

一橋大学 GCOE プログラム
「日本企業のイノベーション—実証経営学の教育研究拠点」
大河内賞ケース研究プロジェクト

富士通
**最先端 LSI を実現した ArF エキシマレーザーリソグラフィ用
新規レジスト材料の開発と実用化**

久保田達也
青島矢一
高永才

2013 年 5 月

CASE#13-02

本ケースは、一橋大学グローバル COE プログラム「日本企業のイノベーション—実証経営学の教育研究拠点」から経費の支給を受けて進められている、「大河内賞ケース研究プロジェクト」の研究成果のひとつである。このプロジェクトは、大河内賞を受賞した業績について事例分析を行うもので、(財)大河内記念会と受賞企業のご協力をえながら、技術革新の概要やその開発過程、事業化の経緯や成果などを分析している。事例研究を積み重ねて、日本の主要なイノベーションのケース・データを蓄積するとともに、ケース横断的な比較分析を行い、日本企業のイノベーション活動の特徴や課題を探り出すことを目指している。なお、本プロジェクトを進めるに際して、(財)大河内記念会より多大なご支援・ご協力をいただいております、心よりお礼を申し上げます。

(プロジェクト活動の詳細については <http://hitotsubashiir.blogspot.jp/2012/08/gcoe.html> を参照のこと)

※本ケースの著作権は、筆者もしくは一橋大学イノベーション研究センターに帰属しています。本ケースに含まれる情報を、個人利用の範囲を超えて転載、もしくはコピーを行う場合には、一橋大学イノベーション研究センターによる事前の承諾が必要となりますので、以下までご連絡ください。

【連絡先】 一橋大学イノベーション研究センター研究支援室

Tel:042-580-8423 e-mail:chosa@iir.hit-u.ac.jp

大河内賞ケース研究プロジェクト

富士通株式会社

最先端 LSI を実現した ArF エキシマレーザーリソグラフィ用新規レジスト材料の開発と実用化

2013 年 4 月

久保田達也

青島矢一

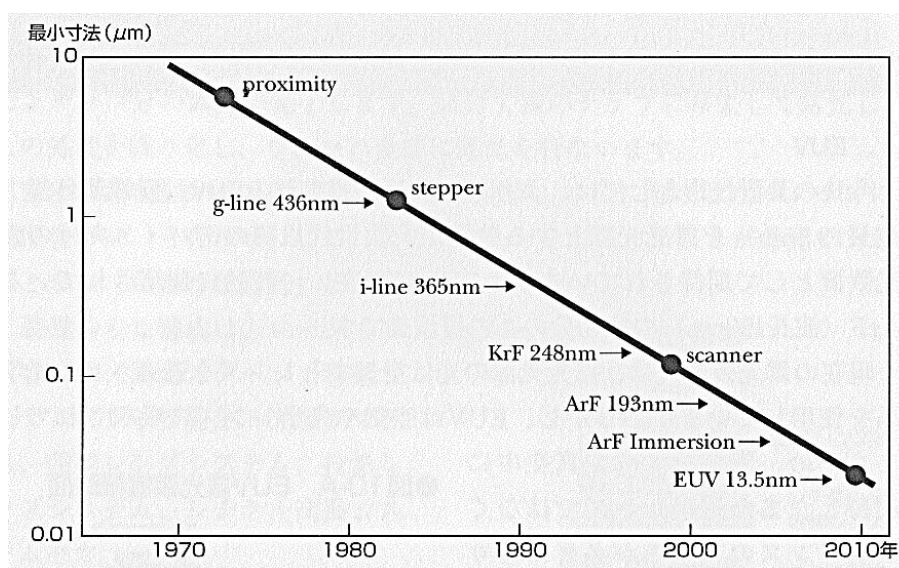
高永才

1. はじめに

われわれの身の回りにはスマートフォン、ノートパソコン、携帯ゲーム機などの小型電子機器の多くは、半導体の微細化技術の進展によってはじめて可能となったものである。この微細化を支えているのが半導体製造プロセスにおける露光技術である。露光技術の進歩によって2012年時点では線幅28ナノメートル(nm)の回路パターンを形成できるようになっている。この幅は人間の髪の毛の太さの約4000分の1にあたる。

露光装置でどれだけ微細なパターンが形成できるかは、装置の光源波長に大きく依存する。1980年代から90年代初めにかけては、高圧水銀灯を用いたg線(波長436nm)やi線(同365nm)が用いられていたが、90年代中盤からは、レーザー光であるKrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー(同248nm)やArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー(同193nm)が使われるようになった。「半導体の集積密度は18~24ヶ月で倍増する」というムーアの法則にしたがって、線幅は一定のペースで縮小されてきた。図表1には半導体の微細化の過程とその光源の変化が示されている。

図表1 半導体微細化の歴史



(出典) 菊池 (2007) p.60.

注: 2007年以降は予測であり、2010年にEUV(Extreme Ultraviolet:極端紫外線)が製造現場で使われているわけではない。

光源の波長が変わると、それに合わせて新しいフォトリソレジスト(以下、レジスト)が必要となる。レジストとは、回路パターンを転写するためにウェハ表面に塗布される感光性樹脂である。例えばポジ型レジストの場合、露光されるとアルカリ性物質に対する溶解性が上がるという性質をもち、露光部分をアルカリ現像液によって除去することが可

能となる。

半導体の微細化の歴史の中でしばしば問題となったのは、露光装置の光源が変わる度に、新たなレジスト材料を用意しなければならなかったことである。特定のレジストは、特定の光の波長領域にしか十分には反応しない。ある波長領域に最適化されたレジストを他の波長領域で使うと、反応が深部まで行き渡らず、本来の機能を発揮しない。それゆえ、複数世代にわたって同じレジストを使うことはできず、光源の進歩に合わせて新たなレジスト開発が必要となった。

本ケースで扱う富士通の「最先端 LSI を実現した ArF エキシマレーザーリソグラフィ用新規レジスト材料の開発」とは、ArF 光源を搭載した露光装置向けレジストの「化学構造」の開発である。第 57 回大河内記念技術賞を受賞したこの技術は、微細化技術のさらなる進展にとって決定的に重要な技術であった。

90 年代初頭の半導体業界では、光露光方式によって線幅 200nm 以下の回路パターンを形成するのは困難だと考えられていた。200nm 以下のパターン形成で必須となる ArF 光源に適合したレジストが存在せず、新たに開発するとしても様々な問題が予想されていたからである。ArF 向けレジストが実現されず、光露光による回路形成は限界を迎え、他の方式に変わるという予想さえあった。

こうした状況の中で、富士通から発表された「アダマンチル」(1992 年)、「脱離アダマンチル」(1996 年)、「メバロニックラクトン」(1996 年)といった一連の材料技術は、予測された問題の多くを解決し、ArF 露光による回路形成を可能にした。半導体の微細化の歴史において、これらの技術が与えた影響は大きく、そのことは多数の受賞¹からも窺い知ることができる。

