

パルスラジオリシスによるポリヒドロキシスチレン固体中での 脱プロトン化反応に関する研究

Study on Deprotonation Reaction of Solid Poly(4-hydroxystyrene) by Using Pulse Radiolysis

○山本洋揮¹, 岡本一将², 古澤孝弘¹

ISIR Osaka University¹, Hokkaido University²

Hiroki Yamamoto¹, Kazumasa Okamoto², and Takahiro Kozawa¹

E-mail: hiroki@sanken.osaka-u.ac.jp

微細化が進むにつれて、次世代リソグラフィ用レジスト材料に対する要求が厳しくなっている。とりわけ、感度、解像度、レジストパターン幅の揺らぎ(LWR)のトレードオフの問題を大開することが期待されている。この問題を打開して 11 nm 以下のパターンを実現させるには、レジスト中でどのような反応が起こっているかを理解するための基礎研究が非常に重要である。レジスト材料は高分子を主成分とした固体成分で構成され、イオン化放射線によって付与されるエネルギーの大部分が高分子に吸収される。その初期反応で高分子のイオン化が起こった後、それぞれの素反応が誘起されるので、固体高分子中の放射線化学反応が最終的に材料中に形成される酸の発生量に直接影響する。本研究では、ポリ(4-ヒドロキシ)スチレン (PHS) 固体中の反応中間体について電子線パルスラジオリシス法で観測し、PHS ダイマーラジカルカチオンの観測とその生成量を見積もった。

PHS 系高分子は、酸形成のプロトン源となることが知られているのでベースポリマーとして広く用いられている PHS を使用した。溶剤としてテトラヒドロキシフラン (THF) またはプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PEGMEA)を用いた。これらのサンプルを、大阪大学産業科学研究所 LINAC からの電子線 (28MeV、パルス幅 8 ns)を励起源とするパルスラジオリシス法で固体中での反応中間体の観測を行った。

Figure 1 は THF に溶かした PHS から作製した固体 PHS のパルスラジオリシスで得られた過渡吸収スペクトル (0 ns, 100 ns, 250 ns) を示す。この近赤外領域におけるブロードな吸収は PHS ダイマーラジカルカチオンの電荷共鳴バンドである。同様に、PEGMEA に溶かした PHS から作製した固体 PHS のパルスラジオリシスも同じ吸収バンドが観測された。この吸収バンドは 250 ns 以内では減衰しなかった。PHS のダイマーラジカルカチオンの放射線化学的な収量である G 値 (吸収線量 100 eV に対して発生する分子数)を算出すると 0.16 であった。このように、固体中での PHS の反応中間体の観測に成功した。

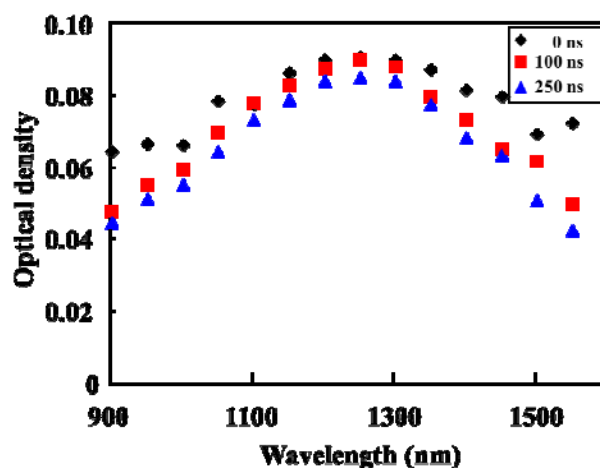


Figure 1. Transient absorption spectra of solid PHS (THF) at 0, 100, and 250 ns after pulse (900~1600 nm).