

微細化の牽引役リソグラフィ

半導体の集積度を高めるために、年々素子寸法の微細化が進められています。この微細化の牽引役となるのがリソグラフィ技術です。

図11は、微細化を実現するリソグラフィ技術の進展を示すものです。デバイスの基本寸法が小さくなるにつれて、様々な波長のリソグラフィ技術が導入されてきました。リソグラフィ工程では、LSIの回路パターンが、レチクル（マスク）を使って焼き付けられます。その際に使われるのがフォトレジストと呼ばれる材料で、感光された部分と感光していない部分で、現像液に溶けるかどうかが決まり、回路パターンが形成されます。デバイスの寸法が小さくなるに従い、波長の短い光源と、解像度の高いフォトレジスト材料が必要となりますが、従来の波長で使われた材料では、ArF（アルゴンフッ素）エキシマレーザ光源の波長193nmの光は吸収されてしまい、使うことができません。ASETではArFリソグラフィ技術の開発において、共同研究を通じて、この波長に適したフォトレジストの原料としてアダマンタンが有力であることを実証しました。

開発技術：微細化を進める ArFリソグラフィ用新材料開発

半導体集積回路の高集積化を支えてきたリソグラフィ技術は、紫外光を光源とする縮小投影型リソグラフィがその中心となり、露光光学系の高性能化と、露光波長の短波長化によって発展してきました。ArFリソグラフィ技術は、波長193nmのArFエキシマレーザを光源とします。従来のKrFリソグラフィ技術での露光波長248nmで用いていたフォトレジスト材料は、フェノール樹脂をベースとして用いており、これを構成するベンゼン環が193nmの光を強く吸収するため、ArFエキシマレーザ光を全く透過せず、使えないという状況にありました。（図12）

ASETでは、様々なフォトレジスト材料メーカーやその原料メーカーと協力し、193nmの光を良く透過し、ドライエッチング耐性の高いArFリソグラフィ用の材料開発を行いました。その内容は次の通りです。

1. ArF露光装置によるフォトレジスト評価技術：

150nm以下のパターンを解像できるArF露光装置を開発し、ArFレジスト材料を評価する技術を確立しました。

2. ArFリソグラフィ用フォトレジストプロセス技術：

光吸収を低減するため、ArFエキシマレーザ用材料として、従来材料に含まれていたベンゼン環のかわりに新しいアダマンタン等の環状構造を有する材料を用いた材料の光学特性や、プラズマとの反応特性を評価し、この評価を通じて新しいレジストプロセス技術を開発しました。（図13）

