

极紫外光刻的随机性问题及其研究进展

王翔, 何建君, 魏佳亮, 朱慧娥*

张江实验室, 上海 201210

摘要 极紫外光刻技术是支撑最前端半导体芯片制造工艺的关键核心技术,有力推动了 3 nm 工艺节点的量产以及 2 nm 工艺节点的研发进程。极紫外光刻中的随机缺陷是限制其良率提升的关键难题。一方面,急剧减小的光刻图形特征尺寸对光刻胶各组分化学结构的规整性要求越来越高,而光刻胶中存在的组分不均一、后烘过程中光酸迁移距离以及位置的不确定性等因素都会导致缺陷,这些统称为化学随机性问题。另一方面,极紫外光源的波长(13.5 nm)较短,致使其光子密度很低,仅为上一代 ArF 光刻工艺中所使用光源(193 nm)的 1/14,因此光子的散粒噪声大幅增加,导致了不可避免的光子随机性问题。这些问题的存在,使得 EUV 光刻胶中的材料体系在分子尺寸、分布均一性等方面较上一代光刻材料有着更严格的要求。本文系统性综述了近年来针对极紫外光刻胶中上述随机性问题的研究,并从化学随机性、光子随机性以及计算模拟三个方向对研究现状进行了追踪。

关键词 极紫外; 化学随机性; 光子随机性; 光刻胶; 光酸迁移距离

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231499

1 引言

极紫外(EUV)光刻技术能够在单次曝光条件下实现 13 nm 分辨率,而对于浸没式 ArF 光刻工艺来说,若要达到同样的分辨率,需要多重曝光工艺流程以及更多的掩模版。早在 1986 年,日本兵库县立大学高度产业科学科技研究所的 Kinoshita 等在第 47 届日本应用物理学会年会上就首次报道了基于同步辐射 EUV 光源的 EUV 光刻^[1]。经过多年的技术积累,荷兰 ASML 公司于 2016 年推出了首台可量产的 EUV 光刻机,这标志着 EUV 光刻技术实现了商业化。自此, EUV 光刻工艺成为最先进的半导体制备工艺,大大促进了半导体工艺节点的发展。在 EUV 光刻过程中,光

源产生的波长为 13.5 nm 的光通过掩模版对光刻胶进行辐照,使光刻胶产生特有的化学反应,导致其在显影液中的溶解性发生变化,进而通过显影获得相应的光刻图形。尽管 EUV 光刻技术已经实现了商业化,但光刻过程中 EUV 光源的短波长特征带来的光子随机性以及光刻胶中存在的化学随机性问题,仍然是制约 EUV 光刻工艺进一步发展的关键问题(如图 1 所示)^[1-4]。这种随机性问题通常会导致一些 EUV 光刻特有的缺陷产生(如图 2 所示)^[5],例如断线或桥接(line breaks/bridges)、孔缺失(missing contacts)、孔接触(merging contacts)以及较高的线边缘粗糙度(LER)。尽管可以通过改善光刻胶配方以及工艺条件来降低由 EUV 随机性导致的缺陷率,但是,只有从机

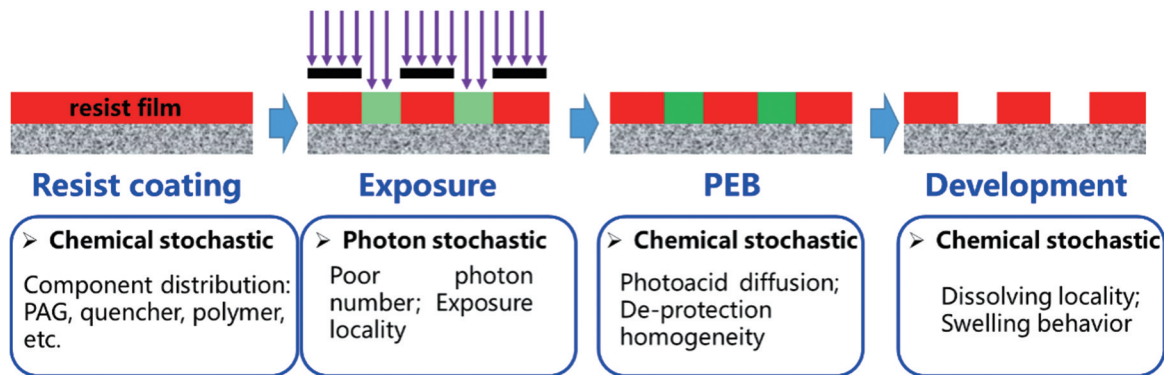


图 1 光刻胶曝光工艺过程以及各种工艺流程下主要随机性问题的起源

Fig. 1 Photoresist exposure process and origin of EUV stochasticity in different lithography processes

收稿日期: 2023-12-11; 修回日期: 2024-01-16; 录用日期: 2024-01-23; 网络首发日期: 2024-02-08

通信作者: *zhuhe@zjlab.ac.cn

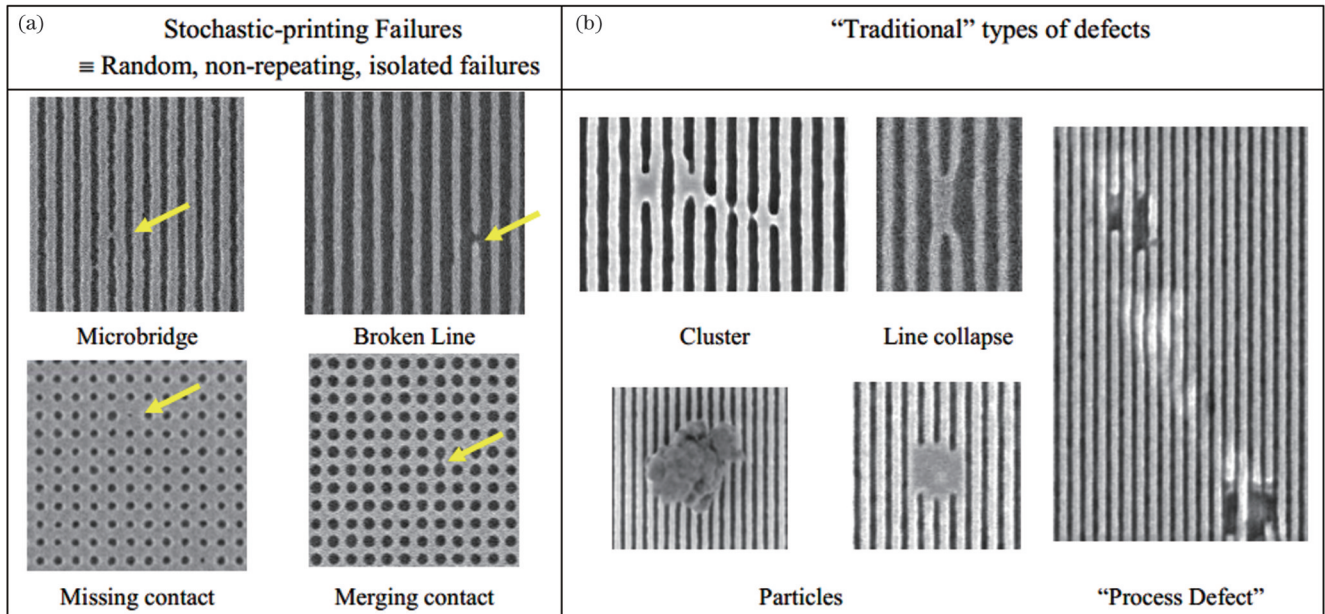


图2 传统缺陷与随机性缺陷的区别^[5]。(a)随机性缺陷;(b)传统的缺陷

Fig. 2 Differences between traditional and stochastic failures^[5]. (a) Stochastic failures; (b) traditional types of defects

理上理解这些随机性问题产生的原因,才能够从根本上解决相应的问题。

目前,量产的 EUV 光刻胶主要是基于聚合物体系的化学放大型光刻胶(CAR)。这种类型的光刻胶由 KrF 光刻胶和 ArF 光刻胶演变而来,具有相对成熟的材料工艺。但是,CAR 存在配方复杂、聚合物类型多样、聚合物具有相对分子量分布等问题,导致其化学随机性增大。从整个曝光工艺过程来看,材料结构不均一性导致的化学随机性在光刻工艺中主要体现在涂胶、后烘以及显影工艺流程中,而光子随机性则主要体现在 EUV 曝光过程中^[1,6]。针对各个工艺环节所面临的主要问题,可以从光刻胶成分的化学结构设计、合成工艺、配方等方面进行优化,以改善随机性问题。EUV 光刻反应过程复杂,因此,除了实验手段,也可以借助计算模拟来加强对机理的认识^[7-8]。

随着 EUV 光刻工艺发展到 2 nm 节点,光刻图案的分辨率要求更高(特征尺寸 CD 小于 8 nm),聚合物体系的分子尺寸(约为 6~8 nm)已经接近分辨率的尺寸要求。因此,改善 CAR 体系的分子设计等手段在进一步提高分辨率方面面临极大的局限性^[9]。针对这一问题,一种金属团簇结构的新型光刻胶(MOR)体系被提出,并引起了学术界和产业界的广泛关注。相对于聚合物的多分散性,MOR 的成分简单且分子结构单一,可以降低化学随机性的影响;但是,这种光刻胶属于一种全新的体系,存在各种问题。

本综述将重点介绍近年来围绕 EUV 光刻随机性问题开展的研究工作及进展。整体内容主要集中在以下两个方面:1)通过光刻胶设计来改善 EUV 光刻随机

性问题;2)通过计算模拟的手段对随机性问题进行机理分析。

2 EUV 光刻中的光子随机性问题

目前,随着 EUV 光刻图案的尺寸越来越小,由光子随机性导致的光子散粒噪声问题愈发严重。散粒噪声对光刻性能的影响早在 20 世纪 70 年代就已有研究。Spiller 等^[10-11]对 X 射线光刻的研究已阐明,对于理想的光刻胶(其光刻性能只受所吸收光子的散粒噪声限制)而言,其在分辨率为 R 下的最小入射剂量与 R^3 成反比。1998 年,Hutchinson^[12]指出,在 10 mJ/cm² 剂量的不同光源下,散粒噪声造成的线宽粗糙度(LWR)在 193 nm 光刻中只有 1 nm,但在 13 nm EUV 光刻中却增加到了 8 nm。这一结论清楚地表明了散粒噪声效应是任何 EUV 光刻系统都必须要考虑的重要问题。

EUV 光刻与深紫外(DUV)光刻在曝光反应机理上有着本质上的区别。DUV 光刻中使用的 CAR 主要由聚合物树脂、光致产酸剂(PAG)和猝灭剂等组成。在曝光过程中,大部分入射的光子被 PAG 直接吸收产生酸,整个过程遵循光化学反应机理^[13]。目前产业上使用的 EUV 光刻胶是由 DUV CAR 迭代而来的。但是,在 EUV 光刻胶的曝光过程中,由于 EUV 光子的能量(约为 92 eV)大大超出了树脂分子的电离能,树脂吸收 EUV 光子后先被电离并产生光电子。如图 3^[14-15]所示,光刻胶树脂吸收 EUV 光子后将释放能量为 $h\nu - I_c$ (其中 I_c 是产生光电子的树脂分子的电离能, h 是普朗克常数, ν 为光的频率)的光电子。这些高能光电子(能量约为 80 eV)经非弹性散射产生一系列二次电

子,直至产生的电子能量小于电离所需的最小能量 E_{th} 。在整个辐射过程中,一个 EUV 光子最终能产生数个可与 PAG 反应产生酸的二次电子。因此, EUV CAR 的量子效率(产生的光酸分子数与吸收的光子数之比)可以大于 100%^[16]。

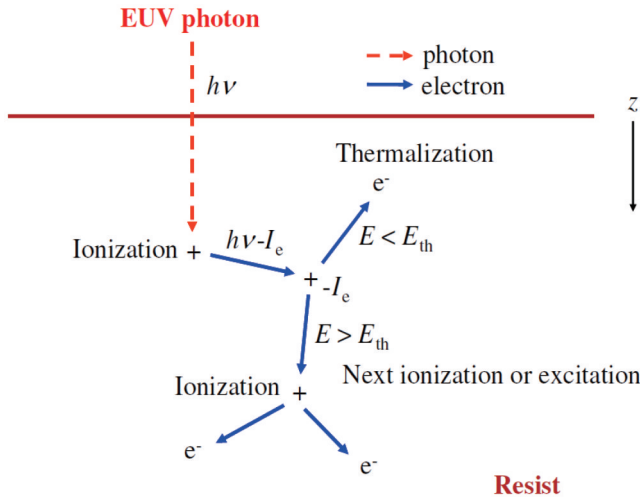


图 3 EUV 光刻胶的辐射化学反应机理示意图^[14-15]

Fig. 3 Scheme showing the radiation chemistry mechanisms of EUV resists^[14-15]

散粒噪声导致的线边缘粗糙度问题对 EUV 光刻的影响远大于对 ArF 光刻的影响,这可以通过下面的内容来理解。对于给定的剂量 D , 波长为 λ 的光入射到面积为 A 的平面上时,光子的平均数量 N ^[17]为

$$N = \frac{DA\lambda}{hc}, \quad (1)$$

式中: h 是普朗克常数; c 是真空中光的速度。由于量子起伏,光子的数量将在平均值附近变化,从而导致剂量发生变化,即出现散粒噪声。根据泊松定律,其标准差为 \sqrt{N} , 即相对剂量的起伏为 $\frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ 。由于

EUV 光(13.5 nm)的波长远小于上一代 ArF 光源的波长(193 nm),因此,在相同剂量下, EUV 光子的数量仅约为 ArF 光子的 1/14。经过计算,当剂量都为 10 mJ/cm² 时,对于一个 2 nm × 2 nm 的横截面来说,只有约 27.2 个 EUV 光子经过,而 193 nm 光源的光子数则高达 388.9 个。由散粒噪声导致的局部剂量起伏分别是 19% (EUV) 和 5% (ArF),这也是 EUV 光刻中散粒噪声对 LER 贡献更大的原因^[18]。

在实际曝光中,并不是所有照射到光刻胶上的光子都能被吸收,还需要考虑光刻胶薄膜的吸光系数 α 与厚度 d , 此时式(1)演变为

$$N_{abs} = \frac{DA\alpha d\lambda}{hc}. \quad (2)$$

由式(2)可知,可以通过加大曝光剂量 D 、提高光刻胶的吸收系数 α 以及增加光刻胶薄膜厚度 d 来降低散粒噪声导致的 EUV 光子随机性。但是在实际应用

中,由于 EUV 光源功率的限制以及大批量制造 (HVM) 的需要,人们希望 EUV 光刻胶在晶圆上的曝光剂量尽可能低,最好低于 20 mJ/cm²^[19]。同时,为了防止图案在显影时因显影液的表面张力而塌陷, EUV 光刻胶图案的深宽比需要低于 3:1,甚至低于 1:1,也就是说需要降低光刻胶的膜厚^[20]。因此,根据式(2),只能考虑通过提高 EUV 光刻胶的吸收系数从而捕获更多的光子来降低光子随机性,从而改善 LER 增大与随机缺陷的问题。

