### ●総説特集 半導体を支える材料技術

## フォトレジスト材料における高分子材料技術

征矢野 晃雅

## Application of Polymers to Photoresist Materials

Akimasa SOYANO (Semiconductor Materials Laboratory, Fine Electronic Materials Research Laboratories. JSR Corporation, 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie 510-8552, Japan)

Demands for high performance chips have been drastically increased along with the development of smart phones, tablet-PCs and so on. Scaling is an ongoing challenge to fabricate a chip with multi-functions in a limited space for semiconductor manufacturers. In accordance with the design rules, critical dimensions (CD) have shrunk in half every two years. Scaling has been realized by making a photolithography pattern finer and finer by implementing a light source that has a shorter wavelength for lithography. In the development of photoresists for each wavelength, such as g-line, i-line, KrF and ArF, it is necessary to select suitable polymer platforms in order to obtain transmittance of the wavelength being used. This report introduces the history of the development of photoresist material and describes future lithography materials such as nano-imprint lithography (NIL) and direct self-assembly (DSA) technology.

**Key Words**: Photolithography, Photoresist, i-line, KrF, ArF

#### 1. は じ め に

近年,携帯電話や携帯情報端末などの電子機器の技術革新が目覚しく,我々の生活も大きく変化した。これらの発展は半導体集積回路の高集積化,微細化によるものといっても過言ではなく,これを支えてきたのは微細加工技術の発展である。特に光リソグラフィー技術の高度化が中心的な役割を担い,各々の技術に最適な高分子材料を主成分とするフォトレジスト材料の開発が進められてきた.以下に、フォトレジスト材料の発展の歴史を紹介し、各章において各世代のフォトレジスト材料について説明する。

#### 2.1 フォトレジスト材料の発展

フォトレジストはLSI 製造のリソグラフィーにおいて、紫外線、X線、電子ビームなどによって形成されるエネルギー分布に従って光(放射線) 化学反応が生じ、現像液に対する溶解速度が変化してレジストパターンとなる高分子材料である. 光照射を受けた部位が現像プロセスによって除去される場合をポジ型, 逆に現像プロセスによって残る場合をネガ型と言う<sup>1)</sup>.

図1にリソグラフィーとレジスト材料の発展の歴史を示す<sup>2)</sup>. 光リソグラフィーで用いる波長は1980年代に高圧水銀灯からの発光線g線(436 nm)が使われ,次にi線(365 nm)が利用された.その後,短波長化が進みKrFエキシマレーザー(248 nm),そしてArFエキシマレーザー(193 nm)が使われ,現在に至っ ている<sup>34)</sup>. 更に電子線や超遠紫外 (EUV) (13.6 nm) などの高 エネルギービームの研究が盛んに行われており、特にEUV技術 は次世代リソグラフィー技術の本命とされている.

通常、レジスト膜にパターンを形成するためには、光をレジスト膜の下まで十分に透過させる必要がある。それゆえ、各々の露光波長に最適なレジスト材料を選択する必要がある。ここで、各世代の代表的なベース樹脂の各々の露光波長における光吸収の関係を図2に示す。

縮小投影露光において、紫外領域のg線(436 nm)やi線 (365 nm)の光波長向けに使用された材料はベース樹脂にノボラック樹脂、感光剤である1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(NQD)系化合物からなるレジストである。その後、遠紫外線領域のKrF(248 nm)ではポリヒドロキシスチレン (PHS)をベース樹脂とした化学増幅型フォトレジストへ移行した<sup>5)</sup>。ArF(193 nm)ではノボラック樹脂やPHSの骨格であるベンゼン環が200 nm付近の光を大きく吸収するため、新しいベ



征矢野 晃雅; JSR ㈱精密電子研究所 半導体 材料開発室,主任研究員,(〒510-8552 四日 市市川尻町100) 1999年名古屋工業大学大学院 物質工学専攻修士課程修了.同年 JSR ㈱入社, 現在に至る.専門は半導体用フォトレジスト 材料の研究開発

(13)

