

産研サブピコ秒パルスラジオリシス装置の現状

古澤 孝弘^{1,A)}、佐伯昭紀^{B)}、岡本一将^{B)}、竹谷孝司^{A)}、
山本保^{A)}、末峰昌二^{A)}、吉田陽一^{A)}、田川精一^{A,B)}

^{A)} 大阪大学産業科学研究所産業科学ナノテクノロジーセンター

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

^{B)} 大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学分野

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1

概要

フェムト秒電子線とフェムト秒レーザーを組み合わせたサブピコ秒パルスラジオリシス装置は放射線によって物質中に誘起される放射線化学反応を解明するための非常に強力な測定手段であるが、同時に、放射線照射直後のナノ空間内反応を解明するための有効な手段である。本報告では、阪大産研サブピコ秒パルスラジオリシス装置の現状とナノ加工用材料反応解析への適用例を報告する。

1. 序

放射線と物質との相互作用及びその結果引き起こされる現象に関しては、放射線の生体影響及び工業利用、原子力発電等の観点から莫大な量の研究が行われてきた。近年、イオンビームによるガン治療の本格化、電子線・X線リソグラフィに代表される放射線源の半導体製造工程への大規模な導入の可能性、アメリカが中心となって進めている宇宙ステーションや火星への有人飛行計画に代表される人類の宇宙への進出等、今後放射線と物質との相互作用の理解はますます重要になると考えられる。DRAMに代表されるマイクロエレクトロニクス素子の出現は、人類に高度情報化社会への道を開いたが、歴史的にマイクロエレクトロニクスはリソグラフィと呼ばれる微細加工技術の改良に大きく依存しながら発展してきた。例えば、微細化において重要な露光源は、水銀灯（G線、I線）やKrFエキシマレーザーが大量生産に使用されており、現在、ArFエキシマレーザーが生産ラインに投入されようとしている。さらに、次期露光源としてF2エキシマレーザーの研究開発が進められている。しかし、最小加工線幅の縮小に伴い、近い将来、光リソグラフィの解像度は市場のニーズを満たせなくなると考えられ、電子線やX線のような放射線が光に代わる露光源として期待されている。また、近年ナノテクノロジーが生命科学や情報科学など様々な分野で注目を集めているが、電子線、X線リソグラフィはナノ構造物の大量生産のための有力な加工ツールの一つとして期待され、レジストや光学系、マスク等の要素開発が進められてい

る。特にレジストは大量生産のための最重要要素技術であり、精力的な研究が進められている。高性能レジストを開発し、あるいは感度や解像度といったレジスト性能を効率的に改良するためには、パターン形成時にレジスト内に放射線によって誘起される反応を理解することが重要である。

レジストに放射線が入射すると、ベース樹脂がイオン化され、ベース樹脂のカチオンラジカルと電子が生成し、電子は周りの分子との相互作用によりエネルギーを失い熱化する。熱化電子の平均初期分布距離は物質によるが約数 nm あると考えられている。電子線・X線用化学増幅型レジストでは最初のイオン化で生成したカチオンラジカルと電子の両者が酸の生成に重要な役割を果たしている^[1-4]。そのため、ナノメートルオーダーの加工、あるいは、ナノメートルオーダーのラインエッジラフネスを要求される加工においては、熱化電子の初期分布距離は潜像の形成において、重要な意味を持ち、イオン化後の熱化電子のマトリクス内での拡散はレジストの空間分解能の劣化を引き起こすと考えられる。そのため、熱化直後の時間領域でのレジスト内での放射線化学反応はナノ加工用材料にとって非常に重要な意味を持つと考えられる。本報告では、阪大産研サブピコ秒パルスラジオリシス装置の現状とナノ加工用材料反応解析への適用例を報告する。

2. サブピコ秒パルスラジオリシスシステム

サブピコ秒パルスラジオリシスシステム(図1)は、励起源としてのフェムト秒電子線ライナック^[5]、分析光源としてのフェムト秒チタンサファイアレーザー^[6]、また、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^[7,8]。フェムト秒電子線は、阪大産研Lバンドライナックからの電子線シングルパルスを磁気パルス圧縮法によって圧縮することにより得た^[6]。チタンサファイアレーザーとライナックは27MHzを基準信号とする共通のRFで同期がとられている。また、両者の時間差を正確に知るために、ポート出口からサンプル直前の薄ミラーまでの空気中で発生するチェレンコフ光を、分析光からハーフミラーで分岐したレーザーパルス

