The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	https://doi.org/10.11501/3129342
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

化学増幅ポジ型３成分系電子線レジストの設計と開発

１９９７年

堀　邊　英　夫

目次

第1章 序論 1～8

1.1 本研究の背景 1

1.2 本研究の目的 3

1.3 本研究の構成 4

第1章の引用文献 7

第2章 ベース樹脂の設計－部分修飾によるレジスト特性の制御と最適化－ 9～32

2.1 緒言 9～11

2.2 実験 11～14

2.2.1 レジスト材料 11

2.2.2 レジスト特性評価 12

2.2.3 レジスト膜べり量の測定 13

2.2.4 IRによる溶解抑制基の分解率測定（EB露光の場合） 13

2.2.5 IRによる溶解抑制基の分解率測定（Deep UV露光の場合） 14

2.3 結果と考察 14～32

2.3.1 tBOC-PVPのtBOC化率とレジストの溶解速度との相関 14

2.3.2 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト膜べり量との相関 16

2.3.3 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト感度との相関 17

2.3.4 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト露光裕度との相関 19

2.3.5 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト解像度との相関 21

2.3.6 EB照射時の溶解抑制基の分解性 23

2.3.7 Deep UV照射時の溶解抑制基の分解性 27

2.4 結言 30

第2章の引用文献 32

第3章 溶解抑制剤の設計－未露光部の溶解抑制によるレジスト高解像度化－ 33～95

3－1．フェノール系溶解抑制剤と未露光部の溶解速度との関係

3.1 緒言 33～33

3.2 実験 33～42

3.2.1 レジスト材料の合成 33

3.2.2 プロセス条件の評価法 39

3.2.3 レジストモデルの溶解速度の測定 40

3.2.4 溶解抑制剤の分解率測定（IR） 41

3.2.5 溶解抑制剤の熱的特性評価 41

3.2.6 リソグラフィー評価 42

3.3 結果と考察 42～52

3.3.1 プロセス条件の最適化 42

3.3.2 レジストモデルの溶解速度 44

3.3.3 溶解抑制剤の分解性 46

3.3.4 レジスト特性 52

3.4 結言 52～53

3－2．溶解抑制剤の化学構造と未露光部の溶解速度との関係

3.1 緒言 54～55

3.2 実験 55～58

3.2.1 レジスト材料 55

3.2.2 溶解速度の測定 56

3.2.3 未露光部モデルのIR評価 57

3.2.4 溶解抑制剤の熱的特性評価 57

3.2.5 リソグラフィー評価 57

3.3 結果と考察 58～68

3.3.1　プロセス条件と溶解抑制剤の選定　58
3.3.2　レジストモデルの溶解速度　60
3.3.3　溶解抑制剤の熱分解性　61
3.3.4　レジスト特性　66
3.4　結言　69

３－３．カルボン酸系溶解抑制剤と未露光部の溶解速度との関係
3.1　緒言　70
3.2　実験　71～80
3.2.1　レジスト材料の合成　71
3.2.2　測定装置　71
3.2.3　レジスト溶液の調整　78
3.2.4　レジストの溶解速度測定　78
3.2.5　レジストモデルの溶解速度測定　79
3.2.6　未露光部モデルのベーク時の分解率測定　79
3.2.7　リソグラフィー評価　80
3.3　結果と考察　80～92
3.3.1　レジストの溶解速度　80
3.3.2　溶解抑制剤の熱分解性　85
3.3.3　レジスト特性　89
3.4　結言　93
第3章の引用文献　94

第4章　溶解抑制剤の設計－露光部の溶解促進による
レジスト高解像度化－　96～125

４－１．溶解促進剤のpKaと露光部の溶解速度との関係
4.1　緒言　96

4.2　実験　97～99
4.2.1　評価用試料　97
4.2.2　膜の溶解速度測定　99
4.3　結果と考察　99～107
4.3.1　安息香酸の添加量と膜の溶解速度との相関　99
4.3.2　溶解促進剤のpKaと膜の溶解速度との相関　100
4.3.3　多価カルボン酸と膜の溶解速度との相関　102
4.3.4　フェノール系溶解促進剤との比較　105
4.4　結言　108

4－2．溶解促進剤の化学構造とレジスト特性との関係

4.1　緒言　109
4.2　実験　109～114
4.2.1　レジスト材料　109
4.2.2　レジストの溶解速度測定　111
4.2.3　レジストモデルの溶解速度測定　112
4.2.4　レジスト露光部の分解率測定　114
4.2.5　リソグラフィー評価　114
4.3　結果と考察　114～123
4.3.1　レジスト未露光部の溶解速度　114
4.3.2　レジスト露光部の溶解速度　117
4.3.3　レジストの溶解速度比　119
4.3.4　レジスト特性　122
4.4　結言　124
第4章の引用文献　125

第5章　酸発生剤の設計－レジスト高感度化－　126～147
5.1　緒言　126～127

5.2　実験　127～130
5.2.1　レジスト材料　127
5.2.2　レジスト特性評価　129
5.3　結果と考察　130～144
5.3.1　PEB条件とレジスト感度との相関　130
5.3.2　PEB条件とプロセス裕度との相関　132
5.3.3　レジスト感度の酸発生剤濃度依存性　136
5.3.4　酸発生剤の種類とレジスト感度との相関　140
5.3.5　酸発生剤のカチオン部における置換基効果　143
5.4　結言　145
第5章の引用文献　146

第6章　高感度・高解像度レジストの開発　148～156
6.1　レジスト材料の設計指針の統括　148
6.2　開発レジストのプロセスフロー　149
6.3　開発レジストのレジスト特性　152
第6章の引用文献　156

第7章　総括　157～159
7.1　本研究の結論　157
7.2　今後の展望　158

謝辞　160

研究業績目録　161～164

第１章
序論

1.1 本研究の背景

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、メモリー特にDRAM（Dynamic Random Access Memory）において、最も微細な加工技術が用いられる。現在、64MDRAMの製造が開始され、このデバイスで使用される最小寸法の0.35μmは、KrF（248nm）エキシマレーザにより作製している。さらに、次世代のデバイスである256MDRAM（0.25μm）の製造には、ArF（193nm）エキシマレーザ、電子線（EB）、X線リソグラフィーが候補に挙げられている。Fig.1.1に、半導体デバイス（DRAM）の最小寸法とリソグラフィー技術との関係を経年変化で示した[1)]。

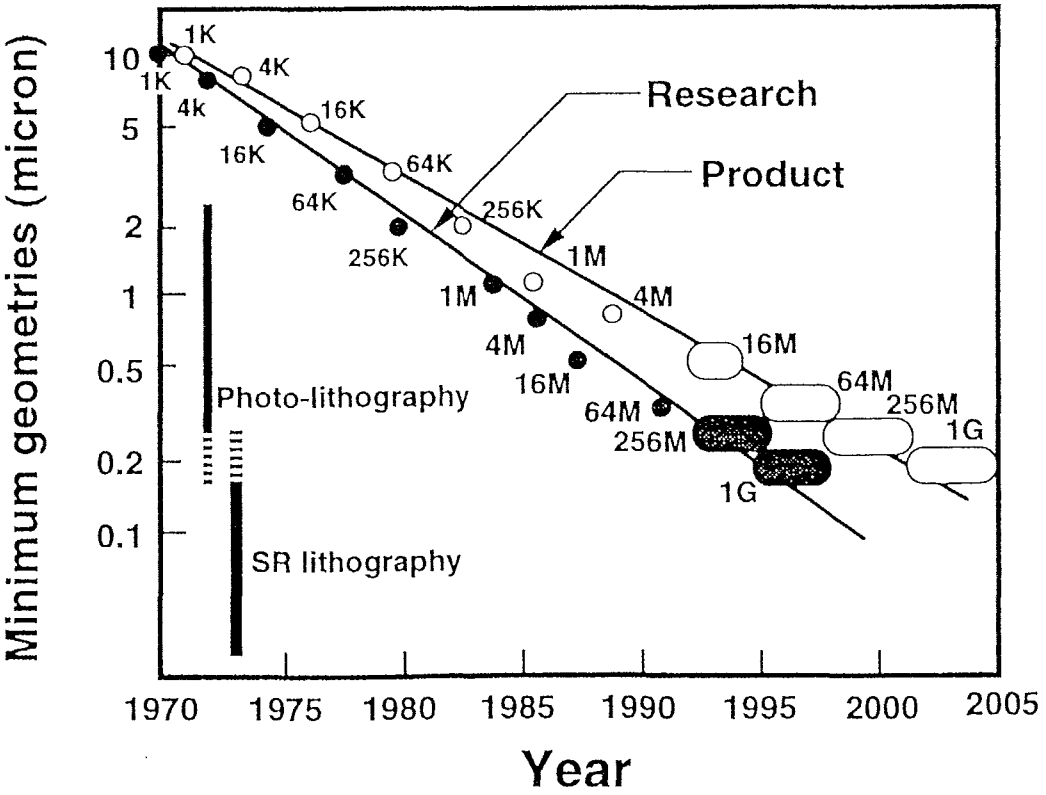


Fig. 1.1. The trends in lithographic technologies and DRAM devices.

EB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1GDRAM（0.18μm）のようなデバイスの先行開発や、マスクを用いないで作製するカスタムICの製造に使用される。このような微細なパターンを作製するには、従来のポジ型レジスト（ノボラック樹脂／ジアゾナフトキノン型のレジスト）を、そのまま、EBリソグラフィーに適用したのでは、材料の化学構造上、解像度が不十分であることが判明している[2)]。また、EBリソグラフィーは、エキシマレーザ、X線リソグラフィーに比較し一括露光が不可能なため、スループットが低く、DRAMへの量産適用を考えると、レジストの高感度化が絶対条件となる。DRAMを作製する上で、微細パターンはホール工程に多く、この場合パターン作製には露光領域が少なくて済むポジ型レジストが有利である。EB用ポジ型レジストとしては、PMMA系レジストがこれまで知られているが、感度の点で問題がある[3)]。従って、高感度・高解像度EB用ポジ型レジストの開発は重要な研究課題となる。

Itoら[4),5)]が提案した触媒反応を利用する化学増幅型レジストは、エキシマレーザ、EB、X線リソグラフィー用レジストとして、現在最も有望視されているものである。化学増幅型レジストは、光照射により触媒（酸）を生成し、その触媒により多数の反応を引き起こす。従って、化学増幅型レジストの場合、露光により少数の触媒分子を発生するだけでパターンニングが可能なため、発生させる光子数を少なくできるという長所がある。レジスト膜中で一つの触媒分子が1000回程度の反応を起こすことが報告[6),7)]されており、見かけの量子効率が大きくなるため、レジストの高感度化が可能である。

このため、化学増幅型レジストに関して、これまで、多くの研究開発が進められれてきた。化学増幅ネガ型レジストは、酸触媒（ハロゲン化物等）により、メラミン系樹脂を架橋し、溶媒に不溶化する反応機構を用いたものが多い[8)~12)]。一方、化学増幅ポジ型レジストでは、多種類の酸触媒を用いた反応機構が検討されてきた。最も代表的な化学増幅ポジ型レジストの反応機構を、Fig.1.2に示す。ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)のOH基をtert-ﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ(tBOC)基で置換したﾎﾟﾘ(p-tert-ﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｵｷｼｽﾁﾚﾝ)(PBOCST)を、酸触媒下で加熱するとPVP、CO_2およびｲｿﾌﾞﾃﾝに変化する。PBOCST樹脂はアルカリ現像液に不溶であるがPVP樹脂は可溶である。従って、ベース樹脂（PBOCST）と酸発生剤（オニウム塩）からなるレジストは、加熱後の露光部が

PVP樹脂に変化し選択的にアルカリ現像液に可溶となり、ポジ型レジストとして機能する。このタイプの反応メカニズムを利用したレジストとしては、Itoら[13),14)]、Kumadaら[15),16)]、Nalamasuら[17)]、Banら[18)]により研究されてきた。この他にも、Dosselらはポリエーテルが酸触媒中の熱反応で崩壊する反応[19)]、Shiraishiら[20)]、Taylorら[21)]、Hayashiら[22)]はﾃﾄﾗﾋﾄﾞﾛﾋﾟﾗﾆﾙ基を溶解抑制基に用いた反応、Yamaokaらはﾄﾘｱﾙｷﾙｼﾘﾙ基を溶解抑制基に用いた反応[23)]を利用したものを、化学増幅ポジ型レジストとして発表している。

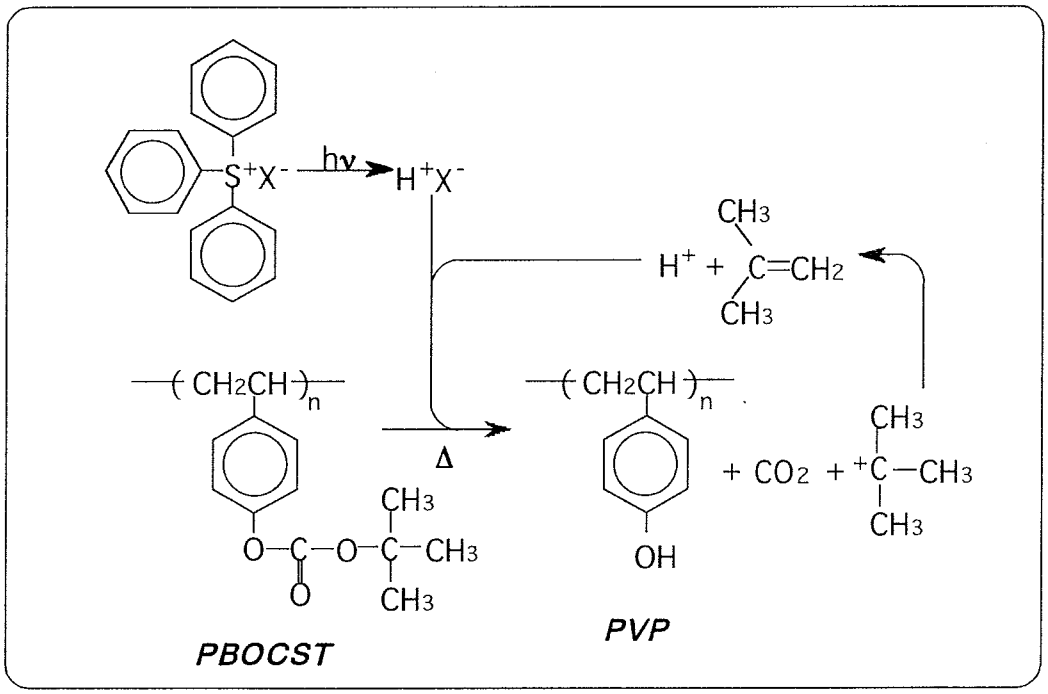


Fig.1.2 Dissolution mechanism of chemically amplified resist.

1.2 本研究の目的

本研究は、将来1GDRAMに使用されることが期待される電子線（EB）リソグラフィーに着目し、化学増幅機構を適用することにより、高感度・高解像度レジストを開発することを目的として行った。開発を目指したレジストは、以下に示すベース樹

脂、溶解抑制剤および酸発生剤の3成分より構成し、ベース樹脂に製膜性と耐ドライ

The three-component chemically amplified resist

Matrix resin
Dissolution inhibitor
Acid generator

エッチング性を、溶解抑制剤に溶解性の制御を、酸発生剤に感光性を付与した。それぞれの成分に役割分担を負わせることにより、材料設計を容易にし、高性能レジストの実現を目指した。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するとともに、レジスト材料の開発設計指針を提示し、最終的に高感度・高解像度ポジ型3成分系EBレジストの開発を行うこととした。

1.3 本研究の構成

Fig.1.3に、高感度・高解像度レジストの開発戦略を示す。一般的に、レジスト

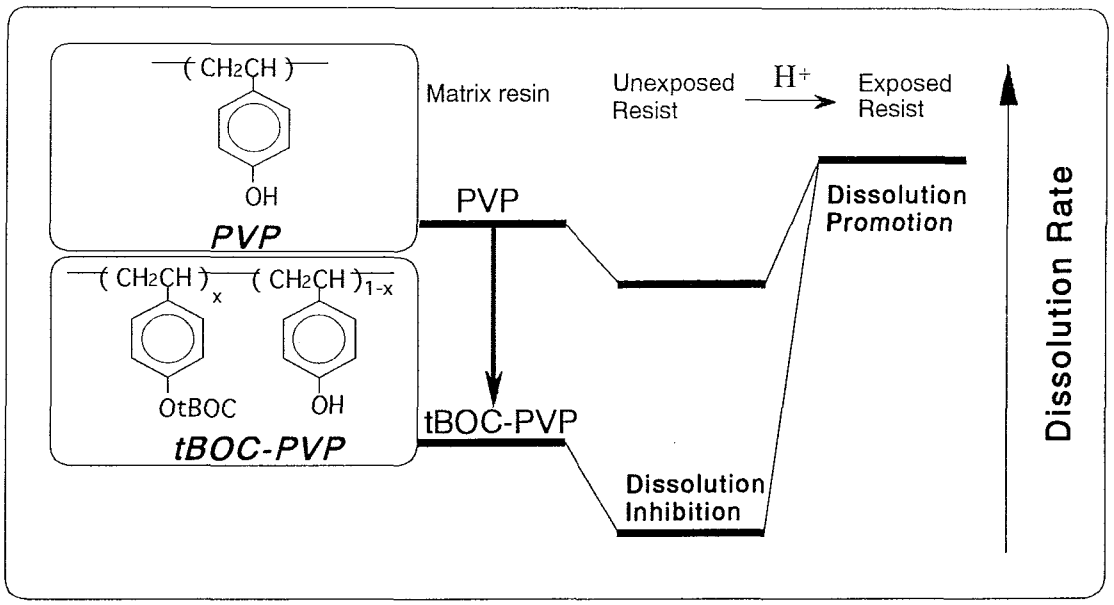


Fig.1.3 The strategy of the development of the resist with high resolution.

の溶解速度比は大きいほど、未露光部の溶解速度と露光部の溶解速度との差が増大し、レジストコントラストが向上し、高解像度レジストになるといわれている[24]。本研究では、レジストの化学構造を最適化することにより、未露光部の溶解速度の低減と露光部の溶解速度の向上を達成し、高解像度レジストの実現を図った。

本論文は、第１章（序論）、第２章から第６章（本論）ならびに第７章（総括）で構成されている。

第１章では、本研究の背景、目的および構成について記述した。

第２章では、ベース樹脂の設計指針を記述した。ベース樹脂として、新規高分子であるtBOC-PVP（ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)樹脂のOH基の一部をtBOC基で置換した高分子）を開発し、これによりレジストとシリコンウエハとの密着性を向上し、かつレジストの溶解性を制御した。tBOC-PVPのtBOC化率が大きくなるほど、レジスト感度は悪化し、解像度は向上することを見出し、感度、解像度を同時に満足する最適のtBOC化率（24％）を決定した。

第３章では、溶解抑制剤の設計指針を記述した。溶解抑制剤は、Prebake時（120℃）に、一部熱分解することがわかった。溶解抑制剤の化学構造の最適化により熱分解を抑制し、未露光部の溶解速度を低下させ、レジストの高解像度化を図った。Prebake時に、溶解抑制剤の熱分解を防止するように、また、未露光部の溶解速度が小さくなるように、高融点、高分解点、高分子量を有する溶解抑制剤を開発し、レジストの高解像度化を達成した。

第４章では、露光部の溶解速度の向上により、レジストの高解像度化を図った。検討したカルボン酸エステル、炭酸エステル等の溶解抑制剤は、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出した。また、露光により溶解抑制剤が変化して生成する溶解促進剤は、pKa値が小さくなるほど（酸性度が高くなるほど）、露光部の溶解速度は大きくなり、レジストの未露光部と露光部との溶解速度差が増大し、その結果、レジストは高解像度になることを明らかにした。

第５章では、酸発生剤（オニウム塩）の設計指針を記述した。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、レジスト感度に与える影響を検討した。比較評価した酸発生剤の中では、カチオン部にﾖｰﾄﾞﾆｳﾑｲｵﾝを、アニオン部にｱﾝﾁﾓﾈｰﾄｲｵﾝを用いると、レジストは高感度になることを見出した。すなわち、

酸発生剤のカチオン部には、EBのエネルギー吸収量が大きくなる原子量の大きい原子を、またアニオン部には酸性度の高い酸を発生する化合物を用いると、レジスト感度は向上することを明らかにした。

第６章では、上記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述した。開発した化学増幅ポジ型3成分系EBレジスト（ベース樹脂：tBOC-PVP、溶解抑制剤：ｲｿﾌﾀｰﾙ酸のtert-ﾌﾞﾁﾙｴｽﾃﾙ化合物、酸発生剤：ﾄﾘﾌｪﾆﾙｽﾙﾌｫﾆｳﾑﾄﾘﾌﾚｰﾄ）を用いることにより、最小寸法として、0.10μmのホールパターン（11.0μC/cm^{2}照射）および0.14μmのLine and Space（L&S）パターン（17.5μC/cm^{2}照射）が得られることがわかり、これを、実際の半導体デバイスの製造に適用し、256MDRAM（1995年）および1GDRAM（1996年）の開発を成功に導いた。

第７章では、本研究で得られた成果を要約した。

第1章の引用文献

1) J. Nakamura, H.Ban, K. Deguchi and A. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 2619(1991).

2) T.M.Wolf, R.L.Hartless, A.Shugard and G.N.Taylor, J. Vac. Sci. Technol., B5, 396(1987).

3) Y.Kawamura, K.Toyoda and S.Namba, J. Appl. Phys., 53, 6489(1982).

4) H.Ito, C.G.Willson and J.M.J.Frechet, Digest of Technical papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86(1982).

5) J.M.J.Frechet, H.Ito and C.G.Willson, Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982).

6) 上野、岩柳、野久垣、伊藤、Willson、短波長フォトレジスト材料、（ぶんしん出版、1988）

7) E.Reichmanis, F.M.Nalamasu and T.X.Neenau, Chem.Mater. 3, 394(1991).

8) W.E.Feely, Microplastic Structures, Proc. of SPIE, 631, 48(1986).

9) Y.S.Liu, H.S.Cole, H.R.Philipp and R.Guida, Proc. of SPIE, 774, 133 (1987).

10) M.M.O' Toole, M.P. de Grandpre and W.E.Feely, J. Electrochem. Soc., 135, 1026(1988).

11) A.Bruns, H.Luethje, F.A. Vollenbroek and E.J. Spiertz, Microcircuit Eng., 6, 467(1987).

12) J.W.Thackeray, G.W.Orsula, M.M.Rajaratnum, R.Sinta, D.Herr and E.Pavelchek, Proc. of SPIE, 1466, 39(1991).

13) H.Ito and C.G.Willson, Polym. Eng. Sci., 23, 18, 1012(1983).

14) H.Ito and C.G.Willson, Davidson T., ed., ASC Symp. Series, 242, 11 (1984).

15) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa, S.Kishimura and H.Nagata, J. Photopolym. Sci. Technol., 4, 3, 469(1991).

16) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H.Morimoto, J. Photopolym. Sci. Technol., **6**, 4, 571(1993).

17) O.Nalamasu, M.Cheng, J.M.Kometani, S.Vaidya, E.Reichmanis and L.F. Thompson, Proc. of SPIE, **1262**, 32(1990).

18) H.Ban, J. Nakamura, K. Deguchi and A. Tanaka, J. Vac. Sci. Technol., **B9(6)**, 3387(1991).

19) K.F.Dossel, H.L.Huber and H.Oertel, Microelectric Engineering, **5**, 97 (1986).

20) H.Shiraishi, N.Hayashi, T.Ueno, T.Sakamizu and F.Murai, J. Vac. Sci. Technol., **B9(6)**, 3343(1991).

21) G.N.Taylor, L.E.Stillwagon , F.M.Houlihan, T.M. Wolf, D.Y.Sogah and W. R.Hertler, J. Vac. Sci. Technol., **B9(6)**, 3348(1991).

22) N.Hayashi, S.M.A.Hesp and T.Ueno, J. Appl. Polym. Sci., **42**, 877(1991).

23) T.Yamaoka, M.Nishiki and K.Koseki, Polym. Eng. Sci., **29**, 856(1989).

24) N.Kihara, T.Ushiroguchi, T.Tada, T.Naito, S.Saito and O.Sasaki, Proc. SPIE, **1672**, 197(1992).

第２章
ベース樹脂の設計－部分修飾による レジスト特性の制御と最適化－

2.1　緒言

化学増幅型レジストは、1982年にItoら[1),2)]により提案された。このレジストは、Fig.2.1に示すように、ベース樹脂（ﾎﾟﾘ(p-tert-ﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙｵｷｼｽﾁﾚﾝ)(PBOCST)）と酸発生剤（オニウム塩）からなり、光照射で発生したプロトンが、PBOCST中のtert-ﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ（tBOC）基を分解し、ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)、CO_2およびｲｿﾌﾞﾃﾝを生成する。PBOCST樹脂はアルカリ性水溶液に不溶であるが、PVP樹脂は可溶であるため、アルカリ性水溶液を現像液に用いると、ポジ型のパターンが形成される。

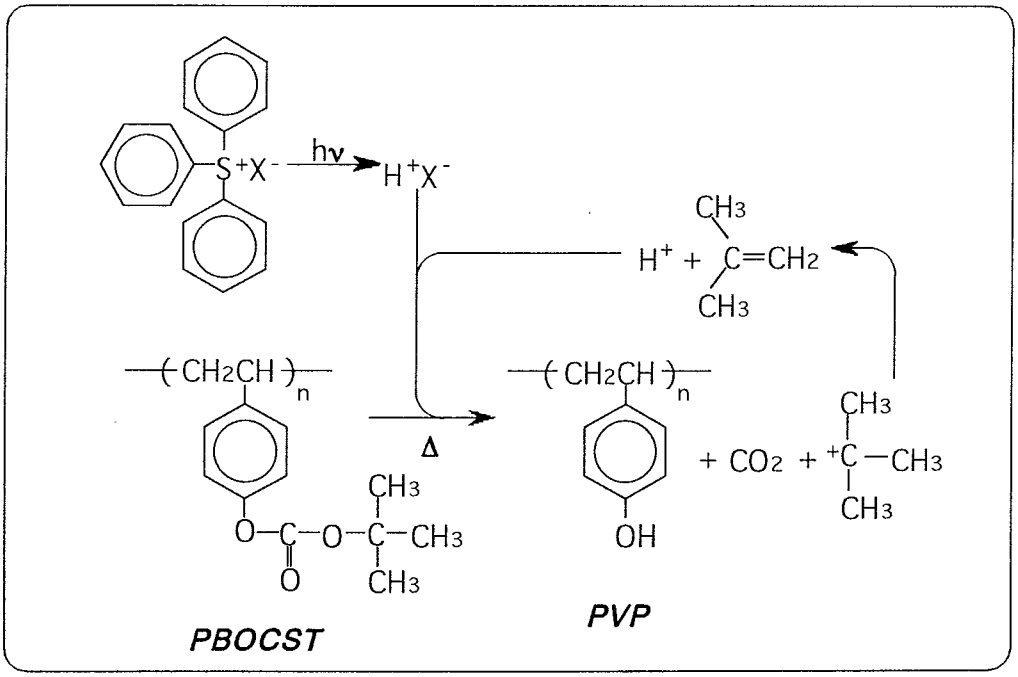


Fig.2.1 Dissolution mechanism of chemically amplified resist.

一方、アニソール等の非極性溶媒を現像液に用いると、ネガ型の像が形成される。

しかしながら、本レジストの問題点として、レジストとシリコンウエハとの密着性が悪いこと、また、アルカリ現像後、露光部が完全に溶解せず薄膜が残ることが指摘されていた。PBOCST樹脂中のtBOC基の分解反応が進まず、露光部が完全に溶解しなかったことが原因と考えられる。

よって、ベース樹脂としてtBOC基で全く保護されていなﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)樹脂を用い、種々の溶解抑制剤（ｲｿﾌﾀｰﾙ酸のtert-ﾌﾞﾁﾙｴｽﾃﾙ化合物等）と酸発生剤（オニウム塩）を組み合わせたレジストを作製し、このレジストの溶解速度を評価した。その結果、レジストの溶解速度比（露光部の溶解速度/未露光部の溶解速度）としては、4～10という非常に小さい値しか得られなかった[3)]。一般的に、レジストの溶解速度比が大きいほど、高解像度レジストになるといわれている[4)]。光リソグラフィーで用いられるノボラック樹脂／ジアゾナフトキノン型レジストをi線（365 nm）で評価すると、溶解速度比は1000以上の値が得られ[3)]、これに比較すると非常に悪い結果といえる。

この理由は、ベース樹脂（PVP）のOH基と溶解抑制剤のtBOC基との間に分子間相互作用（水素結合等）が存在しないため、溶解抑制剤に溶解抑止効果がなく、レジスト未露光部の溶解速度が低下しなかったためと考えられる。ノボラック樹脂のOH基とジアゾナフトキノンのスルホニル基との間には、水素結合が生成し、溶解速度が低下することが知られている[5)]。すなわち、ベース樹脂にPVPを用いると、アルカリ現像液に対する溶解度が高すぎるため、未露光部の溶解速度が低下せず、露光部との間にコントラストがとれないことが問題であることがわかった。

以上の結果を考慮し、ベース樹脂として、ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)のOH基の一部をtBOC基で置換した新規高分子（tBOC-PVPと呼ぶ）を開発するに至った。tBOC-PVP樹脂は、PVP樹脂に比較し、レジスト未露光部の溶解速度の低下が図れることが期待される（Fig.2.2）。また、tBOC-PVP樹脂は、すべてのOH基がtBOC基で置換されていないため、レジストとシリコンウエハとの密着性の向上が図れること、ならびにtBOC基の分解反応が順調に進行し露光部が完全に溶解することが予想される。従って、新規高分子であるtBOC-PVPを開発することにより、上記二つの問題を解決できると考えた。

本章では、tBOC-PVP樹脂のtBOC化率とレジスト特性（感度、解像度）との関係を明らかにするとともに、最終的に、最適なtBOC-PVPのtBOC化率を提示し、ベース樹脂の設計指針とする。

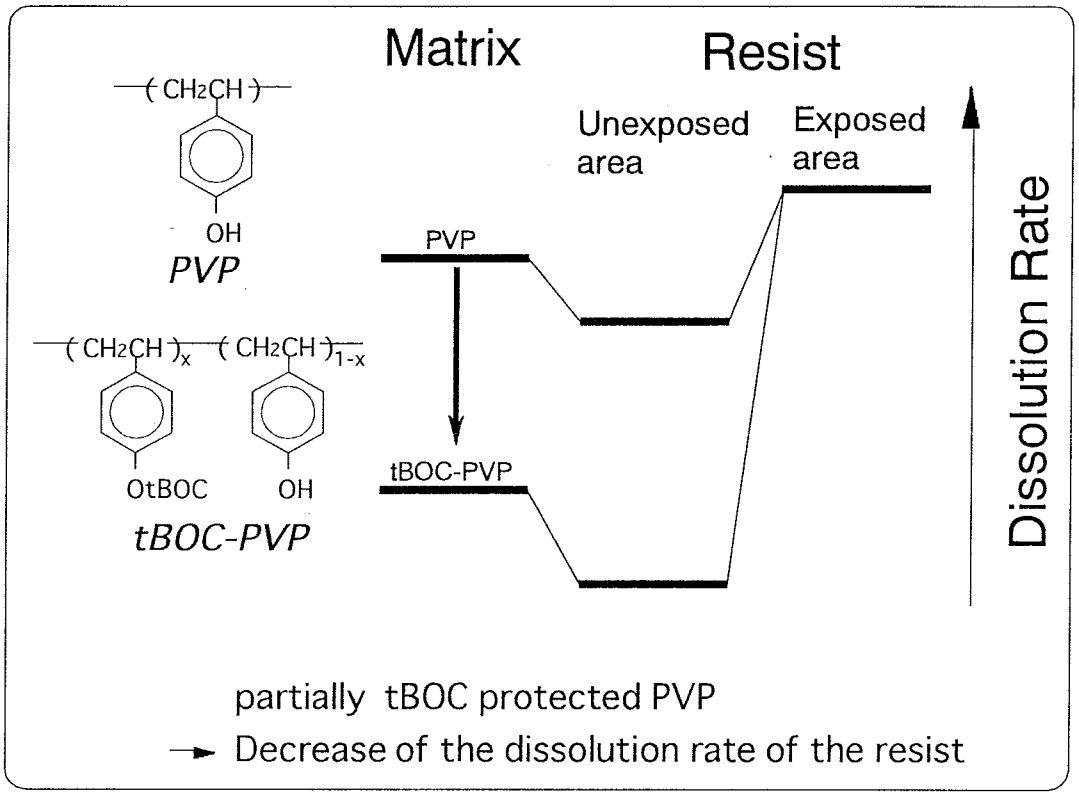


Fig.2.2 Strategy of the development of the resist with high resolution.

2．2　実験

2.2.1 レジスト材料

ベース樹脂：ベース樹脂として使用したtBOC-PVPは、塩基存在下でPVPとdi-tert-butyl-dicarbonateとを反応させることにより合成した。tBOC化率を変えたtBOC-PVP樹脂として、20.9, 21.9, 22.8, 23.8%の4種類を合成した。tBOC化率の値は、TGA（PERKINELMER社製 TGA-7）より求めた[6]。PVPは、丸善石油化学（株）から購入

したPHM-C（Mw=5200、Mn=2700）を用いた。

溶解抑制剤:溶解抑制剤であるイソフタール酸(IP)のtert-ブチルエステル化合物(B-IP)は、ピリジン存在下Isophthaloyl chlorideとtert-butyl alcoholとを反応することにより合成した。

酸発生剤:酸発生剤は、ミドリ化学（株）より購入したトリフェニルスルフォニウムトリフレート(TPSTF)(mp.132～134℃)を使用した。

Fig.2.3に、開発を目指した化学増幅ポジ型3成分系EBレジストの化学構造を示す。

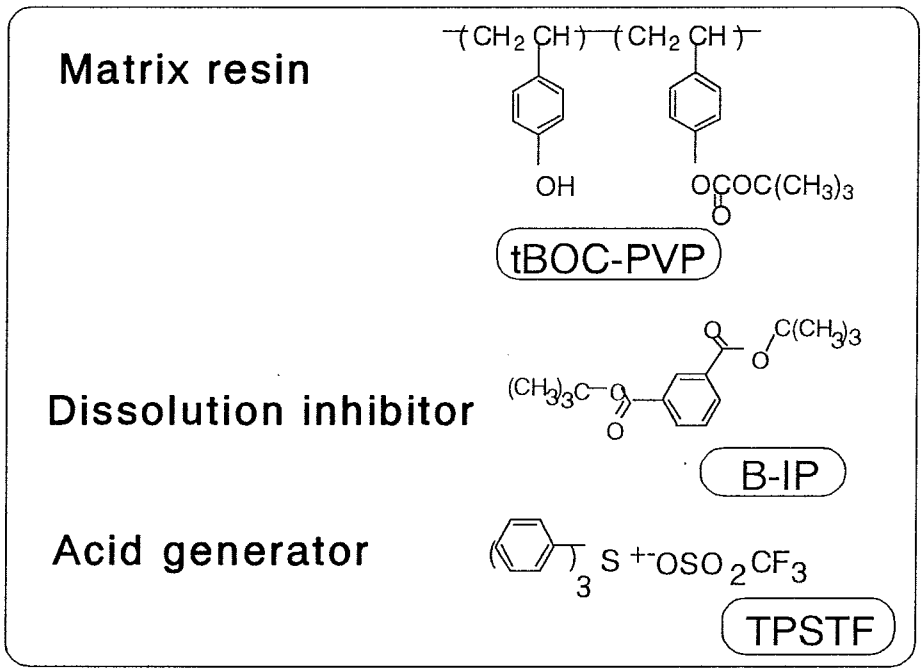


Fig.2.3 The three-component chemically amplified resist.

2.2.2 レジスト特性評価

レジスト溶液は、ベース樹脂（tBOC-PVP）8.0g、溶解抑制剤（B-IP）2.0gおよび酸発生剤（TPSTF）0.3gを、60.0gのシクロヘキサノン溶媒に溶解させ作製した。この溶液をヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理したシリコンウエハ上にスピンコート後、120℃のホットプレートで180秒間加熱（Prebake）することにより、約500nmの薄膜を得た。

化学増幅型レジストは、空気中に含まれる塩基と露光部の表面上の酸とが反応を起こし、レジスト表面層が現像されなくなることがある。これを防止するため、レジスト薄膜上にオーバコート膜として酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）のESP-100（昭和電工（株）製）を塗布し、80℃、120秒間ベークした[7)~9)]。

得られた薄膜に、EB描画装置（（株）日立製作所製HL700D、加速電圧50KeV、4A/cm^2、4.0～21.5μC/cm^2）を用いて照射した後、露光後の熱処理（PEB：Post Exposure Baking）を80℃、120秒間行った。

現像はコータデベロッパー装置(C/D)（東京エレクトロン（株）製 Mark V）で行い、現像液としてﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾊｲﾄﾞﾛｵｷｻｲﾄﾞ(TMAH) 2.38wt%水溶液（東京応化（株）製 NMD-3）を使用し、50秒間行った。なお、ESP-100の剥離は、レジストの現像工程（NMD-3、50秒間）中に同時に行った。膜厚はエリプソメータ（5点）で測定した。パターン寸法の測定やパターン形状の撮影はSEMにより行った。

2.2.3 レジスト膜べり量の測定

作製したレジスト溶液をシリコンウエハー上に塗布し、Prebakeを120℃、180秒間行い薄膜を得た。この後膜厚をエリプソメータにより測定した。次に、EB露光を行わずに、80℃、120秒間加熱（PEBに相当）し、現像をC/DのMark VでNMD-3を使用し50秒間行った後、膜厚を測定した。

また、実際のプロセスに近づけるために、120℃、180秒間Prebakeしたレジスト膜上にESP-100を塗布し、80℃、120秒間ベークし、さらに、80℃、120秒間の加熱処理（PEBに相当）したサンプルも作製した。これをC/DのMark VにおいてNMD-3で50秒間現像し、膜厚を測定した。レジスト塗布後の膜厚と現像後の膜厚との差より、膜べり量をESP-100の有無で求めた。

2.2.4 IRによる溶解抑制基の分解率測定（EB露光の場合）

露光により溶解抑制基がどの程度分解しているかを調べるため、tBOC化率20.9%のベース樹脂(tBOC-PVP)を用いたレジストにEB照射し、その膜を顕微FT-IR（JEOL製JIR-5500）で測定した。評価したレジスト溶液は、以下の2種類である。

tBOC-PVP:　　:TPSTF:ｼｸﾛﾍｷｻﾉﾝ=8.0:　　:0.3:40.0(g)

tBOC-PVP:B-IP:TPSTF:ｼｸﾛﾍｷｻﾉﾝ=8.0:2.0:0.3:40.0(g)

レジスト溶液をシリコンウエハ上にスピンコートし、1回目のIR測定を行った。次に、ホットプレートで120℃、90秒間Prebakeを行い、2回目のIR測定を行った。得られた薄膜に、EB描画装置（エリオニクス製：ELS-3300、加速電圧：20keV.、電流値：3×10^{-11}A、Dose量：12μC/cm^2）で照射した。ここでレジストに照射したDose量は12μC/cm^{2}で、これは本レジストのE_0（0.2μm L&Sを設計値通り作製する照射量）にあたる。次に、ホットプレートで80℃、90秒間PEBを行い、3回目のIR測定を行った。

2.2.5 IRによる溶解抑制基の分解率測定（Deep UV露光の場合）

20.9%、21.9%、23.8%のtBOC化率のベース樹脂（tBOC-PVP）を用いたレジストに関し、Prebake後およびUV露光後の分解率をIRで評価した。

レジストをシリコンウエハ上にスピンコートした後、Prebakeせずに IRを測定した（1回目）。次に、この薄膜をホットプレートで120℃、90秒間Prebakeした後IR測定を行った（2回目）。さらに、Deep UV（露光強度：10mW/cm^2）照射装置により、露光量を10、20、50mJ/cm^{2}の3点変えシリコンウエハー全面に露光し、ホットプレートで80℃、90秒間PEBした後にIR測定を行った（3回目）。

2.3 結果と考察

2.3.1 tBOC-PVPのtBOC化率とレジストの溶解速度との相関

ベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC化率とレジストの溶解速度との関係をFig.2.4に示す。tBOC-PVPのtBOC化率の減少とともに、レジストの溶解速度は増加する傾向にあることがわかった。これは、tBOC化率が小さいほど、ベース樹脂中のﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙの組成比が高くなり、アルカリ現像液に対する溶解度が大きくなるためである。

また、tBOC-PVPのtBOC化率が減少するにしたがい、アルカリ現像時のレジスト膜のシリコンウエハからの剥離が少なくなることを目視で観察した。tBOC化率の減少とともに、ベース樹脂中のOH基量が増加し、このためレジスト膜とシリコンウエハとの密着性が向上するからと考えられる。

実際のパターン形成は、初期膜厚約500nmの膜を50秒間程度の現像時間で行うため、レジストの溶解速度が1nm/s以下であれば、現像中の膜べり量は50nm以下（10%以下）になり、未露光部の溶解速度としては使用可能であることが、これまでの実験より判明している[10]。レジストの溶解速度が1nm/s以下になるtBOC-PVPのtBOC化率は、Fig.2.4より、20%以上であることが明らかである。緒言で記述したように、tBOC-PVPのtBOC化率が高い場合には、tBOC基の分解反応が進行しにくいことが予想されるため、tBOC化率が20～25%のベース樹脂（tBOC-PVP）を評価した。このtBOC化率のtBOC-PVPを用いたレジストの場合、シリコンウエハとの密着性は問題なかった。

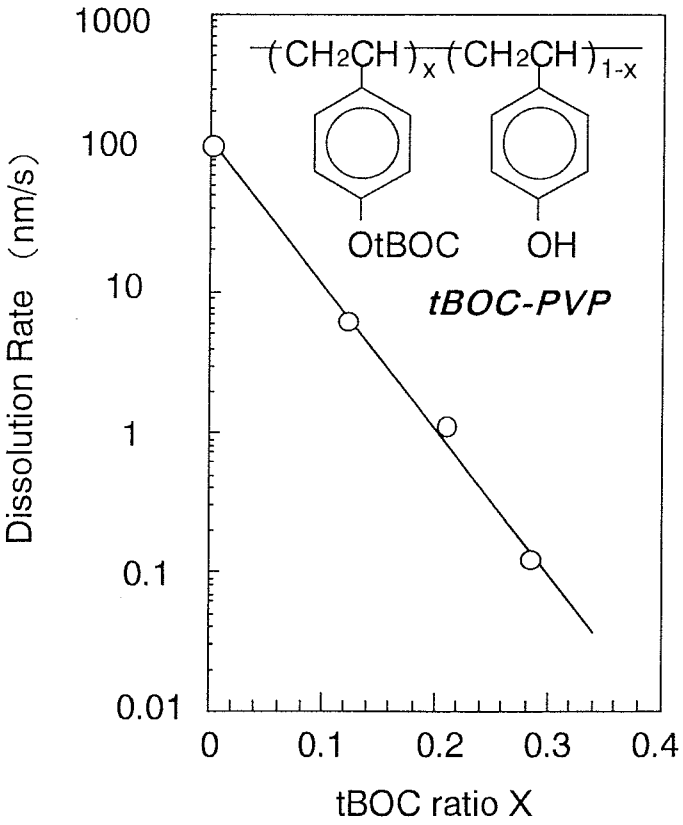


Fig.2.4 Relationship between the dissolution rate of the resist and tBOC ratio of matrix resin.

2.3.2 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト膜べり量との相関

ベース樹脂のtBOC化率を変えたとき（tBOC化率：20.9～23.8%の中の4種類）の、アルカリ現像液に対する、レジストの膜べり量およびそのときのレジストの溶解速度の結果を、Table 2.1とFig.2.5に示した。オーバコート膜のESP-100（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）の有無にかかわらず、ベース樹脂のtBOC化率が低いほど、レジストの膜べり量が大きくなり、レジストの溶解速度が大きくなることがわかった。これは、tBOC-PVPのtBOC化率が小さいほど、ベース樹脂中のビニルフェノールの組成比が高くなり、アルカリ現像液に対する溶解度が大きくなるためである。

Table 2.1 Relationship between the film thickness loss after development and tBOC ratio of matrix[1)]

over coat film[2)]	used				no used			
tBOC ratio of matrix(%)	20.9	21.9	22.8	23.8	20.9	21.9	22.8	23.8
initial thickness (nm)	504	493	504	490	-	494	503	489
thickness after dev.(nm)	398	403	435	429	-	430	466	462
film thickness loss (nm)	106	90	70	61	-	64	37	27
dissolution rate (nm/s)	2.1	1.8	1.4	1.2	-	1.3	0.7	0.5

[1)] tBOC ratio of matrix was measured by TGA.

[2)] ESP-100 purchased from Showa Denko Co. was used as the over coat film.

オーバーコート膜のESP-100を用いた場合、tBOC化率23.8%のレジストの溶解速度は1.2nm/sで、tBOC化率20.9%のレジストは2.1nm/sであった。tBOC-PVPのtBOC化率が3%減少すると、レジストの溶解速度は約2倍増加した。ESP-100を用いた場合は用いない場合に比較し、同じtBOC化率のレジストでも溶解速度は大きいことがわかった。これは、ESP-100に含まれるﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸が、溶解抑制基のtBOC基やtert-Butyl（tBu）基の分解を促進させるためと考えられる。

レジスト未露光部の溶解速度が1nm/s以下の場合、膜べり量が少なく良好なパターン形状が得られることがこれまでの実験より判明しており[10)]、この点から考えると、

ベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC化率としては23.8%以上が必要となる。しかし、最適なtBOC化率については、レジストの感度、解像度等を評価し、総合的に判断する必要があり、2.3.3項において明らかにする。

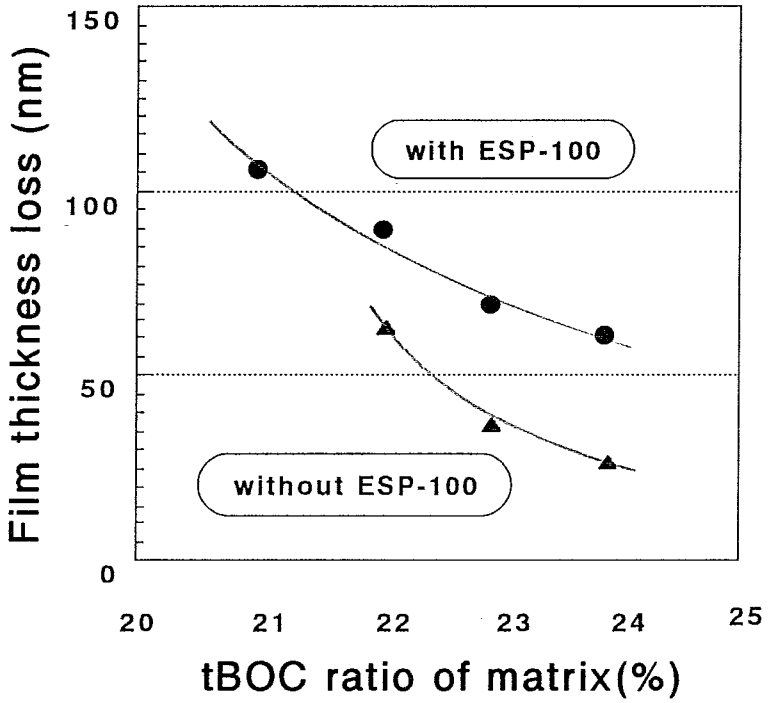


Fig.2.5 Relationship between film thickness loss after development and tBOC ratio of matrix resin.

2.3.3 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト感度との相関

ベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC化率を変えたときの、tBOC化率とレジスト感度との関係をFig.2.6に示した。E_{th}感度とは、大面積の露光部（1mm^2）が現像される露光量を表す。また、E_0感度とは、目的の寸法（ここでは0.2μm L&S）を設計値通り解像する露光量を表し、通常、E_0の値はE_{th}より大きくなる。

Fig.2.6より、ベース樹脂のtBOC化率の減少とともに、E_{th}、E_0の値とも小さくなり、レジストは高感度になることが明らかになった。tBOC化率23.8%のときE_{th}は16.0μC/cm^2、tBOC化率20.9%のとき8.5μC/cm^{2}と、ベース樹脂のtBOC化率がわずか

3%減少するだけで、感度は約2倍も向上した。よって、レジスト感度の観点からは、tBOC-PVPのtBOC化率が低いベース樹脂を用いるほどレジストは高感度化し、好ましいレジストといえる。

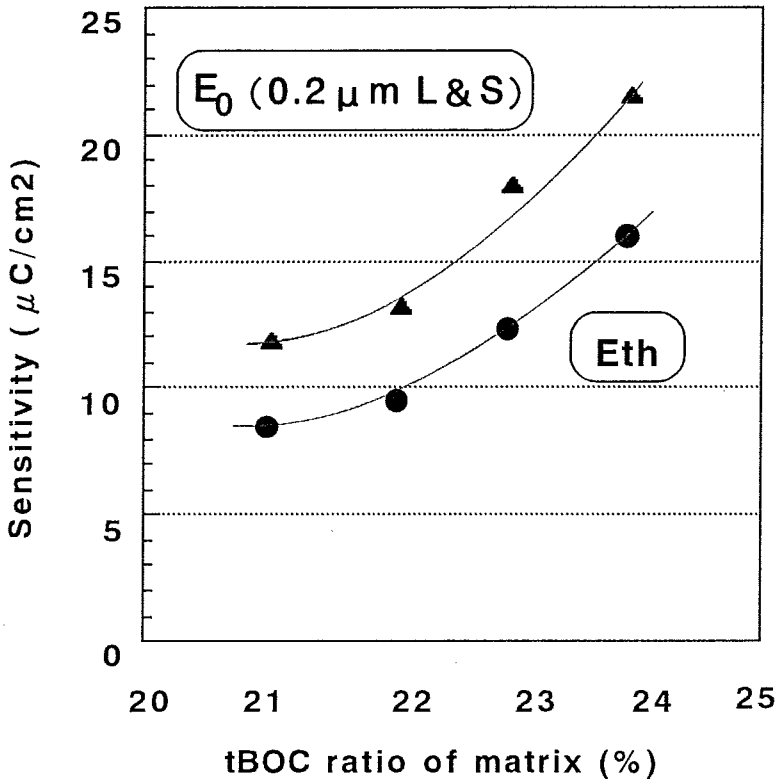


Fig.2.6 Relationship between sensitivity and tBOC ratio of matrix resin.

ベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC化率の減少とともに、レジストが高感度になる理由を考察する。tBOC-PVPのtBOC化率が低下すると、分解させる必要のあるtBOC基の数が減少し、照射すべきDose量が小さくなり、結果として、レジストは高感度になると考えられる。通常、露光により発生する酸の量子効率は1以下であるが、化学増幅型レジストの場合、実際の酸1個は約1000回位の反応を引き起こし[11]、パターンニングに寄与するみかけの量子効率は1よりずっと大きくなる。このため、反応を受ける側であるtBOC-PVPのtBOC基の数を減少させても、感度は変化しないことが予想された。しかし、結果はtBOC化率がわずか減少するだけで、感度は大きく向上した。

従って、実際のレジスト膜中では、酸触媒はある程度の反応を引き起こすと、むしろその活性を失ってしまうと考えるべきである。よって、分解反応を多く起こすには、そのぶん触媒を多く発生する必要があり照射量が増加し、その結果、レジスト感度が低下したと考えられる。

2.3.4 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト露光裕度との相関

Fig.2.7に、異なるtBOC化率のベース樹脂（tBOC-PVP）を用いたレジストに対して、照射量を変化させたときのレジスト寸法を示した。このグラフの傾きが、レジストの「露光裕度」をあらわす。露光裕度とは、露光量を変化させたときに、目的の寸法(ここでは0.2μm L&S)に対し±10%以内の寸法変動(0.18～0.22μm L&S)に抑えられる露光量の範囲をさす。数値は、((0.22μmになる露光量)-(0.18μmになる露光量))/(0.20μmになる露光量)である。本グラフでは、傾きが小さいほど数値が大きくなり、露光裕度が大きくなるといえる。

Fig.2.7より、ベース樹脂のtBOC化率が大きいレジストほどグラフの傾きが小さく、露光裕度が大きいレジストであることが明らかになった。Table 2.2にベース樹脂のtBOC化率を変化させたときのレジスト感度および露光裕度をまとめて示した。露光裕度は、すべてのtBOC化率のベース樹脂を用いたレジストで、10%を超えており、これまでの研究で露光裕度が10%以上の場合、デバイスを作製する上で十分なプロセスマージンがあることがわかっている[12)]。従って、露光裕度の観点からは、今回評価したtBOC化率20.9～23.8%のベース樹脂を用いたレジストは、すべて使用可能であるといえる。

レジストを露光する場合、未露光領域も、散乱光や基板からの反射光等のため、一部露光が行われてしまう。tBOC化率が高いベース樹脂を用いた場合、散乱光のような弱い露光では、tBOC基の分解反応が起こらず、パターンが形成されないため、わずかな露光量の差ではパターン寸法が変化せず、露光裕度が大きくなったと考えられる。

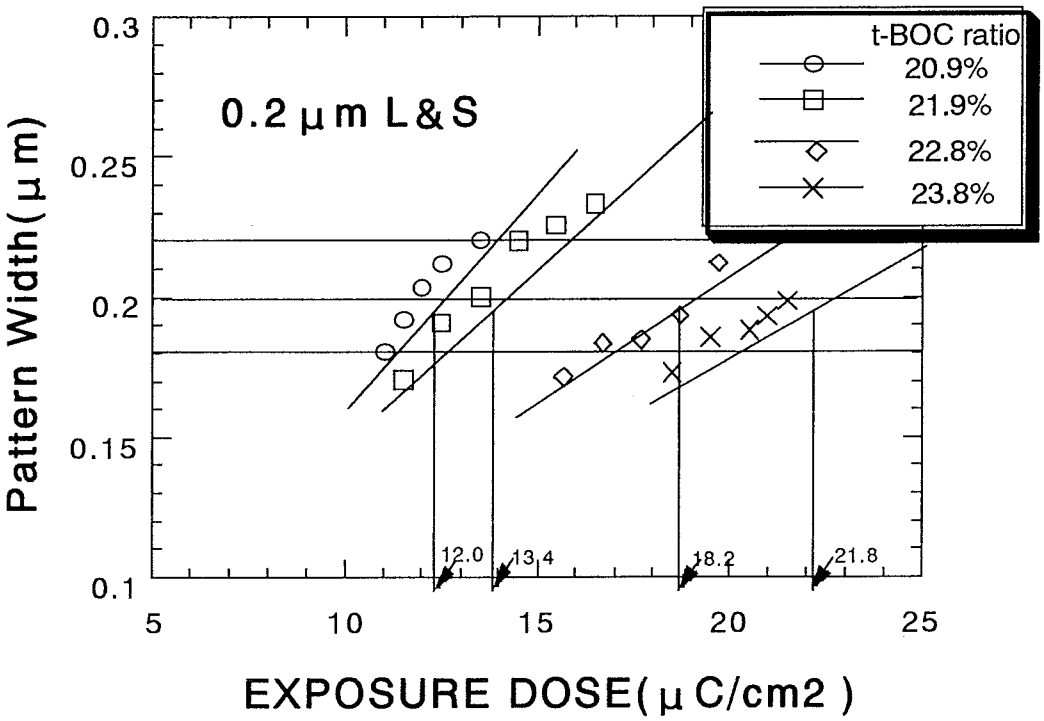


Fig.2.7 The space width as a function of EB exposure dose. The acceptable change of space width is less than ± 10% of 0.2 μm L&S.

Table 2.2 Relationship between sensitivity of the reist and tBOC ratio of matrix

No.	1	2	3	4
tBOC ratio of matrix(%)	20.9	21.9	22.8	23.8
E_{th} ($\mu C/cm^2$)	8.5	9.5	12.3	16.0
E_0 ($\mu C/cm^2$)	12.0	13.4	18.2	21.8
Process latitude (%)[1)]	10.0	10.5	11.5	11.9

[1)] The process latidude is got from the space width as a function of EB exposure dose. The acceptable change of space width is less than 10% of 0.2 μm L&S.

レジストの露光裕度の大小と実際のデバイス作製上のプロセスマージンとの関連について記述する。露光裕度が大きいレジストを用いれば、露光時の照射量が少しふれても、パターン寸法は変化しにくいといえる。一般に、レジストのパターンが

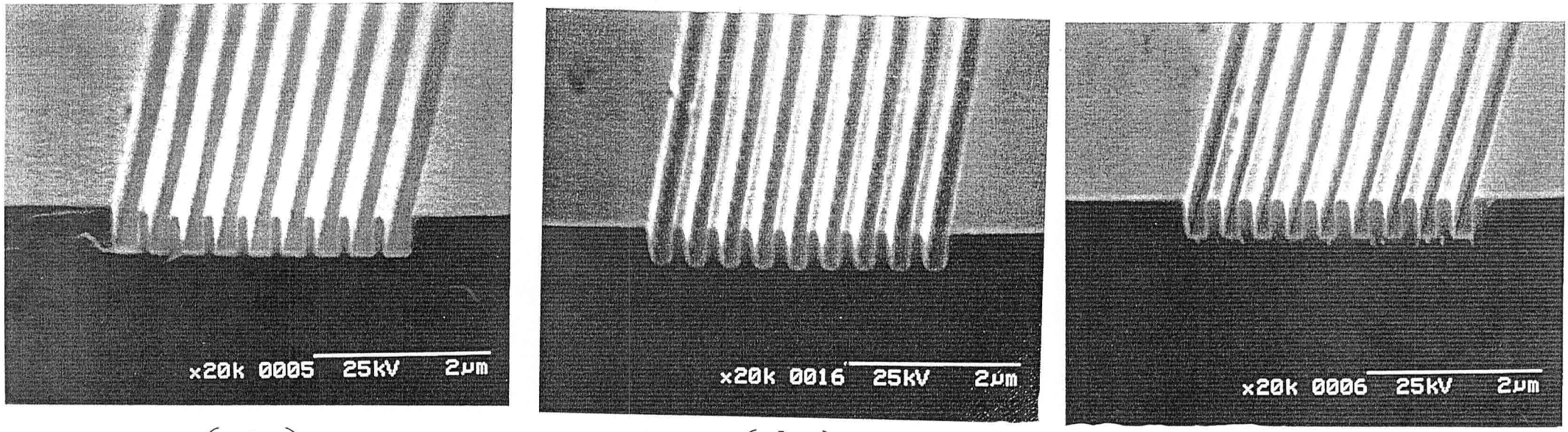
作製される露光量（感度）は、プロセス条件、例えば、初期膜厚、ベーク温度等によって変化する[13]。特に、ベーク工程ではホットプレートを使用し、ホットプレートは位置に対する温度均一性が悪く、Prebake温度やPEB温度がウエハーの場所により異なる。露光裕度が大きいレジストならば、このような条件のふれに対しても、常に同じ寸法が得られ、プロセスマージンの大きいレジストになり得る。

2.3.5 tBOC-PVPのtBOC化率とレジスト解像度との相関

ベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC化率が20.9%、21.9%、23.8%のレジストに関し、そのレジストを用い作製したパターンのSEM写真（設計値0.2μm L&S、照射量はそれぞれのレジストのE_0）をFig.2.8の(a)、(b)、(c)に示す。ベース樹脂のtBOC化率が高くなるほど、パターン形状が矩形に近く高解像度であることがわかった。tBOC-PVPのtBOC化率が20.9%、21.9%のレジストは、パターンの角が丸く、後のエッチング工程を考慮すると好ましくなく、23.8%のレジストだけが良いことがわかった。

ベース樹脂のtBOC化率が高いレジストほど高解像度になる理由は、tBOC化率の増加とともに、露光部の溶解速度は大差ない（2.3.7項で述べる）に対し、未露光部の溶解速度は小さくなるため（Fig.2.4）、その結果、レジストのコントラスト（露光部と未露光部との溶解速度比）が拡大するからであると考えられる。

以上より、今回評価したベース樹脂（tBOC-PVP、tBOC化率：20.9～23.8%）に関し、レジスト感度、解像度、露光裕度の観点から、最適なベース樹脂のtBOC化率を提示する。レジスト感度は、tBOC-PVPのtBOC化率が低ければ低いほど良かった。露光裕度は、すべてのtBOC化率のtBOC-PVPで、10%を超えており使用可能であった。解像度は、tBOC-PVPのtBOC化率が高ければ高いほど優れており、今回の場合、23.8%より低いものはパターン形状が悪く好ましくなかった。よって、感度、解像度、露光裕度を総合的に評価した結果、tBOC化率23.8%のベース樹脂を用いるのが、レジストとして最適であると判断した。tBOC化率23.8%のベース樹脂を用いたレジストは、感度（E_{th}）が16.0μC/cm^{2}で、0.2μm L&S（21.8μC/cm^{2}照射、初期膜厚520nm）のパターンが形状良く解像した。



(a) (b) (c)

Fig.2.8 SEM photograph of 0.20 μm L&S pattern profile for the resist. EB acceleration voltage was 50 keV and the initial film thickness was 520 nm.
(a) tBOC ratio of matrix resin is 20.9%. The dose was 12.0 μC/cm2.
(b) tBOC ratio of matrix resin is 21.9%. The dose was 13.5 μC/cm2.
(c) tBOC ratio of matrix resin is 23.8%. The dose was 21.5 μC/cm2.

2.3.6 EB照射時の溶解抑制基の分解性

EB照射時のベース樹脂および溶解抑制剤の溶解抑制基の分解性を明らかにするため、EB照射前後のFT-IRを測定した。今回、tBOC-PVPはtBOC化率20.9%のものを用いた。

ベース樹脂の抑制基と溶解抑制剤の抑制基のEB照射後の分解率を、それぞれ測定するために以下のサンプルを作製した。溶解抑制剤のみの分解率を得るために、ベース樹脂にtBOC-PVPの代わりにtBOC基で全く保護していないPVP樹脂を用いたサンプル(PVP樹脂/B-IP/TPSTF)を作製した。EB照射時、レジスト薄膜からのガス発生量が少なかったため、潜像が得られず、照射した場所が同定できなかった。また、EB照射の場合、照射面積がわずか0.2mm角なので、ウエハー全面に照射するのは非常に困難である。そこで、間接的な方法にはなるが、溶解抑制剤を含まないベース樹脂サンプル（ベース樹脂(tBOC-PVP)/酸発生剤(TPSTF)）を作製し、EB照射後の分解量をFT-IRで測定し、それをベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC基の分解量とした。

今回、評価したサンプルは、レジストサンプル（ベース樹脂(tBOC-PVP)/溶解抑制剤(B-IP)/酸発生剤(TPSTF)）とベース樹脂サンプル（ベース樹脂(tBOC-PVP)/酸発生剤(TPSTF)）である。また、ここで用いたサンプルは、感度、解像度評価用サンプルに対し、高濃度化し厚膜化することにより、IR吸収とノイズを明確に区別した。Fig.2.9に、レジストサンプルの塗布後(a)、Prebake後(b)、露光後(c)の膜のIRを、Fig.2.10にベース樹脂サンプルの塗布後(a)、Prebake後(b)、露光後(c)の膜のIRを示した。それらの結果をまとめてTable 2.3に示した。

レジストサンプルにおいて、カルボニル伸縮振動数が1700～1800cm^{-1}に観察され、これはベース樹脂のtBOC-PVPの-OC(=O)OC$(CH_3)_3$基、溶解抑制剤のｲｿﾌﾀｰﾙ酸のtert-ﾌﾞﾁﾙｴｽﾃﾙ化合物（B-IP）の-COOC$(CH_3)_3$基およびB-IPが分解したときに生成するｲｿﾌﾀｰﾙ酸の-COOH基に基づく吸収と考えられる。しかしながら、カルボニル基吸収の生成物への帰属は非常に困難である。そこで、今回は、-COC$(CH_3)_3$基の伸縮振動数（1140cm^{-1}）に着目することにより、tBOC-PVPとB-IPの溶解抑制基の混合した状態で評価することとした。

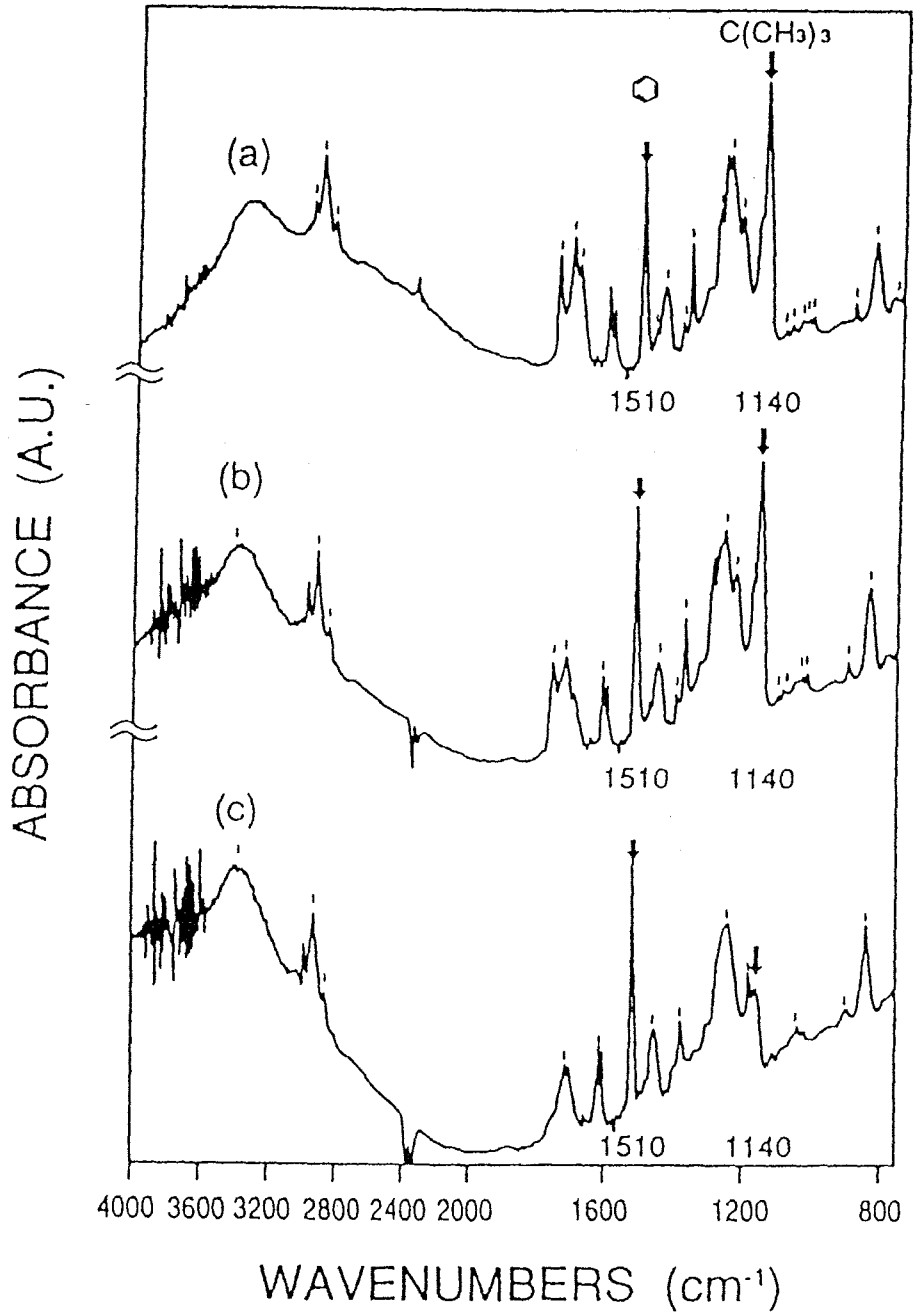


Fig.2.9 IR spectra of the resist consisting of tBOC-PVP, B-IP and TPSTF. (a) after coating (b) after prebake (c) after exposure. The tBOC ratio of matrix resin is 20.9%. The resist was prebaked at 120°C for 90 s. The resist was exposed to 12.0 $\mu C/cm^2$ of EB and postbaked at 80°C for 90 s.

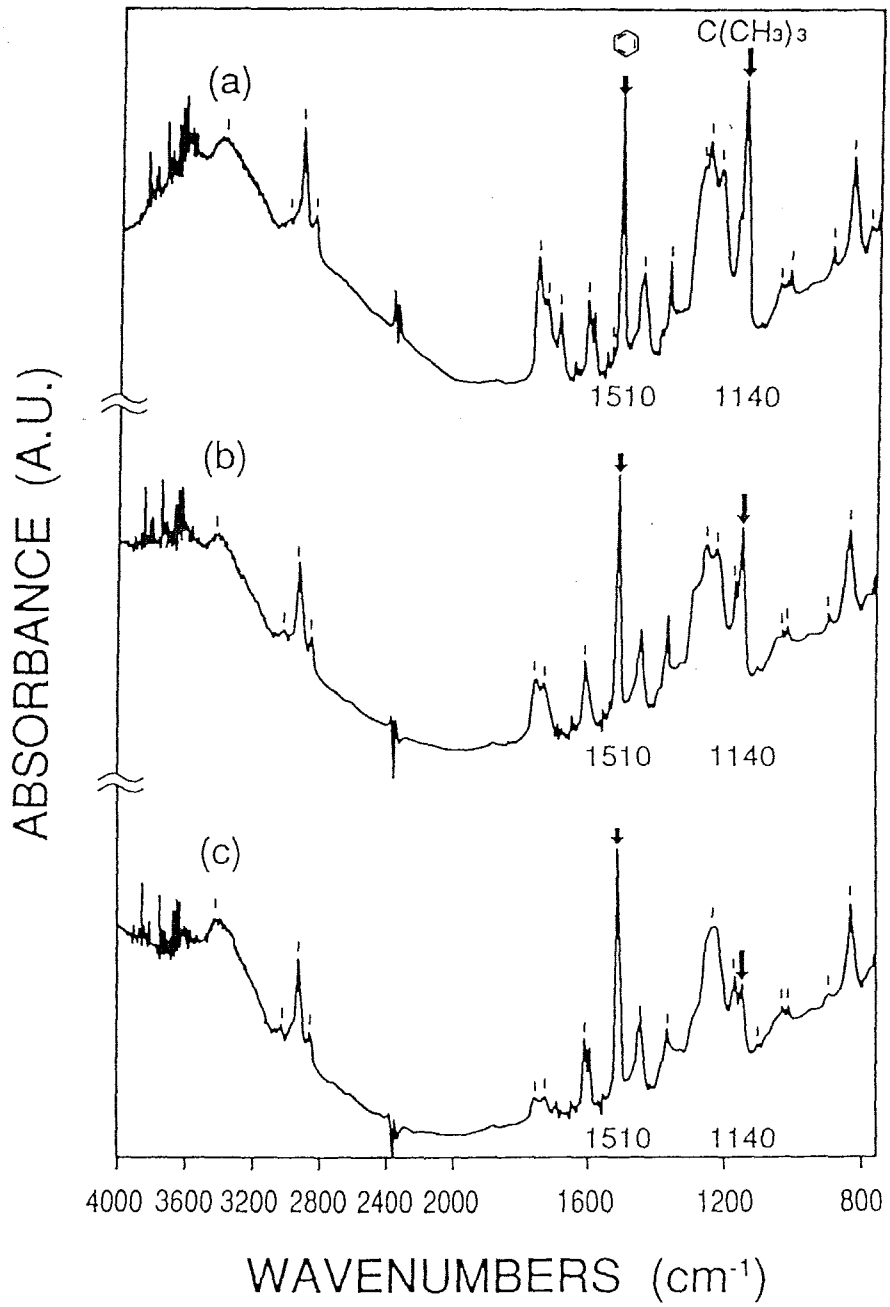


Fig.2.10 IR spectra of the resist consisting of tBOC-PVP and TPSTF. (a) after coating (b) after prebake (c) after exposure. The tBOC ratio of matrix resin is 20.9%. The resist was prebaked at 120°C for 90 s. The resist was exposed to 12.0 $\mu C/cm^2$ of EB and postbaked at 80°C for 90 s.

表中のtBu absorptionは、$-COC(CH_3)_3$基の伸縮振動数（1140cm^{-1}）をベンゼン環のC=C環伸縮振動数（1510cm^{-1}）で規格化した値である。レジストサンプルのtBu基の伸縮振動数の吸収は、ベース樹脂(tBOC-PVP)のtBOC基と溶解抑制剤(B-IP)のtert-Butyl基の両方が含まれており、ここで示している値は、両方の抑制基の吸収を加算した値である。表中のtBu residueは抑制基の残存率を示し、塗布時にtBu基が全く分解していないと仮定し、Prebake後の値および露光後の値を塗布時の値で除したものである。

EB照射量は12μC/cm^{2}であり、この値はtBOC-PVPのtBOC化率が20.9%のレジストのE_0である。

Table 2.3 The decomposition of tBu group before and after exposure, which was measured by FT-IR.

Compounds	State	tBu abs.[1]	tBu residue[2] (%)
tBOC-PVP[3]/ /TPSTF	After coating	1.25	100
	After prebake [4]	0.98	77
	After exposure[5]	0.26	21
tBOC-PVP /B-IP/TPSTF	After coating	0.89	100
	After prebake	0.57	64
	After exposure	0.21	24

[1] It was measured by FT-IR. The peak intensities of tBu absorption at 1140cm^{-1} was normarized with benzene ring at 1510cm^{-1}.

[2] The tBu residue was got by dividing tBu absorption of "after prebake" or "after exposure" by that of "after coating".

[3] The tBOC ratio of tBOC-PVP was 20.9%.

[4] The resist was prebaked at 120℃ for 90s.

[5] The resist was exposed to 12μC/cm^2 of EB and postbaked at 80℃ for 90s.

結果は、レジストサンプルとベース樹脂サンプルで、EB露光後のtBu基の分解率はほぼ同じ約20%（21%と24%は誤差の範囲）になった。また、以前の実験において、PVP樹脂にB-IPを添加したサンプルにDeep UVを20mJ/cm^2（E_0量）照射すると、B-IPのtBu基はすべて分解することが確かめられている[10)]。よって、ここで残存しているtBu基は、両サンプルともすべてベース樹脂のtBOC基であると考えられる。すなわち、レジスト露光部では、最初に存在したベース樹脂のtBOC基の内約20%が残存することになる。この露光量で0.2μm L&Sが解像しており、パターンを作製するには必ずしも抑制基のすべてを分解させる必要がないことがわかった。すなわち、露光部のtBOC基の分解量は、現像時に露光部のレジストが溶解するような溶解速度になれば良く、今回の組成では、この溶解速度を発現するのは、tBOC-PVPのtBOC化率として約4%（20.9×0.2）ということになる。

”感度”とは、あるパターンを作製するのに必要な最低限の照射量である。ポジ型レジストの場合、未露光部が現像時にほぼ溶解せずに残存し、露光部がその現像条件で溶解する速度の化学構造に変化する照射量が、”感度”である。従って、本レジスト（ベース樹脂のtBOC化率が20.9%のレジスト）の場合、0.2μm L&Sを解像する”感度”は、12.0μC/cm^2（E_0）である。

以上をまとめると、E_0の露光量をレジストに照射しても、ベース樹脂（tBOC-PVP）の抑制基（tBOC基）は約4%が残存した。逆に、約4%のベース樹脂のtBOC基が残存しても、露光部はすべて溶解し0.2μm L&Sのパターンが解像した。

2.3.7 Deep UV照射時の溶解抑制基の分解性

異なるtBOC化率のベース樹脂を有するレジストに対し、Prebake後およびDeep UV露光後の溶解抑制基の分解量をFT-IRで評価した。使用したレジストは、ベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC化率が 20.9%、21.9%、23.8%の3種類である。Table 2.4にそれぞれのレジストの溶解抑制基（tBu基）の残存率を示した。Table 2.4の結果をグラフ化したものがFig.2.11である。

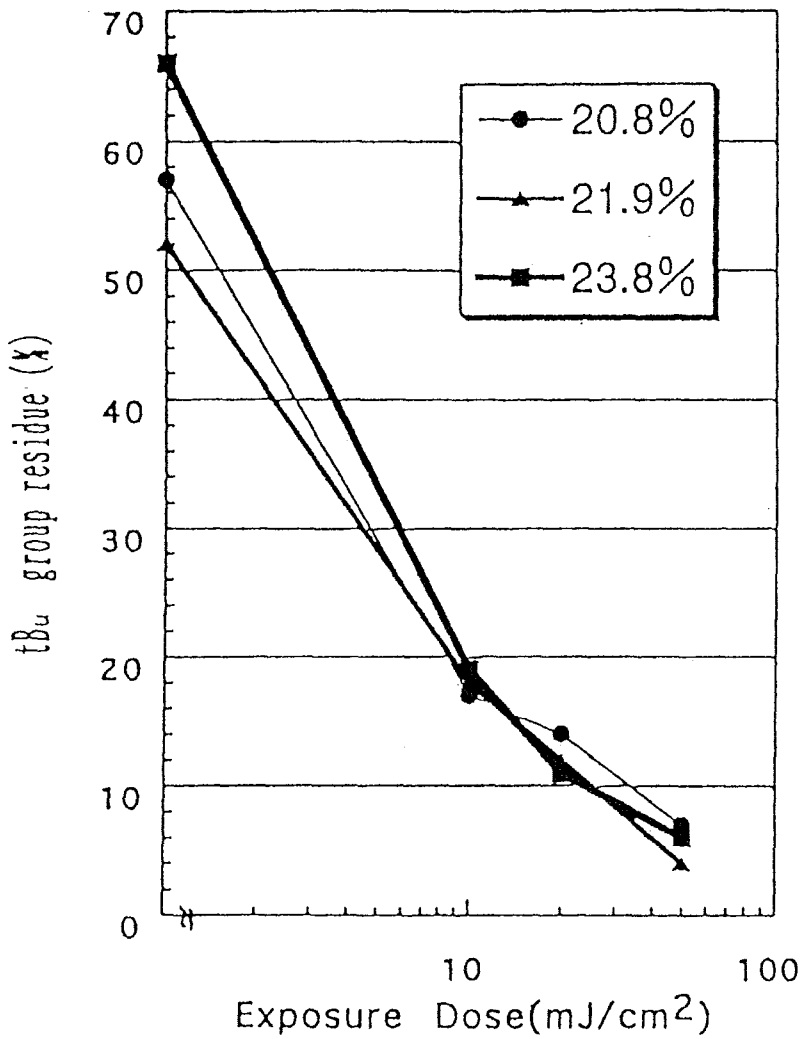


Fig.2.11 Relationship between tBu group residue of the resist and exposure dose with regard to different tBOC ratio of matrix resin. The resist was prebaked at 120 °C for 90 sec. The resist was exposed to Deep UV (10 mW/cm^2) and postbaked at 80°C for 90 sec. The tBu group residue was measured by FT-IR. The peak intensities of tBu absorption at 1140 cm^{-1} was normarized with benzene ring at 1510 cm^{-1}. The tBu residue was got by dividing tBu absorption of "after exposure" by that of "after coating."

Table 2.4 Relationship between tBu group residue afte exposure Deep UV and tBOC ratio of matrix

state / tBOC%	coating		prebake[1]		10mJ/cm² of exp.[2]		20mJ/cm² of exp.		50mJ/cm² of exp.	
	tBu abs.[3]	tBu residue(%)[4]	tBu abs.	tBu residue(%)	tBu abs.	tBu residue(%)	tBu abs.	tBu residue(%)	tBu abs.	tBu residue(%)
20.9	1.15	100	0.66	57	0.20	17	0.16	14	0.08	7
21.9	1.14	100	0.59	52	0.20	18	0.13	12	0.04	4
23.8	1.27	100	0.84	66	0.24	19	0.14	11	0.07	6

[1] The resist was prebaked at 120℃ for 90sec.

[2] The resist was exposed to 10mJ/cm² of Deep UV (10mW/cm²) and postbaked at 80℃ for 90sec.

[3] It was measured by FT-IR. The peak intensities of tBu absorption at 1140cm⁻¹ was normarized with benzene ring at 1510cm⁻¹.

[4] The tBu residue was got by dividing tBu absorption of "prebake" or "exposure" by that of "coating".

Prebake（120℃、90秒間）の段階で、すべてのレジストにおいて、約40%のtBu基が分解し、tBu基の分解が熱だけでも起こっていることがわかる。Deep UV露光、その後のPEB（80℃、90秒間）により、分解量はさらに増加した。露光量の増加とともに、tBu基の分解量は増加し、50mJ/cm^{2}照射時にベース樹脂のtBOC化率に関係なく、約95%のtBOC基が分解した。

Prebakeや露光条件が同一ならば、最初のベース樹脂のtBOC化率が異なっても、露光後に残存するtBOC基の量はほぼ等しいことが明らかになった。露光後のtBOC基量が等しければ、露光部の溶解速度は変わらない。

tBOC化率23.8%のtBOC-PVPからなるレジストの場合、0.2μm のスペース部（露光部）が、現像時溶解する照射量（E_0）は21.8μC/cm^{2}である。一方、tBOC化率20.9%の場合、E_0は12.0μC/cm^{2}である。すなわち、tBOC化率23.8%のレジストは、19.8%（23.8-4.0）のtBOC基を分解するのに必要な照射量が21.8μC/cm^{2}で、tBOC化率20.9%のレジストは16.9%（20.9-4.0）のtBOC基を分解するのに必要な照射量が12.0μC/cm^{2}である。よって、分解させるtBOC基の量が少なくてすむtBOC化率20.9%のベース樹脂（tBOC-PVP）からなるレジストの方が、E_0は小さくなり高感度になりうる。

2.4 結言

化学増幅ポジ型3成分系EBレジスト（ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤）のベース樹脂として、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）を開発し、これによりレジストとシリコンウエハとの密着性を向上し、かつレジストの溶解性の制御を図った。tBOC-PVPのtBOC化率が大きくなるにしたがいレジスト感度は悪化し、解像度は向上することを明らかにした。感度、解像度および露光裕度を満足する最適なtBOC-PVPのtBOC化率として、23.8%を決定した。

以下に、第２章で明らかになったことを要約する。

（１）tBOC-PVPのtBOC化率の減少とともに、レジスト感度は向上することを明らかにした。tBOC化率23.8%のときE_{th}感度は16.0μC/cm^2、tBOC化率20.9%のとき8.5μC/cm^{2}と、tBOC化率が3%減少するだけで感度は約2倍も向上した。これは、tBOC-PVPのtBOC化率の低下により、分解させるtBOC基の量が減少し、その結果、照射量が小さくできるためである。

（２）tBOC-PVPのtBOC化率が大きいレジストほど、高解像度になることが明らかになった。今回、tBOC化率が23.8%より低いレジストはパターン形状が悪く、レジストとして好ましくなかった。tBOC化率の増加とともに、未露光部の溶解速度は低下するのに対し、露光部の溶解速度は大差ないため、レジストのコントラスト（レジスト露光部と未露光部の溶解速度比）が向上し、レジストは高解像度化した。

（３）レジストの露光裕度は、tBOC-PVPのtBOC化率が大きいレジストほど大きく、レジストとしてプロセス安定性に優れていることがわかった。今回、評価したtBOC-PVP（tBOC化率：20.9～23.8%）のレジストにおいて、露光裕度はすべて10%を超えており、使用上問題ない。

（４）レジストにE_0以上の露光量を照射した場合、レジスト露光部に残存するtBOC

基はすべてベース樹脂（tBOC-PVP）に由来するもので溶解抑制剤のtBOC基は残存していなかった。また、露光部に残存するtBOC基の量（露光部の溶解速度）は、tBOC-PVPの最初のtBOC化率によらず一定であることを見出した。

（５）tBOC-PVPのtBOC化率が20.9%のレジストに、E_0（0.2μm L&Sを解像する露光量）照射したときのtBOC-PVPのtBOC基の残存率は約4%であった。すなわち、露光部のtBOC基はすべて分解しなくても、0.2μm L&Sパターンは解像することがわかった。

第2章の引用文献

1) H.Ito, C.G.Willson and J.M.J.Frechet, Digest of Technical papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86(1982).

2) J.M.J.Frechet, H.Ito and C.G.Willson, Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982).

3) T.Kumada ,S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa, S.Kishimura and H.Nagata, J. Photopolym. Sci. Technol., 4, 469 (1991).

4) N.Kihara, T.Ushiroguchi, T.Tada, T.Naito, S.Saito and O.Sasaki, Proc. SPIE, 1672, 197(1992).

5) M.Koshiba, Technical Papers of Regional Technical Conference, Ellenville, 235(1988).

6) H.Ito, J. Polym. Sci., Part A , Polym. Chem., 24, 2971 (1986).

7) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H.Morimoto, J. Photopolym. Sci. Technol., 6, 4, 571(1993).

8) T.Kumada, Y.Tanaka, A.Ueyama, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H. Morimoto, Proc. SPIE, 1925, 31(1993).

9) T.Fujino, H.Maeda, Y.Kimura, H.Horibe, Y.Imanaga, H.Sinkawata, S.Nakao T.Kato, Y.Matsui, M.Hirayama and A.Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 35, Part1, 12A, 6320(1996).

10) Horibe, T.Kumada, S.Kubota and Y.Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., 34, Part1, 8A, 4247(1995).

11) E.Reichmanis, F.M.Nalamasu and T.X.Neenau, Chem. Mater. 3, 394(1991).

12) T.Fujino, H.Maeda, T.Kumada, K.Moriizumi, S.Kubota, H.Koezuka, H. Morimoto, Y.Watakabe and N.Tsubouchi, J. Vac. Sci. Technol. B11(6), 2773(1993).

13) 堀邊英夫，熊田輝彦，高分子論文集，53，2,133(1996).

第３章
溶解抑制剤の設計－未露光部の溶解抑制によるレジスト高解像度化－

３－１．フェノール系溶解抑制剤と未露光部の溶解速度との関係

3.1 緒言

本章では、レジスト未露光部の溶解速度の低下により、レジスト露光部の溶解速度との差を拡大し、レジストの高解像度化を図った。レジストをPrebakeすると、溶解抑制剤の一部は熱分解することがわかった[1)]。溶解抑制剤として、同一示性式の炭酸エステルを用い融点のみを変化させ、レジスト未露光部の溶解速度と溶解抑制剤の融点との関係について検討した。最終的に、どのような化学構造の溶解抑制剤を用いるとPrebake時の分解が低く抑えられ、未露光部の溶解速度の低下が可能であるかを明らかにした。

3.2 実験

3.2.1 レジスト材料の合成

レジスト材料は、次に示すベース樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤の3成分からなる（Fig.3-1.1 ）。

ベース樹脂：ベース樹脂には、ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)のOH基の一部分を、tert

-ブトキシカルボニル基(tBOC基)で保護した高分子（tBOC-PVP）を合成した[2]。今回、合成したtBOC-PVPはtBOC化率が23.8%で、この値はTGA（PERKINELMER社製TGA-7）より求めた[3]。PVP樹脂は、丸善石油化学（株）から購入したPHM-C(Mw=5200,Mn=2700)を用いた。

酸発生剤：酸発生剤は、ミドリ化学（株）より購入したトリフェニルスルフォニウムトリフレート（TPSTF）を使用した。

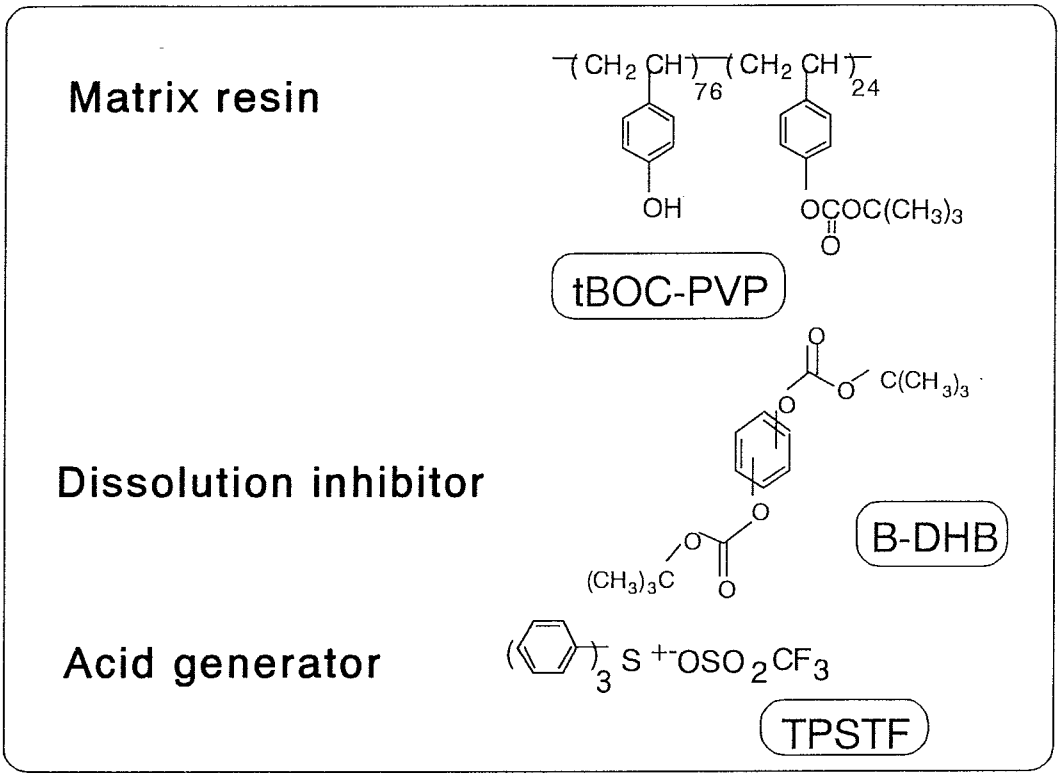


Fig.3-1.1 The three-component chemically amplified resist.

溶解抑制剤：溶解抑制剤には、フェノールのOH基をtBOC化した化合物（B-DHB）を3種類合成し用いた。本実験では、1,2-ジヒドロキシベンゼン(カテコール,CA)(mp.105℃)，1,3-ジヒドロキシベンゼン(レゾルシノール,RE)(mp.112℃)，1,4-ジヒドロキシベンゼン(ハイドロキノン,HQ)(mp.172℃)のOH基をtBOC化した化合物（それぞれB-CA，B-RE，B-HQ）を使用した。

ジヒドロキシベンゼン（DHB）をtBOC化する方法は、3化合物とも同じであり以下に記した。

300mlの4つ口フラスコに、DHB5.00g（45.5mmol），アセトン200ml，4-ジメチルアミノピリジン0.05g（0.45mmol）を加え、完全に溶解するまで撹拌した。この溶液を40℃に昇温した後、二炭酸ジtert-ブチル21.82g（100.1mmol）を滴下ロートから加え、40℃で4時間、窒素気流中で反応を行った。反応物を2ｌの水に投入し、沈澱物を回収し、吸引乾燥後真空乾燥させた。エタノールから再結晶して目的物を得た。収率は、B-CAが88％（39.5mmol），B-REが78％（35.3mmol），B-HQが86％（39.1 mmol）であった。

生成物の同定は、FT-IR（島津製作所（株）製FTIR-4300），^{1}H NMR（（株）日立製作所製FT-NMR　R-1500、60MHz），DSC（PERKIN ELMER社製DSC-2C）で行い、DSCの測定条件は空気雰囲気，昇温速度10℃/min.とした。

Fig.3-1.2に、HQ(a)およびB-HQ(b)のIRスペクトルを示した(KBr法)。2900cm^{-1}付近に脂肪族のC-H伸縮振動、1760cm^{-1}にC=O伸縮振動、1270cm^{-1}にC-O-C伸縮振動、1150cm^{-1}に3級炭素のアルカンの骨格振動に帰属される吸収がそれぞれ認められた。一方、フェノールのO-H伸縮振動（3000-3500cm^{-1}）の吸収は消失した。Fig.3-1.3に、RE(a)およびB-RE(b)のIRスペクトルを示した(KBr法)。Fig.3-1.4に、CA(a)およびB-CA(b)のIRスペクトルを示した(KBr法)。

Fig.3-1.5に、B-HQの^{1}H NMRスペクトルを示した。1.54ppmにt-Butyl基に基づくプロトンのピークが、7.17ppmにベンゼン環のプロトンに基づくピークが認められた。これらの吸収の強度比は理論通りの値を示した。Fig.3-1.6にB-REの^{1}H NMRスペクトルを、Fig.3-1.7にB-CAの^{1}H NMRスペクトルを示した。

Fig.3-1.8に、B-HQのDSC測定結果を示した。144℃にシャープな吸熱ピーク（融点）が観察された。B-RE、B-CAのDSC測定結果もあわせて示した。

以上IR、^{1}H NMR、DSCの測定結果より、本合成では副反応による生成物や原料は得られず、全て目的とする化合物であることが確認できた。

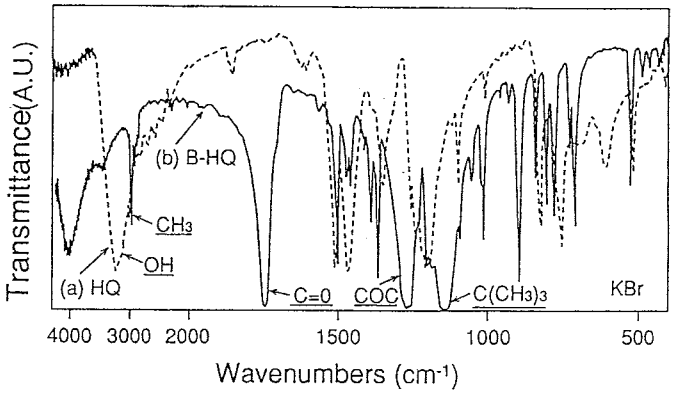


Fig.3-1.2 IR spectra of HQ(a) and B-HQ(b) (KBr method).

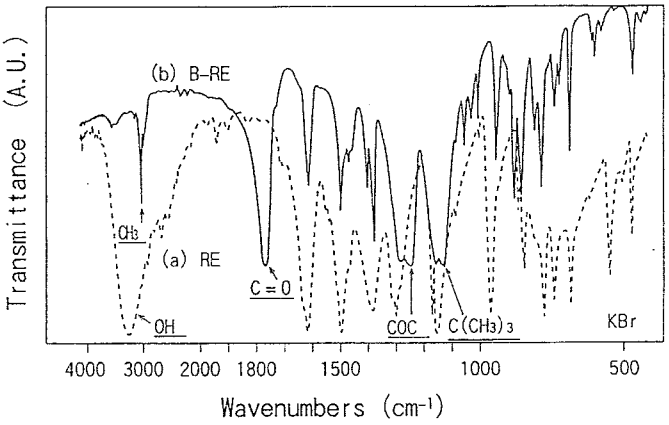


Fig.3-1.3 IR spectra of RE(a) and B-RE(b) (KBr method).

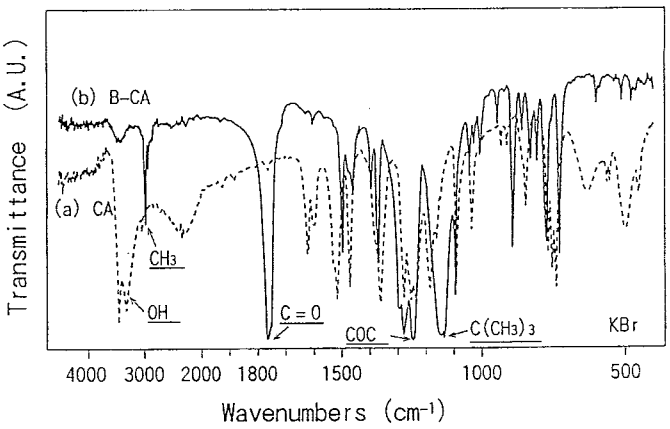


Fig.3-1.4 IR spectra of CA(a) and B-CA(b) (KBr method)

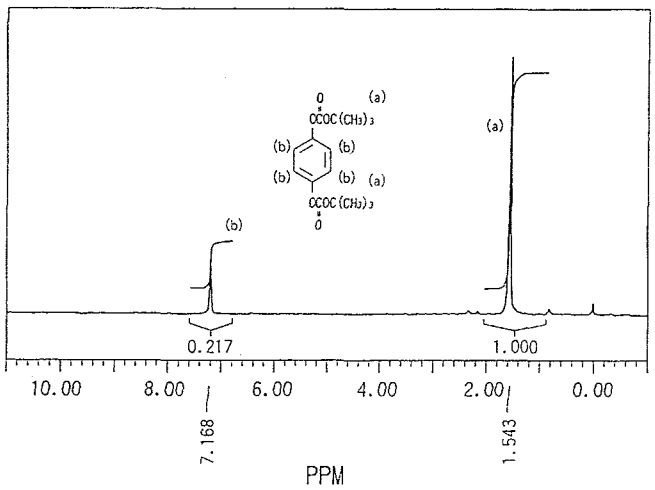


Fig.3-1.5 60MHz ^{1}H NMR spectra of B-HQ recorded in $CDCl_3$ solvent.

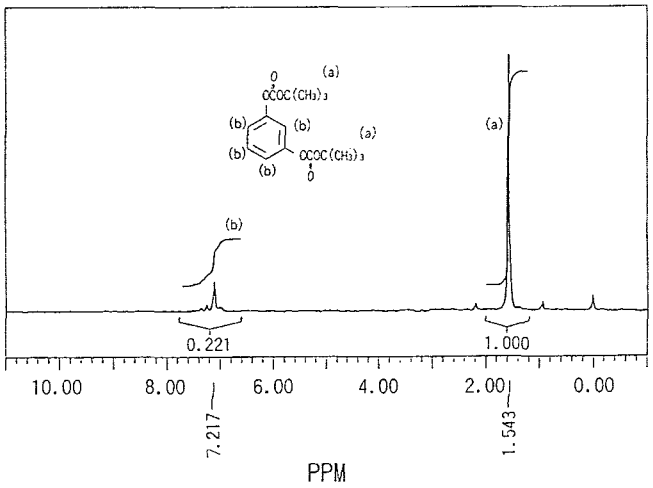


Fig.3-1.6 60MHz ^{1}H NMR spectra of B-RE recorded in $CDCl_3$ solvent.

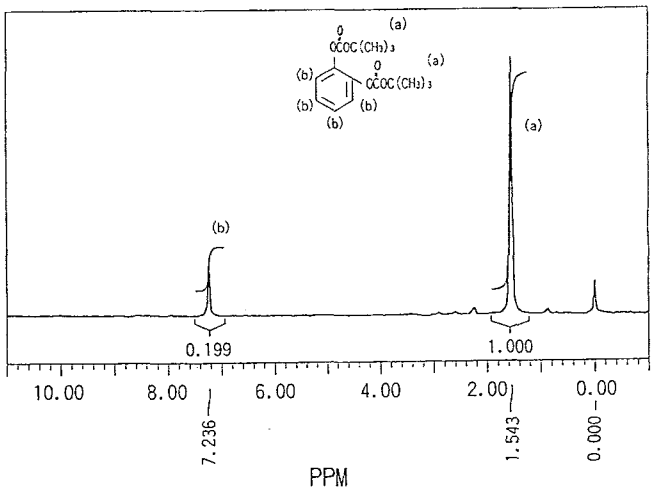


Fig.3-1.7 60MHz ^{1}H NMR spectra of B-CA recorded in $CDCl_3$ solvent.

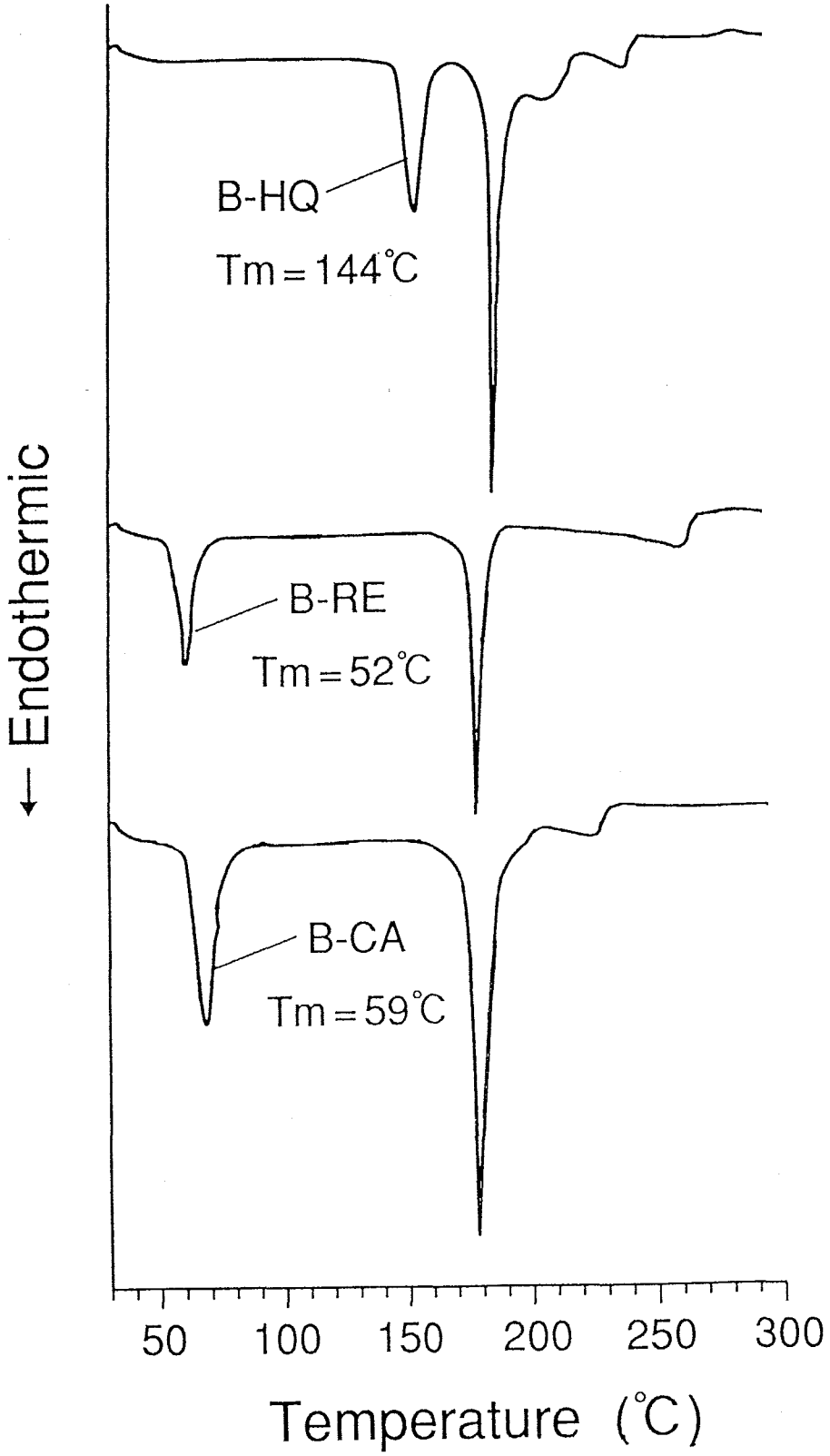


Fig.3-1.8 DSC curves of B-HQ, B-RE and B-CA. A heating rate is 10 ℃/min.

