

学 位 論 文 の 要 旨

ブロックコーポリマーを用いた自己組織化法による 5 nm 径ドット形成と その応用に関する研究

氏 名 Miftakhul Huda 印

本論文は、高速、低消費電力、高集積構造を持つ電子デバイスのナノパターンを実現するため、微細パターン形成、加工技術について、ブロックコーポリマー（BCP）による自己組織化法を用いて研究した結果をまとめたものである。BCPによる自己組織化法は、分子オーダーまでのパターン形成が可能であり、従来法に比べ多くの利点を持ち、次世代のリソグラフィ法として、近年注目を集めている。本論文では、特に、BCPの一種であるPS-PDMSを用い、ナノパターン、特に、ナノドット形成の限界、およびそれを用いた微細パターン作成の可能性について研究した。本研究では、PS-PDMSのマイクロ相分離理論に従って、低分子量化を行い、低分子量化の限界、ドット径、ドットピッチの最小化について研究した。その結果、分子量は、5.9 kg/molまで低分子量化できること、平均ドット径、ピッチはそれぞれ5.5 nm、10 nmと小さいドット列を形成することができた。さらに、PDMSドットパターンを用いて多層膜レジスト法に適用するための材料やドライエッチング法を最適化して、カーボンドット、Siドット、磁性材のCoPtドットパターン形成の可能性を実証することができた。この研究成果は、10 nm以下の寸法を持ったパターン形成の可能性を実験検証したものであり、ナノデバイスや超高密度デバイスの研究開発のための基礎技術として評価することができる。以下に詳細を列挙する。

1. 微小自己組織化ナノドット列を形成するために、ブロックコーポリマーのマイクロ相分離の理論に従い、小さな分子量を持つブロックコーポリマーを選択した。本研究では、分子量 13,500-4,000 g/mol、11,700-2,900 g/mol、7,000-1,500 g/mol、5,600-1,300 g/mol、4,700-1,200 g/molのPS-PDMSを用い、自己組織化ナノドット列の形成のため、実験条件を最適化し、PDMSナノドット形成を実証した。
2. 分子量4,700-1,200 g/mol(トータル分子量5,900 g/mol)のPS-PDMSブロックコーポリマーを用いた自己組織化法によって平均ピッチ10 nm、平均直径5.5 nmのナノドット

ト列が形成できた。自己組織化条件は PS-PDMS 溶液濃度 2 %、塗布量 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 、加熱温度 170 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 12 時間の最適条件を見出した。

3. PS-PDMS(4,700-1,200 g/mol)を用いて平均ピッチ 10 nm の自己組織化ナノドットの形成を実証した。これは 7.45 Tb/in.²の超高密度形成の可能性を示した。
4. PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドット形成実験において、PS-PDMS の膜厚、加熱時間、加熱温度、予熱時間、RIE エッチング時間は重要なパラメータであり、予熱時間を最適化することで自己組織化ナノドットの配列を改善できることが分かった。
5. 自己組織化ナノドットピッチの実験値は計算式で求めた値とほぼ一致したが、PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットの直径は理論式と一致していないことがわかった。PDMS ナノドットの直径の値は実験結果によると $D = 0.568(N\lambda)^{0.7919}$ に近いものである。
6. 自己組織化パターンをデバイス作成プロセスに適応するため、多層レジスト法を開発した。多層レジストとして、被エッチング材料上に多層膜、Si-C (7.5 nm-10 nm)を形成した。この多層膜が、最終的にはカーボンマスクとして自己組織化 PDMS ナノドットのパターン転写に有効であることを示した。
7. (マスク用 Si-C)多層レジスト法を用いて、分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化法により平均ピッチ 33 nm の自己組織化ナノドットを ICP 型 CF₄-RIE (90 秒)で Si 基板に、イオンミリング法(3 分)で CoPt 層にパターン転写することができた。
8. 多層レジスト法の Si-C (7.5 nm-10 nm) -Si 基板を用いて、分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS から形成される平均ピッチ 20 nm の自己組織化ナノドットを CF₄-RIE(26 秒)、O₂-RIE(30~40 秒)により C 層にパターン転写することができ、カーボンナノドット列を形成できた。
9. 平均ピッチ 20 nm のカーボンナノドット列をハードマスクとして、Si 基板にイオンミリング(3 分)や(SF₆+O₂)-RIE(エッチングパワー40 W、エッチング時間 10-20 秒)でパターン転写することができた。パターン転写した結果の Si ナノドットのサイズは約 10 nm であった。

