

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05330

研究課題名（和文）放射線微細加工プロセスにおける脱プロトン誘起機構の解明と応用

研究課題名（英文）Elucidation of deprotonation induced mechanism in nano-and microfabrication process using ionizing radiations and its applications

研究代表者

岡本 一将 (Okamoto, Kazumasa)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：10437353

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：半導体製造で用いられるリソグラフィ技術に電離放射線が用いられるようになり、使用されるレジスト材料の高性能化が求められている。加工材料である化学増幅型レジストに添加するだけで極端紫外線(EUV)や電子線に対する感度を大幅に向上することのできる酸生成促進剤の添加効果および脱プロトン反応性を増加させる等の感度向上のメカニズム、さらに化学増幅型レジスト中に含まれる構成分子に関して研究を実施し、酸生成促進剤の添加の有効性ならびに放射線誘起反応について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在半導体製造で使われているレジスト材料の性能の向上のために、現行のレジストに添加するだけで脱プロトン反応性等の向上効果のある酸生成促進剤の有効性を示すとともに、その機能の解明を行った。酸生成促進剤の化学構造が、電子または正電荷を受容した後も室温下でも安定に存在でき、酸生成の促進に寄与できることが明らかになった。また、本成果により今後の半導体製造の生産性の向上に繋がること期待される。

研究成果の概要（英文）：Ionizing radiation such as extreme ultraviolet (EUV) light and electron beam has been used in lithography process used in semiconductor manufacturing. Therefore development of the resist materials with higher performance has been desired. Acid-generating promoters (AGPs) can improve the sensitivity of the chemically amplified resist upon irradiation of ionizing radiation. Research on the effectiveness and mechanism of AGPs for enhancement of the deprotonation efficiency were carried out. The details of the radiation-induced reaction of resist constituent molecules were also clarified.

研究分野：放射線化学・工学

キーワード：レジスト 放射線化学 リソグラフィ 電子線 極端紫外線(EUV) 化学増幅型レジスト 半導体微細化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

半導体リソグラフィ技術は、半世紀以上にわたってシリコン半導体産業の発展を支え続けてきている。集積化・低消費電力化等のプロセス技術の進展により、大量生産ラインにおいて最小 22 nm 以下のサイズの集積回路製造が行われる一方で、情報通信技術産業の発展に伴い、さらなる高集積化・高性能化への要求は続いている。リソグラフィプロセスで使用される露光源の主力はレーザーや水銀ランプからの光である。しかし、更なる微細化が進んだ 10 nm 以下の加工プロセスでは、光リソグラフィに代わり、波長 13.5 nm(92.5 eV)の EUV や電子線リソグラフィといった電離放射線を露光源とする技術の適用が、コスト・品質面から期待されている。露光される対象は、「フォトリソレジスト(レジスト)」と呼ばれる微細加工材料である。その中でも酸触媒連鎖反応により、露光により生成した酸からさらに複数の酸が化学反応により生成することで感度を高めた「化学増幅型レジスト」が、大量生産用プロセスに多く使用され、EUV レジストにおいても使用が見込まれている。

一方で 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 10 eV)を超えるため、化学増幅型レジスト中の酸生成の反応機構が、従来の光化学によるものから放射線化学へと大きく変わる。化学増幅型レジスト中に電離放射線が入射されると、主にレジスト樹脂のイオン化により、正電荷であるラジカルカチオンや電子といった短寿命活性種が生成する。レジスト中の酸発生機構において、これらの活性種は重要な役割を果たす。ラジカルカチオンは、脱プロトン反応を起こし、酸のプロトン源として働く。またイオン化で生じた電子(EUV では光電子)は酸発生剤と反応することにより酸のアニオンが生成し、プロトンとアニオンが出会うことで酸が形成される。化学増幅型レジストにおいて 10 nm 以下の加工で問題となるのは、数十 nm 以下の極薄膜レジスト中で (1)どのようにしてナノサイズの微細な空間の領域に効率的かつ分散を少なくエネルギーを付与、化学反応を起こさせるか、(2)また、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・化学的に解明することであり、エネルギー付与、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。しかしながら、レジスト性能は、一般的に感度と解像度、解像誤差(ラフネス)の関係を同時に満たす事のできないトレードオフの関係にあり、その解決方法が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究は、レジスト樹脂からの脱プロトン反応などの放射線誘起によるイオン化後に進む反応やレジストの感応プロセスを明らかにすることによって、性能向上に資するレジスト組成を探索し、EUV・電子線といった電離放射線を用いた半導体量産用極微細加工プロセスの発展・高度化を行うことが目的である。

