

3nm 帯レーザープラズマ軟 X 線による有機物質の微細加工研究

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

助教 天野 壮

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017223)

キーワード：軟 X 線，リソグラフィ，レーザープラズマ，炭素吸収端，有機材料，微細加工，固体希ガス

1. 研究の目的と背景

光による微細加工、光リソグラフィ技術はその微細化に伴い、回折効果を避けるために、用いる光のより短波長化が要求される。従って、マイクロからナノスケール領域では軟 X 線が必要となる。例として、ナノスケールの回路パターンを焼き付ける半導体製造技術の EUVL (Extreme Ultraviolet Lithography) やナノスケールまでいかないが深堀リソグラフィーでマイクロパーツ・マイクロマシンを作る LIGA (Lithographie Galvanoformung Abformung) プロセスが挙げられる。

ところでこれらの X 線微細加工技術はこれまで、放射光によって行われてきた。従って、産業応用化するためには工場で使え、放射光施設より小型で安価な X 線源が必要である。この様な観点から、我々はこれまでレーザープラズマ X 線源の開発研究を行ってきた。我々はプラズマ X 線を発光するターゲット材料に冷却して固体化した Ar ガスを用い、3 nm 帯軟 X 線パルスを連続放射するレーザープラズマ X 線源の開発に成功した。現在世界で最も高平均出力である 0.5 W を達成している[1]。

これは Beyond EUVL 用光源として、次々世代半導体製造リソグラフィー用光源の候補と期待される。Ar 発光の 3 nm 帯軟 X 線は炭素の K 殻励起が可能であるため、炭素を含む有機材料全般に対して高効率な微細加工が期待できる。従って、今まで実用的光源が無かったため、まだ調べられていない 3 nm 帯軟 X 線領域における有機材料への加工特性を調べてみた。さらに、X 線とレーザーの二重照射によって加工速度をあげる新しいアイデアの原理実証を行った。

2. 研究方法

2.1 実験装置の概要

レーザープラズマ X 線とは、高ピークレーザーをターゲット材に照射して生成する高温高密度プラズマからの X 線放射であり、点光源に近い高輝度 X 線源となる。プラズマターゲットはほとんどの場合、金属が用いられるっており、プラズマからの金属蒸気が光学系に deposit されて装置寿命を制限していた。これに対し我々は希ガスを凍らせた「クライオターゲット」を使う事を選択した。常温で不活性な希ガスは金属ターゲットと違い、その蒸気が光源近傍の光学系に付着しない「deposition free target」と呼ばれる。そのため、プラズマデブリ問題が軽減できてプラズマ光源連続長時間動作に有利である。さらに密度を上げて

発光効率・輝度を向上し、真空ポンプへの負荷を低減するために、これらのターゲット希ガスを冷却し固化したクライオターゲットを用いることとした。

それを繰り返しレーザーパルスの集光点に連続に供給すシステムを独自に開発した[2]。ヘリウムガス密封式極低温冷凍機 (クライオスタット) 先端にとりつけられて 10K までに冷却された銅板表面にターゲットガスを吹き付け、冷却固化させたクライオターゲット層を生成する。ターゲット層が着いた銅板を、クライオスタットごと上下方向の 1 次元往復運動させる事により、レーザー照射点に常にフレッシュなターゲット固化層を連続供給するというシステムである。

図 1 に本研究の実験装置概略を示す。軟 X 線は空気中を透過しないので、プラズマを生成するターゲット供給装置、測定機器、X 線光学系、加工サンプルはすべて、真空チャンバーの中に納められている。励起レーザーパルスはレンズにより、真空窓を通して固体希ガスターゲットにはほぼ垂直に集光され、これをプラズマ化し発光させる (図 1 (上))。ここでレーザーは市販の Nd:YAG Q スイッチレーザーであり、基本波 1064 nm (ω)、10 ns パルス幅、パルスエネルギー 1 J、パルス繰り返し数 1 Hz で運転した。発生プラズマ X 線量は感度が絶対校正された X 線ダイオード (XRD:X-ray diode) で測定した。ターゲット用希ガスとしては Ar を用いた。Ar クライオターゲットからのプラズマ放射スペクトルは図 2 に示す通りであり、その発光ピークは 2.9 nm にあり炭素の K 吸収端で発光する。

