

京都大学	博士 (工学)	氏名	多田 靖彦
論文題目	Morphology and Placement Control of Microdomain Structure in Block Copolymer Thin Film for Fabricating Ultra High Density Pattern (超高密度パターン形成に向けたブロック共重合体薄膜におけるマイクロドメインの構造・配列制御)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、ブロック共重合体薄膜のマイクロドメイン構造を利用した新規リソグラフィ技術の確立を目的とした研究の成果をまとめたものである。すなわち本論文では、マイクロドメインと基板との化学的相互作用を利用してその配列を精密に制御することにより、現行のリソグラフィ技術では困難な超高密度パターンを形成できることを実証するとともに、その技術の熱力学的原理や動力学的因子の考察に基づく構造制御技術の改良の指針を示し、さらに得られたマイクロドメイン配列の秩序性の解析法を提唱しており、序論 1 章および本論 3 章の 4 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、本研究の目的を示すと共に、ジブロック共重合体のマイクロドメイン構造ならびに実験および理論から報告されている相図について説明し、球、シリンダー、共連続、ラメラの 4 種類のマイクロドメイン構造が平衡構造として存在することを記述している。また、薄膜中のマイクロドメイン構造の配向が分子鎖と基板および空気界面との界面エネルギーと共重合体分子の形態エントロピーに依存することを紹介し、これらの界面エネルギーおよび形態エントロピーが基板の表面修飾、マイクロドメイン構造形成過程における Annealing 等によって制御されることを紹介している。Annealing については、代表的な熱および溶媒による Annealing について述べ、その過程におけるマイクロドメインの構造や周期への影響について説明している。さらに、リソグラフィ技術へのマイクロドメイン構造の適用手法について紹介し、最大の課題である配列制御を達成するための手法として Directed Self-assembly 法があり、その中で特に Graphoepitaxy 法と Chemical Hetero Epitaxy(CHE)法が有効であるとしている。リソグラフィ技術への適用には、種々の形状の構造形成に対応する必要があるが、中でも CHE 法は基板表面とマイクロドメイン構造の間の化学的相互作用を利用する構造制御法であり、その有効性は実証されており、超高密度パターン形成にも有効であることを説明している。</p> <p>第 2 章では、シリンダー状マイクロドメイン構造を発現するスチレン-メタクリル酸メチルジブロック共重合体(PS-<i>b</i>-PMMA)に CHE 法を適用し、そのマイクロ相分離による自己組織化というボトムアップ的手法とトップダウン的手法である電子線(EB)直接描画法を融合することにより、リソグラフィにおける現状の加工限界を打破できる可能性を見出した。具体的には、自己組織化膜の配列と配向を制御する六方格子状ドットパターンをもつ化学的テンプレートを EB 法により基板上に作製し、その上に PS-<i>b</i>-PMMA 薄膜を塗布してマイクロドメイン構造を発現させる。その結果、薄膜内で基板に直立配向したシリンダー状マイクロドメインをテンプレートのドット上に配列させると共に、ドットの形状の補正やドットの欠損部の補充等のマイクロドメインによるテンプレートの補完が可能であることを示した。さらに、予め PS-<i>b</i>-PMMA のシリンダー配列の 2 倍の格子間隔のパターンをもつ化学的テンプレートを用いれば、ドットのな</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	多田 靖彦
<p>い格子間にもシリンダー状マイクロドメインが配置されるという補間効果により、ドット密度が4倍化できることを実証した。これにより、周期 24 nm の規則パターンを 100 μm 角の面積にほぼ欠陥なく形成することに成功している。またこの手法におけるパターンの補完や補間には、テンプレートの表面自由エネルギー、および共重合体分子鎖の形態エントロピーが重要な要素であることを示した。</p> <p>第 3 章では、第 2 章と同じくシリンダー状マイクロドメインを形成する組成の PS-<i>b</i>-PMMA を用い、EB 直接描画法で作製した化学的テンプレートのドット密度を 9 倍まで補間により高倍化できることを実証した。その場合、補間によりドット間に挿入されたシリンダー状マイクロドメインの配向は膜厚に依存すること、その配向制御には緻密な膜厚制御が必要となることを明らかにした。これは、膜厚により限定された空間にシリンダーを配置した場合、マイクロドメイン構造を充填する共重合体分子鎖の形態エントロピーが膜厚やシリンダーの配向により大きく変化するためと考えられる。また、テンプレートの格子間隔がマイクロドメイン構造の固有格子間隔あるいはその整数倍と一致しない場合でも、その差異が数%の範囲であれば配列の制御が可能であるが、差異の許容幅は補間が高倍になるほど減少することを示した。また、補間の場合のこの差異の許容幅は、分子鎖が伸張される場合よりも圧縮される場合の方が小さいことを報告している。</p> <p>第 4 章では、偏斥力のさらに強いブロック共重合体であるポリオリゴメリックシルセスキオキサン(POSS)を側鎖に有するジブロック共重合体(PMMA-<i>b</i>-PMAPOSS)を用いれば、周期 12 nm(4 tera dot/inch²に相当)の六方格子状ドットパターンを形成できることを実証し、現状のリソグラフィ技術では作製が困難な超高密度パターンの形成が可能であることを示している。ここでは強偏斥の PMMA-<i>b</i>-PMAPOSS に対し、秩序性の高いパターンを得るための構造制御法として、溶媒である二硫化炭素(CS₂)の蒸気による Solvent Annealing 法が有効であることを実証している。CS₂ 溶媒は薄膜を膨潤することにより共重合体分子に自己組織化に十分な運動性を与えるが、偏斥力やマイクロドメインの格子間隔は膨潤度により変化するため、膨潤度の精密な制御が必要であることを明らかにしている。さらに、CS₂ は PMMA より PMAPOSS に対する親和性が僅かに高い選択溶媒であるため、膨潤度が高くなるにつれて薄膜中の PMMA 相の体積分率は減少し、PMMA 相はシリンダー状から球状マイクロドメインへと相転移すること、また、その転移の起こる膨潤度は PMMA-<i>b</i>-PMAPOSS の分子量に依存することを報告している。以上の結果より、Solvent Annealing により Directed self-assembly を実施する場合、膨潤度の非常に精密な制御が必要であることを示した。</p> <p>以上、本論文はブロック共重合体薄膜の自己組織化と既存のリソグラフィ技術を組み合わせた Directed self-assembly 法が現在のリソグラフィ技術の加工限界を打破する技術として有効であることを精密な実験によって明らかにしたものであり、学問的にも技術的にもその意義は大きい。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ブロック共重合体薄膜のマイクロドメイン構造を利用した新規リソグラフィ技術の確立を目的とした研究の成果をまとめたものであり、マイクロドメインと基板との化学的相互作用を利用してその配列を精密に制御することにより、現行のリソグラフィ技術では困難な超高密度パターンを形成できることを実証するとともに、その技術の熱力学的原理や動力学的因子の考察に基づく構造制御技術の改良の指針ならびに得られたマイクロドメイン配列の秩序性の解析法を提唱している。本論文は序論を含め4章からなり、得られた成果は以下の通りである。

