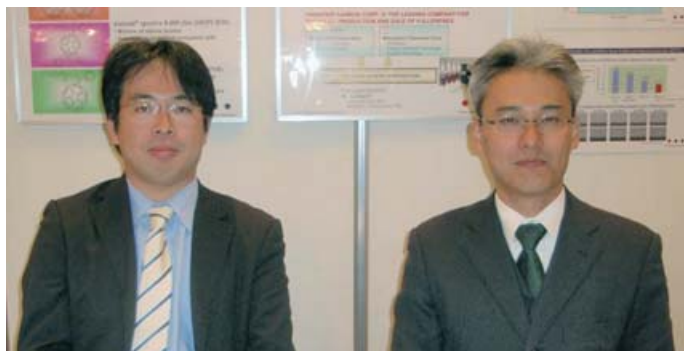


フォーカス 26 <第 16 回> : 成果事例クローズアップ (電子ビームによるナノ構造造形・観察支援)
フラーレン誘導体の半導体用フォトレジストへの応用

三菱化学 (株) 田中克知, (株) 三菱化学科学技術研究センター 川上公徳
 東京工業大学 電子ビームによるナノ構造造形・観察支援



(株) 三菱化学科学技術研究センター 川上公徳 (左)
 三菱化学 (株) 田中克知 (右)



電子ビーム露光装置 (JBX-6300)
 東京工業大学
 電子ビームによるナノ構造造形・観察支援

1. はじめに

三菱化学株式会社 及び 株式会社三菱化学科学技術研究センターでは、フロンティアカーボン株式会社によって製造されたフラーレン類を用いて半導体用フォトレジスト向けのフラーレン誘導体の開発・製造を行っている。より一層の微細化が進む半導体技術において、フォトレジストのエッチング耐性は必要不可欠であり重要な開発課題の一つである。フラーレンはエッチング耐性の極めて高い材料の一つであり、フラーレンを用いたフォトレジストの研究は 1990 年代より行われていたが、汎用的に産業に使用されるには到っていないかった。

フォトレジスト基本特性の評価方法として、電子ビーム露光による微細構造の形成や、ドライエッチングによるエッチング耐性評価がある。これらはクリーンルーム等の特殊な設備が必要な装置・評価であり、一般の材料メーカーでの単独評価は困難であった。

今回、文部科学省の「ナノテクノロジー・ネットワーク」技術代行が可能となり、電子線ビームによるフラーレンを用いたフォトレジストの微細構造の形成やエッチング耐性の評価に成功し、新しいフラーレン誘導体の開発に

結びついた。本報では、代表的な電子線レジストへの添加例、フラーレン誘導体を主剤として使用したポジ型化学増幅フォトレジストの評価結果について述べる。

2. フラーレンとフラーレン事業の紹介

2.1 フラーレンとは

フラーレンとは炭素原子のみから成り、ケージ状のネットワーク構造をとる立体分子の総称である。ダイヤモンド・グラファイトに次ぐ第三の炭素同素体と呼ばれるが、その他コークス・炭・炭素繊維など多数ある炭素材料の中で唯一分子構成をとる炭素材料でもある。図 1 に代表的なフラーレンである C₆₀ の構造モデルを示す。C₆₀ は 60 個の炭素原子のみから構成され、そのケージ構造がフ

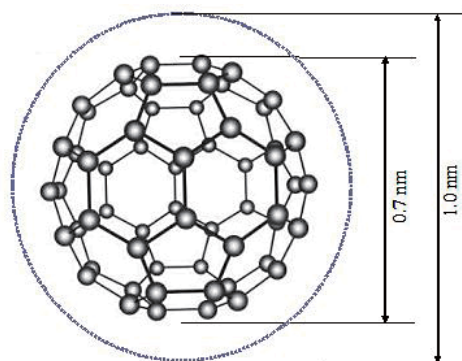


図 1 代表的なフラーレン "C₆₀" のモデル

*問い合わせ：
 電子ビームによるナノ構造造形・観察支援
 〒 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-59-2
 東京工業大学 量子ナノエレクトロニクス研究センター
 電話：03-5734-2572
 E-mail：miya@pe.titech.ac.jp

