

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-313568

(P2007-313568A)

(43) 公開日 平成19年12月6日(2007.12.6)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
B 8 2 B 3/00 (2006.01) B 8 2 B 3/00
B 8 2 B 1/00 (2006.01) B 8 2 B 1/00

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2006-142247 (P2006-142247)
 (22) 出願日 平成18年5月23日 (2006.5.23)

(71) 出願人 504132272
 国立大学法人京都大学
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
 (71) 出願人 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100064414
 弁理士 磯野 道造
 (74) 代理人 100111545
 弁理士 多田 悦夫
 (72) 発明者 長谷川 博一
 京都市西京区京都大学桂
 国立大学法人京都大
 学大学院工学研究科内

最終頁に続く

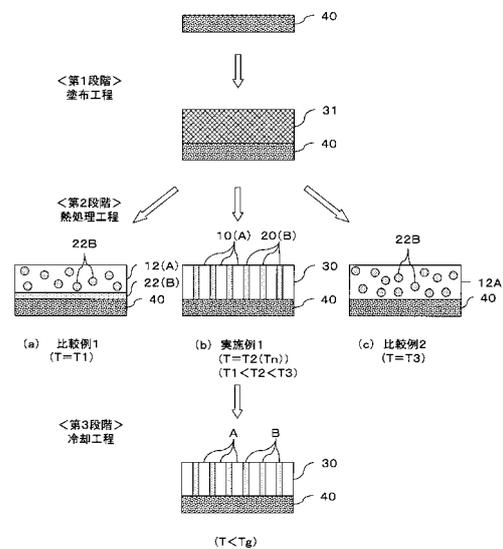
(54) 【発明の名称】 微細構造体、パターン媒体、及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離現象を用いて、柱状マイクロドメインが、膜の貫通方向に配向するとともに規則パターンの配列を有する微細構造体を提供することを課題にする。

【解決手段】 微細構造体(30)の連続相(10)を構成する第1セグメントとこの連続相(10)の貫通方向に配向するマイクロドメイン(20)を構成する第2セグメントとを有する高分子ブロック共重合体を少なくとも含む高分子層を基板(40)に塗布する第1段階と、第1セグメントを構成する第1素材(A)と基板(40)の表面(X)との界面張力、及び第2セグメント(22)を構成する第2素材(B)と基板(40)の表面(X)との界面張力の両方の界面張力が等しくなる中性温度(Tn)で基板(40)を熱処理する第2段階とを含むことを特徴とする。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも第 1 セグメント及び第 2 セグメントを有する高分子ブロック共重合体を含む高分子層を相分離させて形成される微細構造体の製造方法において、

前記高分子ブロック共重合体が表面に配置されている基板を前記相分離が発現する特定の温度で熱処理した後に前記相分離した構造が維持される速度で冷却することを特徴とする微細構造体の製造方法。

【請求項 2】

少なくとも第 1 セグメント及び第 2 セグメントを有する高分子ブロック共重合体を含む高分子層を基板に配置する第 1 段階と、

前記第 1 セグメントを構成する第 1 素材と前記基板の表面との界面張力、及び前記第 2 セグメントを構成する第 2 素材と前記基板の表面との界面張力の両方の界面張力が略等しくなる中性温度で、前記基板を熱処理して前記高分子層を相分離させ、前記第 1 セグメントを成分にする連続相とこの連続相の貫通方向に配向し前記第 2 セグメントを成分にするマイクロドメインとから形成される構造を発現させる第 2 段階と、

前記中性温度から前記高分子ブロック共重合体のガラス転移温度以下の温度まで、前記中性温度において発現した前記相分離した構造が維持される速度で前記基板を冷却する第 3 段階と、を含むことを特徴とする微細構造体の製造方法。

【請求項 3】

前記基板はその表面に形成される前記微細構造体を仕切る仕切部材を有し、

前記基板の表面と前記第 1 素材及び第 2 素材との関係における前記中性温度において、前記仕切部材の表面と前記第 1 素材との界面張力は、前記第 2 素材との界面張力よりも小さいか又は略等しいことを特徴とする請求項 2 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 4】

前記基板はその表面の前記マイクロドメインが形成される位置に離散的に配置されるパターン部材を有し、

前記基板の表面と前記第 1 素材及び第 2 素材との関係における前記中性温度において、前記パターン部材の表面と前記第 2 素材との界面張力は、前記第 1 素材との界面張力よりも小さいことを特徴とする請求項 2 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 5】

前記基板はさらに前記パターン部材の周縁に配置される周縁部材を有し、

前記中性温度において、前記周縁部材の表面と前記第 1 素材との界面張力は、前記第 2 素材との界面張力よりも小さいことを特徴とする請求項 4 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 6】

前記第 2 段階は、

前記中性温度において、前記第 1 素材との界面張力が前記第 2 素材との界面張力よりも小さい表面に、前記第 2 素材との界面張力が前記第 1 素材との界面張力よりも小さいパターン部材が設けられている転写板を配置して実行することを特徴とする請求項 2 に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 7】

少なくとも第 1 セグメント及び第 2 セグメントを有する高分子ブロック共重合体を含む高分子層を転写板に配置する第 1 段階と、

特定の温度で、前記転写板を熱処理して前記高分子層を相分離させ、第 1 セグメントを成分にする連続相とこの連続相の貫通方向に配向し第 2 セグメントを成分にするマイクロドメインとから形成される構造を発現させる第 2 段階と、

前記特定の温度から前記高分子ブロック共重合体のガラス転移温度以下の温度まで、前記特定の温度において発現した前記相分離した構造が維持される速度で前記転写板を冷却する第 3 段階と、を含み、

前記転写板は、

10

20

30

40

50

前記特定の温度における前記第 1 セグメントとの界面張力が前記第 2 セグメントとの界面張力よりも小さい表面に、前記第 2 セグメントとの界面張力が前記第 1 セグメントとの界面張力よりも小さいパターン部材が設けられていることを特徴とする微細構造体の製造方法。

【請求項 8】

前記高分子層には前記第 1 セグメントに相溶する高分子重合体がさらに配合されていることを特徴とする請求項 2 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の微細構造体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 2 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の微細構造体の製造方法によって製造される微細構造体の前記連続相及び前記マイクロドメインのうちいずれか一方を選択的に除去する工程を含むパターン媒体の製造方法。

10

【請求項 10】

さらに残存した前記連続相及び前記マイクロドメインのうちいずれか一方をマスクとして前記基板をエッチングする工程を含む請求項 9 に記載のパターン媒体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の微細構造体の製造方法によって製造される微細構造体。

【請求項 12】

請求項 9 又は請求項 10 に記載のパターン媒体の製造方法によって製造されるパターン媒体。

20

【請求項 13】

請求項 12 に記載のパターン媒体を原版としてそのパターン配列を転写して複製されるパターン媒体。

【請求項 14】

請求項 6 又は請求項 7 に記載の微細構造体の製造方法に適用される前記転写板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子ブロック共重合体が相分離してなる微細構造体及びその製造方法に関する。また、このマイクロ相分離構造の規則パターンを表面に有するパターン媒体及びその製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、電子デバイス、エネルギー貯蔵デバイス、センサー等の小型化・高性能化に伴い、数ナノメートル～数百ナノメートルのサイズの微細な規則パターンを基板上に配列する必要性が高まっている。このため、このような微細パターンの構造を高精度でかつ低コストに製造できるプロセスの確立が求められている。

このような微細パターンの加工方法としては、リソグラフィーに代表されるトップダウン的手法、すなわちバルク材料を微細に刻むことにより形状を付与する方法が一般に用いられている。例えば、LSIの製造等の半導体微細加工に用いられる光リソグラフィーはこの代表例である。

40

【0003】

しかしながら、微細パターンの微細度が高まるに従い、このようなトップダウン的手法の適用は、装置・プロセス両面における困難性が増大する。特に、微細パターンの加工寸法が数十ナノメートルまで微細になると、パターンニングに電子線や深紫外線を用いる必要があり、装置に莫大な投資が必要となる。また、マスクを適用した微細パターンの形成が困難になると、直接描画法を適用せざるをえないので、加工スループットが著しく低下してしまう問題を回避することができない。

【0004】

このような状況のもと、物質が自然に構造を形成する現象、いわゆる自己組織化現象を

50

応用したプロセスが注目を集めている。特に高分子ブロック共重合体の自己組織化現象、いわゆるミクロ相分離を応用したプロセスは、簡便な塗布プロセスにより数十ナノメートル～数百ナノメートルの種々の形状を有する微細な規則構造を形成できる点で、優れたプロセスである。

つまり、高分子ブロック共重合体をなす異種の高分子素材が互いに混じり合わない非相溶な場合、これらの高分子素材がミクロ相分離することにより、特定の規則性を持った微細構造が自己組織化されることによる。

【0005】

ところで、高分子ブロック共重合体がミクロ相分離すると、球状や柱状や層状のマイクロドメインが連続相中に規則的に配列した構造を有する微細構造体となる。

このようにミクロ相分離した微細構造体をエッチングマスクとして利用する場合、連続相中に柱状マイクロドメインが基板に直立する方向（膜の貫通方向）に配向して規則的に配列していることが望ましい。

なぜならば、柱状マイクロドメインが基板に直立した構造の場合、球状マイクロドメインが基板表面に規則的に配列した構造に比べて、得られる構造のアスペクト比（基板に平行方向のドメインサイズに対する、基板に直立する方向のドメインサイズの比）が自由に調整できるからである。

一方、球状マイクロドメインを有するミクロ相分離構造をエッチングマスクとして利用する場合、得られる構造の最大のアスペクト比は1であるので、基板に直立した柱状マイクロドメインの場合と対比すると、アスペクト比が小さく調節自由度も無いといえる。

【0006】

このような高分子ブロック共重合体のミクロ相分離現象を利用して微細構造体を得る第1の従来例として、Si基板にあらかじめ塗布されたシランカップリング膜に軟X線を照射して、その照射部分及び未照射部分に対する高分子ブロック共重合体を構成する二種の高分子素材の濡れ性（界面張力）がそれぞれ相違することを利用して規則構造を形成させる公知技術が挙げられる（例えば、非特許文献1参照）。

【0007】

また第2の従来例は、基板の表面に設ける有機層の厚みに依存して高分子ブロック共重合体を構成する二種の高分子素材の濡れ性（界面張力）がそれぞれ変化することを利用する技術である。すなわち、基板の表面に設ける有機層を、二種の高分子素材の界面張力が等しくなる（中性状態になる）厚みに設定し、表面でミクロ相分離現象が発現すると微細な規則構造が実現される公知技術である（例えば、非特許文献2参照）。

