

修士論文

非断熱過程を利用した  
近接場光リソグラフィとその応用

2007年2月2日 提出

指導教員：大津 元一 教授

東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻

56461 米満 広樹

# 目次

第 1 章 . 序論 .....	1
1-1. 研究背景 .....	1
1-2. 研究目的 .....	2
1-3. 本論文の構成 .....	3
第 2 章 原理 .....	4
2-1. 光リソグラフィ .....	4
2-2. 近接場光 .....	6
2-3. 非断熱近接場光化学反応 .....	7
2-3-1. 近接場光 CVD .....	7
2-3-2. 古典的バネモデル .....	8
2-3-3. EPP (Exciton-Phonon-Polariton) モデル .....	9
2-4. 近接場光リソグラフィ .....	10
2-5. 非断熱過程を用いた近接場光リソグラフィ .....	11
2-6. 各露光法の比較 .....	12
第 3 章 . 研究方針 .....	15
3-1. 本論文以前の非断熱近接場光リソグラフィの研究結果 .....	15
3-1-1. 高速化 .....	15
3-1-2. 偏光依存性 .....	15
3-1-3. 電子線リソグラフィ用レジストを用いた露光 .....	16
3-2. 研究方針 .....	17
3-3. 実験系と実験手順 .....	17
3-3-1. 実験系 .....	17
3-3-2. 露光実験手順 .....	19
3-3-3. フォトマスク作製手順 .....	20
第 4 章 . 非断熱過程光化学反応を用いた特異な露光 .....	21
4-1. 基板側光入射による露光 .....	21
4-1-1. 基板側光入射による露光結果 .....	21
4-1-2. 光入射方向の違いによる FDTD 計算 .....	22
4-1-2a. FDTD 計算における非断熱過程の指標 .....	22
4-1-2b. FDTD 計算による検証 .....	22
4-2. ネガ・ポジ型フォトマスクによる露光結果 .....	23
4-3. 第 4 章のまとめ .....	25

第 5 章．非断熱過程の光照射時間依存性	26
5-1. 非断熱過程の光照射時間依存性実験	26
5-2. FDTD 計算による検証	28
5-3. 磁流モデル <sup>[16]</sup> による検証	29
5-4. 内部露光の検証実験	31
5-5. 第 5 章のまとめ	32
第 6 章．二重露光	33
6-1. 実験	33
6-2. 第 6 章のまとめ	35
第 7 章．非断熱近接場光リソグラフィによるデバイス作製	36
7-1. Si 含有レジストを用いた Cr 加工	36
7-2. 非断熱近接場光リソグラフィによるデバイス作製	38
7-3. 第 7 章のまとめ	40
第 8 章．まとめと今後の展望	41
8-1. まとめ	41
8-2. 今後の展望	41
付録	42
参考文献	46
本研究に関する発表論文	47
本研究に関する発表	47
謝辞	48

# 第 1 章 . 序論

## 1-1. 研究背景

半導体デバイスは高密度集積化によって性能・機能の向上が望める。したがって、高密度集積化を実現するための回路パターンの微細化は、半導体デバイス開発当初よりの重要なテーマである。光リソグラフィは半導体デバイスを作製する主たる技術であり、加工寸法が 100nm 以下となった現在もなお、ウエハ上に微細なパターンを大面積一括に作製することができる唯一の技術である。そのため半導体デバイスの高密度集積化の歴史は、リソグラフィ技術の絶え間ない技術革新の歴史と言っても過言ではない。

加工寸法が光源波長に近づき、光の回折限界が問題となって以降、光リソグラフィにおける微細化は主に光源波長の短波長化によって行われている。図 1 に ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductor)による光リソグラフィ技術のロードマップを示す。現在 ArF エキシマレーザー(193nm)が光源として実用化されており、この先、ArF 液浸法<sup>[1],[2]</sup>、ArF 液浸法による double patterning、Extreme Ultra Violet (EUV)<sup>[3]</sup>、X 線<sup>[4]</sup>が光源候補として期待されている。しかし、光源波長の短波長化には新たな光学硝材、フォトレジスト、フォトマスク、欠陥計測技術などの様々な技術開発が必要不可欠であり、また加工する寸法が極めて小さくなるため、より一層の精度が必要となる。その結果、装置の高コスト化・肥大化を招き、光リソグラフィの直面する大きな問題となっている。

そのような状況の下、近年 Emerging Lithography として、従来の光リソグラフィ技術に変わる新しいリソグラフィ技術の確立が求められ始めている。図 1 中 Imprint や ML2(Mask- Less Lithography)、Innovative technology がそれに当たる。その他にも、現状でロードマップ上には載らないが、様々な手法が考案されている。しかし、既存の光リソグラフィ技術に相当するようなスループットと微細化を同時に満たすものは少ない。

そこで、我々の研究室では、回折限界を持たない近接場光とそれによって発現する特異な光化学反応である非断熱過程を積極的にリソグラフィに応用することで、光の短波長化に頼らない、安価な回折限界以下の微細加工が可能な方法である、「非断熱近接場光リソグラフィ」を提唱し、その技術を確立して、量的・質的変革を実現するため、これまで研究発表を行ってきた。

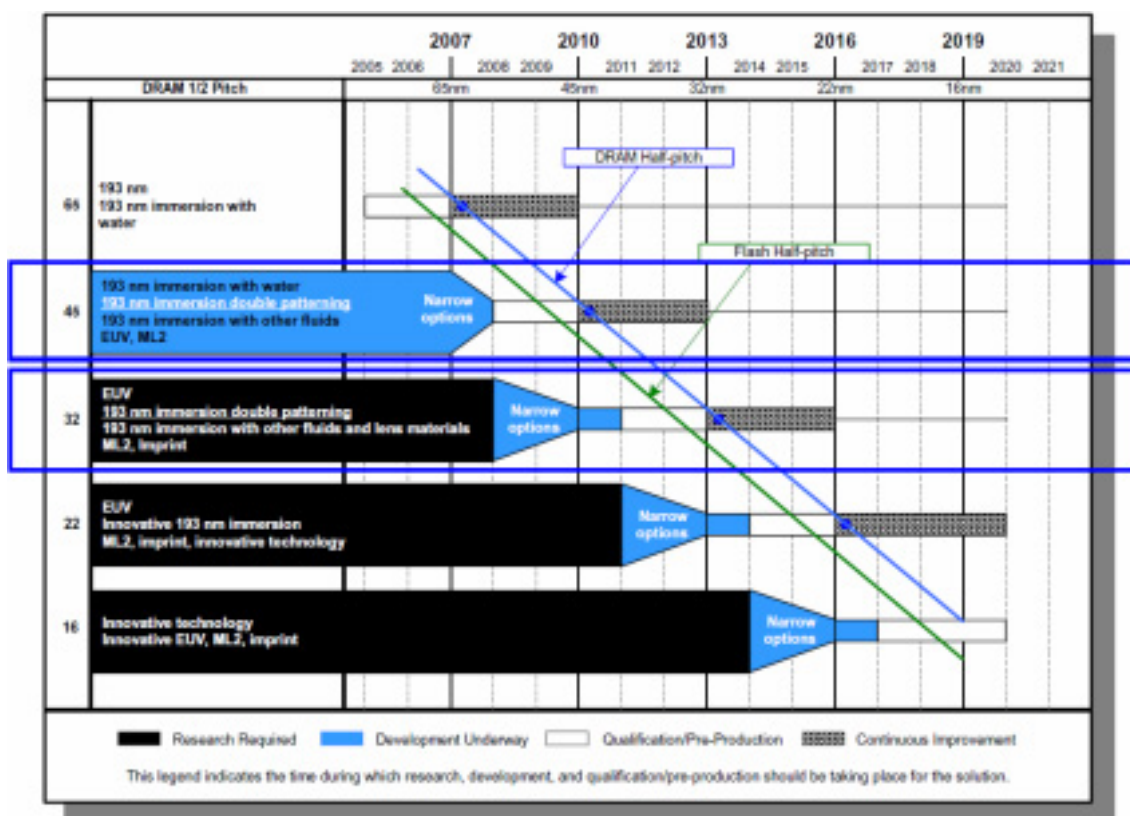


図1. Lithography Exposure Tool Potential Solutions by ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor)

## 1-2. 研究目的

非断熱過程近接場光リソグラフィでは、回折限界を持たない近接場光を用いることで波長に依存しない微細な分解能を得ることができる。また、近接場光によって発現する特異な非断熱光化学反応を用いることで、本来フォトレジストが感度を持たない長波長光源を用いても微細加工が可能となり、既存の安価な光リソグラフィ装置を使用してナノ寸法の加工をすることができる。さらには非断熱光化学反応を応用することで、従来の光リソグラフィでは実現不可能なパターンニングによる新たなデバイス作製の可能性も広がることを期待される。

本研究では、未着手になっている非断熱近接場光リソグラフィの特性解明を行うとともに、その広がる応用について議論する。

### 1-3. 本論文の構成

本論文は全 8 章からなり(図 2)、第 1 章はこの序論、第 2 章は原理、第 3 章は研究方針、第 4 章から第 7 章は実験結果と考察、第 8 章で本研究をまとめる。

第 4 章から第 7 章までの実験結果と考察では、第 4 章に非断熱光化学反応を利用した露光スタイルに関する実験、第 5 章に非断熱光化学反応の特性調査実験、第 6 章では第 4、5 章の結果を受けて、デバイス応用を見据えた特異なフォトレジストパターンの加工、第 7 章では実際の基板加工まで行った結果と考えられるデバイス応用について述べる。

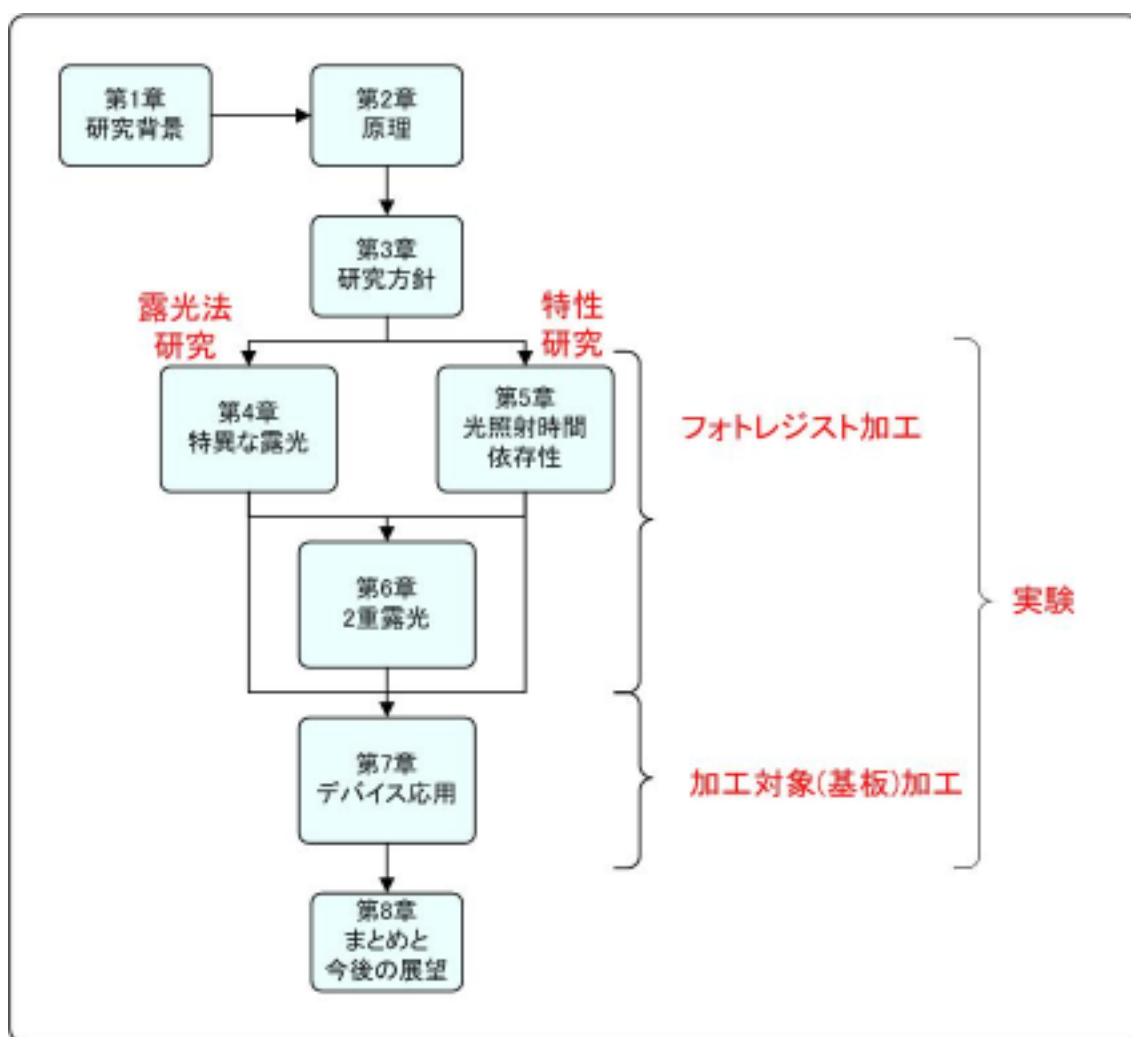


図 2. 本論文の構成

## 第2章 原理

### 2-1. 光リソグラフィ<sup>[5]</sup>

まず、一般的な光リソグラフィの説明を行う。光リソグラフィとは、電子ビーム描画装置などで作られたフォトマスクと呼ばれる微細な素子や回路パターンの原型を、ウエハ上にスピコートされた感光性高分子樹脂(フォトレジスト)に複製転写し、量産する投影露光技術のことである。通常レンズを用いることで縮小投影露光を行う(図3)。

フォトマスクはCrやTaなどの金属遮光膜のあるなしによってパターンを作製する。フォトマスクを透過した光がフォトレジストに照射されることで、フォトレジスト内の分子が光解離、もしくは架橋反応を起こし(感光)、現像液への溶解性が変化する。感光した部分が光解離によって不溶性から溶解性へと変わるものをポジ型、架橋反応によって溶解性から不溶性に変化するものをネガ型と呼ぶ。短波長光源用フォトレジストでは酸発生剤を混ぜることで、触媒効果によるフォトレジストの感度向上を行っている。なお、本研究では全てポジ型のフォトレジストを用いた。

光リソグラフィの解像線幅を決める要因として、NA (numerical aperture)、 $k_1$ 、 $k_2$ の3要素がある。NAは以下の式によって決められる。

$$NA = n \sin \theta \cdots (1)$$

ここで、 $n$ はウエハを置いた雰囲気屈折率であり、 $\theta$ はウエハ上のある一点に結像する光束の拡がり角としたときの値である。基板が空気中に置かれた場合、 $n=1$ であり、その結果NAは1より小さい値となる。

解像線幅(RP)と焦点深度(DOF)は次式によって定められる(図4)。

$$RP = k_1 \lambda / NA \cdots (2)$$

$$DOF = k_2 \lambda / NA^2 \cdots (3)$$

ここで $\lambda$ は光源波長である。 $k_1$ 、 $k_2$ はフォトレジストの解像性能やフォトマスク、装置のセッティングなどにより定まる値であり、理論限界は0.25である。回折限界の存在と上式からわかるように、解像線幅の微細化は、光源波長の短波長化、高NA化(液浸法)、低 $k_1$ 化(RET、Resolution Enhancement Technology)<sup>[6],[7]</sup>によって行われる。

現在ArFエキシマレーザ( $\lambda=193\text{nm}$ )が光源として用いられている。今後はレンズとウエハの間を液体で満たすことで、(1)で示した屈折率 $n$ を1以上に(NAを大きく)し、現行のArF光源を据え置いたまま解像線幅縮小を達成させる液浸露光が導入される見通しである。さらにその先では、軟X線であるEUV(Extreme Ultra Violet)光源を用いた光リソグラフィも研究開発されている。

式(1)における屈折率 $n$ は、ウエハを置いた雰囲気屈折率と表したが、正確にはレンズ、レンズとウエハ間、フォトレジストの3つの屈折率の内、最も小さな $n$ の値によ

って決まる。よって、液浸露光において高屈折率液体を開発することは高屈折率レンズの開発をも意味し、開発をさらに高価で困難なものとしている。

EUV リソグラフィにおいては、EUV が透過する材料がないために、多層膜による反射型フォトマスクを用いる。これまで以上に巨大で高価な装置になることが予測できる。

このような状況において、近年 Emerging Lithography と呼ばれる、従来のリソグラフィ技術に変わる次世代技術が求められ始め(例として電子線を用いたリソグラフィや、ナノインプリント技術など)盛んに研究され始めている。

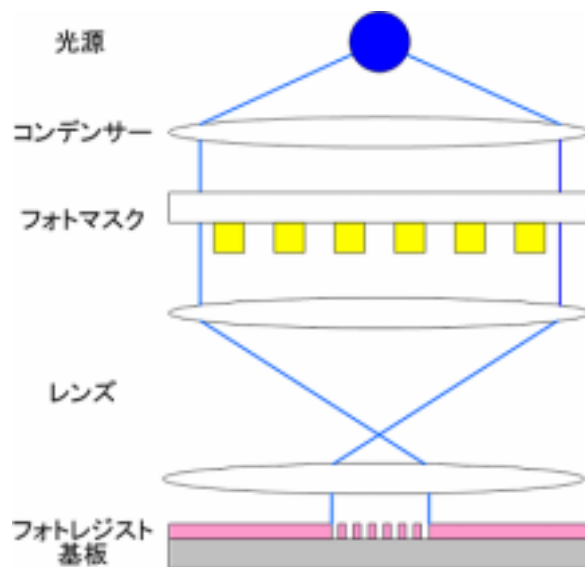


図 3. 光リソグラフィ装置概略図<sup>[8]</sup>

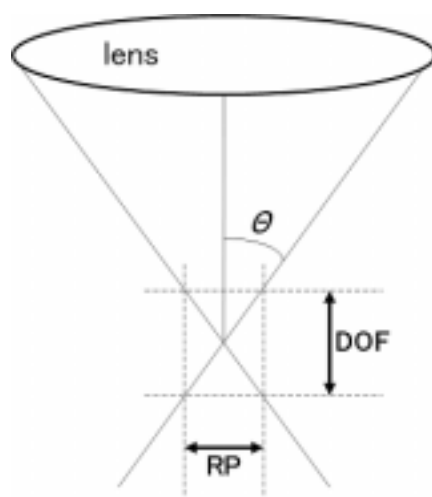


図 4. RP、DOF 定義図<sup>[6]</sup>



## 2-2. 近接場光

物質に光を照射したときに物質内部に発生する電気双極子から発生する電気力線の一部は表面近くを通り再び物質に戻る(図5)。これは、伝搬しない光であり近接場光と呼ばれる。近接場光は物質表面の極近傍(物質のサイズ以下)のみに膜のように局在する。もちろん、電気力線の一部は、物質に戻らずに閉じたループを作り、外へ飛んでいく。これが一般に言われる伝搬光である。

