

有機-無機ハイブリッド材料を用いた 微細パターン成型法とその架橋法

神奈川県立産業技術総合研究所
電子技術部 電子材料グループ

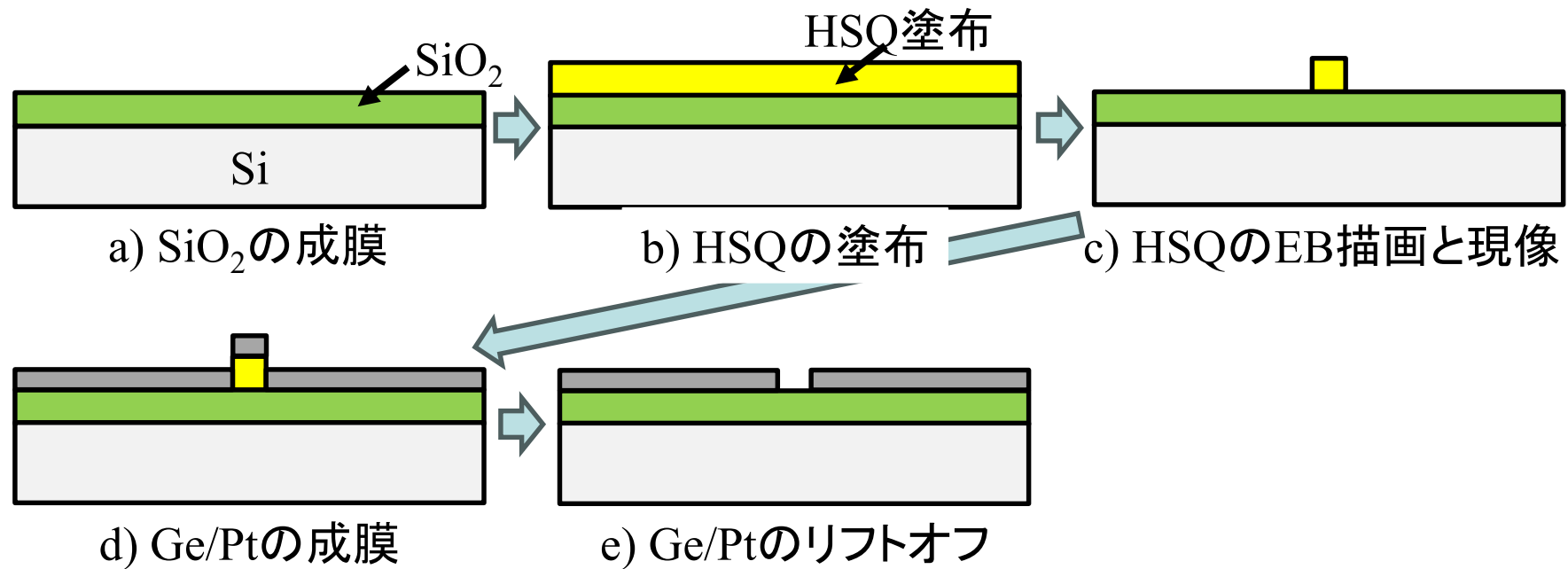
上席研究員 安井 学

2025年1月21日

1. 研究背景

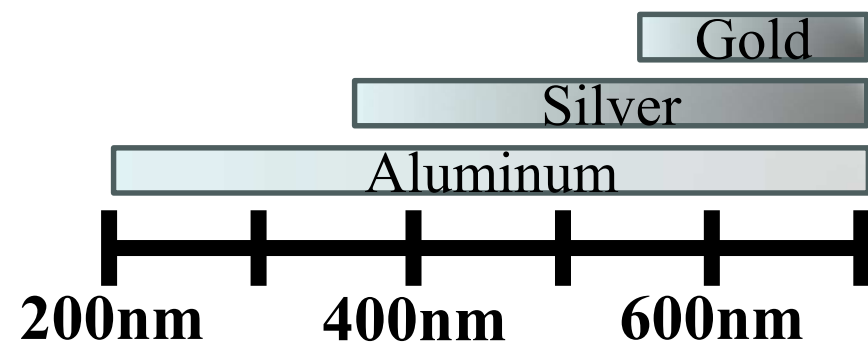
無機パターンを用いたナノ加工の増加

1) 水素シルセスキオキサン (Hydrogen silsesquioxane: HSQ) ナノパターンを用いた高温リフト



Ref : Microelectron. Eng. **87** 1872 (2010).

