

次世代リソグラフィ技術に応用する ブロックコポリマーの重合技術

Polymerization Technology of Block Copolymers for
Next Generation Lithographic Application

川口 幸男

Yukio KAWAGUCHI

DSA(誘導自己組織化: Directed Self-Assembly)技術は低コストで微細なパターン形成が可能のため次世代のリソグラフィには欠かせない技術である。現状のリソグラフィ技術とDSAを組み合わせることでより微細な規則的なパターン形成が可能となる。DSAプロセスはBCP(ブロックコポリマー: Block Copolymer)という材料自身が規則的な自己組織化,いわゆるミクロ相分離構造を形成する特徴を用いてパターンを形成する。BCPを用いた微細パターン形成では,ハーフピッチ10 nm未満のミクロ相分離構造を形成することも可能である。BCPの自己組織化によって得られた相分離領域はポリマーのサイズ(分子量)と一致し,そのサイズは構成しているブロックの重合中に制御できるものである。DSAプロセスではポリマーサイズをより精密に制御し,BCPを量産する技術が要求されている。我々は新しく得たりビングアニオン重合技術を用いて,ポリマーサイズを精密に制御し,BCPの量産に成功した。

Directed self-assembly (DSA) is an essential technology for next generation lithography to achieve the micro patterning with low cost. Half pitch pattern formation less than 10 nm is getting possible to combine DSA with conventional lithography technology. In DSA process, the pattern is formed using the feature which block copolymers (BCPs) form regular self-assembled structure, so-called microphase-separated structure. The micro pattern formation using BCPs can form microphase-separated structure of less than 10 nm half pitch. The phase-separated domains obtained by BCP self-assembly correspond to the size of the polymer (molecular weight), which can be controlled during the synthesis of the constituent blocks. In DSA process, the technology which controls the polymer size more precisely and mass-produces BCPs is requested. We succeeded in controlling the polymer size precisely and mass production of BCPs using the living anionic polymerizing technology.

はじめに

堀場エステックの流体計測機器・制御機器は半導体製造装置を中心に,太陽電池製造装置,LED製造装置,FPD装置などで広く使用されている。2013年12月に竣工した京都福知山テクノロジーセンター(Figure 1)で新しい分野でのアプリケーション拡大を目指し,高付加価値のポリマー材料開発を開始した。堀場エステックが化学分野に参入することを疑問に感じる方が多いと思うが,我々はある特定の材料開発には半導体製造装置で重要となる弊社の流体制御技術が利用できると考えている。半導体デバイスのさらなる微細化に伴い,次世代リソグラフィ技術として,DSA(誘導自己組織化: Directed Self-Assembly)という技術が近



Figure 1 Kyoto Fukuchiyama Technology Center

年注目されている。DSAは低コストで微細なパターン形成が可能のため、現状のリソグラフィ技術とDSAを組み合わせるプロセスの研究開発が多くのデバイスメーカーで進められている^[1-3]。DSA技術に用いられる材料はBCP(ブロック copolymer: Block Copolymer)というブロック共重合体で、次世代リソグラフィプロセスに適応するためには精密な重合技術が必要であり、量産装置には高度な流体制御技術が不可欠であると考えられる。本稿ではDSAプロセスにおけるBCPの重合技術について紹介する。

次世代リソグラフィ技術: DSA技術

DSAは誘導自己組織化といい、ハーフピッチ15 nm以下の微細加工を必要とする次世代リソグラフィ技術の一つである。従来からのArF液浸リソグラフィやEUV(Extreme Ultraviolet)リソグラフィのように、露光光源の短波長化によってレジストパターンの微細化を実現するのは異なり、DSA技術は高分子材料が自発的に規則的な自己組織化、いわゆるマイクロ相分離構造を形成する特徴を用いて微細化を実現するものである(Figure 2, 3)^[4-6]。BCPを用いた微細パターン形成では、BCPの自己組織化によって得ら

