

ナノ加工/ナノ評価 ～カリックスアレーンとCNT制御技術～

石田 真彦・藤田 淳一・成広 充
市橋 鋭也・二瓶 史行・落合 幸徳

要 旨

ナノの世界には、それ以下には誰も作れないサイズ、誰も見るできないサイズ、といった限界/フロンティアが多く存在します。ナノメートルサイズの加工技術や評価技術は、これらを打破し大きなアドバンテージを得るための重要な技術です。

NECは、10nmレベルの微細加工を実現する電子線露光用の超高解像度レジスト、カリックスアレーンを開発、製品化し、ナノデバイスの開発に適用してきました。さらに、その解像度よりも微小な1nmレベルの金属微粒子を作製する技術(LANS)を開発し、カーボンナノチューブ(CNT)の特性制御に応用しています。また、三次元の立体ナノ構造物作成技術と、ナノ評価技術として優れた透過電子顕微鏡(TEM)技術を組み合わせることで、CNTの成長過程の観察にも成功しました。

キーワード

- カーボンナノチューブ ●ナノ微粒子 ●電子ビーム露光 ●カリックスアレーン
- 透過型電子顕微鏡 ●集束イオンビーム

1. はじめに

自己組織化などの技術を活用したボトムアップの技術によって、フラーレンやカーボンナノチューブ(CNT)などの新しい特性を持った材料が次々と生み出されています。しかし、ボトムアップ技術による新材料は、サイズが小さく扱いが難しいために、応用に向けた現実的な方法がなかなか見つからないのが現状でした。

一方、トップダウン式微細加工技術の代表である半導体プロセス技術は、年々進歩を遂げて、現在では65nmノードの製品の量産が開始されています。同時に45nmノード、光リソグラフィに使用するArFレーザーの波長193nmの1/4に相当するサイズのプロセス開発が進められています。さらに、量産性は劣りますが電子ビームリソグラフィを用いることで、10nmを切るサイズの微細加工も可能になっています。

これらの技術開発により、ボトムアップ材料とトップダウンのナノ加工/評価技術を、直接結び付けて扱うことができるナノテクノロジーの実現まで、あと一歩のところにとどまっています(図1)。

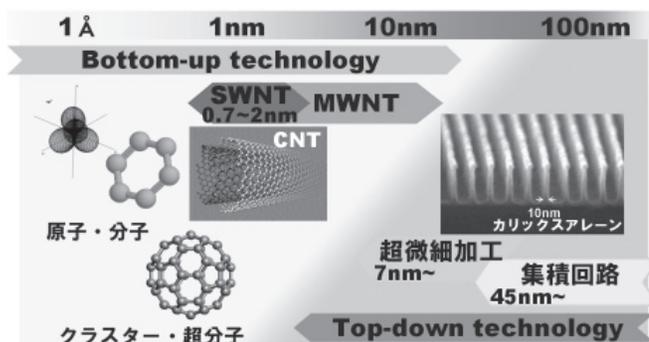


図1 ボトムアップ技術とトップダウン技術の位置付け

本稿ではNECのナノテクノロジーへの取り組みとして、10nm以下の微細加工を実現したカリックスアレーンレジストの技術、そのカリックスアレーンを応用してトップダウンの領域をさらに広げ、1nmレベルの金属微粒子を作製可能にした新しい技術(LANS)、さらにCNTの特性制御や成長メカニズム解明に向けたLANSの応用や、透過電子顕微鏡(TEM)によってナノスケールの現象を直接観察する試みを紹介します。

2. カリックスアレーンレジストの開発

一般に、レジストの分解能はおおよそレジスト材料の分子量に依存する傾向を持ちます。つまり、低分子量のレジストほど、細くラフネスの少ないパターンを作製できる可能性があります。しかし、分子量を下げると理論的に感度が低下し、さらにガラス転移温度が下がるため常温で固体にならない場合や、高い結晶性を示しラフネスが増加する場合など、レジスト材料に適さない性質が現れやすくなります。したがって、分子量が低くて特性の良いレジスト材料は多くありません。

そのなかでカリックスアレーンは、低分子量ながらも安定な環状構造を持ち、高分解能レジストとして非常に良い特性を持つ材料として研究を続けてきました¹⁾。実際にカリックスアレーンレジストを利用して、ゲート長8nmの微細MOS-FETを作製し、MOS-FETが動作する限界のサイズを予測するなど、研究開発分野での応用も進めてきました²⁾。

