

氏名	に へい みず ひさ ニ 瓶 瑞 久		
授与学位	博士(工学)		
学位授与年月日	平成18年3月24日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)電気・通信工学専攻		
学位論文題目	カーボンナノチューブ配線ビアに関する研究		
指導教員	東北大学教授 庭野 道夫		
論文審査委員	主査 東北大学教授 庭野 道夫	東北大学教授 畠山 力三	
	東北大学教授 室田 淳一		

## 論文内容要旨

### 1. はじめに

Si LSIの微細化に伴い、従来のCu配線において配線抵抗の増大や、電流密度耐性(エレクトロマイグレーション)に起因した断線等が問題となる。本研究では、Cuと比較して電流密度耐性が優れるカーボンナノチューブ(CNT)を次世代配線材料と位置づけ、多層配線間の縦方向接続である配線ビアとしてCNT束の適用可能性を検討した。

本研究ではCNT配線ビアの実現に向けた要素技術として、良好な電気伝導特性が期待できる多層カーボンナノチューブ(MWNT)成長、及び、そのMWNTと電極との低抵抗オーミック接触形成技術に関して検討した。また、シンクロトロン放射光を用いたX線回折評価(XRD)及び赤外分光評価(FT-IR)の結果から、MWNT及びオーミック接触形成モデルを提案した。更には、CNT配線ビアの電気伝導評価の結果から、MWNT束の全層の並列伝導を利用することで低抵抗CNT配線ビアを実現できる可能性を示した。

### 2. CNT配線ビアの作製

図1に今回試作したCNT配線ビア・パターンの断面模式図を示す。初めに、SiO<sub>2</sub>/Si基板上にスパッタ/ミリング法を用いてCu配線層(100 nm)、Taバリア層(5 nm)から成る下部電極を形成し、続いてプラズマCVD法(TEOS原料、成膜温度250°C)を用いてSiO<sub>2</sub>絶縁層(270 nm)を堆積する。次に、

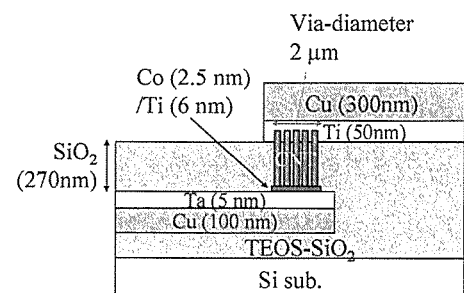


図1 試作したCNT配線ビア・パターンの断面模式図

レジストパターンを用いて Ta バリア層上にビアホール開口を形成する。そしてスパッタ/リフトオフ法を用いてホール内に Ti コンタクト層(6 nm)、Co 触媒層(2.5 nm)を堆積する。続いて、熱 CVD

