

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6772169号
(P6772169)

(45) 発行日 令和2年10月21日 (2020. 10. 21)

(24) 登録日 令和2年10月2日 (2020. 10. 2)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/20 (2006. 01)
H O 1 L 21/027 (2006. 01)
G O 2 B 3/00 (2006. 01)
G O 2 B 5/08 (2006. 01)

G O 3 F 7/20 5 O 3
H O 1 L 21/30 5 O 2 D
G O 3 F 7/20 5 O 2
G O 2 B 3/00 Z
G O 2 B 5/08 A

請求項の数 21 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2017-547924 (P2017-547924)
(86) (22) 出願日 平成27年11月25日 (2015. 11. 25)
(65) 公表番号 特表2017-538974 (P2017-538974A)
(43) 公表日 平成29年12月28日 (2017. 12. 28)
(86) 国際出願番号 PCT/US2015/062803
(87) 国際公開番号 W02016/086204
(87) 国際公開日 平成28年6月2日 (2016. 6. 2)
審査請求日 平成30年11月26日 (2018. 11. 26)
(31) 優先権主張番号 62/085, 222
(32) 優先日 平成26年11月26日 (2014. 11. 26)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
米国 (US)

(73) 特許権者 517186031
ジャイスワル、スプリヤ
アメリカ合衆国、カルフォルニア州 92
109、サン・ディエゴ、クラウン・ポイ
ント・ドライブ 4007、ナンバー 1
4
(74) 代理人 100108855
弁理士 蔵田 昌俊
(74) 代理人 100103034
弁理士 野河 信久
(74) 代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
(74) 代理人 100179062
弁理士 井上 正

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リソグラフィーおよび他の用途において極紫外線と使用するための材料、コンポーネントおよび方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光学素子を製造する方法であって、前記素子は、0.1から250ナノメートルの範囲内の標的波長で反射性または透過性であることを意図し、前記方法は、

基板を用意することと、

ナノスケールビルディングブロックは標的波長に対応する加工寸法を有すること、

ナノスケールビルディングブロックの組を、所定の配置を有する構成または骨格構造に組織化させることと、

原子層堆積を使用して、前記組織化された構成または骨格構造に材料を堆積させることとを含む方法。

【請求項 2】

ナノスケールビルディングブロックの所定の構成への材料の堆積は、体積と密度が均等な堆積された材料のそのバルク相当物よりも吸収を増加または減少させることを意図する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記原子層堆積において、ルテニウムもしくはモリブデン前駆体、または有機前駆体を使用する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記構成が、1次元、2次元または3次元である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

ナノスケールビルディングブロックの組が、形状または寸法、層、フィルム、球、ブロック、錐体、環、多孔質構造、円筒、連結形状、シェル、自由形態形状、ジャイロイド、キラル構造、半球または断片を含む形状を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ナノスケールビルディングブロックが、ポリマー、金属、半導体、誘電体、ガス、化合物、炭素、単分子層材料、グラフェン、有機材料、金属有機材料から作製される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記骨格構造が犠牲的であり、除去後、前記材料内の空隙が、前記組織化された構成の少なくとも一部を形成する、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記材料が、1 nm未満の表面粗さで堆積され、前記ナノスケールビルディングブロックを反映するのに十分な共形性を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

走査型電子顕微鏡または原子間力顕微鏡を使用して、前記ナノスケールビルディングブロックを画像化する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記画像化されたナノスケールビルディングブロックを、所定の配置と比較する工程をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

20

前記標的波長が、約 120 nm未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記標的波長が、約 20 nm未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

0.1 nm乃至 250 nmの標的波長での使用のための光学素子であって、ある構成に配置された一体的に形成された組のナノスケールビルディングブロックと、ナノスケールビルディングブロックの構成上に、またはナノスケールビルディングブロックの構成内に堆積された材料の層とを備え、前記材料の層は、0.5 nm未満の表面粗さを有する光学素子。

【請求項 14】

30

前記層が、前記ナノスケールビルディングブロックを反映するのに十分な共形性を有する、請求項 13 に記載の光学素子。

【請求項 15】

前記材料が、ルテニウム、ニオブまたはモリブデンである、請求項 13 に記載の光学素子。

【請求項 16】

犠牲骨格構造が除去されていることを示す空隙をさらに含む、請求項 13 に記載の光学素子。

【請求項 17】

前記光学素子が、反射性であり、前記標的波長において 70 %超の効率の反射率を有する、請求項 13 に記載の光学素子。

40

【請求項 18】

前記光学素子が、透過性であり、前記標的波長において 4 %超の効率の透過効率を有する、請求項 13 に記載の光学素子。

【請求項 19】

光学素子を特性決定する方法であって、前記素子は、0.1 から 250 ナノメートルの範囲内の標的波長で反射性または透過性であることを意図し、前記方法は、

標的波長に対応する加工寸法のナノスケールビルディングブロックの配置の所定の設計を提供することと、

前記所定の設計のシミュレートされた効率を提供することと、

50

走査型電子顕微鏡または原子間力顕微鏡を使用して、前記光学素子を画像化することと、
画像化評価からの画像を使用して、前記ナノスケールビルディングブロックを特定することと、

前記特定されたナノスケールビルディングブロックを、所定の配置と比較することと、
前記標的波長での前記光学素子の効率を測定することと、

前記測定された効率を、前記シミュレートされた効率と比較することと
を含む方法。

【請求項 20】

前記光学素子が、反射性であり、前記標的波長において 70 % 超の効率の測定反射率を有する、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記光学素子が、透過性であり、前記標的波長において 4 % 超の効率の測定透過効率を有する、請求項 19 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景】

【0001】

[0001] 過去 50 年にわたり、集積回路チップの製造により、技術的進歩のペースが加速している。より高い演算性能および出力を達成するために、集積回路の複雑性および密度が、数世代にわたって指数関数的に増大した。1960 年代における集積回路は、単一の集積回路チップ上に最大 500 のトランジスタを実装可能であったが、現在では、同じ物理面積内に数十億を有する。それに伴って、これらの集積回路チップ上に構築されなければならない構造は、その後の世代ごとにますます小型化されなければならない。

【0002】

[0002] より小さい加工寸法へのこの進化のプロセスは、ダイシュリンクと呼ばれる。確かに、このダイシュリンクは、製造または新しいより効率的なコンピュータプロセッサ、メモリ、および他のデバイスを可能にする上での一貫した特徴であった。たとえば、半導体製造プロセスは、1985 年頃には 1000 nm の幅で行われていたが、現在では 22 nm の幅で行うことができる。現在でも、技術は、14 nm 以下の範囲のさらに著しく小型化したデバイスに向けて移行している。このようにして、同じ物理集積回路サイズ内に詰め込むことができるトランジスタの数が増え続けている。

【0003】

[0003] 集積回路、トランジスタおよびナノ技術の製造には、半導体製造プロセスにおける第 1 の工程として、光学リソグラフィシステムが一般的に使用される。フォトリソグラフィにおいて、微小な回路基板、通常はシリコンウエハ上に形成されるパターンを表す物理マスクが調製される。マスクから基板上にパターンを転写するために、光が使用される。比較的単純な集積回路チップであっても、50 以上の層を有することができ、各層は、異なるフォトマスクによりパターンが転写されている。フォトリソグラフィプロセスにおいて、集束光をウエハ上に送達するために、典型的にはスキャナツールが使用される。光は、所望の物理的解像度を達成するのに十分小さい長さスケールで特徴をパターンニングするために、光学素子を使用して十分に集束されなければならない。そのようなシステムの解像力は、光源の露光波長に比例する。したがって、より短い波長は、20 nm 以下の加工寸法を達成するために必要な製造における解像度を改善し得る。

【0004】

[0004] 深紫外線リソグラフィ (DUVL) は、深紫外線 (DUV) 波長 (約 250 ナノメートルから 120 ナノメートル) の電磁放射線を使用する。スキャナツールにおける 1 組の透過光学レンズおよび透過フォトマスクが、光の操作および所望の解像度への集束およびウエハへのパターンの転写を担う。極紫外線リソグラフィ (EUVL) は、極紫外線 (EUV) 波長 (約 120 ナノメートルから 0.1 ナノメートル) の電磁放射線を使用する。したがって、これらの波長における光子は、約 10 eV から 12

10

20

30

40

50

． 4 k e V（それぞれ 1 2 4 n m および 0 . 1 n m に対応する）の範囲内のエネルギーを有する。極紫外線波長は、プラズマおよびシンクロトロン光源等のデバイスにより、人工的に生成されてもよい。リソグラフィーにおける E U V 波長の使用は、デバイス、たとえば半導体チップにおいて、および他の用途、たとえばポリマー電子機器、太陽電池、バイオ技術、医療技術、画像化技術において、加工寸法を 2 0 n m 未満に低減する潜在的利点を有する。E U V 波長において、リソグラフィーシステムのコンポーネント、たとえばミラー、レンズ、フォトレジスト等を形成するために使用される材料が重要となる。E U V スキャナシステムは、I C チップパターンを所望の解像度で基板に転写するために、反射ミラーおよび反射フォトマスクの組に依存する。

【0005】

10

[0005] E U V スキャナツールは、光を操作および集束するために、最大 1 2 以上のミラーまたは界面を含んでもよい。各界面は、ある割合の光を反射し、残りを吸収または散乱する。1 2 以上のミラーの組により、利用可能な光エネルギーの 1 % 未満が実際にシステムを通してウエハに伝達され、他の 9 9 % は吸収されるか、または散乱されるかのいずれかである。これらの劇的なレベルの吸収および散乱を補償するために、E U V 光源は極めて強力でなければならない。しかしながら、そのような高出力光源の製造および模造は、非常に望ましくない。高出力 E U V 光源は、構築するのに費用を要し、電気消費量が高い。さらに、利用可能なエネルギーの実質的に 9 9 % 超がスキャナに吸収されることから、光学コンポーネントは熱損傷を受けやすく、寿命が限られている。

【0006】

20

[0006] ほとんどの材料は E U V 線を吸収する傾向があり、その結果、フォトリソグラフィーシステムにおいて使用される光学素子に利用可能な材料の選択は限られている。典型的には、E U V 反射ミラーは、マグネトロンスパッタリングにより形成されたモリブデンケイ素複数層コーティングで被覆された溶融シリカ基板を使用する。この M o - S i コーティングは、典型的には、約 6 7 % の反射率を達成し、光の 3 0 % 超が主に吸収され、また散乱される。複数層の製造は極めて困難であり、理論予測反射率値（7 2 %）は実際には達成されないことが多い。各光学界面におけるこの反射率に対する制限は、主に、スキャナツールの低い全体的エネルギー効率、およびウエハに送達される光の原因となる。

【発明の概要】

【0007】

30

[0007] 本開示は、概して、たとえばリソグラフィー（E U V L）または他の用途において、紫外線（U V）、極紫外線（E U V）および軟 X 線と使用するための材料、デバイス、装置および方法に関する。より具体的には、限定されないが、本開示は、U V、D U V、E U V および軟 X 線用途における使用のための材料およびコンポーネント、ならびに、E U V 線を使用した装置、デバイスおよびシステムにおけるそのような材料およびコンポーネントの製造および使用の方法に関する。

【0008】

[0008] 本開示は、材料処理システム、レーザおよび光源、画像化、走査、照明もしくは感知システム、編集もしくは転写システム、監視、観察、検査もしくは検出システム、高解像度システム、たとえば望遠鏡、衛星、バイオ技術または遺伝的用途を含む、U V、D U V、E U V および軟 X 線のいずれかを使用してよいシステムまたはサブシステム、機器、ツールおよび装置に関する。

40

【0009】

[0009] 概して、本開示は、独立して、または U V、D U V、E U V および軟 X 線のいずれかを使用し得るシステムもしくはサブシステム内で使用される光学素子に関する。

【0010】

[0010] 素子は、基板、ミラー、レンズ、表面、窓、ファセット、フィルタ、被覆素子、キャッピング層、保護層、バリア層、薄型フィルム、コーティング、内部表面領域、コレクタ、液滴生成器、相互分散材料、パネル、導波路、空洞、ファイバー、構造要素、反射素子、透過素子、検出器、カメラ、波長モニタ、バンド幅または出力モニタ、センサ、フ

