

# テラビット磁気記録媒体を実現する新しいナノ加工技術

New Nanopatterning Technique for High-Density Magnetic Recording Media

平岡 俊郎  
HIRAOKA Toshiro

浅川 鋼児  
ASAKAWA Koji

喜々津 哲  
KIKITSU Akira

テラビット級の高密度磁気記録媒体を実現するための、新しいナノ加工技術を開発した。ポリマー材料から規則的なナノ構造を自然発生的に生成させる技術である。ポリマー材料の分子設計により、ナノ構造の形態とサイズを制御できる。半導体の微細加工で一般的に用いられる、光や電子線を使ったリソグラフィー技術と比べて、大幅な低コスト化が可能である。数 nm から数十 nm のナノ加工技術として、幅広い応用が期待できる。

Toshiba has developed a new nanopatterning technique to obtain superfine patterns for high-density magnetic recording media. Self-assembling nanopatterns of polymers were generated and then transferred to substrates using the reactive-ion etching (RIE) method. The sizes and structures of the nanopatterns can be controlled by controlling the molecular structures of the polymers. This process is potentially inexpensive compared with the conventional lithography processes.

## 1 まえがき

CPUの高速化により、情報機器で扱われるデータ容量が急速に増大しており、それに伴って磁気記録媒体の大容量化が求められている。2005年から10年には、一平方インチ当たり数百ギガビットから1テラ( $10^{12}$ )ビットという大容量の高密度メモリを低コストで供給することが必要となる。1平方インチ当たり1テラビット以上といった高い記録密度を実現するには、磁性体を小さいパターン群に加工して、そのパターン一つに1ビットの記録をする、いわゆるパターンド媒体を用いる方式が有力視されている。こうした記録方式を実現するには、数 nm から数十 nm で大きさのそろった磁性体パターンを、ディスク全面に規則正しく高密度で形成するナノ加工技術が必要となる。

ところが、従来の半導体微細加工で用いられてきた光や電子線を用いたリソグラフィー技術では、コストが非常に高く現実的ではない。テラビット級の高密度磁気記録媒体を実現するには、高感度な磁気ヘッドの開発とともに、磁性体のナノ構造を低コストで形成できるナノ加工技術の開発が大きなかぎとなっている。

ナノ構造を低コストで作製するナノ加工技術のアプローチの一つとして、分子の自己組織化を活用する方法が考えられる。自己組織化とは、物質が本来持っている自然の力を利用して、規則的なナノ構造を自然に発生させる方法である。自己組織化によって発生したナノ構造は、そのまま用いてもよいし、発生したナノ構造を鋳型として更に他の材料をナノ加工してもよい。自己組織化を利用したナノ加工の最初の試みとして、1982年にH. W. Deckmanらが基板上に敷き詰めた微細なビーズをエッチングマスクとして用いる手法を

Natural lithography<sup>(1)</sup>として提案した。その後も様々な材料の自己組織化を利用したナノ加工技術の提案がなされている。自己組織化を利用した手法は、人為的で複雑なプロセスを必要とせず、自然の力を利用してナノ構造を形成するため、大幅な低コスト化が期待できる。われわれは精密に分子設計したブロック共重合体という高分子(ポリマー)材料の自己組織化に注目し、これを利用したナノ加工技術を開発した。この技術は数 nm ~ 数百 nm のナノパターンを低コストで作製することが可能であり、テラビット級の高密度磁気記録媒体への適用を目指して開発を進めている。

## 2 ブロック共重合体の自己組織化

### 2.1 ブロック共重合体とマイクロ相分離構造

われわれが開発したナノ加工技術は、ブロック共重合体の自己組織化を利用する。ブロック共重合体とはポリマー材料の一種である。通常、ポリマーは鎖のように細長い分子だが、ブロック共重合体とは2種類以上の異なるポリマー分子が結合した複合ポリマーである。今回、われわれは図1

