

極端紫外光リソグラフィ用レジスト開発 —レジスト内での像形成という視点から—

古 澤 孝 弘

Development of Extreme Ultraviolet Resists: From the Viewpoint of Image Formation in Resist Materials

Takahiro KOZAWA

Extreme ultraviolet (EUV) lithography has approached its realization owing to the intensive development during the past several years. Because the energy of EUV photons exceeds the ionization potential of resist materials, a new strategy for the development of resist materials has been required. Also, with the reduction of feature sizes, the trade-off relationships between resolution, line edge roughness, and sensitivity have become a serious problem. In this paper, the trade-off relationship is reviewed from the viewpoint of “image formation in resist materials”. The future trend of resist development is also discussed.

Key words: image, trade-off, resolution, line edge roughness (LER), sensitivity, chemically amplified resist

半導体大量生産用リソグラフィは、現行の水液浸 ArF リソグラフィがダブルパターニング技術で延命された後、波長 13.5 nm の極端紫外 (EUV) 光が露光源として期待されている。EUV リソグラフィは 22 nm ノードから大量生産ラインへの投入が期待され、レジスト材料に要求される性能は感度が $10\sim 15 \text{ mJ cm}^{-2}$ 、ライン幅ゆらぎ (LWR, ただし本文中ではラインエッジラフネス (LER) を使って説明する) が 2.2 nm である。EUV リソグラフィの開発状況に関しては、日米欧持ち回りで EUVL シンポジウムが年 1 回開催され、報告・議論が行われる。EUVL シンポジウムでは、EUV リソグラフィ実現における重要課題にランクをつけて、Critical Issue として公表しているが、レジストは 2005 年には 1 位であったのが、レジストメーカー各社の精力的な開発の結果年々ランクをさげ、2008 年の時点で、マスク、光源に次ぐ 3 位に位置している (4 位以下はなし)。EUV リソグラフィが実現に近づくにつれて、2008 年 Critical Issue は Focus Area に改められ、2009 年にはさらに具体的に “22 nm half-pitch insertion

target” という注釈がついた。2010 年 Focus Area では、22 nm ノードに関しては、マスク、光源が同率 1 位で、レジストが 3 位となった。さらに 2010 年のシンポジウムでは、“Extendability Focus Area for 11 nm HP and below” としてランキングが公表され、レジストが 1 位にランクされた。22 nm ノードに関しては、現状で光源が最も重要課題であるが、11 nm ノードに向けては、LER に対する要求値が 1.1 nm 以下であること、その LER がトレードオフ関係から感度、解像度の制限を受けることから、レジストは 11 nm ノードの実現を左右する最も重要な技術であると認識されている。さらに昨年、より短波長 (6.7 nm) の光源が注目をあつめ、ワークショップ等が開催されている。このように関係者の関心は、EUV リソグラフィが実現できるかどうかから、EUV リソグラフィはどこまで使えるのか、さらにその先、微細加工はどこまで到達できるのかに移りつつある。

感度要求を満たすため、KrF リソグラフィ以降、大量生産ラインでは化学増幅型レジスト¹⁾とよばれる高感度レ

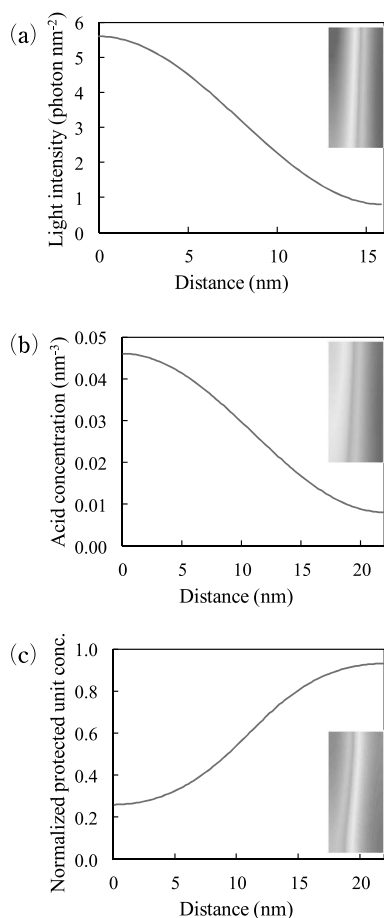


図1 レジスト膜厚の半分の深さでの代表的な (a) 光強度, (b) 酸濃度, (c) 規格化保護基濃度. 濃淡図は (a) 光学像, (b) 酸像, (c) 潜像の深さ方向断面図を示す. ラインアンドスペースのハーフピッチは22 nm, 露光量は10 mJ cm⁻²である.