2.1 EUV 光刻胶的光吸收问题

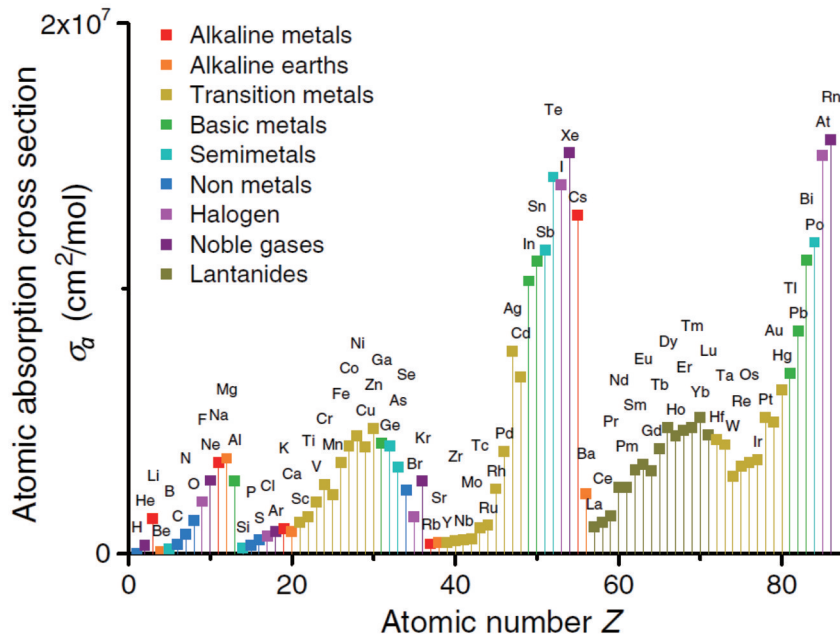
在 EUV 光刻胶研发初期,人们并没有意识到高 EUV 吸收的重要性。这也是情有可原的,因为纵观光刻胶的研发历史,第一步都是选择尽可能对曝光波长透明的树脂体系来获得垂直而非倾斜的侧壁,如 g 线和 i 线光刻中使用的酚醛树脂、KrF 光刻中使用的聚羟基苯乙烯以及 ArF 光刻中使用的聚丙烯酸甲酯^[21]。早期的 EUV 光刻胶材料设计延续的也是这种设计理念,认为应当尽可能减少树脂对 EUV 的吸收。与之前的材料体系不同, EUV 的吸收只取决于树脂材料的原子组成而非原子之间的键合方式^[22],其线性吸收系数 μ 的计算公式^[23]为

$$\mu = \frac{N_A \rho}{M_w} \sum_i x_i \sigma_{ai}, \quad (3)$$

$$M_w = \sum_i x_i A_i, \quad (4)$$

式中: N_A 表示阿伏伽德罗常数; ρ 表示密度; M_w 代表相对分子质量; x_i 、 A_i 和 σ_{ai} 分别代表元素 i 的数量分数、原子质量与吸收截面。如图 4 所示,不同元素对 EUV 的吸收截面差距极大^[24]。为了降低树脂对 EUV 的吸收, Ober 团队^[25-28]研发了一系列含 Si 和 B 元素的高分子材料。2004 年, Ober 等^[26]将碳硼烷引入树脂的侧链,利用 B 元素比 C 元素更低的 EUV 吸收截面提高了树脂的透明度,同时,具有刚性的碳硼烷也提高了树脂的抗蚀刻性。2006 年, Ober 团队^[23]测量了一些聚合物薄膜的 EUV 吸收并将测量结果与理论计算结果进行了对比,进而提出了可以通过采用高氢碳比的骨架(如降冰片烯)以及降低树脂成膜的密度等手段来降低树脂对 EUV 的吸收。

然而,人们很快意识到对 EUV 光刻胶来说高吸光度和高灵敏度是至关重要的。其中的一个主要原因是深宽比的限制导致 EUV 光刻胶的膜厚在 50 nm 以下,在这种厚度下,高吸收的 EUV 树脂并不足以导致侧壁倾斜;另一个主要原因是 EUV 光源的功率较低,需要通过提高光刻胶的吸收和灵敏度来满足大规模制造的要求。大阪大学的 Kozawa 等^[14-15, 29-30]在揭示 EUV 曝光机理方面取得了一系列研究成果。2006 年,他们利用一种酸敏感染料评估每个 EUV 光子的产酸效率,结果发现其数值远大于 1^[29]。如此高的产酸效率明显不能用 DUV 光刻胶中 PAG 被直接激发的机理解释,分

图 4 1~86号元素的 EUV 吸收截面^[24]Fig. 4 Absorption cross sections of elements ($Z=1-86$) at EUV^[24]

析后他们认为这符合化学放大型电子束光刻胶中 PAG 产酸的电离机理。2007 年, Kozawa 等^[14]研究了 EUV 曝光下不同主体树脂对 PAG 产酸效率的影响, 并与电子束 (EB) 曝光进行了对比。他们发现当产酸剂含量不变时, 两种曝光条件下不同主体树脂结构对产酸效率有很大影响且影响的趋势相似。这说明不是 PAG 的吸收而是树脂对 EUV 的吸收对产酸有着重要影响, 即 EUV 和 EB 曝光下的产酸反应机制相似, 都是通过主体树脂吸收入射辐射后产生的二次电子来引发 PAG 的产酸反应。EUV 产酸机制的确认变革了 EUV 光刻胶的设计思路, 自 2008 年起, 通过重新设计光刻胶主体树脂来提高 EUV 吸收成为了主要的研究趋势^[31]。

2.2 吸光结构的改善及其影响

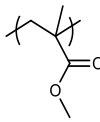

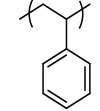
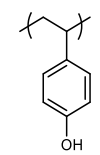
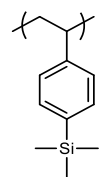
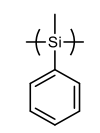
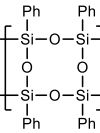
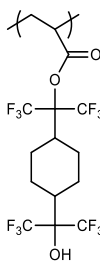
最先被用来提高 EUV 吸收的方法是引入 F 元素。一方面, F 原子的 EUV 吸收截面远大于 C 原子和 H 原子; 另一方面, 含 F 的单体、树脂和 PAG 在浸没式 ArF 与 157 nm 光刻技术发展已有了深厚的积累。如表 1 所示, Ober 团队^[23]计算了一系列光刻胶树脂的线性吸收系数, 其中含 F 聚合物 PAF 的 EUV 吸收系数达到了 $6.97 \mu\text{m}^{-1}$, 而其实测值为 $10.75 \mu\text{m}^{-1}$, 是第二高的 PMMA ($5.03 \mu\text{m}^{-1}$) 的 2 倍多。Sasaki 等^[32]发现在光刻胶树脂主链中将占比 10% 的苯乙烯替换成三氟苯乙烯后所得的含氟树脂的灵敏度提高了 10 倍。Yamamoto 等^[33]的研究表明, 在聚(4-羟基苯乙烯)的侧链引入 38% F 原子的情况下, 聚合物的吸收系数可达到 $6.97 \mu\text{m}^{-1}$, 超过了原始树脂的 2 倍。不仅如此, 引入 F 元素还有另外一个好处, 即树脂的密度会随之增大, 这会使吸光度得以提升。

Thackeray^[34]在 2011 年发表的论文中提到 F 占比最高的聚四氟乙烯 (PTFE) 的 EUV 吸光度可以达到 $18.5 \mu\text{m}^{-1}$, 同时它的密度为 2.2 g/cm^3 , 是聚乙烯密度的 2 倍以上。

除了在主体树脂中引入 F 元素外, 在 PAG 中引入 F 元素也能达到类似的效果。Torti 等^[35]将氟化芳基磺酸盐作为环氧基有机-无机杂化 EUV 材料中的引发剂, 并将其与传统的 PAG 进行了比较。他们发现氟化 PAG 的使用增加了光刻胶的灵敏度, 这是因为, 一方面 F 元素的 EUV 吸收截面更大, 另一方面 F 的吸电子特性使 PAG 上的芳香基团更容易接受电子。但是, 由于光刻胶中 PAG 的占比较低, 在 PAG 中引入 F 元素不及直接在树脂中引入 F 元素的效果好, 例如, Gonsalves 团队^[36]没有观测到 F 取代 PAG 与无氟 PAG 在产酸效率上有明显的区别。

为了进一步增强树脂对 EUV 的吸收, 研究人员尝试引入吸收截面比 F 更大的元素, 如 I 或者 Sn、Sb 等金属元素。Goldfarb 等^[37]研究发现, 与硫鎓型 PAG 相比, 碘鎓型 PAG 可以带来约 10% 的灵敏度提升。Ghosh 团队^[38]在聚甲基丙烯酸侧链引入三碘苯基并在 EB 曝光与氦离子束 (HIB) 曝光下分别得到了 16 nm 与 15 nm 的密集线条图案, 特别值得一提的是其对 HIB 的灵敏度极高, 其值为 $6.21 \mu\text{C/cm}^2$ 。Lee 团队^[39]发现, 聚合物中聚苯乙烯的侧链用 I 取代后, 树脂的灵敏度从 10 mJ/cm^2 降低到 7 mJ/cm^2 。近年来, Gonsalves 团队^[40-43]研发了一系列侧链含有 Sn、Sb 等元素的杂化聚合物光刻胶, 其中表现最佳的一种光刻胶在 $400 \mu\text{C/cm}^2$ 剂量下得到了关键尺寸 (CD) 为 12.3 nm

表 1 一些聚合物的结构、密度与 EUV 吸收系数^[23]
 Table 1 Structure, density and linear absorption coefficient of selected polymers^[23]

Name	Structure	Formula	Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Calculated linear absorption coefficient / μm^{-1}	Measured linear absorption coefficient / μm^{-1}
PMMA		$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	1.18	5.19	5.03
PNB		C_7H_{10}	0.92	2.55	2.58
PSt		C_8H_8	1.05	2.95	2.70
PHOSt		$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	1.16	4.05	3.88
PTMSSt		$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Si}$	1.14	2.78	2.14
PMPS		$\text{C}_7\text{H}_8\text{Si}$	1.12	2.60	2.82
PPSSQ		$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Si}_4\text{O}_4$	1.50	4.52	4.45
PAF		$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{F}_{12}$	1 ^a	6.97	10.75

Notes: ^aDensity could not be determined so an approximated value of 1 was used.

且 LER 小于 1.3 nm 的线条^[40]。

另一种增加光刻胶对 EUV 吸收的方法是在其中混入具有高 EUV 吸收的敏化剂^[44-45]。这些敏化剂包括金属纳米颗粒^[46-47]、金属盐^[48-50]、含碘化合物等^[39]，其作用是通过提高光电子与二次电子的产率来提高 PAG 的产酸效率，最终达到提升光刻胶灵敏度与降低 LER/LWR 的效果。此外，有报道称在下层膜材料中引入 EUV 敏化剂有助于 EUV 光子的捕获^[51]。

2.3 体系变革的可能性

由式(3)可知，若要提高光刻胶对 EUV 的吸收，需要引入高吸收截面元素并提高其在组分中的质量分数。图 4 表明具有高 EUV 吸收的元素大多是原子序数较大的金属元素或卤族元素，而聚合物中常见的 C、H 元素的 EUV 吸收率很低。虽然可以通过向高分子材料中引入高 EUV 吸收的元素来改善这一问题，但由于大量引入会导致溶解度、涂膜均一性、PAG 反应与

扩散等方面的问题, C、H 元素的质量分数在树脂材料中仍然很高, 导致聚合物基 EUV 光刻胶的吸收系数约为 $3\sim 5\ \mu\text{m}^{-1}$ ^[52]。与此同时, 由于具有更高的 EUV 吸收效率、更小的尺寸以及更强的抗刻蚀性, 金属基光刻胶成为了最有希望替代现有树脂体系的下一代 EUV 光刻胶材料, 获得了工业界与学术界的广泛关注^[53]。目前, 金属基光刻胶主要包括含 Hf、Zr、Zn、Sn 等金属元素的氧簇结构以及纳米粒子(NPs)和有机金属配合物等^[31, 54-57]。这些金属元素因 *d* 轨道与 EUV 光子有较强的相互作用而具有较高的 EUV 吸收效率。在产业界, 日本 JSR 株式会社旗下的 Inpria 公司研发了基于氧化锡的 YF 系列光刻胶, 其 EUV 吸收系数约为 $20\ \mu\text{m}^{-1}$, 是常见的聚合物基 EUV 光刻胶的 4~5 倍^[52]。值得一提的是, 式(3)中光刻胶成膜后的密度也是影响其 EUV 吸收的重要参数, 但常常在讨论中被忽略。通常, 光刻胶树脂的密度与其聚合物骨架相当, 比如聚甲基丙烯酸甲酯的密度为 $1.14\ \text{g}/\text{cm}^3$, 聚苯乙烯的密度为 $1.03\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。而锡氧簇材料的密度为 $1.8\sim 1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$, 氧化锆的密度为 $1.16\ \text{g}/\text{cm}^3$, 氧化钨的密度为 $1.9\ \text{g}/\text{cm}^3$ ^[57]。由此可见, 金属基光刻胶相较于聚合物基光刻胶 EUV 吸收效率更高的另一个原因是其较大的密度, 这在未来光刻胶材料的设计上需要加以考虑。

3 EUV 光刻中的化学随机性问题

EUV 光刻应用于 HVM 存在难度极大的技术问题, 需要在 EUV 光源、掩模缺陷、图形检测以及光刻胶材料方面实现关键技术突破。2016 年以前, 实现 EUV 光刻的最关键问题是光源的开发; 随后, 由于激光等离子体(LPP)技术的快速发展^[58], 光源的问题实现了突破, 但随之而来的是光刻胶材料和工艺的探索成为了限制 EUV 技术应用于 HVM 的最大阻碍。即便是使用满足极限分辨率要求的 EUV 光刻胶材料, 仍然不足以满足良率的要求, 其关键在于光刻过程中的“随机性问题”很容易导致缺陷产生^[59-67]。

EUV 光刻的随机性问题一方面来自上文所述的“光子散粒噪声”导致的光子随机性, 另一方面主要来自 EUV 光刻材料的“化学随机性”^[68-73]。“化学随机性”是指由光刻过程中的光刻胶材料和工艺步骤、薄膜均匀性、光子捕获效率、薄膜中的反应均匀性以及显影溶解行为引起的随机性问题, 是决定图形质量及缺陷数量的重要影响因素^[74], 此过程中会急剧产生大量随机的纳米级桥接和断线缺陷, 从而导致后续金属线短路或断路, 严重制约了关键尺寸 $< 32\ \text{nm}$ 的芯片的良率^[75]。通过设计具有更高吸光度的材料^[76]、提高 PAG 含量^[77]以及提高下层膜材料的产酸能力^[78-79]等可以明显减少桥接缺陷; 而通过优化光刻胶厚度、调节光刻胶溶解能力、提高光刻胶的机械稳定性以承受局部化学变化带来的不稳定性^[80]等有望解决断线缺陷。然而,

