



Title	高性能半導体集積回路製造用ポジ型フォトレジストの研究
Author(s)	亀山, 泰弘
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44659
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	かめ 亀	やま 山	やす 泰	ひろ 弘
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)			
学 位 記 番 号	第 18007 号			
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 4 月 24 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当			
学 位 論 文 名	高性能半導体集積回路製造用ポジ型フォトレジストの研究			
論 文 審 査 委 員	(主査)			
	教 授 田 川 精 一			
	(副査)			
	教 授 城 田 靖 彦	教 授 平 尾 俊 一	教 授 甲 斐 泰	
	教 授 桑 畑 進	教 授 大 島 巧	教 授 野 島 正 朋	
	教 授 小 松 満 男	教 授 新 原 皓 一	教 授 町 田 憲 一	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、g 線、i 線リソグラフィから最先端のエキシマレーザーリソグラフィに至る半導体集積回路製造に用いられるポジ型レジストを高性能化するための材料設計の指針を得るために行われた半導体集積回路製造用ポジ型フォトレジストの材料設計に関する一連の研究成果をまとめたものである。本論文は、以下の 4 章から構成されている。

第 1 章の序論では、光リソグラフィによる微細加工技術の動向について述べ、本研究に至った経緯と研究の目的および意義について述べ、このような状況を踏まえて、微細加工用レジスト材料において、解像力等の諸特性を向上させるためのレジスト材料設計指針を提案している。

第 2 章では、水銀灯の g 線及び i 線を光源としたフォトリソグラフィに使用されるナフトキノンジアジドノボラックレジストについて、その性能を決定する重要なファクターであるナフトキノンジアジド感光剤とノボラック樹脂との相互作用及びレジスト膜内での露光時の光学像について検討した結果を述べ、その結果に基づいたレジスト材料設計の指針について述べている。特に、著者らが名付けた“マスキング効果”の詳細な研究成果とそれに基づく材料設計指針についてまとめている。

次に、コントラストを上げるために特殊な層を用いていたのを、レジスト自身にコントラストを上げる効果を持たせる材料設計を行い、この効果を“内部 CEL (Contrast Enhanced Layer) 効果”と名付けた。

この“マスキング効果”と“内部 CEL (Contrast Enhanced Layer) 効果”という考え方は g 線及び i 線に限らず、その後のレジスト開発では常に有効に利用される重要な概念となっている。

第 3 章では、KrF エキシマレーザー露光以降に用いられるようになった化学増幅型レジストについて、その画像形成機構を反応速度、レジスト膜の溶解速度およびレジスト膜物性測定などを行い、その結果から、化学増幅型レジストの解像度、感度、環境耐性などに関して、これらレジスト性能を向上させるための材料設計指針を提案した。特に、酸触媒脱保護基反応速度を直接観測することによって、酸の分解速度と保護基の脱離速度を同時に測定することを検討した。化学増幅型レジストとしては、主として 2 種類のタイプが使用されている。この 2 種類は脱保護基反応の活性化エネルギーに着目し、脱保護基としてアセタール基などの低い活性化エネルギーを持つタイプと高い活性化エネルギーを持つ tert-ブトキシカルボニル基に分類される。前者は解像度は高いが不安定であり、後者は解像度では多少劣るが安定性が高い。この 2 つのタイプのレジストについて、レジストの温度設定を変えて、光照射時のレジスト膜の保護基の残存率の経時変化を IR スペクトル測定し、光酸発生剤の分解速度定数、保護基の脱離速度定数および脱

離反応の反応次数を求めた。最終的に得られるレジストパターン形状とレジスト組成との関係を明らかにし、レジスト材料設計に結び付けるためには、現像過程についても考える必要がある。そこで保護基の化学構造がレジストの溶解特性に与える影響について検討した。検討の結果、上述の2つのタイプを個別に使用するより、両者のハイブリッドタイプが実用上は優れていることを示した。

この系に、ドラッグデザインの分野で有機化合物の構造因子を解析して、疎水性の強い置換基ほどレジストの残膜率が向上するという相関が見られた。すなわち、保護基の溶解抑制効果については、その疎水性あるいは高さが一つの指標となり、その大きさを見積もるのに定量的構造活性相関が有効であることが示された。

溶媒の種類のみが異なる2種類のレジストについて、露光後次のベーク工程までの時間をおいたときのパターン形状の経時安定性を比較したところ、一方のレジストでのみ形状変化が起きた。このように、レジスト溶媒によってパターン形状の経時安定性が大きく異なる原因としては、レジスト膜中の分子（露光によって発生した酸及び空気中からのコンタミネーションによる塩基）の移動度が異なっているという可能性が考えられた。そこで、この2種のレジストについて陽電子消滅によるSパラメータ測定を行ない、レジスト溶媒を変えることによってレジスト膜内の自由体積が変化していることが明らかとなったこのことは前述の実験のパターニング結果とも一致しており、陽電子消滅法がレジスト膜内の自由体積の見積もりに有効であることが示した。

最後に第4章では、第2章、第3章の研究成果を総括し、本研究で得られた主な結論をまとめるとともに今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

本研究は、ナフトキノンジアジド-ノボラック系レジストおよび化学増幅系レジストの高性能化を大きく貢献した。

本研究の成果として、g線、i線リソグラフィから最先端のKrFエキシマレーザーリソグラフィに至る半導体集積回路製造に用いられるポジ型レジストの高性能化に大きく寄与する材料設計の指針を示すことができた。

代表的なフォトリソレジストであるナフトキノンジアジド-ノボラック型レジストにおいては、“マスキング効果”と“内部CEL効果”という新しい材料設計指針を示すことにより、ポジ型フォトリソレジストの高性能化に大きく寄与する材料設計の指針を示したことは高く評価できる。マスキング効果はレジスト構成成分の化学構造とレジスト膜の現像速度とを関係づけるものであり、内部CEL効果はレジスト膜の光学特性とレジスト膜内での光学像とを関係づけるもので、レジスト材料設計上、非常に重要な指針を与える業績である。

次世代リソグラフィでも中心的な役割を担う化学増幅型レジストにおいては、in situ FT-IR測定によるレジスト膜内での化学増幅反応速度定数の測定方法および陽電子消滅法によるレジスト膜内の自由体積の見積もりなど、材料設計を行う上で、非常に重要な提案がなされている点が高く評価できる。また、定量的構造活性相関の手法による疎水性および高さと保護基の溶解抑制効果の相関関係を示しており、材料設計上重要な設計指針を与える。

以上のように、レジスト材料の設計指針を与える重要な解析手法の開発や新しい概念を提出し、レジストの高性能化に大きく貢献してきたことが高く評価できる。また、これらの解析手法と材料設計指針は今後のリソグラフィの微細化の進展に伴い、露光波長がさらに短波長化した場合にもレジスト材料の開発にとって、非常に有用な解析手法の開発と指針となるので、次世代リソグラフィ用レジストの開発にも大きく貢献する研究業績である。

以上のように、本論文は半導体集積回路製造用ポジ型フォトリソレジストの高性能化に関し、非常に有用な解析手法の開発や新しい材料設計概念の提案し、材料開発において重要な知見を得ている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。