

電子線パルスラジオリシス法によるポリ α メチルスチレンの照射効果の研究

STUDY ON IRRADIATION EFFECT OF POLY α METHYLSTYRENE BY ELECTRON BEAM PULSE RADIOLYSIS

内田朋哉^{#,A)}, 花井周太郎^{A)}, 坂上和之^{A)}, 鷲尾方一^{A)}
Tomoya Uchida^{#,A)}, Shutaro Hanai^{A)}, Kazuyuki Sakae^{A)}, Masakazu Washio^{A)}
^{A)} Research Institute for Science and Engineering, Waseda University

Abstract

Electron beam lithography is one of the microfabrication techniques using electron beams. By using a substance whose solubility changes by electron beam irradiation (resist), it can be divided into an irradiated part and a non-irradiated part after development. ZEP520A has excellent performance as a resist material for electron beam lithography. However, all of the mechanisms of radiation reaction of ZEP520A have not been evaluated for 20, and evaluation of the reaction mechanism is expected to lead to the further development of lithography technology. We analyzed the reaction of poly α methylstyrene which is part of the structure of ZEP520A and polystyrene which is similar to poly α methylstyrene structure, using pulse radiolysis. These two substances have a difference whether the behavior when irradiated with radiation decomposes or crosslinks. In this presentation we will report the experimental results and discussions.

1. はじめに

放射線化学反応を利用したものの一つとして微細加工技術がある。リソグラフィーという技術では基板などにレジストと呼ばれる材料を塗布し露光することで、レジスト材料の物性が変化し、照射した部分のみ現像液に対する溶解度が変化する。その基盤を現像液に浸すことである部分だけを残す、もしくは削ることが可能なのである。通常リソグラフィーというと光を照射することでパターンを描くフォトリソグラフィーがあげられる。しかし露光源としてX線や電子線を用いたリソグラフィーも存在し、それぞれに用いるレジスト材料も異なる。

ZEP520A は電子線を用いたリソグラフィーのレジスト材料として、従来のそれと比べ非常に優れた性能をもつ物質である(Figure 1)。しかし開発から 20 年以上経過したのにもかかわらず、反応機構の解明のすべては解明されていない。そのため ZEP520A の反応機構の解明がレジスト材料の開発、さらには微細加工技術の向上につながると思われる。

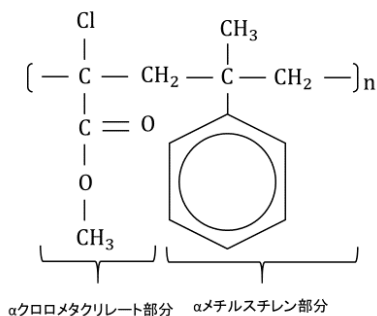


Figure 1: Structure of ZEP520A.

Figure 1 からわかるように ZEP520A は構造が α クロロメタクリレート部分と α メチルスチレン部分に大きく二つに分かれている。反応機構の解明をする際に二つの

パートが絡んでいると、どの反応がどちらの部分によるものなのかが判別がつかず複雑化してしまう。そのため、それぞれ別々に反応過程を研究し何が起きているのかを探ることは非常に有意義な実験である。そこで ZEP520A の基礎研究として、構造の一部である α メチルスチレンと、それに構造がよく似たポリスチレンの反応研究を、パルスラジオリシス法を用いて行った。構造はよく似ているがポリ α メチルスチレン、ポリスチレンには放射線の照射によって分解するか架橋するかといった違いがある。

2. パルスラジオリシス

パルスラジオリシスは放射線と物質の相互作用直後の反応過程を分析するための手法である。吸光法パルスラジオリシスの測定原理を Fig. 2 に示す。

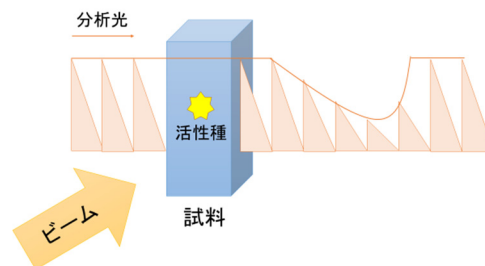


Figure 2: Measurement principle of pulse radiolysis.

