

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656238

研究課題名（和文）凝縮相における熱化電子の大きさの研究

研究課題名（英文）Study on the expanse of thermalized electrons in condensed matters

研究代表者

古澤 孝弘 (KOZAWA TAKAHIRO)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：20251374

研究成果の概要(和文):高分子フィルム中における熱化電子の拡がりをも明らかにするとともに、電離放射線入射直後の熱化電子と電子捕捉剤の反応の定式化を行い、イオン化による二次電子放出から熱化過程および熱化から電子が局在化するまでの間の電子の反応のシミュレーションを可能とした。

研究成果の概要(英文): The expansion of the wave function of thermalized electrons in the quasi-free state in PHS films has been estimated. On the basis of experiment results, the reaction of thermalized electrons with electron scavengers immediately after ionization was formulated. We developed a code which calculates electron dynamics from ionization to electron localization.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,000,000	0	1,000,000
2010年度	1,000,000	0	1,000,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,900,000	270,000	3,170,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：放射線、X線、粒子線、原子・分子物理、原子力エネルギー、計算物理

## 1. 研究開始当初の背景

パルス状の電離放射線を物質に照射し、生成した短寿命中間活性種を過渡吸収分光等により測定することにより、電離放射線誘起反応を解明できる優れた測定手法の一つとしてパルスラジオリシス法がある。申請者は世界に先駆けパルスラジオリシス法の高時間分解能化に成功し[T. Kozawa et al. Nucl. Instrum. Meth. A440 (2000) 251.]、その後、東京大学、米国ブルックヘブン研究所、仏国パリ南大学等で高時間分解能パルスラジオリシスの開発が進められ、数 ps から 100ps までの放射線化学反応の研究が世界中で実施されている。申請者も、有機分子液体中で

の熱化電子の初期分布および、この時間領域での化学反応を明らかにした[K. Okamoto, T. Kozawa et al. Radiat. Phys. Chem. 76 (2007) 818.]。

しかし、1ps 以内の電離放射線誘起反応はいまだ不明である。1ps 以内の反応では、電子の熱化時間が数 100fs であるため、熱化電子が媒体中で局在化（例えば溶媒和）するまでの間の分子との反応が非常に興味深い研究対象である。以上の背景の下、本研究の着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、凝縮相（液体および固体）に

において、イオン化により分子から放出された電子が局在化する前の大きさ（波動関数の空間的広がり）を電子補足剤との反応を高時間分解能パルスラジオリシス法により測定すること、および、高濃度電子補足剤存在下での絶対反応量から明らかにすることにより、電離放射線が凝縮相に入射した直後（1ps 以内）の準自由電子が関与した化学反応の記述を可能にする。

電離放射線が物質中に誘起する化学反応の解明は、電離放射線の生体影響、がん治療、電離放射線による材料改質、リソグラフィ等の微細加工等さまざまな分野で重要な課題であるが、特に、入射直後の反応はすべての分野に共通であり、その後の化学反応を決定しうる重要な過程である。自由空間での自由電子の波動関数の広がりにはドブロイ波長程度（数 nm）と考えられ、凝縮相中ではまわりのポテンシャルの影響で、ドブロイ波長よりは狭くなるが、局在化した電子の広がりから比較すると大きな広がりを持っていると考えられる。本研究により、凝縮相中での準自由電子の空間的広がり度を明らかにし、準自由電子が関与した化学反応の記述が可能になれば、電離放射線と物質の相互作用の初期過程の解明にとどまらず、関連の基礎・応用分野の発展に大きく寄与できる。