近接場光の電磁場としての特徴は、

非伝搬光で物質表面に局在し、その厚さは物質の寸法程度であること

その光強度は表面からの距離に従って指数関数的に減衰すること

である。

従って、ナノ寸法の物質に伝搬光を照射すれば、ナノ寸法の近接場光が発生し、その近接場光を用いることで、光の回折限界を超えた微細な加工や計測が可能となる。そして、上記より導かれる近接場光の本質的特長は、局所的に色々な物理保存則が満たされる必要がない(系全体では保存則は保たれる)ことや、その電磁作用が光ではなく、光と物質の素励起の連成波であるポラリトンを介して行われることで起きる新しい物理現象に現れる。非断熱過程とはそういった現象の一つである。

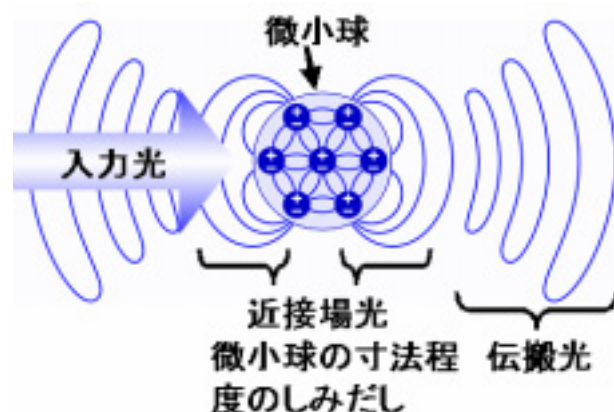


図5. 近接場光の発生イメージ図<sup>[9]</sup>

## 2-3. 非断熱近接場光化学反応

### 2-3-1. 近接場光 CVD

まず、非断熱過程の歴史的背景として近接場光 CVD (Chemical Vapor Deposition) [10] について簡単に紹介する。

気相分子に伝搬光を照射することで分子を光解離させ、基板の上に堆積させる通常の光 CVD では、光の回折限界の存在により波長以下の精度で堆積させることができない。そこで、回折限界を超える方法としてプローブ(光ファイバーの先端を先鋭化させたもの)の先端に発生させた近接場光によって光解離を起こし、波長以下の精度で堆積させようとしたものが近接場光 CVD である。

分子を光解離させるには通常、分子軌道電子を励起させて解離させる方法が取られる。この場合、電子を基底準位から励起準位まで持ち上げるだけの共鳴する光エネルギーが必要となり、その波長は一般に紫外となる。この過程は断熱過程と呼ばれ、通常の光リソグラフィもこの断熱過程を用いている。断熱過程を用いた近接場光 CVD の場合、回折限界を超えたナノオーダーの堆積が可能となるものの、漏れ出る伝搬光の影響は無視できない。

そこで、局在する近接場光の持つ急峻な光強度勾配に着目し、その急峻な強度勾配によって分子振動を引き起こし、多段階の振動準位を介した光解離を起こすことが考案された。この過程を非断熱過程と呼ぶ。この過程では、電子を光子により励起するための高い光エネルギーは必要とせず、極小空間における光強度勾配が支配的となる。よって、紫外などの短波長の光源は必要とせず、非共鳴の長波長光源を用いることができ、漏れ出る伝搬光の光エネルギーは電子励起による光解離には小さすぎるためその影響を無視することができる。また、光に対して反応性の乏しいガスをも解離させることができるため、反応ガスの選択肢が増え安全な反応ガスを用いることもできるという利点もある。

図 6 は、近接場光 CVD による堆積レートの光源波長と照射量依存性とそれによって堆積した亜鉛ドットの近接場顕微鏡像である。用いた原料である  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  と  $\text{DeZn}$  の光吸収ピークはともに紫外であり、特に  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  は空気中においても反応することはなく、安定で安全な材料である。このような材料・光源を用いても、Zn ドットは成長に十分な光分解レートを得ることができる。

この非断熱過程を光リソグラフィにさらに応用したものが、後述する本研究の非断熱近接場光リソグラフィである。

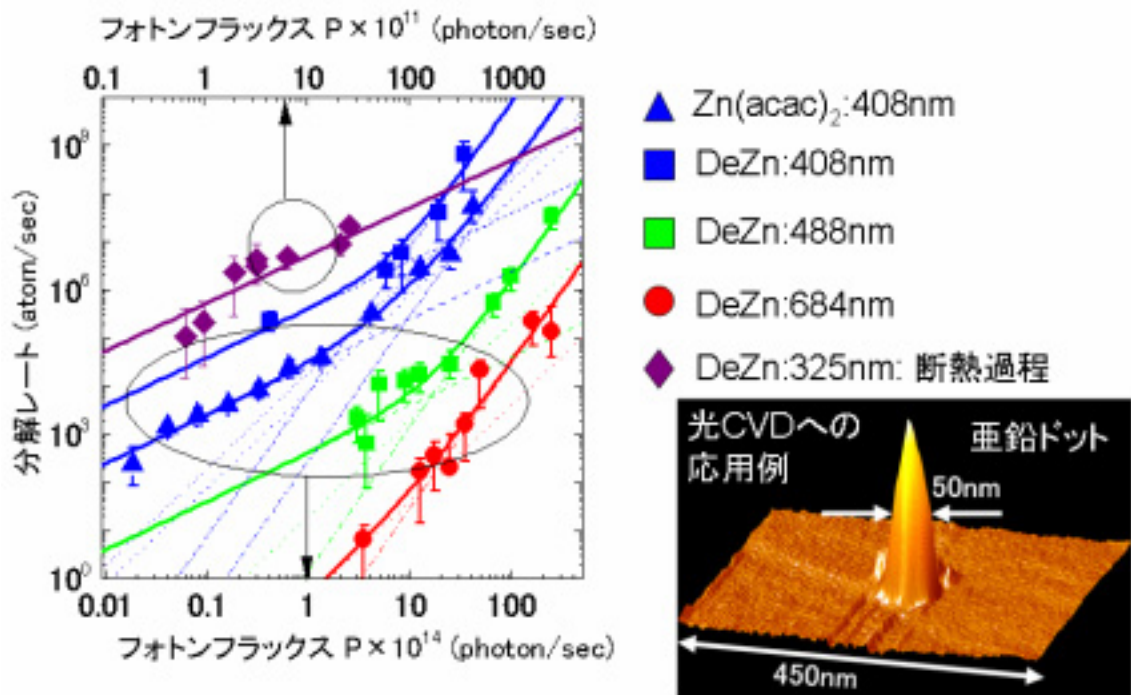


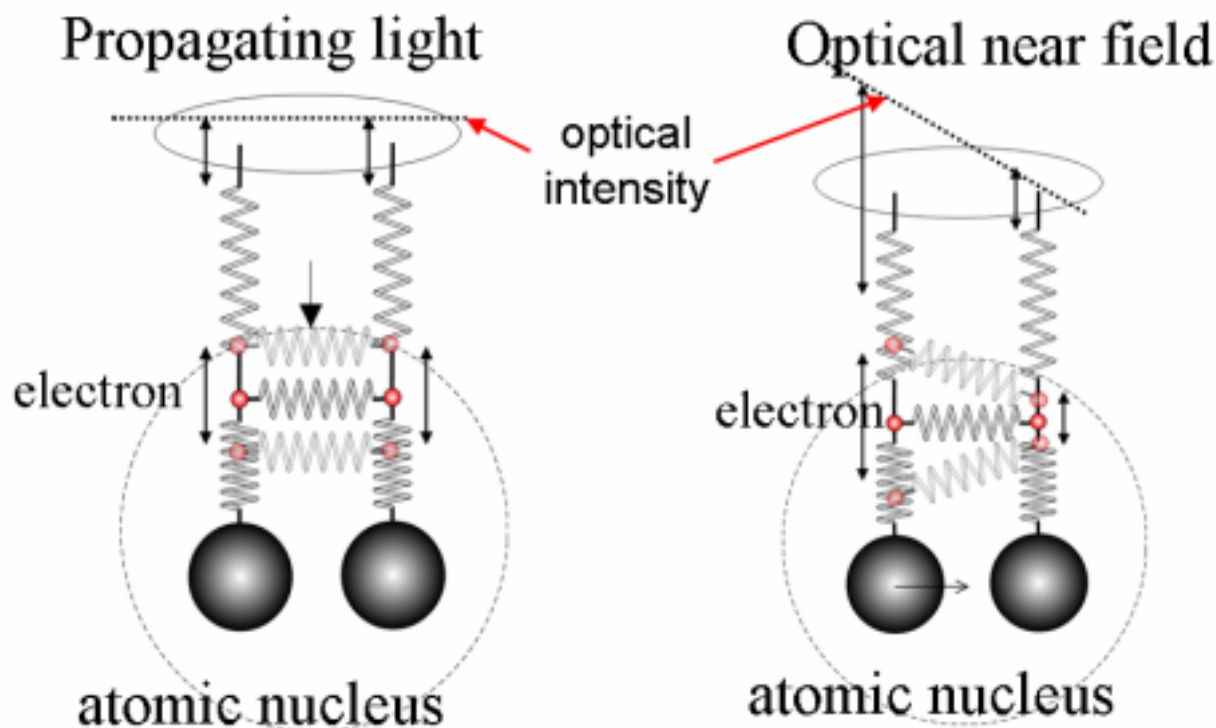
図 6. 近接場光 CVD における堆積レートの光強度・光子エネルギー依存性と実験結果例<sup>[10]</sup>

### 2-3-2. 古典的バネモデル

断熱過程・非断熱過程は、古典的なバネモデル(図 7)によって直感的に説明することができる。

断熱過程の場合(図 7(a))、入射する伝搬光は分子や結晶格子に対し遥かに大きな波長を持つ為、空間的に一定とみなせる。よって、分子にこのような光が入射しても、軽い電子のみが同位相で振動するだけで、重い原子はほとんど動くことはなく、分子振動を引き起こすことはできない。このような場合光解離を起こすためには、基底準位にある分子軌道電子を励起準位まで遷移させるだけの高エネルギーを持つ光(共鳴光)が必要となる。つまり紫外の短波長光が必要である。

一方、非断熱過程の場合(図 7(b))、近接場光は伝搬光の波長より遥かに小さい空間に局在する光で、急峻な光強度勾配を持つ。このような光が分子に入射すると、光強度勾配により電子は同位相では振動せず、その結果、重い原子までも動かし、分子振動を引き起こすことができる。この過程では、近接場光のもつ局所空間での急峻な光強度勾配が重要となるため、分子軌道電子を励起するだけの短波長光源は必要ない。本来光解離を起こすはずのない電子系に非共鳴な低エネルギー長波長光によって分子振動を引き起こし、光解離を起こすことができるのである。



(a)断熱過程

(b)非断熱過程

図 7. 断熱過程・非断熱過程の古典的バネモデル

### 2-3-3. EPP(Exciton-Phonon-Polariton)モデル<sup>[11],[12]</sup>

非断熱過程について、古典的なバネモデルをさらに定量的に説明するモデルとして、EPP(Exciton-Phonon-Polariton)モデル(図 8)がある。

伝搬光を分子・結晶格子に入射させた場合、高エネルギーを持つ光、即ち短波長の光が必要となることは前述のバネモデルで述べた通りである。

一方、近接場光を同様に入射した場合、まず、近接場光の照射により局所的に準粒子であるエキシトン-ポラリトンが誘起される。局在空間ではエキシトン-ポラリトンの作る場の強度は、近接場光として表記され、その光強度は物質表面からの距離に従って指数関数的に減衰するので、空間的な急峻な光強度勾配が発生する。この光強度勾配により、フォノンとエキシトン-ポラリトンが結合し、エキシトン-フォノン-ポラリトンが生成される。これはフォトンからエキシトン-フォノン-ポラリトンを介してフォノンに直接光子エネルギーが変換される可能性の生じることを意味し、このエネルギーによって分子振動や多段階の分子振動を介した電子遷移が引き起こされ、伝搬光では起き得なかった光解離が起こるのである。

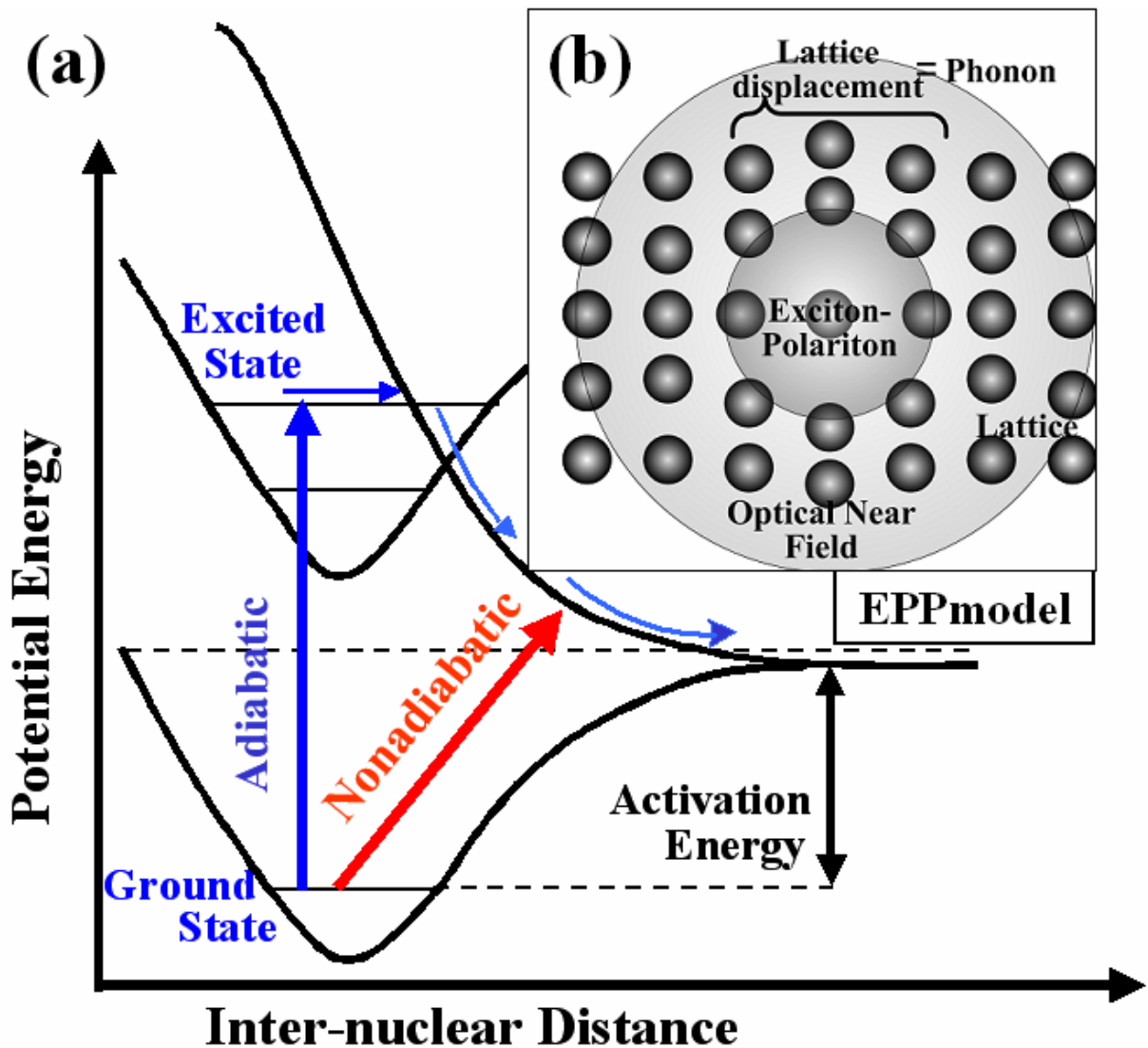


図 8. (a)分子軌道電子のポテンシャルカーブ(b)EPP(Exciton-Phonon-Polariton)モデル

#### 2-4. 近接場光リソグラフィ

波長よりも狭いスリットに光を照射し、そこに発生する近接場光によってフォトレジストを感光させるリソグラフィ技術を近接場光リソグラフィと呼ぶ。用いる光源はフォトレジストが感度を持つ波長で、断熱過程ではあるが、近接場光を使用することで、光の回折限界を超えた微細な加工が可能となる。

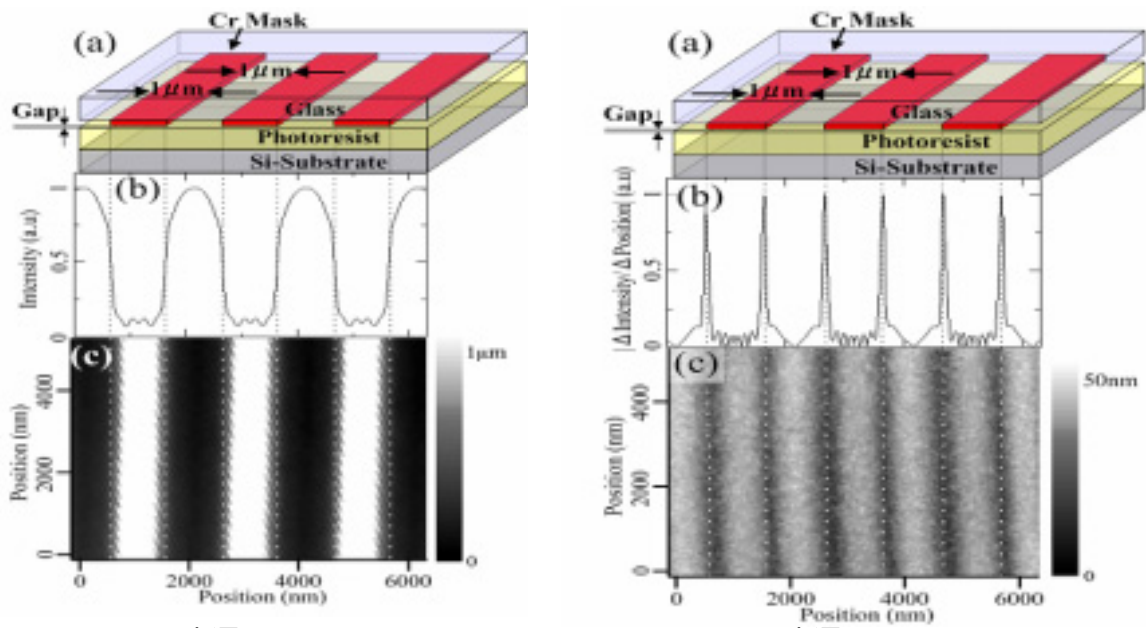
近接場光は微小な空間に局在するため、露光はフォトマスクとフォトレジストを密着させた密着露光を行う。また、フォトレジストが感光する深さも浅くなるため、その後の加工基板のプロセス処理に耐えられるだけのアスペクト比を得るために、複数のレジストを使用した多層レジスト法<sup>[13]</sup>が用いられる。



## 2-5. 非断熱過程を用いた近接場光リソグラフィ<sup>[14]</sup>

2-1. で述べたような非断熱光化学反応過程が、光リソグラフィで使用されるフォトマスクに施された Cr 遮光膜の稜線部でも発生することがこれまでに我々の研究グループにより確認されている。この近接場光とそれによって発現する新しい光化学反応を積極的に光リソグラフィに応用したものが、非断熱過程近接場光リソグラフィである。