50

フォトマスク、フォトレジスト、冷却機構、薄膜、熱管理機構、光源、ランプ、レーザ、光学素子、マスクアライナ、積分器、構造要素、光学デバイス、電気デバイスであってもよい。

【0011】

[0011]ある特定の態様において、本開示は、露光システムにおいて使用され得る素子に関し、システムまたはサブシステムは、波長を有する光を伝送する光源を含む。素子は、複数の構造特徴を有する材料を含み得る。複数の構造特徴は、素子の反射率を、選択された波長に対して70%超まで改善し得る。

【0012】

[0012]別の態様において、本開示は、露光システムにおいて使用され得る素子に関する。システムまたはサブシステムは、波長を有する光を伝送する光源を含み得る。素子は、複数の構造特徴を有する材料を含み得る。複数の構造特徴は、素子の透過率を、選択された波長に対して4%超まで改善し得る。

【0013】

[0013]別の態様において、本開示は、露光システムにおいて使用され得る素子に関する。システムまたはサブシステムは、波長を有する光を伝送する光源を含み得る。素子は、複数の構造特徴を有する材料を含み得る。複数の構造特徴は、選択された波長に対する電磁放射線吸収を制御する、増加させる、または減少させ得る。

【0014】

[0014]光学素子は、電磁放射線と相互作用して所定の波長で動作するように構成された、複数の一体的に形成されたナノ構造またはナノスケール特徴を有し、いくつかの場合において、所定の波長は、可視光より短い。ナノ構造のサイズは、所定の波長もしくはサブ波長のオーダー、または所定の波長の倍数となり得る。構造は、そのバルク相当物よりも、その波長における光学素子の反射率もしくは透過率を実質的に増加させる、または光学素子の吸収を増加または減少させるように構成される。これらのナノ構造は、所定の周波数での所望の光学性能を達成するために、特定のパターンもしくは構成、または形状もしくは空隙で配置されてもよい。厳密な材料構成は、電磁シミュレーションにより設計され得、次いでそれに従って製造され得る。さらに、光学素子を設計、製造および特性決定するためのプロセスが開示される。さらに、基材の選択、構成構造および組織化技術が開示される。

【0015】

[0015]材料構成はまた、ビルディングブロックプロセスを使用して製造されてもよい。ビルディングブロックプロセスにおいて、材料または材料のサブセットが組織化またはスタックされて、全体的なバルク材料構造が形成されてもよい。たとえば、これらに限定されないが、金属、誘電体、半導体またはポリマー3Dアレイが任意の構成でスタックされ、3Dバルク材料物体が形成されてもよく、全体的なバルク材料は、元の材料の複数単位のスタック構造を示す。

【0016】

[0016]一態様において、波長は、250nm以下である。複数の構造特徴は、第1のサイズを有し得、第1のサイズは、波長に実質的に相関する。一態様において、ビルディングブロック、ナノ構造を含む複数の構造特徴は、250nm乃至0.01nmの第1のサイズを有する。複数の構造特徴は、1次元、2次元、または3次元であり得る。複数の構造特徴は、材料中で周期性を有し得る。周期性は、1次元、2次元、または3次元であってもよい。複数の構造特徴は、材料中で、半周期的、非周期的、準周期的、段階的、部分段階的、対称的、フラクタル、ジャイロイド、スイスロール状、非平面的、断片、反復単位、パターン形成性、または無作為もしくは半無作為順序の1つで配置され得る。複数の構造特徴は、層、フィルム、球、ブロック、錐体、環、多孔質構造、円筒、連結形状、シェル、自由形態形状、キラル構造、特徴のない形状、半球または断片を含む形状または寸法を有し得る。

【0017】

[0017]材料選択は、金属、誘電体、ガス、液体、合金、化合物、半導体、ポリマー、有機材料、生物学的材料、単原子材料、単分子層、エアロゲル、空気、炭素、モリブデン、ベリリウム、ランタン、炭化ホウ素、ケイ素、 SiO_2 、 TiO_2 、ルテニウム、ニオブ、ロジウム、金、銀、銅、白金、パラジウム、ゲルマニウム、テクネチウム、ストロンチウム、ジルコニウム、DNA、タンパク質、ククビツリル (Cucubituril)、導電性酸化物、ゲル、ゾルゲル、金属有機フレームワーク、グラフェン、シリセン、ゲルメン (germene)、セルロース、ミセル、グラファイト、カーボンナノチューブ、 MoS 、 MoSe 、 O_2 、 N_2 、 He 、 H_2 、 Ar 、 CO_2 、1次元材料または2次元材料の1つ以上を含み得る。構造特徴、またはナノスケールビルディングブロックは、金属、誘電体、ガス、液体、化合物、半導体、ポリマー、有機材料、生物学的材料、単原子材料、単分子層、エアロゲル、空気、炭素、モリブデン、ベリリウム、ランタン、炭化ホウ素、ケイ素、 SiO_2 、 TiO_2 、ルテニウム、ニオブ、ロジウム、金、銀、銅、白金、パラジウム、ゲルマニウム、テクネチウム、ストロンチウム、ジルコニウム、DNA、タンパク質、ククビツリル (Cucubituril) 導電性酸化物、ゲル、グラフェン、ジャイロイド、プラスメン (plasmene)、シリセン、ゲルメン、ミセル、金属有機フレームワーク、分子篩、メンブレ

ン、フィルタ、グラファイト、カーボンナノチューブ、または MoS 、 O_2 、 N_2 、 He 、 H_2 、 Ar 、 CO_2 、真空もしくは空隙の1つ以上を含み得る。

10

【0018】

[0018]一態様において、材料または材料のサブセットまたは材料の外観は、自己組織化、誘導組織化、ソフトテンプレート法、電鋳、電気めっき、犠牲または骨格材料、ブロックコポリマー、ボトムアップ技術、EUVまたはXUVリソグラフィー、集束電子またはイオンビーム、ナノインプリンティング、原子間力または走査プローブ顕微鏡、2光子以上のリソグラフィー、レーザ照射、脱合金、化学エッチング、化学界面活性剤、表面処理および原子層堆積の処理方法の1つにより製造され得る。

20

【0019】

[0019]材料構成はまた、骨格構造を使用して製造されてもよく、骨格構造は、ビルディングブロックの組織化を支持またはホストしてもよい。具体例において、素子は、まず骨格構造を提供し、次いで骨格内またはその周囲に材料を堆積させることにより作製される。骨格構造は、ナノ構造のための基本テンプレートを提供し、いくつかの場合において、ナノ構造の少なくとも一部を形成し、他の場合において、骨格は、除去後に空隙がナノ構造の少なくとも一部となるように、犠牲的である。

30

【0020】

[0020]光学素子における基材は、原子層堆積により堆積されてもよい。原子層堆積は、良好な化学量論、高純度、バルク密度、3D共形性、低欠陥および低表面粗さの極めて高品質のフィルムを生成する、自己限定的プロセスである。原子層堆積は、犠牲材料を堆積させ、骨格構造内およびその周囲に、またはビルディングブロックの組織化中に、代替基板または材料を提供するために使用され得る。

【0021】

[0021]設計、シミュレーション、および製造中、光学素子は、用途における使用の前に、所望のレベルの光学性能、たとえば反射率、透過もしくは吸収、または表面粗さを確実に達成させるために、特性決定または検査されなければならない。特性決定は、困難なプロセスであり、製造と同時に行われなければならない。EUV波長での性能を達成するために不可欠である。特性決定のための機器は、走査型電子顕微鏡、反射率計、分光光度計、分光分析、光吸収、原子間力顕微鏡、走査プローブ顕微鏡、X線回折、EUV光源、EUVシンクロトロン、透過型電子顕微鏡を含む。

40

【0022】

[0022]ある特定の態様において、本開示は、ある波長で70%超の反射率を有し得る材料を製造する方法を提供する。方法は、ホスト層を研磨する工程を含み得る。いくつかの態様において、方法は、ポリマーまたは骨格構造を組織化させる工程をさらに含み得る。さらに、方法は、骨格構造上に主要層を成長させることを含み得る。成長層はまた、原子

50

層堆積により堆積されてもよい。方法はまた、主要層の表面を研磨することを含み得る。さらに、方法は、材料の反射率が0.1 nm乃至250 nmの波長で70%超であるように、ポリマーまたは骨格構造を除去する工程を含み得る。いくつかの態様において、方法は、レーザ照射もしくは化学エッチング、または他の清浄化により、1つ以上の層を平滑化する工程を含み得る。ポリマーまたは骨格構造は、1つ以上のブロックコポリマーであり得る。一態様において、方法は、上部、または底部の基板上にキャッピング層を適用する工程をさらに含み得る。

【0023】

【0023】いくつかの態様において、材料または構造特徴は、化学エッチング、レーザ照射もしくは加熱、アニール、イオンエッチング、原子層エッチング、または蒸気アニールの処理方法の1つにより、清浄化、平滑化または後処理され得る。

10

【0024】

【0024】本開示は、付随する図面と併せて考察される以下の詳細な説明に関連して、より十分に理解され得る。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】【0025】図1は、ここに記載される材料の構造と比較した、EUV波長におけるMo/Si複数層スタックの反射率特性の詳細を示す。図はまた、反射率に対する表面粗さの効果を示す。

【図2】【0026】図2は、構造特徴を含む3次元構造の一態様、およびEUV波長における構造からの例示的反射率プロファイルを示す。

20

【図3】【0027】図3は、ここに記載される材料によるフォトリソグラフィーマスクの一態様を示す。

【図4】【0028】図4は、ここに記載される材料によるフォトレジストの一態様を示す。

【図5】【0029】図5は、ここに記載される材料による光学素子または表面の一態様を示す。

【図6】【0030】図6は、ポリマーテンプレートを使用してここに記載される材料を作製するための製造プロセスの一態様を示す。

【図6A】【0031】図6Aは、本発明による光学素子を作製するためのプロセスである。

【図6B】【0032】図6Bは、本発明による光学素子を特性決定するためのプロセスである。

30

【図7】【0033】図7は、原子層堆積を使用したEUVミラーの反射率プロファイルを示す。

【好ましい態様の詳細な説明】

【0026】

【0034】極紫外線（EUV）を使用したリソグラフィは、より小さい加工寸法を有するデバイスの製造を可能にし得る。しかしながら、ほとんどの材料は、EUVスペクトル内の電磁放射線に対して高い吸収を有する。EUVスペクトル内での低い吸収率を有する天然材料の選択は限られている。したがって、ほとんどの材料の高い吸収は、EUVリソグラフィ（EUVL）システムの性能に影響する。たとえば、EUVLシステムを操作するために、高レベルの光強度が必要である可能性がある。システムはまた、増加した光強度のために、大規模な熱管理システムが必要である可能性がある。

40

【0027】

【0035】本開示は、EUVLシステムの性能を改善し得る材料または材料構成を説明する。本開示は、これらの材料の製造、ならびに、EUVLシステムのコンポーネント、装置、およびデバイスにおけるこれらの材料の使用をさらに説明する。ここに記載される材料、方法およびシステムはまた、電磁放射線が紫外線および軟X線波長内にあるシステムにおいて使用され得る。

【0028】

【0036】本材料は、UV、EUV、または軟X線波長を使用してもよい非リソグラフィ

50

システムにおける性能をさらに改善し得る。たとえば、ランプおよび光源、生物学的（たとえば生物学的アッセイおよびアレイ開発）、植物学的システム、画像化および顕微鏡システム、センサ活性化、蛍光、量子ドット、天文学的システム、材料処理システムならびに原子、核および粒子放出放射、加速システム、宇宙システムである。

【0029】

[0037]ここで使用される場合、UV線は、約400ナノメートルから120ナノメートルの波長範囲内の電磁放射線であり、EUV線は、約120ナノメートルから1ナノメートルの波長範囲内の電磁放射線であり、軟X線は、約1ナノメートルから0.01ナノメートルの波長範囲内の電磁放射線である。選択された波長範囲は、UV、EUVまたはX線範囲内の励起と同等であってもよい2光子以上の過程の一部であってもよい。概略的な文献において、定義上のいくつかの差が存在してもよいが、意図される領域は、ほぼ同じである。さらに、意図される範囲は、XUV線として定義される放射線を包含することを意図する。半導体リソグラフィシステムでは、対象となる波長は、13.5nmである。

