

氏名	みたに せいき 三谷清樹		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成18年3月24日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4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	新規フォトマスク製造用レジスト開発に関する研究		
指導教員	東北大学教授 宮下 徳治		
論文審査委員	主査 東北大学教授	宮下 徳治	東北大学教授 浅井 圭介
		東北大学教授	正田 晋一郎

論文内容要旨

半導体集積回路は1950年代に開発されて以来集積度を増加させており、ほぼ3年に4倍の割合で増加が続き、現在ではDRAMの場合量産レベルにおいてはG(ギガ)ビット時代となっている。このような1チップに 10^9 個以上ものトランジスタ等の素子を搭載した超VLSI(very large scale integration)の作成は加工寸法の縮小に負うところが大きい。現在の量産における最小線幅は90nmとなっており、線幅の減少による集積度の向上は今後も続くと考えられ、研究段階ではさらに60nmに目処が付いており、50nm以下の開発競争が盛んである。加工寸法の縮小は、微細加工技術(リソグラフィ)の発展なしにはありえない。Gビット時代の超VLSIと呼ばれる半導体集積回路の製造技術の近年の飛躍は、基盤技術であるリソグラフィ技術がデバイスの微細化の要求に応じて、その解像性を大幅に向上させたことによるところが大きく、今後の前進もこの技術に左右されることになると思われる。また、リソグラフィ技術の変遷に伴い用いるフォトマスクも変遷を遂げてきている。フォトマスク上の最小線幅もウエハ上の線幅が縮小すると同時に小さくなるばかりか、露光波長より小さい線幅を解像するための技術として位相シフトや近接パターン補正の導入などもなされパターン形状は複雑化してきている。そのため、フォトマスク製造用のレジストについても新たな改良が求められ、生産性や解像度の向上がなされてきている。

本論文ではポリスルホンに着目しその電子線照射に高感度な点を保持しつつ耐ドライエッチング性の改良を行い、高感度と高耐ドライエッチング性に優れたフォトマスク製造用レジストの開発を目的とした。ドライエッチング耐性の付与と同時にDeep UVへの吸収を持たせ電子線ばかりかDeep UVへ感度を示す材料の開発を目指し、電子線とDeep UV両方に感度を新しいレジストを設計、合成しさらにレジストとしての評価を行うことである。また、本論文のもうひとつの目的は、設計合成した新規ポリスル

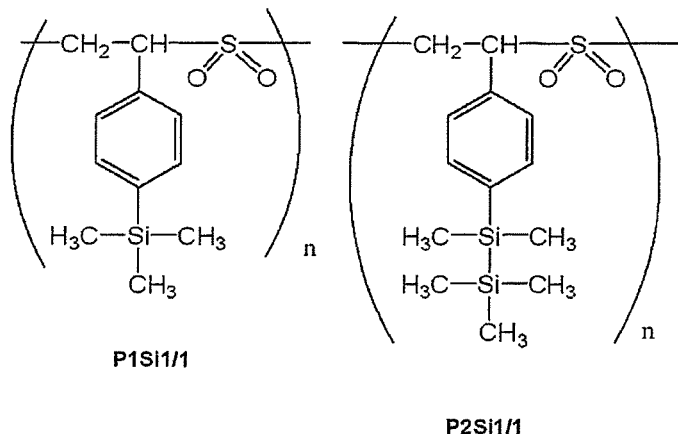
ホンの光照射による分解挙動を種々の方法で観察し解析することである。Deep UV による分解をフラッシュフォトリソによる分解中間体の検出を行った。さらにレーザー照射によるアブレーションを行い分解の閾値を比較することで主鎖崩壊型ポジ型レジストとして他のレジストよりも高感度を示す可能性があることを示すことである。

第1章 緒言

本論文の緒言として、フォトマスクおよびフォトマスク製造用レジストについての本研究の背景について概説し、本論文の目的を示した。

第2章 ポリマー設計、合成

本章においては、シリコン含有スチレンスルホンポリマーを新規に設計合成した。二種類の P1Si1/1 および P2Si1/1 の構造を下記に示した。このポリ(シリル化スチレン スルホン) 1:1 の交互共重合体は t-BuOOH を開始剤として低温で重合することで得ることが出来た。また重合温度や、重合中のモノマー濃度を変化させることにより、組成や分子量を制御できた。重合組成と熱的性質の関係は、SO₂ 含有量が多いほど熱分解温度(Td)が低下し、ガラス転移温度(Tg)が上昇する。P1Si1/1 の場合 Tg が 180°C、Td が 210°C となった。この高耐熱性は耐ドライエッチング性の改善につながることを示している。シリル基を導入することにより UV 吸収も長



