HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Photoacid Generators for the Next-generation Photolithography [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	朝倉, 敏景
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11581号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57500
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Toshikage_Asakura_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　朝倉　敏景

学 位 論 文 題 名

Studies on Photoacid Generators for the Next-generation Photolithography
(次世代フォトリソグラフィーのための光酸発生剤の研究)

フォトリソグラフィーはシリコンデバイスの製造に不可欠な技術である。この技術は、感光性の高分子化合物と光酸発生剤（Photoacid Generator: PAG）の混合物（レジスト）を塗布した表面を、パターン状に露光（パターン露光、像様露光）後、溶媒で可溶化した部分を洗浄して除去（現像）することにより、露光された部分と露光されていない部分からなる配線パターンを生成するものである。
近年、デバイスの集積度の向上に伴って配線の高度な微細化が求められており、これを実現するために従来の露光用光源の波長として主流であった 365nm より短波長での露光が必要である。短波長露光光源としては、DUV (254 nm) および ArF(193 nm) が実用化され、さらに、次世代光源として EUV（Extreme Ultra-Violet: 13.5 nm) の実用化が期待されている。これらの技術展開に伴い、各波長光源に適した高効率な PAG の開発が待たれている。本研究では、上記の各波長に対応する新規な光酸発生剤を合成し、それらの基本的な化学的性質およびレジストとしての機能について検討した。
本論文は　七章から構成されている。
第一章は、序論であり、本研究の背景及び目的について述べた。
第二章では、本研究で新規に開発した非イオン性でありかつ塩素原子を含まない PAG について述べた。これらの PAG は i-線（365nm）露光下での用途に開発されたものだが、幅広い波長領域に吸収を有するために、i-線のみならず g-線（436nm）及び DUV (254 nm) 等種々の露光波長に於いて光酸発生機能を示した。
また、レジストとして実用化する上で最も一般的な溶媒である、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に高い溶解性を示し、フェノール性ポリマーであるポリ (4-ヒドロキシスチレン) (PHS）中でも、暗所では 140 ℃まで化学的に安定であることが明らかになった。加えて、40 ℃以下で 1 年以上構造変化を示さず、充分に実用的な安定性を有することがわかった。さらに、この新規化合物を用いた光増幅ネガ型レジストの機能解析結果についても考察した。
第三章では、DUV (248 nm) 露光用途に新しく合成した PAG について記述した。これらの PAG はすべて非イオン性であり、各々が DUV 露光下では n-プロパンスルホン酸、n-オクタンスルホン酸、カンファースルホン酸及び p-トルエンスルホン酸を、ArF　(193 nm) 露光下ではトリフルオロメタンスルホン酸を化学増幅レジスト中で効率よく発生した。これら化合物の応用に関する種々の特性である、一般的な溶媒（PGMEA、乳酸エチル、２ーヘプタノン等）に対する溶解性、UV 吸収特性、単体及び PHS 中での熱安定性、揮発性、及びモデルレジスト中での感度等について検討した。加えて、トリフルオロメタンスルホン酸化合物を用いた場合の現像速度測定の結果に基づくマイクロリソグラフィーシュミレーションを行った。
第四章では、ArF (193 nm) 露光に対応する新規 PAG について報告した。化学増幅レジストへ適応が可能な強酸のノナフルオロブタンスルホン酸を生成する、新規非イオン性 PAG である 2-[2,2,3,3,4,4,5,5,-6,6,7,7-dodecafluoro-1-(nonafluorobutylsulfonyloxyimino)-heptyl]fluorene(DNHF) and 2-[2,2,3,3,4,4,4-heptafluoro-1-(nonafluorobutylsulfonyloxyimino)butyl]fluorene(HNBF) 及び 2-[2,2,3,3,4,4,-5,5-octaf1uoro-l-(nonafluorobutylsulfonyloxyimino)-pentyl]fluorene (ONPF) を合成し、これらが ArF 化学増幅レジストへ応用できることを見出した。新規化合物の物性を、典型的な既知のイオン性 PAG である、triphenylsulfonium nonafluorobutanesulfonate (TPS) 及び Bis(4-tert-butylphenyl)iodonium nonafluorobutanesulfonate (BPI) と比較し、ArF 用モデル組成物中及び溶液中での ArF 露光における量子収率も検討した。フッ素化アルキル鎖の構造は 193nm での透過率及び光効率に大きな差異をもたらさなかったが、PAG を含むレジストの塗布特性及び接触角に顕著な影響を与えたことから DNHF 及び ONPF のフッ素化アルキル鎖の末端水素原子がこれらの特性発現に於いて、重要な役割

を担う事が明らかになった。
第五章では、ArF (193 nm) 露光用 PAG として合成した新規非イオン性 PAG である DNHF 及び HNBF の、最新露光技術である ArF 液浸露光への応用に関する種々の特性について研究した。まず、モデルレジスト中から液浸媒である水への溶出に関して詳細な検討を行った。TPSBP が溶出する条件下では、DNHF 及び HNBF の溶出は全く認められなかった。擬似的 ArF 液浸露光可での DNHF を含むモデルレジストの溶解速度の検討において、非液浸条件下と明確な差異は確認されなかった。これは、本レジストを用いれば、液浸露光においてもＰＡＧの溶出による問題等一切無く、非液浸条件での露光で得られる程度の解像性が実現できることを示唆している。
第六章では、次世代露光システムである EUV (Extreme Ultra-Violet: 13.5 nm) 露光における、添加型 PAG の光リソグラフィー特性に与える影響について調べた。4 種の異なったスルホニウムノナフルオロブタンスルホン酸塩、TPS、tri(4-methoxy-3,5-dimethyl-phenyl) sulfonium nonafluorobutanesulfonate (MDP), tri(4-methoxy-3-methylphenyl)sulfonium nonafluorobutanesulfonate (MMP)、及び tri(4-methoxy-3-phenylphenyl)sulfonium nonafluorobutanesulfonate (MPP) を PAG として用い、異なる二種の高分子マトリックス（PHS 型及びポリメタクリス酸エステル型）中、他の露光方法（ArF 露光及び電子線露光）と比較することにより、これら PAG がレジストの基礎物性（感度、光効率、リソグラフィー特性など）に与える影響を考察した。
第七章は、本論文のまとめであり、本研究で新規に合成した PAG の特性についてまとめ、PAG 構造と性質の相関について考察した。さらに、今後の研究の展開についても述べた。