

第 60 回 UV/EB 研究会 聴講記

標記研究会は平成 27 年 9 月 18 日（金）午後 1 時半から 5 時半まで住友クラブにおいて、廣木 章博氏（日本原子力研究開発機構）、近藤 孝文氏（大阪大学産業科学研究所）、岡村 晴之氏（大阪府立大学）、渡邊 健夫氏（兵庫県立大学）の 4 名の講師をお招きして開催した。座長は前半 2 件を、大島 明博氏（大阪大学）、田川 精一氏（大阪大学）後半 2 件を工藤 宏人氏（関西大学）にお願いした。なお、講演会終了後、4 名の講師の先生を囲んで技術交流会を行った。

1. 放射線橋かけ技術を活用したポリマーゲル線量計材料の開発

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門
量子ビーム応用研究センター 廣木 章博

廣木講師の所属する高崎の研究所では新しい研究棟・事務棟が完成し、部門の改編も行われた。講演では最初にそのことを紹介した後、講演者が開発に関与してきたポリマーゲル線量計について講演した。

厚生労働省発表の人口動態統計では、日本人の 2 人に 1 人はガンに罹患し、3 人に 1 人はガンで亡くなることが示されている。現在、ガンの治療には化学療法（抗がん剤利用）、外科療法（手術）、放射線療法がガンの病態に応じて、単独あるいは組み合わせて行われている。放射線療法は低侵襲性の療法であるが、従来の手法ではガン患部周辺の正常組織への影響が避けられなかった。近年の放射線治療装置の高度化に伴って、ガン患部の形状に即した放射線照射治療が可能となってきている。その際に実際の照射に先立ち、治療計画通りの線量分布の照射が行われることが出来るかどうかを人体のモデルと線量計によって検証を行う。線量計には電離箱やガフクロミックフィルムが使用されてきたが、これらは 1 次元や 2 次元の線量評価ツールであり、ガン患部照射の場合のような 3 次元形態に対する線量評価は困難であった。その困難を解決する手法として期待されているのがポリマーゲル線量計である。ポリマーゲル線量計は文字通りゲル状の



図 1 講演中の廣木講師

材料が放射線被ばくに伴い、ゲル中に分散したモノマーがラジカル重合し、それらが凝集することにより白濁する程度を測定することによって線量評価する方法である。従来のポリマーゲル線量計はマトリクスにゼラチンゲル、モノマーとしてアクリルアミドやメタクリル酸が使用されてきた。しかしながら、ゼラチンゲルは熱に弱く軟化しやすく、またモノマーとして用いられている薬品は有害な化学薬品であり、線量評価にも X 線 CT、MRI などの大型装置を要するという難点があった。そこで講師らは化学的に安定なマトリクスとして放射線架橋ゲル、モノマーは低毒性でかつ水溶性、照射に伴って生成するポリ

マーは水に不溶性で治療に使用される 2Gy 程度の線量に应答した白濁を生ずる材料を探索した。マトリクスには原研が開発したセルロース系ゲルを用いた。最終的には最も透明性に優れ、食品添加物としても認められているヒドロキシプロピルセルロース (HPC) を選択した (図 2)。これを水に溶解してペースト状材料をプレスして 1mm 厚に成膜し、2MeV 電子線を 10kGy 照射して放射線架橋ゲルを

ゲルの選択(透明性)



図 2 ゲル候補材の光透過率の比較

作成した。HPC の水溶液濃度、照射線量は線量計として最適になるように実験的に決定した。

モノマーには 14 種の候補の中から組成を変えて試作実験を行い、最終的には HEMA, 9G を採用し、さらに脱酸素剤として THPC を添加した水溶液を用いた。線量計としては乾燥 HPC ゲルをモノマー水溶液に浸漬し、得られた膨潤 HPC ゲルを真空パックした。三次元線量分布測定用にはこの膨潤 HPC ゲルをガラスバイアル瓶中に積層して作成した。試作したポリマーゲル線量計に対してガンマ線、X 線、重粒子線照射を行い、白濁度を吸光度測定によって評価した。図 3 は HIMAC で行った炭素線照射の試験結果の一例で、試料の中心部が白濁していることが分かる。

