

## 极紫外光刻材料研究进展

耿永友, 邓常猛, 吴谊群

(中国科学院上海光学精密机械研究所 中国科学院强激光材料重点实验室, 上海 201800)

**摘要:** 极紫外光刻是微电子领域有望用于下一代线宽为 22 nm 及以下节点的商用投影光刻技术, 光刻材料的性能与工艺是其关键技术之一。为我国开展极紫外光刻材料研究提供参考, 综述了最近几年来文献报道的研究成果, 介绍了极紫外光刻技术发展历程、现状、光刻特点及对光刻材料的基本要求, 总结了极紫外光刻材料的研究领域和具体分类, 着重阐述了主要光刻材料的组成、光刻原理, 光刻性能所达到的水平和存在的主要问题, 最后探讨了极紫外光刻材料未来的主要研究方向。

**关键词:** 极紫外光刻; 极紫外光刻材料; 极紫外光刻性能

**中图分类号:** TN305.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)06-1850-07

## Recent progress of extreme ultraviolet resists

Geng Yongyou, Deng Changmeng, Wu Yiqun

(Key Laboratory of Material Science and Technology for High Power Lasers, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

**Abstract:** Extreme ultraviolet Lithography (EUVL) has been considered as the strong candidate for next generation commercial projection lithography to print sub -22 nm half -pitch (HP) features in microelectronics field. Performance and technology of resists is one of the key parts of EUVL. In order to improve the research work in China, recent progress of EUV resists reported in near years was reviewed. The history and current status of EUVL were introduced. EUVL' features and targets on resists were presented. EUV resist research portfolio and its classification were summarized. Composition, mechanism and performances for EUVL of representative resists were focused. Performance possibility and problems of the different resists were also analyzed; Routes in the future to improve EUVL performances for them were finally discussed.

**Key words:** EUVL; EUV resists; performances of EUV resists

收稿日期: 2013-10-10; 修订日期: 2013-11-25

基金项目: 上海光源中国科学院大科学装置开放研究项目(自组装技术与超高密度纳米阵列研究)

作者简介: 耿永友(1968-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事光刻材料与光刻工艺方面的研究工作。Email: yyoug@siom.ac.cn

### 0 引言

目前半导体器件制造使用 ArF(193 nm)浸没投影光刻,最小线宽可以达到 4 Xnm,配合二次曝光套刻技术最小线宽延伸到 2 Xnm 节点。但是二次曝光套刻技术的引入增加了制造过程的复杂程度和技术难度,大大降低了器件的产量,增加了器件的生产成本。EUVL 使用 13.5 nm 波长的光源,一次曝光线宽最小分辨率可以达到 1 Xnm,随着该技术近年来的不断突破,在规模生产上具有技术和成本的显著优势,有望成为下一代线宽为 22 nm 及以下节点的商用投影光刻技术。

### 1 EUVL 技术历史、现状

20 世纪 80 年代后期,日本和美国的研究人员首次提出了 EUVL 概念<sup>[1]</sup>,用波长 10~30 nm 范围内的软 X 射线作为投影光刻光源。1997 年美国主要半导体生产厂商成立联合机构 (Extreme Ultraviolet Limited Liability Company, EUV LLC)来促进 EUVL 各单元技术的研发和商业化进程,日本也成立了类似的机构 (Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc. Selete)。2005 年两套全场  $\alpha$  型投影光刻系统首次问世。2010~2012 年期间六套用于生产预演的投影系统交付使用。原来预计 2012 年推出正式的 EUVL 生产设备,但由于种种原因已经推迟到 2013 年以后,动态随机存储器发展路线图如图 1 所示<sup>[2]</sup>。

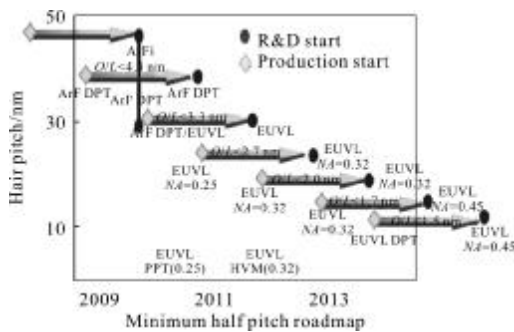


图 1 动态随机存储器发展路线图

Fig.1 DRAM device development roadmap

EUVL 不同于 193 nm 的投影光刻系统,它采用了全新的制造流程,光源波长仅为 13.5 nm,由于物质对此波长的光都存在一定的吸收,所以曝光过程必须在高真空环境下进行,使用反射式掩模板替代

