

Методика регулирования концентрации углеродных нанотрубок при формировании композитной металлизации ИС

П.К. Кондратьев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,
г. Москва, Россия
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва, Россия*

inmeozi@gmail.com

Методика регулирования концентрации углеродных нанотрубок (УНТ) включает в себя три стадии. На первой, до синтеза нанотрубок, проводится литографическая фрагментация катализатора при условии его формирования с помощью «фазового расслоения», фрагментации неактивным металлом, регулирования длительности электрохимического осаждения либо структуризации под самоформирующиеся массивы. На второй стадии должны соблюдаться определенные условия синтеза УНТ, способствующие формированию разреженных структур. Третья стадия, применяемая в случае необходимости, предусматривает лазерное структурирование либо извлечение областей массивов вклеиванием в промежуточную подложку. В зависимости от задач и технологических возможностей допускаются и другие комбинации описанных методов.

Отмечена важность регулирования концентрации УНТ в формируемой электрохимическими методами композитной металлизации интегральных схем. Вопрос рассмотрен с позиции как технологических возможностей, так и необходимости получения требуемых характеристик. Описаны оба варианта электрохимического формирования композитов, такие как осаждение меди в предварительно выращенные массивы УНТ и одновременное осаждение меди и УНТ.

Представленная методика совместима с технологиями СБИС и 3D ИС и позволяет получать образцы композитных проводников с прогнозируемыми и регулируемыми концентрациями УНТ, что напрямую влияет на характеристики создаваемых структур.

Ключевые слова: композит; металлизация; интегральные схемы; 3D ИС; углеродные нанотрубки; массивы; низкая плотность; регулирование концентрации; металлическая матрица; медь; электрохимическое осаждение.

Для цитирования: Кондратьев П.К. Методика регулирования концентрации углеродных нанотрубок при формировании композитной металлизации ИС // Изв. вузов. Электроника. – 2017. – Т. 22. – № 4. – С. 398–402. DOI: 10.24151/1561-5405-2017-22-4-398-402

Controlling of Carbon Nanotubes Concentration in VLSI Metallization Based on Metal Matrix – CNT Composite Conductors

P.K. Kondratiev

*Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia*

inmeozi@gmail.com

The technique of regulating the carbon nanotubes (CNT) concentration includes three stages. At the first stage, prior to the synthesis of nanotubes, the lithographic fragmentation of the catalyst is carried out in combination with its formation using «phase separation», «fragmentation» by dilution with a non-reactive metal, regulation of duration of the electrochemical deposition of catalyst, or the strain-engineered manufacturing of the catalyst for self-aligned CNT arrays growing. At the second stage it is required to use special conditions of a carbon nanotubes synthesis, which leads to formation of sparse arrays of CNTs. The third stage is used, if necessary, and involves the laser-assisted processing of the CNT forests or laser-assisted simultaneous transfer and patterning of CNT arrays using the polymer substrates. Depending on the tasks and technological capabilities, other combinations of the described methods are also allowed.

The importance of controlling the CNT concentration in the integrated circuits composite metallization, formed by the electrochemical methods, has been shown. The explanation has been given in terms of technology capabilities and desired material properties. Both variants of the electrochemical formation of composites, such as the deposition of copper in the pre-grown CNT arrays or simultaneous co-deposition of copper and nanotubes have been touched upon.

Keywords: composites; metallization; integrated circuits; 3D IC; carbon nanotubes; CNT arrays; low-density; density control; metal matrix; copper.

For citation: Kondratiev P.K. Controlling of Carbon Nanotubes Concentration in VLSI Metallization Based on Metal Matrix – CNT Composite Conductors // Proc. of Universities. Electronics. – 2017. – Vol. 22. – No. 4. – P. 398–402. DOI: 10.214151/1561-5405-2017-22-4-398-402

Композиты на основе меди, армированной углеродными нанотрубками (УНТ), имеют преимущества по сравнению с чистым металлом [1], проявляющиеся только при низких концентрациях УНТ. При высоких наблюдается ухудшение характеристик, например резкое повышение диэлектрических свойств. Это связано с увеличением площади поверхности раздела, внесением дополнительных центров рассеяния и деформациями медной матрицы из-за создания УНТ-кластеров, затрудняющих перенос электронов через образец и не позволяющих формировать качественный беспустотный композит.

