

博士論文



低抵抗接続を目的とした
垂直配向カーボンナノチューブと
金属薄膜の表面活性化接合

**(Surface Activated Bonding between
Vertically Aligned Carbon Nanotubes and Metal Substrate
for Low Resistance Interconnect)**

工学系研究科 精密工学専攻

藤野 真久

2017年1月

目次

第 1 章	序論	1
1.1	研究背景	2
1.1.1	半導体および実装の積層技術の発展	2
1.1.2	配線材と信頼性	3
1.2	カーボンナノチューブの利用	6
1.2.1	CNT の発見および生成	6
1.2.2	CNT の構造	7
1.2.3	CNT の電気的性質とその測定	12
1.2.4	CNT の伝熱特性	15
1.2.5	配線材としての CNT	16
1.3	表面活性化接合法の適用	19
1.4	本研究の目的	22
1.5	本論文の構成	23
	参考文献	25
第 2 章	垂直配向カーボンナノチューブと金属薄膜の表面活性化接合による接合性の検討	35
2.1	概要	36
2.2	カーボンと金属の接続の検討	37
2.2.1	カーボンと金属の結合	37
2.2.2	ダイヤモンドと Al の表面活性化接合	37
2.2.3	カーボンナノチューブと金属の相互作用	41
2.3	垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の実験方法	46
2.3.1	接合手順	46
2.3.2	垂直配向 MWNT の合成および観察	47
2.4	接合荷重と垂直配向 MWNT の変形	51
2.4.1	接合性に影響する因子	51

2.4.2	垂直配向 MWNT への接合荷重の制御に関する検討	51
2.4.3	垂直配向 MWNT バンプの接合荷重の制御	56
2.5	MWNT への表面活性化の効果	64
2.5.1	MWNT の表面活性化の評価手法	65
2.5.2	Ar-FAB の MWNT への効果	68
2.5.3	Ar-RF プラズマの MWNT への効果	76
2.5.4	垂直配向 MWNT の表面活性化手法の検討	80
2.6	垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合	81
2.6.1	接合条件と接合結果	81
2.6.2	接合界面の観察	84
2.7	まとめ	86
	参考文献	87
第 3 章	垂直配向カーボンナノチューブと金属薄膜の低抵抗接続	91
3.1	概要	92
3.2	表面活性化法による垂直配向 MWNT と金薄膜の接合抵抗	93
3.2.1	配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜基板の接合手順	93
3.2.2	配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合	97
3.2.3	配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	97
3.2.4	アニール処理を伴う垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合	98
3.2.5	アニール処理を施した配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	100
3.2.6	アニールの MWNT に及ぼす影響	101
3.3	Au スパッタした垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合	103
3.3.1	Au スパッタした配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	106
3.3.2	MWNT 表面への Au スパッタ	106
3.4	垂直配向 MWNT のビア配線応用への課題と表面活性化接合法の適用の検討	110
3.5	表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合	111
3.5.1	表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合手順	111
3.5.2	表面活性化接合による転写・再接合した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	111
3.6	Au スパッタを介した表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合	115
3.6.1	Au スパッタを介した表面活性化接合による転写・再接合した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	115

3.6.2	Au スパッタを介した表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合部の電気抵抗	119
3.7	表面活性化処理による垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接続部の抵抗に関する考察	121
3.8	まとめ	124
	参考文献	125
第 4 章	垂直配向カーボンナノチューブのフレキシブルバンプへの適用	129
4.1	概要	130
4.2	フレキシブル多層配線基板	131
4.3	フレキシブル多層基板の試作	132
4.3.1	垂直配向 MWNT ビア構造をもつフレキシブル多層基板の作製手順	132
4.4	垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板の評価	139
4.4.1	垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板の機械的強度	139
4.4.2	フレキシブル多層基板中の垂直配向 MWNT ビアの電気抵抗	141
4.5	まとめ	145
	参考文献	146
第 5 章	総括	147
5.1	概要	148
5.2	第 2~4 章のまとめ	149
5.3	結論	151
付録 A	Appendix	153
A.1	表面活性化接合装置の詳細	154
A.1.1	Ar-FAB 型表面活性化接合装置	154
A.1.2	Ar-RF プラズマ型表面活性化接合装置	158
A.2	表面分析機器の詳細	160
A.2.1	XPS の詳細	160
A.2.2	ラマン分光器の詳細	162
	参考文献	163
	謝辞	164
	研究業績リスト	165

第 1 章

序論

Contents

1.1	研究背景	2
1.1.1	半導体および実装の積層技術の発展	2
1.1.2	配線材と信頼性	3
1.2	カーボナノチューブの利用	6
1.2.1	CNT の発見および生成	6
1.2.2	CNT の構造	7
1.2.3	CNT の電気的性質とその測定	12
1.2.4	CNT の伝熱特性	15
1.2.5	配線材としての CNT	16
1.3	表面活性化接合法の適用	19
1.4	本研究の目的	22
1.5	本論文の構成	23
	参考文献	25

1.1 研究背景

1.1.1 半導体および実装の積層技術の発展

近年の電子機器への小型化・高性能化の需要により、電子回路をめぐる技術は発展の一途をたどっている。特に、シリコンウエハ上に様々な電子回路を構築する技術、超高密度集積回路（Very Large Scale Integration: VLSI）の登場により、システムの集積度は飛躍的に高まった。そして、更なる VLSI の高速化・高集積化・消費電力化を目指して、VLSI 製造過程である、キャパシタや抵抗などの回路素子をウエハに作り込む工程（前工程）とそれらの素子や回路間を配線で接続する工程（後工程）の両輪がそれぞれ発展を遂げてきた。また、回路素子からなるトランジスタのサイズの縮小化、周波数高速化などの前工程の要求に応えるべく、後工程である素子の信号の出入り口である電極の高密度化、配線長・配線幅の縮小、配線の高密度化が、1.5~2 年でマイクロプロセッサ（MPU）の性能が二倍になるという潮流の発展を生み出してきた。その後、リソグラフィ、薄膜形成、電子線描画などの超微細加工技術の出現や、基板を積層させる 3 次元実装技術の開発によって、この技術発展の潮流の継続がもたらされた。

これらのトランジスタで構成される MPU の性能はトランジスタ内部の構造のサイズと密接な関わりがあるとして、Dennard らが 1974 年にスケーリング則 [1] を提唱した。スケーリング則とはトランジスタなどのデバイス構造内の電界を一定にしたまま、サイズを縮小する方法であり、サイズが $1/k$ 倍、電源電圧が $1/k$ 倍になると考えると、例えば、配線幅 W 、配線厚さ t 、配線間距離 S はそれぞれ $1/k$ 倍となる。一方、配線長 L は LSI を構成する回路ブロック内のローカル配線は $1/k$ 倍、回路ブロックを相互接続するグローバル配線は、LSI 内のトランジスタの縮小化と、トランジスタの集積化で相殺するため、1 倍となる。

しかし、同時にスケーリング則が配線に及ぼす影響も注目されるようになった。Table 1.1 にローカル配線とグローバル配線へのスケーリング則の効果を示す。配線抵抗 R_{ln} は配線長さ L 、配線断面積 Wt に逆比例するため、スケーリング因子はローカル配線で k 、グローバル配線で k^2 である。同様に配線内の電流密度 J_{ln} も電流 I に比例、配線断面積 Wt に逆比例なのでローカルで k 、グローバルで k^2 となる。配線容量 C_{ln} と配線基板間容量 C_S はローカルで $1/k$ 、グローバルで 1 となる。一方、配線遅延 t_{ln} は配線抵抗 R_{ln} と配線容量 C_{ln} と配線基板間の容量 C_S の和の積に比例するため、ローカルでは 1、グローバルでは k^2 となる。この結果、スケーリングにより、性能向上が期待できる一方、配線抵抗や電流密度、および配線遅延は逆に性能劣化を引き起こす要因となることがわかる。

これらの課題に対して、これまでは配線構造の工夫や配線プロセスの工夫によって解決を図ってきた。すなわち、積層化によって、配線本数を増加させれば総配線幅の増加となるため、グローバル配線抵抗の増加を抑制できていたが、近年の LSI の高速化はこれらの対策を凌駕するようになってきている。Fig. 1.1 に示すように、特に微細化によってクロックサイクルに対する配線遅延は急激に上昇する傾向にある。

そこで、Table 1.1 で示している通り、配線遅延は配線抵抗と容量の積に比例するため、配線抵抗を下げたり、容量を下げたりする必要がある。容量 C_{ln} は配線の面積 Wt や配線距離 S の他に配線や基板の誘電

率 ϵ に比例するため、 ϵ を下げることによって低減できる。このため、低誘電率の層間膜材料 (low- k 材) の開発が盛んに行われている。

Table 1.1 配線スケーリングの影響 [2]

パラメータ	スケーリング係数	
	ローカル	グローバル
配線抵抗: $R_{ln} \propto L/Wt$	k	k^2
電流密度: $J_{ln} \propto I/Wt$	k	k^2
配線容量: $C_{ln} \propto Lt/S$	$1/k$	1
基板容量: $C_s \propto L/Wt_s$	$1/k$	1
配線遅延: $t_{ln} \propto R_{ln}(C_s + C_{ln})$	1	k^2
配線中の電圧降下: $V_{ln} \propto IR_{ln}$	1	k

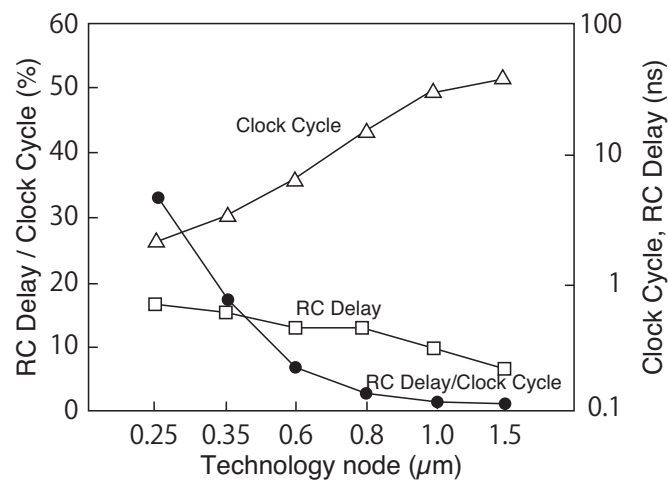


Figure 1.1 クロックサイクルおよび配線遅延に及ぼす配線幅の影響 [3]

1.1.2 配線材と信頼性

LSI 内配線は現在、特に多層化が進み、平面配線のみならず、層間接続を担うコンタクトホールやスルーホールなどのビア構造をも形成しなければならない。配線材の金属はめっきやスパッタ、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 法によって形成される。

LSI 内部の配線はこれまで、トランジスタの材料である Si とのオーミック接合に対応可能である点から Al が用いられてきた。Al は Si の酸化膜 SiO_2 上に Al の酸化膜 Al_2O_3 の形成が容易なため、 SiO_2 への密着性が高い。さらに Al には耐食性が高いという利点が挙げられる。

前節で述べたとおり、高集積化・微細化によってLSIのスケーリング則により、配線抵抗 R_m や電流密度 J_m は上昇し、エレクトロマイグレーションにより、断線する問題が顕在化した。

エレクトロマイグレーションとは、金属中の原子と金属中を流れる電子との相互作用により、原子が電子の運動量をもらって移動する現象である。エレクトロマイグレーションによる原子流速 F_a は式 (1.1.1) で表される。

$$F_a = \frac{ND_0Z^*q\varepsilon}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.1.1)$$

ここで、 N は原子密度、 D_0 は振動項、 Z^*q は実効電荷量、 ε は電場、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 E_a は拡散の活性化エネルギーである。また、配線の信頼性を評価する方法として、断線までの時間をワイブルプロットし、平均を取ったもの (Mean Time To Failure; $MTTF$) がある。 $MTTF$ は Black の経験式により式 (1.1.2) で表される。

$$MTTF = AJ^{-n} \exp\frac{E_a}{kT} \quad (1.1.2)$$

ここで A は比例定数、 J は電流密度、 n は電流密度依存度であり、2~3 となる [4]。

式 (1.1.1, 1.1.2) は温度が高くなれば、金属原子の移動量が増加し、エレクトロマイグレーションが頻発することを示している。従って、配線抵抗により生じるジュール熱がエレクトロマイグレーションを増長することになり、抵抗の低減はここでも意味を持つ。

また、これまでの配線材である Al では、単結晶の E_a は 1.48 eV であり、一方で多結晶の E_a は 0.6 eV 程度であることから、Al 配線の耐エレクトロマイグレーション性の向上法として、配線の結晶粒径を大きくする方法が挙げられる。結晶粒を大きくすることで粒界の密度を減少させ、原子の輸送経路を少なくすることができる。しかし、結晶粒の拡大化だけでなく、結晶粒径の均一化もエレクトロマイグレーション対策の重要な要素である。

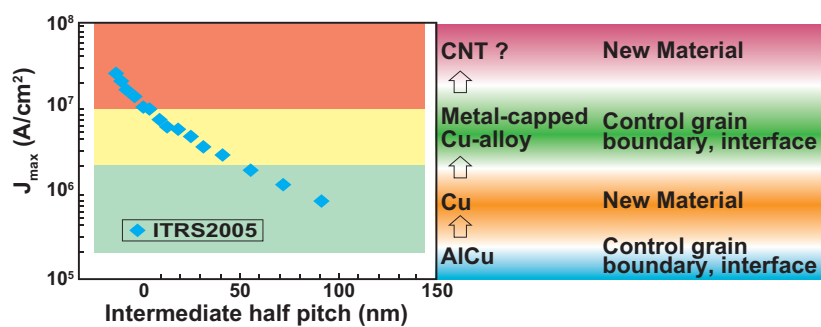
他にも、配線材に他の金属を加えて合金化することによっても耐エレクトロマイグレーション性は著しく向上した。Al の場合は Si、Cu を添加することによって効果が得られることがわかっている。

これまでの研究・開発により、Al 配線中の許容電流密度はおおよそ $J_{Al} \sim 10^5$ A/cm² であることがわかってきたが、技術ノードの時系列において配線幅 150 nm 程度で限界を迎えてしまう (Fig. 1.2 参照)。そこで、新たな配線材として Cu が使われるようになった。Cu は Al に比べて最大電流密度が高く ($J_{Cu} \sim 10^6$ A/cm²)、抵抗率も低い (Table 1.2) 反面、加工の容易さや酸化膜への拡散による汚染などの点で配線材としては敬遠されていたが、金属薄膜形成技術として CVD 法やリソグラフィが発展し、化学機械研磨法 (Chemical Mechanical Polishing; CMP) などの研磨法に発達により、溝や穴に Cu を堆積させるダマシ加工が可能になったことにより、配線材として使用されるようになった。

しかし、Al 同様、結晶粒の拡大化・均質化や合金化などの耐エレクトロマイグレーション性の向上を講じたとしてもいずれ技術ノードで次々世代か次世代で限界を迎えてしまう。従って新たな配線材の開発が必要となってくる。近年発見され、爆発的に研究が進んだカーボンナノチューブは許容電流密度の観点から配線材として非常に有効な材料として注目を集めている。[5, 6]

Table 1.2 主な配線材の物性値

	Al	Cu	Au	グラファイト
密度 (20 °C) [g/cm ³]	2.70	8.96	19.3	2.27
抵抗率 (20 °C) [Ω·m]	2.82×10^{-8}	1.68×10^{-8}	2.21×10^{-8}	3.8×10^{-5} [7]
熱伝導率 [W/m·K]	236	398	320	119~165
許容電流密度 [A/m ²]	$\sim 10^5$	$\sim 10^6$		

**Figure 1.2** 配線ピッチと許容電流密度、および配線材の推移

1.2 カーボンナノチューブの利用

1.2.1 CNT の発見および生成

ところで、1985年のKrotoらによるフラーレンの発見 [8] を皮切りに、炭素同素体であるナノカーボンの研究が盛んになった。1991年、飯島はアーク放電法でフラーレンを合成する研究の過程で、ナノサイズの筒状の炭素同素体、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube; CNT) [9] を発見した。CNTはグラファイトの一層 (グラフェンシート) を一〜数枚重ねたものを円筒状に丸めた構造で、一層のものを単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube; SWNT) (Fig. 1.3(a))、多層のグラフェンシートを丸めて、中空の円筒が入れ子上に重なった構造のものを多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Carbon Nanotubes; MWNT) (Fig. 1.3(b)) と大別される。1991年に発見された最初のCNTはMWNTであり [9]、続いて1993年にSWNTが発見された [10]。また、成長したCNTの先端に注目すると、半球状に層が覆っている閉じた状態 (closed-cap) [11] と、円筒が開いている状態 (open-ended) [12] のものが生成条件によって存在することが確認された。

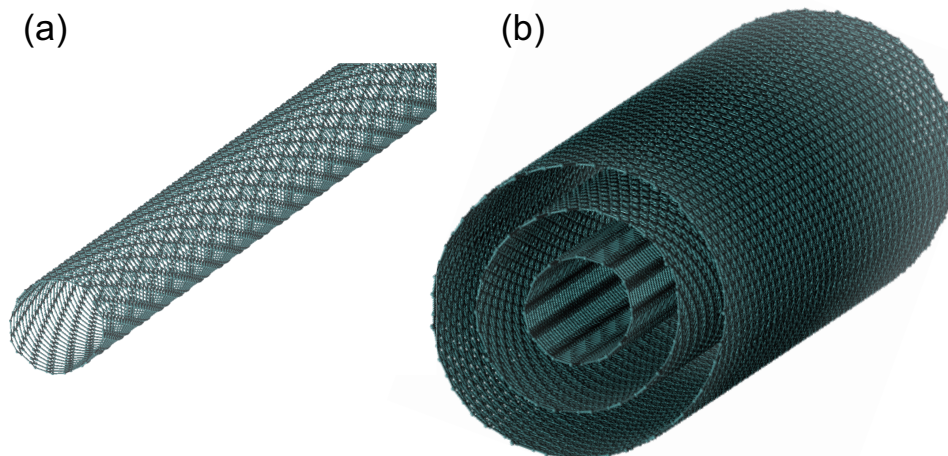


Figure 1.3 (a) 単層カーボンナノチューブ、(b) 多層カーボンナノチューブの分子モデル図

その後、Ni/Coの金属触媒を添加した黒鉛を1200°C付近まで加熱し、Ar雰囲気中でレーザーを照射する (レーザーアブレーション法) [13] や、触媒金属をNi/YやCo/Yなどに替えてHe雰囲気中でのアーク放電法 [14] により、より多くのCNT (これらの方法ではSWNT) が合成できることがわかった。

さらにCNT大量合成法の研究は進み、金属触媒を伴う水素雰囲気中でのベンゼンの熱分解による

MWNT 合成法 [15] や、触媒である Fe を Si 基板上にスパッタした基板に Ar 雰囲気中でエチレンを熱分解することによって MWNT を得る [16]、CVD 法が CNT 大量生成法として注目を集めた。特に Fan らは触媒のパターニングによって CNT を任意の位置に配向成長させることに成功している [16]。一方、触媒の微粒子化によってメタン、エチレン、アセチレン、ベンゼンなど、炭化水素のソースガスによる CVD 法が SWNT 大量合成に有効であることが明らかになり [17–23]、同様に垂直配向成長させることにも成功している [24]。その後、Ni-Fe-Cr 合金を触媒としてアルコールをソースガスにした CVD 法に、極微量の水分を添加することによって SWNT を高速で高密度・高身長に合成する方法（スーパーグロース法）が発見された [25]。スーパーグロース法で合成される SWNT は純度が高く成長も早いため、CNT の工業レベルでの応用へ一段と近づいたと言える。

1.2.2 CNT の構造

CNT の対称性

SWNT の幾何学構造は Fig. 1.4 に示すようにグラファイト層一枚分であるグラフェンシートを点 O と A を通る線で切り取り、丸めて点 O と A を重ねて筒状にすることによってできていると考えることができる。このグラフェンシートの 2 次元格子の基本格子ベクトルを用いて SWNT の巻き方、すなわちカイラリティベクトル \mathbf{C}_h を定義でき、ここでグラフェンシート中の炭素間の原子間距離 a を

$$a = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42 = 0.246 \text{ nm} \quad (1.2.1)$$

2 次元六方格子の基本格子ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ を

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right) \\ \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right) \end{cases} \quad (1.2.2)$$

とすると、

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \in \mathbf{Z}) \quad (1.2.3)$$

と表すことができる。この (n, m) がカイラル指数と呼ばれ、SWNT の構造を表すのに用いられる。Fig. 1.4 では $\mathbf{C}_h = (6, 3)$ である。SWNT の直径 d_t 、カイラル角 θ 、格子ベクトル \mathbf{T} は、 n と m を用いて、

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2.4)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (1.2.5)$$

$$\mathbf{T} = \frac{(2m + n)\mathbf{a}_1 - (2n + m)\mathbf{a}_2}{d_t} \quad (1.2.6)$$

と表される。

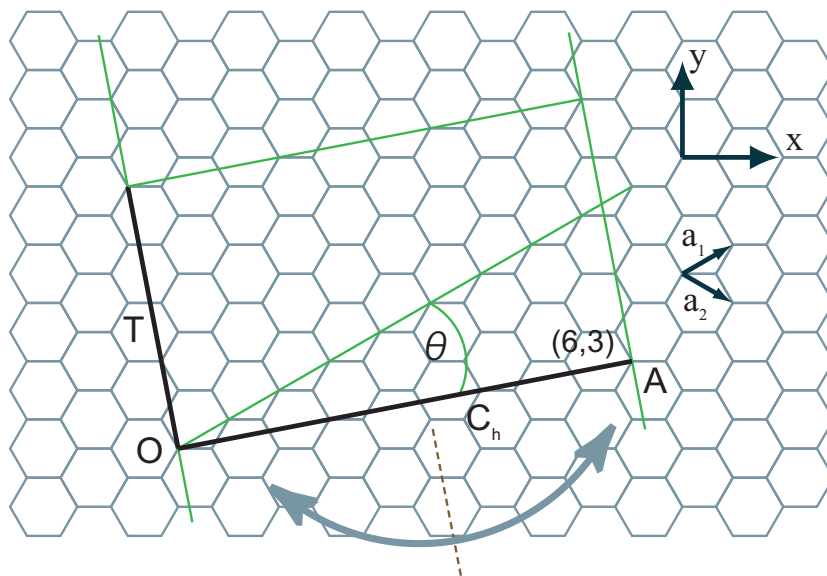


Figure 1.4 平面展開した SWNT の幾何学構造およびカイラル指数

SWNT は $m = 0 (n = 0)$ のときはジグザグ (zigzag) 型、 $n = m$ のときはアームチェア (armchair) 型とよばれる立体構造をとる。型名はそれぞれ SWNT の演習方向に沿った原子間結合の幾何学的模様由来する。残りの $n \neq m \neq 0$ はカイラル型と呼ばれ、螺旋構造を持つ一般的な SWNT となる。Fig. 1.5 (a)、(b)、(c) にジグザグ型 (6,0)、アームチェア型 (5,5)、カイラル型 (6,4) の SWNT の構造を示す。

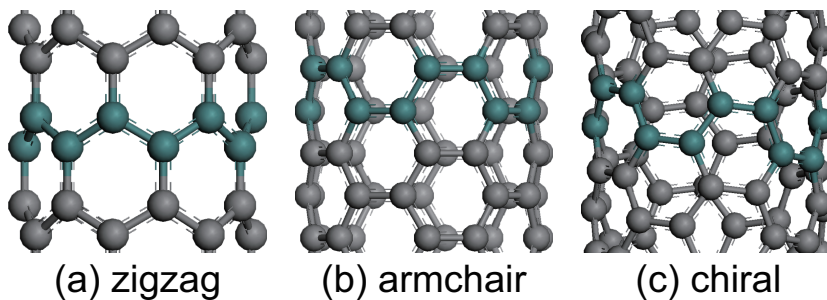


Figure 1.5 SWNT のカイラリティ (a) ジグザグ型 (6,0), (b) アームチェア型 (5,5), (c) カイラル型 (6,4)

これらのカイラリティを持つ SWNT はそれぞれにおいて有用であると考えられるが、任意のカイラリティをもつ SWNT を作り分ける技術は未だ研究途中中である。

グラフェンシートの電子構造

また、CNT の電気的特性を考える上で、SWNT の電子状態について考える。前述したように、SWNT は円筒形に巻いたグラフェンシートと考えられるため、まず、グラフェンシートの電子状態を記述する。

グラファイトは炭素原子が sp^2 混成による共有結合でできた平面からなる。その π 性結晶起動およびそのエネルギーの関係は、 π 電子の波動関数の波数 \mathbf{k} を直行座標で展開 ($\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y)$) すると、以下の永年方程式が成り立つ。

$$|\mathbf{H} - E\mathbf{S}| = 0 \quad (1.2.7)$$

ただし、

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 f(\mathbf{k})^* & \varepsilon_{2p} \end{bmatrix} \quad (1.2.8)$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{bmatrix} \quad (1.2.9)$$

ここで、 ε_{2p} は炭素原子のクーロン積分、 γ_0 は隣接炭素原子の π 原子軌道間の共鳴積分、 s は重なり積分である。また、 $f(\mathbf{k})$ は

$$f(\mathbf{k}) = \exp\left(i\frac{k_x a}{\sqrt{2}}\right) + 2 \exp\left(i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\frac{k_y a}{2} \quad (1.2.10)$$

となる。ただし、式 (1.2.1) 同様、 $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である。

式 (1.2.7) が f の二次方程式であることから、グラフェンシートの単位セル中に 2 個の炭素原子があり、それらが供出する 2 個の π 軌道、 π および π^* を考えると、それぞれの結晶軌道エネルギー $E_{graphene}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

$$E_{graphene}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s\omega(\mathbf{k})} \quad (1.2.11)$$

ただし、

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (1.2.12)$$

である。ここで複合 (\pm) は $+$ が π^* バンド、 $-$ が π バンドに相当する。さらに重なり積分 s を 0 と近似すること (Tight-Binding 法) によって、

$$E_{graphene}^{\pm}(\mathbf{k}) = \varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2\frac{k_y a}{2}} \quad (1.2.13)$$

を得る。

SWNT の電子構造

一方、SWNT は何度も述べているように、グラフェンシートを丸めた構造をしているため、円筒軸に垂直な面内では式 (1.2.3) のカイラルベクトル \mathbf{C}_h で指定される周期的境界条件

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi M \quad (M \in \mathbf{Z}) \quad (1.2.14)$$

によって波数 \mathbf{k} は量子化され、グラフェンシートのブリルアンゾーン内の限定された波数ベクトルのみが定在する。定在する波動関数がどのような波数ベクトルをとりうるかは SWNT のカイラル指数 (n, m) に

よって決まり、SWNTの電子状態も同様に決まる。Fig. 1.6にグラフェンシートのブリルアンゾーンとSWNTのブリルアンゾーンを示す。Fig. 1.6の逆格子空間において、逆格子ベクトル $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ は

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \end{cases} \quad (1.2.15)$$

と定義される。Fig. 1.6で表されるように、SWNTの波数ベクトルはベクトル $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ によって、

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \quad \left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}, \mu = 0, 1, \dots, N-1 \right) \quad (1.2.16)$$

で表される N 本の線分状の波数ベクトルである。ここで T はFig. 1.4で示されている格子ベクトル \mathbf{T} の大きさであり、 N はSWNT中の六角格子の数である。SWNTがとりうる波数ベクトル $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2$ は、カイラル指数 (n, m) と $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$ を用いて

$$\begin{cases} \mathbf{K}_1 = \frac{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2}{Nd_t} \\ \mathbf{K}_2 = \frac{m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2}{N} \end{cases} \quad (1.2.17)$$

と表される。SWNTの軌道エネルギー $E_\mu^\pm(\mathbf{k})$ は式(1.2.16)の波数ベクトルをグラフェンシートの軌道エネルギーの式(1.2.11)の \mathbf{k} に代入して

$$E_\mu^\pm(\mathbf{k}) = E_{\text{graphene}}^\pm \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.2.18)$$

で与えられる。さらに、式(1.2.13)に代入し、 $k_y \rightarrow k$ と置き換えることによって、

$$E_\mu^\pm(\mathbf{k}) = \varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \left(\frac{2\pi M}{n} - \frac{(2m+n)ka}{2n} \right) \cos \frac{ka}{2} + 4 \cos^2 \frac{ka}{2}} \quad (1.2.19)$$

を得る。すなわちSWNTの軌道エネルギー $E_\mu^\pm(\mathbf{k})$ は変数 k のみで近似できる擬1次元の状態であると言える。ここで、Fig. 1.6中のSWNTの波動関数の波数ベクトルを表す離散線分が、グラフェンシートのブリルアンゾーンの頂点 \mathbf{K} 点を横切るか否かによってSWNTの電気的性質が決まる。Fig. 1.7にカイラル指数 (n, m) が(a) (5,0), (b) (6,0), (c) (5,5), (d) (6,4), (e) (9,3)のSWNTの分散軌道エネルギーを示す。Fig. 1.7のそれぞれの軌道エネルギーである1本1本が、Fig. 1.6中の離散線分のそれぞれの線分に相当する。ここで、グラフェンシートのブリルアンゾーンの頂点 \mathbf{K} をFig. 1.6で表される離散線分が通るとき、SWNTのエネルギーバンドはフェルミレベル E_F で最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)と最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO)が交差する。これらは金属の特徴を満たすことからFig. 1.7に示した $(n, m) = (6, 0), (5, 5), (9, 3)$ のSWNTは金属的な性質をもつことになる。一方、離散線分が \mathbf{K} を通らない場合には、バンドギャップが開いて半導体の性質をもつ。ここでFig. 1.6で示したYKの長さは

$$\text{YK} = \frac{2n+m}{3} |\mathbf{K}_1| \quad (1.2.20)$$

と表される。従って、 $2n+m$ が 3 の倍数になるとき、YK の長さは \mathbf{K}_1 の整数倍になり、フェルミレベル E_F で HOMO と LUMO が交差することになる。すなわち、SWNT の電気的性質はカイラル指数によって決まり、 $2n+m$ が 3 の倍数になる場合は金属、そうでない場合は半導体となる。[26–31]

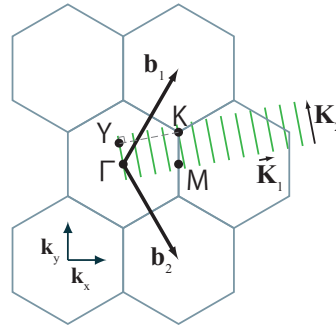


Figure 1.6 グラフェンシートのブリルアンゾーン（六角格子）と SWNT のブリルアンゾーン（分散線分）の平面模式図

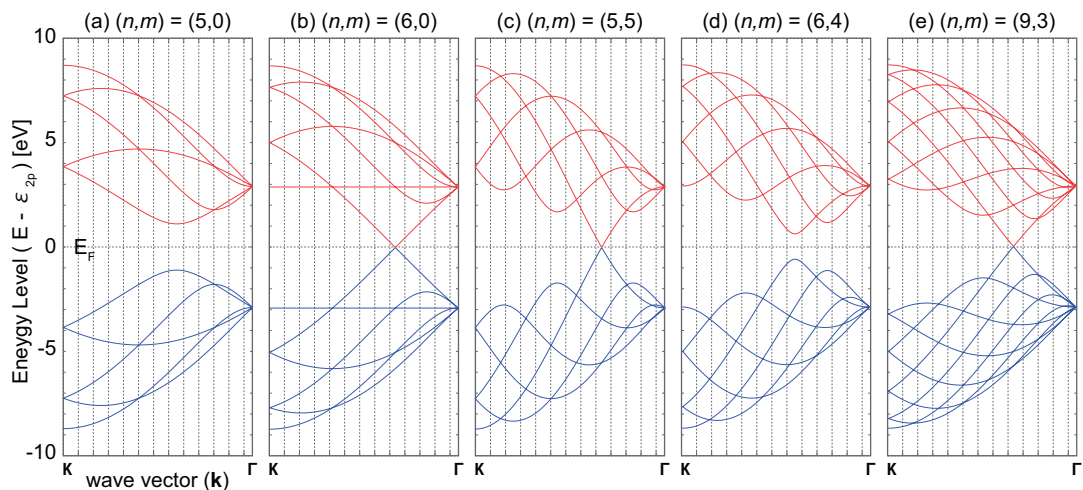


Figure 1.7 Tight-Binding 法で近似された SWNT の各カイラリティの分散軌道エネルギー (a) ジグザグ型 $(n, m) = (5, 0)$, (b) ジグザグ型 $(n, m) = (6, 0)$, (c) アームチェア型 $(n, m) = (5, 5)$, (d) カイラル型 $(n, m) = (6, 4)$, (e) カイラル型 $(n, m) = (9, 3)$ (赤線が反結合性軌道、青線が結合性軌道)

MWNT の電子構造

一方、入れ子構造をもつ MWNT の場合は、層間の相互作用を考慮しなければならない。グラファイトの層間距離は 0.335 nm であり、MWNT の層間距離は、実測で 0.34 nm [9]、2 層間の密度汎関数法による最適値で 0.339 nm [32] とグラファイトより数 % 大きいだけである [33]。この距離では層間の結合に寄与

するファンデルワールス力による弱い相互作用のみであり、近似により、電子構造上は相互作用を十分無視できる。したがって、MWNT 全体で見た場合は、最外殻の SWNT の電子構造を考慮すればよいと思われる。

この相互作用を考慮した場合の計算も行われたが、金属的 SWNT と半導体的 SWNT の組み合わせを検討した結果、個々の SWNT の性質は相互作用に依らないことが示された [27]。

また、MWNT を作製する上で、各層のカイラリティはほぼランダムに成長し、各層毎に電子構造が異なる SWNT が入り混じる。従って、金属-半導体-金属のような順からなる層で構成された MWNT が作製できればナノサイズと同軸多層ケーブルとして様々な応用が広がるが、現在のところ、カイラリティの制御はできていない。

1.2.3 CNT の電気的性質とその測定

CNT の大量合成の研究が進むのと並行して、その構造や特性はまずは理論的に明らかにされてきた。特に円周方向に周期定期構造を持つことから、分子構造的、電子構造的にも既存の物質と比較してもユニークな特徴を持つことが示唆されてきた。SWNT はカイラリティによってバンドギャップが異なる値を持つということが理論的に明らかにされ、この電気的性質により電子デバイスへの応用の期待が高まった。

これらの実験的裏付け、または応用として CNT の電気的性質の計測がこれまでに数多くなされてきた。CNT は SWNT で直径 1~3 nm、MWNT で 10~30 nm となり、単体でのハンドリングは困難を極める。従って、CNT の電気抵抗の測定は CNT のハンドリングと電極の付け方が鍵となる。

CNT の電気抵抗測定法

CNT に対する電極形成は、最初は SiO₂ などの絶縁基板上に散布し横たわった状態の CNT を電極に接触させて計測が行われた。Fig. 1.8(a) に示すようにあらかじめ電極を基板上に作製しておき、電極間をブリッジした CNT を測定する方法 [34–36]、あるいは Fig. 1.8(b) に示すように散布した CNT に対してリソグラフィや集束イオンビーム (Focused Ion Beam; FIB) で金属を電極形状に堆積させる方法 [37] などがある。前者は CNT と電極金属の凝着力によって接続されている状態で、これを確実なコンタクトに発展させた方法が後者である。これらの方法は顕微鏡で観察しながら CNT 一本一本に確実にコンタクトできる利点がある。

一方、Fig. 1.8(c) のように、垂直配向した CNT 上部に金属をスパッタなどで堆積させて電極を形成し、抵抗が測定された [38–40]。電極間に CNT をブリッジする方法などでは、CNT の側壁と電極がコンタクトするのに対して、垂直配向 CNT 上部に電極を堆積する方法は、CNT のキャップ部分に電極がコンタクトすることになる。

このように CNT への電極の形成の仕方は大きく分けると、Fig. 1.8(a),(b) の側壁コンタクトタイプと (c) のキャップコンタクトタイプに分けることができる。

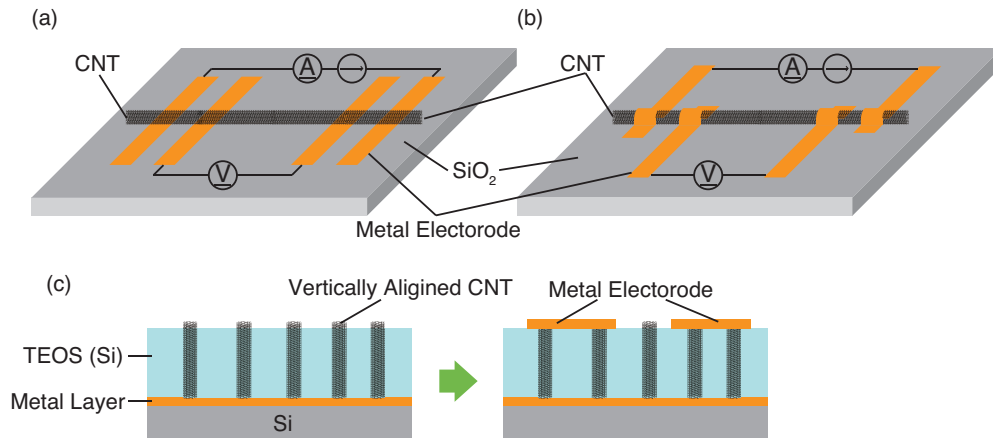


Figure 1.8 CNT への電極形成方法 (a) 予め形成した電極間にブリッジする形で CNT を配置 [34–36] (b) 基板上に配置した CNT 上に金属を堆積させて電極を形成 [37] (c) 垂直配向 CNT 上部へ金属を堆積させて電極を形成 [38–40]

MWNT の電気抵抗

CNT の電気特性の測定はハンドリングの容易さから MWNT がまず行われた。当初は Fig. 1.8(a) のように、直径約 50 nm の MWNT の束を Au 電極を形成した SiO₂ 基板上に分散し計測された。具体的には、Au 電極–MWNT 束間のコンタクトを走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunnel Microscopy; STM) を用いたロググラフィによって形成した。2 端子による MWNT 束の抵抗は、 $4 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ であった。これが最初の CNT の抵抗測定であった [34]。同様の手法で 4 端子で測定すると、室温で $4 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ という結果を得ている [41]。

Song らは 4 端子測定法によって直径 60 μm 、長さ 350 μm の MWNT の抵抗を測定し、室温で $6.5 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ 、5 K で $1.6 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$ という値を報告している。Song らは同時にこの MWNT 束の磁気抵抗、ホール効果を測定した [42]。

その後、Fig. 1.8(b) のように、SiO₂ 上に分散し、W の電極を FIB で描画堆積させることによって MWNT 単体の 4 端子測定に成功した。結果、MWNT によって大きく異なり、 $10^{-4} \sim 10^2 \Omega\text{m}$ という値を示した。これは MWNT の最外層のチューブが金属的性質のものと半導体的性質のものがあるということが実験的に判明した。電流により半導体 MWNT はダメージを受けるが、金属 MWNT は $6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ の電流に耐性があることがわかった [43]。その他にも、電極の金属を替えることによって $10^{-6} \sim 10^{-7} \Omega\text{m}$ の抵抗値を得ている [44–46]。

また、Fig. 1.8(c) の様に、垂直配向によって合成した MWNT へ電極形成した MWNT/金属の抵抗率は $10^{-4} \Omega\text{m}$ 台 [39,40] と、側壁コンタクトに比べて 1~2 オーダーほど高い値を示している。

CNT の場合、カイラリティに依存した電気抵抗の値を取るが、電極金属と CNT の接続抵抗が抵抗の中で大きな割合を占めていると考えられ、MWNT に FIB を照射したり [47]、MWNT への電極形成後、650

～800 °C のアニール処理を施す [44] ことによって、抵抗が下がることが確認されている。

また、MWNT / 金属のコンタクト抵抗は電極金属に覆われた MWNT の長さに依存すると報告されている [48]。

これらを Table 1.3 にまとめる。

Table 1.3 MWNT の電気抵抗測定

MWNT type	Diameter (nm)	Resistivity (Ωm)	Electrodes	Ref.
bundle	50	4×10^{-4}	Au, side-wall	[34, 41]
bundle	60×10^3	6.5×10^{-3}	-	[42]
single	10	≥ 80	W, side-wall	[43]
	20.4	1.2×10^{-2}		
	6.0	7.5×10^{-3}		
	12.6	580		
	7.2	> 0.4		
	18.2	5.1×10^{-4}		
	12.2	9.8×10^{-2}		
14.8	2.0×10^{-2}			
single	12	$\sim 10^{-5}$	Bi, side-wall	[35]
single	10	3×10^{-5}	Au, side-wall	[47]
single	10	$\sim 10^{-5}$	Au, side-wall	[49]
single	30	$10^{-4} \sim 10^{-6}$	Ti/Au, side-wall	[44]
single	10	3.3×10^{-6}	Ti, side-wall	[45]
		1.5×10^{-6}	Pt/Au, side-wall	
single	11	6.6×10^{-7}	Pt, side-wall	[46]
single		$3.5 \times 10^{-2}, 1.0$	Au/Ti, side-wall	[48]
single	100	7.8×10^{-4}	Pt, cap	[39]
single	100	1.3×10^{-4}	Pt, cap	[40]
bundle	25–35	31k–36k	Au-Ti, catalyst/cap	[50]
	5–7	46k–51k		

SWNT の電気抵抗

一方で、1995 年に Si/SiO₂ 上に形成した Pt 電極間においた直径 1nm の SWNT 単体の電気特性の測定に成功した [36]。しかし、SWNT の抵抗そのものよりも、MWNT と同様、電極金属との接触抵抗が 20 k Ω ～と支配的であった [51, 52]。さらに、電極下の SWNT と電極の界面では伝導性はなく、電極の端部のみで電子輸送が行われていると報告されている [53]。また、アニールにより、金属と炭素原子のカー

バインドを形成することによって接触抵抗が下がることも確認された [54]。

SWNT の場合、1.2.2 節で述べたとおり、カイラリティによって HOMO と LUMO が交差すれば金属的性質、交差しなければバンドギャップを持ち半導体的性質になるが、同様に SWNT の仕事関数もカイラリティによって異なり、おおよそ 4.2~4.8 V と幅広い値をとる [55]。

SWNT 表面に金属電極を形成する場合、SWNT の仕事関数に比べて金属の仕事関数が大きいとショットキー接合となり、金属-SWNT 間のコンタクト抵抗が生じる [56]。従って、ショットキー障壁を小さくするような電極を選択することも必要となってくる。理論値では Ti がオーミック接続を作りやすいことが報告されている [57] が、表面の酸化の制御が必要となる。SWNT の抵抗値について Table 1.4 にまとめる。