10

【0030】

[0038]本開示はまた、生体材料開発における用途、印刷およびパターンニング、顕微鏡、材料処理、天文学的システム、露光、画像化および走査システム、照明、感知、編集もしくは転写システム、たとえばレーザ誘導転写、監視、観察、検査もしくは検出システム、高解像度システム、たとえば望遠鏡、衛星、バイオ技術または遺伝的用途における、UV、EUV、XUV、軟X線を使用するシステム、装置および方法を説明する。より具体的には、用途は、3D印刷、選択的生体材料パターンニング、バイオセンサ活性化、DNA／ペプチドパターンニング、配列決定、量子ドット活性化、蛍光顕微鏡、選択的生体材料活性化を含み得る。

20

【0031】

[0039]現代のEUVスキャナまたはリソグラフィシステムは、ウエハに送達される光を増加させるために、高度に反射性のミラーを必要とする。最大12個以上のミラーを含むシステムでは、反射性が制限されたミラーのために、大量の光が失われる。スキャナシステム全体は、1%未満の全体効率を有する。従来の技術水準のミラーは、モリブデンケイ素複数層のコーティングから作製され、これは、13.5nmにおいて理論的に72%の反射率を有するが、実際には製造された時に67%まで低減されている。製造プロセスは、層の界面間に0.6nmの表面粗さを導入し、これは光を散乱させる。図1のグラフ100は、Mo-Siから形成される最高性能の先行技術の反射ミラーのシミュレートされた効率を示し、散乱を含んでいる。際立って対照的に、ここで開示される新材料および構造は、80%の理論反射率を提供する。第1の考慮点として、反射率の単純な10%の増加は飛躍的には見えない可能性があるが、フォトリソグラフィスキャナにおける複数の反射ミラーの使用を考えてみる。そのような場合、技術水準の理論上のミラーは、スキャナへのエネルギー入力0.3%をウエハに送達する。一方、ここで開示されるミラーは、1%を受け渡す。現在のEUV光源により、この新たな光学素子は、はるかにより短い波長であっても比較的低出力の光源の使用を可能にする。このようにして、より短いEUV波長への移行に関連した著しい電力消費、製造コスト、工学的課題および熱問題が回避される。

30

40

【0032】

[0040]本開示は、極紫外線波長用途において使用され得る新材料を説明する。新材料は、1つ以上の電磁波波長範囲での動作を必要とする用途において使用され得る特徴を含んでもよい。一態様において、構造特徴の寸法は、極紫外線用途において使用される波長とほぼ同じオーダーである。たとえば、構造特徴は、約13.5nmの寸法を有し得る。いくつかの態様において、特徴は、10から20nmのオーダーの寸法を有する構造特徴であってもよい。別の態様において、材料は、0.001nmから10nmの範囲内の構造特徴を有し得る。さらに別の態様において、材料は、10nmから250nmの範囲内の構造特徴を有し得る。これらの特徴は、ナノスケール特徴と呼ぶことができる。

50

【0033】

[0041] ナノスケールの構造特徴は、典型的には、材料の光学的特性およびメソスケールでの全体的構成を変更するために、材料内に構成される。選択されるナノスケール構造の設計、タイプ、形状および分布に依存して、異なる光学的特性を新材料に帰属させることができる。たとえば、球の3Dアレイ、または基板における穴もしくは空隙の2D層であり、全体的な材料構成はアレイであり、ナノ構造特徴は、球、または他の形状の素子、または空隙のいずれかである。典型的には、単一の特徴ではなく、これらのナノ構造特徴の集合が、全体的な材料構成を形成する。たとえば、構成は、選択された波長における反射率を向上させるように、または選択された波長における光吸収を低減するように、または全体的透過率を、ナノスケール特徴を有さないバルク材料の透過率より高く改善するように、慎重に選択され位置付けられるであろう。ここでの開示は、所望の効果を達成するための異なる種類の構成を、次いで所望の構造を作製するための製造方法を説明する。典型的には、所望の光学性能を達成するために必要とされる、選択された波長における必要な所定の配置を理解するために、シミュレーションが使用される。

10

【0034】

[0042] 新材料は、紫外線(UV)波長範囲または軟X線範囲を使用する用途における、そのバルク相当物からの吸収を低減する、または増加させるように設計されたナノスケール特徴を含み得る。

【0035】

[0043] 新材料は、表面プラズモン効果、または低減された光吸収により光の光学的透過を著しく増加させるように設計されたナノスケール特徴を含み得る。これは、薄膜またはレンズに必要とされうる極めて透明な材料を生成するのに有用である。

20

【0036】

[0044] 一態様において、構造特徴の寸法は、UV波長に相関し得る。他の態様において、構造特徴の寸法は、軟X線波長範囲に相関し得る。たとえば、いくつかの用途において、ナノスケール特徴は、その用途において使用される放射線の波長にほぼ相関し得る。材料は、サブ波長の特徴、すなわち光の波長より小さい特徴を含んでもよく、または、材料は、光の波長の整数倍である加工寸法を含んでもよい。

【0037】

[0045] ナノスケール特徴は、たとえば、周期的または半周期的、準周期的または非周期的構造、無作為または繰り返しもしくは反復的な素子を含んでもよい。周期的構造は、1次元、2次元または3次元構造であってもよい。構造は、層状構造の一部であってもよく、または基板上にあってよい。基板は、平坦または非平坦または自由形態であってもよい。周期的構造の例は、ナノ粒子の2Dまたは3Dアレイ、ジャイロイド構造、スイスロール状構造を含む。

30

【0038】

[0046] ナノスケール特徴は、1次元、2次元、または3次元であってもよい。ナノスケール特徴は、任意の寸法の任意の形状、たとえば、これらに限定されないが、層、フィルム、球、ブロック、錐体、環、多孔質構造、円筒、連結形状、シェル、自由形態形状、キラル構造、半球、断片またはそれらの任意の組み合わせであり得る。

40

【0039】

[0047] 材料は、たとえば、段階的構造を含んでもよい。たとえば、任意の寸法の層状構造であり、材料内のいくつかの層が、前の層から増加または減少する長さ、奥行き、厚さ、周期または繰り返し単位を有する。一態様において、層が段階的な屈折率をもたらすように配置されている場合、より広い波長または角度範囲のためにカスタマイズされた光学的応答がもたらされる。構造は、層状構造の一部であってもよく、または基板上にあってよい。基板は、平坦または非平坦または自由形態であってもよい。

【0040】

[0048] 材料は、多孔質材料を含んでもよい。たとえば、多孔質金属構造、多孔質金属フォーム、または多孔質ナノ粒子であり、多孔性または3D閉じ込めが、光吸収を低減する

50

。たとえば、ナノ粒子は、金属のコーティングを有する SiO_2 であってもよい。多孔質材料はまた、光学的特性、たとえば角度範囲を制御するために、様々な充填率、すなわち細孔サイズとその壁厚との間の比率を有してもよい。

【0041】

[0049]いくつかの態様において、UV波長範囲内での光学性能をさらに向上させるために、使用される基材のバルク密度を減少または増加させることが有益である。基材のバルク密度を増加させるために、ここに記載される堆積法が使用されてもよい。材料のバルク密度を減少させるために、ナノスケール構造が使用されてもよい。

【0042】

[0050]ナノ構造特徴の追加はまた、屈折率の局所的変化、および光が反射、透過、吸収または散乱されてもよい局所的な光学界面をもたらす。反射、透過、吸収または干渉性散乱を向上させるために、複数の界面が集合的に使用され得る。

【0043】

[0051]図2は、空隙220を有する3Dアレイ200の一態様を示す。材料210は、任意の形状のギャップまたは空隙220を含んでもよい。ギャップまたは空隙220は、任意の寸法の材料210にわたって分布してもよく、0.01nmからミクロンサイズの範囲のサイズを有し得る。ギャップまたは空隙220は、流体、液体ガス、単原子材料、有機材料、ポリマーまたは真空中で充填されていてもよい。材料は、メンブレン、自立構造もしくは素子、または部分支持構造もしくは特徴、または支持構造を含んでもよい。特徴は、構造またはコンポーネントにより支持されてもよい。ギャップは、周期的、または無作為に分布してもよい。ガスは、 O_2 、 H_2 、He、 N_2 、Ar、 CO_2 、または非不活性ガスを含む他のガスを含んでもよい。一例は、空気ギャップ（たとえば220）を有する金属球（たとえば210）の3D周期アレイ（たとえば200）である。システムが真空下にある場合、空隙もまた真空を含んでもよい。図2はまた、空隙を含んでもよい材料からの反射率プロファイル230を示す。図2に示されるように、反射率230は、約13.5nmの波長で70%超である。

【0044】

[0052]材料は、単原子材料または単分子層のマクロまたはナノ構造特徴をさらに含んでもよい。単原子および単分子層材料のいくつかの例は、グラフェン、グラファイト、硫化モリブデン、セレン化モリブデン、シリセン、ゲルメン、およびカーボンナノチューブを含む。単原子材料は、光学素子、または熱管理もしくは冷却機構素子として機能し得る。単原子材料は、金属、誘電体、半導体等の他の材料と組み合わせて使用されてもよい。これは、層状構造、周期的構造、複数次元もしくは自由形態構造の一部を形成してもよく、または基板上にあってもよい。

【0045】

[0053]材料は、有機材料または生体材料であってもよい。材料は、有機または生体材料のマクロまたはナノ構造特徴をさらに含んでもよい。有機材料または生体材料の例は、波長内でより低い吸収を有するDNA、タンパク質、または他の分子もしくはゲノム材料を含む。有機材料または生体材料はまた、犠牲材料、またはソフトテンプレートもしくは骨格構造であってもよい。有機または生体材料は、ポリマーまたは誘電体または半導体を含むがこれらに限定されない他の材料内にカプセル化されてもよい。有機または生体材料は、光学素子、または熱管理もしくは冷却機構素子として機能してもよい。有機または生体材料は、金属、誘電体、半導体等の他の材料と組み合わせて使用されてもよい。これは、層状構造、周期的構造、複数次元もしくは自由形態構造の一部を形成してもよく、または基板上にあってもよい。

【0046】

[0054]材料はまた、ポリマーを含み得る。材料は、ポリマーのマクロまたはナノ構造特徴をさらに含んでもよい。ポリマーはまた、犠牲材料、またはソフトテンプレートもしくは骨格構造であってもよい。いくつかの態様において、ポリマーが除去されて、材料中にギャップまたは空隙が残されてもよい。これらのギャップまたは空隙は、材料中の構造

10

20

30

40

50

特徴を形成してもよい。他の態様において、ポリマーは、材料中に残留し得る。ポリマーは、フォトレジストであってもよい。ポリマーはまた、レーザまたは2光子以上のレーザ過程により照射および露光されてもよい。

【0047】

[0055]材料は、金属、半導体、合金、誘電体、化合物、ガス、液体またはこれらの組み合わせを使用して作製されたナノスケール特徴を含んでもよい。これらのナノスケール構造は、波長の1つ以上のバンドにおける材料による吸収を低減するように加工され得る。金属は、たとえば、金、銀、白金、モリブデン、ベリリウム、ルテニウム、ロジウム、ニオブ、パラジウム、銅、ランタン、ロジウム、金、銀、銅、白金、パラジウム、ゲルマニウム、テクネチウム、ストロンチウム、またはジルコニウムを含んでもよい。組み合わされた材料は、たとえば、ケイ素、二酸化ケイ素、炭化ホウ素、炭素、有機物、生体材料、ゲルマニウム、ポリマーまたは単原子材料もしくは単分子層または空隙、液体またはガスまたは他の元素、合金または化合物、または真空を含んでもよい。この場合、いずれの材料も、屈折率の虚数部により説明されるような少量の吸収を有し得、一方の材料は他方よりも高い。