同时解决纳米级桥接和断线这两种缺陷的方法尚在探索中, 减少一种缺陷同时不产生另一种缺陷是材料领域面临的巨大挑战, 因为它们形成的化学机制可能是相互关联的。

目前主流的 EUV 光刻胶主要包括聚合物基 CAR 以及金属基 MOR, 其中, CAR 一直是前沿半导体制造中使用的主要的光刻材料^[53, 81-82]。传统的 CAR 材料主要由主体聚合物、PAG 和猝灭剂组成。首先, 主体聚合物的相对分子质量及相对分子质量分布的非均匀性是形成化学随机性的一个重要因素^[83]; 其次, 各种小分子添加组分由于化学性质及分子尺寸不同, 在薄膜中随机分布, 会产生聚集或偏析等问题^[6], 进而影响曝光效果; 最后, 在显影过程中, 各组分分布不均匀, 导致局部溶解速率出现明显差异, 增大了显影后图形的缺陷度与粗糙度(LWR)。

3.1 光刻胶树脂的相对分子质量及其分布问题

美国康奈尔大学的研究人员^[84]指出, 聚合物基光刻胶的大尺寸和多分散性是限制其分辨率和引起光刻图案边缘波动的主要原因, 通过设计合成类似分子玻璃型的具有小回转半径的低相对分子质量窄分布聚合物光刻胶, 可以有效避免链缠结、老化、与小分子发色团混溶性差, 以及各种不同尺寸晶界导致的结构缺陷和载流子陷阱等问题, 从而能够有效降低聚合物大分子非均匀分布带来的化学随机性。韩国全南大学的 Park 等^[85]通过分子模拟方法评估了 EUV 光刻胶聚合物链的长度及构象对 LER 形成的影响, 他们采用粗粒度珠和弹簧模型来明确描述聚合物链, 并排除了光子散粒噪声、二次电子模糊和酸扩散的影响。结果表明: 当光刻胶的玻璃化转变温度 T_g 高于曝光后烘烤(PEB)温度时, 链长是影响 LER 的主要因素(如图 5 所示)。相对分子质量、分子链越长, 干燥后未被溶解的聚合物在曝光和未曝光区域之间的界面附近所占空间越大, 一部分脱保护链不能被显影溶剂分子完全包围而保持不溶解仅溶胀, 这些未被溶解的分子链在溶剂挥发过程中会坍塌到界面上, 导致 LER 变大。因此降低相对分子质量有助于光刻胶获得较低的 LER。

Ober 团队^[86]最近展示了一种 EUV 聚合物基光刻胶的新设计, 旨在解决当前大多数常用聚合物光刻胶的化学随机性问题。在这项工作中, 他们以多肽为骨架, 通过多肽合成仪精确控制主链的长度和每个官能团的位置, 如图 6(a)所示。通过电子束光刻和 EUV 光刻, 链长为 10 个重复单元的多肽材料可以得到半节距为 $24\ \text{nm}$ 的线/空间图案。尽管这项工作尚处于早期阶段, 但研究人员已发现在保持合成多肽成分不变的情况下改变序列会导致材料的溶解度和分辨率发生显著变化(如图 6(b)所示), 证明了光刻胶树脂的均一性对化学随机性有着极大的影响。

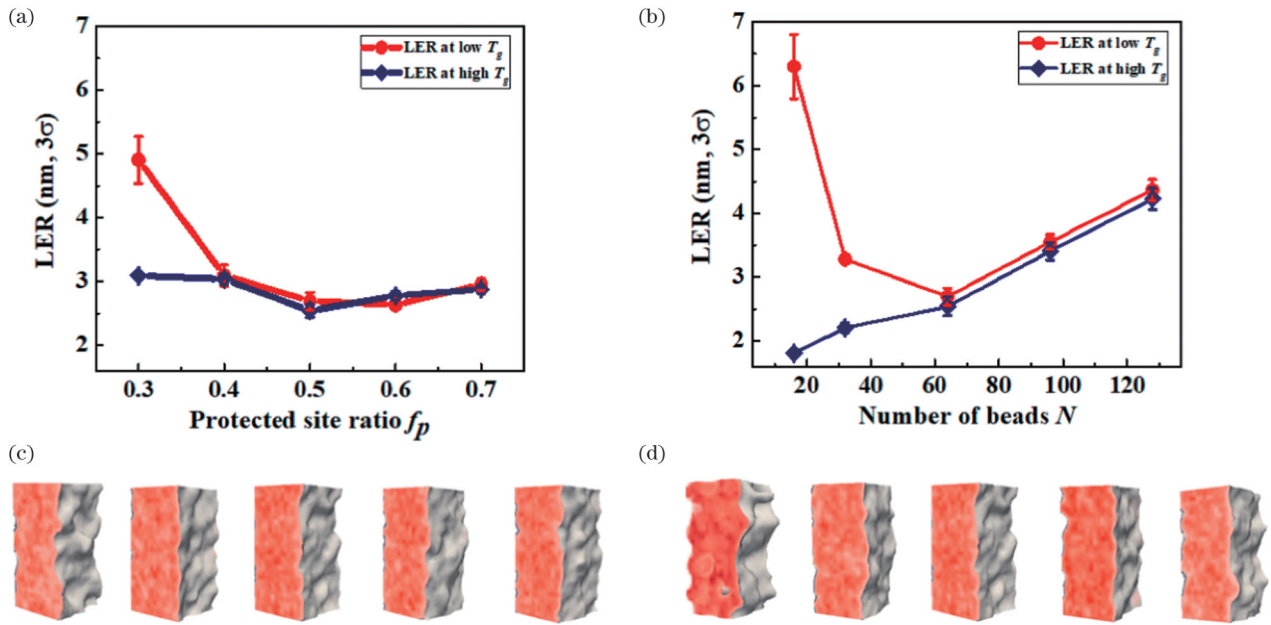


图 5 低 T_g 和高 T_g 下, 光刻胶图案化后的 LER^[85]。(a) 珠粒数 $N=64$ 时, 保护基团比率 f_p 与 LER 的关系; (b) 固定 $f_p=0.5$ 时, 珠粒数 N 与 LER 的关系; (c) 图 (a) 中低 T_g 抗蚀剂残留聚合物的 3D 图像; (d) 图 (b) 中低 T_g 抗蚀剂残留聚合物的 3D 图像
Fig. 5 Line-edge roughness (LER) values after the entire CAR patterning process in low T_g and high T_g ^[85]. (a) LER as a function of the protected site ratio f_p when the number of beads $N=64$; (b) LER as a function of the number of beads N at fixed $f_p=0.5$; (c) 3D image of residual polymer from (a) for low T_g resist; (d) 3D image of residual polymer from (b) for low T_g resist

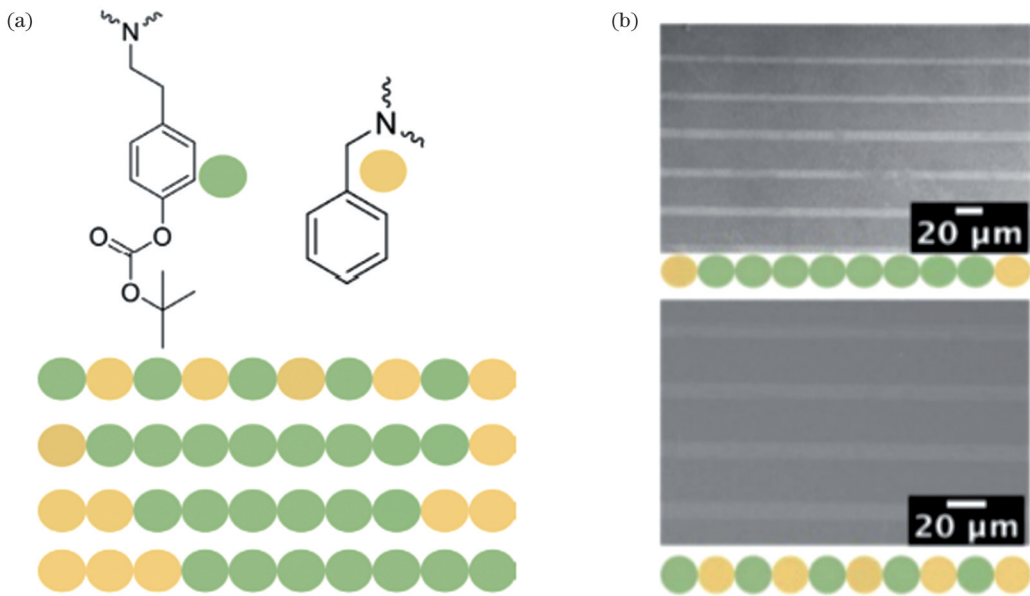


图 6 基于多肽结构的序列可控的光刻胶^[86]。(a) 单体结构与聚合物序列的示意图; (b) 不同序列的多肽分子在 DUV 曝光下的图案
Fig. 6 Sequence controlled resists based on polypeptoid^[86]. (a) Scheme showing monomer structures and polymer sequence; (b) patterns produced from polypeptoid of different sequences under DUV exposure

3.2 光刻胶溶液中组分的不均匀性

除了主体树脂的相对分子质量及其分布不均匀的问题, 聚合物基 CAR 还具有较为复杂的配方组成, 包括 PAG、猝灭剂以及一些表面活性剂。这些组分在光刻胶薄膜中受主体树脂大分子限制而无法均匀扩散, 曝光时易导致缺陷产生, 影响曝光质量^[87]。减少这种化学随机性问题的一个有效办法是提高 PAG 的负载浓度^[74]。随着曝光剂量增加, 曝光

图形在高 PAG 浓度下表现出更加优异的 LER 极限值, 表明 PAG 浓度的提高增加了其对 EUV 光的响应, 降低了 PAG 随机分布带来的化学随机性的影响。

然而, 提高 PAG 浓度并不能解决各种添加剂组分由相互吸引、相互排斥造成的浓度波动问题, 而且还会导致光刻胶薄膜局部出现聚集偏析等现象。为了抑制这种现象, 可以在树脂分子结构中引入功能

化单元(具有连接或隔绝作用),实现薄膜均匀化。这种新型的功能化材料在 13 nm 半间距图形上实现

了出色的光刻性能,优化了桥接和断线缺陷,如图 7 所示。

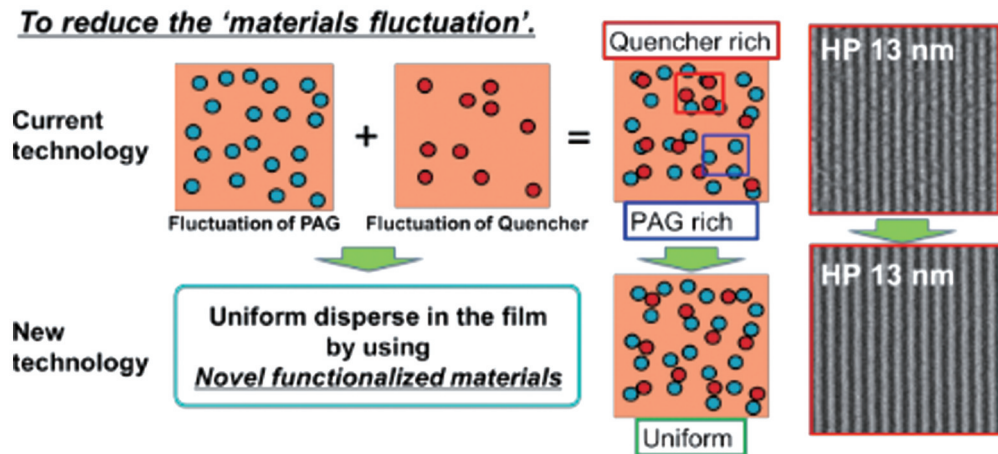


图 7 新型功能化材料的概念及光刻结果^[74]

Fig. 7 Concept and lithographic results of novel functionalized materials^[74]

同样,改变猝灭剂的浓度也可以调节曝光图形的缺陷率^[75,88]。由于碱性猝灭剂(BQ)的浓度通常约为 PAG 的 1/5~1/10,因此,BQ 同等浓度的变化对光刻胶的影响大于 PAG。图 8 展示了不同 BQ 浓度对光刻胶曝光图形缺陷的影响。BQ 浓度最低时,实现显影后间隙临界尺寸(DCD)所需的曝光剂量最低,较低的光子密度导致局部曝光不充分,产生了较多的桥接缺陷;随着 BQ 浓度上升,曝光剂量增加,桥接逐渐减少。

高 BQ 浓度下引起的高曝光剂量使得断线缺陷逐渐增多,这是由于当 BQ 浓度达到均匀分布的阈值以上时,在未暴露区域光子增加(清除剂量增加)的影响下,光刻胶会产生纳米级区域的厚度损失,从而产生了断线缺陷。另外,在不同的 BQ 浓度下,最小缺陷的 DCD 是不同的,这表明不同光刻胶体系有其获得最低缺陷率的最佳 BQ 添加量,推测这可能是其实现均匀分布的最佳浓度。

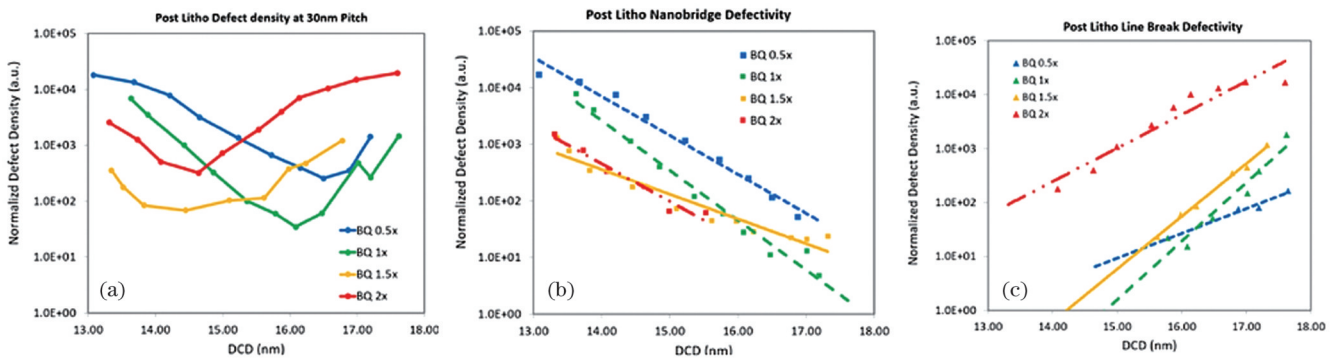


图 8 BQ 变化的缺陷分析^[75]。(a)电子束光刻后总缺陷密度;(b)纳米桥接缺陷密度;(c)断线缺陷密度

Fig. 8 Defect analysis for BQ variation^[75]. (a) Total post litho defect density with e-beam; (b) nanobridge defect density; (c) line break defect density

