

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561037

研究課題名(和文) 極薄膜高分子の局所イオン化反応の解明と応用

研究課題名(英文) Elucidation of local ionization in ultra-thin polymer films and its application

研究代表者

岡本 一将 (Okamoto, Kazumasa)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10437353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：微細加工材料である極薄膜レジスト中のイオン化により生じる電荷のダイナミクスならびに放射線化学反応について研究を行った。極端紫外光(EUV)自由電子レーザー(FEL)の照射およびシミュレーションにより、エネルギー付与密度がレジスト中の酸生成に与える影響を明らかにした。電子線パルスラジオリシスにより固体中レジスト中での反応ダイナミクスを調べ、さらにEUV吸収効率の高いフッ素系レジストにおける酸収量低下の要因を示した。

研究成果の概要(英文)：Dynamics of charges caused by the ionization in ultra-thin resist films and the following radiation chemistry have been investigated. Dependence of the acid yield in the resist on the local energy deposition was clarified by the irradiations of extreme-ultraviolet (EUV) free-electron laser and simulations. The reaction dynamics in the resist was also studied by using pulse radiolysis. Moreover, cause of decrease of the acid yield in fluorinated polymers with high EUV absorptivity was shown.

研究分野：放射線化学

キーワード：レジスト 放射線化学 極端紫外線(EUV) 自由電子レーザー パルスラジオリシス 電子線

1. 研究開始当初の背景

高分子に対する放射線照射応答性に関する研究は、原子炉や宇宙空間での耐放射線性問題の解決や高分子の改質・機能化といった様々な応用展開に利用されている。新たな産業応用として、半導体・通信産業の発展を支え続けるリソグラフィ技術への適用が考えられている。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り、22 nm 以下のプロセスでは、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、レジストと呼ばれる微細加工材料であるが、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有望視されている。EUV や電子線のエネルギーは、レジストのイオン化閾値を十分超えるため、従来の光反応による励起ではなく、イオン化経路の放射線化学反応が重要になる。22 nm 以下の微細な構造形成には、数十 nm の極薄膜レジスト内で (1)どのようにしてよりナノサイズの微細な空間の領域にエネルギーを付与させ反応を起こすか、(2)その微細領域から分子を溶解または、残余させられるのかという問題を、物理的・化学的に解明する必要があり、エネルギー付与や露光、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

(1) レジスト材料の放射線化学の反応機構は、加速器からの電子線を利用したパルスラジオリシス法によって研究が行われてきた。しかし対象とするサンプルは、ほとんどが溶液系での測定に限られていたため、実際のレジスト高分子膜の放射線誘起反応に対しては、間接的な知見としてのみ得られていた。一方、EUV と電子線ではその一光子・電子のエネルギーの違いから、局所的なイオン化を伴う反応場であるスパーの分布が異なり、レジスト内での放射線化学反応に影響を与えることがシミュレーションにより示唆されている。

近年、イオン化を誘起する高エネルギー帯域のエネルギーを照射できる自由電子レーザー(FEL)が、開発されている(XFEL・EUVFEL)。これらの線源は、従来の放射線やレーザーに無い、高輝度・短パルス性・高コヒーレンス性を有する新世代の光源のため、媒質へのエネルギー付与後の放射線化学に関する基本的な事象について殆ど分かっていない。そこで先行研究では、EUVFEL(~20 eV)によるレジスト高分子へのエネルギー付与に関して、以下の成果を得た。80 nm

以内の極薄膜高分子中でほぼ 100% 選択的にエネルギー付与できる。高分子フィルム中の酸発生の量子収率が、EUVFEL のエネルギー付与線量率を下げることによって増加する。これらの成果は、従来の線源では不可能であった、極薄膜高分子中に高密度にイオン化反応を誘起し、なおかつスパーの分布をエネルギー付与線量率によって制御できることを示唆している。

以上の研究成果を踏まえ、EUVFEL を励起源とする薄膜を対象とする新たな測定系の構築を行い、以下について明らかにすることを目的とした。

1. EUVFEL および電子線によるエネルギー付与が、極薄膜高分子のイオン化に及ぼす影響を明らかにし、その微視的挙動の追跡を行う。
2. イオン化を誘起する EUV 光源の出力を変化させ、その時間挙動についてシミュレーションを行うことにより、高密度イオン化初期反応を解析する。