2) Alナノホールを用いた局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) フィルタの開発

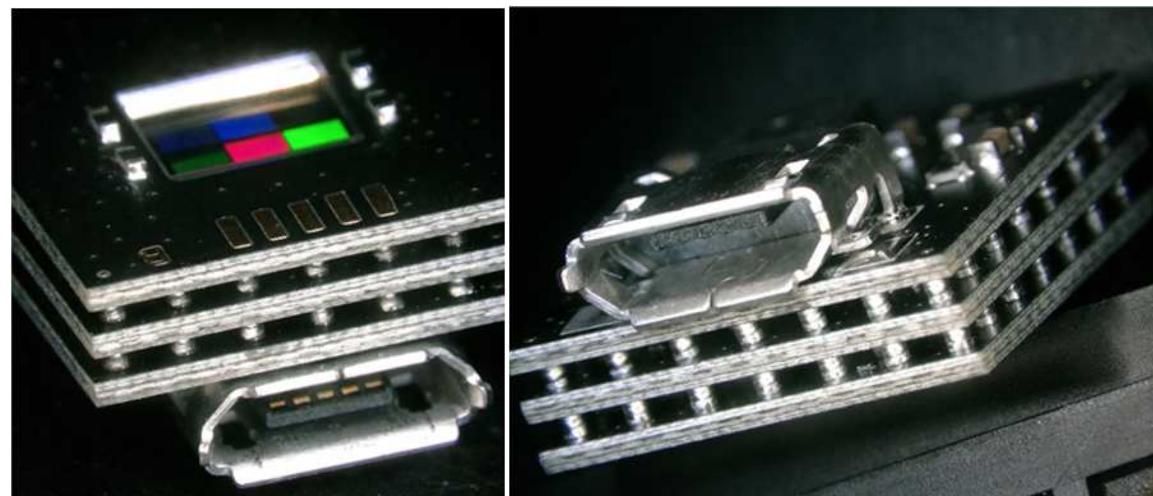


プラズモンを起こす金, 銀, アルミ (Al) が調整できる光の波長域 (Ref : ACSNANO 8 834 (2014).)

紫外から可視領域の光に対してプラズモンを起こす材料はAlのみ。



分光フィルターにAlナノホールアレイが研究されている。



分光フィルタの面 マルチスペクトルカメラの裏面

令和2年度戦略的基盤技術高度化支援事業にて採択された“高精度・高密度実装技術の開発による高画質超小型マルチスペクトルカメラの開発”にて、弊所が試作したアルミ製分光フィルタをマイクロモジュールテクノロジー(株)にて実装したマルチスペクトルカメラの事例。

2. 従来技術とその問題点

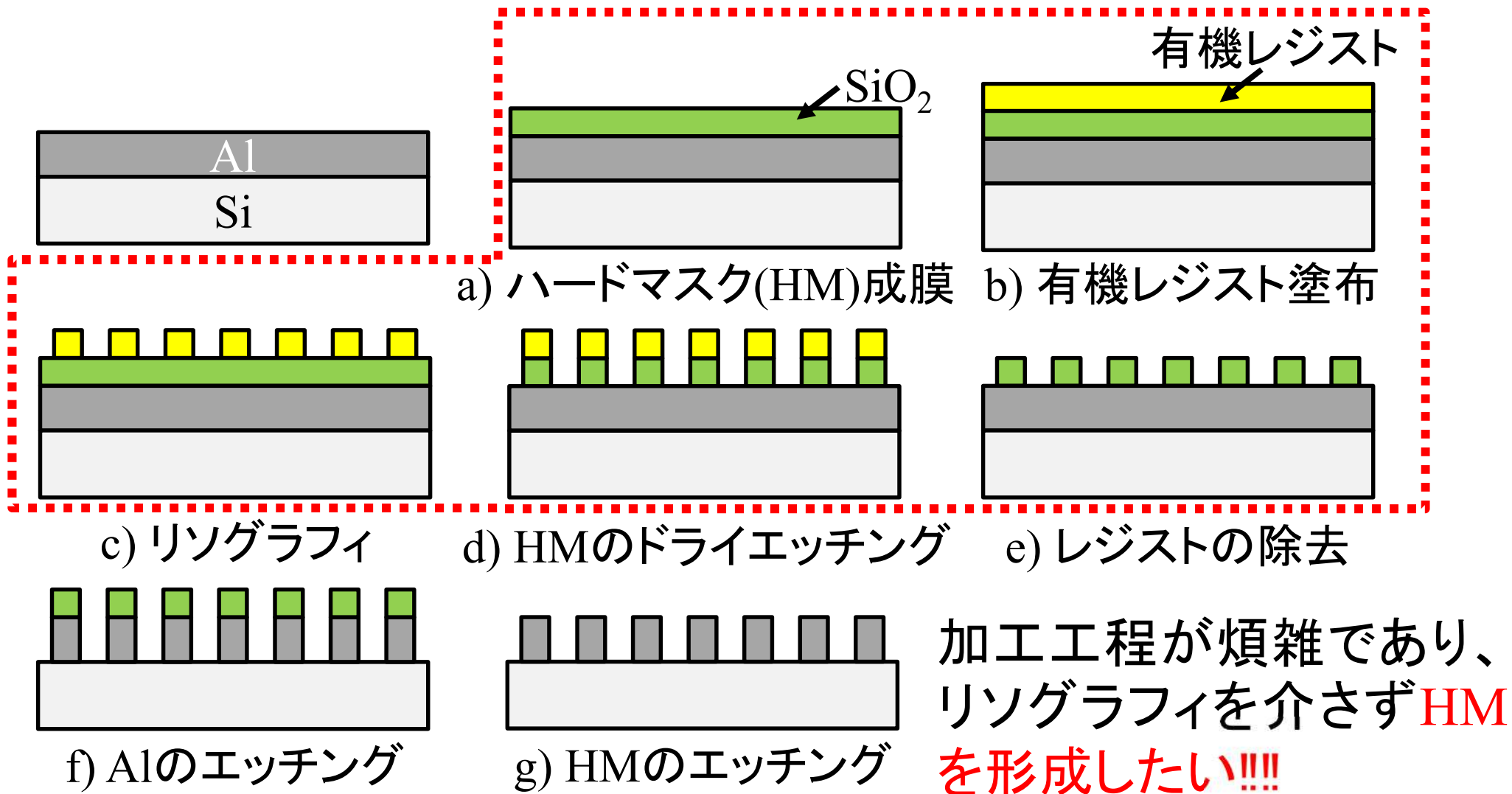
ドライエッチングで代表的なフッ素系ガスに対し、Alが生成する **AlF_3** の沸点は **1272°C** と高温

沸点が **180°C** である塩化アルミを生成させるため塩素ガスを使用する。

	Etch rate (nm/min)			
	HSQ	Novolac	PMMA	SiO_2
$\text{CF}_4/\text{CHF}_3/\text{Ar}$ RIE	35	7	12	32
Cl_2 ECR	6.5	12	23	0
0.5% HF	200	3

