

Title	化学増幅ポジ型3成分系電子線レジストの設計と開発
Author(s)	堀邊, 英夫
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3129342">https://doi.org/10.11501/3129342</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏 名	堀 邊 英 夫
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 3 1 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	化学増幅ポジ型 3 成分系電子線レジストの設計と開発
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 城 田 靖 彦 (副査) 教 授 米 山 宏      教 授 田 川 精 一      教 授 甲 斐 泰 教 授 大 島 巧      教 授 野 島 正 朋      教 授 小 松 満 男 教 授 足 立 吟 也      教 授 平 尾 俊 一      教 授 新 原 皓 一

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高感度・高解像度ポジ型電子線レジストの開発を目的として、ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤から構成される 3 成分化学増幅型レジストの材料設計を行い、レジストの化学構造と解像度および化学構造と感度との相関について検討を行った研究結果をまとめたものであり、序論 1 章、本論 5 章、総括 1 章の 7 章から構成されている。

第 1 章の序論では、本研究の背景、目的および意義について述べている。

第 2 章では、ベース樹脂として、新規高分子 tBOC-PVP (ポリ(p-ビニルフェノール) (PVP) の OH 基の 24% を t-ブトキシカルボニル (tBOC) 基で置換した高分子) を開発し、これによりレジストの溶解性の制御を図っている。

第 3 章では、溶解抑制剤がどのような化学構造を有するときに、ベーク時の分解が低く抑えられ、未露光部の溶解速度が低下できるかについて検討している。

第 4 章では、溶解抑制剤が、露光により、ベース樹脂の溶解度を加速する溶解促進剤に変化することを見だし、このときの溶解促進剤の酸性度とレジストの溶解度との関係について検討し、露光部の溶解速度の向上手段を明らかにしている。

第 5 章では、酸発生剤として種々のオニウム塩を検討し、最適な酸発生剤を選択することにより、レジストの高感度化を図っている。

第 6 章では、レジスト材料の設計指針を総括し、開発したレジストの感度・解像度および実用デバイスへの適用結果を記している。

第 7 章では、各章で得られた知見を総括している。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

半導体集積回路の高密度化は著しい速度で進展している。半導体素子の中でもとくに DRAM (Dynamic Random

Access Memory) において、最も微細な加工技術が用いられている。現在、64M DRAM の製造が開始され、次世代のデバイスである 256M DRAM (最小加工寸法 $0.25\ \mu\text{m}$ ) の製造には、ArF (193 nm) エキシマレーザ、電子線、X 線リソグラフィーが候補に挙げられている。

電子線リソグラフィーは、現状の光リソグラフィーでは実現できない微細パターンを有する 1G DRAM (最小加工寸法 $0.18\ \mu\text{m}$ ) のようなデバイスの先行開発や、マスクを用いずに作製する少量多品種のデバイスの製造に使用される。これは、電子線リソグラフィーが高解像度のパターンニングが可能のためである。従って、高感度・高解像度電子線レジストの開発は重要な研究課題である。

本論文は、化学増幅機構を用いた高感度・高解像度電子線レジストの開発を目的として、ベース樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤の 3 成分からなるレジスト材料を設計し、レジストの化学構造と解像度および化学構造と感度との関係を明らかにしたものである。その主な成果を要約すると、次のとおりである。

- (1) ベース樹脂として、新規高分子である tBOC-PVP (PVP 樹脂の OH 基の一部を tBOC 基で置換した高分子) の開発に成功している。
- (2) 3 成分系レジスト (ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤) における溶解抑制剤は、未露光部の溶解速度の低下のみならず、露光部の溶解速度の向上にも働くことを明らかにしている。また、高融点、高分解点、高分子量の溶解抑制剤として、ジカルボン酸エステルを選択し、レジストの高解像度化を達成している。
- (3) 酸発生剤として、オニウム塩のカチオン部および対アニオン部の種類を系統的に変化させることによりレジスト感度を評価し、化学構造とレジスト感度との相関を明らかにしている。
- (4) 本研究で得た知見に基づき、新しい化学増幅ポジ型 3 成分系電子線レジスト (ベース樹脂: tBOC-PVP, 溶解抑制剤: イソフタル酸 t-ブチルエステル, 酸発生剤: ジフェニルヨードニウムトリフレート) を開発し、最小寸法として、 $0.10\ \mu\text{m}$  のホールパターン ( $11.0\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  照射) および  $0.14\ \mu\text{m}$  の L&S パターン ( $17.5\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  照射) を得ることに成功し、本レジストを 256M DRAM (1995年) および 1G DRAM (1996年) の製造に適用している。

以上のように、本論文は、新しい化学増幅型 3 成分レジストを開発するとともに、3 成分レジスト創製のための分子設計指針の確立およびレジスト反応メカニズムの解明に関して成果を上げており、有機材料化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。