そして、規則的な微細パターンを得る第3の従来例として、基板表面に形成した薄膜にEUV (Extreme Ultra Violet) 光の回折パターンを照射して、EUV光が照射される部分の薄膜が変質することを利用する公知技術が知られている（例えば、非特許文献3参照）。

【非特許文献1】Langmuir2000,16,4625-4631

【非特許文献2】SCIENCE,VOL308,8 APRIL 2005

【非特許文献3】NATURE,VOL424,24 JULY 2003

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、前記した第1の従来例で得られる規則構造は、その規則パターンの配列の微細度が軟X線の集束度に依存するために、微細化に限界がある。

また、前記した第2の従来例では、そのような微細な規則構造が得られる高分子素材と基板の表面に設ける有機層との組み合わせが限定的であり、またこの有機層を所定の厚みで均一に基板上に設ける必要があり困難性が高い。

そして、前記した第3の従来例では、EUV (Extreme Ultra Violet) 光の回折パターンを基板に照射させる設備が極めて大掛かりであるため、量産性が極めて低いといえる。

また、高分子層と基板表面との濡れ性が温度依存性を有することにより、規則的なミク

10

20

30

40

50

口相分離構造の形成に設定温度が重要な因子となる。しかし、前記した従来例においてはこのような温度依存性の問題については考慮がなされていない。

【0009】

本発明は、このような問題を解決することを課題とし、特定の温度で発現する高分子ブロック共重合体のミクロ相分離現象を用いて、マイクロドメインが、膜の貫通方向に配向するとともに微細な規則パターンの配列を有する微細構造体及びその製造方法を提供するものである。そして、この微細な規則パターンの配列を表面に有するパターン媒体及びその製造方法を提供するものである。さらには、対象物（被転写体）の表面に、アスペクト比が大きくかつ微細な規則パターンの配列が得られるエッチングマスク等のパターン転写体、記録密度を向上させることができる磁気記録用パターン媒体を提供するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記した課題を解決するために本発明は、少なくとも第1セグメント及び第2セグメントを有する高分子ブロック共重合体を含む高分子層を相分離させて形成される微細構造体の製造方法において、前記高分子ブロック共重合体が表面に配置されている基板を前記相分離が発現する特定の温度で熱処理した後に前記相分離した構造が維持される速度で冷却することを特徴とする。

さらに本発明は、少なくとも第1セグメント及び第2セグメントを有する高分子ブロック共重合体を含む高分子層を基板に配置する第1段階と、前記第1セグメントを構成する第1素材と前記基板の表面との界面張力、及び前記第2セグメントを構成する第2素材と前記基板の表面との界面張力の両方の界面張力が略等しくなる中性温度で、前記基板を熱処理して前記高分子層を相分離させ、前記第1セグメントを成分にする連続相とこの連続相の貫通方向に配向し前記第2セグメントを成分にするマイクロドメインとから形成される構造を発現させる第2段階と、前記中性温度から前記高分子ブロック共重合体のガラス転移温度以下の温度まで、前記中性温度において発現した前記相分離した構造が維持される速度で前記基板を冷却する第3段階と、を含むことを特徴とする。

20

【0011】

このような手段から発明が構成されることにより、前記した中性温度に設定された基板の上では、高分子ブロック共重合体を構成する第1セグメント及び第2セグメントの基板に対する濡れ性が互いに相等しい状態になる。すると、高分子ブロック共重合体が自己組織化すなわちミクロ相分離して、基板に対して直立するマイクロドメインが連続相中に規則的に微細に配列した構造がこの中性温度において発現する。そして、この基板を、設定された中性温度からガラス転移温度以下の温度まで、この構造が維持されるのに十分な速度で冷却すれば、このようなミクロ相分離構造が固定された微細構造体を得られる。

30

【0012】

さらに本発明は、少なくとも第1セグメント及び第2セグメントを有する高分子ブロック共重合体を含む高分子層を転写板に配置する第1段階と、特定の温度で、前記転写板を熱処理して前記高分子層を相分離させ、第1セグメントを成分にする連続相とこの連続相の貫通方向に配向し第2セグメントを成分にするマイクロドメインとから形成される構造を発現させる第2段階と、前記特定の温度から前記高分子ブロック共重合体のガラス転移温度以下の温度まで、前記特定の温度において発現した前記相分離した構造が維持される速度で前記転写板を冷却する第3段階と、を含み、前記転写板は、前記特定の温度における前記第1セグメントとの界面張力が前記第2セグメントとの界面張力よりも小さい表面に、前記第2セグメントとの界面張力が前記第1セグメントとの界面張力よりも小さいパターン部材が設けられていることを特徴とする。

40

【0013】

このような手段から発明が構成されることにより、前記した特定の温度に設定された転写板の上では、高分子ブロック共重合体を構成する第2セグメントは基板の表面よりも濡れ性の高いパターン部材上で凝集し、第1セグメントはパターン部材よりも濡れ性の高い基板の表面上で凝集することになる。するとこの特定の温度において、高分子ブロック共

50

重合体がマイクロ相分離し、転写板の規則パターンに対応して基板に直立するマイクロドメインが連続相中に配列した構造が発現する。そして、この基板を、設定された中性温度からガラス転移温度以下の温度まで、この構造が維持されるのに十分な速度で冷却すれば、このようなマイクロ相分離構造が固定された微細構造体を得られる。

【0014】

なお、本発明におけるパターン媒体とは、このような微細構造体が発現するマイクロ相分離構造の規則パターンが、その表面に凹凸状に転写されたものであって、原版であるかその複製であるかを問わない。また本発明における転写板とは、その表面に規則パターンが設けられているものであって、この規則パターンに対応させたマイクロ相分離構造を微細構造体が発現させるものである。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明により、高分子ブロック共重合体のマイクロ相分離現象を特定の温度で発現させて、形成した相分離構造が維持される速度で冷却を行うことにより、マイクロドメインが、膜の貫通方向に配向するとともに微細な規則パターンの配列を有する微細構造体及びその製造方法が提供される。そして、この微細な規則パターンの配列を表面に有するパターン媒体及びその製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

(第1実施形態)

20

以下、本発明の実施形態について図面を参照しつつ説明する。

図1(a)に示すように、本実施形態の微細構造体30は、連続相10と、柱状マイクロドメイン20とからなるマイクロ相分離構造を有し、基板40の表面に配置されている。

【0017】

柱状マイクロドメイン20は、連続相10中に分布するとともに、基板40に直立する方向(膜の貫通方向)に配向している。さらに、柱状マイクロドメイン20は、微細構造体30の水平面において、六方最密構造となるように規則パターンの配列が形成されている。なお、本発明における規則パターンの配列は、このような六方最密構造に限定されるものではない。

【0018】

30

次に、図1(b)に示す微細構造体30の縦断面図において、模式的に微細構造体30の構成を拡大して示し、マイクロ相分離構造についてさらに詳しく説明する。

この微細構造体30の構成単位である高分子ブロック共重合体31は、図1(c)に示される第1モノマー11(第1素材A)が重合してなる第1セグメント12と、第2モノマー21(第2素材B)が重合してなる第2セグメント22とから構成されるものである。

【0019】

ここで、高分子ブロック共重合体31における第2セグメント22の重合度は、第1セグメント12の重合度より小さく、さらに高分子ブロック共重合体31の分子量分布が狭いことが望ましい。このように重合度が調整されることにより、高分子ブロック共重合体31は、第1セグメント12と第2セグメント22との結合部位の配列が円筒形状になりやすくなる。

40

このように配列した第1セグメント12と第2セグメント22との結合部を境界として、第1モノマー11の重合体を主成分にする連続相10の領域と、第2モノマー21の重合体を主成分にする柱状マイクロドメイン20の領域とが形成されることになる。

【0020】

なお、高分子ブロック共重合体31は適切な方法で合成すればよいが、マイクロ相分離構造の規則性を向上するためにはできる限り分子量分布が小さくなるような合成手法が好ましく、例えばリビング重合法を用いることが適切である。

【0021】

50

なお、本実施形態において高分子ブロック共重合体 31 は、図 1 (c) のような、第 1 セグメント 12 及び第 2 セグメント 22 における互いの末端が結合してなる A B 型の高分子ジブロック共重合体が例示されている。しかし、本実施形態で用いられる高分子ブロック共重合体は、このような形態に限定されるものでなく、その他 A B A 型高分子トリブロック共重合体、三種以上の高分子セグメントからなる A B C 型高分子ブロック共重合体等の直鎖状高分子ブロック共重合体、又はスター型の高分子ブロック共重合体であっても構わない。

また図 1 において微細構造体 30 に形成されるマイクロドメインは、膜の貫通方向に配向する柱状マイクロドメイン 20 を例示している。しかし、本発明における微細構造体のマイクロドメインはこのような直立した柱状の形態に限定されるものではない。すなわち、後記する熱処理により特定の温度で固有の形態を発現するマイクロドメインであれば全て含まれる、例えば微細構造体 30 の膜の水平方向に配向する柱状マイクロドメインであったり、層状（ラメラ状）、球状等の形態を有したりすることが考えられる。

同様に、図 1 において微細構造体 30 に形成される連続相は、膜の貫通方向に配向する柱状マイクロドメイン 20 の規則パターンが均一に分散しているものが例示されている。しかし、本発明における微細構造体の連続相はこのような形態に限定されるものではない。すなわち、前記したように様々な形態をとりうるマイクロドメインと境界を共有する領域に形成されるものであれば全て連続相として定義される。

【0022】

次に、図 2 を参照して説明を続ける。

本実施形態に係る微細構造体 30 は、図 2 (a) に示されるように第 1 セグメント 12 に相溶する高分子重合体 13 がさらに配合される場合がある。

高分子重合体 13 は、図 2 (b) のように、第 1 モノマー 11 が重合して構成されるものが例示される。しかし、高分子重合体 13 は、このように第 1 モノマー 11 の重合体に限定されるものではなく、高分子ブロック共重合体 31 のうち連続相 10 を形成することとなる第 1 セグメント 12 に相溶するものであれば適宜用いることができる。

