

平成 22 年 5 月 18 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360428
 研究課題名 (和文) 極端紫外光による超微細加工実現へ向けた学術基盤確立のためのナノ空間反応研究
 研究課題名 (英文) Study on nanoscale chemical reaction for the establishment of scientific foundation of ultrafine patterning using extreme ultraviolet radiation
 研究代表者
 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

研究成果の概要 (和文)：半導体微細加工材料のモデル化合物のパルスラジオリシスを行い、微細パターン形成機構と反応中間体の空間分布を解明した。さらに、反応機構を定式化し、モンテカルロシミュレーションコードを開発した。

研究成果の概要 (英文)：The reaction mechanism of resist pattern formation and the spatial distribution of reactive intermediates were clarified through the pulse radiolysis of model materials for the resists used for the mass-production of semiconductor devices. On the basis of the reaction mechanisms, a Monte Carlo simulation code was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2008年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2009年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：放射線、X線、粒子線、半導体超微細化、シミュレーション工学、計算物理

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 2006 年には DRAM 量産ラインにおいてでさえ 80 nm をきる加工が行われている。今から 10 年後には 22 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。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

れている。現在の 100 nm 近傍の大量生産は光 (ArF エキシマレーザー) 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、代わって極端紫外光 (EUV, 13.4 nm) や電子ビーム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。これまでの、微細化は主に露光源の短波長化、つまり、高エネルギー化によって達成されてきたが、現行の ArF エキシマレーザーの次は極端紫外光が最有力と考えられており、露光源のエネルギーが一般的な材料のイオン化エネルギーを大きく超える

こととなり、量子ビーム利用は大きな転換期を迎えようとしている。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と考えられている。

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、不明のままであった。従来の光を露光源とした数 μm からサブ100nmまでの加工材料開発の困難さは材料の解像度に起因するものではなく、露光源の短波長に伴い従来使用されてきた高分子材料が、その強すぎる光吸収のために使用できなくなり、高分子材料の光透過性を改善しなければならなかったことに起因する。従って、本質的に透過度の高い量子ビームではこのような問題が発生しないことと、波長が光に比較して圧倒的に短くなるため、EUVや電子ビームの採用にあたっては、一時期は新たな材料開発は必要ないとさえ考えられていた。実際、現行の主力微細加工材料である化学増幅型レジストは多くの場合、光でも量子ビームでも感光し、サブ100nmレベルでは同等の性能を示す。しかし、ArFレーザーからEUVへの転換は、従来、材料の励起状態を利用したナノ像形成から、材料のイオン化を利用したナノ像形成への転換を意味し、材料・プロセス設計のために新たな基礎科学が必要とされている。

2. 研究の目的

近年、申請者らは量子ビームのエネルギーの違いによる反応機構の違いが30nmレベルのナノ加工では大きな問題となることを指摘した。材料のイオン化は分子が空間的にカチオンと電子に分離することを意味するが、現状の材料は、これらの反応性に富む両方の中間活性種を利用することにより高感度を達成しているため、イオン化による解像度の劣化を免れない。今後の量子ビーム利用の発展はそのための材料開発に大きく依存することとなるが、これまで、光励起を利用してきた材料開発は抜本的な見直しを迫られることとなる。しかし、そのような量子ビーム利用のための材料開発を支える基盤科学は、まったく整備されていないのが現状である。

極端紫外光を用いた超微細加工は半導体製造用の次世代リソグラフィの最有力候補として期待され、もし、実現されれば、量子ビーム、特にイオン化放射線の産業利用は大きな新展開を迎えることとなる。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、前述のように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。以上の背景の下、本研究では、極端紫外光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、極端紫外光がナノ空間に誘起する現象を、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学術基盤を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

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には離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。

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)現像過程に分けることができるが、通常は現像過程の後の像のみ観測可能であるので、途

中の過程の詳細は不明のままである。本研究ではフェムト秒パルスラジオリシス法を中心に、極端紫外光露光システム、電子ビームリソグラフィシステム、独自に開発したシミュレーションコードを利用することにより、それぞれの過程の詳細を解明する。

