

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249052

研究課題名(和文)電子線ナノプロセスのマルチフィジックスシミュレーション

研究課題名(英文)Multiphysics simulation of electron beam nanoproces

## 研究代表者

安田 雅昭 (YASUDA, Masaaki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30264807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,100,000円

研究成果の概要(和文)：モンテカルロ法と分子動力学法を融合した理論解析手法を用いて、電子ビームによるナノプロセスを対象としたマルチフィジックスシミュレーションを実施した。電子ビーム加工、改質、リソグラフィなどの応用技術を対象に電子ビームが誘起する構造変化、応力発生、損傷、昇温、帯電などの多様な物理現象の複合解析を行い、電子ビーム照射下の各物理現象の相関と加工・改質プロセスへの寄与について分子レベルで解明した。

研究成果の概要(英文)：Multiphysics simulations are performed to study various physical phenomena in electron beam nanoproceses. The simulations consist of a Monte Carlo simulation of electron scattering and molecular dynamics simulation. Some issues encountered in electron beam nanoproceses such as electron irradiation defects, resist heating effects and charging effects are simultaneously analyzed using the simulations. The simulations revealed the correlations among those physical phenomena under electron irradiation and the effects of those phenomena on the electron beam fabrications and modifications.

研究分野：電子ビーム応用

キーワード：電子ビーム ナノプロセス マルチフィジックス 分子動力学 モンテカルロ法 計算物理

1. 研究開始当初の背景

(1) 電子ビームを利用した加工や改質などのナノプロセス技術においては、加工形状や改質構造の予測や評価のために材料の原子・分子レベルの挙動を考慮に入れたシミュレーション技術が必要であるが、その代表的解析手法である分子動力学法では材料と電子の相互作用過程を露わに組み込んだものの報告がほとんどない状況であった。

(2) 電子ビームを利用した加工や改質などのナノプロセス技術においては、電子ビーム照射による材料内応力変化、照射損傷、昇温、帯電などの物理現象が加工形状や改質構造に大きく影響するが、それらを複合して解析する原子・分子レベルのシミュレーション手法が存在しなかった。

2. 研究の目的

(1) 電子衝突のモンテカルロ法と分子動力学法を組み合わせたシミュレーション手法により、様々な材料系に対して構造変化、応力変化、照射損傷、昇温、帯電などの電子線照射下で起こる多様な物理現象を原子・分子レベルで複合解析する。

(2) シミュレーション解析の結果を基に、電子ビーム照射が誘起する多様な物理現象が加工形状や改質構造にどのように寄与するかを考察する。

3. 研究の方法

(1) 電子衝突のモンテカルロ法と分子動力学法を組み合わせたシミュレーションにより有機高分子材料やナノカーボン材料など多様な試料の電子線照射による構造変化を理論解析した。

(2) 電子線照射効果の中で、弾性衝突による効果は微分衝突断面積を用いて電子の散乱角度を確率的に決定し、二体衝突理論により電子から衝突を受けた原子への運動量移行を計算することにより導入した。

(3) 電子線照射効果の中で、非弾性衝突による効果は電子散乱のモンテカルロ法を用いて求めた試料中の吸収エネルギー分布に基づいて化学結合の切断や材料原子の離脱により確率的に導入した。

(4) 電子ビーム照射による試料の昇温現象や帯電現象はモンテカルロ法により求められた蓄積電荷分布や吸収エネルギー分布を基にそれぞれ熱伝導方程式やポアソン方程式などを解くことにより解析した。

(5) 電子ビーム照射による構造変化と内部応力変化は分子動力学法により求めた。また、昇温現象や帯電現象などの影響を考慮して加工形状や改質構造の解析を行なった。

4. 研究成果

(1) 電子線リソグラフィにおけるマルチフィジックスシミュレーション：

①原子スケールのパターン構造解析：

電子線リソグラフィによるパターン形成を本課題の分子シミュレーション解析した結果を図1に示す。シリコン基板上的ポリメタクリル酸メチル (PMMA) レジストに形成された2nm幅ラインアンドスペースの構造である。加速電圧が高くなるほど電子の散乱が抑制され、パターン側壁がより垂直で乱れの少ない形状が得られており実験的に得られている傾向を再現できている。電子線リソグラフィにおけるパターン形成の分子シミュレーションは他に報告がない。