3.3 光刻胶工艺过程中的随机性

在显影过程中,由于树脂的溶胀行为,光刻胶存在一定的溶解随机现象,这会导致粗糙度上升。解决溶解随机性的关键方法是使用负显影(NTD)/负成像(NTI)工艺^[89-90],即使用有机溶剂而不是四甲基氢氧化铵(TMAH)溶液作为显影液,如图 9 所示。与正显影(PTD)工艺相比,NTD 工艺具有更小的溶胀效应和更平滑的溶解行为。利用原位高速原子力显微镜比较正、负两种显影工艺,结果发现:NTD 工艺比 PTD 工艺的溶胀小,在相同的曝光剂量下,NTD 工艺的 LWR 比 PTD 工艺低 37.5%。NTD 工艺可以有效降低溶解

随机性及 LWR,在提高 EUV 曝光性能上具有较大优势,并且这种工艺不以牺牲分辨率和光敏性为代价,不受 RLS 权衡(RLS trade-off)的制约。尽管 NTD 工艺较多地用在 ArF 光刻胶显影中,但其在 EUV 光刻胶中同样也能够达到较好的显影效果。韩国 SK 海力士的 Oh 等^[91-92]比较了 DRAM 芯片中 PTD 和 NTD 的 EUV 图形的性能,结果表明:采用 NTD 工艺获得的线/空间图形与 PTD 工艺得到的图形虽然表现出相同的分辨率,但是前者具备更宽的工艺窗口(如图 10 所示)。日产化学的 Shigaki 等^[93]发现,将 NTD 工艺与干法显影漂洗(DDR)工艺相结合获得的反相接触

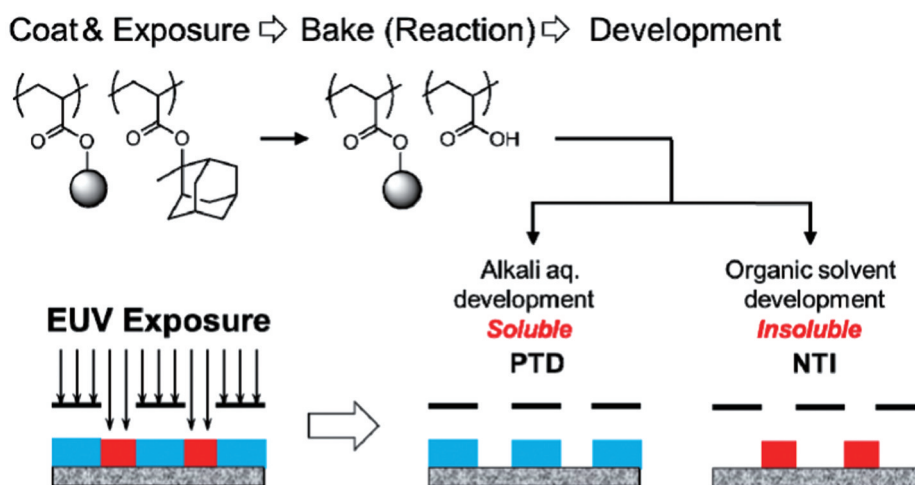


图9 PTD和NTI光刻工艺流程^[89-90]

Fig. 9 Process flow of PTD (positive-tone development) and NTI (negative-tone imaging) lithography^[89-90]

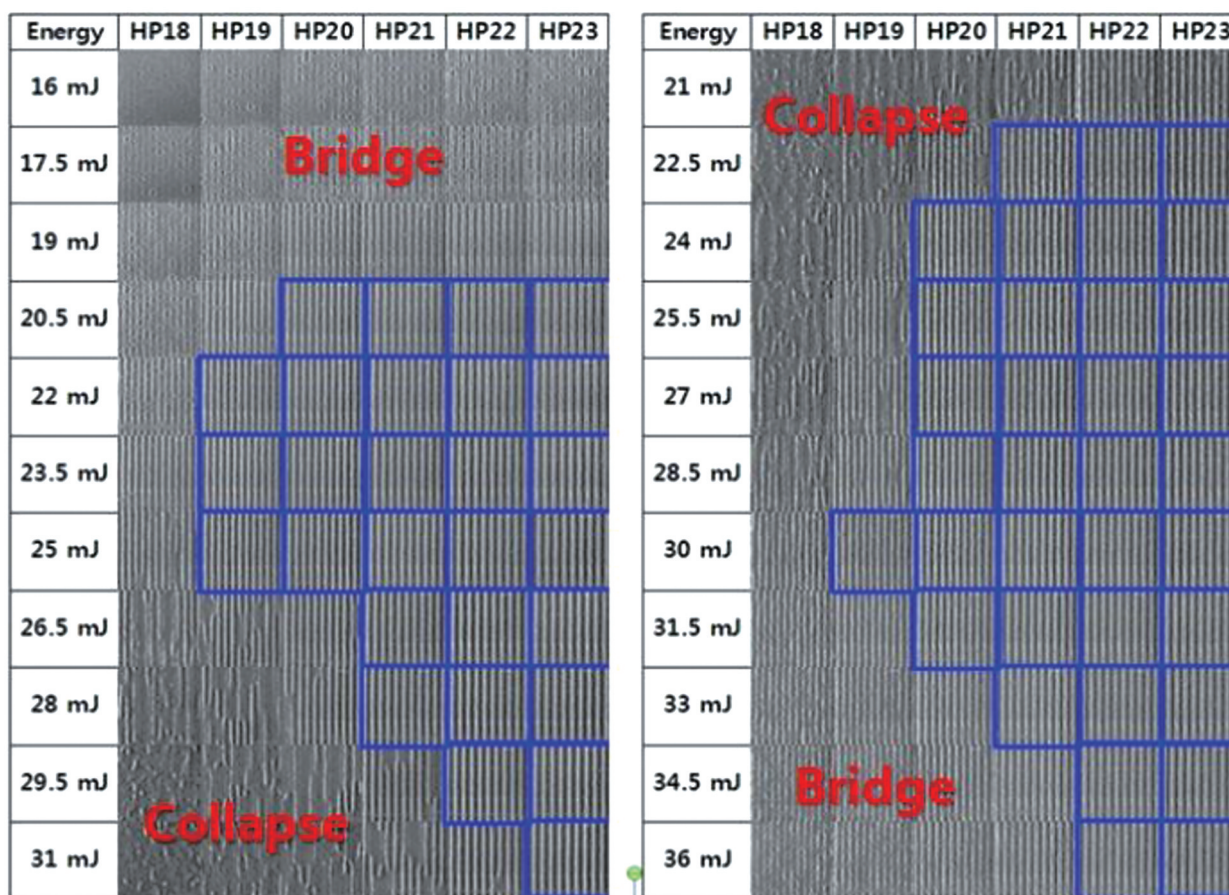


图10 EUV线/空间图形PTD与NTD工艺的加工窗口^[92]

Fig. 10 Process windows for line/space between EUV PTD and EUV NTD^[92]

孔(柱)图案相比PTD工艺获得的接触孔(柱)图案可以实现更小的局部临界尺寸均匀性(LCDU),LCDU约为3.2 nm。

CAR材料单次曝光以后,需要通过PEB使光酸充分扩散,加速曝光区的脱保护反应,实现化学放大。另外,在高反射率衬底上的单色光源曝光应用中,界面反射会在光刻胶内部形成干涉,这种干涉会导致显

影时光刻胶侧壁形成波浪条纹结构,即驻波效应,因此,也需要通过PEB使曝光产物实现均匀扩散及分布,形成更陡峭和更光滑的侧壁,如图11所示。因此,选择合适的PEB温度及时间是降低这种化学随机性的关键所在。一般来说,PEB温度过高以及时间过长,会导致过于充分的酸扩散,以至于曝光区内光刻胶的酸致脱保护反应密度过低而产生桥接缺陷;通

过增加曝光剂量可以弥补光子密度的不足,但过度的酸扩散又会导致未曝光区产生厚度损失,在局部形成断线缺陷。如果 PEB 时间和温度不足,就会导致酸扩散不充分,即使局部光子密度较高,也会形成局部

的桥接缺陷,但这种情况下未曝光区不易发生断线缺陷。因此,在改变 PEB 条件的同时准确调节曝光剂量和减轻未暴露区域的反应密度,是改善随机缺陷的关键^[94]。

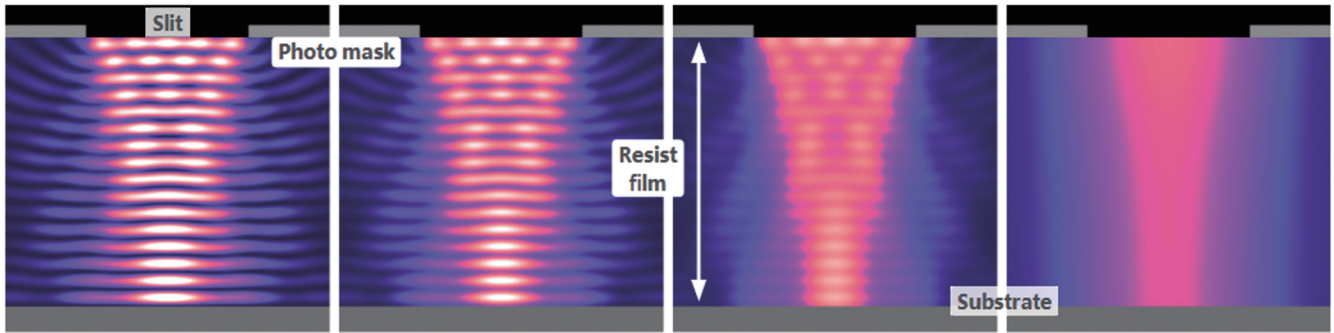


图 11 高反射率衬底上的光强分布以及后烘步骤通过酸扩散使侧壁变平滑的过程(从左到右为数值模拟的时间顺序)^[94]

Fig. 11 Distribution of light intensity on high reflective substrate and a baking step smoothens this concentration pattern by diffusion (from the left to the right shows the chronological sequence of a numerical modelling)^[94]

3.4 MOR 的化学随机性

近年来,基于无机纳米颗粒或团簇的 MOR 以其较高的 EUV 吸收效率、较小的分子半径以及单分散特性有望实现优于 CAR 的极限分辨率、灵敏度和粗糙度,成为 EUV 光刻胶领域的研究热点^[9,54-56]。MOR 一般由核心无机成分加表面有机配体,再配合溶解性适宜的溶剂组成,由于不含 PAG、猝灭剂等复杂的添加组分,MOR 不易发生类似于 CAR 的化学随机性问题;然而,MOR 体系仍需要优化粒径尺寸、配体壳层厚度、溶剂与显影剂的配方等,以降低最终曝光图形

的粗糙度和缺陷率。荷兰 ASML 公司的 Maas 等^[95]采用蒙特卡罗模拟和分析模型两种不同的方法分析了金属氧化物基光刻胶曝光图形特征的影响因素,结果发现,当粒径降至 1 nm 左右时可实现最小的 LCDU(如图 12 所示)。总的来说,具有超小尺寸和高均匀性的无机核心有利于实现 EUV 光刻的高分辨率和低 LER,同时,探索和具有精确原子序数和结构的纳米粒子的实用合成方法有助于开发高性能光刻胶,提高光刻胶的均匀性,减小化学随机性的影响。

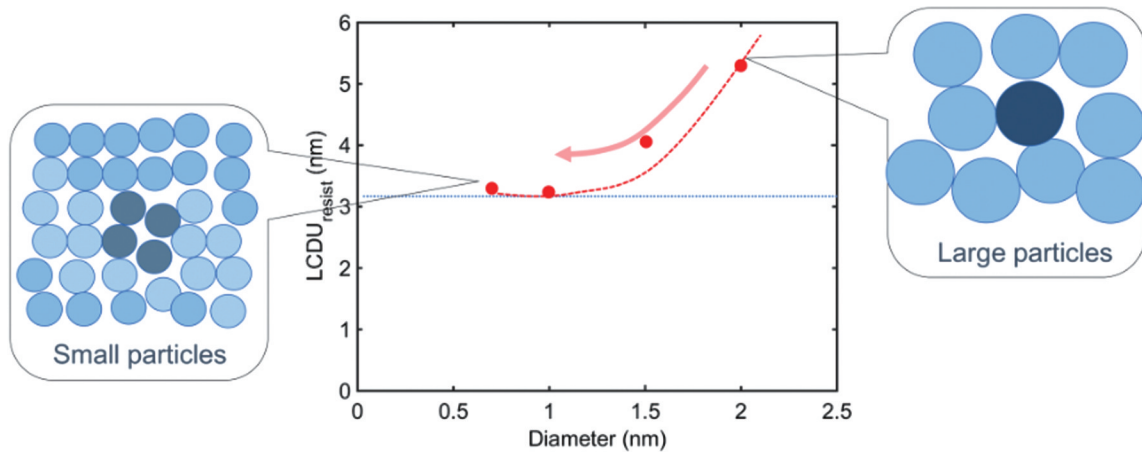


图 12 20 nm 半间距(HP)密集孔图形 LCDU(3σ)随团簇直径变化的模拟结果(成像条件相同)^[95]

Fig. 12 Simulation results of LCDU (3σ) variation of 20 nm half pitch (HP) dense hole pattern with cluster diameter (same imaging conditions)^[95]

4 随机性问题的模拟

前文已经论述了 EUV 光刻工艺中光源产生的散粒噪声是导致各类随机缺陷产生的重要原因,但是,随机缺陷的起源及其深层次的产生原因通过实验手段难以直观地表征。2018 年之前,随机性问题还不被 EUV 光刻领域普遍认可。来自美国 Fractilia 公司的 Mack

在 2018 年美国国际光学工程学会(SPIE)年会上首次提出随机性问题在 10 nm 以下节点工艺中会变得越发突出,光刻技术的发展将与随机性问题同在^[96],该观点引起了研发人员对随机问题的高度重视。因此,2018 年也被称为“随机学之年”(the year of stochastics)。此外,EUV 光刻的反应过程极其复杂,存在着很强的随机性与纳米尺度效应,这也使得计算模拟这一手段在

探究 EUV 光刻胶随机性问题上扮演着越来越重要的角色。

4.1 基于连续性物理模型的扩散与过程模拟

光刻胶的光刻过程模拟涉及两类典型参数,即曝光参数和显影参数^[97]。其中,曝光参数描述了光刻胶的光学性质,包括成膜后的光刻胶吸收光的能力以及曝光反应的动力学常数。20 世纪 70 年代,就职于 IBM 的 Dill 等^[98]首先展开了对曝光过程参数化的研究,随后,其研究成果被提炼成了 Dill ABC 参数,该参数已成为目前光刻胶研究与应用中必不可少的性质参数。通过三个 Dill 参数的数学表达式可以快速评估一款光刻胶的性能和表现(敏感度),其中,参数 A、B 与光刻胶曝光前后的吸收率有关,C 为曝光速率常数。

$$A = \frac{1}{D_{\text{film}}} \ln \left[\frac{T(\infty)}{T(0)} \right], \quad (5)$$

$$B = -\frac{1}{D_{\text{film}}} \ln [T(\infty)], \quad (6)$$

$$C = \frac{A + B}{AT(0)\{1 - T(0)\}T_{12}} \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=0}, \quad (7)$$