この発光 X 線を集光するために回転楕円面ミラーを用いた。表面には NiCr/V₂O₅ 多層膜がコートされ、ピーク波長 3.37nm で 11%の反射率を持つ。このミラーの特性を表 1 にまとめた。このミラーを設置するため、X 線発生チャンバーにミラーチャンバーと集光点に加工サンプルを置くための加工チャンバーの二つの真空チャンバーを連結した (図 1 (下))。集光 X 線の VUV 光成分をカットするためにフィルターがサンプルの前に設置されている。集光 X 線に加え、別の光ビームを同時に照射するダブルビーム照射実験を行うために、ここではその光源として CO₂ レーザーを試した。CO₂ レーザービームは加工チャンバーの外から、ZnSe 窓を通して 45° の角度でサンプルに照射される。CO₂ レーザーは波長 10 μ m で ~0.6 W の平均出力である。

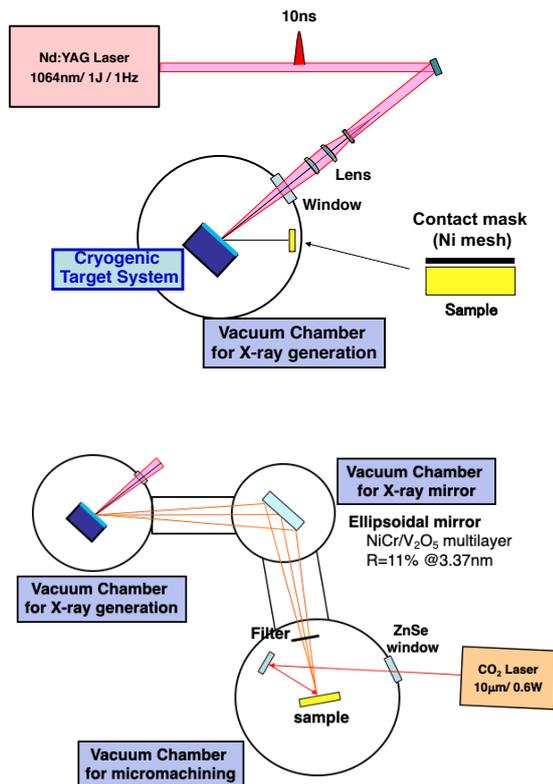


図1 レーザープラズマ X 線加工実験配置図

表1 ミラー特性表

Coating	NiCr/V ₂ O ₅ 100 pairs
Peak reflectivity	11% at 3.37 nm
Spectral resolution	25
Semimajor axis	720.7 mm
Seminor axis	234.3 mm
Incident angle	71 deg
Numerical aperture	0.024
Magnification	× 1

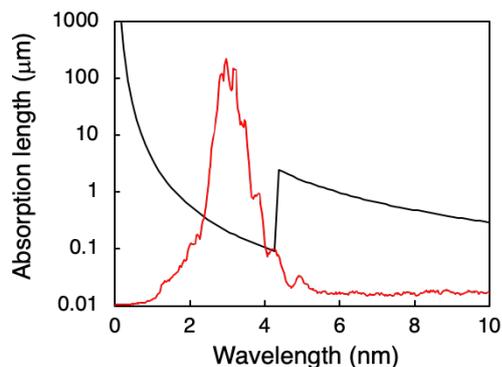
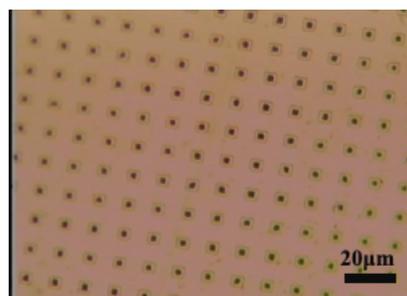


