The Technical Association of photopolymers,Japan

フォトポリマー懇話会　ニュースレター

No.53 January 2011

フォトレジストの革新技術への期待

JSR株式会社　代表取締役社長

小柴　満信

明けましておめでとうございます。2011年の新年を、皆様、それぞれ新しい気持ちで健やかに新しい年を迎えられたことと思います。2008年のリーマンショック以降、順調に経済活動が回復して、昨年は半導体業界も昨年は従来には無いほどの回復を見せ、設備投資も活発に行われました。今年は、昨年ほどの市場の伸びは見込めませんが、依然として半導体業界は根強い成長余力があると考えています。フォトポリマーのトップランナーである半導体フォトレジストは常に微細化にチャレンジしています。昨年はいよいよメモリーを中心として30nmの世代に入ってきました。またEUVもついに量産適用が現実のものとして見えるようになってきました。

1990年代の半導体技術は「微細化」の進展が付加価値を高める源泉でした。2000年代に入ると、半導体で使われる元素数が格段に飛躍し、インターコネクトにCuが使われ、「材料」が半導体の付加価値を高める源泉となりました。リソグラフィーのみならずCMPやインターコネクト材料、メッキなど色々な分野で材料の開発が進み、色々な材料が製造プロセスに取り入れられてきました。まさに、材料技術が半導体技術を牽引した10年間でした。

今後の2010年代は、2015年頃に今の半導体の主流であるCMOSの限界が来て、俗にいう、Extended CMOSやBeyond CMOSという新しい「アーキテクチャー」に牽引される時代になると予想しています。またMore than Mooreで表されるように、実装技術で機能だけでなく性能もあげようという流れがありますが、またこれも新しい「アーキテクチャー」です。このようなトレンド中でフォトポリマーは微細化を牽引するリソグラフィー用のレジストのみならず、再配線層の形成や、薄膜化したシリコンウェハーを積層するときにつかう感光性接着剤など新しいアプリケーションに使われ、依然として、半導体製造プロセスにおいて重要な役目をすることに変わりはありません。

半導体フォトレジストに話を戻すと、今後、2010年代の最大のチャレンジはEUVが量産で適用できるようになるまでの2012年から2015年の間の「ソリューション」を提供することです。丁度、フラッシュメモリーでは10nm台、DRAMでは20nm台、そしてロジックでは15nm前後のデバイス世代がその範囲に入ります。液浸のArFを使用して本格的2重、極端な場合は3重露光なのか、有機溶剤をつかったネガ型現像を組み合わせて解像度をあげるのか、はたまたナノインプリントまで検討に入れるのか？本当に技術の選択に頭を痛めることになるでしょう。解像度へのチャレンジも重要なチャレンジですが、レジストパターンのエッジの荒れの問題の解決もとても難しく、今のレジストの基本原理である化学増幅がその限界に来ているのではないかと思うことが以前より増えてきました。

化学増幅系のレジストは量産適用されてからすでに20年が過ぎようとしています。その前世代のキノンジアジド系の感光性原理も発見は1930年代にさかのぼるのですが、半導体用レジストとして主流として使用されたのは1970年代後半から20年です。ですからそろそろ新しい感光原理が生まれてきても良いのではないでしょうか？この2011年にリソグラフィーの将来を支える新しい基本原理が出てくることを期待して年頭の挨拶とさせていただきます。

【第28回国際フォトポリマーコンファレンス 参加案内】

マイクロリソグラフィーとナノテクノロジー －材料とプロセスの最前線

共催　フォトポリマー懇話会
後援　千葉大学
協賛　応用物理学会、日本化学会

第28回国際フォトポリマーコンファレンスが、6月21日（火）～ 24日（金）千葉大学けやき会館（千葉大学西千葉キャンパス：千葉市稲毛区弥生町1-33、JR西千葉駅下車徒歩 6 分または京成電鉄みどり台駅下車徒歩6分）で開催されます。

国内外の研究者、技術者によるフォトポリマーに関する科学と技術の研究成果の発表が行われ、多くの基調講演も予定されております。

今年は以下の構成により行われます。

Ａ．英語シンポジウム
- A1. Next Generation Lithography and New Technology
- A2. Micromachining & Nanotechnology
- A3. Advanced Materials and Technology for Nano Patterning
- A4. 193nm Lithography
- A5. Immersion Lithography / Double Patterning
- A6. EB Lithography
- A7. Nanoimprint Lithography
- A8. EUV Lithography
- A9. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
- A10. Photofunctional Materials for Electronic Devices
- A11. General Scopes of Photopolymer Science and Technology
- P [Panel Symposium]. EUV Lithography toward 16 nm