ラーレンの中で唯一真球であること、また配置された炭素原子の位置がサッカーボールの縫い目模様の頂点と同じであることから、最もよく知られるフラーレンである。基本的な製品である混合フラーレンはC₆₀の他、炭素原子70個からなるC₇₀や、それ以上の炭素数を有する高次フラーレンから成る混合体である。更にフラーレンケージ内部に他原子を配置した内包フラーレン、sp²ライクの電子構造を利用し新たな官能基を導入したフラーレン誘導体等と、フラーレン関連物質の種類は多い。

フラーレンは高いラジカル補足能・高い電子吸引性など多数の特徴を有している。特に他の炭素材料には無い特徴に焦点を絞ると、①非極性溶媒に溶解する、②昇華する、そして③有機合成反応などにより新たな付加基を導入して新規物質を合成できる(フラーレン誘導体)、といったユニークな特性を挙げることができる。“有機溶媒への溶解”・“昇華”の二つの特徴は、各種化学分析を可能とし定量的に純度が規定できることに加え、化学工学的には抽出・単離・精製といった単位操作を適応できることで高純度な炭素材料を作れる、という興味深い事象に繋がっている。

加えてフラーレン誘導体となると、基本骨格であるフラーレンの持つ特徴に加え、導入した官能基の特性を利用し、新たな機能を付加することができる他、フラーレン自体の短所を補うこともできる。これにより様々な機能展開が期待される。

2.2 フラーレンの発見

フラーレンは1985年に当時宇宙に存在する炭素物質を研究していたスモーリー、カールそしてクロトーによって質量分析の過程で発見された。(この功績により三氏は後にノーベル化学賞を受賞している。また2010年はフラーレン発見より25年というメモリアルな年に当たり、

発見された9/4にはGoogleの二つ目の“o”に、C₆₀が選ばれた。)

加えてこの発見の15年前に、大澤先生がサッカーボールよりフラーレンの存在を予測されていたことは有名な話である。また1990年にドイツにおいてクラッチマー、ハフマンによりフラーレンの人工人口合成法が発見され、これにより一気にフラーレン研究者が増え、多数の応用研究・特許に繋がるとともに、現在の工業用材料としてのフラーレンの礎ともなった。

2.3 フラーレンの製造方法と精製方法 [1][2]

図2にフラーレンの製造プロセスのイメージ図を示す。大別すると①原料よりフラーレンを含む煤を合成する「合成プロセス」、②フラーレン以外の炭素物質を含む煤よりフラーレンのみを抽出する「抽出プロセス」、③C₆₀、C₇₀といった特定炭素数のみからなる単一分子フラーレンを分離する「単離プロセス」、④有機合成他各種反応を利用してフラーレン誘導体を合成する「誘導体化プロセス」、⑤分散他の各種後処理を施す「後処理プロセス」からなる。ここでは①の合成方法について解説する。(その他のプロセスや合成方法が異なる内包フラーレンについては関連論文等を参照願いたい。)

これまでに報告をされている合成プロセスとしては、(1)アーク法、(2)燃焼法、(3)プラズマ法、(4)太陽光利用・有機合成法などがある。現在市場に提供されているフラーレンはアーク法もしくは燃焼法によるものである。

アーク法は原料である黒鉛主体の2本の炭素棒を、真空もしくは不活性ガス槽内で微小な間隔で対置し、その間に電圧を印加・アーク放電を形成、発生アークの高いエネルギーにより電極表面の炭素が熱分解し、冷却・再合成の過程でフラーレンが合成されるものである。歴史的には1990年に発見された最初の人工合成技術の流れ

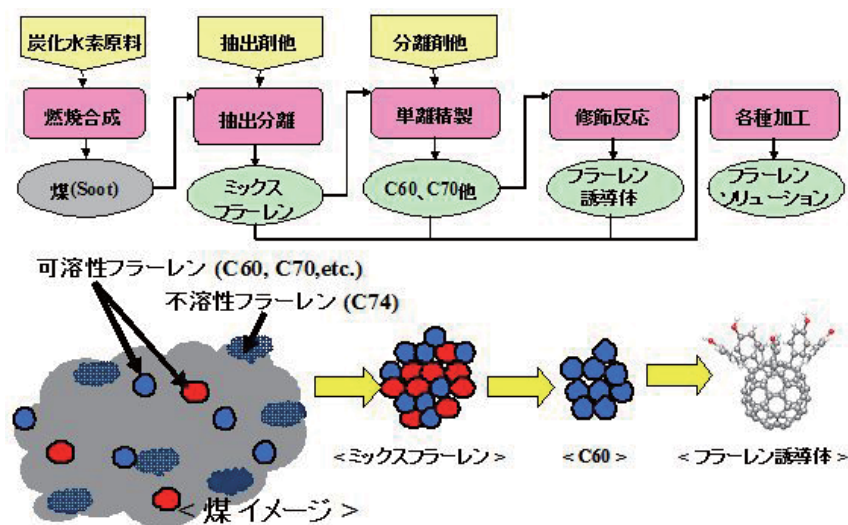


図2 フラーレンの製造フロー (イメージ図)

