

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03600

研究課題名(和文)次世代半導体リソグラフィ用極端紫外光源のスズデブリ除去過程に関する研究

研究課題名(英文)Decomposition of Sn debris of EUV light source for next-generation semiconductor lithography

研究代表者

内野 喜一郎(Uchino, Kiichiro)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：10160285

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、極端紫外光源で、集光ミラーへ堆積して問題となっているスズ(Sn)薄膜を、水素プラズマで揮発性のSnH₄ガスに変えて除去する方法について調査した。まず、電子密度が高いほどスズ膜の反応性イオンエッチングが進行し、エッチングレートも増加すること、水素ガス圧が高いとスズの再堆積が起こりやすいこと、スズの再堆積を防ぐには、ガス流量を増やしスズ薄膜の温度を下げることで効果的であることを明確に示した。さらに、スズ薄膜分解に対する水素イオンエネルギー依存性を調べ、10 eV程度のイオンエネルギーが最も効率的であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

まず、水素ガス圧・流量やSn表面温度などのスズ分解除去特性への影響を明らかにしている。また、スズ除去過程で、水素原子による化学的反応に対して、水素イオンの寄与は1万倍以上大きく、水素イオンによる反応性イオンエッチングの優位性を明らかにしている。更に、10 eV程度のイオンエネルギーがスズ分解除去に最も効率的であることが示された。これら本研究で得られた知見は、実際のEUV集光ミラーからのスズ膜除去において大きく役立つものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we investigated a method for removing a tin (Sn) thin film deposited on a condensing mirror of an extreme ultraviolet light source by converting it into volatile SnH₄ gas with hydrogen plasmas. As for the electron density, the higher the electron density, the more the reactive ion etching of the tin film proceeded. When the hydrogen gas pressure is high, tin redeposition is likely to occur. It was clearly shown that increasing the gas flow rate and lowering the temperature of the tin thin film is effective in preventing the tin redeposition. Furthermore, the dependence of tin thin film decomposition on hydrogen ion energy was investigated, and it was clarified that ion energy of about 10 eV is the most efficient.

研究分野：プラズマ理工学、特に産業応用プラズマの特性解明を通じての利用最適化への貢献

キーワード：極端紫外線(EUV)光源 スズデブリ VHFプラズマ 水素原子 水素イオン 反応性イオンエッチング
スズの分解除去

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスは、ますます高集積化が進められている。その最先端では、波長 13.5nm の極端紫外線（以下、EUV と略記）光源を用いたリソグラフィーにより加工線幅数 nm の半導体プロセスが開始されている。EUV リソグラフィーの光源は、スズ液滴に炭酸ガスレーザーを照射して得られる高温高密度のスズプラズマからのスズ多価イオンの発光線（波長 13.5nm）を利用している。そのとき、スズ液滴からは、スズデブリが発生し、それが EUV 集光ミラーに付着して、ミラーの反射率を下げるのが問題となっている。すでに EUV 光源は 250W のものが製品化されているが、今後更なる出力増加が必要であり、デブリ除去の問題はさらに重要となる。

その対策として、ミラーに付着したスズを水素原子と反応させて揮発性ガス SnH_4 を発生させて、スズデブリを除去することが提案されている。実際の EUV 光源装置で行われているのは、EUV 装置に 10Pa 程度の水素ガスを充填し、EUV 光（光子エネルギー 92eV）で水素分子を解離したり、電離したりし、最終的に水素原子をスズ原子と反応させて揮発性のガスである SnH_4 を発生させて、水素ガスと共に排気されている。そのスズ除去過程の研究として、熱フィラメントで水素分子を解離して発生させた水素原子フラックスを用い、化学反応を通じたスズの分解が調べられた。その結果、約 10 万個の水素原子につき 1 個のスズ原子が除去されることが報告された。もう一つの方法として、水素プラズマを発生させて、水素イオンのエネルギーを利用した反応性イオンエッチングにより、効率的にスズを除去することが考えられている。その方法において、周波数 13.56MHz の高周波電力が電極に供給され、その表面に置かれたスズ薄膜へ水素イオンが照射された。水素イオンは、電極表面に現れる負バイアス電圧（-300V）で陰極シースを介して加速され、エネルギーを得る。このエネルギーで金属スズ原子間の結合を切ることで SnH_4 発生が促進され、スズのエッチングレート 1.7nm/min の達成が報告されている。

