

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06662

研究課題名(和文)放射線誘起ナノ微細加工における電荷非局在性の影響

研究課題名(英文)Influence of charge delocalization in nanofabrication induced by ionizing radiations

研究代表者

岡本 一将 (Okamoto, Kazumasa)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：10437353

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：極端紫外線(EUV)リソグラフィは、電離放射線を用いる最新の半導体量産技術として注目されている。用いられるレジスト材料は、露光による電離によって放射線化学反応が誘起されて溶解性が変化する。一方で電離後のレジスト中の電荷のダイナミクスは、ナノリソグラフィにとって重要であるにも関わらず、いまだ詳細は明らかにされていない。本研究は、電子線パルスラジオリシス法等により、レジストの主成分である芳香族分子内の過剰電荷の挙動を明らかにすることを目的として研究を行った。また、レジスト性能を向上させる新たな手法の提案を行った。

研究成果の概要(英文)：Extreme-ultraviolet (EUV) lithography has attracted attention as the most up-to-date semiconductor mass production technology using an ionizing radiation. In the resist material, the radiation chemical reaction is induced by ionization after the exposure and then the solubility in the developer is changed. Although the dynamics of charges in the resist after ionization is important for nanolithography, details have been not yet clarified. In this study, we tried to clarify the behavior of excess charges in the aromatic molecule which is the main component of the resist by using the electron beam pulse radiolysis method etc. We also proposed a new method to improve resist performance.

研究分野：放射線化学

キーワード：放射線化学 カルイオン レジスト パルスラジオリシス 電子線 極端紫外線(EUV) 半導体超微細化 ラジ

1. 研究開始当初の背景

高分子に対する放射線照射の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に直接関係するのみならず、高分子の改質・機能化といった様々な応用展開につながることから、これまで数多く行われてきた。近年、市場規模の巨大な産業応用として考えられているのが、半導体・情報通信の発展を支え続ける微細加工技術であるリソグラフィへの適用である。2014年時点では、大量生産ラインにおいて最小30nm以下の半導体加工が、レーザーを露光源とするリソグラフィにより可能となった。しかし、微細化に伴いプロセスの複雑化・高コスト化が予想され、波長13.5nm(92.5eV)の極端紫外線(EUV)や電子線といった電離放射線が新たな露光源として期待されている。露光される対象は、レジストと呼ばれる材料であるが、その中でも酸触媒連鎖反応を誘起させ感度を高めた、現行使用されている化学増幅型レジストが引き続き有望視されている。しかし、EUVや電子線の一つの光子・電子当たりのエネルギーは、レジストのイオン化閾値(約10eV)を十分超えるため、従来考えられていた電子励起が反応の主となるトリガーではなく、イオン化経由の放射線化学反応が重要となる。そのため、放射線化学反応を考慮したEUV用レジストの高感度、高解像度化が目指される一方で、数nm以下まで解像誤差(ラフネス)を減らすことが非常に困難な課題であり続けている。そしてその解決のために、分子レベルでのレジスト中の反応ダイナミクスの解明は、非常に重要なキーポイントの一つである。

そこで、我々は、加速器からの電子線の照射により短寿命中間体を生成させ、分光的にその高速ダイナミクスを追跡することのできるパルスラジオリシス法によって、レジスト材料を構成する化合物の放射線化学反応の研究を行ってきた。そして、レジスト中での放射線化学初期過程に基づき、電離により生成する、レジスト高分子のラジカルカチオンの反応ダイナミクスの詳細について明らかにしてきた。また、実際のレジスト組成に近いモデル共重合体中のスチレンユニット中の正電荷の拡がりについて約1~2nm存在することを見出した。

パルスラジオリシスは数十MeVの電子線パルスを照射源に用い、エネルギー付与が離散的に起こるため、固体薄膜系の直接測定が困難であった。しかし、我々は最近レジストの高濃度溶液をサンプルとして用いる簡素な手法を用いることにより固体レジストにおける放射線化学反応ダイナミクスの推定に成功した。また、レジスト固体薄膜中で生じる高分子内の正電荷の拡がり的大小は、少なくともナノメートルサイズであり、ナノリソグラフィが目標とするレジスト解像度、解像誤差に対して有意であることを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

