

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4343895号
(P4343895)

(45) 発行日 平成21年10月14日(2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日(2009.7.17)

(51) Int.Cl.

F 1

G 2 1 K 1/06 (2006.01)

G 2 1 K 1/06 B

H 0 1 L 21/027 (2006.01)

G 2 1 K 1/06 C

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

H 0 1 L 21/30 5 3 1 A

G 0 2 B 5/08 (2006.01)

G 0 3 F 7/20 5 0 3

G 0 2 B 5/08 A

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2005-348344 (P2005-348344)
 (22) 出願日 平成17年12月1日(2005.12.1)
 (65) 公開番号 特開2007-155407 (P2007-155407A)
 (43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)
 審査請求日 平成20年11月28日(2008.11.28)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100105289
 弁理士 長尾 達也
 (72) 発明者 三浦 隆幸
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内
 (72) 発明者 安藤 謙二
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内
 (72) 発明者 金沢 秀宏
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟X線用多層膜ミラー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

X線領域での屈折率と真空の屈折率との差が相対的に小さい材料からなる高屈折率層と、屈折率の差が相対的に大きい材料からなる低屈折率層とを、基板側から交互に繰り返し積層してなる多層膜層により構成された軟X線用多層膜ミラーにおいて、

前記多層膜層には、該多層膜層の表面側部分に積層された前記高屈折率層と前記低屈折率層の間にのみ中間層が挿入されていることを特徴とする軟X線用多層膜ミラー。

【請求項 2】

前記多層膜層は、前記高屈折率層と前記低屈折率層の2層で1組の組み合わせを1周期としたとき30周期以上60周期以下で構成され、

前記中間層は前記多層膜層の表面側からみて1周期以上20周期以下の部分にのみ挿入されていることを特徴とする請求項1に記載の軟X線用多層膜ミラー。

【請求項 3】

前記高屈折率層が、Siによって形成され、前記低屈折率層が、Moによって形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の軟X線用多層膜ミラー。

【請求項 4】

前記中間層が、B₄CまたはSiO₂によって形成されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の軟X線用多層膜ミラー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、軟 X 線用多層膜ミラーに関するものである。

具体的には、11 ~ 14 nm の領域の波長を有する光に対して用いられる多層膜反射鏡、すなわち、X 線レーザ、X 線望遠鏡、X 線リソグラフィー、X 線顕微鏡等に光学素子として用いられる高反射率の軟 X 線多層膜ミラーに関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、半導体集積回路素子の微細化の進展に伴い、従来の紫外線以外に軟 X 線 (11 ~ 14 nm) を使用したリソグラフィーである極端紫外 (以下、EUV と記す) リソグラフィー技術が開発されている。このような X 線領域の波長の光に対して、物質の屈折率は 1

10

に非常に近く、またその吸収も大きいため、原理的に屈折を利用するレンズを用いることができない。

すなわち、X 線波長域の光に対する物質の屈折率は、 $n = 1 - \delta - i\kappa$ (δ 、 κ : 正の実数) と表され、 δ 、 κ ともに 1 に比べて非常に小さい (屈折率の虚部 κ は X 線の吸収を表す)。したがって、屈折率がほぼ 1 に近くなり X 線はほとんど屈折せず、また、必ず X 線を吸収する。そのため、可視光領域の光のように屈折を利用したレンズは X 線波長域の光には使用できないのである。

従って、このような領域の光に対しては、一般的に反射鏡を利用した光学系が用いられる。しかしながら、反射鏡を利用した光学系においても、やはり屈折率が 1 に近いために反射率は非常に低く、大部分の X 線は透過するか或いは吸収されてしまうこととなる。

20

【 0 0 0 3 】

このような問題を解決するために、つぎのような反射鏡が開発されている。すなわち、使用する X 線の波長域での屈折率と真空の屈折率 (= 1) との差が大きい物質と、差の小さい物質とを交互に何層も積層した多層膜反射鏡である。この多層膜反射鏡では各層の界面すべてが反射面となっている。そして、それぞれの界面からの反射波の位相が一致するように、光学的干渉理論に基づいて各層の厚さを調整した多層膜によって構成される。