式中: $T(0)$ 和 $T(\infty)$ 分别为光刻胶在曝光前和曝光后的透过率; D_{film} 为膜厚; $T_{12} = 1 - \left(\frac{n_{\text{resist}} - 1}{n_{\text{resist}} + 1} \right)^2$ 为空气-

光刻胶界面的透过率,其中 n_{resist} 为光刻胶的折射率。根据式(5)~(7),参数 A 是指光刻胶中光敏组分(PAC 或 PAG)的吸收系数(即这部分组分吸收光子能量后发生了化学反应并生成了新的物质,从而导致了透过率发生变化),参数 B 是指光刻胶中非光敏组分的吸收系数,参数 C 则表示曝光刚开始时光刻胶的反应速率。Dill 参数因实验测定相对简单(仅需要测定光刻胶薄膜透过率随着曝光剂量的变化即可),并且适用范围广(从 g 线光刻胶到 EUV 光刻胶),已成为目前光刻胶研究与应用必不可少的性质参数。

另外,对显影过程的模拟还涉及更多的反应参数,主要包括光刻胶整体的显影速率、酸的扩散距离以及表面和猝灭剂的抑制效应等^[99]。首先,当不同膜厚方向上的显影速率分布确定下来后^[100],通过进一步考虑 PEB 温度在膜厚方向上对光酸分布的影响,就可以建立起光酸分布与显影速率之间的关系^[101]。除此以外,对光刻过程及结果进行分析时还需要考虑其他影响因素,例如驻波效应。当单色光从一种介质(空气)进入另一种厚度很薄且介电常数不同的介质(光刻胶)时,驻波容易在光刻胶层内形成。其有利的一面是降低了来自基底硅片的光反射,提高了光的吸收率,而不利的一面在于其会干扰曝光过程。因此,对于驻波在光刻胶中的描述,尤其是驻波的强度与膜厚的关系,也成为光刻过程模拟的重点之一^[102]。

这类基于反应过程和物理模型进行数值求解的光

刻过程模拟已在业界取得了良好的效果,其中的代表是已被 KLA 公司收购的 PROLITH 软件。类似的程序或方法还有溶解模型(dissolution model 或 analytic model),其主要基于聚合物分子链的蠕虫理论描述光刻胶曝光前后溶解性的变化^[103-104]。基于溶解渗流模型的研究通过统计 PAG 产生的酸在光刻胶内的扩散导致的溶解性变化来模拟光刻胶的宏观溶解度随工艺的变化^[105-106]。临界电离模型的提出和应用主要建立在假定光刻胶树脂电离/未电离部分会表现出不同溶解性的基础上^[107-108]。不同于早期的模拟手段仅考虑酸或特定基团的迁移导致的光刻胶溶解性的变化,该方法中“电离”的概念是微观层面上 PAG 产生的游离酸与树脂上的基团发生脱保护反应的参数,这种考虑化学反应与光刻胶溶解性变化之间关系的模型相较于早期的迁移模型已经有了显著提升^[108]。然而,随着半导体工艺制程的不断提升,特征尺寸也要求降低到 10 nm 以下,光刻图形的 LER 也越来越难以满足要求^[109]。在缺乏对随机效应以及随机缺陷进行概率统计的背景下,这类基于连续性假设的模拟方法正逐渐无法适应当前的模拟要求^[110]。在这方面,复旦大学伍强教授开发的 CF Litho 程序更多地考虑到了随机效应并已经在实际生产过程的光学临近效应修正中实现了商业应用。

4.2 基于蒙特卡罗方法的随机性模拟

随机缺陷是在光刻过程中以极低概率(约为 $1/10^9$)产生的灾难性缺陷^[7],随机缺陷的数量与尺寸通常与特征尺寸成反比^[5]。在 EUV 光刻过程中,光刻胶吸收 EUV 光子导致的电离促使二次电子产生,光刻胶发生的化学反应主要是由光电效应引发的^[111-112]。产生的光电子反过来又会激发出二次电子,进一步使 PAG 分子发生电离反应,电离出的电子相对于吸收中心位置有 10 nm 左右的迁移距离^[113],这便是 EUV 光刻过程中电子模糊效应的来源^[114]。

随机性模拟的引入正是考虑到了在亚微米到纳米尺度下光子与光刻胶的作用是离散化的且存在着随机性^[64]。通过引入随机数或概率密度函数来描述光子的波动性,光刻过程中产生的粗糙度就可以被充分考虑到^[115]。在随机性模拟中,下列光刻反应过程中的参数或影响因素都需要被考虑到:1) 光子、反应物或生成酸的数量,即光子的散粒噪声效应、游离酸的散粒噪声效应、曝光反应的量子效率、游离酸的扩散距离;2) 光刻胶曝光过程中各阶段化学反应的影响因素,即 PAG 与猝灭剂之间的相对比例的变化、游离酸的扩散及其与猝灭剂的中和反应等动力学;3) 曝光图案的 LER、线宽粗糙度(LWR)以及临界尺寸均匀性(CDU),即曝光图案的边缘粗糙度、线宽粗糙度以及曝光图案半间距(HP)的宽度以及均一性。

正如前文所讨论的,化学放大型光刻胶的随机缺陷分别来源于光子随机性和化学随机性^[6]。前者的产

生主要是由于当前的 EUV 光源能量偏低,易使光子产生散粒噪声。考虑到 EUV 的波长为 13.5 nm,更短的波长意味着投影在光刻胶单位面积上的光子数量更少,加剧了散粒噪声^[68,116-117]。后者来源于光刻胶在曝光和显影反应过程中的不一致性,提高 PAG 和猝灭剂在光刻胶中的分布均匀性能够有效降低化学随机性^[60]。此外,提高 PAG 在光刻胶中的含量也被证明能缓解化学随机性。综上所述,光刻胶的研究中涉及多参数、跨尺度、随机性的复杂反应-迁移过程,迫切需要更先进的研究方法。在学术研究中,基于蒙特卡罗取样的方法被广泛应用在曝光过程的随机性模拟以及曝光结果的随机缺陷预测上。蒙特卡罗方法是一种基于随机抽样的数值计算方法,该方法的基本思想是通过随机抽样来估计数学对象,利用大量的随机样本逼近问题的数值解。在光刻胶研究中,蒙特卡罗方法被广泛应用在各类随机效应上,例如对离散性的光子吸收过程、光子和二次电子释放和散射过程、小分子或游离基团在光刻胶内的随机性化学反应与分布、小分子或聚合物的溶解性变化,以及出现概率极低但又十分重要的随机性缺陷的预测^[64,118-120]。

在典型的随机缺陷的蒙特卡罗模拟中,由计算机生成伪随机数,这些伪随机数是用确定性的算法计算出的均匀分布的随机数序列,具有类似于随机数的统计特征^[121]。光刻过程中的各个过程(例如产酸、酸的扩散、树脂脱保护等反应或迁移过程)都可以以一个固定的种子数作为起始点,有着固定分布的大量的伪随

机数以蒙特卡罗方法模拟各个反应过程。例如, Fukuda 教授^[120]采用蒙特卡罗方法模拟了 DUV 与 EUV 光刻胶中产生随机缺陷的诱因与概率,他将蒙特卡罗方法应用在各个光刻过程中,以模拟随机缺陷的形成过程并统计缺陷的影响因素与出现概率。如图 13 所示, EUV 光源打出的光子被光刻胶吸收并转化为光电子的光电效应可以由多参数多步反应耦合的随机模型进行定量描述。多参数包括了光栅的图案、辐射剂量以及光刻胶的吸收率等,而多步反应则主要包括光子吸收和光电子释放这两步。由于干涉等问题的存在,通过光栅后的光子在光刻胶中会产生散射,可以采用蒙特卡罗方法统计光子在光刻胶中吸收位置的分布。光子在光刻胶内任意位置的概率正比于该处的光强度,光强度分布由部分相干理论和 Lambert-Beer 定律得到。在模拟中,首先生成大量的伪随机数,以模拟光子,然后根据光栅的图案形状只保留孔洞部分的光子,此时,根据光栅图案形状生成的光强度作为取样标准,对保留下的光子进行服从高斯分布的取样,就可以得到具有一定边缘模糊分布的光刻胶内的光子分布。类似地,其他光刻过程中涉及的离子扩散过程、反应过程以及分布模型都可以通过蒙特卡罗取样方法进行模拟。

反应完成后,会形成图 14(a)所示的曝光图案分布图,然后再通过一系列分析手段和流程(如图 14(b)所示),可以得到随机性缺陷形成的原因和出现概率。分析中的关键点在于引入网格划分和溶解性变换的

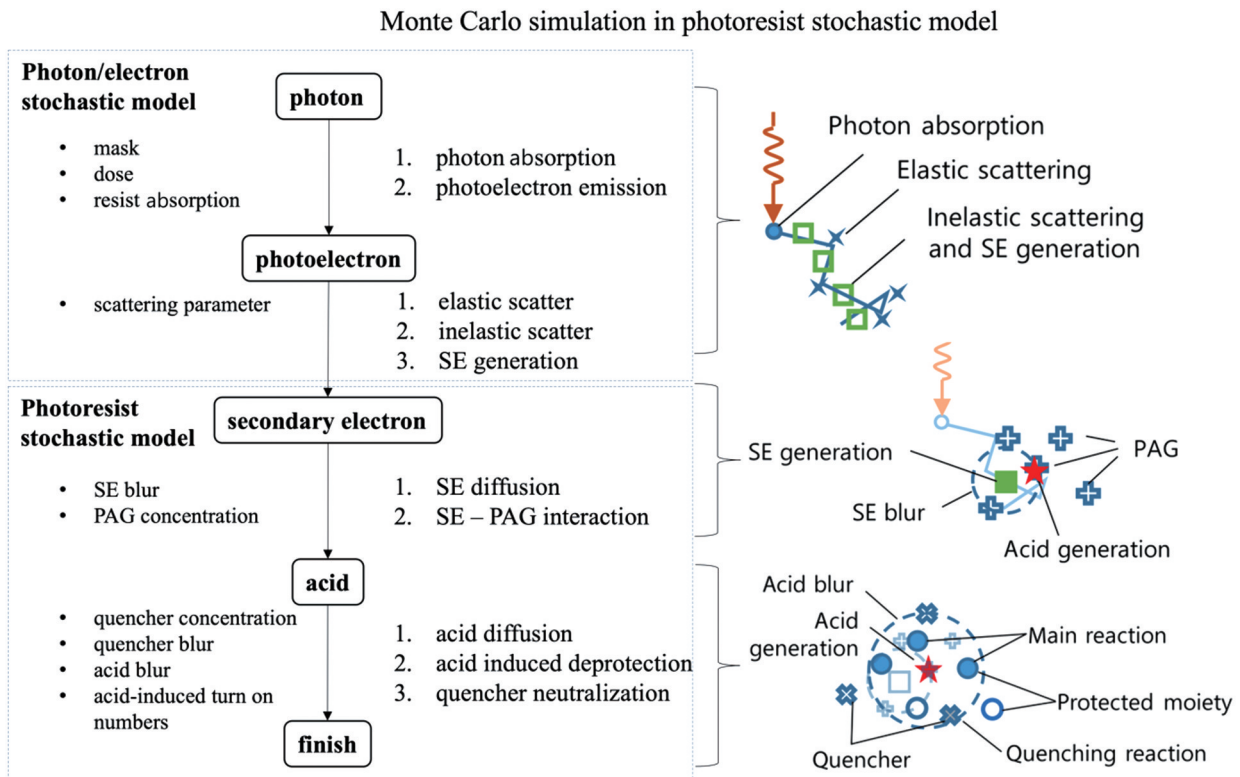


图 13 采用蒙特卡罗方法模拟光刻胶薄膜内反应分布的流程示意图^[120]

Fig. 13 Schematic of the fully coupled Monte Carlo simulation for calculating reaction distributions in resist films^[120]

概念。网格划分的概念类似于有限元计算中的网格,其将要研究的对象分割成多个更小的方块,即体素,每一个体素都代表了一个或几个光刻胶树脂的重复单元并且根据概率可能含有 PAG 或猝灭剂等小分子,将每一个体素内发生的反应加和,并限定好反应发生的边界条件,便可得到最终的反应结果。在单个体素内,上述反应直至游离酸引发的树脂脱保护反应发生后,该体素的溶解度将被认为发生了变化。

如果多个相邻的体素(团簇)都发生了溶解度变化,则认为宏观的溶解行为发生了,即光刻胶树脂在溶剂中显影了。如图 14(b)所示,随机缺陷形成的概率 P_{defect} 是与光刻胶中的位置 x_d 有关的函数。其中, $P_{\text{edge}}(x_{\text{edge}})$ 是在曝光图案边缘形成缺陷(导致 LER)的概率, $P2_{\text{defect}}(x_d|x_{\text{edge}})$ 是形成宏观缺陷(桥接、断线等)的概率。这二者本质上都来源于多次蒙特卡罗模拟结果的叠加。

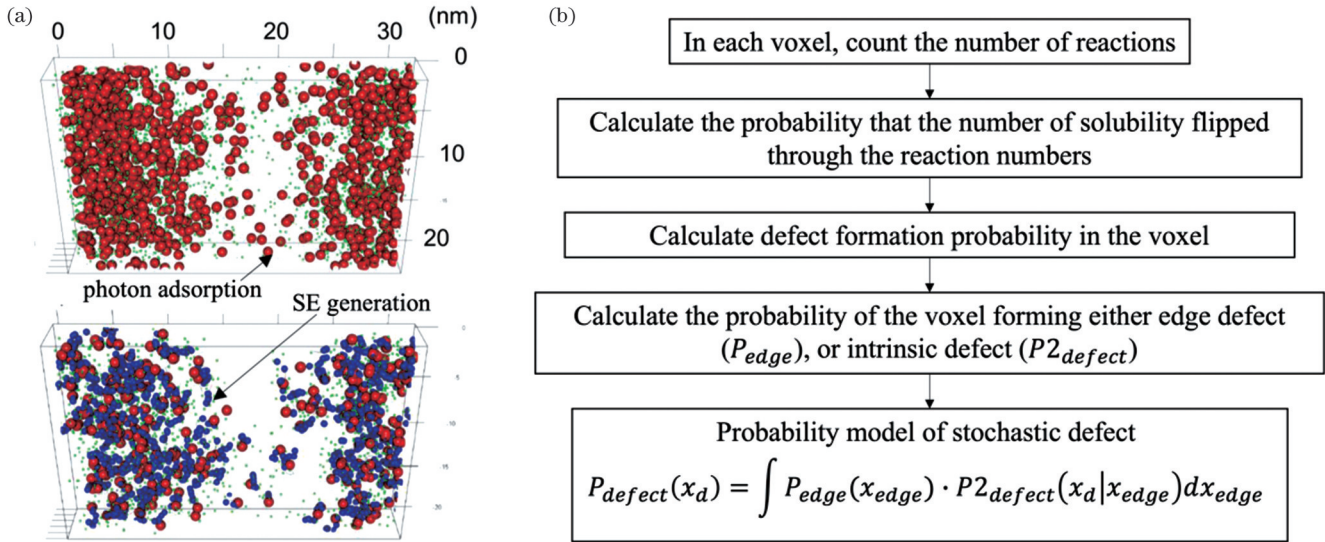


图 14 基于蒙特卡罗方法的随机性分析^[15,120]。(a)模拟得到的化学放大型 DUV 和 EUV 光刻胶中的光子吸收(红色圆球)、二次电子生成(蓝色圆球)以及游离酸与脱保护基团的反应(绿色点);(b)统计分析随机缺陷的概率模型