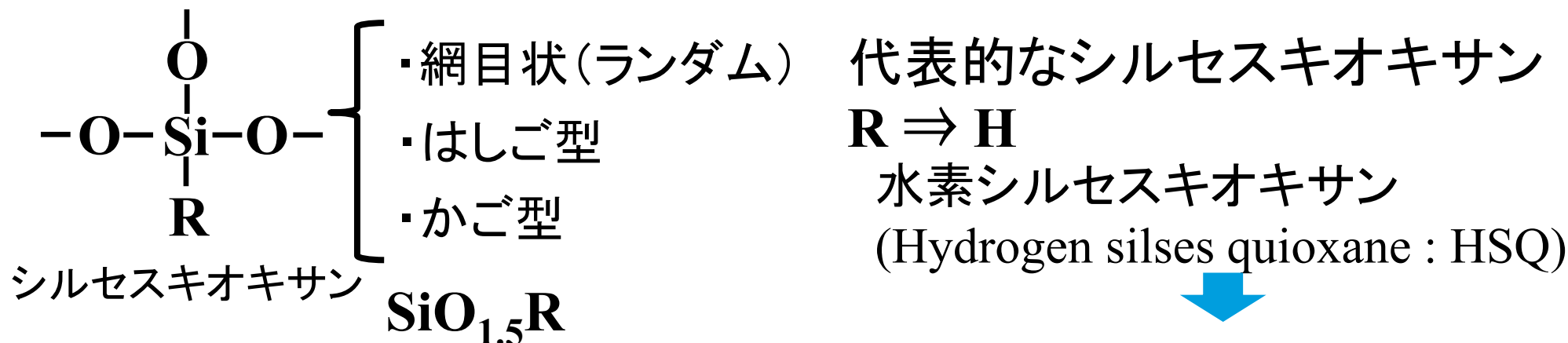
塩素ガスに対し、有機レジストの耐性が低いため、 **SiO_2** 等の**ハードマスク (Hard Mask : HM)**が必要である

Ref : J. Vac. Technol. **16** (1998)



一般的なAl薄膜のドライエッチング工程

水素シルセスキオキサの利用



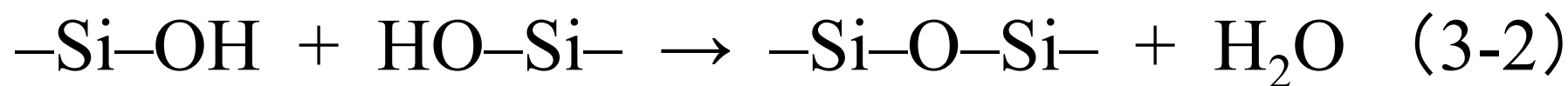
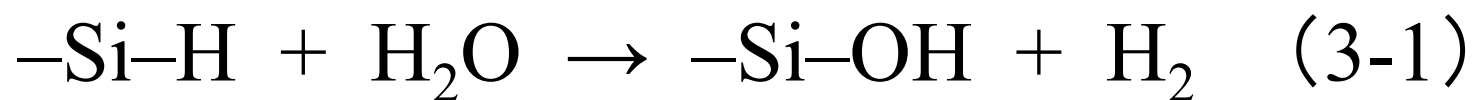
HMに使用実績あり

<報告事例>

- 1) J. Zhang, et al., Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) Etching Resistance Dependence on Substrate During Dry Etching, PSSA, **216**, 1800530 (2018).
- 2) D. Y. Kim et al., Dry etching of extreme ultraviolet lithography **mask** structures in inductively coupled plasmas, J. Vac. Sci. Technol. A **26**, 857 (2008).
- 3) M. Yasui et al, Fabrication of Glassy Carbon Molds Using **Hydrogen Silsequioxane Patterned** by Electron Beam Lithography as O_2 Dry Etching Mask, Jpn. J. Appl. Phys. **47** 5167 (2008)

HSQの問題点：加水分解による化学的不安定さ

HSQは大気中の水分と反応して、加水分解を起こし、
化学的に不安定



化学的に安定な**ポリシルセスキオキサン**
(Poly silses quioxane : PSQ)に注目

3. 新技術の特徴・従来技術との比較

化学的に安定なポリシルセスキオキサン
(Poly silses quioxane : PSQ)に注目

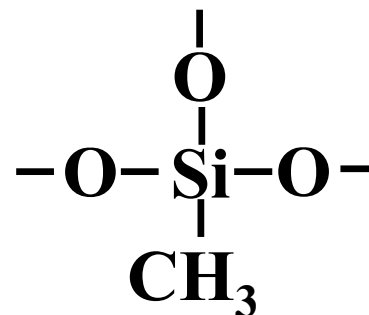
- a) PSQはシロキサン骨格により、耐熱性、高硬度などの無機質の特徴を示す。
- b) 有機官能基により溶媒に溶解しやすい。

