

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2405014P

B L 番号：BL18

(様式第 5 号)

実施課題名：EUV リソグラフィ用レジストの感度評価
とラフネス評価 (2)

English：Sensitivity evaluation and roughness evaluation of resist
for EUV lithography (2)

著者・共著者 氏名：関口 淳、藤原 匡之
English：Jun Sekiguchi, Tadayuki Fujiwara

著者・共著者 所属：リソテックジャパン (株)
English: LITHO TECH JAPAN CORPORATION

- ※ 1 先端創生利用 (長期タイプ) 課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 (論文 (査読付) の発表又は研究センターの研究成果公報で公表) が必要です (トライアル利用を除く)。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください (各実験参加機関より 1 人以上)。

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

前回の実験において、新しい組成のレジストは予想以上に感度が高く照射エネルギーを最も小さくして行った露光実験において、ラフネス評価が可能な適当な残膜状態のサンプルを得ることが出来なかった。今回は感度を落したレジストを作製し、PEB 温度を振って感度測定を行った。結果、適当な感度のレジストが得られた。

(English)

In the previous experiment, the new resist was more sensitive than expected, and in the exposure experiment conducted with the lowest irradiation energy, it was not possible to obtain a sample with a suitable residual film state that would allow for roughness evaluation. This time, a resist with reduced sensitivity was prepared, and sensitivity measurements were performed by varying the PEB temperature. As a result, a resist with appropriate sensitivity was obtained.

2. 背景と目的

[背景]

現在、最先端リソグラフィは EUV 露光技術により実施されている。EUV 用フォトリソレジストの課題の中で最も重要なものの一つがラインエッジラフネスである。貴シンクロトロンでレジストのラフネス評価が可能であれば、EUV レジストの基礎研究に非常に有効となり、また開発も加速されると期待される。

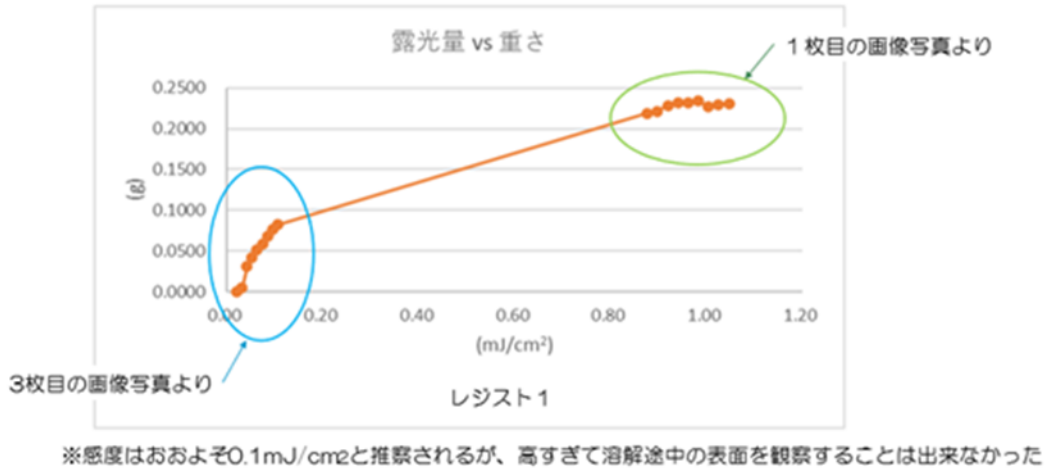
[目的]

貴シンクロトロンのビームラインで、EUV レジストのラフネス評価が可能かどうか確認する。具体的には露光部が完全溶解する途中の段階のサンプルを作製し、AFM 等で表面のラフネスを評価する。

