

令和 4 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K20992

研究課題名(和文) 染色で誘導自己組織化ナノ配線を創る

研究課題名(英文) Nano-Interconnect Formation by Directed Self-Assembly with Staining

研究代表者

福島 誉史 (Fukushima, Takafumi)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10374969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：誘導自己組織化(DSA)によりナノ規則構造を構成する一方の高分子ブロック成分に、特定の金属酸化物や有機金属を選択的に物理吸着、化学吸着させる「染色」を応用した配線形成原理を実証した。ポリスチレンとポリメチルメタクリレート(分子量比2:1)から構成されるブロック高分子を3 μm 、深さ10 μm のSi深穴に充填させ染色した。染色剤として酸化ルテニウム(0.5%水溶液)による液相拡散では制御性が低い結果となったが、四酸化ルテニウム(RuO₄)による気相拡散では、シリンダ型のナノ周期構造が観察された(ピッチ約30nm)。また、ナノプローバを用いた電気的特性評価より、オーミックな特性を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トップダウン型の微細加工が限界に近付く中で、ボトムアップ型の微細構造形成に注目が集まっている。その中で、エントロピーに逆行した散逸系であり、細胞のように外力を加えずとも無秩序から秩序構造を形成する「自己組織化」を応用した研究である。特に、従来の微細加工と表面処理で支援して望み通りのナノ構造を自己組織的に形成する「誘導自己組織化(DSA)」は、半導体の微細構造を形成する目的で研究されてきたが、従来のフォトリソグラフィーの代用としての利用しか研究されてこなかった。ここでは、最終的に半導体デバイスの中に残る配線、特にトップダウン型では加工できないナノ配線として機能する新たな方法論として価値が高い。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated nano-wiring formation by applying "staining," in which specific metal oxides or organometallics are selectively physisorbed or chemisorbed onto one polymer block component that constitutes a nano-regular structure by directed self-assembly (DSA). Block polymers composed of polystyrene and polymethyl methacrylate (molecular weight ratio 2:1) were filled into Si deep holes with a diameter of 3 μm and depth of 10 μm and dyed. Liquid-phase diffusion with ruthenium oxide VIII (0.5% aqueous solution) as a staining agent resulted in low controllability, while a cylinder-shaped nano-periodic structure was observed (pitch: ~30 nm) in gas-phase diffusion with ruthenium tetroxide (RuO₄). In addition, ohmic properties were obtained from electrical characterization using a nanoprobe in SEM.

研究分野：半導体実装工学

キーワード：三次元集積

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ムーアの法則に伴い微細加工技術が限界に近づく中でトランジスタの微細化・三次元化がまだまだ要求されている。一方、トランジスタの微細化・三次元化に加えて、LSI チップ自体を三次元積層化する手法が注目され、ムーアの法則の次なるけん引役になると期待されている。この三次元集積技術の鍵を握るのが、LSI チップの母材である単結晶シリコンを貫通するスルーホールビアであるシリコン貫通配線 TSV (Through-Silicon Via) である。この TSV 形成技術の微細化も年々進歩してきているが、半導体ロードマップによると、現状、メモリ用途では直径 6-7 μm 、長さ 50 μm (アスペクト比: 7-8)、中継基板であるインターポーザで直径 10 μm 、長さ 100 μm (アスペクト比: 10) 程度である。直径数 μm レベルまでは今後 5-10 年で実用化されると考えられるが、ナノレベルの TSV 形成は技術的に難易度が高い。

2. 研究の目的

本研究では、トランジスタ間を結ぶ横方向配線に加えて AI 社会で期待される三次元積層型集積回路(3D-LSI)の縦方向配線であるこの TSV の直径を TSV のロードマップでは表しきれない 100nm 以下、長さ 10 μm 以上 (アスペクト比 100 以上) を目指す新しい超微細加工技術の創出を目的とする。将来的には単なる配線だけではなく、自己組織的に金属の周期的ナノ構造を創るこの技術は光学デバイスなどにも応用していきたい。

3. 研究の方法

染色剤である四酸化ルテニウムなどの導電体の前駆体に暴露させ、気相や液相拡散により特定の高分子成分に対して選択的に浸透する現象を利用する。次世代リソグラフィとして注目されているブロック高分子の誘導自己組織化(DSA)の概念を革新し、DSA で形成した極微細構造を「染色」によりナノ配線に変える新概念を提案する。ここで用いる「染色」とは、電子線透過性の高い高分子成分に電子線散乱性の高い金属を固定することを意味している。本研究では、DSA で誘導されたナノ規則構造を構成する一方の高分子ブロック成分に、特定の金属酸化物や有機金属を選択的に物理吸着、化学吸着させる「染色」を応用した配線形成原理の仮説を具現化する。

具体的には、SF₆ と C₄F₈ の二種類の高純度反応性ガスを交互に供給してシリコンの高異方性エッチングを実現できるボッシュエッチと呼ばれるトップダウン型の微細加工によって支援し、得られた Si 深穴の中にナノ TSV のアレイを形成した。まず、直径 3 μm 、深さ 10 μm の Si 深穴を形成し、その側壁に CVD で SiO₂ 系の膜を堆積させた。この中に、ポリスチレン PS とポリメチルメタクリレート PMMA からなるブロック共重合高分子を充填し、ガラス転移温度以上の高温で熱処理を行って誘導自己組織化によりナノシリンドラー構造を形成した。その後、染色剤として四酸化ルテニウム系の材料を供給し、片側の高分子、この場合、二重結合をもつポリスチレンのベンゼン環と反応して Ru を取り込んだ。

