

ULSI 適用に向けたカーボンナノチューブ配線電極構造の温度依存性の研究

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 ULSI 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 年以降にロードマップ(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 を次世代のビア配線材料候補と位置づけ、基板上からの CNT の化学気相成長(CVD)における成長温度の低温化及び 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。現時点でのビア抵抗は、Cuビアに比べて約一桁高い[1]。低抵抗化を進める方策の 1 つに、CNT の高密度化があげられる。その実現のため、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、それらを基板上に高密度堆積して、CNT を成長させる方法に取り組んでいる[2]。以前の報告(2006A0912、2006A0859)で、図 1 に示すように微粒子の下地電極材料としてチタンナイトライド(TiN)を採用した CNT ビア構造を試作し、作製プロセスを経た後も、CNT の根元には伝導性がある TiN 成分が安定的に存在していることを明らかにした。しかし、ナノチューブの成長温度は 510℃と高く、ULSI における層間絶縁膜やメタルシリサイドの耐熱温度を考慮すると、450℃以下のより低い温度でのナノチューブの成長が求められる。そこで、本研究では、触媒微粒子から低温で成長した CNT と金属電極の界面構造及び電子状態を、薄膜の表面・界面を高感度・高分解能で検出可能な微小角入射 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。

実験

硬 X 線光電子分光は SPring-8 の BL47XU(課題番号 2006B0188)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

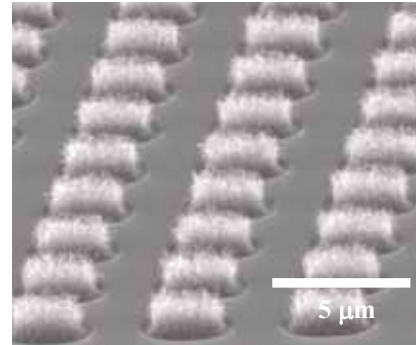


図 1 触媒微粒子から成長した CNT 配線ビア構造

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2006B0204)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(幾何標準偏差1.2)にサイズを揃えたコバルト(Co)微粒子、電極金属として5nm の TiN 薄膜を用いた。TiN は従来用いていたチタン(Ti)と比べ、CVD 成長中に酸化しにくいことがすでにわかっている。CNT の CVD 成長にはアセチレン・アルゴンの混合ガスを用い、成長温度は400℃、450℃とし、多層 CNT が TiN 薄膜上の Co 微粒子から成長することを確認した。

実験結果

図 2 は Ti 2p 内殻準位光電子スペクトルである。図には、(a)CVD プロセスを経していない TiN5nm 薄膜、Co 微粒子/TiN5nmを(b)400℃、(c)450℃と異なる温度でCNT を成長した試料を示す。また、同じく(d) CNT を 510℃で成長した後に測定したスペクトル(2006A0912)を比較のため示している。図 2 に示すように、成長前の TiN 基板では、主に TiN 由来の光電子ピークを観測した。成長温度が増加するに連れ、ほとんど観測できなかつた高

束縛エネルギー側に位置する TiO_2 由来の光電子ピークの強度が大きくなるのがわかる。また、図には示していないが、Co 微粒子/ TiN 5nm の CNT 成長後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、 400°C 、 450°C において CNT 由来の光電子ピークのみを観測した。これらの結果から、Co 微粒子/ TiN 5nm の試料では 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 400°C 及び 450°C での成長後も存在していることが明らかとなった。また、より低い成長温度において TiN の光電子ピークの強度がプロセスを経ていない TiN と同程度に大きいことは、成長の低温化により TiN の CVD プロセスへの耐性がより高くなることを意味している。

図 3 に Co 微粒子/ TiN 5nm 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/ TiN 5nm と (b) 450°C での成長後の観測結果である。CNT 成長前後において、 TiN 由来の回折ピークにほとんど変化がないことがわかる。この結果は光電子分光の結果と一致する。以上のことから、 400°C 及び 450°C の成長温度での 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 510°C の場合と比較してより安定的に存在していることがわかった。さらに、 TiN 電極の酸化の進行は CNT 配線ビアの低抵抗化の妨げとなるが、低温化によってそれを抑制可能であることが今回明らかとなった。

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、Co 微粒子/ TiN 5nm の試料において、 400°C 及び 450°C の成長温度での 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、従来の成長温度(510°C)と比較して TiN 電極の酸化が抑制され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.

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(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。

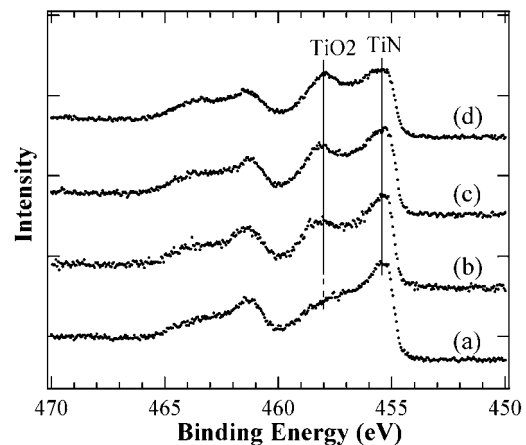


図 2 $\text{Ti}2p$ 内殻準位光電子スペクトル

(a) $\text{Ti}5\text{nm}$ 薄膜、(b) Co 微粒子/ TiN の 400°C 成長後、(c) 450°C 成長後、(d) 510°C 成長後。

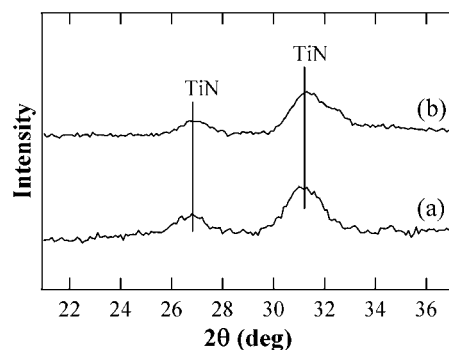


図 3 微小角入射 X 線回折パターン

(a) Co 微粒子/ TiN (成長前)、(b) 450°C 成長後。