

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.52 October 2010



感光性材料の発展のためには

日立化成工業(株)筑波総合研究所 情報通信材料開発センター

上野 巧

LSIの製造プロセスは32nmレベルに達している。露光波長は193nmを用いているので実に波長の1/6のパターンを形成していることになる。1970年代後半フォトリソグラフィの限界は2-3 μm といわれ、縮小投影露光装置では波長の解像度が限界といわれた時代もあった。このことからすると、驚異的な微細化の進展ぶりである。この進展は、光学、機械技術を盛り込みながら高解像性を追求した露光装置、高解像性レジスト、高度なマスク製造技術、プロセス技術の集大成である。LSIの製造に関しては、残念ながら日本の影響力は衰退気味であるが、露光装置、レジストに関しては依然として強い位置にいる。微細化の進展はLSIにとどまらず、LSIを搭載するプリント基板の配線にも及んでいる。その微細化の要求は、開発レベルでは10 μm 以下をうかがう段階にきている。これはLSIの製造においてコンタクト露光法がフォトリソグラフィとして用いられていた時代の解像度に匹敵する。さらに、当時のLSI用レジストのアスペクト比にくらべて、プリント基板製造用レジスト(感光性フィルム)のアスペクトが大きいことを考慮すれば、要求されている解像度以上の難しさをともなっている。プリント基板は電子機器の高性能化、軽量・小型化の技術を支えている。また、ウエハの最終工程で用いられるポリイミドなどのバッファコート材も感光性をもたないものから、感光性の材料に変わってきている。これはLSI製造における低コスト化の要求から開発された材料である。その他、ソルダレジスト、ディスプレイ用の感光性材料など電子機器に関わる感光性材料は多い。これらの感光性材料分野でも日本は主導的役割を果たしている。

このように感光性材料は重要な産業となっており、研究者の情報・意見交流の場や人材の育成は今後の発展のためにも益々重要になってきていると思う。材

料に関わる研究者や技術者の情報交換の場としては、フォトポリマー懇話会主催の研究会やフォトポリマーコンファランスは大きな役割を果たしてきた。海外からの研究者もフォトポリマーコンファランスでの発表や情報収集、情報交換を重要視しており、積極的な発表がなされている。私自身も海外の学会に参加できないときでも、情報交換や人脈形成、維持に役立っている。感光性材料に携わっている若手研究者や技術者向けにはフォトポリマー懇話会で主催され講習会があり、大きな役割を果たしていると思われる。しかし、感光性材料の技術者育成はもどかしさを感じる。また、感光性材料に関わっている者としては感光性材料の重要性を認識してもらいたいと思っているし、感光性材料に対する認知度が上がれば研究開発に従事している研究者・技術者にも励みになることと思う。しかし、感光性材料の認知度はあまり高いとはいえない。

その理由の一つは感光性材料の役割は一般には目に触れることがなく、なかなかそのおもしろさや重要性について理解されていないためと考える。縁の下の力持ち的存在である。大学における教育は一部の大学を除き、感光性材料に関しての授業はなく、光化学が研究分野としてあるにすぎない。しかし、光化学は学問体系としては十分と思われるが、感光性材料の技術的観点から見ると必ずしも十分とはいえない。また、身の回りの感光性材料も変化している。一昔前のカメラに用いられていた写真フィルム産業はデジタルカメラに取って代わられた。かつて写真フィルムを用いていたときには、間違えてカメラをあければ、苦勞してとった写真がすべて消えてしまうショックを味わった。ブルーコピーも今は電子写真型コピー機やプリンターの時代である。ブルーコピーを利用するときは、半透明な紙に文字や図を書き、感光紙の上に半透明の原稿を置き、手作業で一枚ずつ露光・現像機に入れ

る。出てきた紙に触るとぬるぬるし、現像液がアルカリ性であることを実感した。鉛筆で書いた文字の下の部分は光が照射されないので現像プロセスで発色する。発色のメカニズムはジアゾニウム塩とナフトールのアルカリ触媒アゾカップリング反応によるアゾ色素の生成である。ポジ型の感光剤としてよく知られているジアゾナフトキノン、このジアゾ感光材の失敗作から生まれてきたのである。(個人的にはジアゾナフトキノンがポジ型の機構の発現があまりにもすばらしい(非極性から極性)のでなぜこのような材料が発見されたか、大変興味があった。)

