解説

色材, 67 [7], 446-455 (1994)

マイクロリソグラフィ用レジスト材料： 化学増幅型レジスト

上 田 充*・伊 藤 洋**

1. はじめに

高度情報化社会を支えるコンピューターの心臓部には超 LSI (大規模半導体集積回路) が用いられている。この超 LSI の高密度化, 高集積化を可能にしたのがマイクロリソグラフィ (微細加工) 技術であり, その中で微細パターン形成にフォトリソレジストが重要な役割を果たしている。現在, 最小線幅が $0.8\ \mu\text{m}$ の 4 Mb DRAM (4 Megabit Dynamic Random Access Memory) が最も多く生産されているが, すでに 1991 年より 16 Mb DRAM (最小線幅: $0.5\ \mu\text{m}$), そして 1993 年より 64 Mb, DRAM (最小線幅: $0.35\ \mu\text{m}$) の生産が開始されている。そして, 現在は 4 年後の 256 Mb DRAM (最小線幅: $0.25\ \mu\text{m}$) の量産化を目指したレジスト材料の開発研究が活発に行われている。

超 LSI 生産工程の光源は水銀ランプであり, これから出た光をマスクを通して $1/5$ 程度に縮小してフォトリソレジスト面に投影 (縮小投影露光法) し, 微細パターンが作成されている。その際のレジストの解像度 R は波長を λ , レンズの開口数 (Numerical Aperture) を NA とすると次式で表すことができる。

$$R = k\lambda/NA$$

ここで, k はプロセス定数で, 実際のリソグラフィプロセスに依存する。従って, レンズが高 NA 化され, 使用される光の波長が短くなれば, レジストの解像度はそれに比例して向上する。そこで, 露光波長も 4 Mb DRAM までの g 線 ($436\ \text{nm}$) から i 線 ($365\ \text{nm}$) へ移

行し, レンズの開口数の改善などで 64 Mb DRAM が生産されている。このことから微細加工寸法がパターン形成に用いる光の波長と同程度になり, 光リソグラフィ技術を用いる解像限界に近づいていることがわかる。従って, 更に集積度を増した 256 Mb DRAM の加工は位相シフト法を用いても i 線では難しく, Deep UV 光 ($200\sim 300\ \text{nm}$) へ移らざるを得ない状況である。ところが, 露光光源として用いられている高圧水銀ランプの出力は g 線から Deep UV 光に移ると $1/100$ 程度に下がる。そこで, この問題に対処するために, 物理的, 化学的両面からの解決方法が検討され, より高出力のエキシマレーザー光を用いる方法と飛躍的に量子収率を上げることのできる化学増幅の概念 (Chemical Amplification) を導入した高感度レジストが登場した。しかし, 両者は競争関係にある訳でなく, KrF エキシマレーザー光を用いても, 化学増幅が不可欠な状況である。

本稿ではこの化学増幅型レジスト合成の基本的な考え方, その展開について画像機構の基となる反応, そしてプロセス上の問題点を中心に紹介する。

〔氏名〕 うへだ みつる
〔現職〕 山形大学工学部物質工学科教授 工学博士
〔経歴〕 昭和47年千葉大学大学院工学研究科修士課程修了, 同年山形大学工学部高分子化学科助手, 昭和55年助教授, 平成元年教授

〔趣味〕 セーリング

〔氏名〕 いたう ひろし
〔現職〕 IBM Research Division, Almaden Research Center, 主任研究員
〔経歴〕 昭和51年東京大学大学院博士課程修了, 昭和55年 IBM Research Division, Almaden Research Center

〔趣味〕 水泳, クラシック音楽鑑賞

平成 6.5.9 受理

Photoresists for Microlithography: Chemical Amplification in Resist Design

Mitsuru UEDA & Hiroshi ITO

* 山形大学工学部物質工学科

山形県米沢市城南 4-3-16 (〒 992)