Ｂ．日本語シンポジウム
- B1. ポリイミド、その他耐熱樹脂－機能化と応用
- B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化
- B3. 光機能性デバイス材料
- B4. 一般講演
- （1） 光物質科学の基礎（光物理過程、光化学反応など）
- （2） 光機能素子材料（分子メモリー、情報記録材料、液晶など）
- （3） 光・レーザー・電子線を活用する合成・重合・パターニング
- （4） フォトファブリケーション（光成形プロセス、リソグラフィ）
- （5） 装置（光源、照射装置、計測、プロセスなど）

昨年の英語シンポジウムの講演数は81件、コンファレンス全体の講演数は141件と、例年同様多くの講演がありました。今年は質、量ともにさらに充実したコンファレンスになると思われます。フォトポリマーに関心をお持ちの方々は是非参加してください。

コンファレンスの概要、講演申込、参加登録については、「第28回国際フォトポリマーコンファレンス講演募集」のブロシュア、または、次のホームページを（http://www.ao.u-tokai.ac.jp/photopolymer/p.htm）ご覧いただくか下記の事務局へお問い合わせください。

（講演申込締切日）　2月14日（月）
（講演論文提出期日）　4月1日（金）
（参加申込予約締切日）　5月31日（火）

参加登録には予約申込による方法と当日登録による方法がありますが、できるだけ予約申込により参加登録をお済ませください。締切日を過ぎると当日登録扱いになり参加登録費が高くなります。

第28回国際フォトポリマーコンファレンス事務局
〒790-8578　松山市文京町4-2
松山大学薬学部　葛谷 昌之
TEL：089-926-7096　FAX：089-926-7162
E-mail：mkuzuya@cc.matsuyama-u.ac.jp

またコンファレンス期間中、展示会を併設します。展示会出展企業を募集いたします。下記責任者に申し込みまたはお問い合わせ下さい。

展示企画委員長　東京理科大学理工学部　山下 俊
TEL：0471-22-9508　FAX：0471-24-9067
E-mail：yama@rs.noda.tus.ac.jp

【研究室紹介】

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 分子創成化学コース 関研究室

大阪大学大学院工学研究科　教授　　関　　修平

私たちの研究室は、平成21年10月に誕生したばかりの、とても新しい研究室です。講座の名は「物性化学領域」と呼ばれ、これに直接訳語を与えることは難しく、英文では“Condensed Matter Physical Chemistry”としています。凝縮相物理化学というよりは、材料物理化学というイメージでしょうか。名前からも明らかなように、研究の主軸は物理化学ですが、“応用化学”“分子”“物性”、どこをとっても“Photopolymer”の核心である光と高分子にあまり関係が無いように見えます。実際には、物理化学の中でも、特に高分子材料を中心とした、光・放射線の誘起する反応を利用した物理化学を扱う、まさにPhotopolymerと関連の深い研究室です。

現在の研究室の構成は、スタッフ4名・大学院生6名・学部生4名の比較的小さなグループですが、人員構成は、これから徐々に増えてゆくと思います。大阪大学工学部は、現在、大きく分けて5つの学科から構成されており、その中でも最も基礎研究に近いフィールドで教育・研究を行っているのが応用自然科学科と呼ばれる学科です。この学科には、応用化学科目・応用生物科目・応用物理科目・精密工学科目という、一見、他の大学では同じ学科に属すことのない科目が一体となって運用されており、逆に言えば、この学科で学ぶ学生にとって、非常に選択肢の広い基礎教育を受けることができる点で、きわめてユニークな学科でもあります。私たちの研究室は、この中でも応用化学科目に属しており、基本的に“化学者”の集団でもあります。

