

# 自己組織化材料を用いたシングルナノサイズ領域の パターン加工技術

Single-Nanometer-Scale Patterning Technologies Applying Self-Assembling Materials

笹尾 典克

山本 亮介

菅原 克也

■SASAO Norikatsu

■YAMAMOTO Ryosuke

■SUGAWARA Katsuya

高分子化合物であるジブロックコポリマーの自己組織化現象は、加熱処理だけでナノメートル級の規則的パターンが自発的に得られるため、次世代のリソグラフィ技術として注目されている。一方で、パターン発現は自然現象に由来するため、この技術を加工プロセスに展開するにはパターンの均一性や位置を制御する必要がある。

東芝は、次世代以降のリソグラフィに対応する、10 nmを下回るドット径の自己組織化材料を均一に配列させる溶媒アニール法を開発した。また配列パターンを位置制御するため、基板上にプレパターンを作製し、プレパターン内で自己組織化させる誘導自己組織化技術を開発した。これらの技術を用いて、配列したパターンを下地基板に転写加工できることを実証した。

A self-organizing phenomenon in diblock copolymers, which can spontaneously form regular single-nanometer-scale patterns, has been a focus of attention as a next-generation lithography technology. However, as this pattern formation is the result of a naturally occurring process, it is necessary to control the uniformity and positioning accuracy of such self-organized patterns in order to apply them to the semiconductor device fabrication process.

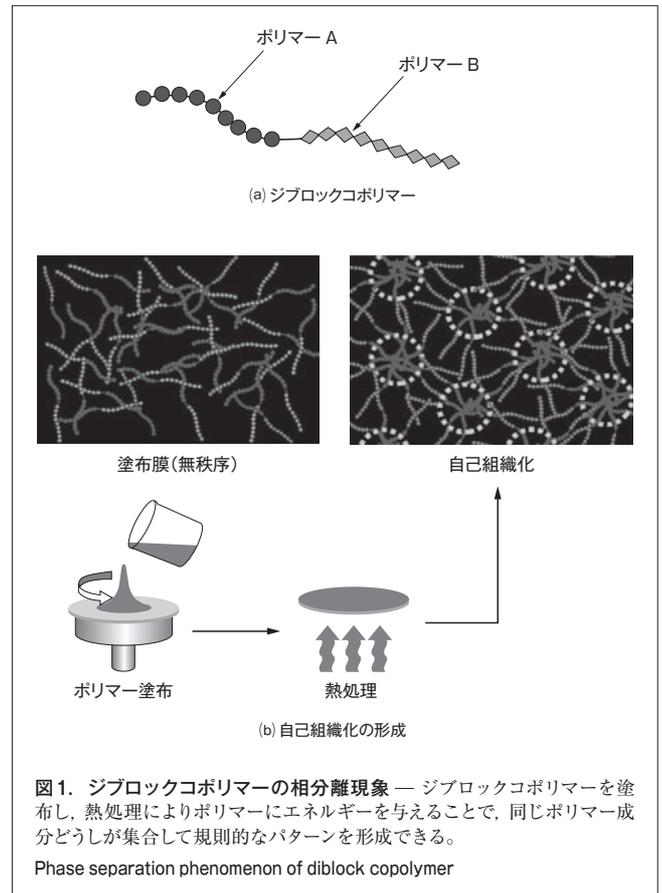
Toshiba has developed the following technologies for next-generation lithography and beyond: (1) a solvent-annealing method to uniformly arrange self-assembling materials with a dot diameter of less than 10 nm, and (2) a self-organizing technology guided by prepatterns formed on the substrate to control both the uniformity and position of patterns. We have confirmed that precisely oriented patterns can be successfully transferred onto a substrate by utilizing these technologies.

