

微細パターン形成可能なブロック共重合体の配向制御に用いる新規材料を開発

トップコート膜によるブロック共重合体ナノ構造の垂直配向制御

(東京応化工業・東工大院理工) ○瀬下武広

(東京応化工業) 内海義之、太宰尚宏、前橋貴哉、松宮祐、大森克実

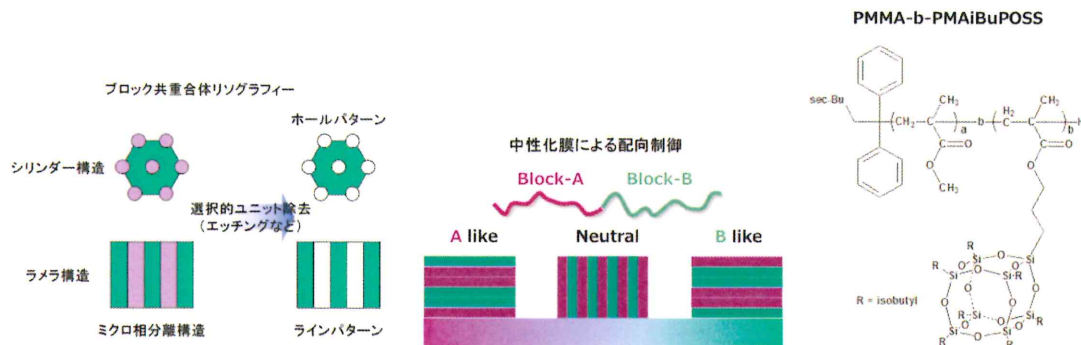
(東工大院理工) 鈴木吉則、平野千春、早川晃鏡

[1PD26]

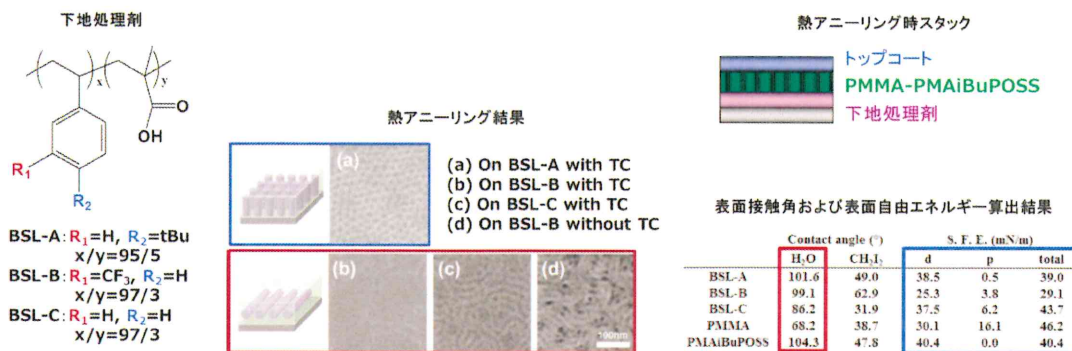
[Tel:0467-75-2151](tel:0467-75-2151) (東京応化工業代表)

東京工業大学大学院理工学研究科の早川准教授のグループと、東京応化工業の大森らの研究グループは微細パターン形成可能なブロック共重合体の配向を制御する為の新規材料の開発を行った。近年、最先端半導体製造用のリソグラフィ技術の候補の1つとしてブロック共重合体のマイクロ相分離現象を利用したパターンニング方法(ブロック共重合体リソグラフィ)が着目されている。この手法では基板へのパターン転写のマスクとして得られるマイクロ相分離構造を用いることになるが、この際にそのマイクロ相分離構造の配向制御が重要となる。つまり、一般的に基板に垂直なマイクロ相分離構造が形成されるようにブロック共重合体の配向を制御する必要がある。ブロック共重合体リソグラフィの分野において代表的なブロック共重合体であるポリ(スチレン-*b*-メチルメタクリレート)(PS-*b*-PMMA)では、ポリスチレン鎖とポリメチルメタクリレート鎖の両方に対し親和性を有する下地処理材を基板上に成膜することで、垂直配向を得られることが知られている。この下地処理材料は、その機能から『中性化膜』と呼ばれることがある。しかしながら、PS-*b*-PMMAが形成可能な最小パターンサイズは12nm程度であることが報告されている。今後、さらなる微細化の要求に備え、より微細なパターンを形成できるブロック共重合体の開発と、そのプロセスの構築が求められている。

