

# フotポリマー懇話会 ニュースレター

No.39 July 2007

## 微細加工技術の発展と 感光性高分子材料の役割



(株)日立製作所 中央研究所  
先端技術研究部

岡崎 信次

半導体集積回路への応用を中心に、微細加工技術の発展には目覚ましいものがある。半導体集積回路が開発されて、30数年経過した。この間、回路の最小加工寸法は、数十ミクロン程度から数十ナノメートルの領域にまで達している。すなわち1000分の1に微細化したというわけである。この発展に感光性高分子材料が果たした役割は、非常に大きい。ここでその歴史を少し振り返ってみたい。

半導体集積回路の開発が開始された当初のリソグラフィ技術は、密着露光とかコンタクト露光と呼ばれた方式が用いられた。マスクと感光性樹脂(ホトレジスト)を塗った半導体基板を密着させ、紫外光を当てた後に感光性樹脂を現像し、マスク上のパターンを感光性樹脂に写し取るといった手法である。当時は、ゴム系のネガ型の感光性樹脂が主流で、現在のようなポジ型の感光性樹脂は、一部の高解像度が必要な部分にしか使われていなかった。ゴム系のネガ型感光性樹脂であるから、現像には有機溶媒が使われた。現像中に感光性樹脂が大きく膨潤していることは容易に推定できたが、現像後のリンスでパターンは収縮し、現像中に膨潤していたことなど全く痕跡を残さなかった。ただ、筆者はたまたま現像中の様子を観察する必要が生じ、パターンを観察した所、リンス後のパターンとは全く違う形状を示していることに驚いたことを、今でも鮮明に覚えている。それ以来、パターンの微細化には、現像中の膨潤をいかに抑えるかが課題であるとの認識が、頭の片隅に残ったようである。

ゴム系のネガ型の感光性材料は、その後ポジ型の感光性材料にその主役を譲り渡すことになる。密着露光時には、ポジ型材料がネガ型に比べ硬く、密着時に傷やヒビが入りやすいことも、利用が制限された大きな理由のひとつであった。しかし、密着露光から、1対1の投影露光、さらに縮小投影露光技術の発展によって状況が大きく変化した。それまでの密着時の課題から開放されたわけである。ポジ型の感光性材料は、アルカリ水溶液を現像液として用いるもので、解像度に優れるという特徴を活かし、大きく発展することになった。最初はクレゾールノボラック系樹脂をベースとし、キノンジアジドを感光剤とする材料が用いられた。光リソグラフィ技術の高解像度化への要求から、露光波長が高圧水銀灯の輝線であるg線(436nm)、i線(365nm)へと短波長化するにつれて、ベース樹脂も光透過率を向上するため、ノボラック樹脂の改良が求められた。さらにKrFエキシマレーザー光(243nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)と短波長化が進むにつれて、新しい感光メカニズムの導入と、ベース樹脂材料そのものの開発が重要となってきた。新しい感光メカニズムとしては、化学増幅型の概念の導入が行われた。またベース樹脂に関しては、露光波長の光を透過できる材料の選択が不可欠であるため、KrFではポリヒドロキシスチレン系材料がベース樹脂として選ばれた。さらに、ArFではベンゼン環の光吸収が200nm以下で非常に強いいため、新しいベース樹脂材料の開発が不

可欠となった。レジストパターンの形成後の下地加工には、通常ドライエッチングが用いられており、ベンゼン環の存在がドライエッチングに強い耐性を持っていることから、これを除いた材料でのドライエッチング耐性の確保が、ArFレジストの大きな課題となった。その結果、アダマンタン基の導入やノルボルネンの導入が検討された。このように半導体微細加工の発展には、感光性高分子材料の進化が、その発展に重要な役割を果たしてきている。