Table 1.4 SWNT の電気抵抗測定

SWNT type	Diameter (nm)	Resistance (Ω)	Electrodes	Ref.
single	1	550×10^3	Pt, side-wall	[36]
single	1.6	2.9×10^6	Au, side-wall	[51]
single	1.0~1.6	20×10^3	Au, side-wall	[52]
bundle	5	2.0×10^3 0.4×10^3	Ti, side-wall+cap TiC, side-wall+cap	[54]
single	1.7	32×10^3	Pd, side-wall	[53]

CNT の許容電流密度

CNT の耐電流性についても特筆に値する。

Wei らは MWNT に W の電極を載せ、250°C の大気中環境下でおよそ 2 週間電流を流し続け、断線しないことを確認し、許容電流密度をおおよそ 10^9 A/m² と見積もった [38, 58, 59]。これは銅の約 1000 倍の値であった (Table 1.2 参照)。

1.2.4 CNT の伝熱特性

ダイヤモンドやグラファイトなど、炭素の結晶性の同素体は非常に高い熱伝導率を持つ。金属の場合は熱伝導は伝導電子が担うのと対照にこれらの炭素材料はフォノンが熱伝導を担うため、結晶粒の大きさにより熱伝導率が決まってくる。従って理想的な SWNT の場合は、アスペクト比が異常に高い結晶とみなされ、理論では室温でおおよそ 6600 W/m·K と見積もられ [60]、ダイヤモンドを超えると予想された。しかし、実験から導出された熱伝導率は、SWNT バンドルの場合で、35~700 W/m·K 程度 [61-64]、SWNT 単体で 10^3 ~ 10^4 W/m·K 程度 [65, 66] と幅広く、実際には温度、CNT 内の欠陥、カイラリティ、長さ、バンドルの状態など、様々な条件に依存することがわかる。

また、MWNT の場合は、バンドルで 25 W/m·K [67]、単体で 300~3000 W/m·K 程度 [68-71]、垂直配

向した MWNT で $0.145\sim 15\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度 [72–75] であった。

従って、実測値にばらつきはあるものの、CNT は、Table 1.2 にあるような配線材として用いられる Al や Cu などの金属と同等かそれ以上の熱伝導率を有すると考えられる。

1.2.5 配線材としての CNT

ふたたび既存技術の話題に戻すと、LSI の高密度化・微細化は LSI の多層化へと発展していった。Si ウエハ表面に CMOS トランジスタを形成し、その上に配線層を配し、絶縁膜と金属膜をスパッタやリソグラフィを駆使して配線を積み重ねていく。現在では Si 上に 10 層以上の配線層を積層させることは珍しくない。これらの各層の配線を結線する技術がビア (Vertical Interconnect Access; VIA) と呼ばれている。従来技術でのビア構造はリソグラフィやエッチングによって絶縁層に空けた穴にめっきや CVD スパッタで金属を堆積させて形成する。堆積した金属には残留応力を考慮しなければならず、ストレスマイグレーションなどの信頼性への対策が必要となる。また、絶縁層との熱膨張係数の差により、実装工程での温度サイクル、使用時のジュール熱などの温度サイクルによる熱疲労も同様に課題となる。

その点、CNT は前節で述べたとおり、

- 低抵抗
- 大許容電流密度
- 高熱伝導率

という性質、さらには後述するように機械的強度が高いこと、垂直配向性を利用したビア構造の形成の容易さが Al や Cu の代替材料として大いに期待される。

これらのメリットを活かすべく、垂直配向 CNT ビアへの研究がいくつかなされておられ、ここでは主に富士通・富士通研究所のグループ [76–85] とジョージア工科大学のグループ [86–93] の研究を参照する。

富士通・富士通研究所のグループは、Fig. 1.9 の様に、垂直配向した MWNT バンドルの上部への金属蒸着膜を電極とした構造を作製した [78]。この際、MWNT ビアの抵抗は $0.7\ \Omega/\phi 2\ \mu\text{m}$ であった。さらに、同様の方法で成長基板の触媒の密度を変えることで抵抗を $0.59\ \Omega/\phi 2\ \mu\text{m}$ に下げた [79, 80]。また、バンドルを構成する MWNT 単体の抵抗を計測すると、離散的な分布を持つことから、MWNT を構成する多層のチューブのうち、何層が金属と接触しているかによって離散的な抵抗値を持つと考えられ、単層のチューブの抵抗値はおおよそ $6.45\ \text{k}\Omega$ と見積もられた [78]。

Fig. 1.9 で示した接合方法では、さらに、MWNT ビアの上部を CMP で削り、Cap されている MWNT の各層を金属に接触できる状態で上部に金属をスパッタする (Fig. 1.10 参照) と、CMP 処理をしていない状態では $36\ \Omega/\phi 2\ \mu\text{m}$ であったが、CMP 処理後では $0.9\ \Omega/\phi 2\ \mu\text{m}$ に、さらに $400\ ^\circ\text{C}$ のアニール処理を施すことによって $0.6\ \Omega/\phi 2\ \mu\text{m}$ の抵抗を達成している [82]。また、CNT バンプを導電性ペーストを介して電極に接続させる方法により、 $\phi 100\ \mu\text{m}$ の CNT バンプの接続抵抗が $2.3\ \Omega$ 程度になることも報告されている [83]。

一方で、ジョージア工科大学のグループは垂直配向 CNT を 63Sn-37Pb のはんだペースト [86, 87] や、

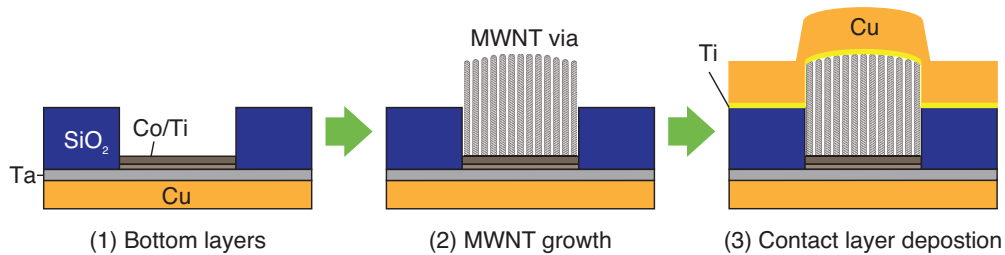


Figure 1.9 MWNT と蒸着金属のビア接続 [78, 79]

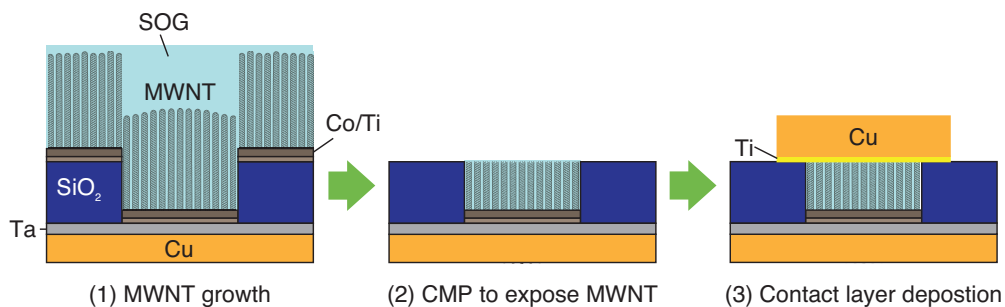


Figure 1.10 CMP 処理をした MWNT と蒸着金属のビア接続 [82]

Ag ペースト [90] を介して電極と接続している。これにより、63Sn-37Pb はんだの場合は $0.0056 \Omega/\phi 2 \text{ mm}$ の接続抵抗 [91, 92]、Ag ペーストの場合は、 $0.024 \Omega/\phi 2.1 \text{ mm}$ (CNT-Cap なし)、 $0.090 \Omega/\phi 2.1 \text{ mm}$ (CNT-Cap あり) の接続抵抗であった [90]。同様にケムニッツ大学のグループでは Ni バンプに接続する例を報告しており、ジョージア工科大学のグループと同等の抵抗率であったが、サーマルサイクル試験の結果、より信頼性の高い接続手法であることが示されている [94]。また、垂直配向 CNT 上に蒸着などにより Ni [95] や Au [96] などの金属を堆積させ、金属電極に熱圧着で接続する手法も開発されている。垂直配向 CNT 上に直接金属膜を載せることにより、容易に電極との接合が達成できる反面、接続抵抗は比較的高い値となっている。

これらは垂直配向 CNT バンプの抵抗を計測するに当たり、2 端子法や 4 端子法を用いているが、ダイジェーションを組んだ電流回路を考慮すると、CNT 本体の抵抗と CNT と金属電極の接続抵抗の合計値として計測していると考えられる。そこで Leti のグループは CNT バンプ本体と接続抵抗を詳細に分離して計測し、 $\phi 300 \text{ nm}$ の CNT バンプの単位長さ当たりの抵抗が $1.39 \text{ k}\Omega/\text{nm}$ 、AuTi 電極との接続抵抗が $116 \text{ k}\Omega$ であるとしている。従って CNT 本体の抵抗率は $7.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ としており、接続抵抗が CNT ビア全体の抵抗に大きく寄与していると言える [97–99]。さらに、垂直配向 CNT を対向させ、マジックテープのように接続させる手法も考えられているが、CNT 側面同士のコンタクトで基板間の導通をとっており、非常に高い抵抗および抵抗率となっている [100]。

以上の MWNT ビアについての先行研究を Table 1.5 にまとめる。それぞれのビアについて抵抗率を求めたが、Al や Cu などの金属よりも二桁ほど高い値を示している。Cap の開化と内層への金属のコンタク

トによる抵抗の低減は大きな効果を示したが、MWNTと電極の接触部分の少なさが十分な抵抗の低減に繋がらなかった懸念がある。なお、本研究では、ビア構造は、原則絶縁層の空孔（ビアホール）に形成した形状を指し、露出している円柱形状のものをバンプ（Bump）と呼ぶことにするが、形状および垂直配線の機能を有するという点では同一である。

Table 1.5 垂直配向 MWNT ビアの電気特性

Via size	MWNT ϕ	Resistance / via	Resistivity	Electrodes	Ref.
ϕ 5 μm	12 nm	339~370 Ω	$6.8\sim 7.4\times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$	W	[38]
ϕ 2 μm	5 nm	0.7 Ω	$8.1\times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$	Cu/Ti	[78]
ϕ 2 μm	5 nm	0.59 Ω	$5.3\times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$	Cu/Ti	[79, 80]
ϕ 2 μm	7 nm	36 Ω 0.6 Ω	$4.5\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$ $7.5\times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$	Cu/Ti + CMP, annealed	[82]
ϕ 170 μm	10 nm	2.3 Ω	$5.2\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$	conductive paste	[83]
ϕ 2 mm	10 nm	0.0056 Ω	$2.44\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$	63Sn-37Pb solder	[91, 92]
ϕ 2.1 mm	10 nm (estimation)	0.024 Ω (open cap) 0.090 Ω (close cap)	$1.8\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$ $6.9\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$	Ag paste/Cu	[90]
ϕ 40 μm	30 nm	2 Ω	$5.8\times 10^{-4} \Omega\cdot\text{m}$	VACNT-VACNT	[94]
(substrate)	20 nm	n/a	n/a	Ni/Cu	[95]
4 mm \times 4 mm	n/a	2.7 Ω	0.86 $\Omega\cdot\text{m}$	TiW/Au	[96]
300 nm	10 nm	6.5 k Ω	$7.3\times 10^{-5} \Omega\cdot\text{m}$	Ti/Au, TiN	[97]
100 $\mu\text{m}\times$ 100 μm	100 nm	~1 k Ω	0.5 $\Omega\cdot\text{m}$	VACNT-VACNT	[100]

1.3 表面活性化接合法の適用

CNT への表面処理と金属との接合を実現するには、表面処理から接合まで表面の活性状態を失わずに接続することが求められ、さらに低抵抗接続のためには、Cap の開化での接続抵抗が図られたように、MWNT の内層への金属のコンタクトが有効であることが示された。

そこで、CNT 表面、および金属表面を積極的に制御し、特に CNT 表面は局所的な改質が望める接合プロセスとして表面活性化接合法を CNT と金属薄膜の低抵抗接続に適用する。

表面活性化接合法は、固体内部の原子同士が持っている結合力を固体表面同士に作用し、常温でも接合が進行する現象を利用する。このような現象例としては、真空中での凝着現象がトライボロジーの分野で既知であり、1960 年代、宇宙空間での塵や人工衛星の摺動部の凝着が実例として挙げられる [101]。

一般に固体表面とは固体内部の原子同士が強制的に分離され、原子の配列の連続が乱れた特異点（面）であるため、エネルギーの高い不安定な状態である。この不安定な状態が保たれた面同士が接触した場合、相互作用によるエネルギーの緩和が起これば結合が生じることになる。例えば真空中で破断した金属表面間では自由電子の相互移動によって結合が進行する [102]。

しかし、実在する固体表面は原子レベルで平坦ではないため、常温での接触は凸部の弾塑性変形により接触面が増加する。従って、あらかじめ平坦な表面を作り出すか、固体に荷重を印加し変形を促すことがマクロな固体同士の接合を得るために必要となってくる [103]。また、イオン化傾向が高い金属などの高い表面エネルギーを持つ試料の表面は大気中で容易に酸化膜を形成し、表面エネルギーを緩和させるため、接合力は大幅に減少する。さらに通常雰囲気中では酸化膜の上に水分、塵などの汚染分子が吸着し、固体表面の原子同士の接触を阻害する。これらの酸化膜・吸着層を除去することが接合への障壁となるが、従来の接合法では加熱による高温での拡散、クリープによる表面形状の変形によって接触面積を増大させ、熱活性化によって接触部での反応や原子の拡散によって接合を実現している。さらにクラッド材などの製造法である熱圧着法では機械エネルギーにより金属表面の酸化膜を破壊し、摩擦による熱で表面の活性化を図っている。これらの手法は工業レベルでの量産に向いている反面、微小な試料や複雑な構造を持つ構造物の接合には、試料内の組織変化や接合界面での反応層の存在、また、急激な熱サイクルや大変形による機械的ストレスの発生などの問題が避けられない。これに対し、本研究で用いる表面活性化接合法は、少ないストレスで化学的に安定な接合界面を実現することが期待される。

Fig. 1.11 に表面活性化接合法の原理の模式図を示す。表面を酸化膜や吸着分子層で覆われている試料表面に対し、高真空雰囲気中で中性化したアルゴン原子ビーム (Ar-Fast Atom Beam; Ar-FAB) やイオンビーム、プラズマ照射などの物理的衝撃によるエネルギーを用いて、酸化膜・吸着分子層を除去し、活性で清浄な面を露出させ、接触させることで接合を得る。活性化された固体表面がある程度以上平坦であれば、表面同士の微小な接触部分から表面間力の作用によって接触面積が拡大し、マクロな接合に至る。

実際に、面平均粗さ 0.1 nm 程度の鏡面処理された Si ウエハの接合においては、微小荷重によって Si のバルクの破断強度と同等の接合強度が得られている [104]。さらに、Ar-FAB による活性化処理が試料表面に与えるダメージは試料最表面に限られるため、界面形成の制御がしやすいメリットも挙げられる。

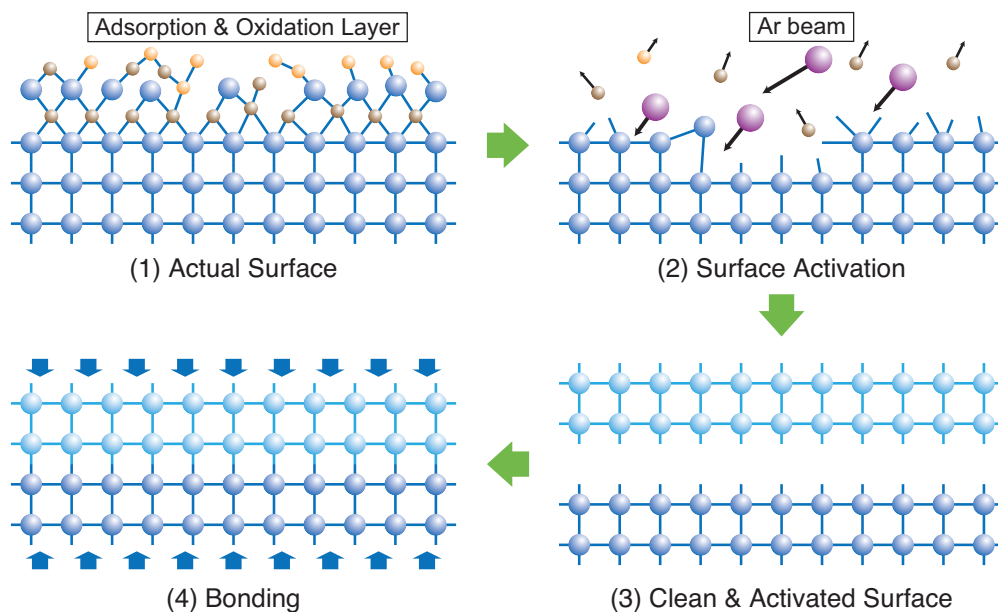


Figure 1.11 表面活性化接合法の原理

たとえば Si 表面に対しては、Ar の進入深さは表面から数 nm 程度であり、この領域では Si が結晶性を失い、アモルファス化しているが、それより深い部分は結晶構造は保たれていることが確認された [105]。また、アモルファス層は FAB の条件、例えば電圧の変更 [106] やガス種の変更 [107] によって制御できることもわかった。

さらに、表面活性化接合法はこれまでに様々な組み合わせの接合に適用されている。金属や半導体やセラミックに関しては、バルク体、ウエハ、チップ等の形ですでに Au、Al、Cu、ステンレス、Si、GaAs、InP、Ge、ダイヤモンド、 Al_2O_3 (サファイア)、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの材料の組み合わせで同種の材料間のみならず異種材料間でも接合を達成しており、半導体材料間ヘテロジャンクションでは良好な I-V 特性が得られている [108–112]。これまでの研究成果から、これらの材料においては界面の構造や生成物の解析から接合条件について比較的解明が進んでいる。例えば Si、 Al_2O_3 (サファイア)、Al、Cu の単結晶試料においてはその面方位や表面粗さ、変形による転位などが接合強度や界面の電気特性に影響を与えていることが報告されている [104, 113]。

また、表面活性化接合のエレクトロニクス分野応用として、ウエハレベル接合と微細電極接合を挙げる。ウエハレベル接合では Si ウエハ、 SiO_2 ウエハ、GaAs ウエハなどの接合に成功しているが、チップやバルクに比べて接触面積が大きいいため、貼り合わせ後、ローリング処理が必要となる [114–116]。また、電極金属の接合の場合、Cu、Au、AuSn はんだなどをバンプ形状にし、表面活性化接合時の印加荷重を電極部に集中させ、平坦化されていない表面を変形によって接触面積を稼ぐことによりデバイスの接続を行う [117–119]。

これまで、表面活性化接合法はより低エネルギーで固相状態で同種または異種の材料を接合する、という観点に立って研究・開発が進められてきた。そこにはよりピュアな界面を構築することによって界面を

よりバルクに近い形にすることによって、接合強度をバルク強度の近くまで持って行くという考え方である。

一方で、Ar ビームなどの表面活性化処理は清浄表面を作り出すだけで無く、バルク内部やイントリンジックな表面状態とは違った状態を活性層として、接合に利用している側面もある。イントリンジックな表面状態とは対極にあり、接合に寄与する状態を積極的に作り出していく手法も近年開発されている。たとえば、クラシックな Ar-FAB を用いた表面活性化接合では安定な接合が難しかった SiO_2 /や SiN、SiC、サファイアなどの組み合わせでは表面活性化時に意図的に Fe 粒子や SiO_2 粒子や水分子層を対象表面に積層させることによって安定な接合界面を作り出すことに成功している [120–125]。さらに表面エネルギーを与える手法として紫外光を用いることによって表面活性化を行い、Au [126]、Cu [127]、グラフェン [128] などの接合に用いることが出来る。しかしながら、CNT の組成元素である C 材料と金属の接合においては、表面活性化接合によるダイヤモンド接合の可能性は示唆されている [112] もの、未だ系統的に調査されていない。したがって、本研究で配線材として CNT を適用するに当たり、達成すべき CNT と金属の接続には、C 原子材料と金属の表面活性化接合の知見を得る必要がある。

また、各材料への表面活性化接合の適応はその形状や結晶性などにより様々な条件があるが、接合の本質として、相対する対象表面が遍く接触することが必須となっている。バルク体の接合においては、表面形状の変形機構に関して様々な知見が得られており [129–131]、接合時には荷重印加により初期の接触点から表面の凸が圧縮され、平坦化することによってさらに接触面積が増大するという正のスパイラルによって面の接合に至る。一方で、CNT と電極となる金属面の接続に関して、CNT が繊維状の微小構造物であるという点において、接合に至る機械的メカニズムがこれまでのバルク体試料の接合と大きく異なる。前述したようにマイクロスケールでは CNT と金属の表面活性化接合の達成が必要となる一方、バンプ状に垂直配向した CNT と金属電極と接続する際、バンプと電極との接続部のマクロスケールでは CNT で構成された疎の構造物と金属電極の平板との接続を考慮せねばならない。したがって CNT バンプ構造の接合時の変形機構の知見も得る必要がある。すなわち、配線材としての CNT–金属電極の表面活性化接合の実現においては、マイクロスケールでは CNT 単体と金属薄膜との表面活性化接合の成否の条件、マクロスケールでは CNT で構成されたバンプという疎の状態を持つ構造物の接合時の変形機構の解明と接合時荷重の条件を明確にすることが必須となる。さらに表面活性化接合による金属との接続部の低抵抗化が、先に課題として示した CNT を配線材としての適用の解であるため、低抵抗接続のためのマイクロおよびマクロスケールでの接続抵抗パラメータの評価を行う。

1.4 本研究の目的

これまで述べたように、CNTのエレクトロニクスへの応用はその特異な物性から非常に魅力的であり、特に低抵抗・高い許容電流密度・高熱伝導性の観点からCNTの中でもMWNTはLSIでの配線材の代替材料として有力な候補である。CNTを配線材として適用するにあたり、各素子の電極として用いられている金属とCNTの接続が必須となる。特に、合成手法によって容易に垂直配向状態でCNTを合成できることから、CNTの垂直配線への適用へは様々な先行研究例があり、はんだペーストとのリフローによる接続やNiやAu電極との熱圧着接続などが試みられてきた。しかし、前述のようにCNTと電極金属の接続抵抗は抵抗率換算で既存のはんだやCu配線と比較すると二桁程度高い。

本研究ではその解として、表面活性化接合をCNTと電極金属の接合手法として提案する。表面活性化接合は接合界面の改質を以て接合を可能にする手法であり、表面活性化処理によってCNTと金属へのミクロ領域での反応により、接合に至るのみならず、接続抵抗の低減という機能の付加が期待される。従って表面活性化処理がCNTにおよぼす定量的な影響を明らかにするとともに、CNTの垂直配線構造となるCNTビアと金属電極との接続抵抗の低減可能性を検討する。

すなわち、配線材としてのCNT-金属電極の表面活性化接合の実現においては、ミクロスケールではCNT単体と金属薄膜との表面活性化接合の成否の条件、マクロスケールではCNTで構成されたバンプという疎の状態を持つ構造物の接合時の変形機構の解明と接合時荷重の条件を明確にすることが必須となる。また、先に課題として示したCNTを配線材としての適用における表面活性化接合による金属との接続部の低抵抗化を達成する上で、これらの金属の接続部のマイクロおよびマクロスケールでの構造の最適化を図る。

さらに、CNTと金属の低抵抗接続の手法を実用するにあたり、CNTビアの大きな特徴となる可変性を利用したフレキシブルビアを試作する。ウェアブル機器などのフレキシブル基板を用いるデバイスの高密度化には、基板の多層化が有用であると考えられ、その基板間の垂直配線にCNTビアを適用し、基板内配線との接続によって多層フレキシブル基板を構築し、CNTと金属の低抵抗接続の有用性を示す。

そこで、具体的に以下の目的を定め、本論文を記す。

- (1) 垂直配向MWNTと金属の表面活性化接合の実現と表面活性化処理のCNTへの効果の評価
- (2) 立体構造体である垂直配向MWNTの加圧接続時の変形メカニズムの解明と接合荷重の制御
- (3) 垂直配向MWNTと金属電極の低抵抗接続のための手法開発
- (4) 表面活性化接合法による垂直配向MWNTビア構造のフレキシブル多層基板内ビア構造への適用

1.5 本論文の構成

本研究では CNT の配向成長できる点に注目して、配線材の中でも LSI 中の層間を接続するビアでの適用を想定し、その MWNT ビアと金属の新たな接続方法として表面活性化接合法による接続を提案する。その実現と実用性の検証のために、次のような検討を行い、題目の知見を得、さらに応用の可能性を探る。

- (1) ビア構造の垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の実現
 - 接合条件の明確化
 - MWNT への表面活性化処理の影響の評価
- (2) 表面活性化接合による垂直配向 MWNT と金属薄膜の低抵抗接続の実現
 - 低抵抗接続のためのプロセスの検討
 - 接続プロセスの電気的評価
 - 垂直配向 MWNT の転写および再接合
- (3) フレキシブルバンプへの応用と試作

(1) では表面活性化接合における MWNT への接合性に関する影響の検討を行い、それらについて最適化を行う。また、MWNT と金属の接合界面の構造の解析を行う。(2) については、表面活性化によって、ビア形状の最上部にある MWNT バンドルの外層のグラファイト層を開き、Si 上の金属薄膜（本研究では Au）と接合を行う。その後、接続部の電気抵抗を測定し、低抵抗接続の条件を出す。さらに、接続抵抗を下げるための方法を提案する。その先には表面活性化接合法が固体同士の接合を目標とするだけで無く、電気的接続の新たな付与という、機能の発現を担うツールとなりうる可能性を示唆する。(3) については、MWNT のビア配線への適応を目指す上で必要だと考えられる MWNT ビアの転写について検討、最適化を行う。MWNT をはじめとする CNT は高熱環境下で合成が行われるため、電極から CNT を成長させる場合には LSI などへの熱ダメージが避けられない。従って、成長基板からの転写技術が必要となってくる。具体的には (2) で接続した MWNT を成長基板から剥離し、別の金属薄膜基板と再度接合し、転写後の接続部の評価を行う。

本論文では CNT の配線材への応用を目指し、金属薄膜と垂直配向 MWNT の低抵抗の接続の実現を目的として、以下の構成に沿って検討を行う。

第 2 章では、垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合を中心とした接合方法および接合性について検討する。ここでは電極材料として、Al、Cu、Au を想定し、MWNT と金属の機械的な直接接合達成のための接合条件を求める。さらにその条件付近での表面活性化が MWNT に与える影響、および接続時の荷重による垂直配向 MWNT の変形についての考察を行う。

第 3 章では、第 2 章で示された垂直配向 MWNT と金属薄膜チップの接合条件に基づいて低抵抗接続を検討する。上記の条件での表面活性化接合法による垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接続を行い、接合条件と接合試料の電気抵抗の関係を評価する。また、接続抵抗をさらに低減させるための接続プロセスの提案も行う。さらに、垂直配向 MWNT の配線材への応用としてビア接続を想定し、垂直配向 MWNT の低抵

抗ビア接続のための手法を提案する。応用に際し、高温・有機気相となる CNT 合成プロセスへの実装デバイスの暴露を回避するため、垂直配向 MWNT の転写・再接続の条件の検討を行う。また、低抵抗の接続プロセスを応用し、低抵抗ビア接続の検討・評価を行う。

第4章では、これまでの知見を生かし、垂直配向 MWNT の実用例として、ポリイミド基板中にビアホールを形成し、垂直配向 MWNT バンプを埋め込み、ビア構造もフレキシブル性を持つフレキシブル多層基板の試作を行う。

第5章では、本研究で得られた成果について総括する。

参考文献

- [1] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. LeBlanc, “Design of ion-implanted MOSFET’s with very small physical dimensions”, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Vol. 9, No. 5, pp. 256–268, (1974)
- [2] 大貫仁, 『半導体材料工学 -材料とデバイスをつなぐ-』, 内田老鶴圃, (2004)
- [3] M. T. Bohr and Y. A. El-Mansy, “Technology for advanced high-performance microprocessors”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 45, No. 3, pp. 620–625, (1998)
- [4] M. Ohring, *Reliability and Failure of Electronic Materials and Devices*, Academic Press, (1998)
- [5] “International Technology Roadmap for Semiconductors Report 2005 Edition - Emerging Research Devices”, <http://www.itrs.net/reports.html>
- [6] “International Technology Roadmap for Semiconductors Report 2009 Edition - Interconnect”, <http://www.itrs.net/reports.html>
- [7] W. Primak and L. H. Fuchs, “Electrical Conductivities of Natural Graphite Crystals”, *Physical Review*, Vol. 95, No. 1, pp. 22–30, (1954)
- [8] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C₆₀: Buckminsterfullerene”, *Nature*, Vol. 318, No. 6042, pp. 162–163, (1985)
- [9] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56–58, (1991)
- [10] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature*, Vol. 363, No. 6430, pp. 603–605, (1993)
- [11] M. Endo and H. W. Kroto, “Formation of carbon nanofibers”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, No. 17, pp. 6941–6944, (1992)
- [12] S. Iijima, “Growth of carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 19, No. 1-2, pp. 172–180, (1993)
- [13] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Cobert, G. E. Scuseria, D. T. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, “Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes”, *Science*, Vol. 273, pp. 483–487, (1996)
- [14] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, “Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique”, *Nature*, Vol. 388, No. 6644, pp. 756–758, (1997)
- [15] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, and A. Sarkar, “Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers”, *Carbon*, Vol. 33, No. 7, pp. 873–881, (1995)
- [16] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, and H. Dai, “Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties”, *Science*, Vol. 283, No. 5401, pp. 512–514, (1999)

- [17] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, “Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 296, No. 1-2, pp. 195–202, (1998)
- [18] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 289, No. 5-6, pp. 602–610, (1998)
- [19] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, “Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 313, No. 1-2, pp. 91–97, (1999)
- [20] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, and H. Dai, “Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, No. 46, pp. 11424–11431, (2001)
- [21] S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen, and K. L. Tan, “Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 350, No. 1-2, pp. 19–26, (2001)
- [22] J. F. Colomer, J. M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, and J. B. Nagy, “Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 345, No. 1-2, pp. 11–17, (2001)
- [23] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, “Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 360, No. 3-4, pp. 229–234, (2002)
- [24] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, and T. Edamura, “Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 403, No. 4-6, pp. 320–323, (2005)
- [25] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, “Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Science*, Vol. 306, No. 5700, pp. 1362–1364, (2004)
- [26] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Electronic structure of chiral graphene tubules”, *Applied Physics Letters*, Vol. 60, No. 18, pp. 2204–2206, (1992)
- [27] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Electronic structure of double-layer graphene tubules”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, No. 2, pp. 494–500, (1993)
- [28] 齋藤弥八, 板東俊治, 『カーボンナノチューブの基礎』, コロナ社, (1998)
- [29] 田中一義, 『カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦』, 化学同人, (2001)
- [30] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley, “Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes”, *Science*, Vol. 275, No. 5308, pp. 1922–1925, (1997)

- [31] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, (1998)
- [32] J. C. Charlier and J. P. Michenaud, “Energetics of multilayered carbon tubules”, *Physical Review Letters*, Vol. 70, No. 12, pp. 1858–1861, (1993)
- [33] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, and T. Hayashi, “Interlayer spacings in carbon nanotubes”, *Physical Review B*, Vol. 48, No. 3, pp. 1907–1909, (1993)
- [34] L. Langer, L. Stockman, J. Heremans, V. Bayot, C. Olk, C. V. Haesendonck, Y. Bruynseraede, and J.-P. Issi, “Electrical resistance of a carbon nanotube bundle”, *Journal of Materials Research*, Vol. 9, No. 4, pp. 927–932, (1994)
- [35] A. Y. Kasumov, I. I. Khodos, P. M. Ajayan, and C. Colliex, “Electrical resistance of a single carbon nanotube”, *Europhysics Letters*, Vol. 34, No. 6, pp. 429–434, (1996)
- [36] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, “Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires”, *Nature*, Vol. 386, No. 6624, pp. 474–477, (1997)
- [37] T. W. Ebbesen, H. Hiura, M. E. Bisher, M. M. J. Treacy, J. L. Shreeve-Keyer, and R. C. Haushalter, “Decoration of carbon nanotubes”, *Advanced Materials*, Vol. 8, No. 2, pp. 155–157, (1996)
- [38] F. Kreupl, A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Steinhgl, M. Liebau, E. Unger, and W. Hnlein, “Carbon nanotubes in interconnect applications”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 64, No. 1-4, pp. 399–408, (2002)
- [39] J. Li, R. Stevens, L. Delzeit, H. T. Ng, A. Cassell, J. Han, and M. Meyyappan, “Electronic properties of multiwalled carbon nanotubes in an embedded vertical array”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 5, pp. 910–912, (2002)
- [40] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H. T. Ng, R. Stevens, J. Han, and M. Meyyappan, “Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects”, *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 15, pp. 2491–2493, (2003)
- [41] L. Langer, J. P. Heremans, V. Bayot, J. P. Issi, L. Stockman, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede, and C. H. Olk, “Electrical measurements on submicronic synthetic conductors : Carbon nanotubes”, *Synthetic Metals*, Vol. 70, No. 1-3, pp. 1393–1396, (1995)
- [42] S. N. Song, X. K. Wang, R. P. H. Chang, and J. B. Ketterson, “Electronic properties of graphite nanotubules from galvanomagnetic effects”, *Physical Review Letters*, Vol. 72, No. 5, pp. 697–700, (1994)
- [43] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”, *Nature*, Vol. 382, No. 6586, pp. 54–56, (1996)
- [44] J.-O. Lee, C. Park, J.-J. Kim, J. Kim, J. W. Park, and K.-H. Yoo, “Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 33, No. 16, pp. 1953–1956, (2000)
- [45] A. Kanda, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi, “Electron transport in metal/multiwall carbon nanotube/metal structures (metal=Ti or Pt/Au)”, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 9, pp. 1354–1356, (2001)

- [46] S. B. Schujman, R. Vajtai, S. Biswas, B. Dewhurst, L. J. Schowalter, and P. Ajayan, “Electrical behavior of isolated multiwall carbon nanotubes characterized by scanning surface potential microscopy”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 3, pp. 541–543, (2002)
- [47] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schönberger, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, and L. Forró, “Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements”, *Applied Physics Letters*, Vol. 73, No. 2, pp. 274–276, (1998)
- [48] F. Wakaya, K. Katayama, and K. Gamo, “Contact resistance of multiwall carbon nanotubes”, *Micro-electronic Engineering*, Vol. 67-68, No. 0, pp. 853–857, (2003)
- [49] C. Schönberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, and L. Forró, “Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes”, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 69, No. 3, pp. 283–295, (1999)
- [50] Y. Chai, Z. Xiao, and P. C. H. Chan, “Horizontally aligned carbon nanotube bundles for interconnect application: diameter-dependent contact resistance and mean free path”, *Nanotechnology*, Vol. 21, No. 23, p. 235705, (2010)
- [51] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris, “Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors”, *Applied Physics Letters*, Vol. 73, No. 17, pp. 2447–2449, (1998)
- [52] H. T. Soh, C. F. Quate, A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, J. Kong, and H. Dai, “Integrated nanotube circuits: Controlled growth and ohmic contacting of single-walled carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No. 5, pp. 627–629, (1999)
- [53] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, and H. Dai, “Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts”, *Nano Letters*, Vol. 3, No. 11, pp. 1541–1544, (2003)
- [54] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, and S. Iijima, “Heterostructures of Single-Walled Carbon Nanotubes and Carbide Nanorods”, *Science*, Vol. 285, No. 5434, pp. 1719–1722, (1999)
- [55] K.-i. Okazaki, Y. Nakato, and K. Murakoshi, “Absolute potential of the Fermi level of isolated single-walled carbon nanotubes”, *Physical Review B*, Vol. 68, No. 3, pp. 035434–5, (2003)
- [56] Y. Nosho, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, “Evidence of Edge Conduction at Nanotube/Metal Contact in Carbon Nanotube Devices”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 19, pp. L474–L476, (2007)
- [57] Y. Matsuda, W.-Q. Deng, and W. A. Goddard, “Contact Resistance Properties between Nanotubes and Various Metals from Quantum Mechanics”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 111, No. 29, pp. 11113–11116, (2007)
- [58] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker, “High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters*, Vol. 84, No. 13, pp. 2941–2944, (2000)
- [59] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, “Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 8, pp. 1172–1174, (2001)
- [60] S. Berber, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, “Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nan-

- otubes”, *Physical Review Letters*, Vol. 84, No. 20, pp. 4613–4616, (2000)
- [61] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, “Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes”, *Physical Review B*, Vol. 59, No. 4, pp. R2514–R2516, (1999)
- [62] J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. E. Smalley, “Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films”, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 5, pp. 666–668, (2000)
- [63] I.-K. Hsu, R. Kumar, A. Bushmaker, S. B. Cronin, M. T. Pettes, L. Shi, T. Brintlinger, M. S. Fuhrer, and J. Cumings, “Optical measurement of thermal transport in suspended carbon nanotubes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 6, pp. 063119–3, (2008)
- [64] I.-K. Hsu, M. T. Pettes, A. Bushmaker, M. Aykol, L. Shi, and S. B. Cronin, “Optical Absorption and Thermal Transport of Individual Suspended Carbon Nanotube Bundles”, *Nano Letters*, Vol. 9, No. 2, pp. 590–594, (2009)
- [65] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, and A. Majumdar, “Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube”, *Nano Letters*, Vol. 5, No. 9, pp. 1842–1846, (2005)
- [66] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, “Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature”, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 1, pp. 96–100, (2006)
- [67] W. Yi, L. Lu, Z. Dian-lin, Z. W. Pan, and S. S. Xie, “Linear specific heat of carbon nanotubes”, *Physical Review B*, Vol. 59, No. 14, pp. R9015–R9018, (1999)
- [68] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, “Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes”, *Physical Review Letters*, Vol. 87, No. 21, pp. 215502–4, (2001)
- [69] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, “Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube”, *Physical Review Letters*, Vol. 95, No. 6, pp. 065502–4, (2005)
- [70] T. Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian, and U. Sennhauser, “Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3-omega method”, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 1, pp. 013108–3, (2005)
- [71] T.-Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian, and U. Sennhauser, “Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three- ω Method”, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 8, pp. 1589–1593, (2006)
- [72] D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Q. Li, “Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes”, *Physical Review B*, Vol. 66, No. 16, pp. 165440–6, (2002)
- [73] X. Wang, H. K. Yang, and K. Dong, “Torsional buckling of multi-walled carbon nanotubes”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 404, No. 1-2, pp. 314–322, (2005)
- [74] S. Shaikh, L. Li, K. Lafdi, and J. Huie, “Thermal conductivity of an aligned carbon nanotube array”, *Carbon*, Vol. 45, No. 13, pp. 2608–2613, (2007)

- [75] Y. Son, S. K. Pal, T. Borca-Tasciuc, P. M. Ajayan, and R. W. Siegel, “Thermal resistance of the native interface between vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays and their SiO₂/Si substrate”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 2, pp. 024911–7, (2008)
- [76] M. Nihei, M. Horibe, A. Kawabata, and Y. Awano, “Simultaneous Formation of Multiwall Carbon Nanotubes and their End-Bonded Ohmic Contacts to Ti Electrodes for Future ULSI Interconnects”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 43, No. 4B, pp. 1856–1859, (2004)
- [77] M. Horibe, M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, and Y. Awano, “Carbon Nanotube Growth Technologies Using Tantalum Barrier Layer for Future ULSIs with Cu/Low-*k* Interconnect Processes”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 7A, pp. 5309–5312, (2005)
- [78] M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, S. Sato, H. Shioya, M. Sakaue, T. Iwai, M. Ohfuti, and Y. Awano, “Low-resistance multi-walled carbon nanotube vias with parallel channel conduction of inner shells [IC interconnect applications]”, In *Proceedings of the IEEE 2005 International Interconnect Technology Conference 2005*, pp. 234–236, (2005)
- [79] Y. Awano, S. Sato, D. Kondo, M. Ohfuti, A. Kawabata, M. Nihei, and N. Yokoyama, “Carbon nanotube via interconnect technologies: size-classified catalyst nanoparticles and low-resistance ohmic contact formation”, *physica status solidi (a)*, Vol. 203, No. 14, pp. 3611–3616, (2006)
- [80] S. Sato, M. Nihei, A. Mimura, A. Kawabata, D. Kondo, H. Shioya, T. Iwai, M. Mishima, M. Ohfuti, and Y. Awano, “Novel approach to fabricating carbon nanotube via interconnects using size-controlled catalyst nanoparticles”, In *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference 2006*, pp. 230–232, (2006)
- [81] M. Nihei, T. Hyakushima, S. Sato, T. Nozue, M. Norimatsu, M. Mishima, T. Murakami, D. Kondo, A. Kawabata, M. Ohfuti, and Y. Awano, “Electrical Properties of Carbon Nanotube Via Interconnects Fabricated by Novel Damascene Process”, In *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference 2007*, pp. 204–206, (2007)
- [82] D. Yokoyama, T. Iwasaki, T. Yoshida, H. Kawarada, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, and Y. Awano, “Low temperature grown carbon nanotube interconnects using inner shells by chemical mechanical polishing”, *Applied Physics Letters*, Vol. 91, No. 26, pp. 263101–3, (2007)
- [83] I. Soga, D. Kondo, Y. Yamaguchi, T. Iwai, M. Mizukoshi, Y. Awano, K. Yube, and T. Fujii, “Carbon nanotube bumps for LSI interconnect”, In *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th*, pp. 1390–1394, (2008)
- [84] A. Kawabata, S. Sato, T. Nozue, T. Hyakushima, M. Norimatsu, M. Mishima, T. Murakami, D. Kondo, K. Asano, M. Ohfuti, H. Kawarada, T. Sakai, M. Nihei, and Y. Awano, “Robustness of CNT Via Interconnect Fabricated by Low Temperature Process over a High-Density Current”, In *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference 2008*, pp. 237–239, (2008)
- [85] Y. Awano, S. Sato, M. Nihei, T. Sakai, Y. Ohno, and T. Mizutani, “Carbon Nanotubes for VLSI: Interconnect and Transistor Applications”, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 98, No. 12, pp. 2015–2031,