【0023】

このように、重合度及び配合量が調節された高分子重合体 13 が高分子ブロック共重合体 31 に配合されることにより、図 2 (a) に示されるように、この高分子重合体 13 が柱状マイクロドメイン 20 の単位配列の重心部分に分布すると考えられる。これにより、基板 40 (図 1 参照) の表面から成長開始した柱状マイクロドメイン 20 は、寝ることなく直立して成長しやすくなる。これにより、後記する中性温度 T_n で熱処理する効果との相乗効果により、多くの柱状マイクロドメイン 20 が基板 40 に直立する効果（膜の貫通方向への配向性）をさらに向上させることができる。

【0024】

また、高分子重合体 13 を配合する目的は、このように柱状マイクロドメイン 20 を基板 40 に直立させる目的に限定されるものではなく、形状が柱状に限定されないマイクロドメインの形状、及び規則パターンの配列を制御するために行われる。また、配合される高分子重合体は、同様の目的により、マイクロドメインを構成する第 2 セグメント 22 に相溶するものである場合もある。

【0025】

次に図 3 を参照して高分子ブロック共重合体の第 1 セグメントを構成する第 1 素材 A、及び第 2 セグメントを構成する第 2 素材 B について説明する。

ここで、第 1 素材 A 及び第 2 素材 B は、それぞれ第 1 セグメント 12 及び第 2 セグメント 22 を構成する物質であり（図 1 (c) 参照）、ここではガラス転移温度以上で熔融状態にある高分子ブロック共重合体の第 1 セグメント 12 及び第 2 セグメント 22 の基板 40 に対する濡れ性を説明するために登場する。

【0026】

図 3 (a) は、第 1 素材 A 及び第 2 素材 B の基板 40 の表面 X に対する界面張力 の温度依存性を示すグラフである。

10

20

30

40

50

図3(a)のX座標は、第1素材A及び第2素材Bの温度を示し、ここで示される温度 T_1 、 T_2 、 T_3 はいずれも第1素材A及び第2素材Bのガラス転移温度 T_g よりも高温領域の温度であり、第1素材A及び第2素材Bは熔融状態を示している温度である。

図3(a)のY座標は、該当する温度における第1素材A及び第2素材Bの表面Xに対する界面張力 γ を示している。ここで第1素材Aと基板40との界面張力 γ_1 とは、熔融状態にある第1素材A自身の凝集力と、第1素材Aと基板40の分子間力との大小関係により定まる。すなわち、第1素材Aと基板40との界面張力 γ_1 が大きい状態とは、第1素材A自身の凝集力の方が第1素材A-基板40の分子間力よりも相対的に勝るために、第1素材A-基板40の境界面がなるべく小さくなるように作用する状態(濡れ性が低い状態)を指す。そして、第1素材Aと基板40との界面張力 γ_1 が小さい状態とは、第1素材A-基板40の分子間力の方が第1素材A自身の凝集力よりも相対的に勝るために、基板40に対する第1素材Aの濡れ性が高い状態を指す。

10

【0027】

また、一般に固-液間の界面張力 γ は、温度上昇に対する液体の凝集力が弱まる割合の方が固-液間の分子間力が弱まる割合よりも勝るので、図3(a)に示すように温度上昇とともに界面張力 γ が低下するプロファイルを描くものである。さらに、このような温度変化に対する液体の凝集力及び固-液間の分子間力が変化する割合は、これら固相や液相を構成する素材により異なるものである。このため、図3(a)の実線で示される素材Aと基板40の表面Xとの界面張力 γ_1 の温度プロファイルと、図3(a)の破線で示される素材Bと基板40の表面Xとの界面張力 γ_2 の温度プロファイルとは傾斜が相違して、これら素材A及び素材Bが熔融する温度範囲において二つの温度プロファイルが交差する温度 T_2 (以下、「中性温度 T_n 」という)が存在する場合がある。

20

【0028】

このような中性温度 T_n を有する二つの溶融体(第1素材A及び第2素材B)は、この中性温度 T_n において界面張力が互いに等しくなり基板40に対する濡れ性が同等となる。

ここで濡れ性について説明すると界面張力 γ が第1素材Aの方が第2素材Bよりも大きい温度 T_1 に基板40を設定した場合、図3(b)に示されるように、基板40に滴下した第1素材Aの接触角 θ_1 の方が、同じように滴下した第2素材Bの接触角 θ_2 よりも大きい状態を、温度 T_1 において、第1素材Aの方が第2素材Bよりも基板40に対する濡れ性が悪いという。

30

【0029】

そして、界面張力 γ が第1素材Aと第2素材Bとで同じである温度 T_2 (中性温度 T_n)に基板40を設定した場合、図3(c)に示されるように、基板40に滴下した第1素材Aの接触角 θ_2 と、同じように滴下した第2素材Bの接触角 θ_2 とが同じ状態を、温度 T_2 において、第2素材Bと第1素材Aとは基板40に対して濡れ性が同等であるという。

また界面張力 γ が第1素材Aの方が第2素材Bよりも小さい温度 T_3 に基板40を設定した場合、図3(d)に示されるように、基板40に滴下した第1素材Aの接触角 θ_3 の方が、同じように滴下した第2素材Bの接触角 θ_3 よりも小さい状態を、温度 T_3 において、第1素材Aの方が第2素材Bよりも基板40に対する濡れ性が良いという。ところで、第1素材A及び第2素材Bの界面張力 γ の大・小・同等関係は、接触角のみで評価されるものでなく、厳密には後記するヤングの式(図12(b)参照)で評価されるものであるが、ここでは簡単のために接触角のみで説明を行った。

40

【0030】

(パターン媒体の製造方法について)

図4を参照して微細構造体の製造方法の実施形態について説明する。

まず、高分子ブロック共重合体31を溶媒に溶解させた溶液を作製する。そして、この溶液を、スピンコート法、ディップコート法、溶媒キャスト法等の方法により基板40の表面に塗布(配置)して高分子層を形成する(第1段階)。

50

その際、図4に示す高分子ブロック共重合体31の塗膜の厚みが所定の値となるように、高分子混合物の濃度やスピンコートにおける回転数や時間、ディップコート法における引き上げ速度等を調整することが必要である。

次に、前記溶液から溶媒を揮発させて基板40の表面に高分子ブロック共重合体31の塗膜を固定する。ところで、この塗膜の厚みは、目的に応じて任意に調整すればよいが、一般に微細構造体30の厚みが増すにつれて直立する柱状マイクロドメイン20の配向度が低下する傾向にある。このため、微細構造体30の厚みは、柱状マイクロドメイン20の直径の10倍以下になるようにすることが望ましい。

【0031】

次に、基板40に固定された高分子ブロック共重合体31の塗膜を相分離が発現する特定の温度(中性温度 T_n)にて熱処理して、図4(b)に示すように、連続相10と、基板40の直立方向に配向した柱状マイクロドメイン20とに分離したマイクロ相分離構造を発現させる(第2段階)。

この熱処理は、高分子混合物の酸化を防止するために真空や窒素あるいはアルゴン雰囲気下において行うとよい。

そして、基板40を中性温度 T_n から高分子ブロック共重合体31のガラス転移温度 T_g 以下の温度まで、形成されたマイクロ相分離構造が維持される速度で冷却すれば、中性温度 T_n で発現したマイクロ相分離構造が固定された微細構造体30が得られる(第3段階)。

【0032】

参考までに、熱処理温度を、第2素材Bの方が第1素材Aよりも基板40に対する界面張力が小さくなる温度 T_1 に設定した場合、図4(a)に示されるように第2セグメント22の層が基板40に接してその上層に第1セグメント12の層が形成され、さらにその第1セグメント12の層中に第2セグメント22からなる柱状マイクロドメインが紙面垂直方向に寝たように形成される膜が得られると考えられる。また、熱処理温度を、第1素材Aの方が第2素材Bよりも基板40に対する界面張力が小さくなる温度 T_3 に設定した場合、図4(c)に示されるように第1セグメント12の連続相が基板40の全面に接して第2セグメント22の柱状マイクロドメインが紙面垂直方向に寝たように形成される膜が得られると考えられる。

【0033】

以上のように、中性温度 T_n で熱処理することにより、初めて、図4(b)に示すような、マイクロ相分離構造による規則パターンの配列を有する微細構造体30が基板40上に形成されることになる。

なお、この規則パターンの構成要素となる柱状マイクロドメイン20の、断面積及び配置間隔は、高分子混合物中の高分子ブロック共重合体31の分子量及び組成、高分子重合体13の分子量、及び両者の体積率を変更することで適宜調整することができる。

【0034】

また、本明細書の記載における「界面張力が略等しくなる中性温度 T_n 」とは、換言すると、図4(b)のようなマイクロ相分離構造が発現しうる温度を指すものであって、その前後の温度域において図4(a)(c)に示されるような他の形態の相分離構造を示す可能性を有する温度である。

また、中性温度 T_n で形成されたマイクロ相分離構造が維持される冷却速度とは、この中性温度 T_n から高分子ブロック共重合体31のガラス転移温度 T_g までに5秒以内で到達する冷却速度に該当する。この冷却速度は、同程度の分子量のブロックコポリマーが無秩序状態から秩序化を開始するのに要する時間が、短い場合で5秒かかることを根拠として導いた数値である。このような冷却速度よりも遅い速度で冷却すると、図4(b)のようなマイクロ相分離構造が一部破壊されて、部分的に図4(a)のような構造が発現する場合がある。

【0035】

(第2実施形態)

10

20

30

40

50

次に、図5を参照して本発明の第2実施形態に係る微細構造体の説明を行う。

第2実施形態に係る微細構造体30は、図5(b)(c)に示されるように、基板40の表面に形成される仕切部材45が境界となるように微細構造体30が領域に仕切られて構成されている。

【0036】

図5(a)に示されるように、この基板40の表面Xと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(細実線の温度プロファイル)、表面Xと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(細破線の温度プロファイル)の関係が略等しくなる中性温度 T_n において、仕切部材45の表面Yと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(太実線の温度プロファイル)は、表面Yと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(太破線の温度プロファイル)よりも小さくなるような関係を有している。

10

また、図5(a)のグラフ中の記載を省略するが、この中性温度 T_n において、仕切部材45の表面Yと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力が、表面Yと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力に略等しい関係を有していてもよい(すなわち、太実線の温度プロファイルと太破線の温度プロファイルとが中性温度 T_n で交差しているような場合)。

【0037】

微細構造体30の製造方法における熱処理工程(図4参照)をこのような関係を有する中性温度 T_n で実行することにより、領域に仕切られている微細構造体30は連続相10において仕切部材45と境界を接するように構成される。

