

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23760698
 研究課題名（和文） 酸拡散を制御した酸増殖プロセスによる EUV 用レジストの高感度化

研究課題名（英文） Acid Proliferation to Improve the Sensitivity of EUV Resists

研究代表者

榎本 一之 (ENOMOTO KAZUYUKI)
 大阪大学・大学院工学研究科・特任助教
 研究者番号：50465978

研究成果の概要（和文）：次世代極端紫外光（EUV）レジストの開発を目的に、現在採用されている化学増幅型レジストの高感度化が期待できる酸増殖剤の研究を行った。酸増殖剤の放射線化学反応（二次電子との反応性）をパルスラジオリシス法により検討し、酸増殖剤のラジカルアニオンから酸発生剤への電子移動を経由した新たな酸形成反応を見出した。レジスト特性評価では、酸増殖プロセスを採用することで 2 倍の感度向上と 34 nm の L/S パターン形成に成功した。

研究成果の概要（英文）：Rate constants for the reaction of the electrons with triphenylsulfonium triflate (TPS-Tf) and pinanediol monosulfonates, which consist of tosylate (PiTs) or 4-trifluoromethylbenzenesulfonate (Pi3F), have been measured using pulse radiolysis in liquid tetrahydrofuran to evaluate the kinetic contribution to acid production for extreme ultraviolet (EUV) chemically amplified resists. The long-lived $\text{Pi3F}^{\cdot-}$ radical anion efficiently undergoes the electron transfer to TPS-Tf with the rate constant of $6.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ to form $\text{TPS-Tf}^{\cdot-}$, which subsequently decomposes to generate TfOH. The novel acid production pathway via the electron transfer from pinanediol monosulfonate radical anions to TPS-Tf is presented.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：微細加工、レジスト、極端紫外光、酸増殖反応、パルスラジオリシス

1. 研究開始当初の背景

現在、物質を原子・分子レベルで制御するリソグラフィ分野においては、波長による解像度限界のない電子ビームや極端紫外光（EUV: 13.5 nm）を用いた放射線微細化技術が必要とされている。その中で、EUV リソ

グラフィは次世代微細加工の本命技術と位置付けられている。EUV 用レジストの高感度化は、光源・光学系・マスクなどの負担軽減・低コスト化に大きく寄与するため、EUVL 国際会議（2010）においても 2011 年度の最優先加速研究と位置付けられている。しかし

ながら、ArF (193 nm) から EUV (13.5 nm) まで露光波長を一気に 14 分の 1 に短波長化した EUV レジストはこれまでの光化学からイオン化からの反応が優先する放射線化学の知識ベースへという基礎基盤の大変換があり、新たなブレイクスルーが求められている。

現在、レジストの高感度化の基盤技術として化学増幅型レジストが採用されている。化学増幅では、レジストポリマーに含まれる酸発生剤の露光により生成した酸（たとえば、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ などの強酸）を触媒としてレジストの極性を変化させることでアルカリ現像によりパターン形成を得ている。光化学では選択的に酸発生剤を励起して酸を生成することができるのに対し、放射線化学では特定の反応を選択的に誘起することができないため、高感度の EUV 用化学増幅型レジストを設計するためには放射線 (EUV: 92.5 eV) のエネルギーを効率よく酸生成（パターン形成）に結びつけることが必要となる。しかし、現状の放射線による酸発生効率は、光の 2 分の 1 以下を示すのにとどまっている。

2. 研究の目的

本技術課題の解決策として、ナノ空間領域の酸発生効率を上げることを目的とした酸増殖プロセスによる EUV 用レジストの高感度化を提案する。具体的な構想を図 1 に示す。

