

1. 氏名	福島 誉史
2. 所属機関	東北大学大学院 医工学研究科
3. 研究題目	高密度ナノ配線形成に資する金属含有ブロック高分子のグラフォ・ケミカルエピタキシ

#### 4. 研究の目的:

本研究の対象は、ナノ配線の新しい形成技術である。集積回路に使われる数十 nm 以上の線幅を持つナノ配線は、極めて高価な極端紫外線 (EUV: Extreme Ultraviolet) を使った超微細加工や、減算的リソグラフィとエッチングの多段繰り返しによって形成されるため非常に煩雑である。本研究では、次世代の低環境負荷リソグラフィ技術として期待されている誘導自己組織化 (DSA: Directed Self-Assembly) の概念を拡張して金属/絶縁体 (誘電体) のナノ周期配列構造を創る。この拡張 DSA により工程の大幅な削減と材料の効率的な利用を実現できるだけでなく、さらに微細なナノ配線の形成が期待できる。配線幅 50nm 以下 (ピッチ 100nm 以下) の微細な縦横方向の配線の自己組織的な作製を目標とし、材料科学の深化と材料加工の発展に努める。本年度では、AB ブロック高分子と金属ナノ粒子のナノコンポジットを調製し、目的の場所にだけ塗布して単純に加熱する手法である。化学修飾した立体的なグラフォ・ケミカルガイドにより誘導されて AB ブロック高分子のナノ相分離が起こり、その過程で各ブロック成分が自己組織的に周期配列構造を形成すると同時に、このナノコンポジットに含まれる金属化合物も配列して成長し、その連続構造をナノ配線として機能させるのが目的である。今年度はさらに、液相拡散法を用い、金属を含まない AB ブロック高分子で形成した周期的なナノ構造に導体の前駆体を選択的に浸透させ、片方の高分子成分との還元反応により導体を作りこむ新たな仮説を実証して、ナノ配線として機能することを示す。

#### 5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

提案当初から進めている横方向高密度ナノ配線の形成に加え、多層配線を意識した縦方向の三次元配線の形成も視野に入れ、実験的、あるいはシミュレーションを併用して、AB ブロック高分子と金属から成るナノコンポジットの誘導自己組織化によるナノ配線の形成技術について検討した。また、これらに加え、AB ブロック高分子単体から形成される誘導自己組織化構造に対して後処理の液相法により一方の高分子 (例えば A 成分) のみに選択的に金属を拡散させて導体を形成する染色技術の応用手法を提案し、実験的に AB ブロック高分子と金属から成るナノコンポジットの誘導自己組織化によるナノ配線の形成技術について検討した。両者の作製方法を図 1 に示す。

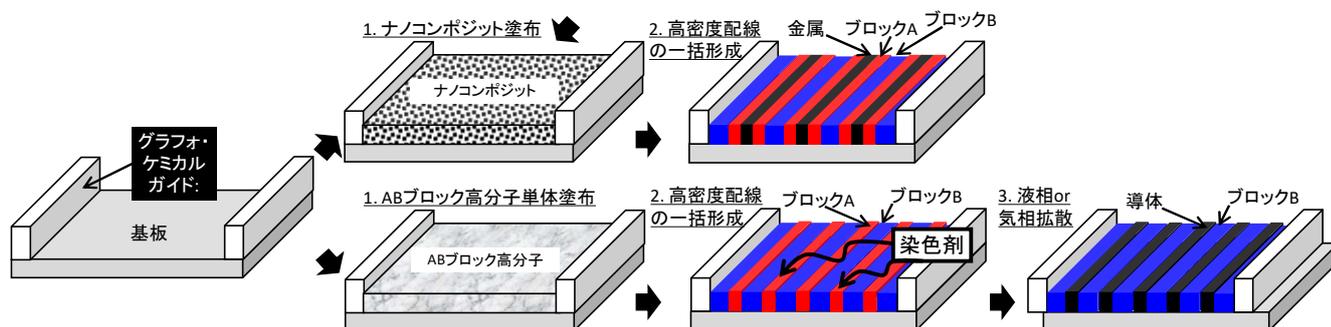


図 1 金属とブロック高分子からなるナノコンポジットの誘導自己組織化によるナノ配線形成 (上) および金属を含まないブロック高分子の誘導自己組織化と染色技術によるナノ配線形成 (下)

