



Title	Studies on metal-containing chemically amplified resist utilizing polarity change and crosslinking for extreme ultraviolet lithography
Author(s)	榎本, 智至
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/73444">https://doi.org/10.18910/73444</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（榎本智至）	
論文題名	Studies on metal-containing chemically amplified resist utilizing polarity change and crosslinking for extreme ultraviolet lithography (極端紫外光リソグラフィに用いる極性変換と架橋を利用した金属含有化学增幅型レジストに関する研究)
論文内容の要旨	
<p>現在フォトリソグラフィーの量産技術にはArFエキシマレーザー(193 nm)を光源として化学增幅レジストを用いているが1度の露光では15 nmのパターンサイズを作製する事は出来ない。そのためArFよりも短波長光源である13.5 nmの極端紫外光(EUV)を用いたリソグラフィ法の実用化要求が強い。しかし、光吸収が分子構造に依存していたArFとは異なりEUVは構成分子の原子吸収の和によって決まる。レジストのEUV吸収を向上させるためには、従来型の化学增幅レジストを構成する主成分ポリマーのEUV吸収係数は低いため、高吸収係数の原子を高密度に含有する必要がある。また、15nm以下の微細なパターン形成には酸拡散反応によるパターン境界の反応不均一性により生じるラインワイスラフネス (LWR) が問題となり、酸拡散反応の高度な制御が要求され、従来型の化学增幅レジストをEUVに適用するための課題が多い。課題解決のためには、化学增幅レジストを構成する化合物やEUV吸収を向上できる化合物に関して放射線化学に基づく知見の拡充が必要である。</p> <p>そこで、EUV照射によりレジスト中で発生する2次電子とラジカルを効率よく利用し、さらにEUV吸収の高い金属を導入して反応性を向上させることで、化学增幅を利用せずに大きな溶解コントラストを獲得し、それに加えて従来型と異なる酸拡散制御性の高い化学增幅反応を導入することで高感度と高解像度を両立するEUV化学增幅レジストの構築を目的として検討を行った。</p> <p>本研究では第一章でEUVまたは電子線(EB)照射によりポリマー中のイオン性化合物が非イオン性化合物に変化することによる極性変換と、電子励起により分解して生じるラジカルの再結合による架橋の2つの不溶化反応を利用したレジストの設計と合成を行った。熱化電子との反応により効率よく分解するイオン性の化合物であるトリアリールスルホニウム塩とEUVまたはEB照射による電子励起によりラジカルを発生する2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンを側鎖に結合したポリマーを用いることで化学增幅反応を用いることなくバルク感度1 mJ/cm<sup>2</sup>以下を達成した。</p> <p>続いて、第二章では、第一章で得たレジストポリマーの感度向上を目的としてEUV吸収係数の高い有機スズ化合物を導入した。有機スズモノマーとしてトリフェニル(4-ビニルフェニル)スズ(TPSnSt)を添加したところ、30 %EUV吸収が向上して感度も2.5倍になった。高感度化には有機スズ化合物のSn-C結合の開裂によるラジカル生成が関与していることを明らかにし、EUV吸収の高い元素であるフッ素系化合物の導入によって見られた過大である酸発生への悪影響が見られずTPSnStの添加により酸発生効率が向上することを明らかにした。</p> <p>第三章では、第二章で示したEUV吸収の高い化合物を含む極性変換とラジカル架橋を利用したレジストは、EUV吸収の高い金属の導入により大幅に感度が向上し、<math>E_0</math>が0.6 mJ/cm<sup>2</sup>となったが化学增幅レジスト(感度:0.25-1.25 mJ/cm<sup>2</sup>)と比較すると感度が高いとは言えず、さらなる感度向上には化学增幅反応が必要である。本研究のレジストで用いているPBCは分解による極性変換と同時に酸を発生するため、発生酸を利用した触媒反応を組み込むことでさらなる高感度化が期待できる。しかしながら、高解像度のレジスト設計において、化学增幅レジストの酸拡散の大きさが懸念事項となっている。そこで酸拡散反応制御を目的として、従来の化学增幅レジストでも用いられている酸によってポリマーの保護基を分解する1分子型の反応では無く、酸触媒により2分子で架橋する反応を導入して酸拡散を制御する酸失活剤としてEUV吸収の高い有機金属化合物を用いたところ、酸触媒反応の導入により感度が向上し、有機金属化合物によって酸拡散を制御できることが分かった。このポリマー分子量を小さくすることで25nmハーフピッチサイズのパターンを2.1nmのLWRで得ることが出来た。</p> <p>以上の結果より、さらにポリマーを低分子量化する合成法を確立することで、解像度が高く低LERのパターンを高感度に形成できる可能性がある。また、本研究のポリマーはスズを高濃度に含有することが出来るため、従来の化学增幅レジストよりも高いエッチング耐性のレジスト組成物を得られることが期待できる。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 ( 榎本智至 )		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	古澤 孝弘
	副査 教授	桑畠 進
	副査 教授	能木 雅也
	副査 教授	宇山 浩
	副査 教授	林 高史
	副査 教授	櫻井 英博
	副査 教授	南方 聖司
	副査 教授	鳶巣 守
	副査 教授	今中 信人
	副査 教授	町田 憲一