富士通は、開発の過程でどのような問題に直面し、それをどのようにして解決することで新たな材料開発に成功したのだろうか。以下では、そのプロセスを記述する。

2. ArF レジスト材料の概要と開発課題

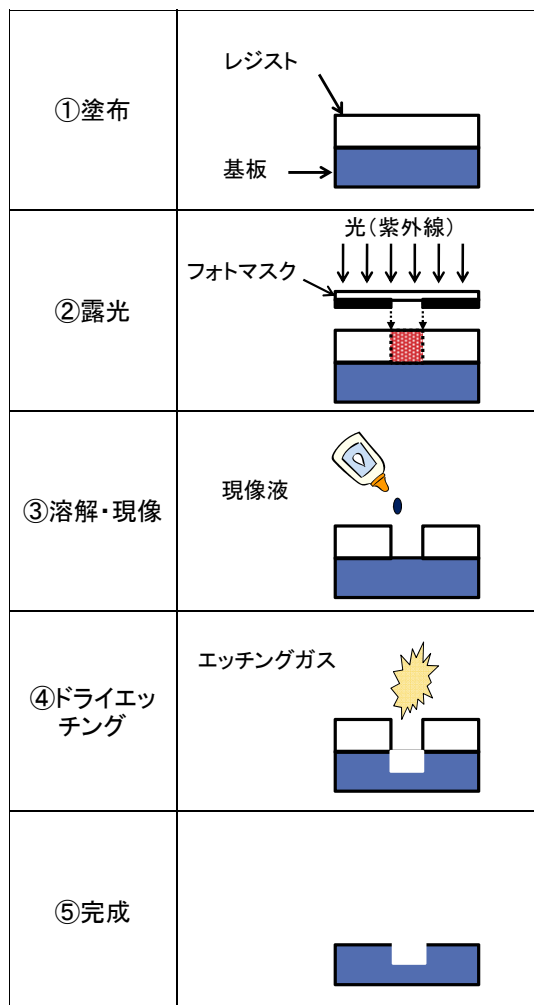
レジストとは、半導体回路パターン形成の際に使われる化学樹脂である。富士通は、1989 年から 7 年間の開発の末、ArF 露光で使用できるレジストの化学構造を完成させ、最終的に、その技術をレジストメーカーにライセンスし、他社に先駆けて、実用化に成功した。

ArF 露光の実現を妨げていたのは、前世代の KrF 光源向けのレジストで採用されていた二重結合と呼ばれる構造が ArF 光源に適合しなかったことにある。それゆえ、ゼロからレジスト構造を設計する必要があった。さらに、レジストに要求される多様な性能の間に複雑なトレードオフがあったことも、レジスト開発を難しくさせていた。

¹ 文部科学大臣表彰科学技術賞 (2005 年)、山崎禎一賞 [材料分野] (2010 年)、全国発明表彰経済産業大臣発明賞 (2010 年)、大河内記念技術賞 (2011 年) など。

レジストに求められる性能や機能は、半導体の回路形成プロセスと密接な関係にある。そこで以下では、図表 2 に示される半導体のパターン形成プロセスの流れに沿って、富士通が直面した技術的課題を説明する。

図表 2 半導体のパターン形成プロセス



図表 2 に示されるように、半導体のパターン形成は通常次のような順序で進む。

- ① シリコン基板の上にレジストを滴下し高速回転させてレジストを一面に塗布する（塗布工程）。
- ② 回路パターンが描画されたフォトマスクをかぶせ、光源からレンズを通った光で回路パターンをレジストに転写する（露光工程）。露光によって、光があてられた部分のみがアルカリ溶解性をもつことになる。
- ③ 露光部分をアルカリ現像液で溶かし出すことによって「レジスト上」に回路パターンが再現される（溶解・現像工程）。この時点では、まだシリコン基板上に回路は形

成されていない。

- ④ レジストをマスクとして、現像によって露出した部分をプラズマエッチングガスによって削りとり、基板上に回路を形成する（ドライエッチング工程）。
- ⑤ 残るレジストが除去され、基板上の回路パターンが完成する。

このように、レジストは回路形成プロセスに様々な形で関わっており、それゆえ求められる性能も多様である。それは、大きく「解像性」に関わるものと、「ドライエッチング耐性」に関わるものとに分けることができる。解像性とは、微細な画素パターンをレジスト上で形成する能力を指す。一方エッチング耐性とは、エッチングガスに対するレジストの耐性のことを指す。エッチング耐性が不足していると、エッチング中にレジストが削れてしまい、本来削るべきでない基板部分まで削り取られてしまう。その結果、基板上の回路パターンが荒れてしまい、正確なパターン形成ができなくなる。

解像性には、さらに「透明性」、「溶解性」、「密着性」の3つの性能が関係している。「透明性」とは、露光光源からきた光をレジストの深部にまで行き渡らせる性能のことを指し、「溶解性」とは、光があたった部分が十分なアルカリ溶解性をもつように変化する性能を意味している。また「密着性」は、光があたらなかった部分が現像液に流されることなく基板にきちんと密着する性能をいう。これら3つの性能が同時に実現されないと、レジスト上に意図した回路パターンを形成することができない。しかし、図表3に示されるようにこれらの性能は互いにトレードオフ関係にあった。それがArFレジスト材料の開発を難しくしていた。

まず、エッチング耐性を確保するためにKrF光源用のレジストで採用されていた二重結合の構造(図表4)が、ArF光源に対しては透明性をもたないことがわかっていった。そこで、透明性があり、かつエッチング耐性をもつ新たな構造が必要とされた。

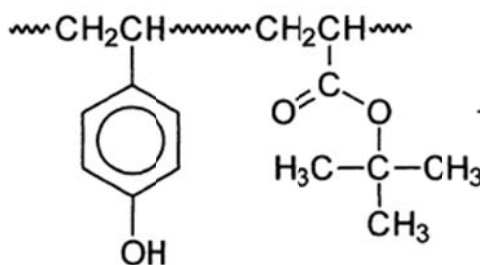
また、開発過程で「溶解性とエッチング耐性」との間にトレードオフ関係が存在することが明らかになった。現像液に対する溶解性を高めようとする、同時に、エッチングガスに対する耐性も失ってしまうという問題である。さらに「溶解性と密着性」の間のトレードオフも問題となった。光のあたった部分のアルカリ溶解性を高めようとする、光のあたらなかった部分も剥がれてしまうという問題である。

これら性能間のトレードオフに加えて、半導体の量産工場で使われる濃度2.38%の標準現像液を使うとパターンの形成が著しく困難になるという問題も存在した。ArF露光向けのレジストを実現するにはこれら複雑な問題を全て解決しなければならなかった。

図表 3 ArF レジスト材料開発の課題

透明性とエッチング耐性の問題	二重結合をもつ芳香環はエッチング耐性が高いが、ArF 光源の波長では透明性がなく、新たな材料が必要。
エッチング耐性と溶解性のトレードオフ	エッチング耐性を高めるために開発された脂環基は疎水性をもつため、十分な溶解性をもたない
溶解性と密着性の問題	溶解促進能をもつカルボン酸 (COOH) を構造中に含めると、標準現像液を使った場合の密着性が悪化する
現像液濃度の問題	標準現像液の濃度 (2.38%) が濃すぎるために、うまくパターンを形成することができない

図表 4 KrF レジストで使われていた二重結合をもつ構造



(出典) Ito (1999) p.8

注：六角形の中に丸がある形が二重結合を示す。このような化学構造をつくるのがレジスト「材料」の開発である

3. 開発の背景と開発体制

3.1 開発の背景

富士通が光露光用のレジスト材料の開発を開始したのは 1989 年のことである。半導体メーカーである富士通がレジスト開発に着手した背景には、材料や装置を含めて半導体産業における主導権を握りたいという思惑があった。i 線露光の時代まで、富士通を含めた日本の半導体メーカーは、欧米メーカーのレジストに全面的に依存していた。こうした依存状況から脱却するには、材料メーカーと協力して、新たなレジストを開発する必要がある。