ジストが使用されている. このタイプのレジストでは, 露光によりレジストに含まれる酸発生剤を分解させ, 酸の潜像を形成した後, 露光後加熱 (PEB) により酸触媒反応を進行させて, レジストが現像溶液に溶解するために必要な化学変化を得る. EUV リソグラフィーでは光子のエネルギーが90 eVを超え, レジスト中で誘起される化学反応は, これまでの酸発生剤分子の電子励起から開始される光化学反応から, レジスト高分子のイオン化から開始される放射線化学反応へと移行する. レジスト設計上の最大の違いは, 従来は高分子の光吸収係数を可能な限り抑え, 酸発生剤の吸収係数, 濃度でレジストの吸収係数の調整を行っていたのが, EUV では, レジストの吸収係数を高分子の元素組成で調整しなければならない点である. 従来の光リソグラフィーでは透明な高分子の開発が求められたのに対して, EUV では, 後述するように高吸収高分子の開発が重要課題となっている.

本稿では, EUV リソグラフィーに適用されるレジスト材料が直面しているトレードオフ問題と今後の開発の方向

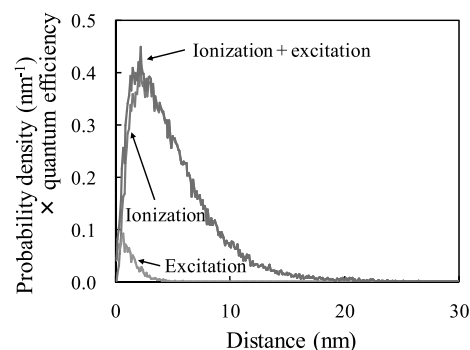


図2 酸発生確率と量子収率の積の代表的な距離依存性. 図中, 原点が光吸収点である.

性を, “像”をキーワードに物理化学的視点から解説する. EUV 照射によりレジスト材料に誘起される化学反応の詳細は JJAP の Invited Review²⁾ を, 材料設計者向けの解説に関しては化学工業誌³⁾ を, レジスト開発における世界のコンソーシアム, メーカー, 研究機関の近年の具体的な取り組みについてはオプトロニクス誌⁴⁾ に執筆した解説をご参照いただきたい.

1. 光学像から酸像, そして潜像 (chemical image) へ

化学増幅型レジスト中に形成された光学像は, 光子と物質の相互作用を経て酸像に変換され, 酸像は酸触媒反応を経て, 一般に潜像とよばれる chemical image に変換される. 酸触媒反応後の化学組成の違い (典型的には分子の極性の違い) により, 露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度差が生じ, 溶解速度の非線形性から, 潜像を現像することにより矩形のレジストパターンが得られる. 図1に, NA 0.3 で計算した 22 nm ラインアンドスペースの光学像と酸像, 潜像の例を示す⁵⁾. 要求感度 10 mJ cm⁻²で, 1 nm²あたりに入射する光子は数個程度である. EUV 露光では, 酸発生剤による EUV 光子の直接吸収は主プロセスではなく, 大多数の光子は高分子によって吸収される. 光吸収後に放出される光電子がさらにイオン化, 電子励起を繰り返し, 酸発生剤を分解する. 図2に, 横軸に EUV の光吸収点からの距離, 縦軸に酸発生剤の分解確率をプロットした⁶⁾. 図中 Ionization の注釈があるグラフは, 電子付着解離による酸発生剤の分解を, Excitation の注釈があるグラフは酸発生剤の電子励起もしくは高分子の励起状態からの電子 / エネルギー移動による酸発生剤の分解を表す. 図1 (a) の光学像と図2の確率密度の畳み込み積分を計算することにより, 図1 (b) に示した酸像を得ることができる. 二次電子の効果により, コントラストが劣化していることがわかる. ただし図2の確率密度は球座標における単位厚さ (dr) あたりの確率密度を示しているため, ライン

