NPO法人放射線教育フォーラム、2022年度第3回勉強会
令和4年2月27日（日）14:20～14:50
オンライン開催

講演2. デジタル社会を支える超微細加工への放射線利用

国立研究開発法人　量子科学技術研究開発機構
高崎量子応用研究所
先端機能材料研究部
山本　洋揮

放射線利用と放射線の特徴

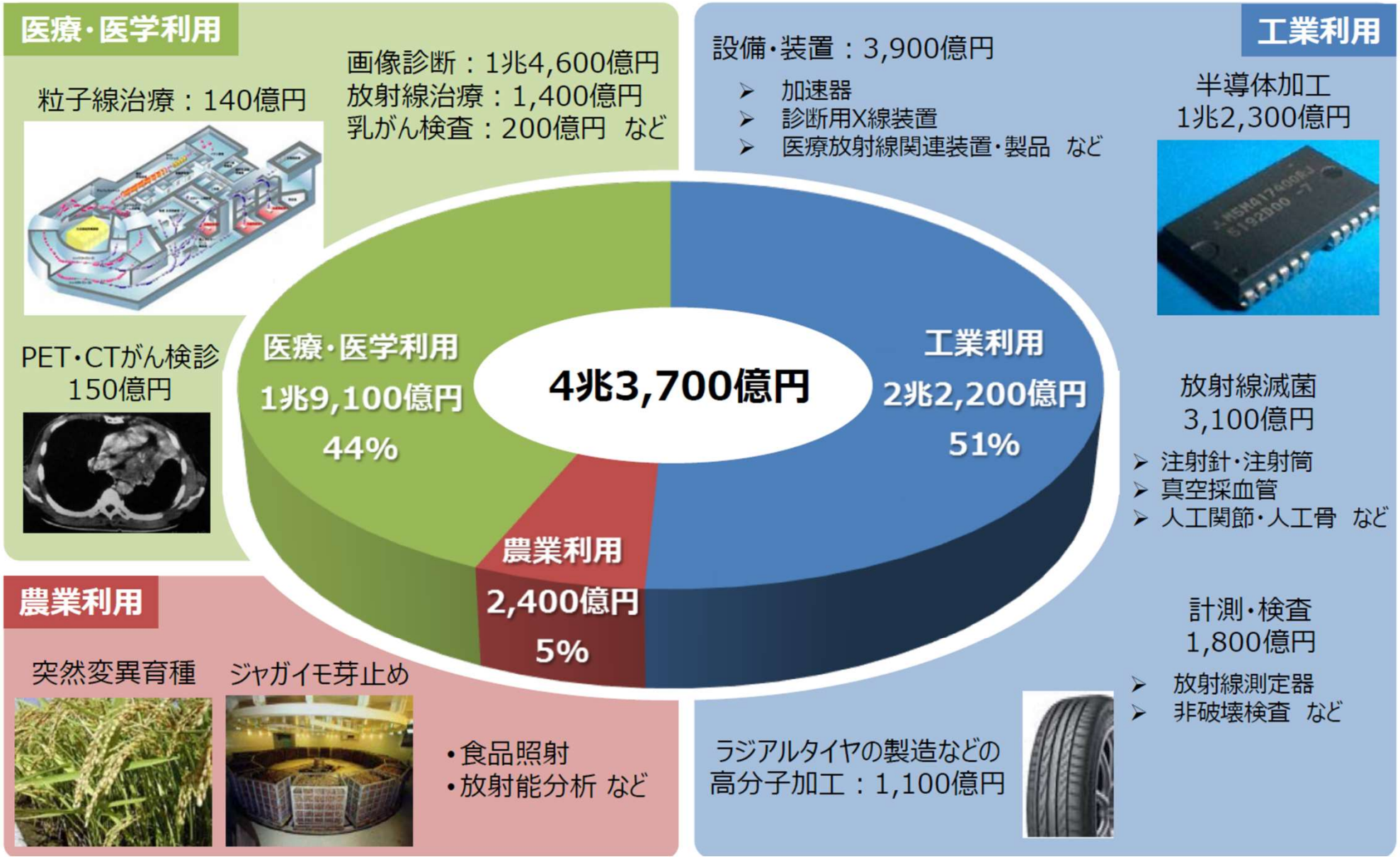
放射線を医療、農業、工業、学術等の分野において利用することを放射線利用という。

医療・医学利用：	人体内部の撮影、PETを用いたがんの診断、がんの治療への応用、医療器具（注射針）などの消毒。
農業利用：	不妊化による害虫の駆除、作物の品種改良。
食品利用：	食品の滅菌および殺菌、発芽防止。
工業利用：	非破壊検査、プラスチックや木材の強化、厚さなどの計測、回路のパターンの焼き付け（リソグラフィ）、各種材料での穿孔。
環境利用：	排煙、排水や汚泥、 PCBなどの処理
芸術利用：	X線CT 、ラジオグラフィー（中に何があるか開けなくてもわかる）

○放射線の特徴

① 物質を透過したり、原子核を散乱したりするため、その物質や生体の内部を細部まで調べることができる。
② 局部的に大きなエネルギーを付与して微細加工を行ったり、材料に特殊な機能を与えてこれまでの技術では得られない新しい材料を創成したりする。
③ 周囲への影響を抑えながら、集中的に細菌やがん細胞等を殺傷する能力を有する
④ 有害な化学物質等を利用せずに加工処理ができるため、環境への負荷が小さい