Применительно к СБИС формирование композитной металлизации возможно при проведении электрохимического осаждения (ЭХО) в двух вариантах: осаждение меди в предварительно выращенные массивы УНТ и одновременное осаждение меди и УНТ. В первом варианте с точки зрения технологии низкая концентрация УНТ удобна тем, что ионы меди проникают в разреженные массивы гораздо легче ввиду снижения градиента концентрации по высоте и константы времени диффузии атомов в нижнюю часть массива. Для второго варианта низкие концентрации УНТ также более удобны, так как уменьшают возможность формирования кластеров и повышают степень диспергирования УНТ (как в электролите-суспензии, так и в конечном материале).

На основе анализа различных методов выращивания и обработки УНТ отобраны пригодные для регулирования концентрации УНТ в композитной металлзации СБИС. По стадиям применения методы делятся на следующие группы.

До синтеза УНТ:

- фрагментация катализатора неактивным металлом (Патент США 20050189655, IBM) – метод 1;
- регулирование длительности электрохимического осаждения катализатора (Патент США 7465494 В1, Бостонский колледж) – метод 2;
- структуризация катализатора под самоформирующиеся массивы [2] – метод 3;
- литографическая фрагментация катализатора – метод 4;
- «фазовое расслоение» катализатора [3] – метод 5.

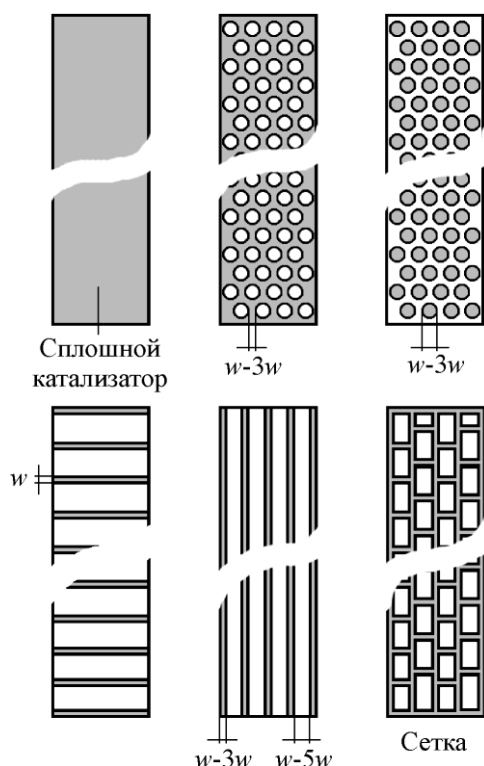


Рис.1. Варианты литографической фрагментации рисунка катализатора (где w – топологическая норма)
Fig.1. Types of lithographic catalyst pattern formation (w – technology node)

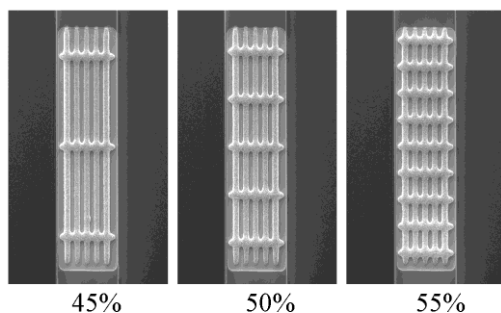


Рис.2. РЭМ-изображения тестовых структур с сетчатыми массивами УНТ
Fig.2. SEM images of test structures with grid arrays of CNT

Во время синтеза УНТ: соблюдение условий синтеза разреженных массивов УНТ – метод 6.

После синтеза УНТ:

- лазерное структурирование массивов УНТ [4] – метод 7;
- извлечение областей массива вклеиванием в промежуточную подложку [5] – метод 8;
- регулирование концентрации при совместном ЭХО с металлами – метод 9.

