

フotポリマー懇話会 ニュースレター

No.59 July 2012



製品から部品 ものづくりの新たな展開

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

木下 博雄

未曾有の大震災後、日本の産業構造の脆弱さが露呈した。加えて、原発事故後の関係者のずさんな対応がそれに拍車をかけた。責任を持って対策を講ずるのはどこなのか、製造メーカーか、東京電力か、あるいは政府なのか。さらにテレビでは、解説する学者の安易な発言が国民の不信感を煽った。災害事故への対応の遅れと、責任の所在不明が戦後脈々と築き上げてきた技術立国日本の信用を一気に失わせた。

昨年暮れからの電機メーカーの赤字転落は、一般的には円高・高賃金・電力不足などが原因と言われているが、実は2001年頃からその傾向は現れていた。液晶テレビは2003年には韓国企業に世界1の座を奪われ、半導体露光装置も2001年から欧州に対する日本の出荷台数の比率低下が始まっており、今なお凋落傾向に歯止めが掛けられぬままである。

最近、ある国内企業がデジタルカメラ製造の完全自動化を実現した。これは高賃金体質の国内生産のこれからの姿と映る。また、グーグルが盲人用の自動車グーグルカーを試作した。グーグルが提供するMapとGPS機能、対物センサーなどを用意すれば技術的には可能であり、センサーやIT技術を組み合わせた新産業が日本の進むべき道と思える。このような新機能搭載の自・動・車（自分で動く車）を造り、高速道路に自動走行レーンを設ければ、最近の居眠り運転事故は回避されたであろう。人間が運転中に眠気を催すことは自然の営みである。そうした自然現象に起因する事故を回避できる機能を車にも持たせるよう、原発事故の反省を踏まえ、絶対的な安全の確保として大いに考えねばならないだろう。

ある半導体関連の国際会議で、台湾メーカー幹部が今後の日本の産業に期待する事として、レジスト・マスク・検査装置などのインフラ整備を挙げている。台湾メーカーにすれば、半導体のデバイス製作はこちらでやるから、日本は先端材料をタイムリーに提供せよと言っていると受け止めた。また、露光機のような最先端技術の粋を集めた技術開発の遅れの一因として、1社と傘下の企業からなる垂直統合型の生産体制がある。一部品から完成品までの一貫製造体制から、グローバルな素材収集と付加価値の高いものづくりへの転換を突きつけられていると感じた。

今から30年ほど前、日本がDRAMで世界をリードしていた頃にIntelはMPUにシフトした。Intelは他にも作れる物から他では作れないものへの転換を図った結果、今や世界中のパソコンがIntel insideである。先進国の立ち位置として、そろそろ日本もそうした役割を担うべきであろう。すでに、外国製の液晶テレビの中には、カラーフィルター・偏光板保護フィルム・ガラス基板など、世界シェア90-100%の日本製が満載である。また、外国製の車のマイコンやカーナビもほとんどが日本製である。外国製品が売れば、国内部品も売れる。製品から部品への転換、こんな構図がこれからの日本の産業構造の中心となり、さらには付加価値のより高い部品材料開発が求められるだろう。

中でも注目しているのはEV車である。「21世紀はブラウン管から液晶へ」というテレビコマーシャルがあったが、車も「ガソリン車から電気自動車」へと期待している。内燃機関で直進運動を回転運動に変換するより、電気によるモータの回転運動は効率がよく、

部品点数も半分以下になるという。このためには、車体を堅牢かつ軽い材料（例えば炭素繊維など）とせねばならず、安価に製造可能な新材料開発が重要となる。また、たとえ日本の半導体企業が誇る車載用マイコンがシェア世界1位であっても、不良部品1個で信用の失墜を免れない。日本ならではの信頼性の高い製造技術による自動車用電子部品や各種センサー製造に日本の部品材料開発の活路が見いだせる。