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、次世代の半導体リソグラフィー技術であるEUVリソグラフィーに用いられる化学增幅レジストの大きな課題となっている解像度、ラインウィズラフネス (LWR) 、感度のトレードオフ関係の解消とEUV吸収係数の向上に関して、放射線照射により生じる複数の反応を組み合わせた新たなレジストを設計して実際に合成して評価することで解決策の一端を示したものである。以下に主な結果を要約する。

- (1) 有機合成および高分子合成の手法を用いて化学增幅レジストで用いられる酸発生剤と、電子励起により分解してラジカルを生成すると推測される化合物を結合したポリマーを合成し、EUV および EB 照射実験と解析を行うことで、酸発生剤の分解機構に関する新たな知見を獲得した。さらにラジカル生成による架橋反応によってレジストの感度が向上することを示し、化学增幅反応を用いることなく高感度となるレジスト体系を構築した。
- (2) EUV 吸收係数向上に有効なフッ素化合物を用いた場合、酸発生阻害が起こることが課題であった。酸発生阻害を起こすことなく EUV 吸收の向上が可能な分子として重合性の有機スズ化合物を設計して実際にポリマーを合成し、EUV および EB で評価した。その結果、有機スズ化合物ではフッ素化合物で見られた酸発生阻害を起さず酸発生効率を向上できることを解明した。さらに、スズ化合物の励起状態からの反応性に着目してスズ化合物を EUV 照射した場合にラジカル発生が起こるかを検証し、EUV 照射により有機スズ化合物がラジカル開裂する事を示唆する結果を得た。
- (3) 化学增幅型レジストは非常に高感度であるが酸拡散長が長く確率論的な欠陥を生成する欠点がある。この欠点を解消するために、(1)、(2)の結果に示したレジストに酸拡散制御性の高い反応を組み込む分子設計をし、さらに酸拡散制御を従来から用いられているアルキルアミン化合物に変えて、EUV 吸收が高く酸発生効率向上に効果がある有機スズ化合物の反応性に着目し、新しい酸拡散制御剤として用いる実験を行った。その結果、高い拡散制御性により従来の化学增幅レジストと遜色のない感度でありながら LWR を大幅に小さくすることが出来た。

以上のように、本論文は新たなレジスト体系を構築することで半導体リソグラフィーにおける課題解決に必要な酸拡散制御とEUV吸收向上に関する複数の知見を示し、化学增幅レジストの改良に有益な示唆を与えるものであり EUV リソグラフィーの課題克服に貢献する成果を得ている。

よって本論文は博士論文として価値があるものと認める。