

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560032

研究課題名(和文)水素ラジカルと高分子固体との表面反応にアレニウス則を適用した化学反応機構解明

研究課題名(英文)Chemical reaction mechanism analysis of applying the Arrhenius law to the surface reaction between the hydrogen radical and the polymer solid

研究代表者

堀邊 英夫(HORIBE, HIDEO)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00372243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：高分子固体と気相ラジカルとの表面反応は、多くの場合、熱的非平衡状態で進行するため解析が難しい。本研究では熱平衡に近い状態で行う独自の技術を開発し、固相-気相の表面反応にアレニウス則を適用し、化学反応時の反応次数や活性化エネルギーを明らかにした。具体的には、化学構造の異なるポリマーに対して、加熱触媒体法により生成した水素ラジカルによる分解速度を評価し反応の律速段階を求め、高分子固体と水素ラジカルとの固相-気相の表面反応を解明した。

研究成果の概要(英文)：The surface reaction of the polymer solid and the radical are difficult to analysis to proceed in the thermal nonequilibrium state. In this study, we developed a unique technology to perform in thermal equilibrium by applying the Arrhenius law for surface reactions in the gas phase and the solid phase, and it was clarified the reaction order and the activation energy in the chemical reaction. Specifically, it evaluated the rate of degradation of polymer by hydrogen radicals and elucidated the surface reaction of the polymer solid and hydrogen radicals.

研究分野：高分子材料工学

キーワード：水素ラジカル 加熱触媒体 高分子固体 表面反応 アレニウス則 化学反応機構

1. 研究開始当初の背景

近年、高分子固体と気相ラジカルとの表面反応を追及し解明することは、次世代半導体プロセス技術やライフサイエンス分野における研究開発において益々重要性を増してきている。例えば、半導体プロセス分野では微細加工用感光性高分子(レジスト)の除去技術や有機 low-*k* 膜の高精細エッチング技術の開発等において、またライフサイエンス分野ではポリマー表面の修飾・改質による細胞接着・増殖制御技術の開発において、上記表面反応の追及は技術開発の根幹を成していると言っても過言ではない。しかしながら、固体表面と気相ラジカルとの反応は、多くの場合、熱的に非平衡状態で進行するため、物理的・化学的取り扱いが極めて困難な系である。更に、高分子表面は、表面構造が規定可能である無機物質に比較し複雑である。以上のことを踏まえると、高分子固体と気相ラジカルとの表面反応や相互作用の追及は、学術的にも産業応用的にも非常に重要かつチャレンジングな研究課題であると言える。

2. 研究の目的

高分子固体と気相ラジカルとの表面反応は、多くの場合、熱的非平衡状態で進行するため解析が非常に難しい。これまで研究代表者らは、加熱触媒体法により生成した水素ラジカルによるレジストの還元分解(除去)の反応機構の解明に取り組んできた。その結果、上記反応を熱平衡に近い状態で行う独自の技術を開発し、固相-気相の表面反応にアレニウス則を適用し、化学反応時の反応次数や活性化エネルギーを明らかにしつつある。本研究では、上記技術を用い、化学構造の異なるポリマーに対して水素ラジカルによる分解速度を評価し、ポリマーの化学構造や分子量依存性、反応の律速段階を求めることにより、最終的に高分子固体と水素ラジカルとの固相-気相の表面反応を解明する。

3. 研究の方法

加熱触媒体法により生成した水素ラジカルは、加熱触媒体(ここではタングステン)表面のダングリングボンドに注入した水素分子が水素原子として解離吸着し熱脱離することで生成される。加熱触媒体では、プラズマのようにラジカル以外の電子やイオン等の各種粒子、および高エネルギーの真空紫外光が存在しない。よって加熱触媒体を用いた系では、気相ラジカルと固体表面との反応のみを取り扱うことが可能となる。

更に、水素ラジカルを用いたレジスト除去技術は、半導体デバイス分野における従来法の酸素ラジカルによるレジストアッシングのような基板や金属配線の酸化劣化がなく、また硫酸過酸化水素混合液によるレジスト剥離における環境負荷の問題も発生せず、次世代の新規なレジスト除去技術として、極めて環境にやさしい有望な技術であると言える。