传统的透射式掩模板进行光刻投影。光源、掩模板、光刻材料是 EUVL 技术三大组成部分,成为半导体行业每年一届 EUVL 国际会议讨论的主要议题。近几年来科研人员和产业专家依托日、美半导体厂家成立的联合机构对于 EUVL 适用在线宽 22 nm 光刻节点做了大量富有成效的研发工作,技术发展速度加快,但从规模生产的需求来看,还存在很大的差距,这也是 EUVL 至今未能正式投产的主要原因之一。EUVL 技术面临的主要挑战有:一是缺乏大功率的光源。目前光源功率水平大约为 10 W,而规模生产需要的功率水平大约为 200 W,如果应用到 16 nm 节点则需要更大功率的光源。大幅度提高光源功率水平无疑具有很大的难度,可行性不被看好,开发出高灵敏度的 EUV 光刻材料可以降低对光源功率的较高要求。二是目前 EUV 光刻材料 22 nm 线宽曝光灵敏度大约在 10 mJ/cm<sup>2</sup> 左右,能够基本满足规模生产的要求,但线宽粗糙度 (line-width roughness, LER) 距要求较远 (线宽 22 nm, 3 $\sigma$  值要求达到 2 nm 左右),光刻材料需要同时提高曝光灵敏度、分辨率和 LER 三个互相制约的性能参数。三是对于掩模板,制备出体缺陷数符合要求的掩模板,具备探测、表征、控制或修复几个纳米缺陷的技术手段成为亟待解决的问题<sup>[1]</sup>。

### 2 EUVL 光刻的特点及对光刻材料的要求

EUVL 光源波长极短,单光子的能量为 91.48 eV,相同体积内相同功率密度的 EUV 和 ArF 相比,EUV 光子数要比 ArF 光子数少许多 (少于后者的十分之一),图 2 中光子分布的截面图上,随着线宽的减小和照度的减小,单位面积的光子数变得更加稀少,分布的不均性增加,从而使光子分布存在噪声<sup>[2]</sup>。

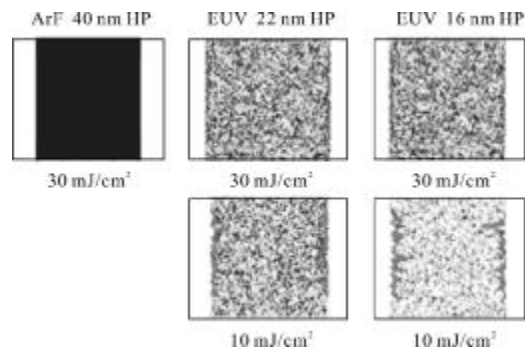


图 2 EUV 与 ArF 瞬时光子分布噪声对比

Fig.2 Comparison of shot noise (EUV vs ArF)

EUV 能够使受辐照的物质发生电离,不同元素原子对 EUV 吸收截面不同。以通常使用的化学增强光刻材料(Chemically Amplified Resists, CAR)为例,对 EUV 表现为非选择性吸收,基质材料对 EUV 吸收贡献最大,而在 ArF 系统中,基质表现为透明,由光酸产生剂(photo acid generation, PAG)的官能团直接吸收一定量的光产生曝光作用<sup>[3]</sup>。

根据半导体行业国际技术路线图(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS) EUVL 光刻材料量产达到的目标如下。

- (1) 低的辐照放气量,仅对投影光学系统产生微量的污染,并且污染能够被完全去除。
- (2) 高分辨率:线宽达到 22 nm 及以下。
- (3) 高曝光灵敏度:  $\leq 10 \text{ mJ/cm}^2$ 。
- (4) 低的 LER:  $\leq 1.5 \text{ nm}(3\sigma)$ 。

光刻材料的三个性能参数 Resolution、Sensitivity、LER(RSL)存在着平衡制约关系如图 3 所示<sup>[4]</sup>,可以用 Z 因子表示它们之间的关联性,要提高光刻材料的性能必须同时提升三个性能参数 RSL,也就是提升 Z 因子,Z 因子可以用来表征光刻材料的综合性能<sup>[5]</sup>。