4. 研究成果

EUV や電子線がレジストに入射すると、レジストの主成分が高分子であるため、主に高分子のイオン化を介してエネルギーが付与される。一般的な化学増幅型 EUV レジストの骨格高分子である poly(4-hydroxystyrene) (PHS) の W 値は 22.2 eV であると見積もられている。また、主なレジスト構成元素である炭素と酸素の K 端はそれぞれ 284、547 eV であるため、EUV の場合は、光電効果により二次電子が放出され、EUV 光子一個により最終的に生成される平均二次電子数は 4.2 個であると考えられる。イオン化で生成した電子のエネルギーが高い場合はさらにイオン化・電子励起を誘起し、電子励起エネルギー以下では、振動準位を励起すること等によりエネルギーを失い減速する。減速により熱エネルギーと平衡状態になった電子は局在化できる場所を探してレジストマトリクス中を拡散する。局在化できる場所としては高分子のラジカルカチオンあるいはその分解生成物、酸発生剤、高分子等が挙げられる。PHS は熱化電子とほとんど反応しないが、アクリレート系のモデル化合物である polymethylmethacrylate (PMMA) は熱化電子と反応しラジカルアニオンが生成され、その後にラジカルアニオンから酸発生剤への電子移動が起こる。また、骨格の一部がハロゲン化された PHS は熱化電子と反応し、酸発生剤と熱化電子の反応による酸発生過程を阻害する。電子が十分減速した後、オニウム塩のような典型的な酸発生剤は低エネルギーの電子と電子付着乖離反応を起こし、酸のカウンターアニオンを生成する。多くの酸発生剤についてメタノールもしくは THF 溶液中に生成される溶媒和電子との反応が調べられ、溶媒和電子と実際にレジストに使用されている酸発生剤は調べられた範囲ではすべて溶媒和電子と拡散律速あるいはそれに近い速度で反応することが明らかになっている。固体レジスト中では溶媒和電子ではなく熱化電子と酸発生剤が反応すると考えられる。EUV あるいは電子線レジストにおいて、露光源からのエネルギーはポリマーと酸発生剤の区別なくほぼランダムに近い状態で付与されるにもかかわらず効率よく酸が発生するのは、この酸発生剤と低エネルギー電子の反応性のよさに起因するが、一方で、この酸発生機構はエネルギーが付与された位置と酸発生剤が分解する位置が違うことを意味する。イオン

化で飛び出した電子は、イオン化あるいは電子励起で急速にエネルギーを落とした後、材料の電子励起エネルギー以下の領域では、分子内振動を励起することにより、振動エネルギー以下では分子間振動を励起する等の過程により、エネルギーを失い減速すると考えられるが、振動エネルギー以下の領域でのエネルギー散逸過程は非効率的で、最終的に電子が熱化されるまでに、数 nm を要する。化学増幅型レジスト中での電子の熱化距離に関して、レジスト高分子のモデル化合物に PHS を用い、酸収量の酸発生剤濃度依存性を解析し、4 nm 程度であると推定した。同様に PMMA 中での酸の発生量を解析した結果、PMMA 中では PHS 中よりも熱化距離が長く約 6 nm 程度であるという結果を得た。また同時に、固体フィルム中でも熱エネルギーで平衡化した（局在化する前の）電子の拡散は、スモルコフスキー方程式で記述することが可能であり、酸の絶対収量と酸発生剤濃度依存性を正確に再現できることを示した。

レジストフィルム中での熱化電子と酸発生剤の反応は、溶媒和電子と酸発生剤の反応に関する研究を基に推定した。前述のように代表的な酸発生剤である triphenylsulfonium-triflate では、正確に酸収量を再現できることが示されたが、酸発生剤と溶媒和電子の速度乗数とレジストフィルムでの酸発生効率は完全には対応しないことが指摘されていた。これは、もともとほとんどの酸発生剤が溶媒和電子と拡散律速に近い速度で反応するため正確な構造依存性を議論することが困難であったためである。THF 溶液中における酸発生剤の C₃₇ をピコ秒パルスラジオリシス法により測定することにより、C₃₇ が速度定数と対応しないこと、PHS フィルム中での電子線による酸発生効率と C₃₇ が相関することを示した。これは、THF 中では C₃₇ が熱化電子の反応を反映し、かつ、酸発生剤と熱化電子の反応のような速い反応は分子運動の影響を受けにくいいため、溶液中での測定値であっても固体中でおこる現象とうまく対応することを示している。

