用してフレアーの定量化を行った。露光フィールドの中心に 2.55um角のパターン(暗部: TaGeN吸収体[19])を配置し、その周辺に半径(r)をパラメータとした円状の明部(多層膜)を配置した。明部からのフレアーによるかぶりにより中心の 2.55um角のパターンが消失する露光量をD(r)とする。またダークフィールドの参照パターンである露光フィールドの中心に配置した 2.55um角のぬきパターン(明部: 多層膜)が完全に抜ける露光量をD₀とする。フレアーをその比D₀/D(r)で定義する。

図 2.14 に HINA2 および HINA3 でのパターン転写によるフレアー評価結果を示す。HINA2 では最大 50%のフレアーが存在する。一方、HINA3 では最大 13%のフレアーが存在し、HINA2 に比較して約 1/4 に低減した。結像光学系 M1 ミラーの MSFR の値は、HINA2 および HINA3 ではそれぞれ 0.34nm RMS および 0.17nm RMS であり、HINA3 のうねりは HINA2 のその半分の値となっている。単純に予想されるフレアー量は MSFR の 2 乗に比例すると考えられるので、HINA3 のフレアーは HINA2 のその 1/4 になるはずである。パターン転写によるフレアー評価結果の値は MSFR から予想される値と良い一致を示している。

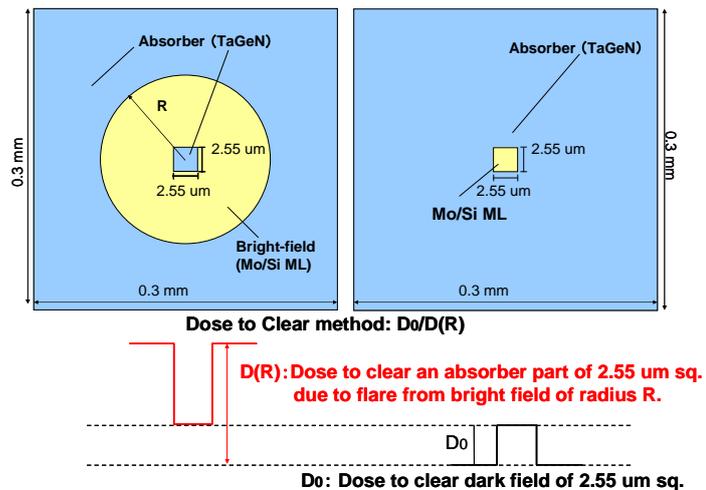


図 2.13 フレアー評価のためのマスクパターン

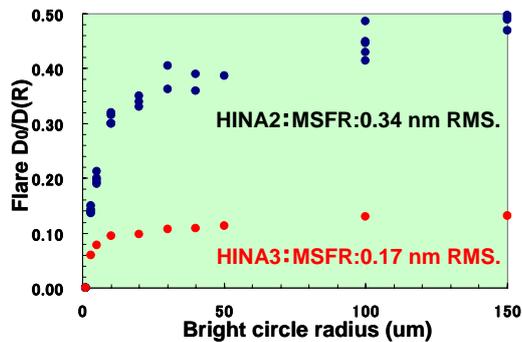


図 2.14 HINA2 および HINA3 のフレアー評価結果

2.3.4 HINA3 を用いた実用照明条件での解像性能評価

図 2.15 に通常照明 ($\sigma = 0.8$) における HINA3 を用いて転写した非化学増幅型レジスト (ZEP520A) の 90nm、80nm、70nm、60nm、50nm および 45-nm hp パターンを示す。60-nm hp までは問題なく解像している。一方、50-nm hp では解像はしているものの、SEM 写真から観察されるようにライン部のパターンの残膜がかなり減っている。さらに 45-nm hp では解像していない。得られた解像度はレイリーの式 ($R = k_1 \cdot \lambda / NA$) から予想される解像度に比べて非常に劣る値である。

ここで照明条件による影響を考察する。通常照明 ($\sigma = 0.8$) では照明光学系のフライアイミラーの全面に照明光が入射するので、中心遮光部を有する結像光学系の全面が照明される。その中心遮光部へある空間周波数の 0 次回折光が入射すると、当然、その 0 次回折光は遮光部でカットされる。一方で、その空間周波数の +1 次回折光と -1 次回折光は結像光学系を通り、ウエハ面上に結像してしまう。この時、+1 次光と -1 次光のみが干渉し、たとえば 50-nm hp パターンの回折光ではその半分のピッチの 25-nm hp パターンがウエハ面上に形成される。結

像光学系から反射して回折した本来の 50-nm hp パターンと倍ピッチの 25-nm hp パターンが重なってしまうことになる。すなわち 50-nm hp パターンの暗部(光がきてほしくない部分)に 25-nm hp パターンの明部が重なることとなり、結果的に L/S パターンのコントラストが低下する可能性がある。これを回避するには照明系のフライアイミラーの全面に照明光を入射するのではなく、中心遮光部に 0 次光が入らないようにする照明方法を採用する必要がある。

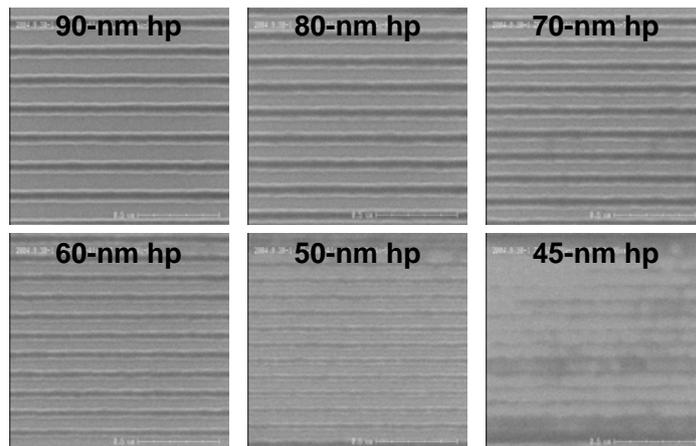
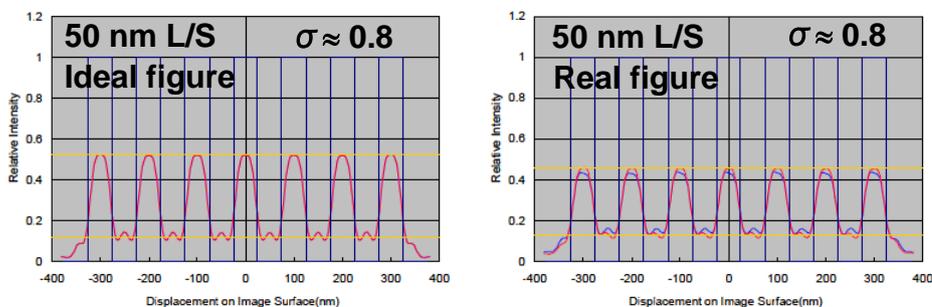


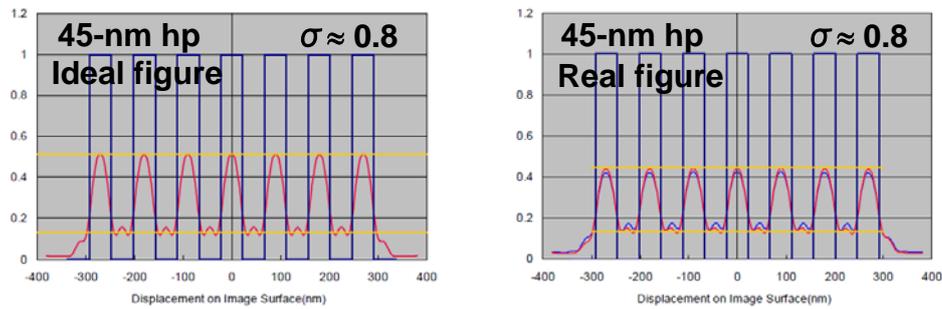
図 2.15 通常照明 ($\sigma=0.8$) で転写した非化学増幅型レジストの 90nm、80nm、70nm、60nm、50nm および 45-nm hp パターン

照明条件による解像度への影響を定量的に調べるため、光学像計算を行った。図 2.16 および図 2.17 に製造公差のない設計収差と、製造公差により発生した波面収差を含む場合での実用照明条件(通常照明: $\sigma=0.8$)における 50-nm hp および 45-nm hp の光強度分布を示す。計算は図 2.10 と同様に光学シミュレータ CODE-V を使用している。製造公差のない場合ではコントラストはそれぞれ 56% および 50% を有している。一方、製造公差により発生した波面収差を取り込んだ場合でコントラストはそれぞれ 46% および 42% となる。通常照明における 50-nm hp 以下の解像がかなり困難であり、転写実験結果と一致する。



(a) 製造公差のない設計収差の場合 (b) 製造公差による波面収差を含む場合

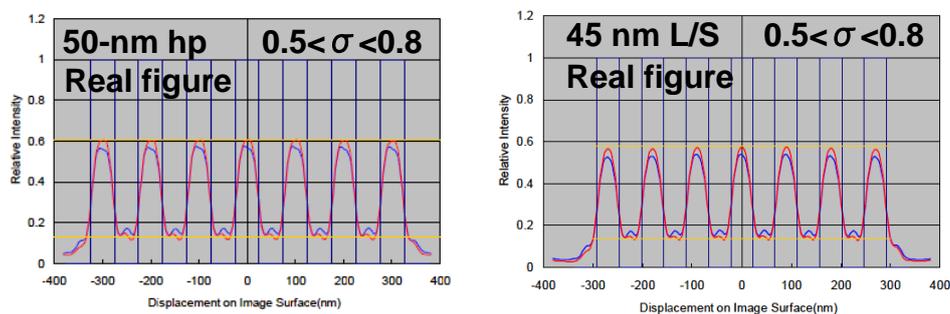
図 2.16 通常照明 ($\sigma=0.8$) における 50-nm hp の光強度分布(計算値)



(a) 製造公差のない設計収差の場合 (b) 製造公差による波面収差を含む場合

図 2.17 通常照明 ($\sigma \approx 0.8$) における 45-nm hp の光強度分布 (計算値)

図 2.18 に中心遮光部に 0 次光が入らずかつ光量がほとんど低下しない輪帯照明 ($0.5 < \sigma < 0.8$) における 50-nm hp および 45-nm hp の光強度分布を示す。輪帯照明の場合ではそれぞれ 55%、50%となり、通常照明よりも 8-9%ほどコントラストが向上した。以上より 45-nm hp の解像も可能であることが予想される。



(a) 50-nm hp

(b) 45-nm hp

図 2.18 輪帯照明 ($0.5 < \sigma < 0.8$) における 50-nm hp および 45-nm hp の光強度分布

図 2.19 に輪帯照明で非化学増幅型レジストを用いて転写した 60nm、50nm および 45-nm hp パターンを示す。通常照明では解像しなかった 45-nm hp パターンは、膜減りが発生しているものの解像している。また図 2.20 に化学増幅型レジストを用いて転写した 60nm、50nm および 45-nm hp パターンを示す。化学増幅型レジストを使用した場合で通常照明では解像できなかった 50-nm hp は、輪帯照明によりパターン形状は悪いものの解像している。さらに 45-nm hp でも部分的に分離解像している。以上より、+と-の 1 次回折光のみの干渉成分をカットする輪帯照明を導入し、45-nm hp の解像に成功した。

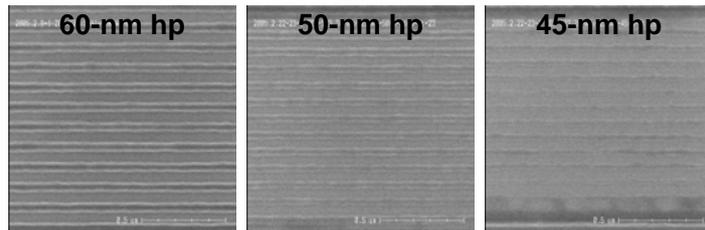


図 2.19 輪帯照明 ($0.5 < \sigma < 0.8$) で転写した非化学増幅型レジストの 60nm、50nm および 45-nm hp パターン

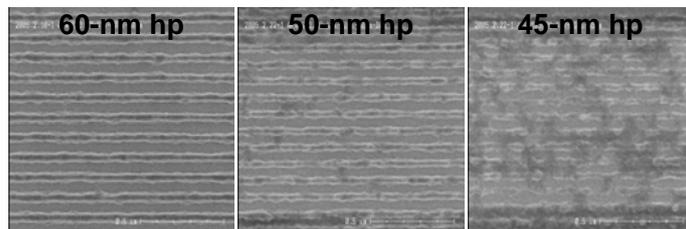


図 2.20 輪帯照明 ($0.5 < \sigma < 0.8$) で転写した化学増幅型レジストの 60nm、50nm および 45-nm hp パターン

2.3.5 HINA3 を用いたコヒーレント照明 ($\sigma = 0.0$) での解像性能評価およびレジストの極限微細パターン転写

コヒーレント照明条件では L/S パターンの入射瞳における回折像が点となり波面収差の影響を受けにくいため、レジストの極限解像評価に適している。図 2.21 (a) に SR 可視光を用いた入射瞳に形成される 2 次光源像、図 2.21 (b) にコヒーレント照明におけるメリジオナル方向とサジタル方向の実効 NA、および図 2.21 (c) に縦方向 L/S パターン(サジタル方向にパターンが並行)と横方向(メリジオナル方向にパターンが並行)におけるコントラスト (MTF) カーブを示す。各ピッチにおけるコントラスト値は光学シミュレータ CODE-V を用いた計算から求めた。横方向では 3 光束干渉(0 次光と ± 1 次光が干渉)のカットオフが 27-nm hp、縦方向では 2 光束干渉(0 次光と +1 次光または -1 次光が干渉)のカットオフが 15-nm hp となる。

横方向(メリジオナル方向にパターンが並行)のパターンでの 3 光束干渉における HINA の解像性能評価のため、非化学増幅型レジスト (ZEP520A) を用いた 40-nm hp 以下の微細パターン転写を行った。結果を図 2.22 に示す。膜厚は 87nm^{\dagger} 、感度は $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。28-nm hp まで完全に解像し、また 3 光束干渉でカットオフとなる 27-nm hp でもパターンに LER が目立つものの分離解像している。以上より HINA によるコヒーレント照明において 3 光束干渉を用いた場合、28-nm hp までには光学的に安定に解像できることが判った。

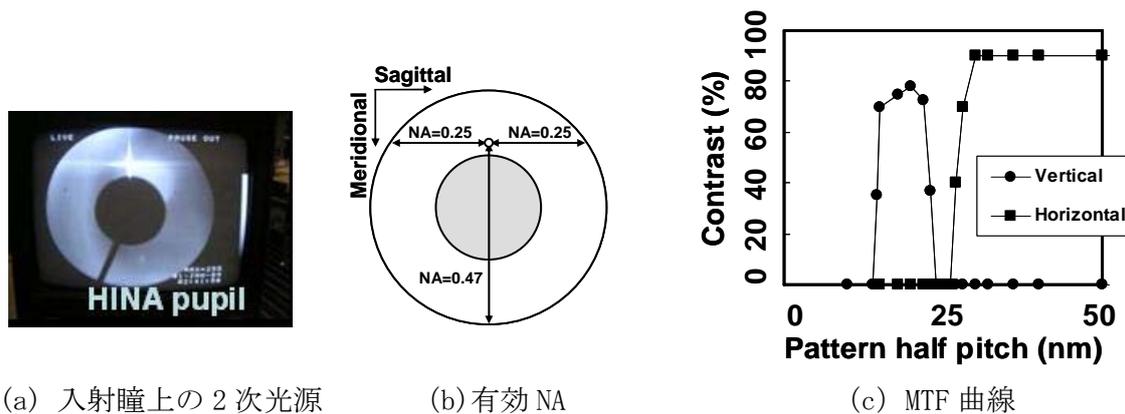


図 2.21 HINA のコヒーレント照明での解像性能

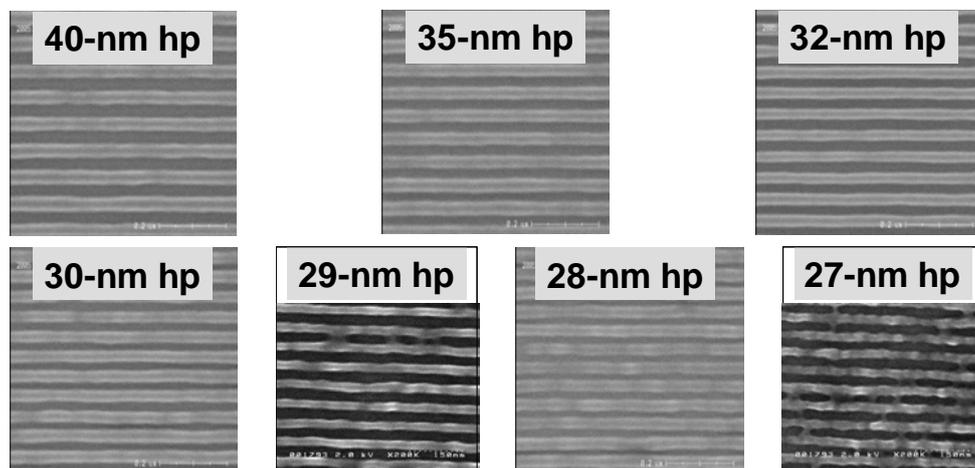


図 2.22 コヒーレント照明で転写した非化学増幅型レジストの 40-nm hp 以下の微細パターン

2.3.6 化学増幅型レジストの極限微細パターン転写

化学増幅型レジストでは、露光後バーク (PEB) 時での酸拡散による解像度劣化の問題が懸念されている [10]。ここでは化学増幅型レジストの解像限界を簡便に調べるため HINA のコヒーレント照明を利用した極限微細パターンの転写を行った。現状で最高性能を示す化学増幅型レジスト (PHS系高分子レジスト) を用いた場合の 40-nm hp 以下の微細パターン転写結果を図 2.22 (a) に、断面形状を図 2.22 (b) に示す。膜厚は 80nm[†]、感度は 10mJ/cm² である。28-nm hp までは安定に解像している。また 35-nm hp まで垂直に近い良好な断面形状が得られている。カットオフとなる 27-nm hp は ±1 次回折光がちょうど入射瞳の外周に位置するため、ビームラインの光学系や SR 光源の微妙な変動により安定に形成できなかった。

図 2.23 に縦方向 (サジタル方向にパターンが並行) のパターンでの 2 光束干渉における極限

微細パターンの転写結果を示す。不幸にも現状で最高性能を示す化学増幅型レジスト (PHS系高分子レジスト) を利用しても、22-nm hp以下のパターンは完全には解像しなかった。しかしながら比較的高感度 (露光量 11mJ/cm²) で転写された化学増幅型レジストの 22~18-nm hp パターン (膜厚 50nm[†]) はL/Sパターンの凹凸 (モジュレーション) を有しさらに一部の領域で解像し、パターンピッチの縮小に伴う急激な解像性の劣化は見られなかった。これらの結果は化学増幅型レジストが 22nmノード・それ以降に適用できる可能性を示している。

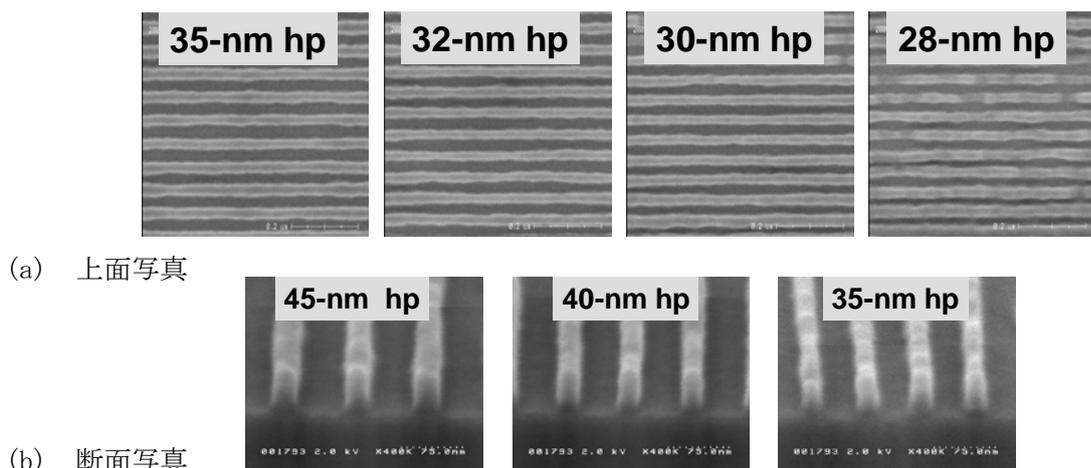


図 2.22 コヒーレント照明で転写した化学増幅型レジストの 40-nm hp 以下の微細パターン

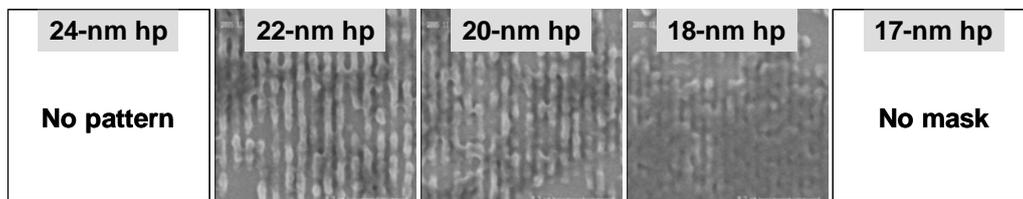


図 2.23 2 光束干渉で転写した化学増幅型高分子レジストの 22nm、20nm、および 18-nm hp の極微細パターン

2.4 まとめ

実用上大面積化が原理的に可能となる非球面光学系搭載した高 NA (0.3) 小フィールド露光装置 (HINA) の開発を行った。光学系保持方法および非球面加工法を改良し、最終波面収差 0.91nm RMS ($\lambda/15$, $\lambda=13.5\text{nm}$) を得て、目標の波面収差を $<1\text{nm}$ ($\lambda/13$) を達成した。

当初通常照明 ($\sigma=0.8$) では最小加工寸法 50-nm hp のレジストパターンの形成ができなかった。光学像計算と転写結果の比較から+と-の 1 次回折光のみの干渉成分をカットするため輪帯照明を導入し、45-nm hp の解像に成功した。またコヒーレント照明 ($\sigma=0.0$) により光

学系の解像限界(カットオフ値)である 27-nm hp の解像に成功した。以上のように非球面光学系を搭載した、より実用に近い EUV 露光システムを用いて 45nm 以下の解像性能を実現できた。EUV リソグラフィが 45-nm hp から 32-nm hp の微細加工を量産技術として実現する方法として有望であることを示した。

また本露光システム HINA でのコヒーレント照明($\sigma = 0.0$)でのレジスト露光転写により、解像度 30-nm hp 以下の極微細パターンが安定に形成できるため、今後、HINA を転写ツールとして高性能 EUV 用レジストの開発加速に使用できることが判った。

2.5 参考文献

- [1] P. J. Silverman, "Insertion of EUVL into high-volume manufacturing", Proc. SPIE **4343** (2002) 12.
- [2] K. Kemp, presented at the 4th International EUV symposium, 7-9 November, 2005, San Diego.
- [3] W. D. Hinsberg, F. A. Houle, M. I. Sanchez, J. A. Hoffnagle, G. M. Wallraff, D. R. Medeiros, G. M. Gallatin, and J. L. Cobb, "Extendibility of chemically amplified resists: another brick wall?", Proc. SPIE **5039** (2003) 1.
- [4] H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii, and Y. Torii, "Soft x-ray reduction lithography using multilayer mirrors", J. Vac. Sci. Technol. **B 7** (1989) 1648.
- [5] J. E. Bjorkholm, J. Bokor, L. Eichner, R. R. Freeman, J. Gregus, T. E. Jewell, W. M. Mansfield, A. A. Mac Dowell, E. L. Raab, W. T. Silfvast, L. H. Szeto, D. M. Tennant, W. K. Waskiewicz, D. L. White, D. L. Windt and O. R. Wood II, "Reduction imaging at 14 nm using multilayer-coated optics: Printing of features smaller than 0.1 μm ", J. Vac. Sci. Technol. **B 8** (1990) 1509.
- [6] H. Oizumi, Y. Maejima, T. Watanabe, T. Taguchi, Y. Yamashita, N. Atoda, K. Murakami, M. Ohtani and H. Nagata, "Sub-0.1 μm Resist Patterning in Soft X-Ray (13 nm) Projection Lithography", Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 5914.
- [7] H. Nagata, M. Ohtani K. Murakami, H. Oizumi, Y. Maejima, T. Watanabe, T. Taguchi, Y. Yamashita and N. Atoda, "Fabrication of 0.1 μm Line-and-Space Patterns using Soft X-Ray Reduction Lithography", Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 360.
- [8] 山梨弘将、伊東昌昭、片桐創一、小川太郎、曾我隆、老泉博昭、瀬谷英一、武田英二：「反射型マスクを用いた X 線縮小投影露光の検討(II)」
第 54 回秋季応用物理学学術講演会予稿集、29p-Q-16, p596 (1993).
- [9] M. Ito, H. Oizumi, T. Soga, H. Yamanashi, T. Ogawa, K. Katagiri, E. Seya and E. Takeda, "Soft X-ray projection imaging with multilayer reflection masks", Microelectron. Eng. **27** (1995) 285.
- [10] H. Oizumi, I. Nishiyama, H. Yamanashi, M. Ito, E. Yano and S. Okazaki, "Sub-50-nm

- Patterning in EUV Lithography”, Extended abstract 13th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2000), Tokyo, 2000, pp.120.
- [11] K. Kurihara, H. Kinoshita, T. Mizota, T. Haga and Y. Torii, “Two-mirror telecentric optics for soft x-ray reduction lithography”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9** (1991) 3189.
- [12] H. Kinoshita, “Present and future requirements of soft x-ray projection lithography”, *Proc. SPIE* **1742** (1993) 576.
- [13] S. Katagiri, M. Ito, H. Yamanashi, E. Seya and T. Terasawa, “Optical system for high-throughput EUV lithography”, *Proc. SPIE* **2723** (1996) 34.
- [14] H. Kinoshita, T. Watanabe, M. Niibe, M. Ito, H. Oizumi, H. Yamanashi, K. Murakami, T. Oshino, Y. Y. Platonov and N. Grupido, “Three-aspherical-mirror system for EUV lithography”, *Proc. SPIE* **3331** (1998) 20.
- [15] D. A. Tichenor, G. D. Kubiak, W. C. Replogle, L. E. Klebanoff, J. B. Wronosky, L. C. Hale, H. N. Chapman, J. S. Taylor, J. A. Folta, C. Montcalm, R. M. Hudyma, K. A. Goldberg and P. P. Naulleau, “EUV engineering test stand”, *Proc. SPIE* **3997** (2000) 48.
- [16] T. Hosokawa, T. Kitayama, T. Hayasaka, S. Ido, Y. Uno, A. Shibayama, J. Nakata, K. Nishimura and M. Nakajima, “NTT superconducting storage ring—Super-ALIS”, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (1989)1783.
- [17] H. Komatsuda, “Novel illumination system for EUVL”, *Proc. SPIE* **3997** (2000) 765.
- [18] T. Oshino, M. Shiraishi, N. Kandaka, K. Sugisaki, H. Kondo, K. Ota, K. Mashima, K. Murakami, H. Oizumi, I. Nishiyama and S. Okazaki, “Development of illumination optics and projection optics for high-NA EUV exposure tool (HiNA)” *Proc. SPIE* **5037** (2003) 75.
- [19] T. Oshino, S. Takahashi, T. Yamamoto, T. Miyoshi, M. Shiraishi, T. Komiya, N. Kandaka, H. Kondo, K. Mashima, K. Nomura, K. Murakami, T. Okuyama, H. Oizumi, I. Nishiyama and S. Okazaki, “Development of projection optics set-3 for high-numerical-aperture extreme ultraviolet exposure tool (HiNA)”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B22** (2004) 2975.
- [20] T. Nishida, M. Nakao, T. Tamamura, A. Ozawa, Y. Saito, K. Nishimura and H. Yoshihara, “Synchrotron Radiation Lithography for DFB Laser Gratings”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 2333.
- [21] T. Shoki, T. Kinoshita, N. Sakaya, M. Hosoya, R. Ohkubo, Y. Usui, H. Kobayashi and O. Nagarekawa, “Damage-free extreme ultraviolet mask with TaBN absorber”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B21** (2003) 3021.
- [22] Y. Tanaka, I. Nishiyama, T. Abe, S. Sasaki and N. Hayashi, “Evaluation of multilayer damage in EUVL mask fabrication process”, *Proc. SPIE* **5567** (2004) 1377.

