

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2010～2012

課題番号：22246128

研究課題名（和文） 量子ビーム複合利用によるナノ空間反応および反応場の研究

研究課題名（英文） Study on nanoscale chemical reactions and reaction sites using quantum beams

研究代表者

古澤 孝弘 (KOZAWA TAKAHIRO)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：20251374

研究成果の概要（和文）：半導体量産ラインでは、集束性の高い高品質のエネルギーである量子ビームと低質・安価な熱エネルギーを組み合わせることにより、高解像度かつ高感度な加工が実現されてきた。本研究では電子線、レーザー、極端紫外光（EUV）、X線等の量子ビームを加工手段かつ分析手段として最大限活用することにより、量子ビームをトリガーとして開始され、16nm以下の領域において完結させる必要がある化学反応および反応場の詳細を解析し、得られた知見をもとにモンテカルロシミュレーションコードを開発した。

研究成果の概要（英文）：In the high-volume production lines of semiconductor devices, high-resolution and high-throughput manufacturing has been achieved through the combination of expensive high-quality quantum beam and inexpensive low-quality thermal energy. In this study, nanoscale chemical reactions and reaction sites were investigated by using state-of-the-art quantum beams such as electron beam, laser, extreme ultraviolet (EUV) radiation, and X-ray. On the basis of the obtained knowledge, Monte Carlo simulation code was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2011年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2012年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
総計	26,400,000	7,920,000	34,320,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：放射線、X線、粒子線、半導体超微細化、シミュレーション工学、計算物理

1. 研究開始当初の背景

現在の半導体産業はリソグラフィと呼ばれる超微細加工技術に支えられている。このリソグラフィ技術は年々進歩を遂げ2009年には量産ラインにおいてでさえ線幅60nmをきる加工が行われている。現在の50nm近傍の大量生産は光（ArFエキシマレーザー、波長193nm）を露光源として加工が行われているが、近い将来、光による加工は限界に達することが予想され、代わって波長13.4nmの

極端紫外光（EUV）や電子ビームといった電離放射線領域にある量子ビームが次期露光源として期待されている。特に、EUVを用いた超微細加工は半導体製造用の次世代リソグラフィの最有力候補として期待され、もし、実現されれば、半導体大量生産の主プロセスに電離放射線が初めて用いられることとなり、量子ビームの産業利用は大きな新展開を迎えることとなる。電離放射線領域にある量子ビームは波長が短い分、光よりも微細な領

域にエネルギーを付与し、化学反応を起こさせることが可能であるが、露光源のエネルギーが一般的な材料のイオン化エネルギーを超えるため、材料設計上は、感光分子の励起状態を利用した像形成から、材料マトリクスのイオン化を利用した像形成への転換を意味し、抜本的な材料設計の変更が必要となる。しかし、EUV リソグラフィ開発が本格化した当初、このような変革に産業界が対応するための学術基盤の整備は不十分なままであった。このような背景の下、EUV が微細加工材料（レジストと呼ばれる有機材料）に誘起する基礎反応機構の解明が行われ、現在は、2011年に予定されている EUV リソグラフィによる 22nm パイロットラインの導入のためのレジストの開発目処がたった状況にある。22nm ノードにおけるレジスト開発のキーワードは放射線化学と像形成効率であった。今後、大学が果たすべき役割は 16nm 以下の材料開発のための基礎研究である。16nm 以下の材料設計のキーワードは、反応場の変化を利用した化学反応制御およびコンピュータ支援材料設計である。