近接場光はフォトマスクの稜線部に強く発生する。稜線部は微小なドットのような構造とみなせるからである。この稜線部に強く発生する近接場光によって、特有な光化学反応、非断熱過程が起きる。そしてこの光化学反応により稜線部のフォトレジストは感光する。この過程を用いれば本来フォトレジストが感光しないはずの低い光子エネルギーの光源波長(即ち長波長光源)を使用したとしてもフォトレジストを感光できる。この場合、遮光膜のない部分では光子エネルギーの低さから感光せず、フォトマスクの稜線部にのみ感光したようなパターンを得ることができる。例えば、フルピッチ  $2\mu\text{m}$  のグレーティング構造のフォトマスクを使用すれば、従来の光リソグラフィでは、図 9-(1) のような、フォトマスクと同じパターンが加工されるのに対し、非断熱過程近接場光リソグラフィでは図 9-(2) のような  $1\mu\text{m}$  間隔の狭いグレーティング構造を作製することができる。図 9-(1)、(2)とも使用したフォトレジストは水銀の g 線(436nm)を用いた光リソグラフィ用のフォトレジストとして使われる OFPR-800 という同じものである。



(1)光源：UV

(2)光源：672nm

図 9. (OFPR-800 ; g 線(436nm)用フォトレジスト使用)

- (1) (a)露光図、(b)FDTD による光強度分布、(c)現像後の AFM 像
- (2) (a)露光図、(b)FDTD による光強度分布の微分、(c)現像後の AFM 像

図 9-(b)の FDTD(Finite Difference Time Domain method)計算結果と比較を行うと、断熱過程では単純に光強度の強い場所が感光し、非断熱過程では光強度の傾きが大きい場所が感光していることがわかる。またその傾きの大きい場所の幅は光の波長以下であることも確認できる。このように、非断熱過程近接場光リソグラフィは既存のリソグラフィ装置を使用して、光源の波長より、そしてフォトマスクパターンサイズより微細な構造を作ることが可能となる。

## 2-6 各露光法の比較

断熱過程光リソグラフィ(通常の光リソグラフィ)、近接場光リソグラフィ及び非断熱近接場光リソグラフィの差異を以下にまとめる。

まず、図 10 には各露光法の露光過程の概略とそれによって加工されるパターン例を示した。通常の断熱過程光リソグラフィ(図 10(A))では、フォトマスクのスリットを抜けてきた伝搬光によってフォトレジストを感光させる。スリットによって回折が起きるため、一般的には波長以下の加工を行うことはできない。次に、近接場光リソグラフィ(図 10(B))では、スリットに発生する近接場光によってフォトレジストを感光させ、回折限界を超えるパターンニングを行う。しかし、用いている光源は本来フォトレジストが感度を持つ波長であり、光化学反応過程は断熱過程である。スリットから漏れ出た伝搬光の影響も受けてしまうため、漏れ出る伝搬光の制御が必要となってくる。最後に、非断熱近接場光リソグラフィ(図 10(C))では、近接場光リソグラフィと同様に、スリットに発生する近接場光によってフォトレジストを感光させるのだが、用いている光源は本来フォトレジストが感度を持たない長波長であり、非断熱過程によって感光させている。そのため、漏れ出る伝搬光の影響は無視することができる。これによって、ナノオーダーの微細な加工が可能となる。このことを踏まえて、各露光法における長所と短所をまとめたものが表 1 である。

また、図 11 は我々の研究室で作成した光リソグラフィのロードマップである。前述したように従来の光リソグラフィ技術は、光の回折限界を避けるために主に光源波長の短波長化によって微細化を推し進めてきた。しかし、光源波長の短波長化は大きなコストがかかる上、装置の肥大化も招いている。我々の研究室では、回折限界を持たない近接場光を用いることで量的変革を、さらに非断熱過程を用いることで質的変革を行い、光源波長の短波長化によらない新たな基軸による微細加工を目指している。

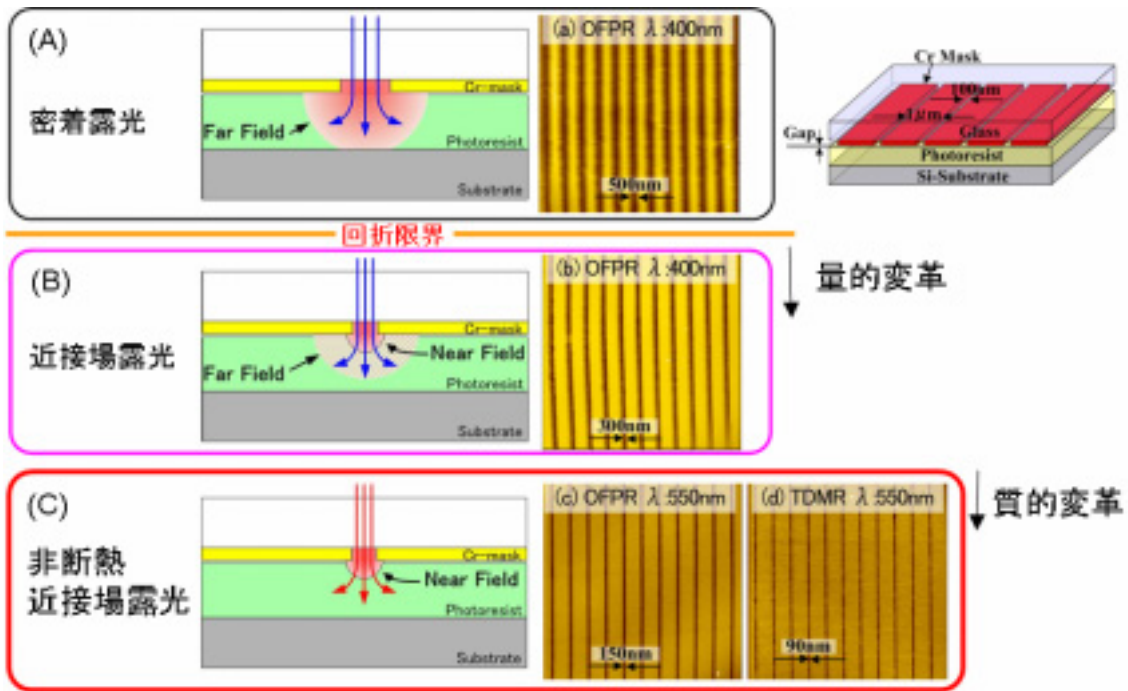


図 10. 各露光法の比較

表 1. 各露光法の長所・短所

露光法	分解能	装置規模・コスト	生産性	偏光依存性	干渉の影響
投影露光	$\approx \lambda$ (回折限界)	× 高価な光学系・光源	◎ マスクダメージなし	×	×
密着露光	$\approx \lambda$ (回折限界)	◎	○	×	×
近接場露光	$\ll \lambda$	○	×	○ 伝搬光成分の影響	○ 伝搬光成分の影響
非断熱近接場露光	$\ll \lambda$	○ 安価な光源の利用可	×	◎ 伝搬光成分の影響なし	◎ 伝搬光成分の影響なし



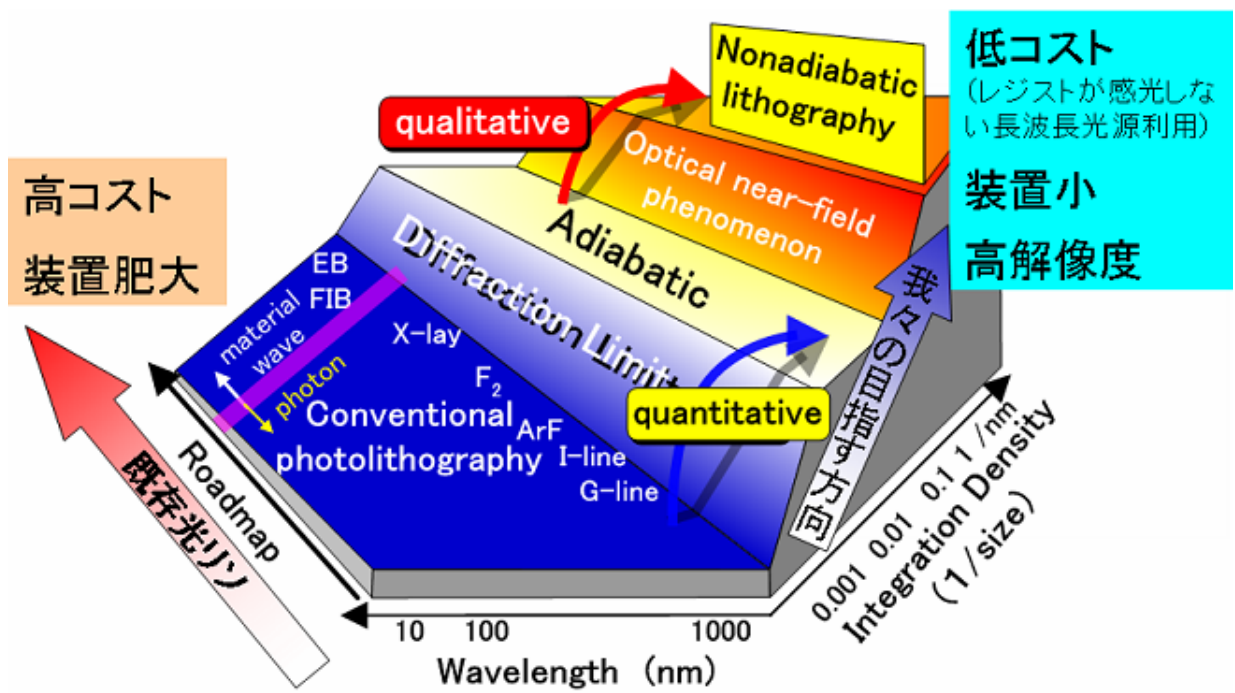


図 11. 非断熱近接場光リソグラフィの位置づけとロードマップ

## 第 3 章 . 研究方針

### 3-1. 本論文以前の非断熱近接場光リソグラフィの研究結果<sup>[15]</sup>

#### 3-1-1. 高速化

非断熱光化学反応は断熱的な光化学反応と比較すると緩慢であり、露光に長時間かかってしまことが懸念される。これは、光源、フォトレジストの最適化を行うことで解決可能であることがわかっている。

図 12 は、フルピッチ 1 $\mu\text{m}$  グレーティング構造のフォトマスクを用いて非断熱露光を行った実験結果である。図 12(A)では、波長 672nm 光源と水銀の g 線用フォトレジスト OFPR-800 を用い、図 12(B)では、水銀の g 線を光源として、水銀の i 線用フォトレジスト TDMR-AR87 を用いた。(A)では露光に 4 時間かかっていたものが、(B)の最適化により 3 秒で同様のパターンを加工することに成功している。

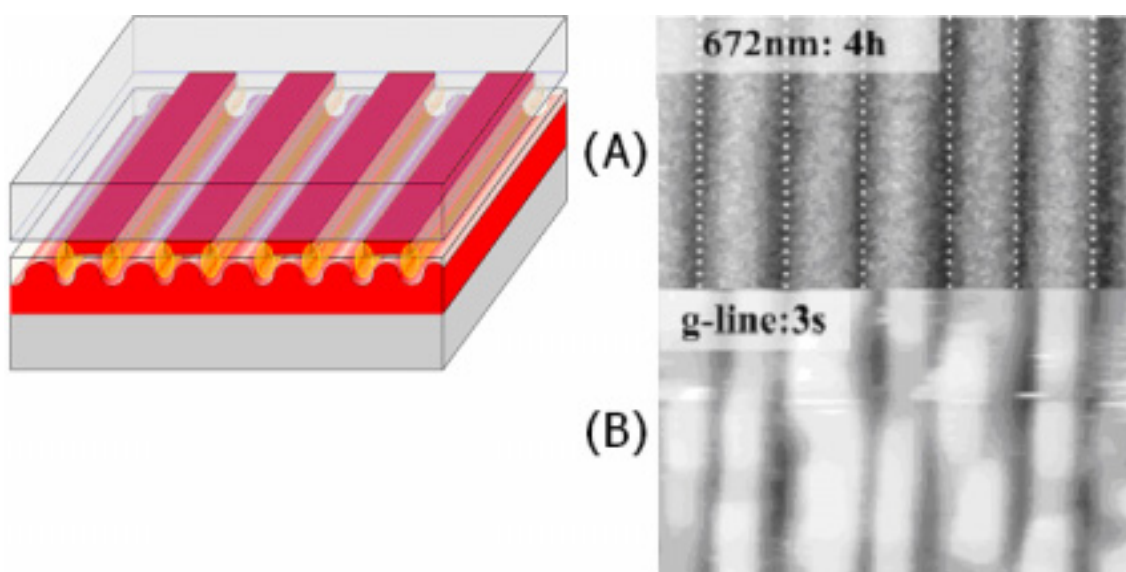


図 12. 高速化

	フォトレジスト	光源	露光時間
(A)	OFPR-800	672nm	4 時間
(B)	TDMR-AR87	365nm	3 秒

#### 3-1-2. 偏光依存性

非断熱近接場光リソグラフィでは、本来フォトレジストが感度を持たない波長の光源を用いるため、伝搬光による干渉や偏光の影響を小さくすることができる。図 13 は遮光部が直径 1 $\mu\text{m}$  円盤型アレイ構造のフォトマスクを用いた露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像である。図 13(A)では、光源として直線偏光された水銀の g 線を用い、

フォトレジストは TDMR-AR87、露光時間は 10 秒である。偏光した光を照射したにもかかわらず、現像後の AFM 像で見るパターンは、フォトマスクの縁に沿って綺麗な円形にできている。これより、円形フォトマスクにおける偏光依存性はほとんどないものと判断できる。図 13(B)では、無偏光の波長 550nm 光源を用い、フォトレジストは TDMR-AR87、露光時間は 8 分である。これより、非断熱光化学反応では伝搬光の影響が小さく、干渉がないことがわかる。

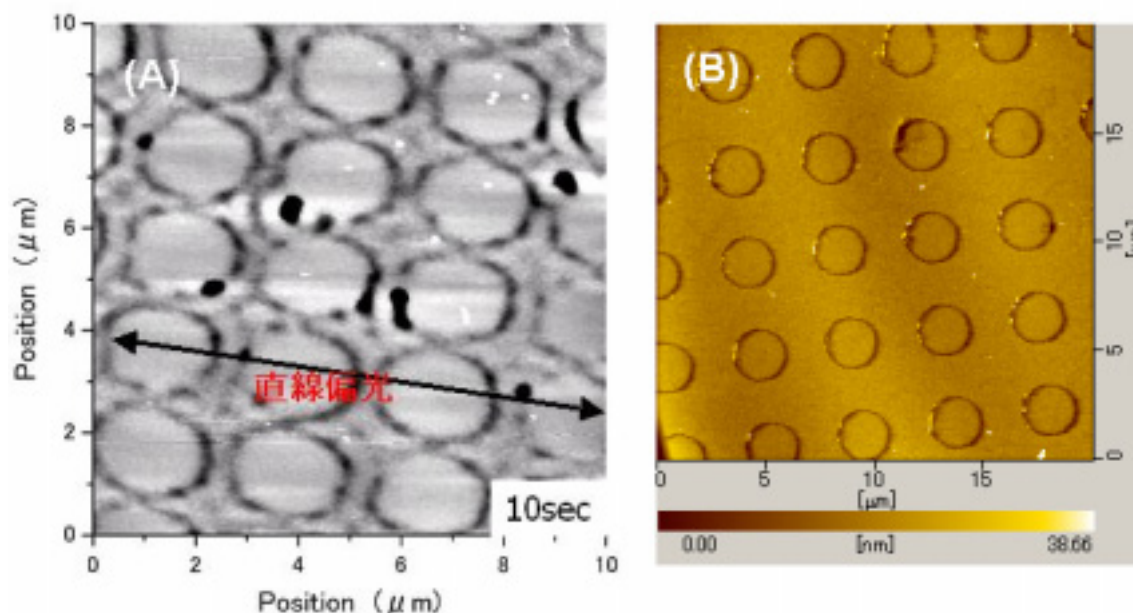


図 13. 遮光部が直径 1  $\mu\text{m}$  円盤構造を持つフォトマスクを用いた非断熱露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像 (A)直線偏光 (B)無偏光

### 3-1-3. 電子線リソグラフィ用レジストを用いた露光

非断熱近接場光リソグラフィでは、微小な空間に局在する近接場光をフォトレジストに影響させるためにフォトマスクとフォトレジストを密着させて露光を行う。そのため、フォトレジスト表面のラフネスが小さいことが非常に重要となる。また、加工パターンの微細化はすでにレジストの持つ解像限界に達しつつある。そこで、表面のラフネスが小さく、解像限界の高い電子線リソグラフィ用のレジストを使用することでラフネスの低減を試みた。電子線リソグラフィ用レジストは光に不活性であり、通常のリソグラフィでは感光させることができない。しかし、近接場光の光強度勾配によって振動準位を介した光化学反応を起こす非断熱過程では、光に不活性なものでも光解離させることができ、図 14 に示すように感光に成功した。また、50nm の加工線幅も得ている。実験条件は、遮光部が直径 1  $\mu\text{m}$  円盤型アレイ構造のフォトマスク、電子線レジスト ZEP-520A を用い、波長 355nm の Q-Switch レーザーのパルス光(幅 10nsec、50Hz)を光源として、実験装置の都合上斜めから約 5 分入射させた。