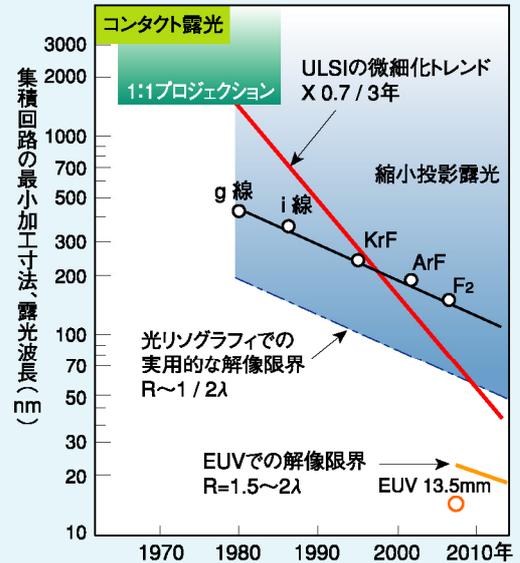


図11 微細化を実現するリソグラフィ技術の進展

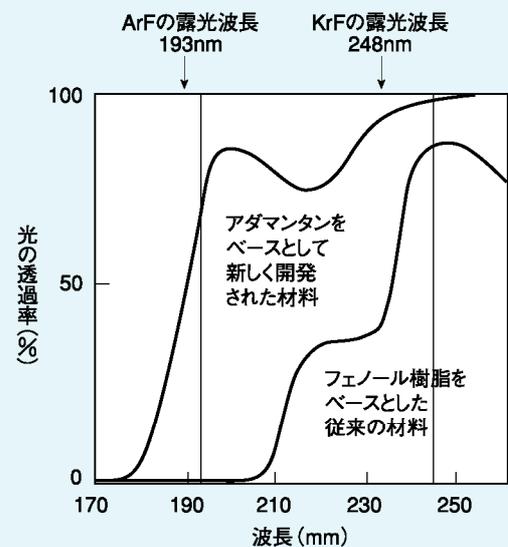


図12 従来材料と新しく開発した材料の光透過特性の比較

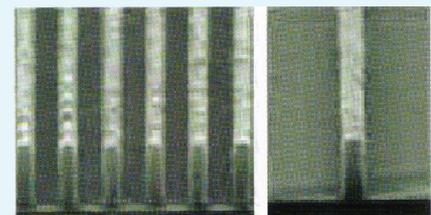


図13 新たに開発されたArF用レジストで加工した150nmラインアンドスペースパターン

開発効果：日本のフォトレジスト材料メーカーのシェア向上

ASET開発寄与

	1998年	2001～2005年	2006～2008年(予測)	試算条件
ArF用レジスト材料市場*	—	264億円	599億円	ArF用レジスト材料市場の90%が日本シェア。その10%をASET寄与割合とする。
ASETの寄与	—	24億円	54億円	
開発予算	17億円(1996-1997年度)			

※) 出典：「2006半導体材料データブック」(電子ジャーナル)

ASET寄与試算の考え方

- ・ ASETでは、世界に先駆けてArF用フォトレジスト材料の探索を開始しました。
- ・ 国内のフォトレジスト材料メーカーに対し、ASETがユーザから見た材料評価を行いました。その結果、国内原材料メーカーが開発したアダマンタン等、新材料の応用を可能にし、新たな事業分野形成に寄与しました。
- ・ 日本メーカーのフォトレジスト材料シェアが大幅に拡大し(1998年 54%→2005年80%)、ArFフォトレジスト材では、世界シェアの90%以上を占める状況になりました。

ASETの寄与を評価技術確立と新材料の発見とし、当時の開発者のインタビューから日本のArFフォトレジスト材料メーカー売上上げ分の10%と見積もりました。またArFリソグラフィが半導体プロセスで使われている限り、同じ材料が使われるため、その寄与分は変わらないとしました。以上より

2001～2005年のASET寄与は、(2001～2005年のArFレジスト市場累計) × 90%(日本シェア) × 10%(ASET寄与) = 24億円

2006～2008年のASET寄与は、(2006～2008年のArFレジスト市場累計) × 90%(日本シェア) × 10%(ASET寄与) = 54億円

と見積もられました。

図14は、1998年と2005年の世界のフォトレジスト市場の海外メーカーと日本メーカーのシェアを示します。日本国内メーカーのシェアは、特に微細化対応の製品が大幅に伸張しており、今後、最先端のArFフォトレジスト材料が伸びていくにつれて、シェアがより増加していく見込みです。

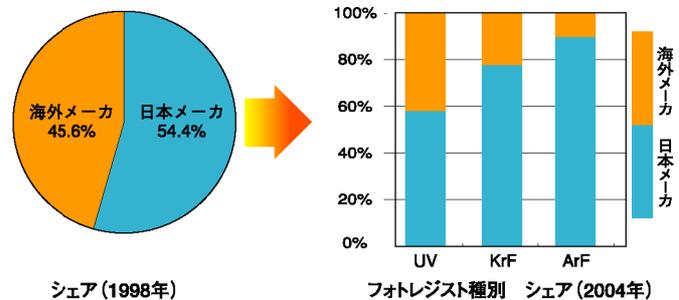


図14 フォトレジスト材料のシェア推移
出典：「エレクトロニクス高分子材料の現状と将来展望」(富士キメラ総研)より作成

図15に半導体製造工程に使われるフォトレジスト市場の売上高を示します。g線(436nm)、i線(365nm)、KrF(248nm)、ArF(193nm)は、露光の際の波長ですが、近年、半導体の微細化の進展に伴い、波長の短いKrFおよびArF用のフォトレジストが伸びており、世代が交代しつつあるのがわかります。