しかし、当面の事業に希少な経営資源を集中するレジストメーカーに、実用化まで10年近くもかかるような材料研究を行う余裕はない。そこで富士通は、自らの手で、次世代レジストの材料開発を行うことにした。同時期にArFレジスト材料の開発を始めたNECや東芝といった半導体メーカーにおいても事情は似ていた。

富士通におけるレジスト開発は、もともと光露光向けではなく、電子線露光を想定して進められていた。ArFレジスト開発の中心人物であった武智敏も80年代には電子線露光用のレジスト開発に従事していた。

富士通における光露光向けレジスト開発は、ArF露光向けではなく、KrF露光向けの材料探索から始められた。当時、ノボラック樹脂を使ったi線露光向けのレジストに代わる材料を求めて各社がKrF露光向けレジストの開発を行っており、富士通でも様々な材料の検討が行われた。しかし、KrFレジストについては、他社が開発したフェノール系樹脂を使うということで決着をみた。そこで富士通の開発者たちは、1990年前後に、ターゲットをKrF用からArF用の材料に変更した。

3.2 開発体制

富士通におけるレジスト開発は、半導体事業部内の研究所である「先端技術研究部」を中心に行われた²。開発者には、前述の武智の他に、有機合成を専門とする野崎耕司、レジストプロセスを専門とする開元裕子がいた。開発グループのリーダーは、エッチング装置の製造を過去に担当していた阿部直道であり、1994年からは化合物半導体等の研究をしてきた羽入勇に代わっている。開発は、常時3人程度の規模で進められた。

富士通のコーポレート研究所にあたる富士通研究所は、当時、高電子移動度トランジスタ（HEMT）など化合物半導体の研究開発を行う一方で、シリコン半導体向けの材料はほとんど開発していなかった³。シリコン半導体と化合物半導体という研究領域のこうした棲み分けが、不確実性の高い次世代技術であるArFレジスト材料開発が研究所ではなく事業部で進められた背景となった。また、バブル期の好景気ゆえに、長期的な研究に資源を振り向ける余裕が事業部にあったことも事業部中心の開発となった一つの要因である。

半導体事業部の同じフロアには、i線露光による量産プロセス向けの開発部隊や、KrFプロセスの量産向けにレジストの改善や最適化を行う部隊が存在していた。武智らのグループは、これらの開発部隊が量産化で苦勞している状況を横目で見ながら、ArF露光向けの新材料開発を進めていた。後に述べるように、このことがレジスト開発の方向性に影響を与えることになる。開発の様子を当時のグループリーダーであった羽入は次のように述べている。

² 組織変更にともない、所属する部の名称は、基礎プロセス開発部（1993年）、プロセス開発部（1994年）へと変更したが、いずれも事業部内の開発であることに変わりはない。

³ シリコン含有のレジストの開発が行われていたが、これはKrFレジストやArFレジストなどの紫外線を使ったリソグラフィ用のレジストとは性質が大きく異なる。

レジスト部隊も 3 つあると言いましたけど、i 線の所では工場ですらトラブルを出している、トラブルに追われているわけですね。それとか、KrF は量産ラインに入れるためになかなか色々な障害があって入れないとか、そういうのは横で見ているんですね。⁴

工業化に向けた調整やプロセスチームとのやりとりが開発の中心となる部隊がいる中で、材料をゼロから作る ArF の開発部隊は「違和感があるものだった」という。

4. ArF レジスト材料開発プロセス

4.1 初期の開発：エッチング耐性への注目

ArF レジストには様々な性能が求められていたが、開発チームが最初に注目した性能は、エッチング耐性であった。既述のとおり、KrF 光源向けのレジストにおいてエッチング耐性を高めるために使われていた二重結合をもつ構造は、ArF のレーザー光を吸収してしまうため使うことができない。そのため、高いエッチング耐性を確保し、なおかつ透明性をもつ材料の探索が進められた。

それに対して、富士通以外の企業は当初、エッチング耐性より解像度に注目する傾向にあり、学会でも解像度を競うような発表が行われていた。「何ナノメートルまで細かいパターンが切れるか」という解像度は、技術力を比較する上で非常にわかりやすい指標である。開発成果を示すという点から研究者や技術者が解像度に注目するのも理解できる。しかし富士通の開発者は、「解像度は材料を最適化する段階で対処可能な問題である」と捉えていた。解像度がチーム内で議論されることはあまりなく、飽くまでも、エッチング耐性の向上に焦点をあてられた。エッチング耐性にこだわった理由を武智は次のように述べている。

とりあえずエッチングした時に膜ベースでなくなってしまうたら、絶対レジストとして使えないので、ある程度（エッチング）レートが小さいもの、膜として機能するレベルのものが必須。まず、そこを第一の基準にしようかなということ。⁵

透明性は必然なんですけど。素材としてクリアしとかなければならないのはエッチング耐性だろうなと思って、まずエッチング耐性をクリアしました。⁶

⁴ 筆者による羽入氏に対するインタビューより。2009年12月21日、富士通あきる野テクノロジーセンターにて。

⁵ 筆者による武智氏に対するインタビューより。2009年12月21日、富士通あきる野テクノロジーセンターにて。

⁶ 前掲、武智氏に対するインタビューより。

武智らがエッチング耐性を強調していたのは、それが、製品となる基板上にパターン形成する上で、欠かすことのできない特性であると認識していたからである。解像度が高いといってもそれはレジスト上で細かいパターンを再現できるにすぎない。エッチング耐性がなければ基板上にきれいなパターンを形成することはできない。事業部において量産プロセスを見てきた富士通の開発者たちは、製品化を見据えて、まずもってエッチング耐性を確保することが重要だと考えていた。

1990年代初頭、開発チームは、市販されている様々な樹脂を買い集め、エッチング耐性の比較を行った。KrF レジストよりも高いi線レジストレベルのエッチング耐性を目標として材料のスクリーニングを進めた。この時の様子を羽入は次のように述べている。

・・・すごい系統だって調べていた。私が後で見た時に「ああ、こういうところまで調べていたのか」と感心するくらいいろんな材料を調べていましたね。⁷

1990年前後、開発者たちが材料のスクリーニングをしていたときに作成した図が図表 5 に示されている。左側に位置する●で示される材料が二重結合をもつ透明性の低い材料で、右側の○はそれ以外の材料である。縦軸はエッチングレートを示しており、下にいくほどエッチング耐性が高くなる。絞り込みを進めた結果、開発陣は、右下に位置する脂環基を候補として特定した。

アクリル樹脂をもとにして脂環基を改良した「アダマンチル」という構造(図表 6 参照)は、1990年に特許出願され、1992年に半導体材料に関する代表的な学会である SPIE⁸で発表された。ただし、当時は ArF 光源を搭載した露光装置がなかったため、KrF レーザーでパターン形成した結果を示し、解像度も線幅 400nm とかなり低かった。パターン形状がころうじて出ているという程度のものであった。

この段階ではまだ多くの課題が残されており、実用化までは程遠かったが、ArF 光源に対する透明性とエッチング耐性を両立させる可能性を初めて示したこの技術は、半導体業界に大きなインパクトを与えた。他社のレジスト材料開発者も「(富士通の SPIE の発表は)エポックメイキングなものだった」と評している。