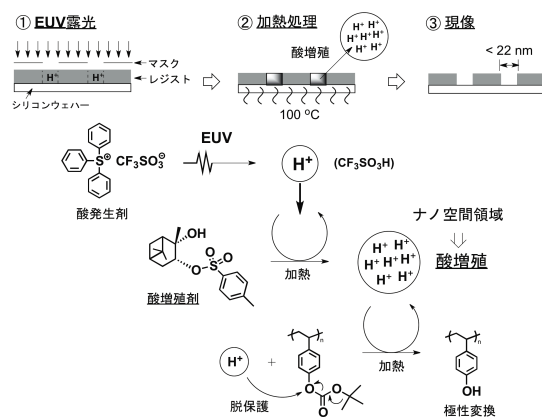
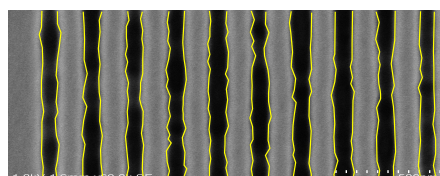


図 1 酸増殖プロセスによる EUV 用レジストの高感度化

酸増殖剤は、図 1 における ① EUV 露光により酸発生剤から生成した一つの酸をトリガーとして、② 加熱処理において、自己触媒

的に分解することで酸をねずみ算式に増加することができる。生成した酸は脱保護反応の触媒として働く。ついで、化学増幅によりレジストの極性が変化し、③ 現像によりパターンが形成される。酸増殖プロセスは、レジストを高感度化へと導くが、一方で酸の拡散に基づく LER (Line Edge Roughness = 微細パターンの壁面に出来た凹凸の大きさを表す指標) (下図) の増加が欠点である。



そこで、酸増殖剤のナノ空間領域の酸発生効率を上げることができる利点に加え、立体的にバルキーな酸増殖剤の合成、酸増殖剤を高分子側鎖に化学修飾した酸増殖ポリマーの合成、および塩基性添加物による酸拡散の抑制などの工夫を行うことで、レジストの高感度化と LER を同時に改善することが期待され、上記問題点を解決できるとの着想に至った。

3. 研究の方法

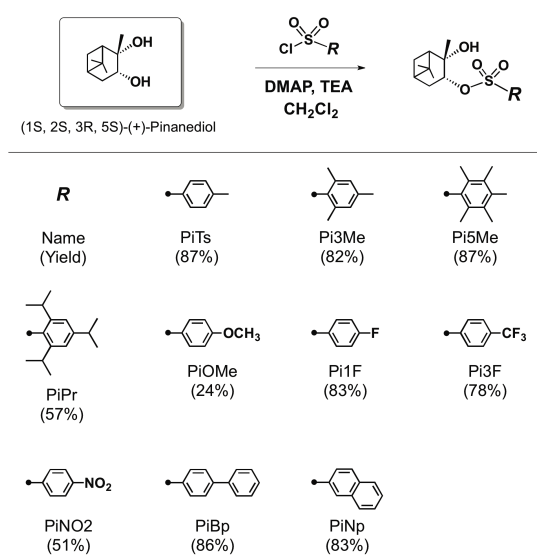
酸拡散の制御を基盤戦略とした酸増殖剤の合成研究を行った。具体的には、立体的にバルキーな構造を有する酸増殖剤、および酸増殖剤を高分子側鎖に化学修飾した酸増殖ポリマーを合成した。得られた酸増殖剤は、EUV フラット露光によるレジスト感度を調べることでその性能を評価した。また、パルスラジオリシス法*による酸増殖剤と二次電子との速度論解析を行うことで、酸増殖剤の放射線化学反応初期過程を調べた。合成した酸増殖剤について、75 keV 電子線描画装置を用いてパターン形成を行った。解像度、感度、LER 等を解析することで、EUV 用レジストとしての実用的特性を評価した。

* パルスラジオリシス法は、物質にパルス放射線を照射することで放射線化学固有の短寿命活性種の生成とその減衰過程を時間の経過とともに追跡する反応解析手法の一つである。