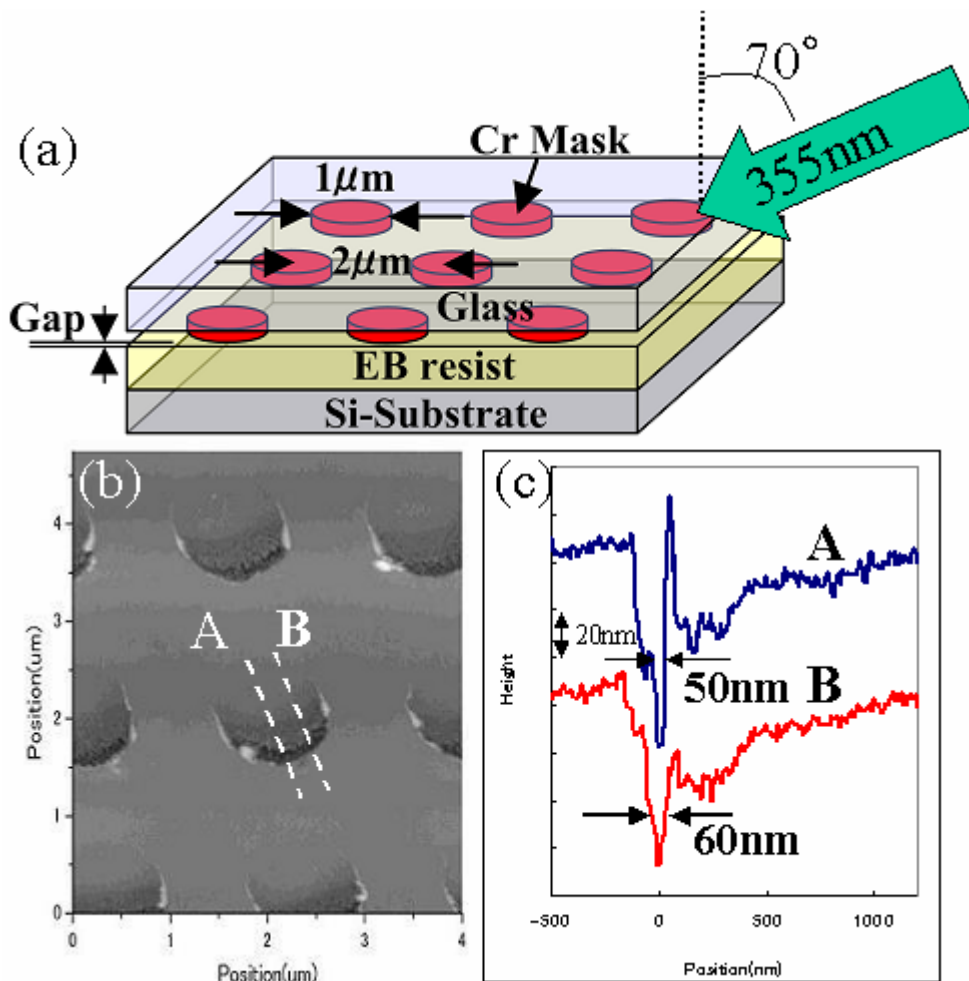


図 14. 電子線リソグラフィ用レジストを用いた非断熱近接場光リソグラフィ  
 (a)露光図、(b)露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像、  
 (c)図(b)破線 A,B に沿った断面形状

### 3-2. 研究方針

非断熱過程の特性を十分に考慮した、通常のリソグラフィでは不可能な独特な露光法・露光パターンを模索するとともに、その特性をさらに究明する。

また、その独特な加工パターンによる新規デバイスの可能性について議論する。

### 3-3. 実験系と実験手順

#### 3-3-1. 実験系

実験系を図 15、16 に示す。光源は Xe ランプを用い、ファイバーを通してマスクアライナに導入し、対物レンズを用いてフォトマスクとフォトレジストの密着面にフォーカ

スさせる。対物レンズ後にバンドパスフィルターを挿入することで波長選択を行う。

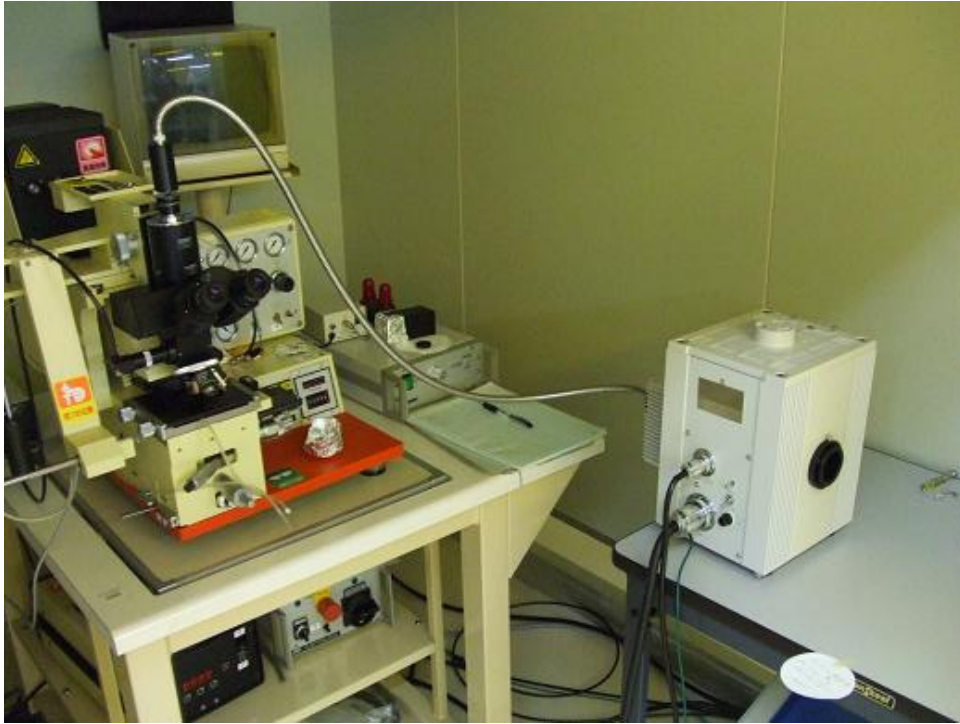


図 15. 実験系写真

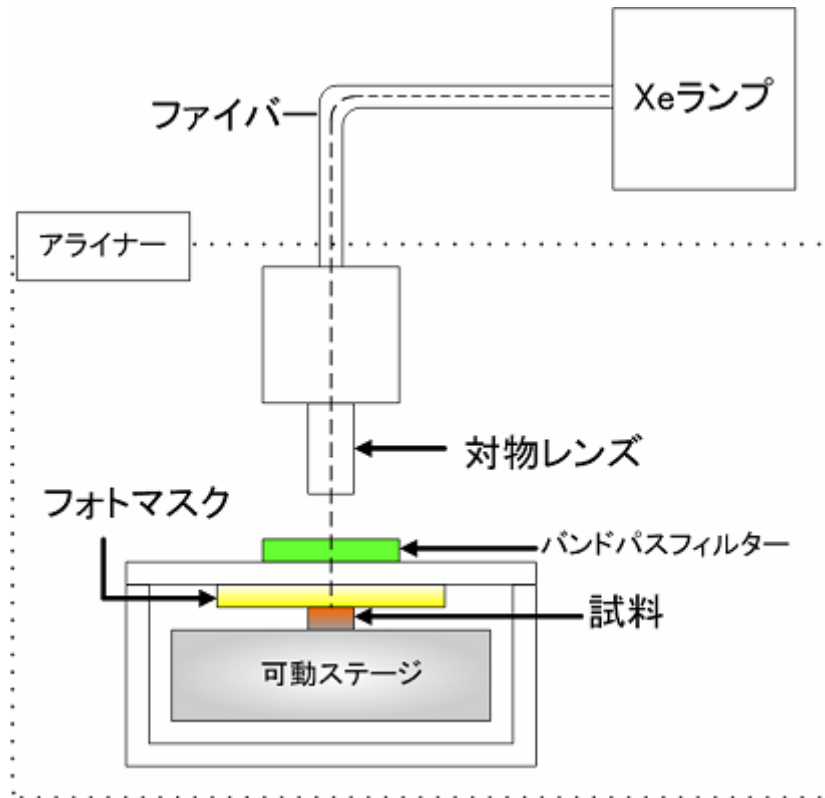


図 16. 実験系概略図

### 3-3-2.露光実験手順

露光実験手順を以下に示す。

基板へフォトレジストスピンコート

この際、フォトマスクのパターン領域(1mm角以下)とフォトレジストとの密着度を向上させるために、基板は5mm角基板を使用する。

プリベイク

フォトレジストの溶媒を揮発させる。

g線用フォトレジスト OFPR-800(東京応化)は 110 90 秒

i線用フォトレジスト TDMR-AR87(東京応化)、TSMR-V100(東京応化)は 90 90 秒

Si含有i線用フォトレジスト FH-SP3CL(FUJIFILM)は 100 20分

基板縁部のフォトレジストを除去

基板縁部で表面張力により盛り上がったフォトレジストは、密着度を大きく低減させてしまう。基板裏側の汚れも密着度低減につながるため、できるだけ綺麗にすることで、再現性が向上する。

露光

光源としてXeランプを用い、バンドパスフィルターにより波長を選択する。

P.E.B.(Post Exposure Bake)

光照射によりレジスト内部で発生した酸を拡散させることで、その触媒効果により感光反応を促進させる。

OFPR-800、FH-SP3CLは行わない

TDMR-AR87、TSMR-V100は 110 90 秒

現像・リンス

現像液としてNMD-3を用い、現像後超純水によりリンスを行う。

アフターベイク

フォトレジストの感光性を全て失わせる。

OFPR-800(東京応化)は 130 90 秒

TDMR-AR87(東京応化)、TSMR-V100(東京応化)は 110 90 秒

FH-SP3CL(FUJIFILM)は 100 60分

観察

フォトレジスト表面の観察にはAFM(Atomic Force Microscopy)、もしくは、Auを20nm程度スパッタリングした後SEM(Scanning Electron Microscopy)を用いて観察した。



### 3-3-3. フォトマスク作製手順

実験の一部に、自作によるフォトマスクを用いたので、以下にフォトマスクの作製手順を示す。

支持基板は合成石英、遮光部は CrOx5nm + Cr50nm

CrOx は合成石英基板と Cr の密着性を上げるために使用。

SiO<sub>2</sub> を 20nm スパッタリングにより堆積

電子線用レジスト ZEP-520A(ZEON) をスピコート

プリベイク 180 240 秒

電子線リソグラフィ描画

現像リンス 現像液：240 秒 リンス液：5 秒

ICP ドライエッチング(図 17)

CH<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 混合ガスによって SiO<sub>2</sub> をエッチング。その後、SiO<sub>2</sub> 層をハードマスクとして、Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合ガスによって Cr をエッチングする。最後に残った SiO<sub>2</sub> を CH<sub>3</sub>/SF<sub>6</sub> 混合ガスによってエッチングすることで完成。

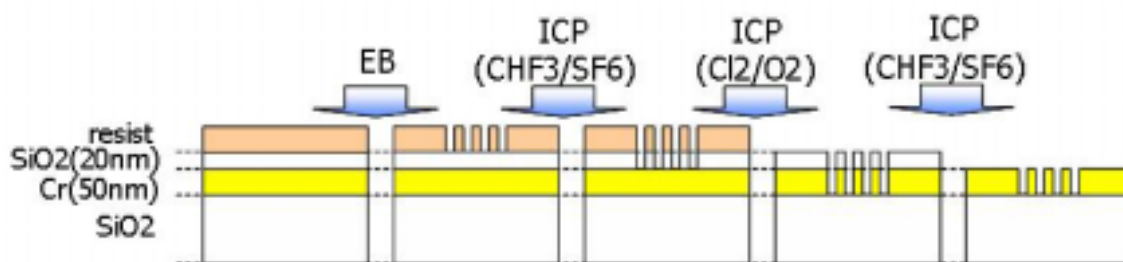


図 17. フォトマスク作製手順

Cr エッチングのためのマスクとして SiO<sub>2</sub> によるハードマスクを用いた理由は、電子線リソグラフィ用レジストのみでは、O<sub>2</sub> ガスを用いるために十分なエッチング耐性を取ることができないこと、また、ガスの回りこみによるサイドエッチングが大きいことなどである。

## 第4章．非断熱過程光化学反応を用いた特異な露光

金属遮光膜縁部に発生する近接場光によってフォトレジストが2分の1周期に加工されるという露光法に加え、非断熱過程光化学反応の性質を積極的に用いることで可能となる露光方法をさらに探る。

### 4-1. 基板側光入射による露光

#### 4-1-1. 基板側光入射による露光結果

非断熱近接場光リソグラフィの最大の特徴として、本来フォトレジストが感度を持たない長波長光源を用いるという点がある。この特徴を最大限に生かした露光法の一つとして、透明基板を用いて基板側から光を入射させる露光法が考えられる。

通常の光リソグラフィでは、フォトマスク側から光を入射させ、フォトマスクを透過した光によってフォトレジストを感光させる。透明基板側から入射してもフォトレジストが全て感光するだけで、パターンニングはできないことは自明である。

一方、非断熱近接場光リソグラフィの場合、透明基板を用いて基板側から入射させると、本来フォトレジストが感度を持たない長波長を用いるため、光はフォトレジストを感光させることなく素通りしてフォトマスクまで到達する。フォトマスクまで到達した光は、遮光金属に照射され近接場光を発生させ、その近接場光によってフォトレジストを感光させることができる。

図 18(a)は露光過程の概略図であり、フォトマスク遮光金属膜に発生する近接場光によってフォトレジストが感光する。図 18(b)は実際の露光結果のフォトレジスト表面 AFM 像である。

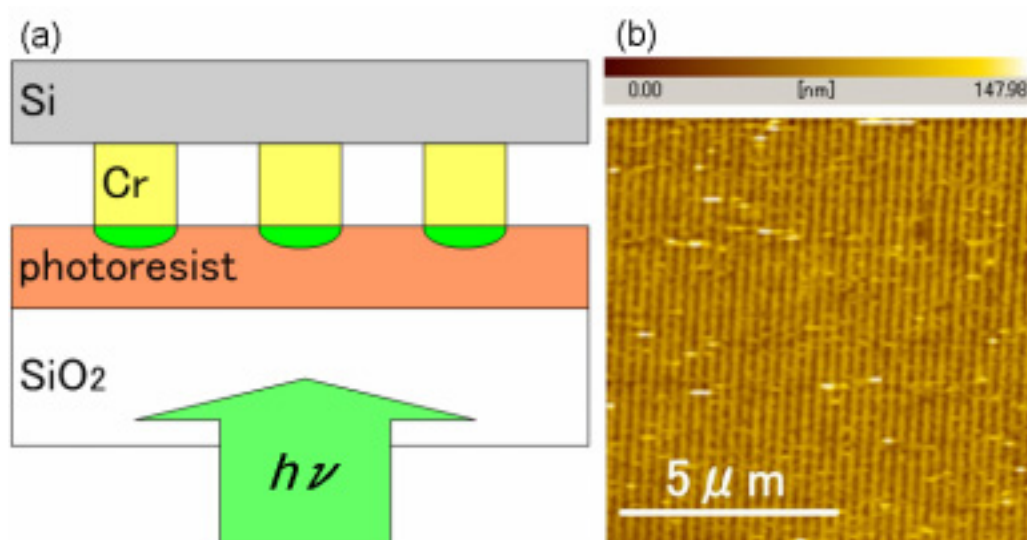


図 18. 基板側光入射による露光

(a)露光図、(b)非断熱露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像



このように、非断熱過程近接場光リソグラフィを用いれば、透明基板上に金属コートによって作製されたフォトマスクだけに限らず、Si など不透明基板の転写(例：IC 金属配線の転写)をも行うことが可能となる。

#### 4-1-2. 光入射方向の違いによる FDTD 計算

##### 4-1-2a. FDTD 計算における非断熱過程の指標

非断熱近接場光化学反応の速度を決定する要因は、分子振動との相互作用の大きさを示す「光強度勾配」と、遷移を起こす電子数を示す「光強度」である。

そこで反応の起こりやすさの指標として、“光強度勾配×光強度”を採用した。以下に示す FDTD 計算結果は全て、FDTD 計算ソフトによる出力結果である光強度分布を、

$$\sqrt{\left(\frac{dI}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dI}{dy}\right)^2} * I \quad (4)$$

の式によってプロットしなおしたものである。ここで、I は光強度、xy 座標はフォトマスクとフォトレジストが成す界面と平行な面座標である。

##### 4-1-2b. FDTD 計算による検証

計算結果を図 19 に示す。図中の矢印 A,B はそれぞれ光の入射方向を示し、(a)は計算空間の概略、(b)は破線 b における光強度勾配×光強度、(c)は破線 c における光強度勾配×光強度、(d)は実際の露光現像後のフォトレジスト表面 AFM 像である。用いた光源波長は 550nm、フォトマスクはフルピッチ 600nm のグレーティング構造、フォトレジストは水銀灯 i 線(365nm)用フォトレジスト TDMR-AR87 である。

フォトマスク側からの光入射の場合、遮光金属膜とフォトレジストの界面付近では光強度勾配×光強度は小さく、金属縁部でのみ大きくなっている。これはフォトマスク側からの光入射ではフォトマスクの半周期のパターンが加工されることと一致する。

基板側からの光入射の場合、金属遮光膜縁部に大きな箇所が見られるが、フォトレジストとの界面付近でも大きくなっていることがわかる。これは、基板側から光入射の場合、フォトマスクのパターン通りの加工がなされることと一致する。

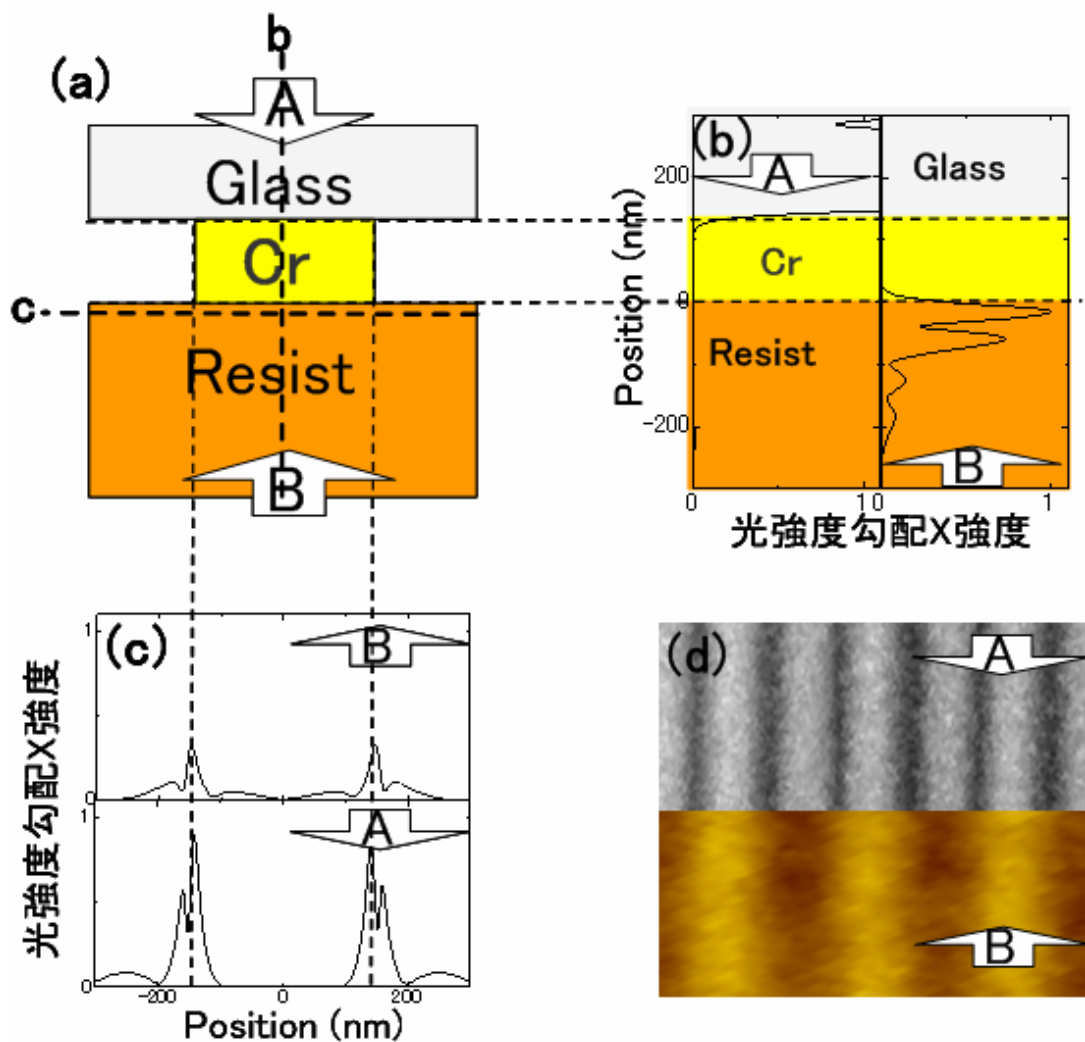


図 19. 光入射方向の違いによる非断熱露光  
 (a) 露光図、(b) 図(a)中破線 b における光強度勾配 × 光強度  
 (c) 図(a)中破線 c における光強度勾配 × 光強度、  
 (d) 露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像

