

平成 25 年度博士学位論文

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

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

群馬大学大学院工学研究科

工学専攻・先端生産システム工学領域

Miftakhul Huda

要旨

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、低分子化を行い、低分子化の限界、ドット径、ドットピッチの最小化について研究化した。その結果、分子量は、5.9 kg/mol まで低分子化できること、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. ブロックコーポリマーのマイクロ相分離の理論によると、より小さな自己組織化ナノドット列を形成するために小さな分子量を持つブロックコーポリマーを選択する必要がある。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 を用いたの自己組織化ナノドット列の形成の実験条件を最適化し、モノレイヤーの 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 のナノドット列が形成できた。実験では PS-PDMS 溶液を 2 %、

塗布量を 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 、加熱温度を 170 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間を 12 時間に最適化した。

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とで 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. 多層レジストとした多層膜の Si-C (7.5 nm-10 nm) -Si 基板は自己組織化 PDMS ナノドットのパターン転写においてマスクとする有効性を示した。
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 から形成される平均ピッチ 33 nm の自己組織化ナノドットを ICP タイプの CF_4 -RIE (90 秒)で Si 基板に、イオンミリング法(3 分)で CoPt にパターン転写ができた。
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 CF_4 -RIE(26 秒)、 O_2 -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(SF_6+O_2)-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。

自己組織化ナノドットをパターン転写することによって高コントラスト SEM 像が得られ、それによって、微小ドットの SEM 観察を容易に評価することができた。

Abstract

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. I 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, I 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 $D = 0.568(N\chi)^{0.7919}$.
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. I 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. I 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 CF_4 -RIE (for 26 s) and O_2 -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 (SF_6+O_2) -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.

簡潔な内容

第 1 章 研究背景

第 2 章 ブロックコーポリマー自己組織化の原理

第 3 章 ブロックコーポリマーによる自己組織化ナノドットの計算式

第 4 章 実験方法

第 5 章 自己組織化ナノドットの形成

第 6 章 パターン転写

Si 基板へのパターン転写

自己組織化ナノドットのパターン転写によって磁気特性を持つナノドット列の形成

第 7 章 まとめ

関連論文のリスト

謝辞

目次

要旨	ii
Abstract	v
簡潔な内容	viii
目次	ix
第 1 章 背景.....	1
1-1 研究背景.....	1
1-1-1 磁気ディスクにおけるブロックコーポリマーによる自己組織化法の必要性.....	4
1-1-2 第 3 世代の量子型太陽電池作製におけるブロックコーポリマー自己組織化ナノドット形成方法の応用	8
1-2 研究課題.....	10
1-3 研究目的.....	11
参考文献.....	11
第 2 章 原理	16
2-1 ブロックコーポリマーによる自己組織化の原理.....	16
2-2 PS-PDMS を選択した理由.....	22
2-3 PS-PDMS を用いた自己組織化の現象の詳細.....	24
2-4 プラズマエッチング	26
2-4-1 RIE 法エッチングの原理	26
2-4-2 RIE の等方性エッチングと異方性エッチング.....	27
参考文献.....	29
第 3 章 ブロックコーポリマーによる自己組織化ナノドットのピッチと直径の計算式	31

3-1 ナノドットのサイズの計算式の理論.....	31
3-1-1 ブロックコーポリマーの構成.....	31
3-1-2 両方のミセルの相互作用.....	37
3-1-3 球状ミセルによって形成した規則構造.....	41
3-2 計算式に基づいた自己組織化ナノドットのサイズ予測.....	45
参考文献.....	48
第4章 実験方法.....	50
4-1 ブロックコーポリマーによる自己組織化ナノドット形成の実験方法.....	50
4-1-1 使用した材料.....	51
4-1-2 溶液の作製.....	52
4-1-3 スピンコート.....	53
4-1-4 加熱.....	56
4-1-5 RIE プラズマエッチング.....	57
4-1-6 観察・測定.....	60
4-1-6-1 SEM による観察.....	60
4-1-6-2 EDS 装置による観測.....	61
4-2 薄膜の膜厚観察.....	61
4-2-1 PS-PDMS 薄膜の膜厚測定.....	62
4-2-2 エッチング速度の測定.....	63
4-2-3 スパッタレートの測定.....	63
4-3 スパッタ装置.....	63
4-4 Ion Milling 装置.....	64
4-5 SEM 像の解析.....	65
4-6 溶媒加熱実験.....	67
参考文献.....	69

第 5 章 自己組織化法によるナノドット形成	71
5-1 研究の目的	71
5-2 分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化法によるナノドット形成	71
5-3 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化法によるナノドット列の形成	76
5-4 分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化法によるナノドット列の形成	80
5-5 PDMS 表面層と CF ₄ -RIE エッチングの関係	88
5-6 分子量 5,600-1,300 g/mol と 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化ナノドット形成	92
5-6-1 Sub-10 nm 径自己組織化ナノドットの形成	92
5-6-2 実験結果	93
5-7 自己組織化ナノドットの形成における予熱時間の影響	97
5-8 PS-PDMS の自己組織化ナノドットの形成と実験結果の解析	101
5-9 まとめ	105
参考文献	106
第 6 章 パターン転写	108
6-1 研究背景	108
6-2 研究目的	110
6-3 パターン転写の方法	111
6-4 Si 基板へのパターン転写	115
6-5 分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いたパターン転写	115
6-5-1 PDMS ドットパターン直接転写	115
6-5-2 カーボンマスクの使用	118
6-5-2-1 カーボンナノドット列の形成	118

6-5-2-2 Si 基板へのパターン転写.....	122
6-6 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS のパターン転写	128
6-6-1 カーボンナノドット列の形成	128
6-6-2 カーボンナノドットを用いたシリコンナノドットの形成.....	131
(a) CF ₄ ガスを用いる ICP タイプの RIE(以下、CF ₄ -RIE という)によるパターン転写.....	132
(b) イオンミリングによるパターン転写.....	132
(c) SF ₆ と O ₂ の複合ガスを用いる ICP タイプの RIE(以下、(SF ₆ +O ₂)-RIE	135
(d) SF ₆ と O ₂ の複合ガスを用いる ICP タイプの RIE(以下、(SF ₆ +O ₂)-RIE と いう)によるパターン転写	144
(e) Electron Dispersive Spectroscopy (EDS)を用いたパターン転写した Si ナ ノドットの分析	153
6-7 自己組織化ナノドットを用いた CoPt 磁気ドット形成	155
6-7-1 実験目的.....	155
6-7-2 実験方法.....	155
6-7-3 実験結果.....	158
6-7-3-1 表面に Si 層のない基板を使用.....	158
6-7-3-2 Si-C-CoPt-Si 基板の使用.....	160
6-8 パターン転写のナノドットの解析	164
6-9 まとめ.....	166
参考文献.....	167
第 7 章 まとめ.....	169
7-1 まとめ.....	169
7-2 今後の課題	171
関連論文のリスト.....	172
参考論文のリスト.....	173

関係ある著書などのリスト	174
学術会議での発表リスト	175
謝辞	

第 1 章 背景

1-1 研究背景

ナノリソグラフィ技術による形成パターンの微細化が現在急速に進んでいる。これは、高速・低消費電力・高集積構造を持つ電子デバイスを実現するための研究開発に大きな利点を与えている。このため、多くの研究者や技術者は数十年前からこの分野の目標を達成するために多くの研究を行っている。特に、ナノドットのようなナノ構造を形成するための方法が開発されてきた。これらの方法は大きく 2 つのカテゴリーに分かれている。それらはトップダウン法とボトムアップ法である[1-4]。トップダウン法は大きな寸法のもを「切っ」たり「削っ」たりして、小さくしていく微細加工技術、つまり、マクロな材料を加工して、ミクロなデバイスを作る方法であり、代表的技術にリソグラフィがある。ボトムアップ法は個々の原子や分子から、ミクロな新材料や新デバイスを組み立てる微細組立技術、つまり、原子・分子を数十から数百の単位で構築し、より複雑なナノ構造を作り上げる技術である。

トップダウン法はより小さい寸法に材料を加工し、ナノ構造を形成するリソグラフィとして定義することができる[5-6]。トップダウン法には主にフォトリソグラフィ、電子線描画、およびイオンビーム描画がある。これらの方法を用いたナノ構造の形成の実験や成果が多く報告されている。

フォトリソグラフィ法において、光（典型的には紫外(UV : ultraviolet)光)はフォトマスクとレンズを通過し、フィルムやシリコン基板の表面にコーティングしたフォトレジスト(光によって溶解性などの物性が変化する材料)に設計したパターンを縮小あるいは等倍転写する[5,7-8]。そして、露光後、現像により微細パターンが形成される。その後、形成されたレジストパターンをマスクとするエッチングにより試料の上にナノパターンを形成する。これまで、フォトリソグラフィ法は電子デバイスを作製するために幅広く使用されてきた。しかし、フォトリソグラフィによって形成できるナノ構造の寸法は使用する光波長によって

制限されている。X線や極短波長紫外線を用いたリソグラフィ技術が改良されてきた。これにより分解能 20 nm 以下のナノパターンの形成が可能となった[9]。しかし、これらの改良は限界に達し、開発コストも高額となって来た。

他方、電子線描画法は従来のフォトリソグラフィ法を置き換える最も有効な技術の 1 つである[10-12]。電子線描画法は電子線レジストを用い、光の代わりに収束した電子線を照射し、任意のパターンを形成する方法である。描画後、現像して任意のナノパターンを形成する。保坂らはピッチ 15 nm 以下、密度 1 Tbit/in.²以上のナノドット列の形成を報告した。電子線描画を用いる方法には、レジストにおける電子線の放散関数や電子線の幅の限界があるため、理論によってピッチ 3-5 nm、密度 83 Tbit/in.²のナノドット列が形成可能な最小の微細パターンの限界である [13]。しかし、それを実現するためにレジストの性質、近接効果、電子線の焦点方法等の多くの問題を解決しなければならない。一般には、電子線描画法はフォトリソグラフィやインプリント用スタンプ原画を作製するために使用されている。しかし、電子線描画法は高コスト、高スループット、高エネルギーなどの問題があるため、広範囲の生産プロセスには適用されていないのが現状である。

イオンビーム描画法は電子線描画と類似した原理を持っている。イオンビーム描画法は電子線の代わりにイオンビームを使用し、描画する方法である[14]。イオンビーム描画法の一つとしてイオン投影リソグラフィ(IPL: ion projection lithography)がある[15]。イオン描画法やイオン転写法では、レジストを用いたリソグラフィ法とスパッタリング現象を用いた直接加工法がある。更に、イオンビーム描画法は任意の基板の上に作製することができる。イオンビーム描画法によって AlF₃/GaAs 多層膜基板の上に 8 nm のラインの形成実験が報告された。しかし、この方法は 100 nm の形成限界を突破し、ナノパターンを形成できたが、電子線描画より安定性、スループットなどの点で課題が多い。

ボトムアップ法では、試料表面付近で行われる原子または分子の自己組織化現象などを利用して、パターン形成を行うものである[16]。他の方法と比べると自己組織化プロセスは微細パターン形成において高スループット、低コストの点で大きな利点がある。自己組織化法の中でも、ブロックコーポリマーを用いた自己組織化法はナノデバイス用作製法として適用の可能性は高い。

半導体デバイス技術の発展は、10 nm 以下のパターン形成が必要となる領域に到達している。それに対して、トップダウン法では少なくともサイズの制限にきているため、他の方法への期待が高まっている。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、低コストかつ簡易なプロセスという利点を持つため、近年注目を集めている[17-18]。ブロックコーポリマーを用いる自己組織化法は、広範囲でナノ構造を形成できるため、これの期待が高まっている。近年、ブロックコーポリマーを用いた自己組織化法ではマスクやテンプレートとして用いた報告がある[19-20]。Aissou らはブロックコーポリマーの自己組織化パターンをマスクとして利用し、ピッチ 42 nm、高さ約 50 nm シリコンナノピラー列を形成することに成功した[21]。これによって、ナノデバイスを形成する手法として使用出来る可能性を示した。

また、Bita らはブロックコーポリマーによる自己組織化法を用いて 2 次元で周期的な配列を持つ自己組織化ナノドットの配置を制御するためにガイドパターンを利用したナノドット整列技術を発表した。実験では、電子線描画法で形成したナノガイドポストで自己組織化ナノドットの配置かつ配列を制御することによって広い範囲周期的な配列を持つピッチ 40 nm、径 20 nm の自己組織化ナノドットを得ることができた[22]。本研究室では、保坂らが電子線描画法で形成したナノガイドポストとガイドラインの混合ガイドにより、自己組織化ナノドットの配置かつ配列を制御することができた[23]。最近では、自己組織化ナノ構造の配置かつ配列を制御するための手法として特別に設計したテンプレートや化学的な表面処理、自己組織化の媒体の改良などが研究開発されている[24-34]。

ブロックコーポリマーによる自己組織化法はナノ構造形成やその配置・配列の制御、パターン転写の可能性から注目され、従来のフォトリソグラフィ法を置き換える新しい手法としても注目されている。

本研究では将来的に以下の二つのデバイスに応用できると考えられ、ブロックコーポリマーによる自己組織化法を用いたナノドット列の形成及びパターン転写の研究を行った。ブロックコーポリマーによる自己組織化法を用いた微細なナノドット列形成とこれを用いた転写法を開発して、超高密度磁気記録ディスク用のパターンドメディア作製に応用する研究を行った。この方法は他の研

究にも展開できると考え、その一つとしてナノドット太陽電池も一つの応用例である。

1-1-1 磁気ディスクにおけるブロックコーポリマーによる自己組織化法の必要性

高度情報化社会の発展により、ストレージメディアの大容量化による記録密度の高密度化が進んでいる。図 1.1 に磁気ディスク技術の記録密度の進歩を示す。図 1.1 に示したように、磁気ディスクの容量と密度は増加の一途をたどっている。現在、磁気ディスクでは、面内記録から垂直記録方式に切り替わり、記録密度は 750 Gbit/in^2 に達し、年率約 60 % もの勢いで記録密度が上昇している。このまま高密度化が進めば近い将来には記録密度 1 Tbit/in^2 以上の磁気ディスクが実現できると考えられる[35-37]。

磁気ディスクを構成する要素技術には、磁気メディア技術、記録ヘッド技術、再生ヘッド技術、信号処理技術、位置決め技術などがある。これらの要素技術は互いに影響し合ってバランス良く技術を開発することで、製品が実現される。現行の垂直磁気記録方式において記録密度の上限を最も決める技術は磁気メディア技術と記録ヘッド技術である。この 2 つの要素技術による記録密度向上の限

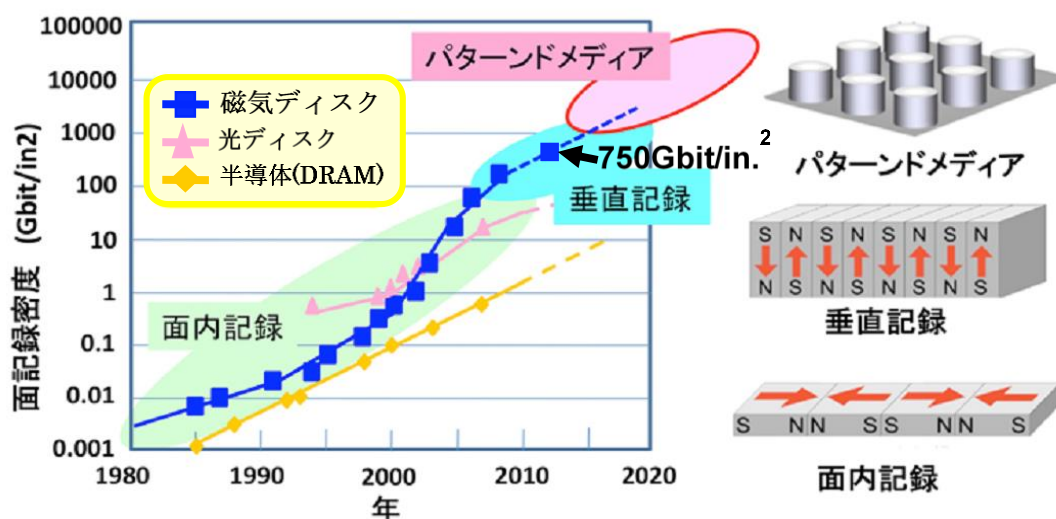
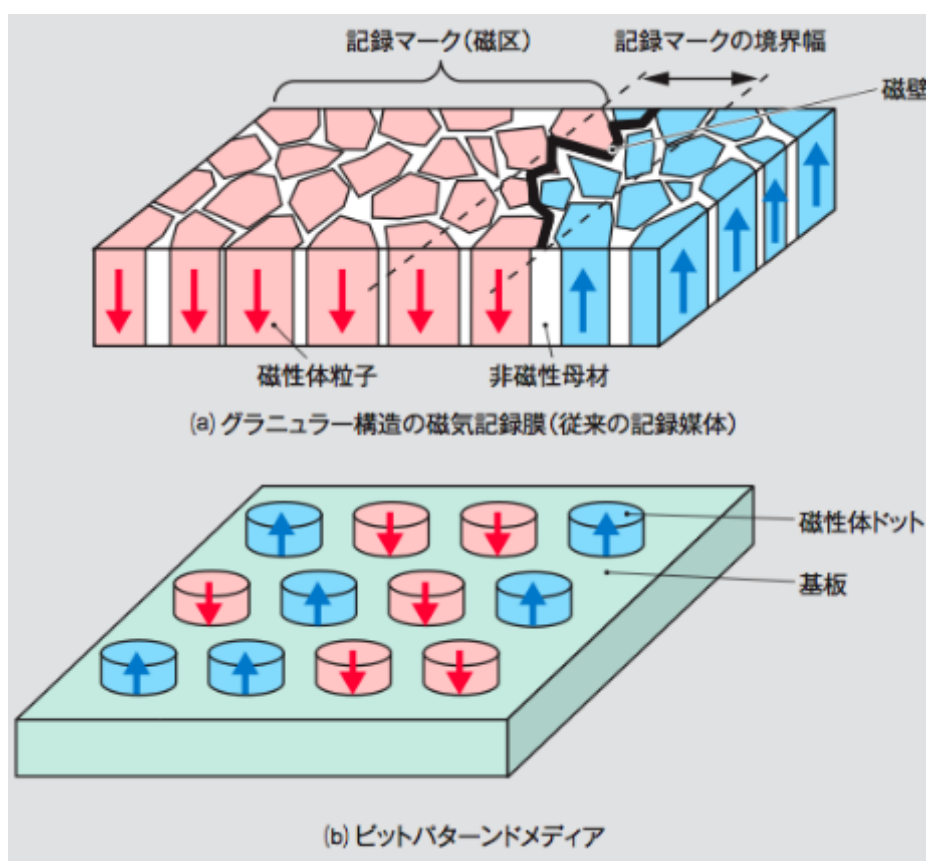


図1.1 磁気ディスク技術の記録密度の進歩

界は[トリレンマの壁]とよばれている。2つの重要な特性とは「磁気記録の容易さ(Write-ability)」、「熱安定性(Thermal Stability)」である[38-40]。

そこでこれらの要素技術の研究開発が、継続して進められている。要素技術の方向は大きく分けると2つある、磁気メディアを変更するか、記録ヘッドを変更するか、である。磁気メディア技術において、従来の連続磁性媒体での垂直記録方式では熱揺らぎ限界により1.6 Gbit/mm² (1 Tbit/in.²)が限界とされている。そこでさらなる高密度な記録方式として次世代のストレージメディアであるビットパターンドメディア(BPM: bit patterned media)が有望視されている[40-43]。

ビットパターンドメディアとは、磁性粒子あるいは粒子の固まりが人工的に孤立して規則正しく並べられた記録媒体のことである。現在の磁気ディスクで



主流である垂直記録方式では、ガラスや金属の上に磁性粒子の膜が形成されており、一定数の磁性粒子がまとまって記録単位(1 ビット)を形成している。

しかし、ビットパターンドメディアでは連続媒体ではなく、独立した磁気ドットであるので、安定した磁区を形成できることから、熱揺らぎの問題が解消される。これにより、記録密度 1 Tbit/in²以上の記録媒体の大容量化が可能であると考えられている。図 1.2 にそれぞれの記録モデルを示す。

ビットパターンドメディアの形成方法としては、これまでに表 1.1 に示したような方法が主に提案されている。集束イオンビーム(FIB: focused ion beam)法[44]、ブロックコーポリマーの自己組織化法[45-46]及び電子線リソグラフィ法[46-48]とエッチングを組み合わせたものである。これらはいずれも研究段階で、大面積に整然と並ぶ磁性ドットを安定に形成するまでには至っていない。

リソグラフィ技術	長所	短所	現状の記録密度	参考文献
FIB	磁性材料の加工可能	分解能低	62.5 Gbit/in ²	J. Lohau, A. Moser, C.T. Rettner, M. E. Best, and B.D. Terris, <i>IEEE Mag.</i> 37 , 1652 (2001).
自己組織化	大面積に形成可	配列制御困難	1 Tbit/in ²	稗田 泰之、 <i>東芝レビュー</i> 63 (7), 56 (2008).
電子線描画	配列制御	露光時間長	4.5 Tbit/in. ² (マスク)	X. Yang et al., <i>J. Vac. Sci. Technol. B</i> 25 , 2202 (2007).

稗田らは 2008 年にブロックコーポリマーの自己組織化を用いて記録密度約 1 Tbit/In² ビットパターンドメディアを形成した。この方法は、電子線リソグラフィ

イで作ったブロックの中にランダムにポリマーを並べるものである。しかし、並びはランダムであり、ポリマーの並びをコントロールできていない。このため、整列したドット列を形成するのが困難であり、配列制御が課題である。

しかし、2008年、Bitaらはブロックコーポリマーによる自己組織化法によりナノドット列を制御できることを報告した[23]。BitaらはPS-PDMS(Poly(styrene-*b*-dimethyl siloxane))というブロックコーポリマーを使ってピッチ40nm、直径20nmの自己組織化ナノドットを形成した。図1.3(a)にポスト制御前の自己組織化ナノドットを示している。図の点線は整列したドットのドメイン境界を示している。自己組織化ナノドットは狭い範囲にしか整列できないことがわかる。それを広い範囲に整列するためには電子線描画によりガイドポスト列を作製し、自己組織化ドット列が二次元的に整列・制御できることを示した。図1.3(b)はその結果である。このことにより、正確にガイドを制御することにより大面積にビットパターンドメディア作製が可能となり、キー技術となると期待されている。

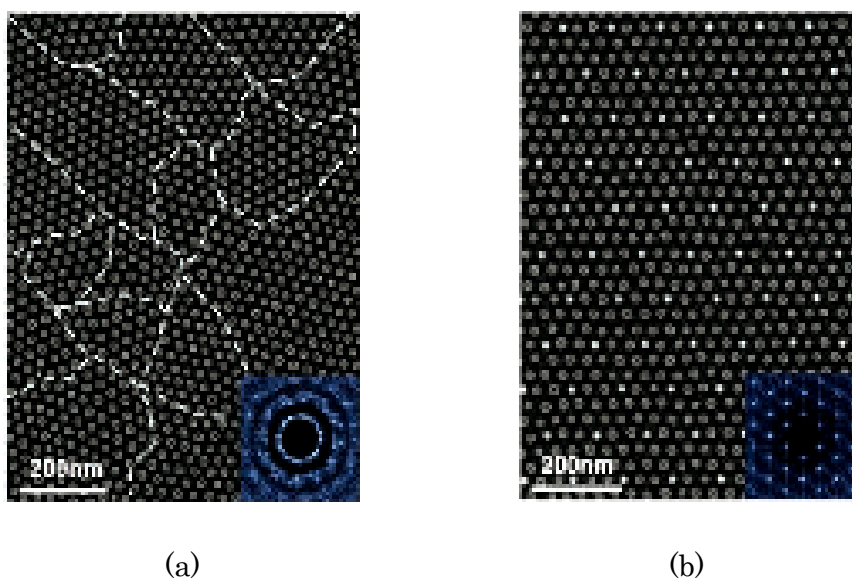


図 1-3 *Science* の報告による PS-PDMS から形成される平均ピッチ 40 nm、径 20 nm の自己組織化ナノドット列。(a)不規則的な自己組織化ナノドット列 (b)ガイドパターンにより配列化された自己組織化ナノドット列

さらに、超高密度のビットパターンドメディアを得るためには、より小さな平均ピッチを持つ自己組織化ナノドット形成技術が必要となる。Parkらは配列化された直径3 nmのナノシリンダの形成に成功したと報告している[46]。このサイズは10 Tbit/in²の超高密度記録密度に相当するが、利用したブロックコーポリマーのPS-PEOの選択率が非常に低く、これをマスクやテンプレートに利用するには難しい。しかしながら、これによってブロックコーポリマーを用いた自己組織化ナノドットの形成法は現在の密度を越えるビットパターンドメディア形成方法として期待がさらに高まっている。

1-1-2 第3世代の量子型太陽電池作製におけるブロックコーポリマー自己組織化ナノドット形成方法の応用

日本の太陽光発電に関するロードマップ PV2030+によれば、2030年までに太陽光発電による発電コストを7円/kWhにし、2050年までに変換効率を40%以上に達成することが目標とされている(図1.4)。さらに、2011年の大震災により、再生可能エネルギーである太陽光発電の期待が高まっている。

近年、変換効率60%以上の太陽電池が実現できる可能性がある第三世代太陽電池として、量子ドット太陽電池が注目を集めている[49]。量子ドット型太陽電池は、化合物にナノメートルサイズの極微細な半導体粒子(量子ドット)を作り込み、量子効果と呼ばれる現象を利用して発電する太陽電池である(図1.5)。

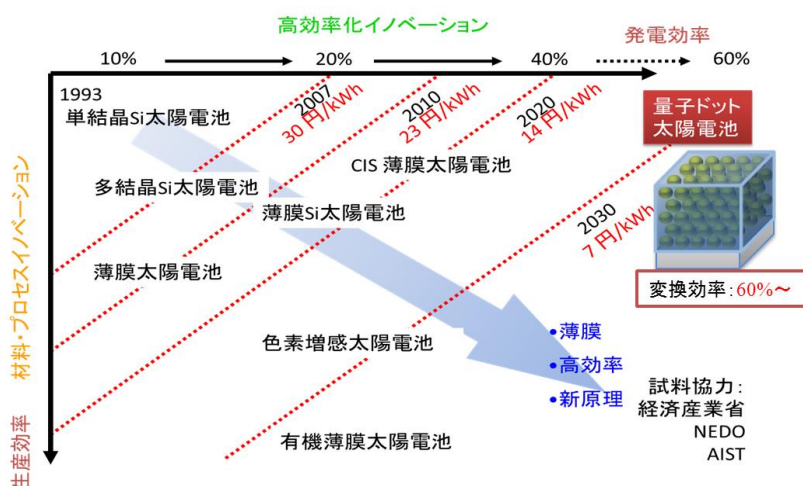


図 1.4 太陽電池開発ロードマップ

これまで、岡田らは分子線エピタキシー法(MBE)を用いて 3次元量子ドット太陽電池の研究開発を行なっている(図 1.6)[50]。岡田らはインジウム・ガリウム等を含む膜の中に直径数十ナノメートルのインジウム・ヒ素の粒子を形成し、この膜をいくつも重ねた構造の太陽電池を試作している。現在、50-100層の量子ドットを積層させることに成功しているものの、発電効率がまだ 10%前後にしか達していない。

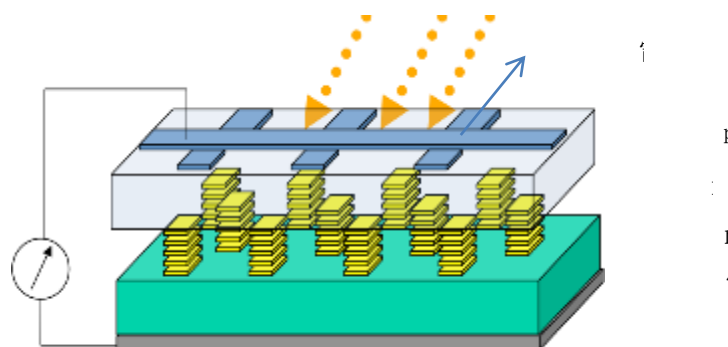


図 1.5 3次元量子ドット太陽電池

岡田らが試作した第 3 世代の量子ドット太陽電池の低発電効率の原因としては、量子ドットの密度が低い(図 1.6(a))、不均一な量子ドットのサイズ(図 1.6(b))、量子ドットが多層表面に垂直配列されないこと(図 1.6(c))、ドットのサイズ、キャリアをドリフトさせる太陽電池の構造などがあると考えている。

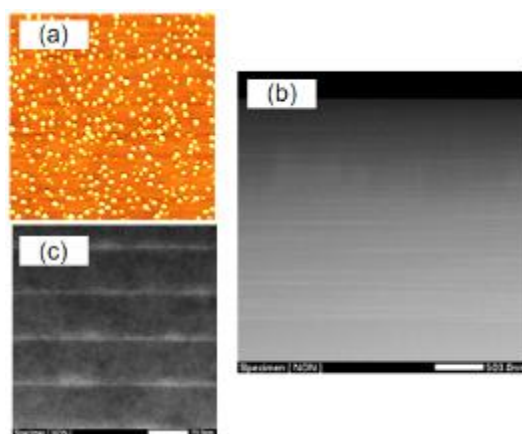


図 1.6 岡田らが試作した(a)AFMにより表面の量子ドット、(b-c) TEMによる断面像の太陽電池

3次元量子ドット配列に関して ブロックコーポリマーによる自己組織化法を用い、多層トンネル接合型 p-i-n 素子上にナノドット列を成長させて、ドライエ

ッチングを行う方法を用いることにより、岡田らが利用した MBE 方法に比べて多層平面に垂直方向に周期的にドットを簡易に確実に配列することが可能となる。この点が本提案の特色と独創的な点である。

PS-PDMS ブロックコーポリマーは大きなフローリ・ハッギンスの相互作用パラメータを用いるため、ブロックコーポリマーの自己組織化の理論により PS-PDMS を用いると 10 nm 以下のドット径を形成することが可能となる。量子ドットの効果を高めるためには数 nm のナノドットを形成することが必要となる。PS-PDMS の分子量を調整することによって数 nm のナノドット列を形成することができる。PS-PDMS はドライエッチングに対して選択比が高いため、パターン転写のプロセスの時に有利になる。また、ブロックコーポリマーによる自己組織化法を用いて広い面積にナノドットを形成することが可能となる。

本研究は PS-PDMS を採用することにより自己組織化ナノドットの形成やパターン転写の方法の研究を行い、将来的に第 3 世代の 3 次元量子型太陽電池の作製に応用する。

1-2 研究課題

以上のように、本研究にあたって次のような課題がある。

1. フォトリソグラフィ法や電子線描画法では 10 nm 程度のパターンサイズが限界であり、これを超えるパターンサイズ形成法の代替法はまだ明らかになっていない。理論上では、ブロックコーポリマーの自己組織化法はブロックコーポリマーの分子量を小さくすることによって 10 nm 以下の微細パターンを形成できると予測されているが、実験によってまだ証明されていない。
2. 現状では、小さな分子量を持つブロックコーポリマーを用いた自己組織化法によって、どこまで小さなパターンが形成できるか明らかになっていない。
3. ブロックコーポリマーを用いた自己組織化法によって形成するナノパターンはそのまま磁気記録メディア及び量子デバイスなどのようなナノ電子デバイスとして使用できない。これらのデバイスに適応できるプロセス技術を見出す必要がある。

1-3 研究目的

本研究では、上記の課題を解決することを目的に、次のようなことを行った。

1. 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 を用いる自己組織化法によってピッチ 10 nm 以下、直径 5nm の自己組織化ナノドットを形成することができるか研究する。
2. 上記の PS-PDMS を用いて配置・配列が良い最小の自己組織化ナノドットを形成するための実験方法や実験条件の最適化を図る。
3. 自己組織化法で形成したナノドット列のマスクパターンへの応用を目指して多層レジスト法を提案し、ナノドット転写へ有効な手法であるかを実証する。
4. 自己組織化法及び多層レジスト法を用いて、ビットパターンドメディアや Si ナノドット形成への応用の可能かどうかを実証する。

参考文献

- [1] B.K. Teo and X.H. Sun, *Journal of Cluster Science* **17**, 529 (2006).
- [2] B. Yu and M. Meyyappan, *Solid-State Electronics* **50**, 536 (2006).
- [3] A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, *Advances in Colloid and Interface Science* **170**, 2 (2012).
- [4] R.G. Hobbs, N. Petkov, and J.D. Holmes, *Chem. Mater.* **24**, 1975 (2012).
- [5] B.D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C.G. Willson, and G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105**, 1171 (2005).

- [6] D. Maily, *Eur. Phys. J. (Special Topics)* **172**, 333 (2009).
- [7] P. Rai Chowdhury, Ed., *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*, (SPIE Press, Bellingham, WA, 1997), Vol. 1: Microlithography.
- [8] H. Shingi, S. Masato, T. Eiichi, and M. Hideki, *J. Vac. Sci. & Tech. B* **21**, 2937 (2003).
- [9] B. Wu, A. Kumar, *Extreme Ultraviolet Lithography*, (McGraw-Hill Professional, 1 ed., 2009) ISBN-13: 978-0071549189.
- [10] S.P. Li, D. Peyrade, M. Natali, A. Lebib, Y. Chen, U. Ebels, L.D. Buda, and K. Ounadjela, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1102 (2001).
- [11] S. Hosaka, H. Sano, K. Itoh, and H. Sone, *Microelectronic Engineering* **83**, 792 (2006).
- [12] Z. Mohamad, M. Shirai, H. Sone, S. Hosaka, and M. Kodera, *Nanotechnology*, **19**, 025301 (2008).
- [13] B. Cord, J. Yang, H. Duan, D.C. Joy, J. Klingfus, K.K. Berggren, *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 2616 (2009).
- [14] R.M. Langford, P.M. Nellen, J. Gierak, and Y. Fu, *MRS Bulletin* **32**, 417 (2007).
- [15] A.A. Tseng, *Small* **1**, 594 (2005).
- [16] K. Ariga, J.P. Hill, M.V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, and S. Acharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014109 (2008).
- [17] A. Sherman, *Chemical vapor deposition for microelectronics: Principles, technology, and applications*, (Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1987).
- [18] L.C. Palmer and S.I. Stupp, *Acc. Chem. Res.* **41**, 1674 (2008).

- [19] D.E. Przybyla and J. Chmielewski, *Biochemistry* **49**, 4411 (2010).
- [20] R.A. Segalman, *Materials Science and Engineering R* **48**, 191 (2005).
- [21] S.B. Darling, *Progress in Polymer Science* **32**, 1152 (2007).
- [22] K. Aissou, M. Kogelschatz, T. Baron, and P. Gentile, *Surface Science* **601**, 2611 (2007).
- [23] I. Bitá, K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, and K. K. Berggren, *Science* **321**, 939 (2008).
- [24] S. Hosaka, T. Akahane, M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kitsutsu, *Microelectron. Eng.* **88** 2571 (2011).
- [25] R.A. Segalman, H. Yokoyama, E.J. Kramer, *Adv. Mater.* **13**, 1152 (2001).
- [26] J.Y. Cheng, C.A. Ross, E.L. Thomas, H.I. Smith, G.J. Vancso, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3657 (2002).
- [27] J.Y. Cheng, A.M. Mayes, C.A. Ross, *Nat. Mater.* **3**, 823 (2004).
- [28] L. Rockford et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2602 (1999).
- [29] S.O. Kim et al., *Nature* **424**, 411 (2003).
- [30] E. W. Edwards, M. F. Montague, H. H. Solak, C. J. Hawker, P. F. Nealey, *Adv. Mater.* **16**, 1315 (2004).
- [31] M.P. Stoykovich et al., *Science* **308**, 1442 (2005).
- [32] T.L. Morkved, M. Lu, A.M. Urbas, E.E. Ehrichs, H.M. Jaeger, P. Mansky, *Science* **273**, 931 (1996).
- [33] P. Mansky, J. DeRouchey, T.P. Russell, J. Mays, M. Pitsikalis, T. Morkved, *Macromolecules* **31**, 4399 (1998).
- [34] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G.A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, *Science* **290**, 2126 (2000).

- [35] T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C.M. Stafford, E. Huang, M. Bal, *Adv Mater* **12**, 1138 (2000).
- [36] Z. Mohamad, M. Shirai, H. Sone, S. Hosaka, and M. Kodera, *Nanotechnology* **19**, 025301 (2008).
- [37] A. Kikitsu, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 526 (2009).
- [38] R. Wood, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 555 (2009).
- [39] S.N. Piramanayagam and K. Srinivasan, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 485 (2009).
- [40] G.W. Qin, Y.P. Ren, N. Xiao, B. Yang, L. Zuo, and K. Oikawa, *Int. Mater. Rev.* **54**, 157 (2009).
- [41] Zheng, Hao, *Investigation of bit patterned media, thermal flying height control sliders and heat assisted magnetic recording in hard disk drives*, UC San Diego: b7229919 (2011), Retrieved from: <http://escholarship.org/uc/item/3nd3d29b>
- [42] W. Chang and J. R. Cruz, *IEEE Trans. Magn.* **46**, 3899 (2010),
- [43] S. J. Greaves, H. Muraoka, and Y. Kanai, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 314 (2012).
- [44] F. Akagi, M. Mukoh, M. Mochizuki, J. Ushiyama, T. Matsumoto, and H. Miyamoto, *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 309 (2012).
- [45] J. Lohau, A. Moser, C.T. Rettner, M.E. Best, and B.D. Terris, *IEEE Mag.* **37**, 1652 (2001).
- [46] S. Park, et al., *Science* **323**, 1030 (2009).
- [47] 櫻井正敏, 木村香里, 稗田泰之: *東芝レビュー* **57**, 52 (2002).
- [48] X. Yang et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 2202 (2007).
- [49] A. J. Nozik: *Physica E* **14**, 114 (2002).

- [50] R. Oshima, Y. Okada A. Takata, S. Yagi, K. Akahane, R. Tamaki, K. Miyano, *Phys. Status Solidi C* **8**, 619 (2011).

第2章 原理

2-1 ブロックコーポリマーによる自己組織化の原理

高分子には単一のモノマーから成るホモポリマーと、2種類以上のモノマーから成るコーポリマー(共重合体)がある。ブロックコーポリマー(ブロック共重合体)とは、2種類以上の異なるポリマー鎖を結合した複合ポリマーである。異なるポリマー分子鎖は各々、固有の物理的性質と化学的性質を持つので、ブロックコーポリマーは特異な特性を持つ。図2.1に典型的なブロックコーポリマーを示す[1]。図に示すように、ブロックコーポリマーの分子構造は非常に多い、コーポリマーを構成する分子種によって二元(AとB成分)、三元(A, B, C成分)ブロックコーポリマーがあり、重合方法によりランダム(A, B成分の結合に規則性がない)、グラフト(A成分が主鎖, B成分が側鎖)、交互(A, B成分が交互に結合する)、ブロック(A成分の連鎖にB成分の連鎖が続く)コーポリマーに区別される[2]。今まで、大部分の理論研究及び実験研究はAB、ABA系のブロックコーポリマーを使用していた。これは、ABとABA系のブロックコーポリマーの分子構造が最も単

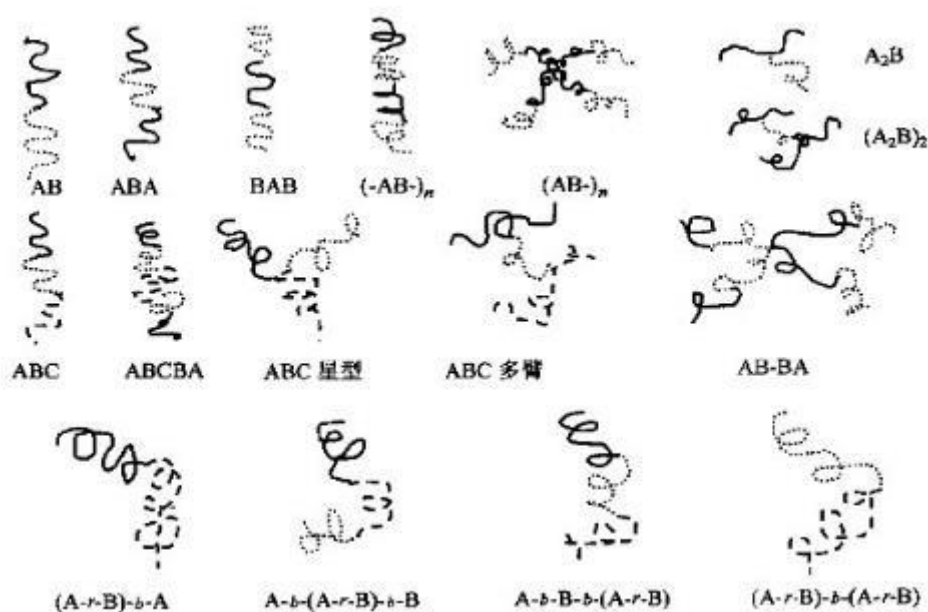


図 2.1 ブロック共重合体の様々な分子構造

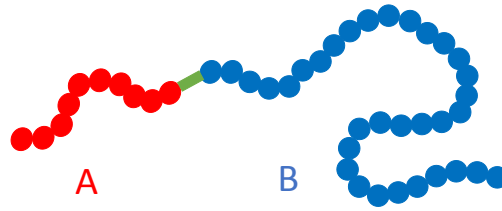


図 2.2 ブロックコーポリマーの構造

純で、合成が最も容易であるからである。本研究では二次元(AとB成分)ブロック共重合体(ブロックコーポリマー)を使用している(図2.2)。

高分子同士を混合する場合、分子量が大きいためエンタロピー効果が期待できず相溶するためには発熱的相互作用が必要となる。従って、マイクロ相分離可能な共重合体の成分としては、ほとんどの高分子のモノマーを用いることが可能になる。

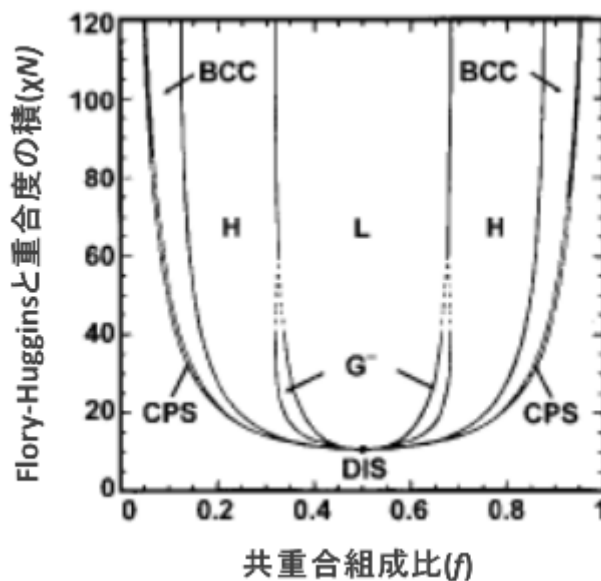


図 2.3 AB 二元ブロック共重合体 (A, B は共重合の成分を示す) の密度汎関数理論で得られた相図

図2.3 に成分のセグメント長ならびに体積が等しいAB二元ブロック共重合体(A, Bは共重合の成分を示す)の密度汎関数理論で得られた相図を示す[3-4]。

横軸は共重合組成比を示し、縦軸はFlory-Huggins相互作用パラメータ(χ)と高分子全体の重合度(N)の積で温度の逆数に対応する。引力相互作用が働く場合は $\chi < 0$ 、斥力相互作用の場合は $\chi > 0$ である。すなわち、図2.3は上限臨界溶解温度(Upper Critical Solution Temperature, UCST)型の相図に対応し、高温では熱運動が斥力相互作用に勝り、高分子ブレンド系では(AとB成分)両成分が混合することになる。一方、共重合体では共重合成分間の共有結合によって混合に制限が働き無秩序なマイクロ相分離が生じることになる。マイクロ相分離の条件は $\chi > 0$ なので、無秩序相ではA成分とB成分はマイクロ相分離しているが相分離界面の濃度分布が広いため、内部自由度が大きく規則構造に至らない。すなわち、AB二元ブロック共重合体で各成分の連鎖が各相に凝集する偏析条件が規則構造の生成を決めることになる。規則構造形成には弱い偏析境界(weak segregation limit : WSL)が存在する[5]。構造対称性が良い二元ブロック共重合体では無秩序相とラメラ相との転移は $\chi N = 10.495$ で起こることが平均場近似による解析から得られており、WSLはこれに近い条件であると考えられている[6]。一般に用いられる非対称な二元ブロック共重合体の実験では、この転移は限定された組成範囲で起こることが確認されている。

多彩な規則構造を研究するには、図2.3から予想できるように χN が15 ~ 40の試料が都合良い。この条件では、弱い偏析で相分離界面での組成分布はブロードで厚い界面となる。界面での自由度が大きくなるため、異なる曲率の規則構造が形成される。斥力相互作用が比較的小さく分子量効果を検討できる点が理由となっているのは、多くのブロック共重合体の研究がスチレン-ブタジエン系、スチレン-イソプレン系で行なわれている。この様なブロック共重合体では相分離界面での組成分布が広がるため、種々の曲率を持つ界面の共存が可能になる。ブロック組成をうまく制御することで、例えばラメラ相-球体相-シリンダ相-無秩序相の転移を観察することも可能になる。これらの秩序-秩序転移(order-order transition, OOT)あるいは秩序-無秩序転移(order-disorder transition, ODT)は比較的ゆっくり進行するため(数~数十時間)、通常の示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry (DSC))での測定は困難である。

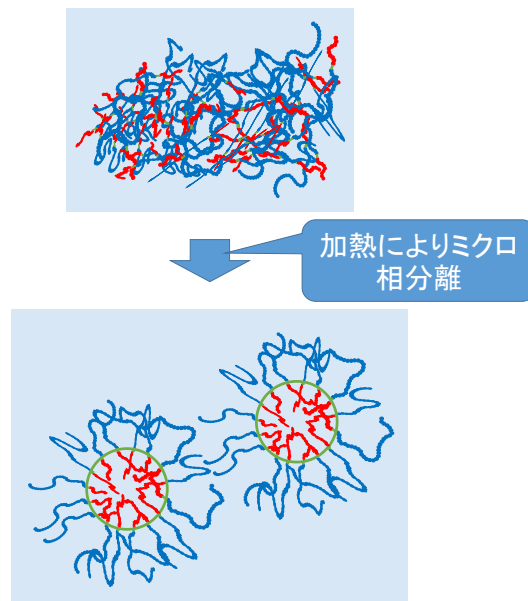


図 2.4 ブロックコーポリマーによるマイクロ相分離のプロセス

相分離によって形成される規則構造を観察するには、分子運動がある程度自由に起こるODT温度付近で構造形成させる必要がある。マイクロ相分離過程は、核形成ー成長とスピノーダルの二つの相分離ダイナミクスによって生じる。どちらのダイナミクスであっても相分離はランダムに発生するため、最終的に規則構造はドメインを形成し、単結晶的な広範囲の規則構造を得ることは困難になり、通常は多結晶的な規則構造となる。そのため、マイクロ相分離によって形成される規則構造を広範囲に均一に揃えることは簡単ではない。さらに、ブロックコーポリマーの分子運動に影響を及ぼすガラス転移温度(T_g)や融解温度(T_m)、あるいは熱分解温度とODTとの関係によっては大きなドメインの規則構造を得ることは難しくなる場合も多い。例えば、 T_g の高い成分を含む共重合体ではODT温度と T_g が近くなり構造を形成する温度領域と組成範囲が制限されることになる。 T_m の高い成分を含む場合には、ODT温度と熱分解温度が近くなるので構造形成過程での熱的安定性が問題になる。したがって、共重合成分には T_m も T_g も低い成分同士の組み合わせが規則構造を形成するために必要となる。

図2.4はマイクロ相分離現象を促進する温度で加熱したブロックコーポリマーによる自己組織化のプロセスを示す。無秩序状態になっているブロックコーポリマーは加熱によりマイクロ相分離現象が起き、図2.4に示したようにブロックコ

一ポリマーを構成するAとBのブロックの比率によって様々な構造を形成する。図2.4の核であるドットは周りの高分子で覆われているため、レジストのプロセスの潜像となっている。この潜像からドット形状を引き出すためには、レジストプロセスでの現像処理が必要となる。これを行うためには、ドライエッチングやウェットエッチングを行う。これによりナノスケールのパターンが得られる。図2.3に着目すると自己組織化ナノドットを形成するために一方のブロックの比率0.05-0.2を用いたブロックコポリマーを選択する必要がある。一方の高分子の比率はその体積とブロックコポリマー全体の体積との比を示している。本研究はPS-PDMSのブロックコポリマーを用いて自己組織化ナノドットの形成の実験を行った。図2.5は図2.3に示した密度汎関数理論相図を基にPS-PDMSブロックコポリマーを用いた場合の形成するナノ構造を示す。図2.5ではPDMSナノドットになるPDMS球体を形成するためにピンク色のエリアの位置に f_{PDMS} を持つPS-PDMSを選択すればよいことになる。

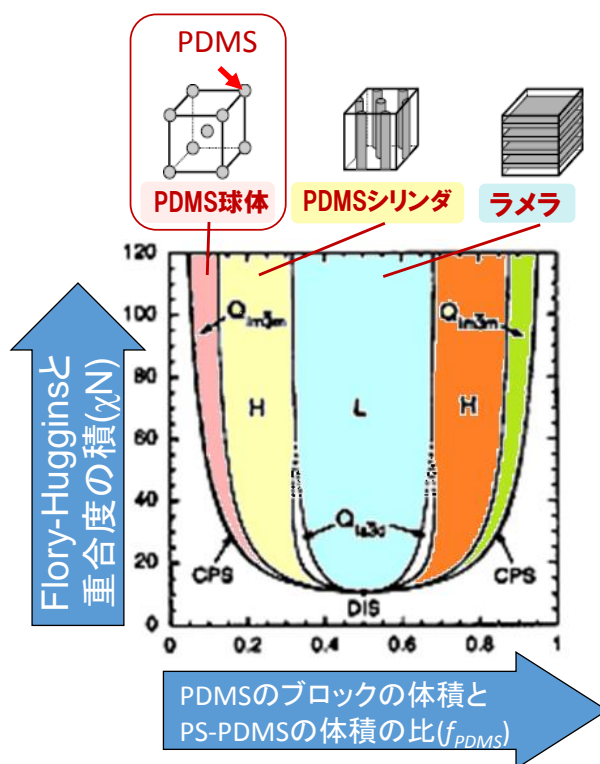


図 2.5 PS-PDMS を用いたマイクロ相分離によって形成するナノ構造

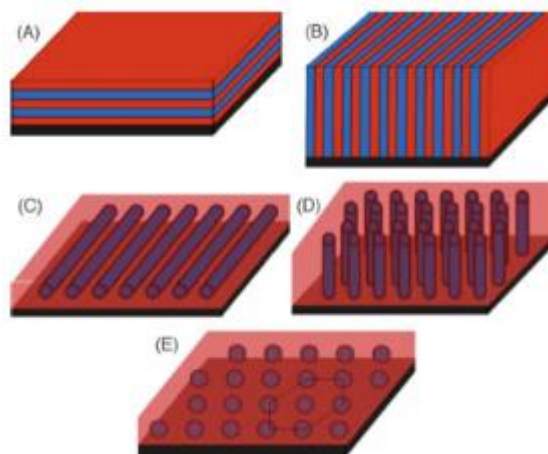
実験では、使用したPS-PDMSの分子量や比率によって異なる自己組織化ナノ構造が形成されると考えられる。実験結果によって図2.5示したPS-PDMSのミ

クロ相分離相図におけるPS-PDMSの位置を推定する。図2.5示したPS-PDMSのマイクロ相分離相図を基づいて形成したナノ構造、PS-PDMSの重合度の値、体積の比率を考慮し、実験的なPS-PDMSのマイクロ相分離相図を推定する。

薄膜状態では、ブロックコーポリマーによるナノ構造体は、薄膜の表面に対して相対的に形成される。図2.6に示したように、ナノ構造体は基板の表面に対して特定の方向性に形成される傾向がある。(シリンダ、ラメラ)長軸に形態を持つ場合、表面に対する長軸の向きは主な特徴である。表面と垂直になっているシリンダと、表面と平行になっているシリンダはナノワイヤーのパターン形成の可能性がある。また、一層の球体型構造のナノドットパターンになる可能性もあると考えられる。

図 2.6 薄膜状態のブロックコーポリマーのナノ構造体

- (A) 表面に対して平行になっているラメラ構造体
- (B) 表面に対して垂直になっているラメラ構造体
- (C) 表面に対して平行になっているシリンダ構造体
- (D) 表面に対して垂直になっているシリンダ構造体
- (E) 球体構造体



Knoll らは polystyrene-*block*-polybutadien-*block*-polystyrene(SBS)というトリブロックコーポリマーを用いて自己組織化ナノ構造形成実験を行った[7]。実験結果とシミュレーション結果を図 2.7 に示した。この実験では、Knoll らはシリンダを形成する SBS ブロックコーポリマーを使用した。自己組織化の実験条件は同じく設定した。図 2.7(a-b)の実験結果に示したように形成した自己組織化ナノ構造は同じ自己組織化の実験条件で表面に並行しているシリンダ、表面に垂直しているシリンダ、ナノホール、ナノドットのいくつかのナノ構造が形成された。また、SBS の膜厚がナノ構造の周期より薄いときは無秩序相になりナノ構造が形成されなかった。このような構造が形成された理由としては、図

2.7(c)に示したように SBS の膜厚によって形成したナノ構造が変わる。そのため、膜厚はブロックコーポリマーを用いて自己組織化ナノ構造の形成に重要なパラメータであると考えられる。この実験結果は図 2.7(d)のシミュレーション結果に当てはまっている。

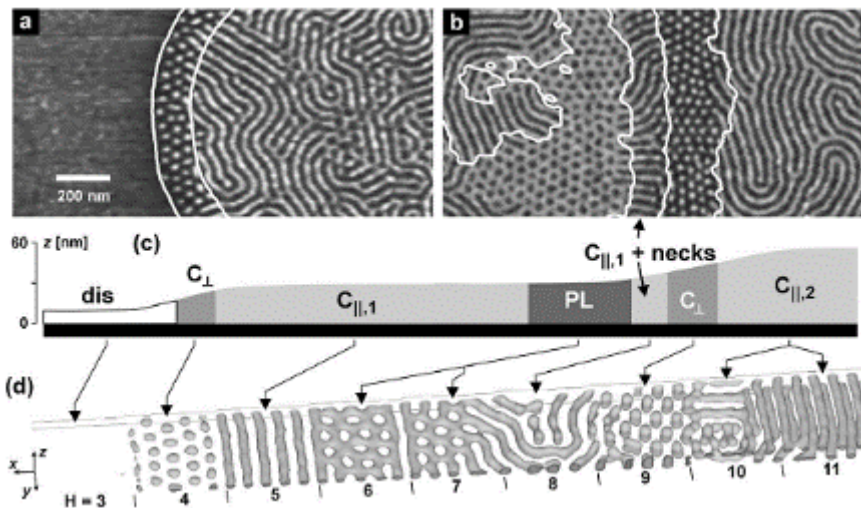


図 2.7 (a-b) SBS ナノ構造の TM-SFM(TappingMode™ Scanning Force Microscope)像、(c) SBS ナノ構造の断面図、(d) ABA トリブロックコーポリマーのシミュレーションの結果。