パルス状の放射線を試料に照射し、そこで生じるラジカルや励起状態などの中間活性種の挙動を時間経過とともに追跡することで反応解析を行う。本実験で用いられたパルスラジオリシスは吸光法パルスラジオリシスと呼ばれるものである。放射線を照射し、生成した活性種に分析光を透過させ、その前後の光強度から生成した活性種の量を O.D.(光学密度)という形で評価する。O.D.は次の式で定義される。

[#] yaoid4r@asagi.waseda.com

$$O.D. \equiv \log_{10} \frac{\text{透過前の光強度}}{\text{透過後の光強度}} = \epsilon cl \quad (1)$$

ϵ は活性種固有の係数、 l は透過距離である。そのため光強度から求めた O.D.の変化から活性種の濃度 c の変化が観察できる。

3. 実験セットアップ・実験方法

3.1 セットアップ

実験で使用した電子線加速器のビームラインを Fig. 3 に示す。

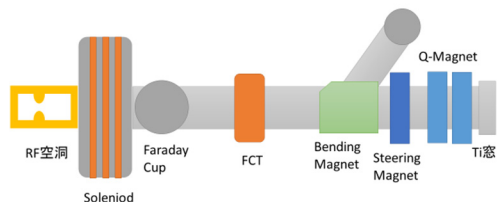


Figure 3: Experimental setup of electron beam.

早稲田大学では CsTe フォトカソード RF-Gun を保有している。生成した電子ビームは Solenoid、Q-Magnet で収束され試料に照射される。測定時の電子ビームのエネルギーは約 4MeV、電荷量は 1.3nC/bunch であった。

分析光を含めたパルスラジオリシス全体のセットアップを Fig. 4 に示す。

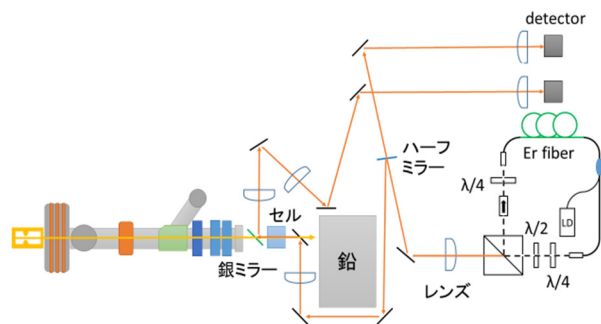
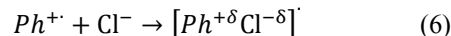
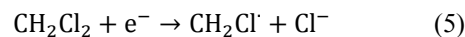
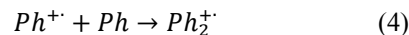
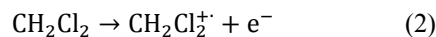


Figure 4: Nano-second pulse radiolysis setup.

今回の実験では分析光として Er ファイバーレーザーを用いた。パルス発振させたレーザーを輸送し、試料が溶解しているセルに透過させ、その強度を detector で測定する。このセットアップでの時間分解能は 22ns となっている。

3.2 方法

試料のポリ α メチルスチレン、ポリスチレンは濃度 0.1mol/L でジクロロメタンに溶解させて、360kGy 照射 (3000shot)ごとに O.D.を測定した。ジクロロメタン溶媒は ZEP520A の α クロロメタクリレート部分の塩素が反応性の高さに関わっていると考えられている。ジクロロメタン中での反応は次のようになっていると考えられる。



それぞれの式の内容について簡単に説明する。式(2)は溶媒のイオン化である。パルスラジオリシスでは溶媒のイオン化が最初にかかる。式(3)はホール移動を示している。最初に生成したラジカルカチオンはイオン化エネルギーの低い方にホール移動する傾向があり、イオン化エネルギーの低いフェニルリングにラジカルカチオンが移動する。式(4)はダイマーラジカルカチオンの生成である。今回の実験で分析光として用いた Er ファイバーレーザーの波長 1550nm では、ちょうど吸収帯にあたりこのダイマーラジカルカチオンの生成が観察できる。式(5)は解離性電子付着反応を示している。最後の式(6)が電荷移動錯体の生成についての式である。この錯体が消滅する際に塩素原子が水素を引き抜く。この引き抜き先の違いにより、ポリ α メチルスチレンとポリスチレンの放射線に対する反応の違い、すなわち分解と架橋の違いが表れる。

4. 結果、考察

4.1 測定結果

ポリ α メチルスチレン、ポリスチレンの測定結果を Fig. 5 に示す

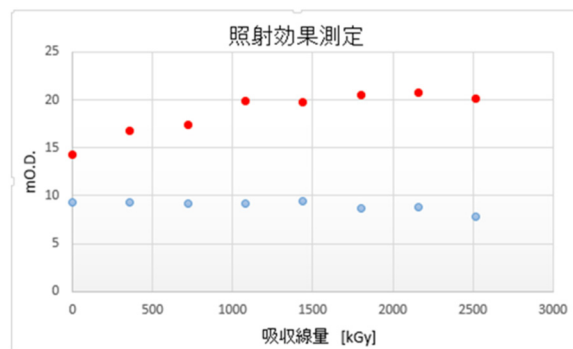


Figure 5: Irradiation effect ポリ α メチルスチレン(red), ポリスチレン(blue).