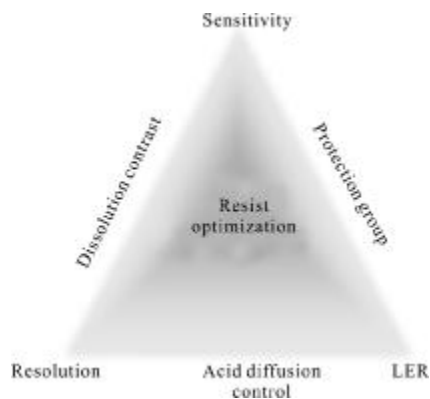


图 3 光刻材料三个主要性能参数之间平衡制约关系

Fig.3 Trade-off among three principal resist performance targets

### 3 EUVL 光刻材料

193 nm 光刻使用的是 CAR 光刻材料,它具有曝光灵敏度高的特点,非常适合曝光功率受光源能力限制的 EUVL,但它存在酸扩散引起的曝光区与非曝光区边界模糊效应,分辨率和线宽粗糙度难以满足要求,CAR 用于 EUVL 需要进一步改良。另一方面为了克服传统光刻 CAR 材料固有的局限性,科研人员从基质材料、PAG、曝光机理等方面入手,设

计合成了各种新的光刻材料体系。研究领域可分为 CAR 和 Non-CAR 两大体系,2009 年 CAR 份额约占全部材料的 89%(图 4)<sup>[6]</sup>。

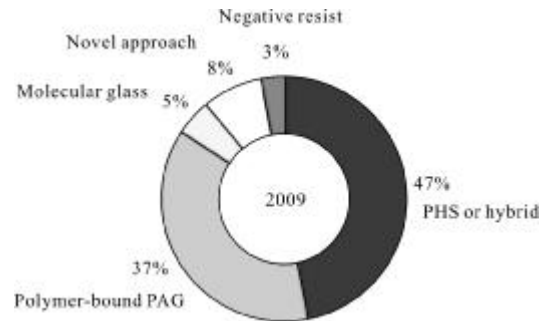


图 4 EUV 光刻材料分布图(2009)

Fig.4 EUV resist portfolio in 2009

#### 3.1 聚对羟基苯乙烯及共聚物

聚对羟基苯乙烯(Poly 4-hydroxystyrene, PHS or PHOST)受 EUV 辐照后,二次电子产率比其他聚合物都要高,含有多苯环结构能够保证它在图形转移过程中具有较高抗蚀性。所以 PHS 或者与其他单体形成的共聚物(Hybrid)成为 EUVL 的主要研究材料。光刻材料由基质、带有保护基团的 PHS & Hybrid (PAG)、酸猝灭剂和溶剂组成(图 5)。成膜后经前烘去除溶剂。曝光时基质材料吸收 EUV 产生二次电子,

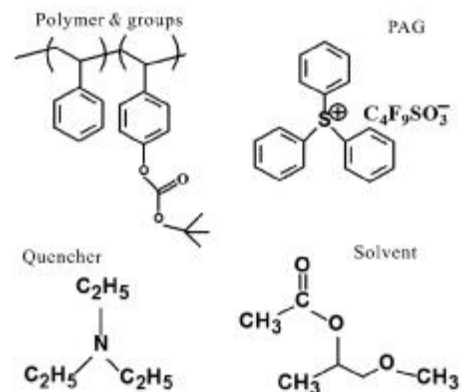


图 5 HS 光刻材料组成

Fig.5 Composition of PHS resist

二次电子能量衰减后形成的热电子与 PAG 作用产生酸,酸在后烘阶段扩散至保护基团处去除该基团,从而使曝光区与非曝光区在碱性显影剂如四甲基氢氧化铵(Tetramethylammonium hydroxide, TMAH)水溶液作用下呈现较大的溶解度差别。为了减小 CAR 中酸的扩散效应,提高分辨率和 LER,2012 年,JSR 公司 Ken Maruyama 等人合成出各种功能结构的 PAG

