

氏名	木原 尚子		
学位の種類	博士（工学）		
学位記番号	第 6413 号		
授与報告番号	(乙)第 2843 号		
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 21 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当者		
学位論文名	高解像性リソグラフィー実現のための新規材料・プロセスに関する研究		
論文審査委員	主査 教授 堀邊 英夫	副主査 教授 小畠 誠也	
	副主査 教授 山田 裕介	副主査 教授 山田 裕介	

### 論文内容の要旨

電子デバイスの技術トレンドである高集積化に必須のリソグラフィー技術開発に関する研究内容をまとめた内容である。

トップダウンリソグラフィーとボトムアップリソグラフィーの二つのパターンニング方法に関し、パターン形成用の材料・プロセス開発について述べている。

第 1 章においては、本論文の技術背景である半導体製造の高集積化に果たすリソグラフィー技術について説明し、レジスト材料・プロセス開発の必要性および方向性について述べた。

第 2 章は、電子線用化学増幅型レジストの開発について述べている。1-(3H)-イソベンゾフラノン構造を有するフェノール誘導体が高い現像コントラストを示すことを見出し、この高コントラストが、通常の酸触媒反応のみならず現像液中での加水分解でカルボン酸が生ずるためであることを述べている。

第 3 章は、カリックスアレーンを分子骨格とする分子レジストの機能について述べている。

3 個のカテキレンがメチレンで結合されたカリックスアレーンからなる化学増幅型レジストはポジ型のレジスト特性を示し、中性水での現像も可能であることが示された。

第 4 章は、化学増幅系レジスト膜の表面から、露光によって生じた酸が Post Exposure bake 中に揮発していることを実験的に検証し、化学増幅型レジスト表面の難溶化形成に影響していることを示した。

第 5 章は、ボトムアップリソグラフィーとして、2 種のポリマーが結合した分子構造であるジブロックコポリマーの相分離をリソグラフィーに適用した 12nm ドットピッチパターンの作製方法について述べている。Polystyrene-b-polydimethyl siloxane (PS-b-PDMS) を用いた 12nm ピッチのドットパターンを高精度に配列するプロセスを開発し、次世代ハードディスクの製造への適用可能性を示している。

第 6 章は、エッチングマスク機能を付与した自己組織化材料の開発について述べている。有機ジブロックコポリマーである Polystyrene-b-polyethylene oxide (PS-b-PEO) に高エッチング耐性のシスセスキオキサン (SSQ) をブレンドすると、PEO 相に SSQ が選択的に存在した相分離構造が得られることを示した。さらに、酸素プラズマ処理と熱処理では有機成分除去の分解経路が異なり、プラズマ処理の方が緻密なエッチングマスクとなることを示し、シリコン基板に 16nm ピッチのホール形成が可能であることを示した。

### 論文審査の結果の要旨

集積回路 (Integrated circuit (IC)) の発展が、半導体を著しく小型化・高機能化させてきた。この IC 作製において重要となる技術がリソグラフィー技術である。高解像性リソグラフィー実現のためには、レジスト材料・プロセス技術の革新が求められる。リソグラフィー技術には、トップダウンリソグラフィーとボトムアップリソグラフィーがあり、本論文では両方のアプローチを行っている。トップダウンリソグラフィーに関しては、ベース樹脂、溶解抑制剤、酸発生剤の 3 成分からなる電子線用化学増幅型レジストにおいて、溶解抑制剤として 1-(3H)-イソベンゾフラノン構造を有するフェノール誘導体を用いることにより、高い現像コントラストが得られることを明らかにしている。高いコントラストの理由として、通常の酸触媒反応によるフェノールの生成にとどまらず、アルカリ水溶

液中での加水分解により pKa の低いカルボン酸が生ずることにより溶解性が向上することが原因であることを明確にしている。また、分子サイズの小さいカリックスアレーン化合物を新たに合成し、それを用いた分子レジストを開発している。3個のカテキレンがメチレンで結合されたカリックスアレーンからなる化学増幅型レジストは、ポジ型特性を示しかつ中性水での現像も可能となり環境にやさしいプロセスを達成している。さらに、露光後に化学増幅型レジストの酸が膜表面から揮発する現象を実験的に初めてとらえ、本現象がレジストプロファイルの劣化に関与していることを明らかにしている。酸の揮発を抑制するプロセスを開発し、化学増幅型レジストにおける表面難溶化防止を達成している。一方、ボトムアップリソグラフィーについては、共重合体のジブロックコポリマー (Polystyrene-*b*-polydimethylsiloxane (PS-*b*-PDMS)) の相分離現象を用いることで、12nm ピッチのドットパターンを高精度に配列させることを可能にした。自己組織化材料として、有機ジブロックコポリマーである Polystyrene-*b*-polyethylene oxide (PS-*b*-PEO) において、高エッチング耐性のシスセスキオキサン (SSQ) をブレンドすることにより、PEO 相にのみ SSQ が選択的に存在した相分離構造が得られ、シリコン基板に 16nm ピッチのホールが形成可能となり、次世代ハードディスクの製造への道筋を明確にした。

以上のように、本論文の著者は、高解像性リソグラフィー実現のために、半導体用レジスト材料・プロセスの革新を図り、最終的に半導体の超微細化を達成している。これらの研究成果は高分子科学の発展に寄与するところが大きく、よって本論文の著者は博士 (工学) の学位を受ける資格を有するものと認める。