- (2010)
- [86] L. Zhu, Y. Sun, J. Xu, Z. Zhang, D. W. Hess, and C. P. Wong, “Aligned carbon nanotubes for electrical interconnect and thermal management”, In *Electronic Components and Technology Conference, 2005. Proceedings. 55th*, pp. 44–50, (2005)
- [87] L. Zhu, Y. Xiu, D. W. Hess, and C. P. Wong, “Growth of aligned carbon nanotube arrays for electrical interconnect”, In *Electronic Packaging Technology Conference, 2005. EPTC 2005. Proceedings of 7th*, Vol. 2, pp. 646–651, (2005)
- [88] L. Zhu, Y. Sun, D. W. Hess, and C.-P. Wong, “Well-Aligned Open-Ended Carbon Nanotube Architectures: An Approach for Device Assembly”, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 2, pp. 243–247, (2006)
- [89] L. Zhu, J. Xu, Y. Xiu, Y. Sun, D. W. Hess, and C. P. Wong, “Growth and electrical characterization of high-aspect-ratio carbon nanotube arrays”, *Carbon*, Vol. 44, No. 2, pp. 253–258, (2006)
- [90] H. Jiang, L. Zhu, K. sik Moon, Y. Li, and C. P. Wong, “Low Temperature Carbon Nanotube Film Transfer via Conductive Adhesives”, In *Electronic Components and Technology Conference, 2007. ECTC '07. Proceedings. 57th*, pp. 463–466, (2007)
- [91] L. Zhu, K.-S. Moon, B. Bertram, D. W. Hess, and C. P. Wong, “Assembling Carbon Nanotube Bundles Using Transfer Process for Fine-Pitch Electrical Interconnect Applications”, In *Electronic Components and Technology Conference, 2007. ECTC '07. Proceedings. 57th*, pp. 1981–1985, (2007)
- [92] Y. Sun, L. Zhu, H. Jiang, J. Lu, W. Wang, and C. P. Wong, “A Paradigm of Carbon Nanotube Interconnects in Microelectronic Packaging”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 37, No. 11, pp. 1691–1697, (2008)
- [93] C.-P. Wong, W. Lin, L.-B. Zhu, H.-J. Jiang, R.-W. Zhang, Y. Li, and K.-S. Moon, “Nano materials for microelectronic and photonic packaging”, *Frontiers of Optoelectronics in China*, Vol. 3, No. 2, pp. 139–142, (2010)
- [94] S. Hermann, B. Pahl, R. Ecke, S. E. Schulz, and T. Gessner, “Carbon nanotubes for nanoscale low temperature flip chip connections”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 87, No. 3, pp. 438–442, (2010)
- [95] M. X. Chen, X. H. Song, Z. Y. Gan, and S. Liu, “Low temperature thermocompression bonding between aligned carbon nanotubes and metallized substrate”, *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 34, (2011)
- [96] R. D. Johnson, D. F. Bahr, C. D. Richards, R. F. Richards, D. McClain, J. Green, and J. Jiao, “Thermocompression bonding of vertically aligned carbon nanotube turfs to metalized substrates”, *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 6, pp. 065703–6, (2009)
- [97] N. Chiodarelli, S. Masahito, Y. Kashiwagi, Y. Li, K. Arstila, O. Richard, D. J. Cott, M. Heyns, S. D. Gendt, G. Groeseneken, and P. M. Vereecken, “Measuring the electrical resistivity and contact resistance of vertical carbon nanotube bundles for application as interconnects”, *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 8, p. 085302, (2011)
- [98] N. Chiodarelli, O. Richard, H. Bender, M. Heyns, S. De Gendt, G. Groeseneken, and P. M. Vereecken, “Correlation between number of walls and diameter in multiwall carbon nanotubes grown by chemical

- vapor deposition”, *Carbon*, Vol. 50, No. 5, pp. 1748–1752, (2012)
- [99] N. Chiodarelli, A. Fournier, and J. Dijon, “Impact of the contact’s geometry on the line resistivity of carbon nanotubes bundles for applications as horizontal interconnects”, *Applied Physics Letters*, Vol. 103, No. 5, pp. 053115–5, (2013)
- [100] C. C. Yap, C. Brun, D. Tan, H. Li, E. H. T. Teo, D. Baillargeat, and B. K. Tay, “Carbon nanotube bumps for the flip chip packaging system”, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 7, No. 1, p. 105, (2012)
- [101] 松原清, 『トライボロジ』, 産業図書, (1982)
- [102] T. Suga, “UHV room temperature joining by the surface activated bonding method”, *Advances in Science and Technology*, Vol. 15, pp. 1079–1089, (1998)
- [103] T. Suga, Y. Takahashi, and H. Takagi, “Surface Activated Bonding - An Approach to Joining at Room Temperature”, *Ceramic Transactions*, Vol. 35, pp. 323–331, (1993)
- [104] H. Takagi, K. Kikuchi, R. Maeda, T. R. Chung, and T. Suga, “Surface activated bonding of silicon wafers at room temperature”, *Applied Physics Letters*, Vol. 68, No. 16, pp. 2222–2224, (1996)
- [105] H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga, “Si/Si Interface Bonded at Room Temperature by Ar Beam Surface Activation”, *Materials Science Forum*, Vol. 294–296, Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, pp. 341–344, (1998)
- [106] E. Higurashi, Y. Sasaki, R. Kurayama, T. Suga, Y. Doi, Y. Sawayama, and I. Hosako, “Room-temperature direct bonding of germanium wafers by surface-activated bonding method”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, No. 3, p. 030213, (2015)
- [107] Y. Kurashima, A. Maeda, and H. Takagi, “Characterization of bonding interface prepared by room-temperature Si wafer direct bonding using the surface smoothing effect of a Ne fast atom beam”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 118, No. 0, pp. 1–5, (2014)
- [108] T. Suga, Y. Takahashi, H. Takagi, B. Gibbesch, and G. Elssner, “Structure of Al–Al and Al–Si₃N₄ interfaces bonded at room temperature by means of the surface activation method”, *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 40, No. Supplement 1, pp. S133–S137, (1992)
- [109] L. Yang, N. Hosoda, and T. Suga, “Investigations on the Interface Microstructure of Stainless Steel/Aluminum Joints Created by the Surface Activated Bonding Method”, *Interface Science*, Vol. 5, No. 4, pp. 279–286, (1997)
- [110] T. R. Chung, N. Hosoda, T. Suga, and H. Takagi, “InGaAsP Lasers on GaAs Fabricated by the Surface Activated Wafer Direct Bonding Method at Room Temperature”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. 3B, pp. 1405–1407, (1998)
- [111] T. Akatsu, N. Hosoda, T. Suga, and M. Rühle, “Atomic structure of Al/Al interface formed by surface activated bonding”, *Journal of Materials Science*, Vol. 34, No. 17, pp. 4133–4139, (1999)
- [112] 細田奈麻絵, 須賀唯知, 桑山直樹, “ダイヤモンドと貴金属の常温接合”, 『第127回日本金属学会講演概要集』, p. 406, (2000)
- [113] T. Akatsu, G. Sasaki, N. Hosoda, and T. Suga, “Microstructure and strength of Al-sapphire interface

- by means of the surface activated bonding method”, *Journal of Materials Research*, Vol. 12, No. 3, pp. 852–856, (1997)
- [114] T. Akatsu, A. Plöbfl, H. Stenzel, and U. Gösele, “GaAs wafer bonding by atomic hydrogen surface cleaning”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 12, pp. 7146–7150, (1999)
- [115] M. M. R. Howlader, H. Okada, T. H. Kim, T. Itoh, and T. Suga, “Wafer Level Surface Activated Bonding Tool for MEMS Packaging”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 7, pp. G461–G467, (2004)
- [116] C. Wang, E. Higurashi, and T. Suga, “Void-Free Room-Temperature Silicon Wafer Direct Bonding Using Sequential Plasma Activation”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 4, pp. 2526–2530, (2008)
- [117] A. Shigetou, T. Itoh, M. Matsuo, N. Hayasaka, K. Oktumura, and T. Suga, “Room temperature bonding of ultra-fine pitch and low-profiled Cu electrodes for bump-less interconnect”, In *Proceedings of 53rd Electronic Components and Technology Conference, 2003*, pp. 848–852, (2003)
- [118] Y.-H. Wang, K. Nishida, M. Hutter, T. Kimura, and T. Suga, “Low-Temperature Process of Fine-Pitch Au–Sn Bump Bonding in Ambient Air”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 4B, pp. 1961–1967, (2007)
- [119] R. Takigawa, E. Higurashi, T. Suga, and R. Sawada, “Room-Temperature Bonding of Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Chips on Si Substrates Using Au Microbumps in Ambient Air”, *Applied Physics Express*, Vol. 1, No. 11, pp. 112201–2, (2008)
- [120] R. Kondou, C. Wang, A. Shigetou, and T. Suga, “Nanoadhesion layer for enhanced Si–Si and Si–SiN wafer bonding”, *Microelectronics Reliability*, Vol. 52, No. 2, pp. 342–346, (2012)
- [121] R. Kondou and T. Suga, “Si nanoadhesion layer for enhanced SiO₂–SiN wafer bonding”, *Scripta Materialia*, Vol. 65, No. 4, pp. 320–322, (2011)
- [122] A. Shigetou and T. Suga, “Vapor-Assisted Surface Activation Method for Homo- and Heterogeneous Bonding of Cu, SiO₂, and Polyimide at 150 °C and Atmospheric Pressure”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 41, No. 8, pp. 2274–2280, (2012)
- [123] R. He, M. Fujino, A. Yamauchi, and T. Suga, “Novel hydrophilic SiO₂ wafer bonding using combined surface-activated bonding technique”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, No. 3, p. 030218, (2015)
- [124] F. Mu, K. Iguchi, H. Nakazawa, Y. Takahashi, M. Fujino, and T. Suga, “Room-temperature wafer bonding of SiC–Si by modified surface activated bonding with sputtered Si nanolayer”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 55, No. 4S, p. 04EC09, (2016)
- [125] F. Mu, K. Iguchi, H. Nakazawa, Y. Takahashi, M. Fujino, and T. Suga, “Direct Wafer Bonding of SiC–SiC by SAB for Monolithic Integration of SiC MEMS and Electronics”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, Vol. 5, No. 9, pp. P451–P456, (2016)
- [126] N. Unami, K. Sakuma, J. Mizuno, and S. Shoji, “Effects of Excimer Irradiation Treatment on Ther-

- mocompression Au–Au Bonding”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, No. 6S, p. 06GN12, (2010)
- [127] A. Shigetou, A. Mano, J. Mizuno, and T. Suga, “UV/vapor-assisted hybrid bonding technology as a tool for future nanopackaging”, In *Nanotechnology (IEEE-NANO), 2012 12th IEEE Conference on*, pp. 1–5, (2012)
- [128] A. Mano, A. Shigetou, J. Mizuno, and S. Shoji, “Graphene-Graphene Room Temperature Direct Bonding by using Vacuum Ultraviolet (VUV)/Vapor-Assisted at Atmospheric Pressure”, In *WaferBond’13 - Conference on Wafer Bonding for Microsystems, 3D- and Wafer-Level Integration*, (2013)
- [129] H. Takagi, R. Maeda, T. R. Chung, N. Hosoda, and T. Suga, “Effect of Surface Roughness on Room-Temperature Wafer Bonding by Ar Beam Surface Activation”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. 7R, p. 4197, (1998)
- [130] 掛川悠. “銅直接接合における界面変形過程の有限要素法解析”. 修士論文, 東京大学, (2003)
- [131] 東野祐. “Au スパッタ膜の低温接合における表面粗さの効果”. 修士論文, 東京大学, (2008)

第 2 章

垂直配向カーボンナノチューブと金属薄膜の表面活性化接合による接合性の検討

Contents

2.1	概要	36
2.2	カーボンと金属の接合の検討	37
2.2.1	カーボンと金属の結合	37
2.2.2	ダイヤモンドと Al の表面活性化接合	37
2.2.3	カーボンナノチューブと金属の相互作用	41
2.3	垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の実験方法	46
2.3.1	接合手順	46
2.3.2	垂直配向 MWNT の合成および観察	47
2.4	接合荷重と垂直配向 MWNT の変形	51
2.4.1	接合性に影響する因子	51
2.4.2	垂直配向 MWNT への接合荷重の制御に関する検討	51
2.4.3	垂直配向 MWNT バンプの接合荷重の制御	56
2.5	MWNT への表面活性化の効果	64
2.5.1	MWNT の表面活性化の評価手法	65
2.5.2	Ar-FAB の MWNT への効果	68
2.5.3	Ar-RF プラズマの MWNT への効果	76
2.5.4	垂直配向 MWNT の表面活性化手法の検討	80
2.6	垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合	81
2.6.1	接合条件と接合結果	81
2.6.2	接合界面の観察	84
2.7	まとめ	86
	参考文献	87

2.1 概要

前章では新たな配線材として垂直配向 MWNT をビア配線として用い、電極部などの金属配線との接続の必要性を説明すると同時に、CNT/金属間の接続部の抵抗が未だ高いことを示した。そこで、新たな接合方法として表面活性化接合法を提案した。

表面活性化接合法は、微小領域での活性化・清浄化反応が可能であり、微小構造体である MWNT の場合では接合部のみの処理が可能であり、例えばはんだペースト等と比較すると、濡れ性の考慮が不要である。一方で、従来ではバルクおよび薄膜の接合に真価を発揮してきた。その理由の一つとして接合面の凹凸を接合荷重の印加によって解消し得たからであると考えられる。本研究で用いる垂直配向 MWNT は材料力学的にこれまでのバルク体と大きく違うため、印加荷重と接合性に関する調査が必要と考えられる。

また、表面活性化時に用いる Ar-FAB 照射は、表面の酸化層や吸着層を除去するだけでなく、試料表面構造へも影響を及ぼす。その一例として Si 表面の結晶構造の消失 [1] を挙げた。MWNT の内層が金属と接触することによって接続抵抗が低下することは明らかになっている [2] ため、表面活性化法に期待される効果として、MWNT の最表層を開き、内層を露出することにある。しかし、照射の影響の範囲が明らかになっておらず、同様に詳細な調査が必要と考えられる。

本章では、まずカーボンと金属の相互作用について考察し、カーボンの結晶であるダイヤモンドと金属の表面活性化接合を試み、カーボンと金属の表面活性化接合の考察を行う。

後に、垂直配向 MWNT の合成について述べ、合成した垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の接合強度について評価を行う。さらに、MWNT 表面への X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)、ラマン散乱分光法、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy; SEM) による表面分析、および、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy; TEM) による直接観察を行い、Ar-FAB の影響について考察する。

また、MWNT と金属の直接表面活性化接合と比較するため、MWNT 表面にスパッタによって Au 薄膜層を形成し、Au 薄膜同士の接合を行い、MWNT と金属薄膜の接合方法についての検討を行う。

2.2 カーボンと金属の接続の検討

2.2.1 カーボンと金属の結合

化学分野においてはカーボン原子と金属原子の結合は比較的良好に見られ、錯体として金属原子や金属原子を含む基が配位する。この場合、カーボン同士の sp^2 混成軌道よりも強い金属-カーボン結合を形成する [3]。特に逆供与ではカーボンの非占有な π^* 結合軌道と金属の d 軌道によって新たな混成軌道がつけられ、安定な化合物となる。

一方で、バルク体のカーボンと金属の接続例としては、カーボンと金属の合金化も接続と見なすことが出来るが、カーボンと金属の合金化は Fig. 2.1 に示すとおり、Ti を除いて合金になりにくい。従って、カーボンと金属の固相接合などはあまり行われておらず、ろう付けなどでの接続が主となる。

2.2.2 ダイヤモンドと Al の表面活性化接合

カーボンのバルク材であるダイヤモンドと金属の表面活性化接合法による直接接合が可能であることが報告されており [8]、本研究ではカーボンと電極金属の接合を検証するため、宝飾用のバルクの単結晶ダイヤモンドとバルクの多結晶の Al の表面活性化接合を行った。表面活性化接合の条件を Table 2.1 に示す。この条件により、表面活性化接合を行ったところ、Ar-FAB 照射時間が 15, 30 s で接合が成功し、照射しなかった試料は接合できなかったことから、Ar-FAB 照射が接合に大きく寄与していることがわかった。Ar-FAB を 30 s 照射した接合試料の写真画像を Fig. 2.2 に示す。

Table 2.1 ダイヤモンドと Al の表面活性化接合の条件

バックグラウンド真空度	~ 10^{-6} Pa
Ar-FAB 電流-電圧	15 mA - 1.5 kV
Ar-FAB-試料間距離	55 mm
Ar ガス圧	~1 Pa
Ar-FAB 照射時間	0~30 s
接合荷重	14.6 MPa

また、接合した試料を集束イオンビーム (Focused Ion Beam; FIB) によって接合界面を切り出し、接合界面を TEM によって観察を行った。その結果を Fig. 2.3 に示す。接合面が十分に平坦であることが見て取れる。単結晶のダイヤモンドは宝飾用であり、接合面は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) による計測で二乗平均平方根粗さ (RMS) が 1.32 nm と Al 表面に比べて十分に平坦であることから、接合時の荷重により Al が変形し、ダイヤモンド表面と平坦な接合面を形成したと考えられる。また、Fig. 2.4 (a) に接合界面の高倍率像を示す。接合界面は 6.0 nm の界面層を形成していることがわかる。Fig. 2.4 (b),

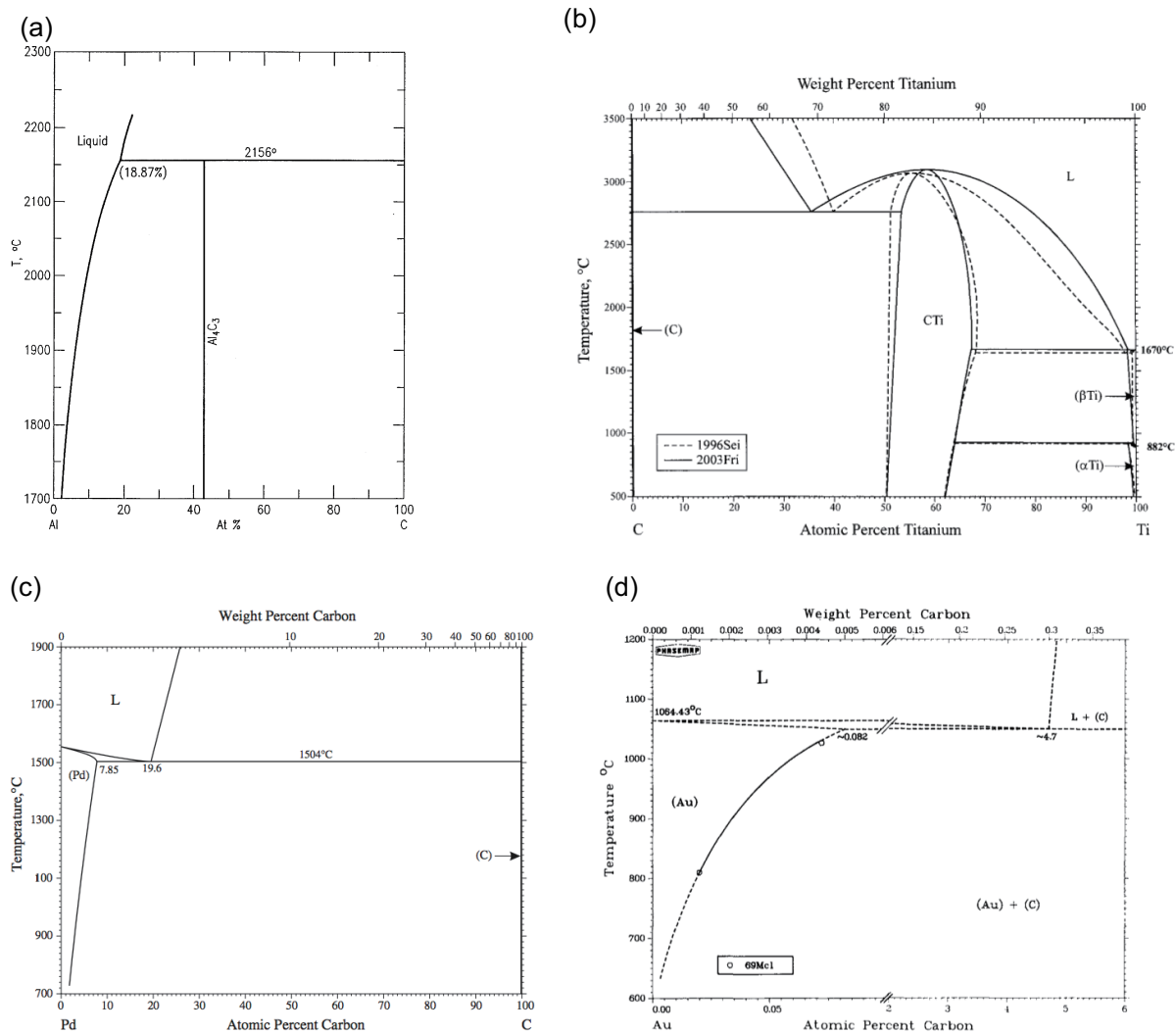


Figure 2.1 カーボンと金属の二元状態図 (a) Al [4]、(b) Ti [5]、(c) Pd [6]、(d) Au [7]



Figure 2.2 Ar-FAB 30 s 照射し接合したダイヤモンドと Al の接合試料

(c), (d) にそれぞれ Al 領域、界面層、ダイヤモンド層の電子線回折像を示す。回折像から、ダイヤモンド領域はミラー指数で (111) 面を向く形で撮影されており、また、接合前にダイヤモンドの接合面のラウエ回折像を撮ったところ、接合面は (111) 面であった。従って、(111) 面と等価である $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面と (111) 面の為す角度を 2θ とすると、

$$\theta = \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (2.2.1)$$

となり、前述の界面層厚さ 6.0 nm を t_a 、真の界面層厚さを t_r として計算すると、

$$t_r = t_a \sin 2\theta = 5.8 [\text{nm}] \quad (2.2.2)$$

となる。Fig. 2.4 (c) の接合界面層の回折像では、ダイヤモンドのスポットが見えることから、ダイヤモンド由来の層であることがわかり、さらに、ダイヤモンドへのイオン衝撃などによりディフェクト層を形成することが報告されている [9] ことから、Ar-FAB 照射によってダイヤモンドのディフェクト層が形成され、このダイヤモンドのディフェクト層を介して、ダイヤモンドと Al が直接接合していることがわかった。

すなわち、Ar-FAB による活性化は、ダイヤモンド表面のクリーニングだけでなく、ある程度のダイヤモンドへの欠陥を伴っていることから、Ar-FAB によって sp^3 結合やダイヤモンド表面のダングリングボンドを切り、カーボンの非占有の軌道に Al 原子の電子軌道が混成したものと推測される。従って、カーボン原子の活性化による金属原子の接続が期待される。

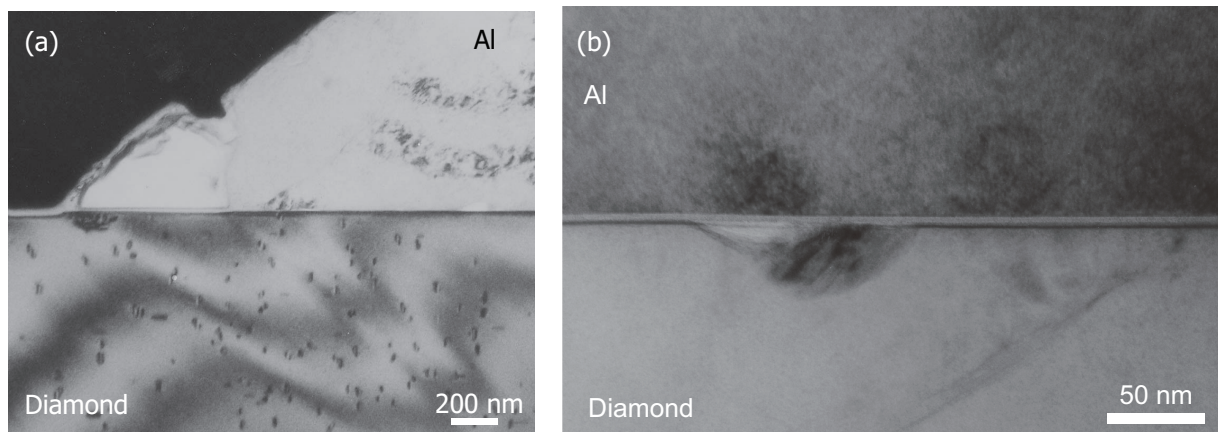


Figure 2.3 ダイヤモンドと Al の表面活性化接合の接合界面 TEM 像 (a) 36k 倍率像 (b) 500k 倍率像

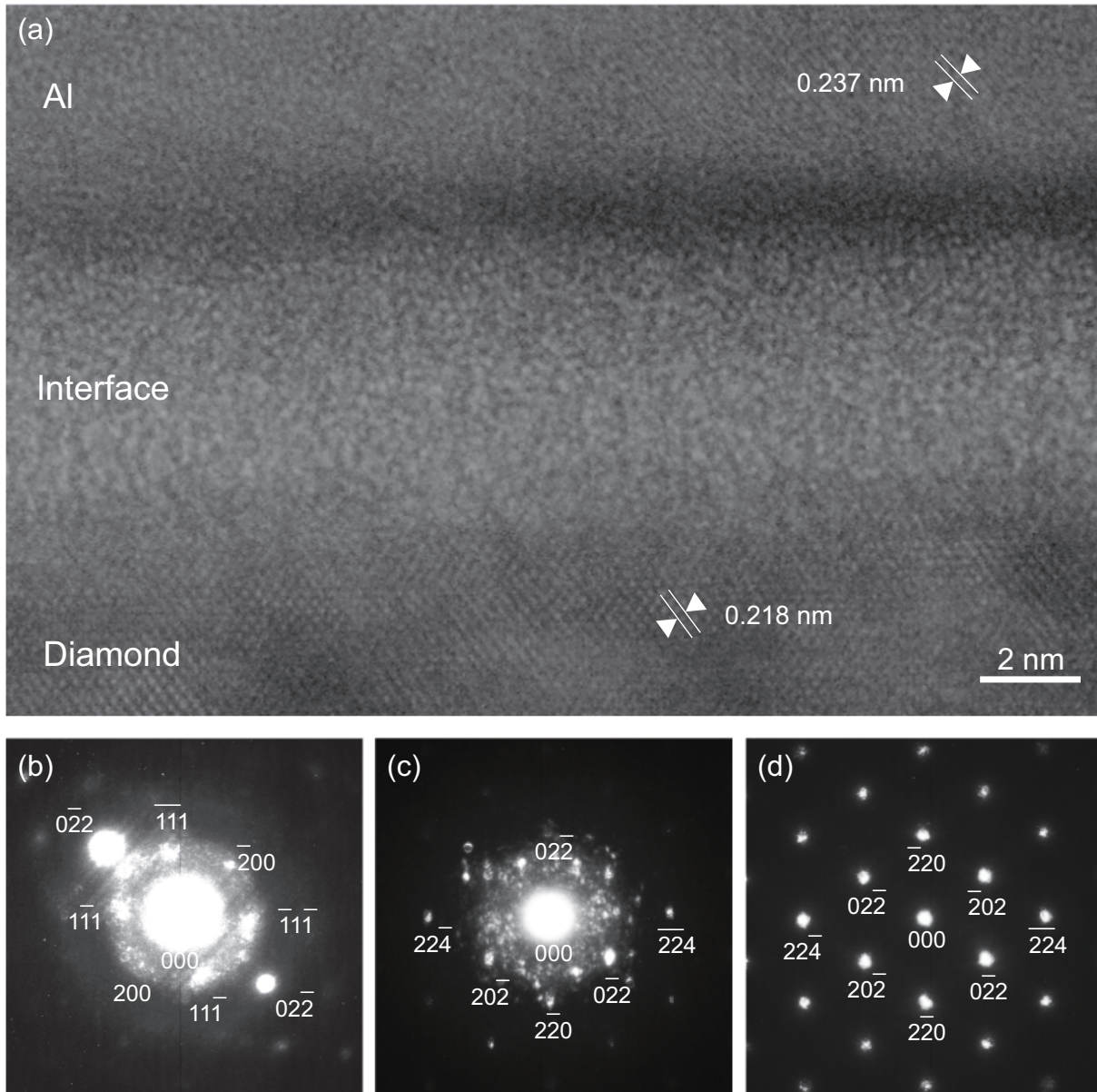


Figure 2.4 ダイヤモンドと Al の表面活性化接合の接合界面の (a) 高倍率 TEM 像、(b) Al 領域の電子線回折像、(c) 中間層の電子回折像、(d) ダイヤモンド領域の電子回折像

2.2.3 カーボンナノチューブと金属の相互作用

CNT、特に SWNT と金属の相互作用は金属毎に異なることが調査されている。

SWNT の側壁への金属原子単体の吸着では、Cu、Au などに比べて Ti や Sc、Ta などが高い吸着性を持つことが示唆されており [10]、濡れ性の観点からも Pt よりも Pd が SWNT との良好な濡れ性を示している [11]。同様に open-end 端部においても Al よりも Pd の方が接合性が相互作用が高いと報告されている [12]。

また、SWNT の側壁と open-end の端部での金属原子との相互作用が大きく違うことが指摘されており、open-end 端部と金属の結合がより強いことが示唆されている [13]。特に遷移金属は SWNT との強い相互作用を示し、遷移金属の非占有 d 軌道が SWNT 側壁のグラファイト層の p_z 軌道と混成軌道を形成することにより、遷移金属と SWNT の接続が得られる [14]。さらに非占有の d 軌道の数が多い遷移金属 (Ti、Nb) の方が少ない遷移金属 ((Ni、Fe、Co) に比べて SWNT への溶解度が高い [15] ことも示唆されている。

また、実験レベルでは垂直配向 SWNT 表面への金属蒸着では Al、Au が薄膜状に蒸着されるのに対し、Ti、Pd は垂直配向 SWNT にクラスター状に蒸着されている [16]。

これを踏まえて、CNT と金属粒子の反応性について簡単な第一原理分子動力学シミュレーションを行った。CNT と金属薄膜との接合性を比較するため、(1)CNT 側壁と Au 原子の相互作用、(2) 損傷した CNT 側壁と Au 原子の相互作用の 2 条件のシミュレーションを行った。なお、用いた CNT モデルは SWNT でカイラリティ (6,6) のものとした。

第一原理分子動力学シミュレーションには、市販ソフト Materials STUDIO 4.2 中の第一原理分子動力学モジュールである CASTEP を用いた。また、シミュレーションの条件は Table 2.2 の通りである。

Table 2.2 SWNT と Au 原子の第一原理分子動力学シミュレーションの条件

Ensemble	NVT
Temperature	400 K
Approximation	GGA
Time Step	5.0 fs

まず、Fig.2.5① に SWNT 側壁と Au 原子の ② に損傷 (1 原子抜いた)SWNT 側壁と Au 原子の初期状態のモデルを示す。それぞれ Au 原子を SWNT 側壁から 2.0 nm 離れた状態を初期状態とした。SWNT 軸方向に周期的境界条件を設定し、100 ステップ (500 fs) 計算を行った結果を Figs.2.6, 2.7 に示す。損傷のない SWNT 側壁と Au 原子には相互作用が見られなかったが、炭素原子 1 つを除いた SWNT と Au 原子はその距離を大幅に縮め、相互作用が見られた。

さらにポテンシャルエネルギーの推移を Fig.2.8 に示す。損傷のない SWNT 側壁と Au 原子の吸着モ

デル (Fig.2.8①) ではポテンシャルエネルギーが増加しており、SWNT と Au 原子の相互作用は極めて弱いと考えられる一方、損傷した SWNT 側壁と Au 原子の吸着モデル (Fig.2.8②) ではポテンシャルエネルギーが減少の傾向にあり、SWNT と Au 原子の相互作用が認められる。

これらのことから、CNT と金属の相互作用は CNT の状態によって大きく変化し、条件を満たすことによって金属との接続の可能性があることが示唆された。

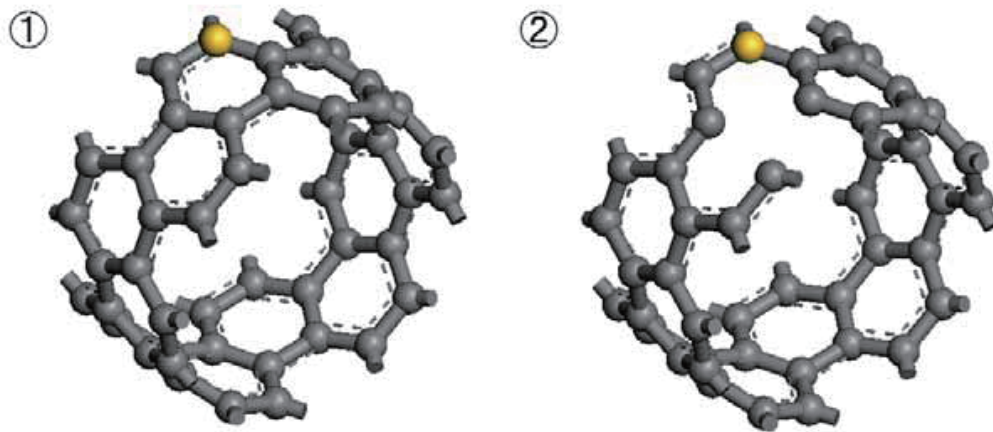


Figure 2.5 SWNT と Au 原子の第一原理分子動力学シミュレーションの初期条件 ①SWNT 側壁と Au 原子の吸着モデル ② 損傷した SWNT と Au 原子の吸着モデルの鳥瞰図

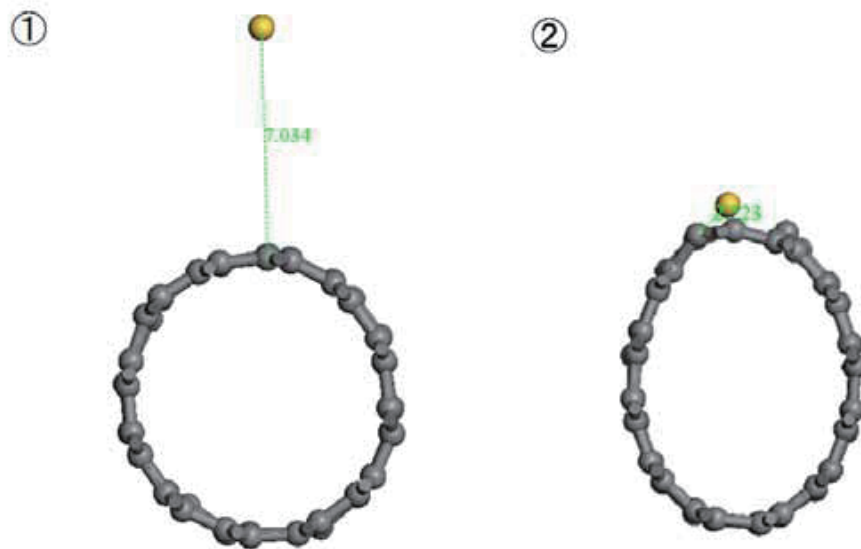


Figure 2.6 ①SWNT 側壁と Au 原子の吸着モデル ② 損傷した SWNT と Au 原子の吸着モデルの軸方向断面図における第一原理分子動力学シミュレーション 100 ステップ後の原子配置

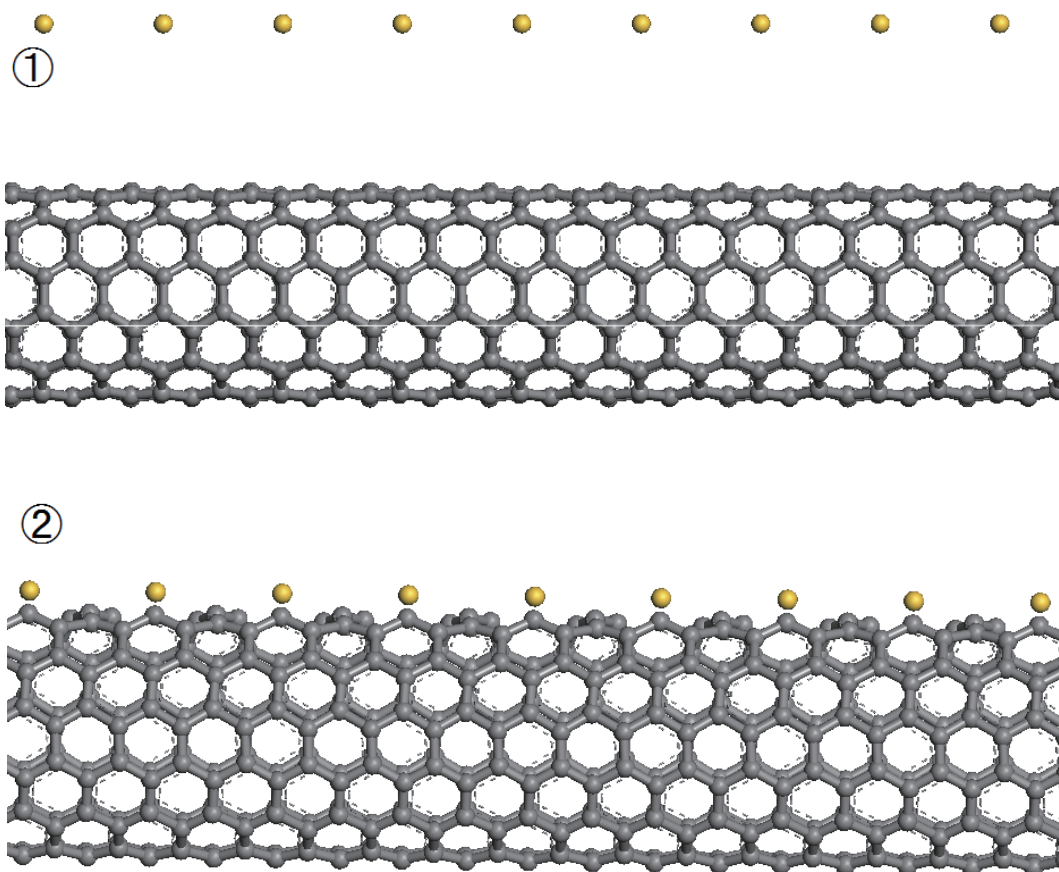


Figure 2.7 ①SWNT 側壁と Au 原子の吸着モデル ② 損傷した SWNT と Au 原子の吸着モデルの周方向断面図における第一原理分子動力学シミュレーション 100 ステップ後の原子配置

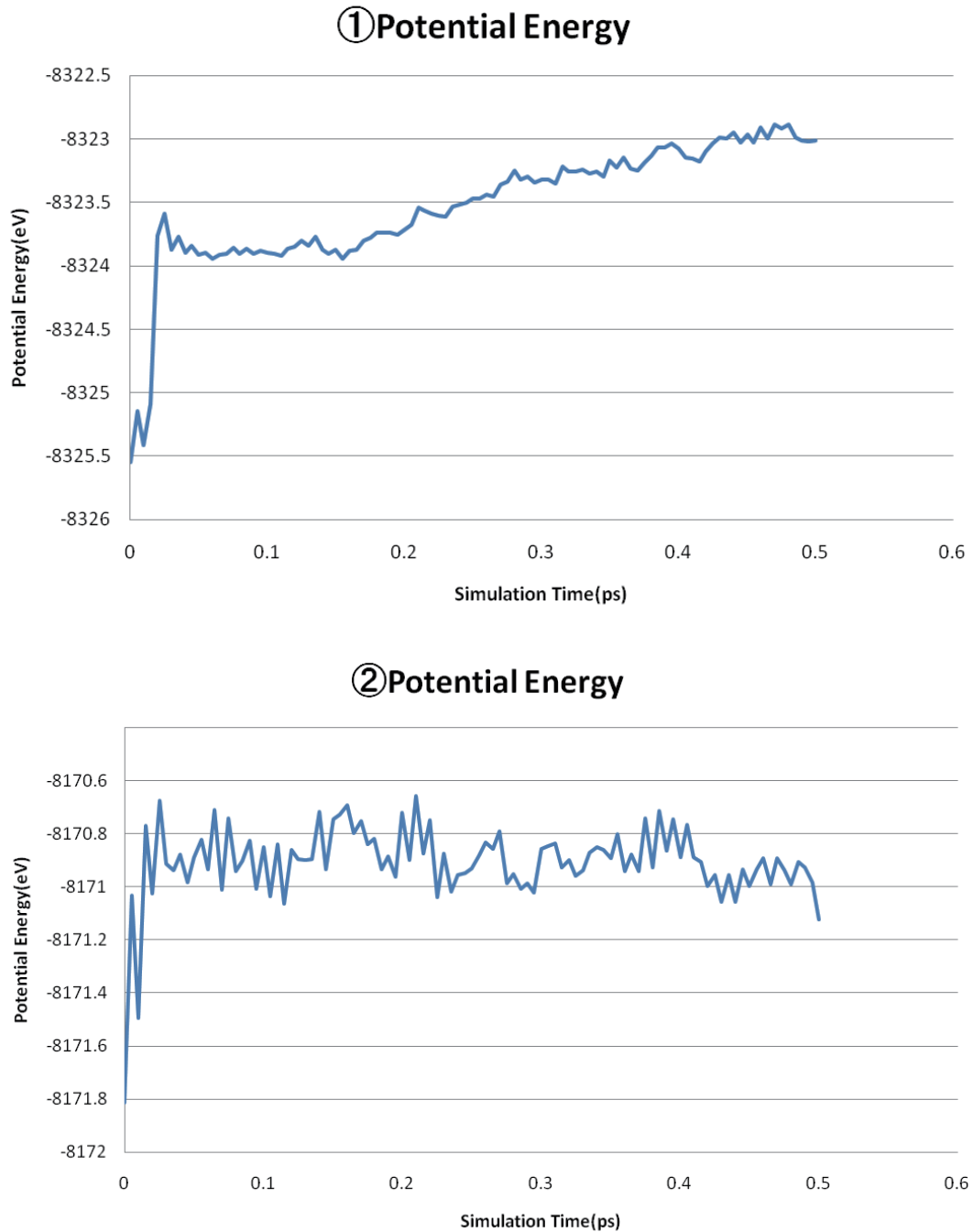


Figure 2.8 ①SWNT 側壁と Au 原子の吸着モデル ② 損傷した SWNT と Au 原子の吸着モデルの第一原理分子動力学シミュレーションにおける系全体のポテンシャルエネルギー推移

2.3 垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の実験方法

2.3.1 接合手順

これまで述べてきたように、垂直配向 MWNT と金属薄膜の接合の可否の検討を行うに当たり、Fig. 2.9 に示すような方法を行う。本研究では Ar-FAB 照射のクリーニングだけでなく、アニールによる MWNT のキュアリングについても考察するため、以下の手順となる。手順として、(1)MWNT 成長基板として、熱酸化膜を形成した Si 基板を用意し、(2) その上に触媒である Fe をスパッタで蒸着する。(3) 触媒を塗布した基板を CVD 炉に入れ、800°C で MWNT を成長させる。その後、MWNT が成長した基板を取り出し、(4) 表面活性化接合装置で赤外線放射過熱器によるアニールでの清浄化、または Ar-FAB による表面活性化処理を行い、(5) 加圧による接合を行う。

