

開発秘話: ArFレジスト材料 —成長と創出—

元日本電気株式会社 中央研究所(現高分子学会フェロー) 長谷川 悦雄

■ はじめに

日本電気株式会社(以下NECと略)のわれわれの研究グループが開発した材料[脂環ラクトン(通称: NECラクトン)モノマー]を図1aに示す。この材料と他材料との共重合体[コポリマー(図1b)]が、ArFドライ露光用レジストとして2003年ごろから半導体の90nm微細加工にデファクト材料として使われ始め、最近では22nmのArFウェット露光にも使用されている。

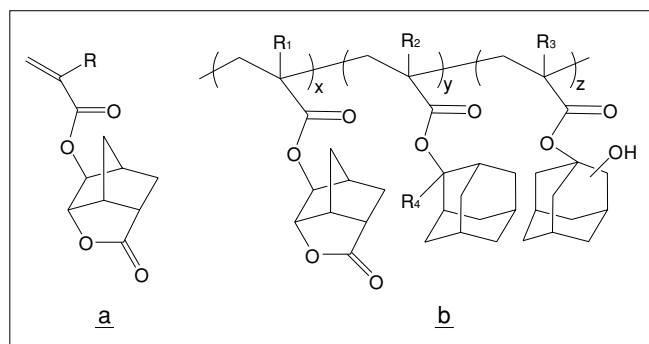


図1 ArFリソグラフィー用レジスト材料(NECラクトン)
(R, R1~R3: 水素、メチル基; R4: アルキル基;
a: モノマー; b: コポリマー)

私が所属した「有機機能材料研究部」は、「21世紀には有機材料が重要な技術になる」との中央研究所トップによる先進的判断から、1989年夏に設置された。大半の研究者が新卒者(修士)であった。新鮮な研究員を育てながら研究を進める思想ではあるが、事業部門との委託研究関係により、具体的な事業貢献が求められた。私は1991年に入部し、10名ほどの若い研究員とともに3テーマ(フォトレジスト、液晶、導電性高分子デバイス)を推進した。開発した導電性高分子コンデンサが「NEOキャパシター」として1993年に量産され、また高分子分散液晶型のa-Si TFT駆動プロジェクションディスプレイを開発し、1995年の国際情報ディスプレイ学会(SID)コンファレンスで受賞した。しかし、いずれも知的財産に関わる課題の重要性が身に染みた。

■ 開発の決断

1990年前後には、KrFエキシマレーザ(波長: 248nm)リソグラフィー以降の先端半導体回路製造用の露光技術(露光光源、露光装置、レジストなど)について、世界中の半導体メーカーが心配し始めていた。KrFリソグラフィーによる実際の半導体量産は1995年ごろからであったので、KrF以降のリソグラフィーが量産適用になるのは2000年代の初期以降になることになる。1990年ごろには、NECの事業部門と中央研究所との間に「次世代リソグラフィー技術に関するプロジェクト」が設置され、定期

的な情報交換を始めていた。当時は、KrFに次ぐ次世代露光光として多くの選択肢があり、NEC内では、等倍X線、電子線、エキシマレーザに関する研究・開発が行われていた。事業部門としては、水銀灯g線、i線、KrFエキシマレーザと続く「通常の光」が、製造プロセスの継続性から望まれていた(と思う)。しかし、より短波長のArFエキシマレーザ(波長: 193nm)「光源そのもの」についても全く見通しがついていない状況の中、「新研究部にふさわしい未来テーマを行うべき」との新研究部の意気込みから、「次世代露光光はArFエキシマレーザ」であると判断し、そのフォトレジストの研究に1991年ごろから本格的に着手した。

■ 研究・開発方針

以上述べてきたように、当研究部でのArFエキシマレーザレジスト材料の開発は、ある意味で「無謀な挑戦」とも言える。「10年後に使われるかどうか分からない(ArFリソグラフィー用)材料研究テーマを新人グループで開始」と不安を感じるのが、担当する研究員の率直な思いであった(だろう)。研究員のモチベーションの確保と維持が極めて重要であった。私はと言えば、興味に溢れ、研究・開発に大きな期待を持った日々であった。一方では、10年という長期が初めから決まっているからこそ、ゆっくりではあるが着実な研究開発を進める余裕があると考え、10年計画で焦らず臨んだ。結果は10年後にしか出ない。その時、研究員にとっての成果は知的財産権の形でしか残らないと考え、本研究テーマでは知的財産権の確立に特に注力した。研究開始の数期間は若手の教育期間、その後に材料のオリジナルな設計手法を確立し、その後はその手法に基づき材料を発展展開していくことを想定した。結果として、1995年ごろに材料設計指針「機能統合型構造設計法」を確立、1998年にはその手法に基づき「NECラクトン」の創出に成功した。

企業での研究(および開発)のポイントは新技術の開発にあるものの、私が若い研究員に折に触れて話したことは、(1)創造性(creativity)の発揮、(2)知的財産権の確保、(3)健康の維持、この3点である。フォトレジスト開発テーマでは、1990年から毎年、新卒の化学系修士計3名を研究員として採用した。私はそれをマネジメントする立場として1991年春に配属され、フォトレジスト開発では主に4名のグループで10年間実施した。入社前にフォトレジストの研究を経験した者はいない。すべての新卒採用者は、事業部門の開発研究所微細加工技術開発部に1年~2年間派遣され、当時の最先端露光(KrF)プロセスに携わり、最先端リソグラフィープロセスを習得し、事業部門の状況を学んだ。この間に指導していただいた世界トップレベルの事業部門開発部

