

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 5 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03592

研究課題名(和文) 軟X線領域の薄膜の光学定数の精密測定

研究課題名(英文) Precise measurement of optical constants of thin films in soft X-ray region

研究代表者

木下 博雄 (Kinoshita, Hiroo)

兵庫県立大学・産学連携・研究推進機構・特任教授

研究者番号：50285334

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,400,000円

研究成果の概要(和文)：光学定数を評価するには正確な反射率評価が必要である。重要なことは、高次光除去、偏光制御、散乱成分除去である。この中で高次光制御機構と、偏光制御機構を開発し、正確な光学定数評価が可能なビームラインを構築した。特に、フォトレジストの吸収係数は、レジスト開発の重要なパラメータとなっており、透過法と反射法での測定値を比較した。また、EUV領域でよく用いられるSi, Mo, Zr, Si₃N₄, TaNの光学定数を測定した。さらに、フォトレジストの炭素K吸収端の共鳴吸収領域にて、反射法にて光学定数を測定し、全電子収量法で測定したスペクトルと比較した。

研究成果の概要(英文)：In order to evaluate the optical constants, accurate reflectance evaluation is required. Significant things are higher order light removal, polarization control, scattering component removal. Among them, a high order light control mechanism and a polarization control mechanism were developed, and a beam line capable of accurate optical constant evaluation was constructed. In particular, the absorption coefficient of photoresist has become an important parameter of resist development, and the measured values by transmission method and reflection method are compared. In addition, the optical constants of Si, Mo, Zr, Si₃N₄, and TaN which are often used in the EUV region were measured. Furthermore, in the resonance absorption region of the carbon K absorption end of the photoresist, the optical constant was measured by the reflection method and compared with the spectrum measured by the total electron yield method.

研究分野：X線光学

キーワード：光学定数 透過率 吸収係数 フォトレジスト 極端紫外線 フィルター 多層膜

1. 研究開始当初の背景

軟 X 線領域での各種応用のためには、光学定数の精密な値が必要となる。1980 年代から UC Berkeley CXRO のグループや Colorado 大学によって検討が進められ、1993 年には CXRO の Henke 等がこれまでの測定データを基に 50eV から 30,000eV の領域において内挿・外挿により光学定数テーブルを構築している。しかし、これらのデータは Bulk での測定データであり、軟 X 線領域での多層膜を作成する際の数 nm の薄膜のデータとはかなり異なる例が報告されている。例えば、CXRO のグループがイットリウム (Y) の光学定数を再測定 (Benjawan Sae-Lao, et al, Applied Optics 41, 34(2002)7309) した後の Y のデータと Henke が求めたデータを基に Mo/Y 多層膜の反射率の計算結果の比較を行ったところ、新しい測定データでの Mo/Y 多層膜の反射率が CXRO のテーブルより 5% ほど低めに出ていることが明らかになった。

平成 26 年 9 月に開かれた SPring-8 産業利用報告会にて、佐々木泰三東京大学名誉教授にも軟 X 線領域での光学定数には多くの誤りがあると指摘され、ニュースバルに設備があるなら測定を行ってほしい、とのコメントを戴いた。

2. 研究の目的

軟 X 線領域での光学定数は 1993 年に Henke 等によって 10eV から 30,000eV の範囲のテーブルが作成され、広く利用されている。このデータは Bulk の状態で測られたデータを基に編纂したため、近年各種応用に用いられる薄膜からなる多層膜では、Henke table で求めた理論値と異なるデータが多数報告されている。本研究では数 nm から数 10nm での薄膜物質の光学定数を明らかにすることを目的とする。将来的には Henke データがカバーする領域すべてでのデータ取得に努める。測定は兵庫県立大学の放射光施設ニュースバルに設置された反射率計を用い、試料の用途により重点を置く波長帯域から反射法と透過法を選び、光学定数の精密測定を進める