とは言え、リチウム電池も有機ELも日本初の技術であったが、いつの間にか隣国に市場を奪われた。良い物を作っても売れない、技術が優れていても、営業面の弱さ、マーケティング力不足を感じる。島国だからか、対外交渉力が下手なのか、英語力の欠如か、すべてが該当する。カルチャーの異なる中国、韓国、インド、東南アジアなどの国々と共同で新技術の開発を進め、共存して行く必要性を感じる。

中国や韓国、さらには東南アジアの優秀な学生の多くは米国に渡る。世界の大学Top100の内、米国の大学が半分を占め、その大学の学生の6-7割はアジア系出身者である。東京大学が秋入学を唱えるのも理解できる。しかし、入学や就職時期のシフトだけでは留学

生は集まらない。経済的なバックアップと言葉の壁をクリアしないことには実現は難しいだろう。

未曾有の震災を契機に、今までは当たり前であったことを見直し、大きな変革が先進国日本には求められている。



【研究室紹介】

理化学研究所 イノベーション推進センター 有機光電子工学研究チーム

理化学研究所 チームリーダー 田島 右副

1. はじめに

理化学研究所（通称：理研）は1917年（大正6年）に皇室、政府、民間からの寄付金を基に我が国初の独立研究所として設立されました。当時として斬新な研究室制度が導入され、研究テーマを自主的に決めることができ、様々な分野の研究者が集って活発に研究が行われるようになりました。その後の厳しい財政難や戦災を乗り越え、財団法人から株式会社、特殊法人を経て、独立行政法人となった今でも、物理、化学、工学、生物学、医科学などの基礎研究から応用研究まで行なう日本で唯一の自然科学の総合研究所として様々な分野で研究を進めています。

理研が設立されて間もない1922年、主任研究員制度が発足し14の研究室が設立されました。その一つに、放射線化学の泰斗である飯盛里安博士の研究室があります。飯盛研究室の主要テーマのひとつが「感光発電電池（Photo-Galvanic Cell）の研究」で、1839年にエドモンド・ベクレルによって発見された光起電力効果に着想を得て、我が国における光電変換素子の先駆的な研究を行なっていました。当時から飯盛博士は

感光発電電池のことを、「光エネルギーを一旦化学エネルギーとして吸収し、然る後に電気エネルギーとして與ふる装置」（照明學會雑誌第十卷第三號）として紹介しています。米国ベル研究所のピアソンらがp/n接合型太陽電池を発明する30年程前のことです。

ご存じの通り、光電変換技術は太陽電池や光センサーなど多くの分野で実用化され、現代社会では不可欠となっています。さらに、21世紀の社会が抱える「資源・エネルギーの確保」と「環境の保全」の問題を解決する有力な手段として、光電変換技術への期待はますます高まっています。飯盛博士の研究から90年経った今も、理研では様々な方式の光電変換技術の研究開発に取り組んでおり、その一つが昨年4月に設立した有機光電子工学研究チームです。物理・化学・工学・シミュレーションなど様々な分野の研究者で構成されており、理研の特色である総合科学力を活かして、資源依存性や環境負荷を低減し製造時のエネルギー消費の少ない次世代光電変換素子の開発を目指しています。以下にその研究の一部をご紹介します。

2. 環境調和型有機半導体インクの開発

有機薄膜太陽電池や有機ELなどの有機エレクトロニクスを開発する上で、安定で性能の高い有機半導体材料と精密制御と量産性を両立した薄膜形成技術が不可欠です。当研究チームでは、従来は有機溶媒で溶かして使用されている有機半導体を水中などでナノ粒子化することによって、素子特性の安定化を図るとともに環境調和型有機半導体インクの開発を行っていま