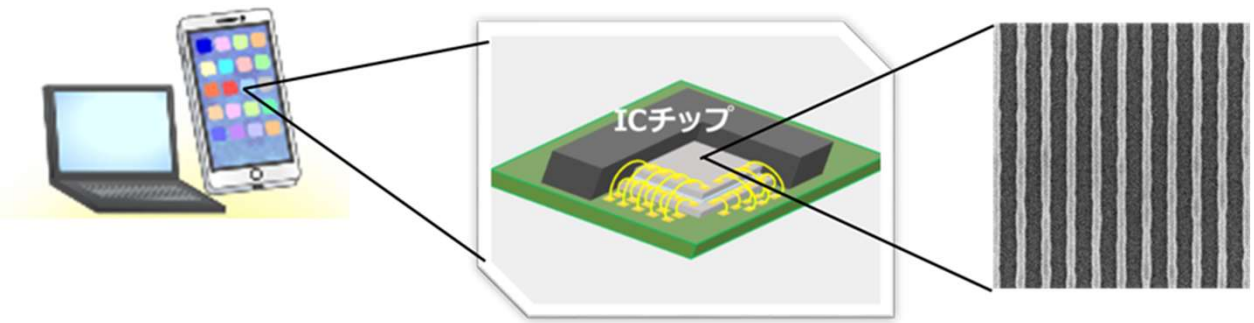
放射線利用の経済規模（H27年度）



内閣府HPより引用

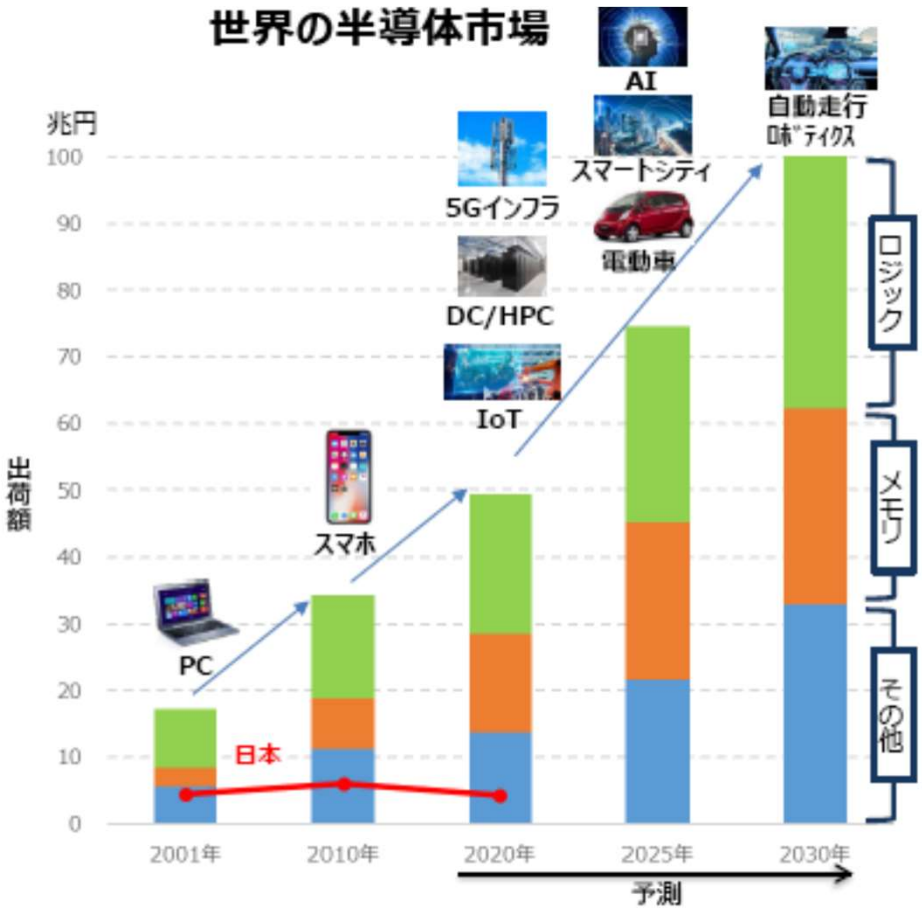
デジタル社会

半導体



電子デバイスの高速化、
大容量化、省電力化

半導体の集積度をさらに高めるために放射線が利用されている。



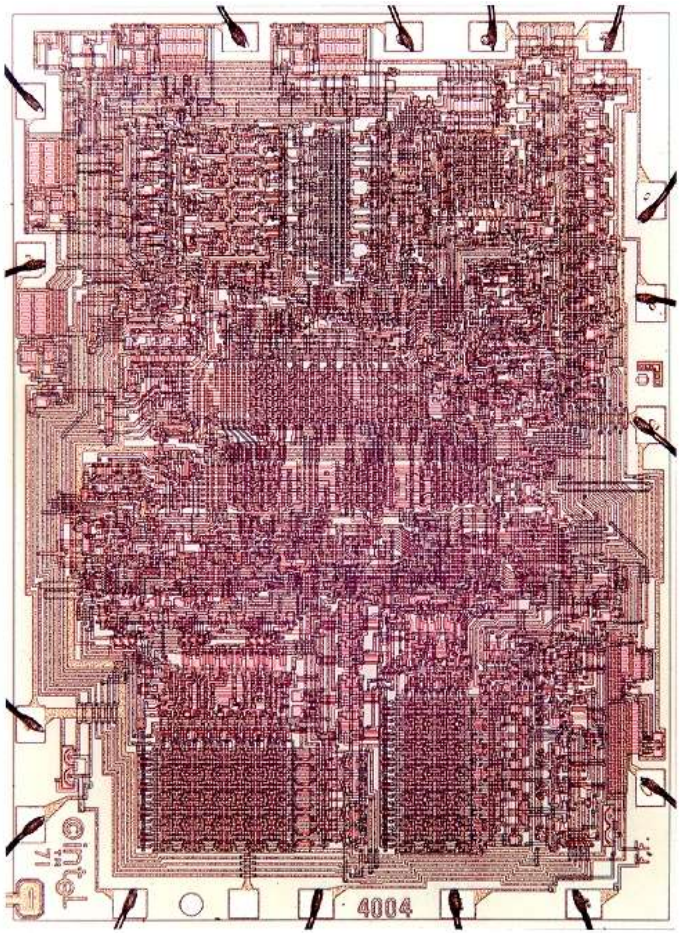
経済産業省の半導体戦略より引用

- 半導体は経済安全保障と直結
- 半導体はデジタル化の基幹製品
- 半導体の省エネ化・グリーン化に必須。

半導体デバイスの微細化による高性能（高密度）化であり、リソグラフィの技術革新

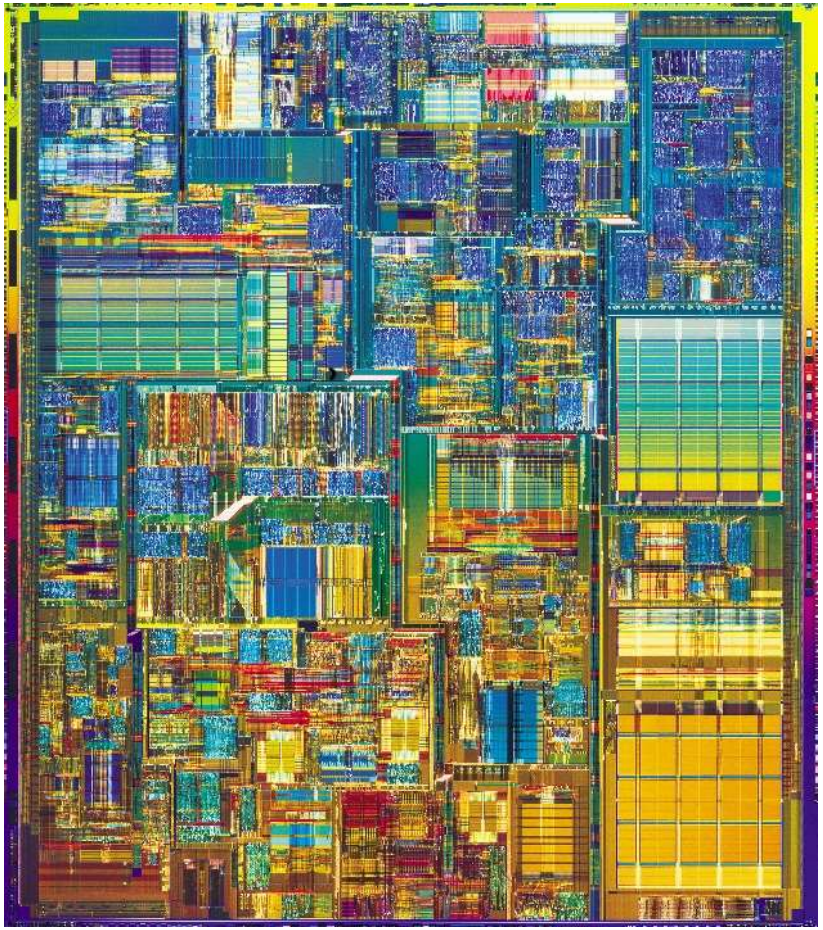
半導体の高集積化

1971:
4004 Microprocessor



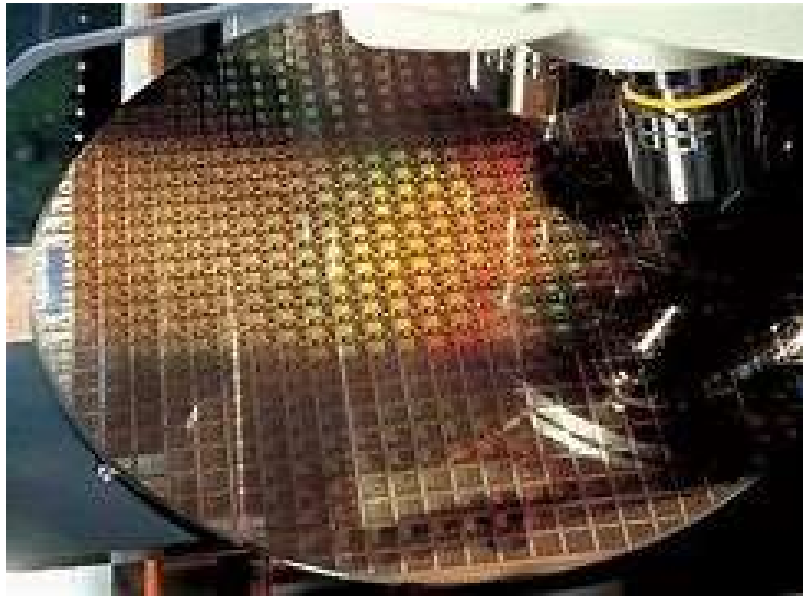
The processor debuted with **42 million** transistors and circuit lines of **0.18 microns**. Intel's first microprocessor, the 4004, ran at 108 kilohertz (108,000 hertz), compared to the Intel® Pentium® 4 processor's initial speed of 1.5 gigahertz (1.5 billion hertz). **1.5 x 1.5 cm** 478-pin.