【前回の実験結果要約】

1枚目と3枚目の現像後の画像より感度曲線を算出

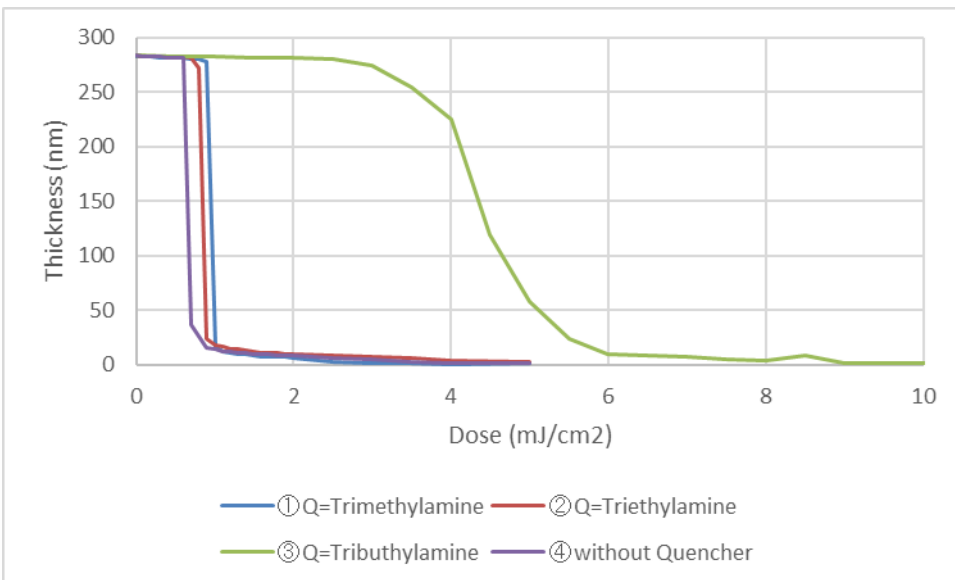
画像を印刷して抜けているところの重量を測定しグラフ化



2024/2/29

- ・装置上可能な限り低いエネルギーで露光したが、ラフネス評価可能と思われる適当な露光条件で露光出来なかった。ラフネス評価のためには、なんらかの方法で意図的に感度を下げたレジストが必要となる。組成検討が必要である。

【感度低下検討結果】



- ・上記のようにクエンチャーとしてトリブチルアミンを添加したものが効果的に感度を落すことが出来た。本結果と合わせ、光酸発生剤の添加量を減らしたレジスト（ArF 露光で感度が約 1/10 以下になるようなもの）を持ち込み、評価する。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

[試料]

LTJ製レジスト

- ・ポリマー

NLHMAとEAMAの共重合体

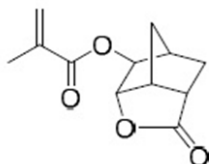
共重合比：NLHMA/EAMA=46/54（仕込みmol比）、MEK中で溶液重合し、メタノールで再沈殿精製

