

フォトリマ－懇話会 ニュースレター

No.57 January 2012



EUVリソグラフィの実用化について

大阪大学 産業科学研究所

遠藤 政孝

リソグラフィ技術は半導体デバイスの微細化を牽引してきたが、国際ロードマップでは今後のハーフピッチ22nm以下のデバイス適用にはEUV (Extreme Ultra Violet: 極端紫外線) リソグラフィが最も期待されている。他のリソグラフィ技術としてはArF液浸ダブルパターンニングが挙げられているが、解像限界、工程の複雑さによる製造コスト上昇、デバイス構造による適用制限等の点で課題が大きい。リソグラフィの解像性は光源の波長に比例して微細化されるために、現在量産工程に使用されているArFエキシマレーザリソグラフィ(波長: 193nm)に比べて、EUVリソグラフィ(波長: 13.5nm)は大幅な微細化効果がある。

EUVリソグラフィの開発については、毎年開催されている国際EUVリソグラフィシンポジウムにてその最新の状況がわかる。2011年は10月17日～19日に米国フロリダ州マイアミで開催され、350名以上の参加者の元、光源、マスク、レジスト等のEUVリソグラフィの要素技術、また、インテグレーション技術の報告があった。最終日には報告内容に基づく技術課題の大きさのランキングが発表された。1位は2位に大きな差で光源、2位はマスク、3位はレジストであった。なお昨年のランキングは、1位、2位が同率で光源とマスク、3位がレジストであった。

光源については十分な出力が得られないと露光装置のスループットが向上せず生産性が悪くなるために大きな課題となる。露光装置には1時間にウエハー100枚の露光が求められるが、この場合の光源の出力は最低200Wが必要となる。現状では出力は10Wに達しておらず、スペックとは20倍以上の大きな差がある。

このため2013年に予定されていたハーフピッチ22nmのデバイス量産は2014年以降に遅れる見込みである。

レジストについては解像性、感度、ラインエッジラフネスのトレードオフの課題が提示されているが^{1,2)}、22nm以下の解像性が示される等着実に進展している。ただし、上記露光装置のスループットに見合うような10mJ/cm²以下の感度との両立は未だである。

EUVレジストのケミストリーとしては、高感度が要求されることから、光酸発生剤を用いた化学増幅型レジスト^{3,4)}が必須となっている。ただし、パターン線幅の微細化に伴うラインエッジラフネスの増加等の課題が顕著になっており、分子レジストと呼ばれるポリマーを使用しない化学増幅型レジストも提唱されている⁵⁾。分子レジストでは、ポリマーを用いた通常のレジストに比べて、現像後のパターン表面の均質性に優れることが期待されている。

筆者らは量子化学計算によりさまざまな光酸発生剤の検討を行っている^{6,7)}。EUVレジストではEUV光照射によるポリマーからの二次電子が光酸発生剤に吸収され、光酸発生剤の分解を経て酸が発生するため^{8,9)}、光酸発生剤の二次電子の受け取りやすさ(電子受容性)を求めた。光酸発生剤の構造を最適化してその分子エネルギーを計算し、電子が付加することによって分子エネルギーが安定化する程度(安定化エネルギー)を求めた。図1にトリフェニルスルフォニウムメタンスルフォネート(TPSMS)、トリフェニルスルフォニウムブタンスルフォネート(TPSBS)のアニオン部の水素にフッ素を置換した場合の安定化エネルギーを示す。フッ素原子が多く置換されるほど光酸発生剤の安

定化エネルギーが大きくなり、電子受容性が向上することがわかる。図2にトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネートのカチオン部のフェニル基のpara位の水素を各種置換基で置換した場合の安定化エネルギー、置換基定数¹⁰⁾を示す。電子吸引性の置換基により安定化エネルギーは大きくなり、これは置換基定数の傾向と一致した。

化学増幅型レジストの特徴である露光後の酸拡散によるラフネス、解像性の劣化を抑えるために、ポリマーにバウンドした光酸発生剤の適用が検討されている^{11,12)}。このような構造の光酸発生剤の反応性についても検討した。ポリマーにバウンドすることにより光酸発生剤自体よりも、電子分布の分子内局在化が大きくなり、電子受容性が向上することがわかった。このような量子化学計算の手法は、分子設計を効率よく行うことができることから、EUVレジストの開発に有効であると考えられる。

