

EUV レジストの開発

ー長尺アンジュレータ BL9 によるレジストアウトガス評価を中心にー

(株)半導体先端テクノロジーズ(Selete) 老泉博昭、井谷俊郎
兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 木下博雄、渡邊健夫、原田哲男

【はじめに】 EUV リソグラフィ (EUVL) は、EUV1 や ADT といったフルフィールド露光装置を使用したデバイス試作が本格化し、その実用化が近づきつつある¹⁾。2010 年には ASML よりプリプロダクションツール (PPT) が複数の世界主要デバイスメーカーにリリースされる予定である。本報告では長尺アンジュレータ BL9 によるレジストアウトガス評価を中心に EUV レジストの開発について述べる。

【要求性能】 EUV レジストの主な要求課題である感度 (Sensitivity)、解像度 (Resolution)、LWR (Line-width-roughness) は RLS-limit と呼ばれるトレードオフ関係にある (図 1)。とりわけ LWR に関して ITRS ロードマップ²⁾ に示された LWR への要求値は大変厳しいものであり、現状性能 (4nm) と要求値 (1.7nm@hp32nm) の乖離が大きい。今後、デバイス性能への影響を考慮して LWR の仕様を再検討する必要があるが、さしあたって LWR の目標として最小加工寸法の 10% が目安となる。たとえば 32nm-hp では 3.2nm、22nm-hp では 2.2nm となる。さらにマスクや露光装置光学系へのコンタミネーション制御の観点から、EUV レジストには低アウトガス化というもうひとつの課題が存在する。

【開発指針】 EUV 光 ($\lambda=13.5\text{nm}\sim 92\text{eV}$) のエネルギーは物質の光イオン化エネルギーを超えている。このため EUV レジストのレジン材料設計は従来の光リソグラフィ用のそれとは異なる。EUV 光に対するレジンの吸光度はその分子構造にはほとんど依存せずその構成元素数と密度に依存するため、様々なレジン材料が適用可能となる。EUV レジスト用として従来レジンのポリハイドロキシスチレン (PHS)、アクリレートのほか、新規低分子レジンが提案されている。

RLS-limit を越えて EUV レジストの性能を向上させるためには、真空中露光、薄膜レジストであること等の EUV 固有のプロセスおよび感光メカニズムに基づいた材料設計が必要となる。感度 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ から見積もられるレジストに入射する EUV のフォトン数 ($6.8\text{ photons}/\text{nm}^2$) を考慮すると、化学増幅系レジストの適用は必須となる。

EUV レジストの性能向上指針を示す (図 2)³⁾。膜厚 60nm 程度の薄膜となる化学増幅系レジストはレジン、酸発生剤 (PAG)、クエンチャー等の混合物であり、薄膜レジスト中における PAG やクエンチャーの分布や蒸散も無視できない。各構成物の相互溶解性を考慮し、薄膜レジスト中で均一もしくは望ましい分布にする必要がある。均一分布となりうる PAG 結合型レジン^{4,5)}も主流になってきている。

高感度化のためには EUV 光照射による 2 次電子発生量や酸発生量を増大させる必要があり、EUV 光吸収、イオン化効率、PAG による熱化電子の捕捉能力・密度、酸となるプロトンの発生・供給

源等を増加させる材料設計が肝要となる⁶⁻⁹⁾。

高解像度化には熱化電子⁸⁾や酸の拡散抑制、溶解コントラストを向上させることが必要であり、レジンであるポリマーの低分子量化¹⁰⁾、もしくは低分子レジン¹¹⁻¹³⁾、レジスト膜の自由体積低減、PAG 結合型レジン、バルキーな保護基や PAG^{9,10)}等の工夫が図られる。

低 LWR 化には現像時の均一溶解性が鍵となり、露光前にレジスト中に存在する分布(レジンや保護基、PAG の分布)、脱保護時に発生する分布(脱保護反応や酸の分布)を低減することが必要である。先に述べた PAG 結合型レジンや保護基分布のない分子レジスト¹⁴⁻¹⁶⁾が提案されている。

低アウトガス化には主なアウトガス発生源である保護基や PAG の構造を考慮する必要があり、バルキーな保護基や PAG^{9,10)}、PAG 結合型レジンが有効である。