2-2 PS-PDMS を選択した理由

これまではブロックコーポリマーによる自己組織化の研究において PS-PMMA が多く使用、研究されている[8-12]。本研究は PS-PDMS ブロックコーポリマーを使用した。PS-PMMA と PS-PDMS の性能比較を表 2.1 に示す。

計算上では、PS-PDMS の Flory-Huggins 相互作用のパラメータ(χ)が PS-PMMA のものより大きいため、PS-PDMS は PS-PMMA の形成するナノドット

表 2.1 PS-PMMA と PS-PDMS との比較

	PS-PMMA	PS-PDMS
ドットサイズ	大きい	小さい
χ	0.04	0.26
パターン転写	困難	有利

のサイズより小さなナノドットを得ることができる。形成するナノドットのピッチの計算式などは第三章に記述する。なお、PS-PDMS の Flory-Huggins 相互作用パラメータの値が 0.26 に対し、PS-PMMA の Flory-Huggins 相互作用パラメータの値が 0.04 と低い。このため、ミクロ相分離の際、凝集力は、PS-PDMS の方が PS-PMMA より大きくなり、小さな形状を形成することができる。

一方、エッチングの関しては PS-PMMA を用いた自己組織化ナノドットの実験においてナノドットを形成するために PS 部分を除去する。この時、O₂ ガスのドライエッチングを行う際に、PS と PMMA の部分も同時に削れてしまう。即ち、O₂ ガスのドライエッチングに対する PS と PMMA の両成分の選択率が低いためパターン形成に支障をきたす。それに対して、PS-PDMS の PDMS には、Si が含まれている。ナノドット形成プロセスで使用する PS 除去用 O₂ ガスのドライエッチングの際に、PDMS はダメージを受けず。さらに、O₂ ガスのドライエッチングを行う際に PDMS のナノドットがシリカのような材料になる [13]。この材料は、ドライエッチングに対するエッチング耐性が高いため電子デバイスの試作に応用する際、パターンマスクとして使用できるため有利であると考えられる。そのため、CF₄ ガス及び O₂ ドライエッチングに対する PS-PDMS の選択率が高くプロセス的に十分に微細パターン形成が可能と考える。このような理由から本研究では PS-PDMS を使用した。

さらに、自己組織化ナノドットを形成するのに必要な PS-PDMS の加熱時間は 12 時間と短いので PS-PMMA に比べて実験的、経済的に有利である。

2-3 PS-PDMS を用いた自己組織化の現象の詳細

図 2.8 は PS-PDMS を用いた自己組織化法によるナノドット形成のプロセスを示している。無秩序状態になっている PS-PDMS は、加熱することによりマイクロ相分離現象がおき、図 2.8(b)のような構造に相分離する。Andersen らの実験結果によると PDMS の表面テンションが PS より小さいので PS-PDMS 薄膜の表面部分が数ナノメートルの PDMS 層となる[14]。なお、20°Cにおいて PS の表面テンションが 40.7 mN/m であり、PDMS の表面テンションが 19.8 mN/m である[15-16]。実験では、加熱した PS-PDMS 薄膜を O₂ドライエッチングで直接エッチングしたことがあるが、結果としてナノドットパターンが確認できなかった。そのため、自己組織化ナノドットのパターン形成には、最初に CF₄ドライエッチングで表面部分の PDMS 層を除去してから PS 部分を O₂エッチングで除去するプロセスが必要である。これにより、最終的には図 2.8(c)のような構造を得ることができる。ナノドットとなっている球体形の部分が PDMS ドット

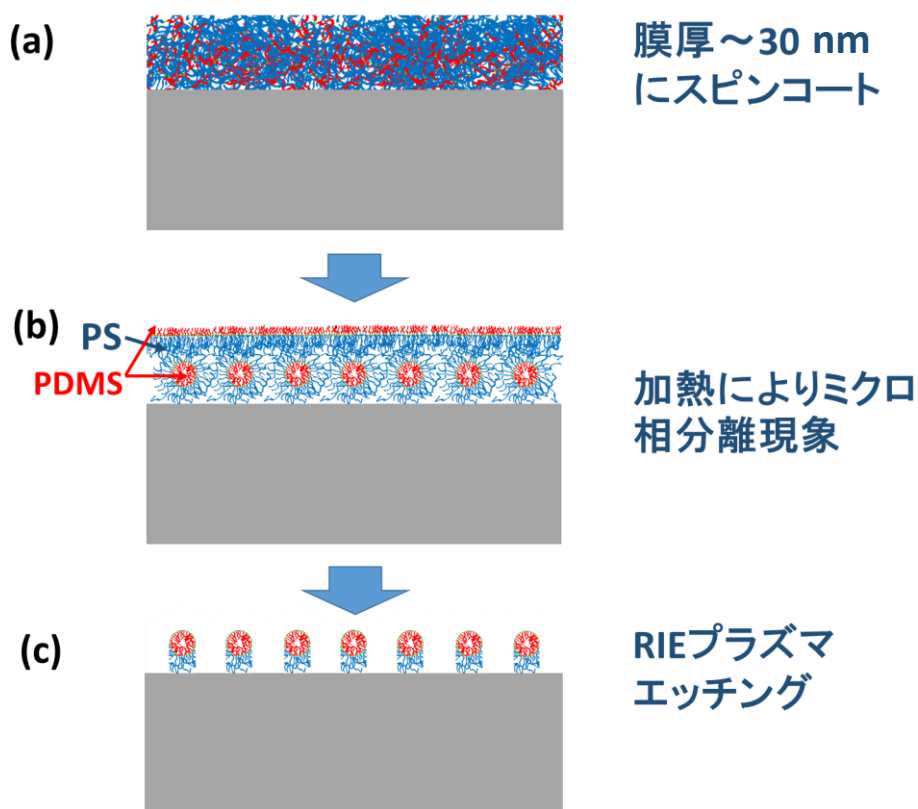


図 2.8 PS-PDMS を用いた自己組織化法によるナノドット形成のプロセス

トである。なお、上記の O₂ ドライエッチングでは PDMS ドットの Si が酸化され、SiO₂ になる。

以上、述べたように、このプロセスでのキー技術は、(1)数十ナノメートル層の PS-PDMS 薄膜形成技術、(2)マイクロ相分離促進技術、(3)プラズマエッチング技術である。

- (1) 薄膜形成：本研究の目的はモノレヤーの PDMS ナノドット列を形成することである。モノレヤーの PDMS ナノドット列を形成するには、最適な膜厚が重要である。その最適な膜厚は形成する PDMS ナノドット列のピッチと関係がある。例として、ピッチ 33 nm の PDMS ナノドット列を形成するには膜厚 25-32 nm の範囲に PS-PDMS 薄膜を形成する必要がある。PS-PDMS の溶液の濃度、基板への滴下量、スピコート回転速度などを制御することで最適な PS-PDMS 薄膜の膜厚を得ることができる。
- (2) ミクロ相分離：PS-PDMS においてマイクロ相分離を促進するためには、次の二つの方法がある。マイクロ相分離を促進する温度で加熱する方法と PS-PDMS を溶かす溶媒の雰囲気中で加熱する方法がある。本研究では、前者の加熱方法を使用した。加熱方法において二つの重要なパラメータがある。それは加熱温度と加熱時間である。ブロックコーポリマーのマイクロ相分離を促進するために、ブロックコーポリマーを構成するホモポリマーの相転移温度より高い温度に加熱する必要がある。なお、PS の相転移温度が 100°C であり、PDMS の相転移温度が -125 °C である。本研究は、加熱温度を 100°C 以上に設定して実験を行った。そして SEM の観察によって実験結果を確認して最適な加熱温度を定めた。加熱時間は 3~18 時間の範囲で調整し、最適な加熱時間を定めた。Bita らは PS-PDMS のマイクロ相分離を促進するために、加熱温度 170°C、加熱時間 12 時間で実験を行った[17]。
- (3) プラズマエッチング：表面部分の PDMS が数ナノメートルと薄いため、表面部分の PDMS 除去用 CF₄ プラズマエッチングは短時間行う。PS 除去用 O₂ プラズマエッチングは使用した基板が Si 基板のため、エッチング時間が長すぎると Si 基板に SiO₂ ができてしまい、酸化膜形成になる可能性がある。そのため最適な O₂ プラズマエッチング時間が必要となる。酸化膜形成が起こる

と SEM 観察時にチャージアップが発生し、PDMS ナノドットを SEM で観察できなくなる。

2-4 プラズマエッチング

本研究で用いたプラズマエッチングは反応性イオンエッチング(RIE: reactive ion etching)と言い、以下、RIE と示す。

2-4-1 RIE 法エッチングの原理

加工対象となる基板表面にイオンを照射するには、プラズマに対して基板を負にバイアスする必要がある。これを反応性ガスプラズマ中で行う方法を、反応性イオンエッチング(RIE)法という。

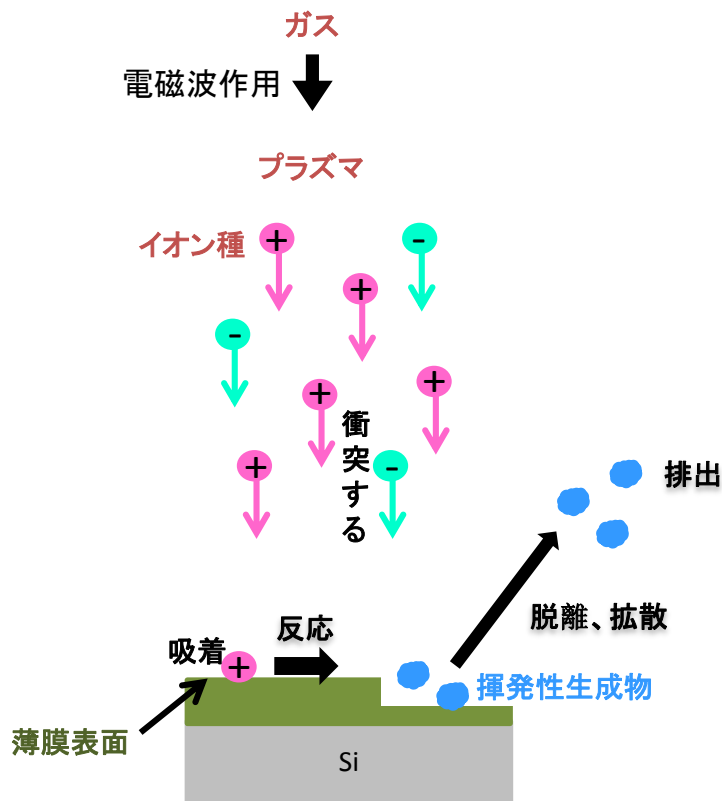


図 2.9 RIE 法エッチング原理模式図

RIE 法エッチングの原理は、反応室内で高周波電源により高周波の電力を平面電極に印加すると、両電極間に放電が起こり、ガスをイオン化し、プラズマが発生する。試料とプラズマの間に自己バイアス電位が生じ、プラズマ中のイオン種が試料方向に加速されて衝突する。イオンは主に試料をスパッタリングし、ラジカルは試料表面に吸着して、化学反応が起こり、揮発性物質を生成する。最後に、これら揮発性生成物が薄膜表面を脱離し、RIE 装置外に排出される(図 2.9)。

以上の原理から、RIE では、イオンが照射された部分のみ優先的にエッチング反応が起こる。イオンの基板への入射方向はプラズマシースの形状に依存する。また、化学反応はラジカル反応であるので、ラジカル入射方向もプラズマシースの形状に依存して、エッチングが起る。プラズマシースの形状を支配するのが、圧力、放電状態等である。従って、真空度や放電状態で等方性あるいは異方性エッチングが起る。

2-4-2 RIE の等方性エッチングと異方性エッチング

エッチングには、等方性のものと、異方性のものがある。等方性エッチングは、マスクの開口からあらゆる方向にエッチングが進む。図 2.10(a)のように、エッチング速度が場所に関わらず一定であるので、単位時間あたりのエッチング量

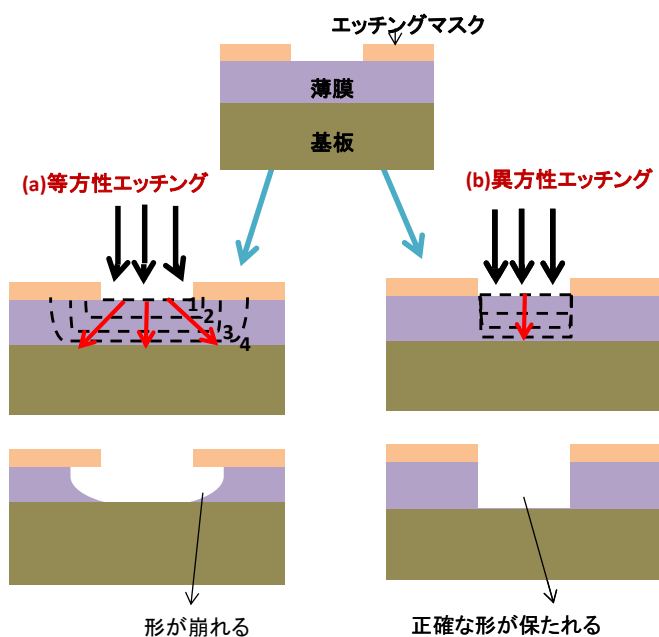


図 2.10 等方性エッチングと異方性エッチング

は一定である。開口部ではマスクに平行にエッチングが進むが、マスク下の部分は開口部のエッジの部分から円弧を描くようにエッチングが進む。図では元の表面 1 から、1→2→3→4 の順に表面形状が変わる。マスク下にエッチングが回り込む現象を、サイドエッチングあるいはアンダーエッチングという。これは横方向エッチングという意味であり、アンダーカットともいう。サイドエッチングの分、マスク寸法より余分にエッチングが進んでしまい、加工寸法精度は低下する。

等方性エッチングとは逆に、方向によってエッチング速度が異なる場合を異方性エッチングという。異方性エッチングは開口部から真下に侵食されていく。図 2.10(b)に異方性エッチングを示す[18-19]。異方性エッチングの代表的方法として、RIE とイオンミリング法がある。

RIE は、ラジカルと被エッチング物質の化学反応及びイオン照射を併用することによって、高選択比かつ高エッチング速度を持つ異方性エッチングを行なうものである。また、図 2.10(b)のように垂直にエッチングするためには、真空度も非常に重要なパラメータとなる。RIE は化学的反応を利用しつつイオン入射も併用することで、イオン入射方向(縦方向)へのエッチング速度は、そうでない方向(横方向)へのエッチング速度より圧倒的に速いエッチングを作り出し、異方性エッチングを実現する。一方、イオンミリングではエッチング形状に方向性はあるものの、被エッチング面からのスパッタ物の側壁への付着や、イオン入射角によって形状は垂直とはならず、しかも選択性が RIE より少ない。しかし、垂直よりわずかに 10 ° 傾斜させ、試料回転を行うことにより、鋭角なパターンを形成することができる。また、低選択性により、どんな材料でもエッチングすることができるので磁気性材料のエッチングにイオンミリングが適用される。

以上のことをまとめると、RIE はスパッタ現象を利用したイオンミリングと化学エッチングを同時に行う方法である。一方、イオンミリングはイオンビームを試料に照射し、スパッタ現象によりエッチングする方法である。前者は化学処理を伴うため材料選択性があることや損傷が少ないことがメリットである。後者はイオンミリング入射が制御できるのでパターン形成の制御ができること、どんな材料でも加工できることがメリットである。しかし、カーボン膜だけは非常にエッチング速度が遅いという得意点もある。

参考文献

- [1] D. Mailly, *Eur. Phys. J*(Special Topics) **172**, 333 (2009).
- [2] P. Rai Chowdhury, Ed., *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*, (SPIE Press, Bellingham, WA, 1997), Vol. 1: Microlithography.
- [3] M.W. Matsen and F. Bates, *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
- [4] 吉田博久, *Netsu Sokutei* **31**, 234 (2004).
- [5] F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1990).
- [6] L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [7] A. Knoll, A. Horvat, K.S. Lyakhova, G. Kraush, G.J.A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, and R. Magerle, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 035501 (2002)
- [8] K. Aissou, M. Kogelschatz, T. Baron, and P. Gentile, *Surf. Sci.* **601**, 2611 (2007).
- [9] P.L. Fata, R. Puglisi, S. Lombardo, and C. Bongiorno, *Superlattices Microstruct.* **44**, 693 (2008).
- [10] S.J. Kim, W.J. Maeng, S.K. Lee, D.H. Park, S.H. Bang, H. Kim, and B.H. Sohn, *J. Vac. Sci. Technol.* **B26**, 189 (2008).
- [11] 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).
- [12] G.B. Kang, S.I. Kim, Y.H. Kim, Y.T. Kim, and J.H. Park, *J. Electroceram.* **23**, 524 (2008).
- [13] C.A. Ross et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 2489 (2008).

- [14] T.H. Andersen, S. Tougaard, N.B. Larsen, K. Almdal, I.J. Johanssen, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121**, 93 (2001).
- [15] Y.S. Jung and C.A. Ross, *Nano Lett.* **7**, 2046 (2007).
- [16] <http://www.dataphysics.de>
- [17] I. Bitá, K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, and K. K. Berggren, *Science* **321**, 939 (2008).
- [18] 山下秀一, 田中浩, 阿部吉次, 山内毅, *デンスーテクニカルレビュー* **6(2)**, 94 (2001).
- [19] 藤田博之, *高分子* **44**(4月号), 231 (1995).

第3章 ブロックコーポリマーによる自己組織化ナノドットのピッチと直径の計算式

3-1 ナノドットのサイズの計算式の理論

3-1-1 ブロックコーポリマーの構成

最初にマイクロ相分離に関わるブロックコーポリマー鎖のセグメントの数を以下のように定める。

$$N = N_A + N_B \quad (N_A \gg 1, N_B \gg 1) \quad (3.1)$$

そして、 A タイプのセグメント数を N_A 、この割合が $f_A = N_A/N$ で、 $f_A \ll 1$ とする。 B タイプのセグメント数を N_B とする。非相互作用のブロックコーポリマー鎖の両先端にあるセグメントの平均二乗距離は以下のようになる。

$$\langle R^2 \rangle = 6Na^2 \quad (3.2)$$

a は一つのセグメントの有効な長さである。ここで、 A モノマーと B モノマーのセグメントの有効な長さが全部同じ a と考える。正確に言うとマイクロ相分離が非圧縮状態で起こっていると仮定した[1]。特定体系の中に一つのセグメントの体積 v が $v=1$ と考える。非圧縮状態の時に A モノマーと B モノマーは以下のような関係を満たしている。

$$\Phi_A(\mathbf{r}) + \Phi_B(\mathbf{r}) = 1 \quad (3.3)$$

ここで、 $\Phi_A(\mathbf{r})$ と $\Phi_B(\mathbf{r})$ は A と B のモノマーの濃度である。そのとき、これらの平均値は以下のようになる。

$$\langle \Phi_A(\mathbf{r}) \rangle = f, \quad \langle \Phi_B(\mathbf{r}) \rangle = 1 - f \quad (3.4)$$

以下で、ここで述べるブロックコーポリマー鎖は A モノマーに相当していると考え。 $\Phi \equiv \Phi_A$.

セグメントの間に働く相互作用の自由エネルギーは以下のように示すことができる[2-3]。

$$F_{int} = \chi T \int \Phi_A(\mathbf{r})\Phi_B(\mathbf{r})d^3r \quad (3.5)$$

(3.3)式に示した関係式を用いて無視できる項目を削除すると F_{int} は以下のように簡単に示すことができる。

$$F_{int} = -\chi \int (\Phi - f)^2 d^3r \quad (3.6)$$

ここから先は $T=1$ である。ブロックコーポリマーにおいてフローリー・ハギンス相互作用パラメータ(χ)の値は正数である($\chi=10^{-3}-10^{-1}$)。この値は A セグメントと B セグメントとの間に働く斥力に対応している。

$\Phi_A(\mathbf{r})$ と $\Phi_B(\mathbf{r})$ という空間分布において、特定セグメントとブロックコーポリマーとの間に働いている相互作用がいくつかある。これは余分なコンホメーションエネルギー $F_{conf}[\Phi(\mathbf{r})]$ とする。このエネルギーは実際のポリマーの性質に反映する。そのため、体系において自由エネルギーのトータルは 2 つに分離できる。

$$F = F_{int}[\Phi] + F_{conf}[\Phi] \quad (3.7)$$

最初の項は分離しているセグメントの相互作用体系を示し、最後の項はブロックコーポリマー鎖に結合した不相互作用セグメントの体系を示している。もし $\chi=0$ であれば両方のセグメントが体系空間に均一に分布される。 χ が大きくな

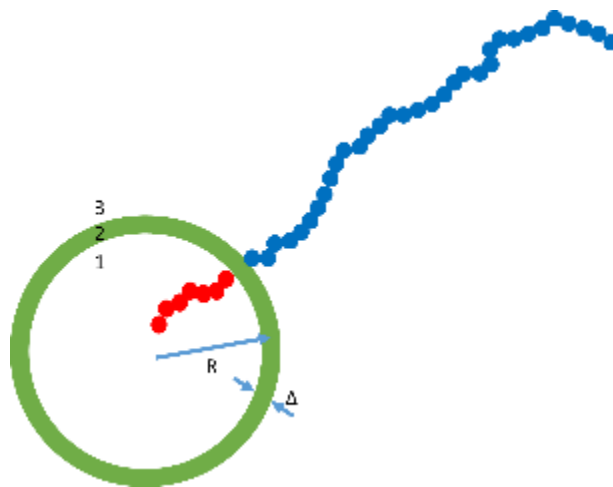


図 3.1。孤立したミセルの構成。1)内部、2)表面、3)外部

ると異なるセグメントの触れ合いを無視できる。従って、マイクロ相分離は同じセグメントを満たす領域に形成する傾向がある。

最も単純なケースでは、 A セグメントを満たした単一の孤立した球状のドメインが形成される(B ドメインの構造が不利になり、更に均質なマイクロ相分離において B セグメントの構造が単一に近い)。球状ドメインの構成は図 3.1 のように示される。1) A ブロックを満たした核の半径 $R \gg R_A$ ($R_A = N_A^{1/2} a$ は A 球状の摂動半径である)。2) A ブロックと B ブロックの結合が集中している表層の膜厚 $\Delta \ll R_A$ である。3) A ブロックの核のまわりの B ブロックのドメイン[4]。 A セグメントと B セグメントから構成される球状ドメインの構造を 3 つに分けることによって、このミセルの自由エネルギーは内部と表面と外部の 3 つに分けることができる。これは $F = F_1 + F_2 + F_3$ のように示すことができる。

A ブロックの先端のセグメントがミセル表面に結びついているが、他の A ブロックの先端のセグメントが自由にミセルの中心に位置しているはずである。従って、 A ブロックの両先端のセグメントの距離が $R \gg R_A$ と示すことができる。つまり、これらのブロックは非常に引っ張られていることを証明している。Semenov によるとそれに対応する“弾性”自由エネルギーは次のように計算できる。

$$F_e = \frac{\pi^2}{160} Q \frac{R^2}{R_A^2} \quad (3.8)$$

ここで、 $Q = 4\pi R^3 / (3N_A)$ はミセルを形成する A ブロックの数である。式 3.6 に示したように、ミセルにおける相互作用エネルギーの主成分が内部に属する。 $f \ll 1$ を無視すると以下の様な関係式を得る。

$$F_{int} = -4\pi R^3 \chi / 3 \quad (3.9)$$

従って、内部の自由エネルギーが $F_1 = F_e + F_{int}$ になる。

ミセルを覆っている B ブロックは A ブロックと同様に引っ張られていることがある。もしそうでなければ内部にある特定の近所の B セグメントの濃度が最大値を大幅に超えてしまう $\phi_B = 1$ 。明らかに B ブロックの最も有利な構成は図 3.1 に示したようにラジアルである。例えば、(結合点から計算する) B ブロック

の n 番目のセグメントがミセルの中心から平均距離に位置している。非圧縮の状況では

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right)(r^3 - R^3) = Q_n \quad (3.10)$$

になる。ミセルの中心から B ブロックの n 番目のセグメントの位置までの距離が r とすると Q_n は半径 r を持つ球状中に存在する B ブロックの数を示す。もし ΔN セグメントを満たすブロックのエリアが引っ張れるとその両先端部が互いに Δr の距離に位置する。これは以下のように弾性自由エネルギー ΔF に相当する [2]。

$$\Delta F = \frac{1}{4a^2} \Delta N \left(\frac{\Delta r}{\Delta N}\right)^2 \quad (3.11)$$

従って、外部全体の自由エネルギーが以下のようになる。

$$F_3 = \frac{Q}{4a^2} \int_0^\infty \left(\frac{dr}{dn}\right)^2 dn = \frac{1}{12} Q_1 \frac{R^2}{R_A^2} \quad (3.12)$$

結合接点に直接に隣接する B ブロックのエリアのみがかなりミセルの表面層の特性に影響を与える。鎖の伸長 (A と B の両方のブロック長) と端効果が層の膜厚 Δ を著しく超えるスケールでかなりの効果を持ち始める。そのため、表面張力を計算するとき A と B 両方のブロックの長さが無限であり、結合接点が表面 $x = 0$ の近くに位置していると仮定する。ブロックの親和性が良くない場合、 A セグメントがハーフスペース $x > 0$ に位置するが、他のセグメント (B) がハーフスペース $x < 0$ に位置する。以上により、Semenov によると当システムの表面張力は以下のようになる。

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1, \quad \sigma_1 = \rho_s \ln(\rho_s / \pi e \Delta), \quad \sigma_0 = a\chi^{1/2} \quad (3.13)$$

ここで、 ρ_s は表面単位でのセグメントの数である。表面層の厚さは以下のようになる。

$$\Delta = a\chi^{-1/2} \quad (3.14)$$

実際のミセルに近づくために、2つの状況を考慮する必要がある。一つ目は鎖の並進運動エントロピーがミセルに影響されていないこと。そして、2つ目は A

ブロックが厳密にミセルの中心方向に拡張していると仮定する。実際に A ブロックのセグメントが半径方向から R 距離で逸らす事ができる。従って、特に A の先端セグメントが体積 $V_1 \sim RR_A^2$ に含まれる。自由状態では、この先端部が体積 $V_1 \sim R_A^3$ の範囲に位置する。なお、 V_0 は A ブロックを含まれる球状体積であるが、 V_1 は自由状態での A ブロックを含まれる球状体積である。従って、セグメント当たりの自由エネルギーの対数補正は以下のようなになる。

$$\Delta F = -\ln \frac{V_1}{V_0} = \ln \frac{RA}{R} \quad (3.15)$$

以上の補正を表面張力式 σ_1 (式 3.13) に入れることによって以下の様な関係式を得る。

$$\sigma_1 = \rho_s \ln \left(\frac{\rho_s RA}{\rho R \Delta} \right) \quad (3.16)$$

$$F_2 = 4\pi R^2 (\sigma_0 + \sigma_1) = 4\pi R^2 \sigma_0 + Q \ln(\alpha^{1/2} f^{-1}) \quad (3.17)$$

ここで、 $\alpha \equiv \chi N_A$ と定義する。

式 3.8、3.9、3.12、3.17 から、ミセルの自由エネルギーは以下のようなになる。

$$F = F_1 + F_2 + F_3 = \frac{4\pi R_A^3}{3 N_A} \left\{ -\varepsilon x^3 + 3\alpha^{1/2} x^2 + \frac{1}{16} \left(\frac{\pi^2}{10} + \frac{4}{3} \right) x^5 \right\} \quad (3.18)$$

ここで、 $\varepsilon = \alpha - \ln(\alpha^{1/2} f^{-1})$ 、 $x = R/R_A$ になる。 x を考慮し式 3.18 を最小化するとミセルの自由エネルギーが最初に負になるのが $\varepsilon = 2.06\alpha^{1/3}$ 、 $x = 2.18\alpha^{1/6}$ 。従って、単一のミセルを形成する閾値は以下のようなになる。

$$\alpha_c = \ln(1/f) + 1/2 \ln \alpha_c + 2.06\alpha_c^{1/3} \gg 1 \quad (3.19)$$

この半径が以下のようなになる。

$$R = 2.18\alpha_c^{1/6} R_A \quad (3.20)$$

そこで、もし A ブロックと B ブロックが一つのコーポリマーに結合していなければ階層化のための閾値が $\alpha_c = \ln(1/f)$ になる [5]。これは関係式 3.19 の最初

の項目に対応する。従って、関係式 3.18 において二番目と三番目の項目がブロック間の結合による閾値 α_c の仰角であることを表す。

B ブロックを含む外部の大きさを推測してみよ。すなわち、単体の球状ドメインの“外部”の鎖のセグメントの濃度を超える B セグメントの濃度までの距離 D を見つけよ。式 3.11 に示した条件によって、 $r \sim (Qn)^{1/3} \sim R(n/N_A)^{1/3}$ になる。引っ張られていない n セグメントを含む鎖の領域 Q_n は $r' \sim n^{1/2}a$ 空間次元を持っている。 r を r' と同等に扱おうと以下のようになる。

$$D \sim R^3/R_A^2 \gg R \quad (3.21)$$

$r \gg D$ 距離においてミセルの存在は両方の種類のセグメントの濃度をわずかに変化させる。図 3.2 は孤立した球状ドメインにおける A 内部半径の R 、濃度が多い B ブロックを含む球状の半径、非圧縮状態の球状ドメインの半径 r を示す。

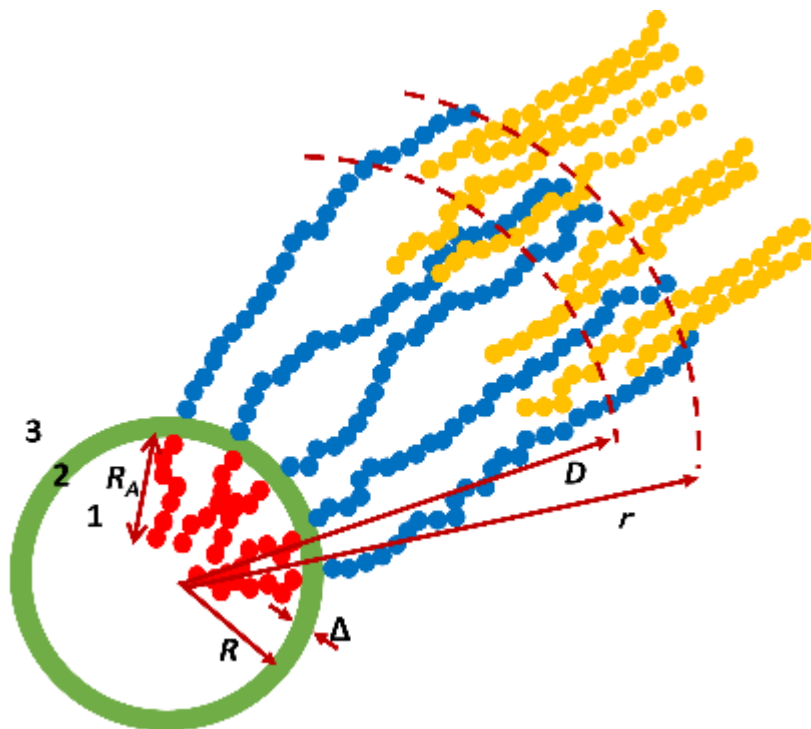


図 3.2 孤立した球状ドメインにおける A 内部半径の R 、濃度が多い B ブロックを含む球状の半径、非圧縮状態の球状ドメインの半径 r 。

そのため、 $\alpha = \alpha_c$ においてミセルは A 内部半径の $R, D \gg R$ B 外部の半径 D 、両領域を分離する球状の表層を形成する Q 鎖から構成される。その Q の数は以下の式で計算出来る。

$$Q = 4\pi R^3 / 3N_A \sim \alpha_c^{1/2} N_A^{1/2} a^3 \quad (3.22)$$

$\Delta \ll R$ 厚さの表層において両方の種類のセグメントの濃度は以下の式に基づいて 0 から 1 へ階段のように変化する。

$$\Phi(x) = 1/2 (1 + \tanh(x/\Delta)) \quad (3.23)$$

ここで、 x 座標はミセルの表面から中心までの半径 R に沿って定義される。この同じ層において、 A ブロックと B ブロックを結合する全結合接点が以下の様な密度で分布する。

$$\rho(x) = \frac{\rho_s}{\pi\Delta} \cosh\left(\frac{x}{\Delta}\right), \quad \rho_s = Q/4\pi R^2 \quad (3.24)$$

3-1-2 両方のミセルの相互作用

前のセクションの終わりに示したように、 $r \gg D$ 距離を持つミセルによって引き起こされる摂動は小さい。従って、 $r \gg D$ 距離を持つ両方のミセルの相互作用に場合であれば $\delta\Phi = \Phi_A - f$ 濃度の小さな偏差のべき乗における自由エネルギーの拡張を利用することができ、主な二次項の表現を制限する。 $\rho(\mathbf{r})$ は $1/N$ 平均値から結合点の濃度の偏差とする。 $r \gg D$ 領域における $\delta\Phi(\mathbf{r})$ が D をかなり超えたスケールで変化し、 D より A ブロックの寸法が小さいため、以下のようなになる。

$$\rho(\mathbf{r}) = \delta\Phi(\mathbf{r})/N_A \quad (3.25)$$

$\rho(\mathbf{r})$ における自由エネルギーは以下のように示すことができる[6]。

$$F = \frac{N}{2} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} B(\mathbf{k}) |\rho_{\mathbf{k}}|^2 \quad (3.26)$$

ここでは、 $\rho_{\mathbf{k}}$ は $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ関数であり、その係数が積分の前に定めてある。また、 $B(\mathbf{k})$ 量を A セグメントの濃度の相関関数と簡単に関連付けることができる。計算した結果、 $B(\mathbf{k})$ 量は以下のようなになる。

$$B(\mathbf{k}) = 1 + \Lambda^{-1}(\mathbf{k}) = 1 + \frac{(1-e^{-u})^2}{2(u+e^{-u}-1)-(1-e^{-u})^2} - 2\alpha f \quad (3.27)$$

ここでは、 $u = k^2 N a^2 = k^2 R_A^2 / f$ とする。もし $\alpha f \ll 1$ であれば、 $\Lambda(\mathbf{k})$ は以下のようなになる。

$$\Lambda(\mathbf{k}) = 2 \frac{u+e^{-u}-1}{(1-e^{-u})^2} - 1 = \begin{cases} \frac{2u}{3}, & u \ll 1 \\ 2u - 3, & u \gg 1 \end{cases} \quad (3.28)$$

鎖の相互作用に相当する成分と理想気体の成分(鎖の独立した並進移動に相当)に $B(k) = 1 + \Lambda^{-1}(k)$ の分離を簡単に確認することができる。例えば、ミセルが $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ 位置に存在するとすれば、それは以下のような特定の試みの結合点分布を形成する。

$$\rho^{(0)}(\mathbf{r}) = Q_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + Q_2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2) + \dots \quad (3.29)$$

ミセルに付着していない自由鎖は $\delta\rho(\mathbf{r})$ 分布を生じさせる状態に配置されれば自由エネルギーを最小にすることができる。また、自由鎖のために自由エネルギーの並進成分を考慮する必要がある。

$$F = \frac{N}{2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \left\{ |\delta\rho_{\mathbf{k}}|^2 + \Lambda^{-1}(\mathbf{k}) |\rho_{\mathbf{k}}^{(0)} + \delta\rho_{\mathbf{k}}|^2 \right\} \quad (3.30)$$

式 3.29 を最小化すると以下のように式 3.31 と式 3.32 を得ることができる。

$$\delta\rho_{\mathbf{k}} = -\rho_{\mathbf{k}}^{(0)} / [1 + \Lambda(\mathbf{k})] \quad (3.31)$$

$$F = \frac{N}{2} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{|\rho_{\mathbf{k}}^{(0)}|^2}{1 + \Lambda(\mathbf{k})} \quad (3.32)$$

式 3.31 は $\Lambda(0) = 0$ であるため自由先端鎖が試み"チャージ" $Q^{(0)} = \int \rho^{(0)} d^3 r$ をスクリーンすることを証明する。単一のミセルが $\rho^{(0)}(\mathbf{r}) = Q\delta(\mathbf{r})$ 試み分布に生じるため、以下のようなになる。

$$\delta\rho(\mathbf{r}) = -Q \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{1+\Lambda(\mathbf{k})} = -\frac{Q}{R_N^3} \varphi\left(\frac{r}{R_N}\right) \quad (3.33)$$

ここでは、 $R_N = Na^2$ である。従って、ミセルの"チャージ"が R_N スケールにおいてスクリーンされる。これはかなりミセルの最大寸法 D を超え、コーポリマーの摂動寸法に相当する。 $\frac{r}{R_N}$ における φ の依存性は図 3.3 に示される。そのグラフは以下の様な漸近線を用いる。

$$\varphi(s) = \frac{1}{8\pi s} \begin{cases} 1, & s \ll 1 \\ e^{-\lambda_1 s} [(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \cos \lambda_2 s - 2\lambda_1 \lambda_2 \sin \lambda_2 s], & s \gg 1 \end{cases} \quad (3.34)$$

ここでは、 $\lambda_1=1.682$, $\lambda_2=2.218$ になる。

もし2つのミセルが $r_{12} \gg D$ 距離に存在すると $\rho^{(0)}(\mathbf{r}) = Q_1\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) + Q_2\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)$ が得られる。それらの相互作用エネルギーが式(3.32)から得られる。

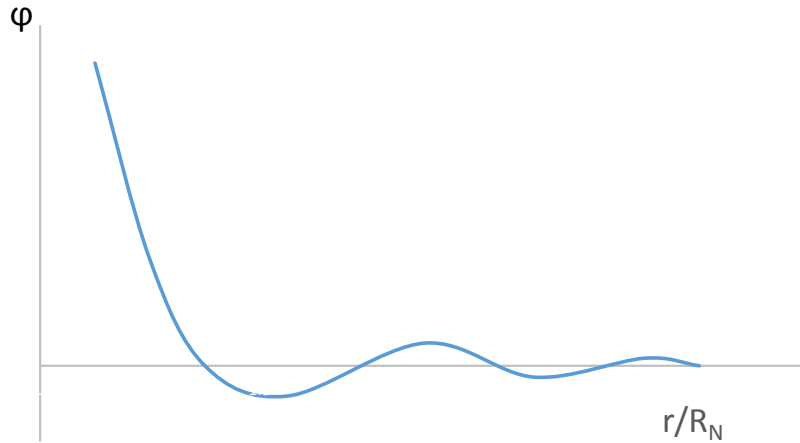


図 3.3 特定の距離における2つのミセルの相互作用エネルギーの変化性

$$U_{int}(r) = \frac{NQ^2}{R_N^3} \varphi\left(\frac{r}{R_N}\right) \quad (3.35)$$

式 3.34 と式 3.35 を比べると $D \ll r \ll R_N$ 距離において2つの球状のミセルがクーロン法に従って相互作用する。

$$U_{int}(r) = \frac{1}{8\pi a^2} \frac{Q^2}{r} \quad (3.36)$$

方程式 3.10 は $\int \rho(\mathbf{r})d^3r$ を示すために採用した”チャージ”用語を正当化する。ここで、 $\rho(\mathbf{r})$ 関数の自体がチャージの分布を扱うことができる。または、ミセルの全体のチャージは表面層に集中している。

最も大きな距離 $r \gg R_N$ において、振動しながら相互作用エネルギーが急激に減少する。 U_{int} 量は $r \sim R_N$ において絶対最小限 $U_{int} < 0$ を持っている。

それでは、 $R \ll r \ll D$ 小さな距離において 2 つのミセルの相互作用を考えよう。この領域の基本的な効果はミセルに連合する B ブロックに影響を与える。この外部において、鎖が強く引っ張られている。従って、各鎖が特定の平均軌道 (n はモノマーのオーダー) に特徴づけられる。 $\mathbf{E} = d\mathbf{r}(n)/dn$ とする。一つの小さな配向領域を $d\mathbf{S}$ とする。式 3.3 に示したように非圧縮状態のため、 $\mathbf{E}d\mathbf{S}$ の積はこの領域を横断する鎖の数に等しくならなければならない。このため、もし閉曲面上に $\mathbf{E}d\mathbf{S}$ を積分するとこの閉曲面に連合する領域の結合点の数は以下のようになる [1]。

$$\oint \mathbf{E}d\mathbf{S} = Q, \quad \text{div } \mathbf{E} = \rho \quad (3.37)$$

従って、 Q が電気容量であれば、 \mathbf{E} は電界強度になる。式 3.12 における拡張した鎖の弾性の自由エネルギーは以下のようになる。

$$F = \frac{1}{4a^2} \sum_n \mathbf{E}_n^2 \quad (3.38)$$

ここで、全体のセグメントからまとめた。一定の密度を考慮した上で以下のような式を得ることができる。

$$F = \frac{1}{4a^2} \sum_n \mathbf{E}^2 d^3r \quad (3.39)$$

式 3.37 における追加条件の下で最小化されるべきである原則としては、以下の様な静電型のシステムに導き出す。

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi, \quad \nabla^2\varphi = -\rho, \quad F = \frac{1}{4a^2} \int \varphi\rho d^3r \quad (3.40)$$

従って、独立したミセルのエネルギーの”外部”コンポネントは、半径 R の帯電球のエネルギーである。

$$F_3 = \left(\frac{1}{16\pi a^2}\right)\left(\frac{Q^2}{R}\right) \quad (3.41)$$

これは必要とする式 3.11 に一致する。 $R \ll r \ll D$ 領域において 2 つのミセルの相互作用エネルギーがクーロン法によって以下のように変化する。

$$U_{int} = \left(\frac{1}{8\pi a^2}\right)\left(\frac{Q^2}{R}\right) \quad (3.42)$$

以上からわかるように式 3.42 は式 3.36 と一致している。

外部を形成する鎖の組織は”電界” \mathbf{E} の力線に一致する。従って、独立したミセルにおいて鎖は放射状的に位置する(図 3.4a)が、2 つのミセルにおいて鎖は同一の電子容量系の力線に沿って位置する(図 3.4b)。

従って、 $r \gg D$ と $R \ll r \ll D$ の 2 つの領域においてミセルの相互作用は、静電的類推を用いて記述できる。

3-1-3 球状ミセルによって形成した規則構造

球状ミセルを構成できる熱力学的に最も安定な構造を考えよう。前節の最後の部分に示したように、ミセルの相互作用エネルギーは $r \sim R_N$ において負の最小値を有する。ミセルが他のミセルの領域に位置する場合、単一のミセルの成立のための閾値が低くなることを意味している。明らかに、単一のミセルが平衡条件の下に表示される前であっても(すなわち、 $\tau \equiv \alpha - \alpha_c < 0$)固有周期 $b \sim R_N$ のミセルで構成された規則構造の成立が熱力学的に説明できる。式 3.18 は、 τ の大きさにおいて独立したミセルの自由エネルギーが $F_0 = -Q\tau$ になることを意味する。

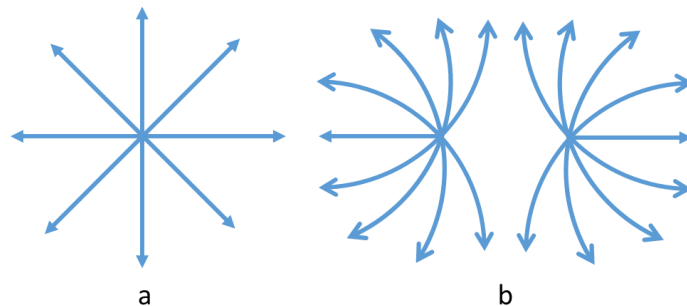


図 3.4 球状ドメインの外部における鎖の組織：(a)独立したミセル、(b)2 つの相互作用のミセル

一方、ミセルの相互作用エネルギーにおける最小の深さが式 $U_{int} \sim -Q^2/R_N a^2$ に従う。従って、規則構造は $\tau \sim -\frac{Q}{R_N a^2} \sim -\alpha_c^{1/2} f^{1/2}$ の時、生じる。最終的にこれらの結論は、ミセルがお互いに引き付ける領域が存在するという考えに基づいている。

τ が増えると構造の周期 b が小さくなる。 $b \ll R_N$ において $\tau \gg \alpha_c^{1/2} f^{1/2}$ 領域を考えよう。この領域において、ミセルがクーロン法によって相互に作用する。式 3.32 を利用して三次元フーリエ級数の相互作用エネルギーを拡大する。単位セルごとに以下のような式を得る。

$$\mathcal{F}_{int} = \frac{Nc}{2} \sum_{\mathbf{k}} \left| \frac{1}{2n} \sum_{s=1}^n (\exp i\mathbf{k}\mathbf{r}_s) \right|^2 \frac{Q^2}{1+\Lambda(\mathbf{k})} \quad (3.43)$$

ここで、 c はミセルの濃度、 n はセルあたりミセルの数、 \mathbf{r}_s は座標におけるミセルの位置、総和はすべての逆格子ベクトル \mathbf{k} 上にあるとする。

セル単位の大きさが $b \ll R_N$ であるため、非ゼロの逆格子ベクトルが係数 $|\mathbf{k}| \gg R_N^{-1}$ において R_N^{-1} を超えている。従って、以下のような関係式になる。

$$1 + \Lambda(\mathbf{k}) = \begin{cases} 1, & k=0 \\ 2k^2 R_N^2, & k \neq 0 \end{cases} \quad (3.44)$$

式 3.44 を式 3.43 に代入すると次のように $\mathcal{F}_{int} = \mathcal{F}_1 + \mathcal{F}_2$ を得る。

$$\mathcal{F}_1 = NcQ^2/2 \quad (3.45)$$

$$\mathcal{F}_2 = \frac{NcQ^2}{4R_N^2} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{k^2} \left| \frac{1}{n} \sum_{s=1}^n (\exp i\mathbf{k}\mathbf{r}_s) \right|^2 \quad (3.46)$$

パッキング(結晶構造)を決定するために一定濃度 c において \mathcal{F}_2 を最小化する必要がある。それで、以下のような結果を得ることができる。

$$\mathcal{F}_2 = \kappa \frac{NQ^2}{4R_N^2} c^{1/3} \quad (3.47)$$

ここでは、パッキングの最も普及しているタイプ κ は次のようになる。 $\kappa = -8.9113624$ (シンプルな立方体)、 $\kappa = -9.073806$ (面心立方(fcc))、 $\kappa = -9.074390$ (体心立方(bcc))、 $\kappa = -8.9073446$ (最密六角形(hcp))。

従って、bcc 構造は最も安定であることがわかる。そして、 α 係数の相対的な差は bcc、fcc、hcp という 3 つのパッキングタイプにおいて 10^{-4} に超えないことがわかる。この理由だけでは、最も安定した状態にメルトの緩和は非常に遅くなければならない。

$b = c^{-1/3}$ と仮定すると、 τ の増加で構造の周期 b が変化する様子を次のように計算する。ミセルの相互作用エネルギーの主成分は常にスクリーニングの背景に対応する。すなわち、非結合鎖の並進移動の自由エネルギー (\mathcal{F}_1) に対応する。一般的なケース $\delta\rho \sim \bar{\rho}$ の時は、式 3.45 を変更して求めることができる。

$$\mathcal{F}_1 = \int_v \left(\rho \ln \frac{\rho}{e\bar{\rho}} + \bar{\rho} \right) d^3r \quad (3.48)$$

ここで、 $v = c^{-1}$ はミセル当たりの体積、 $\rho = \bar{\rho}(1 - cQN)$ は自由鎖の濃度である。自由鎖は(ミセルの体積を無視出来る)ミセルの外側の領域に均一に分布される [7]。従って、式 3.48 は以下のような式に変更できる。

$$\mathcal{F}_1 = \frac{1}{Nc} f(cQN), \quad f(y) = (1 - y) \ln(1 - y) + y \quad (3.49)$$

方程式 3.18 をミセルの固有の自由エネルギーにおいて以下の様に変換することができる。

$$\mathcal{F}_0 = \frac{1}{Nc} y[\varphi(x) - \tau], \quad x = R/R_A \quad (3.50)$$

ここで、以下のような式を得る。

$$\varphi(x) = 3\alpha^{1/2}x^{-1} + \beta x^2 - \gamma\alpha_c^{1/3} \quad (3.51)$$

$$\beta = 1/16 \left(\frac{\pi^2}{10} + 4/3 \right), \quad \gamma = 3(9\beta/4)^{1/3} \quad (3.52)$$

従って、単位体積あたりの自由エネルギーは以下のようなになる。

$$F = c(\mathcal{F}_0 + \mathcal{F}_1) = \frac{1}{N} \{ f(y) + y[\varphi(x) - \tau] \} \quad (3.53)$$

x と y を考慮し、 $\varphi(x) \ll \omega$ を必ず用いることで式 3.52 を最小化することで以下のような式を得る。

$$x = \left(\frac{2\beta}{3}\right)^{-1/3} \alpha^{1/6}, \quad y = 1 - e^{-\tau} \quad (3.54)$$

その結果、ミセルの核内部の半径は以下のようにになる。

$$R = xR_A = 2.18aN^{2/3}f^{2/3}\chi^{1/6} \quad (3.55)$$

構造の固有周期は以下のように示される。

$$b = c^{-1/3} = 3.50aN^{2/3}f^{1/3}\chi^{1/6}(1 - e^{-\tau})^{-1/3} \quad (3.56)$$

従って、 $\tau \gg 1$ において 2 つの R と b の固有スケールが $aN^{2/3}$ に比例していることが分る。即ち、重合度 N の増加につれてその 2 つは鎖の寸法 $aN^{1/2}$ より急速に増加する。更に τ の増加で構造の周期 b は冒頭に以下のような法則に従って変化する。

$$b = aN^{1/3}\chi_c^{-1/6} \left(\frac{\alpha}{\alpha_c} - 1\right)^{-1/3} \propto \tau^{-1/3} \quad (3.57)$$

そして、以下の式のように b の増加が始まる。

$$b = aN^{2/3}f^{1/3}\chi^{1/6} \quad (3.58)$$

$\tau \gg 1$ のとき、メルトの状態では、実際に自由鎖が存在しない。全体の鎖がドメインを形成する。 $\tau \ll 1/f$ の時、不等式 $D \ll b \ll R_N$ を満たす。即ち、(それらの外部を含む)ミセルに占めた体積の割合が小さい。正反対の関係 $\tau \gg 1/f$ の時、 $D \gg b \gg R_N$ 、ミセルが球状ドメインの外部を強に重なり合う。この領域では、式 3.55 と式 3.56 に従うが、パッキングの種類を定めるミセルの相互作用の特性が変化する。大切なのは、外部の寸法 D が R_N の寸法より大きくなる。従って、先端の B ブロックのセグメントに影響を無視することができない。bcc のパッキングがこの領域で存在することを意味する。

3-2 計算式に基づいた自己組織化ナノドットのサイズ予測

図 3.5 は図 2.5 に示したブロックコーポリマーの重合度と分子量及びブロック体積比によるサイズの関係性を簡略化した図である。図によりブロックコーポリマーによる自己組織化法において小さなナノドットを形成するためには、ブロックコーポリマーの選択が必要である。この場合、重要なパラメータが 2 つある。フローリー・ハギンス相互作用パラメータ(χ)と高分子全体の重合度(N)の積(χN)に比例する分子量と各種類構造を形成するためのブロックコーポリマー全体を基準とした一方の高分子の体積比($f_{A/B}$)である。

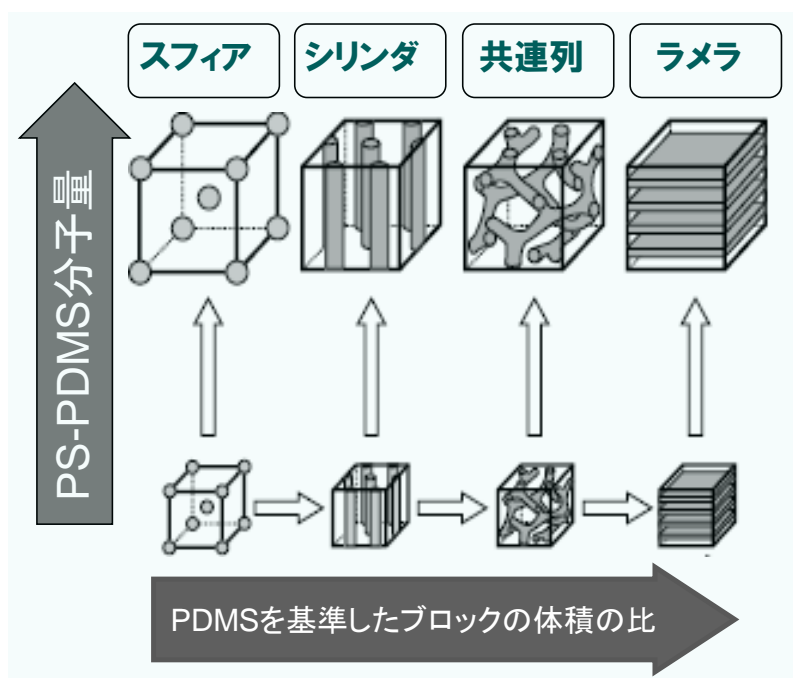


図 3.5 ブロックコーポリマーの分子量等とナノ構造体のサイズとの関係。ここで、PDMS を基準したブロックの体積の比は $0.x \sim 0.5$ とする。

これまでの研究結果では、分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS($f_{PDMS}=0.21$)を用いてピッチ 33 nm、直径 23 nm の自己組織化ナノドットを形成することが出来た[8]。なお、 f_{PDMS} は PS-PDMS を基準した PDMS ブロックの体積比である。PS-PDMS の 13,500-4,000($f_{PDMS}=0.24$)の自己組織化ナノドットの形成の場合、シリンダ型のパターンになりやすい傾向が見られた。このような結果から、自己組織化ナノドット(球型)を形成するために $f_{PDMS}=0.21$ の値を持つ PS-PDMS を選択する必要がある。加えて、図 3.4 によるとより小さ

なナノドット列を形成するために、より小さな分子量を持つ PS-PDMS を選択する必要がある。

以上の 2 つの条件を考慮して、本研究はピッチ 22 nm より小さなナノドットを形成するために、3 つの PS-PDMS(分子量:11,700-2,900、7,000-1,500、4,700-1,200)を選択した。なお、分子量の単位は g/mol である。表 3.1 は使用した PS-PDMS の f_{PDMS} と各ブロックの体積を示した。なお、PS と PDMS の体積密度は $\rho_{PS}=1.032[\text{g}/\text{cm}^3]$ 、 $\rho_{PDMS}=0.97[\text{g}/\text{cm}^3]$ である。

表 3.1 PS-PDMS の体積と f_{PDMS}

分子量 [g/mol]		分子量の分布 M_w/M_n (PDI)	体積 [cm^3/mol]		f_{PDMS}
PS	PDMS		PS	PDMS	
30000	7500	1.10	29069.77	7731.96	0.210
13500	4000	1.07	13081.40	4123.71	0.240
11700	2900	1.07	11337.21	2989.69	0.209
7000	1500	1.06	6782.95	1546.39	0.186
4700	1200	1.10	4554.26	1237.11	0.214

マイクロ相分離において二つのブロックの間の共有結合の幅(S)は図 3.1 に示した表面幅(Δ)となり式 3.13 を参照して式 3.59 で計算することができる。

$$S = \Delta = a\chi^{-1/2} \quad (3.59)$$

a は成分セグメントの長さを示している。式 3.59 から分かるように大きな Flory-Huggins(フローリー・ハギンス)相互作用パラメータ(χ)をもつ材料は小さな S を持つ。さらに、マイクロ相分離の限界の条件(秩序-無秩序転移 ODT)においてパターンピッチ(P)を以上の計算結果に基づいて次の式で計算することができる[9]。

$$P = aN^{2/3}\chi^{1/6} \quad (3.60)$$

また、PDMS ナノドットの直径 D は式 3.20 を基づいて次のように計算できる。

$$D = 4.36\alpha_c^{1/6} R_{PDMS} \quad (3.61)$$

α_c は方程式 3.19 により得ることができ、単一の PDMS ミセルを形成する閾値である。 R_{PDMS} は PDMS 球状の摂動半径であり、 $R_{PDMS} = N_{PDMS}^{1/2}a$ により得ることができる。計算上では、方程式 3.19 を以下の方程式に整理し α_c を求めた。

$$\frac{1}{2} \ln \alpha_c + 2.06\alpha_c^{1/3} - \alpha_c = -\ln(1/f_{PDMS}) \quad (3.62)$$

同じブロックコーポリマーにおいて分子量は重合度とブロックコーポリマーに結合する単量体の量との積で表す。重合度はナノ構造体になるブロックコーポリマーの大きさを決定するため、ナノ構造体のサイズは重合度に依存する。図 2.5 に示したように縦軸の χN はナノ構造体のサイズと比例していると考えられる。

実際の計算では最初に成分セグメントの長さ(a)を求める必要がある。そのため、分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS の実験結果に基づいて a の値を計算した。なお、以降の議論において a の値を決定した。

PS のモノマー(単量体)の重量= 104.15 g、PDMS のモノマー(単量体)の重量= 74.15 g、PS-PDMS のフローリー・ハギンス相互作用パラメータ(χ)= 0.26 とした。これで計算すると a の値が約 7.75×10^{-10} [m]であることがわかった。

他の PS-PDMS の a の値が分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS の a の値と同じだと考えて他の PS-PDMS のピッチも計算で予測できる。計算により求めた自己組織化ナノドットのピッチと直径を表 3.2 に示す。

表 3.2 PS-PDMS のピッチの予測計算

分子量 [g]		重合度 N		N のトータル	χN	ドットの直径 [nm]	ドット列のピッチ [nm]
PS	PDMS	PS	PDMS				
30000	7500	288.05	101.14	389.19	101.19	17.1	33.0
13500	4000	129.62	53.94	183.56	47.73	12.9	20.0
11700	2900	112.34	39.11	151.45	39.38	10.6	17.6
7000	1500	67.21	20.23	87.44	22.73	7.4	12.2
5600	1300	53.77	17.53	71.30	18.54	7.0	10.6
4700	1200	45.13	16.18	61.31	15.94	6.9	9.6

図 3.5 は計算により求めた自己組織化ナノドットのピッチと χN との関係を示している。図 3.5 に示すように自己組織化ナノドットのピッチが $N^{2/3}$ に比例していることがわかった。図 3.5 に示すように PDMS のナノドットの直径はほぼ $N_{PDMS}^{1/2}$ に比例している。PS-PDMS 7,000-1,500 を用いればピッチ 12 nm の自己組織化ナノドット形成を予測できる。また、分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS を用いればピッチ 10 nm の自己組織化ナノドット形成が可能であると予測できる[10, 11]。

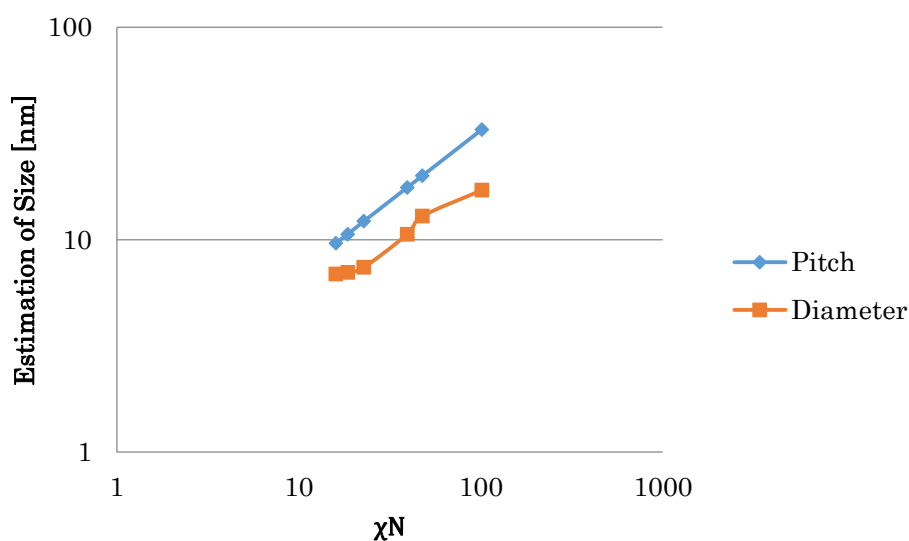


図 3.5 計算により自己組織化ナノドットのピッチと直径

参考文献

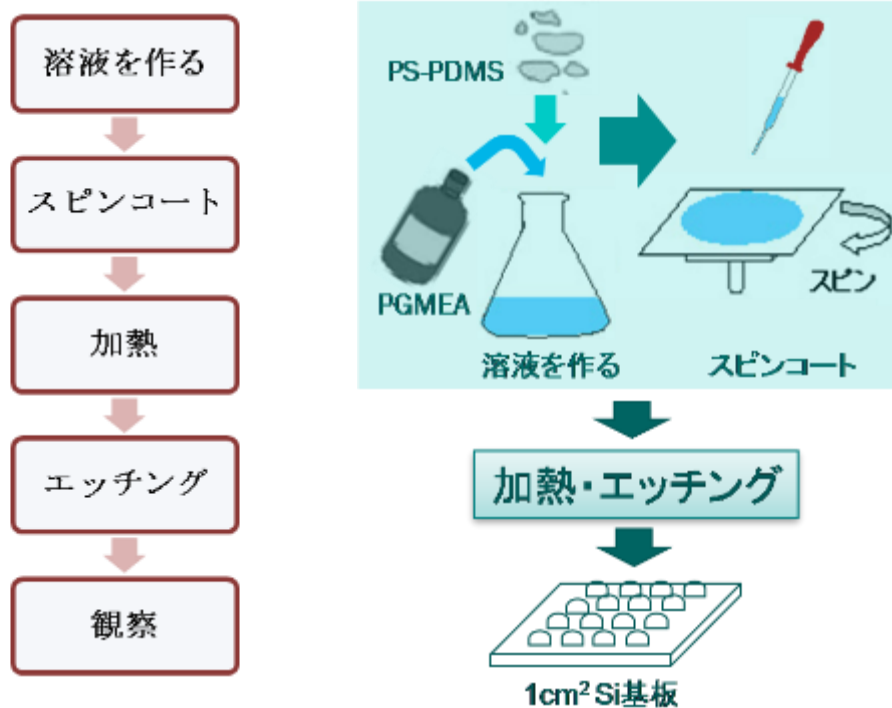
- [1] E. Helfand, *Macromolecules* **8**, 552 (1975).
- [2] P. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1979), [Russ. Trans.: M Mir, 1982]
- [3] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, (Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1971)
- [4] E. Helfand and Y. Tagami, *J. Ch. Phys.* **56**, 3592 (1971).
- [5] L. Scott, *J. Chem. Phys.* **17**, 279 (1949).