現在、この試作品をベースに群馬県で地域コンソシアムを作り実用化に向けた開発研究を進めているとのことである。

座長の 大島先生からは、日本赤十字社の輸血用血液の照射線量評価には現在国外の製品が使用されているようなので、同社に話をもち込んだらどうですかとのコメントがあった。

3次元線量分布評価に向けて(1)

1. 立体形状ゲル線量計の試作
ゲルシートをガラス容器内に積層することで作製

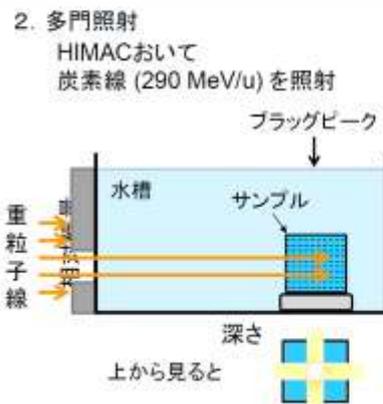


図 3 立体形状ゲル線量計の試作例

2. 放射線はどのように高分子を壊すのか？

—フェムト秒パルスラジオリシスを用いた高分子モデル化合物の放射線分解の解明—

大阪大学産業科学研究所 ナノ極限ファブリケーション研究分野 助教 近藤 孝文

講演に先だって座長の田川教授よりこの研究の重要性について簡潔な紹介があった。高分子の放射線分解の基礎過程を明らかにする手法として従来の放射線を使用する手法では、ピコ秒より短い時間内での初期過程の観察を行う手法がなく、ごく初期の過程に関しては類推にとどまっていたと言える。近藤講師らの研究は、フェムト秒の電子線パルスラジオリシスによって実験的にその知見を得ることを可能にしたものである。また、講演で述べられるドデカンは核燃料再処理の際に使用される物質であり、強い放射線照射を受けることから、その放射線化学反応の知見は極めて重要であるとの指摘があった。

次世代半導体の一層の微細化の要求を受け、フォトレジスト材料の処理光源はUVからEUVへ移行する過程で、材料の照射に伴う挙動の知見は一層重要である。放射線による化学反応を観測するパルスラジオリシスはパルス放射線を材料に照射し、そのビームと同期する分光用ビームの過渡吸収測定によって、誘起される活性種の濃度変化を直接観測する。講演ではフェムト秒パルスラジオリシスシステムの構築と、それを用いたドデカンにおける放射線化学反応の初期過程でのジェミネートイオン再結合の知見を得た結果を述べ、それが如何なる役割を果たしているかを紹介した。

講師らの研究グループの強みは非常に短いパルスの電子流を得る技術を有していることである。10年程前に得た98fsは当時世界最短であったが、現在はやはり世界最短の10fsのパルス電子流を得るところまで進化している。ただこのビームはまだパルスラジオリシス実験に使用する段階には至っていない。

今回の実験では電子線照射はフォトカソードRF電子銃加速器と磁気パルス圧縮器を用いてパルス幅500fs、電荷量1nCのパルス電子線を大気中で石英セル中の試料に照射した。一方、分析光は