B-CA、B-REについての融点、^{1}H NMR、IRの結果をまとめると以下の通りである。

B-CA. mp 59℃ ; ^{1}H NMR($CDCl_3$) 1.54ppm(s,18H),7.24ppm(s,4H) ;

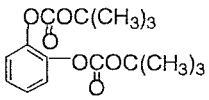
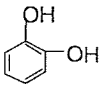
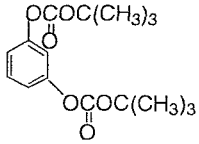
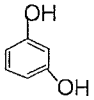
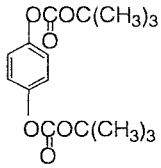
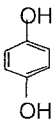
IR(KBr)2900cm^{-1}(m),1760cm^{-1}(vs),1260cm^{-1}(vs),1140cm^{-1}(vs)

B-RE. mp 52℃ ; ^{1}H NMR($CDCl_3$) 1.54ppm(s,18H),7.10ppm(s,4H) ;

IR(KBr)2900cm^{-1}(m),1760cm^{-1}(vs),1260cm^{-1}(vs),1150cm^{-1}(vs)

Table 3-1.1に、今回評価した3つの溶解抑制剤（B-DHB）の化学構造、融点およびそれぞれのDHBの化学構造とpKa値を示した。

Table 3-1.1 The examined dissolution inhibitors and dissolution promoters

Dissolution inhibitor		mp. (℃)	Dissolution promoter		pKa1/pKa2
	(B-CA)	59		(CA)	9.2/13.0
	(B-RE)	52		(RE)	9.3/11.1
	(B-HQ)	144		(HQ)	9.3/11.1

3.2.2 プロセス条件の評価法

プロセス条件（Prebake、PEB(Post Exposure Baking)）の最適化を行うため、取り扱いが簡便なKrFエキシマレーザを用いて感度、解像度評価を行った。

評価用試料は、4.0gのベース樹脂（tBOC-PVP）、0.15gの酸発生剤（TPSTF）を30.0gのシクロヘキサノン（bp.155℃）に溶解させ作製した。この試料をヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートで80℃，100℃，120℃の温度でそれぞれ90秒間、Prebakeを行い薄膜を得た。

エキシマレーザ露光装置はニコン（株）製NSR1505EX（NA=0.42,0.2mJ/cm^2·pulse, 200Hz,2～162mJ/cm^2）を使用した。光照射後のPEBは、露光後すぐに、ホットプレートで80℃，100℃，120℃の温度でそれぞれ90秒間の条件で行った。現像液はﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾊｲﾄﾞﾛｵｷｻｲﾄﾞ（TMAH）2.38wt%水溶液（NMD-3 東京応化（株）製）を使用し、60秒間静止現像した。膜厚は、DEKTAK 3030で測定した。解像度評価は、光学顕微鏡にて上方より行った。

3.2.3 レジストモデルの溶解速度の測定

溶解抑制剤のベース樹脂に対する溶解抑止効果を明確にするために、酸発生剤を含まない未露光部モデルと露光部モデルの2種類を作製し、それぞれの溶解速度を評価した。

未露光部モデルは、ベース樹脂と溶解抑制剤、すなわち、tBOC-PVP／B-CA、tBOC-PVP／B-REおよびtBOC-PVP／B-HQの組み合わせとし、いずれの組成も4.0gのベース樹脂（tBOC-PVP）と1.1gの溶解抑制剤とを20.0gの溶剤（シクロヘキサノン）に溶解させ調製した。また、比較検討のため、4.0gのtBOC-PVPを20.0gのシクロヘキサノンに溶解させた試料も作製した。

この溶液を、HMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上で80℃あるいは120℃，90秒間加熱し薄膜を得た。現像液としてNMD-3を使用した。未露光部モデルの溶解速度は、薄膜試料を現像液に5，10，15分と5分間ごとに最高40分間浸漬し、その膜べり量をそれぞれの時間で除して得られた値の平均値とした。膜厚は、DEKTAK 3030により測定した。

露光部モデルは、ベース樹脂および溶解抑制剤がプロトンと完全に反応したときに生成するポリ(p-ビニルフェノール)（PVP）樹脂、ジヒドロキシベンゼン（DHB）とを組み合わせて作製した。具体的には、PVP／CA、PVP／REおよびPVP/HQの3組成とし、いずれの組成も1.59gのPVPと0.17gのDHBとを3.41gの溶剤（ジメチルホルムアミド）（DMF）に溶解させ作製した。また、比較のために、1.59gのPVPを3.41gのDMFに溶解させた試料も作製した。

HMDS処理したシリコンウエハ上に試料をスピンコートし、ホットプレート上で

120℃，90秒間加熱し薄膜を得た。現像液としてNMD-3を使用した。露光部モデルの溶解速度は、現像液中で約2μmの膜が完全に溶解するのを目視で観察し、その時間から算出した。膜厚は、DEKTAK 3030により測定した。

3.2.4 溶解抑制剤の分解率測定（IR）

溶解抑制剤の溶解抑制基であるtBOC基の分解率をIRを用いて評価した。ベース樹脂にtBOC-PVPを使用すると溶解抑制剤のtBOC基とのピーク分離が困難なため、ベース樹脂にはPVPを使用した。

試料は、4.0gのベース樹脂（PVP）、1.1gの溶解抑制剤（B-CA、B-RE、B-HQ）および0.15gの酸発生剤（TPSTF）を20.0gのシクロヘキサノンに溶解させ作製した。作製した試料をシリコンウエハ上にスピンコートし、ベークしないもの、ホットプレートで80℃，90秒間ベークしたもの、120℃，90秒間ベークしたものの計3種類の薄膜を得た。3種類の薄膜をFT-IR（島津製作所（株）製FT-IR 4300）で測定した。ベーク前およびベーク後のC=O吸収(1760cm^{-1})、tert-Butyl吸収(1140cm^{-1})の吸収強度ベンゼン環のC=C環伸縮振動(1510cm^{-1})で規格化し評価した。tBOC基の残存量は、ベーク前にtBOC基が全く分解していないと仮定し、ベーク後の値をベーク前の値で除し算出した。

3.2.5 溶解抑制剤の熱的特性評価

溶解抑制剤（B-CA、B-RE、B-HQ）の熱分解性を、それぞれ単体の粉末状態で、TGA（PERKIN ELMER社製TGA7）を用いて調べた。測定は、大気雰囲気、30℃から300℃まで10℃/min.の昇温速度の条件下で行った。

また、溶解抑制剤を用いることによるレジスト膜のガラス転移温度（Tg）の変化を測定した。試料は、4.0gのベース樹脂（PVP）、1.1gの溶解抑制剤（B-CA、B-RE、B-HQ）を5gのアセトンに溶解させ作製した。溶媒キャスティング法により、PVP樹脂と溶解抑制剤が十分に混合した粉末を得た。この粉末をDSCで測定（空気雰囲気，昇温速度10℃/min.）することにより、薄膜のTgを求めた。

3.2.6 リソグラフィー評価

リソグラフィー評価用試料は、ベース樹脂にtBOC-PVPを、溶解抑制剤にB-REあるいはB-HQを、酸発生剤にTPSTFを用いて作製した。4.0gのtBOC-PVP、1.1gのB-REあるいはB-HQ、0.15gのTPSTFを30.0gのシクロヘキサノンに溶解させ試料とした。これらの試料をHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートで120℃90秒間Prebakeを行い薄膜を得た。この時の膜厚は約0.5μmであった。

EB露光装置は、エリオニクス製ELS3300（20kev,$3X10^{-11}$A,3～10μC/cm^2）を使用した。EB照射後のPEB（Post Exposure Baking）は、ホットプレート上で80℃，90秒間の条件で露光後すぐに行った。現像液はNMD-3を使用し、60秒間静止現像した。膜厚は、DEKTAK 3030で測定した。解像度評価は、SEMにて上方より行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 プロセス条件の最適化

プロセス条件（Prebake、PEB(Post Exposure Baking)）の最適化を検討した。感度、解像度は、簡便的に、KrFエキシマレーザを用いて評価した。Prebakeは80℃，100℃，120℃の温度で90秒間、PEBは80℃，100℃，120℃の温度で90秒間の各条件で行った。

PEBを120℃で行うと、露光部の不溶化が起こった。これは、酸発生剤であるオニウム塩が光照射によりフェニルラジカル等を発生し、これらによる架橋反応が進行するためと考えられる。酸発生剤としてオニウム塩を用いた場合、照射量の多いところで不溶化が起こることが、上野ら他いくつかのグループから報告されている[4)]。

PEBが80℃、100℃の場合のレジスト感度および解像度評価の結果をTable 3-1.2、Fig.3-1.9に示す。ここで用いたE_{th}感度は現像終了後の残膜が零となる最低の露光量、E_0感度はLine and Space（L&S）が設計通りに解像する露光量を表す。Prebake温度が高くなるにつれ、感度は低下することが明らかになった。これはPrebake温度

の上昇とともに膜中の残存溶媒が減少し、レジスト膜のガラス転移温度が上昇し、光照射によって発生した酸の拡散距離の低下や、それにともなう分解反応が起きにくくなるためと考えられる。一方、PEB温度が上昇すると感度は向上することがわかった。これはPrebake温度の時とは逆の現象が起こるためである。

Table 3-1.2 The dependence of sensitivity and resolution upon prebake and PEB

No.	Prebake (℃)	PEB (℃)	E_{th} [1)] (mJ/cm2)	E_0 (mJ/cm2)	Resolution (μm)
1	80	80	18	50	0.60
2	80	100	6	12	0.90
3	100	80	28	70	0.55
4	100	100	6	14	0.75
5	120	80	42	82	0.40
6	120	100	6	18	0.60

1)Deep UV light exposure was conducted by an excimer laser stepper with a numerical apperature of 0.42.

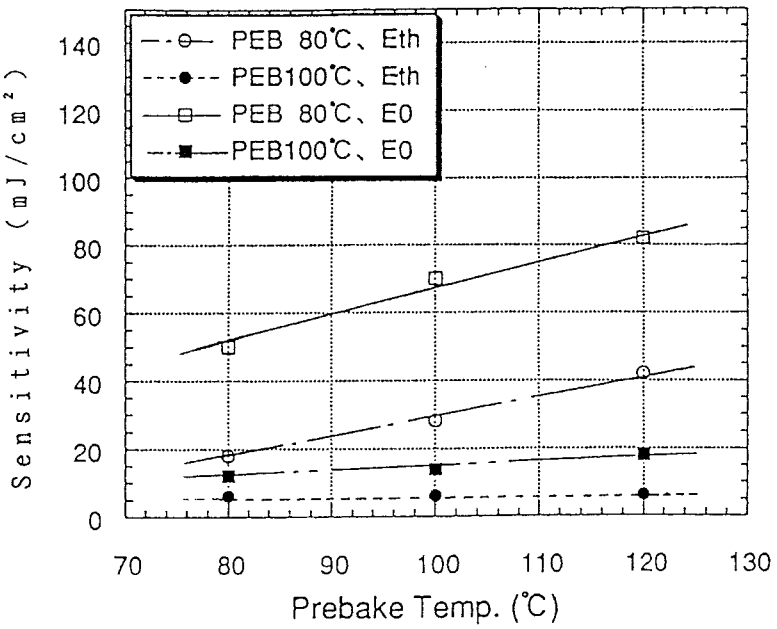


Fig.3-1.9 Relationship between sensitivity of the resist and bake temperature.

解像度は、今回評価した条件では、Prebake温度120℃、PEB温度80℃の条件の組み合わせが最も良好な結果になり、0.40μm L&Sパターンが得られることがわかった。これは、Prebak温度が低い場合、膜中の残存溶媒が多いため、酸の拡散距離が大きく未露光部まで拡散してしまい、解像度が悪化するためである。また、PEB温度が高い場合も、酸の拡散距離が大きく解像度が悪化すると考えられる。この現象は、化学増幅型レジストのネガ型[5]、ポジ型[6]ともに、他の研究者によっても報告されている。

よって、化学増幅型レジストにおいて、高解像度を目的とする場合は、Prebake温度をできるだけ高く、逆にPEB温度は低くする必要があることがわかった。本研究に関して、レジスト高感度化も重要な課題であるが、高解像度化の達成はそれ以上に難しい課題である。従って、本レジストのプロセス条件は、レジストの高解像度化を目的として、今後、Prebakeは120℃，90秒間、PEBは80℃，90秒間の条件で行うこととした。

3.3.2 レジストモデルの溶解速度

露光部モデル、未露光部モデルの考え方を以下に示す。本研究は溶解抑制剤の溶解性を検討するのが目的なので、両モデルとも溶解抑止効果が大きい酸発生剤[7]は添加しなかった。酸発生剤の溶解抑止効果が非常に大きいことは、４－２章で報告する[2]。

本研究でのレジストプロセスは、レジスト塗布→Prebake→露光→PEB→現像である。上記プロセスとモデル組成を対応させると、露光部モデルは、PVP樹脂 ＋ DHB (o-,m-,p-ジヒドロキシベンゼン)の組成で、これは上記プロセスのPEB後の状態にあたる。

一方、未露光部モデルは、tBOC-PVP樹脂 ＋ tBOC-DHBの組成で、本来、これは上記プロセスのPrebake前の状態にあたる。しかしながら、未露光部モデルに含まれる溶媒の蒸発を考えると、Prebakeを行うことは必要不可欠である。今回、使用した溶媒（シクロヘキサノン）の沸点は155℃で、溶媒を完全に蒸発させるには、これ以上

の温度でのPrebakeが要求される。このような高い温度で、Prebakeすると溶解抑制剤が熱分解し、tBOC-DHBが一部DHBに変化し、組成の内容が変化してしまう恐れがある。一方、3.3.1項より、レジストの高解像度化には、Prebake温度が高い（120℃）ことが必要である。以上を考慮し、今回、未露光部モデルの溶解速度の測定は、Prebake温度80℃および120℃の2条件で行った。

レジストモデルの溶解速度をTable 3-1.3にまとめて示す。露光部モデルの溶解速度は溶解促進剤（DHB）を用いた3試料で大差なく、溶解促進効果は3種のDHBでほぼ等しいことがわかった。露光部モデルに添加したDHBは、Table 3-1.1に示したように、o,m,p配位の化合物でpKa_1[8]はほぼ等しい。「pKaが同じ場合はアルカリ水溶液に対する溶解度は等しい」ことは判明している[9]（本論文では４－１章で報告する）。このことより、露光部モデルの溶解速度が大差なかったのは、3種のDHBのpKaがほぼ等しかったためであると考えられる。

Table 3-1.3 The dissolution rate[1] of model composition of unexposed film and exposed film

Unexposed model			Exposed model	
Compound	Dissolution rate (nm/s)		Compound	Dissolution rate (nm/s)
Bake Temp.	80℃	120℃		120℃
tBOC-PVP	0.17	0.53	PVP	76.7
tBOC-PVP/B-CA(o)	0.15	0.69	PVP/CA(o)	99.0
tBOC-PVP/B-RE(m)	0.08	0.66	PVP/RE(m)	101.4
tBOC-PVP/B-HQ(p)	0.09	0.40	PVP/HQ(p)	101.7

[1] 2.38wt% TMAH solution was used as the developer.

一方、未露光部モデルで、3試料の溶解速度を比較すると、Prebake温度80℃のとき、tBOC-PVP／B-RE(m位)およびtBOC-PVP／B-HQ(p位)が同じ程度の溶解速度であるのに対して（溶解抑制剤を混合していないtBOC-PVP単独の約1/2の溶解速度）、tBOC-PVP／B-CA(o位)がtBOC-PVP単独と同じという結果であった。このことから、溶解抑

制剤のB-RE(m位)およびB-HQ(p位)には溶解抑止効果が存在するのに対し、B-CA(o位)には溶解抑止効果が存在しないといえる。

今回評価した溶解抑制剤（tBOC-DHB）が溶解抑止効果を発現するのは、ベース樹脂の共重合組成の一方であるPVPのOH基と、溶解抑制剤のtBOC基のカルボニル基とが相互作用（水素結合）を起こし[10]、ベース樹脂のOH基の親水性が低下するためと考えられる。溶解抑制剤のB-CA(o位)は、B-RE(m位)およびB-HQ(p位)に比較し、tBOC基がo配位のため2つのtBOC基が接近している。このため、ベース樹脂（PVP）のOH基と溶解抑制剤のtBOC基とが、位置の関係上、水素結合を起こしにくく、溶解抑止効果が弱かったのではないかと考えられる。

次に、Prebake120℃のときの未露光部モデルの溶解速度を比較する。tBOC-PVP／B-CA(o位)およびtBOC-PVP／B-RE(m位)が同じ程度の溶解速度であるのに対して（溶解抑制剤を混合していないtBOC-PVP単独より高い溶解速度）、tBOC-PVP／B-HQ(p位)のみがtBOC-PVP単独より小さいという結果であった。すなわち、B-HQ(p位)には溶解抑止効果が存在するのに対し、B-CA(o位)およびB-RE(m位)には溶解抑止効果が存在しないことになり、Prebake80℃のときと異なる傾向が得られた。

また、Prebake温度120℃のときの溶解速度は、80℃のときのものに比較し、すべてのサンプルにおいて高かった。本来、溶解速度が溶解抑制剤（tBOC-DHB）の分子構造に基づくものなら、Prebake温度に依存しないはずである。しかるにPrebake温度が120℃のとき、溶解速度がすべてのサンプルにおいて高くなったのは、別の要因によるものであると考えられる。すなわち、Prebake120℃のときは温度が高すぎて、溶解抑制剤が分解し、tBOC-DHBが一部DHBに変化してしまっていることが予想される。これを確認するために、Prebake温度を変え、サンプルのIRを測定し、tBOC-DHBの分解量を求めた。

3.3.3 溶解抑制剤の分解性

Fig.3-1.10 、Fig.3-1.11 、Fig.3-1.12に、ベース樹脂（PVP）、それぞれの溶解抑制剤（B-CA(o位)、B-RE(m位)、B-HQ(p位)）および酸発生剤（TPSTF）からなる3試

料のIRの測定結果を示した。いずれの図においても、ベークなしの場合は(a)に、

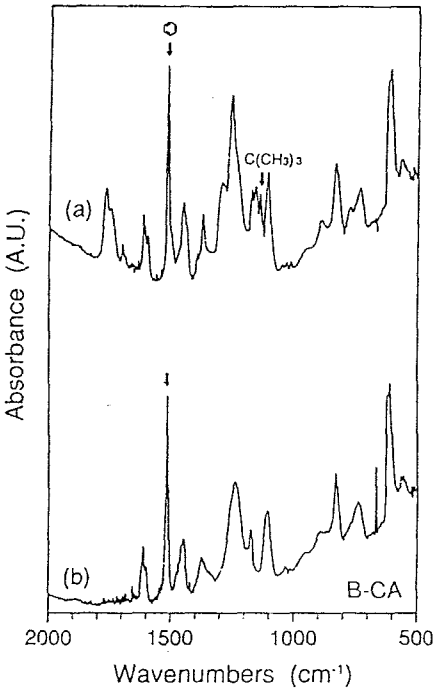


Fig.3-1.10 IR spectra of the resist consisting of B-CA before prebake (a) and after prebake (b). The resist consisted of 4.0 g of PVP, 1.1 g of B-CA and 0.15 g of TPSTF dissolved in 20.0 g of cyclohexanone.

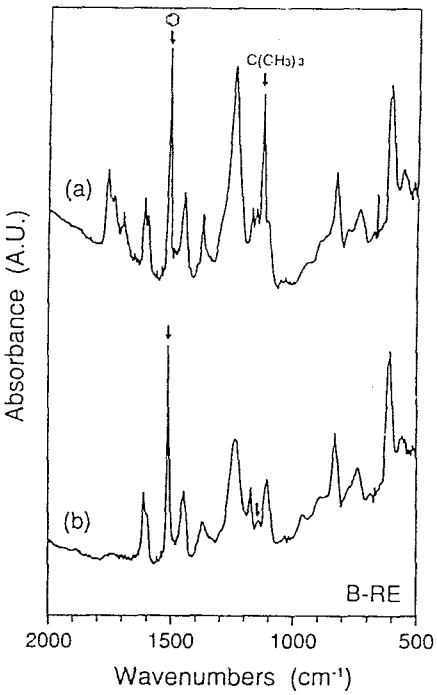


Fig.3-1.11 IR spectra of the resist consisting of B-RE before prebake (a) and after prebake (b). The resist consisted of 4.0 g of PVP, 1.1 g of B-RE and 0.15 g of TPSTF dissolved in 20.0 g of cyclohexanone.

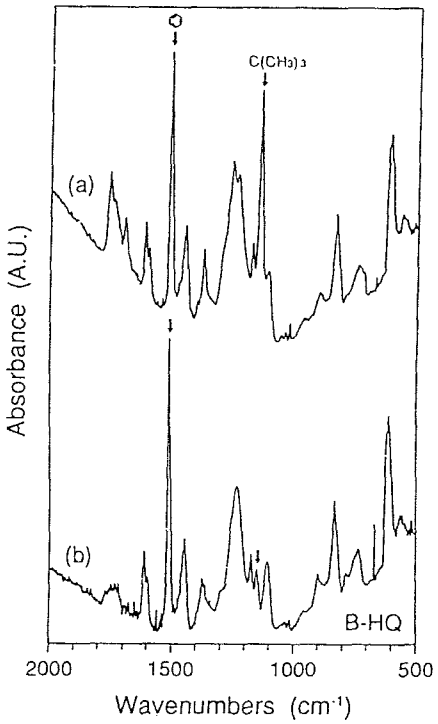


Fig.3-1.12 IR spectra of the resist consisting of B-HQ before prebake (a) and after prebake (b). The resist consisted of 4.0 g of PVP, 1.1 g of B-HQ and 0.15 g of TPSTF dissolved in 20.0 g of cyclohexanone.

120℃，90秒間ベークした場合は(b)に示した。80℃，90秒間ベークした場合のチャートは省略した。

B-CA(o位)およびB-RE(m位)を用いた試料では、ベーク（120℃）により、C=O吸収もtert-Butyl吸収もほぼ消失するが、B-HQの試料ではそれぞれの吸収は減少するが消滅はしなかった。吸収の減少および消滅は、溶解抑制剤のtBOC基がベーク時の熱で分解したためと考えられる。推測される溶解抑制剤（tBOC-DHB）のtBOC基の熱分解メカニズムをFig.3-1.13に示す。

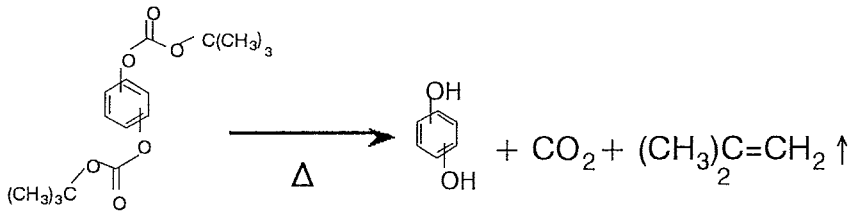


Fig.3-1.13 The decomposition mechanism of B-DHB.

それぞれの溶解抑制剤の分解率をTable 3-1.4に示した。表の値は、溶解抑制剤のベーク前後におけるC=O吸収(1760cm^{-1})、tert-Butyl吸収(1140cm^{-1})の吸収強度を示す。これらはベンゼン環のC=C環伸縮振動(1510cm^{-1})で規格化した値である。tBOC基の残存量は、ベーク前にtBOC基が全く分解していないと仮定し、ベーク後の値をベーク前の値で除し算出した。Table 3-1.4より、溶解抑制剤のtBOC基の残存量は、C=O吸収で評価した場合とtert-Butyl吸収で評価した場合とで、若干異なるがほぼ等しいと判断できる。

Prebake温度80℃の場合、B-CA(o位),B-RE(m位),B-HQ(p位)すべてにおいて、ベーク後のC=O吸収，tert-Butyl吸収ともベーク前のそれにほぼ等しく、tBOC基が熱分解していないことがわかった。よって、Prebake温度80℃のときの溶解抑制剤（tBOC-DHB）を添加したモデルの溶解速度の違いは、tBOC-DHBの化学構造そのものに起因することことが明らかになった。

一方、Prebake温度120℃の場合、すべての溶解抑制剤（tBOC-DHB）において熱分解が起こっていることがわかった。分解のしやすさは、B-CA(o位)＞B-RE(m位)＞B-HQ(p位)の順であった。これは、Table 3-1.3の未露光部モデルの溶解速度が、B-CA

(o位)＞B-RE(m位)＞B-HQ(p位)の順で速いことに一致した。よって、B-CA(o位)およびB-RE(m位)を用いた場合、ベークの段階で溶解抑制基のtBOC基が大部分熱分解しOH基になり、溶解抑制剤が溶解促進剤に変化するのに対し、B-HQ(p位)の場合熱分解量が少なかったことが、B-HQ(p位)を用いた膜の溶解速度が低った原因だと考えられる。すなわち、Prebake温度120℃の場合は、ベークの段階でtBOC-DHBのtBOC基の大部分が熱分解しOH基に変化し、溶解抑制剤が溶解促進剤になり、結果的に溶解抑制剤と溶解促進剤の混合物の溶解速度を測定したことになる。

Table 3-1.4 The decomposition of tBOC group of model composition

Materials	Bake	carbonyl-group		t-butyl-group	
		abs.[1]	residue(%)	abs.[2]	residue(%)
PVP/B-CA/TPSTF	before	0.38	100	0.40	100
	after(80℃)	0.35	92	0.37	92
	after(120℃)	0.00	0	0.00	0
PVP/B-RE/TPSTF	before	0.45	100	0.95	100
	after(80℃)	0.39	86	0.82	86
	after(120℃)	0.03	7	0.09	9
PVP/B-HQ/TPSTF	before	0.37	100	1.04	100
	after(80℃)	0.34	92	0.95	91
	after(120℃)	0.10	27	0.22	21

[1] The peak intensities of carbonyl group absorption at 1760cm^{-1} was normalized with benzene ring at 1510cm^{-1}.

[2] The peak intensities of tert-butyl group absorption at 1140cm^{-1} was normalized with benzene ring at 1510cm^{-1}.

化学増幅型レジストにおいて、高解像度を目的にするとPrebake温度を高くする必要があり、そのため、レジスト材料の開発の観点からすると　高いPrebake温度(120℃)でも溶解抑制剤が分解しないことが要求される。この観点からすると、B-CA(o位)およびB-RE(m位)は、Prebake時(120℃)に大部分のtBOC基が分解してお

り、溶解抑制剤としては適当でないといえる。

次に、溶解抑制剤の分解性が何に基づくかを調べるため、溶解抑制剤単体のTGAを測定した。B-CA(o位)、B-RE(m位)およびB-HQ(p位)のtBOC基の分解開始温度は約160℃で、分解終了温度は約180℃とほぼ同じであった。よって、溶解抑制剤の分解温度は、3化合物で大差ないことがわかった。また、この分解により、全質量の65%が減少し、これはtBOC基の分解量（計算値）に一致した（Fig.3-1.14）。

一方、それぞれの融点は、大きく異なり、B-CA（o位）が59℃、B-RE（m位）が52℃、B-HQ（p位）が144℃と（Fig.3-1.8）、B-HQ(p位)は他の2つの化合物に比較し非常に高かった。低融点の溶解抑制剤をブレンドすることにより、可塑剤を添加した場合と同様の効果で、膜全体のガラス転移温度（Tg）が低下し、ポリマー鎖がベーク時に動きやすくなったと考えられる。その結果、溶解抑制剤とベース樹脂（tBOC-PVP）の共重合組成の一方であるPVP（溶解抑制基の分解作用あり）との接触が促進され、溶解抑制基であるtBOC基の分解が容易に起こったと考えられる。

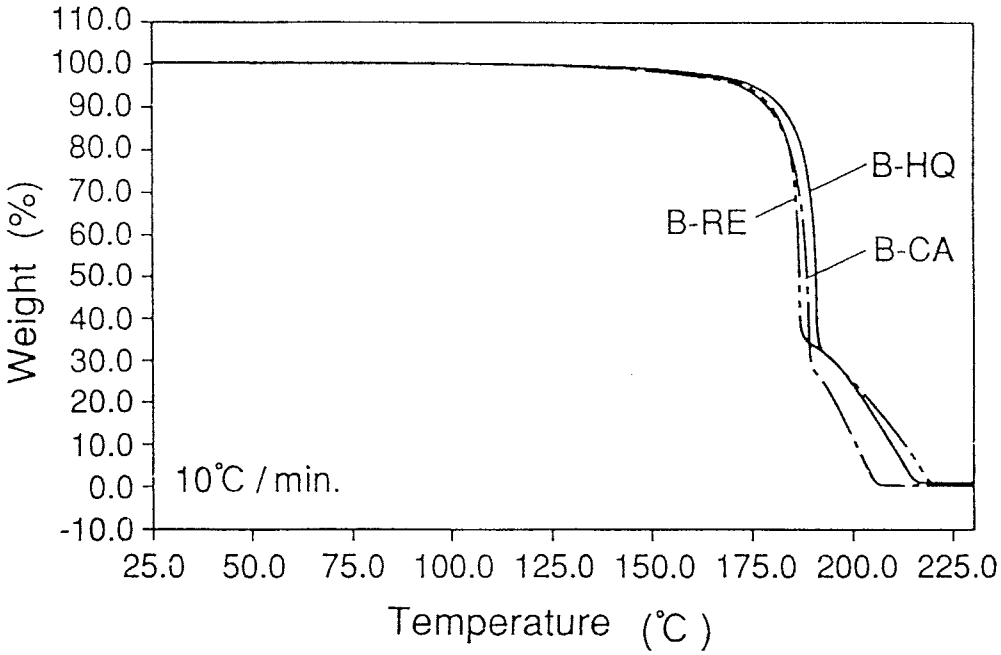


Fig.3-1.14 TGA curves of B-CA, B-RE and B-HQ.

A heating rate is 10 ℃/min.

溶解抑制剤による膜の可塑化効果を証明するために、膜のTgを測定した。試料は、ベース樹脂（PVP）と3種類の溶解抑制剤とをそれぞれアセトンに十分に溶解させた後、アセトンキャスティングにより作製した粉末である。この粉末のDSCを測定したが、結果は、溶解抑制剤の違いによる膜のTgの相違は明確に検出できなかった。これは、装置の精度が低かったことが原因であると考えられる。

以上より、高解像度化学増幅型レジストの開発には、高いPrebake温度（約120℃）でも、溶解抑制剤が分解しない高融点の溶解抑制剤を添加することが重要であることが明らかになった。

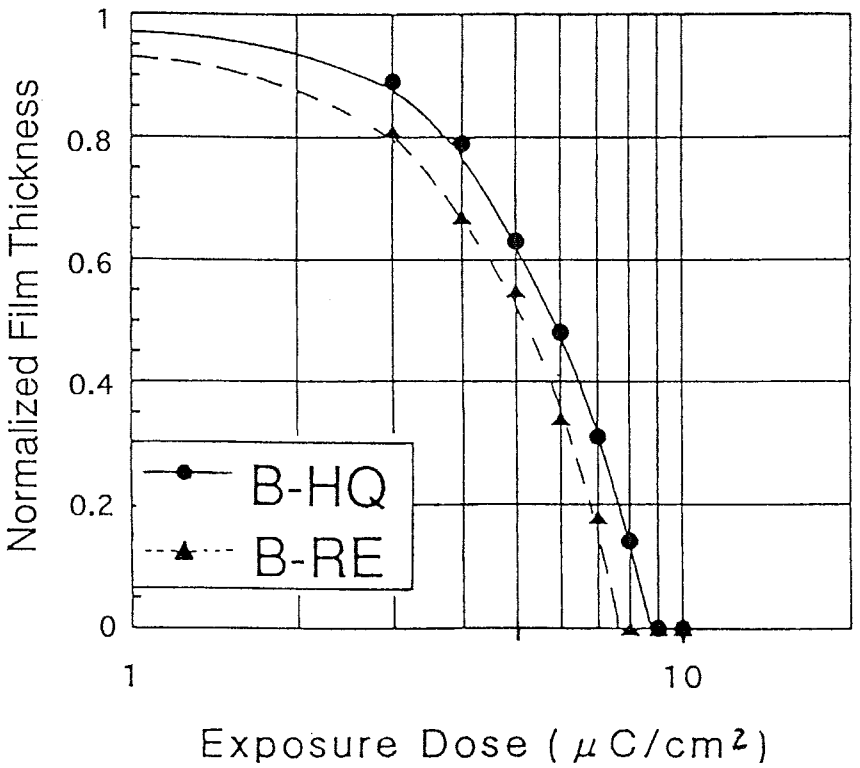


Fig.3-1.15 Sensitivity curves of the resist consisting of B-RE and B-HQ. The resist consisted of 4.0g of tBOC-PVP, 1.1g of B-RE or B-HQ and 0.15g of TPTSF dissolved in 30.0g cyclohexanone. EB acceleration voltage was 50 keV, and the initial film thickness was 520nm.

3.3.4 レジスト特性

B-RE(m位)およびB-HQ(p位)を溶解抑制剤に用いたレジストについて、レジスト特性を評価した。B-CA(o位)は、これまで議論したように、Prebakeの段階でtBOC基の大部分が熱分解しOH基に変化しており、レジスト未露光部の溶解速度が大きく、レジスト露光部との溶解速度差が小さかった。従って、レジスト材料として高解像度が期待できず、レジスト特性評価の対象から除外した。

Fig.3-1.15に両レジストの感度曲線を示した。B-RE(m位)を用いたレジストの膜べりは19%、一方、B-HQ(p位)の方の膜べりは11%で、B-HQ(p位)を用いた方が膜べり量が小さかった。レジスト解像度は、膜べり量が小さい方が良好な場合が多く、B-HQ(p位)を用いたレジストの方が高解像度が期待できる。B-HQ(p位)を用いたレジストにおいて、0.2μm L&Sパターンが形状良く解像した。一方、感度（E_{th}）は、B-RE(m位)を用いたレジストが8μC/cm^2、B-HQ(p位)を用いたレジストが9μC/cm^{2}で、大差なかった。

3.4 結言

化学増幅ポジ型3成分系EBレジスト（ベース樹脂，溶解抑制剤，酸発生剤）において、溶解抑制剤の融点がレジストの溶解速度に与える影響について検討した。溶解抑制剤には、融点の異なる同一示性式の化合物を使用した（カテコール(CA,o位)、レゾルシノール(RE,m位)、ハイドロキノン(HQ,p位)をtBOC化した3化合物B-CA,B-RE,B-HQ）。溶解抑制剤の溶解抑止効果を明確にするため、未露光部のモデルとして酸発生剤を含まない、ベース樹脂（tBOC-PVP）とそれぞれの溶解抑制剤（tBOC-DHB）からなる試料、露光部のモデルとしてﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)樹脂とそれぞれの溶解促進剤（DHB）からなる試料を作製し評価した。

露光部モデルの溶解速度は3試料で大差なく、溶解抑制剤のベース樹脂に対する溶解促進効果は3化合物で変わらないことがわかった。これは、DHBのpKaがほぼ同じで

あるためである。

また未露光部モデルの溶解速度は、Prebake温度によって異なった。Prebake80℃の場合、B-CA(o位)には溶解抑止効果が存在しないのに対し、B-RE(m位)およびB-HQ(p位)には存在した。これは、tBOC-DHBの化学構造（配位性）の違いによるものであると考える。一方、120℃の場合、B-CA(o位)およびB-RE(m位)を添加したもので、溶解速度はtBOC-PVP単独のものより速くなった。IRを測定した結果、B-HQ(p位)に対しB-CA(o位)およびB-RE(m位)は、Prebake時に溶解抑制剤の大部分が熱分解しアルカリ可溶性物質に変化しており、このためモデル膜の溶解速度が大きくなったと考えられる。

また、B-CA(o位)およびB-RE(m位)がB-HQ(p位)に比較し分解しやすい理由は、B-CA(o位)およびB-RE(m位)の融点が約55℃に対して、B-HQ(p位)の融点は144℃と非常に高いためだと考えられる（3つの化合物の分解温度は約180 ℃でほぼ同じ）。すなわち、高融点のB-HQ(p位)を添加した場合は膜の剛性の低下が少なく、ベーク時に溶解抑制剤とベース樹脂（tBOC-PVP）の共重合組成であるPVP（tBOC基の分解作用有り）との接触が抑制されるため、モデル膜の溶解速度が低かったと判断される。

以上より、高解像度化学増幅型レジストの開発には、高いPrebake温度（約120℃）でも溶解抑制剤が分解しない、高融点の溶解抑制剤を用いることが重要であることが明らかになった。

3－2．溶解抑制剤の化学構造と未露光部の溶解速度との関係

3.1 緒言

高解像度レジストを実現するには、未露光部と露光部との溶解速度差を大きくすること、すなわち、未露光部の溶解速度を小さくし露光部の溶解速度を大きくすることが重要である（Fig.3-2.1）

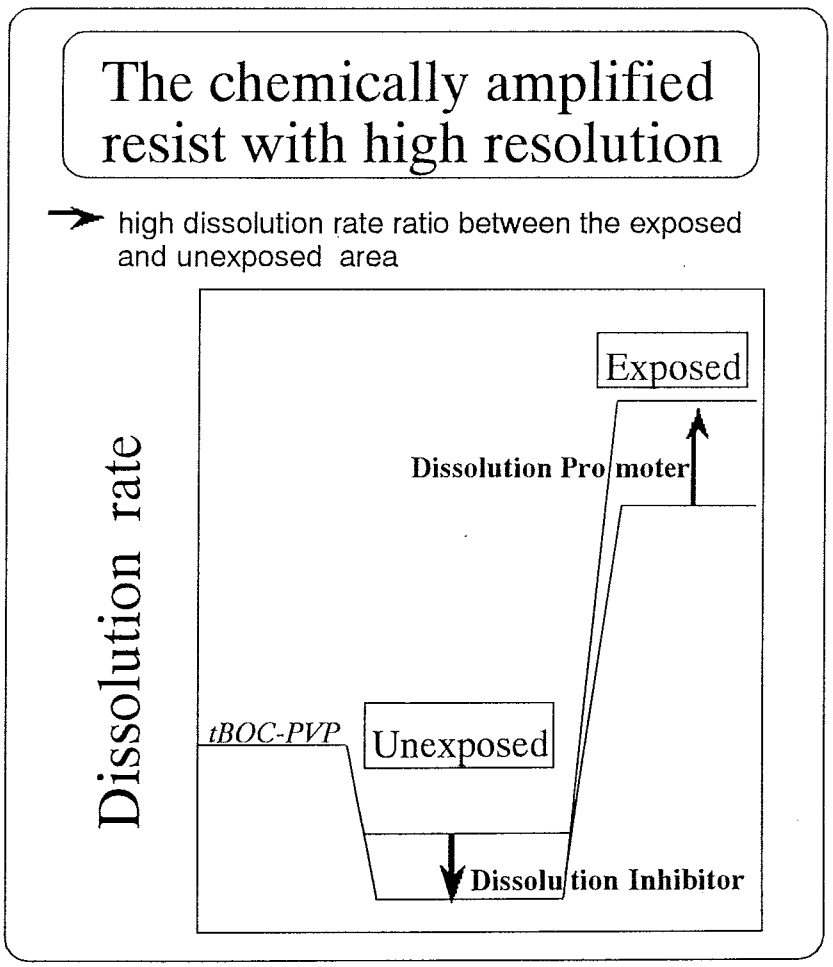


Fig.3-2.1 The process of the development of the resist with high resolution.

未露光部の溶解速度の低下を目的に、フェノール系溶解抑制剤に関し、その融点とレジストの溶解速度との関係について検討した[1)]。溶解抑制剤の融点の低下とともに、未露光部の溶解速度は増加する傾向にあった。これは、低融点のフェノール系溶解抑制剤を用いた場合、Prebake時に、溶解抑制基(tBOC基)の一部が熱分解しやすくアルカリ可溶性物質のOH基に変化する量が多いことが原因であることがわかった。従って、レジスト未露光部の溶解速度の低下には、高融点の溶解抑制剤を用いると良いことを示した（３－１章）。

今回は、溶解抑制剤の溶解抑制基がどのような化学構造を有するとき、レジスト未露光部の溶解速度が低下し、その結果レジストは高解像度化するかを検討した。実際に評価した溶解抑制剤は、炭酸エステルとカルボン酸エステルである。

3.2 実験

3.2.1 レジスト材料

レジスト材料は、次に示すベース樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤の3成分から構成する（Fig.3-2.2）。

ベース樹脂：ベース樹脂には、ポリ（p-ビニルフェノール）（PVP）のOH基の一部分をtert-ブトキシカルボニル基（tBOC基）で保護した化合物（tBOC-PVP）を合成し用いた[2)]。今回、合成したtBOC-PVPのtBOC化率は23.8%[11)]で、この値はTGA（PERKINELMER社製 TGA-7）より求めた[3)]。PVPは、丸善石油化学（株）から購入したPHM-C（Mw=5200, Mn=2700）を用いた。

溶解抑制剤：溶解抑制剤には、炭酸エステルとカルボン酸エステルの2種類を合成し使用した。炭酸エステルは、1,4-ジヒドロキシベンゼン（ハイドロキノン, HQ）（mp.172℃）のOH基をtBOC化して合成した（B-HQ）。カルボン酸エステルは、1,3-ジカルボキシベンゼン（イソフタール酸, IP）（mp.340℃）をtブチルアルコールでエステル化して合成した（B-IP）。

酸発生剤：酸発生剤は、ミドリ化学（株）より購入したトリフェニルスルフォニウムトリフレート（TPSTF）を使用した。

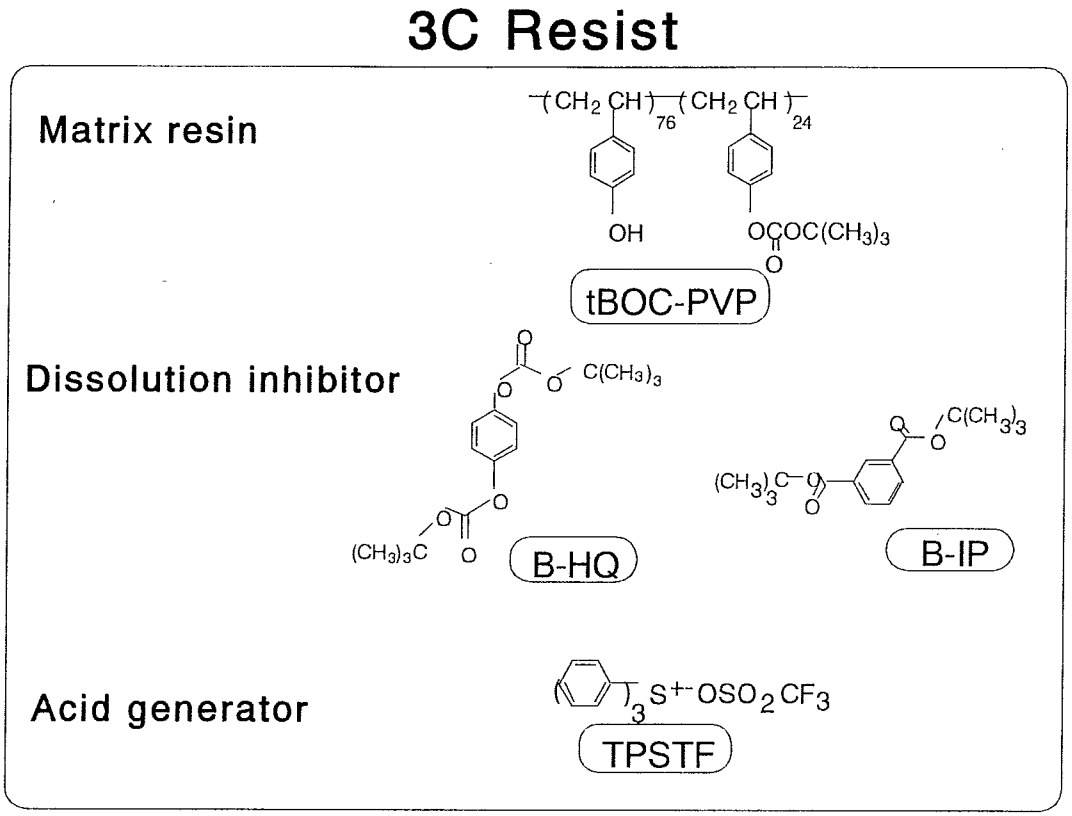


Fig. 3-2.2 The examined three-component chemically amplified resist.

3.2.2 溶解速度の測定

溶解抑制剤の溶解抑止効果を明確にするため、酸発生剤を含まない未露光部モデルを作製し、その溶解速度を評価した。

試料：未露光部モデルは、ベース樹脂／溶解抑制剤、すなわち、tBOC-PVP／B-HQおよびtBOC-PVP／B-IPとした。両組成とも、4.0gのベース樹脂（tBOC-PVP）と1.0gの溶解抑制剤（B-HQ、B-IP）とを20.0gの溶剤（シクロヘキサノン）に溶解させ調製した。また、比較検討のため、4.0gのベース樹脂（tBOC-PVP）を20.0gのシクロヘキサノンに溶解させた試料も作製した。

塗布：この溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上で80℃あるいは120℃、90秒間加熱し薄膜を得た。

現像（溶解速度測定）：現像液としてﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾊｲﾄﾞﾛｵｷｻｲﾄﾞ（TMAH）2.38 wt%水溶液（NMD-3 東京応化（株）製）を使用した。溶解速度は、薄膜試料を現像液に5、10、15分と5分間ごとに最高40分間浸漬し、その膜べり量をそれぞれの時間で除した値の平均とした。膜厚は、DEKTAK 3030により測定した。

3.2.3 未露光部モデルのIR評価

溶解抑制剤の溶解抑制基（tBu基）の分解率をIRを用いて評価した。

試料は、4.0gのベース樹脂（ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)）、1.0gの溶解抑制剤（B-HQ、B-IP）を20.0gのシクロヘキサノンに溶解させ作製した。作製した試料をシリコンウエハ上にスピンコートし、ベークしないもの、ホットプレートで80℃、90秒間ベークしたもの、120℃、90秒間ベークしたものの計3種類の薄膜を作製し、それぞれをFT-IR（島津製作所（株）製FT-IR 4300）にて測定した。tert-Butyl(tBu)基の吸収強度(1140cm^{-1})を、ベンゼン環のC=C環伸縮振動(1510cm^{-1})で規格化し、その値で評価した。tBu基の残存量は、ベーク前にtBu基が全く分解していないと仮定し、ベーク後の値をベーク前の値で除して求めた。

3.2.4 溶解抑制剤の熱的特性評価

溶解抑制剤（B-HQ、B-IP）の熱分解性を、それぞれ単体の粉末状態でTGA（PERKIN ELMER社製TGA7)を用いて調べた。測定は、空気雰囲気、30℃から300℃まで10℃/min.の昇温速度で行った。また、DSC（PERKIN ELMER社製DSC-2C）でも測定し、そのときの条件は空気雰囲気、昇温速度10℃/min.とした。

3.2.5 リソグラフィー評価

リソグラフィー評価用試料は、ベース樹脂にtBOC-PVP、溶解抑制剤にB-HQあるいはB-IP、酸発生剤にTPSTFを用いて作製した。4.0gのtBOC-PVP、1.0gのB-HQあるいは

B-IP、0.15gのTPSTFを30.0gのシクロヘキサノン溶媒に溶解させ試料とした。これらの試料をHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートで115℃、180秒間Prebakeを行い薄膜を得た。次に、レジスト薄膜上に酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100（昭和電工（株）製）を塗布し、80℃、120秒間ベークした。得られた薄膜にEB描画装置（（株）日立製作所製HL700D、加速電圧50Kev、4A/cm^2、4.0～21.5μC/cm^2）で露光した後、90℃、120秒間加熱処理（PEB:Post Exposure Baking）を行った。現像はNMD-3で50秒間行った。膜厚はエリプソメータで測定し、パターン寸法の測定やパターン形状の撮影はSEMにより行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 プロセス条件と溶解抑制剤の選定

本レジストのプロセス条件を最初に記す。Prebake温度120℃、PEB温度80℃の条件の組み合わせが最も良好な解像度を示す[1)]ことは、３－１章で報告した。従って、本レジストの解像度評価は、Prebake120℃，90秒間、PEB80℃，90秒間のプロセス条件で行った。また、Prebake温度を80℃でも行ったのは、Prebake温度が高いとき（120℃）、溶解抑制剤が分解する可能性があるためである。

次に、溶解抑制剤として、炭酸エステルにB-HQ（p位）を、カルボン酸エステルにB-IP（m位）を選択した理由を記す。

炭酸エステルとして、o-,m-,p-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝのOH基をtBOC化した化合物を溶解抑制剤に用い、Prebake温度120℃のときに、各々のレジストの溶解速度を比較評価した[1)]。o-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝ(ｶﾃｺｰﾙ,CA)、m-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝ(ﾚｿﾞﾙｼﾉｰﾙ,RE)、p-ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝ(ﾊｲﾄﾞﾛｷﾉﾝ,HQ)のOH基をtBOC化した化合物をそれぞれB-CA，B-RE，B-HQと呼ぶ。その結果、最も溶解速度の低かったレジストはB-HQを使用したものであった（Table 3-2.1）。

Table 3-2.1 The dissolution rate of model-composition unexposed film. Prebake was carried out at 120℃, 90s.