ここまでの話は、全て光リソグラフィ技術における感光性材料の話であるが、電子線やX線を用いた先端的なリソグラフィ用の材料は、少し状況が異なっている。これらのリソグラフィ技術に用いられていた材料は、PMMAというメタクリル酸樹脂で、主鎖切断型であり、非常に高解像度な特徴を持っていた。電子線とかX線という高エネルギーの放射線を用いるだけでも高解像度が期待できるが、材料自体も大変解像能力の高い材料が用いられていたわけである。PMMAは、現在でも最も解像度の高い材料の一つとして、研究開発に盛んに用いられていることは、周知の通りである。しかし、課題はその感度にある。解像度は高いものの、感度が大変低いため、実用的にはPMMAはなかなか用いることができなかった。そこで、放射線化学の研究者たちが、様々な高感度化が可能な、材料の研究に没頭した。ここでは、一般に有機溶媒を現像液に用いる材料が開発された。筆者も電子線リソグラフィ技術の研究に携わっていたため、様々な樹脂系の電子線レジストを評価する機会に恵まれた。先に現像中に膨潤している状況を観察したのも、この時期の出来事であった。何とか膨潤しない材料が無いかと模索をしているうちに、光リソグラフィ用で、アルカリ現像液型のネガ型の材料が開発された。これを電子線で露光した結果、従来のネガ型材料に比べ、はるかに解像性能が高くなることを確認した。すなわち、膨潤しない（ほとんどしない？）材料の方が解像度の向上に適しているという、それまで漠然と感じていた印象を、あらためて強く意識した瞬間であった。

当時は、有機溶媒系のレジストが電子線では主流であった。しかし、今まで述べてきたように、有機溶媒で現像する、特にゴム系ネガ型の材料では、現像時の膨潤がその解像度を支配しているため、解像度の向上に非常に苦労している状況であった。こういった状況の下で、アルカリ現像によるフェノール樹脂系の材料の導入は、エポックメイキング的なインパクトを与えたようである。我々の学会発表の後、米国の研究者が追試を行い、その解像性能の高さを確認したが、感度が低いことが問

題であるとした。

当時、化学増幅反応メカニズムのアイデアは、すでに高分子材料研究者の知るところであったが、酸の拡散が解像度を劣化させる可能性も指摘され、実際にこのメカニズムを利用した材料の開発は低調で、勿論市販の材料は無かった。先に我々の実験を追試した研究者達は、感度の向上という点に着目して化学増幅系のアイデアを応用し、電子線ネガ型の化学増幅型レジストを開発した。後に米国シップレー社から市販された化学増幅型レジストSAL601である。米社の学会発表のすぐ後、米国の研究者達のご好意により、我々もすぐこの材料を入手し、その解像性の高さと共に感度の高さを実感した。非膨潤現象の実現と共に、化学増幅型という当時の最先端技術が組み合わさり、電子線リソグラフィにとっては、新たな材料文化の出発点となった。その後、化学増幅型材料は、電子線ではなく、KrFエキシマレーザ用のポジ型レジスト材料として、花開くこととなる。

このように、感光性高分子材料の開発は、主に光リソグラフィ技術用材料がリードして来ているが、現在主流の化学増幅系材料の開発に、電子線リソグラフィ技術の開発が貢献していることを知っている研究者は、少ないのではないだろうか？

最先端の半導体集積回路の微細化は、まだ当面続くと思われる。しかし、その最小加工寸法は、すでに50nmを下回り、高分子材料の大きさと変わらなくなってきている。またその加工時の寸法ばらつき(ラインエッジラフネス(LER)とかラインウィドゥスラフネス(LWR)と呼ばれることが多い)は、数nm以下という値で、高分子材料の大きさと同程度かそれを下回る状況となっている。さらに最近のレジスト材料の主流である化学増幅系材料では、触媒である酸の拡散距離が、これまた数十nmとその解像度を律しかねない大きさである。先にも書いたように、その昔化学増幅型レジストは、酸の拡散が大きく、解像度が出ないのではないかと、懸念されたが、それが現実の問題となってしまいう位、微細化が進んでしまった。

感光性高分子材料の性能には、解像度、感度、寸法ばらつきの3要素がある。化学増幅型の材料では、それぞれが三画関係の立場であると言われている。すなわち、感度を高めようとするれば、酸の拡散距離を長くして、触媒である酸の動き回る面積を大きくすれば良い。しかし、酸の動き回る面積が大きくなれば、必然的に解像度は劣化してしまう。またランダムなショットノイズによる寸法ばらつきを抑えるには、できるだけフォトンや電子の入射量を多くしてやる必要があるが、この場合感度の低下が問題となる。化学増幅型では、酸触媒の拡がり、

