



九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1406058GT

BL番号：BL12

(様式第5号)

軟X線による炭素膜の透過率測定及び耐久性評価

Transmittance measurement and light stability evaluation of carbon porous film by using soft X-rays

宮下 憲和
Norikazu Miyashita

旭化成EMS株式会社
Asahi Kasei EMS corporation

1. 概要

92eV (13.5nm) の軟X線を用いて、膜厚 150 μ m の炭素多孔膜の透過率測定と耐光性評価を行った。試料の3カ所の平均透過率は1.8%となった。その吸収係数は、268 cm^{-1} 、消光係数は 2.9×10^{-5} と計算された。一般的には、黒鉛の消光係数は、0.0072 であり、黒鉛膜 (密度 2.25g/cc) を EUV 光が2回通過した際に、70%の透過率を有するためには、膜厚を27nm以下にする必要がある。しかし、我々の炭素多孔膜 (見かけ密度 8~9mg/cc) では、膜厚を7 μ mにまで厚くすることが可能となることが分かった。

(English)

The transmittance measurement and the light stability of the 150 μ m thickness carbon porous film were evaluated by using 92eV(13.5nm) soft X-rays(EUV). The average transmittance in three places in the film was 1.8%. The absorption coefficient and extinction coefficient were calculated as 268 cm^{-1} and 2.9×10^{-5} respectively. In addition, the extinction coefficient for graphitized film is 0.0072, therefore it is necessary to adjust the film thickness to 27nm or less to have the 70% transmittance after two passed through the film (density 2.25g/cc) by the EUV. However, the film thickness was able to be increased even to 7 μ m if we used our carbon porous film (appearance density 8-9mg/cc).

2. 背景と目的

半導体集積回路は、3年毎に約4倍の高集積化が実現される、という目覚ましい高集積化が続いている。この集積化に貢献してきた技術が光リソグラフィーと呼ばれる露光技術である。露光技術の解像度は、レイリーの式に従い、主に露光波長に依存している。例えば、現在の高解像度はArF(193nm)の光を利用することで実現しているが、更に集積化を図るため、EUV光(92eV, 13.5nm)を利用したEUV露光の開発が進められている。

弊社は、半導体リソグラフィーに欠かせない、防塵マスク(ペリクル)の製造・販売を行っている。当初、EUV露光では、ペリクルの使用が前提とされていなかったが、最近の研究によると光源出力の問題が解決されれば、その使用が必須となるものと考えられる。

URL : <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20130226/268109/>

しかし、EUV光は、全ての物資を強く吸収するため、そこでEUV露光法では、従来のレンズを用

いた透過型縮小結像系とは異なり、真空下での特殊な鏡を用いた反射型縮小結像系となる。EUV用ペリクルとしては、吸収を抑え、且つその膜強度を確保することが必須条件となる。現在、他社からSi [消光係数 $k=0.0018$] の薄膜 (30~200nm) を用いる等の幾つかの案が報告されている。

弊社は、材料メーカーとして、吸収が小さく、製造加工しやすく、耐熱性に優れた炭素 [黒鉛の消光係数 $k=0.0072$] の多孔膜を用いることの可能性を検討している。具体的には、消光係数が元素の種類と見かけ密度に依存することから、膜を低密度 (0.1g/cc以下) の炭素多孔膜とすることで 92eV ($\lambda=13.5\text{nm}$) での見かけの消光係数 k を 0.00032 以下とし、透過率 70% 以上でも膜厚 700~800nm にすることが出来ると考えている。

本課題の目的は、炭素多孔膜が、EUV領域でペリクル膜として使えるか否かの見極めとして、透過率と耐久性 (耐光性) を評価する。

3. 実験内容 (試料, 実験方法, 解析方法の説明)