** IBM Research Division, Almaden Research Center

図-1 フォトリソグラフィー工程

2. レジストの定義と要求特性

レジストとは光 (180~450 nm), X線 (0.4~1.4 nm), 電子線 (0.001~0.01 nm) などの放射線を照射することによって, 一般に溶解性が変化し, 基板をエッチング加工する際の保護被膜になる材料であり, 主に高分子が用いられている。通常レジストは照射により溶解性が增大するポジ型と逆に溶解性が減少するネガ型に分類される。画像プロセスを図-1 に示した。多くの高分子は放射線照射により橋かけ反応や分解反応が起こる。照射により高分子主鎖が切れて平均分子量が減少し, 溶解性が増す高分子はポジ型レジストに, 逆に高分子間に橋かけ反応が生じ分子量が増大し, 溶解性が減少する高分子はネガ型レジストとなる。ただし, 現像溶媒を必要とせず, 加熱またはプラズマを用いて現像するレジストも登場しているので, ポジ, ネガレジストの定義を広くする必要がある。広義には露光部が選択的に除去されるのがポジ型で, 未露光部が除かれるのがネガ型レジストである。

このような一成分系レジストは高分子の分子量変化による溶解性の差を利用するパターン形成であるが, 半導体製作工程が複雑になるにつれて, 多くの条件を満たすレジストが要求されるようになった。そこで, これらの要求に答えるために多成分系レジストが開発されてきた。たとえば, 低分子の溶解抑制剤を高分子に添加したレジストであり, その代表が現在の超 LSI 製造に使用されているアルカリ可溶のノボラック樹脂に, 感光性溶

図-2 ジアゾナフトキノ-ノボラックレジストのポジパターン形成プロセス

解抑制剤としてジアゾナフトキノンを混合した二成分系レジストである。ジアゾナフトキノンはフェノール樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を抑制しているが, 光照射によりジアゾナフトキノンは脱窒素してケラチン, 続いて系中に含まれる水分と反応して, インデンカルボン酸を与える。するとこの部分がアルカリ水溶液に溶けやすくなり, ポジ型パターンが得られる訳である (図-2)。

半導体用レジスト材料に要求される種々の特性の中で特に重要なのは次の3点である。(i) 高感度, (ii) 高解像度, そして (iii) 耐ドライエッチング性, 耐ドライエッチング性が重要な理由は基板のエッチングが従来の液体を用いる湿式法から, 線幅が小さくなるにつれ加工精度向上のために方向精度の良いプラズマや加速イオンを用いる乾式エッチング (ドライエッチング) に移行しているためである。アルカリ水溶液現像による高解像度と相まって, 高いドライエッチング耐性を有する芳香族のノボラック樹脂を主成分とする前述のジアゾナフトキノレジストが多用される所以であり, 芳香族系レジス

トが望まれる所以である。

3. 化学増幅型レジストとは

従来のレジスト材料の量子収率は低く、たとえば、先のジアゾナフトキノン系では 0.2~0.3 程度であり、1 を越えることはできない。1982 年 IBM の Ito と Wilson は光酸発生剤と酸により容易に脱離する保護基を持ったポリマーを組合わせて非常に高感度のレジストを開発した(式-1)²⁾。彼らは光酸発生剤としてトリアリー

式-1 Acid-catalyzed deprotection in tBOC resist for dual-tone imaging

ルスルホニウム塩を含むポリ(*p*-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)(PBOCST)溶液を Si ウエハー上に塗布し、100°C で数分間プリベークを行った。次に得ら

れたフィルムを UV 照射(254 nm)し、更に 100°C で数分間ポストベーク(Post Bake : PEB)をした。これをアルカリ水溶液、またはアルコールで現像したポジ型パターンを、アニソールなどの有機溶媒で現像しネガ型パターンを得たのである。その際の感度は非常に高く(1 mJ/cm²) (代表的なポジ型レジストであるポリメタクリル酸メチル : PMMA の感度は 500~700 mJ/cm² である)かつ高解像度(<0.5 μm)であると報告した。このような高感度、高解像度化が何故達成されたのであろうか。

トリアリールスルホニウム塩に光照射すると強いプロトン酸が発生する。一方、PBOCST 中の t-ブトキシカルボニル基(t-BOC)はペプチド合成に最もよく使われるアミノ保護基であり、酸処理により容易に脱離して炭酸ガスとイソブテンを与える。従って、光酸発生剤から生成した酸が PBOCST の脱保護化を促進して、ポリ(*p*-ヒドロキシスチレン)(PHOST)を与える。実際にフィルム中で起こっている化学反応が IR スペクトルで調べられている。図-3 に t-BOC レジストの光照射前後、更に PEB 後の IR スペクトルを示す。従来のレジストでは光照射によりスペクトル変化が見られるが、照射量が非常に少ないためにこのレジストでは、照射前後で IR スペクトル変化はほとんど認められない。しかし、100°C で1分間 PEB を行くと t-BOC の特性吸収