EUVリソグラフィは光源をはじめ未だ課題も多いが、短波長化というリソグラフィの王道でもあり、今後の進展を大いに期待する。レジスト技術の研究開発を通じて、微力ながらその実用化に尽力していく所存である。

本稿をまとめるにあたり、ご指導いただいている大阪大学産業科学研究所 田川精一教授に深く感謝致します。

- 1) G.M. Gallatin, Proc. SPIE, 5754 (2005) 38.
- 2) P. Naulleau, C. Anderson, L. Baclea-an, D. Chan, P. Denham, S. George, K. Goldberg, B. Hoef, G. Jones, C. Koh, B. Fontaine, B. McClinton, R. Miyakawa, W. Montgomery, S. Rekawa, and T. Wallow, Proc. SPIE, 7636 (2010) 76361J.
- 3) H. Ito and C.G. Willson, Polym. Eng. Sci., 23 (1983) 1012.
- 4) H. Ito, J. Photopolym. Sci. Technol., 20 (2007) 319.
- 5) T. Nishikubo and H. Kudo, J. Photopolym. Sci. Technol., 24 (2011) 9.
- 6) M. Endo and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys., 50 (2011) 06GD04.
- 7) M. Endo and S. Tagawa, J. Photopolym. Sci. Technol., 24 (2011) 205.
- 8) T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), 4301.
- 9) T. Kozawa and S. Tagawa, Jpn. J. Appl. Phys., 49 (2010) 030001.
- 10) L. P. Hammett, J. Am. Chem. Soc., 59 (1937) 96.
- 11) J.W. Thackeray, V.J.Jain, S. Coley, M. Christianson, D. Arriola, P. LaBeaume, S.-J. Kang, M. Wagner, J.W. Sung, and J. Cameron, J. Photopolym. Sci. Technol., 24 (2011) 179.
- 12) S. Tarutani, H. Tamaoki, H. Tsubaki, T. Takahashi, H.Takizawa, H. Takahashi, and S.-J. Kang, J. Photopolym. Sci. Technol., 24 (2011) 185.