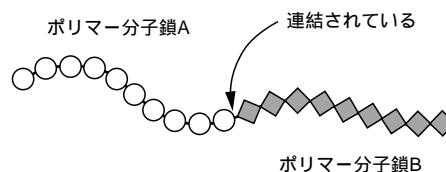


図1 . ブロック共重合体の構造 2種のポリマー分子鎖が連結されている。

Structure of block copolymer

のように2種類のポリマー分子鎖から成るブロック共重合体を用いた。

ブロック共重合体を構成する二つのポリマー分子鎖は、それぞれ水と油のようにはじく性質があり、お互いに分離しようとする。もし二つのポリマーを単に混ぜただけであれば、水と油のように分離してしまう。しかし、ブロック共重合体は、二つのポリマー分子鎖が分子レベルで互いに結合しているため、巨視的には分離できない。その結果、ポリマー分子と同レベルの大きさ、すなわち数nm～数百nm程度のナノサイズに相分離する。この相分離はマイクロ相分離と呼ばれ、自己組織化によって発生するナノ構造である。マイクロ相分離によって生じるドメインの大きさは、ポリマー分子鎖の長さ(分子量)で決まる。ポリマー分子鎖が短いとドメインは小さく、長いと大きくなる。また、二つのポリマー分子鎖の長さの比を変化させることによって、図2のようにドット状(海島)構造から円柱状(シリンダ)構造へ、更には三次元網目状(共連続)構造、そして二つの相が平面状に相互に積層した層状(ラメラ)構造へと変化させることができる。つまりブロック共重合体を構成する二つのポリマー分子鎖の長さ、及び長さの比を制御することによって、様々な形態及び大きさのナノ構造を自在に作ることが可能となる。まさにブロック共重合体は、あらかじめ分子上にナノ構造の設計図を持っている材料ということができる。ブロック共重合体はリビング重合法と呼ばれる合成法により合成する。リビング重合法を用いることによって、所望のナノ構造に対応した長さ及び長さの比(これが設計図に相当する)を持ったブロック共重合体を合成することができる。

## 2.2 ミクロ相分離構造の形成例

ブロック共重合体の自己組織化によって形成されたマイクロ相分離構造の例を図3に示す。例えば、ポリマー分子鎖の長さの比を変化させることによって、ドット状からシリンダ状へと変化させることができる。また、図4のように同じドット

