



Title	超高密度集積回路(ULSI)用電子線レジスト材料の研究
Author(s)	逆水, 登志夫
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48598
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	さか 逆 水 と し お 夫
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 5 0 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 6 月 27 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	超高密度集積回路 (ULSI) 用電子線レジスト材料の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 田 川 精 一 (副査) 教 授 平 尾 俊 一 教 授 宇 山 浩 教 授 大 島 巧 教 授 林 高 史 教 授 今 中 信 人 教 授 桑 畑 進 教 授 町 田 憲 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、電子線リソグラフィの高スループット化に不可欠なレジスト高感度化・高解像度化、さらに微細化を推し進める上で重要な課題であるレジストパターンの低ラインエッジラフネス (LER : Line-edge Roughness) 化に関する研究成果をまとめたものである。

第 1 章では、半導体分野のリソグラフィ技術の動向、その中で電子線リソグラフィの位置づけと課題を述べ、さらに本研究の目的と意義について述べた。

第 2 章では、化学増幅系ポジ型レジストの高感度化に関して、クレゾールノボラック樹脂をレジストマトリックス樹脂に用いた三成分系レジストについて検討した。NMR を用いて THP-M の脱保護反応の解析を行い、脱保護反応時の生成物およびそれらの生成物と過剰の酸との反応で生じる溶解阻害物質が、レジスト溶解特性に与える影響について明らかにした。これらの検討結果から、溶解阻害物質生成の抑制方法として THP-M 含有量の軽減に着目し、p-クレゾール比率を高めたノボラック樹脂は、THP-M に対する溶解阻害感受性を増加させるという知見を得た。

第 3 章では、2 章で検討した三成分系化学増幅系レジストの高解像度化を目的として、露光前後の溶解速度差 (コントラスト) を向上させる技術について検討を行った。スルホニウムカチオンに置換したフェニル基が 1 個以下 (アルキル基 2 個以上) のオニウム塩は、溶解阻害効果が極めて小さいか、あるいは溶解促進効果を有する、水溶性の酸発生剤として deep-UV および電子線照射で酸を発生することを明らかにした。さらに、コントラスト向上の手法として、レジスト中の THP-M 含有量の低減をさらに進めて、レジスト中の酸分解性基の含有量の制御を検討し、分子内で保護基の距離が離れている多核フェノール化合物が効果的な溶解阻害剤となることを示した。

第 4 章では、LER を低減できる新たなマトリックス樹脂として、酸触媒反応によって高分子主鎖が切断され、低分子量化する樹脂 (酸触媒主鎖切断型樹脂) を提案した。多核フェノールと多官能ビニルエーテルとの酸触媒重合反応によって、その主鎖中にフェノール水酸基の保護で形成されたアセタールが繰り返し単位として存在する樹脂を設計し、ビニルエーテル化合物の官能基数および分子サイズの違いが樹脂特性およびレジスト特性に与える影響について示した。この樹脂は、露光により発生した酸との触媒反応によって、主鎖のアセタール部分が切断されて低分子量化し、原料の多核フェノールを再生することを見出し、想定した反応が起こることを明らかにした。さらに低分子量化に基づく不均一溶解の抑制により LER が低減することを、100 nm 以下のライン&スペースパターンで明らかにした。

以上が本論文の要旨である。

論文審査の結果の要旨

本研究によって、現行プロセスとの互換性を保ちながら高スループット化に不可欠な高感度・高解像度を有する三成分系ポジ型化学増幅系レジストを実現している。また、酸触媒主鎖切断型の樹脂の検討により、LER 低減を可能にする有力な材料指針を導き出している。本研究の成果は、電子線リソグラフィを用いた最先端 LSI の研究開発ならびに多品種少量生産 LSI の生産性向上に大きく寄与するものである。また、次世代の量産リソグラフィ技術で重要な課題である LER 低減について、材料面から有効な指針を示している。主な結果を要約すると以下の通りである。

(1) ノボラック樹脂をベース樹脂とする三成分系化学増幅系レジストの高感度化を目的として、レジスト膜中における、高分子溶解阻害剤テトラヒドロピラニル化ポリ(p-ビニルフェノール)(THP-M)の酸触媒反応機構を検討し、テトラヒドロピラニル化ノボラック樹脂が高照射(酸濃度が高い)領域のネガ化(不溶化)の主因であること、及びパターン形成する照射量では THP-M の脱保護反応が完全には進行しないという、これまで考慮されていなかったアセタール保護基の課題を明確にしている。これらの知見に基づき、THP-M 含有量低減の観点から、ノボラック樹脂構造と溶解阻害感受性の相関、保護基の極性と溶解阻害効果及び電子線リソグラフィ性能への影響を検討し、高感度レジストの設計指針を導き出している。さらに、電子線レジストの高性能化に関し、三成分系では各構成要素の機能分離と幅広い材料の応用により相乗的に性能向上が図れるという、非常に重要な提案がなされている。

(2) 上記の提案に基づいて、高解像度化に関し、露光前後の溶解速度差を向上させる水溶性酸発生剤という新しい材料設計概念を提案し、スルホニウム塩のカチオン構造の違いによる、溶解促進効果への影響、電子線・deep-UV 感度への影響、及び分解フラグメントの溶解阻害因子形成について詳細に検討し、トリアルキルスルホニウム塩が電子線に高感度で、100 nm の高解像度を与えることを実証している。さらに、不完全なアセタール脱保護反応の影響を抑制する効果的な指針として、多核フェノールを母核とする低分子溶解阻害剤を提案し、溶解阻害能が保護基の分子内における距離に依存することを示唆する結果を示し、100 nm の高解像度を $6.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の高感度で形成できる性能を実現している。

(3) レジストパターンの低 LER に関し、マトリックス樹脂の分子サイズばらつき制御に着目して、酸触媒主鎖切断型樹脂という新しい材料設計概念を提案し、多核フェノールと多官能ビニルエーテルとの酸触媒重合反応で得られる樹脂について、想定した分解反応挙動であること、側鎖にアセタール保護基を有する高分子には見られない優れた樹脂物性を有することを明らかにしている。また、露光後の表面ラフネスとレジストパターンの LER の相関関係を明らかにし、新規樹脂の LER に対する有効性を示すとともに、高感度で解像度と LER の両立を可能にする実用性の高い設計指針であることを示している。

以上のように、本論文は、ULSI 用電子線ポジ型化学増幅系レジストの高性能化に関し、レジスト膜中での反応機構、露光部溶解及び LER の影響要因を解明することで、新しい材料設計概念を提案し、材料開発において重要な知見を得ている点で高く評価できる。さらに、これらの知見と材料設計指針は、次世代リソグラフィ技術において実用化の鍵を握る、加工寸法の高精度化にも大きく寄与する研究業績である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。