## 1 まえがき

半導体リソグラフィにおいて、10 nm以下の“シングルナノ”と呼ばれるサイズ領域が注目を集めている。この領域の加工は、今日まで微細化技術を進展させてきたフォトリソグラフィ技術によるトップダウン方式では困難で、分子を利用したボトムアップ方式の適用が検討されている。この中で、ポリマー（高分子）がナノメートルサイズの周期構造を形成する“自己組織化”という自然現象を人工的に制御して微細構造を作製するDSA (Directed Self-Assembly) 技術が注目されている<sup>(1)</sup>。加熱処理など簡便なプロセスを経るだけで周期的なパターンを実現させることができ、高額な装置を導入しなくても微細なパターンを低コストで得られる利点がある。

近年、自己組織化材料としてジブロックコポリマー（二つのブロックで構成される高分子）を用いたDSA技術が検討されており、特にポリスチレン-ポリメチルメタクリレート (PS-PMMA) の研究例が多く報告されている<sup>(2)</sup>。しかし、PS-PMMAでは相分離周期の下限が20 nm台と予想されるため、シングルナノ領域への適用には別材料の検討が必要である。サイズの微細化にはポリマー分子量（長さ）の低減が必要であるが、これに加えてジブロックコポリマーの2成分の相互作用パラメータ $\chi$ の値が大きいことが求められる。

東芝は、高 $\chi$ パラメータを持つポリスチレン-ポリジメチルシ



ロキサン (PS-PDMS) に着目し、低分子量材料の自己組織化に効果的な溶媒アニール法を開発した。また自己組織化パターンをデバイス応用に展開するには、形成される配列パターンの高精度位置制御も必須であることから、プレパターンを製作し、その内部で任意の配列で自己組織化させる誘導自己組織化技術を開発した。

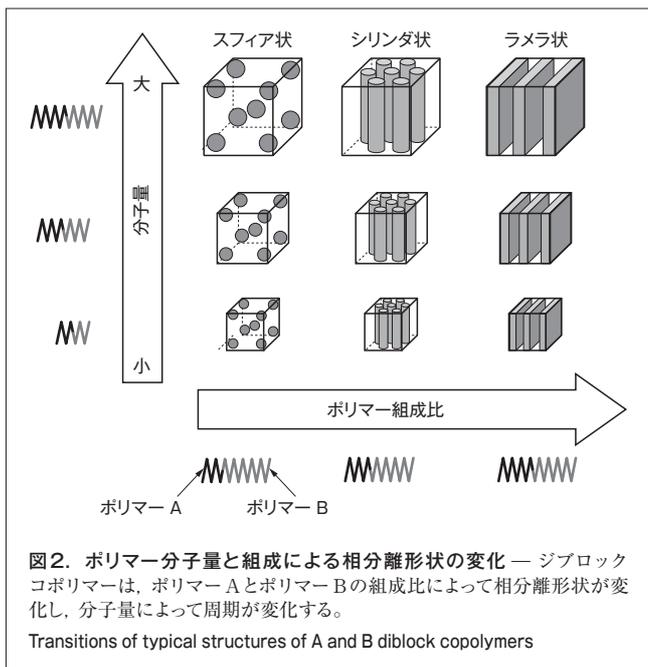
ここでは、溶媒アニール法と誘導自己組織化技術の特長と、PS-PDMSを用いた実証実験の結果について述べる。

## 2 ジブロックコポリマーの自己組織化

ジブロックコポリマーとは、図1(a)に示すように2種類のポリマー A とポリマー B が化学的に結合した高分子化合物である。このようなジブロックコポリマーの膜を基板上に塗布などで作製すると、膜中のポリマーは無秩序に絡み合った状態となる。これに熱処理などでエネルギーを与えると、同じポリマー成分どうしが集合する自己組織化現象で周期構造が形成される(図1(b))。この熱処理により自己組織化させる方法を熱アニール法と呼ぶ。

自己組織化のパターンの周期はポリマー鎖1本当たりの分子量に依存し、数nmから数十nmになる。この周期的なパターンの形態は、図2に示すようにジブロックコポリマーを構成する二つの成分ポリマーの相対的な比率により、スフィア(球)状、シリンダ(円柱)状、ラメラ(板)状などの構造をとる。

このような構造体を基板上に形成し、それをマスクとすることで任意の大きさのパターンを基板上に転写できることから、露光装置が不要な簡便なリソグラフィとしての応用が期待されている。

