

---

# 16nmハーフピッチ向けEUVL用材料およびプロセス開発

## Development of EUVL Material and Process for 16 nm Half Pitch

丸山 研<sup>\*1</sup> 日城 良樹<sup>\*2</sup> 木村 徹<sup>\*3</sup>  
Ken Maruyama Yoshiki Hishiro Tooru Kimura

Extreme ultraviolet lithography (EUVL) using 13.5 nm wavelength is one of the leading candidates for manufacturing semiconductor devices with features smaller than 16 nm half pitch (hp). In order to resolve 16 nm hp patterns, new materials and process need to be optimized for 13.5 nm wavelength. We have developed new resist and under layer materials specific to EUVL. Short acid diffusion length photoacid generator (PAG) was developed and incorporated into EUV resist to improve resolution. New underlayer materials with different hydrophobicity were developed and investigated. New underlayer material with hydrophobic surface improved line collapse margin which in turn improved resist resolution. Furthermore, the effect of resist processing condition on resolution was investigated through variation of development time. Resist developed for shorter development time using aqueous base developer showed improvement in resolution. Finally, a combination of material and process was implemented to achieve the ultimate resolution. EUV resist has the potential to resolve 14 nm half pitch lines and spaces.

### 1 はじめに

半導体デバイスの量産において、ArF液浸リソグラフィーはシングルパターンニングで4x nmハーフピッチ世代に適應されている。更に、ArF液浸リソグラフィーは種々のダブルパターンニング技術との組み合わせにより、2x nmハーフピッチ世代の量産まで適應可能である。現在は、今後主流となる1x nmハーフピッチ世代のデバイス製造に向けて、ArF液浸リソグラフィーを用いた多重パターンニングの適應が模索されている。一方、多段のリソプロセス適應には、各ステップの重ね合わせ精度が十分に高くないとの技術的問題と、多段故にデバイス製造工程の複雑化・長時間化によるデバイス製造コスト増大などの大きな問題が存在する。このような背景のなか、シングルパターンニングを用いた1x nmハーフピッチの解像可能なパターンニング手法の

開発が進められており、大手半導体デバイス製造メーカー、露光機メーカー及び材料メーカーもその実用化を目指して、多大な努力を払ってきている。

リソグラフィー国際半導体技術ロードマップでは<sup>1)</sup>、16 nmハーフピッチ世代のリソグラフィー技術の候補の一つとして、極端紫外線リソグラフィー(以下EUVL)などが挙げられている。EUVLは13.5nmの短波長の光を用いるリソグラフィー技術であり、短波長ゆえ、微細パターンをシングルパターンニングにより形成可能であり、デバイス製造の低コスト化の観点から、実用化に期待が寄せられている技術である。しかしながら、EUVLの実用化に向けては、EUV光源の出力アップ、マスク欠陥の低減、レジストの高性能化、アウトガス抑制など克服すべき課題が残っている。

レジストの高性能化では高解像度化、LWR低減、及び高感度化の3つの特性をいずれも高める必要がある<sup>2), 3)</sup>が、特に16nmハーフピッチ向けには高解像度化の達成が必須である<sup>4)</sup>。本論文では、16nmハーフピッチ対応可能

---

\*1 2006年入社, JSR Micro Inc

\*2 2007年入社, JSR Micro Inc

\*3 1997年入社, 精密電子研究所半導体材料開発室

なレジストの開発に向け、EUVレジストの高解像度化に着目した材料およびプロセス開発の状況を論ずる。

## 2 実験

### 2.1 試料

本論文中で用いたEUVレジスト溶液は樹脂、PAG、塩基および溶剤を混合し、0.2 $\mu$ mのPTFEフィルターを用いてろ過した後で使用した。

### 2.2 測定

PAGの酸拡散長は既報<sup>5), 6)</sup>の方法を用いて測定した。図1に示す方法により $\Delta L$ を求め、下記式(1)を用いて酸拡散長係数( $D$ )を算出した。本論文中では、酸拡散長係数を相対値で示した。