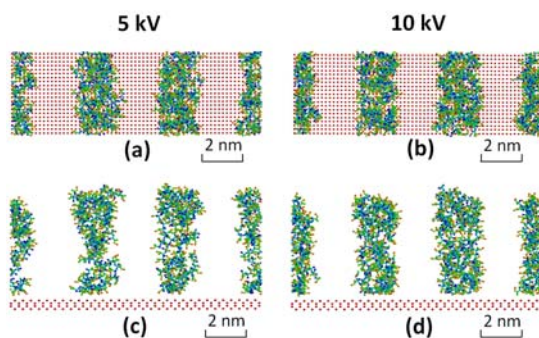


図1 電子線リソグラフィにより加速電圧5kVと10kVで形成された2nm幅ラインアンドスペースPMMAレジストのパターンの構造。

②原子応力分布解析：

電子線露光に伴うレジストの応力変化を分子シミュレーション解析した。図2に加速電圧10kVで2nm幅ラインパターン露光されたPMMAレジストの原子応力分布の解析結果を示す。露光前のレジストには圧縮および引張り応力が見られたが露光後のレジストはどちらの応力も緩和される傾向が見られた。

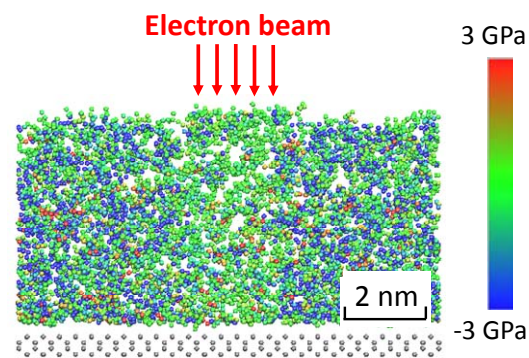


図2 加速電圧10kVの電子線で2nm幅ラインパターン露光されたPMMAレジストの原子応力分布の解析結果。

③照射損傷解析：

電子線露光に伴うレジストの照射損傷をシミュレーション解析した。電子線照射によりレジストの構成成分が離脱することでレジスト材料は収縮するが、この収縮は分子動力学シミュレーションにより構成分子を除去することにより求められる。電子散乱のモン

テカルロ法により求めたレジスト中の吸収エネルギー分布に従ってレジストの収縮を考慮することにより、電子線照射によるレジストの変形を解析することが出来る。図3に加速電圧 10kV、ビーム電流密度 100 A/cm<sup>2</sup>、露光量 100 μC/cm<sup>2</sup> で一辺 100nm の正方形パターン露光した PMMA レジスト構造の解析結果を示す。現像を行っていないレジストであるが露光領域にはおよそ 30nm 深さの窪みが電子線照射損傷として見られた。

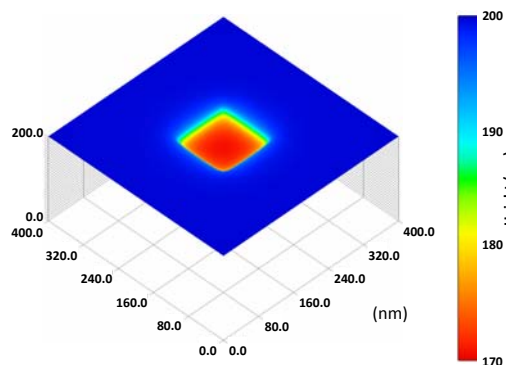


図3 加速電圧 10kV の電子線で一辺 100nm の正方形パターン露光された膜厚 200nm の PMMA レジストの電子線照射損傷の解析結果。

#### ④昇温効果解析：

大電流密度の電子線露光に伴うレジストの昇温効果をシミュレーション解析した。電子散乱のモンテカルロ法により求めたレジスト中の吸収エネルギー分布を基に熱伝導方程式を解くことにより、電子線照射によるレジストの温度上昇を解析することが出来る。図4に加速電圧 10kV、ビーム電流密度 100 A/cm<sup>2</sup>、露光量 100 μC/cm<sup>2</sup> で一辺 200nm の正方形パターン露光した PMMA レジストの温度分布の解析結果を示す。露光パターン中央部が最も温度が高く、パターンエッジ部でもおよそ 75° C にレジストの温度が上昇した。