5-nm-sized dot formation using self-assembly of block copolymer and its applications

氏 名 Miftakhul Huda 印

This dissertation described the experimental result and the application for nano-pattern fabrication using block copolymer (BCP) self-assembly technique in order to achieve nano-pattern of electronic device for ultra-fast, low-power and high-density. Block copolymer (BCP) self-assembly technique has attracted attention in recent years due to its promising capabilities to form nano-pattern in nanometer order and many advantages compared to conventional top-down nanolithography technique. Therefore, BCP self-assembly technique was proposed as one of the next generation of nanolithography techniques. In this dissertation, the possibility to form nano-pattern, in particular, the limitation of nanodot fabrication and its possibility to form ultra-small pattern using poly(styrene-b-dimethyl siloxane) (PS-PDMS) BCP was presented. This research studied the limitation of the lowest molecular weight for the smallest nanodot pitch by decreasing molecular weight of PS-PDMS based on the theory of PS-PDMS microphase separation. As a result, the smallest nanodot array with an average diameter of 5.5 nm and an average pitch of 10 nm has been successfully formed by lowering the molecular weight as small as 5.9 kg/mol. In addition, the possibilities to fabricate Si nanodot, carbon nanodot, and magnetic CoPt nanodot pattern using multi-resist pattern-transfer technique of PDMS nanodot pattern were demonstrated. In experiments, the dry-etching parameters and the used materials of multilayer-resist method were tuned. As results, the possibility to form a pattern with sub-10 nm was experimentally demonstrated, and this technique could be considered as the fundamental technology for the research to achieve nanoscale and ultrahigh density devices. The detail of the results was presented as following.

1. According to the theory of BCP phase separation, it is necessary to choose BCP with lower molecular weight in order to form smaller self-assembled nanodot array. In this research, PS-PDMSs with molecular weights of 13,500-4,000 g/mol, 11,700-2,900 g/mol, 7,000-1,500 g/mol, 5,600-1,300 g/mol, and 4,700-1,200 g/mol were adopted.
2. We successfully formed PDMS nanodot array with an average pitch of 10 nm and an average diameter of 5.5 nm using PS-PDMS with a molecular weight of 4,700-1,200 g/mol (total molecular weight of 5,900 g/mol). In experiments, we

optimized the PS-PDMS concentration of 2%, the PS-PDMS dropped volume of 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, the annealing temperature of 170° C, and the annealing time of 12 hours.

3. The fabrication of self-assembled nanodot array with an average pitch of 10 nm using PS-PDMS with a molecular weight of 4,700-1,200 g/mol, which meant the possibility of fabricating ultrahigh density magnetic storage with 7.45 Tb/in.².
4. It was demonstrated that the thickness of PS-PDMS film, the annealing time, the annealing temperature, the pre-annealing time, and the reactive-ion etching (RIE) time are important experimental parameters of self-assembly technique using PS-PDMS, and the alignment of self-assembled nanodot array could be improved by optimizing the pre-annealing time.
5. The pitches of experimental nanodot arrays are consistent with the theoretical pitches. However, the diameter of experimental nanodot is not consistent with the theoretical diameter. The diameter of experimental nanodot arrays follows the equation of $D = 0.568(N\lambda)^{0.7919}$.
6. It was demonstrated that a multilayer-resist of Si-C (7.5 nm-10 nm) layers on a Si substrate could be effectively used as a mask for pattern-transferring PDMS self-assembled nanodot array.
7. We successfully pattern-transferred self-assembled nanodot array with an average pitch of 33 nm formed using PS-PDMS with a molecular weight of 30,000-7,500 g/mol onto a Si substrate by using ICP-type CF₄-RIE (for 90 s), onto a CoPt film by using ion milling (for 3 min.).
8. We successfully pattern-transferred self-assembled nanodot array with an average pitch of 20 nm formed using PS-PDMS with a molecular weight of 11,700-2,900 g/mol onto carbon film, and formed carbon nanodot array by using CF₄-RIE (for 26 s) and O₂-RIE (for 30~40 s). In this experiment, a multi-resist of Si-C (7.5 nm-10 nm) on Si substrate was used as a mask.
9. It was demonstrated that a carbon nanodot array with an average pitch size of 20 nm could be utilized as a mask for pattern-transferring onto a Si substrate using ion milling (for 3 min.) or (SF₆+O₂)-RIE (etching power of 40 W, etching time of 10-20 s). As a result, a Si nanodot array with a diameter of 10 nm was obtained.