

一橋大学 GCOE プログラム
「日本企業のイノベーション—実証経営学の教育研究拠点」
大河内賞ケース研究プロジェクト

日本電気
最先端 LSI 量産を可能にした ArF レジスト材料の開発

青島矢一
高永才
久保田達也

2010 年 5 月

CASE#10-04

本ケースは、一橋大学グローバル COE プログラム「日本企業のイノベーション—実証経営学の教育研究拠点」から経費の支給を受けて進められている、「大河内賞ケース研究プロジェクト」の研究成果のひとつである。このプロジェクトは、大河内賞を受賞した業績について事例分析を行うもので、(財)大河内記念会と受賞企業のご協力をえながら、技術革新の概要やその開発過程、事業化の経緯や成果などを分析している。事例研究を積み重ねて、日本の主要なイノベーションのケース・データを蓄積するとともに、ケース横断的な比較分析を行い、日本企業のイノベーション活動の特徴や課題を探り出すことを目指している。なお、本プロジェクトを進めるに際して、(財)大河内記念会より多大なご支援・ご協力をいただいております、心よりお礼を申し上げます。
(プロジェクト活動の詳細については [http://www.iir.hit-u.ac.jp/iir-w3/research/GCOEokochiprize\(A\).html](http://www.iir.hit-u.ac.jp/iir-w3/research/GCOEokochiprize(A).html) を参照のこと)。

※本ケースの著作権は、筆者もしくは一橋大学イノベーション研究センターに帰属しています。本ケースに含まれる情報を、個人利用の範囲を超えて転載、もしくはコピーを行う場合には、一橋大学イノベーション研究センターによる事前の承諾が必要となりますので、以下までご連絡ください。

【連絡先】 一橋大学イノベーション研究センター研究支援室

TEL:042-580-8423 e-mail:chosa@iir.hit-u.ac.jp

一橋大学 GCOE 大河内賞ケース研究プロジェクト
NEC: 最先端 LSI 量産を可能にした ArF レジスト材料の開発¹

一橋大学イノベーション研究センター 青島矢一
甲南大学マネジメント創造学部 高永才
一橋大学大学院商学研究科 久保田達也

¹本ケースの作成においては、講演会から追加インタビュー、原稿の確認にいたるまで、以下のお二人に大変お世話になった。ここであらためて感謝の意を表したい。

日本電気株式会社 グリーンイノベーション研究所
研究部長 中野嘉一郎氏
主任研究員 前田勝美氏

またケース記述の正確性を多角的に確認するために以下の方々から大変有益なお話をいただいた。重ねて御礼申し上げたい。

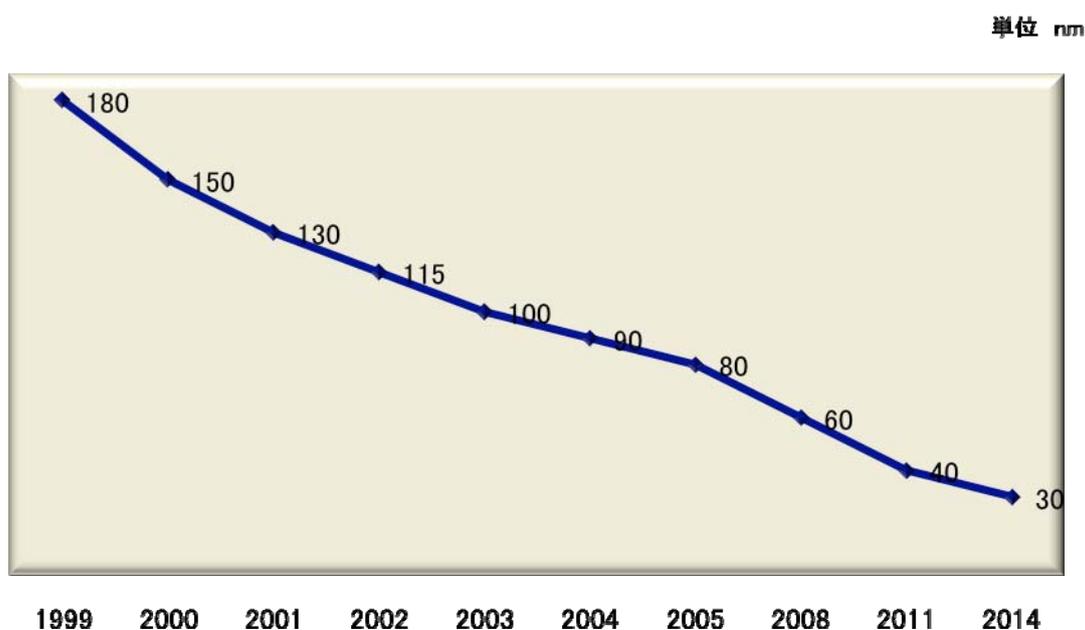
富士通セミコンダクター株式会社
開発製造本部 デバイス開発統括部 主席部長 羽入勇氏
知的財産・技術支援部 標準推進部 プロジェクト課長 武智敏氏
株式会社東芝研究開発センター
機能材料ラボラトリー 研究主幹 浅川鋼児氏

1. はじめに

近年、デジタル機器の高性能化、薄型化、軽量化が急速に進んでいる。その背景には、LSI の高集積化を可能にした微細加工技術の進歩がある。LSI の微細加工で鍵を握るのが半導体露光装置による回路パターン形成である。配線パターンの最小加工寸法は露光装置で使用される光源の波長に比例する。それゆえ、LSI の微細化は、高圧水銀ランプを使用したg線(436nm)やi線(365nm)から、レーザー光を使用した KrF(フッ化クリプトンエキシマレーザー:248nm)や ArF(フッ化アルゴンエキシマレーザー:193nm)へと、より波長の短い光源への転換とともに実現されてきた。

波長の短い光源への転換は、光学系の革新とともに、新たな半導体レジストの開発を要求する。2000年にITRSから発表された半導体技術ロードマップには、トランジスタの集積度が18ヶ月で2倍になるというムーアの法則に従って、2004年には、最小加工寸法²で90nmを実現することが描かれていた(図表1参照)。

図表1：半導体技術ロードマップ



(出所) ITRS web サイト “International Technology Roadmap for Semiconductors 2000 Update Overall Roadmap Technology Characteristics” (<http://www.itrs.net/Links/2000UpdateFinal/2kUdFinal.html>) (p.3)より筆者抜粋。これは、2000年における予想値である。

このレベルの微細化を実現するには ArF レーザを搭載した露光装置の実用化が必須であった。しかし実現にはレジスト材料がボトルネックとなっていた。レジスト材料には、光を透過すること(透明性)とエッチングの際にレジストによって形成されたパターンが壊れたり、極端に収縮したりしない

² DRAM のハーフピッチで定義される。Hp と表記される。

こと(エッチング耐性)の両立が求められる。しかし、従来のレジスト樹脂は、200nm 以下の波長の光を吸収してしまうという性質をもつため、波長が 193nm の ArF レーザに利用することができない。レジスト材料の革新がなければ LSI の微細化そのものが止まってしまう。これは業界にとっての極めて深刻な問題であった。レジスト材料の根本的革新が必要とされていた。

こうした状況の中、NEC の機能エレクトロニクス研究所内の有機機能材料研究部³(以下、有機材料研究部)は、1991 年、新たなレジスト用樹脂の開発に着手した。その後、約 10 年の歳月を費やして、1999 年、ArF レーザに対応した新たなレジスト用樹脂の開発に成功した。NEC が開発した樹脂は、2008 年時点で、世界で販売されている ArF レジスト材料の 80%以上に採用されていると推察されている(大河内賞受賞報告書 p.85)。

