

加速器科学・放射線科学

研究代表者 鷲尾 方一
(理工学研究所 教授)

1. 研究課題

我々は加速器から得られる高品質電子ビームを用いて半導体リソグラフィや、産業に資する新材料に関する研究を行っている。

パーソナルコンピュータや携帯端末の性能を決定している集積回路は、基板（ウェハ）に微細な回路パターンを転写するリソグラフィ技術により作製されている。

このリソグラフィ技術では紫外光(UV)が露光光源として用いられており、光源の短波長化と技術の進歩によって加工の空間分解能は年々向上を続けている。しかし、紫外光を利用した加工は既に限界に達しつつあり、集積回路のさらなる高度化・高集積化に向け、電離放射線領域である極端紫外光(EUV)・X線・電子線等の量子ビームの利用へと大きな転換期を迎えている。

本研究において一つの対象としている次世代リソグラフィに利用される光源—EUV (Extreme Ultra Violet) 光—について民間企業との共同研究を実施してきている。現在、大強度の EUV 光源や加工技術の確立が急がれるなかで、我々は特に、Sn ドロプレットに CO₂ レーザーを集光して EUV 光を発生 (LPP 法) させる際のレーザー集光プロファイルの計測について研究を続けてきた。

一方、我々の持つ物質と放射線の相互作用に関する詳細な知見をもとに、放射線施設などの多様な場所において使用可能な高い耐放射線性を持つゴム等の素材開発にも取り組んできた。

今年度はこれら一連の研究の中で、以下のような研究を推進した。上記のように、露光線源や加工技術の確立が急がれる一方で、EUV 光によりレジスト中で誘起される反応は光化学反応から放射線化学反応へと変化するため、放射線化学反応の理解が今後のリソグラフィ技術においては不可欠となる。そこで、次世代レジスト材料の反応機構を詳細に理解し、放射線誘起の化学反応の本質を突き止めるため、加速器からの放射線を用いたパルスラジオリシス法によりレジスト中の放射線化学反応の初期過程に関する先駆的な研究を行った。

2. 主な研究成果

電子線や X 線などの電離放射線は高分子材料の分解反応や架橋反応を誘起する。例えば代表的な非化学増幅型のポジ型（分解型）電子線レジストである ZEP (日本ゼオン) は、塩素とフェニル環を含む塩素系高分子の一種であり、電子線照射により非常に効率的に分解する。そのため ZEP は優れた感度特性と高い解像度を示すレジスト材料となるが、その効率的な放射線分解の反応過程に関する研究は不足している。我々は、X 線顕微鏡の撮像用レジストとしても ZEP を適用することを検討しており、さらなる高感度化を目的に電子線照射による ZEP の反応機構に関する研究を生成物分析ならびにパルスラジオリシス法を用いて研究してきた。

今年度は、大阪大学産業科学研究所 L バンド電子ライナックからのパルス電子線を用いて、吸光

法パルスラジオリシス実験を行った。これまでの実験で、高濃度(0.5 M)の ZEP520A をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させた試料においては、フェニルラジカルカチオンによると考えられる弱い吸収帯が観測された。しかし、通常 THF 中では照射により生じた溶媒のラジカルカチオンは他の THF 分子と反応し極めて短時間で減衰するため、フェニルラジカルカチオンは溶媒からのホール移動では生成されないと考えられる。そのため、ZEP520A の THF 溶液中で観測されたフェニルラジカルカチオンがホール移動ではなく ZEP520A の直接イオン化により生成されたものと考えられることもできる。この実験結果はレジストの直接イオン化に起因する反応が THF 溶媒中で観測されている事を示しており、液体中の実験により固体中反応を模擬できる可能性を示唆している。

本研究では前述の考察に加え、溶液の粘度を上げることで固体状態に近づけ、実際の使用環境をより正確に模擬できるかの検証を行った。高粘度環境を実現するため、ポリ α -アシルオキシメチルアクリル酸メチル(AMA) (日本触媒)¹⁾を用いた。AMA ポリマーの化学構造を図 1 に示す。

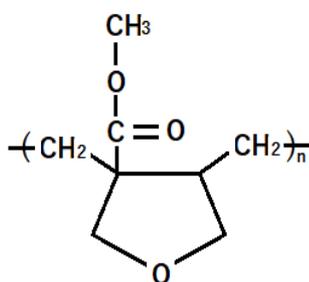


図 1 AMA ポリマーの構造

AMA 重合体は主鎖に THF 環を含む高分子であり、多くの溶媒に可溶で高粘度環境を実現することができる。0.25 M の ZEP520A と 1.0 M の AMA 重合体を THF に溶解させた試料にパルス電子線を照射して得られた過渡吸収スペクトルを図 2 に示す。