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

$\Delta L$  : the film thickness loss

$D$  : the acid diffusion coefficient

$t_{PEB}$  : the PEB time

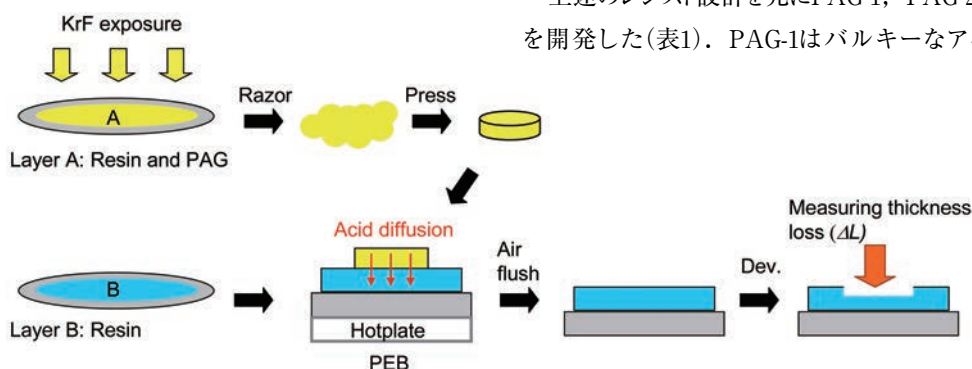


Figure 1 Experimental scheme for acid diffusion measurement.

Table 1 PAGs properties

	PAG-1	PAG-2	PAG-3
PAG structure			
Van del Waals vol. (relative value) of anion	100	170	190
Functional group of anion	None	Polar unit	Polar unit
PAG backbone	Flexible	Flexible	Rigid
Acid diffusion length (relative value)	100	41	14

:Rigid unit    :Flexible unit    :Polar unit     $X^+$ :Onium salt unit

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

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

$E$  : the exposure dose

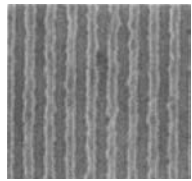
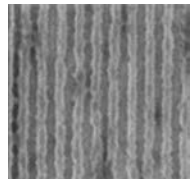
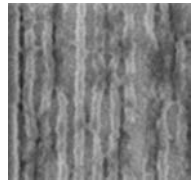
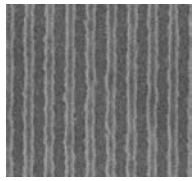
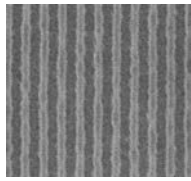
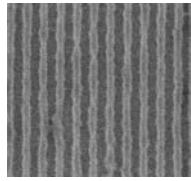
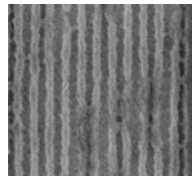
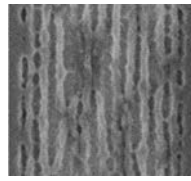
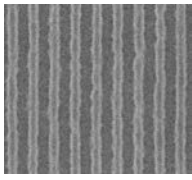
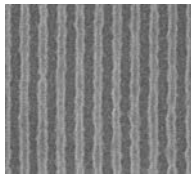
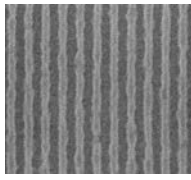
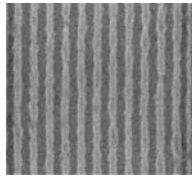
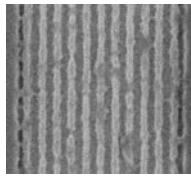
## 3 結果と考察

### 3.1 レジスト材料

レジストのパターン形成反応に関わる主な構成要素は樹脂、光酸発生剤(photo-acid generator, 以下PAG)の2つである。露光により、PAGから発生した酸の触媒作用により、樹脂からアルカリ可溶性基(フェノールやカルボン酸)が生成する。未露光部(酸未発生部)はアルカリ現像液に不溶又は難溶であるのに対して、露光部(酸発生部)はアルカリ可溶性基の生成により、アルカリ現像液に可溶となる。この露光部・未露光部の溶解速度差を利用しパターンを形成する。16nmハーフピッチ世代に対応可能な高解像度レジストには、PAGから発生した酸の拡散抑制、即ち露光により発生した酸が露光部から未露光部へ拡散するのを抑制する必要がある。

