



Title	Mechanism analysis in pattern formation of negative type photoresist using novel quantum yield measurement and quartz crystal microbalance method
Author(s)	木村, 明日香
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/70746">https://doi.org/10.18910/70746</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名(木村明日香)	
論文題名	Mechanism analysis in pattern formation of negative type photoresist using novel quantum yield measurement and quartz crystal microbalance method (新たな量子収率測定方法と水晶振動子マイクロバランス法を用いたネガ型フォトレジストのパターン形成におけるメカニズム解析)
論文内容の要旨	
<b>序論</b> フォトレジストと呼ばれる感光性イメージング材料は、ディスプレイや半導体などの電子デバイスの製造に広く利用されている。フォトレジスト材料は、光への反応性の違いによって、ポジ型とネガ型に分類され、ポジ型は光照射により、現像液に対して可溶するようになり、ネガ型は光照射によって現像液へ不溶化するようになる。本研究では、ディスプレイ周辺材料の製造に使用されるネガ型レジストに着目し、ネガ型レジストの光硬化工程及び現像溶解工程を正確に理解することを目的とした。ネガ型レジストを用いた製造工程は、塗布、露光（ラジカル発生からラジカル重合）、現像、焼成と多段階に渡り、かつ複雑であるため、現状の経験則による材料設計には限界があった。そのため、ネガ型レジストを利用した各製造プロセスにおける材料の機能特性を正確に理解することが可能になれば、高性能（高感度、精密な形状制御）なネガ型レジストの開発に貢献することが期待される。	
<b>第一章 ガルビノキシルラジカルを用いたオキシム系開始剤ラジカルのラジカル発生効率の研究</b> 光照射に対するレジストの感度に影響する光硬化工程の解析として、オキシム系開始剤の量子収率を見積もる方法を新たに見出した。本方法は、ガルビノキシルラジカルを開始剤から発生したラジカルのラジカルスカベンジャーとして用い、ガルビノキシルラジカルの吸収変化を測定することで、間接的に開始剤のラジカル発生効率を見積もる方法である。本方法は、ガルビノキシルラジカルの吸収変化を確認するため、光照射によって特定の遷移を伴わない、既存の測定方法では量子収率を測定することのできなかった開始剤に関しても適用可能である。本方法を用いてオキシム系開始剤6種の量子収率を導出した。また、量子化学計算を用いてオキシム系開始剤6種の量子収率を計算し、ガルビノキシルラジカルを利用した測定法により得られた値と比較したところ、よい相関が得られた。これより、露光波長との重なりが大きい吸収スペクトルを有し、かつ項間交差の起こりやすい分子構造を有する開始剤は、高い量子収率を示すことが示唆された。	
<b>第二章 QCMを用いたネガ型フォトレジストの溶解挙動解析</b> ネガ型レジストの形状制御に影響する未露光部の現像溶解工程を解明するため、水晶振動子マイクロバランス法（QCM）を利用したポリマーの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（TMAH水溶液）中の溶解挙動の解析を実施した。ネガ型レジストに使用されるポリマー6種類のQCM測定を行ったところ、ポリマーの酸価や構造の違いによって、3種類の溶解挙動（不溶性、剥離溶解性、Case-II拡散溶解性）を示すことが見出された。ポリマーの酸価が高くなる、あるいは疎水性が小さくなると不溶性から剥離タイプへと変化し、さらに酸価が高くなると、Case-II拡散の溶解タイプを示すことを明らかにした。	
<b>第三章 Real-time FTIR及びQCMを用いた架橋型レジストにおけるC=C二重結合反応率と現像溶解挙動の関係解析</b> ネガ型レジストの形状制御に影響する弱く光硬化した部分の現像溶解工程の解析として、実時間FT-IR及びQCMを用いて、光硬化に伴うTMAH水溶液中の溶解挙動の変化を調べた。ネガ型レジストの一般的な処方では、ポリマー単体の現像溶解挙動に関わらず、全て剥離型溶解を示した。光硬化に伴う現像溶解挙動は、光重合反応率の増大に伴い、膜の膨潤速度は遅くなり、膨潤量は減少した。この結果は、光硬化度増大に伴い、現像液の膜内部への浸透が困難になったことを反映していると推定される。また、開始剤から発生したラジカルの酸素による光重合反応の阻害は、開始剤の種類によって異なり、ポリマーの種類では変化しないことを明らかにした。さらに、開始剤の違いによって、現像溶解速度は異なる結果を示し、膜内での架橋状態の違いを反映していると推定される。	
<b>結論</b> 上記のように本研究では、ネガ型レジストの光硬化工程及び、現像溶解工程に関して知見を深め、ポリマーおよび開始剤の構造と量子収率、現像液への溶解挙動の関係を解明した。今後は、これらの本研究で得られた成果を利用して、高性能なネガ型フォトレジスト開発が期待される。	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 木村明日香 )	
	(職) 氏名
論文審査担当者	主査 教授 古澤 孝弘
	副査 教授 宇山 浩
	副査 教授 林 高史
	副査 教授 桑畠 進
	副査 教授 井上 豪
	副査 教授 櫻井 英博
	副査 教授 南方 聖司
	副査 教授 今中 信人
	副査 教授 町田 憲一
	副査 教授 能木 雅也

## 論文審査の結果の要旨

フォトレジストと呼ばれる感光性イメージング材料は、ディスプレイや半導体などの電子デバイスの製造に広く利用されている。本研究は、ディスプレイ周辺材料の製造に使用されるネガ型レジストに着目し、ネガ型レジストの光硬化工程及び現像溶解工程を正確に理解することを目的としている。主な結果を要約すると以下である。

(1) 本論文では、ガルビノキシリラジカルを開始剤から発生したラジカルのラジカルスカベンジャーとして用い、ガルビノキシリラジカルの吸収変化を測定することで、間接的に開始剤のラジカル発生効率を見積もる新たな手法を開発するとともに、オキシム系開始剤6種の量子収率を計測している。量子化学計算を用いてオキシム系開始剤6種の量子収率を計算し、測定値と比較することにより、露光波長との重なりが大きい吸収スペクトルを有し、かつ項間交差の起こりやすい分子構造を有する開始剤は、高い量子収率を示すことを示唆している。

(2) 水晶振動子マイクロバランス法を利用したポリマーの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(TMAH水溶液)中の溶解挙動の解析を実施し、ポリマーの酸価や構造の違いによって、3種類の溶解挙動(不溶性、剥離溶解性、Case-II拡散溶解性)を示すことを見出している。ポリマーの酸価が高くなる、あるいは疎水性が小さくなると不溶性から剥離タイプへと変化し、さらに酸価が高くなると、Case-II拡散の溶解タイプを示すことを明らかにしている。

(3) 実時間FT-IR及び水晶振動子マイクロバランス法を用いて、ネガ型レジストの形状制御に影響する弱く光硬化した部分の現像溶解工程を解析し、ネガ型レジストの一般的な処方では、ポリマー単体の現像溶解挙動に関わらず、全て剥離型溶解を示すことを明らかにしている。光硬化に伴う現像溶解挙動は、光重合反応率の増大に伴い、膜の膨潤速度は遅くなり、膨潤量は減少する。この結果は、光硬化度増大に伴い、現像液の膜内部への浸透が困難になったことを反映していると推定される。

以上のように、本論文はネガ型レジストの光硬化工程及び、現像溶解工程に関して知見を深め、ポリマーおよび開始剤の構造と量子収率、現像液への溶解挙動の関係を解明しており、これらの知見は、高性能なネガ型フォトレジスト開発に有益である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。