#### 6. 研究の成果と結論、今後の課題:

金属材料として塩化鉄を主とした金属塩とポリスチレン-block-ポリメチルメタクリレート (PS-b-PMMA) のナノコンポジットを用い、SiO<sub>2</sub> からなる立体的、且つ親水化したグラフォ・ケミカルガイドにより、ピッチ 100nm、線幅 20-30nm ほどの Fe ナノ配線の形成を確認できた。抵抗は高いものの電氣的な導通が可能

であることを示したが、他の金属塩では加熱によるナノ相分離の過程で凝集が起こり、ナノ配線の形成は困難であった。一方、PMMAで表面を修飾したAuナノ粒子（直径2-5nm）を合成し、これをPS-b-PMMA（57K-b-25K）に混合したナノコンポジットから線幅30nm、長さ500nmのAuナノ配線を形成することに成功した。図2左が金属塩を用いたナノコンポジット、図2右が高分子被覆ナノ粒子を用いたナノコンポジットからナノ配線を形成する様子を示した模式図である。ここでは特に後者の手法を用い、PMMA被覆Au粒子を用いたPS-b-PMMAナノコンポジットから形成したAuナノ配線の電気的特性をナノプローブ法（日立ハイテクノロジー製N-6000SS）により評価した。

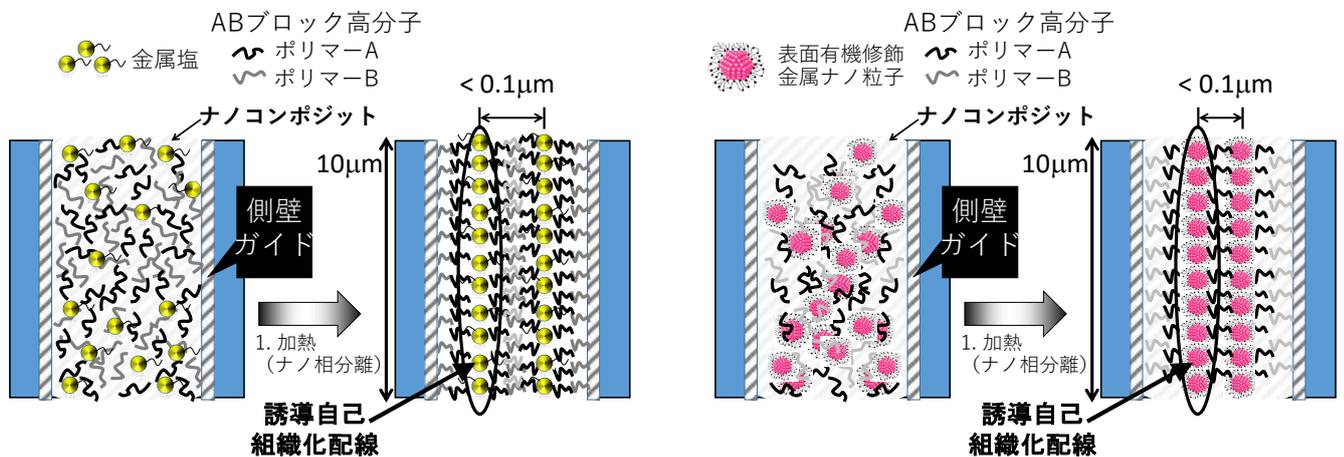


図2 金属塩（左）、あるいは高分子被覆ナノ粒子（右）を含むナノコンポジットからのナノ配線形成