ArF レジスト材料には、一般に、側鎖系と呼ばれるアクリル骨格を使ったポリマーと主鎖に脂環基を含む主鎖系のポリマーとの 2 つのタイプがある。これらの内、富士通の開発者たちは、初期の段階でアクリル系の樹脂を使うことを決め、最後まで一貫してアクリル系にこだわった。アクリル系樹脂の方が、化学合成しやすく、工業化段階で最適化を行う「自由度」が高いからである。レジスト材料は、最終的に、レジストメーカー⁹によって工

⁷ 前掲、羽入氏に対するインタビューより。

⁸ The International Society for Optical Engineering (国際光工学会)。アメリカに本部をおく光学・フォトリソグラフィ分野の代表的な学会。発足当初は、Society of Photographic Instrumentation Engineers という名称であった。

⁹ 日本で代表的なレジストメーカーは、JSR、東京応化工業などである。

業化される。その際レジストメーカーは、基本構造を微修正や添加物を加えるなどのチューニングを行う。アクリル系の方が主鎖系と比べて重合が容易でチューニングしやすい。その点を考慮して、アクリル系で開発を進めていくという決定がなされたのである¹⁰。武智と野崎はそれぞれ次のように語っている。

樹脂に作りやすいシステムで色んな組み合わせが可能だし、工業化されるという意味でアクリル樹脂が良さそうだよ…（中略）…ほとんど材料系で性能決まりそうなイメージがあるので、選択肢がいっぱい取れる、組み合わせのバリエーションがとれるという感覚があったので…（中略）…アクリルにフォーカスしたのが92年という感じですね。¹¹

開発の当初から武智とよく話していたのは、自由度。これが初期の頃のキーワードだったかもしれないですね。¹²

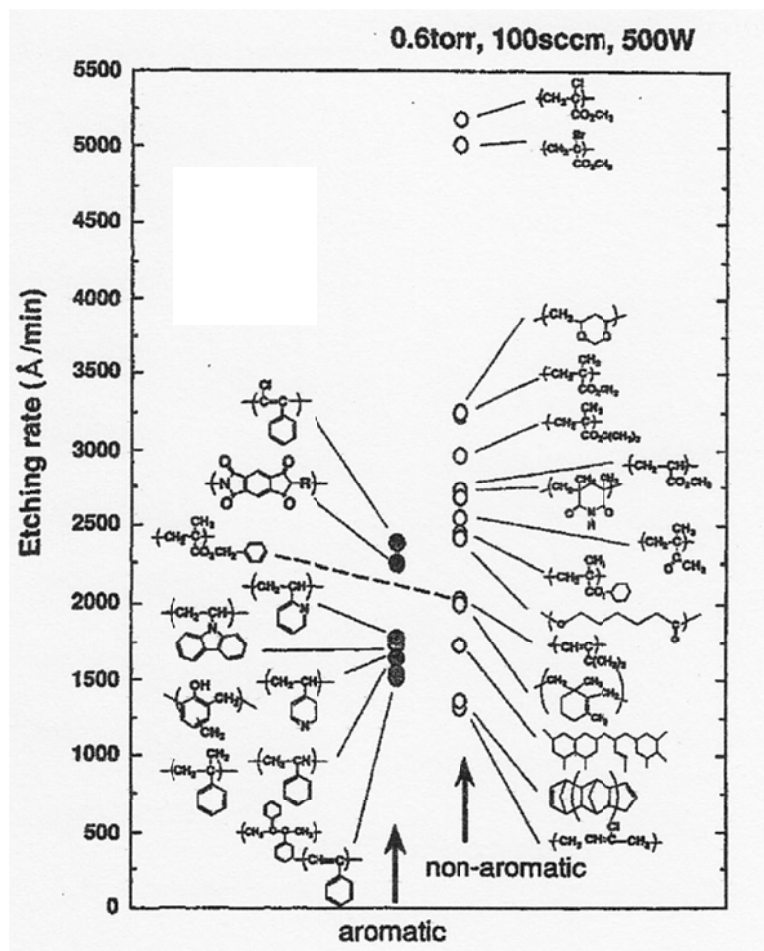
これらの発言に示されるように、富士通の開発者たちは、初期の材料の絞込段階から工業化段階での自由度を念頭においた材料の絞り込みを行っていた。

¹⁰ アクリル系に決めたもう一つの理由は、主鎖系のポリマーは重合する際に金属触媒を用いるが、その除去が難しかったためである。実際の半導体の回路製造プロセスでは、少量の金属の存在が大きな影響を与えるため、半導体製造で使うことができないと判断した。

¹¹ 筆者による武智氏に対するインタビューより。2010年8月23日、富士通あきる野テクノロジーセンターにて。

¹² 筆者による野崎氏に対するインタビューより。2011年1月14日、富士通研究所にて。

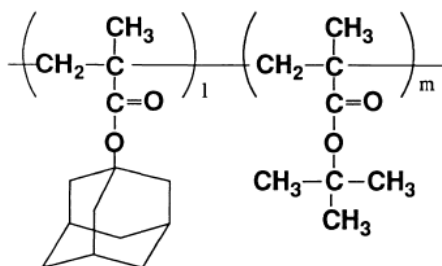
図表 5 富士通の開発チームが材料の絞り込みに用いた表



(出典) Abe et al.(1995) p. 639.

(注) 論文の中でこの表が初めて発表されたのは 1995 年であるが、この表の作成は 1990 年前後に行われていた。

図表 6 アダマンチルの構造



(a) The copolymer of AdMA and tBuMA

(出典) Kaimoto et al.(1992) p.71.

注:左下の環構造の部分がアダマンチルである。二重結合を使わない環構造をとっている。

4.2 標準現像液の利用

富士通の開発者たちが拘っていたもう1つの点は、実際の半導体製造現場で使われているものと同じ濃度2.38%の標準現像液を用いて、開発・実験を行うことであった。SPIEで発表された各社の論文を比較すると、1995年まで標準現像液を使った実験結果の発表を行っていたのは富士通のみであり、その他の企業は標準現像液を10倍から100倍にまで薄めたものを使って結果を発表していた。

一般的に、高い濃度の現像液を使うとレジストが崩れて、きれいなパターンを形成することが難しくなる。それゆえパターン形成を確認する実験段階では濃度を薄めて、工業化に近づく段階で標準現像液に変更するのが一般的であった。それでも富士通の開発者たちが、開発の初期段階から一貫して標準現像液を使用していたのは、エッチング耐性と同様に、現像液濃度もレジストの工業化において欠かせない条件だと考えていたからである。そのことは武智の次の言葉からも窺える。

(現像液の濃度は) 大前提というか、そこはもう変えられないというのはプロセスサイドから (言われている)。¹³

透明性とかエッチング耐性と同じレベルのアイテムで標準現像液は必須という認識です。¹⁴

標準的な現像液の濃度は2.38%で固定されている。もし現像液を変えるとなると、廃液工程を含む多くの工程や設備の変更を余儀なくされる。それには大きな追加投資が必要となるため現実的ではない。それゆえ、先々の工業化のことを考えれば、標準現像液で機能するレジストでなければ全く意味がない。富士通の開発者たちは、この点を強く意識していた。

