

電子線照射による高分子膜中での銀ナノ粒子の合成 および微細加工



研究ノート

山本 洋揮*, 古澤 孝弘**

Synthesis of Silver Nanoparticle and Nanofabrication in Polymeric
Films Induced by Electron Beam

Key Words : Electron beam, Nanoparticle, Polymeric films, Nanofabrication

1. はじめに

過去約半世紀に渡って半導体産業を支えてきたリソグラフィ技術は、すでに 20 nm 以下の大量生産を可能にしており、社会的要求が急速に高まっているコンピューターの更なる高性能化のために必要不可欠な加工ツールである。現在、従来の光リソグラフィで 20 nm レベルの量産が行われており、光リソグラフィの延命化が図られている。今から 10 年後には、シングルナノ (10 nm 以下) のパターン形成が要求されている。シングルナノのパターン形成には、従来の光リソグラフィでは短波長化の限界のため、極端紫外光 (EUV) や電子線 (EB) のような量子ビームが次期露光源として有望視されている。こうした露光源のシフトに伴って、光励起を利用する加工材料からイオン化を利用する加工材料が必須になり、新規材料およびプロセスの早期開発が期待されている。

半導体業界では、シングルナノのパターンを形成するのに極めて少ない照射量で、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。また、パターン倒壊に伴う極薄膜化が必要不可欠である。それゆえ、十分なエッチング耐性をレジストにもたせる必要がある。現在、20 nm レベルの量産では化学増幅型レジスト¹⁾と呼ばれるレジストが使用されている。化学増幅型レジストは主に高分子、酸発生剤、クエンチャーで構成されており、露光によって発生する酸による酸触媒連鎖反応を利用して少ない露光量で物性変化を誘起させることができる。レジストの現像液への溶解は高分子の非極性基を酸触媒反応による脱保護反応で極性基に変換することによって可溶化している。高感度化は酸触媒反応でパターン形成を実現しているが、シングルナノの領域ではこのシステムがうまく機能するか不明である。また、上述したようにレジストを極薄膜する必要があるため、ポリマー骨格のレジストでは下地のシリコン基板をエッチングするのに耐えるか不明である。このように、化学増幅型レジストの限界が唱え始められ、実際に、国内外の大学、研究所、関連企業で精力的に金属酸化物レジスト²⁾などといった革新的な材料の研究・開発が進められている。しかしながら、現在のところ、このような要求に応えられる材料を見出すには至っていないのが現状である。

これまでの研究で、我々は放射線を使って金属ナノ粒子レジストの作製が可能であるかを調べるために、 γ 線照射によってテトラヒドロフラン (THF) 溶液などのエーテル中での金属ナノ粒子の生成および反応機構に関する研究を行ってきた。³⁾ 安定剤として poly (methyl methacrylate) (PMMA) を使用した場合、有機溶媒中で銀ナノ粒子や金ナノ粒子を合成できることが明らかになった。また、水やアル



* Hiroki YAMAMOTO

1979年5月生
大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻
博士後期課程 (2008年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 助教
博士 (工学) 放射線化学
TEL : 06-6879-8502
FAX : 06-6879-4889
E-mail : hiroki@sanken.osaka-u.ac.jp



** Takahiro KOZAWA

1966年8月生
東京大学大学院工学系研究科原子力工学
専攻博士課程中退 (1993年)
現在、大阪大学 産業科学研究所 教授
工学博士 応用ビーム工学
TEL : 06-6879-8500
FAX : 06-6879-4889
E-mail : kozawa@sanken.osaka-u.ac.jp

コール中での金属原子形成の放射線収量と THF 中での金属原子形成の放射線収量を比較することで THF 中での銀ナノ粒子や金ナノ粒子の放射線収量は水やアルコール中での放射線収量より低いことを明らかにした。

これまで溶液中での金属ナノ粒子の研究について行ってきたが、固体高分子中でも同様に、量子ビームによって、金属ナノ粒子が作製可能であると考えられる。そこで、EB 照射による金属ナノ粒子の合成を溶液から固体高分子中へ展開し、固体高分子中でも金属ナノ粒子が作製可能かどうかおおよびどのような反応が起こっているかを調べてきた。⁴⁾ 本稿では、銀イオンを含有したポリマー膜を EB 照射することで高分子膜中に銀ナノ粒子の合成できる手法および、その形成機構について述べ、EB 照射による金属含有ポリマーの微細パターン形成について紹介する。

