

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レジスト材料とその誘導体の放射線化学初期反応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。本研究において対象としているレジスト材料とは、リソグラフィ工程において微細な回路パターンを露光する前にウェハに塗布する感光性の材料であり、リソグラフィの効率や解像度・粗さを左右する重要な機能性材料である。現在のリソグラフィ技術では紫外光(UV 光)が露光光源として用いられており、ダブルパターンング・液浸露光に代表される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、UV 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。大強度の EUV 光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電子ビームを用いて、パルスラジオリシス法によるレジスト材料とその誘導体高分子の放射線化学反応初期過程に関する実験・考察を行った。

2. 主な研究成果

ポジ型電子線レジスト ZEP(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、高い解像度と感度、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。ZEP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放射線分解機構に関する報告は少ない。我々はレジストの高感度化を目指し、パルスラジオリシス法を用いた ZEP とポリスチレン系高分子の放射線化学反応初期過程に関する研究を行った。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測定する方法をパルスラジオリシス法と呼ぶ。今回報告するパルスラジオリシス実験は吸光法による溶液中過渡吸収スペクトル測定であり、大阪大学産業科学研究所の 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行われた。

前述のように ZEP はフェニル基と塩素を含む高分子である。これらを含む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 500 nm 付近の可視領域に幅広い光吸収を持つため吸光法による観測が容易であり、ZEP 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。これまでの実験により、ZEP を THF へ溶解させたサンプルにおいて CT 錯体とフェニルマルチマーラジカルカ

チオンによる弱い吸収が観測されており、この結果からフェニル基のラジカルカチオンが THF 溶媒中で生成された事が読み取れる。一方で、電子ビーム照射時にまず生成される溶媒の THF のラジカルカチオンは素早く他の THF 分子と反応しラジカルとカチオンに分離するため、フェニル基のラジカルカチオンは THF からのホール移動では生成されないと考えられる。これらの結果及び考察から、ZEP の THF 溶液において、溶質である ZEP の直接イオン化によりフェニル基のラジカルカチオンが生成されたと結論付けることができ、この事は THF 溶媒中のパルスラジオリシス実験により固体中で発生する放射線化学反応を模擬できる可能性を示唆している。

この結果を踏まえ、今年度の実験では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良く模擬できると考え、THF 環の存在下において溶液の粘度を変え溶質の動きを制限した環境下での実験を行った。THF 環を含む高粘度環境を実現するため、ポリ α -アリルオキシメチルアクリル酸メチル (以下、THF ポリマー) (日本触媒) を用いた。

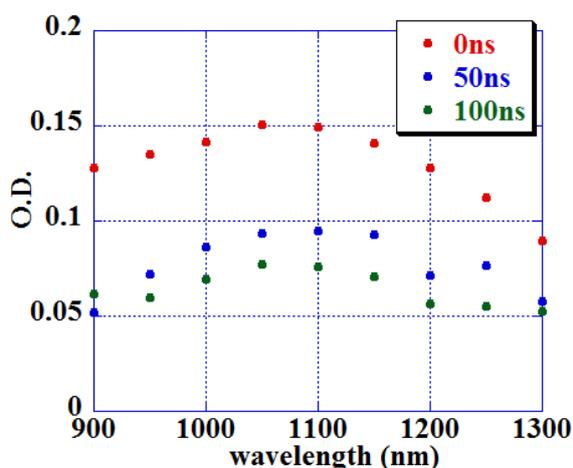


Fig. 1 NIR Transient absorption spectra in 200 mM polystyrene and 2.7 M poly (α -allyloxymethyl methyl acrylate) solution in MEK

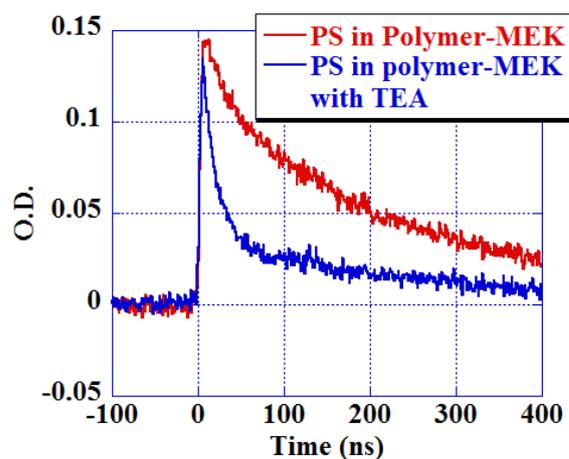


Fig. 2 Time dependence of transient absorption in the solution with TEA and without TEA at 1100 nm

THF ポリマーはメチルエチルケトン(MEK)に溶解した状態であったため今回の実験では MEK を溶媒として用いた。しかし ZEP では MEK に対する溶解度に問題があったため、まずは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溶解させ実験を行った。Figure 1 に 200 mM ポリスチレンを溶解させた溶液での近赤外での過渡吸収スペクトルを示す。近赤外ではフェニル基のマルチマーラジカルカチオンによる電荷共鳴の吸収帯が存在することが知られており、ポリスチレン溶液ではジクロロメタン等の塩素系溶媒中で約 1200 nm を中心とした過渡吸収光吸収スペクトルが報告されている。ゆえに Figure 1 にみられる 1100 nm を中心とした幅広い光吸収はフェニルラジカルカチオンによるものと推測できるが、確証を得るためさらにカチオンスカベンジャーとして 20 mM のトリエチルアミン(TEA)を添加し実験を行った。1100 nm における TEA 有無での過渡吸収挙動の差異を Figure 2 に示す。1100 nm の吸収は TEA の添加により短寿命化したことが明らかであり、この結果からフェニルラジカルカチオンがこの系でも生成されていることが確認された。高濃度の THF 環が存在しているため溶質のポリスチレンが直接イオン化され生成したフェニルラジカルカチオンが観測されている可能性があり、今回の実験結果はレジスト固体中における放射線化学反応を解明するための知見となる。

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

4.2 総説・著書

4.3 講演

“Study on Early Reactions of the Chlorinated Electron Beam Resist with Pulse Radiolysis”, the 5th Asia Pacific Symposium on Radiation Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo, September 2014.

早稲田大学におけるスーパーコンティニウム光を用いたパルスラジオリシスシステム開発、伊藤孔明、添田 雄史、保坂 勇志、坂上 和之、鷲尾 方一、日本物理学会第 70 回年次大会

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 会長

5. 研究活動の課題と展望

今回の結果により高粘度の THF ポリマー環境下でもフェニルマルチマーラジカルカチオンが観測された。今後は THF ポリマー溶液の濃度・粘度を変化させて実際のレジストの使用環境を再現し、パルスラジオリシス法による固体中初期反応の解明を計画している。固体レジスト中での放射線化学反応初期過程が解明できればレジストの高感度化・半導体素子の高集積化への寄与が可能であり、産業に大きく貢献できる研究である。