

## 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

現代社会の産業を支える集積回路・半導体素子は、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と呼ばれる技術により作製されており、我々は加速器から得られる電子ビームを用いてリソグラフィ用レジスト材料の放射線化学初期反応に関する研究を行っている。ここでリソグラフィ用レジスト材料とは、微細な回路パターンを照射・露光する前にウェハに塗布する感光性の材料であり、リソグラフィの露光効率や空間分解能、粗さを左右する重要な材料である。

現在のリソグラフィでは紫外光(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。露光線源や加工技術の確立が急がれる一方で、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。本研究では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研究を行った。

### 2. 主な研究成果

ポジ型電子線レジスト ZEP520A(日本ゼオン)は塩素原子とフェニル基を含む高分子レジストであり、高い空間分解能と感度、ドライエッチング耐性を併せ持つ電子線レジストとしてフォトマスク作製などに実際に用いられている材料である。ZEP520A は化学増幅型でないレジストとしては高い感度を持つがその高い感度を支える分解機構は解明されていないため、ZEP520A の放射線化学反応を解明する事はレジストの高感度化につながる研究である。

物質に電離放射線を照射した際に発生する短寿命の活性種を短パルス放射線を用いて生成し測定する方法をパルスラジオリシス法と呼ぶ。塩素原子の存在下でポリスチレン誘導体の溶液に電離放射線を照射すると、数百ナノ秒ほどの寿命を持つフェニル基と塩素の電荷移動錯体(CT 錯体)が形成される。この CT 錯体は可視領域に光吸収を持つため吸光法による観測が容易であり、ZEP520A においては分解のプレカーサーである事が我々の過去の研究で提案されている。

イソプロピルアルコールを用いた再沈殿精製により純粋な ZEP520A 粉末を精製し、ジクロロメタン(DCM)溶媒へ溶解させ、阪大産研の L バンド電子ライナックからのエネルギー 28 MeV、バンチ幅 8 ns の電子ビームパルスを用いて溶液中での吸光法パルスラジオリシスによる測定を行った。キセノンランプからの白色光を分析光として過渡吸収スペクトル測定を行っている。