図1 公演中の近藤講師

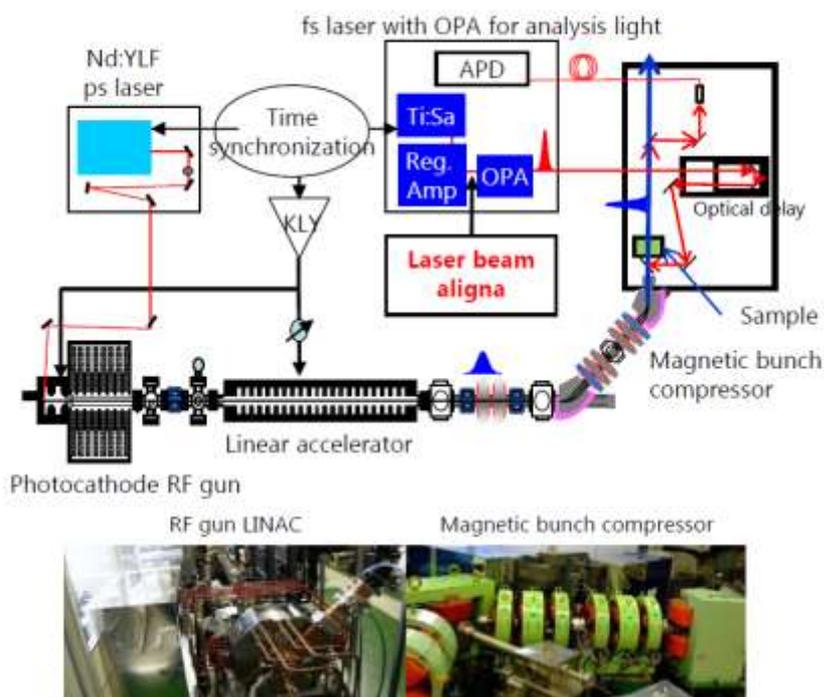


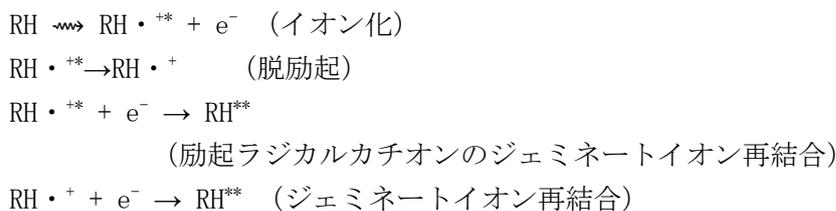
図2 フェムト秒パルスラジオリシスシステム

チタンサファイアフェムト秒レーザーを光パラメトリック増幅器により波長変換後、光学遅延路を通して電子線と同軸に入射、バンドパスフィルターによって分光した。図2はそのシステム図である。

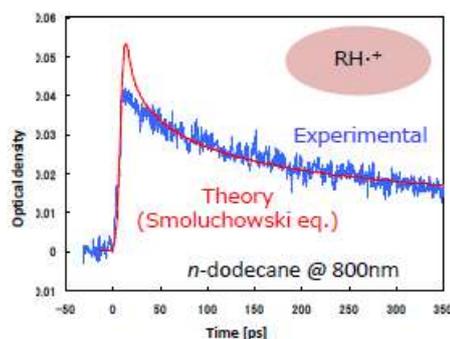
直鎖アルカンであるドデカンは最も簡単なポリエチレン様高分子のモデル化合物であり、レジストパターン形成、耐放射線材料開発、グラフト重合による新規機能性材料創製のための架橋点生成研究など放射線化学初期過程と、アルキルラジカル生成過程の知見を得る最適のモデル材料と考えられる。電子線を照射するとドデカンはイオン化されて励起ラジカルカチオンと電子が生成される。はじめに行った 800nm

での実験では四塩化炭素やトリエチルアミンなどの電子捕捉材やカチオン捕捉材を添加した場合の時間挙動や吸光度の実験から添加による変化が観測された。電子捕捉材である四塩化炭素 1M 溶液では減衰は遅くなり、ピーク吸光度は増大し、カチオン捕捉材のトリエチルアミン 1M 溶液では減衰は速くなり、ピーク吸光度は顕著に減少した。これらの過渡吸収変化の挙動はラジカルカチオンの前駆体が存在することを示唆する。

