特　集　記　事

水・アルコール現像性植物由来レジストを用いた環境配慮型極端紫外光と電子線リソグラフィ

富山県立大学 工学部医薬品工学科　竹井 敏

This research aims to develop an eco-friendly, water developable, glucose-based resist materials in Extreme Ultraviolet (EUV) and Electron Beam (EB) lithography that will improve traits of the resist material, does not use alkaline developer agents and organic solvents, for achieving simplification of wastewater treatment processes. The research progress of eco-friendly water and alcohol developable processes were reported. The future generation of development using the eco-friendly, innovative and unique micromachining materials is expected to contribute to the energy efficiency in the manufacturing process of the latest electronic devices and differentiation of electronic technology.

Keywords: eco-friendly, lithography, resist, water development, biomass

1　はじめに

レジスト材料を用いた微細加工は，次世代半導体製造のみならず，Liquid Crystal Display（LCD），Light Emitting Diode（LED），Nano Electro Mechanical Systems（NEMS），太陽電池，およびバイオセンサー等の広域な産業用途デバイス製造上の重要な基幹技術である．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，アルカリ現像液や有機溶媒が使用されている[1–3]．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，アルカリ現像液や有機溶媒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報告されている[4–6]．有害物質製品規制が欧州を中心に年々強化されており，使用プロセス・廃液処理等の追加対応と共に，毒性の高いアルカリ現像液や有機溶媒の置き換えが要求される事例が想定される．そこで，環境配慮型リソグラフィ技術の開発のため，水やエタノール等で現像できるレジスト・パターニング機能性材料の開発が求められている．水やアルコール現像が可能な水溶性高分子のレジスト材料の研究開発がポリアクリル酸，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，およ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以前から進められてきたが，水やアルコール現像時のレジスト膨潤によるナノ加工特性の課題が報告され，多くの研究がなされてきた[7–9]．富山県立大学では，水やエタノール現像が可能な水溶性高分子として，セルロース，糖鎖，および絹等の植物生産物を利用した機能性電子材料の研究を進めていた．ここでは，水・エタノール現像性植物由来レジストを用いた環境配慮型 EUV と EB リソグラフィ技術について報告する．

2　水・エタノール現像を用いる環境配慮型 EUV と EB リソグラフィ

Figure 1 に水・エタノール現像を用いる環境配慮型リソグラフィプロセスを示す．ハードマスク，およびエッチング転写用下層膜をシリコン・ガラス基板上に成膜後，水・エタノール現像性植物由来レジスト材料をスピンコートした．EB 照射（Elionix ELS-7700T, ELS-100T, Crestec CABL-8000T, または Iwasaki Electric EC90/10/50LS-T）および水またはエタノール現像（23 °C–25 °C，60 秒）後乾燥させた．水溶性，水・エタノール膨潤性，水・エタノール現像性，および EB

Eco-friendly extreme ultraviolet and electron beam lithography using water and alcohol developable resist derived from biomass
Satoshi Takei (*Department of Pharmaceutical Engineering, Toyama Prefectural University*),
〒939–0398 富山県射水市黒河 5180
TEL: 0766–56–7500, E-mail: takeis@pu-toyama.ac.jp

照射による膜収縮性がセルロース，糖鎖，および絹等の植物生産物の化学構造にどのように影響するか基礎評価すると同時に，環境配慮型リソグラフィプロセスのプロセス条件の最適化を行った．得られた水・エタノール現像性植物由来レジスト材料の表面微細構造を走査型電子顕微鏡（SEM; Zeiss NVision 40）等で観察した．

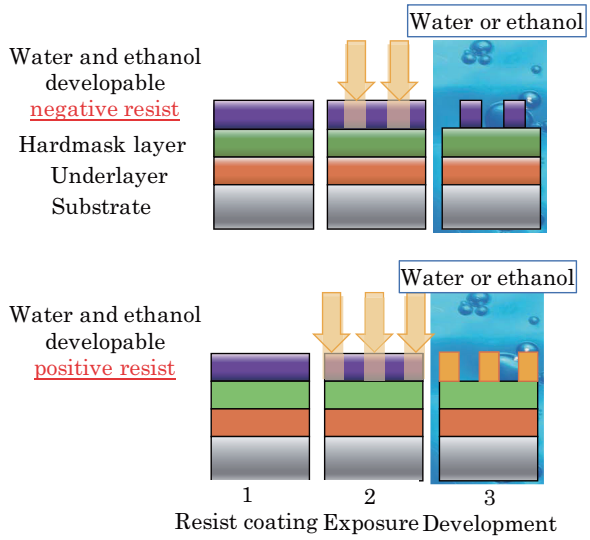

Figure 1.　Ecofriendly water and ethanol developable processes in EUV and EB lithography using biomass resist materials.