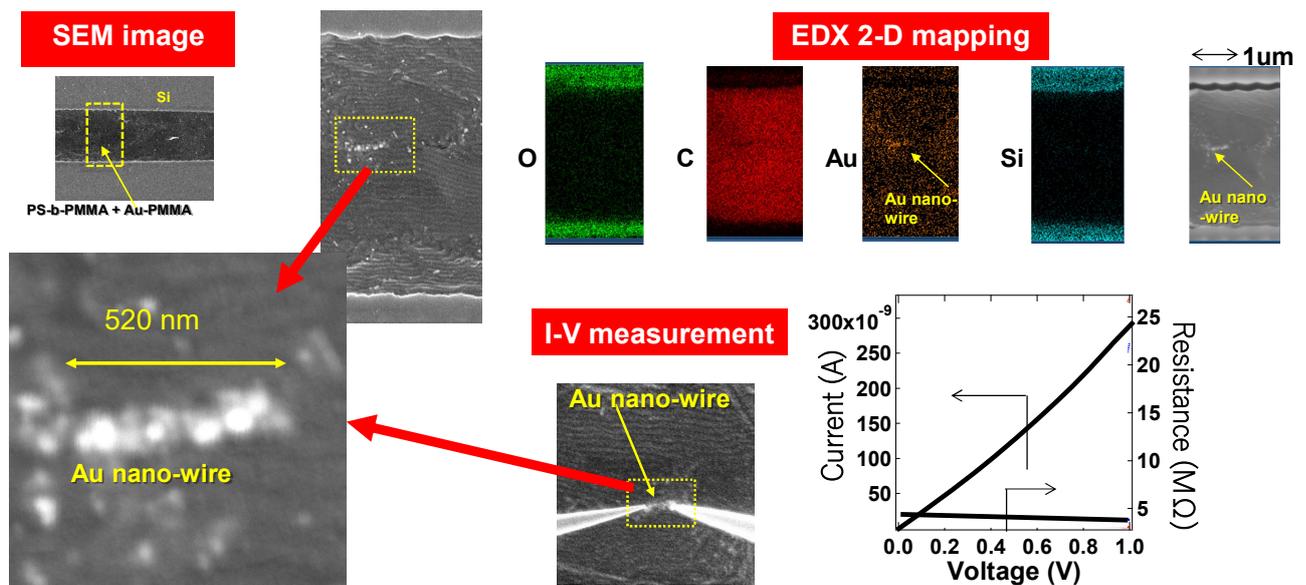


図3 PMMA被覆Auナノ粒子とPS-b-PMMAのナノコンポジットから得られたナノ配線の観察と電気的特性

調製したPMMA被覆Auナノ粒子とPS-b-PMMAからなるナノコンポジットの拡張誘導自己組織化により形成されたAuナノ配線の電気的な特性をナノプローブにより測定した結果を図3に示す。右下の電流-電圧特性から分かるように、電圧と抵抗は線形性を示し、良好な電気的特性を示すことが分かった。線幅30nm、長さ500nmの配線の2か所で測定し、いずれも抵抗は数MΩ程度と高いが、これはナノプローブのコンタクト抵抗が高いことが理由であり本質的な問題ではない。ナノコンポジットの誘導自己組織化からナノ配線を得られたのは初であり、顕著な成果であると言える。Auナノ粒子の周囲を覆うPMMAによりAu粒子間のオーミックな電氣的接続を得るのは難しいことを懸念していたが、280°Cに加熱したナノ相分離の過程で表面修飾剤であるPMMAは脱離した可能性が高い。しかし、この手法は材料選択性の幅が狭い。また、金属

ナノ粒子の表面を覆った高分子成分の導入により、系内のブロック成分体積比を乱すことになり、Flory-Huggins パラメータを用いた相図にしたがって起こるナノ構造の制御性が難しい。今後、表面被覆材の修飾率、および分子量を精密にコントロールして高密度な横方向ナノ配線の形成を目指す。