20

このように微細構造体30が領域に仕切られて構成されることにより、連続相10中に配列する柱状マイクロドメイン20の配列パターンの規則性を乱す粒界が発生しなくなる。

このような仕切部材45を基板40の表面に形成する方法としては、フォトリソグラフィ法等が挙げられる。そして、この仕切部材45に囲まれている、すなわち限定された領域内でマイクロ相分離構造を発現させることにより、欠陥・グレイン・粒界等の発生を抑えた微細構造体30を基板40上に形成することができる。

【0038】

(第3実施形態)

次に、図6を参照して本発明の第3実施形態に係る微細構造体の説明を行う。

30

第3実施形態に係る微細構造体30は、図6(b)に示されるように、転写板50の表面に形成されている。この転写板50の表面Xには、柱状マイクロドメイン20が配列する箇所にパターン部材42が配置されている。

図6(a)に示されるように、この転写板50の表面Xと連続相10を構成する第1セグメント12(図1参照)の第1素材Aとの界面張力(細実線の温度プロファイル)が、表面Xと柱状マイクロドメイン20を構成する第2セグメント22(図1参照)の第2素材Bとの界面張力(細破線の温度プロファイル)よりも小さい関係を有する温度範囲 T において、パターン部材42の表面Yと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(太破線の温度プロファイル)は、表面Yと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(太実線の温度プロファイル)よりも小さくなるような関係を有している。

40

【0039】

微細構造体30の製造が転写板50を用いてこのような関係を有する温度範囲 T における特定の温度で熱処理(図4参照)を実行することにより、連続相10中に配列する柱状マイクロドメイン20は、パターン部材42の配列に1:1で一致することになる。

これにより、欠陥・グレイン・粒界等の発生を抑えた微細構造体30を転写板50上に形成することができる。

【0040】

なおパターン部材42, 42'は、図6(c1)に示されるように転写板50の表面上に所定の厚みを有して形成される場合もあるし、図6(c2)に示されるように転写板5

50

0の表面に設けた窪みに形成される場合もある。

【0041】

図6(c1)に示されるような転写板50は、例えば次のような方法により作成される。まず、公知のシランカップリング処理、又はチオール処理により自己組織化単分子層(SAM)等の表面処理層を基板の表面に固定する。次に、固定された表面処理層の上にさらにレジスト膜を形成し、公知の電子線直接描画法によりパターン部材42に対応する位置のレジスト膜を露光する。そして、未露光のレジスト膜の部分を公知の方法で除去した後、露出している表面処理層の部分を例えば、酸素プラズマによるアッシング処理等で分解する。次に残留している表面処理層の上にあるレジスト膜を取り除けば、この残留している表面処理層の部分がパターン部材42に該当するものとなる。

10

【0042】

ここで、柱状マイクロドメイン20が例えばポリスチレン(PS)の素材からなるものであれば、Si基板の表面に、このPSと親和性の高いフェニル基などの官能基を有する単分子層を固定することが考えられる。また柱状マイクロドメイン20が例えばポリメチルメタクリレート(PMMA)の素材からなるものであれば、Si基板の表面に、このPMMAと親和性の高いメタクリルオキシプロピル基などの官能基を有する単分子層を固定することが考えられる。

【0043】

次に、図7の(a1)~(a6)を参照して、図6(c2)に示される場合の微細構造体30の製造方法の一例を説明する。まず図7(a1)に示されるフラット面を有する基板40に、集束ビームを照射し、このフラット面を削って孔43を設ける(a2)。次に、第2素材Bからなる被膜42'を孔43が設けられた基板40の面に付着させる(a3)。次に、この被膜42'の面を研磨することにより、連続する基板40の表面Xが露出するとともに、孔43からもパターン部材42の表面が露出するようにする(a4)。次の(a5)(a6)の工程は、すでに図4を参照して説明した塗布工程(第1段階)、熱処理工程(第2段階)、冷却工程(第3段階)に同じであるので、説明を省略する。

20

【0044】

次に、図7の(b1)~(b6)を参照して、図6(c2)に示される場合の微細構造体30の製造手順の他の例を説明する。まず図7(b1)に示されるフラット面を有する基板40に、表面Xを有する被膜44を基板40の面に付着させる(b2)。次に、この被膜44の面に集束ビームを照射してこの照射部分を表面Xから表面Yに変質させる(b3)。このようにして規則配置するパターン部材42を転写板50'の表面に形成する(b4)。次の(b5)(b6)の工程は、すでに図4を参照して説明した塗布工程(第1段階)、熱処理工程(第2段階)、冷却工程(第3段階)に同じであるので、説明を省略する。

30

【0045】

(第4実施形態)

次に、図8を参照して本発明の第4実施形態に係る微細構造体の説明を行う。

第4実施形態に係る微細構造体30が形成される基板40の表面Xには、図8(b)(c)に示されるように、柱状マイクロドメイン20が形成する箇所に対応する位置に離散的に配置されるパターン部材42が表面Yを露出して設けられている。

40

すなわち、第3実施形態においては基板40上のパターン部材42と柱状マイクロドメイン20との相関が1:1に対応する場合についての結果を示したが、パターン部材42の配置が間引かれた関係を有するn:1の対応関係を有している(ここでnは実数)。

図8(a)に示されるように、この基板40の表面Xと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(細実線の温度プロファイル)、表面Xと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(細破線の温度プロファイル)の関係が略等しくなる中性温度 T_n において、パターン部材42の表面Yと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(太破線の温度プロファイル)は、表面Yと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(太実線の温度プロファイル)よりも小さくなるような関係

50

を有している。

【0046】

微細構造体30の製造方法における熱処理工程(図4参照)をこのような関係を有する中性温度 T_n で実行することにより、パターン部材42は配置されている箇所を起点として高分子ブロック共重合体31(図1参照)の自己組織化現象いわゆるミクロ相分離が起こる。これにより、連続相10中に配列する柱状マイクロドメイン20の配列パターンの規則性を乱す粒界が発生しなくなる。

【0047】

このように、柱状マイクロドメイン20が生成する起点となるパターン部材42を基板40に離散的に配置しても、基板40の全面に規則的な配列パターンを形成することができる。これより、基板40の表面に形成するパターン部材42の間隔は、実際の柱状マイクロドメイン20の配置よりも、間隔を広げて形成することが許容される。よって、構造の微細化がすすむにつれて一般に基板40の表面への配列パターンの形成は困難となるが、本実施形態の適用により基板40の表面へのパターン部材42の形成が容易となり、微細構造体30の製造コストの削減に大きく寄与する。

10

【0048】

(第5実施形態)

次に、図9を参照して本発明の第5実施形態に係る微細構造体の説明を行う。

第5実施形態に係る微細構造体30が形成される基板40の表面Xには、図9(b)(c)に示されるように、柱状マイクロドメイン20が形成する箇所に対応する位置離散的に配置されるパターン部材42が表面Yを露出して設けられている。さらに、離散的に配置されるパターン部材42の周縁には表面Zを露出する周縁部材41が配置されている。なお、周縁部材41は図9においてパターン部材42の外周を取り囲むように配置されているが、このような形態に限定されるものではなく、周縁部材41はパターン部材42の外周の一部に配置される場合も含まれる。

20

【0049】

図9(a)に示されるように、この基板40の表面Xと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(細実線の温度プロファイル)、表面Xと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(細破線の温度プロファイル)の関係が略等しくなる中性温度 T_n において、パターン部材42の表面Yと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(中太破線の温度プロファイル)は、表面Yと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(中太実線の温度プロファイル)よりも小さくなるような関係を有している。さらに、周縁部材41の表面Zと連続相10を構成する第1素材Aとの界面張力(極太実線の温度プロファイル)は、表面Zと柱状マイクロドメイン20を構成する第2素材Bとの界面張力(極太破線の温度プロファイル)よりも小さくなるような関係を有している。

30

【0050】

微細構造体30の製造方法における熱処理工程(図4参照)をこのような関係を有する中性温度 T_n で実行することにより、パターン部材42及び周縁部材41が配置されている箇所を起点として高分子ブロック共重合体31(図1参照)の自己組織化現象いわゆるミクロ相分離が起こる。これにより、連続相10中に配列する柱状マイクロドメイン20の配列パターンの規則性を乱す粒界が発生しなくなる。

40

このように、柱状マイクロドメイン20が生成する起点となるパターン部材42、及び連続相10が生成する起点となる周縁部材41を基板40に離散的に配置しても、図8に示される場合に比較してさらに規則性が良好な配列パターンを基板40の全面に形成することができる。

【0051】

(第6実施形態)

次に、図10(a)~(d)を参照して本発明の第6実施形態に係る微細構造体の製造方法について説明を行う。第6実施形態に係る微細構造体30は、転写板50を利用して

50

形成されるものである。

まず、基板40の表面Xに高分子ブロック共重合体31を塗布する(図10(a))。そして、微細構造体30の連続相10及び柱状マイクロドメイン20を構成する第1素材A及び第2素材Bと基板40の表面Xとの界面張力()が略等しくなる温度を中性温度 T_n として(図9(a)参照)、この中性温度 T_n において第1素材Aとの界面張力 が第2素材Bとの界面張力 よりも小さい表面Zに、第2素材Bとの界面張力 が第1素材Aとの界面張力 よりも小さい表面Yを有するパターン部材42が配置されてなる転写板50を高分子ブロック共重合体31上に配置する(図10(b))。

【0052】

そして、この中性温度 T_n において熱処理して、連続相10と、基板40の直立方向に配向した柱状マイクロドメイン20とに分離したマイクロ相分離構造を発現させる(図10(c))。そして、この状態から基板40を中性温度 T_n から高分子ブロック共重合体31のガラス転移温度 T_g 以下の温度まで冷却するとともに転写板50を分離すれば、発現したマイクロ相分離構造が固定された微細構造体30が得られる(図10(d))。

なお図10(a)~(d)に示される微細構造体の製造方法は、真空チャンバと、水平方向及び垂直方向の任意の位置に移動可能でかつ加熱機構を有するステージ機構と、を備える真空プレス装置(図示せず)により実施することが考えられる。

【0053】

次に、図11(a)~(d)を参照して本発明の実施形態に係るパターン媒体の製造方法について説明を行う。

まず図11(a)に示す微細構造体30に、マイクロ相分離構造から柱状マイクロドメイン20を選択的に除去するビームhを照射する。なお、図示しないが、連続相10を選択的に除去する場合もある。

