

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82502

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02489

研究課題名（和文）ダイレクトリソグラフィの実現を指向した金属極細線加工材料・プロセスの創出

研究課題名（英文）Creation of Metal Ultrafine Fabrication Materials and Processes for Realization of Direct Lithography

研究代表者

山本 洋揮（YAMAMOTO, HIROKI）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 量子機能創製研究センター・主幹研究員

研究者番号：00516958

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：人工知能など情報技術を支えるコンピュータ性能の更なる向上のため、次世代リソグラフィ技術では10nm未満の加工が必要不可欠である。本研究では、メタルレジストのコアとしてEUV吸収係数が高い金属コア（Hf、Zr、Ti）、リガンドとして（メタルクリル酸等）を選定し、メタルレジストの合成を試みた。その結果、6種類のメタルレジストの合成に成功し、EUV露光およびEB照射でネガ型として振る舞い、市販のZEP520Aに比べて高感度、高解像度を示すことを明らかにした。高温（800℃）に加熱してもパターンが残ることが明らかになり、ダイレクトリソグラフィの可能性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はメタルレジストと極端紫外線（EUV）や電子線（EB）といった電離放射線との反応性および、メタルレジストのアグリゲーションの現象を解明する点で、学術的に高い意義がある。また、本研究のダイレクトリソグラフィの実現を指向した金属極細線加工材料・プロセスの創出で得られた研究成果は、最先端の半導体リソグラフィでも現在のところ開発の糸口さえ掴めていない10 nm未満の加工を1nm以下の精度で行うことができる新しい微細加工材料の開発につながり、将来のナノテクノロジーあるいはナノサイエンスの産業応用の実現に繋がるダイレクトリソグラフィのような新規微細加工技術として期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to improve the performance of computer, which support IT such as artificial intelligence, it is essential for next generation lithography to achieve less than 10 nm ultrafine fabrication technique. In this study, six kinds of hybrid inorganic-organic resist materials were synthesized and examined the lithographic performances of sensitivity, resolution using extreme ultraviolet (EUV) exposure tool and electron beam (EB) lithography system. In the case of all hybrid inorganic-organic resist materials, the phenomena induced by EB account for a negative tone resist because the exposed areas undergo a crosslinking reaction. Hf-based metal resists showed best resolution and sensitivity compared to commercial ZEP 520A. Also, it was clarified metal resists remained after annealing and etch durability increased by annealing metal resists. From these studies, the knowledge for realization for ultrafine patterns with less than 10 nm for direct lithography was obtained.

研究分野：ビーム応用工学

キーワード：材料・加工 半導体微細化 ナノ加工 ナノ材料

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、16 nm 以下の大量生産を可能にしているリソグラフィ技術は、半導体デバイスおよび将来の量子コンピュータの作製といった半導体産業やナノテク産業における加工ツールとして有望視されている。半導体業界をはじめ、ナノテク産業では今から 10 年後には 10 nm 未満のパターンを加工することが要求されている。このように、人工知能など情報技術を支えるコンピュータ性能の更なる向上のため、次世代リソグラフィ技術では 10nm 未満の加工が必要不可欠である。従来の紫外光から、電離作用を引き起こす極端紫外光 (EUV) や電子線 (EB) など量子ビーム利用が求められているが、レジスト材料の要求性能を向上させる設計指針がない。

### 2. 研究の目的

本研究では、量子ビームに対応した新規レジスト材料として金属酸化物ナノ粒子レジストに着目し、量子ビームによるナノ空間で誘起される物理・化学過程を解析することで高感度、高解像度を達成し、シングルナノパターンの熱処理による金属ナノ配線の創製技術を確立することを目指す。

