

# ラクトン骨格を有するポリマーの研究開発動向

長谷川悦雄\*・前田勝美\*\*

## Recent Development and Applications of Polymers Having Lactone-Unit

Etsuo HASEGAWA\* and Katsumi MAEDA\*\*  
Nano Electronics Research Laboratories, NEC Corporation  
E-mail: e-hasegawa@ax.jp.nec.com\*

**Abstract:** Development of polymers having lactone-unit(s) for recent 25 years is reviewed. Their application to resists for advanced semiconductor lithography has made a great advance recently and lactone-containing polymers have been widely used to manufacture semiconductor chips with 90 nm and 65 nm and even 45 nm scale micro-fabrication. Polymers having norbornane-lactone unit developed by the reviewers are highlighted due to their potency as base-polymers for resists of ArF excimer laser lithography.

**Keywords:** Lactone/Polymers Containing Lactone-Unit/Resist/Lithography/ArF Excimer Laser/

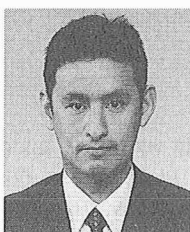
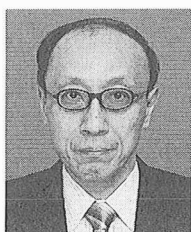
### 1. はじめに

ラクトンは「環内にエステル構造を含む環状化合物」の総称であり、一般には「ヒドロキシ酸のヒドロキシ基とカルボキシ基間で、分子内脱水し環状エステルを形成したと見なせる化合物」を言う。ラクトンモノマーの開環重合による直鎖状ポリマー（ポリエステル）は古くから知られており、その応用利用は多岐にわたっている。しかしながら、ラクトン骨格そのものを含有するポリマーの利用に関する報告は少なく、1990年代中頃から半導体先端リソグラフィ（露光光：フッ化アルゴン（ArF）エキシマレーザー（193 nm））用のレジスト用ポリマーの重要な構成成分として開発が始まり、現在では先端微細加工（加工寸法 90 nm 以下）に広範に使用され、重要な材料市場を形成している。本解説では、ラクトン骨格を含有するポリマーの開発状況につきまとめるとともに、大きな展開となった先端半導体用レジストへの応用に関する最近の話題を紹介する。

### 2. ラクトン骨格を有するポリマーの開発例と応用分野

公開特許公報に基づき調査を行ったところ、1980年から2006年（出願日）期間でおよそ1,300件が検索された。大半は、ラクトンモノマーの開環ポリマー関連、低分子ラクトンの電池用電解質溶剤、合成用溶剤用途、ラクトン基含有色素などであった。目的とした「ラクトン骨格を含有するポリマー」に関するものは約170件であった。用途別の出願件数の年次推移を図1にまとめた。1995年頃からラクトン基含有ポリマーの開発と応用展開が本格的に開始されたことがわかる。また、用途別では、先端レジスト（ArF/KrF リソグラフィ）用途が主であり、その他の感光性組成物用途、光学材料用途およびその他の用途がある。

1995年以前の報告例は非常に少ない。もっとも古い出願は1982年にコニカ<sup>1)</sup>が行っており、ハロゲン化銀写真におけるアルカリ性処理に対する処理温度の余裕度を確保するための障壁層の材料として使用された。構造単位1、構造単位2などからなるポリマーの側鎖あるいは主鎖に



\*（左）

日本電気(株)ナノエレクトロニクス研究所（305-8501 つくば市御幸が丘34）・シニアエキスパート、工学博士。1978年早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士課程修了。専門は有機エレクトロニクス、有機機能材料の分子設計。

\*\*（右）

同上（229-1198 相模原市下九沢1120）・主任研究員、博士(工学)。2007年大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻博士課程修了。専門は有機電子材料の設計と合成。