【0048】

[0056]材料は、アレイを形成する、または1次元、2次元もしくは3次元で周期的であるナノサイズ構造および特徴、たとえば、これらに限定されないが、フォトリック結晶、プラズモニック結晶、メタマテリアル、キラル構造またはサブ波長構造を有してもよい。アレイの特徴は、波長、スペクトルバンド幅、光バンドギャップ角度許容 (angular acceptance)、平均反射率 (スペクトル範囲にわたり平均化される場合) を含む反射率、透過、吸収、散乱および電磁増大因子、共鳴または相互作用モードを最適化するように調整されてもよい。構造は、電磁相互作用を増加させるために光の群速度を遅速化する空洞を提供してもよく、または、ある特定の電磁ノード (electromagnetic node) が高められ、ある特定のノードが禁止される導波路もしくは空洞を形成してもよい。伝搬の禁止モードの場合、これは、調整可能なピーク波長およびスペクトルバンド幅特性を有する、選択的または無指向性のミラーを形成するために使用されてもよい。空洞はまた、2光子以上の過程、または、赤外線励起からEUV線を放出する光源、たとえばプラズマ源において必要とされてもよい、赤外線からEUVへの光の変換を向上させるために使用され得る。材料はまた、群速度を遅速化または加速させ、それによって材料内の光の吸収をそれぞれ増加または減少させるように設計されてもよい。

【0049】

[0057]材料のナノスケール特徴は、たとえば、3D六方充填アレイとして構成されてもよい。3D六方充填アレイは、金属を含んでもよい。金属は、たとえば、金、銀、ルテニウム、モリブデン、ケイ素、ゲルマニウム、または白金、パラジウム、または他の材料であってもよい。たとえば、図2を参照されたい。

【0050】

[0058]材料のナノスケール特徴は、たとえば、ジャイロイド構造を含んでもよい。ジャイロイド構造は、金属、たとえば、金、銀、ルテニウム、モリブデン、ケイ素、ゲルマニウム、または白金であり得る。

【0051】

[0059]材料のナノスケール特徴は、たとえば、グラフェンまたはモリブデンおよびグラフェン (Mo-グラフェン) を使用して作製されてもよい。ナノスケール特徴は、グラフェンダブルジャイロイド構造を含んでもよい。

【0052】

[0060]材料は、基板上に位置してもよい。基板は、ケイ素もしくは溶融シリカ、石英、ガラス、低熱膨張基板、または他の基板、たとえばゼロデュアであってもよい。基板または基板上に堆積されたフィルムは、下のシード層を有してもよい。たとえば、複数層構造の一部として、または骨格構造上に金属フィルムが堆積される場合、SiO₂、TaO₅、サファイア、ソーダ石灰ガラス、または他の金属、誘電体、元素または化合物の下

10

20

30

40

50

ード層が、金属または複数層フィルムの接着およびフィルム品質を補助するために最初に堆積されてもよい。シード層は、基板上、または材料態様内のいずれかにあってもよい。

【0053】

[0061]本開示は、材料を製造するために使用される方法、装置および技術をさらに説明する。EUV材料は、トップダウンの製造手順を使用して製造することができ、材料は、制御された真空環境中での電着により平坦基板上に堆積される。堆積された材料は、約5 nm以下の厚さおよびラムダ/20未満の粗さ係数を有し得る。材料の全体的な反射または透過を低減する異常からのミー散乱に起因して、低い粗さ係数が好ましくなり得る。十分に低い粗さを有する超平坦材料の堆積は、困難となり得る。複数の材料または層状構造が使用される場合、各材料および層は、個々に平滑化または研磨され得る。

10

【0054】

[0062]いくつかの態様において、EUV材料は、ボトムアップの手法を使用して製造され得る。ボトムアップの製造手法において、バルク材料は、構造の底部末端から物質を挿入することにより、徐々に成長させることができるため、平滑化のためにただ1つの面（最上の外側の層）しか必要としない。ボトムアップの手法は、UV、EUVおよび軟X線範囲の波長における使用のためのリソグラフィーベースの材料を製造するために使用され得る。

【0055】

[0063]一態様において、特定波長に対して最適化された材料は、ソフトテンプレート手法を使用して製造され得る。ソフトテンプレート手法では、限定されないが、ある特定のポリマーまたは犠牲もしくは一時的材料が、電着および他の材料堆積技術と併せて一時的に使用されてもよい。犠牲材料またはポリマーは、ソフトテンプレートまたは骨格構造を形成し、これは後に、実際の材料が所定位置に置かれたら除去されてもよい。犠牲または一時的材料は、化学エッチングまたは他の方法により除去されてもよい。犠牲材料の一例は、フォトレジストであってもよい。一時的材料の別の例は、ナノスフェアである。ソフトテンプレート手法は、UV、EUVおよび軟X線範囲内の波長または波長範囲の1つ以上に対する吸収を低減するために最適化されたリソグラフィーベースの材料を製造するために使用され得る。これらのEUV材料は、さらに、リソグラフィーシステム用の素子を製造するために使用され得る。図6は、ポリマーベースのソフトテンプレート手法を使用した、ここに記載される材料の製造のための方法の一態様を示す。方法550は、ホスト層を研磨する工程を含んでもよい。いくつかの態様において、方法は、ポリマーまたは骨格構造を組織化させる工程をさらに含み得る。さらに、方法は、骨格構造上に主要層を成長させることを含み得る。方法はまた、主要層の表面を研磨することを含み得る。さらに、方法は、材料の反射率が0.1 nm乃至250 nmの波長で70%超であるように、ポリマーまたは骨格構造を除去する工程を含み得る。いくつかの態様において、方法は、レーザー照射または化学エッチングにより、1つ以上の層を平滑化する工程を含み得る。ポリマーまたは骨格構造は、1種以上のブロックコポリマーであり得る。一態様において、方法は、キャッピングまたは基板を適用する工程をさらに含み得る。

20

30

【0056】

[0064]ソフトテンプレート手法の別の態様において、ポリマー材料もしくはブロックコポリマーもしくはミセル、または金属有機フレームワーク、または分子篩、または生物学的材料、または有機材料、またはメンブレンが、基板上にスピニングされてもよい。構造は、最終的に、加熱、アニール、化学洗浄または堆積の1つ以上を含む後続の処理工程により構築される。堆積技術は、広角堆積もしくは可変角度堆積またはスパッタリング、電鍍、溶媒堆積、溶媒蒸気アニール、超音波熱分解、または原子層堆積を含んでもよい。ソフトテンプレート手法は、大面積EUV材料を生成するために使用されてもよい。

40

【0057】

[0065]EUV材料はまた、電鍍または他の同様のプロセスを使用して製造され得る。電鍍では、材料、たとえば金属を、化学的、電氣的または磁氣的手段により、別の材料を通

50

して成長させる。この方法は、金属モリブデンおよびルテニウムの電鍍において使用され得、これらは、一般的に電鍍される金属ではない。電鍍プロセスは、UV、EUVおよび軟X線範囲におけるリソグラフィベースの材料の製造において使用され得る。

【0058】

[0066]原子層堆積を使用してEUV材料を製造させることが極めて望ましいことが判明している。原子層堆積のカテゴリーは、特定のプロセス、たとえば原子層堆積、原子層エピタキシー、原子層堆積や、プラズマ化学気相堆積、低圧化学気相堆積、金属有機化学気相堆積、またはエピタキシーを含む化学気相堆積を含んでもよい。原子層堆積は、良好な化学量論、高純度、バルク密度、3D共形性、低欠陥および低表面粗さの極めて高品質のフィルムを生成する、自己限定的プロセスである。原子層堆積は、犠牲材料を堆積させ、骨格構造内およびその周囲に、またはビルディングブロックの組織化中に、代替基板または材料を提供するために使用され得る。

10

【0059】

[0067]EUV材料における低い表面および界面粗さならびに高い共形性を有する材料の原子層堆積は、効率および反射率を増加させるために極めて望ましい。図7は、原子層堆積により製造された材料によるEUV反射率700の改善を示す。具体的には、図7は、理論反射率702、ならびにスパッタリング703および原子層堆積704プロセスに対する反射率を示している。

【0060】

[0068]ここで、図6Aを参照すると、原子層堆積プロセスを使用するためのプロセス600が示されている。特に、プロセス600は、EUV波長での、より広義には約0.1nmから約250nmの任意の波長における使用のための光学素子の製造および特性決定に関する。概して、プロセス600は、光学素子を製造する(602)、ならびにその光学素子および材料を特性決定する(604)プロセスを示す。ブロック607に示されるように、所定のナノスケール構造が配置される(609)基板が用意される。いくつかの場合において、ナノスケール構造は前述のような骨格を含んでもよい。いくつかの場合において、骨格は、最終材料構成の一部となってもよく、他の場合において、製造プロセス中に除去されるように犠牲的であってもよい。ナノ構造が配置されたら、原子層堆積プロセスを使用して材料が堆積される(611)。特定の材料は、前述されたもののいずれかであってもよいが、モリブデンおよびルテニウムが特に有用であることが判明している。原子層堆積611の使用によって、極めて均一な厚さの材料を、厚さ3nm未満で適用することができる。さらに、層の適用は、層の結果的なトポロジーがナノ構造を顕著に示すものであるように、高度の共形性を有する。

20

30

【0061】

[0069]任意に、犠牲骨格の場合、骨格が除去されてもよい(616)。そのような場合、いくつかの場合において、前述のように素子の材料構成の一部となってもよい空隙が残留してもよい。他の場合において、骨格が使用される場合、骨格が残留してもよく、また材料構成の一部となってもよい。最後に、光学素子は、前述のように研磨およびキャッピングされる(621)。

【0062】

[0070]EUV波長における高い反射率を達成する上で、2種類の材料が特に有望であることが示されている。ルテニウム、およびより顕著にはモリブデンが、共にEUV光学素子における基材として特に効果的であることが証明されている。しかしながら、ここに記載される使用の前には、これらの2種の元素は、EUV反射性に必要な改善された粗さおよび共形性を提供するような様式での、原子層堆積を使用した堆積に成功していなかった。しかし、後述するように、特別に開発された前駆体の使用によって、そのような共形性および改善された粗さ特性が達成された。

40

【0063】

[0071]開発プロセスは、1種以上の特定の前駆体の新規な使用を含んでもよい。前駆体は、固体、液体または蒸気であってもよい。前駆体はまた、金属、または金属有機物、ま

50

たは純粋な有機物であってもよい。堆積は、シーディングプロセスおよび汚染を除去するためのパージプロセスを含んでもよい。原子層堆積は、前駆体をバブリングするためにガスが使用されるブーストプロセスを使用してもよい。ツールは、堆積プロセスにおいてプラズマを使用してもよい。さらに、堆積は、周囲ガスの使用を含んでもよい。ガスは、 N_2 、 O_2 、 NH_3 、 H_2 を含んでもよい。反応は、自己限定的であってもよい。光学素子上に、またはその一部として原子層堆積により堆積されてもよい材料の例は、これらに限定されないが、金属、ルテニウム、モリブデン、ストロンチウム、ジルコニウム、酸化モリブデン、 SiO_2 、ケイ素、タンタル、チタンおよびそれらの化合物を含んでもよい。 Mo の堆積のための固有の前駆体は、これらに限定されないが、 $MoCO_6$ 、 $MoCl_5$ および $MoCl_6$ 、 MoO_3 、 $MoCl_4$ 、 MoO_2 、 $C_{22}H_{22}Mo_2O_6$ 、 $Cl_6H_{10}Mo_2O_6$ 、 $Cl_{10}H_{10}Cl_2Mo$ 、 $Cl_{10}H_{10}Cl_2Mo$ 、 MoF_6 、 Si_2H_6 を含む。 Ru 堆積のための固有の前駆体は、 $Cl_{10}H_{10}Ru$ 、 $C_7H_9RuC_7H_9$ 、 $Ru(C_5(CH_3)_5)_2$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ を含む。さらに、真の原子層堆積を形成するために、上で列挙された前駆体のいずれかと組み合わせて、有機前駆体の使用が用いられてもよい。有機前駆体の例は、ジヒドロプラジン (dihydropyrazine) を含む。

10

【0064】

[0072]原子層堆積により製造された少なくとも1つの素子を含むEUV、DUV、軟X線または光学材料は、他の材料と複合的に組み合わせて、または1つ以上の次元もしくは階層の構造において使用されてもよい。たとえば、複数層のミラーが、原子層堆積により製造された上部層の全てまたはいくつかを含んでもよい。原子層堆積コンポーネントの粗さは、1nm未満であってもよい。さらに、他の堆積法とは異なり、原子層堆積の表面粗さは、0.5nm未満であってもよい。原子層堆積を使用して、極めて高いレベルの共形性が、1:1以上のアスペクト比で達成されてもよい。下の構造は、単一もしくは複数の次元の固体または多孔質であってもよく、原子層堆積により共形的にコーティングされ得る。