- [6] E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii, *Statisticheskaya fizika, Ch. 1 (Statistical Physics, Part 1)*, Nauka, M., 1976 [Pergamon, 1980]
- [7] E. Helfand, *J. Chem. Phys.* **62**, 999 (1975).
- [8] M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.* **459**, 120 (2010).
- [9] A.N. Semenov, *Sov. Phys. JETP* **61**, 733 (1985).
- [10] M. Huda, T. Akahane, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 06GG06 (2011).
- [11] M. Huda, J. Liu, Z. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka, *Int. J. Nanotechnology*, (Accepted)

第4章 実験方法

4-1 ブロックコーポリマーによる自己組織化ナノドット形成の実験方法

ブロックコーポリマーによる自己組織化ナノドット形成の実験は加熱以外はクリーンルームで行った。利用したクリーンルームの清浄度はクラス10000とクラス1000である。実験中に温度を25℃に湿度を50%±15に保持した。実験方



(a) 実験方法

(b) 実験方法のイメージ

図 0.1 自己組織化ナノドット列を形成する実験手順方法

法の流れは図4.1のようになる。最初に使用したブロックコーポリマーを溶媒に溶かし、溶液を作製する。次にブロックコーポリマー溶液をスピコートで1 cm²のSi基板上にスピコートし、ブロックコーポリマーの薄膜を形成する。そしてその基板を電気炉で加熱し、マイクロ相分離を起こす。その後、ナノ構造

を形成するために選択的なエッチングを行う。図4.1(b)は実験方法のイメージを示す[1-4]。

表4.1は温度加熱によってPS-PDMSを用いてナノドット列を形成する自己組織化の実験条件を示す。

表 4.1 自己組織化の実験条件

ブロックコーポリマー材料	PS-PDMS
溶媒	PGMEA
PS-PDMS 溶液濃度	2%
塗布量	40 [μ L/cm]
スピコート速度	500 [rpm] (10 秒)
	3000 [rpm] (90 秒)
加熱	170°C (12 時間)
加熱雰囲気	真空中($\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa)
エッチング	CF ₄ -RIE
	O ₂ -RIE
観察	SEM(JSM6500F)

4-1-1 使用した材料

① ブロックコーポリマー

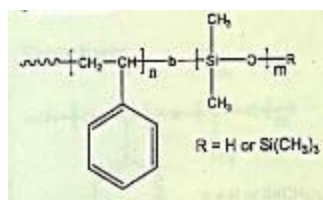
本研究では、poly(styrene-*b*-dimethyl siloxane) (PS-PDMS)ブロックコーポリマーを使用した。実験では分子量の異なる5種類のPS-PDMS(分子量：30,000-7,500 g/mol、13,500-4,000 g/mol、11,700-2,900 g/mol、7,000-1,500 g/mol、5,600-1,300 g/mol、4,700-1,200 g/mol)を用いた[1-4]。どちらもPolymer Source社から購入した(図4.2(a))。図4.2(b)はPS-PDMSの化学式を示す。

② 基板

本研究ではSUMCO CORPORATION社から購入したSi(100)基板を使用した。各実験では1 cm²に切り出したものを使用した。



(a) PS-PDMS の材料



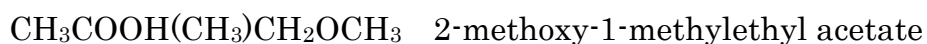
(b) PS-PDMS の化学式



図 4.3 PGMEA

③ 溶媒

本研究ではPS-PDMSの溶媒として使用したpropylene glycol monomethyl ether acetate (PGMEA)を(株)和光純薬工業から購入した(図4.3)。PGMEAの化学式は以下のようになる。



4-1-2 溶液の作製

溶液の濃度は材料の重量比で決めた。PS-PDMSとPGMEAの重さを電子天秤で測った。そのあと、PS-PDMSをPGMEA溶媒にビンの中で溶かしてPS-PDMS溶液とした。早く溶かすために、そのビン^を50℃の水で30分程度湯煎する方法を用いた。

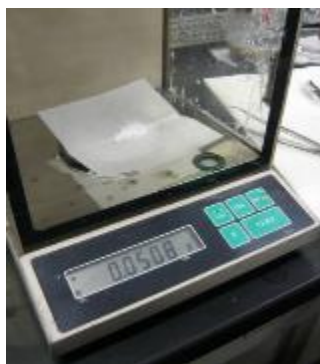


図 4.4 電子天秤による PS-PDMS 軽量測定



図 4.5 電子天秤による
PGMEA 軽量測定

4-1-3 スピンコート

実験ではスピンの周りの溶媒の霧気になるためにダミー試料を一つか二つ用いて、プリスピニングする。ダミー試料を作製してから実験試料を作製する。試料の作製は次のように行った。1 cm²に切り出したSi基板の上にPS-PDMS溶液をマイクロピペットで塗布する。塗布後、試料をスピニングし、PS-PDMSをコートする。本研究では、先に述べたようにPS-PDMSの膜厚を20 nm前後に形成するためスピンの条件を次のように設定した。

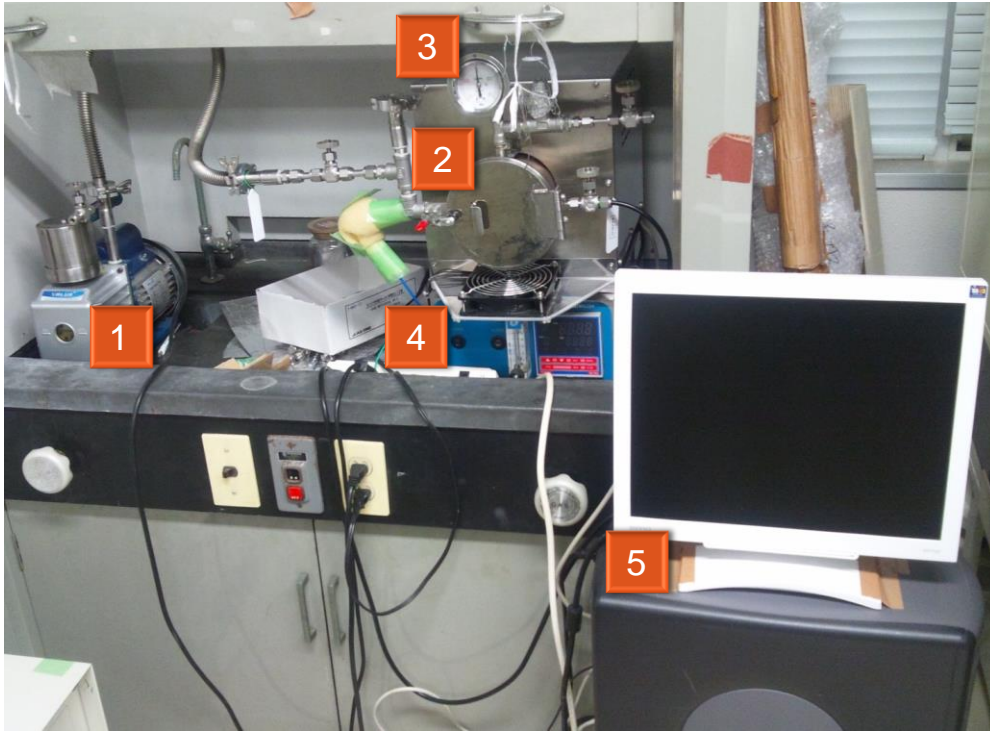
一回目 : 500 [rpm] (10秒)

二回目 : 2000~8000 [rpm] (90秒)

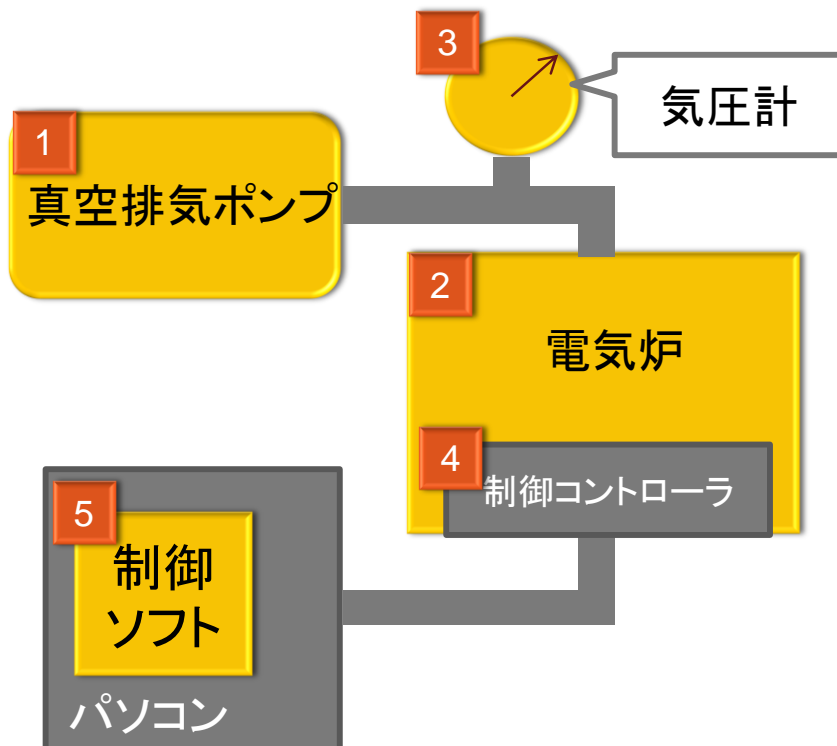
図4.6は使用したスピンの写真を示す。Mikasa Spincoater 1H-D3を使用した。



図 4.6 Mikasa Spincoater 1H-D3 のスピコーター



(a)加熱システムの外観



(b) 加熱機のブロック図

図 4.7 加熱システムの外観及びその構成

4-1-4 加熱

C. A. RossらはPS-PDMSのマイクロ相分離現象を起こさせるために、温度170-200°C、数時間の条件で加熱を行った[5]。また、PS-PDMS薄膜の表面が加熱中に酸化されないように真空中で加熱する必要がある。本研究では、温度は170 °Cに設定し、真空中にて11時間、試料を加熱した。室温から170 °Cまでの昇温は1-2時間で行った。加熱システムはフルテック社製FT-101VAC型の電気炉を使用した。加熱システムの外観とその構成を図4.7に示す。

① 真空排気ポンプ

2ステージ・タイプ ロータリーポンプFTVE-245を使用した。真空度 3×10^{-1} Paまで下げることができる。

② 電気炉

超小型真空雰囲気炉(FT-101VAC)を使用した。試料は石英ボートに載せて、電気炉内部に入れる。加熱温度950°Cまで昇温することができる。

③ 気圧計

電気炉内部の真空状態を確認するために、ブルドン管真空計を使用した。

④ 制御コントローラ

装置のON/OFF、加熱温度、加熱時間を設定するために、プログラムコントローラ(FPCD300)を使用した。

⑤ 制御ソフト

この制御ソフトは、パソコンからプログラム調節計FPCD-300(最大32台)をモニタし、各種設定地の変更と読み取りを行うことができる。パソコンと電気炉のデータ通信はRS-232Cで行なわれる。

4-1-5 RIE プラズマエッチング

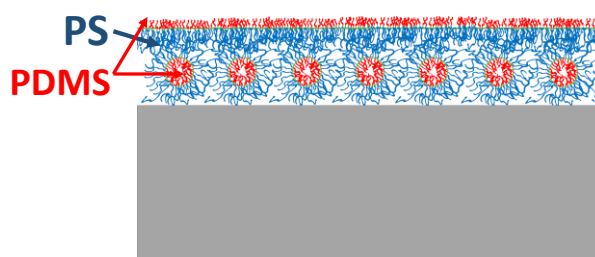


図 4.8 加熱によりマイクロ相分離後の PS-PDMS の構造

加熱によりマイクロ相分離現象が起き、PS-PDMS薄膜は図4.8のようにPDMSドットを有する構造となる。PS-PDMSの自己組織化の原理に述べたようにPDMSの表面エネルギーがPSより小さいために表面に数ナノメートルのPDMS層が形成される。そのPDMS部分を除去するためには短時間のCF₄ガスによる反応性イオンエッチング(Reactive Ion Etching: RIE)が必要である。本研究は二つのタイプのRIE装置を使用した。Electron Cyclotron Resonance (ECR)タイプのエッチング装置とInductively Coupled Plasma (ICP)タイプのエッチング装置を使用した。

① ECR型エッチング装置

本研究では群馬大学理工学研究院の伊藤和男准教授が設計したECR型エッチング装置を使用した。この装置は分子量30,000-7,500 g/molのPS-PDMSを用いて自己組織化ナノドットを形成したときに使用した。その後、その装置が壊れたためICP型エッチング装置を使用した。表4.2にエッチング条件を表す。

表 4.2 PDMS 除去及び PS 除去 RIE エッチング条件

PDMS 除去		PS 除去	
ガス	CF ₄	ガス	O ₂
流量	5 sccm	流量	5 sccm
RF バイアス	400 kHz	RF バイアス	400 kHz
マイクロ波	200 W	マイクロ波	300 W
バイアス電圧	-30W	バイアス電圧	-60W

本研究では所要時間を決定するため、10秒、60秒のエッチング時間でCF₄-RIEを行った。また、低いエッチングレートでエッチングを行うために、マイクロ波のパワーとバイアス電圧を200 Wと-30 Vに設定した。なお、実験の装置で電圧バイアスを0Vまで下げて実験を行ってみたが、ナノドット形成を確認できなかった。CF₄-RIEによるPDMS層のエッチング後、PDMSナノドットを形成するためにPS部を除去する。O₂ガスを用いてRIEエッチングしてPS層を除去した。エッチング時間はO₂-RIEレート10 nm/minと20 nm前後のPS-PDMS薄膜の膜厚を考慮して所要時間を60秒、120秒に設定して実験した。

実験では、ECR型エッチング装置は分子量 13,500-4,000 g/mol、11,700-2,900 g/mol、7,000-1,500 g/molを用いて自己組織化ナノドット列形成実験に使用した。

図4.9にECR型エッチング装置を示す。



図 4.9 ECR 型エッチング装置の外観

② ICP型エッチング装置

本研究では東京大学の武田先端知ビルにあるアルバック社製CE-300Iエッチング装置を使用した。

表 4.3 ICP 型のエッチング装置を用いたの実験条件

ガスの流量	20 sccm
パワー	80 W
バイアス	5 W



図 4.10 ICP 型 RIE の CE-300I エッチング装置の外観

表4.3にCE-300Iエッチング装置を用いた既定のエッチング条件を示す。自己組織化ナノドット列形成実験においてPDMS層やPS部分を除去するために表4.3に示した実験条件を使用した。図4.10はCE-300Iエッチング装置の外観を示す。

実験では、ICP型エッチング装置は分子量 5,600-1,300 g/mol、4,700-1,200 g/molを用いて自己組織化ナノドット列形成実験やすべてのパターン転写におけるRIE実験に使用した。

4-1-6 観察・測定

4-1-6-1 SEMによる観察

本研究で用いた走査型電子顕微鏡(SEM)は、日本電子社製JSM6500-Fを使用した。システムはショットキー電界放出型電子銃を搭載した電子光学系、SEM制御系、EDS検出器、EDS制御コンピュータ、ラスタライメージプロセッサ、描画用コンピュータから構成されている。SEMによる試料観察ではブランキング機能は使用しない、電子光学系とSEM制御を用いる。観察条件は、加速電圧

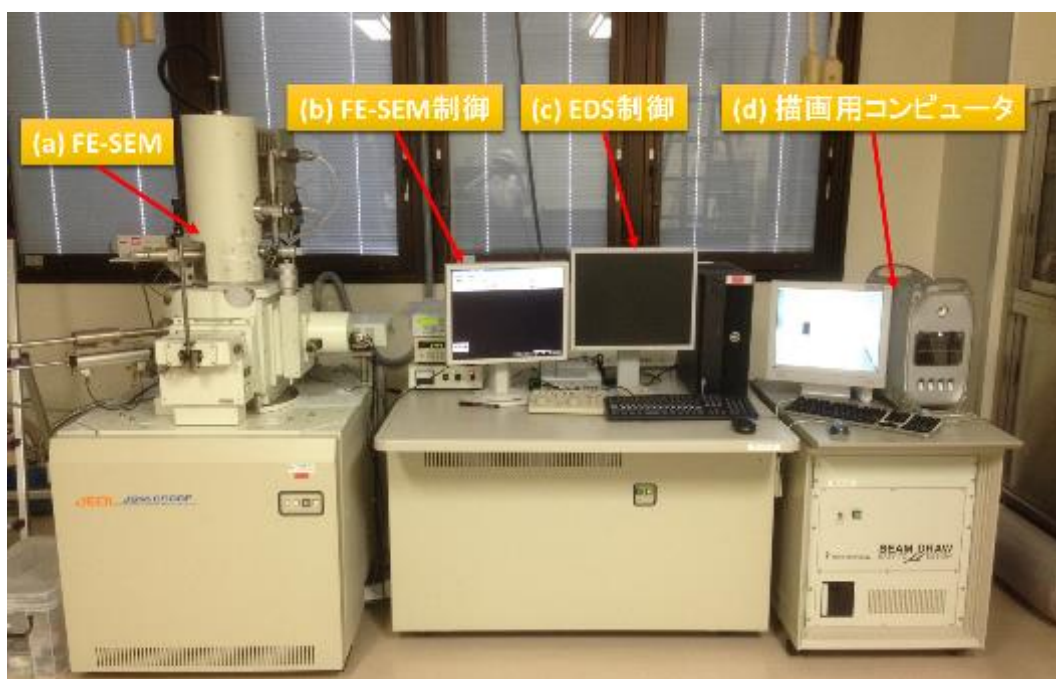


図 4.11 JSM6500-F の電子線描画装置システム

30 kV、照射電流 100 pAである。観察倍率は20万倍とした。ナノドット列のピッチが 20 nm以下になると30万倍に拡大して観察した。さらに、広範囲の自己組織化ナノドット形成状況を確認するためにはSEM観察倍率を5万倍、1万倍に下げて試料を観察した。

PS-PDMSを用いた形成した自己組織化ナノパターンのSEM像はすべてRIEの後に観察したものである。

4-1-6-2 EDS 装置による観測

X線をエネルギーで弁別し、スペクトルを得る分光器。EDS検出器が用いられており、分析元素範囲はB~Uである。EDS検出器、多重波高分析器、パーソナルコンピュータでシステムが構成されている。全元素範囲の同時分析ができる、分析時のプローブ電流が小さくて済むなどの特長もある。本研究で使用したEDS装置は図4.11に示したようにJSM6500-Fの走査型電子顕微鏡に搭載した。EDSの検出器はFE-SEM(図4.11(a))の裏側に設置されている。図4.11(c)はEDS装置の制御コンピュータを示す。本研究はパターン転写した後のナノパターンを構成する物質の元素を求めるために使用した。主にカーボン元素とシリコン元素を観測するために使用した。

4-2 薄膜の膜厚観察

エッチング速度、スパッタレート、PS-PDMSの薄膜の厚さなどを測定するためには日立建機製AFM装置(WA0200、ワイドプロファイルモード計測)を用いた。図4.12にWA0200のAFM装置外観である。スピコートしたPS-PDMSの薄膜は加熱する前に行った。測定は5回行ってその測定結果を平均した。測定距離は 10 μm ~ 1000 μm で行った。カンチレバーと試料表面の力設定は 40 nNに、ゲイン100に設定して測定を行った。得られたデータはAFM3Dソフトで解析した。

4-2-1 PS-PDMS 薄膜の膜厚測定

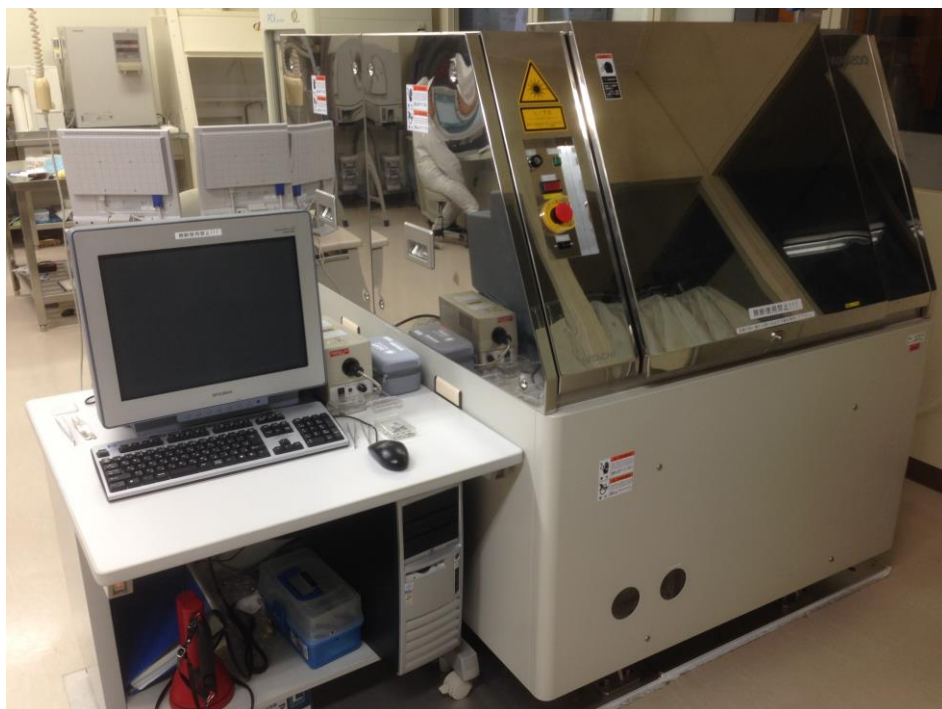


図 4.12 WA0200 の AFM 装置

形成したPS-PDMS薄膜の膜厚測定には、ワイドプロファイルAFM装置を使用した。測定手順は、(1)Si基板に形成されたPS-PDMS薄膜にカミソリ刀で薄膜を線状に剥離し、(2)剥離した境界部をワイドプロファイルAFM装置で計測した。

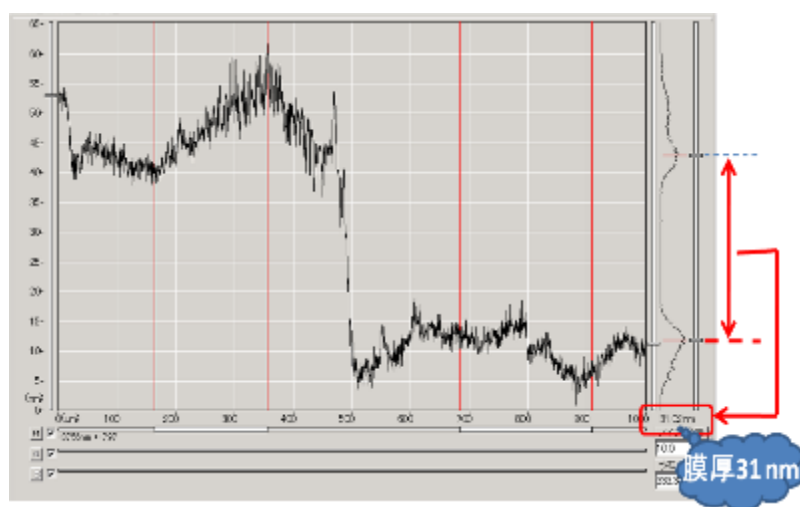


図 4-13 AFM ワイドプロファイルモードの実験結果

図 4.13 は形成した PS-PDMS の膜厚測定結果の一例を示す。図 4.13 は、PS-PDMS 薄膜の膜厚が 31 nm であることを示している。

4-2-2 エッチング速度の測定

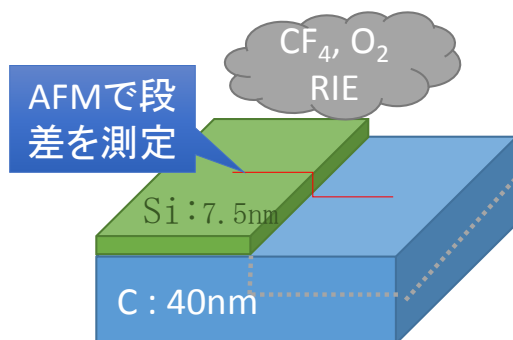


図 4.14 C に対する O₂RIE のエッチング速度の測定方法

エッチング速度の測定には、エッチングした表面とエッチングしなかった表面の段差を AFM で測定し、エッチング速度を求めた。Si 片などで試料の一部を Si 基板で隠し、エッチングしない表面を残存させ、エッチング量を測定した。例として、図 4.14 に C に対する O₂-RIE のエッチング速度の測定方法を示す。

4-2-3 スパッタレートの測定

スパッタレートを求めるために、AFM 装置を使用した。スパッタした表面とスパッタしなかった表面の段差を AFM で測定し、スパッタレートを求めた。表面はマジックを試料一部に塗って隠し、スパッタを行った。スパッタ後、試料をアセトンの中に入れて超音波でかけてマジックを剥がし、スパッタ膜の形成部分と非形成部分を作る。この境界部分を AFM で測定する。この測定値とスパッタ時間の関係を計測してスパッタレートを得る。

4-3 スパッタ装置

パターン転写用のマスクなどの作製に使用したスパッタ装置(MNS-3000-RF ULVAC 社製)を図 4.15 に示す。この装置のスパッタ方式は RF スパッタ方式である。この装置の最大 RF 出力は 13.56 MHz, 200 W である。準備室と成膜室の

二つのチャンバーを持ち、成膜室は絶えずターボ分子ポンプ、ロータリーポンプで真空引きされている。試料を導入する際には、まず、準備室を大気開放し、試料を準備室に入れ、準備室をロータリーポンプで真空引きする。その後、トラン

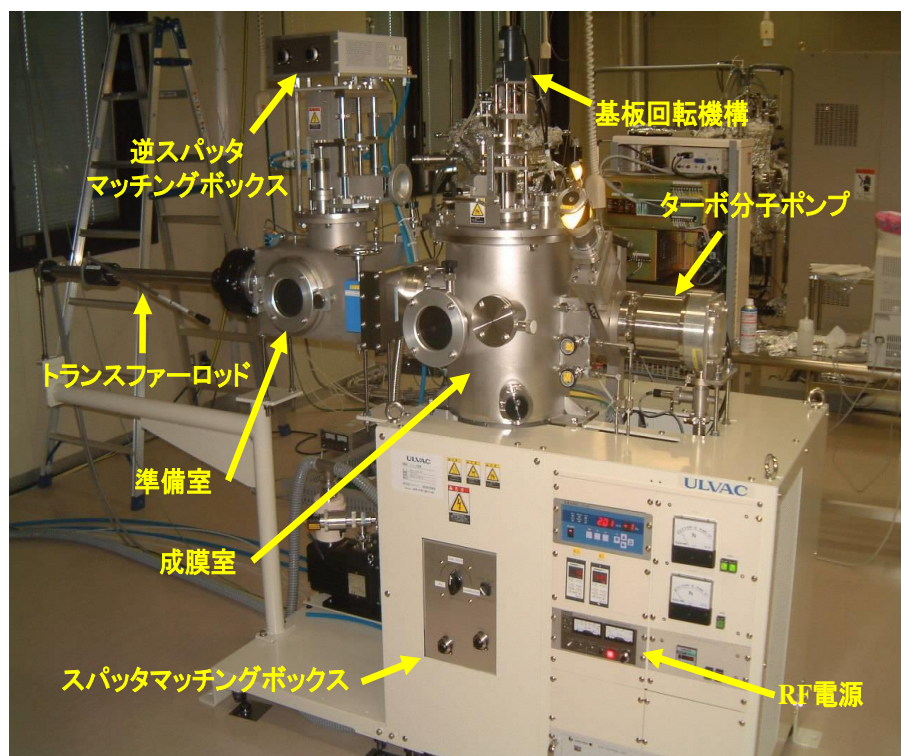


図 4.15 スパッタ装置外観 (MNS-3000-RF ULVAC 社製)

スファアロッドを用いて試料を準備室から成膜室に導入する。このような操作を行うことで成膜室は常に高真空に保たれる。ベースプレッシャーは 1.89×10^{-5} Pa に設定した。これにより高品質の成膜が可能となる。

4-4 Ion Milling 装置

使用したイオンミリング装置を図4.16に示す。制御系では真空ポンプの制御、ガス流量の設定、イオンガンの電圧や電流設定を行う。本体チャンバーでエッチングを行い、試料台の角度を設定することで所望のエッチング断面を得る。真空排気にはターボポンプと粗引き用のロータリーポンプがあり、制御系により自

動で切り替えられる。到達真空度は 1×10^{-3} Pa である。イオンミリング速度測定には WA0200 の AFM 装置を使用した。

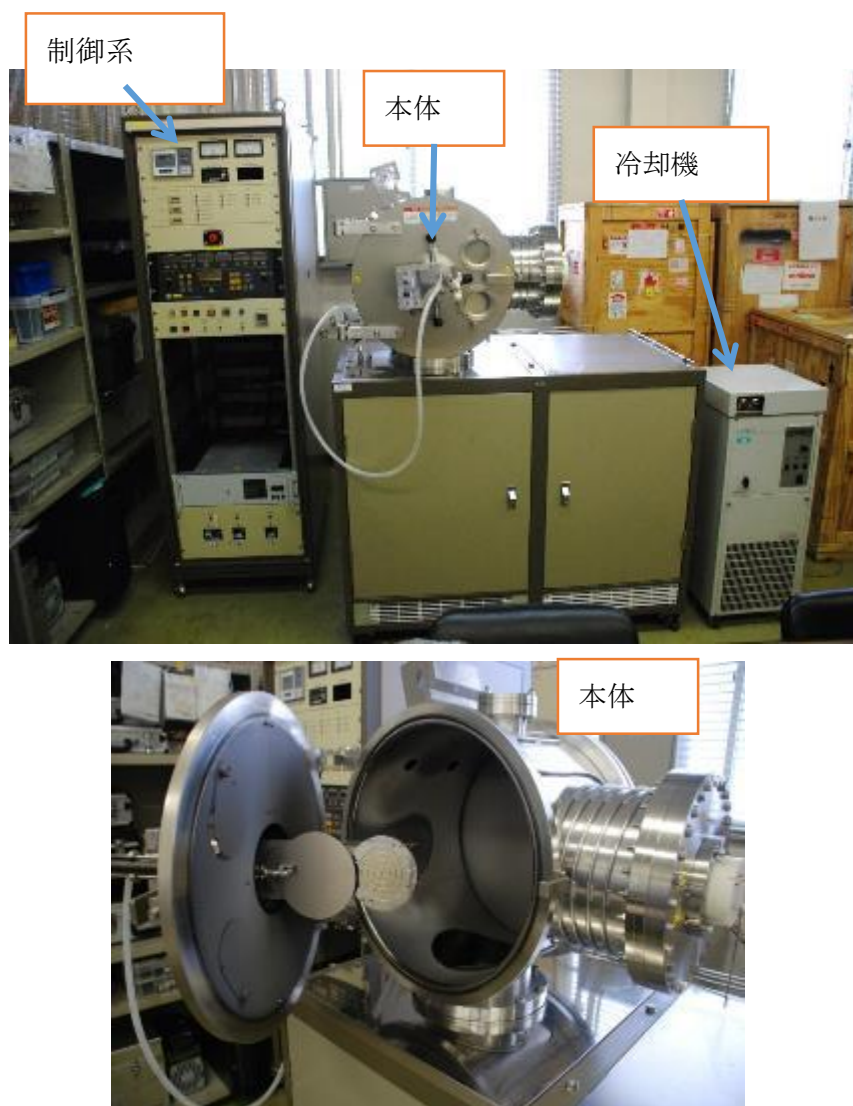


図 4.16 イオンミリング装置外観

4-5 SEM 像の解析

SEM の観察で得た自己組織化ナノドットの SEM 像を画像処理やデータ解析によって形成したナノドット列のピッチと直径などを解析する。

本研究では SEM 像の画像処理において imageJ というソフトウェアを使用した。imageJ は無料ソフトであり、<http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html> からダウンロードできる。SEM 像は拡張子 jpg を持つ。図 4.17(a)は SEM 像の例を示す。この SEM 像の jpg ファイルは imageJ で開き、白黒意外の色を画像処理のとき現れないように 8 bit 画像として設定する。そして自己組織化ナノドットを表示するエリアだけを選択してそれ以外はクリアする。そしてそのエリアに FFT(高速フーリエ変換)を行う。図 4.17(b)はこの段階までの FFT した結果を示す。FFT 後の像においてドット列のデータを含む真ん中のエリアを選択して外側をクリアする。そして、その像に逆 FFT を行う。逆 FFT 像、明るさ、コントラスト、B/W 閾値処理を行う。図 4.17(c)は図 4.17(b)を逆 FFT をした後調整した結果の画像を示す。次に元の SEM 像の距離スケールに合わせるため、画像処理に使用するグローバルスケールをセットする。その後、得られた 4.17(c)の画像を Analyze_Particle 処理し、各ドットの中心の座標の位置、直径などのナノドット列のデータを取得する。

ImageJ で取得したデータは Excel で解析することができる。ナノドットの直径のデータに対して平均値を求める。ナノドット列のピッチを得るには各ドットの中心と周りのドットの中心の距離を求めて平均する。尚、各ドットの中心と周りのドットの中心の距離を求めるには式 4.1 を使用する。

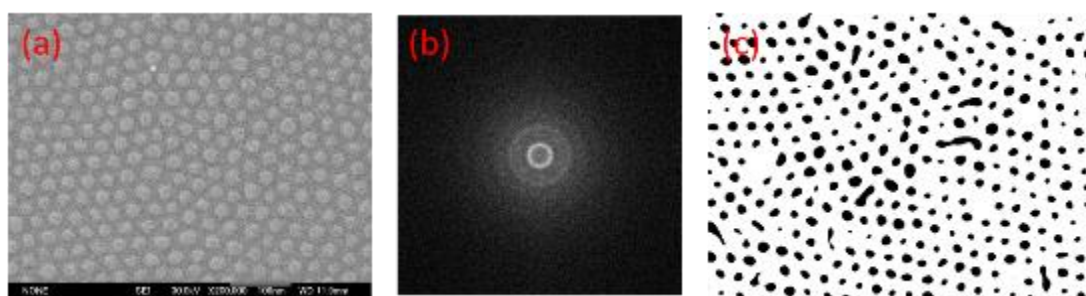


図 4.17 自己組織化ナノドット列の SEM 像の解析手法。(a)自己組織化ナノドット列の SEM 像、(b)FFT 後の変換像、(c) 逆 FFT 後に明るさ、コントラスト、閾値などを調整したドット列画像。

$$d = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2} \quad (4.1)$$

最後にナノドットの直径とピッチの標準偏差などを求めてグラフで表す。

4-6 溶媒加熱実験

通常、ブロックコーポリマーをマイクロ相分離させるにはポリマーのガラス相転移点前後に加熱する方法を使用する[1,5-6]。最近、それ以外の方法としてブロックコーポリマーを溶媒の雰囲気中に室温で置いてマイクロ相分離をさせる方法が報告されている[8-10]。

図 4.18 に一般に使用されている溶媒加熱方法のイメージを示す[11]。溶媒を窒素ガスに混ぜて試料チャンバーに送り出す。窒素の流量、加熱時間などを調整しながら自己組織化ナノ構造の形成実験を行う。

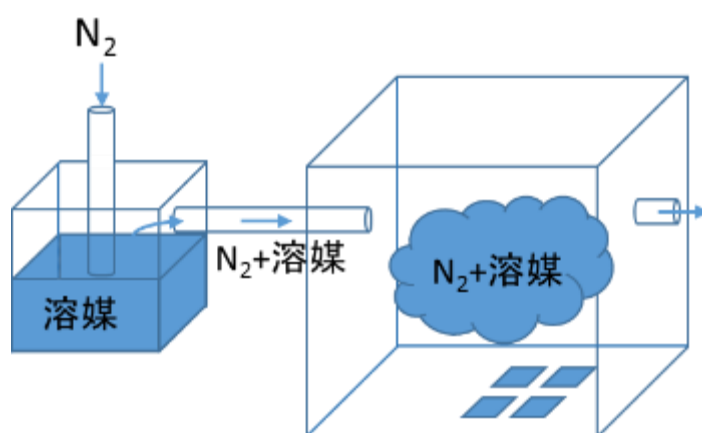


図 4.18 一般に使用されている溶媒加熱方法のイメージ

図 4.19 に本研究が使用した溶媒加熱装置を示す。溶媒を試料チャンバーに置き、気圧を下げることで溶媒を蒸発させて蒸発溶媒で試料チャンバー内を充填させる。気圧、加熱時間などを調整しながら自己組織化ナノドットの形成実験を行う。気圧を下げるにはバキュームポンプを使用する。気圧を計測するために気圧計を使用する。

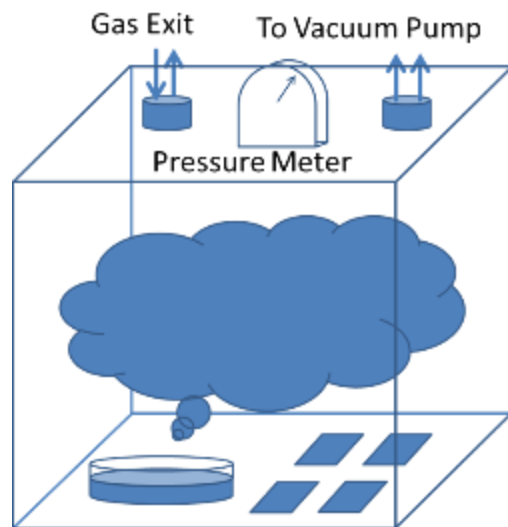


図 4.19 本研究の溶媒加熱方法のイメージ

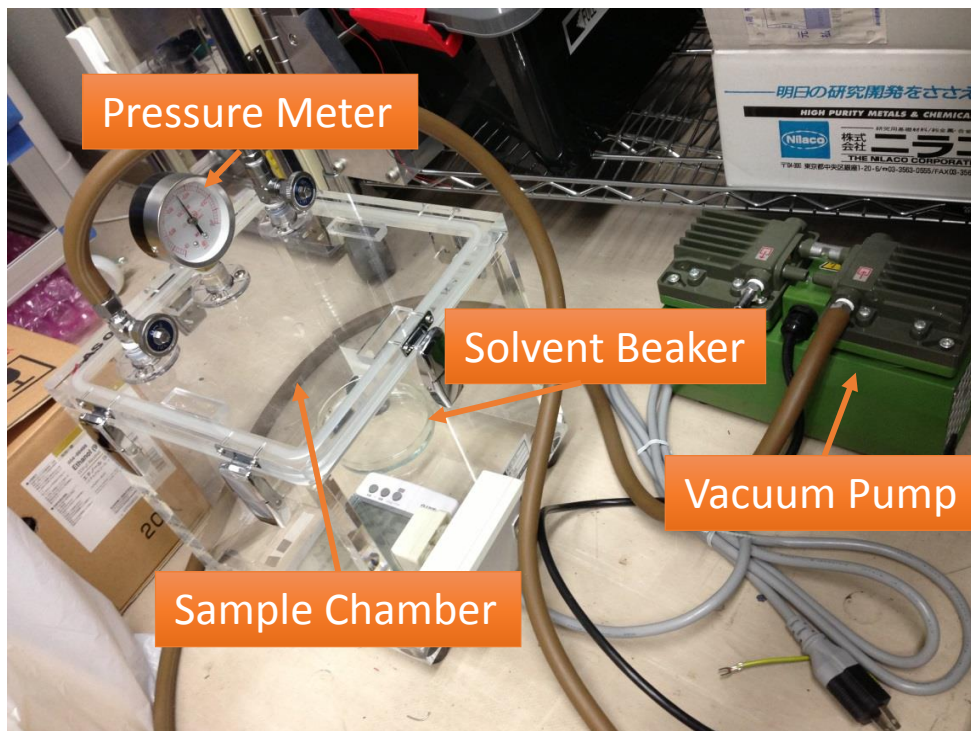


図 4.20 本研究の溶媒加熱システム

表 4.4 に本研究の溶媒加熱の実験条件を示す。実験では 2 種類、アセトン及び 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)の溶媒を使用した。どちらにも PS-PDMS ブ

ロックコーポリマーを溶解することができる。溶媒はビーカーの中に入れる。実験は室温で行い、気圧を 50~10 kPa まで減圧した。

表 4.4 溶媒加熱の実験条件

溶媒	アセトン、NMP
温度	室温
気圧	50~10 kPa

実験手順は次のようになる。Si 基板上に PS-PDMS をスピンコートした試料を試料チャンバーに入れる。溶媒はビーカーの中に入れて試料チャンバーに置く。そして試料チャンバーの蓋を閉めてポンプを起動させる。設定した気圧値に到達したら試料チャンバーとポンプの間バルブを閉じてポンプを止める。試料チャンバーの気圧を保ちながら定めた溶媒加熱時間で試料をそのまま保持する。終わったら気圧を戻して試料を取り出す。図 4.20 は本研究の溶媒加熱システムの写真を示す。

参考文献

- [1] M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.* **459**, 120 (2010).
- [2] M. Huda, T. Akahane, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 06GG06 (2011).
- [3] M. Huda, J. Liu, Y. Yin, and S. Hosaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 06FF10 (2012).
- [4] M. Huda, J. Liu, Z. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka, *Int. J. Nanotechnology*, (Accepted).
- [5] I. Bitá, K.W. Yang, Y.S. Jung, C.A. Ross, E.L. Thomas, and K.K. Berggren, *Science* **321**, 939 (2008).
- [6] Y.S. Jung and C.A. Ross, *Nano Lett.* **7**, 2046 (2007).
- [7] M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka, *AIP Con. Proc.* **1415**, 79 (2011).

- [8] P. Mansky, T.P. Russell, C.J. Hawker, M. Pitsikalis, and J. Mays, *Macromolecules* **30**, 6810 (1997).
- [9] S. Park, J.-Y. Wang, B. Kim, J. Xu, T.P. Russel, *ACS Nano* **2**, 766 (2008).
- [10] J.N.L Albert, T.D. Bogart, R.L. Lewis, K.L. Beers, M.J. Faselka, J.B. Hutchison, B.D. Vogt, and T.H. Epps, *Nano Letters* **11**, 1351 (2011).
- [11] K.A. Cavicchi, K.J. Berthiaume, and T.P. Russell, *Polymer* **46**, 11635 (2005).