↓
提案

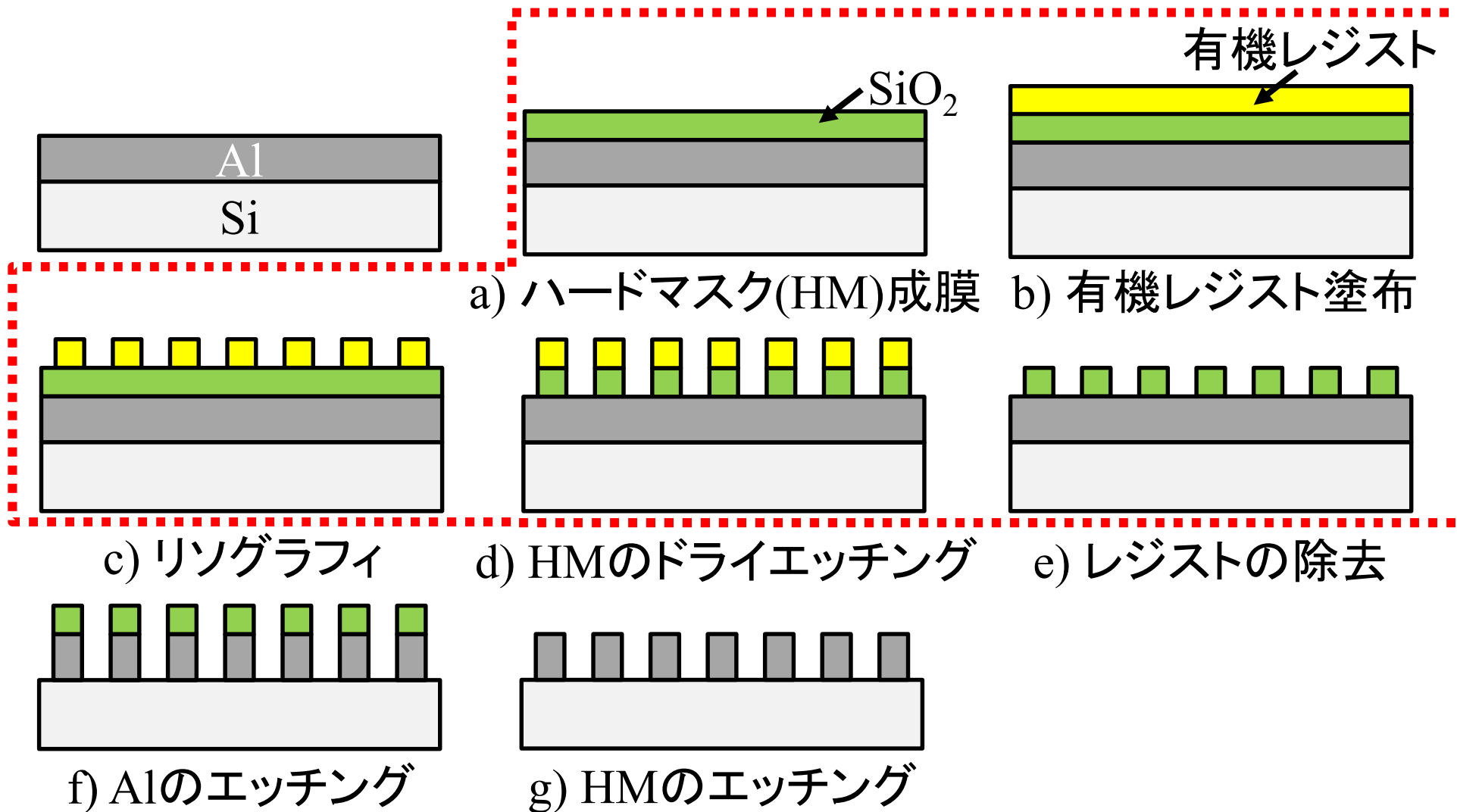
PSQを溶かした高沸点溶剤をインプリント材料に提案

$R \Rightarrow CH_3$

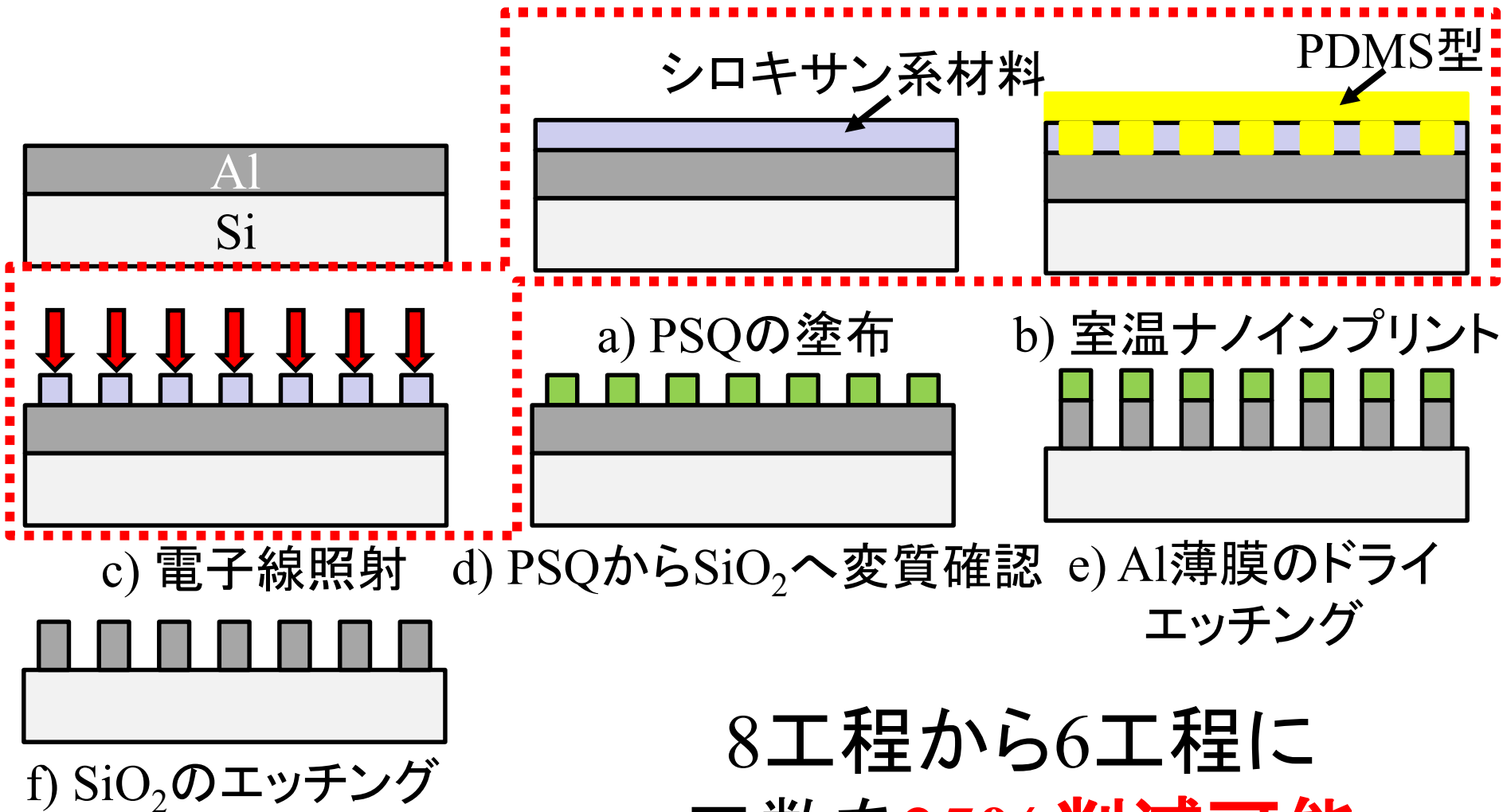
保護基として、分解しづらいモノメチル基を用いたメチル型PSQを使用



メチル型PSQの化学式



従来のAl薄膜に対するドライエッチング工程



8工程から6工程に
工数を**25%削減可能**

提案するAl薄膜のドライエッチング工程

PSQを用いたナノインプリントの流れ