3. 研究の方法

最初に最もニーズの高い EUV 領域 (波長 13.5 nm) での光学定数測定に向けて環境の整備と測定手法を開発した。特に、フォトレジストの吸収係数は、高性能なレジスト開発には重要なパラメーターとなっており、正確な測定手法が求められる。本研究ではフォトレジストの吸収係数を透過法と反射法での測定値を比較した。また、EUV 領域でよく用いられる Si, Mo, Zr, Si₃N₄, TaN の光学定数を測定した。さらに、フォトレジストの炭素 K 吸収端の共鳴吸収領域にて、反射法にて光学定数を測定し、全電子収量法で測定したスペクトルと比較した。

光学定数を評価するには正確な反射率評

価が必要である。正確な反射率測定において重要なことは、高次光除去、偏光制御、散乱成分除去の 3 つである。この中で高次光制御機構と、偏光制御機構を開発したので報告する。

4. 研究成果

4.1 高次光カット機構

EUV 領域では正確な反射率測定が求められる。反射率測定において反射率測定精度に大きく影響する要因は高次光混入である。このため、回折格子で生じる高次光をカットする必要がある。従来は透過型のフィルターを利用する一般的な手法を用いていたが、除去しきれない成分が多くあった。たとえば、波長 13.5 nm の EUV 領域では 500 nm 厚の Si フィルターを高次光除去に用いていた。しかし、Mo/Si 多層膜の反射率測定において、最大で 20% 程度の高次光による測定誤差が生じていた。

そこで本研究では高次光の完全除去を目的に、反射方式の高次光除去機構を製作した。具体的には、Mo 単層膜 2 枚を斜入射角 15 度の 2 枚反射ミラーとしてビームラインに挿入し、波長 10 nm 以下の短波長領域の光量を 1/100 以下に低減する。放射光ビームラインにおいて、他利用者と排他的に利用することは重要であり、高次光除去機構を再現性よく出し入れする必要がある。そこで、キネマティックマウントを利用した位置再現性の高い挿入機構を開発した。

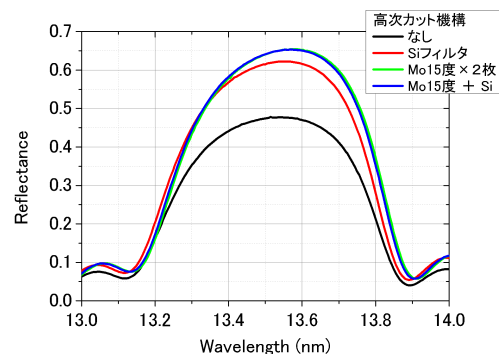


図 1 . Mo/Si 多層膜反射スペクトル測定結果 . 高次カット機構の比較 .

図 1 に Mo/Si 多層膜の測定反射スペクトルを示す。4 つの測定において試料は同じで、測定条件は 高次光カット機構をなにもなし、従来利用していた Si フィルター、本研究で開発した Mo 単層膜反射、Mo 単層膜反射と Si フィルターを利用した場合を示している。ピーク反射率の測定値はそれぞれ 48%、62%、65%、65% となった。よって、高次光の混入率は 17% と見積もられる。このデータより 500 nm 厚の Si フィルターを用いても完全には除去できていない。この反射率が一致したため、Mo

単層膜反射 2 枚により高次光は完全に除去できている。

4.2 偏光制御機構

ビームラインの偏光状態は反射率測定における測定誤差のもう一つの大きな要因である。入射光の偏光状態を制御するため、Mo/Si 多層膜偏光子 2 枚を用いた偏光制御機構を開発した。入射角 42.5° の多層膜を反射率計上流に配置し、水平偏光成分のみを取り出し、正確な *s* 偏光反射率の測定を可能とした。さらに、偏光子を 90° 傾けることで、垂直偏光成分のみを取り出し、正確な *p* 偏光反射率の測定も可能とした。このとき本研究にて導入した上流ミラーのあり角調整機構を利用し、積極的に垂直偏光成分を増やしている。これにより、反射率計へ入射する EUV 光の偏光状態を水平偏光と垂直偏光を切り替え可能となり、*s* 偏光と *p* 偏光反射率の測定を同一セットアップで実現できる。