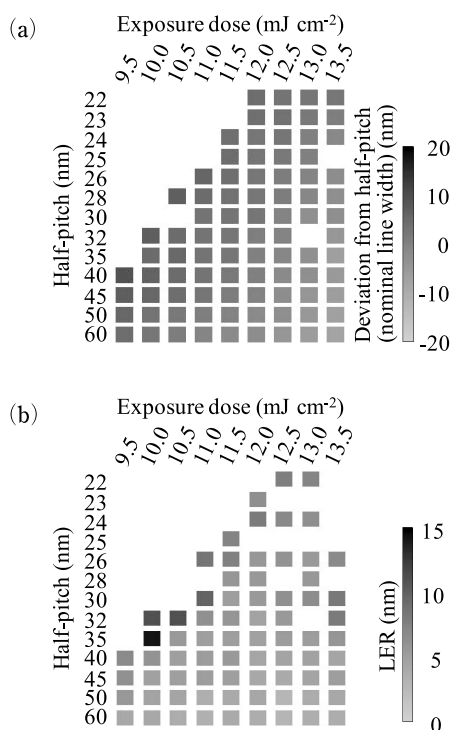


図3 露光実験で得られた (a) 線幅と (b) LER (line edge roughness) の露光量およびハーフピッチ (規定線幅) 依存性. ハーフピッチからの変位量を線幅として表示.

アンドスペースパターンのように一次元方向への寄与はかなり緩和される. また, 図2のグラフの積分が酸の量子収率 (光子1個がレジストに吸収されたときに発生する酸の個数) に対応し, 多くの研究者により EUV 照射時の量子収率は約2であることが確かめられている. 量子収率が1を超えることから, EUVの酸発生剤による直接吸収が主プロセスではないことがわかる. 図1(c)に示される保護基濃度はライン方向に平均をとった値であり, ライン上の個々の点に注目した場合, 平均値の周りにばらついた値をとる. この濃度ばらつきは, ショットノイズの問題を含め化学反応が確率に支配される以上, 避けることができない. 例えば, 溶解に必要な濃度を0.5以下であるとする, 保護基濃度が0.5を下回る点が平均線幅を与えるが, 実際は保護基濃度が場所によりばらつくので, 線幅もばらついたものとなる. したがって保護基の濃度勾配 (以下, 化学勾配とよぶ) が小さくなると, 濃度ばらつきの影響を受けやすくなり, LERが大きくなる. 逆に, 化学勾配が大きければ, 多少濃度がばらついていても線幅への影響は小さくなる. これは現象を非常に単純化したモデルではあるが, 広いパターンサイズおよび露光量範囲において, LERが化学勾配に反比例することが示されており, 少なくとも現状の化学増幅型レジストにおける LER 生成の主要原因であると考えられている⁷⁾. ただし, これは LER にレジスト分子

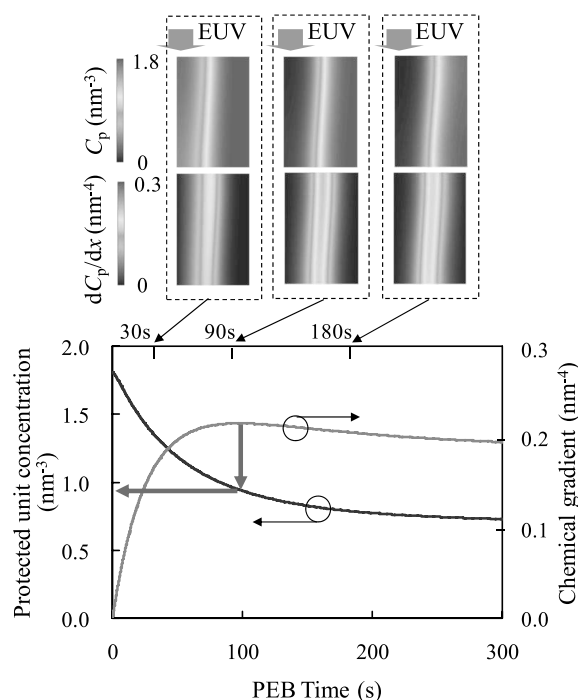


図4 保護基濃度 C_p と化学勾配 dC_p/dx の代表的な露光後加熱時間依存性. グラフの C_p と dC_p/dx は, 上段の濃淡図の中心での値をプロットしてある.