20

【0065】

[0073]材料の調製は、堆積の前または後のいずれかの清浄化工程を含んでもよい。材料が基板上に調製される場合、基板は、堆積の前または後に清浄化工程を必要としてもよい。清浄化工程は、酸または塩基の使用を含み得る。材料または基板は、シラン化工程を使用して調製されてもよい。

30

【0066】

[0074]材料構成はまた、70%超の反射率を達成するために、気泡核形成プロセスまたは有機蒸発プロセスにより製造されてもよい。材料は、その化学量論的形態から改変された基本元素もしくは化合物もしくは合金を含んでもよく、または同位体であってもよい。いくつかの場合において、材料のバルク密度は、光学的特性を調整するために変更されてもよい。材料は、全誘電体ミラーを生成するために、誘電体の形態の材料の単一のバルクまたは集合から形成されてもよい。材料またはその基板はまた、1つ以上の自由度を有する機械加工設備を使用して、複数次元の付加製造機器において製造されてもよい。

【0067】

40

[0075]EUV材料は、自己組織化または他の同様のプロセスを使用してさらに製造され得る。自己組織化において、材料のある特定の側面、たとえばナノスケール特徴が互いに組織化し、全体的なバルク構造を形成する。組織化形成は、自己組織化または誘導組織化のいずれかであってもよい。一態様において、特徴は、化学的または電気的または磁気的手段により、所与の剛性構造を保持し得る。この一例は、化学的に分極した材料である。別の態様において、材料の基板は、その上に設置されるバルク材料の優先的な構造または態様を確実にするように、予めパターンニングされていてもよい。別の態様において、基板は、その上に設置されるバルク材料の優先的または選択的構造または態様を確実にするように、有機物もしくは生体材料で表面処理されていてもよく、または化学的に処理されてもよい。自己組織化手法は、UV、EUVおよび軟X線範囲の波長における使用のための

50

リソグラフィーベースの材料を製造するために使用され得る。

【0068】

[0076]材料はまた、折り曲げプロセスを使用して製造されてもよい。折り曲げプロセスにおいて、材料または材料のサブセットは、材料構造全体により高い次元を追加するために、折り曲げられてもよく、または屈曲されてもよく、またはヒンジ状となってもよい。たとえば、これらに限定されないが、金属-誘電体2Dアレイが折り曲げられて3D階層物体を形成してもよく、全体的なバルク材料は、元の材料の複数単位のスタック構造を示す。

【0069】

[0077]材料はまた、ビルディングブロックプロセスを使用して製造されてもよい。ビルディングブロックプロセスにおいて、材料または材料のサブセットが組織化またはスタックされて、全体的なバルク材料構造が形成されてもよい。たとえば、これらに限定されないが、金属半導体、3Dアレイが任意の構成でスタックされ、3Dバルク材料物体が形成されてもよく、全体的なバルク材料は、元の材料の複数単位のスタック構造を示す。

【0070】

[0078]材料は、たとえば、化学エッチングプロセスにより製造されてもよい。また、半導体またはポリマーまたは金属中の材料を選択的に除去するために、化学エッチャント（たとえば酸）が使用されてもよい。

【0071】

[0079]いくつかの態様において、材料は、脱合金プロセスを使用して製造されてもよい。この方法において、材料は、金属を含んでもよい。金属は、たとえば加熱／溶融プロセスにより別の補助的な金属と混合され、インゴットを形成してもよい。その後、補助的金属、たとえば金または銀を選択的に除去し、元の材料の多孔質構造を残すために、腐食性であってもよい酸が使用されてもよい。残りの構造は、原子レベルで均一および平滑な表面を形成してもよい。

【0072】

[0080]EUV材料、または材料の任意のサブセットもしくは要素は、レーザを使用してさらに研磨または平滑化され得る。レーザは、フェムト秒またはピコ秒範囲内のパルス持続期間を有してもよい。レーザは、製造の前、その間、またはその後に使用されてもよい。レーザはまた、製造後に材料に照射して、任意の欠陥、異常または不均一性を消す、除去する、清浄化する、または取り除くために使用されてもよい。これは、製造プロセスに直接関与していない欠陥の除去を含む。たとえば、フォトマスク上の材料の態様において、フォトマスクは、その製造プロセスの別の部分からの欠陥粒子、またはリソグラフィーもしくは光源システムにおける迷走イオン／原子からの欠陥粒子を受容し得る。その後、フォトマスクは、レーザ照射プロセスにより清浄化され得る。

【0073】

[0081]いくつかの態様において、材料のナノスケールの構造特徴またはビルディングブロックまたは素子が、レーザによりさらに製造されてもよい。レーザは、製造の前、その間、またはその後に使用されてもよい。レーザ手法は、2光子以上の過程の手法の一部であってもよい。

【0074】

[0082]材料または材料の任意のサブセットもしくは要素は、制御された濃度の化学エッチャントを使用してさらに研磨または平滑化されてもよい。一態様において、材料または材料の任意のサブセットもしくは要素は、材料の形成中に、界面活性剤を使用してさらに平滑化されてもよく、または化学的に処理された表面であってもよい。界面活性剤は、後に除去されてもよい。化学的な界面活性剤の手法は、UV、EUVおよび軟X線範囲内の使用のためのフォトリソグラフィ構造形成物を製造するために使用され得る。

【0075】

[0083]材料または材料の任意のサブセットもしくは要素は、プラズマエッチャントもしくはイオンエッチング、電子エッチングを使用して、または走査型電子顕微鏡内で、また

10

20

30

40

50

は原子層エッチングを使用して、さらに研磨または平滑化されてもよい。一態様において、材料は、無指向性エッチングにおいて放射線、イオンもしくは分子衝撃により後研磨されてもよく、または誘導結合プラズマ（ICP）エッチングツールにより研磨されてもよい。

【0076】

[0084]材料または材料の任意のサブセットもしくは要素、あるいはナノスケール特徴はまた、リソグラフィーまたは印刷またはパターニングプロセスにより製造されてもよい。リソグラフィーまたは印刷プロセスは、たとえば、電子ビームリソグラフィー、ナノインプリントリソグラフィー、UV、EUVもしくはX線リソグラフィー、2Dもしくは3Dリソグラフィー、ステレオリソグラフィー、集束電子もしくはイオンビーム、走査トンネル顕微鏡、走査プローブリソグラフィー、原子間力顕微鏡、ゾルーゲルナノ加工、2光子以上のリソグラフィー、ディップペンリソグラフィー、近接場リソグラフィー、レーザ支援インプリンティング（laser assisted imprinting）、温度ベースのパターニング、レーザベースのパターニング、レーザ誘導転写プロセスを含んでもよい。さらに、リソグラフィーまたは印刷プロセスと組み合わせてエッチングまたは堆積または温度プロセスが使用されてもよい。リソグラフィーまたは印刷手法は、UV、EUVおよび軟X線範囲でのリソグラフィーベース材料を製造するために使用され得、またリソグラフィーデバイス、システムまたは装置内で使用され得る。

10

【0077】

[0085]別の側面において、本開示は、選択された電磁波波長範囲での使用のためのナノスケール特徴を含む材料を作製する方法に関する。材料は、リソグラフィーまたは他の光学用途に使用される素子またはデバイスに関してここで説明されたような材料であってもよい。材料はまた、ブロックコポリマー骨格プロセスを使用して製造され得る。方法は、たとえば、少なくとも第1のブロックおよび第2のブロックを有するブロックコポリマー構造を製造することを含んでもよい。方法は、第1のブロックを除去すること、および第1のブロックにより占有された構造の体積の少なくとも一部を、金属または半導体またはポリマー、誘電体または単原子材料で置きかえることをさらに含んでもよい。ブロックコポリマーの手法は、UV、EUVおよび軟X線範囲の波長における使用のためのリソグラフィーベースの材料を製造するために使用され得る。

20

【0078】

[0086]第1のブロックは、たとえば、選択的に分解可能なブロックであってもよい。方法は、全体的または部分的に、第2のブロックを除去すること、および／または任意の追加的ブロックを除去することをさらに含んでもよい。第2のブロックおよび／または任意の追加的ブロックは、プラズマエッチング等のプロセスを使用して除去され得る。

30

【0079】

[0087]体積の少なくとも一部の置きかえは、たとえば、金属または半導体を電気化学的に堆積させることを含んでもよい。体積の少なくとも一部の置きかえは、金属または半導体の電着または電鍍を含んでもよい。

【0080】

[0088]別の態様において、材料は、スイスロールまたはラミネートプロセスを使用して製造され得る。スイスロールプロセスにおいて、材料または材料のサブセットは、材料構造全体により高い次元を追加するために一端からロールされてもよく、材料全体の断面は、材料の複数の形成物として見える。たとえば、これに限定されないが、金属-誘電体2Dアレイが一端からロールされて3D円筒状物体を形成してもよく、軸に垂直な円筒状物体の断面は、元の材料の複数単位のスタック構造を示し得る。

40

【0081】

[0089]別の側面において、本開示は、システムまたはサブシステムの素子に関する。素子は、選択された電磁波波長範囲内の電磁放射線または電磁相互作用強化に対して少なくとも部分的に反射性または透過性であるように設計されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。材料は、ここで前述または後述されるような材料であってもよい。材料

50

は、素子上に設置されてもよく、あるいは素子内に埋め込まれてもよく、あるいは放射線放出システム内もしくは放射線放出システム内の素子内、または選択された波長範囲での放射線監視デバイス内に埋め込まれてもよい。

【0082】

[0090]一態様において、システムまたはサブシステムは、リソグラフィシステムである。素子は、リソグラフィシステムのコンポーネントの1つであってもよい。たとえば、素子は、これらに限定されないが、フォトマスク、検出器、波長モニタ、バンド幅もしくは出力モニタ、センサ、フォトレジスト、基板、冷却機構、熱管理機構、光源、ランプ、レーザ、光学素子、マスクアライナ、積分器、構造要素、電気デバイス、光学デバイス、またはシステム内に格納される任意の他のコンポーネントを含んでもよい。システムまたはサブシステムはまた、半導体製造デバイスまたは装置を含んでもよい。図3は、材料316を含み得る素子300（この例ではフォトマスク）を示す。マスク310は、選択された波長の放射線320を受容し得る。一態様において、材料316は、図2に関して説明されたように、3Dアレイであり得る。他の態様において、材料316は、素子300の反射率を増加させ得る、ここに記載される材料のいずれかであり得る。いくつかの態様において、素子300の反射率は、選択された波長に対して70%超まで増加され得る。波長は、0.1nm乃至250nmであり得る。材料316は、図3において示されるように、マスク310内に統合され得る。一態様において、材料は、マスク310の上部層と底部層との間に挟まれる。材料316を貼り付ける他の方法もまた使用され得る。

【0083】

[0091]リソグラフィシステムに加えて、上述の材料はまた、バイオ技術システム、2Dもしくは3D印刷もしくはパターンニングシステム、または材料処理システムにおいて使用され得ることが留意されるべきである。これらのシステムはまた、性能を改善するためにEUV材料を使用し得る素子を含み得る。たとえば、素子は、フォトマスク、検出器、波長モニタ、バンド幅もしくは出力モニタ、センサ、フォトレジスト、基板、冷却機構、熱管理機構、光源、ランプ、レーザ、光学素子、マスクアライナ、積分器、構造要素、またはシステム内に格納される任意の他の素子もしくはコンポーネントを含み得る。いくつかの態様において、EUV材料は、投影レンズシステムにおいて使用され得る。たとえば、このシステムにおいて、機材、たとえば望遠鏡または衛星は、選択された波長範囲において複数の光学素子を含んでもよい。

【0084】

[0092]EUV材料が使用され得るシステムの別の例は、選択された電磁波波長範囲での検出を含むシステム、たとえばX線検出、画像化および走査システム、核粒子からの放射、ならびに加速度計システム、バイオ技術システムである。EUV材料はまた、走査および画像化システムにおいても使用され得る。EUV材料はまた、動作波長の1つ以上の範囲内で低減された吸収を必要とするシステムにおいても使用され得る。