一般的な等周期の多層膜偏光子は利用波長範囲が狭く、反射スペクトル形状が急峻であるため、分光器の波長再現性が大きな反射率の絶対値測定誤差をまねく。そこで、多層膜偏光子として、等周期多層膜ではなく、非周期のブロードバンド多層膜を開発した。図 2 に測定した反射スペクトルを示す。この多層膜により、EUV 領域における測定可能な波長領域幅を 0.4 nm から 2.0 nm と大幅に広げること成功した。

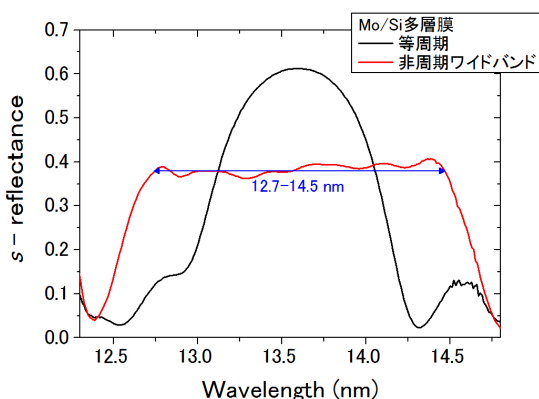


図 2 . 開発した非周期ワイドバンド多層膜の反射スペクトル .

このワイドバンド多層膜による偏光制御機構を利用して、等周期多層膜偏光子の *s* 偏光反射率と *p* 偏光反射率を測定した。測定結果を図 3 に示す。*s* 偏光と *p* 偏光反射率の強度比が理論通り 1/1000 以下であることを確認できた。よって、開発した偏光制御機構によって、*p* 偏光と *s* 偏光反射率を、同一セットアップで別々に高精度に測定できることを実証できた。

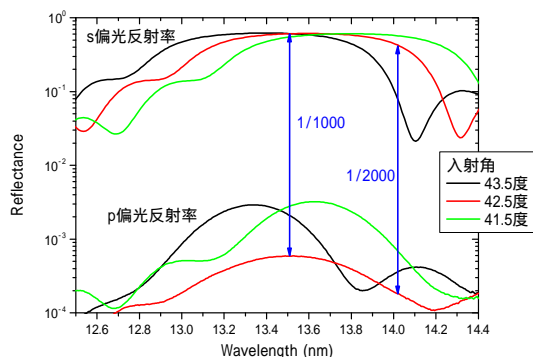


図 3 . 水平、垂直偏光制御機構を用いて、測定した等周期多層膜偏光子の反射率測定結果 .

4.3 EUV レジストの吸収係数測定手法 フォトダイオードへの直接塗布

レジストの吸収係数測定には、従来は透過メンブレン上にレジストを塗布する方法が用いられていた。レジスト塗布前後の透過率変化から吸収係数を直接的に測定できる手法である。しかし、吸収係数導出には膜厚も正確に導出する必要があり、均一な塗布と正確な測定が必要である。メンブレンはスピコートによる塗布でたわみやすく、均一な塗布がとて難しい。特に中心部分の膜厚が厚くなりやすい。そのため、塗布の難しさから吸収係数の測定結果には誤差が生じやすいという問題があった。

そこで我々はレジストを検出器であるフォトダイオードに直接塗布して、透過率を測定する手法を開発した。塗布の概要を図 4 に示す。

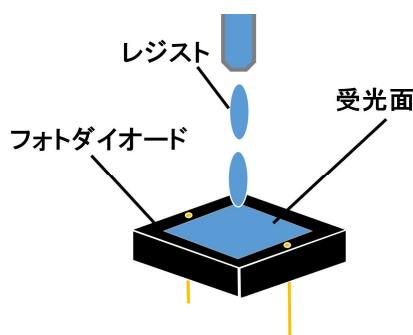


図 4 . フォトダイオード直接塗布によるレジスト吸収係数測定手法の概要 .

