

自己組織化材料の半導体微細パターンニングへの応用

Application of Self-Assembly Materials to Semiconductor Patterning

生井 準人
Hayato Namai

杉田 光
Hikaru Sugita

日城 良樹
Yoshiki Hishiro

Joy Y. Cheng Daniel P. Sanders Robert D. Allen

Directed self-assembly (DSA) technique is one of the promising techniques to achieve high resolution patterning for future semiconductor manufacturing—18-nm half pitch and beyond. In this paper, polymer-blend DSA is proposed as an alternative lithographic concept because of the potential lower process cost, wider material selection, and easier reaction control in mass production, compared to block-copolymer DSA. Block copolymer DSA has been widely studied due to the intrinsic potential to offer ordered phase-separation structure; sphere, cylinder, gyroid, and lamella. Polymer-blend DSA has very high potential for ordered phase-separation structure formation, such as 19-nm line patterns with favorable roughness, uniformity, and low defects, which are demonstrated by sophisticated molecular design and process optimization. These results were key in opening a new door of ultimate resolution lithography.

1 緒言

半導体業界はこれまで、Mooreの法則を基に設定された国際半導体技術ロードマップ (ITRS) に則って微細化を進めてきた。しかし、実用性を考慮すると、シングル露光では36nmハーフピッチを境に、ダブル露光や側壁プロセス等の特殊プロセスとの組合せでも18nmハーフピッチを境に大きな技術障壁に直面しており、材料とプロセスの両面からブレークスルーが望まれている。これを実現すべく、極端紫外線 (EUV) 技術、電子線 (EB) 技術、ナノインプリント (NIL) 技術、自己組織化技術等が次世代リソグラフィの候補として盛んに研究されている。今回、著者らは自己組織化材料を用いた微細パターンニングに成功したため報告する。

自己組織化技術とは、分子間相互作用の巧みな制御によって、規則構造を有する分子集合体を自発的に発現させる方法であり、自然界ではDNAやタンパク等の生体分子に代表される。近年ではポリマーを用いた自己組織化も盛んに研究が行なわれており、極めて精密な構造制御が実現されている^{1), 2), 3), 4), 5), 6), 7)}。例えば、名古屋大学

の松下らは3元スターポリマーの自己組織化により、2011年のノーベル化学賞である準結晶構造の形成をポリマーで実現している⁸⁾。自己組織化技術を半導体用途に応用した場合、ポリマーの自己配列によるコンタクトホールやラインアンドスペースパターン⁹⁾の形成がターゲットとなる。本応用方法は1997年にプリンストン大学のグループによって提案された⁹⁾。半導体業界では、ガイドパターンの「誘導」によるポリマーの配向制御を必要とするため、特に誘導自己組織化 (Directed Self Assembly, DSA) 技術と呼ばれる。光を必要としないDSAでは光学的な解像限界は存在せず、ポリマーサイズによって解像限界が決定される。故に、理論上、数十nmから数nmまでのパターン形成が可能であるため、そのターゲットはArF液浸以降の全てとなりうる。すなわち、上記のEUV技術、EB技術、NIL技術とは対抗馬の関係にある一方で、更にその先の微細化をも実現しうる技術である。

半導体業界におけるDSA技術は、ブロックコポリマーが有する規則的なマイクロ相分離能を利用した研究例が大半である。互いに非相容な2つのポリマー成分が化学結合で

連結されたジブロックコポリマーは、同一ポリマー成分同士が分子間集合することでマイクロ相分離を起こす。この際、2つのポリマー成分間の分子鎖長比(f)に応じて集合時の界面曲率が変化する。結果、球状構造、シリンダー構造、ジャイロイド構造、ラメラ構造といった規則的なモルフロジーを与える(図1)¹⁰⁾。この規則構造が半導体微細パターンニングに好適となる。つまり、マイクロ相分離構造から一方のポリマー成分を選択除去することで、シリンダー構造(場合によっては球状構造)はコンタクトホールパターンを、ラメラ構造はラインアンドスペースパターンを形成する。その際、ポリマーの分子鎖長によってパターンサイズは決定される。すなわち、低分子量化および狭分散化を図ることで、サイズばらつきを制御した微細パターンの形成が理論上可能となる。しかし、ジブロックコポリマーを用いて平面基板上にラメラ構造を形成しても、理想的な直線配向にはならない。各マイクロドメイン間の配向制御能力は限られるため、指紋様のランダム配向となる(図2a)。また、基板に対して垂直ラメラ構造を与えるとも限らず、平行ラメラ構造を与えることもある。そこで、ガイドパターンや基板の表面エネルギー制御によって、このランダム配向を所望の位置に垂直ラメラの直線配向になるよう「誘導」することが必要になる(図2b)。これが誘導自己組織化(DSA)と呼ばれる所以である。ガイドパターンによる「誘導」の概念は2000年前半から多く提案され始め^{11),12),13)}、その方式に応じて2種に大別される。グラフォエピタキシーとケミカルエピ

