

高解像性リソグラフィー実現のための
新規材料・プロセスに関する研究

2017年 3月

(きはら なおこ)

木原 尚子

論文概要

電子デバイスの技術トレンドである高集積化に必須のリソグラフィーの技術開発には、リソグラフィー装置とレジスト材料の双方の革新が求められる。光リソグラフィーは今や 13.5nm の極端紫外光 (Extreme Ultraviolet: EUV) の使用へと短波長化を進めており、光源の短波長化のほか、次世代のリソグラフィー技術としてナノインプリントや露光パターンの分割による微細化—マルチパターンニング、高分子のマイクロ相分離応用など様々な方法が検討されている。

微細構造を作製する方法はその加工方法から二つに分類できる。一つは設計された構造を材料の切断と加工により形成するトップダウンリソグラフィーで、従来の電子線を用いたパターン描画やフォトマスクから基板へパターンを転写する方法がこれに相当する。もう一方は原子や分子を積み上げて微細構造を作り上げるボトムアップリソグラフィーで、高分子の自己組織化など自然現象として形成される微細な構造を加工テンプレートに使用する方法である。

本論文は、トップダウンリソグラフィーとボトムアップリソグラフィーの二つの微細加工方法に関し、パターン形成用の材料開発について述べたものである。

トップダウンリソグラフィー用としては、高い現像コントラストを示す電子線用化学増幅型レジストの組成および、カリックスアレーンを分子骨格とする分子レジストを開発した。さらに、化学増幅型レジストのパターン形状劣化原因の一つであるレジスト表面の難溶化層の生成原因の一つが、光反応によって生じた酸触媒の揮発であることを明らかにし、改善のためのレジスト開発指針を示した。

ボトムアップリソグラフィー用としてはケイ素を含む自己組織化材料の開発を行った。2種のポリマーが結合した分子構造であるジブロックコポリマーは加熱によりマイクロ相分離を起こし微細な繰り返し構造を生成する。ケイ素を含むジブロックコポリマーの相分離方法を検討し、12nm ピッチのドットパターンの形成方法を開発した。

また、有機ジブロックコポリマーに無機材料を混合することで、ドライエッチング特性に優れたリソグラフィ材料となることを示した。

本論文は7章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

本論文は、第1章（序論）、第2章から第6章（本章）並びに第7章（総括）で構成されている。

第1章では、本研究の背景、目的および構成について記述した。

第2章では、化学増幅型電子線レジストの溶解抑制剤の開発を記述した。ビスフェノール化合物の水酸基を *tert*-butoxycarbonyl (*t*-Boc)基で保護した溶解抑制剤を合成し、2個のフェノール基の結合部であるメチレンの置換基が現像コントラストに与える影響を評価した。その結果、1-(3H)-イソベンゾフラン構造を有する溶解抑制剤が高い現像コントラストを与えることを見出した。現像液中における1-(3H)-イソベンゾフラン系溶解抑制剤の反応を UV-vis スペクトルで解析することにより、高い現像コントラストは酸触媒による *t*-Boc 分解後、現像液中でラクトン環が開環するためであることを明らかにした。熱反応により *t*-Boc が分解しフェノール性水酸基が生成することによりアルカリ現像液への溶解性が促進され、さらに現像液中で加水分解しカルボン酸を生成するため、2段階の溶解促進効果が得られる新規な溶解抑制剤を開発した。

第3章では、レジストマトリクスとして分子サイズの小さいカリックスアレーンを骨格とする化学増幅型レジストの開発を記述した。カテコール誘導体とホルムアルデヒドを酸性条件下で反応させることにより、3個のカテコールから構成されたカリックスアレーンを合成した。水酸基を *t*-Boc で置換したカリックスアレーンと酸発生剤から構成されるレジストはポジ型の特性を示し、さらに希アルカリ水溶液のみならず中性の水によっても現像可能であり、環境への影響も低減できる材料であることを示した。

第4章では、化学増幅型レジストの形状劣化要因の一つである酸触媒のレジスト膜表面からの揮発現象と、表面難溶化層の関係について記述した。酸蒸気により可視光領域の吸収スペクトルが変化する酸検出膜を調製し、光反応によって生じた酸がレジスト膜表面から揮発する現象を検出膜のスペクトル変化として評価した。露光後の加熱処理工程で酸触媒が揮発していること、酸揮発量とレジスト膜表面の難溶化層の厚さに相関があることを実験的に確認し、酸触媒の揮発量減少が表面の難溶化層防止になることを明らかにした。酸の揮発を促進する要因の解明により、化学増幅型レジストのプロセス・材料の開発方針を示した。

第5章では、誘導型自己組織化 (Directed Self-Assembly: DSA) リソグラフィーによるピッチ 20nm 以下のドットパターン作製方法の開発について記述した。ジブロックコポリマーの一つである polystyrene-*b* polydimethylsiloxane (PS-*b*-PDMS)の薄膜を、溶媒蒸気中で相分離させることにより PDMS ドットを精密な六方格子に整列させる方法を見出した。溶媒は PS および PDMS の溶解度パラメータより *N*-methylpyrrolidinone (NMP)を選択した。さらに電子線リソグラフィーを用いて作製したガイドパターンにより自己組織化ドットの位置制御をおこない、DSA による次世代のハードディスクメディアの製造方法を開発した。

第6章では、自己組織化材料である polystyrene-*b* poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO)と、エッチング耐性の高いシルセスキオキサン(SSQ)の混合物による自己組織化パターンの形成方法について記述した。有機ポリマーから構成されるジブロックコポリマーはポリマーの組み合わせ種類は多いが、リソグラフィーの目的である基板加工のためのマスクとしてはPS-*b*-PDMSのような特殊な構造を除きドライエッチング耐性の選択比は低い。そこで有機自己組織化材料のドライエッチング耐性向上の方法として、有機材料と無機材料を混合することにより、微細構造形成とドライエッチング耐性を兼ね備えた自己組織化材料の開発を行った。有機ジブロックコポリマーである PS-*b*-PEO に高エッチング耐性の SSQ をブレンドすると PEO 相に SSQ が選

択的に存在し、相分離能力を有したドライエッチング選択比の高い材料となることを示した。さらに、PS-*b*-PEO と SSQ の混合物から有機成分を取り除き微細エッチングマスクを作製するための酸化処理において、熱処理とプラズマ処理で反応機構が異なっており、プラズマ処理の方がより緻密な膜の形成が可能であることを示し、16nm ピッチのホールをシリコン基板に転写できることを実証した。

第7章は、総括であり本研究で得られた成果を要約した。

目次	頁
第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 電子デバイス産業におけるリソグラフィー技術トレンド	
1.1.2 リソグラフィー技術の種類	
1.1.3 化学増幅型レジスト概要	
1.1.4 ボトムアップリソグラフィー	
1.1.5 誘導型自己組織化リソグラフィー	
1.2 本研究の目的	10
第2章 ポジ型化学増幅系電子線レジストのコントラスト向上	17
2.1 緒言	17
2.1.1 電子線リソグラフィーの特徴	
2.1.2 従来電子線レジストの課題とレジスト開発のコンセプト	
2.1.3 本章の研究目的	
2.2 実験方法	20
2.2.1 溶解抑止剤の合成	
2.2.2 レジスト溶液の調製	
2.2.3 溶解抑止剤の機能評価	
2.3 電子線レジスト用溶解抑止剤の分子構造と溶解コントラスト評価	22
2.3.1 電子線レジスト材料選択のコンセプト	
2.3.2 ビスフェノール型溶解抑止剤の評価	
2.4 二段階溶解促進効果を有する溶解抑止剤含有レジスト	26
2.4.1 1-(3H)-イソベンゾフラノン構造を有する t-Boc 誘導体の特性	
2.4.2 電子線照射による溶解速度変化	
2.4.3 1-(3H)-イソベンゾフラノン誘導体の現像液中構造とコントラスト向	

上効果	
2.4.4 二段階溶解促進レジストの解像性評価	
2.5 結論	36
第3章 カテコール系カリックスアレーン誘導体分子レジスト	40
3.1 緒言	40
3.1.1 高解像性レジストの分子設計	
3.1.2 カリックスアレーンの特性	
3.1.3 カテコール誘導体のカリックスアレーン	
3.1.4 本章の研究目的	
3.2 実験方法	43
3.2.1 材料の合成	
3.2.2 レジストの調製および評価	
3.3 カテコール誘導体によるポジ型分子レジストの開発	44
3.3.1 ヘキサヒドロキシシクロトリベンジレン誘導体の合成	
3.3.2 カリックスアレーン化学増幅型レジスト特性の評価	
3.3.3 中性水によるカリックスアレーンレジストの現像	
3.4 結論	50
第4章 化学増幅型レジストの酸揮発と表層部の難溶化現象	53
4.1 緒言	53
4.1.1 化学増幅型レジストにおける課題	
4.1.2 化学増幅型レジスト膜の表面からの酸揮発現象	
4.1.3 本章の研究目的	
4.2 実験方法	55
4.2.1 酸検出膜の調製	
4.2.2 レジスト膜の調製	

4.2.3	酸検出膜の吸収スペクトル測定及びレジストの溶解速度測定	
4.3	化学増幅系レジスト表面における酸の揮発検出と現像への影響	56
4.3.1	酸の揮発現象検出方法	
4.3.2	プリベーク温度の酸揮発への影響	
4.3.3	PEBプロセスの酸揮発とレジスト表層部の溶解速度	
4.4	結論	65
第5章	誘導型自己組織化を用いた微細パターン形成	68
5.1	緒言	68
5.1.1	自己組織化現象のリソグラフィーへの応用	
5.1.2	次世代ハードディスク開発への DSA 適用	
5.1.3	自己組織化リソグラフィーによるビットパターンドメディアの作製の課題	
5.1.4	本章の研究目的	
5.2	実験方法	71
5.2.1	自己組織化材料	
5.2.2	DSA ガイドの作製	
5.2.3	自己組織化構造作製	
5.3	自己組織化材料によるドットパターンの作製	73
5.3.1	微細ドットパターン作製のための自己組織化材料の選択	
5.3.2	17nm ピッチ (2.5Tdot/in. ² 相当) のドットアレイパターン作製プロセス	
5.3.3	PS- <i>b</i> -PDMS による 12nm ピッチドットパターンの作製	
5.3.4	溶媒アニールプロセスによる相分離検討	
5.3.5	溶媒アニールによる低分子量 PS- <i>b</i> -PDMS の整列改善	
5.3.6	溶媒アニールによる 5Tdot/in. ² ドットパターンの作製	
5.4	結論	85

第6章 有機-無機ハイブリッド化による自己組織化材料開発	89
6.1 緒言	89
6.1.1 自己組織化現象のリソグラフィーへの応用	
6.1.2 自己組織化構造のエッチング特性	
6.1.3 本章の研究目的	
6.2 実験方法	91
6.2.1 材料調製	
6.2.2 自己組織化スフェアパターンの平面構造観察	
6.2.3 自己組織化スフェアパターンの垂直構造観察	
6.2.4 相分離 16nm ピッチスフェア構造の加工	
6.3 シルセスキオキサン含有ブロックコポリマー膜によるパターン形成	93
6.3.1 シルセスキオキサン含有ブロックコポリマー膜の作製方法の検討	
6.3.2 自己組織化膜の平面構造解析	
6.3.3 自己組織化膜の垂直構造解析	
6.3.4 自己組織化相におけるシルセスキオキサンの硬化挙動	
6.3.5 シルセスキオキサンパターンのシリコン基板への転写	
6.4 結論	105
7章 総括	108
7.1 本研究の結論	108
7.2 今後の展望	110
謝辞	111
研究業績目録	112

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 電子デバイス産業におけるリソグラフィ技術トレンド

今日、電子デバイスの製造技術や多種多様なハード・ソフトの製品群が社会生活の在り方を変革させている。電子デバイスは現代の社会に不可欠であり、現在の情報社会の基盤を支える情報伝達、蓄積、処理はすべて半導体技術の上に成り立っている。1947年のトランジスタの発明以来、材料・構造において様々な開発が進められてきたが、一つのチップ内に複数の電子部品を組み込む集積回路 (Integrated Circuit : IC) の導入が、小型化・高機能化に向けて半導体産業を著しく進展させることになる。この集積回路の作製に必須の基本技術がリソグラフィである¹⁻³⁾。

半導体の高集積化トレンドとして著名なムーアの法則は、『Central Processing Unit (CPU)の性能は1.5年から2年で二倍になる』という経験則を指すことが多い。『集積回路上のトランジスタ数は1.5～2年で二倍』とはどのような技術革新がなされたかを端的に示しているのが、ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors)のロードマップである⁴⁾。ITRSのロードマップにはロジック、メモリなどの最小パターンのサイズを何年後にどこまで微細化する必要があるかが記載されており、半導体メーカーはそれを指標として技術開発を行ってきた。その最小パターンのサイズ縮小のための技術革新の最大の注力分野は、リソグラフィ技術といえる。

1.1.2 リソグラフィ技術の種類

リソグラフィは、電子線やX線、紫外線などのエネルギー線の照射により引き起こされる化学反応により、薄膜上にパターンを形成する技術である⁵⁻⁷⁾。

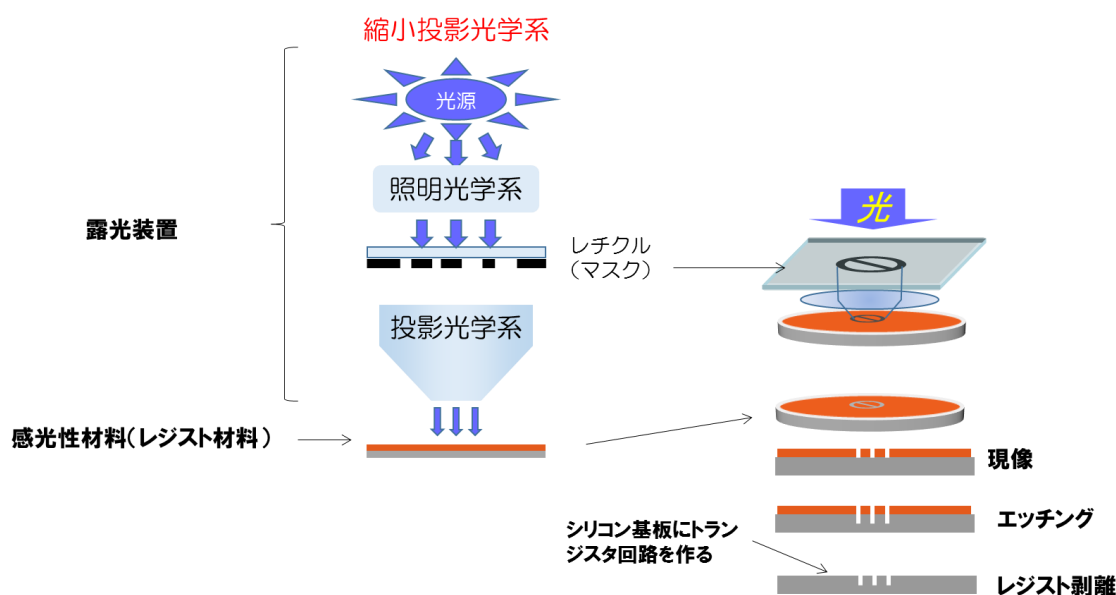


図 1.1.2-1 リソグラフィープロセスのイメージ

図 1.1.2-1 にリソグラフィープロセスのイメージを示す。半導体チップの大量生産に用いられる光リソグラフィ技術は写真の引き伸ばしとは逆に、写真のネガに相当するフォトマスク（レチクル）に作製された回路パターンを光学レンズの組み合わせにより $1/4$ または $1/5$ サイズに縮小し、シリコンウエハ上に塗布された写真フィルムに相当するフォトレジスト膜に転写する技術である。ポジイメージを作製するポジ型レジスト膜が用いられた場合のイメージを図 1.1.2-2 に示す。パターン露光により光が当たった部分のレジスト膜のみが現像液に溶解し、加工基板(図では絶縁膜)が露出する。その後のエッチング工程により露出部分のみが加工され、基板に半導体素子を構成するパターンを作製することができる。

産業に用いられるリソグラフィ技術は、上記の光の縮小露光のほか光源や基板へのパターン転写方法によりいくつかに分類される。半導体製造におけるリソグラフィの種類と体系を図 1.1.2-3 に示す。

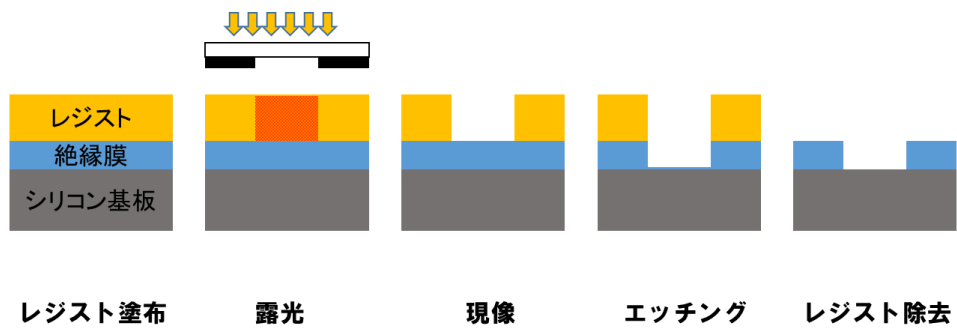


図 1.1.2-2 リソグラフィー工程イメージ

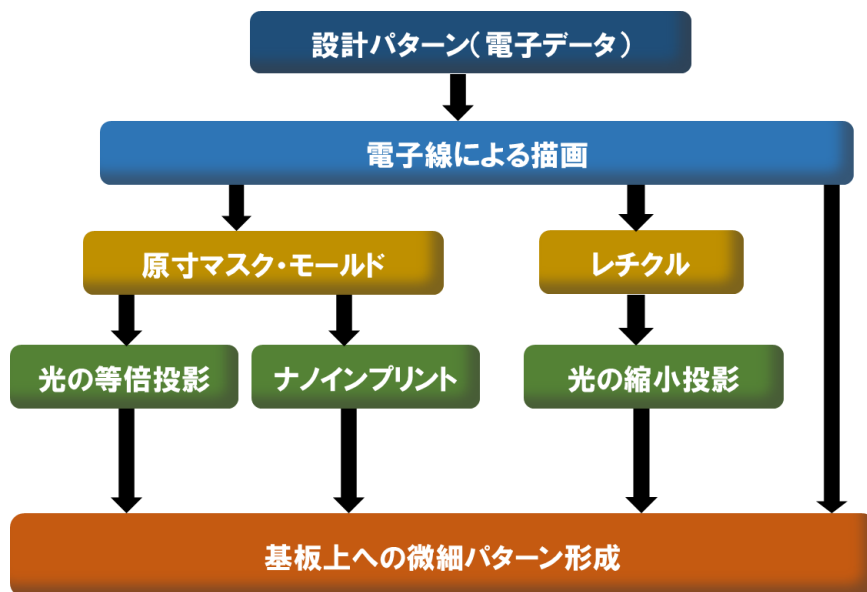


図 1.1.2-3 リソグラフィー技術の種類と体系

電子線リソグラフィーはリソグラフィー技術の最上流に位置し、設計回路データを電子ビームによりフォトマスク用石英基板表面に形成されたレジスト膜に描画することにより、所望の形状を形成できる。このようにフォトマスクの作製に用いられる一方、設計データからパターン描画が可能であるため、半導体素子の研究開発のため

の試作、少量ロット製品の製造に用いられている⁸⁾。

フォトマスク・レチクルを用いる光リソグラフィーの場合、解像性は式 1.1.2-1 に示すレイリーの式に示されるように、露光波長に依存する⁹⁾。

$$R=k_1 \times \lambda / NA \quad (1.1.2-1)$$

ここで R : 解像度、 λ : 露光波長、 NA : 開口数、 k_1 : プロセス材料依存の定数を示す。解像限界を決定する大きな要因である露光波長は光源により決まる。ミクロンオーダーのパターン作製の露光光源としては従来水銀灯が用いられており、使用する水銀の輝線スペクトルにより、 g 線 (波長 436nm)、 i 線 (波長 365nm) が用いられてきた。1980 年代後半からエキシマレーザ光源の適用が検討され、248nm の発光波長をもつ KrF エキシマレーザが導入された。さらに短波長光源として ArF エキシマレーザ (波長 193nm) が登場し、投影レンズとウエハ間に水を満たすことにより光学系を改善した液浸 ArF が使われている。短波長露光光源としては現在極端紫外光(Extreme Ultraviolet : EUV 13.5nm)の実用化検討が進められている¹⁰⁻¹⁶⁾。

フォトレジストは光化学反応により現像液への溶解性が変化し、パターン露光・現像プロセスを経て基板の上にトポロジカルな回路パターンを形成することができる感光性材料である。このパターンをエッチングマスクまたはドーピングマスクとして、基板上で薄膜形成と加工工程を繰り返すことで半導体素子を作製していく。光反応を生じさせるためには露光する光の波長や電子線照射に反応するようにレジスト組成がデザインされなくてはならない。そこで、露光波長などパターンニングプロセスに適合したレジスト材料の開発が進められてきている^{15,16)}。

先に述べたように、露光波長の短波長化は現在 13.5nm の端紫外光を用いたリソグラフィー技術が開発されているが、レチクルの作製やパターンニングプロセス、光源の高出力化など開発課題が多い。そのため短波長化による微細化だけでは技術的、製造

コスト的に限界が来ているとされ、光や電子線による光反応を用いたリソグラフィー以外に、レジスト膜に直接パターンを押印するナノインプリントが新規技術として検討され始めた。ナノインプリントは光源の短波長化に伴う露光装置の高価格化が進む中、レジスト基板にモールドを押し付けるだけで 10nm 以下のパターンが形成可能である低コストリソグラフィーとして期待されている^{17,18)}。フォトリソグラフィーの縮小露光に比較し、等倍のモールドを必要とする、レジスト膜への物理的な接触になり汚染やそれに伴う欠陥対策が必要など技術的な障壁の高さがリスクとして挙げられている。しかしながら装置やプロセスコストが安いリソグラフィー技術として近年注目されており、半導体製造プロセスやハードディスク分野への適用が進んでいる¹⁹⁻²²⁾。

1.1.3 化学増幅型レジスト概要

化学増幅型レジストは、IBM の研究グループにより提案されたレジスト材料で、ポジ型の場合レジスト中にエネルギー照射により酸が発生する微量の酸発生剤と、酸触媒により分解する溶解抑制剤を含んでいる²³⁾。従来型レジストと化学増幅型レジストの反応イメージを図 1.1.3-1 に示す。従来型では光の照射により、マトリクスポリマーの現像液への溶解性を低下させていた感光剤が光反応により溶解促進構造へと変化する。一方、化学増幅型レジストでは光・電子線により照射されたエリアの酸発生剤分子が分解し酸を発生させ、次に酸の触媒反応により溶解抑制剤に用いられているエステル、エーテルなど活性化エネルギーの低い置換基が分解、脱離することにより、保護されていた水酸基やカルボキシ基などの極性基が生成され、アルカリ現像液への溶解を促進する²⁴⁻²⁸⁾。この酸触媒による分解反応は基板の加熱 (Post-Exposure-Bake: PEB) により促進される。つまり化学増幅型レジストは、露光により発生した酸が溶解抑制基の分解反応を増幅するため、少ない露光量で十分な現像液への溶解促進効果が得られる材料であり、レジストの高感度化が期待できる²⁹⁻³²⁾。

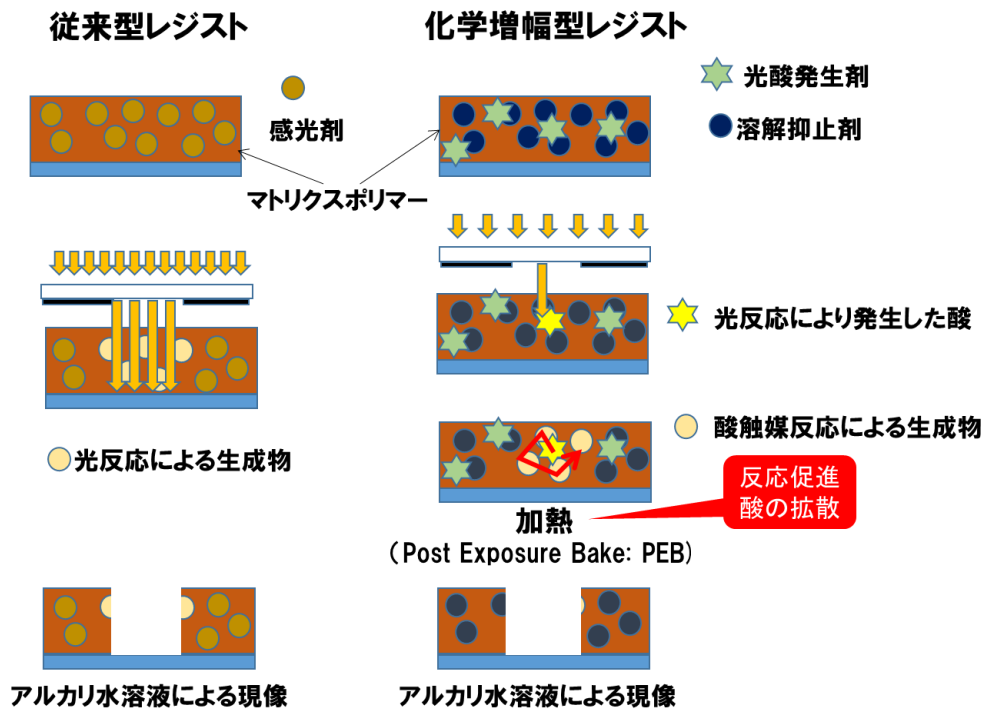


図 1.1.3-1 従来型レジストと化学増幅型レジストの比較

1.1.4 ボトムアップリソグラフィー

予め細部まで設計されたデータやフォトマスクパターンを電離放射線や光のエネルギーを利用して加工基板に回路パターンを転写する方法に対し、近年繰り返し構造を形成する自己組織化機能を微細構造のテンプレートとして利用する方法が検討されてきている。この自己組織化を用いるリソグラフィーをボトムアップリソグラフィーと称し、従来のリソグラフィーをトップダウンリソグラフィーと呼ぶ。ブロックコポリマーの自己組織化現象は以前から知られており、相分離理論と様々な相分離形態が報告されている³³⁻³⁷⁾。1996年にプリンストン大学のグループからリソグラフィーへ応用する論文が報告されて以降、リソグラフィーに適した素材と適用方法が検討されてきている^{38,39)}。図 1.1.4-1 にジブロックコポリマーの自己組織化により生ずる相分離形状と分子構造との関係を示す。

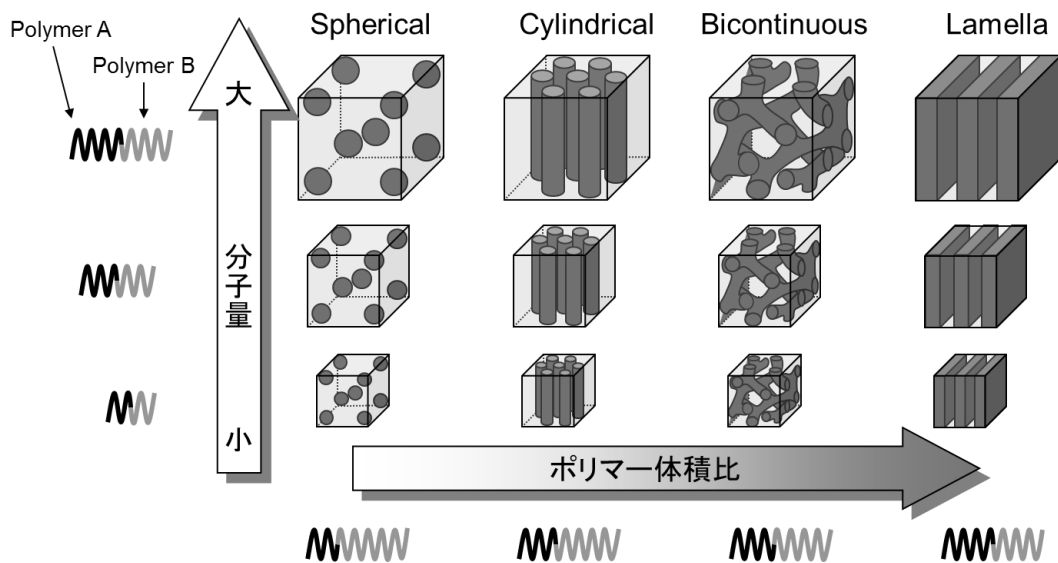


図 1.1.4-1 ジブロックコポリマーの相分離構造と相分離サイズ

二種類のポリマーから構成されるジブロックコポリマーはポリマーの体積比により相分離界面が湾曲し、spherical、cylindrical、bicontinuous、lamella の構造を示す。また相分離のサイズはポリマーの分子量に依存し、相分離可能な分子量の下限は Flory-Huggins の相互作用パラメータ (χ パラメータ) によって説明され、そのサイズは数 10nm から数 nm と現在の光や電子線での解像限界を超えるものである。そこで、これらの相分離の構造を所定の範囲に所望の方向に配向することで、電子デバイスの基本形状であるコンタクトホールや回路などを作製するためのテンプレートとして適用することが検討されている⁴⁰⁻⁴²⁾。

1.1.5 誘導型自己組織化リソグラフィ

ジブロックコポリマーのリソグラフィへの応用は二つのポリマー成分のエッチング耐性の違いによって物理的な凸凹を基板上に形成することで得られる。図 1.1.5-1

に示すようにジブロックコポリマーの薄膜を基板に塗布し一方のポリマーを除去して凸凹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して基板を加工する。これが自己組織化材料によるリソグラフィーの基本であり、基板に塗布・アニールするだけで大面積の基板に微細ピッチの繰り返し構造を形成できることが特徴である。

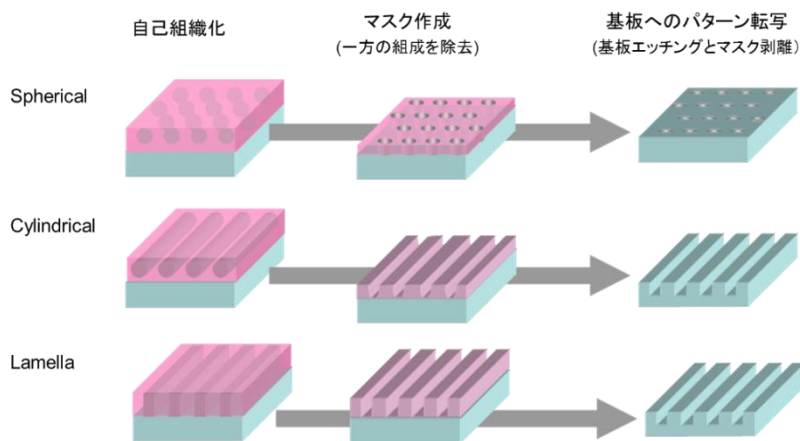


図 1.1.5-1 自己組織化による微細パターン形成イメージ

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、自然現象である自己組織化を人工的デザインへ適用させるための方法が必要になる。そこで、設計データからのパターン転写であるトップダウンリソグラフィーにより、自己組織化構造の配列方向や位置をコントロールするためのプレパターンを予め表面に配した基板を用意し、そこへ自己組織化材料を塗布、アニールすることにより自己組織化に人工的秩序を与える誘導自己組織化 (Directed Self-Assembly : DSA) という技術が検討されている^{43,44)}。原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) で観察した DSA の一例を図 1.1.5-2 に示す⁴⁵⁾。

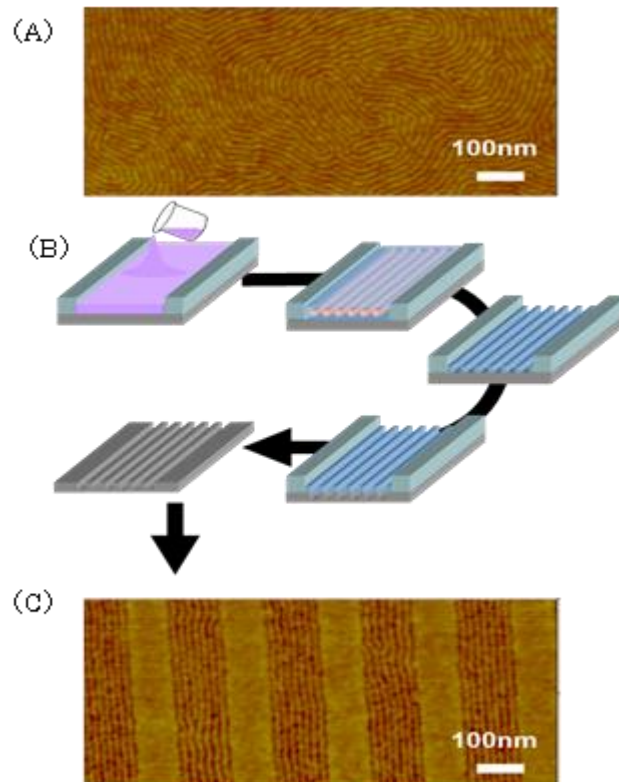


図 1.1.5-2 自己組織化シリンダーパターンの DSA

(A)平坦な基板上的自己組織化パターンの AFM イメージ、(B)ガイド溝による DSA プロセス、(C)ガイド溝に整列した自己組織化パターンの AFM イメージ

図 1.1.5-2(A)に示すように、シリンダーに相分離する自己組織化材料の薄膜を平坦な基板に塗布すると指紋状の形状を形成する。この材料を通常の光または電子線リソグラフィーで作製したガイド溝パターン付きの基板に塗布すると、ガイド溝に沿った直線のラインアンドスペースパターンができる。つまり、自己組織化によりトップダウンリソグラフィーのパターンサイズより微細な形状を作ることが可能である。ガイドの形状をデザインすることでハーフピッチ (hp) 10nm ほどの自己組織化構造を所望の場所に所望の方向に配向させることができ、電子デバイス作製への応用が検討されている。

