

## 様式 C-19

# 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 25 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760669

研究課題名（和文） 量子ビームによる微細加工用高分子のイオン化ダイナミクスの解明

研究課題名（英文） Elucidation of Ionization Dynamics of Polymers for Nanofabrication by Using Quantum Beam

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

研究成果の概要（和文）：微細加工用材料であるレジスト内でのイオン化後の微視的電荷ダイナミクスを、極端紫外光(EUV)自由電子レーザー(FEL)や電子線など量子ビームを励起源とする分光法を用い研究を行った。高分子フィルム中の酸発生の量子収率は、EUVFEL のエネルギー付与線量率(dose rate)が下がることによって、増加することが示唆された。またパルスラジオリシスにより、ポリ（スチレン-アクリレート）共重合体やポリ（4-ヒドロキシスチレン）の電荷ダイナミクスについて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The microscopic charge dynamics in resist materials was studied by spectroscopy using quantum beam (extreme-ultraviolet free-electron laser (EUVFEL) and electron beam) as excitation source. It was suggested that the quantum efficiency of the acid yield in polymer films increases with decreasing the dose rate of the EUVFEL light. The charge dynamics in poly(styrene-acrylate) copolymers and poly(4-hydroxystyrene) was also studied by using pulse radiolysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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、リソグラフィ、レジスト

### 1. 研究開始当初の背景

半導体加工寸法の縮小のため、リソグラフィにおける露光源の短波長化が行われている。16 nm 以下の加工では、極端紫外 (EUV) 光源の利用が有望視され、光源、レジスト材料、フォトマスク等の研究開発が活発に行われている。しかしながら、レジストにおいては、解像度、感度の高度化および加工寸法の誤差である Line width roughness (LWR) の

低減が問題となっている。これらはトレードオフの関係にあるため、その解決のためには、基本的にレジストへのエネルギー付与過程の理解が重要である。EUV では、従来の励起状態を経由するフォトリソグラフィ技術と異なり、レジストのイオン化を伴う反応が誘起される。イオン化に始まる放射線誘起反応では、最初に生成されるイオン対の空間配置、時間的關係がその後の反応を大きく左右す

る。

現在、半導体加工用高分子レジスト材料には様々な共重合体がいわれている。その中でポリヒドロキシスチレンやポリ(スチレン-アクリレート)系高分子は、次世代の極端紫外光 (EUV)用レジストの基本骨格としても使用が有望視されている。

## 2. 研究の目的

本研究は、微細加工用材料であるレジスト薄膜のイオン化とその後の酸生成に伴う素反応について、極端紫外光(EUV)や電子線を用いた量子ビームを励起源とする分光法によって明らかにする。EUV 自由電子レーザー(FEL)をイオン化源とした、薄膜を対象とした測定系を新たに構築し、その局所的にイオン化の反応場を変化させられる性質を利用して、レジスト内の微視的電荷ダイナミクスの詳細を明らかにして、将来のEUVリソグラフィ用の高い解像度、加工精度および感度を満たすレジスト材料実現に向けての放射線化学的な知見を得る。EUVFELは、原理的にその特殊なエネルギー帯域[有機材料のイオン化エネルギー以上かつW値(一對のイオン対を作るために必要な平均エネルギー)の2倍より低エネルギー]と高輝度・超短パルス性を有することから、凝縮相中にイオン対を完全に“孤立したイオン反応場”(シングルスパー)に閉じ込めた状態から、他のイオン対と空間的かつ時間的にオーバーラップした状態(マルチスパー)まで自由に作り出せる。このような反応場の制御は従来の線源では不可能である。

従来、パルスラジオリシスによってポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などそれぞれの高分子について放射線誘起反応機構の研究が行われてきたが、共重合体においてはその報告例は非常に少なく、反応機構が未だ明らかにされていない。特にポリヒドロキシスチレン系高分子は、レジストのベースポリマーとして広く用いられ、酸形成のプロトン源となることが知られ、そのメカニズムの解明が非常に重要となっている。そこでEUV高分子レジストのモデルとして、様々な重合比のポリ(スチレン-アクリレート)共重合体[P(S-MMA)]やポリヒドロキシスチレンについて電子線照射により生成されるカチオンのダイナミクスについて研究を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) EUVFELを用いた薄膜用イオン化分光装置の構築

理化学研究所(播磨研究所)内に設置されているX線FEL(SACLA)の試験加速器(SCSS)からのEUV光(20 eV, 10  $\mu$ J/pulse)を励起源とした100 nmから1  $\mu$ m程度の薄膜を対

