

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19710095  
 研究課題名（和文） レジスト材料のナノサイズゆらぎ制御のための分子ダイナミクスと反応機構の解明  
 研究課題名（英文） Elucidation of Molecular Dynamics and Reaction Mechanism of Resist Materials for the Control of Nanosize-roughness  
 研究代表者  
 岡本 一将（OKAMOTO KAZUMASA）  
 大阪大学・産業科学研究所・特任助教  
 研究者番号：10437353

## 研究成果の概要：

半導体加工用に用いられている化学増幅型レジストは、露光源の発展に伴いその最小加工寸法が縮小している。将来の更なる加工寸法の縮小に向けて、放射線を露光源とすることが想定されているが、極微細加工用レジスト材料におけるゆらぎ（ラフネス）の低減は深刻な問題となっている。ラフネスをナノサイズに低減するために、レジスト中にイオン化後生成する、中間活性種の分子レベルのダイナミクスと反応機構を明らかにすることを目的とした。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	0	1,200,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
総計	2,400,000	360,000	2,760,000

## 研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：リソグラフィ、レジスト、電子線

## 1. 研究開始当初の背景

トップダウン型ナノテクノロジーの代表であるリソグラフィ技術は、1957年にフォトリソグラフィが使用されるに至り、半世紀近くにわたって半導体・通信産業の発展を支え続けてきた。その間、プロセス技術は多くの改良が加えられ、現在では大量生産ラインにおいて100ナノメートル以下のパターン作製が可能となっている。現在使用される露光源の主力はArF、KrFエキシマレーザーを始めとする光であり、今後も液浸リソグラフィによる加工寸法の微細化が図られている。しかし、32ナノメートル以下のような微細構造の大量生産という観点においては、フォトリソグラフィに代わり、電子線や極紫外光といった電離放射線が露光源として期待

されている。リソグラフィにおいてはレジストと呼ばれる有機、無機材料が利用され基板へのパターン転写に利用されている。レジストには解像度、感度、エッチング耐性、コントラスト、基板密着性、環境安定性など様々な機能が要求されるが、大量生産という観点では大幅に感度を上げた化学増幅型レジストが利用されるがその解像度はポリスチレン誘導体やPMMAなど非化学増幅型のレジストには及ばない。

トップダウン型のナノテクノロジーという観点からもレジストプロセスの加工限界の問題としては露光装置および加工材料の技術問題がある。フォトリソグラフィの限界解像度は露光装置で使用される光の波長に大きく依存する。これを解決するためレンズ光学系、

焦点深度や位相シフトマスクの精度など種々の条件の改良が行われてきた。一方、電子線を用いた露光装置において電子線は2 nm以下に収束することができ、波長に依存しない加工が可能である。従って電子線リソグラフィにおける加工寸法の縮小化への鍵は材料の問題であると言える。

芳香環は、紫外域に吸収を持つので、現在半導体量産用として中心として利用されているArFエキシマレーザー用レジストには含まれないが、電離放射線を露光源とする場合はこの紫外域の吸収は問題とはならないので、良好なエッチング耐性を示すベンゼン環の導入、例えばポリスチレンの誘導体であるポリ(4-ヒドロキシスチレン)やノボラックをレジスト樹脂のベースとして導入されることが予期される。

これまでレジスト材料に電子線を照射したときに起きる放射線化学反応に関する研究が行われてきた。化学増幅型レジストの反応機構は以下のようにして考えられている。EUV や電子線がレジスト材料に照射されると、主にポリマーにエネルギーが吸収され、イオン化が起こる。また、イオン化したポリマー、すなわちポリマーのカチオンは脱プロトン化反応を起こす。そこで生成したプロトンとカウンターアニオンが反応することにより、酸が発生する。EUV リソグラフィにおいては、この酸発生メカニズムがレジストの性能を大きく左右し、そのためにもプロトン源となるカチオンの生成ダイナミクスを測定することは重要である。従って、芳香族分子のラジカルカチオンのダイナミクスの解明が今後重要になって来ることが予期される。すなわち、芳香族側鎖のダイナミクス、共鳴安定性や水素結合などの比較的弱い相互作用がプロトン脱離反応性に伴う酸形成に大きく影響する可能性が考えられ、これらは偏在することによりレジスト中のナノサイズのゆらぎを生み出す可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究の背景となる以上の側面に鑑み、申請者は、レジスト中に生成する中間活性種の分子レベルのダイナミクスと反応機構を解明し、レジストのナノサイズの揺らぎを制御する見地に至った。

具体的にはレジストのナノサイズのゆらぎを制御するための以下の項目を明らかにすることを目的とした。

- 1) レジストのラジカルカチオンを中心とする中間活性種の分子ダイナミクスと酸形成の関係
- 2) レジスト中の放射線誘起反応機構
- 3) 実際のレジスト加工に基づいたゆらぎの最適化