ここで、(3) と (4) の間で真空から大気に一度暴露されることになる。

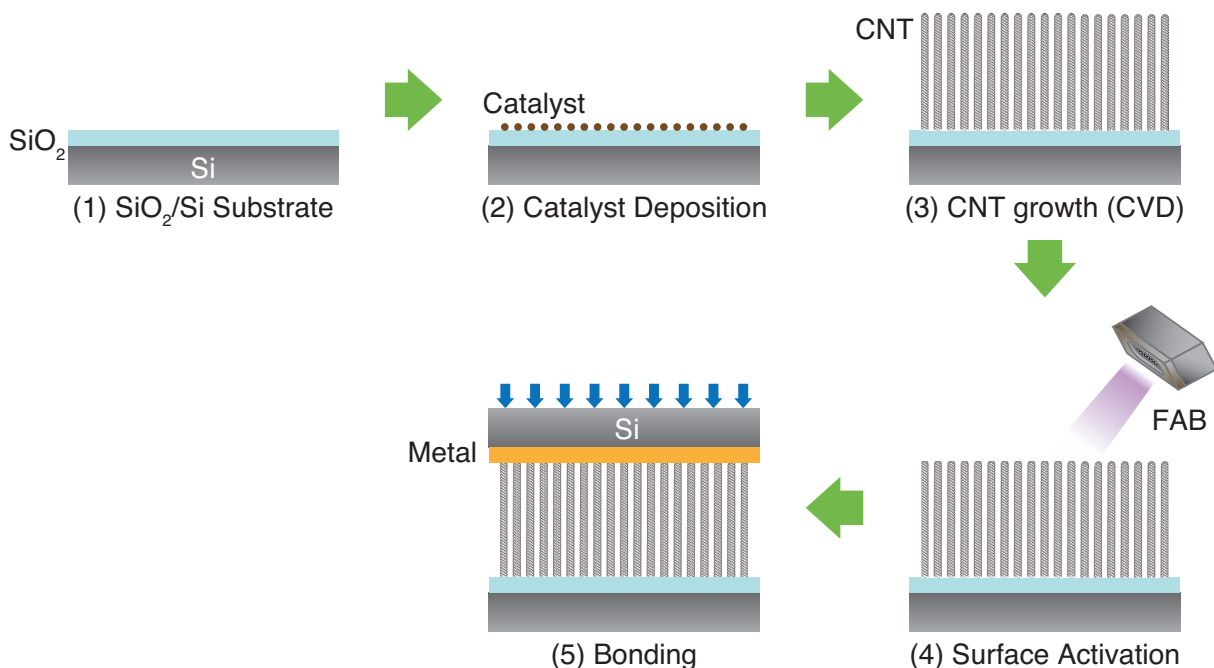


Figure 2.9 垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の接合手順概略図 (1)Si/SiO₂ 基板 (2) 触媒をスパッタ等で基板に堆積 (3)CVD 法による MWNT の垂直配向成長 (4) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (5) 加圧による接合

2.3.2 垂直配向 MWNT の合成および観察

Fig. 2.9 の (1)~(3) で、CNT の合成を行うが、CNT の合成方法は今もって研究・開発が進んでおり、より安定した MWNT を合成する方法が現れる可能性があるが、本研究では次の手順で合成を行った。

MWNT は成長基板上に触媒である Fe 微粒子をスパッタによって堆積させ、炭素のソースガスとして、水素、Ar、アセチレン (C_2H_2) の混合ガスを使用した。Fe 粒子を直径 1 nm 程度の均一な大きさ、ピッチで散布することが良質な MWNT の合成条件となる。この手法は触媒の配置箇所に MWNT が基板に対して成長するため、任意の箇所に MWNT の垂直配向が可能であるが、成長する MWNT のピッチがある程度近接していないと、配向せず、自重によって倒れてしまう。また、ソースガスの流量時間によって MWNT の成長長さが決まる。

成長した垂直配向 MWNT を電界放出型走査型電子顕微鏡 (Hitachi S-4700 Field Emission SEM) によって配向断面方向から観察した。その画像を Fig. 2.10 に示す。この条件での MWNT は直径が 18~22 nm、密度が約 100 MWNTs/ μm^2 であり、長さはソースガスの流入時間により 90~150 μm 程度となった。

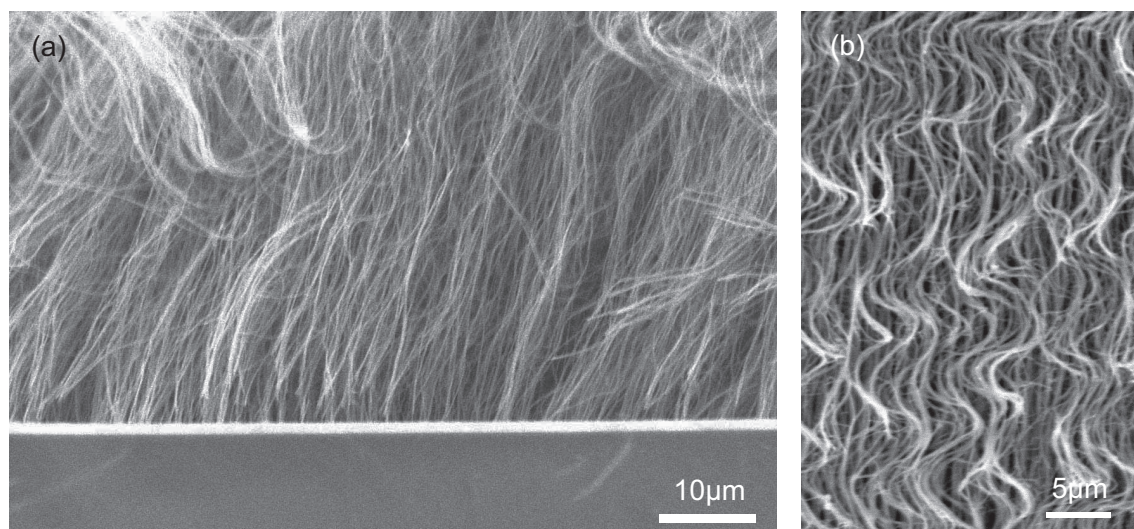


Figure 2.10 アセチレンガスによる CVD 法によって合成した垂直配向 MWNT の SEM 像
(a) 成長基板から伸びている垂直配向 MWNT の基板付近 (b) 垂直配向 MWNT の配向中間部

また、透過電子顕微鏡 (JEOL JEM-2000EXII, 加速電圧 200 kV) で合成した垂直配向 MWNT を観察した。観察試料は合成した MWNT をマイクログリッドで掬い、そのままの状態でも TEM に導入した。その低倍率像を Fig. 2.11, 2.12 に示す。先端部は MWNT は各 MWNT が平行に配向している状態ではなく、スパゲッティのように絡まり合った状態で先端部を形成している様子がわかる。さらに、微視的に見ると、配向性はあまり見られないことがわかる。

なお、200 kV の加速電圧での TEM 観察時に電子ビームによって CNT が損傷するという報告があ

り [17]、加速電圧を 120 kV に下げた観察が推奨されているが、合成した MWNT では 200 kV の加速電圧での目視レベルでの MWNT の損傷は見あたらなかったため、200 kV でも観測を行った。さらに、通常、CNT を TEM 観察する場合、CNT を 2-プロパノールなどに少量投入し、超音波洗浄装置などにかけて分散させた上で TEM 観察用マイクログリッドに滴下して CNT を観察可能な状態にセッティングしていたが、本研究の試料のように、垂直配向した先端部の状態の観察には、分散させる方法は不適切であると考えられる。また、マイクログリッド上や、TEM 観察時の電子ビームなどによって溶媒であるアルコール類と CNT が反応してしまう恐れがあるため、本研究での TEM 観察は、垂直配向 CNT 上部をマイクログリッドに擦りつけるようにして MWNT をサンプリングした。この方法により、他の物質との反応を極力抑えられると考えられるが、一方で、試料の高さが均一の状態ではなく、MWNT 一本一本に焦点を合わせるのが困難になるデメリットもある。Fig. 2.12 で見られるように、様々な高さに MWNT が視野に収まっているため、寸法を計測する上でジャストフォーカスの MWNT を探し出さなければならず、直径の計測等には不適であると言える。

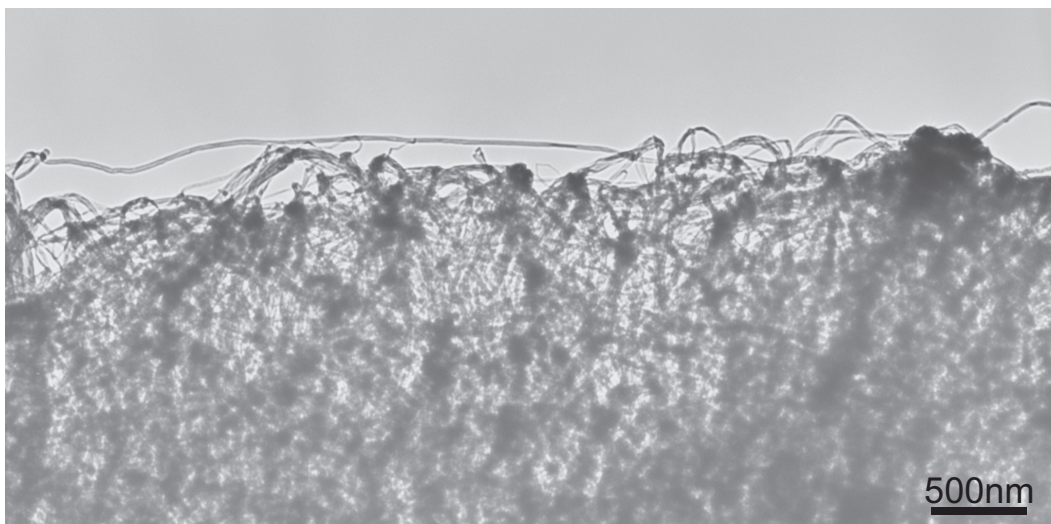


Figure 2.11 アセチレンガスによる CVD 法によって合成した垂直配向 MWNT の TEM 低倍率像

また、Fig. 2.13 に合成した MWNT 単体の高倍率を示す。(a) では MWNT は 6 層のチューブで構成されている様子が見てとれ、直径はおおよそ 11 nm、シェル部は 1.9 nm、層間距離は約 0.31 nm、(b) では 23 層のチューブで構成されており、直径おおよそ 24 nm、シェル部は 6.8 nm、層間距離は 0.30 nm、(c) では 16 層のチューブで、直径おおよそ 19 nm、シェル部 5.0 nm、層間距離は 0.31 nm であった。また、MWNT のチューブ表面は凹凸を持ち、合成時に生成したアモルファスや、大気暴露時の吸着物だと考えられる。

電子顕微鏡での観察の結果、Fig. 2.13 に示されるように、合成される MWNT は直径、層数は多様であった。直径が 10~30 nm 程度、層数は 5~25 層程度のものが観察された。TEM 高倍率像から読み取った MWNT の直径のヒストグラムを Fig. 2.14 に示す。直径の平均値は 17.7 nm であり、ガウス分布よりもポアソン分布に近い。本研究で用いた合成方法では直径が 10 nm より小さい MWNT は生成しにくく、最

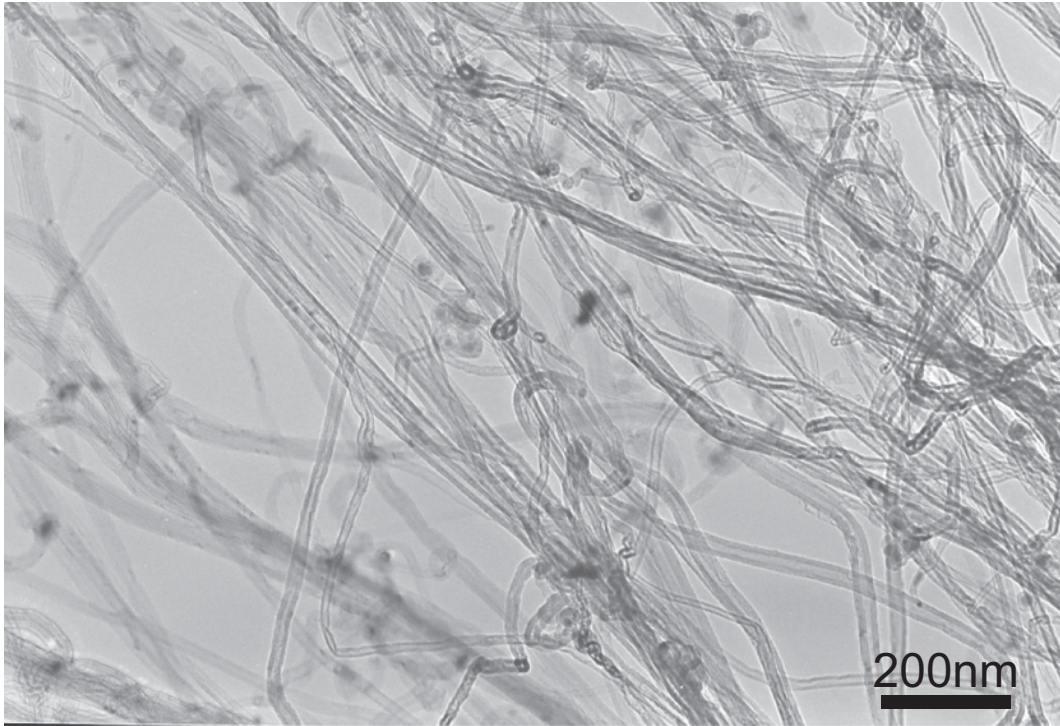


Figure 2.12 垂直配向 MWNT の TEM 像

大でも 30 nm 程度の直径の MWNT が合成していることがわかった。

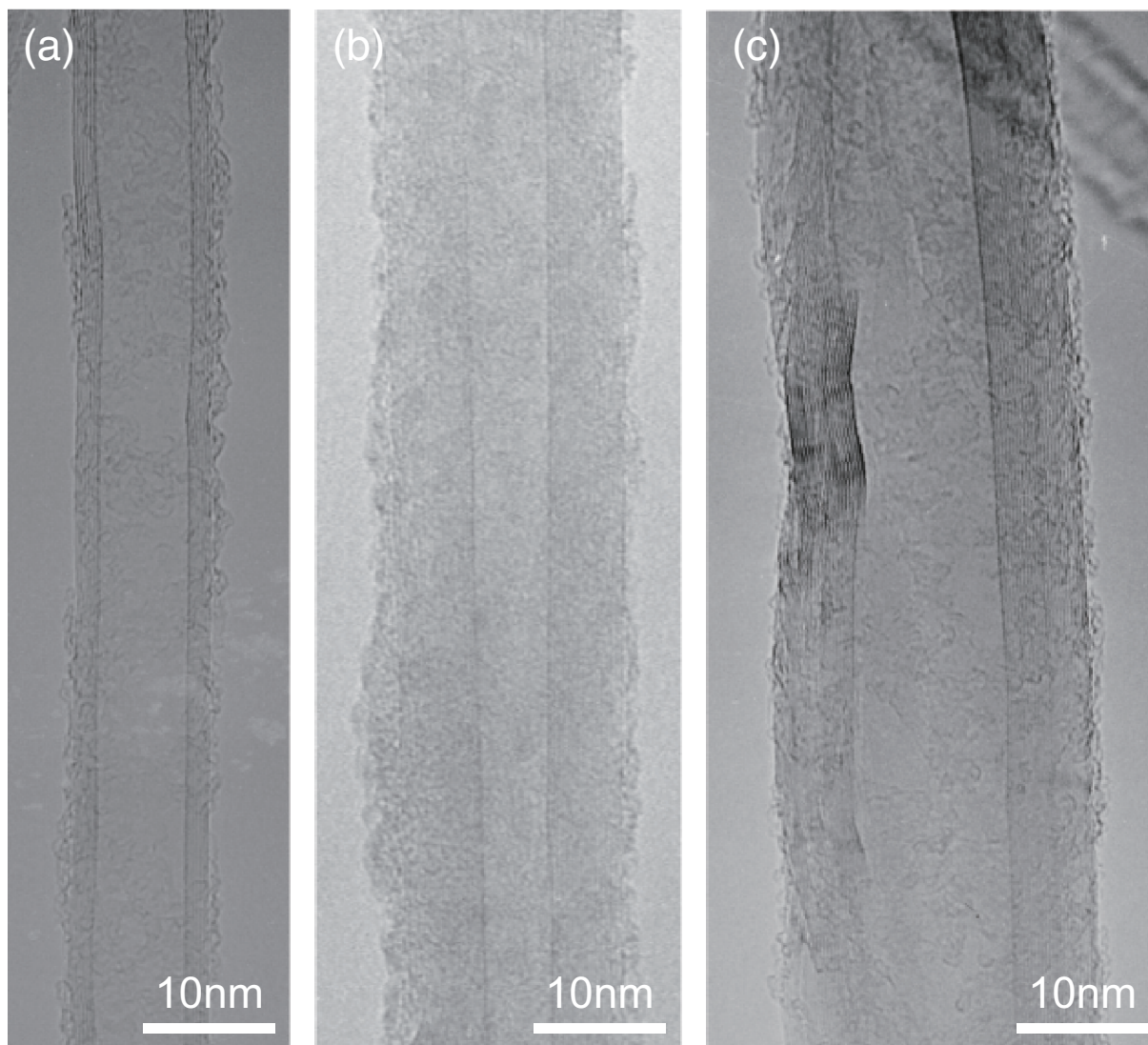


Figure 2.13 垂直配向 MWNT の TEM 高倍率像、同一のロットから様々な直径、層数の MWNT が合成 (a) 直径 11 nm, (b) 直径 19 nm, (c) 直径 24 nm

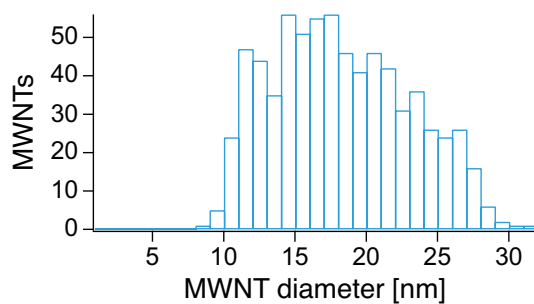


Figure 2.14 合成した MWNT の直径のヒストグラム (平均値: 17.7 nm)

2.4 接合荷重と垂直配向 MWNT の変形

2.4.1 接合性に影響する因子

垂直配向 MWNT と金属を Fig. 2.9 のような手順で表面活性化接合法で接合を行う。本節ではこの接合手順における接合に関するパラメータの最適化・明確化について記述する。

通常、表面活性化接合は、真空への試料導入後、

- (1) 表面活性化処理
- (2) 加圧による接合

の手順で行われる。

これまでの表面活性化接合法に関する研究では接合試料はバルク体、ウエハ、チップ、バンプなど、面と面の接触を前提とした知見を得てきた。特に接合表面の形状および吸着物や酸化膜の体積などの様態が接合に大きな影響を与えることが明らかにされてきた。従って、表面活性化接合時のパラメータとしては、上記のそれぞれの手順に於いて、

- (1a) 表面活性化処理時のドーズ量
- (2a) 荷重

が挙げられる。(1a)に関しては、試料表面の酸化層、吸着層の除去などの活性化・清浄化に必要なエネルギー、さらに Ar-FAB やプラズマ処理の場合は、試料表面へのダメージ [1] の考慮も必要になってくるため、処理時間の最適化が求められる。(2a)に関しては、従来研究ではチップ、バルク、ウエハなどの連続体を扱うケースが多く、印加荷重の面均一化や、接触面積などが議論の対象となる。しかし、垂直配向 CNT は直径数～数十 nm 程度の繊維状の構造体がある密度で林立している状態であるため、これまでとは異なる接触になることが考えられる。従って、荷重の制御には新たな知見が必要となる。

2.4.2 垂直配向 MWNT への接合荷重の制御に関する検討

まず、垂直配向 MWNT に荷重をかけて接合するにあたり、その接合荷重の制御について検討する。

接合には垂直配向 MWNT の軸方向から荷重を加えるため、微小硬度計（島津製作所; DUH-W200）を用いて軸方向の MWNT の変形を調べた。また、バンプ領域での局所的な変形と、チップ領域での広範囲の変形について知見を得るため、Fig. 2.15 に示すように、(a) 圧子を直接垂直配向 MWNT に押し込む方法と、(b) 垂直配向 MWNT 試料の成長基板裏面から平面板（ここでは Si ウエハ）に押し込む方法で応力-ひずみ曲線を得る。(a) の微小領域の押し込み試験は微小硬度計（島津製作所; DUH-W200）、(b) のチップサイズの押し込み試験は微小強度試験器（島津製作所; MST-I）を使用した。また、接合時は平面での

押しつけを想定しているため、圧子は平面部が $\phi 500 \mu\text{m}$ の円錐台形のものを用いた。局所領域での押し込み試験の結果を Fig. 2.16 に示す。押し込み荷重が 200 mN では押し込み深さ $170 \mu\text{m}$ で急激に荷重が上昇していることから、押し込み深さ $170 \mu\text{m}$ 付近で垂直配向 MWNT が圧縮しきったと考えられる。しかし、押し込み深さ $150 \sim 170 \mu\text{m}$ の荷重が一定になる挙動については、バルク試料と大きく異なっている。垂直配向試料が一般のバルク試料と大きく異なる点は、軸方向から荷重を受けた場合、単純な軸方向への圧縮ではないことは明白である。

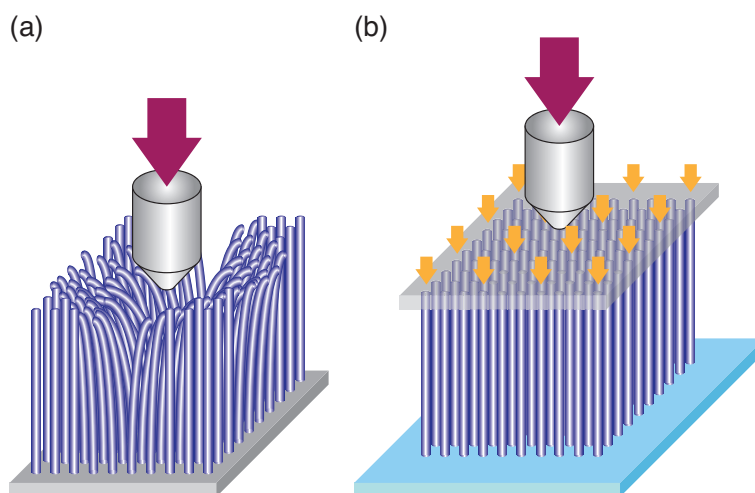


Figure 2.15 ナノインデンタでの垂直配向 MWNT の軸方向の座屈荷重の計測方法 (a) 圧子を直接、垂直配向 MWNT に接触 (b) 垂直配向 MWNT 基板を平面に接触

座屈変形

まずは MWNT の座屈について考察する。

仮に CNT が一本独立して垂直成長した、長柱を仮定する。ヤング率を E 、断面二次モーメントを I 、荷重を P 、座屈による変位 w とすると、座屈のたわみに関する公式 (オイラーの座屈方程式) により、

$$EI \frac{d^2 w(x)}{dx^2} + Pw(x) = 0 \quad (2.4.1)$$

となり、これを解くと

$$w(x) = A \sin \sqrt{\frac{P}{EI}} x, (A \neq 0) \quad (2.4.2)$$

が得られる。CNT の端までの距離 $x = L$ における境界条件 $w(L) = 0$ から、CNT の弾性分岐座屈荷重 $P = P_{cr}$ が

$$P_{cr} = k \frac{\pi^2 EI}{L^2} \quad (2.4.3)$$

と求まる。ここで k は座屈係数であり、Fig. 2.18 に示すように、柱の境界条件により決まる。

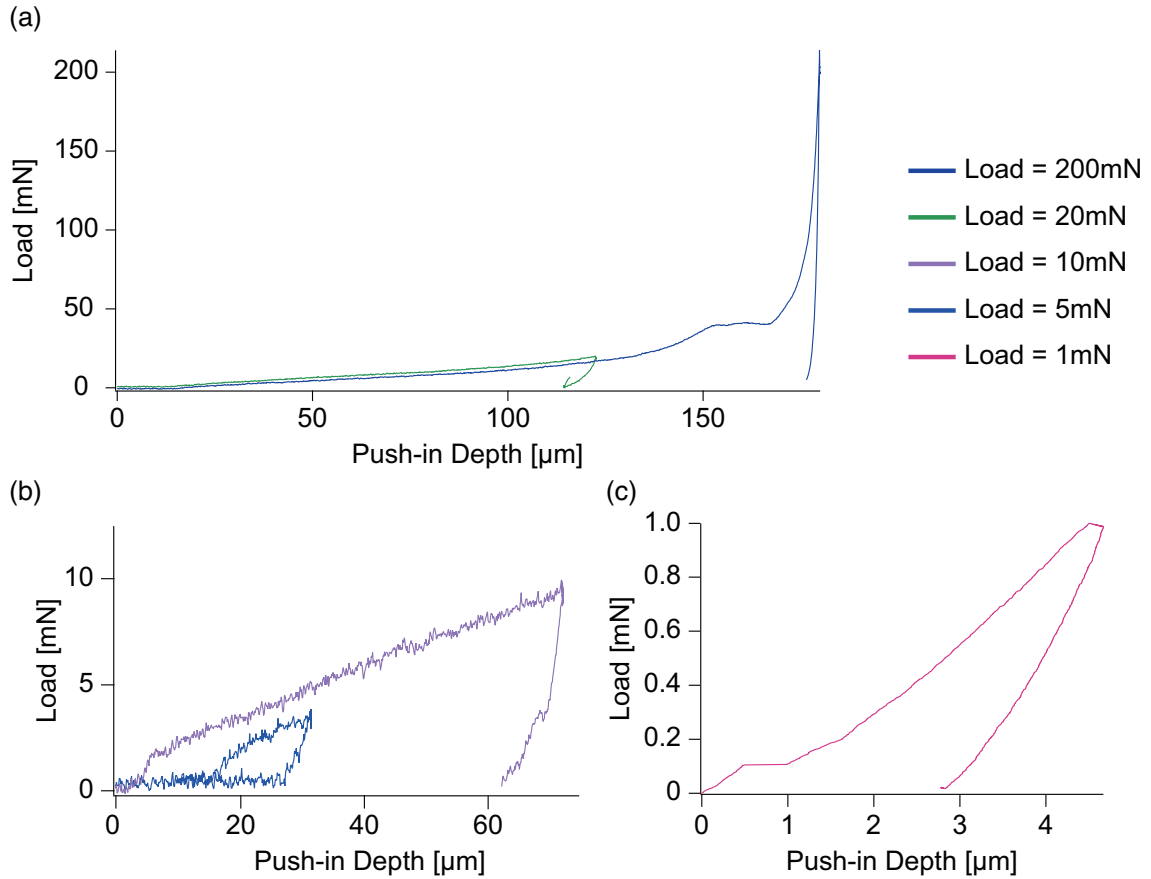


Figure 2.16 垂直配向 MWNT への圧子押し込み荷重負荷除荷試験 (a) 印加荷重 200mN, 20mN、(b) 印加荷重 10mN, 5mN、(c) 印加荷重 1mN の応力-ひずみ曲線

CNT は円筒形状であるから、外径 r_o 、内径 r_i とすると、CNT の断面二次モーメントは

$$I_{CNT} = \frac{\pi(r_o^4 - r_i^4)}{4} \quad (2.4.4)$$

となる。これを式 (2.4.3) に代入すると、

$$P_{cr} = k \frac{\pi^3 E (r_o^4 - r_i^4)}{4L^2} \quad (2.4.5)$$

と求まる。さらに CNT 軸の鉛直方向への荷重は

$$P_{cr} = k \frac{\pi^3 E (r_o^4 - r_i^4)}{4L^2} \sin \theta \quad (2.4.6)$$

となる。

また、CNT への軸方向から荷重を印加し、その変形を計測することによって材料定数を導出することが従来研究でなされている。その方法として、カンチレバー先に CNT を取り付け、原子間力顕微鏡

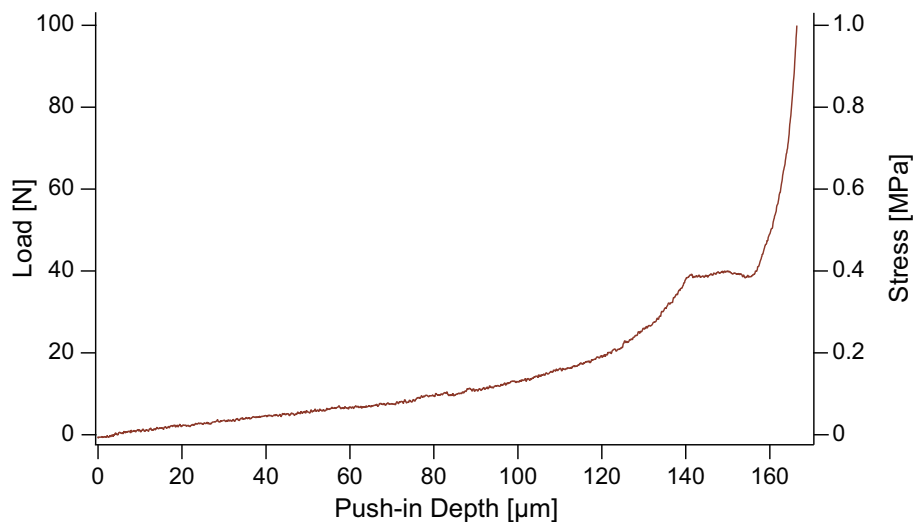


Figure 2.17 垂直配向 MWNT の平面基板への押し込み試験の応力-ひずみ曲線（印加荷重：2 N）

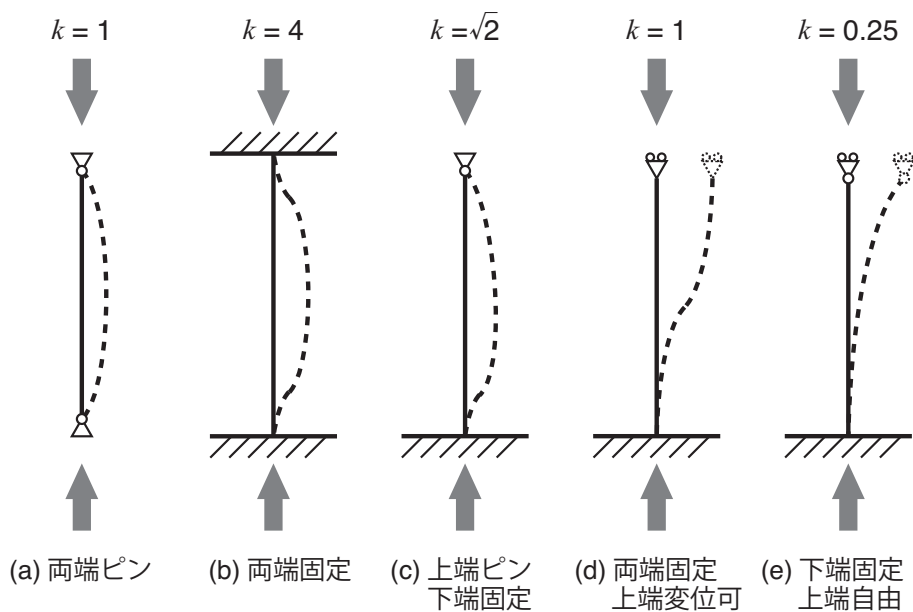


Figure 2.18 柱の境界条件と座屈係数 k の関係

(Atomic Force Microscopy: AFM) 用の別のカンチレバーで CNT の先端を軸方向に押すことで変位と力を読み取り、上記のオイラーの座屈方程式から座屈荷重、ヤング率を計測しており [18–20]、座屈荷重が 37~51 nN、ヤング率が 0.46~2.2 TPa であることがわかっている。ただし、これらの値は欠陥などの CNT の状態に強く依存すると考えられる。理論計算でも座屈荷重を 25~34 nN と求めている [21]。また、荷重印加後、除荷すると折れ曲がった CNT が回復することが観測されており、塑性変形せず弾性変形のみ

座屈現象であったことが報告されている。

本研究で用いる MWNT 試料は Fig. 2.10 で示している通り、垂直配向しており、その密度はおおよそ $100 \text{ 本}/\mu\text{m}^2$ である。また、Fig. 2.14 で示されている MWNT の直径の分布から平均値は外径の 17.7 nm であった。内径に関しては、統計がとれていないため、Fig. 2.13 での平均値で推論すると、 7.9 nm であった。さらに、円錐台圧子に CNT 先端を押しつける押し込み試験では、Fig. 2.18(e) 下端固定・上端自由に層とすると考えられる。従って、式 (2.4.5) に代入する値をそろえると、 $L = 150 \times 10^{-6} \text{ [m]}$ 、 $r_o = 17.7 \times 10^{-9} \text{ [m]}$ 、 $r_i = 7.9 \times 10^{-9} \text{ [m]}$ 、 $k = 0.25$ 、さらにヤング率は仮に 1.0 TPa ($E = 1.0 \times 10^{12} \text{ [Pa]}$) とすると、一本の MWNT の座屈荷重は $P_1 = 8.40 \times 10^{-12} \text{ [N]}$ と求まる。これに、円錐台圧子平面部に接触する MWNT 本数分 ($100 \text{ 本}/\mu\text{m}^2 \times \phi 500 \mu\text{m}$) をかけると、圧子平面部での座屈荷重は $P = 1.65 \times 10^{-4} \text{ [N]}$ となる。従って、おおよそ 0.1 mN 程度の印加荷重で座屈が起こっていることになる。Fig. 2.16(c) では 0.1 mN 付近で MWNT の座屈と思われる現象が観測されているが、 $1 \mu\text{m}$ 以降、再び傾きが出ており、 0.2 mN 付近 ($1.7 \mu\text{m}$ 付近) で傾きが急峻になっているため、実際には、圧子平面部に接触している MWNT が全て一様に座屈を起こしているわけでないと考えられる。実際に平面部に接触している MWNT が垂直に面していることはまれであるため、より低い荷重で座屈していると推察される。また、除荷時にゼロ点に戻ることはないため、塑性変形していると考えられるが、実際には、除荷直後、垂直配向 MWNT 表面には圧痕が残るが、数十分経過してから観察すると、圧痕が目視ではわからない程度になっているため、先行研究で述べたとおり、座屈によって折れ曲がった MWNT は回復していた。

圧子平面部に接触している垂直配向 MWNT は Fig. 2.18(e) のように、下端に大きな曲げモーメントがかかるため、MWNT 下端部と成長基板の接続強度を上回れば、MWNT は横倒しになると推察される。従って、Fig. 2.16(a) において、 $150 \sim 165 \mu\text{m}$ で荷重が増加せずに押し込み量が増加している部分は、垂直配向 MWNT が押し込み荷重に耐えきれず、横倒しになっている状態であると考えられ、その後、圧子が成長基板である Si に到達していると考えられる。押し込み深さ $165 \mu\text{m}$ に到達した MWNT はその後、圧痕が消失することはなかったため、MWNT の回復は見込めないことがわかった。

また、Fig. 2.15(b) のように垂直配向 MWNT を平面板に接触させ、成長基板の裏面から圧子で荷重印加したとき、すなわちチップ領域での応力-ひずみ曲線を Fig. 2.17 に示す。垂直配向 MWNT 試料は $\square 10 \text{ mm}$ であったため、式 (2.4.5) に前述した値と、面積相当の MWNT の本数をかけると、 $P_{chip} = 0.084 \text{ [N]}$ と求まる。従って、チップ領域でも Fig. 2.17 において、ほぼ初期の荷重印加段階から座屈はしていることになる。さらに、局所領域同様に押し込み深さが $140 \mu\text{m}$ 付近から荷重が増加しないで押し込み量だけが増加している領域があり、垂直配向 MWNT が根本から横倒しになっていると推察され、 $155 \mu\text{m}$ 以降に成長基板と平面板の接触が始まっていると考えられる。このときの応力は 0.4 MPa であり、局所領域への押し込み試験時の限界値 0.2 MPa に比べて高い値となっている。実際には、MWNT 同士の外層側面の摩擦力などにより、座屈荷重以上の耐荷重が生じると考えられ、押し込む MWNT の本数が増えることによって、押し込み限界荷重も増加すると考えられる。

以上より、MWNT に印加可能な荷重に関する知見が得られた。垂直配向 MWNT が軸方向に荷重を受けると、おおよそ 0.51 Pa で座屈変形となる。しかし、座屈によって折れ曲がった MWNT は時間をおくことによって回復するが、局所領域で 0.20 MPa 、チップ領域で 0.4 MPa 以上の応力になると、MWNT と基

板間の接続が曲げモーメントに耐えられず、MWNTが横倒しになると考えられる。従って、作製した垂直配向 MWNT チップへの最大荷重は 0.4 MPa 程度であると考えられる。

2.4.3 垂直配向 MWNT バンプの接合荷重の制御

2.4 節での仮定は MWNT が一直線のまま直立しているものだったが、実際は Fig. 2.10 を見るとわかるとおり、as grown で波打っている状態である。さらに、Figs. 2.15、2.16、2.17 でのナノインデントによる押し込み試験で、座屈領域ではない弾性変形領域では本来ならば除荷したら元の高さに MWNT が戻るはずが、永久変形が残っている。従って、ここでは隣り合っている MWNT の摩擦のモデルを考える。

ここで自立している MWNT を正弦波型として考えると、

$$y = a \sin bx \quad (2.4.7)$$

とおける。この式 (2.4.7) で表される曲線の長さを求める。

$$\frac{dy}{dx} = ab \cos bx \quad (2.4.8)$$

であるから一波長分の全長は

$$L = \int_0^{\frac{2\pi}{b}} \sqrt{1 + a^2 b^2 \cos^2 bx} dx \quad (2.4.9)$$

で求まる。

$$bx = x' \quad (2.4.10)$$

と置換すると

$$b dx = dx' \quad (2.4.11)$$

$$\begin{array}{l|l} x & 0 \rightarrow \frac{2\pi}{b} \\ \hline x' & 0 \rightarrow 2\pi \end{array}$$

となり、式 (2.4.9) は

$$\begin{aligned} L &= \int_0^{2\pi} \frac{\sqrt{1 + a^2 b^2 \cos^2 x'}}{b} dx' \\ &= \frac{\sqrt{1 + a^2 b^2}}{b} \int_0^{2\pi} \sqrt{1 - \frac{a^2 b^2 \sin^2 x'}{1 + a^2 b^2}} dx' \\ &= \frac{4}{b \sqrt{1 - k^2}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 x'} dx' \end{aligned} \quad (2.4.12)$$

となる。ただし、

$$k^2 = \frac{a^2 b^2}{1 + a^2 b^2}$$

である。この時、 $K(m) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 x'} dx'$ の部分をテイラー展開すると

$$\begin{aligned} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 x'} &= 1 - \frac{1}{2}k^2 \sin^2 x' - \frac{1}{8}k^4 \sin^4 x' - \frac{3}{48}k^6 \sin^6 x' - \dots \\ &= 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \frac{k^{2n}}{2n-1} \sin^{2n} x' \end{aligned} \quad (2.4.13)$$

となる。式 (2.4.13) を式 (2.4.12) に代入すると

$$\begin{aligned} L &= \frac{4}{b \sqrt{1 - k^2}} \left\{ \int_0^{\frac{\pi}{2}} dx' - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \frac{k^{2n}}{2n-1} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{2n} x' dx' \right\} \\ &= \frac{2\pi}{b \sqrt{1 - k^2}} \left\{ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \right]^2 \frac{k^{2n}}{2n-1} \right\} \end{aligned} \quad (2.4.14)$$

となる。MWNT の長さ L は軸方向の圧縮を受けず一定であり、また、Fig. 2.19 から、MWNT のおおよその初期状態を振幅 $a = 40$ [nm]、波長 $\frac{2\pi}{b} = 10000$ [nm] と読み取ると、Fig. 2.20 のようになる。

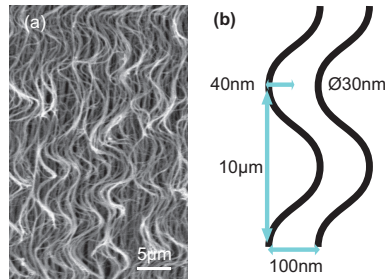


Figure 2.19 (a)as grown の垂直配向 CNT の SEM 像, (b)SEM 像から測定した垂直配向 CNT の正弦波モデルのジオメトリー

さらに初期変位 v_0 のある柱の座屈を考える。

$$EI \frac{d^2 v}{dx^2} + P(v + v_0) = 0 \quad (2.4.15)$$

初期変位として振幅 a の sin 波を仮定すると

$$v_0 = a \sin \frac{\pi x}{L} \quad (2.4.16)$$

$$\frac{d^2 v}{dx^2} + k^2 v = -k^2 v_0 \quad (2.4.17)$$

同次解は

$$v = A \sin kx + B \cos kx \quad (2.4.18)$$

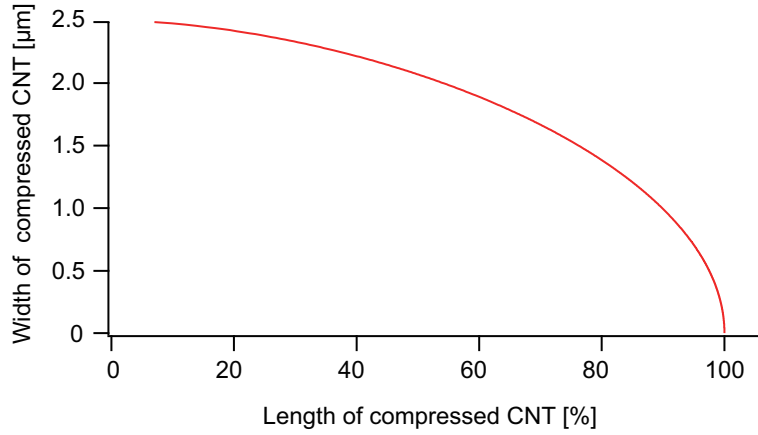


Figure 2.20 正弦波近似した MWNT の軸方向からの圧縮を受けたときの MWNT の長さ
と幅 (振幅)

特解を

$$v = C \sin \frac{\pi x}{L} \quad (2.4.19)$$

と仮定すると、式 (2.4.17) を式 (2.4.19) に代入すると

$$-\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 C + k^2 C = -k^2 a \quad (2.4.20)$$

$$C = \frac{k^2}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 - k^2} a \quad (2.4.21)$$

となり、一般解は

$$v = A \sin kx + B \cos kx + \frac{k^2}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 - k^2} a \sin \frac{\pi x}{L} \quad (2.4.22)$$

境界条件 $x = 0, L$ において $v = 0$ より $A = B = 0$ となる。

$$\begin{aligned} v &= \frac{k^2}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 - k^2} a \sin \frac{\pi x}{L} \\ &= \frac{P}{\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 EI - P} a \sin \frac{\pi x}{L} \\ &= \frac{P}{P_{cr} - P} a \sin \frac{\pi x}{L} \end{aligned} \quad (2.4.23)$$