(图 6)<sup>[5]</sup>,实验测量了不同极性、刚性 PAG 的扩散能力,发现极性、刚性大的 PAG-3 扩散的相对长度最短。加入不同性能 PAG 的光刻材料体系光刻后的结果表明:PAG 扩散的相对长度越短,图形的分辨就越高,含 PAG-3 的 Resist C 可以获得线宽 24 nm 的清晰图形。通过优化光刻 EUVL 工艺可以使图形的分辨率达到 1 Xnm。

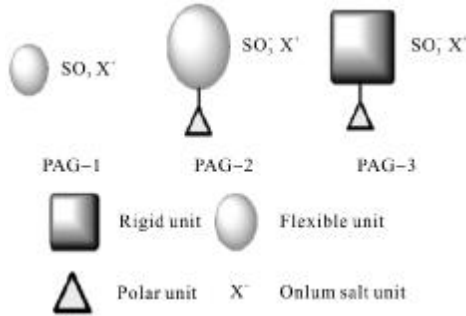


图 6 PAG 结构  
Fig.6 Structure of PAGs

### 3.2 聚合物-PAG 一体化光刻材料

为了限制 CAR 中 PAG 的扩散和提高 PAG 在基质材料中分散的均匀性,来自 Dow 公司的 James W. Thackeray 等人于 2011 年提出将 PAG 阴离子基团用共价键方式结合到聚合物支链上形成聚合物-PAG 一体化光刻材料(polymer bond PAG, PBP 图 7)<sup>[7]</sup>,与聚合物 PAG 混合材料相比,线宽 30 nm 时,曝光灵敏度略有下降,为 10mJ/cm<sup>2</sup>,而线宽粗糙度得到很大的改善,仅为后者的二分之一(3.1 nm),材料的分辨率可以达到 22nm 节点及以下,优化材料和工艺参数后线宽 22nm 的曝光剂量为 12mJ,线宽粗糙度为 4.2nm。

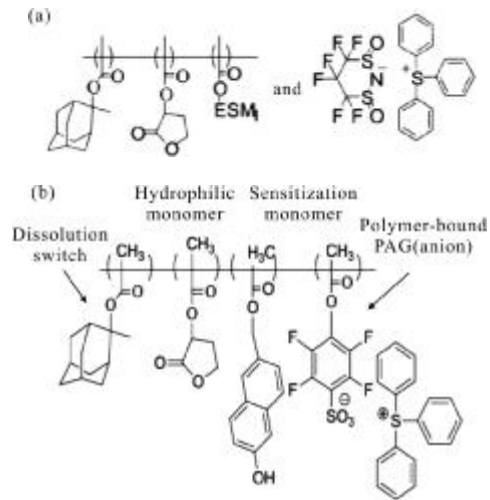
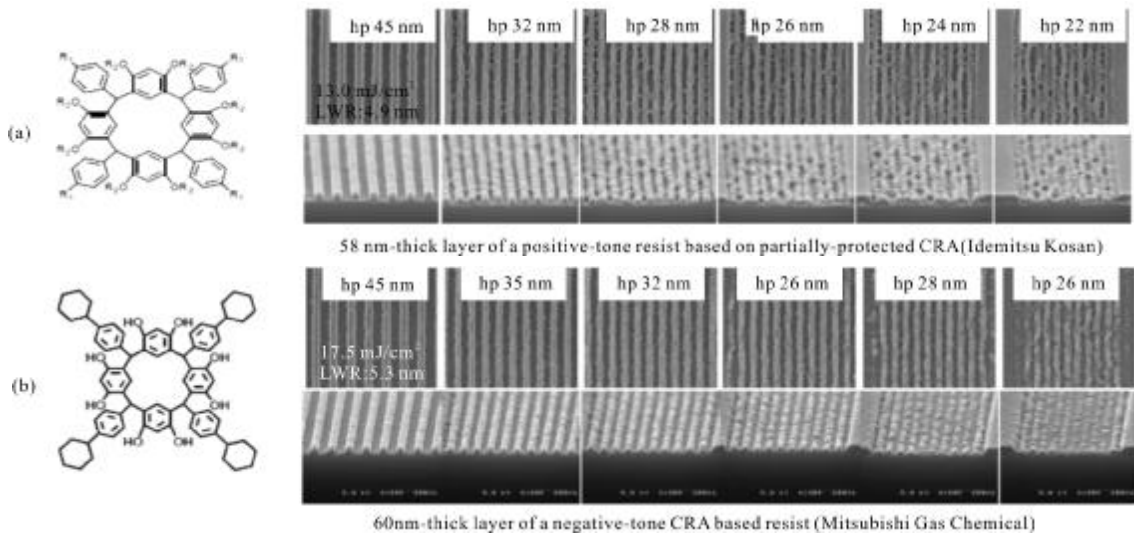