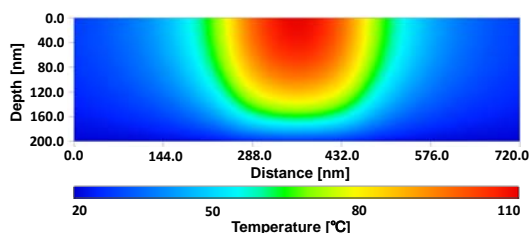


図4 加速電圧 10kV の電子線で一辺 200nm の正方形パターン露光された膜厚 200nm の PMMA レジスト断面の温度分布の解析結果。

また、電子線露光に伴うレジストの昇温効果によるパターン変形の複合解析を実施した。図5に分子シミュレーションにより図4と同条件で PMMA レジストに形成された正方形パターンエッジ部の形状を解析した結果を示す。レジスト感度の温度依存性は実験により報告されているものを用いた。レジストの昇温効果を導入するとパターンエッジはおよそ 2nm 広がることが示された。

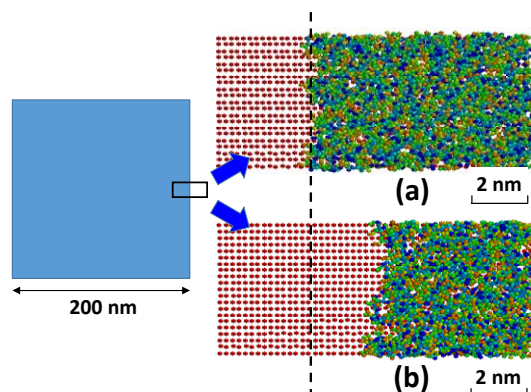


図5 加速電圧 10kV の電子線で PMMA レジストに形成された一辺 200nm の正方形パターンのエッジ形状の解析結果。(a) 昇温効果なし (b) 昇温効果あり。

#### ⑤帯電効果解析：

電子線露光に伴うレジストの帯電効果をシミュレーション解析した。電子散乱のモンテカルロ法により求めたレジスト中の蓄積電荷分布と吸収エネルギー分布を基にポアソン方程式、電荷連続の式、オームの法則、誘起導電率効果を連立して解くことにより、電子線照射によるレジスト中の蓄積電荷分布や電位分布の時間変化を解析することが出来る。図6に加速電圧 0.5kV、ビーム電流 50 pA、ビーム径 200nm で露光したシリコン基板上 PMMA レジストの表面電位分布の解析結果を示す。この条件ではビーム中心から 120nm 以内のレジスト表面は正に、その外側は負に帯電していることが分かる。

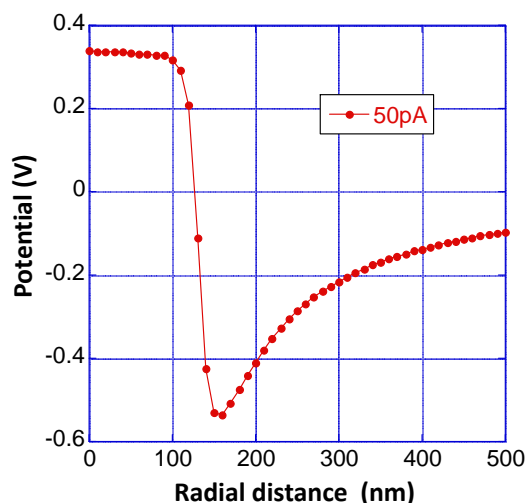


図6 加速電圧 0.5kV、ビーム電流 50 pA、ビーム径 200nm で露光したシリコン基板上 PMMA レジストの表面電位分布の解析結果。

また、この条件における電子ビームの着地点のズレを解析したところ、レジスト中の蓄積電荷が形成する電界により、ビーム中心から 120nm 以内は中心に向けて、また、120nm 以外は外側に向けて着地位置がシフトすることが分かった。

(2) ナノ材料の電子線加工および改質におけるマルチフィジックスシミュレーション：

① グラフェンの電子線加工のプロセス解析：本課題のシミュレーションでは各種ナノ材料の電子線照射による構造変化を解析することが出来る。図7に一例として高温加熱したグラフェンへの電子線照射により炭素原子鎖を形成する加工プロセスの解析結果を示す。加速電圧 200kV の電子線照射によりグラフェンから炭素原子が次第に叩き出され、最終的に炭素原子鎖が形成された。この過程においてグラフェン中の六員環数は増減を繰り返し、電子照射による損傷と高温加熱による修復が繰り返されることが分かった。