### 3. 研究の方法

本研究ではフェムト秒パルスラジオリシス装置を用い、凝縮相における電子と電子捕捉剤の反応の測定を行うとともに、生成物分析から熱化電子の反応を推定する。液体マトリクスとしてテトラヒドロフラン、固体マトリクスとして poly(4-hydroxystyrene) (PHS) を主に用いる。テトラヒドロフランに電離放射線が入射すると溶媒和電子が生成され赤外に吸収ピークを持つ非常に幅広い吸収スペクトルが測定される。テトラヒドロフラン中では水やアルコールと異なり、溶媒和前電子が測定されておらず、熱化した電子は直接テトラヒドロフランの溶媒シェルにトラップされ局在化し、溶媒和電子を形成すると考えられている。従って、溶媒和前電子の反応性は、熱化電子と電子捕捉剤の反応性を示すと考えられ、本研究の目的に最適の液体マトリクスである。また、本研究を成功させるためには、熱化電子と電子捕捉剤との反応量の正確な評価が重要であるが、そのために PHS をマトリクス高分子として選択した。ポリヒドロキシスチレンは固体薄膜状態で水酸基が水素結合ネットワークを組んでおり、イオン化されると水酸基の酸素と水素間の電子密度が減少し、水素が水素結合により隣接する酸素から引っ張られているため速やかに脱プロトン反応を起こす。さらに、高分子中に水素結合ネットワークが形成され

ているため、高分子マトリクス中をプロトンが容易に移動可能であり、高分子中に酸感応色素を分散させておくことにより、発生したプロトン量を正確に測定することが可能である。ここで、電子捕捉剤が存在しない系では電子はプロトンもしくはその前駆体であるラジカルカチオンと再結合し、プロトンを失活させるため、プロトンの生成量が電子捕捉剤の反応量と 1 対 1 対応となる。以上の原理を利用し、電子捕捉剤の反応量を正確に見積もる。

得られた実験結果をもとに電離放射線入射直後の熱化電子と電子捕捉剤の反応の定式化を行い、イオン化による二次電子放出から熱化過程および熱化から電子が局在化するまでの間の電子の反応を計算することが可能なコードを作製する。

### 4. 研究成果

図 1 に実験で得られた poly(4-hydroxystyrene) (PHS) 高分子フィルム中の酸発生の量子収率とシミュレーションによるフィッティング結果を示す。シミュレーション結果に関しては、酸発生剤の電子付着解離経路で生成した酸、酸発生剤の電子励起からの分解で生成した酸、および、両者の和を示した。量子収率の実験誤差は±5%である。図 2(a) に熱化距離とフィッティングエラー（絶対値）の関係を示す。最小のフィッティングエラーが量子収率の 5%に相当するので、シミュレーション結果と実験結果は実験誤差の範囲内でよく一致していると言える。図 2(a) に示した熱化距離とフィッティングエラーの関係を 2 次の多項式でフィッティングし、エラーが最小になる熱化距離を 3.2 nm と算出した。シミュレーション結果のばらつきを考慮し、PHS フィルム中の熱化距離を 3.2±0.6 nm と決定した。熱化距離と反応半径の関係を図 2(b) に示す。熱化距離と反応半径の関

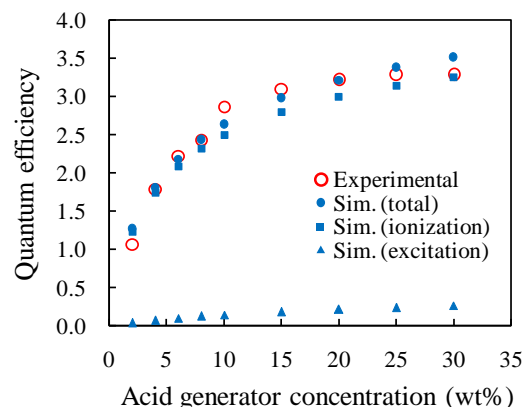
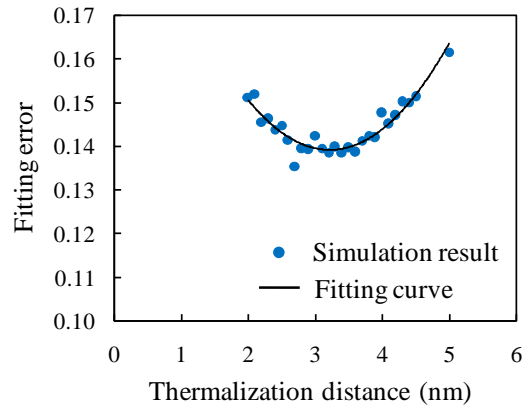


