

## 中間層による保護膜付き Mo/Si 多層膜のブリスタ耐性の改善

戸室 啓明<sup>\*1,†</sup>・神家 幸一郎<sup>\*2</sup>・柳田 達哉<sup>\*2</sup>・森田 昌幸<sup>\*2</sup>・安藤 正彦<sup>\*2</sup>  
本田 能之<sup>\*2</sup>・吉武 剛<sup>\*3</sup>

(令和4年1月18日 受理, 令和4年1月25日 掲載決定)

### Improvement of blister-resistance of Mo/Si multilayers by capping layer attached via intermediate layer

Hiroaki TOMURO, Koichiro KOUGE, Tatsuya YANAGIDA, Masayuki MORITA,  
Masahiko ANDOU, Yoshiyuki HONDA and Tsuyoshi YOSHITAKE

<sup>†</sup>E-mail of corresponding author: hiroaki\_tomuro@global.komatsu

Mo/Si multilayer mirrors are used for extreme ultraviolet (EUV) lithography. The formation of hydrogen-induced blister in the Mo/Si multilayer is a problem that reduces the reflectance of the mirror. In this study, the blister-resistance of Mo/Si multilayer mirror samples with multiple materials of intermediate layers as thin as 1 nm between the capping layer and the multilayer was investigated using a high-frequency hydrogen plasma system as a hydrogen ion source. As a result, it was observed that the intermediate layer suppressed the blister formation. Furthermore, intermediate layer materials that can suppress blister formation and materials that cannot suppress blister formation were observed, and investigation has shown that the blister-resistance is greatly affected by the properties of the multilayer interface.

**Key words:** EUV lithography, Mo/Si multilayer, capping layer, CCP plasma, blister

### 1. 緒 言

EUVリソグラフィシステムのコレクターミラーにおいて、水素によるブリスタ形成はよく知られている<sup>1-3)</sup>。コレクターミラーは、高温高密度のスズプラズマの発する波長13.5 nm のEUV放射光を反射、集光するために、表面にMo/Si多層膜をもつ<sup>4)</sup>。10 Paオーダーの水素ガスは、EUVリソグラフィシステムの容器内壁およびコレクターミラー表面の清浄度を維持するため、バックグラウンドガスとして使われる<sup>5)</sup>。水素ガスは、EUV放射光により活性化し、水素イオンや水素原子ラジカルを発生させ、ベッセル内の汚染物と反応し、形成された水素化合物ガスは容器の外へ排

気される。

一方で、水素イオンやラジカルはMo/Si多層膜ミラーにブリスタ形成を誘発する。水素誘発ブリスタ形成はMo/Si多層膜ミラーの反射率を低下させ、EUVリソグラフィの稼働率低下の原因となる。そのため、ブリスタ形成期間と水素曝露条件の関係の評価は、EUVリソグラフィ開発のために重要である。ブリスタについてのほとんどの過去の研究は保護膜の無いMo/Si多層膜ミラーに焦点を当てていた<sup>6-12)</sup>。しかしながら、EUVリソグラフィシステムのMo/Si多層膜ミラーには、保護膜を付けて、酸化とデブリからのダメージを軽減することが必須である<sup>13-17)</sup>。保護膜を持つMo/Si多層膜ミラーのブリスタ形成は文献13)などで報告されているが、ブリスタ発生を抑制する方法については不明であった。

文献3)より保護膜の種類によって、ブリスタが発生しやすいものと、発生しにくいものが存在することが

\*1 量子プロセス理工学専攻博士後期課程  
(現在 ギガフォトン株式会社)