2. NEC におけるレジスト材料開発の背景

NEC は、1989 年に川崎の宮前区に機能エレクトロニクス研究所を設立した。その中の有機材料研究部では、半導体を含むエレクトロニクス関連の様々な材料研究が行われた。1989 年、事業部から有機材料研究部の部長として異動してきた溝口勝大は、NEC が先端のレジスト材料の研究を行っていないことに疑問をもち、新たにレジスト材料開発チームを立ち上げた。このチームには、1990 年に入社した中野嘉一郎、1991 年入社の前田勝美が参加し、その後、1992 年入社 of 岩佐繁之が加わった。実質的な開発活動は 1992 年にスタートした。

また溝口は、研究マネジメント担当の課長として、1991 年、長谷川悦雄を中途採用している。長谷川は、研究環境の整備、化学メーカーや学会での豊富な人脈を活かしたネットワーク作り、特許出願や特許交渉において大きな役割を果たした。さらに、一時期、レジスト評価技術の強化を目的として、中堅研究員の大藤武が超 LSI 開発本部⁴から異動してきた。この時期大藤は、レジスト開発のリーダーとして、半導体事業部の相模原事業所におけるレジスト評価の経験を活かしてレジストメーカーとの交渉を行い、有機機能材料研究部におけるレジスト評価技術を飛躍的に向上させた。

1990 年というと、NEC が世界の半導体市場で首位の座を維持していた時である(図表 2 参照)。首位の座を死守するには、材料メーカーや装置メーカーに対して、常に技術力をアピールする必要がある。そのためには、次世代技術、さらにその先の世代の技術開発を牽引しなければならない。NEC におけるレジスト材料の開発の背景には、こうした業界トップ企業としての事情があった。

³ 組織変更とともに実際の部署名は、有機機能材料研究部、有機材料研究部、先端材料 TG など何度か変更されているが、ここでは混乱をさけるために「有機材料研究部」と統一して表記することにする。

⁴ 機能エレクトロニクス研究所が本社レベルのコーポレート研究所であったのに対し、超 LSI 開発本部は NEC の半導体グループにおける開発研究所という位置づけであり、事業部レベルの研究所であった。超 LSI 開発本部の名称は、その後に ULSI デバイス開発研究所となるなど、何度か変更されている。

図表 2: 世界半導体メーカー売上高推移

	1981	1989	1995	2000	2001	2002
1	TI	NEC	Intel	Intel	Intel	Intel
2	Motorola	東芝	NEC	東芝	東芝	Samsung
3	NEC	日立製作所	東芝	NEC	STMicro	東芝
4	Pillips	Motorola	日立製作所	Samsung	Samsung	STMicro
5	日立製作所	TI	Motorola	TI	TI	TI
6	東芝	富士通	Samsung	STMicro	NEC	NEC
7	NS	三菱電機	TI	Motorola	Motorola	Infineon
8	Intel	Intel	富士通	日立製作所	日立製作所	Motorola
9	松下電子工業	松下電子	三菱電機	Infineon	Infineon	Phillips
10	FCI	Phillips	Hyundai	Micron	Phillips	日立製作所

(出所) 電子情報技術産業協会 IC ガイドブック編集委員会(2009)『IC ガイドブック よくわかる半導体』より筆者作成。

(注) NS: National Semiconductor(米), FCI: Fairchild Camera and Instrument(米), STMicro: STMicroelectronics(欧), Freescale Semiconductor(米 Motorola から分社), Hyundai: Hyundai Electronics (現 Hynix Semiconductor), Hynix: Hynix Semiconductor

当時は半導体の量産プロセスに主として i 線ステッパーが使われていた時期である。一方で、次世代技術としては波長 248nm の KrF ステッパーが有力ということで、業界で意見がほぼ一致しており、その実現に向けて、プロセスメーカー、装置メーカー、材料メーカーが共同で開発を進めていた。NEC の半導体事業部も、KrF ステッパーによる量産プロセスの確立に注力していた。

一方、KrF の先に来る技術としては ArF が候補としてはあがっていた。しかし ArF レーザ自体の実用化も含めて不確実な状況であり、各社ともプロセスや材料開発には未着手であった。KrF の量産化に集中していた NEC の半導体事業部には、当時、ArF プロセスの開発に割くことができる人員はいなかったし、レジスト材料メーカーにも二世先代の材料開発を行う余裕はなかった。

こうした状況の中で、事業部の研究所である超 LSI 開発本部は、有機材料研究部に ArF レジスト材料の研究を依頼することとなった⁵。有機材料研究部としても KrF レジスト材料に関しては、材料メーカーを含めて多くの企業が既に開発を進めていたので、先端技術力をアピールするという点では、まだ着手されていなかった ArF レジスト材料を狙うことが効果的であった。こうして超 LSI 開発本部からの委託研究として 1992 年、有機材料研究部の ArF レジスト材料の研究開発が始まった⁶。

開発は基本的に上述した 3 人からなる極めて小さなチームで行われた。1992 年から 2000 年ま

⁵当初半導体事業グループからは、KrF 向けレジスト材料開発テーマでの立上げ要請があった。しかし KrF レジスト開発は既に材料メーカーが着手しており、試作サンプルを事業部側に提供し始めている段階であった。そこで溝口は、コーポレート研究所が材料を一から開発するタイミングとしてはすでに遅すぎると判断し、次々世代の ArF レジスト開発を強く主張し、それが半導体事業グループに認められたという経緯がある。

⁶ 開発自体は 1991 年から始められていたが、正式なプロジェクトとして実質的な開発活動が始まったのは 1992 年であるため、ここでは 1992 年をスタート時点としている。以降の記述でも開発スタートは 1992 年としている。

での9年間にかかった開発工数は、延べ人数で25人(常時3人程度)、費やされた研究開発費用は、人件費も含めても5億円足らずであった。この5億円の内、事業部から委託研究費として受け入れた分が、1億5,000万円であった。

このような小さなチームであったこともあり、ArFレジストを事業として展開することが求められていたわけではなかった。あくまでも、半導体産業におけるNECのプレゼンスを高めることが主たる目的であり、開発チームには学会などで発表することを通じて、NECの技術力を外部にアピールすることが求められていた。この点に関して中野は以下のように述べている。

首位を死守するには、材料メーカーや装置メーカーに、俺ら(NECの半導体グループ)が引っ張っていくんだよという力を見せないと・・・、(メーカーに)逃げられちゃう。ちゃんとコラボレートしたいということで、・・・我々に研究開発の委託が来たというのがスタートです⁷。

さらに中野は次のようにも述べている。

材料としてのArF材料をアウトプットしてくれることを期待するよりか、分子構造的にレジストというものはこういうものだよという、NECトータルとして技術力をアップしてもらって、しかるべき時期に、その知識なり情報なりをベースに化学メーカーに対して指導的な立場というか、ある程度技術開発でリードできるような体制をとりたいというのが、そもそもその研究委託の発端だったと思うんですね⁸。

回路パターンの解像度を高めるためにはレジスト材料を構成する樹脂の化学分子構造を知ることが必要となる。しかし外部のレジストメーカーが材料の分子構造を公開することはない。半導体メーカーは、レジストの試作品を受け取って評価して、その評価結果をフィードバックするわけだが、その過程で材料の分子構造を解析することは禁止されている。したがって、解像度の向上にとって鍵となるレジスト材料の中身に関しては、全て材料メーカーに任せるしかない。半導体事業部にはこうした「丸投げ」状態に対する危機意識が常に存在していた。自社内で次世代のレジスト材料を開発して、分子構造レベルでの理解を得ることができれば、自社プロセスに最適化されたレジスト材料を早く得ることができるだろうし、また、レジスト材料メーカーに対する指導的な立場を維持することも期待できる。しかし、材料開発を全て事業部内部で行うことは経済的に難しい。有機材料研究部に研究委託にきた背景にはこうした事情もあった。

