

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究（S）
 研究期間：2005～2008
 課題番号：17106014
 研究課題名（和文） フェムト秒パルスラジオリシス法によるナノ時空間反応プロセスの解明
 研究課題名（英文） Femtosecond Pulse Radiolysis Study on Nanoscale Time Space Reaction Process
 研究代表者
 田川 精一（TAGAWA SEIICHI）
 大阪大学・産業科学研究所・教授
 研究者番号：80011203

研究成果の概要：

本研究は量子ビームがナノ空間に誘起する化学反応を、エネルギー付与過程から中間活性種の初期空間分布と空間分布の時間変化を含め解明することにより、将来、ナノ空間に誘起される現象を、次世代リソグラフィやナノリソグラフィにおいて使いこなすための基礎過程を確立することを目的とした研究である。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	23,900,000	7,170,000	31,070,000
2006 年度	19,700,000	5,910,000	25,610,000
2007 年度	19,600,000	5,880,000	25,480,000
2008 年度	20,900,000	6,270,000	27,170,000
年度			
総計	84,100,000	25,230,000	109,330,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：フェムト秒パルスラジオリシス、ナノ時空間反応、量子ビーム、ナノテクノロジー

1. 研究開始当初の背景

現在の半導体産業はリソグラフィと呼ばれる超微細加工技術に支えられている。このリソグラフィ技術は年々進歩を遂げ 2004 年には DRAM 量産ラインにおいてでさえ 100 nm をきる加工が行われている。今から 10 年後には 32 nm の加工を 1.2 nm の精度で行うことが求められており、まさに、“ナノリソグラフィ”と呼ばれる領域に入ろうとしている。現在の 100 nm 近傍の大量生産は KrF あるいは ArF エキシマレーザーといった光を露光源として加工が行われているが、近い将来、光による加工は限界に達することが予想され、

代わって電子ビームや極端紫外光 (13.4 nm) といった量子ビームが次期露光源として期待されている。過去半世紀にわたって培われたリソグラフィ技術は、当然、今話題のナノテクノロジーを支える加工技術の一つとしても大きく期待されており、量子ビーム利用は大きな転換期を迎えようとしている。実際、これらの量子ビームは波長が短い分、光よりも微細な領域にエネルギーを付与し、化学反応を起こさせることが可能である。しかし、量子ビームがナノ空間内に誘起する反応の詳細は不明のままであり、量子ビームの収束性を生かした将来のビーム利用のための基

盤研究は進んでいないのが現状である。

2. 研究の目的

以上の背景の下、本研究では、量子ビームがナノ空間に誘起する化学反応を、エネルギー付与過程から中間活性種の初期空間分布と空間分布の時間変化を含め解明することにより、ナノ空間に誘起される現象を、次世代リソグラフィやナノリソグラフィにおいて使いこなすための基礎過程を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で用いるナノ空間内での量子ビーム誘起反応解明へのアプローチは、フェムト秒電子ビームとフェムト秒レーザーの複合利用により可能となった本研究グループ独自の手法であり、最も独創的な点である(図)。さらに、本研究では電子ビームリソグラフィによりナノ加工を実際に行い、フェムト秒パルスラジオリシスにより得られる時空間反応の情報と実際の加工結果をシミュレーションを介して比較することにより、ナノ空間内の反応の詳細を解明する。量子ビームとしては電子線(75keV、28MeV)極端紫外光(92.5 eV)線を用いる。また、ナノ構造体形成過程の測

定のために脱保護反応解析装置を用いる。

4. 研究成果

物質に量子ビームが入射すると主にイオン化を経てエネルギーが付与される。イオン化で飛び出した電子は周りの分子と相互作用することによりエネルギーを失い最終的に熱化する。平均熱化距離は物質により異なるが、有機分子では約3~7 nm程度である。熱化した電子は、親ラジカルカチオンの強い電場の下で拡散し、親ラジカルカチオンと再結合するか、あるいは電場を逃れた電子はバルク中に拡散していく。イオン化で生成されるカチオン - 電子ペア同士は比較的是なれた距離に生成されるので、これらの初期の現象は不均一系での反応となる。そのため、中間活性種の時間挙動を測定することにより、中間活性種の空間分布の時間変化を知ることが可能になる。しかし、このような現象は

