

電子線を用いた EUV レジスト感度予測法の研究

国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所
保坂 勇志*, 大山 智子

Although mass production of semiconductor elements by EUV lithography is going to begin, the performances of resists are still insufficient. Research and development based on radiation chemistry are required, but it is difficult for academic researchers to evaluate EUV resist performance because EUV lithography system is not easily available. Therefore, we are studying a method to predict EUV resist sensitivities by using electron beam. Electron beam is one of ionizing radiations as well as EUV and is widely used in nanofabrication. In this article, we describe the demonstration of the prediction method for overall exposure, and the application of the method for nanopatterning.

Keywords: electron beam, resist, EUV lithography

1 序論

近年の EUV 光源の高出力化にともない EUV リソグラフィ (EUVL) による半導体素子の量産が間近に迫っているが¹⁾, 回路等のパターンニングに用いられるレジスト材料においては感度・解像度・ラフネスの3条件を高い水準で求められており, その性能は未だ不十分である. これまでの光化学に立脚した UV リソグラフィとは異なり, EUV は電離放射線であるため放射線化学の理解に基づいた高性能レジストの研究開発が求められている²⁻⁵⁾. しかしながら, EUV 描画装置は非常に高価で世界的にも台数が限られており, 特にアカデミックの研究者は EUV レジストの性能評価すら難しい状況にある. そこで我々は EUV と同じく電離放射線でありかつ描画装置が普及している電子線 (EB) に着目し, EB を用いて EUV レジストの感度を評

価する手法の確立を目指している. 感度とは, レジストの主要性能の一つであり, 所望のパターンを描画するための化学反応を誘起するのに必要な露光量 (閾値) である. EB と EUV がレジスト中で引き起こす化学反応は共にイオン化を起点とする放射線化学反応である. ゆえに, EB 露光におけるレジスト感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) と EUV 露光におけるレジスト感度 (mJ/cm^2) は吸収線量 ($\text{kGy}=\text{kJ}/\text{kg}$, 物質が吸収した放射線量) へ換算することで比較・予測できると考えられる. EB 露光の結果を EUV レジスト評価のためのツールとして利用できれば, これまで着手しづらかった EUV レジストの開発研究が広く一般に実施可能となりうる. 本記事では EB 露光と EUV 露光それぞれの感度を放射線化学の単位である吸収線量へ換算する手法の概要や, 全面露光における感度予測の実証とナノパターンニングにおける感度予測の適用について報告する.

2 実験

2.1 EB・EUV の全面露光

非化学増幅型のポジ型 EB レジストとしてポリメチルメタクリレート (PMMA, Aldrich), ZEP520A および ZEP7000 (日本ゼオン), 化学増幅型のポジ型 EB レジストとして OEBR-CAP112 (東京応化工業) の全面露光感度を測定した. それぞれのレジストをスピコートによってシリコン基板上に塗布し, ベーキングして, 膜厚 80 nm–95 nm のレジスト薄膜サンプルを得た. これらのサンプルに対し電子線描画装置 JSM-6500F (JEOL, エネルギー 30 keV), ELS-7700T (ELIONIX, エネルギー 75 keV) を用いて 50 μm 四方の領域に均一に EB を照射し, これを EB 全面露光とした. EUV (波長 3.1 nm–6.7 nm) の全面露光は SPring-8 の軟 X 線ビームライン BL27SU からの放射光を分光し用いた. 現像に関しては, PMMA はメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールの 1:3 混合溶液で 60 秒間, ZEP520A は ZED-N50 (日本ゼオン), ZEP7000 は ZED-500 (日本ゼオン) で 60 秒間, OEBR-CAP112 は

Study on Sensitivity of EUV Resist by Using Electron Beam
Yuji Hosaka* and Tomoko G. Oyama (QST),
〒370-1292 群馬県高崎市綿貫町 1233
TEL: 027-346-9381, E-mail: hosaka.yuji@qst.go.jp

Table 1. Sensitivities of positive-tone resists for EB flood exposure.