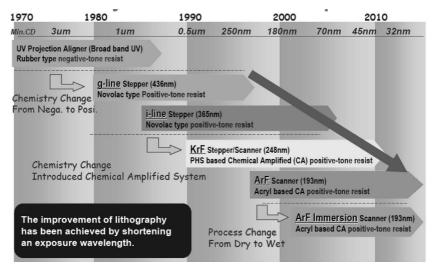


図1 リソグラフィーとレジスト材料の発展の歴史

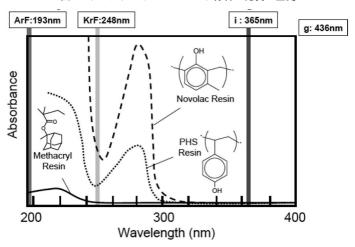


図2 各世代の代表的フォトレジストのベース樹脂の光吸収

ース樹脂の開発が必要となった<sup>6</sup>. ベンゼン環に代わる光吸収の小さい環状の脂環基(アダマンタンやノルボルネン)をもつ高分子がArF用フォトレジストのベース樹脂として使われている.ここで、各世代の代表的なフォトレジスト材料を図3にまとめる.

更なる露光波長の短波長化が高解像度化のための手法の一つであり、一時期F2レーザー光(157 nm)の研究が盛んに実施された。157 nm領域では光吸収をより一層考慮しなくてはならず、157 nm領域で吸収が小さいフッ素を含むポリマーやシロキサン系ポリマーが着目された<sup>7)</sup>.しかしながら、レンズを含む光学材料等の開発が困難であり、実用化が断念された。これに代わって検討されたのは、高解像度化へのもう一つの手法である高開口数(NA)化である。露光装置のレンズとウエハーの間に液体(純水)を用いた水液浸技術により高NA化を達成し、50 nm以下の解像度が実現されている。更に微細化への追求がなされており、EUV(13.6 nm)リソグラフィー技術の開発が進められている<sup>8)</sup>.また最近では、成型加工技術を利用したUVナノインプリント技術<sup>9)</sup>や高分子の自己組織化などのボトムアップ技術を用いたパターニング法として、Directed Self Assembly (自己組織化)技術が注目されている<sup>10)</sup>.

#### 2.2 半導体用フォトレジストの誕生

半導体用のフォトレジストの始まりは、ネガ型フォトレ

ジストであるポリケイ皮酸ビニルといわれている.図4に示すように、ポリケイ皮酸ビニルは300 nm程度以下の波長を用いた露光により、ケイ皮酸基の2量化反応による環化反応が起こる.この環化反応により高分子同士が橋かけされ、3次元網目構造を形成し、現像液へ不溶となる.

次に開発されたゴム系のネガ型フォトレジストは、図5に示すように、ゴム系のベース樹脂とアジド化合物を主成分として構成されていた。ベース樹脂はポリイソプレンやポリブタジエンを酸触媒で環化させた環化ポリイソプレンや環化ポリブタジエンが使われた。ネガ型フォトレジストの感光剤には、2つのアジド基をもつビスアジド化合物が多く使用され、非感光性の環化ゴムを架橋させ、現像液に不溶化させた。ゴム系高分子がベースとなるため強い耐酸性と耐アルカリ性、さらに種々の基板に良好な密着性をもつ事が特徴であった。しかし、環化ゴムとビスアジド化合物系からなるネガ型フォトレジストは、現像時に膨潤が生じるため、微細化には限界があった。

# 2.3 ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド型フォトレジスト

微細化を成し遂げるために、現像時の膨潤挙動を抑制したノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(NQD)系化合物からなるポジ型フォトレジス

