

平成 22 年 3 月 12 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19860068
 研究課題名（和文） カーボンナノチューブ配線へ向けたイオン注入による金属電極上への触媒微粒子形成
 研究課題名（英文） Formation of catalytic nanoparticles on metal electrodes for carbon nanotube interconnects
 研究代表者
 岩崎 孝之（IWASAKI TAKAYUKI）
 早稲田大学・理工学術院・助手
 研究者番号：80454031

研究成果の概要：カーボンナノチューブ配線実現のために重要な金属膜上への触媒形成をイオン注入により行い、その触媒からカーボンナノチューブを合成することに成功した。Ni イオンを直接金属膜に注入するとカーボンナノチューブ合成のための触媒機能を失ってしまうが、金属膜上にバッファ層を堆積させることにより活性化触媒微粒子の形成に成功した。さらに、伝導特性向上に必要な低欠陥カーボンナノチューブ合成を無水素雰囲気下での化学気相合成法により実現した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	950,000	0	950,000
2008 年度	1,310,000	393,000	1,703,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,260,000	393,000	2,653,000

研究分野：ナノ材料・ナノエレクトロニクス

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：カーボンナノチューブ・LSI 配線・イオン注入・触媒微粒子

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブは軽量かつ超高強度という優れた特性を有しているだけでなく、グラフェンシートより構成されるため、電気伝導性・熱伝導性にも秀でている。多層カーボンナノチューブは、銅に比べて2桁以上大きな電流密度を得ることが可能であり、カーボンナノチューブを高密度に束ねることにより銅よりも低い抵抗率を実現できる。構造的安定性が高いため、大規模集積回路（LSI）配線の信頼性の課題であるエレクト

ロマイグレーションやストレスマイグレーションを解決できる可能性があり、LSI 多層配線技術において、特に層間配線材料として期待されている。しかし、カーボンナノチューブを層間配線技術として実装するためには、以下の課題がある。

- （1）ビアホール底への高精度触媒形成技術
- （2）単層から数層の制御された細い径のカーボンナノチューブの高密度、垂直配向成長
- （3）LSI 構造にダメージを与えない 400

以下での低欠陥・低温成長

上記の要求をすべて満たす成長技術は現時点では実現していない。カーボンナノチューブは触媒微粒子から成長するため、配線応用において最も重要になるのはナノサイズのビアホール底への触媒形成である。通常、触媒はスパッタリングや電子線蒸着により形成されるが、この方法ではビアホール底へ精度良く触媒を蒸着することは困難である。我々はスパッタによるビアへの触媒形成およびカーボンナノチューブ成長を行ったが、ビアの直径が 300 nm 以下になると触媒がビアの側面にも蒸着されてしまい、配向カーボンナノチューブが得られない。この問題を解決するには、より指向性の高い触媒形成技術が必要となる。

2. 研究の目的

高指向性触媒形成技術において最も適した方法としてイオン注入法が考えられる。イオン注入は高真空プロセスであるために指向性が高く、打ち込み精度も良いので正確に触媒量を定めることができる。さらにイオン注入は LSI プロセスに適応した技術として確立されているため、この方法はカーボンナノチューブを LSI のトランジスタや配線に応用する上で非常に有益なものになる。我々はこれまでに SiO_2 に集束イオンビーム (FIB) を用いて注入した Ni 触媒からカーボンナノチューブの合成に成功している。この技術を LSI ビア配線に応用するために、本研究では金属電極基板にイオン注入を行い、高密度触媒微粒子を作製し、そこからカーボンナノチューブを選択的に成長させる。

さらに、イオン注入による新規触媒形成と同様に、カーボンナノチューブの LSI 応用にとって重要な成長温度 400 以下での低欠陥カーボンナノチューブ合成技術を開発する。シリコン LSI のトランジスタ構造や層間絶縁層は 400 以上で変形するので、LSI 層間配線でのカーボンナノチューブは必然的にその温度以下で成長させる必要がある。本研究で使用する先端放電型リモートプラズマ CVD (図 2) はプラズマと基板間距離が 50 mm 離れており、高エネルギーのイオンが基板に到達しないので、低温成長に適している。カーボンナノチューブの配線応用では、低温成長と同時に電気抵抗を下げるための低欠陥成長も必要不可欠である。一般に、カーボンナノチューブ成長の炭素源として使用されているのはメタン・エチレン・アセチレンなどの水素を含有するガスである。しかし、その水素がカーボンナノチューブの sp^2 構造を不

安定化し、欠陥を導入してしまう可能性がある。実際、ダイヤモンド薄膜をプラズマ CVD で成膜する場合は必ず水素が必要となる。これはダイヤモンドの sp^3 構造を安定化させ、それ以外の sp^2 やアモルファスを除去する働きをするためである。そこで本研究では、新規低欠陥カーボンナノチューブ成長技術開発のために無水素条件下での成長を検証する。