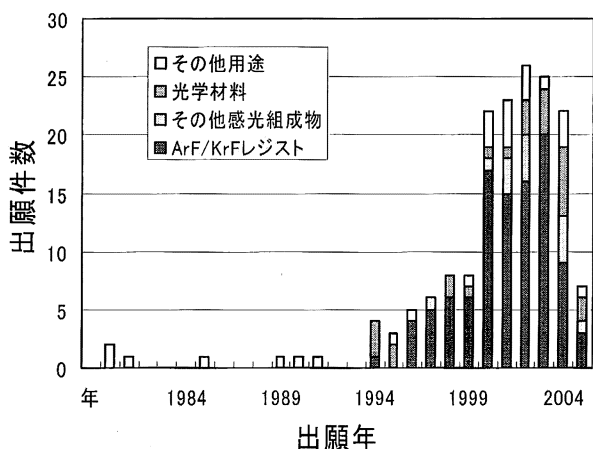


図1 ラクトン骨格含有ポリマーの特許出願の年推移

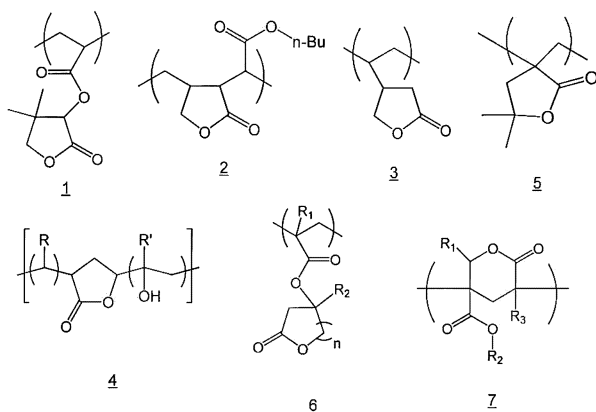


図2 特許記載の各種ラクトン骨格含有ポリマー

ラクトン骨格を有するポリマーである(図2)。1990年には、写真用分散剤としても出願された。1986年には日立マクセル<sup>2)</sup>がリチウムイオン電池用のポリマー電解質用に構造単位3を有する側鎖型ポリマーとしての使用を報告した。1992年には日本触媒<sup>3)</sup>が主鎖型の新規なポリマー(構造単位4)を出願し、顔料分散剤などの用途を報告している。

1995年には、三菱レイヨン<sup>4)</sup>が $\alpha$ -メチレンラクトンの重合体(構造単位5)のポリマー光ファイバー用途を出願した。同年に富士通<sup>5)</sup>がArFエキシマレーザーリソグラフィ用レジストポリマー(構造単位6)としての用途を出願した。この用途では以降に飛躍的な研究開発が展開された。詳細は次節以降で述べる。他の用途としては、インク材料(ヒューレット・パカード(1991))、平板印刷原版用途(富士フイルム(2002, 2003))、液晶ディスプレイ用途(スぺーサー形成用感光組成物(JSR(2005, 2006))), 保護フィルム用および偏光板用(日本触媒<sup>6)</sup>(2004, 2005, 2007)), プラズマディスプレイパネル用光吸収材料(日本触媒<sup>7)</sup>(2004)) 構造単位7), 接着用材料(日本触媒(2005)), 塗装レジン/コーティング材(三菱レイヨン(1998), デュポン(2001))などが報告されているが、大きな技術展開にはなっていないようである。

### 3. ラクトン骨格を有するポリマーの先端リソグラフィへの利用

#### 3.1 微細加工用先端レジストの課題と開発動向

電気・電子機器の高性能化・小型化は集積回路の高密度化によりもたらされている。集積回路の小型化・高密度化は光リソグラフィ加工技術の進歩により実現されており、この主要な技術は新光源を含む露光装置とフォトレジストが担っている<sup>8)~12)</sup>。フォトレジストは樹脂と感光剤が主成分である。光リソグラフィにより微細加工されたフォトレジストがマスクとなってシリコン基板の加工やアルミニウム、銅配線が形成され電気・電子回路が製造される。集積回路形成のための最小線幅は露光・レジスト系に依存する。一般に限界解像度(最小線幅)はRayleigh式(式(1))により与えられる。