を汲むものである。装置構成や運転方法が簡単で容易に合成できるという利点があり、世界の多くの事業者がこの方法を用いてフラーレンを製造している。一方装置及びプロセスのスケールアップには限界があるとされ、大量製造には向かないと言われている。

一方燃焼法は、炭化水素等の燃焼原料を不完全燃焼させることで煤を発生させる過程で、燃焼装置・条件を調整することにより、煤の中にフラーレンが大量に合成されることを利用したものである。この方法は現在工業化されているカーボンブラックと類似の製造プロセスで、スケールアップが容易なため既に大量合成が実証されている。

この二つの方法、更に大量合成の可能性を有すると言われるプラズマ法を加え、これらの方法は全て気相プロセスである。気相合成では、特定炭素数のみのフラーレンだけを選択的に合成することはできず、 C_{60} / C_{70} / 高次フラーレンから成る混合体として合成される。方法・条件によって多少変わるが、その合成組成は概ね C_{60} を 50% 以上含み、その次に C_{70} が 20% 前後の組成比をとることが共通の特徴である。

2.4 フラーレンの応用事例

フラーレンは 2.1 で説明した様々な特徴から、幅広い分野での応用が既に実現されている。更に多くの分野で製品開発が精力的に進められている。図 3 はこれらの実現している用途及び最近盛んに開発されている用途を選んで整理したものである。これの中の幾つかについて説明する。

先ず高いラジカル捕捉能を活かして、多数のフラーレン含有化粧品が実用化・市販されている。これは紫外線や精神的なストレスによって発生した皮膚表面のラジカ

ルを、そのラジカルが肌の正常機能を悪化させる前にフラーレンでトラップし、老化等を防止しようというものである。また同様にラジカルが悪い影響をもたらすような樹脂においては、添加することで特性改善に繋がるデータが示されており、例えば耐熱性を向上させることができている。

第二の例として高い電子受容性を活かして有機デバイスにおける n 型半導体材料応用が期待されている。特に最近研究が盛んな有機薄膜太陽電池では、そのアクセプター材料としてフラーレン及びフラーレン誘導体が良好な特性を与え多くの研究に採用されている。

第三に有機・無機の両方の特性を持つ点から、その応用として CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) への添加がある。フラーレンは無機材料である炭素繊維と有機材料であるマトリクス樹脂との界面強度を増加させると推定され、結果 CFRP 自体の機械的性能を向上させている。この具体的な応用製品としてバドミントンラケット・テニスラケットやスノーボード等のスポーツ用品があり、一般消費者も購入できるようになってきている。

一方、フラーレン誘導体に関しては、フラーレン自体が有する特徴に加え、付加された官能基の特徴の双方を併せ持った素材となることから、ニーズに合わせた柔軟な設計が可能である。この応用分野としては、高い溶解性・薄膜形成とともに例えば炭素原子比率が高いことから引き出される高いエッチング耐性等が挙げられ、半導体プロセス材料への応用展開が期待され研究が進められている。(詳細は 3 章以降で説明する。)