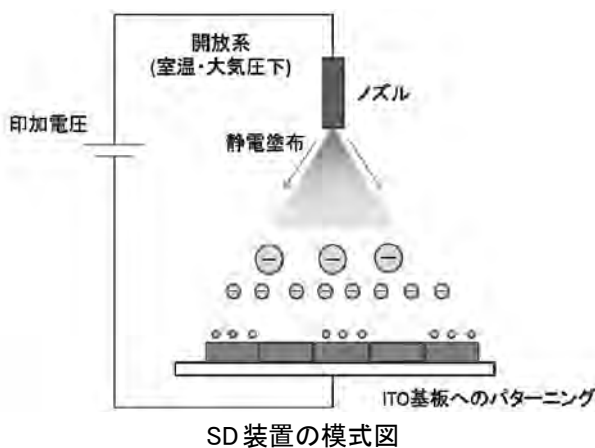
す。例えば、下図（左）に示すフラレン誘導体は太陽電池用n型半導体として適した電気化学特性を有するだけでなく、極性溶媒中で安定なナノ粒子を形成することが可能です。このような半導体材料のナノ粒子から成るコロイドインクは、有機溶媒に溶かした溶液と同じように印刷プロセスによって容易に薄膜を形成することができます。



3. 静電噴霧法による半導体成膜技術の開発

私たちは半導体インクの塗布方法として静電噴霧堆積 (ESD) 法についても研究を進めています。これは模式図に示すように、キャピラリー先端に高電圧をかけ、液体を噴霧・蒸発させながら対局側に堆積膜を形成する方法です。他の印刷法に比べインクの性状（濃度や粘性等）による影響を受け難く、上述のコロイドインクと組み合わせることで、ドメインサイズや結晶構造が一定の半導体薄膜を得ることができます。また、大気圧下で成膜できる上、電着法と同じようなパターンニングも可能なため、高性能な有機半導体素子の

製造コストを大幅に軽減できる可能性があります。これまで私たちのチームでは、各種の有機半導体を水中に分散したコロイドインク（直径：40～80nm）を調整し、ESDで成膜してショットキー型光電変換素子を試作することで、溶液からのキャスト成膜と同等以上の光電流を発生させることに成功しています。私たちは、この半導体コロイドとESD法を組み合わせた技術をECOW (ESD technique for Colloidal Organic semiconductor dispersed into Water) システムと呼んで、将来の電子デバイス産業に貢献する技術として発展させていきたいと考えています。



SD装置の模式図

4. 産学官連携で実用化をめざす

私たちのチームが属する理研・イノベーション推進センターは、理研の基礎研究成果をいち早く社会に還元することをミッションとして、「挑戦から達成へ」を合言葉に、能動的に産業界のニーズを引き出す取り組みを進めています。その試みの一つとして、今年1

月に産学官連携で新しい電子デバイス製造技術の実用化を目指すための法人、「新世代塗布型電子デバイス技術研究組合」を設立しました。私たちのチームで開発を進めているECOWシステムも、この技術研究組合で実用に向けた検討が行われる予定になっています。



5. おわりに

基礎研究から製品を産み出し、それが市場に出るまでには多くの障壁があります。基礎研究と応用研究の間にある障壁を「魔の川」、応用研究と製品化の間が「死の谷」、その製品で市場が育つまでを「ダーウィンの海」と呼ばれています。技術研究組合の使命は、「魔の川」を渡り「死の谷」を越えてきた武器(技術)をもって、「ダーウィンの海」に挑み、財宝(市場)を探す勇猛果敢な海賊船のようなものかもしれません。人気

漫画「ワンピース」にも描かれているように、航海を成功させるには、船に乗る仲間(研究者・技術者)を集め、仲間と助け合い、仲間との信頼を強化することが大切だと考えています。この船の初代船長(理事長)を任された私の身体は、残念ながら漫画の主人公ルフィと違ってゴムのように伸びません(どちらかという固い方です)が、信頼する仲間とともに荒波を乗り越えて新しい電子デバイス産業の創出をめざしますので、応援よろしくお願い致します。