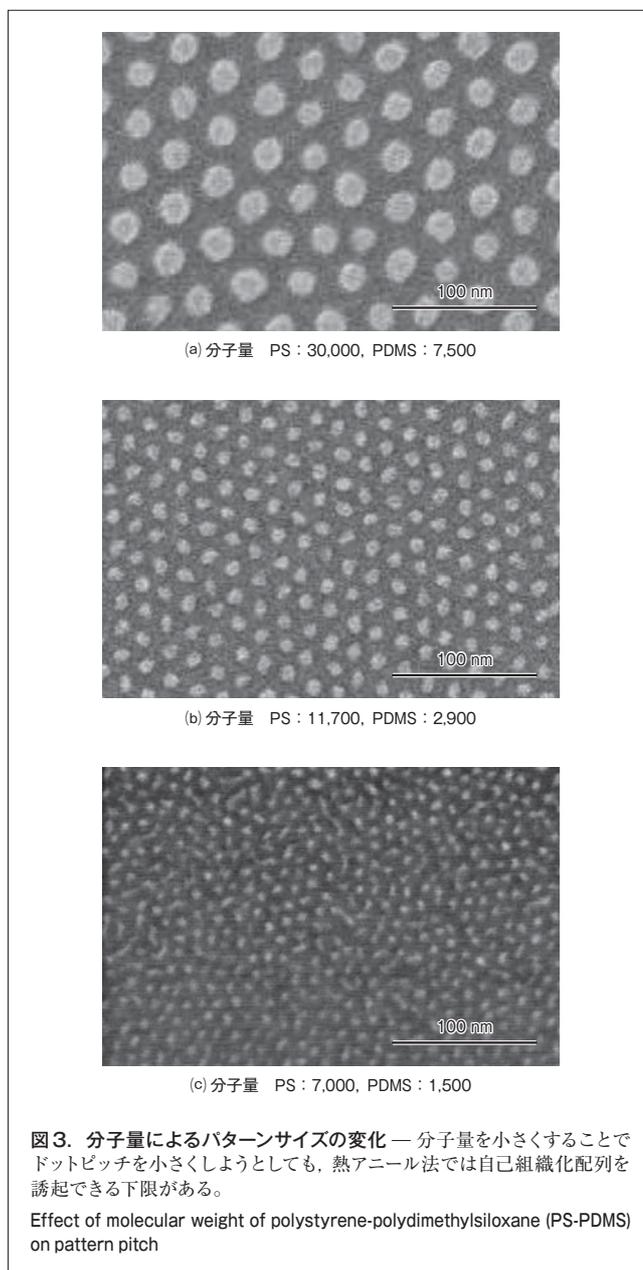


## 3 溶媒アニール法による自己組織化

### 3.1 熱アニール法の課題

シングルナノ領域材料として高 $\chi$ パラメータを持つPS-PDMSを検討した結果、分子量を下げることで、PDMSがスフィア状に相分離したドットピッチが35 nm及び20 nmのドットパターンを確認できた(図3(a), (b))<sup>(1)</sup>。しかし、更に分子量を下げると、自己組織化配列を確認できなかった(図3(c))。