る。

実際に研究代表者らは、代表的な *i* 線用ボジ型レジストであるノボラック樹脂/ナフトキノンジアジド(naphthoquinonediazide: NQD) レジストの高速除去や、従来方式では除去が困難と言われる高ドーズイオン注入レジスト(ドーズ量: $\sim 5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$) の除去等を実証し、この手法の高いポテンシャルを示してきた。しかしながら、水素ラジカルとレジストとの詳細な反応機構は、高分子固体と気相ラジカルとの表面反応の解析の困難さゆえにほとんど明らかにできていない。そこで本研究の産業応用的側面としては、水素ラジカルを用いたレジスト除去技術を確立することにより環境にやさしい半導体デバイス作製技術として、一方、学術的側面としては高分子固体と水素ラジカル(気相ラジカル)との固相-気相表面反応の解明とその体系化を目指し、以下の項目を実施した。

(1) ポリマー、レジストの化学構造、密度、分子量が水素ラジカルとの反応性に及ぼす影響

現在、レジストの高解像度化の要請から露光波長が短波長化しており、レジストのベースポリマーもノボラック樹脂(*i* 線用、波長=365nm)、ポリビニルフェノール(KrF エキシマレーザ用、波長=248nm)、ポリメチルメタクリレート(ArF エキシマレーザ用、波長=193nm)等多岐にわたり、今後は極端紫外光(EUV、波長=13.5nm)が最有力候補と言われている。この流れを踏まえ、本研究では、化学構造の異なるポリマー、分子量の異なるポリマー、および各種レジスト材料と水素ラジカルとの反応性を検討した。

(2) ポリマーやレジストと水素ラジカルとの反応にアレニウス則を適用した化学反応機構解析

ポリマーやレジストと水素ラジカルとの反応において、熱平衡に限りなく近い状態で還元分解反応を起こさせる独自の手法(アレニウス則の適用)に取り組んでいる。この独自の手法を、レジストに適用させ、反応の活性化エネルギーの定量化や反応の律速段階を同定することにより、非常に困難と言われる「レジストと水素ラジカルとの固相-気相表面反応機構」そのものを解明する。

4. 研究成果

(1) タングステンによる加熱触媒体(Hot-wire法)により生成した強い還元力を有する水素ラジカルを用いポリマー薄膜の分解速度を評価した。具体的には、水素ラジカル照射時間、レジストの初期膜厚、ポリマーの化学構造、ポリマーの分子量等をパラメータにポリマーの除去速度を測定した。1回の水素ラジカル照射時間が長時間になるに伴い、加熱触媒体からの輻射熱により基板温度が上昇し水素ラジカルとポリマーとの反応性が向上するため、ポリマーの除去速度は速くなった。

また、スピンコート時の回転数を変えてポリマー膜の初期膜厚を変えた場合、膜厚が厚いほど、膜中の残存溶媒が多いため水素ラジカルによる除去速度が速くなった。さらに、水素ラジカル照射初期では、膜中の残存溶媒の蒸発による膜減りが起こり、ポリマーの除去速度が速くなることが判明した。それ以降の時間における水素ラジカル照射では残存溶媒の影響がなくなるため同じ除去速度になることがわかった。以上より、水素ラジカルとポリマーとの反応性を検討する際には、水素ラジカル照射時間を固定し、かつ残存溶媒の影響の無い時間域のデータを用いる必要があることがわかった。また、ポリマーの分子量が異なる場合でも除去速度は同じであることが明らかになった。これは、水素ラジカルのアタックサイトとなるポリマー膜表面の官能基数は分子量により変化しないためであると考えられる。

(2)水素ラジカルによる化学構造が異なるポリマーとしてArFレジストのベース樹脂であるPMMA系ポリマー薄膜の除去速度(反応速度)を検討し、ポリマーの化学構造と除去性との関係を明らかにした。