4. 研究成果

酸増殖剤として、表 1 に示すスルホンエステル

表 1 ピナンジオールモノスルホナート型酸増殖剤の合成



の R 部位に種々の置換基を導入したピナンジオールモノスルホナートを合成した。得られた酸増殖剤の構造は、それぞれ NMR および IR により同定した。(+)、2,3-ピナンジオールと種々のスルホン酸クロリドとの反応による収率は、PiOMe (24%) および PiNO₂ (51%) を除き、R 部位の電子供与性および電子吸引性にかかわらず、80% 近い値を示した。また、立体的にバルキーな構造を有する Pi5Me、PiPr、および PiNp においても本合成法が適用できることがわかった。

EUV を用いた放射線微細加工では、レジストポリマー (たとえば、ポリヒドロキシシチレン誘導体: PHS) のイオン化で発生した二次電子が酸発生剤 TPS-Tf と反応することで酸が生成し、化学増幅によりパターンを形成する。そのため、酸増殖剤の添加により TPS-Tf と二次電子との反応が阻害されると酸発生効率は低下する。そこで、酸増殖剤が引き起こす TPS-Tf からの酸発生効率の阻害効果をスキーム 1 に示す EUV 同様のイオン化放射線である 100 keV 電子線 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 照射後の TPS-Tf、酸増殖剤、および酸クロミック分子 (C6) を含む PHS 薄膜より生成した酸の定量することで評価した。図 2 は、TPS-Tf (10 wt%)、酸増殖剤 (300 mM)、および C6 (5 wt%) の混合比で調整した PHS 薄膜より生成した酸発生量を示す。電子線照射後、TPS-Tf (10 wt%) を含む PHS 薄膜 (Film #2) は、1.17

スキーム 1 100 keV 電子線 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 照射後の酸発生剤、酸増殖剤、および酸クロミック分子 (C6) を含む PHS 薄膜より生成した酸の定量

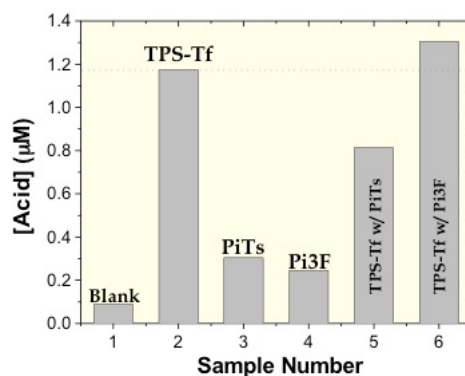
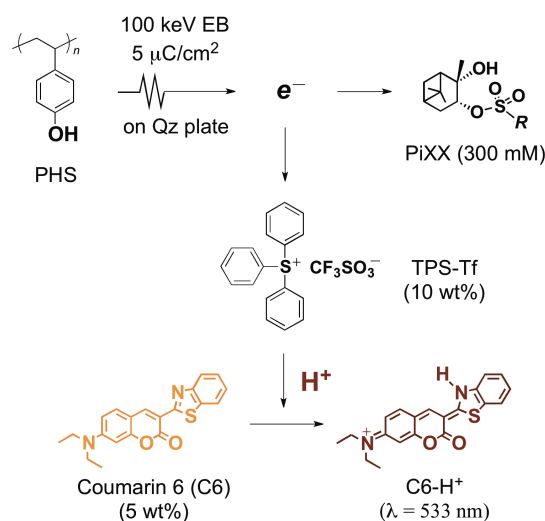


図 2 100 keV 電子線 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 照射した酸発生剤 TPS-Tf および酸増殖剤を含む PHS 薄膜より生成した酸の定量。

μM の酸を与えた。PiTs および Pi3F を含む PHS 薄膜 (Film #3, #4) では、それぞれ 0.30、0.24 μM の酸を与えた。この値は、ブランク (Film #1) の酸発生量よりも高いことから、酸増殖剤は電子線照射による分解により酸を生成することがわかった。TPS-Tf および PiTs を含む PHS 薄膜 (Film #5) では、Film #2 の酸生成量よりも低い値を示した。このことは、酸増殖剤の添加により TPS-Tf と二次電子との反応を阻害したことが考えられる。一方、TPS-Tf および Pi3F を含む PHS 薄膜 (Film #6) では、Film #2 のよりも高い 1.30 μM の酸生成量の酸を与えた。この酸増殖剤の添加による酸発生効率の違いを明らかにするために、合成したピナンジオール型酸増殖剤と二