分子量：Mw=9,800、Mw/Mn=2.0

NLHMA

CAS.No.254900-07-7

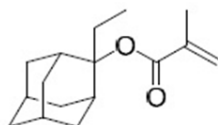
大阪有機化学工業製



EAMA

CAS.No.209982-56-9

大阪有機化学工業製



- ・その他

光酸発生剤：TPS-TF、1wt%（対ポリマー）東洋合成製

クエンチャー：トリエチルアミン、1wt%（対ポリマー）

溶剤：PGMEA/γBL=92/8wt%、固形分約10wt%に調整

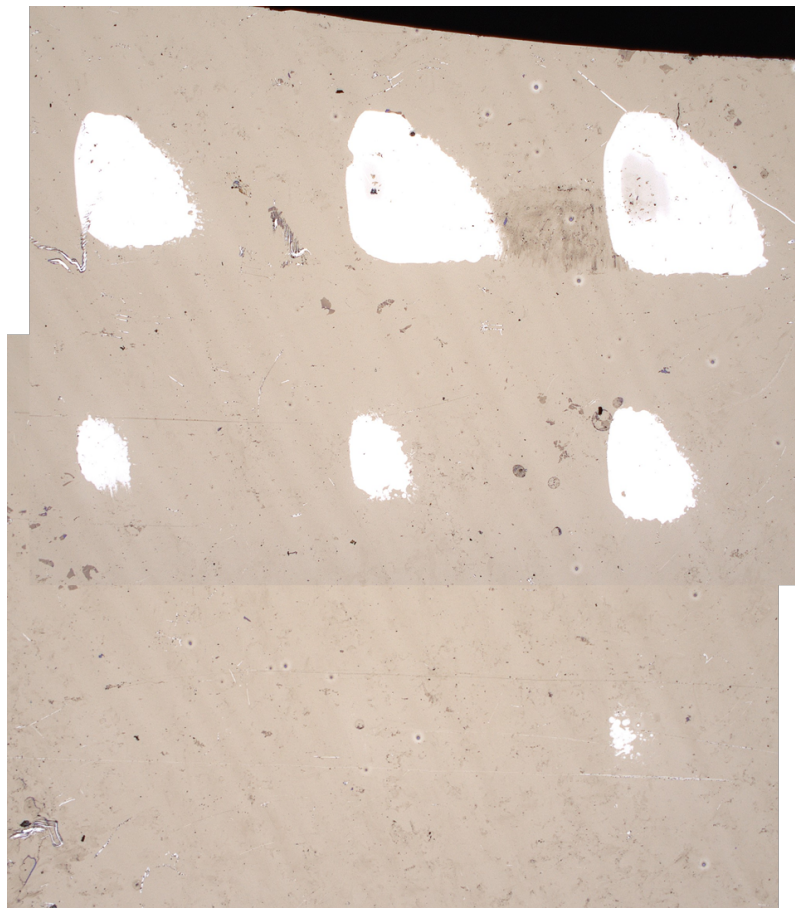
[実験方法]

上記レジストを膜厚410nmになる様に塗布したシリコンウェハーを持ち込み、BL18を用いて露光時間を変えて露光し、ホットプレート上で100℃×60秒加熱した後、2.38%TMAH水溶液で現像した。

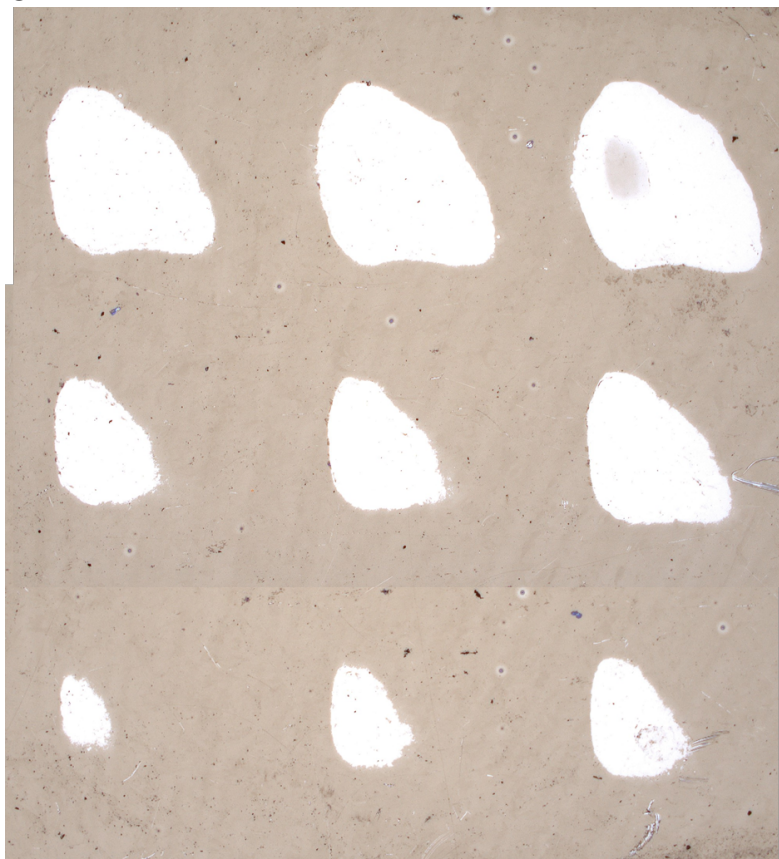
4. 実験結果と考察

[露光スポット写真]