サイズの影響がないとされているわけではなく, 今後レジスト開発が進み, 化学勾配が大きくなれば, 分子サイズが直接的に LER に影響するようになると考えられる.

2. トレードオフ

図3に, 典型的なレジストの線幅と, LERのハーフピッチおよび露光量依存性を示す⁷⁾. ハーフピッチが小さくなるに従って既定の寸法を得るための露光量が増加し, LERも増加することがわかる. 図3からは明らかではないが, レジスト感度と LER がトレードオフ関係にあることが知られている. このようなレジストの解像度, 感度, LER間のトレードオフ関係は, 過去数年間, レジスト開発における最も重要な問題となっており, いかにして解像度, 感度, LERの3つのレジスト基本性能を要求仕様に近づけるかということがレジスト開発における主題であった. このトレードオフ問題は生産性が求められる微細加工技術では本質的な問題であり, 22 nm ノードの大量生産が実現された後も, 16 nm, 11 nm ノードへと, ますま克服困難な問題になっていくことが予想される (したがって, 11 nm ノードに向けて最も重要な開発事項と認識されている).

図4に PEB 時の保護基濃度分布と濃度勾配の変化 (断面) を示した⁸⁾. 濃淡図の左右の中心がレジスト像の境界に対応する. 境界における保護基濃度と勾配をグラフにプロットした. PEB の進行に伴い保護基濃度は単調に減少

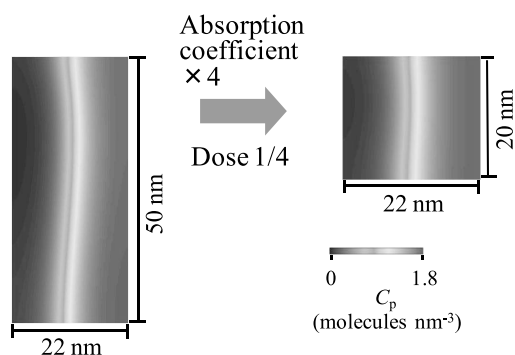


図5 吸収係数と化学勾配の関係。濃淡図は潜像の深さ方向断面図を示す。

する一方、濃度勾配は極大値をもつ。したがって、LERを最小にするには、濃度勾配が最大になるように材料およびプロセスを設計すればよい。このとき、溶解点はレジストを溶解させるために必要な化学反応量に対応する。ここで、もう一度トレードオフ関係を見直す。露光量を減少させると酸濃度が減少し、したがって必要な化学反応量を得るためには酸1個あたりの化学反応の回数を増加させる必要があり、必然的に酸の拡散距離が増加し、保護基の濃度勾配が減少、これに伴って LERが増加する。また、寸法が小さくなると拡散距離が制限されるため、同じ濃度勾配を得ようとする、酸濃度、したがって、露光量を増やす(=感度を下げる)必要がある。以上のように、トレードオフは化学反応の本質に起因するものであり、感度・解像度・LERを同時に改善するためには、酸濃度の増加と単位拡散長あたりの化学反応の効率を向上させることが必要となる。

露光量を増加させることなく酸濃度を増加させるためには、量子収率を向上させることとレジスト吸収係数を増加させることが必要である。EUV レジストにおいて、量子収率は酸発生剤濃度に大きく依存するため、従来レジストに比較して高濃度の酸発生剤を添加することにより、量子収率の向上が図られている。また、EUV 照射時のように酸発生剤が電子付着解離で分解する場合は、酸発生剤からプロトンが発生しないため、高分子にプロトン源を用意することにより、量子収率の向上が図られている。一方、吸収係数の調整は、レジスト設計における基本であるが、現状のレジストの吸収係数は約 $4 \mu\text{m}^{-1}$ であり、膜厚 50 nm (22 nm ノードに対応) で 80% 以上の光がレジストを透過する。吸収係数 $4 \mu\text{m}^{-1}$ はもともと EUV リソグラフィ開発当初 100 nm 膜厚 (45 nm ノードに対応) において想定されていた吸収係数であり、50 nm 膜厚に対しては低すぎる設定である。今後の微細化(=薄膜化)を考えると、高吸収レジストの開発が必須であることは明白である。極端な