エネルギー粒子の入射量をうまく制御して、感度、解像度、ばらつきを要求値に近づけることが求められている。しかし、こういったアプローチにも限界がある。

光リソグラフィ技術の限界を突破するため、電子線やEUVという波長の短い、または入射エネルギーの高いプローブによるパターン形成が検討されている。しかし、こういった方式では、高エネルギープローブの入射点と、

実際に反応が起こる場所が、必ずしも一致しないという問題もある。この結果、像の形成自体が、要求される微細加工性を満足できないという状況も考えられる。

以上のような、化学増幅型材料の限界、高エネルギー粒子の持つ課題などを乗り越え、さらなる微細化を実現するには、全く新しい、像形成メカニズムの必要性が問われている。高分子技術のさらなる展開を期待したい。

## 【会告】

### 【平成 19 年度総会報告】

日時 2007 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 会員 39 名、運営委員 16 名 (委任状含む)

議案

1. 平成 18 年度事業報告承認の件
2. 平成 18 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 19 年度事業計画および予算承認の件
4. その他の事項

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 について承認、議決された。

### 【第 17 回フォトポリマー講習会】

会期 8 月 21 日 (火) ~ 22 日 (水) 9 時 30 分 ~ 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

協賛 日本化学会

プログラム

I 基礎編 (8 月 21 日)

- 1) 光化学の基礎 千葉大 唐津 孝氏
- 2) フォトポリマーの材料設計とリソグラフィ 阪府大 白井正充氏
- 3) 微細加工用レジスト材料の評価 リソテックジャパン(株) 関口 淳氏
- 4) ウェハコート用感光性耐熱材料 日立化成工業(株) 松谷 寛氏

II 応用編 (8 月 22 日)

- 5) ラジカルおよびカチオン光硬化型樹脂とその応用 ダイセル化学工業(株) 三宅弘人氏
- 6) 微細加工用レジスト JSR(株) 島 基之氏
- 7) 開始剤と増感剤 富士フイルム(株) 國田一人氏
- 8) コーティング樹脂材料

大日本インキ化学工業(株) 宇野誠一氏

9) 光メモリ材料開発事業化「開発にまつわる光と陰」

TDK(株) 南波憲良氏

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 164 回講演会】

会期 9 月 26 日 (水)

見学先 大日本インキ化学工業(株)総合研究所

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。

案内 後日通知

### 【第 165 回講演会】

会期 10 月 16 日 (火) 13 時 ~ 17 時 20 分

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

協賛 日本印刷学会

テーマ 『次世代印刷技術』

プログラム

- 1) エレクトロニクス実装へのインクジェットの応用 ハリマ化成(株) 寺田信人氏
- 2) UV 硬化型インクジェットインキ 千葉大 小関健一氏
- 3) フレキソ印刷 - デジタル製版システムと材料 デュポン(株) 藤井一記氏
- 4) デジタルスクリーン製版と感光材料 ムラカミ(株) 安達大作氏
- 5) オフセット印刷用 PS 版の動向 富士フイルム(株) 若田裕一氏

参加費 会員・協賛会員 無料、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)