### 3. 研究の方法

金属酸化物ナノ粒子のコアとして EUV 吸収係数が高い 3 種類の金属コアを選定し、メタルレジストの合成を行った。また、合成したメタルレジストを ArF 露光装置、KrF 露光装置、EUV 露光装置および電子線描画装置を使って化学変化を誘起させ、シクロヘキサノンで現像し、感度曲線を作製した。また、合成したメタルレジスト溶液をシリコン基板の上にスピコートすることで、薄膜を形成し、電子ビーム描画装置で照射し、微細パターンを形成した。また、10nm 未満の加工を実現するための新しい微細加工技術の創成に糸口を見つけるために、トップダウンとボトムアップの融合技術である誘導自己組織化 (Directed Self-assembly) といった革新的な材料・プロセスに関する研究も行うため、ニトロベンゼンから成る自己組織化単分子膜 (SAM) を電子線で照射して還元させ、PS-b-PMMA のラメラ配向にどう影響するかを調べた。また、次世代 EUV リソグラフィで有望視されている EUVFEL 等を指向した超短パルス EUV によるレジスト材料への照射効果を調べるために、PMMA の超短パルス EUV による感度評価を実施した。また、反応性イオンエッチングによって電子線照射前後でのエッチング耐性について調べた。さらに、合成したメタルレジスト薄膜の現像過程を水晶振動子マイクロバランス法 (QCM 法) で調べるとともに、メタルレジストを 800°C で熱処理することで、ダイレクトリソグラフィが可能であるか調べた。

### 4. 研究成果

メタルレジストのコアとして EUV 吸収係数が高い 3 種類の金属コア (Hf, Zr, Ti) を選定し、リガンドとして (メタルクリル酸、イソ酪酸、安息香酸等) を選定し、それぞれの合成条件を変えることでメタルレジストの合成を試みた結果、6 種類のメタルレジストを合成することに成功した。図 1 はメタルレジストの金属コアが Hf、リガンドがメタルクリル酸の TEM 画像である。合成した酸化ハフニウムナノ粒子の直径は約 5 nm であり、均一な酸化ハフニウムナノ粒子が観察された。また、合成したメタルレジストを ArF 露光装置、KrF 露光装置、EUV 露光装置および電子線描画装置を使って化学変化を誘起させ、感度曲線を試みた。図 2 は Hf の金属コアおよびリガンドがメタクリル酸 (MMA) からなるメタルレジストの EUV による感度曲線である。Hf からなるメタルレジストの感度はおよそ 3 mJ/cm<sup>2</sup> であることがわかり、他の Zr と Ti からなるメタルレジスト (4 mJ/cm<sup>2</sup>, 5 mJ/cm<sup>2</sup>) よりも感度が高いことが明らかになった。また、EUV 露光および EB 照射することにより、溶解性が下がることから合成したメタルレジストはネガ型として振る舞うことが明らかになった。さらに、EB 照射においても合成したメタルレジストは高い感度を示した。さらに、電子線描画装置でパターン加工するとき綺麗なパターンが形成されていることが観測された。図 3 は Hf から成る金属コアおよびリガンドがメタクリル酸 (MMA) から成るメタルレジストのライン&スペ

