



Title	放射線感応性ポリマーの合成とリソグラフィー材料への応用に関する研究
Author(s)	名手, 和男
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35876">https://hdl.handle.net/11094/35876</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href=" <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> ">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	な	て	かず	お	男		
学位の種類	工	学	博	士			
学位記番号	第	7933	号				
学位授与の日付	昭和	62	年	12	月	24	日
学位授与の要件	学位規則	第	5	条	第	2	項該当
学位論文題目	放射線感応性ポリマーの合成とリソグラフィー材料への応用に関する研究						
論文審査委員	(主査)	教 授	田中 敏夫				
	教 授	米山 宏	教 授	城田 靖彦	教 授	岡原 光男	
	教 授	野村 正勝	教 授	永井 利一			

### 論文内容の要旨

本論文は、高感度・高解像度を実現する新しいリソグラフィー材料・プロセスの開発を目的としており、芳香環とSi—Si結合を有する有機ケイ素系ポリマーの合成と光反応性、脂肪族アルデヒドコポリマーの合成と放射線感応性、P—置換フェニルイソプロペニルケトン系コポリマーの合成と光反応性およびそれらのリソグラフィー材料への応用に関する研究結果をまとめたもので、序論、本文7章及び結論からなっている。

序論では、VLSI等の微細加工におけるレジスト材料の重要性を含め、本研究の目的を述べている。第1章では、主鎖に芳香環とSi—Si結合を有するポリ(P-ジシラニレンフェニレン)の合成とそのフォトレジストとしての特性について述べ、上記ポリマーがO<sub>2</sub> RIE耐性に優れたポジ形Deep UVレジストとなり、これを2層レジスト法の上層レジストとして用いることにより、0.5 μmの微細加工が可能であることを明らかにしている。

第2章では、上記ポリマーの溶液中及び薄膜状態での光分解挙動を検討しており、溶液中では、Si—Si結合の光切断によって生成したシリラジカルがケイ素—炭素二重結合を有する化合物とヒドロシランを与える、薄膜状態では、シリラジカルが酸素と反応してSi—Si、Si—H結合などを有する化合物を与えることなどを明らかにしている。

第3章では、分子内にフェニルジシラニル単位を有する数種のポリシロキサンの合成とそれらの光反応性について述べており、これらが光照射により橋かけ反応を起こし、溶剤に不溶化することが見い出している。特に、フェニルジシラニル単位とブチニル基を有するポリシロキサンが優れた硬化性を示すことを明らかにしている。

第4章では、各種脂肪族アルデヒドコポリマーのアニオン重合による合成とその放射線感応性について述べており、この種のコポリマーは、電子線やX線の照射によって連鎖的にモノマーにまで分解し、高感度な自己現像形ポジ形放射線レジストとなることを明らかにしている。

第5章では、側鎖にトリメチルシリル基を有するアルデヒドコポリマーの合成とその放射線感応性について検討し、これらが高感度で、溶解性やスピニ塗布性などの作業性に優れた自己現像形ポジ形放射線レジストとなるを見い出している。また、上記アルデヒドコポリマーとアルカリ可溶性ポリマーとの複合系レジストについても検討し、これがアルカリ現像形ポジ形放射線レジストとなることを明らかにしている。

第6章では、ポリ(p-置換フェニルイソピロペニルケトン-co-メタクリル酸素メチル)の合成とその感光特性を検討し、これらが250~350nm領域で感光するポジ形フォトレジストとなり、既存ポジ形フォトレジストに比べ、極めて高感度となることを明らかにしている。

第7章では、紫外線硬化形樹脂の接着特性に及ぼす樹脂組成等の影響を検討し、樹脂組成と接着性との関係を硬化樹脂中に発生する内部応力の面から考察している。特に、水酸基を有するモノマーなどを含む紫外線硬化形樹脂が吸湿後の接着性に優れた樹脂を与えることを示している。

最後に、本研究で得られた結果を総括し、本論文の結論としている。

### 論文の審査結果の要旨

近年、IC、VLSI等のデバイス機能を増大させるために、超微細化、高密度化に対応したリソグラフィー技術が重要となりつつあり、高機能な微細加工用レジスト材料の開発が望まれている。

特に、サブミクロンレベルの微細加工を実現する高感度・高解像度レジスト材料の研究開発が急務となっている。

本論文は、高感度・高解像度を達成する新しいレジスト材料の合成と、それらのリソグラフィープロセスへの応用について得られた結果をまとめたものであり、主要な結果を要約すると次の通りである。

(1) 主鎖に芳香環とSi-Si結合を有する新規ポリマー、ポリ(p-ジシラニレンフェニレン)の合成に成功しており、この種のポリマーがO<sub>2</sub>RIE耐性に優れたポジ形Deepレジストとなり、線幅0.5μmの微細加工が可能であることを示している。また、上記ポリマーの溶液中及び薄膜状態での光分解を研究し、光照射生成物の同定などからその光分解機構を明らかにしている。

一方、分子内にフェニルジシラニル単位を有するポリシロキサンは、光照射により橋かけ反応を起こし、溶剤に不溶化することを明らかにしている。

(2) アニオン重合によって合成した各種脂肪族アルデヒドコポリマーは、電子線やX線の照射によって連鎖的にモノマーにまで分解し、極めて高感度な自己現像形ポジ型放射線レジストとなることを明らかにしている。特に、側鎖にトリメチルシリル基を有するアルデヒドコポリマーは、高感度であるとともに、溶解性、塗布性などの作用性にも極めて優れていることを示している。併せて、トリメチルシリル

基を有するアルデヒドコポリマーとアルカリ可溶性ポリマーとの複合系レジストがドライエッチング耐性に優れたアルカリ現像形ポジ形放射線レジストとなることを明らかにしている。

(3) ポリ( p-置換フェニルイソプロペニルケトン-co-メタクリル酸メチル)をラジカル重合により合成し、これらが250~350nm領域で感光するポジ型フォトレジストとなり、既存ポジ形フェトレジストに比べ、高感度であることを明らかにしている。

(4) 紫外線硬化形樹脂の接着特性に及ぼす樹脂組成等の影響を検討し、樹脂組成と接着性との関係を硬化樹脂中に発生する内部応力の面から考察しており、特に、水酸基を有するモノマーなどを含む紫外線硬化形樹脂が吸水後の接着性に優れていることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、光や放射線に対して感應性を有する新しい有機機能性高分子材料の開発と、それらのリソグラフィー材料への応用技術を示しており、有機高分子材料化学の分野に貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。