	UV Nega	g/i-line Posi	KrF Posi	ArF Posi
	Cyclic Rubber	Novolac Resin	Poly-hydroxystyrene (PHS) Resin	(Meth)Acryl Resin
Base- polymer	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>4</sub> CH <sub>5</sub> CH <sub>6</sub> CH <sub>6</sub> CH <sub>6</sub> CH <sub>6</sub> CH <sub>6</sub> CH <sub>6</sub> CH <sub>7</sub>	OH	<b>→</b>	*(\$0 (\$0)*
	Bis-azide	Naphthoquinone-diazide	Photo Acid Generator (PAG)	
Photo- sensitizer	$N_i$ $CH_i$ $N_i$	(NQD)	R TO S ARF HO S ARF	
	Negative Tone	Positive tone	Positive tone	Positive tone
lmaging	Radical Cross-link	Dissolution inhibition	Chemical amplified	Chemical amplified
	Organic solvent Dev.	Alkali aq. Dev.	Alkali aq. Dev.	Alkali aq. Dev.

図3 各々の露光波長における代表的なフォトレジスト材料

## ◆Polyvinyl cinnamate

図4 ポリケイ皮酸ビニルの露光による環化反応

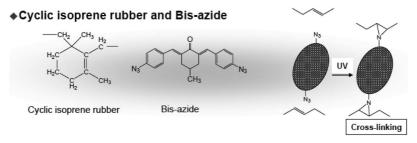


図5 ゴム系のネガ型フォトレジスト

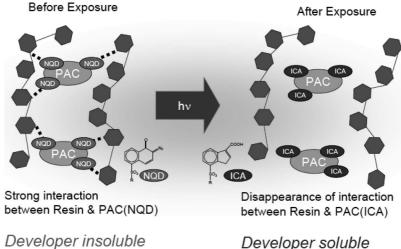
トが開発された。環化ゴムとビスアジド化合物からなるネ ガ型フォトレジストからこのポジ型フォトレジストへの転 換は、ネガ型からポジ型だけでなく、有機溶剤現像からア ルカリ水溶液現像への転換でもあった. フェノール系化合 物とホルムアルデヒドを酸触媒で縮合させて得られる樹脂 (ノボラック樹脂) はフェノール性水酸基の影響でアルカ リ水溶液に可溶である.一方で、疎水性のNQDとの混合 物からなるフォトレジスト膜はアルカリ水溶液に対して不 溶である. ここに、g線またはi線で露光を行うと、露光 部では図3に示すような光分解反応が進行してノボラック 樹脂をアルカリ水溶液に不溶化させているNQD化合物が 分解する. 光反応により生成した親水性のインデンカルボ ン酸はアルカリ水溶液に溶解し、ノボラック樹脂のアルカ リ水溶液に対する溶解性を促進する. したがって, 露光に よってアルカリ水溶液に対する溶解性の差によりポジ型の パターンを得る事が出来る. 本レジストはg線またはi線 の縮小投影露光装置を用いて, 0.3 μm程度の寸法を有す るパターンを形成するために現在も用いられている. ここ

で、図6にノボラック樹脂-NQD系化合物のポジ型フォトレジストのイメージングメカニズムを模式図に示す<sup>11)</sup>.

レジスト膜中では、NQD化合物とノボラック樹脂中の水酸基との強い相互作用により、ノボラック樹脂がイオン化してアルカリ水溶液である現像液に溶出するのを妨いでいる。NQD化合物自身はアルカリ現像液に不溶であるが、光照射されるとNQD化合物が光分解し、インデンカルボン酸に変化するため、アルカリ現像液に可溶となる。一方、ベース樹脂のノボラック樹脂は水酸基を有しており、アルカリ現像液に可溶であるため、NQD化合物との相互作用がなくなればアルカリ現像液に可溶となり、レジスト系全体がアルカリ現像液に溶出する<sup>11)</sup>。ここで重要なのは、レジスト膜の露光前後の溶解性差であり、この溶解コントラスト差が大きいほうが望ましい。しかしながら、感光剤であるNQD化合物の化学変化をアルカリ現像液に対する溶解性の物理的な性質変化で捉えてパターンを形成する方法では解像度の観点で限界があった。

2.4 化学増幅型 KrF エキシマレーザー用フォトレジスト g線,i線リソグラフィーに代わって KrF エキシマレー

(15)

