

---

# 化学増幅型レジストのEUV , EB , KrF露光における 性能の比較

## Performance Comparison of Chemically Amplified Resists under EUV, EB and KrF Exposure

清水大輔  
Daisuke Shimizu

松村信司  
Nobuji Matsumura

甲斐敏之  
Toshiyuki Kai

山口佳一  
Yoshikazu Yamaguchi

下川 努  
Tsutomu Shimokawa

藤原考一  
Koichi Fujiwara

To design materials for EUV resist, it is useful to identify and characterize acid generation mechanisms under EUV exposure. EUV exposure is crucial to obtain information about acid generation mechanism under EUV exposure and evaluate EUV resists. But there are currently a limited number of EUV exposure tools available worldwide. Therefore, an alternative exposure method should be considered to accelerate EUV resist development. In this paper, the performance of chemically amplified resists under EUV, EB and KrF exposure was compared regarding sensitivity, LWR and pattern-profile not only to elucidate the acid generation mechanism under EUV exposure but also to consider alternative exposure methods. Regarding sensitivity, good correlation was observed between EUV and EB exposure, however, in LWR and resist pattern profile, the correlation was poor. As a result, alternative exposure methods could be used only for basic evaluation and EUV exposure should be applied to develop EUV resist using chemically amplified resist. From the correlation of sensitivity between EUV and EB exposure, it is suggested that the main acid generation mechanism under EUV exposure was ionization.

### 1 はじめに

微細パターン形成が要求される32nmノード以降のデバイス向けの次世代リソグラフィとして、いくつかのテクノロジーが提案されている。極端紫外線 (EUV) リソグラフィは、有力な候補の一つであるが、レジスト性能に関していくつかの重大な課題を抱えている。感度、Line Width Roughness (LWR)、レジストパターンの形状、露光時のアウトガスなど、多くの技術的課題がこれまで報告されている。これらの技術的課題を克服するためにはEUV露光によるレジスト評価が重要と考えられる。しかしながら、世界中で利用可能なEUV露光機はごくわずかでありEUV露光機へのアクセスはかなり制限されている。したがって、

EUVレジストの開発を加速するためには代替の露光方法について考える必要がある。電子線 (EB) 露光機やKrFエキシマーレーザー (KrF) 露光機は広く利用されており、代替の露光機の候補として考えることができる。しかし、EUVとEB露光あるいはEUVとKrF露光におけるレジスト性能の違いに関する知見はこれまでほとんどなかった。

本論文では、EUV、EB、KrF露光における化学増幅型レジストの感度、LWR、レジストパターンの形状を比較した結果について報告する。

## 2 実験

### 2.1 試料

サンプルAはポリヒドロキシステレン(PHS)ベースの樹脂, 非イオン系光酸発生剤, 弱塩基性アミン, 乳酸エチル, プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合してレジスト溶液とした。サンプルBはPHSベースの樹脂, イオン系光酸発生剤, 強塩基性アミン, 乳酸エチル, プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合してレジスト溶液とした。レジスト溶液は0.5 $\mu$ mのPTFEフィルターを用いてろ過した後使用した。KrF露光時には, 下層反射防止膜としてプリューワーサイエンス社製のDUV42を用いた。

### 2.2 リソグラフィプロセス

#### 2.2.1 KrF露光

東京エレクトロン社製「クリーントラックACT-8」を用いてSi基板上に膜厚600 になるようにDUV42を塗布した。同塗布装置を用いてこの上にフォトレジストサンプルを膜厚1250

になるように塗布した。レジストフィルムはソフトバーク(SB), 露光, 再加熱(PEB)を行った後に, 濃度0.26NのTMAH水溶液を用いて60秒間パドル法で現像した。露光実験は, ニコン社製スキャナー「NSR S203B(NA=0.68, 1/2Ann.)」を用いて行った。レジスト評価は, 120nmラインアンドスペースパターンと120nmアイソラインパターンを使用した。

#### 2.2.2 EB露光

東京エレクトロン社製「クリーントラックMark-8」を用いてSi基板上にレジストサンプルを膜厚1250 になるように塗布した。レジストフィルムはKrF露光と同様に熱処理, 露光, 現像した。露光実験は日立ハイテクノロジーズ社製