Compound	Disolution rate (nm/s)
tBOC-PVP/B-CA(o)	0.69
tBOC-PVP/B-RE(m)	0.66
tBOC-PVP/B-HQ(p)	0.40
tBOC-PVP/B-P (o)	—
tBOC-PVP/B-IP(m)	0.24
tBOC-PVP/B-TP(p)	0.28

また、カルボン酸エステルとして、o-,m-,p-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝのt-ブチルエステル化した化合物を検討した。o-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝ(ﾌﾀｰﾙ酸,P)、m-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝ(ｲｿﾌﾀｰﾙ酸,IP)、p-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝ(ﾃﾚﾌﾀｰﾙ酸,TP)のt-ブチルエステル化した化合物をそれぞれB-P, B-IP, B-TPと呼ぶ。B-Pの合成は、カルボキシル基の位置が近く（o位）立体障害が大きいことが原因で、t-ブチルエステル化できなかった。一方、B-IP、B-TPは定量的に合成可能であった。B-IP、B-TPを用いたレジストでは、B-IPを用いたものの方が溶解速度が小さかった（Table 3-2.1）。

よって、溶解抑制剤として、膜の溶解速度が低いという観点から、炭酸エステルにはB-HQを、カルボン酸エステルにはB-IPを選択し、比較評価することとした。

今回評価した溶解抑制剤の化学構造をFig.3-2.3に示す。

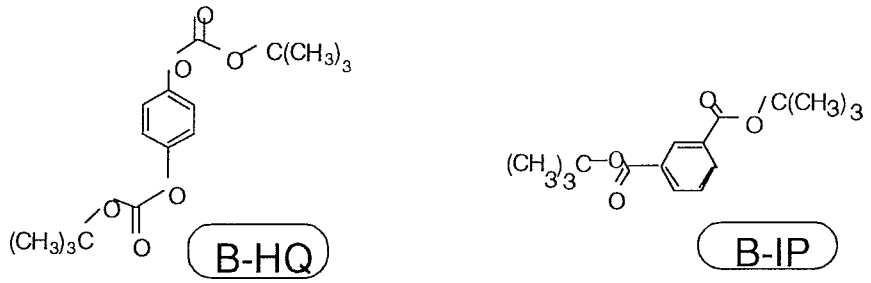


Fig.3-2.3 The examined dissolution inhibitors.

3.3.2 レジストモデルの溶解速度

本研究は溶解抑制剤の溶解性を検討するのが目的なので、未露光部モデルには酸発生剤を添加しなかった。酸発生剤のベース樹脂に対する溶解抑止効果が非常に大きいことは判明している[2),7)]（本論文では４－２章で記述）。

レジストモデルの溶解速度をTable 3-2.2に示す。未露光部モデルの溶解速度は、Prebake80℃の場合、B-HQおよびB-IPを添加した系とも大差なく、かつtBOC-PVP単独系よりも小さかった。すなわち、B-HQ、B-IPともtBOC-PVPに対する溶解抑止効果が存在し、しかも効果は変わらないといえる。従って、炭酸エステルの溶解抑制基の-OCOOtBu基でもカルボン酸エステルの溶解抑制基の-COOtBu基でも、tBOC-PVPに対する溶解抑止効果は差がないことが明らかになった。

Table 3-2.2 The dissolution rate of model-composition unexposed film. Prebake was carried out at 80℃ or 120℃ for 90s. 2.38wt% TMAH solution was used as the developer.

Compound	Dissolution rate (nm/s)	
Bake Temp.	80 ℃	120℃
tBOC-PVP	0.17	0.53
tBOC-PVP/B-HQ	0.09	0.40
tBOC-PVP/B-IP	0.08	0.24

今回評価した溶解抑制剤が溶解抑止効果を発現するのは、ベース樹脂の共重合組成のPVPのOH基と溶解抑制剤の抑制基との間に水素結合が生成し、ベース樹脂のOH基の親水性が低下するためtBOC-PVPの溶解速度が減少するためと考えられる[10)]。

次に、Prebake120℃のときの未露光部モデルの溶解速度を比較する。B-IPおよびB-HQを添加した系ともtBOC-PVP単独系より溶解速度は小さいが、B-IPを添加した系の方がB-HQを添加した系より溶解速度が小さかった。すなわち、B-IP、B-HQともtBOC-PVPに対する溶解抑止効果は存在するが、B-IPの方がB-HQより溶解抑止効果が

大きいという結果になり、Prebake80℃のときと異なる傾向が得られた。

また、Prebake120℃のときの溶解速度は、80℃のときに比較しtBOC-PVP単独系のものも含めすべてのサンプルにおいて高かった。本来、溶解速度が溶解抑制剤の化学構造に基づくものならPrebake温度に依存しないはずである。しかるに、Prebake 120℃のとき、溶解速度がすべてのサンプルにおいて高くなり、また、溶解抑制基の化学構造により溶解速度が異なるのは、別の要因によるものと考えられる。

3.3.3 溶解抑制剤の熱分解性

Fig.3-2.4、Fig.3-2.5にそれぞれB-HQ、B-IPを溶解抑制剤に用いた試料のIRチャートを示す。ベース樹脂にtBOC-PVPを使用すると溶解抑制剤の抑制基とのピーク分離が困難なため、ベース樹脂にはPVPを使用した。いずれの図においても、ベークなしのときは(a)に、120℃、90秒間ベークしたときは(b)に示した。80℃、90秒間ベークしたときのチャートは省略した。

B-HQの試料では、ベーク（120℃）により、C=O吸収もtBu吸収も減少するが、B-IPの試料ではそれぞれの吸収はほとんど変化しなかった。吸収の減少は、溶解抑制剤のtBOC基がベーク時の熱で分解したためと考えられる。

それぞれの試料のtBu基の残存率をTable 3-2.3に示した。これらの値は、試料のベーク前後におけるtBu吸収(1140cm^{-1})の吸収強度を、ベンゼン環のC=C環伸縮(1510cm^{-1})で規格化したものである。tBu基の残存率は、ベーク前にtBu基が全く分解していないと仮定し、ベーク後の値をベーク前の値で除し算出した。

Prebake80℃の場合、B-HQ、B-IPともベーク後のtBu吸収はベーク前のそれにほぼ等しく（厳密には、B-HQの方は9%のtBOC基が分解）、tBu基が熱分解していないことがわかった。よって、Prebake80℃のときの未露光部のモデルの溶解速度は、溶解抑制剤の化学構造そのものに起因すると考えられる。

一方、Prebake120℃の場合、両溶解抑制剤とも熱分解が起こっていることがわかった。B-HQは溶解抑制基が79%分解し、B-IPの12%の分解に比較し非常に多い。これはTable.3-2.2の未露光部モデルの溶解速度（120℃ベーク）において、B-HQを

添加したものの方がB-IP添加のものより約2倍程度大きかったことに一致する。

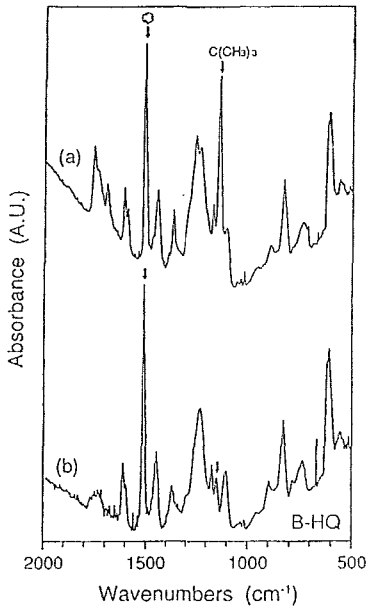


Fig.3-2.4 IR pectra of the resist consistimg of B-HQ before prebake(a) and after prebake(b).

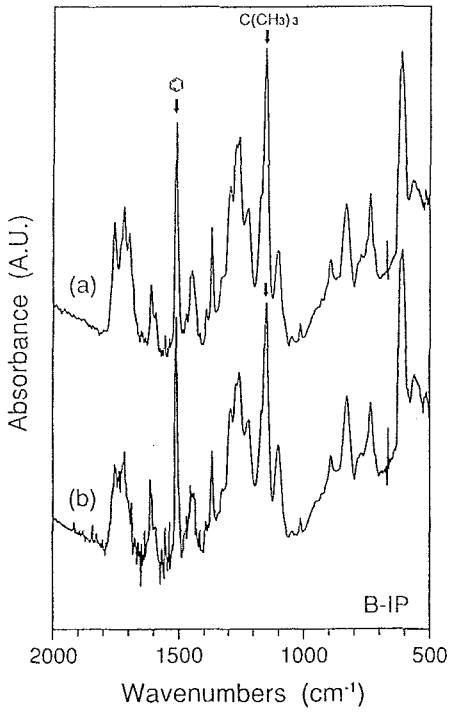


Fig.3-2.5 IR pectra of the resist consistimg of B-IP before prebake(a) and after prebake(b).

Table 3-2.3 The decomposition amount of tBu group after prebake for the model-composition. It was measured by FT-IR. Prebake was carried out at 80℃ or 120℃ for 90s.

Materials	Bake	tbutyl-group	
		absorp.[1]	residue(%)
PVP/ /TPSTF	before	0.98	100
	after(80℃)	0.92	94
	after(120℃)	0.74	76
PVP/B-HQ/TPSTF	before	1.04	100
	after(80℃)	0.95	91
	after(120℃)	0.26	21
PVP/B-IP/TPSFT	before	0.40	100
	after(80℃)	0.40	100
	after(120℃)	0.35	88

[1] The peak intensities of tert-butyl group absorption at 1140cm^{-1} was normalized with benzene ring at 1510cm^{-1}.

B-HQの場合、ベークの段階で溶解抑制基のtBOC基の大部分が熱分解しOH基に変化し、溶解抑制剤が溶解促進剤に変化した。すなわち、B-HQを用いた膜の溶解速度は、結果的に溶解抑制剤と溶解促進剤の混合物の溶解速度を測定したことになる。一方、B-IPの場合、ベーク時の熱分解量が少なく、その結果、B-IPを用いた膜の溶解速度が小さかったと考えられる。従って、ベーク120℃のときのモデルの溶解速度は、本来の溶解抑制剤の化学構造の違いによるものではなく、溶解抑制剤の熱分解量の差を示している。Fig.3-2.6に、それぞれの溶解抑制剤の熱分解のメカニズムを示した。

化学増幅型レジストにおいて、高解像度を目的とする場合、３－１章で記述したように、Prebake温度を高くする必要があり、レジスト材料開発の観点からすると高いPrebake温度（120℃）でも溶解抑制剤が分解しないことが要求される。この観点からすると、炭酸エステルはベーク時（120℃）にtBOC基の大部分が分解しており溶

解抑制剤としては適当ではなくカルボン酸エステルが好ましいといえる。

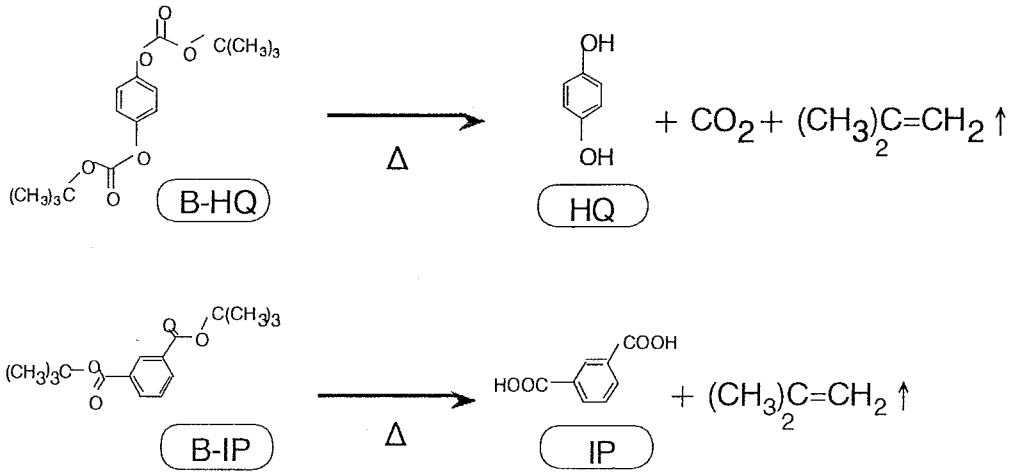


Fig.3-2.6 The decomposition mechanism of B-HQ and B-IP.

次に、溶解抑制剤自身の分解の違いを、TGA、DSCにより検討した（Fig.3-2.7、Fig.3-2.8）。

TGA測定では、B-HQは最初の分解が180℃で起こり、その後220℃で全てが分解している。最初の分解により全質量の65%が減少し、これはtBOC基の分解量（計算値）に一致する。一方、B-IPは180℃くらいからゆるやかに減少し始め260℃で全てが消滅している。これはB-IPが徐々に昇華したのではないかと考えられる。

また、DSC測定では、B-HQは155℃に融点が、183℃に分解点が観察される。一方、B-IPは98℃に融点が、240℃に分解点が存在する。よって、B-HQはB-IPに比較し分解温度が約60℃程度低く、分解し易い化合物である。すなわち、炭酸エステルはカルボン酸エステルに比較し、熱安定性に劣るといえる。

以上より、高解像度の化学増幅型レジストの開発には、高いPrebake温度（約120℃）でも溶解抑制剤が分解しにくい、熱安定性に優れたカルボン酸エステルを用いることが好ましいことが明らかになった。

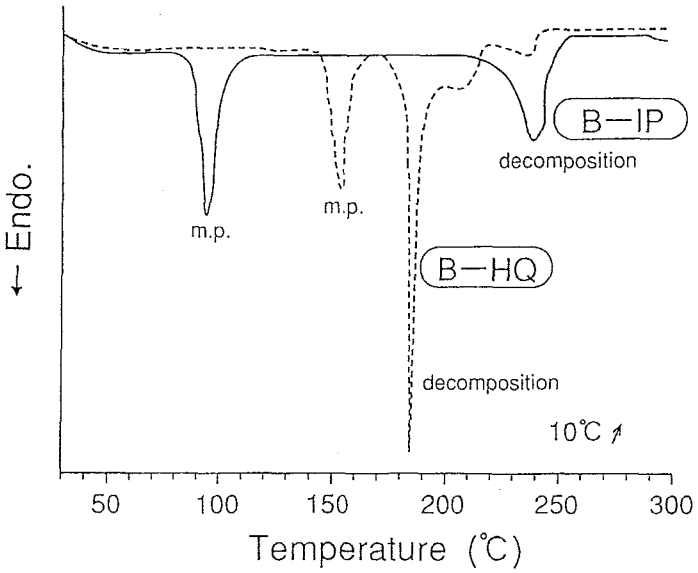


Fig.3-2.7 TGA curves of B-HQ and B-IP.

A heating rate is 10℃/min.

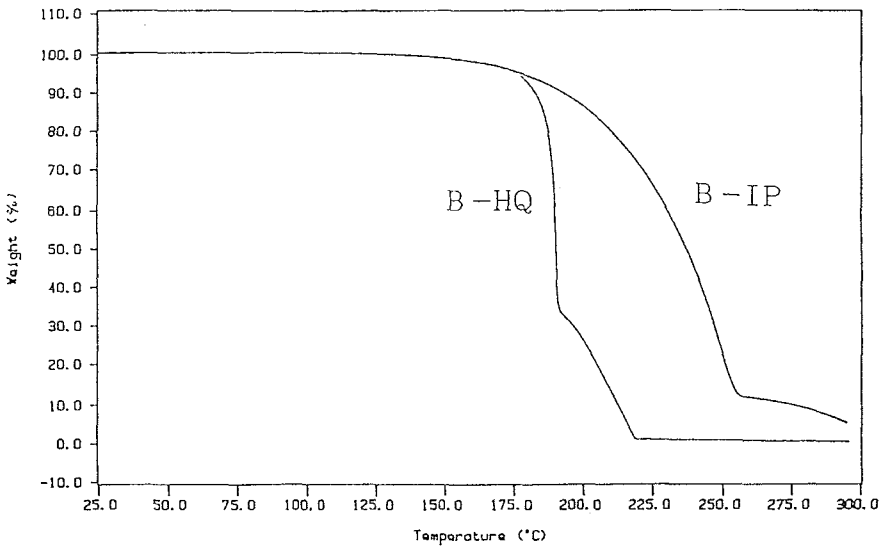


Fig.3-2.8 DSC curves of B-HQ and B-IP.

A heating rate is 10℃/min.

3.3.4 レジスト特性

炭酸エステル（B-HQ）およびカルボン酸エステル（B-IP）を溶解抑制剤に用いたレジストの感度曲線をFig.3-2.9に示す。化学増幅型レジストは、空気中に含まれる塩基と露光部の表面上の酸とが反応を起こしレジスト表面層が現像されなくなることがある。筆者らは、これを防止するために、レジスト薄膜上に酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100（昭和電工（株）製）を塗布し，80℃、120秒間ベークした[12),13),14)]。本レジストのプロセス条件を、実際のEB描画装置を用い最適化を図った結果、Prebake115℃,180秒間、PEB90℃,120秒間の条件が最も解像度、感度が良好であった。

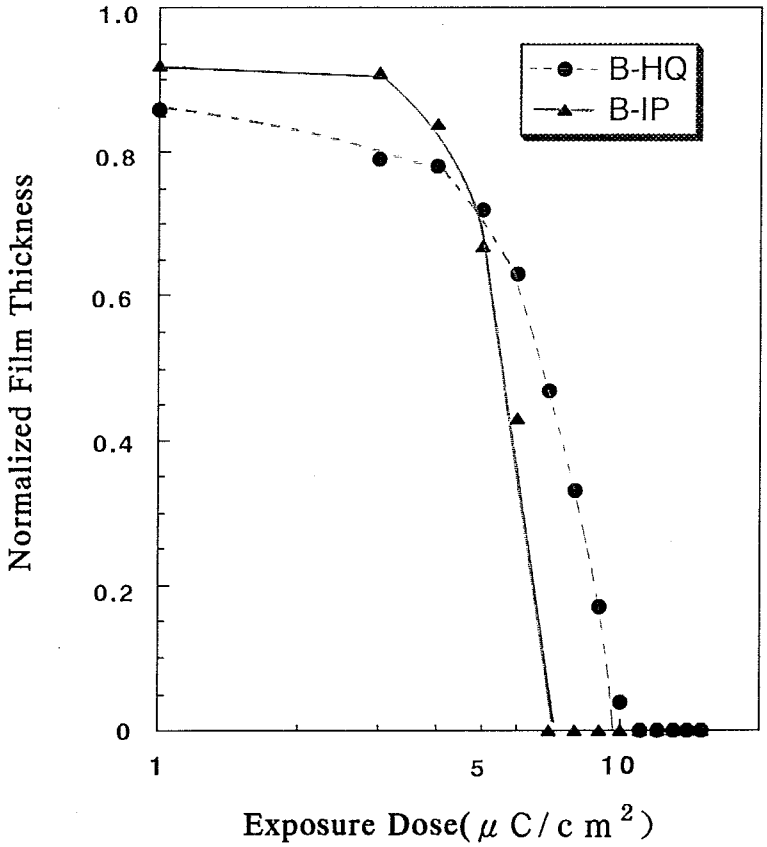
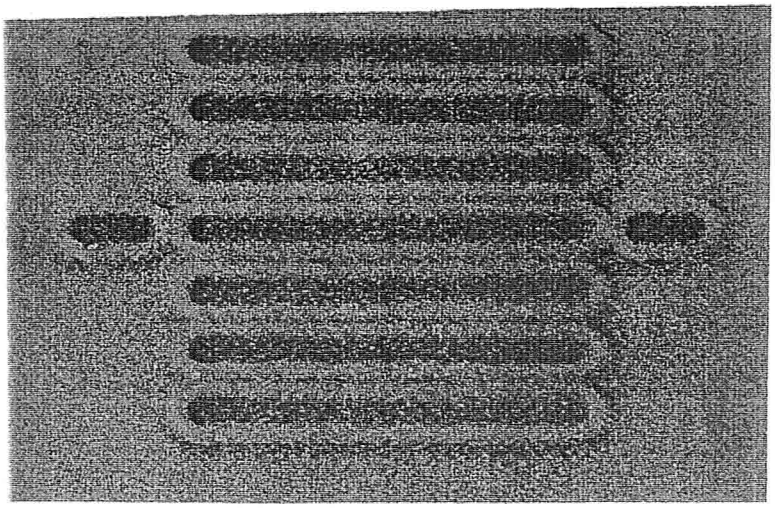
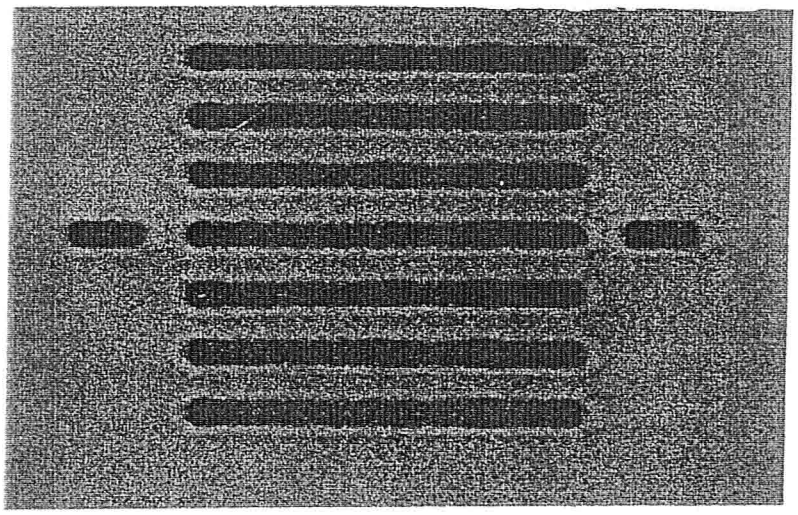


Fig.3-2.9 Sensitivity curves of the resit consisting of B-IP and B-HQ.

B-HQを用いたレジストの感度は12.0μC/cm²で膜べりは14%、一方、B-IPを用いたレジストの感度は7.0μC/cm²で膜べりは9%であった。B-IPを用いたレジストの膜べ



(a)



(b)

Fig.3-2.10 SEM photograph of 0.2μm L&S pattern profile for (a)B-HQ resist (Dose;20.0μc/cm²) and (b)B-IP resist (Dose;13.0μc/cm²). EB acceleration voltage was 50 keV and the initial film thickness was 520nm.

り量が、B-HQを用いたレジストに比較し小さいのは、B-IPのPrebake時の熱分解量が少なく未露光部の溶解速度が低いためである。

Fig.3-2.10に、両レジストを用いて作製したパターンの上方からのSEM写真を示した。B-IPを用いたレジストの方がパターンプロファイルが鮮明であり高解像度であった。B-IPを用いたレジストの断面SEM写真をFig.3-2.11に示した。本レジストは、初期膜厚0.32μmのときに、最小寸法で0.10μmホールという微細パターン（11.0μC/cm^{2}照射）が、アスペクト比3の値で得られた。

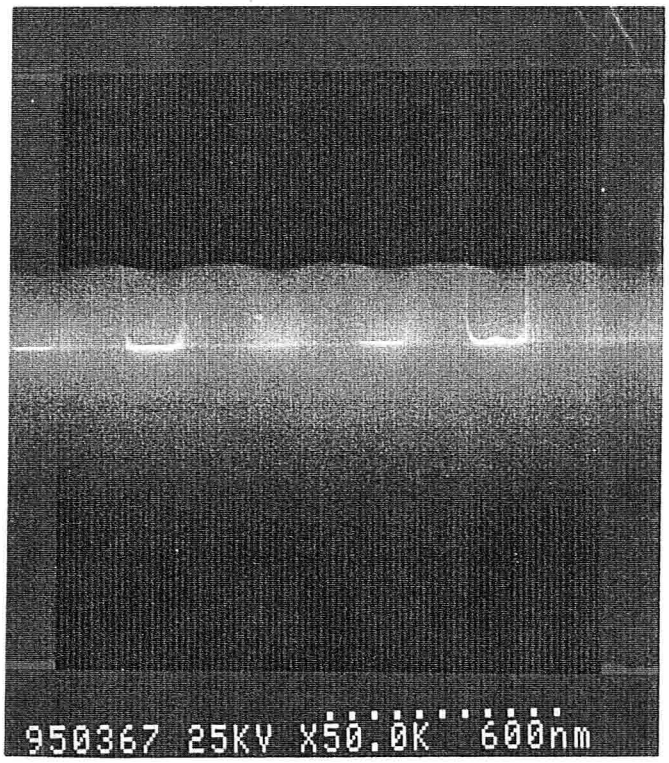


Fig.3-2.11 SEM photograph of 0.10μm hole pattern profile for the resist consisting of B-IP.
EB acceleration voltage was 50 keV, the dose was 11.0μc/cm^2 and the initial film thickness was 320nm.

3.4 結言

化学増幅ポジ型3成分系EBレジスト（ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤）において、溶解抑制剤の溶解抑制基の化学構造を最適化し、未露光部の溶解速度の低下を図った。溶解抑制剤として、炭酸エステル（B-HQ）とカルボン酸エステル（B-IP）を比較評価した。溶解抑制剤の溶解抑止効果を明確にするため、未露光部モデルとして、酸発生剤を含まないベース樹脂（tBOC-PVP）とそれぞれの溶解抑制剤からなる試料を用い評価した。

未露光部モデルの溶解速度は、Prebake温度により結果が異なった。Prebake80℃の場合、B-HQを用いた組成でもB-IPを用いた組成でも溶解速度はほぼ等しく、tBOC-PVPに対する溶解抑止効果は大差なかった。一方、120℃の場合、B-HQを用いた組成はB-IPを用いた組成より溶解速度は大きかった。IR測定の結果、B-IPに比較しB-HQは、Prebake時（120℃）に熱分解しアルカリ可溶性物質に変化する量が多いことがわかった。炭酸エステルはカルボン酸エステルに比較し熱安定性に劣ることが、TGA、DSC測定により判明した。

以上より、Prebake時に熱分解量が少ないカルボン酸エステルを溶解抑制剤として用いることにより、未露光部の溶解速度を低く抑えられ、高解像度の化学増幅型レジストを開発できることを明らかにした。

３－３．カルボン酸系溶解抑制剤と未露光部の溶解速度との関係

3.1　緒言

高解像度レジストを実現するには、未露光部と露光部との溶解速度差を大きくすること、すなわち、未露光部の溶解速度を小さくし、露光部の溶解速度を大きくすることが重要である[15]。

未露光部の溶解速度の低下を目的に、フェノール系溶解抑制剤に関し、その融点とレジストの溶解速度との関係について検討した[1]。溶解抑制剤の融点の上昇とともに、未露光部の溶解速度は低下する傾向にあった。これは、高融点の溶解抑制剤を用いると、Prebake時のレジスト膜の剛性の低下が小さく、溶解抑制基の熱分解量が少ないため、アルカリ可溶性物質に変化しにくいことが原因である。従って、レジスト未露光部の溶解速度の低下には、高融点の溶解抑制剤を用いると良いことが明らかになった。（３－１章）

さらに、未露光部の溶解速度の低下を目的に、溶解抑制剤の溶解抑制基の化学構造について検討した[16]。溶解抑制剤として炭酸エステルとカルボン酸エステルを比較評価した結果、カルボン酸エステルを用いたレジストの方が、炭酸エステルを用いたレジストよりも未露光部の溶解速度は小さかった。カルボン酸エステルは、炭酸エステルに比較し熱安定性に優れるため、Prebake時の溶解抑制剤の熱分解が低く抑えられることが原因であった。レジスト未露光部の溶解速度の低下には、溶解抑制剤としてカルボン酸エステルが好ましいことを明らかにした。（３－２章）

本章では、未露光部の溶解速度の低下を目的に、溶解抑制剤として３－２章で好ましいことが明らかになったカルボン酸エステルを用い、カルボン酸エステルの融点、分子量とレジスト未露光部の溶解速度との関係を検討した。

3.2 実験

3.2.1 レジスト材料の合成

レジストは、ベース樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤の3成分より構成する。

ベース樹脂：ベース樹脂として、ﾎﾟﾘ-p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ（PVP）のOH基の一部分をtBOC基で保護した化合物（tBOC-PVP）を合成し用いた[2)]。今回、合成したtBOC-PVPのtBOC化率は23.8%[3)]で、この値はTGA（PERKINELMER社製 TGA-7）より求めた[7)]。PVPは、丸善石油化学（株）から購入したPHM-C（Mw=5200, Mn=2700）を用いた。

酸発生剤：酸発生剤[17)]として、ミドリ化学（株）より購入したﾄﾘﾌｪﾆﾙｽﾙﾌｫﾆｳﾑﾄﾘﾌﾚｰﾄ（TPSTF）を用いた。

溶解抑制剤：溶解抑制剤のカルボン酸エステルは、1,3-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼﾍﾞﾝｾﾞﾝ(ｲｿﾌﾀｰﾙ酸)(IP)、4,4'-ｵｷｼｼﾞ安息香酸(DO)、ﾍﾞﾝｿﾞﾌｪﾉﾝ-4,4'-ｼﾞｶﾙﾎﾞﾝ酸(DC)、2,2'-ｼﾞﾁｵｻﾘﾁﾙ酸(DS)をtert-ブチル（tBu）エステル化した化合物(それぞれB-IP,B-DO,B-DC,B-DS)を合成し用いた。

ジカルボン酸をtert-ブチルエステル化する方法はいずれも同じでありB-DSを例に記す。

200mlの4つ口フラスコに2,2'-ｼﾞﾁｵｻﾘﾁﾙ酸30.0g(100mmol), 塩化ﾁｵﾆﾙ60.0g(500 mmol), ｼﾞﾒﾁﾙﾎﾙﾑｱﾐﾄﾞ（DMF）（塩化ﾁｵﾆﾙの10%当量）7.3gを加え、完全に溶解するまで撹拌させた。この溶液を3時間、窒素気流中で還流（67℃）させ、反応停止後、一昼夜真空乾燥させ、未反応の塩化ﾁｵﾆﾙを蒸発させた。回収した沈澱物を、ﾍｷｻﾝで洗浄後、2,2'-ｼﾞﾁｵｻﾘﾁﾙ酸ｸﾛﾘﾄﾞを得た。200mlの4つ口フラスコに2,2'-ｼﾞﾁｵｻﾘﾁﾙ酸ｸﾛﾘﾄﾞ20.0g(58.3mmol), tert-ﾌﾞﾀﾉｰﾙ（酸クロリドの3倍当量）25.7g, ﾋﾟﾘｼﾞﾝ（酸クロリドの1.2倍当量）11.0gを加え、完全に溶解するまで撹拌した。この溶液を0℃（氷水中）で2時間、窒素気流中で反応させた。反応物を減圧濃縮後、2 l の水に投入し、沈澱物を回収し、吸引乾燥後真空乾燥させ、目的物（B-DS）を25.2mmol得た。

3.2.2 測定装置

生成物の同定は、FT-IR（島津製作所（株）製FTIR-4300），^{1}HNMR（（株）日立製

作所製FT-NMR R-1500、60MHz），DSC（日本ｼｲﾍﾞﾙﾍｸﾞﾅｰ（株）製METTLER FP85）で行い、DSCでの測定条件は空気雰囲気，昇温速度10℃/min.とした。

Fig.3-3.1、Fig.3-3.2、Fig.3-3.3、Fig.3-3.4に、B-IP、B-DO、B-DC、B-DSの^{1}H NMRスペクトルを示した。

Fig.3-3.5、Fig.3-3.6、Fig.3-3.7、Fig.3-3.8に、IP(a)，B-IP(b)の、DO(a)，B-DO(b)の、DC(a)，B-DC(b)の、DS(a)，B-DS(b)のIRスペクトルを示した。

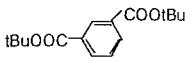
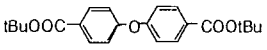
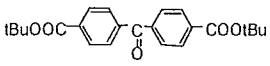
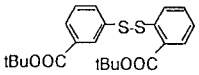
Fig.3-3.9に、B-IP、B-DO、B-DC、B-DSのDSCの測定結果をあわせて示した。

生成物（B-IP、B-DO、B-DC、B-DS）の^{1}H NMR、FT-IRに関する同定結果を、Table 3-3.1に、まとめて示した。また、合成した溶解抑制剤（B-IP、B-DO、B-DC、B-DS）の化学的性質（分子量、融点、分解温度）をTable 3-3.2に示した。

Table 3-3.1 The optical data of the synthesized dissolution inhibitors. It was measured by FT-IR and ^{1}H NMR.

Dissolution inhibitor	^{1}H NMR ($CDCl_3$)	FT-IR (KBr)
B-IP	1.6 ppm(s, 18H), 7.5 ppm(s, 1H), 8.1 ppm(s, 2H), 8.6 ppm(s, 1H)	2980 cm^{-1}(m), 1709 cm^{-1}(vs), 1276 cm^{-1}(vs), 1176 cm^{-1}(vs)
B-DO	1.6 ppm(s, 18H), 7.0 ppm, 7.1 ppm, 7.9 ppm, 8.1 ppm(q, 8H)	2977 cm^{-1}(m), 1713 cm^{-1}(vs), 1248 cm^{-1}(vs), 1158 cm^{-1}(vs)
B-DC	1.6 ppm(s, 18H), 7.7 ppm, 7.9 ppm, 8.1 ppm, 8.2 ppm(q, 8H)	2978 cm^{-1}(m), 1712 cm^{-1}(vs), 1270 cm^{-1}(vs), 1150 cm^{-1}(vs)
B-DS	1.6 ppm(s, 18H), 7.3～8.1 ppm(8H)	2980 cm^{-1}(m), 1698 cm^{-1}(vs), 1260 cm^{-1}(vs), 1145 cm^{-1}(vs)

Table 3-3.2 The examined dissolution inhibitors and the chemical properties.

Dissolution inhibitor		Mw.	m.p (℃)	Decomposition Temp. (℃)
	(B-IP)	278	94	240
	(B-DO)	370	70	240
	(B-DC)	382	122	225
	(B-DS)	418	133	215

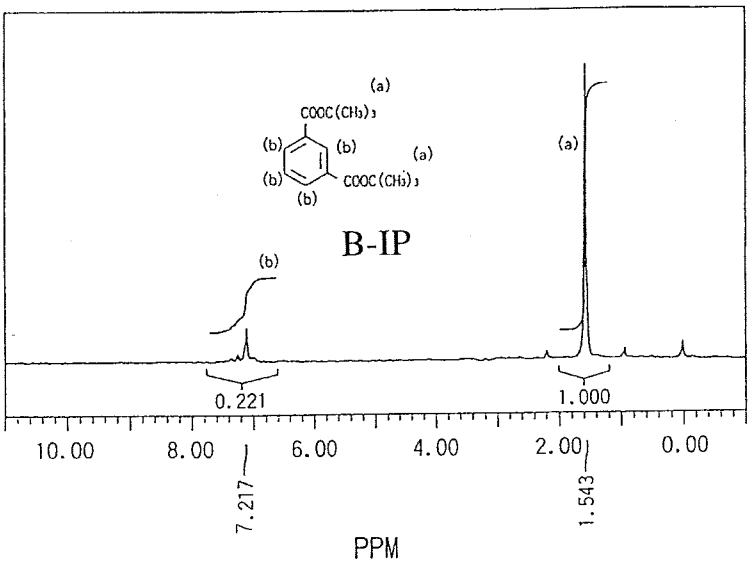


Fig.3-3.1 60MHz ^{1}HNMR spectra of B-IP recorded in $CDCl_3$ solvent.

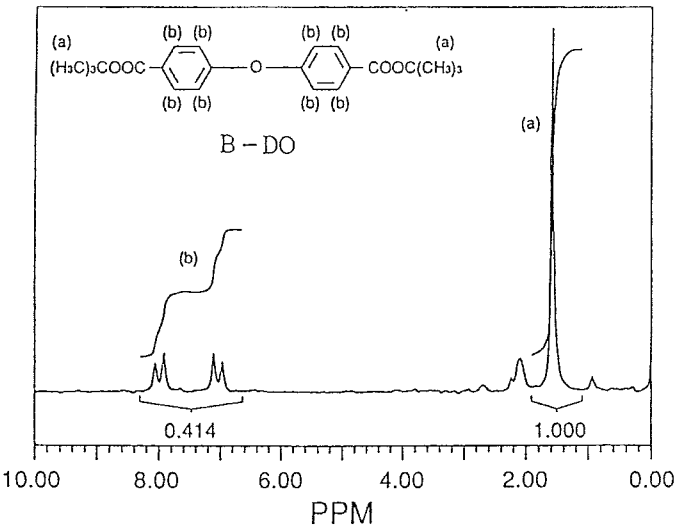


Fig.3-3.2 60MHz ^{1}HNMR spectra of B-DO recorded in $CDCl_3$ solvent.

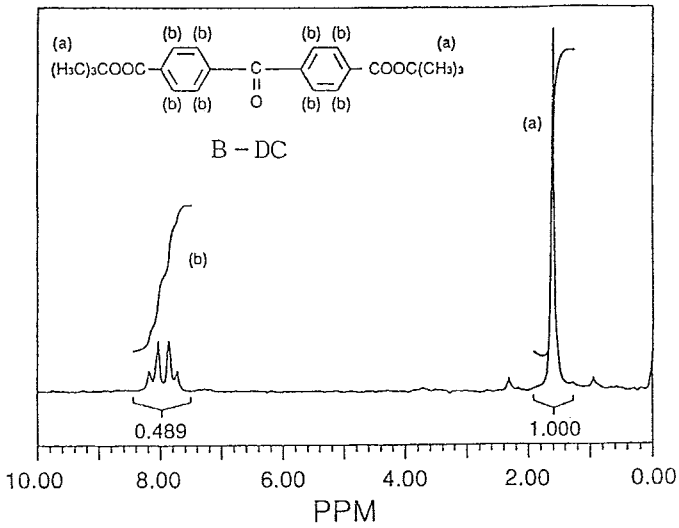


Fig.3-3.3 60MHz ^{1}HNMR spectra of B-DC recorded in $CDCl_3$ solvent.

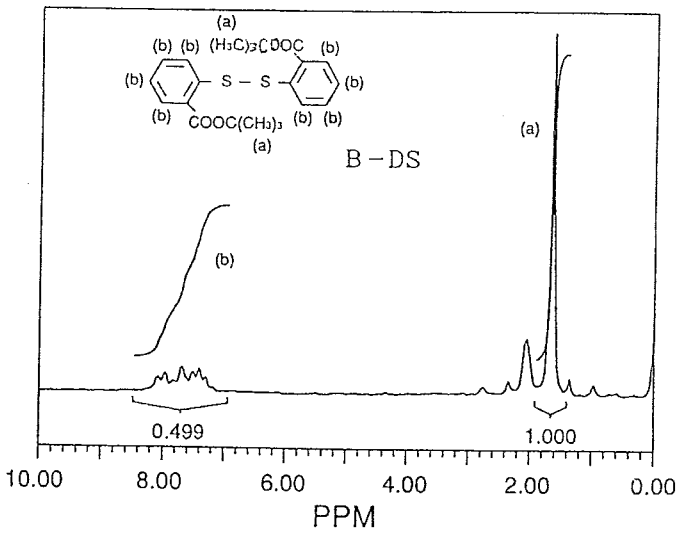


Fig.3-3.4 60MHz ^{1}HNMR spectra of B-DS recorded in $CDCl_3$ solvent.

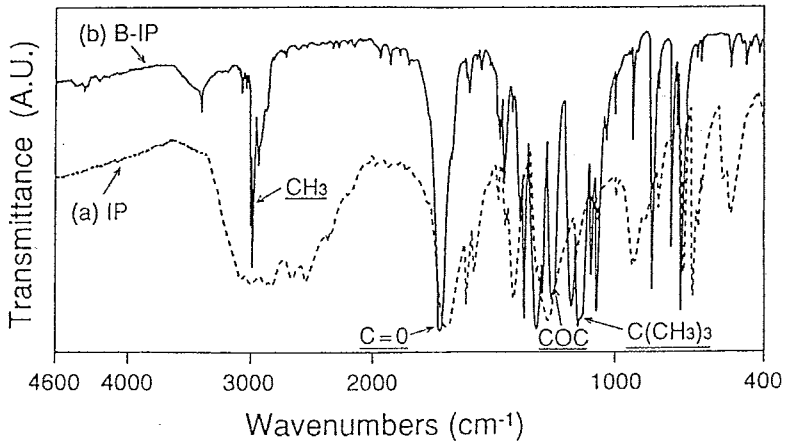


Fig.3-3.5 IR spectra of IP(a) and B-IP(b) (KBr method).

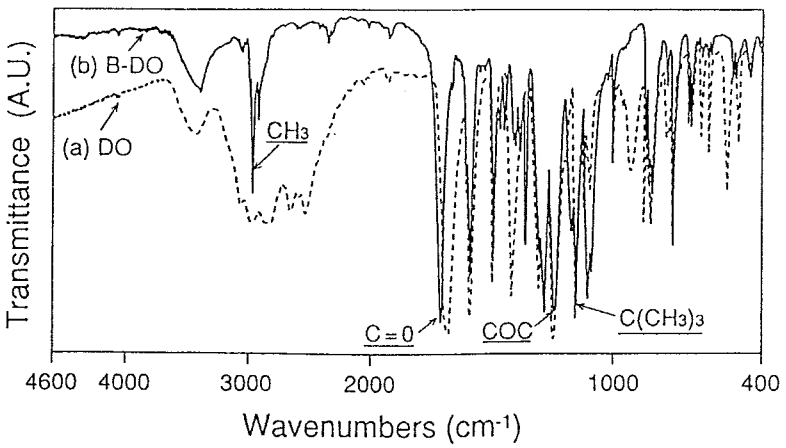


Fig.3-3.6 IR spectra of DO(a) and B-DO(b) (KBr method).

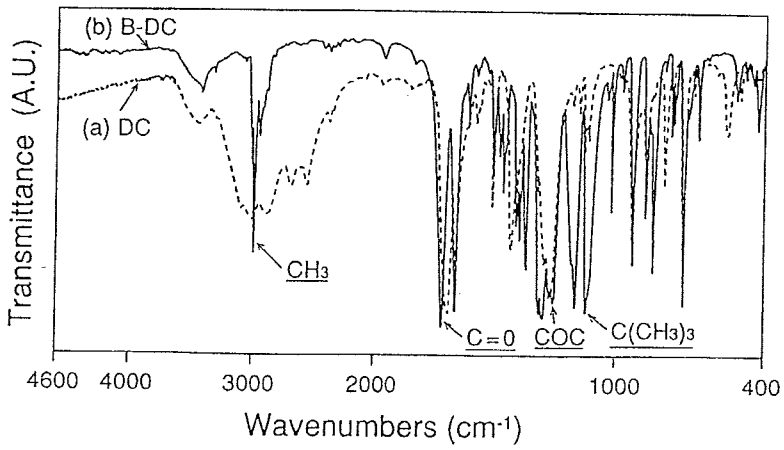


Fig.3-3.7 IR spectra of DC(a) and B-DC(b) (KBr method).

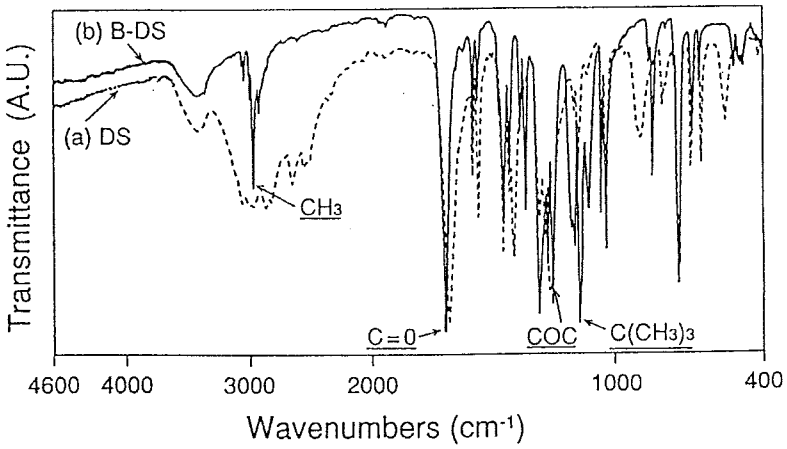


Fig.3-3.8 IR spectra of DS(a) and B-DS(b) (KBr method).

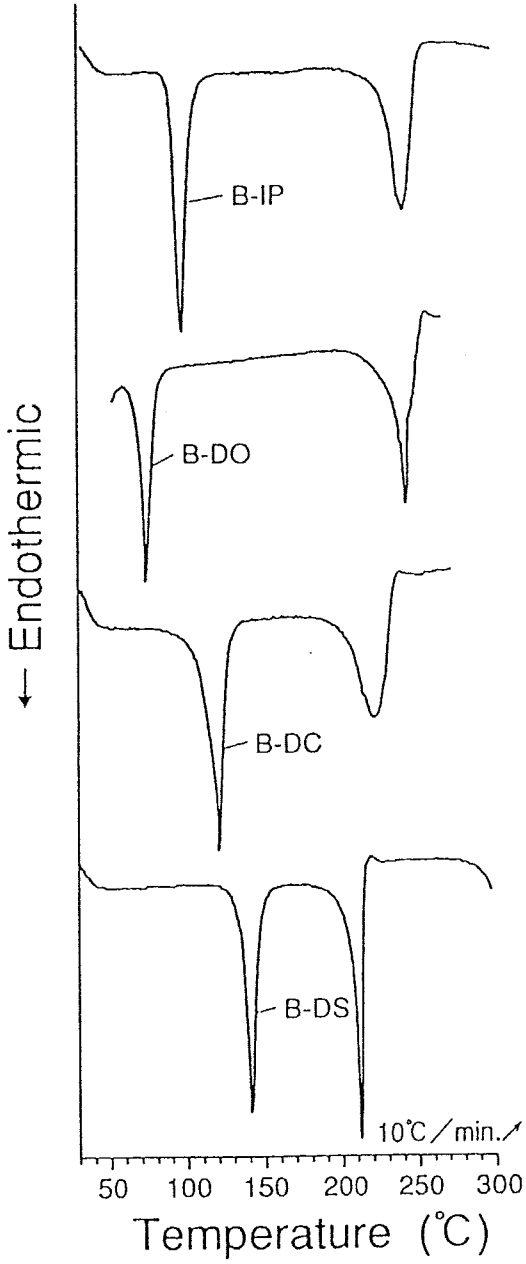


Fig.3-3.9 DSC curves of B-IP, B-DO, B-DC and B-DS. A heating rate is 10 ℃/min.

3.2.3 レジスト溶液の調整

レジスト溶液は、4.0gのベース樹脂(tBOC-PVP)、3.6mmolの溶解抑制剤および0.15gの酸発生剤(TPSTF)を18.0gの溶剤(ｼｸﾛﾍｷｻﾉﾝ)に溶解させ調製した(Fig.3-3.10)。

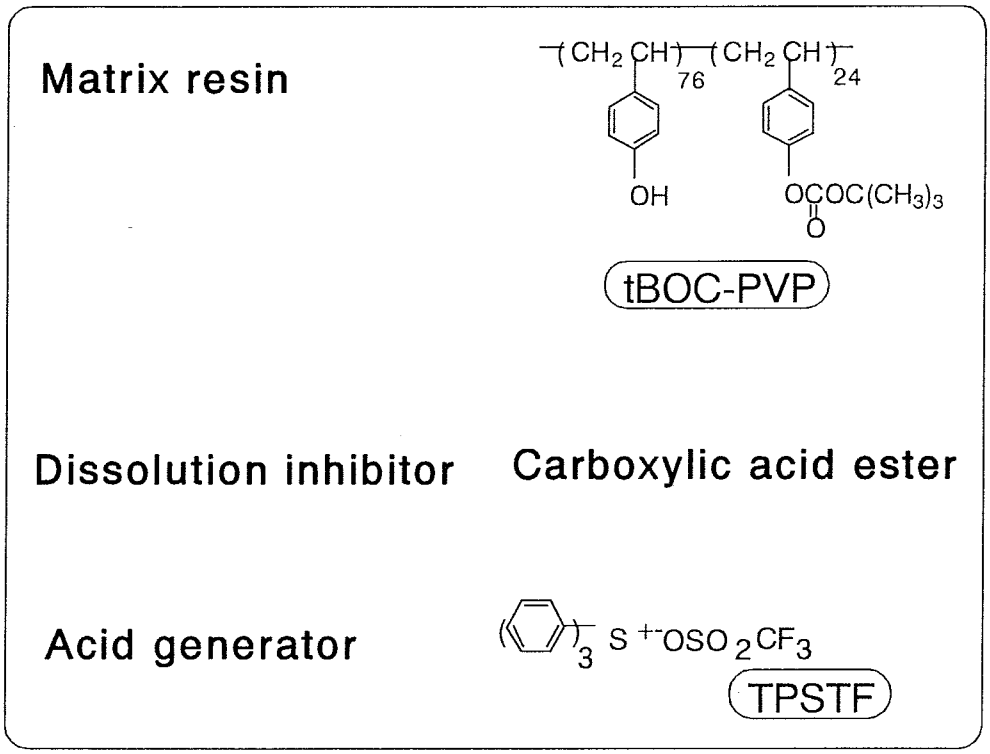


Fig.3-3.10 The three-component chemically amplified resist.