EB energy (keV)	PMMA ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ZEP520A ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ZEP7000 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	OEBR ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
30	153	62	5.7	2.8
75	360	140	13	6.0

露光後ベークを 110 °C で 90 秒間行ったのち NMD-3 (東京応化工業) で 60 秒間の現像処理を行った。全ての現像は室温で行った。露光・現像前後のレジストの膜厚は原子間力顕微鏡 (SPI3800, SII NanoTechnology) を用いて測定した。

2.2 EB ナノパターンニング

また、ポジ型 EB レジスト ZEP520A を用いて EB ナノパターンニングに対する感度測定を行った。スピコートにより膜厚 60 nm–80 nm の ZEP520A 薄膜をシリコン基板上に作製し、電子線描画装置 (ELS-100T, ELIONIX) を用いてラインアンドスペースを中心としたいくつかのナノパターンの露光を行った。露光・現像前後のレジストの膜厚は原子間力顕微鏡 (AFM5300E, Hitachi High-Tech Science) を用いて測定した。

3 結果・考察

3.1 EB・EUV 全面露光

EB 全面露光における露光線量と現像後のレジスト膜厚の関係 (感度曲線) を測定した。実際に得られた感度曲線は文献⁶⁾を参照していただきたい。線量の増加とともにレジストの現像液への溶解性が増加し、現像後の膜厚が減少するレジストをポジ型レジストとよび、ポジ型レジストにおける感度はレジストが完全に除去されるとき露光線量として定義される。この結果から読み取ったそれぞれのレジスト、エネルギー (30 keV, 75 keV) での感度を Table 1 に示す。電子線のエネルギーによって感度に違いが出るのがわかる。

Figure 1 にモンテカルロシミュレーションコード EGS5⁷⁾ を用いて計算した 30 keV, 75 keV の EB の軌跡を示す。シリコン基板の表面にレジスト薄膜を塗布した体系で計算を行っている。Figure 1 中の赤色の線は物質中に生じた電子の軌跡を、黄色の線は X 線の軌跡を表している。Figure 1(a) より、上方より入射した電子のうち一部がシリコン基板まで進入したのち後方

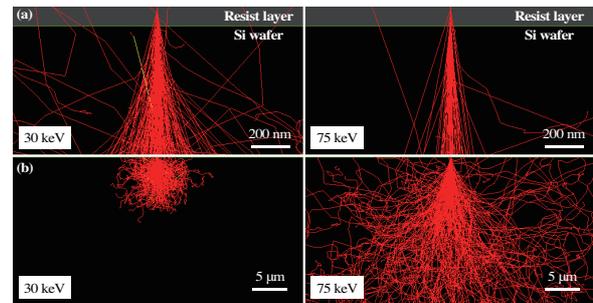


Figure 1. EB trajectories in a resist layer and Si wafer in (a) a nanoscale range and (b) a microscale range.

散乱として表面のレジスト層へと戻り、追加の線量付与を引き起こすことがわかる。また、Fig. 1(b) のように EB のエネルギーが高くなるほど散乱電子は遠くまで届くようになるため、高エネルギーでは散乱の影響範囲が広がるかわりにビーム入射点の近傍での後方散乱による吸収線量増加は低減される。

今回の実験条件と同様の 50 μm 四方の領域に 30 keV, 75 keV の EB を照射した際のレジスト層での吸収線量を EGS5 により計算した。30 keV, 75 keV の EB においてはこの露光範囲は電子散乱の届く範囲より十分に大きく、後方散乱電子による付与は全て加算される。この結果、シリコン基板からの後方散乱によって 30 keV で 64 %, 75 keV で 50 % ほど吸収線量が増加することが確認できた。このシミュレーションの結果から、入射した電子一つあたりにレジスト薄膜に付与する平均的なエネルギーが求められる。これに基づき、面積あたりの入射電荷量で表される EB 全面露光の感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) を物質から見た質量あたりの吸収エネルギー (吸収線量 ($\text{kGy}=\text{kJ}/\text{kg}$)) へと換算したものを Table 2 に示す。吸収線量への換算後では 30 keV, 75 keV の EB における感度がおよそ一致しており、EB の入射エネルギーによらず感度はレジスト薄膜が吸収したエネルギーにのみ依存すること、また、EGS5 を用いた電子散乱シミュレーションによつ

Table 2. Sensitivities of positive-tone resists in terms of absorption dose for EB flood exposure.

EB energy (keV)	PMMA (kGy)	ZEP520A (kGy)	ZEP7000 (kGy)	OEBR (kGy)
30	2222	887	82	40
75	2257	850	79	37

Table 3. Sensitivities of positive-tone resists for EUV flood exposure.

Wavelength (nm)	PMMA (mJ/cm ²)	ZEP520A (mJ/cm ²)	ZEP7000 (mJ/cm ²)	OEBR (mJ/cm ²)
3.1	200	54	5.1	3.0
3.9	145	38	3.6	1.9
5.0	–	78	7.4	15
6.7	310	129	11.8	6.8

Table 4. Sensitivities of positive-tone resists in terms of absorption dose for EUV flood exposure.