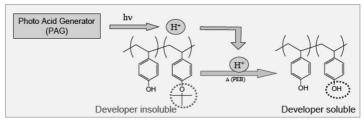


overeper integrable

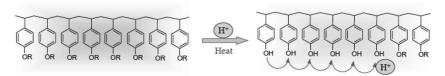
図6 イメージングメカニズム

ザーを用いた露光装置では、発振波長を狭帯化したレーザーを利用するために、露光強度が g線, i線の露光装置に比較して弱く、高感度のフォトレジストが必要となった。高感度化を達成するために、IBMの伊藤らは露光により酸を発生させ、酸触媒反応を利用する化学増幅型フォトレジストを提案した 12). 化学増幅型フォトレジストの概念を図7に示す。露光により発生した酸は加熱により多数回の化学反応(脱保護反応)を引き起こす触媒として働く、この触媒反応により、脱保護して生成するポリヒドロキシスチレンが現像液に対する溶解性を変化させ、パターン形成可能となる。露光により発生した酸の量子効率は低くても、溶解性の変化を起こす脱保護反応が多数回起こるために、実効的な反応の量子収率は大きくなる。これが化学増幅型フォトレジストにおける高感度化の機構である 13).

このような脱保護反応を伴う化学増幅型フォトレジストの 特徴は、露光部における極性変化が非常に大きいことである。 この極性変化は露光部と未露光部との大きな溶解性差を示 し、高解像度化を達成した。化学増幅型フォトレジストは高 感度化、高解像度化をもたらす一方で、新たな課題が発生し た。問題点として、特に露光後ベークまでの時間が長い場合 に,表面難溶化層が形成され,感度やパターン形状が異常と なる. また露光後ベーク温度に強く依存するため、ウエハ面 内、ウエハ毎やベーク装置間差のばらつきに影響を大きく受 ける事が挙げられる. これらの課題は、化学増幅型フォトレ ジストは少ない酸が数多くの反応を引き起こす機構であるた め、露光領域の酸濃度が変化した場合にパターン形状に大き な影響を与える、この課題を解決するために、IBMの伊藤ら は、ベース樹脂からの改良を試み、ESCAP (Environmentally Stable Chemical Amplification Positive resist) と呼ばれる化 学増幅型フォトレジストを提案した14). ベース樹脂のガラス 転移温度 (Tg) より高い温度でベークし、レジスト膜を焼き しめて、レジスト内の自由体積を減らすことが出来れば、外 界からの塩基成分の影響を軽減できると考えた. 具体的には、 ガラス転移温度の高い、p-ヒドロキシスチレン (PHS) とtert-ブチルメタクリレートとの共重合体で、露光前ベークでも脱 保護反応が起きない保護基(t-ブチル基)が選択された. 15). 材料面からだけでなく, プロセス面からの改善も行われた. 外界からの塩基成分を防ぐ手法として, クリーンルーム内の 空気をケミカルフィルターに通して塩基成分の濃度を極めて 低い状態に保つことで化学増幅型フォトレジストが実用化さ



The photo-generating acid induces de-protective reaction of resin.



One generating acid induce many de-protective reaction.

図7 化学増幅型レジストの反応概念図

れている.

#### 2.5 化学増幅型 ArF エキシマレーザー用フォトレジスト

更なる解像度化を目的にKrFエキシマレーザー (248 nm) からArFエキシマレーザー(193 nm)を用いたリソグラフィ ー技術の開発が進んだ. これまでに述べてきたように、露光 波長が変わるごとに、それに合わせたレジスト材料(ベース 樹脂や感光剤)の開発がなされてきた. ArF用フォトレジス トの課題は特に高解像性とレジスト膜として十分なドライエ ッチング耐性の両立であった. ArFエキシマレーザーリソグ ラフィーでは、図2で示したように、エッチング耐性のある PHSなどのベンゼン環を有した樹脂は193 nmに非常に大き な吸収を示す. その程度は、レジスト膜表面から数十nmで ほとんど193 nm 光を吸収してしまうほど大きな光吸収であ った. そのため、新たなベース樹脂開発が必要となり、ベン ゼン環を持たない脂環式骨格を有する樹脂が提案された. 当 初は、図8に示す3つのタイプのベース樹脂検討が積極的に 実施された. ①側鎖に脂環式構造を有する (メタ) アクリル 酸エステルポリマー、②シクロオレフィンと無水マレイン酸 の交互共重合体、③ポリシクロオレフィン系といった主鎖に 脂環式構造を有する系が挙げられる.