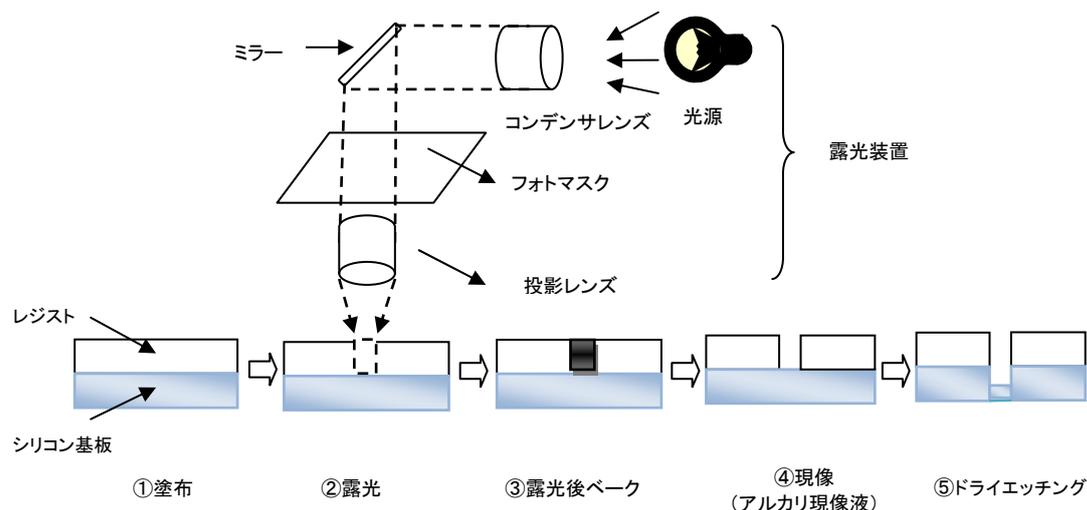
⁷ GCOE 大河内賞ケースプロジェクト第7回講演会「最先端LSI量産を可能にしたArFレジスト材料の開発」での中野氏の発言より。2009年7月31日、一橋大学イノベーション研究センターにて。

⁸ 筆者による中野氏に対するインタビューより。2009年9月4日、NECナノエレクトロニクス研究所(現在、グリーンイノベーション研究所)にて。

3. 半導体レジストの技術的概要と開発上の課題

図表 3 には光露光装置による LSI の回路パターン形成プロセスが示されている。

図表 3：縮小投影型露光装置（ステッパー）によるレジスト解像プロセス



(出所) GCOE 大河内賞ケースプロジェクト 第7回講演会「最先端 LSI 量産を可能にした ArF レジスト材料の開発」(2009 年 7 月 31 日実施) 講演会資料より筆者作成。

まず、回路を形成するシリコン基板上に均一にレジストが塗布される。次に、フォトマスクの回路パターンが、レジストが塗布されたシリコン基板上に縮小投影される。続く現像プロセスでは、アルカリ現像液によって、光があたった部分のレジストが除去され、基板上に回路パターンがあらわれる。最後に、プラズマガスによってそのパターン部分を削り取って(ドライエッチング処理という)、残るレジストを除去すれば、シリコン基板に回路パターンができあがる。

レジストは樹脂と感光剤から構成され、樹脂には次のような性能要件が求められる。第 1 に、露光段階で、光に対し高い透明性をもち、微細なパターンを高解像度で形成できること(高解像性)。第 2 に、エッチング段階において、プラズマガスに対し十分耐性があること(ドライエッチング耐性)。そして第 3 に、現像段階で、形成されたレジストパターンが基板より剥がれずにパターンがしっかり形成される(密着性)と同時に、光のあたった部分はアルカリ現像液に十分に溶解されることである(溶解性)。

問題はこれら 4 つの技術要件がお互いにトレードオフ関係にあるということだ。例えば、KrF プロセスで用いられてきたフェノール樹脂は、ArF プロセスにおいてドライエッチング耐性はすぐれるものの、透明性に欠けていた。この問題を解決するために NEC の開発チームは、脂環式炭化水素基(以下、脂環基)をもつ樹脂を開発して 1994 年に発表した。しかしそれはドライエッチング耐性に問題があった。一方、ドライエッチング耐性を高めるために脂環基を多くすると、強い疎水性のために、現像液に対する親和性が低下して、溶解性に問題が生じる。10 年に及ぶ ArF レジスト材料の開発は、こうした数々のトレードオフを 1 つ 1 つ解決していく地道な過程であった。

4. ArF レジスト材料の開発プロセス

4.1 透明性とドライエッチング耐性の両立

1990 年に立ち上がった「有機材料研究部」では、部長の溝口のもとに、新人で化学を専門とする中野と分子設計・合成を専門とする前田、岩佐、研究課長として長谷川が集まり、1992 年から ArF レジストの開発がスタートした。当面の目標は、2 年から 3 年のうちに 200nm を解像することであり、それに向けて材料の検討が進められた。

開発グループが最初に取り組まなければならなかった課題は、透明性とドライエッチング耐性の両立という問題であった。既述の通りレジストには、光に対して透明である、すなわち、光を吸収せず反応を深部にまでいたらせる機能と、ドライエッチング工程で表面が荒れない耐性とが必要とされる。ドライエッチング耐性を確保するために使われてきた従来の材料は、ArF に対して透明性をもたないため、使うことができなかった。

g 線(波長 436nm)、i 線(365nm)、KrF(248nm)用のレジストでは、ドライエッチング耐性を高めるため、芳香環と呼ばれる構造がポリマーに使われている。芳香環は炭素原子を骨格とする二重結合の構造であり、ドライエッチング耐性が非常に高い。だが芳香環は、200nm 以下の波長を吸収しやすいという特徴をもつ。そのため波長が 193nm の ArF の光源に対しては使うことができなかった。そこで透明性を確保しながらドライエッチング耐性を高める新規のポリマーが必要とされていた。

4.1.2 富士通によるアダマンチル基の発表

この問題に対する解決策を初めて示したのが、1992 年の富士通と富士通研究所による SPIE での発表である⁹。そこで富士通の技術者は、脂環基と呼ばれる構造が ArF レジスト材料として有効であるという発表を行った。

90 年前後、i 線から KrF 露光装置への転換が進もうとする頃、富士通の半導体事業部では、従来のノボラック樹脂では透明性が確保できないということで、短波長側で透明性をもち、なおかつエッチング耐性の優れた素材の探索を始めていた。

富士通の半導体事業部がレジスト開発に着手した背景には、材料や装置を含めて半導体事業の主導権を握りたいという思惑があったと考えられる。i 線の時代まで富士通を含めた日本の半導体メーカーはレジストを欧米のレジストメーカーに依存していた。こうした構図から脱却するには、日本の材料メーカーと協力して、新たなレジストを開発、生産する必要があるのだが、目先の事業に資源を集中するレジストメーカーには、次世代材料の開発まで行う余裕はない。そこで富士通自らがレジスト材料の開発を進める必要があった。こうした事情は NEC も富士通も同じであった。

90 年代前半、各社が KrF 用レジストの開発を進める中、富士通では様々な材料の探索が行われた。そのうちのひとつがアダマンチル基を含むレジスト材料であった。しかしこの材料では十分な性能を得ることができず、KrF 向けレジストはフェノール系ということで業界では決着した。しかし

⁹ Yuko Kaimoto, Koji Nozaki, Satoshi Takechi, and Naomichi Abe(1992) "Alicyclic polymer for ArF and KrF excimer resist based on chemical amplification." Proc. SPIE, Vol. 1672, 66-73.

