

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.71 July 2015



次世代リソグラフィと レジストの研究開発に期待すること

大阪大学工学研究科 特任教授（常勤）、産業科学研究所 招聘教授

田川 精一

半導体産業は多少の変動はあっても世界的には順調に成長し、IoTをはじめ未来の情報化社会を支えるための必須の産業である。日本の半導体企業は頑張っている。マスクとレジストでは日本が世界でトップシェアを誇っている。特に世界の半導体トップメーカーが内製部門を持つマスクと異なり、日本のレジストメーカーは名実共に世界で圧倒的なトップシェアを誇っている。露光装置を除く装置に関しても日本メーカーは非常に健闘している。ただ、最先端の半導体デバイスを製造する半導体メーカーの衰退は今後の日本の製造業にとって致命的な問題にならないのかと心配をしている。半導体製造の最も大きなコストを占めるのはリソグラフィである。次世代リソグラフィ（NGL）の本命とされながら実用化が遅れていたEUV（極端紫外線）リソグラフィ（EUVL）がいよいよ量産に向けて急ピッチで進むことになりそうである。今までは、個々の企業が1～2台のEUV露光装置を実験的な用途に発注する程度だったのが、世界最大の半導体メーカーであるIntelと想定されるASMLの米国の主要顧客企業が量産用のEUVリソグラフィ装置を最低でも15台納入する契約を締結したと2015年4月末にASMLが発表した。最近、ASMLのEUV露光装置の性能を積極的に発表して最も前向きと思われた世界最大の半導体ファブリーメーカーである台湾TSMCでなく、製造プロセスに関しては石橋を叩いて渡る企業が珍しく先頭を切ってEUV露光装置の量産プロセスへの導入に踏み切ったことが注目されている。1台120億円以上するEUV露光装置を1企業で最低15台発注契約を結ぶということは、量産プロセスにEUV露光装置を

導入する目途がついたことを示している。最近、急速に出力が改善されているEUV光源の進歩が最大の要因と考えられているが、最先端の半導体チップの製造に必要とされるスループット（単位時間当りの製造ラインの処理能力）を実現するには光源の出力はまだ不十分なので、量産プロセスにEUV露光装置を導入する目途がついた決断の根拠にも関心が持たれている。今回の量産機の大量発注を受け、TSMCは当然として、Samsung Electronics、GLOBALFOUNDRIESなども大きな影響を受けると思われる。ロジックでの7nmノードで初めて電離放射線であるEUVを用いるリソグラフィが半導体の量産プロセスに導入されることになる。もちろん、さらなる加速要因が加われば、7nmノードでの導入がより確実になり、10nmノードでも途中で導入される可能性も出て来る。

EUVLの量産プロセスへの導入の大きな遅れと、その間を補完してきた液浸ArFリソグラフィとダブルパターンニングの組合せも微細化の進行とともに、パターンニング数を増やすマルチパターンニングにする必要が出てきて、工程数とマスクの枚数が増え、近接効果補正等も非常に複雑になり、非常に高コストプロセスになることが明白になってきている。このような状況下で、ナノインプリントリソグラフィ（NIL）とか、Directed Self Assembly（DSA）などの新しい技術を半導体の量産に応用できないかという提案がたくさん出てきている。微細加工プロセスの高度化・インライン化が進み、企業と大学との間の研究開発に大きな隔たりが出て、この分野での大学の研究者が減少していたので、古くからの研究者の再加入も含め、新しい研究者が増

えて活気が出てきたことは喜ばしい。SPIE等の半導体の量産プロセス技術が中心になり、ほとんど企業の研究者だけになっていた学会にも多くの大学の研究者が再び参加するようになり、半導体の量産プロセス技術の略号だらけの議論でなく、多様な視点からの基本的で分かり易い議論もできるようになってきたことは重要で、非常にプリミティブな質疑も出るようになったことは多少微笑ましいが、多様な視点からの議論が重要なことを再認識させられる。