②シクロオレフィンと無水マレイン酸の交互共重合体, ③ポリシクロオレフィン系といった主鎖に脂環式構造を有 する系はドライエッチング耐性が良好という利点はあった が、次の理由から実用段階には至らなかった。シクロオレ フィンと無水マレイン酸の交互共重合体の系はポリマー鎖 中に必ず50%の無水マレイン酸を含むという制約があっ た. ポリシクロオレフィン系は有機金属触媒を用いた特殊 な重合方法が必要であった. また樹脂のガラス転移温度 (Tg) が非常に高く、成膜形成に問題があり、主流の技術 とはならなかった、主流となったベース樹脂は、側鎖に脂 環式構造を有する (メタ) アクリル酸エステルポリマーで ある. 脂環式基の具体例として酸脱離可能なアダマンチル 基,トリシクロデシル基やノルボルニル基が挙げられる. 露光部で発生した酸により脂環基がポリマーから脱離し, カルボン酸が生成する. このカルボン酸はアルカリ水溶液 に溶解するため、露光部が溶解する ArFエキシマレーザ

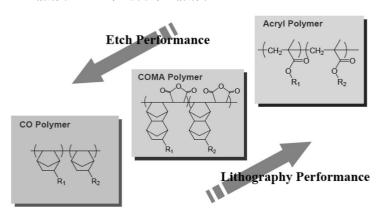


図8 代表的なArF用フォトレジストのベース樹脂タイプ

ーポジ型フォトレジストとして機能する. しかしながら、炭素比率の高い脂環基が高い疎水性を有するため、基板との密着性が悪くなるという問題があった. この問題を解決するため、ラクトン構造やアルコール性水酸基を側鎖に導入したベース樹脂を用いることで、高解像性と基板密着性の両立を成し遂げた<sup>16)</sup>. このように課題を克服し、ArFエキシマレーザーリソグラフィーは実用化され、水液浸技術と組み合わせる事で更なる微細化が進んだ. またダブルパターニングプロセスと組み合わせることで32 nmノード向けの量産が実用化されている.

#### 2.6 EUV用フォトレジスト

32 nmノード以降のリソグラフィー技術として本命と見られているのは超遠紫外のEUV(13.6 nm)リソグラフィー技術であり、193 nmから13.6 nmへ大幅に短波長化された.これにより、高解像度化が見込まれるが、EUVリソグラフィーの技術において、マスク、光源やレジストなど様々な課題が残っていることが学会等で議論されている.

これまでの光リソグラフィー技術では、フォトレジストのベース樹脂の光吸収が常に課題であった。EUVリソグラフィーでは、EUV光(13.6nm)のエネルギーが92eVと非常に大きく、かつ微細化により薄膜化しているため、ベース樹脂の透過率は問題とならない。そのため、これまで研究がなされてきたKrFリソグラフィーやArFリソグラフィーで培ったPHSポリマー系やメタクリル酸ポリマー系などが光吸収の観点では使用可能である。しかしながら、化学増幅型フォトレジストの本質である、酸触媒反応そのものがレジストの感度、解像度、およびLER(ラインエッジラフネス)の両立に向けて重要であるため、単純に転用すれば良いわけではないことが判ってきた。

EUVフォトレジストの反応機構は、田川らによる報告があり、これまでのKrFフォトレジストやArFフォトレジストの反応機構とは異なると言われている $^{17}$ . 図9にその反応機構を示す.

