

自己組織化リソグラフィ技術

Directed Self-Assembly Lithography Technology

木原 尚子

■ KIHARA Naoko

自己組織化材料であるジブロックコポリマーは、塗布するという簡便なプロセスでナノメートルオーダーの規則パターンを形成できるため、次世代のリソグラフィ技術として注目されている。しかし、人工的に設計する半導体デバイスパターンの形成に自然現象である自己組織化を適用するには、自然の規則パターンの方向性を制御する技術を必要とする。

東芝は、自然現象のパターンに人為的秩序を付与するため、従来の光リソグラフィパターンをガイドとして用い、ジブロックコポリマーの化学的特性を利用してパターンの規則性を制御する技術DSA (Directed Self-Assembly) を開発している。

In recent years, attention has been focused on self-organizing technology as one of the next-generation lithography technologies, because of its ability to form regular nanometer-scale patterns by the application of self-organized diblock copolymers. However, as the self-organizing phenomenon is a physical process, it is necessary to control the alignment of self-assembled patterns for the fabrication of actual circuit patterns of semiconductor devices.

Toshiba has been developing a directed self-assembly (DSA) process that is considered to have the potential to realize sub-10 nm feature size devices using a method combining the photolithographic process and a self-organizing material.

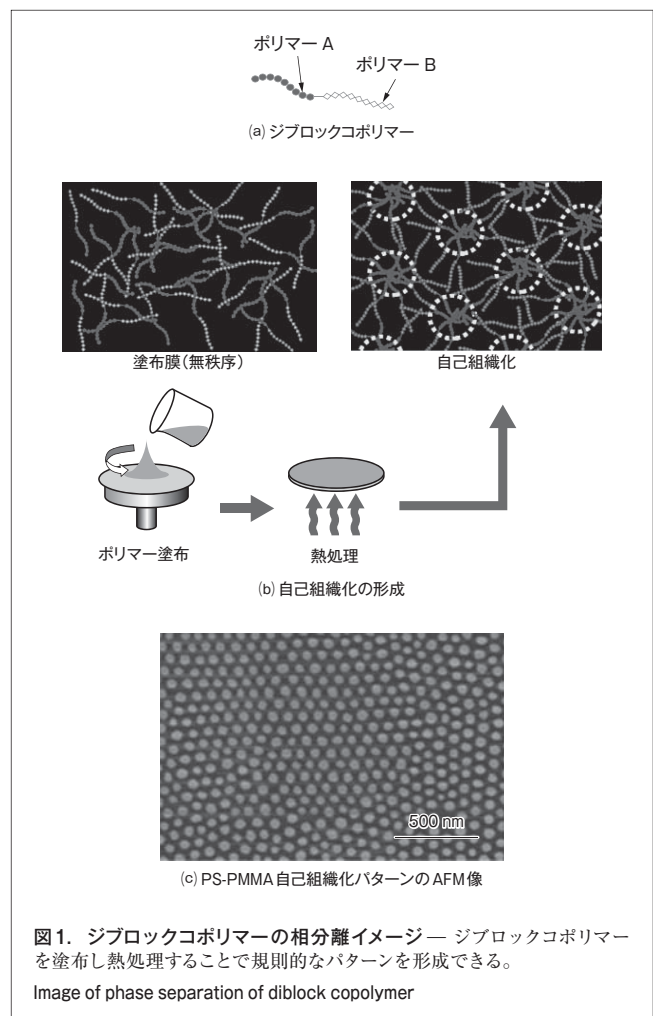
1 まえがき

微細化による高集積化が進む半導体製造を支えている光リソグラフィ技術は、露光波長の短波長化によりこれまでの微細化を達成してきた。しかし、要求される加工サイズがナノメートルレベルとなり、光リソグラフィに代わる新たな技術が必要とされている。

自然界に存在するナノメートルレベルのパターンに目を向けると、自己組織化という現象がある。メソポーラスなどの無機分子や有機高分子であるブロックコポリマーは自然にナノメートルオーダーの規則構造を形成する。このような自然現象をリソグラフィに適用する検討が近年進められており、従来の露光装置とマスクを用いたトップダウンリソグラフィに対し、ボトムアップリソグラフィと呼ばれている。