## 【ピックアップスケジュール】

フォトポリマーに関連ある学会、研究会などのホームページアドレスを紹介いたします。

The American Chemical Society

<http://acswebcontent.acs.org/home.html>

The international Society for Optical Engineering

<http://www.spie.org/>

Society Imaging Science and technology

<http://www.imaging.org/>

The Royal Chemical Society <http://www.rsc.org/>

The Society of Information Display

<http://www.sid.org/>

IDW'07

<http://idw.ee.uec.ac.jp>

(社)応用物理学会 <http://www.jsap.or.jp/index.html>

(社)日本化学会 <http://www.csj.jp/>

(社)高分子学会 <http://www.spsj.or.jp/>

映像情報メディア学会 <http://www.ite.or.jp/>

日本放射線化学会 <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsrc/>

有機エレクトロニクス材料研究会

<http://www.organic-electronics.or.jp/guide/>

フォトポリマー懇話会 <http://www.tapj.jp/>

## 【新技術・新製品紹介】

### スクリーン製版用高性能直間法フィルム

株式会社 ムラカミ 感光材事業部 研究開発センター  
 近江 護

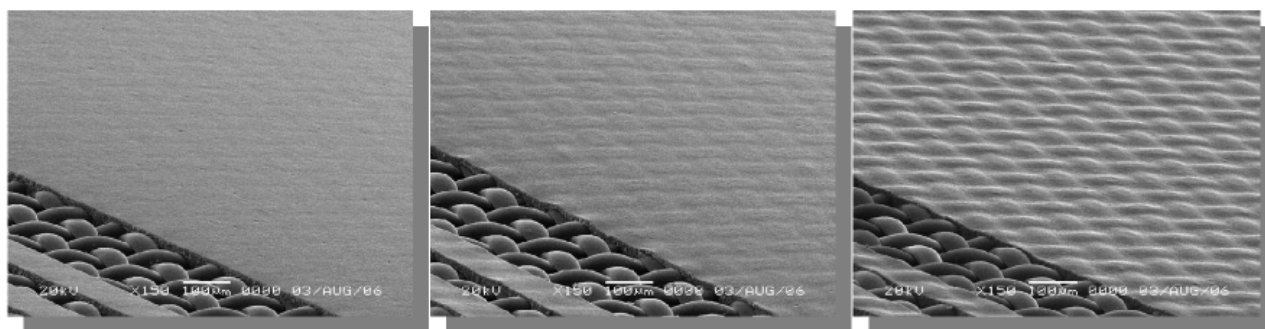
スクリーン印刷とは、ポリエステルやステンレス製のスクリーンメッシュ上に感光乳剤を塗布し、UV照射により画像を形成した製版を用いる印刷手法です。

一般的に、より良い印刷再現性を得る為には、製版の厚みを均一にすることと、被印刷物と接する製版の表面を平滑にすることが重要とされております。しかし、その様な製版には、特別な設備や、手間のかかる作業と、高い習熟度が必要不可欠となります。

そこで注目されているのが、「直間法」と呼ばれる手法です。これは、ポリエステルフィルムに、感光乳剤を一

定の厚みで塗布・乾燥したものを、スクリーンメッシュに貼り付ける方法で、特別な設備や熟練を要することなく簡便に、均一な膜厚と平滑な表面を持った版が作製できる特徴を持っております。当社では、この「直間法」で用いる感光性フィルムを自社開発・製造しており、顧客の要望に併せたバリエーションを取り揃えております。

また、この感光性フィルムは大きく分類して、水のみでスクリーンメッシュに貼り付けることが可能な『水貼りタイプ』と、乳剤を用いてスクリーンメッシュに貼り付ける『乳剤貼り付けタイプ』の2種類があります。



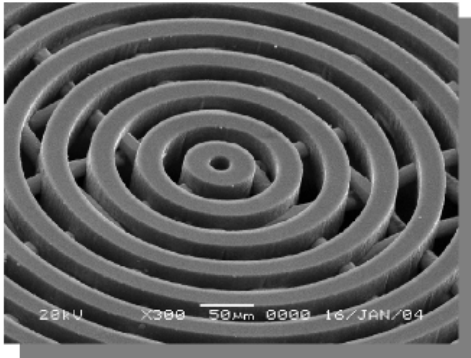
製版の表面状態 (乳剤厚は全て 8  $\mu$ m)

左：直間法フィルムを乳剤で貼り付け 中央：水貼り 右：直接法乳剤を塗布

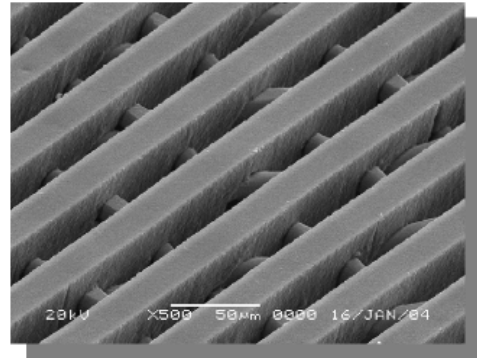
さらには、近年ますます高度化し多様化する顧客からの要求にお応えする為、この程、従来型の限界性能を超える数々の特徴を持った感光性樹脂『TOUGHLEX』を