図2 炭素 K 吸収端と固体 Ar 発光スペクトル

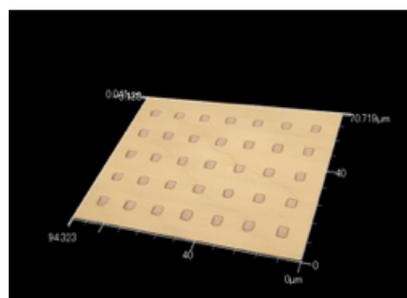
2・2 実験方法

2・2・1 X 線直接照射加工

先ず 3 nm 帯軟 X 線における有機材料への基本的な加工特性を調べるため、ミラーを用いないでプラズマにサンプルを曝露させた直接照射加工を行った。有機材料としては PMMA (poly(methyl methacrylate))、PTFE (poly(tetrafluoroethylene))、DLC 膜 (diamond-like carbon)[3] を選んだ。各材料のサンプル表面に Ni メッシュ (2000/inch) (図 3 (a)) のコンタクトマスクをして、図 1(上)の X 線発生チャンバー内にプラズマと対向する様に設置した。照射 X 線強度を変えるため、3箇所を設置位置を試した。即ち、サンプルのプラズマからの距離とレーザー入射軸に対する設置角度がそれぞれ、30 mm で 30°、50 mm で 45°、160 mm で 30° の 3 パターンである。X 線パルスを各サンプルに 100~2500 ショット直接照射後、その表面にマスク形状が転写されたかを光学顕微鏡で観察、またそのパターン (図 3 (b)) のエッチング加工深さをレーザー顕微鏡で測定した。



(a)



(b)

図3 (a)光学顕微鏡観察による Ni メッシュ
(b)レーザー顕微鏡観察による PMMA 加工例

2・2・2 ミラー集光 X 線加工

PMMA 材料のみミラーを使った集光 X 線加工実験を行った。ミラー焦点に、同様に Ni メッシュマスクした PMMA サンプルを置き、VUV 光カットフィルタ有り無しで X 線パルスを 100~1500 ショット照射してエッチング加工深さを評価した。また、集光 X 線パルスと同時に CO₂ レーザーを照射して加工深さへの影響を評価した。

3. 研究成果

3・1 X線直接照射加工特性

サンプルはプラズマに曝露されるので、図2に示した全X線スペクトルを吸収する。XRDでの測定値よりサンプル設置の3箇所での1.5~8 nmでのX線強度を見積もると、30 mmで30°、50 mmで45°、160 mmで30°の位置でそれぞれ4.1, 1.8, 0.14 mJ/cm²となる。X線照射後サンプル表面の観察結果を表2にまとめる。深さが測定できた場合はその数値を、パターンが確認できただけを○、確認できなかった場合は×で表した。

表2 各材料のショット数に対するエッチング深さ

	30mm@30° (4.1mJ/cm ²)		50mm@45° (1.8mJ/cm ²)		160mm@30° (0.14mJ/cm ²)	
	shots	depth (μm)	shots	depth (μm)	shots	depth (μm)
PMMA	300s	0.7 μm	300s	0.1 μm	300s	×
	100s	1 μm			700s	×
PTFE	300s	0.7 μm	300s	×	1500s	×
	100s	0.3 μm			2500s	×
DLC	300s	○	300s	×	1500s	×

これより、X線強度が4 mJ/cm²ではPMMA、PTFE、DLC全てのサンプルにおいてマスクパターンが確認され、PMMAでは1.8 mJ/cm²でも確認された。これらはX線を当てただけでエッチングされたものであり、光直接加工である。この中でPMMAが一番加工感度が高く、わずか100 shotsでも深さが1 μmに達し非常に高効率な加工エッチングが示された。DLCではパターンが確認されたものの、エッチングが浅くその深さが測定できなかった。

パターンが確認できなかったPMMAサンプルはエタノールで5分間超音波洗浄機にかけたらパターンが現れた。これは3・2・2でも述べるがエタノールで現像されたと考えられる。160 mmで30°の位置にPMMAサンプルを置き、エタノール現像後のエッチング深さのショット数依存性を取った。その結果を図4に示す。

