The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Radiation Chemical Studies on Acid Generation in Irradiated Polymer Matrices
Author(s)	中野, 温朗
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46928
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【18】

氏　　名	中野温朗（なかの あつろう）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　20281　号
学位授与年月日	平成18年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Radiation Chemical Studies on Acid Generation in Irradiated Polymer Matrices （放射線照射された高分子マトリクス中の酸発生に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授　田川　精一 （副査） 教授　大島　巧　教授　小松　満男　教授　桑畑　進 教授　甲斐　泰　教授　林　高史　教授　今中　信人 教授　平尾　俊一　教授　宇山　浩　教授　町田　憲一

論文内容の要旨

本論文では、電子線や極短紫外線といった電離放射線を利用する次世代リソグラフィ用レジスト材料の開発指針を与えるために、固体マトリクス中での酸発生反応機構を解明し、主成分である高分子と酸発生剤の放射線化学と酸発生量との関連性を調べた。

第1章では、本研究の背景や意義、目的について述べた。

第2章では、固体マトリクス中の酸発生機構の解明に取り組んだ。酸形成過程はポリメタクリル系高分子中のパルスラジオリシスにより解析した。放射線の電離作用による高分子イオン化過程を経て誘起される電荷移動、カチオンラジカル種からの脱プロトン反応、及びマトリクス中のプロトン拡散を観測した。効果的な電荷移動とプロトン発生・拡散が誘起されるポリメタクリル酸メチル中において、高効率な酸形成が確認された。

第3章では、高分子の放射線化学と酸発生量との関連性を調べた。第2章で提案した酸発生機構から、酸形成過程で電子捕捉しやすい高分子及びカチオン種から脱プロトンされにくい高分子中では酸発生量が低下するという予測の下、電子反応性を持つポリヘキサフルオロアルコールスチレンと脱プロトンされにくいポリメトキシスチレンをモデル高分子として、電子反応性を持たず脱プロトンされやすいポリヒドロキシスチレンと酸発生量を比較した。高分子に由来する二つの要素が酸発生量を減少させる現象を観測できた。

第4章では、酸発生剤の放射線化学と酸発生量との関連性を調べた。第2章の酸発生機構から、高い電子反応性をもつ酸発生剤が高効率な酸発生量をもつという予測の下、テトラヒドロフラン溶液中で放射線の電離作用により発生する電子が熱化された後に形成する溶媒和電子の捕捉反応を解析した。また、酸発生量はポリメタクリル酸メチルとポリヒドロキシスチレン中で調べた。イオン性酸発生剤が電子反応性・酸発生量ともに高効率な値を示したが、両者の間に明確な関連性はなかった。そこで、電離作用で発生する電子が熱化する前の電子（熱化前電子）との反応を解析したが、熱化電子（溶媒和電子）との反応性に反映されない結果を得た。これにより、酸発生剤の電子反応性が熱化電子・熱化前電子との反応に寄与されること、その酸発生効果が両者の影響を受けることを指摘した。

以上が本論文の要旨である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、電子線や極短紫外線といった電離放射線を利用する次世代リソグラフィに応用できる化学増幅型レジストの開発指針を与えるために、レジスト性能を決定する決定的な因子である“酸発生量”の制御を目指し、反応解析という基礎的なアプローチから研究に取り組んでいる。本論文によって得られた主たる研究成果は以下の通りである。

(1) ポリメタクリル系高分子を利用して、パルスラジオリシス法により固体マトリクス中での酸発生機構を解明し、酸発生量を決定する酸形成過程を提案した。また、低吸収線量下での固体高分子中の酸発生量の測定に成功し、ポリメタクリル酸メチル中において高効率な酸形成を観測した。

(2) ポリヒドロキシスチレン系高分子を利用して、高分子の放射線化学反応と酸発生量との関連性を解明し、高い酸発生効率をもつ高分子が満たすべき条件を示した。

(3) 高い酸発生効率をもつ単量体の共重合化により、高分子の酸発生量が向上する現象を観測した。

(4) 酸発生剤の電子捕捉能と酸発生量との関連性を解明し、イオン性酸発生剤が高い電子捕捉能及び酸発生量もつ事実を示した。さらに、酸発生剤の酸発生量が熱化電子との反応だけなく、熱化前電子との反応にも依存する可能性を指摘した。

以上のように、本論文は酸発生量の制御という観点から化学増幅型レジストの高機能化をはかるための実践的な知見だけでなく、放射線化学上の重要な学術的な発見も得ている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。