

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 4 月 8 日現在

機関番号：23201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790036

研究課題名(和文) アルカリ現像液を不要とする水溶性極端紫外光レジスト材料によるグリーン微細加工技術

研究課題名(英文) Fundamental study of green EUV lithography using natural polysaccharide for the use of pure water in developable process

研究代表者

竹井 敏 (TAKEI, SATOSHI)

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：90580069

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：天然の多糖類を極端紫外光や電子線リソグラフィの環境対応型レジスト高分子に用いる研究アプローチは、現像プロセスにおいて既存の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液や有機溶媒の代替えとして、純水を使用できることを示した。水現像性に影響する重量平均分子量と水酸基を最適化した環境適合型レジスト材料は、200 mmウエハー上のスピン塗布性、波長6.7 と13.5 nmでのEUV予測感度特性、EB照射前後での高いコントラスト、照射量7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ において直径100-400 nmのピラーパターンの解像性を有することを見出した。

研究成果の概要(英文)：An approach of natural polysaccharide to green resist polymers in extreme-ultraviolet (EUV) and electron beam (EB) lithography has successfully achieved for the use of pure water in the developable process, instead of conventionally used tetramethylammonium hydroxide and organic solvents. The green resist material with adjusted weight-average molecular weight and hydroxyl groups as a water-developable property was found to have the acceptable properties such as spin-coating properties on 200 mm wafer, prediction sensitivities of EUV at the wavelength of 6.7 and 13.5 nm, a high contrast of water dissolution rate before and after EB irradiation, and pillar patterns with 100-400 nm in high EB sensitivity of 7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

研究分野：高分子設計

キーワード：水溶性 微細加工 極端紫外光 電子線 リソグラフィ 水現像 バイオマス 糖鎖

1. 研究開始当初の背景

波長 13.5nm の極端紫外光(EUV)による微細加工は、10 nm オーダーの次世代半導体製造のみならず、100 nm オーダーのフォトマスク、ナノインプリント用モールド、及びウィルスの単一捕獲・分離型バイオセンサー等の最先端電子デバイス製造での実用化が期待される学術的に重要な技術である。

また、糖鎖化合物を主原料に使用することによって石油など化石資源の使用量を削減し、二酸化炭素の排出抑制効果として、社会的ニーズに貢献する。環境汚染物質である有機溶媒や毒性の高いアルカリ現像液が不要となるため、環境配慮型最先端微細加工プロセス過程で発生する廃有機溶媒やアルカリ現像廃液処理の低負荷と省エネルギー化の面で優位性を有し、わが国の最先端電子デバイスの製造技術の差別化につながり、経済的に大きな意味を持っていた。

アクリル樹脂やエステル樹脂等の石油由来合成高分子を主成分とする既存レジスト材料の現像液には、強アルカリ溶液 テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)が使用され、電子デバイス工場の廃液処理に負担がかかっている。TMAHは、電子デバイス製造のリソグラフィプロセスにおいて、アルカリ現像液として利用され、最終的には特定の浄化処理後河川等に放出されている。化学物質の危険性や有害性を記載した「化学品の分類および表示に関する世界調和システム (The Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, GHS)」によれば、TMAHの急性毒性は小さいものの、弱い生態毒性を有することが近年の環境適応型製造上欧州を中心に問題視されつつあった。

水現像が可能な水溶性高分子のレジスト材料への研究がポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリオキサゾリン、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリアニリン、及びポリビニルピロリドン等の水溶性高分子 (非イオン性) やそれらの共重合体を用いて進められてきたが、加工特性の課題があった。