## 3. 研究の方法

### (1) 電子線パルスラジオリシス法による実験および解析

電子線パルスラジオリシス法によってピコ秒からマイクロ秒時間領域に誘起される反応初期過程溶液系や固体薄膜系におけるラジカルイオン、励起状態形成のダイナミクスの直接観察ならびに反応機構や生成と減衰過程について実験、解析を行った。従来保有しているナノ秒の時間分解を持つ装置に加え、新たに開発されたピコ秒、サブピコ秒パルスラジオリシスにより解明を行った。解析を行なうサンプルには代表的なレジストのモデル化合物であるポリ(4-ヒドロキシスチレン)およびその誘導体を用いた。

### (2) 電子線、EUV露光装置を用いた薄膜中での分子ダイナミクスの解明

レジスト溶液またはモデル化合物溶液をスピンコート法によって塗布した基板に照射装置として75keV電子線露光装置もしくはEUV(92.5 eV)露光装置を用いて、レジストより生成する酸について分光的に定量を行った。本研究とパルスラジオリシス法を組み合わせることによって酸の収量と分子ダイナミクスの相関が明らかとなった。

### (3) 高分子側鎖のダイナミクスの計算

パルスラジオリシスによって得られた分光データと理論計算に基づき得られた分子構造の最適化から導き出される分光的なパラメータとの整合性を確認した。

## 4. 研究成果

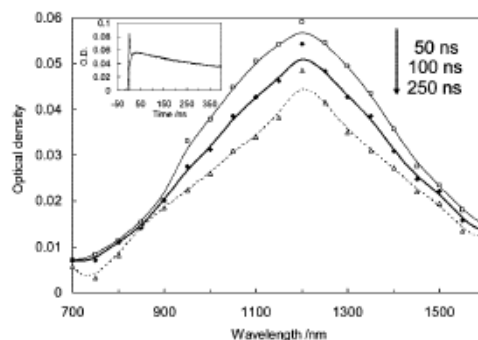


図1 .ポリ(4-ヒドロキシスチレン)のパルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトルと時間プロファイル(1250 nm)

平成19年度は、EUV用のレジスト材料用の有望なベースポリマーとして考えられているポリ(4-ヒドロキシスチレン): PHSのイオン化後に生成するラジカルカチオンの挙動を明らかにするためにパルスラジオリシス法を用いて、様々なポリスチレン誘導体ダイ

マーラジカルカチオンの光吸収時間挙動を測定した。また、各誘導体のカチオンのダイナミクスを比較することによりポリスチレン誘導体の放射線化学反応初期過程のより詳細な知見を得ることを目的とした。図1に電子捕捉剤として $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を添加したPHSの1,4-ジオキサン溶液のパルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトルを示す。測定波長領域である近赤外域には1,4-ジオキサンの溶媒和電子の強い吸収が存在するが、パルス照射時間(8 ns)内で消失し、1200 nmを吸収極大波長に持つ新たな吸収バンドが観察された。この吸収はカチオン捕捉剤であるトリエチルアミンを添加すると減衰した。またプロトン捕捉剤としてエタノールの添加を行なった場合でも減衰を示した。しかし、モノマーのモデルとして*p*-クレゾールを溶質にした場合には明確な近赤外のバンドは観測されなかったため、この吸収をPHSの分子内ダイマーラジカルカチオンに基づくCharge Resonance(CR)バンドと帰属し、ダイマーラジカルカチオンを含む反応機構を提案した。また、図2に示すように理論計算に基づき得られた分子構造の最適化構造が得られ、isotacticな構造が、主なCRバンドを示す構造であることが明らかとなった。更にベンゼン誘導体中のジェミニートイオン再結合過程を明らかにすることにより、レジスト材料中での二次電子の挙動についての知見を得ることができた。

平成20年度は、実際のレジスト構成に基づくコポリマー系でのホールダイナミクスを明らかにするために、ポリ(スチレン-4-ヒドロキシスチレン)共重合体(P(S-HS))をモデル化合物として用い、研究を行った。図3にパルスラジオリシスで得られたP(S-HS)の1,2-ジクロロエタン中で得られた過渡吸収スペクトルを示す。波長400 nmおよび1200 nm付近に得られた吸収は、それぞれフェノキシラジカルおよびポリスチレンのダイマーラジカルカチオンに帰属される。PHSユニットの割合が5.26%から10.5%に増加することによりダイマーラジカルカチオンの吸収が減少し、フェノキシラジカルの吸収が増加したことより、ポリスチレンのダイマーラジカルカチオンが分子内ホール移動のトラップサイトと働いていることが分かる。また、薄膜中で75 keV電子線露光後の酸収量測定を行った。ポリスチレン薄膜はPHSの1/10以下である。PHSユニット増加に伴う酸収量の増加は、PHSユニットの直接イオン化の割合よりも大きく、明らかなホール移動の証拠が得られた。また、ホール移動の距離は $\sim 2.5$  unit ( $\sim 1.0$  nm)と見積もられた。また、KrFエキシマレーザー用のレジストや低分子レジストに対する微細加工を行い、そのラフネスについて評価を行った。

