

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：82502

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2019

課題番号：16K14439

研究課題名（和文）精度1nm以下を実現する量産細線技術の開発

研究課題名（英文）Development of fine wire for mass production to achieve the precision of less than 1 nm

研究代表者

山本 洋揮（Yamamoto, Hiroki）

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・主幹研究員（定常）

研究者番号：00516958

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：半導体業界では10年後には、極めて少ない照射量でかつ1 nm以下の精度で10 nm以下のパターンを加工する技術が求められている。本研究では、ガンマ線または化学還元を使って有機溶液中または水溶液でより均一かつ微細な金属ナノ粒子の作製に試み、10 nm以下の均一な金属ナノ粒子を作製することに成功した。また、合成した金ナノ粒子をビルディングブロックとしてジチオール自己組織化単分子膜（SAM）の微細パターン上に配列制御することに成功した。固体高分子薄膜中での金属ナノクラスターのアグリゲーション過程を調べた結果、精度1 nmの量産細線技術を実現するための糸口を見つけることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は固体表面や界面および、固体ポリマー薄膜中での金属アグリゲーションの現象を解明する点で、学術的に高い意義がある。本研究の精度1 nm以下の量産細線技術の開発で得られた研究成果は、最先端の半導体リソグラフィでも現在のところ開発の糸口さえ掴めていない11 nm以下の加工を1nm以下の精度で行うことができる新しい微細加工技術および微細加工材料の開発につながり、将来のナノテクノロジーあるいはナノサイエンスの産業応用の実現に繋がるナノ配線のような新規微細加工技術として期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to realize mass production of semiconductor device, fine wire with less than 10 nm is required to achieve with the precision of less than 1 nm and less exposure dose. In this study, uniform and ultra fine metal particles were synthesized in organic solvent and solution using gamma ray or chemical reduction. Their size were uniform and less than 10 nm and they were used as building blocks. Also, the controlled array of metal nanoparticles such as gold or silver on the resulting water-soluble dithiol self-assembled monolayer (SAM) nanopatterns such as line and space and dots was successfully obtained. Moreover, the aggregation process of metal nanoparticles in solid polymer thin films was investigated using atomic force microscope and scanning electron microscope. From these studies, the knowledge for realization of fine wire with less than 10 nm for mass production was obtained.

研究分野：放射線化学

キーワード：材料・加工 半導体微細化 ナノ加工 ナノ材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、40 nm 以下の大量生産を可能にしているリソグラフィ技術は、将来のナノテク産業における加工ツールとして有望視されている。半導体業界をはじめ、ナノテク産業では今から 10 年後には 11 nm 以下のパターンを 1 nm 以下の精度（パターン表面のナノオーダーのラフネス制御）で加工することが要求されることが見込まれており、その要求の厳しさからトップダウンの代表であるリソグラフィの限界が唱え始められ、革新的な微細加工技術が求められている。近年、国内外の大学、研究所、関連企業で精力的にトップダウンとボトムアップの融合技術である誘導自己組織化（Directed Self-assembly）といった革新的な材料・プロセスの研究・開発が活発に行われている。加えて、金属ナノ粒子をビルディングブロックとして位置制御し、パターン形成するといった研究が押し進められている。しかし、現状では不十分であり、1 nm 以下の精度、かつ 10 nm 以下のパターンを作製できる微細加工材料・技術の開発が期待されていた。

2. 研究の目的

本研究は、トップダウン型のリソグラフィ技術では困難とされる 1 nm 精度を実現する微細加工材料・技術の開発を目指す。トップダウン技術では困難とされる精度 1 nm を実現するために、ナノ空間に自己組織化単分子膜の作製を試み、自己組織化パターンをうまく利用することで、ナノ空間界面制御を高度に行えるようにメカニズムの解明、およびナノ空間にビルディングブロックである化学修飾した金属ナノ粒子を高度に位置制御することを目的としている。ナノ空間に制御したビルディングブロックの金属ナノ粒子を高温アニリングすることによってアグリゲーションさせて精度 1 nm 以下の微細加工技術の創製を目指す。