$$\text{限界解像度} = (1/n) \cdot \kappa_1 \cdot \lambda / NA \quad (1)$$

ここで $\lambda$ は露光光の波長、 $NA$ はレンズの開口径数、 $\kappa_1$ はレジスト材料の特性や露光プロセス条件により決まる定数、 $n$ は媒体の屈折率である。限界解像度の微小化には露光光 $\lambda$ の短波長化がもっとも有効であり、量産用露光光は水銀灯の*g*線(波長436 nm)、*i*線(同365 nm)から、フッ化クリプトン(KrF)エキシマレーザー(同248 nm)へと波長が短くなってきた。フッ化クリプトンエキシマレーザーを用いた光リソグラフィが量産適用され始めたのが1995年頃である。1990年頃、次々世代の光リソグラフィ、光源をどのようにすべきかが半導体メーカーにとってはきわめて重要な問題であった。当時はフッ化アルゴンエキシマレーザーリソグラフィ、電子線リソグラフィの新方式、等倍X線リソグラフィが候補であったが、いずれも技術的に目処が見えるものはなく、どれをターゲットに開発投資をすべきかが大きな課題であった。当時の光リソグラフィのプロセス技術がそのまま使え、かつ、露光での高スループット(量産性)が期待されるフッ化アルゴンエキシマレーザーリソグラフィに大きな期待があったが、基本技術(フッ化アルゴンエキシマレーザーの長寿命化、レンズ晶材の高純度化・大型レンズ作製、新レジスト材料)の開発が必要であり、また、その量産適用が2000年頃(10年後)ということもありきわめてリスクの高い開発投資が予想された。このような高リスクのフッ化アルゴンエキシマレーザー用レジスト材料開発は世界の主要半導体メーカー(日本電気、富士通、東芝、日立、松下、IBM、Lucent Technologies)による1990年頃~2000年期間の研究開発投資によりその基盤が確立された。光源、レンズ、露光装置も別途、専門メーカーにより幸いにも開発され、2001年頃からフッ化アルゴンエキシマレーザードライリソグラフィ(式(1)の $n=1.0$ )を用いた高集積度の集積回路の量産が開始されるに至った。化

学メーカー・レジストメーカーによるノーハウを活かした製品レジストへの展開と量産の寄与も大きい。2006 年からはさらに高解像を得るために開発されたフッ化アルゴンエキシマレーザー液浸リソグラフィー(式(1)の $n > 1.4$ )による微細加工が開始された。

### 3.2 求められる性能とフッ化アルゴンエキシマレーザードライリソグラフィー用レジストの未解決課題

先端 LSI 加工に用いられるエキシマレーザーはガスを利用したレーザー発光であり、光の単価は非常に高価である。このような高価な光を露光光として量産に使用するには、それまでの光源(水銀灯)に比べはるかに光の利用効率を高めることが必須であり、これには伊藤らにより 1982 年頃に開発された新規な機構で作用するレジスト(化学増幅型レジスト)が重要な役割を果たしている<sup>13), 14)</sup>。感光剤としてそれまで用いられていたフェノール誘導体のジアゾナフトキノン化合物から光酸発生剤(photo acid generator)に代え、併せて、溶解性変換基(酸分解性保護基で保護された極性基)を有するポリマー(当時はたとえば $\alpha$ -ブトキシカルボニル基保護フェノール系ポリマー)を用いた。露光光により光酸発生剤から発生したプロトン酸を触媒として上記保護基を分解して樹脂の溶解性を変換し、露光部の現像液(アルカリ水)溶解性を未露光部比で $10^5$ 以上向上させることで現像処理時に微細解像を実現する(ポジ型)。従来のジアゾナフトキノン化合物では1光子で1官能基の溶解性変換しか誘起できなかったが、新型レジストでは1光子で生成したプロトン酸は千個以上の官能基の極性変換を誘起でき、千倍以上の光効率が得られる優れた光感光性組成物である。フッ化アルゴンエキシマレーザーリソグラフィー用レジストも化学増幅型である。

化学増幅型レジストには非常に多様な性能が求められる。これらはたとえば以下のとおりである。①感光性樹脂組成物溶液: 金属イオンなど不純成分フリー、均一溶液、塗布性、固体薄膜形成性、固体薄膜の基板密着性など、②露光光反応性: 露光光波長での感光剤の適度な透明性、光反応効率、耐熱性など、③解像性: 高解像度、形状維持性、パターン形状(矩形性)、低エッジラフネス性、酸分解性基の酸分解特性、耐熱性、発生酸の低揮発性・固体薄膜内熱拡散特性(分子嵩高さなど)、生成酸活性度の制御(第3級アミン添加剤など)、酸分解後樹脂の標準現像液溶解性、露光部と未露光部の十分な溶解速度差など、④シリコン基板密着性: 樹脂と基板との適度な密着性、現像液によるはく離への耐性など、⑤エッチング耐性: プラズマ・ラジカル耐性(樹脂の高炭素原子密度など)など、⑥レジスト残さ除去性: 除去処理後の無残さなどである。これらの特性は、樹脂の化学構造・共重合組成、分子量・分子量分布、感光剤の化学構造、およびこれらの成分や添加剤の濃度、リソグラフィープロセスにおけるプロセス温度・時間などによ