3.2.4 レジストの溶解速度測定

前項で作製した試料を、ﾍｷｻﾒﾁﾙｼﾞｼﾗｻﾞﾝ（HMDS）処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上で120℃、90秒間加熱し薄膜を得た。この薄膜をﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾊｲﾄﾞﾛｵｷｻｲﾄﾞ（TMAH）2.38wt％水溶液（NMD-3東京応化（株）製）に、5、10、15分と5分ごとに最高40分間浸漬し、その膜べり量より未露光部の溶解速度を求めた。膜厚はDEKTAK 3030により測定した。

露光部の溶解速度を測定する場合は、レジストをHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコート後、120℃,90秒間Prebakeし、それにDeep UV（露光強度：7mW/cm^2）を100mJ/cm^{2}照射、その後すぐにPEB（Post Exposure Baking）を80℃、90℃、100℃、

110℃、それぞれ90秒間の4条件で行った。次に、その薄膜をNMD-3中に浸漬し完全に溶解するのを目視で観察し（約5秒から20秒間）、初期膜厚より溶解速度を求めた。

3.2.5 レジストモデルの溶解速度測定

溶解抑制剤の溶解抑止効果を明確にするため、酸発生剤を含まない未露光部モデルと露光部モデルを作製し、それらの溶解速度を評価した。

試料：

未露光部モデルは、ベース樹脂／溶解抑制剤、すなわち、tBOC-PVP／B-IP、tBOC-PVP／B-DO、tBOC-PVP／B-DC、tBOC-PVP／B-DSとした。組成比は、4.0gのベース樹脂と3.6mmolのジカルボン酸エステルとを18.0gのシクロヘキサノンに溶解させ調製した。

露光部モデルは、ベース樹脂、溶解抑制剤が露光、PEB後に完全に反応、分解したときに生成する、PVP/IP、PVP/DO、PVP/DC、PVP/DS組成を作製した。組成比は、3.2gのPVPと3.2mmolのジカルボン酸とを6.8gのｼﾞﾒﾁﾙﾎﾙﾑｱﾐﾄﾞ（DMF）溶媒に溶解させ調製したが、PVP/IPの組み合わせ以外はDMF溶媒に溶解しなかったため、露光部モデルの溶解速度は測定しなかった。

塗布：未露光部モデルの試料のみを、HMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、前述の条件で薄膜を得た。

現像（溶解速度測定）：現像液としてNMD-3を使用した。溶解速度は、薄膜試料を現像液に5、10、15分と5分ごとに最高40分間浸漬し、その膜べり量より求めた。

3.2.6 未露光部モデルのベーク時の分解率測定

溶解抑制剤の溶解抑制基（tBu基）の分解率をIRを用いて評価した。ベース樹脂にはtBOC-PVPではなくPVPを用い、溶解抑制剤の抑制基のみの分解率を測定した。

試料は、4.0gのベース樹脂（PVP）、3.6mmolの溶解抑制剤（B-IP, B-DO, B-DC, B-DS）を15.0gのシクロヘキサノン溶媒に溶解させ作製した。試料をシリコンウエハ上にスピンコートし、ベークしないもの、ホットプレートで120℃、180秒間ベーク

したものの2種類の薄膜を作製した。溶解抑制基（tBu基）の分解率は、ベーク後の1140cm^{-1}の3級炭素のアルカンの骨格振動に帰属される吸収の強度をベンゼン環の環伸縮（1510cm^{-1}）で規格化し、ベーク前のそれと比較し求めた。

3.2.7 リソグラフィー評価

リソグラフィー評価用試料は、ベース樹脂にtBOC-PVP、溶解抑制剤にB-DO、B-DC、B-DS、酸発生剤にTPSTFを用いて作製した。4.0gのtBOC-PVP、3.6mmolのB-DO（B-DC、B-DS）、0.15gのTPSTFを30.0gのシクロヘキサノンに溶解させた3試料である。これらの試料をHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上で120℃、90秒間Prebakeを行い薄膜を得た。それにDeep UV（露光強度：7mW/cm^2）で照射量を変え露光し、その後すぐに100℃、90秒間加熱処理（PEB：Post Exposure Baking）を行った。現像はNMD-3で50秒間行った。

また、上記レジストのうち、B-DSを溶解抑制剤に用いたレジストのみ、EB描画装置でも評価した。B-DSを用いたレジストをHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートで115℃、180秒間Prebakeを行い薄膜を得た。次に、レジスト薄膜上に酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100（昭和電工（株）製）を塗布し、80℃、120秒間ベークした。得られた薄膜にEB描画装置（（株）日立製作所製HL700D、加速電圧50Kev、4A/cm^2）で露光した後、80℃、90℃、100℃で、それぞれ120秒間の3条件で加熱処理(PEB)を行った。現像はNMD-3で50秒間行った。パターン寸法の測定やパターン形状の撮影はSEMにより行った。

3.3. 結果と考察

3.3.1 レジストの溶解速度

酸発生剤のベース樹脂に対する溶解抑止効果が大きいことは判明しており[2),7)]（本論文では４－２章で記述）、ここでは溶解抑制剤の溶解性評価が目的であるた

め、未露光部モデルには酸発生剤を添加しなかった。

未露光部モデル（tBOC-PVP/溶解抑制剤）、レジスト未露光部およびレジスト露光部の溶解速度の結果をTable 3-3.3にまとめて示した。溶解抑制剤の融点と未露光部モデルおよびレジスト未露光部の溶解速度との関係をFig.3-3.11に示した。B-IP以外の溶解抑制剤は融点の上昇に従い、未露光部、未露光部モデルとも溶解速度は低下する傾向にあった。高融点の溶解抑制剤を添加した場合は低融点の溶解抑制剤を添加した場合に比較し、膜の剛性の低下が抑制されると考えられる。そのため、ベーク時に、溶解抑制剤とベース樹脂の共重合組成の一方であるPVP（溶解抑制基の分解作用あり）との接触が抑えられるため、溶解速度が小さくなったと考えられる。溶解抑制剤が溶解抑止効果を発現するのは、ベース樹脂の共重合組成の一方である

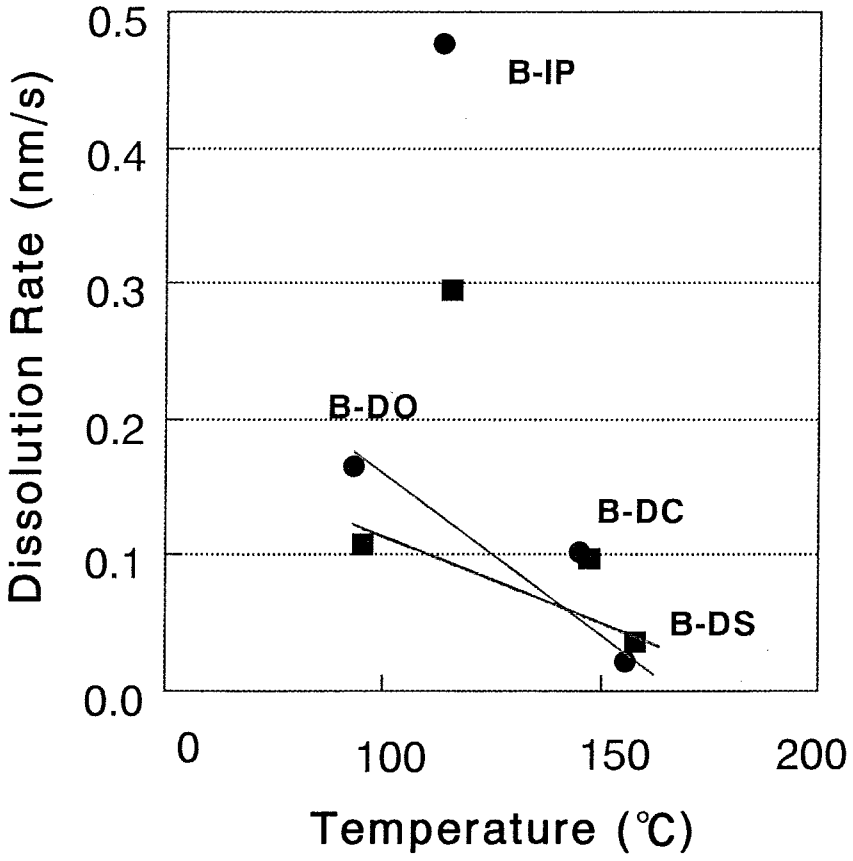


Fig.3-3.11 The relationship between melting point of the dissolution inhibitors and the dissolution rate of the resist in unexposed area and model-composition unexposed film. ●;model-composition unexposed film. ■ ;the resist in unexposed area.

PVPのOH基と溶解抑制剤のカルボニル基とが相互作用（水素結合）を起こし、ベース樹脂のOH基の親水性が低下し、膜の溶解速度が減少するためと考えられる[10]。B-IPは他の溶解抑制剤に比較し、ベンゼン環の数が少なく分子サイズが小さいために、PVP樹脂と水素結合を起こしても溶解抑止効果が小さく、他の溶解抑制剤を用いたレジストに比較して溶解速度が大きかったと考えられる。

Table 3-3.3 The dissolution rate of model-composition unexposed film, the resist in unexposed area and the resist in exposed area. Prebake was carried out at 120℃ for 90s. The exposure was 100mJ/cm^2 of deep UV radiation and PEB was carried out at 80℃ for 90s. 2.38wt% TMAH solution was used as the developer.

Dissolution Inhibitor	Dissolution rate(nm/s)					
	Unexposed area		Exposed area			
	Model[1]	3C Resist[2]	3C Resist			
			PEB(℃) 80	90	100	110
B-IP	0.48	0.30	100	190	300	260
B-DO	0.17	0.12	×[3]	×	190	370
B-DC	0.10	0.10	×	×	×	300
B-DS	0.02	0.04	17	34	380	560

[1] Model was consisted in matrix(tBOC-PVP) and dissolution inhibitor.

[2] 3C resist was consisted in matrix(tBOC-PVP), dissolution inhibitor and acid generator(TPSTF).

[3] × means that the resist was not solved in TMAH 2.38% for 50s.

次に、溶解抑制剤の分子量とレジスト未露光部および未露光部モデルの溶解速度との関係をFig.3-3.12に示した。未露光部、未露光部モデルの溶解速度とも、溶解抑制剤の分子量が大きくなるにつれ一様に小さくなることが明らかになった。これは、溶解抑制剤の分子量が大きいほどベース樹脂のOH基と水素結合したときに溶解抑止効果が大きくなるためと考えられる。

また、同じ溶解抑制剤を同量添加した場合は、未露光部モデルより未露光部の溶解速度の方が小さかった。これは、未露光部の組成には未露光部モデルの組成にさらに酸発生剤が含まれており、酸発生剤のベース樹脂に対する溶解抑止効果が溶解抑制剤のそれより大きいためである（４－２章で記述）。しかし、未露光部モデルと未露光部との溶解速度の差異は溶解抑制剤の分子量が大きくなるにつれ小さくなる傾向にあった。溶解抑制剤の分子量が小さいときは酸発生剤の方が溶解抑制剤よ

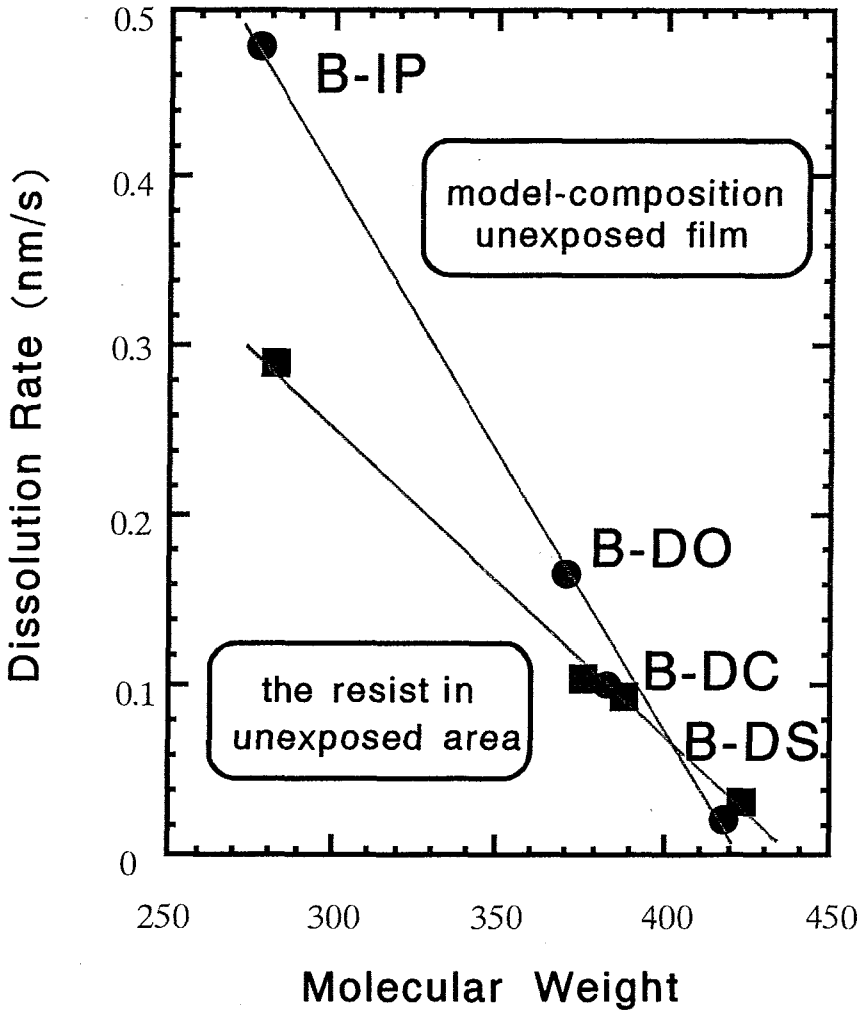


Fig.3-3.12 The relationship between molecular weight of the dissolution inhibitors and the dissolution rate of the resist in unexposed area and model-composition unexposed film .

り相対的に抑止効果が大きいが、溶解抑制剤の分子量が大きくなるにつれ溶解抑制剤の抑止効果が大きくなるためと考えられる。

さらに、本研究で使用した溶解抑制剤は、分子量が異なるだけでなく、2個のベンゼン環を結合している官能基が-S-S-、-C(=O)-、-O-と化学構造そのものも異なる。従って、この官能基の違いによりカルボン酸エステルのカルボニル基とベース樹脂のOH基との水素結合の結合力が変化することも考慮する必要がある。

次に、レジスト露光部の溶解速度とPEB温度との関係をFig.3-3.13に示した。B-DSを用いたレジストではPEB温度が80℃、90℃、100℃、110℃と高くなるにつれ溶解速度は増加する傾向にあった。一方、B-IPを用いたレジストでは100℃までは溶解速度は増加するが110℃では逆に低下した。これは、PEB温度が高い場合の化学増幅ポジ型レジストのネガ化現象と考えられる。本系における化学反応では、酸によるtBOC基やtBu基の分解反応と、副反応で生成したフェニルラジカルによる架橋反応と

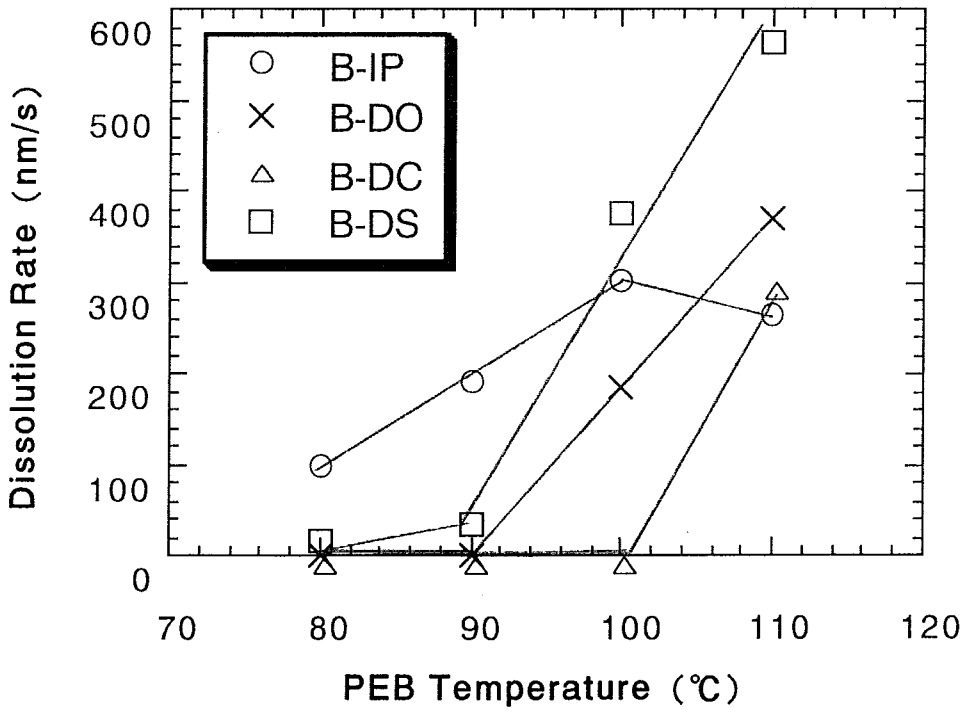


Fig.3-3.13 The relationship between PEB temperature and the dissolution rate in the exposed area of the resist consisting of B-IP,B-DO,B-DC and B-DS. The exposure was 100mJ/cm2 of deep UV radiation.

が競争反応で起こっていると考えられる。すなわち、分解反応はあるレベルで飽和に達するが架橋反応はさらに進行するため、PEB温度が高くなると架橋反応の割合が分解反応を上回り、レジストの不溶化（ネガ化）が起こると考えられる。上野らは、ベース樹脂にtBOC-PVPを酸発生剤にオニウム塩を用いた場合、光照射量が高い領域で不溶化が起こることを報告している[18]。

一方、B-DC、B-DOを用いたレジストでは、PEB温度80℃、90℃の場合には、現像液に全く不溶であるが、PEB温度が上昇すると可溶になった。これは、低いPEB温度ではtBOC基、tBu基の分解が少なくアルカリ現像液に溶解するまでに至っていないことを意味している。本レジスト系では、溶解抑制剤のレジストに占める比率は約20wt%であるが、溶解抑制剤の化学構造によって溶解挙動が全く違うことがわかった。従って、露光部では、溶解抑制剤の化学構造（2個のベンゼン環を結合する官能基）がレジストの溶解速度に大きな影響力を与えるといえる。

PEB温度が110℃のとき最も溶解速度の大きかったレジストはB-DSを溶解抑制剤に用いたもので、そのときの溶解速度は560nm/sであった。また、未露光部の溶解速度が最も小さかったのもB-DSのレジスト（0.04nm/s）であった。従って、B-DSのレジストが、未露光部と露光部において最も優れた溶解性の差（このとき未露光部と露光部の溶解速度比は14000）を示すことが判明した。これより、B-DSを用いたレジストは良好な解像度が得られることが期待できる。

3.3.2 溶解抑制剤の熱分解性

Fig.3-3.14、Fig.3-3.15、Fig.3-3.16、Fig.3-3.17にB-IP、B-DO、B-DC、B-DSを溶解抑制剤に用いた試料のIRの測定結果を示す。ベース樹脂にtBOC-PVPを用いると溶解抑制剤の抑制基とのピーク分離が困難なため，ベース樹脂にはﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)（PVP）を用いた。いずれの図においても、ベークなしの場合は（a）に、120℃，90秒間ベークした場合は（b）に示した。80℃，90秒間ベークした場合のチャートは省略した。

それぞれの試料のtBu基の残存率をTable 3-3.4に示した。表の値は、試料のベー

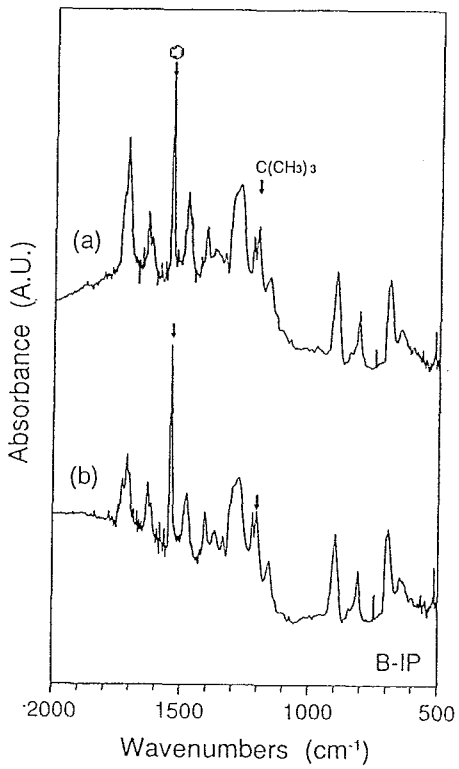


Fig.3-3.14 IR pectra of the resist consisting of B-IP before prebake(a) and after prebake(b).

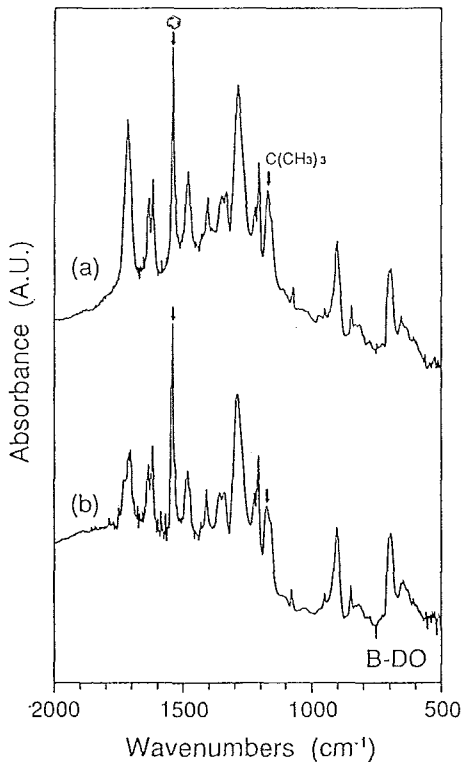


Fig.3-3.15 IR pectra of the resist consisting of B-DO before prebake(a) and after prebake(b).

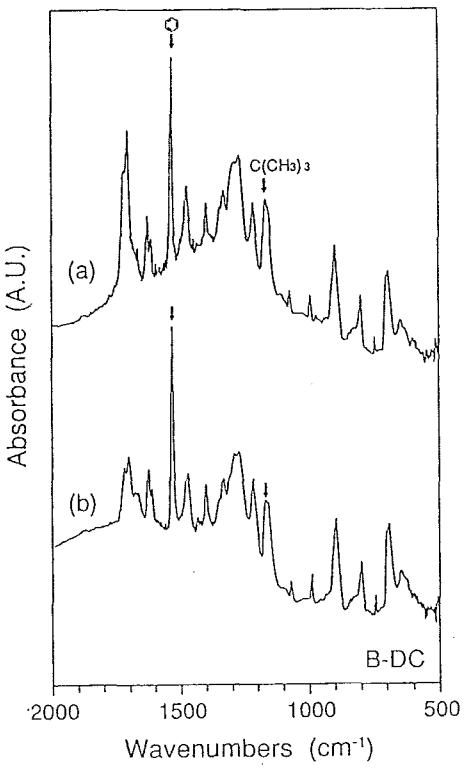


Fig.3-3.16 IR pectra of the resist consisting of B-DC before prebake(a) and after prebake(b).

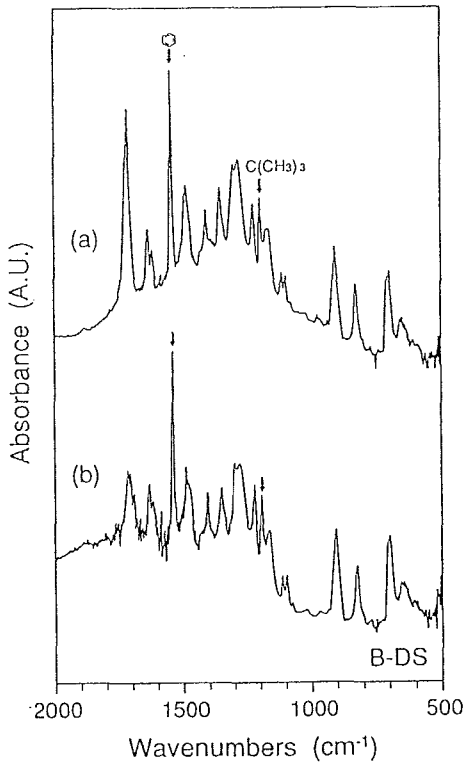


Fig.3-3.17 IR pectra of the resist consisting of B-DS before prebake(a) and after prebake(b).

ク前後におけるtBu吸収（1140cm^{-1}）の吸収強度を、ベンゼン環のC=C環伸縮振動（1510cm^{-1}）で規格化したものである。tBu基の残存率は、ベーク前にtBu基が全く分解していないと仮定し、ベーク後の値をベーク前の値で除し算出した。

B-DS以外の溶解抑制剤において、溶解抑制基（tBu）の一部が熱分解していることがわかる（B-DSの分解量はわずか2%である）。B-IPを除いた場合の分解のしやすさは、B-DO> B-DC》B-DSの順である。これは、Table 3-3.3の未露光部の溶解速度が、B-DO> B-DC》B-DSの順で速いことに一致した。よって、B-DO、B-DCの場合、ベークの段階で溶解抑制基の-COOtBu基の一部が熱分解し-COOH基になり溶解抑制剤がアルカリ可溶性物質に変化するのに対し（Fig.3-3.18）、B-DSの場合ほとんど変化しないことが、B-DSを用いた膜の溶解速度が小さかった原因だと考えられる。これは、分子量の大きな溶解抑制剤を用いた場合、ベーク時に溶解抑制剤のベース樹脂中での拡散が抑制され、溶解抑制剤とベース樹脂の共重合組成の一方であるPVP（分解作用あり）との接触が抑えられるためだと考えられる。

Table 3-3.4 The decomposition amount of tBu group after prebake for the model-composition unexposed film.

Materials	Bake[1]	t-butyl-group	
		absorp.[2]	residue(%)
PVP/B-IP	before	0.34	100
	after	0.30	88
PVP/B-DO	before	0.38	100
	after	0.30	78
PVP/B-DC	before	0.36	100
	after	0.28	79
PVP/B-DS	before	0.35	100
	after	0.34	98

[1] Bake was carried out at 120℃ for 180s.

[2] The peak intensities of t-butyl group absorption at 1140cm^{-1} was normarized with benzene ring at 1510cm^{-1}.

B-IPのベーク時の分解率はB-DO、B-DCより低いが、レジストにした場合の溶解速度は大きかった。これは、B-IPの熱分解量自体は小さいが、分解していないB-IPとPVP樹脂のOH基との相互作用が弱いため、ベース樹脂に対する溶解抑止効果が小さく、レジストの溶解速度が大きくなったと考えられる。B-IPが他の溶解抑制剤に比較し溶解抑止効果が小さい理由は、B-IPの分子サイズが他の溶解抑制剤に比較し小さいためである。

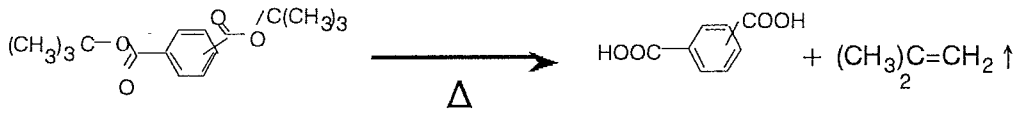


Fig.3-3.18 The decomposition mechanism of carboxylic acid ester.

分解温度はほぼすべての溶解抑制剤で230℃くらいで大差ない（Table 3-3.2）。これは、溶解抑制剤の溶解抑制基がすべて-COOH基をtBuエステル化した化合物であるからである。フェノールのOH基をtBOC化した化合物の場合、具体的にはﾊｲﾄﾞﾛｷﾉﾝのOH基をtBOCした化合物は180℃に分解点を有することは３－２章で報告した[1)]。従って、カルボン酸をt-ブチルエステル化した化合物は、フェノールをtBOC化した化合物に比較し、分解温度が約50℃程度高く分解しにくい熱安定性に優れた化合物であるといえる。

以上より、高解像度の化学増幅型レジストの開発には、Prebake時に溶解抑制剤が分解しにくく、かつ未露光部の溶解速度の低くなる、熱安定性に優れた高融点、高分子量のジカルボン酸エステルを用いると好ましいことが明らかになった。

3.3.3 レジスト特性

B-DO、B-DCおよびB-DSを溶解抑制剤に用いたレジストの感度曲線（Deep UV照射、PEB80℃、90秒間）をFig.3-3.19に示す。E_{th}感度（露光部(1mm^2)が現像される露光量）は、B-DSを用いたレジストが8mJ/cm^2、B-DOが50mJ/cm^2、B-DCが60mJ/cm^{2}で、B-DSを

用いたレジストが最も高感度であった。また、B-DSを用いたレジストは、コントラスト（感度曲線の傾き）も最も良好であった。3.3.1項で、B-DSを用いたレジストが、未露光部と露光部の溶解速度差が今回評価したレジスト中で最大であり、高解像度レジストが期待できると記述したが、感度曲線からも同様な結果が得られた。

次に、B-DSを溶解抑制剤に用いたレジストに関し、EB照射による解像度評価を行った。化学増幅型レジストは、空気中に含まれる塩基と露光部の表面上の酸とが反応を起こし、レジスト表面層が現像されなくなることがある（表面難溶化層の生成）。これを防止するために、レジスト薄膜上に酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100を塗布し，80℃、120秒間ベークした[12),13),14)]。

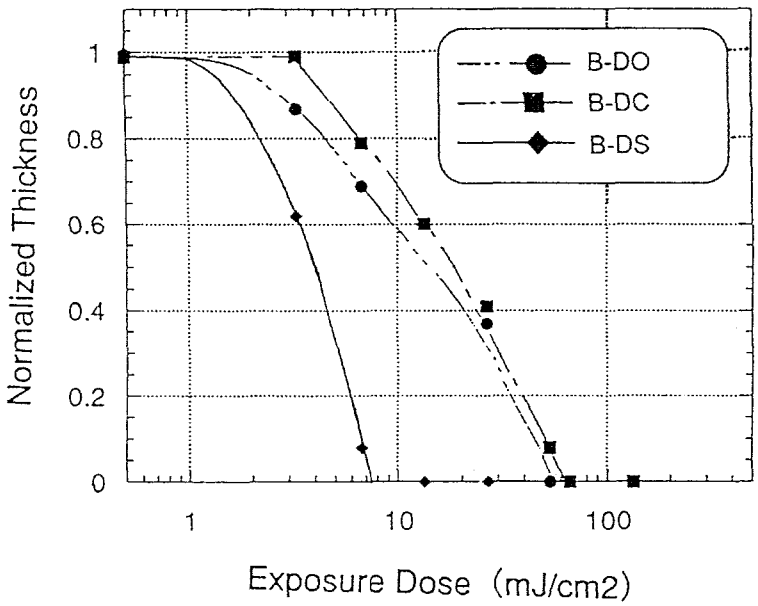


Fig.3-3.19 Sensitivity curves of the resist consisting of B-DO, B-DC, and B-DS. Prebake was carried out at 120℃ for 90 s. The exposure was 7 mW/cm^2 of deep UV radiation and PEB was carried out at 100℃ for 90 s. 2.38 wt% TMAH solution was used as the developer. ●, the resist consisting of B-DO; ■, the resist consisting of B-DC; ◆, the resist consisting of B-DS.

B-DSを用いたレジストにおいて、ESP-100を塗布し、PEB温度を80℃，90℃，100℃と変え、レジスト特性評価を行った。このときの感度曲線をFig.3-3.20に示した。PEB100℃のときE_{th}感度は4μC/cm^2、PEB90℃のとき感度は10μC/cm^2、PEB80℃のとき感度は35μC/cm^{2}であった。PEB温度が高いほどレジストは高感度になった。

PEB温度の高温化によるレジスト高感度化の理由を考察する。EB露光で発生した酸は露光後の熱処理（PEB）により拡散し、その拡散距離はPEB温度の高温化により大きくなる。従って、酸の拡散距離が増加すれば、酸と溶解抑制基（tBOC基、tBu基）との衝突頻度（反応量）が増加するため、同じ量の反応を起こさせるには、レジストに与えるEB照射量が少なくてすみ、結果としてレジストは高感度になる。PEB温度

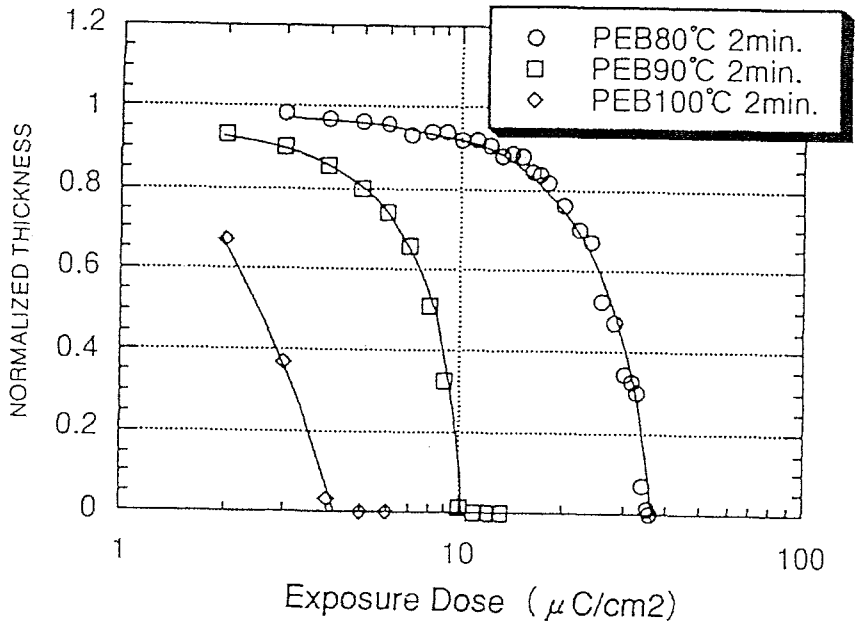


Fig.3-3.20 Sensitivity curves of the resist consisting of B-DS when PEB was carried out at 80℃, 90℃, 100℃ for 120 s. Prebake was carried out at 115℃ for 180 s. EB acceleration voltage was 50 keV and the initial film thickness was 520 nm. 2.38 wt% TMAH solution was used as the developer. ○, PEB temperature was 80℃; □, PEB temperature was 90℃; ◇, PEB temperature was 100℃.

の高温化によるレジスト高感度化は、アレニウス式における反応速度定数が増加し、酸と溶解抑制基との反応効率が向上するためと考えられる。

今回、最も高解像度になったプロセス条件は、SEM観察の結果、PEB温度が80℃の場合で評価条件の中では最も低いPEB温度のときであった。これは、PEB温度の上昇により露光で発生した酸の拡散距離は増加するが、その場合、拡散は均一に起こり、膜厚に対し垂直方向だけでなく水平方向にも生じる。従って、PEB温度が高い場合、水平方向に拡散し過ぎた酸は、一部未露光部にまで達し解像度の低下につながったと考えられる。

Fig.3-3.21に、B-DSを用いたレジストをPEB80℃,120秒間の条件で行ったときの断面SEM写真を示す。B-DSを用いたレジストは、80.0μC/cm^{2}照射時に0.12μmのL&Sパターン（膜厚520nm）が、アスペクト比4の値で形状良く解像することがわかった。

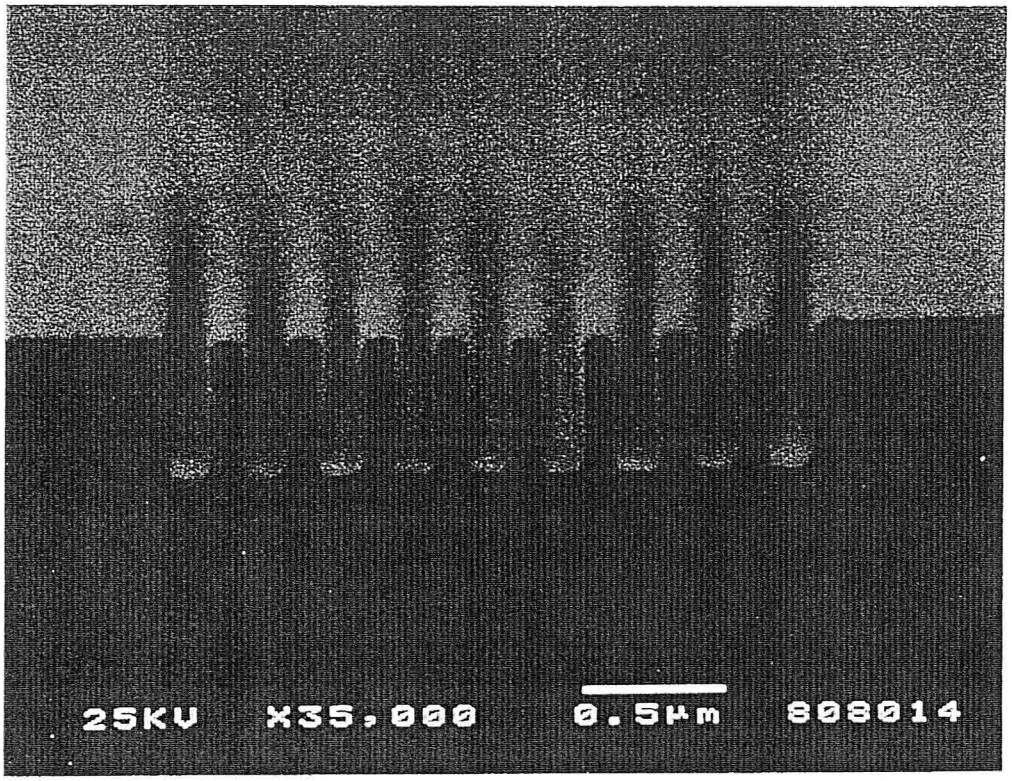


Fig.3-3.21 SEM photograph of 0.12μm L&S pattern profile for the resist consisting of B-DS. EB acceleration voltage was 50 keV, the dose was 80.0μc/cm^2 and the initial film thickness was 520nm.

3.4 結言

化学増幅ポジ型3成分系EBレジスト（ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤）において、溶解抑制剤の融点、分子量に着目し、未露光部の溶解速度の低下により、レジストの高解像度化を図った。

溶解抑制剤の融点、分子量の上昇とともに、未露光部の溶解速度は低下する傾向にあった。溶解抑制剤はPrebakeにより熱分解しアルカリ可溶性物質に変化するが、その分解量は溶解抑制剤の分子量が大きくなるにつれ小さくなった。ベース樹脂にﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)のOH基の24%をtert-ﾌﾞﾄｷｼｶﾙﾎﾞﾆﾙ（tBOC）基で保護した化合物（tBOC-PVP）を、酸発生剤にﾄﾘﾌｪﾆﾙｽﾙﾌｫﾆｳﾑﾄﾘﾌﾚｰﾄ（TPSTF）を、溶解抑制剤に溶解速度の最も小さかった2,2'-ｼﾞﾁｵｻﾘﾁﾙ酸のt-ブチルエステル化合物（B-DS）を使用したレジストは、0.12μm L&Sというこれまで評価した中で最も微細なパターンを形状良く解像した。

第３章の引用文献

1) 堀邊英夫，熊田輝彦，高分子論文集，53，2，133(1996).

2) H.Horibe, T.Kumada, S.Kubota and Y.Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., 34, Part1, 8A, 4247(1995).

3) H.Ito, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 24, 2971(1986).

4) 上野巧，有機エレクトロニクス材料研究会主催，第37回JEOM講演要旨集，p41 (1990).

5) 東司，増井健二，滝上祐二，加藤芳秀，西村英二，森一朗，第38回春季応用物理学会予稿集，31a-ZA-1，578 (1991)

6) 中村二朗，伴弘司，出口公吉，田中啓順，第38回春季応用物理学会予稿集，30a-ZC-10，572 (1991)

7) H.Ito and E.Flores, J. Electrochem. Sci., 135, 2322(1988).

8) 日本化学会編，”化学便覧”，基礎編，丸善，東京，p.317(1984).

9) 堀邊英夫，熊田輝彦，久保田繁，高分子論文集，53，1，57(1996).

10) M.Koshiba, Technical Papers of Regional Technical Conference, Ellenville, 235(1988).

11) 堀邊英夫，熊田輝彦，電子情報通信学会論文誌，J79-C-Ⅱ，8，422(1996).

12) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H.Morimoto, J. Photopolym Sci. Technol., 6, 4, 571(1993).

13) T.Kumada, Y.Tanaka, A.Ueyama, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H. Morimoto, Proc. SPIE, 1925, 31(1993).

14) T.Fujino, H.Maeda, T.Kumada, K.Moriizumi, S.Kubota, H.Koezuka, H. Morimoto, Y.Watakabe and N.Tsubouchi, J. Vac. Sci. Technol. B11(6), 2773(1993).

15) N.Kihara, T.Ushiroguchi, T.Tada, T.Naito, S.Saito and O.Sasaki, Proc. SPIE, 1672, 197(1992).

16) 堀邊英夫，電子情報通信学会論文誌，J80-C-Ⅱ，1，14(1996).

17) 堀邊英夫，木村良佳，信時英治，高分子論文集，53，8，488(1996).

18) 堀邊英夫，久保田繁，森脇紀元，"ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)のネガ型電子線レジストへの適用"，第38回高分子年次大会，13H-20 (1989).

第４章
溶解抑制剤の設計－露光部の溶解促進によるレジスト高解像度化－

４－１．溶解促進剤のpKaと露光部の溶解速度との関係

4.1 緒言

高解像度レジストを実現するには、未露光部と露光部との溶解速度差を大きくすることが重要である[1)]。このため、開発を目指したレジストには、ベース樹脂、酸発生剤の他に、第3成分として、溶解制御をつかさどる溶解抑制剤を添加した。溶解抑制剤（カルボン酸エステル、炭酸エステル等）は露光で発生したプロトンと反応して、カルボン酸、フェノール等に変化し、アルカリ水溶液に可溶となることが予想される[2)]。しかも、カルボン酸、フェノール等は低分子量のためアルカリ水溶液に対する溶解度が高く、ベース樹脂の溶解度を加速する溶解促進剤になることが期待される。

本章では、レジスト露光部の溶解度を促進させることにより、未露光部と露光部の溶解速度の差を拡大し、レジスト解像度を向上させた結果について記述する。これまで、溶解抑制剤が露光により変化して生成する溶解促進剤の酸性度(pKa)を系統的に変化させ、レジスト露光部の溶解速度を検討した例はない。ベース樹脂(tBOC-PVP)／溶解抑制剤が、露光で発生したプロトンと完全に反応して生成するﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)／溶解促進剤の2成分から成る露光部のモデルを作製し、溶解促進剤のpKaを変化させたときの、露光部モデルのアルカリ水溶液に対する溶解速度を評価した。最終的に、溶解促進剤としての材料設計指針を提示する。

4.2 実験

4.2.1 評価用試料

露光部モデルは、露光部の理想状態を模擬し、以下に示す2成分（ベース樹脂/溶解促進剤）からなる試料を作製した。ベース樹脂には、tBOC-PVPが露光で発生したプロトンと完全に反応したときに生成するﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)樹脂を用いた。溶解促進剤（溶解抑制剤が露光後に変化して生成する化合物）には、安息香酸誘導体を用いた。これら2成分をジメチルホルムアミド（DMF）溶媒に溶解させ評価試料とした。配合は、PVP樹脂/安息香酸誘導体/DMF=3.2g/3.2mmol/6.8gの割合で行った。安息香酸誘導体の3.2mmolは、PVP樹脂の26.7mmol（3.2g/120g）に対して0.12になり、これはPVP樹脂の0H基100個に対してカルボキシル基12個に相当する。

Table 4-1.1 pKa of benzoic acid derivatives and solubility of the films[1)]

Benzoic acid derivatives *S*-C_6H_4COOH[2)]	pKa	Solubility in DMF[3)]
o-NO_2	2.2	○
o-Cl	2.9	○
p-NO_2	3.4	○
o-Cl	3.9	×
H	4.2	○
p-OCH_3	4.4	○

1) Films were made from the solutions that consisted of 3.2g of PVP, 3.2mmol of benzoic acid derivatives and 6.8g of DMF.

2) Substituted-C_6H_4COOH

3) (○)soluble; (×)insoluble.

溶解促進剤の添加量がモデル膜の溶解速度に与える影響を調べるために、一定量のPVP樹脂（3.2g）に安息香酸の添加量（3.2、6.4、12.8mmol）を変化させた試料を作製した。

次に、溶解促進剤のpKaとモデル膜の溶解速度との関係を把握するため、pKa[3]の異なる安息香酸誘導体をPVP樹脂（pKa=4.2）に添加した試料を作製した。検討した安息香酸誘導体をTable 4-1.1に示した。その中で、p-ﾆﾄﾛ安息香酸のみDMF溶媒に不溶で、アルカリ現像液中での溶解速度は求められなかった。

また、ベンゼン環上のカルボキシル基の数が異なるカルボン酸をPVP樹脂に添加した試料を作製した。Table 4-1.2に示すように、テレフタール酸、トリメシック酸およびピロメリット酸はDMF溶媒に溶解せず、アルカリ現像液中での溶解速度は測定できなかった。トリカルボン酸、テトラカルボン酸がDMF溶媒に溶解しなかったため、カルボキシル基の数量の多寡による膜の溶解速度比較は、モノカルボン酸とジカルボン酸を用いた組成に関してのみ行った。

ベンゼン環上に異なる官能基を有する溶解促進剤として、官能基がカルボキシル基の化合物（フタール酸，イソフタール酸）と、水酸基の化合物（カテコール、レゾルシノール）をPVP樹脂に添加した試料を作製した。

Table 4-1.2　Solubility of carboxylic acids

Number of functional groups	Carboxylic acids	Solubility in DMF[1]
2	Phthalic acid	○
	Isophthalic acid	○
	Telephthalic acid	×
3	Trimesic acid	×
4	Pyromellitic acid	×

[1] Films were made from the solutions that consisted of 3.2g of PVP, 3.2mmol of carboxylic acids and 6.8g of DMF.
(○)soluble; (×)insoluble.

4.2.2 膜の溶解速度測定

作製した試料をシリコンウエハ上にスピンコートし、120℃のホットプレートで90秒間加熱し、約2μmの薄膜を得た。この薄膜をﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾋﾄﾞﾛｷｼﾄﾞ（TMAH）2.38、1.90、1.40wt%水溶液に5、10、15分と5分間ごとに最高40分間まで浸漬し、その膜べり量をそれぞれの時間で除した値の平均を膜の溶解速度とした。膜厚はエリプソメータで測定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 安息香酸の添加量と膜の溶解速度との相関

安息香酸誘導体のうち安息香酸を代表し、膜中のカルボキシル濃度と膜（PVP樹脂/安息香酸）の溶解速度との関係を調べた。

Fig.4-1.1に示すように、安息香酸の添加量が増加するほど膜の溶解速度は大きくなることがわかった。また、アルカリ現像液には、通常使用する2.38wt%のTMAH水溶液を用いた方が、1.90wt%の低濃度の現像液を用いた場合よりも、膜の溶解速度は大きかった。

PVP樹脂に安息香酸を添加したときの溶解促進現象は、次のように説明できる。安息香酸の添加量の増加により、膜中のカルボキシル基濃度が増加し、アルカリ水液中の塩基成分との衝突頻度が高くなる。その結果、中和反応が速やかに進み塩が生成し、アルカリ水溶液に溶出する。一方、アルカリ水溶液の濃度が高い場合は、水溶液中の塩基成分が多いため、膜中の酸との衝突頻度が高くなり、中和反応が促進されると考えられる。膜の溶解現象は、膜中の酸とアルカリ水溶液中の塩基成分との中和反応、次いで起こる生成した塩の溶出とにより説明することができ、上述の実験結果から、膜の溶解は中和反応が律速していると考えられる。

なお、安息香酸添加量が12.8mmolと多い場合は、膜が白濁し膜厚の測定が不可能であった。これは、PVP樹脂と安息香酸との間で、相分離が起こったためだと考えら

れる。従って、安息香酸の添加には、ベース樹脂との相溶性の点で限界量が存在することがわかった。

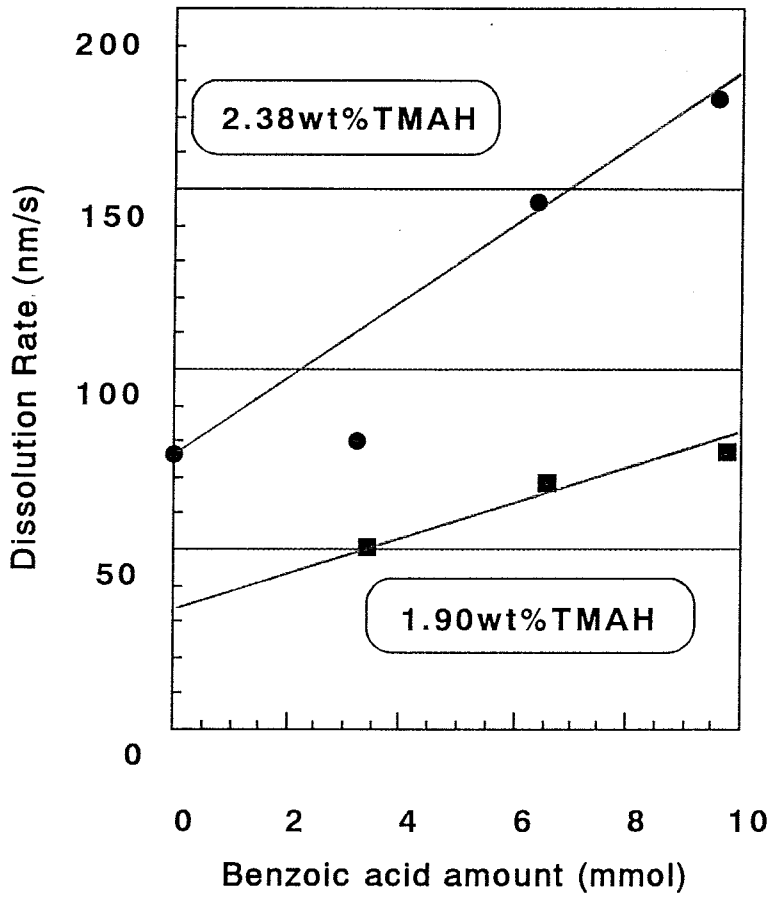


Fig.4-1.1 Relationship between amount of benzoic acid and dissolution rate of the films.

