

Title	Studies on Reaction Mechanisms of Chemically Amplified Resists
Author(s)	辻, 昭一郎
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42318
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	辻 昭一郎
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16188 号
学位授与年月日	平成13年3月23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 of 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 足立 吟也 教授 大島 巧 教授 甲斐 泰
	教授 小松 満男 教授 城田 靖彦 教授 野島 正朋
	教授 新原 皓一 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一

論文内容の要旨

本論文は、化学増幅型レジスト中で誘起されるレジストの光・放射線反応機構の研究に関するものであり、緒言、本論四章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、本研究の概略についても併せて示している。

第一章では、パルスラジオリシス法を用いて、化学増幅型レジストの電子線反応について、電子経由の反応を詳細に調べている。レジストを構成する酸発生剤および高分子樹脂の電子捕捉反応速度定数を決定し、捕捉後の電子移動反応を調べ、化学増幅型レジストの酸発生機構を明らかにしている。

第二章では、化学増幅型レジストに電子線を照射したときに生成する酸の測定方法の開発を行っている。従来、プロトンの時間挙動を調べることは困難であったが、レジストに色素を添加することにより、パルスラジオリシス法を用いて、レジスト中に生成するプロトンの時間挙動を測定できることを証明している。

第三章では、エキシマレーザーを用いてエキシマレーザー用化学増幅型レジストの酸発生機構を調べている。レーザー照射によって生成する酸発生剤の分解ラジカルカチオンと樹脂の反応を調べた結果、i線およびKrFエキシマレーザー用レジスト中では、ArFエキシマレーザー用レジストとは異なり、かご内反応による酸発生機構の他に、高分子経由の酸発生機構があることを明らかにしている。

第四章では、ケイ素骨格高分子のケイ素骨格の相連による光分解反応の変化を調べている。KrFエキシマレーザーを用いて、分解反応中間体のシリレンおよびシリルラジカルの生成効率を調べている。その結果、骨格の分岐構造が増すにつれて、分解効率が下がることを明らかにしている。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べ、電子線およびエキシマレーザー用の化学増幅型レジスト中でおこる反応の機構を総合的に述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代化学増幅型レジストの開発、改良、シミュレーションのための物性の評価を目的としたものであり、エキシマレーザー用化学増幅型レジストの光誘起反応機構、電子線用化学増幅型レジストの電子線誘起反応機構

およびケイ素骨格高分子の光誘起反応機構の解明に成功している。主な結果を要約すると以下の通りであり。

- (1)化学増幅型レジストの電子線誘起反応において、電子と酸発生剤の反応速度定数についてパルスラジオリシス法を用いて決定している。その結果、酸発生剤はその構造に関わらず、拡散律速反応で電子を捕捉することを明らかにしている。
- (2)電子線用化学増幅型レジスト樹脂である *m*-クレゾールノボラックを合成し、電子との反応速度定数を決定している。電子と酸発生剤の反応速度と比較した結果、酸発生剤だけでなく、樹脂も電子を捕捉することを明らかにしている。
- (3)電子線用化学増幅型レジスト樹脂が捕捉した電子についてパルスラジオリシス法を用いて詳細に検討し、樹脂から酸発生剤への電子移動反応がおこることを明らかにし、電子線用化学増幅型レジストの酸発生反応機構を解明している。
- (4)化学増幅型レジストに電子線を照射したときに生成する酸の測定方法として、指示薬を用いた手法を確立している。指示薬を含有させた試料に対して、パルスラジオリシス法を用いることにより、電子線誘起反応によりレジスト中に生成するプロトンの挙動の観測に成功している。
- (5) *i*線、KrF エキシマレーザーおよび ArF エキシマレーザー用化学増幅型レジストの光誘起反応について、エキシマレーザーを用いて詳細に検討している。酸発生剤とそれぞれの樹脂の反応についてフラッシュフォトリシス法を用い、酸発生剤の分解中間体と樹脂の反応を解析し、反応機構を明らかにしている。
- (6)分岐骨格導入率を変化させたケイ素骨格高分子を合成し、それぞれの樹脂について系統的に光分解反応を調べている。エキシマレーザーフラッシュフォトリシス法を用いて、分解中間体であるシリルラジカルおよびシリレンを観測することにより、骨格が分岐構造になるにつれて、分解効率が下がることを明らかにしている。

以上のように、本論文では、化学増幅型レジストの電子線誘起反応および光誘起反応を、それぞれの材料について詳細に検討しており、パルスラジオリシス法を用いることにより、酸発生反応機構を明らかにしている。さらに、指示薬を用いることにより、化学増幅型レジスト中に生成するプロトンの観測に成功しており、指示薬とプロトンの反応機構を明らかにした上で、酸の定量方法を確立している。これらの結果は、これまで困難とされてきた酸発生反応機構の解明を反応中間体および指示薬、捕捉剤との反応の観測に基づいて行っている数少ない例であり、化学増幅型レジストの改良および次世代化学増幅型レジストの開発に重要な知見を与えるものであると考えられる。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。