っかく新しい材料を開発したのだから特許だけは出しておこうということで、90年にアダマンチルをもった紫外線用レジストの特許を国内で出願した。

KrF用レジストとしては実現しなかったものの、このアダマンチル基を含むレジスト材料は、ArFの波長に対しても透明をもっていた。そこで研究のターゲットをArFレジストへとシフトして、新たな材料の探索をすすめることになった。

開発の焦点はまずエッチング耐性をもつ材料の探索であった。市販の材料を含めて様々な材料をスクリーニングする中で、KrF用に採用されている芳香族と同じレベルのエッチング耐性をもつのは、炭化水素の環構造をもつ脂環族であることがわかった。その中でもアダマンチルは構造的に安定的であり様々なバリエーションをつくることのできるということから、結果的にアダマンチルをベースとしたアクリル樹脂を骨格とする構造に絞り込んだのが90年代はじめのことであり、その発表は1992年のSPIEで行われた。当時の開発の中心を担っていた富士通の武智敏は次のように述べている。

脂環構造のものが透明でエッチング耐性のあるものとして使えて、具体的には、アダマンチルをベースとした素材がArFにも使えるレジストが可能はずだと。露光装置とかはまだ全然間に合っていない時期だったので、透明性とエッチング耐性で、KrFですけどパターンも作ることができるので、..問題なく使えるはずだということになったのが92年ですね¹⁰。

ロードマップに沿ったArF露光装置の実現が危ぶまれていた中で、この富士通の発表は業界に大きな安堵感をもたらした。ニコンで露光装置開発全体を管理していた亀山雅臣は当時のことを次のように述べている。

これでいけると直感しました。すぐに、「ArFはこれで大丈夫だ」と、社内全体にアナウンスしました¹¹。

今から振り返ってみれば、亀山のこの直感は正しかったのであるが、当時の技術レベルは、まだArF用レジストの実用化にはほど遠い状況であった。92年の富士通の発表においても、一応KrFでパターン形成できてはいたものの、とても実用に耐えうるレベルのものではなかった。武智は次のように述べている。

(何かパターンができましたかという問いに対して)すっごい細かいパターンが。パターンは(発表の)最後にちょこっと出していただけなんで¹²。

¹⁰ 筆者による武智氏に対するインタビューより。2009年12月21日、富士通あきる野テクノロジーセンターにて。

¹¹ 筆者による亀山氏に対するインタビューより。2009年11月27日、日本半導体製造装置協会にて。

¹² 前掲、武智氏に対するインタビューより。

この段階では、脂環族が芳香族と同じくらいのエッチング耐性をもつということ、様々な検証プロセスによって特定したにすぎなかった。

ArF レジスト開発に先鞭をつけ、ArF の光源としての可能性を示したという点で、富士通の発表は確かに「エポックメイキング」なものであった。この発表の後、脂環基を基本構造とした ArF レジスト開発が、NEC を始め、松下電器、東芝などの LSI メーカーを中心に加速した。ただし、まだこの時点では可能性と方向性が示されたにすぎなかった。ArF 用レジスト材料の完成にはまだ数多くの課題が残されていた。

富士通の発表を受けて、NEC の研究者も、ArF レジスト材料の実現に向けてそうした課題の克服に取り組むことになった。

4.2 特許・学会での解像度の向上に向けた競争

富士通の発表以降、富士通、NEC、東芝、松下電器（その他としては、三菱電機、沖電気、海外だと IBM）などの LSI メーカーは、リソグラフィ研究の世界的な学会である SPIE（国際光工学会）を舞台に、開発競争を展開する。そこでの開発の中心は主に解像度の向上であった。解像度の目指すべき目標はロードマップによって明らかにされており、他社よりもいかに早く目標に到達できるのが競争の焦点になっていた。当時の学会の状況について中野は、次のように述べている。

学会で発表して、みんな同じようなところを目指しているわけだから、他社の発表、だいたい毎回同じようなメンバーで来ますから、あそこのチームには負けたくないとかというのは自然に出てきましたよね¹³。

各社の開発でも、他社との競争を意識した構造設計が行われていた。富士通の発表以後、脂環基をもとに開発が進められていたが、各社とも富士通が使っていた脂環基「アダマンチル」をそのまま使うのではなく、独自の脂環基の開発を行い、添加剤や感光剤なども変えていた。これは、特許の問題もあったが、開発者のプライドやライバル心も大きく影響していた。富士通の発表以降の各社の開発について、中野は次のように述べている。

むこうさんがこれでいくんだったら、じゃあ、うちらは絶対これは使わないぞという。それは、特許的に当たり前なんですけれども、各社さん全部違ったのは、そういう気運はそのころはあった¹⁴。

4.3 ドライエッチング耐性と現像液への溶解性の両立：機能統合型アプローチ

中野らの開発グループでは、富士通の発表以降、脂環基をもとにした材料設計が進められて

¹³ 前掲、中野氏に対するインタビューより。

¹⁴ 前掲、中野氏に対するインタビューより。

いた。1992年からは、分子設計・合成を専門とする岩佐もグループに加わり、開発活動が本格化した。検討と実験を重ねた結果、1994年、中野らは、当初の目標であった200nmを解像できるレジスト開発に成功し、SPIEで発表を行った¹⁵。

解像度200nmという当初の目標を達成できたものの、レジストが実用化されるためには、さらなる解像度の向上に加え、感度の向上、溶解性の向上、ドライエッチング耐性の向上といった様々な要求性能を満足させる必要があった。

こうした複数の性能を同時に向上させるために、当初NECが採用していたのは、異なる機能をもつモノマーを組み合わせるというアプローチであった。当時は他社も同様のアプローチをとっていた。これは、解像度の機能をもつモノマー、溶解性の機能をもつモノマー、ドライエッチング耐性をもつ脂環基を接ぎ木のようにつなげて重合し、樹脂に複数の性能を満たすという考え方である。

だがそれでもまだ、実験で使われていた当時の材料は、ドライエッチング耐性や現像液の濃度の問題で、実際の半導体製造現場では到底使えるものではなかった。

NECの開発チームは、これらの問題の中でも特にドライエッチング耐性の問題を気にしていた。中野らが相模原に実験にいくと「こんなのレジストじゃない」と突っ返されることもあった。学会や特許といった技術面では高い評価を受けていたものの、半導体部門からの評価は厳しいものであった。中野は半導体部門の反応について次のように語っている。

こういう組み合わせでレジストでというのは十分特許は取れるんですね。全然取れるので、…これをブラッシュアップすればいいんじゃないのという考えも我々にはあったんですけども、「こんなエッチング速度じゃもう来るな」みたいなことを半導体部門の人に何度も言われました¹⁶。

エッチング耐性の不足は、脂環基の含有割合が制限されていることに起因する。先に述べたが、レジストには溶解性、すなわち、光が当てられた部分が現像液に溶けやすくなる性質が必要となる。しかし、脂環基自体には露光前後で溶解性が変化するという機能をもっておらず、脂環基の含有割合を50%以上にすると、現像液に溶けなくなるという問題があった。そのため、ドライエッチング耐性にも制約が生まれ、i線（ノボラック樹脂）、KrFレジスト、脂環基を50%（最大量）含んだArFレジストのドライエッチング速度の比は、1対1.23対1.42とKrFレジストに比べて劣るものであった。NECの開発チームは、この差に非常に敏感であった。

半導体部門の厳しい反応を受け、開発グループはより現実的な条件の中で開発を進めていかなければならなくなった。自分たちの技術が優れていることを外に示す、つまり、特許や学会で他社よりも早く優れた成果を出すという点では、多少のドライエッチング耐性を無視してでも、微細化に向けて開発を進めていく方が手っ取り早い。実際、半導体部門から厳しい評価を受けたレジスト

¹⁵ Kaichiro Nakano, Katsumi Maeda, Shigeyuki Iwasa, Jun-ichi Yano, Yukio Ogura, and Etsuo Hasegawa (1994) “Transparent photoacid generator (ALS) for ArF excimer laser lithography and chemically amplified resist.” Proc. SPIE, Vol. 2195, 194-204.