【新商品紹介】

EUVレジストのアウトガス評価装置の開発

Outgassing Evaluation tool for EUVL

リソテックジャパン株式会社 アナリシス・サイエンス・グループ長 関口 淳

1. はじめに

EUVリソグラフィでは、13.5nmというX線に近い露光波長を採用している。そのため、露光光は、真空中でしか透過出来ない。また、屈折系のレンズを用いる事が出来ず、光学系はミラーから構成される。このため、ウェーハと光学系（ミラー結像系）は同じ真空チャンバー内に配置される。レジストから発生したアウトガスはミラーを曇らせてしまう恐れがあり、フォトレジストからのアウトガスの管理が重要となる[1-11]。従来、EUV光を照射してレジストから発生するレジスト評価装置が検討されてきた。しかし、EUV光源は大変高価であり、また照度が低い。そこで、我々は、フォトレジストを塗布したウェーハに電子線を照射し、その際に発生するアウトガス进行评估するアウトガス評価システムを開発した。本装置のコンセプトは、オランダのASML社が研究を行ってきた、EUV露光時のフォトレジストからのアウトガスの影響を評価するための実験ツールである。本稿では、装置の概要と測定結果について紹介する。

2. アウトガス評価装置の概要

EUVリソグラフィ用の露光装置としては、ASML社が先駆的な開発を行っており、自社の露光装置NXE3000シリーズを市場に出荷している。EUVリソグラフィにおける光学系は全反射系であり、真空中でレジストを露光した際に発生するアウトガスがミラーの反射率を低下させる事が大きな問題となる。そこで、使用するレジストのアウトガス評価を定量的に行う事が大きな課題となっている。

多くの研究者がこの分野の研究に取り組んでいる。その典型的なものは、EUV光によるレジスト露光と、ミラー表面へのコンタミネーションをEUV光によって焼きつける手法である。しかし、EUV光源の搭載はツールの価格を高価にしてしまう上、実験室内で使用できるEUV光源は出力が低く、効率が悪い。そこでASML社は、レジストの露光をEUV光ではなく電子線で行い、ミラーへのコンタミネーション評価も電子線を使う事で装置の簡略化を図った。電子線での実験結果を、同じレジストを用いて米国のNIST（商務省標準局）におけるEUV光を使用した露光結果と比較し、キャリブレーションを行う事により、電子線によるア

ウトガス評価が十分に定量的な精度を持つ事を実証した。図1に、ASMLが行ったアウトガス評価の概念図を示す。

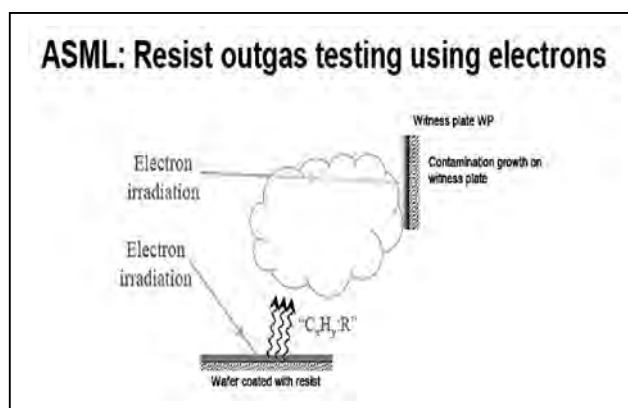


図1. ASMLによるアウトガス評価テスト概念図

Si基板にフォトレジストを塗布し、これに電子ビーム露光を行う。発生した炭化水素はチャンバー内を移動し、ミラーに付着する。そこに、電子線が当たることで、Cが形成され、Cコンタミネーションが成長する。このカーボンの膜厚をエリプソメーターで測定して、レジストから発生するアウトガス量を割り出すのである。

3. アウトガス評価装置 EUVOM-9000

写真1は、EUVアウトガス評価装置EUVOM-9000の本体外観写真である。右手前に見えるのが300mmウェーハ対応のFOUPオープナーであり、ウェーハはここからローディングされる。この写真の他に、システムとしてコントロール・ラックとポンプステーションが存在する。