感光性材料に興味をもってもらうためには、写真フィルムのショックやぬるぬるの実体験や感動も重要と思われる。今はデジタルカメラで画像の良し悪しをすぐに確認できることが当たり前になった。便利さや安全思考が強まりすぎておもしろさの体験を奪ってきたようである。しかし、便利なものを体験すれば後戻りはできない。多くの人が感光性材料に興味をもってもらうには工夫が必要である。もっと大きくとらえれ

ば理科系離れをどうするか、という課題かもしれない。

そんなことも考えながらボランティアで子供向けの実験に携わったこともある。感光性材料の実験ではないが、子供のなかには素直に驚き喜んでくれる場合があり、実験を見せる側はうれしくなってしまうこともある。高校生や大学生へのはたらきかけも重要かと思う。ここでの難しさは、目にみえないナノメートルやミクロンレベルのパターンの重要性を理解してもらうことである。さらに欲張れば、LSIや電子機器の製造において感光性材料が必要であること、さらにLSIのパソコンや携帯電話における役割を理解してもらうことである。感光性材料の産業をさらに発展させるためにも多くの人材を引き込む必要がある。これからの研究開発を目指す人に、感光性材料がいかに重要な技術であることを理解してもらい、おもしろさを理解してもらうためにはどうしたらいいのか、考えていかなければと思う。いいアイデアがあったら是非教えていただきたいと思う。

量子ビームによるフォトポリマーとEUV/電子線レジスト材料・プロセスの研究

田川 精一

大阪大学産業科学研究所ビーム応用フロンティア研究分野

大阪大学複合機能ナノファウンダリ

CREST「極微細加工用レジスト研究とプロセスシミュレータの開発」

私は卒論生として、亡くなられた大島恵一教授の東京大学工学部原子力工学科応用放射線化学研究室で田畑米穂助教授の指導を受け、手伝って頂いた石博顕吉助手など多くの方々のお世話になりながら、放射線高分子の研究を開始した。それから、40年以上に渡って、放射線高分子やフォトポリマーの研究を行ってきた。

最近の私のフォトポリマーの研究活動を紹介します。2009年4月に名誉教授になった後、大阪大学産業科学研究所の中に元の研究室とは別にビーム応用フロンティア研究分野を設置することを認めて頂いて、特任教授・分野長として、量子ビームを用いた広い意味でのフォトポリマー、特に極微細加工用レジストの材料とプロセスの研究を遠藤政孝特任教授、山本洋揮特任助教、榎本一之特任助教との4名の所属教官を中心に、大学、Selete、産業界の多くの方々を行なわせて頂いている。CREST「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」領域・田川チームとして、「極微細加工用レジスト研究とプロセスシミュレータの開発」プロジェクトを産研の古澤孝弘准教授、上述のビーム応用フロンティア研究分野の4教官、北大住吉研の岡本一将助教を中心に多くの方々の協力を頂いて推進している。責任者をさせて頂

いている大阪大学複合機能ナノファウンダリを構成する3機能の1つである超微細加工機能に所属している大島明博特任研究員ら、早稲田大学の研究院客員教授としている鷲尾方一教授の研究室の大学院生の方々、金沢工業大学の堀邊研究室等とフッ素系高分子や電子線・X線レジスト等の機能性材料のナノ加工・改質・剥離などの研究や支援事業を行っている。産研の菅田准教授や阪大工学部の西嶋教授の研究室とは陽電子を用いた機能性高分子材料の共同研究を長年に渡って継続している。私が委員長をしているつくば半導体コンソーシアムの産官学ベンチャー企業の連携組織であるURVIC netのEUVレジストnetのメンバーの方々にも活発なレジスト研究・開発の議論や助言をして頂いている。

量子ビームという言葉は1980年代に東大で近藤俊介(現原子力委員会委員長)、鈴木篤之(前原子力安全委員会委員長)、亡くなった中澤正治先生たちと提唱し、原子力学会にも中澤先生と私が幹事になって田畑先生を委員長とする委員会を設置して広報活動も行った。阪大産研に移った後も産研の中に量子ビーム科学研究部門を創設し、量子ビームの研究を大きく展開させた。国内で最初に設立した産研のナノテクノロジーセンターにも参画し、トップダウン型ナノテクノ

ロジへの量子ビームの有用性を提唱し、量子ビームとナノテクノロジーを融合させた研究を推進してきた。最近では私が研究・評価委員長を務めている日本原子力研究開発機構の量子ビーム応用研究部門などの強大な組織からコンパクトな大学の研究組織まで多くの量子ビームの組織が出現し、量子ビームという言葉もすっかり定着し、多くの量子ビーム関係の大型施設も稼働し始め、多くの研究成果が報告されている。