従来のピコ秒パルスラジオリシスの実験ではアルキルラジカルは時間分解内で高速に生成し、ジェミネートイオン再結合に対応する数 100ps からナノ秒までの時間領域でのアルキルラジカル生成挙動は観測されておらず、放射線化学反応初期過程と分解過程の関係は未解決であった。図3は従来のラジカルカチオンの実験結果と理論との初期における不一致を示しており、当時は実験の時間分解能が不足と考えられた。今回の研究結果では励起ラジカルカチオン(RH・*)を提案し、従来の実験結果は正しく、理論に励起ラジカルカチオンが考慮されていなかったことが、原因であることが分かり、長年の問題点が解決した。それらの過程は次のスキームで説明できる。



これらの結果は、講師らのグループがフェムト秒電子線パルスラジオリシスの開発により、従来の手



Ref. A. Saeki et al., Radiat. Phys. Chem., 62,319 (2001)

図3 放射線化学初期過程における理論と実験との不一致

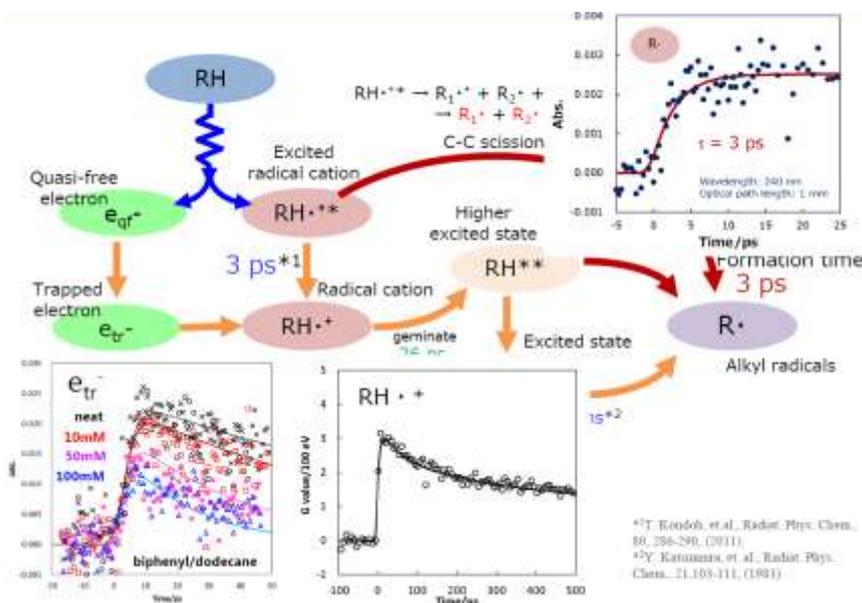


図4 ドデカンの放射線化学のまとめ

法では実験的に観測されなかったドデカンの放射線化学初期過程と分解過程の測定を初めて可能にしたという点で注目される。これらの情報は、一層の微細化が要求されているフォトレジスト材料の照射初期過程が明らかになったことにより、材料開発の重要な手がかりと言えよう。新規の実験手法のブレークスルーの賜物であろう。

(大嶋隆一郎記)

3. 高精度スクリーン印刷用フォトレジスト材料

大阪府立大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 応用化学分野 准教授 岡村 晴之

近年の電子機器や通信機器の小型化・高集積化に伴って、更なる微細な回路形成手法が要求されている。微細回路形成の手法としてはフォトリソグラフィ、インクジェット法、スクリーン印刷法などが知られているが、今回の岡村講師の講演はスクリーン印刷用フォトレジスト材料に関する話題であった。スクリーン印刷法のイメージとして冒頭で嘗て家庭での年賀状印刷で一世を風靡した「プリントごっこ」を思い出して下さいと話された。講演を聞くとなるほどと合点があった。スクリーン印刷法自体は一般的な印刷法であるが、電子回路製法に適用した場合には高アスペクト比が可能で、低抵抗、量産性、コスト、環境負荷などの点で他工法に比して高い評価を受けているとのことである。実際に一部メーカーでは積層型セラミックコンデンサ製造に应用している。高アスペクト比のプリントという観点からは最近のブームである 3D プリンティングが思い浮かぶが、講師の関係する分野ではその用語はあまり使われず光造形という言い方が一般的である。図 2 にフォトレジスト法とスクリーン印刷法の工程図を示す。



