

原子状水素による 2 種類の DLC 膜のエッチング速度

Etching rate of two-types of DLC films using atomic hydrogen

兵庫県立大工¹, 兵庫県立大高度研², 東工大工³

○部家 彰¹, 新部 正人², 原田 哲男², 赤坂 大樹³, 神田 一浩², 渡邊 健夫², 住友 弘二¹

Univ. of Hyogo¹, LASTI Univ. of Hyogo², Tokyo Tech³

°Akira Heya¹, Masahito Niibe², Tetsuo Harada², Hiroki Akasaka³, Kazuhiro Kanda²,

Takeo Watanabe², Koji Sumitomo¹

E-mail: heya@eng.u-hyogo.ac.jp

【背景】

放射光施設で用いられるミラーや EUV リソグラフィ装置の光学系ミラーは、表面に光反応による汚染物が付着するため、定期的な汚染物除去が必要となる。これに対して、我々は加熱触媒体により分解・生成した原子状水素の再結合時に放出されるエネルギー (4.5 eV) と化学反応性 (ラジカルな水素の還元反応) を利用した表面処理法 (原子状水素アニール (AHA) 法[1]) を用いて表面汚染物除去を試みている[2]。本研究では、原子状水素と表面汚染物との反応を明らかにし、AHA 法の条件最適化を図るためモデル物質として、2 種類の DLC 膜を用いて除去速度から原子状水素の化学的・物理的挙動を検討した。

【実験方法】

約 15 at.% 水素を含む DLC (α -C:H) 膜をパルスプラズマ化学気相成長法 (P-CVD) 法で、アセチレン (C_2H_2) ガス圧 3 Pa の条件で c-Si 基板上に堆積した。また、水素をほとんど含まない DLC (α -C) 膜をフィルタードカソード真空アーク (FCVA) 法でグラファイトターゲット (純度 99.999%) から c-Si 基板上に堆積した。膜質は X 線光電子分光法およびラマン分光法により評価した。AHA 条件は H_2 流量 150 sccm、ガス圧 30 Pa、W メッシュ温度 1700°C、メッシュ基板間距離 80 mm、処理時間 (t_{AHA}) 10, 30, 60, 120 min とした。試料に $2 \times 2 \text{ mm}^2$ の穴の開いたメタルマスクを被せた状態で AHA 処理を行った。AHA 処理領域と未処理領域の境界の段差を白色干渉計で測定した。エッチング深さの測定限界は 2 nm 程度である。

【結果と考察】

DLC 膜のエッチング深さと AHA 処理時間との関係を Fig. 1 に示す。水素含有量が多い P-CVD- α -C:H の方がエッチング速度は速く、Ni ミラー上の汚染物のエッチング速度 (約 0.1 nm/min) [2] の除去速度に近かった。一方、FCVA- α -C 膜ではエッチング速度が非常に遅く、60 min までの処理では段差がほとんど観測されなかった。

軟 X 線照射によりミラー上に付着する表面汚染物は、水素と酸素を含む sp^3 のダイヤモンド構造と sp^2 のグラファイト構造が混在した膜であると予想される。3 次元構造の sp^3 と 2 次元構造の sp^2 の界面には原子レベルの空間が存在する。隣の炭素と結合できない場合は未結合手となり、化学的に不安定なため、AHA 処理時は優先的に反応し、エッチングが起こると予想される。本研究より AHA 処理の条件出し用のモデル物質として、P-CVD- α -C:H 膜が適していることが明らかとなった。

[1] A. Heya et al., Appl. Phys. Lett. **74**, 2143 (1999).

[2] A. Heya et al., J. Photopolym. Sci. Technol. **33**, 419 (2020).

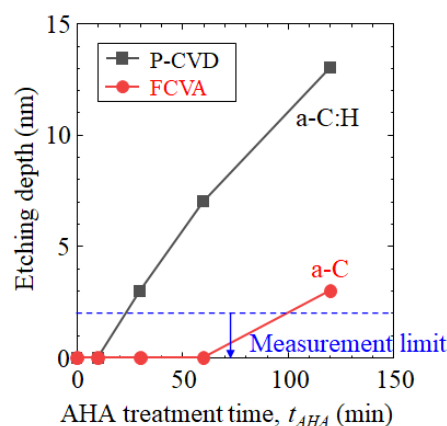


Fig. 1 Etching depth of the P-CVD- α -C:H and FCVA- α -C films by AHA as a function of t_{AHA} .