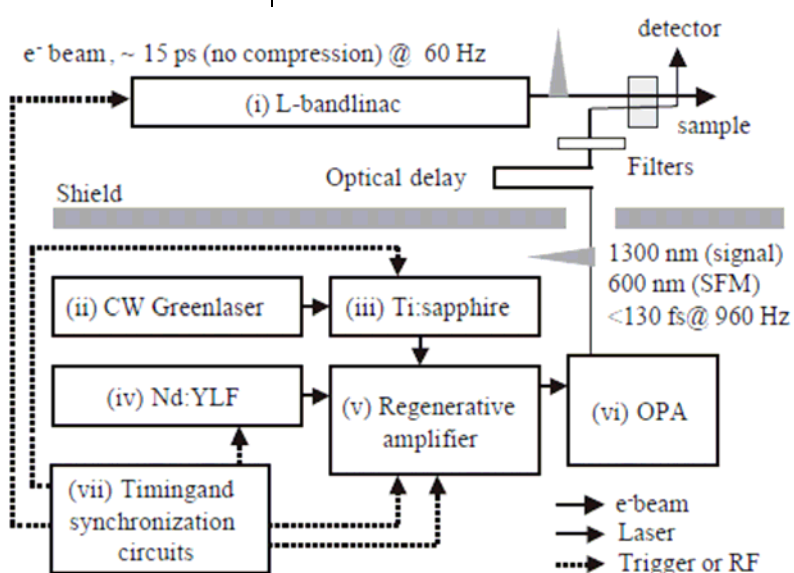


図1. OPA を利用した広波長域パルスラジオリシスシステム

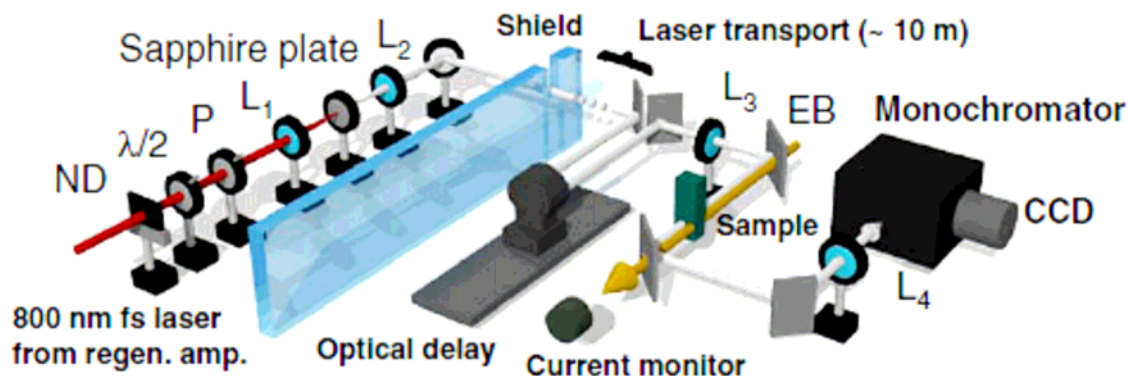


図2. CCD を利用したシングルショット測定システム

非常に短い時間の間に起こるので、測定には特殊な装置が必要となる。本研究ではフェムト秒パルスラジオリシス装置を用い、中間活性種の測定を行った。フェムト秒パルスラジオリシス装置はフェムト秒電子ライナック、フェムト秒レーザー及び時間ジッター補正システムから構成される。フェムト秒電子線パルスはLバンドライナックからの 20 ps の電子パルスを磁気パルス圧縮器により時間軸方向に圧縮を行うことにより生成する。フェムト秒レーザーはRFを介してライナックとピコ秒オーダーで同期をとった後、フェムト秒ストリークカメラ(時間分解能 185 fs)を主コンポーネントとした時間ジッター補正システムでフェムト秒領域まで同期精度を向上させる。システムの最高時間分解能は 800 fs である。測定装置関係では平成 17 年度に、OPAシステム及びフェムト秒白色光システムをフェムト秒パルスラジオリシス装置に導入し、測定の大波長領域化に成功した(図 1)。平成 18 年度以降は、時間分解 CCD カメラを利用したシングルショットで過渡吸収スペクトルが測定可能な高分解能パルスラジオリシスシステムの開発に成功すると共に(図 2)、CaF₂結晶を利用した紫外領域強化型フェムト秒白色光分光システムの開発に成功した。これらの開発において環境ノイズに起因するレーザー強度の揺らぎの補正がシステム開発におけるキーポイントであったが、独自の“ダブルパルス法”でノイズ低減をおこない高S/N比測定を可能にした。本装置は世界に類を見ない測定装置であり、本装置を活用し、下記の“ナノ時空間反応プロセスの解明”を推進した。