次電子との反応性をパルスラジオリシス法により検討した。放射線化学反応初期過程を理解することで、微細加工に放射線を使いこなす知識インフラを構築することができる。

パルスラジオリシスは、阪大産研 28 MeV L-band ライナックで発生した 8 ns 電子線パルスを試料に照射し、同時に逆行から入射した Xe ランプからの透過光を分光することで過渡吸収測定を行った。

各濃度の酸増殖剤を添加したテトラヒドロフラン (THF) 溶液の電子線パルス照射により 1300 nm に観測された THF 溶媒和電子の減衰挙動を調べた。図 3 は、ナノ秒領域における酸増殖剤 Pi3F と THF 溶媒和電子の反応過程を示す。Pi3F と溶媒和電子の反応は、指数関数的に減衰し、Pi3F 濃度の増加とともに減衰速度が増加した。反応速度定数は、 $9.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。酸発生剤 TPS-Tf の反応速度定数は、 $1.6 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることから、レジストポリマーに Pi3F を添加することにより TPS-Tf と二次電子との反応が阻害さ

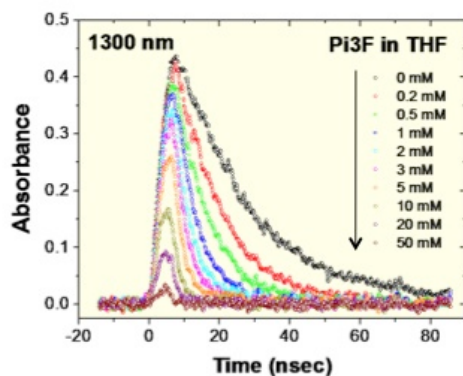


図 3 パルスラジオリシス法による酸増殖剤 Pi3F と THF 溶媒和電子の反応速度解析

れることが示唆された。

図 4 は、種々のピナンジオール型酸増殖剤と二次電子 (THF 溶媒和電子) との反応性を示す。二次電子の反応性は溶質の電子親和力と相関があることから、各酸増殖剤の電子親和力を分子軌道計算プログラム Gaussian 09 により計算した。酸増殖剤と二次電子の反応速度定数は、酸増殖剤の電子親和力とよい相関を示し、電子供与基を有する酸増殖剤では $3.0 \sim 5.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、電子吸引性基を有する酸増殖剤では $7.0 \sim 9.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

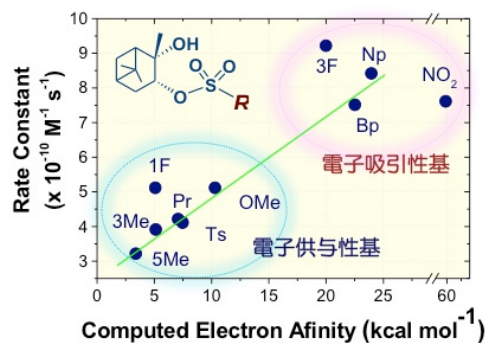


図 4 ピナンジオール型酸増殖剤と THF 溶媒和電子との反応性

この結果から、EUV 用レジストに電子吸引性基を有する酸増殖剤 Pi3F、PiNp、PiBp、および PiNO₂ を添加することは、TPS-Tf と二次電子との反応を阻害し、酸発生効率の低下へと導くことが示唆される。しかし、図 2 の結果では電子供与性基を有する PiTs を添加した PHS 薄膜 (Film #5) よりも Pi3F を含む PHS 薄膜 (Film #6) の方が酸発生効率は高い値を示している。この矛盾を明らかにするために、酸増殖剤と二次電子の反応で形成したラジカルアニオンの減衰挙動を調べた。