り決定される。多様な特性を満足する特性のバランスに優れた感光性組成物(とくにポリマー)の開発が必要である。

フッ化アルゴンエキシマレーザーリソグラフィー用レジスト樹脂の開発初期における最大の課題は、前世代のリソグラフィー(KrF エキシマレーザー)まで用いられてきた芳香環(置換ベンゼン基)が露光光波長(193 nm)において強い光吸収をもつため使用できない点であった。芳香環はレジストポリマーにドライエッチング耐性を付与するというきわめて重要な機能を有する(しかしその耐性機構は十分には理解されていなかった)。この課題については富士通の研究グループが 1992 年にたとえばアダマンチル基などの「有橋環状飽和炭化水素」基が有効であることを初めて示した<sup>15)</sup>。芳香環構造がないポリマーでも炭素原子密度が高いことによりドライエッチング耐性が向上するという古い経験式<sup>16)</sup>とも合致する。この富士通グループの報告がきっかけとなりフッ化アルゴンエキシマレーザーリソグラフィー用レジストの開発が加速された。その後の半導体メーカー各社による新規樹脂材料の開発により解像性の確保はある程度目処が立ったが、ドライエッチング耐性や基板密着性などの特性が不十分であり、実用化には新たな構造のポリマーの開発が求められていた<sup>17)</sup>。また、量産に見合う価格で製造できるポリマー材料の開発が求められた。

### 3.3 機能統合型化学構造設計と有橋環状飽和炭化水素ラクトン構造を有するポリマーへの展開

フッ化アルゴンエキシマレーザーリソグラフィー用レジストポリマーの開発初期には機能分散型の構造設計が用いられた。機能分散型コポリマーは、「必要な異なる複数の機能のうち、異なる機能を分担する複数の単量体」の共重合で得られる。樹脂の組成最適化により所望の特性を得る。このような設計法により開発初期には解像性が著しく進歩したが、ドライエッチング耐性、基板密着性などの他性能をも満足させる材料の実現には限界があった。筆者らはいち早く機能統合型の構造設計<sup>18), 19)</sup>に取り組んだ。機能統合型ポリマーは「必要な異なる複数の機能を有する単量体」の重合で得られる。

ドライエッチング耐性や基板密着性などをフッ化アルゴンエキシマレーザーリソグラフィー用レジスト樹脂に付与するため、単純な環状飽和炭化水素ラクトン構造が検討された<sup>20)~22)</sup>。図 3 にその開発状況をまとめた。1997 年以前に提案された平面構造のラクトン基構造ではドライエッチング耐性が不足していた。筆者らは前記の機能統合型分子設計法を用い 1998 年に有橋環状飽和炭化水素ラクトン構造であるノルボルナラクトン構造を創出した<sup>17), 23), 24)</sup>。耐ドライエッチングパラメーター RP(Ring Parameter)<sup>25)</sup>を用いて推算されるドライエッチング耐性は単純な環状飽和炭化水素ラクトンの約 1.5 倍大きい。ノルボルナラクトン基含有アクリレート樹脂はネガ型レジストの基板密着

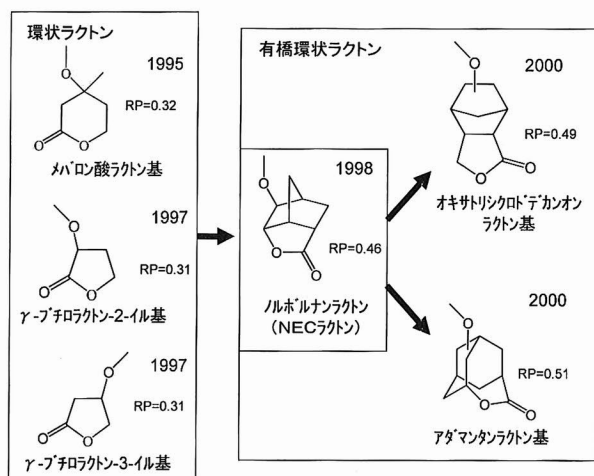


図3 ArF リソグラフィ用レジスト樹脂に導入された各種ラクトン基

表1 種々のラクトン基含有アクリレートポリマーの物性

ラクトン単位	Ring parameter <sup>a)</sup> (エッチング耐性の指標)	接触角(H <sub>2</sub> O) <sup>b)</sup> (密着性の指標)	分解温度(°C) <sup>c)</sup>
	0.46	55.5°	383
	0.48	62.8°	297
	0.48	71.7°	200
	0.37	67.8°	304
	0.46	66.5°	304
	0.31	-	-