図-3 PBOCST/Ph₂IAsF₆ の IR スペクトル : (a) 照射前, (b) 照射後, (c) 熱処理後

(1755 cm^{-1}) が消失して、フェノール性水酸基 (3400 cm^{-1}) が現われ、完全に PHOST に変化している。光照射後の IR スペクトル変化は認められないのは光酸発生剤より生成した酸は微量であり、しかもその拡散速度は常温のフィルム中で非常に遅いためである。しかし、熱処理 (PEB) を行うと酸の拡散が容易になり、酸触媒作用により t-BOC 基の連鎖的脱離反応が促進され、上記のような反応を裏づける大きな IR スペクトル変化をもたらしたのである。以上のパターン形成のための化学反応を纏めると、t-BOC で保護された PHOST が光化学的に発生した強酸の作用で、炭酸ガスとイソブテンを放出して PHOST にもどる。この反応のキープポイントは光照射後の PEB であり、この段階で酸を拡散させ連鎖的に脱保護反応を起こさせる。この段階は見かけの量子収率を非常に大きくする。すなわち、見かけの量子収率は酸発生の量子収率と反応連鎖の積で表わされるので、飛躍的な感度の増大を容易に達成出来たのである。このレジストでは連鎖反応を利用することにより化学的な増幅が計られるので、化学増幅レジストと命名された。

次に高解像度の原因を見てみよう。従来のレジストでは非常に幅広い分子量変化、もしくは感光剤の変化に依存した溶解速度の差を利用してパターンを得ているが、上記の脱保護反応はポリマーの繰り返し単位の官能基変換であり、明確なポリマーの極性変化が起こる。実際、PBOCST と PHOST の溶解性は全く異なり、PHOST は極性溶媒、アルカリ性水溶液に可溶であり、一方 PBOCST は非極性溶媒に可溶である。この明確な溶解性の差が現象の際の膨潤もなく、高感度、高解像度のパターンを与える原因である。更に上記のような溶解性の差を用いるとポジ、ネガパターンを同一レジストから形成可能である。

4. 各種の化学増幅レジスト

酸触媒により連鎖反応を起こさせ、高感度のレジストを得る考え方は以後種々の化学増幅型レジストの分子設計を可能にした。すなわち、酸触媒による連鎖反応は脱保護反応にとどまらず、転位反応、橋かけ反応、カチオン重合、解重合なども考えられる。代表例を紹介する。

4.1 脱保護反応

酸による脱保護反応は合成化学の基本反応の一つである。たとえば、第三級エステルは酸により容易に脱離して、カルボル酸とオレフィンを生成する。この反応を利用して、各種ポリ(*p*-ビニル安息香酸エステル)類、ポ

式-2

式-3 Protected poly(4-hydroxystyrene)s

リメタクリル酸エステル類が高感度レジストになることが報告されている³⁾ (式-2)。また、アルコールの保護基として有用な *t*-ブチル⁴⁾、トリアルキルシリル⁵⁾、テトラヒドロピラニル基⁶⁾なども *t*-BOC の代わりにフェノール性水酸基の保護基として用いることができる (式-3)。

4.2 橋かけ反応

まず、ノボラック樹脂の酸硬化反応を利用したレジストを紹介する(式-4)⁷⁾。先のジアゾナフトキノン/ノボ

式-4 Acid-catalyzed crosslinking of phenolic resin for the design of aqueous base developable, three-component, negative resist

ラックレジストに酸橋かけ剤としてメトキシメチル化メラミン誘導体を加える。このレジストに光照射するとインデンカルボン酸が生成する。次に、このレジストを熱処理すると、カルボン酸の酸触媒作用により脱メタノール反応が起こりカルボカチオンが生じる。このカチオンがノボラックを求電子的に攻撃し橋かけを起こし、この部分がアルカリ不溶になる。これをフラッド露光すると照射部分にカルボン酸が生じ、アルカリ可溶になりネガ型パターンが得られる。一方、1回目の露光後、アルカリ現像を行い、次にフラッド露光後、熱処理するとポジ型パターンが得られる。このレジストを使用した画像反転パターン形成の方法を図-4に示す。マスクを通じて光照射し、アルカリ現像を行う。次に、フラッド露光し、熱処理をするとポジ型パターンが得られる。一方、光照射後、熱処理、フラッド露光を繰り返して行い、アルカ

