パルスラジオリシスによるフェニルスルホン化合物の放射線化学反応

Radiation chemical reactions of phenylsulfones by using pulse radiolysis

*岡本 一将[1,2]，河合 俊平[1]，山本 洋揮[2]，古澤 孝弘[2]
[1]北海道大学，[2]大阪大学

電子線パルスラジオリシス法により、ジフェニルスルホン誘導体溶液の過渡吸収分光測定を行った。ラジカルカチオンとアニオンは共に近赤外波長領域に特徴的な吸収を示し、室温下において分子内ダイマーラジカルカチオンとダイマーラジカルアニオンの形成が明らかとなった。

キーワード：電子線パルスラジオリシス，ジフェニルスルホン，レジスト材料，分子ダイナミクス

1. 緒言

半導体集積回路製造における低コストでの微細化の要求から、露光源として波長 13.5 nm の EUV 光(Extreme ultraviolet)を用いる EUV リソグラフィが導入されようとしている。しかし、特に 3 つの性能指数(感度、解像度、ラフネス)の要求値を同時に満たすレジストの開発が課題となっている。最近、ジフェニルスルホン誘導体(Ph_2SO_2)の一つであるジ-*p*-トリルスルホン (Fig. 1, X = CH_3)をレジストに添加することで、酸収量が増加し、レジスト性能の改善効果があることが明かとなった [1]。本研究では、ジフェニルスルホン誘導体の放射線誘起短寿命活性種をパルスラジオリシス法により調べた。

2. 実験

Fig.1 に示す 4,4`位を置換した Ph_2SO_2 を 1,2-ジクロロエタンまたはテトラヒドロフランへ加え、阪大産研の 26 MeV L-バンド電子線ライナックからの電子線を照射するナノ秒パルスラジオリシス装置によりそれぞれラジカルカチオン、アニオンの時間挙動について調べた。分子軌道計算は Gaussian09 を用いた。

3. 結果と考察

パルスラジオリシスの結果、近赤外波長域にダイマーラジカルカチオンおよびアニオン起因の電荷共鳴バンドを示した。Ph_2SO_2 はベンゼン環同士がハの字の構造を持ち、スルホニル基(-SO_2-)がベンゼン環の回転を制限することから、それぞれ余剰ホールと電子の分子内の電荷共鳴を示すと考えられる。また、Table1 に示すように分子軌道計算から求めたベンゼン環の面間距離が増加するに伴い、吸収極大波長(λ_{MAX})は長波長シフトし、良い相関が得られた。

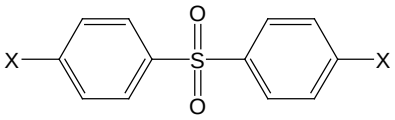

Fig.1 Chemical structure of diphenyl sulfones (Ph_2SO_2).

Table1. Interplanar distances between phenyl rings of Ph_2SO_2 and absorption maxima (λ_{max}) of the charge resonance bands [radical cations (+) and anions (−), respectively].

X	Interplanar distance/ nm		λ_{max}/ nm	
	+	−	+	−
H	0.499	0.506	1200	1050
CH_3	0.500	0.507	1350	1100
OCH_3	0.504	0.505	1600 <	1050

参考文献

[1] S. Fujii, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, and T. Itani, Jpn. J. Appl. Phys. 56 (2017) 06GD01.

*Kazumasa Okamoto[1,2], Syunpei Kawai[1], Hiroki Yamamoto[2], and Takahiro Kozawa[2]
[1]Hokkaido Univ., [2]Osaka Univ..