○PEB=100℃



○PEB=120℃

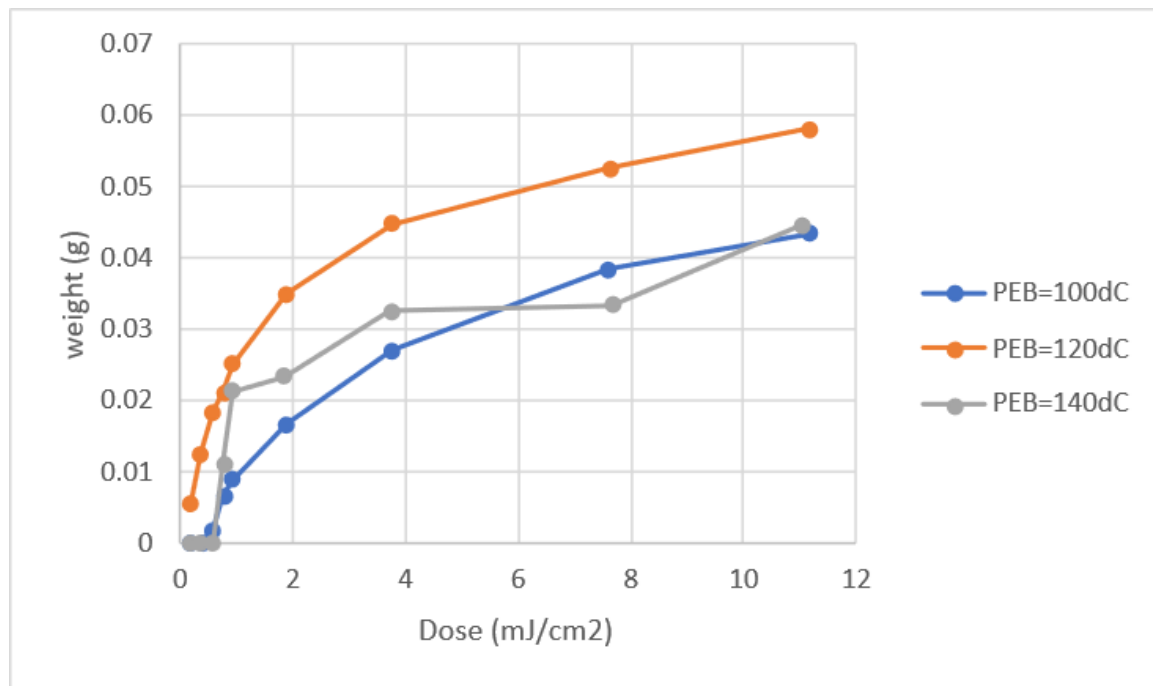


○PEB=140℃



[解析方法]

時間を変えて露光した各スポットについて、画像を印刷し、開口エリアの部分の重量を計測した。



【考察】

- EUV 露光においても感度低減効果が確認出来た。
- PEB 温度と感度の明確な相関は確かめられなかったが、ラフネス評価用に最適な PEB としては 120℃が好適と思われた。

5. 期待される成果

(公益的意義、産業への波及効果、学術的発展性等の何れかに関して 400～600 文字程度で記述してください。)

1 に記載の通り、まだまだ課題の多い「EUV リソグラフィ技術」において、基礎的なデータの取得、弊社評価装置との関連性評価により、半導体業界のレジスト開発に大いに波及効果があるものと期待される。

※次回、本レジスト組成で PEB を 120℃に設定し、露光量を細かく変更して EUV 露光を行い、AFM 測定等により、ラフネス評価が出来るかどうかを検証していく。

6. 参考文献

- [1] Yousuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Anja Voigt, and Nit Taksatorn, "Study of EB Resist Simulation for EUV Resist Evaluation", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.33**, No.2, pp.221-228(2020)
- [2] Yousuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, "The Measurement of the Refractive Index n and k Value of the EUV Resist by EUV Reflectivity Measurement Method" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.34**, No.4, pp.105-110(2021)
- [3] Yosuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroki Yamamoto, "Coparison of Photoresist Sensitivity between KrF, EB and EUV Exposure" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol.35, pp.49-54(2022)