の方々との人的交流が、その後のフォトレジスト開発推進に極めて有効に働いた。また1990年代のNECは、世界トップ(第2位～3位)の半導体メーカーであった。高い技術力を持ち、研究所として学ぶべき多くの「もの」を有していた。国内の半導体装置メーカーや半導体材料メーカーとの連携が強く、当時の最先端の装置・材料の入手が極めて容易であった。フォトレジスト開発初期に最先端のArFレンズツール(ニコン製1/20縮小露光、NA0.55)を用いた材料の評価が可能であった点は、有機機能材料研究部の研究の優位性確保に重要であった。

■ 学会動向

研究初期からフォトレジストの学会(フォトポリマーコンファレンス、応用物理学会など)に参加するようになり、各社の学会動向から「われわれのグループでも十分にやっていける」という確信を私は得た。ArFレジストに関する研究・開発は、世界中の半導体メーカー(IBM、AT&T、東芝、日立、富士通、松下)が実施しているが、狭い世界であること、さらには化学メーカーがほとんど参入していないという幸運があった(当時の化学メーカーは、KrF対応の量産用フォトレジストの開発に注力していた)。化学メーカーは、学会発表で材料の化学構造を明かさないのである。これでは科学的議論ができない。一方、先端半導体メーカーは、ISSCC(International Solid-State Circuits Conference)で見られるように、自社技術優位性を市場に一刻も早く開示するため学会発表を積極的に行う。同様にArFレジスト研究の学会発表も盛んに行われ、併せて材料の化学構造の開示が行われた。結果的に、「化学構造と特性の関連付け」が第三者に相当程度明確であった。構造-活性相関による材料設計は、私が20年近く行ってきた深い経験が生かされる領域であった。この自信を「研究員の自信」にすることが、私のひとつの重要な役割であった。研究員には国内・国際学会での発表を積極的にやらせた(図2)。学会での若手講演賞を全員が受賞した。国内を含む世界の先端研究者との頻繁な議論や接触は、研究員のモチベーションアップを可能とした。

■ 知的財産権確保と化学メーカーへの展開

研究員に成果の学会発表を推奨し、研究モチベーションを高めるとともに、知的財産権の確保を積極的に行った(図2)。特許出願に関わる独自のシステムを研究部内に構築し、出願の促進と記載内容の向上を図った。すべての特許出願提案書、明細書案について目を通し、出願後のフォローを徹底的に行い、権利の確保を支援した。これにより研究員の特許意識が高まり、皆が優れた特許明細書を書ける技術を得た。この結果、「NECラクトン」に関する特許出願は、特許庁からの異議なしで出願の1年半後に成立した。

絞り込んだフォトレジスト材料の化学メーカーへの展開を、1990年代後半に積極的に行った。研究としてのオリジナル性が極めて高く且つ解像特性が高い「カルボキシ脂環骨格」材料の

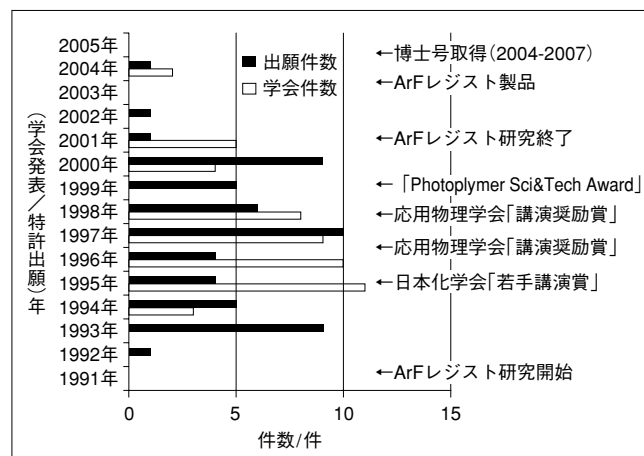


図2 ArFフォトレジスト関係の学会発表/特許出願件数

展開を図ったが、結局は原材料の量産コストが高く、採用されなかった。それ以後に絞り込んだ「脂環ラクトン」材料は、解像における優れた特性と原材料製造の低コスト特性を併せ持ち、量産用フォトレジスト材料として化学メーカーに採用された。

■ おわりに

NECでのArFレジスト材料開発は2000年ごろに終了した。開発の結果として「NECラクトン」成果は、各種の表彰(日本化学会技術賞、全国発明表彰経団連会長賞など)を受けた。併せて、携わった3名の「若手」研究員は、その間に研究者として大きく成長し、プロジェクト終了後に全員が博士号を取得した(図2)。事業成果だけでなく個人成果を併せて得ることができた。真摯な個人の努力が報われ幸いであった。

ArF光源に続く次世代光源であったF2光源(波長157nm)露光は、有名な2003年の「インテルショック」により中断され、各社が開発に注ぎ込んだ労苦は吹き飛んだ。20年前にArF光源に絞って始めた我々の開発が、このようなショックなしで終わったことは幸いであった。ArF光源の次世代光源として「EUV(波長13.6nm)」技術が広く検討されているが、技術的に困難な問題がまだ残っている。2012年夏の報道では、IntelがASMLの量産露光機開発に資金供与を行うとのこと。他方で、ArF光源での液浸法、ダブルパターニング法の実用化を経て、マルチパターニング法などで11nmも可能との見方もある。光源・露光法での「ショック」再来はあるか。

<参考文献>

- ・長谷川悦雄、前田勝美「ラクトン骨格を有するポリマーの研究開発動向」、『高分子』、57巻10月号、850-855 (2008)
- ・稗田克彦、島 基之「フォトリソグラフィ材料の最新動向」、『高分子』、55巻2月号、74-77 (2006)
- ・長谷川悦雄、土田英俊「人工血液と人口赤血球」、『高分子』、38巻7月号、728-731 (1989)
- ・野崎耕司「ArF液浸レジスト」、『高分子』、60巻3月号、135-136 (2011)