图 7 聚合物 PAG 混合光刻材料和聚合物-PAG 一体化光刻材料  
Fig.7 Traditional polymer PAG blend resist and PBP resist

### 3.3 分子玻璃

在传统 CAR 光刻胶中,基质材料为高分子,高分子分子量大,成膜后团簇尺寸较大,聚合物长分子链间往往缠绕在一起,显影后容易造成线宽粗糙度过大。因此研究人员提出分子玻璃的设计思想,设计带有保护基团小分子量有机材料,有机材料能够用旋涂工艺制备均匀无序的非晶态薄膜,成膜后分子聚集团簇尺寸较小,同时薄膜要具有一定的热稳定性(T<sub>g</sub>>150℃)。2010 年来自日本 Selete 的 Hiroaki Oizumi 等人报道了多家公司提供的 EUV 分子玻璃光刻胶产品性能<sup>[8]</sup>。这些光刻材料分别为环间苯二酚衍生物,“Noria-AD”水轮状分子和富勒烯衍生物(图 8),环间苯二酚衍生物在线宽尺寸 45 nm 时,获得了清晰地图形,线宽粗糙度在 5 nm 左右。分子量大的“Noria-





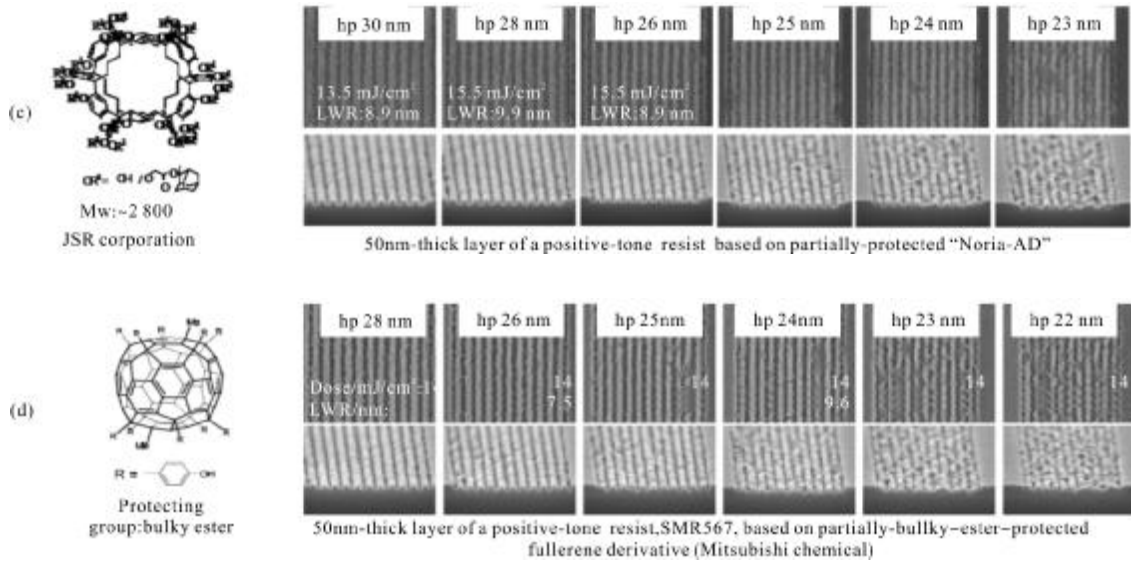


图 8 光刻胶树脂的化学结构,曝光图形线(L)/空间(S)的 SEM 照片<sup>[8]</sup>

Fig.8 Chemical structures of resist resins, SEM photographs for Line (L)/Space (S) images<sup>[8]</sup>

AD”水轮状分子、富勒烯衍生物的分辨率较环形间苯二酚衍生物有所提高,在线宽 28 m 时获得清晰的图形。上述分子玻璃材料在线宽较小时塌陷和变形严重,很难实现 22 nm 线宽的分辨率。

