

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名        羅    ヌリ

「Growth Technology of High-Density Carbon Nanotube Arrays for Enhanced Electric and Thermal Conduction (電気・熱伝導促進を目指したカーボンナノチューブ高密度配列の成長技術の開発)」と題した本論文は、各種デバイスでの電気伝導・熱伝導利用が期待されるカーボンナノチューブ(CNT)を、基板上に稠密に垂直配向成長させる技術の開発に取り組んだ研究であり、全 4 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、研究の背景および目的を述べている。冒頭で CNT の構造・種類と各種合成法を紹介している。続いて、CNT 垂直配向膜が電気伝導・熱伝導の両面で理想的な構造を有していることに着目し、大規模集積回路(LSI)でのビア配線と各種電子デバイスでの熱界面材料(TIM)への応用を紹介している。しかし、通常の垂直配向膜は膜密度が小さく空気で満たされているために性能がでない課題を示し、プロセス上の制約条件を満たしつつ高密度に CNT を合成する触媒担持・CNT 合成技術を開発することを、本論文の目的としている。

第 2 章では、LSI のビア配線応用を目指した CNT 合成技術を報告している。従来は、 $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の酸化物上に Fe, Co, Ni 等の触媒ナノ粒子を担持し、 $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  の高温で化学気相成長(CVD)法を行い、 $0.03\text{--}0.07\text{ g cm}^{-3}$  という低密度の CNT 垂直配向膜を得ることが多く、LSI ビア配線応用には導電性下地上に  $400\text{ }^\circ\text{C}$  の低温で 1 桁以上密に CNT を成長させることが不可欠としている。触媒担持は、予め形成した触媒粒子を基板上に堆積する方法と、基板上に堆積した触媒層を粒状化させる方法の 2 つが主流であり、何れも触媒粒子の最密充填は難しいと論じている。そこで、スパッタ中に基板上に触媒粒子を核生成・成長させ、パーコレーションする手前でスパッタを止めて触媒粒子を密に形成する第三の方法を提案している。実際に、TiN 導電性下地上に、基板温度  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、基板バイアス  $-20\text{ V}$  でスパッタして Ni ナノ粒子を形成、 $400\text{ }^\circ\text{C}$  での熱アニール後で  $2.8\times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$  の高密度を実現している。その上で、炭素原料の  $\text{C}_2\text{H}_2$  を  $0.13\text{--}1.3\text{ Pa}$  と低分圧で供給して触媒粒子の炭化失活を防ぎつつ、 $400\text{ }^\circ\text{C}$  の低温でサブマイクロメートル長の CNT 垂直配向成長を実現している。加えて、従来は間接的に

評価されてきた CNT の数密度を、直接的に評価する方法も提案・報告している。炭素量を走査型電子顕微鏡-エネルギー分散 X 線分光で分析、 $1 \text{ g cm}^{-3}$  程度の高い膜密度を確認している。更に、下地層をフッ酸でエッチングし、CNT 膜をマイクログリッドや Si 基板に上下反転させて転写、透過型電子顕微鏡の平面観察で CNT の平均直径  $7 \text{ nm}$  と平均層数 8 層を、根元の原子間力顕微鏡 (AFM) 観察で CNT 数密度  $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  を求め、CNT の wall 数密度  $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  を報告している。更に AFM にて CNT 膜-TiN 下地間の導電性を確認、但し AFM プローブと CNT 膜間の接触抵抗が大きいため導電性の正確な評価が課題としている。スパッタおよび CVD という汎用法にて、プロセスのエンジニアリングによりプロセス上の制約と構造要件を満たす CNT 膜を実現している。但し、CNT の結晶性向上が今後の課題としている。

第 3 章では、TIM 応用を目指した CNT 合成技術と熱伝導特性を報告している。CNT-TIM には、半導体チップに CNT を直接成長させる方法と、金属箔の両面に CNT を成長させ半導体チップとヒートシンク間に挟む方法があり、半導体チップの損傷の問題がなく適用範囲の広い後者を本論文では採用している。既往の研究は、凹凸がサブマイクロメータと平滑な表面を対象としており、幅広い実用には  $20\text{--}30 \text{ }\mu\text{m}$  の粗い表面で良好な熱コンタクトを実現することが重要としている。そのためには CNT を数  $10 \text{ }\mu\text{m}$  以上と高く成長する必要がある、拡散バリア層として実績のある TiN と Ta を採用し Cu 箔の両面に高温で CNT を合成するとしている。まず、Ni, Co, Fe 触媒の活性を調査、Ni は低温で優れ、Fe は高温で優れることを示し、Fe 触媒を採用している。また  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  の高温では  $\text{C}_2\text{H}_2$  を  $27 \text{ Pa}$  と高分圧で供給でき、CNT を  $100 \text{ }\mu\text{m}$  程度の高さに成長できることを示している。Fe/TiN/Ta/Cu 構造にて Ta 層と TiN 層の厚さを調査、Ta 層は Cu の拡散と表面析出の防止に、TiN は Ta の拡散と表面析出の防止に重要としている。その上で、CNT/Cu/CNT-TIM を作製し、凹凸  $20\text{--}30 \text{ }\mu\text{m}$  の Al と Cu ブロック間で熱伝導特性を評価、 $0.04 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  程度と In シートに迫る良好な値を報告している。

第 4 章は終章であり、本研究を通じて得られた成果をまとめ、今後の課題と展望について述べている。

以上要するに、本論文は材料プロセス工学の考えに基づき、実用上のプロセスの制約と材料への要求構造・特性を真摯に捉え、全ての要件を満たす触媒担持・CNT 合成法を開発し、高密度な CNT 垂直配向膜を実現したもので、化学システム工学への貢献が大きい。更に、スパッタおよび CVD という従来装置を用い、手法と条件のエンジニアリングにより LSI ビア配線と電子デバイス用 TIM の基礎特性を実現している点で、工学への貢献も大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。