FOUPから投入されたウェーハはロボットによりウェーハ・ロードロック・チャンバーに搬送される。ロードロック・チャンバーからメインチャンバーへは、手動の搬送シャフトによって搬送する。一方、Witness Sample（前述のASMLテスト概念図ではWitness Plateと記述）は手作業でWitness Sampleロードロック・チャンバーに挿入され、同じく手動の搬送シャフトによってメイン・チャンバー内に搬送される。



図 2. EUVOM-9000 本体外観

チャンバー構造の模式図を図 3 に示す。

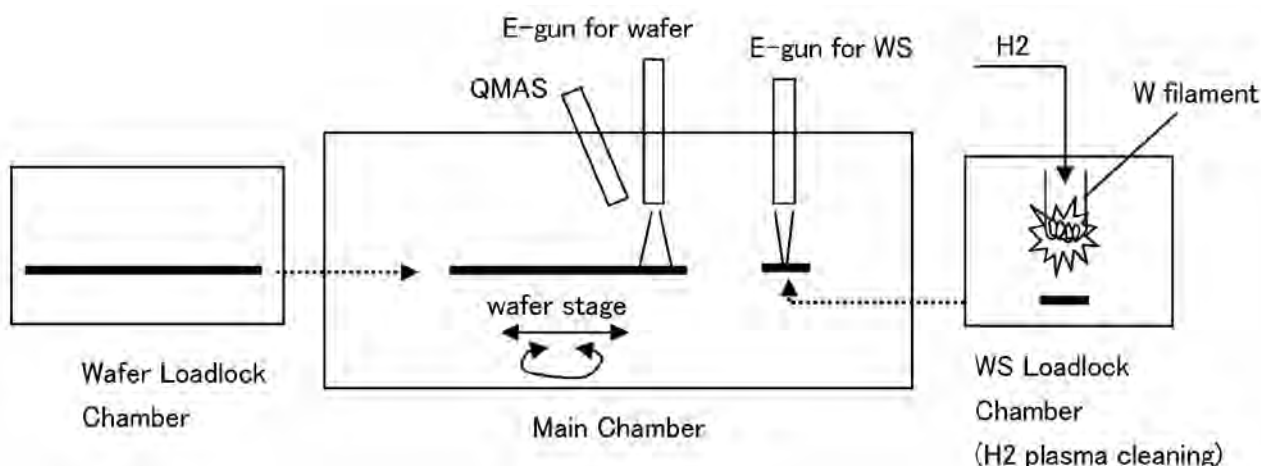


図 3. チャンバー構造模式図

メイン・チャンバーには 2 基の電子銃が設置され、1 つはウェーハ上のレジストに電子ビームを照射し、もう 1 つは Witness Sample に電子ビームを照射する。図 2 には描かれていないが、メイン・チャンバーには Q-MAS (四重極型質量分析装置) も搭載されており、発生したガス種の分析を行う事も可能である。WS (Witness Sample) ロードロックチャンバーは H₂ プラズマクリーニング用としても使用される。これは、真空チャンバー内に H₂ ガスを導入しながらタングステンフィラメントに通電してプラズマを発生させるもので、CG テスト前の WS サンプルのクリーニングと、ピーク測定後の WS のハイドロカーボンを除去するためのクリーニングに使用される。

EUVOM-9000 の基本的な機能は、電子ビームに対するレジストの感度を決定する D2C (Dose to Clear) と、決定した D2C 相当の電子ビームを長時間照射しながら Witness Sample 上にコンタミネーションを成長させ

る CG (Contamination Growth) の 2 つに集約される。いずれの場合も、レジストに照射されるエネルギーは電子ビームの強度 (電流値) とビーム径、ウェーハの回転速度によって制御される。

D2C は、レジストを塗布したウェーハをメイン・チャンバーに導入し、一定強度に保たれた電子ビームを照射しながらウェーハを回転し、その回転速度を変化させる事により、ウェーハ上に 7 か所の異なる Dose 量による照射を行う。EUVOM-9000 で D2C 用に電子線照射した後、PEB、現像を行ったウェーハを図 4 に示す。