3. 研究の方法

量子ビーム（コバルト 60 ガンマ線および電子ビーム）を使ってポリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶液中および水溶液でより均一かつ微細な金属ナノ粒子の合成を行った。また、塩化金酸（ HAuCl_4 ）水溶液または硝酸銀水溶液からクエン酸三ナトリウムを用いて金ナノ粒子および銀ナノ粒子を合成した。合成した金属ナノ粒子の粒子サイズおよび粒子サイズの分布を透過型電子顕微鏡（TEM）で調べた。レジスト溶液をシリコン基板上にスピコートすることで、薄膜を形成し、電子ビーム描画装置で照射し、微細パターンを形成した。そのパターンを使って、リフトオフ法によって金の微細パターンを作製した。その後、2 種類の分子鎖の異なるジチオール自己組織化単分子膜（SAM）溶液中に浸漬させた後、コバルト 60 ガンマ線によって水中で合成した金ナノ粒子または銀ナノ粒子を化学結合させて金属ナノ粒子の配列制御を試み、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。また、金属酸化物ナノ粒子のコアとして酸化ジルコニウムを使用し、リガンドとして異なる 2 種類のリガンド（安息香酸（BA）、イソ絡酸（IBA））を使って均一なサイズのジルコニウムナノ粒子をスピコートで酸化ジルコニウム薄膜を形成することを試みた。合成した酸化ジルコニウムナノ粒子の大きさを過型電子顕微鏡（TEM）で観察した。これらの金属酸化物ナノ粒子を電子線描画装置によって化学変化を誘起させ、微細パターン形成を試みた。加えて、ポリスチレン薄膜中に金イオン前駆対および銀イオン前駆対を混ぜた高分子膜に電子線を照射することによっても銀ナノ粒子および金ナノ粒子の作製を行った。さらに、高温（100-600°C）に加熱して金属ナノクラスターのアグリゲーション過程の温度依存性を走査型電子顕微鏡（SEM）で調べた。加えて、電子線による自己組織化単分子膜（SAM）の変化を利用してポリスチレン-ポリメチルメタクリレートのブロック共重合体（PS-b-PMMA）の配向制御を検討した。

4. 研究成果

1 nm 以下の精度で制御するためには、より均一かつ微細なナノ粒子またはナノクラスターを作製する必要がある。コバルト 60 ガンマ線を使って PGMEA 溶液中および水溶液でより均一かつ微細な銀ナノ粒子および金ナノ粒子の作製を試み、10 nm 以下の均一な金属ナノ粒子を作製することができることが明らかになった（図 1 参照）。また、化学還元法により同様に 20 nm 以下の均一な金ナノ粒子および金ナノ粒子を合成し、均一な微細な金ナノ粒子を作製することに成功した（図 2 参照）。様々な粒子サイズの金属ナノ粒子を合成し、プロセス依存性についても明らかにすることができた。このように得られた結果から、精度 1 nm の量産細線技術を実現するためのビルディングブロックであるより均一かつ微細な金属ナノ粒子の作製できる糸口が見つかることができた。

化学還元法で合成した金ナノ粒子を使って、ジチオール SAM 膜の微細パターン上に金ナノ粒子の配列制御を行った。鎖長の長さの異なるジチオールの SAM 膜をパターン化し、ジチオール