図-4 ポジ、ネガパターン形成工程

リ現象するとネガ型パターンを形成できる。PHOST にトリアジン系の HCl 発生剤と先のメラミン系橋かけ剤を加えたアルカリ現像ネガ型レジストが Deep UV 用として市販されている。同様な芳香族親電子反応を利用したレジストがある。潜在性親電子剤として置換ベンジルアセテートが用いられている⁸⁾。置換ベンジルアセテートは光照射で発生した酸と反応して、酢酸を遊離しカルボカチオンを与える。このカルボカチオンが芳香環を親電子的に攻撃してカップリング化合物を生成する(式-5)。

この反応を利用して、高感度 (1 mJ/cm²)、しかも現像時に膨潤のない高感度ネガ型レジストが2種類開発されている。i) 潜在性親電子剤を共重合体中に導入する(式-6)。ii) 2官能性潜在性親電子剤をポリマーに添加する(式-7)。

4.3 転位反応

ピナコールはアルデヒドまたはケトンに転位する。こ

式-5

式-6

式-7

式-8 Polymeric pinacol rearrangement

のピナコール転位は酸を触媒とし、高極性から低極性への転換として興味深い。式-8 に示す ピナコールポリマーは酸により、フィルム中で容易に転位してピナコロンになり、メタノールで現像するとネガ像が得られる⁹⁾。

4.4 解重合

従来のポジ型レジストでは高分子主鎖の切断により分子量を下げて、有機溶媒に対する溶解性を上げてポジ型パターンを得ている。分子量低下の理想的な例はポリマーからモノマーへの解重合である。ポリフタルアルデヒド (PPA) の天井温度は室温以下であり、安定な形でポリマーを単離するためには、ポリマー末端をアルキル化、アシル化する (End Capping) が必要である。従って、アセタール結合を酸で切断すれば、解重合が進行し、モノマーまで変化することが期待される (式-9)。

式-9 Acid-catalyzed thermodynamically-driven depolymerization of polyphthalaldehyde

具体例を示す。適当なオニウム塩を含む PPA レジストに 254 nm の Deep UV を 2~5 mJ/cm² または電子線 (20 KeV) を 0.1 μC/cm² 照射すると照射部位の PPA の解重合が進行し、特に現像工程を経ずに (自己現像) サブミクロンパターンが得られる¹⁰⁾。このレジストには問題がある。PPA レジストは UV 光、電子線、X線などを照射するだけで容易に解重合が起こり、生じたモノマーが蒸発して光学系を汚染する恐れがあるからである。従って、露光中に自己現像が起こらず、その後の熱処理により現像ができるレジスト材料が好ましい。更に、自己現像型、熱現像型ポジ型レジストは耐プラズマ性に乏しい欠点を持つ。耐プラズマ性を付与する方法として、ポリマー中にケイ素を導入することが一般的である。ケイ素含有レジストはドライエッチングの際の酸素プラズマで酸化され、酸化ケイ素 (SiO₂) に変わりレジスト表面を覆う。この酸化ケイ素膜が耐プラズマ性を示すわけである。そこで、PPA に耐プラズマ性を付与したレジストとして、ポリ (4-トリメチルシリル-0-フタルア

図-5 全乾式二層系リソグラフィ工程

図-6 熱現像で後たパターンを酸素 RIE で下層ノボラックレジストへ転写したパターン

ルデヒド) (PSPA) が開発されている^{11), 22)}。PSPA は熱的に安定で解重合温度は 230°C 附近である。酸発生剤にトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸を用いて、Deep UV 照射 (254 nm, <5 mJ/cm²) 後、100~160°C で 1~3 分間熱処理を行うと PSPA は完全に解重合する。生成したモノマーは蒸発消失するので、この加熱が現像工程である。芳香族を有するノボラックレジストは比較的 O₂RIE (Reactive Ion Etching) 耐性があり、そのエッチング速度は 1560 Å/min である。ところが、PSPA は 20 Å/min であり、非常に良好な耐性を示す。従って、有機高分子厚膜と組合わせた二層構造において、加熱現像して得られた PSPA のポジ像は O₂RIE 転写の際の保護膜として機能し、アスペクト比の高い微細像を与える (図-5)。この全乾式法で得られた微細像 (<0.5 μm) の電子顕微鏡写真を図-6 に示す。以上のように、PSPA は熱現像型レジストでありながら、耐プラズマ性、高感度、高解像度レジストであることが示された。