4.3 トレードオフの同時検討

1992年のSPIEにおいて脂環基を改良した「アダマンチル」が発表された後、残った課題の中で最も大きなものは、エッチング耐性と溶解性の両立であった。脂環基を使うことで、高いエッチング耐性を確保することはできる。しかし、脂環基は疎水性、つまり、水と混ざりにくい性質をもっており、脂環基の割合を高めると、溶解したい部分がうまく溶けず、整ったパターンが作れなくなる。この問題に対処するため、溶解性を促進する成分を構造中に含めると、今度は、分子中に占める脂環基の割合が低下し、エッチング耐性が損なわれてしまう。このように、含有割合という点で、溶解性とエッチング耐性はトレー

¹³ 前掲、武智氏に対するインタビュー(2009年12月21日)より。

¹⁴ 前掲、武智氏に対するインタビュー(2009年12月21日)より。

ドオフの関係にあった。

富士通の開発者たちが当初検討していたのは、脂環基以外の部分に工夫を加えることで2つの性能を両立させるという案であった。図表 7 には、そうした開発初期に考案されていた化学構造が示されている。左下の環構造がエッチング耐性を確保するための構造であり（脂環基—アダマンチル）、右下の環構造が溶解性を確保するための構造である。このような機能要素を一つにつなげて、総合的な機能を確保するという構造が、富士通を含め他社においても初期段階で検討されていた。

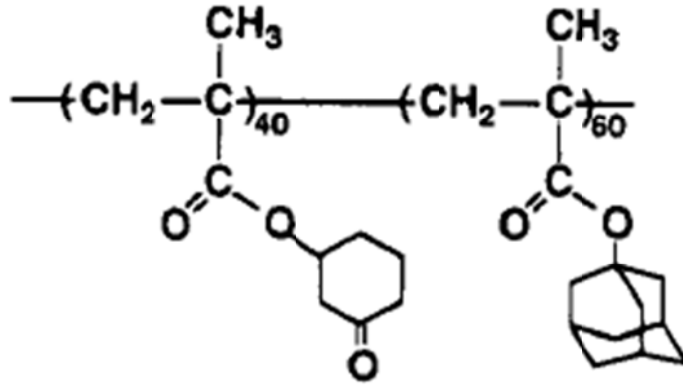
富士通の開発者たちは、右下の環構造の部分に工夫を加えて溶解性を向上させることを考えていたが、検討を進めていく中で、それでは問題を解決することができないことがわかってきた。そこで左下の脂環基自体に工夫を加える構造へと開発の方向性を切り替えた。高いエッチング耐性を確保しつつ、同時に溶解性も確保するためには、脂環基（アダマンチル）自体を改良せざるを得ないという判断であった。

脂環基に工夫を加える方法はいくつか存在する。最も直接的な方法は、脂環基に溶解性をもつ成分を統合するというものである。具体的には、脂環基に溶解性をもつカルボン酸（COOH）を導入して溶解性とエッチング耐性を両立させるという方法が考えられる（図表 8 参照）。一見素直な解決策に見える。

しかし、富士通の開発者たちはこの案を採用しなかった。カルボン酸を導入すると溶解性のコントロールが極端に難しくなることが1つの理由であった。カルボン酸は現像液に対して強く反応するため、各機能ユニットのわずかな量のずれで溶解性が大きく変化してしまう。それゆえ、いくつもの機能ユニットを組み合わせるレジストでは、問題が起きることが予想された。さらに、このこと以上に開発者が懸念していたのは、カルボン酸を直接導入することで、密着性が落ちることであった。カルボン酸を導入すると、基板とレジストパターンの中に現像液が入り込み、パターンが剥がれやすくなってしまいう問題である。

現像液を 50 倍から 100 倍に薄めて使えば密着性に問題は生じない。しかし既述のとおり、富士通の開発者たちは標準現像液の使用に拘っており希釈することは考えられなかった。富士通の開発者たちは、溶解性、エッチング耐性、密着性、現像液濃度との適合性の間に存在する複雑なトレードオフを一気に解決する方法を模索していった。

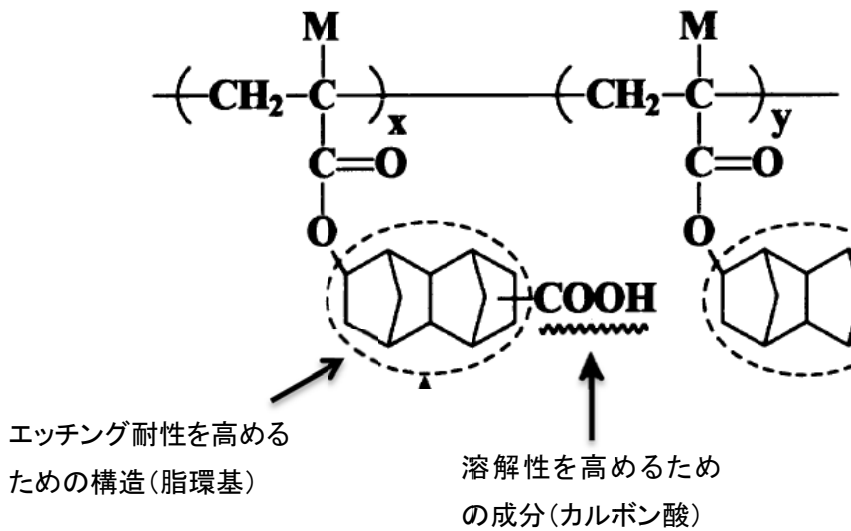
図表 7 富士通の初期の構造(1994 年)



(出典) Nozaki et al. (1994) p. 1493

(注) 右下の環がエッチング耐性を高めるアダマンチル、左下の構造が溶解性を高めるための機能である。

図表 8 カルボン酸導入による溶解性とエッチング耐性の両立(NEC—1997 年)



(出典) Maeda et al. (1997) p.56 をもとに筆者作成.