3　水現像性植物由来ネガ型レジスト材料

水溶性工業用デンプンから新規な EUV・EB 反応基を有するグルコース誘導体の合成（酵素分解・抽出・精製・高分子側鎖の置換反応）を行った．Figure 2 に水現像性植物由来ネガ型レジスト材料，ハードマスク材料，エッチング転写用下層膜材料の主成分の化学構造を，およびピラー構造（径：330 nm，ピラー間隔：850 nm）と短冊構造（短辺：290 nm，長辺：2 μm）の加工結果を示す．プラズマエッチング加工性とレジスト材料との塗布・密着性の改善のために，ゾルゲル法による重合したケイ素含有率 24 % のハードマスク材料（TPU-UL）を水現像性植物由来ネガ型レジスト材料の下層膜として使用した．水現像性植物由来ネガ型レジスト材料を用いた EB リソグラフィにより，300 nm 域の微細構造が得られたことが確認できた．EB リソグラフィを使用しているにもかかわらず，水現像性植物由来ネガ型レジスト材料の限界解像度が低い課題があることがわかった．水現像性植物由来ネガ型レジスト材料については，光リソグラフィ用に材料設計を見直し，医薬品や医療周辺材料への表面加工分野への展開

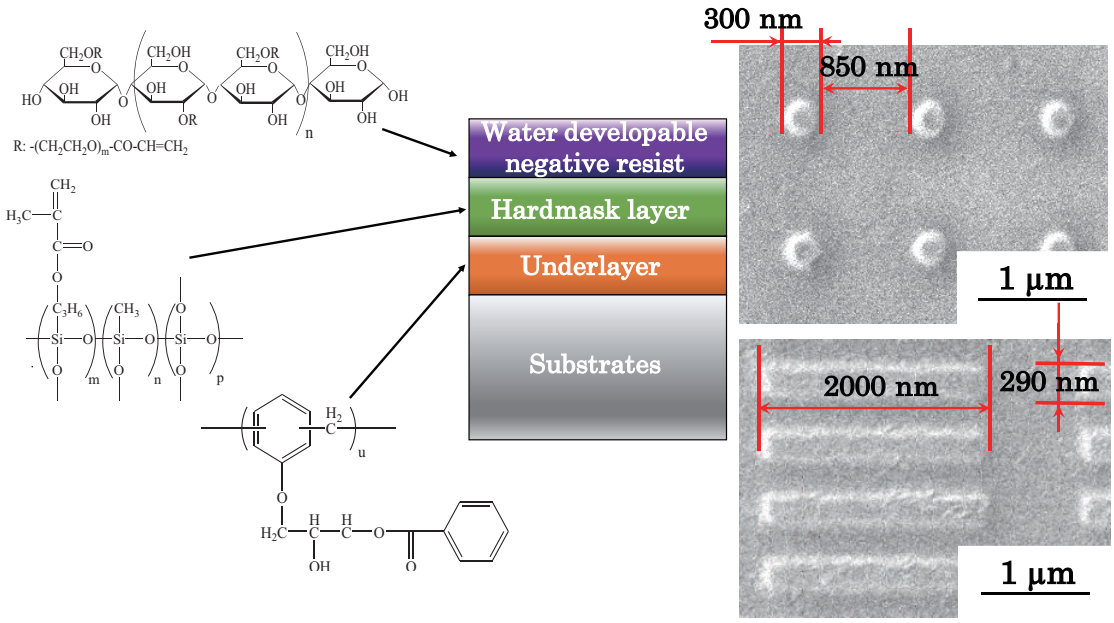

Figure 2.　(a) Chemical structures of base polymers in negative-tone biomass resist material, hardmask layer, and underlayer. (b1) Pillar patterns and (b2) line patterns of negative-tone biomass resist material.

