



解説

次世代半導体リソグラフィの実用化に至る EUV 光源のプラズマ研究開発のあゆみ

The Progress on the Plasma Research for EUV Light Source for Next Generation Semiconductor Lithography

佐々木 明

SASAKI Akira

量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所

(原稿受付：2020年4月1日)

半導体製造技術の極端紫外 (EUV) リソグラフィ用光源の研究開発は、これまで20年をこえて続けられてきた。プラズマ物理の基礎研究によって、レーザー生成プラズマ光源の EUV リソグラフィ用光源としての技術的な可能性が明らかとなり、次いで、プラズマを制御する新しい技術の開発によって出力エネルギーと信頼性が高まり、昨年ついに量産技術となった。2000年ごろから始められた EUV リソグラフィ用光源の研究プロジェクトは、高温プラズマと半導体技術の研究を結びつけるきっかけとなったが、その後のコンピュータ技術の発展の効果はさらに大きく、世界中の産業、社会の仕組みに変革をもたらされている。この解説では、そのような半導体技術の歩みを振り返った後で、EUV リソグラフィ研究が、光源開発だけに留まらず、総合技術として材料技術 (フォトリソグラフィ)、光学技術 (ミラー等) などにも広くつながっており、プラズマ研究に新しい研究課題を提供していることを紹介する。

Keywords:

laser plasma, lithography, EUV, spectroscopy, simulation

1. はじめに

半導体デバイスは、私たちが日常使う電子機器に広く使われ、それを作る技術「半導体製造技術」は、一つの重要な産業分野である。

一辺の長さが数 mm から数 cm くらいの大きさのシリコン基板の上に、精細な電子回路を構成した LSI (大規模集積回路) は、まず、写真技術を応用したリソグラフィ技術によって回路パターンを基板上に縮小露光、転写し、次にプラズマエッチング、デポジションの技術によって個々の電子素子とそれを組み合わせた電子回路を作るという工程を経て製造されている。より波長の短い光を使うリソグラフィ技術の開発を通じて、より多くの素子を集積してより高い性能を持つ半導体デバイスが製造され、新しい機能を持つ電子機器が実用化され、普及すると言う流れが続いている。

1990年代の後半から、それまで使われていた紫外光に代えて、波長が 10 nm 前後の EUV (Extreme Ultra-Violet) 光を用いて、半導体デバイスをさらに微細化することが考えられるようになった。高温のプラズマ、特にレーザー励起プラズマを光源とする EUV リソグラフィ技術が注目されるようになった。

以下の解説では、主に EUV リソグラフィ光源のためのプラズマ研究を取り上げるが、後半にあげたフラッシュメモ

リ製造のための ALE, ALD (Atomic Level Etching および Deposition) を始め、半導体製造技術は、最前線のプラズマ研究の課題と深い関わりを持っている。すなわち、社会のニーズ、技術のシーズをより良く理解すれば、プラズマ研究をより深めるとともに、世界の産業に広く貢献できると考えられる。

2. EUV リソグラフィの実用化に至る半導体製造技術の進展

日本での半導体製造技術の始まりは、1955年のソニーのトランジスタラジオの発売だったのではないと思われる



図1 1955年に発売されたソニーのトランジスタラジオ TR-52 (<https://ja.wikipedia.org/wiki/トランジスタラジオ>).

Kansai Photon Science Institute, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology, Kizugawa, KYOTO 619-0215, Japan

author's e-mail: sasaki.akira@qst.go.jp

(図1). 1940年代後半に、米国ベル研究所において、電気信号を増幅したりスイッチングしたりできる固体電子デバイスとしてトランジスタが発明された。それまでのラジオは、真空管を使い、コンパクトなモデルでも重量数kgで、数10W以上の電力を消費したが、トランジスタを使えば、乾電池で動作し、ポケットに入れて持ち運べる大きさ、重さになると考えられた。トランジスタラジオは4,5個のトランジスタを用いた機器であったが、初期のトランジスタの性能、信頼性は「実験室レベル」であり、それを一般の人が日常生活で使えるようにする改良が行われて、普及するようになった。

1960-70年代の日本では、半導体デバイスを活用した、カラーテレビ、ビデオカセットレコーダー、携帯用音楽プレイヤーなどの機器が開発され発売された。これらの製品の多くは輸出され、ソニーのブランドの高い品質が世界的に知られるようになった。