(注) 脂環基にカルボン酸を挿すことで、エッチング耐性と溶解性の両立を図っている。

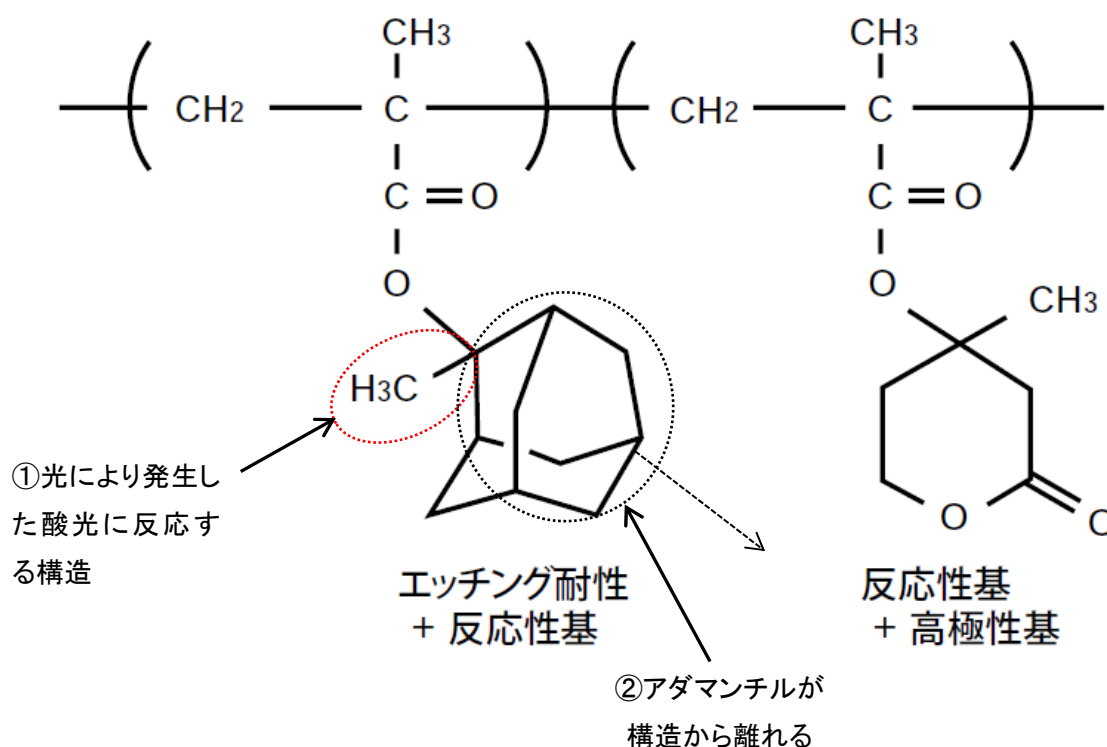
4.4 脱離アダマンチルの完成

1993年から95年にかけて開発者たちが取り組んだのは「エッチング耐性を犠牲にせず、溶解性を高め、なおかつ標準現像液でも密着性が低下しない化学構造の開発」であった。しかし、複雑な条件を同時に考慮するため、開発は困難を極めた。

数年にわたる研究の末、開発者たちが最終的に辿り着いた案が、アダマンチルにメチル基をつけ、露光と同時にアダマンチルを構造から脱離させるというものであった。この構造は、その仕組みから「脱離アダマンチル」と呼ばれた。

図表9にこの構造が示されている。メチル基の付いたアダマンチル基が、光によって発生した「酸」に反応して、アダマンチルが脱離するという仕組みである。アダマンチルの脱離後には、生成されるカルボン酸のために、レジストは高い溶解性を示し、現像液に溶け出しやすくなる。一方で、光があたらない部分、つまりパターンとして残したい部分は、アダマンチルが脱離せず、高いエッチング耐性を維持し続ける。こうすることで、高い溶解性と高いエッチング耐性を両立しつつ、密着性を下げるカルボン酸の直接導入を回避するという条件を満たす技術ができあがった。この複雑な機構をもった構造は、1995年初めに完成し、1996年の応用物理学会において発表された。

図表9 脱離アダマンチルの構造と仕組み



(出典) Nozaki, et. al. (1996) をもとに筆者作成。

4.5 研究所におけるメバロニックラクトンの開発

事業部の研究所における脱離アダマンチルの開発と並行して、富士通研究所では、密着性を高めるための技術開発が行われた。

1993年、それまで事業部サイドで開発に参加していた野崎が富士通研究所へと異動となり、研究所でもレジスト材料の開発が行われることになった。それは、事業部からの委託研究として進められ、月1回程度、事業部の武智らのグループとのやりとりが行われた。

野崎が取り組んでいたテーマは密着性を高める機能ユニットの開発である。従来の密着性を高める機能ユニットでは十分な密着性を確保することができず、それはターシャルブチル基やオキシシクロヘキシル基（図表7の右下の機能ユニット）の疎水性の高さに起因すると考えられていた。研究所ではこの問題を解決するため、それまで検討していた機能ユニットに酸素原子を加え、極性を高めることで親水性を上げるという方向で材料の絞り込みが進められていた。加えて、事業部の研究所からは、コストを考慮して開発するよう要請があった。

ゼロから新たな構造を開発するのは金銭面でも時間面でも大きな負担となるため、野崎は、市販品か、もしくは、市販品に少し手を加えてできる程度の材料を中心に探索を進めた。その答えは意外なところにあった。バイオ関係の雑誌の中で目当ての構造が見つかったのである。野崎は次のように述べている。

近い構造が市販されているか、せいぜい1、2段階で合成できるか。そういうレベルの前駆体みたいなものが簡単に手に入るかどうかをずっと探していました。あるとき、リソグラフィとか半導体とか関係無いような、バイオの雑誌を眺めていたら、部分構造（メバロニックラクトン）があって、これいけるじゃんと思って。

15

野崎が目にした「ラクトン」という構造は、現像中に環が開き、溶解性をもつカルボン酸を発生させるという仕組みをもっている。これによって親水性が高まり、密着性と同時に溶解性を大幅に改善させることができる。さらに野崎は、脱離アダマンチル同様、このメバロニックラクトンにも光に対する反応性をもたせた（図表9の右下の機能ユニットが反応性基のついたメバロニックラクトン）。

事業部の研究所を中心に開発が進められてきた脱離アダマンチルと研究所で新たに開発したメバロニックラクトンの組み合わせは、1995年の春に完成した。その時のことを野崎は次のように語っている。

パターンが出るのは結構ラッキー。出てめちゃめちゃというのが普通。ぱっと作ってあれだけきれいなレジストパターンが切れた材料というのは、あれが最初です。それだけインパクトがあった…（中略）…これはすごいポテンシャルだな

15 前掲、野崎氏に対するインタビューより。

ということで大急ぎで特許を書いて。¹⁶

ArF の実用化を大きく前進させたこの組み合わせは、1996 年の *Journal of Photopolymer Science and Technology* に掲載されるとともに 1997 年の SPIE で発表された。ArF 露光で利用可能な世界初のレジストの完成は、競合他社を含めて業界全体から大きな評価と反響を得た。

4.6 工業化

実質的な材料開発は 1996 年には終了した。材料開発から工業化への移行は、いくつか問題があったものの、比較的スムーズに進んだ。1997 年には富士通の技術を受けてレジストメーカーが製品化を行った。1998 年から富士通の開発者たちは半導体の量産を行う三重工場へと場所を移し、レジストメーカーと協働して、解像度の向上などレジストの最適化作業を行った。最終的に、富士通のレジスト材料の技術は、レジストメーカーへとライセンス供与され、その時点で開発活動は終結した¹⁷。

富士通の技術を基盤として工業化された ArF レジストは、その後、多くの半導体企業に使われることになった。ムーアの法則に沿った半導体の微細化は、富士通のこの技術がなければ、実現できなかつたといっても過言ではない。こうした貢献ゆえこの技術は多数の賞を受けた。大河内賞をはじめ、文部科学大臣表彰、科学技術で秀でた賞に与えられる全国発明表彰経済大臣発明賞、実用化で優れた成果をあげた技術を上げた賞に受賞される山崎禎一賞などが与えられている。また、個人では、2012 年に武智敏が紫綬褒章を受章、野崎耕司は 2010 年に、国際学会 *International Conference of Photopolymer Science and Technology* の *The Outstanding Achievement Award* に選ばれている。

5. おわりに

留まることのない微細化のために巨大な設備投資を必要とする半導体業界において、従来の光露光技術を可能な限り継続することは、産業の経済性を成り立たせる上で極めて重要なことである。しかし、90 年代初頭、光露光による微細化進展上のボトルネックとなっていたのが、ArF 露光向けのレジスト材料であった。当時、量産プロセスにおける露光装置の光源が i 線から KrF へと移行しつつあり、次世代は ArF となることはほぼ合意されていた。しかし ArF 露光向けレジスト材料の目処が立っていなかった。KrF 露光向けのフェノール系樹脂では透明性を確保できないという致命的な問題を抱える中、ArF 露光向けレ