第3章 高性能 EUV 分子レジストの開発

3.1 分子レジストの必要性

EUVリソグラフィ (EUVL) の実用化は 45-nm hpから 32-nm hp以降とされている。これに必要なEUVレジスト開発が現時点でのEUVLクリティカルイシューとして最難課題とされている[1]。感度・解像度・ラインエッジラフネス (LER) の要求性能を同時に満たす必要があり、特に近年 LERと感度の相反関係から化学増幅型レジストの限界が論じられている[2, 3]。EUV光は1光子あたりのエネルギー (~92eV) が高く、たとえば感度 10mJ/cm²では 1nm角のレジストに僅か 6.8 個しか入射しないため、これら少ない光子によりレジストを有効に感光させる必要があるため、化学増幅型レジストは必須となる。

低 LER 化は高感度化とトレードオフの関係にあり[3]、極微細デバイスの特性に大きく影響するため[4, 5]、低 LER レジスト開発が EUV レジストの最大の課題となる。LER[6]の主な原因は現像時にレジスト露光部と未露光部の境界(パターンの側壁)における溶解性のバラつき(不均一溶解または分別溶解)により、レジストパターン側面にレジストを構成する高分子の不溶化した集合体(aggregate)が発生するためと言われている[7]。溶解性のバラつきの原因は三つに大別される。一つは露光起因[8-15]であり、もう一つはプロセス起因[16-21]であり、さらに、レジスト材料起因[22-27]である。露光起因はマスクパターンの LER[8, 9]、結像光学系の波面収差やフレアーに起因する光学コントラスト(光強度分布)[9-12]、およびショットノイズ[14, 15]が挙げられる。

現在、主流の化学増幅型レジスト材料は保護基を有するベースレジン、酸発生剤、塩基等の多成分系からなる。レジスト薄膜中における多成分系組成の不均一性やベースレジン自身の分子量およびその分布、さらに保護基の分布がレジスト感光反応および溶解性の不均一性を起こす可能性がある[22-27]。

本研究では集合体を構成する高分子を小さくさせることにより低 LER すること、すなわち低分子量からなる分子で形成されたレジスト、すなわち分子レジストの導入を行い、低 LER を試みた。単純には高分子のサイズを極限的に小さくしたものが分子(molecular)となり、分子レジストは必然的に集合体、すなわち LER が小さくなるというコンセプトである(図 3.1 参照)。さらに分子レジストは高分子レジストで存在する分子量や保護基の分布を容易に単分散化できる、すなわちバラつきを低減できること、その単分散化により設計通りの機能発現が期待できることが利点として挙げられる。した

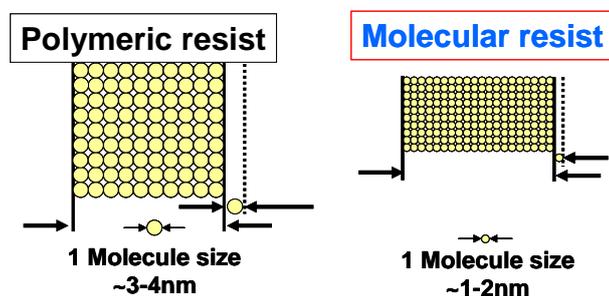


図 3.1 高分子レジストおよび分子レジストの 1 分子が LER に与える影響

がって分子レジストは単に大きさが小さいというだけではなく、その単分散化により LER の主因である溶解性のバラつきを低減できる可能性がある。

分子レジストは、そもそも、分子レベルの大きさの極限解像度を目指したナノリソグラフィ (Nanolithography) 用レジストとして、カリックスアレン系の非化学増幅型分子レジスト (ネガ型) [28] やフラーレン (C₆₀) [29] の報告が最初である。また、分子レジストの導入により低LER化を図るコンセプトは大阪大学城田らの報告が最初である [30]。現在、様々な分子レジストが発表されているが、従来発表されているほとんどの化学増幅型分子レジストでは標準現像液が使用できないこと、パターン倒壊問題が多発し、解像度・感度ともに現状の高分子レジストのレベルに到達していないのが現状である [31-41]。

本研究では、第2章で述べた EUV 露光システム [42] を用いた高性能 EUV 分子レジストの開発を行った。LER を改善するため、従来のレジストを構成する高分子から、低分子かつ単分散であるレジスト材料すなわち分子レジストへの展開を図った。高分子レジスト材料に使用されレジスト薄膜として相性の良いフェノール構造を有するポリフェノール (MBSA) を基本構造とする分子レジストを採用し、LER をより小さくかつレジストの機械的強度が稼げる分子設計を行い、パターン倒壊性も考慮した高感度・高解像度・低 LER 性能を有する高性能 EUV レジストを検討した。

3.2 プロセス実験方法

使用した EUV 反射型マスクは 60-80nm^t の TaGeN 吸収体と 10nm^t の Cr バッファ層からなるパターンを有する [43]。

評価した化学増幅型ポリフェノール系ポジ型分子レジストのベースレジン構造を図 3.2 に示す。本レジストのベースレジンは部分的に保護された 4,4'-methylenebis[2-[di(2,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methyl]phenol (25X-MBSA-P) である。保護率は 33% である。また保護基は低アウトガス化を図るため、分子量の大きなバルキー構造である酢酸メチルアダマンチルエステル構造を採用した。本レジストは標準アルカリ現像液 (0.26N) で現像可能であり、またドライエッチング耐性は PHS と同等で EB リソグラフィにて 55-nm hp までの解像を確認している [38]。

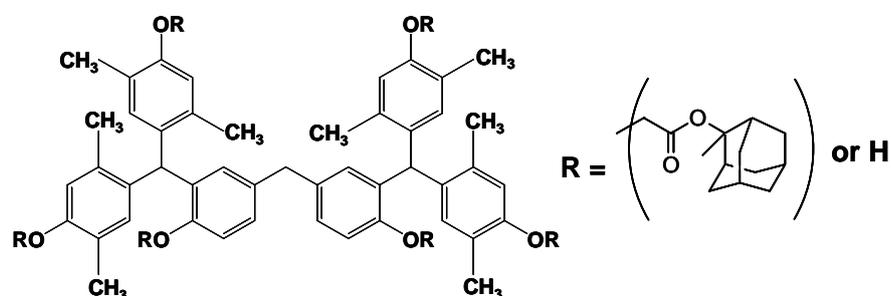


図 3.2 化学増幅型ポリフェノール系ポジ型分子レジストのベースレジン構造 (4,4'-methylenebis[2-[di(2,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)methyl]phenol (25X-MBSA-P))

今回評価したレジストはすべて HMDS 処理した Si 基板上でパターン形成を行った。レジスト塗布・現像装置(東京エレクトロン製)は露光装置とは独立にあるオフラインのものを使用した。現像は標準現像液(0.26N TMAH)で30秒とした。測長 SEM は S-8840(日立製)、S-9220(日立製)、および S-9380(日立製)、断面 SEM は S-5000(日立製)を使用した。

3.3 結果および考察

3.3.1 化学増幅型ポリフェノール系ポジ型分子レジストの解像性能評価

図 3.3 に化学増幅型ポリフェノール分子レジストのパターンの断面写真(50-nm hp~32-nm hp)を示す。膜厚は 80nm[†]、感度は 10mJ/cm²である。得られた断面パターンから2つの大きな特徴が見受けられる。一つはT-トップ構造であり、もう一つはパターン倒壊である。T-トップ構造に関しては、前述したように露光装置HINAと独立しているオフラインのコータ&デベを使用しているため、いわゆるCR内のアンモニア(塩基)による影響を受けたものと思われる。酸発生剤とクエンチャー量の最適化により改善可能と考えられる。一方、パターン倒壊に関してはアスペクト比2の40-nm hpでさえ倒壊が始まっている。

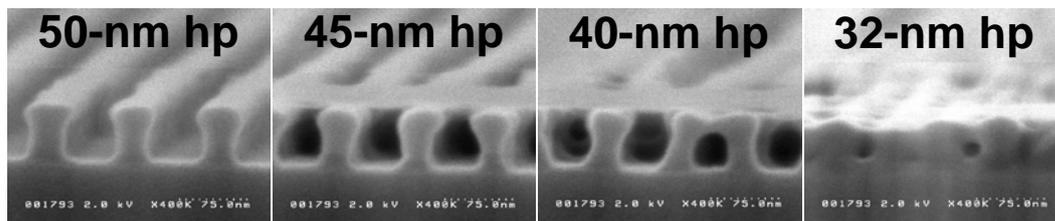


図 3.3 化学増幅型ポリフェノール系分子レジストの 50-nm hp 以下の微細パターン断面

パターン倒壊を回避して本レジストの極限解像性能を評価するため、膜厚 40nm[†]の極薄膜にて 40-nm hp以下の微細パターンの転写評価を行った。結果を図 3.4 に示す。30-nm hpまで分離解像を示している。しかしながらアスペクト比 1.1 の 35-nm hpですでにパターンの剥がれ、よじれが見受けられる。よって本レジストの解像性能は 30-nm hpレベルまで有するが、現状、パターン倒壊が本レジストの解像度を制限している。

パターン倒壊は分子レジストの実用化に向けての致命的な障害となりうる。レジスト材料の機械的強度の指標としてガラス転移点がある[44]。ここでは走査型プローブ顕微鏡(SPM: E-Sweep (SII Nanotechnology Inc.))[45, 46]を用いて、プローブ針と薄膜上のポリフェノール表面との間に生じる接触摩擦力を温度の関数として測定し、本ポリフェノール薄膜(200nm[†]/Si)のガラス転移温度を評価した。結果を図 3.5 に示す。約 100°Cで接触摩擦力に変化(軟化点)が見られることから、ポリフェノールのガラス転移点は 100°C前後と推測される。

この値は通常のKrFまたはArFレジストよりもやや低い値である。また、レジストなどの有機材料は薄膜にすると通常のバルクのガラス転移点とは異なる報告が多数ある[45-50]。さらなる薄膜化によりガラス転移点が低下していることも予想される。今後、分子レジストの開発において機械的強度を向上させるための分子設計も必要である。

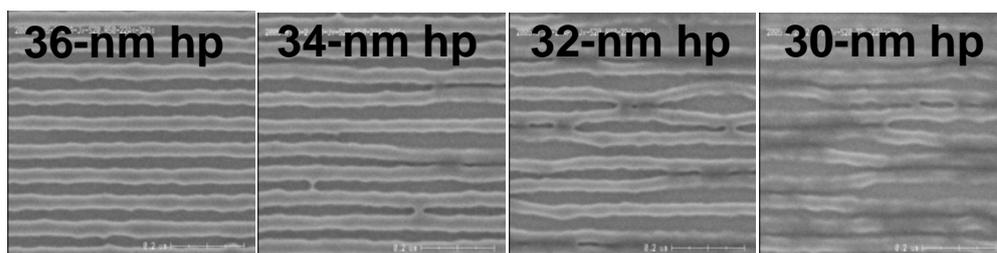


図 3.4 化学増幅型ポリフェノール系分子レジストの 40-nm hp 以下の微細パターン

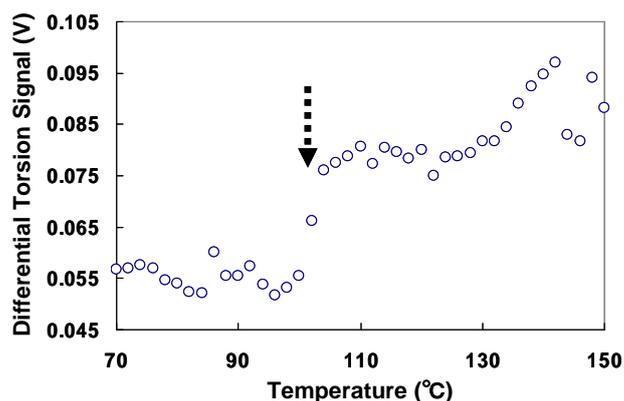
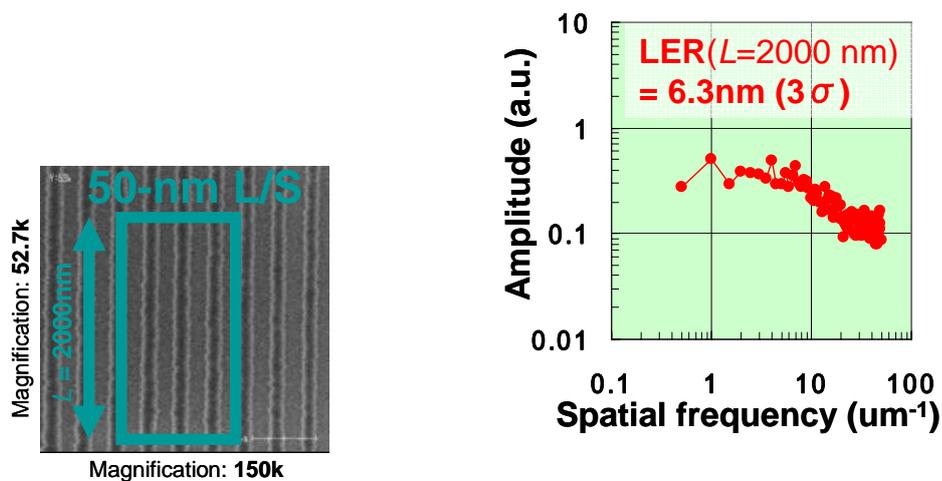


図 3.5 ポリフェノール薄膜のガラス転移点(軟化点)の見積もり

3.3.2 化学増幅型ポリフェノール系ポジ型分子レジストの LER 評価

LERの値が測定長に依存することが指摘されている[51, 52]。そのため最新のSIAのロードマップでは長周期のLERが含まれる測定長 $2.0\mu\text{m}$ を推奨している。図3.6に50-nm hpに対して、測長SEM・S9380の偏倍スキャン機能を用いた測定結果(測定長 $2.0\mu\text{m}$;測定間隔10nm)を示す。レジスト感度は $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。図3.6(a)の四角で囲んだパターンの端6本の平均値からLERを求めた結果、 $6.3\text{nm}(3\sigma)$ となり適度な小さい値を示した。また空間周波数解析からとくに長周期のLERが低減されている。しかしながら現在の最高レベルの高分子レジストの性能には及ばなかった。



(a) 50-nm hp の偏倍 CD-SEM 像

(b) 空間周波数解析

図 3.6 化学増幅型ポリフェノール系ポジ型分子レジストの LER 評価(測定長 : 2.0 μ m)

3.3.3 保護基の数と位置を制御した新ポリフェノール系ポジ型分子レジスト

HINAを利用したコヒーレント照明の条件での転写実験により、化学増幅型ポリフェノール分子レジストの性能を評価したところ、感度 $\cdot 10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、極限解像度 $\cdot 30\text{-nm hp}$ 、LER $\cdot 6.3\text{nm}$ (3σ : 測定長 $2.0\mu\text{m}$)の良好な結果を得た。しかしながら 40-nm hp 以下の微細パターン転写実験にてパターン倒壊という問題が顕在化してきた。そこでさらなる低LER化ならびにパターン倒壊防止 \cdot 機械的強度を向上させるための分子設計を検討した。

図 3.2 に示したポリフェノール 25X-MBSA-P では、合成の最終反応に無保護ポリフェノール(6 この水酸基を有する)からの部分保護化を行うため、25X-MBSA-P 分子には保護基の数と位置に分布がある。図 3.7 に 25X-MBSA-P の高速液体クロマトグラフィ(HLPC)によるカラム分離結果を示す。HLPC チャートによると部分保護化された MBSA は 0 (無保護)、1、2、3 および 4 化保護体の混合物であることを示している。このような保護化数の分布は現像時におけるレジストパターンの溶解性の局所的な分布、すなわち LER を悪化させる可能性がある。したがって低 LER のためには部分保護化されたポリフェノール MBSA の保護基の数を制御 \cdot 限定する必要がある。

次にもう一つの問題であるレジストパターン倒壊について考察した。レジストパターン倒壊のメカニズム解析ならびに防止方法は、様々な研究者により行われてきた[44, 53-62]。しかしながら 40-nm hp 以下の微細パターンに有効な方法がないのが現状である[62]。本研究では根本的にパターン倒壊防止 \cdot 機械的強度すなわち分子間力を向上させるための分子設計を検討した。

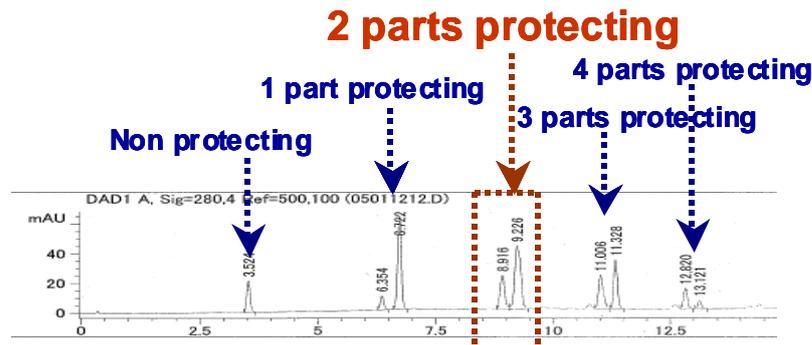


図 3.7 ポリフェノール(25X-MBSA-P) レジンの HPLC によるカラム分離結果

分子間力には様々なものが存在するが、大別すると2つに分類される。ひとつは分子自体の揺らぎで一時的に発生する分極による相互作用である分散力(ファンデルワールス力)、もうひとつは水素結合である。ひとつひとつの分散力は小さいがポリマーのような高分子量体では莫大な規模となり、ポリマーの機械的強度は一部の例外を除くと分散力による発現が支配的である。分子レジストの機械的強度が高分子レジストのそれに比較して小さく、パターン倒壊が顕著な理由の一つは、低分子なため分散力が稼げないためである。

そこで本研究ではもう一つの分子間力である水素結合を増大する方針を選んだ。ポリフェノール MBSA の分子構造をみると6個の水酸基は4つの外側にある水酸基と2つの内側にある水酸基に大別される。図 3.8 に示すように、2つの内側にある水酸基に限定して保護化を行い、4つの外側にある水酸基を未保護にした(25X-MBSA-M)。こうすると別の MBSA 分子との間に分子間水素結合を起こしやすくなり、レジストの機械的強度が増大し、パターン倒壊が低減できると期待した。

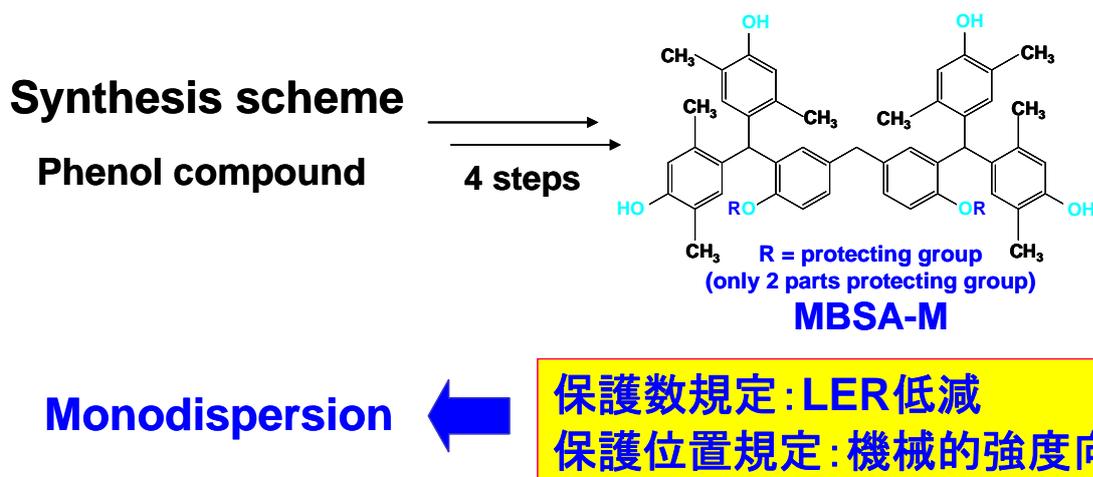


図 3.8 新ポリフェノール(25X-MBSA-M) レジンの構造と分子設計概念

3.3.4 新ポリフェノール系ポジ型分子レジストの解像性能評価

保護基の数および位置を制御した新ポリフェノール(25X-MBSA-M)、酸発生剤、クエンチャーからなる化学増幅型分子レジストを形成し、解像性を評価した。評価方法は先と同様である。

図 3.9 に新ポリフェノール分子レジストのパターンの上面SEM写真(45-nm hp~28-nm hp)を示す。膜厚は 58nm[†]、感度は 12.2mJ/cm²である。28-nm hpが完全に解像している。この値は使用しているEUV露光装置(HINA)の3光束干渉における解像限界に等しいものである。

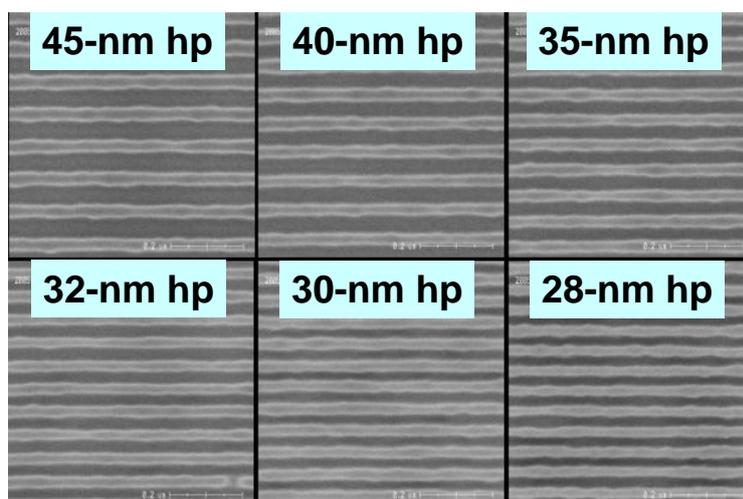
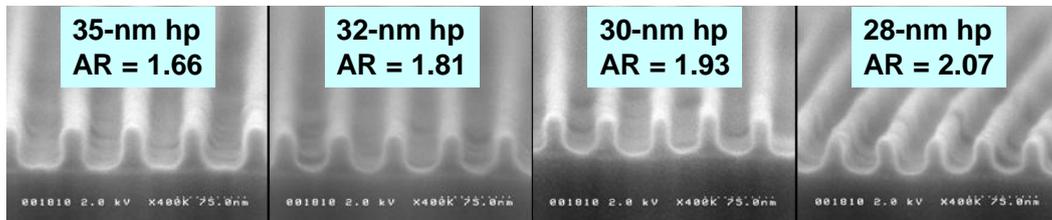