第5章 自己組織化法によるナノドット形成

5-1 研究の目的

本研究の目的はブロックコーポリマーによる自己組織化法によって直径数 nm、ピッチ 10 nm 以下の自己組織化ナノドットを形成することである。これを実証するために、以下の実験を行った。

1. 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 ブロックコーポリマーを使用し、自己組織化ナノドットの形成実験を行った。
2. PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットの形成実験においてナノドット列の最小のピッチ、直径、標準偏差を得るために実験条件を最適化した。

ブロックコーポリマーの自己組織化ナノドットを形成するために温度加熱と溶媒加熱という二つの方法を使用した。実験では、それぞれの実験条件を調整し、配列が良く均一なナノドット列を形成した。

5-2 分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化法によるナノドット形成

分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノパターン形成結果を図 5.1 の SEM 像に示す[1]。なお、SEM 像は PS-PDMS 薄膜をエッチングした後に観察したものである。実験条件を表 5.1 に示す。

図 5.1 に示したように、PS-PDMS 膜厚が 42 nm のとき、ラインとドットパターンが形成され、38 nm のとき、ナノドットとナノホールパターンが形成され、36 nm のとき、ナノドットパターンが形成された。しかし、膜厚が 33 nm のとき、パターンは形成されなかった。図 5.1 のラインの幅は 12 nm、ライン

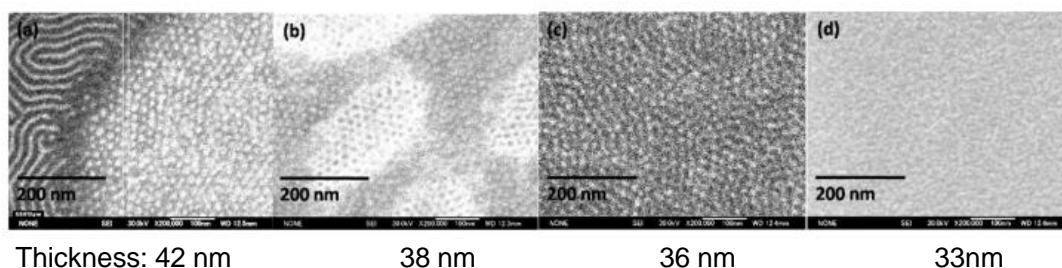


図 5.1 PS-PDMS 13,500-4,000 を用いた自己組織化ナノパターン(PS-PDMS 膜厚 (a) 42 nm、(b) 38 m、(c) 36 nm、(d) 33 nm)

ピッチ 22 nm、ドット径 12 nm、ドットピッチ 22 nm であった。また、ナノホールのサイズとナノドットのサイズは同じであった。

図 5.1 に示したように、PS-PDMS 膜厚が 42 nm のとき、ラインパターン(左部分)とナノドットパターン(右部分)が形成され、38 nm のとき、ナノドット(黒いエリアに白いドット)とナノホールパターン(白いエリアに黒いドット)が形成され、36 nm のとき、ナノドットパターンが形成された。しかし、膜厚が 33 nm のとき、パターンは形成されなかった。図 5.1 のラインの幅は 12 nm、ラインピッチ 22 nm、ドット径 12 nm、ドットピッチ 22 nm であった。また、ナノホ

表 5.1 分子量 13,500-4,000g/mol の PS-PDMS を用いた実験条件

PS-PDMS 溶液濃度	2 %
基板	Si (1 cm ²)
塗布量	40 [μL/cm]
PS-PDMS 膜厚	33-42 nm
ブラッシュ処理	なし
エッチング	CF ₄ -RIE (60 秒)
	O ₂ -RIE (180 秒)

ールのサイズとナノドットのサイズは同じであった。

PS-PDMS 膜厚は加熱前に測定した結果である。これらの膜厚はスピナー回転数 2000 rpm、3000 rpm、4000 rpm、6000 rpm のとき、膜厚 42 nm、38 nm、36 nm、33 nm であった。

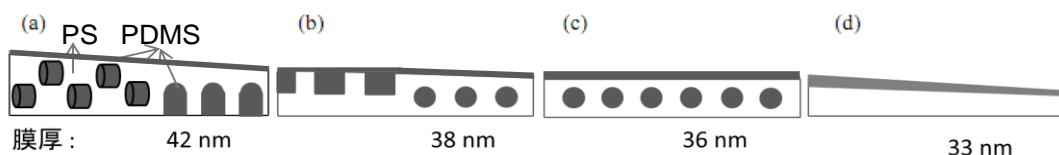


図 5.2 自己組織化後の分子量 13,500-4,000g/mol の PS-PDMS 薄膜の断面

以上の結果から自己組織化後の分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS 薄膜断面は図 5.2 に示したように推測される。PDMS の表面テンションが PS より小さいため PS-PDMS 薄膜の表面部分に数ナノメートルの PDMS 層が形成される[2-4]。

CF₄、O₂-RIE エッチング後の PS-PDMS の薄膜断面は図 5.3 に示すように推測される。

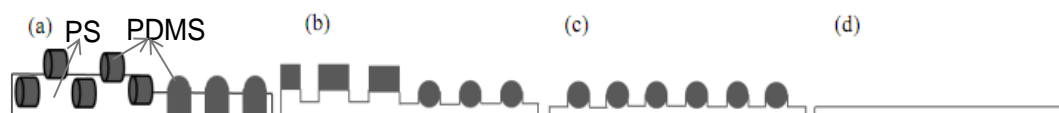
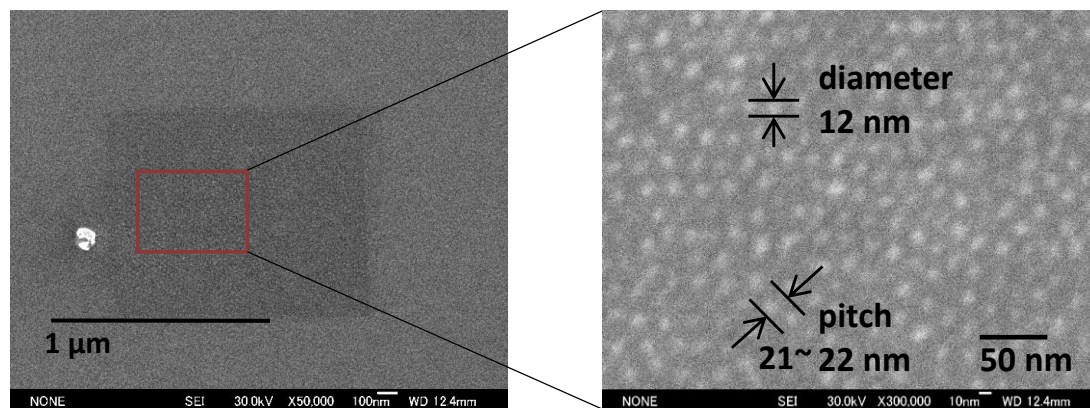


図 5.3 CF₄、O₂-RIE エッチング後の PS-PDMS 13,500-4,000 の薄膜の断面

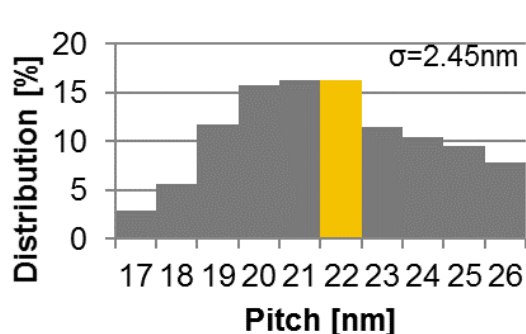
PS-PDMS 膜厚が 42 nm の場合、膜厚は一層のナノドットを形成する膜厚より大きい。そのため、図 5.2(a)に示したような Si 表面に並行に並んでいる一層以上の横方向のシリンダ型と Si 表面に垂直に並んでいるシリンダ型の構造が形成されたものとする。その結果、エッチングすることにより図 5.3(a)に示したような構造になると考える。図 5.3(a)に示したように、エッチングの時間が同じため膜厚がこの構造に対応する試料は図 5.1(a)の SEM 像に示す。

PS-PDMS 膜厚が 38 nm の場合、膜厚は一層のナノドットを形成する膜厚より少し大きい。そのため、図 5.2(b)に示したような PS-PDMS 薄膜の表面に穴あき PDMS のラメラと球型の PDMS 構造を形成したと考える。PDMS ブロックの表面テンションが PS のそれより低いので表面に PDMS が形成される[4-6]。CF₄-RIE エッチングを短い時間で行った場合、表面の穴あき PDMS ラメラがかなり厚いので全部エッチングされない。そのため、残りの PDMS の部分が O₂ エッチングの時、マスクになってラメラ以外の PS 部がエッチングされ、図 5.3(b)に示したようなナノホールが形成されたと考える。この結果、試料をエッ

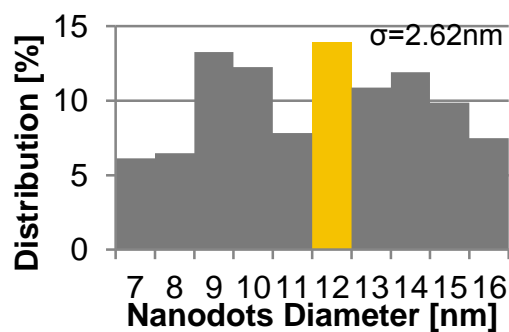
チングすると全体的に図 5.1(b)の SEM 像に見られるナノホールとナノドットが混ざっているパターンになったと考える。



(a)



(b)



(c)

図 5.4 PS-PDMS 13,500-4,000 を用いた自己組織化ナノドットの SEM 像(a)とピッチ及びドット径の度数分布(b)、(c)、(a)左の SEM 像(倍率 5 万倍)、右の SEM 像(倍率 30 万倍)、(b)ピッチの分布、(c)ドット径の分布

PS-PDMS 膜厚が 36 nm の場合、図 5.1(c)に示したように自己組織化ナノドットの形成を確認した。この膜厚は形成したピッチの 1.5 倍ほどであり、一層のナノドット列を形成する膜厚と考える。CF₄、O₂-RIE エッチングする前後の構造をそれぞれ図 5.2(c)と図 5.3(c)に示す。図 5.4(a)は分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットの SEM 像である。図 5.4(b)はピッチの分布を示す。ピッチの平均値は 22 nm である。ピッチの標準偏差は 2.5 nm となる。この平均ピッチは 1.54 Tbit/in.² の記録密度に相当する。また、図 5.4(c)に示したように平均ドット径は 12 nm となる。ドット径の標準偏差が 2.6 nm

と大きい。その理由は、図 5.4(b)に示したように、9 nm と 14 nm の値に第二と第三の直径のピークが表れるためである。

PS-PDMS 膜厚が 33 nm の場合、パターンが確認出来なかった。この膜厚は一層のナノドットを形成する膜厚より薄いためナノ構造を形成できないと考える。

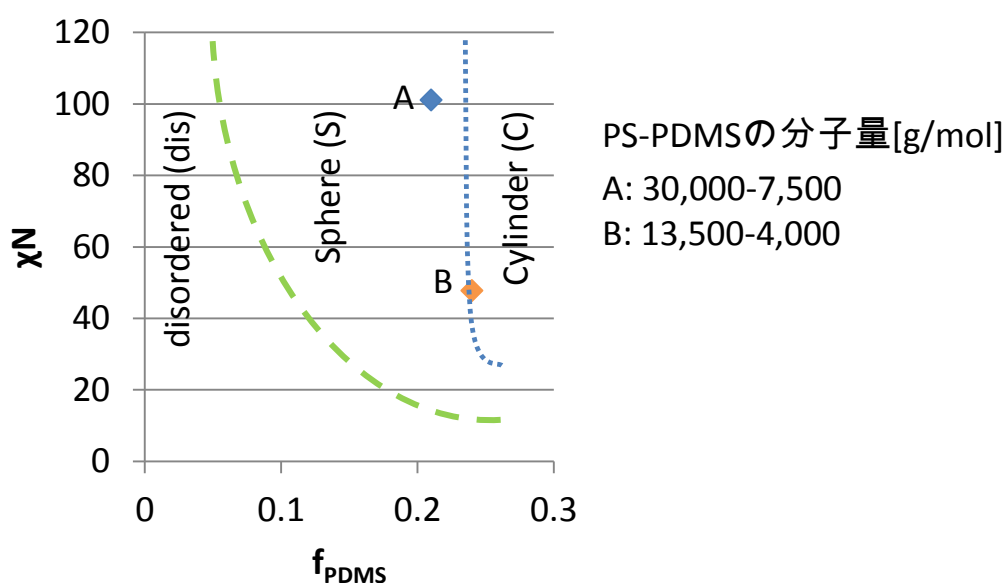


図 5.5 ミクロ相分離相図における PS-PDMS 13,500-4,000 の位置

以上の結果より広い面積に分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットの形成において膜厚 36 nm が最適な膜厚と考える。形成した自己組織化ナノドットの平均ピッチは 22 nm、平均ドット径は 10 nm である。一方、膜厚の変化で形成したパターンが不安定である理由は分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS の f_{PDMS} の値が 0.24 と大きく、シリンダ型、球形型の境界に位置された条件(図 5.5)のためと考える[7-8]。

分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS がシリンダ型と球形型の境界に位置していると考えているため、図 5.5 に示したように球状型領域とシリンダ領域の境界線はこの PS-PDMS の位置に通っていると推測した。この線は実験結果と図 2.5 に示した理論の両方に基づいて推測し、青い点線で示した。青い点線で区切られている。この線はまた、球状型領域と無秩序相領域の間にはグリーンダ

ッシュ線で区切られている。この線は図 2.5 に示したマイクロ相分離相図の理論図に基づいて推測したものである。これと同様に以下の PS-PDMS ミクロ相分離相図は、実験結果と理論図の両方に基づいて推測した。

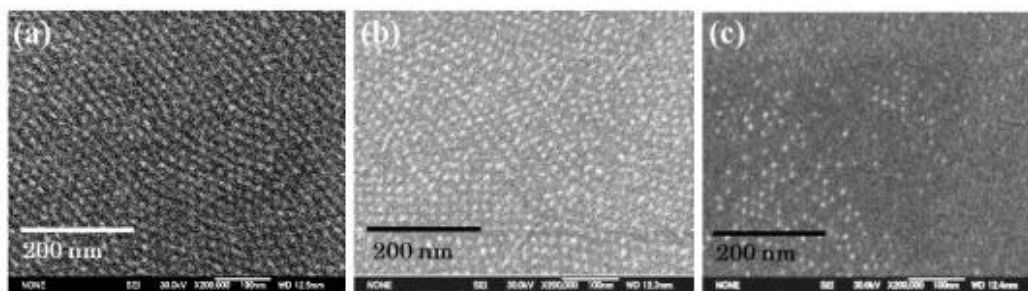
5 – 3 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化法によるナノドット列の形成

分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットパターン形成の実験条件を表 5-2 に示す[1]。なお、SEM 像は PS-PDMS 薄膜をエッチングした後に観察したものである。この実験条件では図 5-6 に示したようなドット列を形成した。

表 5.2 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化実験条件

PS-PDMS 溶液濃度	2 %
基板	Si (1 cm ²)
塗布量	40 [μL/cm]
PS-PDMS 膜厚	31-51 nm
ブラッシュ処理	なし
エッチング	CF ₄ -RIE (60 秒)
	O ₂ -RIE (60 秒)

図 5.6 に示したように、PS-PDMS の膜厚が 51 nm のとき、ナノドット列パターンが形成され、33 nm のときも、ナノドット列パターンが形成された。しかし、膜厚が 31 nm のとき、ナノドットは部分的に形成された。平均ドット径は 10 nm、平均ドットピッチは 20 nm である。これらの PS-PDMS 薄膜の膜厚は加熱前に測定した値である。スピコート回転数が 4000 rpm、6000 rpm、8000 rpm のとき、各々の膜厚は 51 nm、33 nm、31 nm であった。



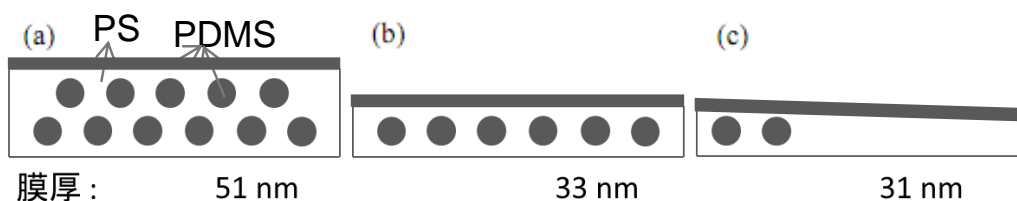
Thickness: 51 nm

33 nm

31 nm

図 5.6 PS-PDMS 11,700-2,900 を用いた自己組織化ナノドットの SEM 像、(a)膜厚：51 nm、(b) 33 nm、(c) 31 nm

以上の結果から分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS の薄膜の断面を予測すると RIE エッチング前の断面は図 5.7 に示したようになる。PDMS の表面テンションが PS より小さいため PS-PDMS 薄膜の表面部分に数ナノメートルの PDMS 層が形成される[2-4]。



膜厚：51 nm

33 nm

31 nm

図 5.7 エッチング前の PS-PDMS 11,700-2,900 g/mol の薄膜の断面。



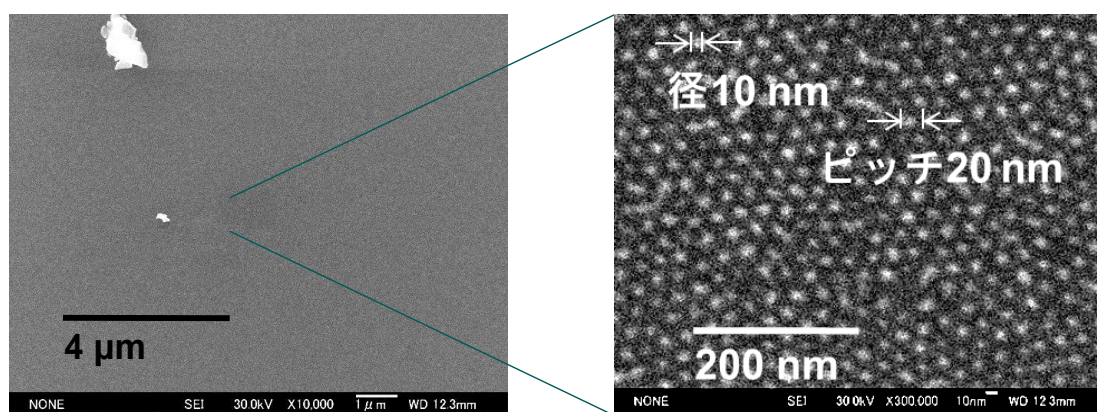
図 5.8 加熱する前の分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS の薄膜の断面。

また、 CF_4 、 O_2 -RIE 後の PS-PDMS の薄膜の断面構造は図 5.8 に示したようになるかと推定できる。

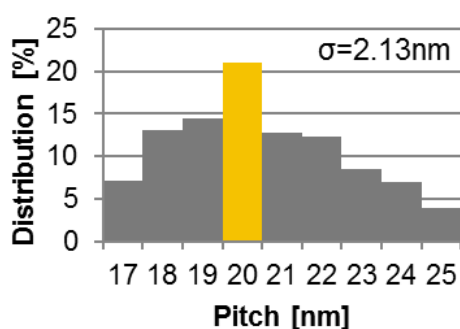
PS-PDMS 膜厚が 51 nm の場合、全表面に自己組織化ナノドットのパターンが確認された。しかし、51 nm の膜厚は二層のナノドットを形成する膜厚に近いが、分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS の不安定なパターン形成のよう

なシリンダのパターンが現れていない。このため、図 5.7(a)に示したように二層のナノドットを形成したと考えられる。RIE エッチング後、断面構造は図 5.8(a)に示したような構造になると考えられる。

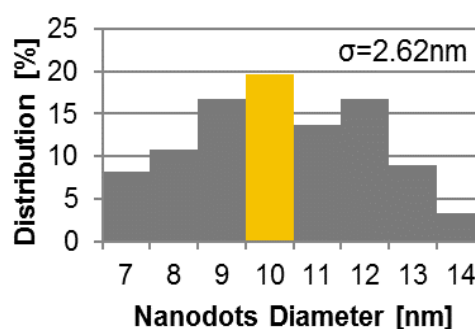
PS-PDMS 膜厚が 33 nm の場合、図 5.6(b)に示したように自己組織化ナノドットの形成を確認した。この膜厚は形成した平均ピッチの 1.5 倍ぐらいであり、一層のナノドットを形成するのに必要な膜厚だと考えられる。CF₄、O₂-RIE 前後の断面をそれぞれ図 5.7(b)と図 5.8(b)に示す。図 5.9(a)は自己組織化ナノドットを形成した時の低倍と高倍の SEM 像を示す。図 5.9(b)はピッチの分布を示す。図 5.9(b)のようにピッチのピークは 20 nm の値である。ピッチの標準偏差は 2.1



(a)



(b)



(c)

図 5.9 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドット列、(a)左の SEM 像：倍率 5 万倍、右の SEM 像：倍率 30 万倍、(b)ピッチの分布、(c)ドット径の分布

nm となる。このピッチは 1.86 Tbit/in.² の記録密度に相当する。また、図 5.9(c) に示したようにナノドット径のピーク値は 10 nm である。直径の標準偏差は 2.6 nm と大きい。

PS-PDMS 膜厚が 31 nm の場合、図 5.6(c) に示したように自己組織化ナノドットは Si 表面に部分的に形成された。この膜厚は形成したドットピッチの長さの 1.5 倍ぐらいに当り、全面にナノドットが形成できなかった。その理由は表面に形成された PDMS 層が厚いため、31 nm の膜厚が全面で得られなかったためと考える。また、CF₄、O₂-RIE 前後の断面はそれぞれ図 5.7(c) と図 5.8(c) に示した。部分的に形成された平均ナノドット径は 10 nm である。

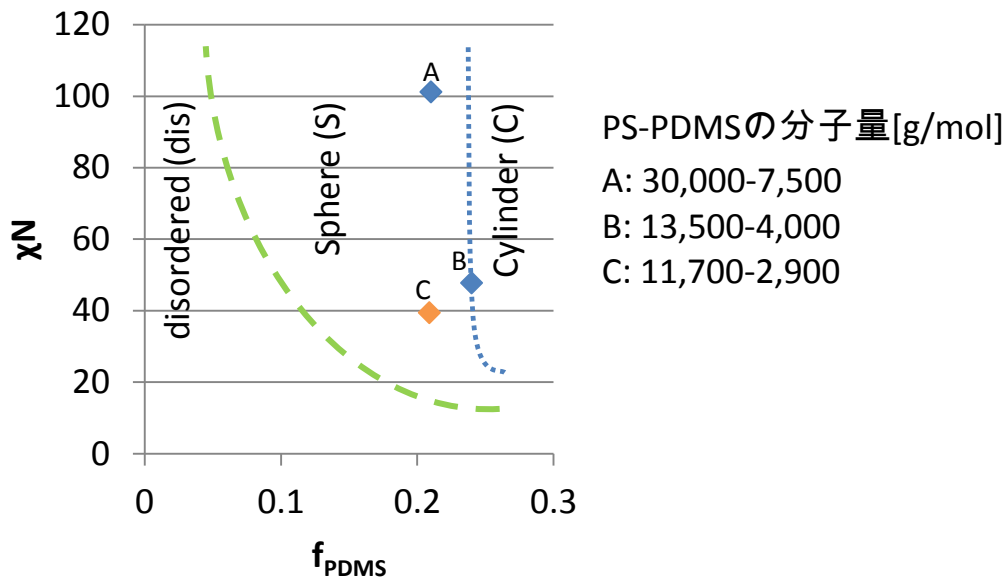


図 5.10 ミクロ相分離相図における PS-PDMS 13,500-4,000 の位置

以上、膜厚が変化してもナノドット形成は可能であることがわかった。このことから分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドット形成は安定であることがわかった。その理由は、分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS の f_{PDMS} の値が 0.209 であり、この値は前述の分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS の f_{PDMS} の値 ($f_{\text{PDMS}} = 0.21$) に近いためである [9]。 $f_{\text{PDMS}} = 0.209$ は図 5.10 に示すように PS-PDMS のミクロ相分離相図において球型を形成する S 領域に位置している。

5-4 分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化法によるナノドット列の形成

ブロックコポリマーの分子量が小さくなればガラス転移温度も低くなる傾向がある。分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS の分子量が小さいため、室温に近い、低い温度でもマイクロ相分離が起ると考えられる。また、短い加熱でもマイクロ相分離が起きやすいと考えられる。そのため、分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドット形成において加熱温度と加熱時間を最適化して実験を進めた[10]。

PS-PDMS 膜厚が約 20 nm になるようにスピコート回転数を 6000～8000 rpm に設定した。他の実験条件は表 5-3 に表す。

表 5.3 分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドット形成の実験条件

PS-PDMS 溶液濃度	2 %
基板	Si (1 cm ²)
塗布量	40 [μL/cm]
PS-PDMS 膜厚	~20 nm
ブラッシュ処理	なし
エッチング	CF ₄ -RIE (60 秒)
	O ₂ -RIE (60 秒)

本実験では、加熱温度及び加熱時間に関する実験を行った。加熱時間 12 h 一定で加熱温度を 170°C、130°C、90°C に変え、自己組織化ナノドットの形成を行った。また、加熱温度 130°C 一定で加熱時間を 12 h、6 h、3 h に変え、自己組織化ナノドットの形成を行った。

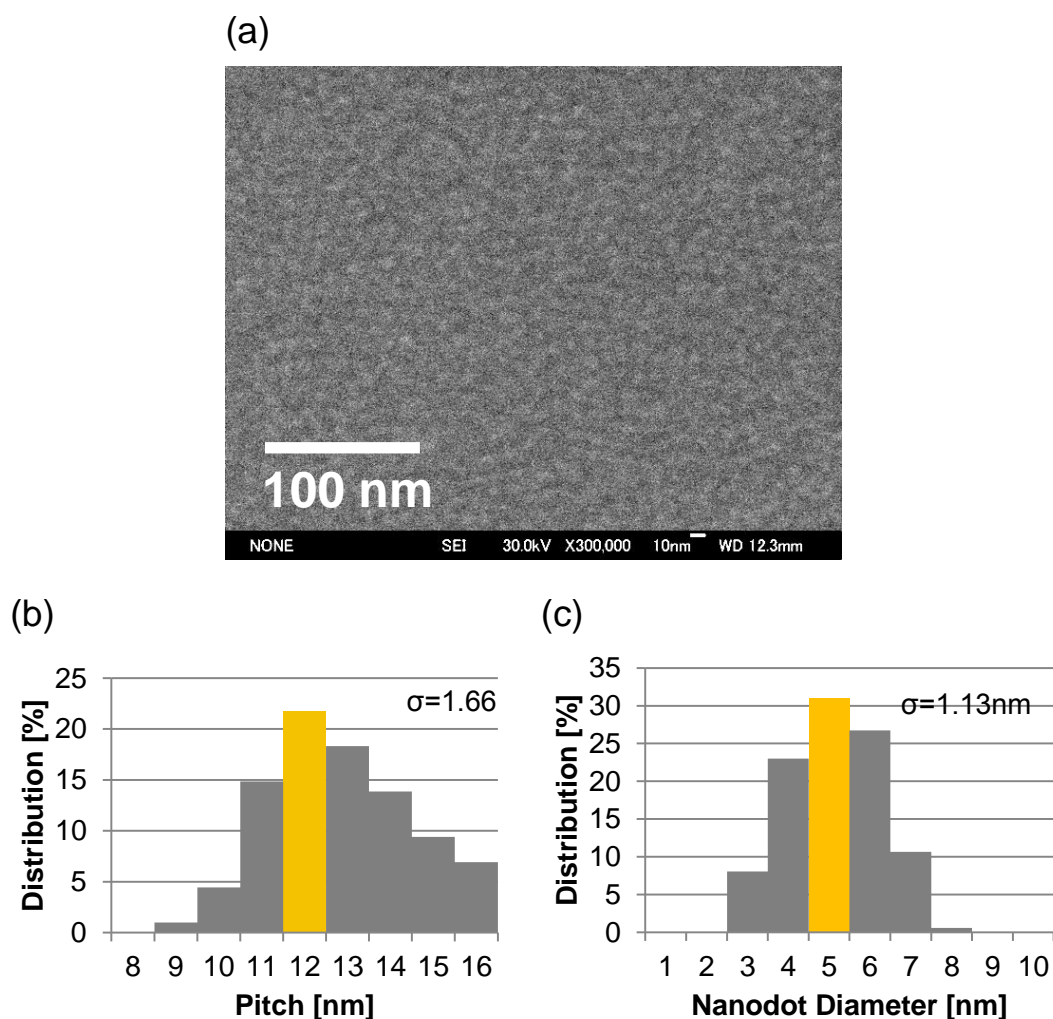


図 5.11 (a)加熱温度 170°C、加熱時間 12 h で形成した PS-PDMS 7,000-1,500 の自己組織化ナノドットの SEM 像、(b)ピッチの分布、(c)ドット径の分布

図 5.11(a)に示すように加熱温度 170 °C、加熱時間 12 h の実験条件で分子量 7,500–1,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドットを形成することができた[10]。図より、ナノドットのピッチは平均 12 nm(図 5.11(b))、平均ドット径は 5 nm(図 5.11(c))である。また、ピッチの標準偏差が 1.7 nm で、ドット径の

標準偏差が 11 nm である。この解析結果をみると、この実験条件で形成されたナノドット列では他の実験条件での結果(これから述べる)よりピッチとドット径のバラツキが小さいことがわかる。

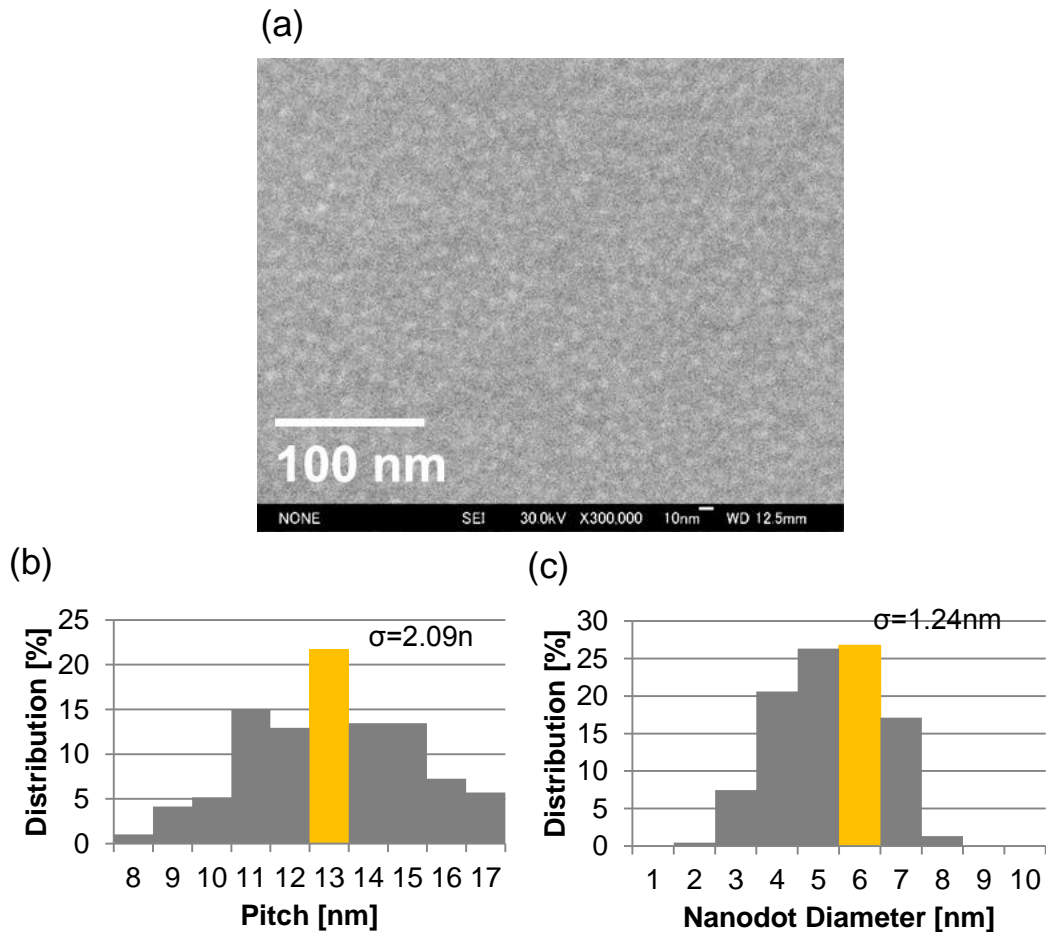


図 5.12 (a)加熱温度 130℃、加熱時間 12h で形成した PS-PDMS 7,000-1,500 の自己組織化ナノドットの SEM 像、(b)ピッチの分布、(c)ドット径の分布

図 5.12(a)に示すように加熱温度 130℃、加熱時間 12 h で分子量 7,500–1,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドットを形成することができた[10]。ナノドットの平均ピッチは 13 nm(図 5.12(b))、平均ドット径は 6 nm(図 5.12(c))である。また、ピッチの標準偏差は 2.1 nm で、ドット径の標準偏差は 1.24 nm である。ピッチの標準偏差が大きく、ピッチのばらつきが大きいことがわかる。これは、加熱温度が低いためであると考えられる。

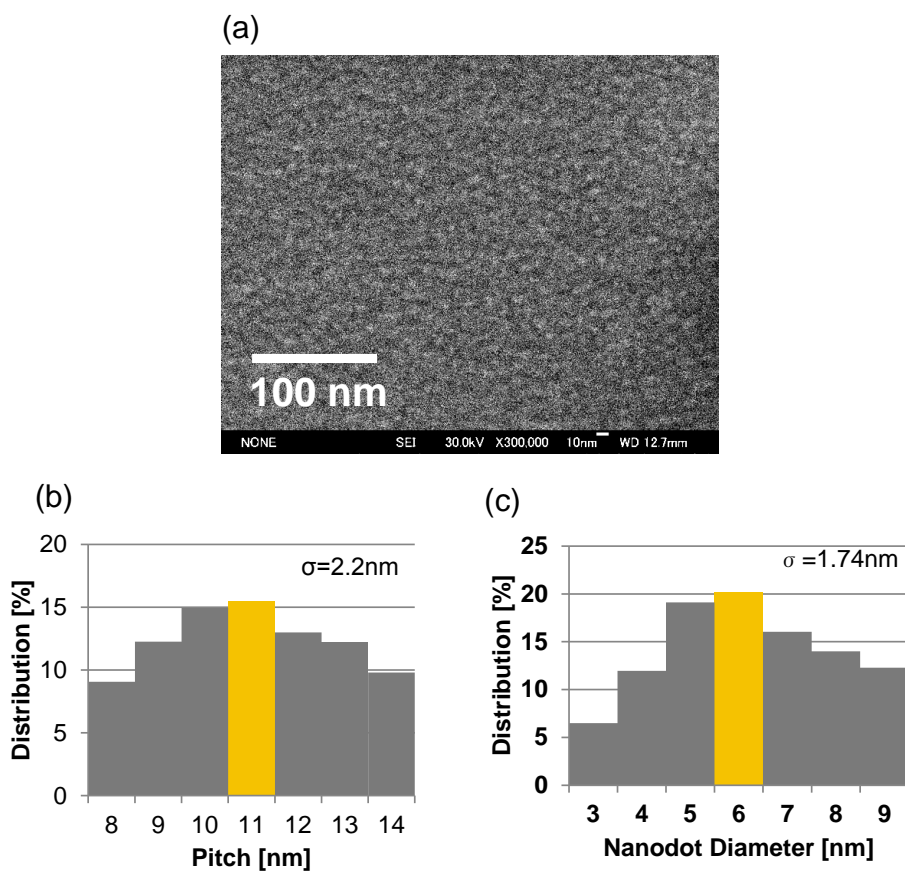


図 5.13 (a)加熱温度 90°C、加熱時間 12h で形成した PS-PDMS 7,000-1,500 の自己組織化ナノドットの SEM 像、(b)ピッチの分布、(c)ドット径の分布

図 5.13(a)に示すように加熱温度 90°C、加熱時間 12 h の実験条件で分子量 7,500–1,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドットを形成することができた[7]。ナノドットの平均ピッチは 11 nm(図 5.13(b))、平均ドット径が 6 nm(図 5.13(c))である。また、ピッチの標準偏差は 22 nm で、ドット径の標準偏差は 1.7 nm である。

ヒストグラムより、この実験条件で形成されたナノドットのサイズは小さいが、標準偏差が大きいため、ナノドットのサイズが不安定であることがわかる。また、ピッチのバラツキが大きく、ドット列形成が安定に行われたとは考えにくい。これは加熱温度が低いことに起因する。

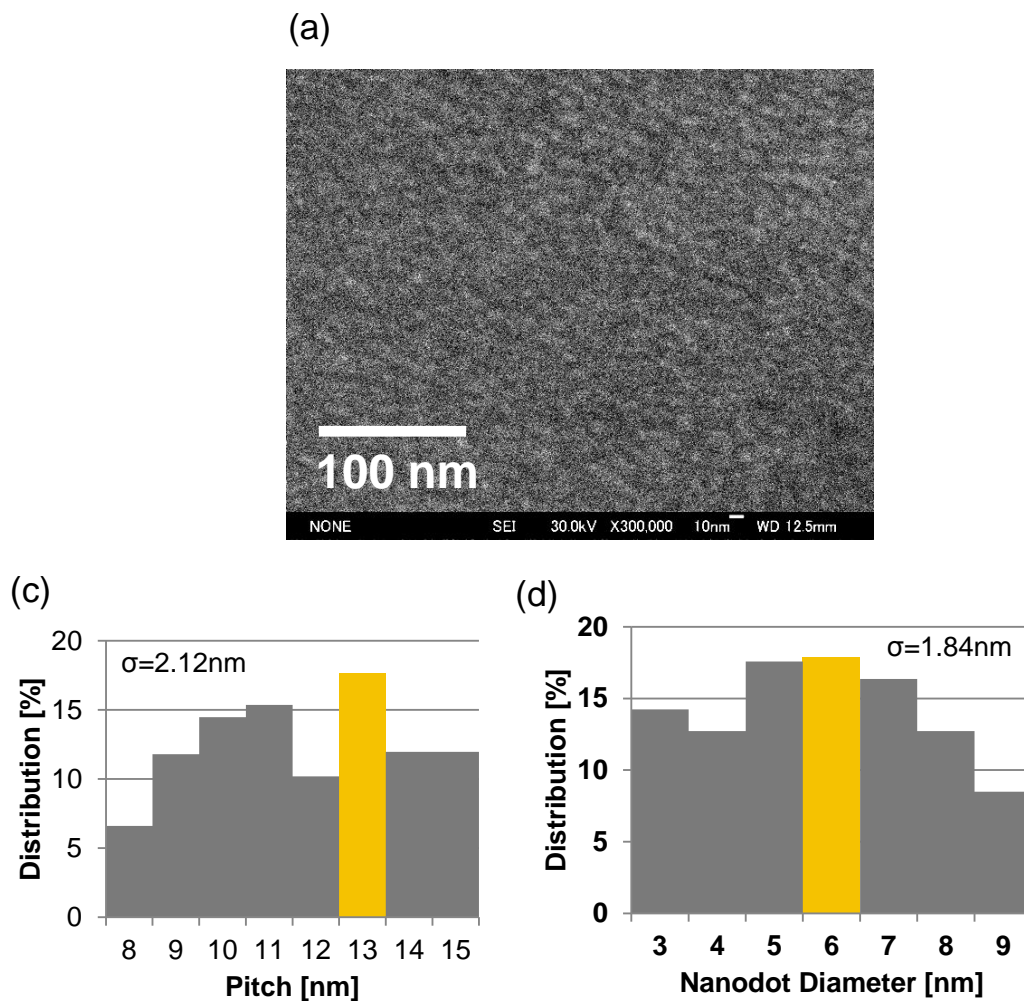


図 5.14 (a)加熱温度 130°C、加熱時間 6 h の実験条件で形成した PS-PDMS 7,000-1,500 の自己組織化ナノドットの SEM 像、(b)ピッチの分布、(c)ドット径の分布

図 5.14(a)に示すように加熱温度 130°C、加熱時間 6 h で分子量 7,500–1,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドットを形成することができた[7]。ナノドットの平均ピッチは 13 nm(図 5.14(b))、平均ドット径は 6 nm(図 5.14(c))である。また、ピッチの標準偏差が 2.1 nm で、平均ドット径の標準偏差が 1.8 nm である。ピッチとナノドット径のバラツキが大きくなっている。

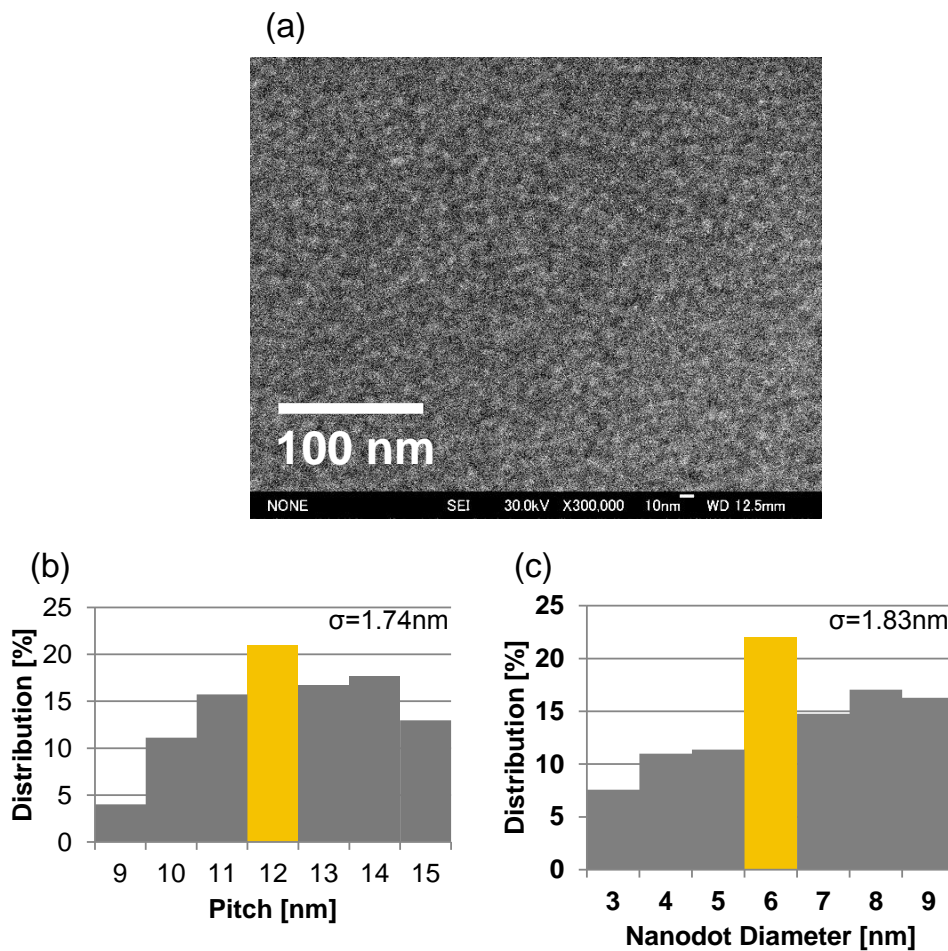


図 5.15 (a)加熱温度 130°C、加熱時間 3h で形成した分子量 7,000-1,500g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドットの SEM 像、(b)ピッチの分布、(c)ドット径の分

図 5.15(a)に示したように加熱温度 130°C、加熱時間 3 h で分子量 7,500–1,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドットを形成することができた[7]。ナノドットの平均ピッチは 12 nm(図 5.15(b))、平均ドット径は 6 nm(図 5.15(c))である。また、ピッチの標準偏差は 1.7 nm で、ドット径の標準偏差は 1.8 nm である。

以上の解析結果をまとめると、図 5.16 のようになる。

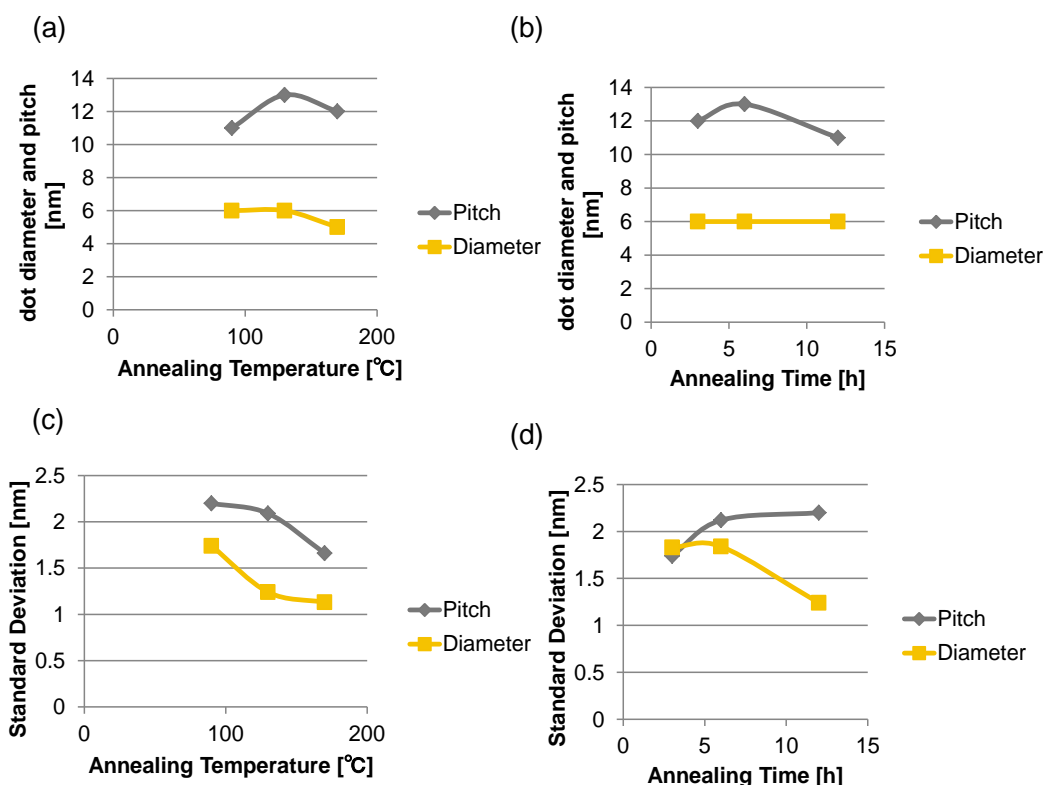


図 5.16 分子量 7,000-1,500g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドット形成におけるドット径とピッチ、アニール温度及びアニール時間特性、(a) 加熱時間 12 時間のドット径とピッチの加熱温度特性、(b) 加熱温度 130°C の時のドット径とピッチの加熱時間特性、(c) (a) の場合の標準偏差の変化、(d) (b) の場合の標準偏差の変化

図 5.16 は分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドット形成におけるピッチとドット径のアニール温度、アニール時間への依存性を示す。図 5-16(a,b) から形成されたナノドットの平均直径が加熱温度と加熱時間の変化に対してほぼ変わらない 6 nm であることがわかる。ただし、加熱温度が 170 °C のとき、自己組織化ナノドットの径が 5 nm と小さい。一方、ピッチは加熱温度と加熱時間の変化に対して不安定で 11 nm から 13 nm まで変化している。一方、加熱温度と加熱時間が増えると自己組織化ナノドットの標準偏差は小さくなる傾向にあり、高温加熱及び長時間加熱は安定なドットパターン形成に必要なことであるがわかる。特に、加熱温度 170 °C、加熱時間 12 h の実験条件

において平均ピッチ 12 nm(標準偏差 = 1.7 nm)、平均ドット径 5 nm(標準偏差 = 11 nm)の自己組織化ナノドットを得た。以上のことより、加熱温度 170 °C、加熱時間 12 h の実験条件は分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS を用いる自己組織化ナノドットの形成において最適な実験条件だと考えられる。一方、分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS の分子量が小さいため、低い温度や短い時間でマイクロ相分離が起き、自己組織化ナノドットの形成が可能であるが、ピッチやドット径については自己組織化が不完全であり、バラツキが大きくなる。一様なサイズのドット列を形成するには、高温で長時間加熱するのが良いと考える。

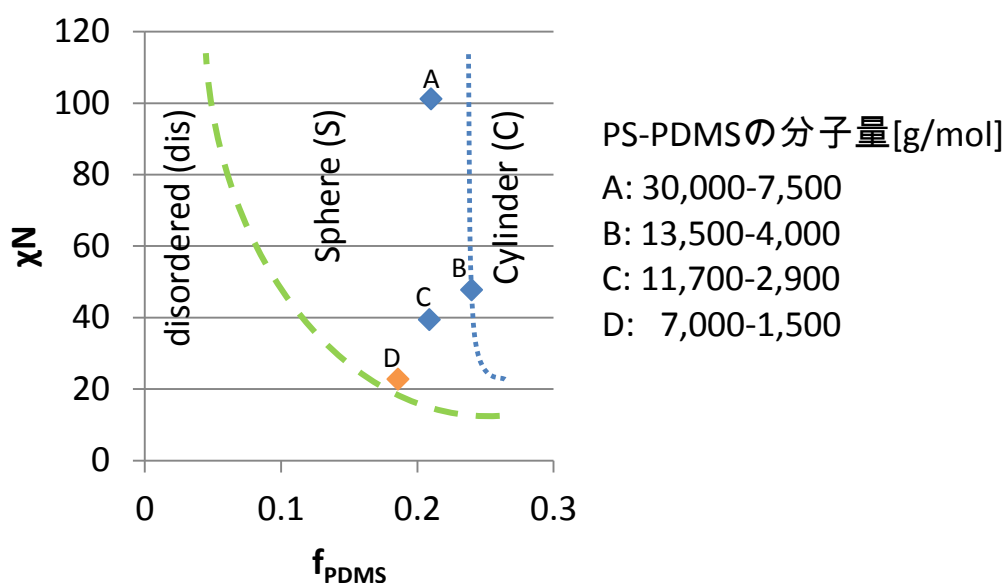


図 5.17 ミクロ相分離相図における PS-PDMS 11,700-2,900 の位置

実験では常にドットパターンが形成された。これは、分子量 7,500-1,500 g/mol の PS-PDMS がマイクロ相分離相図において図 5.17 に示すようにナノドットが形成できる球型(S)領域にあるためである。

分子量 7,500-1,500 g/mol の PS-PDMS の実験では、図 5.18 の左図に示すように広い面積を見るとアイランドパターンが確認された。理由として、膜厚が一層のナノドットを形成する PS-PDMS の膜厚より厚く、二層のナノドットを形成する膜厚より薄いためと考える。このため、広範囲に一層の自己組織化ナノ

ドットを得るためには均一なコーティング及び表面処理などを行う必要があると考えられる。

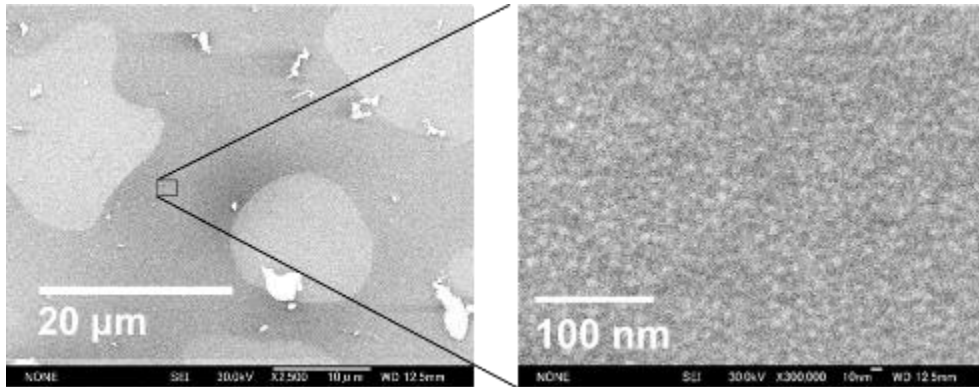


図 5.18 分子量 7,500–1,500g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットの SEM 像、（左の SEM 像：2,500 倍の低倍観察、右の SEM 像：30 万倍の高倍観察）

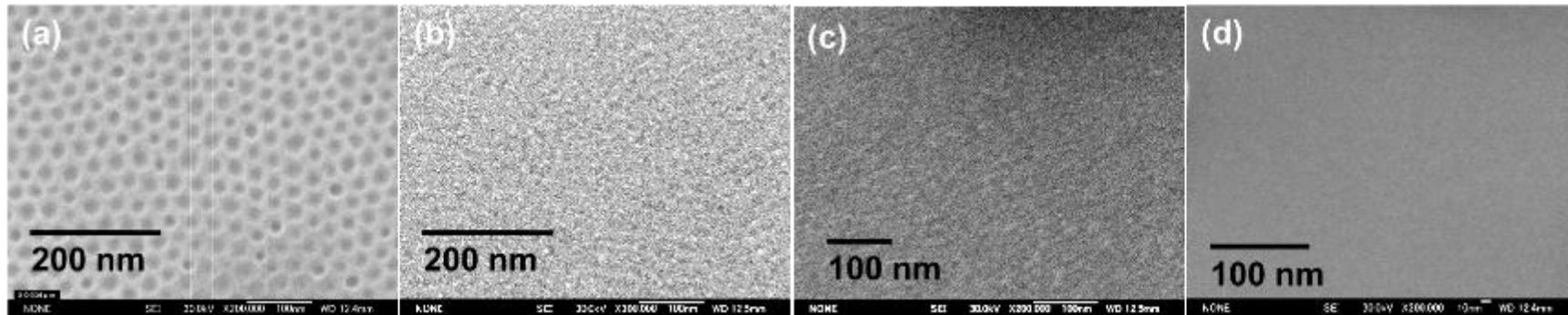
5-5 PDMS 表面層と CF₄-RIE エッチングの関係

PS-PDMS の自己組織化ナノドットの形成において、加熱によりマイクロ相分離が起き、PDMS の表面エネルギーが PS より小さいため、加熱後に PS-PDMS 薄膜の表面に数 nm の PDMS 層が形成される[4-6]。PDMS の自己組織化ナノドットを得るためには、最初に PS-PDMS 薄膜の表面にある PDMS 層を CF₄-RIE エッチングで除去する必要がある。図 5.19 に CF₄-RIE エッチングの時間 10 秒と 60 秒の時に形成された自己組織化ナノドットの実験結果を示す。使用した PS-PDMS の分子量は(a) 30,000-7,500 g/mol、(b) 13,500-4,000 g/mol、(c) 11,700-2,900 g/mol、(d) 7,000-1,500 g/mol である[1,9-11]。

図 5.19 (1-a) と図 5.19 (2-a) に示したように分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドット形成の実験結果では、CF₄-RIE エッチングの時間が 10 秒と 60 秒のとき、両方とも自己組織化ナノドットを形成することができた。図 5.19 (1-b) と図 5.19 (2-b) に示すように分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS の場合、CF₄-RIE エッチング時間が 60 秒のとき、自己組織化ナノドットを形成することができた。一方、CF₄-RIE エッチングの時間が 10 秒の

とき、自己組織化ナノドットの形成を確認することが出来なかった。図 5.19 (1-c) と図 5.19 (2-c) に示したように PS-PDMS 11,700-2,900 g/mol の自己組織化ナノドット形成の実験結果では、CF₄-RIE エッチングの時間が 60 秒のとき、自己組織化ナノドットの形成を確認することができたが、CF₄ エッチングの時間が 10 秒のとき、自己組織化ナノドットの形成を確認することが出来なかった。図 5.19 (1-d) と図 5.19 (2-d) に示したように PS-PDMS 7,000-1,500 g/mol の自己組織化ナノドット形成の実験結果では、CF₄ エッチングの時間が 60 秒のとき、自己組織化ナノドットの形成を確認することができたが、CF₄ エッチングの時間が 10 秒のとき、自己組織化ナノドットの形成を確認することが出来なかった。分子量が 13,500-4,000 g/mol より小さい PS-PDMS の自己組織化ナノドット形成では、60 秒と長い CF₄ エッチングが必要であるため、図 5.20 に示したように分子量が 13,500-4,000 g/mol より小さい PS-PDMS の自己組織化ナノドット形成では、表面に形成された PDMS 層の膜厚が厚いと考える。PS-PDMS 分子量が小さくなるとさらに、PS-PDMS 4,700-1,200 g/mol を用いた自己組織化ナノドット形成の実験においても、10 秒の短い CF₄ エッチングで自己組織化ナノドットの形成は確認できなかったが、60 秒の長いエッチングで自己組織化ナノドットの形成は確認できた。このような結果は、かなり小さな分子量を持つ PS-PDMS の自己組織化ナノドットの形成において、表面に形成される PDMS 層の膜厚が予測した値より大きいこと示している[12]。表面の PDMS 層をエッチングですべて削除し、削除する時間が膜厚と比例していると考え、PDMS 層の膜厚を確認する実験を行った。その結果、PS-PDMS 11,700-2,900 g/mol の PDMS 層の膜厚は約 8 nm であり、13,500-4,000 g/mol の PDMS 層の膜厚は約 6 nm である。この実験の詳細は 5-6-2 項に詳述する。この結果に基づいて図 5.20 に示したように PS-PDMS 11,700-2,900 g/mol の PDMS 層の膜厚は 13,500-4,000 g/mol の PDMS 層の膜厚より厚いと推定した。また、PS-PDMS 7,000-1,500 g/mol の場合、PDMS の鎖が分子量の大きな PS-PDMS の PDMS の鎖より短いため、11,700-2,900 g/mol の PDMS 層よりは図 5.20 に示したように厚くないと考えられる。

(1) CF₄エッチング時間が 10 秒



(2) CF₄エッチング時間が 60 秒

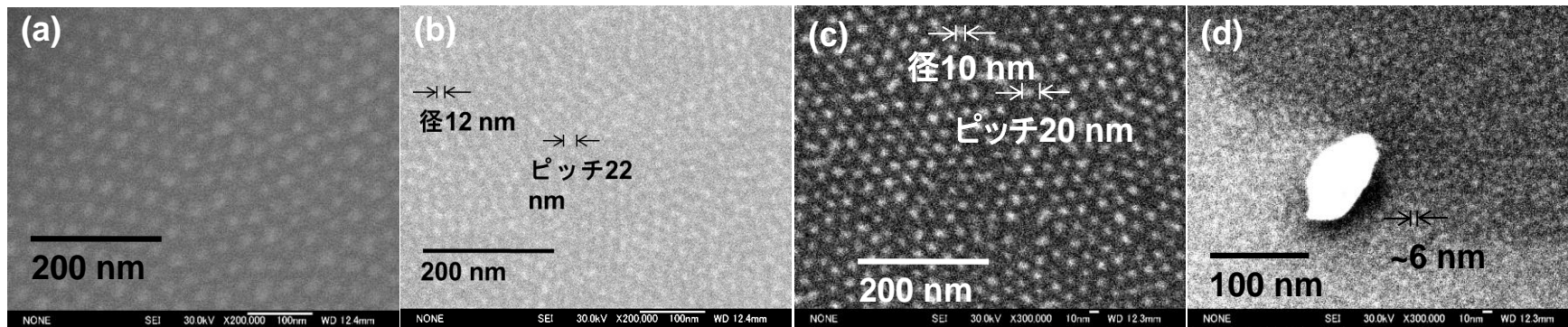
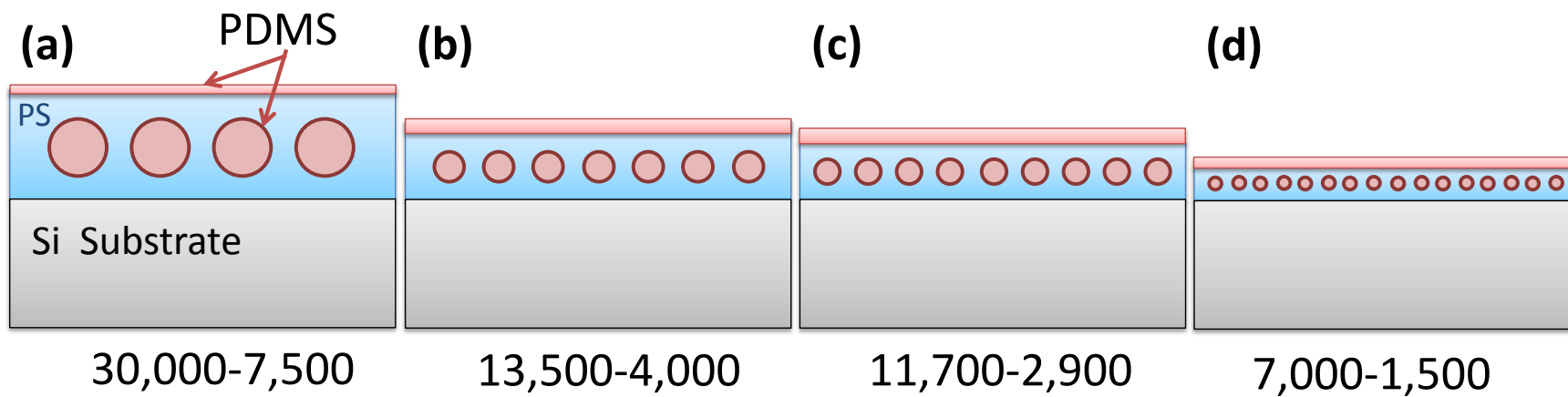