れた相分離領域のサイズはポリマーのサイズ(分子量)と比例し、分子量は重合反応により制御可能である。つまりポリマーサイズ=パターンの線幅と言える。またBCPは組成比に応じて異なる相分離構造をとるため、組成比を制御することによってL&S(Line & Space)やCH(Contact Hole)などのパターンを形成していく。DSA技術は新規の半導体製造装置の開発を必要とせず、現状の露光装置や塗布装置、エッチング装置などの継続利用が可能なることから、既存の半導体製造装置を延命できるばかりではなく、ハーフピッチ15 nm以下のシリコン半導体を低コストで製造できる。DSAを次世代リソグラフィプロセスに適応するためにはBCPの分子量と組成比をより精密に制御し、BCPを量産する必要がある。

リビングアニオン重合技術

BCPの分子量と組成比を精密に制御するために、我々はリビングアニオン重合技術を使用する。工業的に広く用いられるラジカル重合法では、ラジカル活性種が不安定であり、移動反応や停止反応が伴うため分子量や分子量分布の制御は困難である。これに対してリビングアニオン重合法は、重合の成長活性種にLiやNaのようなアニオンをもつイオン重合の一種であり、この重合反応によりできたリビングポリマーは非常に安定である。移動反応や停止反応のような副反応が伴わないため、設計通りの分子量と分子量分布を持つポリマーが重合可能である(Figure 4)。リビングアニオン重合法はより精密な制御が可能であるが、反応系に水分および酸素などの不純物が混入すると重合反応自体が成立しなくなるため、反応系の完全脱水および脱酸素、モノマーの完全精製が必要なため量産は難しい。今回我々はこの難しいリビングアニオン重合の量産を半導体製造機器で培った流体制御技術を用いて実現した^[7, 8]。