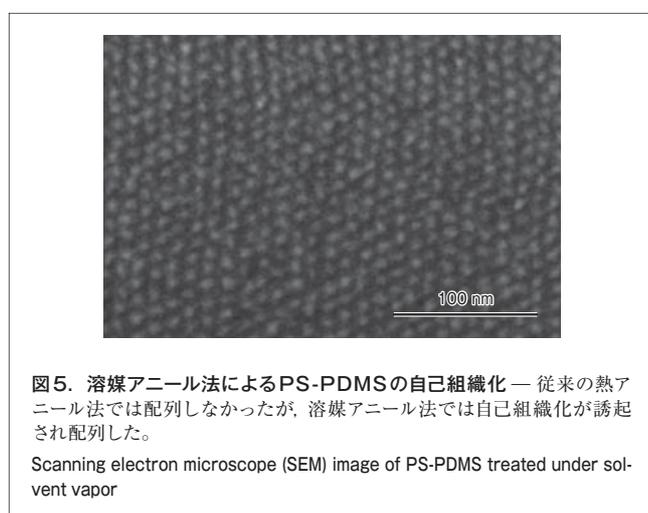
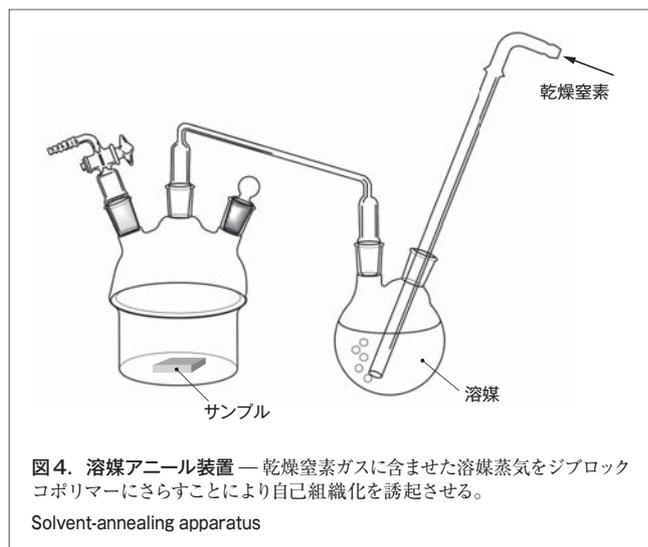
この原因は、加熱によりジブロックコポリマーのガラス転移温度以上まで温度が上昇し、分子量の小さい分子が熱揺らぎによる配向乱れを起こしたためと考えられる。ドットピッチが20 nm以下のシングルナノ領域では、熱揺らぎが抑えられたアニール方法が必要である。



### 3.2 溶媒アニール法による微細相分離制御

自己組織化を発現するアニール方法としては、溶媒分子をジブロックコポリマー中に含ませて自由エネルギーを与える溶媒アニール法が報告されている<sup>(3)</sup>。この方法は、ジブロックコポリマーの温度を上げずに自己組織化を誘起させることができる。そこで当社は、この溶媒アニール法を低分子量のPS-PDMSの自己組織化に適用した。

実験では、**図4**に示すように、PS-PDMSのサンプルを乾燥窒素ガスに含ませた溶媒蒸気に暴露させた。従来の熱アニール法では自己組織化配列させることができなかった分子量のPS-PDMSに溶媒アニール法を適用した結果を**図5**に示す。**図3(b)**のドットピッチが20 nmのパターンの場合と同様に、六方配置の周期構造になっていることが確認できた。ドットピッチは13 nmで、ドット径は10 nm以下である。このように溶媒アニール法を用いることで、これまで配列が困難であったシングルナノ領域のナノ構造を作製できることが実証できた。