利用したフォトダイオードは浜松ホトニクス製 S8552 である。表面に酸化膜があり、量子効率通常 EUV 検出に用いられるモデルの 1/3 (0.07 A/W@13.5 nm) 程度であるが、本測定には十分である。また、比較的安価である。受光面は 10 mm × 10 mm、形状は平坦である。ワイヤボンドが切れやすいため、ベークは通常用いるホットプレートではなく、オープンにてレジストをベークした。膜厚は X 線反射率測定により正確に導出した。なお、フォトダイオード上のレジストはオゾン洗

浄により除去可能であり、感度も変化しないため繰り返し利用可能である。

測定サンプルとして、最も単純なレジスト材料である PMMA を測定した。PMMA をフォトダイオード上に塗布し、塗布前後の電流値から導出した透過率分布を図5に示す。

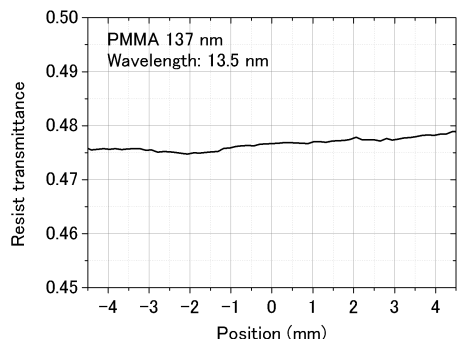


図5 .PMMA レジストのフォトダイオード上の透過率分布 .

塗布した PMMA の測定膜厚は 137 nm である。図に示すとおり、フォトダイオード全面での透過率が均一である。透過率分布は 0.1% 程度で非常に均一な塗布ができた。透過率と膜厚から導出された吸収係数は $5.4 \mu\text{m}^{-1}$ であり、計算値の $5.2 \mu\text{m}^{-1}$ と良く一致した。計算では PMMA レジストの密度は 1.19 g/cm^3 と一般的な値とした。

4.4 EUV レジストの吸収係数測定手法 2

反射角度スペクトル測定

4.3 節で述べたフォトダイオード直接塗布法による吸収係数測定結果は計算値とも良く一致し、再現性もあった。しかし、やはり実際に塗布するシリコンウェハ上のレジストの吸収係数を測定したいという要求が強かった。そこで、EUV 反射の角度スペクトルを測定し、フィッティングにより光学定数を導出した。得られた消衰係数から吸収係数を計算する。この手法は一般的には光学薄膜の光学定数（屈折率と消衰係数）導出に用いられ、吸収係数の導出のみを目的とする場合にはあまり用いられない。

4.3 節と同様の PMMA レジストの測定結果とフィッティング結果を図6に示す。フィッティングには光学計算ソフト IMD を用いた。本測定での PMMA 膜厚は 64 nm となった。測定データは 10^{-5} 程度まで正確に測定できており、測定時間も 10 分以下である。斜入射角 0 度から 90 度までのすべての反射率を評価できた。フィッティング結果は測定データと良く一致した。フィッティングには Si ウェハ上に PMMA 膜が 1 層ある単層膜モデルを用いた。

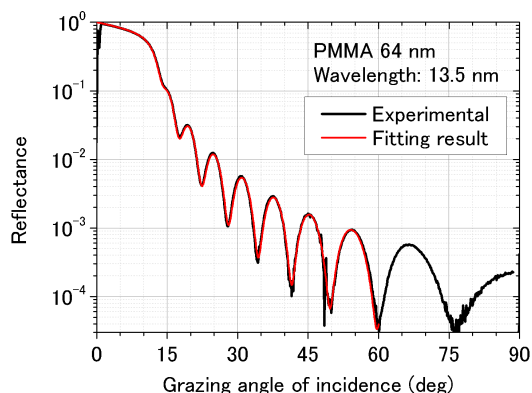


図6 .PMMA レジストの EUV 反射角度スペクトルとフィッティング結果 .