当研究室では、水現像が可能な水溶性高分子として、セルロース、糖鎖、及び絹等のバイオマス原料として植物生産物を利用した水現像性レジスト材料の研究を進めていた。

平成 23 年以降の予備研究で見出した糖鎖化合物系電子線用レジスト材料を使用して、大阪大学との共同研究下、100nm のライン加工等に成功し、学術論文(水現像性レジスト: Appl. Phys. Lett., 101 (2012) 033106 とアルカリ現像性レジスト材料: Appl. Phys. Express, 4 (2011) 106502)に掲載した。更に、薄膜の極端紫外光の吸収係数を測定できる分析技術の構築(特開 2010-152067 と Appl. Phys. Express, 2 (2009) 066503)を行った。

一方、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

を増している現状であった。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あった。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た。

2. 研究の目的

本研究は、非化石資源のデンプンからレジスト材料の主原料として新規性を有する糖鎖化合物を合成(酵素分解・抽出・精製・高分子側鎖)し、EUV の吸収係数と微細加工性を損なうことなく、かつ環境汚染物質の有機溶媒や毒性の高いアルカリ現像液を不要とする、水溶性極端紫外光レジスト材料を用いた微細加工グリーン化技術の解明を目的とした。本研究によって、次世代電子デバイスのグリーン製造を可能とし、化石資源の使用量削減に貢献する、技術の差別化と廃液処理の簡素化による省エネルギー化の実現を提案した。

有機溶媒とアルカリ現像液を不要とする水溶性極端紫外光レジスト材料の試作品を開発し、好適な極端紫外光の吸収係数、環構造による低い膜収縮率、優れた水溶性と水現像性を維持したまま糖鎖化合物を機能化するレジスト材料設計技術、及び極端紫外光による微細加工のプロセス要素について研究を実施した。

3. 研究の方法

分岐型の糖鎖化合物の化学構造を一例として図 1 に示す。糖鎖化合物を、デンプンから酵素分解・抽出・精製・高分子側鎖の誘導化し、アルカリ現像液を使用しない水溶性環境配慮型極端紫外光レジスト材料を準備した。

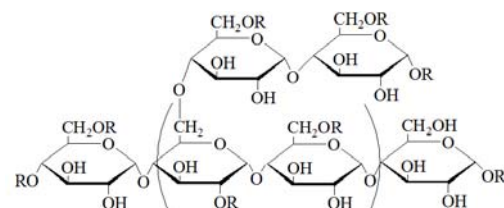


図 1 極端紫外光レジスト材料に使用する分岐型の糖鎖化合物

具体的には、最初にトウモロコシデンプンを酵素分解後に溶解性の異なる溶液で水洗し、複数の水現像性を示す分子量域を有する直鎖型と分岐型の糖鎖化合物を用意した。次に、水溶性と水現像性を示す糖鎖化合物の一部の末端の水酸基を極端紫外光に感応するアクリレート基や保護基を付与した。更に好適な極端紫外光の吸収係数を得るために、末端に機能性基を付与した単糖類グルコース

誘導体と混合し、糖鎖化合物の酸素と炭素の原子濃度の調整を行った。合成した複数の糖鎖化合物の重量平均分子量は、ポリスチレン換算にて、10000-100000 範囲であった。

目的の一つである水現像による微細加工特性と要素との関係性を評価するため、糖の分子構造・分子量・架橋反応基濃度・水酸基濃度等の異なる複数のレジスト材料を準備した。目的の膜厚が得られるように純水を混合し、孔径 0.2 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いて濾過した。

図 2 に水現像が可能な水溶性レジスト材料を用いたリソグラフィプロセスを示す。糖鎖化合物の酸素含有率が高く、炭化フッ素ガスでのエッチング耐性が不十分なため、ケイ素含有率約 25 wt% のレジスト下層膜をゾルゲル法により平行して準備した。

加工基板との塗布・密着性の改善を目的とするレジスト下層膜を膜厚 10 nm で加工基板上に成膜した。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。有機溶媒を使用せず、水溶性極端紫外光レジスト材料をスピン塗布した。その後、電子線描画装置（富山県立大学 CRESTEC CABL-2000、物質・デバイス領域共同研究拠点 大阪大学の Elionix ELS-7700T）によりラインとホールパターンの照射を行った。アルカリ現像液を使用せず、水により現像を行った後、乾燥させて、電子顕微鏡（Zeiss NVision 40）又は走査プローブ顕微鏡（島津製作所 SPM-9700）により加工形状を観察した。