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

(1) フォトポリマー学会

- [4] Y. Miyake, M. Isono, and A. Sekiguchi: "Study of Deprotection Reaction during Exposure in Chemically Amplified Resists for Lithography Simulation", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.14**, No.3, pp.463-468(2001)
- [5] A. Sekiguchi, Y. Kono, and Y. Sensu: "Study of De-protection Reactions for Chemically Amplified Resists", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.16**, No.2, pp.209-216(2003)
- [6] A. Sekiguchi, M. Isono, Y. Kono, and Y. Sensu: "In-situ Measurement of Outgassing from Chemically Amplified Resist During Exposure to 248nm Light", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.17**, No.1, pp.107-114(2004)
- [7] A. Sekiguchi, Y. Kono, and Y. Hirai: "Study on Polymer Materials Evaluation System for Nano-Imprint Lithography", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.18**, No.4, pp.543-549(2005)
- [8] A. Sekiguchi, Y. Kono, and F. Oda: "Techniques for Measuring Rate Constants for Acid Generation from PAG(Photo Acid Generator) during ArF Exposure", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.21**, No.1, pp.69-73(2008)
- [9] M. Yamamoto, H. Horibe, A. Sekiguchi, E. Kusano, and S. Tagawa: "Standing-wave Effect in Photoresist with and without HMDS", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.21**, No.2, pp.299-304(2008)
- [10] A. Sekiguchi, K. Ogawa, K. Tanabe, T. Matsunobe, F. Oda, and Y. Morimoto: "Study of the Outgassing from the ArF CA Resist during ArF(193nm) Exposure", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.22**, No.3, pp.329-334(2009)
- [11] M. Yamamoto, R. Kitai, H. Horibe, A. Sekiguchi, and H. Tanaka: "Relationship between Dissolution Property and Molecular Weight of Positive-tone Novolak Resist", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.22**, No.3, pp.357-362(2009)
- [12] A. Sekiguchi: "Study of Swelling Action during Developing for ArF Resist by using QCM Method", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.23**, No.3, pp.421-426(2010)
- [13] A. Sekiguchi, Y. Matsumoto, and K. Okubo: "Study of Leaching Analysis of Immersion Resist Components using the WEXA-2 System", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.23**, No.3, pp.427-433(2010)
- [14] A. Sekiguchi, H. Konishi, and M. Isono: "Observation of Swelling Behavior of ArF Resist during Development by using QCM Method (2)", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.25**, No.4, pp.467-472(2012)
- [15] A. Sekiguchi, Y. Matsumoto, K. Moriyasu, Y. Morimoto, and J. J. Biafor: "Analysis of the Generating Action of the Acid from PAG using Acid Sensitive Dyes (2)", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.25**, No.4, pp.473-480(2012)
- [16] A. Sekiguchi: "Study of Swelling Behavior in ArF Resist during Development by the QCM method (3)", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.26**, No.4, pp.479-483(2013)
- [17] A. Sekiguchi, Y. Matsumoto, and J. J. Biafor: "Analysis of the Generating Action of the Acid from PAG using Acid Sensitive Dyes for EUV resist", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.26**, No.5, pp.673-678(2013)

