

# 22 nmハーフピッチ以降向けEUVレジスト開発

## Development of EUV Resist for 22 nm Half Pitch and beyond

丸山 研  
Ken Maruyama

犬飼晃司  
Koji Inukai

西野晃太  
Kota Nishino

藤澤友久  
Tomohisa Fujisawa

木村 徹  
Tooru Kimura

Extreme ultraviolet (EUV) lithography is one of the most promising candidates for next generation lithography, which can print 22 nm half pitch (hp) and beyond. In order to achieve targeted resist performance for EUV in practical applications, authors have developed new materials such as molecular glass, short acid diffusion lengths PAG, photo destructive anion PAG (PDA-PAG), and acid amplifiers (AA). A molecular glass, protected NORIA, was examined for extending resolution limits. The resist with protected NORIA showed 22 nm hp resolutions under EUV exposure. PAG acid diffusion effect on line width roughness (LWR) was also investigated. It was found that acid diffusion control was one of the most important factors for LWR improvement. To improve sensitivity, application of PDA-PAG and AA were investigated. PDA-PAG demonstrated 25% sensitivity improvement. The resist with AA gained 25% sensitivity improvement over the original formulation. Progress on multiple materials was completed and will contribute to the overall improvement of EUV resists. Results of this study will push EUV technology for practical application from the resist requirement point of view.

### 1 はじめに

国際半導体技術ロードマップでは、22 nmハーフピッチ世代以降のリソグラフィ技術として、ArF液浸リソグラフィを用いたダブル・マルチパターンングや極端紫外線リソグラフィ(以下EUVL)などが挙げられている。ArF液浸リソグラフィを用いたダブル・マルチパターンングは既存のArF液浸リソグラフィ技術をそのまま利用できる利点があるが、工程数の増加に伴うデバイス製造のコストアップが課題である。これに対してEUVLは13.5 nmの短波長露光によるシングルパターンングであり、多様な微細パターンを一括形成することができるため、コスト効率の良いプロセスとしてその実用化に期待が寄せられている。しかし、EUVLの実用化には、EUV光源、マスク、レジストなど克服すべき課題が残っている。

EUVL実用化に向けたレジスト開発では、高解像度化、LWR低減、及び高感度化の3つの特性いずれも高

める必要がある。これらの特性は、レジスト構成要素である樹脂、光酸発生剤(PAG)、添加剤の設計によるところが大きく、従来技術にとらわれない新たな材料設計が必要である。本論文では、上記課題を克服するための材料開発の状況と、EUV露光によるパターンニング結果を論ずる。

### 2 実験

#### 2.1 試料

本論文で用いた材料の構造を図1に示す。レジスト溶液はhybrid type resinまたはprotected NORIA, PAG, 塩基, 添加剤および溶剤を混合し、0.5  $\mu\text{m}$ のPTFEフィルターを用いてろ過した後に使用した。使用したレジスト溶液の組成を表1に示す。