¹⁶ 前掲、中野氏に対するインタビューより。

も、当時の学会では十分なドライエッチング耐性が確保できていると考えられていた。また、開発者にとっても、他社との微細化競争に負けたくないという思いははたらく。

しかし、レジスト研究は、半導体部門からの委託研究という位置づけであり、半年に一回の見直しがあるため、要求には応える必要がある。ただ、それだけではなく、実験などを通じて半導体部門と深い関係を持つ中で、半導体部門からの評価も研究の動機づけとして次第に重みをもつようになっていった。中野は、次のように語っている。

(半導体部門には)「実験としてはいいんだろうけれどもね」と言われたので、最初は学会発表をして、それが我々の任務だみたいな感じで、事実、論文もいっぱい出ますので、それでいいよなというのがあったんですけれども。やっぱり半導体部門内で(レジストを)評価する人に、ちょっと「うん」と言ってもらいたいなというのは、データを出すと意欲として出てきたなというのは¹⁷。

ドライエッチング耐性を高めるための検討を進めていく中で中野が行き着いたアイデアは、脂環基に複数の機能を統合させる「機能統合型」というアプローチであった。従来の ArF レジストでは、溶解性、感度など様々な機能を組み合わせるといったアプローチが使われてきた。これに対し、機能統合型のアプローチは、脂環基に様々な機能をもつ極性基を直接導入するというものであった。こうした共重合構造にすることで、脂環基の割合を 100%にまで高めることができる。これによって、ドライエッチング耐性を向上させることができるのではないかと中野は考えた。

1994 年、中野はこのアイデアをもとに、合成を専門とする前田、岩佐に「脂環基に何か溶ける官能基を付けられないのか」とはたらきかけた。これは、当時の一般的な合成専門家にとっては厳しい要求であった。脂環基に極性基を導入することで構造は複雑なものになる。また、極性基に脂環基を合わせる必要があることから、様々な種類の脂環基の開発が必要となる。いずれの問題にしても、多大な手間と時間がかかる面倒なものであった。

困難な要求であったが、すぐに前田は紙にペンを走らせた。新しいものを作りたいと考えていた前田にとっては、中野の要求は無理難題というよりも、むしろ挑戦しがいのある課題と映っていた。前田は、中野から要求を受けたときのことについて次のように述べている。

今もう世の中に存在するやつを効率よく作るとかというのに労力を使うよりも、世の中にないやつを作って、ちょっとあつと言わせたいというところがあって、・・・研究対象としては非常にやりたいなという¹⁸。

合成を専門的に行う前田と岩佐は、「機能統合型」のアプローチを集中的に検討し、実験を重

¹⁷ 前掲、中野氏に対するインタビューより。

¹⁸ 筆者による前田氏に対するインタビューより。2009 年 9 月 4 日、NEC ナノエレクトロニクス研究所(現在、グリーンイノベーション研究所)にて。

ね、数十種類の脂環基を開発した。そして、1995年には脂環基の共重合率を100%に高めたレジストの開発に成功する。その性能は、KrFと同じドライエッチング速度をもつものであった。同じ年に特許を出願した後、1996年にSPIEでの学会発表を行った。機能統合型というアプローチをとったのは、この時のNECの発表が初めてであった¹⁹。

4.4 密着性とパターンングの問題：脂環ラクトンの開発

実用化に向けていくつかの問題は解決されたものの、クリアされなければならない大きな課題が残されていた。半導体の製造工場ですべて使われている現像液の濃度では、パターンがうまく形成できないという問題である。従来のi線、KrFレジストでは、濃度2.38%のアルカリ水溶液が現像液として使われていたが、開発中のArFレジストにこの現像液を用いると、パターンがつぶれたり、剥がれたりしていた。工場ですべて使われている現像液はデファクトスタンダードとなっており、もしこの現像液を変えると、製造ラインの大幅な変更や工場の改修が必要とされる²⁰。そのため、既存の現像液の濃度に合わせてArFレジストを開発する必要があった。

NECの開発グループは始めからこの問題を認識していた。開発グループは当初から濃度2.38%の標準現像液を使用して実験を行っていた。現像液が入ったたらいの中に露光されたウエハーを入れて、数秒後に取り出し、SEM(走査型電子顕微鏡)でパターンを確認するという作業が材料や構造を変えて繰り返し行われた。しかし、最終的に確認できたのは、常に、一部がつぶれていたり、とれたりしたパターンであった。しかし、この問題に対する具体的な解決策は見いだされず、現像液を薄めることで実験、開発を進めざるをえなかった。ArFリソグラフィーの実現可能性を実証するには、現像液を薄めてでも実際に微細パターンが形成できることを内外に示す必要があったからである。実験で使われる現像液の濃度は2.38%の100分の1程度と実際の現像液とは大きくかけ離れたものであった。

パターンがうまく作れないのは、レジストの基板への密着性が欠けているためだと中野らは考えていた。密着性が低下する要因は、不溶性を確保するための保護基にあった。濃い現像液の中で不溶性を確保するためには、ターシャルブチルという保護基の割合を高める必要がある。しかし、この保護基の割合を高めると、密着性が落ちる傾向にあり、保護基の導入割合を抑えながら密着性

¹⁹ 脂環基の疎水性が現像液への溶解の点で問題となることは、富士通での1992年の発表時点で認識されていた。富士通ではこの問題に対処するために約3年の歳月を費やし、1995年のSPIEにおいて1つの解を提示した。問題解決にいたる過程はNECとほぼ同様であった。当初は、アダマンチル基以外の部分に溶解性の機能をもたせようとしたが、それでは限界があることが判明したため、脂環構造をもつ部分に直接反応性をもたせることにした。具体的には、脂環構造の部分を離脱して、溶解性をもつように切り替わるような構造を導入した。構造が切り替わるという点でNECの方法とは異なるものの、富士通の方法も一種の機能統合型といえるであろう。また、富士通では、1995年の時点で既に、4.4以下で記述する、標準現像液を使用した場合の密着性の問題も解決していた。解決方法も、ラクトンを導入するという点では、以下で説明するNECの方法と同様であった。このようにArFレジスト材料開発に伴うトレードオフ問題の解決という点では富士通がNECより一歩進んでいたと考えられるが、1995年の富士通の発表内容ではまだ、十分なエッチング耐性が確保されていなかったというのがNECの技術者達の判断であった。

²⁰ 現像液の濃度を変更すると工場の廃液工程を大きく変更しなければならない。また半導体製造プロセスでは異なる世代の装置が混在して使用されているため、もし新たな装置で使われる現像液の濃度を変えると、廃液工程の変更とともに、他の装置の現像液まで変更しなくてはならない。こうした大きな変更が予測されるため、これまでも、2.38%という現像液の濃度を前提とした開発が行われてきた。