実験内容は、次の2点である。

1) 透過率測定実験

BL12のホームページで紹介されているホルダー (<http://www.saga-ls.jp/?page=48#Xの凹み付きホルダー>) の凹みの側面に、金属枠に固定した、膜厚が既知の数 mm^2 の試料を貼りつけ、透過光学系にて 92eV ($\lambda=13.5\text{nm}$) の軟X線 (EUV光) を照射する。そして、試料の有無での透過強度比から透過率 I/I_0 を求め、その透過率から吸収係数 α 、消光係数 k 、更にはEUV光が膜を2回通過した時の透過率 T_2 が 70%となる膜厚 $d(70)$ 、80%となる膜厚 $d(80)$ 、90%となる膜厚 $d(90)$ を求めること。

2) 耐光性確認実験

92eVの軟X線を試料に数分~数時間連続照射し、試料の劣化状況を透過率の変化及び目視確認すること。但し、今回の実験では、測定時間の制約から照射時間は30分間とした。なお、BL12の光源の照射パワーは、 $1.03 \times 10^{-1} \text{W/m}^2$ であり、照射スポットサイズは $2.2\text{mm} \times 0.8\text{mm}$ である。

透過率 I/I_0 、吸収係数 α 、消光係数 k 等の値は、透過強度 I 、入射強度 I_0 の測定結果から、下記の式に従い算出する。

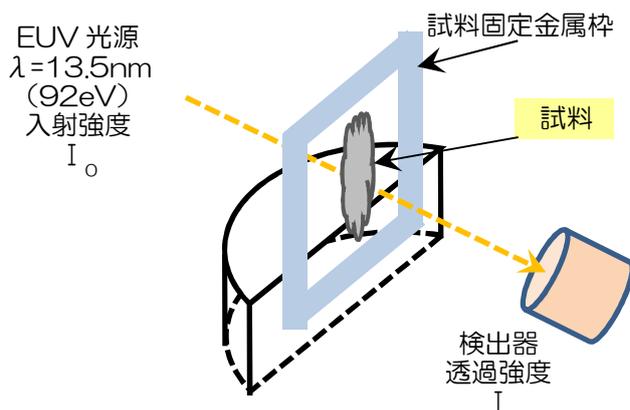
$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot d)$$

I : 透過強度, I_0 : 入射強度

I/I_0 : 透過率, λ : 光源波長

α : 吸収係数, d : 試料膜厚

k : 消光係数 ($= \alpha \lambda / 4\pi$)



測定試料は、原料組成の異なる炭素多孔膜を2種 (試料A, 試料B) と、東洋炭素 (株) 製 黒鉛シートPERMA-FOILの表面を研磨して膜厚 $20\mu\text{m}$ とした「膨張黒鉛シートPF」と、前記膨張黒鉛シート膜厚 $80\mu\text{m}$ に直径 1.5mm の孔を開け、その孔の中に昭和電工 (株) 製 気相成長炭素繊維VGCF-Hを詰め込んだ「VGCF-H凝集体」との4種類とした。

4. 実験結果と考察

全ての実験結果を表1にまとめて示す。

1) 透過率測定実験

試料Aの3カ所の平均透過率 I/I_0 は1.8%となった。その値から吸収係数 α は 268cm^{-1} 、消光係数 k は 2.9×10^{-5} と計算された。更に、 α の値から $T_2=70\%$ の膜厚 $d(70)$ は $6.6\ \mu\text{m}$ 以下に、 $T_2=80\%$ の膜厚 $d(80)$ は $4.2\ \mu\text{m}$ 以下に、 $T_2=90\%$ の膜厚 $d(90)$ は $2.0\ \mu\text{m}$ 以下にすれば良いことが分かった。

この膜厚は、黒鉛膜（密度 2.25g/cc 、消光係数 0.0072 ）を用いた場合の膜厚 $d(70)$ 27nm 以下に比べて約240倍、比較試料膨張黒鉛シートPFを用いた場合の膜厚 $d(70)$ 570nm 以下に比べて約12倍、比較試料VGCF-H凝集体を用いた場合の膜厚 $d(70)$ 約 $2\ \mu\text{nm}$ 以下に比べて約3倍と、かなり大きな値となった。