電子線描画装置「HL800D(50keV)」を用い, レジスト評価は90nmラインアンドスペースパターンと90nmアイソラインパターンを使用した。

#### 2.2.3 EUV露光

露光以外は2.2と同じ条件で実験した。露光実験は, Lawrence Berkeley National LaboratoryのMET(NA=0.3,  $\sigma=0.3/0.7$ Ann.)を用いて行い, レジスト評価は65nm, 70nmラインアンドスペースパターンと75nmアイソラインパターンを使用した。

### 2.3 形状の評価

レジスト形状の評価は, 日立ハイテクノロジーズ社製「SEM S4200」を用いた。Critical Dimension(CD)感度, LWRの評価は日立ハイテクノロジーズ社製「CD-SEM S9380」を用いた。LWRは500nmの長さにならって20本のラインを測定し, その平均値をLWRの値として用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 EUV, EB, KrF露光における感度

EUV露光機の出力を上げることが困難であるためArF, KrFレジストと比較して, EUVレジストには高感度化が必要であることが提案されている<sup>1)2)</sup>。図1にサンプルAとBについてEUV, EB, KrF露光におけるラインアンドスペースパターンの感度およびCD-SEMで得られるプロファイルを示した。EUV露光における65nmラインアンドスペースパターンの感度はサンプルAが10.5mJ/cm<sup>2</sup>, Bが10.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。EB露光における90nmラインアンドスペースパターンの感度はサンプルAが14.5 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>, Bが11.5 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であった。KrF露光における120nmラインアンドスペースパターンの感度はサンプルAが39.0mJ/cm<sup>2</sup>

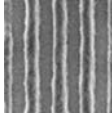
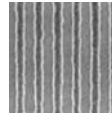
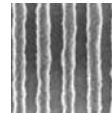
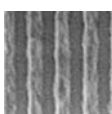
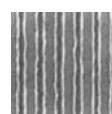
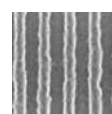
Exposure Tool	EUV (65 nm L/S)	EB (90 nm L/S)	KrF (120 nm L/S)
Sample A	 10.5 mJ/cm <sup>2</sup>	 14.5 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>	 39.0 mJ/cm <sup>2</sup>
Sample B	 10.0 mJ/cm <sup>2</sup>	 11.5 $\mu$ C/cm <sup>2</sup>	 17.0 mJ/cm <sup>2</sup>

Fig. 1 Top-down profile and sensitivity (L/S) of sample A and B under EUV, EB and KrF exposure

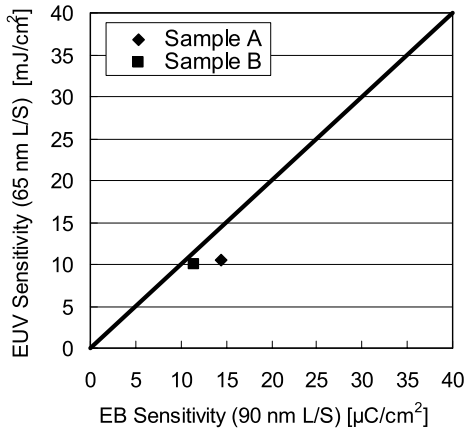


Fig. 2 Relation of sensitivity ( L/S ) between EUV and EB exposure

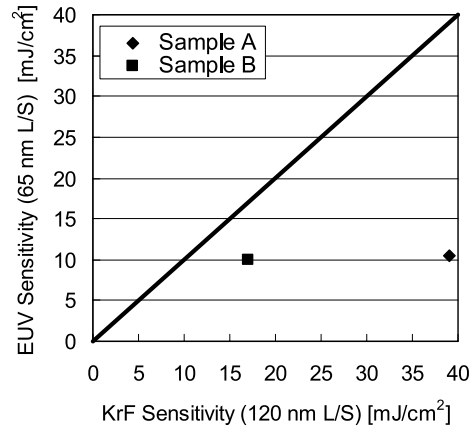


Fig. 3 Relation of sensitivity ( L/S ) between EUV and KrF exposure

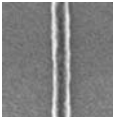
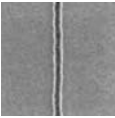
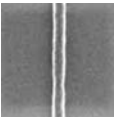
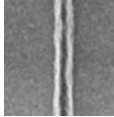
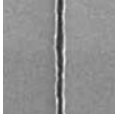
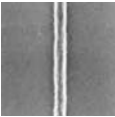
Exposure Tool	EUV (75 nm I/L)	EB (90 nm I/L)	KrF (120 nm I/L)
Sample A	 8.7 mJ/cm <sup>2</sup>	 11.5 μC/cm <sup>2</sup>	 25.0 mJ/cm <sup>2</sup>
Sample B	 8.2 mJ/cm <sup>2</sup>	 10.5 μC/cm <sup>2</sup>	 11.5 mJ/cm <sup>2</sup>