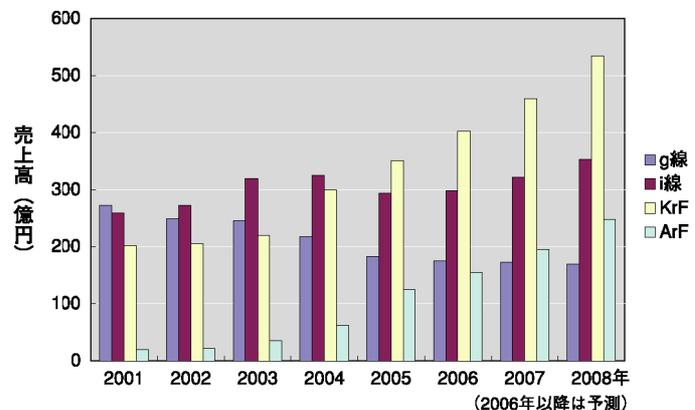


図15 フォトレジスト材料の世代交代
出典：「2006半導体材料データブック」(電子ジャーナル)より作成

コンピュータの発展を支えた磁気ディスク

1940年代にコンピュータが発明され、情報をデジタル信号で扱うことによって、大量の情報処理や計算が高速で処理することが可能となりました。情報処理の際にデータを一時蓄える記録装置として磁気ディスク装置(HDD:ハードディスクドライブ)が発明され、今日のスーパーコンピュータからPCまで広くコンピュータの発展に寄与しました。

ハードディスクの記録密度は、面内磁気記録の限界を乗り越え、現在は図16に示すように、年率40%の割合で増加しています。この進歩により、最近では、ハイビジョンの画像も長時間記録できるようになっています。デジタル信号圧縮技術が進化したこともあって、家庭に設置されている地上波・衛星デジタルテレビ、DVDレコーダ、ゲーム機、携帯音楽プレーヤ等、デジタル家電分野や携帯機器の画像・音声メモリにも広く使用されるようになりました。(図17)

これに大きく寄与し、今後の大容量化の原動力となる技術が垂直磁気記録方式です。(図18)

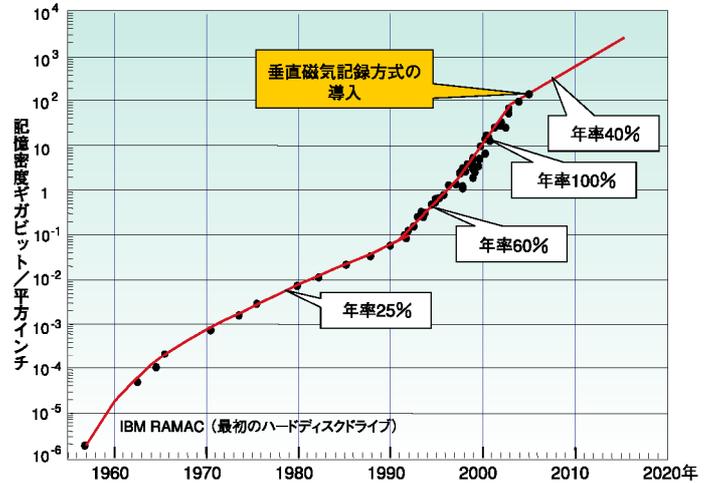


図16 磁気ディスクの記録密度の向上
資料提供: 日立GST

開発技術: GMRヘッドと垂直磁気記録を開発。今後の超高密度化に貢献

垂直磁気記録は1970年代、東北大学(当時)、岩崎俊一教授から提案された技術で、IBM、カンタム等の国外研究機関や日立製作所、富士通等国内の研究機関で研究開発が行われましたが、極めて難しい技術であるため、実用化には結びつきませんでした。

ASETでは1995-2000年度にプロジェクトを実施し、東北大学と協力して、40Gb/inch²の面密度の記録を目指し、磁気媒体、および磁気ヘッド技術を開発しました。その技術内容は次のものです。

1. 超高真空成膜技術、媒体保護形成用気相成長(CVD)技術を開発、高信頼磁気ディスクを実現しました。
2. 1nm以下の膜を積層した高感度GMR(Giant Magneto-Resistance)磁気ヘッドを開発しました。

この技術は、ASET開発終了直後より製品に応用され、HDDの小型化に貢献し、日本のメーカは2.5インチ以下のHDD市場において大きなシェアを占めるようになりました。