自己無撞着場理論 (JSOL. OCTA SUSHI ver10.0) を用い、AB ブロック高分子 (A 成分と B 成分) と金属 (C 成分) の三成分系のナノ相分離構造の挙動をシミュレーションにより追跡した。シミュレーションの対象は三次元多層配線のビアの部分とした。金属を含まない二成分系では、A 成分である PS、および B 成分である PMMA の比を 7 : 3 (シリンダー構造が得られる 2 : 1 に近い組成) とした時、ビアの表面から明瞭なシリンダー構造の形成を確認できる。

ここでは、A 成分と B 成分の Flory-Huggins パラメータ ( $\chi_{AB}$ ) を 2.0 と設定している。次いで、C 成分 (金属) を導入した系のシミュレーション結果を図 4 に示す。まずは下地に金属電極を使わない 2D シミュレーション (図 4 左) の上段では、 $\chi_{AB}$ 、 $\chi_{AC}$ 、 $\chi_{BC}$  をそれぞれ 2.0、2.0、0.0 とし、金属含量を 10vol% と設定すると、PMMA 成分はビアの端ではシリンダー構造を取るが、中央では一部ラメラ構造として偏析していることが分かった。2D シミュレーション (図 4 左) の下段では、金属含有量を同じく 10vol% とし、 $\chi_{AB}$ 、 $\chi_{AC}$ 、 $\chi_{BC}$  をそれぞれ 2.0、5.0、3.0 と設定すると、PMMA 成分が金属成分を覆う構造を取ることが分かった。C 成分 (金属) が AB 両成分にミクロ相分離しやすく、A 成分 (ここでは PS) よりも B 成分 (ここでは PMMA) に相溶しやすい条件に設定した結果、不良の無い完全なシリンダー構造を得ることができた。また、それぞれの成分間 (側壁も含む) の  $\chi$  パラメータと金属の濃度 (vol%) を最適化することによって、ビア内に充填したナノ相分離構造を制御できることが示唆された。続いて、ケミカルガイド (電極) をビアの底部に設けた 3D シミュレーション (図 4 右) の 3 成分のナノ相分離の結果を説明する。これまでの系ではケミカルガイドは無く、側壁のガイドのみであった。ここでは金属を充填すると仮定してシミュレーションを行い、 $\chi_{AB}$ 、 $\chi_{AC}$ 、 $\chi_{BC}$  は、それぞれ 2.0、2.0、1.0 とした。図 4 右の表中に示した Boundary name の Fiber の行に記した Obstacle ID 0, 1, 2 は、それぞれビアの側壁  $\text{SiO}_2$  と底面 ( $\text{SiO}_2$ )、上面 (Air)、底面 (電極) を意味している。それらと m (PMMA)、s (PS)、sn (金属) との  $\chi$  パラメータを図 4 右に示すように設定した。その結果、ビアの底部に設けたケミカルガイド (金属) から連続的に接続された金属の柱がシリンダー状に伸びる様子が観察できた。