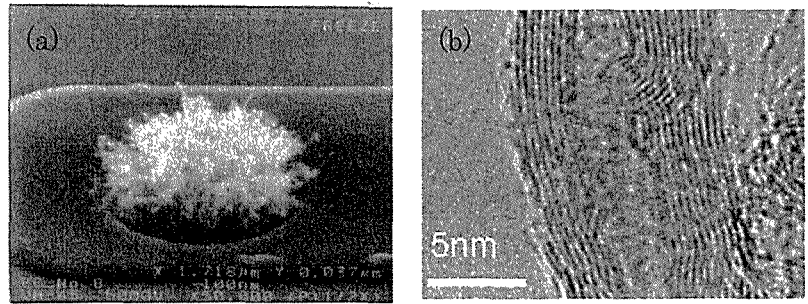


図2 (a) CNT 配線ビアの SEM 像、(b) MWNT の TEM 像

法を用いて、ビアホール内に選択的に CNT 束を成長する。CNT の形成は、アセチレン( $C_2H_2$ )/アルゴン(Ar)混合ガス、ガス圧 1kPa、基板温度  $510^\circ C$ 、成長時間 10 分の条件を用いる。最後に、スパッタ/ミリング法を用いて上部に Ti コンタクト層(50 nm)、Cu 層(300 nm)から成る上部電極を接合する。図2に直径  $2\mu m$  のビアホール内に成長した MWNT 束の SEM 観察写真及び MWNT の TEM 観察写真を示す。CNT 根元付近の高解像度 SEM 観察により CNT 密度は約  $10^{10}$  本/cm<sup>2</sup> と見積もられ、直径  $2\mu m$  のビアホール内には約 1000 本の MWNT が選択的に垂直配向成長していると推測できた。TEM 観察から、グラフェンシートがきれいに積層した側壁構造を有する理想に近い MWNT 構造(約 10 層、外径約 10 nm)となっていることがわかった。本研究では、このような MWNT 束による簡易的な配線ビア・パターンを試作し、電気伝導評価を行った[1, 2]。

### 3. MWNT/電極間のオーミック接触構造形成

MWNT と Cu 配線間の電気的なコンタクト抵抗の低減が重要な課題である。本研究では、Ti コンタクト層を導入することにより、ナノチューブ CVD 成長と同時に低抵抗オーミック接触を形成する方法を実現した[3]。これまでに、Ti と CNT とを接触させ、熱処理により界面に TiC 層を形成することによってコンタクト抵抗が減少するという報告があるが、TiC 形成には  $800^\circ C$  以上の熱処理が必要であった [4]。今回、CNT 成長と同時であれば  $510^\circ C$  といった低温であっても低抵抗なコンタクトを実現することができた。CNT 根元部分の TEM 観察によると、成長温度において触媒金属層が微粒子化し、その触媒微粒子を核に CNT が成長する。そのとき、触媒微粒子は CNT 根元のチューブ内に取り込まれ、微粒子を覆っている CNT のグラファイト層が Ti コンタクト層とオーミック接触していると推測できる。

CNT 根元構造について構造解析するために、シンクロトロン放射光を用いた X 線回折評価による構造解析を行った。微小角入射法を用いて表面感度を飛躍的に増大させることにより、図3に示すように、MWNT と Ti コンタクト層の接合界面にチタンカーバイド微結晶(TiC)を観察することに成功した。

また、MWNT 及びその界面での TiC 形成メカニズムを解析するために、MWNT 成長初期過程について赤外分光評価 (FT-IR) を用いた MWNT 成長その場観察を行った。その結果、図 4 に示すように、MWNT 成長初期には Co 触媒表面において C-O 結合 ( $1109\text{ cm}^{-1}$ ) を観測することができた。

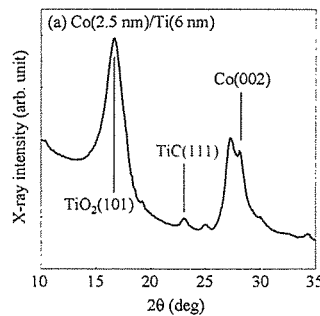


図 3 MWNT/Ti 界面の XRD スペクトル

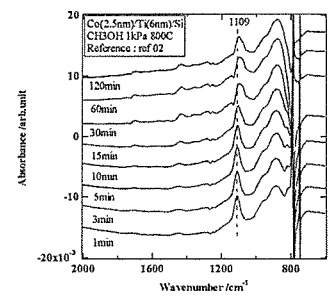


図 4 MWNT/成長初期の FT-IR スペクトル

以上の結果から図 5 に示すような MWNT 及びオーミック接触の形成モデルを提案する。MWNT の成長初期にはカーボン系の原料ガスが酸素系ガスのサポートを受けて、Co 触媒金属表面に C-O 結合を

