

氏 名	Kim 金	Byoung 炳	-Gyu 圭
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
学 位 論 文 題 目	スチレン系ポリスルホンの合成及びポジ型 レジスト高分子への応用		
指 導 教 官	東北大学教授 松田 實		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 松田 實	東北大学教授 小林 四郎	東北大学教授 飯野 雅

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 結 論

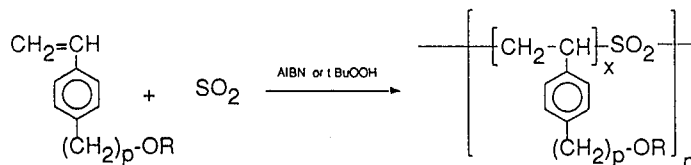
半導体集積回路 (LSI) の集積密度の向上は, リソグラフィーと呼ばれている微細加工技術に支えられており, この技術のなかでレジストと呼ばれている感光性, 感放射線高分子が重要な役割を果たしている。LSI の高集積化に伴いレジストは, 高感度, 高解像度, 高い耐ドライエッチング性などが厳しく要求されており, 特に露光波長が短くなるにつれて露光出力は小さくなるので, 高感度化するためには今までと異なる新しいメカニズムが導入されなければならない。この方法の一つとしては, レジスト材料の重合, 解重合または高分子反応などが光酸発生剤から光化学的に発生する酸触媒により連鎖的に起こることを利用する方法があり, 高感度が達成されることから化学増幅と呼ばれている。一方, ポリ (オレフィン スルホン) は主鎖にスルホニル基を有するコポリマーであり, 高感度の電子線レジストとして実用化されているが, 耐ドライエッチング性が悪く, 光吸収を示さないため LSI の量産レベルで用いられているフォトリソグラフィーに利用することができない。それを改良するため芳香環を導入した 2 : 1 ポリ (スチレン スルホン) が試みられたが, 感度が低いため実用化ができず, そしてスルホニル基をより多く含んでいる 1 : 1 コポリマーは高感度が期待されたが, 有機溶媒に不溶なのでレジストへの応用はできなかった。そこで, ポリ (スチレン スルホン) の溶解性を改善するだけでなく, 化学増幅効果により高感度化が可能な新しいスチレン系ポリスルホンの設計, 合成が望ましいところである。

本論文はリソグラフィー工程に用いられているレジスト材料を研究対象にし, レジスト高分子で

あるスチレン系ポリスルホンの合成と応用について述べたものである。スチレン系ポリスルホンの合成は、パラ-ヒドロキシアルキルスチレンの水酸基が t -ブトキシ基あるいは t -ブトキシカネボニルオキシ基により保護されているスチレン系モノマーと液体二酸化硫黄 (SO_2) とのラジカル共重合により行い、その成長機構を検討した。得られた共重合物に対する光分解挙動及び脱保護基反応を検討し、これらの結果と関連して化学増幅による高感度の極性変換型レジスト高分子としての応用を試みた。

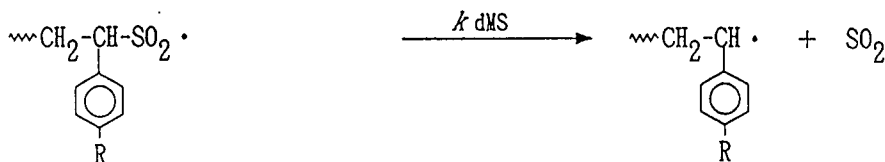
第2章 スチレン系ポリスルホンの合成

液体二酸化硫黄 (SO_2) は、スチレン及びその誘導体と容易にラジカル共重合し、多様な組成のスチレン系ポリスルホンを与える。本章では、パラヒドロキシアルキルスチレンの水酸基が保護基によりブロックされている3種のスチレン系モノマーと SO_2 とのラジカル共重合を行い、その共重合条件と共重合物の組成との関係よりポリスルホンの成長機構を検討した。更に得られた共重合物に対してスペクトル分析、熱分解挙動、及び溶解特性などについても検討した。



P	R	Copolymer	Abbreviation
0	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Poly(p - t -butoxystyrene sulfone)	PBSS
0	$-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Poly(p - t -butoxycarboxyloxy-styrene sulfone)	PROCSS
2	$-\text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Poly[p -(2- t -butoxycarboxyloxy-ethyl)styrene sulfone]	PROCESS