図 3.9 新ポリフェノール分子レジストの 40-nm hp 以下の微細パターン

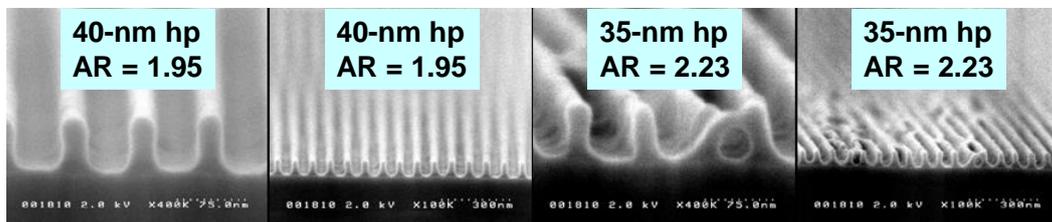
図 3.10 に新ポリフェノール分子レジストのパターンの断面SEM写真、(a) 35-nm hp~28-nm hpで膜厚が 58nm[†]および(b) 40-nm hp~35-nm hpで膜厚が 78nm[†]を示す。30-nm hpレベルでアスペクト比が 2 という大きな値にもかかわらず、パターン倒壊はほとんど起こっていない。図 3.11 に新および旧ポリフェノール分子レジストのパターン倒壊が生じるアスペクト比をパターンピッチの関数として示す。改良前の分子レジスト(25X-MBSA-P)では 40-nm hpでアスペクト比が 1 を超えるとパターン倒壊が発生するのに比較して、新レジスト(25X-MBSA-M)ではアスペクト比が 2 までパターン倒壊が発生していない。パターン倒壊の発生具合に関して著しい改善が見られる。

パターン倒壊の度合いはレジストの機械的強度に依存し、それはベースレジンのガラス転移温度が目安となることは先にも述べた。ここでも走査型プローブ顕微鏡を用いて、改良した新ポリフェノール薄膜のガラス転移温度を評価した。結果を図 3.12 に示す。改良前のベースレジン(25X-MBSA-P)は 100℃前後から軟化が進んでいる、一方、改良した新ベースレジン(25X-MBSA-M)は 120℃前後からようやく軟化が進んでいる。以上より 25X-MBSA-M は

25X-MBSA-P よりもおよそ 20°C程度ガラス転移温度が高いと推測される。したがって改良した新ポリフェノール分子レジストはその機械的強度が増加し、パターン倒壊が著しく改善されたと考えられる。



(a) 35-nm hpから 28-nm hpのパターン断面(膜厚 58nm[†])



(b) 40-nm hpから 35-nm hpのパターン断面(膜厚 78nm[†])

図 3.10 新ポリフェノール分子レジストの 40-nm hp 以下の微細パターン断面

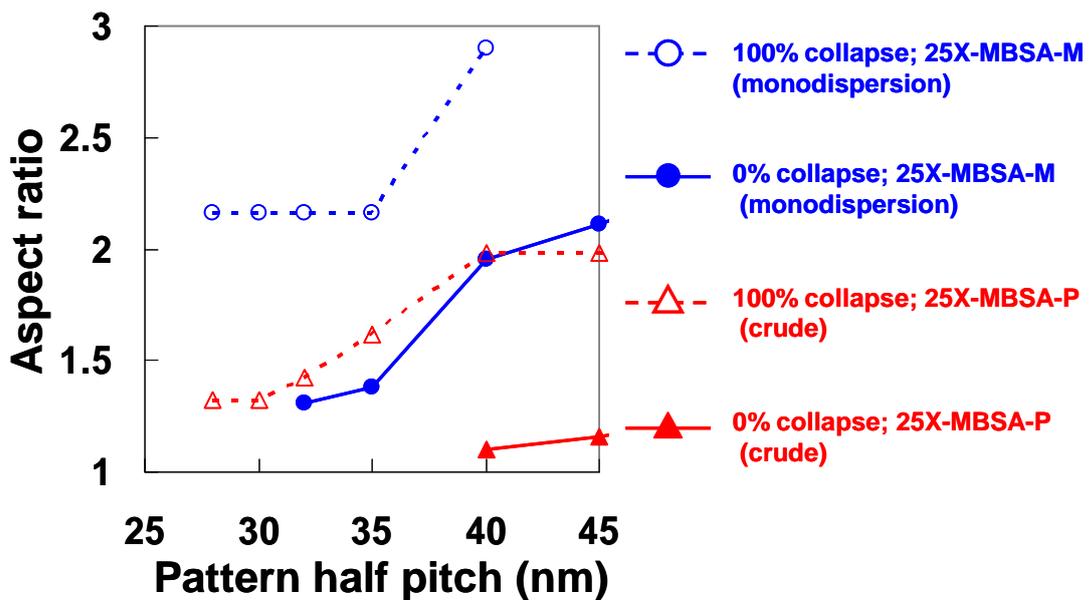


図 3.11 新、旧ポリフェノール分子レジストのパターン倒壊が生じるアスペクト比

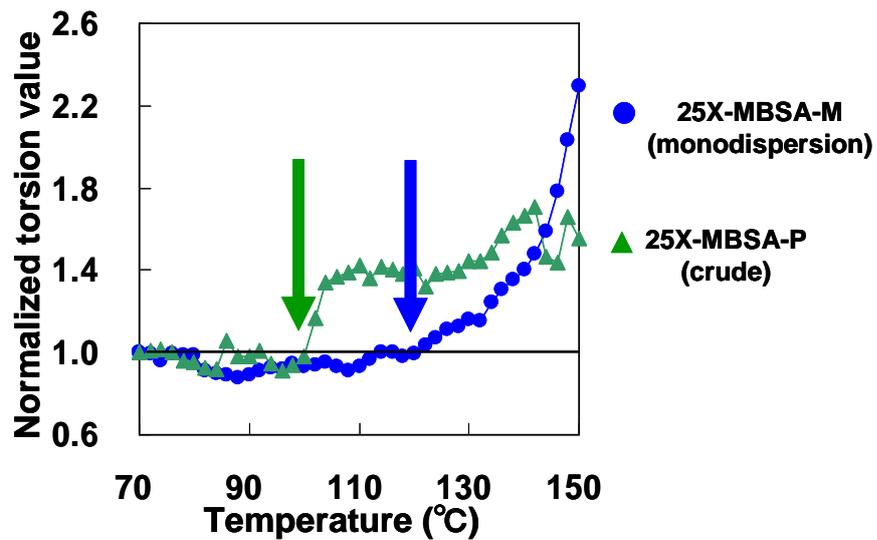


図 3.12 新、旧ポリフェノール薄膜のガラス転移点(軟化点)の見積もり

3.3.5 新ポリフェノール系ポジ型分子レジストの LER 評価

図 3.13 に 45-nm hp パターンに対する LER 評価結果を示す。測定には測長 SEM・S9380 の偏倍スキャン機能を用いている。LER は青で囲んだ 3 本のラインの左右 6 本の平均で 3.6nm (3σ : 測定長 2.0 μ m) となり、改良前の 6.3nm に対して大きく改善された。レジスト感度は 12.2mJ/cm² における LER 値 3.6nm は現在の最高レベルの高分子レジストの性能をも凌駕する値である [63]。

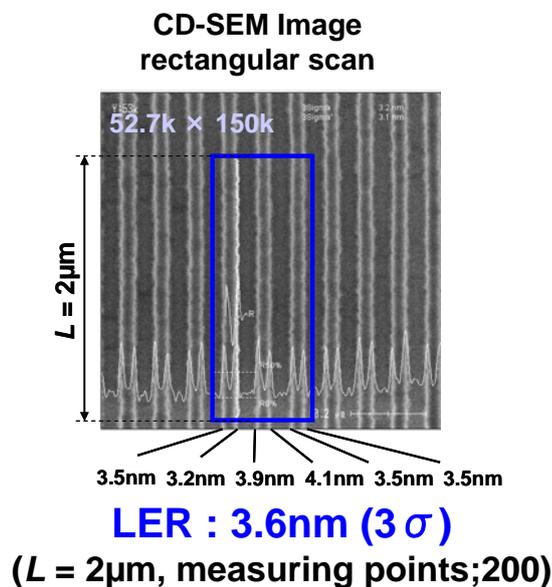


図 3.13 新ポリフェノール系ポジ型分子レジストの LER 評価(測定長 : 2.0 μ m)
(6 本の平均で 3.6nm (3σ))

3.4 まとめ

LER発生の主要原因である現像溶解時に発生するベースレジエン集合体を小さくするため、ポリフェノール系分子レジストの開発を行った。保護基の数および位置を制御した新ポリフェノール(25X-MBSA-M)をベースにした化学増幅型レジストの性能は、感度・12.2mJ/cm²、解像度・28-nm hp、LER・3.6nm(3σ : 測定長 2.0μm)を示し、また、30-nm hpレベルのパターンがアスペクト比 2 で形成でき、パターン倒壊も著しく改善された。本ポリフェノール系ポジ型分子レジストは現在の最高レベルの高分子レジストの性能をも凌駕するものである。

3.5 参考文献

- [1] K. Kemp, at the 4th International EUV Symposium, 7-9 November, 2005, San Diego.
- [2] W. D. Hinsberg, F. A. Houle, M. I. Sanchez, J. A. Hoffnagle, G. M. Wallraff, D. R. Medeiros, G. M. Gallatin and J. L. Cobb, "Extendibility of chemically amplified resists: another brick wall?", Proc. SPIE **5039** (2003) 1.
- [3] D. Van Steenwinckel, J. Lammers, L. Leunissen, J. Kwinten, "Lithographic importance of acid diffusion in chemically amplified resists", Proc. SPIE **5753** (2005) 269.
- [4] C.H. Diaz H-J. Teo, Y-C. Ku, A. Yen and K. Young, "An experimentally validated analytical model for gate line-edge roughness (LER) effects on technology scaling", IEEE Trans. Electron Devices Lett, **22** (2001) 287.
- [5] T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto and S. Okazaki, "Nano edge roughness in polymer resist patterns", Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 764.
- [6] H. Namatsu, M. Nagase, T. Yamaguchi, K. Yamazaki and K. Kurihara, "Influence of edge roughness in resist patterns on etched patterns", J. Vac. Sci. Technol. **B16** (1998) 3315.
- [7] G. W. Reynolds, J. W. Taylor and C. J. Brooks, "Direct measurement of x-ray mask sidewall roughness and its contribution to the overall sidewall roughness of chemically amplified resist features", J. Vac. Sci. Technol. **B17** (1999) 3420.
- [8] S. C. Palmateer, S. G. Cann, J. E. Curtin, S. P. Doran, L. M. Eriksen, A. R. Forte, R. R. Kunz, T. M. Lyszczarz, M. B. Stern and C. M. Nelson-Thomas, "Line-edge roughness in sub-0.18-μm resist patterns", Proc. SPIE **3333** (1998) 634.
- [9] W. Hinsberg, F. A. Houle, J. Hoffnagle, M. Sanchez, G. Wallraff, M. Morrison and S. Frank, "Deep-ultraviolet interferometric lithography as a tool for assessment of chemically amplified photoresist performance", J. Vac. Sci. Technol. **B16** (1998) 3689.
- [10] T. Azuma, K. Chiba, M. Imabeppu, D. Kawamura and Y. Onishi, "Line-edge roughness of chemically amplified resists", Proc. SPIE **3999** (2000) 264.
- [11] M. Yoshizawa and S. Moriya, "Quantitative factor analysis of resolution limit in

- electron beam lithography using the edge roughness evaluation method”,
J. Vac. Sci. Technol. **B18** (2000) 3105.
- [12] J. Shin, G. Han, Y. Ma, K. Moloni and F. Cerrina, “Resist line edge roughness and aerial image contrast”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B19** (2001) 2890.
- [13] H. I. Smith, “A statistical analysis of ultraviolet, x-ray, and charged-particle lithographies”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4** (1986) 148.
- [14] N. Rau, F. Stratton, C. Fields, T. Ogawa, A. Neureuther, R. Kubena and G. Willson, “Shot-noise and edge roughness effects in resists patterned at 10 nm exposure”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B16** (1998) 3784.
- [15] T. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto and S. Okazaki, “Correlation of Nano Edge Roughness in Resist Patterns with Base Polymers”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 6065.
- [16] H. Fukuda, “Analysis of Line Edge Roughness Using Probability Process Model for Chemically Amplified Resists”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 3748.
- [17] R. D. Peters, G. R. Amblard and J. Lee, T. Guenther, “Ultrathin photoresists for 193-nm lithography”, *Proc. SPIE* **5039** (2003) 393.
- [18] T. Yoshimura, Y. Nakayama and S. Okazaki, “Acid-diffusion effect on nanofabrication in chemical amplification resist”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10** (1992) 2615.
- [19] J. Nakamura, K. Deguchi and H. Ban, “Resist Surface Roughness Calculated Using Theoretical Percolation Model”, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **11** (1998) 571.
- [20] M. Yoshizawa and S. Moriya, “Study of the acid-diffusion effect on line edge roughness using the edge roughness evaluation method”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B20** (2002) 1342.
- [21] M. Kotera, T. Yamada and Y. Ishida, “Line Edge Roughness of Developed Resist with Low-Dose Electron Beam Exposure”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 4150.
- [22] H. Shiraishi, T. Yoshimura, T. Sakamizu, T. Ueno and S. Okazaki, “Nanometer-scale imaging characteristics of novolak resin-based chemical amplification negative resist systems and molecular weight distribution effects of the resin matrix”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B12** (1994) 3895.
- [23] Q. Lin, R. Sooriyakumaran and Wu-Song Huang, “Toward controlled resist line-edge roughness: material origin of line-edge roughness in chemically amplified positive-tone resists”, *Proc. SPIE* **3999** (2000) 230.
- [24] N. Kubota, T. Hayashi, T. Iwai, H. Komano and A. Kawai, “Advanced Resist Design Using AFM Analysis for ArF Lithography”, *J. Photopolym. Sci. Tech.* **16** (2003) 467.
- [25] W. Lawrence, “Spatial frequency analysis of line-edge roughness in nine chemically

- related photoresists”, Proc. SPIE **5039** (2003) 713.
- [26] S. Masuda, X. Ma, G. Noya and G. Pawlowski, “Lithography and line-edge roughness of high-activation-energy resists”, Proc. SPIE **3999** (2000) 252.
- [27] E. W. Scheckler, S. Shukuri and E. Takeda, “Molecular Scale E-Beam Resist Development Simulation for Pattern Fluctuation Analysis”, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 327.
- [28] J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai and S. Matsui, “Ultrahigh resolution of calixarene negative resist in electron beam lithography”, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1297.
- [29] T. Tada and T. Kanayama, “Nanolithography Using Fullerene Films as an Electron Beam Resist”, Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L63.
- [30] T. Kadota, M. Yoshiiwa, H. Kageyama, F. Wakaya, K. Gamo and Y. Shirota, “Creation of low-molecular-weight organic resists for nanometer lithography”, SPIE **4345** (2001) 891.
- [31] M. Yoshiiwa, H. Kageyama, Y. Shirota, F. Wakaya, K. Gamo and M. Takai, “Novel class of low molecular-weight organic resists for nanometer lithography”, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2605.
- [32] M. Ueda, D. Takahashi, T. Nakayama and O. Haba, “Three-Component Negative-Type Photoresist Based on Calix[4]resorcinarene, a Cross-linker, and a Photoacid Generator”, Chem. Mater. **10** (1998) 2230.
- [33] N. Kihara, S. Saito, T. Ushirogouchi and M. Nakase, “EB Resist Materials Consist of Catechol Derivatives”, J. Photopolym. Sci. Technol. **11** (1998) 553.
- [34] S. Uchino, J. Yamamoto, S. Migitaka, K. Kojima, M. Hashimoto and H. Shiraishi, “Negative electron-beam nanofabrication resist using acid-catalyzed protection of polyphenol provided by phenylcarbinol”, J. Vac. Sci. Technol. **B16** (1998) 3684.
- [35] A.P.G. Robinson, R.E. Palmer, T. Tada, T. Kanayama, M. T. Allen and J. A. Preece, “A Fullerene derivative as an electron beam resist for nanolithography”, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 1302.
- [36] D. C. Tully, A. R. Trimble and J. M. J. Frechet, “Dendrimers with Thermally Labile End Groups: An Alternative Approach to Chemically Amplified Resist Materials Designed for Sub-100 nm Lithography”, Adv. Mater. **12** (2000) 1118.
- [37] J. Kim, H. Yun and Y. Kwon, “Novel Molecular Resist Based on Derivative of Cholic Acid”, Chem. Lett. **10** (2002) 1064.
- [38] T. Hirayama, D. Shiono, H. Hada, J. Onodera and M. Ueda, “New Photoresist Based on Amorphous Low Molecular Weight Polyphenols”, J. Photopolym. Sci. Technol. **17** (2004) 435.
- [39] S. Chang, D. Yang, J. Dai, N. Felix, D. Bratton, K. Tsuchiya, Y. Kwark, J. Bravo,

- C. Ober, H. Cao and H. Deng, "Materials for future lithography", Proc. SPIE **5753** (2005) 1.
- [40] T. Fedynyshyn, R. Sinta, I. Pottebaum and A. Cabral, "Resist materials for advanced lithography", Proc. SPIE **5753** (2005) 281.
- [41] A.P.G. Robinson, H.M. Zaid, F.P. Gibbons, R.E. Palmer, M. Manickam, J.A. Preece, R. Brainard, T. Zampini and K. O'Connell, "Chemically amplified molecular resists for electron beam lithography", Microelectron. Eng. **83** (2006) 1115.
- [42] H. Oizumi, Y. Tanaka, F. Kumazaka, I. Nishiyama, H. Kondo, M. Shiraishi, T. Oshino, K. Sugisaki and K. Murakami, "Lithographic Performance of High-Numerical-Aperture (NA=0.3) EUV Small-Field Exposure Tool (HINA)", Proc. SPIE **5751** (2005) 102.
- [43] Y. Tanaka, I. Nishiyama, T. Abe, S. Sasaki and N. Hayashi, "Evaluation of multilayer damage in EUVL mask fabrication process", Proc. SPIE **5567** (2004) 1377.
- [44] J. Simons, D. Goldfarb, M. Angelopoulos, S. Messick, W. Moreau, C. Robinson, J. D. Pablo and P. F. Nealey, "Image collapse issues in photoresist", Proc. SPIE **4345** (2001) 19.
- [45] T. Kajiyama, K. Tanaka, I. Ohki, S. Ge, J. Yoon and A. Takahara, "Imaging of Dynamic Viscoelastic Properties of a Phase-Separated Polymer Surface by Forced Oscillation Atomic Force Microscopy", Macromolecules **27** (1994) 7932.
- [46] T. Kajiyama, K. Tanaka and A. Takahara, "Study of the surface glass transition behaviour of amorphous polymer film by scanning-force microscopy and surface spectroscopy", Polymer **39** (1998) 4665.
- [47] I. Raptis and C.D. Diakomakos, "Non-destructive method for monitoring glass transitions in thin photoresist films", Microelectron. Eng. **61-62** (2002) 829.
- [48] J. A. Forrest, C. Svanberg, K. Révész, M. Rodahl, L. M. Torell and B. Kasemo, "Relaxation dynamics in ultrathin polymer films", Phys Rev. **E58** (1998) R1226.
- [49] D.S. Fryer, P.F. Nealey and J.J. Pablo, "Scaling of Tg and reaction rate with film thickness in photoresist: A thermal probe study", J. Vac. Sci. Technol. **B18** (2000) 3376.
- [50] J.H. Kim, J. Jang and W. Zin, "Thickness Dependence of the Glass Transition Temperature in Thin Polymer Films", Langmuir **17** (2001) 2703.
- [51] A. Yamaguchi, R. Tsuchiya, H. Fukuda, O. Komuro, H. Kawada and T. Iizumi, "Characterization of line-edge roughness in resist patterns and estimations of its effect on device performance", Proc. SPIE **5038** (2003) 689.
- [52] V. Constantoudis, G. P. Patsis, A. Tserepi and E. Gogolides, "Quantification of line-edge roughness of photoresists. II. Scaling and fractal analysis and the best

- roughness descriptors”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B21** (2003) 1019.
- [53] K. Deguchi, K. Miyoshi, T. Ishii and T. Matsuda, “Patterning Characteristics of a Chemically-Amplified Negative Resist in Synchrotron Radiation Lithography”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) 2954.
- [54] T. Tanaka, M. Morigami and N. Atoda,
“Mechanism of Resist Pattern Collapse”, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) L115.
- [55] T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi and T. Ogawa, “Freeze-Drying Process to Avoid Resist Pattern Collapse”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 5813.
- [56] T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi, T. Ogawa and S. Uchino,
“Prevention of Resist Pattern Collapse by Flood Exposure during Rinse Process”,
Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1803.
- [57] H. Namatsu, K. Kurihara, M. Nagase, K. Iwadate and K. Murase, “Dimensional limitations of silicon nanolines resulting from pattern distortion due to surface tension of rinse water”. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2655.
- [58] H. Namatsu, K. Yamazaki and K. Kurihara, “Supercritical resist dryer”,
J. Vac. Sci. Technol. **B18** (2000) 780.
- [59] D. J. Goldfarb, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, J. P. Simons, W. M. Moreau and M. Angelopoulos, “Aqueous-based photoresist drying using supercritical carbon dioxide to prevent pattern collapse”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B18** (2000) 3313.
- [60] H.B. Cao, P. F. Nealey and W. D. Domke, “Comparison of resist collapse properties for deep ultraviolet and 193 nm resist platforms”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B18** (2000) 3303.
- [61] K. Tanaka, R. Naito, T. Kitada, Y. Kiba, Y. Yamada, M. Kobayashi and H. Ichikawa,
“Improvement of pattern collapse issue by additive-added D.I. water rinse process”,
Proc. SPIE **5039** (2003)1366.
- [62] A. Jouve, J. Simon, A. Pikon, H. Solak, C. Vannuffel and J-H Tortai, “Overcoming pattern collapse on e-beam and EUV lithography”, *Proc. SPIE* **6153** (2006) 61531C.
- [63] Y. Borodovsky, “Marching to the beat of Moore's Law”,
Proc. SPIE **6153** (2006) 615301.