1.2 本研究の目的

本論文の構成を図 1.2-1 に示す。

本研究では、情報社会の発展に必須である電子デバイスの高密度、高速化に必須の高解像性リソグラフィを実現させることを目的とし様々なレジスト材料の開発を行った。トップダウンリソグラフィである電子線リソグラフィ用の化学増幅型電子線レジスト材料の開発を行った。また、さらなる微細化を目指し、ボトムアップリソグラフィ材料としてジブロックコポリマーの自己組織化パターンの作製方法および、材料の開発を行った。

本論文は、第 1 章 (序章)、第 2 章から第 6 章 (本章)、並びに第 7 章 (総括) で構成される。

第 1 章では、本研究の背景、目的および構成について記述した。

第 2 章では、化学増幅型電子線レジストの溶解抑制剤の開発について記述した。tert-butoxycarbonyl (t-Boc) 基で水酸基を保護したビスフェノールの溶解抑制剤を合成し、2 個のフェノール基の結合部であるメチレンの置換基が現像コントラストに与える影響を評価した。その結果、1-(3H)-イソベンゾフラン構造を有する溶解抑制剤が高い現像コントラストを与えることを見出した。現像液中における 1-(3H)-イソベンゾフラン系溶解抑制剤の反応を UV-vis スペクトル変化で解析することにより、酸触媒による t-Boc の分解後現像液中でラクトン環が開環することを明らかにした。熱分解生成物が現像液中で加水分解することによりカルボン酸を生成し、熱分解と加水分解の 2 段階の溶解促進効果が得られる新規な溶解抑制剤を新たに開発した。

第 3 章では、レジストマトリクスとして分子サイズの小さいカリックスアレーンを骨格とする化学増幅型レジストの開発について記述した。カテコール誘導体とホルムアルデヒドを酸性条件下で反応させることにより、3 個のカテコールから構成されたカリックスアレーンを合成した。水酸基を t-Boc で置換したカリックスアレーンと酸発生剤から構成されるレジストはポジ型の特徴を示し、さらに希アルカリ水溶液のみ

ならず中性の水によっても現像可能であり、環境への影響も低減できる材料であることを示した。

第4章では、化学増幅型レジストの形状劣化要因の一つである酸触媒のレジスト膜表面からの揮発現象と、表面難溶化層の関係について記述した。酸蒸気により可視光領域の吸収スペクトルが変化する酸検出膜を調製し、レジスト膜表面から光反応によって生じた酸が揮発する現象を検出膜のスペクトル変化として測定した。露光後の加熱処理工程で酸触媒が揮発していること、酸揮発量とレジスト膜表面の難溶化相の厚さに相関があることを実験的に確認し、揮発による酸触媒量の減少が表面の難溶化層形成に関与していることを明らかにした。酸の揮発を促進する要因の解明により、化学増幅型レジストのプロセス・材料の開発方針を示した。

第5章では、誘導型自己組織化 (Directed Self-Assembly: DSA) リソグラフィーによるピッチ 20nm 以下のドットパターン作製方法の開発について記述した。ジブロックコポリマーの一つである polystyrene-*b*-polydimethylsiloxane (PS-*b*-PDMS)の薄膜を、溶媒蒸気中で相分離させることにより PDMS ドットを精密な六方格子に整列させる方法を見出した。溶媒は PS および PDMS の溶解度パラメータより N-methylpyrrolidinone (NMP)を選択した。さらに電子線リソグラフィーを用いて作製したガイドパターンにより自己組織化ドットの位置制御を行い、上述の自己組織化方法によるピッチ 12.28nm (標準偏差 1.73nm) のドット整列を実現し、次世代のハードディスクメディアの製造方法を開発した。

第6章では、自己組織化材料である polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO)と、エッチング耐性の高いシルセスキオキサン(SSQ)の混合物による自己組織化パターンの形成方法について記述した。有機ポリマーから構成されるジブロックコポリマーは組成の種類は多いが、リソグラフィーの目的である基板加工のためのマスクとしては上述の PS-*b*-PDMS のような特殊な構造を除きドライエッチング耐性は低い。そこで有機自己組織化材料のドライエッチング耐性向上の方法として、有機

材料と無機材料を混合することにより、微細構造形成とドライエッチング耐性を兼ね備えた自己組織化材料の開発を行った。有機ジブロックコポリマーである PS-*b*-PEO に高エッチング耐性の SSQ をブレンドすると PEO 相に SSQ が選択的に存在し、相分離能力を有したドライエッチング選択比の高い材料となることを示した。さらに、PS-*b*-PEO と SSQ の混合物から形成されたパターンから有機成分を取り除き微細エッチングマスクを作製するための酸化処理において、熱処理とプラズマ処理で反応経路が異なっていた。プラズマ処理の方がより緻密な膜の形成が可能であることを示し、16nm ピッチのホールをシリコン基板に転写できることを実証した。

第 7 章において以上の研究成果の総括を行った。

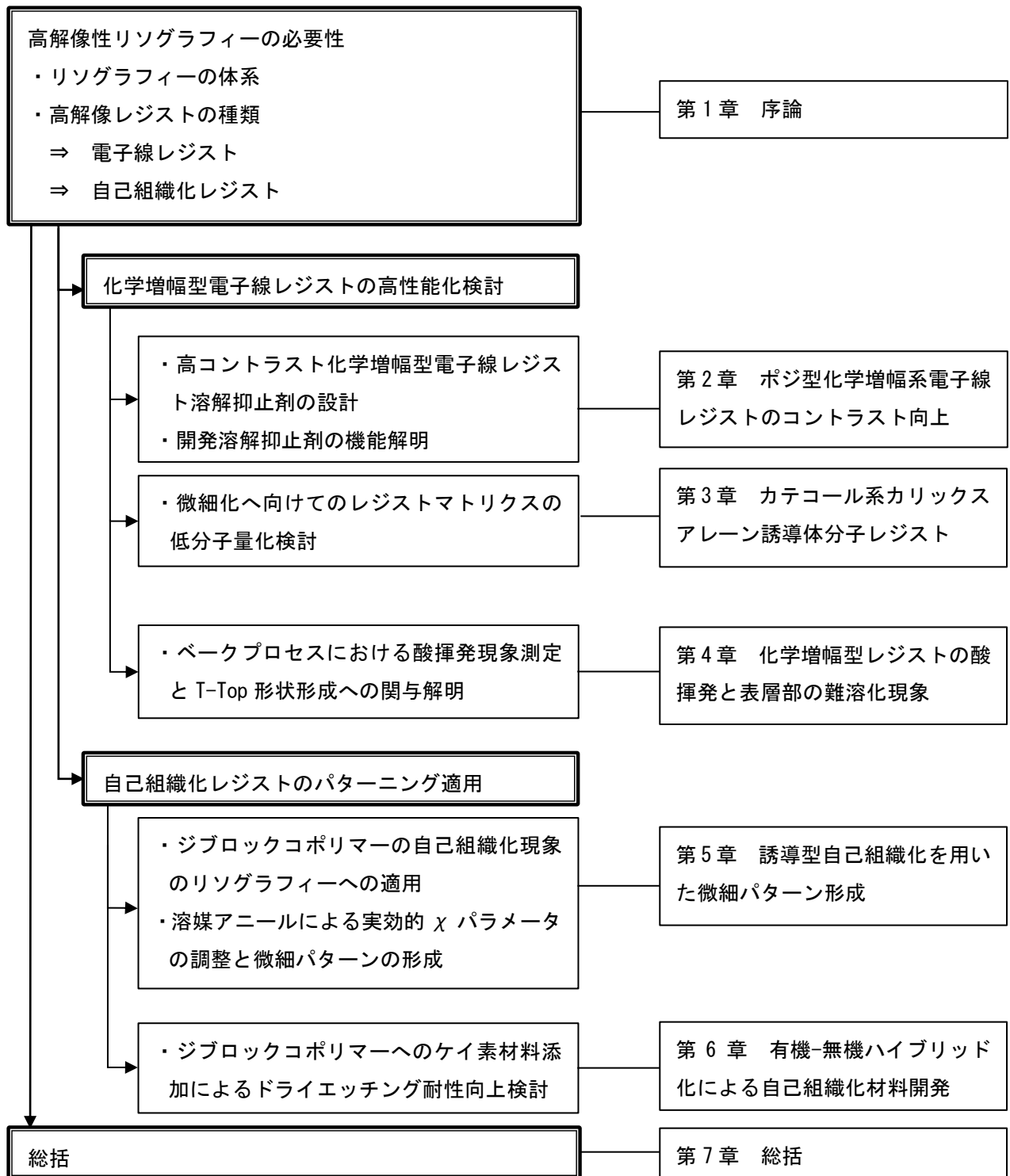


図 1.2-1 本論文の構成

第 1 章の引用文献

- 1) 谷光太郎, 半導体産業の軌跡, 日刊工業新聞社 (1994).
- 2) 石内秀美, 電子情報通信学会誌, **95**, 954 (2012).
- 3) A. Yamaguchi, R. Tsuchiya, H. Fukuda, O. Komuro, H. Kawada, and T. Iizumi, *Proc. SPIE*, **5038**, 689 (2003).
- 4) International technology roadmap for semiconductors, <http://www.itrs2.net/2013-itrs.html> (2013).
- 5) 東木達彦, 大西康伸、東芝レビュー, **64**, 2 (2012).
- 6) 山岡亜夫監修, 半導体集積回路用レジスト材料ハンドブック, リアライズ理工センター (1996).
- 7) 化学工学協会編, 化学技術者のための超 LSI 技術入門, 培風館 (1989).
- 8) M. Saito, K. Ugajin, K. Yagawa, M. Suenaga, and Y. Kobayashi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 511 (2013).
- 9) 早水良定, 光機器の光学, 日本オプトメカトロニクス協会 (1989).
- 10) 西山岩男, レーザー研究, **673** (2008).
- 11) C. Higgins, A. Antohe, G. Denbeaux, S. Kruger, J. Georger, and R. Brainard, *Proc. SPIE*, **7271**, 727147 (2009).
- 12) T. Nakata, T. Kodama, M. Komori, N. Onoda, and T. Uchiyama, *Proc. SPIE*, **6519**, 65190I (2007).
- 13) M. Ito, H. Oizumi, T. Soga, H. Yamanashi, T. Ogawa, K. Katagiri, E. Seya, and E. Takeda, *Microelectron. Eng.*, **27**, 285 (1995).
- 14) V. Banine and R. Mores, *Proc. SPIE*, **4343**, 203 (2001).
- 15) 上野巧, 岩柳隆夫, 野々垣三郎, 伊藤洋, C. G. Willson, 短波長フォトレジスト材料, ぶんしん出版 (1988).
- 16) A. Reiser, Photoreactive polymers, John Wiley & sons, Inc. (1989).
- 17) S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang, *J. Vac. Sci.*

- Technol.*, **B 15**, 2897 (1997).
- 18) 松井真二, 平井義彦編集, ナノインプリント技術, 一般財団法人電子情報通信学会 (2014).
 - 19) 中杉哲郎, 河野拓也, 米田郁男, 東芝レビュー, **64**, 41 (2012).
 - 20) T. Higashiki, T. Nakasugi, and I. Yoneda, *Proc. SPIE*, **7970**, 797003 (2011).
 - 21) Z. Ye, R. Ramos, C. Brooks, L. Simpson, J. Fretwell, S. Carden, P. Hellebrekers, D. LaBrake, D. J. Resnick, and S. V. Sreenivasan, *Proc. SPIE*, **7970**, 79700L (2011).
 - 22) J. H. Park, H. I. Jang, W. C. Kim, H. S. Yun, J. Y. Park, S. W. Jeon, H. Y. Kim, and C. W. Ahn, *Proc. SPIE*, **9777**, 977723 (2016).
 - 23) H. Ito and C. G. Willson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1012 (1983).
 - 24) N. Kubota, T. Hayashi, T. Iwai, H. Komano, and A. Kawai, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 467 (2003).
 - 25) M. Nakase, S. Inoue, T. Fujisawa, N. Kihara, and T. Ushirogouchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 11**, 2680 (1993).
 - 26) R. D. Allen, G. M. Wallraff, R. A. DiPietro, D. C. Hofer, and R. R. Kunz, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 507 (1994).
 - 27) R. D. Allen, I. Y. Wan, G. M. Wallraff, R. A. DiPietro, D. C. Hofer, and R. R. Kunz, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 623 (1995).
 - 28) K. Katoh, M. Hoshimoto, T. Sakamizu, H. Shiraishi, and T. Ueno, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 28 (1995).
 - 29) T. Kozawa, S. Tagawa, H. Oizumi, and I. Nishiyama, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 24**, L27 (2006).
 - 30) J. V. Crivello, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 953 (1983).
 - 31) T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**,

- 4301 (1992).
- 32) M. Glodde, D. L. Goldfar, D. R. Medeiros, G. M. Wallraff, and G. P. Denbeaux, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 25**, 2496 (2007).
- 33) F. S. Bates, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
- 34) F. S. Bates, *Science*, **251**, 898 (1991).
- 35) F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Phys. Today*, **52**, 32 (1999).
- 36) F. S. Bates, M. F. Schulz, A. K. Khandpur, S. Förster, and J. H. Rosedale, *Faraday Discuss.*, **98**, 7 (1994).
- 37) 松下裕秀, 高野敦志, 鳥飼直也, 野呂篤史, 高分子論文集, **63**, 205 (2006).
- 38) P. Mansky, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and N. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 29 (1996).
- 39) M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science*, **276**, 1401 (1997).
- 40) K. Asakawa and T. Hiraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6112 (2002).
- 41) G. S. Doerk, C.-C. Liu, J. Y. Cheng, C. T. Rettner, J. W. Pitera, L. E. Krupp, T. Topuria, N. Arellano, and D. P. Sanders, *ACS Nano*, **7**, 276 (2013).
- 42) K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, and K. Asakawa, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1949 (2002).
- 43) M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. De Pablo, and P. F. Nealey, *Science*, **308**, 1442 (2005).
- 44) S. J. Jeong, J. Y. Kim, B. H. Kim, H. S. Moon, and S. O. Kim, *Materials Today*, **16**, 468 (2013).
- 45) 木原尚子, 東芝レビュー, **64**, 44 (2012).

第2章 ポジ型化学増幅系電子線レジストのコントラスト向上

2.1 緒言

2.1.1 電子線リソグラフィーの特徴

電子線によるパターン作製方法は、ポイントビームにより描画エリアを塗りつぶしていく方式のほか、広げた電子ビームを2枚のアパーチャーにより所望の露光エリアに切り取る可変性ビーム方式、デバイスの繰り返しパターンの一部をアパーチャーに予め作製する部分一括転写方式などがあるが、いずれの方式においてもビームでレジストに照射される面積は非常に小さいため、電子線リソグラフィーには高いスループット、レジストの高感度化が要求される¹⁾。

また電子線レジスト特有の課題として、散乱電子による描画エリア以外の感光がある。電子線リソグラフィーは加速された電子がレジスト表面に衝突し発生した二次電子が引き起こす化学反応によりレジストの現像液への溶解性が変化することによりパターンが形成される。電離放射線により引き起こされる化学反応による溶解速度変化によるパターン形成は光リソグラフィーと同じ現象だが、電子線リソグラフィーの場合、電子線が原子に衝突した際の衝突散乱による広範囲の感光を考慮する必要がある^{2,3)}。

電子線がレジスト膜に打ち込まれた際、衝突散乱により前方にエネルギーが放出される前方散乱と反射した電子が再度レジスト膜へ入射することによる後方散乱があり、後方散乱は電子線の加速電圧が50keVでは約10 μm （半値幅）に及ぶという報告がある²⁾。この現象は描画領域以外のレジスト膜も弱いエネルギー照射を受けることを示しており、解像性の高い断面が矩形に近いレジストパターンを得るためには、散乱による弱い照射領域と電子ビームによる強い照射領域のレジスト溶解速度差（溶解コントラストを示す γ 値）が大きなレジストが要求される⁴⁾。

2.1.2 従来電子線レジストの課題とレジスト開発のコンセプト

従来のポジ型電子線レジストは、電子線照射によりポリマーの主鎖が切断されることにより電子線照射部のみ分子量が小さくなるため現像液への溶解性が高くなる、いわゆる主鎖切断型が多かった。電子線レジストとして一般的である poly(methyl methacrylate) (PMMA)の分解例を図 2.1.2-1 に示す⁵⁾。カルボニル基の励起による”Norrish-type I”の反応により主鎖が切断され低分子量化する。PMMA は高解像性であるため長期間用いられてきたが、レジスト感度は数 mC/cm²と非常に低い。

先に述べたように半導体の製造には、生産性の点から高スループットが求められるため、高感度レジストが要求される。特に電子線のポイントビームによる描画はパターンが微細になると描画に時間がかかるため、高感度化への要求性は高い。そこでアクリル系ポリマーのα位に電子吸引力であるハロゲンやニトリル基を導入することで、結合開裂の活性化エネルギーを低下させた感度の高い電子線用レジストが開発されてきた⁶⁻⁹⁾。

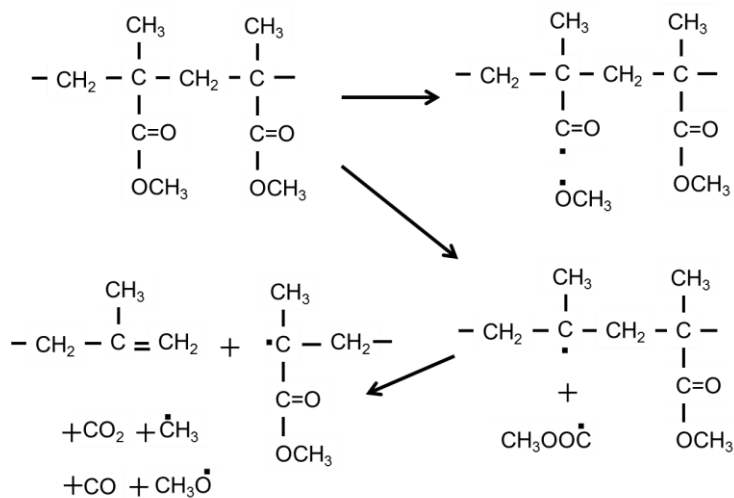


図 2.1.2-1 主鎖切断型電子線レジストの反応

1976 年に発足した超エルエスアイ技術研究組合の成果として報告されている電子線用レジスト EBR-9 は、ポリアクリレート⁶⁾のα位に塩素、エステルにトリフルオロエ

チルを導入したポリアクリレートで、高感度のフォトマスク製造用レジストとして適用されてきた⁶⁾。フォトマスクは、石英基板に遮光膜としてクロムと最表面に反射防止用の酸化クロム膜を製膜した基板が用いられる。電子線により描画、現像することにより得られたレジストパターンをマスクとし、硝酸セリウムアンモニウム水溶液によりクロム・酸化クロム膜をウエットエッチングすることにより作製されてきた。しかしウエットエッチングは等方的にエッチングが進むため、パターンが微細化すると消失してしまう問題が発生する。1G-DRAM以降の高密度化に対応するために、フォトマスク製造にも異方性の高いドライエッチングが可能なリアクティブイオンエッチング (RIE) を導入することになった⁷⁾。しかし、主鎖切断型のレジストは基本的に放射線に対する耐性は高くない。そこで、感度・解像性とドライエッチング耐性への要求を満たすレジストの開発が必要とされた。また、従来の主鎖切断型レジストの現像液は基本的に低分子量化したポリマーを除去するため、ポリマーの溶剤である有機溶媒が現像液であった。フォトマスク製造工程での環境への影響を低減するため、現像液もアルカリ水溶液への変換が求められていた。

以上より、電子線用レジストの開発には高感度、高解像性（高コントラスト）、アルカリ水溶液中での現像が可能という要求特性を満たす必要がある。

化学増幅型レジストは IBM の研究グループにより提案されたレジストで、ポジ型の場合レジスト中にエネルギー照射により酸が発生する微量の酸発生剤と、酸触媒により分解する溶解抑制剤およびアルカリ水溶液中に可溶であるマトリクスポリマーから構成される^{10,11)}。短波長化が進む光リソグラフィの KrF エキシマレーザ (248nm) 用レジストとして検討が進められていたが、光反応性は照射エネルギー源に対応した酸発生剤の選択により対応できる¹²⁻¹⁴⁾。そこで本研究における電子線リソグラフィ用のレジストとして化学増幅型レジストを選択した。本研究においては電子性リソグラフィに特有の解像性低下原因である電子散乱の影響を回避するためのレジストの電子線照射部と未照射部の溶解速度コントラスト向上を目的とし、化学増幅型レジ

スト組成の一つである溶解抑制剤の開発を行った。

2.1.3 本章の研究目的

ポジ型化学増幅型電子線レジストの開発において、溶解抑制基の効果を解明し、高い γ 値を示すレジストの開発を行うことが目的である。3成分系のポジ型化学増幅型レジストにおいて、ビスフェノール型溶解抑制剤を用い、分子構造と溶解抑制能／溶解促進能の関係を明らかにし、高機能の溶解抑制剤を開発した。

2.2 実験方法

2.2.1 溶解抑制剤の合成

溶解抑制剤である tert-butoxycarbonyl (t-Boc)誘導体はそれぞれ相当するフェノール化合物の水酸基を t-Boc 基で置換することにより合成した¹¹⁾。例として 3,3-bis(4-hydroxyphenyl)isobenzofuran-1(3H)-one の t-Boc 化方法を示す。原料である 3,3-bis(4-hydroxyphenyl)isobenzofuran-1(3H)-one は購入した薬品をそのまま使用し、溶媒のテトラヒドロフラン (THF) は水素化カルシウムで乾燥した後、蒸留したものを用いた。5g の油性水素化ナトリウムの油分を除くため、蒸留したトルエンで 2 回洗浄し、30mL の THF に溶媒置換した。乾燥窒素雰囲気中、3,3-bis(4-hydroxyphenyl)isobenzofuran-1(3H)-one 15g(0.0471mol)を 100mL の THF に溶解した溶液を -20°C に冷却した水素化ナトリウムの THF 懸濁液に攪拌しながら加えた。さらに、二炭酸ジ-t-ブチル(di-t-butyl dicarbonate) 21g(0.0962mol)を 20mL の THF に溶解し、反応液に滴下した。滴下終了後、反応液は徐々に室温まで昇温させ、さらに 4 時間攪拌を続けた。反応液を 500mL の水に徐々に加え未反応の水素化ナトリウムを分解した後、100mL のジエチルエーテルを加え溶媒抽出により合成物を抽出した。ジエチルエーテル相は数回水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ過で除き、ろ液からロータリーエバポレータ

で溶媒を除くことにより、9.6g (収率 39.3%)の粗製物を得た。ジエチルエーテルより再結晶することにより、*t*-Boc 化合物(PP-TBoc)を得た。

他の *t*-Boc 誘導体溶解抑制剤も原料フェノール化合物を用い同様の合成プロセスを経て得られた。

2.2.2 レジスト溶液の調製

ノボラック樹脂と酸発生剤は購入したものをそのまま用いた。ノボラック樹脂として、*p*-cresol、*m*-cresol、2,5-xyleneol のコポリマーである Novolak-A と *m*-cresol と 3,5-xyleneol のコポリマーである Novolak-B を用いた。

レジスト溶液は合成した溶解抑制剤と、ノボラック樹脂、および酸発生剤として triphenylsulfonium triflate (TPS-OTf)を溶媒 1-acetoxy-2-ethoxyethane (ECA)に所定量溶解し、ポアサイズ 0.2 μ m の PTFE メンブレンフィルタにより濾過して用いた。

2.2.3 溶解抑制剤の機能評価

電子線による描画は JBX-5A (加速電圧 20keV、日本電子株式会社製) と JBX-5D II (加速電圧 50keV、日本電子株式会社製) を用いた。現像は、AD-10 (0.27N tetramethylammonium hydroxide : TMAH 水溶液、多摩化学工業株式会社製) を用いた。

溶解抑制剤の赤外吸収スペクトルは micro FTIR spectrometer Janssen (日本分光株式会社製) を用い、KBr 板の上に溶解抑制剤のキャスト膜を作製して測定を行った。

溶解抑制剤の融点、熱分解温度は TG/DTA 300 (セイコーインスツル株式会社製) により測定した。レジスト膜の溶解速度は、5900 Development Rate Monitor (Parkin-Elmer Co., Ltd.製)により測定した。

現像液の UV-visible スペクトルは次のように測定した。シリコンウエハ上に作製したレジスト膜に露光量を 2.25 から 18.0 μ C/cm²まで変化させてそれぞれ 1cm²の EB

描画を行った。描画エリア 1cm² のシリコンウエハをそれぞれ切り出し、100℃で 5 分間、ホットプレート上で加熱した。その後 10mL の AD-10 に溶解し、光路長 1.0cm の石英セルを用い、UV-3101PC spectrometer (株式会社島津製作所製)により測定した。

2.3 電子線レジスト用溶解抑制剤の分子構造と溶解コントラスト評価

2.3.1 電子線レジスト材料選択のコンセプト

実験にはマトリクスとなるフェノール系ポリマーと溶解抑制剤、酸発生剤からなる 3 成分系のポジ型レジスト組成を採用した¹⁵⁻¹⁸⁾。3 成分系とすることで、マトリクスポリマーに膜形成機能と現像液への溶解性を、酸発生剤に感光機能をそれぞれ機能分割することができ、溶解抑制剤の評価として適切な組成となる。アルカリ現像のレジストのマトリクスポリマーとしてはレジストのマトリクスポリマーとして多くの実績があるフェノール系ポリマーを用いた¹⁹⁾。電子線はレジスト膜中で分子に衝突することにより散乱するが、直進性が高くフォトレジストのようにレジストマトリクス自体に光学的な透明性は必要としないため、本研究においては図 2.3.1-1 に示す 2 種類のノボラック樹脂を用いた。

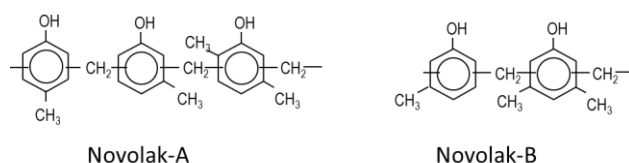


図 2.3.1-1 ノボラック樹脂の構造

溶解抑制基としては、酸により容易に分解する構造として、tert-butyl ester、tert-butoxycarbonyl (t-Boc)などが知られているが、本研究においては溶解抑制基として t-Boc を導入した溶解抑制剤を用いた²⁰⁻²⁴⁾。

図 2.3.1-2 にフェノールの水酸基に t-Boc が導入された化合物の反応例を示す。

t-Boc は疎水性の高い t-Bu 基を有し、アルカリ性水溶液に対し高い溶解性抑制機能を示す。酸触媒反応によりカルボニル基が分解し 2-methylprop-1-ene と二酸化炭素を生じて水酸基を生ずるため、t-Boc で水酸基を保護されたフェノール化合物はマトリクスポリマーのアルカリ水溶液への溶解性を抑止し、また酸触媒による分解後にはアルカリ性水溶液へ溶解性を示す化合物となる。

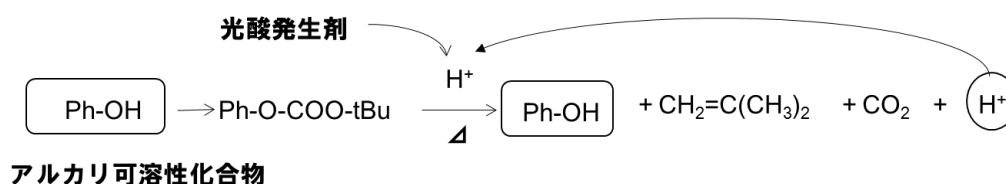
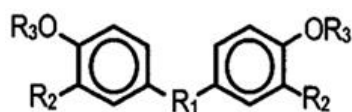


図 2.3.1-2 t-Boc の酸触媒による分解機構

本研究では溶解抑制剤の基本構造としてビスフェノールを用いた。ビスフェノールは、図 2.3.1-3 に示すように、フェノール基が 2 個結合した単純な構造ながら R₁、R₂ の置換基のバリエーションが多い。そこで、溶解抑制剤の分子構造を検討する上において共通の基本骨格となる分子構造として用いた。R₁ の構造が異なるビスフェノール化合物の R₃ に t-Boc を置換した化合物を合成し、分子構造と溶解抑制能、溶解促進能について評価を行った。



Inhibitor: R₃=t-Boc
 Original phenol: R₃=H

図 2.3.1-3 ビスフェノール型溶解抑制剤の分子構造

2.3.2 ビスフェノール型溶解抑制剤の評価

レジスト組成と現像プロセスによる溶解速度変化のイメージを図 2.3.2-1 に示す。マトリクスポリマーとなるアルカリ溶解性の樹脂に t-Boc で水酸基を保護したビスフェノール型溶解抑制剤を添加することにより、レジスト膜の現像液への溶解速度が低下する。このレジスト膜にパターン露光を行うと露光したエリアにのみ酸が発生する。その後の Post-Exposure-Bake (PEB)により露光部の溶解抑制剤の t-Boc が酸触媒反応により分解し、低分子量のビスフェノール化合物が生成するため、露光部の溶解促進効果が生まれる。この未露光部と露光部の溶解速度差がレジストの解像性を決めるパラメータの一つである。

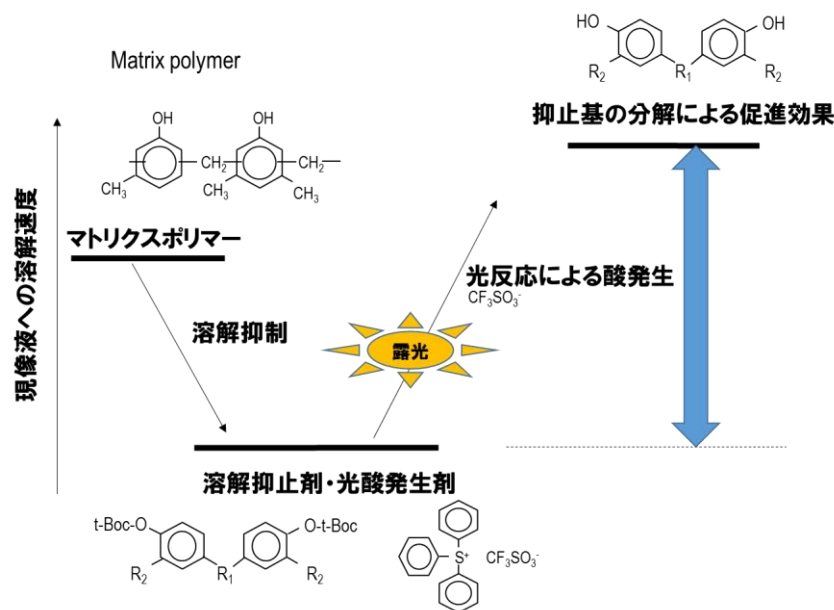


図 2.3.2-1 本研究に用いた化学増幅型レジストの組成と露光部／未露光部の溶解コントラストイメージ

最初に溶解抑制－溶解促進のコントラスト評価のため、レジストの主成分となるフェノール樹脂 Novolak-B (AD-10 への溶解速度 63nm/sec)1g に、露光部相当としてビスフェノール型化合物(original phenol)と未露光部相当として合成した t-Boc 化ビ

スフェノール型化合物(inhibitor) をそれぞれ 0.4mol ずつ ECA 溶媒に溶解したレジスト液を調製した。結合部 R₁ のパラメータとして R₁ の体積の比較により評価を行った。

表 2.3.2-1 に合成したビスフェノール型溶解抑止剤と市販の計算ソフトである MOPAC により算出した R₁ の体積を示す。また、t-Boc 導入前のビスフェノール化合物(original phenol)と t-Boc を水酸基に導入した溶解抑止剤(inhibitor)をそれぞれ Novolak-B へ添加した際の溶解速度を示す。

表 2.3.2-1 合成したビスフェノール型溶解抑止剤の特性

Dissolutor Inhibitor	Structure		Dissolution rate (nm/s)		Volume of R ₁ (Å ³)
	R1	R2	Addition of inhibitor	Addition of original phenol	
F-Tboc		H	24	133	16.1
A-Tboc		H	6.8	106	40.1
D-Tboc		H	2.4	98	55.7
Z-Tboc		H	2.4	112	68.3
E-Tboc		H	12	163	75.8
AP-Tboc		H	1.8	107	79.2
PP-Tboc		H	6.1	200	83.3

得られた露光部および未露光部相当の溶解速度をフェノール基の接合部分である R₁ の体積に対してプロットしたグラフを図 2.3.2-2 に示す。F-Tboc、A-Tboc、D-Tboc

の脂肪族系は R_1 の体積が増えるに従い未露光部相当の溶解速度が遅くなるが、t-Boc が脱離した露光部相当の溶解速度も低下するため溶解コントラストへの寄与は小さい。脂肪族環や芳香族構造を有する Z-Tboc と AP-Tboc の未露光部相当と露光部相当の溶解速度にも大きな差は得られていない。しかしエステル構造を有する E-Tboc およびラクトン構造(1-(3H)-イソベンゾフラン構造)を有する PP-Tboc は露光部相当の溶解速度が非常に大きくなることがわかった。特に PP-Tboc は R_1 の体積に近い AP-Tboc と比較しても露光部相当の溶解速度が約 2 倍であり、露光部、未露光部の溶解速度コントラストを大きくする効果が高いことがわかった。