Fig. 4 Top-down profile and sensitivity ( I/L ) of sample A and B under EUV, EB and KrF exposure

cm<sup>2</sup>, Bが17.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。

図2にEUVとEB露光における感度の関係を、図3にEUVとKrF露光における感度の関係を示した。

図2と図3の比較から、EB露光の方がKrF露光に比べEUV露光に近い結果を与えたことがわかる。この結果は化学増幅型レジストを用いてEUVとX線露光における感度を比較し、両者に相関があることを報告しているHe<sup>3+</sup>の結果と類似するものである。

EUVとEB露光について相関が見られたが、ラインアンドスペースパターン以外でも観測されるか確認するために、アイソラインパターンの感度を比較した。図4にサンプルAとBについてEUV、EB、KrF露光におけるアイソラインパターンの感度およびCD-SEMで得られるプロファイルを示した。

図5にEUVとEB露光における感度の関係を、図6に

EUVとKrF露光における感度の関係を示した。

図5と図6の比較からわかるように、アイソラインパターンでもEB露光の方がEUV露光結果に近い感度となっており、ラインアンドスペースパターンの感度について観測された結果と同じであった。

以上の感度に関する実験結果を解釈するにはEUV、EB、KrF露光における酸発生機構を考察することが有用である。酸発生機構については、図7に示す二つの異なるメカニズムが提案されている。

一つは、励起によって直接酸が発生する機構である<sup>4,5)</sup>。もう一つは、ベース樹脂のイオン化を經由して酸が発生する機構である<sup>6,7)</sup>。KrF露光のエネルギーは5.0 eV、ArF露光のエネルギーは6.5 eV、EUV露光のエネルギーは92 eV、EB露光のエネルギーは50 KeVである。これらのエネルギーと水素、酸素、炭素といったレジストを