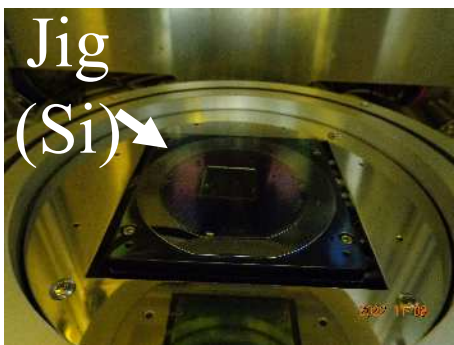


熱ナノインプリント
装置



1) DGMEA*にPSQを溶解

*DGMEA (Diethylene Glycol Monoethyl Ether Acetate, bp 218°C)

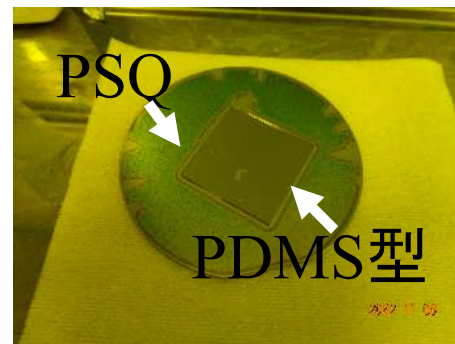


3) 1MPa, 10分間加圧

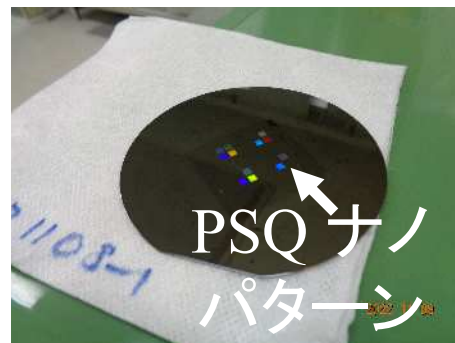
PSQの架橋

- ・熱処理
- ・アッシング

.....