タキシーである。前者はレジストパターン等による立体ガイド、後者は表面改質等による平面ガイドである。近年では、これらガイドパターンを含め、下地の表面処理等、配向制御に注目した研究例が増加している。例えば、マサチューセッツ工科大学のRossらは柱状ガイドパターンを用いた配向制御を提案しており、柱状パターンの周期・配列変化によりブロックコポリマーの配向を巧みに「誘導」している(図3)¹⁴⁾。このように、ブロックコポリマー型DSA技術は大きな可能性を秘めているが、一方で課題も多い。高温ベークやドライ現像等の特殊なプロセスが必須な系も多く、その場合、プロセスコストが割高となる。また、分子量と分散度がパターンサイズとサイズばらつきに直結するため、生産時の僅かな「ぶれ」が性能に大きく影響する。材料設計面においても、合成可能な構造が限定されるため材料選択幅が広いとは言えない。

そこで著者らはポリマーブレンド型のDSAに着目した。異種ポリマーの混合という概念はポリマーアロイ等で古くから知られている。しかし、これを微細パターンニングに応用した研究例はほとんどない。これは、ブロックコポリマー対比で配向制御の障壁が遥かに高いことが理由と考えられる。ポリマーブレンドはブロックコポリマーと異なり、2つのポリマー成分間に化学結合がないため規則的なマイクロ相分離構造を自発的に与えることはない。結果、水-油の相分離様の無秩序構造を与える(図4)。数少ない例の一つとしてマサチューセッツ大学のMeadらの研究を紹介する

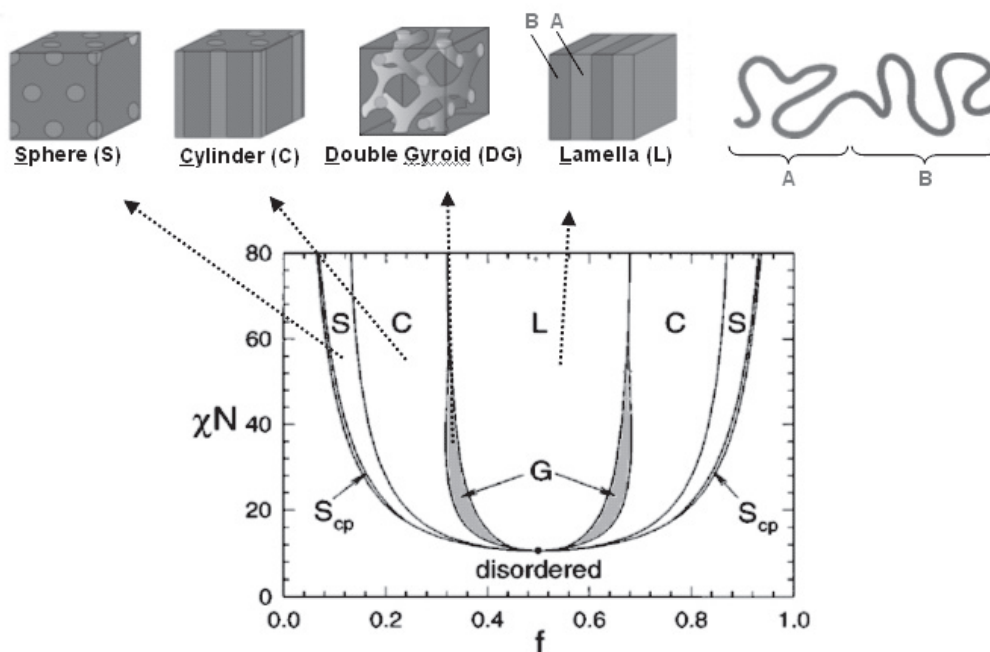


Figure 1 A representation of the equilibrium microdomain structures of linear diblock copolymers.

