

化学修飾によって制御した自己組織化リソグラフィ技術

ポリマーの配向を高度に制御して、超微細化と低コスト化を実現

半導体リソグラフィ技術は、NANDフラッシュメモリなどの微細化を支えています。しかし、更に微細化を進めようとする、従来のトップダウン法では限界であることが予測されます。一方、ブロックコポリマーと呼ばれる高分子材料は、自己組織化現象によって自発的に微細パターンを形成します。この原理を応用した微細化技術はボトムアップ法と呼ばれています。

今回、半導体デバイスの回路パターンに合わせて、従来のトップダウン法で化学修飾膜のパターンを形成し、ボトムアップ法で微細パターンを作製しました。この方法は、単純なプロセスのため、コストを大きく削減できると期待されます。

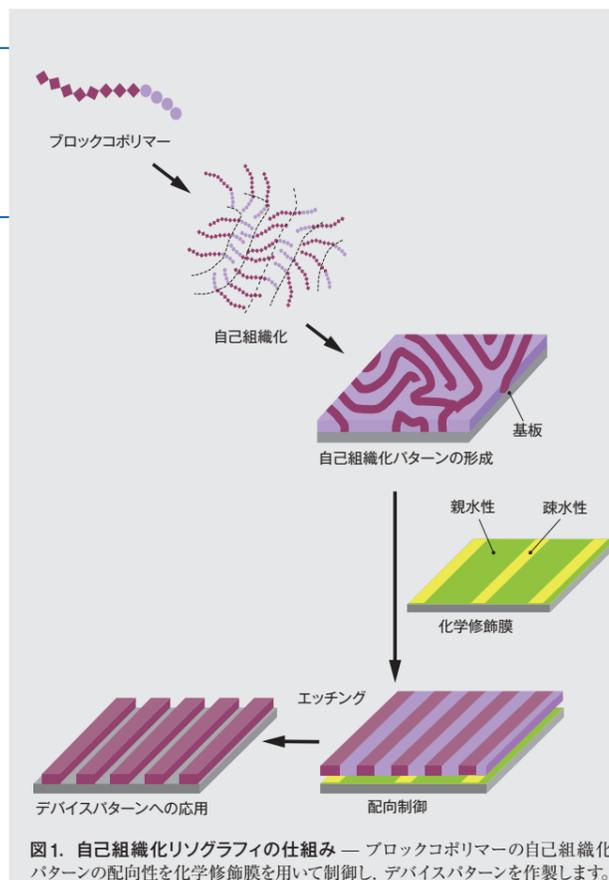
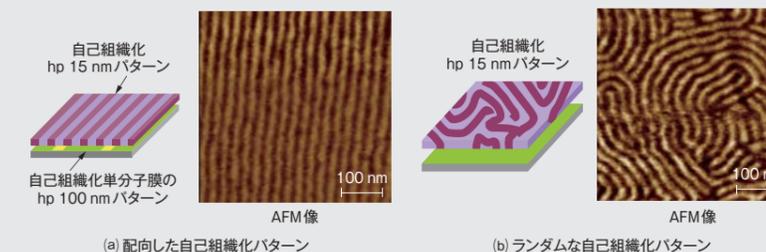


図1. 自己組織化リソグラフィの仕組み — ブロックコポリマーの自己組織化パターンの配向性を化学修飾膜を用いて制御し、デバイスパターンを作製します。



AFM: Atomic Force Microscope (原子間力顕微鏡)

図2. 自己組織化パターン — ブロックコポリマーの自己組織化パターンの配向は、基板の化学修飾によって制御できます。

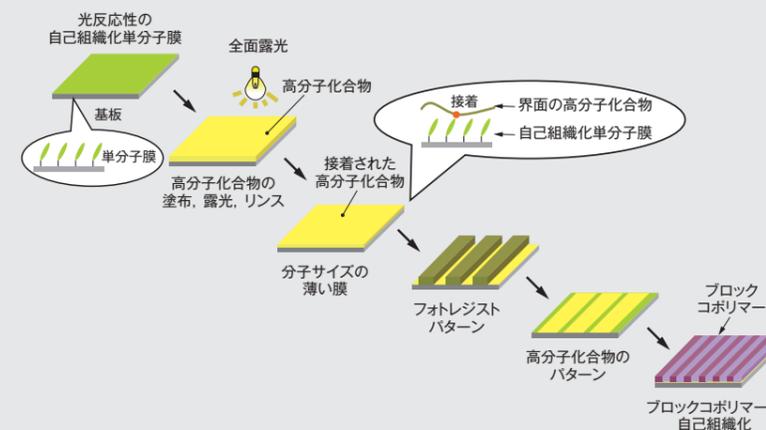


図3. 新しい化学修飾膜の形成プロセス — 新しい化学修飾膜は、親水性と疎水性の微調整が可能で、露光プロセスによって瞬時に形成できます。

リソグラフィ技術の限界と新技術

リソグラフィ技術は、フォトリソとと呼ばれる感光性材料を露光装置を使って感光させ、微細な回路パターンを転写して作製する技術であり、NANDフラッシュメモリデバイスの微細化を支えています。しかし、更に微細化を進めようとする、従来の露光装置の短波長化などでは限界であることが予測されます。