しかし、上記の研究では、スズのエッチングがガス流量や表面温度に無関係とし、再堆積が無視できると結論している。それに対して、他の報告では、再堆積が起こり易く、ガス流れが重要であることを指摘したものもある。また、数 100eV のイオンを用いることは、ミラー表面のスパッタリングなどによる損傷が懸念される。

2. 研究の目的

本研究では、13.56MHz の高周波放電プラズマより高い電子密度の得られる 60 MHz の超短波（VHF）プラズマを用いた装置を作製し、水素原子・イオンによるスズ薄膜の分解除去の基礎過程を調査すると共に、スズ膜処理装置としての可能性を調べる。

3. 研究の方法

(1) スズの水素プラズマによる除去過程を調べるため、面積 15mm × 15mm、厚さ 0.625mm のシリコン基板の表面に 100nm 厚のスズ膜を蒸着したもの（スズ（Sn）サンプル）を多数準備した。この Sn サンプルをプラズマに曝露する前と後で X 線蛍光分析法により測定し、スズからの蛍光信号の変化からスズ膜の減少厚を求めた。

(2) 本研究では、まず、VHF 水素プラズマ生成の水素ガス圧、水素の流量、Sn サンプルの温度の 3 つを可変パラメータとして、基本的な VHF プラズマによるスズ分解除去特性を調査した。図 1 にその実験装置概要を示す。60MHz の VHF 電源を上部電極に接続して、装置に電力を供給した。放電空間の石英ガラス管内径は 62mm、チャンパー底部から上部電極までの高さは 50mm とした。チャンパー底部（アース電極）にスズ除去実験用の Sn サンプルを設置した。水素ガスを導入するポートと排気するポートを一直線に配置し、水素ガスのほとんどはサンプル上部を流れて、 SnH_4 をおし流す構造としている。排気ポートを通じてターボ分子ポンプを用いて真空排気した。アース電極内部には恒温冷却水を流し、アース電極温度をコントロールした。ここに Sn サンプルを密着させることで、Sn サンプルの温度も変化させた。電源パワーは、20W ~ 30W の出力範囲で使用した。水素ガス圧は 15 ~ 150Pa、ガス流量は 20 ~ 80sccm、サンプル温度は 20 ~ 60 の範囲で変化させた。

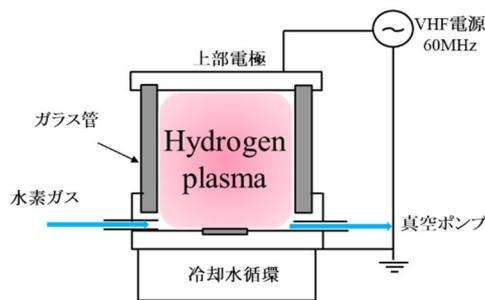


図 1 基本特性調査用実験装置

(3) スズ分解除去の水素イオンエネルギー依存性を調べるため、Sn サンプルにバイアス電圧を印加すべく、図 2 に示すように実験装置を改造した。装置内部を、上部スペースと下部スペースに厚さ 3mm の金属製の仕切り板により分割した。上部スペースの側壁は、図 1 と同じ石英ガラス管で、内径 62mm である。上部スペースの上面は上部電極で、接地電位の仕切り板との間隔は約 30mm である。上部電極に 15W のパワーを供給し、上部スペース内に水素 VHF プラズマを生成した。下部スペースは、円柱状のステンレス鋼のブロックに内径 56mm、深さ 16mm 掘りこんだ形で、上面は仕切り板である。ステンレスブロックは接地されているので、下部スペース全体が接地電位の壁で囲まれている。この下部スペースの底面に、Sn サンプルに直流のバイアス電圧を印加できる構造を作った。仕切り板の中心に直径 26mm の穴を開け、その上面と下面の両方に

