

称号及び氏名	博士（工学） 緒方 寿幸
学位授与の日付	平成 18 年 9 月 30 日
論 文 名	「Studies on Acid-labile Protecting Groups for 193 nm Chemical Amplification Positive-tone Resists (193 nm 化学増幅ポジ型レジスト用酸解離性保護基に関する研究)」
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

半導体の高集積化は光を用いたフォトリソグラフィ技術とそれに用いられるフォトリソグランド材料によって支えられている。現在、ArF エキシマーレーザー（193nm 光）を用いたリソグラフィにより最先端半導体量産プロセスにおいては、65nm の最小線幅加工が達成されている。さらには、193nm 液浸リソグラフィでは線幅が 45nm の半導体量産が現実視されている。現在使用されている 193nm 光用化学増幅ポジ型レジスト材料は、側鎖に脂環式骨格を有するメタクリル樹脂と光酸発生剤からなる組成物であり、酸による第 3 級エステルの解裂による溶解性変化を利用したものである。

本論文は 193 nm 光を用いるフォトリソグラフィ用化学増幅ポジ型レジスト材料の新規な酸解離性保護基の開発、新規酸解離性保護基を有する高分子レジスト材料の物性およびレジスト特性に関する研究成果をまとめたものである。本論文は 6 章から構成されている。

第 1 章では、半導体製造におけるフォトリソグラフィ技術とレジスト材料開発の現状と本研究の目的について述べた。

第 2 章では、メチルアセタールエステルを側鎖に有するメタクリル樹脂の合成とその物性を述べた。アダマンタン骨格やノルボルナン骨格を有するメチルアセタールメタクリル酸エステルを合成した。これらのモノマーと γ -ブチロラクトンメタクリレート (GBL) のラジカル共重合により 2 元共重合体を得た。2-アダマンチルオキシメチルメタクリレートからなる 2 元共重合体と 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートからなる 2 元共重合体の 3 連子一次構造解析により、メチルアセタール型メタクリレートと GBL との 2 元共重合体は高いシンジオタクティシティ ($mm=4\%$, $mr=39\%$, $rr=57\%$) を示し、第 3 級エステル

型メタクリレートと GBL との 2 元共重合体は高いアイソタクティシティ ($m=32\%$) を示すことがわかった。この一次構造の相違は重合時の高分子鎖成長過程がエステル骨格の高さの影響を受けたものと考えた。

共重合体の熱安定性を評価した結果、5%の重量減少をもたらす時の熱分解温度はエステルの構造に依存し、メチルアセタール型メタクリレート共重合体では 259°C であり、第 3 級エステル型メタクリレート共重合体では 221°C であった。また、エステルが脱離して生成したカルボン酸の脱水で生成する酸無水物形成温度は、メチルアセタール型メタクリレート共重合体薄膜では 430°C 、第 3 級エステル型メタクリレート共重合体薄膜では 385°C であり、共重合体の一次構造に影響されることがわかった。また、レジストの現像プロセスでは、レジスト材料の表面自由エネルギーが重要であるが、共重合体のメチルアセタールエステル部分にカルボニル基やトリフルオロメチル基を導入することで、薄膜の表面自由エネルギーを制御することが可能であることを明らかにした。

第 3 章では、共重合体中のメチルアセタール型メタクリレートおよび第 3 級エステル型メタクリレートの酸触媒下における脱エステル化反応機構解析について述べた。NMR 分光法より、2-アダマンチルオキシメチルメタクリレートの溶液中における脱エステル化反応ではメタクリ酸と 2-ヒドロキシアダマンタンが生成することを明らかにした。2-アダマンチルメチルオキシメチルメタクリレートまたは 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと GBL からなる 2 元共重合体および 2-アダマンチルメチルオキシメチルメタクリレートまたは 2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、GBL および 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートからなる 3 元共重合体を合成した。これら共重合体とトリフェニルスルホニウムパーフルオロブタンスルホネート (TPSPFB) を 3wt% 含むレジスト薄膜に 193nm 露光後、加熱処理したときの脱保護反応を in-situ FT-IR 分光法により解析した。