しかし、従来のカリックスアレーンレジストは溶解性が悪いために、様々な悪影響が指摘されているクロル系溶剤を使う必要があり、この点が工業的応用を阻む要因の1つでした。そこで(株)トクヤマと共同で、安全溶媒に可溶なカリックスアレーンの開発を進めた結果、従来品のクロロメチルメトキシカリックス[6]アレーン(CMC6)と同じ構造を持ち、環を構成する単位を2つ少なくしたクロロメチルメトキシカリックス[4]アレーン(CMC4)が非常に良い特性を示すことを見出しました³⁾。

図2はCMC6とCMC4で作製したレジスト細線の最小線幅を比較した結果ですが、明らかにCMC4の線幅が細いことが分かります。CMC4によって得られた最小線幅は、約7.3nmで、従来品と比較して15%以上の低減を実現しました。また、図2の下のグラフは、CMC6とCMC4で作製したパターンのエッジラフネスを、周期成分に分解して解析した結果ですが、10nmより長周期のラフネスがCMC4で大きく低減していることが分かります。さらに、溶解性も大きく改善し、ほぼすべての安全溶媒へ可溶であることを確認しました。

構成単位を少なくしただけで、このように大きな違いが現れた原因は、X線回折による解析によって明らかとなりました。CMC6レジストの膜からは、分子が結晶化していることを示すピークが現れたのに対して、CMC4の場合はそのようなピークはまったく現れないという結果が出たためです。CMC4は、分子量が少ないにもかかわらず、環状構造を持つことに起因してランダムな構造を保つために、結晶化を起しにくい性質を持ち、これが溶解性や解像度、ラフネスの改善につなが

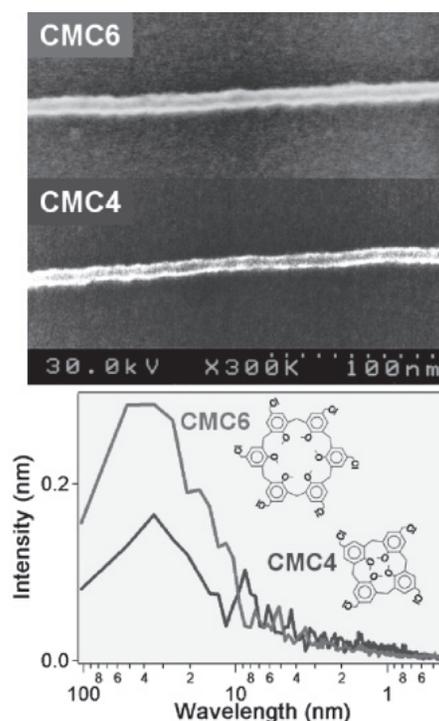


図2 カリックスアレーンレジストの比較

ることが分かりました。

現在では、TEBN-1の商品名で(株)トクヤマから販売され、世界最高の解像度を持つ有機物レジストとして、最先端のデバイス開発から、電子ビーム露光装置のベンチマークなどに広く使用されています(図3)。



図3 製品化したカリックスアレーンレジスト、TEBN-1

3. 1nmレベルの微粒子パターンニング

カリックスアレーンレジストの開発によって、電子ビームリソグラフィは、解像度10nmを切る領域に進歩してきたものの、まだカーボンナノチューブ(CNT)など1nmレベルのボトムアップ材料を直接扱うには、若干ギャップが残っています。そこで、カリックスアレーンレジストを応用して、さらに微小な金属微粒子を作製する試みに取り組みました。

微量な金属微粒子をボトムアップ方式で作製する技術は、逆ミセル法などの開発により、1nmレベルの微粒子を均一のサイズで作製することも可能にしていました。しかし、それらの方法は主に溶液中で合成するため、作製した後の微粒子をデバイスなどに応用することは困難でした。

そこで、固体のレジストパターン自体を、微粒子合成の反応容器として用いるまったく新しい合成法 LANS (Lithographically Anchored Nanoparticle Synthesis)を開発し、レジスト解像度より1桁小さいサイズの微粒子を、任意の位置に確実に作製することに成功しました⁴⁾。

図4は、(a)～(d)がLANSプロセスの説明、原子間力顕微鏡(AFM)像はLANSによって作製した鉄微粒子のパターン、さらさらその微粒子の配置誤差をプロットした結果を示すものです。

LANSによる微粒子の作製プロセスは、以下のとおり行います。まず基板上に有機金属分子を添加した電子線レジスト膜を作製します(a)。次に、電子ビーム露光により微小なドットパターンを形成し(b)、続いて、真空下で加熱処理を行うこと