開発致しました。『TOUGHLEX』を用いることで、パターン幅 20 $\mu\text{m}$ 以下の細線印刷も可能となり、次世代電子部品の研究開発などで高い評価をいただいております。

< TOUGHLEX 製版 >



スクリーン：ステンレス 360 メッシュ  
乳剤厚：24  $\mu\text{m}$  L/S = 20  $\mu\text{m}$



スクリーン：ステンレス 360 メッシュ  
乳剤厚：17  $\mu\text{m}$  L/S = 15  $\mu\text{m}$

【研究室紹介】

J S R 筑波研究所

J S R (株)筑波研究所 所長  
渡邊 毅

緑に囲まれた、欧米風のゆったりした景観の中に J S R 筑波研究所がある。本研究所は 1989 年につくば科学万博の跡地に、日本合成ゴム株式会社（J S R 株式会社の旧社名）の基礎研究所として開所された。当時最新鋭の分析、評価機器を備え、表面界面科学、非線形光学材料、バイオメディカル材料、CAC (Computer Aided Chemistry) などの研究をスタートし、日本合成ゴムグ

ループの最先端研究分野を担う研究所として期待されていた。しかしバブル崩壊後、企業における研究のあり方にも変化が生じ、筑波研究所も事業に直結した成果が問われることになる。

1995 年、東京研究所（神奈川県川崎市）の閉鎖に伴い、光ファイバーコーティング材料などの感光性樹脂の開発チームが筑波研究所に移動し、研究所内はにわかに活気



付いた。これまでの基礎研究中心のゆったりとした雰囲気から、事業と直結したスピード感溢れる研究開発が中心となり、そのミッションを徐々に変えるきっかけとなる。最先端の感光性樹脂開発を進めるため、多くの最新鋭機器が導入され、光反応のメカニズム解明から材料設計に至るまでの幅広い研究が活発に進められた。光化学反応を解析するために高速赤外分光装置、フォトDSC、分光感度計などが導入され、光重合の動力学が盛んに研究されたのもこの時期である。これらの基礎研究をベースにして光ファイバーコーティング材料だけでなく、光造形用樹脂、ハードコート材、UV接着剤、感光性レンズ材料などの新しいビジネスが生まれ出された。これらは現在JSRの光学材料事業の主力製品として大きく育っている。

その後、光学材料開発を中心にしてJSRの事業拡大に歩調を合わせて各種光・電子材料開発やバイオ研究に

研究領域を拡大し、現在は「光機能性材料」、「インターコネクト材料」、「電池用材料」、「メディケア材料」の4分野において活発な研究開発活動がなされている。昨年Nature誌に掲載された液体シリコン材料や本年高分子学会賞を受賞した燃料電池用電解質膜の開発も筑波研究所の成果である。石油化学製品、ディスプレイ材料、半導体用材料などの研究開発を担当する四日市の主力研究所とは一味違った存在として、JSRの将来の新事業を創出する研究所として変貌を遂げてきた。

新しい材料を生み出すため、研究所内では毎日活発な議論がなされている。所員は常にマーケットインに徹し、市場のニーズを追い求める姿勢を忘れていない。同時に自らのシーズ技術の創出にチャレンジする風土を醸成してきた。「ニーズとシーズを融合させることが、マテリアルズイノベーションの第一歩である。」ということが、我々筑波研究所の合言葉になっている。



思索の広場

## 【新製品紹介の原稿募集】

新製品あるいは新技術を広く会員にPRしたいと考える方は、ニュースレターの新製品紹介のカラムに投稿しませんか。長さは50字、43行から60行程度（図

表、写真を含む）掲載の原稿料として一件、5,000円を差し上げます。

## 【事務局から】

フォトポリマー懇話会のホームページを更新いたしました。 <http://www.tapj.jp/>

編集者	坪井當昌	2007年7月1日発行
発行人	加藤政雄	
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 : <a href="http://www.tapj.jp/">http://www.tapj.jp/</a>	