3. 以上を用いて面密度52.5Gb/inch²の磁気ディスク技術を開発しました。

この成果を受けて、富士通では1998年に3.8Gb/inch²のスピナルブGMRヘッドを製品化し、2001年には日立製作所が40Gb/inch²の磁気ディスク製品を開発しました。垂直磁気ディスク技術を用いた製品は、2005年に東芝から、2006年に日立GST(グローバルストレージテクノロジーズ)から、発売されています。



図17 広がる磁気ディスクの用途
資料提供: 日立GST

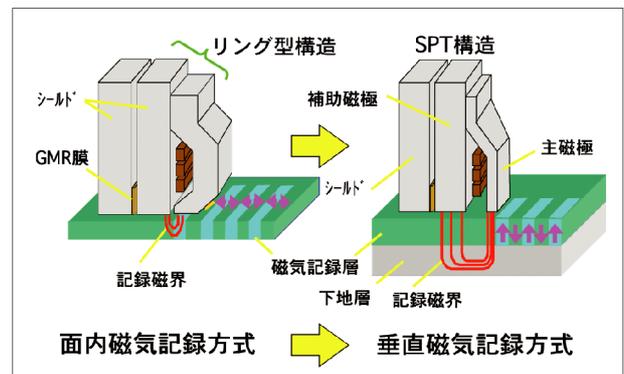


図18 垂直磁気記録方式
資料提供: 日立GST

開発効果 磁気ディスクでの日本のシェアの大幅拡大

ASET開発寄与（HDD市場から見た場合）

	2000年	2001年	2002年	2003年	2004年	2005年	試算条件
日本メーカ売上高(億円)*	5,199	3,854	3,108	7,288	8,189	9,448	各年、2000年比較 日本メーカの売上増分の 10%をASET寄与と割合 とする
対2000年増分(億円)	-	-	-	2,089	2,990	4,249	
ASETの寄与割合	-	-	-	10%	10%	10%	
ASET寄与(億円)	-	-	-	209	299	425	
ASET寄与累計	933億円						
開発予算	57億円(1996-2000年度)						

※)出典：「ストレージ関連市場総調査」(富士キメラ総研)等

ASET寄与試算の考え方

- ・磁気ヘッドによる記録密度の向上技術は、ASETでの開発終了直後に磁気ディスク製品で実用化されました。ASETの開発で取得された特許は、2.5インチ以下のHDDの製品において日本のシェアが向上する要因となり、携帯情報機器でのHDD利用など市場拡大にも貢献したと考えられます。
- ・磁気ディスクの開発においては、重要な要素技術10項目のうち2項目をASETにおいて開発しました。

以上を総合したASET開発技術の寄与を、開発終了年の2000年の売上に対する各年の売上増分の10%と見て、2003年から2005年までの累計を求めると933億円となります。

1. ASETで開発された垂直磁気記録技術は2.5インチ以下の高密度磁気ディスクに応用され、各社で製品化されました。この結果、2.5インチ以下では大幅に日本各社のシェアが向上し、磁気ディスク市場における日本のシェアは1996年時点では8%でしたが、2005年に30%、2006年では33%に向上しました(図19及び図20参照)。また、最近では、図21の写真に示した超大容量の1TB(テラバイト=1000GB)磁気ディスクが製品化されています。
2. 磁気ディスクはデジタルTVや家庭用サーバなど今後主力となるデジタル家電製品への利用が大きく広がりつつあり、今後も日本のシェア拡大に貢献すると考えられます。