¹⁶ 前掲、武智氏に対するインタビューより。

¹⁷ 富士通では、その後、ArF 液浸、F2 レジストなど新たなレジストの開発は行われなかった。同時期、ArF のレジスト材料開発を行っていた IBM は、F2 レーザーや ArF 液浸向けのレジスト材料開発を継続して行った。

レジスト開発は困難を極めることが想定されていた。しかしその実現がなければ次世代の微細加工技術の実現もなかった。

こうした状況を打開したのが富士通の開発者たちであった。彼らは、3人程度という小規模なチームでありながら、ArF レジストの工業化に向けて決定的に重要な技術の開発に成功した。その技術の中核にあったのは、アダマンチル基、脱離機構をもったアダマンチル、そしてメバロニックラクトンであった。これらの構造は、開発者たちに課せられた制約や彼らの工業化に対する「こだわり」から生まれたものであった。

武智が、アダマンチルに行き着いたのは、エッチング耐性を最重要視していたことと、アクリル樹脂へのこだわりが関係していた。どちらも最終的な工業化（製品化）を強く念頭に置くがゆえのことであった。

続く脱離アダマンチルのイノベーションは、レジストに課される様々な性能要件のどれも犠牲にすることなく、全てを同時に実現することを目指したがゆえに生まれたものであった。最終的な工業化の段階では、エッチング耐性、溶解性、標準現像液化での密着性のどれか1つの要件でも欠ければ、製品としては全く意味をなさない。これが純粋な研究ということであれば、どれか1つの進歩でも評価されるかもしれない。しかし、事業部に所属し、他のグループがi線やKrF レジストの工業化で苦勞する姿を見てきた富士通の開発者たちは、どの要件からも逃げることはできなかった。そうした制約のなかから、アダマンチルを脱離させるという画期的なアイデアが生み出された。

アクリル樹脂に集中したこと、そしてトレードオフ関係にある様々な技術要件を一度に解決しようと工夫したことが、他社よりも一歩早く、富士通の開発者たちがArF レジスト材料の開発に成功できた理由であったように見える。そしてそれは、彼らが当初から、この開発活動を、単なる研究としてではなく、最終的な工業化、製品化を念頭においた活動として強く意識していたことが関係しているのではないだろうか。

確かに、ArF レジストの開発は、全くゼロの状態から新たな材料構造を発明、特定するという、基礎的な研究を含む革新的なイノベーションであった。しかし、富士通に特有の条件が重なり、開発者たちはこの開発を中央研究所ではなく、事業部内の研究所で進めることになった。そこでは、別の材料の工業化で苦勞する他の開発者たちと接する機会も多く、また事業部内であるということから事業化や収益化に対する圧力もあった。通常、事業部における短期的な事業化圧力は革新的なイノベーションを削ぐといわれることが多い。しかしこの事例を見る限りにおいては、事業化を念頭に置くからこそ早期に顕在化する様々な技術的制約がむしろ、開発者たちによる画期的なアイデアの創出を促しているようにも見える。

参考文献

- Abe, N, S. Takechi, Y. Kaimoto, M. Takahashi, and K. Nozaki (1995) "Study of Arf Resist Material in Terms of Transparency and Dry Etch Resistance," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 8, No. 4, pp. 637-642.
- Ito, H. "Chemically amplified resists: past, present, and future", *Proceedings of SPIE*, Vol. 3678, Advances in Resist Technology and Processing XVI, 2 (June 11, 1999), 2-12
- Kaimoto, Y., K. Nozaki, S. Takechi, and N. Abe (1992) "Alicyclic Polymer for Arf and KrF Excimer Resist Based on Chemical Amplification," in *Advances in Resist Technology and Processing IX*, San Jose: SPIE, pp. 66-73.
- 菊池正典 (2007) 『図解でわかる 半導体製造装置』日本実業出版社.
- Maeda, K., K. Nakano, S. Iwasa, and E. Hasegawa (1997) "Function-Integrated Alicyclic Polymer for Arf Chemically Amplified Resists," in *Advances in Resist Technology and Processing XIV*, Santa Clara: SPIE, pp. 55-64.
- Nozaki, K., Y. Kaimoto, M. Takahashi, S. Takechi, and N. Abe, "Molecular Design and Synthesis of 3-Oxocyclohexyl Methacrylate for ArF and KrF Excimer Laser Resist," *Chemistry of Materials*, **6** (9) (1994) 1492-1498.
- Nozaki, K., Watanabe, T. Namiki, M. Igarashi, Y. Kuramitsu, and E. Yano, "A New Single-Layer Resist for 193-nm Lithography," *Japanese Journal of Applied Physics*, **35** (1996) L528-L530
- Takahashi, M., S. Takechi, K. Nozaki, Y. Kaimoto, and N. Abe (1994) "Lithographic Characteristics of Alicyclic Polymer Based Arf Single Layer Resists," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 7, No. 1, pp. 31-39.

IIIR ケース・スタディ 一覧表／2004-2013
(MOT プログラムケース、大河内賞ケースのみ抜粋)

NO.	著者	タイトル	発行年月
CASE#04-01	坂本雅明	「東芝のニッケル水素二次電池開発」	2003年2月
CASE#04-02	高梨千賀子	「富士電機リテイルシステムズ(1): 自動販売機—自動販売機業界での成功要因」	2004年3月
CASE#04-03	高梨千賀子	「富士電機リテイルシステムズ(2): 自動販売機—新たなる課題への挑戦」	2004年3月
CASE#04-04	高梨千賀子	「富士電機リテイルシステムズ(3): 自動販売機—飲料自販機ビジネスの実態」	2004年3月
CASE#04-05	伊東幸子 青島矢一	「ハウス食品: 玉葱催涙因子合成酵素の発見と研究成果の事業化」	2004年3月
CASE#04-06	青島矢一	「オリンパス光学工業: デジタルカメラの事業化プロセスと業績V字回復への改革」	2004年3月
CASE#04-07	堀川裕司	「東レ・ダウコーニング・シリコーン: 半導体パッケージング用フィルム状シリコーン接着剤の開発」	2004年3月
CASE#04-08	田路則子	「日本開閉器工業: モノづくりから市場創造へ「インテリジェントスイッチ」」	2004年3月
CASE#04-09	高永才	「京セラ: 温度補償水晶発振器市場における競争優位」	2004年3月
CASE#04-10	坂本雅明	「二次電池業界: 有望市場をめぐる三洋、松下、東芝、ソニーの争い」	2004年3月
CASE#04-11	三木朋乃	「前田建設工業: バルコニー手摺一体型ソーラー利用集合住宅換気空調システムの商品化」	2004年3月
CASE#04-12	尹諒重 武石彰	「東洋製罐: タルク缶の開発」	2004年3月
CASE#04-13	藤原雅俊 武石彰	「花王: 酵素入りコンパクト洗剤「アタック」の開発」	2004年10月
CASE#04-14	軽部大 井森美穂	「オリンパス: 超音波内視鏡の構想・開発・事業化」	2004年10月
CASE#04-15	軽部大 小林敦	「三菱電機: ポキポキモータ 新型鉄心構造と高速高密度巻線による高性能モーター製造法の開発」	2004年11月