自己組織化材料の一つであるジブロックコポリマーは、2種類のポリマーが化学的に結合した高分子化合物で、二つのポリマーの相溶性が低い場合、ポリマー間の反発によりミクロな領域で分離し(相分離)、熱処理などにより規則的な周期構造を形成する。この周期構造は、ポリマー成分の体積比によりスフィア(球状)、シリンダ(柱状)、又はラメラ(板状)と変化し、その周期は分子量に依存して数nmから数十nm程度である。そこで、特定分子量のジブロックコポリマーを用いることで、光リソグラフィや電子線リソグラフィでも達成できない10nm以下の微細なパターン形成に適用することが期待されている。

しかし、自然にできるパターンを人工的なデバイス製造プロ

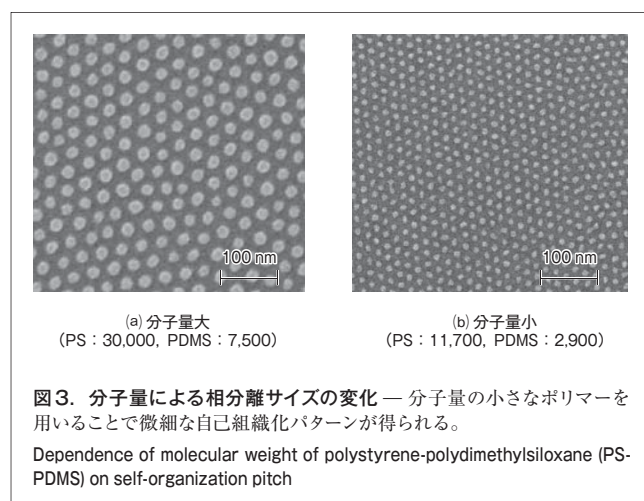
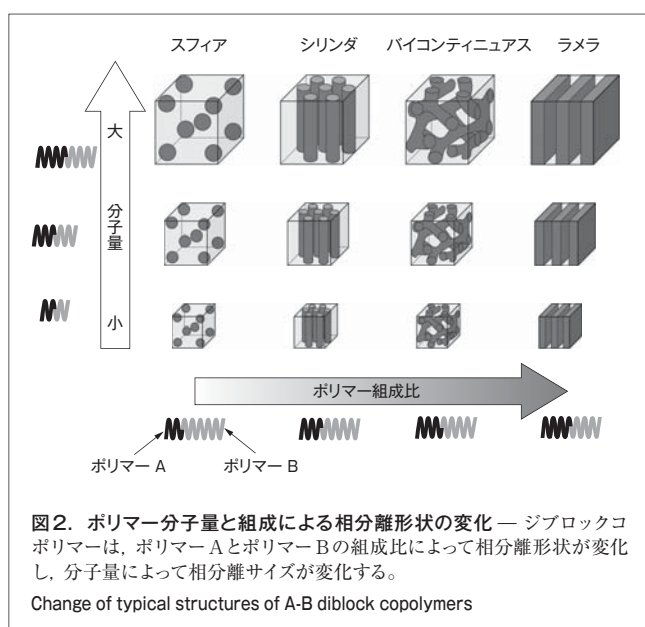


セスへ適用するには、デバイスデザインに自然現象を適合させる新しい技術が必要になってくる。ここでは、従来の光リソグラフィを用いて人工的なパターンを基板上に配し、自己組織化現象に対してデバイスに適合した秩序性を与える技術 DSA (Directed Self-Assembly) について述べる。

2 ジブロックコポリマーとは

ジブロックコポリマーは、図 1(a)に示すように異なる二つのポリマーブロックが化学的に結合した構造で、構成する2種類のポリマーが互いに溶けにくい構造である場合、熱処理を施すことで数 nm から数十 nm のミクロな相分離を生じる。代表的なジブロックコポリマーの一つであるポリスチレン-ポリメチルメタクリレート (PS-PMMA : Polystyrene-Polymethylmethacrylate) を用いて形成した自己組織化パターンの原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図 1(c)に示す。形成された相分離構造は規則的な繰返しパターンである。この相分離構造は、図 2 に示すように二つのポリマーの組成比により、スフィアや、シリンダ、ラメラなどの特異的な形状を呈する。またその繰返しのサイズは分子量に依存するため、目標のサイズや形状にポリマー材料を合わせることが可能である。