微細構造体30を構成する連続相10又は柱状マイクロドメイン20のいずれか一方の高分子相を選択的に除去する方法としては、リアクティブイオンエッチング(RIE)、又はその他のエッチング手法により各高分子相間のエッチングレートの差を利用する方法を用いる。

このようにして、微細構造体30のうち連続相10又は柱状マイクロドメイン20のうちいずれか一方の高分子層を残存させることができれば、凹凸のアスペクト比が大きくかつ微細な規則パターンの配列を表面に有するパターン媒体60が得られる(図11(b))

【0054】

さらに、照射するビームhを、基板40の切削性に優れるもの(腐食性ガスG等)に切り替えて照射を継続すれば、連続相10の高分子層がマスクとなって、基板40の表面に凹凸の規則パターンの配列を形成することができる(図11(c))。そして、基板40の表面に残存する高分子層を洗浄して取り除けば、基板40単独で構成されるパターン媒体61が得られる(図11(d))。

このような、基板40の表面に凹凸の規則パターンの配列を形成する手法としては、この表面が SiO_2 薄膜であれば、腐食性ガスGとして C_2F_6 ガスを適用したドライエッチング等が挙げられる。

【0055】

このような、ドライエッチングを採用したパターン媒体61の製造例及び形成された微細パターンの評価結果について記載する。

このドライエッチングに適用するマスクとして図11(b)に示される連続相10において微細孔23の形状が直径約20nmで高さが80nmであり、その中心間距離がほぼ40nmの六方最密構造の配列をとるものを用いた。

そして、エッチング条件は出力150W、ガス圧1Pa、エッチング時間は60秒とし、 SiO_2 層のエッチングの後、基板40の表面に残存している高分子薄膜を酸素プラズマ(30W, 1Pa, 120秒)処理により除去し、図11(d)に示される微細孔65が形成されているパターン媒体61を作製した。

10

20

30

40

50

ここで、得られたパターン媒体61を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、微細孔65はその直径が20nmであり、それらが最近接する中心間距離が40nmである三角格子を形成した六方最密充填構造が、ほぼ規則的に配列している状態が観察された。また、パターン媒体61を収束イオンビームにより加工し、走査型電子顕微鏡を用いて、基板の断面構造を観察したところ、微細孔65の深さは50nmで均一に形成されていることが判明した。

【0056】

次に、図11(e)~(h)を参照して一つのパターン媒体の原版からそのパターン配列を転写して複製されるパターン媒体の製造方法について説明を行う。

まず、図11(e)に示すように、塑性流動する被膜46が形成されている基板40の表面に、前記した図11(b)又は図11(d)の工程で作成されたパターン媒体60、61(原版;図ではパターン媒体61)の規則パターンの配列面を押圧する。図11(f)の破線で示されるようにパターン媒体61を保持した状態で被膜46を固化させた後、このパターン媒体61を取り除く。次に、図11(g)に示されるように、腐食性ガスGにより、露出した基板40の表面をエッチングする。最後に、図11(h)に示されるように、残留した被膜46を取り除いて、原版であるパターン媒体61の微細孔65とは反転形状である微細突起66を規則パターンの配列に有するパターン媒体62が形成される。

10

【0057】

さらに、図示を省略するが、パターン媒体60、61、62の表面にメッキを施し、このメッキ層をはがして得た複製をパターン媒体として使用することも可能である。

20

【0058】

以上説明したように、本発明によれば、高分子ブロック共重合体のミクロ相分離現象を用いて、柱状マイクロドメインが、膜の貫通方向に配向するとともに微細な規則パターンの配列を有する微細構造体及びその製造方法が提供される。また、そのような微細な規則構造は、基板を温度制御して得られるものであるために、必要とされる設備が簡便ですみ、量産性に優れる。さらに、この微細構造体により製造されるパターン媒体は規則パターンが微細であるとともにアスペクト比が大きい特徴を有するものである。

また、以上の説明において高分子ブロック共重合体を構成する第1素材A及び第2素材Bの界面張力の温度依存性を示すグラフを用いて説明を行ったが、本発明に適用される第1素材A及び第2素材Bはこのような温度特性を示すものに限定されるものではない。すなわち、基板40の設定温度における第1素材A及び第2素材Bの界面張力の関係が、所定の大・小・同等な関係を有していればよい。

30

【実施例1】

【0059】

<基板に対する高分子素材の濡れ性評価1>

無機及び金属表面を有する基板に対する高分子素材の濡れ性の温度依存性を以下の方法により評価した。

図12(a)の表中の左列に示されるように、適用する基板の表面としては、無機表面であるものとしてシリコン(Si)、SiO₂、ITOを、金属表面であるものとしてタンタル(Ta)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)及びクロム(Cr)を用いた。

40

高分子素材(第1素材A、第2素材B)としては分子量7500のポリスチレン(PS)、及び分子量9600のポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いた。

【0060】

基板のSiO₂表面はシリコン基板表面にCVD法により製膜することにより作成した。また基板のITO表面はガラス基板表面にCVDにより製膜することにより作成した。そして、基板の金属表面はシリコン基板上にスパッタ法により製膜することにより作成した。ここで、CVD法又はスパッタ法で作成した各種膜の膜厚は100nmであった。

【0061】

次に、基板の前記した各種表面に対する高分子素材(PS及びPMMA)の接触角(図3参照)の温度依存性を測定した。測定は以下の手順で行った。まずトルエンに溶解した濃度

50

1.0%のPS又はPMMAを、基板の各種表面に回転数5000rpmでスピコートした。スピコートにより基板の表面に厚み80nmの均一なPSとPMMAの薄膜のサンプルを得た。

次に、このようにして得られた薄膜のサンプルを真空乾燥器中でアニールした。ここで、アニールはPS及びPMMAのガラス転移温度以上である150,170,190,210,200 (図11(a))において4時間実施した。アニールにより、基板の表面の均一なPS又はPMMAの薄膜はディウエッティングし、各アニール温度において直径が相違する約2.5 μ m程度の複数の液滴となった(図3(b)(c)(d)参照)。

次に、基板を真空乾燥機から取り出し、液体窒素中に浸漬して急冷することにより、各種アニール温度における液滴の形状を保持したまま固定化した。次に、得られたPS又はPMMAの液滴の形状を原子間力顕微鏡により測定し接触角を直接計測した。

10

【0062】

基板の表面に対するPS又はPMMAの接触角より各種表面に対するPS及びPMMAの高分子素材の濡れ性をヤングの式を用いて求めた。ここで、ヤングの式とは、図12(b)に示されるように、高分子素材と基板の表面との界面張力を(sub-polymer)として、基板の表面と空気との界面張力を(sub-air)として、高分子素材と空気との界面張力を(air-polymer)とし、高分子素材の液滴と基板の表面がなす接触角を(sub-polymer)とした場合、式(1)に示される関係式をいう。

この式(1)に高分子素材(polymer)が具体的にPS及びPMMAである場合をあてはめて、式(1)を整理すると式(2)が得られる。

【0063】

この式(2)の右辺のうち、(air-PMMA)及び(air-PS)は文献値として得ることができ、 $\cos(\text{sub-PS})$ 及び $\cos(\text{sub-PMMA})$ は前記した原子間力顕微鏡による測定値から得ることができる。これにより式(2)の左辺の(sub-PMMA) - (sub-PS)、すなわち基板の表面に対するPMMAとPSの界面張力の差を求めることができる。

20

ここで、界面張力は小さい方が安定である。そこで、式(2)の左辺が正の場合、基板の表面はPMMAよりもPSの方が濡れ性が高く、基板の表面はPS選択性を有するといえる。一方、式(2)の左辺が負の場合、基板の表面はPSよりもPMMAの方が濡れ性が高く、表面はPMMA選択性を有するといえる。また、式(2)の左辺がほぼ0である場合、基板の表面に対しPSとPMMAは中性であるといえる。

なお、式(2)中、(air-PMMA)及び(air-PS)は文献値よりほぼ同等の値をとることがわかっているので、基板の表面がPS選択性を有するかPMMA選択性を有するか中性であるかの判断は、図3に示されるように接触角のみからおおまかな判断をすることも可能である。

30

【0064】

図12(a)に、前記した設定温度(150,170,190,210,200)において、式(2)に基づきPSとPMMAの高分子素材のうちいずれが各種表面に対する濡れ性が高いかについて評価した結果を示す。なお、この結果は、式(2)の(air-PS)及び(air-PMMA)の文献値として1989年版ポリマーハンドブックに記載されたものを採用している。

ここで、図12(a)のITO表面の例をとり評価結果を説明すると、ITO表面は150~170ではPSよりもPMMAの方が濡れ性が高くPMMA選択表面であるといえ、190近傍では中性表面、200~230ではPMMAよりもPSの方が濡れ性が高いPS選択表面となった。

40

図12(a)に示される結果より、ITO表面に対するPSとPMMAの濡れ性は温度によって変化するとともに、その大小関係が逆転する中性温度(190)が存在することが判明した。Cr以外のその他の表面もITO表面と同様に、150~230の温度範囲において、PSとPMMAの濡れ性の大小関係が逆転する中性温度があることが判明した。また、Crに関しても150~230の温度範囲において、PSとPMMAの濡れ性の大小関係が逆転する中性温度があることが判明した。

【実施例2】

【0065】

50

< 基板に対する高分子素材の濡れ性評価 2 >

次に、図 1 2 (c) に示されるような化学修飾された表面を有する基板に対する高分子素材の濡れ性の温度依存性を、以下の方法により評価した。具体的には、シランカップリング法により化学修飾した基板の表面に対する PS 及び PMMA の濡れ性の温度依存性を、前記した実施例 1 と同様な方法により評価した。

基板のシランカップリング処理は以下の方法により実施した。

基板にはシリコン基板を用い、このシリコン基板を濃硫酸と過酸化水素水の混合溶液 (混合比 3 : 7、ピラニア溶液) に温度 90 °C において 10 分間浸漬し、基板表面を十分に清浄にした。次に基板を純水で洗浄し窒素ブローにより乾燥した。

【 0 0 6 6 】

シランカップリング剤には 3 - メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及びフェニルトリメトキシシラン (アルドリッチ) を用いた。これらのシランカップリング剤をトルエンに濃度 0.1 重量 % となるように溶解し反応溶液を調製した。

次に基板を反応溶液に 24 時間浸漬した後に、3 回トルエンに浸漬することによりリンスした。次に、得られた基板をホットプレートにより 200 °C で 10 分間加熱した。以上の工程によりシリコン基板表面にメタクリルオキシプロピル基又はフェニチル基を固定化した。