図 5.19 CF₄エッチング時間と自己組織化ナノドット列の形成との関係、(a) PS-PDMS 30,000-7,500、(b) PS-PDMS 13,500-4,000、(c) PS-PDMS 11,700-2,900、(d) PS-PDMS 7,000-1,500



5.20 分子量の変化における PS-PDMS のマイクロ相分離の断面図

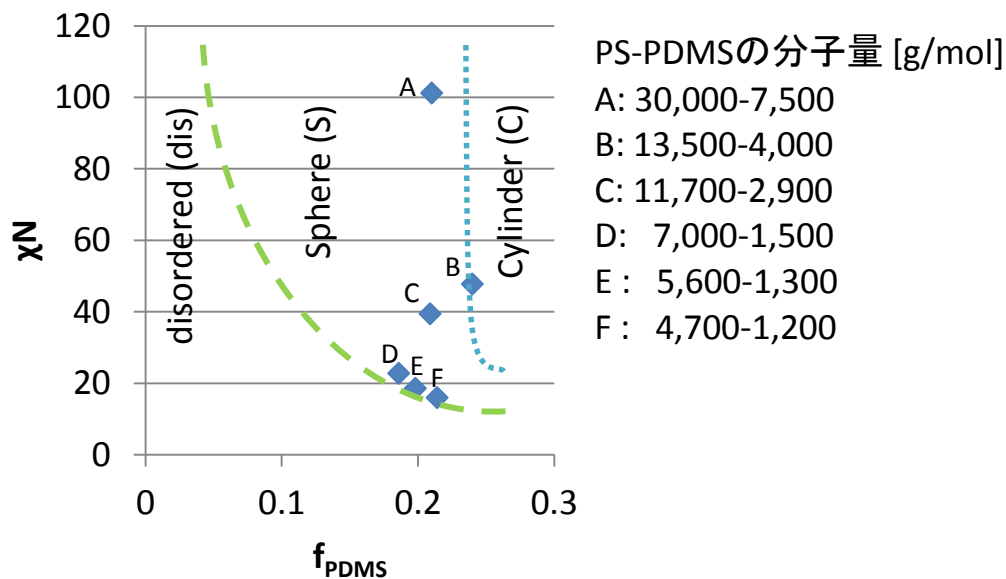


図 5.21 ブロックコーポリマーのマイクロ相分離相図における様々な分子量の PS-PDMS の位置

5 – 6 分子量 5,600-1,300 g/mol と 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS を使用した自己組織化ナノドット形成

これまで、PS-PDMS ブロックコーポリマーを用いてピッチ 20 nm 以下の自己組織化ナノドットを形成することができた。分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS から形成される平均ピッチ 12 nm の最も小さな自己組織化ナノドットを形成した[10]。ここで、PS-PDMS から形成される平均ピッチ 10 nm の自己組織化ナノドット形成を目指す。

5 – 6 – 1 Sub-10 nm 径自己組織化ナノドットの形成

ブロックコーポリマーのマイクロ相分離相図によって形成した自己組織化ナノ構造のサイズはフローリー・ハギンス相互作用パラメータと重合度の積(χN)に相当しているが、 χ の値は同種のブロックコーポリマーでは一定である。そのため、より小さな自己組織化ナノ構造を形成するためには、小さい分子量を持つブロックコーポリマーを使用する必要がある[9-11,13-14]。さらに、最も小さなナノ構造を形成するためには、高い χ の値を持つブロックコーポリマーを使用すれば有利である。PS-PDMS の χ の値が 0.26 で、PS-PMMA の χ の値が 0.06 であ

る。PS-PDMS の χ の値が PS-PMMA の χ の値より大きいので、PS-PDMS は最も小さなナノ構造の形成に優れている[10]。図 5.21 にブロックコーポリマーのマイクロ相分離相図における様々な分子量を持つ PS-PDMS の位置を示す。図 5.22 にピッチ(P) $\sim aN^{2/3}\chi^{1/6}$ の式により計算した PS-PDMS のドットピッチを示す[15]。 a はセグメントの長さを示す。 a と χ の値が一定だと考えると、より小さな自己組織化ナノドットを形成するためには N の小さい PS-PDMS を使用する必要がある。ピッチ 10 nm より小さな自己組織化ナノドットを形成するためには、 $f_{\text{PDMS}}=0.198$ 、分子量 5,600-1,300 g/mol と $f_{\text{PDMS}}=0.214$ 、分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS ブロックコーポリマーを使用する必要がある[10]。計算によると図 5.22 に示したように分子量 5,600-1,300 g/mol の PS-PDMS の場合、ピッチ 10.6 nm の自己組織化ナノドットを形成し、分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS ではピッチ 9.6 nm の自己組織化ナノドットを形成する。

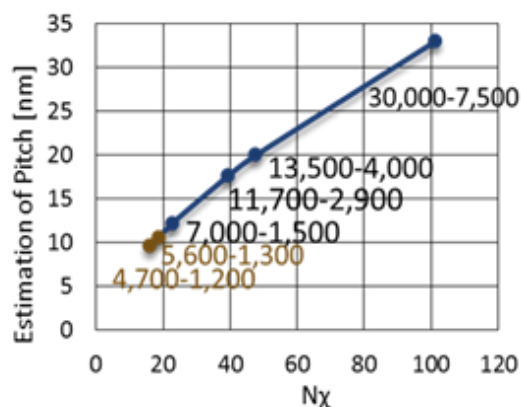


図 5.22 計算による PS-PDMS の自己組織化ナノドットのピッチ

5-6-2 実験結果

最も小さな自己組織化ナノドットを得るためにいくつかの重要なパラメータを最適化する必要がある。それはスピコートした PS-PDMS の薄膜の厚さ、加熱温度、RIE 条件である[1,9-11]。

PS の中に一層の自己組織化 PDMS ナノドットを形成するためには、最適な PS-PDMS の膜厚が必要である。最適な PS-PDMS の膜厚を形成するには、PS-

PDMS 溶液の濃度、PS-PDMS 溶液の滴下量、スピコート回転速度を最適化する必要がある。5-2 と 5-3 で述べたように、分子量 13,500-4,000 g/mol と 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を使用し、スピコート回転速度を調整した[1]。PD-PDMS 溶液の濃度を 2 %にして、滴下量を一定にした。分子量 13,500-4,000 g/mol の場合、スピコート回転速度によって PS-PDMS 薄膜の膜厚が変わりシリンダと球のナノ構造が形成された。その現象が起きた理由としては、分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS の f_{PDMS} が 0.24 と大きい。そのため、相図において形成される構造が球とシリンダの境界領域にある。分子量 11,700-2,900 g/mol の場合、PS-PDMS 薄膜が 16~23 nm の時、膜厚に関係なく球のナノ構造が形成された。膜厚がピッチの 2 倍の時、2 層の自己組織化ナノドットが形成された。これらの実験結果から、スピコートした PS-PDMS 薄膜の膜厚は膜中に一層の自己組織化 PDMS ナノドットを形成するために非常に重要なパラメータであることがわかった。

また、5-4 で述べたように、加熱温度を 170°C、加熱時間を 12 時間とした[11]。この時、完全なマイクロ相分離現象により自己組織化ナノドットを得た。

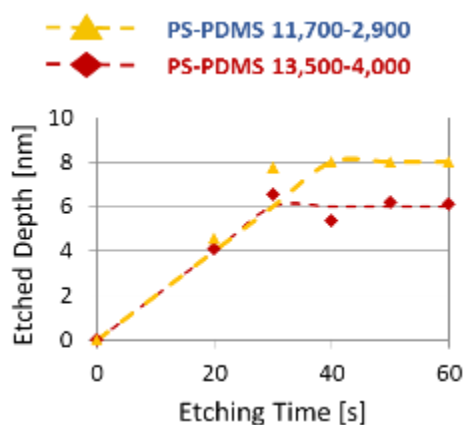


図 5.23 CF₄-RIE のエッチング時間に対して表面 PDMS 層のエッチング量

潜像である PDMS ナノドットを PS 層から出現させるため(レジストプロセスの現像処理と同じ)RIE(エッチング)を行う。最初に、表面に形成された PDMS 層を CF₄ の RIE で除去する。5-5 で述べたように、PS-PDMS の分子量が小さくなるとより長い CF₄-RIE のエッチング時間が必要であった[11]。この結果から分子量が少ない PS-PDMS の場合、より厚い表面 PDMS 層が形成されたと考

える。図 5.23 に表面 PDMS 層のエッチング量の CF₄-RIE によるエッチング時間依存性を示す。時間とともに、エッチング量が増加し、その後、一定値となった。これは表面 PDMS 層の厚さを表している。このことにより、分子量 13,500-4,000 g/mol の PS-PDMS の場合、表面 PDMS 膜の厚さは 6 nm、分子量 11,700-2,900 g/mol の場合、8 nm と判断した。これらの膜厚はスピncコートした薄膜に依存するものであり、本研究では約 6-8 nm の PDMS 膜の表面 PDMS 膜の存在が明らかとなった。

表 5.4 分子量 5,600-1,300 g/mol の PS-PDMS と 4,700-1,200 g/mol を用いた自己組織化ナノドット形成の実験条件

基板	Si
PS-PDMS 溶液濃度	2 %
滴下量	40 μL
スピncコートの条件	一回目 : 500 rpm (10 s)
	二回目 : 6000 rpm (90 s)
膜厚	~20 nm
ブラッシュ処理	なし
加熱温度	170 °C(12 h)
CF ₄ -RIE のエッチング時間	60 s
O ₂ -RIE のエッチング時間	60 s

以上の実験結果を基に、分子量 5,600-1,300 g/mol、分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS を用い、ピッチ 10 nm 以下の自己組織化ナノドットの形成を目指して実験を行った。自己組織化実験は表 5.4 の条件で行った。CF₄ の RIE のエッチング時間はより長めに行った。

図 5.24(a)は分子量 5,600-1,300 g/mol の PS-PDMS を用いて形成した自己組織化ナノドットの SEM 像を示す。図 5.24(b)は分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS を用いて形成した自己組織化ナノドットの SEM 像を示す[12]。これらの SEM 像より解析すると分子量 5,600-1,300 g/mol の PS-PDMS を用いた場合、図 5.24(a)の平均ピッチは 11 nm、標準偏差は 2.1 nm である(図 5.24(c))。分子量 5,600-1,300 g/mol の PS-PDMS を用いたナノドットの平均直径は 6 nm である。分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS の場合(図 5.24(a))、平均ピッチは 10 nm、標準偏差は 1.6 nm である(図 5.24(c))。分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS を用いたナノドットの平均直径は 5.5 nm である。

図 5.24(a-b)に示したように、いくつかのところに隣のドットと接触しているナノドットがまだ見られる。この実験でのナノドットの形成はマイクロ相分離がまだ完全でないと考えられる。加熱パラメータの最適化が必要であると考えられる。その他、O₂ ガスを用いる RIE の条件も最適化する必要がある。

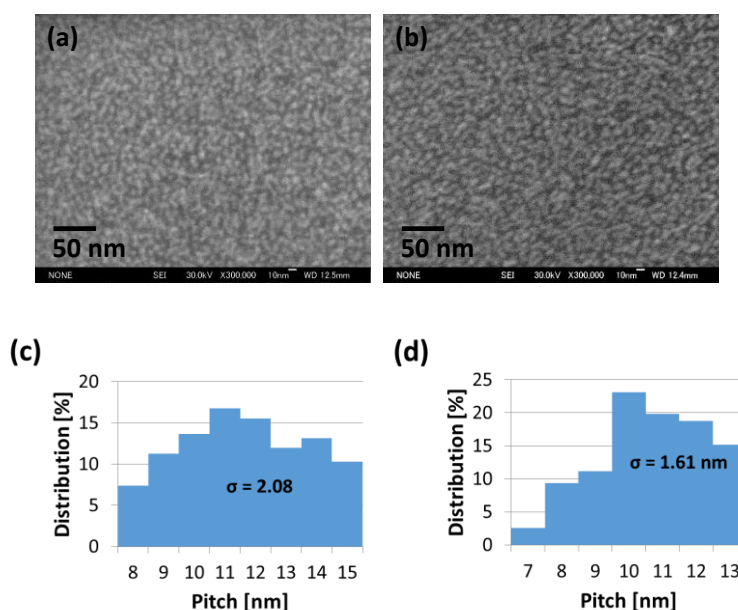


図 5.24 (a)分子量 5,600-1,300 g/mol、(b)分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドットの SEM 像、(c)分子量 5,600-1,300 g/mol、(d)分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS の自己組織化ナノドット列のピッチ分布と標準偏差。

5-7 自己組織化ナノドットの形成における予熱時間の影響

ブロックコーポリマーの自己組織化法においてナノ構造を形成するマイクロ相分離をさせるために加熱を行う必要がある。そのため、ブロックコーポリマーの自己組織化法において予熱時間が重要なパラメータだと考えられる。これまで、自己組織化ナノドットの形成に対して予熱時間の影響についてはまだ研究されていない。本研究は PS-PDMS を用いて自己組織化ナノドットのサイズや配置・配列の特性を向上するために、加熱における予熱時間を最適化することを目的に行った。

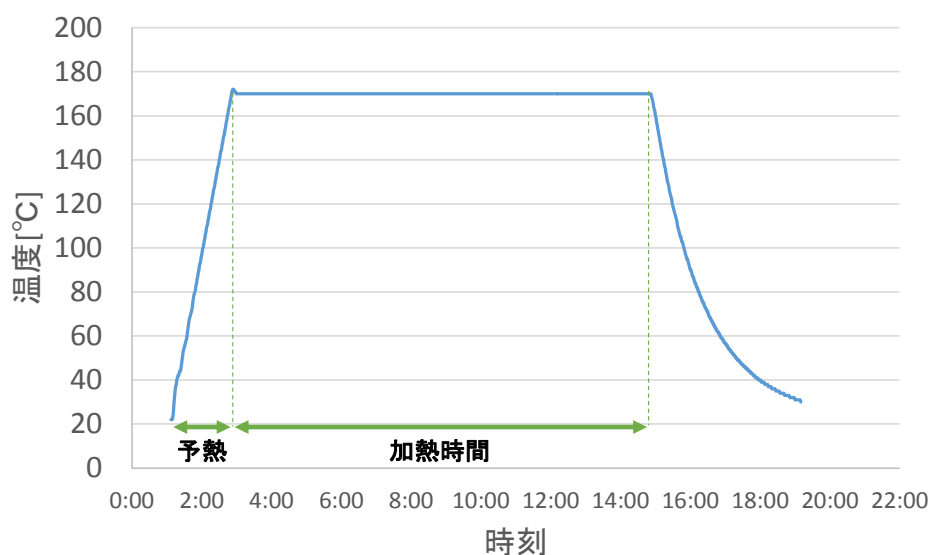


図 5.25 自己組織化ナノドット形成時の加熱処理プロセスにおけるタイムチャート

図 5.25 は自己組織化時の加熱温度タイムチャートを示す。試料は 170 °C で 12 時間加熱した。図 5.25 示したように加熱は二つに分かれて予熱時間と加熱時間となる。予熱時間は室温から加熱温度までの昇温に必要な時間である。図 5.25 からわかるように予熱時間は 1 時間であり加熱時間は 12 時間である。本実験は予熱時間を 1、2、3 時間と変化させ、加熱時間は 12 時間一定で行った。

本研究は分子量 30,000-7,500 g/mol と 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を使用し実験を行った。図 5.26 は分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いて予熱時間を 1、2、3 時間に設定し自己組織化ナノドットの形成実験を行った結果の SEM 像を示す。上の列は倍率 100000 倍の SEM 像で、下の列は倍率 200000 倍の SEM 像である。図 5.26 における下の列の各 SEM 像の右上に SEM 像を FFT 処理した交換を示す。図 5.26(a,d) は予熱時間が 1 時間で実験を行った SEM 像を示す。図 5.26(b,e) は予熱時間が 2 時間で実験を行った実験結果の SEM 像を示す。図 5.26(c,f) は予熱時間が 3 時間で実験を行った実験結果の SEM 像を示す。

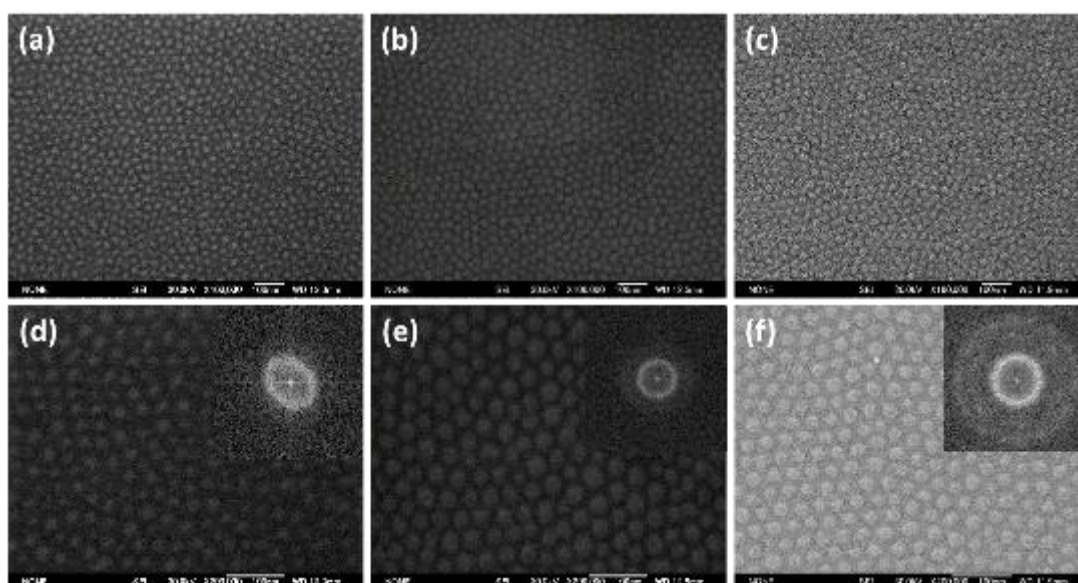


図 5.26 分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットの形成の予熱時間の依存性

図 5.26 の像を見ると、予熱時間が長くなると現れるリングが楕円形から円形へ変わる。予熱時間が 3 時間の時、FFT 像が円形になっている。これは予熱時間を長くするとはっきりとしたドットが形成できることを示している。予熱時間が 3 時間の時、自己組織化ナノドットが最も配列されていると考えられる。

図 5.27 は分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いて形成した自己組織化ナノドットのピッチと直径の標準偏差の予熱時間依存性を示す。図に示したように予熱時間が長くなると自己組織化ナノドットの直径とピッチの標準偏差が小さくなるのが分かった。予熱時間が 3 時間の時、自己組織化ナノドッ

トの直径とピッチの標準偏差が最も小さい。その時の直径の標準偏差は 1.8 nm、ピッチの標準偏差は 1.5 nm である。

図 5.28 は分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いて予熱時間を 1、2、3 時間とし、自己組織化ナノドット形成実験を行った結果の SEM 像を示す。

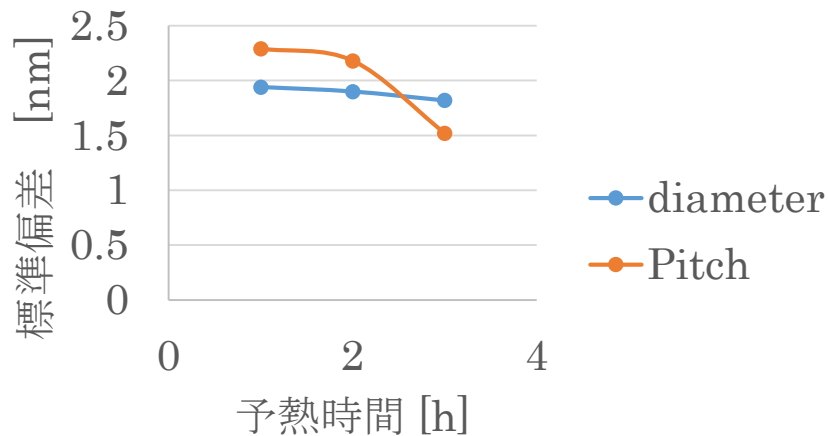


図 5.27 予熱時間最適化実験において分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いて形成した自己組織化ナノドットのピッチと直径の標準偏差。

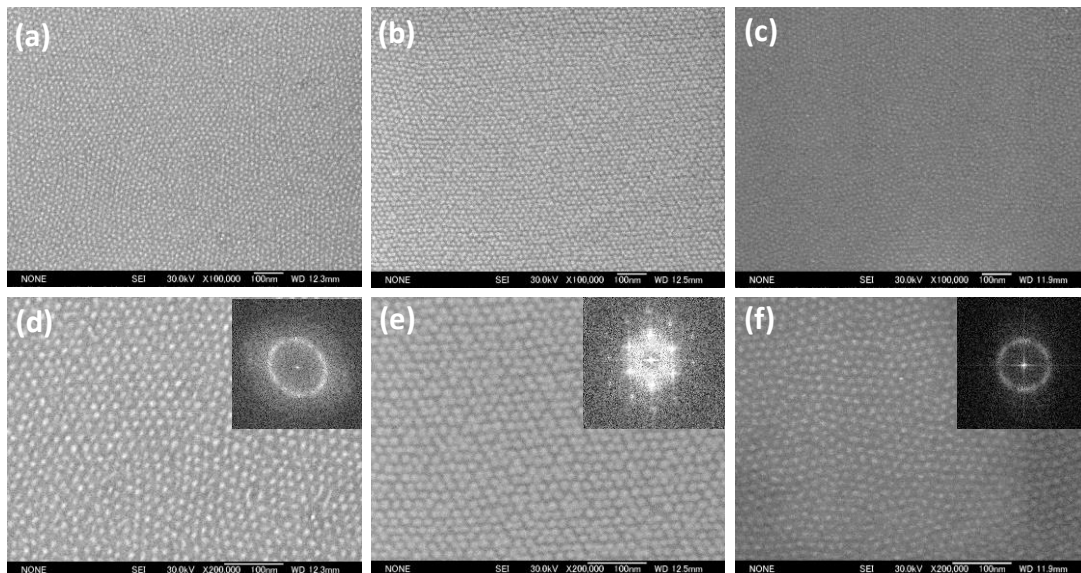


図 5.28 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドットの形成の予熱時間の依存性

上の列は倍率 100000 倍の SEM 像で、下の列は倍率 200000 倍の SEM 像である。図 5.28 における下の列の各 SEM 像の右上に SEM 像の FFT 変換像を示した。図 5.28(a,d)は予熱条件が 1 時間、図 5.28(b,e)は予熱条件が 2 時間、図 5.28(c,f)は予熱条件が 3 時間で加熱を行った実験結果の SEM 像を示す。

FFT 変換像より、予熱時間が 2 時間の時、はっきりとしたスポットが現れ、そのスポット配置が正六角形に近い形となる。図 5.28(b,e)の SEM 像を見ると自己組織化ナノドット配列が整列されていることがわかる。そのため、分子量 11,700-2,900 g/mol を用いて予熱時間を 2 時間にするのが最適であると考えられる。

図 5.29 に予熱時間最適化実験において分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いて形成した自己組織化ナノドットのピッチと直径の標準偏差の変化を示す。図のように予熱時間が 2 時間の時、自己組織化ナノドットの直径の標準偏差が一番小さくなった。この時の自己組織化ナノドットの直径の標準偏差は 1.3 nm であった。また、予熱時間が 3 時間の時、ピッチの標準偏差が一番小さくなった。この時のピッチの標準偏差は 1.5 nm である。

図 5.28 の SEM 像の中で最もドットが整列しているのは予熱時間が 2 時間の時の図 5.28(b,e)である。しかし、SEM 像の画像から見ると部分的に隙間が広い

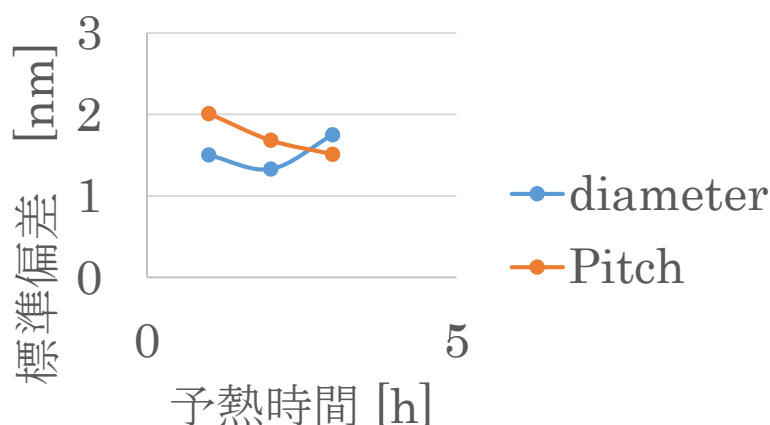


図 5.29 予熱時間最適化実験において分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いて形成した自己組織化ナノドットのピッチと直径の標準偏差。

ところがみられている。そのため、ナノドット列のピッチの標準偏差が小さくならないと考えられる。

以上の結果から、自己組織化ナノドットの形成において予熱時間を調整することによって自己組織化ナノドットの特性を改善できることが分る。その理由としては、ブロックコポリマーに緩やかに加熱エネルギーを与えることにより緩やかな変化が起きるためと考えられる。実験では、予熱時間が 30 分より小さくなると自己組織化ナノドットが形成できなかった。

5-8 PS-PDMS の自己組織化ナノドットの形成と実験結果の解析

図 5.30 に PS-PDMS のマイクロ相分離相図と自己組織化ナノドットの平均ピッチの理論値を示す。この図から、ナノドットを形成するためには、0.2 に近い PDMS ブロックの体積比 f_{PDMS} を有する PS-PDMS を選択する必要がある。一般的に、形成されるナノ構造のピッチはフローリー・ハギンスのパラメータ(χ)と PS-PDMS の重合度(N)の積の1/6乗に比例する。フローリー・ハギンス・パ

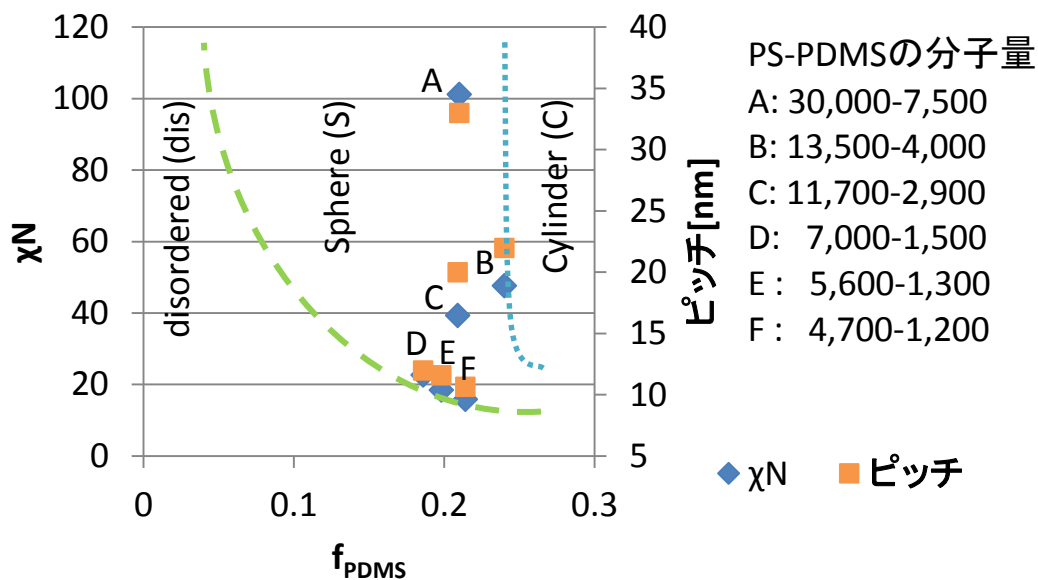


図 5.30 PS-PDMS のマイクロ相分離相図と自己組織化ナノドットのピッチの関係
パラメータは定数であり、PS-PDMS の分子量は重合度に比例しているため、より

小さなナノ構造を得るためにはより小さな分子量を持つブロックコーポリマーを選択する必要がある。

以上より、ピッチ 10 nm より小さな自己組織化ナノドットを形成するためには、 $\chi N = 16$ より小さく、 $f_{\text{PDMS}} = 0.2$ に近い値をもつ PS-PDMS ブロックコーポリマーを選択する必要がある。本研究では目標のピッチ 10 nm 以下の自己組織化ナノドットを形成するために分子量 5,600-1,300 g/mol と 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS を選択した。

図 5.31 は χN に対するドットピッチ、直径の理論値と実験値である。理論によりドットピッチは式 3.60 に示した $P = aN^{2/3} \chi^{1/6}$ によって求めた。ドット径は式 3.61 に示した $D = 2N_A^{1/2} a$ によって求めた。分子量 30,000-7,500 g/mol と 7,000-1,500 g/mol の場合、ピッチの値は一致しているが、実験による分子量 13,500-4,000 g/mol と 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS のピッチの値が計算結果より大きいことがわかる。分子量 5,600-1,300 g/mol と 4,700-1,200 g/mol の PS-

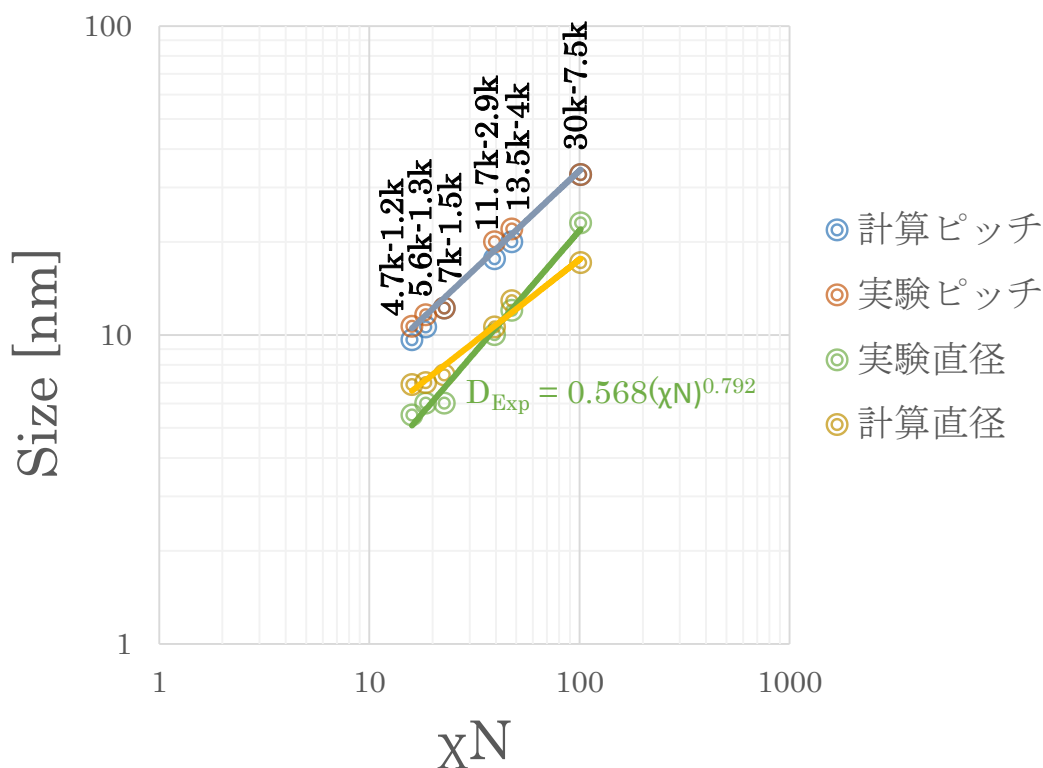


図 5.31 実験結果による自己組織化ナノドット列のピッチ・直径と計算結果の比較

PDMS を用いた自己組織化ナノドットの実験ピッチは計算値と近いことが分かった。より小さな自己組織化ナノドットを形成するには分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS より小さな分子量を持つ PS-PDMS を選択する必要がある。つまり、分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS の $\chi N = 15.94$ より小さい χN を持つ PS-PDMS を選択する必要がある。

図 5.31 に示したようにドット径の実験値と計算値は一致していないことがわかる。図 5.31 に示したように分子量が小さくなるとドット径の計算値はピッチの値に近づけることがわかる。しかし、実験結果は分子量が小さくなるとドット径の実験値はピッチの値から離れて行くことがわかった。このナノドット径の実験値から図 5.29 に示したように次のような近似式を得た。

$$D = 0.568(\chi N)^{0.7919}$$

図 5.32 は本研究が使用したすべての PS-PDMS のマイクロ相分離相図内での位置関係を示す。これまで、自己組織化ナノドットを形成するために球型の PS-PDMS を選択した。これらの PS-PDMS の f_{PDMS} は 0.2 に近い値(点々エリア)を選択した。 f_{PDMS} が大きい 0.24 を持つ PS-PDMS を選択したとき、実験で示したようにライン、穴、ドットなどの不安定なナノ構造が形成された。そのため、

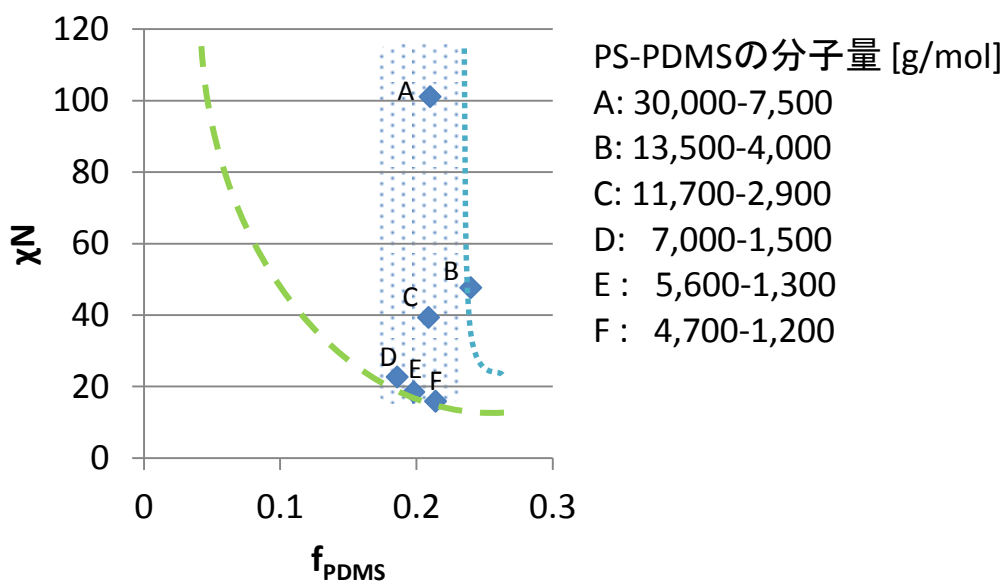


図 5.32 ミクロ相分離相図における PS-PDMS の位置

自己組織化ナノドットを形成するために f_{PDMS} の 0.2 に近い PS-PDMS を選択する必要がある。

表 5.5 はピッチ 10 nm 以下の自己組織化ナノドットを形成する PS-PDMS の計算予測を表す。表 5.5 に示したように $f_{\text{PDMS}} = 0.20$ に近い PS-PDMS を選択している。また、分子量 4,700-1,200 g/mol の PS-PDMS の $\chi N = 15.9$ より小さな χN をもつ PS-PDMS を選択した。

ブロックコーポリマーのマイクロ相分離の密度汎関数理論によると、 χN の値が 10 に近いところでは、同構造を形成するために f_{PDMS} の値が 0.5 に近づけて変動する。そのため、表 5.5 に表したように f_{PDMS} の値 0.24 を持つ PS-PDMS を選択した。

表 5.5 ピッチ 10 nm 以下の自己組織化ナノドットの形成用の PS-PDMS の計算予測

PS [g/mol]	PDMS [g/mol]	f_{PDMS}	χN	Pitch [nm]
2500	593	0.202	8.32	6.2
2500	742	0.240	8.84	6.5
3125	667	0.185	10.14	7.1
3125	742	0.202	10.4	7.2
3749	964	0.215	12.7	8.3
3749	1112	0.240	13.3	8.5
4166	964	0.198	13.8	8.7

ブロックコーポリマーのマイクロ相分離の密度汎関数理論によるとマイクロ相分離と無秩序相の転移はブロックコーポリマーの $\chi N = 10.4$ の時である。これより小さければブロックコーポリマーはマイクロ相分離が起きずに無秩序相になる。表 5.5 に示したように本研究ではマイクロ相分離と無秩序相の転移エリアにおける分子量として 3,125-742 g/mol の PS-PDMS を提案する。また、それより小さな χN を持つ分子量 3,125-667 g/mol ($\chi N = 10.14$)、2,500-742 g/mol ($\chi N = 8.84$)、2,500-593 g/mol ($\chi N = 8.32$) の PS-PDMS を提案する。

以上により、マイクロ相分離と無秩序相の転移エリアにおける分子量 3,125-742 g/mol の PS-PDMS を用いればピッチ 7.2 nm の PS-PDMS 自己組織化ナノドットを形成できると予想される。最も小さなピッチについては、分子量 2,500-593 g/mol の PS-PDMS を用いれば、ピッチ 6.2 nm の PS-PDMS 自己組織化ナノドットを形成できると予想される。

5-9 まとめ

PS-PDMS を用いて自己組織化ナノドットの形成実験を行い、次の結果を得た。

1. PS-PDMS (13,500-4,000)を用いて膜厚 36 nm(濃度 2 %, 塗布量 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, 回転数 4000 rpm)の条件で平均ピッチ 22 nm ナノドット列を得た。PS-PDMS (13,500-4,000) の場合、シリンダやアイランドパターンになりやすい傾向がある。
2. PS-PDMS (11,700-2,900)を用いて膜厚 33 nm(濃度 2 %, 塗布量 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, 回転数 6000 rpm)の条件で平均ピッチ 20 nm ナノドットを得た。
3. PS-PDMS (7,000-1,500)を用いて膜厚約 20 nm(濃度 2 %, 塗布量 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, 回転数 6000~8000 rpm、加熱温度 170 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 12 h)の条件で平均ピッチ 12 nm、平均ドット径 6 nm ナノドット列を得た。
4. PS-PDMS (7,000-1,500)を用いて加熱時間 12 h で加熱温度 170 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 、90 $^{\circ}\text{C}$ において自己組織化ナノドット形成が確認できた。
5. PS-PDMS (7,000-1,500) を用いて加熱温度 130 $^{\circ}\text{C}$ で加熱時間 12 h、6h、3h の条件で自己組織化ナノドット形成が確認できた。
6. PS-PDMS の分子量が 13,500-4,000 g/mol 以下になると表面に形成される PDMS の薄膜が厚くなる傾向がある。
7. PS-PDMS(5,600-1,300)を用いて膜厚約 20 nm(濃度 2 %, 塗布量 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, 回転数 6000 rpm、加熱温度 170 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 12 h)の条件で平均ピッチ 11 nm(標準偏差 2.1 nm の)ナノドット列を得た。

8. PS-PDMS(4,700-1,200)を用いて膜厚約 20 nm(濃度 2 %, 塗布量 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$, 回転数 6000 rpm、加熱温度 170 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 12 h)の条件で平均ピッチ 10 nm(ピッチの標準偏差 1.6 nm)のナノドットを得た。
9. PS-PDMS(4,700-1,200)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とで 7.45 Tb/In.²の超高密度形成の可能性を示した。
10. 自己組織化のプロセスにおいて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。
11. 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。
12. 10 nm より小さな自己組織化ナノドットを形成するために PS-PDMS(4,700-1,200)の $\chi\text{N} = 15.94$ より小さく、 f_{PDMS} が約 0.2 の PS-PDMS を選択する必要がある。
13. 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る。
14. 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 $D = 0.568(N\chi)^{0.7919}$ に近いものである。
15. ピッチ 10 nm より小さな自己組織化ナノドットを形成するために PS-PDMS の分子量の計算予測を行った。マイクロ相分離と無秩序相の転移エリアにおける分子量 3,125-742 g/mol の PS-PDMS を用いれば、ピッチ 7.2 nm の PS-PDMS 自己組織化ナノドットを形成できると予想される。最も小さなピッチについては、分子量 2,500-593 g/mol の PS-PDMS を用いればピッチ 6.2 nm の PS-PDMS 自己組織化ナノドットを形成できると予想される。

参考文献

- [1] M. Huda, T. Akahane, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 06GG06 (2011).

- [2] I. Bitá, K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, and K. K. Berggren, *Science* **321**, 939 (2008).
- [3] C.A. Ross et al., *J. Vac. Sci. Technol. B* **26**, 2489 (2008).
- [4] T. H. Andersen, S. Tougaard, N. B. Larsen, K. Almdal, and I. J. Johanssen, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121**, 93 (2001).
- [5] Y. S. Jung and C. A. Ross, *Nano Lett.* **7**, 2046 (2007).
- [6] <http://www.dataphysics.de>
- [7] M.W. Matsen and F. Bates, *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
- [8] 吉田博久, *Netsu Sokutei* **31**, 234 (2004).
- [9] M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.* **459**, 120 (2010).
- [10] M. Huda, J. Liu, Y. Yin, and S. Hosaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 06FF10 (2012).
- [11] M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka, *AIP Con. Proc.* **1415**, 79 (2011).
- [12] M. Huda, J. Liu, Z. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka, *Int. J. Nanotechnology*, (Accepted).
- [13] R.A. Segalman, *Material Science and Engineering R* **48**, 191 (2005).
- [14] S.B. Darling, *Energy Environ. Sci.* **2**, 1266 (2009).
- [15] F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1990).

第6章 パターン転写

6-1 研究背景

ナノパターニングの研究は近年活発化している。ナノパターンは実用的に様々な電子デバイスなどの作製に必要なになっている[1]。ナノパターニングには、トップダウン法やボトムアップ法に区別され、様々な手法が開発されてきた。最近では、ボトムアップ法によるナノパターニング技術が新しいナノパターンの形成技術として研究され、従来のトップダウン法によるナノパターニング技術を置き換える可能性のある技術として注目されている。特に、ブロックコーポリマーによる自己組織化法は最近の研究結果によると様々なナノ構造を形成することができ、ナノ構造の配置・配列も制御することが可能であることが明らかになりつつある。更に、簡単なプロセスかつ安価なコストで大量生産にも利用することができるため、現在産業界からも注目されている。

ブロックコーポリマーを用いる自己組織化法によってラインパターン、ナノドット、ナノポーラス、ナノ粒子テンプレートなどの形成技術が開発された。その中で、ナノドットを用いて磁気記録媒体の磁気ドット作製に応用できることが示されている。この一例として磁気記録媒体の超高記録密度を実現するために、ビットパターンドメディアが提唱されている。ビットパターンドメディアのナノドット列を形成するには、従来のトップダウン法の電子線描画法が利用されているが、ブロックコーポリマーを用いる自己組織化法を利用することでより小さなナノドット列を形成することが可能となり、広範囲パターンを簡単なプロセス、安価なコストで形成することが期待されている。

一方、自己組織化法で形成したナノドットを用いて、磁気ドットを作製するためには、磁性薄膜にナノドットを転写することが必要である。そのため、様々な転写方法が提案されている。従来のナノドットの転写ではイオンミリングのような物理的エッチングが利用されてきた[4]。しかし、イオンミリングでは、材料に対する選択性が低い[5]。そのため、厚いドットパターンマスクが必要と

なる。しかし、パターンの微細化が進むにつれて、厚いレジストマスクパターンの形成は困難となる。このことから、ドット単独のマスクでは微細パターン加工に適さない。一方、最終的には、磁気材料をイオンミリングで加工しなければならない。従って、本研究では、自己組織化法で形成したパターンを基本としてイオンミリングに耐えられるパターンの形成が必要となる。そこでここでは、RIE法やイオンミリング法を利用してナノドットパターンの形成及び転写を行う。

まず、イオンミリングに適したマスク材料の選択、即ち、イオンミリング耐性を持ったドットパターンマスクが必要となる。図 6.1 に我々が研究したカーボンや CoPt などのイオンミリング速度の比較を示す。この図から、カーボンのエッチング速度が最も遅いことが分かった。即ち、カーボンは強いイオンミリング耐性があることが分かる。従って、本研究ではハードマスクとしてカーボンを用い、自己組織化ナノドットパターンをカーボン膜に転写し、カーボンナノドット列の形成を行う方法、即ち、多層レジスト法を導入し、研究を進めた。

始めに、形成したカーボンナノドットがマスクとして利用することが可能であることを証明するために、カーボンナノドットをシリコン基板に転写する実験を行った。Si 基板にパターン転写を行うために、Si に対して異方性が良い SF₆ ガスと O₂ ガスの複合の RIE を利用する。図 6.2 に示すように、シリコンとカーボンに対して SF₆ ガスと O₂ ガスの複合の RIE がエッチングの選択性が高いことを証明する。パターン転写の実験では、ピッチ 20 nm、ドット径 10 nm を形成する分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS によるナノドットパターンを使用した。

以上のように、本研究の課題は自己組織化法で形成したナノドットパターンをカーボンドット列に転写できるか、そのプロセス技術の開発にある。

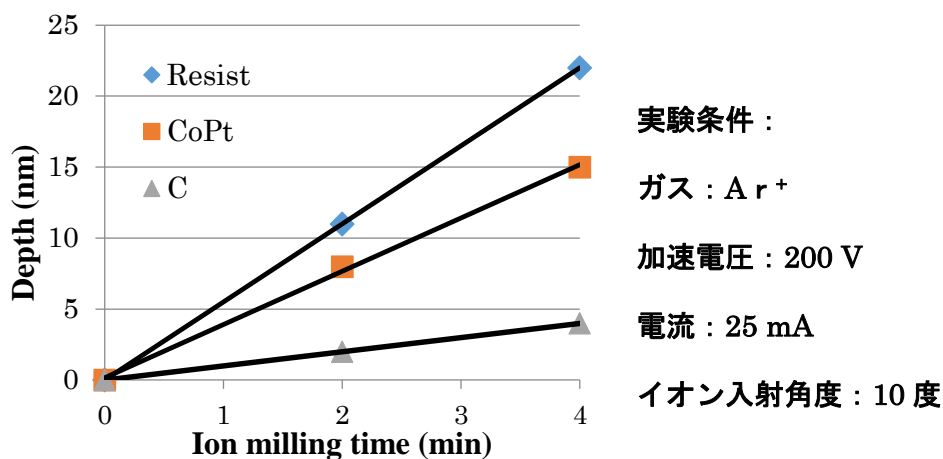


図 6.1 各種材料に対するイオンミリングのエッチング量と実験条件

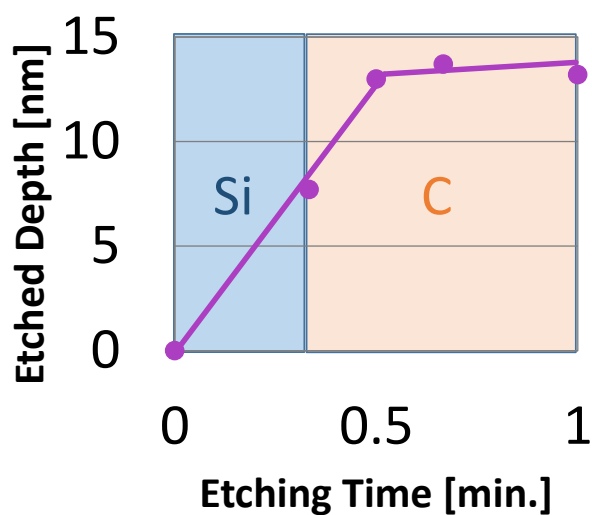


図 6.2 シリコン(Si)とカーボン(C)に対して SF₆ ガスと O₂ ガスの混合の RIE の選択性

6-2 研究目的

本研究では、上記の課題を解決するために Si-C-Substrate の基板を採用し、最終的に多層レジスト法を用いて Si、磁気膜などの基板へ自己組織化ナノドットのパターン転写を確立することを目的とする。以下に目的を達成するための実験を行った。

1. 自己組織化法で形成したナノドットパターンをカーボン膜に転写し、カーボンナノドット列を形成する多層レジスト法を開発する。
2. カーボンナノドットがマスクとして利用できることを示すため、カーボンナノドットパターンを Si 基板に転写し、Si ナノドットパターンを形成する。
3. さらに、形成したカーボンナノドット列を CoPt 膜に転写し、磁性ドットを形成する。

実験では、最もパターン転写しやすく直径 10 nm 以上の自己組織化ナノドットを形成する分子量 30,000-7,500 g/mol と 11,700-2,900 g/mol の二種類の PS-PDMS を用いた。また、多層レジスト法を開発するため RIE 法を用い、最終の Si、CoPt ナノドット形成にはイオンミリングと RIE を用いた。

6-3 パターン転写の方法

本研究に使用した基板の構造を図 6.3 に示す。パターン転写するナノドット径が微細で 10 nm 前後であるため、カーボン膜の膜厚はアスペクト比とエッチング耐性のスレドオフを考慮して 10 nm に設定した。カーボン膜の上に薄い Si 膜を形成した。実験では、(1x1) cm² の基板を使用した。

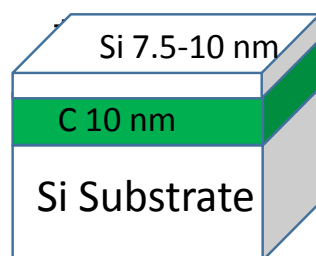


図 6.3 パターン転写用の基板。Si-C-Si 基板

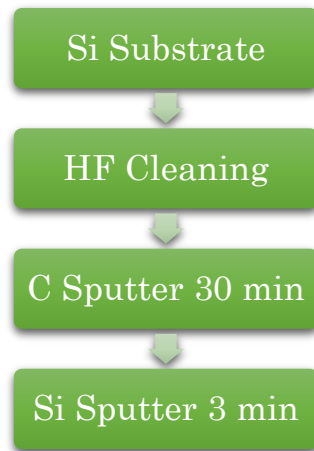


図 6.4 カーボンパターン形成のための多層レジスト法の全用基板の作成手順

表 6.1 スパッタの条件

RF wave	13.56 MHz
Power	100 W
Gas pressure	0.2 Pa

パターン転写のために Si-C-Si という構造の基板を使用する。理由としては、①カーボンが空気によって酸化することを防ぐ、②基板とブロックコーポリマー薄膜の親和性を維持する。尚、カーボン膜はスパッタ後に空気中に晒されてしまうと壊れるため、カーボン膜の上に Si 膜を成膜し、空気中に晒さないように

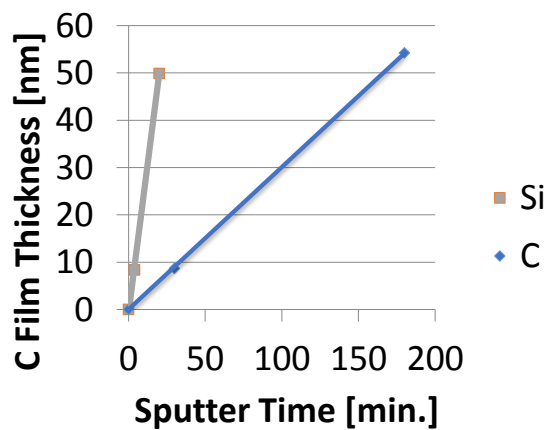


図 6.5 Si と C のスパッタレート

した。この基板は ULVAC 社製 MNS-3000-RF スパッタ装置で作製した。実験手順は図 6.4 に示す。まず、 SiO_2 膜を無くすためにシリコン基板を HF 溶液で 1 分間洗浄した。洗浄後、カーボンターゲットを用いてスパッタし、最後に Si ターゲットを用いてスパッタした。スパッタ条件は表 6.1 の通りである。

このスパッタ条件での Si と C のスパッタレートを図 6.5 に示す。C のスパッタレートを 0.3 nm/min 、Si のスパッタレートを 2.5 nm/min である。図 6.3 に示した基板を作製するために、カーボンターゲットで 30 分間、Si のターゲットで 3 分間スパッタを行った。