- [18] A. Sekiguchi, Takeo Watanabe, and Hiroo Kinoshita: "A Study of Acid Diffusion Behaviors of PAG by using Top Coat Method for EUVL", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.27**, No.5, pp.623-639(2014)
- [19] Seiji Takahashi, Yoichi Minami, Mikio Kadoi, Yoko Matsumoto Atsushi Sekiguchi and Takeo Watanabe, "In-Situ Measurement of Outgassing Generated from EUV Resist Including Metal Oxide Nanoparticles During Electron Irradiation", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.27**, No.5, pp.623-639(2017)
- [20] Seiji Takahashi, Hiroko Minami, Yoko Matsumoto, Yoichi Minami, Mikio Kadoi, Atsushi Sekiguchi and Takeo Watanabe, "In-Situ Measurement of Outgassing Generated from EUV Metal Oxide Nanoparticles Resist During Electron Irradiation", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.27**, No.5, pp.623-639(2018)
- [21] Atsushi Sekiguchi, Yoko Matsumoto, Hiroko Minami, Tomoki Nishino, Hiroshi Tanigawa, Kazuki Tokumaru and Fujio Tsumori, "Study of the Antifouling Polymer Sheet which used Biomimetics Technique", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.31**, No.1, pp.121-128(2018)
- [22] Tomoki Nishino, Hiroshi Tanigawa and Atsushi Sekiguchi, "Antifouling Effect on Biomimetic Metamaterial Surfaces", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.31**, No.1, pp.129-132(2018)
- [23] Hiroko Minami, Yoko Matsumoto, Atsushi Sekiguchi and Tomoki Nishino, "Study of outgassing from the ArF CA resist during ArF (193 nm) exposure", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.32**, No.4, pp.671-676(2019)
- [24] Atsushi Sekiguchi, Tomoki Nishino, Hiroko Minami, Yoko Matsumoto and Yan Kai, "Study of Lithograph Characteristics of Black Matrix (BM) Resist", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.32**, No.4, pp.677-684(2019)
- [25] Tomoki Nishino, Hiroshi Tanigawa and Atsushi Sekiguchi, "Fabrication of Morpho Structures Using Lithographic Techniques", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.32**, No.3, pp.367-371(2019)
- [26] Atsushi Sekiguchi, Tomoki Nishino, Masayasu Aikawa, Yoko Matsumoto, Hiroko Minami, Kazuki Tokumaru, Fujio Tsumori and Hiroshi Tanigawa, "The Study of Bile Duct Stent Having Antifouling Properties Using Biomimetics Technique", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.32**, No.3, pp.373-382(2019)
- [27] Tomoki Nishino, Hiroshi Tanigawa, Atsushi Sekiguchi and Hiroyuki Mayama, "Evaluation of oil repellent effect by metamaterial structure", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.32**, No.3, pp.383-387(2019)
- [28] Tomoki Nishino, Hiroshi Tanigawa, and Atsushi Sekiguchi, "Oil Repellent Evaluation Using Resonance Principle", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.32**, No.4, pp.661-664(2019)
- [29] Atsushi Sekiguchi, Tomoki Nishino, and Hiroshi Tanigawa, "Study of Nanoimprinting Plant Structures with Super Water Repellency", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.33**, No.2, pp.205-213(2020)
- [30] Yousuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Anja Voigt, and Nit Taksatorn, "Study of EB Resist Simulation for EUV Resist Evaluation", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.33**,

No.2, pp.221-228(2020)

[31] Masashi Yamamoto, Youichiro Mori, Takuya Kumagai, Atsushi Sekiguchi, Hikoko Minami, and Hideo Horibe, "Microstructure Formation on Poly (Methyl Methacrylate) Film Using Atomospheric Pressure Low-Temperature Plasma" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.34**, No.4, pp.385-392(2021)

[32] Atsushi Sekiguchi, Masashi Yamamoto, Takuya Kumagai, Youichiro Mori, Hiroko Minami, Masayasu Aikawa, and Hideo Horibe, "Development of Bile Direct Stent Having Antifouling Properties by Atomospheric Pressure Low-Temperature Plasma" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.34**, No.4, pp.401-410(2021)

[33] Yousuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Tetsuo Harada, and Takeo Watanabe, "The Measurement of the Refractive Index n and k Value of the EUV Resist by EUV Reflectivity Measurement Method" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.34**, No.4, pp.105-110(2021)

[34] Atsushi Sekiguchi¹, Makoto Hanabata, Hiroko Minami¹, Yoko Matsumoto, Yosuke Ohta, Fucheng Wang, Martin Z Ma, and Zhiqiang Su, " The synthesis of the high resolution i line novolak resist", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.35**, pp.327-335(2022)

