

メタル酸化物レジスト配位子の放射線誘起反応過程の解明

Study on radiation-induced reaction processes of ligands of metal oxide resist

*池内 健吾¹, 室屋 裕佐¹, 古澤 孝弘¹, 山下 真一², 小室 嘉崇³, 川名 大助³, 山崎 晃義³

(1. 阪大産研, 2. 東大院工, 3. 東京応化)

近年、EUV リソグラフィーの分野において、メタルレジストが注目されている。そこで本研究では、パルスラジオリシス法を用いて、各種カルボン酸配位子の放射線誘起反応について調べた。その結果、配位子である MAA の中間活性種が σ -TA の中間活性種よりも不安定であることがわかった。

キーワード：パルスラジオリシス、メタルレジスト、カルボン酸配位子、ビーム誘起反応

1. 緒言

近年、EUV リソグラフィーの分野において、EUV に対する感度やエッチング耐性が高いメタルレジストが次世代レジスト材料の一つとして、注目されている^[1]。先行研究から、ビーム照射によってカルボン酸配位子の構造が変化し、不溶化に影響を与えるいくつかの仮説が提唱されているが詳細はよく分かっていない。ナノ秒パルスラジオリシスに基づいた一つの仮説として^{[2][3]}、酸性条件下では不飽和脂肪族カルボン酸に電子が反応し、次に α 炭素にプロトンが付加する反応経路が不溶化に繋がることが提唱されている。しかし、塩基性条件下では反応が遅く、反応の詳細がわかっていない。そこで本研究では、塩基性条件下を含め、不溶化の機構解明を目的として、時間領域を変え、パルスラジオリシス測定を行うことで、カルボン酸と電子の反応生成物や中間体を調べた。

2. 実験

試料には溶質として飽和脂肪族カルボン酸(メタクリル酸(MAA), チグリ酸(TiA), アンゲリカ酸(AA))と芳香族カルボン酸(安息香酸(BA), σ -トルイル酸(σ -TA), p -トルイル酸(p -TA)), 溶媒として超純水、ラジカル捕捉剤として tert-ブチルアルコール、pH 調整剤として NaOH を用いて試料を調整した。試料は Ar ガスで脱気した。調整した試料に対して、パルスラジオリシスを行い、スペクトルと時間挙動を調べた。

3. 結果・考察

塩基性条件の過渡吸収スペクトル($\sim 20 \mu\text{s}$)を図 1, 図 2 に示す。 σ -TA は 2 種類の吸収($\sim 380 \text{ nm}$, $400\sim 500 \text{ nm}$)が確認された。一方、MAA は 1 種類の吸収($\sim 420 \text{ nm}$)が確認された。 σ -TA と MAA の中間活性種の吸収帯(340 nm)のタイムプロファイルを図 3 に示す。それぞれのタイムプロファイルは二次反応の関数に fitting でき、 σ -TA の方が MAA より減衰が遅いことが分かった。中間活性種の同定および反応機構について当日報告する。

参考文献

- [1] T. Kozawa, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, 036501 (2019)
 [2] T. Yamada, Jpn. Appl. Phys. **58**, 036503 (2019)
 [3] T. Yamada, Jpn. Appl. Phys. **58**, 096504, (2019)

*Kengo Ikeuchi¹, Yusa Muroya¹, Takahiro Kozawa¹, Yamashita Shinichi², Yoshitaka Komuro³, Daisuke Kawana³, Akiyoshi Yamazaki³

¹ISIR, Osaka Univ., ²Univ. Tokyo, ³Tokyo Ohka Kogyo.

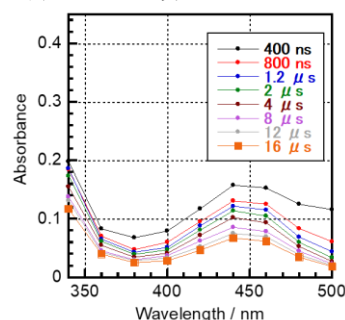


図 1. 3 mM σ -TA 水溶液の過渡吸収スペクトル(pH : 9.45, Dose : 113 Gy)

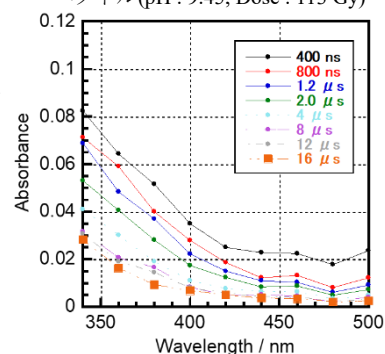


図 2. 3 mM MAA 水溶液の過渡吸収スペクトル(pH : 10.1, Dose : 113 Gy)

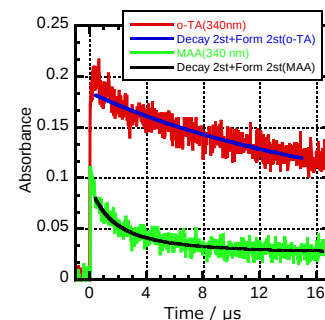


図 3. $20 \mu\text{s}$ 領域における σ -TA 及び MAA タイムプロファイル(340 nm)の fitting 結果