#### 2.2 測定

PAGの酸拡散長は既報<sup>1),2)</sup>の方法を用いて測定した。図2に示す方法により $\Delta L$ を求め、下記式(1)を用いて酸拡

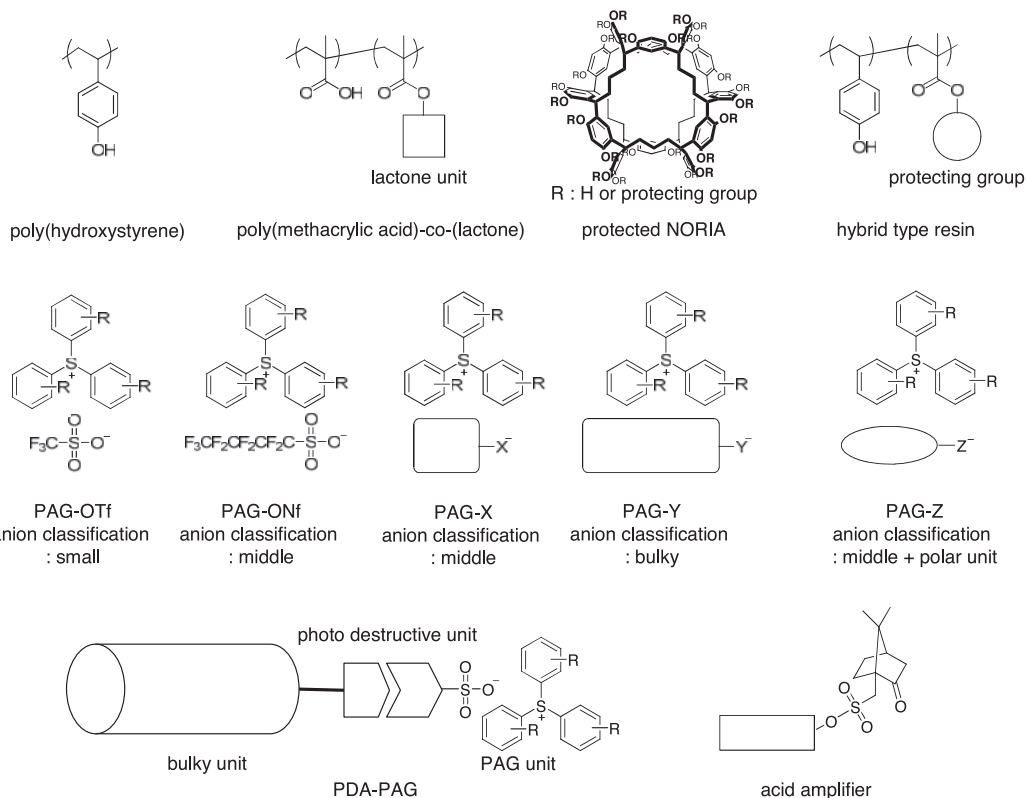


Figure 1 Structures of raw materials.

Table 1 Resist formulations

Resist	Type of resin or MG	PAG	Additive
Resist A	Protected NORIA	PAG-X	
Resist B	Hybrid type resin	PAG-OTf	
Resist C	Hybrid type resin	PAG-ONf	
Resist D	Hybrid type resin	PAG-Y	
Resist E	Hybrid type resin	PAG-Z	
Resist F	Hybrid type resin	PAG-Z	
Resist G	Hybrid type resin	PAG-Z	Acid amplifier
Resist H	Hybrid type resin	PAG-Z	
Resist I	Hybrid type resin	PDA-PAG	

散長係数 ( $D$ ) を算出した。

$$\Delta L = 2(D t_{PEB})^{1/2} \operatorname{erfc}^{-1}(E_{crit}/E) \quad \text{eq. (1)}$$

$\Delta L$  : the film thickness loss

$D$  : the acid diffusion coefficient

$t_{PEB}$  : the PEB time

$\operatorname{erfc}$  : the error function complement,

$E_{crit}$  : the exposure dose at which film thickness loss was observed for the first time

$E$  : the exposure dose

### 3 結果と考察

#### 3.1 高解像度化材料

レジストの主構成要素である樹脂は、アルカリ可溶性基 (フェノールやカルボン酸) が酸により容易に脱保護可能な官能基で保護されており、アルカリ現像液には不溶であるが、露光により発生した酸の作用で脱保護が起こることでフェノールやカルボン酸が生成し、アルカリ現像液への溶解性を発現する。この露光部・未露光部の溶解速度差 (コントラスト) により微細パターンを形成する。特に、22 nm ハーフピッチ以降に対応できる高解像度レジスト用の樹脂には、①露光後バーク時に、触媒である酸が拡散して露光時の光学イメージを劣化させないこと、即ち、バーク温度以上のガラス転移点を有すること、②脱保護前後でのアルカリ現像液への十分な溶解速度差を発現することが求められる。