ここではその代表的な特徴とそれを活用した応用製品について説明したが、フラーレンはこれ以外にも多数の特徴を有し、これらの活用が実現もしくは開発研究されている。

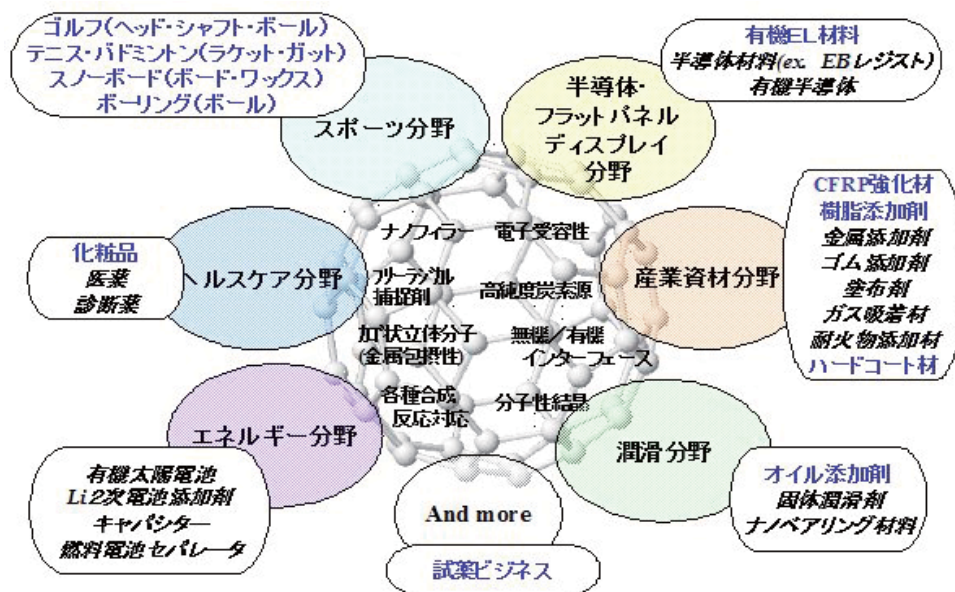


図 3 フラーレンの応用技術

3. フラーレンの半導体用フォトレジストへの応用

3.1 半導体用フォトレジストとは

半導体集積回路（ULSI）における大規模化、高密度化、微細化の目覚ましい進展には目を見張るものがある。チップ面積当たりの集積度が18カ月で2倍になるという「ムーアの法則」を支えてきた技術は、回路設計やデバイス構造の改良によってなされている。特に、リソグラフィーによる微細化の進展が、この発展に最も大きく寄与してきた。

リソグラフィー技術は大きく機械工学・物理学に基づく露光技術と、化学技術に基づくレジスト材料技術と、プロセス技術とに分類できる。

このうち露光技術の改良はリソグラフィーにおける解像力に大きく影響するが、その光学像を忠実に再現するためのレジストも極めて重要である。先ず始めに、リソグラフィーの基本的な工程を図4に示す。

レジストは、例えば電子線、X線、紫外線、深紫外線等のエネルギー線によって形成されるエネルギー分布に従って光化学反応を生じ、現像液に対する溶解速度が変化して、エネルギー分布をレジストパターンとして転写する材料である。このレジストは、通常は、レジスト樹脂成分、所定の溶媒、必要に応じて使用される添加剤を含むレジスト組成物として使用される。レジストにおいては、製造におけるスループットの面から、エネルギー線に高感度で感応することの他に、基板を加工する際にエッチング耐性が高いこと、微細加工の面においてはパターン解像性が高いことやLER（Line edge roughness）が低いこと、などが要求される。

3.2 これまでの研究事例

フルーレン及びフルーレン誘導体よりなる薄膜は高いエッチング耐性を有するため、フルーレンを利用したレジスト組成物のエッチング耐性等の性能向上は、幾つかの報告がされている [3][4][5]。また、LER低減の目的で低分子材料を用いた分子レジストの研究が昨今盛んに行われているが、フルーレンは直径約1nmの球状分子であり、分子レジストとしても期待される。

しかしながら、従来技術では使用しているフルーレン及びフルーレン誘導体の各種有機溶媒に対する溶解度が低かった。このため、従来技術の適用の対象は、モノクロロベンゼンやオルトジクロロベンゼン等の製造性、環境面、安全性に課題がある溶媒を使用しているレジスト組成物に限定されており、実際に使用されているレジスト組成物への適用が困難であった。

例えば、代表的な電子線レジストであるZEP520は従来オルトジクロロベンゼン溶媒であり、フルーレン及びフルーレン誘導体の配合が可能であった。しかし、現在はより安全性の高い溶媒であるアニソールのようなハロゲンを含まない芳香族系溶媒が使用されるようになってきている。ところが、従来のフルーレン及びフルーレン誘導体は前述のようなハロゲンを含まない芳香族系溶媒への溶解性が極めて低いため、十分に配合することが困難であり、配合しても溶解せず析出及び凝集が生じていた。このため、従来の技術ではフルーレン又はフルーレン誘導体をレジスト組成物に配合しても、エッチング耐性等の向上効果を享受できなかった。