EUVフォトレジストの反応は、光による酸発生剤の励起ではなく、露光によるベース樹脂のイオン化で開始する。そのイオン化した樹脂からの脱プロトン反応、そして、ベース樹脂のイオン化の際に生成した2次電子と酸発生剤との反応によるカウンターアニオン生成、プロトンとカウンターアニオンとの反応による酸の生成のように続く。この生成した酸が触媒的に脱保護反応を引き起こす。つまり、EUV光を吸収しやすい原子は効率的に2次電子を発生させ、高感度化を達成することが予想される。そのため、図10に示すように、フッ素はEUV光の吸収が比較的高く、レジストへの要求課題である高感度化に向けた取り組みの一手法として検討されている<sup>18</sup>.

EUV特有の問題として、アウトガスの低減が挙げられる.酸素や窒素のような気体もEUV光を吸収するため、真空中で露光を行う必要がある.露光によるレジスト中の

(17)

脱保護反応による残基成分や光酸発生剤の分解物などは、真空雰囲気下へ放出される可能性がある。これらのアウトガス成分がEUV露光装置内のミラーやマスクを汚染し、解像度劣化などの悪影響を引き起こすため、アウトガスの低減が要求される。アウトガス低減目的に、脱保護部位や光酸発生剤のバルキー骨格化などの対応がなされている。

EUVフォトレジストは感度、解像度、およびLER(ラインエッジラフネス)の両立が課題であるが、高分子以外の低分子化合物をベースとしたレジストも検討されている。低分子レジストの特徴としては、高分子よりも分子サイズが小さく、単分散ゆえに現像溶解性を高くすることが可能であり、解像度とLERの改善が期待されている。具体的には、多核フェノール構造や環状多核フェノールなどの低分子レジストの研究も盛んに行われている<sup>19)</sup>.

EUVリソグラフィー技術は、研究・開発段階から実デバイス製造の検証が本格化している。未だにフォトレジストだけでなく、マスクや光源などの装置・プロセス面の課題も多いが年々改良が続けられ、EUVリソグラフィー技術の実用化が待ち望まれている。

#### 2.7 UVナノインプリントリソグラフィー(NIL)用材料

ナノインプリント技術は硬化性樹脂をテンプレートと基板で挟み込み、ナノメートルオーダーの超微細パターンを転写する成型加工技術である<sup>20)</sup>.この技術は高スループットの可能性があり、EUV露光装置のような高価で複雑な装置を必要としないため、盛んに量産化を視野に入れた研究がなされている。ナノインプリントは熱可塑性樹脂を用いた熱ナノインプリントと液状の光硬化性樹脂を用いたUVナノインプリント(UV-NIL)に分けられる。半導体などの微細加工用途には、UV-NILが主流であり、そのプロセスを図11に示す。

UV-NIL用樹脂には液状の光硬化性樹脂が用いられる.光 硬化性樹脂は光(UV)により液体から固体に変化する樹脂 であり、この変化はモノマーが光重合開始剤により重合開始 され、高分子化することで発現する.いくつかの硬化システ

Direct Excitation (KrF, ArF, EUV;5%)
AG ↑ AG\*

Ionization (EB, EUV;93%)
RH-W+ RH‡ + ee- + AG → A + GRH‡ + G- → R•+ HG
RH Country AG: Acid generator
RH+Radical cation of base resin
A: Decomposed fragment of AG
G: Counter anion of AG

図9 EUVフォトレジストの反応機構

ムが提案されているが、半導体用途で主に研究されているシステムはラジカル重合型樹脂である。ラジカル重合開始可能なビニル基や(メタ)アクリル基を有するモノマーと光ラジカル重合開始剤を含んだ組成物である。UV-NILの課題として、重ね合わせ精度の向上やテンプレートからはがす事が必須であるため欠陥発生などの問題が残されている<sup>21)</sup>。

#### 2.8 自己組織化(Directed Self Assembly)技術

16 nmノード以降の要求を満たすリソグラフィー技術の有力候補は未だになく、新たな技術が求められている。熱力学的な観点から分子の自発的な集合を促し、パターニングに応用する自己組織化(DSA)リソグラフィーが注目を集めている。特に、ブロック共重合体やポリマーブレンド系材料を用いた手法は微細パターニングの実現可能性を秘めており、盛んな研究が行われている。各プロセスについて、特徴を図12に示す。