を高める新たな改善が必要であった。

密着性を改善する上での大きな問題は、密着性を直接示す客観的な尺度が存在しないことであった。透明性、ドライエッチング耐性には、それぞれ透過率、ドライエッチング速度といった数字で性能を示すことができる。そのため、材料同士を客観的に比較して性能を評価することができ、有効な材料や組み合わせを絞り込むことができていた。また、数値を出すことにより、理論面からの材料の絞り込みも可能になる。これに対し、密着性の評価は、SEM で目視してつぶれ具合を判断するという主観に頼ったものであった。材料同士を比較し、効率的に有効な材料を見つけ出すためには、密着性を測る何か客観的な尺度が必要であった。

そこで、開発チームは密着性と関連が深い尺度を探索した。様々なパラメータをした結果、誘電率という係数が密着性と深い関係にあることがわかった。前田は、誘電率の非常に高い「ラクトン」という構造に注目した。ラクトンを導入することにより、保護基を増やさなくても、密着性を高めることができるようになった。

ラクトンを導入したことで、2000年には、2.38%の現像液でも120nmを解像することに成功する。こうして完成したNECのレジストは、解像性だけでなく、ドライエッチング耐性、透明性、密着性などの面で実用性に優れるものであった。また、後に量産性に優れていることもわかった。技術を材料メーカーなどにライセンスしたため、NECでのArFレジスト開発は2000年に終結する。だがその後、ライセンス先で量産・販売が進められ、NECの技術をもとにした材料は世界のLSIメーカーに幅広く使われることになっていった。

5. 事業化プロセスとその成果

5.1 技術的成果

NECの開発チームによるArFレジスト材料の開発は2000年にほぼ終了し、技術成果は事業部側に移管された。NECの半導体事業部は、2001年にArFプロセスを使ったデバイスの試作に成功したことを発表している²¹。

主な開発が行われた期間、開発チームはほぼ毎年、SPIEでの発表を行った。以下の図表4にはArF、こうした発表のリストが示されている。こうした活動は、NECの技術力を装置メーカーや材料メーカーにアピールするという当初の目的とともに、スポンサーである事業部側に対する正当性のアピールでもあった。中野は次のように述べている。

だからある意味、我々は世間に対してのアピールだけど、事業部側に対してもSPIEでちゃんと発表できるようになりましたという、・・・内向きのアピールでもあったんですね²²。

²¹ ただし、この試作にNECが開発したレジスト材料がどのように使われているのかは不明。

²² 前掲、中野氏に対するインタビューより。

図表 4 : SPIE における ArF レジスト関連の発表

発表年度	発表内容
1994	Kaichiro Nakano, Katsumi Maeda, Shigeyuki Iwasa, Jun-ichi Yano, Yukio Ogura, and Etsuo Hasegawa. 'Transparent photopacid generator (ALS) for ArF excimer laser lithography and chemical amplified resist'. Proc.SPIE, vol.2195, pp.194-204. (28Feb.1994).
1995	Katsumi Maeda, Takeshi Ohfuji, Naoki Aizaki, and Etsuo Hasegawa. 'High-resolution surface imaging process using difunctional silylating reagent B(DMA)MS for ArF excimer laser lithography'. Proc.SPIE, Vol.2438, pp.465-473 (22Feb.1995). Kaichiro Nakano, Katsumi Maeda, Shigeyuki Iwasa, Takeshi Ohfuji, and Etsuo Hasegawa, 'Positive chemically amplified resist for ArF excimer laser lithography composed of novel transparent photoacid generator and alicyclic terpolymer'. Proc.SPIE, Vol.2438, pp.4 Jun Ushioda, Yuko Seki, Hiroyoshi Tanabe, Yukio Ogura, Katsumi Maeda, and Takeshi Ohfuji. 'Sub0.1 μm ArF excimer laser lithography with alternating phase-shifting masks'. Proc.SPIE, Vol.2512, pp.367-371 (20Apr.1995).
1996	Katsumi Maeda, Kaichiro Nakano, Takeshi Ohfuji, and Etsuo Hasegawa, 'Novel alkaline-soluble alicyclic polymer poly(TCDMACOOH) for ArF chemically amplified positive resist'. Proc.SPIE, Vol.2724, pp.377-385 (11Mar.1996). Takeshi Ohfuji, Katsumi Maeda, Kaichiro Nakano, and Etsuo Hasegawa 'Dissolution behavior of alicyclic polymers designed for ArF excimer laser lithography'. Proc.SPIE, Vol.2724, pp.386-398 (11Mar.1996).
1997	Katsumi Maeda, Kaichiro Nakano, Shigeyuki Iwasa, and Etsuo Hasegawa, 'Function-integrated alicyclic polymer for ArF chemically amplified resist'. Proc.SPIE, Vol.3049, pp.55-64 (10 Mar.1997). Shigeyuki Iwasa, Kaichiro Nakano, Katsumi Maeda, and Etsuo Hasegawa, 'Effect of polymer structure on dissolution-rate characteristics in carboxylated alicyclic polymers for 193-nm lithography'. Proc.SPIE, Vol.3049, pp.126-134 (10Mar.1997). Yuko Seki, Jun Ushioda, Takashi Saito, Katsumi Maeda, Kaichiro Nakano, Shigeyuki Iwasa, Takeshi Ohfuji, Hiroshi Tanabe, 'ArF excimer-laser exposure durability of chromium-fluoride-attenuated phase-shift masks'. Proc.SPIE, Vol.3096, pp.286-293 (28 July.1997).
1998	Kaichiro Nakano, Shigeyuki Iwasa, Katsumi Maeda, and Etsuo Hasegawa, 'Adhesion characteristics of alicyclic polymers for use in ArF excimer laser lithography'. Proc.SPIE, Vol.3333, pp.43-52 (23 Feb.1998). Shigeyuki Iwasa, Kaichiro Nakano, Katsumi Maeda, and Etsuo Hasegawa, 'Novel negative photoresist based on polar alicyclic polymers for ArF excimer laser lithography'. Proc.SPIE, Vol.3333, pp.417-424 (23Feb.1998).

(出所) SPIE Digital Library (<http://www.spiedigitallibrary.org/>) における検索結果より筆者作成。

こうした学会発表とともに、開発チームは継続的に特許出願を行い、権利の内部化に努めた。詳細は不明であるが、NEC の開発成果は、その後、複数のレジストメーカーにライセンス供与され、ArF による微細加工の実現に貢献したと推察される。そうした貢献が認められて、大河内賞以外にも、以下で示されるような数々の賞を受賞することとなった(図表 5 参照)。

図表 5 : NEC による脂環ラク톤樹脂の実用化の受賞歴

2006 年	平成 18 年度 関東地方発明表彰神奈川県知事賞
2007 年	平成 19 年度 全国発明表彰日本経済団体連合会会長発明賞
	日本化学会化学技術賞 第 40 回 市村産業賞功績賞
2009 年	第 55 回 大河内賞技術賞
	平成 21 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(開発部門)

5.2 事業化

NEC には、当初から、自らレジスト材料を生産・販売する意図はなかった。既述のように、NEC が自社でレジスト材料開発を行った主な理由は、ArF 露光の早期実現に貢献することによって業界に対して技術力を示すこと、そして材料構造に関する知見を得ることによってレジストメーカーへの依存体質から脱却することであった。