一般に、消光係数 k の値は、膜を構成する元素の種類と膜の見かけ密度（元素の集合状態）に依存する。図1は、CXRO（The Center for X-ray Optics）のウェブページ<http://henke.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html>から求めた、消光係数 k と見かけ密度 ρ との関係である。この関係から、各試料の消光係数から見かけ密度を求めると、試料Aは、 9.1mg/cc 、試料Bは 5.8mg/cc 、比較試料膨張黒鉛シートPFは 110mg/cc 、VGCF-H凝集体は 31mg/cc となり、試料A及び試料Bの見かけ密度が、比較試料と比べ、1~2桁も低いことが分かる。このことは、各試料の表面のSEM像（図2）から、試料A及び試料Bは、1次粒子が数珠状に連なり数100nmの空隙を持った多孔膜を形成していること、X線回折プロファイル（図3）から空隙を形成する炭素の結晶性が極めて低いことから裏付けできる。従って、炭素多孔膜の見かけ密度が低いことが、高透過率でも膜厚を厚くできた要因と結論した。

表1 実験結果のまとめ

試料	EUV測定用 Sample状態	厚み μm	測定・評価項目					推定吸収係数 α [cm^{-1}]	推定消光係数 k	推定見かけ密度 ρ [g/cc]	2回透過率 $T_2 \geq *%$ を満たす 推定膜厚 $d(*)$ [μm]				
			Cf. 強度 I 、 I_0 は検出器電流値で観測している。 DCCT (DC Current Transformer) : ツカトワラツグ 中の I_0 電流量の モタとなるもの。								$T_2 \geq 70\%$ $d(70)$	$T_2 \geq 80\%$ $d(80)$	$T_2 \geq 90\%$ $d(90)$		
			耐光性 0.5Hr (O, X)	入射強度 I_0 [nA]	透過強度 I [nA]	透過率 I/I_0 [%]	経過時間 時間:分								
試料A		150	O 0.5Hr	39.96	0.71	1.8%	←3カ所平均値	268	$2.9\text{E-}05$	$9.0\text{E-}03$	6.6	4.2	2.0		
				上記3カ所で透過強度の高かった場所での経時変化（測定前後でどの位置も物質があることはモニター確認済）											
				36.14	1.21	3.3%	0:00	227	$2.4\text{E-}05$	$7.6\text{E-}03$	7.9	4.9	2.3		
				36.14	1.07	2.9%	0:10	235	$2.5\text{E-}05$	$7.9\text{E-}03$	7.6	4.7	2.2		
				36.14	1.16	3.2%	0:20	230	$2.5\text{E-}05$	$7.7\text{E-}03$	7.8	4.9	2.3		
				36.14	1.23	3.4%	0:30	226	$2.4\text{E-}05$	$7.5\text{E-}03$	7.9	4.9	2.3		
				36.14	1.21	3.3%	0:40	227	$2.4\text{E-}05$	$7.6\text{E-}03$	7.9	4.9	2.3		
試料B		190	X 0.5Hr	32.55	1.25	3.8%	0:00	172	$1.8\text{E-}05$	$5.7\text{E-}03$	10.4	6.5	3.1		
				32.55	0.86	2.6%	0:05	192	$2.1\text{E-}05$	$6.4\text{E-}03$	9.3	5.8	2.8		
				32.55	0.59	1.8%	0:10	211	$2.3\text{E-}05$	$7.1\text{E-}03$	8.4	5.3	2.5		
				32.55	0.42	1.3%	0:15	229	$2.5\text{E-}05$	$7.6\text{E-}03$	7.8	4.9	2.3		
				32.55	0.32	0.98%	0:20	243	$2.6\text{E-}05$	$8.1\text{E-}03$	7.3	4.6	2.2		
				32.55	0.17	0.52%	0:25	277	$3.0\text{E-}05$	$9.3\text{E-}03$	6.4	4.0	1.9		
				29.31	0.17	0.59%	0:30	270	$2.9\text{E-}05$	$9.1\text{E-}03$	6.6	4.1	1.9		
膨張黒鉛シートPF		20	未測定 O[推定]	24.18	0.047	0.19%	/	3125	$3.4\text{E-}04$	$1.1\text{E-}01$	0.57	0.36	0.17		
VGCF-H凝集体		80	未測定 O[推定]	24.00	0.015	0.06%	/	922	$9.9\text{E-}05$	$3.1\text{E-}02$	1.9	1.2	0.57		