(2) これまでにパルスラジオリシス法により、希薄系のレジストモデル溶液中で起こる放射線化学反応機構に関する研究が多く行われてきた。しかし、実際に固体薄膜として利用されるレジスト中での放射線化学反応ダイナミクスの詳細はこれまでほとんど明らかにされていない。そのため、ポリヒドロキシステレン(PHS)の透明性を維持できる高濃度溶液に対し、電子線パルスラジオリシスを行った。さらに化学増幅型レジストは、主にポリマーと酸発生剤で構成されるため、PHS 高濃度溶液に酸発生剤を加えた系においてパルスラジオリシスを行った。

(3) EUV リソグラフィにおけるエネルギー付与効率を増加させるために、レジストのフッ素化によるレジストの高感度化が提唱されているが、未だ放射線化学反応機構について不明な点が多い。そこで、フッ素ポリマーの放射線化学反応を調べるため、パルスラジオリシス法による評価を行った。

3. 研究の方法

(1) EUV 照射によるレジスト感度測定

ZEP520A レジストをスピンコート法によって塗布後加熱処理し、薄膜形成したシリコン基板に EUVFEL または 92.5 eV EUV 露光装置(EQ-10M: ENERGETIQ)を用いて照射を行った。現像後に露光部分の膜厚の測定を行った。

(2) レジスト薄膜中での対イオン挙動のシミュレーション

初めに乱数を用いて対イオンの初期座標を設定し、線源のパルス幅に応じて生成時間

を決定した。電子のクーロン相互作用および拡散による単位時間当たりの移動距離および移動方向は、下記の式に基づいてモンテカルロシミュレーションを行った。

$$\Delta r = \sqrt{(6 D \Delta t)} \mathbf{n} + (\mathbf{E} D \Delta t)/(k T)$$

Δr : 移動距離 D : 拡散定数 T : 温度
 Δt : 単位時間 (= 1 fs) \mathbf{n} : 単位ベクトル
 \mathbf{E} : クーロン力 k : ボルツマン定数

計算領域は $100 \times 100 \times 100 \text{ nm}^3$ に設定し、さらに領域外への流出を考慮し、周期境界条件および鏡面反射境界条件をそれぞれ設定した。イオン再結合の反応半径を 0.5 nm、イオン化で生じた電子の熱化距離、および分解性ポリマー型レジストを対象として解離性電子付着反応 (DEA) の反応速度定数 (k_D) をパラメータとして、シミュレーションを行った。

(3) 電子線パルスラジオリシス

大阪大学産業科学研究所および北海道大学工学部においてそれぞれ約 10 ns と 50 ns の時間分解能を有するナノ秒パルスラジオリシスを行い、生成する放射線誘起反応中間体のダイナミクスについて測定を行った。

ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(PHS) のラジカルカチオンの様々な溶媒中での生成および脱プロトン反応の速度定数を調べた。PHS 溶液 (溶媒: cyclohexanone, dioxane) に酸発生剤として TPS-tf (0~10 wt%) を添加したサンプルとして用いた。サンプル調製は、石英セル (光路長 1 cm) 内に、初めに PHS 濃度 20 wt% 程度の溶液サンプルを用意し、その後真空オープン内で減圧・加熱を行った。

また、フッ素系ポリマーを THF、dichloroethane、dioxane に溶解した溶液を光路長 2 cm の石英セルに Ar バブリング後に封入したサンプルを用いてポリマーのラジカルイオン種の観察を行った。

4. 研究成果

(1) EUVFEL 線量率のレジスト感度への影響

ZEP レジスト感度に対する EUVFEL の線量率依存性について調べた。図 1 に示すように、アッテネータ中の Ar 圧力が高く、EUVFEL 1 パルス当たりのビーム強度が低い際、イオン化密度を表す平均のスパーク間距離が約 10 nm を超える範囲でレジスト感度が大きくなった。線量率を減少させることにより、スパーク間距離を増加させ、イオン対同士の相互作用が少なくなり、シングルスパーク反応として振る舞うため、ZEP レジストの DEA が阻害されないことによると考えられる。

