

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630424

研究課題名(和文)電子線・レーザー逐次照射法による微細加工用高分子の新規放射線増感反応の探索

研究課題名(英文)Dynamics of radical ions of fluorinated polymer for Extreme Ultraviolet (EUV) lithography

研究代表者

藤吉 亮子 (Fujiyoshi, Ryoko)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70229061

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：レジスト材料の感度増加を目指すため、電子線とレーザーまたはXe光を同時または逐次的に照射する新規プロセスについて研究を行った。電子加速器からの電子線とNd:YAGレーザーを逐次的に照射する「パルスラジオリシス-レーザーフォトリシス法」による光吸収分光実験により、レジスト分子の電子線誘起中間体の光分解反応が起こることを明らかにした。さらに、電子線とXeランプの可視光域の同時照射を行い、レジスト感度が増加することを示し、本プロセスの有効性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We investigated the new process in which electron beams and laser or Xe lights are irradiated simultaneously or sequentially on to resist materials in order to enhance the sensitivity. We have elucidated the photolysis of radiation-induced intermediates of resist molecules using "Pulse radiolysis-laser photolysis method". The sensitivity enhancement of resists was also shown using the simultaneous irradiation of electron beams and visible lights from Xe lamp. We have clarified the effectiveness of the new process.

研究分野：原子力学

キーワード：レジスト パルスラジオリシス レザーフォトリシス 放射線 X線 粒子線 放射線化学 フッ素化合物

1. 研究開始当初の背景

半導体リソグラフィ技術は、半世紀にわたって半導体・通信産業の発展を支え続けている。プロセス技術は多くの変遷や改良が行われ、研究開始当初では、大量生産ラインにおいて45 nm以下の半導体加工がエキシマレーザーを露光源とするフォトリソグラフィにより可能であった。続く22 nm以下の世代におけるプロセスでは、フォトリソグラフィに代わり、92.5 eVの極端紫外光(EUV)や電子線といった電離放射線が露光源として期待されていた。照射される対象は、レジスト材料であるが、その中でも酸触媒連鎖反応を利用する化学増幅型レジストの使用が依然有望視されていた。極端紫外線(EUV)や電子線のエネルギーは、レジストのイオン化ポテンシャルの約10倍程度と大きく、従来の光反応による励起ではなく、イオン化経由の放射線化学反応が重要になる。しかしながら、特にEUVリソグラフィにおいては、露光源の高出力化が遅れ、半導体量産化の生産性の増大に向けて、新たなプロセスやレジスト材料の感度上昇が求められている。その解決のため、レジストへのエネルギー付与、化学反応機構や露光、現像プロセスに関連する多くの研究が国内外で行われてきた。

2. 研究の目的

レジストに電子線やEUV光を照射し、イオン化反応を誘起すると、イオンやラジカルなどの短寿命活性種が生成する。高感度レジスト(化学増幅型レジスト)中では、短寿命活性種が幾つかの反応を経て酸が生成し、微細パターンを潜像が形成される。レジスト感度は言い換えるとトータルの酸の生成量である。一方で、レジストに含まれる芳香族分子のラジカルカチオンは、紫外から可視波長域に吸収を有することが、電子線パルスラジオリシスによる研究で明らかとされてきた。また、電子線で生成した芳香族分子ラジカルカチオンを吸収の有する波長域で光励起することにより、不可逆的な分解反応を起こすことが報告されている。そこで本研究では、二種類の量子ビームを露光源として用いた、電子線とレーザーの逐次照射によるレジストの中間活性種の光分解により酸生成を起こすことによる全く新しい増感手法についての提案を行った。その実証のための放射線・光化学的な現象を明らかにし、実際のレジスト高感度化を行うことを目的とした。また別のレジスト高感度化に向けたアプローチとして、EUV光(92.5 eV)のエネルギー付与効率の高いフッ素系分子の放射線化学反応についても明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電子線パルスラジオリシスによるレジスト中の放射線誘起反応の解明

電子線パルスラジオリシス法により、電子線照射後ナノ秒からマイクロ秒時間領域に誘起されるポリスチレン誘導体、アクリレートポリマー誘導体等のレジストモデル化合物の放射線化学初期過程について明らかにした。北海道大学工学部45 MeV電子線ライナックからの電子線をサンプルに照射し、その前後にかけてキセノンランプを分析光として照射した。そして、短寿命中間活性種に対応する分析光の光吸収の時間挙動を、分光器、光電子増倍管とオシロスコープを通じて検出した。また、大阪大学産業科学研究所27 MeV電子線ライナックを照射源とする同様のシステムを用いても実験を行った。