評価したPMMA系ポリマー(図1)を大きく2種類に分けて、以下に示す。

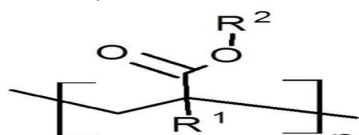


図1 PMMA系ポリマーの化学構造

まずAグループのポリマーには、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチルメタクリレート(PEMA)、ポリメチルアクリレート(PMA)、ポリエチルアクリレート(PEA)、ポリアクリル酸(PAA)の5つを用いた。PMAとPEAは、PMMAおよびPEMAのR₁がメチル基から水素原子に置き換わった構造である。Bグループのポリマーには、Aグループと同じPMMA、PEMAに加えて、ポリプロピルメタクリレート(PPrMA)、ポリシクロヘキシルメタクリレート(PCHMA)、ポリフェニルメタクリレート(PPhMA)、ポリベンジルメタクリレート(PBeMA)の6つのポリマーを用いた。Bグループのポリマーは全てR₁がメチル基となっている。PMMA、PEMA、PPrMA、PCHMAはR₂のアルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基と高くなっており、除去速度はその順番で若干だが遅くなる結果が得られた。一方、PPhMAやPBeMAの除去速度は、上記の4つに比較し13~17%の除去速度と非常に遅かった。この除去速度の違いは化学構造中のベンゼン環の有無に起因するものと考えられる。ベンゼン環の共鳴安定化や結合エネルギーの高いC=C結合の存在が、水素ラジカルによる分解反応の抑制につながったものと考えられる。よって、主鎖崩壊型かつベンゼン環を含まないポリマーが比較的容易に除去できることから、加熱触媒法を用いて生成した水素ラジカルによるレジスト除去方式は、ArF用レジストの除去プロセス

図2にAグループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係を示す。PMA、PEAおよびPAAの除去速度は、PMMAやPEMAに比較し6~30%の除去速度と非常に遅かった。PMMAやPEMAの側鎖のR₁はメチル基であるが、PMAやPEA、PAAは水素原子である。R₁基が水素原子以外の原子のビニル系ポリマ

ーは、外部からのエネルギー供給(例;電子線や照射)で主鎖切断が起こりやすい(主鎖崩壊型)といわれている。一方、R₁基が水素原子のものは、主鎖同士が架橋する(主鎖架橋型)といわれている。PMAやPEA、PAAは主鎖架橋型に分類できる。主鎖架橋型ポリマーでは、水素ラジカルによる還元分解とともに主鎖架橋が並行して起こるため、低分子へ

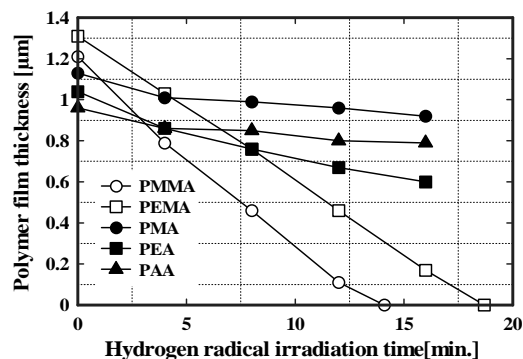


図2 Aグループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係

の分解反応が見かけ上抑制され除去速度が低下したと考えられる。

図3にBグループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係を示す。PMMA、PEMA、PPrMA、PCHMAはR₂のアルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基と高くなっており、除去速度はその順番で若干だが遅くなる結果が得られた。一方、PPhMAやPBeMAの除去速度は、上記の4つに比較し13~17%の除去速度と非常に遅かった。この除去速度の違いは化学構造中のベンゼン環の有無に起因するものと考えられる。ベンゼン環の共鳴安定化や結合エネルギーの高いC=C結合の存在が、水素ラジカルによる分解反応の抑制につながったものと考えられる。よって、主鎖崩壊型かつベンゼン環を含まないポリマーが比較的容易に除去できることから、加熱触媒法を用いて生成した水素ラジカルによるレジスト除去方式は、ArF用レジストの除去プロセス

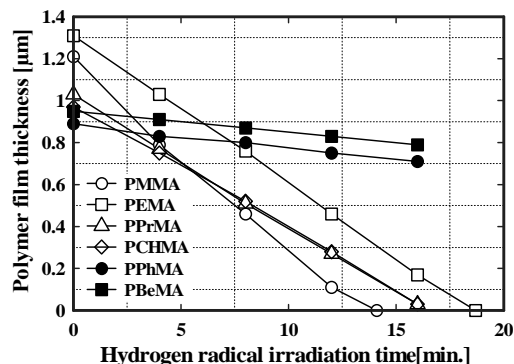


図3 Bグループに属するポリマーの水素ラジカル照射時間と膜厚との関係

に有用であると言える。

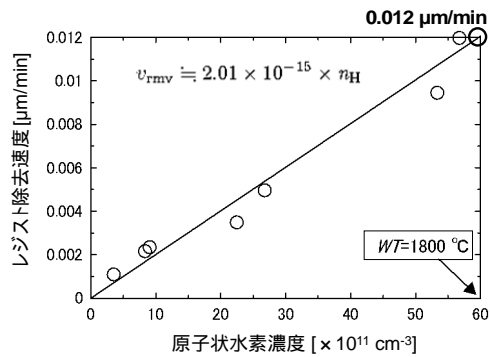


図4 水素ラジカル濃度とレジスト除去速度の関係

(3) 図4に示すように、水素ラジカル濃度とレジスト除去速度は1次の関数であることが判明した。この関係から、触媒体温度1800℃、触媒体と基板との距離(DCS)が100mmのとき、レジスト除去速度が0.012 μm/minの時の原子状水素濃度は6.0 X10¹² 個/cm³であると言える。