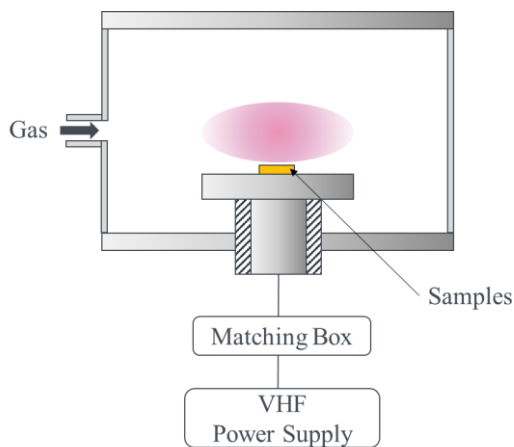
\*2 ギガフォトン株式会社

\*3 エネルギー科学部門

示唆されているが、ブリスト耐性が高い保護膜が酸化耐性やデブリダメージ耐性も高いとは限らない。さらに、コレクターミラーの反射率はEUVリソグラフィシステムの出力を左右する重要な性能である。保護膜の種類によっては、この反射率を大幅に低下させる要因となる。そのため、前述の他の劣化耐性と反射率に可能な限り影響を与えずに、ブリスト耐性を向上させることが求められる。

本研究では保護膜と多層膜の間に1nmという非常に薄い中間層膜を設けることでブリスト耐性を向上させることを目指した。文献[6]より、保護膜の無い多層膜には、膜界面に欠陥がある場合に、欠陥に水素分子が集まることによりブリストは発生する。保護膜をもつ多層膜についても同様に、保護膜の下の膜界面に欠陥がある場合にブリストは発生すると考えられる。このことから、保護膜と多層膜の間に他の材質の中間層を加えて欠陥がなくなれば、ブリストは発生しなくなると推定した。

これを確認するために、保護膜および中間膜をもつMo/Si多層膜ミラーサンプルのブリスト耐性を評価するための調査を行った。EUVリソグラフィ装置で直接ブリスト形成過程を評価することは、酸化やデブリによるダメージの影響があり困難である。そのため、30 MHzのVHF-CCP (very high frequency capacitively coupled plasmas) を用いたシステムで、ブリスト耐性を調べた。CCPプラズマのパワー電極に掛る自己バイアス電圧を利用して、パワー電極上にサンプルを設置して、保護膜と中間層をもつ多層膜サンプルと、中間層をもたない保護膜のみをもつ多層膜サンプルのブリスト耐性を調べた。その際、ブリスト形成は曝露する水素イオンのエネルギー、ドーズ量、サンプル温度な



**Fig.1** Schematic diagram of the capacitively coupled plasma (CCP) device for hydrogen exposure.

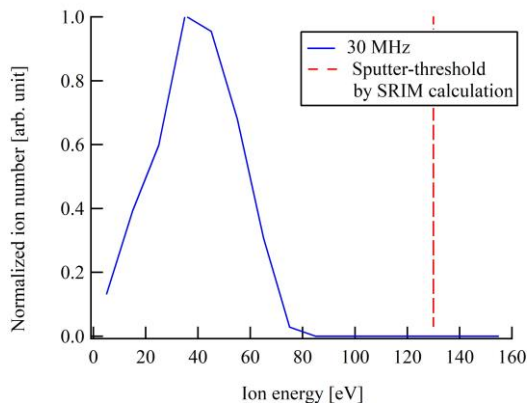
どに依存するため、シングルプローブ法によるプラズマ状態の測定と、熱電対による電極温度の測定をした。

## 2. 実験装置と方法

調査に用いたサンプルは、研磨されたSi(100)基板に成膜された、60のMo/Siペア層から成る多層膜である。Mo/Siの1ペアの厚みは7nm程度であり、サンプルの面積は、 $7 \times 7 \text{ mm}^2$ で、厚みは0.6 mmである。調査のために、酸化金属保護膜のみをもつものと酸化金属保護膜の下に異なる5種類の材質の中間層をもつ6種類の多層膜サンプルを用意した。