Wavelength (nm)	PMMA (kGy)	ZEP520A (kGy)	ZEP7000 (kGy)	OEBR (kGy)
3.1	2492	808	75	45
3.9	2685	821	79	43
5.0	–	805	77	47
6.7	2275	798	73	42

て後方散乱による吸収線量の増加分が正しく評価できていることがわかる。

次に、EUV 全面露光における露光線量と現像後のレジスト膜厚の関係を測定した。実際に得られた感度曲線は文献^{6,8)}を参照していただきたい。この結果から読み取ったそれぞれのレジスト、波長での感度を Table 3 に示す。露光 EUV の波長によって感度に大きく違いが出るのがわかる。

この違いは波長によって線吸収係数が異なることに起因する。各波長における元素ごとの散乱・減衰・形状因子を National Institute of Standards and Technology (NIST) の Standard Reference Database 66⁹⁾を参照し、レジストの構成元素比に応じて合計して線吸収係数へ変換した。各種レジストにおける線吸収係数を Fig. 2 に示す。軟 X 線の一種である EUV の露光では、深さ方向の吸収線量はランベルト・ベールの法則に従って指数関数的に減少する。ポジ型レジストの感度は膜が完全に除去されるときに線量として定義されるため、レジスト膜の最深部における吸収線量が意味を持つことになる。したがって EUV 全面露光の感度から吸収

線量での感度への換算式は以下のよう表せる。

$$E_{\text{Dose}} = \frac{\alpha}{\rho} E_{\text{EUV}} \exp(-\alpha T) \quad (1)$$

ここで α は線吸収係数、 E_{Dose} は吸収線量での感度、 E_{EUV} は EUV 感度、 T はレジスト膜厚、 ρ はレジストの密度である。この計算式と Fig. 2 の線吸収係数に基づき、EUV 全面露光の感度を吸収線量での感度へ換算したものを Table 4 に示す。得られた吸収線量での感度はおおよそ一致しており、線吸収係数を用いた換算が問題なく可能であること、また、一つの EUV 波長で感度を測定すれば他の波長での感度を予測できることを示している。

Table 2 の EB 露光に対する吸収線量での感度と Table 4 の EUV 露光に対する吸収線量での感度を、レジストごとに平均し比較した結果を Fig. 3 に示す。EB 露光・EUV 露光に対するそれぞれの感度を吸収線量に換算すると非化学増幅型・化学増幅型を問わずおおよそ一致することがわかった。この結果は、ロットや試料調整、現像工程がすべて同じである場合、吸収線量へ

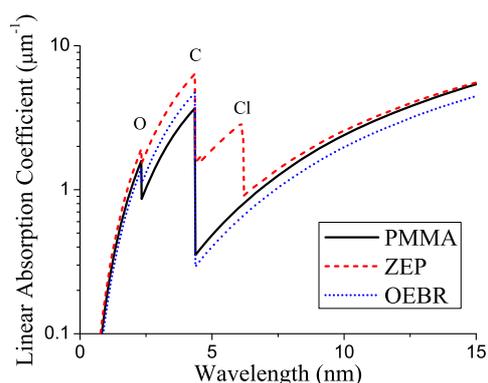


Figure 2. Linear absorption coefficients of positive-tone EB resists.

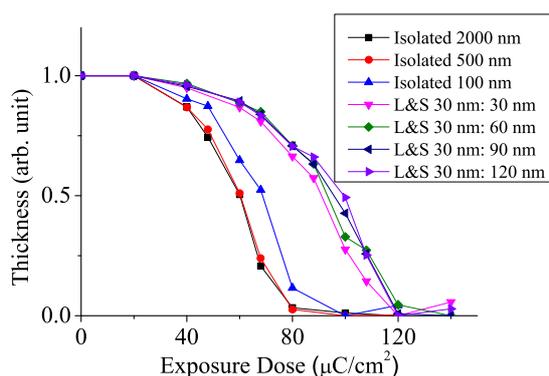


Figure 4. Sensitivity curves of ZEP520A for nanopatterned exposure.

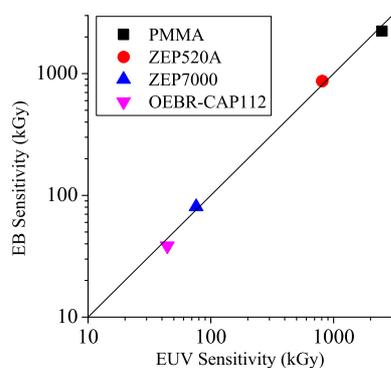


Figure 3. A comparison between EB and EUV sensitivity in terms of absorption dose.