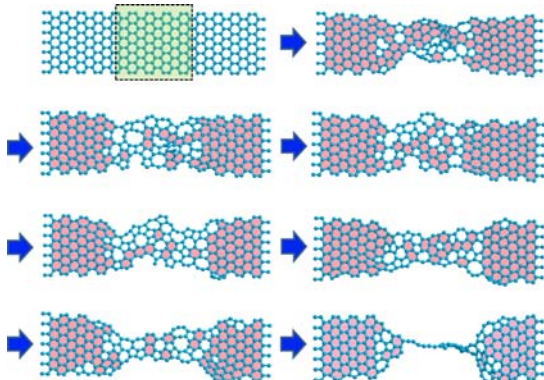


図7 グラフェンへの電子線照射による炭素原子鎖形成過程の解析結果。

② グラフェンの欠陥形成と応力変化解析：各種ナノ材料の電子線照射による欠陥形成と応力変化の複合解析を実施した。図8に一例としてグラフェンへの電子線照射による Stone-Wales 欠陥の形成とそれに伴う応力変化の解析結果を示す。Stone-Wales 欠陥はグラフェンやカーボンナノチューブの六員環ネットワーク中に2つの五員環と七員環が対となって形成される欠陥である。欠陥が形成されると五員環方向に圧縮応力、七員環方向に引張り応力の集中が見られた。

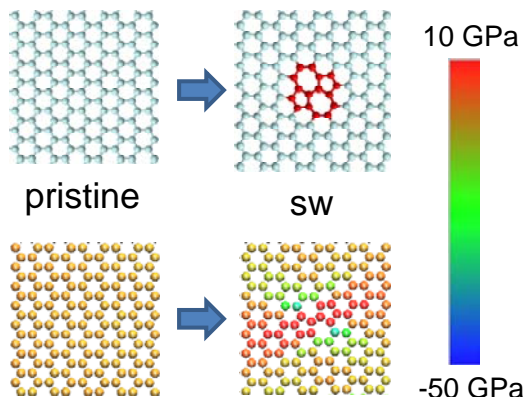


図8 グラフェンへの電子線照射による Stone-Wales (SW) 欠陥の形成とそれに伴う応力分布変化の解析結果。

③ 多元系二次元材料の改質解析：多元系二次元材料の電子線照射による構造変化のシミュレーション解析を実施した。図

9に一例として二次元シリカの電子線照射による構成原子の叩き出し数の照射エネルギー依存性の解析結果を示す。この例では酸素原子が選択的に叩き出されるエネルギー領域の存在を示すことが出来た。

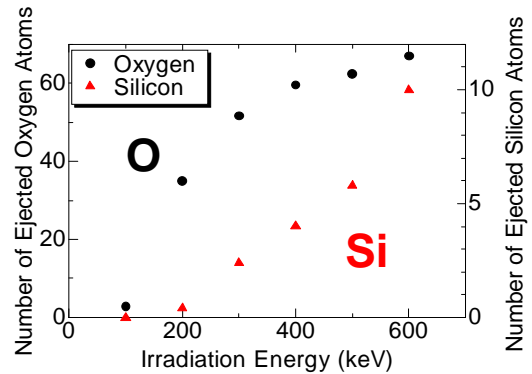


図9 二次元シリカの電子線照射による叩き出し原子数の照射エネルギー依存性の解析結果。

④ 有機高分子材料の収縮解析：有機高分子材料には電子線照射による構造変化の結果として収縮が起こるものがある。本課題ではナノサイズの有機高分子レジストパターンの収縮解析を実施した。図10にPMMA レジストパターンの収縮の解析結果を示す。電子線照射の効果はPMMA分子の分解と反応生成物の離脱として分子シミュレーションに導入した。反応生成物の離脱分子数が増加するに伴いレジスト体積が収縮している。収縮過程においてレジスト密度はほぼ一定であることも分かった。

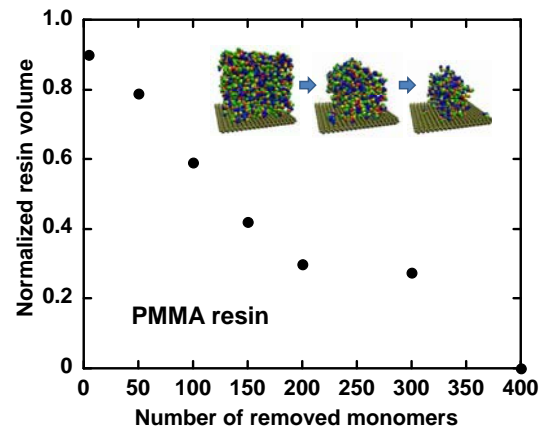


図10 電子線照射による有機高分子材料 (PMMA レジスト) の収縮の解析結果。

(3) まとめ：電子衝突のモンテカルロ法と分子動力学法を組み合わせたシミュレーションにより電子ビームが誘起する多様な物理現象を複合解析するマルチフィジックスシミュレーションを実施し、電子線リソグラフィや電子ビーム加工・改質における応力発生、昇温、帯電と材料の構造変化、加工形状との関連に関する多くの知見を原子・分子レベルで得ることが可能となった。