1960年代の米国では、テキサスインスツルメンツ社のジャック・キルビーや、フェアチャイルド社のロバート・ノイスらによって、多数のトランジスタで作られる電子回路を一つのチップ上に搭載した集積回路(IC:integrated circuit)が発明された。ノイスは、フェアチャイルド社において、トランジスタの発明者の一人であるウィリアム・ショックレーが所長を務めた半導体研究所のメンバーとなった。研究所の人々は、当時から集積回路技術を用いたコンピュータの構造、機能と性能、そしてそれがどのような用途に使われるかについて考えていたのでのではないと思われる。コンピュータは第二次世界大戦の時に作られたENIACから始まってから徐々に普及するようになっていたが、当時は、企業や大学に一台くらいの割合で設置される程度であった。彼らは、どうしたらオフィスや家庭に普及させられるかを考えた。そしてノイスは、研究所の同僚のゴードン・ムーアとともに1968年にインテル社を設立し、1971年に、2,300個のトランジスタからなるLSIを用い、コンピュータの計算、制御の機能を一つのチップ上にまとめたマイクロプロセッサ4004を発表した。

それ以来、LSIの中の電子回路をより微細化し、より多くのトランジスタを搭載することによって、コンピュータの性能は向上し続けている。その進歩のペースについて、18ヶ月毎にLSIの集積度が2倍上がるという、ムーアの法則として知られる関係が、現在まで続いている。最近のマイクロプロセッサには100億個のトランジスタが搭載されていると言われている。

ムーアの法則が受け入れられ、広まったことは、同時に、ある性能の半導体デバイスが社会に受け入れられるかは、それを所定のコストで製造することができるかで決まる、と言う生産性の考え方が確立したことを意味する。それは本来どのような産業、社会的な活動にも当てはまることだが、決められた期間にどのような新しい技術を実現すれば良いかと言うロードマップが描かれ、個々の研究者、技術者から企業、研究機関に対しても、具体的に目標が与えられるようになったように思われる。

1980年代には、マイクロプロセッサと、DRAM (Dy-

namic Random Access Memory) と呼ばれる記憶デバイスを組み合わせ、PC (Personal Computer) が発売され、オフィスや家庭で使われるようになった。

PCの普及の初期には、日本のメーカーもインテル製のプロセッサと互換性があるプロセッサを製造し、それを用いたPCを販売していたが、1980年代の後半以降、インテルは知的所有権について厳しい姿勢を取るようになって互換プロセッサは排除され、インテルと米国の企業が、マイクロプロセッサとコンピュータの技術をコントロールするようになって現在まで続いている。

DRAMについても、1980年代には日本のメーカーのマーケットシェアが世界一だったが、1990年代以降、シリコンサイクルと呼ばれる、新製品の発表によって利益が得られる時期と、供給過剰で価格が低下する時期が繰り返されるにつれ次第に下がり、現在は韓国のメーカー (Samsung, SK hynix) が2/3のマーケットシェアを持っている。

一方で、日本のメーカー (ニコン, キヤノン) はその優れた光学技術によって、収差のない高精細なイメージングができる露光機を開発し、世界的に大きな存在感を持つようになった。

リソグラフィ技術は、最初、水銀ランプのg線 (波長436 nm)、そしてi線 (365 nm)、ついでKrF (249 nm)、ArF (193 nm) エキシマレーザーを光源として、徐々に短波長化、微細化が進められてきた。そして、1986年により波長の短い極端紫外 (EUV: Extreme Ultra-Violet) 光を用いるEUVリソグラフィ技術が木下らによって提案された[1]。しかしながら、EUVリソグラフィを実現するには、さまざまな難しさがあると考えられ、具体的な研究開発が始まるまでに長い時間をかけて検討が行われた。

1990年代になると、EUVリソグラフィの重要性は広く知られるようになり、米国で、インテル、AMD、モトローラ、IBMなどのデバイスメーカーが出資して、EUV/LLC (Limited Liability Company) が設立された。そして、EUVリソグラフィ実現のためには、国立研究所の持つ最先端の技術を利用し、またそれまで考えられていなかったような画期的な技術を見出す必要があると考えられ、LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory), SNL (Sandia National Laboratory), LBNL (Lawrence Berkeley National Laboratory) の三研究所を仮想的に統合したVNL (Virtual National Laboratory) を組織し、EUV/LLCからの委託で基礎研究が行われた。

VNLでは、テスト用露光機、ETS (Engineering Test Stand) が作られたが、その活動のより大きな成果は、EUVリソグラフィを実現するためにどのような要素技術が必要で、それをどのように開発するのが良いかという方針が決まったことではないかと思われる[2]。図2に示す、EUVリソグラフィの露光機概念図のように、現在まで、光源、光学系 (多層膜やミラーの技術、照明の技術)、材料 (光学材料やフォトレジスト)、検査、露光機のシステム、EUVリソグラフィと相補的になる技術 (ナノインプリント、自己組織化リソグラフィ) などの要素技術ごとに、