評価に関しては、FE-SEM などの電子顕微鏡でナノ構造を観測し、SEM 中のナノプローバで染色されたナノシリンドラーの I-V 特性を測って導体としての機能を検証した。

4. 研究成果

1 年目には、染色剤として四酸化ルテニウムの水溶液に暴露させ、液相拡散により PS 成分に対して選択的に浸透する現象を利用した。PS と PMMA (分子量比 1 : 1) から構成されるブロック高分子を直径 3 μm 、深さ 10 μm の Si 深穴に充填させ、誘導自己組織化を誘発させた後、酸化ルテニウム (0.5% 水溶液) に浸漬させ、SEM により断面を観察した。その結果、酸素アッシングなどのプラズマエッチ処理を用いずとも鮮明にラメラ型のナノ周期構造が観察された。ラメラピッチは 20-40nm であった。また、ナノプローバシステムを用いて PS 部分の電流-電圧特性を測定したところ、周囲に比べて低い抵抗を得ることができた。PS 部分が四酸化ルテニウムに染色されこのような電気的特性の違いが得られたと考察している。

2 年目には、PS と PMMA (分子量比 2 : 1) から構成されるブロック高分子を直径 3 μm 、深さ 10 μm の Si 深穴に充填させ、誘導自己組織化を誘発させた後、四酸化ルテニウム(RuO₄)を気相で供給すべく、真空蒸着ユニットを立ち上げ、TSV の超微細化に挑戦した。四酸化ルテニウムの蒸気に暴露させ、得られた微細構造を SEM により断面を観察した。その結果、前年度同様、酸素アッシングなどのプラズマエッチ処理を用いずとも鮮明にシリンドラー型のナノ周期構造が観察された。シリンドラーピッチは約 30nm であった。また、ナノプローバシステムを用いて Ru により染色されたポリスチレン部分の電流-電圧特性を測定したところ、昨年同様に周囲に比べて低い抵抗であることが分かった。この電気的特性評価より、Si 深穴に形成されたナノ構造からオーミックな特性を得ることができた。

TSV として利用するにはまだまだ技術的な課題が多いが、誘導自己組織化によってボトムアップ方式で形成されたナノ構造に金属を取り込むことに成功し、周囲の絶縁体と比べて低い抵抗を示したことから、導体として利用できる可能性を示すことができた。得られたナノ構造の断面 SEM 写真を図 1 に示す。

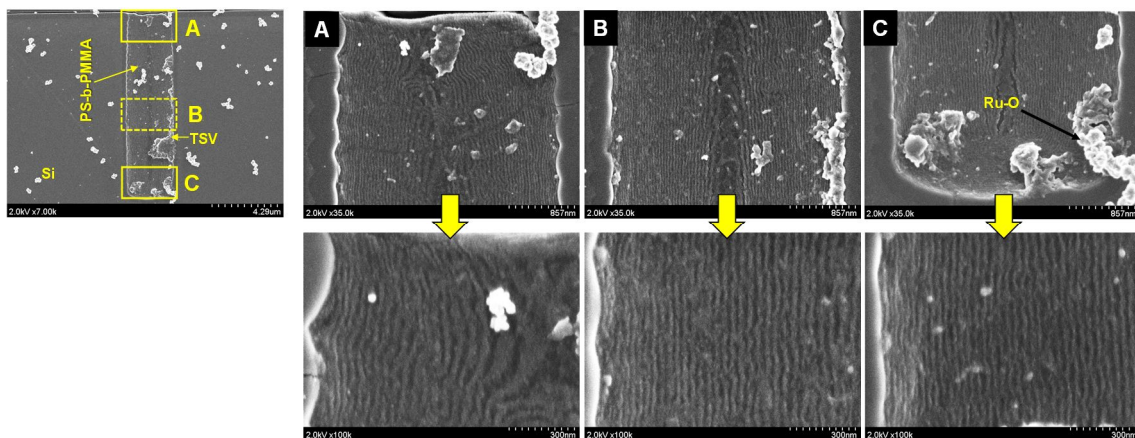


図 1 DSA によって得られたルテニウム染色後のナノ構造の断面 SEM 写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 福島 誉史
2. 発表標題 3D-IC/TSVの最新動向と自己組織化による三次元実装 / ヘテロ集積
3. 学会等名 化学工学会エレクトロニクス部会 先端技術シンポジウム: 次世代半導体の展望 ~ 原理と製造技術 ~ (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福島 誉史
2. 発表標題 半導体事業を牽引する3D実装の技術動向とホリスティック実装工学の歩み
3. 学会等名 よこはま高度実装技術コンソーシアム(YJC)主催 第52回YJC実装技術セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 福島 誉史
2. 発表標題 東北大発3D-IC 試作製造拠点GINTI の取り組みと多様化する先端半導体パッケージングの動向
3. 学会等名 日本実装技術振興協会主催 第213 回定例講演会 『先端半導体後工程 (More than Moore) 技術』 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takafumi Fukushima
2. 発表標題 Directed Self-Assembly Technology with Block Co-polymer/Metal Nanocomposites for Ultrafine-Feature Metallization
3. 学会等名 2020 MRS (Material Research Society) Virtual Spring/Fall Meeting & Exhibit, Symposium CT07 (国際学会)
4. 発表年 2020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
研究 分担 者	マリアッパン ムルゲサン (Mariappan Murugesan) (10509699)	東北大学・未来科学技術共同研究センター・学術研究員 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------