Некоторые из них использовались при решении совсем других задач и для создания композитной металлзации СБИС (и отдельных элементов, и в целом) предложены впервые.

При этом методы 1–8 предполагают ЭХО металлов в массивы УНТ. Метод 9 представляет собой единственный подход при формировании проводящих структур одновременным осаждением.

Разработанная методика заключается в использовании представленных методов. На входе имеются пластины кремния с уже готовыми для ЭХО меди структурами. Топология образцов описана в работе [1]. Возможно также использование дамасской технологии. На стадии «до синтеза УНТ» методика предусматривает формирование пленки катализатора по методам 1, 2 или 5. Предлагается также их использование в совокупности с методом 3. Данные методы не позволяют создавать воспроизводимые структуры (катализатора под массивы УНТ) по заданному шаблону, поэтому требуют проведения литографической фрагментации пленки (метод 4), которая заключается в формировании катализатора не по всей поверхности проводника, как это делалось ранее, а в виде рисунка с поперечными/продольными полосами, сетчатым или любым другим узором (рис.1). Данный метод является базовым в представленной методике.

На рис.2 приведены структуры проводников, предназначенных для изучения явления электромиграции (определение Blech-длины и др.) с сетчатыми массивами УНТ (площадь катализатора

указана в процентах относительно площади всего проводника). Минимальный размер областей катализатора определяется доступными технологическими процессами и при использовании электронно-лучевой или EUVL-литографии может достигать единиц-десятков нанометров, что сопоставимо с диаметрами УНТ. При этом для улучшения равномерности распределения меди в центральных областях массивов данный метод целесообразно применять в комбинации с другими.

На стадии «во время синтеза УНТ» предлагается применение метода 6. В нем используются особенности синтеза массивов, управляя параметрами которого, можно регулировать концентрацию УНТ [6]. Оптимальной температурой окислительного отжига в кислороде определена $T \approx 280^\circ\text{C}$, достаточная для окисления пленки катализатора по всей глубине. Время отжига зависит от материала и толщины каталитического слоя. Восстановление катализатора после повышения температуры синтеза проводится в атмосфере водорода и/или аммиака, что приводит к формированию отдельных капель катализатора, распределение которых по размеру чаще всего гауссово. Диаметр кластеров зависит от толщины и состава исходной пленки, времени и температуры отжига, мощности плазмы и концентрации подаваемых газов и в дальнейшем напрямую влияет на диаметр синтезируемых УНТ. При повышении температуры наблюдается коалесценция – сливание нескольких капель в одну с увеличением их характерного размера и разрежением плотности по поверхности [7]. В то же время идет процесс медленного испарения капель малого размера, за счет чего их средний диаметр уменьшается. Увеличение длительности отжига приводит к усилению описанных эффектов, что также может использоваться для снижения концентрации УНТ.

Дополнительно на плотность массивов влияют мощность плазмы, которая травит тонкие УНТ, и концентрация газов-реагентов (C_2H_2), уменьшение объема подачи которых ведет к уменьшению скорости роста УНТ, и наоборот. При этом замедляется скорость роста низких УНТ у подложки.

После синтеза УНТ и перед проведением ЭХО меди согласно методике в случае необходимости предлагается обработка массивов по методу 7 или 8.

Таким образом, методика регулирования концентрации УНТ при создании композитной металлизации СБИС, охватывающая стадии, начиная с формирования катализатора и завершая обработкой полученных массивов, позволяет получать образцы композитных проводников с прогнозируемыми и регулируемыми концентрациями УНТ. Это напрямую влияет на характеристики создаваемых структур.

Работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ ИНМЭ РАН на 2016–2018 гг.