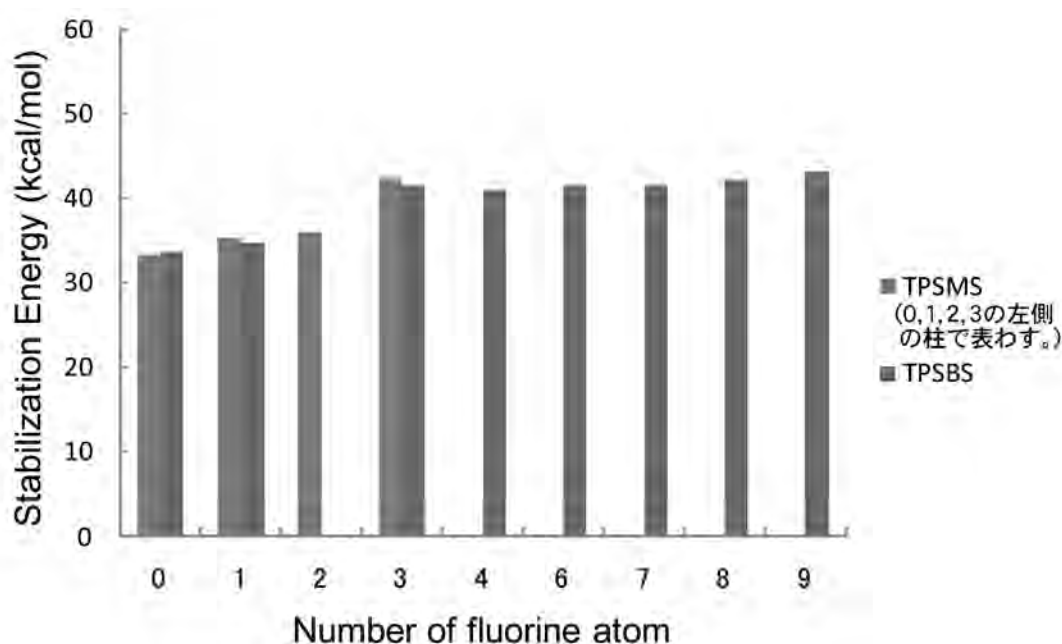


図1. 置換したフッ素原子数と安定化エネルギーの関係

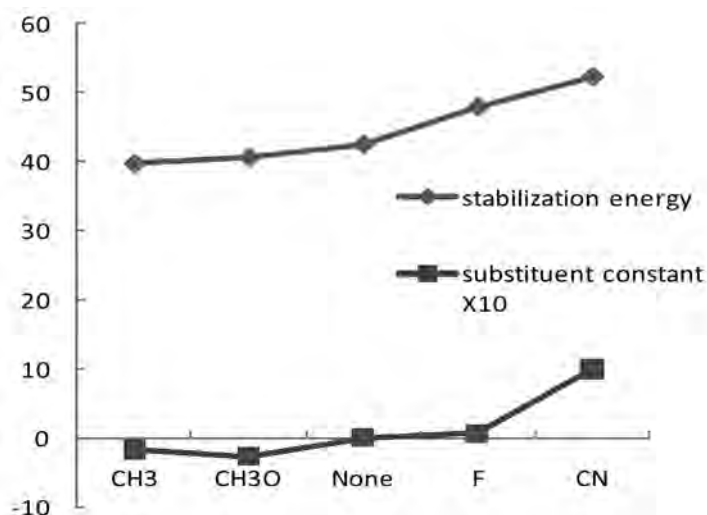


図 2. 置換基と安定化エネルギー、置換基定数の関係

【技術解説】

光の回折限界を越えるナノパターンニング：“STED”方式利用の試み

筑波大学名誉教授、産業技術総合研究所
フレキシブルエレクトロニクス研究センター客員研究員
徳丸 克己

光の回折限界を越える微細な画像形成については、多くのアプローチがなされているが、ここでは、入江正浩教授らが創成された、紫外光により異性化し、可視光によりもとに可逆的に異性化するフォトクロミズムを示すジアリールエテンを材料とし、その光異性化により生成した微細な領域が紫外光のみを透過させることを利用して、レジストの微細なパターンを作成する試みについて紹介したい。

すなわち、無色のジアリールエテン A を紫外光（たとえば、 $\lambda_1 = 325\text{nm}$ ）で照射すると、青色の、しかし λ_1 の紫外光にはかなり透明な異性体 B に変化する。これに、可視光（たとえば、赤色光 $\lambda_2 = 633\text{nm}$ ）を照射すると、元の無色の異性体 A に可逆的に戻る¹⁾

（図 1）。

この光反応系を利用して、MIT の Andrew らはナノパターンニングを試みた²⁾（図 2）。すなわち、A を基板上に塗布し、紫外光（ $\lambda_1 = 325\text{nm}$ ）を約 170nm の間隔で平行に照射すると、それに応じて着色した B が形成される。つぎに、これに可視光（ $\lambda_2 = 633\text{nm}$ ）を 350nm の間隔で照射すると、照射された部分だけが無色の A に戻る。しかし、350nm 間隔で存在する A 同士の裾野の間には、A がまったく存在せず、B だけが残っている領域が短い幅で、350nm おきに形成される。したがって、この部分は 325nm 光を透過させるこ

とができる。

そこで、この系の B だけが残っている狭い領域を通して、レジストを 325nm 光で照射、現像すると、約 35nm の幅の像を 350nm 間隔で得ることができる。したがって、照射光の波長の 325nm の約 1/10 の 35nm の像を形成することができた。技術的には、まだ多くの課題があると考えられるが、詳細は図も含めて、原報²⁾を参照して頂きたい。

さて、標題の STED とはつぎのようなことである。ある蛍光色素を光励起すると、その励起一重項状態が生成する。この励起状態は、ナノ秒ないし数十ナノ秒の固有の寿命で、蛍光を自発的に放出して失活する。この過程は自然放出（spontaneous emission）と呼ばれ、通常起こっている過程である。しかし、この励起状態にその蛍光に相当する波長の光を照射すると、その励起状態からの速やかな蛍光放射を促進する。これが誘導放出（induced emission）あるいは刺激放出（stimulated emission）といわれる過程である。このようにして放出された光子は、さらに他の励起状態分子の速やかな蛍光放出を促し、これがレーザー発振の原理となる。