リソグラフィによって作られる微細構造の制御には、数十nm以下の極薄膜レジストの空間領域にエネルギーを付与し、化学反応を効率的に起こす必要がある。

そこで本研究では、従来、放射線化学分野で広く調べられていた希薄溶液系での1つの高分子鎖中の電荷のダイナミクスについての研究を進展させ、周囲の分子への電荷非局在性の影響をレジストのモデルとして芳香族系高分子、低分子を用いることにより明らかにし、レジストで生じる電荷の拡がり及び極微細加工への影響について解明することが目的である。

3. 研究の方法

パルスラジオリシス等によりイオン化後生じる電荷の拡がりや反応機構の評価を行うと共に、電荷サイズ効果の影響を、量子化学計算を組み合わせることによって明らかにする。本研究では、レジスト固体薄膜中で重要になる周囲の分子間の影響を調べることにより、実際のレジスト薄膜中で像形成への影響を明らかにするために以下の研究を行った。用いたEUVレジストのモデル化合物としては、現行の化学増幅型レジストのベース樹脂である、ポリスチレン系やフッ素系高分子等を用いた。

(1)パルスラジオリシス等による電荷のダイナミクスの評価

パルスラジオリシス法による過渡吸収分光を用いて、電子線照射後の、レジスト高分子ならびにモデル化合物中で生成する電荷のダイナミクスについて調べた。大阪大学産業科学研究所のナノ秒パルスラジオリシス設備(26MeV電子線、パルス幅:8ns)を用いた。また、コバルト60からのガンマ線を液体窒素温度での低温マトリクスに照射し、その後吸収分光や電子スピン共鳴(ESR)測定を行い、放射線誘起中間活性種の評価を同様に行った。

高分子内・間の正・負の電荷の拡がり、主に芳香族分子間における電子移動や電荷の非局在性に起因すると考えられる。そこで、測定サンプルとしては、高濃度の高分子溶液または、液体芳香族分子を媒質とするモデルを用いた。特に、正電荷の拡がりについては、芳香族分子のラジカルカチオンが示す近赤外波長域の電荷共鳴バンドの挙動によって明らかにした。また、実験で得られた過渡吸収スペクトルの解析には、量子化学計算との比較により行った。量子化学計算パッケージGaussian09を使用し、密度汎関数法により、分子構造の最適化ならびにバンドの遷移エネルギーについて計算を行った。

(2)酸収量に基づく薄膜中の電荷の拡がりの評価

レジスト薄膜中で生成したラジカルカチオンは、電子再結合や脱プロトン反応によって減少する。レジスト高分子は、脱プロトン性の異なる複数のユニットからなる共重合体のため、分子の種類や濃度を变化させつつ、薄膜内での酸収量を測定することによって、高分子内で生成するラジカルカチオンがどのユニットに存在するか電荷の拡がり、またはユニットへの局在性について明らかにすることができる。クマリン6を指示薬とする分光光度滴定法を用いることにより酸生成の定量を行った。

(3) レジストの解像特性の評価

種々の酸性度の低い芳香族有機化合物を添加した化学増幅型レジストフィルムをサンプルとし、EUVと同じ電離放射線である、100 または 125 keV 電子線 (ELS-7700, ELS-F125, ELIONIX) の露光を行った。現像後、露光部のレジスト膜厚を測定することにより、それぞれのサンプルの感度曲線を得た。また、同じく電子線描画によるラインアンドスペースのパターニングを行い、現像後のパターン線幅と LWR (Line width roughness, 3 σ) を走査型電子顕微鏡 (S-5500, 日立ハイテクノロジーズ) を用いて測長した。

4. 研究成果

(1) 化学増幅型レジストのモデル高分子として PHS 溶液のパルスラジオリシスによって得られたラジカルカチオンの脱プロトン反応速度定数と溶液動粘度の PHS 濃度による変化を調べた。溶液の動粘度は PHS 濃度とともに増加し、40 wt% 付近で急激に増加することが明らかとなった。一方、脱プロトン反応速度も粘度増加と共に減少したが、50 wt% 以上ではほとんど変化が見られなかった。従って高濃度領域では、脱プロトン反応のドナー-アクセプター間の配向を含む大きな分子鎖運動が抑えられることによって脱プロトン反応が制限され、反応速度定数が 10^4 s^{-1} オーダーでほぼ一定になることが分かった。