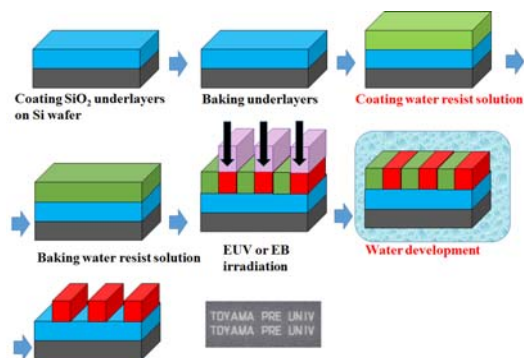


図 2 強アルカリ現像液を使用しない

EUV・電子線グリーンリソグラフィプロセス

4. 研究成果

有機溶媒や毒性の高いアルカリ現像液を不要とする、水溶性極端紫外光レジスト材料の膜厚均一性の評価結果の一例を図 3 に示す。量産型スピン塗布装置（東京エレクトロン）を用い、レジスト下層膜を事前に塗布した 200mm シリコンウェハー上に水溶性極端紫外光レジスト材料を塗布した。水溶性極端紫外光レジスト材料の平均膜厚が 253 nm の厚膜の場合においても、膜厚の面内バラつきが ± 3 nm 以内であり、良好な面内均一性が得られることが分かった。

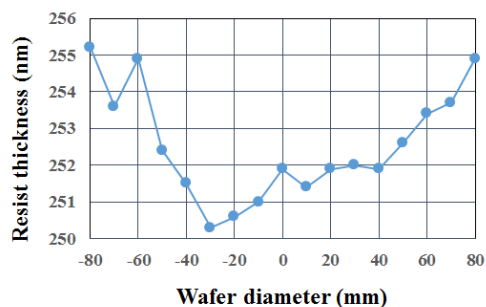


図 3 水溶性極端紫外光レジスト材料の膜厚均一性

次に、水現像により解像させた水溶性極端紫外光レジスト材料の加工形状を図 4 に示す。水溶性極端紫外光レジスト材料は、電子線照射量 7.0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ において、直径 100, 130, 及び 200 nm のホールパターンをレジスト下層膜上で解像できることが明らかになった。