Fig. 14 Stochastic effect analysis based on Monte Carlo method^[15,120]. (a) Monte Carlo simulated photon adsorption (red ball), secondary electron generation (blue ball), and acid-induced deprotection reaction (green dot) in DUV and EUV CAR; (b) probability model of the stochastic effect for statistical analysis

4.3 跨尺度材料计算模拟

基于第一性原理和分子动力学的跨尺度材料计算方法正在随机缺陷的预测中得到越来越多的关注。得益于其原子、分子尺度的计算原理,材料计算模拟的随机缺陷预测在给出微观尺度结果方面有着独特的优势。Cho 教授团队^[122-123]提出的跨尺度计算模拟在光刻胶随机效应的产生与模拟曝光结果中有着重要的地位。其研究从早期的结合密度泛函与分子动力学计算进行 PEB 相关参数分析以便对曝光结果进行模拟,逐渐发展到了当前结合密度泛函计算、分子动力学计算、蒙特卡罗取样、有限差分法(FDM)进行微观-介观-宏观尺度模拟。该微观-介观-宏观的研究流程还能同时对曝光机理作出解释,代表了当今计算模拟在光刻胶研究中的前沿方向之一^[124-131]。图 15 展示了这套结合了密度泛函计算、分子动力学计算以及 FDM 模拟的研究框架对曝光结果 LER 的研究^[124]。对于光刻胶这一多组分体系来说,准确得到各个组分在光刻胶中的分布是计算模拟中的关键,其中,树脂可以认为是均匀分布的,计算模拟更关注其构象。小分子,包括 PAG 和猝灭剂,既会在光刻过程中发生迁移,又会发生反应,同时还伴随着原子内电子的激发-

跃迁等过程,因此需要从底层开始研究。图 15(a)左下方红色方框内展示了对 PAG 分子的研究,采用密度泛函计算得到了 PAG 的电荷分布、电离能和脱保护速率。接下来,分子动力学计算根据 PAG 的电荷分布和电离能模拟了其在树脂中的分布、产酸速率以及树脂分子链的构象。最后,将分子动力学得到的初始模型和密度泛函计算得到的脱保护速率加入 FDM 模拟中,这是一种宏观的模拟方法,可以模拟曝光后产生的游离酸在树脂内的迁移,以及迁移后的游离酸如何改变树脂的溶解性。Cho 教授团队发现,游离酸的产生基本上发生在 PEB 过程的早期,升高 PEB 温度能更有效地产酸。此外,随着游离酸含量的增加,其催化发生脱保护反应的速率反而会下降,更严重的是,较多的游离酸会发生团聚从而消耗掉更多的树脂,使 LER 恶化。同时,他们给出了游离酸在树脂中含量的临界值,这有助于 PAG 含量临界值的进一步研究。因此,对于给定的光刻胶体系,这一套跨尺度的计算模拟方法非常适合对曝光机理以及基团、材料的作用进行研究,从而达到研发新型光刻胶的目的。但是该研究体系还存在着一定的缺陷,尤其是其复杂程度极大地限制了其接入模拟光刻程序中实时帮助

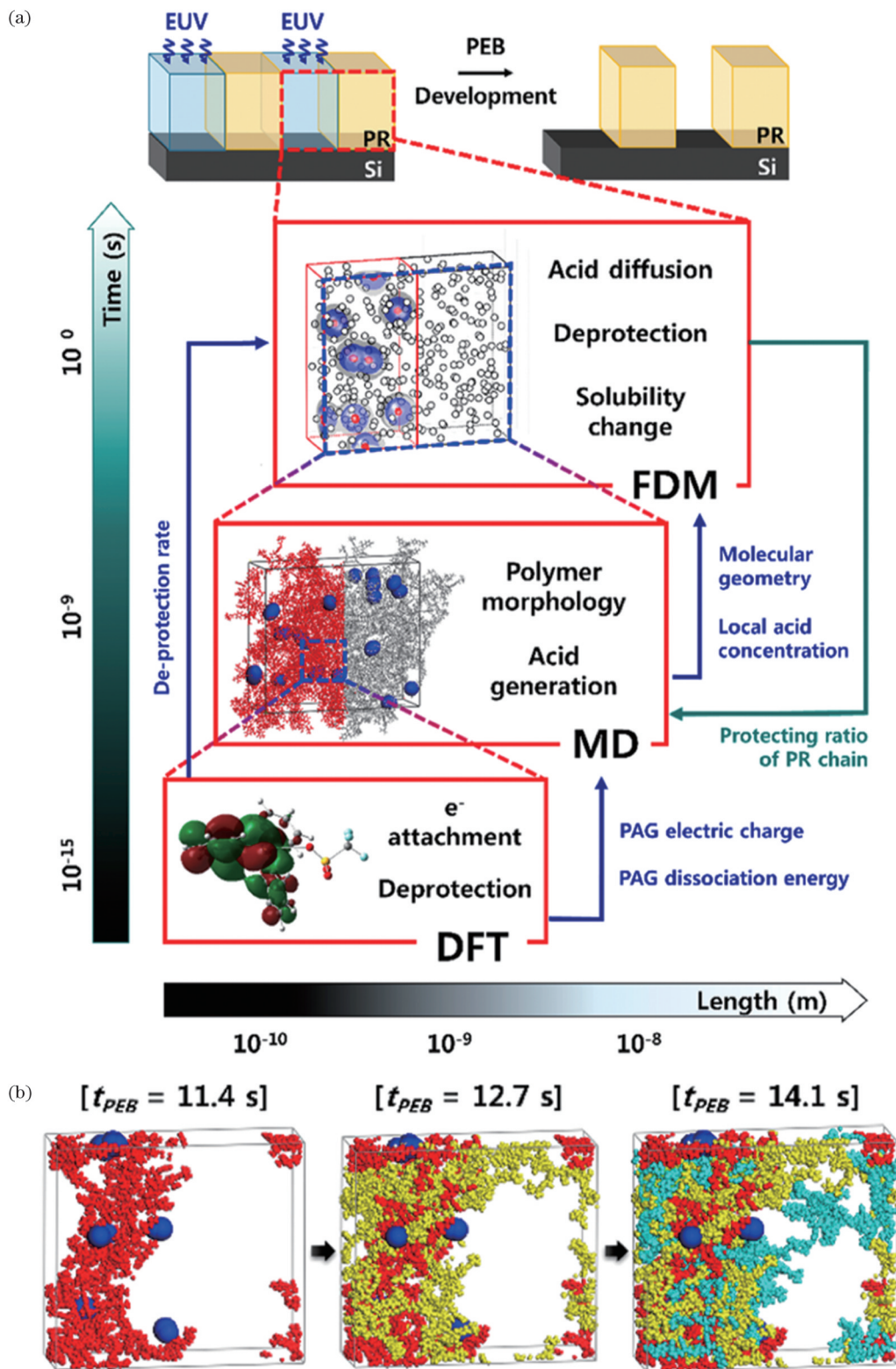


图 15 跨尺度计算模拟模型的研究框架^[124]。(a)密度泛函计算、分子动力学计算以及FDM模拟相结合模拟EUV光刻材料的曝光过程；(b)PEB时间对曝光形貌影响的模拟

Fig. 15 Framework of the multiscale computation simulation model^[124]. (a) Density functional theory (DFT), molecular dynamics (MD), and finite difference method (FDM) combined computational study of the exposure process of EUV photoresist materials; (b) simulating the effect of PEB time on exposed morphology

修正光刻过程的潜力。但是,随着计算能力的提升以及当前芯片制程已接近摩尔定律的极限,这套方法在纳米尺度上的优势将逐步展现出来。

5 总结与展望

本文综述了EUV光刻中的随机性问题,并对近期

在化学随机性、光子随机性和随机模拟/模型方面的研究进展进行了归纳总结。光子随机性的问题可以通过在光刻胶中引入高 EUV 吸光度的元素来降低其对 LER 和良率的影响。化学随机性主要来源于光刻材料及光刻工艺过程,其本质是光刻胶复杂成分之间的均匀分布、相互作用以及物理化学变化过程带来的不确定性。由于 EUV 光刻中复杂的曝光显影机制和检测方法的局限性,这类随机问题通常难以被很好地观测、分辨与解决。因此,研究人员可以借助各种模拟和建模方法来加深对 EUV 光刻中随机现象的理解^[132]。目前,瑞士保罗-谢尔国家实验室(PSI)的研发人员在相关方面取得了重要进展,他们利用高数值孔径 EUV 干涉曝光平台分别实现了 CAR 和 MOR 对应 10 nm 和 8 nm 干涉条纹的制备^[133-140]。

尽管如此,面对未来 2 nm 以下先进半导体工艺节点,需要实现 10 nm 以下的图形分辨率,相应地要求光刻胶薄膜膜厚小于 20 nm,从而导致了上述随机性问题带来的图案粗糙度与缺陷问题势必会更加严峻,亟待从基础理论、材料设计、计算模拟、工艺研发等方面协同解决。自从 20 世纪 80 年代化学放大概念被提出以来^[141],CAR 以其高灵敏度与体系可调等特点从 DUV 时代一直沿用至今。在 EUV 光刻技术研发的初期,受光源功率的限制,工艺成熟、高灵敏度的化学放大体系成为了研发 EUV 光刻胶的首选,并逐步成为目前国际市场上占有率最高的 EUV 光刻胶。然而,随着特征尺寸的减小,CAR 也暴露出一系列问题。这些问题有的是由聚合物体系导致的,如 EUV 吸收率低、聚合物分子尺寸较大、相对分子质量分布不均、抗蚀刻性较差等;另一部分则属于化学放大机制的固有缺陷,如光酸扩散导致的图案模糊,复杂组分导致的局部聚集或偏析等。这些缺陷加剧了其在 EUV 光刻中的光子随机性与化学随机性问题,并最终制约了 CAR 的光刻性能。近年来,研究人员提出了一些解决 CAR 材料缺陷的方法,例如:将 PAG 接枝在光刻胶树脂的骨架上以降低后烘过程中光酸的扩散^[142-143],使用光可分解碱(PDB)中和游离到非曝光区的光酸^[144],采用以多重触发^[145-146]或光敏化学放大(PSCAR)^[78,147-148]概念设计的新型 CAR 等。此外,利用各种活性聚合方法,如阴离子聚合或可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合等,得到相对分子质量较窄、序列可控的树脂也是有望降低 CAR 化学随机性问题的一种思路。

近年来,MOR 的研究进展极为迅速,有望在 3 nm 及以下工艺节点取代 CAR^[149]。2021 年 10 月,日本光刻胶巨头 JSR 以 5 亿美元全资收购了美国 Inpria 公司。Inpria 公司长期专注于 MOR 的研发,该公司的一些 MOR 采用了以 Sn 为核心的金属氧化物材料,相比 CAR 具有吸收高、抗蚀刻性强及材料分子尺寸小等优点,在形成特征尺寸小的线条方面更具优势。但是,在曝光时 MOR 表面的有机配体会脱落,暴露的金属核

心会与空气中的水、氧等分子反应形成交联产物,因此该胶属于负胶,通常不适合形成接触孔或通孔^[18]。同时,由于没有应用化学放大机制,MOR 的 EUV 吸收尽管比 CAR 更高,但其灵敏度并不及 CAR。MOR 的组分比较简单,一般由金属核心、有机配体和溶剂组成。金属核心元素除了 Sn 之外,常见的还有 Zn、Hf、Zr 等元素。超小尺寸(1~3 nm)和高均一性的金属核心有利于提高光刻的分辨率和 LER,因此,设计合成具有精确原子序数和结构的金属纳米颗粒对于高性能 MOR 的研发至关重要^[56]。研究发现,有机配体与金属核心之间结合强度的大小对 MOR 的灵敏度有极大影响^[150],同时,有机配体和溶剂的选择也决定了 MOR 分子的溶解度与稳定性,不同的有机配体和溶剂组合对光刻结果影响极大。

除了优化 MOR 本身的材料配方之外,对工艺流程进行改进也可以极大地降低光刻图案的 LER 和缺陷率。韩国三星公司的研究人员发现空气中的水汽在匀胶、曝光、显影的不同阶段对 MOR 的性能有着截然相反的影响,通过一系列的优化可以使 CDU 降至原始值的 35%^[151]。日本东京电子的研究人员通过自研的 ESPERT™ 显影技术结合针对后烘工艺专门设计的新型烘箱,显著地降低了 MOR 的曝光剂量、LER、CDU 和缺陷率^[152-153]。尽管基于 MOR 的光刻工艺还未投入量产,但其在降低化学随机性和光子随机性等方面的优势以及 MOR 所具有优异的抗蚀刻性,使其非常希望在 2 nm 及以下节点中替代现有工艺路径。除了 CAR 与 MOR 以外,分子玻璃型光刻胶、断链型光刻胶、干式光刻胶等也在积极的研究中^[55,154-155]。导向自组装(DSA)技术^[156]以及下层膜材料^[89]的应用也有利于降低随机性导致的缺陷与 LER,但是需要解决工艺上的难题。

参 考 文 献

- [1] Fujimori T. Recent status of the stochastic issues of photoresist materials in EUV lithography[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2022, 35(1): 35-40.
- [2] Naulleau P, Anderson C, Chao W L, et al. Stochastics and EUV patterning in the 1x-nm regime[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2016, 29(6): 797-802.
- [3] Denbeaux G. EUV resist chemical stochastics and approaches to control it[J]. Proceedings of SPIE, 2023, 12498: 124980G.
- [4] Pret A V, Graves T, Blankenship D, et al. Comparative stochastic process variation bands for N7, N5, and N3 at EUV[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10583: 105830K.
- [5] de Bisschop P. Stochastic printing failures in extreme ultraviolet lithography[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2018, 17(4): 041011.
- [6] Denbeaux G, Azhari N, Ai R W, et al. Understanding the onset of EUV resist chemical stochastics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2023, 62: SG0813.
- [7] Melvin L S III, Welling U, Kandel Y, et al. Applying stochastic simulation to study defect formation in EUV photoresists[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2022, 61: SD1030.
- [8] Fukuda H. Stochastic defect generation in EUV lithography