[35] Atsushi Sekiguchi, and Hiroko Minami, "Developing an endoscope lens with anti-fogging and anti-fouling properties using nanoparticle materials" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.35**, pp.241-248(2022)

[36] Masashi Yamamoto, Tomoyuki Hamasaki, Atsushi Sekiguchi, Hiroko Minami, Masayasu Aikawa, and Hideo Horibe, "Development of Bile Duct Stent with Antifouling Property Using Atomospheric Pressure and Low Temperature Plasma" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.35**, pp.233-239(2022)

[37] Yosuke Ohta, Atsushi Sekiguchi, Shinji Yamakawa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroki Yamamoto, "Coparison of Photoresist Sensitivity between KrF, EB and EUV Exposure" *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **Vol.35**, pp.49-54(2022)

(2)SPIE マイクロリソグラフィー国際学会発表

[1] A. Sekiguchi, M. Kadoi, Y. Miyake, T. Matsuzawa, and C. A. Mack: "Development of Analysis System for F2-Excimer Laser Photochemical Processes ", *Proc. of SPIE*, **Vol.3999**(2000)

[2] A. Sekiguchi, Y. Senu, and Y. Minami: "Study on the resist materials leaching from resist film during immersion exposure for 193nm using QCM method", *Proc. of SPIE*, **Vol.5753**(2005)

[3] A. Sekiguchi, Y. Kono, S. Mori, N. Honda, and Y. Hirai: "Study of nano-imprint for sub-100nm patterning by using SU-8 3000NIL resist", *Proc. of SPIE*, **Vol.6151**(2006)

[4] A. Sekiguchi, Y. Kono, M. Kadoi, Y. Minami, T. Kozawa, S. Tagawa, D. Gustafson, and P. Blackborow: "Study on Photo-chemical Analysis System (VLES) for EUV Lithography", *Proc. of SPIE*, **Vol.6519**(2007)

[5] A. Sekiguchi, and Y. Kono: "Study of De-protection reaction Analysis System for EUV Lithography", *Proc. of SPIE*, **Vol.6923**(2008)

[6] A. Sekiguchi: "Study of the simulation parameter for EUVL", *Proc. of SPIE*, **Vol.7273**(2009)

[7] A. Sekiguchi, Y. Matsumoto, H. Konishi, K. Moriyasu, and Y. Morimoto: "Analysis of the generating action of the acid from PAG using Acid Sensitive Dyes", *Proc. of SPIE*, **Vol.7972**(2011)

[8] A. Sekiguchi, H. Konishi, and M. Isono: "Observation of swelling behavior of ArF resist during development by using QCM method", *Proc. of SPIE*, **Vol.8325**(2012)