上述のレジスト設計を元にPAG-1、PAG-2およびPAG-3を開発した(表1)。PAG-1はバルキーなアニオンを適用

Table 2 Top-view SEM images of line and space pattern of Resist A, B and C

	32nm hp	28nm hp	26nm hp	24nm hp	22nm hp
Resist A (PAG-1)					
Resist B (PAG-2)					
Resist C (PAG-3)					

し、物理的にレジスト膜中での拡散抑制を狙った。PAG-2はPAG-1から更にアニオンサイズを大きくし、且つ極性基を導入することで、樹脂中フェノール性水酸基との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。PAG-3は、PAG-2のコンセプトに加えて、アニオン骨格を剛直にし、より物理的に酸の拡散が抑制されることを狙った。PAG-1、PAG-2およびPAG-3の酸拡散長係数(相対値)はそれぞれ100、41および14であり、酸拡散長の短いPAG-3の開発に成功した。今回の検討により、アニオンのバルキー化、PAGアニオンへの極性基導入、および剛直なアニオン骨格の適用が酸拡散抑制に対して効果的であることも合わせて確認し、酸拡散抑制が可能なEUVレジスト用PAG設計の方針も見出した。

次いで、PAGとしてPAG-1、PAG-2およびPAG-3を用いたEUVレジスト、それぞれResist A、BおよびCのEUV露光によるパターンニング評価(限界解像度評価)の結果を表2に示した。Resist A、BおよびCの限界解像度はそれぞれ32nmハーフピッチ、26nmハーフピッチおよび24nmハーフピッチであり、最も酸拡散長の短いPAG-3が最も優れた解像度を示した。この結果より、酸の拡散を抑制することが高解像度化のために重要であることを確認した。

### 3.2 EUVリソグラフィ周辺材料

高解像度化の大きな障壁の一つは、EUVレジストのパターン倒れである(図2)。パターン倒れ発生の一因として、EUVレジストパターンと下地との密着性不足が挙げられ、EUVレジストとの密着性に優れた下地材料を開発す

Table 3 Si-HM property

	Si-HM-A	Si-HM-B	Si-HM-C	Si-HM-D
Contact angle (relative value)	100	104	106	109

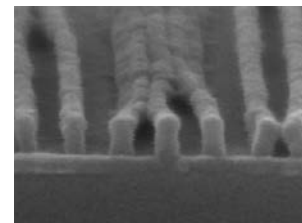


Figure 2 Cross section profile of pattern collapse image.

ることが重要である。JSRでは、デバイス製造時の多層プロセス用の塗布型下地材料として、シリコンハードマスク材料(以下、Si-HM)の開発にも力を入れている。以下ではEUVレジストのパターン倒れ抑制を狙ったSi-HM開発について論ずる。

EUVレジストパターンと下地材料(Si-HM)との密着性改良にあたって、Si-HM表面の親水・疎水性の制御を目的としたSi-HM水接触角に着目し、異なる接触角を有するSi-HM(Si-HM-A、Si-HM-B、Si-HM-CおよびSi-HM-D)4種を開発した。開発したSi-HMの接触角の相対値を表3に示した。

次いで、上述のSi-HMを下地として用い、EUV露光による限界解像度評価を行った。その結果を表4に示した。

Si-HM-A, Si-HM-B, Si-HM-CおよびSi-HM-Dの限界解像度はそれぞれ>30nmハーフピッチ, 28nmハーフピッチ, 28nmハーフピッチおよび26nmハーフピッチであり, 接触角が最も高いSi-HM-Dが最も優れた解像度を示した. この結果より, Si-HMの接触角とパターン倒れは良い相関を示すことを確認すると共に, EUVレジストのパターン倒れ抑制には, 高接触角のSi-HM, つまり疎水性の高いSi-HMの開発が効果的であることを見出した.