現在、私たちの研究室で積極的に展開している研究には、「高分子ナノ構造形成」と「高分子ナノ構造物性」という大きく分けて2つの柱があります。まずは前者の高分子ナノ構造形成研究についてご紹介します。Photopolymerの世界ではごく当たり前に語られる、微細加工における高分子の重要性ですが、高分子を用いた微細材料の極限はどこにあるのか？そんなテーマを扱っています。半導体の微細加工の分野では、さまざまな光や量子ビーム（この呼び方はなかなか定着しませんが、ここではたとえばEUVや電子線をあえてそう呼びます）が、化学反応の起点として用いられ、これを元に微細加工がおこなわれています。インプリント法の躍進が叫ばれて久しいですが、今のところ、実際の微細加工の主役はやはり光であり量子ビームでしょう。さて、微細な構造体を作るためには、微細（ファイン）なビームが欠かせない、これは誰もが疑うことのない常識ではないでしょうか。では、もっとも“ファイン”なビームとはなんなのか、原子レベルの観察を行う電子顕微鏡のビーム？あるいは高精度のミラーで集光されたX線？特に後者は波長の限界を超えて、光の位相の制御など、きわめて高度でその全体を把握することが困難な技術領域に達していると誰もが考えるのではないでしょうか。これらが“ファイン”なビームであることに疑う余地はありませんが、世界で一番“ファイン”なビームを追い求めていくとき、果たしてその先に答えがあるのでしょうか。そんな疑問から出発したのが、近年私たちが展開している「単一粒子ナノ加工法（Single Particle Nanofabrication Technique）」です。一つの原子で一つの材料を作る、そんなことが可能なのか。Photopolymerを巧みに用いれば、これは十分に可能です。私たちの研究室では、一般的な構造高分子から伝導性高分子、糖、タンパク質に至るまで、ほとんどありとあらゆる高分子材料を、数nmのスケールで、完全に均一に、たった一つの粒子から一つの材料を作り出すというスキームで形成することに成功しています。

さて、「高分子ナノ構造物性」については果たしてどんなテーマか？　近年、さまざまな有機分子が、電子用材料として用いられようとしています。先の微細加工の技術の適用先からみて明らかなように、電子材料の根幹でもある半導体素子材料は、依然としてシリコンであり続けています。しかし、超高速動作を要求する半導体素子はいざ知らず、低速なスイッチング素子の多くは、現在でもアモルファスシリコンが用いられており、これらを有機材料で置き換えようという動きが顕著になってきました。現在の候補材料のほとんどは、発達した共役系を有する比較的小さな分子の集合体ですが、将来にわたり一つの鎖で自由に加工が可能な素子を作ることを目標にした場合、その本命はやはり、伝導性（半導体性）高分子なのではないでしょうか。

では、伝導性高分子の一つ一つの鎖はどの程度、電荷を流すことが可能なのか。これは伝導性高分子の発見以来、多くの研究者が追い求めてきたテーマでもあります。近年の微細加工技術を突き詰めれば、一つの分子を配線するレベルの加工までが十分に可能で、このようなアプローチを行う研究は枚挙に暇がありません。しかし、一つの分子の特性を調べるのに、依然として分子の大きさとは比べ物にならない大きな電極をくっつけてしまっていいのか？　これは、分子の構造を極力壊すことなく、接触する構造の影響も極力排除して、かつ汚い物質も徹底的に取り除くという点に大きな努力を払った結果でも、なお不確定な要素が大きく残ります。それではどうすべきか、そんな疑問から、私たちの研究室で最近積極的に展開しているの

が、flash-photolysis time-resolved microwave conductivity（FP-TRMC）法という測定手法です。接触しないで、分子に触れないで、分子の伝導特性を測るというこの方法は、矛盾に満ちた方法に聞こえるかもしれませんが、分子の本当の性質を的確に判断するためにきわめて有効な方法です。私たちはこの手法を積極的に展開し、国内外のさまざまな研究グループと手を組むことによって、「どんな分子が一番電荷を効率的に輸送できるのか？」、「どんな形に分子を積み上げれば一番早く電荷は動くことができるのか？」といった疑問に答えるための研究を展開しています。

最後に、まだまだ発展途上の研究室ではありますが、私たちと一緒に研究をしてみたいと望む学生のみなさん、またこんな材料をナノ構造化してみたらどうだろうか・こんな分子はどのくらい電荷を輸送できるのかという疑問を解決してみたいと考える企業研究者のみなさんは、是非ご一報いただければ幸いです。

http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~cmpc-lab/

【新商品紹介】

アデカナノハイブリッドシリコーン（アデカNHS）の開発と応用事例

㈱ADEKA　先端材料開発研究所　　斎藤　誠一

1．はじめに

情報電子産業は需要拡大に伴う製品のコストダウン化と共に、CVDなど従来の無機材料を用いたプロセスから有機材料への転換（樹脂化）が進んでいる。そして製造プロセスの更なる見直し、静電容量式タッチパネルなどの新たな機能を有する新規デバイスの開発など技術革新が著しく、樹脂材料にもさらなる高機能化が求められている。本稿では、当社開発品である「アデカナノハイブリッドシリコーン（NHS）」の特徴を概説し、LCD用層間絶縁材、LED用封止材、光導波路、パッシベーション、ゲート絶縁材への応用事例を紹介する。