3. 研究の方法

(1) イオン注入による金属電極上への触媒形成

金属膜として Al を Si 基板上に堆積させ、その上にバリア層として SiO_2 膜を形成した。Ni イオン注入は集束イオンビーム装置により行った。イオン注入後に SiO_2 バリア層を除去し、カーボンナノチューブを CVD により合成させた (図 1)。イオン源として Ni-P-Pt の液体金属イオン源を使用し、質量分離装置により Ni イオンだけを基板に照射した。注入条件は、加速電圧 30 kV、ドーズ $1.0 \times 10^{16} - 5.0 \times 10^{17}$ ions/cm²、注入面積 $30 \times 30 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$ である。カーボンナノチューブ合成はメタンガスによる先端放電型リモートプラズマ CVD により行い、成長温度 600 とした。

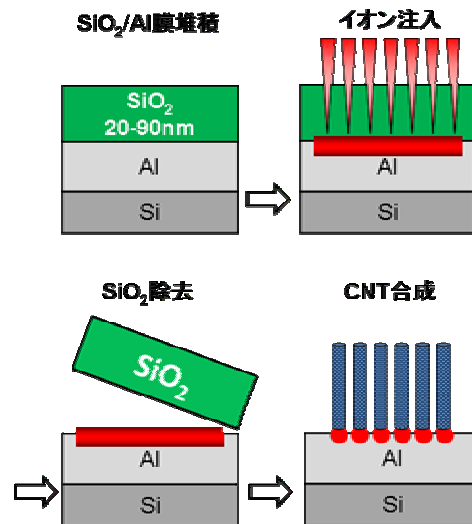


図 1 バリア層を通しての金属薄膜上へのイオン注入

(2) 無水素環境下での低欠陥カーボンナノチューブ低温成長

図 2(a) に示すように、従来の先端放電型リモートプラズマ CVD 法では、水素雰囲気下で

ングステンアンテナの先端部にプラズマボールを形成し、炭化水素ガスを分解しているため、基板上の触媒には炭素ラジカルの他に水素ラジカルも供給されてしまう。それに対し、図 2(b) のグラファイトアンテナを用いる場合、アンテナ先端部を希ガス（ヘリウム、アルゴン）プラズマによってエッチングし、炭素ラジカルを供給するため、水素の影響なくカーボンナノチューブを合成することができる。このグラファイトアンテナを用い、マイクロ波パワー 60 - 180 W、チャンパー内圧力 200 - 240 Torr、温度 390°C の条件でカーボンナノチューブを成長させた。この実験では従来の研究と比較するために、触媒として蒸着による Co を用いた。

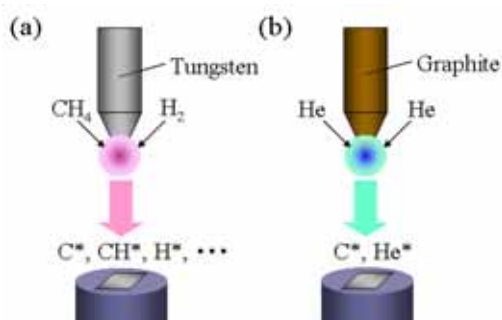


図 2 先端放電型リモートプラズマ CVD 法 (a) 従来の炭化水素分解 (b) グラファイトアンテナ

4. 研究成果

(1) イオン注入による金属電極上への触媒形成

まず、SiO₂ のバリア層を堆積せずに、Al に直接イオン注入を試みた。注入後の表面には触媒微粒子が確認できず、カーボンナノチューブも合成しなかった。これは、高エネルギーで打ち込まれた Ni イオンと Al が合金を形成したためだと考えられる。次に、この合金化を防ぐために SiO₂ のバリア層を堆積し、イオン注入した。通常、イオン注入した場合、最も濃度の高い領域は基板の最表面ではなく、少し内側になる。よって、高密度な触媒微粒子を Al 最表面に形成するためには、注入された Ni 原子濃度の深さ分布を測定し、濃度が最大になる深さと同じ膜厚の SiO₂ を堆積させればよいことになる。図 3 は SiO₂ 中の Ni 原子濃度の深さ分布を二次イオン質量分析法で測定した結果である。Ni 濃度が最大になるのは、表面から 45 nm の位置である。ただし、イオン注入により SiO₂ が 10 nm スパッタされているので、最適な SiO₂ 膜厚は 55 nm である。