そこで我々は、アニソール等の非ハロゲン溶媒への溶解性の高いフルーレン誘導体を開発し、レジストへの添加効果について評価を行った。

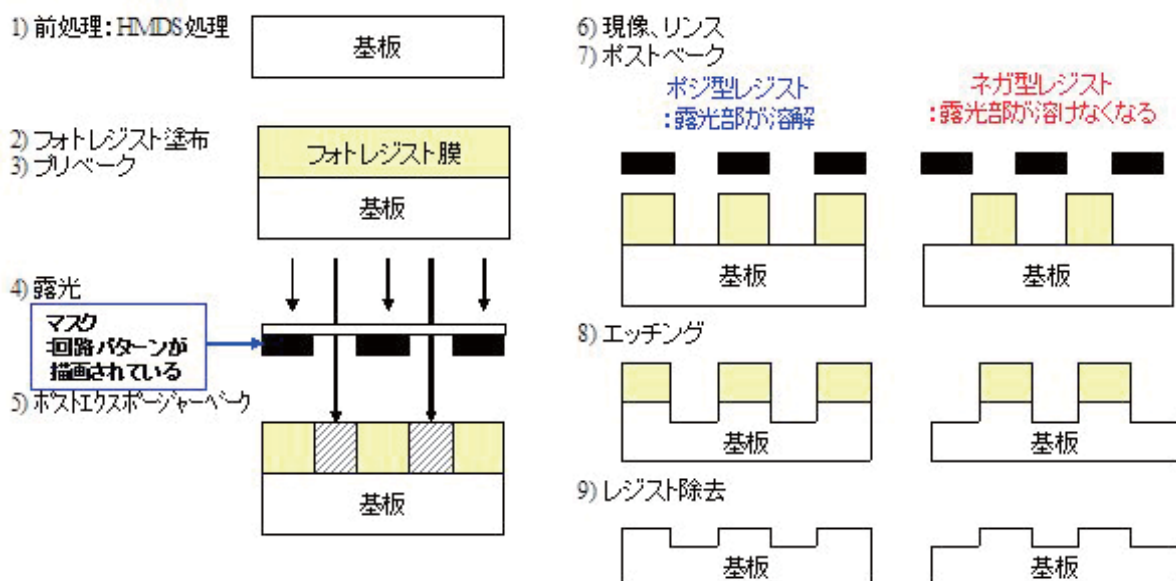
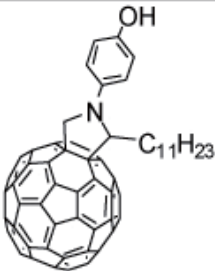
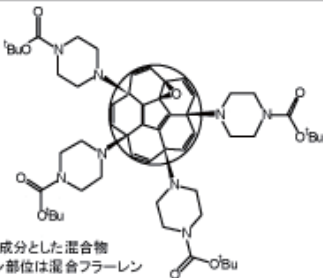


図4 リソグラフィーの工程

名称	nanom spectra G100 (NS G100)	nanom spectra J204 (NS J204)
構造式		
溶解度 (対アニソール)	≥10 wt%	≥10 wt% PGMEA、PGME、EL: 10wt%以上

PGMEA : Propylene glycol monomethyl ether acetate

PGME : Propylene glycol monomethyl ether

EL : Ethyl lactate

図5 添加したフルーレン誘導体

3.3 電子線レジストへの適用

市販の電子線レジスト ZEP520A に図5に示すフルーレン誘導体（フロンティアカーボン株式会社製）を1wt%添加し、電子ビーム露光装置 JBX-6000FS にてパターンを作成、ドライエッチング耐性、解像性、耐熱性を比較した。

① ドライエッチング耐性

下記のエッチング条件で10μmパターンにおける段差測定での膜減り量にてCF₄ガスに対するエッチング耐性を比較した結果を図6に示す。

フルーレンの添加により15～30%の耐性向上が確認出来た。この耐性向上は、フルーレンそのもののエッチング耐性の高さ、フルーレンのラジカルトラップ性によるレジストポリマー樹脂の分解抑制効果等が効いているものと推察される。

エッチング条件：CF₄, 50W, 70sccm, 20Pa

② 解像性

同露光量での100nm, 70nm, 50nmのライン&スペースパターンの断面形状のSEM観察結果を図7に示す。フルーレン誘導体の添加による解像性の低下は認められなかった。また、未添加品についてはパターントップの若干の膜減りが観測されており、フルーレン誘導体添加による未露光部の溶解抑制効果があると考えられる。