#### 4-2. ネガ・ポジ型フォトマスクによる露光結果

100nm の Space(開口部)、100nm の Line(遮光部)をそれぞれ持つ、互いにほぼネガ・ポジの関係にあるフォトマスクによる非断熱露光を行い、それぞれの加工パターンについて比較を行った。

フォトマスクは1.5  $\mu\text{m}$  Line&100nm Space と 100nm Line&1  $\mu\text{m}$  Space。光源波長は 550nm。フォトレジストは i 線用フォトレジスト TDMR-AR87。露光時間は共に 8 分である。

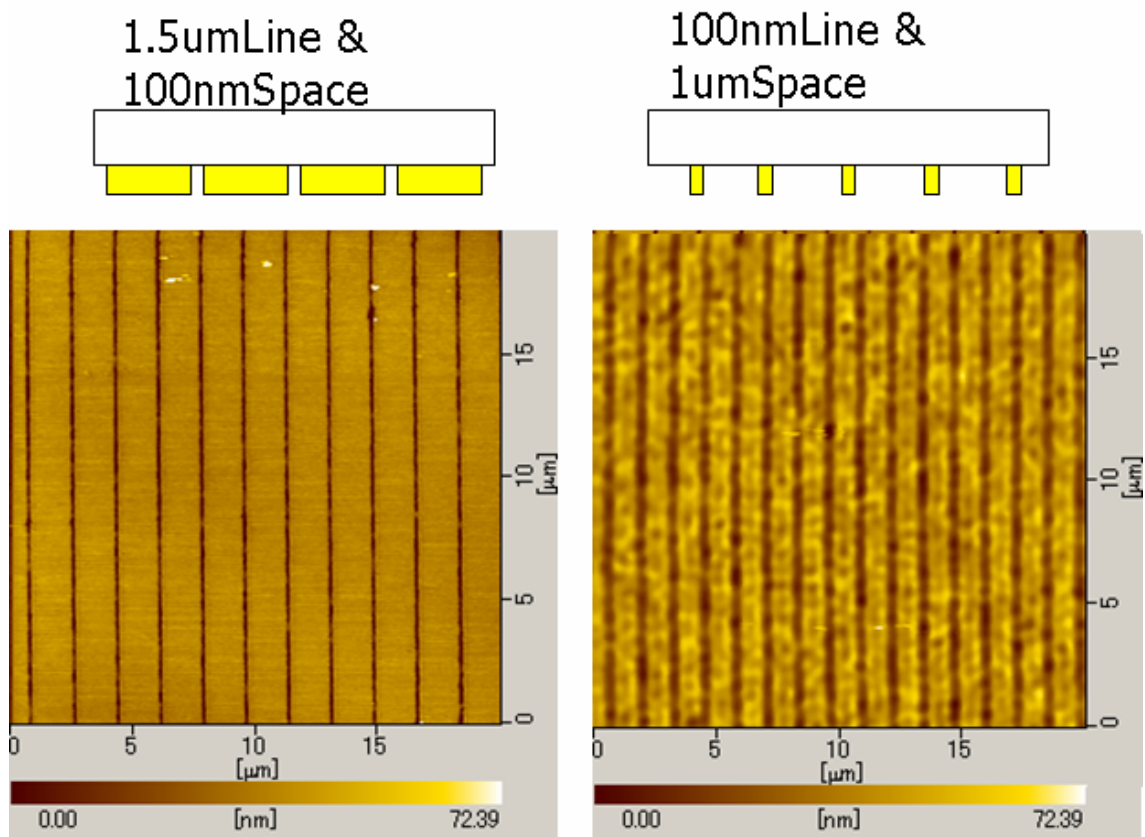


図 20. 互いにネガ・ポジ構造のフォトマスクを用いた  
非断熱露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像

図 20 にあるように、互いにネガ・ポジの関係にあるフォトマスクを用いたにも関わらず、露光結果はほぼ同じものとなった。

それぞれ 100nmSpace/Line の両端にある金属遮光膜縁部に発生した近接場光によってフォトレジストを感光させたのだが、100nm の距離にあるふたつの近接場光による影響を分割できるほど露光条件が最適化されていなかったために(光源・密着度・フォトレジスト分解能等)、合わさり、1 本の線が加工される結果となったと考えられる。100nmLine を持つフォトマスクではフォトレジスト表面が荒れているが、これは波長以上に開口部分が大きいため、強い伝搬光が漏れ、それによる感光の影響が現れたものであると思われる。

### 4-3. 第4章のまとめ

非断熱過程ではフォトレジストが本来感光しない波長光源を用いるため、通常の光リソグラフィではあり得ない基板側からの光入射が可能となり、不透明なマスクを用いても、その転写を行うことができる。これによって、不透明基板上に作られた微細なパターンでも、フォトレジスト上に転写することが可能となる。非断熱近接場光化学反応の起きやすさの指標として、「光強度勾配×光強度」を導入し、フォトマスク側・基板側からの光入射についてそれぞれ FDTD 計算を行い、理論、実験結果との一致をみた。

また、非断熱近接場光リソグラフィでは、伝搬光の影響は無視でき、フォトマスク金属遮光膜縁部に発生する近接場光が感光に影響する。それゆえ、互いにネガ・ポジの関係にあるフォトマスクを用いて露光を行った場合、加工されるパターンは互いに等しくなる。

## 第 5 章 . 非断熱過程の光照射時間依存性

### 5-1. 非断熱過程の光照射時間依存性実験

非断熱過程の感光過程と最適な露光時間を探るため、図 21(a)に示すような 1.5  $\mu$ mLine & 100nmSpace のフォトマスクを用いて、光照射時間に対する加工されたフォトレジストパターンの深さを計測した。用いた光源波長は 400nm(断熱過程)と 550nm(非断熱過程)。フォトレジストとして g 線用フォトレジスト OFPR-800 と i 線用フォトレジスト TDMR-AR87 を用いた。

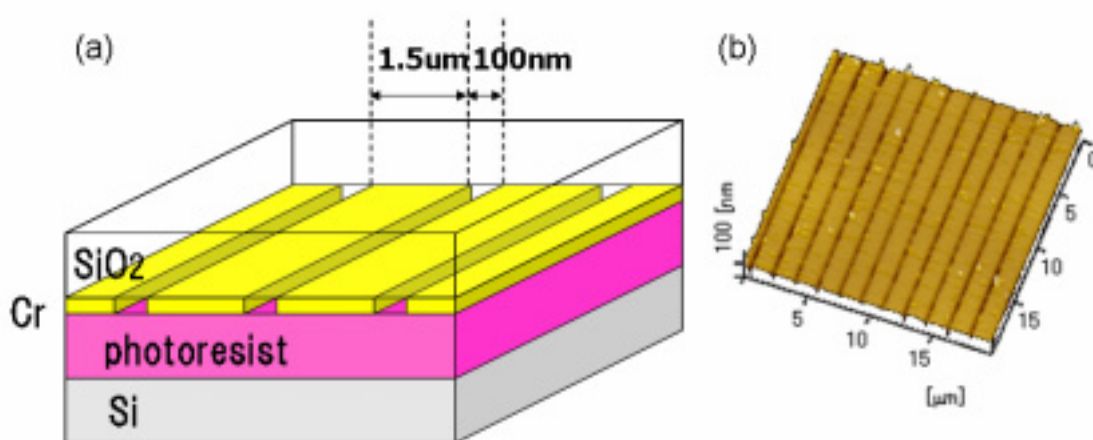


図 21. (a)非断熱過程光化学反応の光照射依存性露光図、  
(b)非断熱露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像

各露光波長・フォトレジストにおいて露光現像後、AFM によるフォトレジスト表面観察より得られた深さを光照射時間に対してプロットしたものが図 22 である。

波長 400nm に対しては断熱過程が支配的となるため、各フォトレジストともほぼ直線的に深さが増加し、基板に達したところから全体的なフォトレジストの膜厚が減少していることがわかる。図 22 中破線はフォトマスク形状より計算される光強度分布から得られる計算結果であり、実験結果との一致を見せた。

波長 550nm に対しては非断熱過程が支配的になり、実験結果は波長 400nm の場合とは異なった独特な分布になっていることがわかる。TDMR-AR87 について見ると、500 秒強までは全く加工されていないにも関わらず、600 秒辺りから急激に深さが増加し、飽和している。OFPR-800 についても、TDMR-AR87 に比べ長波長用のフォトレジストのため断熱過程の影響が大きいですが、同様の閾値を持つ振る舞いを示した。

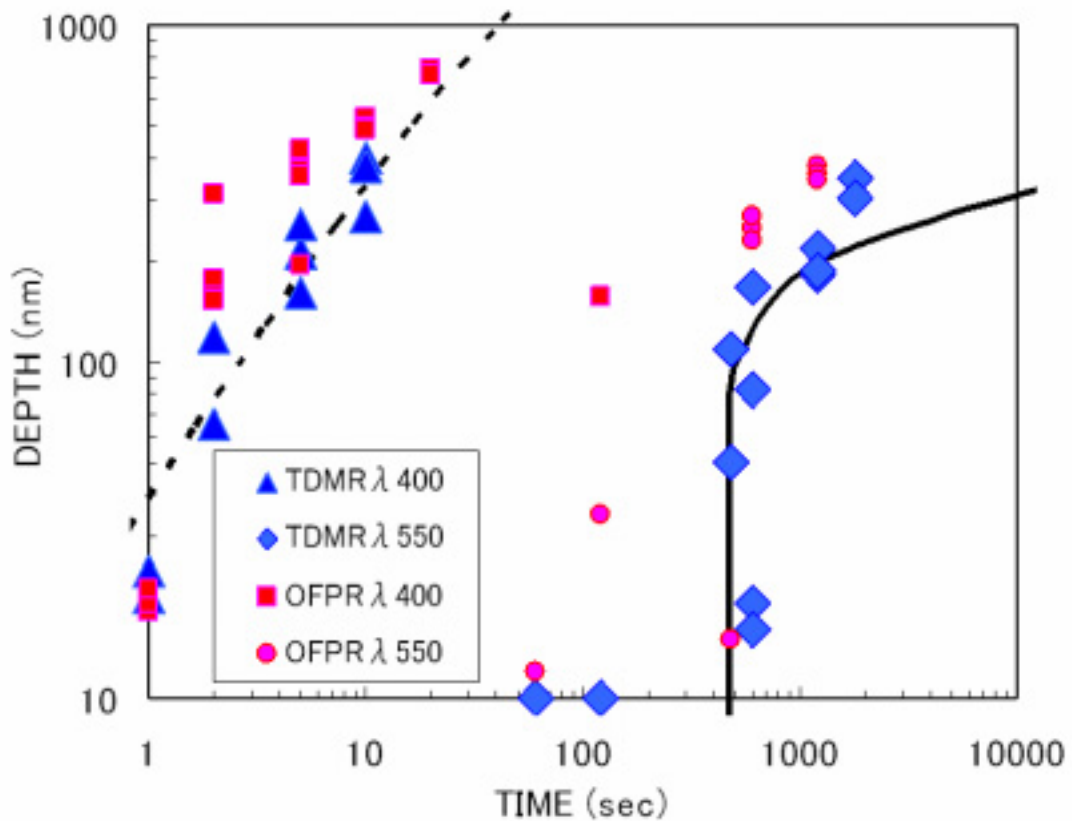


図 22. 断熱・非断熱過程光化学反応の照射時間依存性  
 ▲ : TDMR-AR87 & 400nm 光源、 ◆ : TDMR-AR87 & 550nm 光源、  
 ■ : OFPR-800 & 400nm 光源、 ● : OFPR-800 & 550nm 光源  
 (グラフの都合上、深さ 10nm ライン上の 0nm を表示)

非断熱過程において、加工パターン深さ方向の照射依存性が閾値を持ち、ある点から急激に深くなることについて、以下の理由が考えられる。

非断熱過程では近接場光による光強度勾配と光強度が感光の大きな要因となっている。そのため、最も光強度勾配×光強度の大きな(最初に感光が始まる)部分はフォトレジスト表面ではなく、フォトレジスト内部に存在し(図 23)、ある時間までは表面から観察した場合、一見感光が起こっていないかのように見える。その後、内部からの感光部分と表面からの感光部分が出会ったとき、パターンが急激に深くなる。近接場光は微細な空間に局在するため、近接場光の届く範囲が露光されるとそれ以上の感光は起きず、加工パターンの深さは飽和する。実験結果では非断熱過程においても 100nm 以上の深さに加工されているが、これは露光条件が最適化されていないため、長時間露光によって断熱過程の影響が大きく生じてきたものであると考えられる。

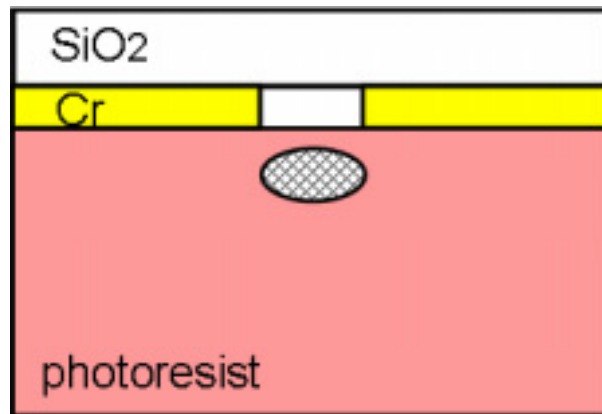


図 23. 内部から感光する非断熱光化学反応のイメージ図

## 5-2. FDTD 計算による検証

FDTD 計算により露光実験の検証を行った。図 24 は実験で使用したフォトマスクの SEM 像であり、図 25 は SEM 像より作成した計算空間の概略図である。

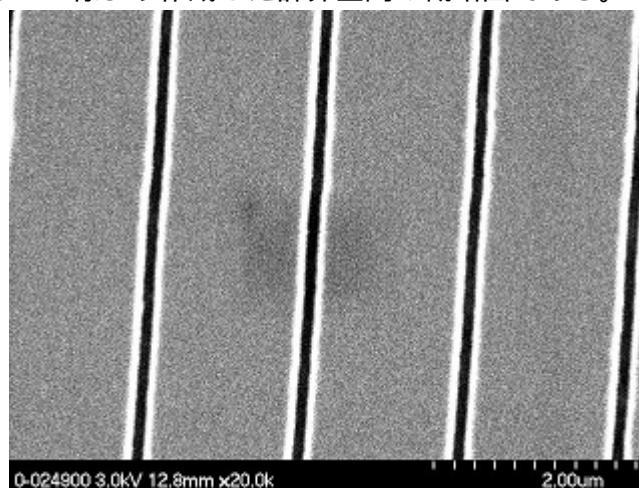


図 24. フォトマスク表面 SEM 像

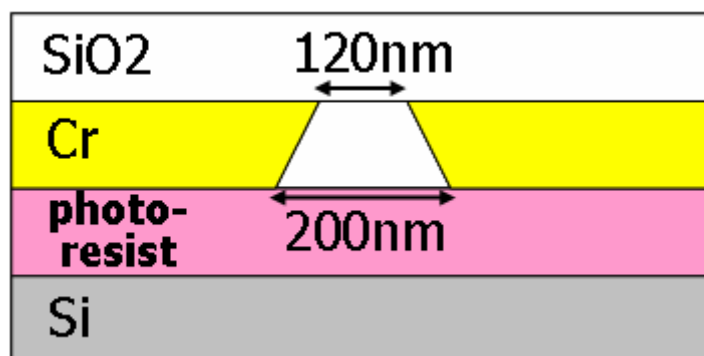


図 25. FDTD 計算空間図形



4-2-1.に述べたように、FDTD 計算ソフトによる光強度分布を光強度勾配×光強度に再計算し、プロットしたものが図 26 である。金属遮光膜縁部に光強度勾配×光強度の大きな部分があるが、フォトレジスト内部でも大きくなっている箇所があることがわかる。これは 6-1.で述べた実験結果・理論と一致する。FDTD 計算からも非断熱過程による光化学反応は、金属遮光膜縁部 2 箇所より進むと同時に、フォトレジスト内部でも反応が進み、両者が出会ったときに表面形状観測による深さが急激に増えることが述べられる。

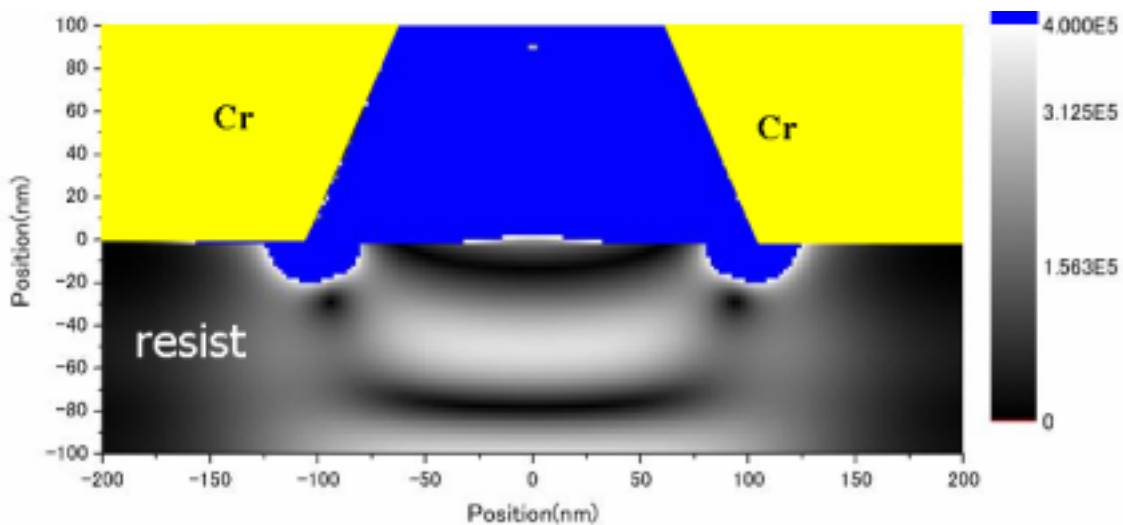


図 26. フォトマスク開口部近傍における光強度勾配×光強度分布図

### 5-3. 磁流モデル<sup>[16]</sup>による検証

非断熱過程光化学反応の深さ方向に対する光照射時間依存性について、磁流モデルを用いての検証も行った。光近接場のおおよその分布を知るには磁流モデルが有効であることが知られている。FDTD 法による計算は、Maxwell 方程式を空間・時間領域で逐次計算していくため、通常のコンピュータでは、数  $\mu\text{m}$  四方の空間を計算するだけでも数時間から数日の時間を要してしまう欠点がある。一方、磁流モデルは簡易なモデルと計算により、光近接場の直感的な描像を得ることができる。