4.5 三元系アルカリ現像型レジスト

ジアゾナフトキノン/ノボラック樹脂は near UV では露光により漂白するが、Deep UV では露光前後の吸

収が強すぎるために Deep UV レジストとしては適当ではない。また、電子線、X線用としては感度が低すぎる。そこで、アルカリ水溶液に対する溶解調整を行う目的で、ジアゾナフトキノンの代わりに酸触媒で解重合、重合をするポリマー、モノマーを用いた系が報告されている。親油性 PPA はノボラック樹脂と相溶性が良い²⁵⁾。そこで、PPA が溶解抑制剤として用いられている。光照射によりオニウム塩から酸が発生し、加熱すると PPA はモノマーにまで分解し、照射部から除かれる。これをアルカリ現像すると溶解抑制剤を失った露光部は速やかに溶け、ポジ型像が得られる。Deep UV 感度は 2 mJ/cm^2 で、コントラストは 4.2 と高い。高感度 PPA レジストとノボラック樹脂の高いプラズマ耐性を組合わせた系である¹²⁾。また、シリルエーテルは水分の存在下に酸加水分解される。この性質を利用して、シリコンも溶解抑制剤に用いることができる(式-10)¹³⁾。更に低分子の溶解性抑制剤として、各種の *t*-ブチルエーテル、*t*-ブチルカーボネート、*t*-ブチルエーテルも用いることもできる(式-11)¹⁴⁾。

これらのポジ型とは逆に、溶解促進剤を酸との反応で抑制剤に転換するネガ型三元レジストもある(式-12)¹⁵⁾。ノボラック樹脂の溶解促進剤であるシラノールを光照射により発生した酸で縮合反応を促し、疎水性のシロキサ

式-10 Hydrolysis of dissolution inhibiting silicone polymer

式-11

式-12 Acid-catalyzed condensation of dissolution promoting silanol to dissolution inhibiting siloxane

ンに転換する。ノボラック中で生成したシロキサンは溶解抑制剤として作用し、アルカリ現像によりネガ像を与える。同様に低分子ピナコールはフェノール樹脂の中で上述のような転位を起こし、溶解抑制能を有するピナロンに変換されるので、アルカリ現像でネガ像を与える^{9),10)}。

4.6 表面イメージング法 (Surface Imaging)

プラズマ耐性レジストとして、ケイ素含有ポリマーが一般的である。先に示した PSPA の熱現像によるケイ素含有ポリマーの選択的除去とは逆に露光後、有機高分子レジストにケイ素を選択的に導入する方法がある。極性変換を用いる化学増幅レジストでは官能基変換が起こる、すなわち、化学反応性が変わる。この極性変換レジストを巧みに利用する酸素プラズマ現像プロセスがある¹⁶⁾。図-7 に PBOCST を用いたドライプロセスを示す。PBOCST レジストを露光後、PEB 処理を行うと照射部位のみにフェノール性水酸基が生じる。これをヘキサメチルシラザンのようなガス状シリル化剤で処理すると、フェノール性水酸基がシリル化されてトリメチルシリルエーテルが露光部に生成する。その後、 O_2 RIE 現象すると、露光部の表面ではシリルエーテルが SiO_x に変わり、それ以上のプラズマエッチングを妨げる。一方、未

図-7 シリコン導入反応を利用したドライ現像工程

露光部の有機ポリマーは、 O_2 RIE で容易にエッチングされるのでネガ型パターンが得られる。化学反応性の变化を利用した選択的シリル化の他に、シリル化剤の拡散速度の差を利用したプロセスが DESIRE の名称で報告されている¹⁸⁾。フェノール樹脂を酸触媒反応で橋かけさせると、シリル化剤の拡散速度が抑制され、未露光部が選択的にシリル化されるので O_2 RIE により、ポジ型像を与える。ここに示した2例において、レジストの UV 吸収が強いと、酸触媒反応、その後のシリル化は表面のみで起こり、基盤からの UV 光の反射などを抑制できるので、表面イメージング法は解像度の向上、プロセス許容度の増大などに有効である。

5. 光塩基発生剤を用いた化学増幅レジスト

光照射により塩基を発生させ、その塩基触媒作用を利用するレジストもある(式-13)。マトリックポリマーと

式-13

して、 α -シアノカルボン酸構造を導入したポリスチレンを、そして光塩基発生剤として o -ニトロベンジル基を有するカーバメートが用いられている。このレジストに光照射をすると脂肪族アミンが発生し、カルボン酸の脱炭酸反応を促す。従って、アルカリ現像によりネガ型パターンが得られる。その際の感度は 7 mJ/cm^2 、コントラストは 14 と非常に高い¹⁹⁾。

