

学 位 論 文 題 名

Construction of Resist Polymers with
Radiation-Scissile Groups at Predetermined Sites

(定められた位置に放射線切断基を有するレジスト用高分子の構築)

学位論文内容の要旨

集積電子回路作成の基本技術であるリソグラフィーでは、半導体基板に塗布した高分子レジスト材料にマスクを通した光を照射して変性させることにより、半導体基板上に電子回路パターンを転写する。電子回路の集積度はリソグラフィーの解像度に比例し、従って露光に用いる光の波長に反比例するから、光の波長は年々短くなる傾向にあり、近い将来には、電子線や EUV、X 線など、物質のイオン化ポテンシャル以上のエネルギーを持つ光源すなわち放射線が、リソグラフィーに用いられると予測されている。しかしながら、放射線リソグラフィーのための高分子レジストの開発は、その端緒に付いたばかりであって、そのほとんどが、これまで用いられてきた光レジストの改良に集中している。

本論文は、放射線照射によって特異的に生じる反応すなわち放射線化学反応を用いて、空間分解能が高く放射線に対する感度も高く、かつその後のリソグラフィー工程であるプラズマエッチングに対しても耐性の高い放射線リソグラフィー用高分子レジストを開発することを目的とした研究について述べたものである。

第 1 章は序論であって、リソグラフィーの基本工程と発展の歴史、およびそれに用いられる高分子レジストの種類と要求性能について述べたものである。

第 2 章では、上記性能を有する新たな放射線レジストとして、放射線耐性の高い高分子ブロックを、放射線エネルギーを集中的に吸収し、かつ放射線で容易に破壊される分子で結合させた主鎖構造を持つ高分子を提案している。この高分子は放射線によってブロックごとに分解されるので、空間分解能や感度を低下させる大きな高分子断片や、プラズマエッチング耐性を低下させる小さな高分子断片の発生がない。このため、空間分解能や放射線に対する感度が高く、かつプラズマエッチング耐性の高い放射線レジストが実現可能となる。また、結合に用いる分子としてベンジルエステルを提案している。これは放射線照射で発生して高分子中を動き廻る 2 次電子を捕捉してベンジルラジカルとカルボン酸アニオンに解離するので、高分子ブロックを結合する分子としての条件を満足している。

第 3 章以下では、第 2 章で提案した基本戦略に基づいて作成した高分子の合成法と、放射線に対する反応性について述べている。第 3 章では、ベンジルエステルの両端に分子量の等しいポリスチレンを結合させた高分子の合成法と、その放射線照射効果を述べた。ベンジルエステルの両端にリビ

ングラジカル重合開始基を結合させ、スチレン中で加熱すると、ベンジルエステルが中央に挿入されたポリスチレンが得られた。また、これを放射線照射すると、高分子中央からの選択的切断が生じ、分子量が $1/2$ になった。しかしながら、切断の効率は必ずしも高いものではなく、分子量が増大した高分子も一部生成した。その原因として、1) 芳香族の保護効果により 2 次電子の発生効率が低下すること、2) 切断で生じたベンジル型高分子ラジカルが高分子主鎖に付加すること、が考えられた。

高分子を脂肪族に変えれば、2 次電子の収量は増大する。第 4 章では、ベンジルエステルの両端に脂肪族高分子であるポリメチルアクリレートあるいはポリメチルメタクリレートを結合させた高分子の合成法と、その放射線照射効果を述べた。通常のポリメチルアクリレートは放射線によって架橋するため不溶化するが、リビングラジカル重合法で合成した、中央にベンジルエステルが挿入されたポリメチルアクリレートでは、高分子中央での選択的切断のため、分子量が低下し、溶解性が高まった。しかしながら、切断で生じたベンジル型高分子ラジカルが高分子主鎖に付加することによる、分子量が増大した高分子の生成を完全には抑制できなかった。高分子を放射線によって主鎖が切断されるポリメチルメタクリレートに変えると、分子量が増大した高分子の生成は抑制された。しかしながら、高分子中央以外でも主鎖切断が生じるため、プラズマエッチングの際の障害となる、低分子量高分子の生成は抑制できなかった。