##### 3.1.1 分子レジスト

近年、22 nm ハーフピッチ以降の微細パターン形成を目的として、樹脂よりも分子サイズの小さな低分子材料を用いた分子レジストが注目を集めている。これまでに星形分子<sup>3)</sup>、calix[n]arene誘導体<sup>4)</sup>、 dendrimer<sup>5)</sup> など種々の構造を有する低分子材料を分子レジストに応用した例が報告されている。しかしながら、これらの低分子材料はガラ

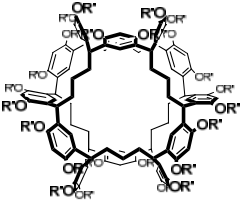
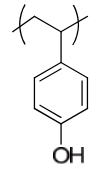
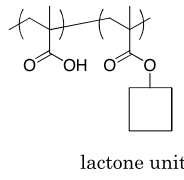
ス転移温度が十分に高くないという課題があった。最近西久保らは<sup>6)</sup>、剛直な三次元構造を有する低分子材料NORIAの合成に成功した。NORIAはその剛直な構造から150℃以上の高いガラス転移温度を有することも確認されている。そこで著者らはこのNORIAの分子レジストへの応用を検討した。

表2にde-protected NORIA (脱保護後NORIA)と樹脂型レジストの典型的な樹脂polyhydroxystyreneおよびpoly[(methacrylic acid)-*co*-(lactone)]のアルカリ現像液(0.026N水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)に対する溶解速度を比較した結果を示す。de-protected NORIAは、polyhydroxystyreneおよびpoly[(methacrylic

acid)-*co*-(lactone)]と比較してアルカリ現像液に対する溶解速度が十分に高いことが確認された。

このような特性を有するprotected NORIAを用いたResist AのEUV露光(NA:0.3, Quadrupole)によるパターンニング評価を行なった。図3に示すとおり、Resist Aは22 nmハーフピッチの微細なパターンを形成でき、NORIAを用いた分子レジストが高解像度化へ有効な設計であることを実証した。また20 nmハーフピッチSEM写真から解像限界はパターン分離されているが、レジストパターンの倒れによるものと推測できる。今後、一般に倒れの原因と言われる①アルカリ現像時のレジスト膨潤及び②現像およびリンス時に毛細管現象の影響を受け易いレジストT-Top形状、

Table 2 Dissolution rates of de-protected NORIA, polyhydroxystyrene, and poly [(methacrylic acid)-*co*-(lactone)]

	De-protected NORIA	Polyhydroxystyrene	Poly [(methacrylic acid)- <i>co</i> -(lactone)]
Structure			 lactone unit
Dissolution rate (relative value)	10	<0.1	1

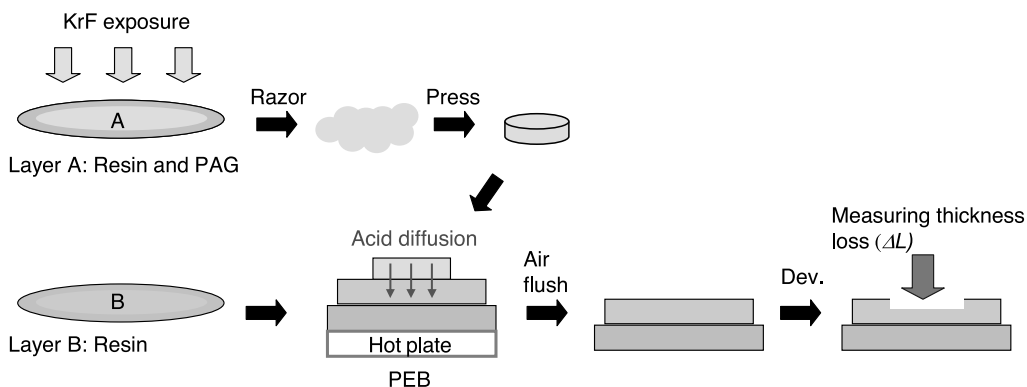


Figure 2 Experimental scheme for acid diffusion measurement.