象とした測定系の構築を行った。薄膜内の酸生成の定量のための単純な照射の他に、図1に示すEUVパルスラジオリシスの測定系を構築し、サンプルからの蛍光もしくは、燐光の時間挙動の測定を行った。主な構成は、サンプルの設置とEUVの照射を行う高真空サンプルチェンバー、紫外～可視分光計もしくは波

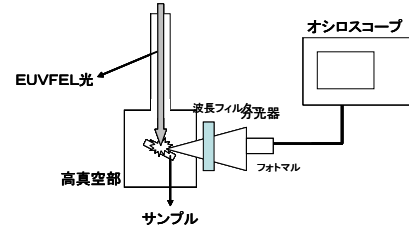


図1. EUVパルスラジオリシス装置の概略図

長フィルタ、フォトマルより成る光検出器そして、信号を記録するオシロスコープである。

### (2) EUV、電子線による薄膜中での酸形成

レジスト溶液またはモデル化合物溶液をスピンコート法によって塗布後加熱処理し、薄膜形成した石英基板にEUVFELもしくは100 keV電子線露光装置を用いて照射を行った。その後、各レジストモデル化合物より生成する酸について、酸の指示薬をレジスト内に混合させることによって分光的に定量を行った。試料は、石英ウエハー(2cm角)上にスピンコート法により酸発生剤ならびに感応色素(クマリン6)を高分子(ポリ(4-ヒドロキシスチレン))(PHS)に混合した薄膜を用いた。EUVFEL(60 nm)照射後に、可視光度分光計によってクマリン6の吸収を測定した。照射面積は、約0.27cm<sup>2</sup>であった。

またポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、ポリスチレン(PS)、重合比を変化させたP(S-MMA)およびポリ(スチレン-ブチルメタクリレート)ブロック共重合体[P(S-BMA)](スチレンモル分率約50%)をベースポリマーとして用いた。ベースポリマーをそれぞれ酸発生剤トリフェニルスルフォニウムトリフラートと酸の指示薬クマリン6とともに重量比100:10:5でテトラヒドロフランに溶解させた。それらを石英基板にスピンコートし、サンプルを作製した。このサンプルに100 keVの電子線を照射し、その後可視分光法により酸の発生量を測定した。電子線露光装置には、北海道大学オープンファシリティ ELS-7700H(ELIONIX)を使用した。

### (3) EUV、電子線パルスラジオリシスを用いた高分子のイオン化後の時間分解測定

(1)で開発したEUVパルスラジオリシスを用いて、レジストのモデル化合物であるポリスチレン、ポリメチルメタクリレート(PMMA)

等の高分子にナフタレン、ベンゾフェノン等を添加した薄膜からの、ナノ秒時間分解の蛍光および燐光測定を行った。またP(S-MMA)については、ジクロロエタンを溶媒として電子線パルスラジオリシスを行った。

そこで本研究では、大阪大学産業科学研究所において約10 nsの時間分解能を有するナノ秒パルスラジオリシスによりポリ(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脱プロトン反応の速度定数を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) EUVFEL 照射後のレジスト中の酸発生

高分子内の酸収量に対する EUVFEL の線量率依存性酸発生量の FEL ビーム強度依存性を測定した。EUV 照射によって生成する酸のプロトンはその殆どがクマリン6 に捕捉される。このことから酸の収量はクマリン6 のプロトン付加生成物と同量と考えられる。図2に示すように、Attenuator 中の Ar 圧力が高く、EUVFEL1 パルス当たりのビーム強度が低い際、酸生成の量子収率が大きくなった。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、酸生成が阻害されないことによると考えられる。

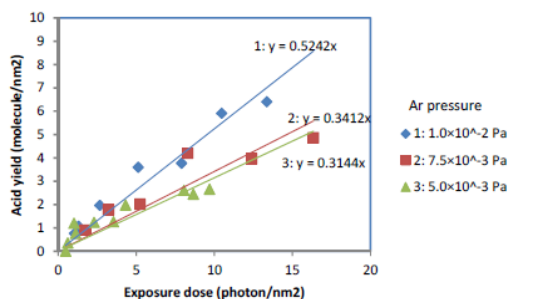


図2. PHS内の酸発生量に対する EUVFEL の照射線量率依存性

##### (2) EUVFELイオン化時間分解発光測定の線量率変化

イオン化された後のイオン対 (ジェミニートイオン対) の再結合反応により、励起状態が生成するが、イオン対が孤立したシングルスパークでは、スピン情報を維持した再結合により一重項励起状態が主に生成するのに対し、異なるイオン対同士が存在するマルチスパークでは、一重項励起状態と三重項励起状態の比率が 1 : 3 での生成が理論上予測される。そこで EUVFEL の線量率変化によるスパーク制御を確認するため、励起状態からの発光に対するビーム強度依存性を明らかにし、これの実証を試みた。高分子薄膜へ一重項励起状態