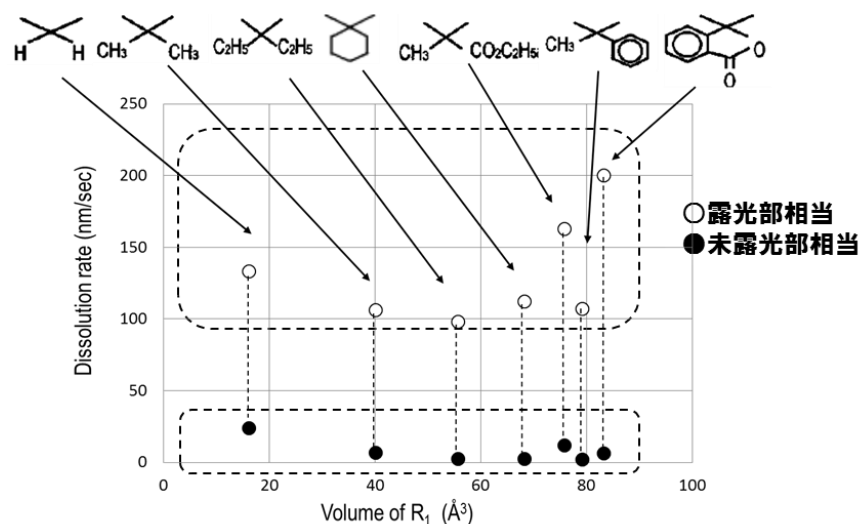


図 2.3.2-2 ビスフェノール型溶解抑制剤の露光部／未露光部の溶解速度マトリクスポリマー (Novolak-B) の溶解速度=63nm/sec

2.4 二段階溶解促進効果を有する溶解抑制剤含有レジスト

2.4.1 1-(3H)-イソベンゾフラン構造を有する t-Boc 誘導体の特性

1-(3H)-イソベンゾフラン構造を有する PP-Tboc が溶解抑制基分解後に高い溶解促進能を示すことを示した。そこで、1-(3H)-イソベンゾフラン構造を有する溶解抑制剤の電子線レジストとしての特性評価を行った。溶解抑制剤評価は、複数の研究機

関においてその機能が報告されている A-Tboc との比較において行った²⁴⁻²⁷⁾。

溶解抑制剤のレジスト評価には、マトリクスとなるノボラック樹脂との混合比の最適化が必要であり、そのためレジスト溶媒である ECA への溶解性がある程度必要になる。しかし、PP-Tboc の ECA への溶解性は 4.4g/100mL と A-Tboc に比較し低いことがわかった。そこで 1-(3H)-イソベンゾフラン構造の t-Boc 誘導体を合成し ECA への溶解性を調査した。合成した溶解抑制剤の溶解性と物理特性を表 2.4.1-1 に示す。

表 2.4.1-1 合成した溶解抑制剤の構造と特性

Inhibitor		Solubility* (g)	T _m (°C)	T _d (°C)
Structure	Name			
	CP-Tboc	> 40	102	172.7
	PP-Tboc	4.4	154.8	161.2
	TP-Tboc	10.9	170	186.1
	NP-Tboc	—	—	158.4
	A-Tboc	29	101	184.5

*In 100mL of 1-acetoxy-2-ethoxyethane
R: -COOC(CH₃)₃, T_m: melting point, T_d: decomposition temperature

2 個のベンゼン環に置換基が導入された、CP-Tboc と TP-Tboc が PP-Tboc に比較し溶媒である ECA への溶解性が高い。PP-Tboc に比較し分子構造の対称性が崩れた

ためと考えられる。特に図 2.3.1-3 に示すビスフェノールの R_2 の位置にメチル基が置換された CP-Tboc は比較用の A-Tboc と同等以上の溶解性を示しており、レジスト溶液調製に十分な溶解性を有するため CP-Tboc を電子線レジスト開発用の溶解抑制剤として選択した。

2.4.2 電子線照射による溶解速度変化

溶解抑制剤 CP-Tboc の電子線レジストとしての特性評価を行った。まず溶解抑制効果を調べるため、レジスト組成の溶解抑制剤濃度と現像液への溶解速度を評価した。Novolak-A に CP-Tboc と A-Tboc を等モル量添加した溶液を調製し、スピコートにより得られたレジスト膜の現像液(AD-10)への溶解速度を測定した。結果を図 2.4.2-1 に示す。等モルの添加では、CP-Tboc の方が A-Tboc に比較し溶解抑制効果が高いことがわかった。

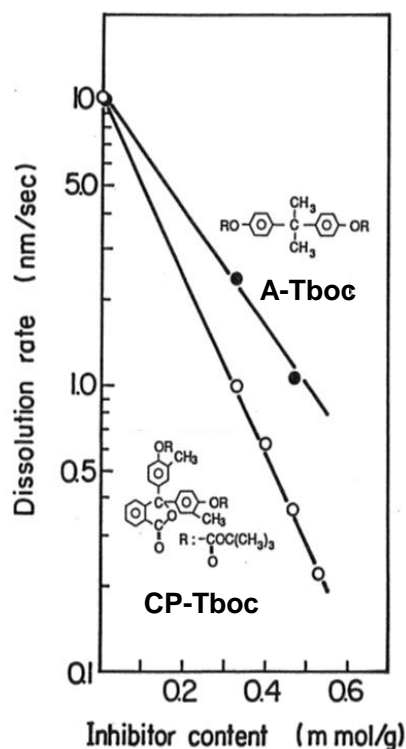


図 2.4.2-1 CP-Tboc と A-Tboc の溶解抑制能比較

次に、CP-Tboc の最適含有量を調べるため、酸発生剤とマトリクスポリマー、CP-Tboc からなるレジストを調製し、CP-Tboc の含有量とレジスト感度、および溶解速度コントラスト指標である γ 値の関係を評価した。結果を図 2.4.2-2 示す。含有量 4.7×10^{-4} mol/g の時、最も感度が高く、また γ 値も 11.4 と高いことがわかった。そこで、得られた 4.7×10^{-4} mol/g の抑止剤濃度で電子線照射による溶解促進効果を A-Tboc との比較において評価した。

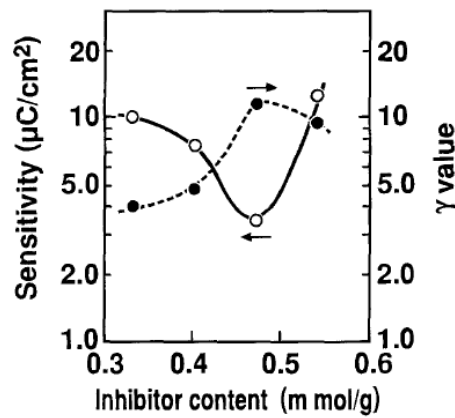


図 2.4.2-2 CP-Tboc の含有量とレジスト感度、 γ 値の関係

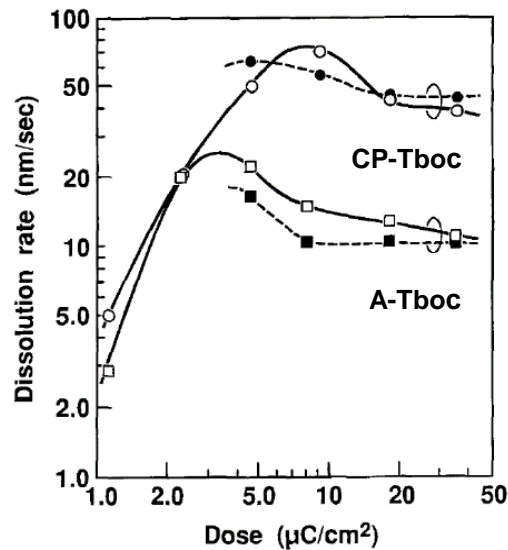


図 2.4.2-3 CP-Tboc と A-Tboc のドーズ量と溶解速度の関係
PEB: ○, □ = at 90°C for 30 min.; ●, ■ = at 100°C for 5 min.

溶解抑制剤含有量 4.7×10^{-4} mol/g の CP-Tboc と A-Boc を含むレジストを調製し、電子線ドーズ量と照射部のレジスト膜の溶解速度を調べた。図 2.4.2-3 に結果を示す。

図 2.4.2-3 に示すように、電子線のドーズ量が増えるに従いレジストの溶解速度が速くなっている。これは先に述べたように、電子線の照射により発生した酸、ここではトリフルオロスルホン酸の触媒作用により溶解抑制剤の t-Boc が分解してフェノール性水酸基が再生することにより照射部のレジスト膜のアルカリ水溶液への溶解速度が増進したためである。高ドーズ量領域において溶解速度が減少するが、これはマトリクスポリマーであるノボラック樹脂の架橋が生じたため、マトリクスポリマーの溶解速度が低下したと考えられる。A-Tboc の方が低ドーズ量側にピークがあり抑制剤の分解効率が高いことが予想されるが、双方のレジストに含まれている溶解抑制剤 CP-Tboc と A-Boc は等モル量であるにもかかわらず、CP-Tboc の溶解促進効果が高く、コントラスト的には優れていることがわかった。

2.4.3 1-(3H)-イソベンゾフラノン誘導体の現像液中構造とコントラスト向上効果

1-(3H)-イソベンゾフラノン構造のフェノール誘導体は、アルカリ指示薬のフェノールフタレインに代表される pH 指示薬として知られている。この化合物の高 pH 領域における発色機構は、ラクトン環の開環に引き起こされるベンゼン環の互変異生体であるキノン構造による共役長の変化にある²⁸⁾。この互変異構造はカルボキシ基を有するためアルカリ溶液に対し、高い溶解性を示す。CP-Tboc の分解後の高い溶解促進効果は、分子構造である、1-(3H)-イソベンゾフラノン構造のアルカリ水溶液中での挙動によるものと考えられる。

そこで、電子線照射により発生した酸の触媒反応により t-Boc が解離した後の現像液中での CP-TBoc の挙動を現像液の UV-Vis 吸収スペクトルにより観察した。 4.7×10^{-4} mol/g の CP-TBoc を含むレジスト組成をシリコンウエハに塗布し、加速電圧 20keV の電子線により 1cm^2 を照射した。ドーズ量を、2.25 から $18.0\mu\text{C}/\text{cm}^2$ まで

変化させたサンプルを作製した。電子線照射エリアを切り出したシリコンウエハ片は、PEB 後、10mL のアルカリ現像液に完全にレジスト膜が溶解するまで浸漬し、得られた溶液の UV-vis スペクトルを測定した。レジスト膜を溶解した現像液の UV-vis スペクトルを図 2.4.3-1 に示す。

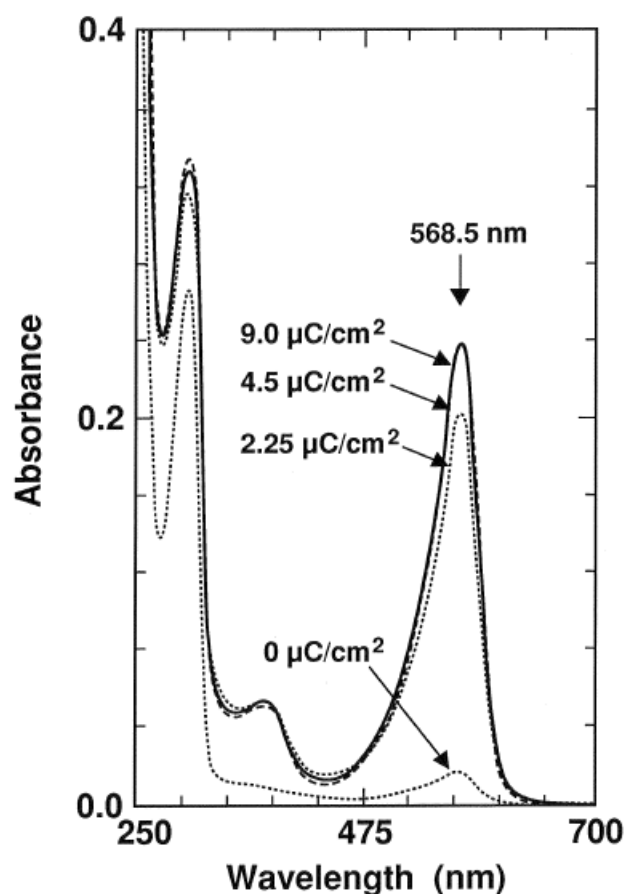


図 2.4.3-1 CP-Tboc 含有レジストの現像液の UV-vis スペクトル変化

電子線照射を行ったレジストの現像液は 568.5nm にピークを有する吸収が現れ、ドーズ量が増えるに従い吸光度が増えている。568.5nm の吸収ピークは CP-Tboc の原料であるクレゾールフタレインの現像液 AD-10 中の吸収ピークに相当し、この結果は、電子線照射部において、酸触媒反応により CP-Tboc の t-Boc が分解し、再生したクレゾールフタレインが現像液中で、加水分解されていることを示している。電子

線未照射のレジスト膜溶液においてクレゾールフタレインの吸収がわずかに現れており、未照射部においても微量の溶解抑制剤の分解が生じていることを示している。

レジスト膜中および現像過程における CP-Tboc の化学反応を図 2.4.3-2 に示す。電子線照射により酸が発生し、PEB により t-Boc が分解してフェノール性水酸基が生ずる。現像過程で加水分解反応によりラクトン環が開環し、カルボキシ基が生ずる。この時現像液の高い pH 条件下でキノン構造の互変異性体が生じたため現像液の赤紫色の変色が観測された。

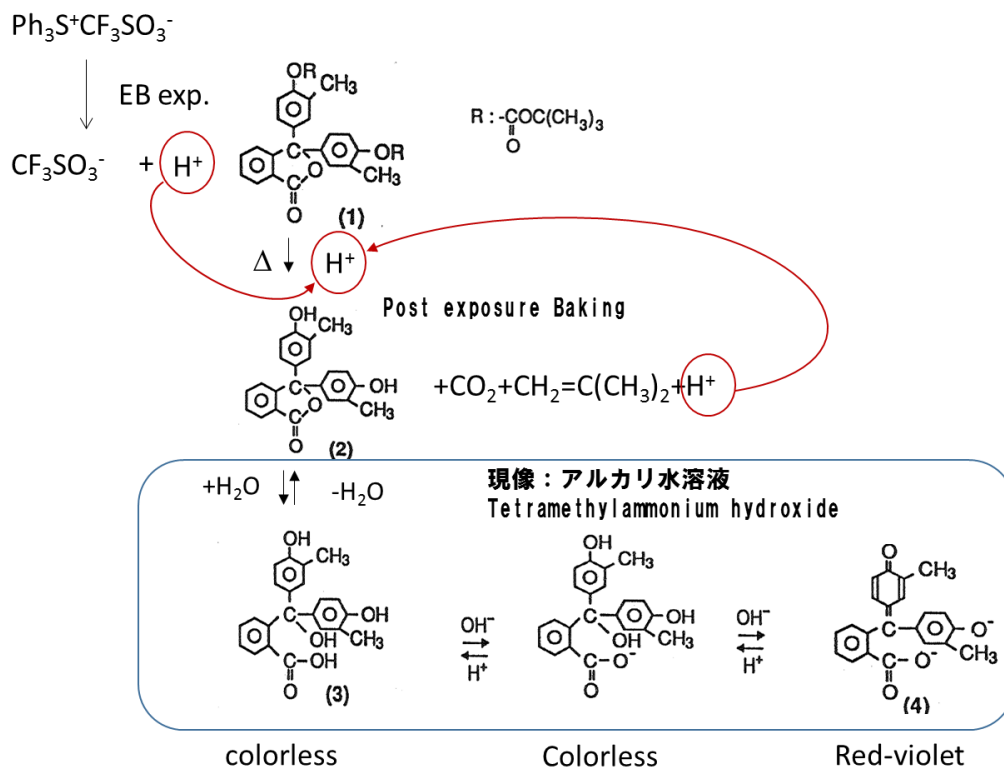


図 2.4.3-2 CP-Tboc のレジスト膜中での化学反応
 (1)レジスト膜内での構造、(2)酸触媒反応による t-Boc 脱離、
 (3)現像液による加水分解、(4)互変異性体

また、CP-Tboc の溶解抑制効果が高いという測定結果は、t-Boc 分解前の構造は

アルカリ現像液中においても閉環構造を保っているためと考えられる。図 2.4.3-3 に KBr 板上に作製した CP-TBoc のキャスト膜の赤外吸収スペクトルを示す。図 2.4.3-3 に示すように、CP-TBoc のスペクトルは通常 3500 cm^{-1} 付近に生ずる水酸基振動領域の吸収は認められず、CP-Tboc のラクトン環は電子線未照射部において閉環しており、開環は t-Boc 溶解抑止基の分解後、アルカリ現像液において生じたものであることを確認した。

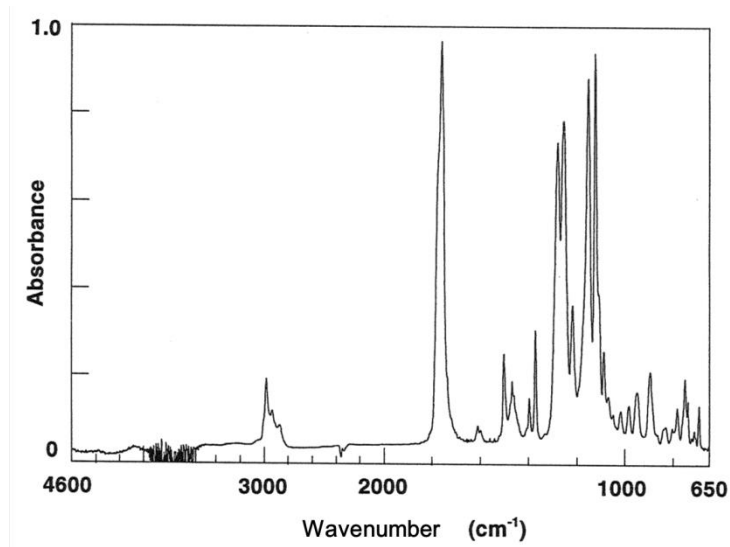


図 2.4.3-3 CP-Tboc の赤外スペクトル

CP-Tboc の溶解速度抑止効果と促進効果のイメージを図 2.4.3-4 に示す。マトリクス of アルカリ溶解性フェノール樹脂への溶解抑止剤添加によりレジストの溶解速度は低下する。電子線照射により発生した酸の触媒反応による t-Boc 分解で再生したフェノール構造により溶解速度が促進され、さらにアルカリ現像液に浸漬した際に速やかに加水分解が進行し、生じたカルボキシ基が二段階に溶解促進効果を付与しているため、高い溶解促進効果が得られたと考えられる。

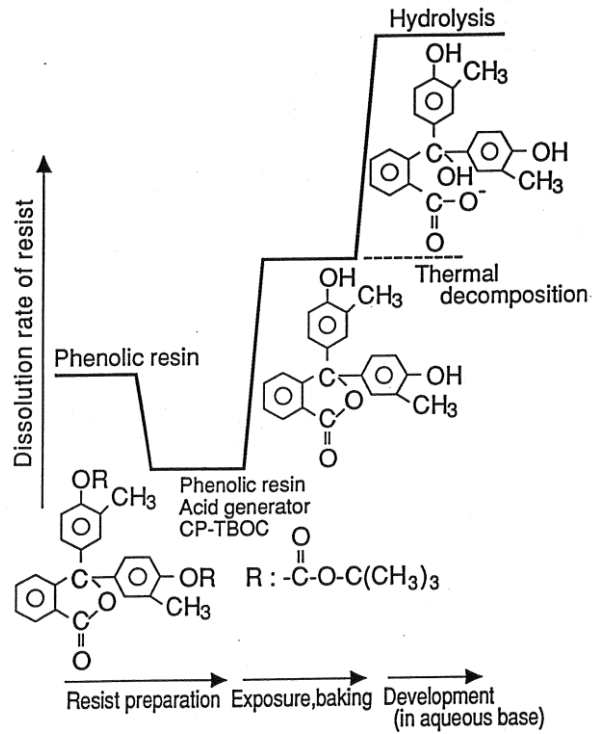


図 2.4.3-4 CP-Tboc を含むレジストの溶解速度変化イメージ

2.4.4 二段階溶解促進レジストの解像性評価

Novolak-A に溶解抑制剤として CP-Tboc、A-Tboc を 4.7×10^{-4} mol/g、酸発生剤として TPS-OTf を 1 wt% それぞれ添加して調製したレジストの感度曲線を図 2.4.4-1 に示す。レジスト感度は CP-Tboc と A-Tboc でほぼ同等だが、感度曲線の傾きは CP-Tboc の方が急峻でありレジストのコントラストが高いことがわかる。

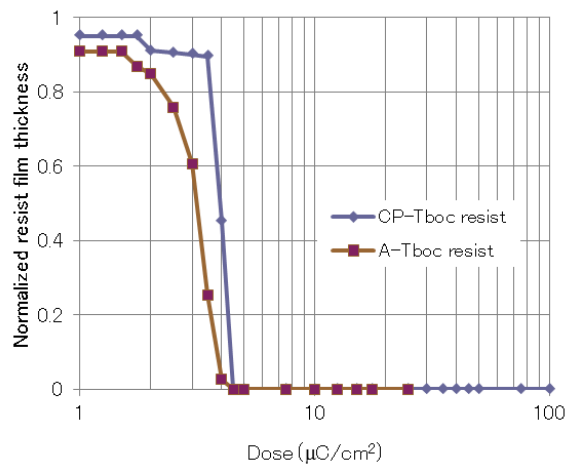


図 2.4.4-1 レジストの感度曲線
 加速電圧 20keV、PEB: 90°C (30 分)

CP-Tboc 含有レジストの電子線レジストとしての特性をマトリクスポリマー Novolak-A と Novolak-B を用い評価を行った。溶解抑制剤 4.7×10^{-4} mol/g をそれぞれ含むレジスト材料を調製し加速電圧 20keV で感度を測定した。レジストの感度曲線を図 2.4.4-2 に示す。現像液への溶解速度に差がある Novolak-A と Novolak-B ではレジスト感度に違いがあるが、いずれも感度曲線の傾きが大きく高い溶解コントラストを示している。

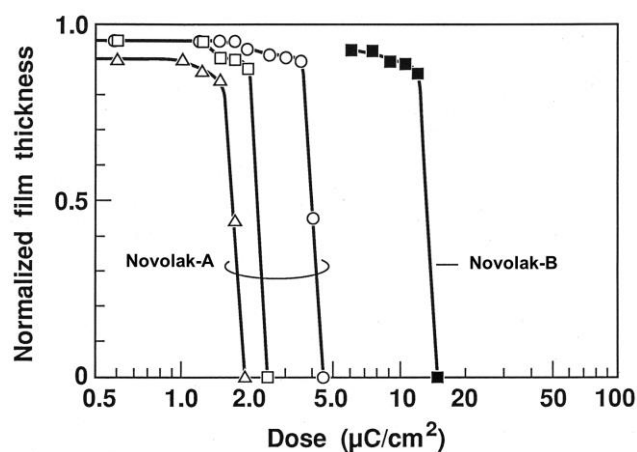


図 2.4.4-2 レジストの感度曲線
 PEB 温度 : Novolak-A (○100°C、□110°C、△120°C)、Novolak-B (■110°C)

図 2.4.4-3 に CP-Tboc と Novolak-B からなる電子線レジストの加速電圧 50KeV による描画パターンを走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) により撮影した写真を示す。0.25 μm 、0.20 μm のラインアンドスペースパターンが解像できており高解像性を示した。

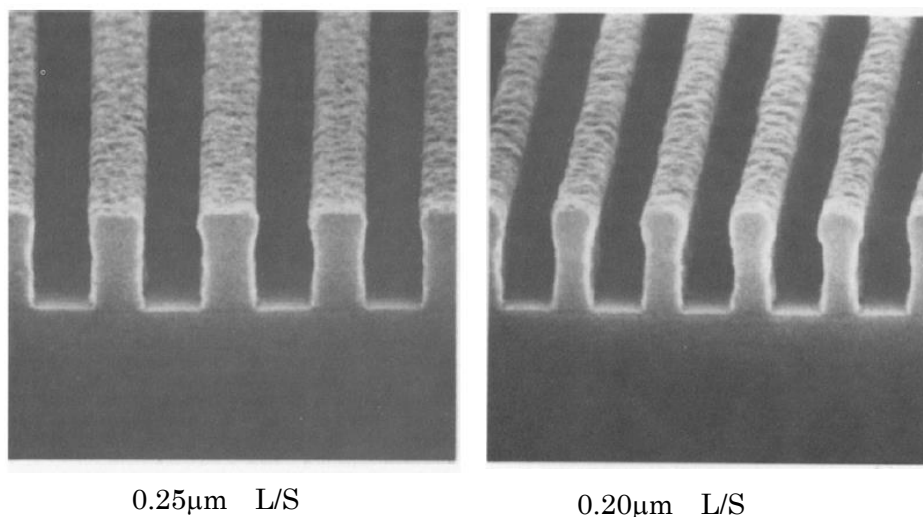


図 2.4.4-3 CP-TBoc 含有レジストの電子線描画によるパターンの SEM 写真
レジスト初期膜厚 : 0.5 μm

2.5 結論

フェノール樹脂とビスフェノール構造を有する溶解抑制剤からなる化学増幅型電子線レジストの開発を行った。1-(3H)-イソベンゾフラノン誘導体の t-Boc 化合物が高い溶解抑制効果と電子線照射後の溶解促進効果を示すことを見出した。酸触媒反応によって t-Boc が分解後した 1-(3H)-イソベンゾフラノン誘導体がアルカリ現像液中で加水分解することにより二段階に溶解促進効果を発現するためであることを UV-Vis スペクトル測定により確認した。

第2章の引用文献

- 1) M. Saito, K. Ugajin, K. Yagawa, M. Suenaga, and Y. Kobayashi, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 511 (2013).
- 2) Bryan Cord, J. Yang, H. Duan, D. C. Joy, J. Klingfus, and K. K. Berggren, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 27**, 2616 (2009).
- 3) S.-W. Nam, M. J. Rooks, J. K. W. Yang, K. K. Berggren, H.-M. Kim, M.-H. Lee, and K.-B. Kim, J. H. Sim, and D. Y. Yoon, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 27**, 2635 (2009).
- 4) T. Nakasugi, A. Ando, R. Inanami, N. Sasaki, K. Sugihara, M. Miyoshi, and H. Fujioka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 4157 (2002).
- 5) A. Reiser, Photoreactive polymers, John Wiley & sons, Inc. (1989).
- 6) T. Tada, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1829 (1979).
- 7) A. Tamura, M. Yonezawa, M. Sato, and T. Okuyama, *Kobunshi Ronbunshu*, **51**, 694 (1994).
- 8) T. G. Oyama, A. Oshima, H. Yamamoto, S. Tagawa, and M. Washio, *Appl. Phys. Express*, **4**, 076501 (2011).
- 9) T. G. Oyama, K. Enomoto, Y. Hosaka¹, A. Oshima, M. Washio, and S. Tagawa, *Appl. Phys. Express*, **5**, 036501 (2012).
- 10) H. Ito and C. G. Willson, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 1012 (1983).
- 11) F. M. Houlihan, F. Bouchard, J. M. J. Frechet, and C. G. Willson, *Can. J. Chem.*, **63**, 153 (1985).
- 12) S. Tagawa, S. Nakahara, T. Imamoto, M. Wakita, T. Kozawa, Y. Yamamoto, D. Werst, and A. D. Trifunac, *Proc. SPIE*, **3999**, 204 (2000).
- 13) T. Kozawa and S. Tagawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 471 (2005).
- 14) T. Kozawa, Y. Yoshida, M. Uesaka, and S. Tagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**,

- 4301 (1992)
- 15) H. Horibe, T. Kumada, S. Kubota, and Y. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 4247 (1995).
 - 16) D. R. McKean, S. A. MacDonald, N. J. Clecak, and C. G. Willson, *Proc. SPIE*, **920**, 60 (1988).
 - 17) M. J. O'Brien, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 846 (1989).
 - 18) R. Dammel, C. R. Lindley, G. Pawlowski, U. Scheunemann, and J. Theis, *Proc. SPIE*, **1262**, 378 (1990).
 - 19) H. Shiraishi, T. Yoshimura, T. Sakamizu, T. Ueno and S. Okazaki, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 12**, 3895 (1994).
 - 20) G. Pawlowski, R. Dammel, C. R. Lindley, H. J. Merrem, H. Röscher, and J. Lingnau, *Proc. SPIE*, **1262**, 16 (1990).
 - 21) R. G. Tarascon, E. R. Reichmanis, F. M. Houlihan, A. Shugard, and L. F. Thompson, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 850 (1989).
 - 22) J. G. Maltabcs, S. J. Holmes, J. R. Morrow, R. L. Barr, M. Hakey, G. Reynolds, W. R. Brunsoveld, C. G. Willson, N. Clecak, S. MacDonald, and H. Ito, *Proc. SPIE*, **1262**, 2 (1990).
 - 23) N. Hayashi, L. Schlegel, T. Ueno, H. Shiraishi, and T. Iwayanagi, *Proc. SPIE*, **1466**, 377 (1991).
 - 24) Y. Onishi, N. Oyasato, H. Niki, R. Hayase, Y. Kobayashi, K. Sato, and M. Miyamura, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 47 (1992).
 - 25) F. M. Houlihan, T. X. Neenan, E. Reichmanis, J. M. Kometani, L. F. Thompson, T. Chin, and O. Nalamasu, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **3**, 259 (1990).
 - 26) H. Ban, J. Nakamura, K. Deguchi, and A. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 9**, 3387 (1991).

- 27) Y. Onishi, H. Niki, Y. Kobayashi, R. H. Hayase, N. Oyasato, and O. Sasaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **4**, 337 (1991).
- 28) H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, pp. 46-49, McGraw-Hill, New York (1960).

