

称号及び氏名	博士（工学） 前田 勝美
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「フォトリソグラフィ用脂環型ポリマーおよび光酸発生剤の 分子設計と合成」
論文審査委員	主査 白井 正充
	副査 水野 一彦
	副査 中澄 博行

論文要旨

インターネットの普及ならびに情報のデジタル化が進展し、デジタル家電、携帯電話、パソコンに代表されるモバイル機器や情報端末が一般家庭に急速に浸透してきている。これら情報端末機器に対する小型・薄型化、高性能化の要求は止まるところがなく、それらの心臓部である半導体デバイスに対しても、高速化、高集積化、低消費電力化が必要とされ、加工サイズの微細化が求められている。半導体デバイスの微細化は、主としてフォトリソグラフィによる微細加工技術の発展により達成されてきた。

フォトリソグラフィ技術は、縮小投影露光装置に代表される露光装置技術およびポリマーと感光剤からなるレジスト材料に強く依存している。今日のフォトリソグラフィ技術は、それぞれの技術革新によって達成されている。従って、半導体デバイスの微細化を達成するためにはレジスト材料の高性能化が必須である。

本論文は、波長 193 nm の ArF エキシマレーザ光を用いたフォトリソグラフィ用レジスト材料の分子設計、合成、および特性評価に関する研究成果をまとめたものであり、7章から構成されている。

第1章では、フォトリソグラフィ技術と従来のレジスト材料について概説するとともに、本研究の目的について述べた。

第2章では、カルボキシ基を有するトリシクロデカニルおよびテトラシクロドデシル部分を側鎖に有する新規な（メタ）アクリレートポリマーを合成し、その基礎物性およびリソグラフィ特性を評価した。これらポリマーの薄膜は、アルカリ現像液である 2.38 wt% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対して優れた溶解性を示し、溶解速度は 1.8-3.6 $\mu\text{m}/\text{s}$ であった。また、ArF エキシマレーザ光の波長 193 nm での透過率は 57-70 %/ μm であり、透明性に優れるとともに、優れた熱安定性を示した。さらに、 CF_4 ガスに対するエッチング速度はノボラックレジストの約 1.2 倍であり、既存の脂環式ポリマーに比較して、優れたエッチング耐性を有することが分かった。

テトラシクロドデシル系メタクリレートポリマーのカルボキシル基の 30 mol%をエトキシエチルで保護したものと光酸発生剤から調製した化学増幅ポジ型レジストではArF縮小投影露光において、露光量 21.8 mJ/cm²で 150-nm L/Sの解像度を達成することができた。

第3章では、レジストポリマーの極性を向上させるため、ノルボルニル基とラクトン骨格、メチルエステル、アセトキシ基あるいはヒドロキシ基のような極性基を併せ持った構造を有するアクリレートモノマーを合成し、それらの重合によりポリマーを得た。基礎物性ならびにパターンニング特性を評価した結果、 γ -ラクトン構造を有するアクリレートポリマーは他の極性基を有するポリマーに比べ、5%重量減少温度が 383 °Cと高い熱安定性および優れた密着性を有することが分かった。本ポリマーを用いた ArF 化学増幅ポジ型レジストでは、120-nm L/S を解像することができた。また、コンタクトホールパターン形成では 120-nm C/H の解像度が達成され、140-nm C/H では 0.5 μ m の焦点深度が得られた。さらにシリコン酸化膜のドライエッチング条件における本レジストのエッチング速度は i 線レジストの 1.29 倍であり、かつエッチング後の表面荒れもないことが分かった。

レジスト膜のエッチング耐性の更なる向上のため、脂環ラクトン構造の改良を目的として新規な脂環式ラクトン基を有するアクリレートモノマーを合成し、それらの重合で得たポリマーの特性を評価した。その結果、ポリマーは 5%重量減少温度が 297°Cと熱安定性に優れており、また、基板密着性にも優れていた。ドライエッチング速度は、ノルボルナン系ラクトンポリマーの 0.65 倍であり、エッチング耐性に優れていることが分かった。これらのポリマーを用いた ArF 化学増幅ポジ型レジストでは 130-nm L/S パターンが得られ、パターンニング特性も優れることから、脂環式ラクトン系ポリマーは ArF 用高エッチング耐性レジストとして有望であることを明らかにした。