図 27 は、磁流モデルの計算空間の概略図と、それによって導かれたフォトマスク開口部中央における、深さ方向に対する光強度勾配×光強度である。フォトマスクに光が照射されると開口部に分極が発生する。この分極を作るようなフォトマスク金属表面上に生成される磁流を考えることで計算を行った。



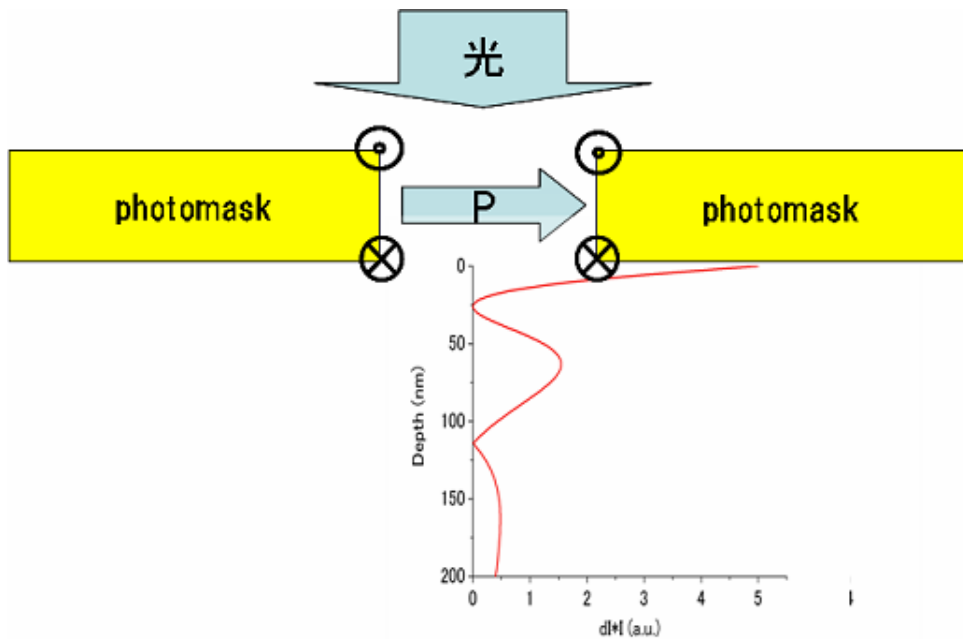


図 27. 磁流モデル概略図と  
フォトマスク開口部中央における光強度勾配×光強度計算結果

磁流モデルによる計算からも、フォトレジスト内部にて光強度勾配×光強度の大きな部分が存在することがわかり、内部から感光するという理論と一致する。  
この磁流モデルによる計算結果を、図 22 に図 19 加えたものが図 28 である。

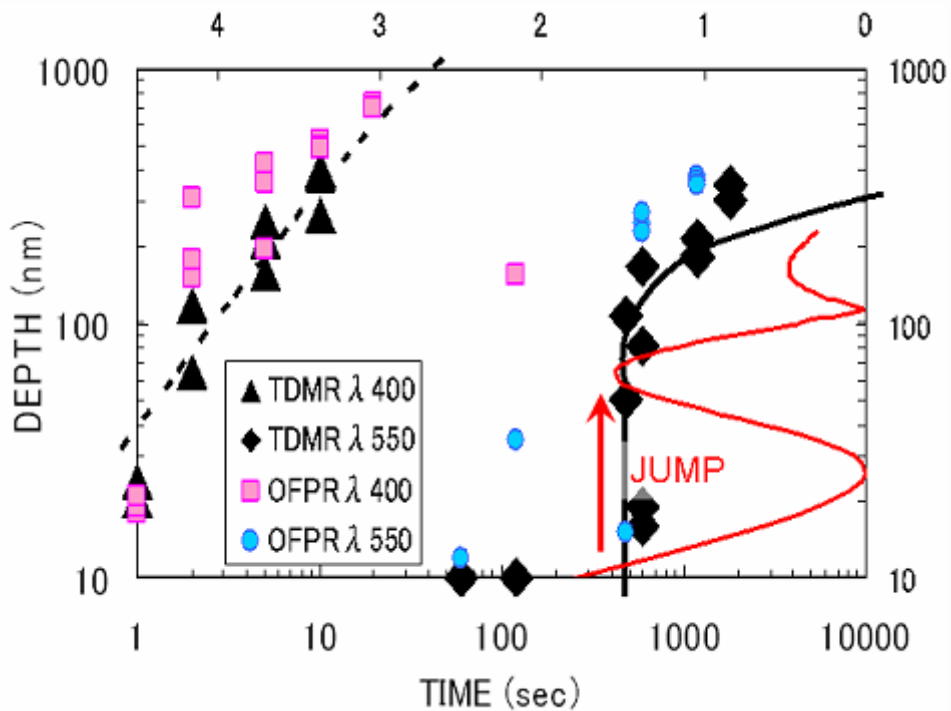


図 28. 断熱・非断熱過程の光照射時間依存性と磁流モデルによる光強度勾配×光強度

実際の露光による非断熱過程光化学反応の実験結果より導かれる、内部から感光し、ある時点から急激に深さが増す閾値をもつという理論と磁流モデルによる計算結果がよい一致を見せていることがわかる。

#### 5-4. 内部露光の検証実験

非断熱光化学反応の光照射依存性実験とシミュレーションによる解析を受けて、さらに追加の実験を行った。

図 29 は、フルピッチ 300nm グレーティング構造のフォトマスクと波長 550nm 光源、フォトレジスト TDMR-AR87 を用いて 25 分間露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像である。

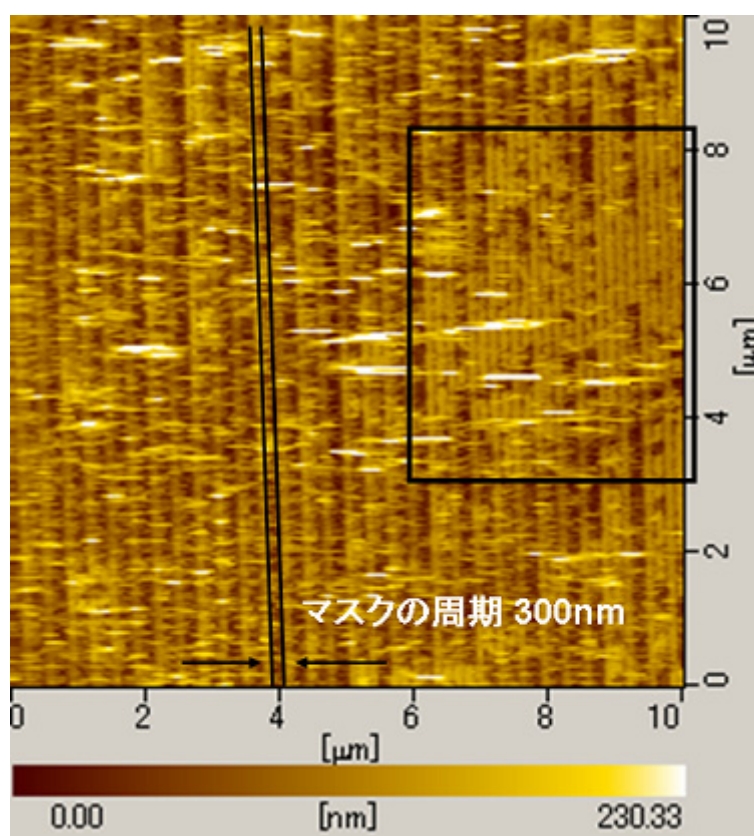


図 29. 露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像

図 29 中左側ではフォトマスクと同じ周期でパターンングされているのに対して、四角で囲まれた部分にてフォトマスク周期の 2 分の 1 である、フルピッチ 150nm のグレーティングがパターンングされていることがわかる。これは、フォトレジスト内部より感光することにより、表面の残った部分が現像時にはがれ落ちる、もしくは残るためと考えられる。はがれ落ちた部分ではフォトマスクと同じ周期になり、残った部分では 2 分

の1周期になる。同じフォトレジスト上に2種類のパターンが加工されたことは、フォトマスクとフォトレジストの密着度の差が存在するためである。この実験結果からも、非断熱光化学反応では、フォトレジスト内部に光強度勾配×光強度の大きな部分が存在し、内部から感光ということが示される。

#### 5-5. 第5章のまとめ

非断熱過程光化学反応の光照射時間依存性を計測することで、加工パターンの深さが閾値を持つことがわかった。非断熱過程光化学反応では、光強度勾配×光強度が感光の要因となるため、フォトレジスト内部より感光が起こり、閾値が発生したと考えられる。この理論を実証するために、FDTD法と磁流モデル計算による検証を行い、両者において実験結果・理論とよい一致を見せる結果が得られた。また、検証実験からもその存在を実証する実験結果が得られた。

## 第 6 章 . 二重露光

### 6-1. 実験

非断熱近接場光リソグラフィでは、通常の光リソグラフィとは異なった過程により、異なったパターンが加工される。この非断熱光化学反応を用いた加工による新規デバイスを作製することを念頭に二重露光実験を行った。

露光方法は、1 回目の露光後に現像を行わずに、続けて 2 度目の露光を行う。実験では全てグレーティング構造のフォトマスクを用い、1 回目と 2 回目のグレーティングの向きを 90° 傾けて露光を行った。

図 30 は、光源波長 400nm、フルピッチ 1 $\mu$ m グレーティング構造フォトマスク、フォトレジスト TSMR-V100 を用いた断熱過程による露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像である。1,2 回目ともに同じ光源波長・フォトマスクを用い、露光時間は全て 1 秒を 2 回である。

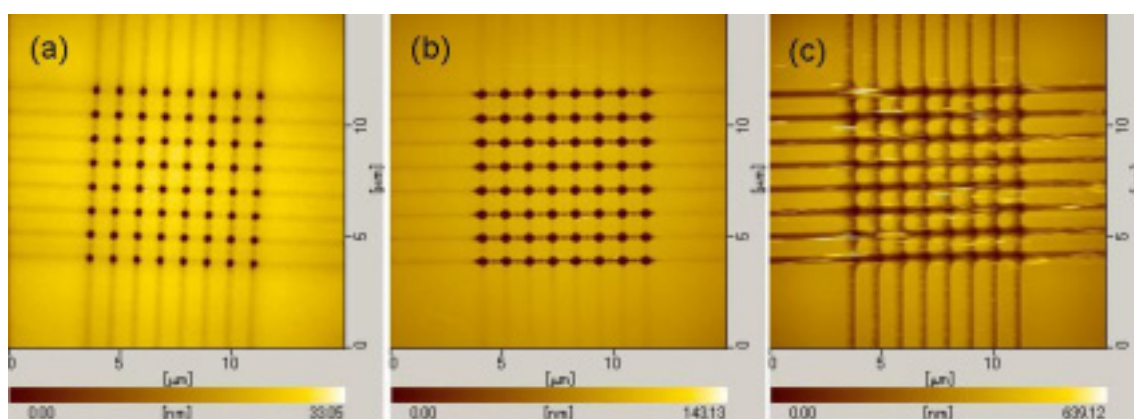


図 30. 二重露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像(断熱過程)

フォトマスクを透過してきた光の強度分布を反映して、まず光強度の最も大きい開口中央部分が感光し円形のパターンが加工される(図 30(a))。次第に周囲も感光するために菱形となり(図 30(b))、最後は格子状のパターンとなる(図 30(c))。このように、断熱過程では光の強度分布がパターンに反映されるため、鋭角な四角を作成することは難しい。なお、全て露光時間が同じではあるが、手動による焦点合わせと、光源シャッターの開閉、密着度に揺らぎがあるために違いがでたものである。

次に、図 31 は、非断熱過程を用いた露光・現像後の表面 AFM 像である。図 31(a)では 1, 2 回目ともに光源波長 500nm と 300nm グレーティング構造フォトマスクを用い、露光時間は 30 秒を 2 回。図 31(b)では 1, 2 回目ともに光源波長 550nm と 1 $\mu$ m グレー

ディング構造フォトマスクを用い、露光時間は3分を2回である。フォトリソはともに TSMR-V100 を用いた。

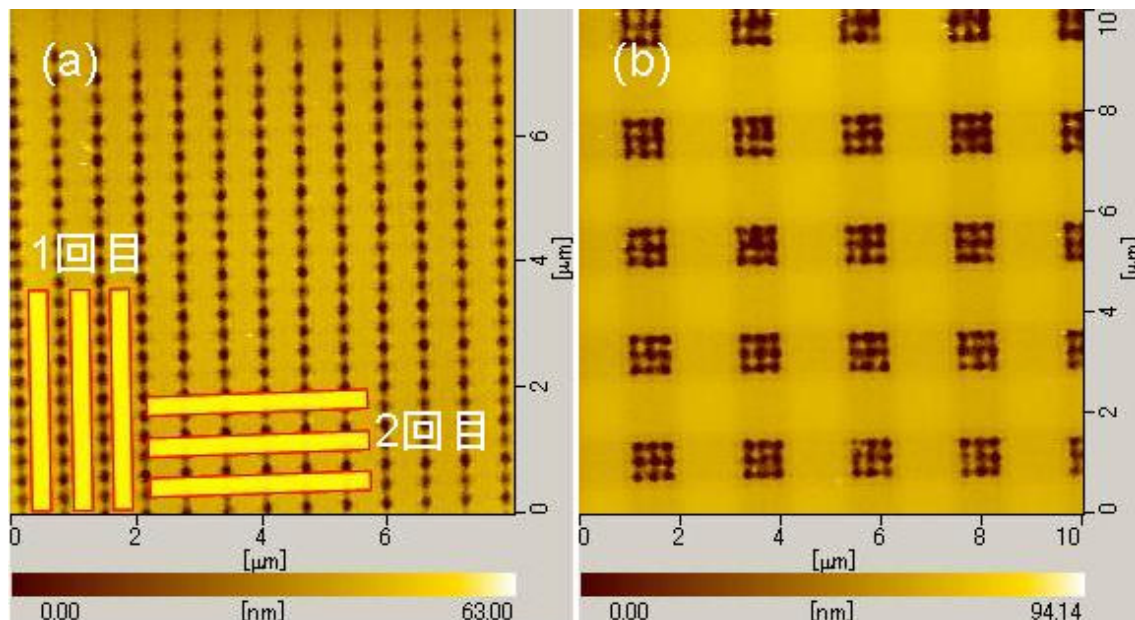


図 31. 二重露光・現像後のフォトリソ表面 AFM 像(非断熱過程)

図 31(a)において、1 回目と 2 回目で加工されるパターンが異なっていることがわかる。これは、フォトマスクとフォトリソの密着度が、1 回目と 2 回目において異なったためと考えられる。1 回目の露光では密着度が悪いため、金属遮光膜両端に発生する近接場光の影響が合わさってしまったか、もしくは断熱過程の影響しか受けなかったため、1 本線となった。2 回目の露光では密着度が良好であったため、金属遮光膜縁部に発生する近接場光によって、フォトマスク周期の 2 分の 1 周期のパターンが加工することができた。1 回目の露光条件を最適化することで、2 分の 1 周期と 2 分の 1 周期が合わさったパターンを加工することも可能であろう。

図 31(b)では、フォトマスク開口部が重なった部分(四角形)において、9 個の穴が加工されたパターンとなった。四角形の周辺では非断熱過程によって感光し、四角形各辺の垂直 2 等分線上では断熱過程の影響も多少生じるため、結果 9 個の穴が加工されたと考えられる。また、断熱過程と異なり、綺麗な四角形が加工されていることもわかる。

このように、非断熱光化学反応を用いることで、全く同じフォトマスクを用いながらも様々な異なったパターンを加工することができる。

## 6-2. 第6章のまとめ

非断熱光化学反応を用いることで、フォトマスクとフォトレジストが幾何学的な一致を超え、相互作用による鍵と鍵穴の関係となる(図 32)。また、同じフォトマスクを用いても多様なパターンを加工することができる。このような非断熱近接場光リソグラフィの多重性、階層性、介在性を二重露光によってさらに強調することができ、新規デバイス応用が広がる。

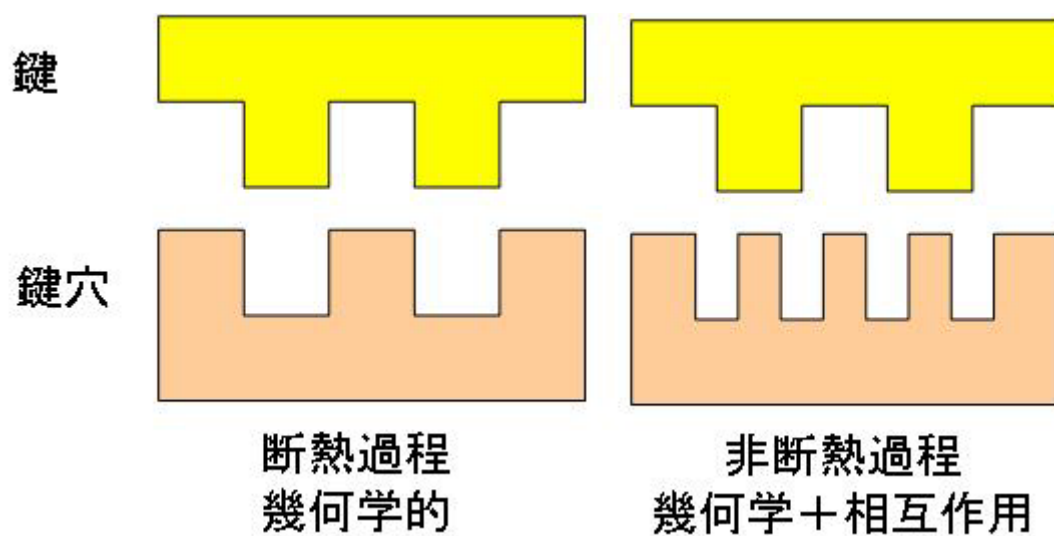


図 32. 断熱過程と非断熱過程におけるフォトマスクと加工パターンの関係



## 第7章．非断熱近接場光リソグラフィによるデバイス作製

### 7-1.Si 含有レジストを用いた Cr 加工

フォトリソ表面観察に留まらず、実際に ICP を用いて Cr 薄膜の加工まで行った。図 33 は Cr 加工工程を示した概略図であり、非断熱近接場光リソグラフィによってフォトリソトを感光させ現像したのち、 $\text{Cl}_2/\text{O}_2$  プラズマによりドライエッチングを行った。ここで用いた光源波長は全て 550nm であり、フォトリソトは Si 含有レジスト FH-SP3CL である。Si 含有レジストは近接場光リソグラフィにおいて、高アスペクト比を得るために 2 層レジスト法を用いる際、上層レジストとして使用されるフォトリソトであり、従来のフォトリソトよりもエッチング耐性が高くなっている。