CASE#05-01	青島矢一 宮本圭介	「テルモ(1): 組織風土の改革プロセス」	2005年2月
CASE#05-02	青島矢一 宮本圭介	「テルモ(2): カテーテル事業の躍進と今後の課題」	2005年2月
CASE#05-03	青島矢一 河西壮夫	「東レ(1): 東レ炭素繊維複合材料“トレカ”の技術開発」	2005年2月
CASE#05-04	青島矢一 河西壮夫	「東レ(2): 東レ炭素繊維複合材料“トレカ”の事業戦略」	2005年2月
CASE#05-05	兒玉公一郎	「ヤマハ(1): 電子音源に関する技術蓄積」	2005年2月
CASE#05-06	兒玉公一郎	「ヤマハ(2): 携帯電話着信メロディ・ビジネスの技術開発、ビジネスモデル構築」	2005年2月
CASE#05-07	坂本雅明	「二次電池業界(改訂): 技術変革期における新規企業と既存企業の攻防」	2005年2月
CASE#05-08	高永才	「京セラ(改訂): 温度補償水晶発振器市場における競争優位」	2005年2月
CASE#05-10	坂本雅明	「東北パイオニア: 有機ELの開発と事業化」	2005年3月
CASE#05-11	名藤大樹	「ハイビジョンプラズマディスプレイの実用化 プラズマディスプレイ開発協議会の活動を中心に」	2005年7月
CASE#05-12	武石彰 金山維史 水野達哉	「セイコーエプソン: 自動巻きクォーツ・ウォッチの開発」	2005年7月
CASE#05-13	北澤謙 井上匡史 青島矢一	「トレセンティテクノロジーズによる新半導体生産システムの開発 —300mm ウェハ対応新半導体生産システムの開発と実用化—」	2005年10月
CASE#06-01	武石彰 高永才 古川健一 神津英明	「松下電子工業・電子総合研究所: 移動体通信端末用 GaAs パワーモジュールの開発」	2006年3月
CASE#06-02	平野創 軽部大	「川崎製鉄・川鉄マシナリー・山九: 革新的な大型高炉改修技術による超短期改修の実現 大ブロックリング工法の開発」	2006年8月

CASE#07-01	武石彰 宮原諄二 三木朋乃	「富士写真フイルム： デジタル式 X 線画像診断システムの開発」	2007 年 7 月
CASE#07-02	青島矢一 鈴木修	「ソニー： フェリカ(A)：事業の立ち上げと技術課題の克服」	2007 年 7 月
CASE#07-03	青島矢一 鈴木修	「ソニー： フェリカ(B)：事業モデルの開発」	2007 年 7 月
CASE#07-04	武石彰 伊藤誠悟	「東芝： 自動車エンジン制御用マイコンの開発」	2007 年 8 月
CASE#07-05	青島矢一 朱晋偉 吳淑儀	「無錫小天鵝株式会社： 中国家電企業の成長と落とし穴」	2007 年 8 月
CASE#07-06	青島矢一	「日立製作所： LSI オンチップ配線直接形成システムの開発」	2007 年 9 月
CASE#07-07	坂本雅明	「NEC： 大容量 DRAM 用 HSG-Si キャパシタの開発と実用化」	2007 年 9 月
CASE#08-01	小阪玄次郎 武石彰	「TDK： 積層セラミックコンデンサの開発」	2008 年 1 月
CASE#08-02	福島英史	「東京電力・日本ガイシ： 電力貯蔵用ナトリウム—硫黄電池の開発と事業化」	2008 年 3 月
CASE#08-03	青島矢一 北村真琴	「セイコーエプソン： 高精細インクジェット・プリンタの開発」	2008 年 5 月
CASE#08-04	高梨千賀子 武石彰 神津英明	「NEC： 砒化ガリウム電界効果トランジスタの開発」	2008 年 9 月
CASE#08-05	小阪玄次郎 武石彰	「伊勢電子工業： 蛍光表示管の開発・事業化」	2008 年 9 月
CASE#09-02	青島矢一 大倉健	「荏原製作所： 内部循環型流動層技術の開発」	2009 年 6 月

CASE#09-03	藤原雅俊 積田淳史	「木村鋳造所： IT を基軸とした革新的フルモールド鋳造システムの開発」	2009 年 7 月
CASE#10-01	工藤悟志 清水洋	「東芝： 0.6 μm 帯可視光半導体レーザーの開発」	2010 年 1 月
CASE#10-02	山口裕之	「東レ： 非感光ポリイミド法に基づくカラーフィルターの事業化と事業転換」	2010 年 3 月
CASE#10-03	三木朋乃 積田淳史 青島矢一	「NHK 放送技術研究所・NHK エンジニアリングサービス・日本ビクター 株式会社： 話速変換技術を搭載したラジオ・テレビの開発」	2010 年 4 月
CASE#10-04	青島矢一 高永才 久保田達也	「日本電気： 最先端 LSI 量産を可能にした ArF レジスト材料の開発」	2010 年 5 月
CASE#10-05	青島矢一 大久保いづみ	「新日本製鐵： コークス炉炭化室診断・補修技術」	2010 年 7 月
CASE#10-06	久保田達也 青島矢一	「横河電機： 高速共焦点顕微鏡の開発と事業化プロセス」	2010 年 7 月
CASE#10-07	工藤秀雄 延岡健太郎	「パナソニック： IH 調理器の開発」	2010 年 7 月
CASE#10-08	今井裕介 岩崎慶 幸務正 鈴木裕一郎 山田将知	「株式会社高井製作所の組織改革」	2010 年 7 月
CASE#10-09	工藤悟志 清水洋	「ソニー： MOCVD 法による化合物半導体デバイスの開発と量産化」	2010 年 8 月
CASE#10-10	積田淳史 藤原雅俊	「中田製作所： 高機能造管成形機の開発と実用化」	2010 年 9 月
CASE#11-01	伊藤誠悟	「株式会社デンソー： 自動車用発電機：Ⅲ型オルタネータの開発・事業化」	2011 年 4 月
CASE#11-03	小室匡史 江藤学	「三菱電機株式会社： 人工網膜チップの開発と事業化」	2011 年 9 月

CASE#11-04	伊藤誠悟	「株式会社デンソー： 電子制御式ガソリン噴射装置(EFI)の開発・事業化」	2011年9月
CASE#12-01	奥村祐一郎 江藤学	「セイコーエプソン株式会社：3LCDプロジェクタ開発と事業化」	2012年1月
CASE#12-04	崔 裕真	「島精機製作所：ニット製品の最先端生産方式開発の技術経営史 手袋編機用半自動装置(1960年)からMACH2シリーズまで(2010年)」	2012年7月
CASE#12-05	高 永才 三木朋乃	「JX 日鉱日石エネルギー株式会社： サルファーフリー燃料の開発と事業化」	2012年7月
CASE#12-10	伊藤誠悟	「株式会社デンソー・トヨタ紡織株式会社： 成形体オイルフィルタの開発・事業化」	2012年10月
CASE#12-11	中馬宏之	「世界の半導体微細計測を支える測長用SEM(走査電子顕微鏡)： “日立”を体現する独自性と普遍」	2012年10月
CASE#12-12	藤原雅俊	「新東工業株式会社：エアレーション造型法の開発と実用化」	2012年11月
CASE#13-02	久保田達也 青島矢一 高永才	「富士通株式会社：最先端LSIを実現したArFエキシマレーザーリソ グラフィ用新規レジスト材料の開発と実用化」	2013年5月