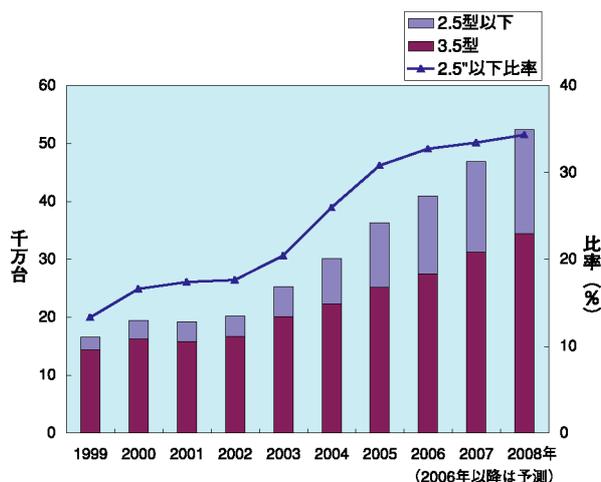


図19 タイプ別磁気ディスク市場と2.5インチ以下の小型磁気ディスク比率
出典：「情報端末装置に関する市場調査報告」(JEITA)より作成

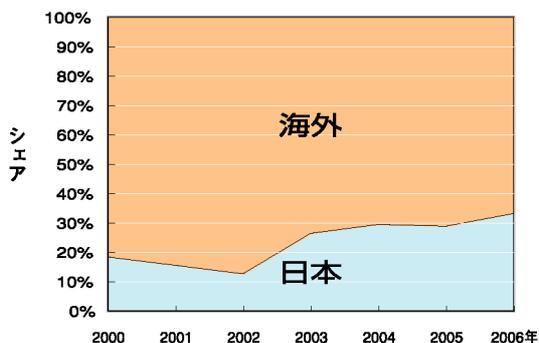


図20 磁気ディスクの世界シェア推移
出典：「ストレージ関連市場総調査」(富士キメラ総研)等より作成



図21 業界初の1TB(テラバイト)磁気ディスク(HDD)
写真提供：日立GST

地球温暖化防止

地球温暖化の問題は、世界レベルで各国が真剣に取り組まなければならない問題です。1997年12月11日に京都市で開かれた地球温暖化防止京都会議において、気候変動に関する国際連合枠組条約の「京都議定書」が締結されました。その結果、地球温暖化の原因となる温室効果ガスである炭酸ガス(CO₂)、メタン(CH₄)、亜酸化窒素(NO)、HFC(ハイドロフルオロカーボン)類、PFC(パーフルオロカーボン)類、六フッ化硫黄(SF₆)について削減率目標が定められ、1990年を基準として2008年～2012年の間に、日本:-6%、EU:-8%という削減率が設定されました。

しかしながら、2005年度の速報値によれば、日本の総排出量は、基準年(1990年)の総排出量を8.1%上回っており、目標を達成するためには、国を挙げての更なる努力が必要です。

半導体製造工程で使用されるPFCはCO₂の6000～8000倍の温暖化効果を持ち、少量でも大きな温室効果があります。図22は、わが国の温室効果ガスのうちPFCの排出量の推移を基準年(1995年)と2005年でCO₂に換算して比較したものです。PFC総排出量は減少していますが、半導体製造等に使用される温室効果ガスの排出量は、280万トンから325万トンとむしろ増加しています。省エネルギーとともに、PFC排出量の削減が重要な環境課題としてとらえられています。

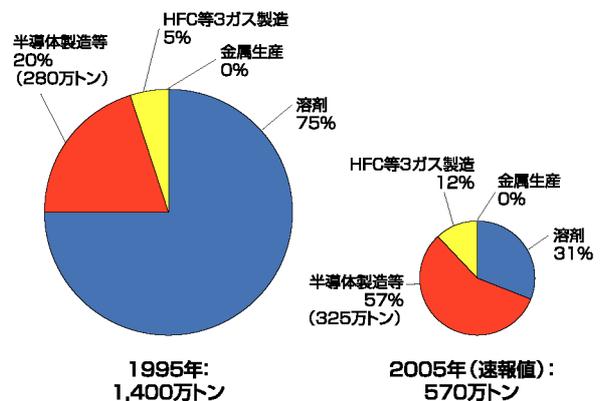


図22 温室効果ガス(PFC)排出量の推移
出典:「2005年度の温室効果ガス排出量速報値について」
環境省報道発表資料(2006.10.17)より

開発技術：PFCの代替

半導体製造工程において、PFCを使用している工程は製膜とパターンを加工するドライエッチングです。ASETでは、PFC削減を目標として図23に示す技術を開発しました。