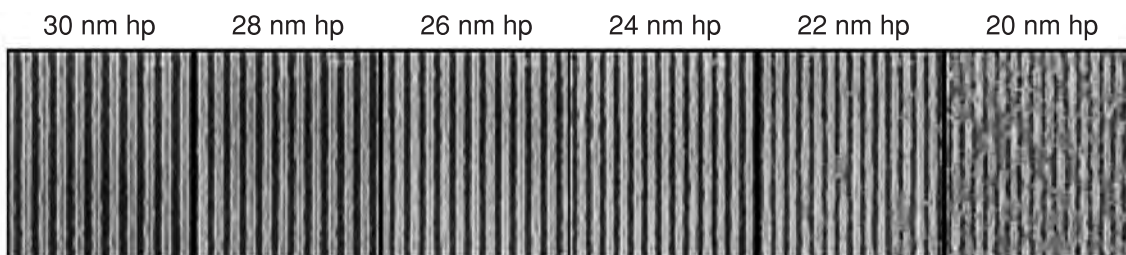


Figure 3 Top-view SEM images of line and space pattern of Resist A under EUV exposure (NA:0.30, Quadrupole).

これらの改善により更なる微細パターン形成が可能であると考えられる。

### 3.2 LWR低減材料

LWR低減のためには、露光時の光学イメージをレジストパターンに忠実に形成することが重要である。露光時の光学イメージをレジストパターン形成時に劣化させる主要因は、露光後ベーク時の酸拡散とこれに伴う樹脂のアルカリ現像性の偏りが考えられる。レジスト設計上、LWR低減にはベーク時の酸拡散を抑制可能なPAGを開発することが最も重要である。

#### 3.2.1 短酸拡散長PAG

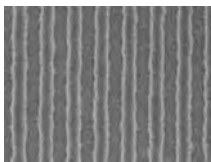
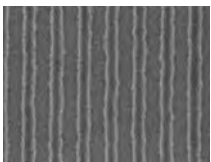
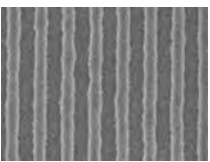
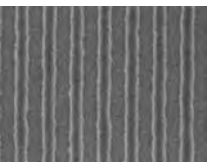
上述のレジスト設計を元にPAG-YおよびPAG-Zを開発した。PAG-Yはアニオンサイズを大きくし物理的にレジスト中での酸拡散抑制を狙い、PAG-Zはアニオンに極性基を導入し、水素結合により擬似的に樹脂とPAGを結合させることで酸拡散抑制を図った。これらの酸拡散長をレジスト用PAGアニオンに多く用いられるトリフルオロメタンスルホン酸(OTf)およびノナフルオロブタンスルホン酸(ONf)と対比して表3に示す。PAG-OTf、PAG-ONf、PAG-YおよびPAG-Zの酸拡散長係数( $D$ )はそれぞれ110、80、50および20  $\text{nm}^2/\text{s}$ であり、新たに開発したPAG-YおよびPAG-Zは、PAG-OTfおよびPAG-ONfから期待通り酸拡散が大きく抑制できることを確認した。

次いで、PAG-OTf、PAG-ONf、PAG-YおよびPAG-Zを用いたレジストのResist B、C、D、EのEUV露光(NA:0.3, Annular)によるパターンング評価の結果を表4

Table 3 Acid diffusion coefficients( $D$ )

PAG	Anion classification	Acid diffusion coefficient $D$ ( $\text{nm}^2/\text{s}$ )
PAG-OTf	Small	110
PAG-ONf	Middle	80
PAG-Y	Bulky	50
PAG-Z	Middle with polar unit	20

Table 4 Top-view SEM images of line and space pattern of Resist B, C, D, and E under EUV exposure(NA:0.3, Annular)

Resist	Resist B	Resist C	Resist D	Resist E
PAG	PAG-OTf	PAG-ONf	PAG-Y	PAG-Z
Profile (45nm hp)				
LWR	6.4 nm	5.8 nm	6.0 nm	4.8 nm

