

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401
 研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2014～2016
 課題番号：26706027
 研究課題名(和文)有機・無機ハイブリッドナノ粒子を用いた極限量子ビーム微細加工プロセスの創成

 研究課題名(英文)Creation of Nanofabrication process for extreme quantum beam using organic-inorganice hybrid nanoparticles

 研究代表者
 山本 洋揮(YAMAMOTO, HIROKI)

 大阪大学・産業科学研究所・助教

 研究者番号：00516958
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,700,000円

研究成果の概要(和文)：固体有機中に多量の金属がある場合の反応を解明し、量子ビームから付与されるエネルギーを100%利用できる反応系を探索した。ポリスチレン(PS)やポリメタクリレート(PMMA)中に金属ナノ前駆対を含んだ膜に、電子線を照射することによって、有機・無機ハイブリッドのパターン形成に対する高分子の選択や線量や加熱といった合成プロセスの最適化を透過型電子顕微鏡や吸収分光法によって行い、ポリマー薄膜中での銀ナノ粒子および金ナノ粒子の形成機構を明らかにした。また、多量の金属イオンがある場合のレジストを試作し、電子線描画装置を使って有機・無機ハイブリッドナノ粒子の微細パターンの形成を行い、成功した。

研究成果の概要(英文)：By taking advantage of the radiolytic method to reduce metal ions into particles embedded in a polymer and to cross-link the polymer, we made nanofabrication process for extreme quantum beam using organic-inorganice hybrid nanoparticle. This made it insoluble and fixed on the support, both nanoparticles and cross-linked polymer being generated without additives via a one-step exposure.
 Moreover, Conditions have been found for radiolytically synthesizing stable metal nanoparticles of silver or gold embedded in polymeric films by using an electron beam. The process will permit, with a high spatial resolution, the production of metal nanoparticles and of the cross-linked polymer such as polystyrene (PS) exclusively in the irradiated parts of the polymer films, which can then be revealed from the unexposed precursor film by dissolution. The mechanisms of this direct-writing process, the properties of the loaded films and the possible patterning were explored.

研究分野：放射線化学

キーワード：量子ビーム 極端紫外光リソグラフィ 電子線リソグラフィ

1. 研究開始当初の背景

現在、22 nm 以下の大量生産を可能にしているリソグラフィ技術は、将来のナノテク産業における加工ツールとして有望視されている。半導体業界では、10 nm 以下のパターン形成には、より少ない照射量で、かつ 1 nm 以下の精度（パターン表面のナノオーダーのラフネス制御）で加工することが要求されている。現在、大量生産用のレジストとして化学増幅型レジストと呼ばれる酸触媒反応を利用したレジストを使用しており、高分子（有機レジスト）が使用されている。有機レジストは使用できる元素が決まってしまうため吸収断面積をあげるのには限界がある。一方、二次電子をうまく使える化学反応系を構築でき、有効にエネルギーを使うことができる。また、無機レジストは吸収断面積を大きくでき、二次電子の発生量を増やすことができるが、高感度化が達成されていない。このような背景のもと、有機と無機の両方の長所を合わせもった有機・無機ハイブリッドナノ粒子を合成できれば、大量生産にも対応可能で、トップダウン微細加工の限界を打破するような極限量子ビーム微細加工プロセスを創成できるという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、10 nm 以下のパターン形成可能な有機・無機ハイブリッドナノ粒子を試作し、量子ビームによって誘起されるナノ空間内の反応を解明する。反応メカニズムに基づいて、高感度、高解像度、低ラフネスを示す指針を得て、トップダウン微細加工の限界を打破し、大量生産に対応する極限量子ビーム微細加工材料・プロセスを創出することを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

溶液中および固体中での放射線化学初期過程の研究を行うために、励起源としてフェムト秒電子線ライナック、分析光源としてフェムト秒チタンサファイアレーザー、および両者の時間差を正確に測定するためのフェムト秒ストリークカメラから構成されるサブピコ秒パルスラジオリシスシステムおよびキセノンランプを使用したナノ秒パルスラジオリシス法を利用して有機溶媒中およびポリマー固体中での金属ナノ粒子の形成メカニズムの解明を行った。さらに、コバルト60ガンマ線を利用してテトラヒドロフラン（THF）やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PEGMEA）のようなエーテル中での金ナノ粒子と銀ナノ粒子を合成を行った。これらの金属ナノ粒子のプロズモン吸収スペクトルは可視領域で強く、特徴的であるので銀イオンと金イオンがモデル前駆体として選んだ。ポリマーとしてポリメチルメタクリレート（PMMA）およびポリスチレン（PS）やポリヒドロキシスチレン（PHS）などを用いた。金属イオンには過塩素酸銀（ AgClO_4 ）の金属塩や KAuCl_4 を用いた。それらをTHF溶液やPEGMEA溶液に溶かして調整した溶液をガンマ線で照射