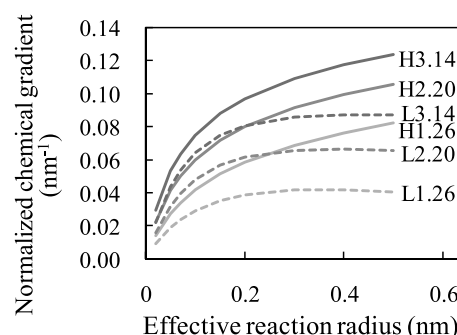


図6 実効反応半径と化学勾配の関係。実線は酸触媒反応開始前の中和反応あり、破線はなしで計算した結果である。図中HとLは酸触媒反応開始前の中和反応の有無に対応する。HとLに続く数字は二次電子補正をしたNILSを示す。ハーフピッチは23 nmである。

例であるが、図5に露光量を4分の1にしても、吸収係数を4倍にすれば、同じ濃度勾配が得られることを示す⁹⁾。EUV レジスト開発においてレジスト吸収係数の調整を困難にしている理由は、従来のレジストでは酸発生剤の吸収係数もしくは濃度だけで吸収係数の調整が行っていたのに対して、EUV レジストではマトリクスの吸収係数を変える必要があるためである。マトリクスの変更は吸収係数だけでなく、酸発生、酸触媒、現像のすべての過程に大きな影響を与えるため、現状のレジスト性能を維持したまま吸収係数だけを増加させることは容易ではない。特に、レジスト膜厚はノードごとに変わっていくが、ノードごとに最適なレジストマトリクスを開発することは非現実的であり、レジスト開発の大きな問題となっている。

レジスト解像度の議論において常に問題になる酸拡散長は、正確には「溶解に必要な化学反応量を得るための最低の酸拡散長」であり、むしろ、単位拡散長あたりの化学反応の効率で議論を行ったほうが誤解がなくてよい。単位拡散長あたりの化学反応の効率は反応半径で表すことができ、現状の高性能レジストの反応半径は約0.1 nmである。反応半径の物理限界の目安は実際の分子間距離(例えば、酸分子の中心から反応サイトの中心まで)であり、0.5 nm程度であると考えられる。図6に反応半径と濃度勾配の関係を示す¹⁰⁾。吸収係数とともに、反応半径の増加が望まれる。

最後に、トレードオフに関連して、象徴的な話題を紹介する。EUV レジストでは、二次電子が感光機構に関与するため、その分の解像度劣化を避けられない。解像度劣化はそのまま化学勾配の減少につながる、LERは増加する。しかし、二次電子がより遠くまで届けば、その分酸発生剤と出会う確率が増え、量子収率が向上する。ここまでの議論の通り、量子収率が向上すれば LERが減少する。

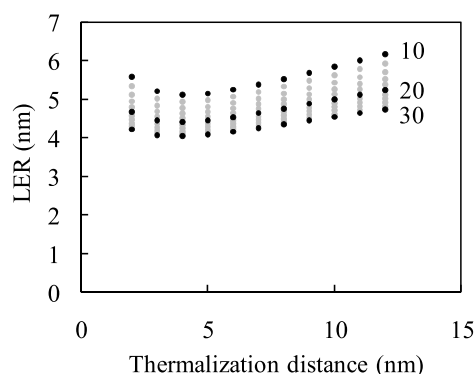


図7 電子の熱化距離とLERの関係. ハーフピッチは16 nm. 酸発生剤濃度は10から30 wt%まで、2 wt%ステップで変化させた. グラフ中の数値はwt%で示した酸発生剤濃度である. 露光量は10 mJ cm⁻².

図7に電子の熱化距離（二次電子が運動エネルギーを熱エネルギーレベルまで失うのに要する距離）とLERの関係を示す¹¹⁾. 解像度だけを考えれば、二次電子の飛程は短ければ短いほうがいいのは明らかである. しかし、単一の指標（例えば、解像度）だけで議論できないのが生産を目的とした材料の宿命であり、図7からわかるように、二次電子の飛程に関しても最適値が存在する.