多層膜サンプルは、水素CCPプラズマを用いて、水素イオンに曝露された。水素CCPプラズマシステムの概要を、Fig.1に示す。真空排気ポートは、真空容器のガス導入ポートと同一平面で90度の位置に配置した。チャンパーの到達圧力は、 $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ であった。水素プラズマ発生条件は、VHF放電(30MHz)で圧力500m Torr, ガス流量と供給パワーは、それぞれ、60 sccmと20 Wとした。曝露時間は12時間とした。サンプル表面へのイオンフラックスを評価するため、電子密度 $n_e$ と電子温度 $T_e$ の値をプローブ測定により測定した。プローブの測定部は、長さ10 mm, 直径0.5 mmの円柱状タングステンであった。

高エネルギー水素イオン曝露の調査には、多層膜サンプルをパワー電極(直径80 mm, 厚さ6 mm)の上に設置することにより行った。パワー電極に発生する自己バイアスで負にシフトした電圧波形の印加される陰極シース内で加速された水素イオンによりサンプルは曝露される。自己バイアスと波形は、高電圧プローブにより測定しており、水素イオンのエネルギー分布関数を、電場による加速と粒子間の衝突の単純な力学モデルを用いたシミュレーション計算で求めた。そのモデルは、シース端を出発したイオンが負の自己バイ



**Fig.2** Calculated ion energy distribution of 30 MHz VHF-CCP, 500 mTorr hydrogen.

**Table 1** Blister coverages of capping samples after hydrogen exposure by SEM measurements.

Intermediate layer materials	No	P	Q	R	S	T
Blister formation	Yes	No	No	Yes	Yes	No
Blister coverages [%]	1.0	-	-	57.6	0.5	-

アス電圧をもつ振動電場中を、水素分子との弾性衝突（モンテカルロ法を使用）を繰り返しながら電極表面に達するまでを計算するものである。パワー電極の温度は、大気側から取り付けられた熱電対により測定した。このパワー電極にサンプルを固定したので、サンプル温度も電極温度と等しいものと仮定した。

サンプルのブリスタは scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM-6510LA)により評価した。サンプル内への水素侵入の深さプロファイルは secondary ion mass spectrometry (SIMS, PHI, ADEPT-1010)により評価した。

