

氏名(本籍)	野崎耕司(神奈川県)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6031号
学位授与年月日	平成24年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理工学科学研究科
学位論文題目	ArF露光技術に適用する微細加工用材料の開発

主査	筑波大学教授	博士(工学)	神原貴樹
副査	筑波大学教授	工学博士	山部紀久夫
副査	筑波大学教授	理学博士	中村潤児
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤博正

論文の内容の要旨

本論文は、「ArF露光技術に適用する微細加工用材料の開発」と題する研究を行い、その成果をまとめたものである。研究内容は、2000年以降の先端大規模集積回路(LSI)の高集積化、および高性能化に必要とされた波長193nmのArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光源を用いたリソグラフィ技術に適用する新規なArFレジスト材料の研究(第2、3章)と、ArF露光によって形成されたレジストパターンを材料技術によって微細化するレジストパターン厚肉化材料の開発(第4章)に大別され、その研究背景・意義・目的は第1章序論においてまとめられている。

第2章では、世界で初めて193nmにおける十分な透明性とドライエッチング耐性を実現した従来のArFレジスト(Ver.1)において、その感度や解像性等の基本性能が基材樹脂の疎水性の高さによって妨げられているとの考察に基づき、極性基を有する酸脱離性保護基を導入することによってアクリル系基材樹脂への極性の付与を行い、性能改善に取り組んだ。分子分極率の高いケトン基の193nm付近での低い吸光係数($< 10^3 \text{ cm}^{-1}$)と、脱離反応に有利な6員環のアンチペリプラナー構造の取りやすさに着目した独自の分子設計と合成研究を行い、 β -ヒドロキシケトン構造を有する3-oxocyclohexyl基のアクリル基材樹脂側鎖への導入を行った。合成したpoly(3-oxocyclohexyl methacrylate-co-1-adamantyl methacrylate)を基材樹脂とするArFレジスト(Ver.2)では、従来のtert-ブチル基に替えて導入した3-oxocyclohexyl基によって、Ver.1よりも高い感度・解像性を達成した。さらに、アルコール添加現像液の適用によって、波長以下の解像性を達成し、高いポテンシャルを有していることを確認した。本研究によって、独自に分子設計した3-oxocyclohexyl基は、基材樹脂に高い極性を付与するとともに、193nmでの透明性と、少なくとも従来のtert-ブチル基に比べ2倍以上の高い酸脱離性を有していることを明らかにした。

第3章では、第2章で設計した3-oxocyclohexyl基の β -ヒドロキシケトン構造で得られた知見を活用し、保護基の極性をさらに高めることによる実用的レジスト性能の実現を目的とした研究を行った。Ver.2レジストでは、LSI製造工程で標準となっているアルカリ現像液を適用した場合、露光波長以下の微細なパターンが形成できないという課題が残っていた。本研究では、露光部の極性(親水性)をさらに高め、アルカリ現像液への溶解性を改善することを目指した。環状エステルであるラク톤は、高い極性を有している。な

かでも mevalonic lactone は 6 員環であり、3-oxocyclohexyl 構造と類似点が多く、その構造的特徴と化学的性質に着目し、側鎖保護基への適用を試みた。一方、露光部分の現像液溶解性を制限していた疎水性の極めて高い 1-adamantyl 基の構造変更も行い、2-methyl-2-adamantyl 基へと変更することによる酸脱離性の付与も併せて進め、露光部から疎水性の極めて高い保護基を除去する試みも併せて行った。新規な mevalonic lactone 基と 2-methyl-2-adamantyl 基は、それぞれ良好な酸脱離性を有し、レジストの側鎖保護基として十分な反応性を示した。これらを側鎖保護基とするアクリル系樹脂は、193 nm での十分な透明性とドライエッチング耐性を有していることを明らかにし、これを基材樹脂とする ArF レジスト (Ver. 3) は、世界で初めて実用的性能を実現した。さらに、より汎用的な 5 員環の γ -ラクトン類への展開、およびより高感度化を目指し、反応中間体のカルボカチオンを超共役によって安定化可能な高級アルキル基を導入した酸脱離型 adamantyl 基の発展系との組み合わせも進め、開発材料の工業化も推進した。

第 4 章では、微細加工の進展による装置の大幅なコスト増加を回避し、加工マージンを拡大するとともに、解像限界を延伸する新たな材料技術の開発に取り組んだ。本研究では、ArF レジストで形成するパターンの開口サイズを、露光マージンの確保できる少し大きめに加工しておき、その後レジストパターンを厚肉化し、開口サイズを縮小させることによって加工マージンを拡大させる材料の研究を行った。従来材料では、ベーク温度による厚肉化量の制御が難しく、さらに適用するレジストパターン形状や開口サイズの大きさに厚肉化量が依存して変動するという大きな課題があった。そこで、従来材料における厚肉化反応の課題を考察し、含有される架橋剤による過剰な反応がこうした課題の原因であると推定し、新たな材料の開発を目指した。本章では、従来材料の反応性改善に効果のあった salicin の部分構造に含まれるベンジルアルコール構造に着目し、2-hydroxybenzyl alcohol (2HBA) が従来材料の架橋剤に替わる新規な添加剤として理想的な反応性を有していることを見だし組成最適化を進めた結果、ロジック LSI 製造に適用可能なレジストパターン厚肉化材料組成を実現した。また、レジストパターン厚肉化反応のメカニズム解析に関し、溶液系のモデル実験系を新たに構築し、生成物の構造解析を進めた。その結果、2HBA のベンジルアルコール部からの脱水によって生成したベンジルカチオン中間体が PVA の部分構造である -OH 基とエーテル結合を生成する可能性が高いことが示唆された。こうした反応が起こることによって、レジスト表層部で PVA の穏やかな水溶性の低下による薄膜が形成され、従来材料の課題を大きく改善する厚肉化反応が生じていることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

論文の全体評価として、各章にまとめられた研究 (レジスト材料の開発、およびレジストパターン厚肉化材料の開発) は、それぞれ明確な研究目的に基づいており、その目的を遂行するためのそれぞれの課題の考察、分子設計の考え方、材料のスクリーニング等の手段、および実験は適切であったと判断される。また、実験量も豊富であり、結果を支持するものであった。得られた結果は十分に考察され、明確な結論を導いていることから、学術的・工学的に十分に意義のある研究成果と判断できる。特に、本研究で開発された ArF レジストは、実用化されるとともに、90 nm 以降の先端 LSI 製造に不可欠な材料になっており、産業上の貢献も極めて大きい。各章で得られた結果は、すべて学術論文にフルペーパーとして掲載されていることから研究の完成度の高さは立証されている。

審査会では、第 2、第 3 章の ArF レジストについては、レジストの反応機構、およびレジストパターン側壁の樹脂の状態や、保護基の構造と酸脱離性との関係性について質疑応答が行われ、官能基構造を変化させた際の脱離性の変化についての詳細な説明が求められた。第 4 章の厚肉化材料については、レジストパターン界面での厚肉化材料の溶解性についての質疑応答が行われ、パターンの形状と溶解性に関する説

明が求められた。これらの質疑に対していずれもデータに基づく論理的な回答をしており、博士の学位にふさわしいレベルのプレゼンテーション能力を備えているものと判断できる。尚、全般を通して、酸素原子の持つ極性や、これに由来する反応性に着目し、進められた研究であると評された。

平成 24 年 2 月 10 日に開催された数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査、ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。