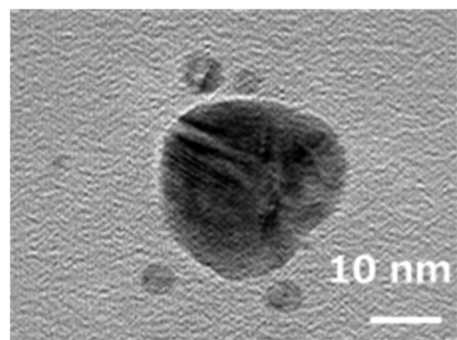


図 1. PGMEA 中で合成した銀ナノ粒子の TEM 像

をバインディングとして使用することで金ナノ粒子の配列を制御できることを明らかにするとともに、鎖長の違いによって金属ナノ粒子の付着しやすさが異なることが明らかになった。また、鎖長の異なるジチオールで修飾した金ナノ粒子を合成しても金の微細パターン上に直接固定することができることを明らかにした(図3)。この場合も、使用したジチオールの鎖長の違いによって金ナノ粒子の金パターンへの付着が異なることが明らかになった。さらに、電子線描画装置で微細パターンを形成したものと同様に、PS-co-PMMAの自己組織化によって形成された微細パターンでもジチオール SAM を使って微細パターン上に固定することができることを明らかにした(図4)。加えて、微細な SAM パターンを形成したシリコン基盤を金属前駆体の水溶液中に入れてガンマ線照射したところ、微細パターン上に金属ナノ粒子が付着することが観察された。これらの結果から、金属ナノ粒子の配列制御法の開発に糸口が見つかることができた。

金属イオン前駆体を含んだ固体高分子膜(ポリスチレン(PS)やポリメタクリレート(PMMA))に電子線を照射した後、加熱することで銀ナノ粒子および金ナノ粒子の作製を試みた結果、電子線照射後にポリマー薄膜を加熱することによって固体高分子膜中でも金属ナノ粒子のアグリゲーション過程が引き起こることを見出した。金属ナノ粒子のアグリゲーション過程の解明を試みた結果、金属イオン前駆体を含んだPSやPMMAに電子線を照射するだけでは、金属ナノ粒子が生成されず、金属微細配線を作製するためには照射後の加熱が必要不可欠であることを明らかにし、固体高分子中での電子線によって誘起される金属ナノ粒子の生成過程を解明することができた。しかしながら、ドリフトが原因でAFM測定による金属アグリゲーションのIn situ測定はうまくいかなかった。そこで、電子線(EB)描画装置で微細パターンを形成させると同時に、高温(100-600°C)に加熱して金属ナノクラスターのアグリゲーション過程の温度依存性を走査型電子顕微鏡(SEM)で調べた。その結果、400°Cまでは金属ナノ粒子がアグリゲーションしてしまい、金属ナノ粒子の粒子サイズが大きくなることが明らかになった。一方、600°Cでは高温になりすぎて金属ナノ粒子が溶けてしまうことが明らかになった。さらに、EB描画装置を使って銀イオン前駆体と金イオン前駆体を含んだPSやPMMA薄膜の限界解像度をSEM観察で調べた。その結果、100nmまでの微細なパターンを形成することが可能であることが明らかになった。

金属酸化物ナノ粒子の合成を行った。図5はジルコニウムナノ粒子((a)リガンドが安息香酸、(b)リガンドがイソ絡酸)のTEM画像である。合成した酸化ジルコニウムナノ粒子の直径はどちらの場合も約5nmの酸化ジルコニウムナノ粒子が観察された。リガンドに安息香酸、イソ酪酸を使用した場合、きれいな成膜が良いことが明らかになった。これらの薄膜に、EB照射してパターンを試みたところ、潜像が確認されたが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで現像すると照射する部分もすべてながれてしまった。これは、Si基板と酸化ジルコニウムナノ粒子の密着性がよくないためであると考えられる。今後は更なるプロセスの改良、およびこれら以外のリガンドを修飾したものを検討したいと考えている。