【 0 0 0 4 】

このような多層膜反射鏡の代表的なものとして、W (タングステン) / C (炭素)、Mo (モリブデン) / Si (シリコン) 等の組み合わせが知られている。そして、これらの多層膜はスパッタリング、真空蒸着、CVD 等の薄膜形成技術によって作製されている。

30

【 0 0 0 5 】

また、X 線多層膜反射鏡の開発が進むにしたがって、多層膜の評価が行われるようになってきている。このような評価により、いくつかの材料の組み合わせについてその実用性が明らかになってきている。

例えば、前記 Mo / Si の組み合わせの多層膜は、123 というシリコンの吸収端の長波長側で高い反射率を示すため、軟 X 線縮小投影露光装置の反射光学系に用いる多層膜反射鏡として優れていることが分かってきた。

一方、このような多層膜反射鏡を放射光のビームラインや X 線レーザーの光学系への応用について考えると極めて強い光の負荷を受けることになり、多層膜内の電界強度分布による多層構造の破壊や、光吸収による素子の温度上昇が発生してしまう。

40

そのため、過酷な条件下での使用にも耐えうる安定な多層膜反射鏡が求められている。

【 0 0 0 6 】

上記 Mo / Si 多層膜は、波長 13 nm 近傍の直入射領域において高い反射率を示すにも関わらず、特に 300 以上では熱的に不安定となる。

これにより、Si 層と Mo 層との界面において Si 化合物が生成され、界面がぼやけることが原因となり反射率が低下することが知られている。

これらについては、S. Yulin, T. Kuhlmaaa, et. al. SPIE Vol. 4343 (2001) 及び T. Feigl, S. Yulin, et. al. SPIE Vol. 4506 (2001) 等に紹介されている。

【 0 0 0 7 】

50

従来においては、このようなMo/Si多層膜の耐久性改善のため、Mo/B₄C（モリブデン/炭化ホウ素）、Mo/SiC（モリブデン/炭化シリコン）、W/BN（タングステン/窒化ホウ素）等、軽元素層に耐熱性材料が用いられてきた。あるいは、Moに代えてMoシリサイドを使用すること、等により耐久性の向上が図られてきた。

さらに、これらの耐久性の向上を図るため、例えば、特許文献1ではMo層とSi層の間に中間層としてB₄Cを使用する提案がなされている。

また、特許文献2ではホウ化物、炭化物、ケイ化物を使用すること、特許文献3ではSiO₂を使用すること、等が提案されている。

【特許文献1】特開昭60-74000号公報

【特許文献2】特開昭63-088503号公報

【特許文献3】特開2002-277589号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記特許文献1～3の従来例によれば、電界強度耐性や耐熱性の向上を図る際に、つぎのような問題を有している。

すなわち、これらにおいて、上記B₄CやSiO₂等の安定な物質を中間層としてMoとSiの間に成膜することで電界強度耐性、あるいは耐熱性の向上を図る際、従来のMo/Si多層膜ミラーと比べ大幅な反射率低下を招くことになる。例えば、従来のMo/Si多層膜ミラーと比べて、B₄Cを0.5nm挿入した多層膜では1.8%、SiO₂を0.5nm挿入した多層膜では7.5%もの反射率低下を招くことになる。

【0009】

本発明は、上記課題に鑑み、電界強度耐性及び耐熱性を有すると共に、反射率の低下を抑制することが可能となる軟X線多層膜ミラーを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は上記課題を解決するため、つぎのように構成した軟X線多層膜ミラーを提供するものである。

まず、本発明の軟X線多層膜ミラーは、X線領域での屈折率と真空の屈折率との差が相対的に小さい材料からなる高屈折率層と、屈折率の差が相対的に大きい材料からなる低屈折率層とを、基板側から交互に繰り返し積層してなる多層膜層により構成されている。

そして、前記多層膜層には、該多層膜層の表面側部分に積層された前記高屈折率層と前記低屈折率層の間にのみ中間層が挿入されている。

更に、前記多層膜層は、前記高屈折率層と前記低屈折率層の2層で1組の組み合わせを1周期としたとき30周期以上60周期以下で構成される。また、前記中間層は前記多層膜層の表面側からみて1周期以上20周期以下の部分にのみ挿入されていることを特徴としている。

