

ナノ金属微粒子を触媒としたカーボンナノチューブ配線の根元コンタクト構造の解明

近藤 大雄^{1,2}, 二瓶 瑞久^{1,2}, 川端 章夫^{1,2}, 佐藤 信太郎^{1,2}, *栗野 祐二^{1,2}

(株)富士通研究所 ナノテクノロジー研究センター¹, 富士通(株)²

はじめに

現在 LSI に用いられている Cu 配線は、マイグレーションによる信頼性劣化のため、2010 年以前にロードマップ(ITRS)トレンドを満たすことが難しくなる。そこで配線抵抗を増やさず、電流密度耐性のトレンドを満たす唯一可能性のある材料として、カーボンナノチューブ(CNT)が注目されている。我々はCNTを次世代の配線材料候補と位置づけ、基板上でのCNTの化学気相成長(CVD)技術及びCNTへの低抵抗コンタクト接合形成技術の開発を行っている。これまでの研究からTi系の導電性界面層が存在すると低抵抗コンタクトが得られることがわかった[1]。しかし現時点でのビア抵抗は、Cuビアに比べて約一桁高い。低抵抗化の解決策としては、CNTの高密度化があげられる。しかし、従来のCVD法では触媒として薄膜金属が用いられていたため、この薄膜からCNT成長の核となる触媒金属微粒子形成の過程は制御されておらず、高密度化は困難であった。そこで我々は、あらかじめ直径制御した金属触媒微粒子を作製し、それを基板上に高密度堆積して、CNT成長させる方法に取り組んでいる。本研究では、触媒微粒子から成長したCNTと金属電極の界面構造及び電子状態を微小角入射X線回折と硬X線光電子分光により測定・解析し、今後のコンタクト接合構造設計の指針を得ることを目的とする。

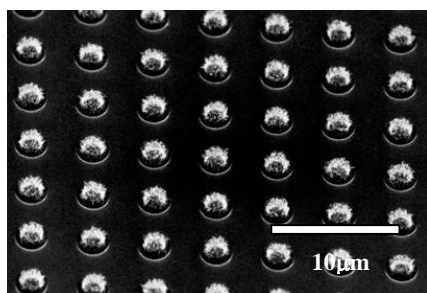


図1 Co微粒子から成長したCNTビア構造。

実験

硬X線光電子分光はSPring-8のBL47XU(課題番号2006A0192)において行った。用いた光のエネルギーは8keV、分光器にはSES R-4000を用いた。また、光電子の出射角は基板表面垂直方向から10度である。微小角入射X線回折はBL13XU(課題番号2006A0215)において行い、回折装置としてはATX-GSORを用いた。入射角は 0.147° 、入射光エネルギーは10.9keVである。多層CNTはCVD法により成長し、触媒として平均直径3.8nmにサイズを揃えたコバルト微粒子、電極金属としてチタンナイトライド(TiN)を用いた。Co薄膜を触媒として用いていた際の電極金属はTiであるが、今回新たに電極金属として、従来のTiからCVD成長中により酸化しにくいと考えられるチタンナイトライド(TiN)を採用した。なお、同様の触媒微粒子、電極金属構造の構成を用いて成長したCNT束によるCNTビア構造を試作し(図1)、触媒膜を用いた場合よりも高い電気伝導特性を得ている[2]。

実験結果

図2はチタン(Ti)2p内殻準位光電子スペクトルである。図には、(a)カーボンナノチューブ(CNT)を成長したCo微粒子/TiN5nmの基板に加え、同じく(b)CNTを成長したCo膜触媒(Co 2.5nm/Ti 6nm)も比較のため示している。それぞれ同じCVD成長条件で多層CNTが成長する。成長温度は510°Cである。図2に示すように、両試料ともにTiO₂由来の光電子ピークが高束縛エネルギー側に観測された。加えて、Co 2.5nm/Ti 6nmの試料では低束縛エネルギー側にチタンカーバイド(TiC)由来の光電子ピークを観測したのに対し、Co微粒子/TiN5nmの試料では同じく低束縛エネルギー側にTiN由来の光電