Hell（現在ドイツ Goettingen の Max-Planck 研究所）らは、小さい円形のスポット内の蛍光色素（図 3 (a)）

を光励起して、その励起状態を生成させ（図 3 (b))、その直後にその蛍光に相当する波長のレーザを、そのスポットの同心円の内側だけを残して照射すると、励起状態が元のスポットの内側だけに、すなわち、ドーナツの中の穴のように残った微小なスポットだけから発光する状態を作成した（図 3 (c)）。この手法は、ある限られた空間の励起分子だけを誘導放出により急速に消滅させるもので、Stimulated Emission Depletion (STED) と名付けられた³⁾。彼等は、この方法を、生体系の微小な領域の蛍光顕微分光に活用している⁴⁾。

- 1) M. Irie, Chem. Rev., 100, 1685 (2000).
- 2) T. L. Andrew, H.-Y. Tsai, R. Menon, Science, 324, 917 (2009).
- 3) S. W. Hell, J. Wichmann, Opt. Lett., 19, 780 (1994).
- 4) K. I. Willig, S. O. Rizzoli, V. Westphal, R. Hahn, S. W. Hell, Nature, 440, 935 (2006).

上に述べた Andrew らの方法は、光異性化で生成した着色した異性体の逆光異性化による消滅に類似の方法を利用しているものといえる。

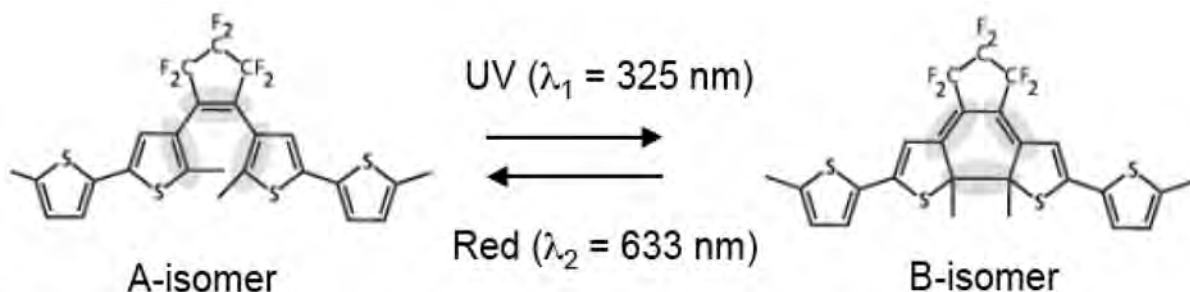
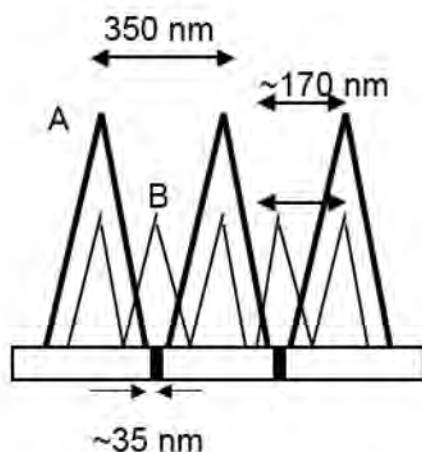


図 1. ジアリールエテン A, B 異性体間の光可逆異性化



A-isomer: produced by irradiation of red(λ_2) light;
B-isomer: produced by irradiation of UV(λ_1) light

図 2. ジアリールエテン A の約 170nm 間隔の紫外光照射による B のパターン形成。その B の 350nm 間隔の赤色光照射による A のパターン生成と、そのパターンに残存する微小な領域の B。この B を透過する紫外光によるレジストの照射で形成する画像