近年、ブロックコポリマーと呼ばれる高分子材料の自発的なパターン形成現象を利用したリソグラフィ技術が注目されています。図1のように、異なる2種類の高分子化合物の末端どうしが共有結合した材料が、ブロックコポリマーと呼ばれます。この自発的なパターン形成現象は自己組織化と呼ばれ、片方の相を選択的にエッチングできるため、デ

バイスのパターン形成に応用できます。自己組織化リソグラフィ技術は、材料自体の組成でパターンの形状や大きさが決まるため、微細パターンを簡単に作製できます。そのため、コストも大きく削減できると期待されます。

自己組織化リソグラフィ技術

ブロックコポリマーは、自己組織化により周期パターンを形成することが知られています。しかし、この周期パターンは、人間の指紋のようにランダムな配向性であるため、半導体デバイスの回路を描くように配向させる必要があります(図1)。

過去に、ブロックコポリマーよりも大きな周期で、親水性と疎水性という水との親和性が異なる材料により基板の表面を被覆(化学修飾)し、基板とブロックコポリマーの親和性によりブロックコ

ポリマーのパターンを配向させる方法が報告されています⁽¹⁾。

そこで、親水性と疎水性を調整できる基板を化学修飾して、ブロックコポリマーを配向させることを検討しました。

化学修飾による自己組織化パターンの作製方法

基板の化学修飾は、分子構造の末端が基板と結合する、低分子の自己組織化単分子膜⁽¹⁾や高分子のポリマーブラシ⁽²⁾によるものが知られています。そこで、自己組織化単分子膜によりシリコン基板を修飾して、ブロックコポリマーを配向させることを検討しました。

まず、図1に示す化学修飾膜として、自己組織化単分子膜をシリコン基板上に形成しました。次に、トップダウン法のリソグラフィで、自己組織化単分子膜

の親水性と疎水性のハーフピッチ (hp) が100 nmのラインアンドスペースパターンを作製しました。そして、ラメラ組成のブロックコポリマーを塗布してアニールすることで、ブロックコポリマーの自己組織化パターンを得ました。

化学修飾膜のhp 100 nmのパターンによって配向したhp 15 nmのラインアンドスペースパターンを図2(a)に示します。通常、用いたブロックコポリマーは、図2(b)に示すようにランダムなhp 15 nmの自己組織化パターンを形成することがわかっています。

高分子化合物の化学修飾膜の開発

自己組織化単分子膜によりブロックコポリマーを配向させることができましたが、再現性が悪いという問題を生じました。これは、自己組織化単分子膜

による基板の化学修飾では、親水性と疎水性の度合いの調整が難しいからであると考えられます。度合いの調整は、高分子膜を用いると改善されますが、高分子膜を形成できるポリマーブラシは、成膜に2日間程度の長い熱処理時間を要するといった問題があります。

そこで、自己組織化単分子膜とポリマーブラシの利点を併せ持つ新たな化学修飾膜の材料や形成法を開発しました。

新しい方法(図3)では、まず、基板上に光反応性を示す自己組織化単分子膜を形成します。その自己組織化単分子膜上に高分子材料を塗布し、光照射することで、基板と接している高分子材料の界面を基板と接着させます。その後、接着されていない不要な高分子材料を溶剤で洗い流すことによって、基板との界面に接している高分子化合

物の膜を、分子サイズの薄さで得ることができます。この方法は、光照射によって、様々な高分子材料を瞬時に固定化できるため、同様の膜を形成するときに問題になる長時間の熱処理や、親水性と疎水性の度合いの調整も限定されることがありません。

現在、開発した方法による高分子化合物の化学修飾膜を用いて、ブロックコポリマーの自己組織化パターンの配向制御を検討しています。開発した方法で高分子化合物の化学修飾膜を作製した後、その上にフォトリソのパターンを形成します。開口部の高分子膜をドライエッチングし、フォトリソを溶剤で除去して、パターンニングした高分子膜を得ます。そして、ブロックコポリマーを塗布し、アニールして、自己組織化パターンを図3のように得ます。

今後の展望

高分子化合物の化学修飾膜によって、再現性良くブロックコポリマーの配向性を整え、自己組織化による超微細パターンを作製できます。

今後は、材料及びプロセスの最適化を進め、高分子材料の自己組織化パターンを均一に制御できる、低コストで高解像性の自己組織化リソグラフィ技術の実用化を目指します。

文献

- (1) Kim, S. O. et al. Epitaxial Self-Assembly of Block Copolymers on Lithographically Defined Nano-patterned Substrates. *Nature*. **424**, 24, 2003, p.411 - 414.
- (2) Mansky, P. et al. Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes. *Science*. **275**, 7, 1997, p.1458 - 1460.

服部 繁樹

研究開発センター
有機材料ラボラトリー