### 3. 結果と考察

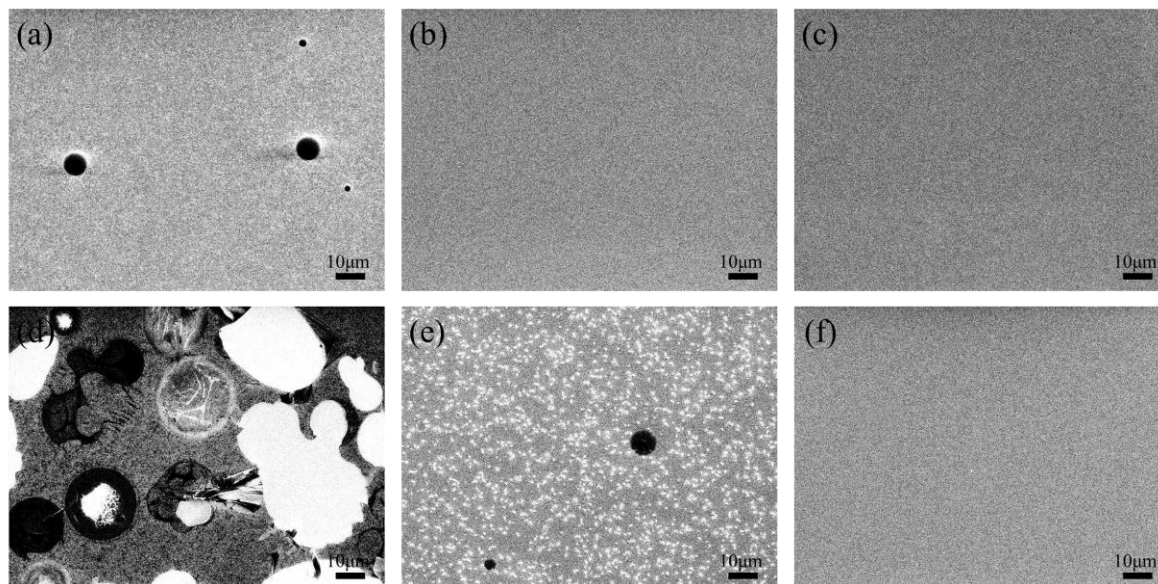
#### 3.1 プラズマパラメータ計測結果

VHF放電プラズマのプロープ測定は、文献18)に記載されている方法を用いた。その結果、電子密度は $3.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ 、電子温度2.9 eVと評価された。この結果から水素イオンフラックスは $3.8 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}$ 程度、サンプルへ入射した水素イオンドーズは $1.6 \times 10^{24} \text{ m}^{-2}$ 程

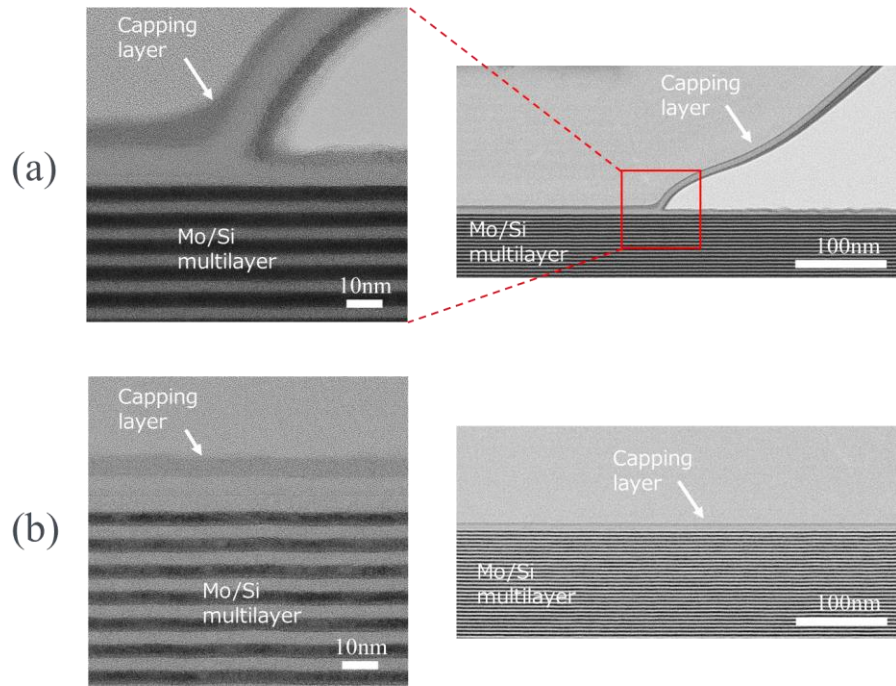
度と見積もられる。これは文献5)のEUV露光装置内のイオンフラックスと同程度である。また、文献12)でブリスタ発生が確認されているイオンドーズ量の10000倍以上であり、ブリスタが発生するには十分な曝露量と言えるため、本条件でブリスタ耐性を評価した。

高電圧プローブを用いた測定から、VHF放電の自己バイアス電圧は-55Vであった。水素イオンのエネルギー分布の計算結果をFig.2に示す。ここでは、入射イオンを $\text{H}_3^+$ として計算した<sup>19)</sup>。さらに、このようなエネルギーでの保護膜のスputtering率をTRIMコードで調べた<sup>20)</sup>。スパッタが発生するエネルギー閾値をFig.2に点線で示した。イオン $\text{H}^{3+}$ は気相中でのみ存在し、固体中の衝突カスケード形成では、中性の $\text{H}_2$ または $\text{H}$ 原子として寄与するとした。その結果、VHF放電の場合は、ほとんどのイオンエネルギーは70eV以下であり、スパッタ率はほぼ0となるレベルであることが分かった。

もしイオンエネルギーが高い場合保護、膜がスパッタされてしまい、保護膜の効果が確認できなくなるが、この結果から、キャッピング膜のスputteringは問



**Fig.3** Typical SEM images of blisters on Mo/Si multilayer with capping after hydrogen ion exposure : (a) no intermediate layer, (b) intermediate layer P, (c) intermediate layer Q, (d) intermediate layer R, (e) intermediate layer S and (f) intermediate layer T.