【0085】

[0093]EUV材料が使用され得るシステムの別の例は、選択された電磁波波長範囲における検査を含むシステム、たとえばフォトマスク検査ツールである。

【0086】

[0094]一態様において、素子は、光学素子である。光学素子は、光学基板、ミラー、レンズ、表面、窓、ファセット、フィルタ、被覆素子、キャッピング層、バリア層、薄型フィルム、コーティング、内部表面領域、コレクタ、液滴生成器、相互分散材料、パネル、導波路、空洞、ファイバー、構造要素、反射素子、透過素子、検出器、カメラ、波長モニタ、バンド幅もしくは出力モニタ、センサ、電気デバイスもしくは光学デバイス、または上述のシステムにおいて使用されてもよい任意の他の光学素子を含んでもよい。

【0087】

[0095]光学基板は、ケイ素、溶融シリカ、フッ化リチウム、フッ化カルシウム、またはフッ化マグネシウムであり得る。

【0088】

[0096] 光学素子はまた、透過性または反射性でなくてもよいが、ある特定の領域との電磁相互作用を増加させるように機能してもよい。たとえば、光学素子は、放射線が空洞を形成する、または相互作用に利用可能な内部表面積を増加させるように、ある特定の電磁モードを向上させてもよい。図5は、光学素子500の一態様を示し、材料510は、光学素子500の表面520の上に設置されている。材料は、ここでは示されていない他の方法を使用して光学素子500に貼り付けられ得る。光学素子500は、選択された波長の放射線530を受容し得る。一態様において、材料510は、図2に関して説明されたように、3Dアレイであり得る。別の態様において、材料510は、光学素子500の反射率を増加させ得る、ここに記載される材料のいずれかであり得る。いくつかの態様において、光学素子500の反射率は、選択された波長に対して70%超まで増加され得る。波長は、0.1nm乃至250nmであり得る。光学素子は、ここに記載されるシステムのいずれかと使用され得る。

10

【0089】

[0097] EUV材料または素子の適切な特性決定は、たとえばリソグラフィプロセスにおける使用の成功に不可欠である。特に、高い反射率または透過効率を達成するためにEUV素子に必要なナノスケール構造または特徴は、測定のために露光されなければならない、次いで、得られた材料は、その波長における所定の配置（おそらくはシミュレーションによる）との一致、およびEUV材料の表面領域全体にわたる十分な均一性を保証するために、特性決定されなければならない。しかしながら、光工学の分野は、ナノスケール構造を特性決定する際の有意性および有用性が限定された、ごく限られた特性を有する。したがって、ナノスケール構造を有するEUV材料を確認および特性決定する新たな様式が必要である。

20

【0090】

[0098] 特性決定機器において、参照EUV材料が使用されてもよい。特性決定機器は、材料の透過率、反射率、吸収、屈折率、散乱、粗さ、抵抗、均一性、バンド幅、角度範囲、焦点深度、電磁波強度、波長感度、振幅または位相を測定してもよい。特性決定機器は、偏光解析器、反射率計、分光光度計、X線回折ツール（XRD）、X線光電子分光計（XPS）、走査型電子顕微鏡、（SEM）もしくは（TEM）、シンクロトロンまたは原子間力顕微鏡（AFM）であってもよい。特性決定機器は、1つ以上の自由度を有する、光源またはレーザまたは卓上X線源、検出器、フォトマスク検査ツール、カメラ、平行移動または回転移動ステージを使用してもよい。特性決定機器は、コンダクタンスまたは抵抗を決定するために電氣的測定を行ってもよい。

30

【0091】

[0099] 特性決定の使用は、ビルディングブロックの組織化または骨格もしくは階層構造もしくは構成を使用して構築されたEUVまたは光学素子と併せて行われる場合、特に有用および必要であることが判明しており、3次元および上部表面より下の部分構造の詳細が重要である。一般に、そのような構成は、20nm以下の長さスケールで構築することが非常に困難であり、この長さスケールにおける特性決定機器を使用した可視性は、新たな材料を生成するのに重要である。この特性決定ステップは、製造収率、シミュレーションに対する精度を改善し、欠陥および表面粗さからのマイナスの寄与を評価するのに役立つ。原子間力顕微鏡またはEUV反射率計の使用は、EUV材料の表面粗さ測定が1nm未満となることを可能にし、下のナノ構造に対する共形性を観察するのに極めて望ましいことが判明した。このようにして、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、EUV反射率計、または他のそのようなデバイスの使用は、ナノ構造の配置、二乗平均平方根粗さおよび標準偏差、ならびに所定の配置（時折シミュレーションによる）との一致を確認する上で効果的であった。そこでようやく、材料構成全体が進化した光学的特性を達成することが予測され得る。より一般的には、図6Bの特性決定プロセス650に示されるように、光物理学者は、EUV材料のためのナノ構造の標的パターンを設計し（652）、理論効率をシミュレートする（654）。これらの構造は、以前に説明されたように組織化および／または堆積プロセスを使用して構築され（656）、これによって、極めて共形性の低

40

50

表面粗さ材料が構成内に散在することができる。EUV材料が形成されたら、走査型電子顕微鏡を使用して実際のナノ構造が画像化されてもよく（658）、それにより、材料構成全体の全体的ナノ構造パターンの理解が明らかとなり得る。画像化後、所定の配置に従って、光学性能および効率または透過もしくは反射率を確認するために、おそらくは反射率計またはEUV光源を使用して構成全体が測定される（663）。ナノ構造パターンおよび配置の品質を測定および特性決定するための走査型電子顕微鏡。実際の特性決定情報が、シミュレートされた特性および構造と比較され（661、665）、次いでこれを使用して、標的EUV波長において所望の反射特性を有するように、ナノ構造特徴の設置を改善するため、または表面粗さを改善するため、または特定のEUV材料が仕様に適合することを確認するために、製造プロセスが修正されてもよい。

10

【0092】

[00100]図4は、材料-フォトレジスト複合体400の一態様を示す。材料410は、ホスト材料、たとえばフォトレジスト420内に埋め込まれるか、または相互分散され得る。材料は、ホスト材料420の性能を改善し得る。フォトレジストの場合、電磁相互作用、すなわちポリマーまたは有機材料による散乱および吸収の増加は、フォトレジストの感度を増加させ得る。

【0093】

[00101]別の側面において、本開示は、反射素子に関する。反射素子は、選択された電磁波波長範囲内の電磁放射線に対して少なくとも部分的に反射性であるように構成されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。材料は、ここで前述または後述されるような材料であってもよい。

20

【0094】

[00102]反射素子は、たとえば、光学部品または光学部品のコンポーネントであってもよい。光学部品は、たとえば、ミラー、レンズ、光学窓、フィルタまたはコーティング、薄型フィルム、メンブレンもしくは基板、または他の光学素子であってもよい。あるいは、反射素子は、マスクのコンポーネント、またはマスクの材料のコーティングもしくは層であってもよい。マスクは、フォトリソグラフィーマスクであってもよい。あるいは、反射素子は、フォトレジストまたはフォトレジストの素子であってもよい。フォトレジストは、フォトリソグラフィーフォトレジストであってもよい。反射素子は、たとえば、リソグラフィードバイスまたはシステム、たとえばEUVLシステムまたは軟X線システムのコンポーネントまたは素子であってもよい。

30

【0095】

[00103]反射素子は、たとえば、光学部品、フォトレジスト、マスク、または他のコンポーネントもしくはデバイス上またはそれらの中に設置される材料のコーティングまたは層であってもよい。光学部品は、溶融シリカまたはフッ化カルシウム光学部品であってもよい。

【0096】

[00104]反射素子は、たとえば、フォトリソグラフィードバイスのコンポーネントとして構成されてもよい。反射素子は、電磁放射線源デバイスのコンポーネントとして構成されてもよい。反射素子は、半導体製造デバイス、またはUV、EUV、もしくは軟X線電磁放射線を使用する他のデバイスのコンポーネントとして構成されてもよい。反射素子は、UV、EUV、またはX線光源のコンポーネントであってもよい。

40

【0097】

[00105]反射素子は、選択された電磁波波長範囲内で部分的に反射性であるように構成されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。あるいは、またはそれに加えて、反射素子は、選択された電磁波波長範囲内で実質的に完全に反射性であるように構成されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。いくつかの態様において、反射素子は、70%以上の反射率を有するように構成された構造特徴を有する材料を含んでもよい。

【0098】

[00106]反射素子は、選択された電磁波波長範囲内で反射性であるように構成されたナ

50

ノスケール特徴を有する材料を含んでもよく、材料は、70%以上の反射率を有するように一貫して製造され得る。

【0099】

[00107]反射素子は、電磁波波長範囲内のスペクトルバンド幅を増加させるように構成されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。この一例は、段階的構造である。

【0100】

[00108]反射素子は、電磁波波長範囲内の角度許容 (angular acceptance) を増加させるように構成されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。この一例は、2Dまたは3D対称構造である。

【0101】

[00109]反射素子は、電磁波波長範囲内の平均反射率 (スペクトル範囲にわたる積分または平均) を増加させるように構成されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。

【0102】

[00110]別の側面において、本開示は、透過／透明素子に関する。透明素子は、選択された電磁波波長範囲内の電磁放射線に対して少なくとも部分的に透過性 (4%以上) であるように構成されたナノスケール特徴を有する材料を含んでもよい。材料は、ここで前述または後述されるような材料であってもよい。透明素子は、たとえば、リソグラフィードバイスまたはシステム、たとえばEUVLシステムまたは軟X線システムまたはバイオ技術または材料処理システムのコンポーネントまたは素子であってもよい。

【0103】

[00111]透明素子は、たとえば、光学部品または光学部品のコンポーネントであってもよい。光学部品は、たとえば、ミラー、レンズ、光学窓、または他の光学素子であってもよい。あるいは、透明素子は、マスクのコンポーネント、またはマスクの材料のコーティングもしくは層であってもよい。マスクは、フォトリソグラフィーマスクであってもよい。あるいは、透明素子は、フォトレジストまたはフォトレジストの素子であってもよい。フォトレジストは、フォトリソグラフィーフォトレジストであってもよい。

【0104】

[00112]透明素子は、たとえば、光学部品、フォトレジスト、マスク、または他のコンポーネントもしくはデバイス上またはそれらの中に設置される材料のコーティングまたは層であってもよい。光学部品は、溶融シリカまたはフッ化カルシウム光学部品であってもよい。

【0105】

[00113]透明素子は、フォトリソグラフィードバイスのコンポーネントであってもよい。いくつかの態様において、透明素子は、電磁放射線源デバイスのコンポーネントであり得る。透明素子はまた、半導体製造デバイス、またはUV、EUV、もしくは軟X線電磁放射線を使用する他のデバイスのコンポーネントとして構成されてもよい。透明素子は、UV、EUV、またはX線光源のコンポーネントであってもよい。透明素子は、光学窓のコンポーネント、または光学窓の上または中に設置される材料のコーティングもしくは層であってもよい。

【0106】

[00114]別の態様において、材料は、光学部品の集合において、光学システムの一部として使用されてもよい。システムは、ステップ、もしくはステップおよび走査システムであり得、または画像縮小の可能性を有し得る。材料は、システムの全体的なシステム効率、電気効率または光学効率を改善するのに役立ってもよい。材料はまた、ツールの全体的電気消費量を低減してもよい。

【0107】

[00115]別の態様において、材料は、宇宙、地面から上、地球外、地上、衛星、空中および監視ベースの用途において、またはこれらの用途のシステムもしくはサブシステムの一部として使用されてもよい。材料は、太陽画像化、またはX線画像化において使用され

10

20

30

40

50

てもよい。

【0108】

[00116]材料はまた、機械加工ツールまたは材料処理ツールまたは切断もしくはダイシングツールにおいて使用されてもよい。ツールは、1日当たり大量の試料を処理する高スループットツール、または、たとえば検査、データ分析もしくは画像化において使用される高速ツールであってもよい。

【0109】

[00117]材料は、電磁波面を加工するために使用されてもよい。これは、波長またはサブ波長スケールの両方における、電磁波面の振幅、位相、干渉性、角度範囲、または局所的屈折率の制御を含んでもよい。

10

【0110】

[00118]材料は、1つまたは電磁波長またはある範囲の波長が透過し、1つ以上の波長が反射または吸収されるスペクトル純度フィルタにおいて使用されてもよい。

【0111】

[00119]材料はまた、イオンデブリフィルタまたは薄膜として使用されてもよい。また、時折、プラズマ源またはフォトマスクシステムにおいて使用されてもよい。

【0112】

[00120]材料は、生物学的試料を分離、転写、編集、移送、加熱、切断または照明するために使用されるシステムにおいて使用されてもよい。たとえば、材料は、EUV光源およびシステムにおいて使用されてもよく、また、DNA鎖を選択的にスプライシングする、または細胞もしくは遺伝子配列を切断するために使用されてもよい。