それゆえ、本開発の投資は、基本的に材料メーカーへのライセンスという形で回収されるという形になっている。NEC のチームが開発した樹脂が、現在の ArF レジスト材料のどの部分に採用されているのかは不明であるが、販売されている約 80% の ArF 材料に NEC の開発成果が何らかの形で使用されているといわれている。

もちろん社内には、この先進的な材料を囲い込んで、自社の半導体事業の競争力を高めようという考え方もなかったわけではない。しかし、一般に半導体メーカーは、競合他社が保有するレジスト材料を購入しようとは思わない。そうであれば、レジスト材料メーカーもそうした「紐付き」の材料を採用しようとは思わないであろう。それゆえ、NEC は開発したレジスト材料を広くレジストメーカーに公開して、業界全体で採用されるように試みてきた。この点では富士通も同様である。

材料メーカーへのライセンス供与では、樹脂の化学構造式や評価データが記述されている書類を提示するだけでなく、有機機能材料部の研究員が、学会発表されていない情報の開示やサンプルの提供を通じて、書類だけでは伝わらないノウハウの移転につとめた。

半導体メーカーによる、レジスト材料の開発は、鍵技術を自社が掌握することで競争を有利に戦おうとするよりは、半導体の微細化スピードを鈍らせないように、業界の進歩に貢献するという面が強かったといえる。NEC、富士通、IBM、東芝といった半導体メーカーが主導した ArF レジストの開発では、各社とも学会において、常に構造式を含めて公開していたのは、そうした目的ゆえである。

6. おわりに: NEC による ArF レジスト材料開発の特徴

NEC が ArF 用レジスト材料の開発を始めた時、有機材料研究部内にはレジスト材料の開発経験者は一人もいなかった。開発チームのメンバーはたったの3人。人件費を含めた予算も10年間でおおよそ5億円にすぎなかった。このような制約にも関わらず、開発チームは、単なる研究の枠を超えて、実用に耐えうるレジスト材料を他社に先駆けて開発することができた。こうした成功の背後には、事業部との密接な交流を含めた社内資源の有効な活用があった。

開発チームにとって幸運であったのは、半導体事業部に利用可能な試作装置が存在していたことであった。ArF レジスト材料の開発を始めた頃はちょうど、KrF 露光装置の量産立ち上げが行われていたころであって、半導体事業部には試作用にニコンやキヤノンの露光装置が設置されていた。レジスト開発チームはこれらの露光装置を活用して、試作途中の樹脂の評価を行うことができた。こうしたレジスト用樹脂の評価は、半導体事業部内にあった評価装置に留まらず、半導体事業部の協力のもと他の事業部にある評価装置で行われることもあった。事業部側は非常に協力的で

あり、実験結果に対するフィードバックを実験実施後 10–20 分で提示してくれたこともあったという。

また、それら半導体事業部側が保有する露光装置を使って、外部のレジストメーカーがレジスト材料の評価を行っていたため、露光装置のみならず樹脂の評価方法に関する知識を事業部の技術者から得ることもできた。さらに半導体事業部側には、複数の技術世代をまたがって LSI の製造プロセス開発にとりくんできた多くの技術者が存在していた。

彼らからは論文を読むだけではわからない現場に根付いた技術的内容や評価方法に関して多くを学ぶことができた。こうした半導体事業部との協力関係に関して中野は次のように述べている。

・・・リソグラフィーの世の中の情報をいち早く知ることができますね。それは、半導体開発部隊はいち早く情報が入ってくるわけですし、あるいはコンソーシアムなりロードマップを作るところに関わっているわけですからこういう流れだと、トレンドはもういち早く情報は教えてもらえるというところですね。後、使わせてもらえるというか、評価をしてもらえるというか、そこら辺は非常に大きいところですね。要するに(半導体露光装置がある)クリンルームの中に入って、ずっとラインの設備があるわけでそこで評価してもらおうというのは、わりと結構大変なことなんです。・・・(クリンルームに)ちょっと入れて評価してもらおうとか、我々もそばに行ってみていたりとか、あるいは実際にオペレートをして良いよ、ということで時間を割り振ってもらったりとか、そういうことは材料メーカーさんには絶対やらせないことですから、そういう意味ではまったく違っていましたね²³。

事業部側が半導体の試作ラインの利用を許可したのには、以前から築かれていた良好な人間関係も関わっていたと考えられる。中野は、1990 年に入社した半年後に、超 LSI 開発本部に所属を移して半年の実習を受けている。こうした実習は、「現場を知らなければ事業につながる研究はできない」という溝口の強い思いから始まったものだった。さらに前田と岩佐も、それぞれ入社 2 年後に相模原事業所で 1 年間の業務実習を行った。そこで、前田と岩佐は合成以外の技術開発も経験することになった。特に岩佐は DRAM のエンジニアリングサンプルのロット投入における三交代勤務まで経験している。これらの活動を通じて形成された人脈が、事業部側との協力体制を維持していた。

ともすれば学会発表にむけたチャンピオンデータの獲得に終始してしまいがちな研究所の研究員が実用性のある材料開発に成功できたのには、常に事業部側と接し、事業部側からの評価フィードバックを受けていたからであったと思われる。エッチング耐性不足や標準現像液を使用したときの密着性の不足の問題は、学会での微細化競争を行っている研究所の研究員からすれば必ずしも優先順位の高い課題ではなかったかもしれない。しかし半導体製造をおこなう現場からすればこれらは絶対に譲れない点であった。こうした現場における評価基準を獲得できたことが、NEC におけるレジスト開発の方向性に大きな影響を与えていた。

また、研究費の 30%程度を事業部に負担してもらおうという委託研究であったことも、実用性の高

²³ 前掲、中野氏に対するインタビューより。

い成果を短期間で出すように、開発チームを動機付けていたようだ。事業部からの委託であるため、開発のマイルストーンが決められ、定期的に成果報告することが求められた。NEC の技術力をアピールするために、1990 年から3 年をひとくくりとして掲げた目標を達成するという明確な計画が設定されていた。

開発チームが毎年のように学会報告していたのは、研究者としての当然の活動であったと同時に、事業部を含む社内に対する成果アピールでもあった。開発資金を受けている以上、開発を続ける正当性を確保しなければならない。毎年進捗を示すことはそうした正当性の確立に貢献していたであろう。開発チームが積極的に特許申請を行う、数々の賞に応募したのにも、同じ理由が関係していたと思われる。

長期的かつ先進的な研究を行うことが、通常、企業のコーポレート研究所に求められるミッションである。しかしその一方で研究所の成果が事業成果につながらないという批判も後を絶たない。そうした中、コーポレート研究所に、開発の当初から市場性や採算性を求めるような動きもある。しかし研究者に事業化活動をさせることでは問題は解決しない。重要なことは企業として、基礎的な研究の蓄積を進めながら、その成果を事業へとつなげる「橋渡し」を促進することである。NEC の ArF レジスト材料の開発では、研究所と事業部の協力体制が、こうした橋渡しを可能にしていたようだ。

参考資料

書籍・論文

電子情報技術産業協会 IC ガイドブック編集委員会 (2009)『IC ガイドブック よくわかる半導体』日経 BP 企画.

Kaichiro Nakano, Katsumi Maeda, Shigeyuki Iwasa, Jun-ichi Yano, Yukio Ogura, and Etsuo Hasegawa (1994) “Transparent photoacid generator (ALS) for ArF excimer laser lithography and chemically amplified resist.” *Proc. SPIE*, Vol. 2195, 194-204.