図 1. 量子収率の酸発生剤濃度依存性。  
露光源の波長は 13.5 nm。

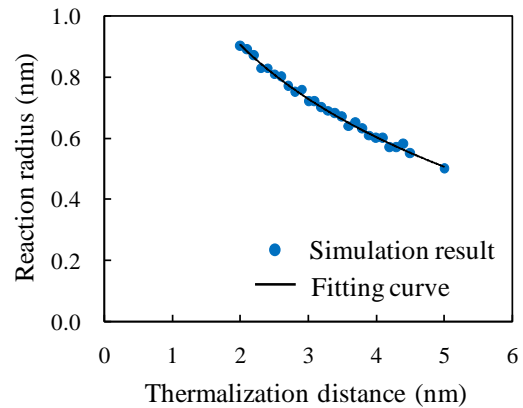
係を対数関数でフィッティングし、熱化距離  $3.2 \pm 0.6$  nm に対応する反応半径を  $0.70 \pm 0.08$  nm と算出した。ここで、反応半径は熱化電子と酸発生剤 (triphenylsulfonium triflate) が反応した際の両者の距離を現わす。熱化電子は酸発生剤のカチオン部、すなわち、triphenylsulfonium カチオンと反応したと考えられる。芳香環の直径が  $0.5-0.6$  nm であることを考えると、算出された反応半径は一見妥当なように思える。しかし、シミュレーションでは、分子を単純な球であると仮定しており、triphenylsulfonium カチオンの分子構造を考えると、得られた反応半径は実際の分子サイズから想定される値より大きく、この不一致が PHS フィルム中にある準自由電子である熱化電子の波動関数の広がりに対応していると考えられる。

図3に得られた反応半径から計算される酸の量子収率と確率密度の積の光吸収点からの距離依存性を示す。感光距離（光吸収点から実際に酸発生剤が分解した点までの平均距離）は、電子付着解離経由の酸で  $5.1 \pm 0.8$  nm、電子励起経由で  $1.3 \pm 0.1$  nm であった。両方を考慮した場合の感光距離は  $4.9 \pm 0.8$  nm であった。

以上まとめると、パルスラジオリシスにより得られた反応機構、反応速度定数等の実験値に基づき固体フィルム中における酸の量子収率を解析し、熱化電子の反応半径を見積もるとともに、イオン化による二次電子放出から熱化過程および熱化から電子が局在化するまでの間の電子の反応を計算するシミュレーションコードを開発した。



(a)



(b)