放射線化学の分野では、電子線パルスラジオリシスを用いることによって、イオン化により生じるイオン、ラジカル、励起状態等の短寿命化学活性種の研究が行われてきた。しかし、レジスト材料は、これまで多くが励起反応を主とする光化学を基盤として開発研究が行われてきた経緯から、放射線誘起反応機構からのレジスト性能向上を行う研究は、国内外通じても十分行われていない。一方で研究代表者らは、化学増幅型レジストにあるジフェニルスルホン誘導体を添加することで「酸生成促進剤: Acid-generating promoter(AGP)」として酸生成量を促進し、レジスト感度の向上やラフネス低減に有効であることを見出した。酸生成促進剤はこれまで研究されてきた増感剤とは全く異なり、自身が分解しての酸生成または、酸発生剤へのエネルギー移動を起こすのではなく、ラジカルカチオンからの脱プロトン反応を促進し、さらに受け取った電子を酸発生剤へ受け渡すことにより、酸収量増加が起こると考えられているが、その機構の詳細は不明のままである。従って、これまでの増感剤では果たせなかったレジスト性能のトレードオフ克服の課題を、酸生成促進剤の概念を明らかにし発展させることにより、解決するを目指し研究を実施した。

3. 研究の方法

本研究では、酸生成促進剤による電離放射線照射後のレジスト解像性能向上のメカニズムを明らかにし、高性能レジスト材料開発を行うため、以下の各項目について研究を実施した。

1) 電離放射線によるイオン化後の脱プロトン反応性の評価

パルスラジオリシス法を用いたポンプ-プローブ実験を行い、レジスト中で電離放射線照射後に生成する短寿命活性種のダイナミクスを明らかにした。放射線源には、大阪大学産業科学研究所の電子線加速器(27 MeV、パルス幅: 8 ns)を用いた。レジスト高分子のラジカルカチオンの形成や脱プロトンダイナミクスを直接観察し、種々の分子との間のプロトン移動の反応速度を求め、脱プロトン反応を促進する AGP の機能を明らかにした。また脱プロトン反応は、EUV 露光後の酸滴定(指示薬: クマリン 6)によって定量を行った。さらに化学増幅型レジストはベース樹脂、酸発生剤、塩基等からなる多成分系のため、それぞれの分子の構造や配向性が重要となる。そのため、分子動力学計算や量子化学計算によって構成分子の安定構造、ラジカルイオン種のダイナミクスについて明らかにした。

2) 酸生成促進剤の効果および化学増幅型レジストへの適応性の評価

電子線露光装置ならびに EUV 露光装置を用いて、酸生成促進剤を添加した化学増幅型レジストおよびモデルに対して、露光・現像を行い、現像特性評価をはじめとする各種解析を行った。また、異なるレジストポリマー(ポリヒドロキシスチレンおよびメタクリレートの共重合体およびポリメチルアクリレート)を対象として酸生成促進剤の有効性について調べた。

4. 研究成果

(1) ポリ(ヒドロキシスチレン-アクリレート)系ポリマーへの酸生成促進剤の添加効果

現在一般的に KrF(波長 248 nm)用のフォトリソグラフィで用いられているヒドロキシスチレン-アクリレート共重合体をベースポリマーとするポジ型の化学増幅型レジストでの EUV 感度測定の結果を Fig.1 に示す。AGP の添加により化学増幅型レジストの EUV 感度が向上した。特にパラ位にメトキシ基またはメチル基を有するジフェニルスルホン(DMS, DTS)を AGP として用いると 4 倍近い感度向上効果を示した(図 1)。また、酸滴定の結果、AGP 添加により EUV 露光時の初期酸生成量が増加することが明らかとなった。さらに、酸生成促進の要因を明らかにするため、パルスラジオリシス法を用いた脱プロトン反応の直接観測を行ったが、後述のスルホンのラジカルイオン種の吸収波長がポリマーのラジカルカチオンと一致し、詳細な解析が困難であった。そのため、フィルム中の分子間の相互作用を調べるためにフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)測定による解析を行うことで AGP とポリマー間の水素結合形成が明らかとなり、AGP の脱プロトン反応への寄与が示唆された。