この時、 $P_{cr} = \pi^2 EI/L^2$ は Euler の座屈荷重である。式 (2.4.23) より柱の中央 $x = L/2$ における最大ひずみ変位 v_{max} は

$$\frac{v_{max}}{a} = \frac{P/P_{cr}}{1 - P/P_{cr}} \quad (2.4.24)$$

となる。ただし、ヤング率は $E = 1.06 \times 10^9$ [Pa] [22] とした。式 (2.4.24) をプロットすると Fig. 2.21 のようになる。逆に、波長がわかれば、最大荷重が

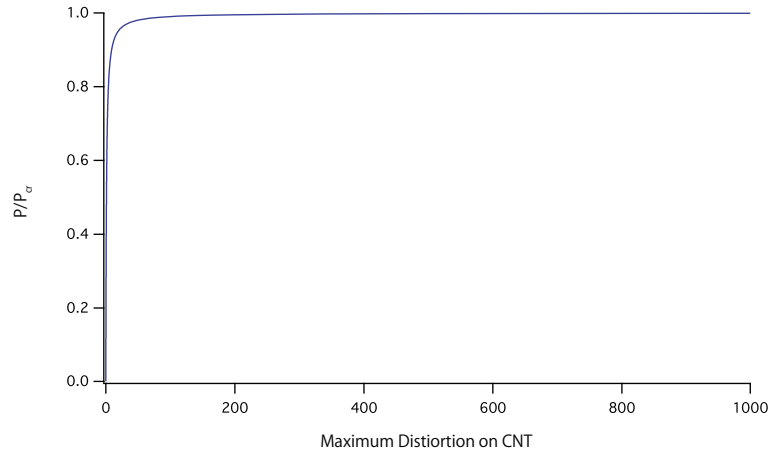


Figure 2.21 Euler の座屈荷重と圧縮の荷重の割合に対する最大ひずみの大きさ

$$P = P_{cr} \frac{v_{max}/a}{1 + v_{max}/a} \quad (2.4.25)$$

のように導けるので、式 (2.4.25) の軸方向での微分により CNT 軸方向の荷重分布を求めることができる。

また、一方の CNT の中心の一点 $\vec{A}(x_1, y_1)$ からもう一方の CNT への最短地点を $\vec{B}(x_2, y_2)$ とし、 $A-B$ の距離 r が直径 d より小さければ、接触しているとする。CNT 単位長さ Δl あたりに接触している面積 Δs は、

$$\Delta s = 2 \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - \left(\frac{r}{2}\right)^2} \Delta l \quad (2.4.26)$$

と表される。また、CNT 軸方向の接触部分の長さは $d > r$ となる条件を積分して求め、 Δs との積算により隣り合った CNT 全体での接触面積を求めることができる。直径 30 nm、ピッチ 100 nm の隣り合った CNT の接触面積と圧縮量の関係を Fig. 2.23 に示す。

さらに荷重を除荷すると、それぞれの部分で上に戻る力がかかる。この時、CNT への荷重分布は加圧時と同様に正弦波の微分、余弦波で与える事が出来る。

二本の CNT が隣接しており、除荷した際に CNT 同士には微小領域における復元力から生じる応力の差 ΔF (Fig. 2.24) により、摩擦力 F が生じる。静止摩擦係数を μ とすると、単位面積あたりにかかる摩擦力は

$$F = \mu \cdot \Delta F \cdot s \quad (2.4.27)$$

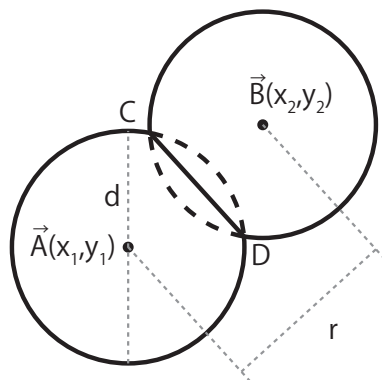


Figure 2.22 接触している CNT の断面模式図

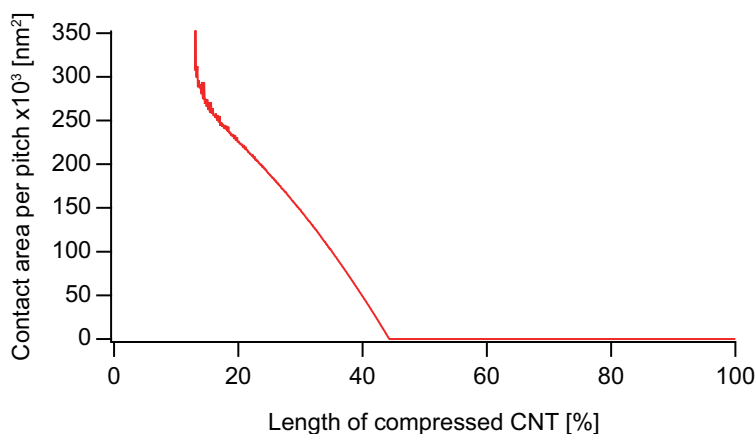


Figure 2.23 隣り合った直径 30 nm の CNT が圧縮によって接触する面積

となる。なお、静止摩擦係数は $\mu = 1.3$ とした [23]。その 40% まで押し込んだときの摩擦力の分布を直径 30 nm、ピッチ 100 nm の CNT を例に Fig. 2.25 に示す。また、直径 30 nm、ピッチ 100 nm の CNT の押し込み量と MWNT の 1 ピッチあたりにかかる摩擦力の関係を Fig. 2.26 に示す。従って、押し込み量が 40% を超えたあたりから MWNT 同士が接する面積が大きくなり、同様に摩擦力も大きくなる。この静止摩擦力がナノインデントで押し込んだときの永久変形であり、垂直配向 MWNT 全体で見たときの塑性変形になっているものだと考えられる。また、垂直配向 MWNT への押し込み試験では CNT のなかで座屈を起している部分と未圧縮の部分でわかれることも報告されており [24]、今回の接合時における荷重でも、一部分の座屈・圧縮となっていることも十分に考えられる。

以上の分析および計算結果より、実際の垂直配向 CNT バンドルの押し込み変形に対するモデルを考えてみる。Fig. 2.16 より、20 mN までの荷重で座屈と弾性変形を繰り返していることが読み取れ、200 mN の荷重では圧子が垂直配向 MWNT を完全に圧縮して成長基板に接触していると考えられることから、10 mN までの範囲での応力-ひずみ曲線を詳しく解析する。Fig. 2.27(a) に 1~10 mN の荷重範囲の垂直配向 MWNT への押し込み除荷試験による応力-ひずみ曲線を示す。この応力-ひずみ曲線には弾

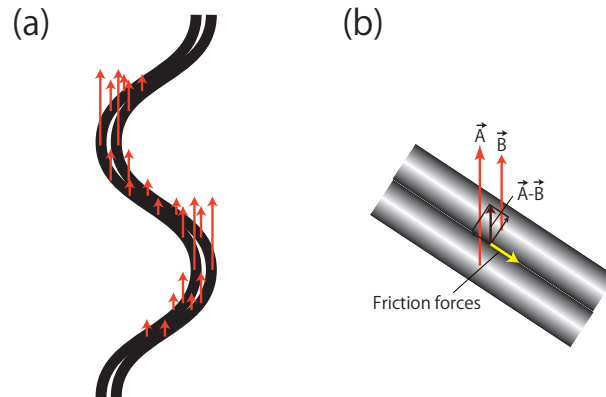


Figure 2.24 (a) 隣り合う MWNT が受ける応力。(b) 隣り合う MWNT の摩擦の成分

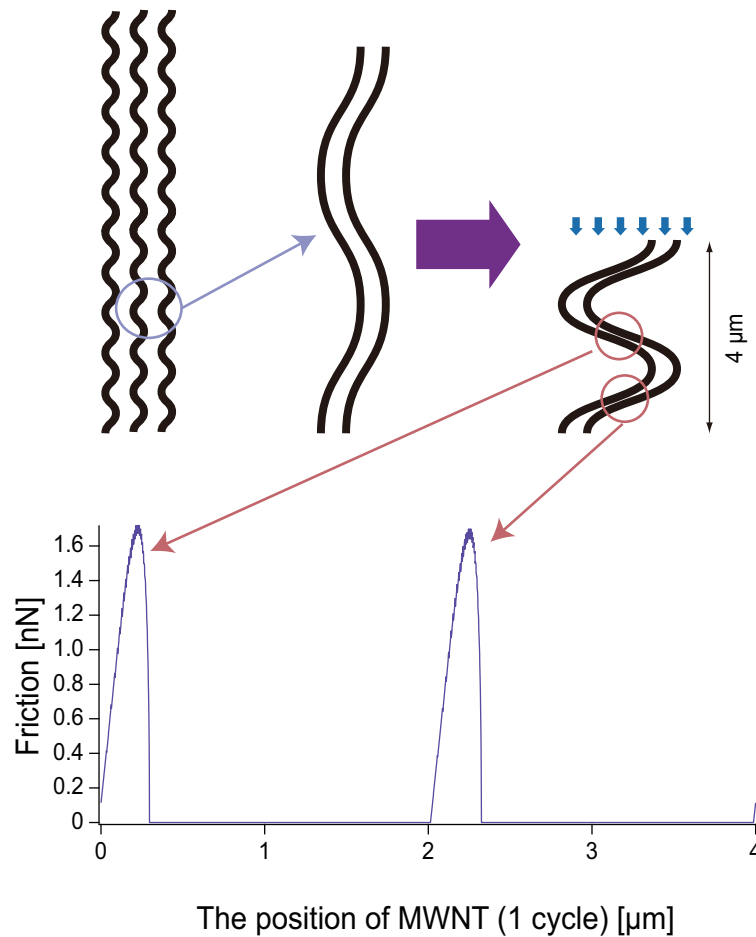


Figure 2.25 隣り合う $r=30\text{ nm}$ の MWNT 間に発生する摩擦力の分布

性率に相当する傾きが 2 種類交互に現れていることが見て取れる。この挙動に相当する垂直配向 MWNT バンドルのモデルを Fig.2.27(b) に示す。まず [A] 無加圧の場合、垂直配向 MWNT は実際の SEM 像

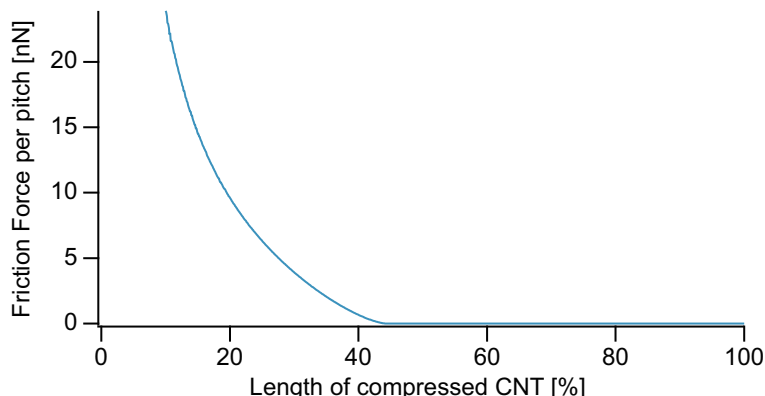


Figure 2.26 押し込み量と隣り合う $r=30\text{ nm}$ の MWNT 間に発生する摩擦力

(Fig.2.10) から分かる通り、垂直配向 MWNT が平行に真っ直ぐ並んでいるわけではなく、波打つ様に成長基板から生えている。[B] で鉛直方向から荷重を受けると、正弦波の様に立っている垂直配向 MWNT がバネのように正弦波の波長を圧縮するような形態で弾性変形となり、除荷後元の状態に戻る ([C])。応力-ひずみ曲線においても除荷後元の長さに戻る弾性変形の曲線 (Fig.2.27(a)[B]-[C]) となっている。しかし、一定以上の荷重が加わると ([D]) 垂直配向 MWNT 単体では 2.18(e) で示す様な座屈変形を起こすが、一方でバンドル内では垂直配向 MWNT の正弦波の圧縮が隣り合う MWNT と接触し、そこで摩擦力が発生することによって除荷後、接触部では変形が固定される塑性変形となると考えられる。さらに大きな荷重が加わると、一定の荷重領域 ([E]) では接触による塑性変形領域ではない部分で再び弾性変形が見られ、除荷後の回復も弾性変形部分のみ行われると考えられる ([F])。しかし、再び弾性変形領域を超える荷重が加わると ([G]) 再度、塑性変形領域となり、前回同様座屈と摩擦による塑性変形となる。この変形を繰り返して垂直配向 MWNT バンドルが圧縮されると考えられる。このように離散的・不連続の変形となる理由として、垂直配向 MWNT を梁と見做したときに、成長基板側はピン止めのモデルであるのに対し、成長端側は平行ピン端となっており、また、梁が剛直モデルではなく、実際にはゆるやかな周期を持った波形の梁となっていることから、成長基板側で垂直配向 MWNT 端でのモーメントの発生に起因する一定方向への座屈、また一定方向への座屈も座屈出来る CNT の長さの限界からモーメントの逆転が起きていることに起因すると考えられる。特に、圧縮と座屈の関係については実験 [25-28] や理論計算 [29-34] によって、CNT の長さや太さ、密集密度などの幾何学的パラメータや、CNT の性質そのものに依存すると考えられているため、今回の MWNT の合成条件によっては違う結果となる可能性もある。しかし、微小硬度計による比較的簡素な材料定数測定によって垂直配向 MWNT の圧縮特性がわかる可能性があるため、荷重および圧縮距離を制御することによって、垂直配向 MWNT の高さの制御が可能であることが示唆された。

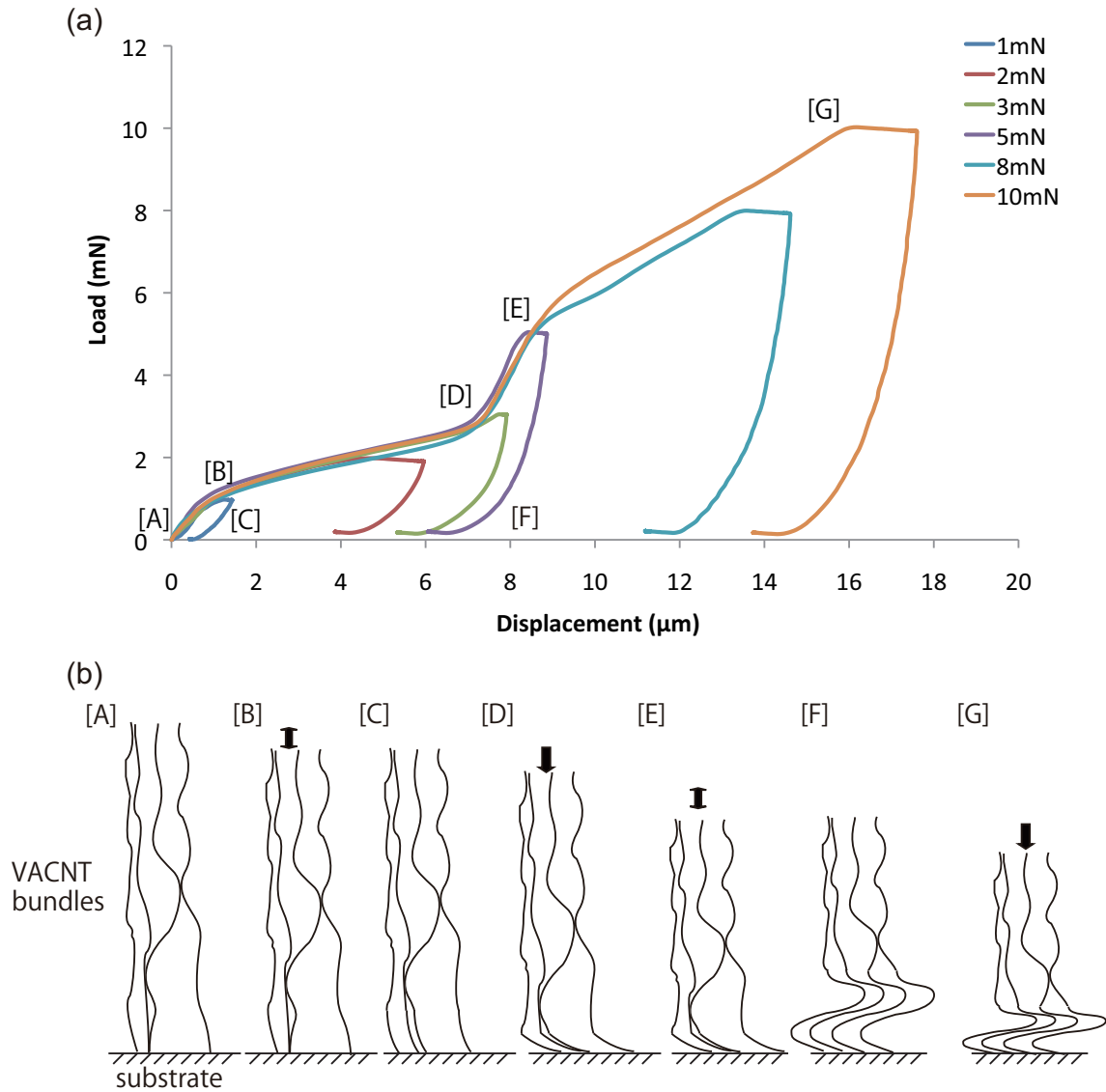


Figure 2.27 (a) 微小硬度計で 1~10 mN の荷重範囲で計測した垂直配向 MWNT バンドルの応力-ひずみ曲線 (b) 垂直配向 MWNT バンドルの圧縮による折り畳みモデル。[A]~[G] の状態はそれぞれ上の応力-ひずみ曲線に対応する。

2.5 MWNT への表面活性化の効果

垂直配向 MWNT 表面への表面活性を施すことによって金属表面との接合を実現するが、表面活性化には表面の清浄化と活性化の二点の効果が期待される。本研究では表面活性化法によって垂直配向 MWNT の吸着物の除去と最表面層を開くことが求められる。

CNT のグラファイト層を破壊する方法はいくつか理論的・実験的に提案されており、酸などの試薬を用いるウェットプロセスとプラズマやビームなどを用いるドライプロセスに大別できる。ウェットプロセスでは、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (ピラニア溶液) や $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ によって、CNT の側壁中にある欠陥を広げる方法 [35, 36] や、 H_2O_2 による CNT の先端部のキャップを取りのぞく方法などがある [37]。特に H_2O_2 は C-C 結合のうち五員環を形成する C=C 結合に対して結合を切断する作用がある。しかし、ウェットプロセスは液体の表面張力などによって垂直配向した CNT が凝集してしまう恐れがあり、また、等方性プロセスであるため、表面以外にエッチャントが接触しないようにマスクを施す必要がある。

一方で、ドライプロセスの代表例として、Ar イオンビームによる CNT の改質が挙げられる。Ar イオンビームなどのビームプロセスは異方性であるため、改質したい面のみ処理が施すことができる。Ar イオンビーム処理によって CNT 中の π 結合や層状のチューブの消失や [38]、CNT 同士が合体してしまう現象 [39] が報告されている。その他にも、電子線による MWNT の外層の破壊 [40] や、Ar プラズマによる MWNT のエッチング効果 [41] も報告されている。

これらのビームプロセスはビームの持つエネルギーによって CNT を構成する C-C 結合を切ってしまうことにある。本研究では CNT を切ってしまうのではなく、層を開くことにあり、また、CNT の電気伝導を担う π 結合の消失もなるべく避けなくてはならないと考える。従って、ビームエネルギーの最適化が必要となる。

一方、前章で述べた表面活性化接合における表面の清浄化・活性化法として、Ar-FAB [42] だけでなく、低エネルギー Ar イオンビーム [43]、Ar-RF (Radio Frequency) プラズマ [44] の手法がある。いずれの手法も材料毎に特化したパラメータが適応される。

Ar-FAB はイオン化した Ar を加速し、Ar ガス (中性原子) を導入した中性化室を通過させることによって、イオンと中性原子との間で電荷交換反応が起こり、イオンは運動エネルギーを失わずに中性化したビームに変換され、放射される。従って、発生原理はイオンビームと変わらず、荷電粒子か中性粒子かで活性化や清浄化に必要なドーズ量や、試料母材への放射ダメージの量も変わってくる。

ここで Ar-FAB や Ar-RF プラズマなどの表面処理ビームの試料に与えるエネルギー (実効被エネルギー) について考察する。通常、ビームのエネルギーはファラデーカップで捕捉した飛翔する荷電粒子のドーズ量 [A/cm^2] で表されるが、実際に粒子の持つエネルギーはファラデーカップで計量される電荷エネルギーの他、粒子の運動エネルギーが考えられる。

本研究では Ar-FAB および Ar-RF スパッタの実効被エネルギーについて、小片化した Si ウエハのエッチングレートから算出する方法を提案する。Si 単結晶である Si ウエハは Si の共有結合のみで構成されて

いると考えられるので、この Si エッチングレートを用いてビームエネルギーの規格化を行う。ここで、ビームの表面反応過程として Si 原子の脱離のみを考慮し、Si 原子の脱離のエネルギーを Si-Si の結合エネルギーと同等と仮定した。

Si-Si の結合エネルギーは 222 kJ/mol [45] であり、Si 単結晶はダイヤモンド構造をとるため、Si-Si 結合は Si 原子一個あたり 1 つとなる。従って 1 原子当たりの結合エネルギー $E_{\text{Si-Si}}$ は

$$\begin{aligned} E_{\text{Si-Si}} &= (222 \times 10^3) / (6.02 \times 10^{23}) \\ &= 3.69 \times 10^{-19} \text{ [J]} \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

$$= 59.1 \text{ [eV]} \quad (2.5.2)$$

となる。ここで、Si の格子定数は $a=0.543 \text{ nm}$ であり、ダイヤモンド構造を持つので単位格子当たり 8 原子、8 本の Si-Si 結合が含まれる。従って、単位体積当たりの結合エネルギー E_V は

$$\begin{aligned} E_V &= \frac{E_{\text{Si-Si}}}{a^3} \\ &= 5.91 \text{ [keV/nm}^3\text{]} \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

である。この値を元に Si のエッチングレートを基準にすると、例えば 1.0 nm のエッチング量は $5.91 \times 10^{14} \text{ keV/cm}^2$ の実効被エネルギーとなる。

一方で、試料表面の反応過程は Ar の空間の輸送過程と物理・化学吸着の影響下に置かれる。これを用いて、CNT へのビーム処理時のエネルギーについて比較・検討する。

これらの表面活性化手法は、試料最表面のみの改質を促すものであり、試料表面に与えるエネルギーが各々異なるのが大きな特徴である。Ar-FAB は加速された Ar 原子の運動エネルギーに由来する物理衝撃により、表面層のインタラクションを起こしているのに対して、プラズマは電離した荷電粒子が持つエネルギーにより表面層のインタラクションを起こしている。これらの効果を調べる場合、試料表面から数〜数十 nm の領域の組成・エネルギー状態を追跡する表面分析法は最適なツールとなる。従って、本節では Ar-FAB およびの Ar-RF プラズマの MWNT への効果について、XPS およびラマン分光法を用いて分析し、本研究の目的である金属との低抵抗接合に対して最適な表面活性化接合法を検討し、そのパラメータについて最適化を図る。

さらに、TEM を用いて、表面活性化が MWNT に与えた影響の直接観察を試みた。

なお、本研究で用いた Ar-FAB は Table 2.3 の条件である。Ar-FAB 照射は照射時間をパラメータとし、表面活性化処理をコントロールした。この条件下で HF 洗浄を行った Si ウエハに Ar-FAB 照射を行うと、1.5 nm/min のエッチングレートであった。

2.5.1 MWNT の表面活性化の評価手法

XPS による評価

XPS では、X 線を物質表面に照射することによって励起し、光電子の形で真空中に出る電子を捕捉・分析することによって物質表面の組成や結合状態を観測することが出来る。従って、本研究では XPS に

Table 2.3 Ar-FAB の条件

バックグラウンド真空度	~ 10 ⁻⁶ Pa
電流-電圧	15 mA - 1.5 kV
FAB-試料間距離	(上部 FAB) 110 mm (下部 FAB) 110 mm
Ar ガス流量	(上部 FAB) 8 sccm (下部 FAB) 5 sccm
Ar ガス圧	(上部 FAB on) 2.0×10 ⁻¹ Pa (下部 FAB on) 1.2×10 ⁻¹ Pa (上下 FAB on) 3.2×10 ⁻¹ Pa
Si エッチングレート	1.5 nm/min
Au エッチングレート	1.0 nm/min
Al エッチングレート	0.33 nm/min

Table 2.4 XPS での Ar-FAB および測定条件

項目	パラメータ
バックグラウンド真空度	(試料導入室) 大気 ~ 10 ⁻³ Pa (分析室) ~ 10 ⁻⁸ Pa
Ar-FAB 電流-電圧	15 mA - 1.5 kV
Ar-FAB-試料間距離	16 mm
Ar ガス圧	~10 ⁻¹ Pa
Ar-FAB Si エッチングレート	1.0 nm/min.
Ar-RF プラズマ	25 W
Ar-RF プラズマ Si エッチングレート	45 nm/min.
XPS X 線源	Mg K α , 10 kV - 10 mA
XPS スキャンレート	(wide scan) 1 eV (narrow scan) 0.1 eV
X 線入射角	5°

よって表面活性化が MWNT 表面の吸着物に対して、どのような影響を及ぼすかを定量的に解析すると同時に、結合エネルギーのエネルギーシフトによって、表面の化学状態の遷移を解析する。使用した装置の詳細は A.2.1 で述べる。この装置での試料表面処理、および表面分析の条件を Table 2.4 にまとめる。

ラマン分光法による MWNT の評価

ラマン分光法では、レーザー光の照射によるラマン散乱光を分光することによって、物質内の分子の構造や状態を知ることが出来る。特にラマン分光法による CNT の同定はそのフォノン状態が特徴的なことが明らかにされており、SWNT はその特徴が顕著に表れることが明らかになっている [46]。Fig. 2.28 は SWNT のラマン散乱スペクトルであり、 1585 cm^{-1} 付近のピークは *G*-band と呼ばれ、グラファイト面内の振動モードに対応している。LO モード（縦光学モード）と TO モード（横光学モード）がブリルアンゾーンの Γ 点で縮退してピークを持つ。SWNT では、グラフェンシートが円筒形をとるために LO モードと TO モードの縮退が解け、LO モードで SWNT 軸方向に相当する G^+ -band、それよりも低い振動数をもつ TO モードで SWNT 円周方向に相当する G^- -band の 2 本のスペクトルが Fig. 2.28 でも観測されているとおりに現れる。

また、 1350 cm^{-1} 付近に現れるピークは、*D*-band と呼ばれ、グラファイト構造のディフェクトに対応するスペクトルである。CNT やグラフェンで観察され、点欠陥や結晶性の崩壊がある場合にはこの *D*-band のピークが強くなるので、*G*-band との相対強度で欠陥量が比較できる。

そして、 $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれ、直径方向の振動モードに対応する。このピークの波数 $\nu_{\text{RBM}} [\text{cm}^{-1}]$ は SWNT の直径 $d_t [\text{nm}]$ と密接な関係があり、

$$\nu_{\text{RBM}} = 248/d_t \quad (2.5.4)$$

という関係式が成り立つことが知られている [47,48]。

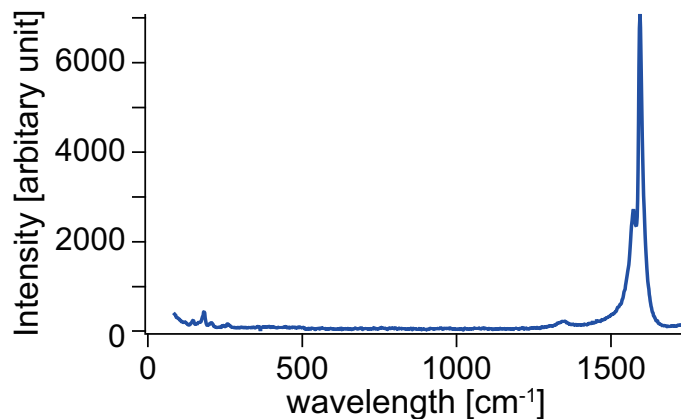


Figure 2.28 SWNT のラマン分光スペクトルの例

一方、MWNT のラマン分光スペクトルは、SWNT と同様に *G*-band と *D*-band が観測されるが、 G^- -band は直径の違う多層のチューブの重なりによって明確に G^+ -band とはピークが分離できない。

これらの性質より MWNT では *G*-band と *D*-band のピーク比をそれぞれの MWNT や状態で比較することによって欠陥量を相対評価することができる。なお、本研究では、波長 488 nm の Ar レーザを用いて測定した。

2.5.2 Ar-FAB の MWNT への効果

XPS による評価

まず、Ar-FAB の垂直配向 MWNT におよぼす吸着原子への影響について調べるため、2.3.2 節で合成した垂直配向 MWNT 基板について、Ar-FAB を 1 min, 3 min, 5 min, 20 min, 40 min, 60 min, 120 min. 照射し、XPS でそれぞれの表面を分析した。ワイドスキャンの結果を Fig. 2.29 に示す。主に、C、O、Cu のピークが観測されており、Cu は試料を合成する際に使用していないことから、XPS チャンバー内の汚れだと思われる。また、Ar は検出されなかった。MWNT の検出深さ内が C と O で構成されているとして、XPS による定量分析を行い、Ar-FAB 照射による C と O の構成割合の遷移を Fig. 2.30 に示す。評価にはバックグラウンドからの C と O のそれぞれ 1s ピークの面積比に相対感度係数をかけて割合を導いた。FAB 照射により、1~5 分で O の組成比が増加しており、その後減少に転じていることがわかる。その後 120 分まで照射を続けたが、O が完全に除去されなかった。増加する理由として、十分なエネルギーで Ar-FAB 照射を受けた O 原子は MWNT 表面から真空中に放出されたが、より深い位置で十分にエネルギーを持っていない Ar-FAB 照射を受けた O 原子は一度 MWNT から真空中に放出されようとするが、十分なエネルギーの Ar-FAB 照射を受けて活性状態の MWNT に再度吸着し、また、MWNT の表面積が十分に大きく、垂直配向 MWNT の奥の方から O 原子の供給を受けていることに起因すると推察される。

また、C1s ピークの遷移を Fig. 2.31 に、O1s ピークの遷移を Fig. 2.32 に示す。それぞれのピークについてカーブフィッティングを行った。

C1s ピークでは、284.5 eV 付近をグラファイト構造に起因する C-C 結合エネルギー、285.5 eV 付近を水に由来する水酸基が吸着した C-OH 結合エネルギー、287.0~287.3 eV 付近をアモルファス化した状態である C=O 結合エネルギーと推察した。Fig. 2.31 に示されているように C-OH のピークは減少している。これにより Ar-FAB により吸着物の除去はされていると同時に、C-C 結合にもダメージがあることを示している。また、O1s ピークでは、532.1 eV 付近を炭素への吸着酸素に由来する C=O 結合エネルギー、533.1 eV 付近を水分子の H₂O 結合エネルギーと推察した。

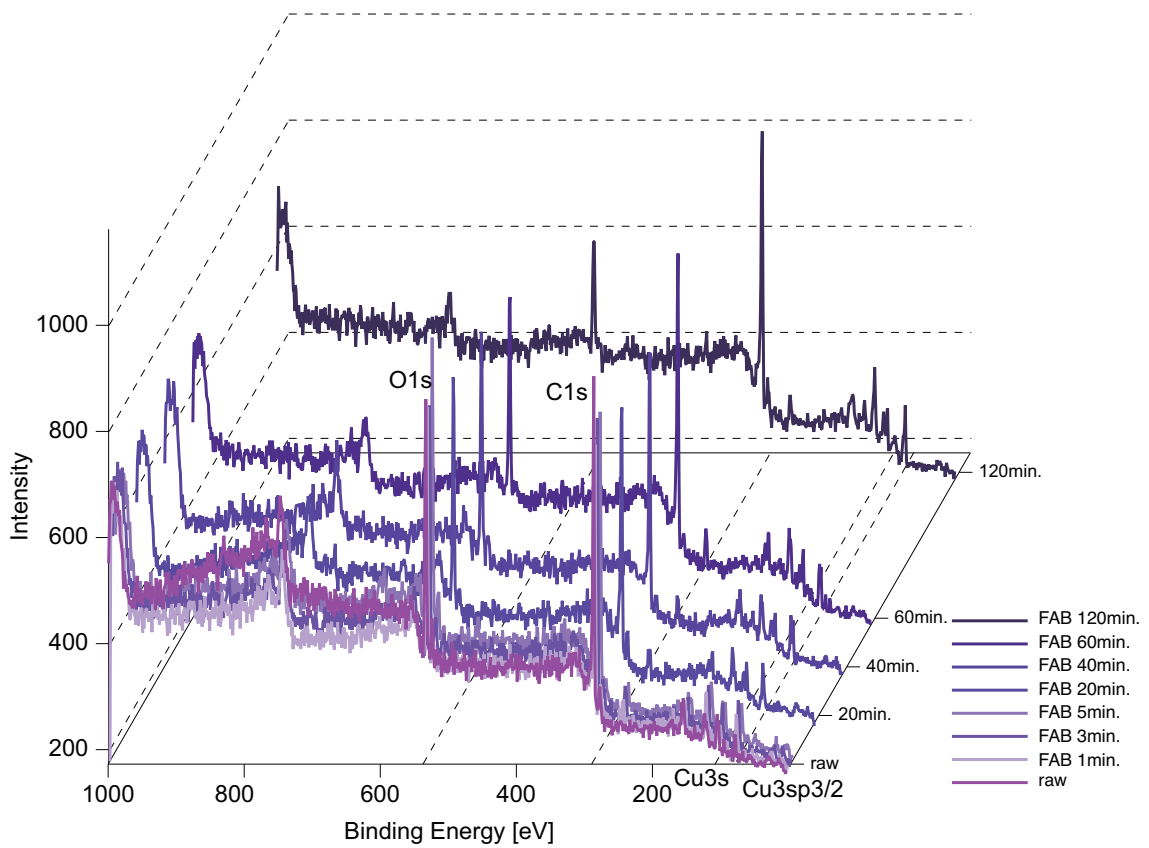


Figure 2.29 MWNT 表面への FAB 照射時間毎 (0 min, 1 min, 3 min, 5 min, 20 min, 40 min, 60 min, 120 min) による XPS ワイドスキャンピーク

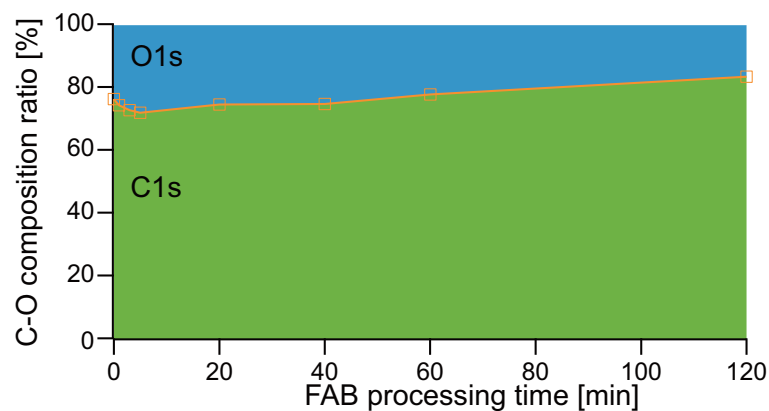


Figure 2.30 Ar-FAB 照射による垂直配向 MWNT の C と O の組成比の遷移

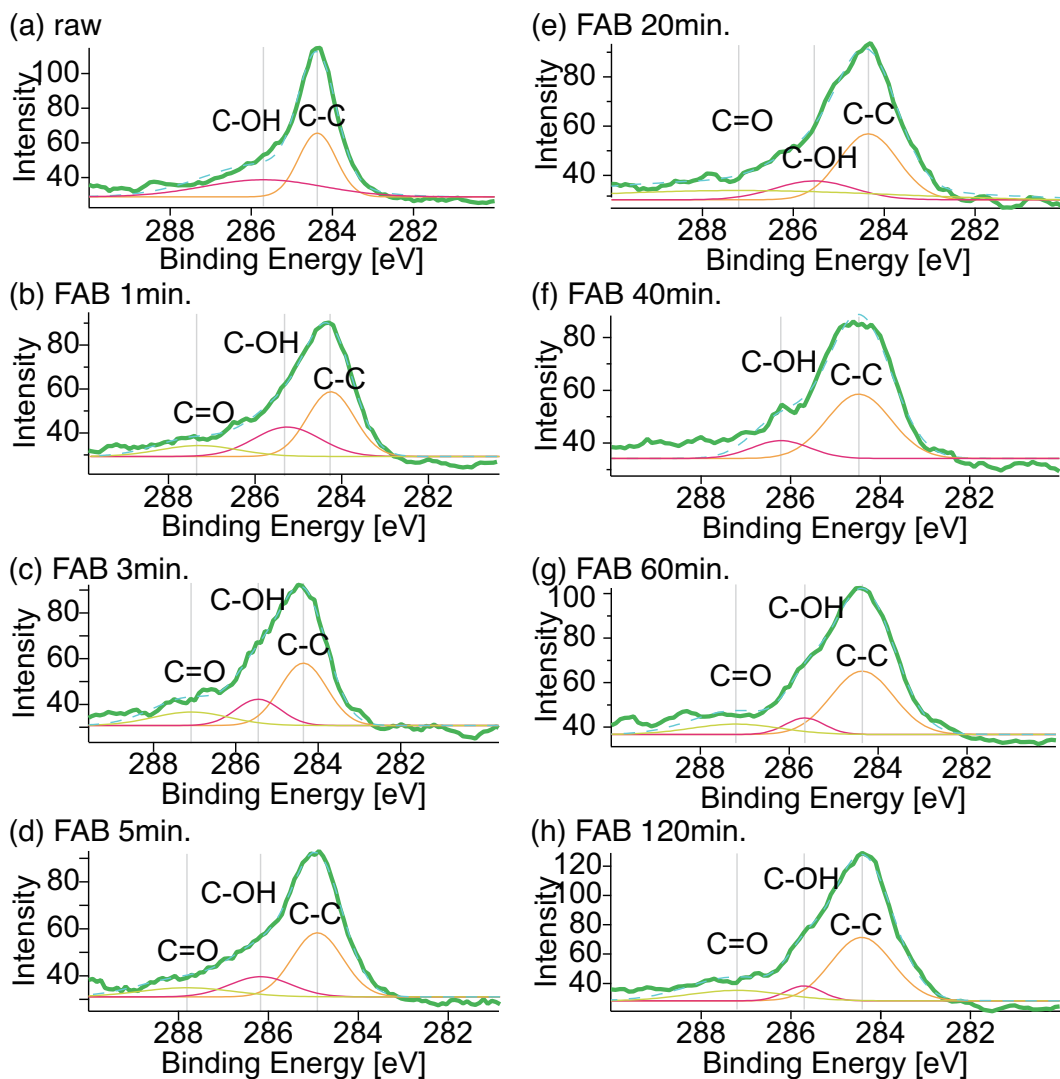


Figure 2.31 MWNT 表面への FAB 照射時間毎 (0 min., 1 min., 3 min., 5 min., 20 min., 40 min., 60 min., 120 min.) による XPS の C1s ピークとそのカーブフィッティング。緑実線が C1s オリジナルピーク、橙実線が C-C 結合相当スペクトル、赤実線が C-OH 結合相当スペクトル、黄緑実線が C=O 結合相当スペクトル。

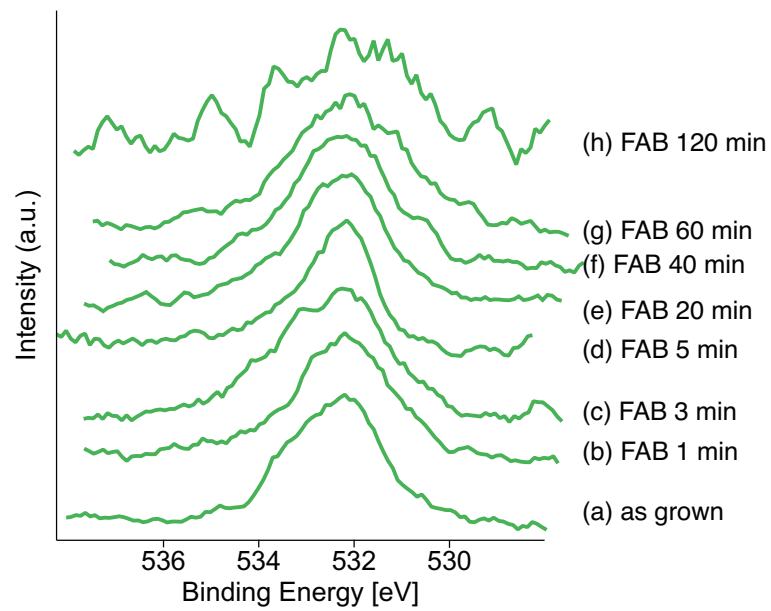


Figure 2.32 MWNT 表面への FAB 照射時間毎 (0 min, 1 min, 3 min, 5 min, 20 min, 40 min, 60 min, 120 min) による XPS の O1s ピークと遷移

ラマン分光法による評価

また、ラマン分光による FAB 照射の MWNT に与える影響についても調べた。その結果を Fig. 2.33 に示す。なお、XPS の場合は FAB 照射後、真空雰囲気を保ったまま分析が可能であったが、ラマン分光はレーザーの照射範囲の制約上、FAB 照射後、一度大気暴露される。

Fig. 2.33 に示すとおり、 1360 cm^{-1} 付近 (*D*-band) と 1590 cm^{-1} (*G*-band) にピークが見られる。また、Ar-FAB 照射時間毎の *G*-band と *D*-band のピーク比をプロットしたグラフを Fig. 2.34 に示す。As grown では 2 を超えていた *G/D* 比だが、Ar-FAB 照射 60 s には $G/D = 0.98$ まで落ち込んでいる。すなわち、Ar-FAB 照射によって欠陥が MWNT に導入されたと考えられる。さらにその後は 2400 s まで $G/D \sim 1$ となっているため、Ar-FAB 照射による MWNT への欠陥導入は 60 s で飽和に達していると考えられる。これは、Ar-FAB の原子が MWNT に衝突した際、あるエネルギー分布を持っているが、最表層からある程度の深さは運動エネルギーによりグラファイト構造の破壊が可能だが、与えられた運動エネルギー以上の結合エネルギーを持つ構造の破壊はできない。従って Ar-FAB がもつエネルギーと MWNT の層を形成するグラファイト構造のもつ結合エネルギーが比較的近いため、 $G/D \sim 1$ までは欠陥の導入が進むが、それ以上は欠陥の導入がすすまないものだと推測される。