【 0 0 6 7 】

図 1 2 (c) は、このようにしてメタクリルオキシプロピル基又はフェニチル基を固定化して化学修飾されたシリコン基板表面に対する PS 及び PMMA の濡れ性の評価結果である。図 1 2 (c) に示されるように、メタクリルオキシプロピル基により化学修飾された表面は 1 5 0 °C ~ 2 0 0 °C では PS よりも PMMA の方が濡れ性が高い PMMA 選択表面となり、2 3 0 °C では中性となった。それに対して、フェニチル基により化学修飾された表面に関しては 1 7 0 °C ~ 2 3 0 °C の温度範囲において PS 選択性表面となり 1 5 0 °C では中性であった評価結果が得られた。

【 実施例 3 】

【 0 0 6 8 】

< PS - b - PMMA 相分離構造制御 ; 実施例 >

基板の表面に対する PS と PMMA の濡れ性が略等しくなる中性温度を利用して、基板の表面に製膜したポリスチレン - ポリメタクリル酸メチルジブロック共重合体 (以下、「PS - b - PMMA」のように記載する) のマイクロ相分離構造の配向を制御した実施例を示す。

実験に用いた PS - b - PMMA (図 1 (c) の高分子ブロック共重合体 3 1 に該当) を構成する各セグメントの数平均分子量 Mn は、PS セグメント (第 1 セグメント 1 2 に該当) が 35,500、PMMA セグメント (第 2 セグメント 2 2 に該当) が 12,200 であった。

また、PS - b - PMMA 全体としての分子量分布の多分散指数 Mw / Mn は 1.04 であった。この組成の PS - b - PMMA は、マイクロ相分離により PMMA からなる柱状マイクロドメインが PS からなる連続相中に分散した構造を発現することが知られている (図 1 (a) 参照) 。

【 0 0 6 9 】

この PS - b - PMMA をトルエンに 5.0 重量 % となるように溶解して PS - b - PMMA 溶液を作製した。シリコン基板表面にスパッタ法により Mo を 100nm 製膜したものを基板として用いた。この基板の Mo 表面に PS - b - PMMA 溶液をスピコート法により 3500rpm で製膜することで、厚み 80nm の PS - b - PMMA 薄膜を Mo 表面に形成した。

【 0 0 7 0 】

次に、Mo 表面に PS - b - PMMA が製膜された基板のサンプルを、真空乾燥器により、真空下で 24 時間アニールして、PS - b - PMMA をマイクロ相分離させて平衡な構造を形成した。この際、アニール温度は 150、170、200 °C とした。ここで、図 1 2 (a) より 150 °C は Mo 表面が PMMA 選択性を有する温度であり、170 °C は中性温度であり、200 °C は Mo 表面が PS 選択性を有する温度である。

アニール終了後、基板のサンプルを真空乾燥機から取り出し液体窒素に浸漬することにより急冷した。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

図13は、基板のサンプルを設定された各アニール温度から冷却して得られたPS-b-PMMAの構造を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した結果である。

原子間力顕微鏡(AFM)による観察は、PS-b-PMMAの薄膜表面にミクロ相分離構造に由来する凸凹を形成して、以下の方法により実施した。すなわち、PS-b-PMMAの薄膜表面にUV光を6分間照射することにより表面をアッシングしPMMA相を5nm程度除去することによりPS-b-PMMA薄膜表面にミクロ相分離構造に由来する凸凹を作製した。

【0072】

図13(a)は、AFMによる150℃のPMMA選択性の温度でアニールした後に急冷したサンプルについての観察像(AFM像)で、直径約20nmの柱状の凹形状が、膜表面に寝た構造で観察される像が支配的となっている。この凹形状はPMMA相がUVによりエッチングされて形成したものであり、PMMAの柱状マイクロドメインがPSの連続相中で膜表面に対して寝た構造を主にとっていることが明らかになった。

10

図13(b)は、AFMによる170℃の中性温度でアニールした後に急冷したサンプルについての観察像(AFM像)で、膜表面に直径が約20nmの円形の凹形状が規則的に配列した構造が観察されている。ここで、円形の凹部はほぼ六方最密構造となるように配列し、その中心間距離はほぼ40nmであった。この凹形状はPMMA相がUVによりエッチングされたものであり、PMMAからなる柱状マイクロドメインがPSからなる連続相中で膜表面に対して直立して存在することが明らかになった(適宜、図1参照)。

図13(c)は、AFMによる190℃のPS選択性の温度でアニールした後に急冷したサンプルについての観察像(AFM像)で、直径約20nmの柱状の凹形状が、膜表面に寝た構造で観察される像が支配的となっている。この凹形状はPMMA相がUVによりエッチングされて形成したものであり、PMMAの柱状マイクロドメインがPSの連続相中で膜表面に対して寝た構造を主にとっていることが明らかになった。

20

【0073】

なお、図示するのを省略するが図13(b)に対応する中性温度でアニールしたサンプルの薄膜表面を酸素プラズマによる反応性イオンエッチング処理により段階的に削っていき、その表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。このエッチング処理の酸素のガス圧力は1Pa、出力は20Wとし、エッチング処理時間は90秒とした。

【0074】

この段階的に削っていった複数の薄膜表面からはいずれも相似なSEM像が得られていることより、170℃の中性温度でアニールした後に急冷したサンプルについては、高分子薄膜の貫通方向に配向する柱状マイクロドメインが形成されていることが確認された。

30

【0075】

<PS-b-PMMA相分離構造制御；比較例>

次に、アニール後に基板のサンプルを急冷するのではなく徐冷することにより得られたPS-b-PMMAのミクロ相分離構造について比較例として検証した。この比較例は、アニール後の基板のサンプルを除冷した以外は前記した実施例と同一な方法でサンプルを作成した。

【0076】

基板の表面としてMo、Cu、SiO₂を用いた。本実験ではアニール終了後、サンプルを真空乾燥器から取り出すことなく約2時間をかけて温度を、PSとPMMAのガラス転移温度以下である90℃まで自然冷却し、その後真空乾燥機から試料を取り出した。

40

得られたミクロ相分離構造を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した結果、すべての試料において、図13(a)に示すように柱状マイクロドメインが基板に対して寝た配向が支配的な構造を形成していることが判明した。

【0077】

図12(a)に示すように、Mo、Cu、SiO₂の各表面は、それぞれ170℃、190℃、230℃においてPSとPMMAに対して中性となり、柱状マイクロドメインは基板に対して直立した構造を形成すると考えられる。

しかしながら、中性温度に設定したアニール温度から徐冷する際、PMMA選択性を示すガ

50

ラス転移温度以上の温度領域を時間をかけて通過するため、柱状マイクロドメインの配向が基板に対して寝る配向に転移したものと考えられる。

【0078】

以上の結果より、柱状マイクロドメインが基板に対して直立した構造を得るためには、基板表面がPSとPMMAに対して中性な温度においてアニールを行い、その後、PSとPMMAのガラス転移温度以下まで急速に冷却する工程が必須であることが判明した。

なお、以上の結果はPMMAからなる柱状マイクロドメインがPSからなる連続相中に分布した構造を形成するPS-b-PMMAに関するものであるが、逆組成、すなわちPSからなる柱状マイクロドメインがPMMAからなる連続相中に分布した構造を形成するPS-b-PMMAに関しても同様な結果をえることが可能である。

10

また、マイクロ相分離構造がラメラ状となるPS-b-PMMAに関しても、基板表面がPSとPMMAに対して中性な温度においてアニールを行い、その後、PSとPMMAのガラス転移温度以下まで急速に冷却することにより、基板表面に対して層状（ラメラ状）マイクロドメインが直立した構造を得ることが可能である。

【実施例4】

【0079】

本実施例では、図5を参照して説明した第2実施形態に対応する実施例について説明する。つまり、基板表面に溝状の構造等をトップダウン的手法により形成し、その溝状の拘束された空間内でマイクロ相分離構造を形成することにより、欠陥・グレイン・粒界等が極めて少ない柱状マイクロドメインの配列を形成する例を示す。

20

【0080】

まず、表面に溝を有する基板を作製する。ここで溝の幅は350nm、深さ（仕切部材45の高さ）は100nm、隣接する溝の間隔（仕切部材45の幅）は50nmとし、各溝は平行になるように基板の表面に設ける。

このような溝の加工は以下の方法を用いる。すなわち、表面がフラットなSi基板上に厚さ100nmのSiO₂薄膜をプラズマCVDにより積層し、その後定法のフォトリソプロセスを用いドライエッチングによりSiO₂薄膜を100nmエッチングすることにより溝を加工する。以上の方法で得た溝の底面はSiであり側面（仕切部材）はSiO₂である。このようにして得られた基板を濃硫酸と過酸化水素水の3:1混合溶液（ピラニア溶液）に60℃で10分間浸漬することにより表面を十分に洗浄する。

30

【0081】

次に、前記した方法で得られた溝の内部に高分子層を製膜する。この高分子層に含まれるPS-b-PMMAを構成する各セグメントの数平均分子量Mnは、PSセグメントが20,000、PMMAセグメントが50,000であり、さらにMnが1,000のPMMAが配合されている。また、PS-b-PMMA全体としての分子量分布の多分散指数Mw/Mnは1.09であった。

次に、このように高分子層が製膜された基板を熱処理して、PS柱状マイクロドメインがPMMA連続相中で配列したマイクロ相分離構造を形成する。その際、アニール温度は基板表面であるSiの濡れ性がPSとPMMAに対して中性となる200℃で4時間実施する。アニール後、サンプルは液体窒素に浸漬することにより急速に冷却し、200℃における構造を維持した状態で回収する。

40

【0082】

次に、PS柱状マイクロドメインを酸素RIEにより分解し、基板の表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、溝の内部には膜の貫通方向に、柱状の微細孔が形成されていることが確認された。ここで、柱状の孔の直径は約20nmであり、それらが六方最密構造となるように配列した状態が観察された。また、微細孔の中心間距離はほぼ40nmであった。また、溝の側壁はPMMA連続相が接するとともにPS柱状マイクロドメインの配列に該当する微細孔の配列は六方最密構造となるようにこの溝の側壁に沿って配列していることが確認された。さらに、電子顕微鏡の倍率を下げて10ミクロン四方の範囲を観察したところ、微細孔の配列を乱すような粒界等は認められなかった。さらに、各溝における微細孔の配列方向はすべて同一であった。