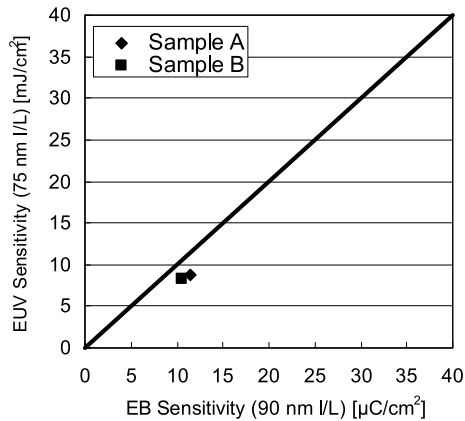


Fig. 5 Relation of sensitivity ( I/L ) between EUV and EB exposure

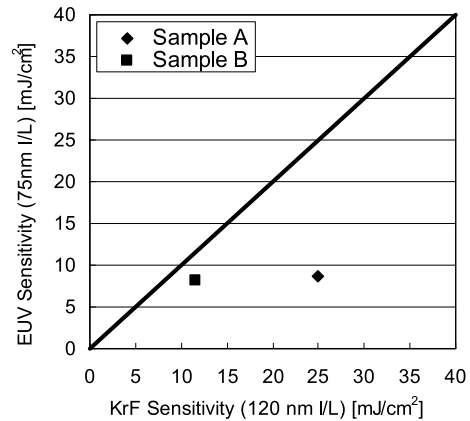


Fig. 6 Relation of sensitivity ( I/L ) between EUV and KrF exposure

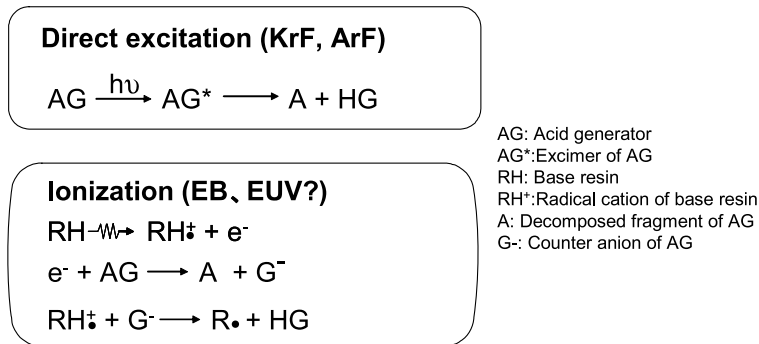


Fig. 7 Proposed acid generation mechanism

構成する主な構成原子のイオン化エネルギー(いずれも約10eV)との関係から、KrF、ArFリソグラフィでは直接励起が主な酸発生機構であり、EBリソグラフィではイオン化が主な酸発生機構であることが田川らによって報告されている<sup>8)</sup>。現時点ではEUV露光における酸発生機構は不明であるが、レジストを構成する主要な原子のイオン化エネルギーよりEUV露光のエネルギーは大きいことから、EUV露光における主な酸発生機構はイオン化であると推測している。このため、著者らの実験においてEUV露光とEB露光について感度の相関が見られたと考えている。

### 3.2 EUV, EB, KrF露光におけるLWR

LWRがトランジスターの性能に影響を与えることが懸念されていて<sup>9-11)</sup>、リソグラフィの課題では大きな技術的課題であることが多数報告されている<sup>12,13)</sup>。表1にサンプルAとBについてEUV, EB, KrF露光におけるラインアンドスペースパターンのLWRを示した。サンプルAはEUV露光においてサンプルBより小さいLWRを示した。しかし、EB, KrF露光においては、サンプルAとBは同程度の

Table1 LWR value of sample A and B for line and space pattern under EUV, EB and KrF exposure ( EUV:65nm L/S, EB:90nm L/S, KrF: 120nm L/S )

Sample	EUV [ nm ]	EB [ nm ]	KrF [ nm ]
Sample A	9.5	11.5	20.8
Sample B	18.6	12.3	20.7

LWRであった。

表1の結果をもとに、各露光間のLWRの相関の有無を調べた。図8にEUVとEB露光におけるLWRの関係を、図9にEUVとKrF露光におけるLWRの関係を示した。

図8と図9から、EUVとEB露光あるいはEUVとKrF露光の間にLWRの明確な相関がないことがわかる。KrF, EB, EUV露光におけるレジスト材料の吸収が異なるため、パターン形状に差が生じ、LWRに相関が見られなかったと考えられる。そこで各露光におけるレジストパターンの形状を比較した。

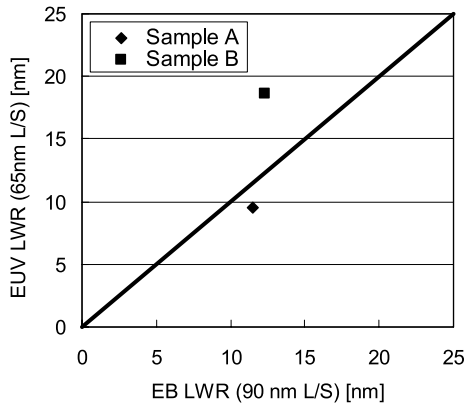


Fig. 8 Relation of LWR ( L/S ) between EUV and EB exposure

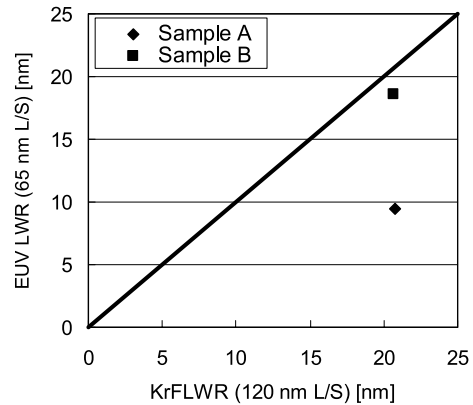


Fig. 9 Relation of LWR ( L/S ) between EUV and KrF exposure

Exposure Tool		Sample A	Sample B
KrF	120 nm		
EUV	70 nm		
EB	90 nm		

Fig. 10 Comparison of cross-section profiles of sample A and B under EUV, EB and KrF exposure