**Fig.4** Cross-sectional TEM images of blisters in Mo/Si multilayers (a) without intermediate layer, (b) with intermediate layer P.

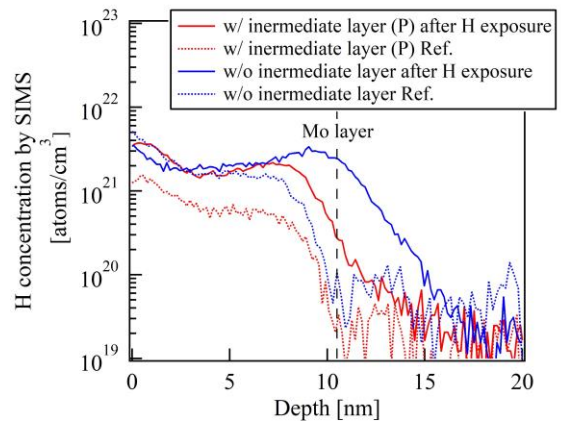
題とならないことが分かった。また、熱電対による温度計測の結果、サンプルの温度上昇はほとんど無く、室温と同程度の25°Cであった。これらの結果から、水素イオンによるサンプルへのダメージなどは無く、本実験により水素ブリスタ耐性の評価が正しくできると考えられる。

**3.2 ブリスタ観察結果**

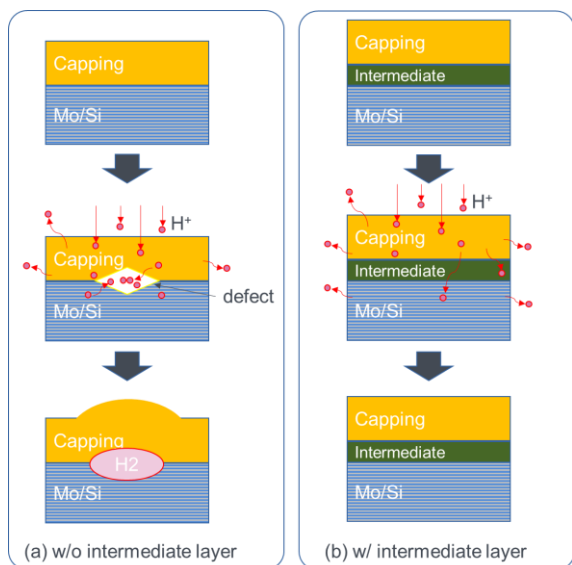
各中間層の材料とブリスタの形成の有無について Table 1にまとめる。また、ブリスタの形成有無の確認のために行った、SEM観察の結果をFig.3に示す。膜厚は全て同じにも関わらず、中間層の材質によってブリスタの耐性に違いがあることが分かった。 Fig.3(a)は中間層が無いサンプルであり、ブリスタが発生している。 Fig.3(b),(c),(f)のように、P,Q,Tの三種類の中間層があるサンプルはブリスタが発生しておらず、耐性の向上に有効であることが示された。一方で、 Fig.3(e)のように、中間層Sは耐性の向上が見られなかったほか、 Fig.3(d)のように、中間層Rについては中間層が無いサンプルよりもブリスタが多く発生した。このことから、中間層は適格な材質でない場合、ブリスタ耐性は向上しないか、むしろ低下してしまうことを示唆している。この要因は中間層Rは、ブリスタの発生原因である欠陥を多くもつ材質であったためと考えられる。

中間層にブリスタが発生していないことを確認するために、サンプル表面の断面をTEM分析により確認した。 Fig.4に中間層の無い二層保護膜サンプル(a)と、中間層Pの三層保護膜サンプル(b)の断面TEM結果を示す。二層保護膜サンプルは保護膜の下にブリスタが形成されていたのに対して、中間層Pの三層保護膜サンプルはブリスタが形成されなかった。