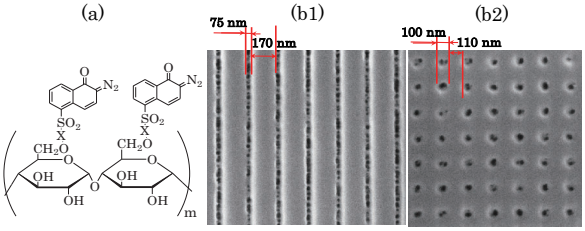

Figure 3.　(a) Chemical structure of base polymers in positive-tone biomass resist material. (b1) Line patterns and (b2) hole patterns of positive-tone biomass resist material.

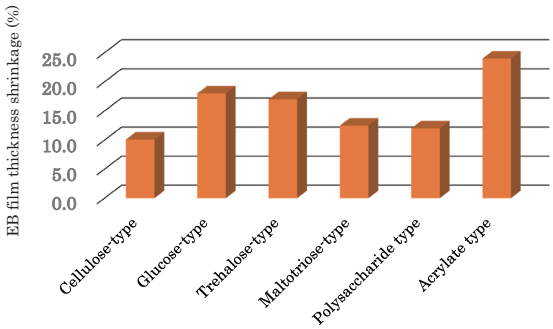

Figure 4.　Film shrinkages of thickness of resist materials in EB irradiation processes (Copyright AIP Publishing, Satoshi Takei et al., AIP adv., 5 (2015) 077141).

を進めている．

4　アルコール現像性植物由来ポジ型レジスト材料

Figure 3 に水現像性植物由来ポジ型レジスト材料の主成分の化学構造を，およびイソプロピルアルコールにより現像したライン構造（線幅：75 nm，間隔：170 nm）とホール構造（直径：100 nm，間隔：110 nm）の加工結果を示す．水現像性植物由来ポジ型レジスト材料の解像性は，前述の水現像性植物由来ネガ型レジスト材料に比べ優れていることがグルコース骨格系においても明らかになった．

当初グルコース骨格系においても，含水率の増加やレジスト材料の膨張によるパターン寸法の異常が課題であった．この欠点を解消するため，糖鎖誘導体だけでなく，セルロース誘導体などの植物性原料を使用して強度や膜密度を高め，適切な分子量と水酸基の濃度

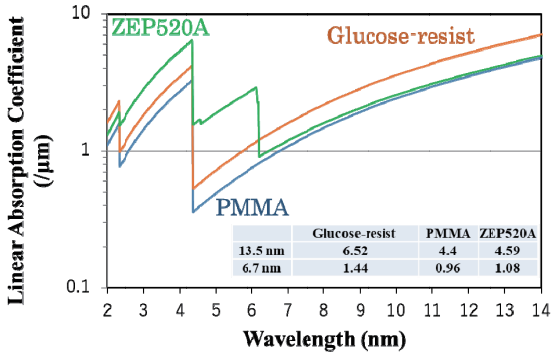

Figure 5.　Calculated linear absorption coefficients of resist materials at EUV exposure wavelengths of 6.7 nm and 13.5 nm (Copyright The Japan Society of Applied Physics, Satoshi Takei et al., Jpn. J. Appl. Phys., 53 (2014) 116505).

の最適化と共に，水現像性促進剤の混合が有効であることがわかった．現像促進剤を用いたエタノール現像性植物由来ポジ型レジスト材料においては，量産性には課題があるが線幅 40 nm のライン構造に成功している[10]．Figure 4 に EB 照射による水現像性植物由来レジスト材料の膜収縮率と化学構造との関係を報告している[11]．レジスト材料の膜収縮率は，EB 照射前後のレジスト膜厚を非接触干渉膜厚計 Fimetrics F20-UV により測定し，膜厚の変化量から計算している．EB 照射装置は，Crestec CABL-8000TPU を使用し，加速電圧を 30 kV，照射量を 19 μC/cm^2 とした．環状構造を有しないアクリル樹脂を主成分とする既存レジスト材料の膜収縮率は，20 % 以上であった．しかしながら，グルコース骨格を有する水現像性植物由来レジスト材料の膜収縮率は 20 % 以下であり，良好なレジスト特性を示すことを紹介する．

Figure 5 に，グルコース骨格の水現像性植物由来レジスト材料，ポリメチルメタクリレート（PMMA），および市販レジスト材料 Zeon ZEP520A の線吸収係数に対する波長依存性の計算結果を引用する[12,13]．線吸収係数は，NIST database 66 により計算された．水現像性植物由来ネガ型レジスト材料の波長 6.7 nm と 13.5 nm の線吸収係数は，PMMA や ZEP520A のそれらより大きいことがわかる．水現像性植物由来レジスト材料は，EB リソグラフィだけでなく，EUV リソグラフィにおいても高感度が期待できると思われる．