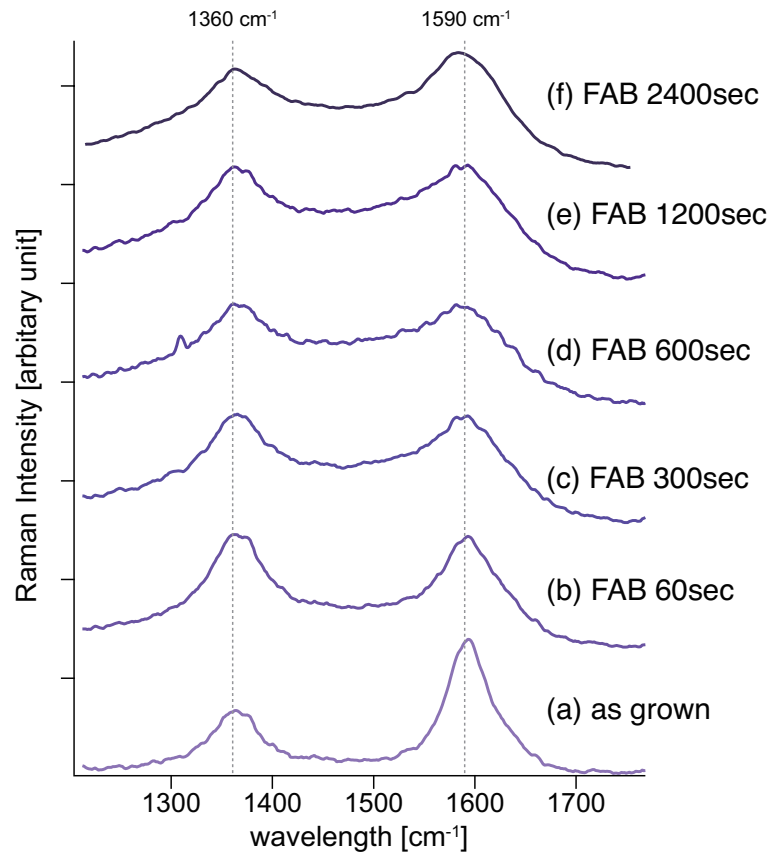


Figure 2.33 Ar-FAB 照射時間毎による垂直配向 MWNT の G-band と D-band の遷移 (a) as received (b) Ar-FAB 60 s 照射 (c) Ar-FAB 300sec 照射 (d) Ar-FAB 600 s 照射 (e) Ar-FAB 1200 s 照射 (f) Ar-FAB 2400 s 照射

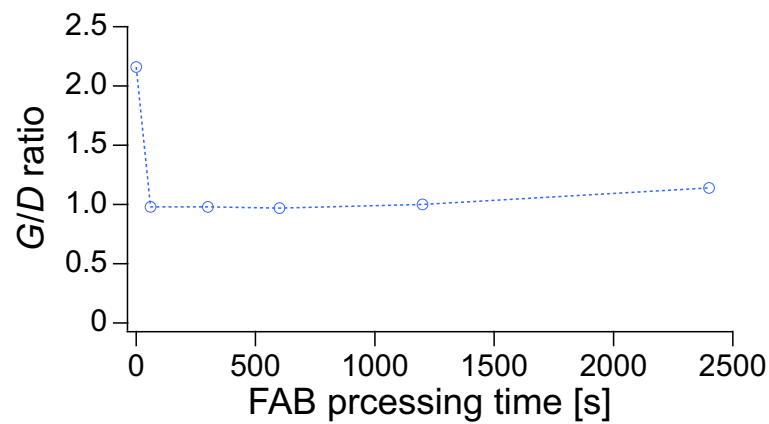


Figure 2.34 Ar-FAB 照射時間における G/D 比

TEM による観察

また、Ar-FAB 照射した MWNT の TEM での直接観察を行った。垂直配向 MWNT をカーボン支持膜付きのマイクログリッドに最表面を擦りつける形でサンプリングを行った。

Ar-FAB を 2400 s 照射した MWNT の Fig. 2.35 に低倍率像を示す。この倍率だと FAB 照射による大きな変化は観察されなかった。

また、高倍率像を Fig. 2.36 に示す。矢印で示したところにグラファイト層の破れが観察された。As grown の MWNT ではこのような MWNT が観察されなかったことから、Ar-FAB 照射によって MWNT のグラファイト層へ欠陥が導入されることが示された。ただ、このような欠陥の導入が観察した MWNT 全てに見られたわけではなく、数十本に一本の割合だった。Ar-FAB が照射された領域は垂直配向時の最表面だけであれば、実際に Ar-FAB が照射された部位はサンプリングされた MWNT の中でもごく一部にすぎないと推測される。従って、FAB 照射の影響が最表面近傍に限定されることが TEM による直接観察で裏付けされた。



Figure 2.35 Ar-FAB 2400 s 照射した MWNT の低倍率像

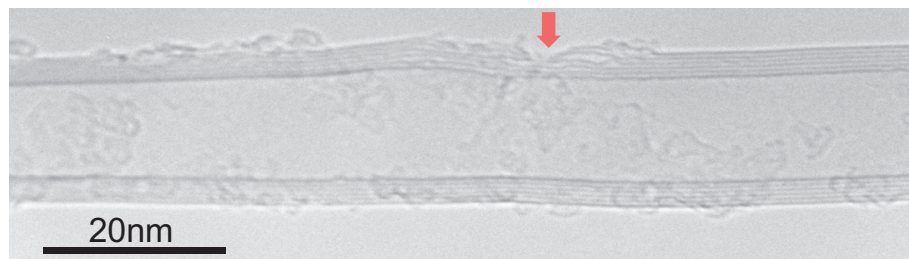


Figure 2.36 Ar-FAB 2400 s 照射した MWNT の高倍率像。矢印の箇所にグラファイト層の破れが観察される。

2.5.3 Ar-RF プラズマの MWNT への効果

XPS による評価

Ar-FAB 照射時と同様に Ar-RF プラズマ照射による表面吸着原子や表面状態への影響を XPS によって評価した。Fig. 2.37 に照射時間 3 s と 60 s の XPS ワイドスキャンスペクトルを示す。3 s 照射後に見られた C1s のピークは 60 s 照射後にはワイドスキャンでは確認できなくなってしまう。しかし、Ar-FAB 照射と同様、内包していたと考えられる O は検出されていた。

また、Fig. 2.38 に照射時間 3 s と 60 s の C1s ピークの変遷を示す。ワイドスキャンスペクトルと同様、60 s 照射後にはピークが著しく弱くなっている。

従って、Ar-RF プラズマは C に対して、非常に高いエッチングレートを有し、MWNT の表面へのクリーニングではなく、60 s で MWNT そのものが破壊・逆スパッタされる程であることがわかった。

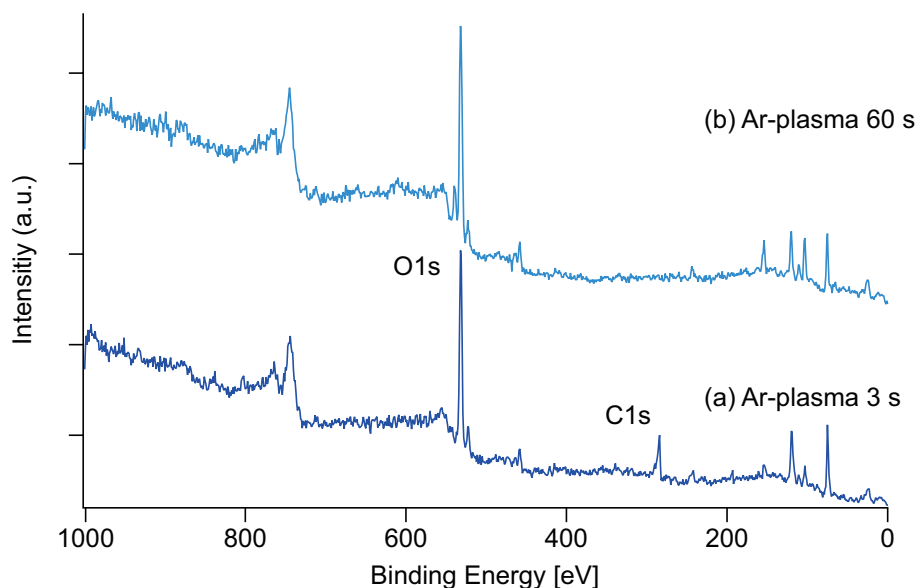


Figure 2.37 MWNT 表面への Ar-RF プラズマ照射時間毎 (3 s, 60 s) による XPS ワイドスキャンピーク

ラマン分光法による評価

Fig. 2.39 に Ar-RF プラズマ照射した垂直配向 MWNT のラマンスペクトルを示す。1350 cm^{-1} に D-band が、1570 cm^{-1} に G-band が見られる。プラズマのエネルギーにより、Ar-FAB に比べて容易にグラファイト構造に欠損が導入され、G/D 比は as grown の 2 から 30 s で 0.80、60 s で 0.73 まで下がっており、180 s に至るとグラファイトに由来するピークはほぼ消失した。また、30 s の照射から 1605 cm^{-1} 付近に D-band 同様、グラファイトへの欠陥を表すピークで D*-band のピークが現れていた。これにより、

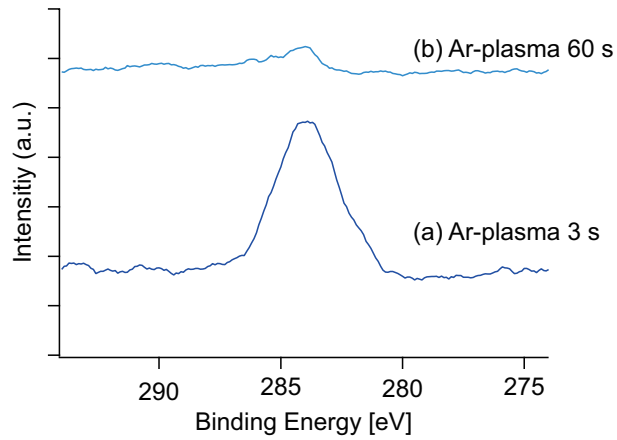


Figure 2.38 MWNT 表面への Ar-RF プラズマ照射時間毎 (3 s, 60 s) による XPS の C1s ピーク

Ar-RF プラズマは Ar-FAB よりも高いエネルギーを持っており、MWNT のグラファイト層を容易に破壊することがわかる。

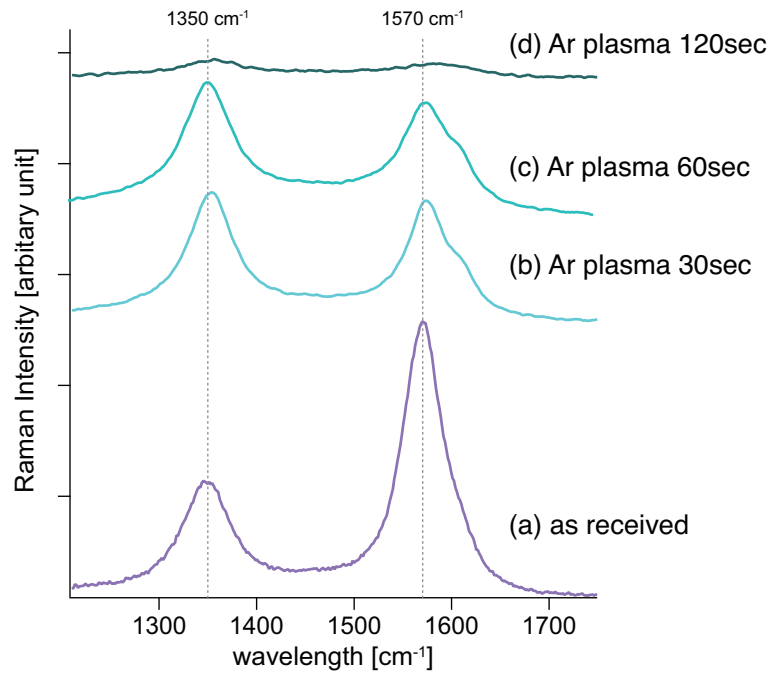


Figure 2.39 Ar-RF プラズマ照射時間毎による垂直配向 MWNT の G-band と D-band の遷移 (a) as received (b) Ar-RF プラズマ 30 s 照射 (c) Ar-FAB 60 s 照射 (d) Ar-FAB 120 s 照射

TEM による観察

同様に、Ar-RF プラズマ照射した MWNT の TEM による直接観察を行った。Fig. 2.40 に 180 s 照射した MWNT の TEM 低倍像を、Fig. 2.41 に 180 s 照射した MWNT の TEM 高倍像を示す。180 s 照射を行った MWNT ではチューブ状の物質は見つからず、カプセル状の層をもった構造物が観察された。これはフラーレンのウイスカ型結晶 (フラーレンナノウイスカ) を高温で焼結して生成するカーボンホロウカプセル [50] によく似ていた。

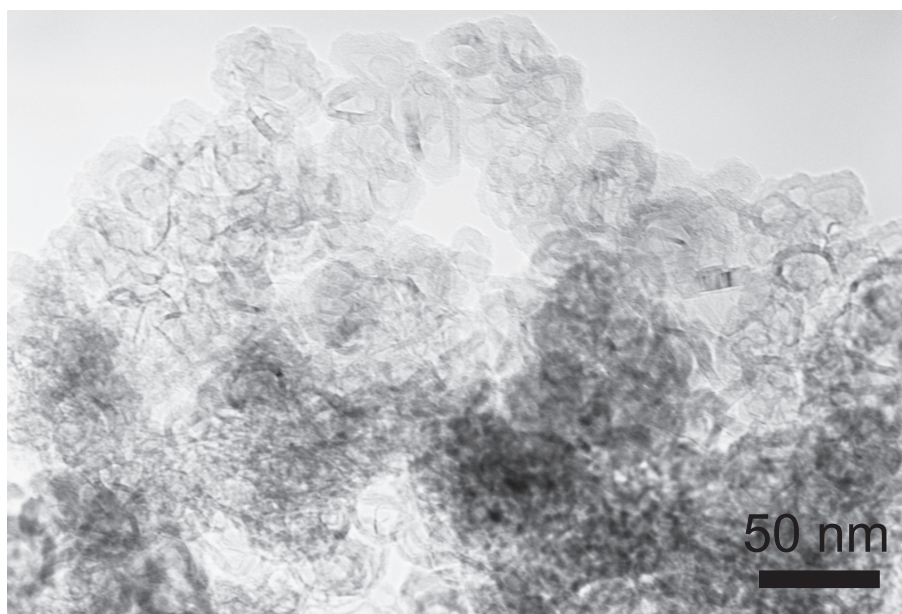


Figure 2.40 Ar-RF プラズマ 180 s 照射した MWNT の低倍率像

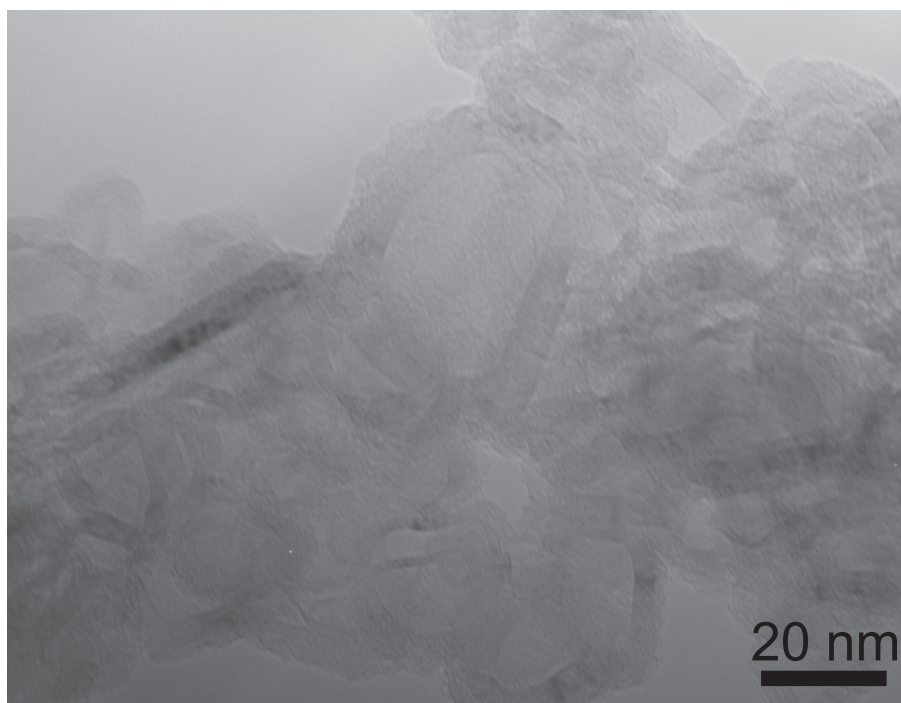


Figure 2.41 Ar-RF プラズマ 180 s 照射した MWNT の高倍率像

2.5.4 垂直配向 MWNT の表面活性化手法の検討

これらの結果を踏まえると、最大電流密度の特性を生かす配線材として MWNT を応用するにあたり、垂直配向 MWNT の表面活性化手法としては、Ar-FAB が Ar-RF プラズマより優れていると言える。Ar-FAB と Ar-RF プラズマによる Au 薄膜のエッチングレートを比較すると、Ar-FAB の 1.0 nm/min に対して、Ar-RF プラズマは 30 nm/min と約 30 倍の差があり、これがビームの持つエネルギー差となっていると考えられる。一方で Ar-RF プラズマにおけるエネルギーのコントロールはプラズマの起電力および Ar ガス圧によるものであると考えられる。また、一定のエネルギーを与えることによって電離ガスを生成することから閾値以上のエネルギーを持つことになり、プラズマのエネルギーの制御は Ar-FAB と比較して困難であると考えられる。すなわち、MWNT 最表面のコントロールには Ar-FAB が適していると言える。従って、本研究では表面活性化による垂直配向 MWNT と金属薄膜の接合には Ar-FAB を用いる。

Table 2.5 表面活性化接合法による Al 薄膜および Au 薄膜と垂直配向 MWNT の接合条件

薄膜試料	Al 薄膜	Au 薄膜
	Al 50 nm / Si 500 μ m	Au 50 nm / Ti 5 nm / Si 500 μ m
試料サイズ	□12 mm	
Ar-FAB 照射時間	60~2400 s	
荷重	0.14~85 MPa	0.14~1.1 MPa

2.6 垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合

2.6.1 接合条件と接合結果

これまでの接合条件の検討から、垂直配向 MWNT の表面状態の改質に必要な Ar-FAB 照射時間は 60 s 以上であることがわかった。また、Ar-RF プラズマ照射も表面の改質には効果があるものの、Ar-FAB に比べてエネルギーが大きく、数秒で MWNT のグラファイト構造を破壊してしまうことから、制御が困難であることがわかった。これらの条件を踏まえて、Table 2.5 に示すような条件で垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合を行った。表面活性化接合に用いた装置は真空中で Ar-FAB 照射による表面活性化および接合が行える Ar-FAB 型表面活性化装置である。装置の詳細は A.1.1 節で述べる。また、金属薄膜は 2.2.2 節で同素体であるダイヤモンドと接合性を示した Al と、遷移金属で非占有の d 軌道を持ち、酸化の影響が極力少ない Au を選択し、Si ウエハ上に Al と Au を 50 nm スパッタ成膜した □12 mm のチップを用意した。Au 薄膜は接着層として Ti を 5 nm スパッタした。

接合後、Fig. 2.42 に示すような方法で剪断試験を行い、接合の成否を評価した。接合結果を Fig. 2.43, 2.44 に示す。これらの図に於いて、○は剪断試験によって金属薄膜側に MWNT が転写されて剥離した成功を示し、△は剪断試験によって MWNT が一部金属側に転写された状態を示し、×は接合時に接合しなかった、もしくは剪断試験時に MWNT が成長基板に全て残った状態を示す。Fig. 2.43 に示すように、Al 薄膜の場合、17.8 MPa 以上の荷重でなければ接合されなかった。また、Ar-FAB 照射は 300 s 以上必要であり、薄黄色で示した領域が接合が成功したプロセスウィンドウとなった。同様に Fig. 2.44 に示すように Au 薄膜の場合も 300 s 以上の Ar-FAB 照射および 0.37 MPa 以上の接合荷重が必要であった。Al 薄膜の場合、自然酸化膜が数 nm 形成されることが知られており、これらを取り除くには Ar-FAB のエッチングレートからおおよそ 10 min と見積もることが出来る。Al 薄膜はこの酸化膜が除去されたことにより、垂直配向 MWNT との接合が実現したと考察される。一方、Au 薄膜は約 3 nm 程度の吸着物が吸着している [51, 52] ため、Ar-FAB 照射による除去により、接合が実現すると考えられる。Au 薄膜同士の表面活性化接合においては、70 s 程度の Ar-FAB 照射によって十分な接合が得られることが報告されているため [53]、Au 薄膜の吸着物の除去は 60 s で行われていると考えられる。従って、300 s 以上の Ar-FAB 照射は垂直配向 MWNT に対する十分条件であることがわかった。

接合に必要な荷重が Al と Au 薄膜で異なっている理由として、遷移金属か卑金属かの違いが挙げられる。特に遷移金属である Au は Pd ほどではないにせよ、非占有の d 軌道により炭素と結合しやすい状態にあると考えられる。また、固体表面に滴下した水滴の接触角測定などによって求められる表面エネルギーの差も参考としてあげておく。文献値として Al は $\gamma_{Al} = 500 \text{ mJ/m}^2$ 、Au は $\gamma_{Au} = 1300 \sim 1700 \text{ mJ/m}^2$ [54] とある。Au に比べて Al は接合に至るまでにより大きな接触面積が必要となるため、接合時の荷重が大きくなったと推測される。

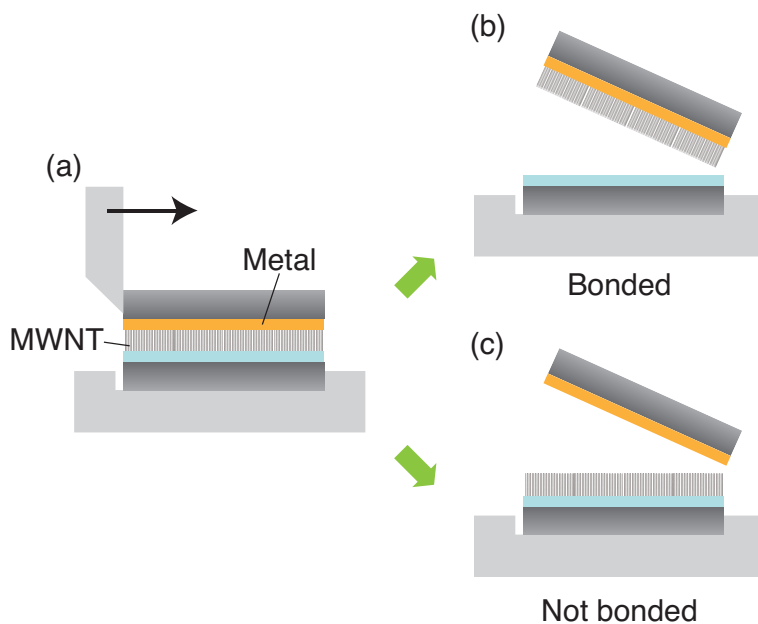


Figure 2.42 接合試料の剪断試験方法 (a) 接合試料に側面から圧子を押し当て、破断時の応力を計測する (b) 金属薄膜側に MWNT が転写されて剥離した場合は接合成功、(c) 成長基板側に MWNT が残って金属薄膜が剥離した場合は接合失敗

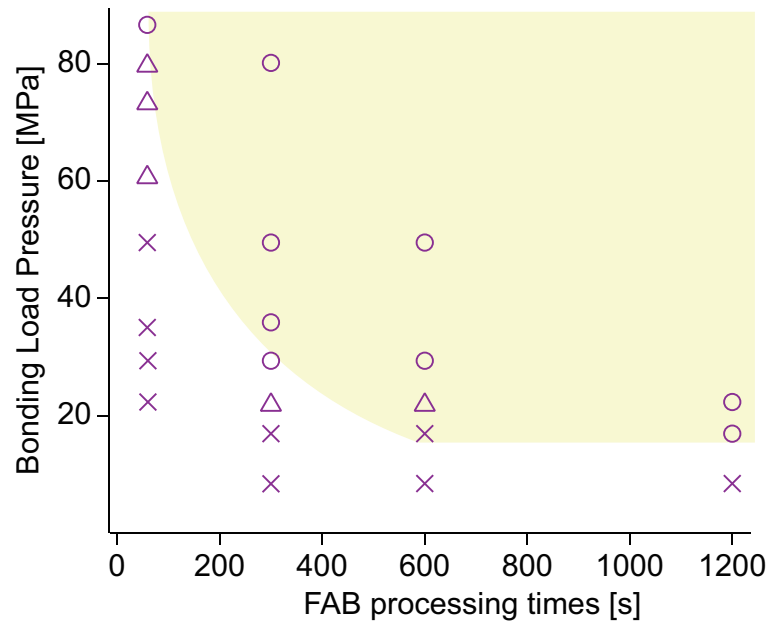


Figure 2.43 垂直配向 MWNT と Al 薄膜の表面活性化接合の条件と接合成否

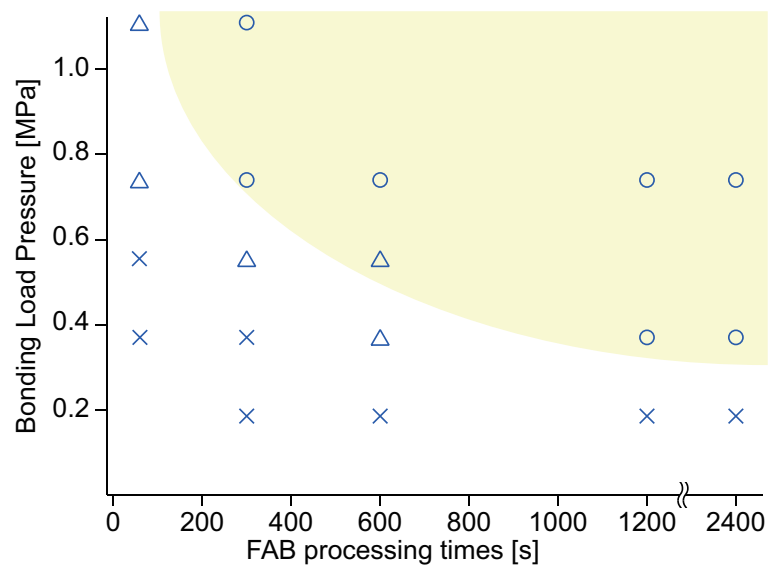


Figure 2.44 垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合の条件と接合成否

2.6.2 接合界面の観察

接合した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合界面を SEM および TEM で観察した。Fig.2.45 に示す。接合界面では垂直配向 MWNT はほぼ横倒しになっており、接合時の荷重によって MWNT と Au 薄膜の接合面積が増えていることがわかる。接合した試料を樹脂埋めし、界面付近で切断して MWNT と Au 薄膜の接合面の断面を TEM によって観察しようと試みた。その結果を Fig.2.46,2.47 に示す。樹脂がエポキシ系のものであり、C を多く含むことから同じ C で構成されている MWNT はコントラストがつきにくい。Fig.2.47 で見えている線上のものが MWNT だと考えられる。Au 薄膜との接触はごく一部のみで接触していることがわかった。

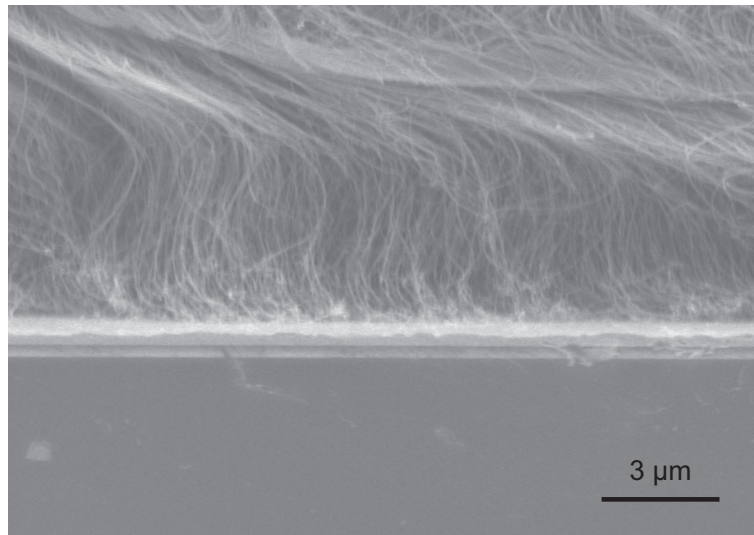


Figure 2.45 垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合界面の SEM 像

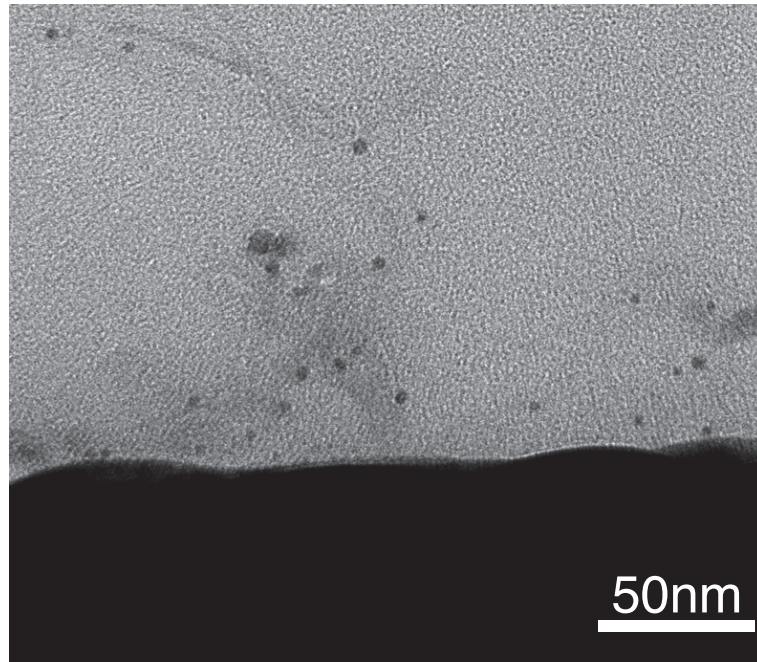


Figure 2.46 垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合界面の TEM 像

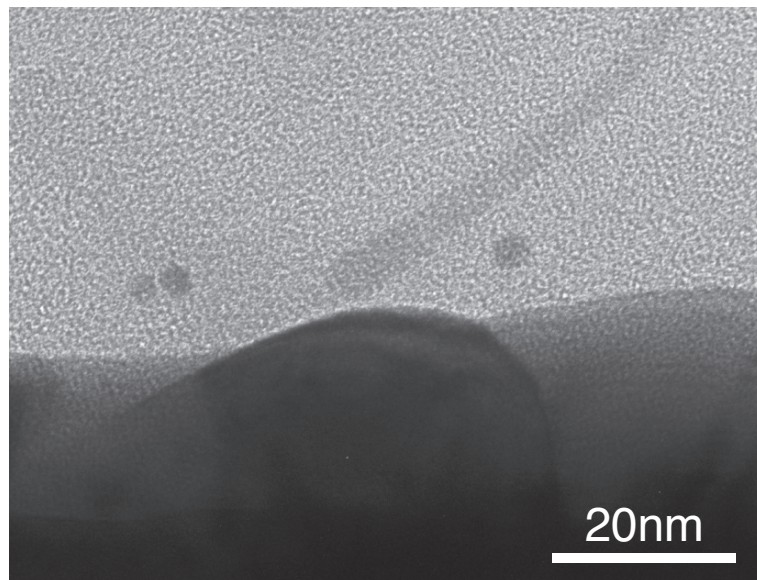


Figure 2.47 垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合界面の TEM 像

2.7 まとめ

以下、本章のまとめを記述する。本章では表面活性化接合による垂直配向 MWNT と金属薄膜の直接接合について調査・検討した。

垂直配向 MWNT への軸方向の印加荷重をかけたときの挙動は、厚み 200 μm の垂直配向 MWNT を押し込んだ場合、先端部 $\phi 50 \mu\text{m}$ の局所領域では 0.2 MPa で、チップ領域 ($\square 10 \text{ mm}$) では 0.4 MPa で永久変形に至ることが実験的に明らかになった。MWNT 一本一本の座屈をモデルとすると、0.51 MPa が座屈荷重であると計算できるため、座屈による変形であることが推察された。また、永久変形が垂直配向 MWNT の座屈とバンドル時には隣り合った CNT 間の接触による摩擦によるものであると推察された。さらに、垂直配向 MWNT バンドルでは、軸方向への荷重増加に伴い、弾性変形と座屈・摩擦に伴う塑性変形を繰り返すため、荷重および圧縮距離を制御することによって、垂直配向 MWNT の高さの制御が可能であることが示唆された。

また、MWNT への表面活性化手法について Ar-FAB と Ar-RF プラズマを用いる方法の検討を行った。

Ar-FAB 照射では、MWNT 表面の吸着物の O の除去には 20 min 以上必要なことがわかった。さらに、ラマン分光による G/D 比によるグラファイト構造への欠陥量を相対評価すると、Ar-FAB 照射 1 min 後から G/D が 2.16 から 1 程度に減少し、その後照射時間に関わらず、1 を保っていた。さらに、TEM 観察によって Ar-FAB を 2400 s 照射した MWNT のグラファイト層に欠陥が導入されていることが確認された。また、Ar-FAB 照射後も MWNT そのものはチューブ状を保っていることも確認された。これらの結果から、Ar-FAB 照射によって MWNT のグラファイト層への欠損が導入されるが、その効果は MWNT 表面～数層と限定的であることがわかった。

一方、Ar-RF プラズマは Si エッチングレートで換算したビームのエネルギーが Ar-FAB の 30 倍と非常に高い。しかし、MWNT 表面へのクリーニング効果は MWNT 本体の C が 60 s で検出されなくなるほど過剰に高く、また、ラマン分光による G/D 比も 30 s で 0.80 と 1 を下回り、180 s でグラファイトピークが消滅した。TEM による直接観察を行うと、チューブ形状は消失しており、かわりに多層のカプセル形状に変化していた。

以上により、MWNT への表面活性化には Ar-FAB 照射が適していると結論づけられた。

これらの条件を元に Ar-FAB による垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合実験を行ったところ、Al、Au 薄膜との接合とも、Ar-FAB 照射は 300 s 以上必要であった。これは MWNT 表面の清浄化・活性化に必要なプロセスであったと考えられる。また、Al 薄膜で 17.8 MPa 以上、Au 薄膜で 0.37 MPa 以上の接合荷重が必要であることがわかった。Al 薄膜への接合に必要な接合荷重は座屈荷重を大幅に超えているため、MWNT への接合荷重としては適さないと考えられる。

以上より、接合に必要な MWNT の特性を保持するには、Ar-FAB 照射による表面活性化処理、および Au 薄膜への接合が適していると考えられる。

参考文献

- [1] H. Takagi, R. Maeda, N. Hosoda, and T. Suga, “Si/Si Interface Bonded at Room Temperature by Ar Beam Surface Activation”, *Materials Science Forum*, Vol. 294–296, Intergranular and Interphase Boundaries in Materials, pp. 341–344, (1998)
- [2] D. Yokoyama, T. Iwasaki, T. Yoshida, H. Kawarada, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, and Y. Awano, “Low temperature grown carbon nanotube interconnects using inner shells by chemical mechanical polishing”, *Applied Physics Letters*, Vol. 91, No. 26, pp. 263101–3, (2007)
- [3] P. E. M. Siegbahn, “Trends of Metal-Carbon Bond Strengths in Transition Metal Complexes”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 99, No. 34, pp. 12723–12729, (1995)
- [4] A. E. McHale, editor. *Phase equilibria diagrams: phase diagrams for ceramists*, chapter 10, p. 249. American Ceramic Society, (1994)
- [5] H. Okamoto, “C – Ti (Carbon-Titanium)”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 27, No. 3, pp. 306–307, (2006)
- [6] H. Okamoto, “C-Pd (Carbon Palladium)”, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 28, No. 3, pp. 313–313, (2007)
- [7] H. Okamoto and T. Massalski, “The Au-C (Gold-Carbon) system”, *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 5, No. 4, pp. 378–379, (1984)
- [8] 細田奈麻絵, 須賀唯知, 桑山直樹, “ダイヤモンドと貴金属の常温接合”, 『第 127 回日本金属学会講演概要集』, p. 406, (2000)
- [9] W. M. Lau, L. J. Huang, I. Bello, Y. M. Yiu, and S. T. Lee, “Modification of surface band bending of diamond by low energy argon and carbon ion bombardment”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, No. 7, pp. 3385–3391, (1994)
- [10] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, “Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube”, *Physical Review B*, Vol. 67, No. 20, pp. 201401–4, (2003)
- [11] A. Maiti and A. Ricca, “Metal-nanotube interactions - binding energies and wetting properties”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 395, No. 1-3, pp. 7–11, (2004)
- [12] V. Vitale, A. Curioni, and W. Andreoni, “Metal – Carbon Nanotube Contacts: The Link between Schottky Barrier and Chemical Bonding”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 18, pp. 5848–5849, (2008)
- [13] J. J. Palacios, A. J. Pérez-Jiménez, E. Louis, E. SanFabián, and J. A. Vergés, “First-Principles Phase-Coherent Transport in Metallic Nanotubes with Realistic Contacts”, *Physical Review Letters*, Vol. 90, No. 10, pp. 106801–4, (2003)
- [14] N. Nemeč, D. Tománek, and G. Cuniberti, “Contact Dependence of Carrier Injection in Carbon Nan-

- otubes: An Ab Initio Study”, *Physical Review Letters*, Vol. 96, No. 7, pp. 076802–4, (2006)
- [15] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, and S. Iijima, “Heterostructures of Single-Walled Carbon Nanotubes and Carbide Nanorods”, *Science*, Vol. 285, No. 5434, pp. 1719–1722, (1999)
- [16] H. M. Duong, K. Ishikawa, J. Okawa, K. Ogura, E. Einarsson, J. Shiomi, and S. Maruyama, “Mechanism and Optimization of Metal Deposition onto Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Arrays”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 113, No. 32, pp. 14230–14235, (2009)
- [17] B. W. Reed and M. Sarikaya, “TEM/EELS analysis of heat - treated carbon nanotubes: experimental techniques”, *Journal of Electron Microscopy*, Vol. 51, No. suppl 1, pp. S97–S105, (2002)
- [18] S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, F. Tokumasu, and K. Takeyasu, “Carbon nanotube tips for a scanning probe microscope: their fabrication and properties”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 32, No. 9, pp. 1044–1048, (1999)
- [19] S. Akita, H. Nishijima, T. Kishida, and Y. Nakayama, “Influence of Force Acting on Side Face of Carbon Nanotube in Atomic Force Microscopy”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No. 6B, pp. 3724–3727, (2000)
- [20] S. Akita, H. Nishijima, and Y. Nakayama, “Influence of stiffness of carbon-nanotube probes in atomic force microscopy”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 33, No. 21, pp. 2673–2677, (2000)
- [21] 正胡寧, 布谷和日湖, 福永久雄, “501 カーボンナノチューブの座屈特性解析”, 『日本機械学会 M& M2006 材料力学カンファレンス講演論文集』, pp. 259–260. The Japan Society of Mechanical Engineers, (2006)
- [22] X. Zhang and Q. Li, “Enhancement of Friction between Carbon Nanotubes: An Efficient Strategy to Strengthen Fibers”, *ACS Nano*, Vol. 4, No. 1, pp. 312–316, (2009)
- [23] P. L. Dickrell, S. K. Pal, G. R. Bourne, C. Muratore, A. A. Voevodin, P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and W. G. Sawyer, “Tunable friction behavior of oriented carbon nanotube films”, *Tribology Letters*, Vol. 24, No. 1, pp. 85–90, (2006)
- [24] C. Cao, A. Reiner, C. Chung, S.-H. Chang, I. Kao, R. V. Kukta, and C. S. Korach, “Buckling initiation and displacement dependence in compression of vertically aligned carbon nanotube arrays”, *Carbon*, Vol. 49, No. 10, pp. 3190–3199, (2011)
- [25] J. Zhao and J. Zhu, “Electron microscopy and in situ testing of mechanical deformation of carbon nanotubes”, *Micron*, Vol. 42, No. 7, pp. 663–679, (2011)
- [26] Y. Li, J. Kang, J.-B. Choi, J.-D. Nam, and J. Suhr, “Determination of material constants of vertically aligned carbon nanotube structures in compressions”, *Nanotechnology*, Vol. 26, No. 24, p. 245701, (2015)
- [27] F. Fraternali, J. R. Raney, and C. Daraio, “Modeling microscale instabilities in compressed carbon nanotube bundles using multistable spring models”, *Composite Structures*, Vol. 96, pp. 745–750, (2013)
- [28] J. Zhao, M.-R. He, S. Dai, J.-Q. Huang, F. Wei, and J. Zhu, “TEM observations of buckling and fracture modes for compressed thick multiwall carbon nanotubes”, *Carbon*, Vol. 49, No. 1, pp. 206–213, (2011)