【レジストアウトガス評価の現状】 現在、EUV レジストのアウトガス評価は、世界の主要 EUVL 研究機関で実施されている¹⁷⁻²²⁾。表 1 にレジストアウトガス評価方法の比較を示す¹⁸⁾。レジストから放出されたガスを直接計測する 3 つの方法、圧力上昇法(Pressure rise)、四重極質量分析法(QMS)、ガスクロマトグラフィ質量分析法(GC-MS)、およびミラーに付着するコンタミネーションを計測する方法(Witness mirror)はそれぞれ長所・短所を有する。

従来のアウトガス評価では、偏向電磁石ビームラインからの放射光(SR)源か、研究室向けの Xe ガス放電プラズマ(DPP)EUV 光源を使用した評価、すなわち量産露光機の EUV 光照度に対して桁のオーダーで低い照度(0.02~5mW/cm²)での評価が大半であった。来たる量産露光機導入前に EUV レジストのアウトガスに関して EUV 光照度のスケールリングを行うことは、極めて重要と考えられ、量産露光機の EUV 光照度(≧400mW/cm²)に近い条件でアウトガスを評価することが必要になる。

【BL9 におけるレジストアウトガス評価】 Selete は、平成 20 年度下期より兵庫県立大放射光施設ニュースバルのビームライン BL9 長尺アンジュレータ光を利用して、量産露光機の EUV 光照度に近い条件でのアウトガス評価を検討してきた。ニュースバルの長尺アンジュレータ一次光の波長 13.4nm(約 90eV)における輝度は、偏向電磁石ビームラインからの SR 光に比較して 5 桁以上高く、かつ EUV 光のアウトオブバンドとなる紫外光に対しても 5~6 桁以上高い。したがって長尺アンジュレータ光を EUV 光源として使用すると、長波長光除去用フィルターを使用することなく極めて照度の高い EUV 光を得ることが可能となる。

図 3 にニュースバルビームライン BL9 の模式図およびアウトガス装置の概観写真を示す。BL9 は 3 つのブランチビームラインからなり、アウトガス装置は平面ミラーで分岐した BL9c の中間に設置されている。BL9c では長尺アンジュレータ光は、分岐ミラーの下流ミラーで集光され、アウトガス装置のビームライン部に設置してある Mo/Si 多層膜が成膜された 45 度平面ミラーを介して、メインチャンバーに設置されたレジストサンプルに入射する。BL9 には分光器が設置されており、アウトガス評価の実験では、通常 0 次光を使用するが、必要に応じて分光光(13.4nm)も使用できる。尚、アウトガス装置の 45 度平面ミラーは退避可能となっており、BL9c 下流に設置している干渉露光装置に光を供給できる構造になっている。アウトガス装置のサンプル面でのビーム形状はおよそ 0.5mm×1mm である。レジスト感度および Si フォト検出器から、蓄積電流 200mA の時 EUV 光照度は 0 次光を使用するとピーク値で~1000mW/cm²と確認できた。

ビームライン部とメインチャンバーの間には約 10mm φ のオリフィスがあり、1 桁以上の差動排

気が可能となる。メインチャンバーは有効排気速度 150l/s のターボ分子ポンプで排気され、その到達真空度は現状 2×10^{-7} Pa である。レジストが照射されるメインチャンバーにはイオンゲージ、QMS が具備されている。イオンゲージのアナログ出力をロギングすることにより EUV 照射前後の最大差圧を計測し、差圧からの放出ガスを理想気体と仮定してレジストアウトガス速度 (molecules/cm²/s) を算出する (圧力上昇法)。現在、モデルレジストに対してアウトガス速度の EUV 照度依存性の評価を進めている。図 4 に一例として照度 660mW/cm² の EUV を照射したモデルレジストからのアウトガスによる圧力上昇を示す。

【おわりに】 EUV レジスト開発全体を見渡すと hp22nm レベルの開発は見えてきている。今後、EUVL で適用できるサブ 20nm-hp 以降への足がかりが必要になり、基礎研究がますます重要となってくると考えられる。ニュースバルにおける EUVL の基礎研究に一層の期待がかかる。