2000:
Pentium® 4 Processor



Carmean, Doug (Spring 2002).から引用

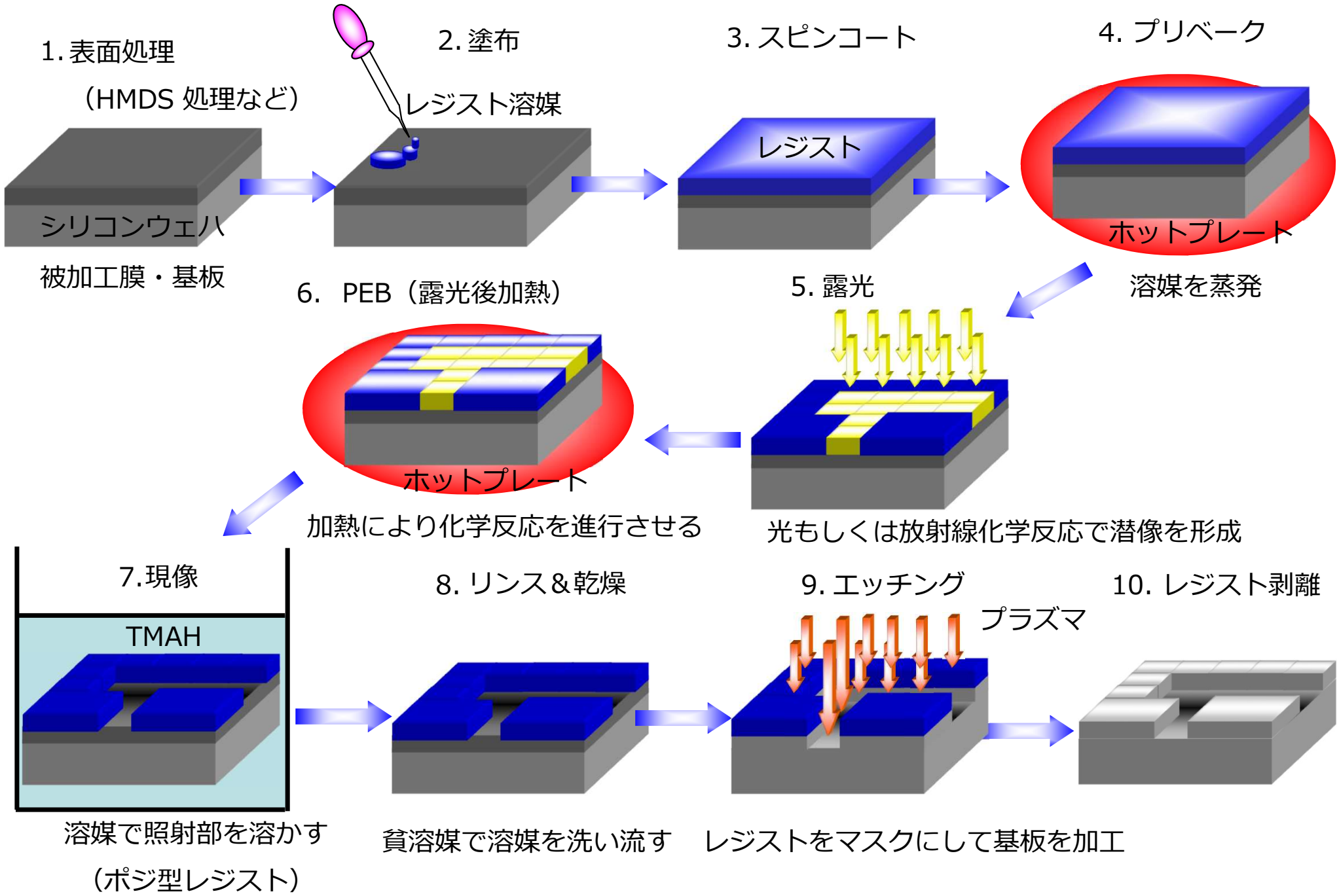
半導体の高集積化（スマートフォン）



iPhone1２シリーズに電力を供給する
A14Bionic内チップには118億個のトランジスタ
搭載。EUV（放射線）がはじめて使用された

最新のiPhone13シリーズに電力を供給するA15Bionicチップ
セットには、150億個のトランジスタが搭載

リソグラフィ工程


1. 表面処理
（HMDS 処理など）
シリコンウェハ
被加工膜・基板
2. 塗布
レジスト溶媒
3. スピンコート
レジスト
4. プリベーク
ホットプレート
溶媒を蒸発
5. 露光
光もしくは放射線化学反応で潜像を形成
6. PEB（露光後加熱）
ホットプレート
加熱により化学反応を進行させる
7.現像
TMAH
溶媒で照射部を溶かす
（ポジ型レジスト）
8. リンス＆乾燥
貧溶媒で溶媒を洗い流す
9. エッチング
プラズマ
レジストをマスクにして基板を加工
10. レジスト剥離

2003 ITRS 半導体ロードマップ

DRAM配線ピッチの1/2

Year of Production	2002 [Actual]	2003	2004	2006	2007	2009	2010	2012	2013	2015	2016	2018
Technology Node (nm)	hp130		hp90		hp65		hp45		hp32		hp22	

2-Year Technology Cycle [1998-2002actual] → 3-Year Technology Cycle

Source: 2003 ITRS - Exec. Summary

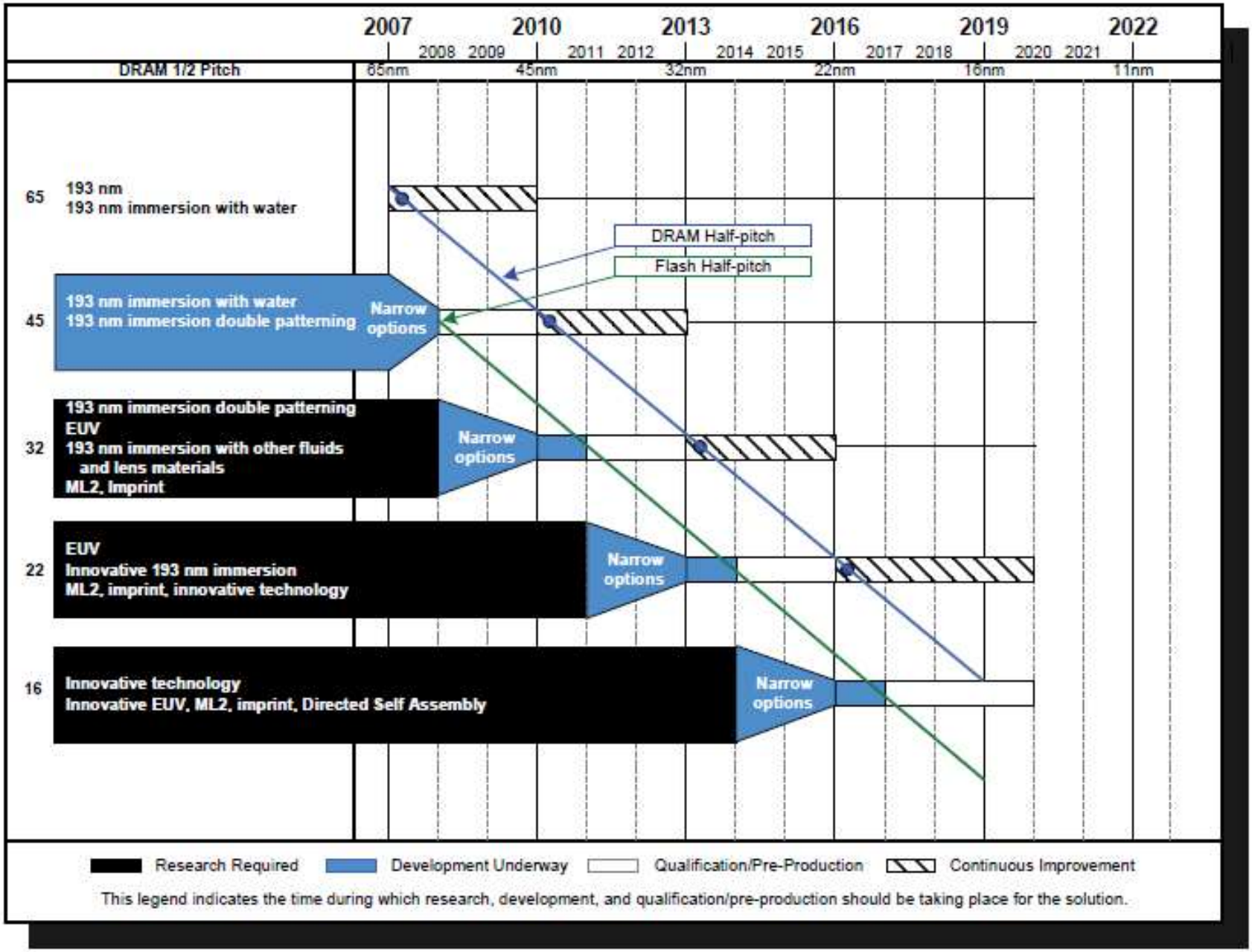
* Cycle Time = one-half of the time to reach a technology trend reduction to 0.5x

ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors

4

2 0 03 ITRS roadmapより引用

2003 ITRS 半導体ロードマップ



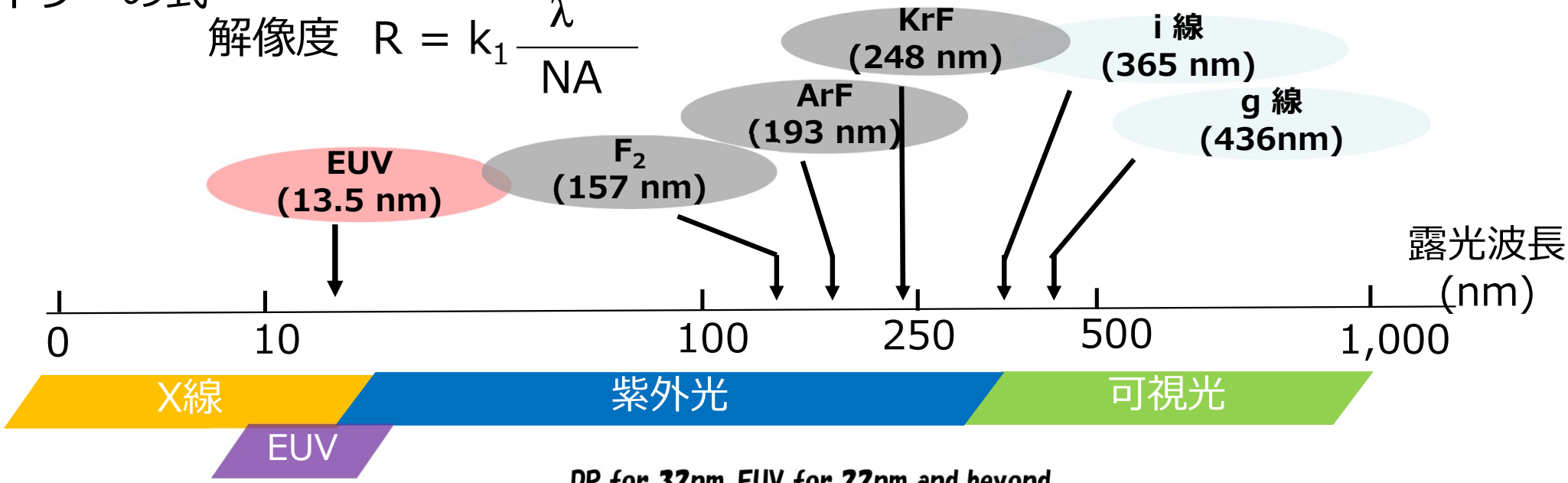
２００3 ITRS roadmapより引用

リソグラフィ技術の変遷

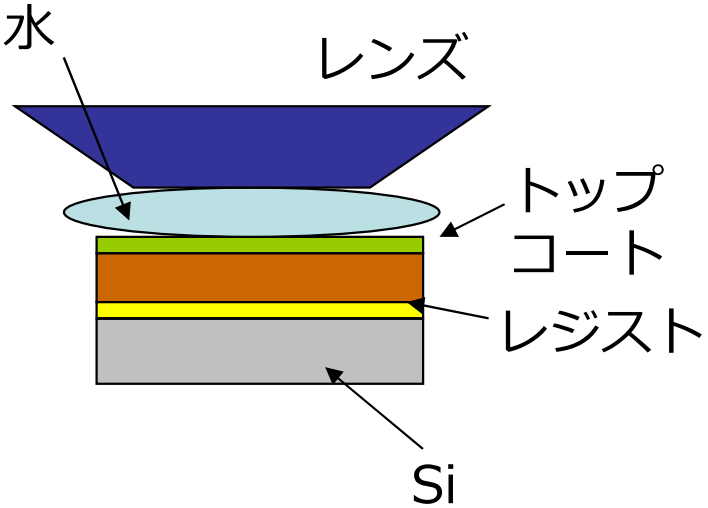
短波長化

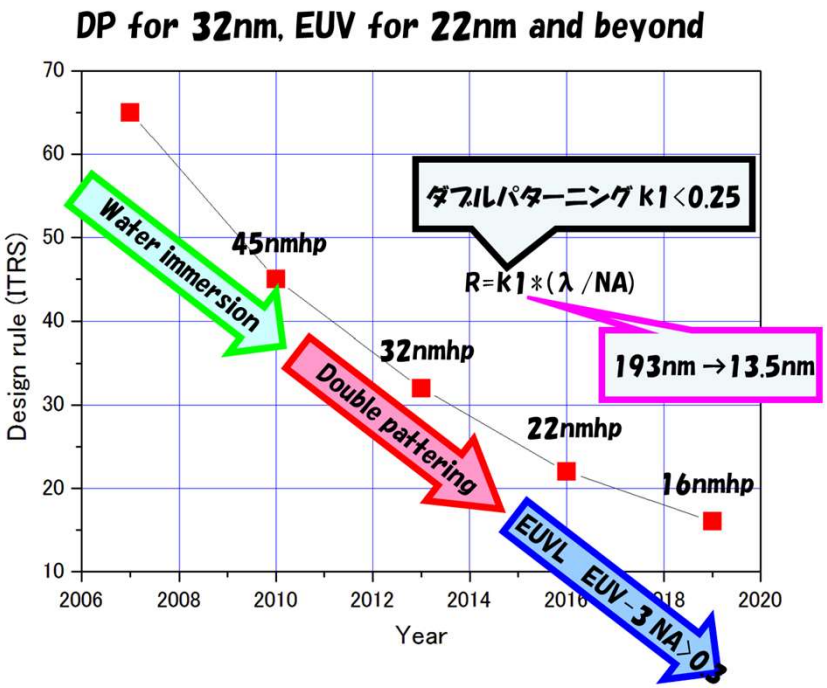
レイリーの式

解像度 $R = k_1 \frac{\lambda}{NA}$



液浸露光





ＥＵＶは究極の縮小投影リソグラフィ

○リソグラフィで大量生産に電離放射線を使うのは初めて

ASMLのHPより引用

EUVリソグラフィの特徴

- Extreme Ultra Violet light(極端紫外光)は波長13.5nmとArF(193nm)より一桁短い。
- レイリーの式 $R=K_1x(\lambda/NA)$より $K_1=0.3,\lambda=13.5$ NA=0.33 としてR=11nmが解像可能。
- 露光機は多層膜反射ミラーを組み合わせた反射光学系で構成される。