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 9 件)

- 1 M. Yasuda, K. Tada, M. Kotera, Multiphysics Simulation of Nanopatterning in Electron Beam Lithography, Journal of Photopolymer and Science Technology, 査読有、掲載決定.
- 2 M. Yasuda, Y. Furukawa, H. Kawata, Y. Hirai, Multiscale simulation of resist pattern shrinkage during scanning electron microscope observations, Journal of Vacuum Science and Technology B, 査読有、Vol. 33, No. 6, 2015, 05FH02-1~7.  
DOI: 10.1116/1.4935956
- 3 S. Kida, M. Yamamoto, K. Tada, H. Kawata, Y. Hirai, M. Yasuda, Correlation between Electron-Irradiation Defects and Applied Stress in Graphene: A Molecular Dynamics Study, Journal of Vacuum Science and Technology A, 査読有、Vol. 33, No. 5, 2015, 05E127-1~6.  
DOI: 10.1116/1.4928414
- 4 S. Hitomi, K. Michishita, H. Kawata, Y. Hirai, M. Yasuda, Molecular Dynamics Study of Line Edge Roughness and the Proximity Effects in Electron Beam Lithography, Journal of Photopolymer and Science Technology, 査読有、Vol. 28, No. 5, 2015, 677~682.  
DOI: 10.2494/photopolymer.28.677
- 5 M. Yamamoto, Y. Asayama, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, Defect formation and transformation in graphene under electron irradiation: A molecular dynamics study, Journal of Vacuum Science and Technology B, 査読有、Vol. 32, No. 6, 2014, 06FK01-1~5.  
DOI: 10.1116/1.4897304
- 6 K. Michishita, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, Electron beam lithography simulation for sub-10 nm patterning, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、Vol. 53, No. 6S, 2014, 06JB02-1~4.  
DOI: 10.7567/JJAP.53.06JB02
- 7 安田雅昭, 多田和広, 平井義彦, トップダウンナノ加工のシミュレーションとナノ空間創生、機能材料、査読無、Vol. 34, No. 3, 2014, 41~49.
- 8 M. Yasuda, S. Wakuda, Y. Asayama, H. Kawata, Y. Hirai, Interaction Volume of Electron Beam in Carbon Nanomaterials: A molecular Dynamics Study, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有、Vol. 1700, 2014, mrss14-1700-mm08-30.

DOI: 10.1557/opl.2014.675

- 9 M. Yasuda, Y. Chihara, K. Tada, H. Kawata, Y. Hirai, Correlation between Electron Irradiation Defects and Applied Stress in Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study, Journal of Vacuum Science and Technology B, 査読有、Vol. 31, No. 6, 2013, 06FF06-1~6.  
DOI: 10.1116/1.4823760

[学会発表] (計 90 件)

- 1 M. Yasuda, K. Tada, M. Kotera, Multiphysics Simulation of Nanopatterning in Electron Beam Lithography (招待講演), The 33rd International Conference of Photopolymer Science and Technology, Makuhari, Japan, June 24, 2016.
- 2 多田和広, 中川力哉, 鎌仲章, 安田雅昭, 二次元原子層材料の電子ビームナノ加工解析、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学 (東京都目黒区)、2016 年 03 月 20 日.
- 3 M. Kotera, Measurement and simulation of electric potential distribution at an insulator surface irradiated by electron beam (招待講演), Electron Beam Scattering Simulation Workshop, Kyoto, Japan, November 9, 2015.
- 4 M. Yasuda, Molecular dynamics simulation of pattern formation in electron beam lithography (招待講演), Electron Beam Scattering Simulation Workshop, Kyoto, Japan, November 9, 2015.
- 5 Y. Handa, M. Toukai, T. Kawamoto, M. Kotera, Surface Potential Distribution of Insulating Film on a Conductive Substrate Irradiated by Electron Beam with an Application of the Bias-Voltage (Student Award 受賞), 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15, Matsue, Japan, October 27, 2015.
- 6 T. Nishino, M. Kotera, Simulation of fogging electron trajectories in Scanning Electron Microscope, 31st European Conference on Surface Science, Barcelona, Spain, August 31, 2015.
- 7 安田雅昭, 電子線リソグラフィにおける Sub-10nm パターン形成の分子動力学解析 (招待講演), 次世代リソグラフィワークショップ 2015, 東京工業大学 (東京都目黒区)、2015 年 07 月 07 日.
- 8 Y. Furukawa, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, Computational Study of Resist Pattern Shrinkage under CD-SEM Observation, 59th International Conference on Electron, Ion and Photon