して銀ナノ粒子や金ナノ粒子の作製を試みた。また、電子線（28 MeV、パルス幅8 ns）を励起源として用い、キセノンランプをプローブ光として利用してナノ秒パルスラジオリシス法でPHS固体中での反応中間体の観測を行った。また、高分子中での金属ナノ粒子の形成メカニズムの解明、及び高分子膜に金属ナノ粒子を含んだ有機・無機ハイブリッドのパターン形成に対する高分子の選択や線量や加熱といった合成プロセスの最適化を透過型電子顕微鏡や吸収分光法によって試みた。最終的に、電子線描画装置を使ってどこまでパターン形成可能であるか、また、金属パターンの直接描画が可能であるかどうかを調べた。

さらに、合成した金ナノ粒子や金ナノ粒子をコアとした有機・無機ハイブリッドナノ粒子レジスト溶液をシリコン基板の上にスピコートすることで、薄膜を形成し、電子ビーム描画装置で照射し、微細パターンを形成し、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察してパターン形成可能であるか調べた。

4. 研究成果

固体有機中に多量の金属がある場合の反応を解明し、量子ビームから付与されるエネルギーを100%利用できる反応系を探索した。まず、PHS固体中の反応中間体について電子線パルスラジオリシス法で観測した。図1はTHFに溶かしたPHSから作製した固体PHSのパルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトル（0 ns, 100 ns, 250 ns）を示す。この近赤外領域におけるブロードな吸収はPHSダイマージカルカチオンの電荷共鳴バンドであると同定された。PGMEAに溶かしたPHSから作製した固体PHSのパルスラジオリシスも同じ吸収バンドが観測された。この吸収バンドは250 ns以内では減衰しなかった。また、ポリヒドロキシスチレンのダイマージカルカチオンの放射線化学的な収量であるG値（吸収線量100eVに対して発生する分子数）を算出することに成功した。このように、固体中でのポリヒドロキシスチレンの反応中間体の観測にはじめて成功した。ポリスチレン固体中での多量の金属イオン前駆体が存在する固体中でのパルスラジオリシス法での実験を行った。ポ

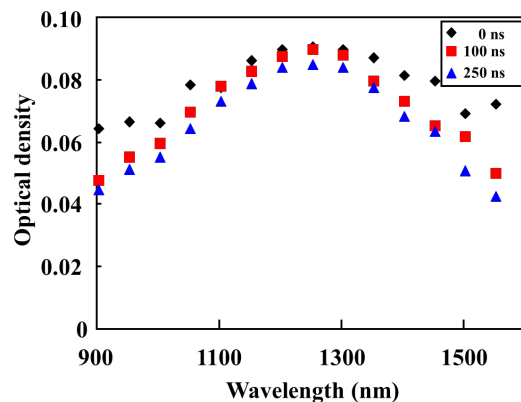


図1. 固体 PHS 膜の過渡吸収スペクトル

リスチレン中での金属ナノ粒子がアグリゲーションしていく様子をはじめ、ポリマーのダイマージカルカチオンやエキシマーなどの様々な反応を観察することにはじめて成功した。

次に、固体高分子膜（ポリスチレン（PS）やポリメタクリレート（PMMA）中に金属ナノ前駆体を含んだ膜に、電子線を照射することによって、有機・無機ハイブリッドのパターン形成に対する高分子の選択や線量や加熱といった合成プロセスの最適化を透過型電子顕微鏡や吸収分光法によって試みた。図2はPSに銀

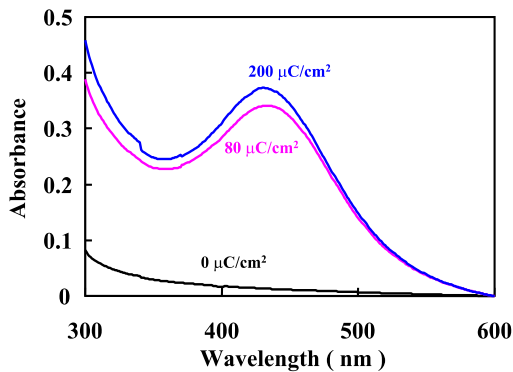


図2. PSにAg⁺を溶かしたポリマー膜のEB照射前後の吸収スペクトル

イオン前駆体を溶かしたポリマー膜の電子線照射後に120℃で5分加熱した後の吸収スペクトルの結果である。410nm付近に銀ナノ粒子の表面プラズモンバンドが観測されたことからPS薄膜中で銀ナノ粒子が出来ていることが明らかになった。この照射部分をAFMおよびTEMによって観察したところ、直径10 nmの銀のナノ粒子が生成していることが明らかになった（図3参照）。