ブロック共重合体リソグラフィーはミクロ相分離ドメインをリソグラフィーのテンプレートとして用いることが特徴であり、ミクロ相分離ドメインのサイズや周期は、ブロック共重合体の分子の長さのみで決定される。よって、ミクロ相分離ドメインの形状は、ブロック共重合体の分子量、各ブロック鎖の化学的性質(極性)、及び各ブロック鎖の体積に大きく依存する。代表的には、ポリスチレンとポリメタクリル酸メチルからなるブロック共重合体が挙げられる。一方、ポリマーブレンド系材料の特徴は、2種類以上のホモポリマーを混合し、その相分離性を利用して微細パターニングするコンセプトである。ブロック共重合体の場合は、各ポリマー鎖が化学結合しているために、相分離しパターン形成した後に、ドライエッチングに対する耐性の差を利用したドライエッチングプロセスが必要である。ポ

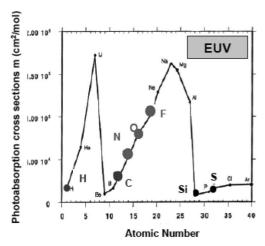


図10 元素のEUV吸光度

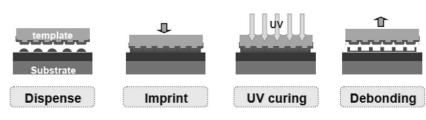


図11 UV-NILのプロセス

	Block copolymer	Polymer blend
1. Phase-separated polymer domains	>Intrinsic dimension and pre-determined morphology	➤No specific dimension, morphology, or periodicity
2. Phase separation in pre-pattern	>Pitch multiplication  > Block copolymer keeps intrinsic periodicity and morphology	Sidewall image transfer  Morphology and dimension are determined by pre-pattern and blend composition
3. Material/Process flexibility	✓ Specialty polymers ✓ Limited # of Si-based block copolymers ✓ Difficult to perform wet development ✓ Need ultra-high molecular weight to achieve large features	✓ Huge material selection     ✓ Wet- or Dry-etching can be applied     to selectively remove one component     ✓ Can apply to large dimensions

図12 ブロック共重合体とポリマーブレンド系材料の特徴

リマーブレンド系の場合は2種類のポリマー鎖は化学的に結合していないので、ドライエッチングプロセスを必ずしも必要としない点が特徴である. しかしながら、相分離性の観点では、ラメラやシリンダー等、規則的な相分離構造を与える能力を有するブロック共重合体に対して劣るために、ポリマータイプ選択などの工夫が必要となる. 16 nmノード以降のリソグラフィー技術の一つとして検討されている DSA技術は未だに実用化に向けた道のりは遠いが、将来の加工技術として注目されている.

#### 3. ま と め

半導体集積回路の高集積化、微細化を支えてきたリソグラフィー技術は現在、32 nmノードのデバイス生産をArF水液浸リソグラフィー技術とダブルパターニング技術を駆使して量産されている。これらの実現には、半導体用フォトレジスト材料の主材料である高分子の発展なくしては有り得なかったであろう。今後のリソグラフィー技術として、EUVリソグラフィー技術、ナノインプリント技術、そして自己組織化技術のいずれの技術においても高分子技術の更なる開発が鍵となるため、その発展に期待したい。

#### References

- Okamoto, S.; Suzuki, A.; Ueno, T.: "Hajimete no handoutai Lithography gijyutsu", Kogyo Chosakai, Tokyo (2004) Chap.7
- 2) Shima, M.: Photopolymer Koshukai Yoshishu, VI-3 (2009)
- Nonogaki, S.; Ueno, T.; Ito, T.: "Microlithography Fundamentals in Semiconductor Devices and Fabrication Technology", Marcel Dekker Inc. (1998)
- 4) Ueno, T.: In "Microlithography", Sheats, J. R. Ed., Marcel Dekker Inc. (1989)
- 5) Ito, H.; Wilson, C. G.: ACS symp.Ser., 242, 11 (1984)