からの蛍光もしくは三重項励起状態からのリン光を示すナフタレンそして、リン光のみを示すベンゾフェノンをポリスチレンに対し~200 mM 混入し、EUVFEL パルス (60 nm) をサンプルに照射し、これらのサンプルからの発光をフォトマルにより検出し、オシロスコープにて記録を行う時間分解測定およびスペクトル測定を行った。その結果、線量率低下に伴い溶質の三重項励起状態の発光の減少が、一重項励起状態と比較して大きくなり、ジェミニートイオン再結合の割合の増加が示唆された。

##### (3) P(S-MMA) のカチオンダイナミクス

PMMA、PS、P(S-MMA) の電子線照射後の酸発生量測定の結果を図3に示す。ここで、発生したプロトンはほぼ 100 %クマリン6 に捕捉され、クマリン6 プロトン付加体 (C6-H<sup>+</sup>) を形成するので、C6-H<sup>+</sup> の濃度は酸発生量に比例している。PS のモル分率が 50 %以下では、酸発生量は 0.04 mol/l 程度とほぼ一定で大きな値をとった。そして、PS モル分率が 60 %付近で酸発生量が急激に小さくなり、PS のモル分率が 80 %以上では酸発生量が 0.005 mol/l程度と PS と同程度の小さい値でほぼ一定となった。PMMA と PS では酸の発生量が異なり、PMMA は PS の約8倍の酸発生量を示す。そのため、PS モル分率 50 %以下の酸発生量の大きい範囲において、酸発生量のほとんどは PMMA の分解による脱プロトンに起因するものと考えられる。酸発生量はモル分率から想定すると PS モル分率の増加 (PMMA モル分率の減少) とともに図中の点線に沿って減少すると予想される。しかし、PS モル分率が 50 %以下では推測される酸発生量よりも大きく、PS モル分率が 80 %以上では推測される酸発生量より小さくなった。PS モル分率 50 %以下の範囲において、推測される酸発生量よりも大きくなる原因は、電荷が PS の

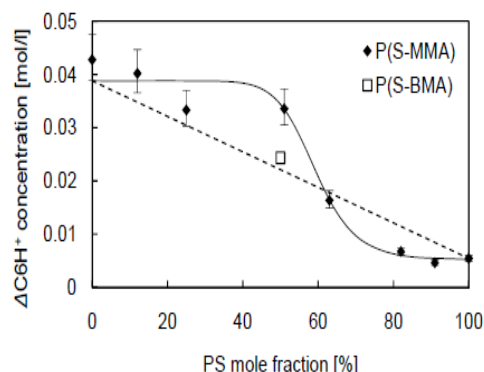


図3. PS モル比率の酸発生量への影響。破線：モル比率より見積もった酸収量

みに局在するのではなく PMMA にまで広がり、PMMA の分解を誘起するためだと考えられる。

一方、PS モル分率が 80 %以上の範囲において、推測される酸発生量より小さくなった原因は、PS モル分率の増加とともに PS ユニットのスタッキングの割合が大きくなるため、トリマー以上のサイトにホールが移動し、PMMA の分解が起こればプロトンの発生量が減少したことによると考えられる。以上の結果は、パルスラジオリシスによって得られた P(S-MMA) 中の正電荷共鳴の挙動と良い一致を示した。

#### (4) PHSのラジカルカチオンの脱プロトン反応

パルスラジオリシスにより、イオン化された溶媒からPHSに正電荷が移動すると、400 nm 及び500 nm付近にPHSのフェノキシラジカルの吸収、カチオン種の吸収バンド(モノマーラジカルカチオンもしくは、Local Excitation band) が観察される。また、会合体(マルチマー)ラジカルカチオンに特徴的な電荷共鳴バンドが近赤外に観察され、可視域の吸収と異なり、吸収の分解が容易なことから、その減衰からPHSのカチオンからの脱プロトン反応の速度定数( $k_{dp}$ )を求めた。その結果ジメチルスルホキシド(DMSO)を除く溶液中では溶媒のproton affinity及び誘電率の $k_{dp}$ に対する依存性が低分子フェノール誘導体と異なり小さいことから、脱プロトン反応に高分子鎖による立体的な阻害効果が大きく寄与することが示唆された。一方、DMSO中では、脱プロトン反応が非常に早く基底状態でのPHSのヒドロキシル基とDMSO分子の水素結合を通じた相互作用が大きいことが示唆された。一方、アミン、アミド等の窒素を含む溶媒中では、PHSのカチオン種およびフェノキシラジカルの吸収は観察されず、正電荷が溶媒からPHSに移動しないことが明らかとなった。