分子量の異なるポリスチレン-ポリジメチルシロキサン (PS-PDMS : Polystyrene-Polydimethylsiloxane) で形成した自己組織化ドットの走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 3 に示す。分子量 (PS : 30,000, PDMS : 7,500) の PS-PDMS では 33 nm ピッチのスフィアの自己組織化パターンが形成されている。一方、二つのポリマーの組成比がほぼ同等で分子量の小さな PS-PDMS (PS : 11,700, PDMS : 2,900) では、同じくスフィアの相分離形状を持つ 17 nm ピッチの微細パターンが形成でき



ている。

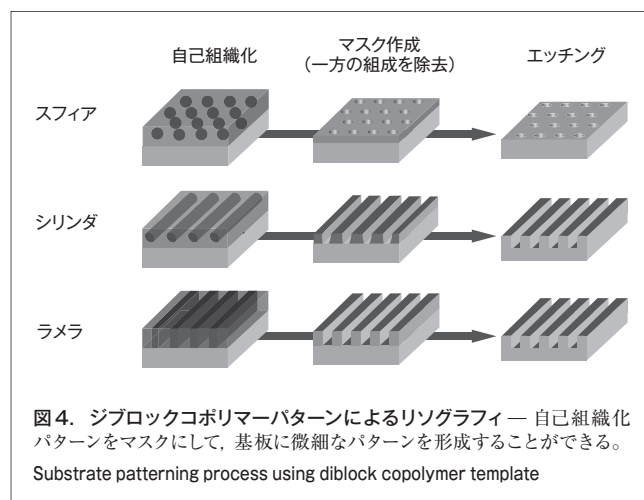
3 自己組織化のデバイスへの適用

3.1 ジブロックコポリマーによるリソグラフィ

ジブロックコポリマーのリソグラフィ材料としての機能は、二つのポリマー組成のエッチング耐性の違いによって物理的な凹凸パターンを形成することで得られる。図 4 に示すようにジブロックコポリマーの薄膜を基板上に塗布し、一方のポリマーを除去して凹凸構造を基板表面に形成し、それをエッチングテンプレートとすることで基板にホールやラインのパターンを転写できる。これが、自己組織化リソグラフィの基本である。

基板に塗布するだけで大面積に微細ピッチの繰返し構造を形成できることが自己組織化の特長である。一方、半導体デバイスは精密に設計された電子デバイスであるため、自然現象を人工的デザインへどのように応用するかという課題がある。

そこで、あらかじめ基板にラインやホールの方向や位置を示したプレパターンを電子線やフッ化アルゴン (ArF) エキシマ



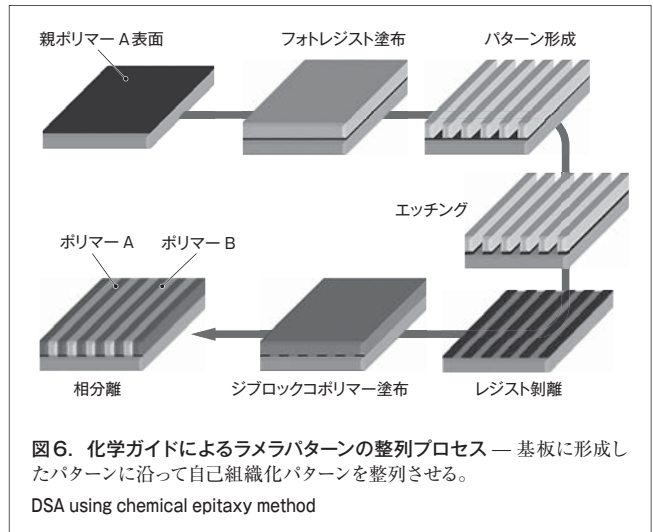
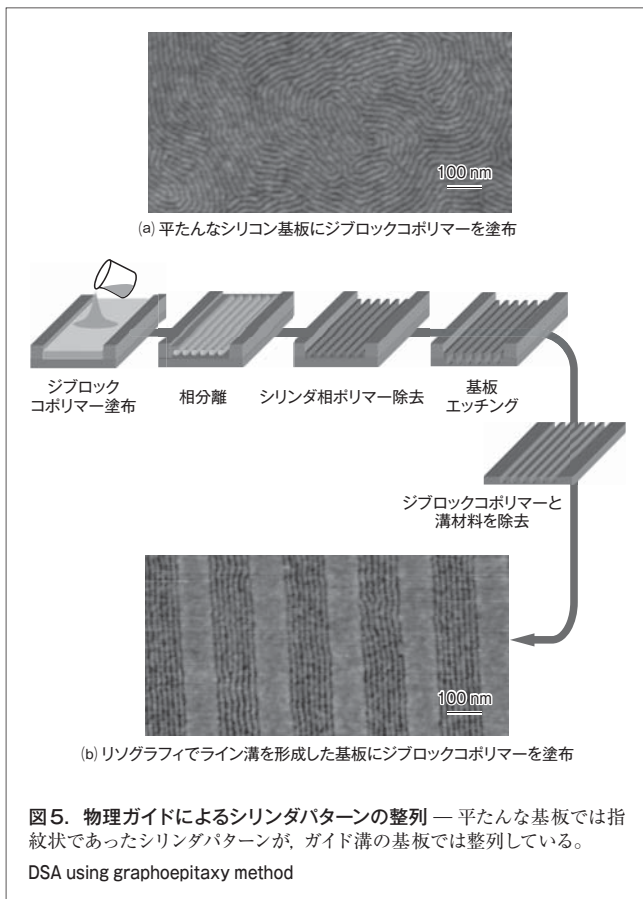
レーザなどのリソグラフィを用いて基板上に配し、自己組織化現象に対してデバイスに適合した秩序性を与える技術 DSA が検討されている⁽¹⁾。