そのような背景の中、早川准教授のグループでは、ケイ素含有のブロック共重合体、特に有機・無機ハイブリッド分子として知られている Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) 含有のブロック共重合体の開発を行っている。ケイ素ユニットとして POSS を選択した理由としては、有機成分に対する大きな斥力相互作用に由来する解像性の向上、そして炭化水素系材料と比べて高い酸素プラズマエッチング耐性を発現することによるエッチングコントラストの向上が期待されるためである。その代表的なブロック共重合体の1つが、世界最小レベルのパターンサイズ 5nm 程度を形成できる POSS 含有ブロック共重合体 (PMMA-*b*-PMAiBuPOSS) である。



ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を得る代表的な手法として、溶媒アニリングと熱アニリングの2つが挙げられるが、今回我々は量産工程に向いている熱アニリングに着目した。熱アニリング適応時に、一般に片側のブロックがケイ素含有となっている場合のようにブロック間の斥力相互作用が大きいブロック共重合体において、より表面自由エネルギーの小さい疎水性ブロックが表面に偏析しやすい傾向がある。既述の下地処理材による基板界面からの配向制御とともに、このブロック共重合体膜表面からの配向制御も重要な要素となってくる。しかしながら、これまで超微細構造を形成する斥力相互作用の大きなブロック共重合体に最適な配向制御膜の開発は行われて来なかった。今回、両研究グループは世界に先駆けてシリンダー形成用の PMMA-b-PMAiBuPOSS の垂直配向を実現する為に、下地処理材と表面配向制御用の材料であるトップコート膜 (TC) の開発を行った。TC に関しては、スピコートによりブロック共重合体膜上に成膜でき、かつ熱アニリング後に容易に剥離可能な設計とした。一方の下地処理材に関しては、基板と結合可能な設計とし、さらにパターン転写を容易に行うためにエッチング耐性をできるだけ下げる設計とした。PS-b-PMMA においてはブロック共重合体と同じモノマー組成からなるランダムポリマーが中性化機能を発揮することが知られている。一方のケイ素含有ブロック共重合体の場合には、同様の設計を用いると下地処理材が大きなエッチング耐性を有してしまい、パターン転写時の弊害となる。この為、ケイ素を含まない別のユニットにて同様の中性化機能を発現することが可能であるかの検証と、そのユニットを決定する際にどのようなパラメーターに着目するべきかの検討を行うために、いくつか表面自由エネルギーの異なる下地処理剤 (BSL-A, B, C) を合成し、その評価を行った。中性化機能の確認は PMMA-b-PMAiBuPOSS と TC を用いた熱アニリング後のパターン形状の確認により、パラメーターの検討に関しては表面接触角の測定と、その結果より算出された表面自由エネルギーの比較することにより行った。その結果、表面自由エネルギーの d 成分と p 成分の平方根値が PMAiBuPOSS 寄りである下地処理材を用いた場合に基板に垂直なシリンダー構造が得られた。これは、垂直シリンダー構造では基板と接触する面積が各ユニットの体積分率に依存する為、今回用いたシリンダー組成の PMMA-b-PMAiBuPOSS では表面自由エネルギーが PMAiBuPOSS 側に寄っている方が垂直シリンダーを形成しやすかった為と考えられる。一方、それ以外の下地処理材を用いた場合では垂直シリンダー構造は得られなかったが、水の表面接触角は同程度の下地処理材も含まれており、中性化機能を見積もるパラメーターとしては表面自由エネルギーがより有用であることが示唆された。さらに、TC を用いない場合でも垂直構造が得られなかったことから、基板界面と膜表面の両側からの配向制御がケイ素含有ブロック共重合体の熱アニリング時に有効であることが明らかとなった。これら材料を用いることで 10nm 以下の繰り返しパターンの形成が可能となり、次世代リソグラフィ技術の 1 つとして用いられることが期待される。



(適用分野) 半導体デバイス、反射防止膜、パターンドメディア、各種フィルターなど