図 1 は、PHS/シクロヘキサノン溶液に酸発生剤 (TPS-tf) を加えたときの、PHS ラジカルカチオンの過渡吸収を示すタイムトレースである。酸発生剤を加えると、PHS ラジカルカチオンの吸収強度および脱プロトン反応速度が減少した。このことは PHS のラジカルカチオンが、酸発生剤と電子が反応し生成したアニオンと対イオンを生成することで安定化し、PHS ラジカルカチオンの分子内の電荷の拡がりが小さくなるためであると考えられる。レジスト中の放射線化学反応を理解する上で、酸発生剤添加による対イオン生成が放射線誘起反応機構に影響することが明らかとなった。

(2) フッ素系 EUV レジストのラジカルイオン種のダイナミクスを明らかにするため、1

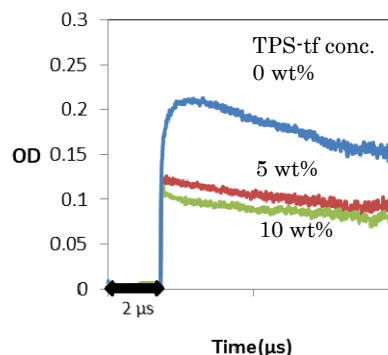


図 1. パルスラジオリシスによって得られた PHS ラジカルラジカルカチオン吸収の時間トレースの酸発生剤 (TPS-tf) 添加による変化. (PHS /シクロヘキサノン溶液 (50 wt%), 測定波長 1150 nm). Chem. Phys. Lett. 657 (2016) 44, Copyright 2016 Elsevier

~2 個の 2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル (HFA) 基を有するベンゼン (HFAB) のラジカルアニオンとカチオンのダイナミクスを、パルスラジオリシス法を用いて調べた。図 2 に得られた過渡吸収スペクトルを示す。分子間ダイマーラジカルカチオンの形成が一つの HFA 基を持つ HFAB のみ 1,2-ジシクロロエタン中で観察された [図 2 (b)]。2 つ以上の HFA 基を含む場合には、ベンゼン環の重なりを妨げることが分かった。一方、テトラヒドロフラン中では [図 2 (a)]、数百ナノ秒の範囲内でラジカルアニオンの特徴的なスペクトルシフトを示した。低温分光法と分子軌道計算の結果と併せつことにより、ラジカルアニオンの HFA 基が中性ラジカルに解離することが示唆された。

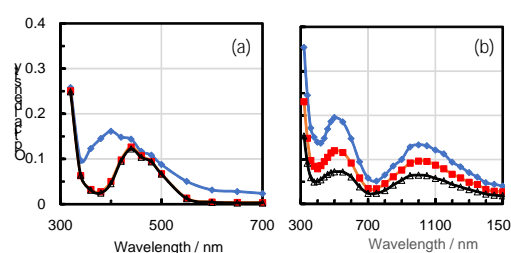


図 2. パルスラジオリシスによって得られた HFAB ラジカルアニオン (a) およびラジカルカチオン (b) の過渡吸収スペクトル. (○: 電子線照射直後, ■: 50 ns 後, △: 150 ns 後). J. Phys. Chem. A 121 (2017) 9458, Copyright 2017 American Chemical Society

(3) 酸性度の小さい添加剤を化学増幅型レジストに添加することによって、露光後の酸生成量において重要な脱プロトン反応を促進することができることが明らかとなった。その指針の元本研究では、化学増幅型レジストへスルホン化合物を添加することにより、

レジスト性能への効果を調べるとともに、その反応機構について調べた。図3に電子線に対する感度曲線を示す。芳香族スルホン化合物の添加により、感度およびコントラストが増加した。また、同様の添加により、少ない露光線量で同等の線幅の加工ならびに小さいLine width roughness (LWR)を実現することができた。また、その反応機構を調べた結果、di-*p*-tolyl sulfone(DTS)は脱プロトン反応の促進ならびに、電子を酸発生剤に受け渡す Acid-generating promotor (AP)としての機能を果たすことが明らかになった