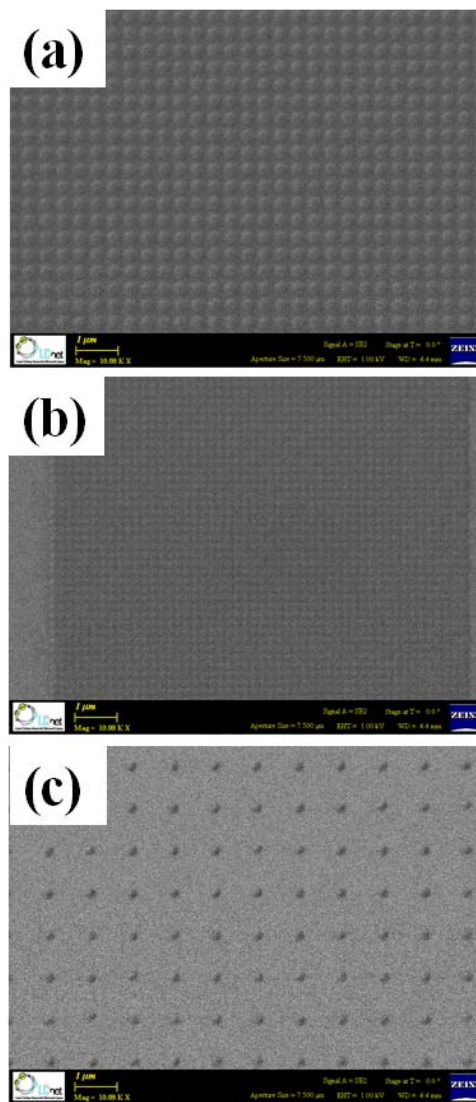


図 4 水溶性極端紫外光レジスト材料の加工形状

環境汚染物質の有機溶媒や毒性の高いアルカリ現像液 TMAH を不要とする、バイオマス系水溶性レジスト材料の適用可能性を示した。

簡易的な電子線リソグラフィプロセスにおいて、100 nm オーダーの微細加工性を損なうことなく、かつ環境汚染物質の有機溶媒や毒性の高いアルカリ現像液を不要とする、水溶性植物性天然原料を用いたグリーンリソグラフィ技術の初期開発に成功した。量産型 EUV 露光装置と本技術を組み合わせて最適化することによって、次世代電子デバイスのグリーンリソグラフィ製造を可能とし、化石資源の使用量削減に貢献する研究を継続する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

1. Satoshi Takei, Hirotaka Maki, Kigen Sugahara, Kenta Ito, and Makoto Hanabata: “Inedible cellulose-based biomass resist material amenable to water-based processing for use in electron beam lithography” AIP adv., 5 (2015) 077141.1-7.
2. Syoji Ito, Yuhei Taga, Kengo Hiratsuka, Satoshi Takei, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake and Hiroshi Miyasaka: “Restricted diffusion of guest molecules in polymer thin films on solid substrates as revealed by three-dimensional single-molecule tracking” Chem. Commun. 51 (2015) 13756-13759.
3. Satoshi Takei and Makoto Hanabata: “Ultraviolet nanoimprint lithography using cyclodextrin-based porous template for pattern failure reduction” Appl. Phys. Lett., 107 (2015) 141904.1-5.
4. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Tomoko G. Oyama, Kenta Ito, Kigen Sugahara, Miki Kashiwakura, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Makoto Hanabata: “Approach of natural polysaccharide to green resist polymers for EUV lithography” Jpn. J. Appl. Phys., 53 (2014) 116505.1-7.
5. Satoshi Takei, Makoto Hanabata: “Eco-friendly, water-repellent, light-transparent film derived from psicoso using nanoimprint lithography” Materials Lett., 143 (2015) 197-200.
6. Tsuyoshi Ogawa, B. Michael Jacobsson, Ryan Deschner, William Bell, Michael W. Lin, Yuji Hagiwara, Satoshi Takei, Makoto Hanabata, and C. Grant Willson: “Planarizing material for reverse-tone step and flash imprint lithography” J. Micro/Nanolithogr. MEMS MOEMS, 13 (2014) 031302.1-7.
7. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Takumi Ichikawa, Atsushi Sekiguchi, Miki Kashiwakura, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Tomoko G. Oyama, Syoji Ito and Hiroshi Miyasaka: “Organic solvent-free water-developable sugar resist material derived from biomass in green lithography” Microelectron. Eng., 122 (2014) 70-76.

[学会発表] (計 15 件)