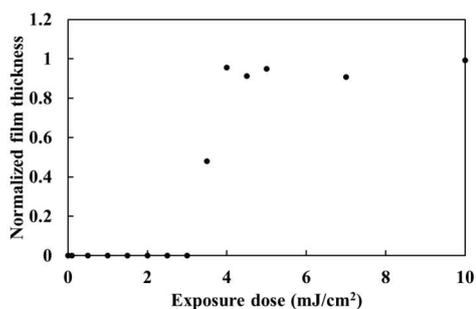


図 1. ハフニウムナノ粒子 (リガンドメタクリル酸) の感度曲線

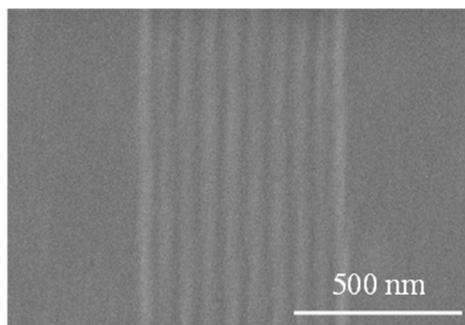


図 2. ハフニウムナノ粒子 (リガンドメタクリル酸) のライン&スペースの SEM 画像

ースパターンの SEM 画像である。100 kV の電子ビーム描画装置を使って微細パターンを試みた結果、Ti および Zr の金属コアのメタルレジストは線幅 100 nm と線幅 50 nm の 1:1 のラインアンドスペースパターンが形成された一方、Hf の金属コアから成るメタルレジストでは、32 nm の 1:1 のラインアンドスペースパターンが解像可能であることを明らかにした。このように、Hf の金属コアのメタルレジストのほうが、Zr や Ti の金属コアのメタルレジストより解像性が高いことがわかり、感度曲線の結果と同様に、Hf が最も高解像度を示すことが明らかになるとともに、市販の ZEP520A に比べて高感度および高解像性を示すことがわかった。このように、合成したメタルレジストは次世代レジスト材料として有望であることが明らかになった。また、リガンドの種類を変えると、感度が変化することがわかり、金属コアやリガンドの違いによってレジスト性能が変化することが明らかになった。これは、EUV 吸収係数が高いことだけが感度に影響しているのではなく、メタルレジストの粒径サイズやその分布および成膜性がレジスト性能に影響することが明らかになった。さらに、合成したメタルレジスト薄膜の現像過程を水晶振動子マイクロバランス法 (QCM 法) で調べた結果、メタルレジストでも測定可能であることを実証した。また、従来から用いられているポリマー樹脂により構成されたレジストパターンと比較してエッチング耐性を有することが明らかにした (図 4 参照)。さらに、露光、加熱後、高温でメタルレジストを加熱することで、リガンドが壊れ、アグリゲーション過程を引き起こることを見出した。また、リガンドの種類によって熱脱離が異なることがわかった。しかしながら、メタルレジストのアグリゲーション過程の解明を AFM で試みた結果、ドリフトが原因で AFM 測定によるアグリゲーションの In situ 測定には成功しなかった。そこで、EUV 露光装置でパターンを形成させると同時に、高温 (800°C) に加熱してメタルレジストのアグリゲーションを行ったところ、800°C でパターンが残ることを明らかにした。以前の研究では、400°C までは銀ナノ粒子がアグリゲーションすることがわかっていたが、600°C では高温になりすぎて銀ナノ粒子が溶けてしまうことが明らかになってきたが、今回のメタルレジストは高温でもパターンが残ることが明らかになり、ダイレクトリソグラフィを行える可能性を示すことができた。さらに、焼成すること (セラミックス化) することで大幅にエッチング耐性が上がることも明らかにした (図 4 参照)。

また、10nm 未満の加工を実現するための新しい微細加工技術の創成に糸口を見つけるために、トップダウンとボトムアップの融合技術である誘導自己組織化 (Directed Self-assembly: DSA) といった革新的な材料・プロセスに関する研究も行った。図 5 は金蒸着したシリコン基板上に自己組織化単分子膜 (SAM) を形成後に電子線で化学パターンを作製した上のラメラ PS-*b*-PMMA ブロック共重合体の PMMA 相をエッチングで除いた後の SEM 画像である。このように、化学パターン部分に PS-*b*-PMMA のラメラ配向を起こさせることに成功した。本研究により、SAM 基板の還元処理が PS-*b*-PMMA のラメラ配向に決定的な役割をすることが明らかにするとともに、PS-*b*-PMMA がラメラ配向を行うためには適切な線量とアニーリング温度が中性層のチューニングに必要であることを明らかにした。トップダウンとボトムアップの融合技術である DSA を実現するための新しい微細加工技術の創成に糸口を見つけることができた。

また、次世代 EUV リソグラフィで有望視されている EUVFEL 等を指向した超短パルス EUV によるレジスト材料への照射効果を調べるために、PMMA の超短パルス EUV による感度評価を