2 元共重合体レジストでは、その脱保護反応の活性化エネルギーは、ガラス転移温度前後で異なり、低温領域では高く、高温領域では低かった。3 元共重合体レジストにおいても活性化エネルギーは、2 元共重合体と同様に、高温領域と低温領域では異なることがわかった。3 元共重合体の低温領域での活性化エネルギーは、2 元共重合体のそれよりも低い値を示した。ヒドロキシル基の導入が酸触媒による脱保護反応に有利であることがわかった。2 元および 3 元共重合体において、低温領域ではメチルアセタール型メタクリレートの脱保護反応の活性化エネルギーは、第 3 級エステル型メタクリレートのそれよりも低い値であり、メチルアセタール型メタクリレート共重合体は優れたポジ型レジストであることがわかった。

第 4 章では、露光、後加熱処理、アルカリ現象というレジストプロセスにおけるレジスト表面特性を接触角測定および AFM 観察より解析した結果をまとめた。メチルアセタール型メタクリレートまたは第 3 級エステル型メタクリレートを含む 2 元共重合体と TPSPFB を 3wt% 含むレジスト薄膜を用いた。193nm 露光後ではメチルアセタール型レジストの表面自由エネルギーは、第 3 級エステル型レジストのそれより大きな値を示した。加熱

処理後ではメチルアセタール型レジスト薄膜の表面粗さは、第3級エステル型レジストと同等であったが、アルカリ現像後ではメチルアセタール型レジストの表面粗さは1.9nmであり、第3級エステル型レジストのそれは4.5nmであった。メチルアセタール型レジストでは、アルカリ現像液への溶解速度の不均一性が緩和され、小さな表面粗さを示すことを明らかにした。

第5章では、メチルアセタール型レジストの感度、解像力、サーマルフロー特性、およびラインエッジラフネス(LER)特性を述べた。メチルアセタール型レジストは、高感度であり第3級エステル型レジストと同等の解像力を示すこと、また弱酸であるカンファースルホン酸を発生する光酸発生剤を用いても十分な感度、解像力が得られることを明らかにした。メチルアセタール型レジストは、側鎖のアルキルエステル鎖を長くしてガラス転移温度を低下させると、第3級エステル型レジストよりも、優れたサーマルフロー特性を示すことがわかった。120nmライン・アンド・スペースパターン形成では、メチルアセタール型レジストは第3級エステル型レジストより低いLER値を示した。また、メチルアセタール型レジストでは65nm線幅の高解像性が得られ、高性能なレジスト材料であることがわかった。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、メチルアセタール型レジストの65nm以降の微細加工材料への展望を述べた。

審査結果の要旨

本論文は、ArFエキシマーレーザー光(193nm)を光源とするリソグラフィーによる半導体製造用超微細加工のための化学増幅型高性能フォトリソレジスト材料の開発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) メチルアセタールエステルを側鎖に有するメタクリルモノマーと γ -ブチロラクトンメタクリレートとの共重合体を合成し、このものの耐熱性が従来から用いられている2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと γ -ブチロラクトンメタクリレートとの共重合体よりも優れていることを見出した。

(2) 酸触媒存在下における共重合体中のメチルアセタールエステルユニットの脱エステル化反応をin-situ FT-IR分光法により解析し、脱エステル化反応の活性化エネルギーは、共重合体のガラス転移温度を境にして異なること、また、メチルアセタールエステル型共重合体の脱エステル化反応の活性化エネルギーは、第3級エステルを保護基とする共重合体よりも低い値であり、優れたポジ型レジスト材料であることを明らかにした。

(3) メチルアセタールエステル共重合体では、露光、後加熱処理、およびアルカリ現像というレジストプロセス後における表面粗さは1.9nmであり、第3級エステル型レジストと比較して小さいことを見出した。メチルアセタールエステル型レジストは、露光部分の現像液への溶解速度の不均一が緩和され、微細加工に適したポジ型レジスト材料であることを明らかにした。

(4) メチルアセタール型レジストは高感度であり、65nm線幅の高解像性が得られ、高性能なレジスト材料であることを示した。また、側鎖のアルキルエステル鎖を長くし、ガラス転移温度を低下させることにより、優れたサーマルフロー特性を示すレジスト材料になることを明らかにした。

以上の結果は、Arfエキシマーレーザーリソグラフィーを用いる半導体製造における微細加工用フォトリソ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。