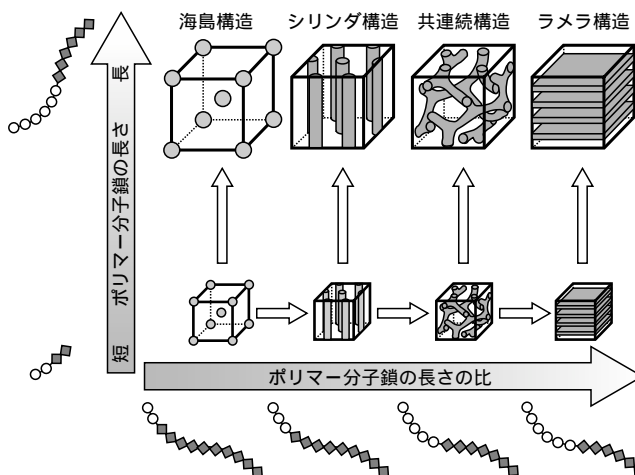


図2. ブロック共重合体から生成されるナノ構造。ポリマー分子鎖の長さ、長さの比を変化させることにより、様々なナノ構造を生成させることができる。

Self-assembled nanostructures from block copolymers

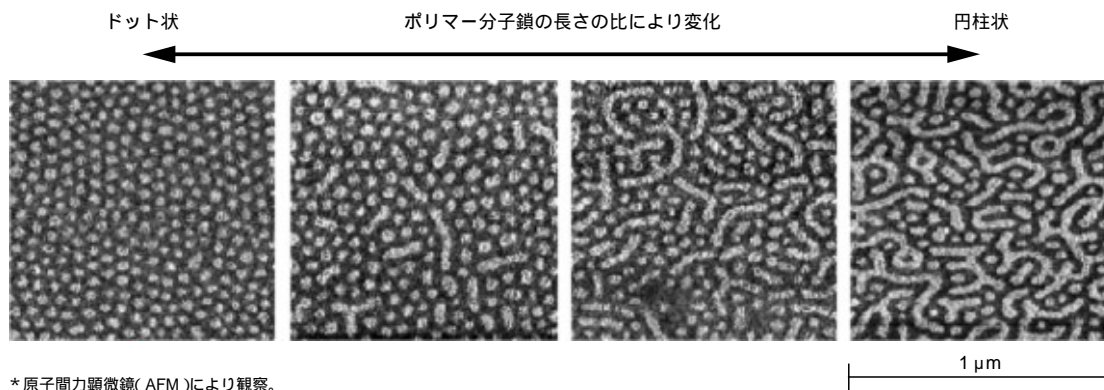
状パターンでもポリマー分子鎖の長さを変化させることによって、ドットの直径を変化させることができる。

また、図5のように層状や三次元網目状の構造を形成することも可能である。

## 3 ミクロ相分離構造を利用したナノ加工

### 3.1 ナノパターニング技術

ブロック共重合体の自己組織化によって形成されたナノ構造を鋳型として、リアクティブエッチングにより基板表面をナノ加工するナノパターニング技術を開発した。ナノパターニング技術のプロセスフローを図6に示す。まずナノ加工しようとする基板の表面にブロック共重合体の薄膜を形成する。次に、ブロック共重合体が軟化してゴム状態に変化する温度



\* 原子間力顕微鏡(AFM)により観察。

図3. ブロック共重合体から生成したマイクロ相分離構造の例。ポリマー分子鎖の長さの比を変化させることによって、ナノ構造が変化する。Atomic force microscope (AFM) images of microphase separations of block copolymers

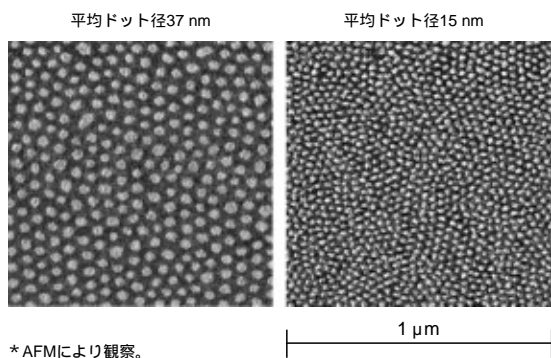


図4．ポリマー分子構造の制御によりドット径を変化させた例  
 ポリマー分子鎖の長さを変えることによって、ドット径を変化させた  
 ミクロ相分離構造の例である。  
 AFM images of dot patterns

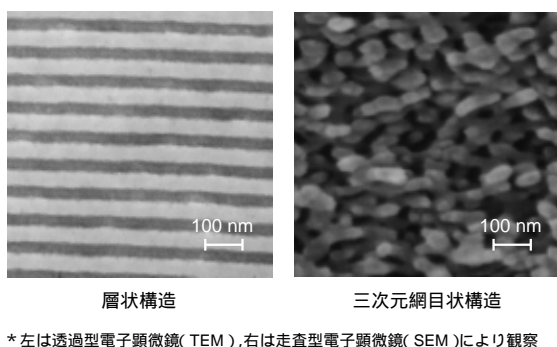


図5．層状構造と三次元網目状構造 ポリマー分子鎖の長さの比を  
 変化させることにより、層状(ラメラ)構造や三次元網目状(共連続)構造  
 を形成することもできる。  
 Lamella structure (left) and bicontinuous structure (right)

(ガラス転移点温度)以上に加熱する。加熱により自己組織化が起こり、ミクロ相分離構造(図6ではドット状パターン)が形成される。ミクロ相分離構造を形成した後に、ドットだけを選択的にドライエッチングにより除去して、多孔質化する。この多孔質化したポリマー膜をエッチングマスクとして、更に下地の基板をドライエッチングする。すると、ドットが除去されてきた穴の部分の基板表面が削られ、ミクロ相分離構