2．アデカナノハイブリッドシリコーン（アデカNHS）について

アデカNHSは、ポリマー構造中の有機ユニットと無機ユニットとをナノレベルで制御した特殊シリコーン樹脂である。例えば図1のように、無機ユニットとしては酸化ケイ素構造体が挙げられ、一方の有機ユニットにはUV反応やアルカリ現像性等を付与する化学構造を導入している。表1にラインナップを示すが、ハイブリッド化する有機成分の種類によって、熱硬化型、ポジUV反応型、ネガUV反応型の3系統があり、無機骨格の制御によって硬さや解像度、耐熱性等の特性を付与している。製品形態は主に図2bのような一液性の液状だが、光導波路グレードはプリント基板製造工程に合わせる為、図2aのようなアルカリ現像型DFR製品も取り揃えている。

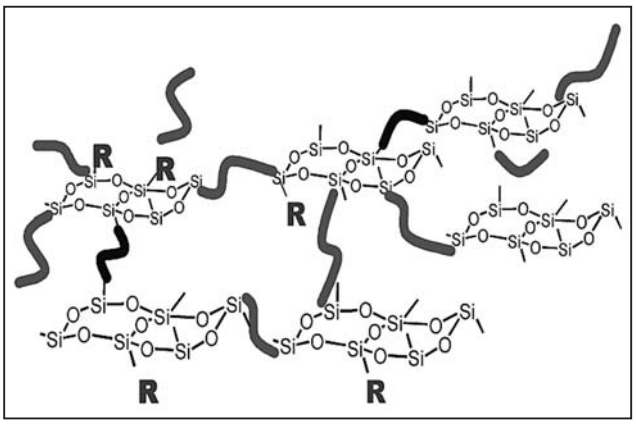

図1：アデカNHSの化学構造

表1．ラインナップ

製品名	反応系	硬さ（ショアA）	用途例
FX-T1210	熱	20-30	LED封止
FX-T3501		>70	透明絶縁材
FX-V8331	UV+熱		ポジ型フォトレジスト
FX-V5200	UV	20-30	透明粘着材
FX-V5400		>70	レンズ，光導波路

図2a：DFR製品

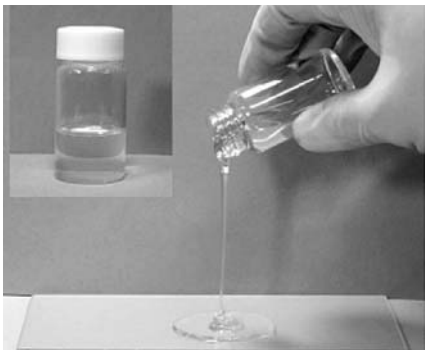

図2b：液状製品

3．アデカNHSの応用事例について

熱硬化型（FX-Tシリーズ）は150～450℃で加熱硬化し、高い耐熱性と透明性を持ちながら、かつショアA硬度20の柔らかい物からショアD硬度65のリジッドな物まで幅広い物性を持たせる事が可能で、LED封止材、耐熱レンズ材料等に適用できる。図3aはFX-T1210の硬化物の例で、図3bはFX-T174を用いたレンズの試作例である。

ネガUV反応型（FX-V5000シリーズ）は、スピンコーター、スリットコーターで塗布できる他、ドライフィルム加工した製品やKOH系アルカリ水溶液で現像できる品種も取り揃えており、LCDカラーフィルター用オーバーコート、タッチパネル用レジスト、光導波路、光ファイバーなど各種用途へ適用できる。図3cは、PMTコネクタ付光導波路の試作例である。

ポジUV反応型（FX-V8330シリーズ）は、TMAH系アルカリ水溶液で現像できる永久フォトレジストで、アウトガスが少なくプラズマ耐性が高いことからLCDパネル用平坦化膜やパッシベーションに適用できる。図4は、FX-V8331を使用したLCDアレイ基板のイメージ図である。