また、本発明の軟X線用多層膜ミラーは、前記高屈折率層が、Siによって形成されており、前記低屈折率層が、Moによって形成されており、前記中間層が、B₄CまたはSiO₂によって形成されていることを特徴としている。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、電界強度耐性及び耐熱性を有すると共に、反射率の低下を抑制することが可能となる軟X線用多層膜ミラーを実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

つぎに、本発明の実施の形態におけるX線領域での屈折率と真空の屈折率との差が相対的に小さい材料からなる高屈折率層と、

屈折率の差が相対的に大きい材料からなる低屈折率層とを、基板側から交互に繰り返し積層してなる多層膜層により構成された軟X線用多層膜ミラーについて説明する。

10

20

30

40

50

図 1 に、本実施の形態における軟 X 線用多層膜ミラーの断面図を示す。図 1 において、1 はミラー基板、2 は使用する X 線波長における屈折率と真空の屈折率 (= 1) との差が相対的に小さい物による高屈折率層、3 は差が相対的に大きい材料からなる低屈折率層、4 は中間層である。

本実施の形態の構成例では、真空の屈折率 (= 1) との差が小さい高屈折率層の材料として Si を用い、また差が大きい低屈折率層の材料として Mo を用いた。また中間層としては、比較的安定で且つ反射率への影響が小さい物質が望ましく、 B_4C 、 SiO_2 を使用することができる。

【 0 0 1 3 】

本発明について説明するため、まず従来技術である Mo / Si 多層膜ミラーに波長 13 . 5 nm の軟 X 線を照射した際の多層膜中の電界強度を図 2 に示す。

図 2 において、横軸には膜厚 (右側が多層膜表面) が、また縦軸には電界強度が示されている。すると、図 2 に示されるように、入射光による多層膜中の電界強度分布は、多層膜表面に近づくにつれて指数関数的に増加している。

【 0 0 1 4 】

そこで本発明では、これらの多層膜の表面部分に積層された Mo 層と Si 層との間のみ、中間層 4 として B_4C もしくは SiO_2 を挿入した。これにより中間層挿入による反射率の低下を最小限に抑え、且つ光耐性を向上させることができた。

具体的には、Mo と Si との積層による Mo / Si の 2 層で 1 組の組み合わせを 1 周期としたとき、30 周期以上 60 周期以下で構成され、

特に電界強度分布の強い多層膜表面側からみて 1 周期以上 20 周期以下の部分にのみ中間層を挿入することで、反射率の低下を最小限に抑え、光耐性を向上させることができることを見出した。

すなわち、中間層挿入が 20 周期以上になると耐久性は微増するものの、反射率の低下が大きくなり、全周期にわたって挿入した場合との差がなくなってしまう。したがって、中間層 4 は多層膜表面側からみて 1 周期以上 20 周期以下の部分にのみ挿入することが有効である。

なお、この時の中間層を挿入する層数は、Mo / Si の層数に依存する。すなわち、Mo / Si の周期数に対して、中間層を挿入する周期数が 1 / 3 以下となるようにすれば、光耐久力及び良好な反射率を有する多層膜ミラーを形成することができる。

【 実施例 】

【 0 0 1 5 】

以下に、本発明を適用した実施例について説明する。

[実施例 1]

図 3 に、実施例 1 の軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの断面図を示す。

図 3 において、1 はミラー基板、5 は使用する X 線波長における屈折率と真空の屈折率 (= 1) との差が小さい物質である Si による層、6 は真空の屈折率 (= 1) との差が大きい物質である Mo による層、7 は中間層である B_4C である。本実施例では、多層膜の表面より 5 周期までのみ、Mo と Si の間に B_4C による中間層が挿入されている。

中間層を含む多層構造部は、Mo による層の膜厚が 2 . 22 nm、Si による層の膜厚が 3 . 68 nm、 B_4C による中間層の膜厚が 0 . 5 nm である。

また、中間層を含まない多層構造部は、Mo による層の膜厚が 2 . 67 nm、Si による層の膜厚が 4 . 23 nm である。

【 0 0 1 6 】

[実施例 2]