フィッティング結果より吸収係数は $5.1 \mu\text{m}^{-1}$ となり、計算値 $5.2 \mu\text{m}^{-1}$ と良く一致した。よって、反射角度スペクトル手法は、透過率を直接測定する方法と同等の精度で吸収係数を導出できる。また、他にも数種類のレジストを測定し、一部のレジストでは、膜分離が生じた。膜分離がある場合、単層膜モデルではフィッティングが難しかった。レジスト開発では膜分離も含めて、吸収係数を評価する必要がある。透過法では膜全体の吸収係数しか得られないため、膜分離も含めて評価可能な反射角度スペクトル測定が適している。

4.5 EUV 材料の光学定数測定

EUV 領域で一般に用いられる Mo, Si, TaN (窒化タンタル), Zr, Si_3N_4 (窒化シリコン) 材料を単層膜上に成膜し、光学定数を測定した。測定波長は 13.5 nm である。

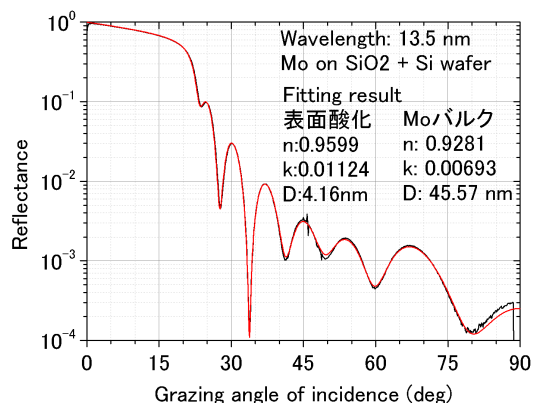


図7 .Mo 単層膜の EUV 反射角度スペクトルとフィッティング結果 .

図7に一例として、Mo 単層膜の測定結果（黒線）とフィッティング結果（赤線）を示す。測定結果に対して、高精度にフィッティングができ、光学定数を導出できた。しかし、表面 4 nm 程度は酸化しており、2 層膜でのフィッティングが必要であった。他にも Si, Zr, Si_3N_4 と TaN 以外の材料で表面酸化膜が存在し

た。この様に、光学定数の導出には膜構造の導出が必要であり、膜構造まで評価可能な反射角度スペクトルの測定が適している。これらの測定結果と、バルクの計算結果を図8にまとめる。

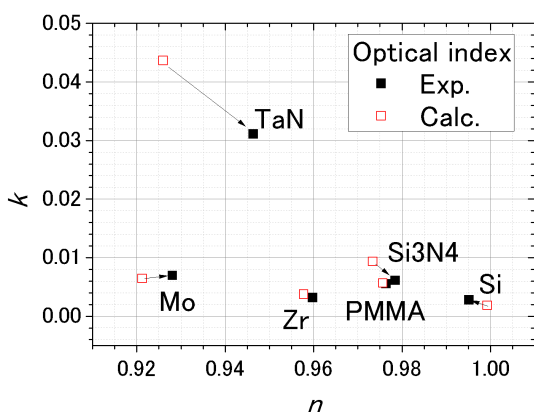


図8 . EUV 材料の光学定数測定結果。測定波長 13.5 nm .