1. Satoshi Takei: “Nanoimprint lithography using TiO₂-SiO₂ ultraviolet curable materials” Proc. SPIE 9507 (2015) 95070U.1-95070U.8.
2. Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Kigen Sugahara, Naoto Sugino, Takao Kameda, Jiro Fukushima: “Green lithography using water-developable sugar-based negative resist materials” MRS (2015) H5.21.
3. Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Akihiro Oshima, Miki Kashiwakura, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa: “EB and EUV lithography using inedible cellulose-based biomass resist material” Proc. SPIE 9777 (2016) 97729.1-97729.9.
4. Makoto Hanabata, Satoshi Takei, Kigen Sugahara, Shinya Nakajima, Naoto Sugino, Takao Kameda, Jiro Fukushima, Yoko Matsumoto, Atsushi Sekiguchi: “Nanoimprint lithography using disposable biomass template” Proc. SPIE 9777 (2016) 97771G.1-97771G.6.
5. Satoshi Takei, Makoto Hanabata, Akihiro Oshima, Miki Kashiwakura, Takahiro Kozawa, and Seiichi Tagawa: “High-sensitivity green resist material with organic solvent-free spin-coating and tetramethylammonium hydroxide-free water-developable processes for EB and EUV lithography” Proc. SPIE, 9425 (2015) 94251P.1-94251P.9.
6. Satoshi Takei, Makoto Hanabata: “Nanoimprint lithography for green water-repellent film derived from biomass with high-light transparency” Proc. SPIE, 9425 (2015) 94251V.1-94251V.8.
7. Satoshi Takei, Akihiro Oshima, Kenta Ito, Kigen Sugahara, Miki Kashiwakura,

- Tomoko G. Oyama, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, and Makoto Hanabata: "Approach of pullulan derivatives to resist polymers for green lithography in eco-friendly optical NEMS and MEMS" Proc. SPIE edited by Hugo Thienpont, Jürgen Mohr, Hans Zappe, and Hirochika Nakajima, 9130 (2014) 913011.1-913011.11.
8. Satoshi Takei, Kenta Ito, Gaku Murakami, Tsutomu Obata, Yoshiyuki Yokoyama, Kigenn Sugahara, Takumi Ichikawa, Wataru Mizuno, Junji Sumioka, Masayuki Fujii, and Tetsuro Okada: "Ultraviolet curing nanoimprint green lithography using water-repellent film derived from biomass for solar cells devices" Proc. SPIE edited by Ralf B. Wehrspohn; Andreas Gombert, 9140 (2014) 91400V.1-91400V.10.
9. Satoshi Takei, Takumi Ichikawa, Gaku Murakami, and Yuji Horita, "Defect reduction in ultraviolet nanoimprint lithography replication using chemical adhesion between resists and underlayers", The 4th Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies EM-NANO (June 2013, Kanazawa) P3-49, P.213.
10. 竹井 敏「水溶性微細加工用レジスト材料の極端紫外光 EUV 応答システムの開発」、新学術領域研究「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築 第二回シンポジウム、平成 27 年 1 月 24 日 (2015)
11. 竹井 敏「グリーンリソグラフィを用いた植物系機能性材料の開発」Nano tech 2015 第 14 回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京ビックサイト、平成 27 年 1 月 28-30 日 (2015) 小間番号：6R-14
12. 竹井 敏「光・機能性材料の開発」高分子学会北陸支部、富山国際会議場、平成 27 年 2 月 10 日 (2015)
13. 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 26 年 12 月 9 日 (2014)
14. 竹井 敏、「グリーンリソグラフィを用いた植物系機能性材料の開発」Nano tech 2014 第 13 回 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京ビックサイト、平成 26 年 1 月 29-31 日 (2014) 小間番号：5Q-23
15. 竹井 敏「Fundamental study on green resist materials of extreme ultraviolet」、ASME 日本支部共催「もの作り講演会」、富山県立大学、平成 25 年 9 月 20 日 (2013)
- 〔図書〕 (計 1 件)
1. 竹井 敏「水溶性高分子のレジスト材料への応用」、野田公彦技術士事務所 野田公彦 監修、水溶性高分子の最新動向、(株)シーエムシー出版 (2015) 246-253.
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 1 件)
- 名称：テンプレート形成用重合性化合物及びその硬化性組成物並びにその硬化物
 発明者：竹井 敏、花畑 誠
 権利者：公立大学法人 富山県立大学
 番号：特願 2016-028091
 出願年月日：2016 年 2 月 17 日
 国内外の別：国内
- 〔その他〕
- ホームページ等
<http://www.pu-toyama.ac.jp/wordpress/wp-content/uploads/2013/06/35-takei.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