2. EB 照射によるポリスチレン膜中での銀ナノ粒子の合成

ポリスチレン (PS) 膜中で銀ナノ粒子を EB 照射によって合成するために、 $1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の過塩素酸銀 (I) (AgClO_4) と 0.38 mol/L の PS をポリピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液に溶かした。その溶液を石英基板に塗布し、溶媒を蒸発させて透明な銀イオン含有 PS 膜を作製した。その後、金属イオン含有ポリマーに対して EB 照射を行った。EB 照射後、金属イオン含有ポリマー膜は無色透明のままであった。この結果から EB 照射の間、ポリマー膜中ではイオンと原子の拡散が妨げられているため、金属ナノ粒子が生成されなかったと考えられる。銀ナノ粒子の表面プラズモンバンドに関して 410 nm であることが

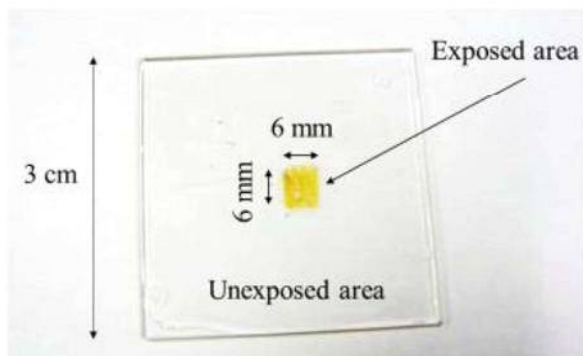


図1. 電子線照射部 (黄色) と未照射部 (透明) の 120°C で 5 分間加熱した後の銀イオン含有 PS 膜

知られているが³⁾、EB 照射のみではその吸光度の強度はあまりにも小さく、金属ナノ粒子の生成は検出できなかった。一方、EB 照射後に 120°C で 5 分間加熱すると EB 照射部のみが銀ナノ粒子に特徴的な黄色に変色した (図1 参照)。この変色から EB 照射部のみ、銀ナノ粒子が形成されていることが示唆された。また、図1より、 120°C で 5 分間加熱のみされた未照射部の PS 膜では銀ナノ粒子が生成されていないことがわかる。言い換えれば、加熱のみでは銀イオンの還元を開始されず、銀ナノ粒子の核形成が EB 照射でのみ始まることをこの結果は示している。実際、単一の銀イオンの還元ポテンシャルは照射によって生じた原子に吸着したイオンの還元ポテンシャルよりもかなり負の値のため、未照射部におけるシングル銀イオンは熱によって還元されないことが報告されている^{5),6)}。

図2は線量 $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ で EB 照射後、 120°C で 5 分間加熱した銀イオン含有ポリマー (PS/Ag) 膜の吸収スペクトルである。 410 nm の銀ナノ粒子の表面プラズモンバンドが $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の両方の線量で観察された。この PS/Ag 膜の照射部の AFM 画像より、個々の銀ナノ粒子は平均直径 6 nm であり、ランダムに分布していることが観察された (図3(a) 参照)。TEM 画像もまた PS 膜内でも 5 nm の銀ナノ粒子が生成していることを示した (図3(b))。明視野の TEM 画像では、銀ナノ粒子のいくつかは 5 nm より大きく、五角形の形を示した (図3(c) 参照)。これは電子線回折パターンより、fcc 構造をもつ 5 つのねじれ構造をもつ銀ナノ粒子であると帰属される。この特徴