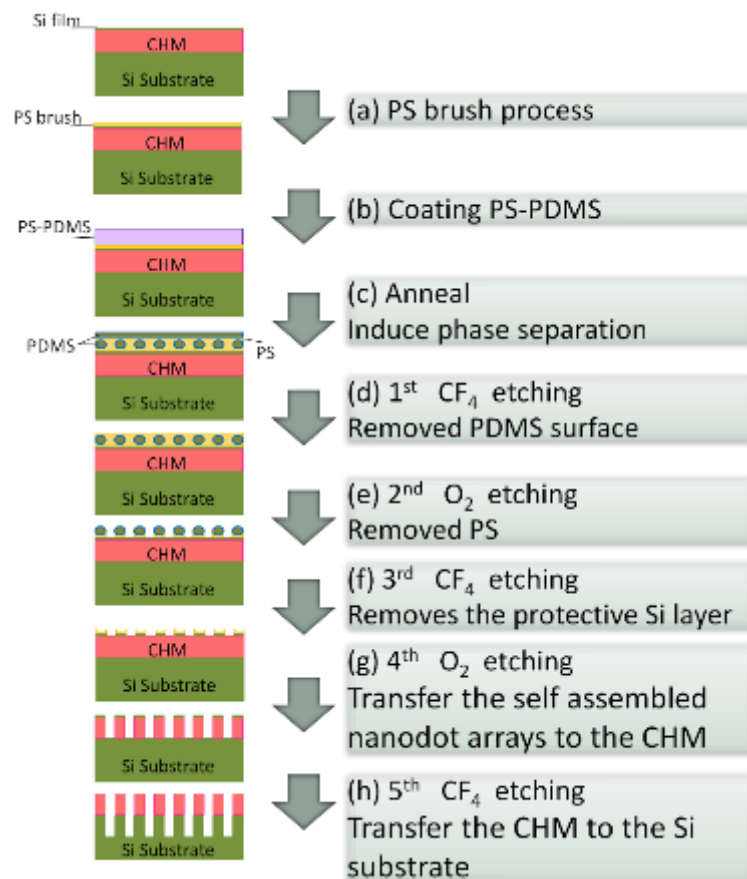


図 6.6 パターン転写の手順

パターン転写の手順は図 6.6 に示す。最初に、Si-C-Si 基板の上に PS-PDMS ブロックコーポリマーを塗布して自己組織化法でナノドットパターンを形成した。その後、形成した PDMS ナノドットは CF_4 -RIE によって基板の表面の Si 層に転写し、Si ナノドットパターンを形成した。次に、Si ナノドットをマスクとして O_2 -RIE によってカーボン膜に転写し、カーボンナノドットパターンを形

成した。最終的に、形成したカーボンナノドットパターンをマスクとして目的膜に転写する。ここでは、磁性膜の CoPt 膜にイオンミリングを用い、Si 基板の場合 CF_4 や $\text{SF}_6 + \text{O}_2$ の複合ガスの RIE を用いてナノピラー列を形成した。

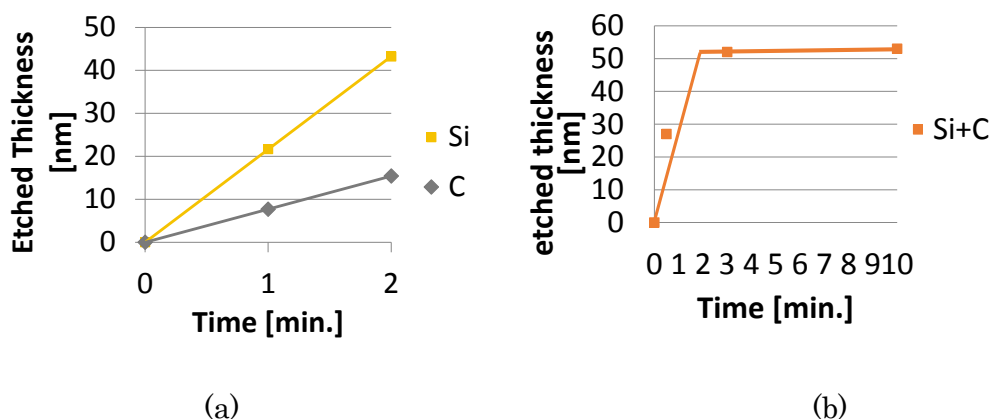


図 6.7 (a)Si と C に対する CF_4 RIE のエッチング速度。 (b)C に対する O_2 RIE のエッチング速度。最初に Si 膜は CF_4 RIE で除去した。

表 6.2 エッチングの条件

RF Power	80 W
RF Bias Power	5 W
Gas Flow	5 sccm

図 6.7(a)は Si と C に対して CF_4 -RIE のエッチング速度を示す。Si に対して CF_4 -RIE のエッチング速度が 21.6 nm/min、C に対して CF_4 -RIE のエッチング速度が 7.7 nm/min である。このため、Si 及び C の CF_4 -RIE のエッチング速度比は 3:1 である。図 6.8 に Si 及び C に対する O_2 -RIE のエッチング速度を求める方法を示す。Si-C-Si 基板に CF_4 -RIE と O_2 -RIE のエッチングを続けて行なってエッチングされた段差を AFM で測定し、C に対する O_2 -RIE のエッチング速度を求めた。図 6.7(b)は C に対する O_2 -RIE のエッチング速度を示す。C に対する O_2 -RIE のエッチング速度が約 40 nm/min である。それに対して、 O_2 -RIE は Si のエッチング速度はほぼ変である。これらの RIE は表 6.2 に示した実験条件でエッチングを行った。

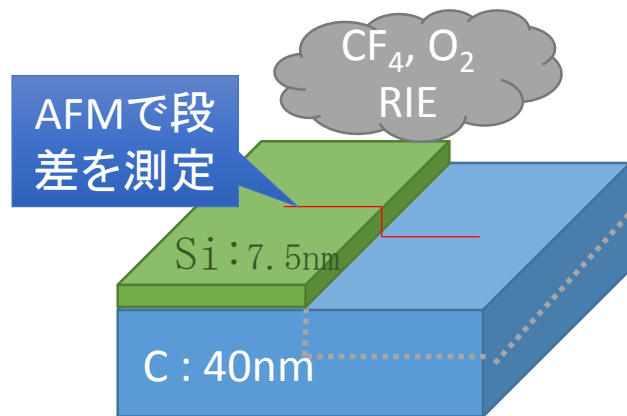


図 6.8 C に対する O₂RIE のエッチング速度の測定方法

6-4 Si 基板へのパターン転写

Si ナノドットや Si ナノピラーを形成するために、PS-PDMS ブロックコーポリマーの自己組織化ナノドットのパターン転写の実験を行った。本研究は、分子量 30,000-7,500 g/mol と 11,700-2,900 g/mol の二種類の PS-PDMS ブロックコーポリマーを利用し、実験を行った。

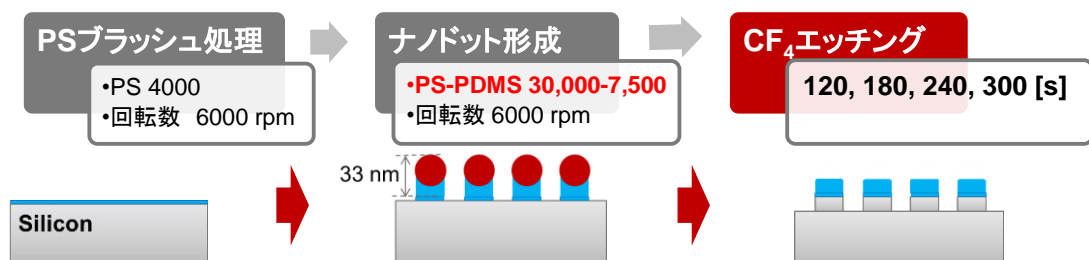


図 6.9 PS ドメインをマスクとして使用する Si 基板へのパターン転写

6-5 分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いたパターン転写

6-5-1 PDMS ドットパターン直接転写

最初に、Si 基板に自己組織化ナノドットを転写するためにそのまま Si 基板上に形成した自己組織化ナノドットパターンを CF₄-RIE でエッチングした。ここ

で、ナノドットと Si 基板の間に存在する PS ドットをマスクとする。実験手順は図 6.9 に示した。エッチング耐性を上げるためにブラッシュ処理で PDMS ナノドットと Si 基板の間に存在する PS ドットを厚くした。このため、最初に Si 基板上にブラッシュ処理を行った。ブラッシュ処理において、分子量 4000 g/mol の PS ホモポリマーを使用し、回転数 6000 rpm を設定した。その後、その基板上に自己組織化ナノドットを形成した。最後に、PS-PDMS を塗布し、直接 Si 基板に PDMS ナノドットを転写するために CF_4 -RIE を行った。直接、実験では 2、3、4、5 分間の CF_4 -RIE を行った。この実験は ECR タイプのエッチング装置を使用し、エッチングを行った。エッチング条件を表 6.3 に示した。

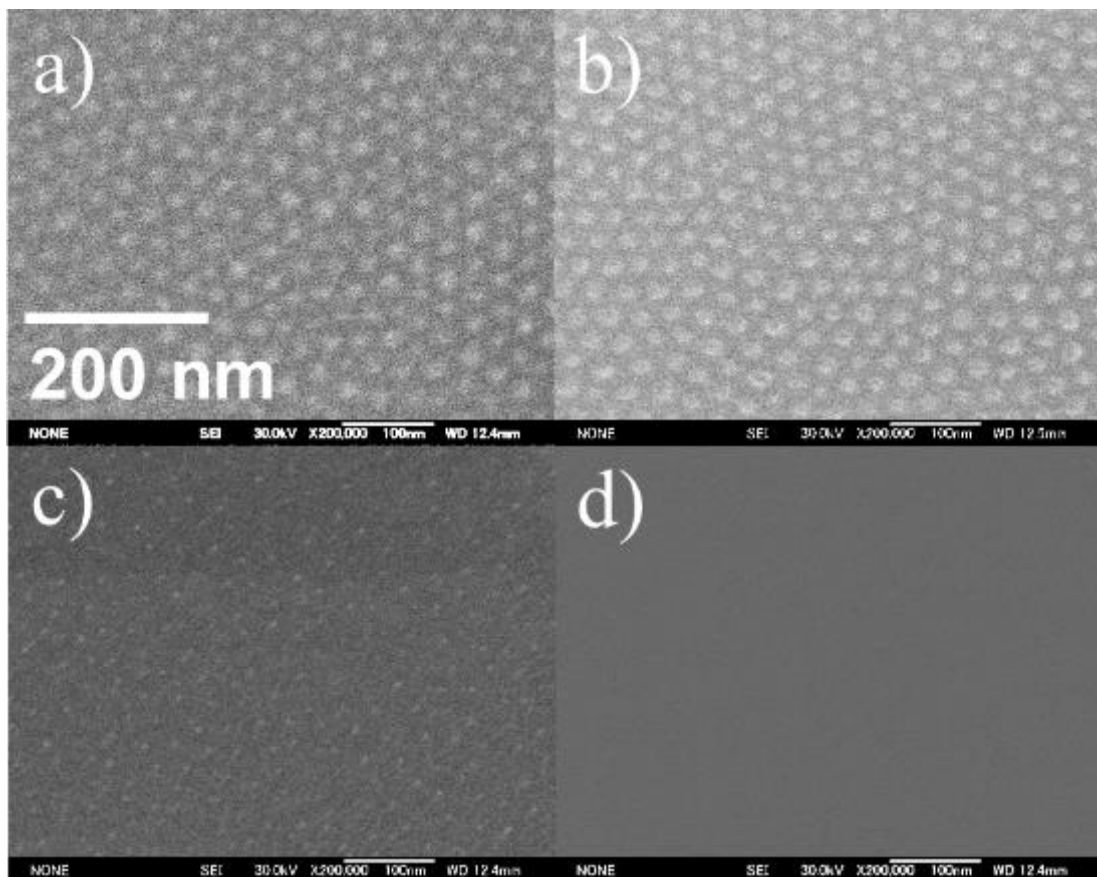


図 6.10 転写パターン SEM 像 a)2 分間、b)3 分間、c)4 分間、d)5 分間の CF_4 -RIE 後のパターン

図 6.10 はパターン転写の実験結果を示す。図 6.10(a)は CF_4 -RIE のエッチング時間が 120 秒のときの SEM 像を示す。図 6.10(b)は CF_4 -RIE のエッチング時間が 180 秒のときの SEM 像を示す。図 6.10(c)は CF_4 -RIE のエッチング時間が 240 秒のときの SEM 像を示す。図 6.10(d)は CF_4 -RIE のエッチング時間が 300 秒のときの SEM 像を示す。

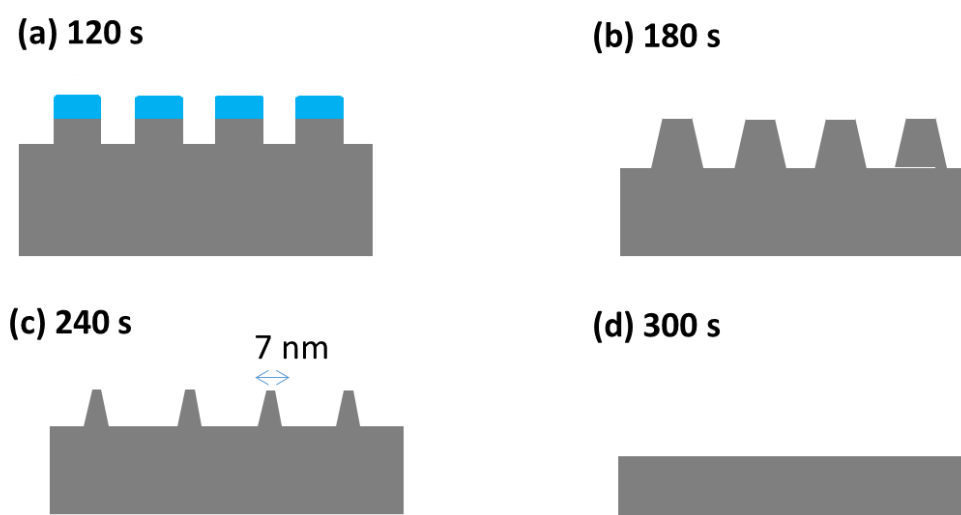


図 6.11 CF_4 -RIE により Si 基板へのパターン転写のプロセス・イメージ

図 6.10(a)に示したように CF_4 -RIE のエッチング時間が 120 秒のとき、自己組織化ナノドットを確認することができた。そのため、パターンの状態は図 6.11(a)のように考えた。図 6.10(b)に示したように CF_4 -RIE のエッチング時間が 180 秒のとき、自己組織化ナノドットも確認することができた。このエッチング時間で削れた部分の高さがほぼナノドットの高さと同じため、パターンの状態は図 6.11(b)に示したように考えられる。しかし、図 6.10(c)のように CF_4 -RIE のエッチング時間が 240 秒のとき、自己組織化ナノドットのサイズが 7 nm と小さくなった。そのため、パターンの状態は図 6.11(c)のように考えた。また、図 6.10(d)に示したように CF_4 -RIE のエッチング時間が 300 秒のとき、自己組織化ナノドットが確認できなかった。この理由は CF_4 のエッチングの異方性が低いからと考えられる。この結果から、 CF_4 エッチングに対する PS のエッチングレートが Si のエッチングレートとほぼ同じではないかと考えられる。従って、PS は直接 Si エッチングのマスクとして使用できないと考えられる。

以上の結果より、直接、自己組織化ナノドットパターンを Si 基板に転写することに成功したが、PS 層が薄いため、CF₄-RIE では 20 nm 前後の高さの Si ドットパターンが得られた。

6-5-2 カーボンマスクの使用

これらの結果より、自己組織化ナノドットをパターン転写するためには、高耐性のマスクが必要となることがわかった。実験では、最初に自己組織化ナノドットをマスクの C 層にパターン転写し、カーボンドットマスクを形成した。これを用いて、Si ドットをイオンミリングで形成した。

6-5-2-1 カーボンナノドット列の形成

分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いて自己組織化法で形成した PDMS ナノドットパターンを Si-C-Si 基板の各層に CF₄,O₂-RIE を用いて転写

表 6.4 分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いた PDMS ナノドット形成のための自己組織化条件

PS-PDMS 溶液濃度	2 %
滴下量	60 μL
スピンの条件	一回目 : 500 rpm (10 s)
	二回目 : 6000 rpm (90 s)
ブラッシュ処理	なし
加熱温度	昇温時 : 25~170°C(2 h)
	一定温度加熱 : 170°C(11 h)
RIE(ICP タイプ使用)	CF ₄ ガス(5 s/10 s)
	O ₂ ガス(30 s/60 s)

し、カーボンナノドットパターンを形成した。転写のプロセスにおいて、Si-C-Si上のPDMSナノドットとその下層に残ったPS部は転写マスクになる。PDMSナノドットパターン形成実験の条件を表 6.4 に示す。この実験条件によって、PDMSナノドット形成実験を行った。

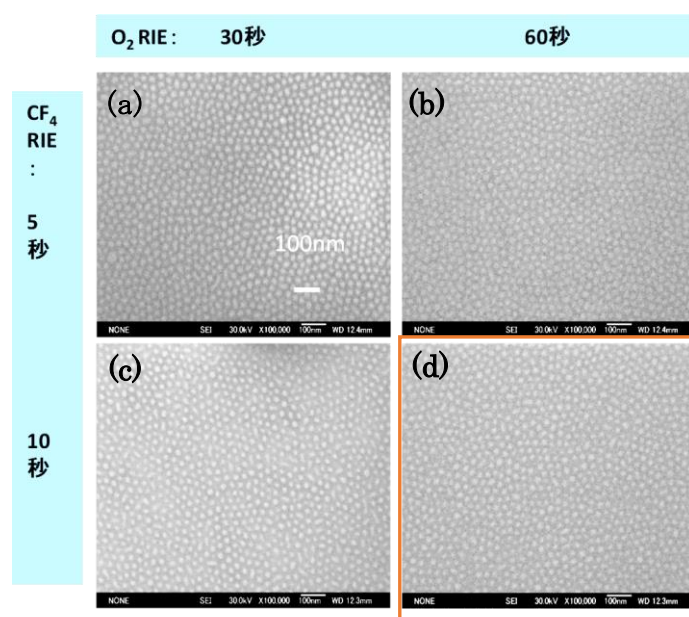


図 6.12 分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化実験結果 (PDMS ナノドットの SEM 像)、赤い枠は CF_4 、 O_2 -RIE の最適なエッチング条件で行ったナノドットの SEM 像。

図 6.12 に自己組織化 PDMS ナノドットの SEM 像を示す。表面の PDMS 薄膜が薄いので、 CF_4 -RIE 時間を 5 秒と 10 秒で実験を行った。また、 O_2 -RIE を 30 秒と 60 秒で行った。表 6.4 の実験条件で PDMS ナノドットを大面積かつ綺麗に形成できた。図 6.12(d)の O_2 -RIE 条件で形成した PDMS ナノドットを最初のマスクとして、転写を行った。

自己組織化ナノドットをカーボン層に転写するために、転写のプロセスは次の2段階で行った。(1) PDMSナノドットをマスクとし、 CF_4 -RIEでそのPDMSナノドットパターンをSi薄膜に転写する。(2)第一段階でPDMSドットはエッチングされ、残ったPS部分とSiドットがマスクとなり、 O_2 -RIEでカーボン薄膜にドットパターンを転写する。この時、PSドットは消失し、下層のSi薄膜がマスク

となる。これらの CF_4 、 O_2 -RIEの時間を変化させた時のナノドット形成後のSEM像を図6.13、図6.14に示した。

Si-C-Si基板の最上層のSi薄膜の厚さは7.5 nmである。また、 CF_4 -RIEによるSiのエッチング平均速度は約21.6 nm/分である。Siの膜厚とエッチング速度から計算するとSi薄膜を全部除去するためには CF_4 -RIE時間を20秒以上に設定する必要がある。従って、本実験では CF_4 -RIE時間が20秒、30秒、40秒で実験を行った。図6.13に示すように、 CF_4 -RIE時間は20秒と30秒の時、PDMSナノドット列が転写できた。しかも、20秒間の CF_4 -RIEと比べると、30秒間の CF_4 -RIEで形成したSiナノドット列の方が高いコントラストでSEM像が得られ、エッチング量が大きいことが分る。しかし、 CF_4 -RIE時間が40秒の時、Siナノドット列は形成されず消滅してしまっった。その原因は CF_4 -RIE時間が長いため、マスクのPDMS/PSがエッチングされてしまったためと考えられる。この過程の CF_4 -RIE時間は30秒が最適であることが分る。次に、 O_2 -RIEによるCドット形成を行った。

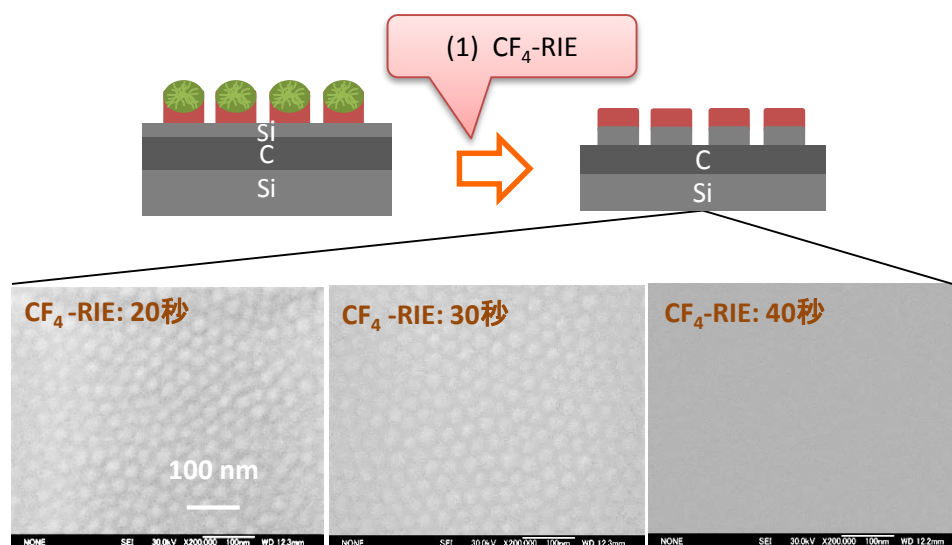


図 6.13 CF_4 -RIE 時間 20 秒、30 秒、40 秒でのエッチング後の SEM 像

図6.14に得られたカーボンナノドットのSEM像を示す。(a)と(b)は CF_4 -RIEを20秒間行った後、 O_2 -RIEを60秒間と180秒間行い、カーボンナノドットを形成した。これらのSEM像を見ると、60秒間の O_2 -RIEと180秒間の O_2 -RIEによりSiのナノドットをマスクとしてカーボン層に転写できた。180秒間のRIEによるカーボンナノドット形成の方がコントラストの高いSEM像が得られたので、この

条件が最適であると考えられる。形成したカーボンナノドットの平均ピッチは約33 nm、平均ドット径は約30.7 nmである。

図6.14(c)、(d)、(e)は図6.13の30秒間のCF₄-RIE後、O₂-RIEを30,60,180秒間エッチングした後のカーボンナノドット列のSEM像である。30秒と60秒O₂-RIEの時、カーボンナノドットは形成できた。しかし、180秒O₂-RIEの時、カーボンナノドット列は形成できなかった。形成したカーボンナノドットの平均ピッチは約33 nm、平均ドット径は約25.7 nmであった。

以上の転写実験をまとめると、分子量30,000-7,500 g/molのPS-PDMSを用いてカーボンナノドットパターンを形成できる最適なRIE時間は、CF₄-RIEを20秒

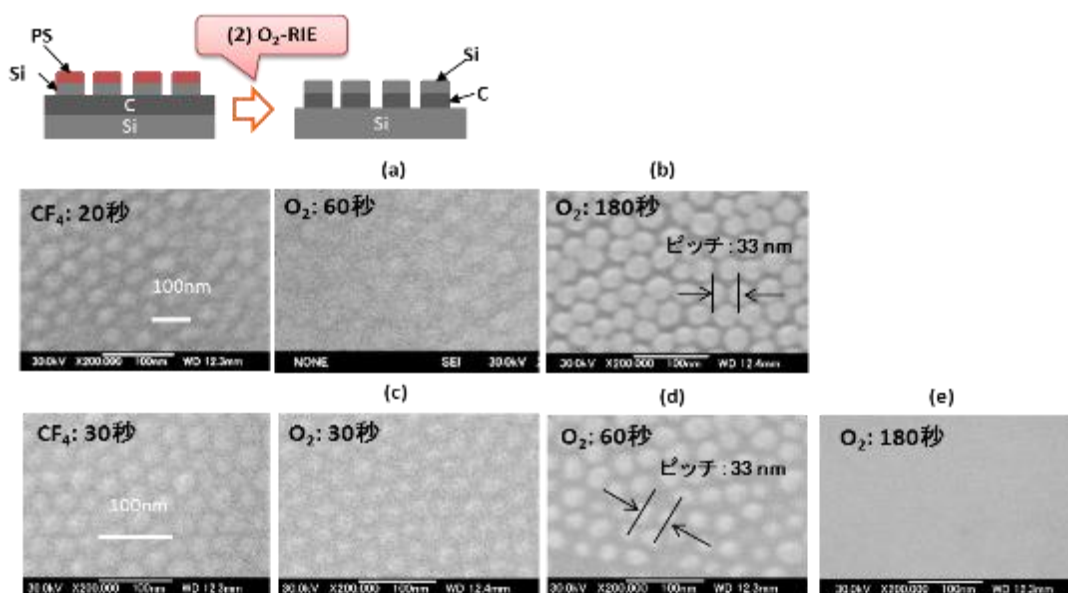


図 6.14 O₂-RIE 処理後、形成されたカーボンナノドットの SEM 像

(Si膜への転写)—O₂-RIEを180秒(C膜の転写)とCF₄-RIEを30秒(Si膜への転写)—O₂-RIEを60秒(C膜の転写)であることが分かった。

6-5-2-2 Si 基板へのパターン転写

表 6.5 パターン転写におけるエッチング条件

RIE パワー	80 W
バイアス	5 W
ガス流量	5 sccm

以上の実験のように自己組織化 PDMS ナノドットを Si 層、C 層へパターン転写し、カーボンナノドットを形成した。即ち、多層レジスト法を開発することができた。このカーボンナノドットパターンをマスクとして目的とする材料に転写することができる。本研究は、図 6.3 のような Si-C-Si 基板を使用した。上面の Si 層、C 層の膜厚は各々、7.5 nm、10 nm とした。

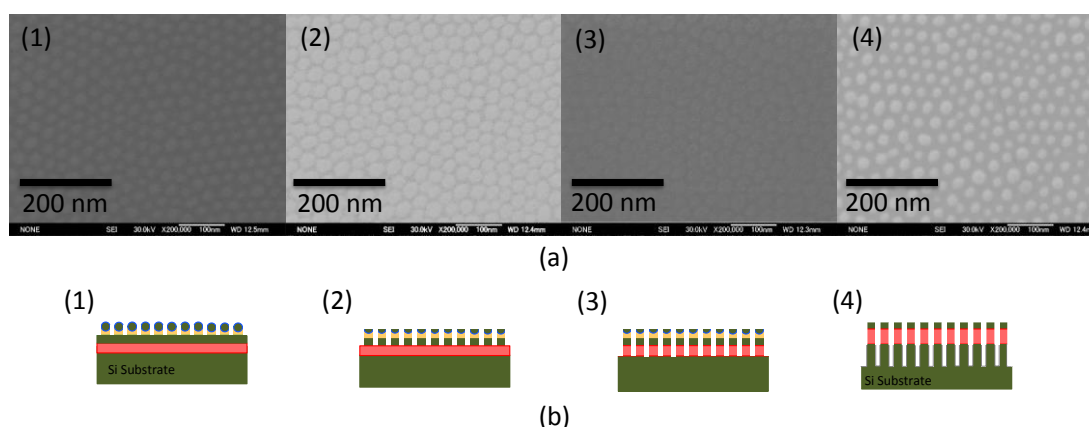


図 6.15(a) 分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS ブロックコーポリマーを用いてパターン転写の各プロセスで得られた試料の SEM 像、(a-1) 加熱した PS-PDMS 薄膜に CF_4 と O_2 -RIE を行った後の自己組織化ナノドット列の SEM 像、(a-2) (a-1) の試料に CF_4 -RIE を行った後のナノドットの SEM 像、(a-3) (a-2) の試料に O_2 -RIE を行った後のナノドット(C ナノドットパターン)の SEM 像、(a-4) Si 基板へのパターン転写を行うために (a-3) の試料に CF_4 -RIE を行った後の Si ナノドット SEM 像、(b) (a) に示した SEM 像より予測した試料の断面図

分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS ブロックコーポリマーのパターン転写の手順は図 6.6 に示した。Si ナノドットや Si ナノピラーを形成するための最後のプロセスでは、 CF_4 -RIE を使い、最初に形成した自己組織化ナノドットを

Si 基板に転写した。図 6.15 は分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS ブロックコーポリマーを用いてパターン転写した各プロセスの結果を示す。図 6.15(a) は分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS ブロックコーポリマーを用いてパターン形成、パターン転写の各プロセスの試料の SEM 像を示す。図 6.15(a-1) は加熱した PS-PDMS 薄膜に CF_4 -と O_2 -RIE を行った後の試料の SEM 像である。明るいドットは自己組織化 PDMS ナノドットである。自己組織化 PDMS ナノドットの平均ピッチは約 33 nm であり、平均直径は約 23 nm である。この後、 CF_4 -RIE を行った後の Si ナノドットの SEM 像を図 6.15(a-2) に示す。図 6.15(a-3) にはさらに、 O_2 -RIE を行った後の C ナノドットの SEM 像を示す。実験によると 10 nm の Si 層を削除するために 40 秒の O_2 -RIE が必要であった。図 6.15(a-4) は Si 基板へのパターン転写を行うため CF_4 -RIE を行った後の SEM 像を示す。ここでは、 CF_4 -RIE を用いて Si 基板に C ナノドットを Si 基板に転写した。 CF_4 -RIE のエッチング時間は 90 秒で行った。ここでは、ICP 型の RIE 装置を使用した。エッチング条件は表 6.5 に示したものをを用いた。

図 6.16 は自己組織化ナノドットを Si 基板へパターン転写した後の Si ナノドットあるいはピラーである。この SEM 像は傾斜度が 40° で観察した結果である。計算によるとナノピラーの高さが図 6.16(b) に示したように 29.0 nm である。この高さで、 CF_4 -RIE のエッチングの速度が約 21.6 nm/min. であるため、自己組織化ナノドットは完全に Si 基板に転写したことが分かる。

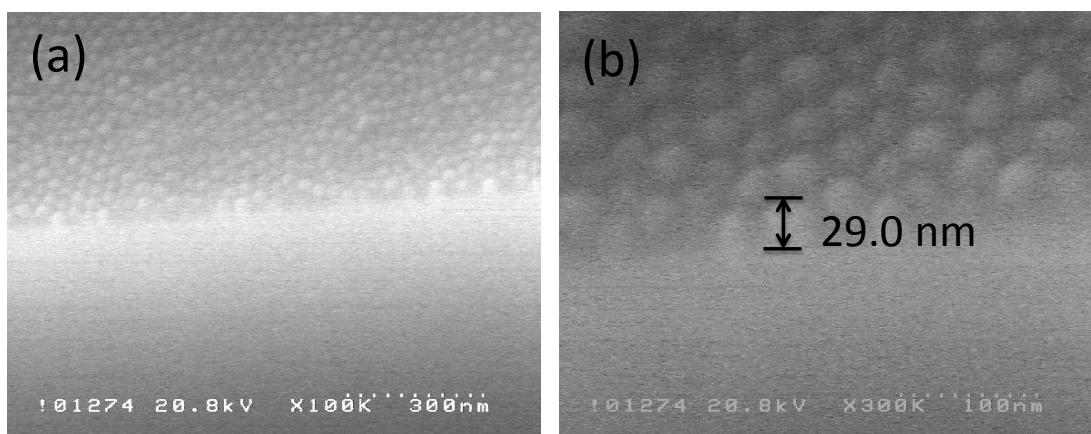


図 6.16 Si ナノドットの断面の SEM 像 (傾斜度 40°)。 (a)倍率 100,000 倍、 (b)倍率 300,000 倍

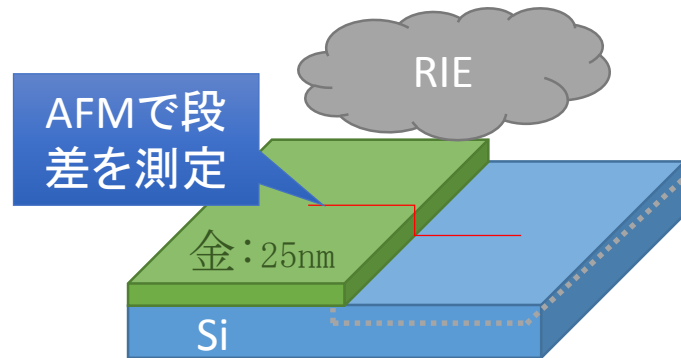


図 6.17 エッチングパワーやバイアスパワーの変更によって Si に対する CF_4 のエッチングレートを知るための実験方法のイメージ。

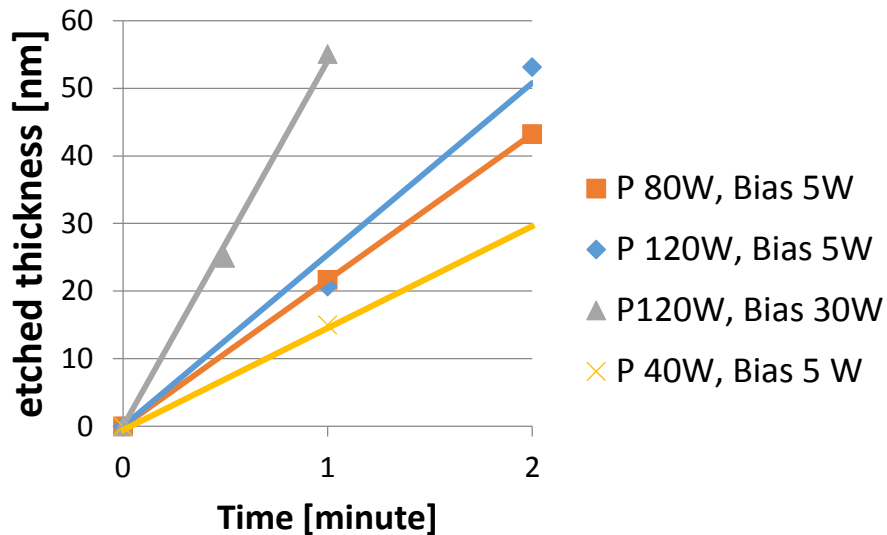


図 6.18 エッチングパワーやバイアスパワーの変更によって Si に対する CF_4 のエッチング速度。

図 6.15(a)に示したように転写する後と転写する前のナノドットの平均ピッチは同じであった。しかし、図 6.15(a-4)に示した Si ナノドットは図 6.15(a-1)に示した PDMS ナノドットより直径が小さくなることが分かった。ナノドットの直径が減少した理由は、 CF_4 -RIE が等方性エッチングの性質を持つためである。しかし、自己組織化ナノドットを表面の Si 薄膜に転写したときにナノドットの直径の減少がみられない理由としてはエッチング時間が 30 秒と短かったからだと考えられる。さらに、ナノピラーのアスペクト比を上げるために深堀エッ

チングを行う必要がある。そこで、Si 基板へのパターン転写用の CF₄-RIE のエッチング時間を長くした。この時、パターンがダメージを受けないようにゆっくりエッチングを行うために、CF₄-RIE のエッチングパワーを下げたパターン転写を行うこととした。そのため、エッチングパワーやバイアスパワーの変化により Si に対する CF₄-RIE のエッチング速度を調べた。このために、図 6.17 のような実験を行った。図 6.18 は CF₄-RIE のエッチングパワーやバイアスパワーの変化による Si のエッチング速度を示す。

図より次のようなことが分かった。RF パワーを大きくするとエッチング速度が少し上がったが金をエッチングし始めた。尚、基板上の金の薄膜がエッチングされると基板の表面の金色が薄くなり、完全にエッチングされると金色がなくなり、金の薄膜が 0 と AFM で確認した。バイアスを大きくするとエッチング速度が倍に上がったが同時に金がエッチングされた。今回の実験では、RF パワー 80 W、バイアス 5 W の実験条件で Si に対する CF₄-RIE のエッチング速度が約 21.6 nm/min で、RF パワー 40 W、バイアス 5 W の実験条件で Si に対する CF₄-RIE のエッチング速度が約 15 nm/min であった。このことから、小さな等方性を持ちながらエッチング速度を上げるために、RF パワー 40 W でバイアスを 5 W、10 W、15 W に上げながら C ナノドットを Si 膜へのパターン転写の実験を行った。実験手順は図 6.6 に示す。また、自己組織化ナノドットを Si 膜へのパターン転写の実験条件は表 6.6 に示す。さらに、実験結果は図 6.19 に示す。

表 6.6 パターン転写におけるエッチング条件

Si(7.5 nm)-C(10 nm)-Si 基板

BCP PS-PDMS の分子量 30,000-7,500 g/mol

Pattern-transfer to C

RIE Power 80 W, Bias 5 W, Gas Flow 5 sccm

CF₄, O₂, CF₄, O₂-RIE; 10 s, 60 s, 30 s, 60 s

Pattern-transfer to Si

CF₄-RIE Power 40 W, Gas Flow 5 sccm (180 s)

図 6.19 は最終プロセスの Si 基板への転写で CF_4 -RIE を行った時の Si ドットの SEM 像である。 CF_4 -RIE のエッチングパワーは 40 W に設定し、ガス流量は 5 sccm に設定した。エッチング時間を長く 3 分に設定した。図 6.19(a) はエッチングバイアスが 5 W に設定したときの結果である。輝点 Si ナノドットが観察できた。図 6.19(b) はバイアスを 10 W に設定したときのパターン転写の結果である。Si ナノドットが確認できる。図 6.19(c) はバイアスが 15 W に設定したときのパターン転写の結果である。Si ナノドットは確認できたがあまりはつきりではなかった。しかし、どちらも Si ナノドットの直径が小さくなったことが分かった。理由としては、 CF_4 -RIE が等方性のエッチング特性を持つため起ったと考える。

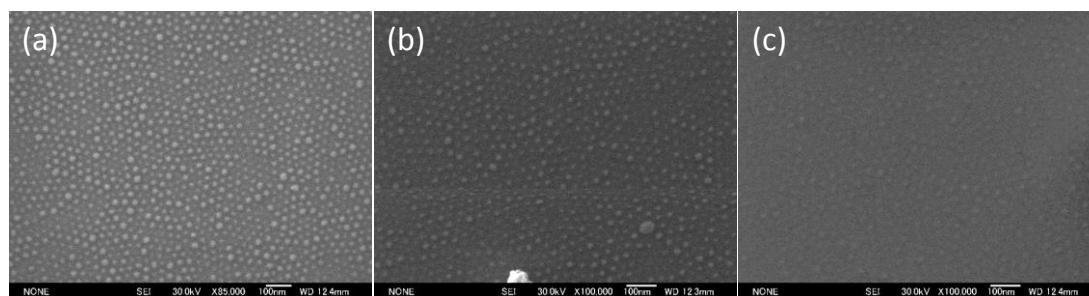


図 6.19 多層レジスト法を用いて Si 基板への自己組織化ナノドットのパターン転写の実験結果の SEM 像、C をマスクにして Si 基板に転写するときの CF_4 -RIE 条件：エッチングパワー 40 W、ガス流量 5 sccm、(a) バイアス 5 W、(b) バイアス 10 W、(c) バイアス 15 W、エッチング時間 3 分

図 6.20 は Si ナノドットの SEM 像である。試料の傾斜角は 45° であった。 CF_4 -RIE のエッチングパワーを 40 W に、ガス流量を 5 sccm に、エッチングバイアスを 5 W に、エッチング時間を 3 分に設定した。この図 6.20 は図 6.19(a) に示した試料の断面 SEM 像である。

図 6.20 に示したようにナノピラーの高さが 17.9 nm であったが、 CF_4 -RIE のエッチング速度が 15 nm/min であったため、うまくパターン転写ができなかったと考えられる。理由としては、C マスクが CF_4 -RIE に対して耐性が悪かったと考える。つまり、ハードマスクとして、働かなかった。

この自己組織化ナノドットのパターン転写の結果から、パターン転写結果のナノピラーのアスペクト比を上げ、なおかつもっと小さなナノドットをパターン転写するためには異方性のある別のガスを使用しなければならないと考えられる。

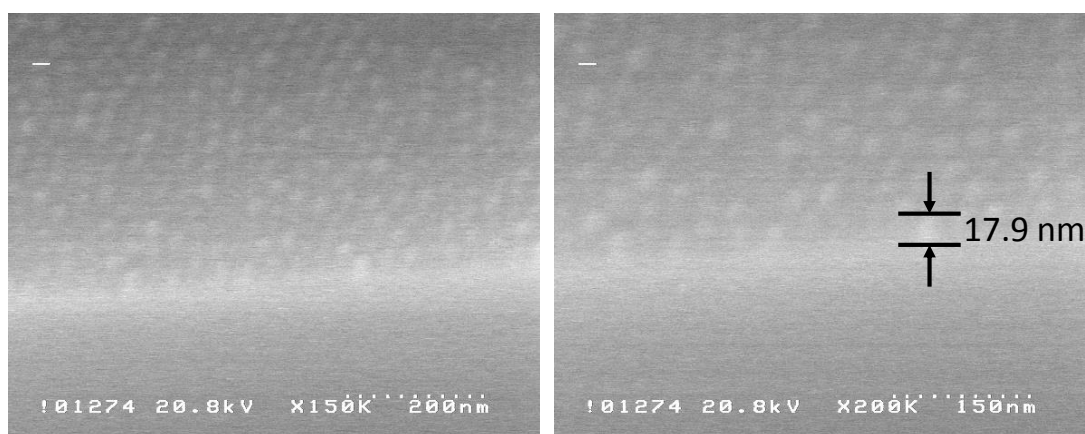


図 6.20 Si ナノドットの傾斜 SEM 像 (傾斜角 45°)。 (a)倍率 150,000 倍、(b)倍率 200,000 倍。

表 6.7 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いた PDMS ナノドット形成のための自己組織化条件

PS-PDMS 溶液濃度	2 %
塗布量	60 μ L
スピコート回転数	500 rpm (10 s)
	6000 rpm (90 s)
加熱	昇温時 : 25~170°C(2 h)
	一定温度加熱 : 170°C(11 h)
RIE(ICP タイプ)	CF ₄ ガス (5 s /10 s)
	O ₂ ガス (30 s、40 s、50 s、60 s)

6-6 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS のパターン転写

分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いて、カーボンナノドット列の形成には前回と同じように次の 2 段階に分けて進めた。それは CF₄-RIE を用いた PDMS ナノドット列の Si 層への転写と Si ドット列を用いた O₂-RIE によるカーボンナノドット列の形成である。

6-6-1 カーボンナノドット列の形成

図 6.21 には、表 6.7 の実験条件によって、形成した PDMS ナノドット列の SEM 像を示す。

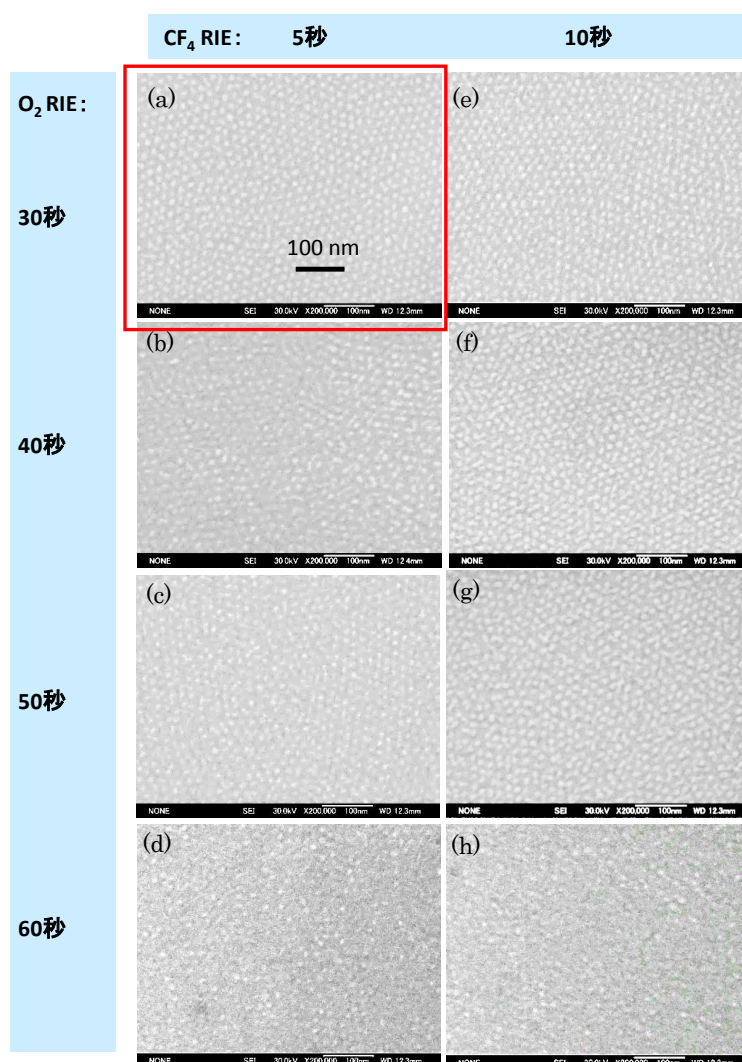


図 6.21 異なる RIE 時間で PDMS ナノドット列の SEM 像

最適なエッチング条件を決めるためにCF₄-RIE時間5秒とO₂-RIE時間30秒、40秒、50秒、CF₄-RIE時間10秒とO₂-RIE時間30秒、40秒、50秒と変化させ、実験した結果、図6.21(a)–(c)、(e)–(g)に示したようにPDMSナノドットを形成できた。しかし、CF₄-RIE時間5秒でO₂-RIE時間60秒、またCF₄-RIE時間10秒でO₂-RIE時間60秒の時、PDMSナノドットは大面積に形成できなかつた(図6.20(d)と(h))。図6.21(a)のRIE条件で形成したPDMSナノドットを最初のマスクとして、カーボンナノドット列の形成を行った。

まず、第一段階のSiナノドットへの転写では、CF₄-RIE時間を20秒、26秒、30秒に設定した。図6.22に示すように、CF₄-RIE時間は20秒と26秒の時、PDMSナノドット列をSi薄膜に転写できた。しかし、CF₄-RIE時間が30秒の時、PDMSナノドットはSi層に転写できなかつた。このCF₄-RIEを用いた転写の後、O₂-RIEを用いた転写実験を行った。

CF₄-RIE時間が20秒の時、O₂-RIE時間を20秒、30秒、40秒、50秒に設定し実験した結果、図6.23(a)–(d)のようなカーボンナノドット列を形成できた。形成したカーボンナノドットの平均ピッチは約20 nm、平均サイズは約16.7 nmである。

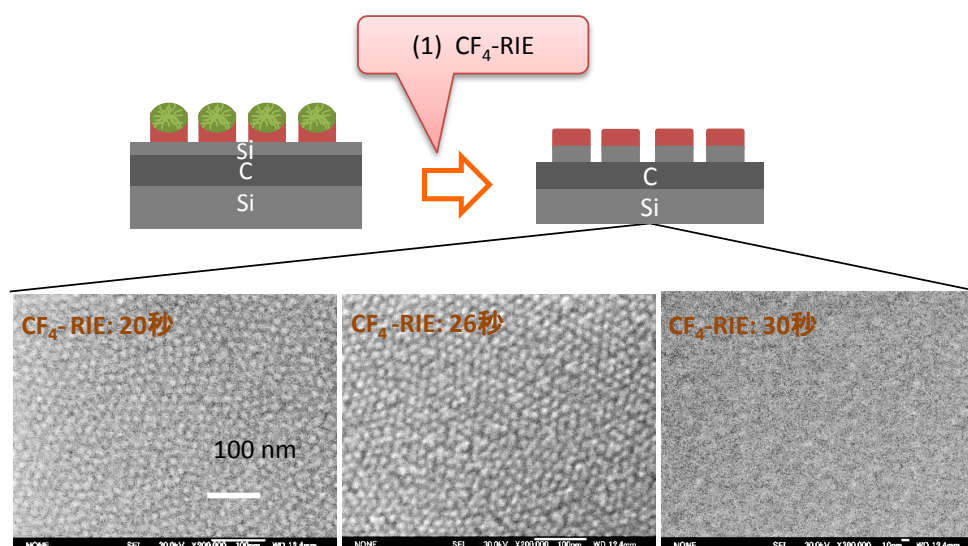


図 6.22 CF₄-RIE 20 秒、26 秒、30 秒で転写の SEM 像

CF₄-RIE時間が26秒の時、O₂-RIE時間を30秒、40秒に設定し、図6.23(e)と(f)のようなカーボンナノドット列を形成した。SEM像で比べると、(e)と(f)のカー

ボンナノドット列がクリアに見える。形成したカーボンナノドット列の平均ピッチは約20 nm、平均サイズは約11.7 nmである。

実験結果をまとめると、PS-PDMS 分子量 11,700-2,900 g/mol を用いて、コントラストが高いカーボンナノドット列が形成できる最適な RIE 時間の実験条件は CF_4 -RIE26 秒と O_2 -RIE30 秒及び CF_4 -RIE26 秒と O_2 -RIE40 秒と判断した。

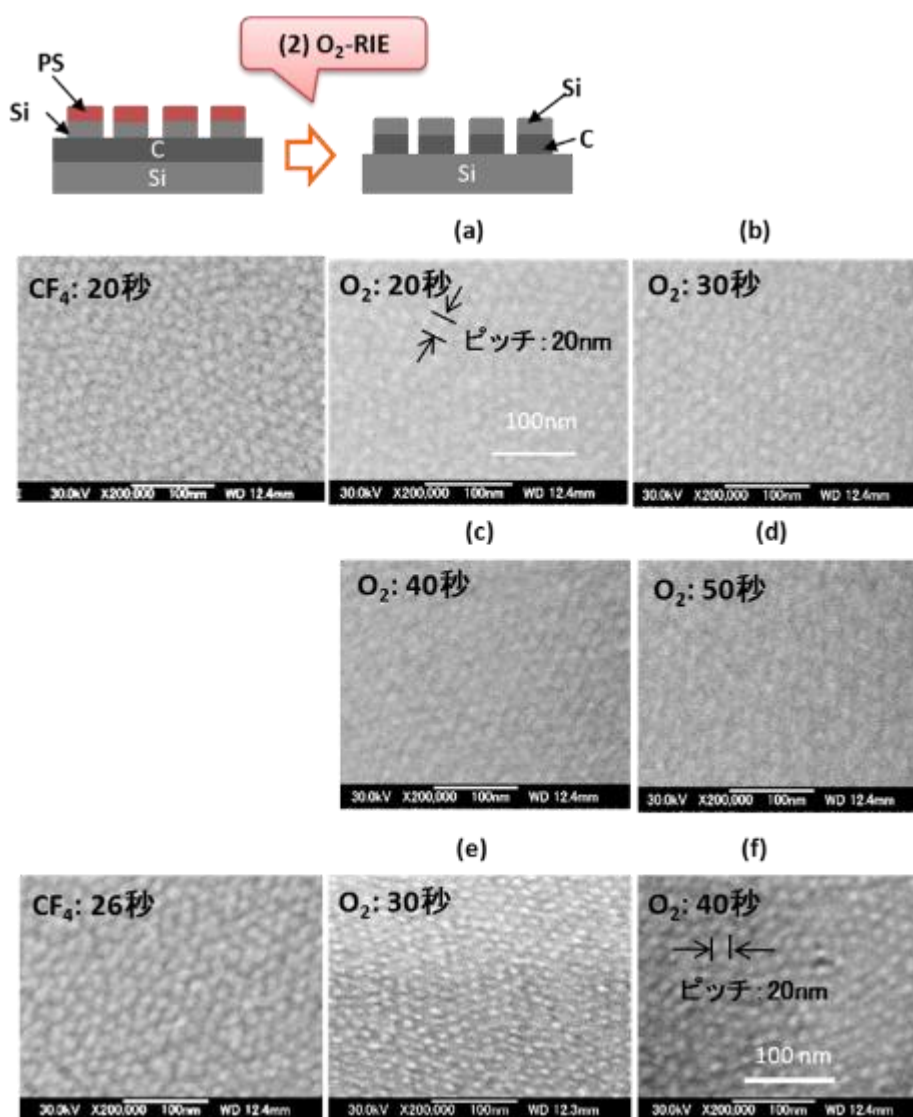


図 6.23 各条件で形成したカーボンナノドットの SEM 像

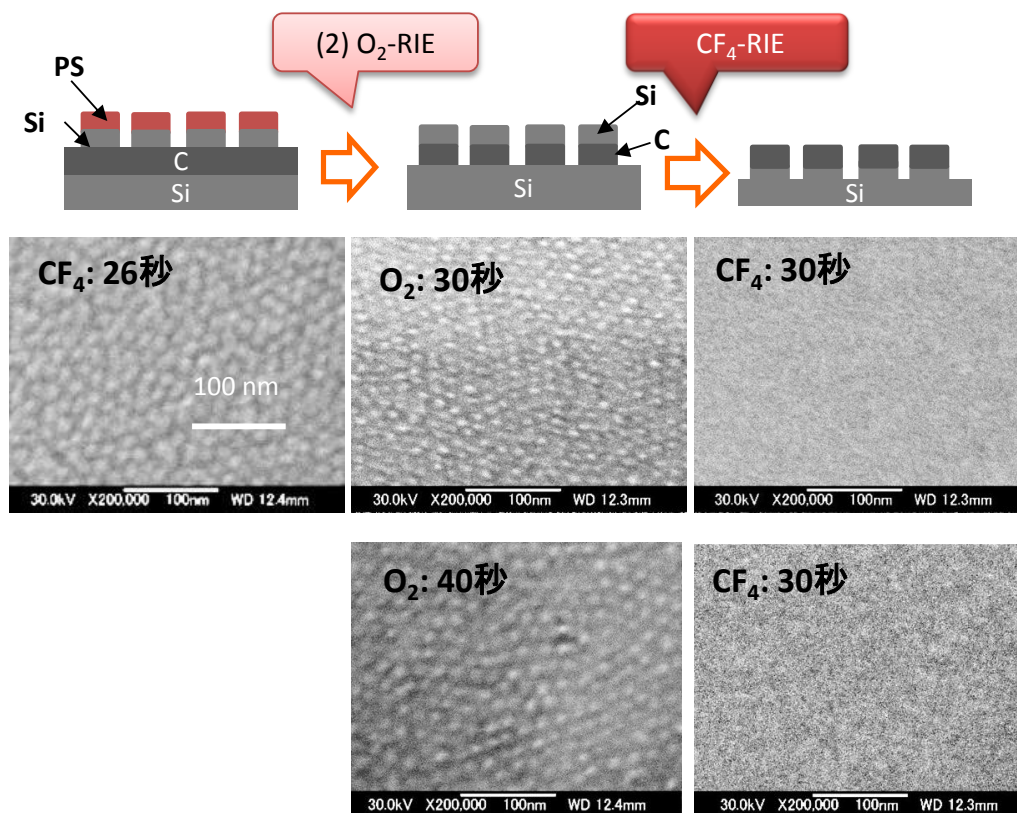


図 6.24 PS-PDMS 分子量 11,700-2,900 g/mol を用いて、形成したカーボンナノドット列をマスクとした Si 基板への転写結果 (SEM 像)

6-6-2 カーボンナノドットを用いたシリコンナノドットの形成

本研究で形成した微小カーボンナノドット列がハードマスクとして、使用できるかどうか検討するために、そのカーボンナノドット列を Si 基板に転写して、Si ナノドット列を形成する実験を行った。本研究はカーボンナノドットを Si 基板へパターン転写するために三つの方法によって実験を行った。一つ目は CF_4 ガスを用いる ICP タイプの RIE によってパターン転写の実験を行った。二つ目はイオンミリングによってパターン転写の実験を行った。三つ目は SF_6 と O_2 の複合ガスを用いる ICP タイプの RIE によってパターン転写の実験を行った。

