



Title	Study on development process of resist materials for extreme ultraviolet lithography using quartz crystal microbalance method
Author(s)	伊藤, 裕子
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101493">https://doi.org/10.18910/101493</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 (伊藤 裕子)	
論文題名	Study on development process of resist materials for extreme ultraviolet lithography using quartz crystal microbalance method (極端紫外光リソグラフィに向けた水晶振動子マイクロバランス法によるレジスト材料の現像プロセスに関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本論文では、極端紫外光(EUV)リソグラフィ用レジスト材料の開発に向けて、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いたレジスト溶解挙動の測定により現像プロセスを解明した。</p> <p>序論では、EUVリソグラフィに向けた次世代レジスト材料の開発に伴い、長年用いられてきた標準現像液が転換点を迎えており、現像プロセスを解明する重要性について記述した。EUVリソグラフィは2019年に実用化され、化学增幅型レジストを用いた2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液現像プロセスが使用されている。しかし、現在開発中の高開口数EUV装置では、現行プロセスにおけるレジスト性能最適化が近づいており、次世代レジストおよび代替現像液の検討が進められている。特に、TMAH標準現像液はg線露光時代から50年以上使用されてきたために他の現像液における学術・技術基盤は劣っているのが現状であり、様々な現像液でのレジスト現像プロセスを解明することは次世代レジスト開発をする上で重要である。また、EUVリソグラフィで最大の問題とされているラインエッジラフネス(LER)や確率的欠陥は最終的に現像プロセスによって決定されるため、これらの抑制のためには現像プロセスを詳細に理解する必要がある。そこで、本研究ではレジスト材料開発に向けたLERの低減、確率的欠陥の抑制を目標とし、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いて様々な現像液におけるレジスト現像プロセスの解明に取り組んだ。</p> <p>第一章では、ポリヒドロキシスチレン(PHS)のTMAH水溶液現像プロセスの詳細な解明に取り組んだ。QCM法におけるインピーダンス変化から、現像液粘度および現像液に溶解するPHS濃度が測定できることを明らかにした。現像中に到達可能なPHS濃度はTMAH濃度にほぼ一致した。PHSの溶解速度は、現像中のpHの低下と現像液粘度の増加によるPHSの拡散抑制により低下した。PHSに酸発生剤を添加すると自由体積の減少により溶解速度が低下するが、酸発生剤の分解により極性が上がると現像液の浸透が促進され溶解速度が増加することが明らかになった。</p> <p>第二章では、PHSと現像液の極性相互作用による溶解に着目し、TMAHとは異なるアルカリ水溶液としてテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAH)、KOH、NaOHを使用してPHSの溶解挙動を測定した。PHSの溶解挙動は現像液の非極性成分の変化よりも、分子サイズの変化に大きく影響を受けることが明らかとなり、TMAHより分子サイズが大きくなつても小さくなつても溶解時に厚い膨潤層が形成された。</p> <p>第三章では、PHSと現像液の非極性相互作用による溶解に着目し、有機溶媒としてアルコール、酢酸アルキルを使用してPHSの溶解挙動を測定した。アルコール現像では、PHSとアルコールが水素結合を形成するために、現像液の含有量が増え、厚い膨潤層が形成した。現像液の極性を下げ、酢酸アルキルで現像すると溶解メカニズムは異なるがTMAH現像と似た溶解挙動を示した。</p> <p>第四章では、次世代レジスト候補の一つである金属酸化物レジストの有機溶媒における溶解挙動を測定した。レジストは、メタクリル酸配位子を有するZrO<sub>2</sub>ナノクラスター レジスト(ZrO<sub>2</sub>-MAA)を使用し、直鎖型または分岐型の酢酸アルキルで現像した。ZrO<sub>2</sub>-MAAはPHSとは異なる特徴的な溶解挙動を示すことを明らかにした。現像液に浸漬後、しばらく膜の軟化が起こらないまま現像液が浸透し、その後膜の軟化とともに急速に溶解した。</p> <p>以上、本研究ではこれまで活用されてこなかったQCM法のインピーダンスデータが持つ情報の意味を明らかにすることにより、様々な現像液でのレジストの溶解挙動に関する知見を深めた。現像液の分子サイズや粘度、極性を変えることにより、溶解速度、膨潤量、溶解モードを制御できることを明らかにした。今後、本研究での知見をもとに材料設計指針を確立し、新たなレジスト材料や現像液の開発が期待される。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 伊藤 裕子 )	
論文審査担当者	(職)
	主査 教授
	副査 教授

### 論文審査の結果の要旨

本論文では、極端紫外光(EUV)リソグラフィ用レジスト材料の開発に向けて、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いたレジスト溶解挙動の測定により現像プロセスを解明した。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1) QCM 法におけるインピーダンス変化から、現像液粘度および現像液に溶解する poly(4-hydroxystyrene) (PHS) 濃度が測定できることを見出し、現像中に到達可能な PHS 濃度は現像液のアルカリ濃度にほぼ一致し、PHS の溶解速度は、現像中の pH の低下と現像液粘度の増加による PHS の拡散抑制により低下すること、PHS に酸発生剤を添加すると自由体積の減少により溶解速度が低下するが、酸発生剤の分解により極性が上がると現像液の浸透が促進され溶解速度が増加することを明らかにしている。
- (2) PHS と現像液の極性相互作用による溶解に着目し、アルカリ分子の極性と分子サイズを変化させ、PHS の溶解挙動を測定することにより、PHS の溶解挙動は現像液の非極性成分の変化よりも、分子サイズの変化に大きく影響を受けること、アルカリの分子サイズが tetramethylammonium hydroxide (TMAH) より大きくなつても小さくなつても溶解時に厚い膨潤層が形成されることを明らかにしている。
- (3) PHS と現像液の非極性相互作用による溶解に着目し、有機溶媒としてアルコール、酢酸アルキルを使用して PHS の溶解挙動を測定することにより、アルコール現像では、PHS とアルコールが水素結合を形成するために、現像液の含有量が増え、厚い膨潤層が形成すること、現像液の極性を下げ、酢酸アルキルで現像すると溶解メカニズムは異なるが TMAH 現像と似た溶解挙動を示すことを明らかにしている。
- (4) 次世代レジストであるメタクリル酸配位子を有する ZrO<sub>2</sub> ナノクラスター レジスト (ZrO<sub>2</sub>-MAA) を使用し、直鎖型または分岐型の酢酸アルキルで現像することにより、ZrO<sub>2</sub>-MAA は PHS とは異なる特徴的な溶解挙動を示すこと。現像液に浸漬後、しばらく膜の軟化が起こらないまま現像液が浸透し、その後膜の軟化とともに急速に溶解することを明らかにしている。

以上のように、本論文は、これまで活用されてこなかったQCM法のインピーダンスデータが持つ情報の意味を明らかにすることにより、様々な現像液でのレジストの溶解挙動に関する知見を深め、現像液の分子サイズや粘度、極性を変えることにより、溶解速度、膨潤量、溶解モードを制御できることを明らかにした。今後、本研究での知見をもとに材料設計指針を確立し、新たなレジスト材料や現像液の開発が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。