### 3.3 プロセス

上述したようにパターン倒れ抑制は, EUVレジストの高解像度化に向けた必達事項である. レジストパターンのパ

ターン倒れは露光後のアルカリ現像液による現像工程にて生ずる. そこで, 現像プロセス面からパターン倒れ抑制を狙い, レジストが現像液に浸される時間, つまり現像時間に着目し評価を行った結果を以下にて報告する.

レジストパターン倒れ発生の原因の一つを現像工程でのレジストパターンの膨潤と推察し, 膨潤抑制を狙い, 現像時間の最適化を行った結果を表5に示した. 現像時間“Short”は, “Standard”の1/3の現像時間であり, “Long”は“Standard”の3倍の現像時間である. 結果, 現像時間とEUVレジストのパターン倒れは良い相関を示し, 現像時間が短いほどパターン倒れ抑制に効果的

Table 4 Top-view SEM images of line and space pattern of Si-HM-A, Si-HM-B, Si-HM-C, and Si-HM-D

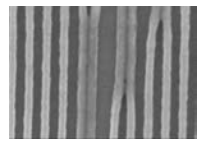
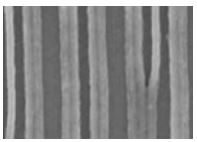
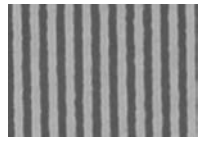
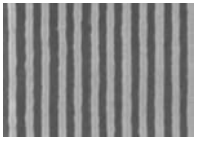
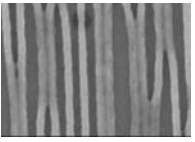
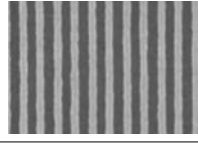
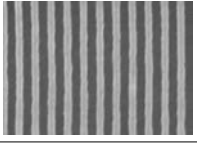
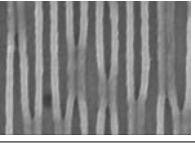
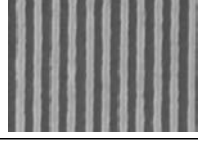
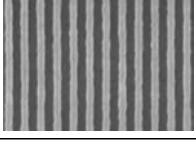
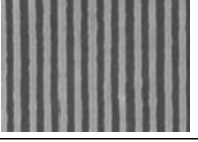
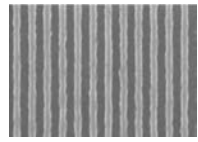
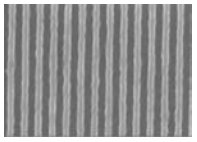
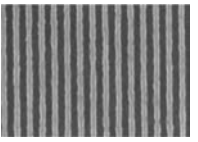
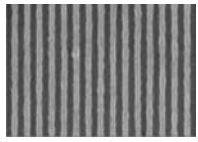
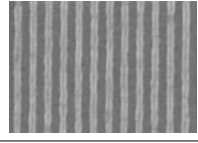
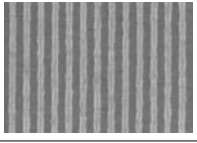
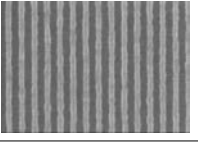
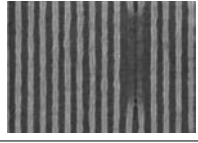
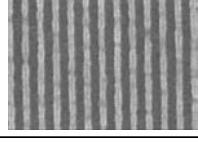
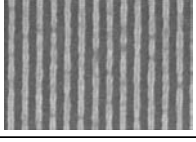
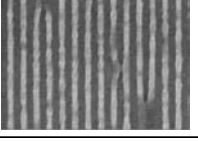

	30nm hp	28nm hp	26nm hp
Si-HM-A			
Si-HM-B			
Si-HM-C			
Si-HM-D			

Table 5 Top-view SEM images of line and space pattern of various development time