第4章 原子状水素による低損傷コンタミネーションクリーニング技術

4.1 熱フィラメント励起の原子状水素によるコンタミネーションクリーニング

EUV リソグラフィでは露光に用いる光のエネルギー(13.5nm~92eV)が大きいこと、真空中で露光するため光リソグラフィで適用できた超高純度ガスを用いたパージ技術が使用できないことから、レジスト露光時に発生するアウトガスに含まれる有機物や水分が原因となり露光光学系の表面にカーボンや酸化物のコンタミネーションが形成される。マスクのパターンをウエハ面上に投影する結像光学系は組み立てに超高精度が要求されるため、その分解組み立てには多大な時間のロスと費用が発生し、コンタミネーションが発生したミラーを分解洗浄することは通常許されないため、このコンタミネーションを無損傷もしくは低損傷に除去する必要がある。

多層膜上のカーボンコンタミネーションのクリーニングでは多層膜への損傷に関する詳細検討は別として、活性酸素または原子状水素により除去可能であることが分かっている[1-6]。一方、多層膜表面の酸化に関しては、一旦多層膜表面が酸化してしまうと不可逆で戻らないという観点から[7]、耐酸化性の強いキャッピング層の材料開発が精力的に行われている[8, 9]。Ruが耐酸化性の強いキャッピング層の有力候補であり、その結晶性などの膜質にも耐酸化性が大きく依存する等の現象はわかってきたが、未だ、現状の寿命は、多層膜ミラー1枚あたりの要求寿命(30000露光時間で反射率低下1%(絶対値)以内)に対して2桁近くかけ離れている。

カーボンを除去するためには活性酸素により酸化させてCOあるいはCO₂とする反応か、原子状水素により還元させてメタン系炭化水素(CH₄)とする反応がある。酸化法では光学系自身を酸化させてしまうリスクがあるため、本研究では低損傷クリーニングとして還元法を採用した。還元剤として熱フィラメントから発生させた原子状水素を用いた。熱フィラメントによる活性種の発生方法は薄膜の形成方法である化学気相成長法(CVD)に応用されていることから[10, 11]、高密度原子状水素の供給が期待できる。まず、原子状水素によるカーボンコンタミネーションの高速低損傷クリーニングの原理検証を行い、さらに本方法を多層膜キャッピング層表面にコンタミネーションとして形成された酸化膜の除去として適用した。また、本クリーニング方法の実用化に際し必須となる活性な原子状水素の輸送に関係して、石英管を通して輸送した原子状水素によるクリーニング検証ならびに原子状水素の絶対密度測定を行った。

4.2 多層膜表面に形成されたコンタミネーションカーボンの原子状水素クリーニング

4.2.1 実験方法

実験は以下のスキームで行った。

- ①Mo/Si 多層膜の EUV(分光)反射率測定：
- ②SR 光照射によるカーボンコンタミネーション形成：。
- ③光干渉方式によるカーボン膜厚測定：

- ④カーボン膜堆積後の Mo/Si 多層膜の EUV 分光反射率測定：
- ⑤ *Ex situ* X 線光電子分光 (XPS) 測定：
- ⑥ 熱フィラメント励起の原子状水素によるクリーニング：
- ⑦ クリーニング処理後の *Ex situ* XPS 測定：
- ⑧ クリーニング処理後の光干渉方式膜厚計によるカーボン膜厚測定：
- ⑨ クリーニング処理後の Mo/Si 多層膜の反射率測定：

まず、波長 13.5nm 近傍で直入射反射率がおよそ 60%以上の Mo/Si 多層膜を用意し、入射角：6 度、波長帯域： $12\text{ nm} < \lambda < 14.5\text{ nm}$ での初期の EUV 分光反射率を測定した(①)。使用した試料は Mo/Si 多層膜 (Si-Capped: 最上層 Si) で、8 インチ Si ウェハ上にヘリコンスパッタ装置 (アルバック社製) にて成膜し、周期長およそ 7nm で 40 層対積層している [12]。EUV 分光反射率測定には、NTT 超伝導放射光施設 SUPER-ALIS に付設したビームライン SBL-1 からの SR 光を光源に、そのビームラインに設置している分光反射率計を用いている [13]。多層膜試料は、基板である 8 インチウェハを適宜に切り出すことによりピース状態 (およそ 10mm 角程度の大きさ) で使用している。このため、反射率の測定では試料ホルダーに多層膜ピースを固定する毎時に試料の面方向が微妙に変わるので、反射率の測定再現性 (リセッタビリティ) の悪化に注意が必要である。EUV 分光反射率の測定精度 (3σ) は反射率 0.4%、波長 0.003nm である。

初期反射率を測定した Mo/Si 多層膜に 2kV の電子線 (EB) または SR 光を長時間照射して、多層膜表面にカーボンを堆積させた (②)。SR 光の照射雰囲気は $7.5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ から $3.8 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ の真空であり、照射した SR 光の波長帯域は $-1\text{ nm} \leq \lambda \leq -20\text{ nm}$ である。SR 光照射量は $10000\text{ A}\cdot\text{sec}$ とした。照射領域は $7\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ である。

堆積したカーボンを光干渉方式膜厚計 (M5100A: NAMOMETARICS) で膜厚を計測した (③)。尚、事前に分光エリプソメーター (NPDM-100M: ニコン) で堆積カーボンの光学定数を求めた。

次にカーボン膜堆積後の Mo/Si 多層膜の分光反射率を測定した (④)。

次に試料の表面分析を行うため、X 線光電子分光 (XPS) 法 (S-PROBE: SURFACE SPECTROMETER) による測定を行った (⑤)。本 XPS 装置はおよそ $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 角の Si 基板ピースが 4 個程度同時に装着可能であり、XPS 装置の真空を破ることなく、複数個の試料が測定できる。

次に熱フィラメントから励起された原子状水素を試料に照射しクリーニング処理を行った (⑥)。クリーニング装置は熱フィラメントからの熱を遮蔽可能なものと不可なものを使用した [14, 15]。これらクリーニング装置に関しては次節で詳しく述べる。次にクリーニング処理後、試料多層膜の XPS 測定を行い、C(1s)、Si(2p)、O(1s) のピークを評価し、クリーニング効果の確認を行った。(⑦)。次にクリーニング処理後の試料表面を光干渉方式膜厚計で計測し、カーボン膜厚を測定した (⑧)。クリーニング処理後の Mo/Si 多層膜の EUV 分光反射率を測定し、ピーク反射率の変化およびピーク反射率を与える波長の変わりに反射率の中心波長 λ 。(半値中央波長: Centroid) をチェックし、クリーニング処理によるダメージの有無を調べた。(⑨)

4.2.2 熱遮蔽のない装置を用いた原子状水素クリーニング

まず、原子状水素によるコンタミネーションカーボン除去の効果の確認と熱フィラメント(Wフィラメント)の温度、および処理時間条件を掴むため、熱遮蔽ができない装置でクリーニングを行った[14]。本装置はシランガスなどの熱フィラメント励起ラジカルによりSi系膜の形成用としてCVD装置に使用されているものである。図4.1にその模式図、表4.1に実験条件を記す。本装置ではクリーニング試料が熱フィラメントからの輻射熱を直接受ける構造になっている。

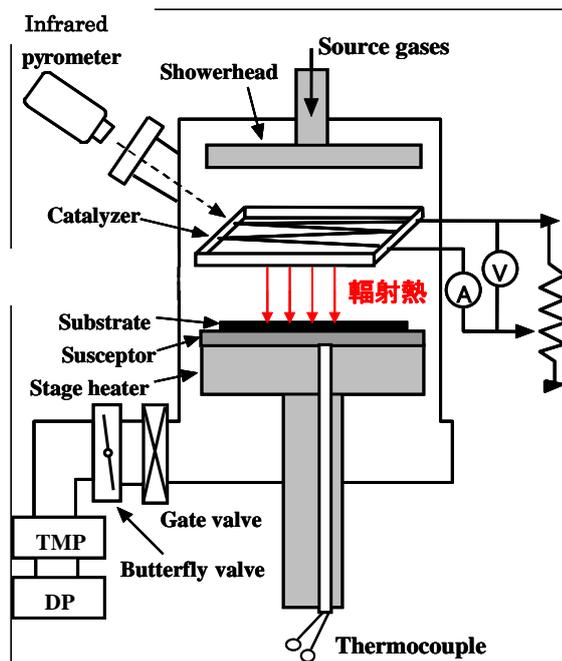
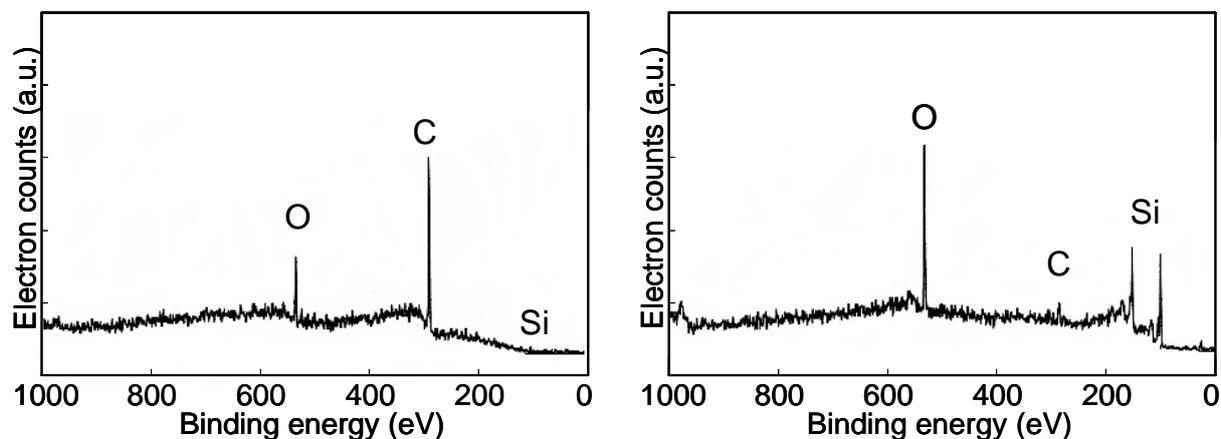


図 4.1 熱遮蔽のないクリーニング装置の模式図

表 4.1 熱遮蔽のない装置でのクリーニング条件

Wフィラメント温度	1800 °C
基板温度	約 100-200 °C
ガス圧	10 Pa
H ₂ flow rate	200 sccm
処理時間	60 秒
Wフィラメントと基板表面との距離	10cm

図 4.2 に EB 照射によるカーボン生成後、およびクリーニング処理(熱フィラメント 1800°C で 1 分処理)後の多層膜の XPS スペクトル(ワイドスキャン)を示す。カーボン生成後では C 1s のピークが支配的で、Si 2p のピークはほとんど見えていない。一方、クリーニング処理後では Si 2p のピークが支配的になり、C 1s のピークはほとんど観測されない。これより原子状水素処理 1 分により EB 照射で生成した多層膜表面のカーボンが除去されていることが判る。



(a) EB 照射によるカーボン生成後 (b) 熱遮蔽なしでのクリーニング処理後(1分)

図 4.2 Mo/Si 多層膜の XPS ワイドスキャンスペクトル

図 4.3 に成膜後、EB によるカーボン生成後、およびクリーニング処理後での EUV 分光反射率を示す。成膜後ピーク反射率は 60.0% であり、カーボン生成で 3.5% ほどピーク反射率が低下するが、クリーニング処理後 60.3% に回復している。しかしながら Centroid がクリーニング処理前後で 0.045nm ほど短波長側にシフトした。この値は反射率測定精度を大きく超えるものであり、およそ 1800°C になる熱フィラメントからの輻射熱により多層膜が熱収縮を起こしたためと考えられる [16, 17]。したがって高速低損傷クリーニングを目指すためにはこの輻射熱を回避する必要がある。

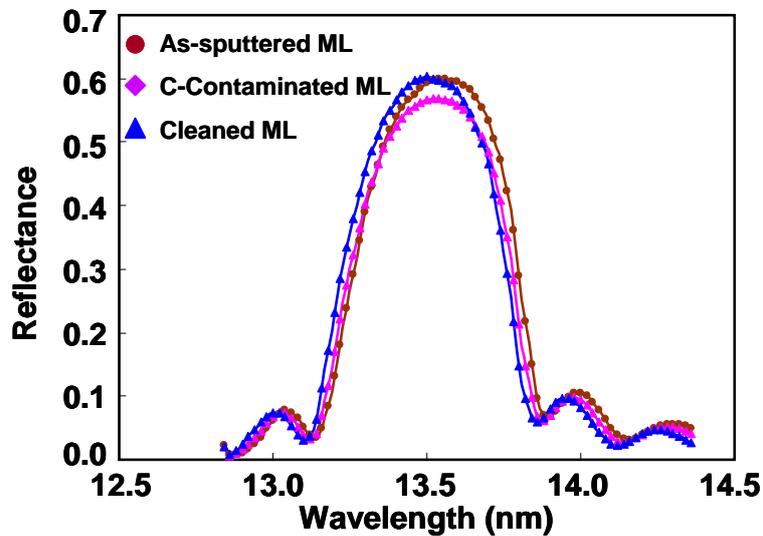


図 4.3 Mo/Si 多層膜の EUV 反射率: (1) 成膜後 (ピーク反射率 : 60.0%、Centroid : 13.538nm), (2) EB 照射によるカーボン生成後 (57.0%、13.527nm), (3) 熱遮蔽有りでのクリーニング処理後 (60.3%、13.472nm)

4.2.3 熱遮蔽が可能な原子状水素クリーニング装置

温度が 1800°Cにも上昇する熱フィラメントからの輻射熱を回避する方法は、2通り考えられる。一つは熱フィラメントと試料の間に熱遮蔽板を設置し、回り込んでくる原子状水素による試料のクリーニングを行うものである。もう一つは冷却水などにより試料の裏面から強制的に熱を取り去る方法である。EUV リソグラフィでの応用を考慮すると、in-situクリーニングが望ましい光学系に対しては前者の方法(熱遮蔽板方式)が、スタンドアロンクリーニングが可能な反射型マスクに対しては後者の方法(強制冷却方式)が望ましいと言える。

図 4.4 に熱遮蔽を施した熱フィラメント励起の原子状水素クリーニング装置の概略断面図を示す。80mm 角の熱フィラメント(W wire)と 80mmφの試料ホルダーの間は 50 mm でその中間に 60mmφの熱遮蔽板(シャッター)が設置されている。また、試料ホルダーの裏面は水冷による熱除去が可能になっている。図 4.5 の(a)、(b)、(c)、(d)にそれぞれクリーニング装置、熱遮蔽板と試料ホルダー、熱フィラメント、試料ホルダーの外観写真を示す。真空排気は油拡散ポンプで行い、水素ガスの圧力測定にはキャパシタンスマンメータを用い、熱フィラメントの温度測定には赤外温度計を用いている。

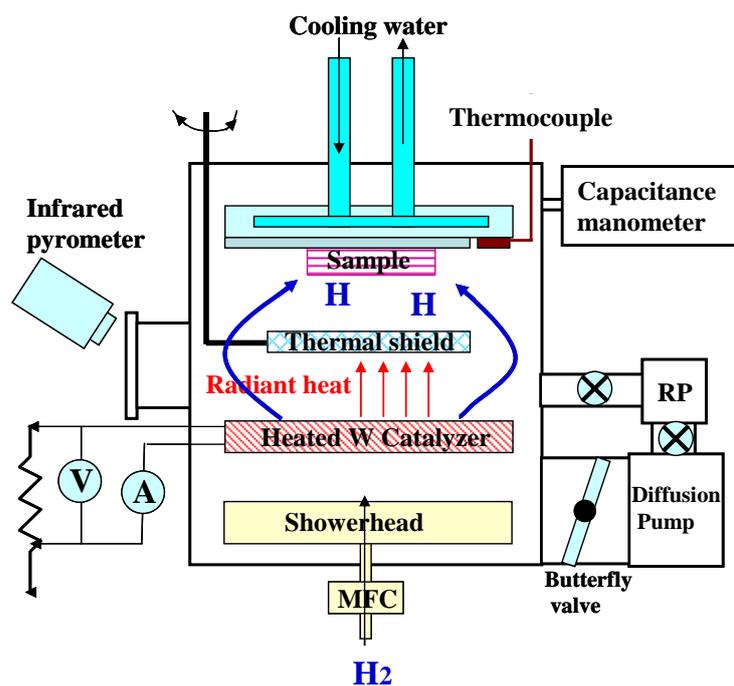


図 4.4 熱遮蔽のあるクリーニング装置の模式図



(a) クリーニング装置



(b) 熱遮蔽板と試料ホルダー



(c) Wフィラメント



(d) 試料ホルダー

図 4.5 クリーニング装置、熱遮蔽板と試料ホルダー、Wフィラメント、試料ホルダーの外観写真

表 4.2 にクリーニング条件を示す。熱フィラメント温度 1700°C、水素流量 100 sccm、処理前真空度 7×10^{-4} Pa である。水素ガス圧力はメインポンプである油拡散ポンプ手前にあるバタフライバルブの調節により水素ガス圧力 66.5 Pa とした。

図 4.6 に実際の試料位置に熱電対つきウエハを設置し、熱遮蔽板ありの条件で試料の温度を測定した結果を示す。図では W フィラメントの加熱開始時間を 0 とした。熱遮蔽板ありでは試料温度の上昇は無視できる。

予備実験として、熱遮蔽板の有無によるネガ型レジスト ZPN103-39 (日本ゼオン社製) のエッチング速度を計測したところ、熱遮蔽板を用いた場合にはエッチング速度は遮蔽板を用いない場合の 1/10 程度に低減するものの、30 分の処理によりエッチング深さは 500 nm となり、遮蔽板を回り込んで試料に到達する原子状水素によるクリーニングが期待できる結果が得られた。これより後のクリーニング処理時間を 10 分とした。

表 4.2 熱遮蔽を設置した装置でのクリーニング条件

Wフィラメント温度	約 1700 °C
基板温度(水冷なし)	約 20 °C
ガス圧	66.5 Pa
H ₂ flow rate	100 sccm
処理時間	10 分
Wフィラメントと基板表面との距離	50 mm

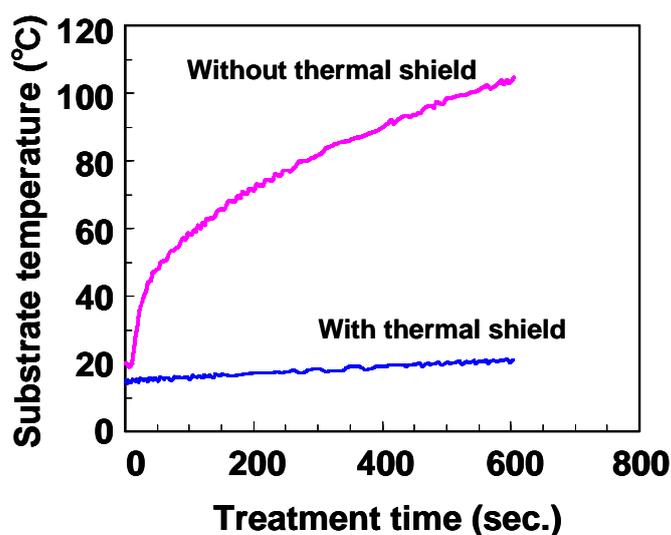
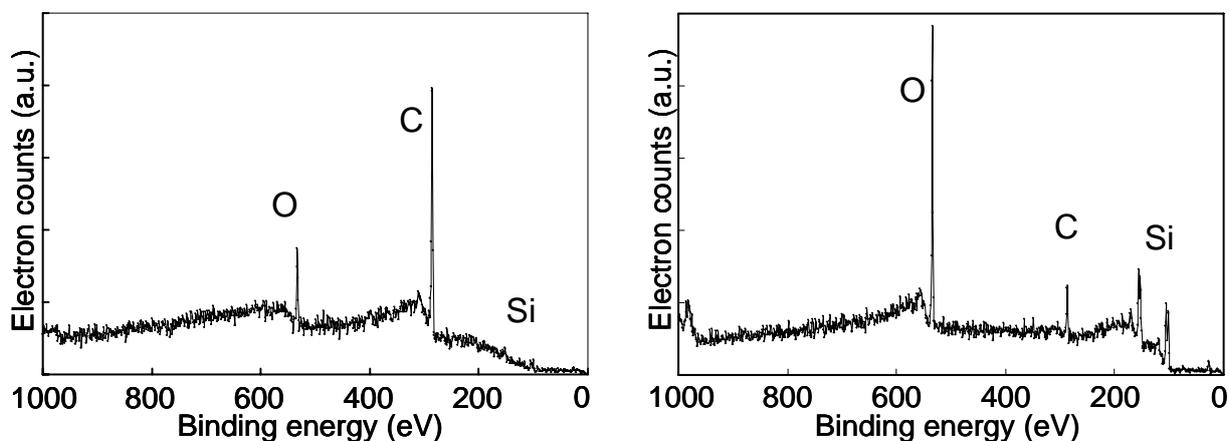


図 4.6 熱遮蔽板なしおよび熱遮蔽板ありにおける試料温度

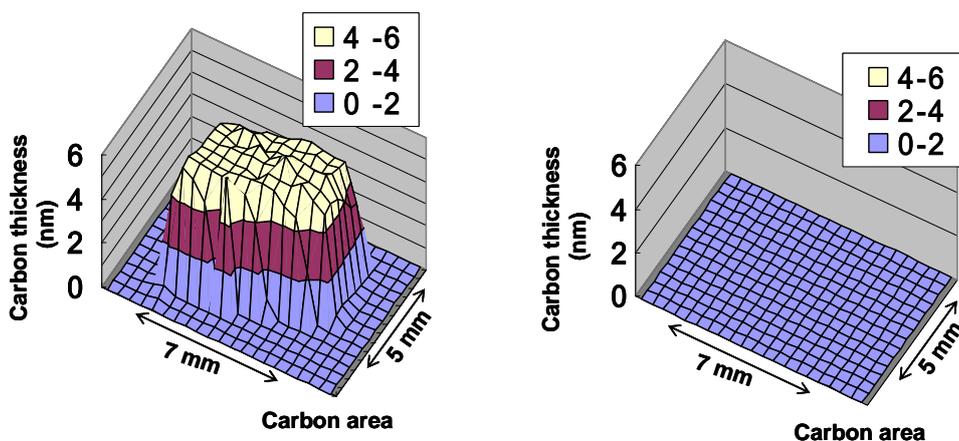
4.2.4 結果および考察

図 4.7 にSR照射(照射量: 10000A·sec)によるカーボン生成後、およびクリーニング処理(熱遮蔽ありで10分処理)後の多層膜のXPSスペクトル(ワイドスキャン)、図 4.8 にカーボン生成後、およびクリーニング処理後における光干渉方式膜厚測定機により測定した多層膜表面上のカーボンの膜厚を示す。XPS測定からカーボン生成後ではC 1sのピークが支配的で、Si 2pのピークはほとんど見えず、5.6 nm[†]のカーボンの堆積が認められた。クリーニング後ではSi 2pのピークが支配的になっており、カーボンの膜厚は光干渉方式膜厚測定からは計測限界以下であった。これより原子状水素処理10分によりSR照射で生成した多層膜表面のカーボンがほぼ除去されていることが判る。



(a) EB 照射によるカーボン生成後 (b) 熱遮蔽ありでクリーニング処理後(10分)

図 4.7 Mo/Si 多層膜のXPS ワイドスキャンスペクトル



(a) SR 照射によるカーボン生成後 (b) 熱遮蔽ありでクリーニング処理後(10分)

図 4.8 Mo/Si 多層膜上のカーボン膜厚

図 4.9 に成膜後、SR によるカーボン生成後、およびクリーニング処理後での EUV 分光反射率を示す。成膜後ピーク反射率は 62.2% であり、カーボン生成で 4.3% ほどピーク反射率が低下するが、クリーニング処理後 61.7% に回復している。先の XPS および光干渉方式の膜厚測定の結果を踏まえると、原子状水素原子によるクリーニングにより、コンタミネーションとして堆積させたカーボンはほぼ完全に除去されたといえる。また Centroid がクリーニング処理前後でわずか 0.003nm しか変化していない。この値は反射率測定精度と同程度のものである。熱遮蔽のない場合に見られた大きな多層膜へのダメージは明らかに認められず、熱輻射を回避した光学系への in-situ クリーニング方法の可能性を示すことができた。

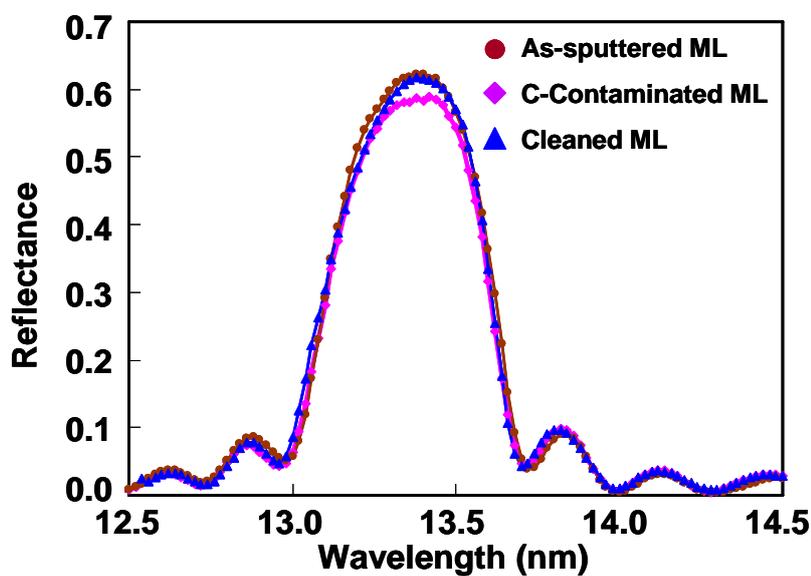


図 4.9 Mo/Si 多層膜の EUV 反射率

- (1) 成膜後(ピーク反射率: 62.2%、Centroid 波長: 13.361nm),
- (2) SR 照射によるカーボン生成後(56.9%、13.356nm),
- (3) 熱遮蔽有りでのクリーニング処理後(61.7%、13.353nm)

4.3 バルク Ru の酸化膜に対する原子状水素による還元(クリーニング)

4.3.1 原子状水素による金属酸化膜還元の可能性

コンタミネーションとして形成されたカーボンが原子状水素により還元され、メタン(CH₄)となるならば、キャッピング層用金属の酸化膜も原子状水素により、還元され、元の金属膜に回復できる可能性がある。近年、LSI配線用材料のCuの酸化膜が熱フィラメント励起の原子

状水素により還元されること[18]、また分子ビームエピタキシー(MBE)法による成膜時にGaAsやInP基板の表面酸化物除去用として熱フィラメント励起の原子状水素クリーニングが報告されている[19]。もし、コンタミネーションとして形成されたカーボンと同様にキャッピング層に形成された表面酸化膜も還元・除去により回復可能になるならば、多層膜ミラー1枚あたりの要求寿命のスペックを軽減できることになる。そこでまず、耐酸化性の強いキャッピング層として有望なRuの酸化膜(バルクのRu膜に対して酸化させたもの)の還元が原子状水素により可能か否かの検証を行った。

4.3.2 実験方法

実験は以下のスキームで行った。

- ①Ru膜の形成
- ②Ru膜の酸化膜形成
- ③熱フィラメント励起の原子状水素によるクリーニング
- ④*Ex situ* X線光電子分光(XPS)測定
- ⑤*Ex situ* オージェ電子分光(AES)測定
- ⑥AFMによる表面粗さ測定

まず、DCマグネトロンスパッタリング装置(MLX-300N：アルバック製)にてシリコンウエハ上にRu膜を20nm²形成した。成膜条件はArガス圧力が0.713Pa、DCパワーが500Wである。(①)。次に、ECR-ドライエッチング装置(M-632A：日立製)によりO₂プラズマ雰囲気中にRu膜を曝すことにより、Ru酸化膜を形成した(②)。成膜条件は酸素ガス圧力が5Pa、マグネットパワーが1000W、バイアスパワーが50W、処理時間が5分である。