20

【0113】

[00121]別の態様において、EUV材料は、誘導自己組織化製造システム(DSA)と組み合わせて、電子機器製造で露光システムにおいて使用されてもよい。この場合、電子機器は、リソグラフィシステムおよび誘導自己組織化製造法のいずれかまたは両方を使用して、ウエハ上に製造される。

【0114】

[00122]別の側面において、本開示は、全体的または部分的に、上述のナノフォトニクス材料を製造および使用する手段、ならびに関連した方法に関する。

【0115】

[00123]別の側面において、本開示は、システム、たとえば極紫外線リソグラフィ(EUVL)もしくは軟X線リソグラフィシステムまたは他のシステムにおいて、そのようなナノフォトニクス材料を使用する方法に関する。

30

【0116】

[00124]別の側面において、本開示は、全体的または部分的に、上述のナノフォトニクス材料を含むコンポーネント、デバイス、およびシステムに関する。

【0117】

[00125]ナノフォトニクス材料は、UV、EUV、または軟X線波長等の選択された波長における電子放射線の低いバルク吸収を有するように加工された、周期的な1次元、2次元または3次元構造を含んでもよい。

40

【0118】

[00126]様々な追加的側面、特徴、および機能性を、添付の図面と併せて以下でさらに説明する。

【0119】

[00127]ここに記載される例示的態様は、パイプ、導管、および他の空隙の内部を検査するための装置、方法、およびシステムの様々な側面、詳細、および機能の例を説明することを目的として提供されるが、説明される態様は、決して限定を意図しない。本開示の精神および範囲内で、様々な側面が他の態様において実践されてもよいことが、当業者には明らかである。

【0120】

50

[00128]ここで使用される場合、「例示的」という用語は、「例、実例、または解説として役立つこと」を意味することが留意される。ここで「例示的」として説明されるいかなる側面、詳細、機能、実践、および／または態様も、他の側面および／または態様より好ましいまたは有利であるとして解釈されるとは限らない。

【0121】

[00129]極紫外線リソグラフィーは、現在一般的に使用される深紫外線リソグラフィー技術等の他の紫外線（UV）リソグラフィーとは大きく異なる。EUV線は、全ての材料によって大きく吸収され、したがって、EUVリソグラフィーは、典型的には真空中で行われる。そのようなシステムにおける光学素子は、EUV線の吸収を最小限にするように構成されるべきであるが、これを実践するのは困難である。たとえば、ミラー等のコンポーネントは、典型的には、入射光の約35～40%を吸収する。

10

【0122】

[00130]現在まで構築されている典型的な試作段階のEUVLシステムは、少なくとも2つのコンデンサ多層膜ミラー、6つの投影多層膜ミラー、および多層物体（マスク）を含む。光学部品がすでに利用可能なEUV光の約96%を吸収するため、適切なEUV光源は、この放射線の損失を克服するために、十分に明るい必要がある。EUV源の開発は、レーザまたは放電パルスにより生成されるプラズマに焦点を置いていた。集光を担うミラーは、プラズマに直接曝露され、したがって、熱損傷、ならびに高エネルギーイオンおよび他のデブリからの損傷に弱い。EUV線生成の高エネルギープロセスに関連するこの損傷によって、EUV光源のリソグラフィーへの実践が制限されている。

20

【0123】

[00131]その結果、既存のEUVリソグラフィースキャナユニットは、素子、たとえば光学部品、ミラー、光学窓、マスク、フォトリジスト、および他の素子またはコンポーネントに従来の材料を使用したEUVリソグラフィーデバイスのこれらの吸収特性により、効率が低い。

【0124】

[00132]1次元構造がいくつかの潜在的利点を示し得るが、それらはまた制限も含む。たとえば、モリブデン／ケイ素複数層スタック構成の最初のシミュレーション分析は、50層の周期性で90ナノメートルの1次元モリブデン／ケイ素複数層スタックから得ることができる最大反射率が、図1に示されるように、0度の入射角度で70.6%の理論最大値であることを示している。実際に、反射率は、製造プロセスにおける欠陥およびミッドレンジに起因してより低い。

30

【0125】

[00133]したがって、いくつかの態様において、約13.5nmの波長範囲で動作するための、および約80パーセント以上の反射率を有する、2次元または3次元ナノスケール構造を有するEUV反射素子（および関連したデバイス）が、ここに記載されるもの等の技術を使用して、EUVL等の用途において製造および使用されてもよい。さらに、同様の透過特性を有する材料（たとえば、EUV透明材料ならびに関連したコンポーネントおよびデバイス）が、ここに記載されるもの等の技術を使用して、同様に製造されてもよい。

40

【0126】

[00134]別の側面において、ここに記載されるもの等のナノ構造の2次元もしくは3次元材料、または同様もしくは同等の材料は、コンポーネントおよびデバイス、たとえばレーザおよびレーザシステム、光源、スキャナ、マスク、ならびにレジスト材料、または半導体もしくは他のデバイスの製造における使用のための他のデバイスもしくはシステム等において使用されてもよい。

【0127】

[00135]他の用途は、プラズマ源またはシンクロトロン放射源または他の電磁放射線源を含んでもよい。さらに他の用途は、エキシマまたは他のレーザ、たとえば工業用レーザ、およびX線電磁放射線デバイス、または波長範囲内、たとえば赤外、可視、UV、EU

50

V、もしくはX線波長内の電磁放射線を生成もしくは使用するための他のデバイスを含んでもよい。また、ナノフォトニック材料を使用したコンポーネントおよびデバイスは、他の用途、たとえば生物医学デバイスまたは他のデバイスもしくはシステムにおいて使用されてもよい。

【0128】

[00136]いくつかの態様において、3次元グラフェンフォトニック結晶が、UV、EUVおよびX線波長において動作するデバイスおよびシステムのためのナノフォトニクス材料として使用されてもよい。グラフェンは、高い熱伝導性を有し、透明となるように構成され得る、またはスタッキング、層形成もしくは他の複合構成を用いることで反射性もしくは吸収性にされ得る、近年開発された材料である。同様に、いくつかの態様において、10
グラフェンと同様の特性を有するカーボンナノチューブを使用して、透明または反射性のナノフォトニクス材料が作製されてもよい。たとえば、グラフェンまたはカーボンナノチューブ材料は、たとえばコーティングまたは層状材料としてリソグラフィードデバイスにおいて使用されてもよい。これらの材料の高い熱伝導率によって、これらは、高い伝導生成熱（たとえば、光走査ツール等のデバイス、ウェハパターニングのための機械、多光子デバイス、または、たとえばフォトレジストのパターニングにUV、EUV、および／もしくはX線が使用される他のデバイスもしくはシステムにおける、高い熱散逸）の必要性と共に、（たとえばUV、EUV、および／または軟X線波長において）透明性または反射性が必要とされる用途に有利となる。

【0129】

[00137]別の態様において、ナノ構造材料は、ダブルジャイロイド構造で製造されてもよい。ダブルジャイロイド構造は、たとえば、金（Au）および／またはモリブデン（Mo）を含んでもよい。ダブルジャイロイド構造は、ここで前述したもの等のブロックコポリマー技術を使用して製造されてもよい。そのような材料は、低い金属密度を有し、隙間に周囲空気を有してもよい。たとえば、金属密度は、対応するバルク材料よりも、たとえば10分の1以下まで低くてもよい。

【0130】

[00138]当業者は、これらの教示を考慮して、本開示の他の態様および修正を容易に思い付くことができる。したがって、本開示により与えられる保護は、以下の特許請求の範囲によってのみ限定され、特許請求の範囲は、上記明細書および付随する図面と併せて考慮された場合、全てのそのような態様および修正を含む。

【0131】

[00139]ここで開示されるプロセスおよび方法における工程または段階の特定の順序または階層は、例示的手法の例であることが理解される。設計の優先性に基づいて、プロセス内の工程の特定の順序または階層は、別段に指定されない限り、依然として本開示の範囲内でありながら、再配列されてもよいことが理解される。

【0132】

[00140]開示された態様の以前の説明は、任意の当業者が本開示を作製または使用することができるように提供される。これらの態様に対する様々な修正は、当業者に容易に明らかとなり、ここで定義される一般的原理は、本開示の精神または範囲から逸脱せずに他の態様に適用されてもよい。したがって、本開示は、ここで示される態様に限定されることを意図せず、ここで開示される原理および新規な特徴と一致する最も広い範囲が与えられる。

【0133】

[00141]本開示は、ここで示される側面に限定されることを意図せず、明細書および図面と一致する全範囲が与えられ、単数形の要素の言及は、そのように具体的に指定されない限り、「唯一」を意味せず、むしろ「1つ以上」を意味することを意図する。別段に具体的に指定されない限り、「いくつか」という用語は、1つ以上を指す。項目のリストの「少なくとも1つ」を指す語句は、単一の要素を含むそれらの項目の任意の組合せを指す。一例として、「a、b、またはcの少なくとも1つ」は、a；b；c；aおよびb；a 50

および c ; b および c ; ならびに a、b および c を包含することを意図する。

【0134】

[00142] 開示された側面の以前の説明は、任意の当業者が本開示を作製および使用することができるように提供される。これらの側面に対する様々な修正は、当業者に容易に明らかとなり、ここで定義される一般的原理は、本開示の精神または範囲から逸脱せず、他の側面に適用されてもよい。したがって、本開示は、ここで示される側面に限定されることを意図せず、ここで開示される原理および新規な特徴と一致する最も広い範囲が与えられる。

【0135】

[00143] ここで使用される条件付きの言語、たとえば、なかでも「し得る (can)」、「可能性がある (might)」、「してもよい (may)」、「等」、および同様の言語は、別段に具体的に指定されない限り、または使用される文脈内で別様に理解されない限り、一般に、ある特定の態様が、ある特定の特徵、要素および／または状態を含み、一方で他の態様はそれらを含まないことを伝えることを意図する。したがって、そのような条件付きの言語は、一般に、その特徵、要素および／もしくは状態が、1つ以上の態様に何らかの形で必要であること、または、1つ以上の態様が、著者が入力した (author input) もしくは促したかどうかにかかわらず、これらの特徵、要素、および／もしくは状態が任意の特定の態様に含まれるかどうか、もしくはその態様で実行されるべきかどうかを決定するためのロジックを必然的に含むことを意図しない。「含む (comprising)」、「含む (including)」、「有する (having)」および同様の用語は、同義的であり、包含的に、非制限的な様式で使用され、追加の要素、特徵、行動、動作等を除外しない。また、「または」という用語は、たとえば要素のリストを接続するために使用される場合、「または」という用語がリスト内の要素の1つ、いくつか、または全てを意味するように、その包含的な意味で (その排他的な意味ではなく) 使用される。さらに、冠詞「a」および「an」は、別段に指定されない限り、「1つ以上」または「少なくとも1つ」を意味するように解釈される。

【0136】

[00144] 接続的な言語、たとえば「X、Y および Z の少なくとも1つ」という語句は、別段に具体的に指定されない限り、一般的に使用されるような文脈において、項目、用語等が X、Y または Z のいずれかであってもよいことを伝えるように理解される。したがって、そのような接続的な言語は、概して、ある特定の態様が X の少なくとも1つ、Y の少なくとも1つおよび Z の少なくとも1つの各存在を必要とすることを暗示することを意図しない。

【0137】

[00145] 上記の詳細な説明は、様々な態様に適用されるような新規な特徴を示し、説明し、また指摘したが、例示されたデバイスまたはアルゴリズムの形態および詳細の様々な省略、置換、および変更が、本開示の精神から逸脱せずに行われてもよいことが理解される。したがって、前述の説明は、いかなる特定の特徵、特性、工程、モジュール、またはブロックも必要または不可欠であることを暗示することを意図しない。認識されるように、いくつかの特徵は、他の特徵とは別個に使用または実践され得るため、ここに記載されるプロセスは、ここで説明される特徴および利益の全てを提供するわけではない形態において具現化され得る。保護の範囲は、前述の説明によってではなく、添付の特許請求の範囲により定義される。

以下に、本発明の実施態様を付記する。

[1]

