超高分解像度 EB レジストとしての カリックスアレーン

大西良武 日本電気(株)
Yoshitake OHNISHI

C. D. Gutsche の命名したカリックスアレーンはフェノールとホルムアルデヒドが縮合した環状オリゴマー、およびその誘導体である一群の化合物の名称として既に定着した¹⁾。環状のフェノール樹脂ともみなせるが、物性はフェノール樹脂とは大いに異なり、フェノール樹脂が150℃以下で軟化するのに対し、一般に高融点で、融点が400℃を越えるものもある。水にも有機溶媒にも難溶であるものが多く、結晶性である場合が多い。このオリゴマーはモノマーからの一段合成法が確立されてから、研究が活発になった。主な興味はこの環状オリゴマーの作るキャビティの包接作用であり、既に多くの報告がある。

しかし単純に素材として見てみると、ベンゼン環は種々の修飾が可能であり、安全性やコストの点からも有望な材料に思える。われわれはエレクトロニクスへの応用を念頭に、まず有機溶剤に可溶で、かつ均質な膜を形成させるため非晶性で、比較的高い融点(321℃)を有するメチルカリックス[6]アレーンのアセチル化物を開発した²⁾。この分子は大まかには直径1 nmの球状であり、鎖状高分子の場合のような絡み合いが無いにもかかわらず溶液からスピン塗布で膜形成できる。膜表面は通常の高分子膜と比べて非常に平滑で凹凸は2 nmの範囲に止まっている。最初この耐熱性高分子なみの高い耐熱性を有する膜を半導体デバイスの層間絶縁膜として応用を試みた。さらにレジストとして、ネガ型の高分解度のレジストになることが分かった^{2,3)}。架橋重合を原理とするネガレジストでは、分子の大きさが解像度の限界になる。このオリゴマーはサイズが小さいことと、特に電子線に感応しやすい基を導入していないので、感度は7 mC/cm²であった。

表紙のSEM写真は、JEOLの電子ビーム描画装置JBX-5FE(ビーム径5 nm)を用いて作製した量子ドットアレーのレジストパターンを示す。露光量は160 fC/dotである。これらのドットは径15 nm、ピッチ35 nm、高さ40 nmである。このカリックスアレーンのCF₄プラズマエッチングに対する耐性はほぼSiと同じ、すなわちPMMAの約4倍あるので、Si, Ge, GaAs, Al等の基板を容易に加工できた。さらにビーム径の細いSEMを改造した露光機(S-5000, 日立)を用い、露光量20 nC/cmで10 nmの細線が形成できた。特徴的なことは

カリックスアレーンを用いて作製された量子ドットアレーのレジストパターン写真

エッジのラフネスが非常に少ないことで、この点も高分子のネガレジストと異なる³⁾。一般に微細加工は設計値の10分の1の精度が必要なことからラフネスの少ないカリックスアレーンレジストはナノ加工に適している。

高感度化したレジストとしてParma大のUngaroのグループが合成したクロロメチルカリックス[6]アレーンのメチルエーテルも有用である^{4,5)}。融点273℃、良い膜形成ができ、感度は0.7 mC/cm²とちょうど一桁上昇した。この値は40 electrons/nm²であるから、10 nmオーダーの加工用レジストとしては電子の統計的ばらつきを考慮しなくてはならないレベルに近づいている。

これまで、単一電子トランジスタ(SET)、極短ゲートトランジスタ、量子ドットアレー面発光レーザー、その他のいわゆるメソスコピックデバイスに関して種々の提案が行われてきた。カリックスアレーンを用いればこれらのデバイスの試作に必要なナノメートルレベルの加工を通常のレジストプロセスと全く同様にして確実に実現できる。この領域での新デバイスの開発に役立つことを期待している。

文 献

- 1) C. D. Gutsche: "Calixarenes", Royal Soc. Chem. (1989)
- 2) (a) 三田直子: 特公平7-23340, USP 5, 143, 784 (1992)
(b) N. Wamme, Y. Ohnishi: *Proc. Am. Chem. Soc. PMSE*, **67**, 451 (1992)
- 3) J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai, S. Matsui: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1297 (1996)
- 4) M. Almi, A. Arduini, A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro: *Tetrahedron*, **45**, 2177 (1989)
- 5) 藤田淳一, 大西良武, 落合幸徳, 松井真二: 第43回応用物理学会関係連合講演会予稿集 26aSZW21 (1996)

(日本電気(株)基礎研究所・専任課長, 理博, 専門=有機機能材料)