EUVリソグラフィの問題

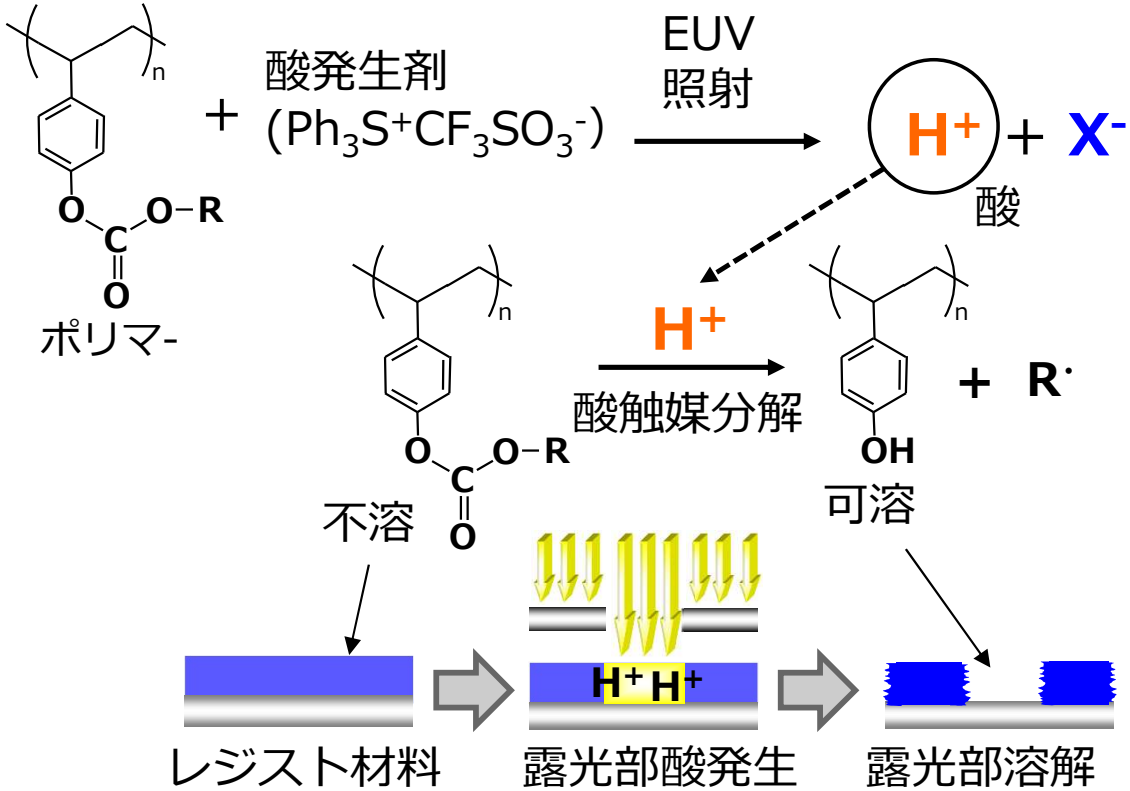
- 光学系の反射ミラーの反射率は70%程度である。これを4～6枚組み合わせるため、レジストを露光する際は光の減衰が大きい。このため、高出力の光源および高感度レジストが必要。
- 光学系がレジストと同じ真空系内に存在するため、レジストからのアウトガスにより反射ミラーのコンタミネーションが懸念される。

EB/EUV化学増幅型レジストの問題点

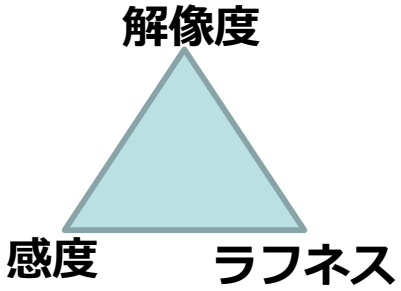
EB/EUVレジスト材料の要求特性

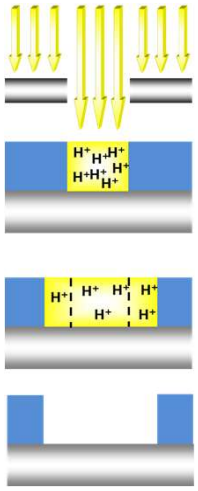
○解像度(パターンの大きさ)
○感度（パターン形成に必要なエネルギ-）
○ラフネス（パターンの正確度）

化学増幅型レジストの利用(感度からの要求)



化学増幅型レジストの問題点





解像度・感度・ラフネス のトレードオフ問題

従来の酸触媒反応による高感度化では克服することは困難

放射線化学・物理により反応メカニズムを解明し、高感度・高解像度化学増幅型レジストの設計

放射線誘起反応に基づいたレジスト設計指針の提案

光リソグラフィを支えてきた光化学を基礎とした知識インフラに匹敵する放射線化学を基礎とする知識インフラを早急に整備する必要

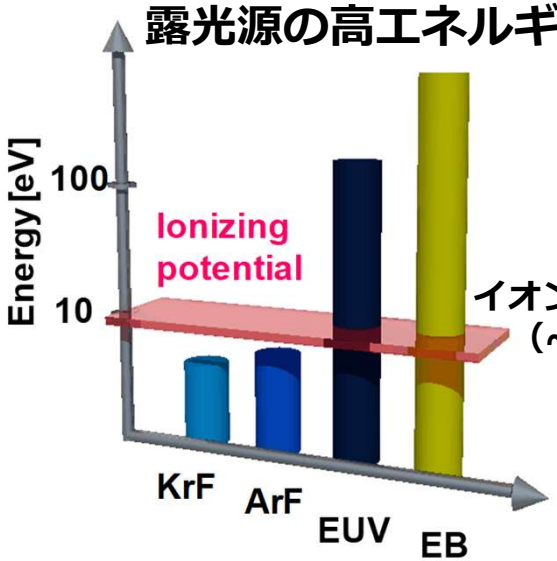
year	2015	2017	2018	2020	2022	2025	2028	2031
DRAM half pitch(nm)	24	20	18	17.5	17	14	11	8.4
ラフネス(nm)	2.4	2.0	1.8	1.8	1.7	1.4	1.1	0.84
露光源	エキシマーレーザー (193 nm)			極端紫外光(EUV) (13.5 nm)				

光(励起反応) → 電離放射線(イオン化)

課題：放射線化学・物理に立脚したレジスト設計指針なし

放射線誘起反応に基づいたレジスト設計指針の提案

光からイオン化放射線へ
露光源の高エネルギー化



レジストのイオン化ポテンシャル (~ 10 eV)

・光の場合

A^+X^- (酸発生剤) $\xrightarrow{光}$ $H^+ + X^- (+A')$

酸 (H^+)：酸発生剤から直接生成

・EUVの場合

①マトリクスポリマー **(脱プロトン化)**

②酸発生剤 (電子捕捉剤)

RH (ポリマー) $\xrightarrow{EUV}$ $R\cdot + H^+ + e^-$

$A^+X^- + H^+ + e^- \longrightarrow H^+X^- (+ A')$

酸 (H^+)：ポリマーから発生

脱プロトン化が重要

S. Tagawa, et.al. *SPIE* 3999 (2000) 204.

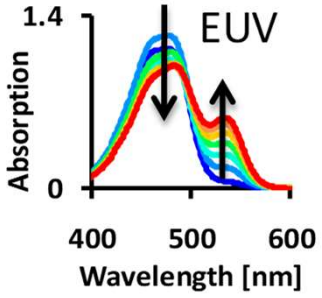
脱プロトン化におけるマトリクスポリマーの影響を検証

放射線誘起反応に基づいたレジスト設計指針の提案

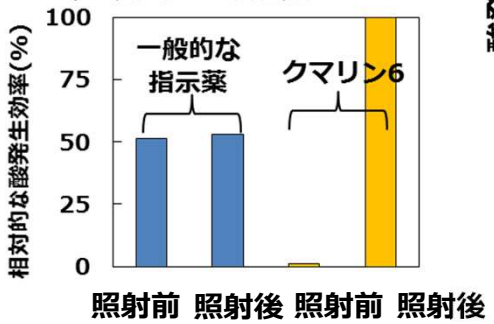
色素をフィルムに添加したin situ測定で露光後の酸発生を定量評価

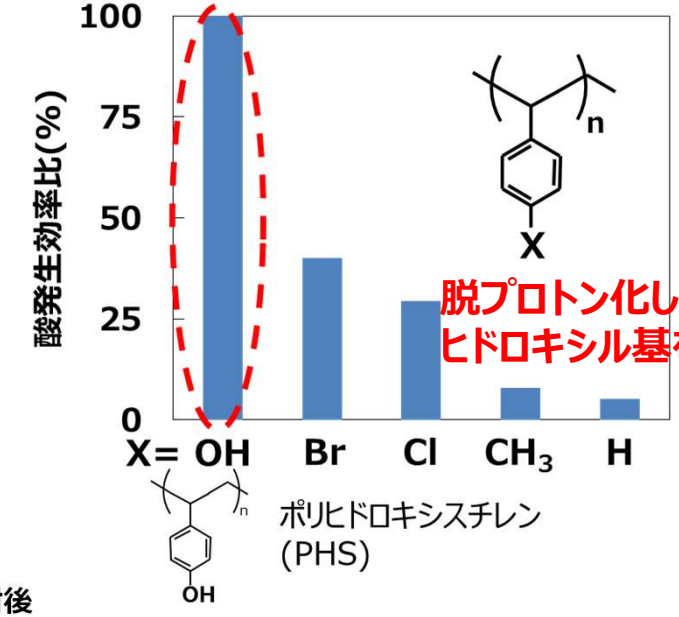
酸指示薬の特性

色素（無色）in Polymer (中性~弱酸) —露光 (EUV)→ クマリン６の選定 色素-H^+ (発色) (超強酸)