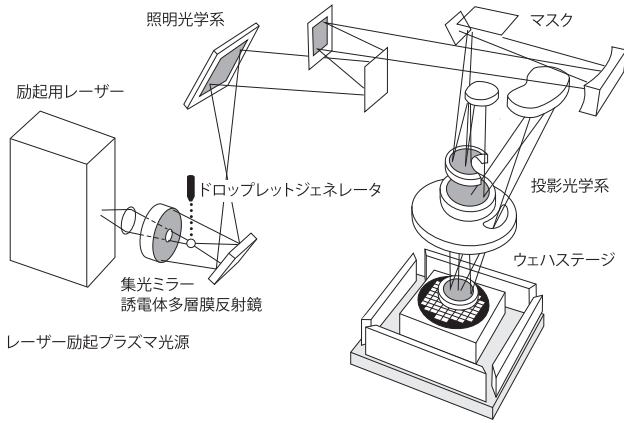


図2 EUVA (極端紫外線露光システム技術開発機構 (2002-2010)) による EUV リソグラフィの露光機概念図。

研究開発が進められている。VNL には、400人近いメンバーが加わり、600編の学術論文、150件の特許を発表し、法律や経営の専門家も参加して、400個あまりの技術項目についてリスクの解決が行われたとされる。EUVリソグラフィのための幅広い技術については書籍も参照されたい[4,5]。

VNLの活動を通じ、光源が最も大きな課題であることが明らかになった。EUVの波長域では、ほとんど全ての物質は光を強く吸収するので、反射光学系を用いる必要があるが、高い反射率を持つ反射ミラーは、限られた波長でしか得られない。最も良い特性を持つ材料の一つである、Mo/Si誘電体多層膜ミラーの波長(13.5nm)の光を発生する光源が必要と考えられた。

EUV波長域での光源としては、以前から加速器光源が知られていたが、大規模で高価な装置であり、用途は基礎研究に限られていた[3]。それに対して、レーザー生成プラズマ、特にレーザー励起Snプラズマを用いると、コンパクトな装置で、Mo/Si誘電体多層膜ミラーの波長13.5nmにおける発光が得られることが注目され、EUV光源として実用化するためのプロジェクトが行われることになった[5]。

1990年代後半には、日本でも次世代リソグラフィ技術についての関心が高まり、EUV光源の実現が重要という考えのもとに、2000年代の初めから、経産省のEUVAプロジェクト、文科省のリーディングプロジェクト(LP)で、研究開発が進められた。

しかし研究開発を進めるに従って、レーザー励起プラズマ(LPP: Laser Pumped Plasma)光源を開発することのむずかしさが明らかになり、特に2010年代の中盤まで、十分な発光出力が得られなかったことで、EUVリソグラフィの実用化は、予定より10年あまりも遅れることになった。この間、EUVリソグラフィの露光機が一台あたり50億円程度と非常に高価になることが明らかになり、オランダのASMLが世界でただ一つのメーカーになるという大きな転換が起こった。ASMLは、EU圏の技術を集めてテスト用の露光機を製造し、韓国、台湾を初めとする各国のデバイスメーカー、ファウンドリ(Samsung, TMC)に納入した。光源の出力の不足のために初期の生産性は低かった

が、期待通りのイメージングの性能が得られることがわかり、実用化をめざした研究開発が進められた。

このように2000年代は、EUVリソグラフィの実用化が遅れた一方で、液浸リソグラフィ、ダブルパターニング、光学近接効果補正(OPC: Optical Proximity Correction)などの技術が開発されて、ムーアの法則に従う半導体デバイスの微細化と性能の向上が続いた。

リソグラフィの解像度Rは、用いる光の波長λ、光学系の開口数NAと定数k₁を用い、

$$R = k_1 \lambda / NA$$

で表される。液浸リソグラフィは、レンズと材料の間を屈折率の大きい液体で満たし、開口数を大きくする技術である。この方法を用いことにより、真空中の光の波長よりも精細なイメージングが行われるようになった。

図3に文献[4]によるダブルパターニング技術で高精細なイメージングを行う方法を示す。マスクのピッチの1/2のパターンができることを示すが、簡単な形状のパターンにのみ適用できること、マスクのパターンが複雑になり、工程数が増えること、正確な位置合わせが必要になることなどの制約がある。

また、解像度の限界に近い露光を行うと、光学系の性能に依存してイメージの歪みが生じ、しばしば欠陥を生じる。光源の開口の形状を変えてコヒーレンスを変え、あるいはイメージの歪みを想定したマスクパターンを用いるなどの補正技術をOPC(Optical Proximity Correction)と呼ぶ。マスクパターンから光学シミュレーションで露光パターンを予測し、それをもとにマスクパターンを最適化する技術が活用されている。

半導体デバイスという点では、ロジック、DRAMに加えてフラッシュメモリが半導体デバイスの中で重要な位置を占めるようになった。特に、2007年ごろから半導体基板中にメモリセルを積層する技術が用いられるようになり、大容量化、低価格化が進んでいる。フラッシュメモリの製