50

以上の結果より、基板の表面に溝等の構造をトップダウン的手法により形成し、その構造の内部、すなわち拘束された空間内でマイクロ相分離構造を形成することにより、欠陥・グレイン・粒界等がきわめて少ない状態で、柱状マイクロドメインを配列させることができることが判明した。

【0083】

次に、比較例として、基板のアニール温度を150 で実施した以外は前記した方法と同じ方法でサンプルを作成した実験を行う。得られた基板の表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ明瞭な構造は認められなかった。これは、溝中で柱状マイクロドメインが基板に対して直立することなく乱雑に分散した状態の構造であるためであると考えられる。

さらに、200 で基板をアニールした後に徐冷した以外は前記した方法と同じ方法でサンプルを作成した実験を行う。本実験では200 でのアニール終了後、サンプルを真空乾燥器から取り出すことなく約2時間をかけて温度をPSとPMMAのガラス転移温度以下である90 まで自然冷却し、その後真空乾燥機より試料を取り出す。得られた基板の表面を走査型電子顕微鏡により観察したところ明瞭な構造は認められなかった。これは、溝中で柱状マイクロドメインが基板に対して直立することなく乱雑に分散した状態の構造であるためであると考えられる。

【0084】

以上の結果より、柱状マイクロドメインを溝中に直立した状態で規則性よく配列するためには、溝の底部の表面の濡れ性がPSとPMMAに対して中性な温度においてアニールを行なって相分離を発生させてから、その後、PSとPMMAのガラス転移温度以下まで急速に冷却してこの相分離した構造を維持させる工程が必要であることが判明した。

【0085】

前記した実施例1～4の結果より、PS-b-PMMAを構成する各セグメントの濡れ性の大小・同等関係は温度に依存し、それを考慮した熱処理をすることにより規則的なマイクロ相分離構造が形成されることが判明した。この結果から、同様の原理を用いた応用例である実施形態3～6についても、前記した結果と同等の効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0086】

本発明は、広範囲な領域に欠陥・グレイン・粒界等がきわめて少ない状態で形成される規則的な微細構造を扱う産業に利用することが可能である。一例として、磁気記録メディア、LSIの製造用の半導体、電子デバイス、エネルギー貯蔵デバイス、センサー等の微細加工プロセスへの応用等が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】(a)は本発明の実施形態に係る微細構造体を示す斜視図であり、(b)は縦断面図であり、(c)はこの微細構造体の構成要素である高分子共重合体の概念図である。

【図2】(a)は本発明の実施形態に係る微細構造体を示す上面図であり、(b)はこの微細構造体に配合される高分子重合体の概念図である。

【図3】(a)は高分子共重合体を構成する第1素材及び第2素材の基板の表面に対する界面張力の温度依存性を示すグラフであり、(b)～(d)は各設定温度における第1素材及び第2素材の基板の表面に対する濡れ性を示す概念図である。

【図4】本発明の第1実施形態に係る微細構造体の製造方法の説明図であり、このうち(b)に示される工程が実施例を示すものであって、(a)(c)に示される工程は参考として示す比較例である。

【図5】本発明の第2実施形態に係る微細構造体の説明図であり、(a)は基板の設定温度を説明するグラフであり、(b)は微細構造体の縦断面図であり、(c)は微細構造体の上面図である。

【図6】本発明の第3実施形態に係る微細構造体の説明図であり、(a)は基板の設定温度を説明するグラフであり、(b)は微細構造体の斜視図であり、(c1)(c2)は微細構造体の縦断面図である。

10

20

30

40

50

【図7】(a1)～(a6)は第3実施形態に係る微細構造体の製造方法の説明図であり、(b1)～(b6)は他の例の説明図である。

【図8】本発明の第4実施形態に係る微細構造体の説明図であり、(a)は基板の設定温度を説明するグラフであり、(b)は微細構造体の縦断面図であり、(c)は微細構造体の上面図である。

【図9】本発明の第5実施形態に係る微細構造体の説明図であり、(a)は基板の設定温度を説明するグラフであり、(b)は微細構造体の縦断面図であり、(c)は微細構造体の上面図である。

【図10】(a)～(d)は本発明の第6実施形態に係る微細構造体の製造方法の説明図である。

10

【図11】(a)～(d)は本発明の実施形態に係るパターン媒体の製造方法の説明図であり、(e)～(h)は一つのパターン媒体を原版としてパターン媒体の複製を製造する方法の説明図である。

【図12】(a)(c)は基板の各種表面の温度に対するP M M A及びP Sの濡れ性の評価結果を示す表であり、(b)は濡れ性の評価方法の説明図である。

【図13】(a)は基板をP M M A選択性を示す温度に設定してミクロ相分離させた微細構造体のA F M像であり、(b)は基板を中性温度に設定してミクロ相分離させた微細構造体のA F M像であり、(c)は基板をP S選択性を示す温度に設定してミクロ相分離させた微細構造体のA F M像である。

【符号の説明】

20

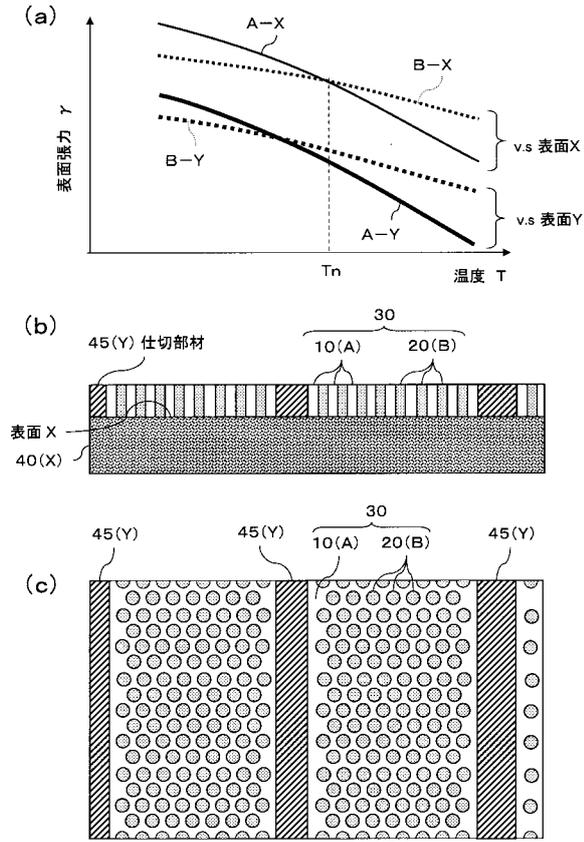
【0088】

- 10 連続相
- 11 第1モノマー
- 12 第1セグメント
- 13 高分子重合体
- 20 柱状マイクロドメイン(マイクロドメイン)
- 21 第2モノマー
- 22 第2セグメント
- 25、65 微細孔
- 30 微細構造体
- 31 高分子ブロック共重合体
- 40 基板
- 41 周縁部材
- 42 パターン部材
- 45 仕切部材
- 50、50' 転写板
- 60、61、62 パターン媒体
- A 第1素材
- B 第2素材
- T_n 中性温度
- X、Y、Z 表面