第4章では、孤立パターンの形成に有利なネガ型レジスト用脂環式エポキシポリマーを合成し、その基礎特性及び解像性を評価した。ポリマー薄膜の 193 nm光に対する透過率は 57-71 %/ μ mと高く、熱分解温度は 293-320°Cで熱安定性に優れていた。また、ノボラックレジストと同等以上の基板への密着性を有しており、ArFレジスト用ポリマーとして利用できることがわかった。本ポリマーと多価アルコールから調製したレジストでは、225-nm L/Sを解像することができた。さらに、高密着性のラクトン基を導入したポリマーと多価アルコールから成るレジストでは、露光量 7.1 mJ/cm²の時に 130 nmの孤立ラインパターンを解像することができ、ArF露光用ネガ型レジストとして優れた特性を有することを実証した。

第5章では、ヘキサフルオロイソプロパノール基とヒドロキシ基を併せ持つ新規なトリシクロデセン系ポリマーを設計・合成した。ポリマーは、ArF光に対し高い透明性 (93%/150nm) を有しており、また従来のフッ素系レジストポリマーに比べ優れた基板密着性、および優れた熱安定性 (5%熱重量減少温度 : 352°C) を示した。CF₄ガスに対するエッチング速度はKrFレジストの 1.29 倍であり、従来のフッ素化ノルボルナン系レジストポリマーに比べエッチング耐性にも優れていることが分かった。ヘキサフルオロイソプロパノール基の 50 mol%をエトキシメチル基で保護したポリマーと光酸発生剤から成る 2 成分系レジストは、35 mJ/cm²の露光量で 110 nmL/Sのパターンが得られ、ArFレジスト用

ベースポリマーとして有効であることが分かった。

第6章では、ArFレジスト用新規光酸発生剤の合成とそれらの基礎物性およびレジストプロセスに応用した時の解像性能について述べた。インダノン、テトラロン、あるいはクロマノン骨格を有する芳香族環状ケトンおよび2個のアルキル基を有するスルホニウム塩を合成した。アルキル基の構造を変化させることにより、1%重量減少温度が190°C以上あり、実プロセスに対応可能であるものを得ることができた。193 nmでの吸収は従来用いられているトリフェニルスルホニウム塩型光酸発生剤の約1/3であり、また、光酸発生効率は1/2であった。新規に合成したスルホニウム塩のArFレーザ光照射による分解物を同定し、光反応がC-S結合のヘテロリティック解裂およびホモリティック開裂により起こることを明らかにした。インダノン部分を有するスルホニウム塩とテトラシクロドデシルを側鎖に有するアクリレートポリマーから調製したレジストでは、130-nm L/Sのパターンが得られた。

第7章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展望を述べた。

審査結果の要旨

本論文は、ArFエキシマレーザ光(193 nm)を光源とするリソグラフィによる半導体製造用超微細加工のための高性能フォトリソレジスト材料および光酸発生剤の分子設計、合成、および特性評価に関する研究成果をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) カルボキシル基を有するトリシクロデカニルおよびテトラシクロドデシル部分を側鎖に有する新規な(メタ)アクリレートポリマーを合成し、その基礎物性およびリソグラフィ特性を評価した。ポリマーの薄膜は、透明性に優れるとともに、優れた熱安定性を示すことを見出した。

(2) ノルボルニル基とラクトン骨格、メチルエステル、アセトキシ基あるいはヒドロキシ基のような極性基を併せ持った構造を有するアクリレートモノマーを設計・合成し、それらの重合によりポリマーを得た。これらのポリマーを用いたコンタクトホールパターンの形成では、120-nm C/Hの解像度を達成した。

(3) ネガ型レジスト用脂環式エポキシポリマーを合成し、その基礎特性及び解像性を評価した。得られたポリマーと多価アルコールからレジストを調製し、225-nm L/Sの解像性を達成した。さらに、高密着性のラクトン基を導入したポリマーと多価アルコールから成るレジストでは、7.1 mJ/cm²の高感度で130 nmの孤立ラインパターンの解像に成功した。

(4) ヘキサフルオロイソプロパノール基とヒドロキシ基を併せ持つ新規なトリシクロデセン系ポリマーを設計・合成した。ポリマーは、従来のフッ素系レジストポリマーに比べて優れた基板密着性、および優れた熱安定性を示すことを明らかにした。

(5) インダノン、テトラロン、あるいはクロマノン骨格を有する芳香族環状ケトンおよび2個のアルキル基を有するスルホニウム塩を合成した。これらスルホニウム塩のArFレーザ光照射による分解物を同定し、光反応機構を明らかにした。また、これらのスルホニウム塩は化学増幅型ArFレジスト

に利用できることを明らかにした。

以上の結果は、ArF エキシマレーザーリソグラフィを用いた半導体製造における微細加工用フォトレジスト材料の開発に関して、新しい材料設計の指針を与えるものであり、今後のレジスト材料の開発に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。