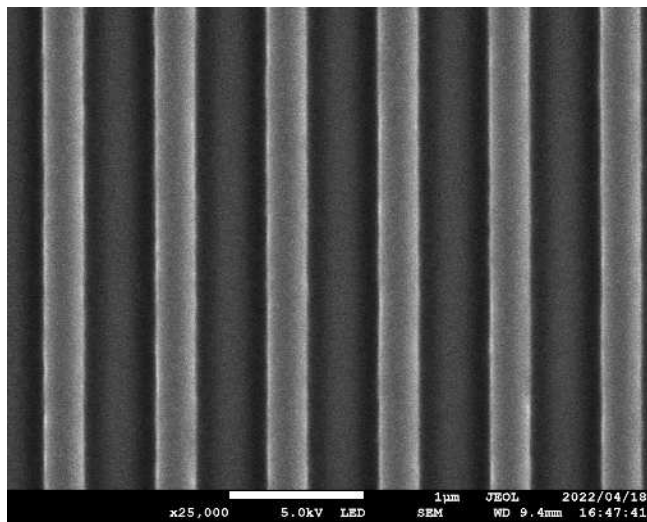


2) 塗布したPSQに
PDMS型を載せる

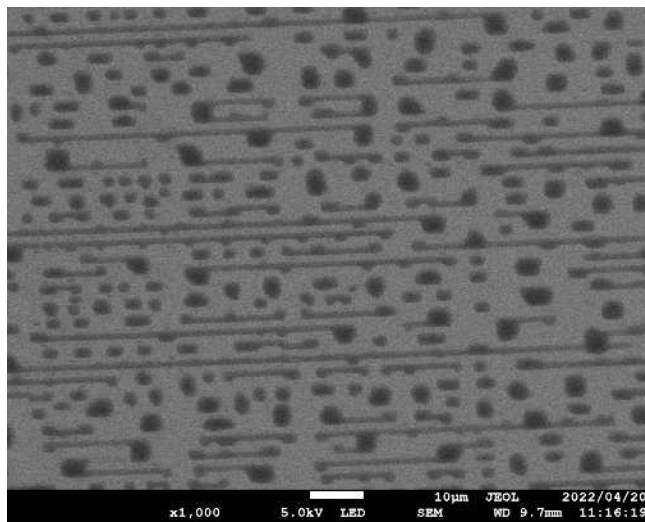


4) 形成したPSQナノ
パターン

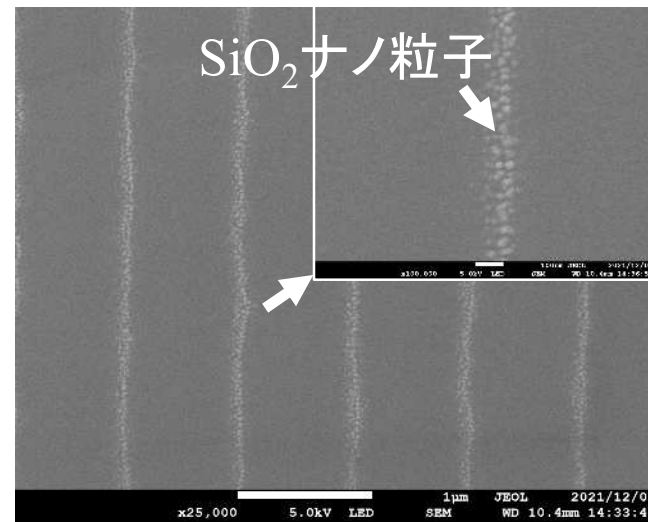
従来の架橋法の結果



処理前のPSQパターン
(800nm周期)



200°Cで熱処理した
PSQパターン



アッシング熱処理した
PSQパターン

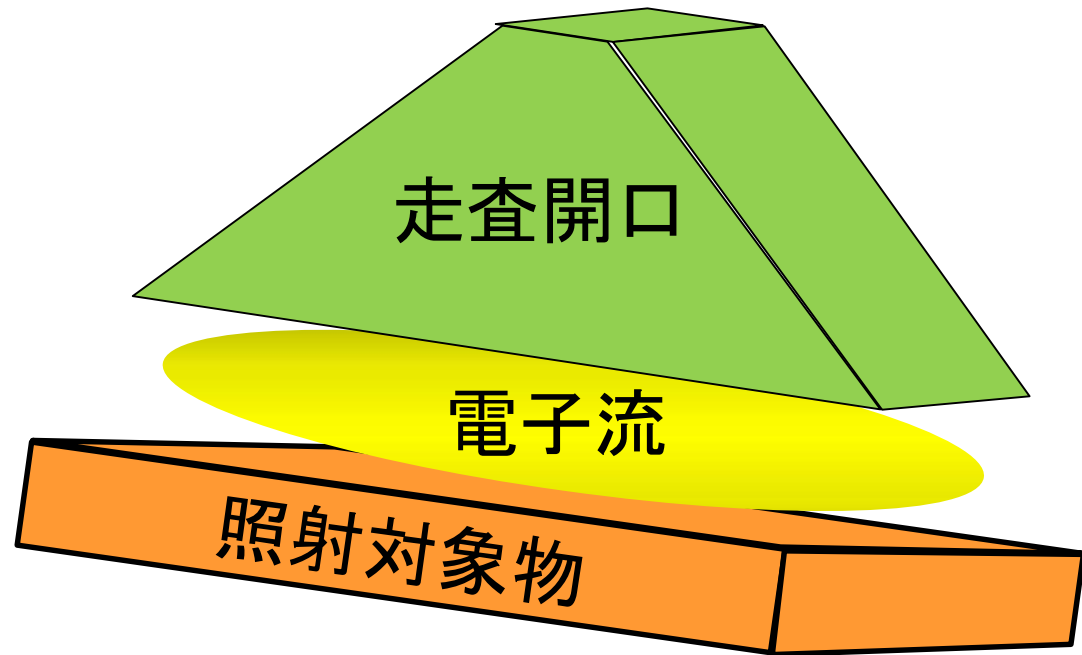
- 1) 熱処理 ⇒ パターンがリフローを起こした。
- 2) アッシング ⇒ メチル基が分解され, SiO_2 ナノ粒子を生成

