

## メタル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 process of metal resist ligands

\*大塚 友恵<sup>1</sup>, 室屋 裕佐<sup>1</sup>, 古澤 孝弘<sup>1</sup>, 池田 卓也<sup>2</sup>, 小室 嘉崇<sup>2</sup>, 川名 大助<sup>2</sup>

<sup>1</sup>阪大産研, <sup>2</sup>東京応化

次世代レジスト材料であるメタルレジストの配位子として用いられるカルボン酸(8種類)について、 $\gamma$ 線照射によってカルボン酸から生じた  $\text{CO}_2$  をガスクロマトグラフにより測定することにより脱炭酸過程を調べた。また、異なる溶媒や添加剤を用いることで反応系を制御し、 $\text{CO}_2$  生成効率や反応経路を考察した。

**キーワード:** メタルレジスト, カルボン酸配位子, 生成物分析, 放射線誘起反応

### 1. 緒言

近年、EUV リソグラフィの分野において、メタルレジストと呼ばれる金属酸化物とカルボン酸配位子で構成されたレジストが次世代レジスト材料の一つとして期待されている[1]。材料設計の指針を得るため、不溶化過程を含めた反応機構の解明が求められている。これまでに、いくつかの仮説が提唱されているが、明らかではない。本研究では、仮説の一つであるカルボン酸の放射線誘起反応による脱炭酸過程について、ガスクロマトグラフィーを用いて  $\text{CO}_2$  の生成効率(G 値)や反応経路を調べた。

### 2. 実験

試料には、溶質として不飽和カルボン酸、芳香族カルボン酸、飽和カルボン酸を用いた。また、反応する活性種(ラジカルカチオン・電子・OH ラジカルなど)を制御するため、溶媒・添加剤・置換ガス等を選択した。これに  $\gamma$  線を照射した後、気相をガスクロマトグラフで測定し、カルボン酸から生じる  $\text{CO}_2$  の G 値(/100 eV)を評価した。

### 3. 結果と考察

表 1 には、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶媒条件及び  $\text{H}_2\text{O}$  溶媒(*t*-BuOH 添加)条件の  $G_{\text{CO}_2}$  値(/100 eV)を比較した結果を示した。カルボン酸は、酸性条件では  $\text{R-COOH}$ 、塩基性条件では  $\text{R-COO}^-$  を初期状態として持つ。パルスラジオリシス法により  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中ではカチオンラジカル、酸性水溶液では中性ラジカル( $\alpha$ -炭素ラジカル)が、塩基性水溶液ではアニオンラジカルが中間体として生成すると分かっている[2]。これより、カチオンラジカル由来の  $G_{\text{CO}_2}$  が最も高く、中性ラジカル( $\alpha$ -炭素ラジカル)とアニオンラジカルでは差があまり見られなかった。また、不飽和カルボン酸ではメタクリル酸(MAA)、芳香族カルボン酸では安息香酸(BA)、飽和カルボン酸では(AcA)の  $G_{\text{CO}_2}$  が平均して高かった。これより、メチル基が少ない構造のカルボン酸の  $G_{\text{CO}_2}$  が高いことが分かった。本研究により、配位子の脱炭酸効率がラジカル種及びカルボン酸の種類に依存すると分かった。

#### 参考文献

[1] T. Kozawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 036501 (2019).

[2] K. Ikeuchi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* (2021), in press.

表 1.  $\gamma$ 線照射による各種カルボン酸溶液の  $G_{\text{CO}_2}$ (/100 eV)値.

	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$ (酸性)	$\text{H}_2\text{O}$ (塩基)
MAA	0.53	0.18	0.17
TiA	0.37	0.082	0.20
AA	0.47	0.092	0.092
BA	0.71	0.47	0.47
o-TA	0.38	0.29	0.11
p-TA	0.77	0.23	0.082
AcA	1.8	0.022	0.092
IBA	1.3	0.062	0.00

(Note)

MAA: メタクリル酸、TiA: チグリン酸、AA: アンゲリカ酸、BA: 安息香酸、*o*-TA: オルトトルイル酸、*p*-TA: パラトルイル酸、AcA: 酢酸、IBA: イソ酪酸

\*Tomoe Otsuka<sup>1</sup>, Yusa Muroya<sup>1</sup>, Takahiro Kozawa<sup>1</sup>, Takuya Ikeda<sup>2</sup>, Yoshitaka Komuro<sup>2</sup>, Daisuke Kawana<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ISIR, Osaka Univ., <sup>2</sup>Tokyo Ohka Kogyo.