2. 研究の目的

半導体大量生産用リソグラフィでは求められる生産性を満たすため化学増幅型と呼ばれる高感度レジストが使用されている。このレジストは露光により酸発生剤を分解させ、酸による像を生成した後、加熱により酸触媒反応を進行させパターンを生成する。16nm 以下の加工においても、感度要求を満たすため化学増幅機構は不可欠であり、さらに現像後のレジストパターン表面のラフネス【ラインエッジラフネス(LER)と呼ばれる】を 1nm 以下に抑えることが要求される。従って、16nm 以下の加工の実現は、開かれた系に量子ビームを使って限られた量のエネルギーを局所的に与えた後、(拡散を伴う)化学反応を 16nm 以下の領域で 1nm 以下の精度で制御することを意味し、このような加工の実現のためには、反応場を制御すること(例えば、酸触媒反応の結果生じる反応場の変化を利用し、未露光部に対して露光部での酸拡散を促進し、異方性拡散を誘起する等)が必要不可欠であり、反応の詳細を解明するだけでなく、反応場の状態をナノメートルスケールで解明することが要求される。本研究では、量子ビームがナノ空間に誘起する化学反応を、反応場の状態変化を考慮した上で、エネルギー付与過程から中間活性種の初期空間分布と空間分布の時間変化を含め解明することにより、将来、量子ビームがナノ空間に誘起する現象を、次世代リソグラフィやナノリソグラフィのような極限状態において使いこなすための学術基盤を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、近年、目覚しく多様化かつ高度化している量子ビームを加工かつ分析手段として活用するとともに、量子ビームによるエネルギー付与過程からレジスト像形成までをシミュレーションすることにより、有機材料中のナノ領域に誘起される化学反応と反応場の詳細を解明する。照射源としてフェムト秒電子線、電子線描画装置(ナノビーム)、フェムト秒レーザー、プラズマ EUV 光源、EUVFEL、X線等を用いる。反応解析にはフェムト秒電子線・フェムト秒レーザー複合利用によるフェムト秒パルスラジオリシス法を用いる。さらに、実験から得られる情報をシミュレーションを介して結合することにより、研究を遂行する。

4. 研究成果

化学増幅型レジスト中に形成された光学像は、光子と物質の相互作用を経て酸像に変換され、酸像は酸触媒反応を経て、一般に潜像とよばれる Chemical Image に変換される。酸触媒反応後の化学組成の違い(典型的には分子の極性の違い)により、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度差が生じ、溶解速度の非線形性から、潜像を現像することにより矩形のレジストパターンが得られる。本研究では、量子ビーム複合利用により、レジスト中に誘起されるナノ空間反応と反応場の変化を解明し、得られた反応機構をモデル化することにより、モンテカルロシミュレーションコードを開発した。図1にハーフピッチが 16nm のライン&スペースパターンの代表的な計算結果を示す。露光によって生成する酸分布の統計効果と、その後続く酸触媒反応における統計効果を直観的に理解することができる。

図1に示した計算結果に対応する光学像と光子数の揺らぎ(ショットノイズ)および酸像と酸分子数の揺らぎを示す。揺らぎは、レジスト高分子1個が占める体積を単位体積とし、単位体積当たりの光子数及び分子数の標準偏差で示した。16nm ノードでは、ショットノイズの影響が懸念されているが、図2よりレジストに吸収される光子数の平均値より、標準偏差の方が大きいことが分かる。しかし、図2(b)に示すように、平均値に対する標準偏差の大きさは、酸分布では、光子分布より小さくなることが分かる。これは、EUV 光子一個で酸分子が約2個生成するためである。

図2(b)に示した酸分布が、酸触媒反応を介して、潜像と呼ばれる溶解阻害ユニット(保護基)分布に変換される。図3に保護基分布(潜像)の平均値と標準偏差の関係を示す。平均値に対する相対的な標準偏差がさらに減少することが分かる。実際にレジスト中に