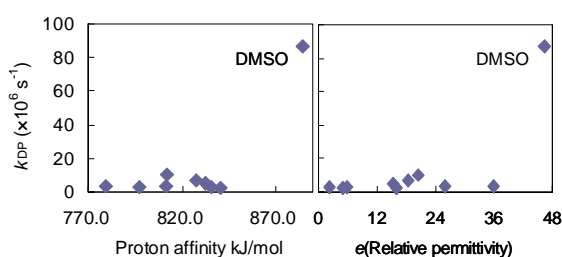


図4. パルスラジオリシスにより得られたポリ(4-ヒドロキシスチレン)のラジカルカチオンからの脱プロトン反応の速度定数( $k_{dp}$ )と溶媒の proton affinity および誘電率の関係

#### 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)

- ① Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Dynamics of Radical Cation of Poly(4-hydroxystyrene)-Based Chemically Amplified Resists for Extreme-Ultraviolet and Electron Beam Lithographies, Jpn. J. Appl. Phys. 50(2011)06GD03 査読あり. DOI: 10.1143/JJAP.49.106501.
- ② Yasuharu Tajima, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, and Takashi Sumiyoshi, Dynamics of radicalcation of poly(styrene acrylate)-based chemically amplified resist for extreme ultraviolet and electron beam lithography, Jpn. J. Appl. Phys. 50(2011)06GD03 査読あり. DOI: 10.1143/JJAP.50.06GD03.
- ③ Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Takaki Hatsui, Yasuharu Tajima, Keita Oikawa, Mitsuru Nagasono, Takashi Kameshima, Tadashi Togashi, Kensuke Tono, Makina Yabashi, Hiroaki Kimura, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, and Takashi Sumiyoshi, Fundamental study on reaction mechanisms in chemically amplified extreme-ultraviolet resists by using 61-nm free-electron laser, Proc. SPIE, 7972 (2011) 797217 査読あり. DOI: 10.1117/12.879358.
- ④ Yasuharu Tajima, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, and Takashi Sumiyoshi, Deprotonation mechanism of poly(styrene-acrylate)-based chemically amplified resist, Proc. SPIE, 7972 (2011) 79721N 査読あり. DOI: 10.1117/12.879362.

〔学会発表〕(計14件)

- ①レジスト高分子の放射線化学  
岡本一将、住吉 孝、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日 慶応義塾大学.
- ②極端紫外自由電子レーザーによる極薄膜高分子内のスパー制御、岡本一将、古澤孝弘、及川敬太、初井宇記、永園充、亀島敬、富樫格、登野 健介、矢橋牧名、木村洋昭、仙波 泰徳、大橋 治彦、石川哲也、住吉孝、第54回放射線化学討論会 2011年9月30日 大阪大学.
- ③Acid generation efficiency in resist films after exposure to the 61 nm free-electron laser light  
K. Oikawa, K. Okamoto, T. Kozawa, T. Hatsui, M. Nagasono, T. Kameshima, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, H. Kimura, Y. Senba, H. Ohashi, R. Fujiyoshi and T. Sumiyoshi

MN C 2011 Oct. 27th, 2011, ANA Hotel Kyoto, Kyoto, Japan.

④ Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Takaki Hatsui, Yasuharu Tajima, Keita Oikawa, Mitsuru Nagasono, Takashi Kameshima, Tadashi Togashi, Kensuke Tono, Makina Yabashi, Hiroaki Kimura, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, and Takashi Sumiyoshi, Fundamental study on reaction mechanisms in chemically amplified extreme-ultraviolet resists by using 61-nm free-electron laser, SPIE Advanced Lithography 2011, San Jose Convention Center and San Jose Marriott | San Jose, California, USA, Mar. 2, 2011.

⑤ Yasuharu Tajima, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, and Takashi Sumiyoshi, Dynamics of radical cation of poly(styrene-acrylate)-based chemically amplified resist for EUV and electron beam lithography, MNC 2010, 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Rihga Royal Hotel Kokura, Fukuoka, Japan, Nov. 11, 2010.

⑥ 岡本一将、芳香族分子の電荷非局在性に関する研究、第53回放射線化学討論会 2010年9月22日 名古屋大学.

## 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