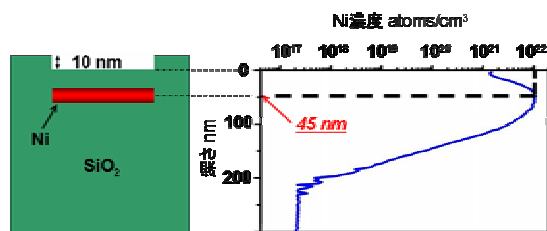


図 3 SiO₂ 膜中に注入した Ni 原子の濃度分布

最適な SiO₂ バリア層膜厚を検証するために、3 種類の膜厚 (20 nm, 55 nm, 90 nm) を堆積させた。イオン注入後に SiO₂ 膜を除去し、カーボンナノチューブを合成した結果を図 4 の走査型電子顕微鏡像に示す。SiO₂ 膜 55 nm では高密度なカーボンナノチューブが合成されたのに対して、20 nm および 90 nm では非常に低密度での合成であった。これは、最適膜厚からずれると、Al 表面での Ni 濃度が著しく減少するためである。従って、イオン注入により金属膜上に高密度触媒を形成し、カーボンナノチューブを合成するためには、最適な膜厚のバリア層を堆積させることが重要である。本研究ではイオン注入加速電圧として 30 kV を用いたが、さらに低加速電圧にすることによって、触媒原子の深さ濃度分布はさらに急峻になり、より高密度な微粒子形成、つまりより高密度なカーボンナノチューブ合成が期待される。

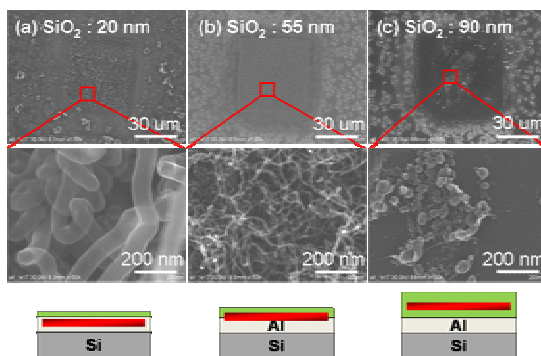


図 4 最適 SiO₂ バリア層膜厚の検証。SiO₂ 膜厚 (a) 20 nm (b) 55 nm (c) 90 nm

(2) 無水素環境下での低欠陥カーボンナノチューブ低温成長

図 5 (a) に、グラファイトアンテナを用いて、240 Torr / 180 W / 390°C の条件で合成したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。これより、明確な中空構造を持ち、欠陥のほとんどない直線状のグラファイト層を有した多層カーボンナノチューブが得られていることが分かる。これ

に対して、図 5 (b) に示す従来のリモートプラズマ CVD 法を用い、水素およびメタンを原料ガスとして同じ温度で合成したカーボンナノチューブは、中空構造が曖昧で、グラファイト層の直線性が悪く、層が途中で途切れた欠陥構造が多数存在する。水素ラジカルがグラフェン面と反応し、局所的に平面的な sp^2 結合から立体的な sp^3 結合となり、過度の炭素ラジカル供給により欠陥が修復しないまま不連続なグラファイト層が成長したと考えられる。

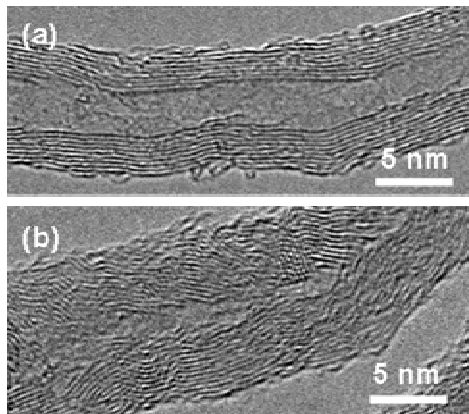


図 5 (a) グラファイトアンテナ (b) 水素/メタンで合成したカーボンナノチューブの TEM 像

図 6 は異なる水素分圧下でグラファイトアンテナによって合成されたカーボンナノチューブの TEM 像である。水素の分圧が増加するにつれて、多層カーボンナノチューブのグラファイト層に導入される欠陥が増加している傾向が観測された。チューブの構造に着目すると、図 6 (a) の無水素合成である水素 0% については、直線性の高いグラファイト層が電子の輸送方向に平行に形成されている理想的な多層カーボンナノチューブの構造が確認された。このような構造では、電子に散乱が生じないバリスティック伝導が期待される。それに対して、アンテナエッチング用ガスに水素をある程度含んだ図 6 (b, c) の水素 9 - 50% の条件では、湾曲したグラファイト層がチューブの途中に多数のキャップを形成している質の低いカーボンナノチューブの構造が得られた。このような構造は、カップスタック型 (Cup-stacked) カーボンナノチューブと呼ばれているが、グラファイト層が触媒から先端部分まで繋がっていないため、電子がカーボンナノチューブに沿って伝導する際、層から層へ移らなければならないため、電気伝導性は非常に低くなる。そのため、カップスタック型構造は、電子の輸送に適した構造とはいえず、カーボンナノチューブ配線の高抵抗化を招く。また、