従来型の非化学増幅型レジストを使って EUV リソグラフィの解像度が11 nm 以上あることが示される一方、化学増幅型レジストの解像度は20 nm 程度にとどまっており、20 nm が酸拡散を伴う化学増幅型レジストの限界ではないかと考えられ始めていた. 2011 年の EUV レジスト開発のトピックは、化学増幅型レジストでそこそこの感度(30 mJ cm⁻²)において14 nm の解像度が示されたことである¹²⁾. さらに、2011 年は酸アニオンを共有結合でレジスト高分子に結合したレジストの開発が活発化し、この型のレジストは酸拡散を抑えることが期待されるため、化学増幅型レジストの今後の解像性向上に関しては前向きな意見が増えた(ただし、前述の14 nm を解像したレジストの詳細は公表されておらず、アニオン結合型であるかどうかは不明である). 第2章で述べた反応半径は、脱保護の活性化エネルギーと酸拡散の活性化エネルギーの相対的な関係で決まると考えられ、脱保護の活性化エネルギーが低いほど、酸拡散の活性化エネルギーが高いほど反応半径は大きくなることが期待される⁸⁾. アニオンを共有結合で高分子に結合することは、アニオンの拡散の活性化エネルギーを無限大にすることに相当し、反応半径の増加を通じてレ

ジスト性能の向上が期待される. 今後、EUV レジスト材料は、感度、LERを含め16 nm へ向けた開発が活発化すると予想されるが、16 nm ノードではレジスト膜厚が35 nm 程度になり、吸収係数問題がより重要になる. 11 nm ノードに向けてはダブルパターニング、高NA化、短波長化の議論が活発になると考えられるが、短波長化に関しては、従来の有機高分子では吸収係数が大きく減少するので、吸収係数問題はさらに深刻になると考えられる.

文 献

- 1) H. Ito: "Chemical amplification resists for microlithography," *Microlithography/Molecular Imprinting*, Advances in Polymer Science Series, Vol. 172 (Springer, Heidelberg, 2005) pp. 37-245.
- 2) T. Kozawa and S. Tagawa: "Radiation chemistry in chemically amplified resists," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 030001.
- 3) 古澤孝弘: "次世代リソグラフィ用レジスト材料の設計指針", *化学工業*, **61** (2010) 577-582.
- 4) 古澤孝弘: "EUV リソグラフィ用レジストの開発状況と将来展望", *オプトロニクス*, **348** (2010) 95-99.
- 5) T. Kozawa and A. Erdmann: "Theoretical study of 11-nm-fabrication using 6.67-nm EUV lithography," *9th Fraunhofer IISB Lithography Simulation Workshop* (2011, Hersbruck, Germany).
- 6) T. Kozawa and S. Tagawa: "Thermalization distance of electrons generated in poly(4-hydroxystyrene) film containing acid generator upon exposure to extreme ultraviolet radiation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 030209.
- 7) T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani and S. Tagawa: "Relationship between chemical gradient and line edge roughness of chemically amplified extreme ultraviolet resist," *Appl. Phys. Express*, **3** (2010) 036501.
- 8) T. Kozawa and S. Tagawa: "Theoretical study on chemical gradient generated in chemically amplified resists based on polymer deprotection upon exposure to extreme ultraviolet radiation," *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 056503.
- 9) T. Kozawa, K. Okamoto, J. Nakamura and S. Tagawa: "Feasibility study on high-sensitivity chemically amplified resist by polymer absorption enhancement in extreme ultraviolet lithography," *Appl. Phys. Express*, **1** (2008) 067012.
- 10) T. Kozawa and S. Tagawa: "Relationship between normalized image log slope and chemical gradient in chemically amplified extreme ultraviolet resists," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 06GF02.
- 11) T. Kozawa and S. Tagawa: "Determination of optimum thermalization distance based on trade-off relationship between resolution, line edge roughness, and sensitivity of chemically amplified extreme ultraviolet resists," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **24** (2011) 137-142.
- 12) C. Anderson: "The SEMATECH Berkeley MET: Early access to a 12-nm aerial image, a first look at 6.x nm lithography, and OOB effects on EUV resist," *EUV Symposium* (2011, Miami).

(2011 年 10 月 18 日受理)