4.1　まとめとこれから

毒性の高いアルカリ現像液や有機溶媒を不要とする，水・アルコール現像性植物由来レジストを用いた環境配慮型 EUV と EB リソグラフィの研究進捗を示した．環境に配慮した水溶性糖鎖化合物の分子設計の解明により，競争著しい電子デバイス産業の差別化，モアザンムーア（More than Moore）の新用途展開を目指す．富山県立大学と富山県が進める環境配慮型リソグラフィ技術と機能性電子材料の創出により，半導体や Nano Electro Mechanical Systems（NMES）以外の新たな用途開発を産学連携により加速していく計画である．

〈謝　辞〉

本稿で紹介した研究は，JSPS 科研費 JP16K04920，JSPS 二国間交流事業オープンパートナーシップ共同研究（米国・ベルギー），JST 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP，JST 地域産学バリュープログラム，文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」，文部科学省 地域イノベーション戦略支援プログラム「とやまナノテクコネクト・次世代ものづくり創出プログラム」，および公益財団法人村田学術振興財団の支援により実施された．

〈参 考 文 献〉

1) N. Hayashi, K. Tadano, T. Tanaka, H. Shiraishi, T. Ueno, T. Iwayanagi, Jpn. J. Appl. Phys. 29(11R) (1990) 2632.
2) A. Grigorescu, M. Van der Krogt, C. Hagen, P. Kruit, Microelectron. Eng., 84 (2007) 822.
3) T. Kumada, S. Kubota, H. Koezuk, T. Hanawa, H. Morimoto, J. Photopolym Sci. Technol., 6 (1993) 571.
4) C. L. Wu, S. B. Su, J. L. Chen, H. J. Lin, H. R. Guo, J. Occup. Health, 50 (2008) 99.
5) J. Huang, K. S. Wang, C. Liang, J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 52 (2017) 930.
6) T. Danshita, Y. Miyaoka, N. Matsuura, H. Sumino, T. Yamaguchi, K. Syutsubo, J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng., 53 (2018) 1015.
7) J. B. Kim, J. H. Jang, J. S. Ko, J. H. Choi, K. K. Lee, Macromol. Rapid Commun., 24 (2003) 879.
8) T. Fujimori, T. Tsuchihashi, T. Itani, J. Photopolym Sci. Technol., 28 (2015) 485.
9) X. Chen, R. Palmer, A. Robinson, Nanotechnology, 19 (2008) 275308.
10) S. Takei, N. Sugino, M. Hanabata, A. Oshima, M. Kashiwakura, T. Kozawa, S. Tagawa, Appl. Phys. Express, 10 (2017) 076502.
11) S. Takei, H. Maki, K. Sugahara, K. Ito, M. Hanabata, AIP Adv., 5 (2015) 077141.
12) T. G. Oyama, A. Oshima, M. Washio, S. Tagawa, J. Vac. Sci. Technol. B, 31 (2013) 041604.
13) S. Takei, A. Oshima, T. G. Oyama, K. Ito, K. Sugahara, M. Kashiwakura, T. Kozawa, S. Tagawa, M. Hanabata, Jpn. J. Appl. Phys., 53 (2014) 116505.

〈著 者 略 歴〉

竹井 敏：京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科高分子学専攻博士前期課程修了，日産化学工業（株）中央研究所（平成 10 年 4 月–平成 13 年 8 月），Interuniversity Microelectronics Center, IMEC/Belgium（平成 13 年 9 月–平成 14 年 9 月），日産化学工業（株）電子材料研究所（平成 14 年 10 月–平成 22 年 3 月）．その間，大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻博士後期課程修了（平成 21 年 3 月），The University of Texas at Austin, U.S.A., Department of Chemistry and Biochemistry, Prof. C. Grant Willson（平成 21 年 5 月–平成 22 年 3 月），大阪大学大学院基礎工学研究科招聘教員（平成 21 年 12 月–），富山県立大学機械システム工学科准教授（平成 22 年 4 月–平成 29 年 3 月），同大学医薬品工学科教授（平成 29 年 4 月–），専門は機能性電子材料・リソグラフィ材料の開発．研究で行き詰ったときは，一人で考えるよりもキーとなる技術を持つ人と情報交換することにしている．