図 5 は、100 mM PiTs、および Pi3F を添加した THF 溶液の電子線パルス照射直後に観測された過渡吸収スペクトルを示す。400 nm に Pi3F⁻、460 nm に PiTs⁻ に帰属される吸収が観測された。異なる減衰挙動の中で、PiTs⁻ の減衰はプロトン (H⁺) の再結合または解離性電子付着反応 (DEA) に支配されていること、Pi3F⁻ は CF₃ 基の -I_e 効果による安定化で比較的長い寿命を示したことが考えられる。ついで、PiTs⁻ および Pi3F⁻ から電子親和力の高い酸

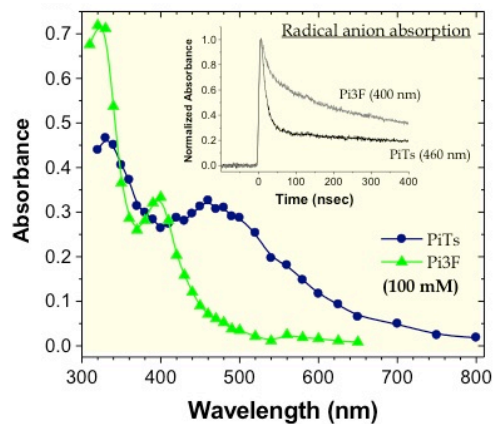


図 5 酸増殖剤 PiTs および Pi3F を添加した THF 溶液の電子線パルス照射直後に観測された過渡吸収スペクトル

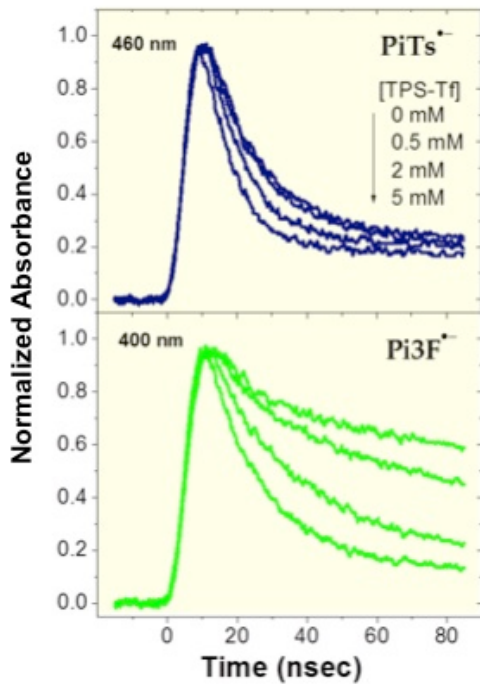
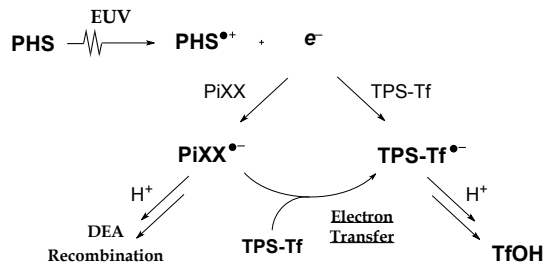


図6 酸増殖剤 PiTs^- および Pi3F^- ラジカルアニオンから TPS-Tf への電子移動反応

スキーム 2 酸増殖プロセスを取り入れた EUV 用レジストの酸形成反応



発生剤 TPS-Tf への電子移動反応性を検討した (図6)。 Pi3F^- の減衰速度は TPS-Tf 濃度の増加とともに増加した。このことは、 Pi3F^- から TPS-Tf への電子移動反応が進行していることを意味する。電子移動速度定数は、 $6.3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。このことから、 Pi3F^- は TPS-Tf と二次電子との反応を阻害し、一旦 Pi3F^- を与えるが、フッ素原子を導入による長寿命化 (ラジカルアニオンの安定化) により TPS-Tf への電子移動が可能となる。電子移動後に生成する TPS-Tf^- は、ついで自己分解により酸 (TfOH) を与えることができる (スキーム 2)。上記検討により、酸増殖剤が引き起こす TPS-Tf からの酸発生効率の阻害効果とその解決法として電子移動を経由した新たな酸形成反応を見出した。