私は1980年代初めにNTTと電子線レジストの研究を開始してから、レジストを中心とした高分子電子材料分野でアメリカ化学会と日本の高分子学会との共催の国際会議を定期的に開催して、ベル研やIBM、最近ではIntel等の米国の研究者と競争・連携して研究してきた。ASETとSeleteという日本を代表する2つのリソグラフィ関係の研究コンソーシアムからも最初から最後まで中断することなく受託研究・共同研究としてレジスト研究を一緒に続けてきたし、最近ではCRESTにもレジスト研究としては唯一採用して頂いた。最近、私は量子ビームの大きな応用分野として、EUV（極端紫外光）とEB（電子線）リソグラフィの研究に注目して、広い意味でのフォトポリマー研究としてEUVとEBレジストの材料とプロセスの研究を行っている。EUVリソグラフィは最も有力な次世代リソグラフィとして注目されてきたが、今年（2010年）から初期量産用露光装置の出荷が始まり、今後多くの問題を克服していく必要があるが、量産に向けた体制が整ってきている。EUVは今までのリソグ

ラフィと異なり、ASMLが提唱しているように22nm、16nm、11nm、10nm以下の世代と何世代に渡って使用される初めてのリソグラフィである点が魅力的である。現時点ではEUV以降の投影露光型のリソグラフィが考えられていないので究極の量産型のリソグラフィとされている。EUVリソグラフィは電離放射線が半導体デバイスの量産に利用される最初の例であり、実現される前も実現後も広い意味でのフォトポリマーであるレジストがリソグラフィの中で、非常に重要な役割を演じることになる。EUVリソグラフィでは露光光源の開発が技術的にも費用的にも非常に大きな課題になっているが負担の程度はレジスト性能に非常に大きく依存し、開発までの技術的な難易度と開発費用、設備投資額、製品コストがレジストの性能に依存することになる。EUVレジストでは解像度、ライン幅のラフネス、感度を同時に満たすレジストの開発が現在最大の課題であり、酸発生剤を樹脂に結合させたレジスト、酸の異方性拡散を持つレジスト、EUV光の高吸収型レジスト等の研究が盛んに行われている。特にライン幅については1nm以下の値が将来求められるので低分子量の高分子レジストだけでなく、低分子レジストの開発等も行われている。レジスト以外にも放射線分解生成物による汚染の問題をはじめ、EUVリソグラフィはフォトポリマーに対する非常に広範囲で高度な放射線に関する科学技術が実用化後も引き続き強く要望される巨大な経済効果を持つ産業技術である。

【新技術紹介】

プラズモニック・メタマテリアル

独立行政法人理化学研究所 基幹研究所 田中メタマテリアル研究室
田中拓男 准主任研究員 E-mail:t-tanaka@riken.jp

1. はじめに

物質の光学特性を記述する物理量の中で代表的なもの1つに屈折率がある。一般に屈折率は物質固有の物理量なので、物質を変えない限り屈折率を変えることはできない。新しいフォトポリマーの合成などは、新たな物質をつくり出す事で、新しい光学特性を獲得しようとする試みである。本稿では、このような化学的手法で新しい物質を合成するのではなく、物理的に物質の光学特性を制御する手法を紹介する。これは「物質が決まれば屈折率も決まる」という常識を打ち破る技術でもある。ここで登場する主役は、金や銀といった貴金属で、これらを光の波長より小さなサイズの構造体に加工して光波と相互作用させることで、物質の光学特性を制御したプラズモニック・メタマテリアル（以下メタマテリアル）という人工材料が実現できる。

2. メタマテリアルー人工磁性材料

物質の屈折率 n は、比誘電率 ϵ_r と比透磁率 μ_r という2つの物理量の平方根の積で定義され、

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \times \sqrt{\mu_r} \quad (1)$$

で与えられる。しかし、可視光のような周波数の高い電磁場の領域では、物質の磁性の起源である荷電粒子のスピン磁気モーメントや軌道磁気モーメントは磁場の高速な変化に追従できないので、物質は光の磁場成分と相互作用できず、ほとんど全ての物質の μ_r の値は1.0に固定されている。すなわち物質の屈折率は μ_r の自由度を失って、比誘電率 ϵ_r だけで