本共重合反応において、共重合物中のスチレン誘導体の含有量は、仕込み全モノマーの濃度を高くすることにより、また、重合温度が高くなるにつれて増加した。この結果から、本重合系の成長過程に次のような成長スルホニルラジカル末端の逆成長過程が存在することが明らかになった。



組成の異なるコポリマーに対してUV及びNMRスペクトルを測定した結果、コポリマー中の SO_2 の含有量が高くなるほど、コポリマーのベンゼン環の $\pi-\pi^*$ に起因する吸収は長波長側にシフトする。また、コポリマー主鎖の α 、 β -プロトンとベンゼン環のプロトンケミカルシフトが低磁場側にシフトすることが分かった。この結果は、コポリマー中の SO_2 の含有量が高くなるほど、 SO_2 の電子吸引効果が隣接している原子はもちろん離れている芳香環まで及ぼすためである。更

に、熱重量分析と示差熱分析結果でも、コポリマー中でのSO₂の含有量が高くなるにつれて、熱分解温度(Td⁵)は徐々に低くなるが、ガラス転移温度(Tg)は高くなることが分かった。この結果は、コポリマー中でのSO₂の含有量が高くなるにつれて、熱分解しやすいC-S結合が増えるためであり、また極性SO₂がポリマー鎖の回転や振動、すなわちポリマー鎖のセグメントのミクロブラウン運動を妨げるためである。また、ポリ(スチレン スルホン)の交互共重合物は一般有機溶媒に不溶であるのに対して、芳香環に置換基を導入することにより溶解性が改善されることが分かった。

第3章 スチレン系ポリスルホンの光分解挙動

本章では、種々の組成が異なるスチレン系ポリスルホンを合成し、その共重合物の光分解挙動について検討した。光照射は固体フィルム及び溶液中で、光源として水銀光源をそのままあるいは干渉フィルタを用いて254nmのdeep-UV光のみを選択して照射した。

固体フィルム状のコポリマーに光照射した結果、光照射時間が長くなるにつれて、コポリマーのベンゼン環の $\pi-\pi^*$ に起因する吸収帯の強度が弱くなるとともに長波長側の吸収帯の強度が強くなることが分かった。また、そのスペクトルを二次微分すると、解析しにくい長波長側の吸収帯のスペクトルが相互分離することができ、1:1コポリマーではモノマーに帰属される吸収帯の強度が、2:1コポリマーではオリゴマーと見られる吸収帯の強度が光照射時間に比例して強くなることが分かった。さらに1:1コポリマーの光照射前後の赤外線スペクトルの解析からは、照射時間の増加とともに1132、1320cm⁻¹のスルホニル基の吸収帯の強度が低下することが確認された。以上のことから主鎖にC-S結合を有するスチレン系ポリスルホンに短波長の光を照射すると、芳香環がそのエネルギーを吸収しポリマー鎖中で比較的弱い主鎖のC-S結合が開裂されることが明らかになった。

溶液中での光分解挙動は、光照射前後のコポリマーの分子量の変化から主鎖切断の量子収率を検討した。組成が同じであれば、主鎖切断数と切断の量子収率はコポリマーの分子量に依存しないことから、主鎖切断はポリマー末端の数によらず、ランダム的に起こることが分かった。1:1と5:1PBOCSSコポリマーの主鎖切断の量子収率はそれぞれ0.29と0.06を示した。コポリマーの主鎖切断は切断されやすいC-S結合で起こるが、スルホニル基は光吸収を示さないことからベンゼン環の励起エネルギーがC-S結合の光分解反応の引きがねになる。したがって、コポリマー中のSO₂の含有率が低くなるほど、励起ベンゼン環とC-S結合部の間には励起エネルギーの捕捉部(trap site)が増える。その結果、SO₂の含有量が高くなるほど主鎖切断の量子効率は高くなる。更に組成が同一のコポリマーについて置換基の影響を検討した結果、2:1PBSSと2:1PBOCSSの主鎖切断の量子収率はそれぞれ0.39と0.24を示した。この結果は光分解して生成するスルホニルラジカルの安定性に起因するものである。

