

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 27 日現在

機関番号：23201

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710149

研究課題名（和文）

天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料の創成

研究課題名（英文）

Water-soluble green resist material derived from biomass in electron beam lithography

研究代表者

竹井 敏（TAKEI SATOSHI）

富山県立大学 工学部 機械システム工学科・准教授

研究者番号：90580069

研究成果の概要（和文）：

植物性天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料の研究を行った。植物性天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料による最先端微細加工プロセスのエコグリーン化を推進するため、電子線照射による高感度化、並びに膜収縮性を改善できる植物性原料を用いて合成した。75 keV の電子線描画装置を用いて、植物性原料から合成された環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料により 100-200 nm のラインパターンの加工に 7.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の電子線照射量で成功した。糖鎖化合物から合成された水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料は、従来のアクリル系レジスト材料に比べ低い膜収縮性を有した。得られたレジスト材料と好適な条件を用いる技術は、環境対応型ナノデバイス製造に期待できる。

研究成果の概要（英文）：

This report presents progress in the study of a novel water-soluble green resist material derived from biomass in electron beam lithography. The approach to apply the main compounds to the plant-based raw materials in the resist material was demonstrated in the lithographic processes, in order to improve high exposure sensitivity and lower film thickness shrinkage by electron beam irradiation. The images of 100-200 nm line pattern with exposure dose of 7.0  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  were obtained using the resist layer with plant-based raw materials by specific process conditions of 75 keV electron beam lithography tool. Lower film thickness shrinkage of the developed resist material than that of the referenced acrylate type resist material was one of key to achieve the advanced lithography. The technologies using the obtained resist material and the specific process conditions of advanced lithography are expected for environmentally-compatible nano device fabrications.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料、ナノバイオサイエンス

キーワード：マイクロナノファブリケーション、リソグラフィ、レジスト、生物資源

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は、「生物資源の高度利用」と「環境配慮型水現像性リソグラフィ技術」との融合領域に焦点を当てた。糖鎖化合物を主成分

とするレジスト新材料の分子設計指針の本質的理解と加工技術への極限的応用を進め、我が国が再び世界をリードできる次世代環境配慮型ナノデバイス製造技術に適用でき

るレジスト新材料の研究開発を進めた。

半導体開発が先行する最先端リソグラフィ技術は現在、先駆的デバイスメーカーが線幅 32 nm の量産化に成功しているが、既に次世代の 22 nm 用として、ArF(193 nm)ダブルパターンリソグラフィ量産化技術が真の実用化段階の技術として立ち上がる段階である。次々世代の 15 nm にはダブルパターンリソグラフィの延命技術、軟 X 線を用いる EUV (13.5nm) リソグラフィ、ナノインプリント、又は自己組織化技術による「More Moore」の開発競争が急速かつ国際的に行われている。

一方、半導体開発のみならず、太陽電池、記録装置、発光ダイオード、微小電気機械素子 MEMS、及びバイオセンサー等の電子デバイス製造への適用可能性に焦点を置いた「More than Moore」の研究が、新規な材料・装置・加工法を用いて急速に進展してきている。特に、将来の更なる技術革新に対応すべく先端的な材料創製とスピードアップが求められている。

わが国が世界をリードしているレジスト材料の開発において、競争が年々厳しさを増している。微細加工分野においては実験結果に基づいた理論的アプローチも開発時間の短縮を理由として困難な場合が多い。特に、研究推進に必須である詳細な最先端レジストの設計指針や加工プロセスに関する要素は露光装置が高額なため、詳細は開示されていないことも、合理的な分子設計、プロセス開発を阻んでいる原因の一つとなっている。

## 2. 研究の目的

本研究の背景となる以上の側面に鑑み、申請者は、次世代微細加工技術のひとつとして不可欠な電子線加工に焦点を当て、天然原料である糖鎖化合物を主原料に用い、将来の基盤製造技術となる水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料の創成を目的とした。

電子線・EUV (波長 13.5 nm)・ArF (193 nm) リソグラフィで利用されている既存レジスト材料はポリメチルメタクリレートを含むアクリル樹脂やエステル樹脂等の非天然の精密合成された高分子化合物である。既存レジスト材料はパターン形状と解像性の課題があり、更なる性能改善が要求されている。

基本骨格に環構造を持つ糖鎖化合物は膜収縮率を改善し、高精度な電子線微細加工が期待できると思われた。更に、糖鎖化合物は優れた水溶性を持ち、有機溶媒やアルカリ現像液を使用しない水現像による微細加工が達成でき、毒性や環境汚染の点で優位性があると期待した。