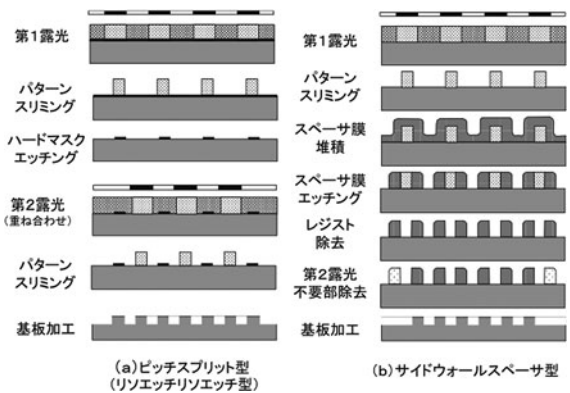


図3 ダブルパターニング技術の模式図(a)第1露光、現像でできたパターンのスリミング、幅を削る処理を行い、そのパターンと半周期ずらして第2露光、スリミングを行い、パターンピッチの1/2のパターンを生成する。(b)第1露光、現像でできたパターンの両側にスペーサを堆積し、エッチングとレジストの除去によってパターンピッチの1/2のパターンを生成する[4]。

造では、デバイスを限界まで微細化するよりむしろ、アスペクト比の大きい、直径に対して深さが数10倍以上あるホールの加工、ALE (Atomic Level Etching), ALD (Atomic Level Deposition) などによる、3次元的なエッチング、デポジションが重要な役割を持っている。

このようにして作られたフラッシュメモリは、それまでのコンピュータで使われていた磁気ディスクを次第に置き換えるようになった。またフラッシュメモリの普及につれて、2001年に発売された iPod がそれまでの CD/MD などの光学メディアや磁気メディアを用いた携帯用音楽プレイヤーを置き換え、2007年に発売された iPhone をはじめとするスマートホンがそれまでの携帯電話を置き換え、仕事や家庭生活に新しい変化をもたらしている。高い品質の画像、音声を扱う機能と通信機能を統合的に備えるスマートホンは、コンパクトデジタルカメラ、ビデオカセットレコーダー、テレビを置き換えるようになってきている。ここでは、インターネットの速度が上がり、クラウドが普及したこと、すなわち、音楽、写真や映像作品などのデータは、個々の PC やスマートホンではなくクラウドに保存されるようになり、コンテンツも所有するというよりは、配信されたものを視聴するようになったことも重要な変化であったと思われる。

電子デバイスをさらに広い意味に捉えたと、2000年ごろから液晶ディスプレイがそれまで用いられていたブラウン管を置き換えて普及した。大画面の薄型テレビと、精細なディスプレイを用いた、スマートホンやタブレット端末が普及するようになった。現在は、液晶を使ったディスプレイとともに、LED を使ったディスプレイの製造で、韓国のメーカー (Samsung, LG) が大きなシェアを持っている。青色半導体の発明は LED の照明用としての応用も可能にし、白熱電球や蛍光灯を置き換えるようになってきている。また、現在は太陽光パネルも重要な半導体デバイスである。以前は非常に高価であったが、2010年代中盤以降、中国で低価格で大量に生産されるようになり、再生可能エネルギーの普及が進んでいる。

これらを含めた新しい半導体製造技術は、個人の生活から社会のあり方に大きな変化をもたらしている。また、世界の各国がそれぞれの特徴を生かす形で、多様な用途に使われる多様なデバイスが製造されている。

3. EUV 光源としてのプラズマ研究の発展

本学会誌では、すでにたびたび EUV 光源の研究についての特集や解説などの記事が掲載されている [6, 7]。したがって、ここでは、EUV 光源の研究に一定の寄与を果たしたと考えている、プラズマ原子分子過程、分光研究の境地で、研究の発展について紹介することを試みる。

EUV リソグラフィが十分な生産性を持つ技術となるための光源は、波長 13.5 nm の 2% 帯域幅内に、250 W 以上の出力を発生することが必要とされた [8]。帯域幅は、露光機本体を Mo/Si 誘電体多層膜反射ミラー 6 枚で構成する場合に、ミラーの帯域から決まる値である。EUV リソグラフィの露光機はそれまでの液浸、ダブルパターニング技術

を用いた露光機よりも高価になるため、より大きな光出力によってより多くのウェハを露光できることが必要である。

レーザー生成プラズマは、ターゲット物質に固有のスペクトルを持つ X 線や EUV 光を放出することが知られ、Sn を用いると、Mo/Si 誘電体多層膜反射ミラーの波長 (13.5 nm) で最も効率的に発光が得られることが知られていた [8]。しかし、固体ターゲットをレーザーで照射するとデブリ粒子が発生し、ミラーを汚染し、装置の性能が損なわれる。そこで、Sn ターゲットを用いてかつデブリ粒子の発生とその影響を抑えること、デブリ粒子の発生しないターゲット物質を探すことの二つの方向で研究が進められた。