(a) CF₄ ガスを用いる ICP タイプの RIE(以下、CF₄-RIE という)によるパターン転写

図6.24にPS-PDMS(分子量11,700-2,900 g/mol)を用いて形成したカーボンナノドット列をマスクとして30秒間のCF₄-RIEで Si基板に転写したSiナノドット列のSEM像を示す。SEM像から、カーボンナノドット列はSi基板に転写できなかった。理由として、PS-PDMS分子量11,700-2,900 g/molを用いて、形成したカーボンナノドット列が非常に薄いため、最後のCF₄-RIEの時、ドットがエッチングされ、消えてしまったと考えられる。その他、CF₄-RIEの等方性のエッチングのためと考えられる。

(b) イオンミリングによるパターン転写

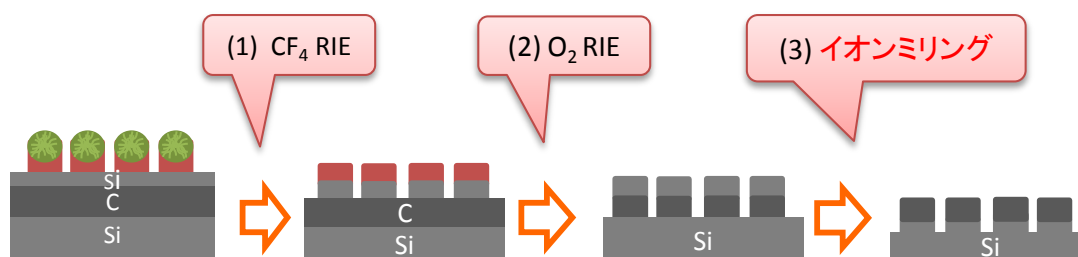


図 6.25 RIE 法とイオンミリング法を組み合わせた転写法の実験プロセス

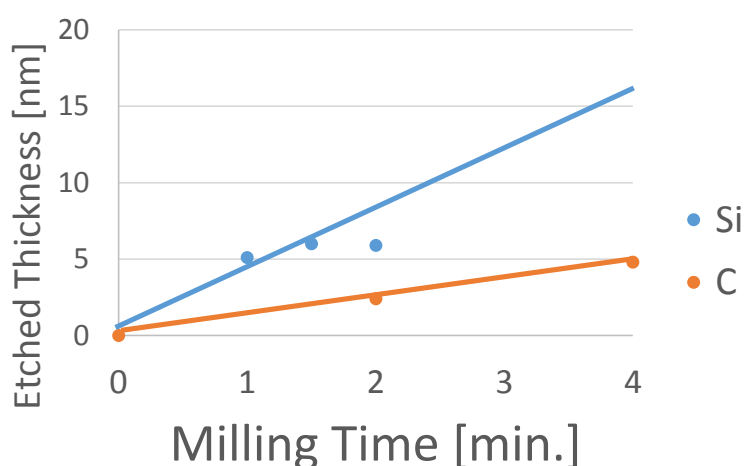


図 6.26 Si と C に対するイオンミリングの速度

カーボンナノドット列が消えずに、Siナノドット列を形成するために、イオンミリングを使用した。イオンミリングは、カーボンのイオンミリング耐性が強

く、カーボン薄膜が除去されにくいためを使用した。RIEとイオンミリングを組み合わせた転写法を使用して、Siナノドットを形成する実験を行った。

図6.25はRIEとイオンミリングを組み合わせた転写実験プロセスを示す。PDMSナノドットの形成から、カーボンナノドット形成までにはRIE転写法で行い、最後のSiナノドット形成をイオンミリングで行う。

図6.26はSiとCに対するイオンミリングの速度を示す。表6.8はイオンミリングの実験条件を示す。イオンミリングの実験においてイオン加速電圧を200 V、イオン電流を30 mAとし、イオン入射角10°でイオンミリングを行った。図6.26に示したようにSiに対してイオンミリングの速度が約5 nm/minである。また、Cに対してイオンミリングの速度が12 nm/minである。この実験結果から、Si:Cのエッチング速度比は25:6である。

本研究では、表6.9の実験条件によって、転写実験を進めた。まず、PDMSナノドット列の形成のRIE時間はCF₄-RIEで5秒とO₂-RIEで30秒とした。次に、形

表 6.8 イオンミリングの実験条件

イオン加速電圧	200 V
イオン電流	30 mA
イオン入射角	10°

成したPDMSナノドット列をSi層に転写するためにCF₄-RIEを26秒とした。こ

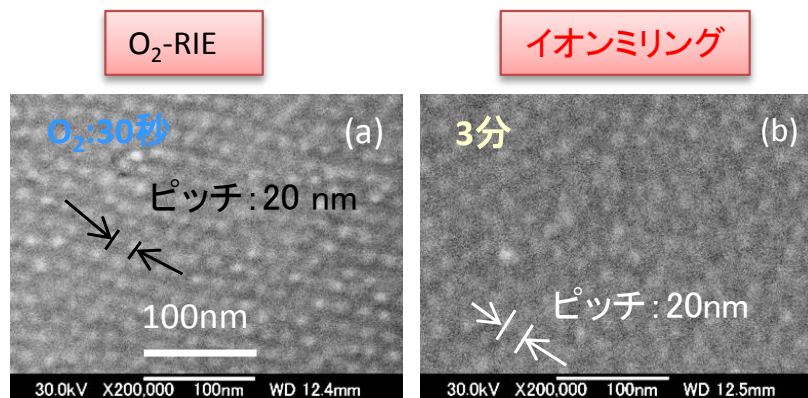
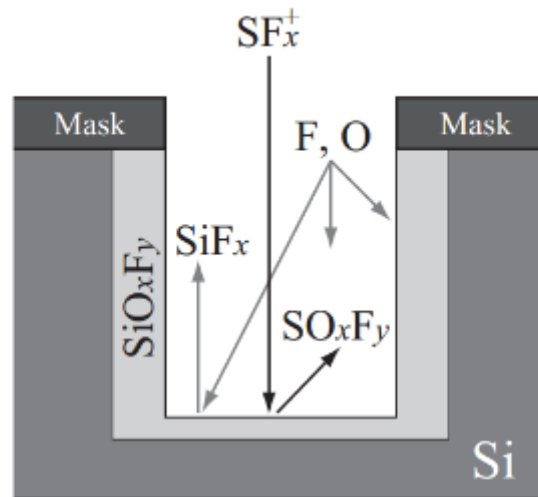


図 6.27 イオンミリング法で形成した Si ナノドット列の SEM 像、(a)カーボンナノドット、(b)Si ナノドット

(c) SF₆ と O₂ の複合ガスを用いる ICP タイプの RIE(以下、(SF₆+O₂)-RIE

前回の実験では、イオンミリング法を用いて自己組織化ナノドットを Si 基板にパターン転写することができたが、Si:C の選択率が 10:3 と低いため、本研究では SF₆ と O₂ の複合ガスを用いる ICP タイプの RIE を検討した。(SF₆+O₂)-RIE を選択した理由としては、これらのガス複合を用いるとエッチングの異方



Si + F	→	SiF
SiF + F	→	SiF ₂
SiF ₂ + F	→	SiF ₃
SiF ₃ + F	→	SiF ₄
Si + O	→	SiO
SiO + O	→	SiO ₂
SiO + F	→	SiOF
SiOF + F	→	SiOF ₂
SiO ₂ + F	→	SiO ₂ F
SiO ₂ F + F	→	SiO ₂ F ₂

図 6.28 (SF₆+O₂)の混合ガスによって Si に対する RIE のメカニズム

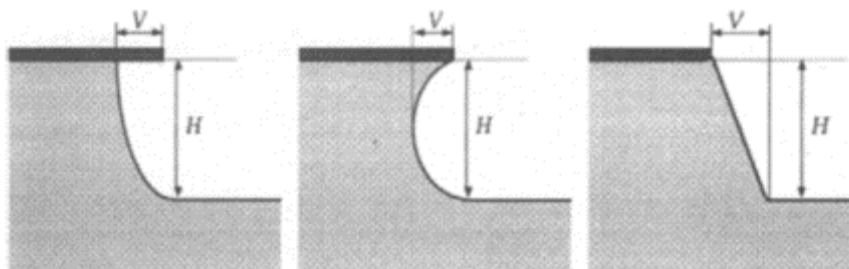


図 6.29 異方性(A)の定義

性が高くなるためである。一方、 SF_6 -RIE では常に Si をエッチングできるが異方性が低いという点がある。 O_2 ガスを添加すると、 SiO_xF_y からなる反応生成物が側壁保護膜として堆積する。このため側壁部分のサイドエッチングが非常に小さくなり、垂直方向だけのエッチングが進行し、都合のよい異方性エッチングが実現できる。Si に対する (SF_6+O_2) -RIE のメカニズムを図 6.28 に示す。異方性は式 6.1 のように定義することができる。

$$A = 1 - \frac{V}{H} \quad (6.1)$$

図 6.29 に示したように、異方性 A はエッチング深さ H で、最もアンダーカットされている所からホール等の最小内側までの距離 V で定義されている。A の値が 1 の時、アンダーカットがない完璧な異方性エッチングを表している。 (SF_6+O_2) -RIE を用いて自己組織化ナノドットを Si 基板にパターン転写する実験手順を図 6.30 に示す。自己組織化 PDMS ナノドットは CF_4 -RIE 及び O_2 -RIE によって C 層に転写され、カーボンナノドットを形成する。形成したカーボン

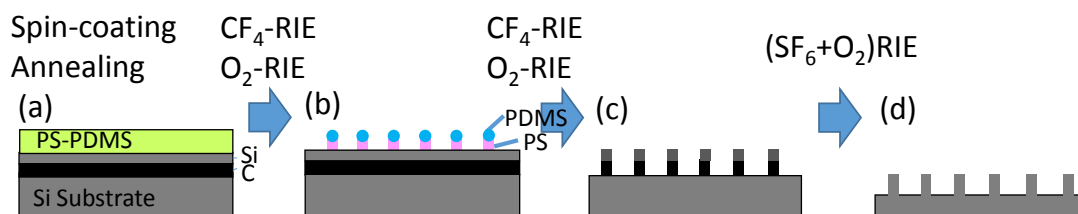


図 6.30 (SF_6+O_2) -RIE を用いて自己組織化ナノドットを Si 基板にパターン転写するプロセス

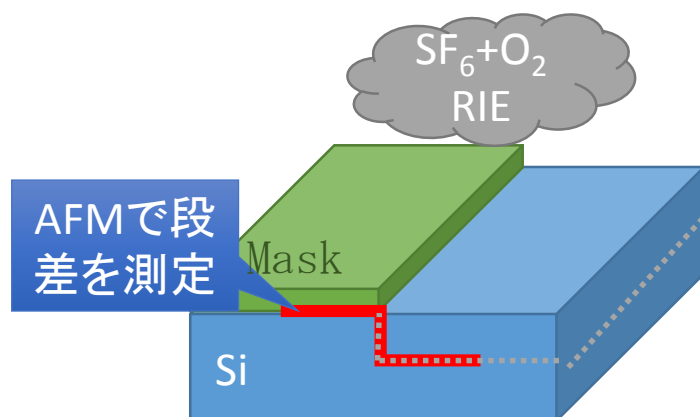


図 6.31 (SF_6+O_2) -RIE のエッチング速度を測定するための実験方法

ナノドットを(SF₆+O₂)-RIE によって Si 基板にパターン転写し、Si ナノドット列を形成する。

本研究では ICP タイプのエッチング装置を使用した。Si に対する RIE の時間を変化させてエッチング速度を測定した。図 6.31 のようにマスクングによるエッチングと AFM 測定を行った。Si 基板で隠した部分とエッチングした部分の段差は AFM のワイドプロファイルで測定し、エッチング深さを測定した。

図 6.32 は SF₆ ガスのみを用いてエッチングした Si 段差の AFM 測定プロファイルである。図 6.32(a)はエッチング時間が 2 分の時、図 6.32(b)はエッチング時間が 5 分の時である。エッチング条件は表 6.10 に示した。SF₆ の流量は 20 sccm、エッチングパワーは 80 W、エッチングバイアスは 5 W に設定した。

図 6.32 から SF₆-RIE のエッチング速度は約 84.3 nm/min がわかる。エッチング時間が 2 分の時、異方性の値は-731.9 であったが、エッチング時間が 5 分

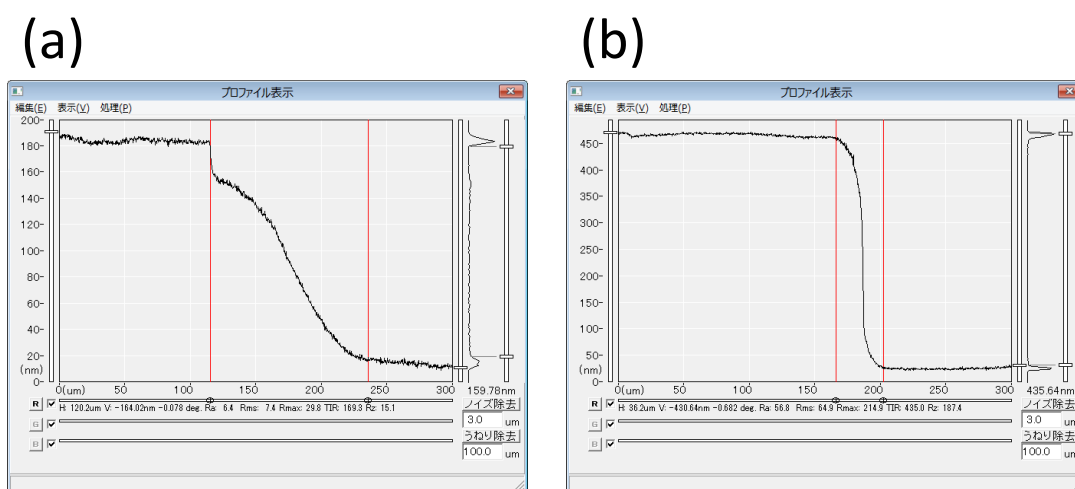


図 6.32 (a)SF₆-RIE の時間が 2 分の時、(b)SF₆-RIE の時間が 5 分の時の AFM 測定結果

表 6.10 SF₆-RIE の実験条件

SF ₆ の流量	20 sccm
パワー	80 W
バイアス	5 W

の時、異方性の値が-83.1であった。この結果はサイドエッチングが強く、異方性エッチングは観測されないことを示している。

図 6.33 に SF_6 と O_2 ガスの複合を用いた RIE 後の Si 段差の断面を示す。Legtenberg らの報告と同様に、本研究でも SF_6 と O_2 の流量を 20 sccm と 6 sccm に設定して実験を行った。エッチングのパワーは 80 W、エッチングのバイアスは 5 W、エッチング時間は 3 分に設定した。エッチング条件を表 6.11 に示す。

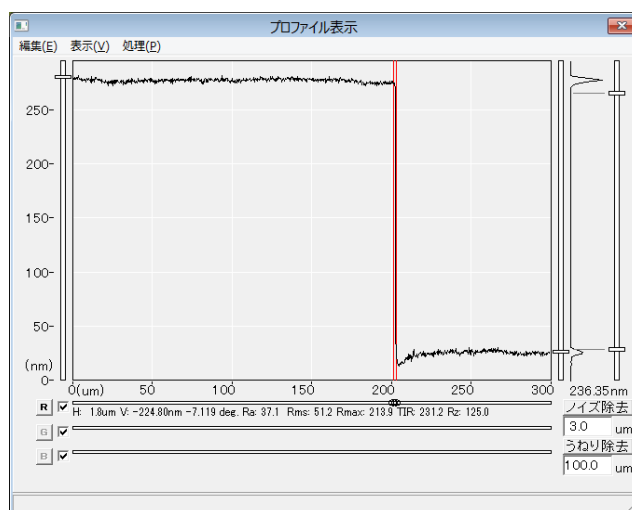


図 6.33 (SF_6+O_2) -RIE の時間が 30 秒の時の Si 段差 AFM 測定結果

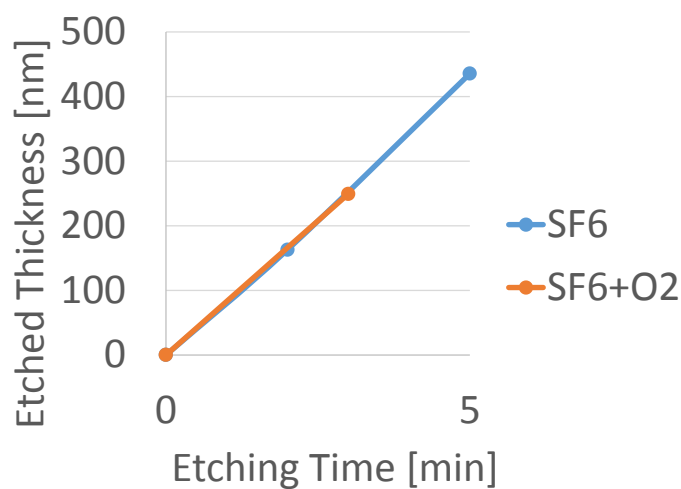


図 6.34 SF_6 -RIE と (SF_6+O_2) -RIE のエッチング量の時間特性

図 6.33 から解析すると、 (SF_6+O_2) -RIE のエッチング速度は約 83.1 nm/min である。異方性の値は-7.0 と高く SF_6 -RIE と比べて改善していることがわかった。しかし、AFM によるプロファイルのため正確な異方性の値はわからない。

SF_6 -RIE と (SF_6+O_2) -RIE のエッチング速度を図 6.34 に示す。 SF_6 -RIE と (SF_6+O_2) RIE のエッチング速度はほぼ同じであることがわかった。

以上の実験からわかるように、 SF_6 -RIE のエッチングにおいて O_2 ガスを添加すると異方性の値をかなり高く改善できることがわかった。その理由としては、理論のところでも述べたように O_2 ガスを添加すると、 SiO_xF_y からなる反応生成物が側壁保護膜として堆積し、サイドエッチングを防ぐことができるためである。また、 O_2 ガスを添加してもエッチング速度が変わらないことがわかった。

表 6.11 (SF_6+O_2) -RIE の実験条件

SF ₆ の流量	20 sccm
O ₂ の流量	6 sccm
パワー	80 W
バイアス	5 W

以上の結果より、エッチングパワー、エッチングバイアス、 SF_6 と O_2 の流量比は表 6.11 と同じで、以下の実験ではエッチングパワーを 40 W に下げて実験を行った。表 6.12 は Si に対する (SF_6+O_2) -RIE の実験条件を示す。

表 6.12 (SF_6+O_2) -RIE の実験条件

SF ₆ の流量	20 sccm
O ₂ の流量	6 sccm
パワー	40 W
バイアス	5 W

Si に対する (SF_6+O_2) -RIE のエッチング時間を 30 秒とした時、エッチングされた段差を AFM で測定した。結果を図 6.35 に示す。30 秒でのエッチング量は

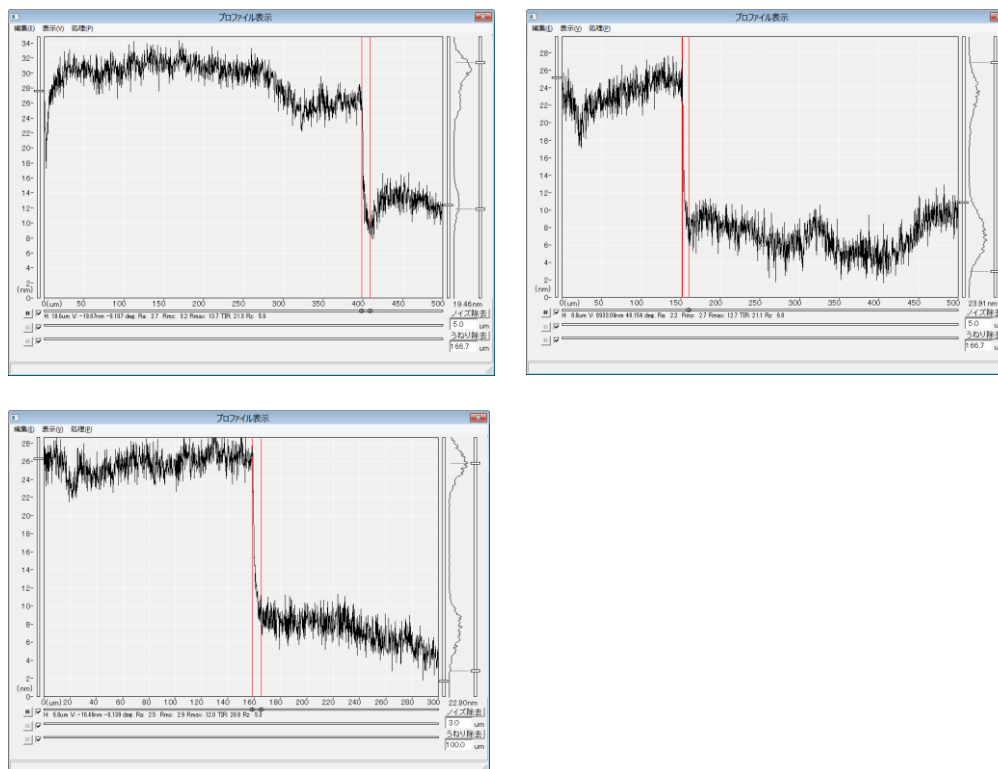


図 6.35 (SF₆+O₂)-RIE の時間が 30 秒の時の AFM による Si 段差測定結果

平均 17.5 nm であった。この時の、異方性の平均値が-469.6 であった。良くない値である。Si に対する(SF₆+O₂)-RIE のエッチング時間が 60 秒の時の結果を図 6.36 に示す。60 秒でエッチングした深さは平均 39.8 nm であった。この時の、異方性の平均値は-76.5 であった。異方性は良くなっている。

Si に対する(SF₆+O₂)-RIE の時間が 180 秒の時の結果を図 6.37 に示す。エッチング深さは 138.3 nm であった。この時の、異方性の平均値が-147 であり、あまり改善は見られなかった。

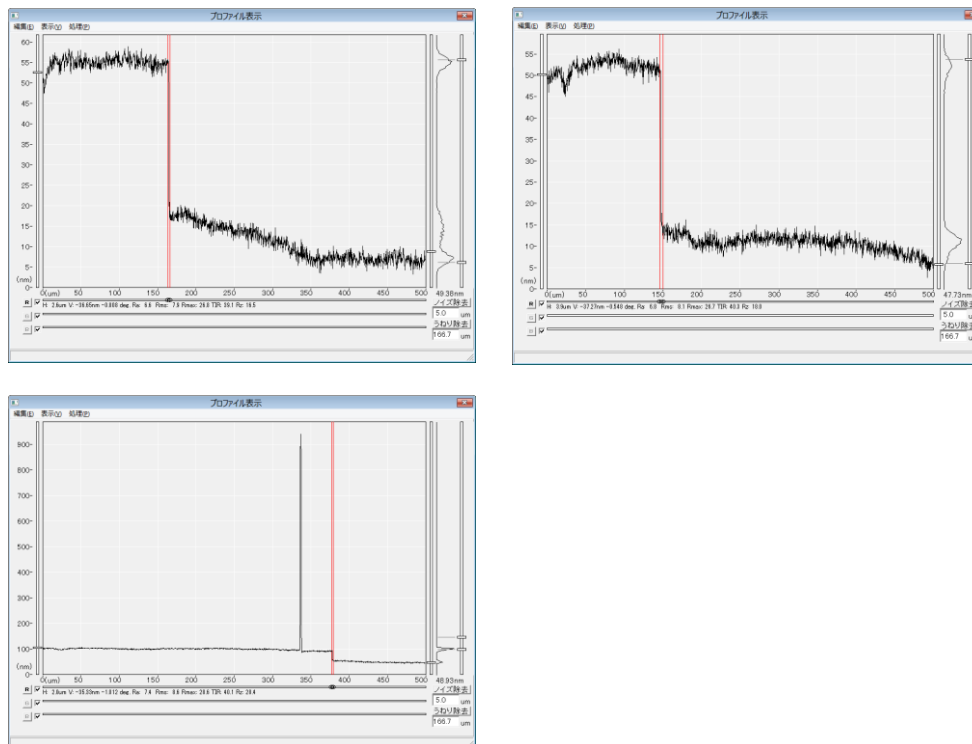


図 6.36 (SF₆+O₂)RIE の時間が 60 秒の時の AFM による Si 段差測定結果

以上の結果をまとめると、Si に対する(SF₆+O₂)RIE のエッチングの速度は図 6.38 に示したように 40 nm/min であった。また、エッチング時間が 30 秒、60 秒と 180 秒の時の異方性の値を図 6.39 に示した。エッチング時間が長くなると、異方性の値が改善されるが、エッチング時間が 180 秒のときには異方性の値が低下した。AFM のワイドプロファイル測定結果(Si の段差)を見る(図 6.37)と、マスク先端部分から離れるとスロープの角度が下がった。その理由として、側壁を形成する O₂ ガスの機能がだんだん働かなくなったと考えられる。そのため異方性が低くなると考えられる。

カーボン是最も試料の表面にスパッタしにくいいため、図 6.40 に示したような実験を行った。C に対する(SF₆+O₂)-RIE のエッチング速度を調べるために、エッチングの時間を 20 秒、30 秒、40 秒、60 秒に設定し、SF₆ と O₂ の複合ガスを用いて ICP タイプの RIE を行った。Si 基板で隠した部分とエッチングした

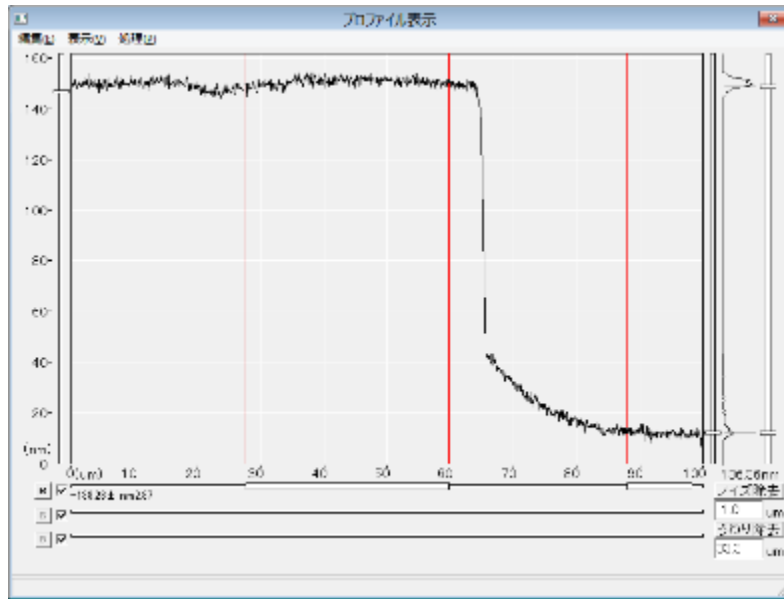


図 6.37 (SF₆+O₂)RIE の時間が 180 秒の時の時の AFM による Si 段差測定結果

部分の段差を AFM のワイドプロファイルモードで測定し、エッチング量を測定した。エッチング条件は表 6.12 に示した実験条件と同じである。SF₆ の流量を 20 sccm、O₂ の流量を 6 sccm に、エッチングのパワーは 40 W に、エッチングのバイアスは 5 W に設定した。

Si-C-Si 基板表面の Si 層と C 層に対する(SF₆+O₂)-RIE エッチング速度の測定結果を図 6.41 に示す。図から前回の実験と同じように Si に対する(SF₆+O₂)-RIE のエッチング速度が速いことが分かった。図 6.41 に示したように Si 層は最初にエッチングされたが、ある深さでエッチングが止まり、それ以上は進行していないことが分かった。Si の膜厚は 13 nm と観測される。図 6.41 に示したように最初の 10 秒で(SF₆+O₂)-RIE によって Si が 13 nm エッチングされた。その後、(SF₆+O₂)-RIE はカーボン層をエッチングすることができなかった。なお、本実験のパターン転写においては膜厚 10 nm の C 層を使用した。そのため、カーボンが十分に(SF₆+O₂)-RIE のマスクとして使用できることが分かった。

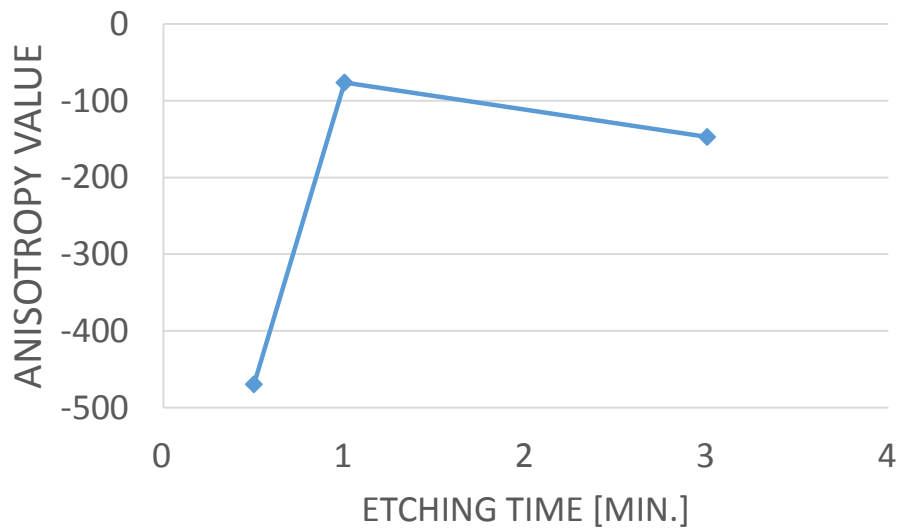


図 6.39 Si に対する(SF_6+O_2)RIE のエッチングの異方性の値。エッチングの時間が 30 秒、60 秒と 180 の時

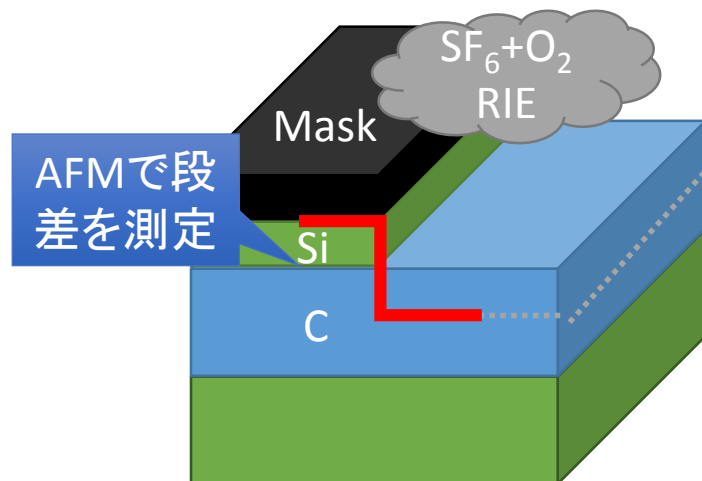


図 6.40 Si 層と C 層に対する(SF_6+O_2)-RIE のエッチング速度、選択率を測定する方法

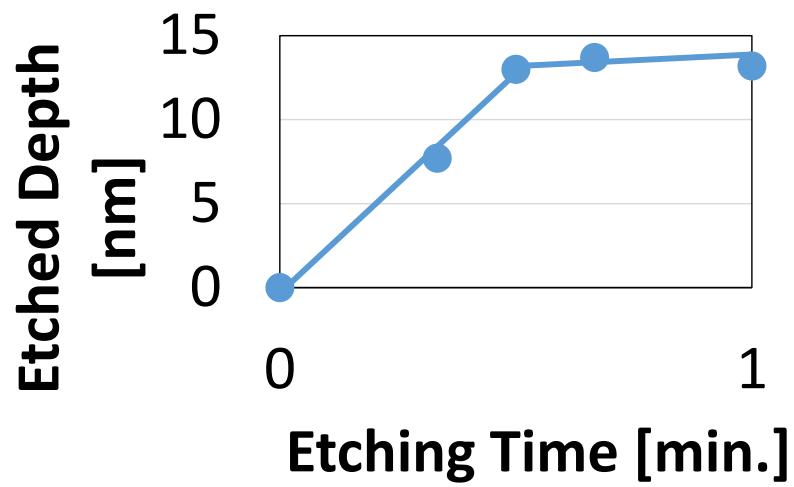


図 6.41 Si 層と C 層に対する(SF₆+O₂)-RIE のエッチング速度

(d) SF₆と O₂の複合ガスを用いる ICP タイプの RIE(以下、(SF₆+O₂)-RIE と
いう)によるパターン転写

(SF₆+O₂)-RIEによってSi基板にパターン転写をしたSEM像を図6.42(f)に、断面図を図6.42(d)に示す。実験では、(SF₆+O₂)-RIEのエッチングパワーを40

表 6.14 CF₄及びO₂-RIEの実験条件

ガス流量	20 sccm
パワー	80 W
バイアス	5 W

W と 80 W に設定し、行った。(SF₆+O₂)RIEのエッチングは10秒、20秒と30秒で行った。SF₆とO₂の流量はこれまでの実験と同じく20 sccmと6 sccmに

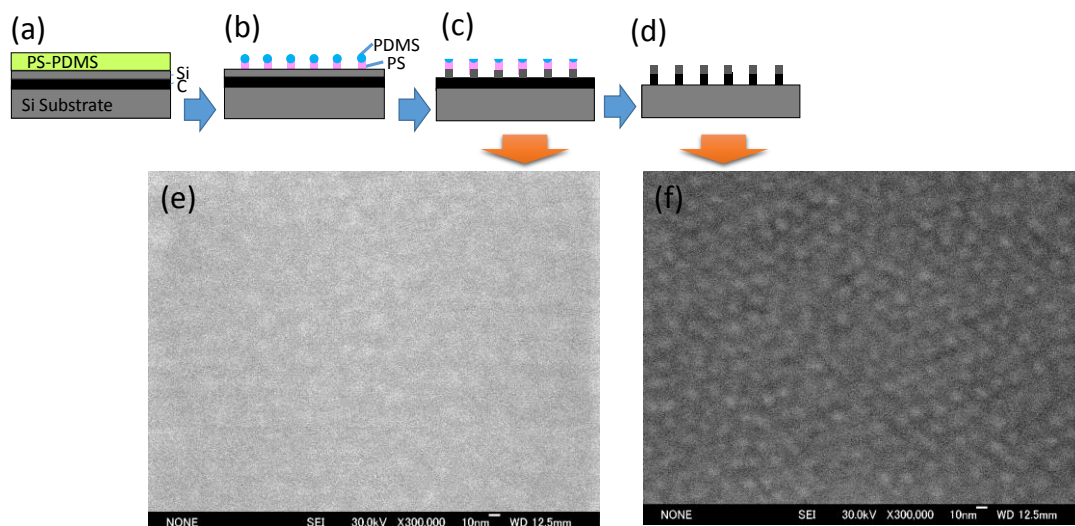


図 6.42 分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いた自己組織化ナノドット列を試料基板の最も表面の Si 層と C 層にパターン転写したナノドット列の SEM 像を設定した。エッチングバイアスも同じく 5 W に設定した。

以下に平均ピッチ 20 nm、平均径 10 nm の C ナノドットを(SF₆+O₂)-RIEにより Si 膜にパターン転写した結果を示す。試料を SEM によって 100000 倍率と 300000 倍率で測定した。SEM 像において明るいドットは Si ナノドットを示している。

図 6.43 は表 6.12 に示した(SF₆+O₂)-RIE のエッチング条件を用いて、エッチング時間 10 秒でパターン転写した Si ナノドットの SEM 像を示したものである。この結果から、C ナノドット列を Si 基板にパターン転写することができることが分った。つまり、自己組織化ナノドットを Si 基板にパターン転写することができ、Si ナノドット列を形成することができた。

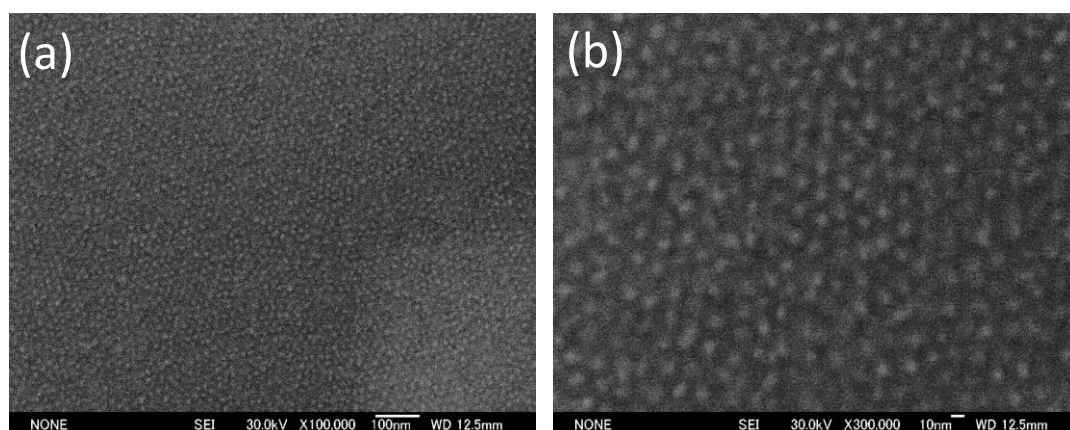


図 6.43 エッチングパワー40 W、エッチング時間 10 秒の(SF₆+O₂)-RIE によって Si 基板へのパターン転写結果した Si ナノドット列の SEM 像、(a)倍率 100000 倍、(b)倍率 300000 倍

図 6.44 は表 6.12 に示した (SF_6+O_2) -RIE のエッチング条件を用いて、エッチング時間 20 秒でパターン転写した Si ナノドットの SEM 像を示す。C ナノドット列を Si 基板にパターン転写することが確認できたが、いくつかのところで Si ナノドットがくっついているように見える。エッチング時間が 10 秒の時よりナノドット列がはっきり見えているが、ドットとドットの間には白いものが見えている。このような結果になったのは、 (SF_6+O_2) -RIE のエッチングラフネスが高いためだと考えられる。その様な課題であるが、少なくとも自己組織化ナノドット

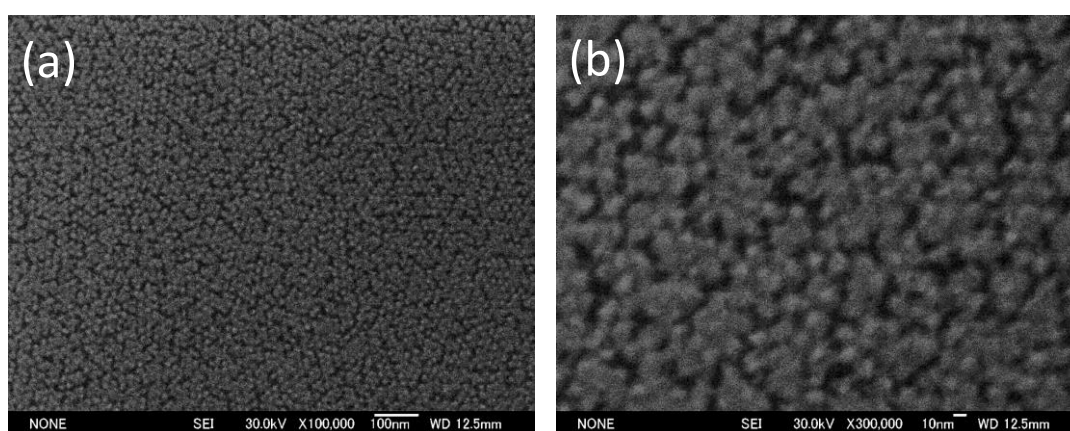


図 6.44 エッチングパワー40 W、エッチング時間 20 秒の (SF_6+O_2) -RIE によって Si 基板へのパターン転写した Si ナノドット列の SEM 像、(a)倍率 100000 倍、(b)倍率 300000 倍

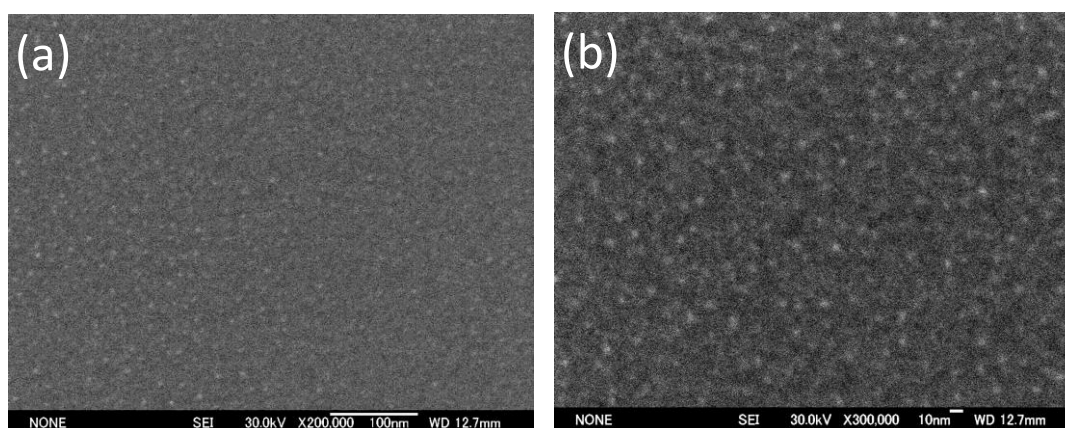


図 6.45 エッチングパワー40 W、エッチング時間 30 秒の (SF_6+O_2) RIE によって Si 基板へのパターン転写した SEM 像、(a)倍率 100000 倍、(b)倍率 300000 倍

トを Si 基板にパターン転写することができ、Si ナノドット列を形成することができたと考えられる。

図 6.45 は表 6.12 に示した (SF_6+O_2) -RIE のエッチング条件を用いて、エッチング時間 30 秒でパターン転写した Si ナノドットの SEM 像を示す。C ナノドッ

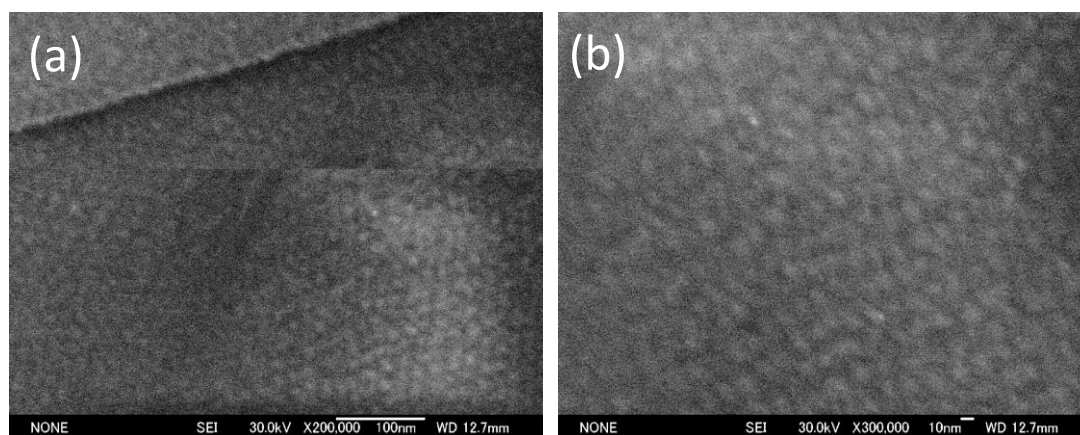


図 6.46 エッチングパワー80 W、エッチング時間 10 秒の (SF_6+O_2) -RIE によって Si 基板へのパターン転写結果の Si ナノドット列の SEM 像、(a)倍率 200000 倍、(b)倍率 300000 倍

トは部分的に観察できたが、直径が小さく、ドットとドットとの距離がランダムで、配置もバラバラとなっている。

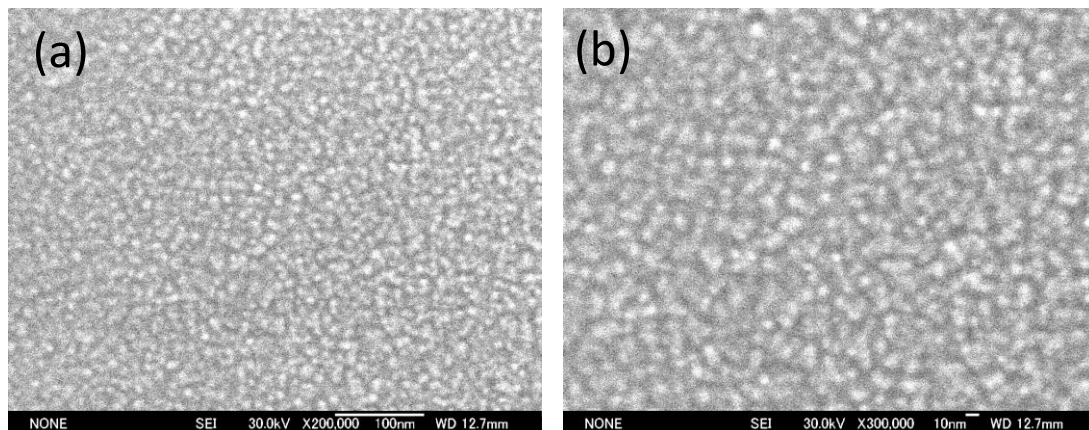


図 6.47 エッチングパワー80 W、エッチング時間 20 秒の(SF₆+O₂)-RIE によって Si 基板へのパターン転写結果の Si ナノドット列の SEM 像、(a)倍率 200000 倍、(b)倍率 300000 倍

図 6.46 は表 6.11 に示した(SF₆+O₂)-RIE のエッチング条件を用いて、エッチング時間 10 秒でパターン転写した Si ナノドットの SEM 像を示す。C ナノドット列を Si 基板にパターン転写することができたことを確認した。つまり、自己組織化ナノドットを Si 基板にパターン転写することができ、Si ナノドット列を形成することができた。

図 6.47 は表 6.11 に示した(SF₆+O₂)-RIE のエッチング条件を用いて、エッチング時間 20 秒でパターン転写した Si ナノドットの SEM 像を示す。C ナノドット列を Si 基板にパターン転写することが確認できたが、いくつかのところで Si ナノドットが倒れているまたは消えている。

図 6.48 は表 6.11 に示した (SF_6+O_2) -RIE のエッチング条件を用いて、エッチング時間 30 秒でパターン転写した Si ナノドットの SEM 像を示す。C ナノドットは部分的に観察できたが、ドットとドットの間隔がランダムで、配置もバラバラとなりほぼ Si ナノドットが形成できていない。

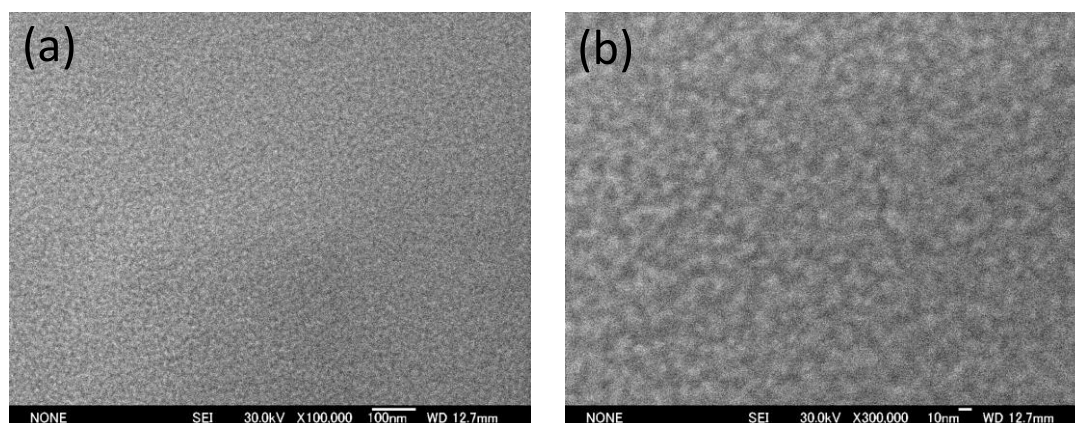


図 6.48 エッチングパワー80W、エッチング時間 30 秒の (SF_6+O_2) -RIE によって Si 基板へのパターン転写した Si ナノドット列の SEM 像、(a)倍率 200000 倍、(b)倍率 300000 倍

以上の実験結果により、以下の (SF_6+O_2) -RIE のエッチング条件でカーボンナノドットを Si 膜にパターン転写し、Si ナノドットを形成することができた。

- (1) エッチングパワー40 W、エッチング時間 10 s
- (2) エッチングパワー40 W、エッチング時間 20 s
- (3) エッチングパワー80 W、エッチング時間 10 s
- (4) エッチングパワー80 W、エッチング時間 20 s

また、以下の (SF_6+O_2) -RIE のエッチング条件でカーボンナノドットを Si 膜にパターン転写出来なく、Si ナノドットを形成することができなかった。

- (1) エッチングパワー40 W、エッチング時間 30 s
- (2) エッチングパワー80 W、エッチング時間 30 s

上記のように、エッチング時間 10 秒、20 秒の時、どちらのエッチング条件 (40 W と 80 W の両方) を用いても Si ナノドット列を形成することができた。しかし、エッチング時間が 30 秒の時、どちらもナノドット列が形成できなかった。エッチング時間 20 秒の時、エッチングパワー 40 W の Si ナノドット列が周りの表面よりコントラストが大きく、Si ナノドットが高いと考えられる。一方、エッチングパワー 80 W の時、Si ナノドットの大きさが均一ではない部分があった。この理由としては、エッチングパワーを大きくすると、エッチングラフネスが大きくなり、カーボンナノドットのエッチングのマスクとしての耐性が下がったからである。

表 6.15 (SF₆+O₂)RIE の実験パラメータ

SF ₆ 流量	20 sccm
O ₂ 流量	6 sccm
パワー	40 W
バイアス	5 W
エッチング時間	20 s

以上の結果によりエッチングにおいて O₂ ガスを SF₆ のエッチングプロセスに添加すると、エッチング異方性の値が高くなることを証明した。しかし、エッチングのラフネスがまだ高いため、エッチング時間が 30 秒の時、ナノドット列のパターン転写ができなかった。そのため、今後の実験として次のようことが考えられる。

- (a) エッチングパワーやエッチング時間などのようなエッチングのパラメータをさらに最適化する。
- (b) 他のガスを添加することによって異方性の値をさらに高くし、ラフネスを低くする。

また、このパターン転写の実験において今回一番よい結果が得られた (SF₆+O₂)-RIE の実験条件は表 6.15 の通りである。

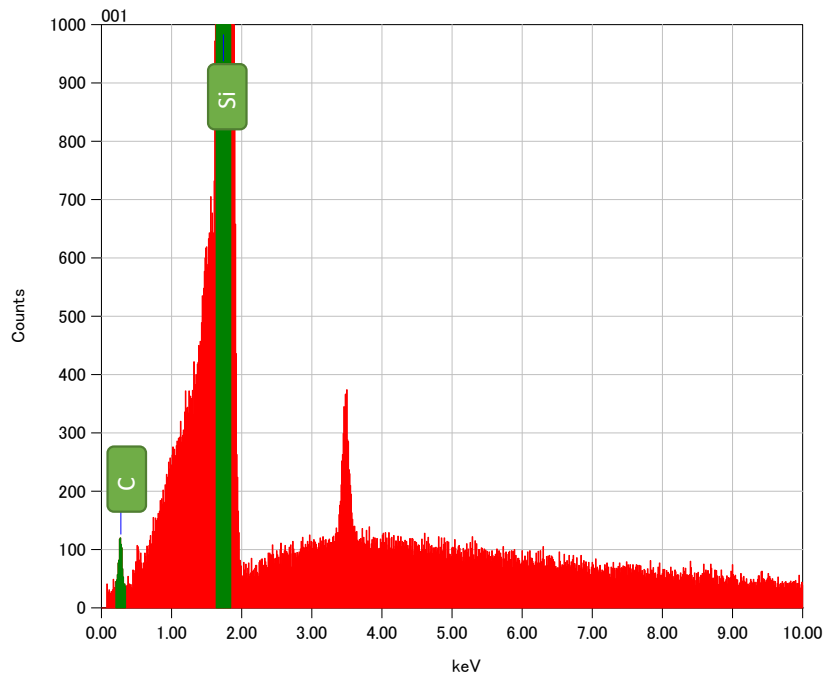
(e) Electron Dispersive Spectroscopy (EDS)を用いたパターン転写した Si ナノドットの分析

自己組織化ナノドットを確実に Si 基板にパターン転写を出来たことを証明するために、Electron Dispersive Spectroscopy (EDS)を用いてパターン転写した Si ナノドット列を観察した。EDS 装置で観測すると Si ナノドットを構成する物質を見ることができる。パターン転写における(SF₆+O₂)-RIE のエッチングパワーを 40 W に、エッチング時間を 10 秒と 20 秒に設定した試料(図 6.43 と図 6.44 に示した SEM 像)を EDS 装置によって分析した。

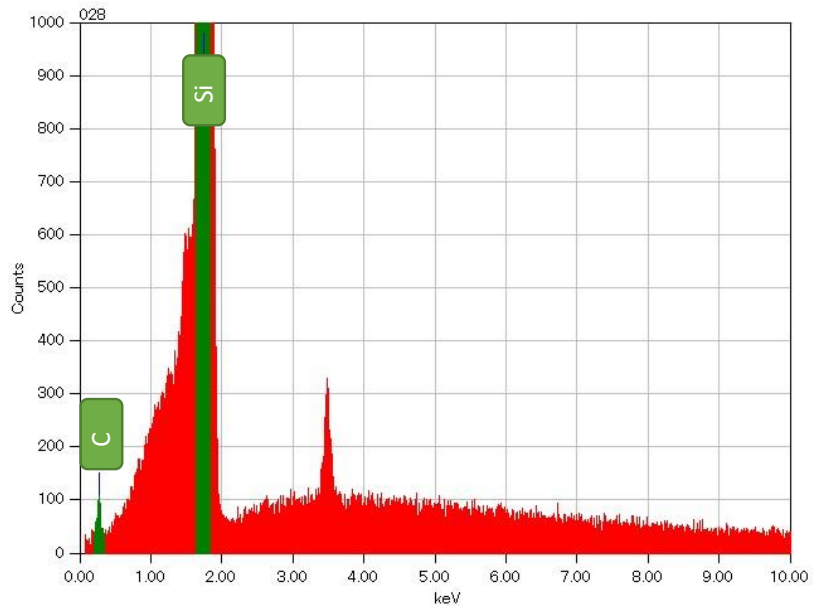
図 6.49 は EDS 装置によって観察した結果を示す。図 6.49(a)は(SF₆+O₂)-RIE のエッチング時間が 10 秒の場合の分析チャートである。図 6.49(b)はエッチング時間が 20 秒の場合の分析チャートである。図 6.48 に示した分析チャートからわかるように、エッチング時間が 10 秒の試料とエッチング時間が 20 秒の試料には、どちらも Si 原子と C 原子が観測された。EDS 装置によって観測した両方の試料における Si 原子と C 原子の割合を表 6.16 に示す。