- Beam Technology and Nanofabrication, San Diego, USA, MAY 27, 2015.
- 9 福澤諒大、小寺正敏、電子ビーム照射による試料表面電位形成過程のシミュレーション、日本顕微鏡学会第71回学術講演会、京都国際会館（京都府京都市）、2015年5月14日。
  - 10 道下勝司、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、電子線リソグラフィのマルチフィジックスシミュレーション、第55回真空に関する連合講演会、大阪府立大学 I-site なんば（大阪府大阪市）、2014年11月19日。
  - 11 M. Yasuda、Computational Study on Electron Beam Lithography（招待講演）、2014 International Microprocesses and Nanotechnology Conference、Fukuoka, Japan, November 5, 2014.
  - 12 安田雅昭、電子線リソグラフィにおけるパターン形成過程の分子シミュレーション（招待講演）、日本学術振興会 荷電粒子ビームの工業への応用 132 委員会 第212回研究会、東京理科大学 森戸記念館（東京都新宿区）、2014年10月03日。
  - 13 S. Hosoi, K. Kumagai, Y. Handa, M. Kotera、Simulation of fogging electrons in a scanning electron microscope、40th International Conference on Micro- and Nano-Engineering 2014、Lausanne, Switzerland, September 25, 2014.
  - 14 M. Yasuda、M. Yamamoto、H. Kawata、Y. Hirai、Computational Study on Structural Changes of Carbon Nanomaterials under Electron Irradiation、18th International Microscopy Congress、Prague, Czech Republic, September 10, 2014.
  - 15 K. Michishita、M. Yasuda、H. Kawata、Y. Hirai、Molecular Dynamics Study of Line Edge Roughness in Electron Beam Lithography、58th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication、Washington DC, USA, MAY 29, 2014.
  - 16 K. Tada、R. Taneda、M. Yasuda、Molecular Dynamics Study of Electron Irradiation Effects on Vibrational Properties of Carbon Nanotubes、2014 MRS Spring Meeting & Exhibit、San Francisco, USA, April 23, 2014.
  - 17 K. Kumagai、S. Hosoi、Y. Handa、M. Kotera、Electron beam current dependence on a surface potential distribution at a resist film on a conductive substrate（ポスター賞受賞）、21st Symposium on Photomask and NGL Mask Technology、Yokohama, Japan, April 15, 2014.
  - 18 K. Tada、T. Hashimoto、M. Yasuda、Electron irradiation effects on nanomechanical properties of graphene:

- Molecular dynamics study、4th Workshop on Theory, Modeling and Computational Methods for Semiconductor Materials and Nanostructures、Manchester, England, January 24, 2014.
- 19 Y. Asayama、M. Yasuda、H. Kawata、Y. Hirai、Molecular Dynamics Study of Electron-Irradiation Effects in Graphene、9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13、Hawaii, USA, December 5, 2013.
  - 20 K. Tada、M. Yasuda、H. Kawata、Y. Hirai、Electron Irradiation Effects on Atomic Scale Mechanics of Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Study、19th International Vacuum Congress & International Conference on Nanoscience and Technology 2013、Paris, France, September 24, 2013.
  - 21 M. Kotera、M. Otani、S. Hosoi、K. Kumagai、Charging process simulation of PMMA film on Si substrate irradiated by electron beam、Microscopy Conference 2013、Regensburg, Germany、August 18, 2013.

〔図書〕（計1件）

- 1 M. Yasuda、K. Tada、Computational Chemistry: Theories, Methods and Applications (Ed. D. Bove)、Chapter 4: Molecular Simulation of Electron Beam Nanofabrication、Nova Science Publishers, 63~84 (2014).

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安田 雅昭 (YASUDA MASA AKI)  
大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：30264807

(2) 研究分担者

小寺 正敏 (KOTERA MASATOSHI)  
大阪工業大学・工学部・教授  
研究者番号：40170279

(3) 研究分担者

多田 和広 (TADA KAZUHIRO)  
富山高等専門学校・電気制御システム工学  
科・准教授  
研究者番号：90579731