図 1 講演中の岡村講師

フォトレジスト法では銅板のエッチング工程があり、廃液処理や資源の環境負荷の問題を伴うが、印刷法では設計回路を銀ペーストなどで必要な部分のみを印刷するだけなので、環境負荷が小さく生産性が高いという利点がある。然しながら、一般的なフォトレジスト法ではレジスト材料は薬液に対して強度があれば良いのに対して、スクリーン印刷

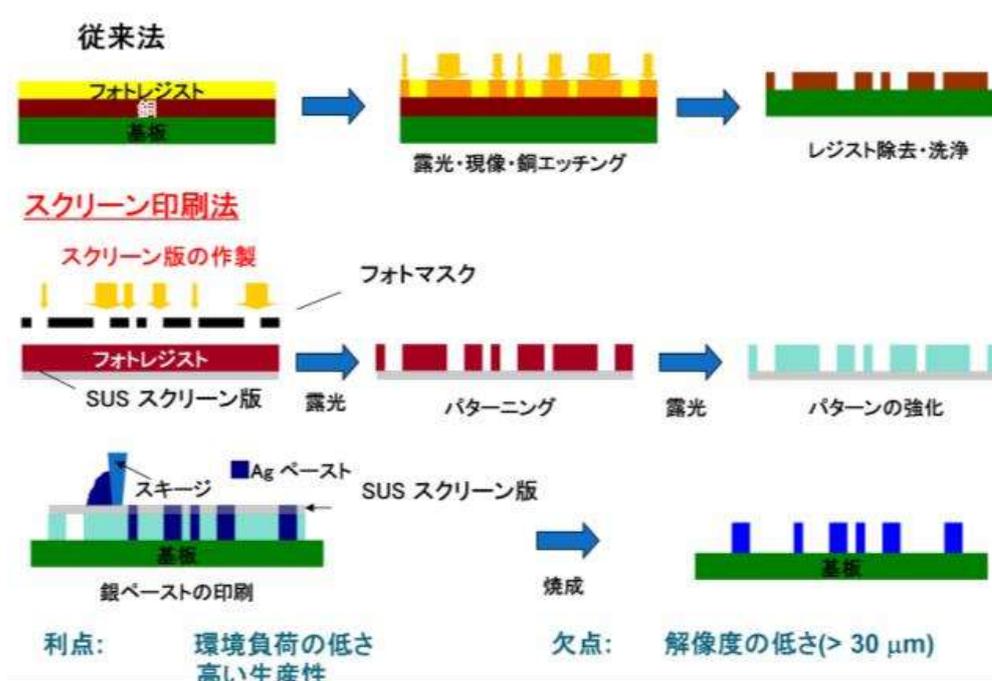


図 2 細線印刷回路作成における従来法とスクリーン印刷法との比較

では版となるレジスト材料が印刷工程に伴う機械的負荷にも耐える強度が要求され、化学的・機械的に過酷な状況におかれる。光照射によって硬化するネガ型レジスト剤を使用する従来の手法では、線幅が $30\mu\text{m}$ 以下のスクリーン版を製造することは困難であった。その理由は材料のポリビニルアルコールの親水性が高く、強度を上げるために架橋処理を行っても膨潤に伴うパターン崩れを完全には阻止出来ないためである。