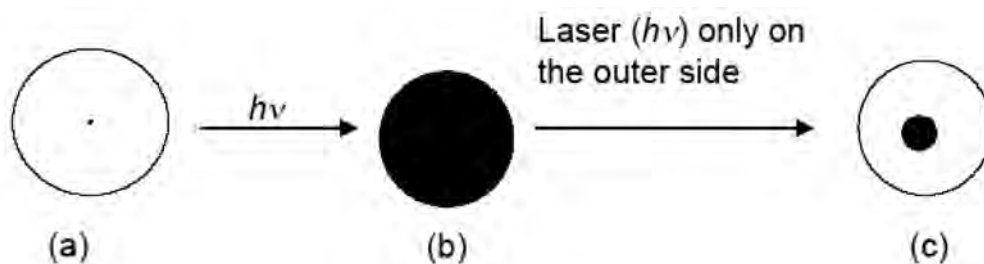


図3. STED. 小さい円形のスポット内の蛍光色素 (a) の励起による蛍光性励起状態の生成 (b)。その直後のスポットの外周部分のレーザー照射が惹き起こす誘導放出による消滅 (STED) により残存した中心部の微小スポットから発光 (c)



【新製品紹介】

非Sbタイプ高活性光酸発生剤「CPI[®]-200シリーズ」

サンアプロ株式会社 研究所 所長 山下 進二 E-mail : yamashita@san-apro.co.jp
 研究所 チーフケミスト 木村 秀基 E-mail : kimura@san-apro.co.jp

サンアプロ株式会社では、光（紫外線）カチオン硬化型材料に用いられる光酸発生剤として、非アンチモン系で高性能な特殊リン系アニオン [PF_n(Rf)_{6-n} : Rf = パーフルオロアルキル基] を有するトリアリールスルホニウム塩タイプの光酸発生剤「CPI-200シリーズ」を開発し、本格的な販売を開始しました。

従来、オニウム塩タイプの光酸発生剤としては、対アニオンがヘキサフルオロアンチモナート (SbF₆⁻) であるアンチモンタイプと、ヘキサフルオロホスフェート (PF₆⁻) であるリンタイプが主に使用されていますが、前者は光分解時に発生する酸の強度が強く、光硬化性に優れるものの、アンチモン化合物であり環境に対する安全性が懸念されるために使用用途が限定されています。また、後者は発生酸の強度が弱く用途によっては光硬化性が不十分でした。

また、オニウム塩タイプの光酸発生剤は塩構造のため、使用する有機溶剤や樹脂の種類によっては溶解性が不足するという問題があり、フォーミュレーション

の制約がありました。

こうしたことから、非アンチモン系でありながら、アンチモンタイプと同等の光硬化性能と溶解特性を向上した光酸発生剤の開発が望まれてきました。

当社はカチオン部分がモノスルホニウム構造を持つアンチモンタイプの光酸発生剤「CPI-101A」と、リンタイプの光酸発生剤「CPI-100P」を既に上市しています。これらは当社独自の製法により得られる高純度のモノスルホニウム塩です。従来品がビスルホニウムとモノスルホニウムの混合物であるために問題視されてきた配合物の貯蔵安定性の低下や、モノ/ビス混合比率変動による光硬化性能のばらつきがありましたが、高純度モノスルホニウム塩とすることで前記課題の克服に成功したもので、顧客から高い評価を得ています。

当社では次の開発ターゲットを非アンチモンタイプの高性能光酸発生剤におき、これまでの知見を生かし、光酸発生剤の性能においてキーとなるアニオン部

分（酸の発生源）について検討しました。

特殊なリン系アニオン（パーフルオロアルキル基を置換基として持つフッ化リン酸アニオン誘導體）を持つ光酸発生剤が、従来のアンチモンタイプの光酸発生剤と同等以上の硬化性と優れた溶解特性を持つことを

見出しました。図1に光酸発生剤のカチオン重合における光硬化特性（添加量と塗膜の硬度の関係）を示します。この結果から明らかに従来のリンタイプの光酸発生剤よりも少ない添加量で、アンチモンタイプの光酸発生剤と同等の硬化性であることが判ります。