中間層がブリスタ形成を防ぐうえで有効である理由を調べるためにSIMS分析を行った。SIMS分析では測定したい基板をスパッタリングで掘り進め、基板から



**Fig.5** Hydrogen concentration in the sample surface by SIMS measurement.



**Fig.6** Schematic of (a) hydrogen-induced blister formation process in the Mo/Si multilayer without intermediate layer, (b) hydrogen permeation process in the Mo/Si with intermediate layer

出てきたものを質量分析することによって、各元素の深さ分布を知ることができる。SIMS分析の結果をまとめたものをFig.5に示す。SIMS分析は二層保護膜の未使用基板と12時間実験後基板、中間層Pの保護膜の未使用基板と12時間実験後基板の4種類を計測した。なお、SIMS解析での深さは基板内の第一Mo層を基準に補正した。

Fig.5より、中間層がない場合、12時間実験後では中間層がある場合よりも深い位置で、濃度の高い水素が検出されている。このことから、中間層がない場合では、Fig.6(a)に示すように、保護膜と多層膜の間の欠陥に水素分子が蓄積されプリスタが形成されたと考えられる。一方で中間層がある場合は、Fig6(b)に示すように、保護膜と多層膜の間の欠陥が無いため水素は蓄積されることなく多層膜や基板を通り、表面から抜けていき、プリスタは形成されなかったと考えられる。

#### 4. 結 言

これらの試験の結果から、以下の結論を得た。

中間層によりプリスタ耐性の改善をすることができた。中間層の膜厚は1nmと非常に薄く、反射率低下影響はわずかである。また、最表面の材質や膜厚を変えずに耐性の改善ができたことから、酸化耐性やデブリダメージ耐性も維持できていると考えられる。

中間層材質により改善できるものと、できないものがあった。そのためプリスタ耐性は膜界面の特性が大きく影響することが裏付けられた。また、適格な材質を選択しないと、プリスタ耐性は向上するどころかむしろ悪化してしまうことが分かった。EUVリソグラフィシステムの保護膜は、本研究のような方法により、適格なものを選択することが望ましい。

#### 参 考 文 献

- 1) T. Yamazaki et al., H. Proc. SPIE 9422, 94222 (2015).
- 2) A. Dolgov et al., J. Phys. D, Appl. Phys. 47, 065205 (2014).
- 3) D. T. Elg et al., Plasma Chem. Plasma Process. 38, 223 (2018).
- 4) A. Endo, J. Mod. Phys. 5, 285 (2014).
- 5) M. van de Kerkhof et al., Proc. SPIE 11323, 113230 (2020).
- 6) A. S. Kuznetsov et al., Proc. SPIE 8077, (2011).
- 7) A. S. Kuznetsov et al., J. Phys. Condens. Matter. 24, 052203 (2012).
- 8) A. S. Kuznetsov et al., J. Appl. Phys. 114, 113507 (2013).
- 9) A. S. Kuznetsov et al., J. Appl. Phys. 115, 173510 (2014).
- 10) R. A. J. M. van den Bos et al., J. Appl. Phys. 120, 235304 (2016).
- 11) R. A. J. M. van den Bos et al., J. Phys. D Appl. Phys. 50, 265302 (2017).
- 12) R. A. J. M. van den Bos et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 51, 115302 (2018).
- 13) D. T. Elg, et al., J. Vac. Sci. Technol. A 34, 021305 (2016).
- 14) S. Bajt, et al., Proc. SPIE 5037, Emerging Lithographic Technologies VII (2003).
- 15) N. Benoit, et al., Appl. Opt. 47, 3455 (2008).
- 16) T. Feigl, et al., Proc. SPIE 8679, 86790 (2013).
- 17) R. C. Ribera, et al., Appl. Phys. 188, 055303 (2015).
- 18) K. Kato, et al., J. Math. Phys. 4, 1811 (2016).
- 19) W. Takeuchi, et al., Radiat. Eff. 71, 53 (1983).