次に加熱したWフィラメント(HW)から励起された原子状水素を試料に照射し、表面酸化膜の還元除去を行った(③)。

図4.10に熱遮蔽を施した熱フィラメント励起の原子状水素クリーニング装置の概略断面図を示す。太さ0.5mm、長さ800mmの熱フィラメント(W-wire)と80mmφの試料ホルダーの間は50mmでその中間に60mmφの熱遮蔽板(シャッター)が設置されている。また、試料ホルダーの裏面は水冷による熱除去が可能になっている。真空排気は排気量300L/分のTMPで行い、水素ガスの圧力測定にはキャパシタンスマンメータを、熱フィラメントの温度測定には赤外温度計を用いている。本クリーニング装置ではTMPの手前にコンダクタンスバルブがないため、水素ガス圧力は水素の流量で調節する。

今回の実験条件は、熱フィラメント温度1700°C、水素ガス圧力1.3Pa、水素流量50sccm、処理前真空度 6.8×10^{-4} Pa、処理時間2から80分である。表4.3に実験条件を示す。

次にクリーニング処理後、試料の表面分析を行うため、X線光電子分光(XPS)法による測定を行い、Ru(3d_{3/2}, 3d_{5/2})のピークを測定し還元除去効果の確認を行った(④)。また、Ru膜のスパッタAESにより深さ方向分析を行った(⑤)。さらにAFMにて酸化処理および原子状水素処理前後でのRu膜の表面粗さを評価した(⑥)。

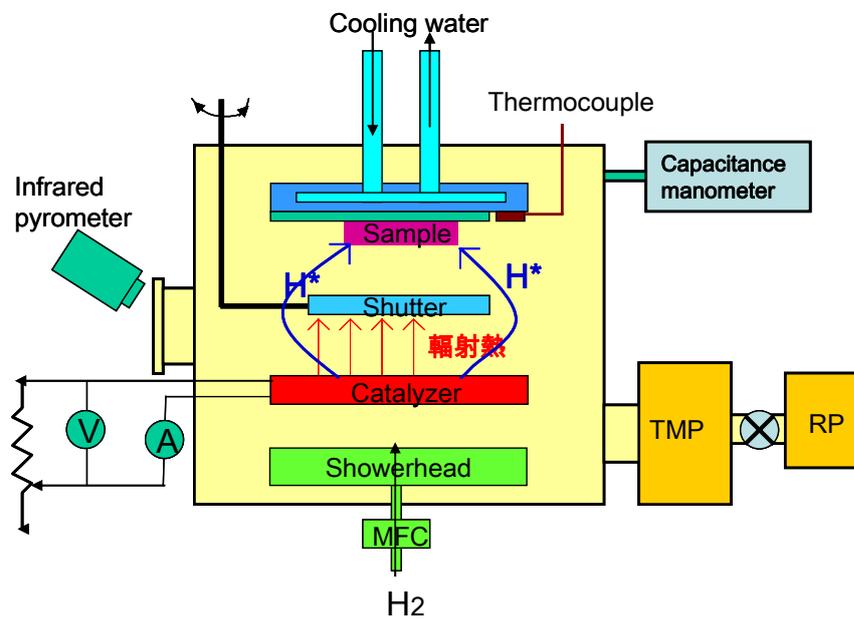


図 4.10 熱遮蔽を施したWフィラメント励起の原子状水素クリーニング装置の模式図

表 4.3 原子状水素クリーニング実験条件

Filament Material	Tungsten
Filament Temperature	1700 °C
Water-cooled Substrate	No
Thermal Shield	Yes/No
Chamber back-Pressure (Pump system: TMP+RP)	< 1*10⁻⁴ Pa
Hydrogen(H₂) Pressure	1.3 Pa
Hydrogen(H₂) flow rate	50 sccm
Reduction (Cleaning) time	2-60 min
Distance between Catalyzer and sample	50 mm

4.3.4 結果および考察

図 4.11 に成膜後のRu膜の*Ex situ* スパッタAESの結果を示す。Ruの $3d_{3/2}$ ピーク (Ru1)位置はCの1sピーク (C1)のエネルギーとほぼ同程度であり、図中のC1とRu1が重なっている。図 4.12 はスパッタ時間を横軸にとった場合のそれぞれのピーク強度(上図)および元素組成換算値(下図)を示す。Ru膜の厚さは薄膜X線回折により求めており、10分程度の Ar^+ スパッタ処理で $20nm^2$ のRuがスパッタされる。これよりスパッタ時間をRuの深さとして換算できる。成膜後に試料は大気に曝されているのでRu膜表面におよそ0.3nm以下の自然酸化膜が形成されている。また酸素は $20nm^2$ のRu膜とSi基板との界面にもわずかに存在する。これはRu成膜前に形成されていたSi基板の自然酸化膜である。

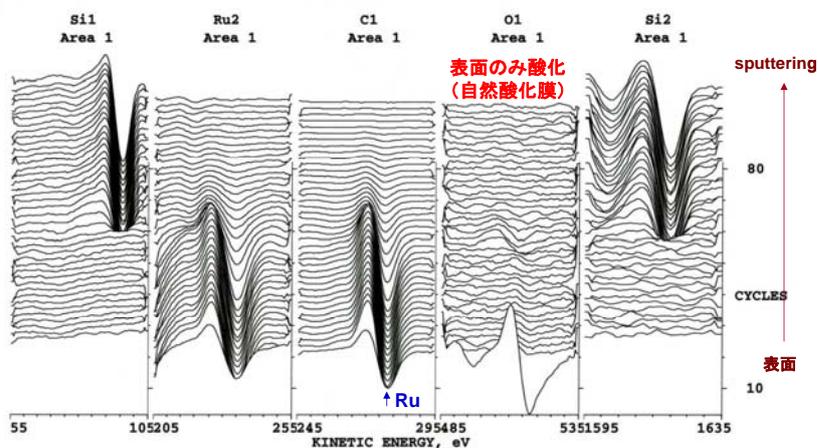


図 4.11 成膜後の Ru 膜のスパッタ AES の結果

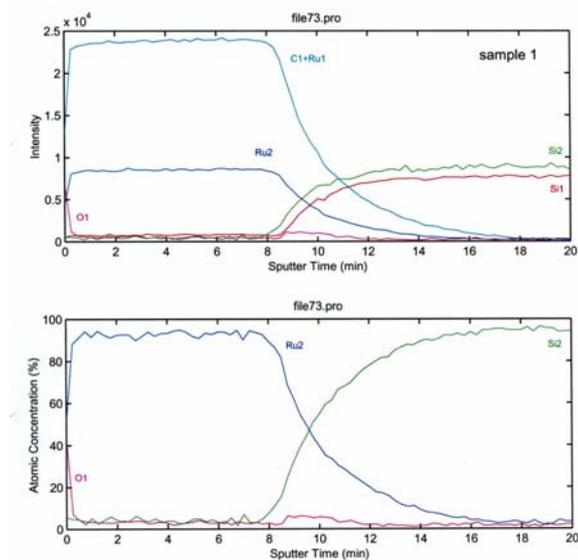


図 4.12 スパッタ時間を横軸とした成膜後の Ru 膜の AES の結果

図 4.13 に ECR-O₂ プラズマにより酸化させた成膜後の Ru 膜の *Ex situ* スパッタ AES の結果を示す。図 4.14 はスパッタ時間を横軸にとった場合のそれぞれのピーク強度(上図)および元素組成換算値(下図)を示す。Ru 膜の場合と同様に、10 分程度のスパッタで酸化させた 20nm^t Ru がスパッタされる。強制酸化させた Ru 膜は表面から深さおよそ 6-8nm^t まで酸素が存在している。また酸素は Ru 膜と同様に、Si 基板との界面にもわずかに存在する。

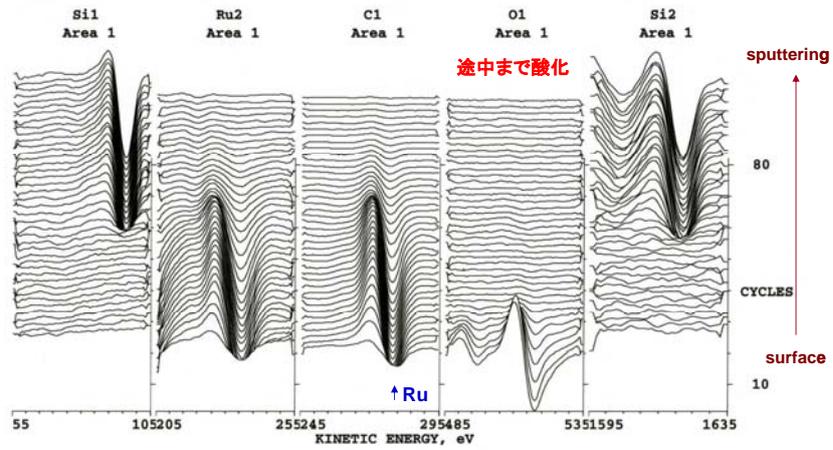


図 4.13 酸化後の Ru 膜のスパッタ AES の結果

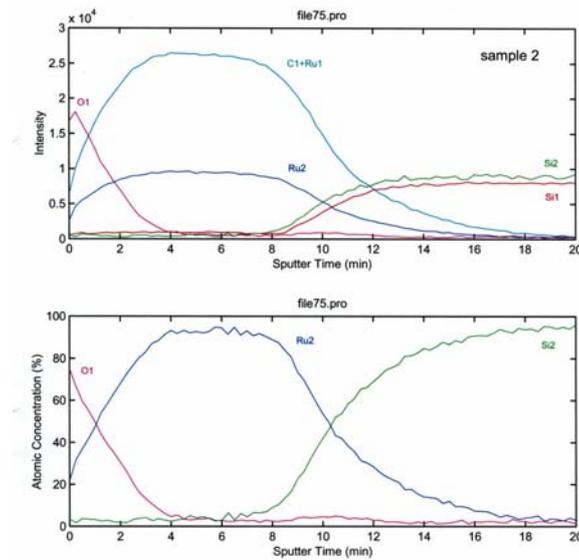
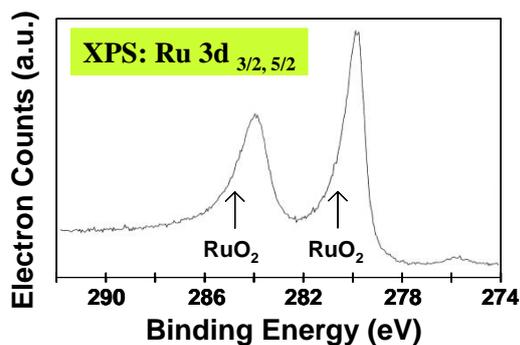
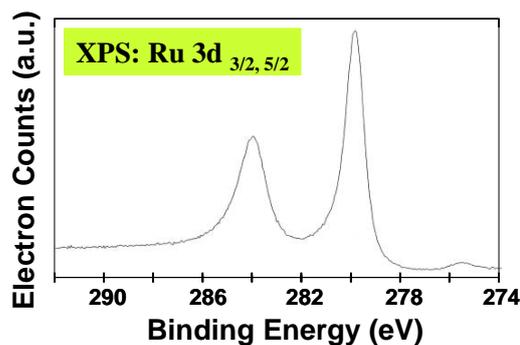


図 4.14 スパッタ時間を横軸とした酸化後の Ru 膜の AES の結果

図 4.15 に成膜後のRu膜(自然酸化膜)に対して原子状水素クリーニング前後の*Ex situ* XPSの結果を示す。Ruの $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ のピークを拡大している。約 1eVケミカルシフトしたピークがRuの自然酸化膜に相当し、Ruの $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ のピークに重なっている。原子状水素クリーニング処理を行うと金属Ruの $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ のみが観測される。以上から最表面のRu自然酸化膜は原子状水素により還元されることが判る。



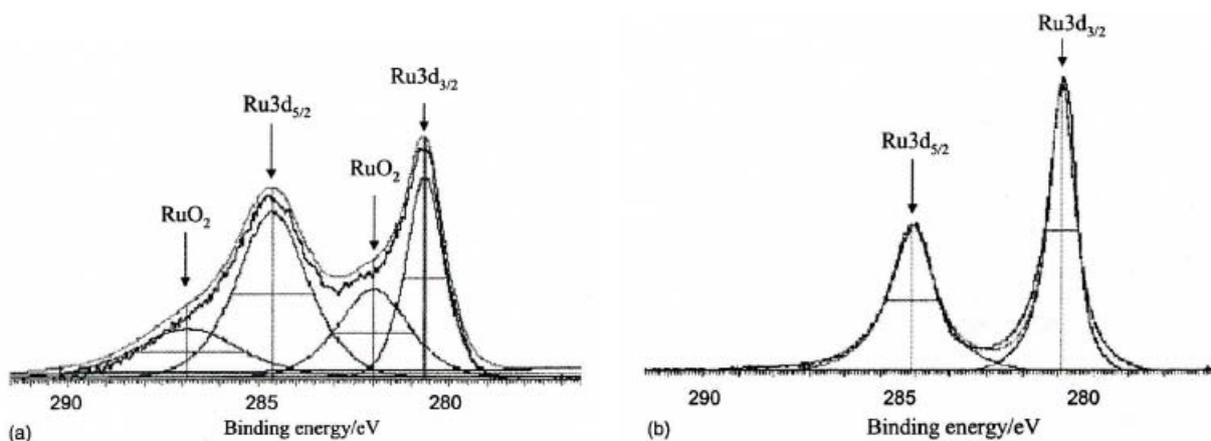
(a) 成膜後の自然酸化膜を有する Ru 膜
(クリーニング前)



(b) 成膜後の Ru 膜に対して
クリーニング(還元)後

図 4.15 成膜後の Ru 膜に対する原子状水素クリーニング前後の Ru 3d XPS スペクトル

図 4.16 にRu酸化膜に対して原子状水素クリーニング前後の*Ex situ* XPSの結果を示す。Ru酸化膜に相当するピークが高エネルギー側に強い強度で存在している。原子状水素クリーニング処理を行うとRu酸化膜に相当するピークは完全に消失し、金属Ruの $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ のみが観測される。本結果から少なくとも最表面のRu酸化膜は原子状水素により還元されることが判る。



(a) Ru 酸化膜(クリーニング前)

(b) Ru 酸化膜に対してクリーニング(還元)後

図 4.16 Ru 酸化膜に対する原子状水素クリーニング前後の Ru 3d XPS スペクトル

図 4.17 にRu膜(成膜後、強制酸化後、原子状水素クリーニング後)に対してスパッタ時間を横軸にとった場合のRu、O、Siの元素組成換算値を示す。原子状水素クリーニング後の酸素の深さ方向プロファイルは成膜後のそれとほぼ同じ状態になっている。以上より原子状水素クリーニングによる還元処理により最表面のみならず約 8nm⁺程度深さまでの酸素も還元していることが判る。

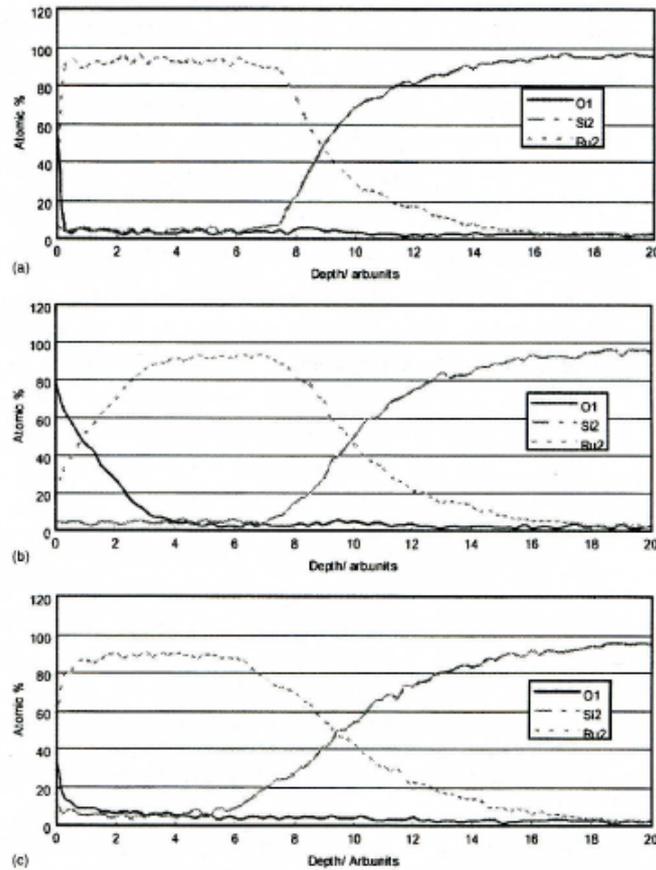
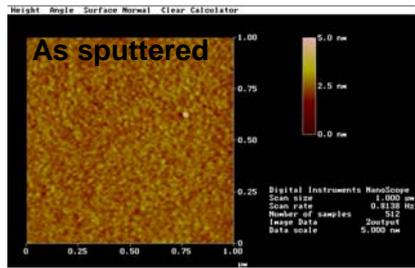


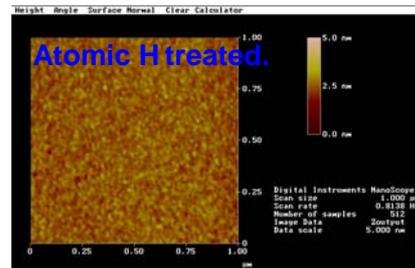
図 4.17 スパッタ時間を横軸とした成膜後(a)、強制酸化後(b)、および原子状水素クリーニング後(c)のRu膜のAES(元素比換算)

図 4.18 は成膜後のRu膜(自然酸化膜)に対して原子状水素クリーニング前後のAFMの結果を示す。尚、ここでは熱遮蔽板あり(Shutter-ON)となし(Shutter-OFF)の2つの処理を示している。自然酸化膜の原子状水素による還元処理では熱遮蔽板あり、なしに関わらず、表面粗さはほとんど変化が認められない。

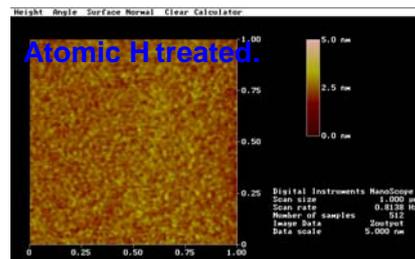
以上の結果から表面粗さが小さい酸化膜ならば原子状水素クリーニング処理によりダメージなく還元され、金属膜へ回復(酸化膜除去)可能と考えられる。



Ru 20 nm^t / Si: As sputtered.:
0.239 nm RMS



Ru 20 nm^t / Si: H 60min Shutter-OFF
0.222 nm RMS



Ru 20 nm^t / Si: H 80min Shutter-ON
0.244 nm RMS

図 4.18 Ru 膜(自然酸化膜)のクリーニング前後の AFM 像

4.4 Ru-Capped 多層膜表面の酸化膜に対する原子状水素によるクリーニング

4.4.1 多層膜ミラーのキャッピング層表面酸化膜の原子状水素クリーニング

ここでは Ru バルク膜の酸化膜の還元除去に有効であった原子状水素クリーニングが、EUV 用ミラーとして使用される多層膜上のキャッピング層の表面酸化膜還元にも有効であるかどうかを検討した。

4.4.2 実験方法

実験は以下の手順で行なった。

- ①Ru-Capped Mo/Si 多層膜の作製
- ②Ru-Capped Mo/Si 多層膜の表面酸化 (O₂ プラズマ処理)
- ③RuO_x膜の原子状水素還元

上記各工程で、AFM による表面ラフネス測定、AES 深さ方向分析、XPS 分析および EUV 分光反射率測定を行なった。

マグネトロンスパッタリング法により、100 mm φ の Si 基板(525 μm 厚)上に成膜した。Mo/Si 多層膜は 50 層対(Si 基板の上に 1st-Mo、最上層に 50th-Si)、反射中心波長が 13.5 nm となるよう周期長は 6.94 nm、Γ は 0.4 で成膜した。周期長誤差は ±1.5% (即ち、6.8359-7.0441 nm)、膜厚分布は ±1.5% (中心部 60 mm φ 以内)とした。

マイクロ波プラズマエッチング装置（日立製作所製 M-632A）を用いた O_2 プラズマ処理によるRuキャッピング層の表面酸化を試みた。ここで穏やかな酸化をさせるため、以下の酸化条件を用いた。

・酸化条件

O_2 圧力: 100 Pa

O_2 流量: 500 ml/分

Magnetron anode current: 150 mA（最小条件）

処理時間: 10-1800 秒

熱フィラメント（Hot-Wire）法を用いた原子状水素処理によるRu酸化膜の還元を試みた。使用した装置は先に図 4. 10 に示している。フィラメントにはWを用い、フィラメント温度 1700°C、 H_2 流量 50 sccm、処理時間 5-60 分とした。

4. 4. 3 結果および考察

図 4. 19 に、(a) 成膜後、(b) 酸化後、(c) 原子状水素処理（20 分）後の AFM 像を示す。成膜後の 0.19 nm RMS に比べ、アッシング条件の酸化により 0.22 nm RMS とごくわずかに粗さが増加するが、その後の原子状水素処理による表面粗さ増加はほとんど認められないことがわかった。

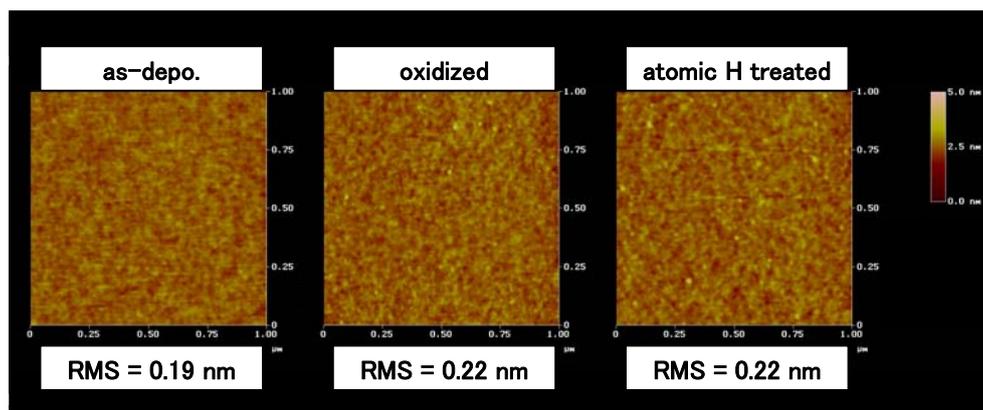
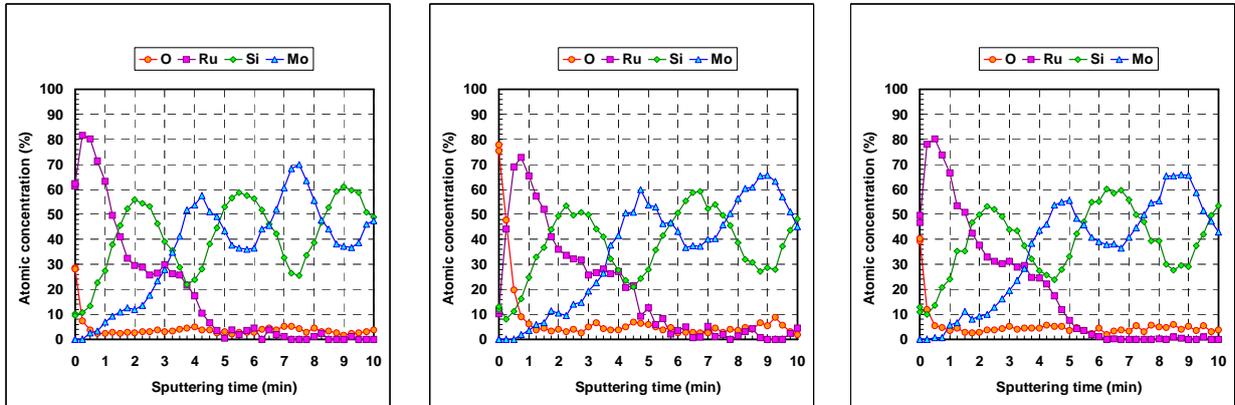


図 4. 19 Ru-Capped Mo/Si 多層膜表面の成膜後、酸化後および原子状水素処理後の AFM 像

図 4. 20 に、(a) 成膜後、(b) 酸化後、(c) 原子状水素処理（20 分）後の AES Depth profile を示す。20 分の原子状水素処理により、表面酸化層が還元され、成膜後と同程度の自然酸化膜となることがわかった。

図 4. 21 に原子状水素処理 30 分の試料の EUV 分光反射率を示す。成膜後でピーク反射率が 62.3%、 O_2 プラズマ処理による酸化で 59.6%まで約 2.7%（絶対値）低下し、原子状水素処理による還元で 62.1%まで回復した。これは成膜後に比べ、約 0.3%（絶対値）低下しただけであり、測定誤差の範囲内とも考えられる。一方、酸化あるいは還元の際のCentroidの変化がそ