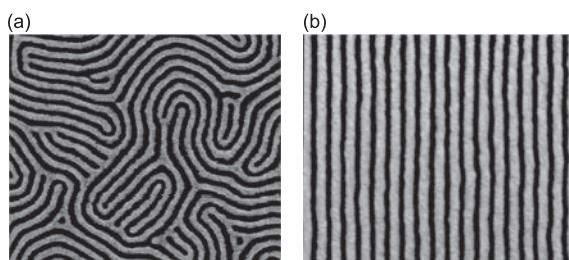


Figure 2 SEM images of typical perpendicular lamellar morphology of diblock copolymers (a) without guide patterns, and (b) with guide patterns.

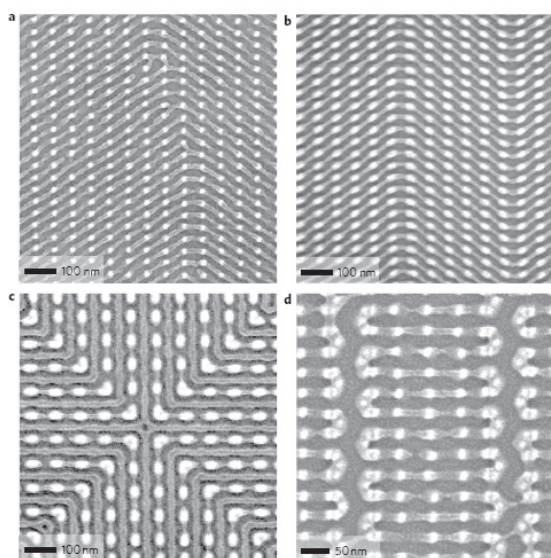


Figure 3 Examples of the recent DSA work with circular post guide patterns by the Massachusetts Institute of Technology group.



Figure 4 A representation of the typical random phase separation structure of polymer blend systems.

と、2009年の論文中でケミカルエピタキシーを利用して500 nm程度のパターンニングに成功している¹⁵⁾。しかし、ラフネスが大きく実用化には厳しい結果と言わざるを得ない(図5)。故に、ポリマーブレンド型DSAで微細パターンニングを実現するには高度に精錬された「誘導」技術と材料が要求される。ポリマーブレンド型DSAによる微細パターンニングは

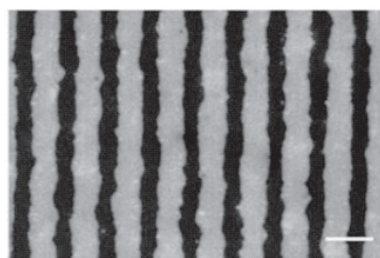


Figure 5 An example of the polymer-blend DSA by University of Massachusetts group. The scale bar is 1 μ m.

簡単ではない反面、いくつかの魅力的側面も持ち合わせている。パターンサイズは分子鎖長ではなく、2つのポリマー成分の混合体積比で決まるため、ポリマー生産時の「ふれ」の影響は低減される。また、低温ベークやウェット現像も可能であり、プロセスコストの低減にも繋がる。原理上、いかなるポリマーも適用可能であるため、材料選択幅も非常に広い。

そこで、本論文では著者らが成功したポリマーブレンド型DSAによる微細パターンニングについて紹介する。なお、本研究はIBM社との共同研究に基づく成果である。

2 実験

2.1 パターンニング手法

有機下層膜上にJSR製ArFフォトレジストを用いて26nmライン88nmピッチのガイドパターンを作成した。そこに、DSA材料として親水性ポリマーと疎水性ポリマーの混合溶液からなるJSR DS005Xをスピン塗布し、続いて60秒間ベークすることで相分離を促した。さらに、ガイドパターンと疎水性ポリマーを選択除去することで、親水性ポリマーから成るDSAパターンを形成した(図6)。

2.2 装置

ガイドパターンおよびDSA材料の塗布、ベーク、現像は東京エレクトロン社製の「CREAN TRACK LITHIUS Pro-i」を使用した。ガイドパターン作成時の露光にはニコン社製の「NSR-S610C」を使用した。また、パターンの観測には日立ハイテクノロジー社製の「CG4100」および「S-4800」を使用した。観測時の加速電圧はそれぞれ500Vおよび5000Vを用いた。