実施例 2 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、前述の実施例 1 と同様の膜構成を有しているが、多層膜の表面より 10 周期まで、Mo と Si の間に B_4C による中間層が挿入されている。

この形態では、多層膜表面側 10 周期分までにおいて、Mo による層の膜厚を 2 . 22 nm、 B_4C による中間層の膜厚を 0 . 5 nm、Si による層の膜厚を 3 . 68 nm とし、こ

10

20

30

40

50

の順に各層が交互に 10 周期分積層されている。

【0017】

[実施例 3]

実施例 3 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、前述の実施例 1 と同様の膜構成を有しているが、多層膜の表面より 20 周期まで、Mo と Si の間に B₄C による中間層が挿入されている。

この形態では、多層膜表面側 20 周期分までにおいて、Mo による層の膜厚を 2.22 nm、B₄C による中間層の膜厚を 0.5 nm、Si による層の膜厚を 3.68 nm とし、この順に各層が交互に 20 周期分積層されている。

【0018】

(比較例 1)

比較例 1 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、中間層を挿入せずに、Mo による膜厚を 2.67 nm、Si による層の膜厚を 4.23 nm とし、交互に 60 周期積層して形成されている。

【0019】

(比較例 2)

比較例 2 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、60 周期の全周期において、Mo による層の膜厚を 2.22 nm、B₄C による中間層の膜厚を 0.5 nm、Si による層の膜厚を 3.68 nm とし、この順に各層が交互に 60 周期分まで積層されている。

図 4 に、軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーを 60 周期積層し、0 度の入射角で軟 X 線を入射した際の本実施例と比較例とにおける反射分光特性を示す。

図 4 において 9、10、11 は実施例 1、2、3 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの反射分光特性を示すものである。また、8、12 は、比較例 1、2 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの反射分光特性を示すものである。

【0020】

図 4 からわかるように、9 に示されている実施例 1 の多層膜ミラーの波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線に対する反射率は 73.9 % となっている。

また、10 に示されている実施例 2 の波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線に対する反射率は 73.5 % となっている。また、11 に示されている実施例 2 の波長 13.5 nm の軟 X 線に対する反射率は 73.2 % となっている。

これに対して図 4 の 8 に示されている、比較例 1 における波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線に対する反射率は 74.8 % となっている。また比較例 2 における波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線に対する反射率は 73.0 % となっている。

以上から明らかなように、多層膜表面側にのみ B₄C による中間層を挿入することによって、全周期に渡って中間層を挿入する場合よりも高い反射率を得ることが可能となる。また、電界強度が強い多層膜表面側に中間層が挿入してあるため、中間層がない場合に比較し光耐性を向上させることができる。

つまり、良好な反射率を維持しつつ高い光耐性を得ることができる。

【0021】

[実施例 4]

次に、本発明を適用した他の実施例について説明する。

図 5 に、実施例 4 である軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの断面図を示す。

図 5 において、図 3 と同様に 1 はミラー基板、5 は使用する X 線波長における屈折率と真空の屈折率 (= 1) との差が小さい物質である Si による層、6 は真空の屈折率 (= 1) との差が大きい物質である Mo による層、13 は中間層である SiO₂ である。

本実施例では、多層膜の表面より 5 周期までのみ、Mo と Si の間に SiO₂ による中間層が挿入されている。

中間層を含む多層構造部は、Mo による層の膜厚が 2.41 nm、Si による層の膜厚が 3.5 nm、SiO₂ による中間層の膜厚が 0.5 nm である。

また、中間層を含まない多層構造部は、Mo による層の膜厚が 2.67 nm、Si による

10

20

30

40

50

層の膜厚が 4.23 nm である。

【0022】

[実施例 5]

実施例 5 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、前述の実施例 4 と同様の膜構成を有しているが、多層膜の表面より 10 周期まで、Mo と Si の間に SiO₂ による中間層が挿入されている。

この形態では、多層膜表面側 10 周期分までにおいて、Mo による層の膜厚を 2.41 nm、SiO₂ による中間層の膜厚を 0.5 nm、Si による層の膜厚を 3.5 nm とし、この順に各層が交互に 10 周期分積層されている。

【0023】

10

[実施例 6]