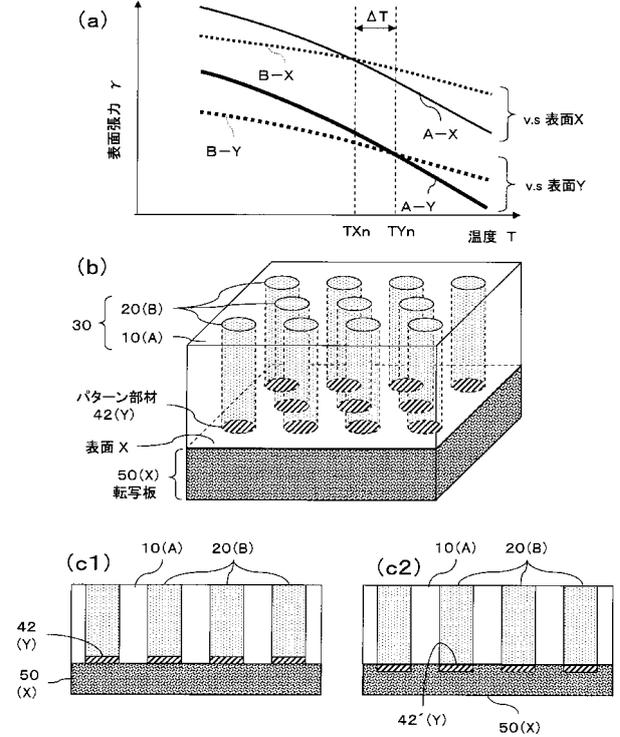
30

40

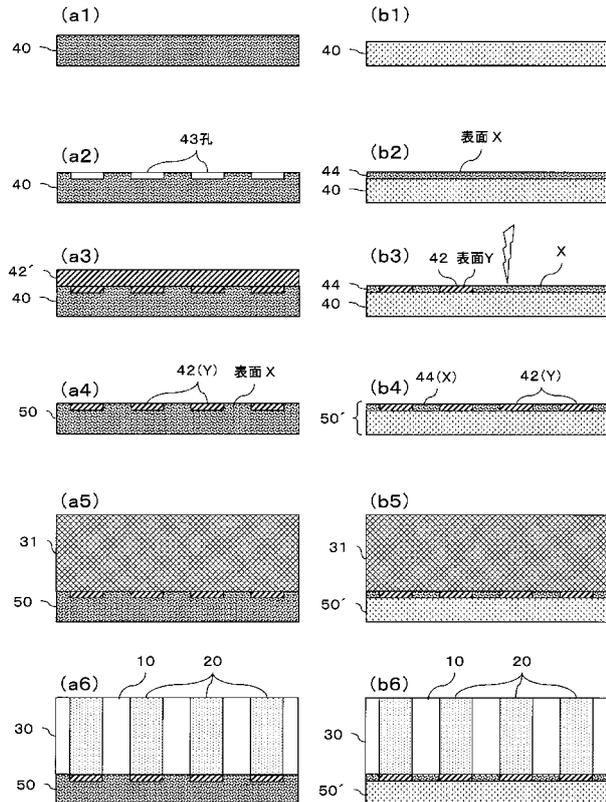
【 図 5 】



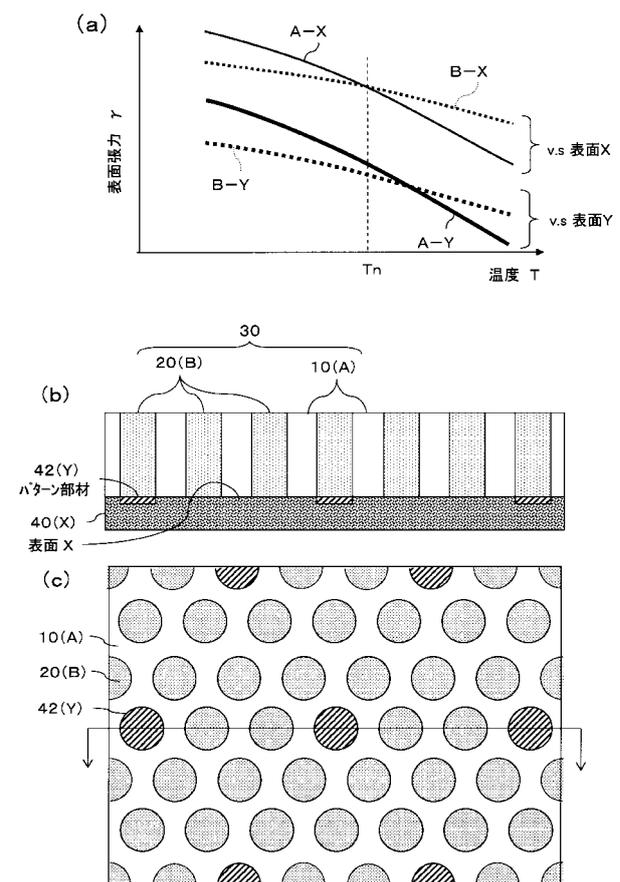
【 図 6 】



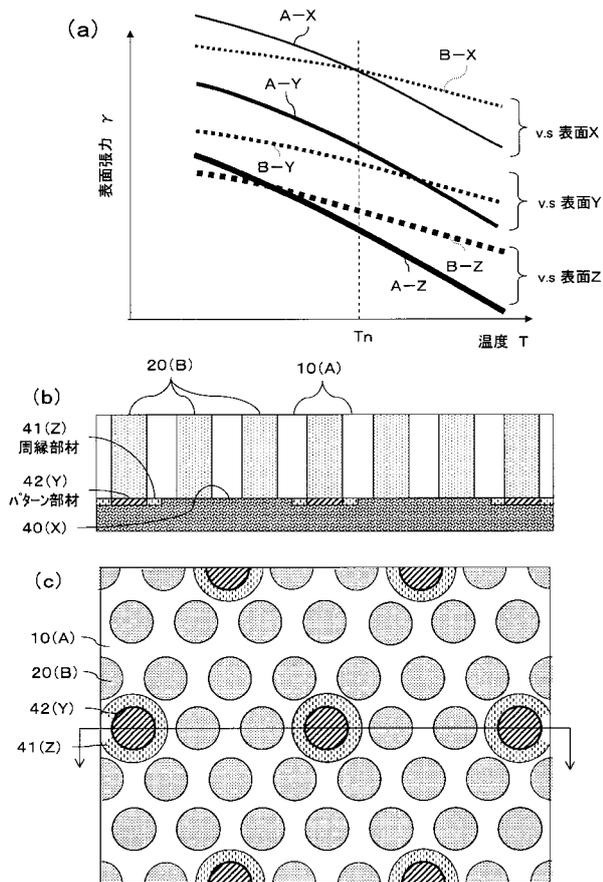
【 図 7 】



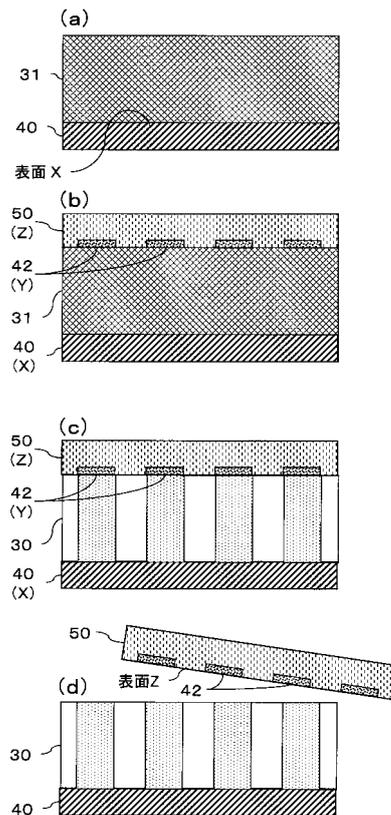
【 図 8 】



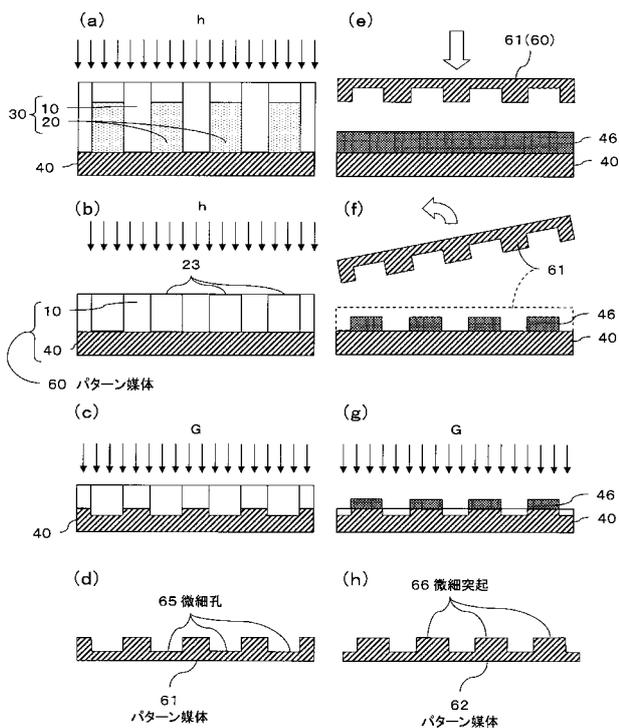
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



【 図 12 】

(a)

表面	150°C	170°C	190°C	200°C	230°C
SiO ₂	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	中性
Ta	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	中性
Si	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	中性
ITO	PMMA	PMMA	中性	PS	PS
Cu	PMMA	PMMA	中性	PS	PS
Mo	PMMA	中性	PS	PS	PS
Cr	PS	PS	PS	PS	PS

(b)

$$\gamma_{(sub-air)} = \gamma_{(sub-polymer)} + \gamma_{(air-polymer)} \cdot \cos \theta_{(sub-polymer)} \quad (1)$$

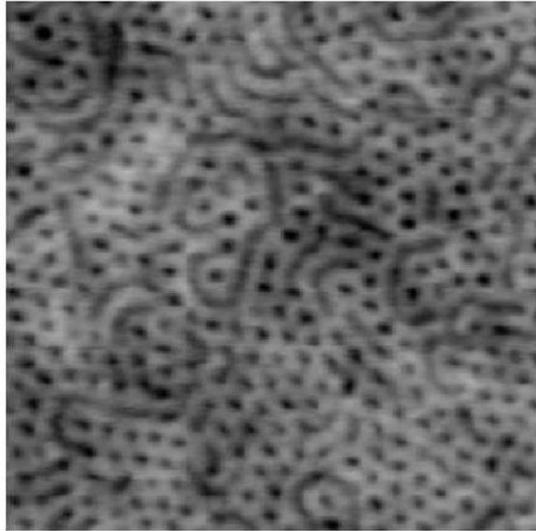
$$\gamma_{(sub-PMMA)} - \gamma_{(sub-PS)} = \gamma_{(air-PS)} \cdot \cos \theta_{(sub-PS)} - \gamma_{(air-PMMA)} \cdot \cos \theta_{(sub-PMMA)} \quad (2)$$

(c)

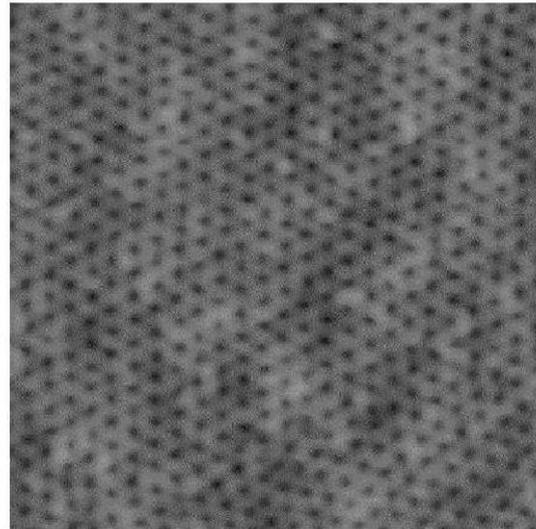
表面	150°C	170°C	190°C	200°C	230°C
メタクリルオキシプロピル基	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	中性
フェニル基	中性	PS	PS	PS	PS

【 図 1 3 】

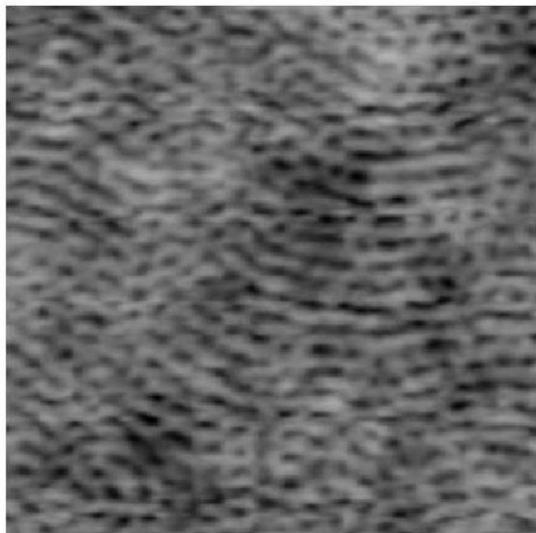
(a)
AFM像
150°C



(b)
AFM像
170°C



(c)
AFM像
190°C



スケール
500nm
×
500nm

フロントページの続き

- (72)発明者 竹中 幹人
京都市西京区京都大学桂
研究科内 国立大学法人京都大学大学院工学
- (72)発明者 陳 楓
京都市西京区京都大学桂
研究科内 国立大学法人京都大学大学院工学
- (72)発明者 吉田 博史
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 長野 秀樹
大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 8 8 号 日立マクセル株式会社内