- analyzed by spatially correlated probability model, reaction-limited and scattering-limited? [J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 11147: 1114716.
- [9] Lim G, Lee K, Choi S, et al. Organometallic and coordinative photoresist materials for EUV lithography and related photolytic mechanisms[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 493: 215307.
- [10] Spiller E, Feder R, Topalian J. X-ray lithography and X-ray microscopy[J]. *Physikalische Blätter*, 1976, 32(12): 564-571.
- [11] Spille E, Feder R. X-ray lithography[M]//Queisser H J. X-ray optics. Topics in applied physics. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977, 22: 35-92.
- [12] Hutchinson J M. Shot-noise impact on resist roughness in EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 1998, 3331: 531-536.
- [13] Cameron J F, Chan N, Moore K, et al. Comparison of acid-generating efficiencies in 248 and 193-nm photoresists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4345: 106-118.
- [14] Kozawa T, Tagawa S, Cao H B, et al. Acid distribution in chemically amplified extreme ultraviolet resist[J]. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2007, 25(6): 2481-2485.
- [15] Kozawa T, Tagawa S. Radiation chemistry in chemically amplified resists[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(3R): 030001.
- [16] Brainard R, Hassanein E, Li J T, et al. Photons, electrons, and acid yields in EUV photoresists: a progress report[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6923: 692325.
- [17] Biafore J J, Smith M D, Mack C A, et al. Statistical simulation of resist at EUV and ArF[J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7273: 727343.
- [18] Levinson H J. EUV resists[M]//Extreme ultraviolet lithography. Bellingham: SPIE, 2020.
- [19] Thakur N, Bliem R, Mochi I, et al. Mixed-ligand zinc-oxoclusters: efficient chemistry for high resolution nanolithography [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(41): 14499-14506.
- [20] Hien S, Rich G K, Molina G, et al. Collapse behavior of single layer 193- and 157-nm resists: use of surfactants in the rinse to realize the sub-130-nm nodes[J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4690: 254-261.
- [21] Ober C K, Käfer F, Yuan C Y. Recent developments in photoresists for extreme-ultraviolet lithography[J]. *Polymer*, 2023, 280: 126020.
- [22] Henke B L, Gullikson E M, Davis J C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30,000$ eV, $Z=1-92$ [J]. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1993, 54(2): 181-342.
- [23] Kwark Y J, Bravo-Vasquez J P, Chandhok M, et al. Absorbance measurement of polymers at extreme ultraviolet wavelength: correlation between experimental and theoretical calculations[J]. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2006, 24(4): 1822-1826.
- [24] Fallica R, Haitjema J, Wu L J, et al. Absorption coefficient and exposure kinetics of photoresists at EUV[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10143: 101430A.
- [25] Dai J Y, Ober C K, Wang L, et al. Organoelement resists for EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4690: 1193-1202.
- [26] Dai J Y, Ober C K. Novel resists with nontraditional compositions for EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5376: 508-516.
- [27] Kwark Y J, Bravo-Vasquez J P, Cao H B, et al. Silicon containing organic-inorganic hybrid materials as EUV photoresists [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2005, 18(4): 481-487.
- [28] Bravo-Vasquez J P, Kwark Y J, Ober C K, et al. Inorganic polymer resists for EUVL[J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 5753: 732-737.
- [29] Kozawa T, Tagawa S, Oizumi H, et al. Acid generation efficiency in a model system of chemically amplified extreme ultraviolet resist [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2006, 24(6): L27-L30.
- [30] Kozawa T, Tagawa S, Santillan J J, et al. Feasibility study of chemically amplified extreme ultraviolet resists for 22 nm fabrication[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(6R): 4465.
- [31] Gallatin G M, Narasimhan A K, Brainard R L, et al. Photoresists for EUV lithography[M]//Bakshi V. EUV Lithography. 2nd ed. Bellingham: SPIE, 2018.
- [32] Sasaki T, Yokokoji O, Watanabe T, et al. Development of partially fluorinated EUV-resist polymers for LER and sensitivity improvement[J]. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6923: 692347.
- [33] Yamamoto H, Kozawa T, Tagawa S, et al. Enhancement of acid production in chemically amplified resist for extreme ultraviolet lithography[J]. *Applied Physics Express*, 2008, 1(4): 047001.
- [34] Thackeray J W. Materials challenges for sub-20-nm lithography[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2011, 10(3): 033009.
- [35] Torti E, Protti S, Bollanti S, et al. Aryl sulfonates as initiators for extreme ultraviolet lithography: applications in epoxy-based hybrid materials[J]. *ChemPhotoChem*, 2018, 2(5): 425-432.
- [36] Wang M X, Gonsalves K E, Yueh W, et al. Novel anionic photoacid generators (PAGs) and corresponding PAG bound polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27(18): 1590-1595.
- [37] Goldfarb D L, Afzali-Ardakani A, Glodde M. Acid generation efficiency: EUV photons versus photoelectrons[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9779: 97790A.
- [38] Yogesh M, Moinuddin M G, Chauhan M, et al. Organoiodine functionality bearing resists for electron-beam and helium ion beam lithography: complex and sub-16 nm patterning[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(5): 1996-2004.
- [39] Ku Y J, Park H B, Kim G, et al. Use of highly EUV absorbing element in chemically amplified resist[J]. *Proceedings of SPIE*, 2023, 12498: 124981N.
- [40] Peter J, Moinuddin M G, Ghosh S, et al. Organotin in nonchemically amplified polymeric hybrid resist imparts better resolution and sensitivity for next-generation lithography[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(5): 1790-1799.
- [41] Belmonte G K, Cendron S W, Reddy P G, et al. Mechanistic insights of Sn-based non-chemically-amplified resists under EUV irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 533: 146553.
- [42] Yogesh M, Moinuddin M G, Khillare L D, et al. Organotin bearing polymeric resists for electron beam lithography[J]. *Microelectronic Engineering*, 2022, 260: 111795.
- [43] da Silva Moura C A, Belmonte G K, Reddy P G, et al. EUV photofragmentation study of hybrid nonchemically amplified resists containing antimony as an absorption enhancer[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(20): 10930-10938.
- [44] Vesters Y, Jiang J, Yamamoto H, et al. Sensitizers in extreme ultraviolet chemically amplified resists: mechanism of sensitivity improvement[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2018, 17(4): 043506.
- [45] Kimoto T, Naruoka T, Nakagawa H, et al. Novel EUV resist development for sub-14 nm half pitch[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2015, 28(4): 519-523.
- [46] Moinuddin M G, Kumar R, Yogesh M, et al. Functionalized Ag nanoparticles embedded in polymer resists for high-resolution lithography[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(9): 8651-8661.
- [47] Sekiguchi A, Harada T, Watanabe T. A study on enhancing EUV resist sensitivity[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10143: 1014322.
- [48] Jiang J, de Simone D, Vandenberghe G. Difference in EUV photoresist design towards reduction of LWR and LCDU[J].

- Proceedings of SPIE, 2017, 10146: 101460A.
- [49] Yamamoto H, Vesters Y, Jiang J, et al. Role of metal sensitizers for sensitivity improvement in EUV chemically amplified resist[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31(6): 747-751.
- [50] Jiang J, Giordano G, Fallica R, et al. Sensitizer for EUV chemically amplified resist: metal versus halogen[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2019, 32(1): 21-25.
- [51] Xu H, Blackwell J M, Younkun T R, et al. Underlayer designs to enhance the performance of EUV resists[J]. Proceedings of SPIE, 2009, 7273: 72731J.
- [52] Fallica R, Stowers J K, Grenville A, et al. Dynamic absorption coefficients of chemically amplified resists and nonchemically amplified resists at extreme ultraviolet[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2016, 15(3): 033506.
- [53] Manouras T, Argitis P. High sensitivity resists for EUV lithography: a review of material design strategies and performance results[J]. Nanomaterials, 2020, 10(8): 1593.
- [54] 陈昊, 陈鹏忠, 彭孝军. 金属基极紫外光刻胶[J]. 化工学报, 2022, 73(8): 3307-3325.
- Chen H, Chen P Z, Peng X J. Metal-based extreme ultraviolet photoresist[J]. CIESC Journal, 2022, 73(8): 3307-3325.
- [55] Wang X L, Tao P P, Wang Q Q, et al. Trends in photoresist materials for extreme ultraviolet lithography: a review[J]. Materials Today, 2023, 67: 299-319.
- [56] Luo C Y, Xu C C, Lü L, et al. Review of recent advances in inorganic photoresists[J]. RSC Advances, 2020, 10(14): 8385-8395.
- [57] Fallica R, Haitjema J, Wu L J, et al. Absorption coefficient of metal-containing photoresists in the extreme ultraviolet[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2018, 17(2): 023505.
- [58] Mizoguchi H, Nakarai H, Usami Y, et al. High-power LPP-EUV source for semiconductor HVM: lithography and other applications [J]. Proceedings of SPIE, 2022, 12292: 122920X.
- [59] Naulleau P, Bhattarai S, Neureuther A. Understanding extreme stochastic events in EUV resists[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2017, 30(6): 695-701.
- [60] Fujimori T. How to improve 'chemical stochastic' in EUV lithography? [C]//2020 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC), June 26-July 17, 2020, Shanghai, China. New York: IEEE Press, 2020.
- [61] Fujimori T. Recent status of EUV lithography, what is the stochastic issues? [C]//2022 International Symposium on Semiconductor Manufacturing (ISSM), December 12-13, 2022, Tokyo, Japan. New York: IEEE Press, 2022.
- [62] Fujimori T. Recent status of the stochastic issues of photoresist materials in EUV lithography[C]//2022 International Workshop on Advanced Patterning Solutions (IWAPS), October 21-22, 2022, Beijing, China. New York: IEEE Press, 2022.
- [63] de Bisschop P, Hendrickx E. Stochastic effects in EUV lithography [J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10583: 105831K.
- [64] Fukuda H. Localized and cascading secondary electron generation as causes of stochastic defects in extreme ultraviolet projection lithography[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2019, 18(1): 013503.
- [65] Fukuda H, Momonoi Y, Sakai K. Estimating extremely low probability of stochastic defect in extreme ultraviolet lithography from critical dimension distribution measurement[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2019, 18(2): 024002.
- [66] Fukuda H. Stochasticity in extreme-ultraviolet lithography predicted by principal component analysis of Monte Carlo simulated event distributions in resist films[J]. Journal of Applied Physics, 2022, 132(6): 064905.
- [67] Church J, Meli L, Guo J, et al. Fundamental characterization of stochastic variation for improved single-expose extreme ultraviolet patterning at aggressive pitch[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2020, 19(3): 034001.
- [68] de Bisschop P. Stochastic effects in EUV lithography: random, local CD variability, and printing failures[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2017, 16(4): 041013.
- [69] de Simone D, Vesters Y, Vandenberghe G. The path to better understanding stochastics in EUV photoresist[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018, 31(5): 651-655.
- [70] Naulleau P, Gallatin G. Relative importance of various stochastic terms and EUV patterning[J]. Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2018, 17(4): 041015.
- [71] Mack C A. Metrics for stochastic scaling in EUV lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2019, 111470: 111470A.
- [72] Tanaka J, Ishiguro T, Harada T, et al. Resonant soft X-ray scattering for the stochastic origin analysis in EUV resist[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2019, 32(2): 327-331.
- [73] Latypov A, Khaira G, Fenger G, et al. Gaussian random field EUV stochastic models, their generalizations and lithographically meaningful stochastic metrics[J]. Proceedings of SPIE, 2021, 11609: 1160917.
- [74] Fujimori T. Recent progress of EUV resist development for improving chemical stochastic[C]//2023 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC), June 26-27, 2023, Shanghai, China. New York: IEEE Press, 2023.
- [75] de Silva A, Meli L, Guo J, et al. Patterning material challenges for improving EUV stochastics[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2019, 32(1): 169-177.
- [76] Stowers J K, Telecky A, Kocsis M, et al. Directly patterned inorganic hardmask for EUV lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2011, 7969: 796915.
- [77] Nagahara S, Carcasi M, Shiraishi G, et al. Photosensitized chemically amplified resist (PSCAR) 2.0 for high-throughput and high-resolution EUV lithography: dual photosensitization of acid generation and quencher decomposition by flood exposure[J]. Proceedings of SPIE, 2017, 10146: 101460G.
- [78] Shibayama W, Shigaki S, Takeda S, et al. Advanced development of organic and inorganic under layers for EUV lithography (conference presentation) [J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10809: 108090Y.
- [79] de Silva A, Meli L, Guo J, et al. Study of resist hardmask interaction through surface activation layers[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10809: 1080916.
- [80] Goldfarb D L, Kumar B. Aqueous developers for positive tone ultrathin chemically amplified EUV resists[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10586: 1058604.
- [81] Ito H. Development of new advanced resist materials for microlithography[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2008, 21(4): 475-491.
- [82] Nakagawa H, Naruoka T, Nagai T. Recent EUV resists toward high volume manufacturing[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2014, 27(6): 739-746.
- [83] Kozawa T, Santillan J J, Itani T. Stochastic effects in fabrication of 11 nm line-and-space patterns using extreme ultraviolet lithography[J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9048: 904806.
- [84] de Silva A, Felix N M, Ober C K. Molecular glass resists as high-resolution patterning materials[J]. Advanced Materials, 2008, 20(17): 3355-3361.
- [85] Park J, Lee S G, Vesters Y, et al. Molecular modeling of EUV photoresist revealing the effect of chain conformation on line-edge roughness formation[J]. Polymers, 2019, 11(12): 1923.
- [86] Kaefer F, Meng Z, Segalman R, et al. Controlled sequence photoresists from polypeptoids[J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2022, 35(1): 29-33.
- [87] Hinsberg W D, Wallraff G M, Sanchez M I, et al. Contribution of EUV resist counting statistics to stochastic printing failures[J]. Journal of Micro/Nanopatterning, Materials, and Metrology,

