

## スズ含有レジストの放射線誘起反応機構の解明

## Study on radiation-induced reaction mechanism of EUV resist containing Sn

\*高田 結以<sup>1</sup>・室屋 裕佐<sup>1</sup>・古澤 孝弘<sup>1</sup>・榎本 智至<sup>2</sup>・Bilal Naqvi<sup>3</sup>・Simone De Danilo<sup>3</sup><sup>1</sup>阪大産研・<sup>2</sup>東洋合成・<sup>3</sup>imec

本研究では、高分子側鎖にスズ錯体を持つ EUV レジストの設計指針の獲得を目的とし、電子線パルスラジオリシス法を用いた初期過程解析と、ガンマラジオリシス法を用いた生成物分析により、放射線誘起反応機構を調べた。

キーワード：放射線化学反応 有機スズ側鎖 EUV レジスト 単一成分 パルスラジオリシス

## 1. 緒言

昨今、EUV リソグラフィにおいて、EUV 吸収断面積の大きいスズを含む高感度なレジストの開発が期待されている<sup>1)2)3)</sup>。また、二次電子の有効利用が求められており、放射線化学反応のメカニズム解明を通じた材料設計が重要である。本研究では、高分子側鎖にスズ錯体を持つ EUV レジストの設計指針の獲得を目的とし、電子線パルスラジオリシス法を用いた初期過程解析と、ガンマラジオリシス法を用いた生成物分析により、有機スズ錯体および側鎖にスズ錯体を持つ二元共重合高分子の反応機構を調べた。

## 2. 実験

実験に用いた試料の分子構造を **Figure 1** に示す。側鎖構造の Tetraphenyl tin (TPSn)、スズ錯体モノマーの triphenyl (4-vinylphenyl) stannane (TPSnSt)を溶質としてシクロヘキサンに溶解し、種々の捕捉剤を添加することで反応を制御した。また、TPSnSt と酸発生剤の共重合高分子 DIRP74 は、種々の溶媒に溶解することで反応を制御した。試料溶液を Ar ガスで置換した後、電子線パルスラジオリシス測定を行い、スペクトルと時間挙動を調べた。また、試料に対し、Co-60 を線源とした $\gamma$ 線照射を種々の線量にて行い、照射後試料の液相を高速液体クロマトグラフィーにて分析した。

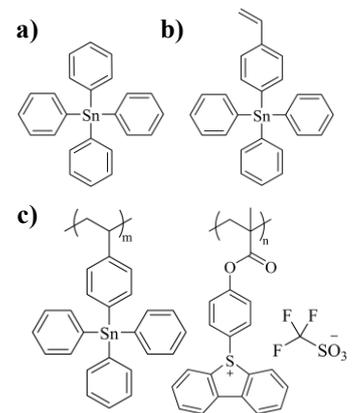
## 3. 結果と考察

パルスラジオリシス測定では、有機スズ錯体、高分子ともに、ホール及び二次電子が移動することで生成した反応中間体が観測された。また、中間体は反応次数が一次で減衰した。両反応系での TPSn の 2  $\mu$ s 領域におけるスペクトルを **Figure 2** に示す。

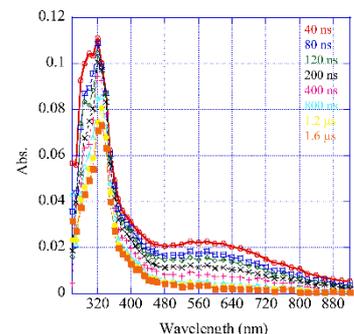
生成物分析では、生成物の同定と各 G 値(molec. / 100 eV)を算出した。カチオン反応系にて、スズ錯体へのホール移動を経て配位子分解が起こることが明らかとなった。DIRP74 では、カチオン反応系にてベンゼンの生成が、電子反応系にてジベンゾチオフェンの生成が確認された。ホール移動後はスズ錯体の配位子が、電子移動後は酸発生剤の分解が起こることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) T. Kozawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, 036501 (2019)
- 2) G. Kubjak *et al.*, *Proc. SPIE*, 3331, 81 (1998)
- 3) J. Pankert *et al.*, *Proc. SPIE*, 6151, 61510 Q (2006)

\*Yui TAKATA<sup>1</sup>, Yusa MUROYA<sup>1</sup>, Takahiro KOZAWA<sup>1</sup>, Satoshi ENOMOTO<sup>2</sup>, Bilal NAQVI<sup>3</sup>, Simone De DANILLO<sup>3</sup><sup>1</sup>SANKEN, Osaka Univ., <sup>2</sup>Toyo Gosei Co., <sup>3</sup>imec

**Figure 1.** Structures of a) TPSn, b) TPSnSt, and c) DIRP74 ( $m=n=1$ ).



**Figure 2.** Absorption spectrum of TPSn on 2  $\mu$ s scale.