### 3.3 EUV, EB, KrF露光におけるレジストパターンの形状

上述したように著者らはEUVとEB露光あるいはEUVとKrF露光の間にLWRの明確な相関が見られない原因の一つはレジストパターンの形状によるものと考えている。パターンの形状はレジストの倒れに影響を与えることがよく知られており、パターンが微細になるにつれて急激に倒れやすくなることがJouveらによって報告されている<sup>14)</sup>。

図10にサンプルAとBについてEUV, EB, KrF露光におけるラインアンドスペースパターンの形状を示した。

KrF露光において、サンプルAはややTop-rounding形状であり、BはTop-loss形状であった。サンプルBのTop-loss形状は用いたイオン系光酸発生剤の吸収によるものと考えられる。EB露光においては、理由は明らかでないがサンプルA, BともにT-top形状であった。EUV露光においては、サンプルAは矩形形状であり、Bはすそ引き形状であり、KrF, EB露光との形状の相関を見出すことはでき

なかった。このように露光条件によりレジストパターン形状が異なっていることがLWRの相関が見られなかった原因の一つと考えられる。

### 4 まとめ

EBあるいはKrF露光がEUV露光の代替露光源として使用可能か調べた。各露光における化学増幅型レジストの性能比較から、感度、LWR、レジストパターンの形状に関して以下のことがわかった。

- i) 感度に関してはEUVとEB露光について相関が見られた。
- ii) LWRとレジストパターンの形状に関してはEUVとEB露光あるいはEUVとKrF露光について明確な相関は見られなかった。

今回の実験から、化学増幅型EUVレジストの感度の比較など初期評価にはEB露光機の利用が可能であると考えられるが、形状込みの評価にはEUV露光による実験が必

須であることがわかった。また，EUVとEB露光との間で感度の相関が見られたことから，EUV露光における主な酸発生機構は樹脂のイオン化プロセスによるものと推定された。

EUVレジストには，PMMAのような非化学増幅型レジストもある。これについてもEUV，EB，KrF露光におけるレジスト性能の相関は明らかでない。このタイプのレジストの開発についても今回のような実験が必要であると考えられる。

#### 謝辞

著者らにEUV露光の機会を与えていただいたLawrence Berkeley National Laboratoryに厚く御礼申し上げます。

#### 発表紙

Proceedings of SPIE 6153 44(2006)。

#### 引用文献

- 1) *International Technology Roadmap for Semiconductors*, <http://public.itrs.net/>, 2005.
- 2) W. Yueh, H. Cao, M. Chandhok, S. Lee, M. Shumway, J. Bokor: *Proc. SPIE*, **5376**, 434 (2004)
- 3) D. He, H. Solak, W. Li, F. Cerrina: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17**, 3379 (1999)
- 4) S. P. Pappas, B. C. Pappas, L. R. Gatechair, W. Schnabel: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 69 (1984)
- 5) J. L. Dektar, N. P. Hacker: *J. Org. Chem.*, **55**, 639 (1990)
- 6) T. Kozawa, S. Tagawa: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 471 (2005)
- 7) T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, S. Tagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 4301 (1992)
- 8) S. Tagawa, S. Nakahara, T. Imamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst, A. D. Trifunac: *Proc. SPIE.*, **3999**, pp.204 (2000)
- 9) J-Y. Lee, J. Shin, H-W. Kim, S-G. Woo, H-K. Cho, W-S. Han, J-T. Moon: *Proc. SPIE.*, **5376**, 426 (2004)
- 10) A. Yamaguchi, K. Ichinose, S. Shimamoto, H. Fukuda, R. Tsuchiya, K. Ohnishi, H. Kawada, T. Iizumi: *Proc. SPIE.*, **5375**, 468 (2004)
- 11) K. Shibata, N. Izumi, K. Tsujita: *Proc. SPIE.*, **5376**, 865 (2004)
- 12) H. Cao, W. Yueh, B. Rice, J. Robberts, T. Bacuita, M. Chandhok: *Proc. SPIE.*, **5376**, 757 (2004)
- 13) H. Cao, W. Yueh, J. Robberts, B. Rice, R. Bristol, M. Chandhok: *Proc. SPIE.*, **5753**, 459 (2005)
- 14) A. Jouve, J. Simon, J. Foucher, T. David, J-H. Tortai, H. Solak: *Proc. SPIE.*, **4689**, 720 (2002)