クマリン６の選定



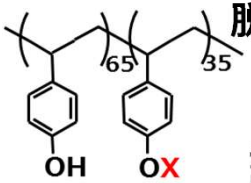


C6色素による
酸発生量の定量化で
マトリクスの影響を解明

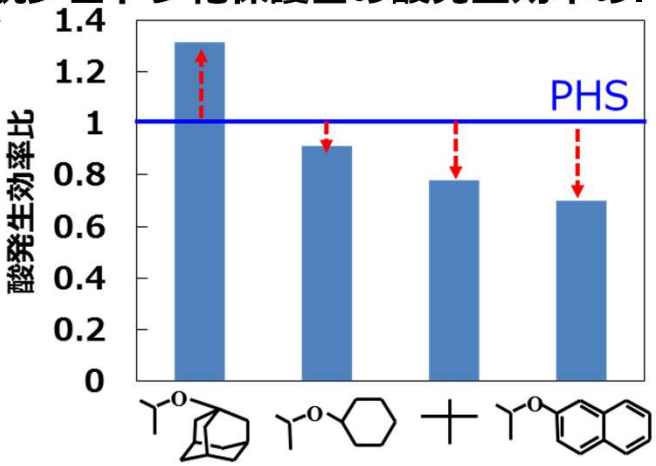
脱プロトン化しやすいポリマーが有効
ヒドロキシル基をもつポリマー（PHS)が有力

脱プロトン化効率の高いレジスト材料の設計

OH基の導入(65%)、 脱プロトン化する保護基の探索（パターン形成に不可欠）

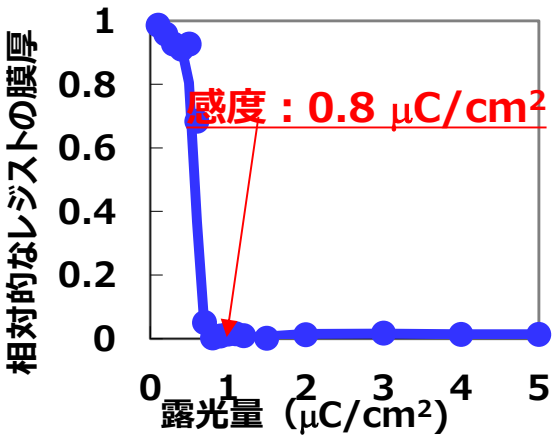


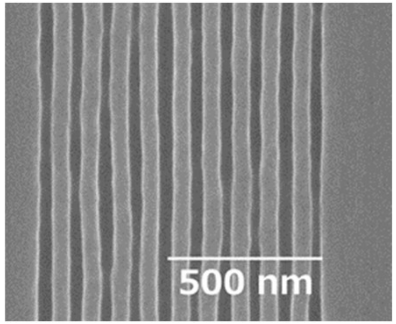
脱プロトン化保護基の酸発生効率のPHS比



アダマンチル基でPHS以上の
脱プロトン化達成

レジストIの性能評価





線量：15 μC/cm²
線幅：50 nm
ラフネス：解析不能

高感度・高解像度パターン形成

2021 IRDS 半導体ロードマップ

DRAM配線ピッチの1/2

YEAR OF PRODUCTION	2018	2020	2022	2025	2028	2031	2034
DRAM							
DRAM minimum ½ pitch (nm)	18	17.5	17	14	11	8.4	7.7
Key DRAM Patterning Challenges	Resolution improvements at reason[illegible]st						
CD control (3 sigma) (nm) [B]	1.8	1.8	1.7	1.4	1.1	0.84	0.8
Mininum contact/via after etch (nm) [H]	18	17.5	17	14.0	11	8.4	7.7
Minimum contact/via pitch(nm)[H]	54	53	51	42	33	25.2	23
Overlay (3 sigma) (nm) [A]	3.6	3.5	3.4	2.8	2.2	1.68	1.5
MPU / Logic							
Logic industry "Node Range" Labeling (nm)	"7"	"5"	"3"	"2.1"	"1.5"	"1.0 eq"	"0.7 eq"
Key MPU/Logic Patterning Challenges	EPE, Single Exposure for <36nm pitch, Cost of EUV patterning						
MPU/ASIC Minimum Metal ½ pitch (nm)	18	15	12	10	8	8	8
Metal LWR (nm) [C]	2.7	2.3	1.8	1.5	1.2	1.2	1.2
Metal CD control (3 sigma) (nm) [B]	2.7	2.3	1.8	1.5	1.2	1.2	1.2
Contacted poly half pitch (nm)	27.0	24.0	22.5	21.0	20.0	19.0	19.0
Physical Gate Length for HP Logic (nm)	20	18	16	14	12	12	12
Gate LER (nm) [C]	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.4	0.4
Gate CD control (3 sigma) (nm) [B]	1.1	1.0	0.9	0.7	0.6	0.6	0.6
Overlay (3 sigma) (nm) [A}	3.6	3.0	2.4	2.0	1.6	1.6	1.6
MPU/ASIC finFET fin minimum 1/2 pitch (nm)	16.0	14.0	12.0				
FinFET Fin width (nm)	8.0	7.0	6.0				
Fin CD control (3 sigma) (nm) [B]	0.80	0.70	0.60				
FIN LER (nm) [C]	0.80	0.49	0.42				
Lateral Gate All Around (LGAA) 1/2 pitch				11	10	10	10
LGAA minimum width				7	6	6	6
LGAA CD control (3 sigma) (nm) [B]				0.7	0.6	0.6	0.6
GAA LER (nm) [C]				0.49	0.42	0.42	0.42
MPU/ASIC minimum contact hole or via pitch (nm)	51	42	34	28	23	23	23
Via CD after etch (nm) [H]	18	15	12	10.0	8.0	8.0	8.0
Contact CD (nm)after etch - finFET, LGAA	18	16	17	18	20	18	18
Chip size (mm^2)							
Maximum exposure field width (mm) [E]	26	26	26	26	26	26	26
Maximum exposure field length, i.e. scanning direction (mm) [E]	33	33	33	16.5	16.5	16.5	16.5
Maximum field area printed by exposure tool (mm^2) [E]	858	858	858	429	429	429	429

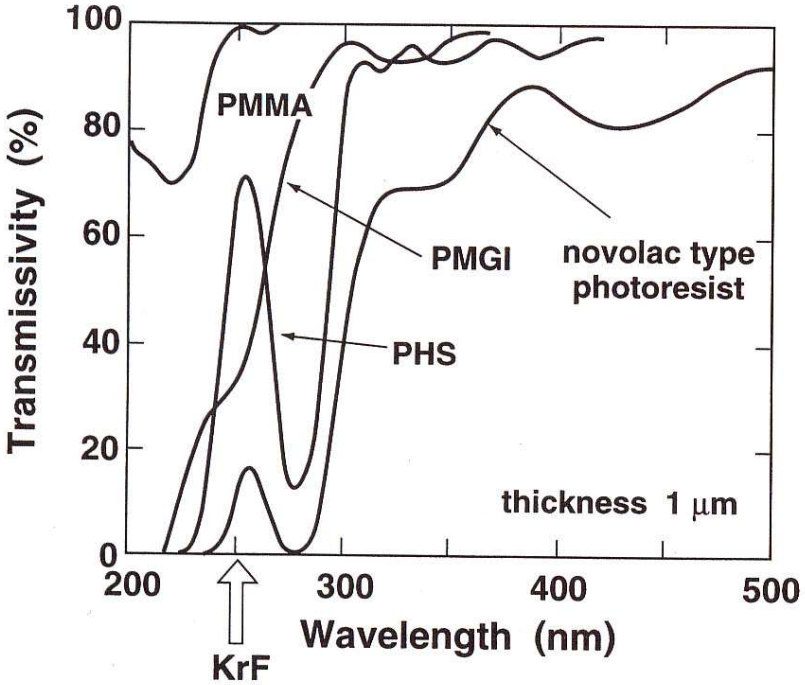
２０２１ IRDS roadmapより引用

EB・EUVレジスト設計

EB・EUVレジスト

化学増幅型レジスト系では
フォトレジストとは異なる

レジスト材料の透明性
の問題は考慮しなくてもよい



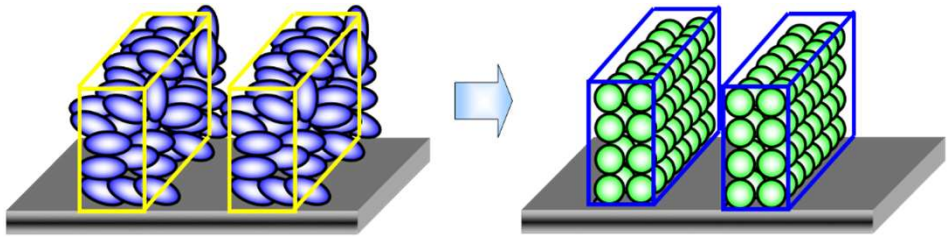
Transmission spectra of a DQ/N (novolak type) photoresist, polymethylmethacrylate (PMMA), polydimethylglutarimide (PMGI) and polyhydroxystyrene (PHS).