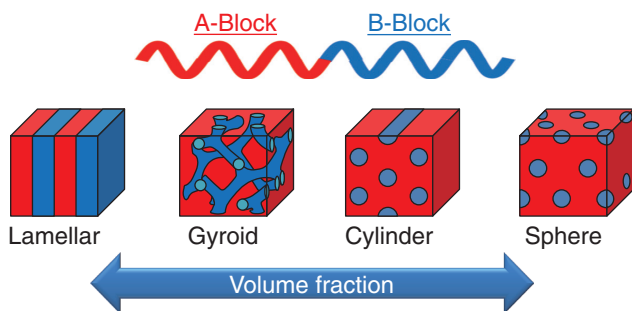


Figure 2 Microphase-separation of BCP

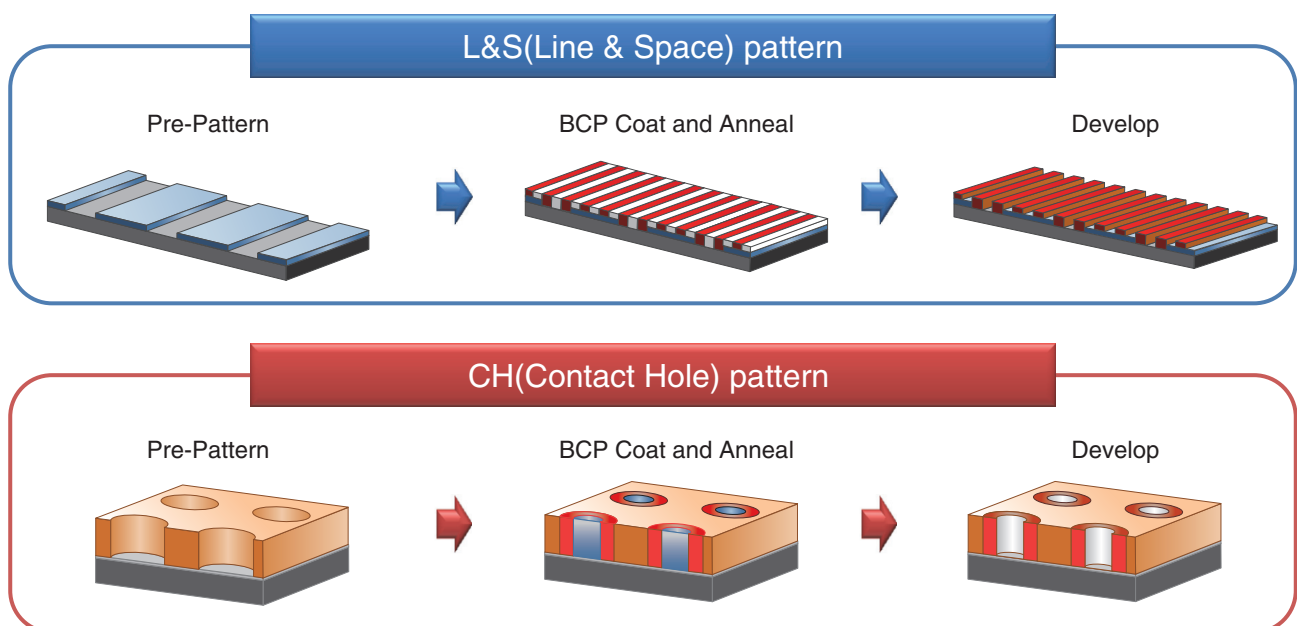


Figure 3 DSA: The micro pattern formation technology using microphase-separation of BCP

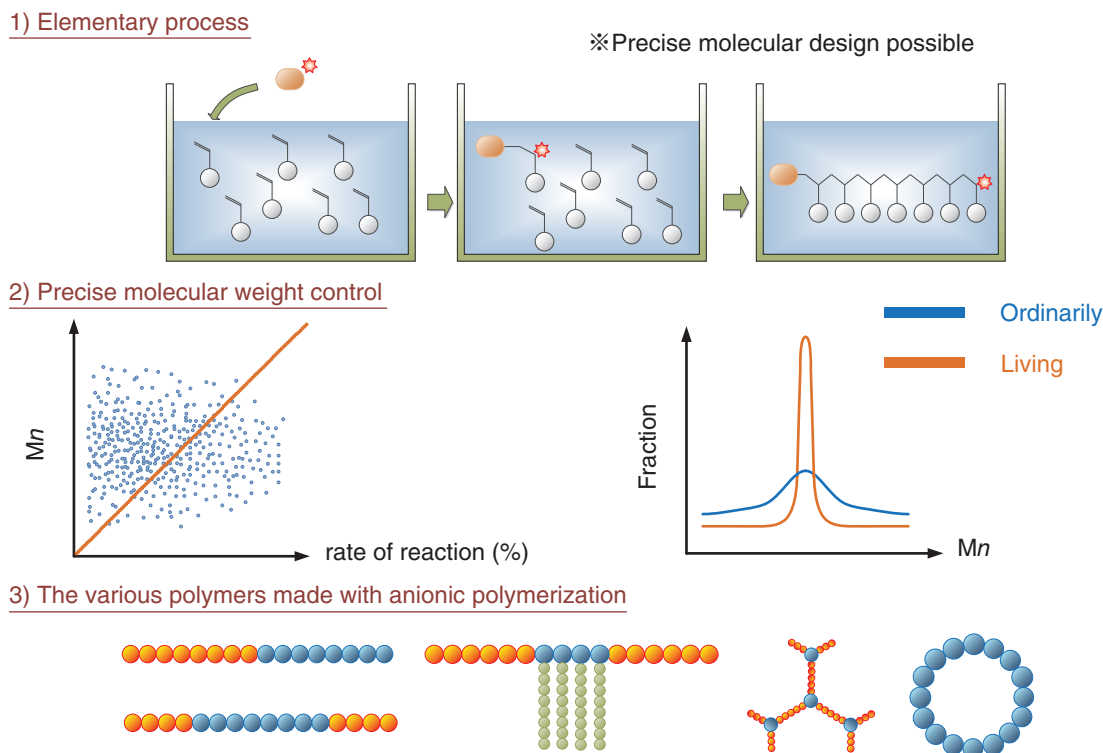


Figure 4 Living anionic polymerization

量産用重合装置

我々が開発した量産用リビングアニオン重合装置のコンセプトはBCPの分子量および組成比を精密に制御するため、自動オペレーション、オールステンレス、反応系制御(温度・圧力・流量)、高真空乾燥、ゼロリークである(Figure 5)。不純物の混入により従来スケールアップの困難であったリビングアニオン重合を約30 L反応釜のスケールで実現した。この装置を用いて標準的なBCPであるポリスチレン-ポリメタクリル酸メチルの重合を行い、分子量31,000、組成比51:49、分子量分布1.10、ハーフピッチ11.0 nmのL&S用ラメラ構造のDSA材料を製造することができた。その他仕様の違いやハーフピッチ10 nm以下実現に必要な高解像材料(high- γ 材料)の製造も行うことができる。