Литература

1. Конструкция и технология изготовления тестовых кристаллов с композитными проводниками на основе УНТ и металлов / *А.Н. Сауров, С.В. Булярский, П.К. Кондратьев и др.* // Нано- и микросистемная техника. – 2016. – № 10. – С. 628–635.
2. Strain-engineered manufacturing of freeform carbon nanotube microstructures / *M. De Volder, S. Park, S. Tawfik et al.* // Nature communications. – 2014. – N. 3512. – P. 1–9.
3. Использование тонкой пленки сплава $\text{Co}_{15}\text{Ti}_{40}\text{N}_{35}$ для каталитического роста УНТ методом CVD / *Д.Г. Громов, С.В. Дубков, А.А. Павлов и др.* // Микроэлектроника. – 2016. – Т. 45. – № 2. – С. 105–111.
4. *Heli Jantunen, Osmo Hormi.* Laser-assisted surface processing. – URL: www.infotech.oulu.fi/Annual/2005/empart (дата обращения: 15.03.2017).
5. Laser-assisted simultaneous transfer and patterning of vertically aligned CNT arrays on polymer substrates / *Jung Bin In, Daeho Lee, Francesco Fornasiero et al.* // ACS Nano/American Chemical Society. – 2012. – N. 6(9). – P. 7858–7866.
6. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition / *A.A. Pavlov, V.A. Galperin, A.A. Shamanaev et al.* // International Conference «Micro- and Nanoelectronics – 2012»: Book of abstracts. – Moscow, Zvenigorod, Russia. – 2012. – P. 30–35.
7. Study of silver cluster formation from thin films on inert surface / *A.N. Belov, S.V. Bulyarsky, D.G. Gromov et al.* // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2014. – Vol. 44. – P. 138–141.

Поступило после доработки 23.03.2017 г.; принято к публикации 25.04.2017 г.

Кондратьев Павел Константинович – младший научный сотрудник Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 32А), аспирант базовой кафедры микроэлектроники и микросистем Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), inmeozi@gmail.com

References

1. Saurov A.N., Bulyarskiy S.V., Kondrat'ev P.K. et al. Konstruktsiya i tekhnologiya izgotovleniya testovykh kristallov s kompozitnymi provodnikami na osnove UNT i metallov [Design and Fabrication Technology of Integrated Circuit with Test Structures Based on Metal Matrix - Carbon Nanotubes Composite Conductors]. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika – Nano- and Microsystems Technology*, 2016, no. 10, pp. 628–635. (In Russian).
2. De Volder M., Park S., Tawfik S. et al. Strain-engineered manufacturing of freeform carbon nanotube microstructures. *Nature communications*, 2014, no. 3512, pp. 1–9.
3. Gromov D.G., Dubkov S.V., Pavlov A.A. i dr. Ispol'zovanie tonkoj plyonki splava Co15Ti40N35 dlya kataliticheskogo rosta UNT metodom CVD [Use of thin film of a Co15Ti40N35 alloy for CVD catalytic growth of carbon nanotubes]. *Mikroelektronika – Russian Microelectronics*, 2016, vol. 45, no. 2, pp. 105–111. (In Russian).
4. Heli Jantunen, Osmo Hormi. *Laser-assisted surface processing*. Available at: www.infotech.oulu.fi/Annual/2005/empart (accessed: 07.03.2017).
5. Jung Bin In, Daeho Lee, Francesco Fornasiero et al. Laser-assisted simultaneous transfer and patterning of vertically aligned CNT arrays on polymer substrates. *ACS Nano/American Chemical Society*, 2012, no. 6(9), pp. 7858–7866.
6. Pavlov A.A., Galperin V.A., Shamanaev A.A. et al. Low-temperature synthesis of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition. *International Conference «Micro- and Nanoelectronics – 2012»: Book of abstracts*. Moscow, Zvenigorod, 2012, pp. 30–35.
7. Belov A.N., Bulyarsky S.V., Gromov D.G. et al. Study of silver cluster formation from thin films on inert surface. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2014, vol. 44, pp. 138–141.

Submitted 23.03.2017; accepted 25.04.2017.

Kondratiev Pavel K. – scientific officer of Institute of Nanotechnology Microelectronics, Russian Academy of Sciences (Russia, 119991, Moscow, Leninsky pr., 32A), PhD student of Microelectronics and Microsystems Department, National Research University of Electronic Technology, a joint Department with the SMC «Technological Centre» (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), inmeozi@gmail.com