測定値はおおむね計算値と一致した。ただし、TaN は計算値と大幅に光学定数がずれた。TaN は窒化物ターゲットをスパッタ成膜しており、窒化した割合がスパッタにより変化したと考えられる。よって、化合物の成膜では光学定数が変化しやすいため、実際の成膜条件での光学定数評価が必須となる。

4.6 有機膜の炭素吸収端領域での光学定数測定

4.4 節で述べたように吸収係数を反射角度スペクトル測定により良い精度を導出できた。そこで反射角度スペクトル測定を吸収分光法へ応用し、吸収端近傍の光学定数変化を評価した。本研究では炭素 K 吸収端 (284 eV) 近傍でレジスト (ZEP520A) の反射角度スペクトルを測定した。測定結果を図9に示す。横軸は散乱ベクトル q で示した。測定角度領域はおおよそ斜入射角 0 度から 30 度程度である。グラフより測定波長が少し変化しただけで、反射スペクトルが大きく変化している。これは吸収端近傍の急峻な光学定数変化を示唆している。

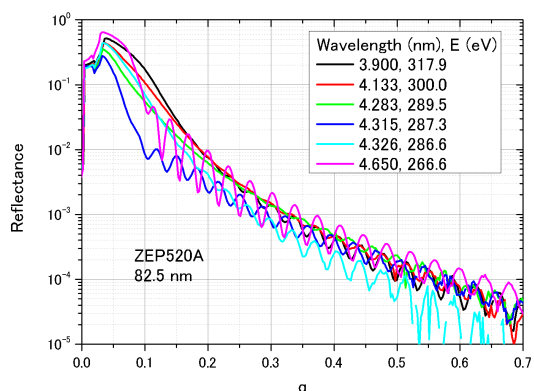


図9 . フォトレジストの炭素吸収端近傍での反射角度スペクトル測定結果。

このような軟 X 線領域の吸収端近傍での反射角度スペクトル測定は Resonant soft X-ray Reflectance (RSoXR) 法として開発が進んでいる。RSoXR 法は有機膜の膜構造をコントラスト良く解析し、界面拡散などを評価する有望な方法である。通常の硬 X 線では評価可能な有機膜同士の界面拡散が高精度に評価可能である。

本研究では RSoXR 法を吸収係数の測定に用いた。軟 X 線領域の吸収分光法としては全電子収量法が一般的である。しかし、表面分離や、表面改質などにより表面部分のみが変化している場合、電子収量法では測定できない。また、バルク敏感な蛍光法は薄膜では測定できない。よって、膜構造毎の吸収係数を測定できる反射角度スペクトルによる光学定数測定は、膜全体の吸収係数が評価可能であり、薄膜の構造分析・吸収分光に最適である。

図10に光子エネルギーでフィッティングにより得られた消衰係数と全電子収量法での測定結果を示す。測定結果は良く一致した。今後はより細かなステップで測定し、本手法が膜構造全体の吸収分光法として利用できることを実証する。

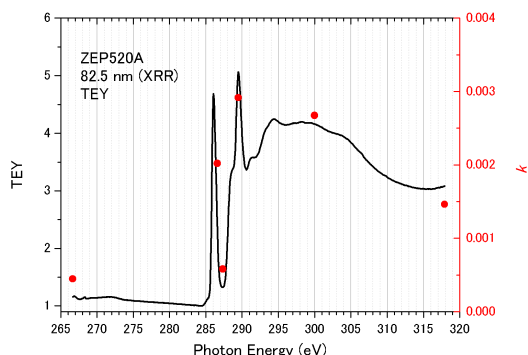


図10 . フィッティングで得られた消衰係数と全電子収量法の測定結果比較。

4.7 まとめ

本研究では EUV 領域の光学定数評価の高精度化を目的に、反射型の高次光カット機構と偏光制御機構を開発した。高次光カット機構により、EUV 領域で混入する高次光を 17% から 0.1% 以下に低減できた。EUV ワイドバンド偏光子を利用し、同一セットアップでの s 偏光反射率測定と p 偏光反射率測定を実現できた。

実際の光学定数測定では、EUV リソグラフィで強く求められているレジストの吸収係数測定手法を透過型と反射型の検証を進めた。特に、透過型ではフォトダイオードにレジストを直接塗布する手法を開発し、高精度な吸収係数評価を実現できた。また、反射法でも透過法と同様の精度で吸収係数を評価できた。