(4) 芳香族分子間の π - π 相互作用により合成されるポリスチレン-シリカゲルハイブリッドを合成し、パルスラジオリシス法によりその放射線化学初期過程について調べた。有機無機ハイブリッドの一種であるポリスチレン-シリカゲルハイブリッドのポリスチレン鎖中での正電荷の非局在性について調べ、光酸発生剤添加による影響について明らかにした。さらに、電子線レジストへの応用を考え、その性能についての基礎検討も行った。

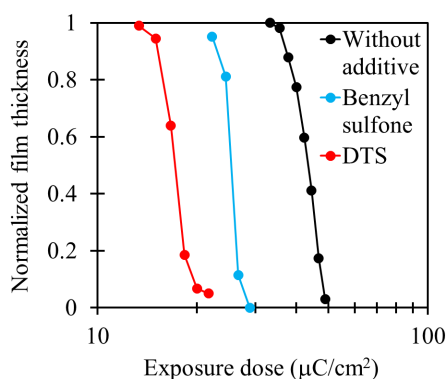


図 3. 化学増幅型レジストにスルホン化合物を添加した際の 100 keV 電子線に対する感度曲線. Jpn. J. Appl. Phys. A 56 (2017) 06GD01, Copyright 2017 the Japan Society of Applied Physics

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)

K. Okamoto, N. Nomura, R. Fujiyoshi, K. Umegaki, H. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Kozawa
Dynamics of radical Ions of hydroxyhexafluoroisopropyl-substituted benzenes
J. Phys. Chem. A, 査読有, 121 (2017) 9458-9465. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b09842.

S. Fujii, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, T. Itani
Sensitivity enhancement of chemically

amplified EUV resists by adding acid-generating promoters
Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 56 (2017) 06GD01. DOI: 10.7567/JJAP.56.06GD01.

K. Okamoto, T. Ishida, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki
Dynamics of radical cations of poly(4-hydroxystyrene) in the presence and absence of triphenylsulfonium triflate as determined by pulse radiolysis of its highly concentrated solution
Chem. Phys. Lett., 査読有, 657 (2016) 44-48. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.05.058.

N. Nomura, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki
Dynamics of radical ions of fluorinated polymer for extreme ultraviolet (EUV) lithography
Proc. SPIE, 査読無, 9658 (2015) 96581C. DOI: 10.1117/12.2193060.

〔学会発表〕(計 13 件)

岡本 一将, 河合 俊平, 山本 洋揮, 古澤 孝弘

パルスラジオリシスによるフェニルスルホン化合物の放射線化学反応
日本原子力学会 2018 年春の大会, 2018 年

堀 成生, 岡本 一将, 山本 洋揮, 古澤 孝弘, 藤吉 亮子, 梅垣 菊男

ポリスチレンのフェニルトリメトキシシラン溶液のパルスラジオリシス, 第 60 回放射線化学討論会, 2017 年

岡本 一将

量子ビーム誘起による有機・無機ナノ構造形成機構の解明と応用

第 7 回物質・デバイス領域共同研究拠点 活動報告会・平成 28 年度ダイナミックアライアンス成果報告会, 2017 年

岡本 一将, 藤井 慎哉, 山本 洋揮, 古澤 孝弘, 井谷 俊郎

化学増幅型レジストへのスルホン化合物の添加効果

第 64 回応用物理学学会春季学術講演会, 2017 年

藤井 慎哉, 岡本 一将, 山本 洋揮, 古澤 孝弘, 井谷 俊郎

添加剤を用いた酸生成促進による EUV 用化学増幅型レジストの感度向上

第 59 回放射線化学討論会, 2016 年

岡本 一将, 野村 直矢, 山本 洋揮, 古澤 孝弘, 藤吉亮子, 梅垣 菊男

ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピルベンゼンのラジカルイオンのダイナミクス

第 59 回放射線化学討論会, 2016 年

S. Fujii, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, T. Itani

Sensitivity enhancement of chemically

amplified EUV by adding acid generation promoters

29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2016) 2016 年

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, 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, 2015.

N. Nomura, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki
Radiation chemistry of fluorinated polymers for Extreme-ultraviolet resist
28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2015), 2015 年

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
28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2015), 2015 年

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

N. Nomura, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, R. Fujiyoshi, K. Umegaki
Dynamics of radical ions of fluorinated polymer for extreme ultraviolet (EUV) lithography
Photomask Japan 2015, 2015 年

〔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

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

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

古澤 孝弘 (KOZAWA Takahiro)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：20251374