1. PFCを代替するガスとして、酸化膜のエッチングでC₄F₆が使用可能であることを実証しました。その結果、C₄F₆はガスメーカー3社により製品化され、販売が開始されています。(図23(a))
2. 将来の技術として、以下のPFC削減に有効な技術を開発しました。
 - ①エッチングプロセスにおける反応機構を解明し、配線工程の絶縁層を有機樹脂(ボラジン)保護膜を用いてPFCを用いないドライエッチング技術を開発しました。この結果、この工程でのPFCは90%以上、使用エネルギーは40%以上削減可能ということがわかりました。(図23(b))
 - ②銅配線上に銅のピラー(柱)を形成し、層間の絶縁膜を後から形成する、ラインピラープロセスという新プロセスを開発しました。これによりドライエッチング工程を不要にしました。(図23(c))

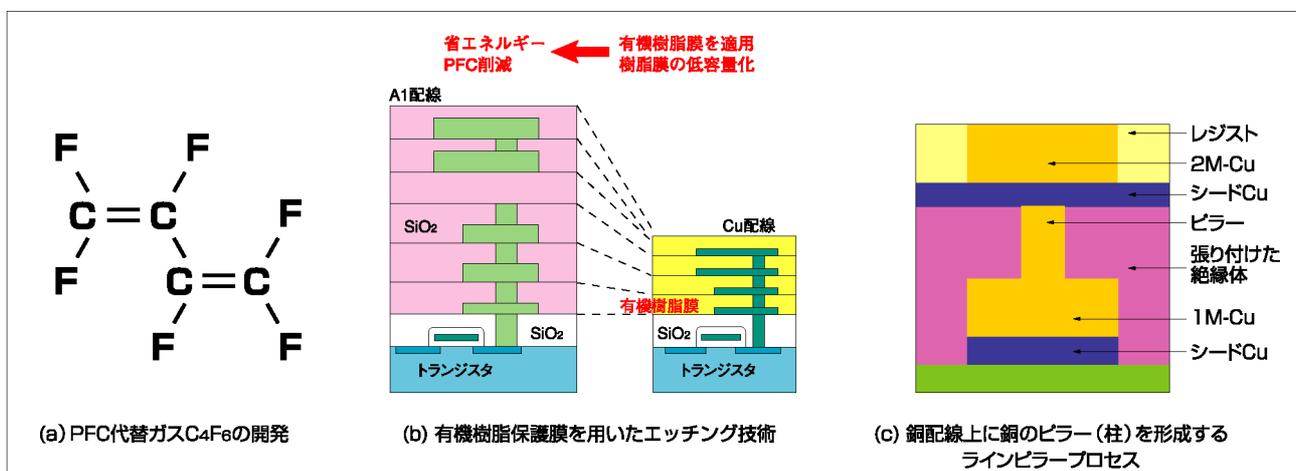


図23 ASETで開発した技術

開発効果：温室効果ガスの削減

2005年のC₄F₆の日本における生産量は40トンで殆んど日本で消費されています（日本のC₄F₆メーカ推定）。C₄F₆を使用すれば、温室効果ガスの放出量が約15%削減されることがASETにおける研究開発により分かっています。したがって、一般的なPFCの温暖化係数を平均値の7,000とすると、下の式からCO₂換算で4.2万トンの温室効果ガスが削減できることとなります。

2005年の温室効果ガスの削減量（CO₂換算）：40トン×7,000×15% = 4.2万トン

この値は、技術立国のわが国の半導体業界が環境問題にも取り組んでいるという姿勢を示すものです。なお、一般家庭からのCO₂排出量は、2004年で一家庭あたり5.5トンと算出されています。上記の4.2万トンの削減効果は一般家庭7千6百世帯分のCO₂排出量に相当します。

6 EUVプロセス技術

開発時期 1998-2001年度(NEDO事業)
開発時期 2002-2006年度(自主事業)