図6は金蒸着したシリコン基板上にSAMを形成後に電子線で化学パターンを作製した上のラメラ

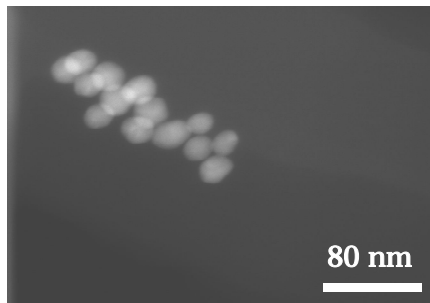


図2.還元法で合成した均一なサイズの金ナノ粒子

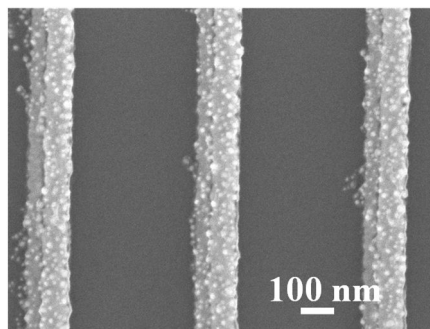


図3.金パターン上でのジチオール分子で修飾した金ナノ粒子の位置制御のSEM画像

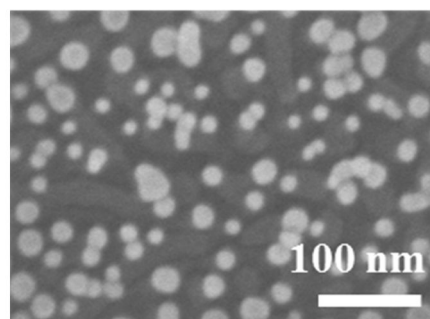


図4. PS-co-PMMA テンプレートによる金ナノ粒子の位置制御したSEM画像

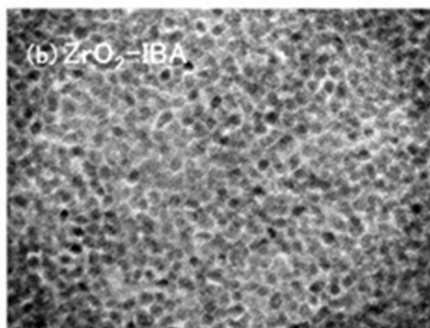
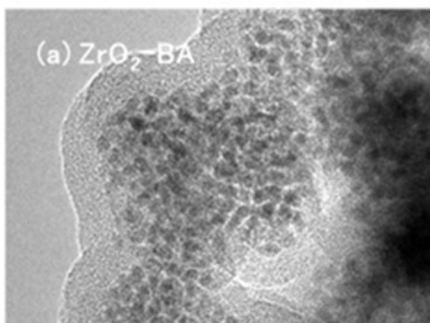


図5.ジルコニウムナノ粒子(リガンド(a)安息香酸、(b)イソ酪酸)のTEM画像

PS-*b*-PMMA ブロック共重合体の PMMA 相をエッチングで除いた後の SEM 画像である。このように、化学パターン部分に PS-*b*-PMMA のラメラ配向を起こさせることに成功した。本研究により、SAM 基板の還元処理が PS-*b*-PMMA のラメラ配向に決定的な役割をすることが明らかになった。また、PS-*b*-PMMA がラメラ配向を行うためには、適切な線量とアニーリング温度が中性層のチューニングに必要であることが明らかになった。このように、得られたこれらの結果から、精度 1 nm の量産細線技術を実現するための新しい微細加工技術の創成に糸口を見つけることができた。