今回は特に近年要求されている $10\sim 20\mu\text{m}$ のパターンを実現すべく、講師らが行っているポジ型レジスト剤の開発について講演した。ポジ型では光照射を受けた部分のみを溶解させるので、微細化が可能であるが、レジスト材料の強度は必ずしも高くない。そのため実用化にはレジスト強化のための仕掛けが必要となることを強調した。講演では原料となるベースポリマー、光酸発生剤、光ラジカル発生剤の探索に加えて強化材としてチオールが印刷耐性に有効であることを紹介した。まず光源については現在は未だ価格の安い水銀ランプが使用されているが、近い将来これは LED に移行するだろうと指摘された。輝線スペクトルを有する水銀ランプでは、材料の選択には光源とのマッチングを図ることが重要である。最初のパターン露光に 365nm (i 線) の紫外光を用いるので、光酸発生剤には 365nm の紫外光により酸を発生して現像可能となる材料が要求される。現実はこの条件に合致する市販品は少ない。材料としてはオニウム塩型と非オニウム塩型があり、非オニウム塩型は酸は弱い、様々な性質を付与できる。講師らが新規に開発した BA0BE はこの条件に合致した材料である。光ラジカル発生剤としてはその後の 254nm の光露光によってラジカルを発生し架橋剤硬化に寄与する材料が必要である。架橋剤にはウレタンジアクリレートと汎用多官能アクリレートの組合せが有用であるが、さらに多官能チオールを共架橋剤として使用するとスクリーン版の機械的強度を向上させることが出来た。講演の中では多彩な候補化合物に対する詳細な研究結果を紹介した。

実際の工程ではスクリーン材であるステンレス (SUS304) 基板上にフォトリソ剤を塗布、マスクを置いて 365nm の紫外線を照射、アルカリ水溶液で現像してレジストパターンを得る。その後 254nm の紫外光照射で発生する光ラジカル剤の作用で架橋剤の架橋処理を行ってパターンを強靱化する。講師らが開発した材料では実験的にラインスペースが

$6/6\mu\text{m}$ のパターンが達成できた。得られた材料の試験として連続印刷での耐久性評価を行った。回路用スクリーン印刷機 MT-550TVC による 2000 ショット後のパターンには図 3 に示すようにレジストエッジ部の欠けや割れは認められなかった。

講演の中では相当数の化合物とその役割について詳細に議論されたが、物理系の筆者にはそこまでご紹介出来る能力がないので、興味のある方は直接岡村講師にご相談いただきたい。

(大嶋隆一郎記)

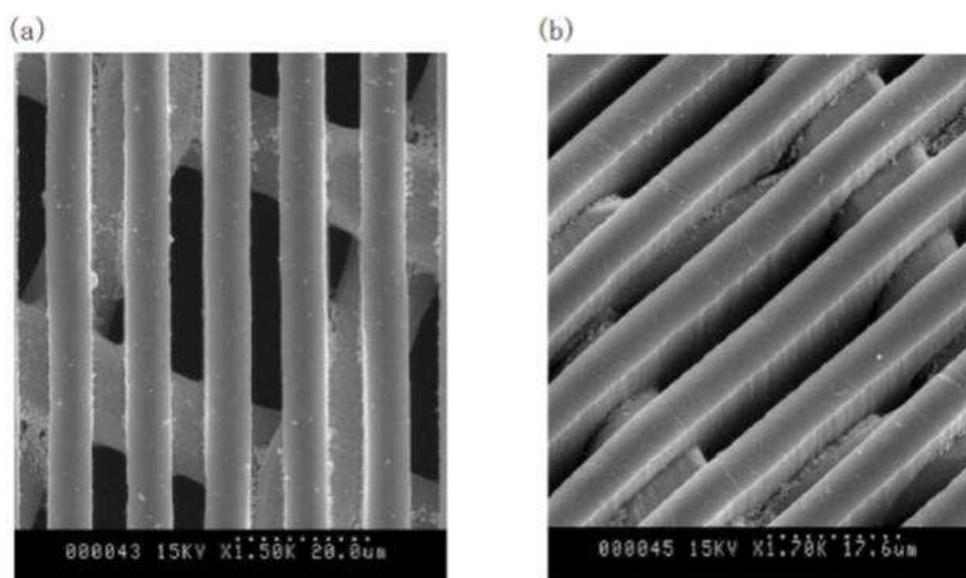


図 3 MT-550TVC による 2000 ショット後のパターン (SEM 像)