半導体集積回路の高集積化は、光リソグラフィ技術の進歩によって支えられてきました。しかし、今後の微細化を進めるためには、現在最先端の技術で使用されているArFエキシマレーザ等のDUV光を用いる技術でも限界があり、全く新しい技術が求められています。そこで、従来のDUV光に比べ、波長が10分の1以下、13.5nmのEUV光を用いるリソグラフィ技術が注目されています。この技術では、新しいEUV光源と、多層膜を用いた反射型の光学系やマスク、微細化に適したレジストプロセス技術が必要です。ASETでは、EUVリソグラフィ用の多層膜マスクの基本技術や、高解像度で高精度、高感度なレジスト材料の評価技術の開発を行いました。世界でも数台しかない小フィールド実験用露光装置HiNA（図24）を開発しました。HiNAを用いてEUV用レジスト材料を開発し、Ta系の多層膜マスク用吸収体材料(図25)を世界に先駆けて採用、EUV技術の実用化を狙った技術開発に貢献しました。露光結果を図26に示します。装置技術を開発するEUVAとも協力して開発を推進し、リソグラフィ技術に関する成果は参加企業及びSeletelに移転され、今後、実用化が進められる予定です。



図24
EUV光（波長13.5nm）を用いた
リソグラフィ用小フィールド露光実験機
装置名HiNA

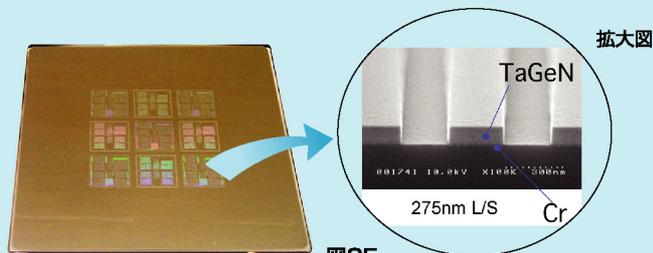


図25
EUV光（波長13.5nm）用のTaN系
吸収体を用いた多層膜マスク技術

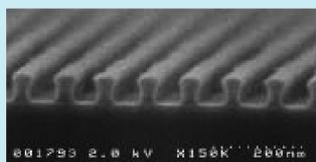


図26
EUV光による露光結果の例
50nmのラインアンドスペース

RLSAプラズマ処理装置の開発

半導体集積回路では、Siウエハ上に薄膜を形成したり、薄膜に微細パターンをエッチング(加工)する時に、プラズマ処理が使われ、低損傷プラズマ処理技術が非常に重要です。プラズマ源として、様々な方式が検討されてきましたが、図27(a)に示す従来の装置においては、高い電子温度(エネルギー)のプラズマが装置内全体で生成し、Siウエハがプラズマにさらされ易い構造でした。このため、プラズマ中の高エネルギー粒子による基板への損傷や、高エネルギー粒子が装置内壁に衝突して発生する金属による汚染が問題でした。

これに対し、東北大学で開発されたRLSA(Radial Line Slot Antenna)マイクロ波プラズマ方式と呼ばれる技術は、東工大(当時)の後藤教授が発明されたRLSAを応用して、半導体プロセスに使用できる大面積のプラズマを生成したものです。(RLSAは衛星放送用のアンテナに実用化)図27(b)に示すように、プラズマが、アンテナ近傍の限られた場所で生成され、半導体基板がプラズマにさらされることがなく、また発生するプラズマも低温度で、不純物の混入や反応ガスの不必要な解離もないため、損傷や汚染が極めて少ないという特徴が期待できる技術でした。

ASETがNEDO委託を受け、1998年度に東京エレクトロン株式会社と東北大学の犬見忠弘教授との連携で、RLSAマイクロ波励起の超高密度プラズマ技術を用いて低電子温度で安定したプラズマを発生させる技術を開発しました。この技術を用いて、従来1000℃で行われていた加工プロセスを600℃以下の温度で行うことが実現しました。この結果、金属汚染や基板へのダメージのないプラズマプロセスが可能となり、従来のプラズマ装置の抱えていた問題が大幅に解決されました。開発した均一、高密度電子源を用いて、マイクロ波励起超高密度プラズマ装置を開発し、この装置で損傷のない加工を行うことを実証しました。東京エレクトロンにより2002年度に図28に示した装置が製品化され、グローバル事業にも着実に貢献しています。

本研究は、大学発のアイデアに基づき、サイエンスに裏付けられた独自技術を、ASETの場で、先端半導体装置技術に結実させたものです。まさに、産官学が一体となって開発し、成功につながった先駆的な例として評価され、2003年に「大口径・高密度プラズマ処理装置の開発」という題名で、産官学連携功労者表彰 内閣総理大臣賞を受賞いたしました。