(2) 電子線・レーザー逐次照射による増感反応機構の解明

電子線パルスラジオリシス法同様に、北海道大学工学部45 MeV電子線ライナックからの電子線をパルスラジオリシスで用いた溶液サンプルに照射し、キセノンランプを分析光として照射を行った。更に電子線照射後数μ秒以内にYAGレーザー(355, 532, 1064 nm)を照射し、光吸収の変化からレジスト分子の中間活性種のレーザー光吸収後の化学反応の追跡を行った。

(3) 電子線・レーザー / キセノンランプ同時照射によるレジスト感度測定

電子線レーザーまたはキセノンランプ同時照射による化学増幅型レジストのパターニング実験を行い、感度への影響について評価を行った。二次照射の励起波長を幅広く用いることのできるXeフラッシュランプからの白色光も同様に二次照射源として用いて、感度への影響について調べた。実施は、北海道大学および大阪大学産業科学研究所にて既存のナノ秒パルスラジオリシスの光学系を利用して照射を行った。また低エネルギー(<100 keV)電子線照射装置(浜松ホトニクス)にキセノンランプを組み合わせる手法においても同様にレジスト感度に対する評価を行った。

(4) フッ素系分子の放射線化学初期過程および酸生成機構の解明

2-hydroxyhexafluoroisopropyl基(HFA基)を1もしくは2つ有するベンゼン誘導体(HFAB)の放射線化学初期過程について調べた。大阪大学産業科学研究所のナノ秒パルスラジオリシスにより、生成するフッ素化合物の短寿命中間活性種の時間挙動の変化を測定した。また、Gaussian 09(Gaussian)を用いて密度汎関数理論に基づき、HFABの基底状態または励起状態における分子構造およびエネルギーを求め、イオン化後のHFABについて検討した。さらに、ベースポリマー(polyhydroxystyrene: PHS)、酸発生剤

(triphenylsulfonium triflate)、酸感応色素(coumarin 6 を溶解した THF 溶液に HFAB を添加し、石英ウェハ上に薄膜サンプルを形成した。薄膜サンプルに EUV 光(波長: 13.5 nm)を照射後、酸感応色素のプロトン付加体(C6H⁺)の吸光度変化の測定によりレジスト内の酸収量を定量した。

4. 研究成果

(1) 電子線パルスラジオリシスおよび電子線・レーザー逐次照射による増感反応の解明
北海道大学および大阪大学産業科学研究所にて化学増幅型レジスト溶液のパルスラジオリシスを行い、可視から赤外波長領域までの過渡吸収スペクトルを測定し、その中間活性種の反応ダイナミクスならびに逐次照射法に有効なレーザーの励起波長について明らかにした。

また、北大 45 MeV ライナックからの電子線パルスと YAG レーザーの同時・逐次による 2 次照射を化学増幅型レジスト溶液ならびにシリコンウェハ上のフィルムに行い、反応ダイナミクスおよび感応性に対する影響を調べた。その結果、電子線照射で生じた短寿命活性種のレーザー光による分解に基づく過渡吸収の減少(フォトリーチ)が起こることが明らかとなった(図 1)。

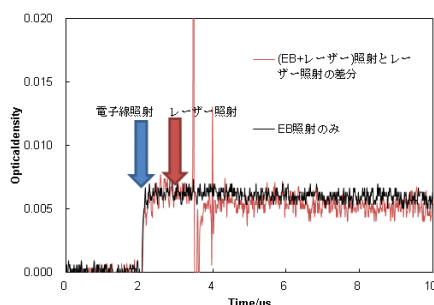


図 1 電子線・レーザー逐次照射法による化学増幅型レジストサンプルのラジカルカチオンの光分解の時間挙動(測定波長 460 nm)、レーザー波長 355 nm

(2) 電子線・キセノンランプ同時照射による感度測定

上記(1)の結果により、電子線の照射で生じたレジスト分子のラジカルカチオンの光分解が行われることが確認された。しかし、分解が起こったレーザーの波長である 355 nm はレジストの基礎吸収があるため、レーザー照射による酸発生剤の感応が無視できないことが予想された。そのため、Xe フラッシュランプ光を新たに二次照射光とした照射を行い、その際に紫外線および赤外波長域の波長領域をフィルターによりカットすることにより、レジスト感度への影響を調べた。その結果、現像領域の面積が二次照射を行うことにより増加し、電子線で生じた放射線誘起活性種が Xe 光で励起・分解し、酸収量が