(2) レジスト薄膜中での対イオン挙動のシミュレーション

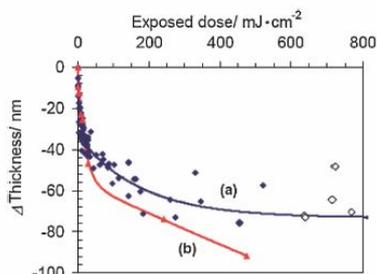


図 1. EUVFEL の照射による ZEP レジストの感度曲線. (a) パルスエネルギー: $18.6 \pm 4.6 \mu\text{J/pulse}$, 露光面積: 0.09 cm^2 (b) $3.3 \pm 0.14 \mu\text{J/pulse}$, 露光面積: 0.13 cm^2 .

図 2 に露光後 $t = 10 \text{ ps}$ における DEA 発生率におよぼす光源出力の影響を示す。光源出力増加と共に DEA 発生率は低下し、マルチスパーク効果による対イオン間の電荷再結合確率の増加を示した。また k_D の低下による DEA 発生率の減少が各出力において確認された。さらに、電子の熱化距離 (α) が短くなることにより、DEA 割合の減少が確認された。これは、 α の減少と共に対イオン再結合確率が増加するためと考えられる。一方、出力 $180 \mu\text{J/cm}^2$ 以上では、 α による DEA 発生率の差はそれ以下の出力の場合と比較し小さくなった。これは、イオン化密度が極めて大きい場合では、再結合反応は対イオン間での反応が支配的であり、 α の影響が相対的に小さくなるためと考えられる。このことは、実際の EUV リソグラフィプロセスでも想定される。

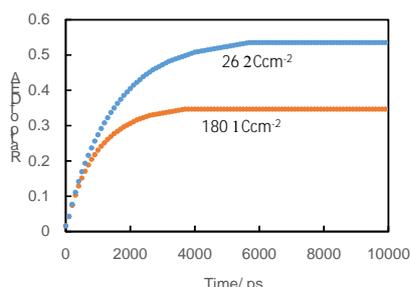


図 2. シミュレーションによる DEA 発生率の露光後からの時間変化。

(3) PHS 高濃度溶液のパルスラジオリシス

図 3 は、PHS の cyclohexanone の溶液 (11.3 ~ 49.0 wt%) で得られた波長 1150 nm における PHS の複数のユニットがホールを共有して形成するマルチマーラジカルカチオン $[(\text{PHS})_n^+]$ の電荷共鳴バンドのタイムプロファイルである。49.0 wt% の溶液では、明らかに $(\text{PHS})_n^+$ の生成が遅くなり、その形成過程が確認できた。生成と減衰過程の速度定数を決定した。32.0 wt% から 49.0 wt% に PHS の濃度が増加すると、溶液の粘性の増加とともに、溶液内の分子運動が抑えられる。その

結果 PHS⁺からの脱プロトン反応が遅くなり (PHS)_n⁺の生成量が増えたと考えられる。また、PHS の濃度が増加すると (PHS)_n⁺の減衰の速度定数も同様に減少した。

49.0 wt%以上の濃度領域では、脱プロトン反応速度は殆ど一定になったことから、高濃度溶液中でのパルスラジオリシスによって固体薄膜中のダイナミクスを推測できることが分かった。また TPS-tf を添加した系においては、PHS⁺と (PHS)_n⁺の平衡がイオン対の形成によって PHS⁺側に傾くことが明らかとなった。

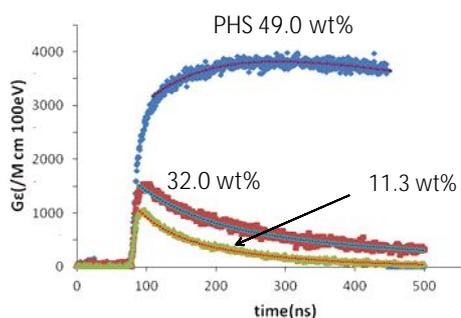


図3 .PHS/cyclohexanone 中における (PHS)_n⁺の時間挙動 (分析光波長: 1150 nm). 電子線照射: t= 100 ns.