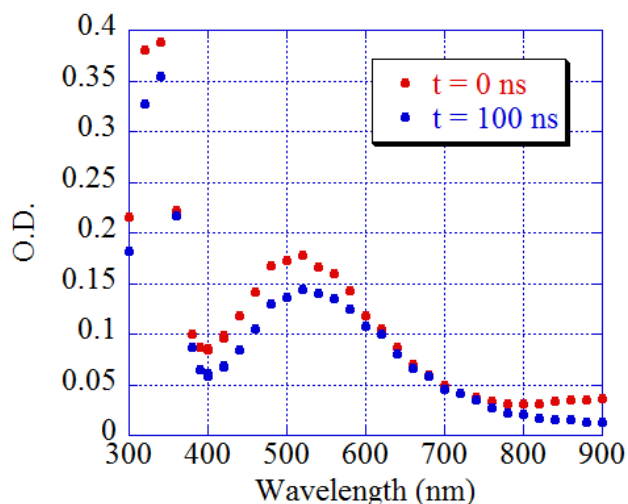


Fig. 1 TOAを添加した200 mM ZEP520A の DCM溶液で得られた過渡吸収スペクトル

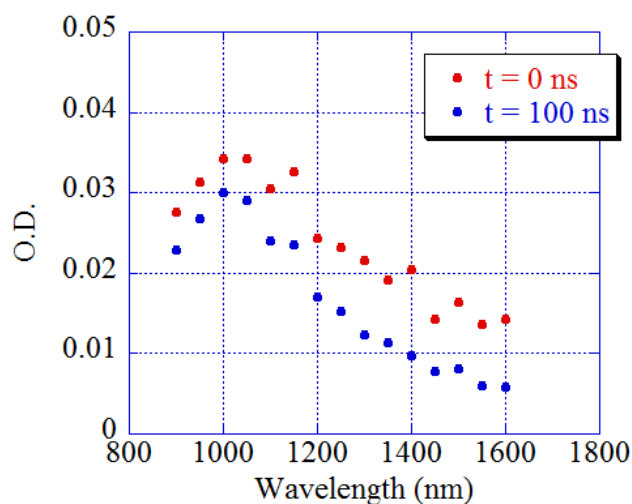


Fig. 2 200 mM ZEP520AのDCM溶液で得られた赤外過渡吸収スペクトル

Fig. 1 は DCM に 200 mM ZEP520A を溶解させた溶液に 5 mM トリオクチルアミン(TOA)を添加した試料に電子線パルス照射して得られた過渡吸収スペクトルである。これまでの我々の研究により、ZEP520A の DCM 溶液で 500 nm 付近に観測される過渡吸収帯は CT 錯体による吸収とフェニルモノマーラジカルカチオンによる吸収の重なりであると予想されている。Fig. 1 にあるように、TOA を添加した本年度の実験では 500 nm 付近に吸収帯が確認されるだけでなく、100 ns 後に吸収帯のわずかなピークシフトが確認された。TOA はカチオンを短寿命化させるカチオンスカベンジャーであるため、500 nm 付近の吸収帯がカチオンスカベンジャーによって短寿命化されるモノマーラジカルカチオンと短寿命化されない CT 錯体の重なりであった事が明らかとなった。

Fig. 1 において赤外領域付近に観測された吸収帯はカチオンスカベンジャーである TOA を少量添加する事で短寿命化され 100 ns 後では観測されなくなった。ポリスチレン等の溶液での過去の研究により、フェニル基のダイマーラジカルカチオンは 1200-1250 nm 付近の赤外領域を極大とした幅広い吸収帯を持つことが知られているため、これはフェニルダイマーラジカルカチオンによるものだと考えられる。ただし ZEP520A は交互共重合体であり分子内ではダイマーを形成するフェニル基が存在しないので分子間のダイマーが少量生成されたと推測できる。Fig. 2 は DCM に 200 mM ZEP520A を溶解させた溶液に電子線パルス照射して得られた赤外過渡吸収スペクトルである。フェニルダイマーラジカルカチオンと見られる幅広い吸収帯が観測されたが、その極大中心波長は 1000 nm 付近となった。ポリスチレンで観測されるフェニルダイマーラジカルカチオンは分子内ダイマーであったが、ZEP520A では分子間のダイマーであるため分子鎖によるフェニル基間の制限が少なく、より大きな電荷共鳴を起こし電荷共鳴による吸収帯が高エネルギー側である短波長側にシフトした結果だと考えられる。

### 3. 共同研究者

大島明博 (理工研 招聘研究員、大阪大学・産業科学研究所特任研究員)

保坂 勇志 (先進理工学研究科・共同原子力専攻・助手)

田川精一 (研究院、招聘研究教授、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

Yuji Hosaka, Tomoko Gowa Oyama, Akihiro Oshima, Satoshi Enomoto, Masakazu Washio, and Seiichi Tagawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **26** (6) (2013) 745-750.

##### 4.2 講演

保坂勇志、坂本瑞樹、大山智子、榎本智至、大島明博、鷲尾方一、田川精一、“パルスラジオリシス法によるポジ型塩素系電子線レジストの反応機構の研究” 第56回放射線化学討論会(2013) 広島

Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP2014) 6-9 January 2014  
Bhabha Atomic Research Centre (India)

“Present condition and evaluation of the pulse radiolysis system in Waseda University”, M. Skakamoto, Yuji, Hosaka, Kazuyuki Sakaue, Masakazu Washio, Proceedings of DEA-BRNS 12th Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP2014)  
RC-13 PP.81-82

#### 5. 研究活動の課題と展望

早稲田大学Sバンド電子銃を用いたパルスラジオリシスシステムの安定化、広帯域化を目指した研究をさらに進める。今後はSC光の高出力化・安定化によるシステム改良に加え、SC光の赤外領域を利用しフェニルダイマーラジカルカチオンや溶媒和電子を測定できるよう改良する等、各種レジスト材料の放射線化学反応を解析可能なシステムの構築を目指していく。