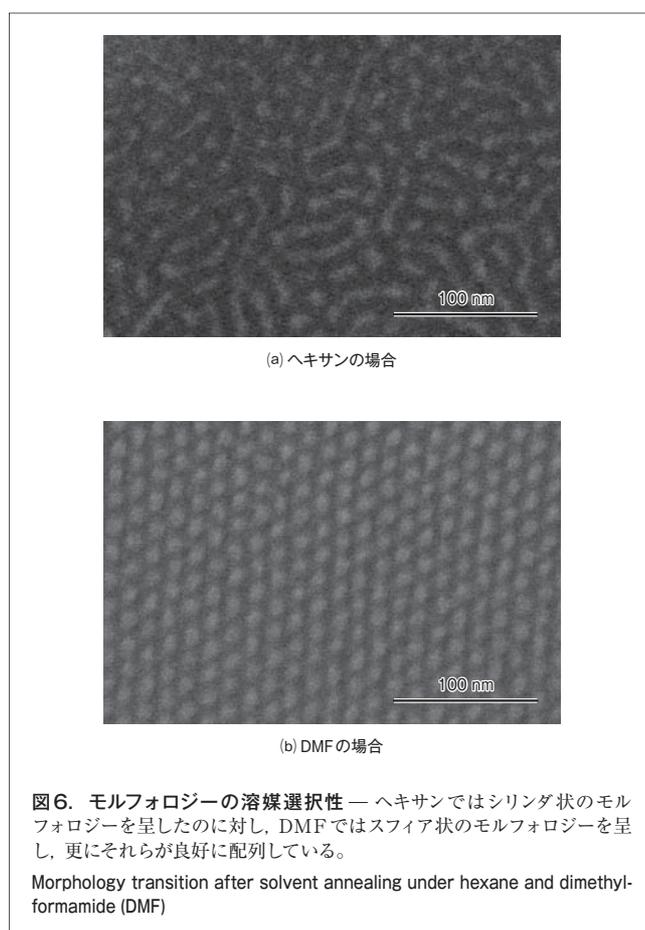
### 3.3 溶媒アニール法における溶媒効果

溶媒アニール法には、従来の熱アニール法にはないいくつかの利点がある。その一つとして、溶媒種の選択性が挙げられる。その溶媒効果についてドットピッチが20 nmのPS-PDMSを用いて検証を行った。

溶媒としてヘキサン及びジメチルホルムアミド (DMF) を用いて実施した結果を**図6**に示す。ヘキサンではシリンダ状のモルフォロジー (形態) を呈したのに対し、DMFではスフィア状のモルフォロジーを呈しており、更にそれらは良好に配列していることから、溶媒による自己組織化現象の違いを確認できた<sup>(4)</sup>。

ヘキサンはPDMS成分だけに可溶であることから、ヘキサン蒸気はPDMS相だけに溶解し、その結果PDMSの体積分率が増加して見かけ上の組成比率が増加し、**図2**に示した組成比の違いによりスフィア状からシリンダ状へとモルフォロジーが変化したためと考えられる。

これに対し、DMFはPS成分だけに溶解するため、DMF蒸気はPS相の体積分率を増大させる。しかし、モルフォロジーが変化していないのは、DMFを含むことでPSとPDMSとの反発力がより強くなったためと推測される。このため、**図6(b)**に示すような高い周期性を持つパターンが得られたと考えられる<sup>(4)</sup>。



## 4 誘導自己組織化技術

DSA技術をデバイスの加工プロセスへ応用するには、基板上の決められた場所へのパターン配置が必須になる。このような位置制御技術としてプレパターンを用いた誘導自己組織化技術を開発した。

図7(a)に示すように、あらかじめ位置基準となるプレパターンを基板上に電子線描画によって作製し、そこにジブロックコポリマーを塗布してパターンを形成させた。プレパターンは、ドットピッチが20 nmのパターンに対してその4倍間隔となるように六方最密に設けた。このようにして得られた自己組織化パターンをマスクとして、下地基板に転写加工した結果を図7(b)に示す。自己組織化ポリマーから高精度に位置制御して作製したドットピッチが20 nmの周期構造体を得ることができた。

