OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Study on Proton Dynamics and Reaction of Acid Generators with Thermalized Electrons in Acid Generation Processes in Thin Resist Films
Author(s)	平澤, 健一郎
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57505
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	平澤(夏田) 健一郎
博士の専攻分野の名称	博 士（工 学）
学位記番号	第 23786 号
学位授与年月日	平成22年 3 月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Study on Proton Dynamics and Reaction of Acid Generators with Thermalized Electrons in Acid Generation Processes in Thin Resist Films （レジスト薄膜中の酸生成過程におけるプロトンダイナミクスおよび酸発生剤と熱化電子の反応に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教 授 井上 豪 （副査） 教 授 桑畑 進　教 授 大島 巧　教 授 林 高史 教 授 今中 信人　教 授 宇山 浩　教 授 平尾 俊一 教 授 安藤 陽一　教 授 町田 憲一 准教授 古澤 孝弘（産業科学研究所）

論 文 内 容 の 要 旨

電離放射線による化学増幅型レジストの酸生成機構におけるプロトン生成および酸発生剤の解離型電子付着は、最も本質的課題であり、固体薄膜中におけるこれらの反応の解明は、加工の微細化に伴い、今後ますます厳しい要求にさらされるレジスト材料開発にとって必須である。これまで酸の生成過程は、溶液中の反応を基に考えられてきた。しかし、固体であるレジスト薄膜中の反応は、溶液中とは大きく異なる可能性が以前から指摘されていた。

かかる背景のもと、本論文は、化学増幅型レジスト薄膜中に電離放射線によって誘起される放射線化学反応を計測し、酸生成過程におけるプロトンの挙動および酸発生剤と熱化電子の反応を明らかにした。本論文は、4章で構成されている。

第1章では、本研究の目的と意義およびその背景について述べた。

第2章では、酸発生剤と熱化電子の反応について、テトラヒドロフラン（THF）溶液中に生成される溶媒和電子のピコ秒時間領域の初期収量の減衰（C_{37}パラメータで表記）から検討した。酸発生剤と溶媒和電子との反応速度定数とC_{37}には相関性が見られないが、C_{37}とレジスト薄膜中での初期酸生成量には相関があることを明らかにした。C_{37}はTHF溶液中では酸発生剤と溶媒和前の熱化電子の反応を反映し、さらに、固体薄膜中に生成される熱化電子と酸発生剤の反応に適用可能であることを明らかにした。

第3章では、poly(4-hydoroxystyrene)（PHS）膜の放射線化学反応初期過程をナノ秒パルスラジオリシスで観測し、溶液中と比較検討した。固体膜においてもPHSラジカルカチオンおよびフェノキシラジカルの吸収が確認されたが、ダイマーラジカルカチオンの電荷共鳴バンドは観測されなかった。PHSはヒドロキシ基間に形成される水素結合により、固体膜中においても脱プロトンが効率的に起こるが、同時に、水素結合により固体膜ではベンゼン環のπ-πスタック構造が制限されることが示唆された。さらに、PHS薄膜中でプロトンとプロトン捕捉剤の反

応を定量的に測定した。PHS薄膜中においてもプロトン捕捉に関して常温で平衡が成立していることが確認された。この結果により、レジスト中において、ポリマーラジカルカチオンの脱プロトンにより生成されたプロトンが、常温で水素結合ネットワークを介して拡散し、プロトン捕捉サイトにトラップされることが示唆された。

第4章では、本研究の総括を行った。

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、化学増幅型レジスト薄膜中の酸生成過程を解明することを目的とした研究の成果についてまとめたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

（1）酸発生剤と熱化電子の反応について、テトラヒドロフラン（THF）溶液中に生成される溶媒和電子のピコ秒時間領域の初期収量の減衰（C_{37}パラメーターで表記）から検討し、酸発生剤と溶媒和電子との反応速度定数とC_{37}には相関性が見られないが、C_{37}とレジスト薄膜中での初期酸生成量には相関があることを明らかにした。C_{37}はTHF溶液中では酸発生剤と溶媒和前の熱化電子の反応を反映し、さらに、固体薄膜中に生成される熱化電子と酸発生剤の反応に適用可能であることを明らかにした。

（2）Poly(4-hydroxystyrene)（PHS）の放射線化学反応初期過程を溶液中および薄膜状態で、ナノ秒パルスラジオリシスにより観測し、両状態においてPHSラジカルカチオン及びフェノキシラジカルの吸収が観測されるが、固体膜状態ではダイマーラジカルカチオンの電荷共鳴（CR）バンドは観測されないことを明らかにした。この結果はPHSがヒドロキシ基間に形成される水素結合により、固体膜中においても脱プロトンが効率的に起こるが、同時に、水素結合により固体膜ではベンゼン環のπ-πスタック構造が制限されることを示唆している。さらに、PHS薄膜中でプロトンとscavengerの反応を定量的に測定し、PHS薄膜中においてもプロトン捕捉に関して常温で平衡が成立していることを明らかにした。この結果はレジスト中において、ポリマーラジカルカチオンの脱プロトンにより生成されたプロトンが常温で水素結合ネットワークを介して拡散し、プロトン捕捉サイトにトラップされることを示唆している。

本論文では、これまで溶液中の反応機構から推定されてきた化学増幅型レジストの反応機構を、実際のレジスト薄膜を用いて検討し、化学増幅型レジスト薄膜中での酸生成過程における熱化電子およびプロトンの挙動を明らかにしている。本研究で得られた知見は、今後のレジスト材料開発において多大な貢献をするものである。

よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。