増加したことによる感度増加が示された。また、低エネルギー(<100 keV)電子線とキセノンランプの同時照射によっても同様に感度の増加が明らかとなった。

(3) フッ素系分子の放射線誘起酸生成機構の解明

THF 溶液のパルスラジオリシスにより、波長 400, 460 nm に HFAB の短寿命中間活性種の過渡吸収が見られた。Mono-HFAB 溶液における 460 nm の吸収の寿命は 1,3- および 1,4-HFAB 溶液より長く、一方で 400 nm における吸収の寿命は短かった。電子供与性を持つ HFA 基の数の増加に伴い減衰が早くなったことから、460 nm の吸収は HFAB のラジカルアニオンに起因すると考えられる。一方で 400 nm の吸収は、その寿命の短さから HFAB ラジカルアニオンの前駆体あるいは HFAB の励起状態に起因すると考えられる。ジクロロエタン中では、HFAB のラジカルカチオンと Cl⁻ のイオン対、または HFAB と Cl 原子の電子移動錯体に起因する過渡吸収が観察され、OH 基の数の増加に伴った脱プロトン効率の増加が予想される。また、1000 nm には Mono-HFAB のマルチマーラジカルカチオンの形成が見られた。

図 2 に HFAB(15 mM)を添加した PHS 薄膜サンプルの酸収量を示す。ここで傾きは酸発生の量子収率を示す。1,3- と 1,4- HFAB を添加したサンプルでは Mono-HFAB より酸の量子収率が小さくなった。1,3- および 1,4- HFAB と比べて Mono-HFAB の方が電子との反応半径が小さく、かつラジカルアニオンの分解速度が遅いことを考慮すると、フッ素原子(HFA 基)の数の増加に伴い酸発生剤への電子移動が起こりにくくなると考えられる。

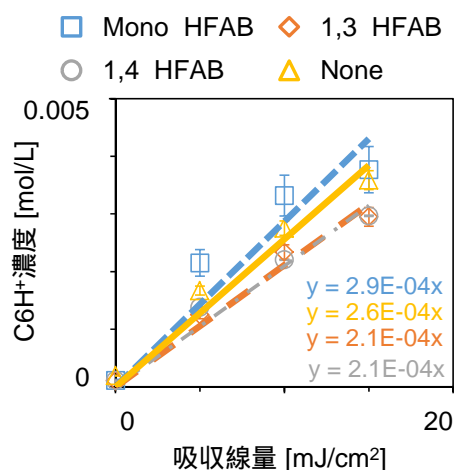


図 2 HFAB(15 mM)添加による PHS 薄膜サンプルの酸生成量子収率

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 6 件)

Naoya Nomura, Kazumasa Okamoto,

Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Ryoko Fujiyoshi, and Kikuo Umegaki, Dynamics of radical ions of fluorinated polymer for Extreme Ultraviolet (EUV) lithography, Proc. SPIE, 9658 (2015) 96581C, 査読なし

DOI: 10.1117/12.2193060.

Naoya Nomura, Kazumasa Okamoto, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Ryoko Fujiyoshi, and Kikuo Umegaki, Study on Radiation Chemistry of Fluorinated Polymers for Extreme-Ultraviolet Resist, Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015),06FE03.

DOI: 10.7567/JJAP.54.06FE03.

Kazumasa Okamoto, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Ryoko Fujiyoshi, and Kikuo Umegaki, Pulse Radiolysis Study of Polystyrene-Based Polymers with Added Photoacid Generators: Reaction Mechanism of Extreme-Ultraviolet and Electron-Beam Chemically Amplified Resist, Jpn. J. Appl. Phys., 54 (2015) 26501 査読あり.

DOI: 10.7567 / JJAP.54.026501.

Toshihiko Susa, Kazumasa Okamoto, Takuya Ishida, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Ryoko Fujiyoshi, and Kikuo Umegaki, Deprotonation Mechanism of Ionized Poly(4-hydroxystyrene), Proc. SPIE, 9051 (2014) 90511O 査読あり.

DOI: 10.1117/12.2045881.