で金属微粒子を析出させます(c)。最後に、酸素プラズマ処理などを用いて、レジストの炭素成分を除去することで、レジストパターンがあった位置に、微粒子だけが残った基板を得ることができます(d)。

LANSの特徴は、微粒子のサイズを有機金属分子の混入量とレジストパターンのサイズによって規定できることと、同時にその位置を厳密に制御できることにあります。nmレベルの微粒子の位置をコントロールすることは、従来の微粒子作製方法では不可能だったため、LANSによって初めて可能となりました。

LANSによって作製した微粒子は、走査型電子顕微鏡では観察が難しいサイズになるので、AFMによる評価を行いました。図4に示すAFM像は平均の高さが約4nmの鉄微粒子のパターンです。鉄の場合、最小1.7nm程度の微粒子を作製できることを確認していますが、その場合はAFMでもその存在の確認は困難になります。また、特筆すべきはその位置制御性で、図4に示したプロットを見るとすべての微粒子が±20nmの領域に留まっており、欠損率はほぼ0%でした。

LANSの開発によって、トップダウン型の技術によってもようやく1nmレベルの領域に到達することが可能となり、今後さらに応用が広がる可能性が出てきました。次に、その応用の1つであるCNTの特性制御の試みを紹介します。

4. カーボンナノチューブの成長制御

カーボンナノチューブ(CNT)は、グラファイトシートの巻き方(カイラリティ)に応じて金属や、半導体としての性質を示します。実際に、電界効果トランジスタのチャネル材料として応用できることが報告されて以来、デバイス材料としての研究が盛んに行われています。現在、Siデバイスの微細化が極限に近づき、移動度の低下やリーク電流の増大など、物理的要因に伴う特性劣化が顕著になってきているなかで、CNTの持つ高移動度、耐電流密度、表面の化学的安定性などの特性は、塗布型トランジスタやポストSi世代の半導体材料として十分魅力的です。

しかし、現在得られるCNTのほとんどは、2～数十層のグラファイトシートを持つ多層ナノチューブ(MWNT)や、1層だけの単層ナノチューブ(SWNT)、金属的な物、半導体的な物すべてを含む集合体として存在します。そのため、電子デバイス応用を実現するためには、いかにそのなかから半導体のSWNTだけを選択的に取り出すかが鍵となっています。

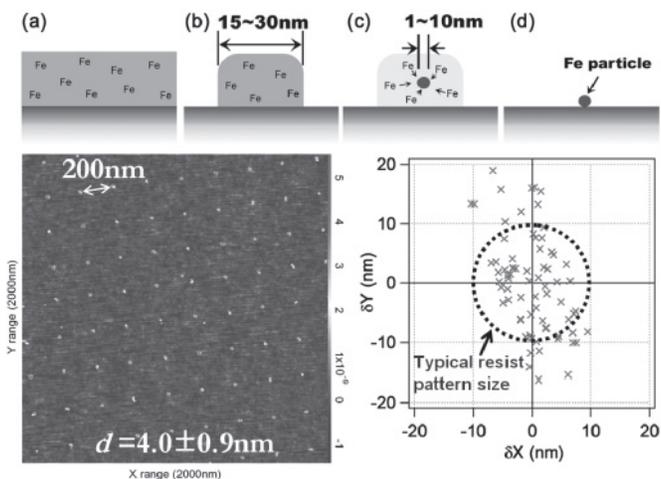


図4 LANSbのプロセスフローと、作製した鉄微粒子の評価

そこで我々は、LANSで作製した鉄触媒微粒子を用いて、SWNTを選択的に成長する試みを行いました。通常、CNTは触媒となる金属微粒子に、気相から炭素原料を供給することで成長を行います、実験では、平均径1.7nm、100nmピッチでパターンニングした鉄微粒子を使いました。これを、真空下で750度に加熱し、炭素原料のエタノールを供給する方法で成長を行いました。

図5のAFM像は、成長後の基板の状態を観察したものです。基板上には、CNTが細長い線状の構造物として多数観察されました。CNTは基板上に直立することはなく、すべて寝た状態で観察され、短い物は数十nm長い物で2 μm と幅広い分布を示しました。AFM像を確認すると、CNTのほぼすべてが微粒子配列の格子点を基点にして成長していました。このように、1本1本のCNTをほぼリソグラフィによって指定した点から成長することに成功した例は他にはなく、画期的な結果であると言えます。