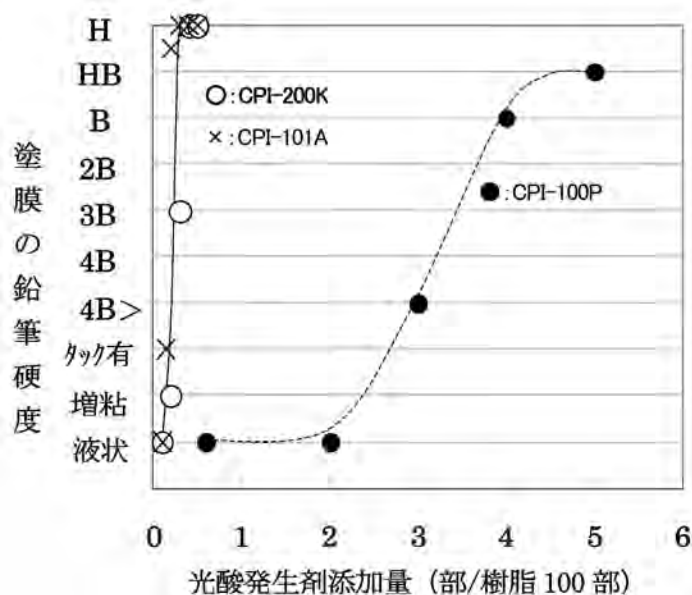


図1. 光酸発生剤の添加量と硬化塗膜の硬度の関係

表1. 光酸発生剤の構造

| No. | Sulfonium structure | anion structure | Product name |
|----------|---------------------|------------------|---|
| <u>1</u> | | $(Rf)_nPF_{6-n}$ | CPI [®] -210S/CPI [®] -200K |
| <u>2</u> | | SbF_6 | CPI [®] -110A/CPI [®] -101A |
| <u>3</u> | | PF_6 | CPI [®] -110P/CPI [®] -100P |
| <u>4</u> | | CF_3SO_3 | — |

* CPI-200K, CPI-101A, CPI-100P : ca.50% PC sol.