Sub-Half-Micron Lithography for ULSIs edited by K. Suzuki, S. Matsui and Y. Ochiai

レジスト材料の透明性に
よる制限がないので
様々な材料が使用できる。

材料の自由度は大きい。
高分子、低分子、メタルレジスト

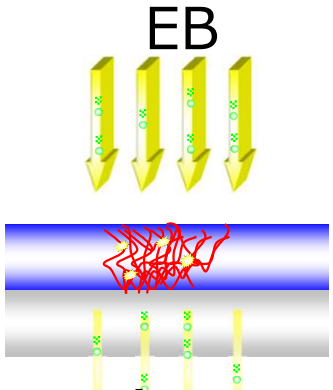
解像性から分子サイズを小さくする方向



EBとEUVのエネルギー付与の違い

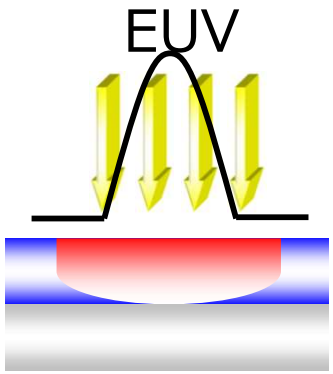
電子線とEUVでは反応機構が同じであるが、ポリマーへのエネルギー付与が異なる

衝突断面積が大きい重原子を導入



Bethe equation

EUVに対する吸収断面積を増やす原子を導入



Lambert law

エネルギー付与が異なる電子線とEUVではレジストの設計指針が異なる？

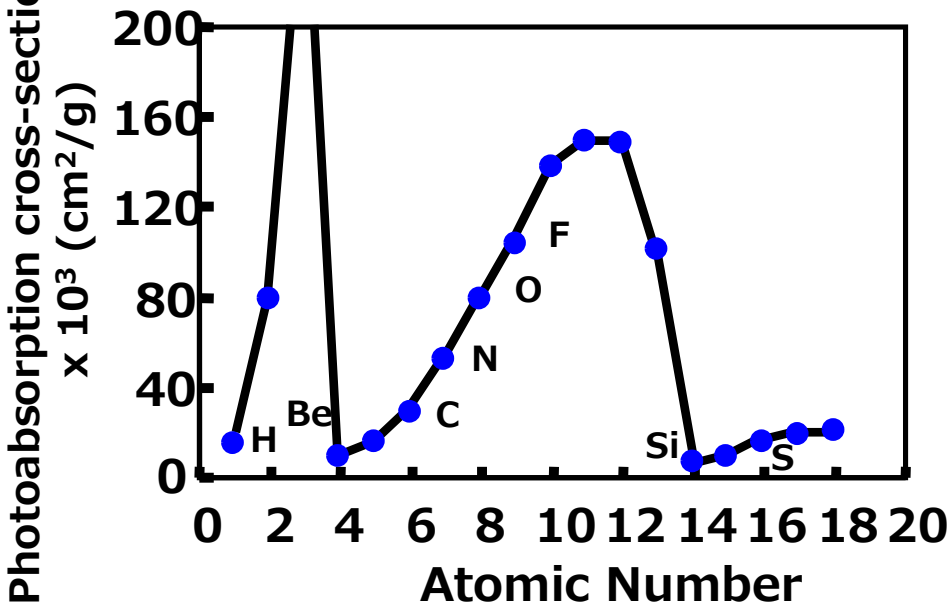


Figure. Elemental absorption cross-sections at 13.4 nm wavelength.

（プラスの要因）

吸収係数が増加 α

F原子の導入

（マイナスの要因）

酸発生効率が減少 ϕ

酸発生効率と吸収係数のどちらの寄与が酸濃度への影響力がある？

EUVレジストの設計指針

Table 4-1. Absorption coefficient and acid yield of Fluorinated polymer per photon.

Concantrationof fluorine atoms (wt%)	Absorption coefficient (μm^{-1})	Acid generation efficiency per photon
42	7.0	1.6
38	8.6	1.7
33	8.1	1.9
25	6.6	2.3
0	4.0	2.4

$$c(z) = \phi\left(-\frac{dI}{dz}\right) = \phi\alpha I_0 e^{-\alpha z}$$

ϕとαから酸の深さ方向のプロファイルを求めると

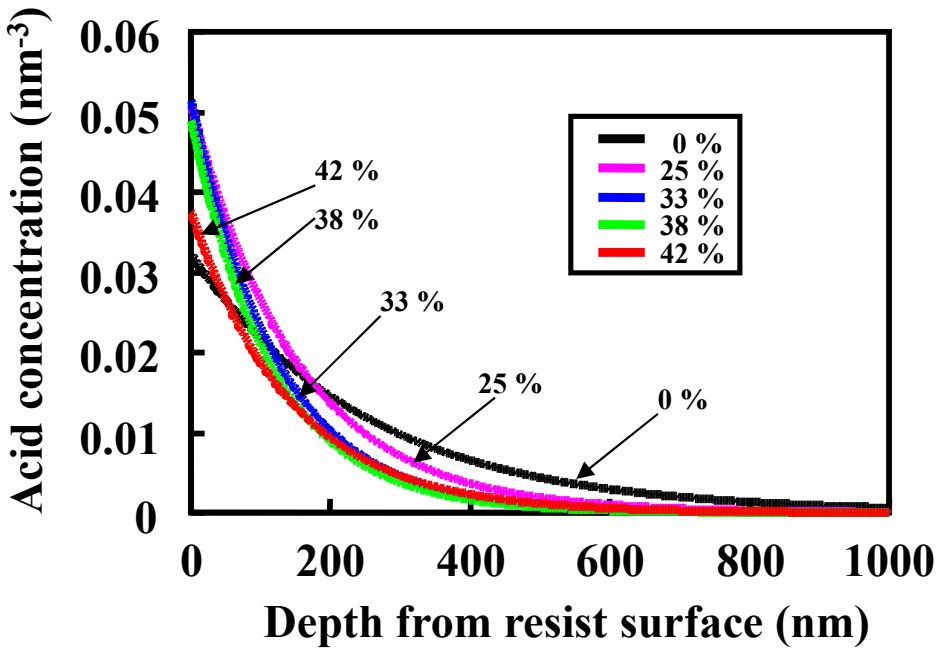


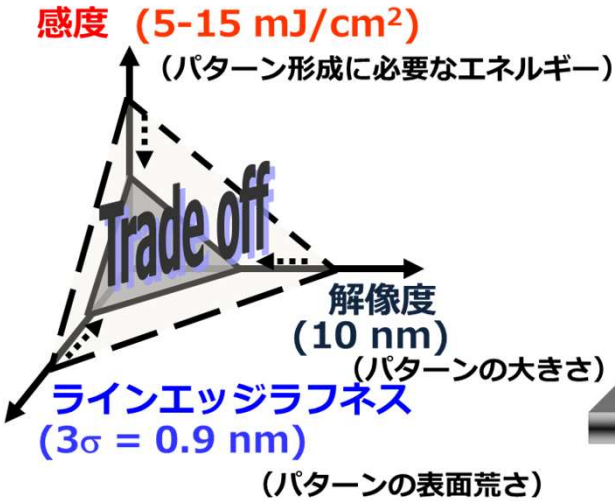
Figure. Depth profile of acid concentration calculated with acid generation efficiency, absorption coefficient and the exposure dose of 5 mJ/cm^2.