¹⁾E-mail: kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

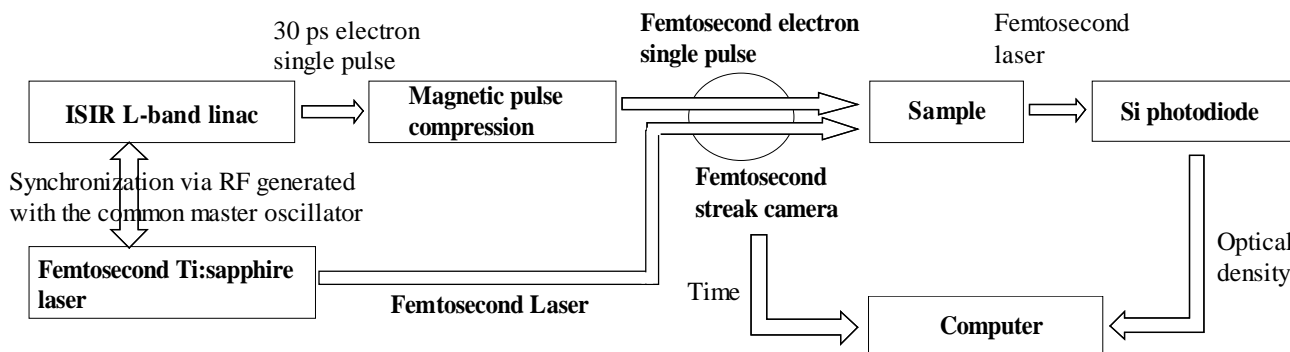


図1 . 阪大産研サブピコ秒パルスラジオリシスシステム

と合流させ、ストリークカメラに入射させることにより両者の時間差を各ショット毎に測定した。このシステムにより時間ジッターの影響をストリークカメラの時間分解能までに低減することが可能である。フェムト秒電子線、フェムト秒レーザーのパルス幅はそれぞれ最短 125 fs(FWHM)、60 fs(FWHM)であり、ストリークカメラの時間分解能は 185 fs(FWHM)である。

さらに吸収分光の S/N 比を改善するためダブルパルス法を考案し、ショット毎の信号の揺らぎを 0.8% にまで低減して実験を行っている^[8]。

3 . ナノリソグラフィ材料研究への適用

高分子材料のモデル化合物として n-ドデカンを用い、サブピコ秒パルスラジオリシス実験を行った。得られた時間プロファイルを図2に示す。この図はn-ドデカンのカチオンラジカルの時間挙動を示している。イオン化によりカチオンラジカルと電子が生成した後、お互いの電場で引き寄せられて再結合で消えて行く過程を見ている。このような中間活性種の時間挙動を測定することにより、熱化電子の初期分布及びその後続く電子の空間分布の変化をシミュレーションにより求めることが可能である^[9-10]。n-ドデカンのカチオンラジカルの時間挙動から再構成された n-ドデカン中での熱化電子の初期分布とそれに続く分布の変化を図3に示す。n-ドデカン中では熱化電子の初期分布距離は 6.6 nm である。化学増幅型レジストでは最初のイオン化で生成したカチオンラジカルと電子の両者が酸の生成に重要な役割を果たしている。そのため、ナノメーターオーダーの加工、あるいは、ナノメーターオーダーのラインエッジラフネスを要求される加工においては、熱化電子の平均初期分布距離は潜像の形成において、重要な意味を持ち、イオン化後の熱化電子のマトリクス内での拡散はレジストの空間分解能の劣化を引き起こすと考えられる。そのため、熱化直後の電子とオニウム塩の反応をメタノールのパルスラジオリシスにより調べた。メタノール中に生成される中間活性種の時間挙動を図4に示す。メタノール中では電子が

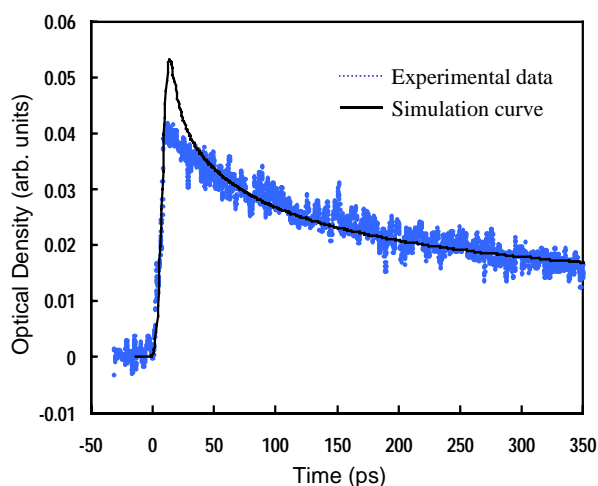


図2 . サブピコ秒パルスラジオリシスにより得られた n-ドデカンカチオンラジカルの時間挙動と解析結果 (790 nm)

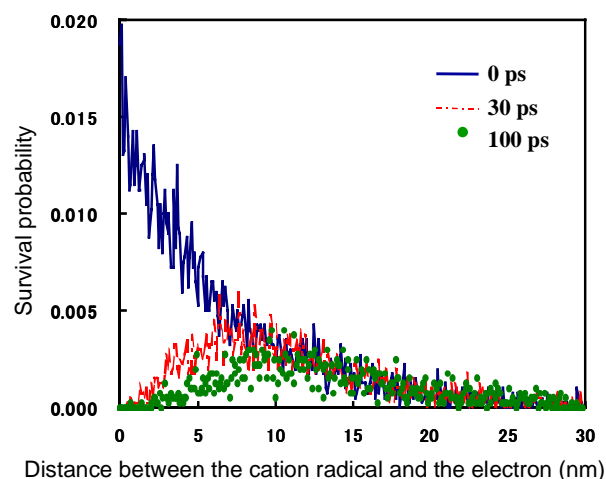


図3 . n-ドデカン中での熱化電子の分布の変化

熱化した後溶媒和前電子、次いで、溶媒和電子が生成されることが報告されており、波長 790 nm では両者が観測される。二状態モデルを仮定し、次式でフィッティングした結果を同図に示した。

$$f_0(t) = \frac{A_0 \tau_1}{\tau_0 - \tau_1} \left(e^{-\frac{t}{\tau_0}} - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right)$$

$$f_1(t) = A_1 \left(1 - \frac{\tau_0 e^{-\frac{t}{\tau_0}} - \tau_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}}}{\tau_0 - \tau_1} \right)$$