- [9] A. Sekiguchi, A. Nakao, H. Horibe, and H. Tanaka: "Study of the lithography characteristics of novolak resist at different PAC concentrations", *Proc. of SPIE*, **Vol.8325**(2012)
- [10] A. Sekiguchi : "Study of swelling behavior in ArF resist during development by the QCM method,III", *Proc. of SPIE*, **Vol.8682-56**(2013)
- [11] A. Sekiguchi, and Y. Sensu : "Calculating development parameters for chemically-amplified resists by the film-reducing method", *Proc. of SPIE*, **Vol.8682-55**(2013)
- [12] A. Sekiguchi, Y. Matsumoto, and J. J. Biafore: "Analysis of the generating action of the acid from PAG using acid sensitive dyes for EUV resist", *Proc. of SPIE*, **Vol.8682-54**(2013)
- [13] A. Sekiguchi, and Y. Matsumoto: "Study of acid diffusion behaves form PAG by using top coat method", *Proc. of SPIE*, **Vol.9051-67**(2014)
- [14] A. Sekiguchi, Yoko Matsumoto, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, and Hiroo Kinoshita: "Study of Dill's B parameter measurement of EUV resist", *Proc. of SPIE*, **Vol.9422-93**(2015)
- [15] Naoki Man, Atsushi Sekiguchi, and Yoko Matsumoto: "Measurement of acid diffusion from PAG in photoresists by using TOF-SIMS with GCIB" , *Proc. of SPIE*, **Vol.9425-55**(2015)
- [16] Atsushi SEKIGUCHI, Yoko Matsumoto, Hatsuyuki TANAKA, Toshiyuki HORIUCHI and Yoshihisa SENSU: "Enhancing the Novolac Resin Resist Resolution by Adding Phenol to Fractionated Resin", *Proc. of SPIE*, **Vol.9799-55**(2016)
- [17] Atsushi SEKIGUCHI, Yoko MATSUMOTO, Yoshihisa SENSU, Satoshi TAKEI, Makoto HANABATA and Hatsuyuki TANAKA: "Effects of phenolic compound addition to fractionated Novolak-based resists to improve resolution capability(2)" , *Proc. of SPIE*, **Vol.10146-56**(2017)
- [18] Atsushi SEKIGUCHI, Yoko Matsumoto, Michiya NAITO, Yoshiyuki UTSUMI, Tetsuo HARADA and Takeo WATANABE: "A Study of EUV Resist Sensitivity by using metal materials (2)", *Proc. of SPIE*, **Vol.10450-50v**(2018)
- [19] Hiroko MINAMI, Yoko MATSUMOTO, Atsushi SEKIGUCHI and Tomoki NISHINO
"Study of outgassing from the ArF CA resist during ArF (193 nm) exposure", *Proc. of SPIE*, **Vol.10960-73** (2019)
- [20] Atsushi SEKIGUCHI, Yosuke OHTA, Tetsuo HARADA, and Takeo WATANABE "The measurement of the refractive index n and extinction coefficient k values of the EUV resist using EUV reflectivity measurement method", *SPIE photomask*, **Vol. 12292-61** (2022)

関連取得特許

- [1] 特許第 2559153 号, 関口, 扇子: "現像方法および装置", 平成 8 年 9 月 5 日
- [2] 特許第 2121749 号, 関口, 南: "フォトレジスト溶解速度の測定方法", 平成 8 年 12 月 20 日
- [3] 特許第 2802177 号, 関口, 南: "フォトレジスト表面の溶解速度の測定方法", 平成 10 年 7 月 10 日
- [4] 特許第 2818689 号, 南, 関口: "現像方法", 平成 10 年 8 月 21 日
- [5] 特許第 2826082 号, 関口: "薬液濃度管理方法", 平成 10 年 9 月 11 日
- [6] 特許第 2831882 号, 関口, 南, 扇子: "エッチングパターンの形成方法" 平成 10 年 9 月 11 日
- [7] 特許第 2858812 号, 南, 関口: "溶解速度の測定方法および装置" 平成 10 年 12 月 4 日
- [8] 特許第 3055082 号, 関口, 南: "濃度管理方法および装置" 平成 12 年 4 月 14 日
- [9] 特許第 4176162 号, 南, 関口: "フォトレジストの光反応解析装置" 平成 20 年 8 月 29 日
- [10] 特許第 4182438 号, 関口、河野、服部: "光インプリント装置" 平成 20 年 9 月 12 日
- [11] 特許第 4618750 号, 関口: "上面ベーク装置" 平成 22 年 11 月 5 日

- [12] 特許第 4936519 号, 平井、川田、関口: “ナノ構造を有する成型用モールド” 平成 24 年 3 月 2 日
- [13] 特許第 4958087 号, 関口、平井: “光インプリント用ユニット” 平成 24 年 3 月 30 日
- [14] 特許第 5786152 号, 平井、堀場、関口: “ナノインプリント用モールド” 平成 27 年 8 月 7 日
- [15] 特許第 6116937 号, 平井、西野、関口: “パターン形成装置” 平成 29 年 3 月 31 日
- [16] 特許第 6148112 号, 関口: “光透過度測定法” 平成 29 年 5 月 26 日

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

EUV、フォトレジスト、感度、ラフネス評価

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末(2021 年 3 月 31 日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- ・次回実施予定の(3)と合わせて 2026 年～のフォトポリマーカンファレンスにて発表予定。