第3章 カテコール系カリックスアレーン誘導体分子レジスト

3.1 緒言

3.1.1 高解像性レジストの分子設計

半導体素子の高集積化のため、微細パターン作製のレジスト開発が進められているが、レジストパターンのエッジや線幅の数 nm のラフネスが配線抵抗などの素子特性のバラつき原因になるためラフネスの低減も高解像性と並び開発の必須事項となっている¹⁻⁴⁾。

しかし、微細化が進むと、レジストのマトリクスポリマーの分子サイズが現像後の解像性およびラインエッジラフネスに大きな影響を与えるサイズに到達する。一つの開発方針として考えられるのが、レジストの素材をポリマーではなく、非晶質の分子で構成し分子サイズの影響を極限まで小さくすることである。しかし、レジスト膜は室温で露光、現像を行うため、ウエハ上で形成される膜が平坦であること、光学的に透明であること（非晶であること）、プリベークなどの熱処理過程を含むプロセスを通して固体であることが必要であり、高いガラス転移点を有する非晶質分子が必要とされる。さらに、大量に使用される現像液は環境への影響を低減するためアルカリ水溶液へと変更されてきている。そこで新規開発のレジスト材料はアルカリ水溶液での現像が可能であることが要求される。また現像により形成されたパターンはエッチングマスクとして使用されることから、エッチング耐性も満たす分子構造が望ましい。これらの要求事項を満たす化合物として、一群のカリックスアレーンを候補の一つとした。

3.1.2 カリックスアレーンの特性

レジストに用いられているカリックスアレーン誘導体とレジストのマトリクスポリマーであるポリスチレン、フェノール樹脂、PMMA、セルロース、市販のレジスト

である EBR-9、ZEP および、カリックスアレーンレジストとして報告のある 2 種のカリックスアレーン化合物の特性比較を図 3.1.2-1 に示す^{5,6)}。レジストは解像性、感度などはいくつかの評価指標があるが、ここでは材料選択基準として重要であるドライエッチング耐性と現像液に着目して分類を行った。

EBR-9 や PMMA は第 2 章にも述べたようにドライエッチング耐性に乏しく、また有機溶媒現像レジストである。アルカリ水溶性のアクリル樹脂やセルロースなども印刷分野で用いられているが、ドライエッチング耐性に乏しい。そこで、第 2 章で述べたように、ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンをマトリクスポリマーとする化学増幅型レジストの開発が主として行われている。その延長としてカリックスアレーン化合物を分類すると、水酸基が環の内側を向いている構造はアルカリ水溶液への溶解性が低く、水酸基を複数有するレゾルシノールを原料とするカリックスアレーンはアルカリ水溶液への溶解性が高い。

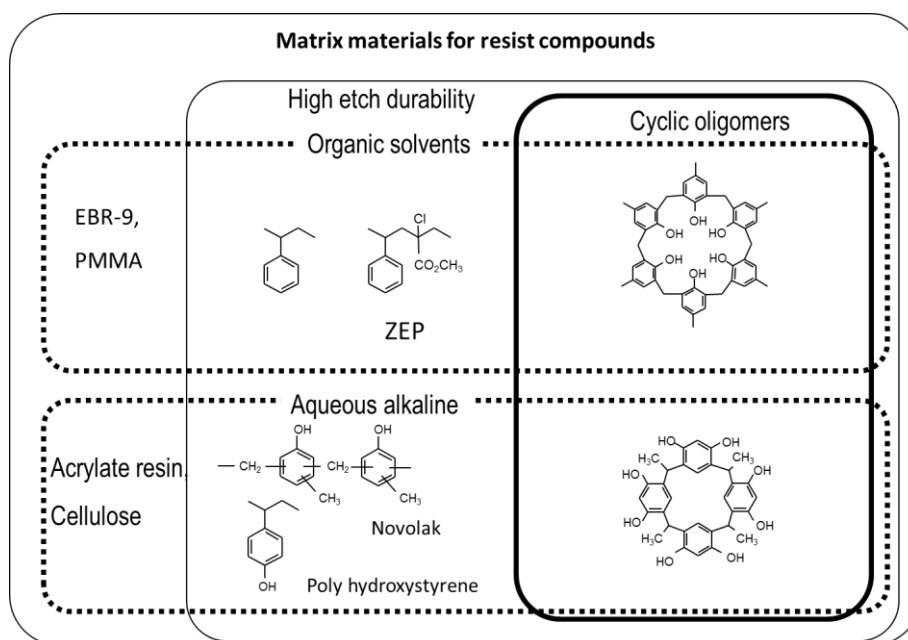


図 3.1.2-1 ポリスチレン系、フェノール系樹脂とカリックスアレーンの特性比較

このような水酸基が環の外側を向いた構造を有するカリックスアレーン誘導体は、

高解像性かつドライエッチング耐性の高いレジスト材料として期待できる⁷⁻¹¹⁾。そこで、アルカリ水溶液で現像可能なカリックスアレーン化合物からなる新規レジストを合成し、レジスト特性評価を行った。

3.1.3 カテコール誘導体のカリックスアレーン

水酸基が環状構造の外側に位置したカリックスアレーンは、原料として水酸基を複数有するフェノール誘導体を原料にして合成される。しかし、環を構成するための必要最小ユニットである 3 員環からなるカテコール誘導体はレジスト材料として検討された報告はなかった。レゾルシノール、カテコールより合成される最小環構造のカリックスアレーン構造の分子サイズを分子構造計算ソフト MOPAC により計算した結果を図 3.1.3-1 に示すが、カテコール誘導体はレゾルシノールのカリックスアレーン化合物に比較し小さい構造であり、高解像性のレジスト材料として期待できる。そこでカテコールで構成されるカリックスアレーンを合成し化学増幅型レジストとしての特性を評価した。

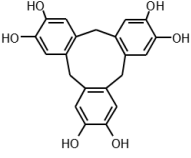
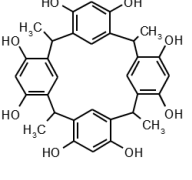
	Hexahydroxy cyclotribenzylene (HCB)	Calixresorcinarene
Structure		
Formula	$C_{21}H_{18}O_6$	$C_{32}H_{32}O_8$
Molecular weight	366.4	544.6
Volume (\AA^3)	233	375
Surface area (\AA^2)	334	538

図 3.1.3-1 カリックスアレーンの構造と分子サイズ

3.1.4 本章の研究目的

カリックスアレーンの一形態であるカテコール誘導体による、化学増幅型のポジ型分子レジストの開発を目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 材料の合成

本研究で用いたカテコール誘導体カリックスアレーンは次のように合成を行った。**Cyclotrimeratrylene (CTV) の合成**¹¹⁾：メカニカルスターラーを備えた 1000mL のセパラブルフラスコに濃塩酸 260mL とホルムアルデヒド液 (40%) 200mL を入れ、氷浴で 5°C に冷却した。混合液にベラトロール(1,2-ジメトキシベンゼン)50g を 30 分で滴下した。約半分量のベラトロールを添加したところで白い沈殿が生じた。1 昼夜攪拌を続けた反応液は白色の沈殿と粘性の樹脂の混合物であり、ろ過により 52.6g の白色沈殿を回収した。得られた沈殿物の 20g をトルエン、アセトン 9:1vol% の混合液から再結晶を行うことにより、CTV を 5.37g (m.p. : 231.4°C) を得た。

Hexahydroxy cyclotribenzylene (HCB) の合成¹¹⁾：CTV 5.37g を塩化メチレン 40mL に溶解し、三臭化ホウ素の 1.0M 塩化メチレン溶液 72mL を滴下ロートより添加した。添加中に白い沈殿が析出してきた反応液をそのまま 1 日放置し、さらに 3 時間還流攪拌した。反応混合液に 50mL の水を徐々に加え、さらに 50mL 添加して 1 時間攪拌した。酢酸エチルで溶媒抽出し 3 回水洗浄の後、硫酸ナトリウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を除去し、粗製 HCB を 3.2g 得た。酢酸エチルから再結晶をすることにより 2.78g の結晶を得た。

t-Boc 化 HCB (HCB-t-Boc) の合成例¹²⁾：HCB 1.0g(0.0027mol)を THF 10mL に溶解した溶液に、300mg の水素化ナトリウム (油性) を少量のトルエンと THF で洗浄し油分を取り除いて添加した。続いて、二炭酸ジ-t-ブチル 1.43g(0.0066mol)を THF 3mL に溶解して添加した。1 時間の攪拌と一日放置後、水 300mL に徐々に加えた。

溶液の pH が 7 になるまで、蔞酸を添加した後、酢酸エチルで溶媒抽出を行い、水で 3 回洗った。有機相を硫酸ナトリウムで乾燥後、エバポレーターで溶媒を除き 1.3g の HCB-t-Boc を得た。¹H-NMR により水酸基の t-Boc 化率を測定したところ、37.6% であった。

3.2.2 レジストの調製および評価

HCB-t-Boc 400mg と酸発生剤として triphenylsulfonium triflate(TPS-OTf) 6mg を 2.7g の methoxy methyl propionate(MMP)に溶解し、ポアサイズ 0.2 μ m の PTFE メンブレンフィルタでろ過した。

調製したレジスト溶液をシリコン基板にスピンドーターで回転塗布し、100 $^{\circ}$ C で 90 秒プリベークすることによりレジスト膜を形成した。電子線描画は電子線描画装置 EX-8d (東芝製、加速電圧 50KeV) により行った。Post-Exposure-Bake(PEB)は 100 $^{\circ}$ C で 90 秒行い、現像液は、AD-10(tetramethylammonium hydroxide(TMAH)2.38%水溶液：多摩化学工業株式会社製)を水で希釈して用いた。

3.3 カテコール誘導体によるポジ型分子レジストの開発

3.3.1 ヘキサヒドロキシシクロトリベンジレン誘導体の合成

水酸基 6 個を有するカリックスアレーン誘導体の合成は文献に従って行った¹²⁾。合成反応のスキームを図 3.3.1-1 に示す。

原料であるベラトリオールとホルムアルデヒドから環状化合物であるシクロトリベラトリレン(CTV)を合成した。CTV を強酸の存在下で処理することによりヘキサヒドロキシシクロトリベンジレン(HCB)を合成した。

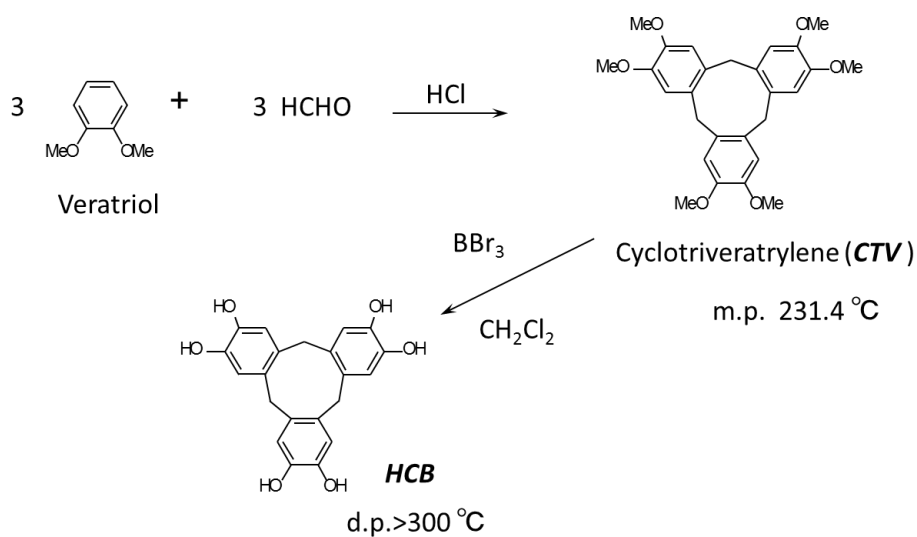


図 3.3.1-1 ベラトリオール環状 3 量化によるカリックスアレーンの合成

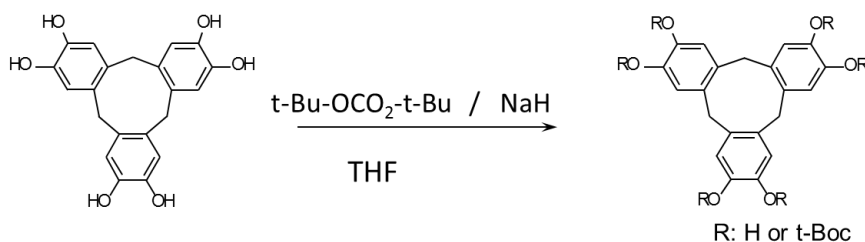


図 3.3.1-2 HCB の t-Boc 化合物合成

環状化合物 HCB は化学増幅型レジストとして使用するため、水酸基に保護基となる t-Boc 基を図 3.3.1-2 に示す反応により導入した¹³⁾。t-Boc 誘導体合成の際、HCB と二炭酸ジ-t-ブチルの比率を変化させることで、t-Boc の導入率が異なる HCB-t-Boc を 4 種合成し、熱特性を評価した。結果を表 3.3.1-1 に示す。t-Boc 導入率は ¹H-NMR により決定した。Td は TG-DTA 測定における t-Boc 分解開始温度を示し、t-Boc の導入率が高くなるにつれ、分解温度が高くなることがわかる。これは、HCB の t-Boc 未置換のフェノール性水酸基が酸性触媒として働くためと考えられる。100% 導入し

た HCB-T4 が最も耐熱性が高いが、酸触媒による t-Boc 分解後のレジスト膜のアルカリ現像液に対する均一溶解性が得られず、今回のレジスト評価には酸触媒により適度な感度を得られた HCB-T2 を用いた。

表 3.3.1-1 HCB への t-Boc 導入率と熱特性

Name	t-Boc substituted ratio of phenol moiety (%)	Td (°C)
HCB	0	>300
HCB-T1	37.6	94.7
HCB-T2	51.8	101.5
HCB-T3	66.0	109.0
HCB-T4	100	145.7

得られた HCB-T2 の溶液をシリコン基板に塗布し、エッチング特性を評価した。結果を図 3.3.1-3 に示す。エッチング耐性はノボラック樹脂と PMMA の中間に位置する。ノボラック樹脂に比較してエッチング耐性が低い原因は、溶解抑止効果を付与するため HCB の水酸基に導入した t-Boc 基に酸素が含まれるため、プラズマ耐性が低くなり分解性が高くなったと考えられる。

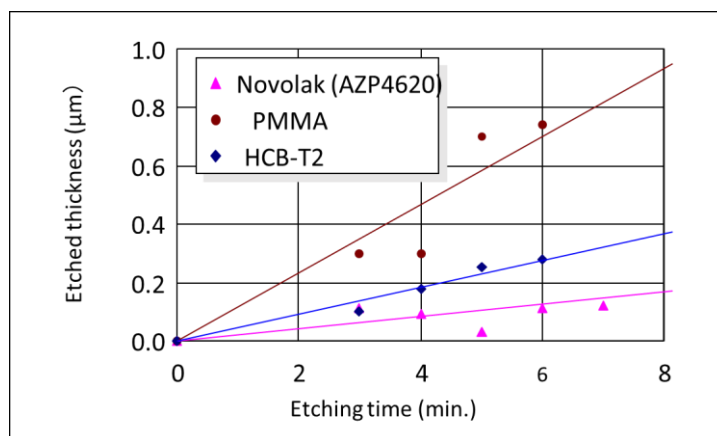


図 3.3.1-3 HCB-t-Boc のエッチング特性

3.3.2 カリックスアレーン化学増幅型レジスト特性の評価

HCB-t-Boc(HCB-T2)と酸発剤 TPS-OTf の溶液をシリコン基板に塗布し、電子線レジストとしての感度特性を調べた。結果を図 3.3.2-1 に示す。

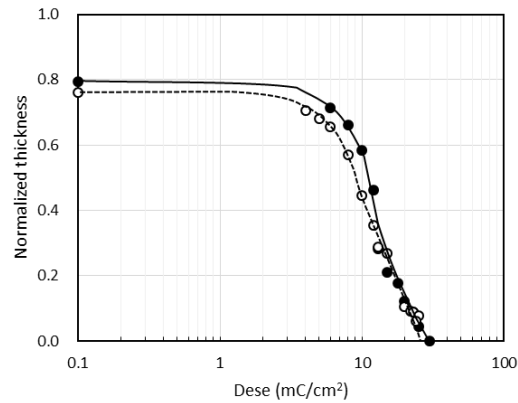
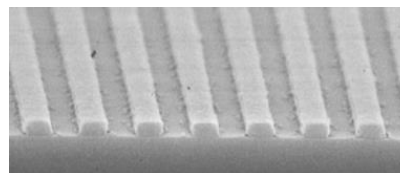


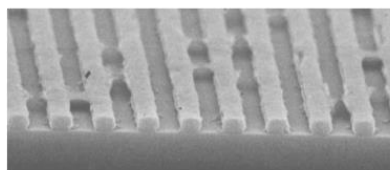
図 3.3.2-1 HCB-t-Boc レジストの感度曲線

初期膜厚：0.32 μ m、加速電圧：50keV、PB: 100 $^{\circ}$ C、90 秒、PEB: 100 $^{\circ}$ C、90 秒

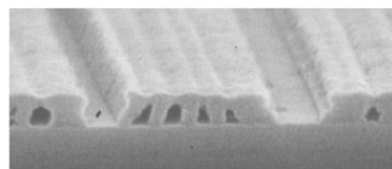
現像：TMAH 水溶液 ●0.0026N、40 秒、○0.0052N、20 秒



0.5 μ m L&S



0.4 μ m L&S



0.1 μ m L&S

図 3.3.2-2 HCB-t-Boc レジストの SEM 像

初期膜厚: 0.32 μ m、Dose:24 μ C/cm 2 、PB: 100 $^{\circ}$ C、90 秒、PEB:100 $^{\circ}$ C、90 秒、現像:TMAH 水溶液 0.0026N、40 秒

TMAH の希釈溶液を用いて現像を行ったところ、100°C、90 秒の PEB 条件では 20~30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の感度が得られた。図 3.3.2-2 に、24 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で描画したラインアンドスペースのパターンを示す。レジスト表層部に難溶化層ができているが、0.1 μm の解像性があることが確認できた。

3.3.3 中性水によるカリックスアレーンレジストの現像

フォトリソ材料の現像液は、安全性・環境保護の観点より有機溶媒からアルカリ水溶液へと転換されているが、その水溶性現像液も TMAH など有機アミンを含んでいるため現像用ブースや廃液処理プラントを必要とする。薬品を含まない中性水で現像できる化学増幅型レジストは、ビニルアルコールをベースとしたネガ型が報告されているが、解像性はミクロンオーダーである¹⁴⁾。解像性・ドライエッチング耐性に優れかつ水で現像できるレジストが開発できれば、環境への影響が低減できるだけでなく設備や現像液のコスト削減、アルカリと反応してしまう金属基板材料へのパターン形成など、様々なメリットが考えられる。

HCB-t-Boc レジストは TMAH の希薄水溶液で現像が可能であり、このプロセスをさらに推し進めて中性水による現像を試みた。水による現像特性を図 3.3.3-1 に示す。また、図 3.3.3-2 に示すように表層部に難溶化層があるが、0.1 μm のパターンが解像できることが確認できた。

このように保護基である t-Boc が脱離した後の HCB が水により現像可能である原因は図 3.3.3-3 に模式的に示すように、環状であるため高分子鎖のように分子同士の絡み合いがない構造に起因すると考えられる。酸性を示すフェノール性水酸基を有するレジスト膜は、通常アルカリ性の現像液による中和作用がレジストの現像液への溶解促進の化学反応となっている。HCB-t-Boc は、環状分子の周囲に存在する t-Boc の分子間相互作用の寄与によりアモルファス膜となっているが、露光、PEBにより t-Boc が分解し HCB となると分子間の物理的な絡み合いが小さくなり、極性溶媒である水

に浸漬すると容易に分散していくためと考えられる。

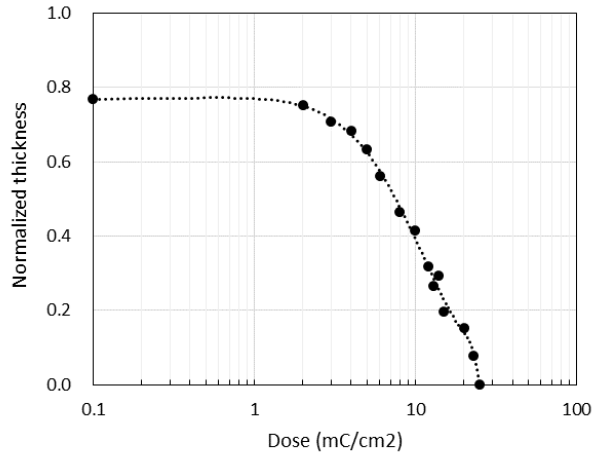
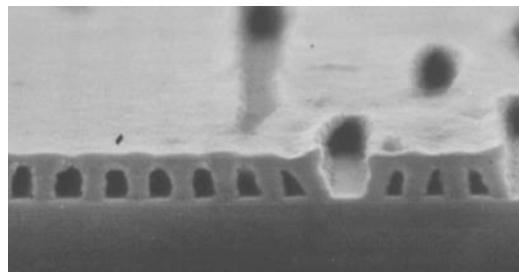


図 3.3.3-1 HCB-t-Boc レジストの水による現像感度曲線
初期膜厚:0.32 μ m PEB:100 $^{\circ}$ C、90 秒+103 $^{\circ}$ C、60 秒
現像:水、120 秒



0.1 μ m L&S

図 3.3.3-2 HCB-t-Boc レジストの水現像パターン SEM 像
Dose:24 μ C/cm²、PEB:100 $^{\circ}$ C、90 秒+103 $^{\circ}$ C、60 秒
現像:水、120 秒
初期膜厚: 0.32 μ m

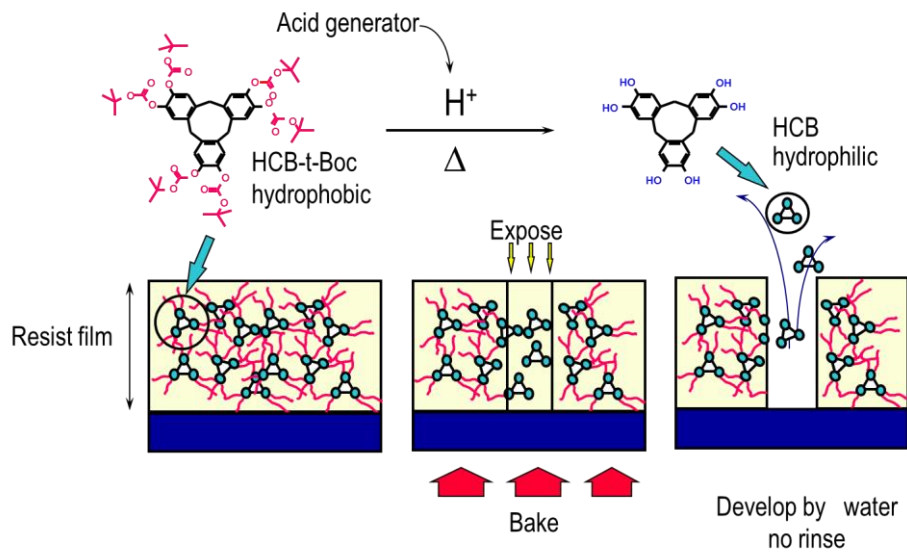


図 3.3.3-3 HCB-t-Boc レジストの水現像イメージ図

3.4 結論

3 個のカテコール誘導体からなるカリックスアレーン分子である HCB を合成し、t-Boc 誘導体を化学増幅型レジストとして評価した。加速電圧 50keV の電子線描画により、 $24\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で $0.1\mu\text{m}$ の解像性がある分子レジストであることが確認できた。また HCB 誘導体レジストが中性水で現像可能であることを見出した。現像プロセスに薬液を使わないレジスト組成は環境への影響が少ないため、半導体製造プロセスにおいてコストダウンなどの産業上のメリットも付与できる可能性があると考えられる

第3章の引用文献

- 1) L. E. Ocola and A. Stein, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 24**, 3061 (2006).
- 2) J. Yamamoto, S. Uchino, T. Yoshomura, H. Ohta, and F. Murai, *The 44th Spring Meeting of JSAP*, 28p-X 6 (1997).
- 3) H. Shiraisi, T. Yoshomura, T. Sakamizu, T. Ueno, and S. Okazaki, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 3895 (1994).
- 4) S. Manako, J. Fujita, Y. Ochiai, E. Nomura, and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 7773 (1997).
- 5) J. Fujita, Y. Ohnishi, Y. Ochiai, E. Nomura, and S. Matsui, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 4272 (1996).
- 6) T. Nakayama, K. Haga, O. Haga, and M. Ueda, *Chem. Lett.*, 295 (1997).
- 7) D. Takahashi, T. Nakamura, and M. Ueda, *Proc. of 6th SPSJ International Polymer Conference*, **103**, 208 (1997).
- 8) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, and T. Nishikubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7948 (2006).
- 9) H. Kudo, D. Watanabe, T. Nishikubo, K. Maruyama, D. Shimizu, T. Kai, T. Shimokawa, and C. K. Ober, *J. Mater. Chem.*, **18**, 3588 (2008).
- 10) T. Nishikubo, H. Kudo, Y. Suyama, H. Oizumi, and T. Itani, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 73 (2009).
- 11) D. Bratton, R. Ayothi, N. Felix, H. Cao, H. Deng, and C. K. Ober, *Proc. SPIE*, **6153**, 61531D (2006).
- 12) A. S. Lindsey, *J. Chem. Soc.*, 1685 (1965).
- 13) N. Kihara, T. Ushirogouchi, T. Tada, T. Naito, S. Saito, and M. Nakase, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3162 (1994).
- 14) N. Shida, T. Ushirogouchi, and M. Nakase, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8**, 173

(1995).

第4章 化学増幅型レジストの酸揮発と表層部の難溶化現象

4.1 緒言

4.1.1 化学増幅型レジストにおける課題

ポジ型化学増幅系レジストは、高感度、高解像性の観点から実用化検討が進められ、現在半導体のリソグラフィーに用いられるレジストは化学増幅系が大部分を占めている。

高感度であること、感光剤と溶解性コントラストを独立に設計することが可能であり、波長の異なる光源に対しても適切な酸発生剤とマトリクスポリマーを選択することで解像性と感度を両立させることが可能である。しかし実用化の初期において、最も検討を要したのが、感度、解像特性の安定性と再現性の確保である。

感光剤分子が光反応によりアルカリ可溶性の構造に変化するナフトキノンジアジド系の従来型レジストと異なり、化学増幅系は、光反応により発生した微量の酸の触媒反応によりレジストの溶解抑止基を分解して現像液への溶解コントラストを得るという複数のプロセスを踏む。酸分子の熱による拡散や溶解抑止剤の熱分解特性は、感度や現像後のパターンプロファイルに影響を与える。

このような不安定性は、大量生産において、個々のウエハまたはロットにおいて、エッチングマスクとなるレジストパターンの形状、サイズが変化する要因となり歩留り低下の原因となる。そのため、プロセス再現性と環境への安定性を得ることが課題であった。化学増幅系レジストに特有の現象として挙げられるのが、レジスト表層部の溶解速度が低下するという現象であり、現像後のパターン断面形状から **T-Top** と呼ばれている。**T-Top** 生成のイメージを図 4.1.1-1 に示す。

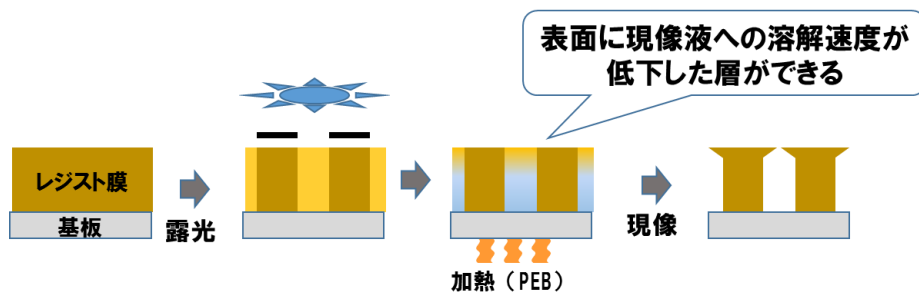


図 4.1.1-1 ポジ型化学増幅系レジストの表面難溶化層生成現象

この現象はレジスト表層部の酸触媒の減少が原因とされており、図 4.1.1-2 に示すような、酸の失活または揮発によると予想され、主としてクリーンルーム環境中に存在する微量の塩基性化合物のレジスト表層部への吸着が引き起こす酸触媒の失活であることが検証されてきた^{1,2)}。レジスト塗布後、環境中に存在する塩基性化合物がレジスト表面より浸透し、露光により発生した微量の酸を中和する。そのためレジスト膜表層部のみにおいて酸触媒濃度が低くなり溶解抑制剤の分解量が少なくなるため、結果として表層部において現像液への溶解速度が遅くなると説明されている。このように T-Top 構造の主要因は外的な要因と考えられ、環境の清浄化、レジスト組成への微量の塩基性化合物の添加によるクエンチ効果などにより改善が図られてきている³⁾。

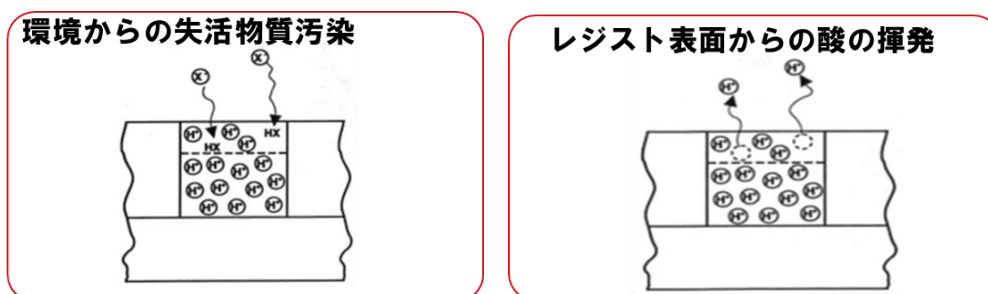


図 4.1.1-2 ポジ型化学増幅系レジストの表層部における酸濃度の低下要因

4.1.2 化学増幅型レジスト膜の表面からの酸揮発現象

レジスト膜内に拡散する塩基性化合物の抑制は空気清浄化により改善されたが、一方、原因の一つとされるレジスト膜表面からの酸の揮発による酸触媒濃度の変化は確かな検証がなされていなかった。レジスト表面に別の固体膜を接触させた場合、表面近傍の酸が接触した膜へと移動する現象については報告がある⁴⁻⁷⁾。しかし膜表面から気体分子としての酸の揮発現象と T-Top 構造生成への影響は実証はなされていなかった。

4.1.3 本章の研究目的

ポジ型化学増幅系レジストにおいて、加熱工程における酸の揮発現象の挙動を明らかにし、レジスト表層部の T-Top 構造生成の原因を明らかにする。

4.2 実験方法

4.2.1 酸の検出膜の調製

polyvinyl alcohol (PVA) 1.25wt%、tetrabromophenol blue sodium salt (TBPB) を 1.25wt% 含む水溶液を調製した。この溶液をスピコーターで 3 インチの石英基板に回転数 3000rpm で塗布した。100°C で 2 分間、ホットプレート上でバークすることにより TBPB を含む PVA 膜を作製した。

4.2.2 レジスト膜の調製

本実験に用いる化学増幅系レジストは、フェノール樹脂である polyhydroxystyrene (PHS) と、PHS の水酸基の一部を tert-butoxycarbonyl methylene で置換したポリマー(BOCM-PHS)、酸発生剤として triphenylsulfonium triflate (TPS-OTf) を測定の目的により選択して調整した。BOCM-PHS は PHS より Oyasato らの方法により合成した⁸⁾。レジスト溶媒として 1-acetoxy-2-ethoxyethane (ECA) を用いた。

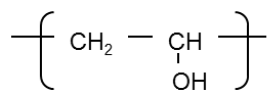
4.2.3 酸検出膜の吸収スペクトル測定及びレジストの溶解速度測定

酸検出膜—TBPB膜の吸光度変化は紫外分光測定器UV-3101PC(株式会社島津製作所製)で測定した。レジストの溶解速度は、1.67%の Tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH)水溶液を用い、溶解速度モニター(DRM: Development Rate Monitor 5900、Perkin-Elmer Co., Ltd.)により測定した。

4.3 化学増幅系レジスト表面における酸の揮発検出と現像への影響

4.3.1 酸の揮発現象検出方法

酸性蒸気を検出するため、石英基板上に作製した TBPB を含む PVA の薄膜を用いた。TBPB の分子構造を図 4.3.1-1 に示す。TBPB 溶液はキノン構造により可視光領域に強い吸収帯を有するが、酸の存在によりスルホニル基が閉環し、共鳴構造が失われることで、可視光域の吸収が消失する。本実験においては、TBPB は高分子である PVA 膜の中に分散して用いるため、初めに PVA 膜中での酸の検出機能を確認した。



Polyvinyl alcohol (PVA)

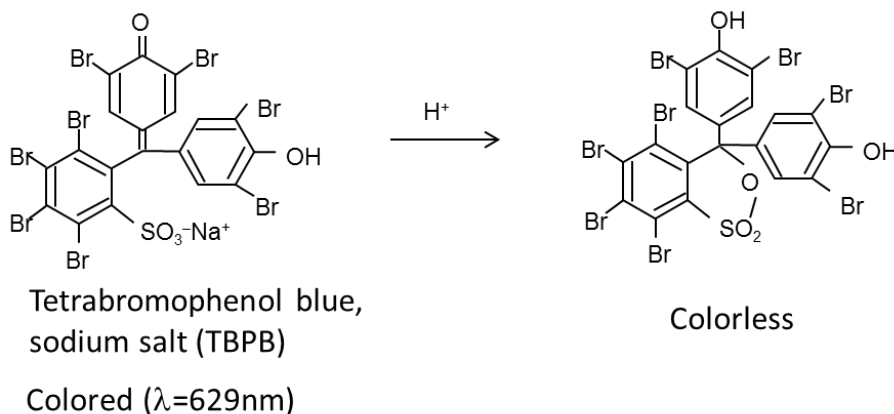


図 4.3.1-1 TBPB 膜の組成物の化学構造と酸による反応

酸蒸気の存在により TBPB 膜が退色することを確認するため、塩化水素への暴露前後の TBPB 膜の UV-vis スペクトル変化を観察した。塩化水素は、濃硫酸に塩酸を滴下することにより発生させた。図 4.3.1-2 に示すように、TBPB 膜は調製後の中性状態においては 629nm に強い吸収を示す。塩化水素に暴露後、吸収は小さくなり、薄黄色の膜となった。この結果より、TBPB 膜は酸蒸気の検出膜として機能することが確認できた。

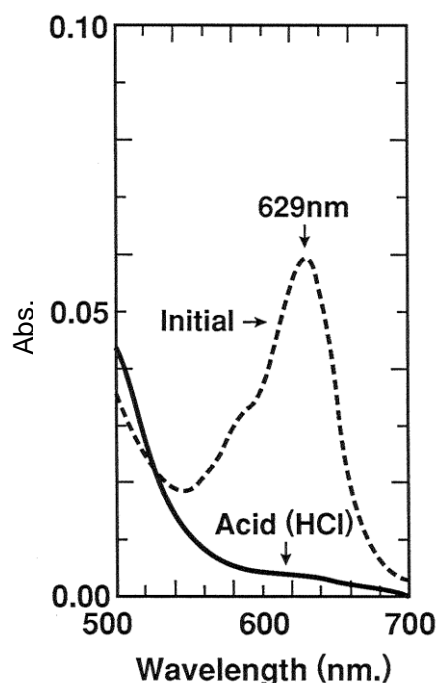
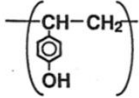
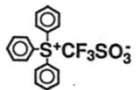
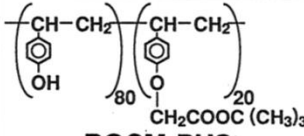
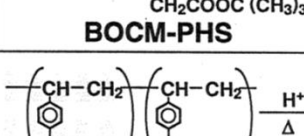
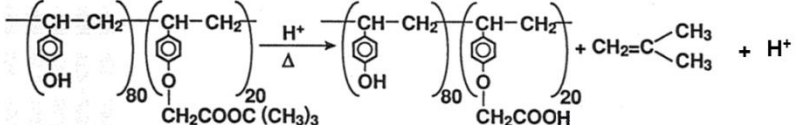


図 4.3.1-2 酸性蒸気による TBPB 膜のスペクトル変化
Initial: 塗布後の TBPB 膜の UV-vis スペクトル
Acid(HCl): 塩化水素に暴露後の TBPB 膜の UV-vis スペクトル

本実験に用いた酸発生剤である TPS-OTf の吸収波長 λ_{\max} は 233nm であるため、酸発生露光光源として超高压水銀灯を用い、レジストフィルムへの光照射は 251nm

干渉フィルターを通して行った。そのため、露光波長域で透過性の高いフェノール樹脂である PHS をベースとする化学増幅系レジストを用いた。レジスト構成材料の化学構造式と組成比および溶解抑制剤の分解機構を図 4.3.1-3 に示す。

Name	Polymer		Photo-acid generator		solvent
	Structure	Content (wt%)	Structure	Content (wt%)	
PV-5	 PHS	95	 TPS-OTf	5.0	1-acetoxy-2-ethoxyethane
IH-5	 BOCM-PHS	95		5.0	
IH-1	 BOCM-PHS	99		1.0	



$$\left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{80} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{20} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}^+} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{80} \left(\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_{20} + \text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} + \text{H}^+$$

図 4.3.1-3 調製したレジストの組成と溶解抑制剤の酸触媒反応による分解機構

酸揮発量の測定方法を図 4.3.1-4 に示す。レジスト膜と TBPB 膜の接触を避けるため、レジスト膜と TBPB 膜の間に一辺 4cm の正方形の開口部を作製した厚さ 50 μm のテフロン膜を挟んだ。このギャップを設けることにより、レジスト表面からの揮発酸のみを検出することが可能になる。