波長側にシフトする。1:1 の組成のポリスルホンは C-S 結合を多く含むため電子線レジストとして有望なばかりか、UV 吸収を持つため Deep UV レジストとして有望であることを示した。

第3章 分解挙動の観察

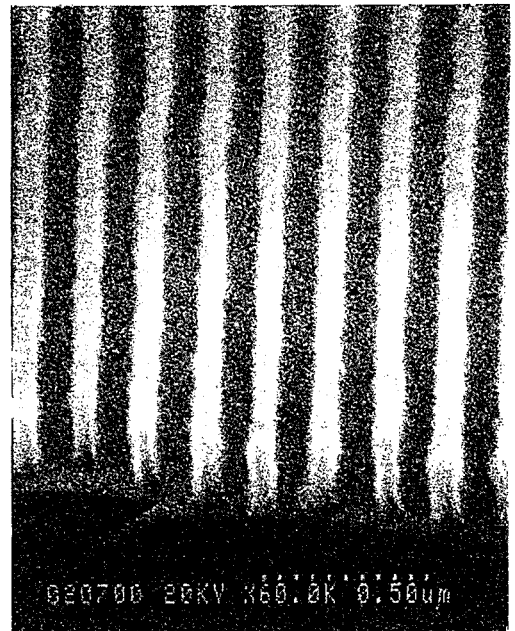
様々な組成のポリ(シリル化スチレン スルホン)の Deep UV 光照射による分解挙動を観察した。ポリ(シリル化スチレン スルホン)の光分解を電子スペクトルによる観察を行ない、分解と同時にシリル化スチレンモノマーが生成すること、および GPC による観察においては、ポリマーの著しい低分子量化が観察された。これは Deep UV 光照射により、ポリマー主鎖の C-S 結合が分解し、相当するモノマー

が生成し、さらに SO_2 が脱離することにより引き起こされると考えられる。また、P2Si1/1 の場合においては C-S 結合開裂の他に側鎖の Si-Si 結合の開裂も同時に起こっているため反応が複雑になっている。フラッシュフォトリソによる P2Si ポリマーの過渡吸収スペクトルの測定においては 1/1 の組成のみ他の組成と異なりベンジルラジカルの吸収が見られなかった。このことも主鎖の C-S 結合のすばやい分解が示唆される。さらに、エキシマレーザー照射において、1Si1/1、P2Si1/1 は小さい照射エネルギーでアブレーションすることがわかった。ポリマーの種類や組成の違うポリマーのアブレーションの閾値の観察より、248nm における吸収が大きいものほどアブレーションし易く、P2Si1/1 においては $2\text{mJ}/\text{cm}^2$ と極めて小さい値を示した。時間分解発光スペクトルの観察より、高エネルギー量の照射においては、ポリマーは原子単位までの分解が起こっている。一方低エネルギー照射ではモノマー発光しか見られないがアブレーションは起こっていることから、この低エネルギー照射では C-S 結合のランダム解裂に続き解重合によりモノマーが生成し、これが飛散しているという二段階のメカニズムが起こっていることを示している。また、アブレーションでは光化学的な過程に加え熱的な過程もかなり多く関わっていることがわかった。

第4章 フォトマスク製造用レジストとしての評価

今回開発した新規 SO_2 含有ポリマーは電子線、Deep UV とともに高い感度を示した。これは第3章で観察された分解挙動と矛盾しない。しかし、分解挙動の観察においてより分解に敏感であった P2Si1/1 は、分解メカニズムが複雑であった分現像液に溶解しない成分の生成が残渣として現れ、期待したほどの高感度は得られなかった。この残渣の発生はラジカル補足剤の添加により解決可能であった。全体的なレジスト性能としては P1Si1/1 のほうが優れていると結論できた。

P1Si1/1、P2Si1/1 はドライエッチング耐性もノボラック樹脂並と十分な耐性を示した。特に酸素プラズマ耐性を持つことからこれを用いる二層レジスト法が可能となった。最高の解像度である 100nm のパターンは P1Si1/1 を用いた二層レジスト法により達成された (右図)。さらには、P1Si1/1 はブラ



100nm L&S

ンクス上での感度の安定性も高く、実用的なフォトマスク製造用レジストである。

P1Si1/1 はフォトマスク製造において基本的な性能を有しており電子線と Deep UV の両方に高感度を示す唯一のレジストである。このことは、たとえば、一枚のフォトマスクの製造の中で、高解像度が必要な部分は電子線で、広範囲な露光時間がかかる部分は Deep UV で露光することが可能になり、フォトマスク製造の時間を大幅に短縮することが可能になる。