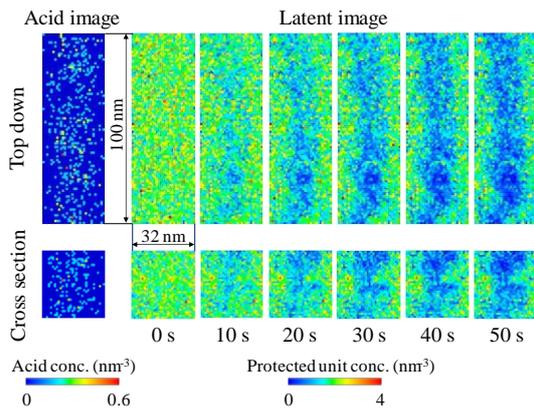


図 1. 16 nm ライン&スペースパターンの酸像と潜像の露光後加熱時間依存性

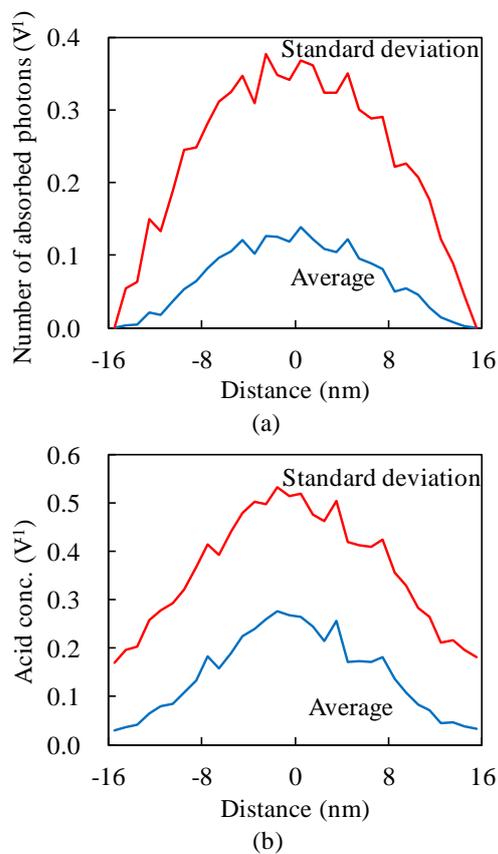


図 2. 図 1 に対応した (a) 吸収光子分布と (b) 酸分子分布。平均値と標準偏差を示す。

生成される潜像は、図 3 に示した平均値の周りを標準偏差 σ で揺らぎ、局所的な保護基濃度の揺らぎが現像後のレジスト表面の揺らぎに変換されるわけであるが、実際に測定される LER の大きさから、おおよそ $\pm 0.4\sigma$ の濃度揺らぎが LER 生成に寄与していることが分かった。

開発したシミュレーションコードによる解析により、表面形状揺らぎとレジスト高分子の分子量依存性、初期分散依存性、保護率依存性等を明らかにした。さらに、次世代高

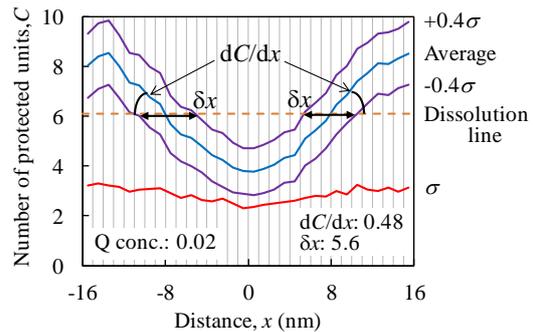


図 3. 保護基分布の平均値と標準偏差。
Q conc はクエンチャー濃度 (nm^{-3}) を示す。

吸収レジストおよび 13.5nm の次の世代のリソグラフィとして注目されている 6.7nmEUV リソグラフィにおけるレジスト解像度、感度、表面形状揺らぎの関係をシミュレーションにより明らかにし、次世代レジスト設計指針を得た。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① T. Kozawa and T. Hirayama, Chemical Gradient of Contact Hole Latent Image Created in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52 巻, 2013, 046502, DOI: 10.7567/JJAP.52.046502.
- ② Y. Komuro, H. Yamamoto, Y. Utsumi, K. Ohomori, and T. Kozawa, Electron and Hole Transfer in Anion-Bound Chemically Amplified Resists Used in Extreme Ultraviolet Lithography, Appl. Phys. Express, 査読有, 6 巻, 2013, 014001, DOI: 10.7567/APEX.6.014001.
- ③ T. Kozawa, Theoretical Study on Acid Diffusion Length in Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 52 巻, 2013, 016501, DOI: 10.7567/JJAP.52.016501.
- ④ T. Kozawa, Effect of Molecular Weight and Protection Ratio on Latent Image Fluctuation of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51 巻, 2012, 126501, DOI: 10.1143/JJAP.51.126501.
- ⑤ T. Kozawa, Stochastic Effect of Acid Catalytic Chain Reaction in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51 巻, 2012, 116503, DOI: 10.1143/JJAP.51.116503.
- ⑥ T. Kozawa and A. Erdmann, Resist Properties Required for 6.67nm Extreme Ultraviolet Lithography, Jpn. J. Appl. Phys.,