酸による退色 Bleaching ratio は式 4.3.1-1 に示すように、TBPB 膜の製膜時の吸光度(Abs. A)とレジスト膜と対向させて熱処理を行った後の吸光度(Abs. B)の差と初期吸光度の比とすることで規格化した。

$$\text{Bleaching ratio} = (\text{Abs. A} - \text{Abs. B}) / \text{Abs. A} \quad (4.3.1-1)$$

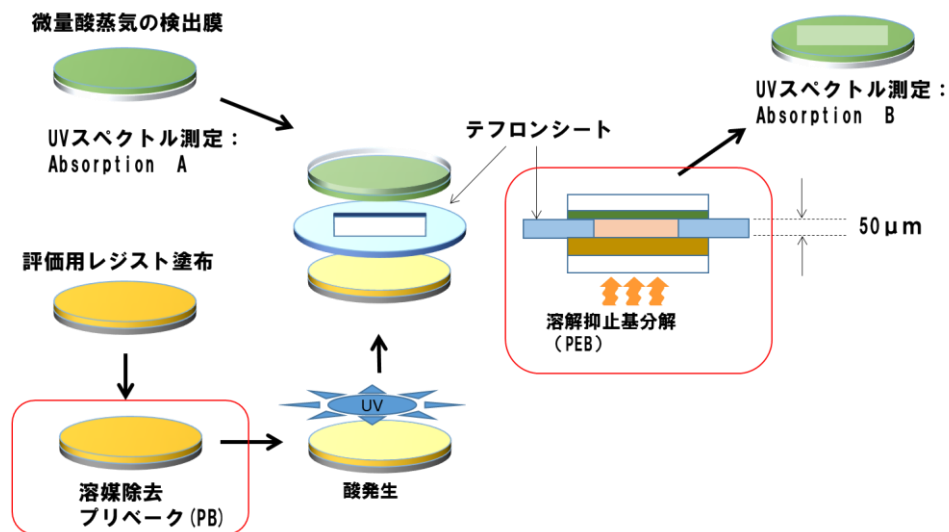


図 4.3.1-4 酸の揮発検出実験シーケンス

4.3.2 プリベーク温度の酸揮発への影響

化学増幅系レジスト膜の作製から現像によるパターン形成までの加熱プロセスはスピンコート膜の乾燥—レジストの溶媒除去である Pre-Bake (PB) と露光後の溶解抑止剤の分解を促進するための Post-Exposure-Bake (PEB) がある。

本実験における TBPB 膜のスペクトル変化が露光により発生する酸によるものであることを確認するため、レジスト膜への露光量を変化させて TBPB 膜のスペクトル変化を観察した。レジスト膜には PV-5 を用いた。PV-5 は明確な Bleaching ratio が得られるように酸発生剤の含有量を 5% とし、また揮発成分である溶解抑止基の分解生成物の影響を排除するため、フェノール樹脂の PHS と酸発生剤から構成されている。

ここではスピンコートにより作製した膜を 120℃、4 分プリベークを行い続いて超高压水銀灯により干渉フィルターを用いて露光した。露光後のレジスト膜を図 4.3.1-4 に示す方法により TBPB 膜を塗布した石英基板と 50μm のギャップを介して対向させ、レジスト膜の酸揮発量を測定した。露光量による TBPB 膜のスペクトル変化を図

4.3.2-1 に示すが、露光後のレジスト膜と対向させて加熱することにより、629nm の吸光度が変化し、レジスト膜への露光量が増えると 629nm の吸収が減っていくことが確認された。この結果より、露光後の加熱により、レジスト膜から酸が揮発していることが初めて実証されたといえる。

露光量を変えて光照射したレジスト膜から図 4.3.1-4 に示す方法により酸の揮発量を検出した TBPB 膜の吸光度の変化を式 4-3-1-1 により算出し、得られた Bleaching ratio を図 4.3.2-2 に示す。レジストへの露光量が増えると TBPB 膜の Bleaching ratio は増え、50mJ/cm² から 150mJ/cm² で Bleaching ratio はほぼ飽和することがわかった。この結果より、実験に用いたレジスト組成の膜に含まれる酸発生剤分子は、50mJ/cm² でほぼ分解していると予想できる。そこで、露光により定量の酸を得ることを目的として、これ以降の実験の露光量は 100mJ/cm² とした。

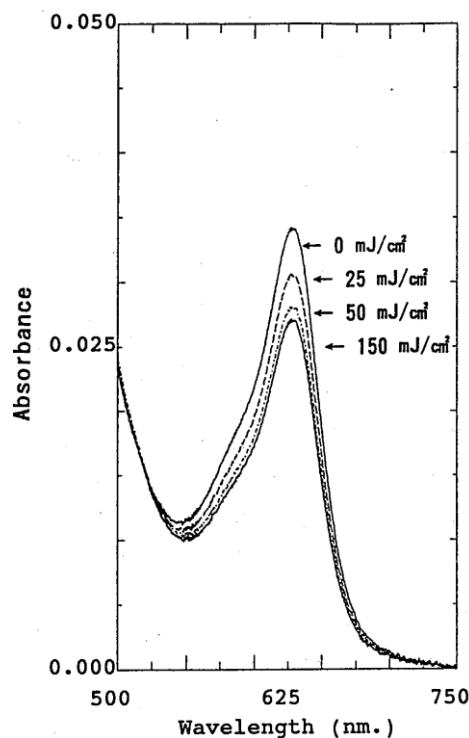


図 4.3.2-1 露光レジスト膜による TBPB 膜の吸光度変化
レジスト : PV-5、PB : 120°C(4 分)、PEB : 90°C(5 分)

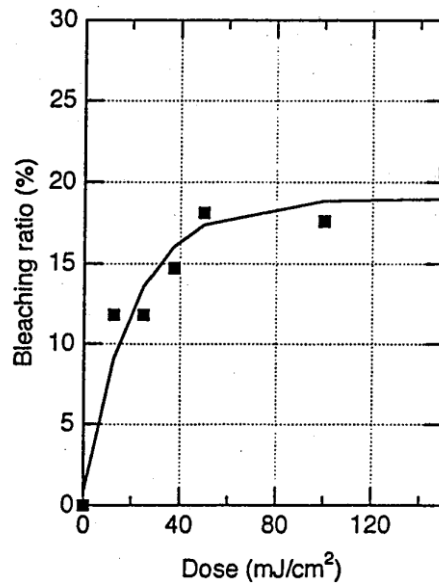


図 4.3.2-2 レジスト膜への露光量と TBPB 膜の Bleaching ratio 変化
 レジスト : PV-5、PB : 120°C(4 分)、PEB : 90°C(5 分)

まず、レジストプロセスの最初の加熱処理である PB の酸揮発への影響を評価した。次の加熱プロセスである PEB では酸により溶解抑止基が分解する。溶解抑止基分解の酸揮発への影響を評価するために、レジスト膜中に含まれる溶解抑止基に起因するもの以外の揮発成分の影響を排除する必要がある。そこで PB 温度による酸の検出量への影響を最初に調査した。用いたレジスト膜組成は、溶解抑止剤の分解により発生する揮発性成分の影響を排除するため、PHS と酸発生剤のみの混合膜 PV-5 を用いた。PB 温度を 80°C から 130°C まで変化させ、100mJ/cm² の露光後、80°C で 5 分の PEB を行った際の Bleaching ratio と PB 温度の関係を図 4.3.2-3 に示す。図に示すように PB 温度が低いと、PEB プロセスにおける酸揮発量が多く、PB が高温の場合は低下することがわかる。さらに 100°C ~ 110°C 以上の PB で Bleaching ratio は 20% 以下

になりほぼ一定となった。

露光量は一定であるので、レジスト膜内で発生する酸の量は一定であるにもかかわらず、PB が低温の場合、PEB 工程において揮発する酸の量が多い原因は、酸揮発をプロモートする低分子量化合物、例えば残留溶媒が影響していると考えられる。レジスト中の微量の残留溶媒量は Asakawa らによる報告があるが、ECA の場合、残留溶媒の除去には 110°C 以上での PB を必要としている⁹⁾。今回、酸揮発量に関して同じ傾向を示したことによりレジスト膜中に残存する溶媒の影響が大きいと考えられる。

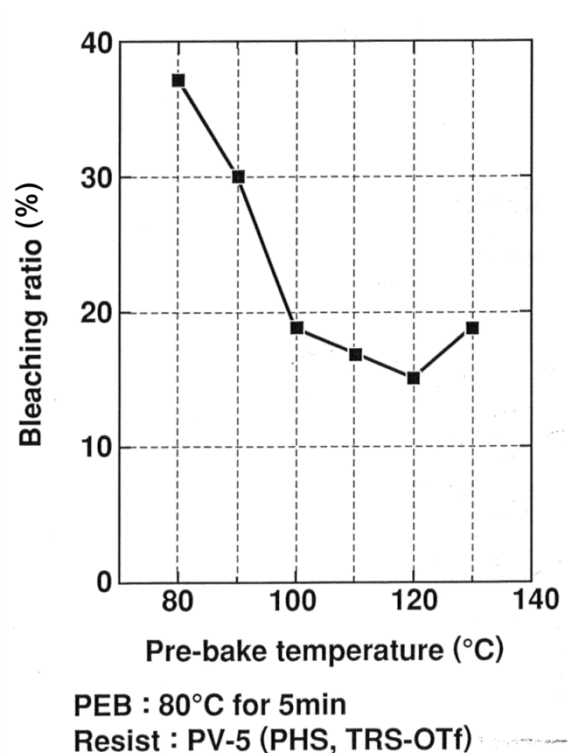


図 4.3.2-3 PB 温度と TBPB 膜の Bleaching ratio 変化

この結果より、レジスト膜中に残存する残留溶媒の影響を排除するには 110°C 以上のプリベークが必要であることがわかった。PEB 温度の影響を評価するには、残留溶媒の除去を完全に行う必要があるため PB は 120°C で 4 分間行ったレジスト膜を用いることにした。

4.3.3 PEB プロセスの酸揮発とレジスト表層部の溶解速度

PEB プロセスにおける酸揮発、およびレジスト膜の溶解速度への影響を評価するため、実際のレジストに摸した材料として、PHS の水酸基の一部を溶解抑止基である tert-butoxycarbonyl methylene で置換したポリマーと酸発生剤の混合物 IH-5 を用いた。

120℃、4 分間の PB 後のレジスト膜に 100mJ/cm² の露光を行い、TBPB 膜により酸の揮発量を測定した。PEB プロセスにおける酸の揮発量 (Bleaching ratio) と PEB 温度との関係を図 4.3.3.1 に示す。PEB 温度が高くなるにつれ、Bleaching ratio が多くなり、酸の揮発量が増えていることがわかる。

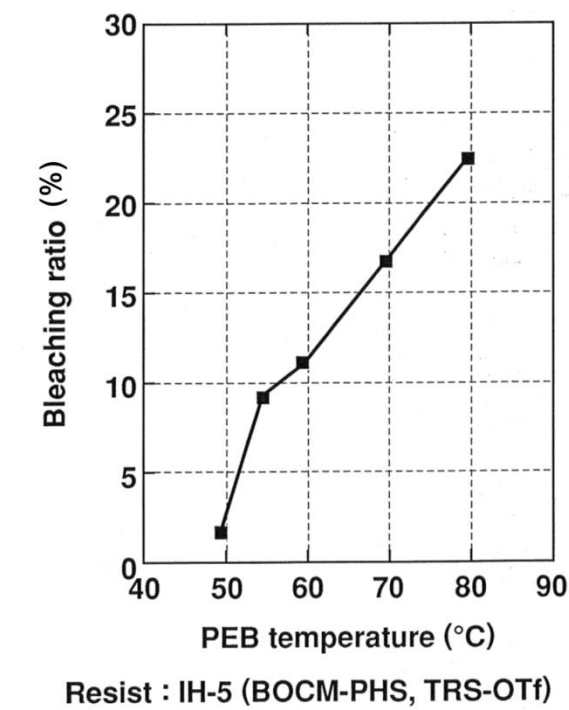


図 4.3.3-1 PEB 温度と TBPB 膜の Bleaching ratio 変化
PB:120℃(4 分)、PEB: 5 分

酸の揮発量と表層部の溶解速度との関係を評価するため、溶解速度モニター (DRM)

により PEB 後のレジスト膜の溶解速度を測定した。アルカリ水溶液への溶解速度測定用のレジスト組成としては DRM による適正溶解速度が得られるように、酸発生剤濃度を 1% とした IH-1 を用いた。

PEB 温度、50°C、60°C、70°C のレジスト膜をアルカリ現像液に浸漬し、浸漬時間と残膜厚の関係を測定した結果を図 4.3.3.-2 に示す。

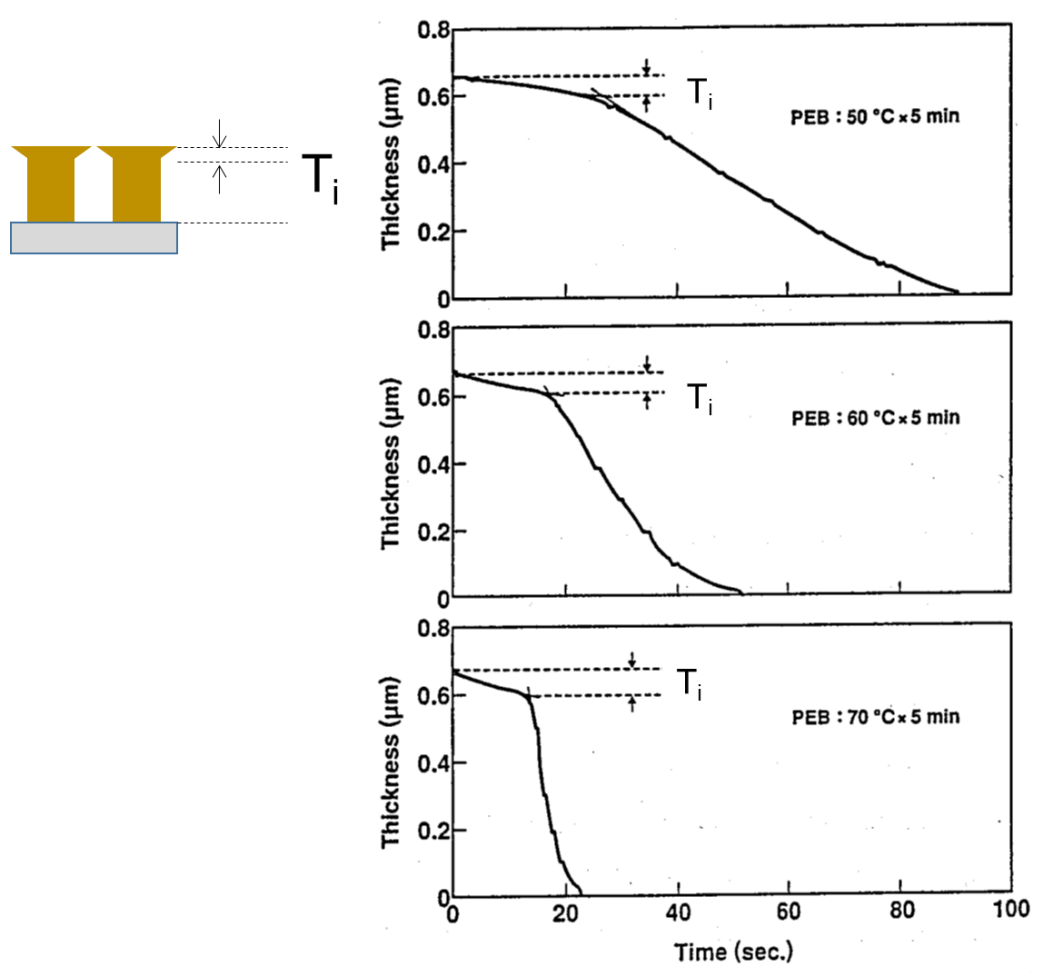


図 4.3.3-2 溶解速度モニターによるレジスト膜の溶解速度プロファイル

図中の曲線の傾きは溶解速度を表しており、PEB 温度が高くなると膜の溶解速度が速くなるのは、溶解抑止剤の分解量が増えるためであるが、いずれの PEB 条件でもレジスト膜の溶解初期においてレジスト表層部分に溶解速度が遅い領域が存在

していることがわかる。ここまでのレジスト膜処理プロセスは PEB 温度を除きすべて同一であるため、表層部分の溶解速度変化の違いは PEB により引き起こされたと考えられる。

レジスト表層部の溶解速度が遅い領域の厚さ (insoluble layer thickness) を図 4.3.3-2 に示すように溶解速度の接線から求め T_i とした。図 4.3.3-1 に示す同じ PEB 条件の Bleaching ratio に対して T_i をプロットした図を図 4.3.3-3 に示す。 T_i と酸揮発量に明確な関係が得られ、酸の揮発も表面不溶層の生成に関与していることが確かめられた。

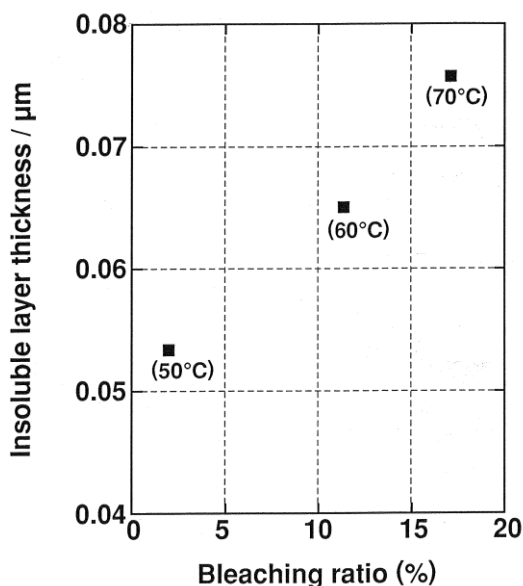


図 4.3.3-3 PEB 温度による TBPB 膜の Bleaching ratio と T_i との関係

4.4 結論

酸により分子の吸収スペクトルが変化する試薬を含む薄膜と化学増幅系レジストとを $50\mu\text{m}$ のギャップを挟んで加熱することにより、化学増幅系レジスト膜の表面から PEB プロセスにおいて酸が揮発することを検出した。さらに、レジスト膜に残留

する微量の溶媒が酸の揮発を促進すること、PEB プロセスにおける酸の揮発量とレジスト表面の溶解速度低下膜厚に相関があることを見出した。これらの結果はポジ型化学増幅系レジストにおいて、PEB プロセスにおける酸の揮発もレジストプロファイルに影響を与えていることを明らかにしたものである。またこの現象は化学増幅系レジストの T-Top 対策として行われている環境の清浄化では改善ができない。PB 条件を最適化することによる残留溶媒量の低減や、揮発しにくい酸発生剤の分子設計開発の必要性を示唆するものであり、本章において化学増幅系レジストの T-Top 改善に寄与する提案を行えたと考える¹⁰⁾。

第4章の引用文献

- 1) S. A. MacDonald, N. J. Clecak, H. R. Wendt, C. G. Wilson, C. D. Snyder, C. J. Knors, N. B. Deyoe, J. G. Maltabes, J. R. Morrow, A. E. McGuire, and S. J. Holmes, *Proc. SPIE*, **1466**, 2 (1991).
- 2) W. D. Hinsberg, S. A. MacDonald, N. J. Clecak, and C. D. Snyder, *Proc. SPIE*, **1672**, 24 (1992).
- 3) Y. Kawai, A. Otaka, A. Tanaka, and T. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 7023 (1994).
- 4) N. Oyasato, H. Niki, R. Hayase, Y. Onishi, and M. Nakase, *The 53rd Autumn Meeting of JSAP*, 17p-ZM-4 (1992).
- 5) J. W. Thackeray, T. H. Fedynyshyn, A. A. Lamola, and R. D. Small, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 207 (1992).
- 6) H. Rbshert, C. Eckes, H. Endo, Y. Kinoshita, T. Kudo, S. Masuda, H. Okazaki, M. Padmanaban, K-J. Przybilla, W. Spiess, N. Suehiro, H. Wengenorth, and G. Pawlowski, *Proc. SPIE*, **1925**, 14 (1993).
- 7) N. Kihara, S. Saito, T. Ushirogouchi, T. Jonai, and M. Nakase, *The 54th Autumn Meeting of JSAP*, 27a-SHF-11 (1993).
- 8) Y. Onishi, N. Oyasato, H. Niki, R. Hayase, Y. Kobayashi, K. Sato, and M. Miyamura, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **5**, 47 (1992).
- 9) K. Asakawa, T. Ushirogouchi, and M. Nakase, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 13**, 833 (1995).
- 10) T. Watanabe, K. Hamamoto, H. Kinoshita, H. Hada, and H. Komano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 3713 (2004).

第 5 章 誘導型自己組織化を用いた微細パターン形成

5.1 緒言

5.1.1 自己組織化現象のリソグラフィーへの応用

第 1 章で述べたように、自己組織化材料の一つであるジブロックコポリマーは異なる 2 つの高分子ブロックが化学的に結合した構造を有し、2 つの高分子の相溶性が低い場合、組成間の反発によりミクロ相分離を生じ規則的な周期構造を形成する。またその周期長は分子量に依存するため、特定分子量のジブロックコポリマーを用いることにより、光リソグラフィーや電子線リソグラフィーにおいては達成できない微細なパターンを形成することができる¹⁻³⁾。

しかし自己組織化構造は自然発生的なパターンとなるため、電子デバイス作製への応用は、何らかの外部的な作用により自己組織化現象である相分離の配向制御を必要とする。そのための方法として、従来の光や電子線によるリソグラフィー(トップダウンリソグラフィー)を用いて基板上に表面エネルギーの異なる領域または凹凸構造など自己組織化の相分離パターンの配向を促すようなガイドパターンを予め作製し、その基板に自己組織化材料を塗布・アニールすることにより配向を制御する方法が考案され、誘導自己組織化 (Directed Self-Assembly: DSA) と呼ばれている。

5.1.2 次世代ハードディスク開発への DSA の適用

DSA は微細構造作製が可能であることから、半導体をはじめ次世代の電子デバイス作製プロセスへの応用が期待されており、その中で、ハードディスクドライブ (HDD) への適用が半導体応用に先駆けて検討されている。その理由の一つは HDD の記録層が構造的に平面であり、かつ同一形状の磁性ビットで構成されているという、大面積に高精度の繰り返し構造を作製できる自己組織化リソグラフィーの強みを生かせる構造であり、特に次世代の大容量 HDD の候補とされているビットパターンド

メディア（Bit Patterned Media: BPM）への適用が期待されている。

従来 HDD は円盤状の基板表面にスパッタで製膜した微細な磁性グレインからなる記録用磁性膜に、磁気ヘッドを用いて磁氣的に記録を行うものである。そのため HDD の記録容量は単位面積当たりの記録密度である、通常 1 平方インチ当たりのビット数を示す bit/in.² が用いられる。図 5.1.2-1 に示すイメージ図のように、1 ビットの記録領域は複数の磁性グレインから構成され、HDD の記録容量を増大させるには、1 ビットの記録領域を小さく、また SN 比（信号対雑音比）を保持するために磁性グレインサイズを小さくすることで達成してきた。しかし、グレインサイズが小さくなると、磁性粒子の磁化の向きが熱的に不安定になり記録安定に欠けるという新たな問題が浮上する。そこで、複数の磁性グレインで構成されていたビットをひとつの磁性ドットで形成することで熱的な不安定さを克服し高密度化を達成するという方式が BPM である^{4,5)}。

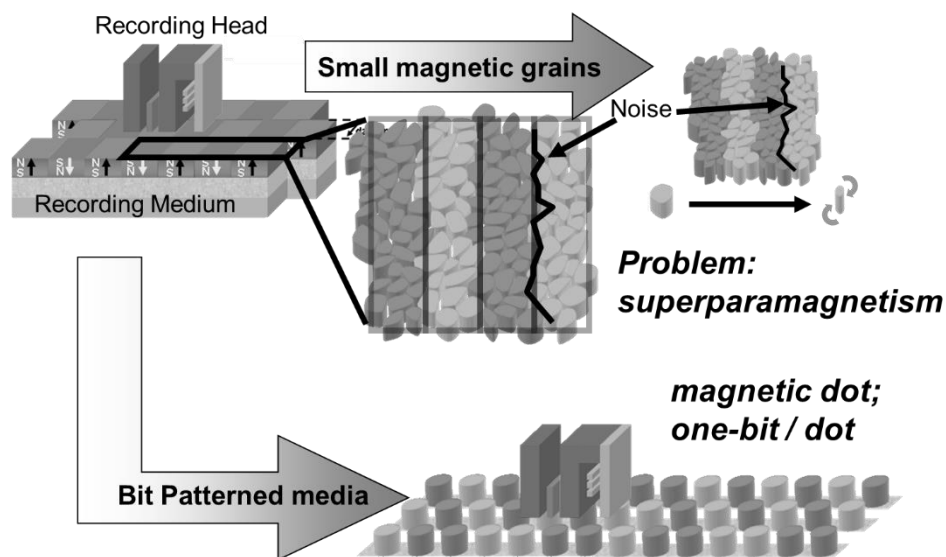


図 5.1.2-1 ビットパターンドメディアのイメージ図

BPM に必要とされる記録密度は、現在の HDD の開発トレンドからは 2Tbit/in.² 以降と予想されており、記録密度のビットピッチは 20nm 以下と半導体製造で用いられている光リソグラフィーでは達成できないビットサイズからの技術導入が期待されている。微細描画が可能である電子線リソグラフィーを用いた場合、ピッチ 20nm 以下のドットパターン作製に対応できるレジストは現在主鎖切断型の高解像性レジストしか存在せず、ハードディスク基板全面にドットを描画した場合、描画時間が数週間という長時間になりコスト的に見合わないとされている。しかし、自己組織化制御のためのガイドパターンのみを電子線で作製し微細ドットを自己組織化で作製した場合、製造時間は大幅に縮小できると考えられ、DSA は BPM 製造に適していると考えられる⁶⁾。

5.1.3 自己組織化リソグラフィーによるビットパターンドメディアの作製の課題

DSA の BPM 製造への応用にはいくつかの重要な検討項目がある。一つはピッチ 20nm 以下の磁性ドットを作製するための自己組織化材料の選択、さらに重要な課題は自然現象である相分離によるドットパターンを HDD のデータトラック方向へ整列させることとヘッドの位置決め用のサーボパターンの作りこみである。自己組織化によるドットから構成されるデータトラックとサーボエリアのイメージを図 5.1.3-1 に示す。

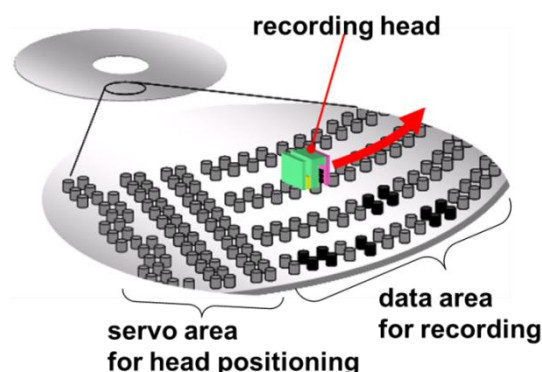


図 5.1.3-1 自己組織化リソグラフィーによる BPM のイメージ図

データトラックのドットは同心円状に整列し、サーボ領域は磁性ドットが存在するエリアと存在しないエリアから構成される。このような構造の磁性ドットを作製するための材料開発および加工プロセスが BPM 製造のためには必要とされる⁷⁾。

5.1.4 本章の研究目的

ボトムアップリソグラフィによる微細ドットパターン作製のための自己組織化材料およびプロセス開発を目的とする。ドットピッチ 17nm (記録密度 2.5Tdot/in.² 相当) *の BPM 作製のプロセスおよび、ドットピッチ 12nm (記録密度 5Tdot/in.² 相当) *の BPM 作製における自己組織化ドットの整列方法の開発について述べる。

*本章は微細ドットパターンの作製方法開発の記述であるため、ドットの密度は bit/in.²ではなく dot/in.²で表す。

5.2 実験方法

5.2.1 自己組織化材料

ジブロックコポリマーと溶媒は市販のものをそのまま用いた。ジブロックコポリマーは分子量の異なる 2 種類の polystyrene-*b* polydimethylsiloxane (PS-*b*-PDMS)を用いた。一つは分子量 14.6 kg/mol (PS:11.7 kg/mol、PDMS : 2.9 kg/mol) 、他方は分子量 8.5 kg/mol (PS : 7.0 kg/mol PDMS : 1.5 kg/mol).である。これらの PS-*b*-PDMS は propylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)に溶解して、それぞれ 1.0wt%、0.75wt%溶液として用いた。

5.2.2 DSA ガイドの作製

自己組織を材料の相分離制御用のガイドパターンは次に記す方法で作製した。電子線リソグラフィによりトラックとサーボのパターンをレジスト膜に描画し、現像後レジストパターンからニッケル電鍍によりニッケル製のインプリントモールド (金型)

を作製した。このインプリントモールドを用い、磁性基板の上に塗布したインプリント用レジストにパターンを転写し、インプリントの残渣膜を誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) エッチング装置による酸素エッチングにより除去することで DSA のガイドを作製した。

5.2.3 自己組織化構造作製

調製した PS-*b*-PDMS 溶液を基板にスピコートで塗布し、薄膜を形成した。分子量 14.6 kg/mol の PS-*b*-PDMS 膜は真空オーブンにより 170°C で 12 時間、分子量 8.5 kg/mol の PS-*b*-PDMS 膜は 100°C で 12 時間熱アニールを行った。

溶媒アニールは図 5.2.3-1 に示す構造の custom-built の装置を用いて行った。まず PS-*b*-PDMS を塗布した基板を反応容器内にセットし乾燥窒素をフローした。次に溶媒を入れた瓶に 50 mL/min の流量で乾燥窒素をバブリングさせ、ポリマー膜を室温において溶媒蒸気に所定時間暴露した。溶媒アニールに用いた溶媒は、ヘキサン、アセトン、N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) であり、購入後精製などの処理は行わず、そのまま用いた。

アニール後の PS-*b*-PDMS 膜は CF₄ および O₂ ガスを用いてドライエッチングを行った後、SEM により構造を観察した。

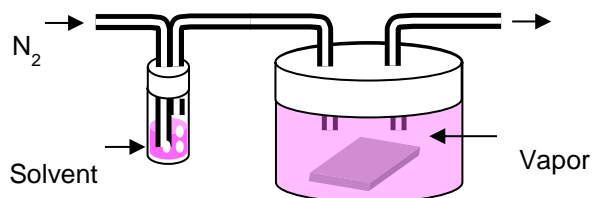


図 5.2.3-1 溶媒アニール装置イメージ

5.3. 自己組織化材料によるドットパターンの作製

5.3.1 微細ドットパターン作製のための自己組織化材料の選択

BPM 磁性体ドット加工のためのジブロックコポリマーの選択は、目的とする微細な相分離が可能であること、ドット加工のマスクとしてスフェアの相分離形状の組成が得られること、加工のためのエッチングマスクとしてドライエッチング耐性を有することが必要である。

自己組織化材料であるジブロックコポリマーの相分離周期長 D は高分子の重合度 N と成分である 2 種のポリマーの Flory-Huggins の相互作用パラメータ (χ パラメータ)、セグメント長 a から次のように求まる。

$$D \propto a\chi^{1/6}N^{2/3} \quad (5.3.1-1)$$

さらに相分離の限界は χN に強く依存し、2 つのポリマーのブロック比 $f=0.5$ の時、

$$\chi N > 10.5 \quad (5.3.1-2)$$

という条件を必要とする⁸⁻¹⁰⁾。

相分離の周期長、すなわち形成される繰り返しのサイズは式 5.3.1-1 に示すようにブロックコポリマーの分子量を小さくすることで達成できるが、式 5.3.1-2 より χ パラメータが相分離限界を決める。つまり小さな分子量のポリマーを用いて小さなパターンサイズを得ようとする、 χ パラメータの大きな材料を用いて相分離可能な分子量の限界を下げる必要がある。さらに基板加工のための二つのポリマーのドライエッチング選択比が大きなポリマーが望ましい。

表 5.3.1-1 に以前に報告されているジブロックコポリマー (2 種のポリマー成分をそれぞれ Polymer A、Polymer B として示す) の χ パラメータを示す^{11,12)}。表 5.3.1-1

に示すように、Polystyrene-*b*-polydimethylsiloxane (PS-*b*-PDMS) は χ パラメータが ~ 0.3 と高く、また、Siを含むPDMSは高い酸素エッチング耐性を有する¹²⁾。本研究はピッチ 20nm 以下の微細ドットの形成と基板へのエッチングによるパターン転写を目的とするため、材料として PS-*b*-PDMS を選択した。表 5.3.1-2 に本研究で用いた PS-*b*-PDMS の分子量と式 5.3.1-1 より予想される相分離ピッチを示す。

表 5.3.1-1 自己組織化材料の χ パラメータ

Polymer A	Polymer B	χ parameter
polystyrene (PS)	Polymethyl methacrylate	~ 0.06
PS	polyethylene oxide	~ 0.08
PS	polyisoprene	~ 0.09
PS	polyvinyl pyridine	~ 0.18
PS	polydimethyl siloxane (PDMS)	~ 0.3

表 5.3.1-2 自己組織化材料の組成

Name	Mn :PS	Mn :PDMS	Mn :total	N	pitch
H-PS-PDMS	11.7 kg/mol	2.9 kg/mol	14.6 kg/mol	152	17nm
L-PS-PDMS	7.0 kg/mol	1.5 kg/mol	8.5kg/mol	88	12nm