第4章 スチレン系ポリスルホンの脱保護基反応

レジストへの応用が期待されている組成が種々異なる核置換のスチレン系ポリスルホンを合成し、

酸触媒存在下でフェノール性的水酸基を保護している保護基の脱保護基反応について検討した。オニウム塩 ($\text{Ph}_3\text{SCF}_3\text{SO}_3$) から光照射により生成された酸の定量は、メロシアニン色素が酸と反応することによる可視吸収スペクトルの変化を利用する方法で行った。オニウム塩の酸発生の量子収率は、溶液中と固体フィルムではそれぞれ0.76と0.22の値であった。これは固体フィルムでは、ポリマーマトリックスの吸収励起エネルギーがオニウム塩に効果的に移動しにくいこと、また生成されたラジカルの再結合反応が起るためであると考えられる。

脱保護基反応の検討結果、脱保護基反応率と反応時間との関係は1次プロットで良い直線性を示し、この反応に水分が関与しないことや、酸が触媒として働き消費されないことを明確に表している。また脱保護基反応速度が酸濃度に比例することから、脱保護基反応が酸濃度をパラメータに含む2次反応であることが確認された。固体フィルムの脱保護基反応においては、コポリマー中の SO_2 の含有量が高くなるにつれて遅くなる。溶液中でも固体中と同じ結果が得られることから、ガラス転移温度が高い1:1コポリマーでの酸の移動速度が遅いために、脱保護基反応速度が遅くなるという考え方は否定される。結果的にポリマーマトリックスでの酸の消費もしくは酸の移動距離の増加の2つのどちらかが影響を及ぼす原因であると考えられる。コポリマーの保護基の影響も現れ、PBOCSSがPBSSより脱保護基反応速度が遅い。モデル化合物を用い半経験的な分子軌道計算であるMNDO法より構造を最適化して得た分子の電子密度と結合距離に基づき脱保護基反応機構を検討した。その結果、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基は3つの酸素原子を持っており、カルボニルの酸素にプロトンが付加し、*t*-ブチル基の重心炭素とその隣接酸素との結合距離が長くなり切断される反応とその後カルボニルの酸素からフェノキシ酸素にプロトンが移動して、フェノールと二酸化炭素が生成される反応が高い活性化エネルギーを示す。しかし、*t*-ブトキシ基ではフェノキシの酸素にプロトンが付加されると、直ちに*t*-ブチル基の重心炭素とフェノキシ酸素との結合距離が長くなり、その結合の切断によりフェノールと*t*-ブチルカチオンが生成される。すなわち、*t*-ブトキシ基は*t*-ブトキシカルボニルオキシ基のような活性化エネルギーが高い反応がないため反応速度が遅いと思われる。

第5章 スチレン系ポリスルホンのレジスト高分子への応用

本章では、スチレン系ポリスルホンのオニウム塩の存在下、化学増幅型レジストの特性について検討した。deep-UVレジストあるいは電子線レジストとしての評価はオニウム塩の濃度、添加剤の濃度、保護基の種類、高分子の組成、PEB温度の変化などの条件を変えて行った。

マトリックスのスチレン系ポリスルホンとオニウム塩からなる2成分、もしくは、添加剤を加えた3成分の極性変換レジストは、主鎖切断型レジストに比べて感度の面では化学増幅効果により一桁以上改善された。また、解像度の面でも分子量変化のみに依存する極性変換型に比べて、ポリマーの極性変化かつ分子量変化により溶解性の差が顕著になり、高いコントラストが得られるようになった。さらに、現像液の選択によりポジ及びネガ像が簡単に作成でき、従来の架橋型ネガ型レジストに見られる膨潤の問題もないなどの特徴も持っている。極性変換型レジストとして評価を行った結果、コポリマー中の SO_2 含有量が高いレジスト高分子が高感度を示した。脱保護基反応のみを考