4.3.2 溶解促進剤のpKaと膜の溶解速度との相関

溶解促進剤の酸性度（pKa）と膜の溶解速度との関係を検討した。pKa値の異なる化合物として、安息香酸誘導体を5種類用いた。Fig.4-1.2に示すように、添加した安息香酸誘導体のpKa値が小さいほど（酸性度が大きいほど）、膜（PVP樹脂/安息香酸誘導体）の溶解速度は大きくなることが明らかになった。

従って、溶解抑制剤が露光後に変化して生成する溶解促進剤の酸性度が高いほど、

露光部の溶解速度は大きくなり、レジスト未露光部と露光部との溶解速度差が拡大し、その結果、レジストは高解像度になることが予想される。

酸性物質の塩基性水溶液（アルカリ現像液）への溶解現象は動的過程である。すなわち、酸性物質である膜へ塩基性水溶液が拡散することにより、酸性物質と塩基性物質が中和し塩が生成し、現像液に溶出する。この結果、塩基性物質の自由体積が増加し、塩基性水溶液の拡散速度の増加が起こると考えられる。酸性物質のpKa値が小さい（酸性度が高い）ということは、塩基性物質との反応確率が高いということで、上記現象が起こりやすく、そのため、膜の溶解速度が増加したと考えられる。

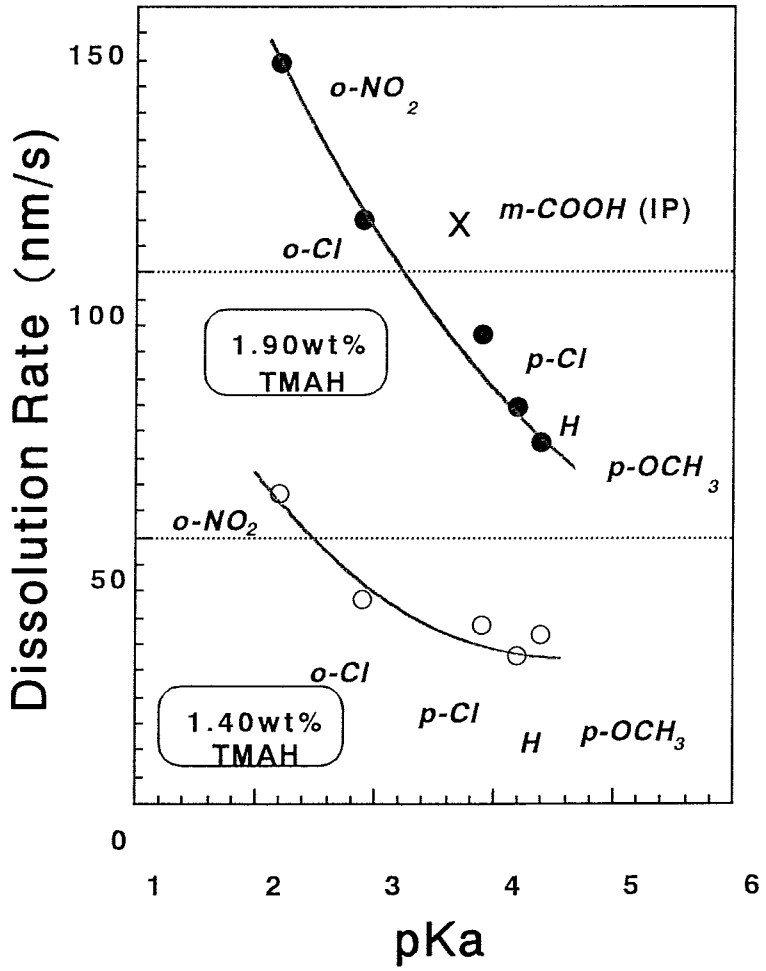
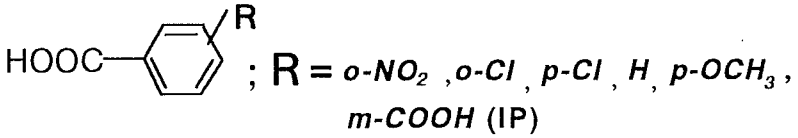


Fig.4-1.2 Relationship between pKa of benzoic acid derivatives and dissolution rate of the films.



一方、溶解現象をある時点だけをとらえて考えると静的な過程といえ、静的な過程の連続が動的な過程だといえる。酸性膜を大量のアルカリ水溶液に浸積する場合、この反応は酸とアルカリの中和反応とみなすことができる。膜中の酸のpKaが小さいということは、式(2)より、カルボン酸がアルカリ水溶液中でRCOOHの構造で存在するより、$RCOO^-$の構造で存在する割合が高いということになる。$RCOO^-$の量が多いと、現像液中に大量に存在する塩基イオン（$(CH_3)_4N^+$）との反応確率が高くなり、中和反応が促進され、その結果、多量の塩（$[(CH_3)_4N]^+[RCOO]^-$）が生成し（式3）、現像液に溶出する。また、式(1)は平衡反応なので、式(3)の中和反応で$RCOO^-$が消費されるとともに式(1)の反応は右辺に移動し、RCOOHはさらに$RCOO^-$になり塩基イオン（$(CH_3)_4N^+$）と反応が増加し、膜の溶解速度は増大すると考えられる。

$$RCOOH \Leftrightarrow RCOO^- + H^+ \qquad (1)$$

$$pKa = -\log\{[RCOO^-][H^+] / [RCOOH]\} \qquad (2)$$

$$RCOO^- + (CH_3)_4N^+ \rightarrow [(CH_3)_4N]^+[RCOO]^- \qquad (3)$$

以上の結果から、カルボン酸のベース樹脂（PVP）に対する溶解促進現象は次のように説明することができる。大量のアルカリ水溶液に膜（PVP樹脂/カルボン酸）を浸積することにより、水溶液中の塩基成分は、膜中の酸性度の高い分子に接近する。今回の場合は、PVP樹脂のフェノールよりもカルボン酸の方が酸性度が高いために、カルボン酸の方へ優先的に塩基は働きかけると考えられる。このときカルボン酸と水溶液中の塩基成分とが、衝突し中和反応が起こり塩が生成し、アルカリ水溶液に溶出する。カルボン酸分子が最初に選択的に膜外へ放出されることで、膜に所々穴があいたような状態になり、残ったPVP樹脂と塩基成分との反応確率が増加し、PVP樹脂自身の溶解が促進されると考えられる。

4.3.3 多価カルボン酸と膜の溶解速度との相関

ベンゼン環上のカルボキシル基の数が異なるカルボン酸について、それぞれのカ

ルボン酸を含む膜（PVP樹脂/カルボン酸）の溶解速度を比較した。

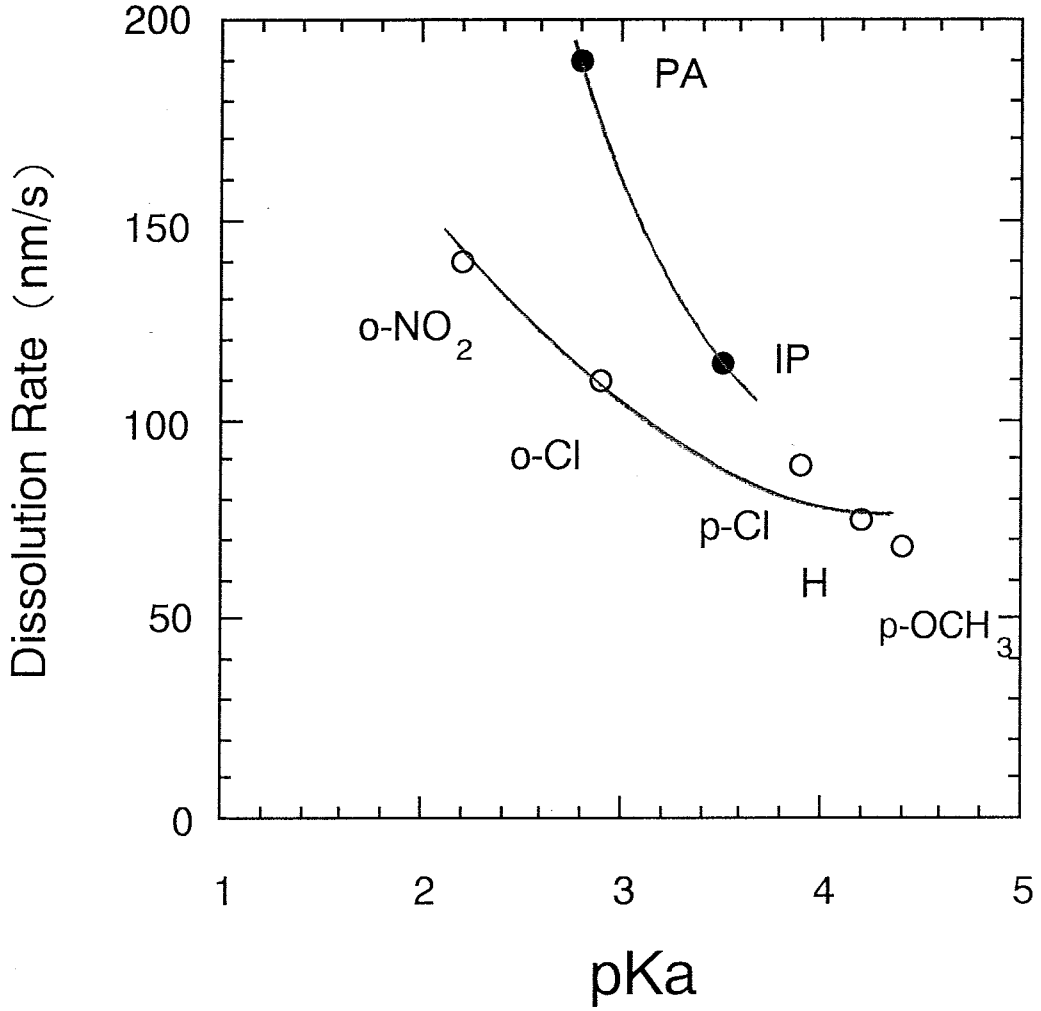
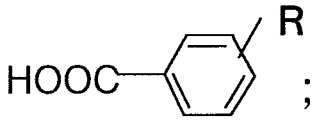


Fig.4-1.3 Relationship between pKa of carboxylic acid derivatives with 1 functonal group and 2 functonal groups and the dissolution rate of the film. The mol amount of carboxylic acid derivatives with 1 functonal group is same as that of 2 functonal groups. Concentration of the developer is 1.90wt% TMAH. Amount of functional group: (○)1 functional gruop; (●)2 functional gruops.



; R = *o-NO₂* , *o-Cl* , *p-Cl* , *H* , *p-OCH₃*

IP;Isophthalic acid, PA;Phthalic acid

Fig.4-1.2に示したように、モノカルボン酸のpKaと膜の溶解速度との間には、右下がりの関係が得られた。イソフタール酸(IP、pKa_1=3.5、pKa_2=4.5)、フタール酸(PA、pKa_1=2.8、pKa_2=4.9)のようなジカルボン酸化合物においても、膜の溶解速度とカルボン酸の第一解離定数(pKa_1)との間に右下がりの関係が得られることが明らかになった(Fig.4-1.3)。ジカルボン酸の場合、2個のカルボキシル基の内1個目

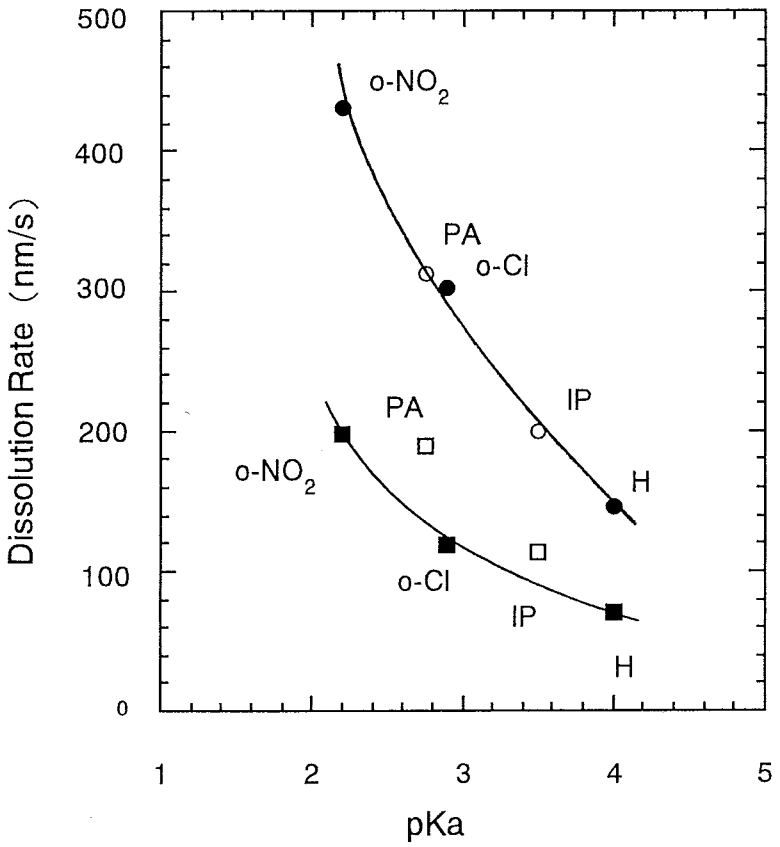
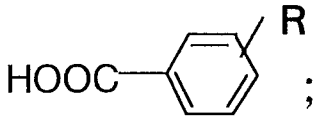


Fig.4-1.4 Relationship between pKa of carboxylic acid derivatives and the dissolution rate of the film. The chemical equivalent of carboxylic acid derivatives with 1 functonal group is same as that of 2 functonal groups. Concentration of the developer is 2.38wt% TMAH(●,○). Concentration of the developer is 1.90wt% TMAH(■,□). Amount of functional group: (●,■)1 functional gruop; (○,□)2 functional gruop.



; R = *o-NO₂*, *o-Cl*, *p-Cl*, *H*, *p-OCH₃*

IP;Isophthalic acid, PA;Phthalic acid

が塩基成分と中和反応を起こし、この段階でアルカリ水溶液に溶解していくと考えれば、溶解は第一解離定数（pKa_1）のみに依存すると考えられる。すなわち、モノカルボン酸の安息香酸誘導体の置換基が、ニトロ基や塩素基の代わりにカルボキシル基になっていると考えればよい。

このことは、ジカルボン酸の第二解離定数（pKa_2）で膜の溶解速度をグラフ化すると、右上がりの関係になってしまい、4.3.2項の「カルボン酸のpKaが小さいほど膜の溶解速度は大きい」という考え方に合致しないことからも伺える。よって、ジカルボン酸を添加した場合の膜の溶解速度は、第一解離定数（pKa_1）が支配的であることが明らかになった。

次に、ジカルボン酸をモノカルボン酸と等モル加えた場合のpKaと膜の溶解速度との関係を検討した。Fig.4-1.3より、ジカルボン酸を添加した膜の溶解速度は、モノカルボン酸の膜の溶解速度よりも大きくなることがわかった。これは、膜中のカルボキシル基の数が多い化合物ほど、現像液中の塩基成分との衝突頻度が高くなり、中和反応が促進され膜の溶解速度が大きくなるためと考えられる。一方、カルボキシル当量が等しくなるように、モノカルボン酸の1/2モルのジカルボン酸を添加した場合には、モノカルボン酸に比較し若干大きいくらいの溶解速度が得られることが、Fig.4-1.4よりわかった。

以上より、レジスト露光部の溶解速度の向上には、露光後にpKaが小さくなるジカルボン酸のエステル化合物を溶解抑制剤に用いると良いことが明らかになった。

4.3.4 フェノール系溶解促進剤との比較

前項では、溶解促進剤として、官能基がカルボキシル基のフタール酸(PA), イソフタール酸(IP)について検討したが、本項では水酸基のカテコール(CA), レゾルシノール(RE)をそれぞれPVP樹脂に添加したときの膜の溶解速度を測定し、官能基の種類による溶解促進効果を比較検討した（Table 4-1.3）。

Fig.4-1.5に、PA,IP,CA,REのpKa_1と膜の溶解速度との関係を示した。異なる官能基を有するベンゼン環を溶解促進剤に使用しても、膜の溶解速度はpKa値が小さくな

るほど大きくなった。それぞれの官能基の化合物群において溶解速度を比較すると、カルボン酸系ではPAとIPではpKa_1の値が1も違うため、溶解速度の差は大きかった。一方、フェノール系の溶解促進剤であるCA, REでは、pKa_1の値が非常に近いため膜の溶解速度は大差なかった。

これらのことから、溶解促進剤は、その官能基の化学構造によらず、pKaが小さいほどすなわち酸性度が大きいほど、膜の溶解速度は大きくなることがわかった。

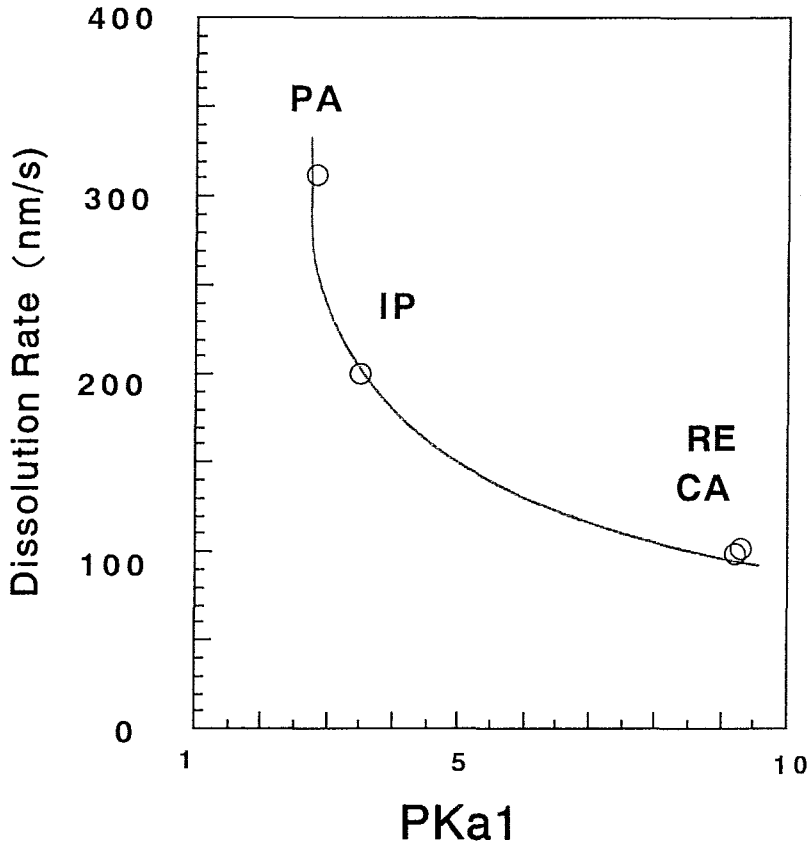


Fig.4-1.5 Relationship between pKa_1 of acid compounds with differnt functional groups and the dissolution rate of the film. Concentration of the developer is 2.38wt% TMAH.

Table 4-1.3 Relationship between pKa of acid compounds with differnet functional groups and the dissolution rate of the films[1)]

Dissolution promoter	pKa pKa_1/pKa_2	Dissolution rate[2)] (nm/s)
None		77
Phthalic acid(PA)	2.8/ 4.9	312
Isophthalic acid(IP)	3.5/ 4.5	200
Catecol	9.2/13.0	99
Resolcinol	9.3/11.1	101

[1)] The Films made from the solutions that consisted of 3.2g of PVP, 3.2mmol of dissolution promoter and 6.8g of DMF.

[2)] 2.38wt% TMAH solution was used as the developer.

4.4 結言

高解像度レジストを実現するには、未露光部の溶解速度が小さく露光部の溶解速度が大きいことが重要であり、今回、露光部の溶解速度を増加させるには、露光後の溶解抑制剤がどのような化合物であれば良いかを検討した。

溶解抑制剤が露光により発生したプロトンに反応して生成する溶解促進剤に関して検討した結果、溶解促進剤の添加量が増加するにつれ、露光部のモデル膜（PVP樹脂/溶解促進剤）の溶解速度は大きくなること、さらに溶解促進剤のpKa値が小さいほど（酸性度が高いほど）、膜の溶解速度は大きくなることがわかった。溶解促進剤としてジカルボン酸とモノカルボン酸を比較評価した結果、両者を等モル添加した場合、ジカルボン酸を用いる方が膜の溶解促進効果は大きかった。また、ジカルボン酸を添加したときの露光部の溶解速度は、主に第一解離定数(pKa_1)に依存することがわかった。

よって、溶解抑制剤としては、露光後にpKaが小さくなりかつ官能基を多数有するカルボン酸に変化する化合物のエステルを用いると、レジスト露光部の溶解速度が向上し、最終的に高解像度レジストが得られる可能性が高いことを明らかにした。

４－２．溶解促進剤の化学構造とレジスト特性との関係

4.1 緒言

高解像度レジストを実現するには、未露光部の溶解速度が小さく、露光部の溶解速度が大きいことが重要である[1)]。露光部の溶解速度を増加させるには、４－１章で、露光後に溶解抑制剤が変化して生成する溶解促進剤に、高い溶解性を保持させる必要があることを明らかにした。露光部のモデル膜（PVP樹脂/溶解促進剤）の溶解速度を増加させる溶解促進剤として、pKa値が小さく、官能基を多数有する化合物が有効であることを明らかにした。

しかし、実際のレジストには溶解抑制剤が含まれており、それは露光により発生したプロトンに反応して溶解促進剤に変化するものでなくてはいけない。４－１章で検討した化合物のうち、この条件を満足する溶解抑制剤は、イソフタール酸(IP)をtert-Butyl基でエステル化した化合物(B-IP)と、ハイドロキノン（HQ）のOH基をtBOC化した化合物（B-HQ）であることがわかった。本章では、レジストの実際の評価として、この溶解抑制剤を用いて作製した3成分レジスト（ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤）の溶解速度とレジスト特性の結果について記述する。

4.2 実験

4.2.1 レジスト材料

レジスト材料は、次に示すベース樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤の3成分から構成する（Fig.4-2.1）。

ベース樹脂：ベース樹脂には、ポリ（p-ビニルフェノール）（PVP）のOH基の一部分をtert-ブトキシカルボニル基（tBOC基）で保護した化合物（tBOC-PVP）を合成し用いた[2)]。今回、合成したtBOC-PVPのtBOC化率は23.8%[4)]で、この値はTGA(PERKIN ELMER社製 TGA-7)より求めた[5)]。PVPは、丸善石油化学（株）から購入したPHM-C（Mw=5200, Mn=2700）を用いた。

溶解抑制剤：溶解抑制剤は、炭酸エステルとカルボン酸エステルの2種類を合成し使用した。炭酸エステルは、1,4-ジヒドロキシベンゼン（ハイドロキノン,HQ）(mp. 172℃）のOH基をtBOC化して合成した化合物（B-HQ）である。カルボン酸エステルは、1,3-ジカルボキシベンゼン（イソフタール酸, IP）（mp.340℃）をtert-ブチルアルコールでエステル化して合成した化合物（B-IP）である。

酸発生剤：酸発生剤は、ミドリ化学（株）より購入したトリフェニルスルフォニウムトリフレート（TPSTF）を使用した。

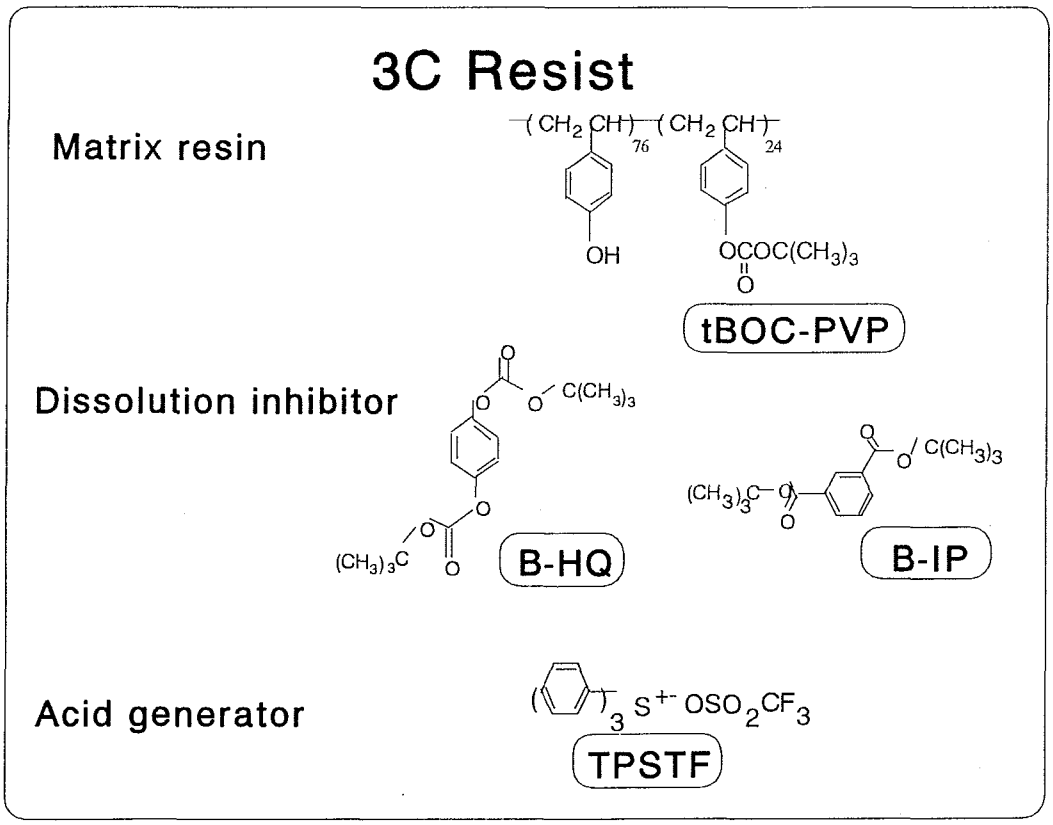


Fig. 4-2.1 The examined three-component chemically amplified resist.

レジスト溶液： 4.0gのベース樹脂（tBOC-PVP）、3.6mmolの溶解抑制剤（1.1gのB-HQ、1.0gのB-IP）および0.15gのTPSTFを、20.0gの溶剤（シクロヘキサノン）に溶解させレジスト溶液とした。

4.2.2 レジストの溶解速度測定

前項で作製したレジスト溶液を、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレート上で120℃、90秒間加熱し、薄膜を得た。この薄膜をﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾊｲﾄﾞﾛｵｷｻｲﾄﾞ（TMAH）2.38wt%水溶液（NMD-3 東京応化（株）製）に5、10、15分と5分ごとに最高40分間浸漬し、その膜べり量をそれぞれの時間で除した値の平均を未露光部の溶解速度とした。膜厚は、DEKTAK 3030により測定した。

露光部の溶解速度を測定する場合は、以下の方法で行った。レジスト溶液をHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコート後、120℃、90秒間Prebakeし、それにDeep UV(露光強度：7mW/cm^2)を100mJ/cm^{2}照射、その後すぐに、PEB(Post Exposure Baking)を80℃、90秒間行って得られた膜を、アルカリ現像液中で膜が完全に溶解するのを目視で観察し、その時間から算出した。

また、比較検討のため、溶解抑制剤を含まない、すなわち、4.0gのベース樹脂（tBOC-PVP）と0.15gの酸発生剤（TPSTF）を20.0gのシクロヘキサノンに溶解させた試料も作製し、未露光部および露光部の膜を作製し、その膜の溶解速度を上記と同様の方法で測定した（Table 4-2.1）。

Table 4-2.1 The components of three-component resist

Sample	Matrix resin	Dissolution Inhibitor	Acid generator
tBOC-PVP resist	tBOC-PVP	None	TPSTF
B-HQ resist	tBOC-PVP	B-HQ	TPSTF
B-IP resist	tBOC-PVP	B-IP	TPSTF

4.2.3 レストモデルの溶解速度測定

溶解抑制剤の溶解抑止効果を明確にするため、酸発生剤を含まない未露光部モデルと露光部モデルを作製し、それらの溶解速度を評価した。

試料：未露光部モデルは、ベース樹脂／溶解抑制剤、すなわち、tBOC-PVP／B-HQおよびtBOC-PVP／B-IPとした。両組成とも、4.0gのベース樹脂（tBOC-PVP）と3.6 mmolの溶解抑制剤（1.1gのB-HQ、1.0gのB-IP）とを、20.0gの溶剤（シクロヘキサノン）に溶解させ調製した。また、比較検討のため、4.0gのtBOC-PVPを20.0gのシクロヘキサノンに溶解させた試料も作製した。

露光部モデルは、ベース樹脂、溶解抑制剤がプロトンと完全に反応したときに生成する、PVP樹脂／溶解促進剤、すなわち、PVP樹脂／HQおよびPVP樹脂／IPとした。両組成とも、3.2gのPVP樹脂と3.2mmolの溶解促進剤（0.98gのB-HQ、0.89gのB-IP）とを、6.8gの溶剤（ジメチルホルムアミド(DMF)）に溶解させ調製した。溶解促進剤の3.2mmolは、PVP樹脂の26.7mmmolに対して0.12の割合になり、これはPVP樹脂のOH基100個に対して官能基12個に相当する。また、比較検討のため、3.2gのPVP樹脂を6.8gのDMF溶媒に溶解させた試料も作製した。

未露光部モデルおよび露光部モデルの組成をTable 4-2.2、Fig.4-2.2に示した。

Table 4-2.2 The components of model-composition unexposed film and exposed film

Model composition	
Unexposed[1)]	Exposed[2)]
tBOC-PVP	PVP
tBOC-PVP/B-HQ	PVP/HQ
tBOC-PVP/B-IP	PVP/IP

[1)] Solution in Cyclohexanone

[2)] Solution in DMF

塗布：この溶液を、HMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプ

レート上で120℃、90秒間加熱し薄膜を得た。

現像（溶解速度測定）：現像液としてNMD-3（東京応化（株）製）を使用した。未露光部モデルの溶解速度は、薄膜試料を現像液に5、10、15分と5分間ごとに最高40分間浸漬し、その膜べり量をそれぞれの時間で除した値の平均とした。膜厚は、DEKTAK 3030により測定した。

露光部モデルの溶解速度は、現像液中で約2μmの膜が完全に溶解するのを目視で観察し、その時間から算出した。膜厚は、DEKTAK 3030により測定した。

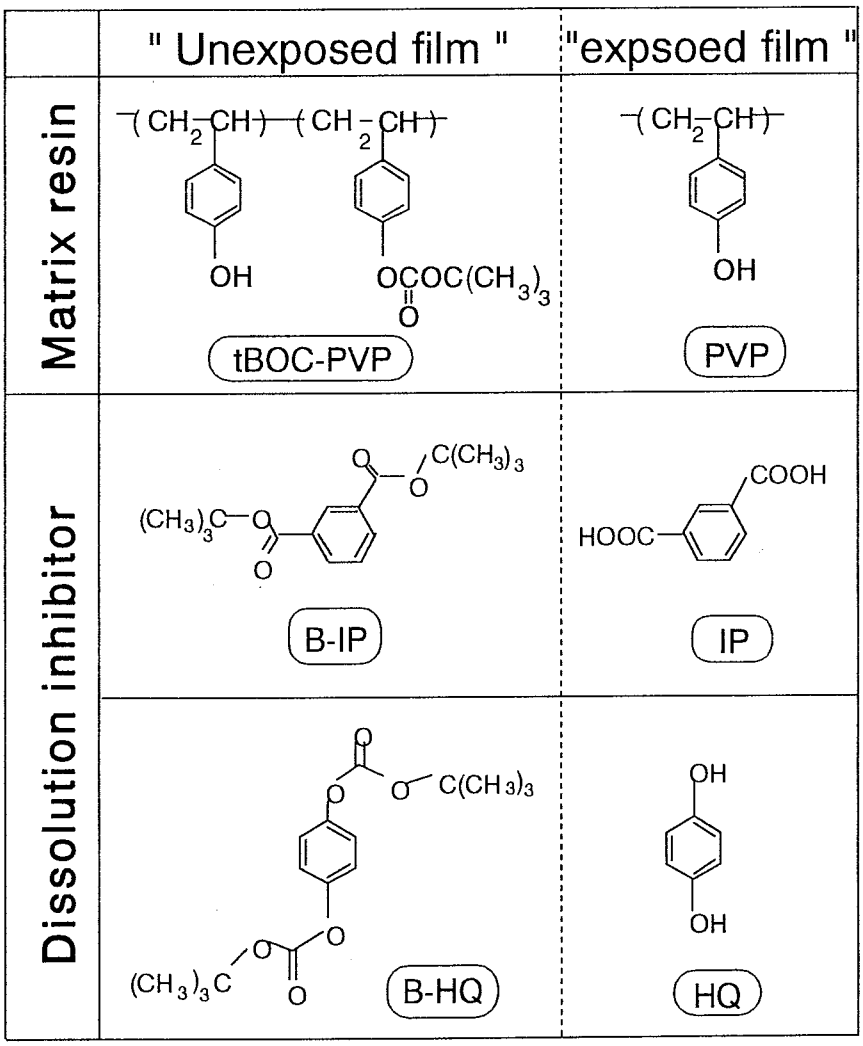


Fig.4-2.2 The chemical structure of model composition of "unexposed film" and "exposed film".

4.2.4 レジスト露光部の分解率測定

レジスト露光部の分解性を評価した。4.2.2項で作製したレジスト未露光部の膜とレジスト露光部の膜を、それぞれFT-IR（島津製作所（株）製FT-IR 4300）にて測定した。分解率の測定は、C-O-C伸縮振動数（1140cm^{-1}）をベンゼン環の環伸縮振動数（1510cm^{-1}）で規格化し、その値を、露光前後のレジスト膜で比較することにより、露光後の分解率とした。

4.2.5 リソグラフィー評価

リソグラフィー評価用試料は、ベース樹脂にtBOC-PVP、溶解抑制剤にB-HQあるいはB-IP、酸発生剤にTPSTFを用いて作製した。4.0gのtBOC-PVP、1.1gのB-HQあるいは1.0gのB-IP、0.15gのTPSTFを30.0gのシクロヘキサノンに溶解させレジスト試料とした。これら試料をHMDS処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートで、115℃、180秒間Prebakeを行い薄膜を得た。次に、レジスト薄膜上に酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100（昭和電工（株）製）を塗布し、80℃、120秒間ベークした[6)~8)]。得られた薄膜にEB描画装置（（株）日立製作所製HL700D、加速電圧50Kev、4A/cm^2、4.0～21.5μC/cm^2）で露光した後、90℃、120秒間加熱処理（PEB:Post Exposure Baking）を行った。現像はNMD-3で50秒間行った。膜厚はエリプソメータで測定し、パターン寸法の測定やパターン形状の撮影はSEMにより行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 レジスト未露光部の溶解速度

溶解抑制剤に、炭酸エステルおよびカルボン酸エステルを用いた場合に、レジスト未露光部、レジスト露光部、未露光部モデル（tBOC-PVP/溶解抑制剤）および露光部モデル（PVP/溶解促進剤）の溶解速度を比較評価した。実際に用いた溶解抑制剤は、ﾊｲﾄﾞﾛｷﾉﾝ(HQ)の炭酸エステル(B-HQ)およびｲｿﾌﾀｰﾙ酸(IP)のエステル(B-IP)であ

る（Fig.4-2.3）。

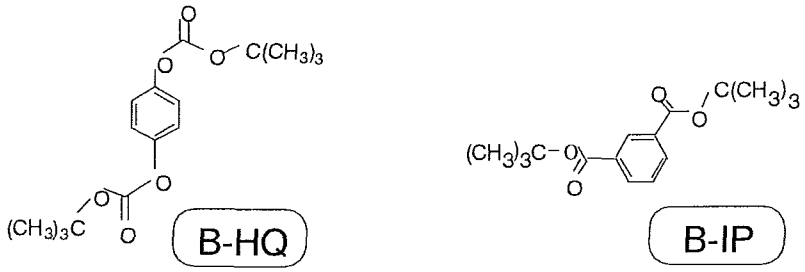


Fig.4-2.3 The examined dissolution inhibitors.

まず、未露光部モデル（tBOC-PVP/溶解抑制剤）の溶解速度を検討する。未露光部モデルの溶解速度の結果については、３－２章で記述しており本節では簡単に記す。

ベース樹脂（tBOC-PVP）に溶解抑制剤（B-HQあるいはB-IP）を添加すると、tBOC-PVPに比較し、溶解速度は低下した（Table 4-2.3の未露光部モデルの欄）。B-IPを添加した組成（tBOC-PVP/B-IP）の溶解速度は0.24nm/sで、tBOC-PVPの溶解速度の0.53nm/sに比較し、1/2以下になった。従って、溶解抑制剤のB-HQ、B-IPともベース樹脂に対する溶解抑止効果が存在することがわかった。

また、tBOC-PVP/B-IPの溶解速度（0.24nm/s）は、tBOC-PVP/B-HQの組成（0.40nm/s）の1/2程度で、B-IPはB-HQに比較しベース樹脂に対する溶解抑止効果が優れていることが明らかになった。

Table 4-2.3 The dissolution rate of model-composition unexposed film and exposed film. Prebake was carried out at 120℃ for 90s

Unexposed film		Exposed film		Dissolution
Model	Dissolution rate (nm/s)	Model	Dissolution rate (nm/s)	rate ratio
tBOC-PVP	0.53	PVP	95	180
tBOC-PVP/B-HQ	0.40	PVP/HQ	114	285
tBOC-PVP/B-IP	0.24	PVP/IP	212	880

ベース樹脂に溶解抑制剤を添加すると、未露光部モデルの溶解速度が低下する理由は以下の通りである。tBOC-PVPとB-HQの分子間およびtBOC-PVPとB-IPの分子間に、ある種の相互作用（PVP樹脂のOH基と溶解抑制剤のカルボニル基との間の水素結合を予想）が発生し[9]、アルカリ現像液に対するtBOC-PVP樹脂の溶解度が低下するためだと考えられる。

Table 4-2.4 The dissolution rate and dissolution rate ratio of 3C resists. Prebake was carried out at 120℃ for 90s and the exposure was 100mJ/cm^2 of deep UV radiation and PEB was carried out at 80℃ for 90s.

Resist	Dissolution rate(nm/s)		Dissolution
	Unexposed	Exposed	rate ratio
tBOC-PVP resist	0.04	30	750
B-HQ resist	0.07	66	940
B-IP resist	0.05	157	3140

次に、3成分レジストの未露光部の溶解速度について検討する。

溶解抑制剤としてB-IPを用いたレジスト（B-IP resist）の溶解速度は0.05nm/sで、溶解抑制剤を含まない2成分レジスト（ベース樹脂/酸発生剤、tBOC-PVP resist）の溶解速度の0.04nm/sより若干大きくなった（Table 4-2.4の未露光部の欄）。また、B-HQを用いたレジスト（B-IP resist）の溶解速度は0.07nm/sと、2成分レジスト（tBOC-PVP resist）の溶解速度よりもさらに大きくなった。しかしながら、これらの値は測定誤差の範囲内ですべて同等と考えられる。これは、酸発生剤のベース樹脂に対する溶解抑止効果が非常に大きいため[10),11)]、溶解抑制剤の抑止効果が現れにくかったことが原因であると考えられる。

以上、未露光部モデルおよび未露光部の溶解速度についてまとめる。ベース樹脂に溶解抑制剤を添加すると、未露光部の溶解速度は低下することが明らかになった。また、溶解抑制剤として、カルボン酸エステルのB-IPを用いる方が、炭酸エステル

のB-HQを用いるより、溶解抑止効果は優れていることがわかった。

4.3.2 レジスト露光部の溶解速度

レジスト露光部の溶解速度を検討した。最初に溶解抑制剤の露光後の状態を記述する。今回、溶解抑制剤として、炭酸エステルのB-HQとカルボン酸エステルのB-IPを評価した。炭酸エステルのB-HQが、露光により発生したプロトンと完全に反応して生成する化合物はﾊｲﾄﾞﾛｷﾉﾝ（HQ）であり、HQのpKaは、9.3, 11.1である。一方、カルボン酸エステルのB-IPが、露光により発生したプロトンと完全に反応して生成する化合物はｲｿﾌﾀｰﾙ酸（IP）であり、IPのpKaは、3.5, 4.5である。IPのpKa値はHQに比較し小さく、IPの方が酸性度は高い（Fig.4-2.4）。

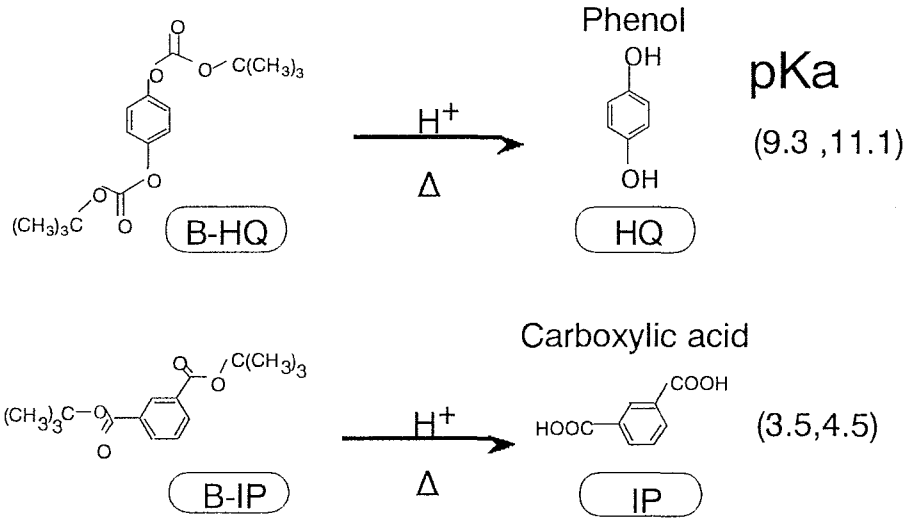


Fig.4-2.4 Reaction schemes of the examined dissolution inhibitors.

露光部モデルは、レジスト露光部の理想状態を模擬し、以下に示すベース樹脂/溶解促進剤の2成分からなる試料とした。ベース樹脂には、tBOC-PVPが露光で発生したプロトンと完全に反応したときに生成するﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)樹脂を用いた。溶解促進剤（溶解抑制剤が露光後に変化して生成する化合物）には、ﾊｲﾄﾞﾛｷﾉﾝ(HQ)とｲｿﾌﾀｰﾙ酸(IP)を用いた。よって、露光部モデルは、PVP樹脂／HQおよびPVP樹脂／IP

からなり、この露光部モデル膜のアルカリ現像液中での溶解速度を評価した。

PVP樹脂にIPあるいはHQを添加した露光部モデルの溶解速度は、PVP樹脂単体の溶解速度の95nm/sに比較し、高いことがわかった（Table 4-2.3の露光部モデルの欄）。また、PVP樹脂/IPの溶解速度は212nm/sで、PVP樹脂/HQの溶解速度の114nm/sより2倍程度高く、IPを添加する方がHQを添加するより溶解促進効果が大きいことが明らかになった。これは、IPがHQに比較しpKa値が小さい（酸性度が高い）ため、アルカリ現像液に対するPVP樹脂の溶解度が向上するからである。

溶解促進剤のpKa値が小さいほど、露光部のモデル膜（PVP樹脂/溶解促進剤）は、アルカリ現像液に対して溶解度が向上した。これは以下の理由による。酸性物質である膜へ、塩基性水溶液が拡散することにより、酸性物質と塩基性物質が中和し塩が生成し、現像液に溶出する。これにより、塩基性物質の自由体積が増加し、塩基性水溶液の拡散速度の増加が起こると考えられる。酸性物質のpKa値が小さい（酸性度が高い）ということは、塩基性物質との反応確率が高いということで、上記現象が起こりやすく、その結果、膜の溶解速度が増加したと考えられる。

次に、3成分レジスト（ベース樹脂/溶解抑制剤/酸発生剤）を実際に露光したときに生成するレジスト露光部の溶解速度を検討した。

溶解抑制剤を含む3成分レジスト(B-IP resist、B-HQ resist)の露光部の溶解速度は、溶解抑制剤を含まない2成分レジスト(ベース樹脂/酸発生剤、tBOC-PVP resist)の露光部の溶解速度（30nm/s）より大きかった（Table 4-2.4の露光部の欄）。これは、溶解抑制剤が、露光により発生したプロトンと反応して、ベース樹脂の溶解度を加速する溶解促進剤（酸）に変化するためである。また、溶解抑制剤にB-IPを用いたレジスト(B-IP resist)の露光部の溶解速度は157nm/sで、B-HQを用いたレジスト(B-HQ resist)の露光部の溶解速度の66nm/sより約2倍程度大きかった。これは、溶解抑制剤が分解したときに生成するIPがHQに比較しpKaが小さいため（酸性度が高いため）、アルカリ現像液に対する溶解度が向上するためである。

以上より、溶解抑制剤としては、カルボン酸エステルのB-IPを用いる方が炭酸エステルのB-HQを用いるより、レジスト露光部の溶解速度は大きくなることが明らかになった。

溶解抑制剤を用いたときのレジスト膜の溶解促進現象は次のように説明すること

ができる。大量のアルカリ水溶液に酸性膜を浸積することにより、水溶液中の塩基成分は、膜中の酸性度の高い分子に接近する。今回の場合、ベース樹脂のフェノールよりも、溶解抑制剤が変化して生成する溶解促進剤の方が酸性度が高いために、溶解促進剤の酸の方へ、優先的に塩基は働きかけると考えられる。このとき溶解促進剤の酸と水溶液中の塩基とが、衝突し中和反応を起こし塩が生成し、アルカリ水溶液に溶出する。溶解促進剤が最初に選択的に膜外へ放出されることで、膜に所々穴があいたような状態になり、残ったベース樹脂のPVPと塩基との反応確率が増加し、ベース樹脂自身の溶解が促進されると考えられる。

4.3.3 レジストの溶解速度比

次に、レジストコントラスト（未露光部と露光部の溶解速度比）について考察する。

ベース樹脂に溶解抑制剤を添加することにより、ベース樹脂単体に比較し、レジストコントラストが向上することがわかった（モデルでも3成分レジストにおいても）。これは、溶解抑制剤の添加により、未露光部の溶解速度が低下するだけでなく、露光部の溶解速度も増加するためである。

溶解抑制剤にカルボン酸エステル（B-IP）を用いた場合、レジストモデルでは溶解速度比が880、3成分レジストでは3140と非常に大きい値が得られた。ベース樹脂単体の場合、溶解速度比はモデルで180、レジストで750であり、これに比較すると5～4倍良好であった。従来のノボラック樹脂／ジアゾナフトキノン型のレジストでは、溶解速度比は1000以上の値が得られており[12]、この値に比較しても非常に良いといえる。

溶解抑制剤にB-IPを用いた方が、B-HQを用いるより、溶解速度比は約3倍程度大きくなることがわかった（モデル：B-HQ(285)→B-IP(880)、レジスト：B-HQ(940)→B-IP(3140)）。一般に、溶解速度比の大きいレジストは、高解像度になるといわれている[1]。従って、溶解抑制剤にカルボン酸エステル（B-IP）を用いたレジストの方が炭酸エステル（B-HQ）のものより、高解像度になることが予想される。実際のレ

ジスト特性の結果は4.3.4項に示す。

次に、3成分レジストの露光部において、溶解抑制基の分解率をIRで調べ、露光部の溶解速度との関係を明らかにした。

レジスト露光部は、レジスト膜にDeep UVを100mJ/cm^{2}照射、その後すぐにPEB（Post Exposure Baking）を80℃、90秒間行い作製した。その膜のIRを測定し、tBu基（1140cm^{-1}）の吸収量をPrebake前の膜と比較し、それより溶解抑制基の分解率を求めた（Table 4-2.5）。

その結果、溶解抑制剤を用いた3成分レジストの露光部のtBOC基の残存率は0%に対し、2成分レジスト（ベース樹脂/酸発生剤、tBOC-PVP resist）の場合は15%のtBOC基が残存していることがわかった。これは溶解抑制剤がベース樹脂に対して可塑剤として働き、tBOC基の分解性を高めたためだと判断される。

従って、溶解抑制剤の添加は、未露光部の溶解速度の低下のみならず、露光部の溶解抑制基の分解性を向上させ、露光部の溶解速度を増加させるという優れた効果を有することが明らかになった。

Table 4-2.5 The comparison of the dissolution rate and the decompsition of tBu group of model-composition resist with those of 3C resist in exposed film

Dissolution Inhibitor	Dissolution rate(nm/s)		tBu group(%) [a]	
	Model	Resist	Model	Resist
None	95	30	0	15
B-HQ	114	66	0	0
B-IP	212	157	0	0

[a] Residue of tBu group exposed to 100mJ/cm^2 of deep UV radiation and postbaked at 80℃ for 90s; measured by FT-IR. The peak intensities of tBu absorption at 1140cm^{-1} was normalized with benzene ring at 1510cm^{-1}.

3成分レジストの露光部の溶解速度は、露光部モデルの溶解速度より、3種類のサンプルすべてにおいて低くなることが、Table 4-2.5よりわかった。露光部モデルに

は完全に分解した化合物（PVP樹脂、PVP樹脂/HQ、PVP樹脂/IP）を用いているのに対し、3成分レジストの露光部は未露光部を実際に露光、PEBして作製しているため、溶解抑制基が完全に分解せず残存することが上記の原因だと予想した。

しかしながら、IRの結果より、溶解抑制基は完全に分解していることが明らかになった（ベース樹脂単体(tBOC-PVP resist)に関しては、15%の溶解抑制基が残存しているが）。3成分レジストと露光部モデルの初期の組成の違いとしては、酸発生剤の有無がある。従って、3成分レジストの露光部の溶解速度が、露光部モデルの溶解速度より低かった理由は、露光後も酸発生剤が分解せずに一部残存するためだと考えられる[10]。酸発生剤は溶解抑制剤に比較し、溶解抑止効果が非常に大きいことは、３－３章および本章の4.3.1項で判明している。また、レジスト未露光部の溶解速度が、酸発生剤の3wt%の添加で約1/10程度になることが、Table 4-2.3とTable4-2.4の未露光部の溶解速度の比較からも明らかであり、これからも酸発生剤の溶解抑止効果の大きさが伺える。

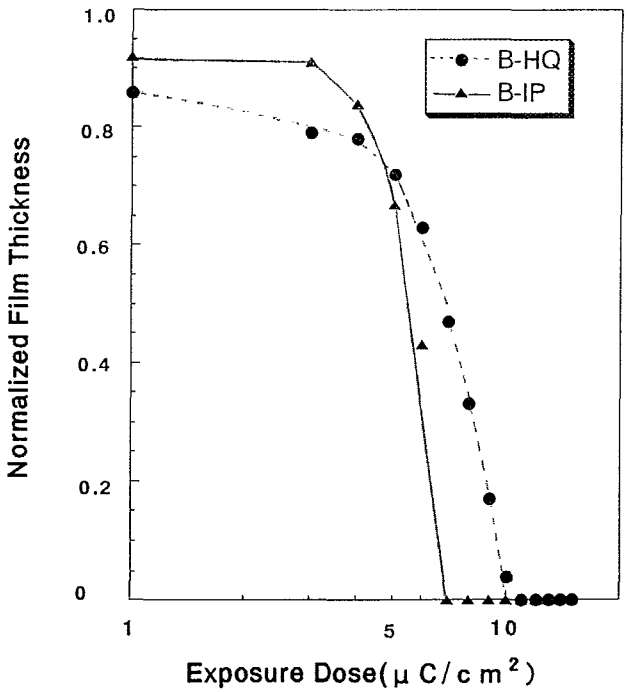
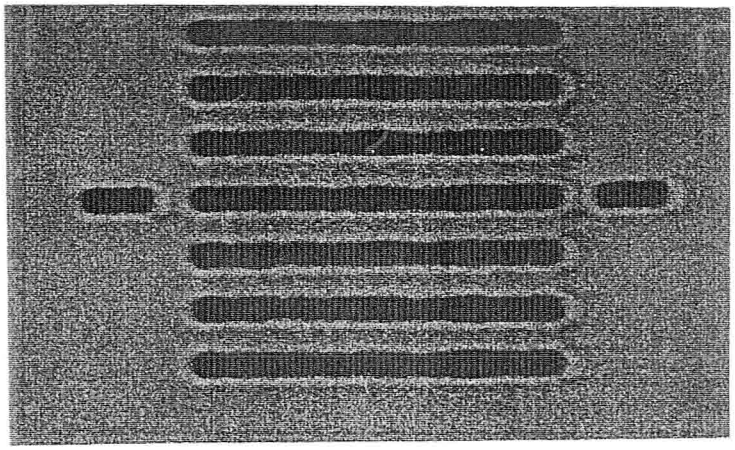


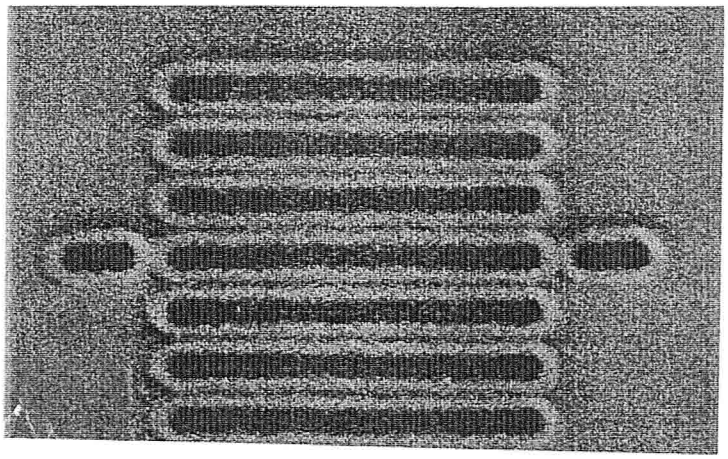
Fig.4-2.5 Sensitivity curves of the resit consisting of B-IP and B-HQ.