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2)$$

と記述される。

図1のように、物質の ϵ_r と μ_r を横軸と縦軸にとった2次元空間を考える。さまざまな屈折率をもったバラエティ豊かな物質が手に入れば、レンズなどの光学素子を設計する上でも自由度が高くなるので、自然界にある物質はこの2次元空間の中の様々な場所に幅広く分布しておいて欲しい。しかし先に述べたように、光の世界ではほとんど全ての物質の μ_r は1.0なので、物質は $\mu_r = 1.0$ を示す一本の直線上にのみ存在している。すなわち、本来2であるはずの屈折率の自由度は実際には1であり、物質の電磁気学的（光学的）な特性は極めて制限されている。

この制限を破って、 μ_r が1.0から変化した物質をつくり出すには、何らかのクラクリを人工的に導入して、光の周波数で変化する磁場に応答できる「磁性」を人工的に物質に与えなければならない。

これを実現するために、図2に示すように物質中の電子の軌道運動を模倣して、電子が環状運動する道を金属のリングで作り出す。要するにコイルである。この金属リングに外部から光を照射して変動磁場を印加すると、電磁誘導の原理で金属リング内の自由電子が振動し、金属リングは新たな磁場を作り出す。さらに、金属リングに適当な切れ目を入れると、これがコンデンサーとして働いて金属リングがLC共振回路となり、その共振周波数の光と強い共鳴相互作用を起こす。このような共振素子を光の波長より小さなサイズで設計してホストとなる物質中に3次元的に無数に集積化すると、この構造体は光にとって磁場成分と相互作用する均質な新しい物質として動作して、その巨視的な比透磁率が1.0から変化する。これが人工的に磁性を付加したメタマテリアルである。

詳細は参考文献を参照いただくとして、我々は、金属の分散特性を考慮し、さらに構造から決まるインダクタンスとキャパシタンスを含めてメタマテリアルが生み出す実効的な透磁率変化を計算した。その結果、銀を用いた単一リング型共振器アレイが大きな μ_r の変化を生み出し、可視光領域全域を含み紫外光に至る広い周波数範囲で2.0以上の μ_r 変化を実現できる事を示した^{1,2)}

このように、メタマテリアルを利用すれば自然界に存在し得ないような物質を人工的に作り出す事が可能となる。とりわけ制限の強かった $\pm\mu_r$ 方向へ物質の特性を拡張できれば、物質の光学特性のバラエティを飛躍的に拡大することが可能となる。

3. 磁気メタマテリアルの無反射光学素子への応用

物質の境界面に光が入射すると、光の一部はその境界面で反射される。この光の反射は境界面を挟む物質間に屈折率の違いがある限り必ず起こる現象であるが、光がp偏光状態で、さらに特定の角度で境界面に入射すると反射光がゼロになる事がある。これがブリュースター現象で、その時の入射角をブリュースター角と呼ぶ。ブリュースター現象を利用した反射光

の除去は、さまざまな光学素子や光学機器に利用されているが、ブリュースターがp偏光の光でしか起こらないという制約が、その応用範囲を制限してきた。

このp偏光でしか起こらないという事実はどの光学の教科書にも載っている光学の常識の1つである。しかし我々は、 μ_r を1.0から変化させた物質の境界面では、s偏光にもブリュースターが発現することを発見した。そして、メタマテリアルを使って μ_r を操作した物質を作ってs偏光のブリュースターとp偏光のブリュースターとを同時に発現させれば、物質界面における光の反射を偏光状態に関係なく抑制できることを見出した³⁾。

我々が設計した無反射光学素子の一例を図3に示す。この例では、光が真空中からガラスへ伝搬する状態を仮定し、その境界面にメタマテリアルを挿入している。真空から入射した光は、メタマテリアルの境界面でp、sそれぞれのブリュースター条件で屈折し、さらにガラスの境界面でも再度ブリュースター条件で屈折して同じ出射角でガラス中へと透過する。例えばこのような無反射光素子を光ファイバーの先端に取り付けられれば、光の偏光方向に関係なしに反射ロスなく光ファイバーに光をカップリングさせることができ、光導波デバイスの光の伝送効率を大幅に向上させることが可能となる。

4. メタマテリアルを用いた高屈折率物質

冒頭で述べたように、光の世界では物質の μ_r が1.0に固定されているので、屈折率は ϵ_r だけで決まってしまう。すなわち屈折率が高いということは、その物質の ϵ_r が大きいう事に直結する。しかし、メタマテリアルを用いて μ_r を制御すれば、本来の自由度を取り戻して、高い屈折率や低い屈折率を持つ物質をより自在に作り出すことができる。