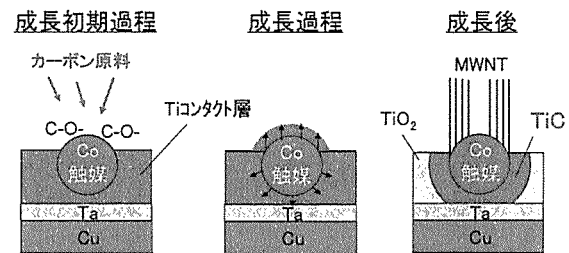


図 5 MWNT 及びオーミック接触の形成モデル

含む分子が吸着する。その吸着物からカーボンが Co 触媒金属内に固溶し、そのカーボンが析出することにより MWNT が成長する。同時に Co 触媒周辺の Ti コンタクト層にもカーボンが析出し TiC が形成される。つまり、MWNT 成長温度と同時に同形成温度にて界面に TiC が形成されることが推測される。

#### 4. CNT 配線ビアの電気伝導評価

図 6 に、電流・電圧 (I-V) 測定した 33 個の MWNT 配線ビア・パターン (横軸) についてビア抵抗値 (縦軸) を示す。直径  $2\text{ }\mu\text{m}$  のビア抵抗値の平均値は  $1.6\Omega$  程度であるが、実際に測定した 33 個のパターンにおいて、 $0.7\sim 8\Omega$  の範囲においてのバラツキがあった。グラフ中に、量子化抵抗値 ( $6.45\text{ k}\Omega$ ) を持つ理想的な単層カーボンナノチューブ (SWNT) 1000 本の束に場合のビア抵抗計算値  $6.45\text{ }\Omega$  を点線にて図示した。例えば、最小の抵抗値  $0.7\Omega$  はこの値の約 10 分の 1 になる。この結果から言えることは、すべての層が量子化抵抗を示すと仮定した場合、10 層の内層のほとんどがチャネルとして電気伝導に寄与していることが簡単な計算から見積もることができる。

図 7 に本研究で試作した直径  $2\text{ }\mu\text{m}$  の MWNT 配線ビア抵抗値に関して、MWNT 本数依存性としてまとめた。本実験において最小の MWNT ビア抵抗値として  $0.7\text{ }\Omega$  が得られた。このビア抵抗最小値は従来の配線プラグ材料であるタングステン (W) の場合と同等の抵抗値レベルであり、実用レベルに近い抵抗値まで到達することができた。しかし、従来の配線ビア材料である Cu の場合と比較してまだ約

1桁大きい。現状での CNT 密度は  $10^{10}$  本/cm<sup>2</sup> 台とまだ疎であることから、今後、Cu ビアと同等あるいはそれ以下の抵抗値を得るためには  $10^{12}$  本/cm<sup>2</sup> 台へと向上させる必要がある。