↳ PSQパターンに**新たな架橋法が必要**

電子線照射の提案

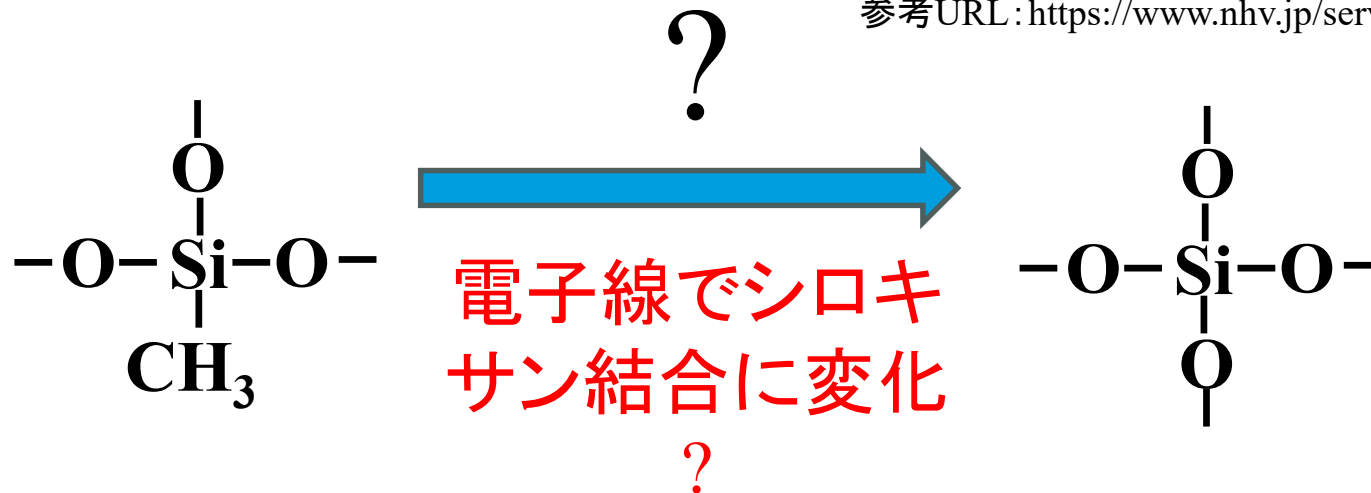
電子線描画によるPSQ パターンの形成例あり

L. Brigo, , V. Auzelyte, K. A. Lister, J. Brugger, G. Brusatin, Phenyl-bridged polysilsesquioxane positive and negative resist for electron beam lithography, Nanotechnology, **23**, 325302 (2012).



電子線照射の概念図

参考URL: <https://www.nhv.jp/service/carrying.html>



電子線照射の実験内容

1) 電子線照射

- 加速電圧 : 50kV
- 電流値 : 0.89mA
- 酸素濃度 : 300ppm未満
- 照射量 : 120, 240, 600, 1200, 2400 kGy



2) 熱処理 (耐熱性を確認するため)

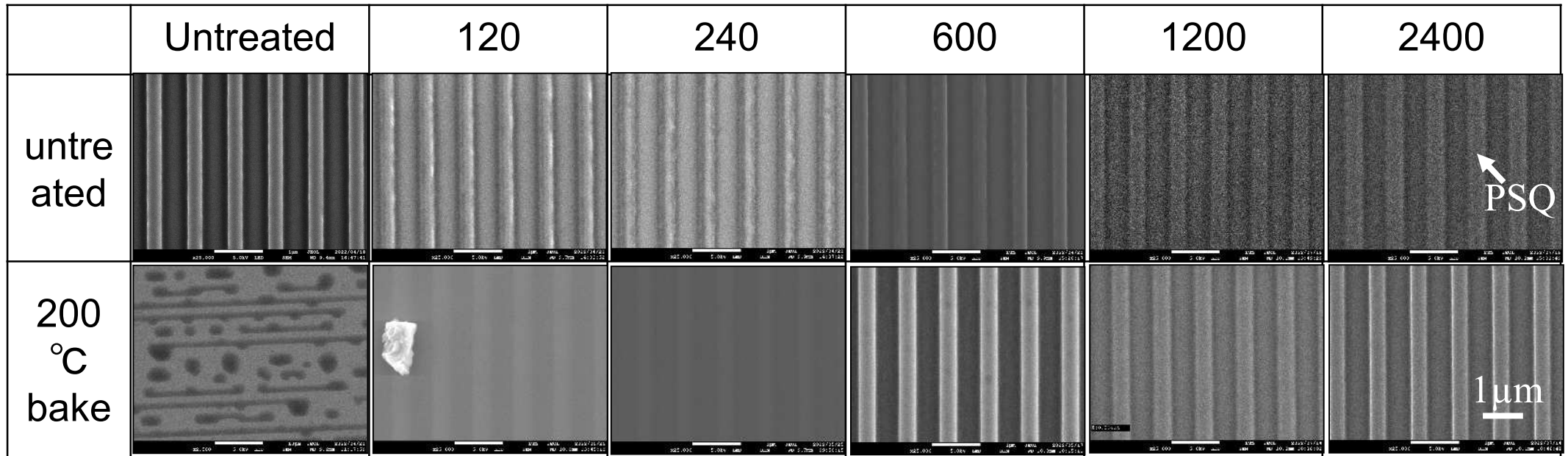
- a) 200°C で10分間熱処理 (SEM観察)
- b) 300°C で10分間熱処理 (FT-IR)