- [29] P. Pour Shahid Saeed Abadi, S. B. Hutchens, J. R. Greer, B. A. Cola, and S. Graham, “Buckling-driven delamination of carbon nanotube forests”, *Applied Physics Letters*, Vol. 102, No. 22, p. 223103, (2013)
- [30] H. Torabi, H. Radhakrishnan, and S. D. Mesarovic, “Micromechanics of collective buckling in CNT turfs”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 72, pp. 144–160, (2014)
- [31] L. Lattanzi, L. De Nardo, J. R. Raney, and C. Daraio, “Geometry-Induced Mechanical Properties of Carbon Nanotube Foams”, *Advanced Engineering Materials*, Vol. 16, No. 8, pp. 1026–1031, (2014)
- [32] H. Radhakrishnan, S. D. Mesarovic, A. Qiu, and D. F. Bahr, “Phenomenological constitutive model for a CNT turf”, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 50, No. 14–15, pp. 2224–2230, (2013)
- [33] A. Qiu and D. F. Bahr, “The role of density in the mechanical response of CNT turfs”, *Carbon*, Vol. 55, pp. 335–342, (2013)
- [34] S. Pathak, N. Mohan, E. Decolvenaere, A. Needleman, M. Bedewy, A. J. Hart, and J. R. Greer, “Local Relative Density Modulates Failure and Strength in Vertically Aligned Carbon Nanotubes”, *ACS Nano*, Vol. 7, No. 10, pp. 8593–8604, (2013)
- [35] K. J. Ziegler, Z. Gu, H. Peng, E. L. Flor, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, “Controlled Oxidative Cutting of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 5, pp. 1541–1547, (2005)
- [36] J. Li and Y. Zhang, “Cutting of multi walled carbon nanotubes”, *Applied Surface Science*, Vol. 252, No. 8, pp. 2944–2948, (2006)
- [37] R. Marega, G. Accorsi, M. Meneghetti, A. Parisini, M. Prato, and D. Bonifazi, “Cap removal and shortening of double-walled and very-thin multi-walled carbon nanotubes under mild oxidative conditions”, *Carbon*, Vol. 47, No. 3, pp. 675–682, (2009)
- [38] Y. Zhu, T. Yi, B. Zheng, and L. Cao, “The interaction of C₆₀ fullerene and carbon nanotube with Ar ion beam”, *Applied Surface Science*, Vol. 137, No. 1-4, pp. 83–90, (1999)
- [39] A. Ishaq, L. Yan, and D. Zhu, “The electrical conductivity of carbon nanotube sheets by ion beam irradiation”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 267, No. 10, pp. 1779–1782, (2009)
- [40] J. Li and F. Banhart, “The Engineering of Hot Carbon Nanotubes with a Focused Electron Beam”, *Nano Letters*, Vol. 4, No. 6, pp. 1143–1146, (2004)
- [41] J.-H. Cho and G.-H. Kim, “Etching of Multi-Walled Carbon Nanotubes Using Energetic Plasma Ions”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 10B, pp. 8317–8322, (2006)
- [42] H. Takagi and R. Maeda, “Direct bonding of two crystal substrates at room temperature by Ar-beam surface activation”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 292, No. 2, pp. 429–432, (2006)
- [43] T. H. Kim, M. M. R. Howlader, T. Itoh, and T. Suga, “Room temperature Cu–Cu direct bonding using surface activated bonding method”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 21, No. 2, pp. 449–453, (2003)
- [44] T. Suga, T. Itoh, Z. Xu, M. Tomita, and A. Yamauchi, “Surface activated bonding for new flip chip

- and bumpless interconnect systems”, In *Proceedings of 52nd Electronic Components and Technology Conference, 2002*, pp. 105–111, (2002)
- [45] R. T. Sanderson, *Chemical bonds and bond energy*, Academic Press, 2nd edition, (1976)
- [46] M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, “Phonons in carbon nanotubes”, *Advances in Physics*, Vol. 49, No. 6, pp. 705–814, (2000)
- [47] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes”, *Science*, Vol. 275, No. 5297, pp. 187–191, (1997)
- [48] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering”, *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 6, pp. 1118–1121, (2001)
- [49] J. H. Warner, F. Schäffel, G. Zhong, M. H. Rummeli, B. Büchner, J. Robertson, and G. A. D. Briggs, “Investigating the Diameter-Dependent Stability of Single-Walled Carbon Nanotubes”, *ACS Nano*, Vol. 3, No. 6, pp. 1557–1563, (2009)
- [50] K. Asaka, R. Kato, Y. Maezono, K. Miyazawa, and T. Kizuka, “Light-emitting filaments composed of nanometer-sized carbon hollow capsules”, *Applied Physics Letters*, Vol. 88, No. 5, pp. 051914–3, (2006)
- [51] 高木秀樹. 『表面活性化によるシリコンウエハの常温接合』. 博士論文, 東京大学, (1994)
- [52] 福西成人, “表面活性化常温接合のマイクロエレクトロニクスへの応用に関する基礎的研究”, 『ライフサポート』, 11号, No. 2, pp. 64–66, (1999)
- [53] 東野祐. “Auスパッタ膜の低温接合における表面粗さの効果”. 修士論文, 東京大学, (2008)
- [54] 中島章, 『固体表面の濡れ制御』, 内田老鶴圃, (2007)

第3章

垂直配向カーボンナノチューブと金属薄膜の低抵抗接続

Contents

3.1	概要	92
3.2	表面活性化法による垂直配向 MWNT と金薄膜の接合抵抗	93
3.2.1	配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜基板の接合手順	93
3.2.2	配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合	97
3.2.3	配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	97
3.2.4	アニール処理を伴う垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合	98
3.2.5	アニール処理を施した配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	100
3.2.6	アニールの MWNT に及ぼす影響	101
3.3	Au スパッタした垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合	103
3.3.1	Au スパッタした配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	106
3.3.2	MWNT 表面への Au スパッタ	106
3.4	垂直配向 MWNT のビア配線応用への課題と表面活性化接合法の適用の検討	110
3.5	表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合	111
3.5.1	表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合手順	111
3.5.2	表面活性化接合による転写・再接合した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	111
3.6	Au スパッタを介した表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合	115
3.6.1	Au スパッタを介した表面活性化接合による転写・再接合した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗	115
3.6.2	Au スパッタを介した表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合部の電気抵抗	119
3.7	表面活性化処理による垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接続部の抵抗に関する考察	121
3.8	まとめ	124
	参考文献	125

3.1 概要

第1章で述べたとおり、垂直配向 MWNT の低抵抗接続を実現するには金属薄膜と MWNT の接続抵抗の低減が必要となる。先行研究では MWNT の内層への金属のコンタクトが抵抗の低減に繋がることが示されているため [1]、本研究では、表面活性化で MWNT の開壁および活性化を行い、金属との接続を行う。

これを受けてまず第2章では、表面活性化接合法による垂直配向 MWNT と金属薄膜の接合には、金属薄膜として Au 薄膜を用い、表面活性化の手段として Ar-FAB を選択することが適していることがわかった。また、MWNT への Ar-FAB 照射によって MWNT 表面のグラファイト層が破れることが確認された。ラマン分光による G/D 比により、Ar-FAB 照射によるグラフェン層への欠陥の導入が飽和することも確認された。

そこで、本章では、表面活性化接合法を用いて Ar-FAB での垂直配向 MWNT の開壁処理により、金属薄膜との接合を行い、接続抵抗の低減に必要な条件を調査する。金属薄膜は 2.6.1 節での結果から Au 薄膜を用い、抵抗接続用にバンプ状に垂直配向させた MWNT と Ar-FAB による表面活性化接合を行い、接続抵抗を計測し、表面活性化法におけるパラメータである Ar-FAB 照射や接合荷重と接続抵抗の関係を明らかにし、MWNT バンプ全体の低抵抗接続を目指して、垂直配向 MWNT 表面にスパッタによる金属膜形成後、金属薄膜との接合を行う方法や垂直配向 MWNT の加熱処理についても検討する。

また、MWNT バンプの応用を検討する上で、CVD 合成時の高温プロセスを実装プロセスで回避する必要があると考えられる。そこで MWNT を成長基板から剥離し、電極状に転写する手法を提案し、転写した MWNT バンプの低抵抗接続の検討を行う。

最後に金属電極と MWNT の低抵抗接続に必要な条件を考察する。

3.2 表面活性化法による垂直配向 MWNT と金薄膜の接合抵抗

3.2.1 配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜基板の接合手順

2.6.1 節で述べた垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合方法 (Fig. 2.9) を基に、MWNT 側と金属薄膜側に配線層を配し、3 電極 4 端子測定による MWNT バンプ-金属の接合部の抵抗を測定することによって、低抵抗接続に必要なパラメータを調査する。その接合手順を Fig. 3.1 に示す。(2) において、MWNT バンプチップ側には配線層として Au をパターニングで配線を施し、その後 (3) において Au 配線層上に触媒である Fe をスパッタによって堆積させた。Fe のパターニングにはメタルマスクを用いた。MWNT の成長条件は 2.3.2 節で示したとおりである。

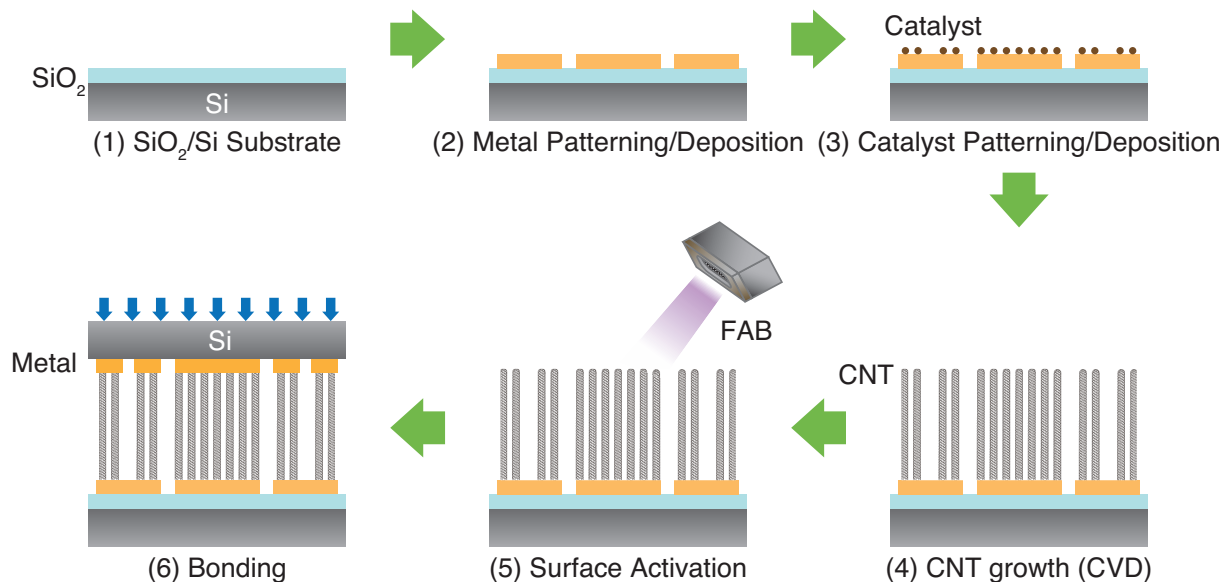


Figure 3.1 配線層付き垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の接合手順概略図
 (1)Si/SiO₂ 基板 (2) 配線層をパターニング (3) 配線層の上に触媒をスパッタ等で基板に堆積 (4)CVD 法による MWNT の垂直配向成長 (5) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (6) 加圧による接合

また、作製した配線層付き垂直配向 MWNT バンプチップと Au 薄膜側の電極基板のレイアウトを Fig. 3.2 に示す。MWNT バンプチップは SiO₂ 上に Au で配線層を配し、チップ四隅と中央に 3 個の直径 200 μm のバンプアレイを配置し、その周りは接合時の支持層としてバンプ同様に MWNT を垂直配向成長させた (Fig. 3.2 (a))。Au 電極基板は同様に SiO₂ 上に 3 電極 4 端子法による抵抗測定のための Au 電極およびその引き出し線を MWNT バンプに対向して配置し、その周りは支持層 MWNT の接合領域として Au を配置してある (Fig. 3.2 (b))。MWNT バンプアレイと Au 電極は Fig. 3.2 (c) に示すように接続し、電極の引き出し線にプローバを通してデジタルマルチメータ Keithley 2400 に接続し、GP-IB 経由で計測器

用 Excel アドイン (システムハウス・サンライズ) による計測を行う。

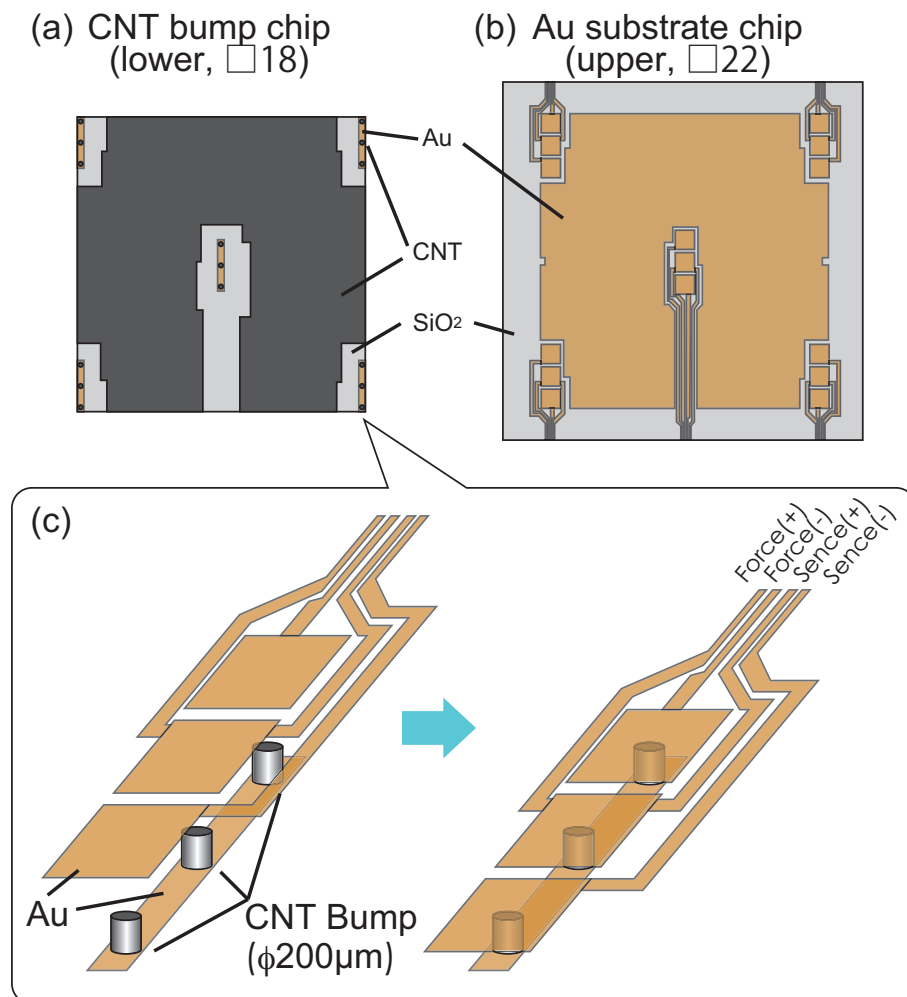


Figure 3.2 CNT バンプ抵抗測定のための 3 電極 4 端子測定チップの概略図。四隅と中央に $\phi 200 \mu\text{m}$ のバンプを形成する。

また、MWNT バンプ-Au 電極接合試料の等価回路を Fig. 3.3 に示す。Fig. 3.3 (a) のように MWNT 本体の抵抗を R_{MWNT} 、配線層と MWNT の接続抵抗を R_i 、電極と MWNT の接続抵抗を R_c 、Au 配線抵抗を R_{Au} とすると、Fig. 3.3 (b) のような回路図になる。電圧降下を計測する部分で、電流が流れるのは R_{i2} 、 $R_{\text{MWNT}2}$ 、 R_{c2} の部分だけなので等価回路は Fig. 3.3 (c) のようになる。従って、本実験で計測する抵抗は R_i 、 R_{MWNT} 、 R_c の合計値となる。

作製した MWNT バンプチップの SEM 像を Fig. 3.4 に示す。成長した垂直配向 MWNT は直径 $\phi 200 \mu\text{m}$ 、高さ $200 \mu\text{m}$ のバンプ形状に成長しており、周りの支持層 MWNT も精度よく配置されている。また、金属薄膜との接合面となる MWNT バンプ頭頂部は中心部と比較してエッジ部が $2\sim 3 \mu\text{m}$ ほど盛り上がっていることが見て取れる。更に、頭頂部は MWNT の成長の最先端部であるが、Fig. 3.1 で

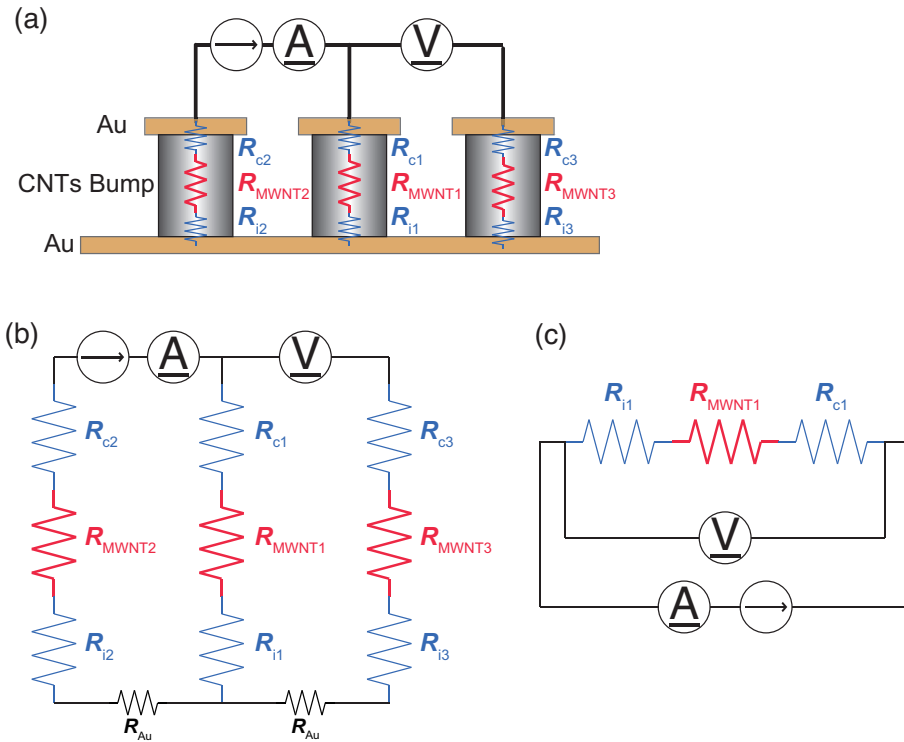


Figure 3.3 バンプ抵抗測定のための等価回路

図示しているように MWNT が直立しているような状態ではなく、MWNT がスパゲッティ状に絡まった状態でバンプ頭頂部を形成していることがわかる。このことから MWNT バンプへの表面活性化処理は MWNT の側壁に施される。

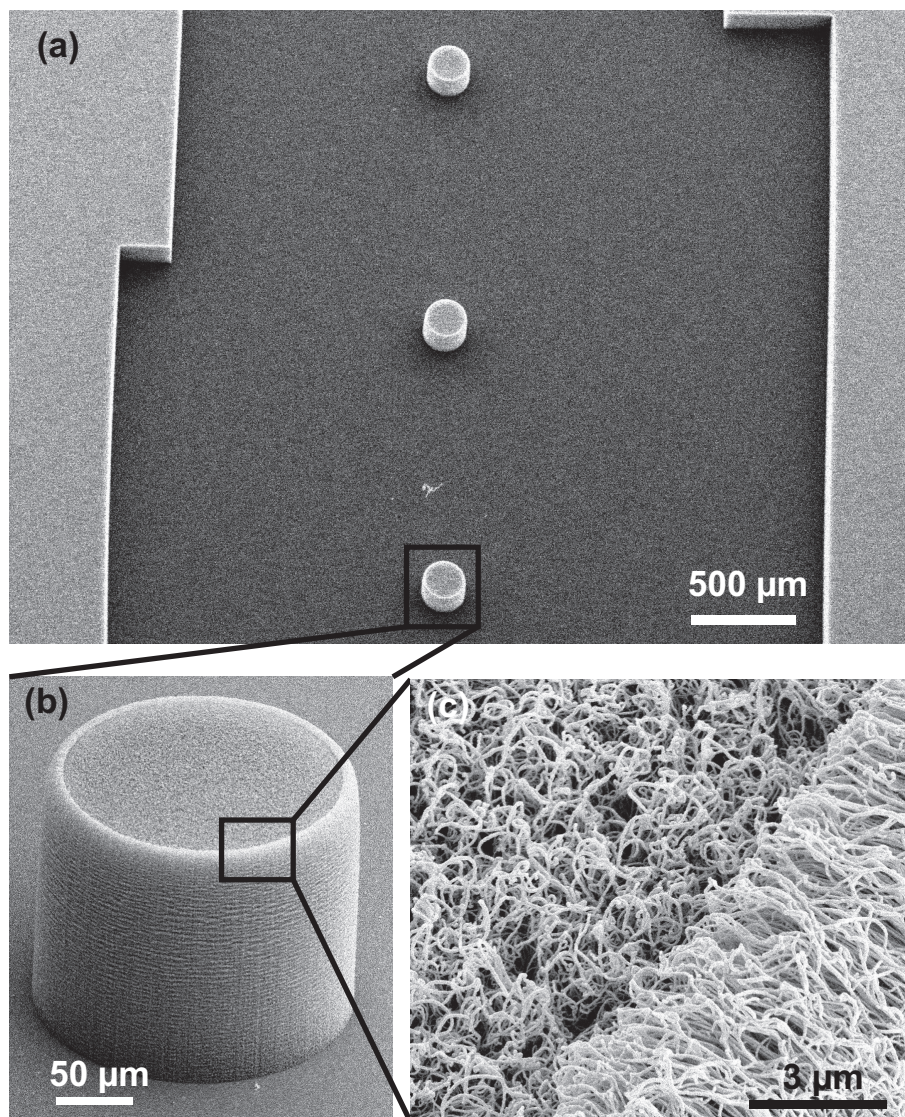


Figure 3.4 触媒のパターニングにより成長させた垂直配向 CNT バンプの SEM 像 (a) バンプ部とバンプへの荷重を分散させるための支持部に CNT を成長 (b) バンプ部全体像 (c) バンプ上部は縁状に盛り上がり、CNT がランダムに天井を形成している

3.2.2 配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合

これらの測定用チップを用いて、垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合を行った。表面活性化接合の条件を Table 3.1 に示す。使用した装置は 2.6.1 節同様、A.1.1 に詳細を記す。

Table 3.1 表面活性化接合法による配線層付き垂直配向 MWNT と Au 電極基板の接合条件

接合試料	垂直配向 MWNT チップ	Au 薄膜
試料サイズ	□18 mm	□22 mm
Ar-FAB 照射時間	60~2400 s	
荷重	0.37~1.1 MPa	

3.2.3 配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗

上記の接合条件で FAB 照射時間および印加荷重をパラメータとして接合した MWNT と Au 薄膜の接合部の I-V を Fig. 3.5 に、接続部抵抗を Fig. 3.6 に示す。得られた接続抵抗は Fig. 3.5 の通り、オーミック接続であった。Fig. 3.6 にあるとおり、接合荷重 0.37 MPa では接続抵抗が $10^7 \Omega$ と、測定器の限界値を示していた。それに対して、接続荷重 0.74、1.1 MPa の時は 300 s FAB 照射時に $1.20 \times 10^4 \Omega$ (0.74 MPa)、 $9.80 \times 10^3 \Omega$ (1.1 MPa)、1200 s 照射時に 16.0Ω (0.74 MPa)、 15.2Ω (1.1 MPa)、2400 s 照射時は 5.02Ω (0.74 MPa)、 5.10Ω (1.1 MPa)、3600 s 照射時は 5.08Ω (0.74 MPa) であった。FAB 照射 300 s から 1200 s に増加すると接続抵抗がおおよそ 1/1000 に低減されることがわかった。すなわち、Ar-FAB 照射によって MWNT 側壁が開化され、Au 電極薄膜との接続が達成されたと考えられる。2400 s 照射から 3600 s 照射まで接続抵抗がほとんど変化してないのは、2400 s 照射によって金属とのコンタクトに關与するグラファイト層の開化がほぼ飽和に達してしまったからだと考える。

また、接合荷重に対しては 0.37 MPa と 0.74 MPa で大きく接続抵抗が低減しているが、1.1 MPa と 0.74 MPa ではほとんど変化していない。

Fig. 2.17 で見られるように 0.37 MPa ではまだ座屈変形領域での圧縮に達しておらず、また、0.74 MPa 以上では座屈変形領域に達していると考えられ、0.37 MPa の接合荷重は Au 電極薄膜への接触面積が 0.74 MPa や 1.1 MPa 時に比べると十分ではないと考察される。

また荷重を受けた MWNT バンプの高さを Fig. 2.17 から読み取ると、0.37 MPa で $58 \mu\text{m}$ 、0.74 MPa で $40 \mu\text{m}$ 、1.1 MPa で $34 \mu\text{m}$ と見積もることが出来る。これらの値から計算した各バンプの抵抗率を Fig. 3.7 に示す。接合荷重が 0.37 MPa のものは、 $\sim 10^5 \Omega\text{m}$ 、最小値は Ar-FAB 照射 2400 s、接合荷重 0.74 MPa の試料で $3.90 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$ だった。Cu の抵抗率 ($1.68 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) と比較すると、 10^5 の開きがあった。実用レベルでの抵抗率を目指すには更なる抵抗の低減が必要となる。

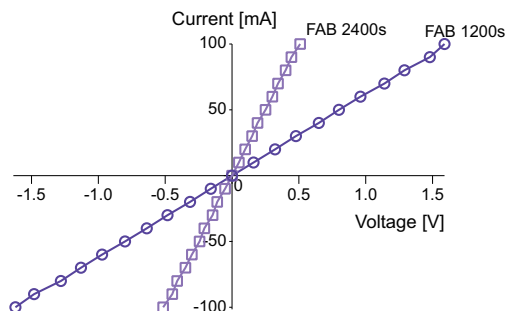


Figure 3.5 1200 秒および 2400 秒 FAB 照射し、0.74 MPa の印加荷重で接合した垂直配向 CNT と金薄膜の接合部の I-V

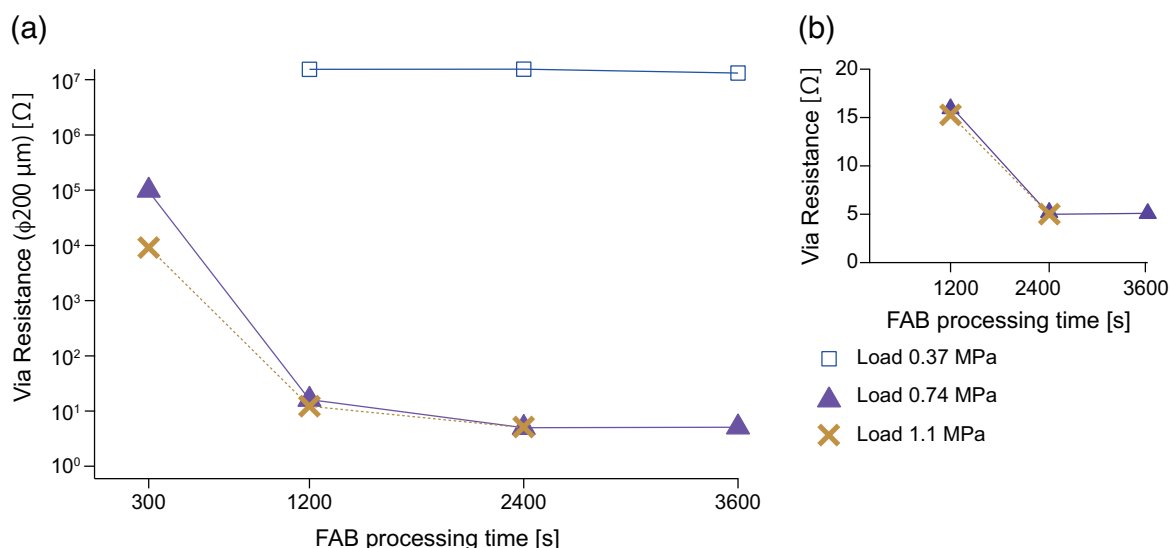


Figure 3.6 FAB 照射時間による垂直配向 CNT と金薄膜の接続抵抗 (a) 片対数による比較 (b) 印加荷重 0.74MPa で接続した MWNT/Au 薄膜接合試料の電気抵抗

3.2.4 アニール処理を伴う垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合

前節では、垂直配向 MWNT と金属薄膜の Ar-FAB による表面活性化接合で直接接合を試み、Ar-FAB 照射による表面活性化により、MWNT の側壁が破れ、内層と金属のコンタクトが達成されたことにより接合抵抗が低減された。しかし、バンプ単体の抵抗率を見ると、 $10^{-3} \Omega m$ と既存の金属と比べて依然と高い。

金属と CNT の接続部の抵抗の低減方法としてアニール処理に関する研究は数多く見られる。たとえば、Ti/Au と CNT の接続部は 400~600°C のアニールによる低減 [2] や、800°C のアニールによる CNT-Ti 電極の抵抗の低減 [3] が報告されている。これらは CNT と金属のカーバイドの形成が抵抗の低減に繋がっ

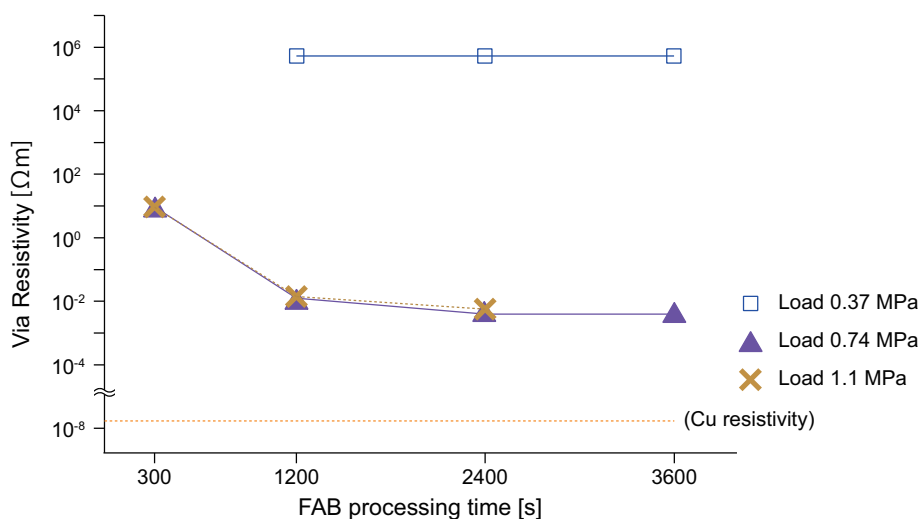


Figure 3.7 FAB 照射間による垂直配向 CNT と金薄膜の接合したバンプの抵抗率

ていると考えられる [4]。そこで、更なる接合抵抗の低減の方法として、MWNT へのアニール処理に関する調査を行う。

方法としては、3.2.2 節と同様に行い、接合後、Ar-FAB 型表面活性化接合装置の導入室に取り付けられている赤外線放射加熱器によってアニールを行った (Fig. 3.8 参照)。また、アニール時間は 1 h とした。アニール時の雰囲気はバックグラウンドで $\sim 10^{-5}$ Pa、加熱時の試料からのガス放出により $2\sim 8 \times 10^{-4}$ Pa 程度であった。加熱器は放熱器と試料間の距離を 10 mm 程度まで近づけることによって 1000°C まで昇温可能だが、装置レイアウトの制約上、放熱器-試料間距離は 25 mm であり、試料ステージの熱変形を抑えるためにも試料加熱温度は 650°C を上限に設定した。また温度制御は試料下面の試料台に熱電対を接触させサイリスタ制御により温度を制御した。

これらの条件を Table 3.2 に示す。

Table 3.2 アニールの条件

昇温機構	赤外線放射加熱器
温度制御	K 熱電対/サイリスタ制御
放熱器-試料間距離	25 mm
昇温効果範囲	$\phi 20$ mm
温度範囲	常温 $\sim 650^\circ\text{C}$

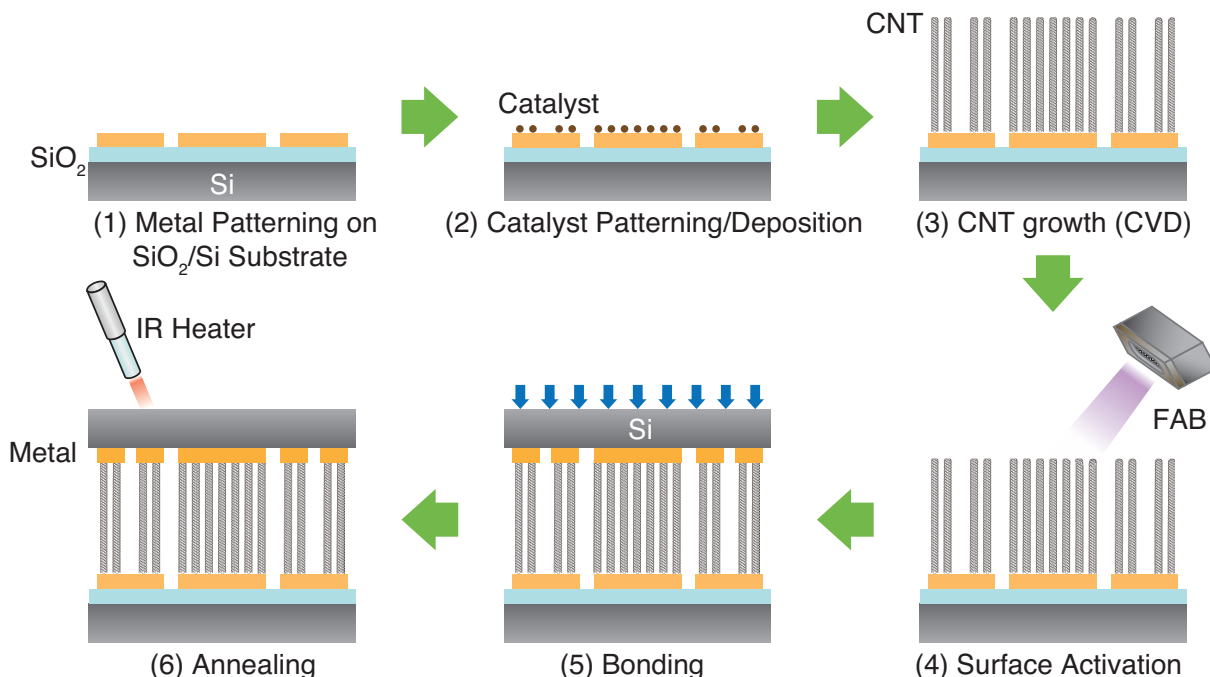


Figure 3.8 アニールを伴う配線層付き垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の接合手順概略図 (1) 配線層をパターニングした Si/SiO₂ 基板 (2) 配線層の上に触媒をスパッタ (3)CVD 法による MWNT の垂直配向成長 (4) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (5) 加圧による接合 (6) 赤外線放射加熱器によるアニーリング

3.2.5 アニール処理を施した配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗

表面活性化接合後、250°C、450°C、650°C でアニールした MWNT バンプチップと Au 電極の接続部の I-V を Fig. 3.9 に、接続部抵抗を Fig. 3.10 に示す。接続部はアニールしてない接合同様にオーミック接続であった。

アニール後の接続抵抗の最小値は荷重 0.74 MPa、Ar-FAB2400 s 照射の条件で接合後、650°C で 5.1 Ω と、アニールしてない表面活性化接合試料とほぼ変わらない値であった。しかし、荷重 0.37 MPa において、250°C、450°C でのアニールではアニール無しの条件と変わりなく、マルチメータの限界値だったが、650°C でのアニール後は FAB 照射 1200 s で 15.3 kΩ、2400 s で 10.2 kΩ であった。また、FAB 照射 300 s、荷重 0.74 MPa、650°C アニールの接続抵抗は 750 Ω と、同条件におけるアニール無しに比べて 1/10 の接続抵抗となった。

これにより、650°C でのアニールによる接合抵抗の低減は限定的であることがわかった。アニールによる抵抗の低減は CNT を構成する炭素と接触している金属のカーバイド層の形成が大きな要因だと考えら

る。650°C での Au への C の固溶は、0.003~0.008% [5] であり、カーバイドには温度が低すぎる。従って、ごく微小領域での Au-C 固溶領域を介しての接続により接続抵抗が低減されたものであると考えられる。

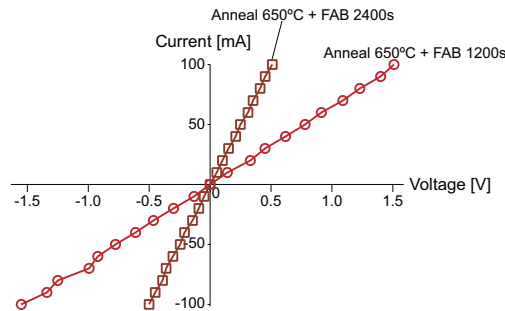


Figure 3.9 650°C アニール後、1200 秒および 2400 秒 FAB 照射し、0.74 MPa の印加荷重で接合した垂直配向 CNT と金薄膜の接合部の I-V

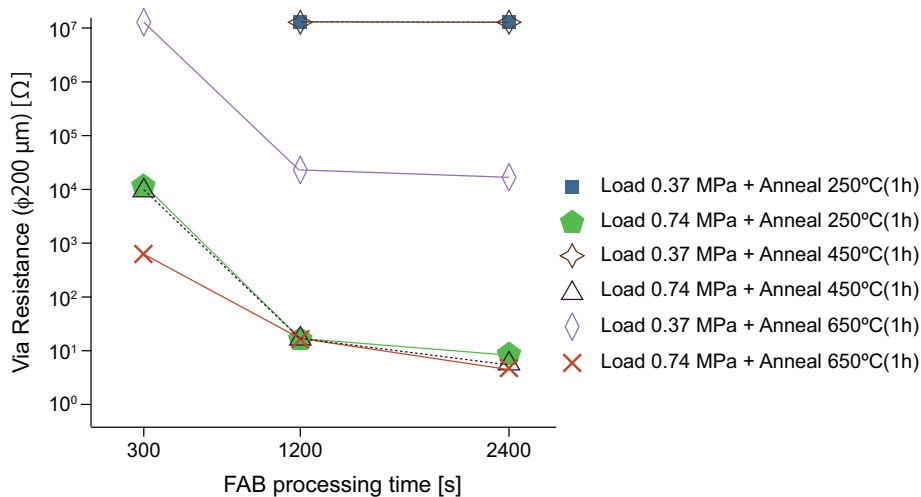


Figure 3.10 FAB 照射時間による垂直配向 CNT と金薄膜の接続抵抗

3.2.6 アニールの MWNT に及ぼす影響

また、アニールによる MWNT への影響についてもラマン分光によって調査した。ただし、接合時のアニール条件と異なり、Ar-FAB 照射する前の状態でのアニール処理である。

アニール処理によって G/D 比の上昇が見られ、650°C では 3.44 となった。真空中のアニールによって CNT 中の欠陥が取り除かれ、グラファイト層が回復することが報告されており [6]、これにより、 G/D 比が上昇したと考えられる。 G/D 比の上昇はグラファイト層の回復であり、MWNT バンプを形成する MWNT の一部が金属 CNT であった場合、抵抗が低減することが期待されたが、as grown の状態であつ

た欠陥の回復による MWNT バンプの低減の効果は見られなかった。これは MWNT 本体の抵抗の低減が接続抵抗よりも微小であるからだと考えられる。

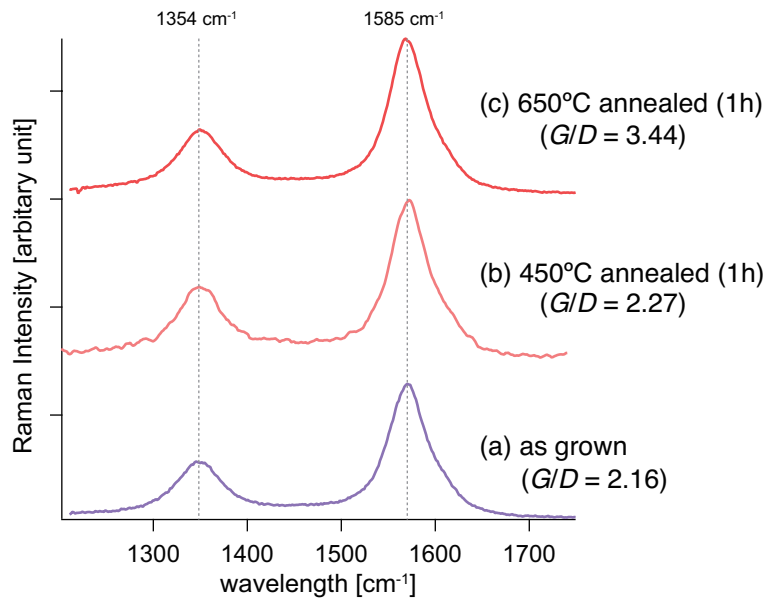


Figure 3.11 各温度での放射型加熱器による 60min. アニールによる垂直配向 MWNT の G-band と D-band の遷移 (a) as received (b) 450°C (c) 650°C

3.3 Au スパッタした垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合

前節のアニール処理を伴う接合では MWNT バンプと Au 電極の接続抵抗の低減は大きな進展は得られなかった。そこで、マグネトロンスパッタによる Au スパッタを MWNT バンプ頭頂部に堆積させ、Au 薄膜との接合を試みる。

この方法で用いるマグネトロンスパッタは Fig. 3.12 に図示してあるとおり、真空チャンバ内で Ar を導入しプラズマを発生させる。このとき、ターゲット金属の裏に設置してある永久磁石の磁界により、プラズマが磁界内に閉じ込められる。これによりプラズマの密度が高まり、ターゲット金属へのイオンの衝突が増加することによってターゲット金属粒子が叩き出され、対向の試料にスパッタされる。

蒸着法とマグネトロンスパッタの違いは、蒸着がターゲット金属への熱エネルギーの付与によって真空へターゲット金属粒子が飛び出すの対して、マグネトロンスパッタはプラズマによるイオンの運動エネルギーをターゲット金属粒子が受け取り、飛び出すため、エネルギーが高く、スパッタする試料を選ばないが [7]、スパッタ時の試料へのプラズマのダメージは懸念される [8]。特にマグネトロンスパッタで作製した薄膜は諸条件により内部応力が発生していることが知られており [9, 10]、薄膜堆積中にスパッタガスイオン入射によるイオン衝撃が大きく影響していることが報告されている [11–14]。特にターゲットに印加されるバイアス、スパッタ時の圧力雰囲気、ターゲット–試料間距離により薄膜への入射イオン衝撃エネルギーが決定され、薄膜の内部応力を制御可能だとしている [15–17]。しかし、2.5.3 節で用いた Ar-RF プラズマは、試料表面の清浄化のため、指向性が強いいため、試料への照射のコントロールが困難であった。その点、マグネトロンスパッタのプラズマはターゲットの外周から中心に向かうドーナツ状の磁界線に沿って電子がサイクロン運動をおこした状態でプラズマが閉じ込められているため、指向性がプラズマビームに比べて弱いと考えられる。さらに、マグネトロンスパッタにおけるスパッタ粒子は最大 3.6 km/s の速度を持つと言われており [7]、熱蒸着と比較して、より大きい運動エネルギーで対向基板に入射している。従って、マグネトロンスパッタ時の各パラメータを制御することにより、MWNT 表面の活性化・開壁を行い、金属粒子を開壁したポイントにスパッタし、金属電極と表面活性化接合することによって、低抵抗接続を得ることを試みる。その接合手順を Fig. 3.13 に示す。3.2.2 節と同様に行い、接合後、Ar-FAB 型表面活性化接合装置を使用して接合を行った。なお、スパッタ装置は SPF332H(キャノンアネルバ)で、スパッタ時の条件を Table 3.3 に示す。