(4) フッ素ポリマーの放射線化学初期反応の解明

パルスラジオリシス法によって得られた THF 中でのフッ素ポリマー (FP) の過渡吸収スペクトルを Fig. 4(a) に示す。400-500 nm に電子線照射 50 ns 後に FP のラジカルアニオンの吸収が観測された。THF 中では FP は溶媒和電子と反応し FP のラジカルアニオンを生成することが考えられる。また DCE 中での FP の過渡吸収スペクトルでは、Fig. 4(b) に示す FP でラジカルカチオンおよび電荷移動錯体の吸収が見られた。一方、レジスト薄膜中の EUV 露光後の酸収量の評価によって、FP の酸収量が PHS と比較して減少することが確認された。これは FP のラジカルアニオンの生成反応が酸発生剤による電子捕捉を阻害し、さらに PHS よりも FP のラジカルカチオンの脱プロトン効率が低いいため酸収量が減少したと考えられる。

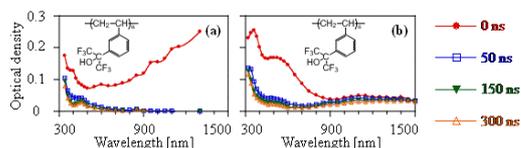


図4 . poly (3-(hexafluoro-2-hydroxypropyl)-styrene) の THF(a) と dichloroethane 中(b) でパルスラジオリシスにより得られた過渡吸収スペクトル。

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, Radiation Chemistry of Fluorinated Polymers for Extreme-Ultraviolet Resist, Jpn. J. Appl. Phys., (2015) 印刷中, 査読あり.

DOI: 10.7567/JJAP.54.026501.

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) 905110 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

Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Keita Oikawa, Takaki Hatsui, Mitsuru Nagasono et al. [他9人], Effect of Ultrahigh-Density Ionization of Resist Films on Sensitivity Using Extreme-Ultraviolet Free-Electron Laser, Appl. Phys. Express, 5 (2012) 96701 査読あり.

DOI: 10.1143/APEX.5.096701

(学会発表)(計18件)

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

Naoya Nomura, Kazumasa Okamoto,
Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa,
Ryoko Fujiyoshi, Kikuo Umegaki,
Radiation Chemistry of Fluorinated
Polymers for Extreme Ultraviolet Resist
MNC2014, Hilton Fukuoka Sea Hawk,
Fukuoka, Japan, Nov. 4-Nov. 7, 2014.

Kazumasa Okamoto, Hiroki Yamamoto,
Takahiro Kozawa, Ryoko Fujiyoshi, Kikuo
Umegaki, Pulse Radiolysis Study of EUV Resist
Polymers with Photoacid Generator
APSRC2014, 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

Kazumasa Okamoto, Takuya Ishida,
Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa,
Ryoko Fujiyoshi, Kikuo Umegaki,
Fluidity Dependence of Deprotonation
Kinetics of Chemically Amplified Resist,
SPIE Advanced Lithography 2014, San
Jose Marriott and San Jose Convention
Center, San Jose, California, United States,
Feb. 23-27.

K. Nishino, K. Okamoto, T. Kozawa, R.
Fujiyoshi, and T. Sumiyoshi,
Simulation of Kinetics in High-density
Ionization Extra-ultraviolet (EUV) Resist
Process
MNC2013, Royton Sapporo, Sapporo,
Japan, Nov. 5-Nov. 8, 2013

Pulse Radiolysis Study of
Polystyrene-based Polymers with Adding
Photoacid Generators (PAGs): Molecular
Dynamics of Extreme-ultraviolet and
Electron Beam Resist

K. Okamoto, K. Tominaga, T. Hori, H.
Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, and T.
Sumiyoshi MNC2013, 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

レジストモデル高分子のパルスラジオリ
シス

岡本 一将、古澤 孝弘、田川 精一、藤吉
亮子、住吉 孝

日本原子力学会「2012年秋の大会」広島大
学(東広島市)、

2012年9月19日~21日

6. 研究組織

(1)研究代表者

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