例えば、メガネなどのプラスチックレンズに利用されている樹脂では、屈折率が高いものでも1.76程度である。この屈折率を1.80に上げようとする、 ϵ_r に換算してその値を0.14も上げなければならず、これは容易ではない。しかし、1.80と1.76の比は1.023しかない、これを μ_r の変化で賄うなら、平方根を考慮しても μ_r をわずか0.046だけ上げるだけで済む。メタマテリアルを用いた透磁率制御技術を利用すれば、これまでとは全く異なる屈折率制御が可能となり、大幅な屈折率変化が実現できる。

5. おわりに

メタマテリアルは、ナノサイズの3次元金属構造体を用いて物質の電磁気学的な特性を人工的に操作する技術である。そして、人工的に導入したナノ構造がその物質の特性を決めるという全く新しいパラダイムを光学の世界に導入する。本稿ではごく一部しか紹介できなかったが、この技術を使えば、負の屈折率をもつ物質や光周波数の磁場に応答する物質など、これまでの常識では「あり得ない」物質を作り出すことができ

る。メタマテリアルを利用した新しい光技術の世界には我々がまだ知らない光機能や光学現象などがたくさんあるはずである。これからのメタマテリアル技術の進展にご期待いただきたい。

参考文献

- 1) A. Ishikawa, T. Tanaka, and S. Kawata : Phys. Rev. Lett. **95** 237401 (2005).
- 2) A. Ishikawa, T. Tanaka and S. Kawata: J. Opt. Soc. Am. B **24** 510 (2007).
- 3) T. Tanaka, A. Ishikawa, and S. Kawata, Phys. Rev. B **73**, 125423 (2006).