ステンレス製のメッシュを取り付けて、上部スペースで生成した VHF プラズマが拡散して下部スペースに入り、Sn サンプルにプラズマ照射できるようにした。下部スペースは、上記のようにアース電位の金属に囲まれており、電位変動の大きい上部スペースのプラズマに対して、下部スペースのプラズマは、空間電位(プラズマ内の電位)の変動が小さくなって、接地電位の下部スペース金属壁に対して電位的に浮かせた Sn サンプル表面の電位が、バイアス電圧で決まるようにした。同時に、十分なスズ分解除去が起こるように、電子密度は 10^{15} m^{-3} の半ばになるようにした。プローブ測定の結果から求めたプラズマ内の電位は 14.1V であった。Sn サンプル表面には、プラズマシースと呼ばれる 1mm 程度の厚さの層が形成され、ここにプラズマ電位とバイアスの電位の差の電圧が掛かる。バイアス電圧が例えば 30V のとき、シースに掛る電圧は 44.1V となる。水素イオンがこのシースを通過して Sn サンプルに達するとき、水素イオンのエネルギーは 44.1eV となる。

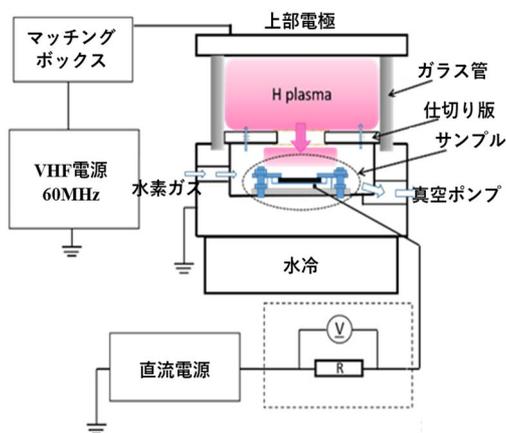


図2 バイアス電圧印加実験装置

4. 研究成果

(1) 図3にスズ分解除去の圧力依存性を調べた結果を示す。水素ガス圧力を 15、35、75、150Pa と変化させた。電源パワーは 20W、水素ガス流れ率は 20sccm、Sn サンプル温度は 20 に固定した。プラズマへの曝露時間は 10 分である。スズ除去量は 35Pa で最高で、その値は 48nm 厚相当である。すなわち、エッチングレートは、4.8nm/min である。15Pa と比べ、35Pa のスズ除去量が増加しているのは、電子密度が高くなって Sn サンプルに照射

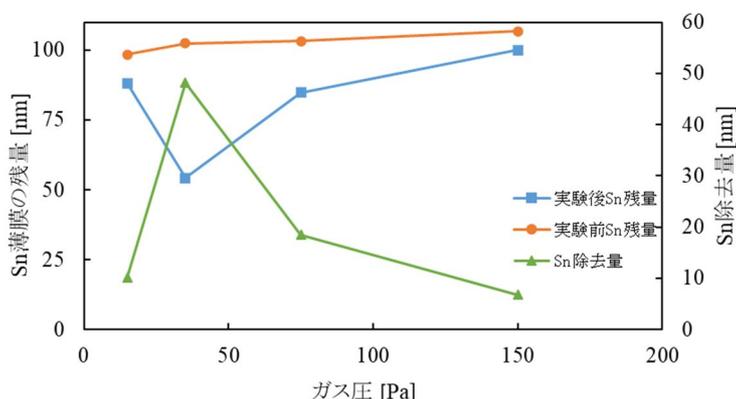


図3 スズ分解除去の水素ガス圧依存性

される水素イオン流束が多くなったためと考えられる。35Pa 以上の 75 と 150Pa でスズ除去量が減る原因は、スズ表面を出た SnH_4 が短い平均自由行程で水素分子と衝突することで、スズ膜表面に戻る確率が増え、再付着が起こった可能性が考えられる。

(2) 上記最高のエッチングレートを反応性イオンエッチングの効率を示すスズ収量(1個の水素イオン当たり除去されたスズ原子の数)として評価すると、0.20 となる。逆の表現では、5個の水素イオンが1個のスズ原子を分解除去していることになる。前述のように熱的に発生した水素原子によるスズの分解実験では、約 10 万個の水素原子が1個のスズ原子を分解することが報告されており、水素原子より水素イオンによる反応性イオンエッチングの方が、2 万倍程度スズ分解の効率が良いことになる。