3 結果と考察

26nmライン88nmピッチのガイドパターン(図7a)上にDSA材料をスピン塗布し、ベークした後に断面SEM観測を行なった(図7b)。塗布ムラのない良好な埋め込み性が

確認された。また、DSA材料がガイドパターン上に薄く堆積していることも確認された。ガイドパターンのスペース内部において、親水性ポリマーがガイドパターン側壁に付着し、その間に疎水性ポリマー入り込む形で相分離が進行していることが期待される。そこで、相分離構造を確認すべく疎水性ポリマーの選択除去を実施した(図7c)。結果、スカムもなく理想的な相分離構造を有していることが確認された。Line Width Roughness(LWR)を 3σ で測定したところ、ガイドパターンでは4.8nmであったのに対し、図

7cの状態では5.1nmであった。ガイドパターンのラフネスが比較的良く転写されていた。すなわち、ガイドパターンのラフネスを低減することが、自己組織化パターンのラフネス低減に繋がるものと考えられる。続いて、ガイドパターンの除去を実施した(図7d)。結果、親水性ポリマーからなる微細パターンが確認された。線幅は19nm、線幅のばらつきは1.1nm(3σ)であった。LWRは3.5nmであり、疎水性ポリマーの除去前後で劣化は見られなかった。

特筆すべきはマイクロメートル領域においてパターン倒れ

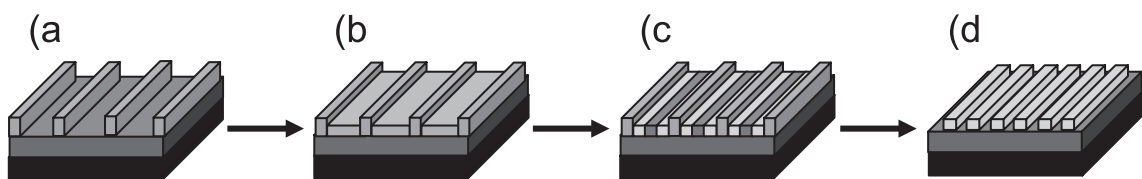


Figure 6 Process flow of this work. (a) Guide patterns prepared by ArF immersion lithography. (b) As-coated state formed by polymer blend solution. (c) Phase separation state formed by baking. (d) DSA patterns obtained by selective removal of guide patterns and hydrophobic polymer.