本研究では、従来の非天然原料と異なる新

しい基本骨格を有する水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料の設計指針を研究した。

## 3. 研究の方法

植物性天然原料である糖鎖化合物を特定酵素による分解・分離・精製し、水酸基末端に電子線反応基を付与した複数の糖鎖化合物を、富山県立大学を中心とする産学官連携チームにて合成した。複数の糖鎖化合物に、水現像促進剤、電子線反応促進剤、及び純水を混合し、孔径 0.2  $\mu\text{m}$  の PTFE 製マイクロフィルターを用いて濾過した。水現像性、水溶性、及び電子線照射による膜収縮性が TPU-EB-ML の化学構造にどのように関係するか、更に好適な電子線描画のプロセス条件を得るため、化学構造や分子量が異なる複数の水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料を合成した。

植物性天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料に好適な電子線微細加工のプロセスを図 1 に示す。有機溶媒とアルカリ現像液を不要とするため、次世代の環境配慮型最先端微細加工プロセスのひとつとして期待されている。

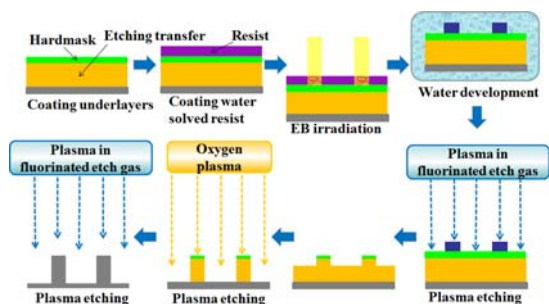


図 1 植物性天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料による最先端微細加工プロセスのエコグリーン化

最初に、シリコン基板との塗布・密着性の改善を目的として、下層膜を膜厚 200 nm でシリコンウエハー上に成膜した。糖鎖化合物の酸素含有率が高いため、炭化フッ素ガスでのエッチング耐性が不十分なため、ケイ素含有率 24 wt% の塗布下層膜 (TPU-UL) をゾルゲル法により開発した。膜厚 20 nm でレジストと同様に下層膜上にスピン塗布した。

非接触光干渉式膜厚測定による水現像特性・膜収縮性、接触角測定装置を用いた水の浸透速度・表面新疎水特性(表面エネルギー)、膜厚計と粘弾性測定装置を用いた電子線硬化性、及びナノインデントによる機械的特性が糖鎖化合物の化学構造、その架橋反応基や水酸基の濃度に対する関係を評価した。

生物毒性を有している水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) の 2.38 wt% 水溶

液を用いず、純水による水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料の現像条件の最適化を行った。

#### 4. 研究成果

植物性天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料は、同類となる植物の生産物であるセルロース系レジスト材料に比べ溶解性に優れ、低パーティクル化と水による現像性の両立ができる知見を得た。

75 keV の電子線描画装置 ELS-7700T (Elionix)により電子線照射量  $7.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  でのラインパターン加工を行った。電子顕微鏡とマイクロスコプによる植物性天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料の表面観察の結果を図2に示す。

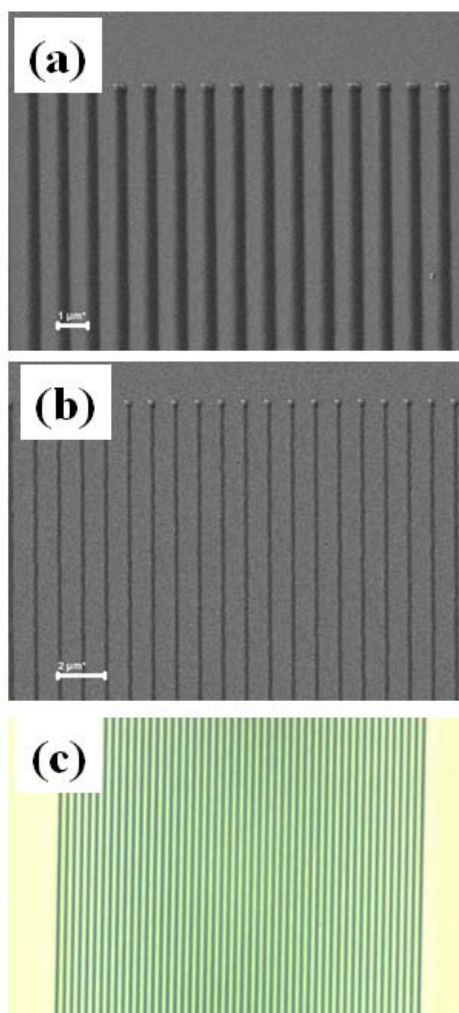


図2 水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料のラインパターン加工: (a) 400 nm のラインと 600 nm のスペースを持つパターン、(b) 200 nm のラインと 800 nm のスペースを持つパターン、(c) 1000 nm のラインと 1000 nm のスペースを持つパターン