後者の方法では、Xe を使うことが考えられたが、発光スペクトルのピークの波長は 11 nm であり、Mo/Si の代わりに Mo/Be 誘電体多層膜反射を用いることも考えられたが、Be の持つ毒性が懸念され採用されなかった。

Sn ターゲットを用いた光源の問題は、以下で述べる質量制限ターゲット (Mass Limited Target) を使うことにより、発光出力、効率、デブリなどのさまざまな点で解決されることになった。

電子温度 20–50 eV の Sn プラズマは、波長 13.5 nm にピークを持つ、UTA (Unresolved Transition Array) と呼ばれる擬似連続スペクトルを放出する。UTA は、非常に多くの微細構造スペクトル線が重なって発生すると考えられ、束縛電子を多く含む、多電子多価電離イオンのスペクトルに現れる特徴の一つである。プラズマ中で Sn 原子は 10 価くらいまで電離されていると考えられているが、これらのイオンの主要な発光線である 4d-4f, 4p-4d 遷移の波長は価数が変わってもわずかしか変化しないので、波長 13.5 nm において強い発光が得られる。

固体ターゲットをレーザー光で照射すると、表面が加熱されてプラズマとなって噴出する。プラズマの高温になった部分から EUV 光が発生するが、レーザーのエネルギーの一部は、熱伝導で周囲のターゲット物質を加熱し、溶融、蒸発などのアブレーション現象を起こし、一部の物質はデブリ粒子として飛散する。

デブリ粒子として飛散する部分のターゲット物質は、発光という点では必要ないから、その部分を取り去ったドロップレットターゲット、直径数十 μm の Sn 液滴をターゲットとして使うと良いと言うのが、質量制限ターゲットの考え方である。理想的な条件で、ターゲット物質を全てプラズマ化することができれば、電磁場でガイドすることができ、デブリ粒子によるミラーの汚染を防ぐことができると考えられる [8]。

一方、Sn プラズマの発光特性の基礎研究は、高い効率を得るためには、レーザー生成プラズマとしては比較的 low 密度 (イオン密度 $n_i = 10^{19} / \text{cm}^3$) かつ、密度とプラズマの広がり積である光学的厚みが 1 程度であることが好ましいことを示した。そして、理想的な条件のプラズマを生成することができれば、照射レーザーのエネルギーに対する出力 EUV 光のエネルギーの割合で定義する変換効率 (CE:

Conversion Efficiency) は8%まで向上する可能性があることを示した[9]。しかし、プラズマの密度が高くなるにつれ、Sn多価イオンに多く存在する多重、内殻励起状態のポピュレーションが増加し、スペクトル幅が所定の帯域(2%)を超えて広がるため、利用できる光の割合が減少する。また、光学的厚みが大きくなると、プラズマ中で発生したEUV光が再吸収されてしまう。

これらの課題は、EUVA, LPのような光源開発のプロジェクトが終了してから10年くらいの期間をかけて、ギガフォトンおよびCymerにおいて理論的、実験的に詳しく解析された。高出力のEUV光を高い効率で得るために、発光するプラズマの温度、密度を最適化すると同時に、プラズマのプロファイルを最適化し、励起レーザー光のエネルギーの吸収率を高めることと、発生したEUV光がプラズマによって再吸収されることによる損失を減らすことをめざした研究開発が行われた。

レーザーで固体状態のターゲットを照射してプラズマを生成したとき、プラズマの特徴的な密度は、レーザーに対する臨界密度で決まるとされる。イオン密度 $n_i = 10^{19} / \text{cm}^3$ のプラズマを生成するためには、波長 $10 \mu\text{m}$ の CO_2 レーザーの方が、波長 $1 \mu\text{m}$ のYAGレーザーよりも優れている。

しかし、生成されたプラズマは急激な密度勾配を持ち、レーザー光の多くが臨界密度面で反射され、一部のエネルギーだけしか吸収されない。照射レーザー光のエネルギーの吸収率が低く、高い変換効率は得られない。

ギガフォトンで、ドロップレットターゲットをダブルパルス照射する画期的な方法が見出された。パルス幅がピコ秒のYAGプリパルスレーザーでターゲットを照射すると、ターゲット内部に衝撃波が発生し、ターゲットは破砕される。そうしてできる微粒子の雲のような状態が、初期のターゲット半径 $10 \mu\text{m}$ のおよそ10倍の $100 \mu\text{m}$ まで膨張した時点で、 CO_2 メインパルスレーザーを照射して、最大で6%の変換効率でEUV光を発生させることに成功した。

二つのレーザーのエネルギーやパルスの間隔を制御することで、発光に最も適した条件のプラズマを生成することができると考えられる。さらに、プリパルスレーザーでターゲットを膨張させることは、メインパルスレーザーの集光スポットサイズとのマッチングを改善し、照射レーザー光のエネルギーを有効に使い、高い変換効率を得るた