図1 消光係数 k と見かけ密度 ρ との関係

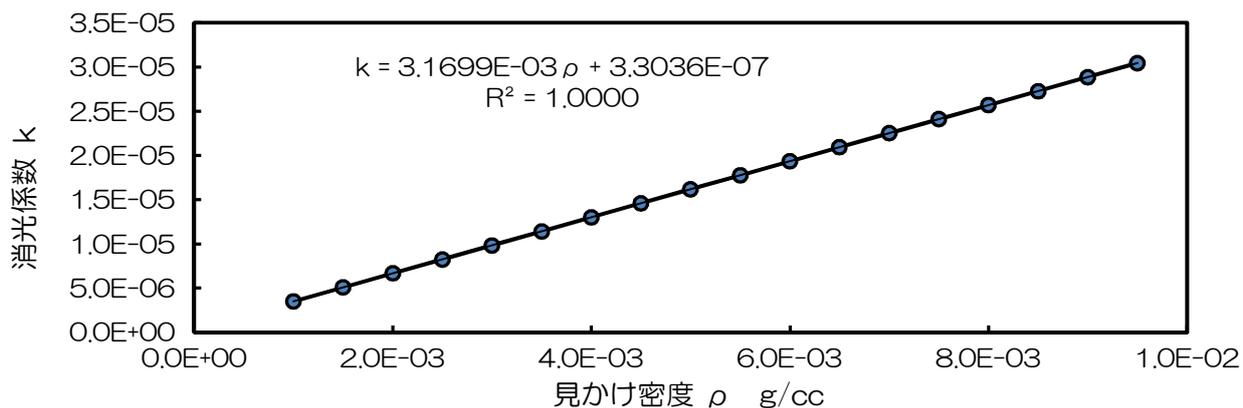


図2 各試料の表面のSEM像（3万倍）

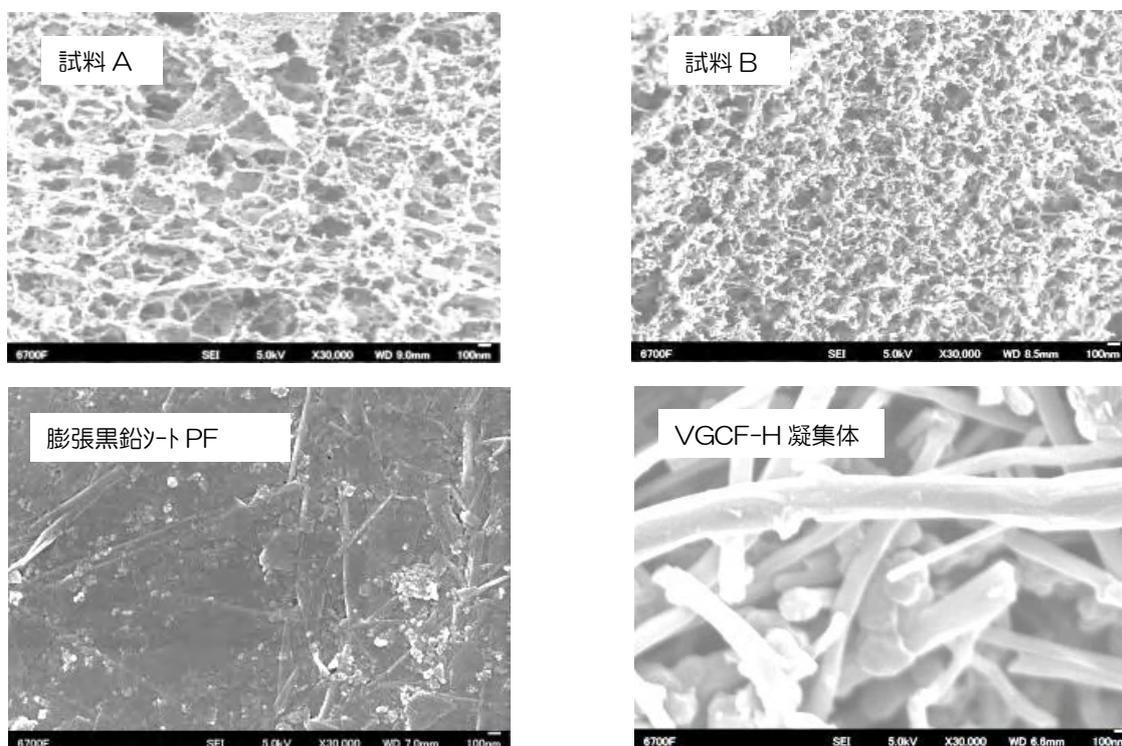
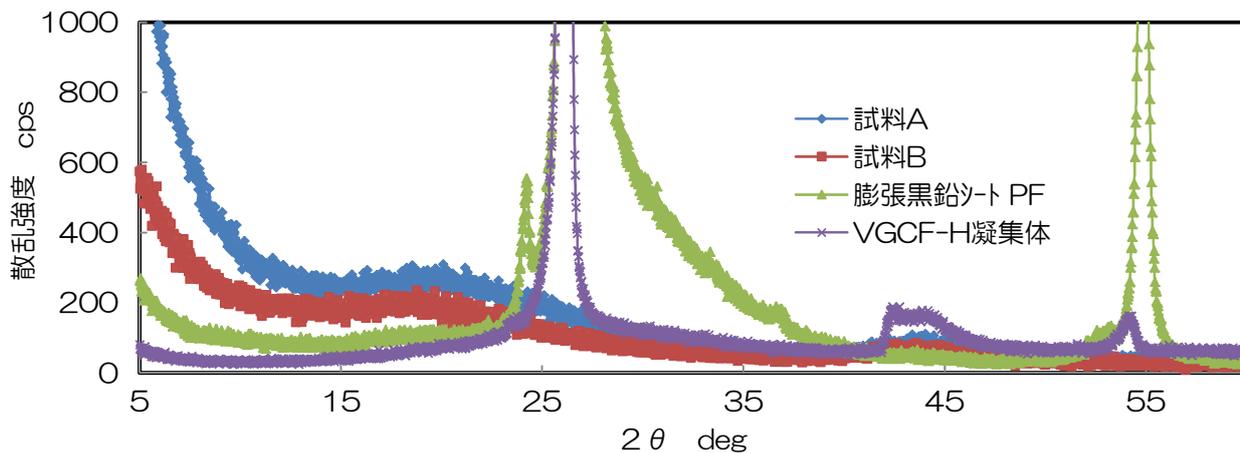


図3 各試料のX線回折プロファイル



2) 耐光性確認実験

試料 A の 3 カ所の透過率の中で、透過率が最も高かった場所での 30 分間の経時変化を調べた結果、ほぼ一定の値(約 3%)であった。しかし、試料 B は、当初約 4%であった透過率が僅か 30 分間で 0.5%にまで減少した。目視確認による両膜の形態的变化はなく、両者の違いの原因は、現時点では分かっていない。

5. 今後の課題

今回の試料は、膜厚が数 100 μm 、膜の大きさが 数 mm^2 の基本的な構造と物性を確認するレベルのものであった。今後は 実用レベルの膜として、膜厚が数 μm 以下で 70%以上の透過率と十分な大きさの膜面積とを有する炭素多孔膜を作製する必要がある。

6. 参考文献

- ・林順一，堀河俊英，炭素，No.236，15-21（2009）
- ・田門肇，表面，38（1），1-9（2000）

7. 論文発表・特許

未定

8. キーワード

EUV ペリクル，炭素多孔膜

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2014 年度実施課題は 2016 年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | | |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： | 年 | 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： | 年 | 月） |