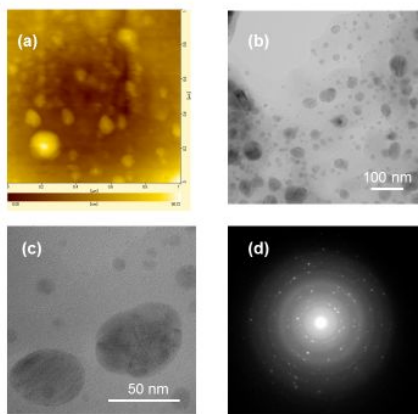
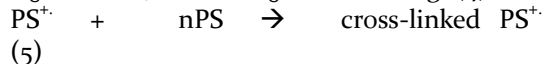
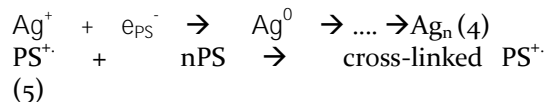
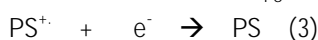
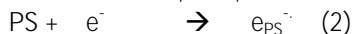
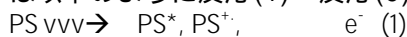


図3. PS薄膜中で合成されたAgナノ粒子の(a)AFM画像、(b)と(c)TEM画像

これらの結果から、銀の薄膜中の反応機構は以下のように反応(1)～反応(5)で示される。



金ナノ粒子においても同様な傾向が観察されている。

最終的に、この解明した反応機構に基づいて多量の金属イオンがある場合のレジストを試作し、電子線描画装置を使って有機・無機ハイブリッドナノ粒子の微細パターンの形成および金属パターンの直接描画を試みた。図4は銀ナノ粒子含有PSパターンのSEM画像である。図4に示したようにPSパターンの中に銀ナノ粒子を含んだ有機・無機ハイブリッドのパターン形成に成功した。プロセス条件は最適化されていないが、線幅200 nmでピッチ500 nmの微細パターン形成に現在のところ成功している。

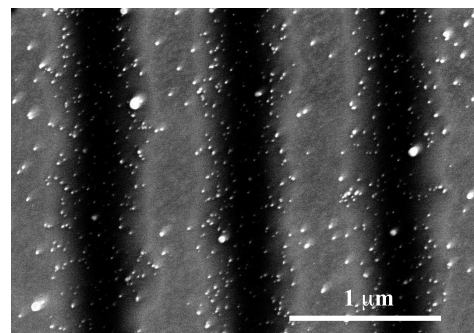


図4. Agナノ粒子含有PSのラインアンスペースパターン

また、有機・無機ハイブリッドナノ粒子を電子線またはガンマ線を用いて合成を行い、有機・無機ハイブリッドナノ粒子を合成することに成功した。合成した有機・無機ハイブリッドナノ粒子を用いて、パターンが得られるかどうかEUV露光装置を使って調べたところ、パターンが形成できることが明らかになった。さらに、電子線照射装置を使ってパターンを作製したところ、パターンが得られることが明らかになった。また、電子線露光装置と極端紫外光（EUV）露光装置で作製した有機・無機ハイブリッドナノ粒子の感度曲線をそれぞれ作製して比較したところ、感度に違いが観察された。これは、電子線とEUVでは反応機構は同じであるが、エネルギー付与過程が異なるためであると考えられる。

さらに、10nm以下のパターンが形成できる有機・無機ハイブリッドナノ粒子を開発するために、合成した有機・無機ハイブリッドナノ粒子および化学増幅型レジストを使って水晶振動子マイクロバランス法(QCM法)によって現象過程の解析を行った。

加えて、リソグラフィ技術と同様なトップダウン技術であるナノインプリント法を利用することによって微細パターンを形成し、そのナノ空間領域に自己組織化単分子膜(SAM膜)を形成し、微細なSAM膜パターン上での金属ナノ粒子の配列制御を行い、それを利用した極限量子ビーム微細加工プロセス

を創成できるかを調べた結果、図5のように金ナノ粒子の配列制御に成功した。

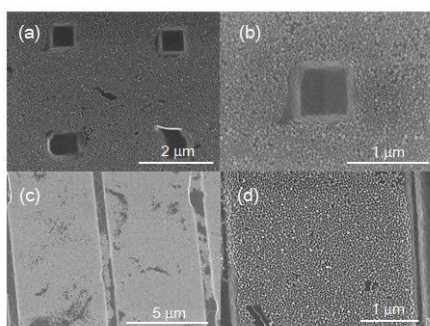


図5. 微細なSAM膜パターン上での金属ナノ粒子の配列させたSEM像

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5件)

1. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Naito, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, and J. Belloni

Synthesis of Metal Nanoparticles and Patterning in Polymeric Films Induced by Electron Nanobeam

J. Phys. Chem. C **121** (2017) 5335-5340.

2. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, and T. Kozawa

Controlled Array of Gold Nanoparticles by Combination of Nano Imprint and Self-assembly

J. Photopolym. Sci. Technol. **29** (2016) 765-768.

3. H. Yamamoto, H. Kudo, S. Tagawa, K. Okamoto, and T. Kozawa

Chemically Amplified Molecular Resists based on Noria Derivatives Containing Adamantyl Ester Groups for Electron Beam Lithography

J. Vac. Sci. Technol. **B34** (2016) 041606/1-041606/5.

4. H. Yamamoto, T. Seki, J. Matsuo, K. Koike, and T. Kozawa

Study on Dissolution Behavior of Poly(4-hydroxystyrene) as Model Polymer of Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography

Microelectron. Eng. **141** (2015) 145-149.

5. M. Mitsuyasu, H. Yamamoto, and T. Kozawa

High-aspect-ratio patterning by CIF3-Ar neutral cluster etching

J. Photopolym. Sci. Technol. **28** (2015)

119-124.

[学会発表](計13件)

1. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, and J. Belloni
Radiation-induced Synthesis of Metal nanoparticles in Ethers THF and PGMEA
The 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Tokyo, 2014 9/8-11.

2. 山本洋揮、工藤宏人、古澤孝弘
環状オリゴマーに基づいた化学増幅型分子レジストのレジスト性能評価に関する研究
第75回応用物理学会秋季学術講演会、北海道、2014 9/17-20.

3. H. Yamamoto and T. Kozawa
Study on Fusion between Electron Beam Lithography and Self-assembly for Advanced Patterning
15th International Congress of Radiation Research Kyoto, Japan 2015 5/25-29.

4. M. Mitsuyasu, H. Yamamoto, and T. Kozawa
Study on Dissolution Behavior of Poly(4-hydroxystyrene) as Model Polymer of Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography
The 32nd International Conference of Photopolymer Science and Technology, Chiba, Japan 2015 6/24-26.

5. 山本洋揮
微細加工技術による金属ナノ粒子の位置制御先端放射線化学シンポジウム、静岡 2015 9/29-10/1

6. H. Yamamoto, H. Kudo, and T. Kozawa
Study on Resist Performance of Chemically Amplified Molecular Resists based on Noria Derivative and Calixarene Derivative for EUV lithography
2015 International EUVL Symposium, Netherlands, 2015 10/5-7

7. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, J.-L. Marignier, M. Mostafavi, and J. Belloni
Radiation-induced Synthesis of Metal nanoparticles in Ethers THF and PGMEA
Pacifichem 2015, Hawaii, USA 2015 12/15-20.

8. H. Yamamoto, H. Kudo, and T. Kozawa
Molecular Resist Materials for EUV lithography
2016 International Workshop on EUV lithography, California, USA 2016 6/13-16.

9. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, and

T. Kozawa
Controlled Array of Gold Nanoparticles by
Combination of Nano Imprint and
Self-assembly
The 33rd International Conference of
Photopolymer Science and Technology,
Chiba, Japan 2016 6/22-25.

10. 山本洋揮、工藤宏人、古澤孝弘
アセタール基で保護したノーリア誘導体に
基づいたレジスト材料の電子線照射に対す
る応答性の系統的な研究
第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、新潟、
2016 9/13-26.

11. H. Yamamoto, A. Ohnuma, B. Ohtani, and
T. Kozawa
Selective Immobilization of Metal
Nanoparticles Using Self-assembly
Techniques
42nd Micro and Nano Engineering Vienna,
Austria, 2016 9/19-23.

12. H. Yamamoto, H. Kudo, and T. Kozawa
Study on Resist Performance of Noria
Derivatives Modified with Various
Protection Ratios for EUV Lithography
2016 International Symposium on Extreme
Ultraviolet Lithography Hiroshima, Japan
2016 10/24-26.

13. H. Yamamoto, G. Dawson, T. Kozawa, and
Alex. P. G. Robinson
Lamellar orientation of block copolymer
using polarity switch of Nitrophenyl
self-assembled monolayer (SAM) induced by
electron beam
SPIE Advanced Lithography 2017,
California, USA, 2017 2/26-3/2.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

Prof. J. Belloni
Prof. A.P.G. Robinson