(1) スチレン-メタクリル酸メチルジブロック共重合体(PS-*b*-PMMA)が形成するシリンダー状マイクロドメインの配列が、界面エネルギーを駆動力とする Chemical Hetero Epitaxy 法により制御可能であることを見出し、さらに電子線直接描画法により作製した化学的パターンの密度を4倍に高密度化できることを示し、周期 24 nm の六方格子状ドットパターンを 100 μm 角の面積にほぼ欠陥なく形成できることを実証した。また、薄膜中のマイクロドメインの配向は、それを形成する共重合体分子の形態エントロピーに支配された膜厚依存性を示すことを明らかにした。

(2) PS-*b*-PMMA のマイクロドメイン構造により、電子線直接描画法で作製したパターンの密度を9倍まで高密度化できることを実証すると共に、この高倍化には膜厚の制御、すなわち形態エントロピーの制御による4倍化よりもさらに精緻な配向制御が必要となることを示した。また、マイクロドメイン構造と化学的パターンとの格子間隔の差異に対する許容範囲は、高倍化が進むにつれ減少することを明らかにした。

(3) かご型シルセスキオキサンを側鎖に有する強偏析のブロック共重合体を用い、Chemical Hetero Epitaxy 法を Solvent Annealing の下で実施することで、周期 12 nm の六方格子状ドットパターンが形成可能であることを実証すると共に、薄膜の膨潤度と構造および配列との関係を明らかにした。さらに、パターンの秩序性、マイクロドメイン構造の格子間隔、およびパターン精度が薄膜の膨潤度に依存し、精密な Solvent Annealing の制御が必要であることを見出した。また、マイクロドメイン構造と化学的パターンとの格子間隔の差異は数%の範囲で許容されることを見出した。

本論文は、リソグラフィ技術の発展に貢献するのみならず、ブロック共重合体薄膜のマイクロドメイン構造形成に関する知見を深化し、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。