- 2021, 20(1): 014603.
- [88] Vogt B D, Kang S H, Prabhu V M, et al. Influence of base additives on the reaction-diffusion front of model chemically amplified photoresists[J]. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2007, 25(1): 175.
- [89] Tarutani S, Nihashi W, Hirano S, et al. Negative tone imaging process and materials for EUV lithography[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2013, 26(5): 599-604.
- [90] Fujimori T, Tsuchihashi T, Itani T. Recent progress of negative-tone imaging process and materials with EUV exposure[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2015, 28(4): 485-488.
- [91] Oh C, Kim J, Heo J, et al. Comparison of EUV patterning between PTD and NTD for 2Xnm DRAM[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2012, 25(5): 593-596.
- [92] Oh C, Seo H, Park E, et al. Comparison of EUV patterning performance between PTD and NTD for 1Xnm DRAM[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9048: 904808.
- [93] Shigaki S, Takeda S, Shibayama W, et al. DDR process and materials for NTD photo resist in EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10450: 104500N.
- [94] MicroChemicals. Post exposure bake[EB/OL]. [2023-11-09]. https://www.microchemicals.com/technical_information/photoresist_post_exposure_bake_peb.pdf.
- [95] Maas R, van Lare M C, Rispens G, et al. Stochastics in extreme ultraviolet lithography: investigating the role of microscopic resist properties for metal-oxide-based resists[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2018, 17(4): 041003.
- [96] Mack C. The year of stochastics[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2018, 17(2): 020101.
- [97] Mack C A, Matsuzawa T, Sekiguchi A, et al. Resist metrology for lithography simulation, part I: exposure parameter measurements[J]. *Proceedings of SPIE*, 1996, 2725 :34-48.
- [98] Dill F H, Hornberger W P, Hauge P S, et al. Characterization of positive photoresist[J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1975, 22(7): 445-452.
- [99] Sekiguchi A, Mack C A, Minami Y, et al. Resist metrology for lithography simulation, part 2: development parameter measurements[J]. *Proceedings of SPIE*, 1996, 2725: 49-63.
- [100] Minami Y, Sekiguchi A. Defocus simulation using observed dissolution rate in photolithography[J]. *Electronics and Communications in Japan*, 1993, 76(11): 106-115.
- [101] Bernard D A. Simulation of post exposure bake effects on photolithographic performance of a resist film[J]. *Philips Journal of Research*, 1987, 42(5): 566-582.
- [102] Mack C A. Inside PROLITH: a comprehensive guide to optical lithography simulation[EB/OL]. [2023-11-09]. https://www.lithoguru.com/scientist/litho_papers/Inside_PROLITH.pdf.
- [103] Miller-Chou B A, Koenig J L. A review of polymer dissolution[J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(8): 1223-1270.
- [104] Hasko D G, Yasin S, Mumtaz A. Influence of developer and development conditions on the behavior of high molecular weight electron beam resists[J]. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2000, 18(6): 3441-3444.
- [105] Brainard R L, Trefonas P, Lammers J H, et al. Shot noise, LER, and quantum efficiency of EUV photoresists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2004, 5374: 74-85.
- [106] Ma Y S, Shin J, Cerrina F. Line edge roughness and photoresist percolation development model[J]. *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 2003, 21(1): 112-117.
- [107] Houle F A, Hinsberg W D, Sanchez M I. Kinetic model for positive tone resist dissolution and roughening[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8591-8600.
- [108] Schmid G M, Stewart M D, Burns S D, et al. Mesoscale Monte Carlo simulation of photoresist processing[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151(2): G155.
- [109] IEEE. IRDS™ 2023: IRDS Chairman Editorial - IEEE IRDS™ [EB/OL]. [2023-11-09]. <https://irds.ieee.org/editions/2023/20-roadmap-2023-edition/122-irds%E2%84%A2-2023-editorial>.
- [110] Mack C A. Stochastic approach to modeling photoresist development[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2009, 27(3): 1122-1128.
- [111] Vaglio Pret A, Graves T, Blankenship D, et al. Modeling and simulation of low-energy electron scattering in organic and inorganic EUV photoresists[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10146: 1014609.
- [112] Kozawa T, Santillan J J, Itani T. Analysis of stochastic effect in line-and-space resist patterns fabricated by extreme ultraviolet lithography[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(2): 026502.
- [113] Bepalov I, Zhang Y, Haitjema J, et al. Key role of very low energy electrons in tin-based molecular resists for extreme ultraviolet nanolithography[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(8): 9881-9889.
- [114] Thackeray J W. Stochastic exposure kinetics of extreme ultraviolet photoresists: simulation study[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2011, 10(3): 033019.
- [115] Biafore J J, Smith M D, Mack C A, et al. Statistical simulation of photoresists at EUV and ArF[J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7273: 727343.
- [116] Mack C A. Shot noise: a 100-year history, with applications to lithography[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2018, 17(4): 041002.
- [117] Bristol R L, Krysak M E. Lithographic stochastics: beyond 3σ [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10143: 101430Z.
- [118] Fukuda H. Analysis of line edge roughness using probability process model for chemically amplified resists[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(6B): 3748-3754.
- [119] Sanchez M I, Wallraff G M, Megiddo N, et al. An analysis of EUV resist stochastic printing failures[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 11147: 1114717.
- [120] Fukuda H. Cascade and cluster of correlated reactions as causes of stochastic defects in extreme ultraviolet lithography[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2020, 19(2): 024601.
- [121] Matsumoto M, Nishimura T. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator[J]. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, 1998, 8(1): 3-30.
- [122] Kim M, Moon J, Choi J, et al. Computational approach on PEB process in EUV resist: multi-scale simulation[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10143: 101432E.
- [123] Shin H, Chang S, Jeong J, et al. Stochastic homogenization of nano-thickness thin films including patterned holes using structural perturbation method[J]. *Probabilistic Engineering Mechanics*, 2017, 49: 1-12.
- [124] Kim M, Moon J, Choi J, et al. Multiscale simulation approach on sub-10 nm extreme ultraviolet photoresist patterning: insights from nanoscale heterogeneity of polymer[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(17): 6922-6935.
- [125] Choi J, Shin H, Cho M. Multiscale multiphysical analysis of photo-mechanical properties of interphase in light-responsive polymer nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 160: 32-41.
- [126] Moon J, Kim B, Choi J, et al. Multiscale study of the relationship between photoisomerization and mechanical behavior of azopolymer based on the coarse-grained molecular dynamics simulation [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(5): 2033-2049.
- [127] Lee H, Kim M, Moon J, et al. Multiscale approach for modeling EUV patterning of chemically amplified resist[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 10960: 1096008.
- [128] Kim M, Moon J, Park S, et al. Selective dissolution resistance

- control of EUV photoresist using multiscale simulation: rational design of hybrid system[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(12): 4748-4763.
- [129] Park S, Lee H, Kim M, et al. Multiscale simulations for exploring photo-chemical processes to mitigate the critical dimension variability of contact holes in EUV lithography[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(26): 8189-8203.
- [130] Kim M, Park S, Choi J, et al. Tailoring polymer microstructure for the mitigation of the pattern collapse in sub-10 nm EUV lithography: multiscale simulation study[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147514.
- [131] Prajwal B P, Blackwell J M, Theofanis P, et al. Atomistic modeling approach for predicting association of photoacid generators in extreme ultraviolet polymeric photoresists[J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(21): 9050-9063.
- [132] 安德里亚斯·爱德曼. 半导体先进光刻理论与技术[M]. 李思坤, 译. 北京: 化学工业出版社, 2023: 269-284.
- Erdmann A. Optical and EUV lithography: a modeling perspective [M]. Li S K, Transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2023: 269-284.
- [133] Ekinci Y, Vockenhuber M, Hojeij M, et al. Evaluation of EUV resist performance with interference lithography towards 11 nm half-pitch and beyond[J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8679: 867910.
- [134] Fan D, Ekinci Y. Photolithography reaches 6 nm half-pitch using extreme ultraviolet light[J]. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 2016, 15(3): 033505.
- [135] Wang X L, Tasdemir Z, Mochi I, et al. Progress in EUV resists towards high-NA EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 10957: 109570A.
- [136] Wang X L, Tseng L T, Allenet T, et al. Progress in EUV resists status towards high-NA EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2020, 11323: 113230C.
- [137] Allenet T P, Vockenhuber M, Yeh C K, et al. Progress in EUV resist screening by interference lithography for high-NA lithography [J]. *Proceedings of SPIE*, 2021, 11854: 118540N.
- [138] Allenet T P, Wang X L, Vockenhuber M, et al. Progress in EUV-interference lithography resist screening towards the deployment of high-NA lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2021, 11609: 116090J.
- [139] Allenet T P, Vockenhuber M, Yeh C K, et al. EUV resist screening update: progress towards high-NA lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2022, 12055: 120550F.
- [140] Develioglu A, Allenet T P, Vockenhuber M, et al. The EUV lithography resist screening activities in H2-2022[J]. *Proceedings of SPIE*, 2023, 12498: 1249805.
- [141] Ito H, Willson C G. Chemical amplification in the design of dry developing resist materials[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1983, 23(18): 1012-1018.
- [142] Hosoi K, Cardineau B, Kruger S, et al. Fluorine-stabilized acid amplifiers for use in EUV lithography[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2012, 25(5): 575-581.
- [143] Arimitsu K, Yonekura M, Furutani M. Acid-amplifying polymers: synthesis, characterization, and application to environmentally stable chemical amplification positive (ESCAP) resists[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(98): 80311-80317.
- [144] Kozawa T. Optimum concentration ratio of photodecomposable quencher to acid generator in chemically amplified extreme ultraviolet resists[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, 54(12): 126501.
- [145] Popescu C, Frommhold A, McClelland A, et al. Sensitivity enhancement of the high-resolution xMT multi-trigger resist for EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10143: 101430V.
- [146] O'Callaghan G, Popescu C, McClelland A, et al. Multi-trigger resist: novel synthesis improvements for high resolution EUV lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 10960: 109600C.
- [147] Tagawa S, Oshima A, Enomoto S, et al. High-resist sensitization by pattern and flood combination lithography[J]. *Proceedings of SPIE*, 2014, 9048: 90481S.
- [148] Nagai T, Nakagawa H, Naruoka T, et al. Novel high sensitivity EUV photoresist for sub-7 nm node[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9779: 977908.
- [149] Raley A, Huli L, Grzeskowiak S, et al. Outlook for high-NA EUV patterning: a holistic patterning approach to address upcoming challenges[J]. *Proceedings of SPIE*, 2022, 12056: 120560A.
- [150] Passarelli J, Murphy M, Del Re R, et al. High-sensitivity molecular organometallic resist for EUV (MORE)[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9425: 94250T.
- [151] Kim S, Kim I H, Ryu H, et al. An investigation on the process control for the solid application of EUV MOR[J]. *Proceedings of SPIE*, 2023, 12494: 124940V.
- [152] Huli L, Kato K, Gueci S, et al. Optimization of spin-on metal oxide resist performance via new development techniques on sub-30 nm pitch patterning[J]. *Proceedings of SPIE*, 2023, 12498: 1249822.
- [153] Kato K, Huli L, Antonovich N, et al. Coater/developer-based techniques to achieve tight pitches towards high-NA EUV[J]. *Proceedings of SPIE*, 2023, 12498: 1249821.
- [154] 郭旭东, 杨国强, 李嫻. 极紫外(EUV)光刻胶的研发[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(9): 0922004.
- Guo X D, Yang G Q, Li Y. Development of extreme ultraviolet photoresists[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(9): 0922004.
- [155] 李艳丽, 刘显和, 伍强. 先进光刻技术的发展历程与最新进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(9): 0922006.
- Li Y L, Liu X H, Wu Q. Evolution and updates of advanced photolithography technology[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(9): 0922006.
- [156] Singh G. Continuing Moore's law with next-gen DSA[J]. *Proceedings of SPIE*, 2023, PC12497: PC124970D.

Stochastics in EUV Lithography and Recent Research Status

Wang Xiang, He Jianjun, Wei Jialiang, Zhu Huie*

Zhangjiang Laboratory, Shanghai 201210, China

Abstract

Significance Extreme ultraviolet (EUV) lithography is the most advanced photolithography technology used in semiconductor device fabrication to fabricate integrated circuits (ICs), providing a guarantee for a 3 nm node that is currently in mass production. Random defect in EUV lithography is a key problem that limits yield improvement. The extremely reduced feature size places much higher requirements on the regularity of the chemical structure of the photoresist components. However, chemical stochastics, such

as unavoidable chemical inhomogeneity in the photoresist components and uneven photoacid diffusion distance during the post-exposure baking process, always cause printing defects, which present severe challenges for the development of next-generation photoresist materials. Meanwhile, the EUV light source has a shorter wavelength (13.5 nm), resulting in a very low photon density, which is only 1/14 of that of the light source (193 nm) used in ArF lithography. Therefore, the photon-shot noise increases by several times, leading to the inevitable problem of photon stochastics. Owing to these problems, higher requirements have been proposed for the molecular size and system uniformity of the EUV photoresist material system compared to the previous generation of photolithography materials. This article presents a systematic review of the research development on the above-mentioned stochastic issues in EUV photoresists in recent years by focusing on the current research status in three aspects: chemical stochastics, photon stochastics, and computational simulation methods used to clarify the stochastic issues in EUV lithography.

Progress As the minimum feature sizes continue to shrink in EUV lithography, stochastic defects have become the “black swans” of yield loss as stochastic phenomena scales as one over the feature size cubed. Ultimately, stochastic effects originate from the fact that both light (EUV photons) and matter (resist materials) are discrete particles with finite numbers that interact with each other in discrete volumes. Thus, the two main sources of EUV stochastics are chemical and photon stochastics, which can be observed throughout the lithography process (Fig. 1). “Traditional” types of defects often come from resist residue or in-film particles and will cause repeating printing failures in a large area. By contrast, stochastic defects nearly always affect only a single feature (Fig. 2).

Photon stochastics-induced shot noise has been observed for several decades. However, it is much more severe in EUV lithography than in previous lithography methods because the energy of the EUV photons is significantly higher, changing the exposure mechanism from photochemistry to radiation chemistry (Fig. 3). Despite increasing the light source efficiency, the main method for reducing photon stochastics is to enhance the EUV absorption of the resist. In chemically amplified resists, this is achieved by introducing elements with high EUV absorption cross-sections in the polymer backbones or side chains in PAGs or as sensitizers (Fig. 4 and Table 1). Owing to the high EUV absorption of metal atoms and higher densities compared to polymer-based resists, metal oxide resists display intense EUV absorption and have received significant attention in recent years.

A large portion of chemical stochastics originates from the random behavior of resist materials. Chemically amplified resists, the mainstream EUV resists used today, are based on a multicomponent system that includes a polymer, a photoacid generator, and a quencher. Ober *et al.* and Park *et al.* pointed out that polymers with small weight-average molecular weight and low polydispersity can effectively reduce chemical stochastics (Fig. 5). The control of the concentration of PAG (Fig. 6) and quencher (Fig. 8) and their uniformity in the resist film (Fig. 7), as well as the development method (Figs. 9–10) and post-exposure baking temperature (Fig. 11), are also critical for reducing the LER and defectivity caused by chemical stochastics. Although the composition of the metal oxide resist is simpler than that of the chemically amplified resist, special attention should be paid to its size and uniformity (Fig. 12).

Simulations are important in research on stochastic effects because of their advantages in studying mechanisms at the nanometer scale. Physical model-based simulations of stochastic effects are intuitive in nature and include dissolution, analytic, and critical ionization models. These models are the most widely used in both academia and industry. Another emerging method is the Monte Carlo simulation of stochastic effects. The random numbers generated by Monte Carlo sampling demonstrate the ability to simulate reactions with a certain probability. Figures 13 and 14 illustrate the procedure for using this simulation method. Finally, a framework combined density functional theory, molecular dynamics, and finite difference method simulation lays the foundation for a first-principles study of stochastic effects in photoresists. Figure 15 shows how this workflow can simulate and calculate the morphology of the exposed photoresist, which is accurate because it is not limited by empirical parameters.

Conclusions and Prospects This article presents the recent research on stochastic issues in EUV lithography, focusing on chemical stochastics, photon stochastics, and stochastic simulations/models. Photon stochastics is a well-known issue, and it scales with the square root of dose. This can be reduced by incorporating elements with high EUV absorbance into photoresist materials. However, chemical stochastics has been overlooked for a long time and has only been under intense investigation in recent years. Owing to the complex exposure and development mechanisms in EUV lithography and the limitations of the detection methods, such stochastic problems are difficult to identify, classify, and clarify. Fortunately, researchers can rely on various simulation and modeling methods to advance the fundamental understanding of stochastic phenomena in EUV lithography. Stochastic issues have been and will continue to be a key problem limiting the capability of EUV lithography, and hopefully, with a deeper understanding, we can find better ways to reduce them.

Key words extreme ultraviolet; chemical stochastics; photon stochastics; photoresists; acid diffusion distance