4. ニュースバルに於ける EUV レジストの開発

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所
 極端紫外線リソグラフィ研究開発センター 教授 渡邊 健夫

電子デバイスの技術革新は目覚ましい。極端紫外線リソグラフィ (EUVL) 技術は 2017 年に 16nm 線幅の量産技術として用いられ、2020 年には 10nm が期待されているようである。

講演は兵庫県立大学の紹介から始まった。今更ながら神戸市のポートアイランドから西播磨までキャンパスが広く分布していることを感じた。それに続いて大学で行われてきた半導体リソグラフィに関するハードから材料に至る開発研究の一連の流れを詳細に紹介した。図 2 にそれを簡潔にまとめている。講演は 1) 研究所・ニュースバル・研究室の紹介、2) 微細加工の重要性、3) ニュースバル及び国プロによる EUVL 開発、4) EUV 光による二／四光束干渉露光系の開発、5) In-situ エリプソ法によるアウトガス評価、6) 軟 X 線吸収分光による EUV レジストの反応解析と盛り沢山の話題であった。また兵庫県立大学では平成 27 年 4 月から大学院工学研究科に「材料・放射光工学専攻」が設立され、我



図 1 講演中の渡邊講師

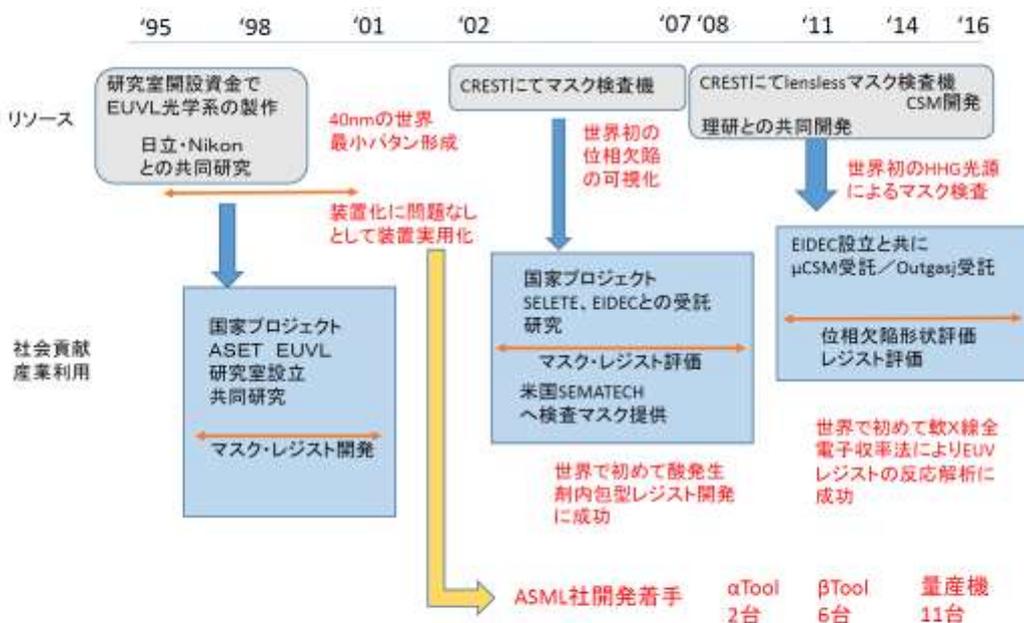


図 2 兵庫県立大学における EUVL 研究の歴史

国で初めての放射光分野の専攻科がスタートしたとのことで、専攻科の設立はむしろ遅いくらいという印象である。

講師が直接関係する研究の開始は西播磨の高輝度放射光施設 SPring-8 に隣接したニュースバル放射

光施設での EUVL 技術の開発に遡る。さらに 2008 年 10 月に EUVL 技術開発を促進するために、同大学高度産業科学技術研究所に極端紫外線リソグラフィ研究センターが設置され、以後センターが保有する装置などを一般ユーザーに開放して EUV レジスト材料開発、評価系の開発、マスク欠陥検査技術の開発を進めてきた。近年は採算を得るには 30cm 径シリコンウエファを時間当たり 130 枚処理することが要求されことから、講師らが行っている研究が極めて重要な立ち位置にあることが理解出来た。