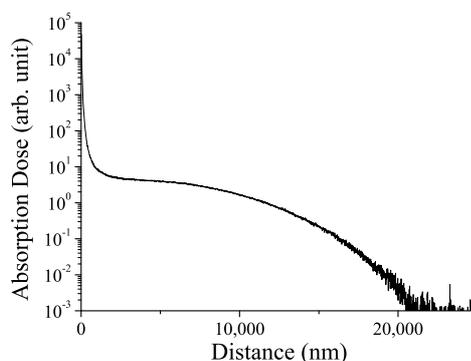


Figure 5. A point spread function of absorption dose distribution for 50 keV EB.

の換算を介することでレジストが現像可能になる吸収線量が一つに決定可能で、EB 全面露光感度の測定から様々な EUV 波長での全面露光感度がおおよそ予測可能であることを示している。

3.2 EB パターニング感度と吸収線量の評価

3.1 の全面露光での感度予測法がナノパターニング時にも適用可能かを検証するため、EB 描画装置を用いて ZEP520A にナノパターンの露光を行った。パターンは、ライン幅 100 nm, 500 nm, 2000 nm の孤立線と、ライン幅 30 nm・スペース幅 30 nm, 60 nm, 90 nm, 120 nm のラインアンドスペース (LS) の計 7 種類を描画した。それぞれのパターンにおける照射量と現像後のレジスト膜厚の関係を Fig. 4 に示す。孤立線パ

ターンでは描画するライン幅が狭いほど感度が低下する傾向を示し、30 nm の LS ではライン幅の狭さ故に 100 nm 孤立線よりもさらに低い感度を示した。スペース幅の変化に対しては大きな変化はないが、スペースが広い方がわずかに低い感度を示した。この主な要因は EB 全面露光の場合と同様に、電子散乱の影響だと考えられる。全面露光のような大きなパターンの場合と比べ、小さなパターンの露光ではレジストやシリコン中で散乱した電子によるパターン部への線量付与が相対的に減少するため、より大きな露光量を必要とする。したがって、EB パターニング時に感度予測法を適用するためには、描画するパターンに応じて吸収線量を精密に評価する必要がある。

パターンに応じた吸収線量を求めるため、ある一点

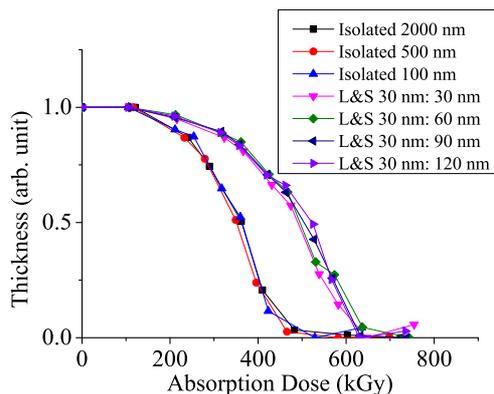


Figure 6. Sensitivity curves of ZEP520A in terms of absorption dose for nanopatterned exposure.

に EB を照射した際の表面のレジスト層における吸収線量分布を EGS5 を用いて計算し、照射点からの距離に対して関数化した。EB のエネルギー 50 keV の場合の結果を Fig. 5 に示す。この吸収線量分布は大きく二つの領域に分けられる。一つはビーム入射点から 1 μm 以内の高吸収線量の領域であり、これは入射ビームからの直接の 2 次電子による散乱の影響である。もう一つはビーム入射点から数 10 μm まで広がるなだらかな低吸収線量の領域であり、これは一度シリコン基板まで入り込んでレジスト層に戻ってきた電子による後方散乱の影響である。この分布関数を描画パターンに応じて面で積分すれば、任意の点における吸収線量が計算できる。それぞれのパターンにおける照射量 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) あたりのレジスト層での吸収線量 (kGy) を個別に計算し、Fig. 4 の横軸を吸収線量へと換算した感度曲線を Fig. 6 に、Fig. 4 および Fig. 6 から読み取

た ZEP520A の感度を Table 5 に示す。100 nm 以上のライン幅の孤立線においてはそれぞれの感度に相当する吸収線量がおおよそ一致した。全面露光 (50 μm 四方の露光) で EB から EUV への感度予測が成り立つことを踏まえると、全面露光から 100 nm 程度のライン幅の露光までは EGS5 を用いた吸収線量への換算によりレジストが現像可能になる吸収線量が一気に決定可能で、EB から EUV への感度予測が成り立つことが予想できる。しかし一方で、100 nm より狭い 30 nm の LS パターンでは吸収線量換算した感度が一致しないことがわかった。