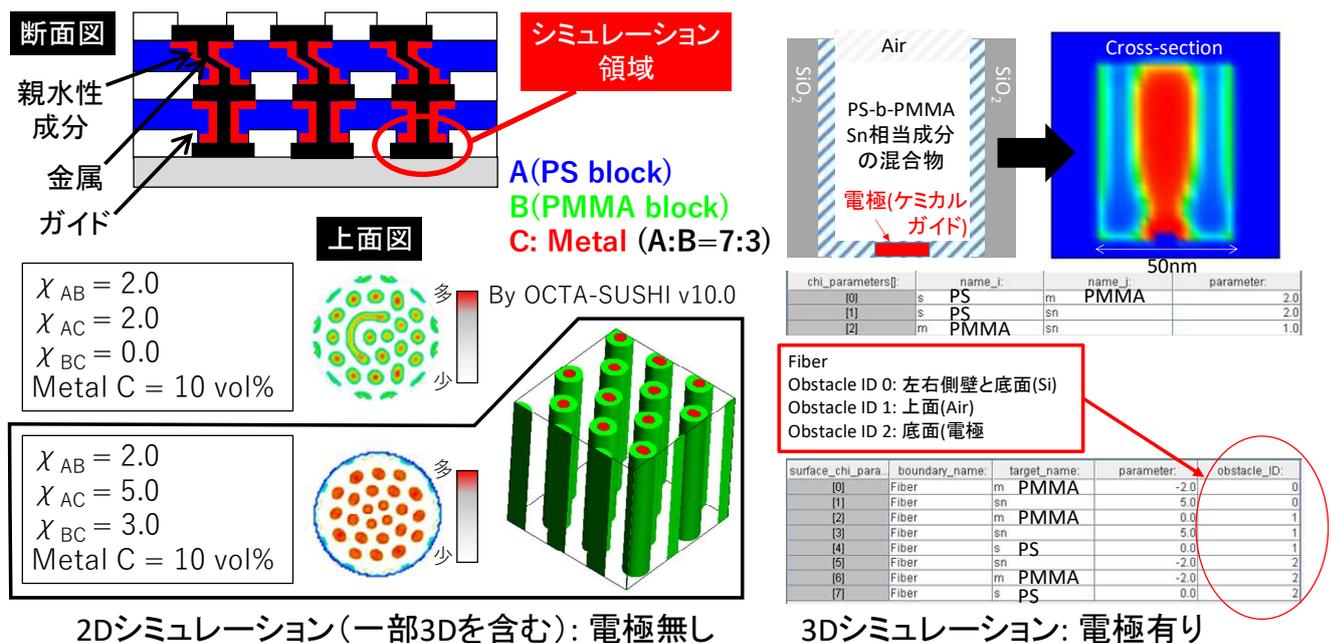


図 4 自己無撞着場理論を用いた金属含有 AB ブロック高分子の三次元多層配線形成のシミュレーション

最後に、高分子の染色を応用した液相拡散法による横方向高密度ナノ配線形成の結果を図5に示す。SNDM(走査型非線形誘電率顕微鏡)を用いて評価した、この図は、金属を含まないPS-b-PMMA 1:1のナノ相分離により形成されたラメラ構造であり、誘導自己組織化後、RuO<sub>4</sub>水溶液に1時間ほど浸漬してから観察したSME写真である。指紋の認証にも使われるRuO<sub>4</sub>はPSに選択的に拡散し、ポリスチレン中の水素と反応して還元され、RuO<sub>2</sub>になることが知られている。SNDM像からは誘電率の高いRuO<sub>2</sub>、あるいはRuの領域(濃い茶色の領域)と誘電率の低い高分子(PMMA)の領域(濃い茶色の領域)が観察できる。

SEM-EDXの分析結果(図6)から、PS成分中にRuが多く含まれていることを確認した。通常、酸素アッシングでPMMAを後退させないと鮮明な像は観察できないが、Ruの染色だけでナノ構造をなんとか観察できた。このサンプルは、PS-b-PMMA 1:2から成るブロック高分子をSiのブラインドビア(直径3μm、深さ10μm)中でPSをシリンダー構造とするナノ相分離構造を得た後にTSVの長さ方向と平行の面でスライスしたされたものであり、その状態から液相法でRuO<sub>4</sub>水溶液に浸漬し、室温で放置してからSEMで観察した結果である。興味深いのは、EDXの原理ではサンプル表面からおよそ数μm程深い位置までの元素分析データが得られるが、PS-b-PMMAの構成成分であるPSのナノ規則構造が観察される領域のみにRuのシグナルが現れた点である。この結果から、染色を模倣したこの手法により線幅25nm間隔で導体であるRuがPS構造に導入されたことまでは明確に確認できた。ここまで微細な構造体の電気的特性は取得できていないが、誘導自己組織化により、極微細配線として機能する可能性のあるナノ構造体の形成までは達成できた。