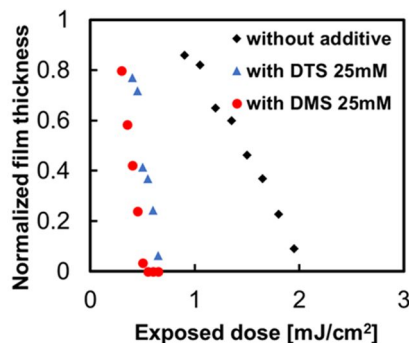


図 1.化学増幅型レジストに AGP(DTS と DMS)を添加した際の EUV 露光に対する感度曲線。

(2) 酸生成促進剤のパルスラジオリシス法および量子化学計算を用いた放射線誘起中間体に関する研究

ジフェニルスルホン誘導体のパルスラジオリシスを実施した結果、ラジカルカチオン(正電荷+不対電子)とラジカルアニオン(負電荷+不対電子)が吸収強度の大きい特異的な近赤外波長領域の吸収帯を示した。その詳細について、パルスラジオリシスと量子化学計算によって調べた。その結果、ジフェニルスルホン誘導体では、分子内で 2 つのベンゼン環に電荷が非局在化することで形成されるダイマーラジカルアニオン、およびダイマーラジカルカチオンが生成されることを明らかにした。(図 2)分子内のフェニル環の回転障壁を計算した結果、これらダイマーラジカルイオンが中性状態よりも大きな障壁を示すことが分かり、イオン構造の安定性を明らかにした。また、通常室温下で生成が困難であるダイマーラジカルアニオン形成の理由として、スルホニル基の誘起効果だけでなく、スルホンの硫黄原子の d 軌道とベンゼン環の共役が寄与していることが示唆された。

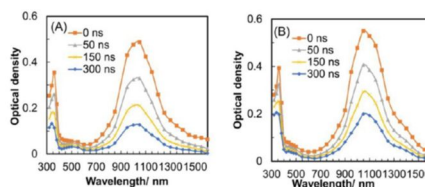


図 2. パルスラジオリシス法で得られた DMS(A)と DTS(B)のラジカルアニオン種の過渡吸収スペクトル。

K. Okamoto et al. Sci. Rep. 10 (2020) 19823. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76907-4>.

(3) 光酸発生剤(PAG)の電子親和力と酸生成量の関係性に関する研究

光酸発生剤は化学増幅型レジスト中に高濃度添加されることで、露光後に酸が生成し、ベースポリマーに酸触媒脱保護反応等を起こすことにより、パターン形成を可能にする。PAG への電子付着は PAG 分解を誘発して酸を生成するため、EUV 光や電子線などの電離放射線に露光された際の化学増幅レジストの酸生成効率を推定するためには、電子親和力が重要なパラメータと考えられる。そこで、イオン性および非イオン性 PAG の電子親和力を、PAG の構造が電子付着後での変化の有無を考慮した静的および動的モデルを用いた密度汎関数法(DFT)計算によって推定を行った。そして、電子親和力と酸収率の関係性を示すことにより、その予想に最適なモデルを明らかにした。

(4) メタクリレート系ポリマー中の酸生成促進剤の脱プロトン反応

現在 ArF(波長 193 nm)リソグラフィ用の化学増幅型レジストに用いられているメタクリレート系ポリマーにおける AGP の EUV リソグラフィへの適応性を明らかにするため、ポリマーのラジカルカチオンからの脱プロトン反応と AGP の化学増幅型レジスト中における配向性または分散性について調べた。メタクリレート系ポリマーのラジカルカチオンの脱プロトン反応に対する AGP の影響について、パルスラジオリシスおよび滴定による酸生成量の測定を実施した。

