

| | |
|------|-------------|
| 報告番号 | 甲 第 11216 号 |
|------|-------------|

主 論 文 の 要 旨

論文題目 その場透過電子顕微鏡法によるカーボンナノチューブと金属の接合及び電気特性に関する研究
(In-situ TEM Study on Changes in Structure and Electrical Conductance of Carbon Nanotube/Metal Contact)

氏 名 荻田 基志

論 文 内 容 の 要 旨

LSI 配線は、微細化に伴い、配線抵抗の増大、電流密度の増加によって引き起こされるエレクトロマイグレーションによる断線、結晶粒界や界面での電子の非弾性散乱の影響などの課題が顕在化している。現在、LSI の配線材料として用いられている Cu 配線の電流密度に対する耐性は、 10^6 A/cm² 程度であり、今後のさらなる微細化により配線幅が 100 nm を下回った場合の電流密度耐性及び表面散乱の影響による抵抗率の増加に対する有効な解決策が見いだせずにいる。

炭素(C)原子が sp^2 結合し円筒構造をもったカーボンナノチューブ(CNT)は、C-C 間の σ 結合による高い機械的強度を有し、 π 結合による軸方向の電子伝導を示す。さらに、CNT は、バリスティック伝導特性を有し、 10^9 A/cm² 以上と Cu の 1000 倍以上の高電流密度に対する耐性に優れることから、電子デバイスの微細配線への応用が期待されている材料である。しかし、CNT 微細配線電子デバイスの実用化には、CNT と金属電極間の接触抵抗の改善や CNT の切断及び接合形成の制御といった課題がある。

本研究では、その場 TEM(in-situ TEM)法により、金属電極間に架橋させた単一 CNT を用いて、通電時の CNT/金属電極(Au, Ni, Cu)接合部の構造変化のその場観察及び電気抵抗の測定、2 本の CNT 先端で単一の金属(Au, Ni)粒子を挟んだ接合を TEM 内で作製し電気伝導特性を測定することにより、CNT/金属接合の接合構

造と電気伝導の関係を明らかにすることを目的とした。

以下に博士論文の構成及び各章の内容について示す。

第1章 序論

本章では、本研究の背景及び目的を示した。

第2章 実験方法

本章では、本研究で使用した試料作製方法及び in-situ TEM 法について示した。Au 基板の端に誘電泳動法により固定した CNT を TEM 試料ホルダの駆動ステージにセットした。TEM 内で、1 本の CNT 先端を金属(Cu, Au, Ni)被覆タングステン針表面へエンドコンタクトさせ、CNT を架橋した。通電時の CNT 及び CNT/金属電飾接触部の構造変化をテレビカメラにより動的に観察し、同時に印加電圧と電流を記録した。

第3章 CNT/金属電極接合の電気伝導

本章では、CNT と金属(Cu, Au, Ni)電極の接合構造と電気伝導の関係について述べた。CNT/金属電極接合部に通電すると、接合部近傍で金属電極表面が隆起し、CNT 先端が金属電極に埋め込まれた。埋め込みの前後で測定した電流-電圧特性と埋め込み過程での CNT と金属電極の接触面積の変化から、単位面積当たりの CNT/金属電極間のコンダクタンスを見積もると、先端の開いた CNT では、先端の閉じた CNT の場合よりも 4 倍程度大きくなった。一方、電極金属で比較すると、CNT と電極金属との仕事関数の差が小さいほど(仕事関数差は $Cu < Au < Ni$ の順)単位面積当たりのコンダクタンスが増加することがわかった。また、金属の濡れ性による影響はみられなかった。本結果から、通電により CNT 先端を金属電極へ埋め込ませることで CNT/金属電極間の接触抵抗を改善できることを明らかにした。特に、CNT としてはキャップが開端で、金属としては CNT の仕事関数に近い Cu の場合に接触抵抗が最も低下した。

第4章 CNT/金属電極界面架橋通電時の温度

本章では、架橋通電時の CNT/金属電極界面の温度について述べた。第3章において、通電により CNT 先端を金属電極へ埋め込ませることで接触抵抗を低減できることを明らかにした。本章ではさらに、CNT 表面に蒸着した金属粒子を用いて、通電時の金属粒子の蒸発速度を測定することにより、CNT 埋め込まれるときの接合部の温度を見積もった。金属粒子を蒸着した CNT に通電すると、CNT/金属電極接合部付近の金属粒子の粒径が減少しはじめると同時に、金属電極が隆起し CNT 先端が埋め込まれた。このときに見積もられた接合部付近の温

度は、いずれの金属の場合のバルク金属の融点よりも高く、金属電極表面が融解するのに十分な温度に達していることが明らかになった。

第5章 CNT/金属ナノ粒子接合の電気伝導

本章では、CNT/金属ナノ粒子接合の電気伝導について述べた。2本のCNTの先端を接合させる方法として、これまでに金属粒子をCNTの先端に挟む方法が報告されている。しかし、第3章で示したように、CNTと金属の間にはエンドコンタクトの場合、高い接触抵抗が存在し、介在した金属粒子の電気伝導への影響が懸念されている。そこで、本章では2本のCNT先端で単一の金属(Au, Ni)粒子を挟んだ接合を作製し通電すると、CNTに挟まれた金属粒子の粒径が減少し消失し、さらに電流を流すと、2本のCNTがグラフェン層で接続されることが示された。金属粒子を挟んだ場合とグラフェン層で接続した場合に測定した電気伝導特性から、金属粒子を介在するよりもグラフェン層で直接接続したほうが接触抵抗が低減することが明らかになった。

第6章 通電によるCNT内外のNiナノ粒子の移動

本章では、通電時のCNT内外のNiナノ粒子の移動について述べた。CNT内外の金属粒子は、通電により移動することが報告されているが、その移動機構はCNTの温度勾配による熱拡散やエレクトロマイグレーションなど様々な原因が議論されているが、詳細は解明されていない。第5章で示したように、2本のCNT先端で単一のNi粒子を挟んで通電した際に、Ni粒子の移動が確認された。そこで、CNT表面に付着させたNiナノ粒子及びCNTに内包させたNiナノ粒子を用いて、通電時のNi粒子の挙動を観察した結果、電流密度が約 3×10^8 A/cm²に達すると、Ni粒子は電子の流れる方向に移動した。また電圧の極性を変えた場合も、移動方向は電子の流れる方向であったことから、通電時のCNT内外のNi粒子の移動は、エレクトロマイグレーションによるものであることが明らかとなり、電圧極性の制御によりNiナノ粒子の移動方向を制御することに成功した。

第7章 総括

本章では、本論文を総括し、残された課題及び今後の展望を述べた。CNT/金属電極接合部に通電しCNT先端を金属電極へ埋め込むことで、接触抵抗を改善できることを明らかにした。CNT先端の開閉、電極金属(Cu, Au, Ni)の種類によるCNT/金属接合の接触抵抗の違いを明らかにした。また、2本のCNTをグラフェン層で直接接続ことにより、金属粒子を間に介在したCNTの場合よりも接触抵抗が大きく低減することを示した。本研究の成果は、CNTデバイスにおける

低接触抵抗の接合形成方法を示唆するものである。さらに、この低接触抵抗化により、CNT の高い熱伝導率を利用した半導体チップなどの放熱材料への応用にも有効であると考えられる。今後は、仕事関数が CNT と同程度で濡れ性のよい Cr、炭素固溶度の高い Fe などの電極金属について調査することが課題として挙げられ、CNT/金属間の接触抵抗をより低くすることが重要であると考えられる。