造が基板に転写される。その結果、ミクロ相分離構造のドットとほぼ同じ大きさの多数のナノホールを基板上に形成することができる。これとは逆に、ミクロ相分離構造のドット以外の部分を除去して、残ったドットをエッチングマスクとすることもできる。この場合には、ドットとほぼ同じ大きさのナノ突起を多数基板上に形成することができる。

以上のように、この方法によれば、加熱してドライエッチングするだけという、非常に簡単なプロセスにより基板表面をナノ加工することが可能である。

### 3.2 ブロック共重合体の分子設計

ミクロ相分離したブロック共重合体の膜をエッチングマスクとして利用するには、ドット部分あるいはドット以外の地の部分のいずれか一方を選択的に除去する必要がある。すなわち、ドットあるいはそれ以外の部分を形成するいずれか一方のポリマー鎖はドライエッチングされやすく、逆に、もう一方のポリマー鎖はドライエッチングされにくい性質を持っている必要がある。

ポリマーの分子構造とエッチング速度との間には密接な関係があり、適切なポリマーの分子構造を選択することによって、エッチングに対する耐性を制御することが可能である。一般的に、炭素原子の多いベンゼン環を含むポリマーはエッチングされにくく、酸素原子の多いアクリル樹脂系のポリマーはエッチングされやすい。

そこで図7のように、エッチングされにくいポリマー分子鎖としてポリスチレン(PS)を、エッチングされやすいポリマー分子鎖としてポリメチルメタクリレート(PMMA)を持っているブロック共重合体ポリマーを用いた。また、所望の大きさのドットパターンを形成するよう、PSとPMMAの長さ及び長さの比を調整した。

### 3.3 ナノホールの形成

まず、PSとPMMAから成るブロック共重合体の溶液を、シリコン基板上にスピコート法により塗布して薄膜を形成した。膜厚は形成するドットの直径とほぼ同じにした。これにより、ドットが膜厚方向に重なることなく一層に並ぶ。これをPS、PMMAいずれのガラス転移点温度よりも高い温度である135℃で加熱して、PSのマトリックス中にPMMAのドットが配置されたミクロ相分離構造を形成した。ミクロ

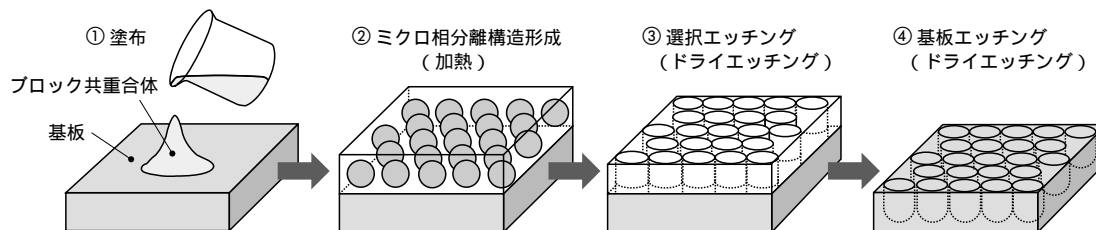


図6．ナノパターニング技術のプロセスフロー ブロック共重合体の自己組織化により生成したナノ構造を、ドライエッチングにより基板に転写する。  
 Nanopatterning process