また、図5のグラフからも分かる通り、CNTの直径も成長前の微粒子のサイズ分布に完全に含まれる形で分布していることが分かりました。成長後のCNTの直径分布は、微粒子の平均直径1.7nmに対して、1.3nm ($1\sigma = 0.4\text{nm}$)でした。また、SWNTの存在を確認するためRaman散乱スペクトルの測定を行った結果、SWNTに特有であると言われるRBM (Radial Breathing Mode) ピークが観察でき、ピーク位置から算出し

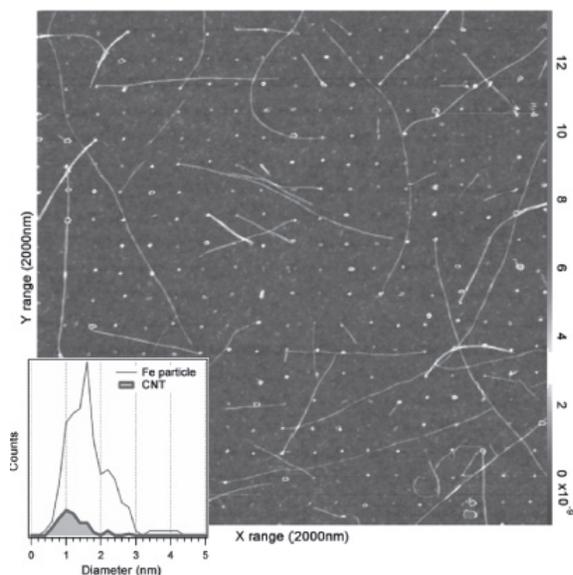


図5 LANSで作製した触媒からのCNT成長

たSWNTの直径は1.22nmと1.26nmでした。これは、AFMによるCNTの直径分布の観察結果によく一致します。またピークの形状などから、いずれもバンドルなどではない単一のSWNTからの信号であると推測されました。以上の結果を総合すると、図5で観察されたほとんどのCNTがSWNTである可能性が高く、LANSによる触媒微粒子のサイズ制御の効果を確認することができました⁴⁾。

5. カーボンナノチューブ成長のその場観察

CNTの成長は、nmレベルの微少な金属微粒子を中心にして起きるために、詳細なメカニズムを調べることは難しく、ナノ評価の観点でも注目を集めているテーマです。

これまでの知見によれば、CNT成長の初期状態では、まずある程度高温にした金属微粒子が、原料として供給されたエチレンやアルコールなどの炭化水素ガスを吸い込み、金属と炭素の共融状態を作ると考えられています。この時、通常の1,200度以上である融点が、ナノサイズ効果や共融の効果で600度程度まで下がるとされています。そして、共融状態の微粒子中の炭素が過飽和状態となり、ある時点で炭素をCNTとして吐き出し始め、炭素原料の供給とCNTの排出が連続的に起きる成長状態となります。この時のスピードは、最大1mm以上に達します。これは、微粒子触媒の直径約1nmに対して、1,000倍以上のCNTが1秒で排出されることとなります。

しかし、これらはあくまで状況から推察される現象であり、まだ直接観察することには成功していません。そこで、集束イオンビーム(FIB)や電子ビームを使った、ナノ三次元加工技術と、透過型電子顕微鏡(TEM)によるナノ評価技術を組み合わせ、CNTの成長を直接観察する試みを行いました⁵⁾。

まず、高い真空度を必要とするTEM観察を可能にするため、通常ガスで供給する炭素原料を、固体のまま供給する方法を検討しました。図6は、CNT成長のテンプレートとなるアモルファスカarbon(a-C)製のナノピラーを作製するために使用した、ビーム励起気相堆積技術です。ガス状態で供給した原料を、ナノレベルに集束したビームを使って局所的に分解、堆積させて構造物を作製します。この時、原料に炭化水素ガスを用いると、CNTの成長に適したa-Cのナノ立体構造を作製することができます。

この方法を用いて、図7の模式図に示すような、鉄をドーブしたa-Cの土台と、鉄をドーブしないa-Cの細いピラー(10nm程度)を作製しました。この試料を真空中で加熱すると、まず

