

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出
に資する革新材料・プロセス研究」
研究課題「極微細加工用レジスト研究とプロセス
シミュレーターの開発」

研究終了報告書

研究期間 平成19年10月～平成25年3月

研究代表者: 田川 精一
(大阪大学 産業科学研究所 特任教授
(名誉教授))
ビーム応用フロンティア研究分野分野長

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では我々が独自で開発した世界に例をみない手法(サブピコ秒パルスラジオリシス等)を用いて、レジスト反応機構の解明を行い、世界ではじめて極端紫外光(EUV)、及び電子線(EB)レジストの実験データに基づいた反応機構の解明を行った。さらには、それらをベースにした定量的なシミュレーション等の EUV、及びEBレジストの基礎基盤に関する系統的な研究を行ってきた。レジストパターン形成は、量子ビームのエネルギー付与過程から一連の流れをおってできるため、途中が欠落していると現象を正確に理解することは不可能である。本研究では、量子ビームによって誘起される化学増幅型レジストおよび非化学増幅型レジスト中での反応機構を実験に基づいて、エネルギー付与過程から現像までの一連の解析を切れ目なく、現実的・工学的な視点から細部の議論し得る可能性を世界で初めて示した。この成果として、EUVレジスト開発の最大の課題であった感度、ラインエッジラフネス(LER)、解像度の間のトレードオフ問題の解明とその解決策を示せたことはEUVレジスト開発に多大の貢献をした。研究成果は世界の主要研究グループ(レジストメーカー各社、SEMATECH、Intel等)で利用されている。

具体的には次世代微細加工に要求されている22 nm 以下の解像度を有するレジスト開発の基礎基盤となるEUV及びEBレジストのエネルギー吸収過程から現像までの系統的なパターン形成機構の解明と制御技術の構築のためのEUV 露光及びEB露光による極微細加工用レジスト研究とプロセスシミュレーターの開発を行った。レジストに関する ①放射線物理、②放射線化学、③プロセスの基礎研究を行い、レジスト性能(感度、LER、解像度)の高度化、ならびに得られた知見を組み込んだプロセスシミュレーターの本格的実用化を目指した研究を遂行してきた。いくつかの具体例を以下に示す。高分子の吸光係数と酸発生量の関係とレジストシステムにヘテロ原子を導入することの影響について検討し、感度 5 mJ cm^{-2} のレジストを想定した場合におけるレジスト材料の最適化の方向性を示すことで、EUV用レジストの設計指針を打ち出した。レジストを構成する材料の放射線化学反応の解明では、パルスラジオリシス法を駆使することでポリヒドロキシルシチレンの脱プロトン化の発現機構、およびフッ素化ベンゼン誘導体におけるフッ素原子の置換位置を工夫することで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。プロセス研究では、酸の初期分布の不均一が LER に与える影響を明らかにした。さらに、プロセスシミュレーターの開発では、シミュレーションコードに、フレアー、光学コントラストの効果を組み込むとともに、潜像コントラストからLERの相対評価を可能にし、ラフネスの材料依存性を検討した。

(2) 顕著な成果

① シミュレータ開発

次世代リソグラフィ用レジスト材料の放射線化学反応解明の知見を踏まえ、プロセスシミュレータの開発を行った。本開発には、光学イメージ計算、光学イメージと二次電子ポイントスプレッド関数の畳み込み、三次元化学反応・拡散方程式計算、現像シミュレーション計算、マン・マシンインターフェースの開発が含まれる。

② 特許

国内特許出願 出願番号:特願2013-031125 田川精一、大島明博 出願日:2013年2月20日
EUVパターン露光後のUV一括露光という新規なプロセスをEUVレジストの酸発生機構の観点から発明した。これにより、EUVレジストの感度について大幅な向上が見込まれ、EUV光源のパワー不足の課題が解決されることによりEUVリソグラフィの実用化につながる。

③ 論文

Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Atsutaro Yoshizawa, Ravi Joshi, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa
Acid Generation Mechanism for Extreme Ultraviolet Resists Containing Pinanediol Monosulfonate Acid Amplifiers: A Pulse Radiolysis Study

ピナンジオールモノスルホナート型酸増殖剤とポリマーからの二次電子との反応性をパルスラジオリシスにより調べた。酸増殖剤により酸発生剤と二次電子との反応は阻害されることが示唆されるが、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により生成する酸発生剤のラジカルアニオンは自己分解により酸を発生させることがわかり、電子移動を介した新しい酸発生反応を見いだした。

§ 2 研究構想

(1) 当初の研究構想

本研究では、電離放射線(量子ビーム)が超微細加工材料(本研究では化学増幅型レジストを主に取り扱う)中のナノ空間に誘起する反応をナノパターン形成という観点から系統立てて解明すると共に、得られた知見を、デバイス・材料メーカー各社が有効に活用できるように、プロセスシミュレーターという形で提供することを主目的とし、併せてその高度化と微細加工材料への適用を行った。特に、微細加工用レジストの感度、LER、解像度の向上を目的として放射線物理、放射線化学、プロセスについての研究を行う。スケジュールは、4 nm 程度の LER に寄与する要素から最終的には 1 nm 程度の LER に起因する要素について順次進める。感度、LER、解像度は、3 者間で影響を及ぼす要素であるため、それぞれのテーマに従い、連携するとともに、得られた知見を組み込み順次シミュレーターの向上を行った(図 1)。

基本的にラジオリシス(パルスラジオリシスを含む)を中心に放射線化学反応の解明を順次行う計画にしていた。特に、各年度下記の項目に重点を置くことにしていた。

- 初年度: 高分子の吸収係数と酸発生量の関係の解明
 - レジストシステムにヘテロ原子を導入することの影響の解明
 - ラフネスの材料依存性の解明
- 2 年度: 光電子分光による二次電子の発生効率の高分子構造依存性の解明
 - 酸発生剤の不均一分布(特にクラスター化)が酸分布の不均一性に与える影響の解明
 - 脱プロトン反応の解明
- 3 年度: エネルギー付与過程の解明(密度と吸収係数)
 - レジスト界面影響の解明
- 4 年度: レジストマトリクスの誘電率と酸発生の関係の解明(特に低分子レジスト)
- 5 年度: 中間活性種の反応の解明
- 最終年度: 過去 5 年間の研究を総括すると共に、新しいレジスト化学の提案を行う。

年次計画にしたがって、これらの研究で解明したことを順次プロセスシミュレーターに反映し、実際のレジスト加工パターンとの比較等により、シミュレーターの高度化を行った。

これまで我々はサブピコ秒パルスラジオリシス等、世界に例をみない独自の手法を用いてレジスト反応機構の解明を行ってきた(サブピコ秒パルスラジオリシス法はフェムト秒電子ビームとフェムト秒レーザーを独自の手法で同期し、サブピコ秒領域の放射線誘起反応の測定を可能にした世界に例をみない高速時間分解分光分析装置である)。レジストパターン形成は、量子ビームのエネルギー付与過程から一連の流れを追ってできるため、途中が欠

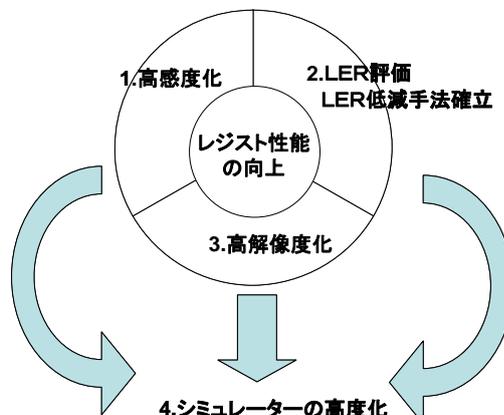


図 1. 総合的な研究の進め方

落していると現象を正確に理解することは不可能であるが、切れ目なく解明することによって系統的にレジスト研究開発するための基盤を構築した。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

4年度の半ばには、新たにそれらの研究成果を組み込んだ申請時計画していたシミュレーターよりも高速で3次元化したプロセスシミュレーターの外注に至り、後述するように最終年度の9月末には完成した。

また、系統的にレジスト研究開発することにより、脱保護過程と現像過程の解明、酸発生量を増加する方法の解明などの当初計画してなかった新しい研究に着手した。

ポリマーや酸発生剤の反応性に関する理論的研究と実用化推進を開始した。

§ 3 研究実施体制

氏名	所属	役職	参加時期
田川 精一	大阪大学	教授	H19.10 ~
古澤 孝弘	大阪大学	准教授	H19.10 ~
佐伯 昭紀	大阪大学	助教	H19.10 ~ H21.9
岡本 一将	北海道大学	助教	H19.10 ~
山本 洋揮	大阪大学	特任助教	H20.1 ~H23.6
中村 純	大阪大学	特任研究員	H20.3 ~ H20.10
夏田 健一郎	大阪大学	D3	H19.10 ~ H22.3
福山 雄大	大阪大学	M2	H20.11 ~ H21.3
土方 勇人	大阪大学	M2	H20.11 ~ H21.3
池田 定達	大阪大学	M2	H21.1 ~ H22.3
東野 早希	大阪大学	M2	H21.1 ~ H22.3
堀江 一之	高輝度光科学研究センター	コーディネーター	H19.10 ~
堀邊 英夫	金沢工業大学	教授	H19.10 ~
長岡 史郎	詫間電波工専	教授	H19.10 ~
河内 宣之	東京工業大学	教授	H19.10 ~
北島 昌史	東京工業大学	准教授	H20.4 ~
小田切 丈	東京工業大学	助教	H20.4 ~
黒川 学	東京工業大学	D2	H20.4 ~
Sandeep Kumar Sharma	Bhaba Atomic Research Center	科学官	H20.11
遠藤 政孝	大阪大学	特任教授	H21.9 ~
榎本 一之	大阪大学	特任助教	H22.1 ~H23.9
Ravi Joshi	大阪大学	特任研究員	H23.4~H23.12
Dang Nguyen Tuan	大阪大学	特任研究員	H23.1~
Cong Que Dinh	大阪大学	特任研究員	H24.2~
榎本 智至	大阪大学	受託研究員	H23.10~
大島 明博	大阪大学	特任准教授	H24.6~
小嶋 薫	大阪大学	秘書	H22.8 ~

§ 4 研究実施内容及び成果

4.1 放射線物理と感度

・ 高分子の吸収係数と酸発生量の関係の解明

EUVレジストは、EUV光子による高分子のイオン化によって発生する二次電子が主に酸発生剤を感光させるため、感度 5 mJ cm^{-2} のレジストを想定した場合、吸光係数の向上のみで達成するためには高分子の吸光係数を $16 \mu\text{m}^{-1}$ 、膜厚を 20 nm 以下に調整する必要があることがわかった。また、酸の深さ方向分布を制御する上で表面からの二次電子の放出挙動の解明が重要になることがわかった。

・ レジストシステムにヘテロ原子を導入することの影響の解明

EUVに対する高分子の吸光係数向上を目的に、レジストシステムにヘテロ原子を導入することの影響について検討した。含フッ素高分子は、放射線化学特有の解離性電子付着反応によりフッ素アニオンを主生成物として与えた。このことは、レジストシステムに必要な酸形成反応を阻害することを意味する。照射線量とイメージクオリティの関係を検討した結果、吸光係数の向上のみで、感度 5 mJ cm^{-2} のレジストを設計するためには含フッ素高分子と二次電子の反応性を 0 に制御する必要があることがわかった。

・ 二次電子発生効率の高分子依存性

EUV レジストはイオン化で酸を生成するので、高感度化させるためにはポリマーからの二次電子発生効率を増やす必要がある。イオン化はポリマーのイオン化ポテンシャルによって決められるので、イオン化するかどうかの指標となるポリマーのイオン化ポテンシャルを知ることは EUV レジスト設計にとって非常に重要になる。そこで、紫外光電子分光(UPS)を用いてポリスチレン(PS)誘導体の光電子スペクトルを評価し、ポリマーのイオン化ポテンシャルや酸発生剤のイオン化ポテンシャルへの影響を調べた(図2参照)。PS 薄膜の第一イオン化エネルギーは 5.6 eV であり、ポリヒドロキシスチレン(PHS)薄膜の第一イオン化エネルギーは 5.4 eV であることがわかった。さらに、 $10 \text{ wt}\%$ 酸発生剤の TPS-nf を含んだ PS と PHS の UPS スペクトルを測定した結果、PHS 薄膜では新しいピークが現れたが、PS 薄膜ではピークが現れなかった。この結果からポリマーと酸発生剤との相互作用がポリマーのイオン化ポテンシャルに影響することが明らかになった。

また、LER に対する二次電子の移動の関係を調べるために化学増幅型 EUV レジストの反応機構に基づいて材料性質への電子拡散長と量子効率の依存性を計算した。 16 nm ノード以下のレジスト設計においておよそ 4 nm 熱化距離が重要であることを明らかにした。

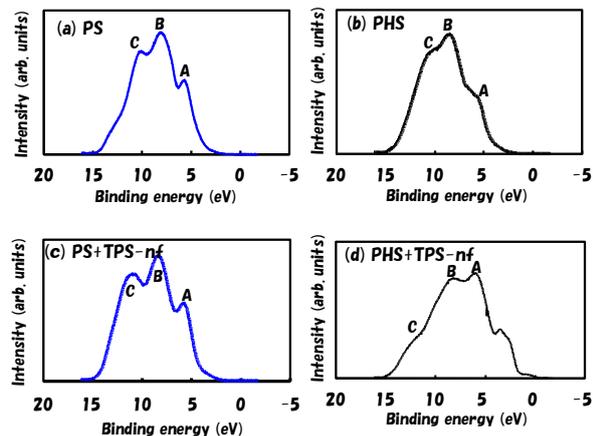


図 2. (a)、PS (b)、PHS、(c) PS+TPS-tf、(d) PHS+TPS-tf の UPS スペクトル

・ レジストへのエネルギー付与過程の解明

(a) フルオロベンゼンとその誘導体におけるラジカルアニオンの寿命

パターン線幅の縮小化に伴い、パターン倒壊を防ぐためにレジストを薄膜化する必要がある。それゆえ、レジストフィルムによるエネルギーの吸収量が減少する。エネルギー吸収効率を上げるた

めには、現在のレジスト高分子として主に使われている PHS の吸収係数 $4 \mu\text{m}^{-1}$ では不十分であるため、より吸収係数の大きいレジスト材料が必要である。レジスト材料のフッ素化は EUV レジストの線吸収係数向上には最も有効な方法である。しかしながら、フッ素化合物は分解してしまい、酸生成プロセスの邪魔をする可能性があり、フッ素化合物のエネルギー付与過程の解明は必要不可欠である。パルスラジオリシスを使って、フルオロベンゼンとその誘導体におけるラジカルアニオンの寿命を調べた(図3参照)。その結果、フルオロベンゼンへの電子付着の速度定数は気相における DFT 計算によって求められた電子親和力と関係があることが明らかになった。また、フッ化物アニオンの解離によるフルオロベンゼンラジカルアニオンの減衰速度は極性連続モデルにおける DFT 計算によって得られるギブス関数によっておおよそ説明がつくことが明らかになった。このように、フルオロベンゼンとその誘導体のエネルギー付与過程を明らかにした。また、フッ素化したレジストにおける電子の流れが解離性電子付着を抑制するための有力な候補であるフルオロナフタレンを使って調べられた。テトラヒドロフラン溶媒輸電子との反応性の分子構造依存性、フルオロナフタレンラジカルアニオンからトリフェニルスルフォニウムトリフレートへの電子移動、フルオロナフタレンラジカルアニオンの解離、フルオロナフタレンラジカルアニオンとプロトンとの電荷再結合がオクタフルオロナフタレン(8FN)と1-フルオロナフタレンとナフタレン(1FN)の比較で明らかにした。フルオロナフタレンの分子構造は酸発生過程における電子の流れの制御の観点から化学増幅型 EUV レジストの分子設計にとって適していることを示した。

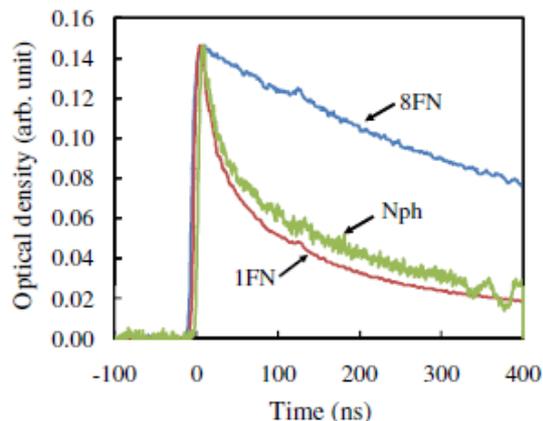


図 3. フッ素化分子のカイネティクス

(b) 13.5 nm 以下の軟 X 線領域におけるエネルギー付与とレジストの感度の波長依存性

数年後に、量産プロセスが開始されると思われる EUV リソグラフィでは 13.5 nm の波長の露光源が用いられる。しかし、将来は高解像度化のために、波長 6.6-6.8 nm のより短波長の EUV リソグラフィが次世代リソグラフィとして期待されており、用いるレジストの検討が重要である。EUV はイオン化が起こすことができる電離放射線である。本研究ではレジストの種類、軟 X 線領域の光を波長を変えて露光し、露光波長とレジスト感度の関係について検討を行った。

検討の結果、軟 X 線領域におけるレジストの感度は mJ cm^{-2} というリソグラフィで用いられるリソグラフィ固有の線量では、レジストの種類、波長によってこの固有の線量の値は異なるが、この固有の線量の実験値から計算したレジストに吸収された線量を放射線化学で広く利用されている MKS 単位系の吸収線量グレイ(Gy)で表わすと波長に依存せず一定で、レジストの種類に固有の値であることがわかり、吸収線量感度 D は、以下の式で、表すことができることを見出した。

$$D(T) = aE_0 \exp(-aT)$$

T: 厚さ, a: 原子吸光係数

この結果により、ある波長のレジストの感度がわかれば異なる波長のレジスト感度が予測できることが示唆され、EUV 領域の 13.5 nm より短波長のレジストの設計に寄与することができる。なお、図 4 は原子数と吸収係数の関係の計算結果を示しているが、波長 6.7 nm では原子数

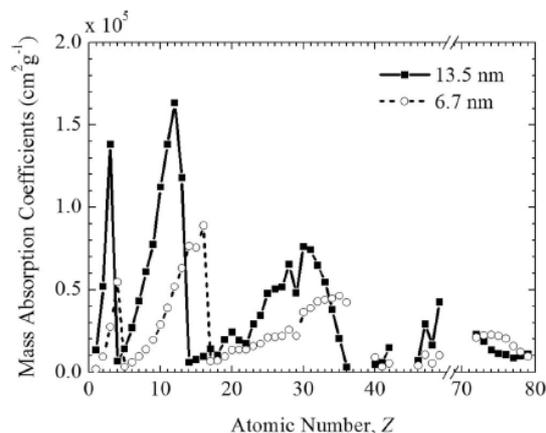


図 4. 原子数と吸収係数の関係

14 のイオウ (S) 原子、原子数 16 のシリコン (Si) 原子が原子吸収係数が大きく、これらの原子は 6.X nm の短波長レジストの構成候補となることがわかる。本研究成果は、国際会議 SPIE conference, San Jose, California, USA, 2011 2/27-3/3 で講演するとともに、AIP Advances 誌 (1, (2011) 042153-1-5) に掲載された。

(c) エネルギー付与で生成した反応中間体の反応ダイナミクスのレジスト組成依存性

ラジカルカチオンダイナミクスのポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体の程度の依存性をパルスラジオリシス法と酸定量法によって調べた。メチルメタクリレートのラジカルカチオンはより低いスチレンモル分率 (50% 以下) でポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体中でのスチレンユニットにホール移動する前に優先的に分解されることが明らかになった。これは PS ユニット内でホールが非局在化するためであると考えられる。しかしながら、スチレンモル分率が 70% 以上ではモル分率が増加するにつれて PS の酸収率まで減少した (図 5)。このように、ポリスチレン-ポリメチルメタクリレート共重合体中では、メチルメタクリレートから 3 つのスチレンユニットへのホール移動が明らかになった。このように、スチレンマルチマーの形成が酸収率を減少したと考えられる。また、PS モル分率の大きい領域ではホール移動の影響が大きいことが明らかになった。本研究は国際会議 23th International Microprocesses and Nanotechnology Conference において公開され、国際専門誌 Japanese Journal of Applied Physics (50, 2011, 06GD03-1/06GD03-3) に掲載された。

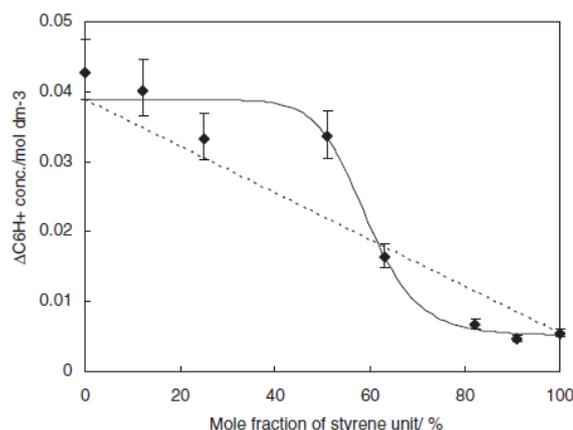


図 5. スチレンモル分率と酸収率の関係

(d) 化学増幅型メタクリル酸エステルレジストの EUV、EB 照射における反応機構

吸収が分子構造に依存しない EUV リソグラフィでは、これまでのフォトリソグラフィ向けに開発されてきたレジストが適用可能である。候補としては主に KrF 用に開発されてきた PHS レジスト、PHS とメタアクリル酸エステルの共重合体 (ハイブリッドレジスト)、ArF 用に開発されてきたメタアクリル酸エステル共重合体 (メタクリレートレジスト) 等が挙げられる。多様な分子構造を適用できるが、22 nm 以下領域では解像度・LER・感度のトレードオフの問題が表面化しており、特に、酸拡散を制御する観点でレジストの分子設計に非常に注意が払われている。高解像度化と LER の改善を目的として、非線形的な酸拡散性を得るために、酸による触媒反応で主鎖を切断させる星型ポリマーをアニオン重合法による合成して評価する検討などもされており、レジスト設計及び合成は複雑化している。

合成が簡便で汎用性の高いポリメタクリル酸メチル (PMMA) は古くから主鎖切断型のポリマーとして知られ、ポジ型レジストとして EB リソグラフィで用いられているポリマーである。ラジカル重合法により簡便に合成できるメタクリレートレジストも EUV 照射によりイオン化させることで PMMA と同様に主鎖切断が起きれば、簡便に非線形的な酸拡散性を得ることが出来ると考えられるため、メタクリレートレジストの主鎖切断性を確認する目的として酸解離性基を付加したメタクリレート及びアクリレートポリマー (図 6) の EB 照射前後の GPC 分析を行い、分子量変化を確認した。

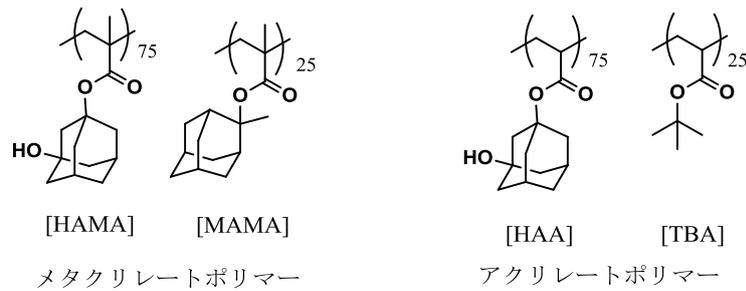


図 6. 検討したメタクリレートポリマー及びアクリレートポリマーの構造式

その結果、メタクリレートは主鎖切断による分子量低下が見られ(図 8)、アクリレートは架橋による分子量増加が見られた(図 7)。PMMA の主鎖切断は古くから知られているが主鎖切断反応の過程は複雑でその全容は明らかでない。主鎖切断の効率化を考える上で反応機構を知ることは重要であるため、今後パルスラジオリシス法を活用して反応機構の研究を行っていく。

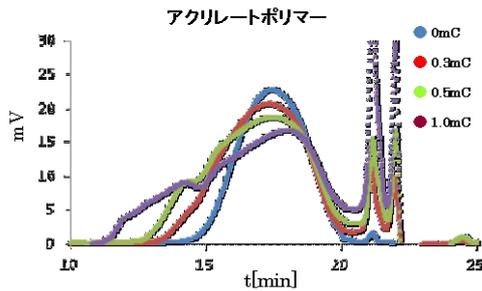


図 7. アクリレートポリマーの GPC 分析結果

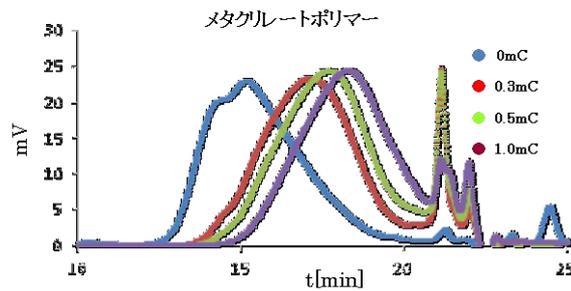


図 8. メタクリレートポリマーの GPC 分析結果

(e) 波長 13.5nm 以下の 6.X nm におけるレジスト感度の評価

項目 (b) における軟 X 線領域の波長域でのレジスト感度実験から、EUV 領域の 6.X nm 感度予測を行い、放射光による実験値と比較し、レジスト感度の評価を行った。図 9 は、図 4 に示した原子数と吸収係数の関係において、 $Z=50$ 未満の計算結果を拡大して示しており、先にも述べたように波長 6.7nm では、原子数 $Z=14$ の S 原子、 $Z=16$ の Si 原子などの吸収が大きく、これらを含む原子は短波長レジストの構成候補となる。

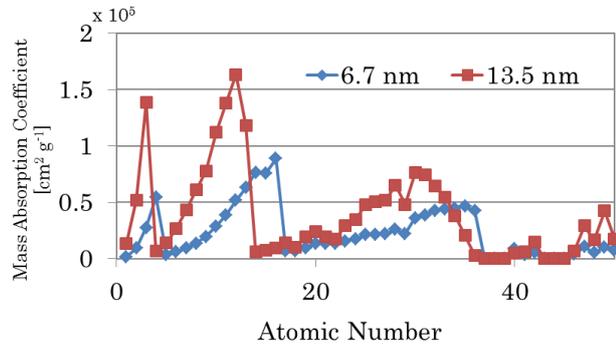


図 9. 原子数と吸収係数の関係 (計算結果)

そこで、本研究では非増幅型のポジ型 (PMMA および ZEP)、Si 原子を含むネガ型 (HSQ) および、PHS ベースの化学増幅型 [ポジ型 (OEPR)] レジストについて、SPring-8 において、放射光からの 6.7 nm の EUV 光を含む、軟 X 線照射を行い、露光波長とレジスト感度の関係について検討を行い、予測値と、実験値の実証を行った。その結果、各波長での感度評価の実験値 E_0/D_{50} は、予測値の 5 % 程度の誤差範囲に入ったことから、有効な感度予測法であることが立証された(図 10 参照)。本研究成果は、2012 年 EUVL symposium にて発表するとともに、13.5 nm での比較検討については、2013 年 SPIE Advanced Lithography にて公表予定である。

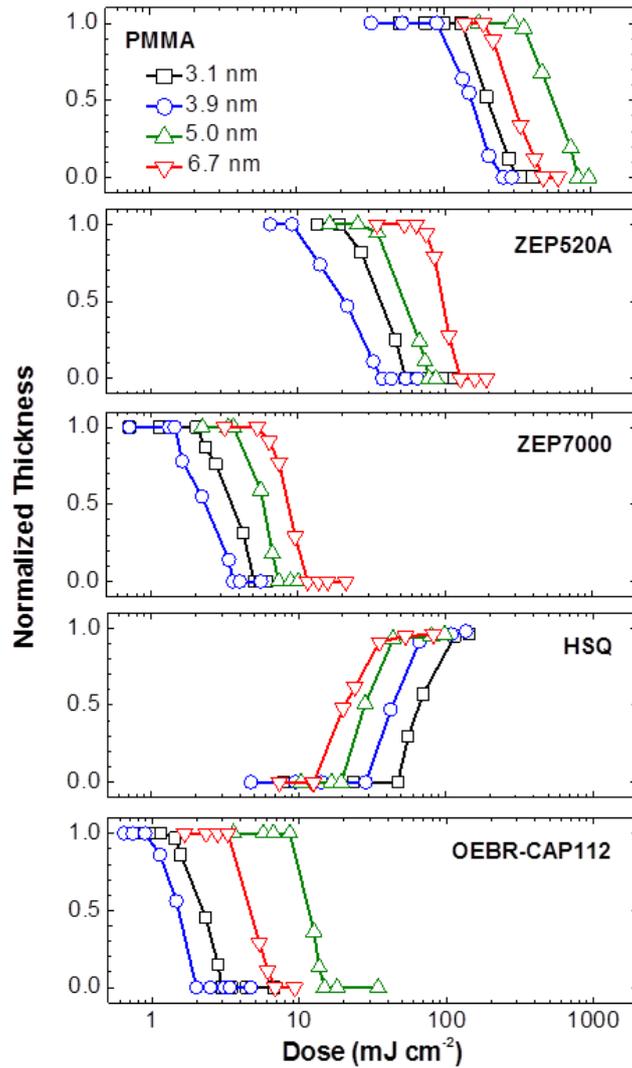


図 10. レジストの露光波長の違いによる感度曲線

・ ポリマーや酸発生剤の反応性に関する理論的研究と実用化推進

(a) 酸発生剤の反応性

EUV リソグラフィではレジストの感度向上が重要であることから、Gaussian09 量子化学計算プログラムの DFT 計算により化学増幅型レジスト中の酸発生剤の構造について検討を行った。電子が付加した最適化構造のエネルギー、電子が付加していない最適化構造のエネルギーをそれぞれ求め、その差分の絶対値を安定化エネルギーとして電子受容性の指標とした(図 11)。フッ素原子の導入により、オニウム塩の酸発生剤の電子受容性が大きくなり、レジストの感度向上につながることを明らかにした。また、オニウム塩の酸発生剤の種々の置換基による電子受容性について検討を行った結果、フッ素原子以外にニトリル基が置換した場合に安定化エネルギーが大きくなること

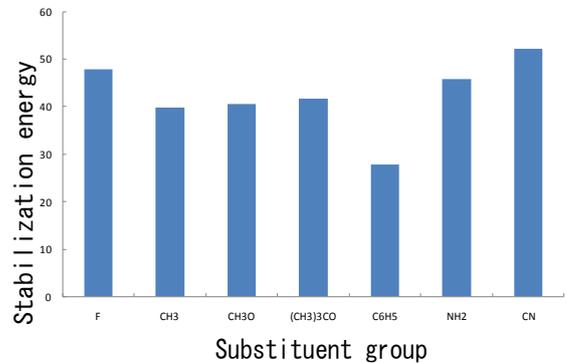


図 11. トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホン酸の安定化エネルギー

がわかった。これらの結果は置換基の電子吸引性の効果に起因することが推測された。

(b) ポリマーの反応性(イオン化)

EUV リソグラフィではレジストの感度向上が重要であることから、化学増幅型レジスト中の酸発生剤の構造について検討を行ってきた。これまでにフッ素原子やニトリル基等の導入による電子吸引性の効果により、レジストの感度向上につながることを分子軌道計算により示した。

本研究ではポリマーの反応性について検討を行った。ポリマーは EUV 光によりイオン化し二次電子を発生させ、この二次電子が酸発生剤の反応に使用される。このことからポリマーのイオン化の程度を求めた。二次電子発生前後のポリマーのエネルギーを計算し、そのエネルギー差分の絶対値をエネルギーバリアとしてイオン化の指標とした。図 12 にポリヒドロキシシチレンの芳香環への置換基とエネルギーバリアの関係を示す。アミノ基(NH₂)、メトキシ基(OCH₃)のような電子供与基は、電子吸引性のフッ素(F)に比べてポリマーのエネルギーバリアを減少させ、ポリマーのイオン化に有利であることがわかった。得られた知見は酸発生剤に関する結果と合わせて、EUV レジストの感度向上の設計指針となる。

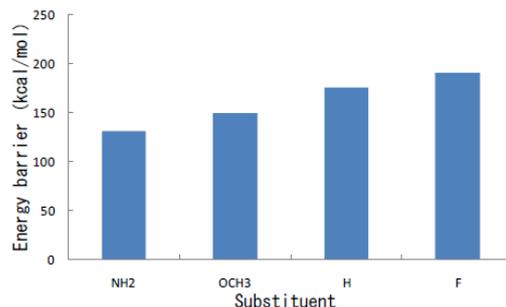


図 12. 置換基とエネルギーバリアの関係

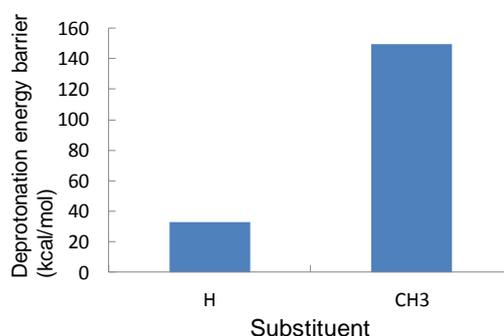


図 13. 置換基と脱プロトンエネルギーバリアの関係

(c) ポリマーの反応性(脱プロトン化)

本研究ではポリマーの脱プロトン化について検討を行った。ポリマーは EUV 光によりイオン化するが、イオン化したポリマーラジカルからプロトンが脱離し酸発生剤からの発生酸のソースとして使用される。このことからポリマーの脱プロトン化の程度を求めた。脱プロトン化前後のポリマーのエネルギーを計算し、そのエネルギー差分の絶対値を脱プロトンエネルギーバリアとして脱プロトン化の指標とした。図 13 にポリヒドロキシシチレンへの置換基と脱プロトンエネルギーバリアの関係を示す。ポリメトキシシチレンでは脱プロトンエネルギーバリアが非常に大きく、ポリヒドロキシシチレンのようなフェノール基が脱プロトン化に対しては重要であることがわかった。得られた知見は EUV レジストの感度向上の設計指針のひとつとなる。

4.2 LER とプロセス

・ラフネスの材料依存性

モンテカルロシミュレーションと溶解シミュレーションを用いて、露光エリアの線幅に依存したトレードオフの関係を再現した。その結果、LERは適切な酸拡散長で露光量の二乗分の一に比例することがわかった。また、LER の周波数依存の起源を調べた結果、露光量、ベースクエンチャーおよび現像が低周波LERを引き起こすことを明らかにした(図14)。一般的にLERは線量の二乗分の一に比例することが知られているが、フォトレジストとEUVレジストでは反応が異なるため、この法則が成り立つとは限らない。そこで、EUVレジストの反応機

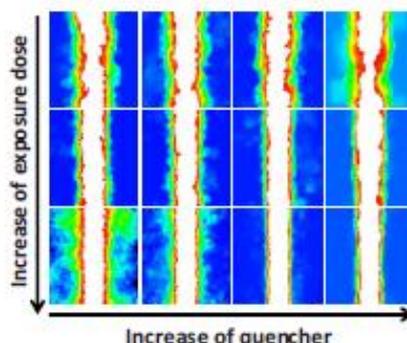


図 14. 各々の露光量とクエンチャー濃度に対するの現像パターン

構に基づいて LER に関する化学増幅型レジストにおける化学勾配を調べた。また、反応機構に基づいて入射光子の潜像の質を表す規格化イメージ対数勾配 (NILS) と潜像の化学勾配との関係を調べ、二次電子の影響を考慮した、新規 NILS を提案した。上記化学勾配と線量との関係を調べた結果、化学勾配と線量との関係は単純に線量の二乗分の一に比例するのではなく、レジストの種類や脱保護速度定数やポリマーの溶解特性に依存することが明らかになった (図15)。

・ 酸発生剤の不均一性が酸分布の不均一性に与える影響の解明

酸発生剤の不均一性が酸分布の不均一性に与える影響について検討し、酸の初期分布の不均一が LER に与える影響を調べた。その結果、酸の分布のずれは酸触媒反応を通じて境界付近の化学勾配を滑らかにすることがわかった。また、帯電液滴を用いたエッチング手法と X 線光電子分光 (XPS) を組み合わせることによりレジスト薄膜中での酸発生剤分布の検証を進めた。その結果、フッ素原子の深さ方向分布 (= 酸発生剤濃度依存性) の観測に成功し、酸発生剤濃度 20 wt% 以上では表面付近で酸発生剤が偏析することを明らかにした。

・ レジストの界面影響

(a) 酸発生剤の不均一分布によって引き起こされる酸の不均一な初期分布が LER に与える影響

最先端レジストの LER の主な原因は化学反応による化学的な不均一であるが、微細化が進むにつれて、酸発生剤のようなレジスト成分の不均一分布によって引き起こされる初期酸濃度のずれが重要な問題になってきている (図 16)。そこで、反応機構に基づいて酸発生剤の不均一分布によって引き起こされる酸の不均一な初期分布が LER に与える影響を理論的に調べた。初期酸濃度のずれによるラインエッジのずれが化学反応のずれによって生じる LER の結果と比較された。16 nm ハーフピッチでも、初期分布のずれはかなり酸触媒連鎖反応によって減少される。このように、酸の分布のずれが酸触媒反応によって境界付近の化学勾配が滑らかにされることを明らかにした。このように、将来の高感度でかつ微細なパターンを作製するには酸拡散が必要不可欠であることを明らかにした。また、帯電液滴を用いたエッチング手法と X 線光電子分光法 (XPS) により PHS 薄膜中での高濃度の酸発生剤の分布を調べた。F 原子の深さ方向分布の酸発生剤濃度依存性が観測され、酸発生剤の濃度が 20 wt% くらいを超えたくらいから表面付近で酸発生剤の偏析することが明らかになり、次世代リソグラフィでは酸発生剤の界面での制御がレジスト設計に非常に重要になることを明らかにした。

(b) 溶解阻害剤を添加した 3 成分レジストの検討

レジストの解像度は、未露光部と露光部の溶解速度の比 (= 露光部の溶解速度/未露光部の溶解速度) が大きいほど良くなる。そこで、溶解阻害剤を添加した 3 成分レジストを作製し、未露光部

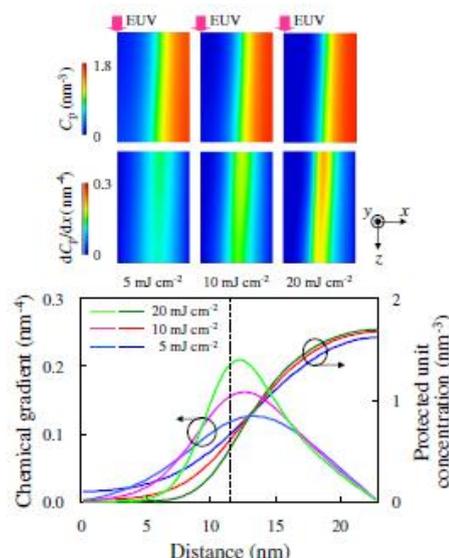


図 15. 化学勾配の代表的な露光ドーズ依存性

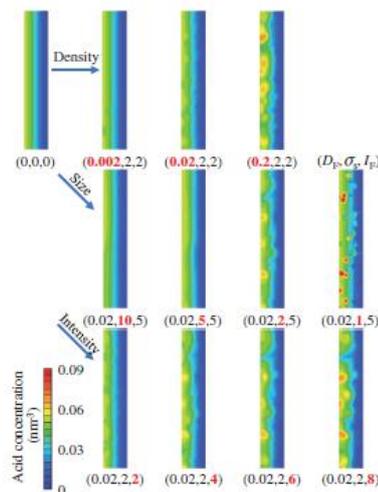


図 16. 初期酸分布に加えられたずれ

の溶解を抑え、レジストの解像度向上するのかを調べた。溶解阻害剤は t-butyl 化したイソフタル酸(B-IP)を用いた。図 17 は B-IP 添加していない 2 成分レジストと B-IP 添加した 3 成分レジストの感度曲線を B-IP 添加ありのレジストの感度曲線の勾配である。B-IP 添加なしのレジストの感度曲線の勾配と比較すると急峻であった。これより、B-IP を添加したレジストの方が B-IP を添加していないレジストに比べると高解像度を示す可能性があることが示唆された。B-IP を添加したレジストは、B-IP を添加していないレジストよりも高感度を示した。これは、B-IP の添加により、ベースポリマーのガラス転移温度が低下し(溶解阻害剤の可塑効果)、ベース樹脂の t-butyl 基の脱離が B-IP 添加なしのときに比較し起こりやすくなり、露光部のベース樹脂の溶解性が向上したためと推測される。そこで、レジスト膜の融点を DSC で調べた。レジストの DSC 曲線を図 18 に示す。低分子である溶解阻害剤を添加することで、ベース樹脂を含めた膜全体の融点が下がっていることが明らかになった。よって、溶解阻害剤を添加することで膜の可塑化が起こり、酸が核酸されやすくなったため、露光部の溶解性が向上し、高感度になることを明らかにした。本研究は国内会議 応用物理学会 北陸・信越支部において発表奨励賞を受賞した。

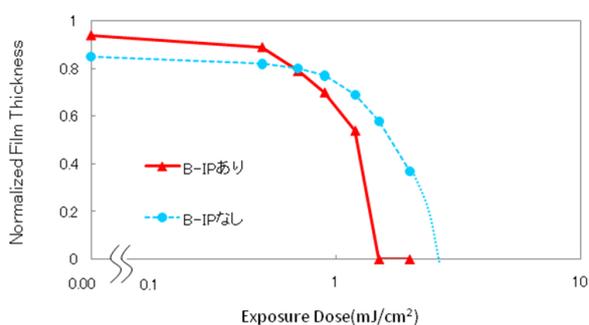


図 17. 2 成分レジストと 3 成分レジストの感度曲線

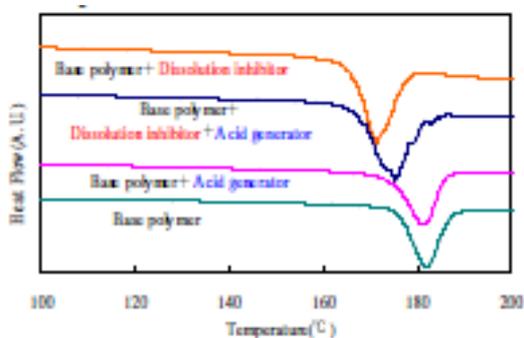


図 18. レジストの DSC 曲線

・ 脱保護過程と現像過程の解明

(a) 化学増幅型レジストの NILS と化学勾配との関係

EUVリソグラフィ用の化学増幅型レジストのNILSと化学勾配との関係を調べた。NILSと化学勾配との関係における酸触媒連鎖反応に対しての実行反応半径の効果を明らかにした(図19)。また、溶解点はトレードオフの関係を決めるのに重要な役割をするので、溶解点とLERとの関係が理論的に調べられた(図20)。ハーフピッチ、NILS、脱保護に対する実行反応半径における溶解点とLERとの関係を明らかにした。

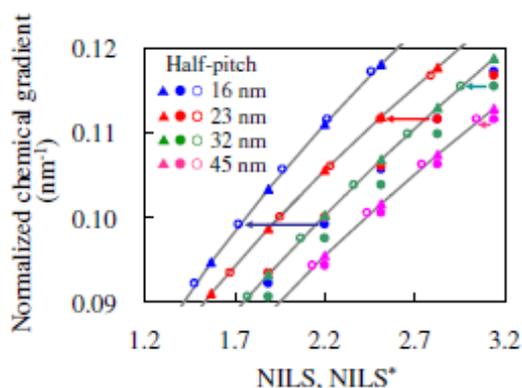


図 19. NILS と化学勾配の代表的な関係

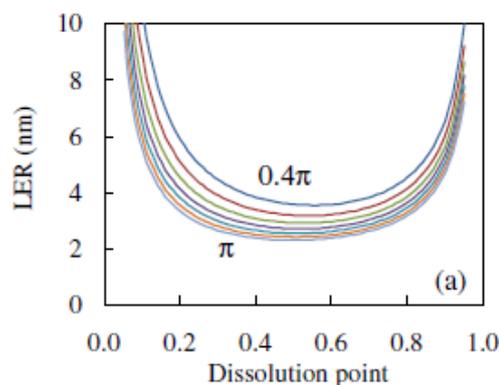


図 20. 溶解点と LER の代表的な関係

(b) ポリマーバウンド PAG とポリマーブレンド PAG のレジストの溶解挙動

解像度、LER、感度のトレードオフの問題を克服するためには、酸発生効率、溶解特性、脱保護反応などの個々のレジスト特性を理解することが非常に重要である。そこで、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いて、最近注目されている酸発生剤(PAG)をポリマーに化学結合で導入したポリマーバウンドPAGと混ぜたポリマーブレンドPAGのレジストの溶解挙動の違いについて調べた。図21と図22はそれぞれ、EUV露光後のポリマーブレンドPAGレジストと5 mol%の酸発生剤をバウンドさせたポリマーバウンドPAGレジストの現像時間とレジスト膜厚の関係を示したものである。すべてのレジストでわずかな膨潤が観察されたが、ポリマーバウンドPAGのほうがポリマーブレンドPAGよりも膨潤が少ないことが明らかになった。また、ポリマーバウンドPAGにおいて酸発生剤の濃度が増加するにつれて、感度が増加するのが観察された。これは酸発生剤の濃度が増加するにつれて、二次電子と酸発生剤との反応が増えるため、ジェミネートイオン再結合がおこるのが抑えられるからであると考えられる。このように、高濃度の酸発生剤を導入できるので、ポリマーバウンドPAGはナノリソグラフィレジスト材料として有望であることが明らかになった。

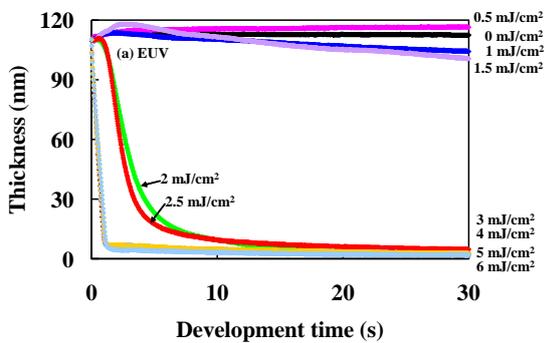


図 21. ポリマーブレンド PAG レジストの溶解曲線

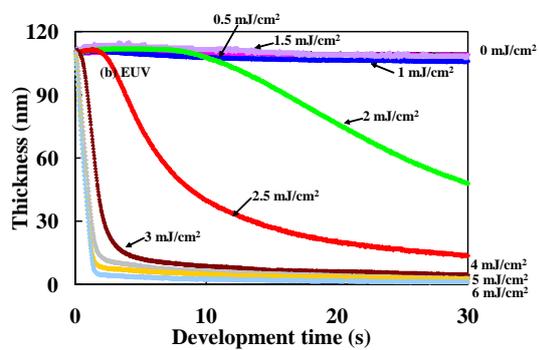


図 22. ポリマーバウンド PAG レジストの溶解曲線

図23はそれぞれ、5 mol%と10 mol%の酸発生剤を混ぜたポリマーブレンドPAGレジストと5 mol%と10 mol%の酸発生剤をバウンドさせたポリマーバウンドPAGレジストの溶解速度曲線を示す。最大溶解速度(Rmax)と最小溶解速度(Rmin)が得られた。バウンドしたことによるRmaxの違いは見られなかったが、Rminには違いが見られた。また、ポリマーブレンドPAGレジストのほうがポリマーバウンドPAGレジストよりも高感度であることが明らかになった。これはバウンドしたことで酸拡散が抑制されたためであると考えられる。そして、ポリマーブレンドPAGとポリマーバウンドPAGレジストにおいて酸発生剤の濃度が増加するにつれて、感度が増加するのが観察された。これは、酸発生剤が多いほど、発生した二次電子が酸発生剤と反応する確率が増え、ジェミネート再結合が抑制されるためであると考えられる。さらに、ポリマーバウンドPAGのほうがポリマーブレンドPAGよりも深さ方向の現像速度の差が少ないことが明らかになった。

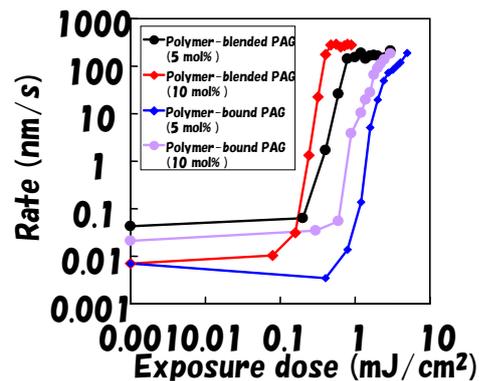


図 23. ポリマーバウンド PAG とポリマーブレンド PAG の現像速度曲線

図24は得られた現像パラメータからPROLITHでシミュレーションしたレジストプロファイルの結果である。シミュレーション結果より高感度で30 nmのライン&スペースパターンが形成できることが示唆された。これより、開発されたポリマーバウンドPAGレジストは高性能を示すと予想された。また、酸発生剤をたくさん溶かすできない溶媒などを使う場合、高濃度の酸発生剤を導入できるポリマーバウンドPAGはナノリソグラフィレジスト材料として有望であるということが明らかになった。また、高速AFMを使ってポリマーブレンドPAGレジストとポリマーバウンドPAGの現像解析を行っている。現在、得られたデータを解析中(図25)である。

	0.5 mJ/cm ²	1.5 mJ/cm ²	2.5 mJ/cm ²	5 mJ/cm ²	10 mJ/cm ²
Polymer-blended PAG (5 mol%) L&S pattern 30 nm					
Polymer-blended PAG (10 mol%) L&S pattern 30 nm					
Polymer-bound PAG (5 mol%) L&S pattern 30 nm					
Polymer-bound PAG (10 mol%) L&S pattern 30 nm					

図 24. 得られた現像パラメータを PROLITH によるシミュレーション結果

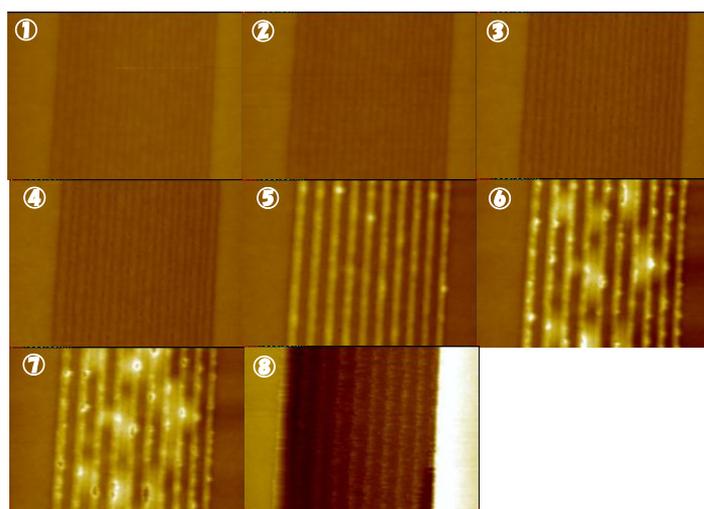


図 25. ポリマーブレンド PAG の高速 AFM による現像解析

・ 酸発生量を増加する方法の解明

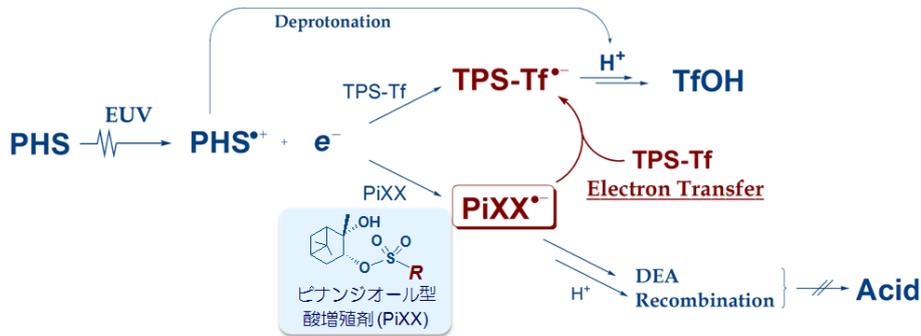
(a) 酸増殖剤の検討

一つの酸から自己触媒的に二つ、三つと強酸を非線形的に発生することができるピナンジオールモノスルホナート型酸増殖剤を合成し、酸発生効率、レジスト感度の評価、電子と酸増殖剤との反応性の解析を行った。その結果、トシレートから成るピナンジオールモノスルホナート(PiTs)存在下では、酸発生効率が減少したが、4-トリフロメチル-ベンゼンスルホネートから成るピナンジオールモノスルホナート(Pi3F)の存在下では酸発生効率は増加した。

(b) パルスラジオリシスによる酸増殖剤を含むレジストの高感度化の反応機構の研究

酸増殖剤をレジスト中に添加する懸念として、ポリマーからの二次電子の酸発生剤との反応を酸増殖剤が阻害することが挙げられる。このためピナンジオールモノスルホナート型酸増殖剤を合成し、ポリマーからの二次電子との反応性をパルスラジオリシスにより調べた。

検討の結果、酸増殖剤により酸発生剤と二次電子との反応は阻害されることが示唆されるが、酸増殖剤のラジカルアニオン(PiXX^{•-})から酸発生剤TPS-Tfへの電子移動により生成する酸発生剤のラジカルアニオン(TPS-Tf^{•-})は自己分解により酸(TfOH)を発生させることがわかった(スキーム1)。電子移動を介した新しい酸発生反応を見いだした。



スキーム1. EUVレジスト中の酸増殖剤の反応

(c) ポリマーバウンド PAG レジストと酸発生剤の高濃度化との関係

酸発生剤とポリマーの相溶性の問題を克服するために、ポリマーに共有結合で酸発生剤を組みこむポリマーバウンド PAG が注目されている。高濃度でかつ均一に酸発生剤を組みこむことで高感度化かつ高解像度が可能かどうかを調べるため、EUV 露光装置と電子線露光装置を使ってポリマーバウンド PAG とポリマーブレンド PAG のレジスト性能評価を行い、それらの可能性を調べた。図 26、図 27 は 10 mol% のポリマーバウンド PAG レジストのパターン SEM 像、および、現像

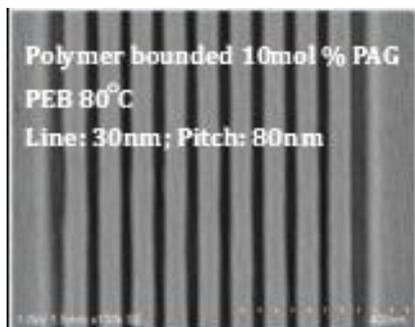


図 26. ポリマーバウンド PAG レジストのパターン SEM 像

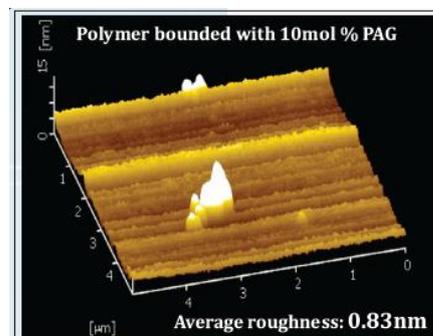


図 27. ポリマーバウンド PAG レジストの現像前 AFM 像

前の AFM 像である。ポリマーバウンド PAG は高濃度の酸発生剤を導入できるので、高感度かつ高解像度を示した。また、表面ラフネスが少なく、良好な特性を有することがわかった。このように、ポリマーバウンド PAG はナノリソグラフィレジスト材料として有望であることが明らかにした。24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference において公開された。

(d) パルスラジオリシス法によるポリマーバウンド PAG と溶媒和電子の反応性に関する研究

これまでにポリマーバウンド PAG を用いた EUV レジストの感度に関して検討した文献が複数発表されており、従来のポリマーブレンドの PAG と同等の感度を得ていると報告されているが、これらはレジストに EUV や EB を照射後にパターンを形成させてから評価しているため、EUV(または EB)照射により起こる素反応(①ポリマー分子のイオン化から 2 次電子およびプロトンが発生する過程②2 次電子と PAG が反応する過程③プロトンとアニオンが反応する過程)のどの部分に影響しているかを正確に知ることはできない。ポリマーバウンド PAG の場合、電子との反応性を持つポリマーと共有結合しているため、PAG の反応性に影響を与えることが考えられる。

そこで本研究では 2 次電子と PAG の反応性に関するポリマーの影響を検討する基礎研究として PAG をポリマーにブレンドしたサンプルおよび、重合によって PAG とポリマーを共有結合させたサンプルに関して、LINAC を用いて、パルスラジオリシス法を用いて反応速度定数を求めることによりアセトニトリルの溶媒和電子および陰イオンと PAG の反応性を調査した。

検討の結果、重合によって PAG とポリマーを共有結合させた場合、PAG と溶媒和電子の反応性を著しく低下させる結果を得た(図 28、29)。これより、PAG とポリマーが共有結合により非常に

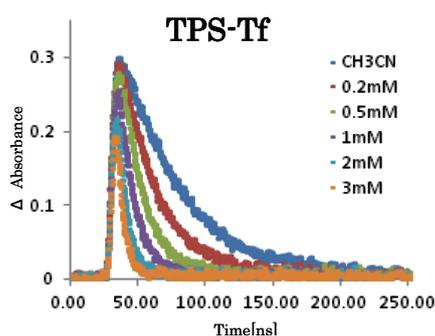


図 28. PAG をポリマーにブレンドしたレジストのパルスラジオリシスの結果

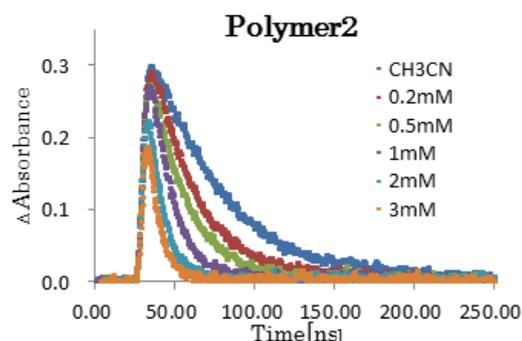


図 29. PAG とポリマーを共有結合させたレジストのパルスラジオリシスの結果

近接している場合、ポリマーは 2 次電子と PAG の反応性に影響を与えることが分かった。本研究成果は、2012 年 EUVL Symposium ならびに 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference において公表する予定である。

4.3 放射線化学反応および解像度

・ 脱プロトン反応の解明

ポリヒドロキシスチレンの脱プロトン反応は、ヒドロキシル基間の水素結合およびベンゼン環間の π - π 相互作用に伴うダイマールラジカルカチオンの生成に依存することを見出した(図 30)。また、ポリスチレン-ポリヒドロキシスチレン共重合体のラジカルカチオンのダイナミクスをパルスラジオリシス法により調べた。その結果、ポリマー中でのホール移動反応が起こっていることを明らかにした。構成ユニット間のホール移動範囲は、2.5 ユニット(1.0 nm)であった。上記検討により、脱

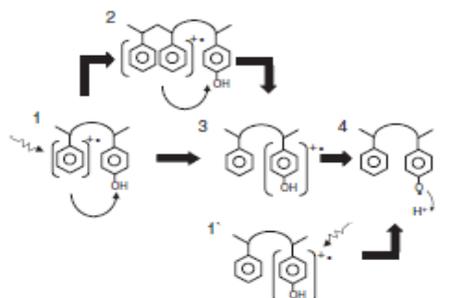


図 30. ポリマーのイオン化後のポリヒドロキシスチレンユニットの脱プロトン化の反応スキーム

プロトン反応前の分子内ホール移動がプロトンの分布に大きな影響を与え、さらに酸の分布に影響することを明らかにした。

・ 中間活性種の反応の解明

(a) フッ素化ベンゼンとその誘導体の中間活性種の反応性

パルスラジオリシス法によるフッ素化ベンゼンとその誘導体の中間活性種の反応性について検討した。その結果、フッ素を分子対称に導入するとフッ素アニオンの前駆体であるラジカルアニオンの分解が抑制され、ラジカルアニオンから酸発生剤への電子移動が起こることを見出した(図 31)。これにより、高分子の吸光係数の向上、かつ、フッ素アニオンによる酸形成反応の阻害なしに酸発生量の増加が示唆された。EUV 用化学増幅型レジストの高感度化において高分子からの二次電子発生効率が重要になることから、平成 21 年度から紫外光電子分光(UPS)による二次電子発生効率の高分子依存性についても検討した。現在、代表的なレジスト高分子である PHS と PS の光電子スペクトルを解析中である。

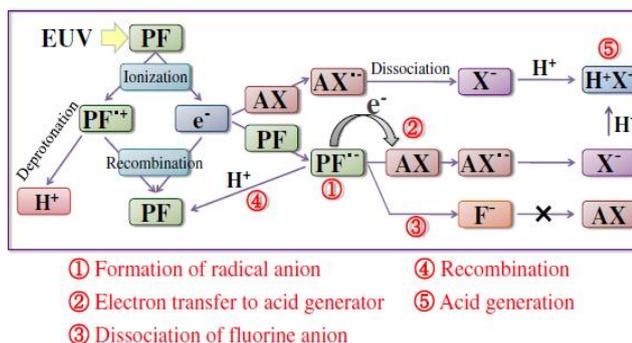


図 31. フッ素化ベンゼンのラジカルアニオンから酸発生剤への電子移動反応

(b) ポリ(4-メキシチスレン)(PMOS)の検討

レジスト中での脱プロトンなどの酸形成機構の解明にはポリマーのラジカルカチオンのダイナミクスといった中間活性種の解明は不可欠である。パルスラジオリシスによってポリ(4-メキシチスレン)(PMOS)の過渡吸収スペクトルは 1,2-ジクロロエタンと p-ジオキセタン溶液中で観察された。近赤外領域において、分子内 PMOS ダイマーラジカルカチオンの二つのベンゼン間での π - π 相互作用を示す特徴的な電荷共鳴バンドが観察された(図 32)。電子補足剤として作用するハロゲン化した炭化水素分子の存在下で、PMOS ダイマーラジカルカチオンの収率はイオン電荷移動錯体の形成によって増加した。また、密度汎関数法計算によって PMOS ダイマーラジカルカチオンの電子状態を調べた。PHS ラジカルカチオンはイオン再結合後、簡単に脱プロトンするが、PMOS ラジカルカチオンの脱プロトンはイオン-電荷移動錯体の形成後に起こることを示した。また、ポリ(スチレン-メチルメタクリレート)共重合体(P(S-MMA))の放射線誘起反応機構の研究を行った。P(S-MMA)では PS のモル分率の増加とともにトリマーラジカルカチオンが形成され、PS 上の正電荷の非局在性が大きくなることが明らかになった。さらに、酸発生量測定の結果より、P(S-MMA)に PS のトリマー以上のユニットが形成されると、PMMA から PS ユニットへホール移動が生じ、PS ユニットに電荷がトラップされ、PMMA の分解が起こりづらくなることがわかった。これらの結果より P(S-MMA)では、PS モル分率が大きくなり PS のトリマーが形成されると PMMA の分解が起こらず、正電荷がベンゼン環へと移動することを示した。

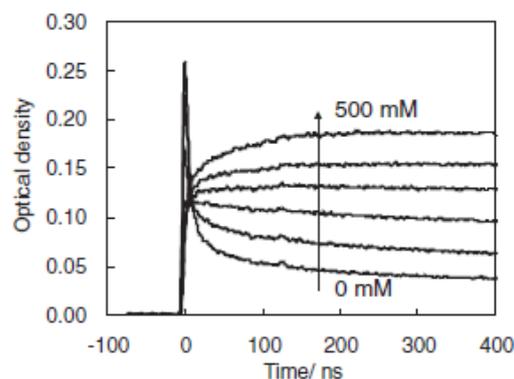


図 32. ポリ(4-メキシチスレン)(PMOS)のカイネティクストレース

(c) ポリマーバウンド PAG の検討

本研究ではポリマーバウンド PAG に着目し、実際のレジスト組成に近いサンプル中で生成する中間活性種の解明を行った。パルスラジオリシスを用いてポリマーバウンド酸発生剤と溶媒和電子

の反応について調べた。

図 33 に 5 mol% および 10 mol% の酸発生剤を組み込んだポリマーバウンド PAG と溶媒和電子 (溶媒のメタノール電子) の反応性を表すパルスラジオリシスの吸収スペクトルを示す。酸発生剤の濃度に依存せず、ポリマーバウンド酸 PAG は中間活性種の生成無しに溶媒和電子と反応することがわかった。酸発生剤単独では溶媒和電子と反応して中間活性種を生成することから、ポリマーバウンド PAG の反応性は異なる過程で起こることがわかった。

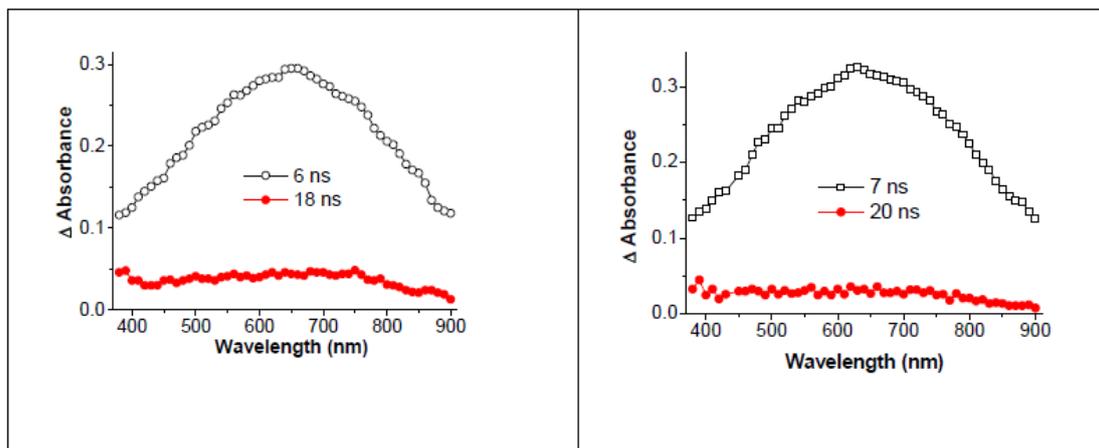


図 33. ポリマーバウンド PAG と溶媒和電子の反応性 (左図: 酸発生剤 5 mol%, 右図: 酸発生剤 10 mol%)

(d) poly(4-hydroxystyrene) 中間反応体からの脱プロトン反応

EUV レジスト中の反応機構は放射線誘起反応であるため、その中間反応体の反応機構が重要であり、パルスラジオリシス法が有用な手法である。化学増幅レジストにおいて重要である酸生成機構の主要な反応である脱プロトン反応について、電子線パルスラジオリシス法により poly(4-hydroxystyrene) (PHS) をモデルとして調べた。

PHS 溶液で得られた過渡吸収スペクトルにより、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、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。図 34 に示すように、proton affinity 及び誘電率の高い dimethyl sulfoxide (DMSO) 中では、脱プロトン反応はパルス照射内で起こったが、他の溶液中では溶媒の proton affinity 及び誘電率の k_{DP} に対する依存性は 1~10 倍程度と低分子フェノール誘導体(Ganapathiet et al. Chem. Phys. Lett. 337 (2001) 335)と異なり小さいことから、脱プロトン反応に高分子鎖の立体効果が大きく影響することが考えられた。一方、DMSO の特異的な速い脱プロトン反応は、高分子鎖の影響を受けない PHS の OH

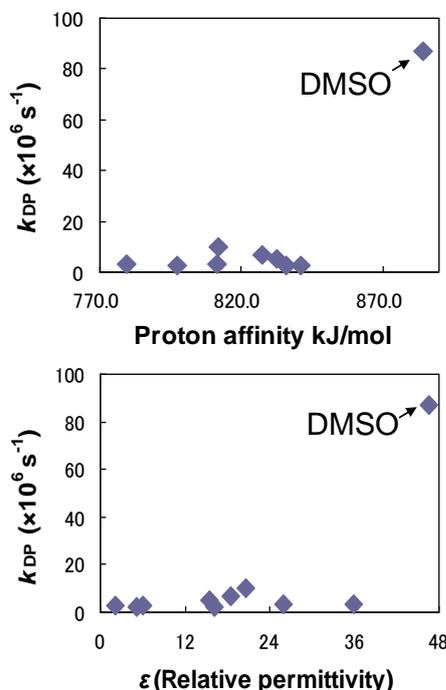


図 34. PHS のラジカルカチオンの脱プロトン反応の速度定数(k_{DP})と溶媒のパラメータ(プロトン親和力と比誘電率)との関係

基と DMSO との水素結合を介した配向を示唆している。本研究は、国内会議日本原子力学会 2012 年秋の大会にて公開され、国際会議 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference にて公開予定である。

4. 4プロセスシミュレーターの開発

プロセスシミュレーター開発では、これまでのシミュレーションコードに汎用性を与えるとともに、三次元化、高速化を行うことにより、最終的なプロセスシミュレーターの開発を計画し、本開発には研究要素がほとんどないため、民間企業に発注し開発を行う。本委託におけるプロセスシミュレーター開発には、光学イメージ計算、光学イメージと二次電子ポイントスプレッド関数の畳み込み、三次元化学反応・拡散方程式計算、現像シミュレーション計算、マン・マシンインターフェイスの開発が含まれる。

本研究により、電離放射線のリソグラフィ利用のための基盤を確固たるものにするにより、多くの研究者を引き込み、パターン形成のために利用できる複数の反応系を提案、実施可能になることが期待される。

作成したシミュレーションコードに、フレアー、光学コントラストの効果を組み込むとともに、潜像コントラストからラインエッジラフネスの相対評価を行い、上記の研究に供した。また、これまで次世代リソグラフィ用レジスト材料の放射線化学反応を解明し、二次元でのシミュレーションを行い、プロセスシミュレーター要素技術の開発を行うとともに、レジスト材料設計のための重要な知見を得てきた。

これらの知見を踏まえ、これまでのシミュレーションプログラムに汎用性を与えて、最終的なプロセスシミュレーターの核となるように、プログラムの 3 次元化および並列化を行った。図 35 に入力 GUI、図 36 に出力 GUI を示す。

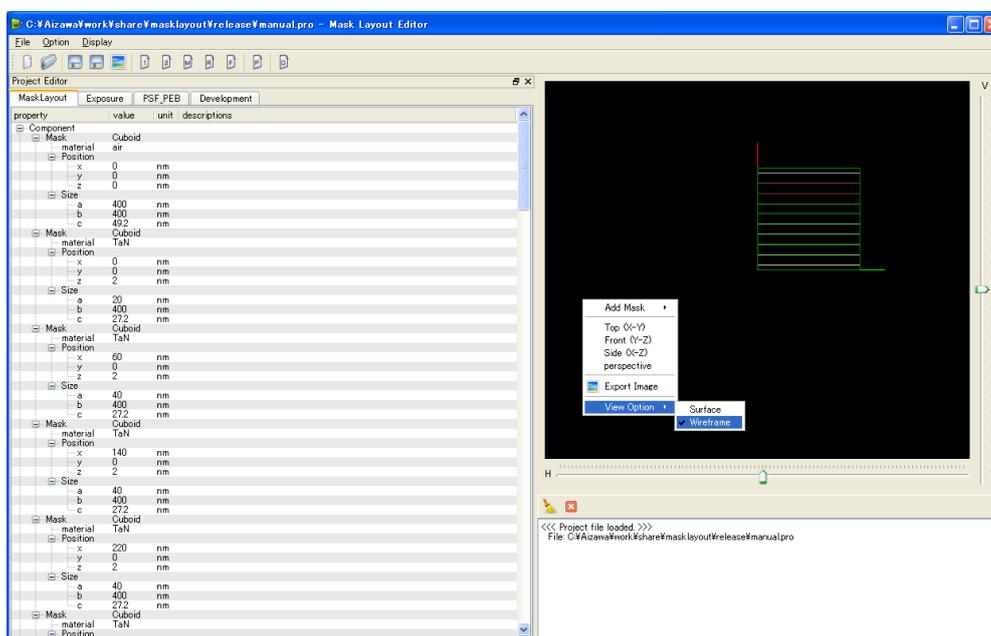


図 35. 入力 GUI

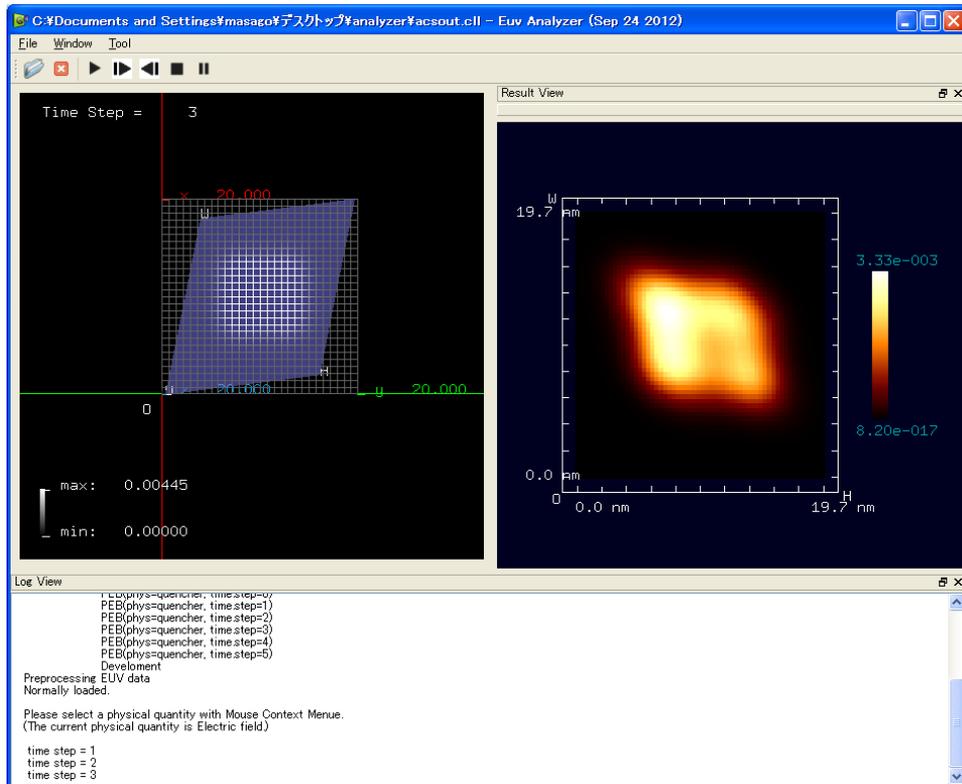


図 36. 出力 GUI

§ 5 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 45 件):

1. Takahiro Kozawa, Akinori Saeki, and Seiichi Tagawa
Point Spread Function for the Calculation of Acid Distribution in Chemically Amplified Resists for Extreme Ultraviolet Lithography
Appl. Phys. express, (2008) 1 027001.
2. Takahiro Kozawa, Kazumasa Okamoto, Jun Nakamura, and Seiichi Tagawa
Feasibility study on high-sensitivity chemically amplified resist by polymer absorption enhancement in extreme ultraviolet lithography
Applied Physics Express (2008) 1, 067012/1-067012/3.
3. Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Kenichiro Natsuda, Shu Seki, and Seiichi Tagawa
Formation of Intramolecular Poly(4-hydroxystyrene) Dimer Radical Cation
Journal of Physical Chemistry B (2008) 112(31), 9275-9280.
4. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Theoretical Study on Difference between Image Quality Formed in Low- and High-Activation-Energy Chemically Amplified Resists
Applied Physics Express (2008) 1, 10700/1-10700/3.
5. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Side Wall Degradation of Chemically Amplified Resists Based on Poly(4-hydroxystyrene) for Extreme Ultraviolet Lithography
Japanese Journal of Applied Physics (2008) 47, 7822-7826.
6. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Effects of Polymer Interference during Acid Generation on Latent Image Quality of Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2008) 47, 8328-8332.
7. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
High-Absorption Resist Process for Extreme Ultraviolet Lithography
Japanese Journal of Applied Physics (2008) 47, 8354-8359.
8. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Theoretical Study on Chemical Gradient Generated in Chemically Amplified Resists Based on Polymer Deprotection upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation
Applied Physics Express (2009) 2, 056503/1-056503/3.
9. Takahiro Kozawa, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, and Seiichi Tagawa,
Difference of Spur Distribution in Chemically Amplified Resists upon Exposure to Electron Beam and Extreme Ultraviolet Radiation
Japanese Journal of Applied Physics (2009) 48, 056508/1-05608/4.
10. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa,
Dynamics of Radical Cation of Poly(4-hydroxystyrene) and Its Copolymer for Extreme Ultraviolet and Electron Beam Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2009) 48, 06FC06/1-06FC06/4.
11. Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Relationship between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity in Chemically Amplified Resist of Post-Optical Lithography Revealed by Monte Carlo and Dissolution Simulations

Applied Physics Express (2009) 2, 075006/1-075006/3.

12. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Normalized Image Log Slope with Secondary Electron Migration Effect in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Applied Physics Express (2009) 2, 095004/1-095004/3.

13. Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Origin of Frequency-dependent Line Edge Roughness: Monte Carlo and Fast Fourier-transform Studies
Applied Physics Letters (2009) 95, 103106/1-103106/3

14. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Effects of Flare on Latent Image Formation in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2009) 48, 095005/1-095005/5.

15. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Exposure Dose Dependence of Chemical Gradient in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2009) 48, 106504/1-106504/5.

16. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Image Formation in Chemically Amplified Resists upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation
J. Photopolym. Sci. Technol. (2009) 22, 51-58.

17. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Relationship between Normalized Image Log Slope and Chemical Gradient in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 06GF02/1-06GF02/5.

18. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
Effect of Inhomogeneous Acid Distribution on Line Edge Roughness- Relationship to Line Edge Roughness Originating from Chemical Gradient
J. Photopolym. Sci. Technol. (2010) 23, 625-630.

19. Saki Higashino, Akinori Saeki, Kazumasa Okamoto, Seiichi Tagawa, and Takahiro Kozawa
Formation and Decay of Fluorobenzene Radical Anions Affected by Their Isomeric Structures and the Number of Fluorine Atoms
Journal of Physical Chemistry A (2010) 114, 8069–8074.

20. Sadatatsu Ikeda, Kazumasa Okamoto, Hiroki Yamamoto, Akinori Saeki, Seiichi Tagawa, and Takahiro Kozawa
Radiation Chemistry of Fluoronaphthalene as a Candidate for Absorption Enhancement Component of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 096504-096505.

21. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
Relationship between Line Edge Roughness and Fluctuation of Acid Concentration in Chemically Amplified Resist
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 096506-096507

22. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
Effect of Inhomogeneous Acid Distribution on Line Edge Roughness- Relationship to Line Edge Roughness Originating from Chemical Gradient
J. Photopolym. Sci. Technol. (2010) 23, 625-630.

23. Saki Higashino, Akinori Saeki, Kazumasa Okamoto, Seiichi Tagawa, and Takahiro Kozawa
Formation and Decay of Fluorobenzene Radical Anions Affected by Their Isomeric Structures and the Number of Fluorine Atoms
Journal of Physical Chemistry A (2010) 114, 8069–8074.
パルスラジオリシスを使って、フルオロベンゼンとその誘導体におけるエネルギー付与過程を詳細に解明し、MNC 2009 Young Author's Award を 2010 年 11 月 9 日に受賞した。
24. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
Relationship between Line Edge Roughness and Fluctuation of Acid Concentration in Chemically Amplified Resist
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 096506-096507
25. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Dynamics of Radical Cation of Poly(4-hydroxystyrene)-Based Chemically Amplified Resists for Extreme-Ultraviolet and Electron Beam Lithographies
Japanese Journal of Applied Physics (2010) 49, 106501-1-106501-6.
26. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
Optimum Dissolution Point of Chemically Amplified Resists in Terms of Trade-Off Relationships between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity
Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 026502-1-026502-5.
27. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Relationship of Electron Diffusion Length to Line Edge Roughness in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 036505-1-036505-5.
28. Yasuharu Tajima, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, Takashi Sumiyoshi
Dynamics of Radical Cation of Poly(styrene acrylate)-Based Chemically Amplified Resist for Extreme Ultraviolet and Electron Beam Lithography
Japanese Journal of Applied Physics (2011), 50,06GD03/1-06GD03/3.
29. Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa,
Theoretical Study of Exposure Latitude of Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography
Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 106502/1-106502/5.
30. Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa,
Determination of Optimum Thermalization Distance Based on Trade-off Relationship between Resolution, Line Edge Roughness and Sensitivity of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
J. Photopolym. Sci. Technol. (2011) 24, 137-142.
31. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa,
Theoretical Study on Reactivity of Photoacid Generators for EUV Lithography
J. Photopolym. Sci. Technol. (2011) 24, 205-210.
- 32 Masayuki Endo and Seiichi Tagawa,
Theoretical Study of Photoacid Generators for Extreme Ultraviolet Resists
Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 06GD04/1-06GD04/4.
33. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Atsushi Sekiguchi, Naomi Yanamori, Miki Kashiwakura,

- Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa
 Electron beam lithography using highly sensitive negative type of plant-based resist material derived from biomass on hardmask layer
 Applied Physics Express (2011) 4, 106502/1-106502/3.
34. Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Hiroki Yamamoto, Seiichi Tagawa, and Masakazu Washio
 Study on Positive-Negative Inversion of Chlorinated Resist Materials
 Applied Physics Express (2011) 4, 076501/1-076501/3.
35. Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, and Seiichi Tagawa
 Evaluation of Resist Sensitivity in Extreme Ultraviolet/Soft X-ray Region for Next-generation Lithography
 AIP Advances (2011) 1, 042153.
36. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa,
 Relationship of Electron Diffusion Length to Line Edge Roughness in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists
 Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 036505
37. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa,
 Optimum Dissolution Point of Chemically Amplified Resists in Terms of Trade-Off Relationships between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity
 Japanese Journal of Applied Physics (2011) 50, 026502
38. Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Atsutaro Yoshizawa, Ravi Joshi, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa, Seiichi 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
- 39 Masayuki Endo and Seiichi Tagawa,
 Theoretical Study of Ionization of Polymers for EUV Resist
 J. Photopolym. Sci. Technol. (2012) 25, 101-108.
40. Cong Que Dinh, Akihiro Oshima and Seiichi Tagawa
 Depth Dependence of Time Delay Effect on Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) Resist Layers
 J. Photopolym. Sci. Technol. (2012) 25, 121-124.
41. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa,
 Dissolution Kinetics in Polymer-Bound and Polymer-Blended Photo-Acid Generators
 J. Photopolym. Sci. Technol. (2012) 25, 693 -698.
42. Dang Nguyen Tuan, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa
 Study on Resist Performance of Polymer-Bound and Polymer-Blended Photo-Acid Generators
 Japanese Journal of Applied Physics (2012) 51, 086503/1-086503/5.
43. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Takanori Wakabayashi, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
 Eco-friendly electron beam lithography using water-developable resist material derived from biomass
 Appl. Phys. Lett., (2012) 101, 033106-1-4.
44. Tomoko Gowa Oyama , Kazuyuki Enomoto, Yuji Hosaka, Akihiro Oshima, Masakazu Washio and Seiichi Tagawa
 Electron-Beam-Induced Decomposition Mechanisms of High-Sensitivity Chlorinated Resist

ZEP520A

Applied Physics Express, (2012) 5, 036501-1-3.

45. Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Seiichi Tagawa
Fabrication of nanobeads from nanocups by controlling scission/crosslinking in organic polymer materials

Nanotechnology , (2012) 23, 495307-1-5.

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

1. Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa

Dynamics of Poly(4-hydroxystyrene) Radical Cation

Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering (2008) Vol.6923, Pt.1, p. 69232.

2. 田川精一、森一朗、林直也、岡崎信次

次世代リソグラフィの実用化に向け、進む技術開発、日立評論、2008年4月号、p20.

3. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa

Calculated reactivity analysis of photoacid generators for EUV resist

Proceedings of SPIE Part1. Advanced in Resist Materials and Processing Technology XXVIII

Vol.7972, Pt.1, p. 79721J-79721J-7 (2011).

4. Yasuharu Tajima, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, and Takashi Sumiyoshi

Deprotonation mechanism of poly(styrene-acrylate)-based chemically amplified resist

Proceedings of SPIE Part1. Advanced in Resist Materials and Processing Technology XXVIII

Vol.7972, Pt.1, p. 79721N-79721N-7 (2011).

5. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa

Characterization of EUV irradiation effects on Polystyrene Derivatives Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)

Proceedings of SPIE Part1. Advanced in Resist Materials and Processing Technology XXVIII

Vol.7972, Pt.1, p. 79721H-79721H-8 (2011).

6. Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Atsutarō Yoshizawa, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa

Acid Proliferation to Improve the Sensitivity of EUV Resists: A Pulse Radiolysis Study

Proceedings of SPIE Part1. Advanced in Resist Materials and Processing Technology XXVIII

Vol.7972, Pt.1, p. 79721M-79721M-10 (2011).

7. Jun Iwashita, Taku Hirayama, Kensuke Matsuzawa, Kenta Suzuki, Sachiko Yoshizawa, Kenri Kono, Mashito Yahagi, Kazufumi Sato, Seiichi Tagawa, Kazuyuki Enomoto, and Akihiro Oshima

Characteristics of main chain decomposable STAR polymer for EUV resist

Proceedings of SPIE Part1. Advanced in Resist Materials and Processing Technology XXVIII

Vol.7972, Pt.1, p. 79720L-79720L-10 (2011).

8. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Naomi Yanamori, Atsushi Sekiguchi, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa

Development of plant-based resist materials in electron beam lithography

Proceedings of SPIE Part1. Advanced in Resist Materials and Processing Technology XXVIII

Vol.7972, Pt.1, p. 7972129-797229-6 (2011).

9. Tomoko G. Oyama, Tomohiro Takahashi, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Seiichi Tagawa

Extendibility of EUV resists in the exposure wavelength from 13.5 down to 3.1 nm for next

generation lithography

Proceedings of SPIE Part1. Advanced in Resist Materials and Processing Technology XXVIII
Vol.7972, Pt.1, p. 797210-797210-6 (2011).

(3) 国際学会および主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 4 件、国際会議 15 件)

1. 田川精一

EUV リソグラフィ用材料研究

日本原子力学会2008年春の年会 合同企画セッション、大阪大学、2008, 3/27 (招待講演)

2. 田川精一

22 nm 以下の次世代リソグラフィ用レジストの現状と課題

第三回表面技術会議、東京ビッグサイト、2008, 2/14 (基調講演)

3. Seiichi Tagawa

From Radiation Chemistry Research of Geminate Recombination and Polymers Based on Pulse Radiolysis to Nanospace Reactions and EUV Resist Research

APSRC-2008, The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, 2008, 8/29-9/1

4. 古澤孝弘、田川精一

EUV レジスト中での潜像形成機構の研究

日本化学会第 89 春季年会、日本大学、2009, 3/27-30

5. Seiichi Tagawa

Positron and EUV (Extreme Ultraviolet) beam applications to resist materials,

15th International Conference on Positron Annihilation, Calcutta, India, 2009, 1/20

6. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa

Image Formation in Chemically Amplified Resists upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation

26th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-26) Conference, Chiba, Japan, 2009, 6/30-7/3

7. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Kenichiro Natsuda, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa

Picosecond and Nanosecond Pulse Radiolysis Studies on Dynamics of Radical Cations of Poly(4-hydroxystyrene) and Its Copolymer for Extreme Ultraviolet and Electron Beam Resists in Comparison with Polystyrene Related Polymers

The 26th Miller Conference on Radiation Chemistry, Hungary, 2009, 8/30

8. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa

Modeling and Simulation of Chemically Amplified Resists for EUV Lithography

7th Fraunhofer IISB Lithography Simulation Workshop, Hersbruck, Germany, 2009, 9/25-27

9. Seiichi Tagawa

Tribute to Dr. Hiroshi Ito

21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 2009, 11/16-19

10. Hiroki Yamamoto, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa*

Radiation Chemistry of Aromatic and Halogenated Non-chemically and Chemically Amplified Resists for Electron Beam and Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography

11th Pacific Polymer Conference, Cairns, Australia 2009, 12/6-11

11. Seiichi Tagawa

Advances in EUV lithography

2010 Gordon Research Conference on Radiation Chemistry, New Hampshire, USA, 2010, 6/18-23

12. Hiroki Yamamoto, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa

Radiation Chemistry of EUV and EB Non-chemically and Chemically Amplified Resists for EUV and EB Lithography

3rd Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry and DAE-BRNS 10th Biennial Trombay symposium on Radiation & Photochemistry, Lonavala, India, 2010, 9/14-17

13. Saki Higashino, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa

Short-Lived Intermediates of Fluorinated Benzene Derivatives Generated upon Exposure to Ionizing Radiation

36th International Conference on Micro&Nano Engineering, Genoa, Italy, 2010, 9/19-22

14. Seiichi Tagawa

Trade-off Problems among Resolution, LWR and Sensitivity of EUV Resists

IEUVI Resist Technical Working Group meeting, Kobe, Japan, 2010, 10/17

15. Seiichi Tagawa, Hiroki Yamamoto, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa

Radiation Chemistry of EUV Resists: Science and Technology

9th Meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium, Maryland, USA, 2010, 10/25

16. Seiichi Tagawa

Recent progress in resist materials and processes for extreme ultraviolet (EUV) and electron beam (EB) lithography

Pacificchem 2010, Hawaii, USA, 2010, 12/15-20

17. Takahiro Kozawa,

Reaction of thermalized electrons in resist materials,

14th International Congress of Radiation Research (Warsaw, Poland, August 28 - September 1, 2011).

18. T. Kozawa, S. Tagawa

Theoretical Study of Exposure Latitude of Chemically Amplified Resists Used for Extreme Ultraviolet Lithography

Advanced Nanopatterning Materials and Processes Workshop, Tokyo, Japan, 2012, 7/3-4

19. 大島明博、田川精一、鷺尾方一、長澤尚胤、田口光正、大山智子

量子ビームを用いたグリーンポリマーのナノ加工

高崎量子応用研究シンポジウム、高崎シティーギャラリー、2012, 10/11-12

② 口頭発表（国内会議 15 件、国際会議 43 件）

1. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa

Effects of Polymer Interference in Acid Generation on Latent Image Quality of Extreme Ultraviolet Resists

21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan, 2008, 10/27-30

2. 田中将史、岡本一将、古澤孝弘、田川精一

ポリ(4-メキシスチレン)のパルスラジオリシス-ダイマーラジカルカチオン生成の置換基依存性

第51回放射線化学討論会、産総研、2008, 10/15-17

3. Takahiro Kozawa, Kazumasa Okamoto, Jun Nakamura, and Seiichi Tagawa

Feasibility Study on High-Sensitivity Chemically Amplified Resist by Polymer Absorption Enhancement in Extreme Ultraviolet Lithography

EUVL Symp., Lake Tahoe, California, USA, 2008, 9/28-10/1

4. 岡本一将、田中将史、古澤孝弘、田川精一
化学増幅型レジストベースポリマーのラジカルカチオンのダイナミクス
2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会、中部大学、2008、9/2-5
5. Takahiro Kozawa, Kazumasa Okamoto, Akihiro Saeki, Seiichi Tagawa
Multispur Effects in Chemically Amplified Resists
APSRC-2008 The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, 2008,
8/29-9/1
6. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa
Dynamics of Radical Cations of Resist Model Compounds
APSRC-2008 The 2nd Asia-Pacific Symposium on Radiation Chemistry, Waseda University, 2008,
8/29-9/1
7. Takahiro Kozawa, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, and Seiichi Tagawa
Multispur in Chemically Amplified Electron Beam Resists
EIPBN2008, Portland, OR, USA, 2008, 5/27-30
8. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa
Hole Dynamics in Poly(4-Hydroxystyrene) and its Copolymer
The 12th SANKEN International Symposium, Osaka Univ., 2009, 1/22
9. Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Monte Carlo Simulation of Chemical Intermediates in CARs
2009 International Workshop on EUV Lithography, Honolulu, USA, 2009, 6/13-17
10. Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Computational Study on Nanometer-scale Side-Wall Roughness in Chemically Amplified Resists of
Next-Generation Lithography
42nd IUPAC Congress Glasgow, UK, 2009, 8/2-7
11. 佐伯 昭紀, 古澤 孝弘, 田川 精一
次世代化学増幅型レジスト中のナノスケールラフネス生成機構
日本原子力学会「2009年秋の大会」東北大学、仙台 2009、9/16
12. 岡本一将、古澤孝弘、田川精一、住吉 孝
ポリスチレン-ポリ(4-ヒドロキシスチレン)共重合体のカチオンダイナミクス
第52回放射線化学討論会、福井工業大学、福井 2009、9/24-26
13. 池田定達、岡本一将、佐伯昭紀、古澤孝弘、田川精一
フッ素化ナフタレンの放射線化学反応初期過程に関する研究
第52回放射線化学討論会、福井工業大学、福井 2009、9/24-26
14. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, and Takashi
Sumiyoshi
Dynamics of Radical Cation of Protected Poly(4-Hydroxystyrene)s for EUV and Electron Beam
Resists
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 2009, 11/16-19
15. Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Simulation Studies on Relationship between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity in
Chemically Amplified Resists of Electron Beam Lithography
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 2009, 11/16-19

16. Sadatatsu Ikeda, Kazumasa Okamoto, Hiroki Yamamoto, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Study on Radiation Chemistry of Fluoronaphthalene for Extreme Ultraviolet Resists
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 2009, 11/16-19
17. Saki Higashino, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Short-Lived Intermediates of Fluorinated Benzene Derivatives Generated upon Exposure to Ionizing Radiation
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 2009, 11/16-19
18. Hiroki Yamamoto, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Radiation Chemistry of Aromatic and Halogenated Non-chemically Amplified Resists for Electron Beam and Extreme Ultraviolet Lithography
11th Pacific Polymer conference 2009, Cairns, Australia, 12/6-10
19. 山本洋揮, 古澤 孝弘, 田川 精一
X線光電子分光(XPS)を使ったポリヒドロキシスチレン薄膜における酸発生剤の深さプロファイルの研究
第 57 回応用物理学会学術講演会 東海大学、神奈川 2010 年 3/17-20
20. Seiichi Tagawa
Radiation Chemistry of EUV and EB Resists
2010 International Workshop on EUV Lithography, Maui, USA, 2010, 6/21-25
21. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa,
Effect of Inhomogeneous Acid Distribution on Line Edge Roughness -Relationship to Line Edge Roughness Originating from Chemical Gradient,
The Conference of Photopolymer Science and Technology, Chiba, Japan, 2010, 6/22-25.
22. 巽貴浩、坪倉英裕、山本洋揮、伊藤政幸、大島明博、田川精一、鷲尾方一
Ar⁺イオン照射直後の PTFE の化学構造変化に関する研究
第 47 回アイソトープ・放射線研究発表会、お台場、東京、2010, 7/7-9
23. 遠藤政孝、田川精一
EUVレジスト用酸発生剤の理論的研究
第 71 回応用物理学会学術講演会、長崎大学、長崎、2010, 9/14-17
24. 神宮司真由美、工藤宏人、西久保田忠臣、老泉博昭、井谷敏郎、岡本一将、山本洋揮、田川精一
アセタール残基を有する Noria 誘導体の合成およびレジスト材料への応用
第 59 回高分子討論会、北海道大学高等教育機能開発総合センター、2010,9/15-17
25. Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Hiroki Yamamoto, Seiichi Tagawa, Masakazu Washio
Positive-Negative Inversion of Resist Materials Induced by High LET Radiation
Ionizing Radiation and Polymers Symposium (IRaP-2010), Washinton, USA, 2010, 10/25-29.
26. Takahiro Tatsumi, Hidehiro Tsubokura, Hiroki Yamamoto, Masayuki Ito, Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Seiichi Tagawa, and Masakazu Washio
XPS Study on Chemical Structure of PTFE after Ar⁺ irradiation
Ionizing Radiation and Polymers Symposium (IRaP-2010), Washinton, USA, 2010, 10/25-29.
27. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto, and Seiichi Tagawa

Fundamental Study on Resist Processes of Extreme Ultraviolet Lithography
International EUV Resist Symposium, Nakanoshima Center, Japan, 2010 11/17-18

28. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Sensitization Processes in Chemically Amplified EUV resist
International EUV Resist Symposium, Nakanoshima Center, Japan, 2010 11/17-18

29. Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Atsutaro Yoshizawa, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima,
Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Acid Proliferation to Improve the Sensitivity of EUV Resists: A Pulse Radiolysis Study
International EUV Resist Symposium, Nakanoshima Center, Japan, 2010 11/17-18

30. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa
Reactivity Calculation of Photoacid Generators for EUV Resist
International EUV Resist Symposium, Nakanoshima Center, Japan, 2010 11/17-18

31. 遠藤政孝, 田川精一
EUVレジスト用酸発生剤の置換基効果
第71回応用物理学会学術講演会 神奈川工科大学、神奈川 2011 3/24-27

32. 山本洋揮, 古澤孝弘, 田川精一
紫外光電子分光(UPS)を使ったポリスチレン誘導体薄膜におけるイオン化ポテンシャルの研究
第71回応用物理学会学術講演会 神奈川工科大学、神奈川 2011 3/24-27

33. Tomoko G. Oyama, Tomohiro Takahashi, Akihiro Oshima, Masakazu Washio, Seiichi Tagawa
Extendibility of EUV resists in the exposure wavelength from 13.5 down to 3.1 nm for next
generation lithography
2011 SPIE conference, San Jose, California, USA 2/27-3/3

34. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa
Photoelectron spectra of polystyrene derivative for chemically amplified EUV resist studied by
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS)
RadTech Asia 2011, Yokohama, Japan, 2011, 6/20-23

35. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Determination of Optimum Thermalization Distance Based on Trade-off Relationship between
Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet
Resists,
28th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Chiba, Japan, 2011,
6/21-24

36. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa,
Theoretical Study on Reactivity of Photoacid Generators for EUV Lithography
28th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Chiba, Japan, 2011,
6/21-24

37. 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、大阪、2011、9/28-30

38. 遠藤政孝、田川精一
理論計算による EUV レジストの分子設計
SEMI フォーラムジャパン 2012、大阪、2012、6/13-14

39. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa,
Theoretical Study of Ionization of Polymers for EUV Resist
29th International Conference of Photopolymer Science and Technology ,Chiba, Japan, 2012,
6/26-29
40. Cong Que Dinh, Akihiro Oshima and Seiichi Tagawa
Depth Dependence of Time Delay Effect on Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) Resist Layers
29th International Conference of Photopolymer Science and Technology ,Chiba, Japan, 2012,
6/26-29
41. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa,
Development Analysis of PAG Resist Bound Polymer
29th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Chiba, Japan, 2012,
6/26-29
42. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa
Theoretical Study of Ionization of Polymers for EUV Resist
Advanced Nanopatterning Materials and Processes Workshop, Tokyo, Japan, 2012, 7/3-4
43. Satoshi Enomoto, Dang Nguyen Tuan and Seiichi Tagawa
Reactions of Some Polymer Bound/Blend Photo-acid Generators with Solvated Electrons and
Negative Ions: Pulse Radiolysis Study
Advanced Nanopatterning Materials and Processes Workshop, Tokyo, Japan, 2012, 7/3-4
44. T. G. Oyama, K. Enomoto, Y. Hosaka¹, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa
Radiation Induced Decoposition Mechanisms of High-Sensitivity Chlorinated Resists
Advanced Nanopatterning Materials and Processes Workshop, Tokyo, Japan, 2012, 7/3-4
45. S. Tagawa, R. Joshi, K. Enomoto, A. Yoshizawa, K. Arimitsu, H. Yamamoto, A. Oshima, M.
Endo, T.Kozawa
Electron Scavenging and Electron Transfer Reactions of Some Pinanediol Monosulfonate Acid
Amplifiers: Pulse Radiolysis Study
Advanced Nanopatterning Materials and Processes Workshop, Tokyo, Japan, 2012, 7/3-4
46. T. Oyama, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa
Prediction of resist sensitivity for extreme ultraviolet lithography at 6.x nm wavelength”
Advanced Nanopatterning Materials and Processes Workshop, Tokyo, Japan, 2012, 7/3-4
- 47.山本洋揮、Dang Nguyen Tuan、田川 精一、
ポリマーバウンド PAG レジストとポリマーブレンド PAG レジストのレジスト性能評価に関する研究
第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛、2012、9/11-9/14
48. 岡本一将、古澤孝弘、田川精一、藤吉亮子、住吉孝
レジストモデル高分子のパルスラジオリシス
日本原子力学会 2012 年秋の大会、広島、2012、9/19-21
49. S. Takei, A. Oshima, T. G. Oyama, T. Ichikawa, A. Sekiguchi, T. Kozawa, S. Tagawa
Water-developable green resist materials derived from biomass in eco-friendly EB/EUV lithography
2nd.International EUV Resist Symposium, Osaka, Japan, 2013, 2/13-14
50. T. Kozawa, S. Tagawa
CREST Project -Theoretical Study for Material Design of Extreme Ultraviolet Resists
2nd.International EUV Resist Symposium, Osaka, Japan, 2013, 2/13-14

51. M. Endo, S. Tagawa
Theoretical Study of Deprotonation of Polymer Radical Cation for EUV Resist”
2nd.International EUV Resist Symposium, Osaka, Japan, 2013, 2/13-14
52. Evaluation of sensitivity for PMMA with different stereo-structures using ionized radiation;
6.7 nm EUV, soft X-ray and EB induced reactions
A. Oshima, T. G. Oyama, H. Nakamura, T. Oka, M. Washio, S. Tagawa
2nd.International EUV Resist Symposium, Osaka, Japan, 2013, 2/13-14
53. T. G. Oyama, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa
Prediction method of resist sensitivity for 6.x nm EUVL”
2nd.International EUV Resist Symposium, Osaka, Japan, 2013, 2/13-14
54. H. Yamamoto, S. Tagawa, T. Kozawa
Study on Resist Processes in Chemically Amplified EUV Resists”
2nd.International EUV Resist Symposium, Osaka, Japan, 2013, 2/13-14
55. S. Tagawa, C. Q. Dinh, S. Enomoto, A. Oshima
Mechanisms of resist pattern size shrinkage caused by electron beam
2013 SPIE conference [8682], San Jose, California, USA 2/24-2/28
56. S. Tagawa, T. Kondoh, S. Enomoto, R. Joshi, A. Oshima, J. Yang, Y. Yoshida
Breakthrough of RLS trade-off relation in EUV resists studied by picosecond and femtosecond pulse radiolysis
2013 SPIE conference [8682], San Jose, California, USA 2/24-2/28
57. A. Oshima, T. G. Oyama, M. Washio, S. Tagawa
Evaluation of sensitivity for positive-tone nonchemically and chemically amplified resists using ionized radiation: EUV, x-ray, electron, and ion-induced reactions
2013 SPIE conference [8682], San Jose, California, USA 2/24-2/28
58. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa
Study on dissolution behavior of polymer-bound and polymerblended photo-acid generator (PAG) resists
2013 SPIE conference [8682], San Jose, California, USA 2/24-2/28
- ③ ポスター発表（国内会議 12 件、国際会議 44 件）
1. Kazumasa Okamoto, Masafumi Tanaka, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Dynamics of Radical Cation of Poly (4-Hydroxystyrene) and its Copolymer
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, 2008, 11/16-19
2. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Takeshi Iwai, and Junichi Onodera
Dependence of Acid Yield on Polymer Structure in EUV Chemically Amplified Resist
2009 International Workshop on EUV Lithography, Honolulu, USA, 2009, 6/13-17
3. 東野早希、岡本一将、佐伯昭紀、古澤孝弘、田川精一
フルオロベンゼン誘導体の放射線化学に関する研究
第 52 回放射線化学討論会、福井工業大学、福井 2009, 9/24-9/26
4. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Study on Depth Profile of Acid Generator Distribution in Poly(4-hydroxystyrene) films by Using X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS)
2009 international symposium on Extreme Ultraviolet and immersion Lithography, Prague, Czech Republic, 2009, 10/18-23

5. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Taku Hirayama, Takeshi Iwai, and Kazufumi Sato
Effect of Direct Excitation of Acid Generators upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 2009, 11/16-19
6. Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Relationship between Normalized Image Log Slope (NILS) and Chemical Gradient in Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists –Effect of Secondary Electron Migration
21st International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan, 2009, 11/16-19
7. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Akinori Saeki, Seiichi Tagawa, Takeshi Iwai, and Junichi Onodera
Acid Generation Processes in Halogenated Aromatic Polymer films for Electron Beam and Extreme Ultraviolet Lithography
11th Pacific Polymer conference 2009, Cairns, Australia, 12/6-10
8. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Akinori Saeki and Seiichi Tagawa
Acid Generation Processes in Halogenated Aromatic Polymer films for Electron Beam and Extreme Ultraviolet Lithography
2010 Gordon Research Conference on Radiation Chemistry, Newhampshire, USA, 2010, 6/18-23
9. Takahiro Kozawa, Hiroki Yamamoto and Seiichi Tagawa
Theoretical Study on Optimum Dissolution Point of Chemically Amplified Resist
36th International Conference on Micro&Nano Engineering, Genoa, Italy, 2010, 9/19-22
10. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Photoelectron spectra of backbone polymer of chemically amplified resist studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy
36th International Conference on Micro&Nano Engineering, Genoa, Italy, 2010, 9/19-22
11. 山本洋揮, 榎本一之, 古澤孝弘, 田川精一
X線光電子分光(XPS)を使ったポリヒドロキシスチレン薄膜における酸発生剤の深さプロファイルの研究
第53回放射線化学討論会、名古屋大学大学院、名古屋 2009, 9/21-23
12. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa
Investigation of reactivity of photoacid generators for EUV exposure
2010 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Kobe, Japan, 2010, 10/17-20
13. Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
Acid Proliferation Reaction in EUV Resists
2010 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Kobe, Japan, 2010, 10/17-20
14. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
Study on Ionization Process of Chemically Amplified Resist using Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)
2010 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Kobe, Japan, 2010, 10/17-20
15. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa
Theoretical Study of Photoacid Generators for EUV Resist
23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kitakyushu, Japan, 2010, 11/9-12

16. Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
 Enhancement of Sensitivity by Acid Proliferation Reaction in EB and EUV Resists
 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kitakyushu, Japan, 2010, 11/9-12
17. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
 Ionization Potential of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists Studied by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS)
 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kitakyushu, Japan, 2010, 11/9-12
18. Masayuki Endo, Kazuyuki Enomoto, Hiroki Yamamoto, Seiichi Tagawa
 Theoretical study of radiation reactivity on Photoacid generators for EUV lithography
 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, 2010 12/15-15
19. Kazuyuki Enomoto, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa
 Acid Proliferation Reaction for Sensitivity Enhancement of EUV Resists
 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, 2010 12/15-15
20. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
 Study on depth profile of acid generator distribution in poly(4-hydroxystyrene) films using X-ray photoemission spectroscopy(XPS)
 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, 2010 12/15-15
21. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa
 Calculated reactivity analysis of photoacid generators for EUV resist
 2011 SPIE conference, San Jose, California, USA 2/27-3/3
22. Kazuyuki Enomoto, Koji Arimitsu, Atsutarō Yoshizawa, Hiroki Yamamoto, Akihiro Oshima, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
 Acid Proliferation to Improve the Sensitivity of EUV Resists: A Pulse Radiolysis Study
 2011 SPIE conference, San Jose, California, USA 2/27-3/3
23. Yasuharu Tajima, Kazumasa Okamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Ryoko Fujiyoshi, and Takashi Sumiyoshi
 Deprotonation mechanism of poly(styrene-acrylate)-based chemically amplified resist
 2011 SPIE conference, San Jose, California, USA 2/27-3/3
24. Jun Iwashita, Taku Hirayama, Kensuke Matsuzawa, Kenta Suzuki, Sachiko Yoshizawa, Kenri Kono, Mashito Yahagi, Kazufumi Sato, Seiichi Tagawa, Kazuyuki Enomoto, and Akihiro Oshima
 Characteristics of main chain decomposable STAR polymer for EUV resist
 2011 SPIE conference, San Jose, California, USA 2/27-3/3
25. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Naomi Yanamori, Atsushi Sekiguchi, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
 Development of plant-based resist materials in electron beam lithography
 2011 SPIE conference, San Jose, California, USA 2/27-3/3
26. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa and Seiichi Tagawa
 Characterization of EUV irradiation effects on Polystyrene Derivatives Studied by X-ray 2011 SPIE conference, San Jose, California, USA 2/27-3/3
27. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa
 The effect of substituent on photoacid generators for EUV resist

RadTech Asia 2011, Yokohama, Japan, 2011, 6/20-23

28. 遠藤政孝、田川精一

EUVレジスト用酸発生剤の電子受容性に及ぼす効果
第72回応用物理学会学術講演会、山形、2011、8/29-9/2

29. 山本洋揮、田川精一

EUVリソグラフィ用化学増幅型レジストの現像過程の解明
第54回放射線化学討論会、大阪、2011、9/28-30

30. Dang Nguyen Tuan, Hiroki Yamamoto and Seiichi Tagawa

Study on Resist Performance of Polymer Bounded Photo-acid Generators (PAG) and Blended PAG
第54回放射線化学討論会、大阪、2011、9/28-30

31. Ravi Joshi, Hiroki Yamamoto, Kazuyuki Enomoto and Seiichi Tagawa

Solvated Electron Reaction with Some Polymer Bound Acid Generators or Blended Acid Generators
第54回放射線化学討論会、大阪、2011、9/28-30

32. 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、岡山、2011、9/28-30

33. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa

Theoretical evaluation of polymer bound photoacid generators for EUV resist
2011 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Miami, Florida, USA, 2011, 10/17-19

34. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa

Theoretical Study of Ionization of Polymers for EUV Resist
24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kyoto, Japan, 2011, 10/24-27

35. Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa

Study on Dissolution Behavior of Polymer bound PAG and blended PAG Resists
by using Quartz Crystal Microbalance Method
24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kyoto, Japan, 2011, 10/24-27

36. Ravi Joshi, Hiroki Yamamoto, Kazuyuki Enomoto and Seiichi Tagawa

Solvated Electron Reaction with Some Polymer Bound Acid Generators or New Acid Generators
24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kyoto, Japan, 2011, 10/24-27

37. Dang Nguyen Tuan, Hiroki Yamamoto and Seiichi Tagawa

Study on Resist Performance of Polymer Bounded Photo-acid Generators (PAG) and blended PAG
24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kyoto, Japan, 2011, 10/24-27

38. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa

Theoretical study on structural effects of polymer ionization for EUV resist
2012 SPIE conference, San Jose, California, USA, 2012, 2/12-16

39. 山本洋揮、古澤孝弘、田川精一

EUVリソグラフィ用化学増幅型レジストの現像過程の解明
第59回応用物理学関係連合講演会、東京、2012、3/15-18

40. 山本洋揮、古澤孝弘、田川精一
ポリマーバウンド PAG レジストとポリマーブレンド PAG レジストの溶解挙動の研究
第 60 回高分子学会年次大会、横浜、2012、5/29-31
41. 坂本瑞樹、保坂勇志、川内洋平、坂上和之、大島明博、大山(五輪)智子、田川精一、鷺尾方一
塩素系電子線レジストの初期過程の解明に関するパルスラジオリシス
第 55 回 放射線化学討論会、宮城、2012、9/26-28
42. 山本洋揮、古澤孝弘、田川精一
次世代リソグラフィ用レジストの現像過程の解明
第 55 回 放射線化学討論会、宮城、2011、9/26-28
43. Masayuki Endo and Seiichi Tagawa
Theoretical Study of Deprotonation of Polymer Radical Cation for EUV Resist
2012 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Brussels, Belgium, 2012,
9/30-10/4
44. Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Dang Tuan Nguyen, Masakazu Washio and Seiichi Tagawa
Prediction of resist sensitivity for extreme ultraviolet lithography at 6.x nm wavelength
2012 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Brussels, Belgium, 2012,
9/30-10/4
45. Satoshi Enomoto, Dang Nguyen Tuan and Seiichi Tagawa
Reinvestigation of Reaction Mechanisms of Methacrylic Chemically-Amplified EUV and EB Resists
2012 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Brussels, Belgium, 2012,
9/30-10/4
46. Satoshi Enomoto, Dang Nguyen Tuan and Seiichi Tagawa
Reaction Rates of Electron with Polymer-bound PAGs by Pulse Radiolysis Method
2012 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Brussels, Belgium, 2012,
9/30-10/4
47. Hiroataka Nakamura, Toru Hinata, Tomoko G. Oyama, Toshitaka Oka, Akihiro Oshima, Seiichi Tagawa, Masakazu Washio
Study on the sensitivity of PMMA with different stereo-structures for the electron beam and soft X-ray lithography
4th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry (APSRC-2012), Huangshan, Anhui, China
, 2012, 10/30-11/3
48. K. Okamoto, R. Matsuda, T. Kozawa, S. Tagawa, R. Fujiyoshi, T. Sumiyoshi
Deprotonation of Poly(4-hydroxystyrene) Intermediates: Pulse Radiolysis Study of EUV and Electron Beam Resist
25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kobe, Japan, 2012, 10/30-11/2
49. S. Enomoto, D.T. Nguyen, S. Tagawa
Reactions of Polymer Bound/Blend Photo Acid Generators with Solvated Electrons and Acid Generation Efficiency
25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kobe, Japan, 2012, 10/30-11/2
50. H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa
Study on Dissolution Behavior of Polymer-bound and Polymer-blended Photoacid Generator Resists

25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kobe, Japan, 2012, 10/30-11/2

51. Masayuki Endo, Seiichi Tagawa

Theoretical study of deprotonation of polymer radical cation for EUV Resist
2013 SPIE conference [8682], San Jose, California, USA 2/24-2/28

52. S. Takei, A. Oshima, T. Ichikawa, A. Sekiguchi, M. Kashiwakura, T. G. Oyama, T. Kozawa, S. Tagawa

EUV lithography using water-developable resist material derived from biomass
2013 SPIE conference [8682], San Jose, California, USA 2/24-2/28

53. Satoshi Enomoto, Tuan N. Dang, Seiichi Tagawa

Relation between sensitivity and resolution in polymer bound PAG and polymer blend PAG,
2013 SPIE conference [8679], San Jose, California, USA 2/24-2/28

54. Tomoko G. Oyama, A. Oshima, T. N. Dang, S. Enomoto, M. Washio, S. Tagawa,

Evaluation and prediction of resist sensitivity: chemically amplified resists for EB, 13.5nm EUV,
and 6x-m EUV extension,
2013 SPIE conference [8679], San Jose, California, USA 2/24-2/28

55. Satoshi Enomoto, Tuan N. Dang, Akihiro Oshima, Seiichi Tagawa

Reaction mechanisms of various chemically amplified EUV and EB resist
2013 SPIE conference [8679], San Jose, California, USA 2/24-2/28

56. 山本洋揮, 古澤 孝弘, 田川 精一

現像アナライザーによるポリマーバウンド PAG レジストとポリマーブレンド
PAG レジストの現像挙動に関する研究

第 60 回応用物理学会学術講演会 神奈川工科大学、神奈川 2013、3/27-30

(4) 知財出願

①国内出願(1 件)

1. 田川精一、大島明博

出願日:2013 年 2 月 20 日

出願番号:特願 2013-031125

出願人:大阪大学

②海外出願(0 件)

②その他の知的財産権

なし

(5) 受賞・報道等

①受賞

1. 古澤孝弘

日本放射線化学会学術賞、2008、10/16

2. 古澤孝弘、田川精一

日本応用物理学会シリコンテクノロジー分科会論文賞、2010、3/18

3. 岡本一将

日本放射線化学会 奨励賞、2010、9/22

4. Saki Higashino, Kazumasa Okamoto, Akinori Saeki, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa
MNC 2009 Young Author's Award, 2010, 11/9

5.石黒啓太、河野昭彦、山本洋揮、榎本一之、田川精一、堀邊英夫
平成 23 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 発表奨励賞

②マスコミ(新聞・TV 等)報道
なし

③その他
なし

(6) 成果展開事例

①社会還元的な展開活動

本研究により得られた成果は、企業におけるレジスト・プロセス開発に有効利用されることを前提にしていますが、企業によっては研究者が容易に論文を手に入れることができない環境にあるため、本研究で得られた成果の一部を **Open Select** (日本応用物理学会が提供するフリーダウンロードサービス)とし、成果の社会還元を促進を図った。

§ 6 研究期間中の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2009 年 9 月 29 日	チーム内ミーティング	金沢工業大学	4 人	阪大と金沢工大との研究者間の打ち合わせ
2010 年 11 月 17-18 日	EUV レジスト国際シンポジウム	大阪大学 中之島センター	74 人	先端的な EUV レジスト技術について CREST 研究グループの報告と他研究機関の発表
2012 年 7 月 3-4 日	先端ナノパターンニング材料・プロセス国際ワークショップ	早稲田大学 国際会議場	71 人	EUV、DSAの先端ナノパターンニング材料及びプロセスに関して、CREST研究グループの報告と他研究機関の発表
2013 年 2 月 13-14 日	第2回EUVレジスト国際シンポジウム	大阪大学 中之島センター	45 人	先端的なEUVレジスト技術についてCREST研究グループの報告と他研究機関の発表

§ 7 結び

本研究では我々が独自で開発した世界に例をみない手法 (サブピコ秒パルスラジオリシス等) を用いて、レジスト反応機構の解明を行い、世界ではじめて 極端紫外光 (EUV)、及び電子線 (EB) レジストの実験データに基づいた反応機構の解明を行った。さらには、それらをベースにした当初計画より高速の 3 次元の定量的なプロセスシミュレーションを完成することができた。EUV、及び EB レジストの基礎基盤に関する系統的な研究を行えた。レジストパターン形成は、量子ビームのエネルギー付与過程から一連の流れをおってできるため、途中が欠落していると現象を正確に理解することは不可能である。本研究では、

量子ビームによって誘起される化学増幅型レジストおよび非化学増幅型レジスト中での反応機構を実験に基づいて、エネルギー付与過程から現像までの一連の解析を切れ目なく、現実的・工学的な視点から細部の議論し得る可能性を世界で初めて示した。この成果として、EUVレジスト開発の最大の課題であった感度、ラインエッジラフネス(LER)、解像度の間のトレードオフ問題の解明とその解決策を示せたことはEUVレジスト開発に多大の貢献をした。研究成果は世界の主要研究グループ（レジストメーカー各社、レジストメーカー以外の非常に多くの材料メーカー、研究コンソーシアム、デバイスメーカー等）で利用されている。

また、量子ビームによって誘起される化学増幅型レジストおよび非化学増幅型レジスト中での反応機構を実験に基づいて、エネルギー付与過程から現像までの一連の解析を切れ目なく、現実的・工学的な視点から細部の議論し得る可能性を世界で初めて示した結果、それぞれのステージで、現在のレジスト開発で常識化している膨大な知識ベースに基づいた経験的な手法では解決できない。

当初予想されなかった多くの新しい考え方が提出でき、論文の形で公表され、レジスト材料開発に大きく貢献できた。特に、実験と理論に基づいたレジストのパターン形成機構の解明によって、研究が進展していなかったトレードオフ関係を打ち破るための多くの論文を出せたことはこの分野の研究開発のバックボーンを構築できたと思っている。