【参考文献】

- 1) R. Hartman, presented at the 8th International EUVL Symposium, 19-21 October, 2009, Prague.
- 2) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2007 edition
[<http://www.itrs.net/>].
- 3) H. Oizumi, D. Kawamura, K. Kaneyama, S. Kobayashi and T. Itani: Proc. SPIE **7273** (2009) 72731M.
- 4) K. E. Gonsalves, M. Thiyagarajan, and K. Dean: J. Microlithography, Microfabrication and Microsystems **4** (2005) 029701.
- 5) T. Watanabe, Y. Fukushima, H. Shiotani, M. Hayakawa, S. Ogi, Y. Endo, T. Yamamoto, S. Yusa and H. Kinoshita: J. Photopolym. Sci. Technol. **19** (2006) 521.
- 6) S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst and A. D. Trifunac: Proc. SPIE **3999** (2000) 204.
- 7) T. Kozawa and S. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 8354.
- 8) T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (2002) 4208.
- 9) S. Masuda, Y. Kawanishi, S. Hirano, S. Kamimura, K. Mizutani, S. Yasunami and Y. Kawabe: Proc. SPIE **6153** (2009) 615342-1.
- 10) S. Masuda, S. Tarutani, S. Kamimura, S. Hirano, W. Hoshino and K. Mizutani: J. Photopolym. Sci. Technol. **20** (2007) 437.
- 11) J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai and S. Matsui: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1297.
- 12) T. Tada and T. Kanayama: Jpn. J. Appl. Phys. **35** (1996) L63.
- 13) M. Yoshiiwa, H. Kageyama, Y. Shiota, F. Wakaya, K. Gamo and M. Takai: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 2605.
- 14) D. Shiono, H. Hada, T. Hirayama, J. Onodera, H. Oizumi, I. Nishiyama, K. Kojima, A. Yamaguchi and H. Fukuda: Microelectron. Eng. **84** (2007) 1084.
- 15) M. Echigo and D. Oguro: Proc. SPIE **7273** (2009) 72732Q-1.

- 16) T. Owada, H. Shiotani, T. Kashiwamura, M. Shibata, T. Takeya, H. Oizumi and T. Itani: presented at the 8th International EUVL Symposium, 19–21 October, 2009, Prague.
- 17) K. Dean, I. Nishiyama, H. Oizumi, A. Keen, H. Cao, W. Yueh, T. Watanabe, P. Lacovig, L. Rumiz, G. Denbeaux and J. Simon: Proc. SPIE **6519** (2007) 65191P-1.
- 18) H. Oizumi, D. Kawamura, K. Kaneyama, S. Kobayashi and T. Itani presented at the 7th International EUV Symposium, Sep. 28 – Oct. 31, 2008, Lake Tahoe, CA.
- 19) S. Kobayashi, J. Santillan, H. Oizumi and T. Itani: Proc. SPIE **7273** (2009) 72731P-1.
- 20) A. Antohe, C. Mbanaso, Y. Fan, L. Yankulin, R. Garg, P. Thomas, G. Denbeaux, E. Piscani, A. Wuest: Proc. SPIE **7271** (2009) 727126-1.
- 21) I. Pollentier, G. Aksenov, A-M. Goethals, R. Gronheid, R. Jonckheere, and M. Leeson: Proc. SPIE **7271** (2009) 727146-1.
- 22) C. Tarrio, B. Benner, R. Vest, S. Grantham, S. Hill, T. Lucatorto, J. Hendricks, P. Abbott, G. Denbeaux, C. Mbanaso, A. Antohe, K. Orvek, K-W Choi: Proc. SPIE **6921** (2008) 69211H-1.

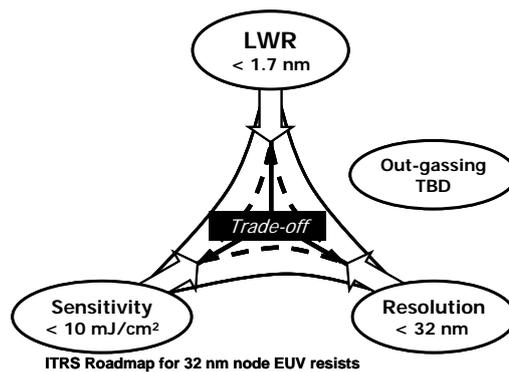


図1 hp32nm の EUV レジストへの要求性能と RLS-limit

		R: Resolution L: LWR S: Sensitivity		
Requirements	Approaches	R	L	S
① Desired distribution of components	Optimize resin-additive solubility	○	○	○
② ③ Enhance electron generation	Increase EUV absorption			○
	Increase ionization efficiency			○
④ Reduce thermalized-electron diffusion	Increase electron trap ability	○	○	○
	Increase electron trap density	○	○	○
⑤ Enhance acid generation	Increase acid generation efficiency	○	○	○
	Photo-decomposable quencher	○	○	○
⑥ Reduce acid diffusion	Increase quenching ability	○	○	
	Decrease free volume of resin	○	○	
⑦ Enhance development contrast	Increase PAG anion & cation size	○		
	Resin bounded PAG	○	○	○
⑧ Reduce resist outgassing	Decrease resin size	○	○	
	Increase size of protection group	○		○
	Increase deprotection reaction efficiency	○		○