EUVLの最大の課題であったスループットは、EUV光源の強度とレジスト感度とで主に決まるので、両者は相補的な関係にある。EUV光源強度が足りないのであれば、レジスト感度を高感度化すればよいわけだが、解像度、ラフネス、感度の間にトレードオフの関係があり、他の性能を損ねることなく、レジストの高感度化を行うのは大変難しい課題である。そのため、トレードオフに支配されている反応を用いない、もしくはトレードオフと関係ない部分を改良する試みが盛んに行われている。非化学増幅型レジストや化学増幅型レジストでも広く用いられているポジ型の現像でなくネガ型の現像(NTD)を行うなど、多くの試みがなされている。EUV光源の強度の改善がEUVLの実用化にとって非常に重要であるが、強度の強い光源が実現しても、レジスト材料の地道な改善が引き続き重要であるし、非常に大きな変革が出ることも期待される。

EUVLが半導体量産プロセスに導入されても、現在の量産プロセスである液浸ArFリソグラフィとダブルパターンニング・パターンニングの組合せで養われた技術やDSAをはじめとする新しい技術も移行期に併用されるのみだけでなく、引き続き、EUVLが主プロセスとなっても利用されると思われる。また、非化学型

レジストやNTD等の試みも継続されると思われる。EUVLの実用化後、数世代に渡って、ムーアの法則が維持できる可能性が出てきたことは大きいと思われるが、今までのように光源、露光装置を開発し、それに合ったレジストを開発するという、企業間のみ連携による開発パターンだけで大丈夫なのかという心配もある。EUVLが他の技術よりコスト競争力のある製造技術だというだけでなく、今までもそうであったがムーアの法則を持続できるような革新的な仕組みを半導体製造プロセスに新たに導入することが、ムーアの法則を持続させるために必要なのではないと思われる。そのためには、半導体の量産プロセスでも、産業界の中での緊密な連携による研究開発だけでなく、大学とかで生まれたアイデアや特許を使う、それも企業だけで実用化するのではなく、産学で連携して行うとか、コアとなるアイデアを発展させるためには大学内外の基礎研究者間の非常に親密な連携も半導体産業界が有効に利用する時代が来るのではと思う。これだけ高度化した製造技術では大きな進歩には独創的なアイデアが必須であるが、それを実用化するための企業の努力も大変なものになるので、大部分は企業が担うとしても、一部の新しい部分や非常に基礎的な部分については企業だけで行うのではなく、産学の非常に高度で親密な連携や独創的なアイデアをさらに大きく発展させるための異質の基礎研究者間の親密な連携を企業側がうまく利用することも有効になると思う。今後、ますます高度化してゆく次世代リソグラフィ開発と最先端のレジストの研究開発に、いろいろな新しいアイデアや仕組みが取り入れられて行くことを期待したい。

【研究紹介】

Photoinduced Copper Catalyzed Azide-Alkyne Click Chemistry: A Versatile Route to Macromolecular Synthesis, Photolithography and Coatings

Istanbul Technical University, Department of Chemistry, Maslak 34469, Istanbul, Turkey
Professor Yusuf Yagci

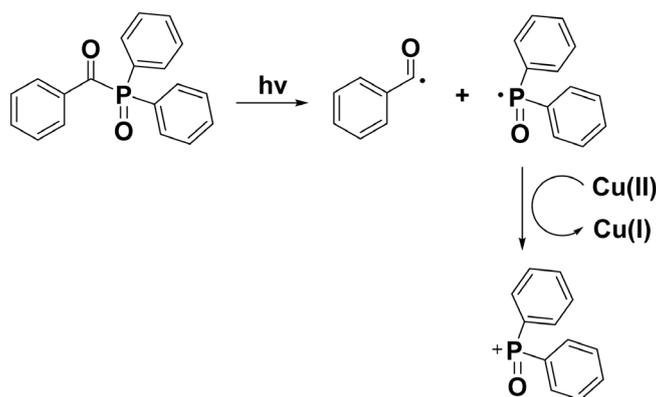
Conventional methodologies for phototechnologies and photomaterials usually involve photoinitiated polymerization which is a chain process initiated by light and both the initiating species and the growing chain ends are radicals or cations and, in some cases, anions or weak bases. A wide range of photoinitiators for all modes of polymerizations acting at a broad wavelength array have been developed and successfully used in variety of applications.¹

Copper Catalyzed Azide-Alkyne Click Chemistry (CuAAC) is an ideal approach for macromolecular, material and biomolecular sciences due to their high yield, limited side reactions, and modularity.²



Scheme 1. General presentation of "Click" chemistry.