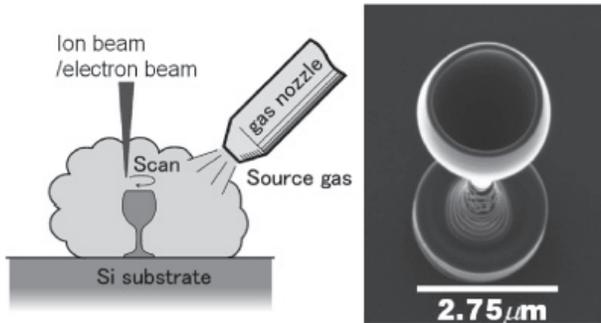


図6 ビーム励起気相堆積技術

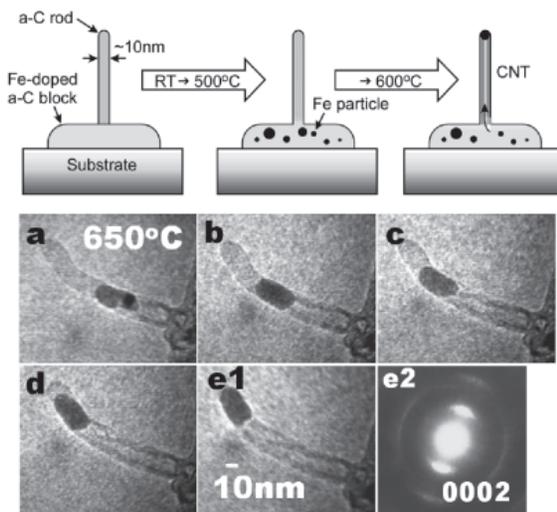


図7 CNT固相成長のその場観察

500度ぐらいから、土台中の鉄が凝集を始め、600度を過ぎるとその粒子が動きまわり始めます。これは、a-Cが鉄微粒子によって、より安定なグラファイトカーボン(g-C)に変化する過程で、CNT成長の場合と同じようにa-Cが鉄微粒子に取り込まれ、g-Cとして排出される現象が進むためです。そして、ある時鉄微粒子がa-Cのピラーに入り込んだ時に、その様子を2秒置きに観察したものが図6(a)～(e)に示す連続TEM写真です。

鉄微粒子は、a-Cを取り込むように徐々にピラー中を進んで行き、通過した後は、ほぼ元のピラーと同じ径を持つ10層程度のグラファイトチューブが排出されていく様子が分かります。これは、CNTが成長する様子とまったく同じ現象が起きていると考えられます。実際、反応後のピラーから得られた回折パターン(f)からは、グラファイトの0002面からの回折が

観察されています。

また、反応中の微粒子は液体のように形状を変えながら移動し、その表面には表面張力が存在するような振る舞いも観察されました。しかし同時に、(a)の微粒子にみられるようなモアレ干渉縞と呼ばれる像の濃淡など、結晶性の存在を示す結果も得られています。つまり、成長中の微粒子は液体と固体の両方の性質を併せ持つ状態であることが分かりました。さらに、炭素が主に鉄微粒子の表層を輸送されていることなどが、解析を進めた結果明らかとなるなど、これまで分かっていなかったことが次々と明らかになっています。

6. むすび

以上述べたように、高いナノ加工/ナノ評価の技術によって、基礎的な物性の研究から材料探索、応用開発を進めています。これらの研究から得られた知見を基盤に、既存技術のブレークスルーや新規事業の提案につなげていきます。

参考文献

- 1) J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai, S. Matsui, Appl. Phys. Lett. 68, 1297 (1996).
J. Fujita, Y. Ohnishi, S. Manako, Y. Ochiai, E. Nomura, T. Sakamoto, and S. Matsui, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 3913 (2003).
- 2) H.Kawaura, T. Sakamoto, and T. Baba, Appl. Phys. Lett. 76, 3810 (2000).
- 3) M. Ishida, J. Fujita, T. Ogura, Y. Ochiai, E. Ohshima, and J. Momoda, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 3913 (2003).
- 4) M. Ishida, H. Hongo, F. Nihey, Y. Ochiai, Jpn. J. Appl. Phys. 43, L1356 (2004).
- 5) T. Ichihashi, J. Fujita, M. Ishida, Y. Ochiai, Phys. Rev. Lett. 92, 215701(2004).

執筆者プロフィール

石田 真彦
基礎・環境研究所
ナノテクノロジーグループ
主任

成広 充
システムデバイス研究所
デバイステクノロジーグループ
主任

二瓶 史行
基礎・環境研究所
ナノテクノロジーグループ
主任研究員

藤田 淳一
筑波大学数理物質科学研究科
助教
元NEC基礎研究所主任研究員

市橋 鋭也
基礎・環境研究所
エネルギーデバイステクノロジーグループ
主任研究員

落合 幸徳
科学技術振興機構
振興調整費プログラム主管
元NEC基礎研究所主任研究員