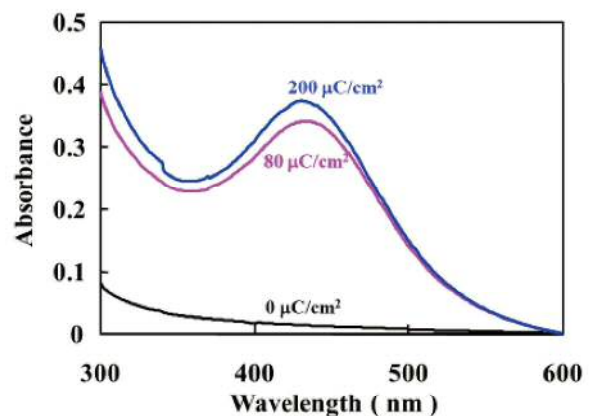


図2. 電子線照射前後の 120°C で 5 分間加熱した銀イオン含有 PS 膜の光学吸収スペクトル

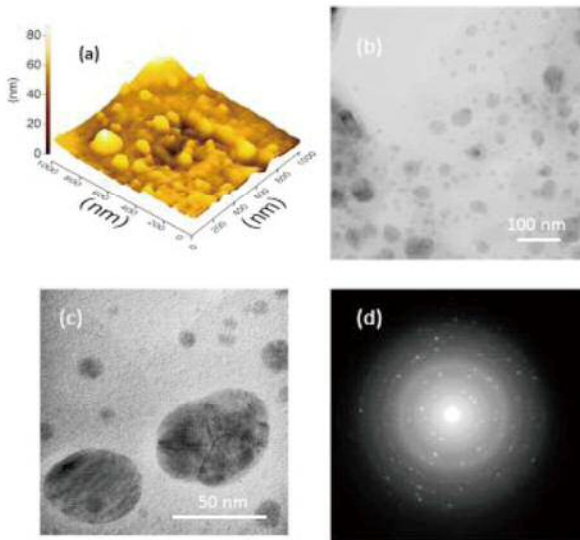
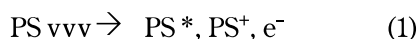


図3. 電子線照射 ($200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) で照射してPS膜で合成された銀ナノ粒子、(a) AFM画像、(b) TEM画像、(c) 五角形の銀ナノ粒子、(d) 五角形の銀ナノ粒子のfcc構造の電子線回折

的な結晶形は溶液中で放射線によって合成した銀ナノ粒子でも得られる。この結晶は初期の単一正二十面体核からの成長に起因する⁷⁾ことがわかっており、高分子膜中でも同様に生成されることが明らかになった。これらの結果より、金属イオンを含有したポリマー膜をEBなどの量子ビームによって還元剤などの添加物を加えずに一回の露光のみで作製することができることが明らかになった。

3. EB照射によるポリスチレン薄膜中での銀ナノ粒子の形成機構

PS/Ag膜の主な成分はポリマーであり、実際に線量の大部分をポリマーが吸収する。EBやEUVといった量子ビームで照射されることで主に構成する分子が励起またはイオン化される。例えば、式(1)に示すように、PS/Ag膜では、ポリマーが主成分であるため、ポリマーはイオン化してラジカルカチオンと電子を生じる。



生じた電子は式(2)に示されるように容易にポリマー膜にトラップされる。

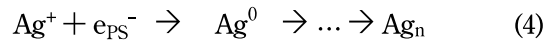


この反応と競争して電子の一部はポリマーのカチオンとジェミネート再結合反応を行う(式3)。特に、

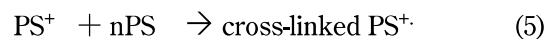
低い誘電率をもつポリマー膜ではこの反応が効率的に起こる。



ジェミネート再結合反応から逃れた電子は金属イオンに移動し、効率的に金属イオンを原子に還元し、銀ナノ粒子を生じさせる(式4)。



電子がポリマーによって捕捉されたとき、アニオンが生成される。PSの場合、ポリマーの架橋反応が引き起こる。同時に、溶液中で起こる反応と同様に、ジェミネート再結合から逃れたPSのラジカルカチオンもまたポリマーの架橋反応を起こす³⁾。架橋反応が進むと、照射されたPS膜はPGMEAに不溶になり、照射部と未照射部のPGMEAに対する溶解性の違いが生じる(式5)。



最終的に、照射後に加熱することでPS膜の照射部の近くに存在するイオンが放射線誘起によって生じた核形成の表面まで拡散することが可能になり、同時に熱還元によって核形成の成長を助ける。その結果、銀ナノ粒子が架橋したポリマー膜の内部に生成されPS薄膜中に銀ナノ粒子が生成される。以上のように、固体高分子中でも銀のナノ粒子が生成可能であり、その形成機構を明らかにした。

4. EB照射によるAg/PS複合微細パターン作製

金属含有した高分子の微細パターンを得るためには金属ナノ粒子の生成とポリマーの架橋を同時に引き起こす必要がある。上述したように、PS/銀ナノ粒子の複合パターンを電子線照射によって得られる可能性が示唆された。つまり、高線量で照射することで、PS中の銀ナノ粒子の生成を起こすと同時に、ポリマーであるPSの架橋反応も同時に起こる。その結果、PS膜はキャスト溶液のPGMEAに不溶になり、金属含有した高分子の微細パターンが得られると考えられる。そこで、75 kVの電子線描画装置によって微細パターンニングの実験を行った。Ag/PS膜をスピンコートによって作製した。その作製したAg/PS膜を $29 \text{ mC}/\text{cm}^2$ でEB照射した。

