

Title	STUDIES ON REACTION MECHANISMS IN CHEMICALLY AMPLIFIED RESISTS
Author(s)	永原, 誠司
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42072
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="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	ながはら せいし 永原 誠 司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 15401 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	STUDIES ON REACTION MECHANISMS IN CHEMICALLY AMPLIFIED RESISTS (化学増幅型レジストの反応機構の研究)
論文審査委員	(主査) 教授 田川 精一
	(副査) 教授 甲斐 泰 教授 新原 皓一 教授 大島 巧 教授 野島 正朋 教授 小松 満男 教授 足立 吟也 教授 城田 靖彦 教授 平尾 俊一

論文内容の要旨

本論文は、将来の高集積度半導体デバイスの量産プロセスで用いられる放射線リソグラフィー用化学増幅型レジストの開発指針を得るため、レジスト中の反応機構を解明することを目的として行った研究成果をまとめたものであり、序論、本論四章、および総括により構成されている。

序論では、本研究の目的と意義について述べている。

第1章では、フェムト秒時間分解分光法による中間体分析とレーザー照射後の生成物分析を組み合わせ、紫外光によるオニウム塩酸発生剤の酸発生反応の機構を調べた結果を述べている。超高速反応である溶媒かご内での中間活性種の再結合反応による酸発生反応を実測することに成功している。オニウム塩の分解で生成する中間体カチオンラジカルへのマトリックスからの電子移動による酸発生についても考察している。

第2章では、オニウム塩酸発生剤の放射線による酸発生反応をナノ秒パルスラジオリシスによる反応中間体の解析、電子線照射後の生成物分析などにより解明した結果を示している。放射線による酸発生反応に占める励起状態の役割と材料のイオン化を経る反応の役割を比較している。放射線による酸発生には、イオン化で生成した電子をオニウム塩が捕捉する反応が重要であることを定量的に明らかにしている。この結果より、放射線用レジスト材料の開発には、電子との反応性を考慮した酸発生剤の分子設計が必要であることを述べている。

第3章では、放射線照射で生成する反応中間体ラジカルが引き起こす酸増殖反応を利用した高感度放射線用化学増幅型レジストの開発について述べている。アルコールやエーテル構造を持つマトリックス中で還元電位の高い酸発生剤に放射線を照射すると、酸発生量が連鎖反応によって二桁以上増加することを見だし、酸の発生量を電子移動反応の自由エネルギーと対応づけて考察している。この酸発生連鎖反応は、さらに高感度が必要な電子線、X線レジストの性能を向上させる方法として有望であることを示している。

第4章では、シンクロトロン放射光を用い、ポジ型とネガ型の化学増幅型X線レジスト中で放射線により生成する活性種を調べている。空気中の塩基性不純物濃度を変化させることによって、塩基性不純物がフィルム中でカチオン種に与える影響を調べている。露光後ベークまでの遅延時間がレジスト感度やレジスト形状へ与える影響について、カチオン種の捕捉との関係で原因を考察している。

結論では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、将来の高集積度半導体デバイスの量産プロセスで用いられる放射線リソグラフィー用化学増幅型レジストの開発指針を得るため、レジスト中の反応機構を解明することを目的として行った研究成果をまとめたものであり、レジスト中の放射線誘起反応と紫外線誘起反応の相違点を明らかにし、ラジカル誘起連鎖反応の高性能レジストへの応用に成功している。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1) フェムト秒時間分解分光法による中間体分析とレーザー照射後の生成物分析を組み合わせ、紫外光によるオニウム塩酸発生剤の酸発生反応機構について各反応の定量化に成功している。
- (2) 溶媒かご内での中間活性種の再結合反応による酸発生反応が数十ピコ秒以内に終了することを実測することに成功している。
- (3) レジストマトリックスからオニウム塩の分解で生成する中間体カチオンラジカルへ電子移動が起こることによる酸発生反応について速度論的に考察することに成功している。
- (4) オニウム塩酸発生剤の放射線による酸発生反応をナノ秒パルスラジオリシスによる反応中間体の解析、電子線照射後の生成物分析などにより明らかにしている。放射線による酸発生反応に占める励起状態の役割と材料のイオン化を経る反応の役割を比較することに成功し、放射線による酸発生には、イオン化で生成した電子をオニウム塩が捕捉する反応が重要であることを定量的に明らかにしている。
- (5) 放射線照射で生成する反応中間体のラジカルが引き起こす酸増殖反応を利用した高感度放射線用化学増幅型レジストの開発している。アルコールやエーテル構造を持つマトリックス中で還元電位の高い酸発生剤に放射線を照射すると、酸発生量が連鎖反応によって増加することを測定し、酸の発生量を電子移動反応の自由エネルギーと対照づけて推定する方法を提案している。この酸発生連鎖反応は、さらに高感度が必要な電子線、X線レジストの性能を向上させる方法として有望であることを実験結果より示している。
- (6) 化学増幅型X線レジスト中でシンクロトロン放射光照射により生成する活性種に、塩基性不純物が与える影響を明らかにしている。露光後ベークまでの遅延時間がレジスト感度やレジスト形状へ与える影響について、カチオン種の捕捉との関係で原因を考察している。

以上のように、本論文は、化学増幅型レジスト中で放射線や紫外線によってはじめに引き起こされる酸発生剤の反応について素反応を解明し、各素反応の光量子収率、放射線収率を明らかにし、また、そのような結果をふまえラジカル連鎖反応が化学増幅型レジストの高感度化に役立つことを明らかにしており、高く評価することができる。また、本研究で得られた知見は、将来用いられようとしている電子線やX線リソグラフィ技術に用いられるレジスト材料を開発する際の指針を示すものであり、レジスト材料の選択や合成に大いに貢献をするものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。