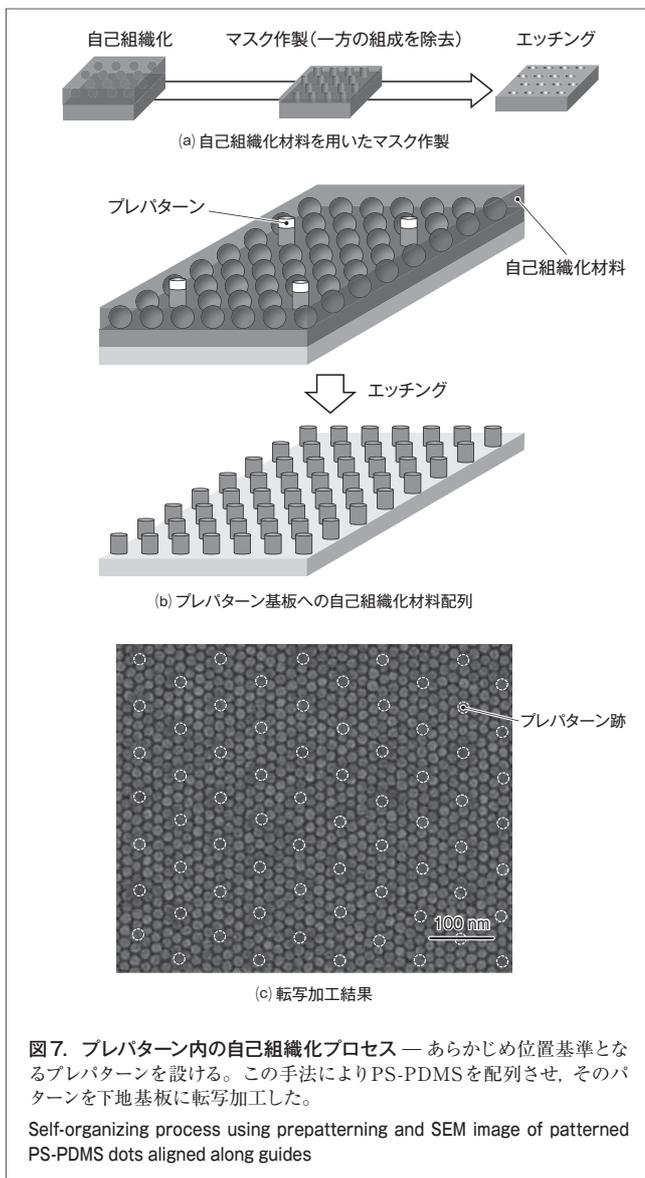


図7. プレパターン内の自己組織化プロセス — あらかじめ位置基準となるプレパターンを設ける。この手法によりPS-PDMSを配列させ、そのパターンを下地基板に転写加工した。

Self-organizing process using prepatterning and SEM image of patterned PS-PDMS dots aligned along guides

## 5 あとがき

シングルナノサイズ領域におけるナノ構造体の配列制御に向けた自己組織化応用技術の開発について述べた。従来の、ジブロックポリマーのガラス転移温度以上に昇温する熱アニール法に対し、ドットピッチが20 nm以下のサイズ領域では、溶媒分子を利用した溶媒アニール法が有効であることが確認できた。また溶媒アニール法には、溶媒種を選択することで自己組織化構造の制御の幅が広がる可能性があることがわかった。更にデバイスの加工プロセスへ応用するため、位置基準となるプレパターンをあらかじめ作製することで自己組織化パターンの高精度位置制御ができる誘導自己組織化技術を開発した。

自己組織化材料による超微細パターンの加工技術は、現在のトップダウン方式の微細化限界を乗り越えるポテンシャルを十分に持っている。また、集積回路の微細化だけでなく、幅広いデバイス応用へ向けた基盤技術として期待できる。

この研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から受託した「超高密度ナノビット磁気記録技術の開発 (グリーンITプロジェクト)」で実施したものである。

## 文献

- (1) 木原尚子. 自己組織化リソグラフィ技術. 東芝レビュー. 67, 4, 2012, p.44 - 47.
- (2) Kim, H. et al. A Route to Nanoscopic SiO<sub>2</sub> Posts via Block Copolymer Templates. *Advanced Materials*. 13, 11, 2001, p.795 - 797.
- (3) Fukunaga, K. et al. Large-Scale Alignment of ABC Block Copolymer Microdomains via Solvent Vapor Treatment. *Macromolecules*. 33, 3, 2000, p.947 - 953.
- (4) Sasao, N. et al. Influence of Solvent Vapor Atmospheres to the Self-assembly of Poly (styrene-*b*-dimethylsiloxane). *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 25, 1, 2012, p.27 - 32.



笹尾 典克 SASAO Norikatsu

研究開発センター スピンデバイスラボラトリー研究主務。  
自己組織化技術の開発に従事。高分子学会会員。  
Spintronic Devices Lab.



山本 亮介 YAMAMOTO Ryosuke, Ph.D.

研究開発センター スピンデバイスラボラトリー研究主務, 博士 (理学)。自己組織化技術の開発に従事。日本磁気学会会員。  
Spintronic Devices Lab.



菅原 克也 SUGAWARA Katsuya

研究開発センター スピンデバイスラボラトリー。  
自己組織化技術の開発に従事。応用物理学会会員。  
Spintronic Devices Lab.