量子ビーム用微細加工材料は、多くの場合イオン化によって生成するラジカルカチオン、電子、あるいは両方を利用することにより、パターン形成に必要な化学反応をスタートさせる。本研究では“化学増幅型レジスト”と呼ばれる現在主流の微細加工材料を主に

取り上げた。このレジストは露光により酸を発生させ、酸による触媒連鎖反応を利用することにより高感度化された次世代リソグラフィにおいても主力となることが期待されているレジストである。化学増幅型レジストではラジカルカチオンと電子の両方を酸生成反応に利用している。量子ビームによる化学増幅型レジストの像形成過程の概略を経時的にまとめると(1)エネルギー付与過程、(2)熱化過程、(3)酸形成過程、(4)酸触媒反応過程、(5)現像・リンス過程に分けることができる。平成 17 年度は(3)の酸形成過程を中心に研究を行った。ポリ(4-ヒドロキシスチレン)(PHS)、PMMA あるいはそれらの誘導体等の代表的なレジストマトリクス樹脂を用い電子線描画装置露光、EUV 露光、コバルト 60 を用いたガンマ線露光、パルスラジオリシスを用い反応機構の解明を行った。その結果、高分子の脱プロトン過程の高分子構造依存性を明らかにした。さらに、中間活性種の 3 次元分布を考慮した反応シミュレーションソフトを製作し、シミュレーションを仲介手段として、フェムト秒パルスラジオリシス実験による結果と電子線リソグラフィシステムによるパターン形成時に生成される中間反応体の空間分布を明らかにし(図 3)、ナノ空間での反応中間体分布の揺らぎの程度を明らかにした。また、シミュレーションにより高分子の誘電率、酸発生剤の反応半径、イオン化で生成した電子の熱化距離が反応中間体の空間分布に与える影響に関して基礎的知見を得た。さらに、(1)のエネルギー付与過程に関しては、将来の微細加工が横方向だけでなく、膜厚方向に関してナノスケールになることから、レジスト材料が薄膜化した場合のエネルギー付与過程とその後の化学反応に与える影響に関して、電子線露光機を用いた実験を行い、膜厚依存性に関するデータを得た。反応中間

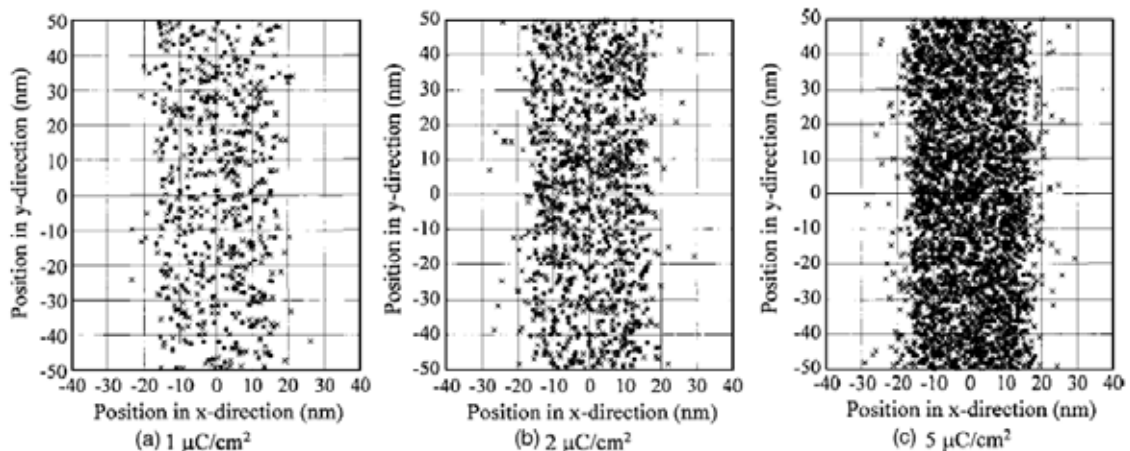


図 3 . 微細加工材料中での反応中間体のナノ空間分布

体の空間分布は、ナノスケールの反応を理解するうえで学術的に非常に重要な知見であるが、本研究では、独創的な新規手法により、工業的に重要な材料中での反応中間体の空間分布を明らかにすることに成功した点において、インパクトがある。現在、半導体業界では32nm加工に対応した次世代リソグラフィの開発が世界的規模で行われているが、現像後のレジストパターンのナノスケールの揺らぎが次世代リソグラフィの成否を左右する問題となっているが、本研究により、レジストパターンのナノスケールの揺らぎが放射線化学初期過程にあることを明らかにし、問題解決に対して、従来の絨緞爆撃的アプローチではなく、反応機構に基づいた洗練された学術的アプローチが行える可能性を示した。