3) FT-IRによるPSQの構造変化の評価

電子線照射による耐熱性の検討

Unit: kGy

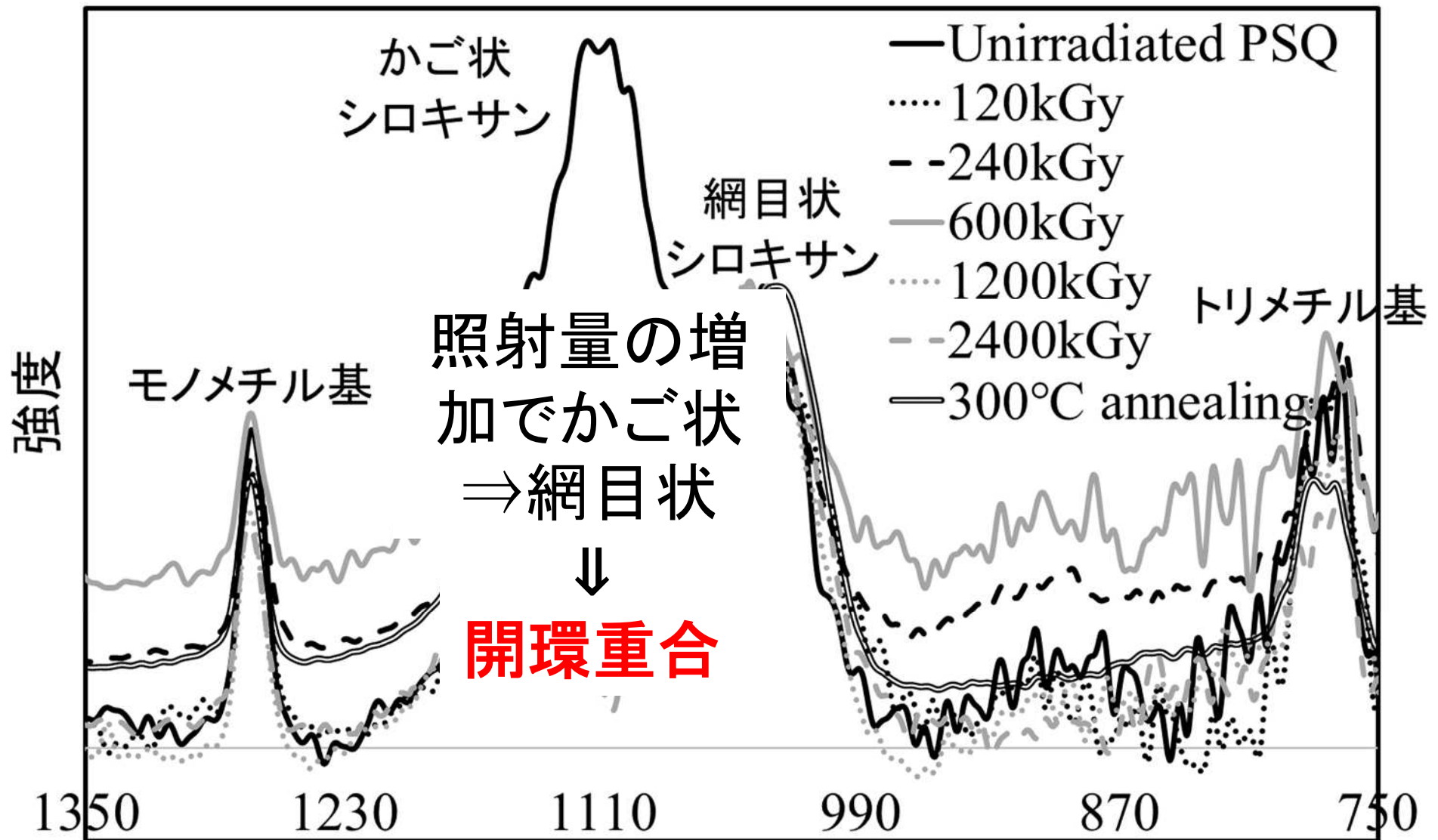


リフローによるパターン形状の崩れ パターン形状を維持

Ref : M. Yasui *et al* 2024 *Jpn. J. Appl. Phys.* 63 10SP04

600kGy以上の電子線照射によりPSQ
パターンが**形状を維持**することを確認

FT-IRによるPSQの構造変化の評価結果



Ref: M. Yasui et al 2024 Jpn. J. Appl. Phys. 63 10SP04

照射量とPSQの構造との関係

- 1) 熱処理と同様に、電子線照射によりPSQの架橋反応が起こることを確認した。
- 2) 照射量の増加により、かご型シロキサンから網目状シロキサンに構造が変化した。
- 3) 末端基のモノメチル基とトリメチル基は分解しにくい。

4. 想定される用途

- ・ 本技術の特徴を活かせる分野に、ハードマスクを要するマイクロナノファブリケーションに適用することで工程を削減できる点がメリットである。
- ・ 上記以外に、構造色が得られるため、光学素子に展開することが可能である。
- ・ また、機能性表面の効果が得られることが期待される。

5. 実用化に向けた課題

- ・ 現在、かご状シロキサンの開環重合とメチル基の分解により200°Cまで耐熱性を上げた。
- ・ ハードマスクとして、SiO₂に近い化学構造にPSQを変質させるために不可欠なかご状シロキサンとメチル基を減少させる点が未解決である。

6. 企業への期待

- ・ マイクロ・ナノファブリケーションに関心を持ち、実用化に必要な外資申請、研究を共同で行える企業を希望。
- ・ 新たな電子線照射の応用先を模索している企業を希望
- ・ Al, HfO₂, ZrO₂などの難エッチング材料のドライエッチング技術を開発している企業、光学素子分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と考えている。

7. 企業への貢献、PRポイント

- 本技術は工程数の削減が可能のため、歩留まりの向上やコストの削減などで企業に貢献できると考える。
- 他の公設試との連携やドライエッチングに関して外部施設を利用することで効率的に科学的な裏付けを検討しながら開発を進めることが可能である。
- 本格導入にあたり共同研究が可能である。

8. 本技術に関する知的財産権

- ・発明の名称：微細パターン形成体の製造方法、
微細パターン形成体、及び微細
パターン形成用溶液
- ・出願番号：特願2023-185136
- ・出願人：神奈川県立産業技術総合研究所
- ・発明者：安井学、西義武、金子智、
黒内正仁、三橋雅彦

9. 産学連携の経歴

- 2011年-2012年 JSTA-step事業に採択(代表者)
- 2019年-2020年 JSTA-step事業に採択(分担者)
- 2021年 JSTA-step事業に採択(分担者)
- 2020年-2022年 マイクロモジュールテクノロジー(株)、横浜国立大学と「戦略的基盤技術高度化支援事業」に採択され、実施

お問い合わせ先

神奈川県立産業技術総合研究所 (KISTEC)
研究開発部 研究推進課

e-mail sm-ipctr@kistec.jp

※技術に関するお問い合わせに関しては、
KISTECホームページのメール技術相談
フォームをご利用ください。