有機溶媒やアルカリ現像液を使用せず、水現像により、植物性天然原料を用いた水現像可能な環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料は解像度 200 nm の良好なナノ加工性を有することが分かった。

また、設計要素(糖鎖化合物の分子構造・架橋反応基濃度・水酸基濃度・架橋促進剤の濃度)と共に、プロセス要素(電子線照射量・焼成温度・現像時間・現像温度)を電子線照射量 ( $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )と水現像条件( $21^\circ\text{C}$ , 60s)を最適化するにより、糖鎖化合物を主原料に用いたレジスト材料の 100 nm のライン加工ができる性能を有することを外部の連携先の評価結果から明らかになった。

架橋密度に対するレジスト加工形状・解像性・加工精度・リワーク性の依存性に主眼を置き、糖鎖化合物を主原料に用いたレジスト材料の電子線微細加工における適用可能性を見出した。

「天然原料」と「水現像」を用いる環境配慮型電子線微細加工用レジスト材料の設計指針や加工技術に関する学術的要素の本研究成果により、マイクロ・ナノ加工を必要とする次世代エレクトロニクスデバイス製造の実用化支援を、富山県を中心とする産学官連携の研究体制により進める予定である。

糖鎖化合物の誘導体化を引き続き進めると共に、富山湾の海藻、木材、セルロースナノファイバー、及び竹等の植物性天然原料の高度利用を推進する。

次世代環境配慮型エレクトロニクスデバイスの実用化には性能とコストのバランスが優先課題であるが、生物毒性を有している有機溶媒や現像液を不要とする最先端微細加工用レジスト材料やパターンニング材料と水現像可能な製造環境をいち早く採用することで、非価格競争性のある商品・技術の育成と共に、環境への先駆的取り組みを本学から世界に発信していく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- (1) Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Takanori Wakabayashi, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa, “Eco-friendly electron beam lithography using water-developable resist material derived from biomass.” *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012) 033106.1-4. 査読有
- (2) Satoshi Takei, “UV nanoimprint lithography of 70 nm half pitch line pattern using plant-based

resist material with lactulose derivative derived from biomass and medicinal drugs.” Micro & Nano Lett., 7 (2012) 822-825. 査読有

- (3) Satoshi Takei, “Nanoimprinting of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> photocurable materials with high titanium concentration for CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> etch selectivity.” Micro & Nano Lett., 8 (2013) 1-4. 査読有
- (4) Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Takanori Wakabayashi, Atsushi Sekiguchi, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa, “Development of water-developable resist material derived from biomass in EB lithography”, Proc. SPIE edited by Hugo Thienpont, Jürgen Mohr, Hans Zappe, and Hirochika Nakajima, 8428 (2012) 84281V.1-84281V.8. 査読有
- (5) Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Tomoko G. Oyama, Takumi Ichikawa, Atsushi Sekiguchi, Miki Kashiwakura, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa, “EUV lithography using water-developable resist material derived from biomass”, Proc. SPIE 8682 (2013) 86821T. 査読有

[学会発表] (計3件)

- (1) Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Tomoko G. Oyama, Takumi Ichikawa, Atsushi Sekiguchi, Miki Kashiwakura, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa, “Development of water-developable resist material derived from biomass in EB lithography”, 2nd. International EUV Resist Symposium, Feb. 13 (2013).
- (2) 竹井 敏, 「バイオマス原料を用いた微細加工用レジスト材料の開発」、富山県新世紀産業機構 とやまナノテク国際シンポジウム、平成24年8月31日(2012)
- (3) 竹井 敏, 「トウモロコシでん粉を用いた水現像性微細加工用ネガレ

ジスト材料の開発」、ASME 日本支部共催「もの作り講演会」、平成24年9月28日(2012)

[その他]  
ホームページ等

竹井 敏、「光・電子機能性材料の開発とその基礎特性評価」  
<http://www.pu-toyama.ac.jp/renkei/guidebook/pdf/12.pdf>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

竹井 敏 (TAKEI SATOSHI)  
富山県立大学 工学部  
機械システム工学科・准教授  
研究者番号：90580069