Yuko Kaimoto, Koji Nozaki, Satoshi Takechi, and Naomichi Abe(1992) “Alicyclic polymer for ArF and KrF excimer resist based on chemical amplification.” *Proc. SPIE*, Vol. 1672, 66-73.

ウェブサイト

ITRS 2000Update <http://www.itrs.net/Links/2000UpdateFinal/2kUdFinal.html>

SPIE Digital Library <http://www.spiedigitallibrary.org/>

IIIR ケース・スタディ 一覧表／2004-2010

NO.	著 者	タ イ ト ル	発行年月
CASE#04-01	坂本雅明	「東芝のニッケル水素二次電池開発」	2003年2月
CASE#04-02	高梨千賀子	「富士電機リテイルシステムズ(1): 自動販売機—自動販売機業界での成功要因」	2004年3月
CASE#04-03	高梨千賀子	「富士電機リテイルシステムズ(2): 自動販売機—新たなる課題への挑戦」	2004年3月
CASE#04-04	高梨千賀子	「富士電機リテイルシステムズ(3): 自動販売機—飲料自販機ビジネスの実態」	2004年3月
CASE#04-05	伊東幸子 青島矢一	「ハウス食品: 玉葱催涙因子合成酵素の発見と研究成果の事業化」	2004年3月
CASE#04-06	青島矢一	「オリンパス光学工業: デジタルカメラの事業化プロセスと業績V字回復への改革」	2004年3月
CASE#04-07	堀川裕司	「東レ・ダウコーニング・シリコン: 半導体パッケージング用フィルム状シリコン接着剤の開発」	2004年3月
CASE#04-08	田路則子	「日本開閉器工業: モノづくりから市場創造へ「インテリジェントスイッチ」」	2004年3月
CASE#04-09	高永才	「京セラ: 温度補償水晶発振器市場における競争優位」	2004年3月
CASE#04-10	坂本雅明	「二次電池業界: 有望市場をめぐる三洋、松下、東芝、ソニーの争い」	2004年3月
CASE#04-11	三木朋乃	「前田建設工業: バルコニー手摺一体型ソーラー利用集合住宅換気空調システムの商品化」	2004年3月
CASE#04-12	伊諒重 武石彰	「東洋製罐: タルク缶の開発」	2004年3月
CASE#04-13	藤原雅俊 武石彰	「花王: 酵素入りコンパクト洗剤「アタック」の開発」	2004年10月
CASE#04-14	軽部大 井森美穂	「オリンパス: 超音波内視鏡の構想・開発・事業化」	2004年10月
CASE#04-15	軽部大 小林敦	「三菱電機: ポキポキモータ 新型鉄心構造と高速高密度巻線による高性能モーター製造法の開発」	2004年11月

CASE#05-01	青島矢一 宮本圭介	「テルモ(1): 組織風土の改革プロセス」	2005年2月
CASE#05-02	青島矢一 宮本圭介	「テルモ(2): カテーテル事業の躍進と今後の課題」	2005年2月
CASE#05-03	青島矢一 河西壮夫	「東レ(1): 東レ炭素繊維複合材料“トレカ”の技術開発」	2005年2月
CASE#05-04	青島矢一 河西壮夫	「東レ(2): 東レ炭素繊維複合材料“トレカ”の事業戦略」	2005年2月
CASE#05-05	兒玉公一郎	「ヤマハ(1): 電子音源に関する技術蓄積」	2005年2月
CASE#05-06	兒玉公一郎	「ヤマハ(2): 携帯電話着信メロディ・ビジネスの技術開発、ビジネスモデル構築」	2005年2月
CASE#05-07	坂本雅明	「二次電池業界(改訂): 技術変革期における新規企業と既存企業の攻防」	2005年2月
CASE#05-08	高永才	「京セラ(改訂): 温度補償水晶発振器市場における競争優位」	2005年2月
CASE#05-10	坂本雅明	「東北パイオニア: 有機ELの開発と事業化」	2005年3月
CASE#05-11	名藤大樹	「ハイビジョンプラズマディスプレイの実用化 プラズマディスプレイ開発協議会の活動を中心に」	2005年7月
CASE#05-12	武石彰 金山維史 水野達哉	「セイコーエプソン: 自動巻きクォーツ・ウォッチの開発」	2005年7月
CASE#05-13	北澤謙 井上匡史 青島矢一	「トレセンティテクノロジーズによる新半導体生産システムの開発 —300mm ウェハ対応新半導体生産システムの開発と実用化—」	2005年10月
CASE#06-01	武石彰 高永才 古川健一 神津英明	「松下電子工業・電子総合研究所: 移動体通信端末用 GaAs パワーモジュールの開発」	2006年3月
CASE#06-02	平野創 軽部大	「川崎製鉄・川鉄マシナリー・山九: 革新的な大型高炉改修技術による超短期改修の実現 大ブロックリング工法の開発」	2006年8月

CASE#07-01	武石彰 宮原諄二 三木朋乃	「富士写真フイルム： デジタル式 X 線画像診断システムの開発」	2007 年 7 月
CASE#07-02	青島矢一 鈴木修	「ソニー： フェリカ(A)：事業の立ち上げと技術課題の克服」	2007 年 7 月
CASE#07-03	青島矢一 鈴木修	「ソニー： フェリカ(B)：事業モデルの開発」	2007 年 7 月
CASE#07-04	武石彰 伊藤誠悟	「東芝： 自動車エンジン制御用マイコンの開発」	2007 年 8 月
CASE#07-05	青島矢一 朱晋偉 吳淑儀	「無錫小天鵝株式会社： 中国家電企業の成長と落とし穴」	2007 年 8 月
CASE#07-06	青島矢一	「日立製作所： LSI オンチップ配線直接形成システムの開発」	2007 年 9 月
CASE#07-07	坂本雅明	「NEC： 大容量 DRAM 用 HSG-Si キャパシタの開発と実用化」	2007 年 9 月
CASE#08-01	小阪玄次郎 武石彰	「TDK： 積層セラミックコンデンサの開発」	2008 年 1 月
CASE#08-02	福島英史	「東京電力・日本ガイシ： 電力貯蔵用ナトリウム—硫黄電池の開発と事業化」	2008 年 3 月
CASE#08-03	青島矢一 北村真琴	「セイコーエプソン： 高精細インクジェット・プリンタの開発」	2008 年 5 月
CASE#08-04	高梨千賀子 武石彰 神津英明	「NEC： 砒化ガリウム電界効果トランジスタの開発」	2008 年 9 月
CASE#08-05	小阪玄次郎 武石彰	「伊勢電子工業： 蛍光表示管の開発・事業化」	2008 年 9 月
CASE#09-02	青島矢一 大倉健	「荏原製作所： 内部循環型流動層技術の開発」	2009 年 6 月

CASE#09-03	藤原雅俊 積田淳史	「木村鑄造所： IT を基軸とした革新的フルモールド鑄造システムの開発」	2009 年 7 月
CASE#10-01	清水洋 工藤悟志	「東芝： 0.6 μ m 帯可視光半導体レーザの開発」	2010 年 1 月
CASE#10-02	山口裕之	「東レ： 非感光ポリイミド法に基づくカラーフィルターの事業化と事業転換」	2010 年 3 月
CASE#10-03	三木朋乃 積田淳史 青島矢一	「NHK 放送技術研究所・NHK エンジニアリングサービス・日本ビクタ 株式会社： 話速変換技術を搭載したラジオ・テレビの開発」	2010 年 4 月
CASE#10-04	青島矢一 高永才 久保田達也	「NEC： 最先端 LSI 量産を可能にした ArF レジスト材料の開発」	2010 年 5 月