

Title	Study on Extreme Ultraviolet Sensitization Mechanism of Resist Polymers Having Onium Salt as Side Chain
Author(s)	小室, 嘉崇
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/52143">https://doi.org/10.18910/52143</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 小室嘉崇 )

論文題名

Study on Extreme Ultraviolet Sensitization Mechanism of Resist Polymers Having Onium Salt as Side Chain  
 (オニウム塩を側鎖に持つレジスト高分子の極端紫外光に対する感光機構に関する研究)

## 論文内容の要旨

本論文では、今後の高性能電子デバイス用の半導体製造に使用される極端紫外光リソグラフィ (EUVL) 用レジスト材料の反応メカニズムに関して記述した。

諸言では、従来型EUVL用レジスト材料の反応機構と、高性能化が期待できる化合物について記述した。今後のリソグラフィ技術は、パターンサイズが10 nm以下になり、分子レベルでの制御を失ってはならない。EUVは、波長が13.5 nmであり従来とは感光機構が異なることが知られている。特に照射時に発生する電子とラジカルカチオンを有効に利用できる分子設計が重要である。一方、半導体製造においては、3つの要素(解像度、回路パターンの粗さ、感度)をすべて同時に改善させる必要がある。しかし、これら3つの要素は、トレードオフの関係にあることが知られている。このトレードオフの解決の一つの手法は、オニウム塩型酸発生剤のアニオン部位をポリマーへ導入した、アニオンバウンドポリマー(ABP)を使用することである。現時点でABPを使用することで、解像度と回路パターンの粗さは改善できることは知られているが、感度は十分ではない。そのためABPを使用し、感度を改善させることができればトレードオフを解決できると考えられる。そこで、ABPから効果的に酸を発生させるために、極端紫外光(EUV)に対する酸発生機構を解明した。

第一章では、ABPのシクロヘキサノン(CH)溶液中での放射線化学反応メカニズムについて記述した。イオン化により生成したアニオン種とABPとの反応により、酸アニオンとジフェニルスルフィド(DPS)およびフェニルラジカルが生成した。また溶媒ラジカルカチオンからのホール移動でDPSラジカルカチオンが生成することを明らかにした。

第二章では、固体での反応メカニズム解明のため、EUV照射およびγ線照射を行った結果を記述した。第一章の結果および本章で得られた結果から固体中での酸発生メカニズムを提案した。ABP薄膜にEUV光が入射すると、ABPラジカルカチオンおよび電子が発生し、第一章と同様の反応が進行することが分かった。また生成したDPSラジカルカチオンは、フェニルラジカルと反応しプロトンが生成することが明らかになった。

第三章では、第一章、第二章で提案した酸発生メカニズムに基づき、モデル化及びシミュレーションを実施した結果を記述した。酸発生ユニットの濃度と酸発生の量子効率の関係を計算した。熱化距離が範囲を3-7 nmの範囲で、実験で得られた量子効率をよく再現できることが確認された。最もよく一致したパラメータは熱化距離3 nm、フェニルラジカル間の反応の実効反応半径が0.20-0.35 nm、励起状態からの酸発生効率が0.3-0.5であった。

最後に、総括として各章で得られた知見を要約した。

以上が本論文の要旨である。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 小 室 嘉 崇 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 古澤 孝弘
	副 査	教授 安藤 陽一
	副 査	教授 平尾 俊一
	副 査	教授 桑畑 進
	副 査	教授 井上 豪
	副 査	教授 櫻井 英博
	副 査	教授 林 高史
	副 査	教授 南方 聖司
	副 査	教授 今中 信人
	副 査	教授 宇山 浩
	副 査	教授 町田 憲一

  

**論文審査の結果の要旨**

本論文は、次世代半導体製造に使用される極端紫外光リソグラフィ用レジスト材料の反応メカニズムを解明することを目的としたものであり、10 nm以下の微細パターンを形成時に有用なアニオンバウンドポリマーの反応メカニズムを明らかにしている。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1) パルスラジオリシスを用いたアニオンバウンドポリマーのシクロヘキサノン溶液中の放射線反応メカニズムおよび EUV照射、 $\gamma$ 線照射を用いたアニオンバウンドポリマー固体中の放射線反応メカニズムを解明することに成功している。

(2)放射線照射によって、酸のアニオン及び、フェニルラジカル、ジフェニルスルフィドラジカルカチオンが生成することを明らかにするとともに、酸のプロトンがフェニルラジカルおよびジフェニルスルフィドラジカルカチオンとの反応によって生成することを明らかにしている。

(3)現状のリソグラフィにおいて使用されている材料から効率的な酸発生のための方法を示し、効率的なプロトンソースが重要であることを示している。

(4)示したメカニズムのモデル化及び、シミュレーションを実施し、酸量子効率の実験値と計算値を比較し、提案した反応機構の妥当性を示している。

以上のように、本論文は、次世代アニオンバウンド化学増幅型レジスト開発において有益な指針を与えるものであり、さらにレジスト開発における方法論においても、今後の方向性を示すものである。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。