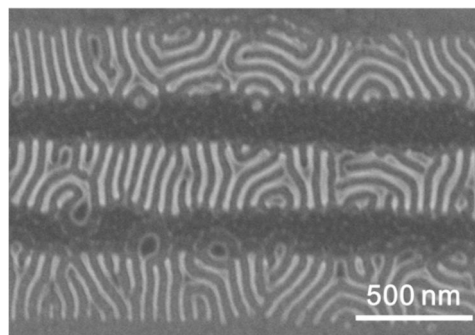


図 6. 金蒸着したシリコン基板の上に SAM を形成後に電子線で化学パターンを作製した上のラメラ PS-*b*-PMMA ブロック共重合体の PMMA 相をエッチングで除いた後の SEM 画像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hiroki Yamamoto, Yannick Vesters Jing Jiang Danilo De Simone Geert Vandenberghe	4. 巻 31
2. 論文標題 Role of Metal Sensitizers for Sensitivity Improvement in EUV Chemically Amplified Resist	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 747-751
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.31.747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yannick Vesters Jing Jiang, Hiroki Yamamoto Danilo De Simone Takahiro Kozawa Stefan De Gendt Geert Vandenberghe	4. 巻 17
2. 論文標題 Sensitizers in extreme ultraviolet chemically amplified resist: mechanism of sensitivity improvement	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Micro/Nanolith. MEMS. MOEMS	6. 最初と最後の頁 043506-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.JMM.17.4.043506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Yamamoto, H. Kudo, and T. Kozawa	4. 巻 30
2. 論文標題 Study on Resist Performance of Noria Derivatives Modified with Various Protection Ratios of Acetal Moieties by means of Extreme Ultraviolet Irradiation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 627-631
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.2494/photopolymer.30.627	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Muneyuki Naito, Jean-Louis. Marignier, Mehran Mostafavi, and Jacqueline Belloni	4. 巻 121
2. 論文標題 Synthesis of Metal Nanoparticles and Patterning in Polymeric Films Induced by Electron Nanobeam	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 5335-5340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.6b12543	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Hiroyuki Yamamoto, Yannick Vesters Jing Jiang Danilo De Simone Geert Vandenberghe
2. 発表標題 Role of Metal Sensitizers for Sensitivity Improvement in EUV Chemically Amplified Resist
3. 学会等名 The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 洋揮、古澤孝弘、田川精一、マリグリナージャンルイ、モスタファビメラン、ジャックリンペローニ
2. 発表標題 電子線誘起による高分子薄膜における金属ナノ粒子の合成とパターンニングに関する研究
3. 学会等名 次世代リソグラフィワークショップ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本洋揮
2. 発表標題 放射線化学によるポリマーフィルムへの金属ナノパターン形成
3. 学会等名 第61回放射線化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本 洋揮、古澤孝弘、田川精一、マリグリナージャンルイ、モスタファビメラン、ジャックリンペローニ
2. 発表標題 電子線誘起による高分子薄膜における金属ナノ粒子の合成とパターンニングに関する研究
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Yamamoto, Hiroto Kudo, and Takahiro Kozawa
2. 発表標題 Study on Resist Performance of Noria Derivatives Modified with Various Protection Ratios of Acetal Moieties by means of Extreme Ultraviolet Irradiation
3. 学会等名 The 34th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山本洋揮、大沼明、大谷文章、古澤孝弘
2. 発表標題 トップダウン・ボトムアップ技術の融合による金属ナノ粒子の位置制御
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 H.Yamamoto, A. Lehoux, B. Ohtani, T. Kozawa
2. 発表標題 Nanofabrication method for two dimensional controlled array of core-shell nanoparticles in large scale fabrication by using self-assembled Au@SiO ₂ nanoparticle in solvent interface
3. 学会等名 The 43rd International Conference on Micro and Nanoengineering (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Jean-Louis Marignier, Mehran Mostafavi, and Jacqueline Belloni
2. 発表標題 Synthesis of Metal Nanoparticles and Patterning in Polymeric Films Induced by Electron Nanobeam
3. 学会等名 The 30th Miller Conference on Radiation Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Seiichi Tagawa, Jean-Louis Marignier, Mehran Mostafavi, and Jacqueline Belloni
2. 発表標題 Synthesis of Metal Nanoparticle and Patterning in Polymeric Films Induced by Electron Beam
3. 学会等名 SPIE Advanced Lithography 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroki Yamamoto, Hiroto Kudo, and Takahiro kozawa
2. 発表標題 Study on Resist Performance of Noria Derivatives Modified with Various Protection Ratios of Acetal Moieties for EUV lithography
3. 学会等名 2016 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Hiroki Yamamoto, Toshio Seki, Jiro Matsuo, Kunihiro Koike, Takahiro Kozawa
2. 発表標題 Fabrication of High Aspect Ratio Nanostructure by Using ClF ₃ -Ar Neutral Cluster Etching
3. 学会等名 38th International Symposium on Dry Process (国際学会)
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----