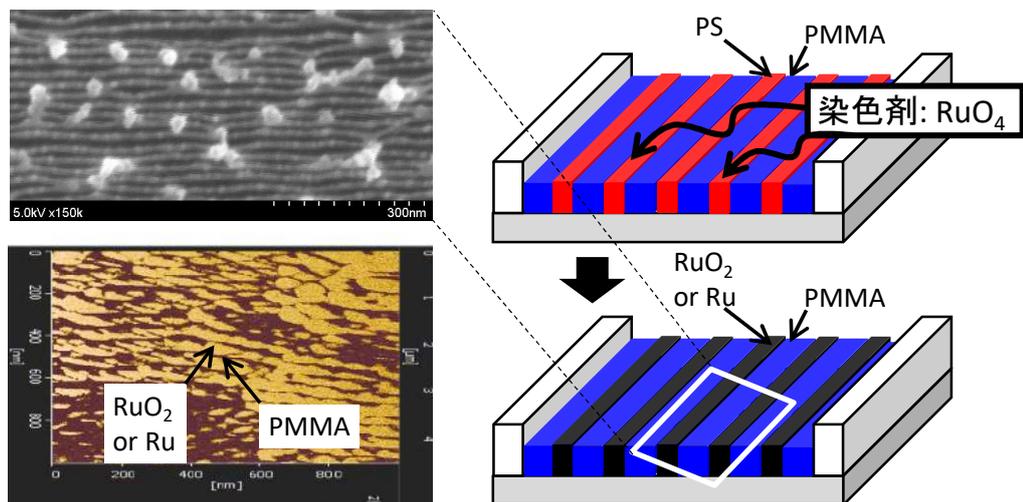


図5 液相拡散法による横方向高密度ナノ配線形成：SNDM(走査型非線形誘電率顕微鏡)による観察

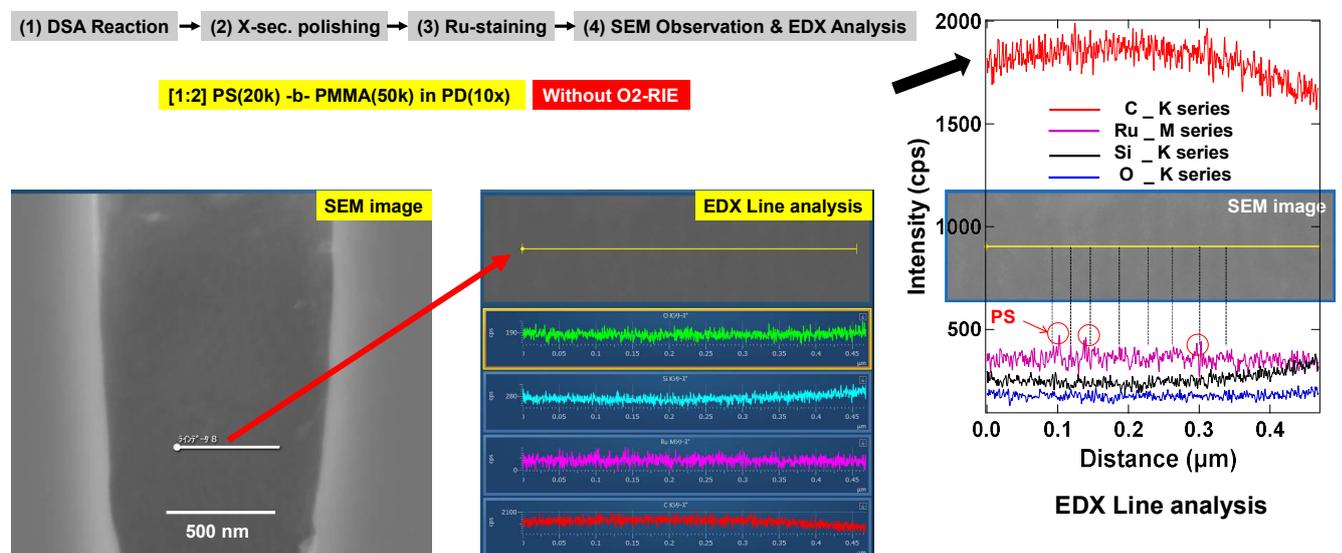


図6 PS-b-PMMA 1:2のナノ相分離構造に拡散させたRuO<sub>4</sub>から得られたナノ構造のSEM写真とEDX分析

## 7. 成果の価値

### 7.1\_学術的価値:

高分子と金属の誘導自己組織化 (DSA) に関する研究は例が少なく、ブロック高分子の複雑な相分離現象の中で振る舞う金属の挙動は材料科学的に魅力的な研究領域である。金属と誘電体（絶縁体）のナノオーダーの繰返し周期ナノ構造を制御することは、配線だけでなく、新しい電子、磁性、光学デバイス等にも応用が考えられ、新規メタマテリアルとしても利用できる可能性もある。また、指向性を持って自己組織的に配線が形成される現象はニューロンの軸索から伸びるシナプス結合を類推させ、将来、金属の電気伝導から人間の脳のように有機物授受やイオン伝導による信号伝送に置き換える研究の発展にもつなげたい。今回新たに染色技術を取り込み、このように材料科学のさらなる深化と材料加工の発展、さらには半導体デバイスの技術革新に大きく貢献できる。

### 7.2\_社会的価値:

本研究は、集積回路作製における次世代の配線形成技術として大きな波及効果が期待できる。配線は、全てのデバイスを有機的に結んで電子システムを機能化するための重要な基幹構成要素であり、人間の脳で言えば、ニューロンの樹状突起が連結されたシナプス結合に相当する。本格的な人工知能が実装され、スマートフォンの次にくるデバイスや、近い将来の電気自動車、ロボットを含む全てのモノにインターネットが搭載された Internet Of Everything (IoE) 社会では、配線は高度なシステムの性能の鍵を握っている。したがって、加算的、且つ、自己組織的に横方向の高密度ナノ配線と縦方向の三次元多層配線を形成できるこの技術は、配線の微細化や煩雑な製造工程を簡素化できるだけでなく、我々の身の回りの機器の発展を大きく支援する重要な技術と成り得る。

### 7.3\_研究成果:

#### ・「研究論文(原著)」

1. Takafumi Fukushima, "A new DSA technological dawn: Directed Self-Assembly based Interconnect Technology for Next-Generation 2D/3D LSI", *Impact*, Vol. 2020, Number 1, February 2020, pp. 6-8(3), Publisher: Science Impact Ltd, DOI: <https://doi.org/10.21820/23987073.2020.1.6>