EUVL 技術の主な課題は 1) EUV 光源開発 (高強度で安定)、2) レジスト開発 (高感度、高解像、低線幅粗さ (line width roughness)、低アウトガス)、3) 無欠陥マスクと検査技術開発 とのことであり、兵庫県立大学 EUV リソグラフィ研究開発センターではそれらに何らかの形でコミットしており、とりわけ 2)、3) について精力的な研究が行われている。

講演の内容があまりにも多岐にわたっていたので、要点のみをここでは記すことにする。EUV 光源に関しては強度を上げて生産量を増すために 250W がユーザーサイドからは要請されているが、現実にはようやく 120W に到達できた程度である。半導体分野での世界市場の伸びは極めて大きい、日本は少し元気のない状況にある。その中で装置メーカーと材料の分野で日本は頑張っている、そこを何とか伸ばしたい思いがある。コンピュータの演算速度を上げるにはメモリなどの速度を上げる必要がある。集積度の向上、処理時間の短縮、消費電力の削減のために、従来の MOS FET のサイズを縮小させるだけでは限界があり、近年は限界の無い抵抗変化メモリなどの転換が検討されている。サイズに関しては横方向のみならず縦方向へも積む三次元実装の動きもある。また日本のカメラ技術はまだ世界をリードしているので、放射光の明るいコヒーレントビームを生体にあてて、サイズの大きい CCD デバイスで高次の回折光までをカメラで取り込み、その再構成から生体組織観察が可能であることを確認したので、医療への拡大も考えているそうである。

半導体リソグラフィに関してはバルク基板マスクを用いてレンズを使用することなく縮小投影機能による微細化と、コスト面から複数世代に渡って供用可能な技術であることが要求される。世界最大の半導体露光装置メーカーの ASML 社は 2015 年 2 月に 90W 光源使用で 12 インチウエファを 24 時間で 1022 枚露光を実現したとプレスリリースした。因みにこの装置は 1 基 130 億円で、F22 戦闘機とほぼ同価格である。米国の半導体チップメーカーはすでに複数台の納入契約を結んでいるそうである。兵庫県立大学ではニュースバル放射光施設の 3 本のビームラインに各種の評価装置を設置して EUVL 技術開発の加速を図っている。そのためには国プロとも連携して EUV 光による二／四光束干渉露光系開発、in-situ エリプソメトリによるシステムのアウトガス評価、軟 X 線分光による EUV レジストの反応解析を進めている。例えばシステムに使用するモーターからのアウトガスが、リソグラフィ材料からのアウトガスの情報をマスクするため、アウトガスの低いモーターに変更するなど、現場でないとは分からないことにも言及した。最後にものづくりにおける放射光科学と計算科学との連携の重要性を指摘された。これは学内に放射光施設と大型計算機「京」を利用可能な環境にある兵庫県立大学ならではの実感であろう。

内容が多岐にわたり、完全に理解は出来なかったが、兵庫県立大学が我国の半導体産業牽引の担い手として大変頑張っておられることが良く分かる講演であった。

(大嶋隆一郎記)

放射光利用と計算科学

- ・放射光は、軟 X 線領域と硬 X 線領域に分かれる。
- ・一般に無機物質は、軽元素と重元素の化合物であることが知られている。
- ・軽元素の分析は、軟 X 線領域のニュースバル放射光施設で行うことができる。
- ・重元素の分析は、硬 X 線領域の県有ビームラインの放射光ナノテクセンターで行うことができる。
- ・放射光による分析結果をより深く理解するためには、計算科学によるシミュレーションによる解釈が有益である。

図 3 放射光科学と計算科学との連携