

フッ素系 EUV レジストモデル分子の放射線誘起初期過程

Radiation-Induced Primary Process of Model Molecules of Fluorinated EUV Resist

阪大産研¹, 量研機構² °岡本 一将¹, 山本 洋揮², 小林 一雄¹, 古澤 孝弘¹

Osaka Univ.¹, QST², °Kazumasa Okamoto¹, Hiroki Yamamoto²,

Kazuo Kobayashi¹, Takahiro Kozawa¹

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

緒言:

これまで極端紫外線 (EUV) や電子線リソグラフィなどで起こる半導体加工用レジスト材料中の放射線化学反応機構の研究が行われてきた。2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル (HFP) 基は OH 基とフッ素を含み、ArF リソグラフィ用レジストならびに液浸用トップコート等に導入されている。また、フッ素の原子吸収係数が大きいことから、EUV レジストのベース樹脂としても、HFP 基を含む高分子は有望である。最近我々は HFP 置換ポリスチレンのパルスラジオリシスによる時間分解吸収分光測定を行ったが、その反応初期過程の詳細は明らかにされなかった[1]。そこで本研究では、モデルとなるベンゼン誘導体のラジオリシス実験および密度汎関数法 (DFT) に基づき、生成するラジカルイオン種に関する放射線誘起初期過程について調べた[2]。

実験:

Fig.1 に示す HFP 基が 1 または 2 箇所置換されたベンゼン誘導体(HFBs) (99%, セントラル硝子)をテトラヒドロフラン(THF)および 1,2-ジクロロエタン(DCE)等の溶媒にそれぞれ添加した溶液を石英セルに入れ、サンプルを調製した。時間吸収分光測定は、阪大産研 L-バンドライナックからの 26 MeV 電子線を照射源とするナノ秒パルスラジオリシスを用いた。また、⁶⁰Co によるガンマラジオリシスも同様に行った。

結果と考察:

溶媒を変えることにより、HFBs の正・負ラジカルイオン種を選択的に生成した。DCE からのホール移動により生成した HFBs ラジカルカチオンは、脱プロトン反応により減衰すると考えられるが、2つの HFP 基を含む場合、立体障害によりベンゼン環のスタッキングを妨げることが明らかとなった。また、HFBs ラジカルアニオンは、

THF 中の溶媒和電子と反応して生成するが、電子線照射後数百ナノ秒の範囲内で特徴的なスペク

トルシフトを示した。低温分光法と密度汎関数計算の結果と合わせることで、HFP 基上でのイオン-ラジカル解離反応が明らかとなった。

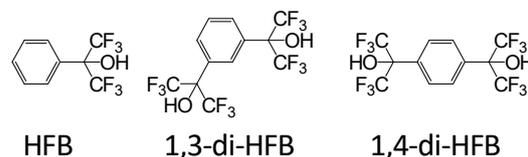


Fig.1. Chemical structures of HFBs used in this study.

References

[1] N. Nomura et al., Jpn. J. Appl. Phys. 54 (2015) 06FE03.

[2] K. Okamoto et al., J. Phys. Chem. A 121 (2017) 9548.