に示す。Resist B、C、D、EのLWRの値はそれぞれ6.4 nm、5.8 nm、6.0 nm、4.8 nmであり、最も酸拡散長の短いPAG-Zを用いたResist EのLWRが最も良好であった。この結果より、LWR低減には露光後ベーク時の酸拡散長を抑制することが重要であること、更にPAGアニオンの酸拡散を抑制するための設計方針として体積の大きなPAGアニオンを適応すること以外に、PAGアニオンへの極性基を導入が有効であることも見出した。

### 3.3 高感度化材料

EUVLでは露光機光源が実用化に向けた重要な課題の一つである。光源で発生したEUV光は、6枚以上の特殊ミラーにより整光され、ウェハ上でパターンを結像する。光源の出力が十分に高くないことからウェハ上照度を大幅に向上させることは容易でない。よって、スループットを向上させるためには、低エネルギーでパターン形成可能な高感度レジストの開発が必要である。レジスト高感度化には、①EUV光の吸収効率を上げ限られたエネルギーを有効活用すること、②露光でPAGから発生した一定量の酸でより多くの脱保護反応を引き起こすことなどが考えられる。本論文では現行レジスト設計に容易に適用可能な後者に関して報告する。

#### 3.3.1 酸増殖剤

最近Brainardらは<sup>7)</sup>酸増殖剤(AA)を用いることで感度が著しく向上することを報告している。酸増殖剤とは、PAGから発生した酸を触媒に、酸増殖剤が分解し、更に酸を発生する添加剤である。そこで著者らは22 nm-half pitch以降の高解像度レジストに適応できる新たなスルホン酸発生の酸増殖剤(図1)を開発した。表5に酸増殖剤の添加有無でのレジスト性能(解像度、LWR、感度およびZ-factor)の比較を示す。Z-factorはWallowら<sup>8)</sup>によって提唱された解像度、LWR、感度のトータル性能を表す値であり、数値が小さい方が解像度、LWR、感度のトータル性能が良好であることを示す。Z-factorは下記式(2)を

用いて算出した。

$$Z\text{-factor} = (\text{Resolution})^3 \times (\text{LER})^2 \times (\text{Sensitivity}) \quad \text{eq. (2)}$$

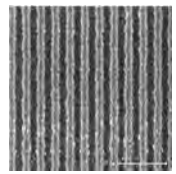
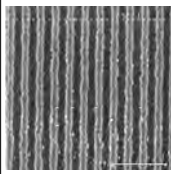
$$\text{LWR} = \sqrt{2} \times \text{LER}$$

Resist F (酸増殖剤:なし)およびResist G (酸増殖剤:あり)の感度はそれぞれ30.6 mJ/cm<sup>2</sup>および14.9 mJ/cm<sup>2</sup>であった。この結果より、酸増殖剤添加により大幅な高感度化が達成可能であることが確認できた。更に、Resist GのZ-factorもResist Fから大幅に向上し、酸増殖剤はレジストの解像度とLWRを維持して、感度を向上させることが明らかとなった。

### 3.3.2 光崩壊型アニオンPAG(PDA-PAG)

限られた酸を有効利用する方法の一つとして、酸を意図的に拡散させ、より多くの脱保護反応を引き起こす方法が考えられる。この場合、酸拡散長が長くなることによるLWRなど他性能劣化の抑制が課題となる。この課題を解

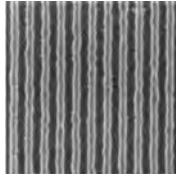
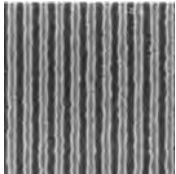
Table 5 Resist performance of Resist F and G under EUV exposure (NA:0.30, Quadrupole)

Resist	Resist F (without AA)	Resist G (with AA)
Profile (30 nm hp)		
Resolution	26 nm hp	24 nm hp
LWR (@30 nm hp)	4.7 nm	5.5 nm
Sensitivity (@30 nm hp)	30.6 mJ/cm <sup>2</sup>	14.9 mJ/cm <sup>2</sup>
Z-factor	9.1E-08	6.1E-08