3.4 光致自由基链式聚合

2011 年 Masamitsu Shirai 等人报道了一种 Non-

CAR 负型 EUV 光刻材料<sup>[9]</sup>,乙炔基单体与硫醇类交联剂之间通过光引发的自由基发生聚合反应(图 9),在相同曝光剂量下,45 nm 厚薄膜光刻图形的清晰度优于 60 nm 厚薄膜。薄膜曝光放置 3 天后显影,由于发生自由基的从曝光区往非曝光区迁移,分辨率和图形质量大大下降。

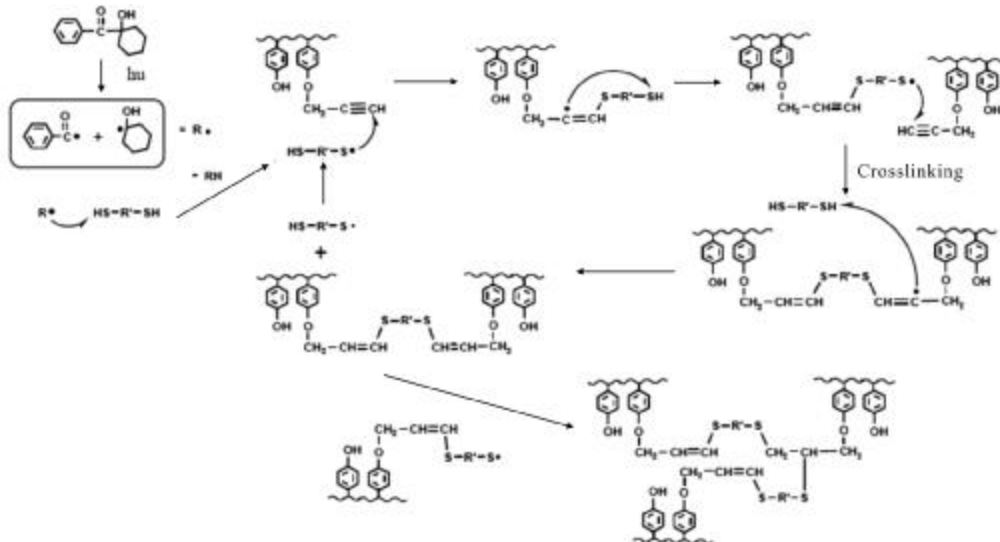


图 9 乙炔基单体与硫醇类交联剂自由基聚合机理

Fig.9 Mechanism for insolubilization of thiolene resist

3.5 光致分解

2011 年 Jun Iwashita 等人报道了可主链降解的星形聚合物用于 EUVL<sup>[10]</sup>。星形聚合物的中心在酸催化加热条件下先分解成小的分子,小分子上的保护基团再被去除,设计制备了 PHS,PHOMS 可降解

的星形聚合物和 PHS 不可降解的星形聚合物(图 10),与 PHS,PHOMS 线性聚合物材料一起进行了 EUVL 性能表征,结果表明不可降解的 PHS 星形聚合物分辨率最差,线宽 30 nm 时,线条间不能完全分离。可降解的星形或线性聚合物在线宽 30 nm 时获

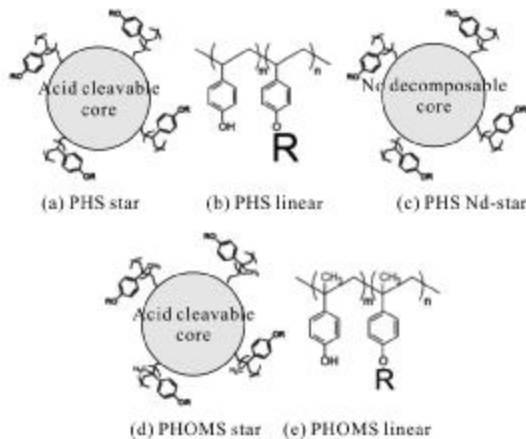


图 10 星形聚合物和线性聚合物分子结构  
Fig.10 Structure of linear and star polymers

得清晰的图形,它们曝光灵敏度相当,但在线宽粗糙度上可降解的星形聚合物明显优于线性聚合物。

### 3.6 有机-无机纳米复合材料

2011 ~2012 年美国 Connell 大学 Markos Trikeriotis 等人先后报道了以过渡金属铪或锆的氧化物为核心,甲基丙烯酸为壳层的 HfMAA, ZrMAA 纳米粒子为 EUVL 光刻材料(图 11)<sup>[11]</sup>, 纳米粒子直径 2~3 nm, 体系中加入光自由基引发剂或者 PAG,