パルスラジオリシスの結果、メタクリレート系ポリマーでは電子線パルス時間幅(8 ns)よりも早く、脱プロトン反応が進行することが分かった。また、酸生成量測定の結果、AGPにより、酸収量が増加し、さらに脱プロトン効率の低いポリマーに対してより効果的であることを明らかにした。さらに、DFT法と分子動力学計算を使用し、化学増幅型レジスト中の構成分子であるポリマー、PAG、アミン、AGPそれぞれの配向性について明らかにした。AGPとポリマーおよびPAGが近接して存在する可能性が大きいことが分かり、AGPによるポリマーからの脱プロトン反応の促進およびAGPのラジカルアニオンからPAGへの電子移動の起こる要因を示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Kazumasa Okamoto, Shunpei Kawai, Takahiro Kozawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Formation of intramolecular dimer radical ions of diphenyl sulfones	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19823
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-76907-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa	4. 巻 60
2. 論文標題 Estimation of electron affinity of photoacid generators: density functional theory calculations using static and dynamic models	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SCCC03
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abf469	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazumasa Okamoto, Shunpei Kawai, Takahiro Kozawa	4. 巻 11326
2. 論文標題 Sensitivity enhancement of chemically amplified EUV resist by adding diphenyl sulfone derivatives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proc. SPIE, Advances in Patterning Materials and Processes XXXVII	6. 最初と最後の頁 113260
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/12.2551865	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yuta Ikari, Kazumasa Okamoto, Akihiro Konda, Takahiro Kozawa, Takao Tamura	4. 巻 59
2. 論文標題 Heating effect of the radiation chemistry of polyhydroxystyrene-type chemically amplified resists	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 86506
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/aba7d7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazumasa Okamoto, Shunpei Kawai, Yuta Ikari, Shigeo Hori, Akihiro Konda, Koki Ueno, Yohei Arai, Masahiko Ishino, Thanh-Hung Dinh, Masaharu Nishikino, Akira Kon, Shigeki Owada, Yuichi Inubushi, Hiroo Kinoshita, Takahiro Kozawa	4. 巻 14
2. 論文標題 Dependence of dose rate on the sensitivity of the resist under ultra-high flux extreme ultraviolet (EUV) pulse irradiation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 66502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abfca3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yuta Ikari, Kazumasa Okamoto, Naoki Maeda, Akihiro Konda, Takahiro Kozawa, Takao Tamura	4. 巻 11326
2. 論文標題 Mechanism of resist heating effect in chemically amplified resist	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proc. SPIE, Advances in Patterning Materials and Processes XXXVII	6. 最初と最後の頁 113260G
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/12.2551825	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岡本一将、古澤孝弘	4. 巻 107
2. 論文標題 パルスラジオリシス法を用いたレジスト材料の放射線化学初期過程の解明と応用	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 放射線化学	6. 最初と最後の頁 9-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kazumasa Okamoto, Akihiro Konda, Yuki Ishimaru, Takahiro Kozawa, Yasunobu Nakagawa, Masamichi Nishimura	4. 巻 61
2. 論文標題 Study on deprotonation from radiation-induced ionized acrylate polymers including acid-generation promoters for improving chemically amplified resists	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 66505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac67ba	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa
2. 発表標題 Estimation of electron affinity of photoacid generators: density functional theory calculations using static and dynamic models
3. 学会等名 MNC 2020, 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazumasa Okamoto, Shunpei Kawai, Takahiro Kozawa
2. 発表標題 Sensitivity enhancement of chemically amplified EUV resist by adding dipheyl sulfone derivatives
3. 学会等名 SPIE Advanced Lithography 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河合俊平、大沼正人、岡本一将、古澤孝弘
2. 発表標題 ジフェニルスルホン酸生成促進剤による化学増幅型レジストの感度向上
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Ikari, Kazumasa Okamoto, Naoki Maeda, Akihiro Konda, Takahiro Kozawa, Takao Tamura
2. 発表標題 Mechanism of resist heating effect in chemically amplified resist
3. 学会等名 SPIE Advanced Lithography 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡本一将、河合俊平、堀成生、井狩優太、前田尚輝、菅田明宏、古澤孝弘、錦野将元、石野雅彦、DINH Thanh-Hung、木下博雄
2. 発表標題 軟X線自由電子レーザーによるレジスト材料照射に関する研究
3. 学会等名 2019年日本原子力学会秋の大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井狩優太、岡本一将、前田尚輝、菅田明宏、古澤孝弘、田村貴央
2. 発表標題 化学増幅レジスト薄膜における電子線照射による熱影響
3. 学会等名 2019年日本原子力学会秋の大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本一将、山本洋揮、古澤孝弘
2. 発表標題 ポリスチレンの正電荷非局在性へのパルスラジオリシスおよびシミュレーションによるアプローチ
3. 学会等名 2022年日本原子力学会春の年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuta Ikari, Kazumasa Okamoto, Naoki Maeda, Akihiro Konda, Takahiro Kozawa, Takao Tamura
2. 発表標題 Thermal effect in chemically amplified resist film exposed to electron beam
3. 学会等名 MNC 2019, 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡本一将
2. 発表標題 レジスト材料の軟X線FEL光照射に関する研究
3. 学会等名 第4回EUV-FEL WORKSHOP (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学産業科学研究所 量子ビーム物質科学研究分野 ホームページ
<https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bms/>

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関