EUV 領域で、Si, Mo, Zr, Si₃N₄, Ta 材料の光学定数を反射法で測定した。表面酸化も含めて、高精度に評価できた。膜によっては計算値と大幅に光学定数がずれる場合もあることを評価できた。

さらにレジストの炭素 K 吸収端近傍の光学定数を測定し、吸収スペクトル変化を反射法により測定できた。反射法では表面だけでなく、膜構造を含めた吸収係数評価が可能である。

今後は、本研究で実証した手法を利用し、以下の通り研究を進める。

1. 産業界からの要望の強い EUV 領域の光学定数評価を請け負う。
2. EUV 以外の軟 X 線領域での光学定数評価を進め、新たな軟 X 線光学分野の基礎を築く。
3. 吸収端近傍の光学定数評価である RSoXR 法により種々の有機膜の特性評価を進める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Hiroo Kinoshita, Takeo Watanabe, and Tetsuo Harada, Development of element technologies for EUVL, Adv. Opt. Techn., **2015**, 2015, pp. 319-331. 査読あり, DOI: 10.1515/aot-2015-0027
2. Haruki Iguchi, Hiraku Hashimoto, Masaki Kuki, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroo Kinoshita, Development of a reflectometer for a large EUV mirror in NewSUBARU, Proc. SPIE, **9658**, 2015, 965818, 査読なし. DOI: 10.1117/12.2199014
3. Haruki Iguchi, Hiraku Hashimoto, Masaki Kuki, Tetsuo Harada, Hiroo Kinoshita, Takeo Watanabe, Yuriy Y. Platonov, Michael D. Kriese, and Jim R. Rodriguez, Extreme-ultraviolet collector mirror measurement using large reflectometer at NewSUBARU synchrotron facility, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 2016, 06GC01, 査読あり. DOI: 10.7567/JJAP.55.06GC01
4. Daiki Mamezaki, Masanori Watanabe, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, Development of the Transmittance Measurement for EUV Resist by Direct-Resist Coating on a Photodiode, J. Photopolym. Sci. Technol., **29**, 2016, pp. 749 - 752, 査読あり. DOI: 10.2494/photopolymer.29.749
5. S. Niihara, D. Mamezaki, M. Watanabe, T. Harada, and T. Watanabe, Absorption Coefficient Measurement Advanced Method of EUV Resist by Direct-Resist Coating on a Photodiode, J. Photopolym. Sci. Technol., **30**, 2017, pp. 87 - 92, 査読あり. DOI: 10.2494/photopolymer.30.87

〔学会発表〕(計 14 件)

1. Haruki Iguchi, Hiraku Hashimoto, Masaki Kuki, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroo Kinoshita, Development of a reflectometer for a large EUV mirror in NewSUBARU, Photomask Japan 2015, 2015.
2. H. Iguchi, H. Hashimoto, M. Kuki, T. Harada, H. Kinoshita, T. Watanabe, Y.Y. Platonov, M.D. Kriese and J.R. Rodriguez, Measurement Result of an EUV Collector Mirror Using a Large Reflectometer at NewSUBARU, Micronano conference (MNC) 2015, 2015.
3. Shota Niihara, Daiki Mamezaki, Masanori Watanabe, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, Absorption Coefficient Measurement Advanced Method of EUV Resist by Direct-Resist Coating on a Photodiode, The 34th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-34), 2017.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木下 博雄 (KINOSHITA, Hiroo)

兵庫県立大学・産学連携・研究推進機構・特任教授・副機構長

研究者番号：50285334

(2) 研究分担者

原田 哲男 (HARADA, Tetsuo)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・助教

研究者番号：30451636

(3) 連携研究者

渡邊健夫 (WATANABE Takeo)

兵庫県立大学・高度産業科学技術研究所・教授

研究者番号：70285336

村松 康司 (MURAMATSU, Yasuji)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：50343918

(4) 研究協力者

なし