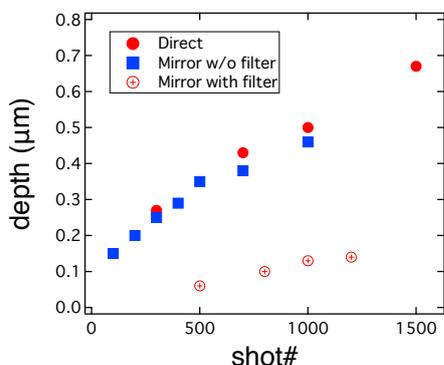


図4 PMMAエッチング深さのショット数依存性

3・2 ミラー集光X線加工特性

3・2・1 集光X線ビーム特性

まず、集光X線ビームの特性を評価した。集光ビームは多層膜ミラーの反射特性により波長3.37 nm @ 0.135 nm bandwidthの狭スペクトルX線となる。集光点にXRDを置きこのX線エネルギーEを測定した。その結果はE=130 nJであった。次にXRDの前にナイフエッジを置き、これをスキャンさせてビームを遮りながらエネルギー測定して集光X線スポットを測定した(ナイフエッジ法)。測定結果の微分波形(図5)よりスポット半径r=800 μmが求められた。従って、集光点でのX線強度はVUVカットフィルターがある時は6.5 μJ/cm²、フィルターが無い時はX線透過率T=38%なので17.1 μJ/cm²となる。

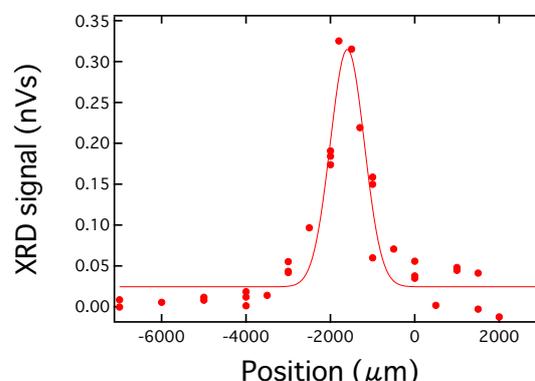


図5 X線集光スポットでの強度分布

次に集光X線エネルギーEの測定値の妥当性について考える。X線発生チャンバー内で測定された単位立体角当りのX線エネルギーをF [J/sr]とすると、集光点でのエネルギーE [J]は

$$E = \phi \cdot R \cdot \Delta \cdot T \cdot F \quad (1)$$

で表せられる。

ここでφはミラーの取り込み立体角[sr]、Rはミラーのピーク反射率[%]、Δはミラー反射率バンド幅の全発光スペクトルに対する割合[%]、Tはフィルター透過率[%]である。φはミラー形状(サイズ、焦点距離、入射角度、開口数)によって決まりφ=1.8 msrと計算された。RとΔは多層膜ミラーの特性によって決まりR=11%、Δ=6.7%である。Fは測定からF=33.9 mJ/srとなり、(1)式よりE=174 nJが計算された。実測地E=130 nJはミスアライメントやミラー面の汚れなどを考慮すれば妥当な値と言える。

(1)式から集光エネルギーEを上げるには、φ、R、Δを大きくしなければいけない事がわかる。この内、φはミラーの設計を変える事によって比較たやすく大きくすることができる。

3・2・2 シングルビーム照射加工特性

プラズマ X 線の集光ビームを、Ni マスクをした PMMA サンプルに照射した。集光エネルギー強度が $\sim\text{mJ}/\text{cm}^2$ より小さいので 1000 ショット以上照射しても表面に何も変化が認められなかった。そこで上と同様にエタノールで 5 分間超音波洗浄機にかけたら肉眼でもパターンが認められるようになった。エタノール現像後のエッチング深さのショット数依存性を VUV カットフィルター有り無しで測定した。その結果を図 4 に記す。先ずフィルター無しの結果を直接照射 (160 mm で 30°) の結果と比較すると、あまり差が無かった。これは 1 ショットの X 線強度が $\sim 10\mu\text{J}/\text{cm}^2$ あればエッチングレートが飽和している事を意味する。次にフィルタ有り無しの結果を比較する。フィルタの透過率分 $T = 38\%$ 分だけ X 線強度が下がるが、加工深さの結果の差はそれ以上にある。この差はプラズマ VUV 光に起因するものである。フィルタ有りの時のエッチングレートは図 4 より、 $0.12\text{ nm}/\text{shot}$ と高効率であることが明らかとなった。

ここでエタノール現像について述べる[4]。本実験では 5 分間超音波洗浄機にかけたが、その時間を 10 分にしてもエッチング深さに差は見られなかった。従って時間は 5 分で十分と言える。また、現像液として LIGA プロセスで良く用いられている GG 現像液も試して比較実験を行ったが、エッチング深さに差はなくエタノールでも十分利用可能と言える。エタノールが現像液として使えれば環境汚染がないという利点がある。今後現像液の最適化を図れば上で求めたエッチングレートは改善されると思われる。