DSAのプレパターン作成方法は、基板表面にガイド溝などの構造物を形成する物理ガイドと、ジブロックコポリマーの一方のポリマー成分に親和性の高い領域を作成する化学ガイドとに大別される。それぞれの技術について次に述べる。

3.2 物理ガイドとは

基板にレジストで凹凸状のガイドを作成し、ガイドに沿って自己組織化の整列を促す技術である。平坦なシリコン基板にシリンドラに相分離するジブロックポリマーを塗布した場合、リソグラフィによりライン溝を形成した基板に塗布した場合の AFM 像を **図5** に示す。自己組織化材料は 16 nm ピッチのシリンドラに相分離するジブロックコポリマー材料である。

溝のない平面の自己組織化パターンはシリンドラが指紋状のラインを示し整列するような規則性は見られない。同じ自己組織化材料を溝のある基板に塗布すると、形成されたパターンは溝のエッジに沿って整列する。ここでは、ガイドは光リソグラフィで形成した 100 (幅) × 10 (深さ) nm のレジストパターンであり、ガイド溝幅の数分の 1 のラインを作成できることを示している。また、シリコン基板にはエッチングにより溝の部分にだけパターンが転写されている。このように物理ガイドは、ガ



イドによる自己組織化規則性の方向性制御と目標部分だけの自己組織化微細構造の作成ができるという特長がある。

3.3 化学ガイドとは

ジブロックコポリマーが性質の異なる二つのポリマーから成ることを利用して、基板の上に一方のポリマーに親和性の高いエリアを作成し整列のガイドとする方法である。ラメラに相分離するジブロックコポリマーによりラインパターンを形成する例のプロセスイメージを **図6** に示す。基板表面に、一方のポリマー (図6ではポリマー A) と親和性の高い膜を形成し、その膜を光リソグラフィによって一部削除することで、ポリマー A に局所的に親和性のあるプレパターンを形成することができる。この基板にラメラに相分離するジブロックコポリマーを塗布すると、光リソグラフィで作成された親和性の高いエリアにジブロックコポリマーのポリマー A がピン止めされるため、基板に形成されたプレパターンに従いラメラ構造が整列したラインパターンができる。

4 DSAの半導体用リソグラフィへの応用

4.1 微細パターンへの期待

前章に述べたように、光リソグラフィで作成したパターンに自己組織化材料を配することで自己組織化パターンをマスクの設計に従って配向させることができる。そこでレジストパターンよりも縮小したサイズのパターンを基板上に形成する方法が検討されている。物理ガイドの場合はガイド溝の幅を、化学ガイドの場合は **図7** に示すように一方の組成に親和性のあるプレパターン周期をジブロックコポリマーの相分離周期の整数倍とすると、光リソグラフィパターンの数分の 1 のピッチを形成できる。