表 6.16 原子数の割合

原子数[%]	C	Si
エッチング時間 10 秒	35.07	64.93
エッチング時間 20 秒	32.84	67.16



(a)エッチング時間が 10 秒



(b)エッチング時間が 20 秒

図 6.49 EDS 装置によって測定したチャート

6-7 自己組織化ナノドットを用いた CoPt 磁気ドット形成

6-7-1 実験目的

本研究の目的はブロックコーポリマーによる自己組織化法を用いて磁気特性を持つナノドットを形成する方法を確立し、多層レジスト法及びイオンミリングによる磁気ナノドット列形成を実証することである。

6-7-2 実験方法

この目的を達成するために以下の実験を行った。

- 自己組織化法を用いてピッチ 40 nm 以下のナノドット列を形成する。
- 自己組織化法で形成したナノドットをマスクとして RIE 法を用いた多層レジスト法でカーボンドットを形成する。
- カーボンナノドット列をハードマスクにしてイオンミリング法で CoPt ドットを形成する。

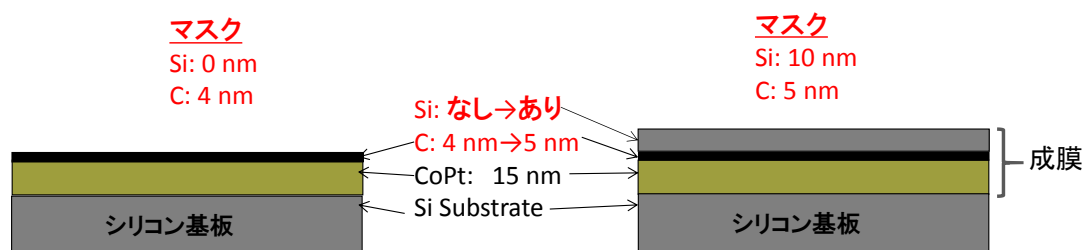


図 6.50 CoPt 膜にパターン転写する実験において使用した基板

自己組織化法を用いてピッチ 40 nm 以下のナノドット列を形成するとき、分子量 30,000-7,500 g/mol と分子量 11,700-2,900 g/mol の PS-PDMS を用いた。実験には図 6.50 のような基板を用いた。

図 6.50 に示したように 2 種類の基板を採用した。一つは表面に Si 膜がある基板、二つ目は Si 膜がない基板である。基板は 15 nm の CoPt、4 nm か 5 nm の C、0 nm か 10 nm の Si から構成されている。これらの膜はスパッタ法によって成膜されており、CoPt は磁気特性を持つ薄膜である。カーボンパターン

転写プロセスでハードマスクとして使用した。Si はスパッタ後にカーボンが蒸発しないように C 膜の酸化防止に利用している。また、Si はカーボンナノドット形成時にマスクとして使用できること、自己組織化プロセス中に基板と PS-PDMS ブロックコーポリマーの親和性を維持することに用いた。

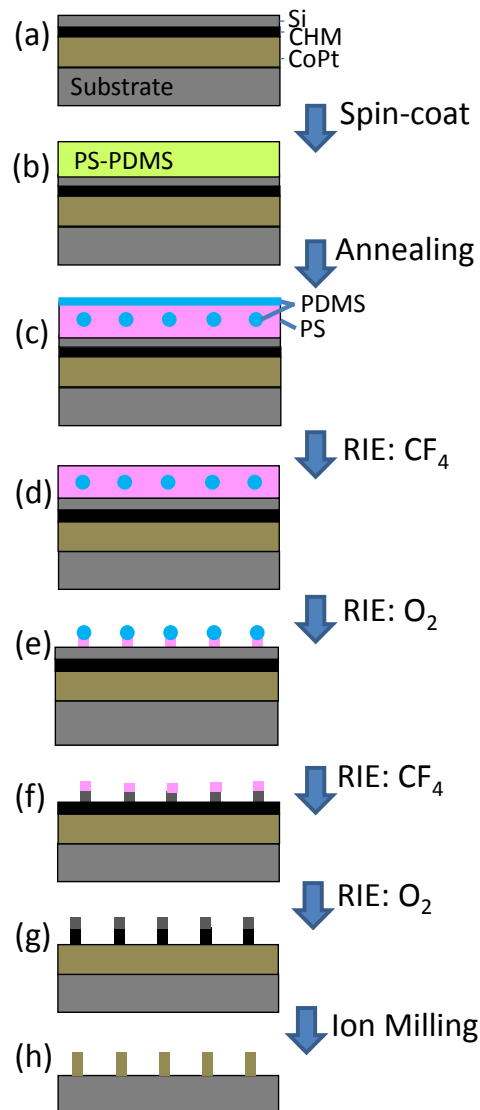


図 6.51 CoPt ナノドット列を形成するプロセス

実験手順を図 6.51 に示す。図 6.51(a)は使用した基板の断面構造を示す。図 6.51(a)の基板に PS-PDMS ブロックコーポリマーの溶液をスピコートし、膜厚 20~30 nm の PS-PDMS 薄膜を形成する。図 6.51(b)に示したような断面構造になる。図 6.51(b)の試料を 170°C で 11 時間、真空中で加熱し、マイクロ相分離を

する。マイクロ相分離後、PS-PDMS の薄膜の中に PDMS ナノドットが形成され、図 6.51(c)となる。その後、図 6.51(c)の試料を CF_4 -RIE で最も表面にある PDMS 層を除去し、次に O_2 -RIE を行い、部分的に PS 膜を削除する。図 6.51(e)のような PDMS ナノドットが形成できる。ここまでのプロセスで自己組織化ナノドット列が形成される。

自己組織化ナノドットのパターン転写法を図 6.51(e-h)に示す。表面に Si 層があるので最初は図 6.51(e)に示した自己組織化ナノドットを CF_4 -RIE によって Si 層にパターン転写する。そして、ナノドット列を O_2 -RIE によってカーボン層にパターン転写し、カーボンナノドット列を形成する(図 6.51(g))。最後に試料をイオンミリングしてカーボンナノドットパターンを CoPt 膜に転写する(図 6.51(h))。

Si 層と C 層にパターン転写するエッチング条件は前回行った Si ナノドット列の形成実験と同じエッチング条件で行った。そのエッチング速度を基にエッチング時間を決定した。C と CoPt に対するイオンミリング速度を図 6.52 に示す。C に対するイオンミリング速度は 1 nm/min である。CoPt に対するイオンミリング速度は 5 nm/min である。この実験結果からわかるように、イオンミリングにおける C:CoPt の選択率は約 10 : 3 と高い。そのため、カーボンは CoPt

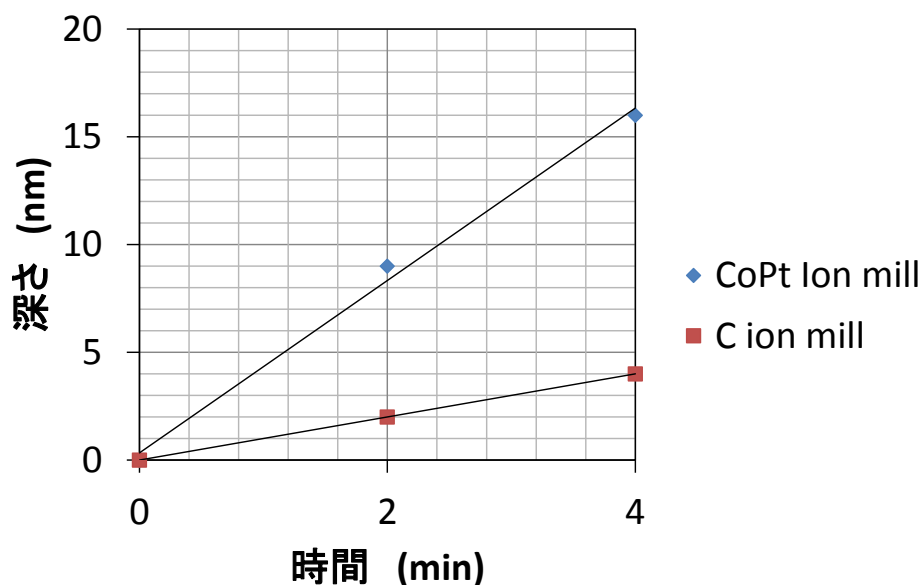


図 6.52 C と CoPt に対するイオンミリング速度

に対してハードマスクとして非常に良いと考えられる。イオンミリングの条件を表 6.16 に示す。イオンミリングにおいて加速電圧 200 V、電流 25 mA、ミリング角度 10°で実験を行った。

6-7-3 実験結果

6-7-3-1 表面に Si 層のない基板を使用

図 6.53 は自己組織化ナノドットを C 層にパターン転写したときのカーボンナノドット列の SEM 像を示している。カーボンナノドットのピッチが約 34.5 nm で、直径が約 22.5 nm である。この時、表面に Si 層がない基板を使用した。

表 6.16 イオンミリングの条件

加速電圧	200 V
電流	25 mA
ミリング角度	10°

自己組織化ナノドットの形成において分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS を使用した。図 6.51(c-e)に示したように PDMS ナノドット列を形成するために 10 秒の CF₄-RIE を、次に O₂-RIE を行った。表面の Si 層が無い場合、O₂-RIE

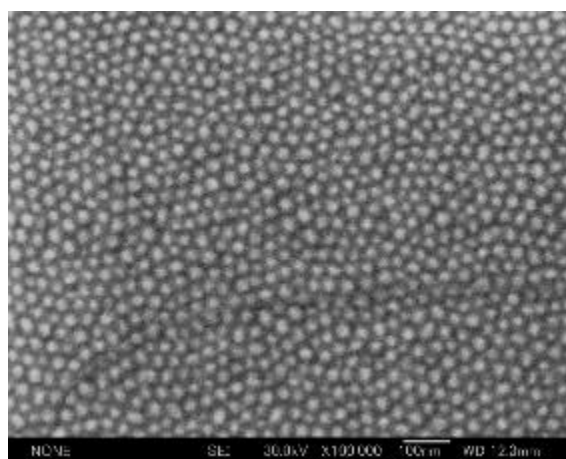


図 6.53 表面の Si 層がない基板で自己組織化ナノドット列を C 層にパターン転写した結果のカーボンナノドットの SEM 像。

によってナノドットの形成における PS ドメインを削除した後、継続して C 層を除去した。自己組織化ナノドット形成時に O₂-RIE は 60 秒行うのに対してこの実験では O₂-RIE は 75 秒行った。図 6.7(b)に示したように C に対して O₂-RIE のエッチング速度が早いため、O₂-RIE は 4 nm の C 層を除去するために立ち上がりのエッチングの効果を考え 15 秒に設定した。。

図 6.54 は自己組織化ナノドットを CoPt 膜にパターン転写したときの SEM 像を示している。図 6.53 に示した試料にイオンミリングをかけてカーボンナノドット列を CoPt 膜にパターン転写した。図 6.54(a)にイオンミリング時間が 2 分で、パターン転写したときの SEM 像を示す。図 6.54(b)にイオンミリング時

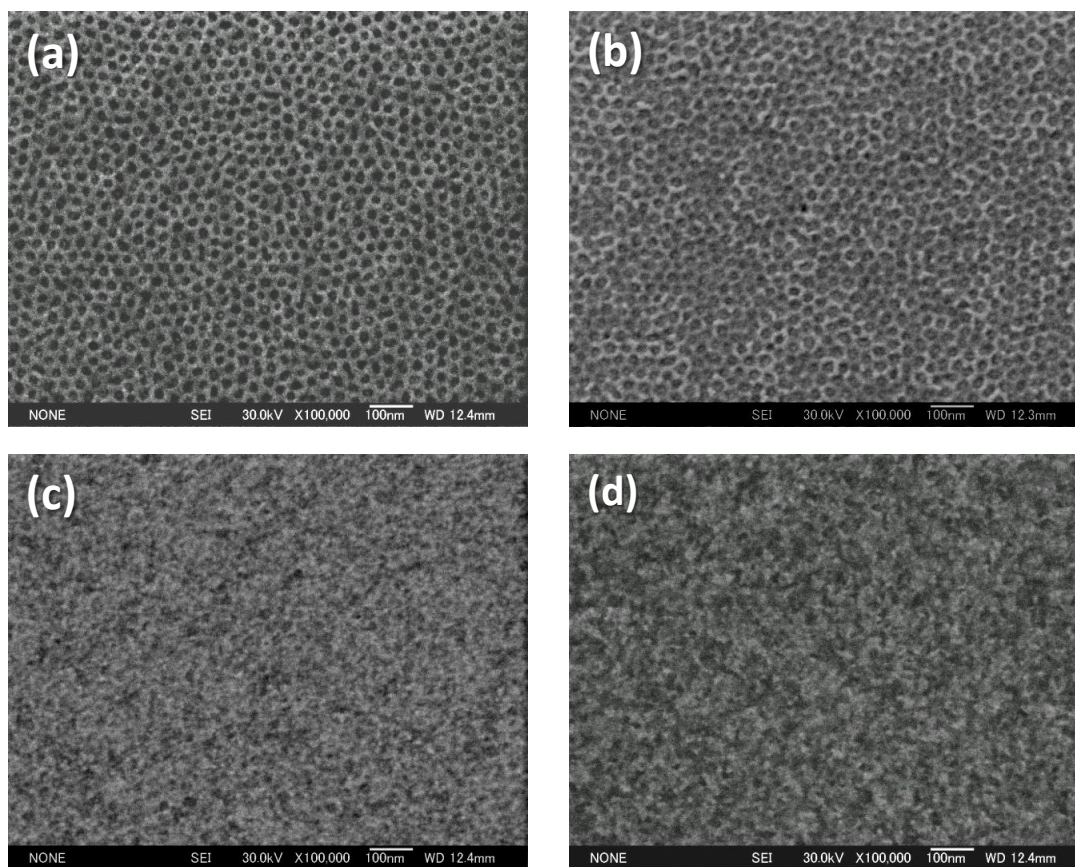


図 6.54 CoPt に自己組織化ナノドット列をパターン転写した結果の SEM 像。表面の Si 層のない基板を使用した。最初に自己組織化ナノドット列を C 層に転写した後イオンミリングで CoPt 膜にパターン転写した結果(SEM 像)、イオンミリング時間(a) 2 分、(b) 4 分、(c) 6 分、(d) 8 分

間が4分の時のSEM像を示す。図6.54(c)はイオンミリング時間が6分の時のSEM像を示す。図6.54(d)にイオンミリング時間が8分の時のSEM像を示す。

図6.54のSEM像に示したように、パターン転写した結果、穴になっていた。図6.54(a-b)に示したように、イオンミリング2分と4分の時、パターン転写の後、穴となっているナノホールパターンが形成された。黒ドットは穴だと考えている。イオンミリング時間が2分の時、穴の平均ピッチが33.6 nmで、平均直径が22.9 nmである。イオンミリング時間が4分の時、穴の平均ピッチが33.8 nmで、平均直径が24 nmである。イオンミリングが長くなると穴の直径が大きくなるのがわかった。このようにパターン転写が逆となっていた。イオンミリングが6分と8分の時、図6.54(c-d)に示したようにナノドット列がなくなり、パターン転写が出来なかった。

そのように、パターン転写の結果が逆パターンになった理由としては不明であり、この試料ではCoPtドットが形成できないことが分った。

6-7-3-2 Si-C-CoPt-Si 基板の使用

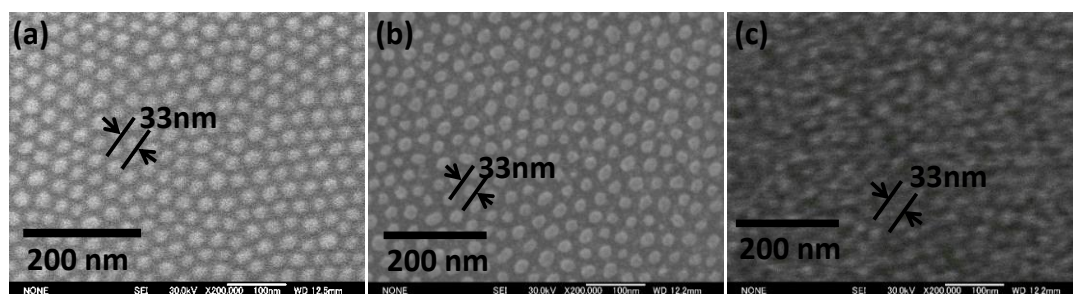


図6.55 自己組織化ナノドット列をCoPt膜にパターン転写するための各プロセス処理後のSEM像、(a)自己組織化PDMSナノドット列のSEM像、(b)Si層の除去用CF₄-RIE、C層への転写用O₂-RIEを行った後のカーボンナノドット列のSEM像、(c)イオンミリングによってカーボンナノドット列をCoPt膜にパターン転写した結果CoPtナノドット列のSEM像。

図6.55に自己組織化ナノドットをCoPt膜にパターン転写するための各プロセス処理後のSEM像を示す。図6.55(a)はパターン転写する前の自己組織化PDMSナノドット列のSEM像を示す。本実験では、分子量30,000-7,500 g/mol

の PS-PDMS を使用した。図 6.55(a)の明るいドットは PDMS ナノドットであり、暗い部分は O₂-RIE で PS 層をエッチングしたエリアとなっている。自己組織化 PDMS ナノドット列のピッチは 33 nm、ドット径は 24.1 nm であった。また、PDMS ナノドット径の標準偏差は約 1.6 nm であった。

図 6.55(b)は Si 層除去用 CF₄-RIE、カーボンナノドット形成用 O₂-RIE 後のカーボンナノドットの SEM 像をす。実験では、表面の Si 層の膜厚 10 nm と C 層の膜厚 5 nm を合わせて CF₄-RIE のエッチング時間は 40 秒、O₂-RIE のエッチング時間は 20 秒に設定した。。明るいドットはカーボンナノドットであり、暗い部分は O₂-RIE でカーボン膜をエッチングした部分となっている。自己組織化カーボンナノドット列のピッチは 33 nm、ドット径は 23.2 nm であった。また、カーボンナノドット径の標準偏差は約 1.7 nm であった。

図 6.55(b)を見ると形成したナノドット列のコントラストが高くなっていることがわかった。このような結果は赤羽らが報告した研究結果と一致している [12]。

図 6.55(c)にイオンミリングによってカーボンナノドット列を CoPt 膜にパターン転写した結果の SEM 像を示す。明るいドットは CoPt ナノドットであり、暗い部分はイオンミリングによって除去された CoPt 部である。従って、自己組織化法、多層レジスト法、イオンミリング法によって自己組織化ナノドットは磁気特性を持つ CoPt 膜にパターン転写できる。自己組織化 CoPt ナノドット列の

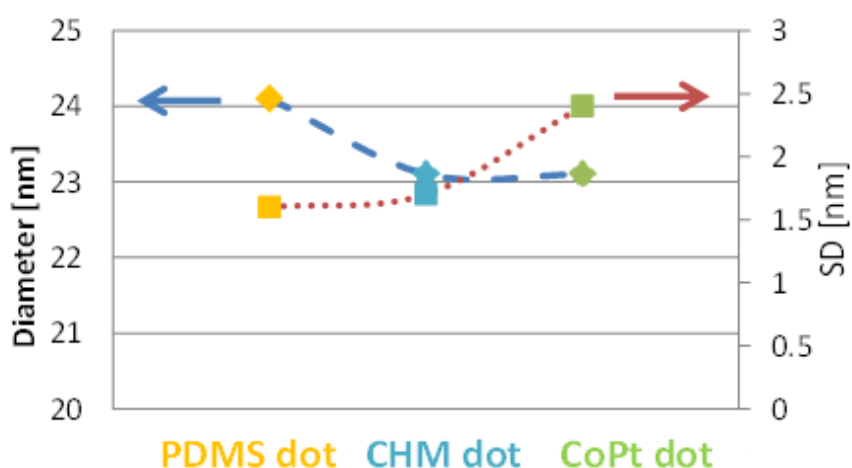


図 6.56 パターン転写の各プロセスにおいて形成したナノドット列の直径と標準偏差のグラフ

ピッチは 33 nm、ドット径は 23.1 nm であった。また、CoPt ナノドット径の標準偏差は約 2.4 nm であった。図 6.55(c)の SEM 像を見ると、幾つかの CoPt のナノドットが隣のナノドットにつながっている状態があり、また CoPt ナノドット径のバラツキが大きいことがわかった。

以上の結果により、形成したナノドット列のサイズは図 6.56 のようにまとめることができる。横軸はパターン転写における各プロセスを示している。左側の縦軸は nm の単位でナノドットの直径を示している。右側の縦軸は nm の単位でナノドットの標準偏差を示している。なお、パターン転写の各プロセスにおいて形成したナノドット列のピッチは同じであった。図 6.56 に示したようにカーボン膜にパターン転写した後、ナノドットの直径が小さくなったことがわかった。カーボンナノドットが自己組織化 PDMS ナノドットより 1 nm 小さかった。ナノドットが小さくなった理由としては、表面の Si 層へのパターン転写に使用した CF₄-RIE のエッチング異方性が良くないためと考えられる。CF₄-RIE のエッチング異方性は Si へのパターン転写実験において確認した。また、図 6.56 からわかるようにイオンミリング後、ナノドット列の標準偏差が大きくなることがわかった。これはイオンミリングで形成した CoPt ナノドット列の粗さがまだ大きいからだと考えられる。そのため、よりきれいな CoPt ナノドット列を形成するためにイオンミリング条件を最適化する必要がある。

本実験では、表 6.16 に示したイオンミリング条件でイオンミリングを 3 分行った。CoPt 膜の膜厚が 15 nm であったため、この条件で CoPt に対するイオンミリングの速度 5 nm/min で CoPt 膜が十分に下の基板まで完全除去することが出来、カーボンナノドット列が十分に CoPt にパターン転写し、CoPt ナノドット列を形成することが出来たと考えられる。また、C に値するイオンミリングの速度が 1 nm/min であるため、このイオンミリング時間で高さ 5 nm の C ナノドットが完全に除去されたと考えられる。つまり、自己組織化ナノドットが完全に CoPt 膜にパターン転写することが出来、CoPt ナノドット列を形成することが出来た。この結果から、このパターン転写方法でより小さな自己組織化ナノドットを使用すると磁気記録密度 1 Tb/in.²を実証することが可能だと考えられる。

更に、CoPt 膜へのパターン転写実験において上記のイオンミリング条件でイオンミリング時間を長くして実験を行った。その結果を図 6.57(a)に示した。こ

の時のイオンミリング時間は 5.2 分であった。図 6.57(a)の SEM 像に示したようにナノドット列のようなパターンが確認できたが、パターンの粗さが非常に大きいと考えられた。ナノパターンの高さも前回のエッチング時間 3 分のときの結果とあまり変わらないことがわかった。

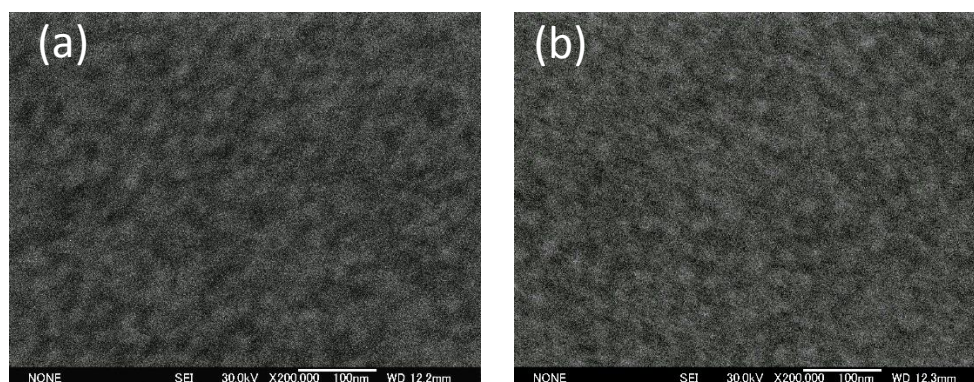


図 6.57 イオンミリングによってカーボンナノドット列を CoPt にパターン転写した結果の CoPt ナノドット列の SEM 像、(a) イオンミリング加速電圧 200 V、電流が 25 mA、イオンミリング時間 5.2 分、(b) イオンミリング加速電圧 400 V、電流 50 mA、イオンミリング時間 1.5 分

その他、イオンミリング実験条件を変えて CoPt 膜へのパターン転写実験を行った。イオンミリングの加速電圧を高くし、400 V に設定した。イオンミリングの電流も 2 倍にし、50 mA に設定した。この実験条件でイオンミリングの速度が約 2 倍になるため、イオンミリング時間を 1/2 にし、1.5 分に設定した。パターン転写の結果を図 6.57(b)に示した。この実験条件でカーボンナノドット列を CoPt に転写することが出来、CoPt ナノドット列を形成することが出来た。しかし、CoPt ナノドット列が図 6.55(c)に示した CoPt ナノドット列より粗さが大きいことがわかった。以上の結果で、CoPt 膜へのパターン転写の実験において表 6.16 に表したイオンミリングの条件は最適な条件であると考えられる。

6-8 パターン転写のナノドットの解析

本研究では PS-PDMS ブロックコーポリマーを用いてピッチ 15 nm 以下の自己組織化ナノドットの形成を目指している。しかし、PDMS ナノドットサイズが 10 nm 以下になるとナノドットのアスペクト比が小さくなる。そのため、SEM で観察するのが非常に難しくなる。図 6.58 は自己組織化ナノドットの SEM 像を示す。図 6.58(a)は分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS から形成

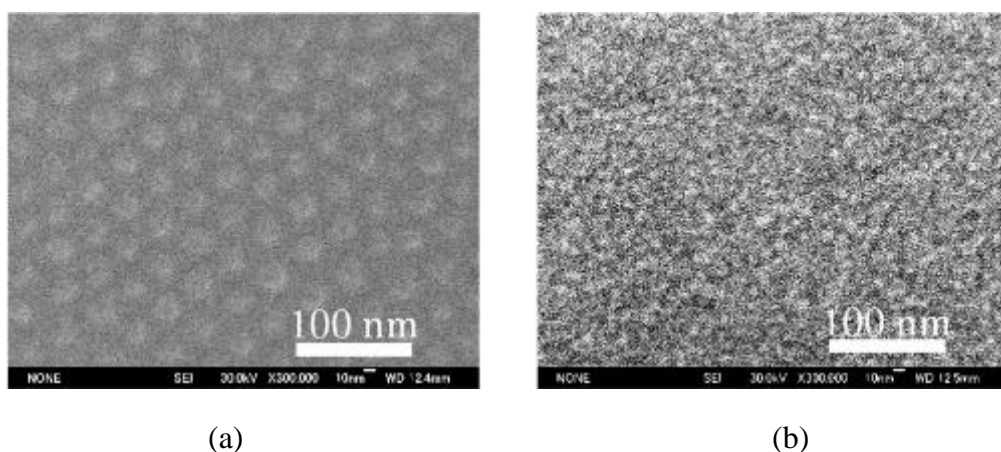


図 6.58 PDMS 自己組織化ナノドット列、(a) ピッチ 33 nm の自己組織化ナノドット列、(b) ピッチ 12 nm の自己組織化ナノドット列

される平均ピッチ 33 nm の自己組織化ナノドットの SEM 像を示す。図 6.58(b)は分子量 7,000-1,500 g/mol の PS-PDMS から形成される平均ピッチ 12 nm の

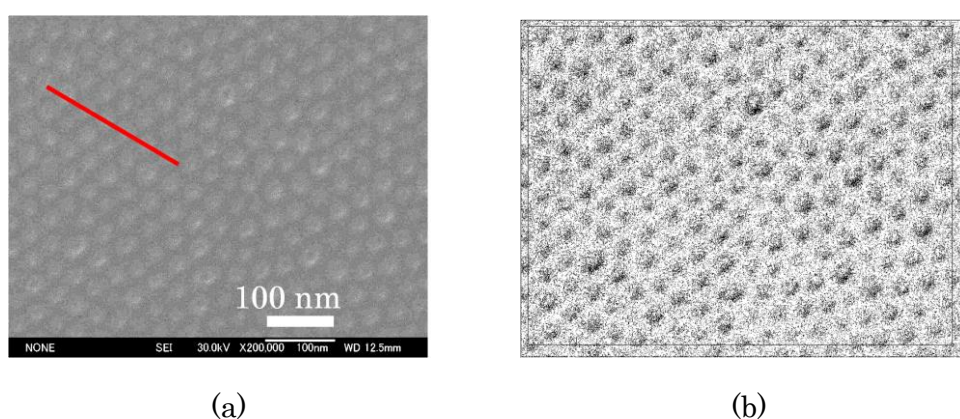


図 6.59 (a)パターン転写の前の自己組織化ナノドット列の SEM 像、(b)FFT 変換・境界部強調後の画像

自己組織化ナノドットの SEM 像を示す。図 6.58 に示したようにナノドット列のピッチが 12 nm の時、SEM で観察できない。そのため、ピッチ 15 nm 以下のナノドット列を形成するとき SEM で明確に観察できる方法を検討する必要がある。

図 6.59(a)はパターン転写前の自己組織化ナノドットの SEM 像を示す。しかし、SEM 像から明確に自己組織化ナノドットを区別するのが難しい。図 6.59(b)は図 6.59 に示した自己組織化ナノドットの SEM 像を FFT 変換・境界部強調した後の画像を示す。FFT 変換・境界部強調するために、imageJ ソフトを使用した[13]。図 6.59(b)に示したように SEM 像を FFT 変換・境界強化しても自己組織化ナノドットはまだ明確に区別することが出来ない。幾つかのナノドットが消えていたことも見られている。

図 6.60(a)はパターン転写後の自己組織化ナノドットの SEM 像を示す。図 6.60(b)は図 6.60(a)の自己組織化ナノドットの SEM 像を FFT 変換・境界部強調した後の画像を示す。

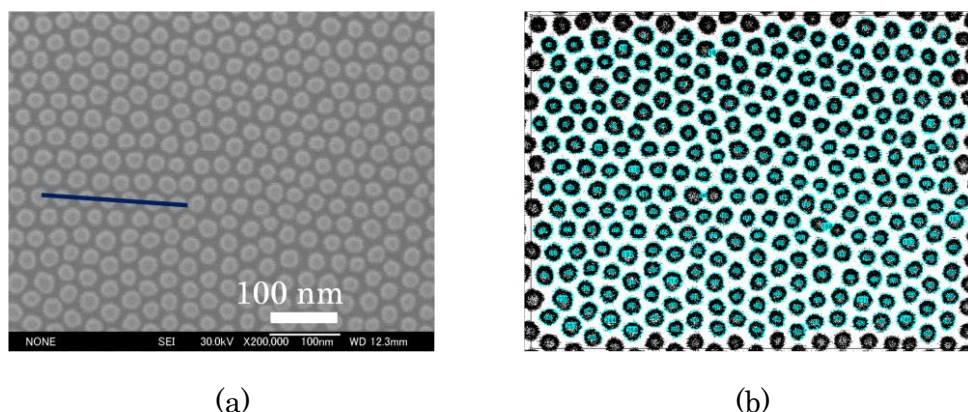


図 6.60 (a)パターン転写後の自己組織化ナノドット列の SEM 像、(b)FFT 変換・境界強化後の画像

図 6.61 は SEM 像に対して imageJ ソフトで処理した自己組織化ナノドットのグレー値のプロファイルを示す。図 6.61(a)はパターン転写する前の自己組織化ナノドットのグレー値のプロファイルを示す。グレープロファイルのノイズが大きいことがわかった。図 6.61(b)はパターン転写した後の自己組織化ナノドットのグレー値のプロファイルを示す。グレープロファイルから自己組織化ナ

ノドットをはっきり区別することが出来る。また、自己組織化ナノドットのサイズや配置も明確に推測することが出来る。

以上のようにパターン転写することによって SEM 像におけるナノドットのコントラストが高くなるため自己組織化ナノドットを簡易に評価することが出来るようになる。ピッチ 10 nm 以下の自己組織化ナノドットの評価に役立つと考えられる。

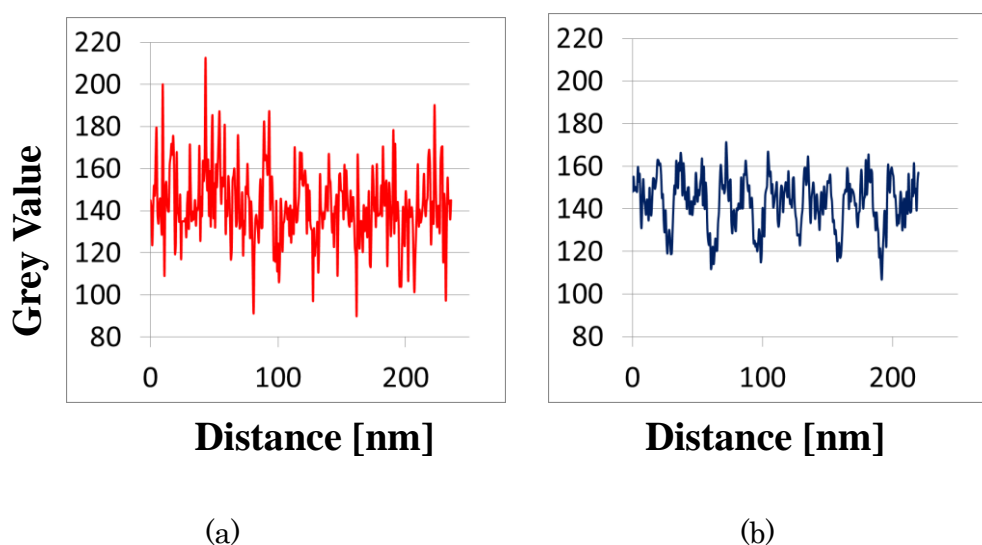


図 6.61 自己組織化ナノドット列のグレー値のプロファイル、(a)パターン転写の

6-9 まとめ

PS-PDMS ブロックコーポリマーを用いた自己組織化ナノドットのパターン転写の実験を行った。次のような実験結果を得た。

1. 多層レジスト法に使用する多層膜を Si-C (7.5 nm - 10 nm) -Si 基板としてスパッタリング法によって形成有効性を示した。
2. 分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS から形成される平均ピッチ 33 nm の自己組織化ナノドットを ECR タイプの CF₄-RIE(3 分)で Si 基板にパターンが直接転写できた。
3. 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 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS から形成される平均ピッチ 33 nm の自己組織化

ナノドットを ICP タイプの CF_4 -RIE (90 秒) で Si 基板にパターン転写ができた。

4. 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 CF_4 -RIE(26 秒)、 O_2 -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。
5. 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)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。
6. 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 (SF_6+O_2) -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。
7. Si-C-CoPt (厚さ 10 nm-4 nm-15 nm) -Si 基板を用いることによって、分子量 30,000-7,500 g/mol の PS-PDMS から形成される平均ピッチ 33 nm の自己組織化ナノドットをイオンミリング法(3 分)で CoPt 膜にパターン転写することができた。
8. 自己組織化ナノドットをパターン転写することによって高コントラスト SEM 像が得られ、それによって、微小ドットの SEM 観察を容易に評価することができた。

参考文献

- 1) I. Bitai, K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, and K. K. Berggren, *Science* **321**, 939 (2008).
- 2) M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.* **497**, 122 (2011).
- 3) T. Akahane, M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.* **497**, 116 (2011).
- 4) T. Akahane, M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.* **459**, 124

- (2010).
- 5) M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.* **459**, 120 (2010).
 - 6) T. Tamura, Y. Tanaka, T. Akahane, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.*, **459**, 116 (2010).
 - 7) S. Hosaka, B. M. Zulfakri, M. Shirai, H. Sano, Y. Yin, A. Miyachi, and H. Sone, *Appl. Phys. Express* **1**, 027003 (2008).
 - 8) S. Hosaka, H. Sano, M. Shirai, and H. Sone, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 223131 (2006).
 - 9) S. Hosaka, Z. Mohamad, M. Shirai, H. Sano, Y. Yin, A. Miyachi and H. Sone, *Microelectronic Eng.* **84**, 802 (2007).
 - 10) Z. Mohamad, M. Shirai, H. Sone, S. Hosaka and M. Kodera, *Nanotechnology* **19**, 025301 (2008).
 - 11) S. Hosaka and S. Hashimoto, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1712 (1978).
 - 12) T. Akahane, T. Komori, J. Liu, M. Huda, Z.B. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka, *Key Eng. Mater.*, **534**, 126 (2013).
 - 13) <http://rsb.info.nih.gov/ij/>

第7章 まとめ

7-1 まとめ

本研究では、以下のように PS-PDMS を用いたブロックコーポリマーの自己組織化法によって、10 nm 以下の微細パターンを形成することに成功した。さらに、多層レジスト法 (Si-C 層) によって PDMS ナノドットを Si、CoPt 膜にパターン転写する実験を行い、Si、CoPt ナノドットの形成を示した。

1. 表 7.1 に示したように 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微細なドットが形成できた。実験では PS-PDMS 溶液を 2 %、塗布量を 40 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ 、加熱温度を 170 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間を 12 時間に設定した。

表 7.1 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形成したナノドット

PS-PDMS の分子量[g/mol]	平均ピッチ[nm]	平均ドット径[nm]
13,500-4,000	22	12
11,700-2,900	20	10
7,000-1,500	12	6
5,600-1,300	11	6
4,700-1,200	10	5.5

2. 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。

3. PS-PDMS(4,700-1,200)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。これによって 7.45 Tb/In.²の超高密度形成の可能性を示した。
4. 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、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 $D = 0.568(N\chi)^{0.7919}$ に近いものである。
5. 多層レジストとした多層膜の Si-C (7.5 nm-10 nm) -Si 基板は自己組織化 PDMS ナノドットのパターン転写においてマスクとする有効性を示した。
6. (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 から形成される平均ピッチ 33 nm の自己組織化ナノドットを ICP タイプの CF₄-RIE (90 秒)で Si 基板に、イオンミリング法(3 分)で CoPt にパターン転写ができた。
7. 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 を用いた平均ピッチ 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。
8. 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。
9. 自己組織化ナノドットをパターン転写することによって高コントラスト SEM 像が得られ、それによって、微小ドットの SEM 観察を容易に評価することができた。

7-2 今後の課題

1. ピッチ 10 nm より小さな自己組織化ナノドットを形成するためには、4,700-1,200 g/mol より小さな分子量の PS-PDMS を使用する必要があるが、そのような PS-PDMS は市販されていない。
2. 4,700-1,200 g/mol より小さな分子量の PS-PDMS を使用すると、PS-PDMS の χN の値が無秩序相とマイクロ相分離相の境界($\chi N = 10.495$)に近づくが、どのぐらい最も小さな PDMS ナノドット列を形成できるかまだ明確になっていない。また、使用する PS-PDMS の体積比はいくつかまだ明確になっていない。
3. ブロックコーポリマーの自己組織化のパターン転写後、ダメージが少なく、アスペクト比が高い 10 nm 以下のナノ構造を得るために、パターン転写の方法、評価方法をさらに研究する必要がある。

関連論文のリスト

1. **M. Huda**, J. Liu, Z.B. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Challenge to form the 10 nm-order pitch of self-assembled nanodots using PS-PDMS block copolymer", *International Journal of Nanotechnology*, (*Accepted*)
2. **M. Huda**, Z.B. Mohamad, T. Komori, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of CoPt Nanodot Array with a Pitch of 33 nm Using Pattern-Transfer technique of PS-PDMS Self-Assembly", *Key Eng. Mater.*, Vol. 596, (2014) p. 83.
3. **M. Huda**, J. Liu, Z.B. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Pattern Transfer of 23 nm-Diameter Block Copolymer Self- Assembled Nanodots Using CF₄ etching with Carbon Hard Mask (CHM) as Mask", *Material Science Forum* Vol. 737, (2013) p. 133-136.
4. **M. Huda**, J. Liu, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of 5 nm-sized Nanodots using Self-Assemble of Polystyrene-Poly(Dimethyl Siloxane)", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 51 (2012) p. 06FF10 1-5.
5. **M. Huda**, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Formation of 12 nm Nanodot Pattern by Diblock Copolymer Self-Assembly Technique", *Key Eng. Mater.*, Vol. 497, (2012) p. 122-126.
6. **M. Huda**, T. Akahane, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of 10 nm Block Copolymer Self-Assembled Nanodots for Ultrahigh-Density Magnetic Recording", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 50 (2011), p. 06GG06 1-5.
7. **M. Huda**, Y. Yin, and S. Hosaka: "Self-Assembled Nanodot Fabrication by Using Diblock Copolymer", *Key Eng. Mater.*, Vol. 459, (2010) p. 120-123.

参考論文のリスト

1. S. Hosaka, T. Akahane, T. Komori, **M. Huda**, Y. Yin, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kikitsu: "Fabrication of 6-nm-Sized Nanodot Arrays with 12 nm-Pitch along Guide Lines Using both Self-Assembling and Electron Beam-Drawing for 5 Tbit/in² Magnetic Recording", *Key Eng. Mater.*, Vol. 596, (2014) p. 73.
2. T. Komori, **M. Huda**, M. Masuda, J. Liu, Z.B. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Ordering of Self-Assembled Nanodots Improved by Guide Pattern with Low Line Edge Roughness for 5 Tbit/in.² Patterned Media", *Key Eng. Mater.*, Vol. 596, (2014) p. 78.
3. Z.B. Mohamad, **M. Huda**, T. Komori, R.I. Alip, H. Zhang, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of 25 nm-Pitched CoPt Magnetic Dot Arrays using 30-keV-Electron Beam Drawing, RIE and Ion milling", *Key Eng. Mater.*, Vol. 596, (2014) p. 92.
4. J. Liu, **M. Huda**, H. Zhang, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of Carbon Nanodot Arrays with a Pitch of 20 nm for Pattern-Transfer of PDMS Self-Assembled nanodots", *Key Eng. Mater.*, Vol. 596, (2014) p. 88.
5. T. Akahane, T. Komori, J. Liu, **M. Huda**, Zulfakri Bin Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Improved Observation Contrast of Block-Copolymer Nanodot Pattern Using Carbon Hard Mask (CHM)", *Key Eng. Mater.* (2012) Vol. 534, (2013) p. 126.
6. T. Akahane, **M. Huda**, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Guide Pattern Functionalization for Regularly Arranged PS-PDMS Self-Assembled Nanodot Pattern by Brush Processing", *Key Eng. Mater.*, Vol. 497, (2012) p. 116.
7. T. Akahane, M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Orientation-Controlled and Long-Range-Ordering Self-Assembled Nanodot Array for Ultrahigh-Density Bit Patterned Media", *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 50 (2011) p. 06GG04 1-4.
8. S. Hosaka, T. Akahane, M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kitsutsu: "Long-range-ordering of self-assembled block copolymer nanodots using EB-drawn guide line and post mixing template", *Microelectron. Eng.*, Vol. 88 (2011) p. 2571-2575.
9. T. Akahane, M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka: "Guide Pattern for Long-Range-Order Nanofabrication of Self-Assembled Block Copolymers", *Key Eng. Mater.*, Vol. 459, (2010) p. 124.

関係ある著書などのリスト

1. **M. Huda**, Y. Yin and S. Hosaka (2012). "Self-Assembled Nanodot Fabrication by Using PS-PDMS Block Copolymer, State-of-the-Art of Quantum Dot System Fabrications", Dr. Ameenah Al-Ahmadi (Ed.), ISBN: 978-953-51-0649-4, InTech.
2. **M. Huda**, Y. Yin, and S. Hosaka: "Formation of 13-nm-Pitch Block Copolymer Self-Assembled Nanodots Pattern for High-Density Magnetic Recording", *AIP Con. Proc.* Vol. 1415 (2011) p. 79-82.
3. S. Hosaka, T. Akabane, **M. Huda**, T. Tamura, and Y. Yin: "Long-range-ordering of nanodot arrays using self-assembly and post and line mixing templates", *AIP Con. Proc.* Vol. 1415 (2011) p. 102-106.

学術会議での発表リスト

1. M. Huda, H. Zhang, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of Ultrahigh Density 10 nm-Order Sized Si Nanodot Array by Pattern-Transfer of Block Copolymer Self-Assembled Nanodot Array", 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2013).
2. H. Zhang, M. Huda, J. Liu, Y. Zhang, Y. Yin, and S. Hosaka: "Long Range Ordering of Nanodots with Sub-10 nm-Pitch and 5 nm-dot Size using EB-drawn Guide Line and Self-assembly of Polystyrene-Poly(dimethyl siloxane)", 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2013).
3. R. Takahashi, J. Tao, Z.B. Mohamad, H. Zhang, M. Huda, V.L.M. Nhat, Y. Yin, and S. Hosaka, "Observation of magnetic nanodot arrays by using scanning near-field polarization microscope ", 5th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2013).
4. S. Hosaka, M. Huda, H. Zhang, T. Komori, Y. Yin: "Fabrication of Ultrahigh Density 10 nm-order Sized C Nanodot Array as a Pattern-transfer Mask", 26rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan (Nov. 2013) ***invited speaker***
5. M. Huda, J. Liu, Y. Yin, S. Hosaka: "Fabrication of Ultrahigh Density 10 nm-order Sized C Nanodot Array as a Pattern-transfer Mask", 26rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Sapporo, Japan (Nov. 2013)
6. S. Hosaka, T. Akahane, T. Komori, M. Masuda, Miftakhul Huda, H. Zhang, Y. Yin: "Margin of 30-keV-EB drawing and graphoepitaxy of PS-PDMS self-assembly with EB-drawn guide lines for formation of sub-10 nm-sized dot arrays", 39th International Conference on Micro & Nano Engineering (MNE), London, UK (Sept. 2013)
7. M. Huda, J. Liu, Y. Yin, S. Hosaka: "Large Area Ultrahigh Density 10 nm-Order Sized C Nanodot Array as a Pattern-Transfer Mask", 39th International Conference on Micro & Nano Engineering (MNE), London, UK (Sept. 2013).
8. M. Huda, J. Liu, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of Ultrahigh Density 10 nm-Order Sized Si Nanodot Array by Pattern-Transfer of Block Copolymer Self-Assembled Nanodots", 8th NANOSMAT, Granada, Spain, (22-25 September 2013).
9. S. Hosaka, Y. Yin, T. Komori, M. Huda: "Long-range Ordering of 6-nm-sized Nanodot Arrays Using Self-assemble and Eb-drawing". 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT), Suntec, Singapore, (June-July 2013).
10. M. Huda, J. Liu, Z.B. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Challenge to form the 10 nm-order pitch of self-assembled nanodots using PS-PDMS block copolymer", the Sixth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN6), Auckland, New Zealand (Feb. 2013).

11. Z.B. Mohamad, T. Akahane, M. Huda, R.I. Alip, M. Suzuki, Y. Yin, S. Hosaka: "Nanometer effect of dot diameter for 40 nm magnetic dot pitch for patterned media prepared by EBL and ion milling and measured by Micro X-Ray Magnetic Circular Dichroism", the Sixth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN6), Auckland, New Zealand (Feb. 2013).
 12. M. Huda, Z.B. Mohamad, T. Komori, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of CoPt Nanodot Array with a Pitch of 33 nm Using Pattern-Transfer Technique of PS-PDMS Self-Assembly", 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2012).
 13. Z.B. Mohamad, M. Huda, T. Komori, R.I. Alip, H. Zhang, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of 25 nm-Pitched CoPt Magnetic Dot Arrays using 30-keV-Electron Beam Drawing, RIE and Ion milling", 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2012).
 14. J. Liu, M. Huda, H. Zhang, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of Carbon Nanodot Arrays with a Pitch of 20 nm for Pattern-Transfer of PDMS Self-Assembled nanodots", 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2012).
 15. T. Komori, M. Huda, M. Masuda, J. Liu, Z.B. Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Ordering of Self-Assembled Nanodots Improved by Guide Pattern with Low Line Edge Roughness for 5 Tbit/in.2 Patterned Media", 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2012).
 16. S. Hosaka, T. Akahane, T. Komori, M. Huda, Y. Yin, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kikitsu: "Fusion of top-down and bottom-up technologies for singlenano-patterning (Graphoepitaxy of 6-nm-sized nanodot arrays with a pitch of 12 nm using PS-PDMS self-assemble and EB-drawn guide line template)", 4th International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2012).
- invited speaker**
17. M. Huda, J. Liu, Zulfakri bin Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Pattern Transfer of 23 nm-Diameter Block Copolymer Self-Assembled Nanodots Using CF₄ etching with Carbon Hard Mask (CHM) as Mask", Nanotechnology Applications in Energy and Environment (NAEE2012), Bandung, Indonesia (Sep. 2012).
 18. S. Hosaka, T. Akahane, M. Huda, S. Liu, Y. Yin, N. Kihara, Y. Kamata, and A. Kikitsu: "Ordering of 12 nm-pitched nanodot arrays using self-assembled block copolymers and EB drawn guide line template for 5 Tbit/in² magnetic recording", 36th International Conference on Micro & Nano Engineering (MNE), Toulouse, France (Sept. 2012).
 19. T. Akahane, M. Huda, Z. Bin Mohamad, Y. Yin, and S. Hosaka: "Improved Observation Contrast of Block Copolymer Nanodot Pattern Using Carbon Hard Mask (CHM)", 3st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2011)
 20. M. Huda, J. Liu, Y. Yin, S. Hosaka: "Fabrication of 6-nm Block Copolymer Self-Assembled Nanodots for Ultrahigh-Density Magnetic Recording", 24rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Kyoto, Japan (Oct. 2011)

21. M. Huda, Y. Yin and S. Hosaka: "Formation of 13-nm-Pitch Block Copolymer Self-Assembled Nanodots Pattern for High-Density Magnetic Recording", The 4th Nanoscience & Nanotechnology Symposium, Nusa Dua, Bali, Indonesia (Sep. 2011).
22. S. Hosaka, T. Akabane, M. Huda, T. Tamura, and Y. Yin: "Long-range-ordering of nanodot arrays using self-assembly and post and line mixing templates", The 4th Nanoscience & Nanotechnology Symposium, Nusa Dua, Bali, Indonesia (Sep. 2011).
23. Y. Yin, M. Huda, T. Akahane, and S. Hosaka: "Diblock Copolymer Self-Assembled Nanodots for Next-Generation Magnetic Recording", the International Conference on Nanoscience and Technology, China 2011 (ChinaNANO 2011), Beijing, China (Sep. 2011).
24. M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Formation of 12 nm Nanodot Pattern by Diblock Copolymer Self-Assembly Technique", 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2010).
25. T. Akahane, M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Guide Pattern Functionalization for Regularly Arranged PS-PDMS Self-Assembled Nanodot Pattern by Brush Processing", 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2010).
26. T. Tamura, H. Zhang, T. Akahane, M. Huda, T. Komori, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of Nanometer Sized Si Dot Arrays Using Reactive Ion Etching with Metal Dot Arrays", 2nd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2010).
27. M. Huda, T. Akahane, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of 10 nm Block Copolymer Self-Assembled Nanodots for Ultrahigh-Density Magnetic Recording", 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan (Nov. 2010).
28. T. Akahane, M. Huda, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Orientation-Controlled and Long-Range-Ordering Self-Assembled Nanodot Array for Ultrahigh-Density Bit Patterned Media", 23rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference, Fukuoka, Japan (Nov. 2010).
29. S. Hosaka, T. Akabane, M. Huda, T. Tamura, and Y. Yin: "Long-range-ordering of nanodot arrays using self- assembled block copolymers with EB drawn guide post and line mixing templates", 36th International Conference on Micro & Nano Engineering (MNE), Genoa, Italy (Sept. 2010).
30. M. Huda, T. Akahane, T. Tamura, Y. Yin, and S. Hosaka: "Fabrication of 10 nm Block Copolymer Self-Assembled Nanodots for High-Density Magnetic Recording", the 18th Indonesian Scientific Meeting, Nagoya, Japan (Aug. 2010).
31. ミフタフル フダ, 赤羽 隆志, 田村 拓郎, 尹 友, 保坂 純男, 木原 直子, 鎌田 芳幸, 喜々津 哲: "高密度磁気記録のためのブロック共重合体による自己組織化 10 nm ナノドット形成", 2010 年秋季 第 71 回 応用物理学会学術講演会(長崎大学).
32. 赤羽 隆志、ミフタフルフダ、田村 拓郎、尹 友、保坂 純男: "高密度パターンメディアのための電子線描画ポスト格子とガイドラインによる自己組織化パターンの規則配列制御", 2010 年秋季 第 71 回 応用物理学会学術講演会(長崎大学)

33. T. Akahane, M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka: "Guide Pattern for Long-Range-Order Nanofabrication of Self-Assembled Block Copolymers", 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2009)
34. M. Huda, Y. Yin, and S. Hosaka: "Self-Assembled Nanodot Fabrication by Using Diblock Copolymer", 1st International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE), Gunma, Japan (Dec. 2009)

謝辞

本研究は二年間を無事に研究し続けることができました。唯一神のアッラーのご加護に感謝致します。

本研究を終始一貫してご指導、ご教授を賜りました保坂 純男教授、尹 友助教授に心から感謝致します。また、本研究で使用した ECR 型 RIE プラズマ装置、実験室であるクリーンルームについてご指導いただいた伊藤 和男教授、本研究で使用した CE300I の ICP 型 RIE 装置、東京大学先端知ビルのクリーンルームについてご指導いただいた三田 吉朗准教授、大口先生、ブロックコーポリマーについてご助言をいただいた黒田 真一教授、AFM 装置についてご助言いただいた曾根 逸人准教授、共同研究においてご助言、ご協力をいただきました東芝の稗田泰之氏、鎌田芳幸氏、喜々津 哲氏、木原尚子氏、超微細パターンを形成できるブロックコーポリマーについてご助言をいただいた京都大学の竹中先生、吉本先生、使用した SEM についてご助言いただいた野口氏に心から感謝いたします。

研究を進める上でご助言をいただいた保坂研究室の田村 拓郎さん、ズルファクリさん、チュータとして日本語の指導をしていただいた小鮎君、高橋 良輔君、一緒に実験してくれた赤羽君、板川君、龍 静、張慧さんに深く感謝いたします。博士号取得において一緒に頑張ってくれたロサさん、原田 恭彦さんに深く感謝いたします。または研究書類の作成においていつも手伝ってくれた堀辺さん、戸谷さんに深く感謝いたします。

研究生活で多くの助言や励ましをいただいた研究室の皆様に心から感謝申し上げます。

これまで、入学金・授業料の支払いまたは生活費を援助して下さった米山ロータリークラブ、特に月門カウンセラー、奨学金や休日の旅行イベントを援助して下さった辻アジアの辻理事長に心から感謝申し上げます。この研究を行うに当たって研究費・奨励費を援助して下さった群馬大学の HRCC、日本学術振興会に心から感謝申し上げます。

大学の生活に大学の書類・手続き・アドバイスなどにおいていつも手伝ってくれた事務係、支援系の皆様に深く感謝いたします。

最後に遠くからいつも支え・支援してくれたインドネシアにいる両親 (Suparno & Tunas Setiyawati)、お祖母さん、兄弟たち、親戚、友人に心から感謝致します。また、いつも毎日応援してくれる Anggita APP さんに深く感謝します。日常生活において励ましをいただいた先輩たち、足利・前橋・桐生の友人たちに感謝致します。