ここで、 $f_0(t)$ 、 $f_1(t)$ はそれぞれ溶媒和前電子、溶媒和電子の時間挙動、 τ_0 、 τ_1 は溶媒和前電子、溶媒和電子の生成時間、 A_0 、 A_1 は定数である。図5に200 mM トリフェニルスルフォニウム-メタノール溶液でのパルスラジオリシスの結果を示す。この結果から、数ピコ秒以内の時間で、オニウム塩が溶媒和前電子の生成過程と熱化電子を競合的に取り合っていることがわかる。このようなオニウム塩と電子の効率的な反応は、カチオン種の収量の増加という役割だけでなく、熱化電子の拡散による空間分解能の劣化を抑えるという役割も同時に果たしていると考えられる。しかしながら、電子の平均熱化距離は約数ナノメートルであると推定されるので、今後のナノリソグラフィ用レジストの開発においては、考慮すべき問題点となると考えられる。

参考文献

- [1] T. Kozawa, S. Nagahara, Y. Yoshida, S. Tagawa, T. Watanabe and Y. Yamashita, J. Vac. Sci. Technol. B15 (1997) 2582-2586.
- [2] S. Nagahara, T. Kozawa, Y. Yamamoto and S. Tagawa, J. Photopolym. Sci. Technol. 11 (1998) 577-580.
- [3] S. Tsuji, T. Kozawa, Y. Yamamoto, S. Tagawa, Sci. Technol. 13 (2000) 733-738.
- [4] S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst and A. D. Trifunac: Proc. SPIE, California, 2000 p.204.
- [5] T. Kozawa, Y. Mizutani, K. Yokoyama, S. Okuda, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A429 (1999) 471-475.
- [6] Y. Yoshida, Y. Mizutani, T. Kozawa, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa and K. Ushida, Radit. Phys. Chem. 60 (2001) 313-318.
- [7] T. Kozawa, Y. Mizutani, M. Miki, T. Yamamoto, S. Suemine, Y. Yoshida and S. Tagawa, Nucl. Instrum. Meth. A440 (2000) 251-254.
- [8] T. Kozawa, A. Saeki, Y. Yoshida and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. (2002) in press.
- [9] A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, Radit. Phys. Chem. 60 (2001) 319-322.
- [10] A. Saeki, T. Kozawa, Y. Yoshida and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys. (2002) in press.

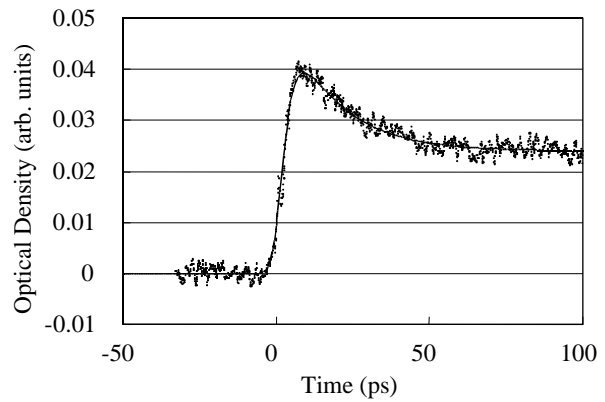


図4 .サブピコ秒パルスラジオリシスにより得られたメタノール中での溶媒和前電子及び溶媒和電子の時間挙動 (波長 790 nm)

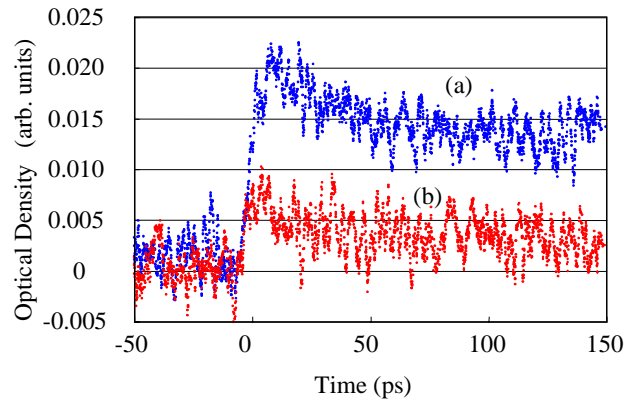


図5 .200mM 酸発生剤 (トリフェニルスルフォニウム)メタノール溶液中における中間活性種の挙動(波長 790 nm)