レジストへの EUV 及び電子線によるエネルギー付与は、両者とも高分子のイオン化がメインであるため、酸発生機構は両者で大きな違いはないと考えられる。しかし、EUV によって最初に生成される二次電子は光電子放出によるため、二次電子のエネルギースペクトルが両者で異なる。レジストのような有機薄膜中での 100 eV 以下の電子の非弾性散乱に関する平均自由行程は 1 nm 以下であるため、EUV の場合はオンサガー距離（PHS フィルムのオンサガー距離は約 14 nm である）以内に大部分のスパークが形成されると考えられる。一方、電子線リソグラフィでよく使われるエネルギー範囲は 50~100 keV であ

るが、このエネルギー範囲で阻止能と W 値から予想されるレジスト中での平均スパーク間距離は 30~50 nm であり、かなりのスパークが孤立状態にあると考えられ、実際、シングルスパークモデルが電子線レジストの酸収量をうまく再現することが示されている。しかし、数 10 keV の電子線が照射されたときも数 10 eV の二次電子が生成されるため事情は一見同じであるように思われる。シミュレーションによりスパーク分布の詳細を検討した結果、電子線 (75 keV) と EUV 照射時では孤立空間においてオーバーラップするスパーク分布が大きく異なることがわかった。EUV 照射時に孤立空間においてオーバーラップするスパーク数の平均は 4.2 個、電子線照射時は 1.5 個となった。スパークがオーバーラップすることにより、熱化電子をとりまく電場が変わることと、親ラジカルカチオン以外のラジカルカチオンとの再結合の確率が上がるため、スパークのオーバーラップは酸発生剤の反応確率、反応位置に影響を与える。EUV 照射時はマルチスパーク効果により、電子線照射時の G 値から予測される量子収率より、実験値の方が小さくなる。減少の程度はシミュレーションにより予測される減少量と一致する。一方、電子線のほうもマルチスパーク効果により酸の発生効率が低下するが、その割合はシングルスパークモデルで計算される値の 5% に過ぎず、50~100 keV の電子線リソグラフィの場合はシングルスパークモデルを適用することが可能である。

酸のカウンターアニオンは電子と酸発生剤の反応で生成するが、酸が生成するためには、アニオンだけではなくプロトンが必要である。レジスト中での脱プロトンの過程はモデル化合物である PHS を用い調べた。400 nm 近傍にフェノキシラジカルによる吸収が、430 nm 近傍に PHS のラジカルカチオンの吸収が測定され、ラジカルカチオンの速い減衰が測定された。ラジカルカチオンの脱プロトン反応によりフェノキシラジカルが生成すると考えられる。ラジカルカチオンのダイマー形成が脱プロトン反応に影響を与えることが明らかになった。これらの研究は溶液中で行われ、脱プロトン反応のようなイオン分子反応は溶液系と固体系で大きく違うのではないかという疑いがあるが、実際は PHS で薄膜を作製した場合、その大部分のフェノール性水酸基は近くにある水酸基と分子間あるいは分子内水素結合を形成することが知られており、PHS ラジカルカチオンは固体状態においても容易に脱プロトン化されると考えられる。水酸基が通常の電離放射線用レジストの主なプロトン源になっていることは、各種ポリスチレン誘導体の薄膜中での酸発生効率の研究によっても示されている。また、アルコール性水酸基に関しても、電子

線・EUV 照射時と ArF エキシマレーザー照射時の各種アクリレート系レジストの感度比較を行い、アルコール性水酸基がある方が、両者の比較において感度が高くなることを示した (感度自体は高分子の溶解性等さまざまな要因で決まるので、単純に水酸基が多いほうが感度が高くなるというわけではなく、あくまで、電離放射線と光との相対関係において感度が高くなる)。このように、EUV・電子線の場合は、プロトンは主に高分子のラジカルカチオンの脱プロトン反応で生成するため、水酸基を保護することにより酸発生量は減少する。しかし、脱プロトンの効率は保護基の分子構造に依存する。また、脱プロトンの機構は高分子によって異なり、PMMA では、側鎖の分解時にプロトンが生成すると考えられる。PHS では、酸発生剤濃度を増加させることにより、イオン化 G 値近くまで酸の発生効率が增加するが、PMMA では、主鎖の分解 G 値付近で発生効率が飽和する (直接励起の効果があるので厳密に飽和するわけではない)。