6. 化学増幅レジストを用いる微細加工限界

化学増幅レジストの増幅は光照射により発生した酸を加熱により拡散させ、一連の連鎖反応を誘起することにより行われている。従って、高感度化は理解できるが、暗反応での連鎖反応の進行により解像度に問題が生じるのではという疑問が生じる。そこで、この問題に対する検討が行われた²⁰⁾。PBOCST に 1% のオニウム塩を添加し、UV 露光をする。その際の酸発生量、量子収率、そして熱処理後、酸触媒がどれくらい連鎖反応を行ったかが調べられた²⁰⁾。その結果、レジストに 254 nm の光で 1 mJ/cm^2 照射した際の量子収率は 0.3 程度であるが、熱処理を 100°C で 1 分行うと触媒連鎖長が約 1,000 に達することが分った。このデータに基に酸の

拡散距離が計算され半径 $50 \text{ \AA}$ 程度と推定された。実際、この実験事実を裏付けるデータが報告されている。PBOCST レジストは X-線による描画で、感度 13 mJ/cm^2 、コントラスト 15、解像度 $0.25 \text{ \mu m}$ を示し²¹⁾、電子線超微細加工では 18 nm のネガ像が得られている²²⁾。

7. 化学増幅レジストを用いるプロセス上の問題点と解決策

化学増幅レジストの増幅は PEB プロセスで行われる。露光後、この熱処理までの時間がかかるとポジ型レジストの場合、図-8 に示すような“スキムもしくはT-トップ”が生成する問題がある。すなわち、レジスト表面付近が現像液に溶けないで残るわけである。この現象は大気中の微量の塩基性成分がレジスト表面に吸着して、酸を中和するため連鎖反応が抑制されるためである。この対策として、プロセス環境にこれらの汚染物質が入り込まないように活性炭を用いた空気洗浄器を用いる方法がある²³⁾。また、レジスト表面に酸性の膜(たとえばポリアクリル酸)を塗布する“オーバートップコート”法も提案されている²⁴⁾。一方、Ito らは p -PBOCST ($T_g: 135^\circ\text{C}$) と m -PBOCST ($T_g: 90^\circ\text{C}$) の異性体を用いてガラス転位温度 (T_g) と NMP の取込割合についての検討を行い、 T_g の低い m -PBOCST の法が NMP の取込量が低く、空気中の不純物に対して安定であるこ

図-8 ポジ型化学増幅レジストに見られる“スキム”および“T-トップ”

Conventional DUV Resist

ESCAP-E

文 献

0.35 μ m I/s
GCA, 0.44 NA, 248 nm, 0 focus

図-9 ESCAP レジストと他のポジ型化学増幅レジストの環境安定性の比較

とを見出している²⁵⁾。これは T_g 付近でブレイクを行うことによりポリマーの自由体積が減少し、大気中の不純物が拡散しにくくなるからである。この自由体積減少を基礎とした新しい ESCAP レジストの環境安定性を他のポジ型化学増幅レジストと比較して、図-9 に示す。

8. お わ り に

以上、化学増幅レジストの概念を説明し、そして、最近の展開、並びにこのレジストを用いる微細加工限界、プロセス上の問題点とその解決策を紹介してきた。レジストデザインに化学増幅の概念を導入することで、高感度、高感像度を有するレジスト合成が容易になり、1982 年以来多彩な展開が計られている。t-BOC 型レジストはその発明の数年後からすでに米国 IBM 社で水銀露光器の Deep UV を用いて、1 Mb DRAM 生産に使われ始め、16 Mb DRAM 生産にも重要な役割を果たしている。今後、256 Mb、1 Gb DRAM 生産にエキシマレザーとこの化学増幅レジストが更にクローズアップされるであろう。