図2 EUV レジスト性能向上指針

表 1 EUV アウトガス評価方法の比較

Methods	Description	Evaluation time
Pressure rise	<input type="checkbox"/> Simple and quick for quantification. <input checked="" type="checkbox"/> Component identification not possible.	2 hours/sample
GC-MS	<input type="checkbox"/> Component identification possible. <input checked="" type="checkbox"/> CO ₂ cannot be detected. <input checked="" type="checkbox"/> Low throughput.	1 day/sample
QMS	<input type="checkbox"/> In-situ qualification possible <input checked="" type="checkbox"/> Quantification not possible. <input checked="" type="checkbox"/> Qualification inaccuracy due to fragmentation effect.	2 hours/sample
Witness mirror	<input type="checkbox"/> Contamination level directly observed. <input checked="" type="checkbox"/> Low throughput and high cost.	A few days/sample

Advantage & Disadvantage

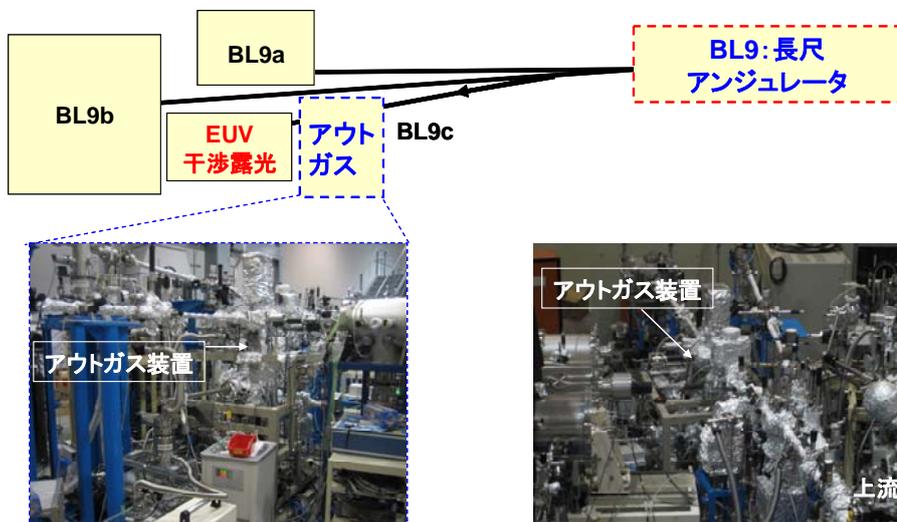


図 3 ニュースバルビームライン BL9 の模式図およびアウトガス装置の概観写真

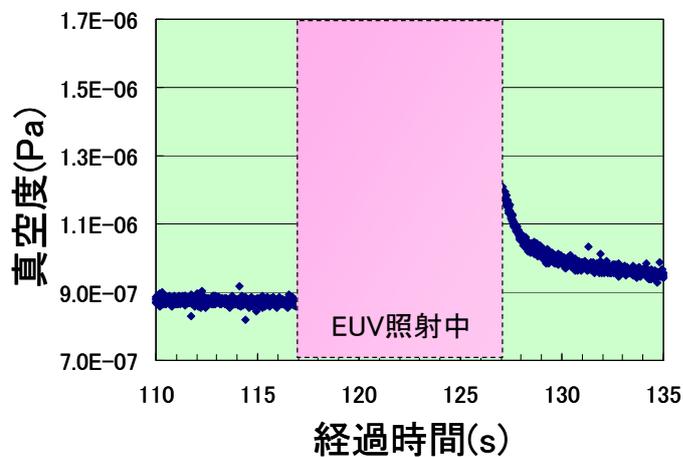


図 4 EUV を照射したモデルレジストからのアウトガスによる圧力上昇