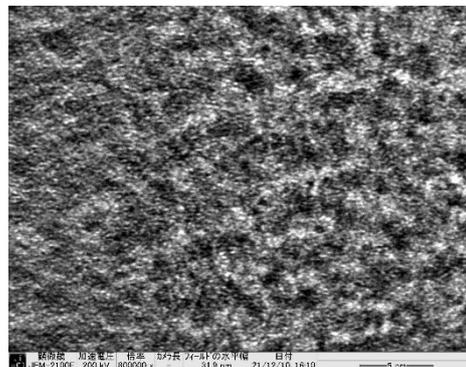


図 3. ハフニウムナノ粒子 (リガンドメタクリル酸) の TEM 画像

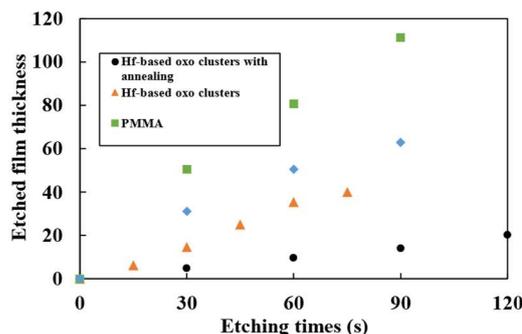


図 4. ハフニウムナノ粒子 (リガンドメタクリル酸) のアニーリング前後のエッチング耐性

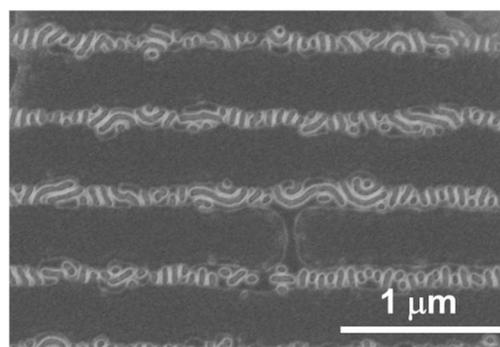


図 5. 金蒸着したシリコン基板上に SAM を形成後に電子線で化学パターンを作製した上のラメラ PS-*b*-PMMA ブロック共重合体の PMMA 相をエッチングで除いた後の SEM 画像

実施した結果、一般的な EUV 露光装置のナノ秒パルス EUV の場合に比べて、ピコ秒・フェムト秒の超短パルス EUV 照射ではレジスト感度が一桁以上高くなることを明らかになり、次世代 EUV-FEL に適したレジスト設計指針が必要であることを明らかにした。具体的には、レジストとして PMMA (Mw=350,000) を用い、トルエンに溶解した後、スピコートによって Si 基板上に塗布した。その成膜したレジスト膜をピコ秒光源である関西研軟エックス線レーザー (Soft X-Ray Laser: SXRL) を用いて照射し、PMMA の現像液として、メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールの 1:3 混合溶液を用い、60 秒間室温で現像後、原子間力顕微鏡を用いて残った PMMA 薄膜の膜厚を測定し、感度測定を行った結果、ピコ秒超短パルス照射では従来のナノ秒光源よりもレジスト感度が高くなることを実証した。また、サンプルの一部は現像前にマイクロエリア X 線光電子分光(XPS)を用いて化学構造の変化を測定した結果、超短パルス EUV による化学結合の効果的な主鎖、側鎖の切断がピコ秒短パルス EUV 照射における PMMA の高感度化の原因であることを示唆された。さらに、ピコ秒光源である関西研の SXRL の結果と同様、SACLA のフェムト秒短パルスである SXFEL 照射でも従来のナノ秒光源 EUV よりレジスト感度が高くなることを実証した (図 6 参照)。これらの成果により、従来の EUV と高強度・超短パルスのような次世代 EUV では誘起されている反応が異なる可能性があることが示唆された。