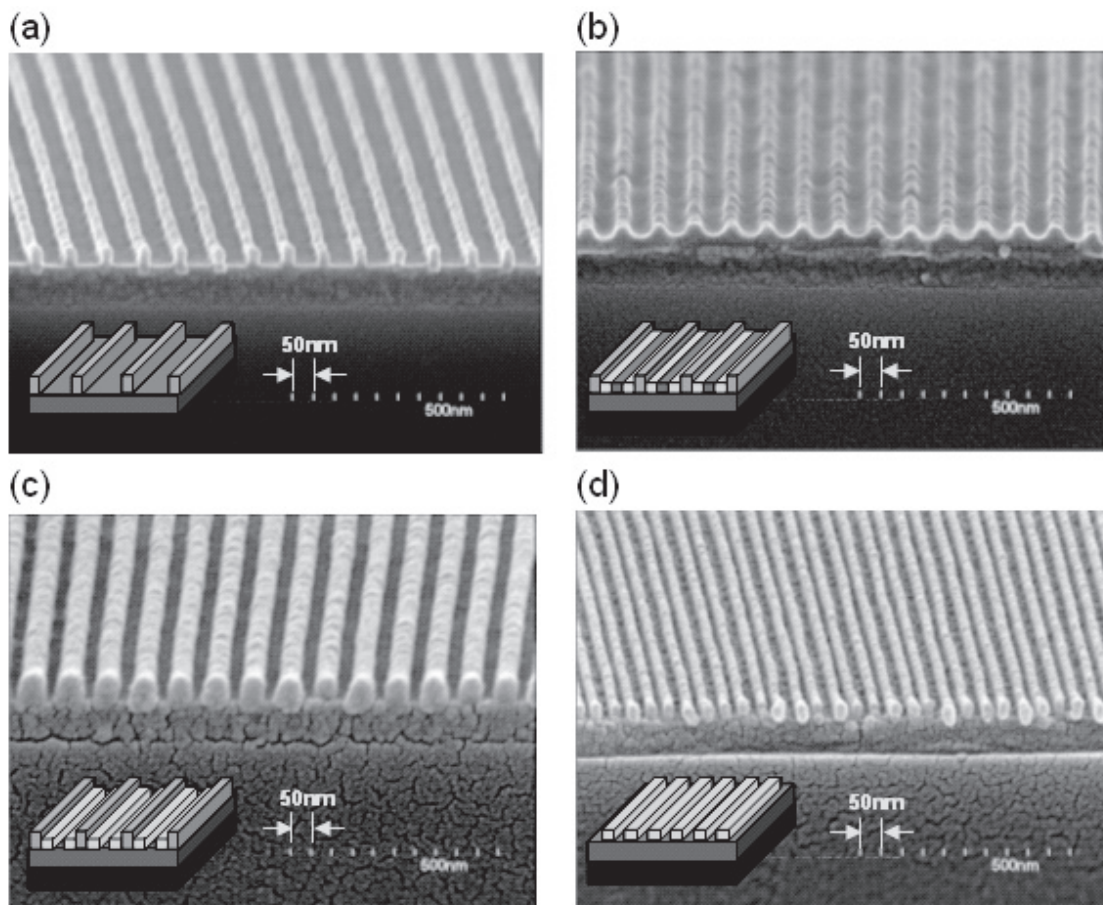


Figure 7 SEM images of each process step. (a) Guide patterns on spin-on carbon layer. (b) As-coated state formed by polymer blend solution. (c) Enlarged guide patterns formed by hydrophilic polymer attachment. (d) DSA patterns obtained by selective removal of guide patterns and hydrophobic polymer.

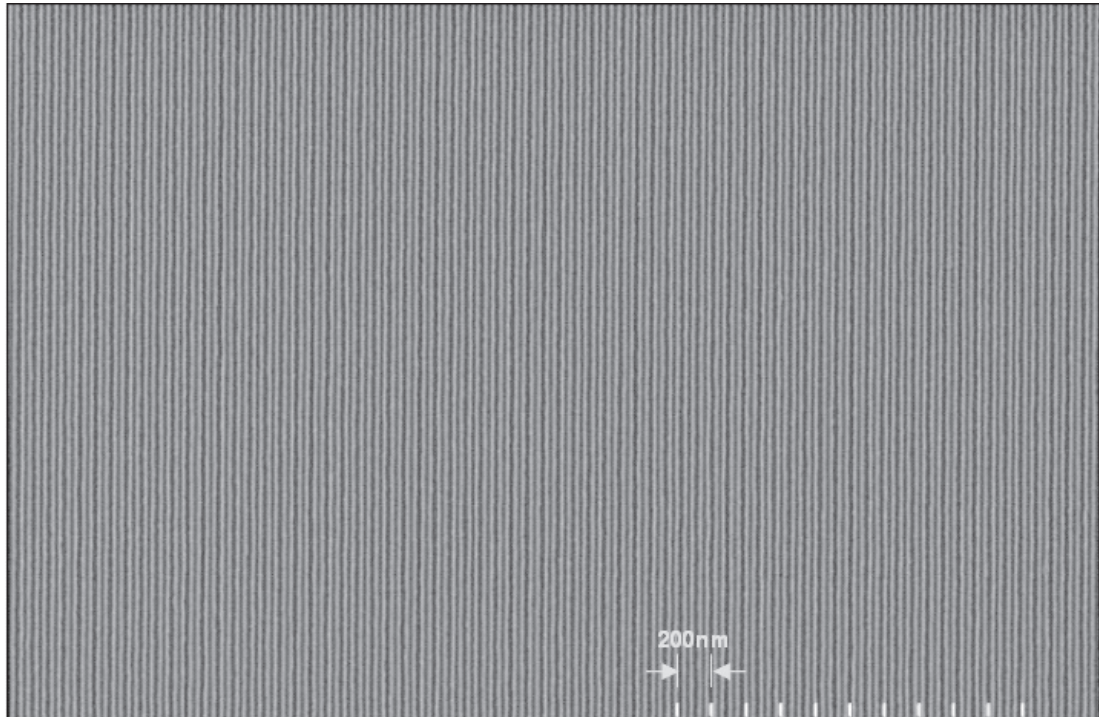


Figure 8 A top-down SEM image corresponding to Figure 7-(d) in μm range.