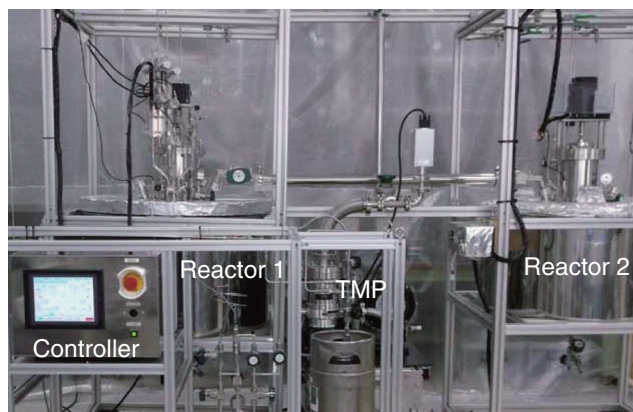


Figure 5 Living anionic polymerization equipment for mass production

今後の課題

量産用装置の開発には成功したが、この装置を用いて実際にDSA材料であるBCPを安定供給できるかは、今後、十分に評価していく必要がある。DSAプロセスが量産採用され、急激に材料需要が増加した際に、プロセスの最重要部品である材料を安定供給できるか否かは、今後の半導体産業にとっても非常に重要なことである。またプロセス断面から考えるとDSAの欠陥は大きな課題となっている。材料による欠陥もあれば、環境やパーティクルによる欠陥も多く存在し、DSA技術が量産採用されるためには、これらの課題が解決されなければならないだろう。

終わりに

DSAプロセスは微細化、コストの面で非常に有効であるにも関わらず、未だに量産化に至っていない。この大きな要因はDSAプロセスの欠陥にある。現状のフォトリソグラフィを用いた次世代の微細化技術であるマルチパターンングに比べるとDSAの欠陥はまだ多く存在する。欠陥の要因は様々であるが、我々は材料要因の欠陥の課題を解決し、一日でも早くDSAプロセスが量産採用され我々の材料が産業に貢献できるよう最善の努力をしていく。そのためにもBCPの重合技術をさらに向上させ、より良い材料を提供していく必要がある。掘場エステックとしてはDSA材料を一つの新規アプリケーションと考え、今後も半導体産業に如何に貢献できるかを考え新たな製品を創造していく。

参考文献

- [1] D. J. C. Herr, *J. Mater. Res.* 2011, **26**, 122.
- [2] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer*, 2003, **44**, 7779.
- [3] R. A. Segalman, *Mater. Sci. Eng. R*, 2005, **48**, 191.
- [4] G. E. Molau, "Block Copolymers", S. L. Agarwal, Ed; Plenum Publishing Corporation, New York, N.Y., 1970.
- [5] A. Norshay and J. E. McGrath, "Block Copolymers : Overview and Critical Survey", Academic Press Inc., New York, N.Y., 1977.
- [6] G. Riess, "Encycl. Polym. Sci. and Eng.", John Wiley & Son, Inc., New York, N.Y., 1986.
- [7] Y. Kawaguchi, T. Kosaka, T. Himi et al., *the 1st International Symposium on DSA*, October 2015.
- [8] T. Kosaka, Y. Kawaguchi, T. Himi et al., *SPIE Advanced Lithography 2016, Proc. of SPIE*, **9779**, 977916.



川口 幸男

Yukio KAWAGUCHI

株式会社 堀場エステック
開発本部 京都福知山テクノロジーセンター
Kyoto Fukuchiyama Technology Center
HORIBA STEC, Co., Ltd.