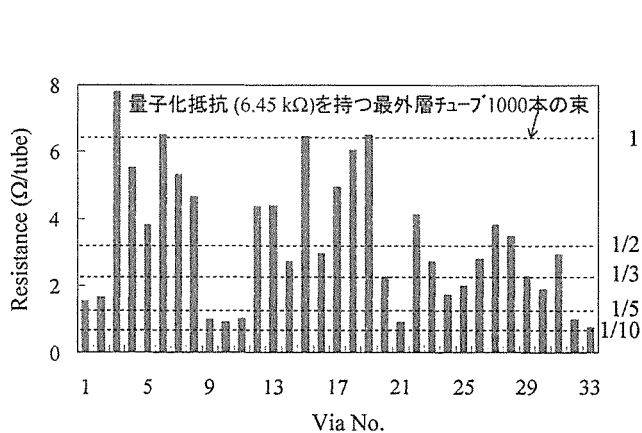


図6 MWNT 配線ビアパターン抵抗値

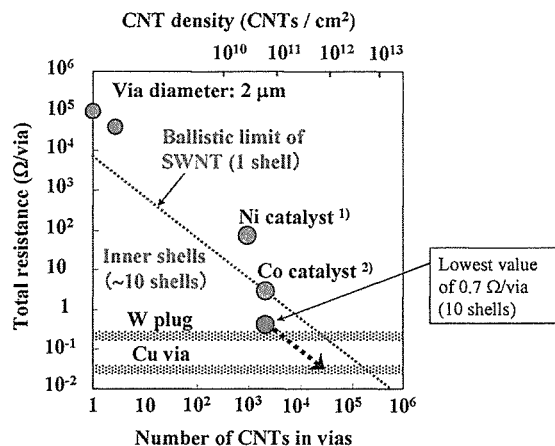


図7 MWNT 配線ビア抵抗値のチューブ数依存性

### 5. まとめ

本研究の成果は、電気伝導に適した多層カーボンナノチューブ(MWNT)、及び、MWNT と電極との間の低抵抗オーミック接触構造を得ることができたことである。そして、その MWNT 及び電極との低抵抗オーミック接触形成プロセス技術を適用して MWNT 束による配線ビアを作製し、従来の配線材料 W と同等の CNT 配線ビア抵抗値を得たことである。Cu の場合と比較して約 1桁大きい、CNT の高密度化を実現することにより、低抵抗 CNT 配線ビアを実現できる可能性があると言える。これらの課題が解決すれば、CNT ビアは将来の LSI 配線材料として Cu ビアに取って代わる有力な候補のひとつとなると考える。

### 参考文献

[1] M. Nihei, A.Kawabata, and Y.Awano, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, No.6B, pp.L721-L723 (2003)  
 [2] M. Nihei, A. Kawabata, D. Kondo, M. Horibe, S. Sato and Y. Awano, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, 2005, pp. 1626.  
 [3] M.Nihei, M.Horibe, A.Kawabata, and Y.Awano, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.43, No.4B, pp.1856-1859 (2004)  
 [4] Y. Zhang, T.Ichihashi, E.Landree, F.Nihey, and S.Iijima, Science, Vol.285, pp.1719-1722 (1999)

# 論文審査結果の要旨

Si LSI の微細化による高性能化のためには、配線材料の更なる低抵抗化と許容電流密度向上が要求され、現状の銅 (Cu) 配線の限界を打破する新規材料の導入が必要不可欠となっている。著者は、低抵抗かつ高電流密度が期待される多層カーボンナノチューブに注目し、これを複数本束にした縦方向接続の配線ビアを試作し、電極界面構造や電気伝導特性を詳細に検討することにより、カーボンナノチューブが配線材料として応用可能であることを示した。本論文はその研究成果をまとめたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、カーボンナノチューブ配線ビアを形成するために用いた熱 CVD 法によるカーボンナノチューブ成長について述べている。従来の成長温度に比べ約 300 °C 低い 510 °C で、Cu 配線の上に垂直配向した多層カーボンナノチューブを形成する方法をみいだしている。これは、カーボンナノチューブを LSI の配線に応用する上で有用な成果である。

第 3 章では、カーボンナノチューブと電極のオーミック接触形成に関して詳細に述べ、カーボンナノチューブと電極の接合界面に Ti コンタクト層を挿入することにより、接触抵抗が 2 桁減少することをみいだしている。また、カーボンナノチューブと金属との接続界面を、シンクロトロン放射光を用いた高感度 X 線回折法により分析し、界面におけるチタンカーバイド層形成が接触抵抗を低減させることを明らかにしている。さらに、反射型赤外吸収分光法によってカーボンナノチューブ成長初期過程を解析し、電極上のカーボンナノチューブ形成の反応モデルを提案している。これは、カーボンナノチューブ配線作製上重要な知見である。

第 4 章では、カーボンナノチューブ配線ビアの電気伝導評価結果を詳細に述べ、複数本の多層カーボンナノチューブを束にしたときの並列伝導が配線ビア抵抗を低減させることを明らかにしている。また、実測した多層カーボンナノチューブ 1 本あたりの電流密度 ( $2.0 \times 10^8$  A/cm<sup>2</sup>) は Cu 配線に比べて約 2 桁高く、今後の更なる低抵抗化の実現可能性を示している。これらの結果は、カーボンナノチューブ配線を実現する上で、極めて有用な知見である。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、カーボンナノチューブ配線ビアの形成過程、電極との界面構造、及び電気伝導特性を実験的に明らかにし、その実現の可能性を初めて示したものであり、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。