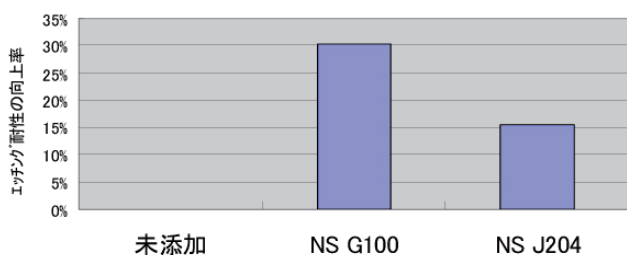


図6 フルーレン誘導体の添加によるエッチング耐性の変化

③ 耐熱性

上記で得られた50nmライン&スペースパターンについて、120～145℃の範囲でホットプレート上、30分間ポストバークを行い、断面形状の変化をSEMで観察した結果を図8に示す。未添加では140℃で既にパターン形状の変化が見られ、145℃では殆ど形状を保持していないのに対し、フルーレン誘導体添加品では明瞭な添加効果が認められる。これは、レジストポリマーに対して相溶性の高いフルーレン誘導体がポリマーの空隙に存在する事により、ポリマーの熱運動を抑制していると推定される。

3.4 EUV (Extreme ultraviolet) 露光向けレジスト開発

22nm世代以降の半導体微細加工技術では、極端紫外線リソグラフィ技術（EUVL）が最有力な量産技術として期待され、それに適用する高性能なEUVレジストの開発が急務とされている[6]。これまででも、フルーレン誘導体を用いたネガ型、あるいはポジ型レジストの研究が成されてきてはいるが、感度や解像力等において実用的な特性には到っていない[7][8][9][10][11]。EB・EUVレジストにおいては、酸発生の機構がPAG（Photo acid generator：光酸発生剤）の直接励起であったこれまでのDUVレジストと異なり、ベースポリマーのイオン化によって生じた二次電子が最終的にPAGに捕捉されポリマーから発生するプロトンと結合して酸を発生する機構である[12][13]。この機構に対してフルーレンの特性の一つである電子受容性がどのように影響するかを確認することは、フルーレン誘導体をEB・EUVレジスト材料に適用する上では重要な知見である。

そこで我々はフルーレン誘導体（図9）の水酸基を酸解離性の保護基（tert-Butoxy-carbonylmethylene）で保護した化合物を用いて化学増幅型ポジ型レジストを調整し、EB描画及びEUV露光での感度を評価した。