や直線配向からの逸脱 (disorder欠陥) が見られなかった点である (図8)。ブロックコポリマー型DSAでは直線配向の一部が突如、指紋様に歪むdisorder欠陥がしばしば観測される。これはDSA特有の欠陥として知られ、現在においても最も大きな課題の一つとして注目されている。Disorder欠陥が発現する一因は、ブロックコポリマーが有する規則的なマイクロ相分離能と考えられる。既述のとおり、ポリマーブレンドにはそのような機能が備わっていないため、原理的に発現しないものと考えられる。

ポリマーブレンド型DSAは側壁プロセスの一種という解釈も可能である。様々な側壁プロセスが提案されているが、代表的なものはCVDプロセスと反応性材料を用いたスピノングプロセスの二つであろう。前者は非常に良好なラフネスを与える反面、CVD装置が必須となるためコストが割高となる。後者はプロセスが簡便な反面、反応性骨格の導入、微細領域での反応制御という制約がある。ポリマーブレンド型DSAはCVD装置も反応性も必要とせず、極めて簡便な第三の手法となりうる。

4 まとめ

親水性ポリマーと疎水性ポリマーの混合溶液からなるポリマーブレンド型DSA薬液を用いて19nm線幅のパターニングに成功した。線幅のばらつきは1.1nm, LWRは3.5nmであり良好な性能を示した。

生産時の「ふれ」幅許容値の向上、オントラック化や温和なベーク条件によるプロセスコストの低減、重合法や化学構造にとらわれない材料選択幅の広さ等、ポリマーブレンド型DSAは大きな魅力を秘めている。さらに、倒れやdisorder欠陥も見られず、欠陥の面でも優位性がみられた。ポリマーブレンド型DSAは、更なる性能改善によって次世代リソグラフィの一端を担うポテンシャルを秘めているものと考ええる。

謝辞

本研究を進めるにあたり有益な助言と多くの技術的御協力を賜りましたIBMリサーチグループメンバーおよびJSR Micro, Inc. のテクニカルグループメンバーに深く感謝いたします。

発表先

- 1) SPIE Advanced Lithography 2011, 7972-28.
- 2) NGL2011次世代リソグラフィワークショップ予稿集, p 24.

引用文献

- 1) Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kaneko, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda: *Macromolecules*, **25**, 5408 (1992).
- 2) J. Suzuki, M. Seki, Y. Matsushita: *J. Chem. Phys.*,

-
- 112**, 4862(2000).
- 3) K. Hayashida, A. Takano, S. Arai, Y. Shinohara, Y. Amemiya, Y. Matsushita: *Macromolecules*, **39**, 9402(2006).
 - 4) T. Asari, S. Matsuo, A. Takano, Y. Matsushita: *Polym. J.*, **38**, 258(2006).
 - 5) J. Matsuda, Y. Nagata, A. Noro, A. Takano, Y. Matsushita: *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 098301(2006).
 - 6) Y. Matsushita, J. Suzuki, Y. Izumi, K. Matsuoka, S. Takahashi, Y. Aoyama, T. Mihira, A. Takano: *J. Chem. Phys.*, **133**, 194901(2010).
 - 7) H. -C. Kim, S. -M. Park, W. D. Hinsberg: *Chem. Rev.*, **110**, 146(2010).
 - 8) K. Hayashida, A. Takano, T. Dotera, Y. Matsushita: *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 195502(2007).
 - 9) M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson: *Science*, **276**, 1401(1997).
 - 10) M. W. Matsen, F. S. Bates: *J. Chem. Phys.*, **106**, 2436(1997).
 - 11) M. J. Fasolka, A. M. Mayes: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **31**, 323(2001).
 - 12) C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas: *Polymer*, **44**, 6725(2003).
 - 13) J. Y. Cheng, A. M. Mayes, C. A. Ross: *Nature Materials*, **3**, 823(2004).
 - 14) J. K. W. Yang, Y. S. Jung, J. -B. Chang, R. A. Mickiewicz, A. Alexander-Kats, C. A. Ross, K. K. Berggren: *Nature Nanotechnology*, **5**, 256(2010).
 - 15) M. Wei, L. Fang, J. Lee, S. Somu, X. Xiong, C. Barry, A. Busnaina, J. Mead: *Adv. Mater.*, **21**, 794(2009).