生成直後の水素ラジカルは「触媒体温度 - 1000℃」に相当する高い運動エネルギーを有するため、水素ラジカルとポリマーは通常は熱的非平衡状態にある。触媒体と基板との距離を100mm以上とし、水素ラジカルと気相中のガス分子との衝突回数を増加させ(水素ラジカルの平均自由行程 0.8mm)、水素ラジカルの運動エネルギーを緩和させる。衝突による水素ラジカルのエネルギー緩和を大きくするため、反応ガスにN₂等の軽いガスを多量(90vol.%程度)に添加する(窒素ラジカルの生成効率は水素ラジカルの1/10000程度であるため、窒素ラジカルとレジストやポリマーとの反応の影響は無視できる)。

次に、水素ラジカルとレジストとの反応の活性化エネルギー(E_{0A})を、異なるDCSにおいて、平均基板温度に対するレジスト除去速度のアレニウスプロットを作成し、その傾きから求めた。DCSが20, 60 mmでは、E_{0A}は一定とならず、触媒体温度が2040℃, 2240℃, 2420℃と高くなるほどE_{0A}が減少する傾向になった。これは、DCSが小さいと、触媒体からの放射熱や水素ラジカルの有するエネルギーの影響により反応場の温度を定義することができなかつたためと考えられる。そのため、平均基板温度を反応場の温度として取り扱うことができず、水素ラジカルとレジストとの反応における活性化エネルギーを評価することはできなかつたと考察する。

一方、DCSが100 mmでは、E_{0A}は触媒体温度に依存せず、ほぼ一定となった(図5)。これは、DCSが大きいと、触媒体からの放射熱や水素ラジカルのエネルギーの影響が抑えられ反応場での水素ラジカルの速度分布が平衡

状態となり、平均基板温度を反応場の温度として取り扱うことができたためと考えられる。DCSを100 mm以上とすることで、水素ラジカルとレジストとの反応において、水素ラジカルとベンゼン環(モノマー)との反応の活性化エネルギーとほぼ同じ19kJ/molの活性化エネルギーが得られた。

以上より、活性化エネルギーの観点から水素ラジカルとノボラック系レジストとの反応メカニズムを解明できたと言える。本来は解明が難しい水素ラジカルとレジストとの非平衡反応に対してアレニウス則を適用可能とする手法を確立し、水素ラジカルとレジストとの反応の活性化エネルギーが19kJ/molであることを初めて明らかにすることに成功した。活性化エネルギーより、水素ラジカルによるレジスト除去の反応の律速段階が、水素ラジカルによるレジスト中のベンゼン環の分解反応であると結論付けた。水素ラジカルによりレジストは、シクロヘキサジエニルラジカル、シクロヘキサン環開裂、低分子化合物の過程をたどり、分解・除去されたと考えられる。

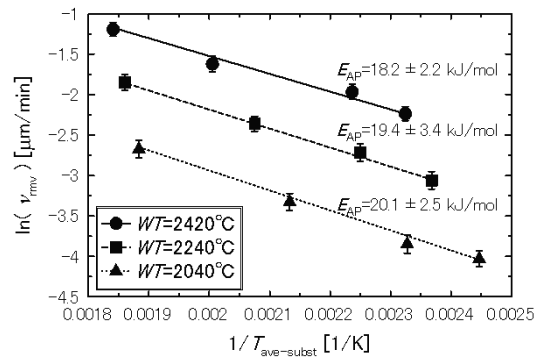


図5 平均基板温度の逆数とレジスト除去速度との関係(DCS =100 mm)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

"Study of the decomposition mechanism of PMMA-type polymers by hydrogen radicals", Y. Arai, Y. Note, Y. Goto, S. Takahashi, M. Yamamoto, T. Nishiyama, A. Kono, T. Ishijima, K. Ishikawa, M. Hori, H. Horibe, *Thin Solid Films*, 査読有, **575**, 12-16 (2015). doi:10.1016/j.tsf.2014.10.021

"Estimation of activation energies for decomposition reaction of polymer by hydrogen radicals generated using hot-wire catalyzer", A. Kono, Y. Arai, Y. Goto, M. Yamamoto, S. Takahashi, T. Yamagishi, K. Ishikawa, M. Hori, H. Horibe,

Thin Solid Films, 査読有, **575**, 17-20 (2015). doi:10.1016/j.tsf.2014.10.020

"High removal rate of cross-linked SU-8 resist using hydrogen radicals generated by tungsten hot-wire catalyzer", **A. Kono**, Y. Arai, T. Maruoka, M. Yamamoto, Y. Goto, S. Takahashi, T. Nishiyama, **H. Horibe**, *Thin Solid Films*, 査読有, **562**, 632-637 (2014).