4.3.4 レジスト特性

次に、ﾊｲﾄﾞﾛｷﾉﾝの炭酸ｴｽﾃﾙ(B-HQ)およびｲｿﾌﾀｰﾙ酸ｴｽﾃﾙ(B-IP)を溶解抑制剤に用いたレジストのレジスト特性を評価した。このときの感度曲線をFig.4-2.5に示した。



(a)



(b)

Fig.4-2.6 SEM photograph of 0.2μm L&S pattern profile for (a)B-IP resist (Dose;13.0μC/cm^2) and (b)B-HQ resist (Dose;20.0μC/cm^2). EB acceleration voltage was 50 keV and the initial film thickness was 520nm.

B-HQを用いたレジストのE_{th}感度は12.0μC/cm^2、膜べりは14%、一方、B-IPを用いたレジストのE_{th}感度は7.0μC/cm^2、膜べりは9%であり、B-IPを用いたレジストの方が、レジスト特性に優れていることがわかった。

Fig.4-2.6に、両レジストを用い作製したパターンのSEM写真（上方から）を示した。B-IPを用いたレジストの方が、パターンプロファイルが鮮明で高解像度であることがわかった。次に、B-IPを用いたレジストのL&Sパターンの断面SEM写真をFig.4-2.7に示した。初期膜厚520nmのときに、最小寸法で、0.14μmという微細パターン（17.5μC/cm^{2}照射）が得られることがわかった。

溶解抑制剤には、露光部の溶解速度が大きくなるｲｿﾌﾀｰﾙ酸ｴｽﾃﾙを用いる方が、レジストは高解像度になることが明らかになった。

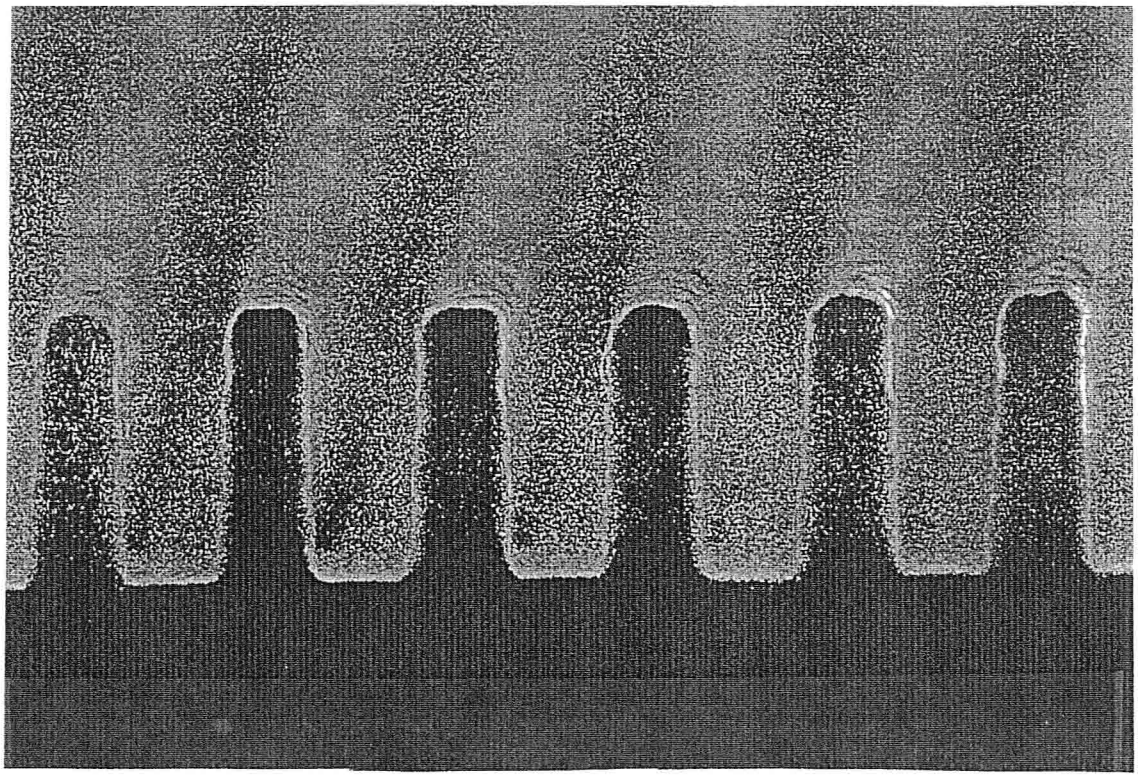


Fig.4-2.7 SEM photograph of 0.14μm l&s pattern profile for the resist consisting of B-IP.
EB acceleration voltage was 50 keV, the dose was 17.5 μc/cm^2 and the initial film thickness was 520nm.

4.4 結言

高解像度レジストを実現するには、未露光部の溶解速度が小さく、露光部の溶解速度が大きいことが重要である。今回、溶解抑制剤に、ﾊｲﾄﾞﾛｷﾉﾝのOH基をtBOC化した化合物（B-HQ）とｲｿﾌﾀｰﾙ酸をtert-ブチル基でエステル化した化合物(B-IP)を選択し、実際の3成分レジスト（ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤）における溶解速度とレジスト特性について評価した。

溶解抑制剤の添加により、未露光部の溶解速度は低下した。また、溶解抑制剤は露光で発生したプロトンと反応して、フェノール，カルボン酸に変化し、アルカリ水溶液に可溶になった。しかも、フェノール，カルボン酸は低分子量のためアルカリ水溶液に対する溶解度が高く、ベース樹脂の溶解度を加速する溶解促進剤になることが明らかになった。さらに、溶解抑制剤の添加により、露光後のベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC基の分解性が向上することがわかった（溶解抑制剤の可塑剤効果）。

従って、溶解抑制剤の添加は、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作用し、3成分レジスト（ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤）の溶解抑制剤の重要性が明らかになった。

また、溶解抑制剤には、カルボン酸エステルを用いる方が炭酸エステルを用いるより、未露光部の溶解速度の低下の点でも、露光部の溶解速度の向上の点でも有効であることが明らかになった。

カルボン酸エステルのB-IPを溶解抑制剤に用いた3成分レジストにおいて、初期膜厚520nmのときに、最小寸法で、0.14μm L&Sという微細パターン（17.5μC/cm^{2}照射）が得られることがわかった。

第４章の引用文献

1) N.Kihara, T.Ushiroguchi, T.Tada, T.Naito, S.Saito and O.Sasaki, Proc. SPIE, 1672, 197(1992).

2) 堀邊英夫，熊田輝彦，久保田繁，高分子論文集，53, 1,57(1996).

3) 日本化学会編，”化学便覧”，基礎編，丸善，東京，p.317(1984).

4) 堀邊英夫，熊田輝彦，電子情報通信学会論文誌，J79-C-Ⅱ，8, 422(1996).

5) H.Ito, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 24, 2971 (1986).

6) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H.Morimoto, J. Photopolym. Sci. Technol., 6, 4, 571(1993).

7) T.Kumada, Y.Tanaka, A.Ueyama, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H. Morimoto, Proc. SPIE, 1925, 31(1993).

8) T.Fujino, H.Maeda, Y.Kimura, H.Horibe, Y.Imanaga, H.Sinkawata, S.Nakao T.Kato, Y.Matsui, M.Hirayama and A.Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 35, Part1, 12A, 6320(1996).

9) M.Koshiba, Technical Papers of Regional Technical Conference, Ellenville, 235(1988).

10) Horibe, T.Kumada, S.Kubota and Y.Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., 34, Part1, 8A, 4247(1995).

11) H.Ito and E.Flores, J. Electrochem. Sci., 135, 2322 (1988).

12) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa, S.Kishimura and H.Nagata, J. Photopolym. Sci. Technol., 4, 3, 469(1991).

第５章
酸発生剤の設計－レジスト高感度化－

5.1 緒言

EB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256MDRAM等の先行開発や、マスクを用いないで作製するカスタムICの製造に使用されている。EBリソグラフィーの最大の問題点は、光リソグラフィーに比較しスループットが低いことである。

EB直接描画に要する時間（T）は、一般に(1)式で表すことができる。

T＝(チップ数)×(ビームショット数)×(セトリング時間＋ショット時間)　(1)

(1)式において、チップ数、ビームショット数は描画パターンによって一定であり、セトリング時間は装置固有の値である。同一装置下で、スループットの向上を図るには、ショット時間を小さくする必要がある。

ショット時間は(2)式で表され、

ショット時間＝(レジストへの照射量)/(電流密度)　(2)

これを小さくするには、電流密度を大きくする、もしくはレジストへの照射量を小さくすることになる。電流密度を大きくしてショット時間を小さくすると、電子ビーム鏡筒内で電子相互のクーロン散乱の影響により電子ビームに惚けが生じ高解像度が得られない。そこでレジストへの照射量を小さくすることが必要となり、レジストの高感度化が要求される。

最近、高感度化が可能なレジストとして注目されているのが化学増幅型レジスト

であり、1982年にItoらにより考案された[1),2)]。従来のレジストではEBエネルギーは直接化学反応を起こすのに使用されるが、化学増幅型レジストではEBエネルギーは酸発生剤から酸を発生させるのにだけ使用される。すなわち、従来のレジストでは1つの光子で最大1つの反応しか起きないが、化学増幅型レジストの場合は1つの酸が多くの反応に寄与できる[3),4)]。化学増幅型レジストは露光後の熱処理(PEB:Post Exposure Baking)により酸を触媒とした反応を行うので、結果として、高感度になる。

化学増幅型レジストの登場により、従来の代表的なEBレジスト(PMMA系レジスト)に比較し約10倍程度の感度の向上が図れたが、EB直接描画レジストとしてはさらに感度の向上が望まれる。PMMA系レジストの感度は、20KeVの電子エネルギーで100 $\mu C/cm^2$程度と低いことが報告されている[5)]。

本章では、化学増幅型レジストの感度に最も影響を与えうる酸発生剤（オニウム塩）の材料設計指針を提示した。これまで、酸発生剤にオニウム塩を用いた化学増幅型レジストは数多く報告されているが、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、レジスト感度に与える影響を検討した報告は少ない[6)]。

5.2 実験

5.2.1 レジスト材料

ベース樹脂：ベース樹脂として、ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)のOH基の一部分をtert-ブトキシカルボニル(tBOC)基で保護した化合物（tBOC-PVP）を合成し用いた[7)]。tBOC-PVPのtBOC化率として22%前後のものを用いるとレジスト感度、解像度として良好であることが、これまでの研究から判明しており[8)]（本論文では第２章で記述）、今回、23.8%のものを用いた。tBOC化率は、TGA（PERKIN ELMER社製 TGA-7）を用いて求めた[9)]。PVPは、丸善石油化学（株）から購入したPHM-C(Mw=5200, Mn=2700)を

用いた。

溶解抑制剤：溶解抑制剤は、イソフタール酸(IP)のtert-ブチルエステル化合物(B-IP)を用い、この化合物は、ピリジン存在下で、Isophthaloyl chlorideとtert-butyl alcoholとを反応することにより合成した。

酸発生剤：今回評価した酸発生剤は、すべてオニウム塩で、ミドリ化学（株）より購入した。用いた酸発生剤とその化学構造をFig.5.1に、また、その化学的性質（分子量、融点）をTable 5.1に示した。

今回評価した化学増幅ポジ型3成分EBレジストの成分をFig 5.2に示した。

Fig. 5.1 The examined acid generators.

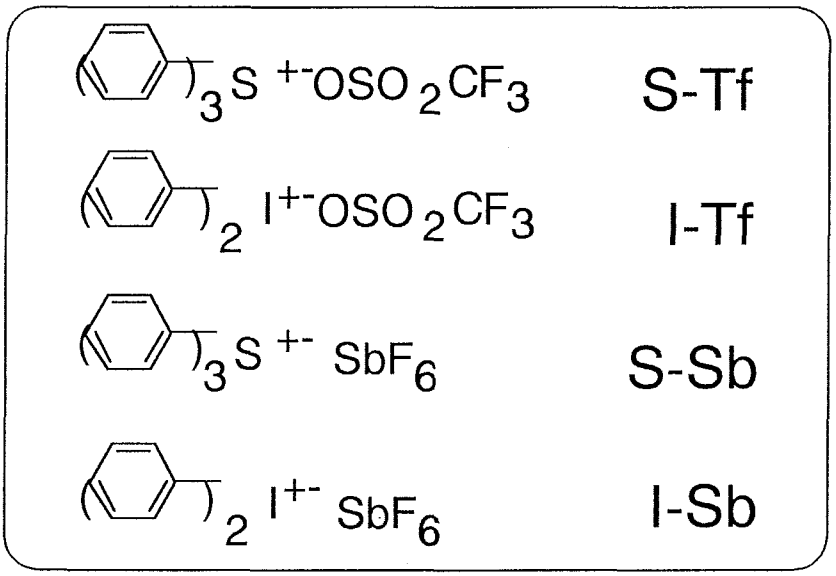


Table 5.1 Molecular weight and melting point of Acid generators

Acid generators	Abbreviation	Mw	m.p. (℃)
Triphenylsulfonium triflate	S-Tf	412	132～134
Diphenyl(p-methoxyphenyl)sulfonium triflate	CH_3O-S-Tf	529	102～104
Diphenyliodonium triflate	I-Tf	430	178～179
Di(p-butylphenyl)iodonium triflate	Bu-I-Tf	542	162～166
Triphenylsulfonium antimonate	S-Sb	499	177～178
Diphenyliodonium antimonate	I-Sb	517	108～110

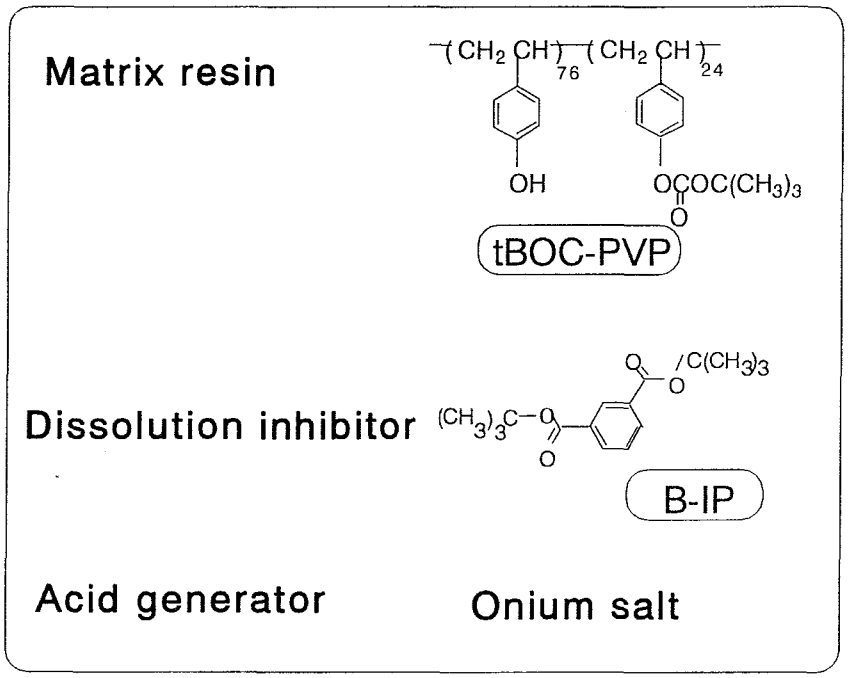


Fig.5.2 The three-component chemically amplified resist.

5.2.2 レジスト特性評価

試料：酸発生剤の濃度を変えて評価する試料は、酸発生剤にﾄﾘﾌｪﾆﾙｽﾙﾌｫﾆｳﾑﾄﾘﾌﾚｰﾄ（S-Tf）を用いた。*S-Tf(3wt%)*というレジストは、ベース樹脂（tBOC-PVP）と溶解抑制剤（B-IP）を加えた試料にそれらの合計質量に対して3wt%のS-Tfを添加したものである。すなわち、*S-Tf(3wt%)*のレジストは、8.0gのtBOC-PVPと2.0gのB-IPおよび0.3gのS-Tfとを、60.0gのシクロヘキサノン溶媒に溶解させ作製したものである。他の濃度の酸発生剤の場合も上記割合に従い作製した。

酸発生剤の種類を変えて評価する試料は、ベース樹脂（tBOC-PVP）と溶解抑制剤（B-IP）に酸発生剤（*S-Tf, CH_3O-S-Tf, I-Tf, Bu-I-Tf, S-Sb, I-Sb*）を3wt%添加した。すなわち、8.0gのtBOC-PVPと2.0gのB-IPおよび0.3gの酸発生剤とを、60.0gのシクロヘキサノン溶媒に溶解させ作製したものである。

レジスト塗布：試料をヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理したシリコンウエハ上にスピンコートし、120℃のホットプレートで180秒間加熱（Prebake）し、約500nmの薄膜を得た。化学増幅型レジストは表面難溶化層が生成しやすいので、これを防止するため酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100（昭和電工（株）製）

をレジスト薄膜上に塗布し、80℃，120秒間ベークした[10)~12)]。

EB露光：EB描画装置（（株）日立製作所製HL700D，加速電圧50KeV，4A/cm^2）を用いて照射した後、露光後の熱処理（PEB:Post Exposure Baking）を80℃、120秒間行った。照射量はプログラムの関係上、2.0～19.5μC/cm^{2}とした。

PEBは上記80℃、120秒間が標準であるが、PEB条件を変えてレジスト感度を評価する場合は、以下のような条件でも行った。なお、この場合の試料は*S-Tf(3wt%)*のレジストである。

PEB条件：80℃,300秒間、80℃,600秒間、90℃,120秒間、100℃,120秒間。

現像：現像はコータデベロッパー装置（東京エレクトロン（株）製 Mark V）で行い、現像液としてﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾊｲﾄﾞﾛｵｷｻｲﾄﾞ(TMAH) 2.38wt%水溶液（東京応化（株）製 NMD-3）を使用し、50秒間の処理を行った。

測定：膜厚はエリプソメータ(5点)で測定した。パターン寸法の測定は、9本の0.2μm L&Sのレジストパターンを作製し、5本目のレジストパターンの抜き寸法をSEMにより測長し行った。

5.3 結果と考察

5.3.1 PEB条件とレジスト感度との相関

PEB時間を変えた場合のレジスト（*S-Tf(3wt%)*）の感度曲線をFig.5.3に示した。レジスト感度は、PEB時間の増加により向上することが明らかになった。このとき、PEB時間を変化せてもコントラスト（感度曲線の傾き）はあまり変化しなかった。

PEB時間の増加によるレジスト高感度化の理由を考察する。EB露光で発生した酸は露光後の熱処理（PEB:Post Exposure Baking）時に拡散し、その拡散距離はPEB時間の増加により大きくなる。従って、酸の拡散距離が増加すれば、酸と溶解抑制基（tBOC基、tButyl基(tBu基)）との衝突頻度（反応量）が向上するため、同じ量の反応を起こさせるには、レジストに与えるEB照射量が少なくてすみ、結果として、レ

ジストは高感度になると考えられる。

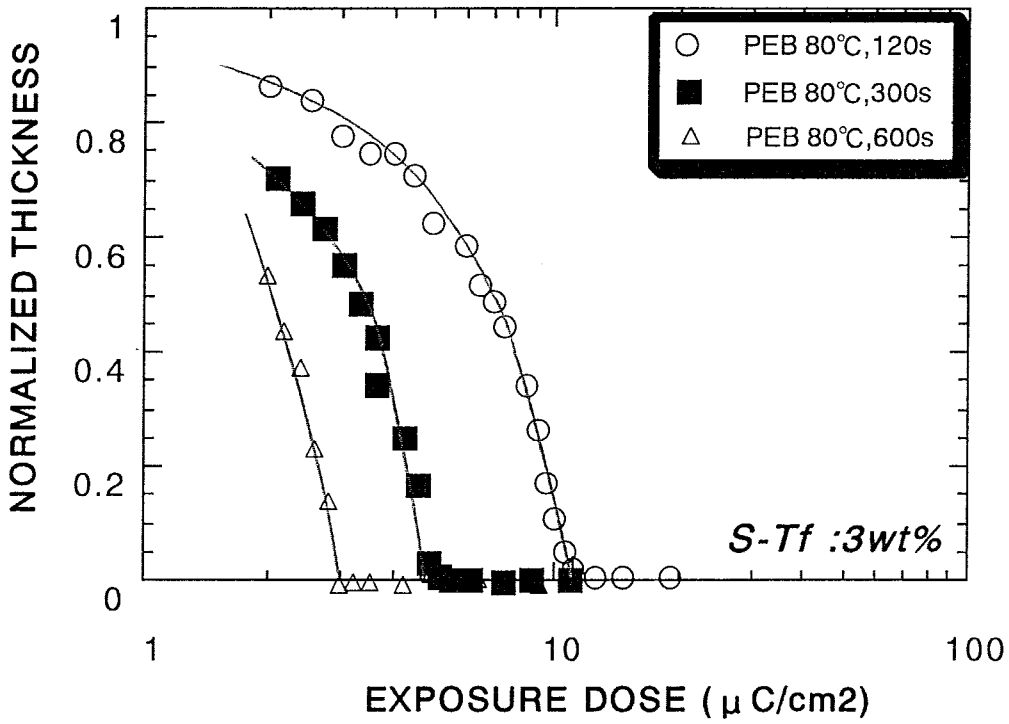


Fig.5.3 Dependence of sensitivity curve upon PEB time.
Acid generator was *S-Tf(3wt%)*.

Fig.5.4にPEB温度を変えたときのレジスト（*S-Tf(3wt%)*）の感度曲線を示した。レジスト感度はPEB温度を上げることにより向上することがわかった。PEB温度を10℃上げるとレジスト感度は約2倍程度向上し、レジスト高感度化に対するPEB温度の効果は大きかった。また、このときのコントラスト（感度曲線の傾き）はPEB温度によって変化し、PEB温度が高いほど大きかった。

PEB温度の高温化によるレジスト高感度化は、アレニウス式における反応速度定数が増加し、酸と溶解抑制基との反応効率が向上するためだと考えられる。酸と溶解抑制基との反応は、PEB時間の長時間化でも増加するが、この場合は反応速度そのものは変化せずトータルの反応量が時間により増加する。従って、PEB温度を高温化させた方が酸と溶解抑制基との反応効率そのものが向上したぶん、感度の向上幅が大きかったと考えられる。

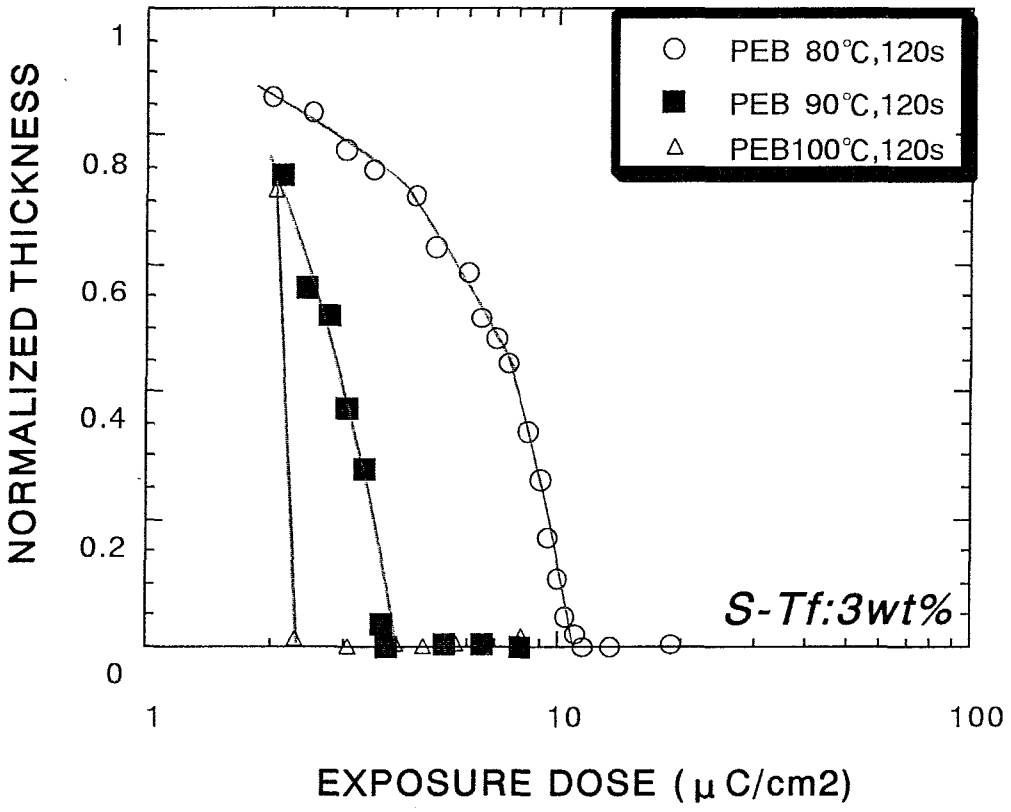


Fig.5.4 Dependence of sensitivity curve upon PEB temperature. Acid generator was *S-Tf(3wt%)*.

5.3.2 PEB条件とプロセス裕度との相関

次に、上記レジストに関して、実際のプロセスに対する適合性を評価した。評価法は、パターンの仕上がり寸法の変動を設計値（0.2μmスペース）の±10%以下に抑えられるEB露光量の許容範囲（以下プロセス裕度と呼ぶ）を実験により求めることで行った。

PEB時間およびPEB温度を変えたときの、0.2μm L&Sのスペースパターンの EB露光量依存性を示した（Fig.5.5、Fig.5.6）。Table 5.2に、各々のPEB条件でのレジスト未露光部の膜べり量とFig.5.5 、Fig.5.6から求めた感度とをまとめて示した。感度は、E_{th}（大面積(1mm^2)のパターンが作製される露光量）とE_0（0.2μmのスペースパターンが作製される露光量）で表した。

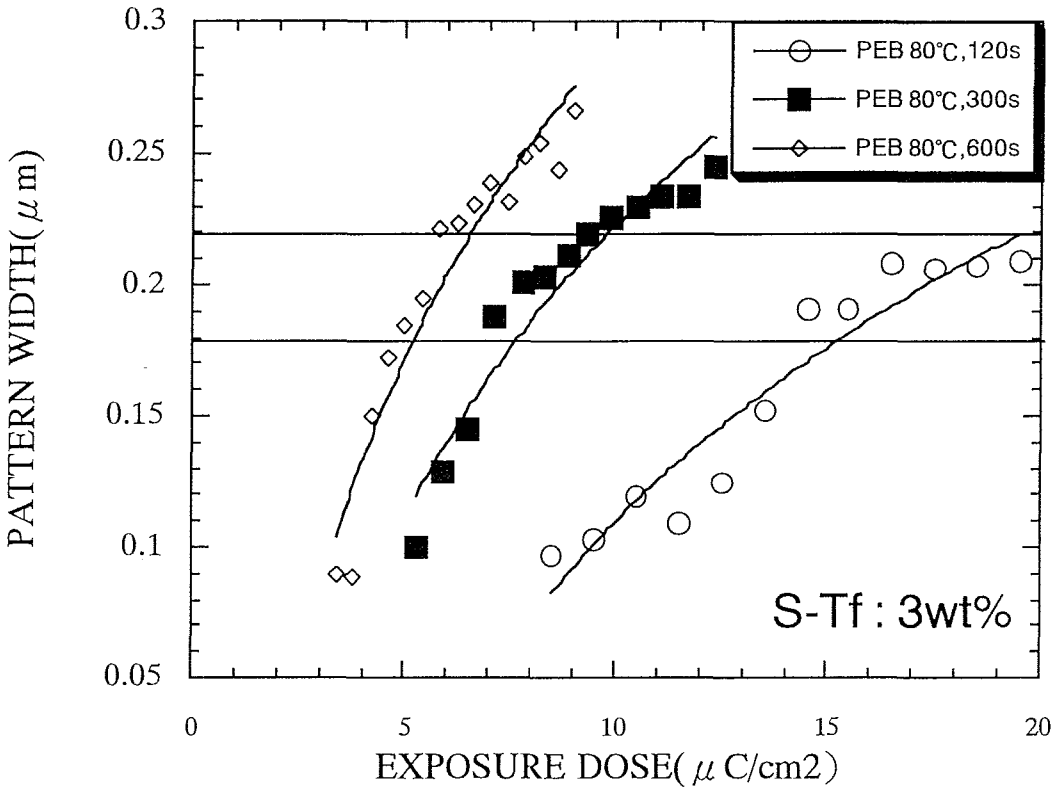


Fig.5.5 Relationship between pattern width and exposure dose with regard to PEB time. Acid generator was *S-Tf(3wt%)*.

Fig.5.5、Fig.5.6のグラフの傾きがレジストの「プロセス裕度」を意味する。プロセス裕度とは、EB露光量を変化させたときに、目的の寸法(ここでは0.2μmスペース)に対し±10%以内の寸法変動(0.18～0.22μmスペース)に抑えられるEB露光量をいう。本グラフでは傾きが小さいほどプロセス裕度の数値は大きくなる。プロセス裕度が大きければ、プロセス条件の変動に対してもほぼ同じ寸法が得られるので使い勝手の良いレジストになる。

第２章において、開発レジストにおけるベース樹脂（tBOC-PVP）のtBOC化率とレジスト解像度との関係について報告した[8]。tBOC-PVPのtBOC化率が高いレジストほど、断面SEMの観察ではパターン形状が矩形に近く高解像度であった。このとき、プロセス裕度はtBOC化率が高いレジストほど大きいという結果であった。従って、レジスト解像度とプロセス裕度とは密接に関係していると考えられ、高解像度レジス

トではプロセス裕度が大きくなる。以上より、プロセス裕度の大きいレジストは、パターン形状が矩形になりやすく高解像度レジストになると考えられる。

Fig.5.5、Fig.5.6より、PEB時間の長時間化およびPEB温度の高温化とともに、グラフの傾きは急になり、プロセス裕度が小さくなることが明らかになった。

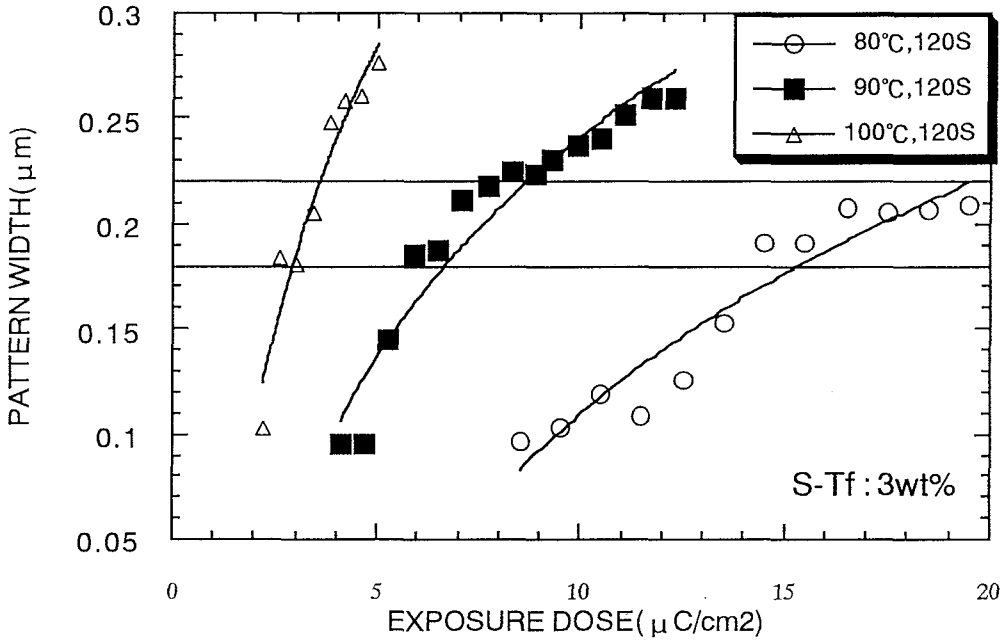


Fig.5.6 Relationship between pattern width and exposure dose with regard to PEB temperature. Acid generator was *S-Tf(3wt%)*.

PEB時間、PEB温度とプロセス裕度との関係について考察する前に、プロセス裕度とレジスト解像度との関係について考察する。一般に高解像度レジストとは、微細パターンを形状良く作製できるレジストである。単に細いパターンを作製しようとすれば、露光量を増加する（オーバードーズ）あるいは、現像条件を強めれば（オーバー現像）可能だが、この場合のパターン形状は台形（扇形）になり、次の工程であるエッチングやドーピングに対し悪影響を与える。従って、要求されるレジストとしては、パターン形状が良好（矩形）で、しかも微細なパターンを解像できるレジストである。プロセス裕度の大きいレジストなら、露光量のふれに対してパターン幅の変動が小さくなる。実際のパターン作製時、レジストに照射される露光量

は0か100%ではなく、その中間領域が存在する。その中間領域の露光量でパターンが形成されればパターン形状は悪化する。従って、プロセス裕度の大きいレジストとは、反応が非線型に起こることを意味し、プロセス裕度の大きいレジストを使用すればパターン形状が矩形になりやすく好ましい。

今回、PEB時間の長時間化およびPEB温度の高温化によりプロセス裕度は小さくなった。すなわち、PEB時間、PEB温度の増加により、レジスト解像度は悪化すると考えられる。PEB時間、PEB温度の増加により露光で発生した酸の拡散距離は大きくなるわけだが、その場合、拡散は均一に起こり縦方向だけではなく横方向にも起こる。よって、PEB条件が強すぎた場合、横方向に拡散し過ぎた酸は、一部未露光領域にまで浸入し、解像度の悪化につながったと考えられる。

一般に、高解像度レジストは、溶解すべき領域は溶解し残存すべき領域は残存することが好ましいので、レジストの溶解速度比（露光部の溶解速度／未露光部の溶解速度）としては大きくなる。Table 5.2より、レジスト未露光部の膜べり量はPEB時間の長時間化、PEB温度の高温化により増加していることがわかる。特にPEB

Table 5.2 Dependence of sensitivity of the resist[1], process latitude and film thickness loss upon PEB condition

PEB condition	80℃ 120s	80℃ 300s	80℃ 600s	90℃ 120s	100℃ 120s
E_{th} (μC/cm^2)	10.2	4.7	3.0	3.8	2.2
E_0[2] (μC/cm^2)	17.4	8.7	5.9	7.5	3.2
Process latitude[3] (%)	12.9	11.6	11.4	11.8	9.9
Thickness loss[4] (nm)	50.0	60.0	60.0	65.0	90.0

1)The resist was prepared by dissolving 8.0g of tBOC-PVP, 2.0g of B-IP and 0.3g of S-Tf in 60.0g of cyclohexanone.

2)E_0 is EB exposure dose at which 0.2 μm space is got.

3)The process latitude is got from the space width as a function of exposure dose. The acceptable change of space width is less than ±10% of 0.2 μm L&S.

4)The initial film thickness is 520 nm. These data is film thickness loss after development.

温度の高温化による膜べり量の増加は大きかった。レジスト未露光部の膜べり量が大きいということは、未露光部の溶解速度が大きいことを意味し、レジストの溶解速度比としては低下し、レジスト解像度は悪化することになる。特に、PEB100℃、120秒間の場合、膜べり量が90nmと他のPEB条件の場合に比較し大きく、その場合プロセス裕度も9.9%しかなかった。

以上の理由より、PEB時間の長時間化およびPEB温度の高温化により、レジスト解像度は悪化し、その結果、プロセス裕度は低下したと考えられる。

次に、レジスト未露光部がEB照射を行わないのに、現像後、一部溶解し膜べりする理由を考察する。化学増幅型レジストの溶解抑制基は、EB照射を行わなくても加熱だけでも分解し、アルカリ可溶性物質に一部変化することを３－１章で報告した[13]。従って、今回もPEB時間の長時間化およびPEB温度の高温化により、レジスト未露光部の分解が増加し、アルカリ可溶性物質に変化し、その結果、膜べり量が増加したと考えられる。

5.3.3 レジスト感度の酸発生剤濃度依存性

酸発生剤(オニウム塩)の分解メカニズムは、Dektarら[14]、Pappas[15]、津田ら[16]により報告されている。代表的な分解例を以下に示した。

$$Ph_2I^{+-}X \xrightarrow{h\nu} Ph^+ + PhI + X^- \xrightarrow{HY} PhY + PhI + H^+X^-$$

$$Ph_3S^{+-}X \xrightarrow{h\nu} Ph^+ + Ph_2S + X^- \xrightarrow{HY} PhY + Ph_2S + H^+X^-$$

$$(X^- = SbF_6^-,\ CF_3SO_3^-)$$

今回評価した酸発生剤も上記メカニズムにしたがい分解し、Fig.5.7に示すようにベース樹脂（tBOC-PVP）と反応すると考えられる。

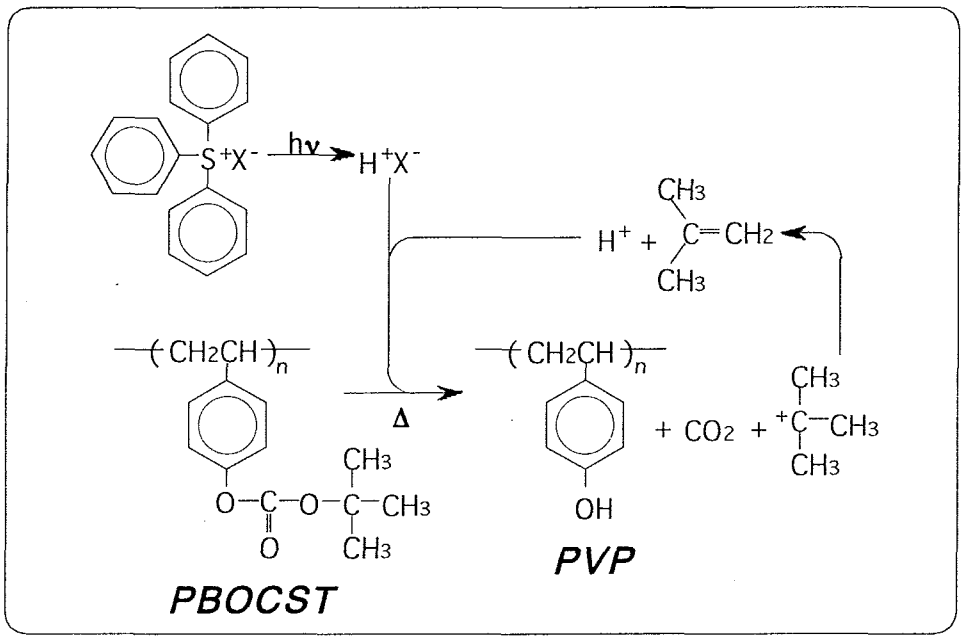


Fig.5.7 Dissolution mechanism of chemically amplified resist.

レジスト感度に与える酸発生剤の濃度依存性を調べるために、酸発生剤にS-Tfを用い添加濃度を変えて、作製したレジストの感度曲線をFig.5.8に示す。今回の最大照射量は19.5μC/cm²である。

酸発生剤濃度1wt%の場合のレジストのE_{th}感度は19.5μC/cm²以上（感度曲線より推定：約22μC/cm²）、2wt%の場合は17.0μC/cm²、3wt%の場合は11.5μC/cm²、5wt%の場合は10.0μC/cm²、7wt%の場合は8.5μC/cm²と、酸発生剤の濃度が高くなるにつれレジスト感度は向上することがわかった。これは酸発生剤の濃度が高いほど、同量のEB照射により発生する単位体積当たりの酸の量が多くなり、同じ酸濃度にするには酸発生剤の添加量が多いほどEB照射エネルギーが少なくてすむからだと考えられる。

一方、酸発生剤濃度が10wt%の場合は、レジストのネガ化現象が観察された。これは、10wt%の場合酸発生剤濃度が高すぎて、酸がtBOC基、tBu基の分解に携わるだけではなく、一部、ベース樹脂（tBOC-PVP）のα位の水素引き抜きやフェニルラジ

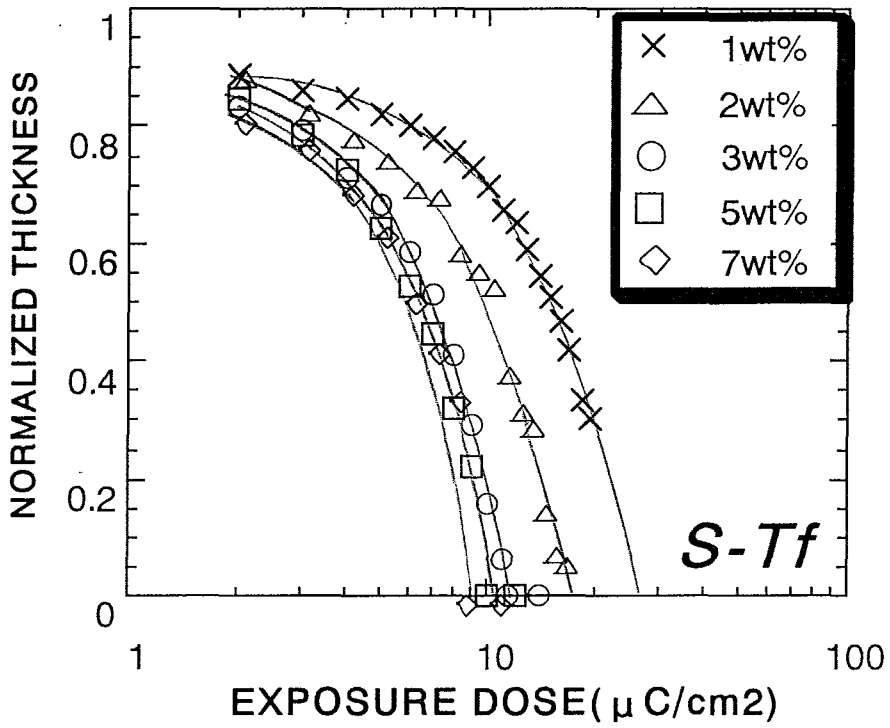


Fig.5.8 Dependence of sensitivity curve upon concentration of acid generators (S-Tf).

カル等を発生させ、これらによる架橋反応が起こるためと考えられる。本系における化学反応は、酸がtBOC基やtBu基の分解を引き起こす反応とフェニルラジカル等の副生成物による架橋反応とが競争反応で起こっていると考えられる。分解反応はあるレベルで飽和に達するが架橋反応は無限に進行するため、酸生成量が多くなるに従って架橋反応の割合が分解反応を上回り、酸発生剤濃度が10wt%のときレジストのネガ化が起こったと考える。上野らによれば、ベース樹脂にtBOC-PVPを、酸発生剤にオニウム塩を用いた場合、光照射量が高いところで不溶化が起こることが報告されている[17]。また、筆者らのグループでも、PVP樹脂単体に、EB照射後アルカリ現像するとネガ型レジストになることを報告している[18]。上記の結果から、1wt%、2wt%の酸発生剤濃度では、レジスト感度が低く、10wt%ではレジストのネガ化が生じるため、酸発生剤濃度としては、3〜7wt%が良好であることがわかった。

この酸発生剤（*S-Tf*）の濃度のレジストについて、0.2μm L&Sのパターン寸法（スペース部）のEB露光量依存性を評価した（Fig.5.9）。Table 5.3に、Fig.5.8から求めた感度とFig.5.9より得られたプロセス裕度とをまとめて示した。0.2μm

L&Sのパターン寸法に対する最適露光量（E_0）は、3wt%で17.0μC/cm²、5wt%で14.3μC/cm²、7wt%で13.2μC/cm²、また、プロセス裕度はそれぞれ12.9%、23.5%、23.8%であった。酸発生剤濃度が高いほど、高感度でかつプロセス裕度が大きいことがわかった。

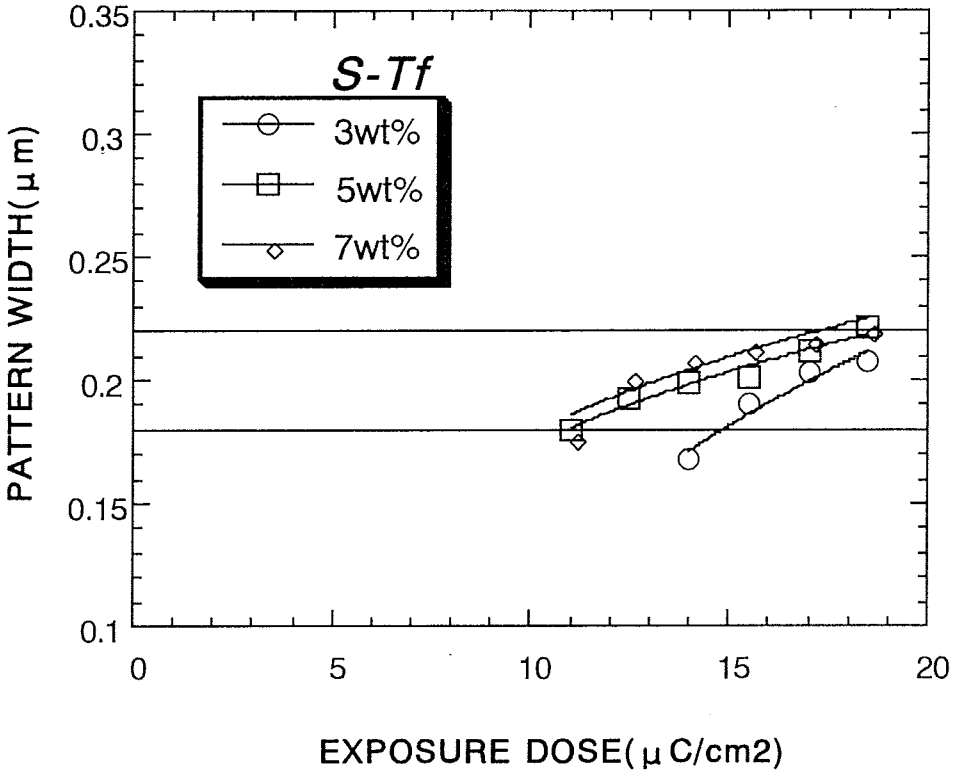


Fig.5.9 Relationship between pattern width and exposure dose with regard to concentration of acid generators (*S-Tf*).

次に、酸発生剤濃度が高いレジストほどプロセス裕度が大きくなる理由を考察する。酸発生剤の添加によりレジストの溶解速度は低下し、酸発生剤そのものが大きな溶解抑止効果を有することは４－３章で報告した[19]。従って、レジスト未露光部においては、酸発生剤の添加によりレジストの溶解速度は大きく低下する。一方、露光部においては、光照射により酸発生剤の大部分は酸に変化するので、レジストの溶解速度の低下は少ない。従って、レジストのコントラスト（露光部と未露光部の溶解速度比）としては、未露光部の溶解速度の低下が大きいぶん、増加すること

になる。

よって、酸発生剤の添加量が多くなるほど、未露光部の膜べり量が低下し、レジストの溶解速度比が大きくなり、レジスト解像度は向上することになる。5.3.2項で記述したように、レジスト解像度が良好なものはプロセス裕度が大きくなる。よって、今回、酸発生剤濃度が高いレジストは、解像度が向上し、その結果プロセス裕度が大きくなったと考えられる。

Table 5.3 Dependence of sensitivity of the resist[1] and process latitude upon S-Tf concentration

S-Tf content(wt%)	1	2	3	5	7	10
E_{th} ($\mu C/cm^2$)	>19.5	17.0	11.5	10.0	8.5	-
E_0[3] ($\mu C/cm^2$)	-	-	17.0	14.3	13.2	-[2]
Process latitude[4](%)	-	-	12.9	23.5	23.8	-

1)The resist was prepared by dissolving 8.0g of tBOC-PVP, 2.0g of B-IP and S-Tf in 60.0g of cyclohexanone.
2)The positive-tone resist was changed to negative-tone resist.
3)E_0 is EB exposure dose at which 0.2μm space is got.
4)The process latitude is got from the space width as a function of EB exposure dose. The acceptable change of space width is less than ±10% of 0.2μm L&S.