CPI-210S, CPI-110A, CPI-110P : ca 100% solid

PC : Propylene carbonate

<配合処方>

樹脂：セロキサイド2021P；100部

光酸発生剤：添加量（見掛け）

図2に光酸発生剤の溶解特性（各種有機溶剤への溶解性）を示します。開発した特殊リン系アニオンの光酸発生剤「CPI-200」は、パーフルオロアルキル基の

導入による相溶性向上効果により、疎水性から極性まで幅広いSP値を有する溶剤に高濃度で溶解します。

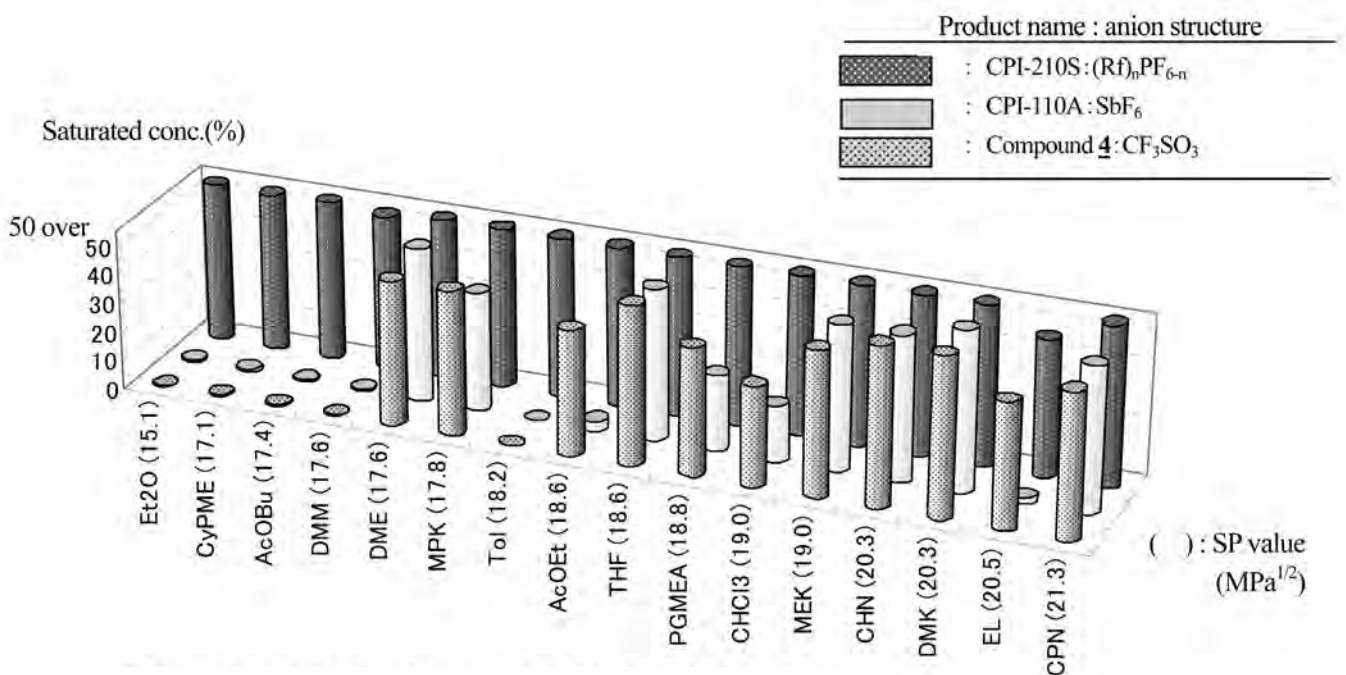


図2. 光酸発生剤の各種有機溶剤への溶解性（飽和溶解濃度）

* CyPMe : Cyclopentyl Methyl Ether, DMM : Dimethoxymethane, DME : Dimethoxyethane, MPK : Methyl Propyl Ketone, Tol : Toluene, CHN : Cyclohexanone, DMK : Acetone, EL : Ethyl Lactate, CPN : Cyclopentanone

また、貯蔵安定性も従来のトリアリールスルホニウム塩と同等以上の性能も有しています。これらの特長を生かし塗料・インキ、三次元光造形用樹脂、接着剤、光導波路材料、MEMS材料、半導体やFPD用のレジストなどの幅広い用途での展開が期待されます。

新製品は下記の溶液タイプ「CPI-200K」と、無溶剤

の粉末タイプ「CPI-210S」の2種類があり、粉末タイプも有機溶剤などに容易に溶解することができます。

当社は特殊リン系アニオンを有するヨードニウム塩や熱酸発生剤についても開発を行っており、今後多様なニーズに対応したラインナップの拡充を行っていきます。

【会告】

【第190回講演会】

日時：1月24日（火）13時～17時

会場：大阪科学技術センター 405

大阪市西区鞠本町1丁目8番4号

テーマ：『光塩基発生剤の開発状況と実用化にむけて』
プログラム：

- 1) 光塩基発生剤の開発と応用：最近の動向
大阪府立大学 陶山寛志氏
- 2) 光塩基発生剤を利用する接着剤の開発：
α-シアノアクリレート及びエポキシ樹脂系を
中心に
株式会社スリーボンド 桐野学氏

- 3) クマル酸アミド誘導型塩基発生剤を利用した
感光性ポリイミドの開発

大日本印刷(株) 管家了氏

- 4) 光塩基発生剤を利用するポリオレフィンスルフォンの分解

東京理科大学 佐々木健夫氏

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）

【平成24年度総会ご案内】

下記の通り平成24年度フォトポリマー懇話会総会を開催します。ご出席いただきたくお願いいたします。

フォトポリマー懇話会会長 山岡亜夫

日時：4月19日（木）13時から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

議事：

1. 平成23年度事業報告承認の件
2. 平成23年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件
3. 平成24年度事業計画および予算案承認の件
4. その他

【第191回講演会】

日時：4月19日（木）13時30分から

会場：森戸記念館

テーマ：『最先端フォトポリマー技術の展開』

プログラム：

- 1) 次世代リソグラフィ（仮題）
 (株)東芝 東木達彦氏
- 2) ナノインプリント技術の量産適用と
 その課題（仮題）
 兵庫県立大学 松井真二氏
- 3) 放射光による分析と産業応用—グリーンナノ
 デバイスの最先端解析—（仮題）
 東京大学 尾嶋正治氏

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）

【編集後記】

本号では光の解説限界を超えるパターンニングについて、特に徳丸先生に易しく解説をしていただき、技術紹介として掲載しました。

こんごも新技術あるいは新商品について、紹介してみようという方には本誌を空けて待っています。掲載料は必要ありません。



編集者 坪井當昌
 発行人 山岡亜夫
 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/>

2012年1月16日発行