「タンゲステン加熱触媒体により生成した水素ラジカルによるレジスト用ベースポリマーの分解除去」, 新井 祐, 渡邊 誠, **河野昭彦**, 山岸 忠明, 石川健治, 堀 勝, **堀邊英夫**, 高分子論文集, 査読有, **69**(6), 266-273 (2012) .

[学会発表](計 10 件)

"Decomposition Mechanism of PMMA-type Polymers by Hydrogen Radicals", **H. Horibe**, Eleventh International Conference on Flow Dynamics (ICFD2014), 仙台国際センター(宮城県/仙台市), 2014.10.8-10(招待講演).

「原子状水素を用いたイオン注入レジストの除去性と硬さ」, 山本雅史, 鹿間共一, 長岡史郎, 西山聖, **堀邊英夫**, 第 11 回 Cat-CVD 研究会, 2014 年 7 月 11 日, 東北大学(宮城県/仙台市).

「Hot-Wire 法により生成した原子状水素による PMMA 系ポリマーの除去」, 西山聖, 能登雄祐, 山本雅史, 佐藤絵理子, **堀邊英夫**, 第 11 回 Cat-CVD 研究会, 2014 年 7 月 11 日, 東北大学(宮城県/仙台市).

"水素ラジカルを用いたレジスト除去技術の開発", **堀邊英夫**, 第 56 回 UV/EB 研究会, 住友クラブ(大阪府/大阪市), 2014 年 5 月 16 日(招待講演) .

「加熱触媒体により生成した水素ラジカルによるイオン注入レジストの除去機構の解明」, 若月隆一, 能登雄祐, 西山聖, **堀邊英夫**, 大澤敏, 平成 25 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 16p-A-2, 2013 年 11 月 22 日, 金沢工業大学(石川県/野々市市).

「加熱触媒体により生成した水素ラジカルによる PMMA 系ポリマーの分解」, **堀邊英夫**, 新井祐, 第 10 回 Cat-CVD 研究会, 2013 年 7 月 5 日, 岐阜大学(岐阜県/岐阜市)(招待講演).

「加熱触媒体により生成した水素ラジカルによる PMMA 系ポリマーの分解機構の解明」, 能登雄祐, 新井祐, 高橋聖司, **河野昭彦**, 石川健治, 堀勝, **堀邊英夫**, 平成 24 年度応用物理学会北陸・信越支部学術講演会 16p-A-2, 2012 年 11 月 16 日, 富山大学(富山県/富山市).

「水素ラジカルとポリマーの化学反応性について」, **堀邊英夫**, 豊橋技術科学大学環境・生

命工学系特別講演会, 2012.10.5, 豊橋科学技術大学(愛知県/豊橋市), (招待講演).

「水素ラジカルによる PMMA 系ポリマーの分解反応」, 新井祐, 能登雄祐, 渡邊誠, 鷺見直也, 高橋聖司, **河野昭彦**, 石川健治, 堀勝, **堀邊英夫**, 第 61 回高分子討論会 2N07, 2012 年 9 月 20 日, 名古屋工業大学(愛知県/名古屋市).

「水素ラジカルによる PMMA 系ポリマーの分解機構の解明」, 新井祐, 能登雄祐, 渡邊誠, 鷺見直也, 高橋聖司, **河野昭彦**, 石川健治, 堀勝, **堀邊英夫**, 第 9 回 Cat-CVD 研究会 OS-03, 2012 年 6 月 22 日, 千葉大学(千葉県/千葉市).

[その他]

ホームページ等

<http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/polymer/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀邊 英夫 (HORIBE HIDEO)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 0 0 3 7 2 2 4 3

(2) 研究分担者

河野 昭彦 (KONO AKIHIKO)

金沢工業大学・工学部・講師

研究者番号: 4 0 5 9 7 6 8 9