75 keV 電子線露光装置によりレジスト感

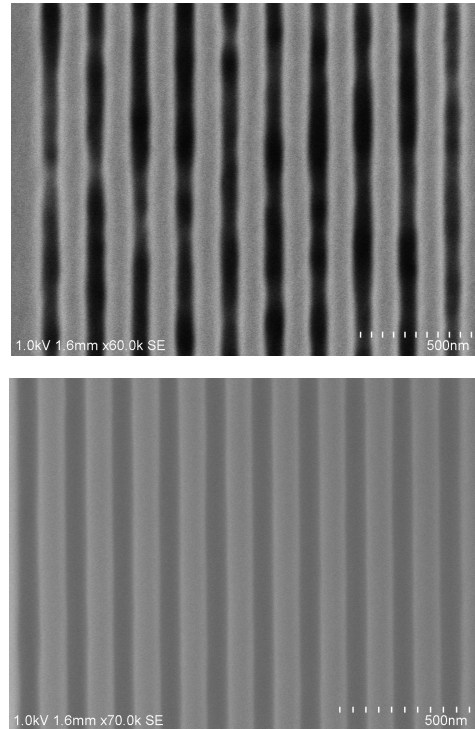


図7 75 keV 電子線描画装置による酸増殖剤 PiTs (上図) および PiMe (下図) を含む UVIII レジストの L&S パターン形成

度とその性能を評価した。UVIII レジストに 10 wt.% の PiTs を添加することで、2 倍の感度向上 ($19 \mu\text{C cm}^{-1}$) と 34 nm のライン&スペース (L/S) パターン形成 (図7上) を与えた。しかし、感度の向上とトレードオフの関係にある酸の拡散に基づく LER の増加が確認された。そこで、酸拡散を制御した立体的にバルキーな酸増殖剤 PiMe を含む UVIII レジストでは、感度 $25 \mu\text{C cm}^{-1}$ で低 LER の L/S パターン形成 (図7下) に成功した。

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2件)

- ① K. Enomoto, K. Arimitsu, A. Yoshizawa, R. Joshi, H. Yamamoto, A. Oshima, T. Kozawa, S. Tagawa, Acid Generation Mechanism for Extreme Ultraviolet Resists Containing Pinanediol Monosulfonate Acid Amplifiers: A Pulse Radiolysis Study, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2012**, *51*, 046502. (DOI: 10.1143/JJAP.51.046502) 査読有
- ② T. G. Oyama, K. Enomoto, Y. Kosaka, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa, Electron-

Beam-Induced Decomposition Mechanisms of High-Sensitivity Chlorinated Resist ZEP-520A, *Applied Physics Express*, **2012**, *5*, 036501. (DOI:10.1143/APEX.5.036501) 査読有

〔学会発表〕（計 2 件）

- ①榎本 一之、有光 晃二、吉澤 篤太郎、山本 洋揮、大島 明博、古澤 孝弘、田川 精一、EUV レジスト用酸増殖剤のパルスラジオリシス、第54回放射線化学討論会、平成23年9月28日、大阪大学産業科学研究所(大阪)
- ②榎本 一之、有光 晃二、吉澤 篤太郎、山本 洋揮、大島 明博、古澤 孝弘、田川 精一、EUV レジスト用ピナンジオール型酸増殖剤のパルスラジオリシス、第 60 回高分子討論会、平成 23 年 9 月 28 日、岡山大学(岡山)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎本 一之 (ENOMOTO KAZUYUKI)
大阪大学・工学研究科・特任助教（常勤）
研究者番号：50465978

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし