

ポリヒドロキシスチレンにおける
パラトルエンスルホン酸拡散挙動の分子動力的解析

(名大院・情報科学¹、名大院・VBL²、京大・ESICB³、富士フイルム・ATC⁴)

○野口高史^{1,4}、高柳昌芳^{1,2}、長岡正隆^{1,3}

**Molecular dynamical study of diffusion behavior of
p-toluenesulfonic acid in polyhydroxystyrene**

(Graduate School of Information Science, Nagoya Univ.¹,

VBL, Nagoya Univ.², ESICB, Kyoto Univ.³, ATC, Fujifilm Corp.⁴)

○Takafumi Noguchi^{1,4}, Masayoshi Takayanagi^{1,2}, Masataka Nagaoka^{1,3}

【序】半導体デバイス製造において、化学増幅型レジストは微細化の鍵を握る重要な材料である。化学増幅型レジストは、高分子、光酸発生剤と酸失活剤からなる材料で、光照射により発生した酸が高分子樹脂中を拡散することにより微細パターンを実現する。従って、酸の拡散係数は、レジストの性能 (解像性、Line Width Roughness) を左右する重要な物性であるが、拡散係数を規定する要因が必ずしも明確ではない。このため、理論計算による酸拡散挙動の解析が望まれているが、拡散係数の値が極めて小さいため、これまで殆ど解析されてこなかった。本研究では、化学増幅型レジストにおける代表的な高分子であるポリヒドロキシスチレン (PHS) 中のパラトルエンスルホン酸 (PTS) の挙動を例に、分子動力学 (MD) 計算を用いて、実測酸拡散係数の再現と酸拡散機構の解明を試みる。

【理論】拡散係数 D を求める方法として、Einstein 公式(1)、Green-Kubo 公式(2)、第二種揺動散逸定理を前提とした公式等が知られている。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |x(t) - x(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (1) \quad D = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \frac{\langle v(s)v(0) \rangle}{3} ds \quad (2)$$

ここに、 x は位置、 v は速度、 $\langle A \rangle$ は物理量 A のアンサンブル平均を表す。式(1)と式(2)は理論的には等価であると考えられているが、式(1)に含まれる極限操作を有限項で打ち切る数値計算においては等価では無い。例えば、公式適用の前提条件は、前者では平均二乗変位 ($\langle |x(t) - x(0)|^2 \rangle$) が時間に対して線形になることだが、後者では速度自己相関関数 ($\langle v(s)v(0) \rangle$) にエイリアシング (サンプリングに伴う折り返し誤差) が発生しないことが必要である。本研究では、MD 計算により得られたトラジェクトリに対して、式(1)と式(2)を適用し、両者の比較検討も行った。

【計算方法】化学増幅型レジストのモデル対象系として、8 量体 PHS 鎖 9 本と PTS 1 分子を用いた。PTS は強酸のため解離していると想定し、 H_3O^+ と PTS^- として取り扱った。PHS と PTS^- には GAFF 力場と AM1-BCC 電荷を、 H_3O^+ には文献[1]の力場と電荷を用いた。初期構造は、低密度で配置した対象系を NPT アンサンブルで圧縮 (2 ns@1 atm, 2 ns@1000 atm, 2 ns@1 atm の合計 6 ns) した後、PHS ガラス転移点より高い温度 (443 K) で緩和させ作製した。MD 計算は、Amber10 の sander モジュールを用い、NVT アンサンブル、周期境界条件、カットオフ半径 9 Å、SHAKE 法により水素原子を含む結合を拘束し、時間刻み 1 fs にて行った。初期構造は 5 種、温度は PHS ガラス転移点以下の温度で 5 種 (表 1) 用意し、それぞれ 52.4 ns の計算を行った。原子速度は速度自己相関関数にエイリアシングが発生しない 10 fs の間隔で出力した。

【結果と考察】

1) H_3O^+ 実測拡散係数の再現

H_3O^+ の平均二乗変位は、劣拡散挙動(時間に対して上に凸)を示し、Einstein公式(1)適用の前提条件が成立しなかった。このため、式(1)を適用して求めた拡散係数は、実測値に対して4桁程度大きな値を示した(表1)。

これに対して、Green-Kubo公式(2)では実測値と同程度の拡散係数が算出された(表1)。この一致は、緩和時間が長く現実に実行可能なMD計算時間では式(1)が適用できない系でも、式(2)による拡散係数算出が可能であることを示している。

2) 酸拡散機構の解明

式(2)を用いて H_3O^+ と PTS^- の拡散係数を計算した。何れも昇温に伴い拡散係数が増大したが、 H_3O^+ の拡散係数が常に大きかった(図1)。また、両者の速度自己相関関数は異なる形状を示した(図2)。以上から、両イオンはイオン対を為さないこと、異なる拡散機構に基いていることが明確になった。なかでも H_3O^+ は、PHS側鎖(- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)の水酸基に囲まれて、速度自己相関関数の形状もケージ効果を示していた。

一般に、正負イオンはイオン対として拡散すると考えられている[4]が、PHS側鎖配向やベンゼン環間の相互作用により、PHS中での H_3O^+ と PTS^- は、イオン対を為さずに拡散していると言える。

【結論】MD計算とGreen-Kubo公式を併用することにより、化学増幅型レジストの酸拡散挙動を解析する目途を得た。従来、酸拡散係数の低減にはアニオンサイズの増大が有効であると考えられてきた[2,3]が、今回の解析から、アニオンサイズの増大だけでは限界があることと、PHS側鎖の配向制御が有効であることが示唆された。

【参考文献】

- [1] M. Baaden, M. Burgard, G. Wipff, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11131 (2001)
- [2] T. Itani, H. Yoshino, M. Fujimoto, K. Kasama, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 3026 (1995)
- [3] H. Tsubaki, T. Tsuchihashi, T. Tsuchimura, *Proc. SPIE7273*, 72731K (2009)
- [4] E. L. Cussler, *Diffusion 2nd Ed.*, p142, Cambridge UP (1997)

表1 H_3O^+ 拡散係数の比較 (nm^2/s)

温度 (K)	Einstein公式(1)*	Green-Kubo公式(2)*	実測値
363	1.7×10^4	6.9	
373			1.8-3.6[2]
383	1.7×10^4	11.8	
393	10.7×10^4	16.0	1.0-13.0[3]
403	13.5×10^4	20.4	
423	55.3×10^4	31.6	

*5本のMD計算結果の平均値

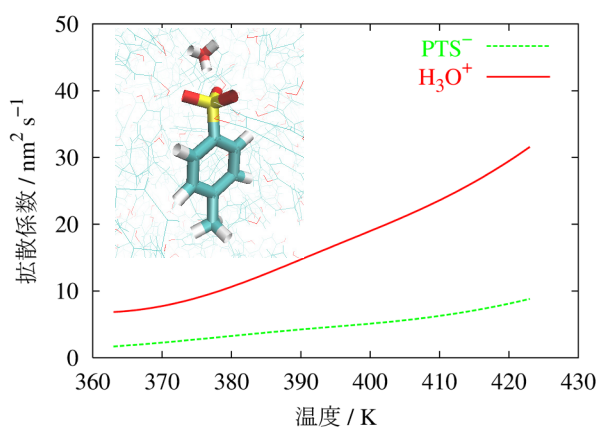


図1 酸拡散係数の温度依存性

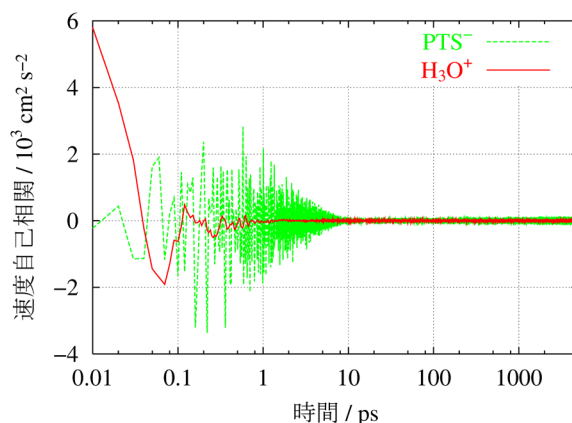


図2 酸の速度自己相関関数 (393 K)