図3a：FX-T1210硬化

図3b：FX-T174のレンズ試作

（富士高分子㈱殿ご提供）

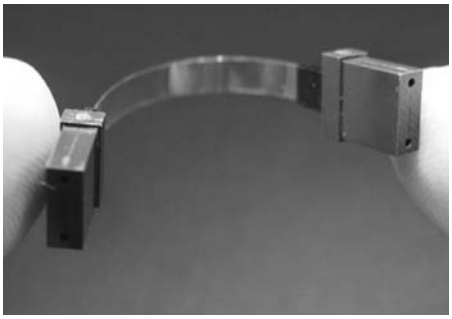

図3c：PMTコネクタ付光導波路の試作

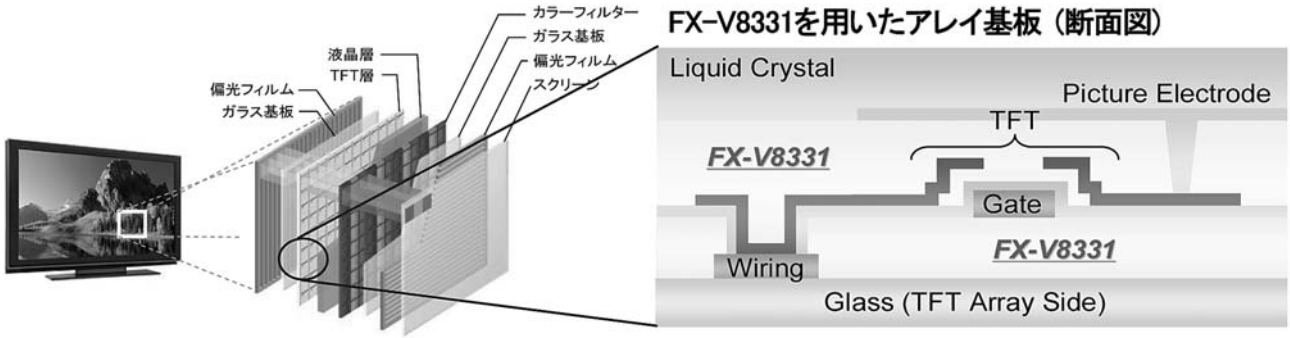

図4：FX-V8331を用いたLCDアレイ基板の例

4．プリンタブルエレクトロニクスへの応用研究～有機半導体の試作と評価

ゲート絶縁材および封止材としてアデカNHSを用いた場合の有機半導体素子の特性について、千葉大学（工藤一浩教授）と共同で評価を行っている。有機半導体としてポリチオフェン及びペンタセン、アデカ NHSとして熱硬化型FX-T3501及びネガUV反応型FX-V5500を用いたTFT素子及びCMOS素子を試作し、半導体特性として絶縁特性、出力特性（Ids-Vds）、伝達特性（Ids-Vg）を測定し、有機半導体素子として動作可能である事が確認されている。

5．おわりに

オーガニック（有機化）という言葉が一時流行したが、工業材料における有機化とは有機合成材料を用いた大量生産、低コスト、軽量化、高強度化…つまり「鉄やガラスをプラスチックに換えて安くて高性能な製品を作る方法」と言い換えられる。

当社は、水酸化ナトリウムという無機薬品のメーカーとして1917年に誕生した古い会社だが、現在まで生きて来られたのはプラスチック用添加剤やエポキシ樹脂、界面活性剤などの有機薬品へと展開できたからである。無機から有機への材料転換で、当社の係わってきた分野はごく一部だが、様々な産業が同じプロセスを踏んでおり、エレクトロニクスだけが例外と言う事は有り得ない。液晶ディスプレイには既にガラスに代わる透明絶縁樹脂が使われており、更にその適用範囲を拡げようとしている。そして同じ技術を、太陽電池やELにも応用できる可能性がある。また有機材料の柔らかさが新しい市場を作り出すとも言われており、次世代の日本を支える産業へと発展する事を期待したい。

【会告】

【第184回講演会・例会】

会期：1月26日（水）13時～17時

会場：大阪科学技術センター　405室
　　大阪市西区靱本町

テーマ：『UV硬化材料の光学材料への応用』

1．光学材料用UV硬化樹脂の動向
　　東亞合成　佐内康之氏

2．光学系接着剤－ UV-LEDの利用の現状と展望
　　電気化学工業　渡辺淳氏

3．高屈折率プラスチック用有機－無機ハイブリッドUVハードコートの原理と展望
　　三井化学　中山徳夫氏

4．UV硬化を利用するモスアイフィルムの開発
　　三菱レイヨン　魚津吉弘氏

5．レーザーで硬化するフォトポリマー：ホログラムメモリー用記録材料の開発と展望
　　共栄社化学　池田順一氏

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23年度総会ご案内】

下記の通り平成23年度フォトポリマー懇話会総会を開催いたします。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　山岡亞夫

日時：4月14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22年度事業報告承認の件
2．平成22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23年度事業計画および予算案承認の件
4．その他

編集者　坪井當昌　　2011年1月5日発行
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/