電離放射線用レジストでは、酸のプロトンとアニオンの起源は別々の分子である。そうすると、化学増幅型レジストにとって重要である酸はどこにできるのかという問題が残る。レジスト薄膜中での酸の挙動に関しては 1990 年代初頭から半ばまでにプロセス上の観点から広範な研究が行われ、高活性化エネルギー型のレジストでは、脱保護反応は露光後の過熱によって進行するが、中和反応は脱保護が開始する前、おそらく常温で進行していることが示唆されていた。化学増幅型レジストでは酸の拡散を抑えるためサイズの大きいアニオンが使用されるため、常温でアニオンが固体フィルム中を拡散するとは考えにくく、常温での中和反応はプロトンの拡散を示唆するものである。従って、実際の酸はプロトンの生成位置 (イオン化が起こった場所) ではなく、アニオンが生成した場所 (酸発生剤と電子が反応した場所) であると考えられる。電子線照射時の固体フィルム中でのプロトンの挙動に関して、酸感応色素を用いた実験を行い、その詳細を報告した。本研究では、レジストモデル化合物のパルスラジオリシスを行い、極端紫外光露光システム、電子線リソグラフィシステムを使用し、レジストモデルシステム中での反応中間体の挙動を解明した。その生成過程を定式化し、フルスケールモンテカルロシミュレーションを可能とし、シミュレーションと実験結果を比較することにより、反応中間体の空間分布および生成効率を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

- ① T. Fukuyama, T. Kozawa, H. Yamamoto, S. Tagawa, M. Irie, T. Mimura, T. Iwai, J. Onodera, I. Hirose, T. Koganesawa, and K. Horie, Effect of Polymer Protection and Film Thickness on Acid Generator Distribution in Chemically Amplified Resists, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, 22 巻, 2009, 105-109.
- ② 古澤孝弘、放射線化学に基づく化学増幅型 EB・EUV レジスト材料・プロセスの研究、放射線化学、査読有、87 巻、2009、2-13.
- ③ 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., 査読有, 48 巻, 2009, 06FC06.
- 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 Molecular Structure on Depth Profile of Acid Generator Distribution in Chemically Amplified Resist Films, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 48 巻, 2009, 06FC03.
- ⑤ T. Kozawa, S. Tagawa, and M. Shell, Resolution degradation caused by multispur effect in chemically amplified extreme ultraviolet resists, J. Appl. Phys., 査読有, 103 巻, 2008, 084306.
- ⑥ T. Kozawa, S. Tagawa, and M. Shell, Theoretical Study on the Dependence of Acid Distribution on Material Properties of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 47 巻, 2008, 6288-6292.
- ⑦ K. Natsuda, T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kai, and T. Shimokawa, Study of the Reaction of Acid Generators with Epithelial and Thermalized Electrons, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 47 巻, 2008, 4932-4935.
- ⑧ T. Kozawa, S. Tagawa, H. B. Cao, H. Deng, and M. J. Leeson, Acid distribution in chemically amplified extreme ultraviolet resist, J. Vac. Sci. Technol. B, 査読有, 25 巻, 2007, 2481-2485.
- ⑨ T. Kozawa and S. Tagawa, Point Spread Function for the Calculation of Acid Distribution in Chemically Amplified Resists

Used for Electron-Beam Lithography, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 46 巻, 2007, L1200-L1202.

- ⑩ K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, and S. Tagawa, Study of Acid-Base Equilibrium in Chemically Amplified Resist, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 46 巻, 2007, 7285-7289.

[学会発表] (計 3 件)

- ① T. Kozawa, Development Status and Future Prospect of Extreme Ultraviolet Resists, International Workshop on EUV Lithography, 2009 年 7 月 16 日, Honolulu, Hawaii, USA.
- ② 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, 2008 年 10 月 28 日, Fukuoka, Japan.
- ③ T. Kozawa, and S. Tagawa, Nanoscale Distribution of Intermediates in Resist Materials for Next Generation Lithography, ASR Symposium, 2007 年 11 月 8 日, 茨城県那珂郡東海村.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

該当なし