薄膜ではPHSよりフッ素樹脂のほうが発生する酸濃度が高い

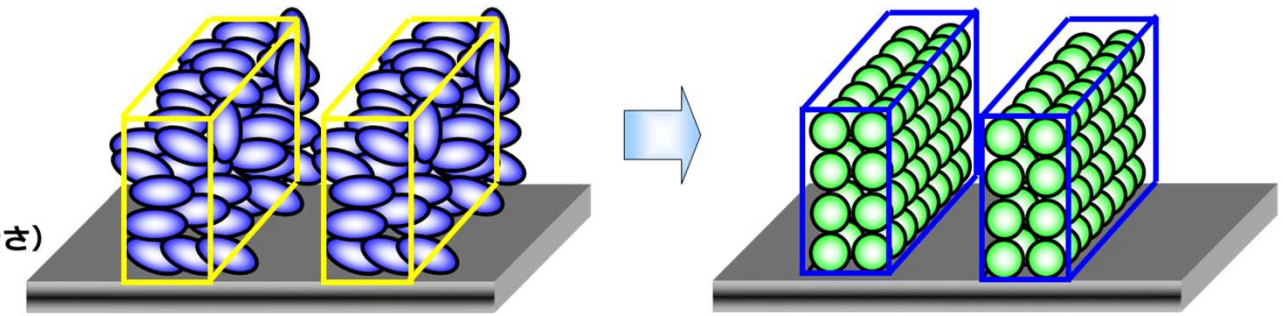
EUVレジストではポリマーの吸収を増加させ、薄膜化させてやることにより単位体積あたりの酸発生効率を向上させることが可能

シングルナノ加工のためのレジストの開発

パターン倒れを防ぐため、微細化とともに薄膜化しなければならない。
また、現在の高分子レジストでは十分なエッチング耐性が期待できない。
革新的なレジスト開発が必要。

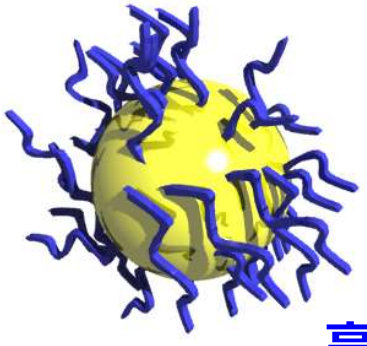


レジストの薄膜化 (<20 nm)



レジストを構成する主成分であるポリマーの吸収係数を上げるのには限界がある。

EUVリソグラフィに対応可能な高感度レジストを開発するためにはEUVに対して吸収断面積の大きい金属元素を導入することで高感度化が可能である



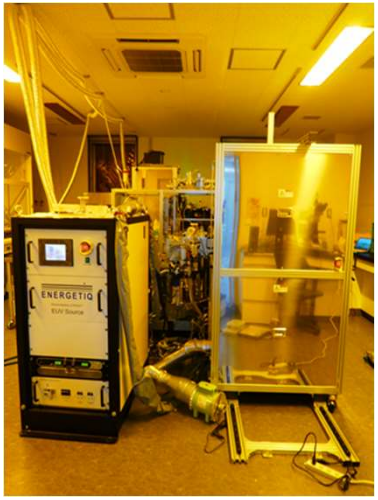
長所：高いエッチング耐性
小さなビルディングブロック
EUV吸収が高い

短所：低感度

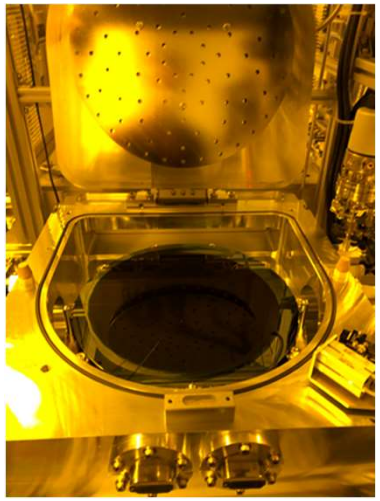
高い感度を示したシングルナノ加工を指向した新規レジストの開発が必要不可欠

EUV露光装置（高崎研）によるレジスト研究開発

EUVレジスト評価用露光装置の整備



1)EUV光源の発光確認済



2)搬送システムは起動確認済

3)スピン現像システム稼働中

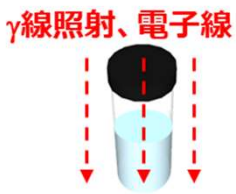
EUV露光実験

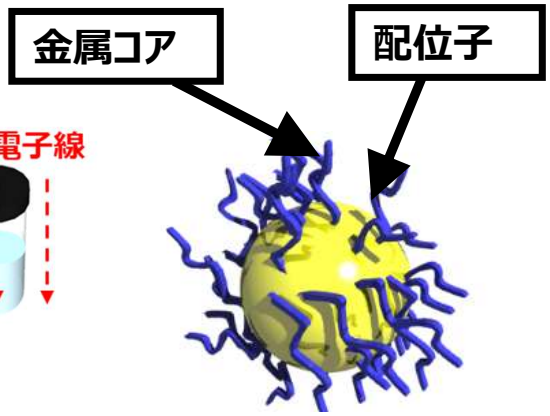
EUVレジスト評価用露光装置によるメタルレジストのEUV照射を実施し、高感度にパターン形成可能であることを実証**した。**

高崎研におけるレジスト研究開発

新規レジストの設計と合成手法の研究

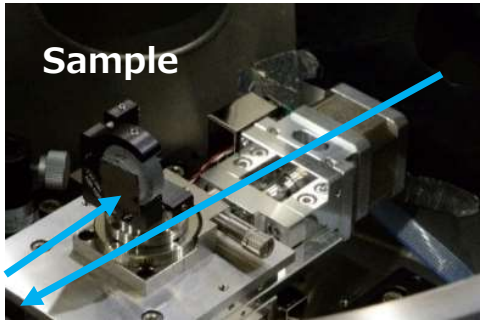
ガンマ線
照射施設



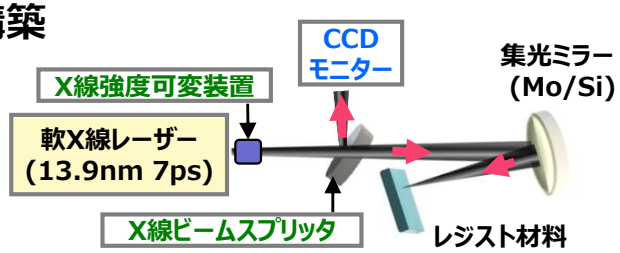


ガンマ線照射による放射線還元または化学合成によりパターン形成可能なメタルレジストを合成

関西研のピコ秒EUVレーザ
短パルス・高強度の次世代EUVによるリソグラフィを世界に先駆けて実証



強度補正-強度モニタビームライン構築



QSTハブ拠点を中心に他施設（国内外の大学等）と連携して、レジスト材料の評価を実施

SXFEL (SACLA BL-1)
- **λ : 13.5nm (92eV)**
- **Energy: ~80 μJ**
- **Divergence: < 1mrad**

SACLA-SXFEL（サブピコ秒）にX線強度連続可変装置を整備

サブピコ秒EUVレーザーにより、レジスト材料の加工・評価

EUVリソグラフィの発展・応用

　リソグラフィ技術は、半導体以外の様々な分野の加工にも応用されており、その裾野は非常に広い。それぞれの応用分野によって要求される解像度などは異なるが、半導体分野の仕様要求が最も厳しく、今後も当分、半導体分野の応用（半導体デバイス、量子デバイス、量子コンピューター等）を中心にリソグラフィ技術の発展が続くと考えられる。

　このように、放射線は危険とイメージがあるが、我々の身近なスマートフォーンのチップセット等の作製に使用されており、あまり知られていないが身近なもの利用されている。

　今後、産業への放射線利用が拡大されるので、中学生をはじめ学生さんへの放射線教育の重要性が益々重要になってくると思われる。

ご清聴ありがとうございました

量子科学技術研究開発機構（QST）は、量子科学技術による
「調和ある多様性の創造」により、平和で心豊かな人類社会の発展への貢献を理念とし、
「世界トップクラスの量子科学技術研究開発プラットフォーム」の構築を志します。

■ QSTホームページ　：　http://www.qst.go.jp/
■ QST未来戦略2016：　http://www.qst.go.jp/about/welcome/plan2016.html