光学素子を製造する方法であって、前記素子は、0.1 から 250 ナノメートルの範囲内の標的波長で反射性または透過性であることを意図し、前記方法は、

基板を用意することと、

ナノスケールビルディングブロックの組を、所定の配置を有する構成または骨格構造に組織化させることと、

10

20

30

40

50

原子層堆積を使用して、組織化された構成または骨格に材料を堆積させることを含む方法。

[2]

前記素子は、そのバルク相当物よりも吸収を増加または減少させることを意図する、1に記載の方法。

[3]

前記原子層堆積において、ルテニウム、ニオブもしくはモリブデン前駆体、または有機前駆体を使用する工程をさらに含む、1に記載の方法。

[4]

前記構成が、1次元、2次元または3次元である、1に記載の方法。

[5]

前記構成が、層、フィルム、球、ブロック、錐体、環、多孔質構造、円筒、連結形状、シェル、自由形態形状、ジャイロイド、キラル構造、半球または断片を含む形状または寸法を含む、1に記載の方法。

[6]

前記ビルディングブロックが、ポリマー、金属、半導体、誘電体、ガス、化合物、炭素、単分子層材料、グラフェン、有機材料、金属有機材料から作製される、5に記載の方法。

[7]

前記骨格構造が犠牲的であり、除去後、前記材料内の空隙が、前記組織化された構成の少なくとも一部を形成する、1に記載の方法。

[8]

前記材料が、1 nm未満の表面粗さで堆積され、前記ナノスケールビルディングブロックを反映するのに十分な共形性を有する、1に記載の方法。

[9]

走査型電子顕微鏡または原子間力顕微鏡を使用して、前記ナノスケールビルディングブロックを画像化する工程をさらに含む、1に記載の方法。

[1 0]

前記画像化されたナノスケールビルディングブロックを、所定の配置と比較する工程をさらに含む、9に記載の方法。

[1 1]

前記標的波長が、約120 nm未満である、1に記載の方法。

[1 2]

前記標的波長が、約20 nm未満である、1に記載の方法。

[1 3]

0.1 nm乃至250 nmの標的波長での使用のための光学素子であって、ある構成に配置された一体的に形成された組のナノスケールビルディングブロックと、ナノスケール構造上に、またはナノスケール構造内に堆積された材料の層とを備え、前記材料の層は、0.5 nm未満の表面粗さを有する光学素子。

[1 4]

前記層が、前記ナノスケールビルディングブロックを反映するのに十分な共形性を有する、13に記載の光学素子。

[1 5]

前記材料が、ルテニウム、ニオブまたはモリブデンである、13に記載の光学素子。

[1 6]

犠牲骨格構造が除去されていることを示す空隙をさらに含む、13に記載の光学素子。

[1 7]

前記光学素子が、反射性であり、前記標的波長において70%超の効率の反射率を有する、13に記載の光学素子。

[1 8]

10

20

30

40

50

前記光学素子が、透過性であり、前記標的波長において４％超の効率の透過効率を有する、１３に記載の光学素子。

[1 9]

光学素子を特性決定する方法であって、前記素子は、０．１から２５０ナノメートルの範囲内の標的波長で反射性または透過性であることを意図し、前記方法は、

材料構成を形成するナノスケールビルディングブロックの配置の所定の設計を提供することと、

前記所定の設計のシミュレートされた効率を提供することと、

走査型電子顕微鏡または原子間力顕微鏡を使用して、前記光学素子を画像化することと

、

画像化評価からの画像を使用して、前記ナノスケールビルディングブロックを特定することと、

前記特定されたナノスケールビルディングブロックを、所定の配置と比較することと、前記標的波長での前記光学素子の効率を測定することと、

前記測定された効率を、前記シミュレートされた効率と比較することを含む方法。

[2 0]

前記光学素子が、反射性であり、前記標的波長において７０％超の効率の測定反射率を有する、１９に記載の光学素子。

[2 1]

前記光学素子が、透過性であり、前記標的波長において４％超の効率の測定透過効率を有する、１９に記載の光学素子。

10

20

【図 1】

【図 2】

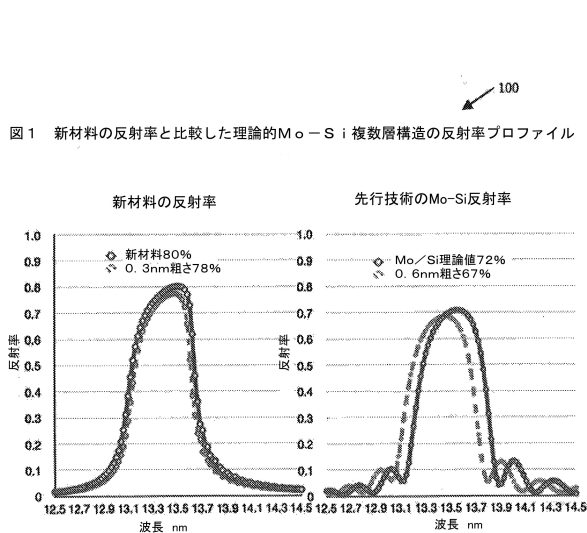


FIG. 1

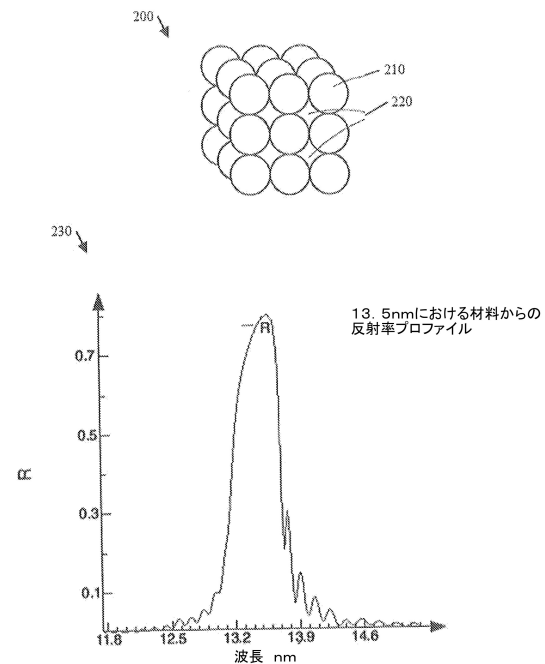


FIG. 2

【図 3】

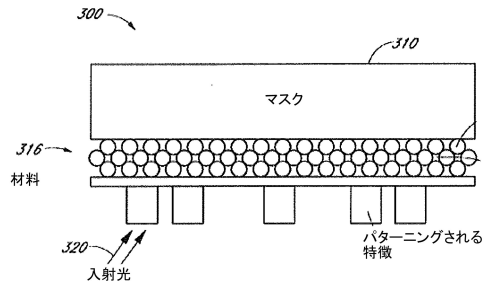


FIG. 3

【図 4】

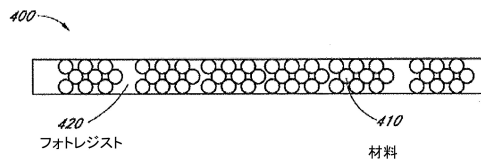


FIG. 4

【図 5】

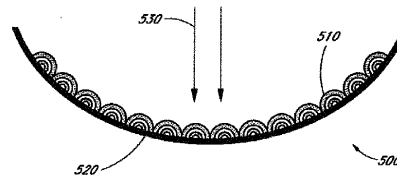


FIG. 5

【図 6】

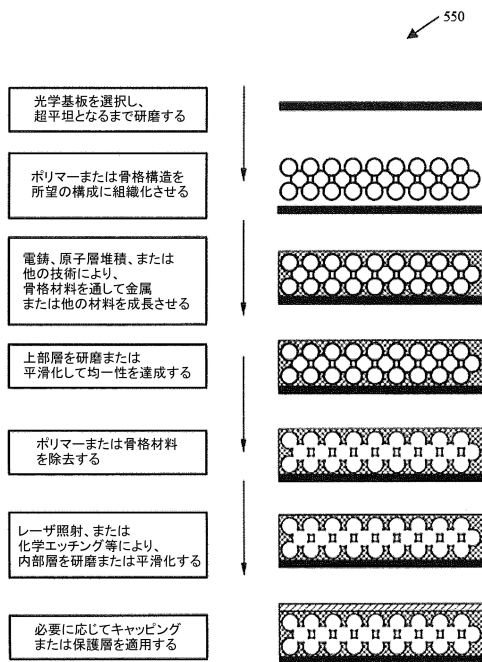


FIG. 6

【図 6 A】

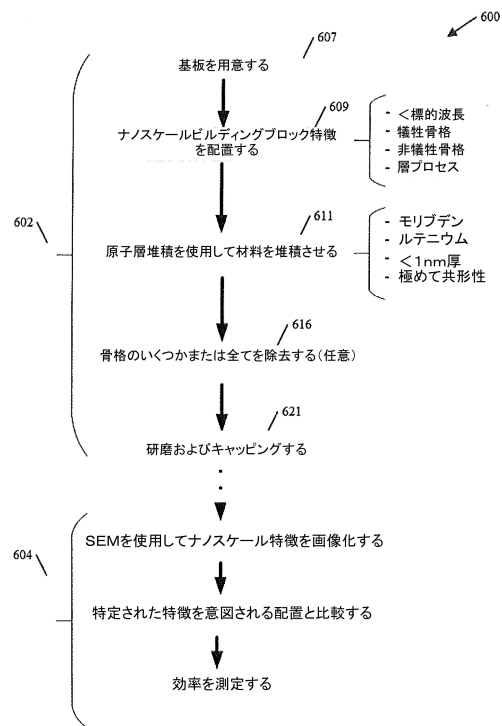
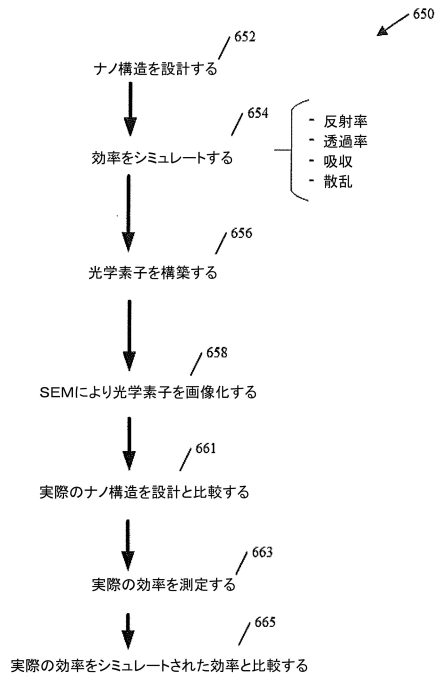


FIG. 6A

【図 6 B】



【図 7】

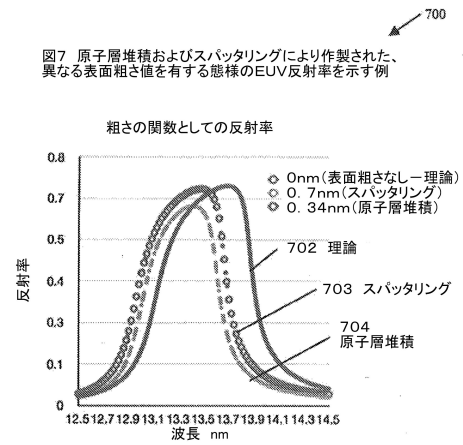


FIG. 7

フロントページの続き

(74)代理人 100189913

弁理士 鶴飼 健

(74)代理人 100199565

弁理士 飯野 茂

(72)発明者 ジャイスワル、スプリヤ

アメリカ合衆国、カルフォルニア州 92109、サン・ディエゴ、クラウン・ポイント・ドライ
ブ 4007、ナンバー 14

審査官 山口 敦司

(56)参考文献 国際公開第2013/109986 (WO, A1)

米国特許出願公開第2008/0107994 (US, A1)

特開2004-153279 (JP, A)

特表2009-530452 (JP, A)

特開2005-142569 (JP, A)

特開2013-084959 (JP, A)

特表2012-519777 (JP, A)

特表2013-503357 (JP, A)

特表2011-524076 (JP, A)

特表2013-531375 (JP, A)

特表2013-532307 (JP, A)

特開2014-164201 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/20

G02B 3/00

G02B 5/08

H01L 21/027