5.3.2 17nm ピッチ (2.5Tdot/in.²相当) のドットアレイパターン作製プロセス

まず H-PS-PDMS (Mn:14.6kg/mol) の PS-*b*-PDMS を用いドットピッチ 17nm のドットパターンの作製方法の検討を行った。図 5.3.2-1 に H-PS-PDMS を用いた BPM 作製プロセスを示す。

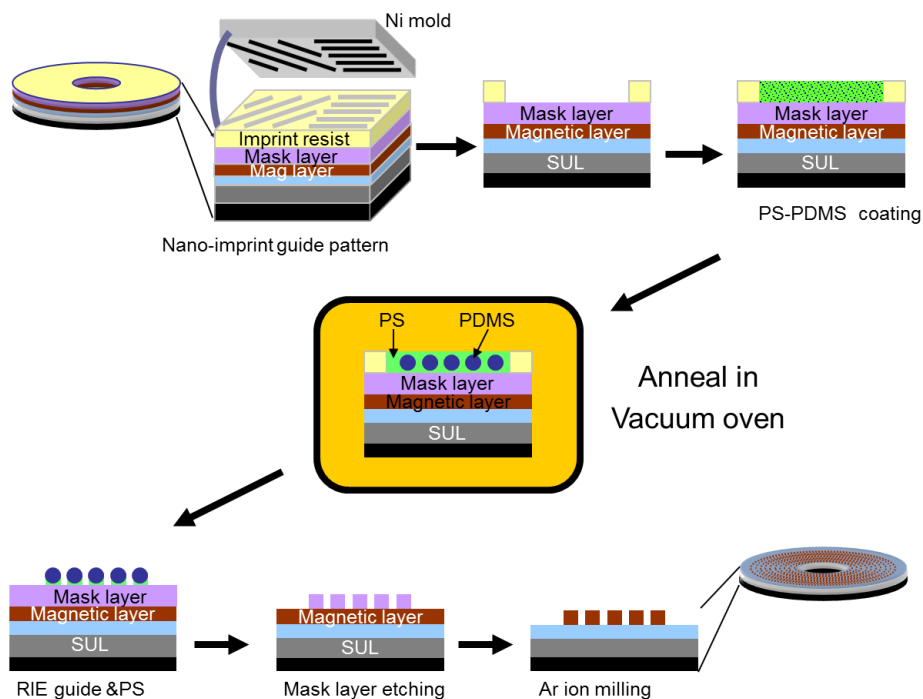


図 5.3.2-1 自己組織化を用いた 2.5Tdot/in.²相当 BPM の作製プロセス

加工用基板として直径 2.5 インチのガラス基板に磁性膜 (Magnetic layer)、加工用のマスク層 (Mask layer) をスパッタで作製した。DSA 用のガイドパターンは電子線リソグラフィーにより作製したインプリントモールドを用いた。基板の上にインプリントレジストをスピコートで塗布しインプリントモールドにより押印しパターンを形成したのち、溝部残渣のレジストをドライエッチングにより除去した。H-PS-PDMS の PGMEA 溶液をスピコートにより塗布し真空オーブンでアニールを行った。相分離により形成された PDMS ドットをエッチングマスクとして磁性層加工用のマスク層を加工した。作製したドットパターンのアドレス部の SEM 写真を図 5.3.2-2 に示す。微細ドットにより構成されたアドレスエリアが形成されていることが確認できた。

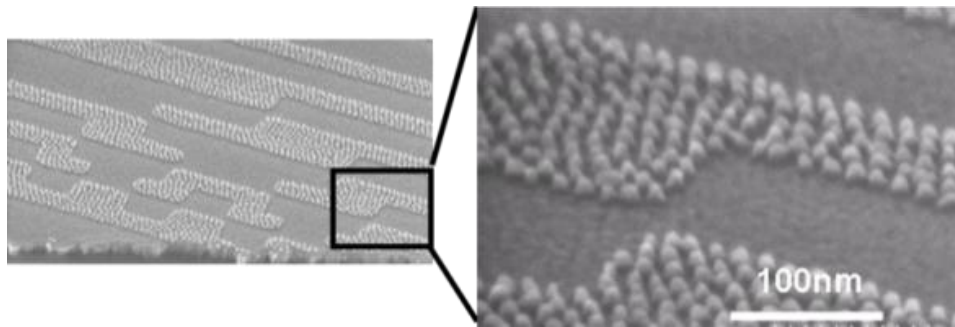


図 5.3.2-2 17nm ピッチの DSA ドットパターンの SEM イメージ

5.3.3 PS-*b*-PDMS による 12nm ピッチドットパターンの作製

さらに高密度化を目指し、低分子量の PS-*b*-PDMS、L-PS-PDMS を用いてドットパターンの作製を試みた。まず 17nm ピッチのドットアレイ作製で H-PS-PDMS に適用したプロセスを L-PS-PDMS を用いて行った。初期評価のため、まずはガイドのない基板の上に L-PS-PDMS の PGMEA 溶液を塗布しアニールを行った。図 5.3.3-1 に H-PS-PDMS と L-PS-PDMS の平坦な基板への塗布・アニール後の SEM を示す。

H-PS-PDMS は、自己組織化ドットの整列軸が異なるエリアの境界であるグレインバウンダリーが観察されるが、エリア内のドットはヘキサゴナルな形状に整列している。一方 L-PS-PDMS は H-PS-PDMS に比較しドットピッチは小さくなっているが規則的な整列は見られず、SEM 図内に挿入したフーリエ変換図にも H-PS-PDMS のような明確なスポットは観察されない。

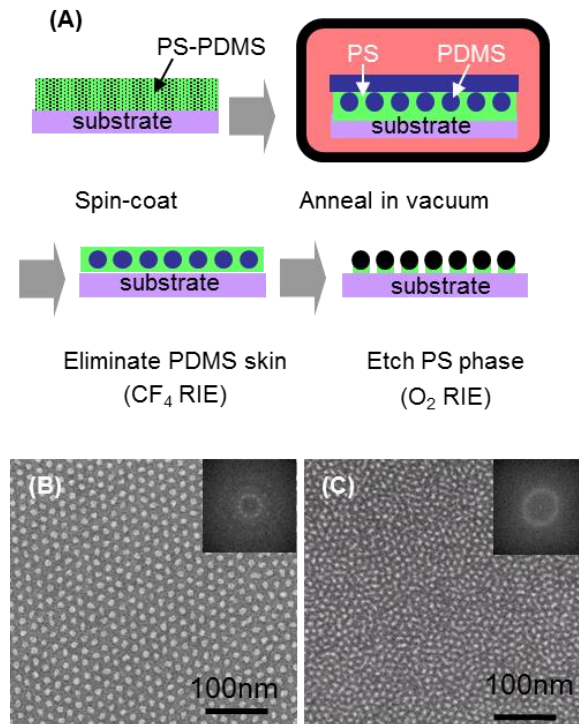


図 5.3.3-1 自己組織化を用いた BPM の作製プロセスと PDMS ドットの SEM 写真
 (A)PDMS ドット作製プロセス、(B)H-PS-PDMS の SEM、(C) L-PS-PDMS の SEM

BPM 作製のためには DSA ガイドエリア内のドットの規則整列による高い位置精度が必要であるが、H-PS-PDMS に比較し L-PS-PDMS の整列特性は著しく低いことがわかった。

自己組織化相分離理の相図のイメージを図 5.3.3-2 に示す。横軸に PDMS の体積比、縦軸を χN とし、スフェア、シリンダー、ラメラに相分離する領域と相分離しない disorder の領域をそれぞれ塗り分けている。体積比と χN により実験に用いた PS-*b*-PDMS の相図における位置を示すと、L-PS-PDMS は無秩序である disorder 領域に非常に近いことがわかる。

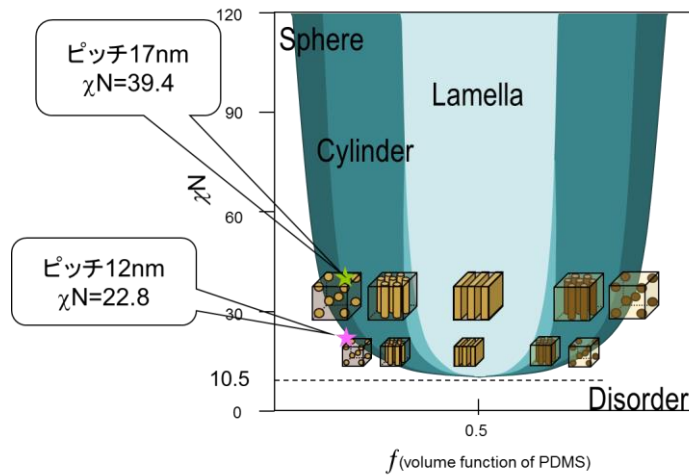


図 5.3.3-2 自己組織化相図イメージ

式 5.3.1-2 に示すジブロックコポリマーの相分離現象限界の $\chi N > 10.5$ はラメラ構造の限界であり、図 5.3.3-2 に示すようにスフェアの自己組織化限界の χN は 10.5 より大きくなる。また、ジブロックコポリマーの相分離を規定する Flory-Huggins の相互作用パラメータの χ は、Hildebrand によると二つのポリマーの溶解度パラメータを用いて式 5.3.3-1 のように表される¹³⁻¹⁵⁾。

$$\chi = V(\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \quad (5.3.3-1)$$

ここで、 R は気体定数、 V はポリマーセグメントの体積、 δ_i はポリマー*i* の溶解度パラメータを、 χ は Flory-Huggins の相互作用パラメータを示す。式 5.3.3-1 に示すように χ パラメータは温度の関数であり、相分離を促進させるための熱によるアニールは χ パラメータを低下させる。L-PS-PDMS の場合、加熱により χN が disorder 領域との境界に近くなり明確な相分離構造が得られていない可能性がある。そこで、熱を用いない自己組織化の促進方法として“溶媒アニール”を検討した。

5.3.4 溶媒アニールプロセスによる相分離検討

溶媒アニールは溶媒雰囲気中でブロックコポリマー膜を膨潤させ、ポリマー分子のモビリティを上げることでポリマーの相分離を促進する方法である¹⁶⁻¹⁸⁾。ポリマー膜は一般に溶媒とポリマーの溶解度パラメータが近いほどよく膨潤するが、PS-*b*-PDMS の場合、ジブロックを構成する PS と PDMS の溶解度パラメータの差が大きく、双方の膨潤が可能な溶媒の選択が困難である。そこでまず溶媒の種類とポリマーの溶解性を評価するため、いくつかの溶解度パラメータの異なる溶媒と PS、PDMS それぞれのホモポリマーの溶解性を評価した。用いた溶媒と PS、PDMS の溶解度パラメータを図 5.3.4-1 に示す。PS に対しアセトンは良溶媒だがヘキサンは貧溶媒である。一方 PDMS に対してヘキサンは良溶媒であることがわかる。また NMP は PS とは溶解度パラメータに差はあるが、ホモポリマーの溶解性評価では高い溶解性を示した。

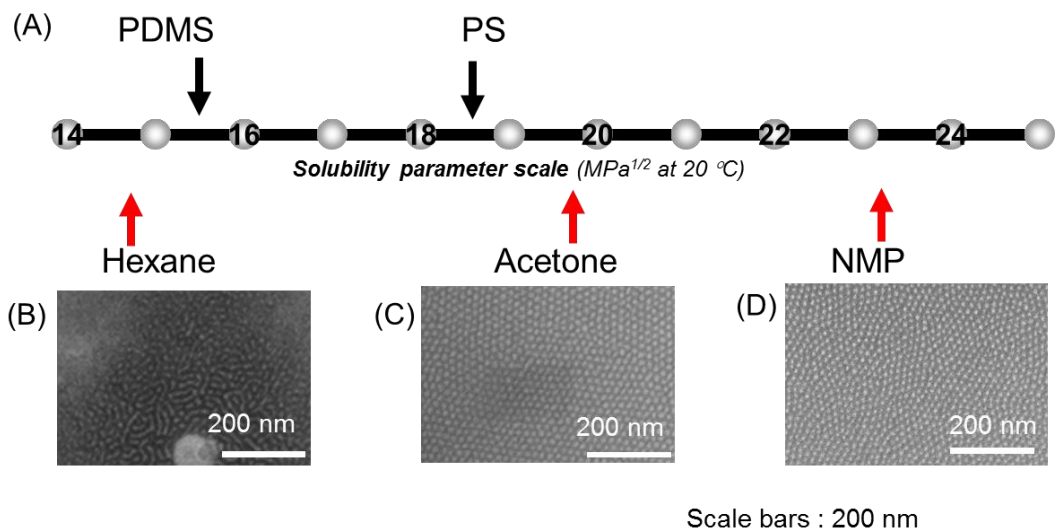


図 5.3.4-1 溶媒アニールによる PDMS ドット整列評価
(A)ポリマーと溶媒の溶解度パラメータ、
(B)~(D)溶媒アニールによる PDMS ドットの SEM 写真。

溶媒アニールの溶媒選択には、熱アニールにより自己組織化の PDMS ドットの整列特性を確認している H-PS-PDMS 薄膜を用いた。図 5.2.1.1 示す装置を用い、H-PS-PDMS 薄膜をそれぞれの溶媒蒸気中でアニール処理を行った。乾燥窒素を 50mL/min の流量で溶媒溜の瓶にバブリングさせ、発生した溶媒蒸気を H-PS-PDMS 薄膜基板をセットした処理容器に導入した。処理後の H-PS-PDMS 薄膜は PDMS ドットパターン観察のため、CF₄ と O₂ ガスでエッチングを行った。溶媒アニールの処理時間は検討の結果 6h を最適条件とした。図 5.3.4-1 に溶媒アニール処理後の PDMS ドットの SEM イメージを示す。H-PS-PDMS の相分離構造は、アセトン・NMP はスフェアの相分離構造であることが確認できたが、ヘキサン蒸気に曝した膜ではシリンドー構造が観察された。この現象は、ヘキサンと PDMS は近接した溶解度パラメータを有するため、ヘキサン蒸気中では PDMS が膨潤し PDMS 相の体積が増加したためと考えられる。

5.3.5 溶媒アニールによる低分子量 PS-*b*-PDMS の整列改善

NMP とアセトンを用い、L-PS-PDMS の溶媒アニール処理による相分離実験を行った。シリコンウエハに形成した L-PS-PDMS の薄膜を NMP またはアセトン蒸気に所定時間暴露した。溶媒アニール後の膜観察で、アセトン溶媒により処理したフィルムは膜表面の均一性が劣化し、部分的に基板から膜の弾き (dewetting) が生じている部分が観察された。そこで L-PS-PDMS の溶媒アニールは NMP を用いて行った。

図 5.3.5-1 に、熱アニールと溶媒アニールにより得られた L-PS-PDMA の相分離パターンの SEM イメージを示す。図 5.3.5-1(B)に示す NMP による溶媒アニール後の L-PS-PDMA 自己組織化形状は、図 5.3.5-1(A)の熱アニールに比較しドットの整列の規則性が向上していることが観察される。

ドットの整列の規則性を評価するため、図 5.3.5-1 の SEM 画像よりドットパターンを抽出しボロノイ図を作成した。ボロノイ図は複数の点が、互いに近接するどの点

に近いかという解析により領域を分けた図形である。規則的にヘキサゴナルに整列したドットのボロノイ図は各ドットを中心とする6角形で構成される図となるが、ドットの整列の規則性が崩れると、5角形または7角形などの形状が出現する。SEMイメージよりドットの位置を抽出し、作成したボロノイ図を図5.3.5-1(C)、(D)に示す。また、図5.3.5-2に、図5.3.5-1のボロノイ図より求めた、4員環から7員環までのカウント比率を示す。

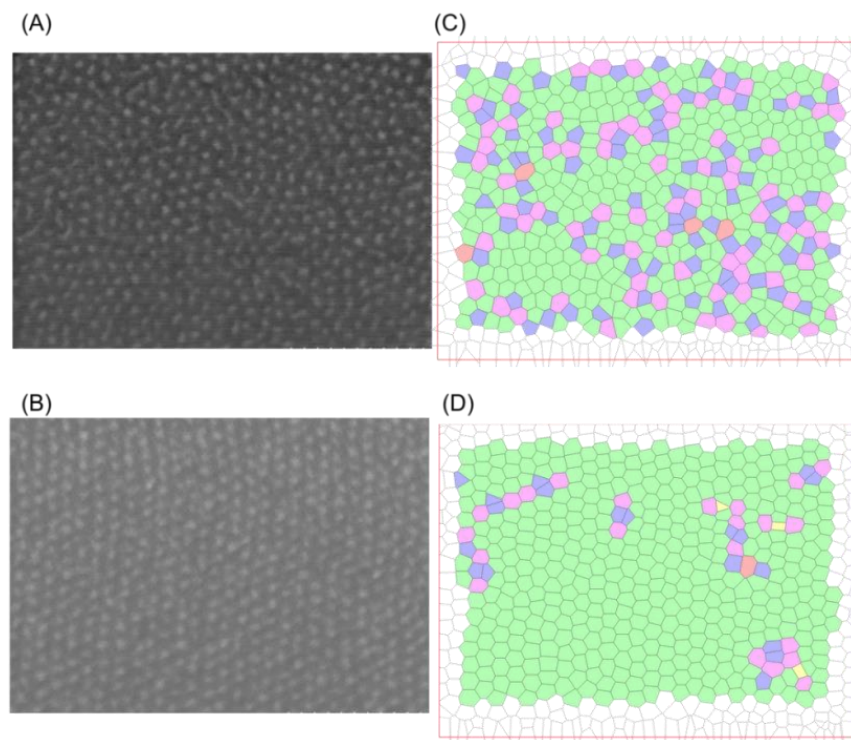


図 5.3.5-1 熱アニールと溶媒アニールによる PDMS ドット整列評価
 (A)熱アニールによる PDMS ドット SEM、(B) NMP 溶媒アニールによる PDMS ドット SEM、(C)、(D)熱、溶媒アニールによる PDMS ドットのボロノイ図。

ドットパターンの高精度な整列は、隣接するドットとの位置関係が6員環からなるヘキサゴナルな形状の連続が理想である。図5.3.5-2に示すように、熱アニールに比較し溶媒アニールの方が6員環の比率が高く、5員環、7員環の欠陥が少ないことが確認できる。この結果より、5Tdot/in.²のドット密度が得られると期待される

L-PS-PDMA の相分離ドットの整列は溶媒アニールにより改善できることがわかった。熱アニールと溶媒アニールで得られた L-PS-PDMS の PDMS ドットピッチの平均値と標準偏差 (Standard Deviation : SD) を表 5.3.5-1 に示す。ドットピッチは熱アニールと NMP による溶媒アニールではほぼ同じ結果を示すが、標準偏差は溶媒アニールのほうが小さいという結果が得られた。

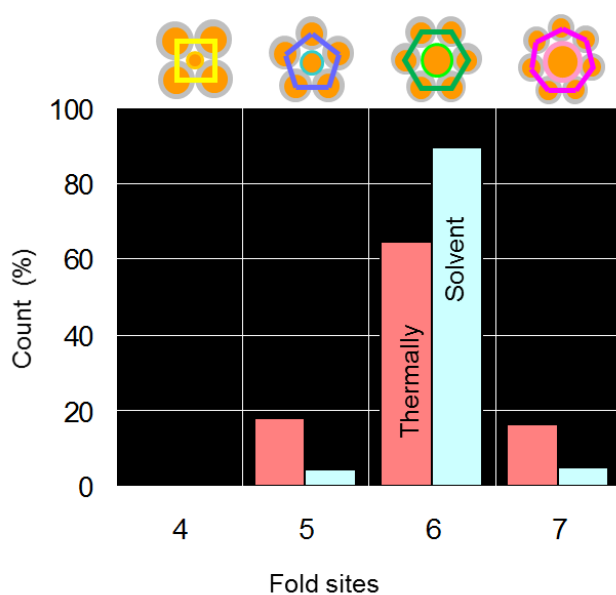


図 5.3.5-2 ポロノイ図より求めた 4～7 員環の比率

表 5.3.5-1 熱アニールと溶媒アニールによる PDMS ドット特性比較

	Annealing method	
	Thermally	Vapor solvent
Average pitch	12.22 nm	12.28 nm
SD (%)	2.15nm (17.6%)	1.73nm (14.1%)

このような結果が得られた原因は次のように考えられる。

PDMS、PS、NMP の溶解度パラメータはそれぞれ、 ~ 15.6 、 ~ 18.6 、 $\sim 23.1 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、NMP は PS を溶解するが、PDMS に対しては貧溶媒である¹⁹⁾。そこで、PS-*b*-PDMS 薄膜を NMP 雰囲気にした場合、NMP 分子は選択的に PS 相に含浸し、混合物として PS 相の溶解度パラメータを引き上げることになる。そのため、PDMS 相と NMP を含む PS 相の溶解度パラメータ差が大きくなり、式 5.3.3-1 に示す χ パラメータを見かけ上大きくすることにより室温における相分離特性が改善されたと考えられる²⁰⁻²²⁾。

5.3.6 溶媒アニールによる 5Tdot/in.² ドットパターンの作製

溶媒アニールにより 5Tdot/in.² の BPM のテンプレート作製を試みた。図 5.3.6-1 に自己組織化パターンを用いた BPM テンプレートの作製プロセスを示す。磁性膜上にエッチングマスク用の層を形成した基板を用意した。この基板に、自己組織化パターンを整列させるための物理ガイドパターンをインプリントにより作製した。

インプリントにより作製した物理ガイドの溝に L-PS-PDMS をスピコートにより塗布・充填した。MNP 蒸気による溶媒アニール後、L-PS-PDMS 膜を CF₄ ガスと O₂ ガスでエッチング処理することにより、PDMS のドットパターンを得た。

図 5.3.6-2 に熱アニールと溶媒アニールによるアドレスエリアの PDMS ドットの SEM イメージを示す。図から明らかなように、ガイド内の PDMS ドット整列の状態は、熱アニールに比較し溶媒アニール処理の方が非常に改善されていることがわかる。

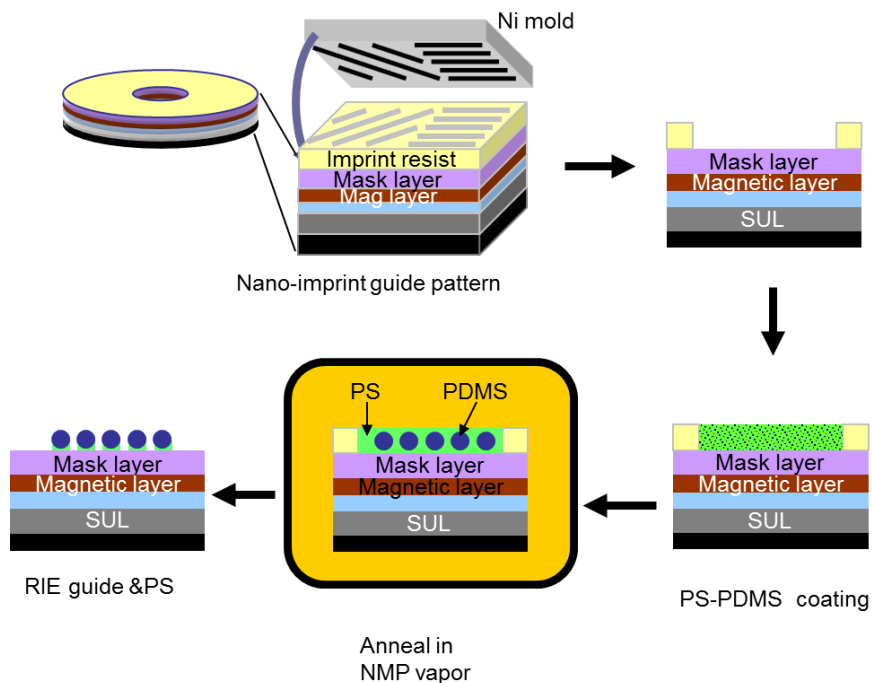


図 5.3.6-1 自己組織化を用いた 5Tdot/in.²相当ドットパターン作製プロセス

広域での SEM 画像と PDMS 整列の拡大 SEM 画像を図 5.3.6-3 に示す。PDMS ドットは磁性膜加工のマスクとなるため、PDMS 存在エリアでは磁性ドットが形成され、それ以外のエリアは非磁性領域となり、サーボパターンの形成が可能であることが示された。また、PDMS ドットの拡大図から測定された格子間隔 (d-spacing) は 10.6nm であった。

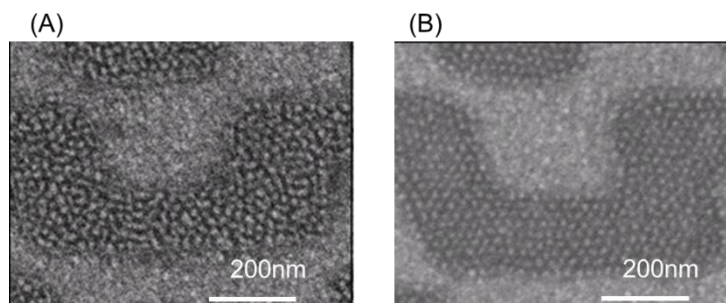


図 5.3.6-2 アドレス部の PDMS ドットパターン SEM 写真
(A)熱アニール、(B)溶媒アニール

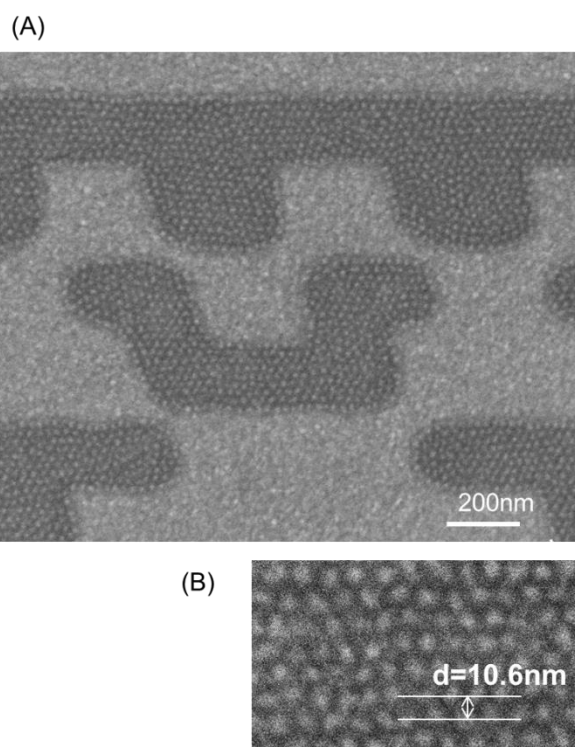


図 5.3.6-3 アドレス部の PDMS ドットパターン SEM 写真
(A)広域 SEM、(B)拡大 SEM

5.4 結論

自己組織化パターンを用いた記録密度 5Tdot/in.^2 相当の BPM の作製方法を検討した。 disorder 領域に近い、分子量の低い $\text{PS-}b\text{-PDMS}$ の相分離パターン整列制御性を溶媒アニール処理を用いることで改善した。溶媒の選択としては PS よりも高い溶解度パラメータの溶媒を用い、良好な相分離パターンの整列を得た。 $\text{N-methylpyrrolidinone}$ (NMP)の蒸気中で相分離を行うことにより、見かけ上の χ パラメータを大きくすることでピッチ 12.3nm (標準偏差 1.73nm) のドット整列を実現した。インプリントにより作製した物理ガイドに自己組織化パターンに $\text{PS-}b\text{-PDMS}$ を塗布、溶媒アニールを行い、 5Tdot/in.^2 相当の磁性膜加工用のピッチ 12.3nm 、格子間隔 11.6nm のヘキサゴナルな PDMS のドット配列が得られることを実証した。

本章における成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「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」の結果として得られたものである。

第5章の引用文献

- 1) P. Mansky, C. K. Harrison, M. Chaikin, R. A. Register, and N. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2586 (1996).
- 2) M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. De Pablo, and P. F. Nealey, *Science*, **308**, 1442 (2005).
- 3) C. T. Black, K. W. Guarini, Y. Zhang, H. Kim, J. Benedict, E. Sikorski, I. V. Babich, and K. Milkove, *IEEE Electron Device Lett.*, **25**, 622 (2004).
- 4) H. J. Richter, A. Y. Dobin, O. Heinonen, K. Z. Gao, R. J. M. v. d. Veerdonk, R. T. Lynch, J. Xue, D. Weller, P. Asselin, M. F. Erden, and R. M. Brockie, *IEEE Trans. Magn.*, **42**, 2255 (2006).
- 5) B. D. Terris and T. Thomson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, R199 (2005).
- 6) K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, and K. Asakawa, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1949 (2002).
- 7) Y. Kamata, A. Kikitsu, N. Kihara, S. Morita, K. Kimura, and H. Izumi, *IEEE Trans. Magn.*, **47**, 51 (2011).
- 8) L. Leibler, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
- 9) T. Ohta and K. Kawasaki, *Macromolecules*, **19**, 2621 (1986).
- 10) F. S. Bates, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
- 11) Y. S. Jung and C.A. Ross, *Nano Lett.*, **7**, 2046 (2007).
- 12) T. Nose, *Polymer*, **36**, 2243 (1995).
- 13) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, *The Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd ed., Reinhold, New York, pp. 346–396 (1949).
- 14) F. H. Case and J. D. Honeycutt, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 259 (1994).
- 15) J. H. Chu, P. Rangarajan, J. L. Adams, and R. A. Register, *Polymer*, **36**, 1569 (1995).

- 16) C. A. Ross, Y. S. Jung, V. P. Chuang, F. Ilievski, J. K. W. Yang, I. Bitá, E. L. Thomas, H. I. Smith, K. K. Berggren, G. J. Vancso, and J. Y. Cheng, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 26**, 2489 (2008).
- 17) J. Gon Son, A. F. Hannon, K. W. Gotrik, A. Alexander-Katz, and C. A. Ross, *Adv. Mater.*, **23**, 634 (2011).
- 18) Q. Wang, J. Yang, W. Yao, K. Wang, R. Du, Q. Zhang, F. Chen, and Q. Fu, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5843 (2010).
- 19) J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ (1999).
- 20) T. P. Lodge, K. J. Hanley, B. Pudil, and V. Alahapperuma, *Macromolecules*, **36**, 816 (2003).
- 21) T. P. Lodge, B. Pudil, and K. J. Hanley, *Macromolecules*, **35**, 4707 (2002).
- 22) C. Lai, W. B. Russel, and R. A. Register, *Macromolecules*, **35**, 841 (2002).