<sup>a)</sup> 環状炭素の質量/単位的全質量, <sup>b)</sup> 塗布膜上の水の接触角, <sup>c)</sup> 5%重量減少

性などを改善した<sup>18), 23)</sup>が, ポジ型レジストの基板密着性, 解像性にも顕著な効果を示した<sup>26)</sup>。また, 基板密着性は, 各々のアクリレートホモポリマー薄膜表面における水との接触角を指標として評価できる(表1)。ノルボルナンラクトン構造は高い極性を有しており, 良好な基板への密着性が推察できる。また, 高い耐熱性を有している。

ノルボルナンラクトン構造発表以降に, オキサトリシクロデカンオン構造<sup>27)~29)</sup>, アダマンタンラクトン構造<sup>30), 31)</sup>が報告された。これらの構造単位はRP値がノルボルナンラクトン基よりも大きく, ドライエッチング特性に優れるが, 実用化はされていない。バランスの取れたリソグラフィ特性が得られていないか, あるいは合成・精製工程費が高価であるためと推定される。筆者らが開発したノルボルナンラクトン基含有の(メタ)アクリレート単量体(正式名称: 5-(meth)acryloyloxy-6-hydroxynorbornane-2-carboxylic-6-lactone)の合成経路を図4に示した。原料は安価なジシクロペンタジエンと, (メタ)アクリル酸であり, かつ, 反応は容易である。また, 生成する目的物は「有機溶剤からの再結晶により容易に精製できる」利点を有する。解像性, 基板密着性, 高ドライエッチング耐性などの

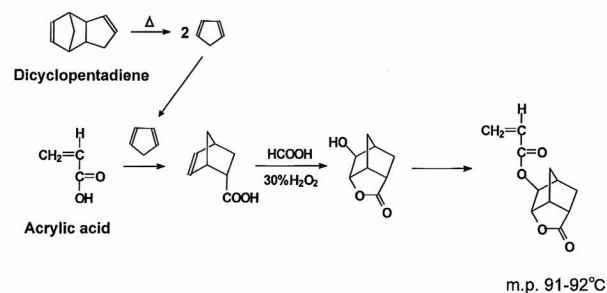


図4 ノルボルナンラクトンアクリレートの合成経路

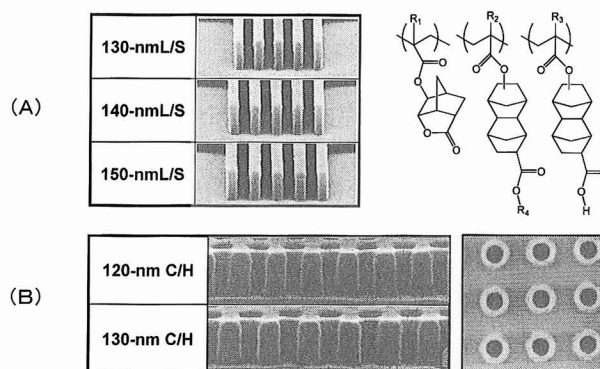


図5 ノルボルナンラクトン構造単位を有する共重合体のパターン解像性 (SEM 写真), (フッ化アルゴンエキシマレーザドライリソグラフィ: NA=0.55, アルカリ標準現像液, ポジ型)