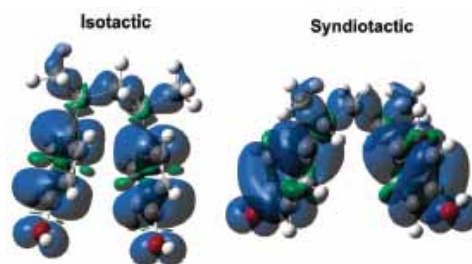


図2. DFT計算で得られたポリ(4-ヒドロキシスチレン)のモデル化合物の最適構造とスピン密度マップ

本研究では、主に電子線パルスラジオリシス法を用いて芳香族分子を含むレジストに生成する短寿命活性種のダイナミクスならびにその反応機構について研究を行った。レジスト分子内のナノサイズの分子構造や電荷の移動が酸発生に対する影響について、初めて明らかとなったインパクトは大きい。今後も電離放射線吸収後の基礎過程の解明は、電子線パルスラジオリシス法を中心とした過渡吸収や発光などの短寿命活性種の時間挙動の観察が非常に効果的と考えられる。

また、短寿命活性種の分子レベルのダイナミクスの観測を実際のレジスト性能解析に用いた基礎的な研究は、プロセスの改善などと

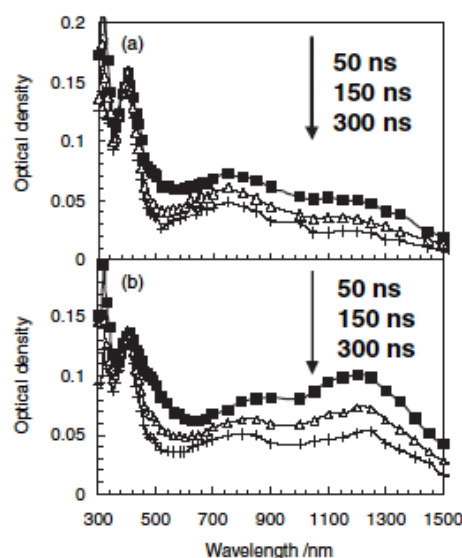


図3. ポリ(スチレン-4-ヒドロキシスチレン)共重合体のパルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトル(ヒドロキシスチレンのユニットの割合は、それぞれ(a)10.5% (b)5.26%)

ともに、加工性能の限界を超えるために、今後その重要性が増してくるものと考えられる。10年後に期待されている32 nmの加工を1.2 nmの精度で行うための微細加工材料は、困難

を極めてるのが現状である。ナノサイズのレジストのゆらぎを低減するという観点では、本研究は基礎研究として問題解決に今後につながるものと考えられる。

#### 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3件)

1) K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, and S. Tagawa, Dynamics of radical cation of poly(4-hydroxystyrene) and its copolymer for extreme ultraviolet and electron beam resists, Jpn. J. Appl. Phys. (2009) in press. 査読有

2) K. Okamoto, T. Kozawa, K. Natsuda, S. Seki, and S. Tagawa, Formation of intramolecular poly(4-hydroxystyrene) dimer radical cation, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 9275-9280. 査読有

3) K. Okamoto, T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida, and S. Tagawa, Subpicosecond pulse radiolysis in liquid methyl-substituted benzene derivatives, Radiat. Phys. Chem. 76 (2007) 818-826. 査読有

[学会発表](計9件)

1) Hole Dynamics in Poly(4-Hydroxystyrene) and its Copolymer  
Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa  
The 12th SANKEN International Symposium, Osaka Univ., Jan. 22, 2009.

2) Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa  
Dynamics of Radical Cation of Poly(4-Hydroxystyrene) and its Copolymer  
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan, Oct. 27-30, 2008.

3) 田中将史、岡本一将、古澤孝弘、田川精一  
ポリ(4-メトキシスチレン)のパルスラジオリシス・ダイマーラジカルカチオン生成の置換基依存性  
第51回放射線化学討論会、産総研、2008年10月17日

4) 岡本一将、田中将史、古澤孝弘、田川精一  
化学増幅型レジストベースポリマーのラジカルカチオンのダイナミクス  
2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会、中部大学、2008年9月2日

5) Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka,

Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa  
Dynamics of Radical Cations of Resist Model Compounds, 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, Aug. 29-Sep. 1, 2008.

6) Kasumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa  
Dynamics of PHS Radical Cation  
SPIE Advanced Lithography 2008, San Jose, CA, USA, Feb. 25, 2008.

7) 田中将史、岡本一将、古澤孝弘、関修平、田川精一  
ポリスチレン誘導体のパルスラジオリシス法を用いたラジカルカチオンのダイナミクスの研究  
第50回放射線化学討論会、京都大学、2007年10月11,12日

8) Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Shu Seki, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa  
Pulse Radiolysis of Polystyrene and Derivatives  
13<sup>th</sup> International Congress of Radiation Research, San Francisco USA, Jul. 13, 2007.

9) Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, Shu Seki, Seiichi Tagawa  
Study on Dynamics of Radical Ions of Polystyrenes by Pulse Radiolysis  
13<sup>th</sup> International Congress of Radiation Research, San Francisco USA, Jul. 9, 2007.

#### 6 . 研究組織

(1)研究代表者

岡本一将 (OKAMOTO KAZUMASA)  
大阪大学・産業科学研究所・特任助教  
研究者番号：10437353