Kazumasa Okamoto, Takuya Ishida, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Ryoko Fujiyoshi, and Kikuo Umegaki, Fluidity Dependence of Deprotonation Kinetics of Chemically Amplified Resist, Proc. SPIE, 9051 (2014) 90511T 査読あり.

DOI: 10.1117/12.2046057.

Kazumasa Okamoto, Ryo Matsuda, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, and Takashi Sumiyoshi, Deprotonation of Poly(4-hydroxystyrene) Intermediates: Pulse Radiolysis Study of EUV and Electron Beam Resist, Jpn. J. Appl. Phys., 52 (2013) 06GC04 査読あり.

DOI: 10.7567/JJAP.52.06GC04

[学会発表](計15件)

N. Nomura, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki Radiation-induced reaction of fluorinated polymers and related compounds for extreme-ultraviolet lithography Pacifichem 2015(国際学会)

Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2015.

K. Okamoto, T. Ishida, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki

Pulse radiolysis study of resist polymers with and without photoacid generator Pacifichem 2015(国際学会)

Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 15-20, 2015.

静岡大学静岡キャンパス(静岡県静岡市)

N. Nomura, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki Radiation chemistry of fluorinated polymers for Extreme-ultraviolet resist MNC2015(国際学会)

2015年11月10~13日

富山国際会議場(富山県富山市)

K. Okamoto, T. Ishida, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki Pulse radiolysis in concentrated poly(4-hydroxystyrene) solution: Acid generation dynamics in EUV and electron-beam chemically amplified resist MNC2015(国際学会)

2015年11月10~13日

富山国際会議場(富山県富山市)

野村直矢、岡本一将、藤吉亮子、梅垣菊男、山本洋揮、古澤孝弘

パルスラジオリシス法によるフッ素樹脂の放射線化学反応の解明

日本原子力学会2015年秋の大会

2015年9月10日

岡本一将、石田拓也、藤吉亮子、梅垣菊男、山本洋揮、古澤孝弘

光酸発生剤を添加した芳香族系レジスト樹脂のパルスラジオリシス

日本原子力学会2015年春の年会、茨城大学 日立キャンパス 2015年3月22日

N. Nomura, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki, Radiation Chemistry of Fluorinated Polymers for Extreme Ultraviolet Resist MNC2014(国際学会)

Hilton Fukuoka Sea Hawk, Fukuoka, Japan, Nov. 4-Nov. 7, 2014.

K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki, Pulse Radiolysis Study of EUV Resist Polymers with Photoacid Generator

APSRC2014(国際学会)

Univ. Tokyo, Tokyo, Japan, Sep. 8-Sep. 11, 2014.

石田拓也、岡本一将、山本洋揮、古澤孝弘、藤吉亮子、梅垣菊男

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(PHS)濃厚溶液の脱プロトン反応の粘度効果

日本原子力学会2014年春の年会、東京都市大学 世田谷キャンパス 2014年3月27日

K. Okamoto, T. Ishida, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki,

Fluidity Dependence of Deprotonation Kinetics of Chemically Amplified Resist, SPIE Advanced Lithography 2014(国際学会)

San Jose Marriott and San Jose Convention Center, San Jose, California, USA, Feb. 23-27, 2014.

K. Nishino, K. Okamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, and T. Sumiyoshi, Simulation of Kinetics in High-density Ionization Extra-ultraviolet (EUV) Resist Process

MNC2013(国際学会)

Royton Sapporo, Sapporo, Japan, Nov. 5-Nov. 8, 2013

K. Okamoto, K. Tominaga, T. Hori, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, and T. Sumiyoshi, Pulse Radiolysis Study of Polystyrene-based Polymers with Adding Photoacid Generators (PAGs): Molecular Dynamics of Extreme-ultraviolet and Electron Beam Resist MNC2013(国際学会)

Royton Sapporo, Sapporo, Japan, Nov. 5-Nov. 8, 2013

岡本 一将、山本 洋揮、古澤 孝弘、藤吉 亮子、住吉 孝
化学増幅レジストモデルのパルスラジオリシス

第 56 回放射線化学討論会、広島大学(東広島市)、2013 年 9 月 27~29 日

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/qsre/QSciEngjp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤吉 亮子 (FUJIYOSHI Ryoko)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70229061

(2)研究分担者

岡本 一将 (OKAMOTO Kazumasa)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10437353