れぞれ+0.005nm、-0.007nmとなり、周期長からみれば膨張および収縮方向にばらついており、測定誤差範囲内の軽微なものと考えられる。



(A) 成膜後

(B) 酸化後

(C) 原子状水素処理 20 分後

図 4.20 Ru-Capped Mo/Si 多層膜ミラー表面の成膜後、酸化後および原子状水素処理後の AES

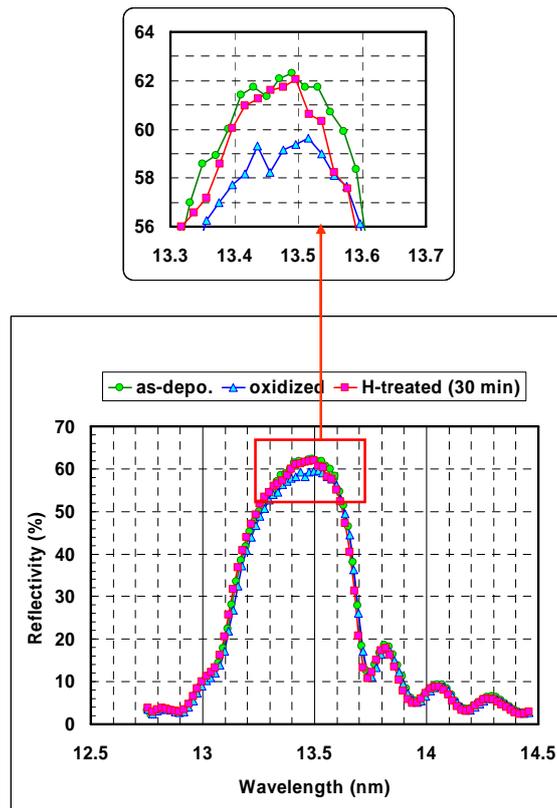


図 4.21 Ru-Capped Mo/Si 多層膜の成膜後、酸化後および原子状水素処理 30 分後の EUV 分光反射率

原子状水素処理による還元の度合いを調べるために、XPS測定を行なった。図 4.22 にRu 3d + C 1sのXPSスペクトルを示す。(a) が成膜後、(b) が酸化後、(c) が原子状水素処理 5 分後、および(D) が原子状水素処理 20 分後である。光電子取出角は 75° (検出深さ約 7-8 nm) である。これらのスペクトルを波形解析し、Ru1-4、C1-4 の 8 つのスペクトルに分離した。(ただし図ではC1 はC-C、C-H、C2 はC-Oに対応し、C3 およびC4 は微量なため割愛している)。このうちRuについては、低エネルギー側から、metal成分 (Ru1 で図示)、RuO₂成分 (Ru2 で図示)、RuO₃成分 (Ru3 で図示)、RuO₄成分 (Ru4 で図示) に相当する。metal成分Ru1 は、酸化により顕著に減少するが、原子状水素処理によって成膜後レベルまで回復することがわかる。一方、Oxide成分Ru2-4 は、酸化により増加し、原子状水素処理によって成膜後レベルよりむしろ減少することがわかった。

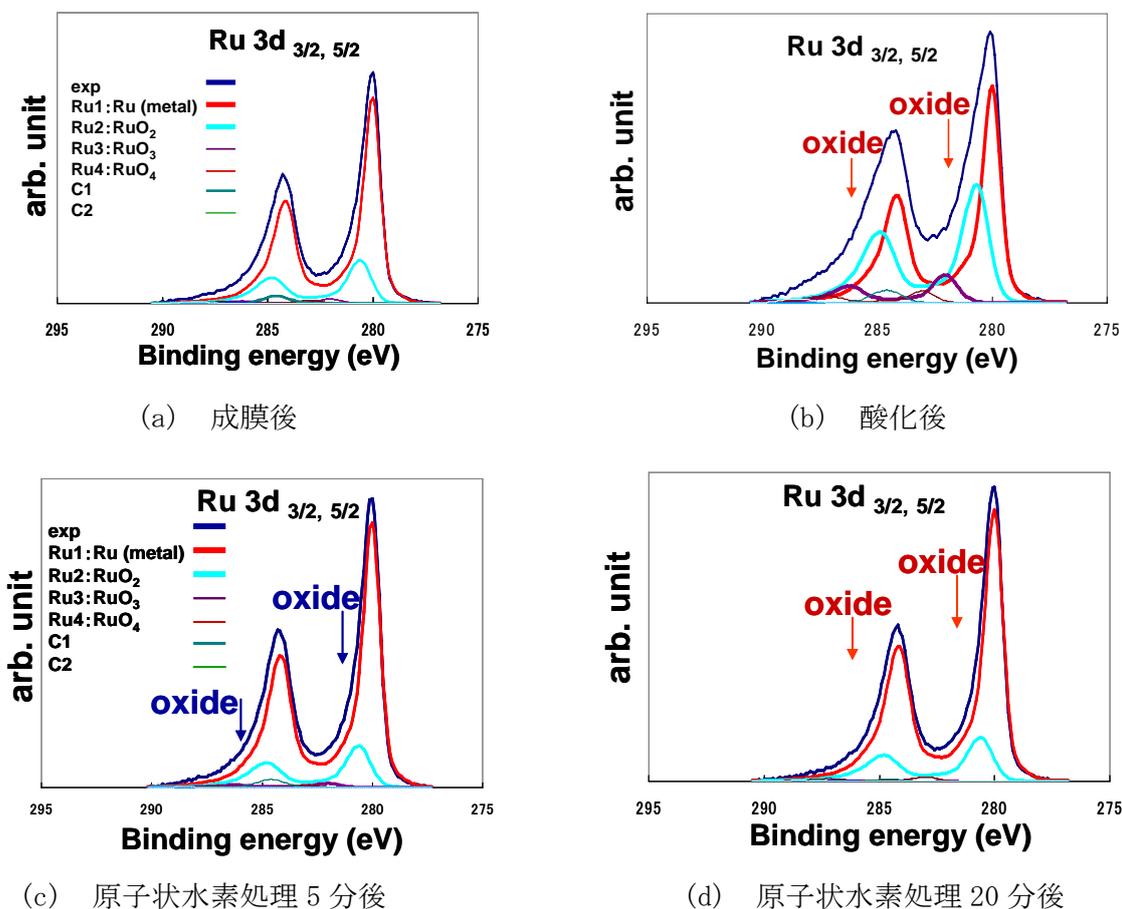


図 4.22 Ru-Capped Mo/Si 多層膜の Ru 3d の XPS スペクトル

図 4.23 にXPSから求めた酸化量 $\text{RuO}_x / \Sigma \text{RuO}_x$ ($x=0, 2-4$) の原子状水素処理時間依存性を示す。処理時間 5 分ですでに成膜後レベル以下に達しており、還元は速やかに完了することがわかった。

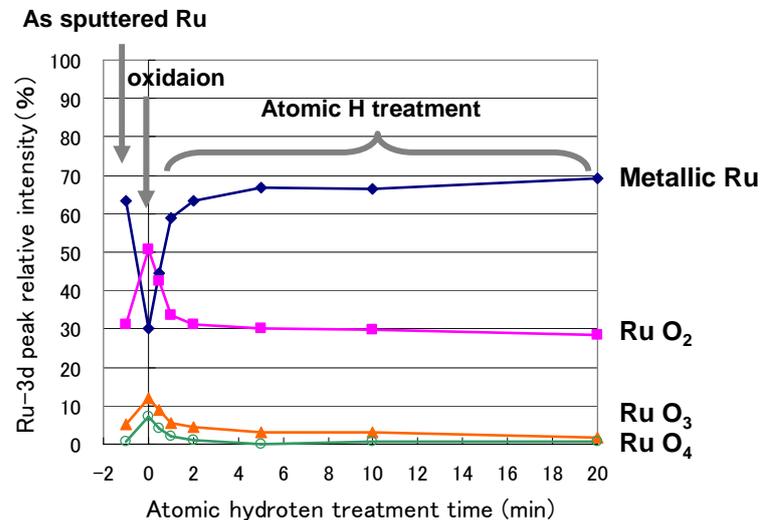


図 4.23 XPSから求めた酸化量 $\text{RuO}_x / \Sigma \text{RuO}_x$ ($x=0, 2-4$) の原子状水素処理時間依存性

4.5 EUV 光照射で酸化させた Ru-Capped 多層膜の原子状水素クリーニング

4.5.1 実用に近い状態で形成された酸化膜の原子状水素クリーニング

今まで、プラズマ酸化させた膜の還元には原子状水素処理が有効なことを実証してきた。ここではより実用に近い状態で形成された酸化膜、すなわち水存在下で EUV 光に照射されて形成される Ru-Capped 多層膜の表面酸化膜の還元には原子状水素クリーニングが有効かどうかを検討した。

4.5.2 実験方法

実験は以下の手順で行なった。

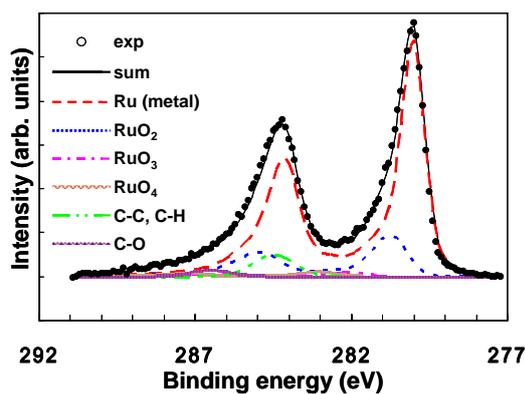
- ①Ru-Capped Mo/Si 多層膜の作製(前節と同様)
- ②水存在下で EUV 光照射による Ru-Capped Mo/Si 多層膜の表面酸化
- ③原子状水素処理(前節と同様)

また上記各工程で、前節同様に XPS 表面分析および EUV 分光反射率測定を行なった。Ru-Capped Mo/Si 多層膜への水存在下での EUV 光照射実験は、NTT 超伝導放射光施設 SUPER-ALIS に付設した ビームライン SBL-2 からの SR 光を光源に、そのビームラインに設置しているコンタミネーション加速試験装置 (EUVA 製) を使用して行った [20-22]。水の分圧は 1×10^{-2} Pa、水を導入する前のチャンバの到達真空度は 5×10^{-7} Pa 以下である。四重極質量分析計で質量数 45 以上の炭化水素が検出限界以下であることを確認している。EUV 光の照射強度は平均 $11 \text{mW}/\text{cm}^2$ 、試

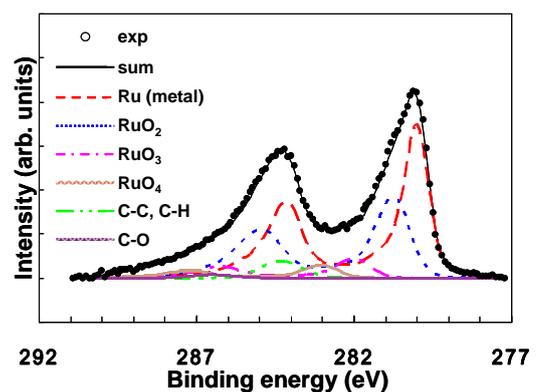
料への入射角は 10 度、積算照射エネルギーは $200\text{J}/\text{mm}^2$ 、照射領域は $1.6\text{mm}\phi$ である。

4.5.3 結果および考察

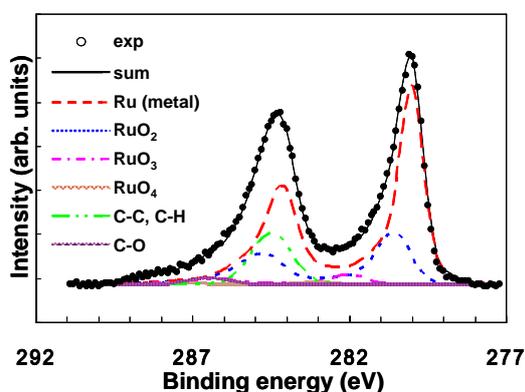
図 4.24 に、Ru-Capped Mo/Si 多層膜の (A) 成膜後、(B) EUV 酸化後、(C) 原子状水素処理後 (10 分) に対する $\text{Ru}_{3/2}$, $\text{Ru}_{3/5}$ の XPS スペクトルを示す。 $\text{Ru}_{3/2}$ と C 1s ピークが重なっているため、前節同様にこれらのスペクトルを波形解析し、Ru1-4、C1-4 の 8 つのスペクトルに分離した(ただし図では C1 は C-C, C-H、C2 は C-O に対応し、C3 および C4 は微量なため割愛している)。このうち Ru については、低エネルギー側から、metal 成分 (Ru1 で図示)、 RuO_2 成分 (Ru2 で図示)、 RuO_3 成分 (Ru3 で図示)、 RuO_4 成分 (Ru4 で図示) に相当する。図 4.25 に成膜後、EUV 酸化後、原子状水素処理 (10 分) における Ru 3d の XPS スペクトル波形解析から求めた酸化量 $\text{RuO}_x/\Sigma \text{RuO}_x$ ($x=0, 2-4$) を示す。これより水存在下で EUV 光照射により、Ru-Capped Mo/Si 多層膜の表面の酸化量が増加し、一方、10 分の原子状水素処理により成膜後すなわち自然酸化膜レベルに酸化量が減少しているのが判る。



(a) 成膜後



(b) EUV 酸化後



(c) 原子状水素処理後 (10 分)

図 4.24 Ru-Capped Mo/Si 多層膜の (a) 成膜後、(b) EUV 酸化後、(c) 原子状水素処理後に対する Ru 3d の XPS スペクトル

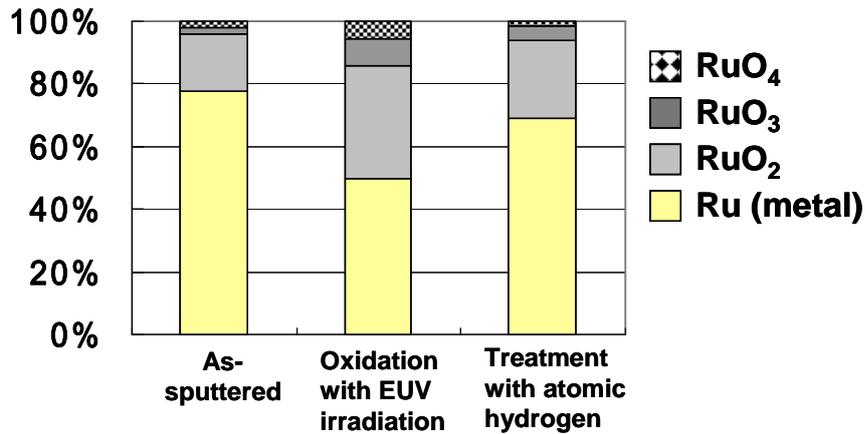


図 4.25 XPSから求めた酸化量 $RuO_x / \sum RuO_x$ ($x=0, 2-4$) のプロセス依存性

図 4.26 に EUV 照射部と未照射部の相対 EUV 反射率の位置依存性を示す。EUV 照射部は酸化膜形成により 98%に反射率が低下し、その位置形状は EUV 光のビーム形状と良く一致している。図 4.27 に成膜後、EUV 酸化後、および原子状水素処理(10 分)後の EUV 分光反射率を示す。また、表 4.4 に成膜後、EUV 酸化後、原子状水素処理(10 分)後における各ピーク反射率(%)と Centroid(nm)を示す。成膜後のピーク反射率は 61.7%から EUV 酸化により 60.0%となり 1.7% (絶対値) 低下するが、原子状水素処理(10 分)により 61.2%まで回復した。また各 Centroid 波長はいずれも 0.003nm で一致しており、測定誤差以内に収まっている。以上より、水存在下で EUV 光照射により酸化膜が形成された Ru-Capped Mo/Si 多層膜は、原子状水素クリーニングによりその酸化膜が還元され、低損傷で反射率がほぼ回復することが判った。

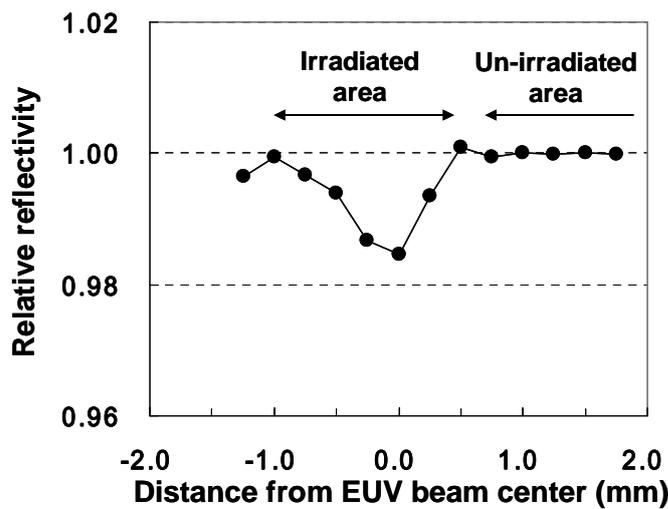


図 4.26 EUV 照射部と未照射部の相対 EUV 反射率の位置依存性。

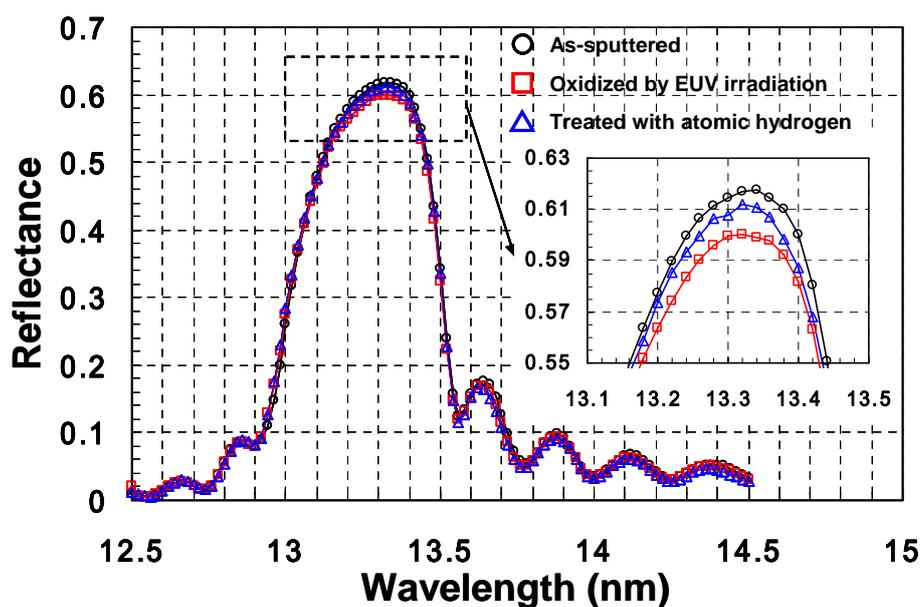


図 4.27 Ru-Capped Mo/Si 多層膜の成膜後、EUV 酸化後、原子状水素処理(10 分)後の EUV 分光反射率

表 4.4 Ru-Capped Mo/Si 多層膜の成膜後、EUV 酸化後、原子状水素処理(10 分)後の EUV ピーク反射率(絶対値)および Centroid 波長

	Peak reflectivity (%)	Centroid wavelength (nm)
As-sputtered	61.7	13.2586
Oxidized by EUV irradiation	60.0	13.2561
Treated with atomic hydrogen	61.2	13.2564

4.6 輸送した原子状水素によるクリーニングと原子状水素の絶対密度測定

4.6.1 実用化への課題

今まで述べたように、EUV 用ミラー多層膜表面にコンタミネーションとして形成されたカーボンおよび酸化膜は、熱フィラメントで生成した原子状水素により低損傷にクリーニング除去できることが明らかになった。しかしながら EUV 露光光学系への実用化を目指した場合、二つの大きな課題がある。一つは、クリーニングする EUV ミラーへの原子状水素輸送方法である。これは、EUV 露光光学系は真空雰囲気下に nm オーダで調整した超高精度高精密光学系

であり、0.01 度以下の温度管理が必要になるため、熱フィラメントからの熱の影響を遠ざけねばならない。もう一つは現実的に許容できる時間内でクリーニング処理するために、ミラー表面に到達する原子状水素量をいかに増加させることができるかである。これは活性な原子状水素が輸送中に輸送管の内壁表面で水素分子となり失活しやすいためである。

本節では、上記課題に対して新クリーニング装置を製作し、輸送した原子状水素によるクリーニング処理を試みると共に、原子状水素生成条件の最適化のため真空紫外吸収法[23, 24]による原子状水素の絶対密度測定を行った。

4.6.1 実験方法

クリーニングを行った試料は 4.4 節で使用した試料と同じ (ECR- O_2 プラズマ酸化した Ru-Capped Mo/Si 多層膜) である。またクリーニング前後で同様に XPS 表面分析を行なった。図 4.28 および図 4.29 に新規に作製した装置の模式図を示す。本装置は 2 種の熱フィラメントの配置が可能であり、一つは通常のクリーニング配置でラジカル密度モニターを配置している (図 4.28)。真空チャンバの壁を 2 重構造としその内部を試料台と共に水冷できる構造になっている。真空チャンバの排気は 300L/sec のターボ分子ポンプ (TMP) で排気し、到達真空度は 2×10^{-5} Pa 以下であり、TMP の下流にはバタフライバルブを設置してクリーニング時の水素圧力を調整できるようになっている。表 4.5 に典型的な実験条件を示す。ワーキングエリアを確保するため、熱フィラメントと試料間距離が 113mm となり、前節の装置に比較して遠くなっている。

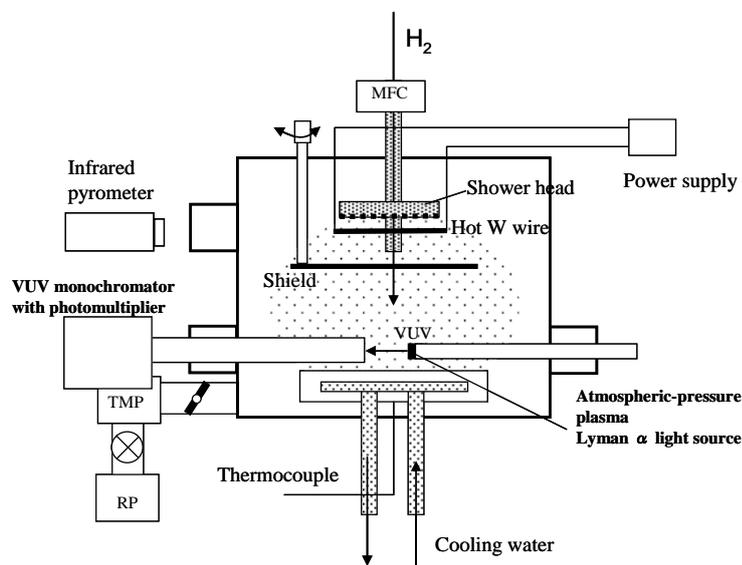


図 4.28 新規に作製した原子状水素クリーニング装置の模式図
(通常クリーニング処理および絶対密度測定用)

原子状水素の絶対密度測定には市販されているラジカルモニター (NU-Eco エンジニアリング社製) を使用した。測定原理は水素のライマン- α 線 (121.57nm) の吸収を利用するものである [21, 22]。フィラメント温度と水素ガス圧 (流量) を変化させて絶対密度を測定した。ここで実際のクリーニング時における熱フィラメントと試料表面間の距離で絶対密度を測定するため、絶対密度測定時では試料ステージをさげ、大気圧小プラズマによるライマン- α 線光源管と真空紫外分光器と光電子倍增管からなる検出器管を 20mm の間隔で配置挿入した (図 4.28)。

図 4.29 に輸送した原子状水素によるクリーニング処理装置の模式図を示す。真空チャンバ横のポートに熱フィラメントを配置し、コの字型に折れ曲がった石英管 (延べ長さ 500mm、内径 26mm ϕ) を介して試料面に原子状水素を供給する構造をとる。

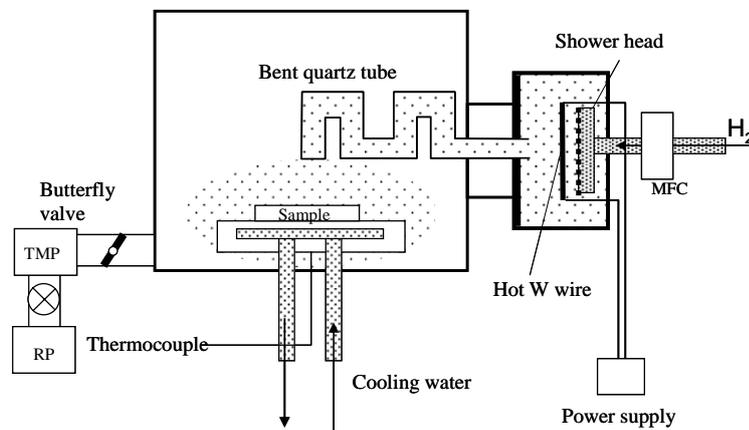


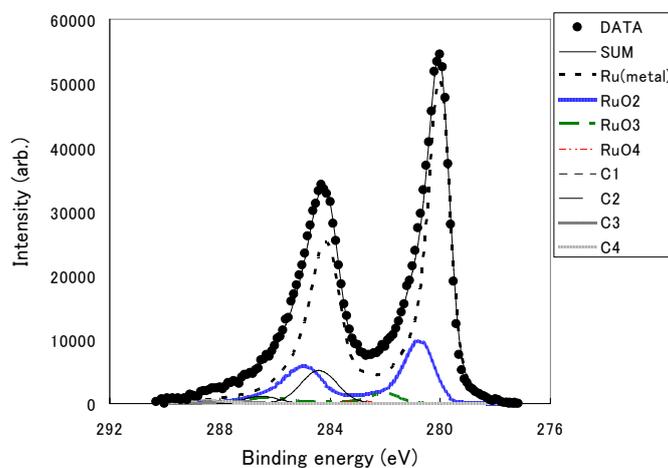
図 4.29 新規に作製した原子状水素クリーニング装置の模式図 (石英管で輸送した原子状水素クリーニング処理用)