この問題の原因は EGS5 による電子散乱シミュレーションの空間的な分解能が不足しているためだと考えられる。EGS5 は実績のある電子散乱シミュレーションコードであるが、最低カットオフエネルギーが 1 keV であり、追跡中の電子の運動エネルギーが 1 keV 以下になると計算を終了して全てのエネルギーをその地点に落とす設定となっている。この理由としては、1 keV 以下の超低エネルギー電子の物理モデルの精度が悪く十分な精度で輸送計算が出来ないこと、超低エネルギー電子は 100 nm 程度しか動かず大抵の用途にはそのような空間分解能が必要ないことなどが挙げられる。そのため EGS5 を利用する限り空間分解能は最高でも 100 nm 程度であり、ナノパターンの感度予測を行うには不足している。今後はより低速の電子挙動シミュレーションに着手し空間分解能の向上を計画している。

4 結論

全面露光においては、EB 露光における感度と EUV 露光における感度をそれぞれ吸収線量に換算すると、換算後の感度がおおよそ一致することが明らかになっ

Table 5. Sensitivities of ZEP520A for EB nanopatterned exposure.

Exposure pattern	Sensitivity ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Sensitivity (kGy)
Isolated line (2000 nm)	78.1	471
Isolated line (500 nm)	78.9	459
Isolated line (100 nm)	86.1	455
Line and space (30 nm: 30 nm)	116	625
Line and space (30 nm: 60 nm)	123	653
Line and space (30 nm: 90 nm)	126	664
Line and space (30 nm: 120 nm)	128	672

た。これは EB 露光での感度評価を用いてレジストが現像可能になる吸収線量が一つに決定可能で、様々な波長の EUV 露光に対するレジストの感度を予測できることを示している。

ナノパターン露光においても、100 nm 以上のパターンでは EB を用いた EUV 露光感度予測が可能なることを見出した。一方で、それ以下の微細なパターンにおいては吸収線量換算後の感度にずれが生じた。今後、電子散乱シミュレーションの空間分解能を向上させるなどして、100 nm 以下のパターン露光への感度予測法の拡張可能性を検証していく。

〈謝 辞〉

本研究のサンプルの露光・描画、および議論をしていただいた阪大産研 大島明博先生、田川精一先生に深く感謝いたします。

〈参 考 文 献〉

- 1) M. van de Kerkhof, H. Jasper, L. Levasier, R. Peeters, R. van Es, J.-W. Bosker, A. Zdravkov, E. Lenderink, F. Evangelista, P. Broman, B. Bilski, T. Last, Proc. SPIE, 10143 (2017) 101430D.
- 2) T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992) 4301.
- 3) S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst, A. D. Trifunac, Proc. SPIE 3999 (2000) 204.
- 4) T. Kozawa, S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010) 030001.
- 5) J. Torok, R. D. Re, H. Herbol, S. Das, I. Bocharova,

A. Paolucci, L. E. Ocola, C. Ventrice Jr., E. Lifshin, G. Denbeaux, R. L. Brainard, J. Photopolym. Sci. Technol., 26 (2013) 625.

- 6) T. G. Oyama, A. Oshima, S. Tagawa, AIP Adv., 6 (2016) 085210.
- 7) H. Hirayama, Y. Namito, A. F. Bielajew, S. J. Wilderman, W. R. Nelson, Stanford Linear Accelerator Center Report 2005 (2005) SLAC-R-730.
- 8) T. G. Oyama, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa, J. Vac. Sci. Technol. B, 31 (2013) 041604.
- 9) NIST Standard Reference Database 66, <http://www.nist.gov/>

〈著 者 略 歴〉

保坂 勇志：2014 年に早稲田大学大学院先進理工学研究科物理学及応用物理学専攻で博士（理学）を取得。同研究科共同原子力専攻助手、早稲田大学理工学研究所次席研究員を経て、2017 年より国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所で博士研究員として EUV リソグラフィや生体材料の加工技術の研究に従事。

大山 智子：早稲田大学理工学術院先進理工学研究科、物理学及応用物理学専攻で博士後期課程修了、博士（理学）。専門は量子ビームによる高分子微細加工技術の開発と応用。日本学術振興会特別研究員 DC1、同 PD を経て、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構へ。現在は 2016 年発足の国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構で主任研究員として機能性バイオ材料の研究開発を行っている。