- 査読有, 51 巻, 2012, 106701, DOI: 10.1143/JJAP.51.106701.
- ⑦ K. Okamoto, T. Kozawa, K. Oikawa, T. Hatsui, M. Nagasono, T. Kameshima, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, H. Kimura, Y. Senba, H. Ohashi, R. Fujiyoshi, and T. Sumiyoshi, Effect of Ultrahigh-Density Ionization of Resist Films on Sensitivity Using Extreme-Ultraviolet Free-Electron Laser, Appl. Phys. Express, 査読有, 5 巻, 2012, 096701, DOI: 10.1143/APEX.5.096701.
- ⑧ T. Kozawa, Relationship between Absorption Coefficient and Line Edge Roughness of Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, 25 巻, 2012, 625-631.
- ⑨ T. Kozawa, Relationship between Stochastic Effect and Line Edge Roughness in Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography Studied by Monte Carlo Simulation, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51 巻, 2012, 086504, DOI: 10.1143/JJAP.51.086504.
- ⑩ T. Kozawa, Lower Limit of Line Edge Roughness in High-Dose Exposure of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 51 巻, 2012, 06FC01, DOI: 10.1143/JJAP.51.06FC01.
- ⑪ T. Kozawa and S. Tagawa, Effect of Acid Generator Decomposition during Exposure on Acid Image Quality of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50 巻, 2011, 076505, DOI: 10.1143/JJAP.50.076505.
- ⑫ T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Assessment and Extendibility of Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography: Consideration of Nanolithography beyond 22nm Half-Pitch, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50 巻, 2011, 076503, DOI: 10.1143/JJAP.50.076503.
- ⑬ T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Analysis of Dose-Pitch Matrices of Line Width and Edge Roughness of Chemically Amplified Fullerene Resist, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50 巻, 2011, 126501, DOI: 10.1143/JJAP.50.126501.
- ⑭ T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Diffusion Control Using Matrix Change during Chemical Reaction for Inducing Anisotropic Diffusion in Chemically Amplified Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 49 巻, 2010, 036506, DOI: 10.1143/JJAP.49.036506.
- ⑮ T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Reconstruction of Latent Images from Dose-Pitch Matrices of Line Width and Edge Roughness of Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet Lithography, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 49 巻, 2010, 066504, DOI: 10.1143/JJAP.49.066504.
- ⑯ K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, and S. Tagawa, Dynamics of Radical Cation of Poly(4-hydroxystyrene)-Based Chemically Amplified Resists for Extreme-Ultraviolet and Electron Beam Lithographies, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 49 巻, 2010, 106501, DOI: 10.1143/JJAP.49.106501.

[学会発表] (計 5 件)

- ① T. Kozawa, Resist properties required for 6.67 nm extreme ultraviolet lithography, 10th Fraunhofer IISB Lithography Simulation Workshop, 2012年9月21日, Hersbruck, Germany.
- ② T. Kozawa, Status and Challenge of Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography, 2012 International Workshop on EUVL, 2012年6月6日, Maui, Hawaii, USA.
- ③ T. Kozawa, and A. Erdmann, Theoretical study of 11-nm-fabrication using 6.67-nm EUV lithography, 9th Fraunhofer IISB Lithography Simulation Workshop, 2011年9月16日, Hersbruck, Germany.
- ④ T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Analysis of Chemical Reactions Induced in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, European Symposium of Photopolymer Science, 2010年11月30日, Mulhouse, France.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bms/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古澤 孝弘 (KOZAWA TAKAHIRO)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号: 20251374

(2) 研究分担者

楊 金峰 (YANG JINFENG)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号: 90362631

小林 一雄 (KOBAYASHI KAZUO)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号: 30116032

山本 洋揮 (YAMAMOTO HIROKI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：00516958