5.3.4 酸発生剤の種類とレジスト感度との相関

次に、酸発生剤（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、レジスト感度に与える酸発生剤の影響を検討した。各々の酸発生剤を3wt%添加したときの、レジストの感度曲線をFig.5.10に示す。酸発生剤の種類によるレジスト感度の差を議論するには、同じmol数でないと厳密には比較できないが、今回は実用的な面を重視し同じwt%で比較した。

それぞれの酸発生剤におけるレジスト感度は、S-Tf(12.5$\mu C/cm^2$)<S-Sb(10.0$\mu C/cm^2$)<I-Tf(7.0$\mu C/cm^2$)<I-Sb(5.0$\mu C/cm^2$)の順で向上した。mol数ではS-Tfの方がI-Tfより0.03mmol多く入っているが、感度は逆にI-Tfの方が良好なので、レジスト感度の差は酸発生剤の添加mol数の違いよりも、酸発生剤の種類による影響の方

が大きいと考えられる。

これより、酸発生剤のカチオン部にはヨードニウムイオンを、アニオン部にはアンチモネートイオンを用いた方がレジスト感度は高くなることがわかった。

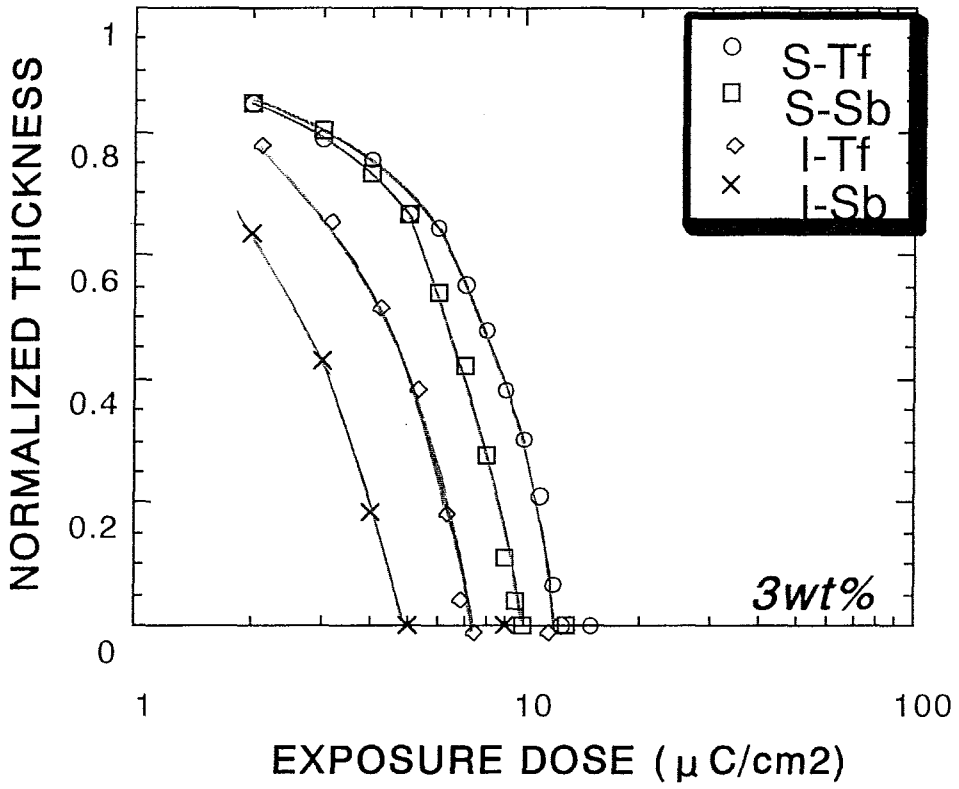


Fig.5.10 Dependence of sensitivity curve upon many kinds of acid generators. Concentration of acid generators was 3wt%.

S-TfとI-TfではEB照射により発生する酸は同じH-Tfであるので、PEB工程での酸の溶解抑制基に対する分解効率は等しいと考えられる。同様に、S-SbとI-SbではEB照射により発生する酸は同じH-Sbである。従って、カチオン部にヨードニウムイオンを用いた方がレジストが高感度になるのは、ヨードニウムイオンの方がスルフォニウムイオンよりEBに対する反応効率が高いためであると考えられる。反応効率が高くなる理由は、I原子がS原子より電子密度（原子量）が大きくEBに対するエネルギー吸収量が大きいことが考えられる。あるいは、ヨードニウムイオンはスルフォニウムイオンより、正電荷が高いため酸発生剤のイ

オン性が強く、その結果カチオン部の分解がより促進されるためだと考えられる。以上より、オニウム塩の酸発生剤としては、カチオン部にﾖｰﾄﾞﾆｳﾑｲｵﾝを用いる方がｽﾙﾌｫﾆｳﾑｲｵﾝを用いるより、レジストは高感度になることが明らかになった。

筆者らは、以前、化学増幅型レジストとは異なるが、有機スズ基を側鎖に導入したPMMA系ポリマーの高感度化について検討した[20]。本ポリマーはﾄﾘ(n-ﾌﾞﾁﾙ)ｽｽﾞﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ(TBTMA)とﾒﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ(MMA)との共重合比（スズ含有量が5～32wt％：TBTMAのホモポリマーのスズ含有量は32wt％）を変えたものである。5wt％のスズを含有するポリマー(TBTMR/MMA)に、EB照射したところポジ型レジストになり、このときの感度は70μC/cm^{2}で、PMMAレジストに比較し3倍程度良好であった。これは、原子量の大きいスズ基を導入することにより、EBのエネルギー吸収効率が向上したためであると報告しており、この研究からも上述の結果を確認することができる。

また、酸発生剤にS-Sbを用いたレジストはS-Tfを用いたものより高感度になり、また、I-Sbを用いたレジストはI-Tfのものより高感度になる。この場合、EBによって発生する酸は、H-SbとH-Tfで異なる。H-Sb($H^{+-}SbF_6$)の酸性度はH-Tf($H^{+-}OSO_2CF_3$)の酸性度より高く[21]、このため溶解抑制基との反応効率が向上し、レジストは高感度になったと考えられる。よって、酸発生剤のアニオン部には、ｱﾝﾁﾓﾈｰﾄｲｵﾝを用いる方がﾄﾘﾌﾚｰﾄｲｵﾝを用いるよりレジストは高感度になる。

今回明らかになったのは、以下のことである。レジスト感度を向上するには、酸発生剤のカチオン部にEBのエネルギー吸収量が大きくなる原子量の大きい原子を、また、アニオン部に酸性度の高い酸を発生する化合物を用いることである。

次に、0.2μm L&Sのパターン寸法のEB露光量依存性をFig.5.11に示した。I-Sbのプロセス裕度が7.1％で極端に悪い以外は、他の3つの酸発生剤のプロセス裕度は13.0％前後で大差なく良好であった。I-Sbを用いたときの未露光部の膜べり量は、他の3つの酸発生剤のものに比較し非常に大きく、このためレジストの溶解速度比が低下し、解像度が悪化しプロセス裕度が小さくなったと考えられる。ｱﾝﾁﾓﾈｰﾄｲｵﾝを用いた酸発生剤のレジストは高感度になるが、ｱﾝﾁﾓﾈｰﾄｲｵﾝ自身がデバイスを汚染する懸念があるため、酸発生剤として使用しなかった。

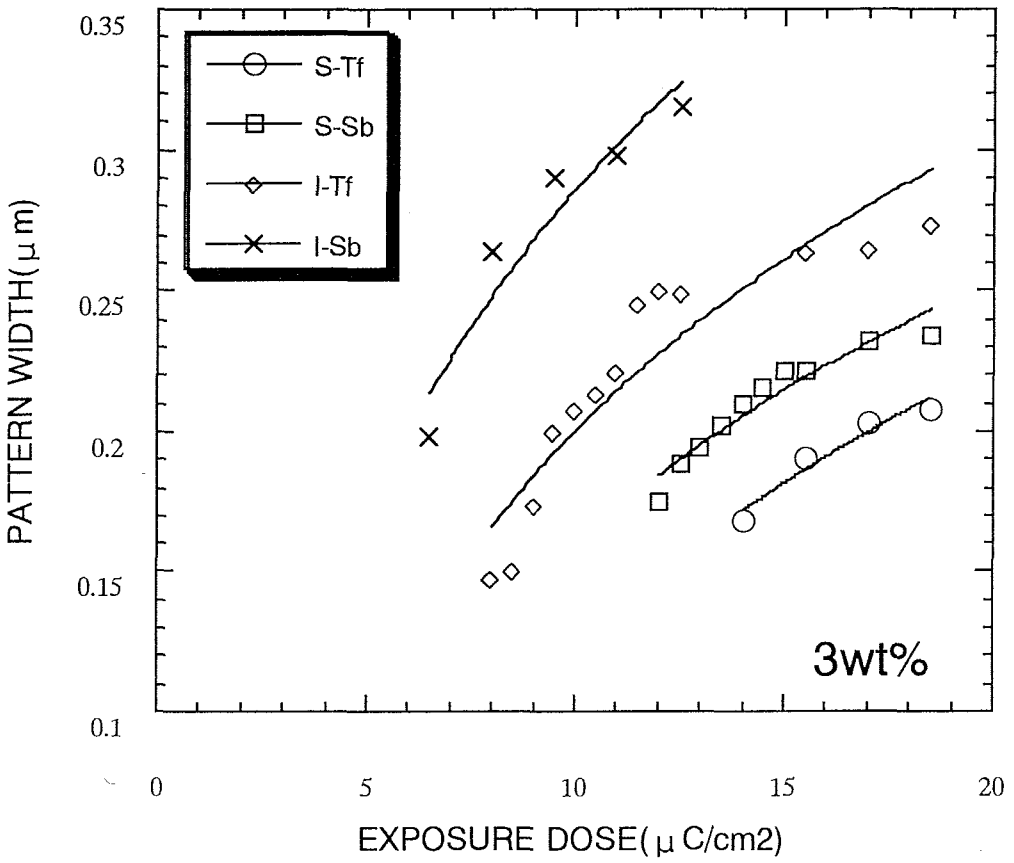


Fig.5.11 Relationship between pattern width and exposure dose with regard to kinds of acid generators. Concentration of acid generators was 3wt%.

5.3.5 酸発生剤のカチオン部における置換基効果

酸発生剤のカチオン部に置換基をつけた場合のレジスト感度に対する影響を検討した。I-Tfのカチオン部のベンゼン環にtert-Butyl（tBu）基をつけることにより、レジスト感度は7.0μC/cm^{2}から16.5μC/cm^{2}に悪化した。また、S-Tfのカチオン部のベンゼン環にCH_3O基をつけることにより、レジスト感度は12.5μC/cm^{2}から19.5μC/cm^{2}以上（正確な値は不明）に悪化した。これより、酸発生剤のカチオン部のベンゼン環に電子供与基であるtBu基やCH_3O基をつけるとレジスト感度は低下することが予想される。また、CH_3O基はtBu基に比較し電子供与性が強いので、レジスト感度の低下はtBu基をつけた場合より大きくなると考えられる。

置換基によりレジスト感度が変化する理由を考察する。電子供与基をベンゼン環につけることによって、酸発生剤のカチオン部（I^+、S^+）の正電荷が小さくなり、酸発生剤のイオン性が低下し（共有結合性の増加）、酸の発生効率が低下するためだと考えられる。酸発生量が減少すれば、5.3.3項で述べたようにレジスト感度は低下する。

逆に、酸発生剤のカチオン部の置換基に電子吸引基（$-NO_2$、-COOH等）を用いると、レジストは高感度になると考えられる。Ushirogouchiらは、酸発生剤としてオニウム塩ではないがスルフォニル化合物を用いた場合、電子吸引基をつけることにより、スルフォニル化合物の電子親和力が増加し、スルフォニル化合物の酸発生剤としての強度が向上することを報告している[22)]。

よって、レジストの高感度化には、酸発生剤のカチオン部のベンゼン環に電子吸引基を置換基として用いることが有効な手段だと考えられる。

5.4 結言

化学増幅ポジ型3成分系EBレジスト（ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤）において、PEB（Post Exposure Baking）条件とレジスト感度、酸発生剤の濃度とレジスト感度、および酸発生剤の化学構造とレジスト感度との関係を検討した。

その結果以下のことが明らかになった。

（１）露光後の熱処理(PEB)時間の増加およびPEB温度の増加により、レジストは高感度になることがわかった。

（２）酸発生剤としてS-Tfを用いたとき(添加量:1～10wt%)、酸発生剤濃度が高くなるにつれレジスト感度は向上した。但し、10wt%の添加では副反応が生じレジストは一部ネガ化した。

（３）酸発生剤(3wt%添加)の化学構造を変えたときのレジスト感度を評価した結果、S-Tf(12.5μC/cm^2)＜S-Sb(10.0μC/cm^2)＜I-Tf(7.0μC/cm^2)＜I-Sb(5.0μC/cm^2)の順で、レジストは高感度になった。酸発生剤のカチオン部にはﾖｰﾄﾞﾆｳﾑｲｵﾝを、アニオン部にはｱﾝﾁﾓﾈｰﾄｲｵﾝを用いるとレジスト感度は向上することがわかった。すなわち、カチオン部にはEBのエネルギー吸収量が大きくなる原子量の大きい原子を、また、アニオン部には酸性度の高い酸を発生する化合物を用いると高感度になることを明らかにした。

（４）酸発生剤のカチオン部のベンゼン環に電子供与基（tBu基、CH_3O基）をつけるとレジスト感度は低下した。逆に、電子吸引基をつけるとレジストは高感度になることが予想される。

第5章の引用文献

1) H.Ito, C.G.Willson and J.M.J.Frechet, Digest of Technical papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86(1982).

2) J.M.J.Frechet, H.Ito and C.G.Willson, Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982).

3) 上野、岩柳、野久垣、伊藤、Willson、短波長フォトレジスト材料、（ぶんしん出版、1988）

4) E.Reichmanis, F.M.Nalamasu and T.X.Neenau, Chem. Mater. 3, 394(1991).

5) Y.Kawamura, K.Toyoda and S.Namba, J. Appl. Phys., 53, 6489(1982).

6) 津田穣，”超LSIレジストの分子設計”，共立出版，東京， 第4章，p.60～66 (1990).

7) H.Horibe, T.Kumada, S.Kubota and Y.Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., 34, Part 1, 8A, 4247(1995).

8) 堀邊英夫，熊田輝彦，電子情報通信学会論文誌，J79-C-Ⅱ，8，422(1996).

9) H.Ito, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 24, 2971(1986).

10) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H.Morimoto, J. Photopolym. Sci. Technol., 6, 4, 571(1993).

11) T.Kumada, Y.Tanaka, A.Ueyama, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H. Morimoto, Proc. SPIE, 1925, 31(1993).

12) T.Fujino, H.Maeda, T.Kumada, K.Moriizumi, S.Kubota, H.Koezuka, H. Morimoto, Y.Watakabe and N.Tsubouchi, J. Vac. Sci. Technol. B11(6), 2773(1993).

13) 堀邊英夫，熊田輝彦，久保田繁，高分子論文集，53，2,133(1996).

14) J.L.Dektar and N.P.Hacker, J. Am. Chem. Soc., 112, 16, 6005(1990).

15) S.P.Pappas, J.Imaging Technol., 11, 146(1989).

16) M.Tsuda and S.Oikawa, J. Photopolym. Sci. Technol., 3, 3, 249(1990).

17) 上野　巧，有機エレクトロニクス材料研究会主催，第37回JEOM講演要旨集，p.41(1990).

18) 堀邊英夫，久保田繁，森脇紀元，"ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)のネガ型電子線レジストへの適用"，第38回高分子年次大会，13H-20 (1989).

19) H.Ito and E.Flores, J. Electrochem. Sci., **135**, 2322 (1988).

20) Y.Tanaka, H.Horibe, S.Kubota and H.Koezuka, Jpn. J. Appl. Phys., 29, 2638(1990).

21) S.H.Pine, J.B.Hendrickson, D.J.Cram and G.S.Hammond, "Acids and Bases", ORGANIC CHEMISTRY, Fourth edition, International Student Edition, 6-1, p.202(1981).

22) T.Ushirogouchi, N.Kihara, S.Saito, T.Naito, K.Asakawa, T.Tada and M. Nakase, J. Photopolym. Sci. Technol., 7, 3, 423(1994).

第6章
高感度・高解像度レジストの開発

6.1 レジスト材料の設計指針の総括

第1章から第5章において、開発したレジストの構成要素である、ベース樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤のそれぞれについて材料設計指針を示した。本章では、以上の材料設計指針に基づいて開発した化学増幅ポジ型EB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す。

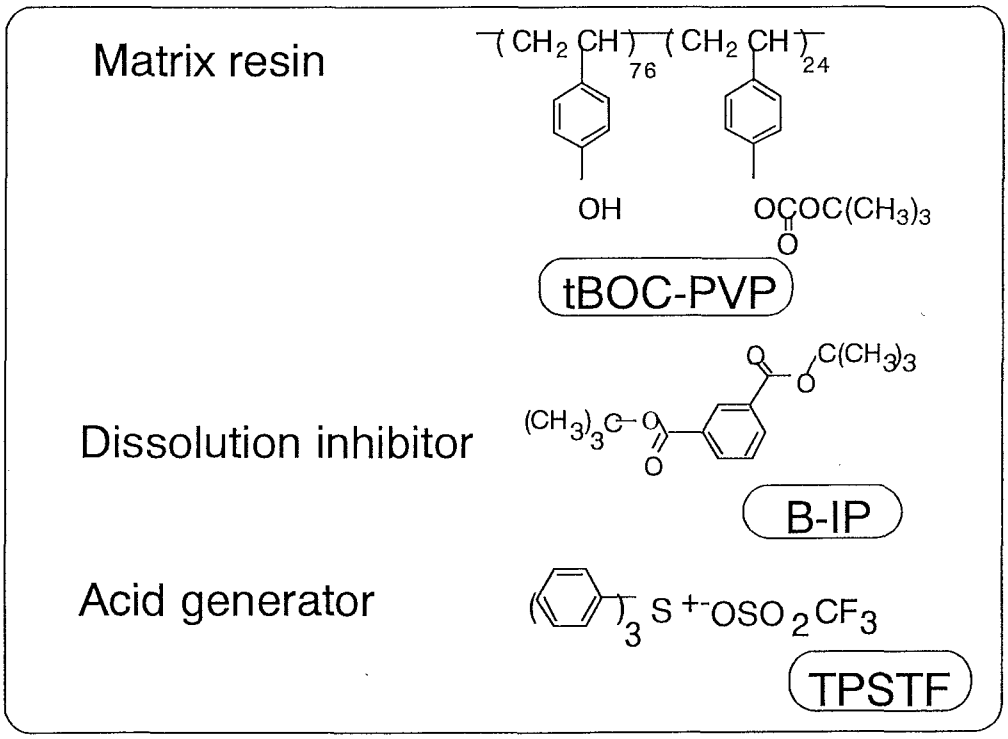


Fig.6.1 The three-component chemically amplified resist.

高解像度レジストを実現するには、未露光部と露光部との溶解速度差を大きくすること、すなわち、未露光部の溶解速度を小さくし、露光部の溶解速度を大きくすることが重要である。高解像度レジストの開発に対しては、この観点に基づき、材料開発を行った。今回開発した化学増幅ポジ型3成分系EBレジストの化学構造を示す（Fig.6.1）。ベース樹脂には、新規高分子であるtBOC-PVP（PVP樹脂のOH基の24%をtBOC基で置換した高分子）を開発し、レジストの溶解性を制御した。溶解抑制剤には、露光後にアルカリ現像液に大きな溶解度を示す高酸性度の化合物を用い、露光部の溶解速度の向上を図った。また、溶解抑制剤はPrebake時に一部分解しアルカリ可溶物に変化することが判明し、そのため熱分解量が小さくなるような溶解抑制剤を用い、未露光部の溶解速度の低下を図った。この2つの条件を満足する溶解抑制剤として、イソフタール酸のtert-ブチルエステル化合物（B-IP）を選択した。酸発生剤として種々のオニウム塩を検討し、トリフェニルスルフォニウムトリフレート（TPSTF）を選択した。

6.2 開発レジストのプロセスフロー

開発したレジストのプロセスフローをFig.6.2に示す。今回のプロセスで特徴的なのは、化学増幅型レジストの表面難溶化層の生成を防止するため、酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100（昭和電工（株）製）をレジスト薄膜上に塗布し、80℃，120秒間ベークしている点である。

化学増幅型レジストは、従来のレジストと異なり、酸の触媒反応を利用するため、酸の触媒活性が若干でも低下すると、パターン形成に大きなダメージを与える。クリーンルーム内には、多くの塩基性物質が飛散している。例えば、現像液のﾃﾄﾗﾒﾁﾙｱﾝﾓﾆｳﾑﾊｲﾄﾞﾛｵｷｻｲﾄﾞや、レジスト膜とシリコン基板との密着性を強化するために使用されるﾍｷｻﾒﾁﾙｼﾞｼﾗｻﾞﾝ（これから生成するアンモニア）等である。レジスト膜がこれら塩基性物質を吸着すると、触媒である酸の活性が低下する。化学増幅型レジストのパターン形成は、ごく少量の酸触媒に依存しているため、少量の塩基性物質でも

大きな影響を与えることになる。安定したパターンを形成するためには、クリーンルーム中の塩基性物質の濃度は数ppbレベル以下に抑制しておくことが必要である[1)]。

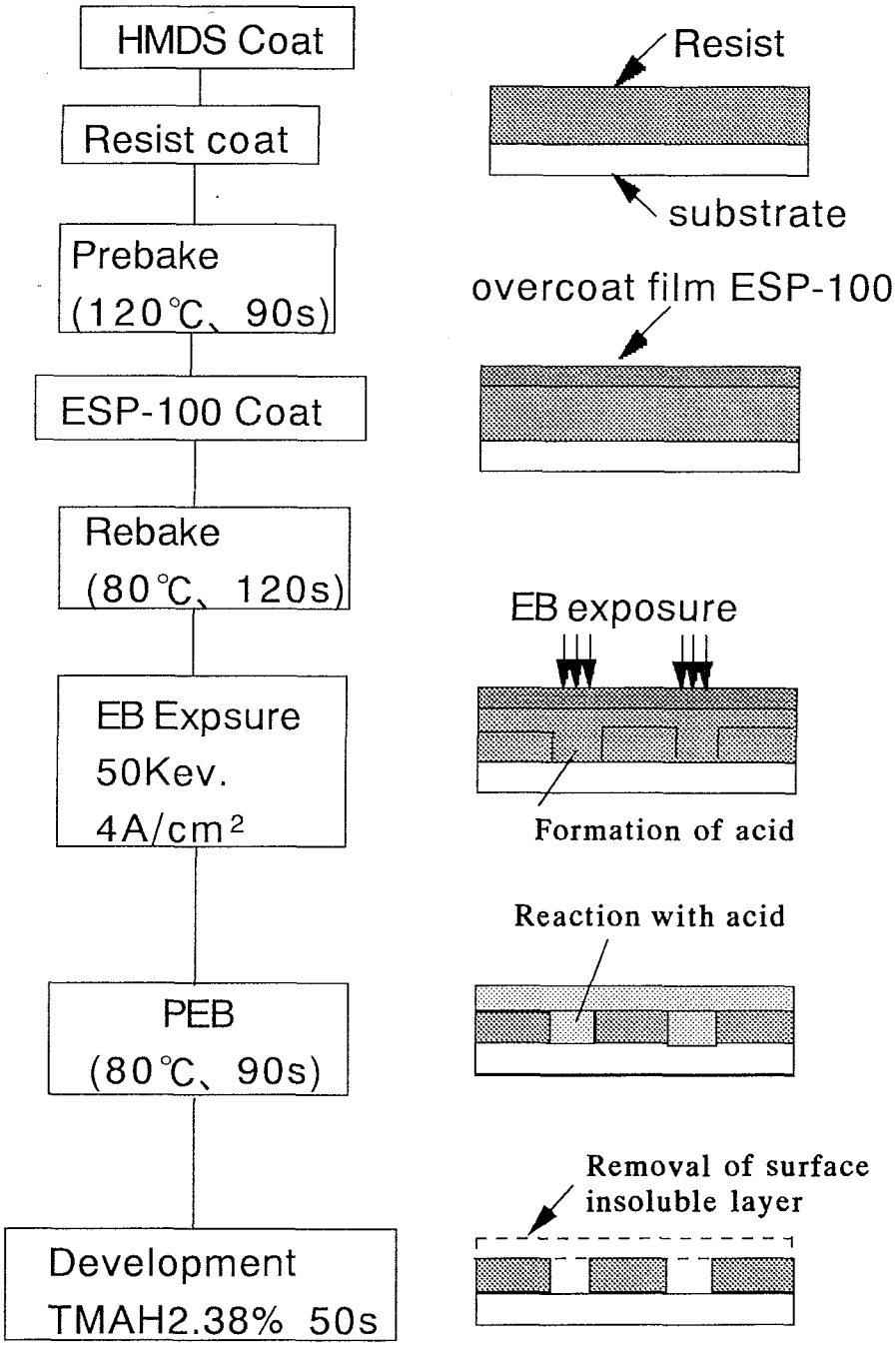


Fig.6.2 The process flow of the chemically amplified positive-tone resist.

上述した塩基性物質によるレジストパターンのダメージの問題は、露光後、PEB（Post Exposure Baking）までの経過時間が長い場合に顕著に現れる。これは、露光からPEBまでの経過時間が長いと、露光により発生した酸がクリーンルームに存在する塩基性物質と中和反応を起こし失活する機会が多くなり、アルカリ現像液にレジスト膜が溶解しなくなるためである。この現象は、「表面難溶化層」あるいは得られるパターンの断面形状から「T-top」と呼ばれている。

これを解決する方法として、クリーンルーム内にケミカルフィルターを設置し雰囲気中の塩基性物質を取り除く方法[1]や、レジスト膜の上層に保護膜を設ける[2),3),4),5)]方法などが報告されている。レジスト保護膜として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、PMMAなど数多くのものが検討された。しかしながら、すべての保護膜において、満足する結果は得られていなかった。

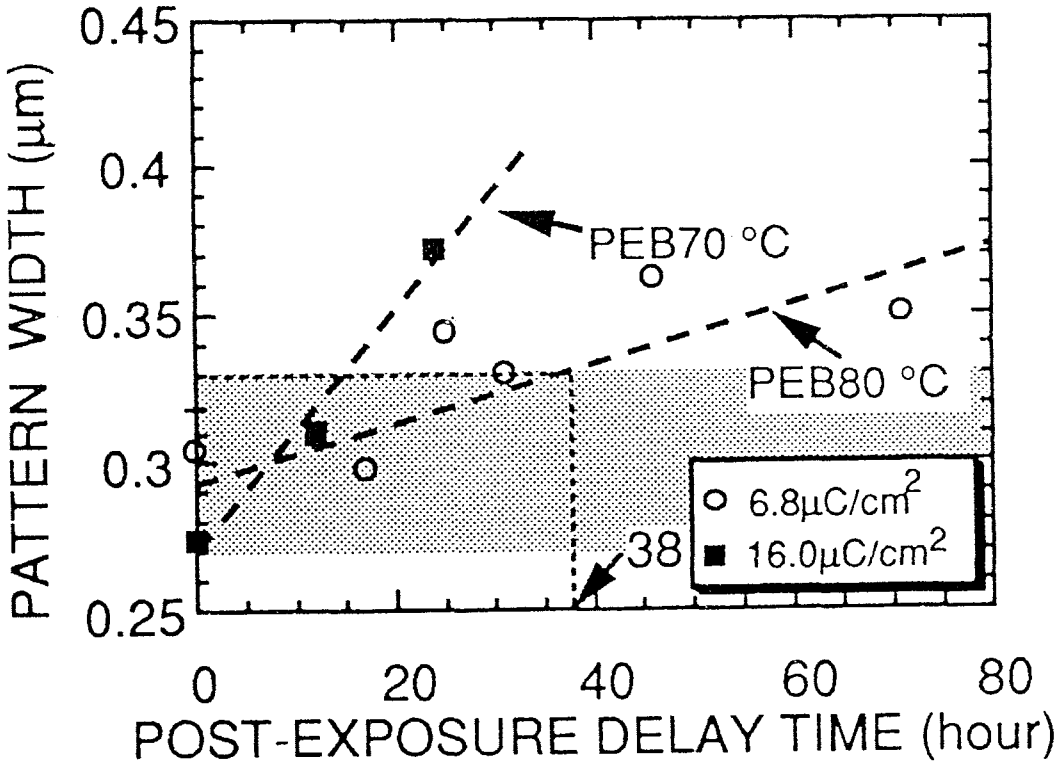


Fig.6.3 The relationship between post exposure delay time and pattern size when the resist film is stored in the clean room air.

本研究では、T-topを防止するため、レジスト薄膜上に表面保護膜として酸性物質（ﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸）であるESP-100（昭和電工（株）製）を塗布し、80℃、120秒間ベークする新規プロセスを開発した。ESP-100の塗布には2つの目的がある。1つ目の目的は、レジスト表面をクリーンルーム中の塩基性物質から保護するためのものである。2番目の目的は以下の通りである。レジスト膜の表面近傍では、レジスト保護膜のESP-100を塗布するまでの、レジスト塗布後およびPrebake後のわずかな時間の間に、塩基性物質を吸着してしまっている。塩基を吸着したぶんレジスト表面の酸の活性が低下しており、これをESP-100に含まれるﾎﾟﾘﾁｴﾆﾙｱﾙｷﾙｽﾙﾎﾝ酸の酸により補うことである。その結果、レジストの極表面近傍は現像時に一部溶解することになる。開発したプロセスにより、レジストをPEB後空気中に38時間放置しても、0.3μm L&Sが±10%以内の寸法で解像することが可能になった（Fig.6.3）[6)~8)]。

酸触媒の失活現象は、クリーンルームの大気に接触しているレジスト表面だけでなく、基板と接触しているレジスト界面でも見られ場合がある。特に、TiNやAl等の基板を用いた場合、ポジ型レジストにおいて、「パターンの裾びき現象」が見られる[9)]。ネガ型レジストの場合は、「パターンの裾細り現象」が観察される。これも、基板上に存在する塩基とレジスト膜中の酸とが中和反応を起こし、酸が失活するためだと考えられる。

6.3 開発レジストのレジスト特性

開発した化学増幅型3成分系レジスト（tBOC-PVP、B-IP、TPSTF）のEBリソグラフィーを用いたときの感度曲線をFig.6.4に示す。E_{th}感度は7.0μC/cm^2、膜べり量は9%と非常に良いレジスト特性を示した。

次に、レジスト解像度に関し、ホールパターンとL&Sパターンの断面SEM写真を測定した 。ホールパターンは、11.0μC/cm^{2}照射したときに、最小寸法として、0.10μm（初期膜厚320nm）の微細パターンが形状良く得られた（Fig.6.5）。また、L&Sパターンに関しては、最小寸法で、0.14μm（17.5μC/cm^2, 初期膜厚520nm）の微細

パターンがアスペクト比3の値で形状良く得られた（Fig.6.6）。

本研究の成果は、開発レジストを、弊社の256MDRAMおよび1GDRAMデバイスの最小寸法のホールパターン（それぞれ0.25μm、0.15μm）の製造に適用し、256MDRAM（1995年）および1GDRAMデバイス（1996年）の開発を成功に導いたことである。

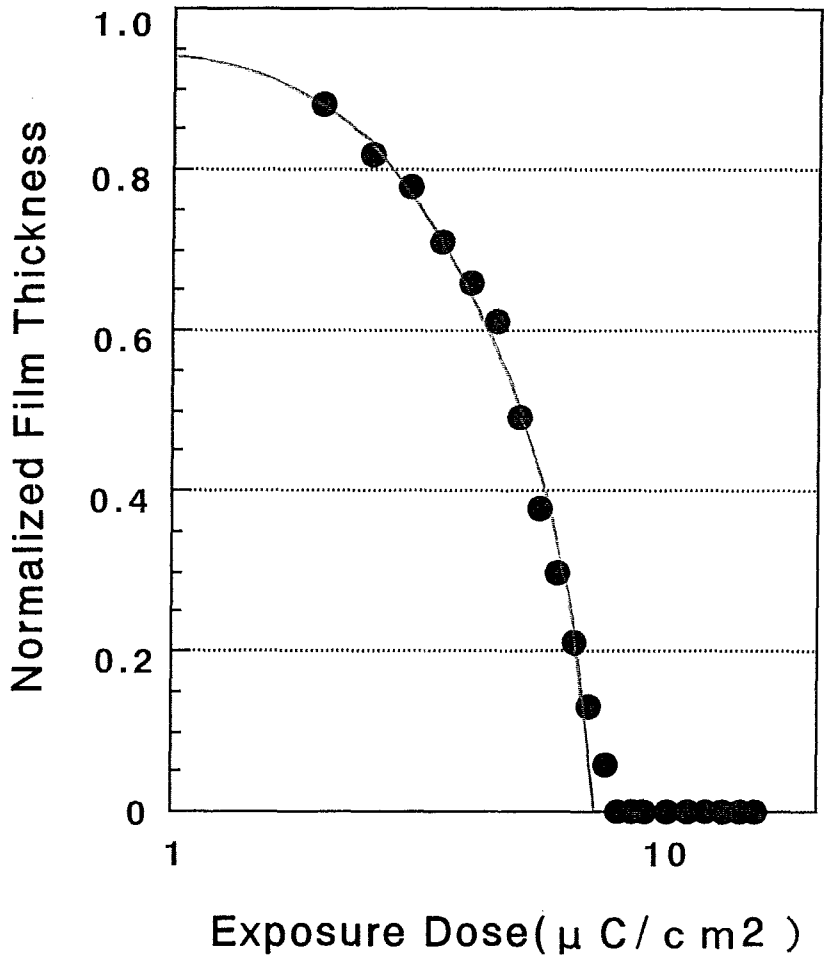


Fig.6.4 Sensitivity curves of the resist consisting of B-IP. The resist consisted of 8.0g of tBOC-PVP, 2.0g of B-IP and 0.3g of TPSTF dissolved in 60.0g of cyclohexanone. EB acceleration voltage was 50 keV, and the initial film thickness was 520nm.

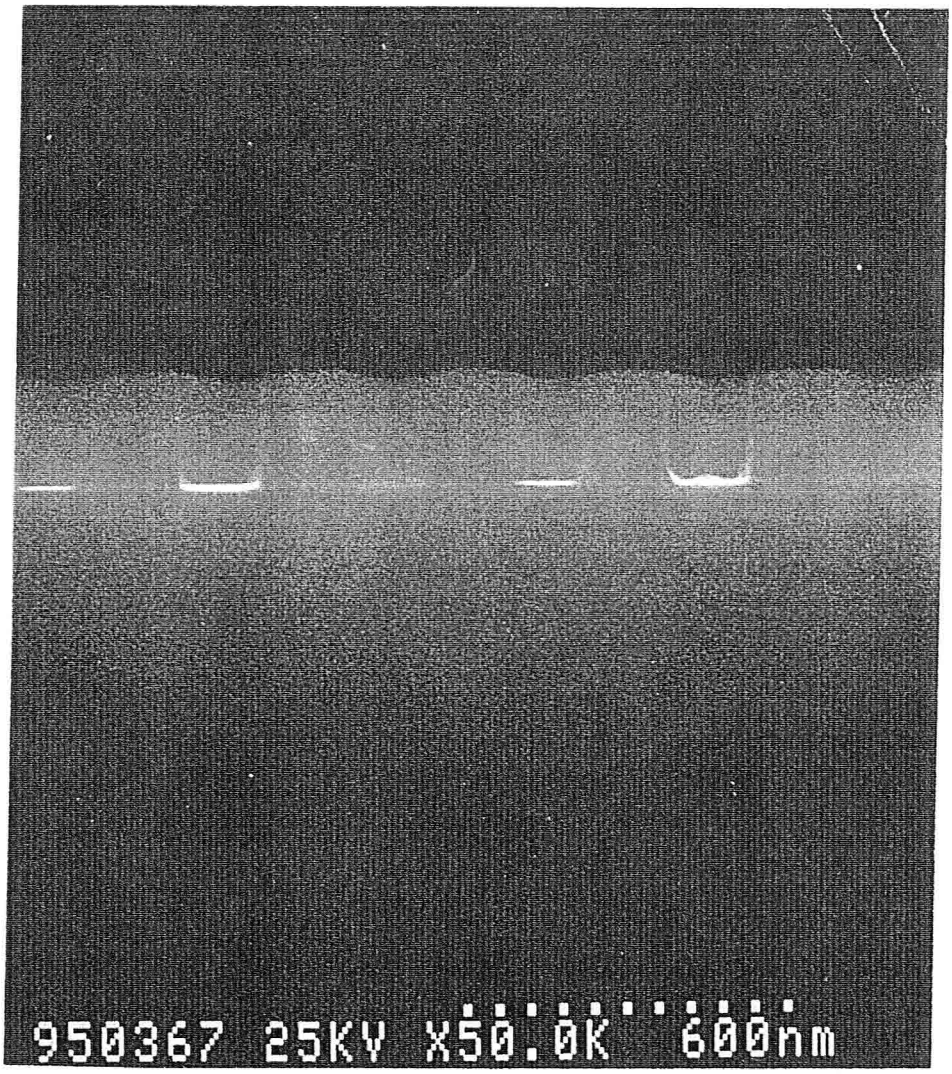


Fig.6.5 SEM photograph of 0.10μm hole pattern profile for the resist consisting of B-IP.

EB acceleration voltage was 50 keV, the dose was 11.0μc/cm^2 and the initial film thickness was 320nm.

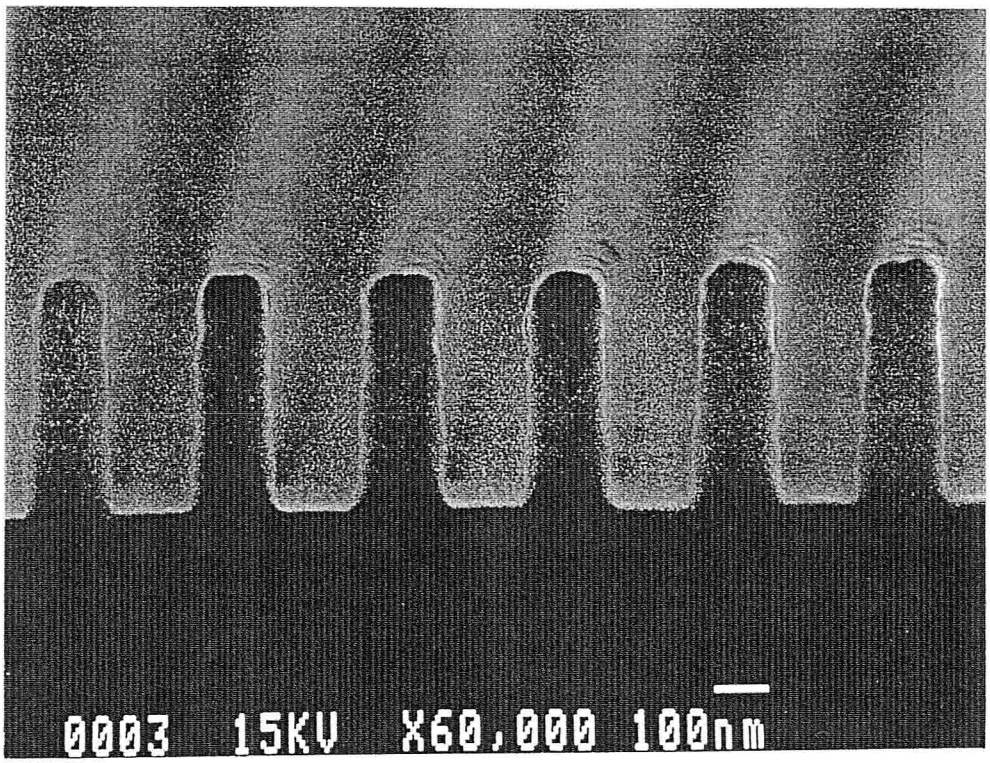


Fig.6.6 SEM photograph of 0.14μm L&S pattern profile for the resist consisting of B-IP.
EB acceleration voltage was 50 keV, the dose was 17.5μc/cm^2 and the initial film thickness was 520nm.

第6章の引用文献

1) S.A.MacDonald, N.J.Clecak, H.R.Wendt, C.G.Willson, C.D.Snyder, C.D. Knors, N.B.Deyoe, J.G.Maltabes, J.R.Morrow, A.E.McGuire and S.J.Holmes, Proc. SPIE, 1466, 2(1991).

2) T.Kumada, Y.Tanaka, A.Ueyama, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H. Morimoto, Proc. SPIE, 1925, 31(1993).

3) O.Nalamasu, E.Reichmanis, M.Cheng, V.Pol, J.M.Kometani, F.M.Houlihan, T X.Neenan, M.P.Bohrer, D.A.Mixon, L.F.Thomson and C.Takemoto, Proc. SPIE 1466, 13(1993).

4) H.Ban, K.Deguchi, A.Tanaka, and J.Nakamura, J. Photopolym. Sci. Technol. 7, 17(1994).

5) A.Oikawa, N.Satoh, S.Miyata, Y.Hatakenaka, H.Tanaka and K.Nakagawa, Proc. SPIE, 1925, 92(1993).

6) T.Kumada, S.Kubota, H.Koezuka, T.Hanawa and H.Morimoto, J. Photopolym. Sci. Technol., 6, 4, 571(1993).

7) T.Fujino, H.Maeda, T.Kumada, K.Moriizumi, S.Kubota, H.Koezuka, H. Morimoto, Y.Watakabe and N.Tsubouchi, J. Vac. Sci. Technol. B11(6), 2773(1993).

8) T.Fujino, H.Maeda, Y.Kimura, H.Horibe, Y.Imanaga, H.Sinkawata, S.Nakao, T.Kato, Y.Matsui, M.Hirayama and A.Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 35, Part1, 12A, 6320(1996).

9) M.Sasago, A.Katsuyama, K.Yamashita, M.Endo and N.Nomura, 第54回応用物理学学術講演会講演予稿集, No.2, 547(1993).

第７章
総括

7.1 本研究の結論

本研究は、化学増幅機構を適用することにより、高感度・高解像度電子線レジストの開発を目的として行ったものである。レジストは、ベース樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤の3成分より構成し、それぞれに役割分担を負わせることにより、材料設計を容易にした。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するとともに、それぞれのレジスト成分の開発設計指針を提示し、最終的に高感度・高解像度ポジ型EBレジストを開発した。今回得られた主な成果を要約すると、以下の通りである。

（１）ベース樹脂として、新規高分子であるtBOC-PVP（ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)(PVP)樹脂のOH基の一部をtBOC基で置換した高分子）を開発し、これによりレジストとシリコン基板との密着性を向上し、かつレジストの溶解性の制御を図った。tBOC-PVPのtBOC化率が高くなるほどレジスト感度は悪化し、解像度は向上することを見出した。感度、解像度を満足する最適のtBOC化率（24％）を決定した。（第２章）

（２）3成分レジスト（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き、その結果、レジスト未露光部と露光部との溶解速度差が拡大し、高解像度レジストになることを明らかにした。（第３章、第４章）

（３）レジストPrebake時（120℃）に、溶解抑制剤の熱分解を防止するため、また、未露光部の溶解速度を小さくするため、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、その結果、レジストの高解像度化を達成した。（第３章）

（４）検討したカルボン酸エステル、炭酸エステルの溶解抑制剤は、露光で発生した酸により、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出した。また、溶解抑制剤が変化して生成する溶解促進剤のpKa値が小さくなるほど（酸性度が高いほど）、露光部の溶解速度は大きくなることを明らかにした。（第４章）

（５）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レジスト感度を評価した結果、カチオン部にはﾖｰﾄﾞﾆｳﾑｲｵﾝを、アニオン部にはｱﾝﾁﾓﾈｰﾄｲｵﾝを用いると、レジスト感度は高くなることを見出した。すなわち、酸発生剤のカチオン部には、EBのエネルギー吸収量が大きくなる原子量の大きい原子を、またアニオン部には、酸性度の高い酸を発生する化合物を用いると、レジスト感度は向上することを明らかにした。（第５章）

（６）開発した化学増幅ポジ型3成分系EBレジスト（ベース樹脂：tBOC-PVP、溶解抑制剤：ｲｿﾌﾀｰﾙ酸t-ﾌﾞﾁﾙｴｽﾃﾙ、酸発生剤：ﾄﾘﾌｪﾆﾙｽﾙﾌｫﾆｳﾑﾄﾘﾌﾚｰﾄ）を用いることにより、最小寸法として、0.10μmのホールパターン（11.0μC/cm^{2}照射）および0.14μmのL&Sパターン（17.5μC/cm^{2}照射）が得られることがわかり、これを、実際の半導体デバイスの製造に適用し、256MDRAM(1995年)および1GDRAM(1996年)の開発を成功に導いた。

7.2 今後の展望

半導体集積回路の高密度化は著しい速度で進行し、現在1ギガビット以上の集積度を有する半導体素子の開発が進められている。この半導体素子の回路パターンの形成にはEBリソグラフィーが用いられる可能性があり、短時間でより微細なパターン

が得られる高感度・高解像度EBレジストの出現が強く求められていた。

今回、高性能な化学増幅ポジ型3成分系EBレジストを開発することにより、最小寸法で、0.10μmのホールパターンおよび0.14μmのL&Sパターンの製造を可能にした。開発したレジストを、実際のデバイスの製造に適用し、256MDRAM（1995年）および1GDRAM（1996年）の開発を成功に導いた。

今回開発した高感度・高解像度EBレジストは、今後、産業の米と言われる半導体素子のさらなる高密度・高性能化に画期的な貢献を果たしうるものと考えている。

最後に、本研究を通して得られた知見が、今後のレジスト開発の一助になれば幸いである。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、終始暖かい御配慮と御懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科　城田靖彦教授に心より厚くお礼申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、大阪大学大学院工学研究科　米山宏教授、田川精一教授には、御懇篤なる御検討と御教示を賜りました。厚く御礼申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、大阪大学大学院工学研究科　物質化学専攻の諸先生方には、御懇切なる御指導と御教示を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、終始御親切なる御鞭撻を頂き、また研究の機会を与えて頂いた三菱電機株式会社先端技術総合研究所所長　広三寿氏、同環境エネルギー技術部門統括　田中俊秀博士、同環境・分析評価技術部部長　馬場文明氏、同グループマネージャー　三谷徹男氏に厚く御礼申し上げます。

また、本研究の遂行にあたり、数々の御指導となみなみならぬ御配慮を賜った三菱電機株式会社　安藤虎彦氏、同先端技術総合研究所　森脇紀元氏、同高分子材料技術部部長　肥塚裕至博士、東洋高砂乾電池株式会社　久保田繁博士に心より御礼申し上げます。

本研究の遂行および論文の作成にあたり、多くの御指導と御協力を頂いた三菱電機株式会社先端技術総合研究所　熊田輝彦氏、同ULSI開発研究所　藤野毅博士、木村良佳氏、菱電化成株式会社　徳山均氏、菱矢誠一氏に深甚な謝意を表します。

本論文の作成にあたり、多くの御支援を頂いた三菱電機株式会社先端技術総合研究所　西山逸雄氏、菅野俊行氏に深く感謝致します。

最後に、本研究の遂行の間、終始有益な討論と協力を頂いた三菱電機株式会社先端技術総合研究所ならびにULSI開発研究所の各位に心より感謝いたします。

研究業績目録

発表論文

1. "Organotin-Containing Resists(TMAR) for X-Ray Lithography",
   Y.Tanaka, H.Horibe, S.Kubota and H.Koezuka,
   Jpn. J. Appl. Phys., 29, 11, 2638-2640(1990).

2. "Relationship between Dissolution Inhibitors and Dissolution Rate of Resist in Chemically Amplified Three-Component Positive Resist",
   H.Horibe, T.Kumada, S.Kubota and Y.Kimura,
   Jpn. J. Appl. Phys., 34, Part1, 8A, 4247-4252(1995).

3.「化学増幅型レジストにおける溶解抑制剤のレジスト溶解性への影響」,
   堀邊英夫, 熊田輝彦, 久保田繁,
   高分子論文集, 53, 1, 57-62(1996).

4.「化学増幅型レジストのフェノール系溶解抑制剤による検討」,
   堀邊英夫, 熊田輝彦, 久保田繁,
   高分子論文集, 53, 2, 133-141(1996).

5.「化学増幅系3成分レジストのベース樹脂とレジスト特性との関係」,
   堀邊英夫, 熊田輝彦,
   電子情報通信学会論文誌, J79-C-Ⅱ, 8, 422-430(1996).

6.「化学増幅系3成分ポジ型電子線レジストにおけるレジスト高感度化」,
   堀邊英夫, 木村良佳, 信時英治,
   高分子論文集, 53, 8, 488-495(1996).

7.「化学増幅型レジストのカルボン酸系溶解抑制剤による検討」,
堀邊英夫,
高分子論文集, 53, 11, 737-744(1996).

8. "Electoron Beam Direct Writing Techniques for the Development of Sub-Quarter-Micron Devices",
T.Fujino, H.Maeda, Y.Kimura, H.Horibe, Y.Imanaga, H.Sinkawata, S.Nakao, T.Kato, Y.Matsui, M.Hirayama and A.Yasuoka,
Jpn. J. Appl. Phys., 35, Part1, 12A, 6320-6327(1996).

9.「化学増幅系3成分ポジ型レジストの溶解抑制剤による未露光部の溶解速度低下に関する研究」,
堀邊英夫,
電子情報通信学会論文誌, J80-C-Ⅱ, 1, 14-22(1997).

発表講演

1) 「ﾎﾟﾘ(p-ﾋﾞﾆﾙﾌｪﾉｰﾙ)のネガ型電子線レジストへの適用」,
堀邊英夫，久保田繁，森脇紀元，
第38回高分子年次大会，13H-20 (1989).

2) 「化学増幅系ポジ型レジストの溶解抑制剤による検討」,
堀邊英夫，熊田輝彦，久保田繁，木村良佳，
第55回応用物理学学術講演会， 21p-ZP-10(1994).

3) 「高感度EBポジ型化学増幅レジストの開発」,
木村良佳，前田容志，藤野毅，加藤高秋，堀邊英夫，
第55回応用物理学学術講演会，21p-ZP-14(1994).

4) 「化学増幅系3成分レジストの溶解抑制剤とレジスト未露光部の溶解速度との関係」,
堀邊英夫，熊田輝彦，久保田繁，木村良佳，
第56回応用物理学学術講演会，28a-ZS-7(1995).

5) 「0.16μmULSIEB直描技術(2)－ポジ型レジストプロセス」,
木村良佳，藤野毅，中尾修治，松井安次，堀邊英夫，西岡康隆，西川和康，
第56回応用物理学学術講演会，28a-ZS-11(1995).

6) 「化学増幅系ポジ型EBレジストの開発」,
堀邊英夫，
第43回高分子若手研究会，6(1995).

7)"The effect of dissolution Inhibitors on the dissolution characteristics of Chemically Amplified Positive-tone electoron beam Resist",
H.Horibe, T.Kumada, S.Kubota and Y.Kimura,
Proc. SPIE, 2438, 61(1995).

8) 「化学増幅系3成分ポジ型レジストのベース樹脂とレジスト特性との関係」,
堀邊英夫, 熊田輝彦, 木村良佳,
第57回応用物理学学術講演会, 9a-S-1(1995).

9) 「化学増幅系3成分レジストの溶解抑制剤とレジストの溶解速度との関係」,
堀邊英夫, 熊田輝彦, 久保田繁,
第41回高分子研究発表会（神戸）, D-26(1995).

10)「電子線用レジストの開発」,
堀邊英夫,
第96回電気材料技術懇談会, 10(1996).

11)「化学増幅系3成分レジストの溶解抑制剤による未露光部の溶解速度低下」,
堀邊英夫, 熊田輝彦, 久保田繁,
第45回高分子学会年次大会, Ⅲ Pc027(1996).

12)「化学増幅系3成分レジストの溶解抑制剤による高解像度化」,
堀邊英夫,
日本化学会第71秋季年会, 4X03(1996).

13) "Development of the Chemically Amplified Three-Component Positive Resist with high resolution",
H.Horibe,
6th SPSJ International Polymer Conference , 発表予定(1997).