線量を上げるとポリ α メチルスチレンの O.D.が上昇していくのに対し、ポリスチレンは減少していくことが確認できた。またポリ α メチルスチレンの吸収過渡波形についての結果を Fig. 6 に示す。

照射開始後すぐの(a)とそうでない(b)では吸収波形に違いが確認できる。(a)と比較し(b)では活性種の寿命が長くなっている。

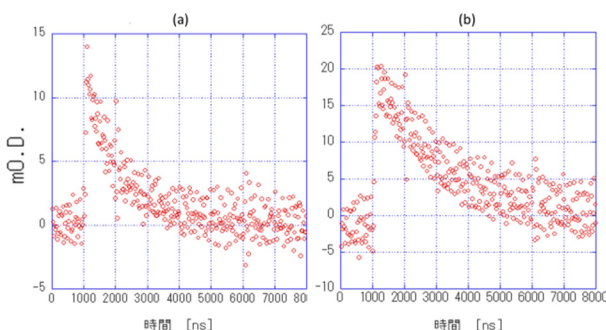


Figure 6: Absorption form (a)1.8kGy, (b)2520kGy.

4.2 考察

Figure 6 の結果より放射線照射により照射開始のダイマーラジカルカチオンとは異なる活性種が照射経過により観察できていると考えられる。確認できるダイマーラジカルカチオンの生成には平山則というものがある[1]。平山則は 2 つのフェニルリングが炭素 3 つ分の距離のときのみダイマーラジカルカチオンが生成するというものである(Figure 7)。

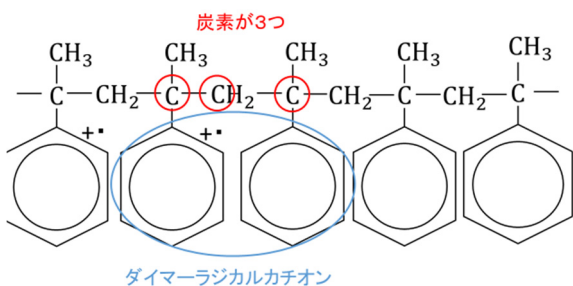


Figure 7: Hirayama's Law.

O.D.の変化の考察として、ポリ α メチルスチレンが分解によって Fig. 8 のようになったとする。

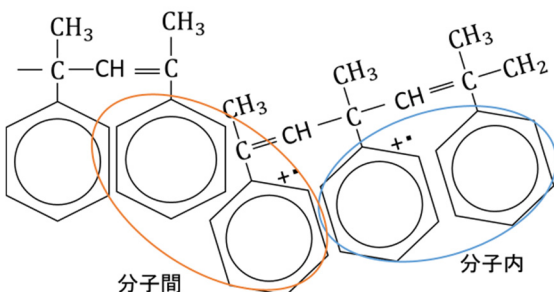


Figure 8: Different Ph_2^+ .

平山則では炭素 3 つのときのみダイマーラジカルカチオンが生成するとされているが、実際には炭素 3 つ分の距離に近づいたときにも分子間のダイマーラジカルカチオンを生成すると考えられる。分子間のダイマーラジカルカチオンが生成されやすくなったため、分解を示すポリ α メチルスチレンでは O.D.の増加が観察されたと考えら

れる。

一方ポリスチレンでは、当初観察できていた分子間のダイマーラジカルカチオンが架橋によって観察されにくくなったことによって O.D.の減少が観察されたと考えられる。

またポリ α メチルスチレンの O.D.の上昇傾向は高線量照射では見られなくなっている。このことから試料の分解がこれ以上進まない状態まで進行していると予想することができる。

5. まとめと今後

ポリ α メチルスチレンとポリスチレンの照射効果の観察を行った。似た構造でありながら、分解と架橋という異なる放射線反応を示すことに起因する反応性の違いを確認することができた。

今後は測定精度の向上に加え、照射試料の分解、架橋の進行度合いの確認を分子量測定でおこない、実験結果と照らし合わせる必要があると考えている。またフェニルリングを持ったその他のポリマーで似たような結果が得られるか確認していく予定である。

参考文献

- [1] Fumio Hirayama, Intramolecular Excimer Formation. I. Diphenyl and Triphenyl Alkanes, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 1965.