実施例 6 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、前述の実施例 4 と同様の膜構成を有しているが、多層膜の表面より 20 周期まで、Mo と Si の間に SiO₂ による中間層が挿入されている。

この形態では、多層膜表面側 20 周期分までにおいて、Mo による層の膜厚を 2.41 nm、SiO₂ による中間層の膜厚を 0.5 nm、Si による層の膜厚を 3.5 nm とし、この順に各層が交互に 20 周期分積層されている。

【0024】

(比較例 3)

比較例 3 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、中間層を挿入せずに、Mo による膜厚を 2.67 nm、Si による層の膜厚を 4.23 nm とし、交互に 60 周期積層して形成されている。

20

【0025】

(比較例 4)

比較例 4 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーは、60 周期の全周期において、Mo による層の膜厚を 2.41 nm、SiO₂ による中間層の膜厚を 0.5 nm、Si による層の膜厚を 3.5 nm とし、この順に各層が交互に 60 周期分まで積層されている。

図 6 に、軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーを 60 周期積層し、0 度の入射角で軟 X 線を入射した際の本実施例と比較例とにおける反射分光特性を示す。

図 6 において、15、16、17 は実施例 4、5、6 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの反射分光特性を示すものである。また、14、18 は、比較例 3、4 における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの反射分光特性を示すものである。

30

【0026】

図 6 からわかるように、15 に示されている実施例 4 の多層膜ミラーの波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線に対する反射率は 71.0 % となっている。また、16 に示されている実施例 5 の波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線に対する反射率は 69.2 % となっている。また、17 に示されている実施例 6 の波長 13.5 nm の軟 X 線に対する反射率は 67.8 % となっている。

これに対して図 6 の 14 に示されている、比較例 3 における波長 13.5 nm の軟 X 線に対する反射率は 74.8 % となっている。

40

また、比較例 4 における波長 13.5 nm の軟 X 線に対する反射率は 67.3 % となっている。

以上から明らかなように、多層膜表面側にのみ SiO₂ による中間層を挿入することによって、全周期に渡って中間層を挿入する場合よりも高い反射率を得ることが可能となる。また、電界強度が強い多層膜表面側に中間層が挿入してあるため、中間層がない場合に比較し光耐性を向上させることができる。

つまり、良好な反射率を維持しつつ高い光耐性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】本発明の実施の形態における軟 X 線多層膜ミラーの断面図。

50

【図 2】本発明の実施の形態を説明するための Mo / Si 多層膜ミラーに波長 13.5 nm の軟 X 線を照射した際の多層膜中の電界強度を示す図。

【図 3】本発明の実施例における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの断面図。

【図 4】軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーを 60 周期積層し、波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線を 0 度入射した際の本実施例と比較例とにおける分光特性を示す図。

【図 5】本発明の実施例における軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーの断面図。

【図 6】軟 X 線用 Mo / Si 多層膜ミラーを 60 周期積層し、波長 13.5 nm 近傍の軟 X 線を 0 度入射した際の本実施例と比較例とにおける分光特性を示す図。

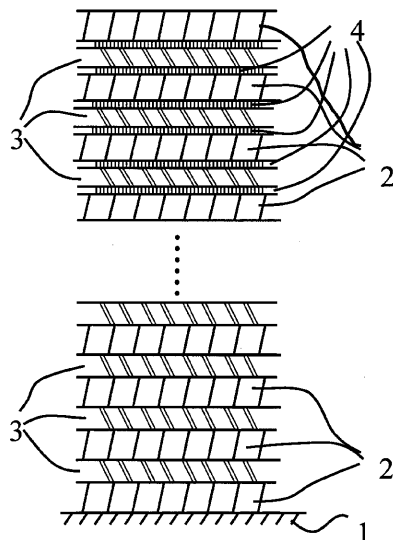
【符号の説明】

【0028】

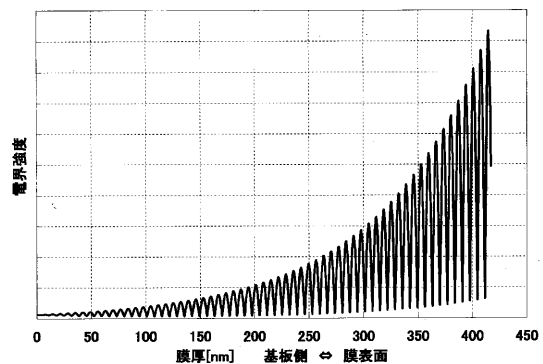
- 1：ミラー基板
- 2：真空の屈折率（＝1）との差が小さい物質による層
- 3：真空の屈折率（＝1）との差が大きい物質による層
- 4：中間層
- 5：Si による層
- 6：Mo による層
- 7：B₄C による中間層
- 13：SiO₂ による中間層