4.2 パターン縮小

半導体デバイスの基本形状の一つであるコンタクトホール

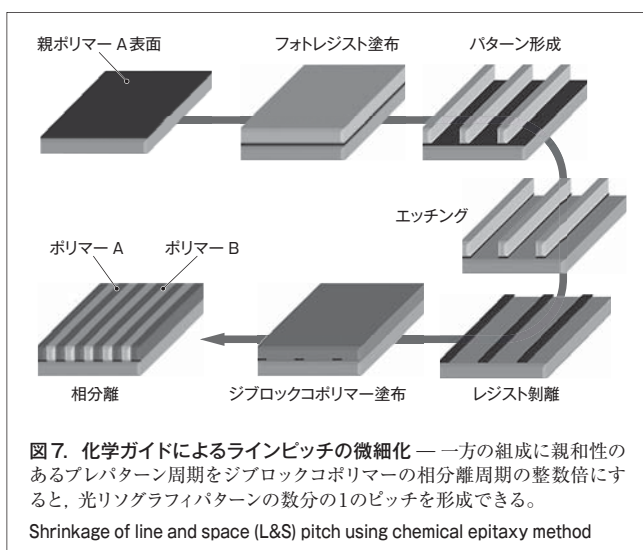


図7. 化学ガイドによるラインピッチの微細化 — 一方の組成に親和性のあるプレパターン周期をジブロックコポリマーの相分離周期の整数倍にすると、光リソグラフィパターンの数分の1のピッチを形成できる。

Shrinkage of line and space (L&S) pitch using chemical epitaxy method

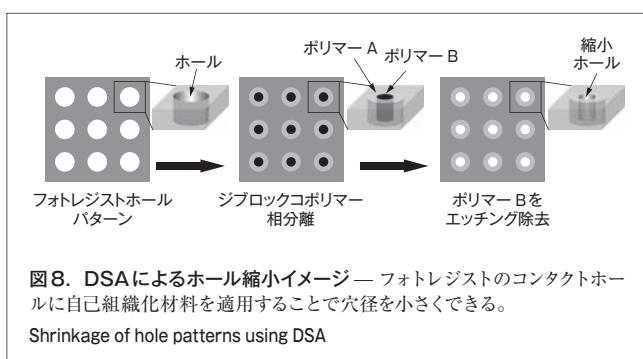


図8. DSAによるホール縮小イメージー フォトレジストのコンタクトホールに自己組織化材料を適用することで穴径を小さくできる。

Shrinkage of hole patterns using DSA

直径を DSA を用いて縮小するプロセスイメージを図8に示す。

光リソグラフィで形成したレジストホールにジブロックコポリマーを塗布し熱処理すると、レジスト材料と親和性の高い組成(図ではポリマー A)が壁面に、親和性の低いポリマー B が中央部に相分離する。ポリマー B のエッチング耐性が低いジブロックコポリマーを用いると、エッチングによりポリマー B が選択的に取り除かれ光リソグラフィで形成したコンタクトホールより直径の小さなホールを形成できる²⁾。

このような試みはコンタクトホール径の縮小だけでなく、穴どうしがくっついてしまった場合の欠陥修復にも有効であると考えられ、適用が検討されている。

5 あとがき

ここでは次世代リソグラフィ技術として検討されている DSA リソグラフィについて述べた。高分子のマイクロ相分離現象を利用する DSA リソグラフィは、従来のトップダウンリソグラフィと自然現象のボトムアップリソグラフィを相補的に組み合わせることでナノメートルレベルの次世代の微細加工技術として高いポテンシャルを持つ。また、基板の大型化や光源の短波長化により、高額にならざるをえない露光装置に比較し、塗布と熱処理という簡単なプロセスでナノメートルオーダーの構造ができるという魅力もある。

このように DSA は微細な繰返し構造の加工テンプレートとして適用が進められている一方で、パターン縮小や変形パターンの修復など自己組織化ならではの新たなリソグラフィ技術の展開も期待されており、半導体生産技術への幅広い適用に向けていっそうの開発を進めている。

文献

- (1) Stoykovich, M. P. et al. Directed assembly of block copolymer blends into nonregular device-oriented structure. *Science*. **308**, 2005, p.1442 - 1446.
- (2) Sanders, D. P. et al. Integration of directed self-assembly with 193 nm lithography. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. **23**, 2010, p.11 - 18.



木原 尚子 KIHARA Naoko

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幹。
ビットパターンメディア開発に従事。日本化学会、高分子学会、応用物理学会会員。
Storage Materials & Devices Lab.