Development time	26nm hp	24nm hp	22nm hp	20nm hp
Short				
Standard				
Long				

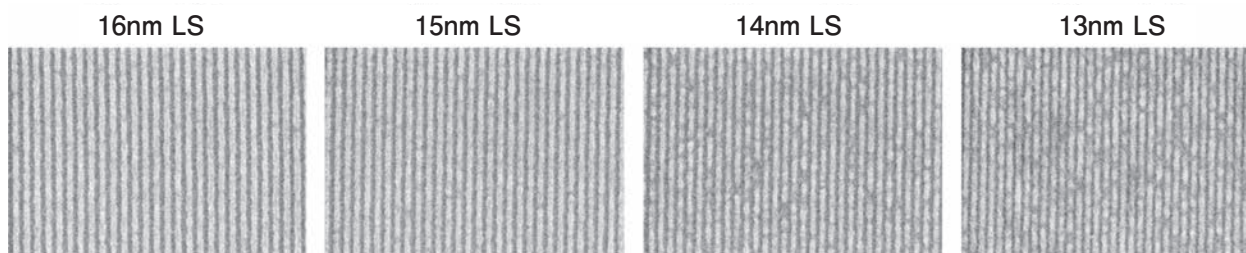


Figure 3 Top-view SEM images of line and space pattern under EUV exposure.

あった。これは現像時間が長いほど、現像工程にてレジストパターンの膨潤が起り、結果としてパターン倒れが起り易くなるものと考えている。

### 3.4 新規材料およびプロセス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を目的として開発した上述材料およびプロセスからの知見を用いて、種々の改良を行った結果を図3に示した。図3に示すとおり、16nmハーフピッチを解像し、14nmハーフピッチに関しても解像のポテンシャルを示した。

## 4 まとめ

1x nmハーフピッチパターンを有するデバイス製造に向け、高解像度EUVレジスト材料及び最適プロセスを提供するべく、種々の材料およびプロセスを開発し、それらを適用したEUVレジストの性能評価を行なった。材料の解像度向上には、EUVレジスト膜中の酸拡散長抑制、下地の高接触角化、更にプロセスでは、短現像時間が有用であること明らかにした。今後は、EUVL実用化に向け、本論文に記した材料およびプロセスの適用検討を進めると共に、更に特色あるコンセプトとそれに基づく、材料およびプロセスを開発していく。

## 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) およびSEMATECH (the Semiconductor Manufacturing Technology Consortium) に深く感謝致します。

## 発表紙

- 1) K. Maruyama, H. Nakagawa, S. Sharma, Y. Hishiro, M. Shimizu, T. Kimura: *Proc. SPIE Advances in Resist Materials and Processing Technology XXIX*, "EUV resist development for 16 nm half pitch" **8325** (2012) 83250A-1.
- 2) K. Maruyama, Y. Hishiro, R. Imoto, M. Shimizu, T. Kimura: *Proc. 2012 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography*, "Novel EUV Resist Materials and Process for 16 nm Half Pitch and Beyond" (2012).

## 引用文献

- 1) International Technology Roadmap for Semiconductors: <http://www.itrs.net/Links/2011ITRS/Home2011.htm>.
- 2) K. Matsunaga, G. Shiraiishi, J. J. Santillian, K. Kaneyama, H. Oizumi, T. Itani: *Proc. SPIE.*, **7969** (2011) 796905-9.
- 3) E. S. Putna, T. R. Younkin, M. Leeson, R. Caudillo, T. Bacuita, U. Shah, M. Chandhok: *Proc. SPIE.*, **7969** (2011) 79692K-9.
- 4) C. N. Anderson, L. M. Baclea-An, P. E. Denham, S. A. George, K. A. Goldberg, M. S. Jones, N. S. Smith, T. A. Wallow, W. Montgomery, P. P. Naulleau: *Proc. SPIE.*, **7969** (2011) 79690R-1.
- 5) 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** (2004) 790.
- 6) 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).