- 1) a : L. F. Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden : "Introduction to Microlithography" ACS (1983).
b : 野々垣三郎 : "微細加工とレジスト" 共立出版 (1987).
c : 上野 巧, 岩柳隆夫, 野々垣三郎, 伊藤 洋, C. G. Willson : "短波長フォトリソ材料", ぶんしん出版 (1988).
d : フォトポリマー懇話会編 : "フォトポリマーハンドブック" 工業調査会 (1990).
e : H. Ito : "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", V. P. Pouassier and J. F. Rabek, eds., Elsevier, Vol. 4, Chapter 11, 1993.
- 2) a : H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet : Digest of Technical papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1982).
b : J. M. J. Fréchet, H. Ito, C. G. Willson : Proc. Microcircuit Eng., 260 (1982).
- 3) a : H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet : Proc. of SPIE, 771, 24 (1987).
b : H. Ito, M. Ueda : Macromolecules, 21, 1475 (1988).
c : H. Ito, L. A. Pederson, K. N. Chiong, S. Sonchik, C. Tsai : Proc. SPIE, 1086, 11 (1989).
- 4) D. A. Conlon, J. V. Crivello, J. L. Lee, M. J. O'Brien : Macromolecules, 22, 509 (1989).
- 5) T. Yamaoka, M. Nishiki, K. Koseki : Polym. Eng. Sci., 29, 856 (1989).
- 6) N. Hayashi, S. M. A. Hesp, T. Ueno : J. Appl. Polym. Sci., 42, 877 (1991).
- 7) W. E. Feely, J. C. Imhof, C. M. Stein : Polym. Eng. Sci., 26, 1101 (1986).
- 8) B. Reck, R. D. Allen, R. J. Twieg, C. G. Willson, S. Matuszczak, H. D. Stover, N. H. Li, J. M. J. Fréchet : Polym. Eng. Sci., 29, 960 (1989).
- 9) M. Leung, J. M. Fréchet : ACS Polym. Preprint, 68, 30 (1993).
- 10) H. Ito, C. G. Willson : Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983).
- 11) a : H. Ito, M. Ueda, A. F. Renaldo : J. Electrochem. Soc., 136, 245 (1988).
b : H. Ito, M. Ueda, R. Schwalm : J. Vac. Sci. Technol., 136(6), 2259 (1988).
- 12) H. Ito, E. Flores, A. F. Renaldo : J. Electrochem. Soc., 135, 2328 (1988).
- 13) T. Aoi, A. Umehara, A. Kamiya, N. Matsuda, Y. Aotani : Polym. Eng. Sci., 29, 887 (1989).
- 14) a : D. R. McKean, S. A. MacDonald, N. J. Clecak, C. G. Willson : Proc. SPIE, 920,

- 60 (1988).
b : M. J. O'Brien : *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 846 (1989).
- 15) T. Ueno, H. Shiraishi, N. Hayashi, K. Tadanoo, E. Fukuma, T. Iwayamagi : *Proc. SPIE*, **1262**, 26 (1990).
- 16) S. Chino, T. Takayanagi, T. Ueno, N. Hayashi : *Proc. SPIE*, **1466**, 429 (1991).
- 17) S. A. MacDonald, H. Schlosser, H. Ito, N. Clecak, C. G. Willson : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 487 (1991).
- 18) F. Coopmans, B. Roland : *Proc. SPIE*, **631**, 34 (1986).
- 19) C. G. Willson, J. F. Cameron, S. A. MacDonald, C-P, Niessert, J. M. Fréchet, M. K. Leunng, A. Ackman : *Proc. SPIE*, **1925**, 354 (1993).
- 20) D. R. McKean, U. Schaedeli, S. A. MacDonald : "Polymers in Microlithography" ACS Symposium Series 412, E. Reichmanis, S. A. MacDonald, T. Iwayanagi ; ed., ACS, (1989), p-27.
- 21) D. Seligson, H. Ito, C. G. Willson : *J. Vac. Sci. Technol.* **B 6**, 2268 (1988).
- 22) C. P. Umbach, A. N. Broers, C. G. Willson, R. Koch, R. B. Laibowitz : *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 6**, 319 (1988).
- 23) S. A. MacDonald, N. J. Clecak, H. R. Wendt, C. G. Willson, C. D. Snyder, C. J. Knors, N. B. Deyoes, J. G. Maltabes, J. R. Morrow, A. E. McGuire, S. J. Holmes : *Proc. SPIE*, **1466**, 2 (1991).
- 24) T. Kumada, et al. : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **6**, 571 (1993).
- 25) H. Ito, W. P. England, R. Sooriyakumaran, N. J. Clecak, G. Breyta, W. D. Hinsberg, H. Lee, D. Y. Yoon : *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **6**, 547 (1993).