めに重要である[10]。

このダブルパルス励起法が考え出され、使われるようになると、それまで10W程度で停滞していたEUV光源の出力が増加し、量産化に必要なとされた250Wを達成し、さらに短時間では500W(Cymer), 360W(ギガフォトン)の出力が得られるようになり、これを用いて2023年頃までに高NAの露光機を実現することを目指して研究開発が進められている。

図4は、ギガフォトンで開発されている光源の模式図である。ドロップレットジェネレータから射出されたSn液滴を、同軸上にアライメントしたプリ、メインパルスレーザーで照射しプラズマ化し、発生したEUV光をコレクタミラーで中間フォーカス点(Intermediate Focus)へ転送する。発生したデブリのうち、荷電粒子を超電導磁場でトラップして取り除くことを示す。

量産化のために重要な工学的な要件である、稼働率も向上している。偶発的な故障が減ったこと、ドロップレットジェネレータなどの保守時間が短くなったこと、そして集光ミラーの寿命が伸びたことで、Cymerの光源では85%以上の稼働率が得られている。

集光ミラーは、光源プラズマから発生するデブリ粒子に晒されたり、その中の高速のイオンによってエッチングされたり、低速の微粒子が表面に堆積することで劣化する。プラズマからのデブリ粒子の発生を減らすとともに微量のガスを流すことで、デブリ粒子がミラー表面に到達するのを防いだり、ガスの化学反応を利用してミラー表面のクリーニングをすることが試みられている。例えば、 H_2 ガスを導入し、それをプラズマ化してHラジカルを生成すると、それがミラー表面に堆積したSnと反応して SnH_4 を生成し、それを取り除くことでクリーニングすることができる。このような技術を活用することで、現在では 10^9 パルス当たりの反射率の低下を0.1%以下に抑えられるようになっている。

4. EUV リソグラフィにおけるプラズマの新しい研究課題

EUVリソグラフィ技術がさらに発展するためには、リソグラフィとエッチングを同時に最適化すること、co-optimizationが重要であると言われている[11]。ここでは、フォトレジスト技術に注目して、リソグラフィとエッチングの境界にあたる領域でのプラズマ研究について検討する。

フォトレジストの感度、すなわち単位面積のレジストのパターン露光に必要なEUV光のエネルギーの値は、要求される出力を左右することから、研究の初期からEUVリソグラフィ技術の中でも最も重要な研究課題の一つと考えられていたが、感度の高いレジストは加工の精細さが劣ること、解像度(Resolution)とラフネス(Line Width Roughness, 露光でできる像の粗さ)と感度(Sensitivity)が両立しない、RLSトレードオフの関係があることが認識されるようになった。

EUVリソグラフィでは、当初、化学増倍型レジストが使

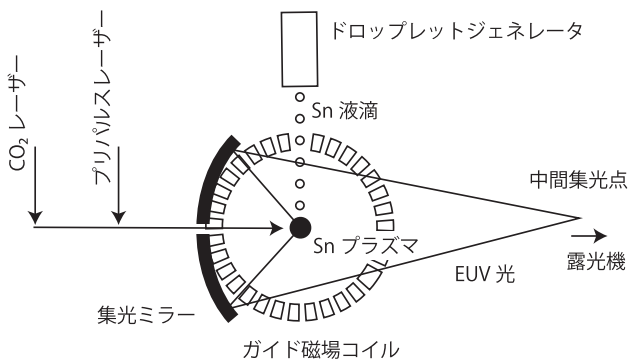


図4 EUV光源の模式図[10].

われると考えられていた。代表的な化学増倍型レジストは、酸に対して反応性の高いポリマーと酸発生剤を組み合わせたもので、KrF レーザーリソグラフィ技術のために開発された。露光が行われて発生した酸が触媒となって周囲のポリマーの架橋を起す光化学反応を活用する材料がポジ型レジストとして用いられる。一個の酸が拡散しながら複数の架橋反応を引き起こすことで、EUV光に対しても高い感度を持つ材料が開発されている。

EUVリソグラフィの一つの特徴は、露光するときの一個の光子のエネルギーが大きく、光子数がArF レーザーリソグラフィの場合の1/14であり、照射の統計的なばらつき、光子ショットノイズが像の粗さを引き起こすことである。化学増倍型レジストで、酸の拡散が少なれば像の粗さが大きくなり、酸の拡散が大きければ、像がぼやけて解像度が低下する。

このような問題を解決するために、物質とEUV光の相互作用のメカニズムを明らかにする研究が行われ、より良いレジスト材料の開発が試みられている。

その一つのアプローチとして、EUV光に対する吸収率がより高いレジストの開発が試みられている。より精細な像の露光するためには、膜厚がより薄いレジストを用いる必要がある。それまで使われていた、有機化合物が主な成分であるレジストに、金属を添加することで吸収率を高めることが考えられている。例えばSn原子は、EUV光源では発光に寄与している4d-4f遷移の内殻励起が起こるために大きな吸収率を持っている。このような金属原子のコアと、それを取り囲む反応性を持つリガンドからなる、金属ナノ粒子を用いたレジストが提案されている。粒子がEUV光を吸収すると、リガンドが活性化されて、隣接する粒子と凝縮してクラスターが生成し、クラスターが像全体に広がる、すなわちパーコレーションが起こることで、潜像ができると考えられている[12,13]。