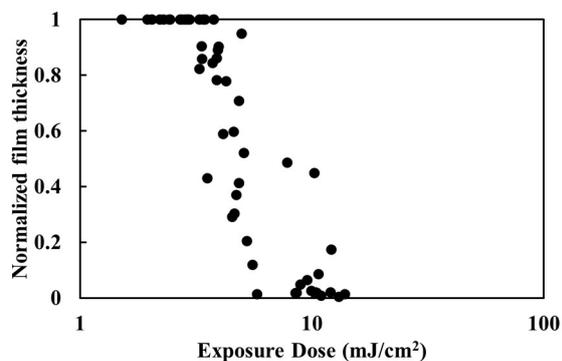


図 6. SXFEL による PMMA の感度曲線

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamamoto Hiroki, Ito Yuko Tsutsui, Okamoto Kazumasa, Shimoda Shuhei, Kozawa Takahiro	4. 巻 63
2. 論文標題 A study on the resist performance of inorganic-organic resist materials for EUV and electron-beam lithography	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 04SP87 ~ 04SP87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad38c5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hatano Tsuyoshi, Fukawa Akihiro, Yamamoto Hiroki, Akiba Keiichirou, Demura Satoshi, Takase Kouichi	4. 巻 63
2. 論文標題 Competitive coexistence of ferromagnetism and metal insulator transition of V02 nanoparticles	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 04SP07 ~ 04SP07
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad2d04	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hosaka Yuji, Yamamoto Hiroki, Ishino Masahiko, Dinh Thanh-Hung, Nishikino Masaharu, Kon Akira, Owada Shigeki, Inubushi Yuichi, Kubota Yuya, Maekawa Yasunari	4. 巻 34
2. 論文標題 Study on Irradiation Effects by Femtosecond-pulsed Extreme Ultraviolet in Resist Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 95 ~ 98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.34.95	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroki Yamamoto, Guy Dawson, Takahiro Kozawa, and Alex P.G. Robinson	4. 巻 4
2. 論文標題 Lamellar orientation of a block copolymer via an electron-beam induced polarity switch in a nitrophenyl self-assembled monolayer or a Si etching treatments	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Quantum Beam Science	6. 最初と最後の頁 1 ~ 10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/qubs4020019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 山本 洋揮, 古澤孝弘
2. 発表標題 フォトリソグラフィと電子線リソグラフィのメタルレジストの リソグラフィ 特性における基礎研究
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本洋揮, 岡本一将, 古澤孝弘, 前川康成
2. 発表標題 メタルレジストのレジスト性能に関する研究
3. 学会等名 第66回放射線化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本洋揮, 保坂勇志, 石野雅彦, チンタンフン, 古澤 孝弘, 前川康成
2. 発表標題 レジスト材料における超短パルスEUV照射効果に関する研究
3. 学会等名 第72回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroki Yamamoto, Yuko Tsutsui Ito, Kazumasa Okamoto and Takahiro Kozawa
2. 発表標題 Study on Resist Performance of Inorganic-Organic Resist Materials for EUV and EB Lithography
3. 学会等名 36th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名	Hiroki Yamamoto, Yuko Tsutsui Ito, Kazumasa Okamoto and Takahiro Kozawa
2. 発表標題	Study on Resist Performance of Inorganic-Organic Resist Materials for EUV and EB Lithography
3. 学会等名	SPiE Advanced Lithography + Patterning 2024 (国際学会)
4. 発表年	2024年

1. 発表者名	Hiroki Yamamoto, Yuji Hosaka, Ishino Masahiko, Dinh Thanh-Hung, Nishikino Masaharu, Kon Akira, Owada Shigeki, Inubushi Yuichi, Kubota Yuya, Maekawa Yasunari
2. 発表標題	Study on Irradiation Effects by Femtosecond-pulsed Extreme Ultraviolet in Resist Materials
3. 学会等名	The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Online meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	山本洋揮
2. 発表標題	最先端量子ビームによる次世代リソグラフィ材料・プロセスの開発
3. 学会等名	第18回放射線プロセスシンポジウム (招待講演)
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	山本 洋揮
2. 発表標題	電子線によるポリマー膜中の金属ナノ粒子の生成およびパターンニングに関する研究
3. 学会等名	第69回高分子学会年次大会
4. 発表年	2020年

1. 発表者名 山本洋揮
2. 発表標題 電子ビーム照射による有機・無機ハイブリッド微細パターンの直接形成
3. 学会等名 第69回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本洋揮
2. 発表標題 金ナノパターン上のジチオールで修飾した金属ナノ粒子の配列制御
3. 学会等名 第68回 応用物理学春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 レジスト材料、レジストパターンの製造方法、及び レジストパターン	発明者 吉村公男、山本洋揮、出崎亮、古澤孝弘、前川康成、他3名	権利者 量子科学技術研究開発機構
産業財産権の種類、番号 特許、2022-067860	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	University of Birmingham		