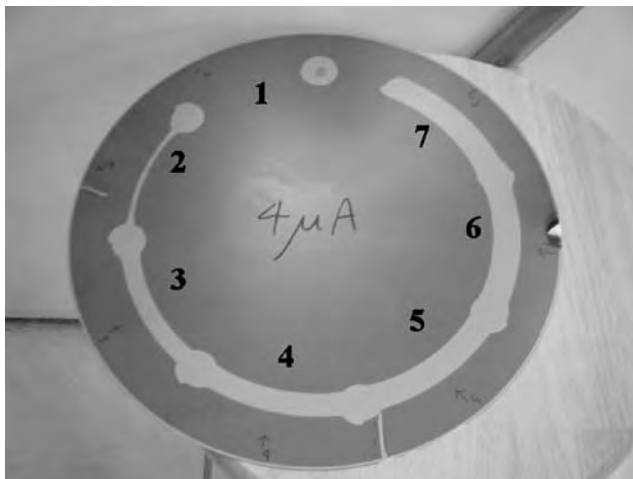


図 4. D2C 露光後、PEB、現像を行ったウェーハ

現像後の線幅が照射する電子ビームスポットの直径の65%になるDose量をD2Cと定義している。

CGは、評価するレジストを塗布したウェーハをメインチャンバーに導入し、当該レジストの算出されたD2C値を保ちながら長時間ウェーハ上に露光を行う。その間Witness Sample上にも電子ビームを照射し、レジストから発生したガス（主に hidrocarbon）を成長させる事が目的である。成長させた hidrocarbon 堆積物の高さをエリプソメータで計測する事

により、そのレジストのアウトガスを定量的に評価するものである。EUVES-9000では、ウェーハ上に5本の円周を描きながら一定のDose量でCG露光を行う機能があり、Dose量 $1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の場合、最大1時間の露光を行う事が可能である。図5に、1時間かけてCG露光を行ったウェーハの現像後の状態を示す。また、図6は、CG露光中にWitness Sampleに堆積した hidrocarbon のピーク形状をエリプソメータで計測した一例である。



図 5. CG 露光後、PEB、現像を行ったウェーハ

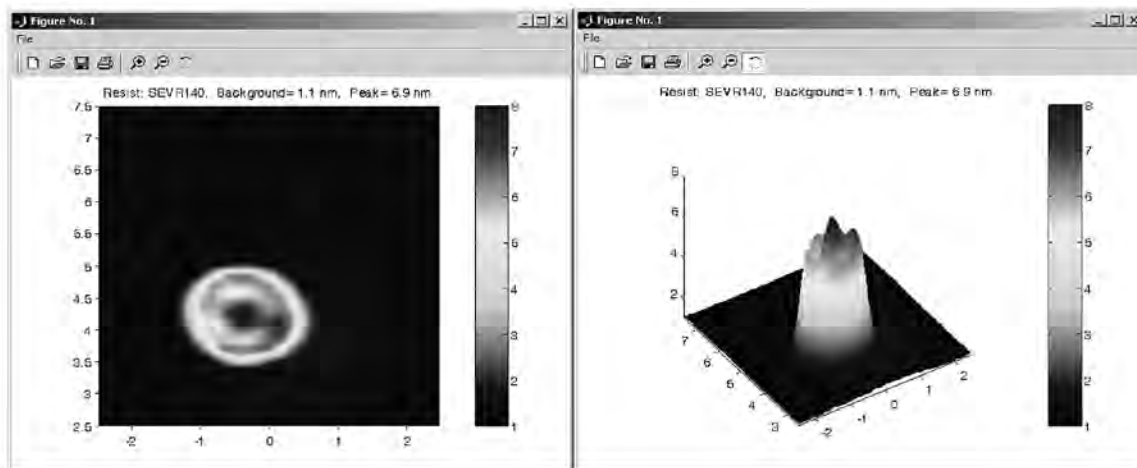


図 6. CG 成長後の WS サンプル計測結果の一例

ここで、チャンパー容積や形状、サンプル間の距離や真空排気速度など、アウトガスがWitness Sampleに到達する過程に影響する環境が異なると、CGが成長する条件も変わる事が当然予測される。つまり、同一の条件（レジスト、Dose量、時間）でCG露光を行っても、装置が異なればCGピーク高さや形状が異なって来るはずである。そこでASMLでは、いくつか