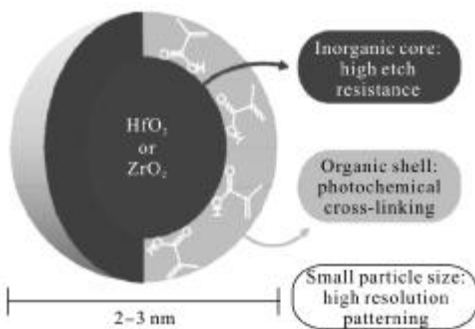


图 11 纳米颗粒结构示意图  
Fig.11 Schematic structure of nanoparticle resist

曝光后使用不同的显影剂进行显影,结果呈负性或正性光刻。上述材料具有较突出的曝光灵敏度,HfO<sub>2</sub> 材料分辨率为 31nm,曝光功率密度为 7mJ/cm<sup>2</sup>,ZrO<sub>2</sub> 材料分辨率和灵敏度都优于 HfO<sub>2</sub>,分别为 26nm,4mJ/cm<sup>2</sup>。该种材料在图形转移时呈现良好的抗蚀性能,HfMAA 薄膜经氧气氛等离子处理,用 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 刻蚀,腐蚀速率为 PHOST 的 1/25。2012 年 Brian Cardineau 等人研究不同类型官能团的有机包裹剂对形成有机-无机纳米复合材料稳定性的影响,改善了此种材料的稳定性和其他性质<sup>[12]</sup>。

### 3.7 过渡金属非晶态氧化物

2011 年美国 Inpria 公司开发出一种过渡金属铪非晶态过氧化物用于 EUVL<sup>[13]</sup>,用 Sol-Gel 方法制备铪过氧化物水溶液,用标准的旋涂工艺可制备出高表面质量的薄膜(薄膜的表面粗糙度 RMS:0.2 nm)。此种材料与 PHS 相比具有较大的密度和 EUV 吸收截面(表 1)。薄膜经 EUV 曝光后,产生交联效应(图 12),曝光区和非曝光区在碱性显影剂如 TMAH 中发生选

表 1 PHS 与 Inpria 光刻材料 EUV 吸收能力比较

Tab.1 Comparison of absorption values PHS vs Inpria resist

Resist	Density	Absorption/ $\mu\text{m}^{-1}$
Typical PHS <sup>12</sup>	1.19	4.1
Typical Inpria resist	4.7	16

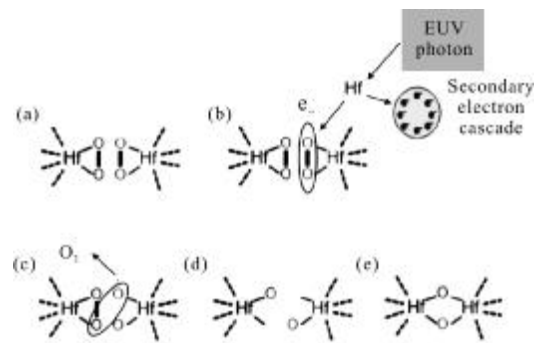


图 12 Inpria 光刻材料曝光机理示意图

Fig.12 Diagram of simplified exposure mechanism in Inpria resist

择性溶解,呈现负性光刻。最小分辨率达到线宽 11nm,线宽为 22nm 时,线宽粗糙度达到 3nm。在曝光过程中放气量小,主要为 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,对光学元件不产生污染。材料本身在图形转移时具备优良的抗蚀性能。但是该材料的曝光所需的能量密度较大,为 80 mJ/cm<sup>2</sup>(线宽 22 nm),经过成分和合成方法上的改进,使曝光所需的能量密度降低到 25 mJ/cm<sup>2</sup>。

## 4 结束语

在上述光刻材料中,CAR 和 Non-CAR 分辨率都已经达到 22 nm 以下,JSR 公司的新型 PHS,DOW 公司的 PBP 和 Inpria 公司的 Hf-peroxide 最小线宽能够分别达到 14 nm、18 nm 和 11 nm。CAR 在曝光灵敏度方面具有相当优势,PHS,PBP 在线宽 22 nm 时的