第6章 有機-無機ハイブリッド化による自己組織化材料開発

6.1 緒言

6.1.1 自己組織化現象のリソグラフィーへの応用

第1章で述べたように、自己組織化材料の一つであるジブロックコポリマーは異なる2つの高分子ブロックが化学的に結合した構造を有し、2つの高分子の相溶性が低い場合、組成間の反発によりマイクロ相分離を生じ規則的な周期構造を形成する。またその周期長は分子量に依存するため、特定分子量のジブロックコポリマーを用いることにより、光リソグラフィーや電子線リソグラフィーにおいては達成できない微細なパターンを形成することができる¹⁻⁵⁾。

自己組織化パターンを基板材料に転写するためには、一方の組成を取り除く必要があり、現在ドライエッチングが主に適用されているため、二つのポリマー間のドライエッチング速度の選択比も重要な要求特性である。ドライエッチングの場合、一般に有機ポリマーのエッチング耐性は、1983年に報告された大西プロットによりその選択比を予想することができる⁶⁾。例えば、現在広く検討されている polystyrene-*b*-poly(methylmethacrylate) (PS-*b*-PMMA) の場合、PS と PMMA のエッチング選択比は、Ohnishi parameter (式 6.1.1-1) として知られる式により計算すると約 2.5 倍の選択比があることがわかっている。

$$\text{Etch rate} \propto N / (N_c - N_o) \quad (6.1.1-1)$$

ここで、 N は繰り返し単位を構成する全原子数、 N_c は炭素の原子数、 N_o は酸素の原子数を表す。実際のエッチング選択比はエッチングガス、パワー条件などエッチング装置の性能に依存するところが大きいですが、おおよその判断は可能である。

6.1.2 自己組織化構造のエッチング特性

PS-*b*-PMMA は、PS と PMMA の酸素エッチング選択比が 2 以上得られる自己組織化ポリマーとして半導体リソグラフィへの適用が検討されているが、要求されるパターンサイズが微細になると、エッチング選択比の高い組み合わせからなる自己組織化材料が求められる。自己組織化パターン的一方の組成としてエッチング耐性の高い Si や Fe などの元素を含む特殊なポリマーを用いた例が報告されている⁷⁻⁹⁾。しかし、前章において記述したようにピッチ 20nm 以下の相分離特性とドライエッチング耐性を両立させるジブロックコポリマーの報告は少ない。より簡便な方法として、有機ポリマー同士の組み合わせからなるジブロックコポリマー的一方の組成にケイ素系の耐エッチング性材料を選択的に含浸させる方法が報告されている^{10,11)}。Polystyrene(PS)と非常に親水性の高い poly(ethylene oxide) (PEO)を組成とするジブロックコポリマー、PS-*b*-PEO の相分離パターンを水に浸漬し、次いでテトラクロロシラン蒸気にさらすことにより PEO 相を選択的にシリル化する方法が Kim らにより報告されている⁷⁾。また、PS-*b*-PEO にシルセスキオキサン化合物 (SSQ) を予めブレンドし、相分離により微細パターンを作製する方法が報告されている¹²⁻¹⁶⁾。

PS-*b*-PEO は表 5.3.1-1 に示すように PS-*b*-PMMA に比較し χ パラメータが大きく、また SSQ の添加により自己組織化プロセスにおいて耐ドライエッチング性の高い微細構造を作製できるため、微細リソグラフィ材料候補の一つと考えられる。しかしこのような SSQ を含む微細構造をエッチングマスクとして適用するには、有機成分を効率的に取り除くプロセスを要する。通常有機成分の除去は、加熱によるものと酸素プラズマによる方法があるが、自己組織化材料に適用した際のそれぞれの効果について詳細な研究報告はなされていない。そこで、有機成分除去後の微細パターン形成に与える影響について、加熱処理と酸素プラズマ処理が自己組織化パターン形成に与える影響について詳細な評価を行った。

6.1.3 本章の研究目的

有機-無機混合系自己組織化材料による微細パターン形成方法の開発を目的とする。ポリスチレンとポリエチレンオキシドからなるジブロックコポリマーである polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO)に SSQ を混合した自己組織化材料の基板加工用マスクの作製工程において、有機成分除去のための熱処理とプラズマ処理の比較検討を行い、微細パターン作製のための最適プロセスを開発する。

6.2 実験方法

6.2.1 材料調製

市販の SSQ 溶液（東京応化工業製 固形成分 8wt%）と PS-*b*-PEO ジブロックコポリマー（Polymer Source, Inc.）を用いた。PS-*b*-PEO は Mn: 27.5kg/mol (PS: 9.5kg/mol、PEO: 18.0kg/mol) と Mn: 10.3kg/mol (PS: 3.8kg/mol、PEO: 6.5kg/mol) を用いた。Diethylene glycol dimethyl ether (diglyme)に溶解した PS-*b*-PEO 溶液に SSQ 溶液を混合した。スフェアの相分離構造を得るため、混合比は PEO 相中の SSQ の体積が 82%となるように調製した。

PS-*b*-PEO と SSQ の混合溶液(PS-PEO-S)はポアサイズ 0.2 μ m の PTFE 製メンブレンフィルタにて濾過後、シリコンウエハにスピコート塗布して薄膜を形成した。塗布後、シリコンウエハを 2 分割し、1 片は窒素雰囲気オーブンにて昇温速度 1.5 $^{\circ}$ C/min で 400 $^{\circ}$ Cまで加熱し 2 時間加熱後、自然放冷した。もう 1 片は酸素プラズマ装置にて 100mTorr、400W 条件下で処理を行った。

6.2.2 自己組織化スフェアパターンの平面構造観察

6.2.1 項に記載した組成比で調製した Mn: 27.5kg/mol の PS-*b*-PEO と SSQ の混合物 PS-PEO-S をスピコートにより相分離構造が 1 層となるように条件を調製し製膜した。熱処理または酸素プラズマ処理後、相分離構造を SEM により観察するため、

自己組織化パターンをエッチングマスクとして、 CF_4 ガスを用いたドライエッチングによりシリコンウエハ上にパターンを転写した。

6.2.3 自己組織化スフェアパターンの垂直構造観察

調製した Mn: 10.3kg/mol の PS-*b*-PEO と SSQ の混合物 PS-PEO-S をスピコートにより相分離構造が 5 層となるように条件を調整し製膜した。熱処理または酸素プラズマ処理後、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) により断面構造を観察した。微小角入射 X 線小角散乱 (Grazing incident small angle x-ray scattering : GISAXS) は Nano-STAR (Bruker AXS 製) により測定した。

熱処理または酸素プラズマ処理による膜収縮率測定には分子量 Mn: 5.0kg/mol の PEO ホモポリマーを用いた。PEO と SSQ の混合比を変化させた溶液を調製し、スピコートによりシリコンウエハ上に製膜した。400°C で熱処理または酸素プラズマ処理を行い、膜厚の変化より収縮率を測定した。

PS、PEO の熱分解特性は PS: 9.3kg/mol 及び PEO: 5.0kg/mol のホモポリマーを用い熱重量分析装置 TG/DTR 300 (セイコーインスツル株式会社製) により測定した。

6.2.4 相分離 16nm ピッチスフェア構造の加工

自己組織化構造を形成するジブロックコポリマーである PS-*b*-PEO (Mn: 10.3kg/mol) と SSQ の混合物 (PS-PEO-S) のスフェア構造 1 層からなる膜をシリコンウエハ上に形成し、酸素プラズマ処理後、誘導結合プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) エッチング装置により SF_6 ガスによりエッチングを行った。エッチング条件は、ガス流量 : 20sccm、プロセスガス圧 : 2mTorr、Coil : 100W、Platen : 100W、温度 : 20°C で行った。

膜の表面観察は AFM および SEM で行い、断面観察は TEM により行った。

6.3. シルセスキオキサン含有ブロックコポリマー膜によるパターン形成

6.3.1 シルセスキオキサン含有ブロックコポリマー膜の作製方法の検討

図 6.3.1-1 に PS-*b*-PEO および、溶液中に混合するシルセスキオキサン化合物として検討した SSQ の化学構造式を示す。また、これらの混合物をドライエッチングマスクとして基板加工に適用する際のプロセスイメージを合わせて示す。

用いた SSQ は親水性が高いため、混合したジブロックコポリマーである PS-*b*-PEO の相分離形態においては PEO 相に偏在した構造を形成する。本実験において用いた自己組織化材料は PS 相がスフェアとなる構造が得られる組成比であるため、1 層の相分離膜を基板上に製膜すると微細なホールパターンを形成する。このように形成されたホールパターンをエッチングマスクとして基板をドライエッチングすると、高密度なホールパターンアレイを形成することができる。

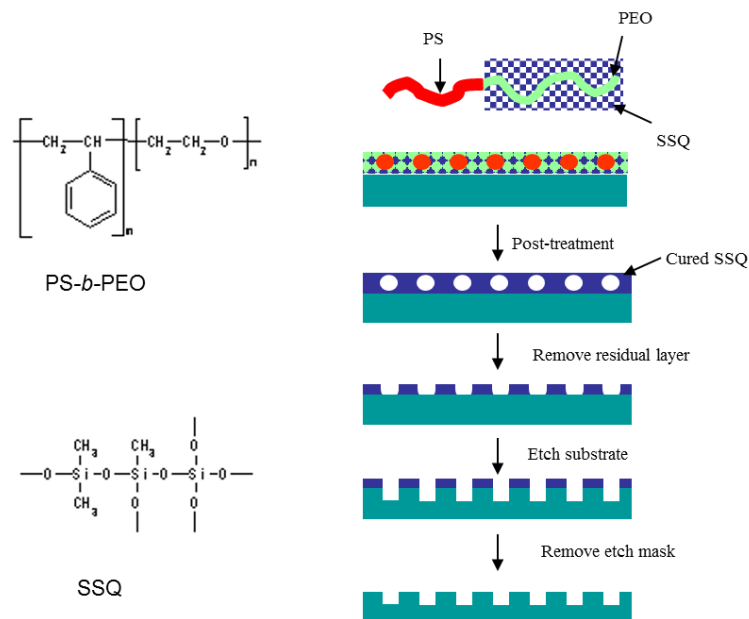


図 6.3.1-1 自己組織化材料の化学構造と、パターン作製プロセスイメージ

ホールパターン形成プロセスとしては、PS-*b*-PEO と SSQ の混合物からなる膜を高温で加熱、または酸素プラズマなど有機成分が分解揮発する処理を行うと、有機成分が取り除かれ、架橋硬化した SSQ 成分のみが基板に残る。SiO₂成分からなる SSQ 硬化物はシリコンなどの基板をエッチング加工するためのマスクとして用いることができる。

まず熱による有機成分除去の条件を確定するため、PS-*b*-PEO の熱分解特性を熱重量測定 (Thermogravimetry : TG) により測定した。図 6.3.1.2 に PS と PEO のそれぞれの分解特性を示す。図に示すように PEO は 200°C 付近から、PS は 300°C 付近から減量が始まることがわかった。基板処理時間を見積もるため、300、325、350、400°C の各温度において PS-*b*-PEO ポリマーを定温保持し、保持温度と熱分解減量を測定した。図 6.3.1-3 に各温度における PS-PEO の重量減少を示す。PS の分解開始温度である 300°C では時間加熱すると分解は徐々に進行することが認められるが、3 時間経過しても完全な分解には至らなかった。一方 400°C の加熱では 20 分で重量がほぼ 0 になり分解が完全に進行していることがわかる。この結果より、熱分解条件は 400°C で 2 時間とした。熱処理はオーブンにより行った。

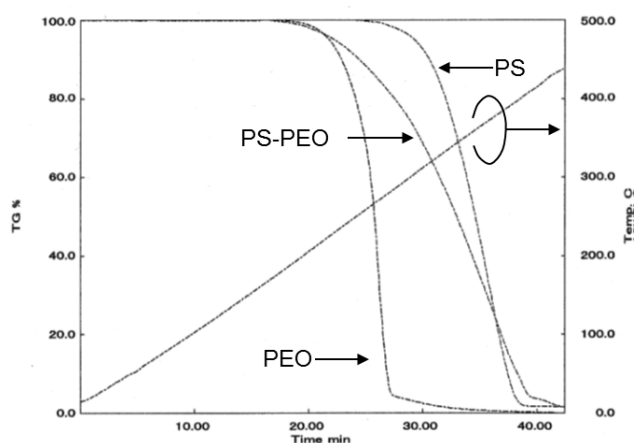


図 6.3.1-2 PS、PEO および、PS-PEO の熱特性

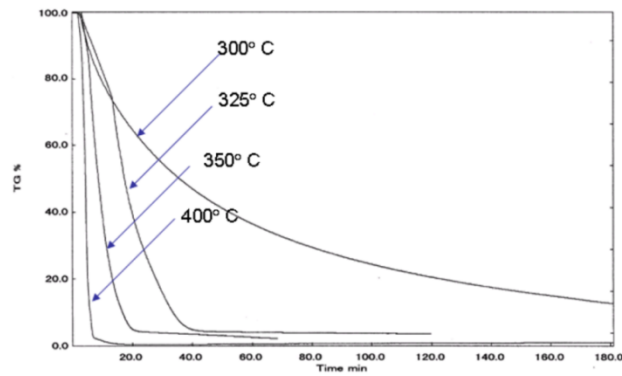


図 6.3.1-3 PS-*b*-PEO の熱分解における温度、時間依存性

酸素プラズマ処理は酸素アッシング装置を用い、同実験に用いた装置でポリスチレン膜が完全に分解できる 2 分間とした。

有機成分分解処理の比較用のサンプルは図 6.3.1-4 に示すように、PS-*b*-PEO と SSQ の混合溶液を塗布した 1 枚のシリコンウエハから小片を切り出し、熱処理と酸素プラズマ処理をそれぞれに行ったサンプルを作製した。

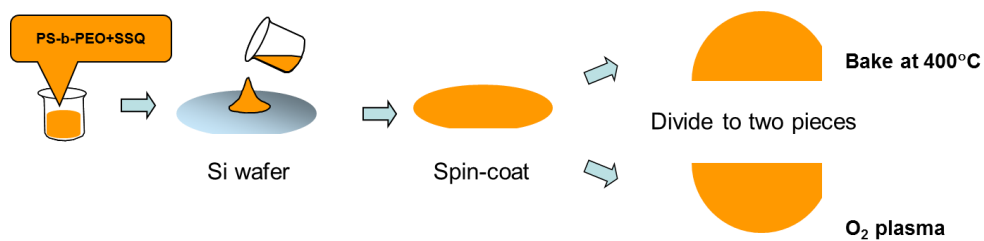


図 6.3.1-4 比較測定用サンプル作製プロセス

6.3.2 自己組織化膜の平面構造解析

図 6.3.2-1 に PS-PEO-S 膜のパターンをマスクとしてシリコンウエハをエッチングした構造の SEM イメージとサンプル作製プロセス図を示す。PS-PEO-S のスフェア

相分離構造 1 層の自己組織化膜をシリコンウエハ表面に形成し、熱または酸素プラズマ処理を行った。スフェア相分離構造の解析を行うため、 CF_4 ガスエッチングによりホール形状としてシリコンウエハに転写し SEM の観察を行った。

この SEM 写真より、得られた自己組織化ホールのピッチ、エリア面積を抽出し解析を行った。結果を図 6.3.2-2 に示す。熱処理、プラズマ処理のホール面積およびピッチサイズおよびそれらの分散を示すが、熱、酸素プラズマ処理による明確な差異は認められなかった。

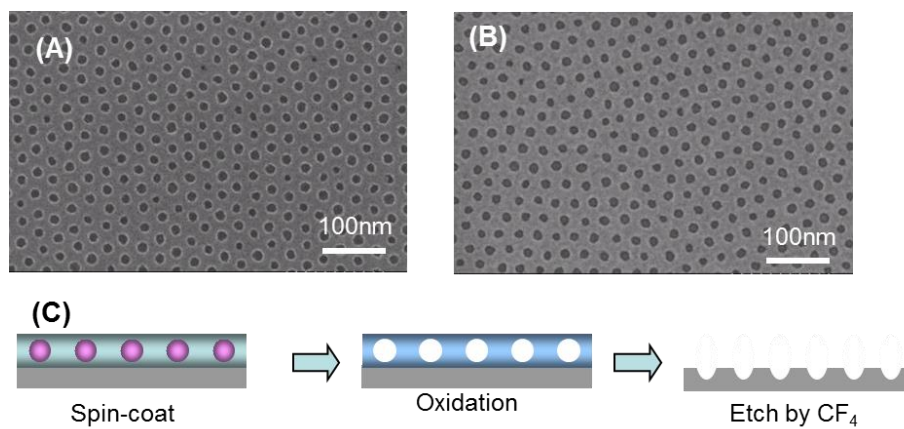


図 6.3.2-1 Si 基板に転写された自己組織化 PS-PEO-S 膜パターンの SEM
(A)熱処理、(B)プラズマ処理、(C)観察基板作製プロセス

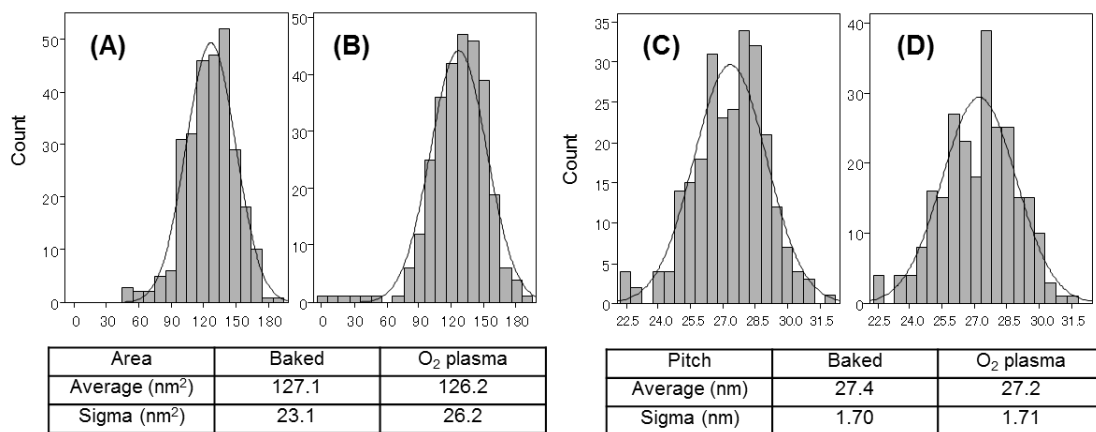


図 6.3.2-2 PS-PEO-S 膜ホールサイズの解析

(A),(C) : 熱処理、(B),(D) : プラズマ処理、(A),(B) : ホールサイズ、(C),(D) : ホールピッチ

6.3.3 自己組織化膜の垂直構造解析

次に、PS-PEO-S の自己組織化膜の基板面に対し垂直構造の解析を行った。分子量 Mn: 10.3kg/mol の PS-*b*-PEO と SSQ の混合物 (PS-PEO-S) をスピコートにより複数層の相分離構造を形成する膜を作製した。膜の断面構造は断面 TEM により観察を行った。

熱または酸素プラズマ処理による有機成分除去前の PS-PEO-S の塗布膜の自己組織化構造を GISAXS により観察した。シリコンウエハ上に塗布した PS-PEO-S 膜の GISAXS 測定結果を図 6.3.3.1 に示す。自己組織化構造に起因する明確なスポットが認められ、薄膜形成後に PS-PEO-S がスフェア構造の相分離構造を呈していることがわかった。この結果は熱、または酸素プラズマの後処理前にすでに PS-PEO-S の規則的な相分離構造が形成され、熱またはプラズマ処理により相分離形状が固定されることを示している。

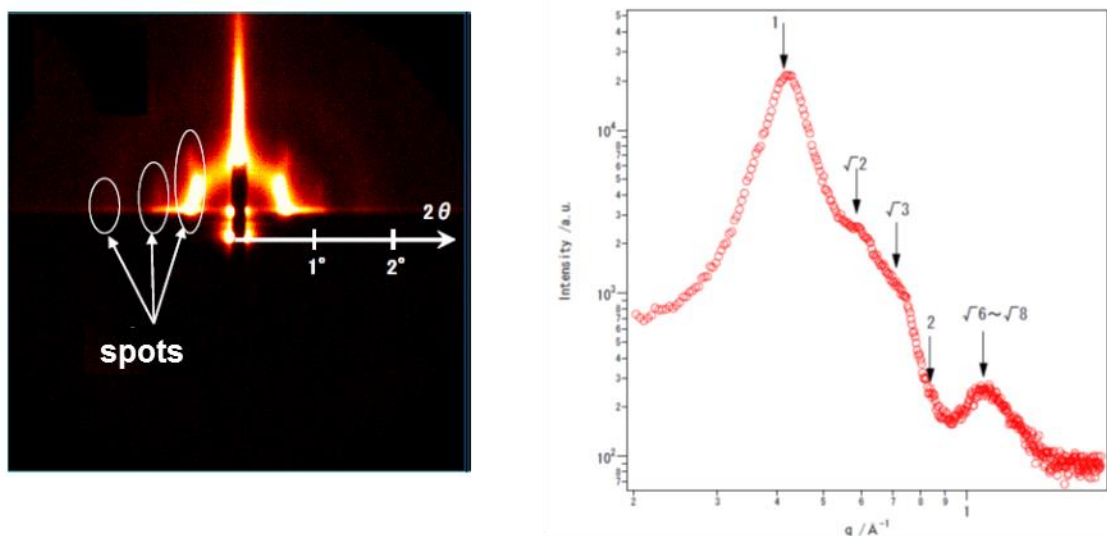


図 6.3.3-1 PS-PEO-S 塗布膜の GISAXS

$d(\text{nm})$: peak 1=14.9nm, $\sqrt{2}$ =10.5、 $\sqrt{3}$ =8.6nm、2=7.3nm、 $\sqrt{6}\sim\sqrt{8}$ =5.7nm

熱、または酸素プラズマ処理後の PS-PEO-S 塗布膜の断面 TEM イメージを図 6.3.3-2 に示す。有機成分が分解により取り除かれ PS のスフェアの跡の空孔が形成さ

れており、基板に水平な構造と比較し垂直構造は熱処理と酸素プラズマ処理では大きく異なっていることがわかる。図 6.3.3-2 (A) と (B) に示す TEM の測定サンプルは同じ塗布基板から切り出したサンプルの断面であるのにもかかわらず、熱処理とプラズマ処理により垂直方向の厚さに著しい違いが認められ、プラズマ処理の膜厚は熱処理のものに対して 73%に収縮しており処理により膜の収縮率が異なっていることを示している。

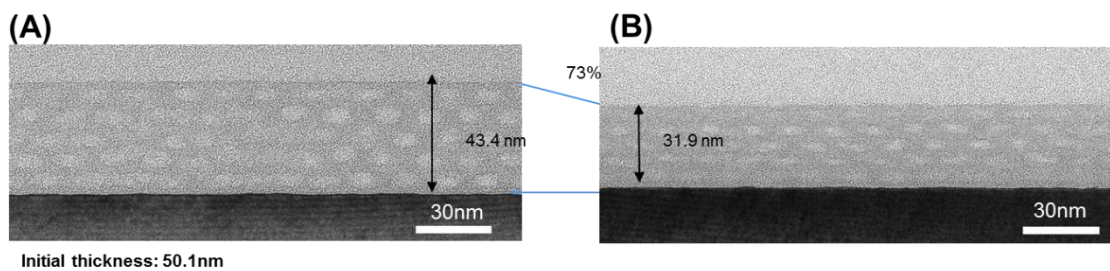


図 6.3.3-2 熱処理・プラズマ処理後の PS-PEO-S 膜の TEM 断面図
(A)熱処理、(B)プラズマ処理

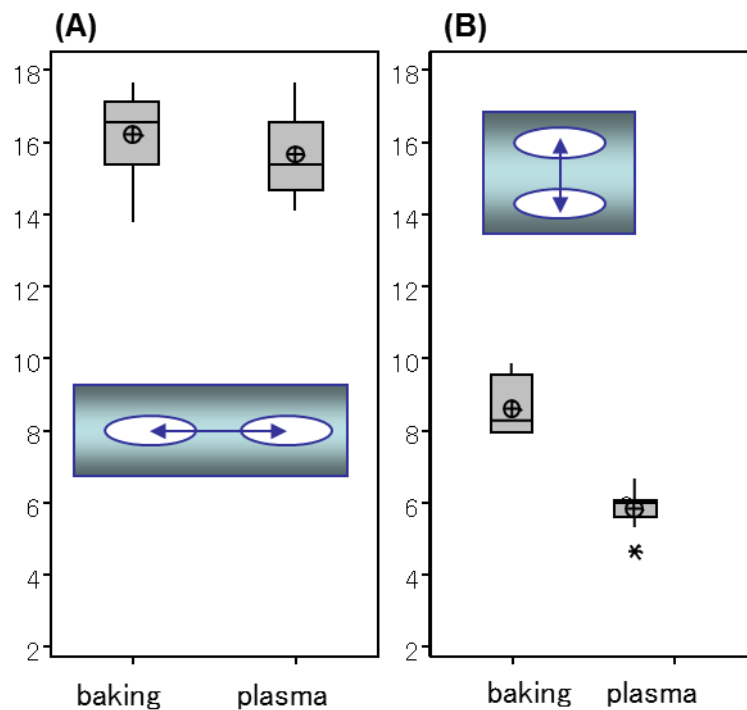


図 6.3.3-3 熱処理・プラズマ処理後のキャビティホールピッチの解析
(A)水平方向、(B)垂直方向

処理方法による収縮が異なる原因を調査するため、TEM イメージより自己組織化の構造を測定し比較を行った。図 6.3.3-3 にホールの垂直方向と水平方向のピッチを示す。水平方向のピッチは両者ともほぼ同等だが、垂直方向のピッチは大きく異なっており、膜の収縮率は基板に対する方向によっても異なっていることを示している。基板に平行方向の収縮率に差異がないことは前項の解析によっても確認できているが、SSQ などのゾルゲル材料の塗布膜の乾燥時の収縮挙動は、基板へのピンニング効果が高いため基板に平行方向の収縮は困難であるとの報告がある¹⁷⁾。ピンニング効果は、基板が金属の場合ゾルゲル膜の材料である金属酸化物と基板との間に結合が生じ、強い接着が生ずる現象である¹⁸⁾。図 6.3.3-3 に示す水平方向が処理方法の違いによらずほぼ同じピッチを示す原因は、塗布・溶媒乾燥時に起こる SSQ のシリコン基板へのピンニング効果のためと考えられる。

一方、垂直方向は酸素プラズマ処理・熱処理により大きく異なる結果が得られている。図 6.3.3-2 に示すように TEM で観察される微細構造は SSQ であり PS-*b*-PEO は有機成分であるため熱またはプラズマ処理により分解されている。自己組織化を誘起する PS-*b*-PEO の膜収縮への影響を調査するため PS 相、PEO 相それぞれの熱または酸素プラズマによる分解後の SSQ パターンの収縮への影響を調べた。PS 相の収縮は膜処理後の空孔ホールサイズを TEM イメージより測定し、PEO 相の収縮は PEO 相を摸した PEO のホモポリマーと SSQ の混合物 (PEO-S) を調製し、塗布膜の熱または酸素プラズマ処理後の残存率測定より見積もった。

図 6.3.3-2 に示す TEM イメージよりホールの長径と短径を測定し、PS 相が分解して形成されたホールを楕円体として体積を求めた。図 6.3.3-4 に TEM イメージより求めた長径と短径を示す。これらの測定値より求めたプラズマ処理により形成された PS 相の分解により形成されたホールの体積は 108nm^3 であり、熱処理は約 2 倍の 233nm^3 であった。

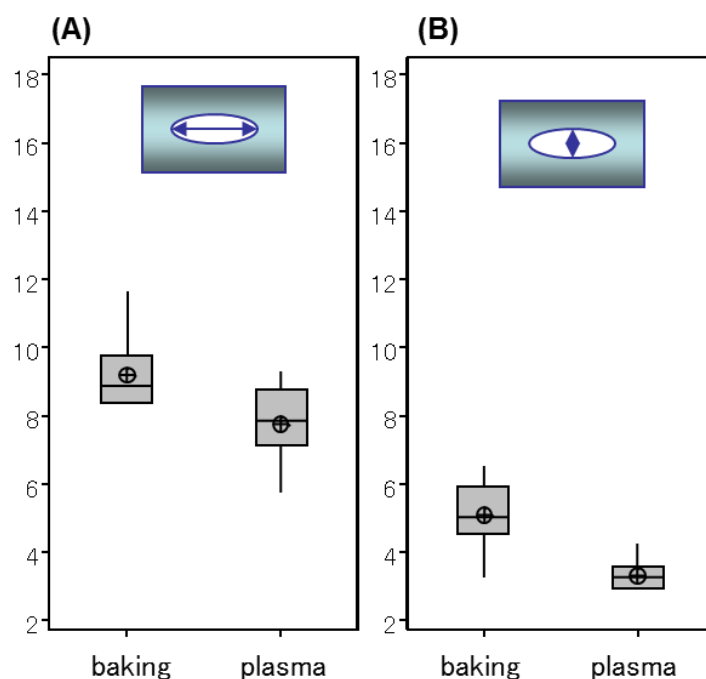


図 6.3.3-4 熱処理・プラズマ処理後のキャビティホール径の解析
(A)水平方向、(B)垂直方向

次に PEO 相の膜厚収縮への効果を明らかにするため、PEO ホモポリマーと SSQ の混合割合を変化させた混合物溶液を数種調製した。混合物溶液をシリコンウエハ上に塗布し熱処理またはプラズマ処理を行った後残存膜厚を測定した。図 6.3.3-5 に SSQ 混合 PEO 相の収縮率測定実験のイメージ図と熱またはプラズマ処理による混合物の残膜率変化を示す。

図 6.3.3-5(A)のグラフの破線は、PEO を含まない SSQ のみの膜 (SSQ 含有量比 1.0) の残膜率から想定される各処理膜中の SSQ 成分残量を示し、熱処理の方がやや残膜が厚い傾向を示している。酸素プラズマ処理の場合、PEO-S 中の PEO 含有量にかかわらず残存膜厚は予想される SSQ の成分量にほぼ一致する。一方、熱処理の方は、SSQ のみを処理した残存膜厚よりも厚い傾向を示した。この結果は熱処理の場合、残存する SSQ 膜中に PEO の分解痕跡として微少な空孔を含んでいることを示している。図 6.3.3-5(A)の楕円で囲んだ組成は、図 6.3.3-2 に示す PS-PEO-S 膜の PEO 相の

組成比に相当する PEO-S 膜の残膜率を示しており、PEO 相の収縮が相分離膜の収縮に
 関与していることが明らかである。

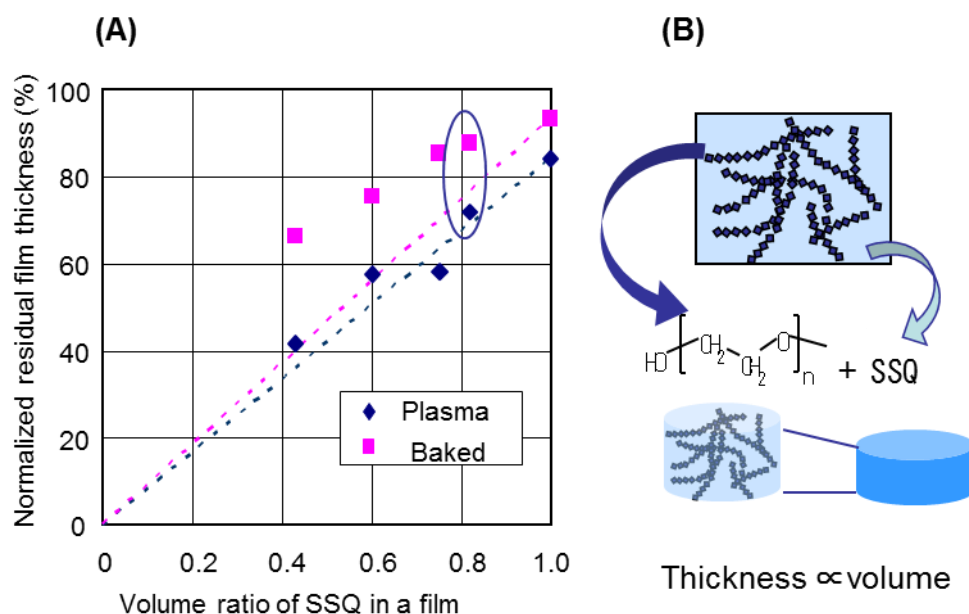


図 6.3.3-5 PEO-S 相の熱処理による膜厚変化および組成模式図

(A) 塗布膜中の SSQ 体積と熱処理後の残膜厚、(B) 熱処理による膜厚収縮のイメージ

6.3.4 自己組織化相におけるシルセスキオキサンの硬化挙動

PS-PEO-S 自己組織化材料の熱およびプラズマ処理時の収縮挙動の解析を明確にするため、前項に記す実験結果から PS-PEO-S 膜の収縮率を PS 相、PEO 相に分けて解析した結果を表 6.3.4-1 に示す。

PEO 相を摸した PEO-S の収縮率が PS-PEO-S 相分離構造の PEO 相の収縮挙動を再現しているか確認するため、図 6.3.3-1 の TEM 写真より自己組織化構造の PEO 相の体積を求めた。まず空孔となっている PS 相の形状を楕円体として図 6.3.3-4 に示す長径と短径より計算で求めた体積を PS 相として、空孔の相分離形状を体心立方格

子構造として除いた体積を PEO 相として表 6.3.4-1 に示す。ここで、熱処理と酸素プラズマ処理の PEO 相の体積比(b)/(a)は PEO ホモポリマーと SSQ の混合物 PEO-S の収縮率比と良い一致を示し、PEO-S による収縮現象観察は自己組織化構造の PEO 相の挙動を反映していることが確認できた。

まず熱処理による自己組織化構造の収縮は表 6.3.4-1 に示すように、PEO-S と PS-PEO-S の収縮率はほぼ同じ値（残膜率として 88%と 87%）を示す。この一致は、自己組織化構造である PS-PEO-S 膜の熱処理による収縮は主として PEO 相における PEO の分解による体積の減少であることを示唆している。

一方、酸素プラズマ処理の場合は熱処理に比較し収縮率が高い。PEO 相を摸した PEO-S の残膜率は 71%であり、熱処理残膜率との比較である(b)/(a)も 0.81 と SSQ 単体の収縮以外の現象によることを示している。また、自己組織化膜である PS-PEO-S は 64%と PEO-S に比較しさらに膜厚減少が大きい。これらの結果は熱処理と酸素プラズマ処理において、有機成分 PS-*b*-PEO の分解過程が異なっており、膜全体の収縮に PS 相の収縮が大きく寄与していることを示している。

表 6.3.4-1 PS-PEO-S 自己組織化材料の PS 相、PEO 相における熱およびプラズマ処理時の収縮挙動

Component	Measured		Thermal (a)	O ₂ plasma (b)	Residual ratio (b)/(a)
SSQ	Normalized residual thickness		93%	84%	0.90
PEO-S	Normalized residual thickness		88%**	71%	0.81*
PS-PEO-S	Normalized residual thickness		87%**	64%	0.73
	Pitch	Horizontal	16.2 nm	16.3 nm	1.0
		Vertical	8.7 nm	6.4 nm	0.73
	Volume	PS phase (pore)	233 nm ³	108 nm ³	0.47
PEO-S phase		1830 nm ³	1489 nm ³	0.81*	

*The agreement of shrinkage ratios indicates that the result of PEO-S experiment reflects the PS-PEO-S behavior.