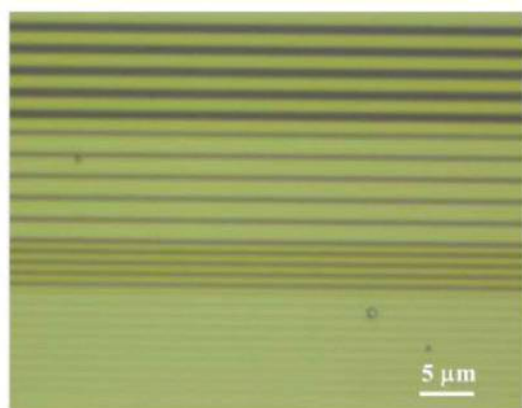


図4. Ag ナノ粒子を含有したPS 薄膜のラインアンドスペースパターンの光学顕微鏡像

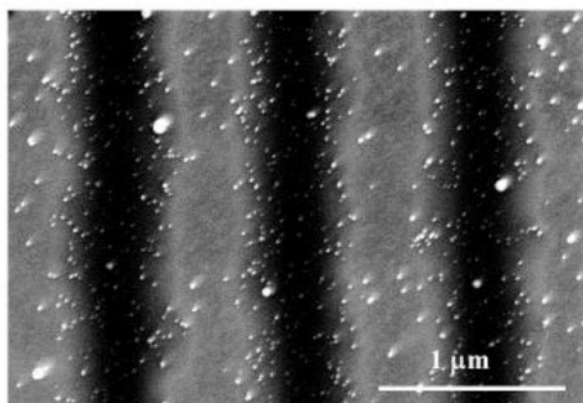


図5. 銀ナノ粒子を含有したPS 薄膜の500 nmのパターンのSEM画像

金属イオンの還元を増加させるため、EB照射後にAg/PS膜は150℃で5分間加熱された。その後、Ag/PS膜をPGMEAに30秒間浸漬させて、未照射部を溶解させた。ナノ構造体の寸法は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）で調べた。Ag/PS膜では、照射部で架橋反応が起こる。つまり、EBによって誘起される現象はネガ型レジストとして振る舞う。図4はAgナノ粒子を含有したPS薄膜のラインアンドスペースパターンの光学顕微鏡像である。照射線量が最適化されていないが、Si基板上に200 nmと500 nmの銀ナノ粒子を含有したPSのラインアンドスペースパターンを形成することが可能であることが示された。図5は銀ナノ粒子を含有

したPS薄膜の500 nmのパターンのSEM画像である。銀ナノ粒子はポリマー線幅内にあり、一回の露光のみで微細パターン中に銀ナノ粒子を含有させることができることが明らかになった。実際、かなり少量の銀ナノ粒子が未露光部でも観察された。しかしながら、これらの銀ナノ粒子の多くはラインの近くで観察された。現在、照射部でのみAgナノ粒子を得るために更なるプロセスの最適化が行われている。

5. おわりに

金属イオンを含有したポリマー膜をEBで照射することで、還元剤なしに一回の露光のみで作製することに成功した。ポリマー薄膜中での金属ナノ粒子の合成およびその形成機構を明らかにすると同時に、直接的に金属ナノ粒子を含有した微細パターンが形成可能であることを示した。しかし、この手法は高解像度のパターン内に金属ナノ粒子の分布を局所的に完全に制御するにはまだまだ開発する余地がある。今後、このパターンニング手法を更に発展させ、新規微細加工技術が創成されることを期待したい。

謝辞

本研究は科研費若手研究（A）（No.26706027）挑戦的萌芽研究（No.24656447、No.16K14439）、の支援を受けて行われた。

参考文献

- 1) H. Ito *et al.*, *Polym. Eng. Sci.* **23**, 1012 (1983).
- 2) A. Grenville *et al.*, *Proc. SPIE.* **9425**, 94250S-1 (2015).
- 3) H. Yamamoto *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.* **91**, 148 (2013).
- 4) H. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 5335 (2017).
- 5) O. Platzler, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96**, 2334 (1992).
- 6) J. Amblard *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96**, 2341 (1992).
- 7) J. Amblard *et al.*, *J. Chim. Phys.* **88**, 835 (1991).