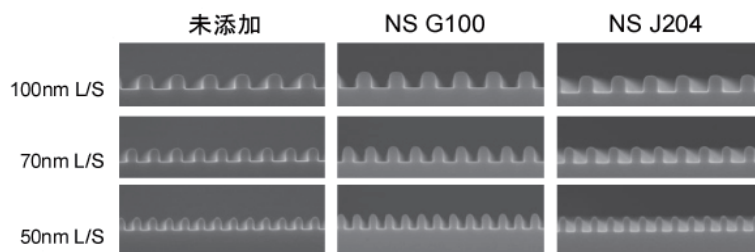


図7 ライン&スペースパターンのSEM写真

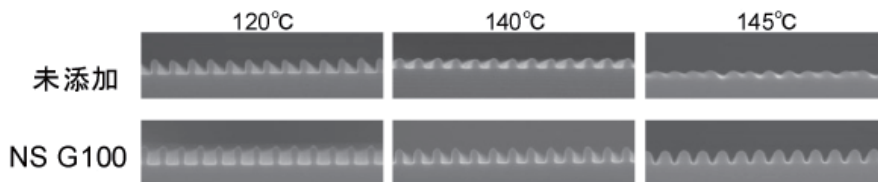


図8 ポストバーク後のライン&スペースパターンのSEM写真

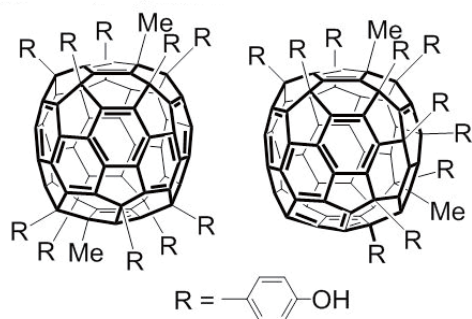


図9 フラーレン誘導体 nanom spectra M100

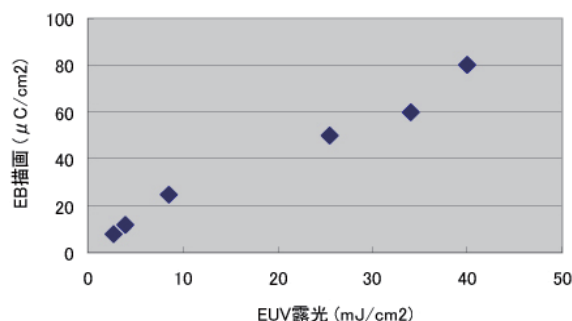


図10 EB, EUVでの感度

EB描画での感度は、10μm幅のパターンが底部まで溶解するのに必要なドーズ量とした。

EUV露光での感度については、(株)半導体先端テクノロジーズ (Selete) 殿のご協力により評価を実施し、ライン&スペース 60nm hp が寸法通りになる露光量とした [14]。図10にPAG種を変更したレジストのEB, EUVそれぞれで評価した感度のグラフを記す。

EB描画とEUV露光による感度の相関が確認できた。EUV露光に関しては、現時点では評価できる機関が限られており、EB描画でEUV露光と相関ある評価ができる事は、EUVレジスト開発を促進する上で、EB描画による評価が非常に有用であることを示している。また、保護基の種類や保護化率、フラーレン誘導体の種類、クエンチャー比率等を変更したレジスト液のEB描画による感度測定も行っており、EUVレジスト開発の促進に大きく貢献している。

4. まとめ

フラーレンはその高いエッチング耐性から、半導体用フォトリソ材料としての有用性が早くから指摘されていたが、概評価の特殊性ゆえ研究例が限られていた。

今回、EB描画によりフラーレン誘導体を用いたレジスト特性の評価が可能となった事、また、特にEUV露光評価との相関が確認できた意義は非常に大きい。

フラーレン誘導体はこれからの更なる開発が期待される分野であり、今後もこのような共用実験装置にて広く研究されることを祈念している。

5. 謝辞

本報告のEB描画による評価は、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業【ナノテクノロジー・ネットワーク】において、東京工業大学量子ナノエレクトロニクス研究センターの御協力を得て取得致しました。関係各位に深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] ナノカーボンハンドブック, 2編フラーレン, 2章製造法と分離精製技術, p545-557
- [2] "新しい炭素材料: フラーレンの製造と応用の最新動向" フラーレン - その特性と合成・製造方法について - 炭素, No.224, p299-307, (2006)

- [3] 特許第3515326号公報
- [4] T. Ishii, T. Tamamura and K. Shigehara : J Jpn.J.Appl. Phs.Vol.39(2000)pp.L1068-1070
- [5] T. Ishii, Y. Murata and K. Shigehara : Jpn.J.Appl.Ph. Vol.40(2001)pp.L478-480
- [6] R. Hartman: presented at 8th Int. Extreme Ultraviolet Lithography Symp., 2009
- [7] T. Tada, and T. Kanayama : Jpn. J. Appl Phys. 35(1996) L63
- [8] A. P. G. Robinson, R. E. Palmer, T. Tada, T. Kanayama, M. T. Allen, and J.A. Preece : Appl. Phys. Lett. 72(1998)1302
- [9] A. P. G. Robinson, H. M. Zaid, F. P. Gibbons, R. E. Palmer, M. Manickam, J. A. Preece, R. Brainard, T. Zampini, and K. O'Connell : Microelectron. Eng. 83(2006)1115
- [10] F. P. Gibbons, A. P. G. Robinson, R. E. Palmer, S. Diegoli, M. Manickam, and J. A. Preece : Adv. Funct. Mater. 18(2008)1977
- [11] H. Yamamoto, T. Kozawa, S. Tagawa, T. Ando, K. Ohmori, M. Sato, and J. Onodewa : Proc. SPIE 6923(2008)69230N
- [12] T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, and S. Tagawa : Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)4301
- [13] S. Tagawa, S. Nagahara, T. Iwamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst, and A. D. Trifunac : Proc. SPIE 3999 (2000) 204
- [14] H. Oizumi, K. Tanaka, K. Kawakami, and T. Itani : Jpn. J. Appl. Phys. 49(2010)06GF04

(三菱化学株式会社 田中克知)