平成18年度は、高分子の誘電率、酸発生剤の反応半径、イオン化で生成した電子の熱化距離、酸発生剤の濃度が反応中間体の空間分布に与える影響に関してさらに詳細なシミュレーションを行い、現状の化学増幅型レジスト中での反応中間体の空間的な広がり、酸の収量の程度を明らかにし、理論から予想される限界解像度を明らかにした。また、酸収量の酸発生剤濃度依存性を電子線描画装置露光により測定することにより、シミュレーションの妥当性を検証した。また、これまでのシミュレーションはイオン化から開始される化学反応のみを取り扱っていたが、励起から開始される化学反応についても定式化を行い、より詳細かつ正確なシミュレーションを可能とした。さらに、前年度は特定の材料に限られた議論であったが、より一般的な知見が得られるよう複数種の高分子、酸発生剤に関してパルスラジオリシス実験を行った。酸発生剤に関しては、酸発生剤と熱化電子の反応性の酸発生剤分子構造依存性を明らかにした。酸発生剤と電子の反応性に関しては平成19年度以降(2)の熱化過程に関する実験を行う予定であったが、前倒しし、THF溶液をモデルシステムとしたパルスラジオリシス実験を開始した。この実験では、ピフェニルとTHF溶媒和電子の反応を測定し、溶媒和前反応に関する知見を得、シミュレーションを可能にした。これらの反応初期過程の後のプロトンの挙動に関して電子線描画装置を用いた実験を行い、プロトンは高分子中で(3)の酸形成過程から(4)の酸触媒反応過程の間に常温で、高分子マトリクス中を拡散することを明らかにし、拡散メカニズムを解明した。また、酸触媒反応過程に関しては、FTIR測定を使用した脱保護反応解析システムを構築した。これらの知見をシミュレーションに反映し、(2)の熱化過程の詳細を除くナノスケール反応過程に関して、当初計画どおりシミュレーションが

可能な状態となった。

平成19年度は熱化過程の電子と分子の反応の解明に取り組み、液体中における酸発生剤と(溶媒和前の)熱化電子との反応性をパルスラジオリシス実験により評価した。これらの知見を実際の加工パターンに適用して議論を進めるためには、レジスト薄膜中での酸発生剤分布を明らかにする必要があるため、X線反射率測定、および、小角散乱法によりナノスケールの分布状況を解明した。また、液体中での熱化距離の分子構造依存性、固体中での熱化距離の高分子構造依存性を明らかにした。

平成20年度は、レジスト中での放射線化学反応の高分子構造依存性を解明するとともに、レジスト分子構造に吸収係数が大きく違うヘテロ原子が導入された場合のレジスト性能に与える影響を解明した。さらに、前年度評価した液体中における酸発生剤と熱化電子との反応性が、実際の固体中での熱化電子と酸発生剤の反応と関連することを実験により明らかにした。以上の研究により、量子ビームがナノ空間に誘起する化学反応を、エネルギー付与過程から中間活性種の初期空間分布と空間分布の時間変化を含め、最終的な化学変化による像形成まで、一連の流れとして解明することに成功した。

本研究で行われたフェムト秒パルスラジオリシス法を用いたナノ空間反応の解明は過去に例を見ない試みである。ナノ空間内の量子ビーム誘起反応は不均一系の化学反応の基礎研究として非常に興味深く、ナノスケール放射線化学反応学とでも言うべき新たな学問分野創設のポテンシャルを有しており、ここで得られた成果はその可能性を十分に示している。さらに、今から10年後に期待されている32nmの加工を1.2nmの精度で行うための微細加工材料は現在のところなく開発の糸口さえつかめていない状況である。量子ビームがナノ空間内で誘起する反応の詳細が解明されれば、このようなナノ加工材料の開発に苦しむ産業界に与えるインパクトも大きい。本研究は量子ビーム誘起反応の本質を取り扱う基礎研究であり、ビーム利用のための基盤を築くもので、大学で行われるべき研究であるが、本研究でこれまで得られた成果はこれらの産業界が抱かえる問題に対しても明確な解を与えることが可能であり、これまでのところ産業界から大きな支持を得ている。微細加工材料の研究は、半導体製造という工業的側面と、まだ研究段階にあるナノテクノロジーへの寄与という2つの重要な側面をもつので、国内外の主要な半導体メーカー、材料メーカー及び大学において精力的に研究・開発が行われている。しかし、これらの材料の中で実際に何が起きているかという問題に関しては、過去に微細加