決するために開発した光崩壊型アニオンPAGの設計コンセプトを図4に示す。光崩壊型アニオンPAGは酸発生ユニットと光崩壊ユニットの両方を同一分子内に有する。光照射により、始めに酸発生ユニットからスルホン酸が発生し、次に光崩壊ユニットが崩壊する。光崩壊型アニオンPAGは、露光量が少ない露光部と未露光部の境界領域では、アニオンサイズが大きくレジスト中での酸拡散が抑制されLWRを維持でき、一方、露光量が多い露光部の中央付近では、アニオンが光崩壊してサイズが小さくなり酸拡散長が伸び、より多くの脱保護反応を起こし高感度化できる。これにより良好なLWRを保ったまま、高感度化を実現できると考えられる。

表6にPAG-Zおよび光崩壊型アニオンPAGを用いたResist HおよびResist Iのパターニング評価結果を示す。Resist HおよびResist Iの感度はそれぞれ22.4 mJ/cm<sup>2</sup>および16.7 mJ/cm<sup>2</sup>であり、光崩壊型アニオンPAGを用いるこ

Table 6 Resist performance of Resist H and I under EUV exposure (NA:0.30, Quadrupole)

Resist	Resist H	Resist I
PAG	PAG-Z	PDA-PAG
Profile (30nm hp)		
Resolution	24 nm hp	24 nm hp
LWR (@30 nm hp)	4.4 nm	4.2 nm
Sensitivity (@30 nm hp)	22.4 mJ/cm <sup>2</sup>	16.7 mJ/cm <sup>2</sup>
Z-factor	5.9E-08	4.0E-08

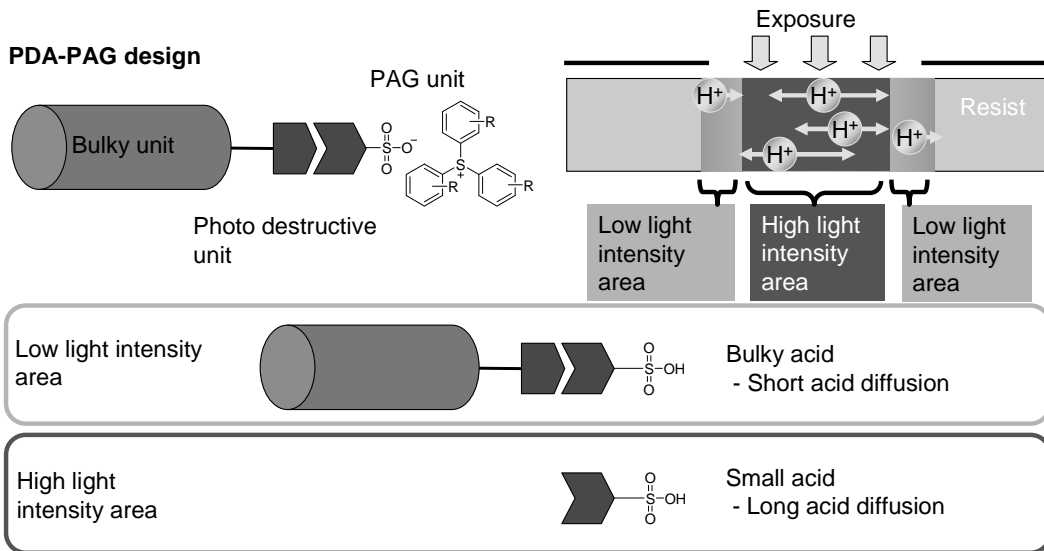


Figure 4 Concept of PDA-PAG design.