水素比率が非常に高い図 6 (d, e) の水素 75 - 100% の条件では、中空構造を持たない非常に欠陥の多いカーボンナノファイバーのような構造が得られた。このグラファイト層の向きは電子の伝導方向に対して垂直であり、電子は非常に多くのグラファイト層間を伝導しなければならないため、カップスタック型よりも、さらに高抵抗になるものと考えられる。以上のことより、合成時の水素比率を増加させるにつれてグラファイト層が曲がり、より電気伝導性の低い構造になる傾向が TEM 観察より得られた。この結果は、水素ラジカルが実際にグラファイト層の sp^3 結合化を引き起こし、欠陥を導入したことを示唆している。

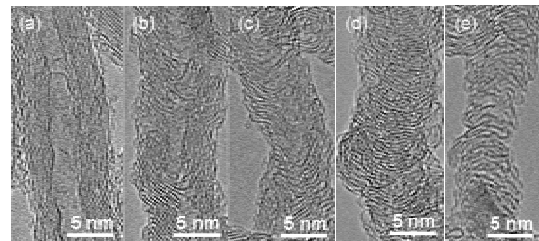


図 6 水素分圧のカーボンナノチューブ内部構造への影響。水素 (a) 0% (b) 9% (c) 50% (d) 75% (e) 100%

図 7 に、水素の有無によるカーボンナノチューブ成長機構の模式図を示す。まず、無水素条件では水素の影響がないため、図 7 (a) に示すように直線性の高いグラファイト層を有する多層カーボンナノチューブが成長する。この場合、触媒微粒子にカーボンラジカルのみが供給され、グラファイト層が表面に析出する。合成時の雰囲気にある程度水素が含まれていると、水素ラジカルが成長中のカーボンナノチューブの側壁付近に結合を形成し、グラファイト層が傾いて成長し、結果として図 7 (b) のようなカップスタック型カーボンナノチューブが成長するものと考えられる。さらに合成時の水素比率が高まると、より多くのグラファイト層が傾いて成長し、カーボンナノファイバーの構造になると思われる。図 6 の TEM 観察より、水素比率 0 % で多層カーボンナノチューブ、水素比率 9 - 50 % でカップスタック型カーボンナノチューブ、水素比率 75 - 100 % でカーボンナノファイバーの成長が確認することが出来たことを踏まえると、これらの構造は合成時の水素比率に起因することが分かる。以上のことより、成長雰囲気の水素濃度は高品質多層カーボンナノチューブを合成するために極めて重要な要素であるといえる。

年秋季第68回応用物理学会学術講演会,
北海道工業大学, 2007年9月

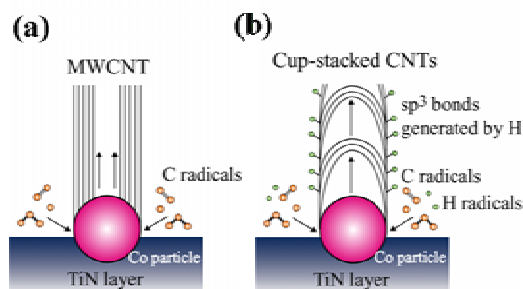


図7 異なる水素分圧下でのカーボンナノチューブの成長機構。(a) 無水素 (b) 水素有り

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Iwasaki, S. Mejima, T. Koide, R. Morikane, H. Nakayama, T. Shinada, I. Ohdomari, H. Kawarada, "Vertically aligned carbon nanotube growth from Ni nanoparticles prepared by ion implantation", *Diamond and Related Materials*, 17, 1443-1446, 2008, 査読有り

〔学会発表〕(計 4 件)

T. Iwasaki, J. Robertson, H. Kawarada, "Mechanism Analysis of Interrupted Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Arrays", *Nanotube08*, Montpellier, France, June 2008.

中山 智, 森金 亮太, 岩崎 孝之, 小出 敬, 中山 英樹, 品田 賢宏, 大泊 巖, 川原田 洋 "集束イオンビームにより打ち込まれたNi触媒からのCNT成長", 第21回ダイヤモンドシンポジウム, 長岡技術科学大学, 2007年11月

T. Iwasaki, T. Koide, R. Morikane, S. Mejima, H. Nakayama, T. Shinada, I. Ohdomari, and H. Kawarada, "Vertically Aligned Carbon Nanotubes from Ni Catalysts Implanted by Focused-Ion-Beam", 18th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, Berlin, Germany, September 2007.

森金 亮太, 岩崎 孝之, 小出 敬, 目島 壮一, 中山 英樹, 品田 賢宏, 大泊 巖, 川原田 洋 "集束イオンビームによる打ち込みNi触媒からのCNT成長()", 2007

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩崎 孝之 (IWASAKI TAKAYUKI)

早稲田大学・理工学術院・助手

研究者番号: 80454031

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者