(A) ライン・アンド・スペースパターン解像, (B) コンタクトホールパターン解像

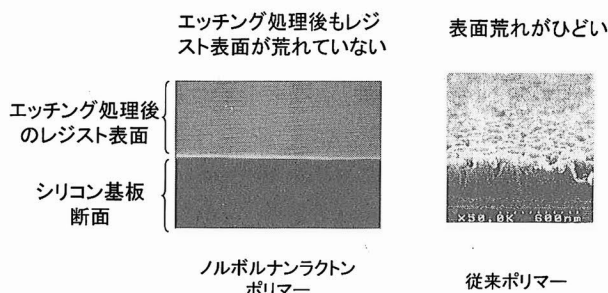


図6 エッチング処理後のレジスト薄膜表面のSEM写真

総合的な高特性に加え, 化合物の製造価格が比較的安価であることが実用化を促進した。

筆者らが開発したノルボルナンラクトン構造単位を有する(メタ)アクリレートコポリマーを用いたレジストは良好な解像性を示した。図5に2000年当時の解像パターンを例示する。ライン・アンド・スペースパターンおよびコンタクトホールパターンの両方で高解像性を示すことができる唯一のポリマー材料であった。さらに, 当時では大きな問題となっていたエッチング処理の際にプラズマガスにさらされた場合のレジスト表面の荒れを, ノルボルナンラクトン構造単位を有するポリマーからなるレジストでは完全に解決できた(図6)。以上の結果からノルボルナンラクトン構造単位を有する(メタ)アクリレートコポリマーを用いたレジストが多く要求特性をバランス良く満足でき, 非常に実用性の高いことが実証された。

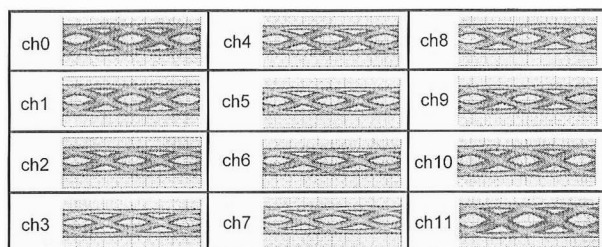


図7 ノルボルナンラクトンアクリレートコポリマーからなるポリマー導波路アレイ (12チャンネル) の10 Gbps 光伝送における各チャンネルのアイダイアグラム

多くの特性を満足できるノルボルナンラクトン骨格を有するアクリレートコポリマーを含有するレジストは、90 nm 以下の先端半導体の微細加工に広く使用されている<sup>32)</sup>。

#### 4. ラクトン骨格を有するポリマーの 光導波路への適用

従来の電気伝送に代わる高速、高密度光伝送システムを実現する要素技術である光配線を目的として、ノルボルナンラクトンアクリレートポリマーが光導波路材料として検討されている<sup>33), 34)</sup>。エポキシ基を有するアクリレートモノマーとのコポリマーを用いてポリマー導波路構造 (コア:  $50\mu\text{m}$ □, 光路長 7 cm,  $\Delta n$ : 1.1%) を得た。125  $\mu\text{m}$  ピッチ, 12 チャンネルの導波路の光伝播特性は、0.13 dB/cm, 結合損失は 1.1 dB (LED 光源, 波長: 850 nm) であった (図7)。全チャンネルにおける 10-Gbps/ch 光伝送アイダイアグラムの対象性は良好であり、10-Gbps/ch 光通信の可能性が明らかにされた。

#### 5. ノルボルナンラクトンポリマー特許と 全国発明表彰特別賞

全国発明表彰とは「皇室より毎年御下賜金を拝受し、わが国における発明、考案または意匠の創作者ならびに発明の実施および奨励に関し、功績のあった方々を顕彰することにより、科学技術の向上および産業の発展に寄与すること」を目的として行われており、毎年6月に表彰式が開催される。筆者らによる「ノルボルナンラクトン (メタ) アクリレート単量体, 当該構造単位を有する重合体, 当該重合体を用いたフッ化アルゴンエキシマレーザリソグラフィ用レジスト, および当該レジストを用いたパターン形成方法に関する優れた発明<sup>24)</sup>と実用化による世界市場への多大なる貢献」が評価され、平成19年度の特別賞 (日本経済団体連合会会長発明賞) が授与された。半導体材料領域 (とくに有機材料関連) での受賞は今回が初めてである。

## 6. おわりに

ラクトン骨格を有するポリマーの研究と応用は1995年頃から著しく進展した。これはおもに先端半導体レジスト樹脂の構成単位構造としての有用性が見いだされたことによる。現在ではフッ化アルゴンエキシマレーザードライリソグラフィ用レジストポリマーの構成単位として半導体微細加工に広範に使用されている。とくにノルボルナンラクトン構造がきわめて有用であることからデファクト・スタンダード材料となっている。これにより平成19年度全国優秀発明特別賞 (日本経済団体連合会 会長発明表彰) が授賞された。現在、フッ化アルゴンエキシマレーザードライリソグラフィ用レジストポリマーとして60 nm および 45 nm ノード製品の加工にも使用されている。フッ化アルゴンエキシマレーザードライリソグラフィに続くフッ化アルゴンエキシマレーザードライリソグラフィにおいてもノルボルナンラクトン構造単位を有するポリマーの適用が検討されようとしている。