工材料の限界解像度という観点から、エネルギー付与過程の一部が研究されたのと、バルクの系において定性的な反応機構の研究が行われただけで、ナノ空間内での実際の反応は、材料開発において最も直接的な知見を与えるにもかかわらず、研究する手法がないため不明のままであった。本研究では半導体製造における最先端材料を取り上げ、本手法の有効性を示すことに成功した。本研究の成果は、ナノ空間内での反応という視点から先端分野での量子ビーム利用を大きく拡大することに貢献するものであり、実際、電離放射線用微細加工材料、特に次世代のEUVリソグラフィ用の材料開発において、本研究で得られた基礎的知見が役立てられている。

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 51 件)

- 1) 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
- 2) A. Saeki, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa, Stroboscopic picosecond pulse radiolysis using near-ultraviolet-enhanced femtosecond continuum generated by CaF₂, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 407-411. 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
- 4) K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto and S. Tagawa, Protonation sites in chemically amplified resists for electron beam lithography, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) L1256-L1258. 査読有
- 5) A. Saeki, T. Kozawa, Y. Ohnishi, and S. Tagawa, Reactivity between Biphenyl and Precursor of Solvated Electrons in Tetrahydrofuran Measured by Picosecond Pulse Radiolysis in Near-ultraviolet, Visible, and Infrared, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1229-1235. 査読有
- 6) T. Kozawa and S. Tagawa, Resolution blur of latent acid image and acid generation efficiency of chemically amplified resists for electron beam lithography, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 054509. 査読有
- 7) A. Saeki, T. Kozawa, and S. Tagawa, Picosecond pulse radiolysis using femtosecond white light with a high S/N spectrum acquisition system in one beam shot, *Nucl. Instrum. Meth. A* 556 (2006) 391-396. 査読有
- 8) T. Kozawa, H. Yamamoto, A. Saeki, and S. Tagawa, Proton and anion distribution and line edge roughness of chemically amplified electron beam resist, *J. Vac. Sci. Technol. B* 23 (2005) 2716-2720. 査読有

[学会発表](計 32 件)

- 1) T. Kozawa and S. Tagawa, Sensitization mechanisms of chemically amplified resists and resist design for 22 nm node, 2009 International Workshop on EUV Lithography, Oahu, Hawaii, USA, July 13-17, 2009.
- 2) K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa, Study on acid generation of acid generators in chemically amplified resists for electron beam, International Workshop on Molecular Information and Dynamics 2008, Taipei, Taiwan, Dec. 10-12, 2008.
- 3) K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, S. Tagawa, Dynamics of Radical Cation of Poly(4-Hydroxystyrene) and its Copolymer, 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan, October 27-30, 2008.
- 4) T. Fukuyama, T. Kozawa, K. Okamoto, S. Tagawa, M. Irie, T. Mimura, T. Iwai, J. Onodera, I. Hirose, T. Koganesawa, and K. Horie, Effect of acid generator structure on its depth distribution in chemically amplified resist films, 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan, October 27-30, 2008.
- 5) H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, T. Mimura, H. Yukawa, and J. Onodera, Study on Reactivity of Halogenated Resist Polymer with Low-Energy Electrons, 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan, October 27-30, 2008.
- 6) K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa, Effect of molecular structures of acid generators on acid generation in chemically amplified resists upon exposure to 75 keV electron beam, 21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan, October 27-30, 2008.

- 7) K. Okamoto, M. Tanaka, T. Kozawa, S. Tagawa, Dynamics of Radical Cations of Resist Model Compounds, 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, Aug. 29-Sep. 1, 2008.
- 8) R. Hirose, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa, Dependence of Acid Generation Efficiency on Molecular Structure and Concentration of Acid Generator in Chemically Amplified EUV Resist, SPIE Advanced Lithography, San Jose, California, USA, February 25-March 1, 2008.
- 9) K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa, Acid-base equilibrium in chemically amplified resist, SPIE Advanced Lithography, San Jose, California, USA, February 25-March 1, 2008.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

田川 精一 (TAGAWA SEIICHI)
大阪大学・産業科学研究所・教授
研究者番号：80011203

(2)研究分担者

古澤 孝弘 (KOZAWA TAKAHIRO)
大阪大学・産業科学研究所・准教授
研究者番号：20251374

関 修平 (SEKI SHUHEI)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号：30273709
(H17.4.1~H20.3.31)

佐伯 昭紀 (SAEKI AKINORI)
大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：10362625

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

山本 洋揮 (YAMAMOTO HIROKI)
大阪大学・産業科学研究所・特任助教
研究者番号：00516958

(3)連携研究者