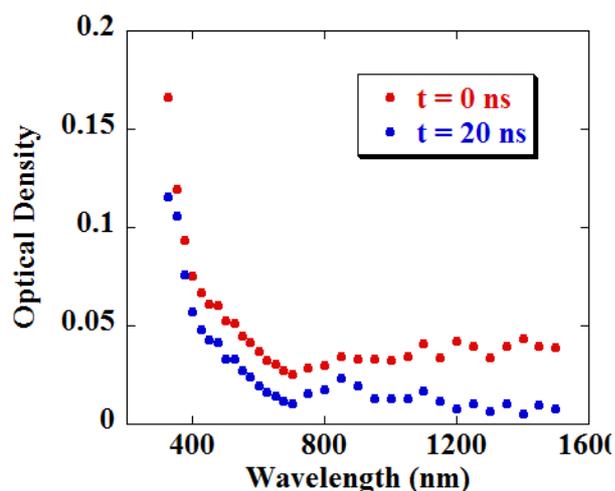


図 2 0.25M ZEP520A 及び 1.0M AMA の THF 溶液における過渡吸収スペクトル

0 ns (パルス直後) における 1600 nm 以上にピークを持つ幅広い吸収帯は THF 溶媒和電子によるものであり、20 ns 後にはこの吸収帯は完全に消失している。AMA ポリマーの添加により溶媒和電子の短寿命化が観測されたが、本実験のシステム時間分解能は 10 ns 程度であり、AMA ポリマーと溶媒和電子の速度定数を算出することはできなかった。400–700 nm にかけての幅広い吸収帯は AMA ポリマーを溶解させた際に現れるため、AMA ポリマー由来の吸収であると考えられる。この吸収帯は電子スカベンジャーの添加により減少するが、カチオンスカベンジャーの添加には大きな影響を受けないため、AMA ポリマーのアニオン種による吸収を含んでいることが推察できる。20 ns 後には 1000 nm 付近に弱い幅広い吸収帯が確認できる。この吸収帯は ZEP520A のフェニルラジカルカチオンによるものと考えられ、固体状態に近い高粘度溶液中で溶質の直接イオン化によるフェニルラジカルカチオンを確認することができた。

一方で、ZEP の分解に深く関わっている重要な活性種であるフェニル基と塩素間の CT 錯体は確認できなかった。フェニルラジカルカチオンの生成が観測され、また、塩素系高分子 ZEP の解離電子付着により塩素イオンも生成されているため、CT 錯体が生成される条件は整っているはずである。そのため、フェニル基を含む基本的な高分子であるポリスチレンを用いて検証実験を行った。ジクロロメタンに 0.2 M ポリスチレンを溶解させた試料に THF を様々な濃度で添加した際の波長 500 nm の過渡吸収の時間挙動変化を調べた。その結果、THF 添加前に観測されていた CT 錯体の収量が THF の添加により劇的に減少し、同時に短寿命化していることが明らかとなった。収量の変化は THF とジクロロメタンラジカルカチオンとの反応性を、寿命の変化は CT 錯体による THF からの水素引き抜きの可能性を示唆しており、非常に興味深い現象を確認している。

以上のように、AMA ポリマーを添加した高粘度環境下でも直接イオン化由来の ZEP のフェニルラジカルカチオンの観測に成功した。一方で AMA ポリマーと電子の反応性や、THF 自体の CT 錯体との反応性が確認されたため、固体反応の模擬のためには今後さらなる検証が必要であると考えている。

なお、AMA ポリマーを提供下さった日本触媒株式会社、並びに実験に際し、過渡吸収測定プログラムを作成いただいた阪大産研・神戸先生に感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Kaneko. α -allyloxymethylacrylic acid-based copolymer, resin compositions, and use thereof. US Patent (2013), 8497332 B2.

3. 共同研究者

大島 明博 (大阪大学・産業科学研究所特任准教授)

坂上 和之 (高等研・助教) , 遠藤 彰 (理工研・客員上級研究員)

保坂 勇志 (理工研 次席研究員) 田川 精一 (大阪大学・産業科学研究所特任教授)

伊藤 政幸 (理工学研究所・招聘研究員) 三浦 喬晴 (理工学研究所・招聘研究員)

佐々木 隆 (理工学研究所・招聘研究員)

4. 研究業績

4.1 学術論文

4.2 総説・著書

“Picosecond, kW thin disc laser technology for LPP and FEL EUV sources”, Endo, A., Smrz, M., Novak, O., Turcicova, H., Muzik, J., Huynh, J., Mocek, T., Sakaue, K., Washio, M., *Compact EUV and X-ray Light Sources, EUVXRAY 2016* (Vol. Part F14-EUVXRAY 2016). [ES4A.2] OSA-The Optical Society.

4.3 講演

Pulse Radiolysis in concentrated solution by using alpha-allyl-oxymethylacrylic copolymer
Yuji Hosaka, Chucheng Wang, Yushi Soeta, Yutaro Saito, Takafumi Kondoh, Yoichi Yoshida, Akihiro Oshima, and Masakazu Washio, the 12th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers 2016 (IRap2016), Sep.,2016, Côte d’Azur, France

4.4 受賞・表彰

4.5 学会および社会的活動

日本放射線化学会 副会長
日本放射線研究連合 (JARR) 副会長
日本アイソトープ協会 理工学部会委員
ラドテック研究会 幹事
日本加速器学会 評議員
RadTech Asia Organization, Vice-president

5. 研究活動の課題と展望

今回の結果から、次世代リソグラフィ技術に資する新しい反応制御について、その原理実証を行うことができ、新しいステップへの展開が期待される。各種産業への新しい実用化技術について一層の支援が期待できる。