以上のような先端半導体レジストへの実用により、ラクトン構造を有するポリマーの化学、技術が大きく進展した。それに伴い、それ以外の応用利用への開発も徐々に進み、今後の新たな市場が期待できる。

謝 辞 ポリマー光導波路研究は、文部科学省の委託研究「将来のスーパーコンピューティングのための要素技術の研究開発」による成果である。

## 文 献

- 1) コニカ: 特許公告平 1-33821, 特許公告平 1-23776
- 2) 日立マクセル: 特開昭 62-254302
- 3) 日本触媒: 特開平 5-214016
- 4) 三菱レイヨン: 特許第 3542201 号, 特許第 3506837 号, 特許第 3504064 号
- 5) 富士通: 特許第 3297272 号
- 6) 日東電工, 日本触媒: 特開 2007-127893
- 7) 日本触媒: 特開 2005-239999
- 8) 岡崎信次, 鈴木章義, 上野 巧: はじめての半導体リソグラフィ, (株)工業調査会, 2003
- 9) 富士経済編: 2007 年半導体材料市場の全貌, (株)富士経済, 2007
- 10) 長谷川悦雄: 高分子学会編, 高分子科学と物理学のキャッチボール, 第3講, (株)エヌ・ター・エス, 2000
- 11) 前田勝美, 長谷川悦雄: 長谷川悦雄編著 有機エレクトロニクス, 第2章, (株)工業調査会, 2005
- 12) 長谷川悦雄, 中野嘉一郎: 科学と工業, 72, 291 (1998)
- 13) H. Itoh: *Adv. Polym. Sci.*, 172 (Microlithography, Molecular Imprinting), 37 (2005)
- 14) 伊藤 洋: 平成元年高分子学会賞, 平成16年高分子科学功績賞
- 15) S. Takechi, Y. Kaimoto, K. Nozaki, N. Abe: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 7, 439 (1992)
- 16) H. Gokan, S. Esho, Y. Ohnishi: *J. Electrochem. Soc.*, 130, 143 (1983)
- 17) E. Hasegawa, K. Maeda, S. Iwasa: *Polym. Adv. Technol.*, 11, 560 (2000)

- 18) 前田勝美, 岩佐繁之, 長谷川悦雄: 第 46 回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 29a-YB-6 (1998)
- 19) K. Nakano, K. Maeda, S. Iwasa, T. Ohfuji, E. Hasegawa: *Proc. SPIE*, **2438**, 433 (1995)
- 20) K. Nozaki, E. Yano: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10**, 545 (1997)
- 21) 富士通: 特許 3819531 号, 特許 4012600 号
- 22) 東京応化: 特許 3712218 号, 特許 3719606 号
- 23) S. Iwasa, K. Maeda, E. Hasegawa: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **12**, 487 (1999)
- 24) 日本電気: 特許第 3042618 号
- 25) R. R. Kunz, R. D. Allen, *et al.*: *Proc. SPIE*, **2724**, 365 (1996)
- 26) K. Meda, K. Nakano, S. Iwasa, E. Haegawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 7162 (2001)
- 27) 東京応化工業: 特開 2001-242627, 特開 2002-162745
- 28) 三菱レイヨン: 特開 2002-275215
- 29) Y. Kamon, H. Momose, *et al.*: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 535 (2002)
- 30) ダイセル化学工業: 特開 2002-226436, 特開 2002-226474, 特開 2003-160612
- 31) N. Shida, T. Ushiroguchi, K. Asakawa, *et al.*: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13**, 601 (2000)
- 32) 中田大作: 2007 半導体材料技術大全, 第 4 編第 1 章, (株)電子ジャーナル, 2007
- 33) 中野嘉一郎, 前田勝美, 栗林亮介ほか: 2006 年電子情報通信学会エレクトロニクスソサイアティ大会, C-3-22 (2006)
- 34) K. Nakano, R. Kuribayashi, K. Maeda, *et al.*: IEEE Polytronic 2007 (6th Int. IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics), Tokyo (2007)