表 4.5 新規に作製したクリーニング装置の実験条件

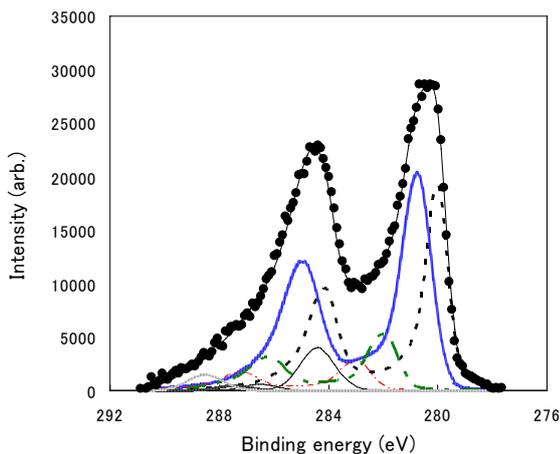
Wフィラメント温度	1650 °C
基板温度 (水冷あり)	約 20 °C
ガス圧	1.7 Pa
H₂ flow rate	50 sccm
到達真空度	< 2 x 10⁻⁵ Pa
Wフィラメントと基板表面との距離	113 mm

4.6.3 結果および考察

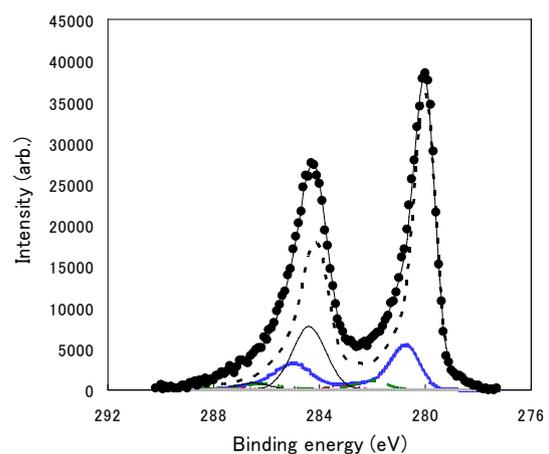
図 4.30 にRu-Capped Mo/Si多層膜の(a)成膜後、(b) プラズマ酸化後、(c) 長さ 500mmの折れ曲がった石英管を通して供給した原子状水素処理後 (90 分) に対するRu_{3/2}, Ru_{3/5}のXPSスペクトルを示す。前節同様にこれらのスペクトルを波形解析した。Ru系4つ、C系4つの合計8つのスペクトルに分離した。このうちRuについては、低エネルギー側から、metal成分、RuO₂成分、RuO₃成分、RuO₄成分に相当する。metal成分は、酸化により顕著に減少するが、原子状水素処理によって成膜後レベルまで回復することがわかる。一方、Oxide成分、たとえばRuO₂成分は、酸化により増加し、原子状水素処理によって成膜後レベルに減少している。



(a) 成膜後



(b) プラズマ酸化後



(c) 輸送した原子状水素処理後 (90 分)

図 4.30 Ru-Capped Mo/Si 多層膜の(a)成膜後、(b) プラズマ酸化後、(c) 輸送した原子状水素処理後 (90 分) に対するRu 3d_{3/2}, 3d_{3/5}のXPSスペクトル

図 4.31 にXPSから求めた酸化量 $\text{RuO}_x / \Sigma \text{RuO}_x$ ($x=0, 2-4$) の原子状水素処理時間依存性を示す。処理時間 90 分以上で成膜後レベルの酸化状態に戻っている。4.4 節で示した通常条件では約 5 分処理で成膜後レベルに還元が完了するのに対し、石英管輸送した場合は約 18 倍の処理時間を要している。これは主に活性な原子状水素が輸送管やチャンバの内壁に吸着し、さらに別の原子状水素と再結合して水素分子になったため、試料面に到達する原子状水素の密度が低減したためである。しかしながら本結果は十分な数の原子状水素が長い折曲がった石英管を通過して試料表面に到達できることを検証している。

図 4.32 に ECR- O_2 酸化後、および輸送した原子状水素処理 (90 分) 後の EUV 分光反射率を示す。また、表 4.6 に ECR- O_2 酸化後、輸送した原子状水素処理 (90 分) 後における各ピーク反射率 (%) と Centroid (nm) を示す。ピーク反射率が ECR- O_2 酸化後により 59.8% となり、原子状水素処理 (90 分) により 61.3% まで回復した。また各 Centroid 波長は 0.0006nm で一致しており、測定誤差以内に収まっている。以上より、ECR- O_2 プラズマ処理により酸化膜が形成された Ru-Capped Mo/Si 多層膜は、輸送した原子状水素クリーニングによりその酸化膜が還元され、低損傷に反射率が向上することが判った。以上より、EUV 露光システムに原子状水素発生装置を付設することで、輸送した原子状水素により露光光学系のコンタミネーションクリーニングが実現できると考えられる。

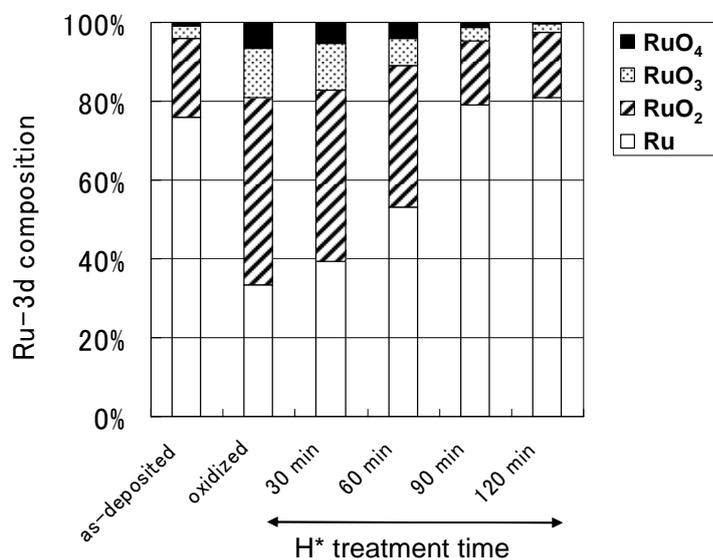


図 4.31 XPSから求めた酸化量 $\text{RuO}_x / \Sigma \text{RuO}_x$ ($x=0, 2-4$) の輸送した原子状水素処理時間依存性

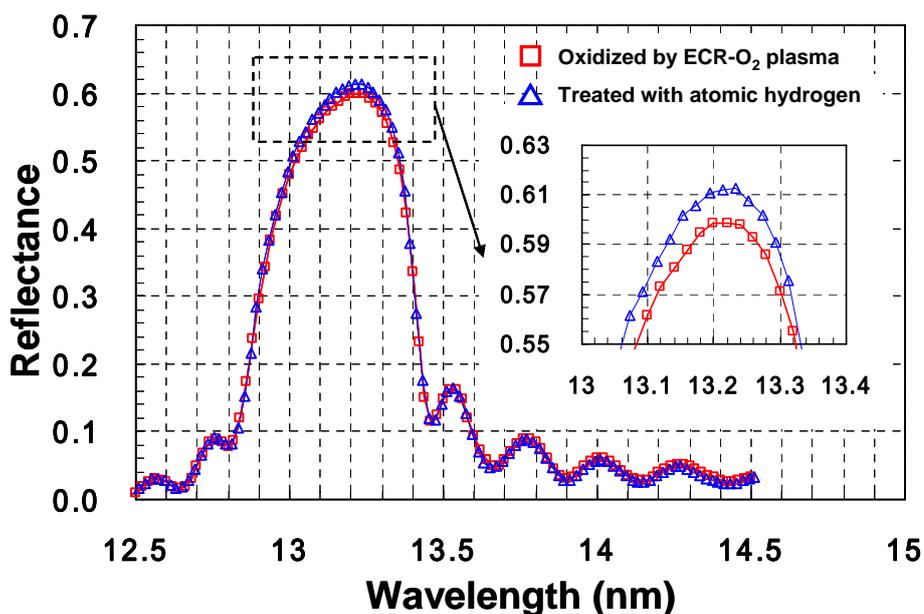


図 4.32 Ru-Capped Mo/Si多層膜のECR-O₂プラズマ処理後、
輸送した原子状水素処理(90分)後のEUV分光反射率

表 4.6 Ru-Capped Mo/Si多層膜のECR-O₂プラズマ処理後、輸送した原子状水素による
処理(90分)後のEUVピーク反射率(絶対値)およびCentroid波長

	Peak reflectivity (%)	Centroid wavelength (nm)
Oxidized By ECR-O ₂ plasma	59.8	13.1544
Treated with atomic hydrogen	61.3	13.1538

原子状水素生成条件の最適化のため原子状水素の絶対密度測定を行った。結果を図 4.33 に示す。水素圧力 1.7Pa では熱フィラメント温度の上昇につれて生成される原子状水素が増加するが、1600℃の温度で飽和する。一方、水素圧力 20.5Pa では熱フィラメント温度の上昇につれて生成される原子状水素が増加し、1750℃の温度でもまだ飽和せず上昇している。図中の矢印は実際の酸化膜クリーニング条件(水素圧力1.7Pa、フィラメント温度1650℃)であり、絶対密度から見積もられる原子状水素の解離率は0.3%となる。この条件は原子状水素密度が飽和している領域である。したがって水素圧力とフィラメント温度を上昇させれば、原子状水素密度は増加し、輸送した場合のクリーニング処理時間を短時間にするができることを示している。

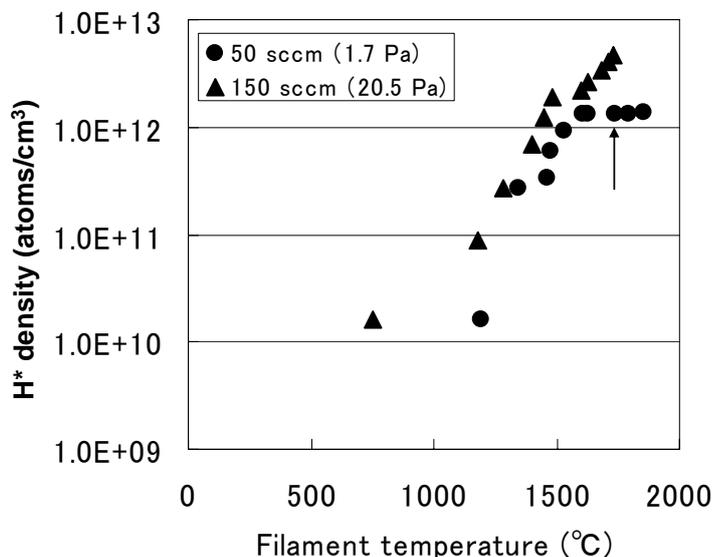


図 4.33 真空紫外光吸収法から求めた原子状水素の絶対密度のWフィラメント温度依存性

4.7 まとめ

ミラー用多層膜表面にコンタミネーションとして形成されるカーボンおよびRuキャッピング層酸化膜の除去法として、熱フィラメントから生成させた原子状水素によるクリーニング処理の原理検証を行った結果、以下の結論を得た。

Si-Capped Mo/Si 多層膜に形成されたカーボンは、原子状水素により低損傷にクリーニング除去可能である。XPS、光学干渉式膜厚測定、AFM および EUV 分光反射率測定からカーボンが低損傷に除去され、多層膜の EUV 反射率がほぼ回復する。

ECR-O₂プラズマ処理により Ru-Capped Mo/Si 多層膜表面に形成された酸化膜は原子状水素によりクリーニング除去できる。AES、XPS、AFM および EUV 分光反射率測定から低損傷に除去され、多層膜の EUV 反射率がほぼ回復する。

さらに水の存在下の EUV 光照射により Ru-Capped Mo/Si 多層膜表面に形成された酸化膜は原子状水素によりクリーニング除去できる。XPS および EUV 分光反射率測定から酸化膜が低損傷に除去され、多層膜の EUV 反射率がほぼ回復できる。EUV 光照射によりコンタミネーションとして形成された酸化層が原子状水素により還元され、元の光学系にほぼ復元することを初めて見出した。

石英管で輸送した原子状水素により Ru-Capped Mo/Si 多層膜表面に形成された酸化膜は、クリーニング除去できる。XPS および EUV 分光反射率測定から、酸化膜が低損傷に除去され、多層膜の EUV 反射率がほぼ回復できる。EUV 露光システムに原子状水素発生装置を付設することで、輸送した原子状水素により露光光学系のコンタミネーションクリーニングが実現でき

ることを示した。

原子状水素の絶対密度測定を行い、原子状水素発生条件(水素圧力とフィラメント温度)を変更すればさらなる原子状水素密度を増大でき、クリーニング処理時間の短縮化が可能である。また本クリーニング条件では絶対密度から見積もられる原子状水素の解離率は0.3%となった。

以上より、コンタミネーションとして形成されたカーボンのみならず除去不可能と考えられてきた酸化膜のクリーニング除去による EUV 光学系の回復可逆性を示すものであり、EUV 光学系に要求されている厳しい寿命条件を大きく緩和させることができる。

4.7 参考文献

- [1] S. Graham, M. Malinowski, C. Steinhaus, P. Grunow and L. Klebanoff, “Studies of EUV contamination mitigation”, Proc. SPIE **4688** (2002) 431.
- [2] S. Oestreich, R. Klein, F. Scholze, J. Jonkers, E. Louis, A. Yakshin, P. Görts, G. Ulm, M. Haidl and F. Bijkerk, “Multilayer reflectance during exposure to EUV radiation”, SPIE **4146** (2000) 64.
- [3] M. Malinowski, P. Grunow, C. Steinhaus, M. Clift and L. Klebanoff, “Use of molecular oxygen to reduce EUV-induced carbon contamination of optics”, Proc. SPIE **4343** (2001) 347.
- [4] S. Graham, C. Steinhaus, M. Clift and L. Klebanoff, “Radio-frequency discharge cleaning of silicon-capped Mo/Si multilayer extreme ultraviolet optics”, J. Vac. Sci. Technol. **B20** (2002) 2393.
- [5] S. Graham, C. Steinhaus, M. Clift, L. Klebanoff and S. Bajt, “atomic hydrogen cleaning of EUV multilayer optics”, SPIE **5037** (2003) 460.
- [6] K. Hamamoto, S. Takada, T. Watanabe, N. Sakaya, T. Shoki, M. Hosoya and H. Kinoshita, “Investigation of Contamination Removal from Finished EUVL Mask”, J. Photopolym. Sci. Technol. **16** (2003) 395.
- [7] S. Bajt, H. N. Chapman, N. Nguyen, J. Alameda, J. C. Robinson, M. Malinowski, E. Gullikson, A. Aquila, C. Tarrío and S. Grantham, “Design and Performance of Capping Layers for Extreme-Ultraviolet Multilayer Mirrors”, Appl. Opt. **42** (2003) 5750.
- [8] S. Bajt, Z. R. Dai, E. J. Nelson, M. A. Wall, J. Alameda, N. Nguyen, S. Baker, J. C. Robinson, J. S. Taylor, M. Clift, A. Aquila, E. M. Gullikson and G. Edwards, “Oxidation resistance of Ru-Capped EUV multilayers”, Proc. SPIE **5751** (2005) 118.
- [9] Y. Kakutani, M. Niibe, H. Takase, S. Terashima, H. Kondo, S. Matsunari, T. Aoki, Y. Gomei and Y. Fukuda, “Reflectance change of Si- and Ru-Capped Mo/Si multilayer mirrors caused by intense EUV irradiation”, Proc. SPIE **5751** (2005) 1077.

- [10] H. Wiesmann, A. K. Ghosh, T. McMahon, and M. Strongin, "a-Si : H produced by high-temperature thermal decomposition of silane, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 3752.
- [11] H. Matsumura and H. Tachibana, "Amorphous silicon produced by a new thermal", chemical vapor deposition method using intermediate species SiF₂", *Appl. Phys. Lett.* **47** (1985) 833.
- [12] T. Ogawa, M. Ito, H. Yamanashi, H. Hoko, E. Hoshino and S. Okazaki, "Simulation studies of roughness-smoothing effect of molybdenum/silicon multilayer coating based on resputtering model", *Proc. SPIE* **4688** (2002) 716.
- [13] H. Yamanashi, T. Ogawa, H. Hoko, B. T. Lee, E. Hoshino, M. Takahashi, T. Yoneda and S. Okazaki, "Fabrication of Mo/Si multilayer for EUVL reticle blank using ion beam sputtering", *Proc. SPIE* **4688** (2002) 710.
- [14] H. Mastumura, "Summary of research in NEDO Cat-CVD project in Japan", *Thin Solid Films*, **395** (2001) 1.
- [15] A. Izumi and H. Mastumura, "Photoresist Removal using atomic Hydrogen Generated by Heated Catalyzer", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) 4630.
- [16] S. A. Yulin, T. Kuhlmann, T. Feigl and N. Kaiser, "Damage-resistant and low stress EUV multilayer mirrors", *Proc. SPIE* **4343** (2001) 607.
- [17] T. Shoki, T. Kinoshita, N. Sakaya, M. Hosoya, R. Ohkubo, Y. Usui, H. Kobayashi and O. Nagarekawa, "Damage-free extreme ultraviolet mask with TaBN absorber", *J. Vac. Sci. Technol.* **B21** (2003) 3021.
- [18] A. Izumi, T. Ueno, A. Tsukinari and A. Takada, "A novel surface cleaning for copper interconnection using atomic hydrogen", *ECS Transactions* **1** (2005) 327.
- [19] T. Sugaya and M. Kawabe, "Low-Temperature Cleaning of GaAs Substrate by atomic Hydrogen Irradiation", *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L402.
- [20] T. Aoki, H. Kondo, S. Matsunari, H. Takase, Y. Gomei and S. Terashima, "Apparatus for contamination control development in EUVA", *Proc. SPIE* **5751** (2005) 1137.
- [21] H. Takase, Y. Gomei, S. Terashima, H. Kondo, T. Aoki, S. Matsunari, M. Niibe and Y. Kakutani, "Characterization of capped multilayer mirrors using XPS, AES, and SIMS", *Proc. SPIE* **5157** (2005) 1084.
- [22] H. Takase, S. Terashima, Y. Gomei, M. Tanabe, Y. Watanabe, T. Aoki, K. Murakami, S. Matsunari, M. Niibe and Y. Kakutani, "Study of ruthenium-capped multilayer mirror for EUV irradiation durability", *Proc. SPIE* **6151** (2006) 615135.
- [23] H. Umemoto, K. Ohara, D. Morita, Y. Nozaki, A. Masuda and H. Matsumura, "Direct detection of H atoms in the catalytic chemical vapor deposition of the SiH₄/H₂ system", *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1650.
- [24] S. Takashima, M. Hori, T. Goto, A. Kono, N. Ito and K. Yoneda, "Vacuum ultraviolet

absorption spectroscopy employing a microdischarge hollow-cathode lamp for absolute density measurements of hydrogen atoms in reactive plasmas”, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3929.

第5章 結論

本論文では、EUV リソグラフィにおいて、実用に近い EUV 露光システムの微細パターン転写による実証、高性能 EUV 分子レジストの開発およびコンタミネーション制御技術の原理実証を行ない、EUV リソグラフィ実現の可能性を明らかにした。

第1章では、半導体集積回路の微細化とリソグラフィ技術の進展、EUV リソグラフィの概要と位置付け、技術課題について述べ、本研究の目的と解決すべき課題を示した。

第2章では、より実用に近い EUV 露光システムの開発と微細レジストパターン転写による性能検証を行った。実用上大面積化が原理的に可能となる非球面光学系搭載した高 NA (0.3) 小フィールド露光装置 (HINA) の開発を行った。光学系保持方法および非球面加工法を改良し、最終波面収差 0.91nm RMS ($\lambda/15$, $\lambda=13.5\text{nm}$) を得て、目標の波面収差を $<1\text{nm}$ ($\lambda/13$) を達成した。当初通常照明 ($\sigma=0.8$) では最小加工寸法 50-nm hp のレジストパターンの形成ができなかった。光学像計算と転写実験との比較から+と-の1次回折光のみの干渉成分をカットするため輪帯照明を導入し、45-nm hp の解像に成功した。またコヒーレント照明 ($\sigma=0.0$) により光学系の解像限界 (カットオフ値) である 27-nm hp の解像に成功した。以上のように非球面光学系を搭載した、より実用に近い EUV 露光システムを用いて 45nm 以下の解像性能を実現できた。EUV リソグラフィが 45nm から 32nm の微細加工を量産技術として実現する方法として有望であることを示した。

また本露光システム HINA でのコヒーレント照明 ($\sigma=0.0$) でのレジスト露光転写により、解像度 30-nm hp 以下の極微細パターンが安定に形成できるため、今後、HINA を転写ツールとして高性能 EUV 用レジストの開発加速に使用できることが判った。

第3章では、第2章で述べた EUV 露光システムを用いた高性能 EUV 分子レジストの開発を示した。LER を改善するため、従来のレジストを構成する高分子から、低分子からなるレジスト材料すなわち分子レジストへの展開を図り、さらに LER をより小さくかつレジストの機械的強度が稼げる分子設計を行った。保護基の数および位置を制御した新ポリフェノールをベースにした化学増幅型レジストの性能は、感度 $\cdot 12.2\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、解像度 $\cdot 28\text{-nm hp}$ 、LER $\cdot 3.6\text{nm}$ (3σ : 測定長 $2.0\mu\text{m}$) を示し、また、30-nm hp レベルのパターンがアスペクト比 2 で形成でき、パターン倒壊も著しく改善された。本ポリフェノール系分子レジストはパターン倒壊の少ない高感度 \cdot 高解像度 \cdot 低 LER 性能を有する高性能 EUV レジストであり、現在の最高レベルの高分子レジストの性能をも凌駕するものである。

第4章では、露光光学系ミラー用多層膜表面にコンタミネーションとして形成されるカーボンおよび Ru キャッピング層酸化膜の除去法として、熱フィラメントから生成させた原子状水素によるクリーニング処理の原理検証を行った。

Si-capped Mo/Si 多層膜に形成されたカーボンは原子状水素により低損傷にクリーニング除去できることが分かった。XPS、光学干渉式膜厚計、AFM および EUV 分光反射率測定からカーボンが低損傷に除去され、EUV 反射率がほぼ回復できることを確認した。

また ECR- O_2 プラズマにより Ru-capped Mo/Si 多層膜表面に形成された酸化膜は原子状水素に

より低損傷にクリーニング除去できることが分かった。AES、XPS、AFMおよびEUV分光反射率測定から酸化膜が低損傷に除去され、反射率がほぼ回復できることを確認した。さらに水の存在にてEUV光照射によりRu-capped Mo/Si多層膜表面に形成された酸化膜は原子状水素により低損傷にクリーニング除去できることが分かった。XPSおよびEUV分光反射率測定から酸化膜が低損傷に除去され、EUV反射率がほぼ回復できることを確認した。EUV光照射によりコンタミネーションとして形成された酸化層が原子状水素により還元され、元の光学系にほぼ復元することを初めて見出した。

Ru-capped Mo/Si 多層膜表面に形成された酸化膜は石英管で輸送した原子状水素により低損傷にクリーニング除去できることが分かった。XPS 測定および EUV 分光反射率測定から酸化膜が低損傷に除去され、反射率がほぼ回復できることを確認した。これより EUV 露光システムに原子状水素発生装置を付設することで、輸送した原子状水素により露光光学系のコンタミネーションクリーニングが実現できることを示した。

原子状水素の絶対密度測定を行い、原子状水素発生条件(水素圧力とフィラメント温度)を変更すればさらなる原子状水素密度を増大でき、クリーニング処理時間の短縮が可能であることが分かった。

本原子状水素によるコンタミネーションクリーニングの原理検証は、カーボンのみならず除去不可能と考えられてきた酸化膜のクリーニング除去による EUV 光学系の回復可逆性を示すものであり、EUV 光学系に要求されている厳しい寿命条件を大きく緩和させることができる。

以上、本研究は、実用に近い EUV 露光システムの微細パターン形成による解像性能の実証、高性能 EUV 分子レジストの実現およびコンタミネーションクリーニング技術の原理実証を行ない、EUV リソグラフィの実用化を大きく前進させた。

謝辞

本論文を作成するにあたり、九州工業大学工学部電気工学科並木 章教授に深甚なるご指導を賜りましたことを深く感謝申し上げます。また、同電気工学科西垣 敏教授および工学研究科機能システム創成工学専攻山崎二郎教授、同電気工学科和泉 亮助教授に深甚なるご指導を賜りましたことを深く感謝申し上げます。

本研究は、技術研究組合超先端電子技術開発機構(ASET)での研究を主に纏めたものでありますが、筆者が修士課程修了後、(株)日立製作所中央研究所における研究ならびに(株)ソルテックにおける研究も含まれております。誠に多くの方々より御指導、御協力を賜りました。