第 5 章では、高分子ラジカルが付加反応を防止する手段として、高分子ラジカル間での不均化反応を促進することが予想される、中央のベンゼン環からベンジルエステル結合を介して等しい分子量の 3 本の分子鎖が伸びた高分子の合成法と、その放射線照射効果について述べた。高分子としてポリスチレンを用いた場合、中央のベンジルエステル部位での選択的切断が生じるため、分子量が $2/3$ および $1/3$ の生成物が得られた。また生成ラジカルが付加反応が抑制されたため、分子量が増大した生成物は観測されず、切断効率も増大した。なお、ポリスチレンをポリメチルアクリレートに代えた場合、付加反応は完全には抑制されなかった。

第 6 章では、ポリメチルメタクリレートをベンジルエステルで架橋させた高分子の合成方法と、その放射線照射効果を述べた。この高分子を照射すると、架橋部位での選択的切断が生じ、かつその切断効率が通常のポリメチルメタクリレートの 4 倍以上となった。これは、高分子鎖の熱運動に伴う応力が架橋部位に集中するため架橋部位が非常に切れやすくなっており、放射線エネルギーの刺激によって容易に切断されることによると考えた。

これらの研究により、放射線耐性の高い高分子ブロックをベンジルエステルで結合した高分子、とりわけ 3 本のポリスチレン鎖をベンジルエステルで結合したものや、ポリメチルメタクリレートをベンジルエステルで架橋したものは、空間分解能が高く放射線感度も高く、かつプラズマエッチング耐性も高い放射線レジストの基本骨格として利用できることがわかった。

以上を要するに、著者は、放射線耐性の高い高分子ブロックをベンジルエステルで結合させれば、ベンジルエステルが選択的に放射線分解する結果、分解能や感度が高く、かつプラズマエッチング耐性が高い放射線レジストを作成できることを示すとともに、その合成法も明らかにした。本研究は、次世代リソグラフィである放射線リソグラフィの発展に多大な寄与をするものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 恒 樹

副 査 教 授 金 野 英 隆

副 査 教 授 覚 知 豊 次

副 査 准教授 小 泉 均

学 位 論 文 題 名

Construction of Resist Polymers with Radiation-Scissile Groups at Predetermined Sites

(定められた位置に放射線切断基を有するレジスト用高分子の構築)

集積電子回路作成の基本技術であるリソグラフィーでは、半導体基板に塗布した高分子レジスト材料にマスクを通した光を照射して変性させることにより、半導体基板上に電子回路パターンを転写する。電子回路の集積度はリソグラフィーの解像度に比例し、従って露光に用いる光の波長に反比例するから、光の波長は年々短くなる傾向にあり、近い将来には、電子線や EUV、X 線など、物質のイオン化ポテンシャル以上のエネルギーを持つ光源すなわち放射線が、リソグラフィーに用いられると予測されている。しかしながら、放射線リソグラフィーのための高分子レジストの開発は、その端緒に付いたばかりであって、そのほとんどが、これまで用いられてきた光レジストの改良に集中している。

本論文は、放射線照射によって特異的に生じる反応すなわち放射線化学反応を用いて、空間分解能が高く放射線に対する感度も高く、かつその後のリソグラフィー工程であるプラズマエッチングに対しても耐性の高い放射線リソグラフィー用高分子レジストを開発することを目的とした研究について述べたものである。

第 1 章は序論であって、リソグラフィーの基本工程と発展の歴史、およびそれに用いられる高分子レジストの種類と要求性能について述べたものである。

第 2 章では、上記性能を有する新たな放射線レジストとして、放射線耐性の高い高分子ブロックを、放射線エネルギーを集中的に吸収し、かつ放射線で容易に破壊される分子で結合させた主鎖構造を持つ高分子を提案している。この高分子は放射線によってブロックごとに分解されるので、空間分解能や感度を低下させる大きな高分子断片や、プラズマエッチング耐性を低下させる小さな高分子断片の発生がない。このため、空間分解能や放射線に対する感度が高く、かつプラズマエッチング耐性の高い放射線レジストが実現可能となる。また、結合に用いる分子としてベンジルエステルを提案している。これは放射線照射で発生して高分子中を動き回る 2 次電子を捕捉してベンジルラジカルとカルボン酸アニオンに解離するので、高分子ブロックを結合する分子としての条件を満足している。