図2. (a)熱化距離とフィッティングエラーの関係。(b)熱化距離と電子付着解離の反応半径との関係。

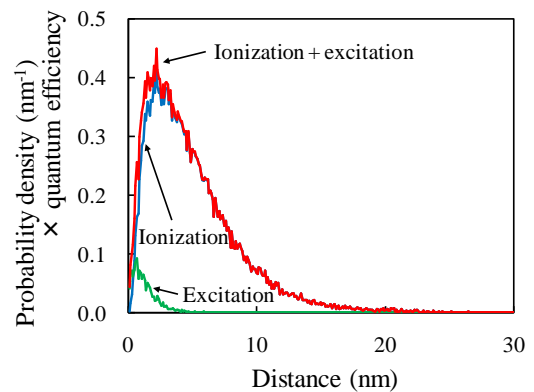


図3. 量子収率と確率密度の代表的な距離依存性。原点は光吸収点。露光量は  $15 \text{ mJ cm}^{-2}$ 。電子捕捉剤（酸発生剤）濃度は 10 wt%。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① A. Saeki, N. Yamamoto, Y. Yoshida, and T. Kozawa, Geminate Charge Recombination in Liquid Alkane with Concentrated  $\text{CCl}_4$ : Effects of  $\text{CCl}_4$  Radical Anion and Narrowing of Initial Distribution of Cl, J. Phys. Chem. A, 査読有, 115 巻, 2011, 10166-10173, DOI: 10.1021/jp205989r
- ② T. Kozawa and S. Tagawa, Determination of Optimum Thermalization Distance Based on Trade-off Relationship between Resolution, Line Edge Roughness, and Sensitivity of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有, 24 巻, 2011, 137-142.
- ③ T. Kozawa and S. Tagawa, Thermalization Distance of Electrons Generated in Poly(4-hydroxystyrene) Film Containing Acid Generator upon Exposure to Extreme Ultraviolet Radiation, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 50 巻, 2011, 030209, DOI: 10.1143/JJAP.50.030209
- ④ T. Kozawa and S. Tagawa, Radiation Chemistry in Chemically Amplified Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 49 巻, 2010, 030001, DOI: 10.1143/JJAP.49.030001
- ⑤ S. Ikeda, K. Okamoto, H. Yamamoto, A. Saeki, S. Tagawa, T. Kozawa, Radiation Chemistry of Fluoronaphthalene as a Candidate for Absorption Enhancement Component of Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 49 巻, 2010, 096504, DOI: 10.1143/JJAP.49.096504
- ⑥ S. Higashino, A. Saeki, K. Okamoto, S. Tagawa, T. Kozawa, Formation and Decay of Fluorobenzene Radical Anions Affected by Their Isomeric Structures and the Number of Fluorine Atoms, J. Phys. Chem. A, 査読有, 114 巻, 2010, 8069-8074, DOI: 10.1021/jp102828g
- ⑦ T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Evaluation of Chemical Gradient Enhancement Methods for Chemically Amplified Extreme Ultraviolet Resists, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 48 巻, 2009, 126004, DOI: 10.1143/JJAP.48.126004
- ⑧ T. Kozawa, H. Oizumi, T. Itani, and S. Tagawa, Latent Image Created Using Small-Field Exposure Tool for Extreme Ultraviolet Lithography, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 48 巻, 2009, 106506,

DOI: 10.1143/JJAP.48.106506

- ⑨ K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, and S. Tagawa, Correlation between  $C_{37}$  Parameters and Acid Yields in Chemically Amplified Resists upon Exposure to 75 keV Electron Beam, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 48 巻, 2009, 06FC05, DOI: 10.1143/JJAP.48.06FC05
- ⑩ H. Yamamoto, T. Kozawa, A. Saeki, S. Tagawa, T. Mimura, H. Yukawa, and J. Onodera, Reactivity of Halogenated Resist Polymer with Low-Energy Electrons, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 48 巻, 2009, 06FC09, DOI: 10.1143/JJAP.48.06FC09

[学会発表] (計 4 件)

- ① T. Kozawa, Reaction of thermalized electrons in resist materials, 14th International Congress of Radiation Research (招待講演), 2011年8月31日, Warsaw, Poland.
- ② T. Kozawa, Use Efficiency of Photon, Electron, and Proton in Chemically Amplified Resists -Resist Design for Cost Effective Lithography, 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 2010年11月12日, 小倉(福岡).
- ③ K. Natsuda, T. Kozawa, K. Okamoto, A. Saeki, and S. Tagawa, Dynamics of Radical Cation of Poly(4-hydroxystyrene) Generated in Thin Film upon Exposure to Electron Beam, SPIE Advanced Lithography, 2010年2月22日, San Jose, California, USA.
- ④ T. Kozawa and S. Tagawa, Modeling and simulation of chemically amplified resists for EUV lithography, 7th Fraunhofer IISB Lithography Simulation Workshop, 2009年9月27日, Hersbruck, Germany.

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/bms/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古澤 孝弘 (KOZAWA TAKAHIRO)  
大阪大学・産業科学研究所・教授  
研究者番号：20251374

(2) 研究分担者

山本 洋揮 (YAMAMOTO HIROKI)  
大阪大学・産業科学研究所・助教  
研究者番号：00516958

(3) 連携研究者

該当なし