3・2・3 ダブルビーム照射加工特性

エッチングレートを上げるため、集光 X 線ビームに加え、第 2 の光ビームを同時にサンプルに照射するダブルビーム加工法を思い付いた。上で述べた様に本 3 nm 帯レーザープラズマ軟 X 線は炭素の K 吸収端にあるため内核励起に寄与する。しかし物質の結合は外殻電子 (価電子) が担っているため、ここに第 2 のビームで予めエネルギーを与えて結合を切れやすくしておけば、エッチング閾値が下げられるのではないかというアイデアである。

その第 2 ビームとして、PMMA で吸収率が高い CO_2 レーザーを考えた。波長が赤外 $10\mu\text{m}$ であるため熱エネルギーを与える。 CO_2 レーザービーム単独で PMMA サンプルに表面に変化が起きないレベル (0.6 W 以下) のエネルギーに設定して集光 X 線と同時照射を行った。エッチング深さの CO_2 レーザーパワー依存性を図 6 に示す。この測定ではエッチング深さの差を大きく取りたかったので、フィルタは外して 300 ショット照射を行った。図より、 CO_2 レーザーとのダブル照射では X 線照射だけの時に比べ最大 1.7 倍エッチング深さが増加した。ここで使用した CO_2 レーザーは CW 光であり、X 線パルスと作用しているのはそのパルス幅 10 ns のわずかな時間だけで、それ以外の時間分は無駄となっている。 CO_2 レーザー発振器自体のパワ

ーはまだ増やせたが、この無駄な時間分のパワーで PMMA 表面が溶けてしまい、使えるパワーが低く制限されてしまったのである。従って、X 線パルス幅と同程度の時間構造を持った第 2 ビームを使えば、よりピークパワーの高いビームが照射できて、さらなるエッチング効率の向上が期待できる。具体的にはナノ秒パルスで、UV 領域で発振する Nd:YAG の高調波レーザーか、或いはエキシマレーザーが考えられる。

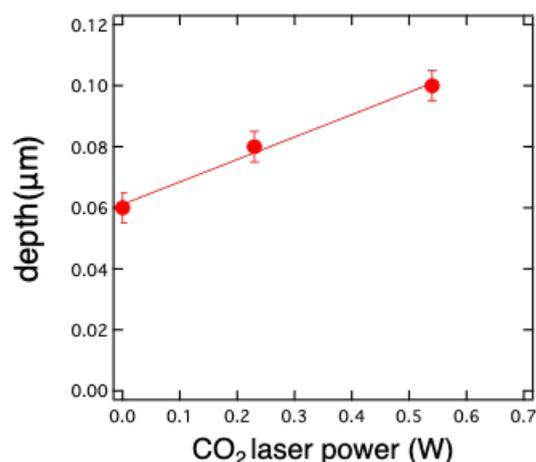


図 6 PMMA 深さの CO_2 レーザーパワー依存性

4. 結論

炭素の K 吸収端で発光する固体 Ar レーザープラズマからの 3 nm 帯軟 X 線を用いて、炭素を含む有機材料である PMMA, PTFE, DLC についてリソグラフィ微細加工を行った。発光波長全体を使った直接照射では全てのサンプルで光直接加工が確認できて、その閾値は数 mJ/cm^2 であった。また、PMMA に関しては多層膜ミラーで反射分光された 3.37 nm 軟 X 線を使って露光し、エタノール現像で $\sim 10\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の低強度でも高効率加工できることを示した。さらに CO_2 レーザーとのダブル照射でエッチング効率が上がることを実証した。以上、3 nm 帯軟 X 線で有機材料が高効率に微細加工できることを示した。

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の平成 29 年度一般研究開発助成 (AF-2017223) を受けて行われたものであり、深く感謝します。また、本研究の一部は科研費 (26390113) の助成を受けたものであり感謝します。

参考文献

- 1) S. Amano : Jpn. J. Appl. Phys., 57(2018), 126201.
- 2) S. Amano : Rev. Sci. Instrum. 85(2014), 063104.
- 3) T. Kitagawa, et al. : Nucl. Instr. and Meth. B, 201(2003) 405-412.
- 4) L. E Ocola, et al. : Nanotechnology, 27(2016),035302.