10

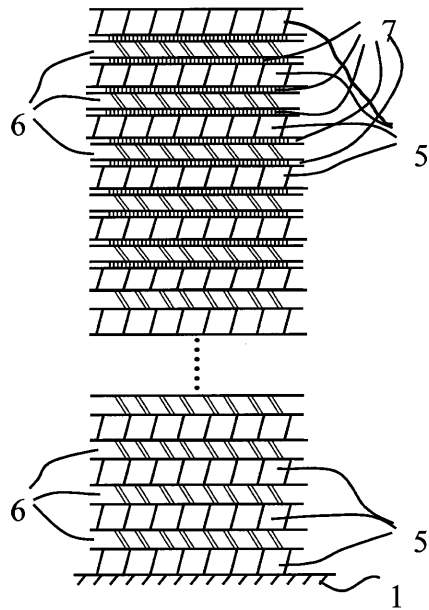
【図 1】



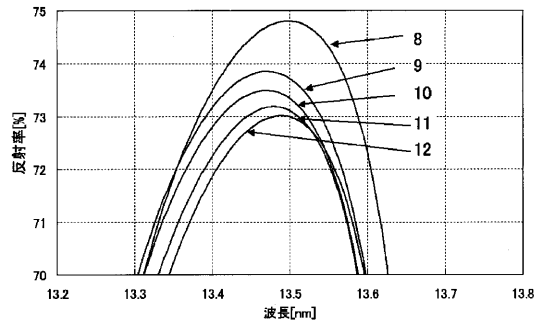
【図 2】



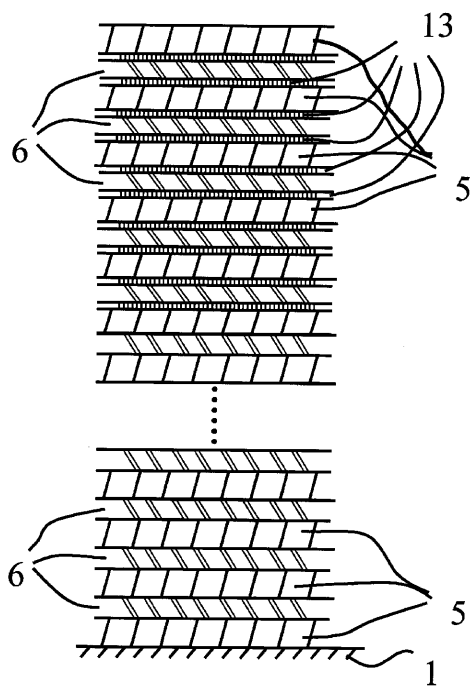
【図 3】



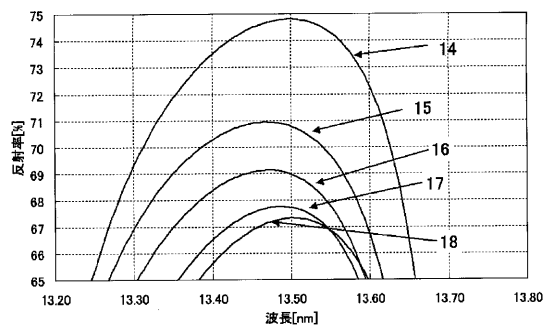
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 今井 香子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 寺西 康治
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 高田 和枝
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 林 靖

- (56)参考文献 特開平5-232299(JP,A)
特開2002-277589(JP,A)
国際公開第02/089149(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| G21K | 1/06 |
| G02B | 5/08 |
| G03F | 7/20 |
| H01L | 21/027 |