## Pattern CD

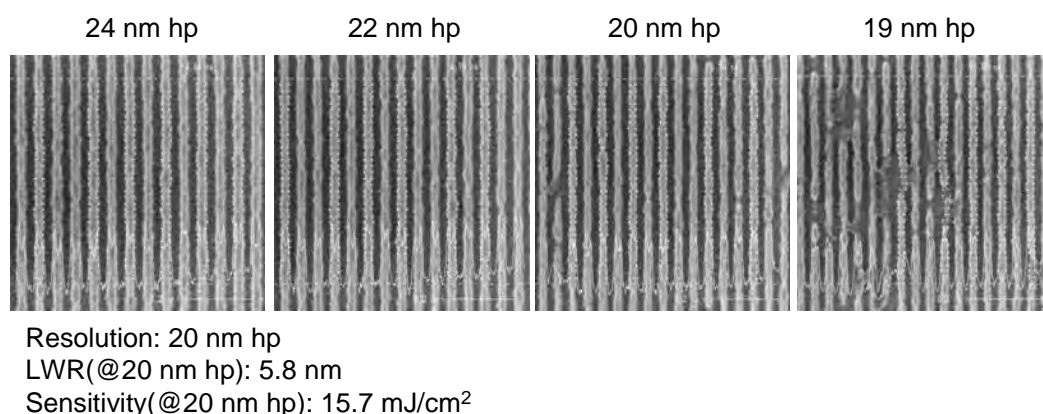


Figure 5 Top-view SEM images of line and space pattern under EUV exposure (NA:0.30, Dipole).

とにより大幅に感度が向上することが明らかとなった。更にResist IのZ-factorはResist Hから改良されることも確認した。

### 3.4 新規材料を適用したレジストの性能評価

EUVレジストの高解像度化・LWR低減・高感度化を目的として開発した上述材料を元に種々の改良を行った結果、図5に示すように解像度20 nmハーフピッチ、LWR 5.8 nm、感度15.7 mJ/cm<sup>2</sup>の良好なパターンが得られた。

## 4 まとめ

EUVレジストの課題である高解像度化・LWR低減・高感度化を達成すべく、種々の材料を開発し、それらを適用したレジストの性能評価を行なった。解像度向上には分子レジストが有用であることが明らかとなった。また、LWR低減には酸拡散長の短いPAGを適用することが有効であり、感度向上には酸増殖剤および光崩壊型アニオンPAGが有用であることを明らかとした。今後は、EUVL実用化に向け、本論文に記した新規材料の適用検討を進めると共に、更に特色ある新規材料を開発していく。

## 謝辞

おわりに、本研究を行うにあたり貴重な議論とEUV露光の機会を与えて頂いたSelete (Semiconductor Leading Edge Technologies)に深く感謝致します。

## 発表紙

- 1) K. Maruyama, M. Shimizu, Y. Hirai, K. Nishino, T. Kimura, T. Kai, K. Goto, S. Sharma: *Proc.*

*SPIE*, **7636**, 76360T-5 (2010).

- 2) T. Kimura, K. Nishino, M. Shimizu, Y. Hirai, K. Maruyama, T. Kai: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **23**, 643 (2010).

## 引用文献

- 1) J. H. Kim, C. H. Lee, S. B. Park, W. M. Kim, S. S. Moon, K. -M. Kim, S. Y. Lee, S. Yoon, Y. -H. Kim, S. M. Chon: *Proc. SPIE.*, **5376**, 790 (2004).
- 2) J. H. Kim, Y. -H. Kim, S. M. Chon, T. Nagai, M. Noda, Y. Yamaguchi, Y. Makita, H. Nemoto: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **17**, 379 (2004).
- 3) T. Kadota, M. Yoshiiwa, H. Kageyama, F. Wakaya, K. Gamo, Y. Shirota: *Proc. SPIE*, **4345**, 891 (2001).
- 4) T. Nakayama, M. Ueda: *J. Mater. Chem.*, **9**, 697 (1999).
- 5) J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai, S. Matsui: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1297 (1996).
- 6) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, T. Nishikubo: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7948 (2006).
- 7) R. Brainard, S. Kruger, C. Higgins, S. Revuru, S. Gibbons, D. Freedman, W. Yueh, T. Younkin: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 43 (2009).
- 8) T. Wallow, C. Higgins, R. Brainard, K. Petrillo, W. Montgomery, C. Koay, G. Denbeaux, O. Wood, Y. Wei: *Proc. SPIE*, **6921**, 69211F (2008).