曝光剂量大约为  $12 \text{ mJ/cm}^2$ , 比较接近量产的实际要求, 而 Non-CAR 的 Hf-peroxide 则需要大曝光剂量  $25 \text{ mJ/cm}^2$ , 离量产的实际要求距离较大。Hf-peroxide 光刻图形的 LER 优于 PHS 和 PBP, 线宽  $22 \text{ nm}$  时 LER 分别约为  $3 \text{ nm}$  和  $4.2 \text{ nm}$ , 是标准值的 2 倍和 3 倍。EUVL 用于下一代  $22 \text{ nm}$  及以下节点半导体器件的规模量产, 光刻材料的性能指标尤其是 LER 仍然存在着一定的差距。未来 EUV 光刻材料主要研究方向有: 从材料设计和曝光机理来提高 EUV 的利用效率[14], 增加曝光后显影过程中的溶解性对比度。采用负性光刻使材料在显影过程中具有良好的机械稳定性。从工艺上针对材料特性采用适合的工艺条件和处理措施。

#### 参考文献:

- [1] Stefan Wurm. Transition to EUV lithography[C]//Proceedings of the 2012 International Symposium on VLSI Technology, Systems and Application (VLSI-TSA), 2012.
- [2] Kim Hyun-Woo, Na Hai-Sub, Cho Kyoung-Yong, et al. Patterning with EUVL: the road to  $22 \text{ nm}$  node[C]//Proc of SPIE, 2010, 7636: 76360Q-1-76360Q-11.
- [3] Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa. Radiation chemistry in chemically amplified resists [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2010, 49(3): 030001-1-030001-19.
- [4] Kim Jeongsik, Lee Jae-Woo, Kim Deogbae, et al. Measurement of EUV resists performances RLS by DUV light source[C]//SPIE, 2010, 7636: 76362Y-1-76362Y-7.
- [5] Ken Maruyama, Hiroki Nakagawa, Shalini Sharma, et al. EUV resist development for  $16 \text{ nm}$  half pitch [C]//SPIE, 2012, 8325: 83250A-1-83250A-6.
- [6] Chawon Koh, Jacque Georger, Liping Ren, et al. Characterization of promising resist platforms for sub- $30 \text{ nm}$  HP manufacturability and EUV CAR extendibility study[C]//SPIE, 2010, 7636:763604-1-763604-16.
- [7] Thackeray James W, Jain Vipul, Coley Suzanne, et al. Optimization of Polymer-bound PAG (PBP) for  $20 \text{ nm}$  EUV Lithography [J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2011, 24(2): 179-183.
- [8] Hiroaki Oizumi, Kazuyuki Matsumaro, Julius Santillan, et al. Development of EUV resists based on various new materials [C]//SPIE, 2010, 7639: 76390R-1-76390R-8.
- [9] Masamitsu Shirai, Koichi Maki, Haruyuki Okamura, et al. EUV negative resist based on Thiol-Yne system [C]//SPIE, 2011, 7972: 79721E-1-79721E-8.
- [10] Jun Iwashita, Taku Hirayama, Isamu Takagi, et al. Characteristics of main chain decomposable STAR polymer for EUV resist[C]//SPIE, 2011, 7972: 79720L-1-79720L-10.
- [11] Markos Trikeriotis, Marie Krysak, Yeon Sook Chung, et al. A new inorganic EUV resist with high-etch resistance [C]//SPIE, 2012, 8322: 83220U-1-83220U-6.
- [12] Brian Cardineau, Marie Krysak, Markos Trikeriotis, et al. Tightly-bound ligands for hafnium nanoparticle EUV resists [C]//SPIE, 2012, 8322: 83220V-1-83220V-10.
- [13] Stowers Jason K, Telecky Alan, Kocsis Michael, et al. Directly patterned inorganic hardmask for EUV lithography [C]//SPIE, 2011, 7969: 796915-1-796915-11.
- [14] Deng Changmeng, Geng Yongyou, Wu Yiqun. Research development of laser lithography technology [J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(5): 1223-1231. (in Chinese) 邓常猛, 耿永友, 吴谊群. 激光光刻技术的研究与发展[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(5): 1223-1231.