第 3 章以下では、第 2 章で提案した基本戦略に基づいて作成した高分子の合成法と、放射線に対す

る反応性について述べている。第3章では、ベンジルエステルの両端に分子量の等しいポリスチレンを結合させた高分子の合成法と、その放射線照射効果を述べた。ベンジルエステルの両端にリビングラジカル重合開始基を結合させ、スチレン中で加熱すると、ベンジルエステルが中央に挿入されたポリスチレンが得られた。また、これを放射線照射すると、高分子中央からの選択的切断が生じ、分子量が1/2になった。しかしながら、切断の効率は必ずしも高いものではなく、分子量が增大した高分子も一部生成した。その原因として、1) 芳香族の保護効果により2次電子の発生効率が低下すること、2) 切断で生じたベンジル型高分子ラジカルが高分子主鎖に付加すること、が考えられた。

高分子を脂肪族に変えれば、2次電子の収量は増大する。第4章では、ベンジルエステルの両端に脂肪族高分子であるポリメチルアクリレートあるいはポリメチルメタクリレートを結合させた高分子の合成法と、その放射線照射効果を述べた。通常のポリメチルアクリレートは放射線によって架橋するため不溶化するが、リビングラジカル重合法で合成した、中央にベンジルエステルが挿入されたポリメチルアクリレートでは、高分子中央での選択的切断のため、分子量が低下し、溶解性が高まった。しかしながら、切断で生じたベンジル型高分子ラジカルが高分子主鎖に付加することによる、分子量が增大した高分子の生成を完全には抑制できなかった。高分子を放射線によって主鎖が切断されるポリメチルメタクリレートに変えると、分子量が增大した高分子の生成は抑制された。しかしながら、高分子中央以外でも主鎖切断が生じるため、プラズマエッチングの際の障害となる、低分子量高分子の生成は抑制できなかった。

第5章では、高分子ラジカル付加反応を防止する手段として、高分子ラジカル間での不均化反応を促進することが予想される、中央のベンゼン環からベンジルエステル結合を介して等しい分子量の3本の分子鎖が伸びた高分子の合成法と、その放射線照射効果について述べた。高分子としてポリスチレンを用いた場合、中央のベンジルエステル部位での選択的切断が生じるため、分子量が2/3および1/3の生成物が得られた。また生成ラジカル付加反応が抑制されたため、分子量が增大した生成物は観測されず、切断効率も増大した。なお、ポリスチレンをポリメチルアクリレートに代えた場合、付加反応は完全には抑制されなかった。

第6章では、ポリメチルメタクリレートをベンジルエステルで架橋させた高分子の合成方法と、その放射線照射効果を述べた。この高分子を照射すると、架橋部位での選択的切断が生じ、かつその切断効率が通常のポリメチルメタクリレートの4倍以上となった。これは、高分子鎖の熱運動に伴う応力が架橋部位に集中するため架橋部位が非常に切れやすくなっており、放射線エネルギーの刺激によって容易に切断されることによると考えた。

これらの研究により、放射線耐性の高い高分子ブロックをベンジルエステルで結合した高分子、とりわけ3本のポリスチレン鎖をベンジルエステルで結合したものや、ポリメチルメタクリレートをベンジルエステルで架橋したものは、空間分解能が高く放射線感度も高く、かつプラズマエッチング耐性も高い放射線レジストの基本骨格として利用できることがわかった。

以上を要するに、著者は、放射線耐性の高い高分子ブロックをベンジルエステルで結合させれば、ベンジルエステルが選択的に放射線分解する結果、分解能や感度が高く、かつプラズマエッチング耐性が高い放射線レジストを作成できることを示すとともに、その合成法も明らかにした。本研究は、次世代リソグラフィである放射線リソグラフィの発展に多大な寄与をするものである。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認められる。