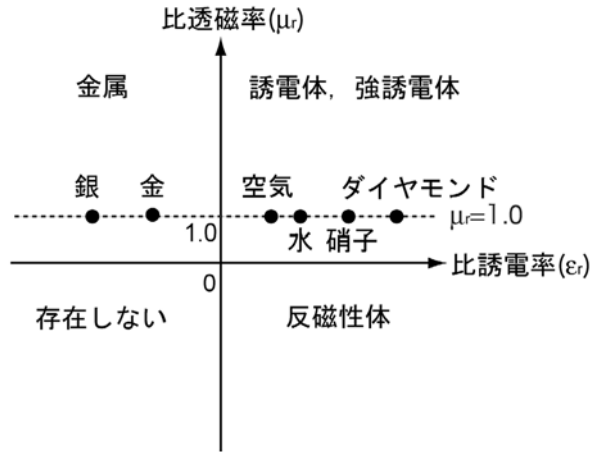


図1 物質の比誘電率と比透磁率

プラズモニック・メタマテリアル

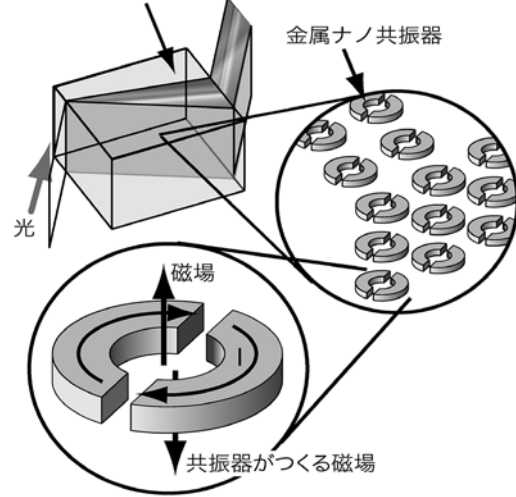


図2 プラズモニック・メタマテリアル

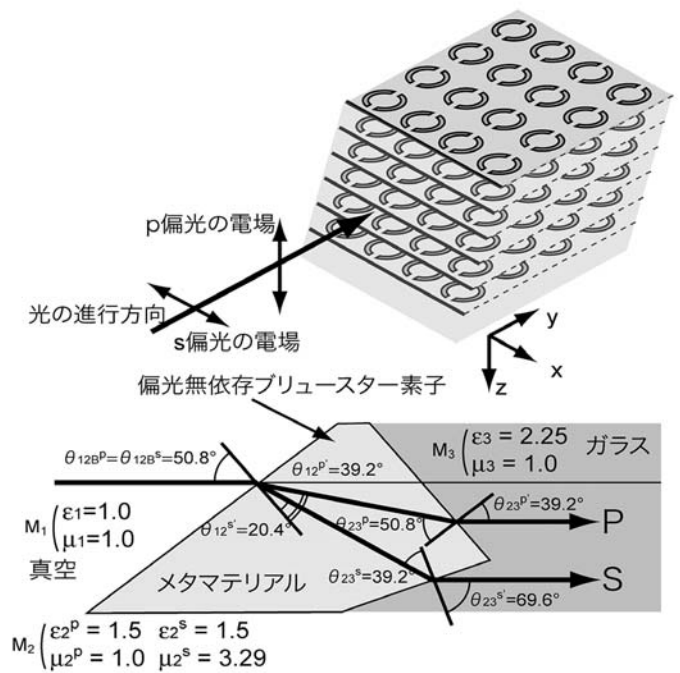


図3 偏光無依存ブリュースター素子

【会告】

【第182回講演会】

会期：10月14日（木）13時～17時

会場：森戸記念館（東京理科大学）第1フォーラム
新宿区神楽坂

テーマ：『ボトムアップテクノロジーを用いた
パターンニング』

プログラム：

- 1) ナノ相分離構造の高次化を目指した光応答性液晶化合物の開発 東理大 岡野久仁彦氏
- 2) かご形シルセスキオキサン含有ブロック共重合体合成と薄膜ナノ構造制御 東工大 早川晃鏡氏
- 3) 側鎖に長鎖アルキル基を有するポリイミドへの光照射による表面濡れ性制御 久留米高専 津田祐輔氏
- 4) ジブロックコポリマーを用いたリソグラフィ技術の大容量記録媒体への展開 東芝 山本亮介氏
- 5) 二次元相分離を利用したパターンニング 東理大 松本睦良氏

参加費：会員：1社2名まで無料（要、会員証呈示）、
非会員：3,000円、学生：2,000円（いずれも
予稿集代を含む）。

申込方法：

ホームページ（<http://www.tapj.jp>）のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上
FAXにて事務局（043-290-3460）まで。

定員：95名（定員になり次第締め切ります）

【第183回フォトポリマー懇話会・ 有機エレ材研合同講演会】

会期：12月9日（木）13時00分～17時

会場：DIC（株）本社ビル17階大会議室

テーマ：『フォトポリマーの現状と課題を見極める』

プログラム：

- 1) フォトポリマーの体系：化学組成と用途から展望 東洋合成工業 菊地英夫氏
- 2) フォトポリマーの設計・合成から課題を見極める 大阪府立大学 白井正充氏
- 3) 光硬化性樹脂の物性から最適利用法を見極める 日本ペイント 上田隆宜氏

- 4) マイクロリソグラフィの現状と将来を見極める パナソニック 笹子勝氏
 - 5) 電子材料としてのフォトポリマーの現状と課題を見極める JSR 熊野厚司氏
- 参加費：会員：1社2名まで無料（要、会員証呈示）、
非会員：3,000円、学生：2,000円（いずれも
予稿集代を含む）。

申込方法：

ホームページ（<http://www.tapj.jp>）のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上
FAXにて事務局（043-290-3460）まで。

定員：95名（定員になり次第締め切ります）

【2010年度 第3回P&Iシンポジウム開催のお知らせ】

フォトポリマー懇話会はP&Iシンポジウムに協賛しております。

主催：（社）日本印刷学会 技術委員会・P&I研究会

日時：2010年10月14日（木）10:00-18:00

場所：日本印刷会館2階会議室
（東京都中央区新富1-16-8）

詳細は（社）日本印刷学会

TEL：03-3551-1808,

FAX：03-3552-7206まで。

URL：<http://www.jfpi.or.jp/jspst>

【日中科学技術交流協会訪中団 募集のお知らせ】

フォトポリマー懇話会は、日中科学技術交流協会訪中団に協賛しております。

主催：特定非営利活動法人 日中科学技術交流協会

日時：2010年10月31日（日）～

2010年11月6日（土）

場所：中国科学院、Lenovo、北京大学、清華大学、
上海交通大学、上海市合成樹脂研究所

詳細は日中科学技術交流協会まで。

URL：<http://jcst.in.coocan.jp/index.html>

編集者 坪井當昌

発行人 山岡亞夫

発行所 フォトポリマー懇話会事務局

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内

電話/FAX 043-290-3460

URL：<http://www.tapj.jp/>

2010年10月8日発行