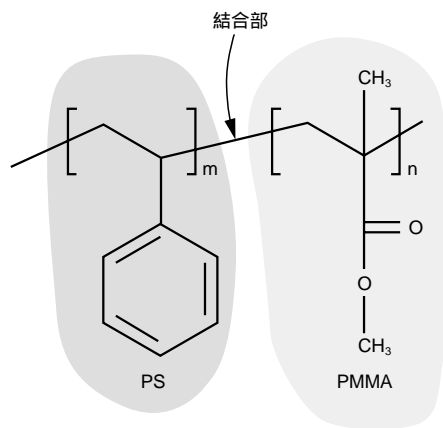


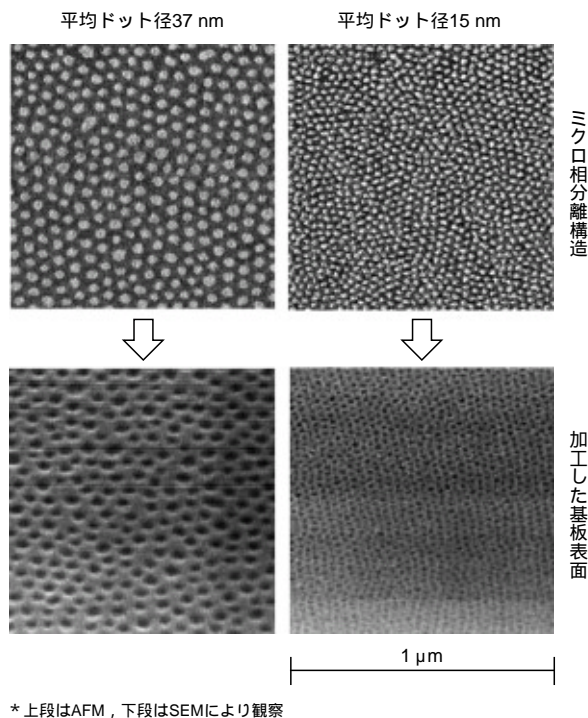
図7 . ブロック共重合体の分子構造 エッチングに対する耐性が異なるPSとPMMAを結合したブロック共重合体ポリマーを用いた。  
Molecular structure of block copolymer

相分離構造を形成後 ,ドライエッチングしてPMMAのドットを選択的に除去する。更にドライエッチングすることによってPMMAが抜けた後の穴の部分の基板表面をエッチングし ,マイクロ相分離構造を基板表面に転写した。ブロック共重合体のマイクロ相分離構造と ,そのマイクロ相分離構造をエッチングマスクとして加工した基板表面を図8に示す。いずれも ,マイクロ相分離構造のドットとほぼ同じ大きさ及び配列のナノホールを基板表面に形成することができた。

#### 4 あとがき

ブロック共重合体の自己組織化によって形成されるマイクロ相分離構造を鋳型として ,基板表面をナノ加工するナノパターニング技術を開発した。形成したナノホールに磁性体を詰め込むことによって ,パターンド媒体を安価に作成できる可能性がある。テラビット/平方インチ級を実現するためには ,更にこのナノホールを精度よく配列させる必要がある。今後は ,こうしたナノホールを配列させる技術についても開発を進めていく予定である。

ナノパターニング技術はプロセスが簡便なうえ ,ドライエッチングを用いるため ,半導体微細加工プロセスとの相性も良い。そのため ,従来のリソグラフィープロセスと組み合わせることによって ,50 nm以下の半導体のナノ加工への応用も期待できる。今後 ,ブロック共重合体の自己組織化を用いたこの技術を ,低コストなナノ加工技術として様々なナノテクノロジーへ展開を図っていく所存である。



\* 上段はAFM , 下段はSEMにより観察

図8 . ミクロ相分離構造と形成されたナノホール ミクロ相分離構造をエッチングマスクとして加工した基板表面には ,それとほぼ同じ大きさ及び配列のナノホールが形成される。

AFM images of microphase separations (top), and scanning electron microscope (SEM) images of substrates after etching (bottom)

#### 文献

- (1) Deckman, H. W.; Dunsmuir, J. H. Natural lithography. Appl. Phys. Lett. 41, 4, 1982, p.377 - 379.



平岡 俊郎 HIRAOKA Toshiro

研究開発センター 新機能材料・デバイスラボラトリー研究主務。有機機能性材料の研究・開発に従事。  
Advanced Materials & Devices Lab.



浅川 鋼児 ASAKAWA Koji

研究開発センター 新機能材料・デバイスラボラトリー研究主務。半導体用レジスト材料及び有機機能性材料の開発に従事。応用物理学会会員。  
Advanced Materials & Devices Lab.



喜々津 哲 KIKITSU Akira, D.Eng.

研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー研究主務,工博。磁気記録媒体の研究・開発に従事。電気学会,日本応用磁気学会会員。  
Storage Materials & Devices Lab.