えるとホモポリマーが高感度を示すと思われるが、1 : 1 コポリマーは主鎖切断による分子量変化の影響が大きく作用し高感度を示したと思われる。また、コポリマーにおいて水酸基の保護基の影響も大きく現れ、脱保護基反応が起こりやすいPBSSがPBOCSSより高感度を示した。特に、PBOCESSは脱保護基反応により生成する*p*-2-ヒドロキシエチル基がアルカリ水溶液に溶けにくいので感度が低くなった。極性変換型レジストパターンのSEM写真の解析結果から、10mJ/cm²以下の露光量でも0.5μmのline and spaceパターンの現像が可能であることが分かった。さらに、リソグラフィ条件を最適化すれば、サブハーフミクロンの高解像度かつ高感度のレジストパターンが現像できると期待される。この極性変換型レジストの特徴は次の3つが挙げられる。(1)化学増幅効果とコポリマーの主鎖切断が起こるため高感度を示す。(2)ポリマーの極性変換によりコントラストが高くなるため高解像パターンが形成できる。(3)現在、LSI生産に用いられているノボラック樹脂系ポジ型フォトリソレジストと同じプロセスを使用できることは大きなメリットである。

第6章 総括

半導体素子 (LSI) の高集積化に伴いリソグラフィの鍵物質であるレジストは、高感度、高解像度、耐ドライエッチング性などが益々厳しく要求されている。ポリ (オレフィン スルホン) は高感度の電子線レジストとして一部実用化されているが、耐プラズマエッチング性が良くないこと、また、光吸収性を示さないなどの問題点がある。機能性を有する置換スチレン基の導入したスチレン系ポリスルホンは、化学増幅効果により高感度、ポリマーの極性変換による高解像度の deep-UV 及び電子線レジスト応用ができることが明らかになった。

審査結果の要旨

半導体 LSI の集積密度の著しい向上は、リソグラフィとよばれる微細加工技術の発展に支えられているが、この技術のなかで高分子化合物であるレジストの占める役割も益々大きくなってきている。本研究は、スチレンのパラ位に *t*-ブトキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、及び 2-*t*-ブトキシカルボニルオキシエチル基を有するスチレン系モノマーと SO₂ の共重合体であるスチレン系ポリスルホンを合成し、生成の機構、光分解、及びレジストへの応用を研究したもので、全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景と目的などについて述べている。

第 2 章では、本研究に用いた共重合体であるスチレン系ポリスルホンの合成に関して述べている。スチレン系モノマーと SO₂ のラジカル共重合の重合条件、特に温度と全モノマー濃度を変化させることにより任意の組成の共重合体が得られることから、共重合体の生成反応において逆成長反応が存在すること、及びモノマー錯体の成長反応への関与は考慮しなくてもよいと結論しているが、このことは共重合体の合成反応において重要な知見である。

第 3 章では、スチレン系ポリスルホンのスピコート膜及び溶液について光分解挙動を研究した結果について述べている。共重合体中の SO₂ 含量が多くなり、1 : 1 の交互共重合体に近い組成の共重合体ほど光分解が起こり易いこと、同一組成の共重合体については共重合体の分子量と無関係であり、ランダムな主鎖切断により光分解が起こっていることなどを光分解過程の量子収率の値から結論している。

第 4 章では、本研究で用いた共重合体中のスチレン系モノマー単位のパラ位の *t*-ブトキシ基など 3 種の置換基の水酸基への変換反応を検討した結果について述べている。反応は、オニウム塩の存在下に光照射して行い、共重合体組成、置換基の構造、及びフィルムと溶液の違いなどから変換反応の起こり易さについて定量的に検討している。これらのデータは、スチレン系ポリスルホンをいわゆる化学増幅型ポジ及びネガ型レジストとして用いる場合の基礎的知見を提供するものである。

第 5 章では、本研究で用いた 3 種のスチレン系ポリスルホンのレジストへの応用を検討した結果について述べている。共重合体の組成、オニウム塩の濃度、プリベークとポストベークの温度、光照射時間、現像液などのリソグラフィ条件を変化させてシリコンウェハー上の共重合体薄膜のパターンを画かせ、化学増幅型レジストとしての評価を行っている。ここで用いたスチレン系ポリスルホンは主鎖切断とパラ位の置換基を水酸基に変化させる極性の変化にもとずく溶媒への溶解性の変化の効果により実用可能なレジストを得ることができたと結論している。

第 6 章は総括である。

以上要するに本論文は、スチレンのパラ位に、オニウム塩存在下に光照射によって容易に水酸基に変換できる置換基を有するスチレン系ポリスルホンを合成し、光化学反応を定量的に検討し、いわゆる化学増幅型レジスト高分子の設計及び応用に関して重要な知見を得たもので、応用化学及び材料工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。