#### ・「国際会議発表」

1. M. Mariappan, A. Takeuchi, M. Koyanagi, and T. Fukushima, "X-ray Computed Tomography Studies on DSA Formed Vertical Nanocylinders Containing Metals for 3D-LSI Applications - Characterization Technique Dependent Reliability Issues", Extended Abstract on the 2018 International Conference on Solid-State Devices and Materials (SSDM), (2018), 463-464
2. T. Fukushima, M. Murugesan, and M. Koyanagi, "DSA Technology with Metal Nanocomposites for Advanced Interconnection", Proceedings of 4th DSA Symposium, Paper No.7, 札幌パークホテル (2018年11月13日発表, Poster presentation)
3. M. Murugesan, T. Fukushima, H. Hashimoto, J.C. Bea, and M. Koyanagi, "Fabrication and Morphology Analyses of Nano-scale Interconnects for 3D-Integration", Proceedings of 3DIC 2019, Paper ID 4011, 仙台市宮城野区文化センター (2019年10月9日発表, Oral presentation)
4. T. Fukushima, "Directed Self-Assembly Technology with Block Co-Polymer/Metal Nanocomposites for Ultrafine-Feature Metallization", MRS Spring 2020: Symposium C07 Micro-Assembly, (コロナの影響により2020年11月30日にMRS Fall Meetingの中でオンラインで発表)