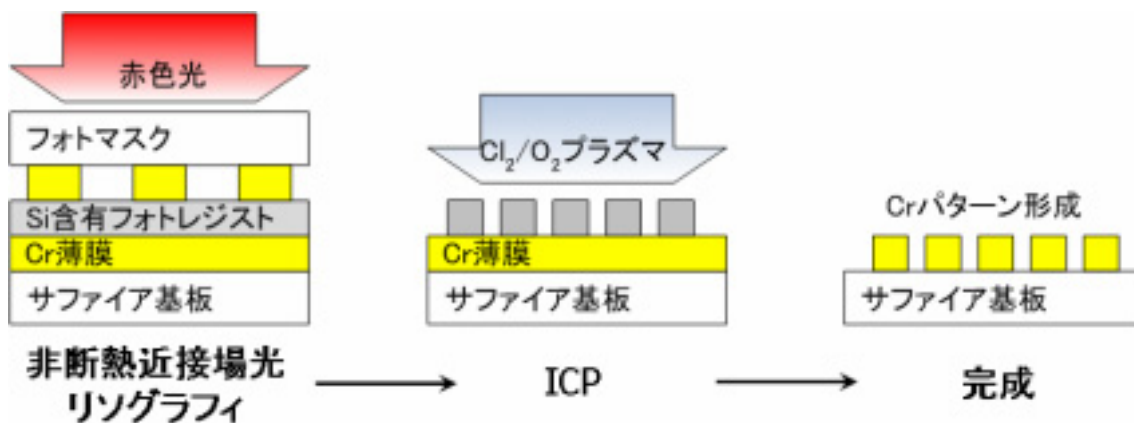


図 33.Cr 加工工程概略図

図 34、35、36 はそれぞれフルピッチ 400nm、200nm、130nm グレーティング構造のフォトマスクを用いた非断熱近接場光リソグラフィ露光とドライエッチングを行った Cr 薄膜表面の SEM 像である。露光時間は順に、17 分 30 秒、25 分、12 分 30 秒である。すべてにおいて、フォトマスク周期の 2 分の 1 周期のグレーティング構造が加工されている。作製されたパターンのばらつきは、用いたフォトリソトの品質・解像度の限界によるものと考えられる。フルピッチ 130nm グレーティング構造フォトマスクによって作製された、フルピッチ 65nm の Cr グレーティングは、近日採用されるであろう 193nmArF エキシマレーザ光源による液浸露光においても、高屈折率液体と高屈折率レンズの開発限界により困難とされており、EUV 光源が有力視されている値である。この値よりも非断熱近接場光リソグラフィの有用性が証明できるであろう。

このように非断熱過程光化学反応を用いれば、元のフォトマスクの 2 分の 1 周期の加工が可能となる。また、露光・ドライエッチングによって作製された Cr 薄膜基板を用いて、さらなる非断熱露光を行えば、1/2、1/4、1/8・・・、というように、大きなパターンを持つフォトマスクを用いても微細なパターンの加工が可能となるであろう。

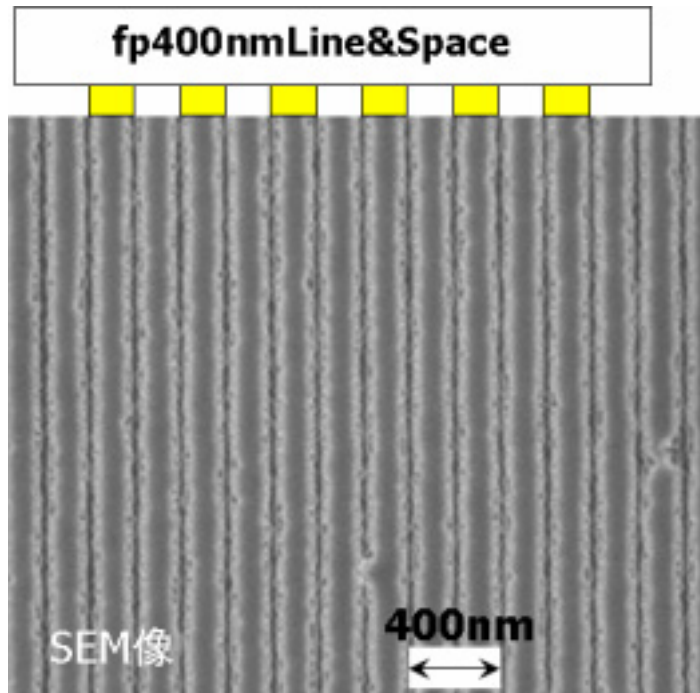


図 34. フルピッチ 400nm グレーティング構造フォトマスクを用いた非断熱露光による Cr パターン SEM 像

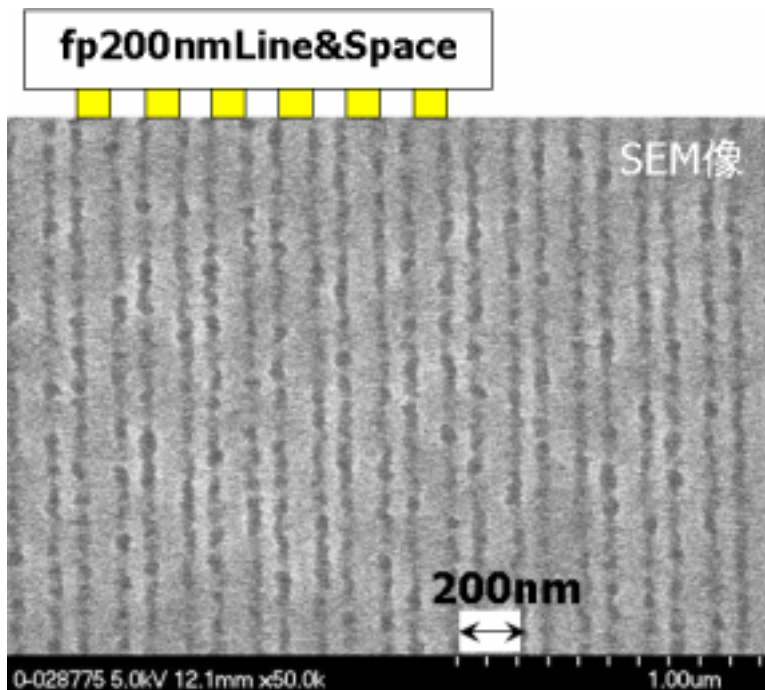


図 35. フルピッチ 200nm グレーティング構造フォトマスクを用いた非断熱露光による Cr パターン SEM 像



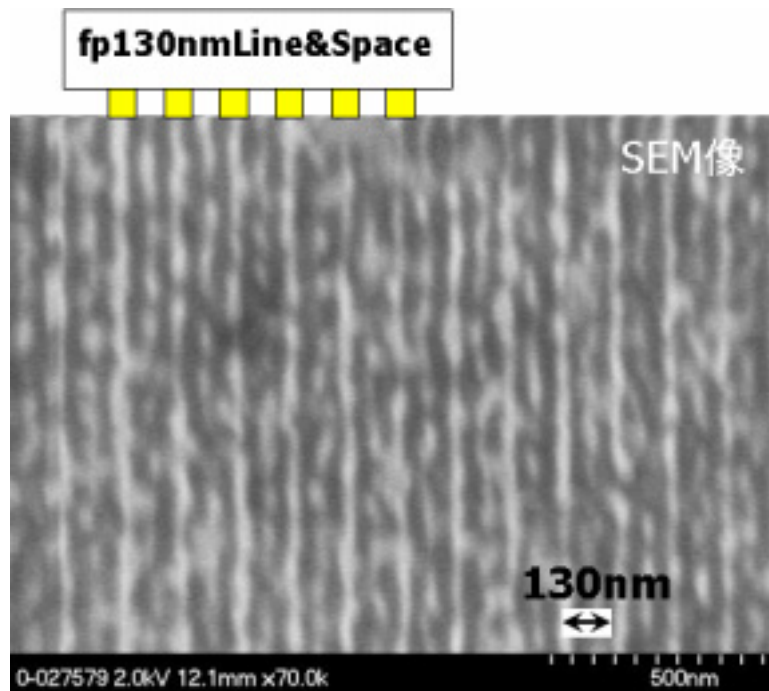


図 36. フルピッチ 130nm グレーティング構造フォトマスクを用いた非断熱露光による Cr パターン SEM 像

## 7-2. 非断熱近接場光リソグラフィによるデバイス作製

これまで述べてきた非断熱光化学反応の特徴を生かした露光を行い、近接場光と組み合わせることで、新たなデバイスの作製が可能となる。ここでは考えられるデバイスの概念をいくつか紹介する。

### X 線用回折格子・Zone-plate

X 線用回折格子はハーフピッチ 100nm 以下のグレーティング構造が必要となる。作製法として電子線リソグラフィと干渉リソグラフィが考えられる。電子線リソグラフィによる加工は、自由度が高く微細加工が可能であるが、狭い範囲の露光でも長時間かかるためスループットが悪い。干渉リソグラフィでは、加工パターンが浅く楔型になる。また、干渉を用いていても断熱過程であることは変わらないため、回折限界の制限を受けてしまう。

非断熱過程を用いることで微細なパターンを大面積一括露光できるという有用性はこれまで述べてきたとおりである

図 37(a)は電子線描画装置によって作成した Zone-plate 構造フォトマスクの SEM 像である。図(b)は(a)のフォトマスクと水銀灯 i 線を用いて断熱過程により露光したフォトレジスト表面 SEM 像、図(c)は(a)のフォトマスクと光源波長 550nm を用いて非断熱過程により露光したフォトレジスト表面 SEM 像である。フォトレジストはともに

TDMR-AR87 を用いた。

非断熱近接場光リソグラフィでは、回折限界を超えた微細な加工が可能であるため、細部までパターニングできる。画像取り込み時のモアレ模様の有無より、非断熱過程による加工パターンの方が空間周波数が高く、細部までパターニングされていることが見て取れる。

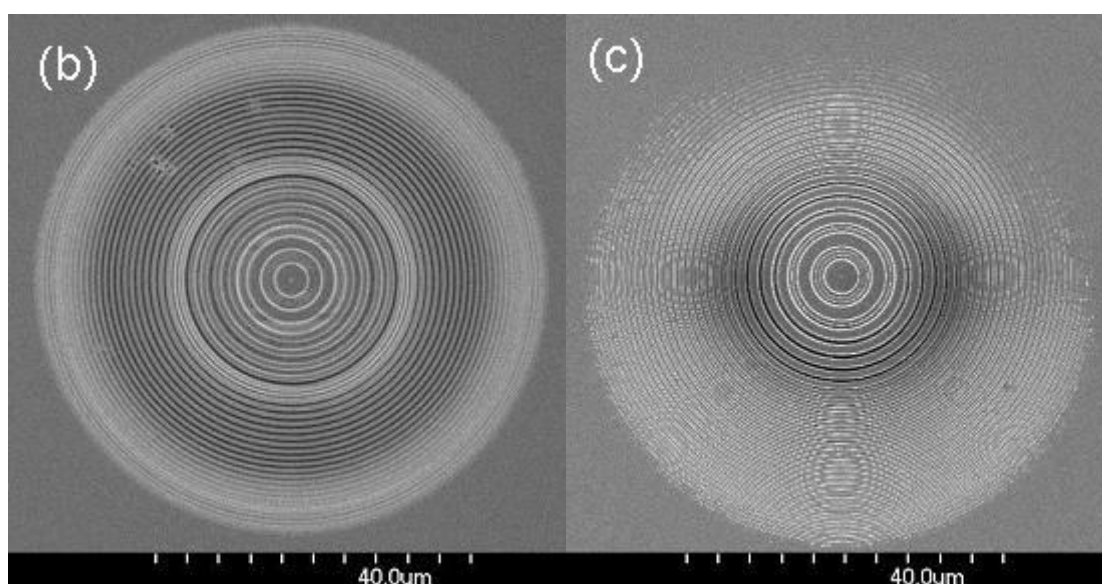
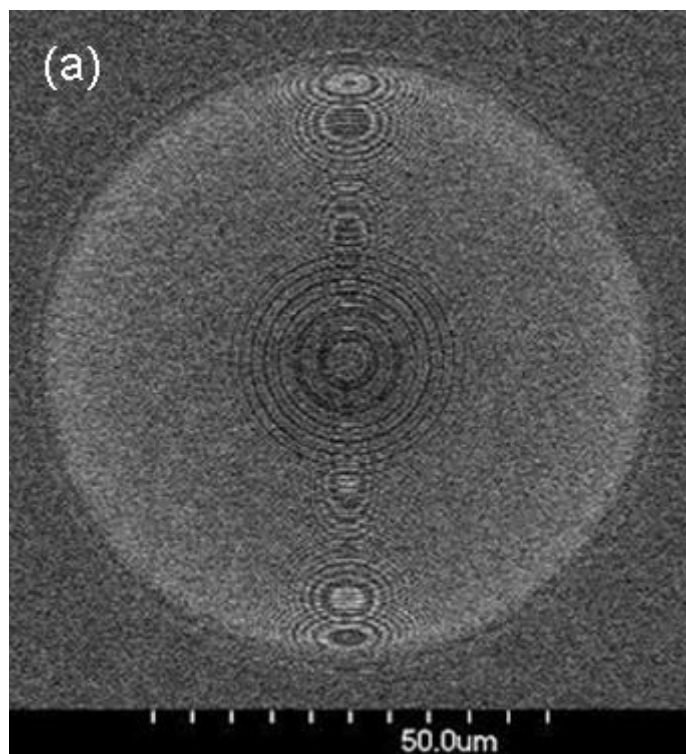


図 37. Zone-plate (a) フォトマスク SEM 像、  
(b) 断熱露光・現像後のフォトリソ表面 AFM 像、  
(c) 非断熱露光・現像後のフォトリソ表面 AFM 像

## Metal-Insulator-Metal アレイの近接場ディテクター

MIM フォトディテクターを応用し、微細なグレーティング構造等による近接場光用ディテクター。作製方法から実際の動作まで全て光近接場とその特徴を用いる。

### 多重露光による多重性・階層性・介在性

ナノオーダーのパターンを大面積一括露光できるのはもちろんのこと、第6章に示したように、多重露光を用いることで、非断熱光化学反応の持つ性質を積極的に生かすことができる。

単純なパターンを重ね合わせることで多様なナノパターンの加工が可能となり(多重性)、また、1回の露光では作ることの難しいパターンの加工を行うこともできる。単純な幾何学的な鍵と鍵穴の関係ではない原型と加工パターンは(介在性)、セキュリティ応用が考えられる。この近接場ディテクターと組み合わせることで、複数のパターンを重ね合わせても、1つの情報(パターン)を取り出すことの出来る(階層性)、ナノフィンガープリント(図38)を作製することも可能である。

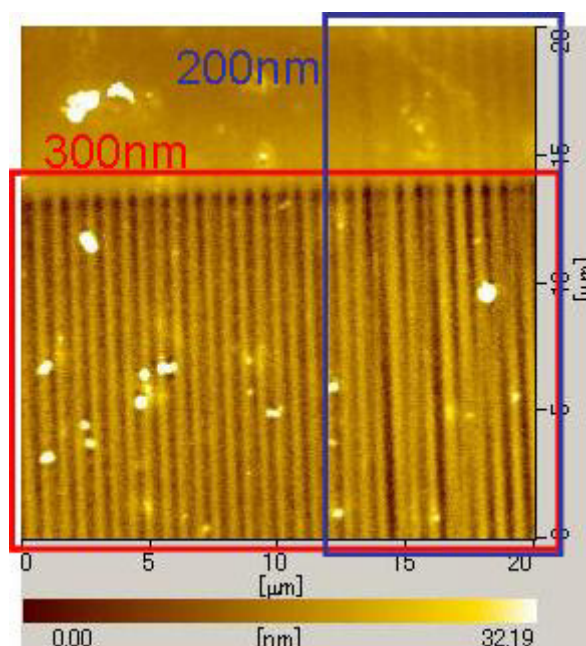


図 38. 二重露光・現像後のフォトレジスト表面 AFM 像(ナノフィンガープリント)

### 7-3. 第7章のまとめ

これまでフォトレジスト表面の観察にとどまっていたが、実際に加工したい加工対象(基板・ウエハ)の加工まで可能であることを示し、ハーフピッチ 32nm のグレーティング作製に成功した。また、非断熱近接場光リソグラフィの持つ本質・特性を生かした加工によるデバイスをいくつか提案した。

## 第8章．まとめと今後の展望

### 8-1.まとめ

- ・非断熱光化学反応ならではの露光法を示した。

本来フォトレジストが感光しない光源波長を用いる非断熱近接場光リソグラフィでは、基板側から光を入射させることで、不透明基板のフォトレジストへの転写が可能である。また、互いにネガ・ポジの関係にあるフォトマスクを用いても、伝搬光の影響はなく、金属遮光膜縁部に発生する近接場光によって感光が生じるため、ネガ・ポジ同様のパターンが加工される。

- ・非断熱光化学反応の照射光強度依存性を示した。

光照射時間依存性をグラフ化することで、加工パターンの深さ方向に対して閾値が存在することがわかった。非断熱光化学反応の起こりやすさを示す指標である「光強度勾配×光強度」が大きい部分が、フォトレジスト内部に存在するという理論を立て、FDTD 計算、磁流モデル計算、検証実験を行い、理論を裏付ける結果を得た。

- ・二重露光を行い、非断熱近接場光リソグラフィの多重性・介在性を示した。

単純なパターンを重ね合わせることで多様なナノパターンの加工が可能となり、また、1回の露光では作ることの難しいパターンの加工を行うこともできることを示した。フォトマスクと加工パターンは単純な幾何学的な鍵と鍵穴の関係を越えた関係にある。

- ・パターンニングしたフォトレジストを用いてCrの加工まで行い、ハーフピッチ32nmのグレーティングの作製に成功した。

- ・非断熱光リソグラフィの本質・特性を積極的に生かした新規デバイスへの応用をいくつか提案した。

### 8-2.今後の展望

本論文に示した内容は、非断熱光化学反応の全てではない。現在でも新たな実験結果が得られ、その解明が行われている。また、これからさらに応用も広がっていくであろう。メンブレン構造フォトマスクと空圧によって密着度を制御する、近接場光リソグラフィ装置を用いることでさらに研究が加速することが期待される。

## 付録

### 1. 量子論による取り扱い

勾配のある光電場の中に置かれた中性原子に働く力には、原子の励起エネルギーと光のエネルギーの差(離調)に比例する成分と、励起状態の線幅に比例する成分がある。離調に比例する成分は勾配力あるいは双極子力、線幅に比例する成分は輻射圧力と呼ばれている。これらの導出には様々な手法が提案されているが、そのひとつに光電場の空間的な変動に応じた原子のエネルギー準位のシフトを用いるものがある。すなわちエネルギー準位が位置  $\vec{r}$  の関数になり、その勾配( )が原子に及ぼす力になるというものである。近接場光は湯川関数で表現できることからわかるように伝搬光に比べて光電場の勾配が大きいので、原子に及ぼす勾配力も大きくなる。そこでこの手法を中性分子に適用する。