子ピークを観測した。図には示していないが、CNT 成長後では TiO_2 由来の光電子ピークの強度は増大し、 TiN 由来の光電子ピーク強度は減少する。また、 Co 微粒子/ TiN5nm の試料について観測したカーボン $1s$ 内殻準位スペクトルからは(図 2 挿入図)、CNT 由来の光電子ピークのみを観測した。 TiC が界面に形成されている場合には、 TiC 由来の光電子ピークが観測されることを考慮して、 Co 微粒子/ TiN5nm では TiC は形成されず、 TiN 電極の酸化は進行するものの、CNT の根元には伝導性に寄与する TiN が成長後も存在していることが明らかとなった。

図 3 に Co 微粒子/ TiN5nm の試料を微小入射角 X 線回折で測定した結果を示す。図中の回折パターンはそれぞれ、(a)CNT 成長前の Co 微粒子/ TiN5nm と (b) 成長後の観測結果である。CNT 成長前には TiN 由来の回折ピークを主に観測したのに対し、成長後には CNT 由来の回折ピークが支配的になった。さらに、CNT 成長後においても TiN 由来の回折ピークを確認できた。これらは光電子分光の結果と一致する。以上のことから、CNT ビア作製プロセスを経た後も、CNT の根元には伝導性がある TiN 成分が安定に存在していることがわかった。これまで、下地電極がほとんど酸化した場合には CNT ビアは高抵抗になることがわかっており[3]、ドライ法により作製した Co 触媒微粒子を適用する場合には、作製プロセスにおいて安定な TiN 電極が重要な役割をしていることが明らかとなった。

まとめ

以上のように、硬 X 線光電子分光と微小入射角 X 線回折の実験結果の解析から、優れた電気伝導特性が得られる Co 微粒子/ TiN5nm の試料において、CNT ビア作製プロセスを経た後も、CNT の根元には伝導性がある TiN 成分が安定に存在していることが明らかとなった。

関連論文

[1] M. Nihei *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 1856.

[2] S. Sato *et al.*, IITC2006.

[3] M. Nihei *et al.* IITC2005.

謝辞

日頃よりご指導頂く、富士通研究所ナノテク研究センターの横山フェローに感謝致します。また、JASRI の古宮氏、小林氏、池永氏、小島氏、金氏、上田氏(以上、BL47XU)、坂田氏、北野氏(以上、BL13XU)には実験に関するご指導及びご助言を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

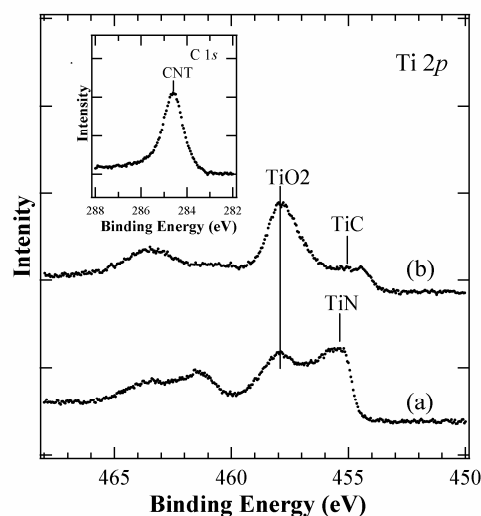


図 2 Ti 2p 内殻準位光電子スペクトル
(a) Co 微粒子/ TiN5nm 、(b) Co 2.5nm/ Ti 6nm。
(挿入図 C 1s 内殻準位光電子スペクトル)

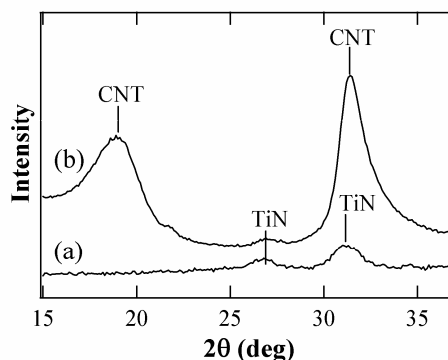


図 3 微小角入射X線回折パターン
(a) Co 微粒子/ TiN (成長前)、(b) CNT 成長後。