We have recently reported^{3,4} that CuAAC can be synchronized by UV light through photochemical reduction of copper(II) to copper(I). It was also shown that photochemically generated free radicals⁵ and excited polynuclear aromatic compounds⁶ also facilitate electron transfer process providing favorable thermodynamic conditions are achieved. Typical photoreduction of the Cu(II) into Cu(I) is presented in Scheme 2 on the example using (2,4,6-trimethylbenzoyl) diphenylphosphine oxide (TMDPO) as the oxidizable free radical source.



Scheme 2. Photochemical generation of Cu(I) by TMDPO

It was also demonstrated by Bowman and co-workers⁷ that the comprehensive spatial and temporal control of the CuAAC reaction using standard photolithographic techniques by photochemical reduction of copper(II). Potential photocuring applications were also tested by using multifunctional azides and alkynes.⁸ The described approach facilitated temporal control of the polymer formation, and upon visible light irradiation, a highly crosslinked, high glass transition temperature polymer with extensive triazole linkages was formed from low molecular weight, nonviscous monomer resins.⁹ The concept was further extended¹⁰ to obtain yield novel block copolymers with the ability for cell adhesion by one pot photo-induced sequential CuAAC and thiol-ene click reactions.

References

1. Yagci Y, Jockusch S, Turro NJ, *Macromolecules*, 2010, 43, 6245
2. Binder WH *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 951.
3. Tasdelen MA, Yagci Y. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 6945
4. Tasdelen MA, Yagci Y, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 5930
5. Tasdelen MA, Yilmaz G, Iskin B, Yagci Y, *Macromolecules*, 2012, 45, 56
6. Yilmaz G, Iskin B, Yagci Y. *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, 215, 662
7. Adzima BJ, Tao Y, Kloxin CJ, DeForest CA, Anseth KS, Bowman CN, *Nature Chem.* 2011, 3, 256
8. Sandmann B; Happ,; Vitz, J; Hager, MD; Burtscher P, Moszner N, Schubert US, *Polym. Chem.* 2013, 4, 3938
9. Gong T, Adzima BJ, Baker NH, Bowman CN, *Adv. Mater.* 2013, 25, 2024
10. Doran S, Murtezi E, Barlas FB, Timur S, Yagci Y. *Macromolecules*, 2014, 47, 3608

【会告】

【第25回フォトポリマー講習会】

会期：8月19日(水)～20日(木) 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4-2-2

協賛：日本化学会

プログラム

I 基礎編(8月19日)

- 1) フォトポリマーの光化学
東京理科大 青木健一氏
- 2) フォトポリマーの材料設計
信州大学 上野 巧氏
- 3) 光酸発生剤の基礎

サンアプロ(株) 清家英雄氏

- 4) フォトポリマーの特性評価
リソテックジャパン(株) 関口 淳氏

II 応用編(8月20日)

- 5) 微細加工用レジスト
兵庫県立大学 渡邊健夫氏
- 6) コーティング分野におけるフォトポリマーの役割と設計
荒川化学工業(株) 澤田 浩氏
- 7) ウエハーコート用感光性耐熱材料
日立化成デュボンマイクロシステムズ(株) 大江匡之氏

- 8) 光硬化型接着剤および光アニオン硬化の接着剤への活用
スリーボンドファインケミカル(株) 桐野 学氏

- 9) トピックス マイクロ波成形の各分野への応用
(株)ディーメック 水野善久氏

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(申込締切：8月6日)

【見学会・第211回講演会】

会期：9月9日(水)

見学先：王子ホールディングス(株)

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。

【第212回フォトポリマー講演会】

会期：10月14日(水)

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4-2-2

テーマ：『EUVリソグラフィ』

参加費：会員：1社2名まで無料、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)

【平成27年度総会報告】

日時：2015年4月24日(金) 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：36名(委任状8名含む)

議案：

1. 平成26年度事業報告承認の件
2. 平成26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27年度事業計画の件
4. 平成27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 小関健一

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

千葉大学大学院融合科学研究科 情報科学専攻 画像マテリアルコース内

電話/FAX 043-290-3460

URL：<http://www.tapj.jp/>

2015年7月1日発行