第5章 化学増幅レジストの開発

フォトマスク製造用以外への応用を目指し、化学増幅型レジストとしての設計を行い、新規モノマー 1Si-tBOC を 7 ステップで合成した。そして、ラジカル重合により、ホモポリマー、および SO₂ との共重合体を合成した。熱分解挙動はホモポリマーでは側鎖より分解するが、SO₂ とのコポリマーは主鎖が最初に分解しその後側鎖が分解する。tBOC 側鎖の不安定性により P1Si よりも T_g、T_d ともに低い。レジストとしての評価はホモポリマー (1/0)、コポリマー (2/1) とも電子線に対する感度はほぼ同等であった。

第6章 超薄膜レジストの開発

ラングミュア・プロジェクト (LB) 膜形成能を持つ新規 SO₂ ポリマーの合成を試みたが対応するポリスルホンを得ることが出来なかった。そこでメタクリルアミドにトリメチルシリルフェニル基を導入したポリマーを得ることに成功した。このポリマーは水面上で安定な単分子膜を形成することができ、シリコン基板上に累積され LB 膜を得ることができた。得られた LB 膜に Deep UV 光照射、IPA 洗浄によりポジ像を得ることが出来た。

第7章 総括

以上のように新規ポリ (シリル化スチレンスルホン) を合成し、高感度、高解像度、高耐ドライエッチング性に優れた、光でも Deep UV でも加工できるフォトマスク製造用レジストを開発した。実用的な感度で 100nm の高解像度を得ることに成功した。さらに、化学増幅型や超薄膜レジストへの応用の可能性を示した。

論文審査結果の要旨

半導体集積回路は年々集積度を増加させ現在 1G ビット時代となり微細加工技術の重要性がますます高まっている。半導体製造に用いられるフォトマスクにおいても最小線幅が 100nm に近づいており、高解像度で高感度、さらには高耐ドライエッチング性に優れたレジストの開発が望まれている。本論文はポリスルホン材料に着目し、ひとつの材料で電子線と深紫外光 (Deep UV) 両方に高感度を示し、100nm の高解像度を実用的な感度で達成することを目指して、新規フォトマスク製造用レジストの開発について検討した研究結果をまとめたものであり、全 7 章より構成されている。

第 1 章では緒言として、本論文の背景について述べている。

第 2 章では、新規なポリ (シリル化スチレンスルホン) を設計合成している。ポリ (シリル化スチレンスルホン) の交互共重合体はラジカル重合開始剤により低温重合で得られている。また重合温度や、重合中のモノマー濃度を変化させることにより、組成や分子量の制御に成功している。交互共重合体ポリスルホンは炭素-硫黄結合 (C-S 結合) を多く含むため、電子線レジストとして有望なばかりか、UV 吸収を持つため Deep UV レジストとして有望であることを示している。

第 3 章では、合成したポリ (シリル化スチレンスルホン) の Deep UV の照射下における分解挙動を分光法にて検討している。ポリマーの光分解はポリマー主鎖の C-S 結合の解離による引き起こされることを明らかにし、さらにフラッシュホトリシスによるポリマーの光分解過程で生じる単寿命種を過渡吸収スペクトルにて測定し光分解のメカニズムを提案している。また、エキシマレーザー照射において、ポリ (シリル化スチレンスルホン) は小さい照射エネルギーでアブレーションを引き起こしたことを見出している。

第 4 章では、ポリ (シリル化スチレンスルホン) のフォトマスク製造用レジストとしての評価を行なっている。感度は、電子線、Deep UV 照射に対し共に高い値を得ており、この両方に同時に実用的な高感度を示す材料であることを明らかにしている。さらにポリ (シリル化スチレンスルホン) はドライエッチング耐性もノボラック樹脂並と十分な耐性を示し、特に高い酸素プラズマ耐性を持つことを示している。酸素プラズマへの耐性を示すことより二層レジスト法が可能となり、これを利用し解像度 100nm のパターンを得ることに成功している。

第 5 章では、化学増幅型レジストとしての応用を目指し、新規ポリマーを設計合成している。得られたポリマーのレジストとしての評価は、電子線感度はポリマー組成に影響がなかったことを示している。

第 6 章では、超薄膜レジストとして、ラングミュア・ブロッケット (LB) 膜形成能を持つ新規ポリマーの合成を行い、そのポリマーの水面上単分子膜や固体基板上に集積した LB 膜について検討している。この LB 膜は光照射、IPA 洗浄によりポジ像を形成することを見いだしている。

第 7 章では本論文を総括している。

以上要するに本論文は、新規ポリ (シリル化スチレンスルホン) を合成し、高感度、高解像度、高耐ドライエッチング性に優れた、電子線照射でも Deep UV 照射でも加工できるフォトマスク製造用レジストを開発した研究であり、高分子材料化学、有機電子材料の発展に寄与することが少なくない。

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。