(3) 図3の実験と同様に、ガス流量を 20~80sccm、Sn サンプル温度を 20~60 の範囲で変化させた実験を行って得られた知見をまとめると次のようになる。(i) 電子密度が高いほどスズ膜の分解除去が進行する。(ii) ガス圧が高く、発生した SnH_4 のスズ薄膜からの分離が十分でないとスズの再堆積が起こりやすい。(iii) スズの再堆積を防ぐには、ガス流量を増やすと共に、スズ薄膜の温度を下げるのが効果的である。

(4) 本研究において、初めてスズ分解除去の水素イオンエネルギー依存性が調べられた。その結果は、反応性イオンエッチングの効率を示すスズ収量で評価された。結果を図4に示す。実際の実験は、Sn サンプルにバイアス電圧を加えることでイオンエ

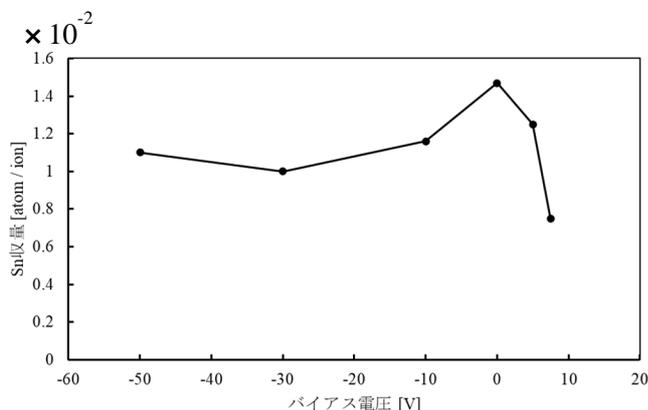


図4 スズ収量のバイアス電圧依存性

エネルギーを変化させており、図4の横軸は、バイアス電圧である(7.5V、5V、0V、-10V、-30V、-50V)。同図より、最大のスズ収量はバイアス電圧0V付近で得られている。この実験でのフローティング電位(絶縁物をプラズマに曝したときに、絶縁物表面に現れる電位)は約3Vであったので、フローティング電位でもほぼ最大値ということになる。項目3(3)において、バイアス電圧とイオンエネルギーの換算の仕方を記している。それによれば、バイアス電圧0Vでの水素イオンエネルギーは約14eV、フローティング電位で約11eVである。バイアス電圧7.5Vがスズ分解除去の起こる閾値となっているが、そこでの水素イオンエネルギーは、6.6eVである。10eV程度の水素イオンエネルギーで反応性イオンエッチングの効率が最大となる理由は、(i)水素イオンの数eVのエネルギーがスズの金属結合を切るのに十分であること、(ii)反応で形成される SnH_4 が重く不安定な分子であるため、スズ薄膜から離脱するにはスズ薄膜のごく表面近くで生成される必要があるが、20eVを超す水素イオンは数nmオーダーでスズ薄膜内部に侵入するので、 SnH_4 の離脱が困難となって効率が落ちること、にあると考察している。(本研究の発表論文参照のこと) EUVミラー表面は絶縁物なので、プラズマに曝したときの電位は、フローティング電位となる。すなわち、10eV程度の水素イオンエネルギーがスズ膜の分解除去に最適であるという結果は、実際にEUVミラーのスズ膜除去を行う際に好都合である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mengran JI, Ryo NAGATA and Kiichiro UCHINO	4. 巻 16
2. 論文標題 Effect of Hydrogen Ion Energy in the Process of Reactive Ion Etching of Sn Thin Films by Hydrogen Plasmas	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Plasma and Fusion Research	6. 最初と最後の頁 1406003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1585/pfr.16.1406003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Mengran JI, Ryo NAGATA , and Kiichiro UCHINO	4. 巻 42
2. 論文標題 Studies on Sn Thin Film Decomposition Using VHF hydrogen plasmas	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 九州大学大学院総合理工学府報告	6. 最初と最後の頁 12 17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 堀田隼矢、伊藤文崇、富田健太郎、内野喜一郎
2. 発表標題 EUV 光により誘起された水素プラズマのトムソン散乱計測
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部第19回支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今田玲、永田峻、Ji Mengran、内野喜一郎
2. 発表標題 VHF 水素プラズマによる高効率のスズ分解除去
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部第19回支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永田峻、Ji Mengran、内野喜一郎
2. 発表標題 水素プラズマによるSn薄膜のイオンエッチング過程における水素イオンエネルギーの影響
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 九州・沖縄・山口支部大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------