のキャリブレーション用レジストを採用し、それらをNISTにおいてEUV光により露光した場合のミラーの汚染による透過率低下を計測し、それとCG露光時のWitness Sample上のピーク高さを比較して検量線を作成している。この方法により、個々の装置の測定結果を、現実のミラー汚染への貢献度に変換できると考えている。図7はその手法を模式的に示したものであ

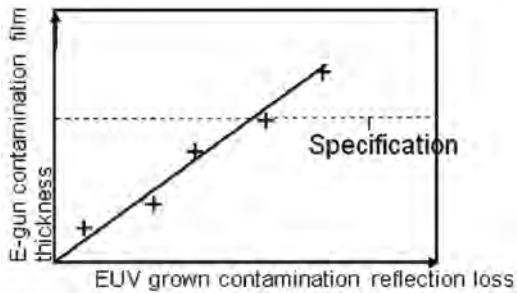


図 7. EUV 露光時のミラー反射率低下と電子線露光時のCGピーク高さの関係

る。この検量線を使用する事により、露光機のミラーへの影響が一定以上に及ぶと思われるレジストを事前に選別する事が可能となる。

4. まとめと今後の展望

本装置を用いる事で、EUVL用フォトレジストのアウトガス評価が迅速に行える。22nm世代の本命リソグラフィ技術はEUVLであり、本装置の活用により、EUVLの開発が飛躍的に進む事を期待している。

【会告】

【第22回フォトポリマー講習会】

会期：8月29日(水)～30日(木) 9時30分～17時

会場：第1フォーラム 新宿区神楽坂4-2-2

協賛：日本化学会

プログラム

I 基礎編 (8月29日)

- 1) フォトポリマーの光化学 千葉大 宮川信一氏
- 2) フォトポリマーの材料設計 東理大 有光晃二氏
- 3) ラジカルおよびカチオン光硬化型樹脂の概要と接着性 東亜合成 稲田和正氏
- 4) 光酸発生剤の基礎 サンアプロ(株) 古田剛志氏

II 応用編 (8月30日)

- 5) 微細加工用レジスト 富士通 野崎耕司氏
- 6) コーティング分野における光重合性樹脂材料とその用途展開 大阪有機化学工業 猿渡欣幸氏
- 7) フォトポリマーの特性評価 東理大 山下俊氏
- 8) ウエハーコート用感光性耐熱材料 旭化成(株) 松岡嘉夫氏
- 9) トピックス 放射光の利用とEUVL 兵庫県立大学 木下博雄氏

参加費：会員・協賛会員 30,000円

非会員 40,000円 学生 20,000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)

【見学会・第193回講演会】

会期：9月26日(水)

見学先：凸版印刷 印刷博物館

参加資格：当会会員のみ

参加申込：FAXにて事務局 (043-290-3460) まで。

※詳細ご案内、後日通知します。

【平成24年度総会報告】

日時：2012年4月19日(木) 13時00分から

会場：森戸記念館 (東京理科大学)

第1フォーラム

出席者数：運営委員18名 (委任状10名含む) および
会員含む合計34名

議案：

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年度事業計画の件
4. 平成24年度予算承認の件

議事：

会則に基づき、会長を議長として開会。

懇話会会則第11条により総会は成立。

議案1,2,3,4について承認、議決された。

編集者 坪井當昌

発行人 鴨志田洋一

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7月2日発行