光電場と分子が相互作用する系を記述するハミルトニアン  $H_{\text{eff}}$  が、その固有値  $E$  及び固有状態  $|\psi_\alpha\rangle$  により次のように与えられると仮定する。

$$H_{\text{eff}} = \sum_{\alpha} E_{\alpha}(\vec{r}) \left| \psi_{\alpha}(\vec{r}) \right\rangle \left\langle \psi_{\alpha}(\vec{r}) \right| \cdots (5)$$

ここで、 $\vec{r}$  は分子の位置ベクトルであり、 $\alpha$  は分子の電子状態および振動状態を識別する記号である。このとき分子に働く勾配力は、密度演算子  $\rho$  を用いて

$$\vec{F} = -\left\langle \vec{\nabla} H_{\text{eff}} \right\rangle = -\text{Tr} \left( \rho \vec{\nabla} H_{\text{eff}} \right) \cdots (6)$$

となる。(1)式を(2)式に代入すると(以下では簡単のため  $\vec{r}$  は省略する。)、

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -\sum_{\alpha} \left[ \vec{\nabla} E_{\alpha} \text{Tr}(\rho |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}|) \right] - \sum_{\alpha} E_{\alpha} \text{Tr} \left[ \rho \left\{ \left( \vec{\nabla} |\psi_{\alpha}\rangle \right) \langle \psi_{\alpha}| + |\psi_{\alpha}\rangle \left( \vec{\nabla} \langle \psi_{\alpha}| \right) \right\} \right] \\ &= -\sum_{\alpha} \left[ \left( \vec{\nabla} E_{\alpha} \right) \langle \psi_{\alpha} | \rho | \psi_{\alpha} \rangle \right] - \sum_{\alpha} E_{\alpha} \left[ \langle \psi_{\alpha} | \rho \left( \vec{\nabla} |\psi_{\alpha}\rangle \right) + \left( \vec{\nabla} \langle \psi_{\alpha}| \right) \rho | \psi_{\alpha} \rangle \right] \cdots (7) \end{aligned}$$

が得られる。

ここで、1行目から2行目に移る祭、Trの定義が  $\text{Tr}(\cdots) = \sum_{\beta} \langle \psi_{\beta} | (\cdots) | \psi_{\beta} \rangle$  であること

と、固有状態の規格化直交条件  $\langle \psi_{\alpha} | \psi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta}$  が成り立つことを用いた。(3)式の第1項は各準位の占有確率を重みとしてかけたエネルギーの空間的勾配に起因する力の平均値を表している。第2項の意味を考えるために、分子が  $\vec{r}$  から  $\vec{r} + d\vec{r}$  だけ微小量変位したときの仕事を計算すると、

$$-\vec{F} \cdot d\vec{r} = \sum_{\alpha} \langle \psi_{\alpha} | \rho | \psi_{\alpha} \rangle \cdot dE_{\alpha} + \sum_{\alpha} E_{\alpha} \left[ \langle \psi_{\alpha} | \rho | d\psi_{\alpha} \rangle + \langle d\psi_{\alpha} | \rho | \psi_{\alpha} \rangle \right] \cdots (8)$$

となる。

ここで、 $\vec{r}$  から  $\vec{r} + d\vec{r}$  の間の  $E$  と  $|\psi_{\alpha}\rangle$  の変分を  $dE_{\alpha} = d\vec{r} \cdot \vec{\nabla} E_{\alpha} \cdots (9)$   
 $|d\psi_{\alpha}\rangle = d\vec{r} \cdot \vec{\nabla} |\psi_{\alpha}\rangle$

と表した。また、微少量  $d\vec{r}$  に関して

$$\left| \psi_\alpha(\vec{r} + d\vec{r}) \right\rangle = \left| \psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle + d\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \left| \psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle = \left| \psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle + \left| d\psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle \cdots (10)$$

の近似が成り立つことを使うと

$$\left\langle \psi_\alpha(\vec{r} + d\vec{r}) \left| \rho \right| \psi_\alpha(\vec{r} + d\vec{r}) \right\rangle - \left\langle \psi_\alpha(\vec{r}) \left| \rho \right| \psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle = \left\langle \psi_\alpha(\vec{r}) \left| \rho \right| d\psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle + \left\langle d\psi_\alpha(\vec{r}) \left| \rho \right| \psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle \cdots (11)$$

となり、(4)式の第2項は、

$$\sum_\alpha E_\alpha \left[ \left\langle \psi_\alpha(\vec{r} + d\vec{r}) \left| \rho \right| \psi_\alpha(\vec{r} + d\vec{r}) \right\rangle - \left\langle \psi_\alpha(\vec{r}) \left| \rho \right| \psi_\alpha(\vec{r}) \right\rangle \right] \cdots (12)$$

と書き換えることができる。(8)式は固有状態の空間的な変化に伴って で指定される準位の占有確率が変化することを意味しているので、通常の断熱遷移ではなく、非断熱遷移を示している。このように非断熱遷移は光電場の勾配が大きければ起こり得るが、近接場光ではナノ領域に光電場が局在化しているため、その事象が顕在化する。

## 2. 近接場光による分子解離のメカニズム

近接場光プローブを用いた分子解離を考える。

ナノ領域に局在する近接場光は励起子ポラリトンという準粒子を用いてその特徴を記述でき、古典場として記述される巨視的スケールの物体の基底状態には、無限個の音響フォノンが付随している。このことから近接場光プローブの状態を記述する場合、光子、励起子、繰り込まれたフォノンの重ね合わせ状態である励起子フォノンポラリトンという準粒子(以下では単に準粒子と呼ぶ)を用いたほうがより適切であると考えられる。従って近接場光がナノ粒子と相互作用すること、あるいはナノ粒子同士が近接場光を介して相互作用することは、この準粒子が近接場プローブから近傍のナノ粒子に仮想的に移動する、あるいはナノ粒子間を仮想的に移動することと考えられる。この考えに基づき近接場光による分子の解離過程を議論する。

光子、励起子、繰り込まれたフォノンの生成消滅演算子をそれぞれ  $(a_p^\dagger, a_p), (b_p^\dagger, b_p), (c_p^\dagger, c_p)$  としたとき、光子と励起子、励起子とフォノンが相互作用する系を記述するハミルトニアンは

$$H = \sum_p \hbar \left[ \omega_p a_p^\dagger a_p + \omega_p^{ex} b_p^\dagger b_p + \frac{i\Omega_c}{2} (a_p^\dagger b_p - a_p b_p^\dagger) \right] \cdots (13) \\ + \sum_p \hbar \Omega_p c_p^\dagger c_p + \sum_{p,q} \{ i\hbar M(p-q) b_p^\dagger b_p [c_{p-q} + c_{q-p}^\dagger] + h.c. \}$$

のように書ける。

ここで、各粒子の運動量を  $p$  あるいは  $q$  と表し、各周波数を  $\omega_p, \omega_p^{ex}, \Omega_p$  と記した。また、光子と励起子、励起子とフォノンの相互作用の結合定数をそれぞれ  $\Omega_c, M(p-q)$  と表し、エルミート共役をとることを  $h.c.$  と記した。(9)式の第1項は光子 - 励起子が相互作用する系を記述しており、励起子ポラリトンを用いて次のように対角化できる。

$$H_1 = \sum_p \hbar \omega_p^{pol} B_p^\dagger B_p \cdots (14)$$

ここで、 $\omega_p$  は励起子ポラリトンの各周波数、 $B_p^\dagger, B_p$  は励起子ポラリトンの生成、消滅演算子を表す。励起子に関する演算子、 $b_p^\dagger, b_p$  は励起子ポラリトンに関する演算子  $B_p^\dagger, B_p$  と

$$B_p = -iv_p a_p + u_p b_p \cdots (15)$$

$$B_p^\dagger = iv_p a_p^\dagger + u_p b_p^\dagger$$

の関係を満たしているので、励起子ポラリトンとフォノンの相互作用の結合定数を  $M'(p-q)$  と表すと、(9)式は

$$H = \sum_p \hbar \omega_p^{pol} B_p^\dagger B_p + \sum_p \hbar \Omega_p c_p^\dagger c_p + \sum_{p,q} \{i\hbar M'(p-q) B_p^\dagger B_q [c_{p-q} + c_{q-p}^\dagger] + h.c.\} \cdots (16)$$

と書き直すことができる。

(12)式の第3項は励起子ポラリトンと繰り込まれたフォノンの相互作用を記述しているが、繰り込まれたフォノン  $c_{\vec{p}}$  は元のフォノン  $a_{\vec{q}}$  を用いて表現すると無限個のフォノンで記述されるということに注意すると、励起子あるいは励起子ポラリトンは一度に多数のフォノンと相互作用できることを意味している。

繰り込まれたフォノンの議論と同様に、励起子ポラリトン場が巨視的スケールの物体(ファイバークロブ本体)の古典場として存在するとすれば、平均場が量子ゆらぎよりずっと大きいのであるから、

$$\langle B_{k_0}^\dagger \rangle = \langle B_{k_0} \rangle = \sqrt{\frac{I_0(\omega_0)V}{\hbar \omega_0 d}} \cdots (17)$$

が成り立つとみなせる。ここで、 $I_0(\omega_0)$  はファイバークロブ内の光子(エネルギー  $\hbar \omega_0$ 、運動量  $\hbar k_0$ )の強度を表し、 $V$  は考えている体積、 $d$  はクロブ径を意味している。このとき、(12)式第3項の励起子ポラリトンの生成、消滅演算子の一方を(13)式で置き換えると(これは平均場近似と呼ばれている)

$$H = \sum_p \hbar \omega_p^{pol} B_p^\dagger B_p + \sum_p \hbar \Omega_p c_p^\dagger c_p + \sum_p \left\{ i\hbar \sqrt{\frac{I_0(\omega_0)V}{\hbar \omega_0 d}} M'(p-k_0) [B_p^\dagger c_{p-k_0} + B_p c_{p-k_0}^\dagger] \right\} \cdots (18)$$

が得られる。

(9)式を導いた手法は(14)式にも当てはまるので、ユニタリー変換

$$\begin{pmatrix} B_p \\ c_{p-k_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} iv'_p & u'_p \\ u'_p & iv'_p \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{(-)p} \\ \xi_{(+ )p} \end{pmatrix} \equiv S' \begin{pmatrix} \xi_{(-)p} \\ \xi_{(+ )p} \end{pmatrix} \cdots (19)$$

を用いると(14)式で記述されるハミルトニアンは、次のように準粒子(励起子フォノンポラリトン)を用いた表現により対角化できる。

$$H = \sum_p \hbar \omega(p) \xi_p^\dagger \xi_p \cdots (20)$$

ただし、 $S'$  がユニタリー行列であることから

$$u_p'^2 + v_p'^2 = 1 \cdots (21)$$



である。また  $\xi_p^\dagger, \xi_p$  は準粒子の生成、消滅演算子を表し、添え字の (-)あるいは(+) は準粒子の分散曲線の下枝、上枝を取ることを意味している。変換係数  $u'$  と  $v'$  は、励起子ポラリトンのフォノンに対する離調  $\Delta = \omega_p^{pol} - \Omega_{p-k_0}$  と両者の実効的な結合係数

$Q = \sqrt{I_0(\omega_0)V/(\hbar\omega_0d)}M'(p-k_0)$  を用いて、

$$u_p'^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + (2Q)^2}} \right), v_p'^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + (2Q)^2}} \right) \cdots (22)$$

と求まる。

以上をまとめると、光子、電子励起を代表した励起子、繰り込まれたフォノンが相互作用する近接場プローブの状態は(16)式のハミルトニアンで表される準粒子(励起子フォノンポラリトン)を用いて記述される。近接場光プローブ先端に発生する近接場光とプローブ先端近傍のナノ粒子との相互作用は、(p)の分散関係に従う、すなわち(16)式のハミルトニアンで記述される有限の質量をもつ準粒子を仮想的に交換することにより生じているとみなすことができる。それゆえこの相互作用も、湯川関数の有効質量に相当する相互作用範囲、あるいは局在光子の移動により表現される特徴をもっている。さらには、ナノ粒子の振動励起を誘起することも可能になってくる(これらは通常の伝搬光では禁制帯、あるいは高次の効果である)。

(小林潔東京工業大学教授、川添忠博士科学技術振興機構研究員  
Private Discussion より)

## 参考文献

- [1]W. Hinsberg and F. Houle, “ Numeric analysis of the role of liquid phase ultraviolet photochemistry in 193nm immersion lithography ”, J. Vac. Sci. Technol., **B23** (6), pp2427-2435 (2005)
- [2]M.Switkes and M.Rothschild, “ Bubbles in immersion lithography ”, J. Vac. Sci. Technol., **B23**(6), pp2409-2412 (2005)
- [3]C.W.Gwyn, “ Extreme ultraviolet lithography ”, J. Vac. Sci. Technol., **B16** (6), pp3142-3149 (1998)
- [4]A.Heuberger, “ X-ray lithography ”, J. Vac. Sci. Technol., **B6** (1), pp107-121 (1987)
- [5] 岡崎ら、” はじめての半導体リソグラフィ技術 ”, 工業調査会、(2003)
- [6]M.D.Levenson et al., IEEE ED-29, No.12, p1828 (1989)
- [7]M.D.Levenson et al.,” The Phase-Shifting Mask 11: Imaging Simulations and Submicrometer Resist Exposures ”, IEEE ED-31, NO.6 (1984)
- [8] L. R. Harriott, ” Limits of Lithography ”, Proc. IEEE, **89**, No.3, pp366-374 (2001)
- [9]大津元一, “ 光の小さな粒 ”, 裳華房, 2001
- [10]小林智一, ” ビスアセチルアセトナート亜鉛を用いた近接場光化学気相堆積法による亜鉛ナノドットの作製 ”、東京工業大学大学院総合理工学研究科、修士論文、2005
- [11] T. Kawazoe, K. Kobayashi, S. Takubo, and M. Ohtsu, “ Nonadiabatic photodissociation process using an optical near field ”, J. Chem. Phys. **122** 024715-1-5 (2005).
- [12] T. Kawazoe and M. Ohtsu, “ Adiabatic and nonadiabatic nanofabrication by localized optical near fields ”, J. J. Dubowski, D. B. Geohegan, and F. Trager, eds., Proc. SPIE **5339**, 619-630 (2004).
- [13]M.Naya, et al., “ Near-field optical lithography for high-aspect-ratio patterning using bilayer resist ”, Appl. Phys. Lett., **86**, 201113 (2005)
- [14]H.Yonemitsu, T.Kawazoe, M.Ohtsu, “ Nanofabrication using Nonadiabatic Near-Field Photolithography ”, Proc. of 2005 5<sup>th</sup> IEEE conference on nanotechnology, Nagoya, Japan (2005)
- [15]米満広樹、 “ 非断熱過程による近接場光リソグラフィ ”、東京大学工学部電子工学科、卒業論文、2005
- [16]坂野斎,堀裕和「 光近接場の直感的描像 」,電気学会論文誌 C, **119-C**,10,pp1094-1099, (1999)

## 本研究に関する発表論文

[1] H.Yonemitsu, T.Kawazoe, M.Ohtsu, “ Nonadiabatic Photochemical Reaction and Application to Photolithography ”, Journal of Luminescence, 122-123, pp230-233 (2007)

## 本研究に関する発表

[1] H.Yonemitsu, T.Kawazoe, M.Ohtsu, “ Nanofabrication using Nonadiabatic Near-Field Photolithography ”, Proc. of 2005 5<sup>th</sup> IEEE conference on nanotechnology, Nagoya, Japan (2005)

[2] H.Yonemitsu, T.Kawazoe, M.Ohtsu, “ Nonadiabatic Photochemical Reaction and Application to Photolithography ”, The 14<sup>th</sup> International Conference of Luminescence, Beijing, China(2005)

[3] 米満広樹、川添忠、小林潔、大津元一、「非断熱近接場光リソグラフィによる露光パターンの FDTD 法による検討」、第 66 回秋季応用物理学会、7p-ZC-6、徳島大、2005

[4] 米満広樹、川添忠、小林潔、大津元一、「非断熱近接場光リソグラフィにおける感光領域の照射時間依存性」、第 53 回春季応用物理学会、25a-ZB-3、武蔵工業大、2006

[5] 米満広樹、川添忠、小林潔、大津元一、「非断熱近接場光リソグラフィによる 50nm 幅の Cr 格子作製」、第 67 回秋季応用物理学会、30p-RC-4、立命館大、2006

## 謝辞

2年間、研究内容、方針などあらゆる面において御指導、御助言下さいました指導教員の天津元一教授に心から感謝いたします。

近接場光、非断熱過程の理論に関してご教授下さりました小林潔東京工業大学教授に感謝いたします。

研究を進めるにあたって大きな指針を示してくださり、研究の進め方、実験手法の提案、実験結果の考察など日頃から数多くの御助言、御指導を下さいました独立行政法人・科学技術振興機構ナノフォトニクスチームの川添忠博士に深く感謝いたします。

実験手順や内容、研究者としての生活について御指導、御助言下さいました独立行政法人・科学技術振興機構ナノフォトニクスチームの八井崇博士に深く感謝いたします。

研究者としての姿勢・考え方について御指導、御助言下さいました独立行政法人・情報通信研究機構の成瀬誠博士に深く感謝いたします。

横浜桐蔭大学の吉田清範助教授には、輪講の際に多くの御指摘、御助言をいただき深く感謝いたします。

実験手法について御指導、御助言下さいました(株)キャノンの黒田氏、中里氏、稲生氏、(株)ウシオ電機の鈴木貴之氏、(株)RICOHの三宮俊氏に深く感謝いたします。

本研究室の林定植氏、野村航氏、山崎俊輔氏、北村心氏、および東京工業大学伊藤研究室の山田俊吾氏、山本和広氏、柏木宏之氏、小野一善氏、神田寛史氏、佐藤知広氏、富永慎氏らの諸先輩方には、基礎的な実験の手ほどきから日頃の生活まで、多くの助言をいただき感謝しています。そしてともに歩んだ同期の中俣徹氏、東京工業大学伊藤研究室大井川誠氏、近藤栄一郎氏、後輩の田中俊輔氏、丁亨洙氏、山本巧氏、金俊享氏、安井雅章氏、佐藤峰斗氏、栗田昌尚氏、永井宏宜氏に深く感謝いたします。

本研究室秘書の小島幸代氏、MEXT プロジェクトチームの河野正武氏、加藤朱美氏、西田雅子氏、伊藤久代氏、NEDO プロジェクトチームの西林一彦博士、内山佳親氏、野沢久美子氏、塚本里枝子氏、独立行政法人・科学技術振興機構の折出秋儀氏、遠竹智子氏おかげで研究を円滑に進めることができました。深く感謝いたします。

最後に、ここには書ききれない家族、友人、私を支え・見守り・励ましてくださった全ての人に感謝いたします。

2007.2.2(Fri)

米満 広樹