ASET での研究は、NEDO の支援を基に研究を行ったものです。NEDO に深く感謝申し上げます。本研究の機会を与えて頂きました、ASET、稲垣謙三専務理事、宮沢和男前専務理事、瀬戸谷英雄元専務理事、金澤政男研究本部長、石谷明彦前研究本部長に深く感謝申し上げます。本研究の機会を与えて頂くと共に、御指導および御協力を賜りました、EUV プロセス技術研究部長岡崎信次博士、同室長西山岩男博士、辻力管理課長に深く感謝申し上げます。ASET にて御指導および御協力を賜りました、田中雄介氏、甕久美博士、宮垣真治氏、具斗訓博士、菊池幸子博士、菅原稔博士、千葉明博士、星野栄一氏、久見瀬貴章氏、熊坂文明氏、武市吉正氏、矢野映博士、野崎耕司博士、白米茂氏、入江重夫氏に深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与えて頂きました、(株)日立製作所中央研究所、福永泰所長、尾内亨裕 ULSI 研究センター長、阪田健 ULSI 研究部長、さらに歴代研究部長に深く感謝申し上げます。また、(株)日立製作所中央研究所での研究において、本研究の機会を与えて頂くと共に、御指導および御協力を賜りました、武田英二博士、木村剛氏、森山茂男博士(現ものづくり大教授)、持地広造博士(現兵庫県立大教授)、松阪尚氏、寺澤恒男博士、瀬谷英一氏に深く感謝申し上げます。また、御指導および御協力を賜りました、比留間健二博士、田中稔彦博士、早田康成博士、小川太郎博士、山口敦子博士、逆水登志夫博士、服部孝司博士、小島恭子博士、新井唯博士、山中良子氏、土屋裕子博士、山梨弘将氏、山本治朗氏、中山義男博士、白石洋博士、落合勲博士、伊東昌昭氏、国吉伸治氏、岸本晃彦氏、曾我隆氏に深く感謝申し上げます。

また(株)ソルテックでの研究において、本研究の機会を与えて頂くと共に、御指導および御協力を賜りました、阿刀田伸史所長(現 NEDO プログラムマネージャー)、山下吉雄博士、渡邊健夫博士(現兵庫県立大学)、田口孝雄氏、(株)ニコン大谷正之氏に深く感謝申し上げます。

また、御指導および御協力を賜りました、北陸先端科学技術大学院大学松村英樹教授、増田淳博士(現産業技術総合研究所)、橋本康平学士、大阪大学産業科学研究所田川精一教授、古澤孝弘助教授、兵庫県立大学木下博雄教授、(株)ニコン、村上勝彦氏、押野哲也氏、近藤洋行氏、杉崎克己氏、白石雅之氏、大滝桂氏、若宮孝一氏、(株)キヤノン、寺島茂氏、東京応化工業(株)、羽田英雄博士、平山拓博士、塩野大寿氏に深く感謝申し上げます。

また最後になりましたが、本研究を纏めるにあたり御協力を賜りました九州工業大学工学部電気工学科和泉研究室の皆様ならびに同並木研究室岩崎吉記学士に深く感謝申し上げます。

研究業績

本論文に係る公表論文

1. “Lithographic Performance of High-Numerical-Aperture (NA=0.3) EUV Small-Field Exposure Tool (HINA)”,
H. Oizumi, Y. Tanaka, F. Kumasaka, I. Nishiyama, H. Kondo,
M. Shiraishi, T. Oshino, K. Sugisaki and K. Murakami,
Proc of SPIE **5751** (2005) 102.
2. “Evaluation of Resist Capability for EUV Lithography”,
H. Oizumi, Y. Tanaka, D. Shiono, T. Hirayama, H. Hada, J. Onodera,
A. Yamaguchi and I. Nishiyama,
J. Photopolym. Sci. Technol. **19** (2006) 507.
3. “Performance of Molecular Resist based on Polyphenol in EUV Lithography”,
H. Oizumi, F. Kumasaka, Y. Tanaka, T. Hirayama, D. Shiono, H. Hada,
J. Onodera, A. Yamaguchi, I. Nishiyama,
Microelectron. Eng. **83** (2006) 1107.
4. “Contamination Removal from EUV Multilayer Using Atomic Hydrogen Generated by Heated Catalyzer”,
H. Oizumi, H. Yamanashi, I. Nishiyama, K. Hashimoto, S. Ohsono,
A. Masuda, A. Izumi and H. Matsumura,
Proc of SPIE **5751** (2005) 1147.
5. “Reduction of Oxide layer on Ru surface by atomic-hydrogen treatment”,
I. Nishiyama, H. Oizumi, K. Motai, A. Izumi, T. Ueno, H. Akiyama
and A. Namiki,
J. Vac. Sci. Technol. **B23** (2005) 3129.
6. “Patterning Capability of New Molecular Resist in EUV Lithography”,
H. Oizumi, Y. Tanaka, T. Kumise, D. Shiono, T. Hirayama, H. Hada,
J. Onodera, A. Yamaguchi, I. Nishiyama,
Microelectron. Eng. **84** (2007) in press.
7. “Atomic Hydrogen Cleaning of Surface Ru Oxide Formed by Extreme Ultraviolet (EUV) Irradiation of Ru-Capped Multilayer Mirrors in H₂O ambience”,
H. Oizumi, A. Izumi, K. Motai, I. Nishiyama, A. Namiki,
To be submitted to Jpn. J. Appl. Phys. (Letter)

参考論文

1. “Ultimate Fine-pitch Resist Patterning Using the ASET-HINA”,
H. Oizumi, Y. Tanaka, F. Kumasaka and I. Nishiyama,
Proc of SPIE **6151** (2006) 61512Q.
- 2 “Acid generation efficiency in a model system of chemically amplified
extreme ultraviolet resist”,
T. Kozawa, S. Tagawa, H. Oizumi and I. Nishiyama
J. Vac. Sci. Technol. **B24** (2006) L27.
3. “Resist Performance in 5nm Soft X-ray Projection Lithography”,
H. Oizumi, M. Ohtani, Y. Yamashita, K. Murakami, H. Nagata and
N. Atoda, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 6919.
4. “Sub-0.1 μ m Resist Patterning in Soft X-ray (13nm) Projection
Lithography”,
H. Oizumi, Y. Maejima, T. Watanabe, T. Taguchi, Y. Yamashita,
N. Atoda, K. Murakami, M. Ohtani and H. Nagata,
Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 5914.
5. “Polymer dissolution characteristics of radiation-induced grafted resist
in x-ray lithography”,
H. Oizumi, Y. Sohda and K. Mochiji, Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991)339.
6. “Wet-silylation process for X-ray and EUV Lithographies”,
H. Oizumi, Y. Yamashita, T. Ogawa and M. Ohtani,
J. Photopolymer Science and Technology **8** (1996) 627.
7. “Broad-band extreme ultraviolet lithography with a wet-silylated and
dry-developed resist”,
H. Oizumi, Y. Yamashita and M. Ohtani,
Microelectron. Eng. **30** (1996) 291.
8. “X-ray Lithography with a wet silylation dry-developed resist”,
H. Oizumi, Y. Yamashita, T. Ogawa, T. Soga, and R. Yamanaka,
Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 6734.
9. “Resist Performance in 5nm and 13nm Soft X-ray Projection
Lithography”,

- H. Oizumi, M. Ohtani, Y. Yamashita, K. Murakami, H. Nagata and N. Atoda, *Microelectron. Eng.* **27** (1995) 317.
10. “ラジカル反応を用いた微細加工技術”,
老泉博昭、鈴木敬三, *化学工学* **54** (1990) 660.
 11. “X-ray Mask Technology utilizing an Optical Stepper”,
H. Oizumi, T. Soga, T. Ogawa, M. Saitou and K. Mochiji,
Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 3070.
 12. “Influence of Oxygen upon Radiation Durability of SiN X-ray Mask Membranes”,
H. Oizumi, S. Iijima and K. Mochiji,
Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 2199.
 13. “Sensitivity-enhanced x-ray lithography using radiation-induced grafting to poly (phenyl methacrylate)”,
K. Mochiji, H. Oizumi, Y. Sohda, T. Ogawa and T. Kimura,
J. Vac. Sci. & Technol. **B6** (1988) 2158.
 14. “Printability of contact-hole patterns in EUVL using 0.3-NA HINA optics”,
Y. Tanaka, H. Oizumi, Y. Kikuchi, D. Goo, F. Kumasaka, I. Nishiyama,
Proc of SPIE **6151** (2006) 61512S.
 15. “Sub-32nm patterning using EUVL at ASET”,
D. Goo, Y. Tanaka, Y. Kikuchi, H. Oizumi, I. Nishiyama,
Proc of SPIE **6151** (2006) 61512R.
 16. “Evaluation of resolution and LER in the resist patterns replicated by EUV microexposure tools”,
Y. Kikuchi, Y. Tanaka, H. Oizumi, F. Kumasaka, D. Goo, I. Nishiyama,
Proc of SPIE **6151** (2006) 615107.
 17. “Evaluation of pattern fidelity in EUVL using a high-numerical-aperture small-field EUV exposure tool (HiNA)”,
Y. Tanaka, H. Oizumi, T. Hashimoto, F. Kumasaka, I. Nishiyama,
T. Abe, H. Mohri and N. Hayashi,
Proc of SPIE **5751** (2005) 733.

18. "Development of projection optics set-3 for high-numerical-aperture extreme ultraviolet exposure tool (HiNA)",
T. Oshino, S. Takahashi, T. Yamamoto, T. Miyoshi, M. Shiraishi,
T. Komiya, N. Kandaka, H. Kondo, K. Mashima, K. Nomura,
K. Murakami, T. Okuyama, H. Oizumi, I. Nishiyama and S. Okazaki,
J. Vac. Sci. Technol. **B22** (2004) 2975.
19. "Depth profile analysis of chemically amplified resist by using TOF-SIMS with gradient shaving preparations",
N. Man, H. Okumura, H. Oizumi, N. Nagai, H. Seki, I. Nishiyama,
Applied Surface Science **231-232** (2004) 353.
20. "Attenuated phase-shift mask for line patterns in EUV lithography",
M. Sugawara, A. Chiba, H. Yamanashi, H. Oizumi and I. Nishiyama,
Microelectron. Eng. **67-68** (2003) 10.
21. "Measurement of Temperature Rise of Quartz Plate during Synchrotron Radiation Irradiation Using Infrared Camera",
A. Chiba, H. Oizumi, H. Yamanashi H. Hoko, I. Nishiyama, T. Ogawa,
S. Okazaki,
Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 393.
22. "Evaluation of the Outgassing from Resists at the EUV Wavelength",
S. Irie, H. Oizumi, I. Nishiyama, S. Shirayone, M. Ryoo,
H. Yamanashi, E. Yano and S. Okazaki,
J. Photopolym. Sci. Technol. **14** (2001) 561
23. "Prediction of Resolution using wet-develop type single layer and dry-development process EUV lithography",
S. Mori, S. Shirayone, S. Irie, N. Matsuzawa, H. Oizumi, E. Yano,
S. Okazaki, A. Miyafuji, T. Watanabe, H. Kinoshita, T. Oshino and
K. Sugisaki, Microelectron. Eng. **53** (2000) 689.
24. "Development of Resist Materials for EUVL",
S. Irie, S. Shirayone, S. Mori, H. Oizumi, N. Matsuzawa, E. Yano,
S. Okazaki, T. Watanabe and H. Kinoshita,
J. Photopolym. Sci. Technol. **13** (2000) 385.

25. "Theoretical Calculation of Photoabsorption of Various Polymers in an Extreme Ultraviolet Region",
N. Matsuzawa, H. Oizumi, S. Mori, S. Irie, S. Shirayone, E. Yano, S. Okazaki, A. Ishitani and D. A. Dixon,
Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 7019.
26. "Theoretical Estimation of Absorption Coefficients of Various Polymers at 13nm",
N. Matsuzawa, H. Oizumi, S. Mori, S. Irie, E. Yano, S. Okazaki, A. Ishitani, J. Photopolym. Sci. Technol. **12** (1999) 571
27. "Micro-Swelling-Free Negative Resists for ArF Phase-Shifting Lithography Utilizing Acid-Catalyzed Intermolecular Esterification",
T. Hattori, T. Tsuchiya, Y. Yokoyama, H. Oizumi, T. Morisawa, A. Yamaguchi and H. Shiraishi,
J. Photopolym. Sci. Technol. **12** (1999) 537.
28. "Ring-Field Extreme Ultraviolet Exposure System using Aspherical Mirrors",
K. Murakami, T. Oshino, H. Kinoshita, T. Watanabe, M. Niibe, M. Ito, H. Oizumi and H. Yamanashi,
Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 6750.
29. "Experimental EUV Exposure System using a Synchrotron Source",
K. Murakami, T. Oshino, H. Kinoshita, T. Watanabe, M. Niibe, M. Ito, H. Oizumi and H. Yamanashi,
J. Photopolym. Sci. Technol. **11** (1998) 565.
30. "Sensitivity-enhanced dry development process for VUV and EUV lithography using graft-polymerization",
T. Ogawa, H. Oizumi, M. Ito and N. Saitou,
Microelectron. Eng. **30** (1996) 287.
31. "Ablation of Si-containing Polymer, Application to X-ray Lithography",
A. Yamaguchi, T. Ogawa, H. Tachibana, H. Oizumi, T. Soga, M. Matsumoto, T. Matsuzaka and E. Takeda,
J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 657.

32. "Electroplated Masks for Soft X-ray Projection Lithography",
K. Murakami, S. Shimizu, M. Ohtani, H. Nagata, H. Oizumi,
Y. Yamashita, N. Atoda, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 6696.
33. "Ablation of Si-containing Polymer, Application to X-ray Lithography",
A. Yamaguchi, H. Tachibana, H. Oizumi, T. Soga, T. Tanaka, T. Ogawa,
M. Matsumoto and E. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) 6800.
34. "Soft X-ray Projection Imaging at 4.5nm using Schwarzschild optics",
K. Murakami, H. Nagata, M. Ohtani, H. Oizumi, Y. Yamashita and
N. Atoda, '94 OSA Proceedings on Extreme Ultraviolet Lithography
Vol. **23** (1994) 122.
35. "Soft X-ray Projection Imaging with Multilayer Reflective Masks",
M. Ito, H. Oizumi, T. Soga, H. Yamanashi, T. Ogawa, K. Katagiri,
E. Seya and E. Takeda, Microelectron. Eng. **27** (1995) 285.
36. "Prevention of Resist Pattern Collapse by Flood Exposure during Rinse
Process",
T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi, T. Ogawa and S. Uchino,
Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1803.
37. "現像工程で発生するレジストパターン倒れの原因とその対策",
田中稔彦、森上光章、老泉博昭、阿刀田伸史、内野正一、小川太郎、曾我隆、
電子情報通信学会 **SDM94-108** (1994) 37.
38. "Reduction imaging at 4.5nm with Schwarzschild optics",
H. Nagata, M. Ohtani K. Murakami, , H. Oizumi, Y. Yamashita and
N. Atoda, Jpn. J. Appl. Phys. **L33** (1994) 1192.
39. "Ablation of Si-containing Polymer, Application to X-ray Lithography",
A. Yamaguchi, T. Ogawa, T. Soga, H. Tachibana, M. Matsumoto,
H. Oizumi and E. Takeda, J. Photopolym. Sci. Technol. **7** (1994) 607.
40. "New Self-Developing X-ray Resists Consisting of Polysilanes",
A. Yamaguchi, T. Ogawa, T. Soga, H. Tachibana, M. Matsumoto,
H. Oizumi and E. Takeda,
Extended Abstracts of the International Conference on Solid State
Device and Materials (1993) p152.

41. “New Dry Surface Imaging Process for X-ray Lithography”,
T. Ogawa, A. Yamaguchi, T. Soga, H. Tachibana, M. Matsumoto,
H. Oizumi and E. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 1577.
42. “Fabrication of 0.1 μ m Line & Space Patterns Using Soft X-ray
Reduction Lithography”,
H. Nagata, M. Ohtani K. Murakami, H. Oizumi, Y. Maejima,
T. Watanabe, T. Taguchi, Y. Yamashita and N. Atoda,
Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 360.
43. “Simulation of Resist Pattern Roughness in Synchrotron X-ray
Lithography, Including Polarization Effect”,
E.W. Schekeler, T. Ogawa, T. Tanaka, H. Oizumi and E. Takeda,
Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 5951.
44. “Freeze-Drying Process to Avoid Resist Pattern Collapse”,
T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi and T. Ogawa,
Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 5813 (Short Note).
45. “低温ドライエッチング法を用いたX線マスク用タングステンパターンの極微細加工”,
曾我隆、小川太郎、老泉博昭、久礼得男、武田英次 ,
電子情報通信学会 **SDM92-39** (1992) 25.
46. “High-Quality Carbon-Doped Boron Nitride Membrane for X-ray
Lithography Mask”,
A. Kishimoto, M. Sakakihara, T. Kawai, H. Oizumi, S. Kuniyoshi,
S. Yamaguchi and K. Mochiji, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L717.
47. “0.1 Micrometer scaling by 1:1 synchrotron radiation lithography”,
K. Mochiji, T. Ogawa, H. Oizumi and T. Soga,
Microelectron. Eng. **18** (1992) 333.
48. “A way to 0.1 micron by 1:1 synchrotron radiation lithography”,
K. Mochiji, T. Ogawa, H. Oizumi and T. Soga:
Microelectron. Eng. **17** (1992) 131.
49. “Stress-controlled x-ray mask absorber using pulse-current gold plating”,
T. Ogawa, T. Soga, Y. Maruyama, H. Oizumi and K. Mochiji,
J. Vac. Sci. Technol. **B10** (1992) 1193.

50. "F-K XANES Studies of Alkali Earth Fluorides"(修士論文),
H. Oizumi, T. Fujikawa, M. Ohashi, H. Maezawa and S. Nakai,
J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4027.
51. "K-XANES Studies of InP, GaP, GaSb"(修士論文),
H. Oizumi, J. Iizuka, H. Oyanagi, T. Fujikawa, T. Ohta and S. Usami,
Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) 1475.
52. "F-K XANES Studies of Alkali Fluorides"(修士論文),
S. Nakai, M. Ohashi, H. Maezawa, H. Oizumi and T. Fujikawa,
J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 2436.
53. "Short-Range Order Full Multiple Approach to the Polarized L1 -edge
XANES of I Doped in Trans-Polyacetylene"(修士論文),
T. Fujikawa, H. Oizumi, H. Oyanagi, M. Tokumoto and H. Kuroda,
J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 4074.
54. "Short-Range Order Full Multiple Approach to the Polarized K-edge
XANES of Br Doped in Trans-Polyacetylene"(修士論文)
T. Fujikawa, H. Oizumi, H. Oyanagi, M. Tokumoto and H. Kuroda,
J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 4090.
55. "Theoretical Studies of Polarized K-edge XANES of Br Doped in
Trans-Polyacetylene"(修士論文),
T. Fujikawa, H. Oizumi, H. Oyanagi, M. Tokumoto, T. Ishiguro and
H. Kuroda, Syn. Metal. **17** (1987) 75.

国際会議発表(筆頭のみ)

1. H. Oizumi, S. Iijima and K. Mochiji,
“Influence of Oxygen upon Radiation Durability of SiN X-ray Mask Membranes”
3rd International Microprocesses Conference, July 18, 1990, Chiba. (oral)
2. H. Oizumi, T. Soga, T. Ogawa, M. Saitou and K. Mochiji,
“X-ray Mask Technology utilizing an Optical Stepper”,
4th International Microprocesses Conference, July 18, 1991, Kanazawa. (oral)
3. H. Oizumi, Y. Maejima, T. Watanabe, T. Taguchi, Y. Yamashita, N. Atoda,
K. Murakami, M. Ohtani and H. Nagata,
“Sub-0.1 μ m Resist Patterning in Soft X-ray (13nm) Projection Lithography”,
6th International Microprocesses and Nanotechnology Conference,
July 22, 1993, Hiroshima. (oral)
4. H. Oizumi, T. Soga, H. Yamanashi, T. Ogawa, M. Itoh, M. Yamamoto, M. Yanagihara,
K. Mayama and Eiji Takeda,
“High quality reflective mask for soft x-ray projection lithography”,
6th International Microprocesses and Nanotechnology Conference,
July 21, 1993, Hiroshima. (poster)
5. H. Oizumi, M. Ohtani, Y. Yamashita, K. Murakami, H. Nagata and N. Atoda,
“Resist Performance in 5nm Soft X-ray Projection Lithography”,
7th International Microprocesses and Nanotechnology Conference,
July 14, 1994, Hsinchu. (oral)
6. H. Oizumi, M. Ohtani, Y. Yamashita, K. Murakami, H. Nagata and N. Atoda,
“Resist Performance in 5nm and 13nm Soft X-ray Projection Lithography”,
20th international conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE),
September 27, 1994, Davos. (poster)
7. H. Oizumi, Y. Yamashita, T. Soga, T. Ogawa and R. Yamanaka,
“X-ray Lithography with a wet silylation dry-developed resist”
8th International Microprocesses and Nanotechnology Conference,
July 18, 1995, Sendai. (poster)
8. H. Oizumi, Y. Yamashita and M. Ohtani,
“Broad-band extreme ultraviolet lithography with a wet-silylated and dry-developed
resist”,
21st international conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE),
September 28, 1995, Provence. (oral)
9. H. Oizumi, Y. Yamashita, T. Ogawa and M. Ohtani,

- “Wet-silylation process for X-ray and EUV Lithographies”,
13th Conference of Photopolymer Science and Technology, June 27, 1996, Chiba. (oral)
10. H. Oizumi, I. Nishiyama, H. Yamanashi, E. Yano and S. Okazaki
“Sub-50-nm Patterning in EUV Lithography”
13th International Microprocesses and Nanotechnology Conference,
July 11, 2000, Tokyo. (poster)
11. H. Oizumi, S. Shirayone, H. Yamanashi, E. Yano, S. Irie, I. Nishiyama and S. Okazaki,
“Evaluation of resist performance utilizing EUV micro-field exposure tool”,
2nd International EUV workshop, October 19, 2000, San Francisco. (oral)
12. H. Oizumi, I. Nishiyama, E. Yano and S. Okazaki,
“Ultra-fine-pitch Patterning utilizing two-beam-interference exposure in EUV
Lithography”,
28st international conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE),
September 22, 2002, Lugarno. (poster)
13. H. Oizumi , H. Yamanashi, I. Nishiyama, K. Hashimoto, S. Ohsono, A. Masuda,
A. Izumi and H. Matsumura,
“Contamination Removal from EUV Multilayer Using Atomic Hydrogen
Generated by
Heated Catalyzer”, 30th international conference on Micro- and Nano-Engineering
(MNE), September 22, 2004, Rotterdam. (oral)
14. H. Oizumi, Y. Tanaka, F. Kumasaka, H. Yamanashi, S. Nishimura, M. Shimizu,
S. Mitsui, Y. Kikuchi, M. Ogasawara and I. Nishiyama, H. Kondo, M. Shiraishi,
K. Sugisaki, T. Oshino and K. Murakami,
“Lithographic Performance of High-Numerical-Aperture (NA=0.3) Small-Field
Exposure Tool (HINA) for EUV Lithography”,
3rd International EUV symposium, November 3, 2004, Miyazaki. (oral)
15. H. Oizumi , H. Yamanashi, I. Nishiyama, K. Hashimoto, S. Ohsono, A. Masuda,
A. Izumi and H. Matsumura,
“Contamination Removal of EUV Multilayer Optics Utilizing Atomic Hydrogen
Generated by Heated Catalyzer”,
3rd International EUV symposium, November 2, 2004, Miyazaki. (oral)
16. H. Oizumi, Y. Tanaka, F. Kumasaka and I. Nishiyama, H. Kondo,
M. Shiraishi, T. Oshino, K. Sugisaki and K. Murakami,
“Lithographic Performance of High-Numerical-Aperture (NA=0.3) EUV
Small-Field Exposure Tool (HINA)”,
The international conference on Microlithography 2005, Emerging Lithographic

- Technologies X, February 28, 2005, San Jose. (oral)
17. H. Oizumi, F. Kumasaka, Y. Tanaka, T. Hirayama, D. Shiono, H. Hada, J. Onodera, I. Nishiyama,
“Performance of Molecular Resist based on Polyphenol in EUV Lithography”,
31st international conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE),
September 20, 2005, Vienna. (poster)
 18. H. Oizumi, F. Kumasaka, Y. Tanaka, T. Hirayama, D. Shiono, H. Hada, J. Onodera, I. Nishiyama,
“Patterning Performance of Molecular Resists from the ASET-HINA”,
4th International EUV symposium, November 8, 2005, San Diego. (oral)
 19. H. Oizumi, Y. Tanaka, F. Kumasaka, I. Nishiyama,
“Ultimate fine-pitch resist patterning using the ASET-HINA”,
The international conference on Microlithography 2006, Emerging Lithographic Technologies X, February 24, 2006, San Jose. (poster)
 20. H. Oizumi, Y. Tanaka, D. Shiono, T. Hirayama, H. Hada, J. Onodera, A. Yamaguchi and I. Nishiyama,
“Development of Resist Materials for EUVL”,
23rd Conference of Photopolymer Science and Technology, June 29, 2006, Chiba. (oral)
 21. H. Oizumi, Y. Tanaka, T. Kumise, I. Nishiyama, H. Hada, J. Onodera, A. Yamaguchi,
“Patterning capability of new molecular resist in EUV lithography”,
32nd international conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE),
September 19, 2006, Barcelona. (oral)
 22. H. Oizumi, Y. Tanaka, T. Kumise, I. Nishiyama, H. Hada, J. Onodera, A. Yamaguchi,
“Performance of new molecular resist in EUV lithography”,
5th International EUV symposium, October 16, 2006, Barcelona. (oral)
 24. H. Oizumi, Y. Tanaka, T. Kumise, I. Nishiyama,
“Patterning performance of new molecular resist in EUV lithography”,
The international conference on Microlithography 2007, Emerging Lithographic Technologies XI, February 28, 2007, San Jose. (oral)