(19)

- 6) Shima, M.: Photopolymer Koshukai Yoshishu, VI-5 (2009)
- Kunz, R. R.; Bloomstein, T. M.; Hardy, D. E.; Goodman, R. B.;
   Downs, D. K.; Curtin, J. E.: J. Photopolym. Sci. Technol., 12, 561 (1999)
- 8) Bjorkholm, J. E.; Bokor, J.; Eichner, L.; Freeman, R. R.; Gregus, J.; Jewell, T. E.; et al.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **8**, 1509 (1990)
- 9) Bailey, T.; Smith, B.; Choi, B. J.; Colburn, M.; Meissl, M.; Sreeni-

- vasan, S. V.; Ekerdt, J.G.; Willson, C.G.; J. Vac .Sci. Technol. B, 19, 2806 (2001)
- Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Smith, H. I.; Thomas, E. L.: Adv. Mater., 18, 2505 (2006)
- 11) Kamoshida,Y.: In "Photoresist zairyo no shintenkai", Ueda, M. Ed, CMC shuppan, (2004) Chap.4
- 12) Ito, H.; Willson, C. G.; Frechet, J. H. J.: Digest of Technical Papers. VLSI Technology, 1982. Symposium on, 86 (1982)
- 13) Shima, M.: Photopolymer Koshukai Yoshishu, VI-8 (2009)
- 14) Ito, H.; Greg, B.; Don, H.; Sooriyakumaran, R.; Karen, P.; David, S.: J. Photopolym. Sci. Technol., 7, 433 (1994)
- Ueno,T.: In "Photoresist zairyo no shintenkai", Ueda, M. Ed, CMC shuppan, (2004) Chap.5
- 16) Iwasa, S.; Hasegawa, E.: In "Photoresist zairyo no shintenkai", Ueda, M. Ed, CMC shuppan, (2004) Chap.6
- Kozawa, T.; Saeki, A.; Tagawa, S.: J. Vac. Sci. Technol. B, 22, 3489 (2004)
- 18) Henke, B. L.; Gullikson, E. M.; Davis, J. C.: Atomic Data and Nuclear Data tables, **54**, 181, (1993)
- 19) Kojima, K.: In "Photoresist zairyo no shintenkai" , Ueda, M. Ed, CMC shuppan, (2004) Chap.9
- Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstorm, P.J.: Appl. Phys. Lett., 67, 3114 (1995)
- Sakai, N.; Hirasawa, T.: In "Photoresist zairyo no shintenkai",
   Ueda, M. Ed, CMC shuppan, (2004) Chap.13

#### 日本語表記参考文献

- 1) 岡崎信次, 鈴木章義, 上野巧: はじめての半導体リソグラフィ技 術, 工業調査会, 第7章 (2004)
- 島基之:フォトポリマー懇話会,フォトポリマー講習会要旨集, VI-3 (2009)
- 6) 島基之:フォトポリマー懇話会、フォトポリマー講習会要旨集、 VI-5 (2009)
- 11) 鴨志田洋一, 上田充 監修:フォトレジスト材料開発の新展開, シーエムシー出版第4章 (2004)
- 13) 島基之:フォトポリマー懇話会、フォトポリマー講習会要旨集、 VI-8 (2009)
- 15) 上野巧, 上田充 監修: フォトレジスト材料開発の新展開, シーエムシー出版, 第5章 (2004)
- 16) 岩佐繁之, 長谷川悦雄, 上田充 監修: フォトレジスト材料開発 の新展開, シーエムシー出版, 第6章 (2004)
- 19) 小島恭子, 上田充 監修: フォトレジスト材料開発の新展開, シーエムシー出版, 第9章 (2004)
- 21) 坂井信支, 平澤玉及, 上田充 監修: フォトレジスト材料開発の 新展開, シーエムシー出版, 第13章 (2004)