**The agreement of normalized residual thickness indicates shrinkage in baking process is owing to PEO-S phase.

これらの結果より PEO 相の PEO ポリマー分解は熱処理においては収縮が小さいため、プラズマ処理に比較し微小な空孔が存在することが想定される。また PEO-S と PS-PEO-S の収縮が一致していることから、熱処理における PS 相の分解は収縮への影響は小さいと考えられる。一方、酸素プラズマ処理においては PEO 相、PS 相両方の分解が膜収縮に寄与している。

以上の結果より推察される PS-PEO-S 自己組織化膜における SSQ の熱またはプラズマ処理による硬化挙動の模式図を図 6.3.4-1 に示す。熱処理においては有機成分のポリマーは SSQ が硬化した後分解除去される。そのため PEO の痕跡が微細空孔として SSQ マトリクス中に残され、また PS の除去時の変形も小さい。一方酸素プラズマで処理された場合は、SSQ の硬化より PEO が早く分解されるため、熱処理で生じた PEO 相の空孔はプラズマ処理では SSQ の変形により消失し、PS の空孔も変形が大きく、扁平な楕円になったものと考えられる。

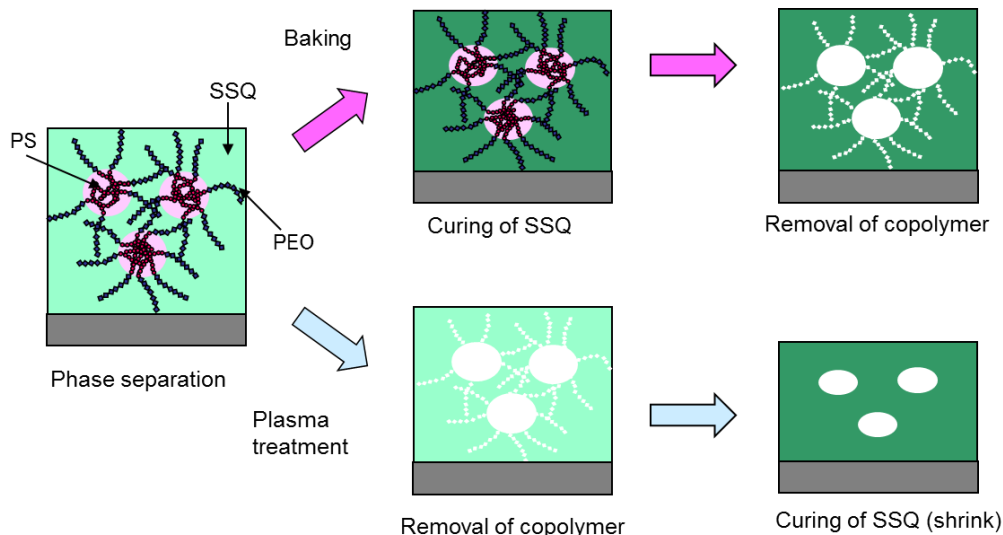


図 6.3.4-1 SSQ の熱またはプラズマ処理による硬化挙動のイメージ図

6.3.5 シルセスキオキサンパターンのシリコン基板への転写

以上の結果より、PS-PEO-S 自己組織化構造の PEO-S 相のナノ細孔は酸化プラズ

マによる処理の方が、熱処理に比較し微小であり、緻密な構造であることが示された。

そこで、PS-PEO-S のスフェア相分離の 1 層構造を酸素プラズマで処理することにより SSQ マスクとして、シリコン基板にナノホールパターン作製を試みた。エッチングガスとしては SiO₂ と Si のエッチング選択比の高い SF₆ を用いた。図 6.3.5.1 に自己組織化による SSQ エッチングマスクおよびエッチング後のシリコン基板の AFM イメージと断面 TEM イメージを示す。図 6.3.5-1 (D) に示すように Mn: 10.3kg/mol の PS-*b*-PEO と SSQ の混合物からなる自己組織化スフェアパターンをマスクとして 16nm ピッチホールがシリコン基板に形成できることを示した。図 6.3.5-1 (C) の AFM イメージにエッチング中にマスクが消失したためと思われる欠陥が観察され、改善にはさらなるエッチングプロセスの検討・最適化が必要である。

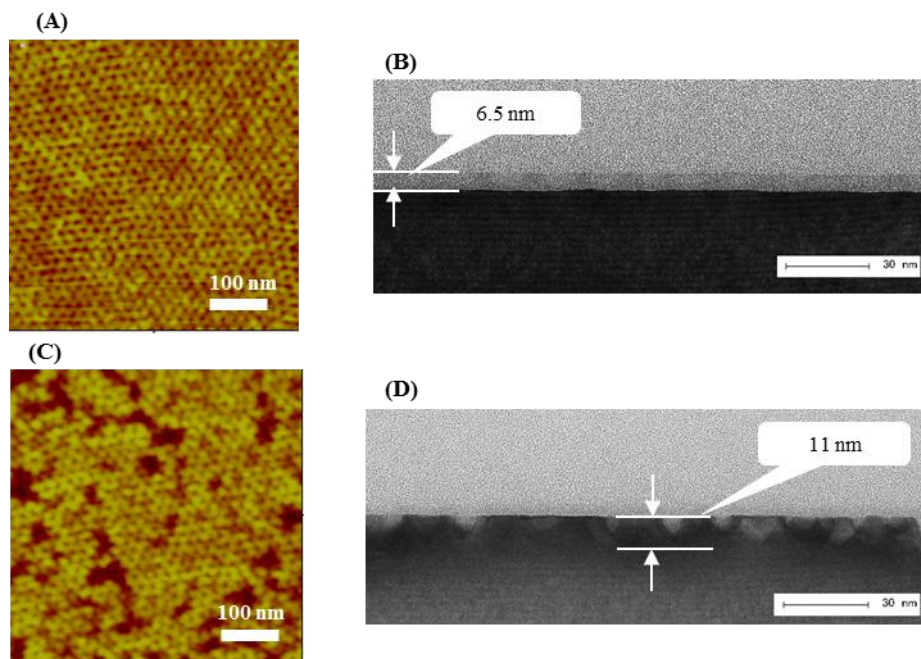


図 6.3.5-1 PS-PEO-S 自己組織化エッチングマスクとそれにより加工した Si 基板の AFM イメージと断面 TEM 写真

(A)、(B) 酸素プラズマ処理後、(C)、(D) SF₆ ガスエッチング後

6.4 結論

自己組織化相分離構造を形成するジブロックコポリマーである *PS-*b*-PEO* にあらかじめシリコン含有化合物 *SSQ* を混合して得られる、ドライエッチング耐性の高い自己組織化パターンを作製する開発において、熱処理と酸素プラズマ処理を比較評価した。その結果、熱処理、酸素プラズマ処理の双方とも有機成分が取り除かれた *SSQ* によるナノパターンが形成されるが、有機成分の分解過程の違いにより得られる構造に差異が生ずることがわかった。熱処理では *SSQ* の硬化後に有機成分が分解するため膜中の空孔体積が多いが、酸素プラズマ処理では *SSQ* が流動性を有している間に有機成分が分解するため空孔が少なく密な構造となることが、処理後の残膜率比較より明らかになった。また、得られた *SSQ* のホールパターンをエッチングマスクとして SF_6 ガスを用いシリコン基板のエッチングを行い、16nm ピッチのホールパターンが形成できることを確認した。

特殊なジブロックコポリマーを用いることなく、ジブロックコポリマーと *SSQ* の混合により耐ドライエッチング性の高いエッチングマスクパターンを作製することが可能であること、熱処理と酸素プラズマ処理による有機成分の分解プロセスを評価することにより高密度な *SSQ* の微細パターンを形成可能なプロセスを開発した。

第 6 章の引用文献

- 1) P. Mansky, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and N. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 29 (1996).
- 2) M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science*, **276**, 1401 (1997).
- 3) M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. De Pablo, and P. F. Nealey, *Science*, **308**, 1442 (2005).
- 4) P. Mansky, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and N. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2586 (1996).
- 5) C. T. Black, K. W. Guarini, Y. Zhang, H. Kim, J. Benedict, E. Sikorski, I. V. Babich, and K. Milkove, *IEEE Electron Device Lett.*, **25**, 622 (2004).
- 6) H. Gokan, S. Esho, and Y. Ohnishi, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 143 (1983).
- 7) C. A. Ross, Y. S. Jung, V. P. Chuang, F. Ilievski, J. K. W. Yang, I. Bitá, E. L. Thomas, H. I. Smith, K. K. Berggren, G. J. Vancso, and J. Y. Cheng, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 26**, 2489 (2008).
- 8) J. G. Son, A. F. Hannon, K. W. Gotrik, A. A.-Katz, and C. A. Ross, *Adv. Mater.*, **23**, 634 (2011).
- 9) A. Nunns, C. A. Ross, and I. Manners, *Macromolecules*, **46**, 2628 (2013).
- 10) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Hayashi, Y. Egashira, and K. Ueyama, *Chem. Lett.*, **33**, 1408 (2004).
- 11) D. H. Kim, X. Jia, Z. Lin, K. W. Guarini, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 702 (2004).
- 12) M. Freer, L. E. Krupp, W. D. Hinsberg, P. M. Rice, J. L. Hedrick, J. N. Cha, R. D. Miller, and H. C. Kim, *Nano Lett.*, **10**, 2014 (2005).
- 13) H.-C. Kim, J. Cheng, O.-H. Park, S.-M. Park, R. Ruiz, C. T. Black, J. Pitera, C.

- Rettner, and M. Flickner, *Proc. SPIE*, **6921**, 692129 (2008).
- 14) J. Y. Cheng, J. Pitera, O.-H. Park, M. Flickner, R. Ruiz, C. T. Black, and H.-C. Kim, *Appl. Physic. Lett.*, **91**, 143106 (2007).
- 15) S.-M. Park, O.-H. Park, J. Y. Cheng, C. T. Rettner, and H.-C. Kim, *Nanotechnology*, **19**, 455304 (2008).
- 16) N. Kihara, K. Takizawa, and H. Hieda, *Proc. SPIE*, **7271**, 72712T (2008).
- 17) C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 424 (1992).
- 18) 作花濟夫, ゼルゲル法の応用, アグネ承風社 (1997).

第7章 総括

7.1 本研究の結論

本論文は電子デバイスの高性能化のキーテクノロジーであるリソグラフィーを支えるレジスト材料の開発について述べたものである。

本研究で得られた主な成果を要約すると以下の通りである。

1. 化学増幅型電子線レジスト用の高い現像コントラストを有する溶解抑制剤を開発しその機能を明らかにした。tert-butoxycarbonyl (t-Boc)基で水酸基を保護したビスフェノールの溶解抑制剤を合成し、2 個のフェノール基の結合部であるメチレンの置換基が現像コントラストに与える影響を評価した。その結果、1-(3H)-イソベンゾフラン構造を有する溶解抑制剤が高い現像コントラストを与えることを見出した。現像液中における 1-(3H)-イソベンゾフラン系溶解抑制剤の反応を UV-vis スペクトルで解析することにより、高い現像コントラストは酸触媒による t-Boc 分解後、現像液中でラクトン環が開環するためであることを明らかにした。熱分解生成物が現像液中で加水分解することによりカルボン酸を生成する、熱分解と加水分解の 2 段階の溶解促進効果が得られる新規な溶解抑制剤を開発した。
(第2章)
2. レジストマトリクスとして分子サイズの小さいカリックスアレーンを骨格とする化学増幅型レジストを開発した。カテコール誘導体よりカリックスアレーンを合成し化学増幅型レジストとして機能することを示した。カテコール誘導体とホルムアルデヒドを酸性条件下で反応させることにより合成した環状化合物の水酸基を t-Boc で置換したカリックスアレーンと酸発生剤から構成されるレジストはポジ型レジストの特性を示し、さらに希アルカリ水溶液のみならず中性の水によっても現像可能であり、環境への影響も低減できる材料であることを示した。(第3章)
3. 化学増幅型レジストの形状劣化要因の一つである酸触媒のレジスト膜表面からの

揮発現象が表面難溶化層の形成に関与していることを明らかにした。酸蒸気により可視光領域の吸収スペクトルが変化する酸検出膜を調製し、レジスト膜表面から光反応によって生じた酸が揮発する現象を検出膜のスペクトル変化として測定した。露光後の加熱処理工程で酸触媒が揮発していること、酸揮発量とレジスト膜表面の難溶化相の厚さに相関があることを実験的に確認し、揮発による酸触媒量の減少が表面の難溶化層形成に関与していることを明らかにした。酸の揮発を抑制する要因の解明により、化学増幅型レジストのプロセス・材料の開発方針を示した。(第4章)

4. 誘導型自己組織化 (Directed Self-Assembly: DSA) リソグラフィーによるピッチ 12nm のドットパターンを高精度に整列させるプロセスを開発した。ジブロックコポリマーの一つである polystyrene-*b*-polydimethylsiloxane (PS-*b*-PDMS)の薄膜を、溶媒蒸気中で相分離させることにより PDMS ドットを精密な六方格子に整列させる方法を見出した。溶媒については、PS および PDMS の溶解度パラメータより N-methylpyrrolidinone (NMP)を選択し、見かけ上の χ パラメータを大きくすることでピッチ 12.28nm (標準偏差 1.73nm) のドット整列を実現した。さらに電子線リソグラフィーを用いて作製したガイドパターンにより自己組織化ドットの位置制御を行い、上述の自己組織化方法による次世代ハードディスクメディアの製造方法を開発した。(第5章)
5. Polystyrene-*b*-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO)ジブロックコポリマーと、エッチング耐性の高いシルセスキオキサン (SSQ) を混合することにより高いエッチング耐性の自己組織化パターンが得られることを示した。有機自己組織化材料のドライエッチング耐性向上の方法として、有機材料と無機材料を混合することによる微細構造形成とドライエッチング耐性を兼ね備えた自己組織化材料の開発を行った。有機ジブロックコポリマーである PS-*b*-PEO に高エッチング耐性の SSQ をブレンドすると PEO 相に SSQ が選択的に存在し、微細相分離能力を有したドラ

イエッチング選択比の高い材料となることを示した。さらに、PS-*b*-PEO と SSQ の混合物より形成されたパターンより有機成分を取り除き、微細エッチングマスクを作製するための酸化処理において、熱処理とプラズマ処理で反応経路が異なっており、プラズマ処理の方がより緻密な膜の形成が可能であることを示し、16nm ピッチのホールをシリコン基板に転写できることを実証した。(第 6 章)

7.2 今後の展望

半導体デバイスの高集積化は微細化に加え 3 次元化へと向かうことでさらなる高密度化を達成しようとしている。また、リソグラフィーの方法も多様化しナノインプリント、DSA が最先端技術として開発されている。その中で電子線リソグラフィーはリソグラフィーの最上流技術としての地位を保っており、マルチビームを備えた大面積の電子線描画装置によるデバイス作製も検討されている。新規リソグラフィーであるナノインプリント用のモールドの作製などさらに重要度を増しており、本研究による知見が高感度・高解像性のレジスト開発に寄与できるものと考えている。

また、自己組織化材料のリソグラフィーへの応用もハードディスク用のみならず半導体製造用に様々な試みがなされている。本研究で得られた材料ブレンドによる特性の向上、アニールプロセスの知見が新たなパターン形成プロセス開発の一助になれば幸いである。

謝辞

本論文を作成するに当たり、大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻 堀邊英夫教授に深甚なるご指導を賜りましたことを深く感謝いたします。また、大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻 小畠誠也教授、山田裕介教授および吉田朋子教授には御懇篤なる御検討と御教示を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本論文をまとめるに当たり、大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻 佐藤絵理子准教授、西山聖特任助教には御懇切なるご検討と御教示を賜りましたことを深く感謝いたします。

本研究は筆者の株式会社東芝における研究をまとめたものです。本研究の機会を与えていただくとともに、ご指導ご協力を賜りました株式会社東芝の中瀬真博士、多田幸博士(現在首都大学東京 特任教授)、後河内透氏、斎藤聡氏、内藤卓哉博士、浅川鋼児博士、信田直美博士、沖野剛史氏、中杉哲郎博士、内藤勝之博士、喜々津哲博士、稗田泰之氏、鎌田芳幸博士、山本亮介博士、田中宏樹氏、杉村忍氏、笹尾典克氏、滝澤和孝博士、大寺泰章氏、湯澤亜希子氏、島田拓哉博士、櫻井正敏博士に深く感謝申し上げます。

第5章における成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「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」の結果として得られたものであり、NEDOのご支援に深く感謝いたします。

研究業績目録

A. 学術誌発表論文

- 1) “Chemically amplified resist using self-solubility acceleration effect”,
N. Kihara, T. Ushirogouchi, T. Tada, T. Naito, S. Saito, and M. Nakase,
J. Electrochem. Soc., **141**, 3162-3166 (1994).
- 2) “Effect of acid evaporation in chemically amplified resists on insoluble layer formation”,
N. Kihara, S. Saito, T. Ushirogouchi, and M. Nakase,
J. Photopolym. Sci. Technol., **8**, 561-570 (1995).
- 3) “Inhibition and promotion efficiency of bis-phenol type dissolution inhibitors during development”,
N. Kihara, S. Saito, T. Naito, T. Ushirogouchi, K. Asakawa, and M. Nakase,
J. Photopolym. Sci. Technol., **10**, 417-424 (1997).
- 4) “EB resist materials consist of catechol derivatives”, (Communication),
N. Kihara, S. Saito, T. Ushirogouchi, and M. Nakase,
J. Photopolym. Sci. Technol., **11**, 553-554 (1998).
- 5) “Curing process of silsesquioxane in self-organized diblock copolymer template”,
N. Kihara, K. Takizawa, R. Yamamoto, H. Tanaka, and H. Hieda,
J. Vac. Sci. Technol., **B 27**, 3025-3030 (2009).
- 6) “Fabrication of 5 Tdot/in.² bit patterned media with servo pattern using directed self-assembly”,
N. Kihara, R. Yamamoto, N. Sasao, T. Shimada, A. Yuzawa, T. Okino, Y. Ootera, Y. Kamata, and A. Kikitsu,
J. Vac. Sci. Technol., **B 30**, 06FH02-1-5 (2012).

B. 国際会議発表論文

- 1) "Novel chemical amplification positive resist material for EB lithography",
N. Kihara, T. Ushirogouchi, T. Tada, T. Naito, S. Saito, and O. Sasaki,
Proc. SPIE, **1672**, 194-203 (1992) San Jose.
- 2) "Chemically amplified electron beam resist",
N. Kihara T. Ushirogouvhi T. Tada, T. Naito, S. Saito, and O. Sasaki,
The 9th Miyazaki International symposium in electrical and optical properties of
organic materials (1992) Tokyo.
- 3) "Effect of substituent groups of phenol derivative dissolution inhibitors on
inhibition efficiency",
N. Kihara, S. Saito, T. Naito, T. Ushirogouchi, K. Asakawa, and M. Nakase,
Proc. SPIE, **2724**, 208-215 (1996) Santa Clara.
- 4) "Fabrication of sub-10 nm pattern using diblock copolymer",
N. Kihara, K. Takizawa, and H. Hieda,
Proc. SPIE, **7271**, 72712T-1-7 (2009) San Jose.
- 5) "Fabrication of sub-10 nm L&S on Si substrate using organic-inorganic hybrid
diblock copolymer",
N. Kihara and H. Hieda,
37th International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE 2011)
Berlin, Germany.
- 6) "Applying directed self-assembling and nanoimprint lithography for fabrication
of bit patterned media (invited)",
N. Kihara, Y. Ootera, R. Yamamoto, N. Sasao, T. Shimada, H. Hieda, T. Okino, Y.
Kamata, and A. Kikitsu,
25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2012)

Kobe, Japan.

C. 国内研究会等発表

- 1) 『PEB による化学増幅型レジスト膜からの酸揮発と難溶化層の形成』,
木原尚子, 後河内透, 斎藤聡, 城内貴士, 中瀬真,
第 54 回応用物理学講演会 (札幌) 1993 年.
- 2) 『単分子マトリクスを用いた水現像可能な高解像性レジストの開発』,
木原尚子, 斎藤聡, 信田直美, 後河内透,
秋季第 60 回応用物理学学会学術講演会 (神戸) 1999 年 9 月 1 日.
- 3) 『ジブロック共重合体パターンをテンプレートとしたナノインプリントモールド』,
木原尚子, 稗田泰之, 内藤勝之,
第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 24~26 日.
- 4) 『PS-PEO と SOG の混合物による微細自己組織化テンプレートの作製』,
木原尚子, 滝澤和孝, 山本亮介, 田中宏樹, 稗田泰之,
第 18 回ポリマー材料フォーラム (高分子学会主催) 2009 年 11 月 26~27 日.
- 5) 『自己組織化材料の大容量記録媒体への応用 (招待講演)』,
木原尚子, 日本化学会 第 90 回春季年会 2010 年 3 月 26 日~29 日.
- 6) “Fabrication of bit patterned media using directed self-assembly”,
N. Kihara, R. Yamamoto, N. Sasao, T. Shimada, A. Yuzawa, T. Okino, Y. Ootera,
Y. Kamata, and A. Kikitsu,
先端ナノパターンニング材料・プロセス国際ワークショップ, 2012 年 7 月 3 日.
- 7) 『ナノインプリント技術のパターンドメディア作製への適用 (依頼講演)』,
木原尚子, 第 28 回マイクロプロセス・ナノテクノロジー国際会議 (MNC2015)
2015 年 11 月 10 日.

D. 本博士論文には関係しない学術誌発表論文および国際会議発表論文

- 1) 『硬化促進剤の半導体封止用エポキシ樹脂信頼性に及ぼす影響』,
木原尚子, 樽松一彦, 鈴木雅行,
熱硬化性樹脂, **9**, 183 (1988).
- 2) “Preparations and properties of novel positive photosensitive polyimides”,
R. Hayase, N. Kihara, N. Oyasato, S. Matake, and M. Oba,
Proc. SPIE, **1466**, 438 (1991).
- 3) “Experimental and theoretical studies on electron beam induced acid
generation for sulfonyl compounds”,
T. Ushirogouchi, T. Tada, N. Kihara, T. Naito, S. Saito, M. Nakase, and O.
Sasaki,
J. Photopolym. Sci. Technol., **5**, 461 (1992).
- 4) “The effects of polymer undercoats on the pattern profile of chemically
amplified resists”,
T. Naito, O. Sasaki, T. Tada, N. Kihara, T. Ushirogouchi, and S. Saito,
J. Photopolym. Sci. Technol., **6**, 315 (1993).
- 5) “Key technologies in lower submicron lithography: Ultimate super resolution
imaging system and chemically amplified resist using the selfsolubility
acceleration effect”,
M. Nakase, S. Inoue, T. Fujisawa, N. Kihara, and T. Ushirogouchi,
J. Vac. Sci. Technol., **B 11**, 2680 (1993).
- 6) “Molecular design of acid generators for eb and arf excimer laser exposure
using molecular orbital calculations”,
T. Ushirogouchi, N. Kihara, S. Saito, T. Naito, K. Asakawa, T. Tada, and M.
Nakase,

- J. Photopolym. Sci. Technol.*, **7**, 423 (1994).
- 7) “Quantum chemical studies of chemically amplified resist materials for electron-beam and ArF excimer laser”,
T. Ushirogouchi, N. Kihara, S. Saito, T. Naito, K. Asakawa, T. Tada, and M. Nakase,
Proc. SPIE, **2195**, 205 (1994).
- 8) “Positive photosensitive polyimides using polyamic acid esters with phenol moieties”,
R. Hayase, N. Kihara, N. Oyasato, S. Matake, and M. Oba,
J. Appl. Polym. Sci., **51**, 1971 (1994).
- 9) “Thermal decomposition of dissolution Inhibition in chemically amplified resist during prebake process”,
S. Saito, N. Kihara, H. Wakabayashi, and M. Nakase,
Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 6774 (1995).
- 10) “Optimization of a high-performance chemically amplified positive resist for electron-beam lithography”,
T. Nakasugi, H. Tamura, H. Niyama, S. Sito, N. Kihara, T. Naito, and M. Nakase,
Jpn. J. Appl. Phys., **35**, 6506 (1996).
- 11) “High performance chemically amplified positive electron-beam resist: optimization of base additives for environmental stabilization”,
S. Saito, N. Kihara, T. Naito, M. Nakase, T. Nakasugi, and Y. Kato,
J. Photopolym. Sci. Technol., **9**, 677 (1996).
- 12) “Replication of near 0.1 μm hole patterns by using xray lithography”,
Y. Kikuchi, N. Kihara, S. Sugihara, S. Saitoh, K. Kondo, H. Nomura, and T.

Ozaki,

J. Vac. Sci. Technol., **B 14**, 4298 (1996).

- 13) “A Study of effect of base additive on process latitude in chemically amplified electron beam resists”,

S. Saito, N. Kihara, T. Naito, M. Nakase, T. Nakasugi, and Y. Kato,

Proc. SPIE, **3049**, 659 (1997).

- 14) “Charge-reducing effect of chemically amplified resist in electron-beam lithography”,

T. Nakasugi, S. Magoshi, K. Sugihara, S. Saito, and N. kihara,

Jpn. J. Appl. Phys., **37**, 6756 (1998).

- 15) “A new positive electron-beam resist material composed of catechol derivatives”,

S. Saito, N. Kihara, and T. Ushirogouchi,

Microelectron. Eng., **61–62**, 777 (2002).

- 16) “NIL mold manufacturing using self-organized diblock copolymer as patterning template (Invited)”,

N. Kihara, H. Hieda, and K. Naito,

Proc. SPIE, **6921**, 692126-1 (2008).

- 17) “Fabrication of ridge-and-groove servo pattern consisting of self-assembled dots for high-density bit patterned media”,

Y. Kamata, A. Kikitsu, N. Kihara, S. Morita, K. Kimura, and H. Izumi,

Proc. SPIE, **7748**, 774809 (2010).

- 18) “Fabrication of ridge-and-groove servo pattern consisting of self-assembled dots for 2.5 Tb/in² bit patterned media”,

Y. Kamata, A. Kikitsu, N. Kihara, S. Morita, K. Kimura, and H. Izumi,

- IEEE Trans. Mag.*, **47**, 51 (2011).
- 19) “Nanoimprint process for 2.5Tb/in² bit patterned media fabricated by self-assembling method”,
Y. Ootera, A. Yuzawa, T. Shimada, R. Yamamoto, Y. Kamata, N. Kihara, and A. Kikitsu,
Proc. SPIE, **7079**, 707900K (2011).
- 20) “Long-range-ordering of self-assembled block copolymer nanodots using EB-drawn guide line and post mixing template”,
S. Hosaka, T. Akahane, M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kikitsu,
Microelectron. Eng., **88**, 2571 (2011).
- 21) “Nanoimprint Mold for 2.5 Tbit/in.² Directed Self-Assembly Bit Patterned Media with Phase Servo Pattern”,
R. Yamamoto, A. Yuzawa, T. Shimada, Y. Ootera, Y. Kamata, N. Kihara, and A. Kikitsu,
Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 046503 (2012).
- 22) “Influence of solvent vapor atmospheres to the self-assembly of poly(styrene-dimethylsiloxane)”,
N. Sasao, R. Yamamoto, N. Kihara, T. Shimada, A. Yuzawa, T. Okino, Y. Ootera, Y. Kawamonzen, H. Hieda, T. Maeda, Y. Kamata, and A. Kikitsu,
J. Photopolym. Sci. Technol., **25**, 27 (2012).
- 23) “Evaluation of ordering of directed self-assembly of block copolymers with pre-patterned guides for bit patterned media”,
T. Okino, T. Shimada, A. Yuzawa, R. Yamamoto, N. Kihara, Y. Kamata, A. Kikitsu T. Akahane, Y. Yin, and S. Hosaka.

Proc. SPIE, **8323**, 83230S (2012).

24) “Nanoimprint lithography of 20-nm-pitch dot array pattern using tone reversal process”,

Y. Ootera, K. Sugawara, M. Kanamaru, R. Yamamoto, Y. Kawamonzen, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kikitsu,

Jpn. J. Appl. Phys., **52**, 105201 (2013).

25) “Orientation and position control of self-assembled polymer pattern for bit-patterned media”,

R. Yamamoto, M. Kanamaru, K. Sugawara, N. Sasao, Y. Ootera, T. Okino, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kikitsu,

IEEE Trans. Mag., **50**, 3200304 (2014).

26) “Process evaluation of directed self-assembly lithography using simulation method based on self-consistent field theory”,

K. Kodera, H. Kanai, H. Sato, Y. Seino, N. Kihara, Y. Kasahara, K. Kobayashi, K. Miyagi, S. Minegishi, T. Tobana, T. Fujiwara, N. Hirayanagi, Y. Kawamonzen, and T. Azuma,

J. Photopolym. Sci. Technol., **27**, 31 (2014).

27) “Sub-10-nm patterning process using directed self-assembly with high χ block copolymers”,

N. Kihara, Y. Seino, H. Sato, Y. Kasahara, K. Kobayashi, K. Miyagi, S. Minegishi, K. Yatsuda, T. Fujiwara, N. Hirayanagi, H. Kanai, Y. Kawamonzen, K. Kodera, T. Azuma, and T. Hayakawa,

J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS, **14**, 023502 (2015).

28) “Vertical oriented lamellar formation of fluorine- and silicon-containing block copolymers without neutral layers”,

- H. Takano, L. Wang, Y. Takano, R. Maeda, N. Kihara, Y. Sseino, H. Sato, Y. Kawamonzen, K. Miyagi, S. Minegishi, T. Azuma, C. Ober, and T. Hayakawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **28**, 649 (2015).
- 29) “A challenge to the micro-phase separation limit of PS-b-PMMA by doping with hydrophilic materials”,
Y. Kawamonzen, N. Kihara, Y. Seino, H. Sato, Y. Kasahara, K. Kobayashi, K. Kodera, H. Kanai, H. Kanai, H. Kubota, K. Miyagi, S. Minegishi, T. Tobana, M. Shiraishi, and T. Azuma,
J. Photopolym. Sci. Technol., **28**, 617 (2015).
- 30) “A simulation study on defectivity in directed self-assembly lithography”,
K. Kodera, H. Kanai, H. Sato, Y. Seino, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. Kubota, N. Kihara, Y. Kawamonzen, S. Minegishi, K. Miyagi, M. Shiraishi, T. Tobana, S. Nomura, and T. Azuma,
J. Photopolym. Sci. Technol., **28**, 683 (2015).
- 31) “Fabrication of nanoparticle film applying directed self-assembly”,
A. Watanabe, N. Kihara, T. Okino, and R. Yamamoto,
J. Photopolym. Sci. Technol., **28**, 643 (2015).
- 32) “Electrical yield verification of half-pitch 15 nm patterns using directed self-assembly of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate)”,
T. Azuma, Y. Seino, H. Sato, Y. Kasahara, K. Kobayashi, H. Kubota, H. Kanai, K. Kodera, N. Kihara, Y. Kawamonzen, S. Nomura, K. Miyagi, S. Minegishi, T. Tobana, and M. Shiraishi,
J. Vac. Sci. Technol., **B 33**, 06F302 (2015).
- 33) “Simulation study on defect annihilation dynamics in directed self-assembly lithography”,

- K. Kodera, H. Kanai, H. Sato, Y. Seino, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. Kubota, N. Kihara, Y. Kawamonzen, S. Minegishi, K. Miyagi, M. Shiraishi, T. Tobana, S. Nomura, and T. Azuma,
J. Vac. Sci. Technol., **B 33**, 06F303 (2015).
- 34) “Directed self-assembly lithography using coordinated line epitaxy (COOL) process”,
Y. Seino, Y. Kasahara, H. Sato, K. Kobayashi, H. Kubota, S. Minegishi, K. Miyagi, H. Kanai, K. Kodera, N. Kihara, Y. Kawamonzen, T. Tobana, M. Shiraishi, S. Nomura and T. Azuma,
Proc. SPIE, **9423**, 41 (2015).
- 35) “Characterization of half-pitch 15-nm metal wire circuit fabricated by directed self-assembly of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate)”,
Y. Kasahara, Y. Seino, H. Sato, H. Kanai, K. Kobayashi, H. Kubota, K. Miyagi, S. Minegishi, K. Kodera, N. Kihara, S. Nomura, T. Tobana, M. Shiraishi, Y. Kawamonzen, and T. Azuma,
Microelectron. Eng., **159**, 21 (2016).
- 36) “Fabrication of half pitch sub-10 nm metal wire circuits using directed self-assembly of block copolymers”,
T. Azuma, Y. Seino, H. Sato, Y. Kasahara, K. Kobayashi, H. Kubota, H. Kanai, K. Kodera, N. Kihara, Y. Kawamonzen, S. Minegishi, K. Miyagi, H. Yamano, T. Tobana, M. Shiraishi, and S. Nomura,
J. Photopolym. Sci. Technol., **29**, 647 (2016).
- 37) “Precise synthesis of fluorine-containing block copolymers via RAFT”,
R. Nakatani, H. Takano, L. Wang, A. Chandra, Y. Tanaka, R. Maeda, N. Kihara, S. Minegishi, K. Miyagi, Y. Kasahara, H. Sato, Y. Seino, T. Azuma, C. K. Ober,

and T. Hayakawa,

J. Photopolym. Sci. Technol., **29**, 705 (2016).

38) “Reactive ion etching challenges for half-pitch sub-10-nm line-and-space pattern fabrication using directed self-assembly lithography”,

Y. Kasahara, Y. Seino, H. Sato, H. Kubota, H. Kanai, N. Kihara, S. Minegishi, K. Miyagi, T. Tobana, M. Shiraishi, K. Kobayashi, K. Kodaera, H. Yamano, Y. Kawamonzen, and T. Azuma,

Proc. SPIE, **9782**, 97820P (2016).

39) “Sub-10nm lines and spaces patterning using grapho-epitaxial directed self-Assembly of lamellar block copolymers”,

Y. Seino, H. Sato, Y. Kasahara, S. Minegishi, K. Miyagi, H. Kubota, H. Kanai, K. Kodaera, M. Shiraishi, N. Kihara, Y. Kawamonzen, T. Tobana, K. Kobayashi, H. Yamano, T. Azuma, and S. Nomura,

Proc. SPIE, **9777**, 97771T (2016).

40) “Grapho-epitaxial sub-10nm line and space patterning using lamellar-forming Si-containing block copolymer”,

H. Sato, Y. Kasahara, N. Kihara, Y. Seino, K. Miyagi, S. Minegishi, H. Kubota, K. Kobayashi, H. Kanai, K. Kodaera, Y. Kawamonzen, M. Shiraishi, H. Yamano, S. Nomura, T. Azuma, and T. Hayakawa,

Proc. SPIE, **9777**, 97771S (2016).

E. その他雑誌、単行本

1) 『自己組織化リソグラフィ技術』, 東芝レビュー, **64**, 44 (2012),

木原尚子.

2) 『ナノインプリント技術』, 単行本, 電子情報通信学会 (2014),

松井真二・平井義彦編集, 共著.

- 3) 『半導体集積回路用レジスト材料ハンドブック』, 単行本, リアライズ理工センター (1996),

監修山岡亜夫, 共著.

- 4) 『自己組織化材料の大容量記録媒体への応用』, 化学工業, **62**, 508 (2011),

木原尚子, 鎌田芳幸.