EUV光の光子のエネルギーは、レジストの成分の原子分子の電離エネルギーよりも大きいため、光は内殻電離、内殻励起とそれに続くオージェ過程によって吸収され、二次電子放出を起こす。エネルギーが数十eVの二次電子の飛程は数nm以下とごく短く、近傍のレジスト分子の反応を引き起こすと考えられている。これらは、化学反応と言うよりも、放射線科学でよく考えられてきた過程であり、またプラズマ科学の考え方は、レジスト中の原子分子の電離や励起の過程の解析に役立つと考えられる。

EUV光源については、以下の現在と将来の光源についていくつかのテーマでの研究開発に興味を持たれている。

将来の露光機では1kWを超えるEUV光が必要であり、より高出力が得られるエネルギー回収型ライナック(ERL: Energy Recovery Linac)を用いた光源を、レーザー励起プラズマ光源に代わって使う可能性が考えられている[14]。

ライナック光源から発生するEUV光は、短パルス高強度であることを考え、これを照射されたレジスト材料中の露光過程について研究も始められている[15]。精細なパターンを露光しようとする、レジストの微小な体積に瞬間的に大きなエネルギーが注入されて、プラズマ科学で言

う高エネルギー密度プラズマ状態が作られる可能性があり、それを活用する新しい加工技術の可能性もあるのではないと思われる。

将来のリソグラフィ技術のさらなる微細化のために、波長6nm帯でのレーザー励起プラズマ光源の可能性が検討されている。La/B₄C, La₂O₃/B₄Cなどのいくつかの種類の材料を用い、波長6nm帯において50%程度の反射率を持つ誘電体多層膜ミラーが作られている[16]。

Sn, Xeから、希土類原子を用いるレーザー励起プラズマ光源では、ターゲット物質をプラズマの温度、密度のチューニングを行うことにより、ミラーの反射波長に合わせたスペクトルの発光が得られると考えられている。GdやTbを用いて波長6nm帯の光源の可能性が考えられている。

プラズマ科学の研究の視点では、Snを用いたEUV光源の研究を通じて、シミュレーションの研究が進展し、Hullac[17]やFAC[18]などの計算コードによって発光線の波長、遷移確率が求められるようになり、Snプラズマについては、実験との詳しい比較を経て、最適なプラズマ条件が明らかになった。

希土類原子やより重い原子を用いたレーザー励起プラズマでも、4d-4f遷移に起因するUTAが強く発光する[17,18]。その波長は、原子番号が大きくなるに従ってより短い波長へとシフトする。しかしながら、原子番号が大きくなるに従って、シミュレーションで得られるスペクトルと、実験で得られたスペクトルとの差異が増す傾向がある。

EUV光源のシミュレーションは、原子過程、輻射流体を統合したモデルで行われる。しかし、原子番号の大きい原子の多価電離イオンの原子構造、放出スペクトルの構造は複雑なので、さまざまな近似が用いられている。例えば、プラズマが平衡状態にあると考え、原子過程の計算と、輻射流体力学のモデルを分離し、原子過程の計算によって求めた、プラズマの状態方程式、温度、密度に対する輻射の吸収、放出係数のテーブルを用いて、輻射流体力学の計算を行う。輻射輸送を計算する際は、輻射のスペクトルと角度分布を考慮することが必要だが、計算量が多くなりすぎるので、拡散近似がしばしば用いられる。この近似は、プラズマが局所熱平衡に近い場合には成り立つが、急激な密度勾配があるレーザー励起プラズマには必ずしも当てはまらないと考えられる。プラズマ科学の立場では、レーザー励起プラズマの特性を正しく表すモデルを構築することが課題であり、もしそれができれば、核融合プラズマの解析にも役立つことが期待される[19]。

今後のリソグラフィ研究との関連を考えると、半導体技術の将来について考えることが必要であろう。これまでの40年間のコンピュータは、ノイマン型のアーキテクチャーのままで、性能の向上が図られてきた。それに対して、提案されている新しいアーキテクチャーに、例えばlogic-in-memoryがある。それは、これまでのコンピュータでは、DRAMメモリにあるデータをCPUに転送して計算をし、メモリに戻す処理を行っていたが、メモリと計算を行うロジックを統合すれば、データの転送が不必要になり

性能があがるのではないかという考え方である。また、近年、ニューラルネットワークを用いた人工知能の性能が向上し、具体的な応用のために活用され始めている。ニューラルネットワークをハードウェアで実装すれば、高い性能が得られると考えられる。さらに量子コンピュータをこれまでのコンピュータの中に取り込むことも考えられている。このような半導体製造技術に関わる研究開発に加わるためには、社会のニーズ、技術の現状と将来性について検討することが重要と考えられる。

このような EUV リソグラフィ技術について、毎年 2 月下旬、米国カリフォルニア州サンノゼで SPIE Advanced Lithography という会議が開かれている [20]。3,000 人くらいの参加者があり、成果発表や情報収集のために良い会議と思われる。この解説では触れることができなかったが、精細なイメージングのための他の手法として、ナノインプリントや、自己組織化リソグラフィ (Self-Assembly) などの新しい技術についても議論、情報交換が行われている。

例えば、2020 年の会議では、「レジストを用いないリソグラフィ (Resistless lithography)」というプラズマ技術に関わるトピックスについての議論が行われた。線幅 10 nm 以下の素子の製作のためには、原子単位の加工が必要となる。そこで、図 5 のように、表面が H 原子で終端された Si 基板を用意し、EUV 光の露光で H 原子を除去したあと、空气中でパターンの部分に SiO₂ 層を生成し、それをマスクとしエッチングを行うという、ALE に似たアイデアによってパターンの形成できることが示された [22]。

SPIE Advanced Lithography 会議では、通常の口頭発表 (基調講演、キーノート講演を含む)、ポスターセッションのほかに、将来の技術を展望し、過去の研究開発を回顧するパネルディスカッションも行われる。本解説で取り上げた EUV リソグラフィの歴史は、今年の会議において "EUV Lithography Retrospective: from the beginning to HVM" という題で開かれたパネルディスカッションにおいて取材したものである。

学生や異分野から参加する人のためには、コースが開かれている。コースに参加することで研究開発を行うための基礎知識が得られるので、追加の参加費用がかかるが、学生や若手の研究者、技術者が参加することで必ず得るものがあると思われる。

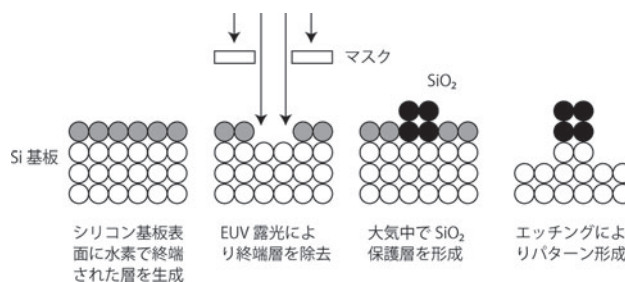


図 5 レジストを用いないリソグラフィ技術の概念図 [22]。

参考文献

- [1] 木下博雄 他：第47回応用物理学関係連合講演会予稿集 No. 2, 28p-ZF-15, p.322 (1986).
- [2] <https://www.sandia.gov/media/NewsRel/NR2001/euvlbackground.htm>
- [3] R.P. Crease *et al.*, *Physics Today* **69**, 5, 30 (2016).
- [4] 岡崎信次：光学 **41**, 116 (2012).
- [5] 木下博雄 他：はじめての半導体リソグラフィ技術 (技術評論社, 2012).
- [6] 東口武史, 遠藤 彰 他：プラズマ・核融合学会誌 **89**, 341 (2013).
- [7] 東口武史：プラズマ・核融合学会誌 **89**, 2 (2013).
- [8] Ed. V. Bakshi, "EUV sources for lithography", SPIE press 2005.
- [9] K. Nishihara *et al.*, *Phys. Plasmas*. **15**, 056708 (2008).
- [10] H. Mochizuki, *et al.*, *Proc. SPIE* **9776**, 97760J (2016).
- [11] U. Okoroanyanwu, "Molecular theory of lithography", SPIE press 2015.
- [12] W. Hinsberg, *et al.*, *Proc. SPIE* **10146**, 1014604 (2017).
- [13] A. Sasaki, *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 055002 (2019).
- [14] E.R. Hosler, *Proceedings of X-ray lasers 2016*, Springer proceedings in physics **202**, 351 (2017).
- [15] M. Ishino *et al.*, *Appl. Opt.* **59**, 3692 (2020).
- [16] Y. Platonov, *et al.*, *Proc. SPIE* **8076**, 80760M (2011).
- [17] A. Bar-Shalom, *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71**, 169 (2001).
- [18] M.F. Gu, *Astrophys. J.* **590**, 1131 (2003).
- [19] W. Svendsen *et al.*, *Phys. Rev. A* **50**, 3710 (1994).
- [20] H. Ohashi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 234107 (2004).
- [21] <https://spie.org/conferences-and-exhibitions/advanced-lithography>
- [22] Li-Ting Tseng, paper presented at SPIE Advanced Lithography 2020, <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/11323/113231M/Resistless-EUV-lithography--patterning-with-EUV-induced-surface-reactions/10.1117/12.2552059.short>.