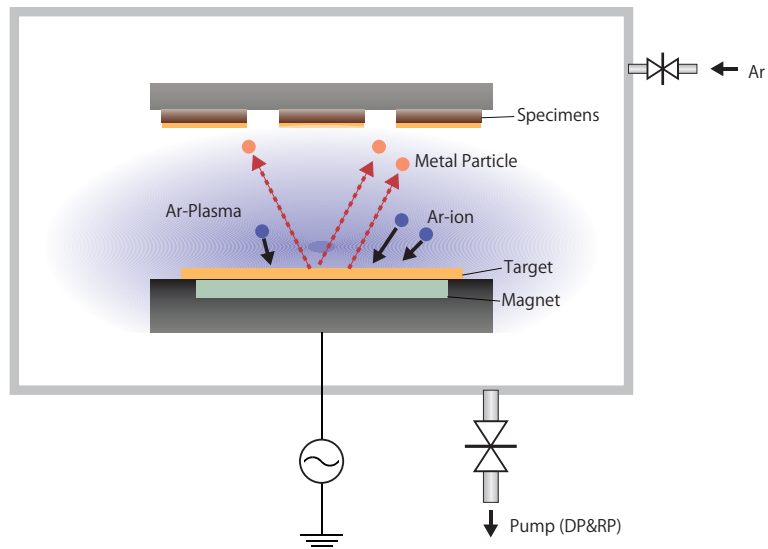


Figure 3.12 マグネトロンスパッタの模式図

Table 3.3 スパッタの条件

種類	RF マグネトロンスパッタ
投入電力	50 W
基板温度	100°C
ターゲット-試料間距離	52 mm
バックグラウンド真空度	10^{-4} Pa
ガス圧	0.8 Pa
Au スパッタレート	50 nm/min

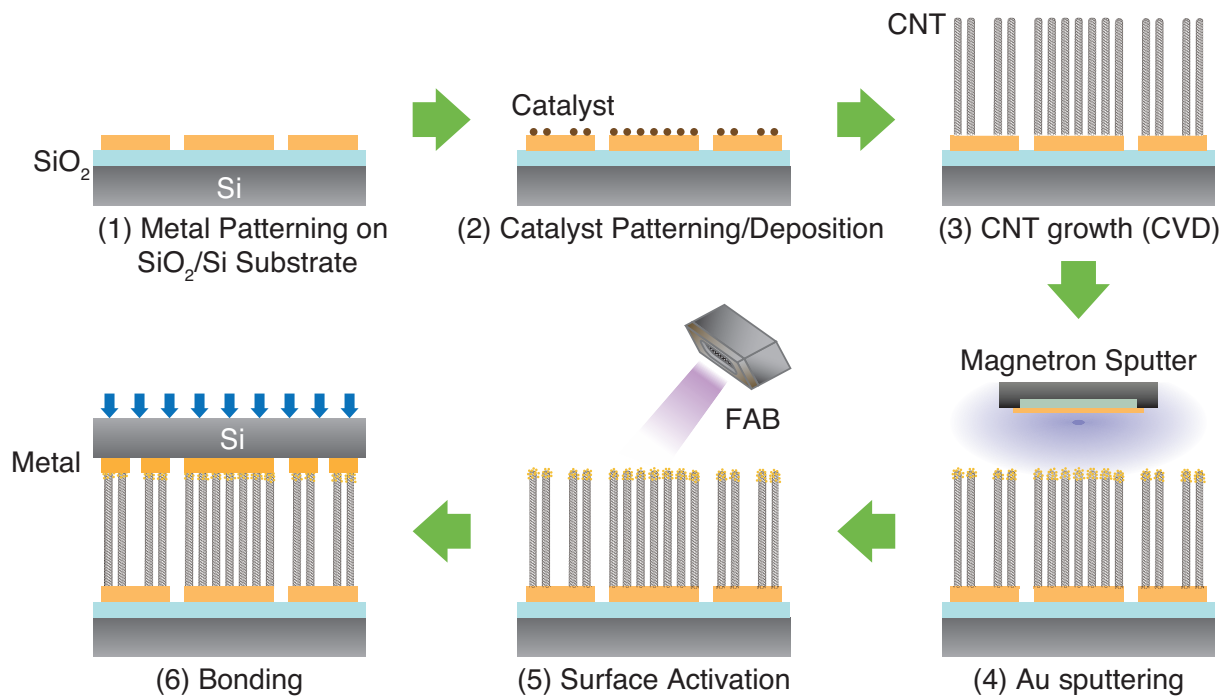


Figure 3.13 Au スパッタした垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合の接合手順概略図 (1) 配線層をパターンニングした Si/SiO₂ 基板 (2) 配線層の上に触媒をスパッタ (3)CVD 法による MWNT の垂直配向成長 (4) マグネトロンスパッタによる Au のスパッタ (5) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (6) 加圧による接合

3.3.1 Au スパッタした配線層付き垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗

これらの条件で、接合を行い、その結果を Fig. 3.14 に示す。Fig. 3.13 にあるように Au-Au の接合となる。

この接合法における最小接続抵抗値は Au を 50 nm 堆積、Ar-FAB 30s 照射の後、0.74 MPa の荷重で接合した試料が 0.20Ω であった。また、0.37 MPa の低荷重でも 100Ω を切っており、Au スパッタによる接合抵抗の低減への寄与が確認された。また、実質的には Au-Au の接合になるため、長時間の Ar-FAB 照射が Au 表面が荒れ、接合力の低下に繋がることが報告されている [18]。本実験でも FAB 照射による接続抵抗の増加が確認されており、300 s 以降、過度の Ar-FAB 照射である可能性がある。従って、適正な Ar-FAB 照射量は 300 s 以下であると予想される。また、Ar-FAB の Au のエッチングレートは 1.0 nm/min であったため、過度の Ar-FAB 照射によって MWNT 上にスパッタされた Au がエッチングされている可能性が考えられる。

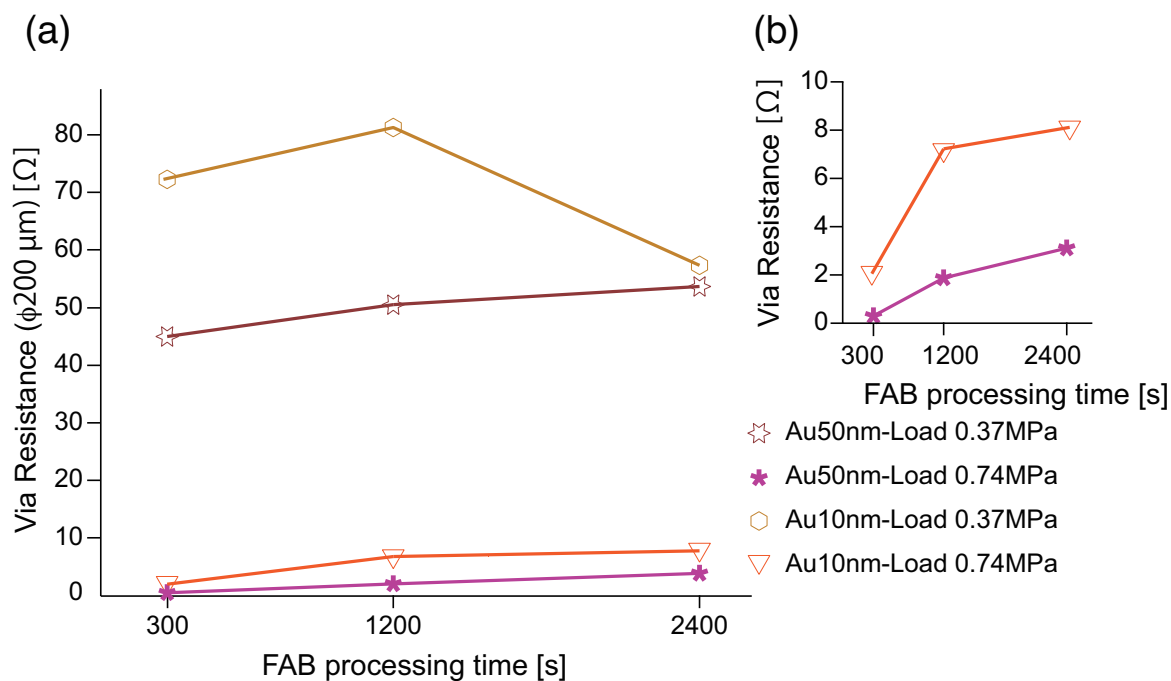


Figure 3.14 (a) 各荷重と各 Au スパッタ堆積厚みにおける FAB 照射時間による垂直配向 CNT と金薄膜の接続抵抗 (b) 10Ω 付近の拡大図

3.3.2 MWNT 表面への Au スパッタ

前節で示した条件でマグネトロンスパッタによって Au スパッタした MWNT 表面の状態を SEM および TEM で観測し、エネルギー分散形 X 線分光器 (EDX) によって Au 粒子のスパッタ箇所を確認した。

なお、SEM+EDX は SU8000(日立ハイテクノロジーズ)、TEM は JEM2000EXII(JEOL) を使用した。

Au 15 nm スパッタした MWNT と Au 50 nm スパッタした MWNT の断面図および EDX の結果を Fig. 3.15 に示す。15 nm スパッタの MWNT は表層から 5 nm 程度で存在比が急激に減少しているが、50 nm スパッタの MWNT は表層から 20 nm 程度で減少している。深さ 20 nm 以降も Au の信号は出ているが、EDX の特性上、重い元素が検出されやすいので 10% 未満の Au は無視してもよいレベルと言える。このことから、ターゲット粒子は疎である MWNT 表面から 20 μm 近くまでスパッタしていた。

また、TEM による観察結果を Figs. 3.16, 3.17, 3.18 に示す。Fig. 3.16 では、10 nm スパッタ (プラズマ暴露時間 12 s) によって Au が MWNT に担持する形で表面に吸着している様子がわかる。吸着している Au の粒子は数 ~10 nm 程度であった。また、Fig. 3.17 に見られるように、MWNT ほぼ全体にわたって Au が担持されており、ところどころ MWNT 表面に粒子が吸着している様子が見られる。さらに Fig. 3.18 で見られるようにグラファイト層の破れが見られ、破れた箇所に Au 粒子が吸着している様子が見られる。スパッタによる Au はバルク体における薄膜を形成するわけではなく、MWNT 表面に担持する形でスパッタされることがわかった。また、スパッタ時のイオン衝撃およびターゲット粒子の入射によるものと思われるグラファイト層の破れも確認できた。さらに破れた箇所からの Au の回り込みも観察され、MWNT の内層、外層とも Au が吸着している。

従って、マグネトロンスパッタによる MWNT 側壁の開化により、 sp^2 結合が解かれたカーボン原子と Au 原子の結合によって電流のパスが形成されたことに起因し、電極金属との接続抵抗が低減されたと考えられる。さらに、スパッタによって MWNT と電極の接触面積を多く稼ぐことにより、Wakaya らの報告 [19] にあるように MWNT の内層・外層に電極面積分だけの電流パスが確保されたことも接続抵抗の低下に繋がったと考えられる。また、Au 電極のコンタクト抵抗の高さが指摘されていた [20, 21] が、本実験での MWNT は前述の実験で示されているような完全なグラファイト層を持つ CNT とは正反対の欠陥を入れたグラファイト層をであり、SWNT における側壁と金属の吸着よりも、end-contact の状態に近い [22, 23]。そのため、より吸着や炭素-金属の相互作用が起りやすい環境だったと言える。

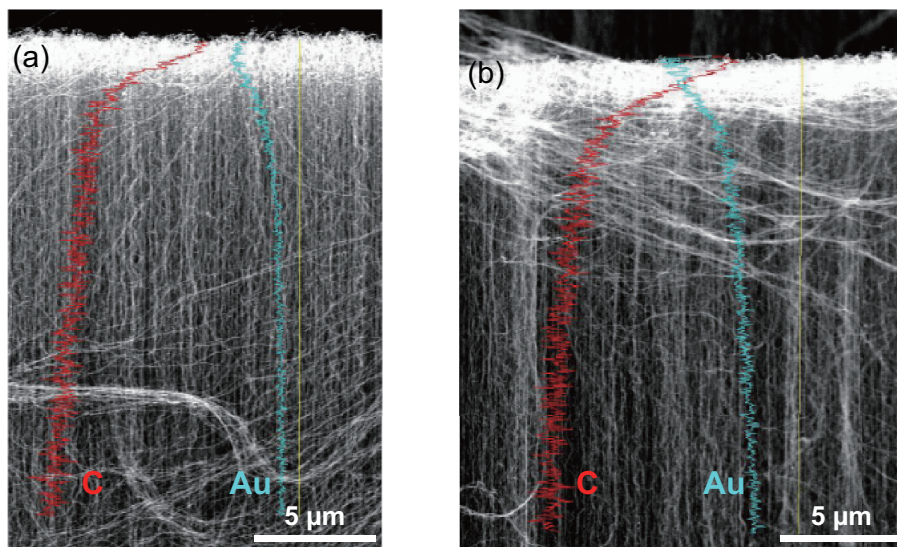


Figure 3.15 Au スパッタした垂直配向 MWNT 断面 SEM 像と EDX (a) Au 15 nm 堆積 (b) Au 50 nm 堆積 [24]

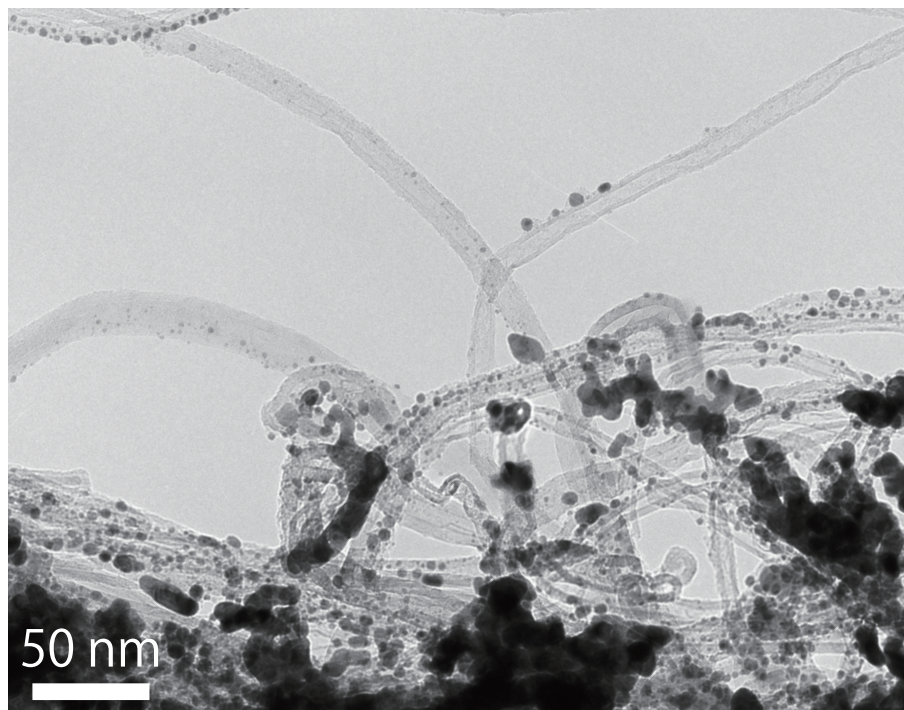


Figure 3.16 Au 10 nm スパッタした MWNT の TEM 像 [24]

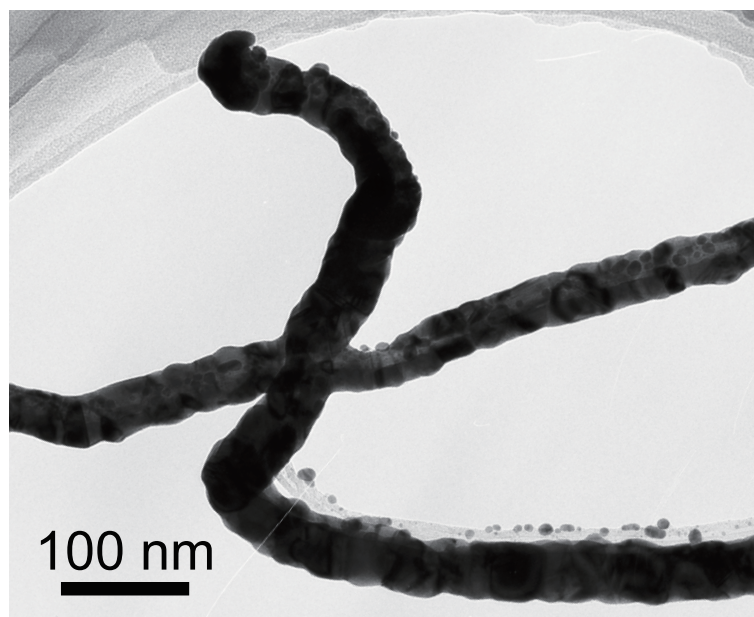


Figure 3.17 Au 50 nm スパッタした MWNT の TEM 像 [24]

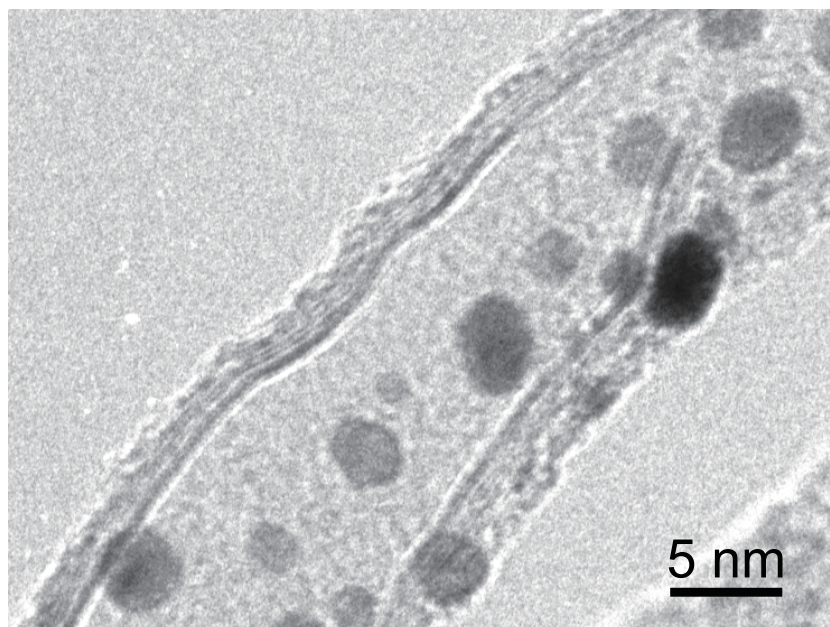


Figure 3.18 Au 50 nm スパッタした MWNT の TEM 高倍率像 [24]

3.4 垂直配向 MWNT のビア配線応用への課題と表面活性化接合法の適用の検討

CNT の配線材としての応用は熱伝導率、許容電流密度、重量の観点から利点が多い。しかし、ハンドリングの問題から単一の CNT 配線への応用は困難を伴うと考えられる。

垂直配向 CNT はその配向性や、触媒粒子のパターニングによるレイアウトの容易さから今後の利用が見込まれる。しかし、CNT の合成には、熱 CVD をはじめとする高温プロセスが必要となる。合成温度は 365~1000°C [25–29] と、非常に幅が広いが、最低合成温度とはんだのリフロープロセスを比較しても 100°C ほど高温である。LSI の層間物質に用いられる low- k 材の劣化や、通常のレーザ素子などへのダメージを考慮しなくてはならない。リフロープロセス用レーザ素子などでも耐用プロセス温度は 295°C ほどであるため、300°C 以下での実装プロセスが必要となる。

また、素子上への実装においては荷重も極力少ない方が高い信頼性が得られる。従って、デバイスへの実装に必要な条件として、素子の信頼性試験などのデータから最大荷重 1 N [30]、最大温度 300°C が挙げられると考えられる。

そこで垂直配向 MWNT を配線として利用するには合成基板から電極への転写が有効である。CNT の転写は 1.2.5 で言及した富士通研究所のグループ [31] やジョージア工科大学のグループ [32–34] でも行われているが、転写にいずれもはんだなどの導電性のペーストを用いている。導電性ペーストのメリットはパターニングしたい位置にペーストを配置して垂直配向 CNT と接触させれば容易に転写が行える点であるが、ペーストの溶融によるアライメント精度、ペーストの濡れによる垂直配向 CNT の凝集などが懸念される。そこで、常温・ドライプロセスが可能である表面活性化接合が適していると考えられる。

3.5 表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合

まずは 3.2 節と同様に垂直配向 MWNT と Au 電極の Ar-FAB 照射による表面活性化接合を行い、転写 → 再接合を試み、その接続抵抗と併せて抵抗低減に必要な転写・再接合の条件を調査する。

3.5.1 表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合手順

転写・再接合の手順を Fig.3.19 に示す。Fig. 3.1 とほぼ同様であるが、電極基板との接合後、成長基板を剥離する。Fig. 2.42 では十分な接合強度が得られていれば、SiO₂ の成長基板と垂直配向 MWNT は容易に剥離可能であったため、今回はピンセットでの剥離を試みたところ、簡単に剥がすことが出来た。

Fig. 3.20 に示した接合に用いたチップデザインは Fig. 3.2 のものと同一だが、(a) の MWNT バンプチップは基板に配線層がなく SiO₂ 上に直接接触媒をスパッタして MWNT を合成している。(a) のバンプチップは表面活性化接合によって (b) の電極基板と接合し、接合後、(a) の成長基板が MWNT から剥離され、その後 (c) のベタ Au 基板との表面活性化接合により転写・再接合の接合体を得る。

また、接合後、電極に転写された MWNT バンプの SEM 像を見ると、as grown で 180~200 μm の高さがあったが、0.74 MPa の接合荷重で 30 μm 程度の高さに (Fig. 3.21)、1.1 MPa の接合荷重で 20 μm 程度の高さに圧縮されていた。

3.5.2 表面活性化接合による転写・再接合した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗

再接合後、3.2 節同様、プローブで接続抵抗計測し、その結果を Fig. 3.23 に示す。この接合法における転写バンプの接合抵抗の最小値が 10⁴ Ω と Fig. 3.6 と比べて、1000 倍近く高い。これは、MWNT バンプチップの Au 電極基板との接続は Fig. 3.6 と同様であるが、剥離後の MWNT バンプの裏面が Fig. 3.24 に示すとおり、毛羽だった状態であり、この面に基板を接触させても大きな接触面積が得られないことが原因と推測される。このことから特に剥離後の MWNT バンプ裏面の工夫が必要となる。

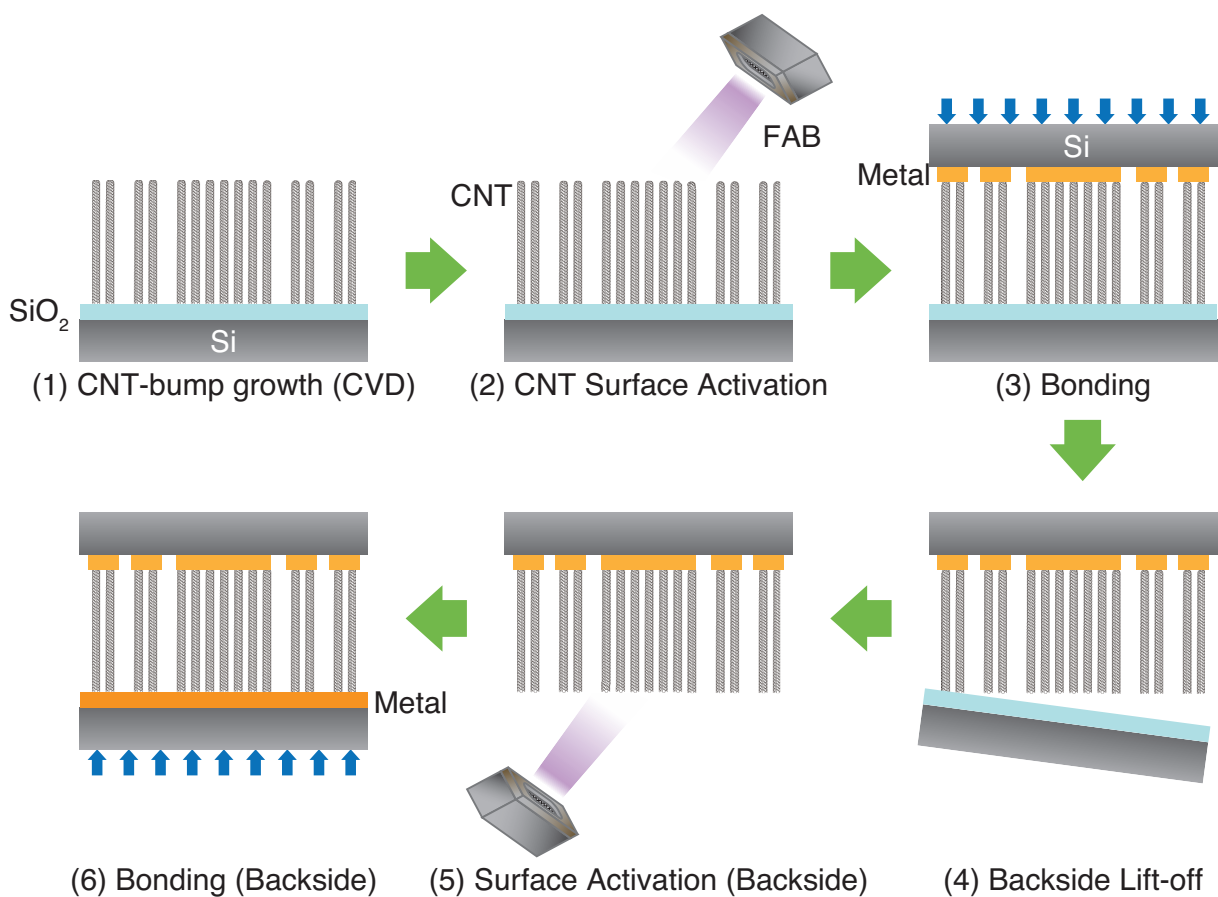


Figure 3.19 垂直配向 MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合・転写・再接合の手順概略図
 (1)Si/SiO₂ 基板 (2) 触媒をスパッタで基板にパターンニング、堆積 (3)CVD 法による MWNT の垂直配向成長 (4) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (5) 荷重を印加し、パターンニングされた Au 薄膜基板に接合 (6)MWNT 成長基板を接合試料裏面から剥離 (7) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (8) 荷重印加によって Au 薄膜と接合

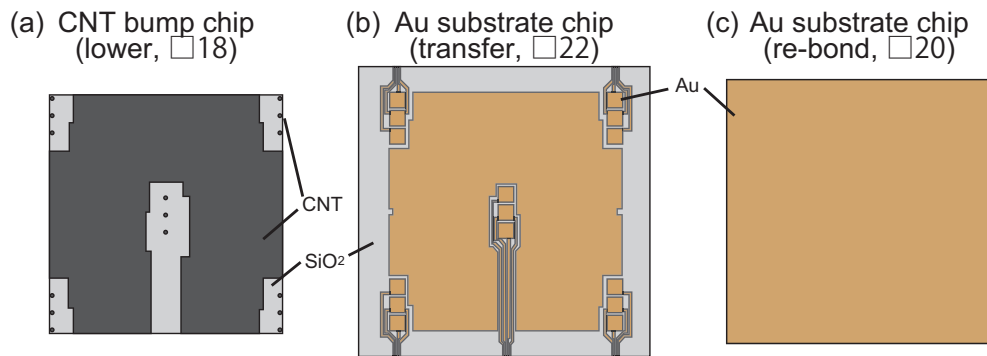


Figure 3.20 転写・再接合後の接続抵抗を計測するチップのレイアウト。Fig. 3.2 と同一デザイン。まず (a) の MWNT バンプチップを (b) の Au 電極基板と表面活性化接合し、(a) の成長基板を剥がして (c) のベタ金属薄膜と接合をおこない接続抵抗を得る。

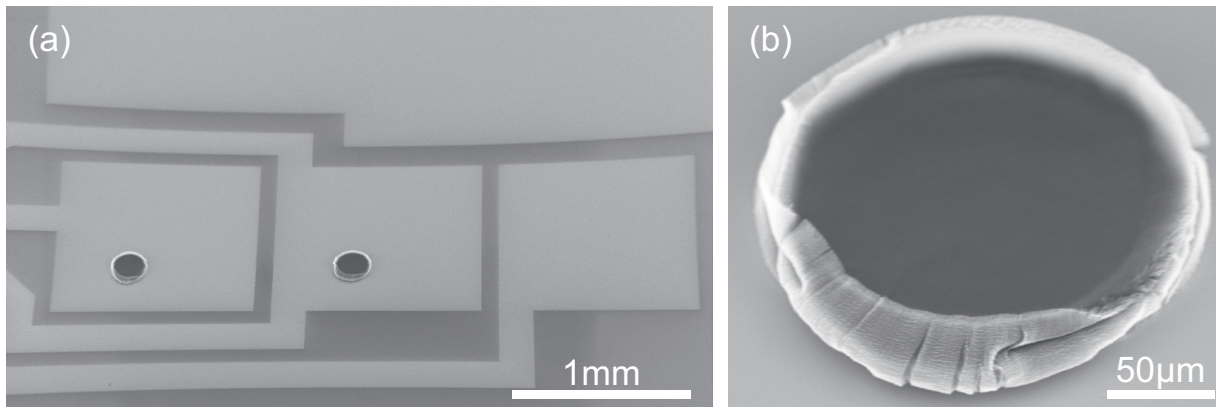


Figure 3.21 0.74 MPa で転写したバンプ

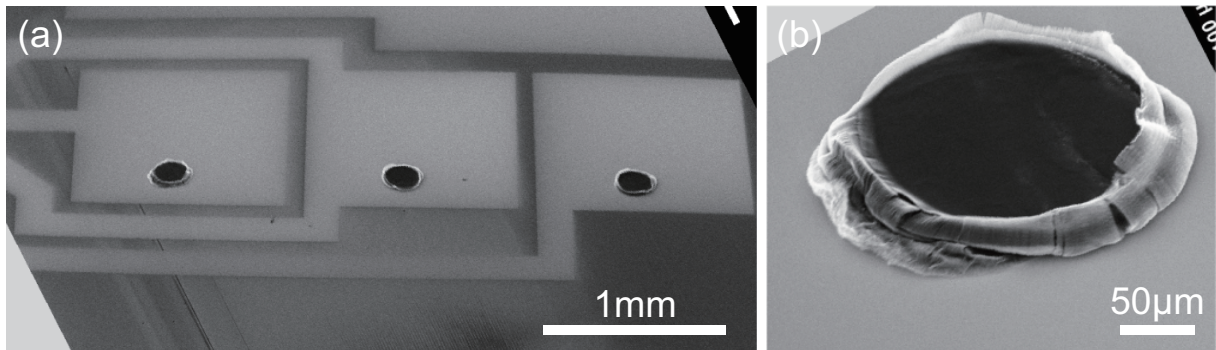


Figure 3.22 1.1 MPa で転写したバンプ

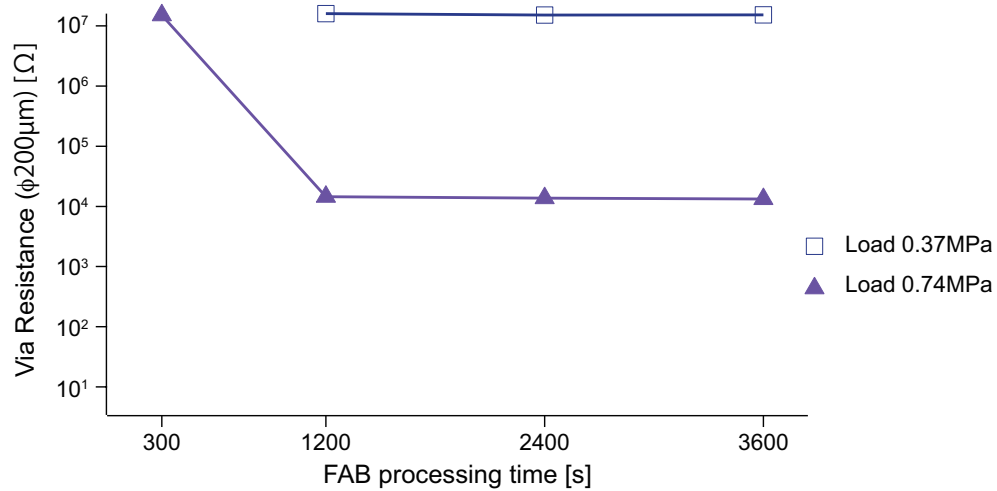


Figure 3.23 転写した MWNT と Au 薄膜の接合

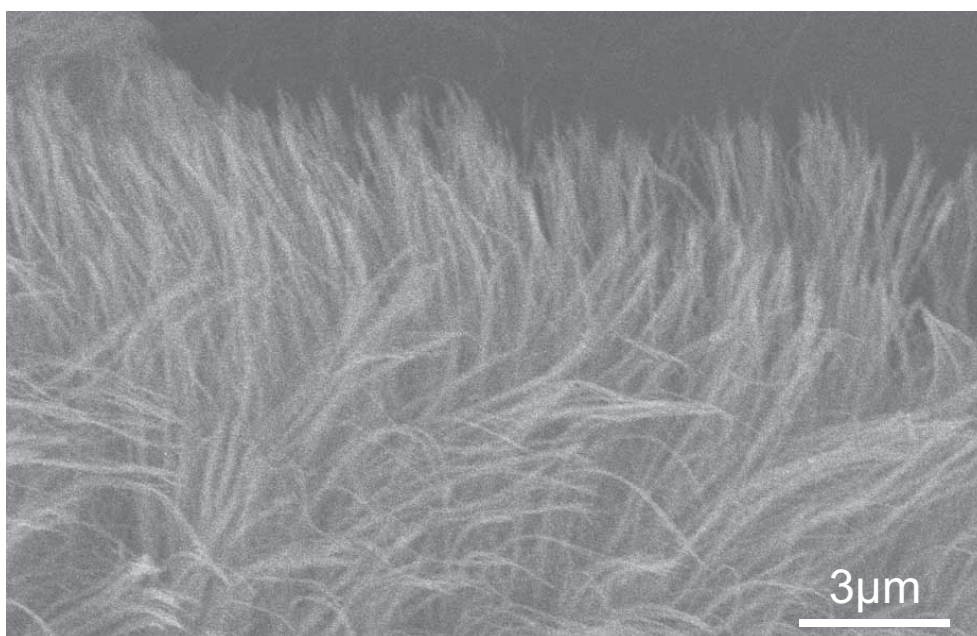


Figure 3.24 剥離後の成長基板側の垂直配向 MWNT の SEM 像

3.6 Au スパッタを介した表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合

前節の MWNT と Au 薄膜の表面活性化接合による転写・再接合の接続抵抗の低減を達成するため、3.3 節で接続抵抗の大きな低減を得たマグネトロンスパッタによる Au スパッタを MWNT 表面に施し、接合を行った。

3.6.1 Au スパッタを介した表面活性化接合による転写・再接合した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合部の抵抗

その転写・再接合方法を Fig. 3.25 に示す。本接合方法では、Fig. 3.19 での接合手順と途中まで同様だが、成長基板剥離後、マグネトロンスパッタによって、Au スパッタを行う。また、表面活性化の手段として、これまでは Ar-FAB 照射を行ってきたが、Au スパッタ膜と Au 薄膜となり、実質的には Au-Au の接合となることから、Au-Au の接合に有効で簡便な Ar-RF プラズマ照射による大気圧接合 [35–37] による接続方法を採用する Ar-RF プラズマの条件を Table 3.4 に示す。大気圧接合が可能になることによって接合時の超高真空環境が不要となる。

この接合方法で用いた接合装置、Ar-RF プラズマ型表面活性化接合装置は高精度アライメントが可能であり、さらにヒートステージによって加熱しながらの接合が可能である。特に Au-Au の接合においては接合時の温度を 100°C 以上かけることによって接合強度が上昇することが報告されており [36]、本接合方法でも 3.4 節で述べた 300°C 以下での加熱による接合を行う。なお、装置の詳細は A.1.2 で述べる。

Table 3.4 Ar-RF プラズマ活性化の条件

バックグラウンド真空度	~ 10 ⁻⁴ Pa
電力	100 W
Ar ガス流量	30 sccm
Ar ガス圧	7.5 Pa
Au エッチングレート	30 nm/min

また、高精度アライメントに対応した MWNT バンプチップを新しく設計した。Fig. 3.26 に図示する。新しいデザインの MWNT バンプチップは 4 辺に 24 組のバンプアレイを形成し、やはり中心部に支持層を設けてある。(a) の MWNT バンプチップは Au スパッタ後、まず (b) のベタ Au 基板に Ar-RF プラズマによる表面活性化によって接合され、その後、成長基板を剥離、再度の Au スパッタ、その後に同様に Ar-RF プラズマ表面活性化によって Au 電極基板と接合される。接合前後の MWNT バンプの SEM 像を Fig. 3.27 に示す。0.45 MPa の荷重により 100 μm から 33 μm に圧縮されていることがわかる。また、転

写後の基板の剥離によってもバンプの圧縮は回復していない。

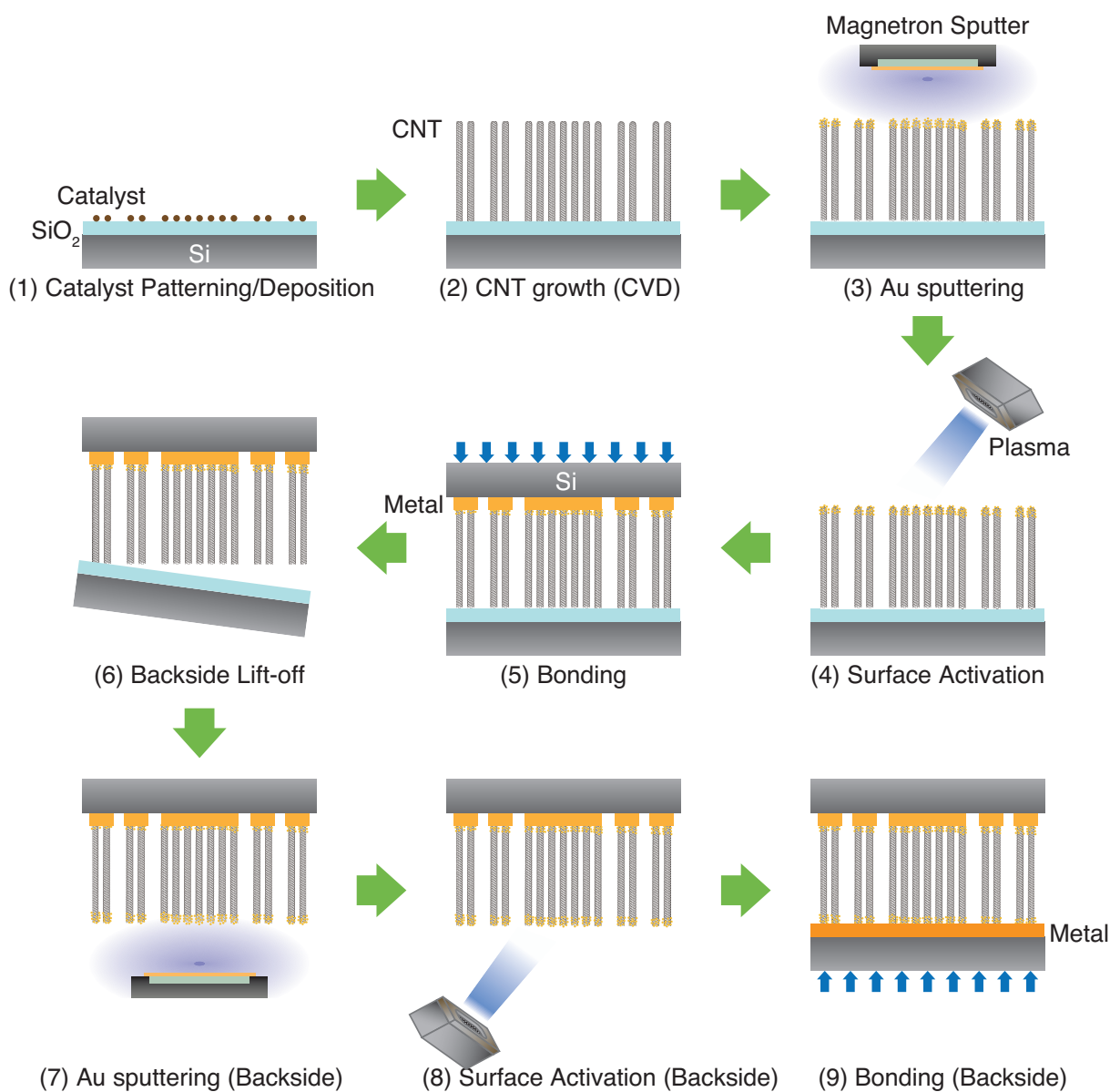


Figure 3.25 Au スパッタを介した垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合・転写・再接合の手順概略図 (1)Si/SiO₂ 基板上に触媒をスパッタで基板にパターンニング、堆積 (2)CVD 法による MWNT の垂直配向成長 (3) マグネトロンスパッタによる Au スパッタ (4) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (5) 荷重を印加し、パターンニングされた Au 薄膜基板に接合 (6)MWNT 成長基板を接合試料裏面から剥離 (7) マグネトロンスパッタによる Au スパッタ (8) 表面活性化処理 (対向基板である金属薄膜にも) (9) 荷重印加によって Au 薄膜と接合

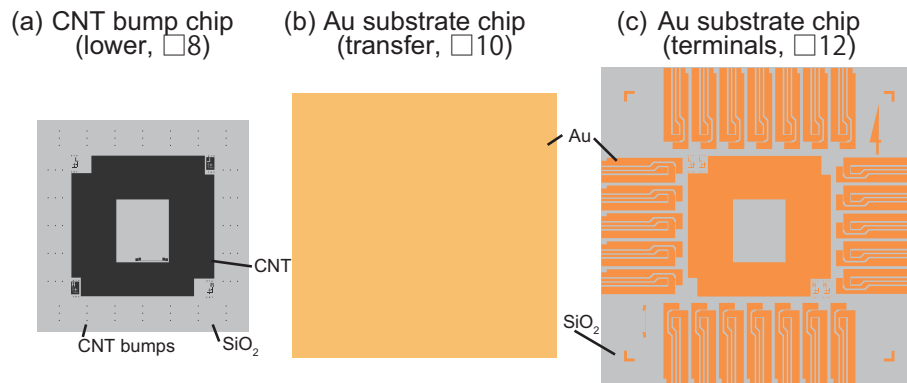


Figure 3.26 転写用垂直配向 MWNT バンプ抵抗測定のための 3 電極 4 端子測定チップの概略図。(a)MWNT バンプチップは各辺に $\phi 50$, $\phi 100$, $\phi 150$, $\phi 200 \mu\text{m}$ のバンプを形成する。MWNT バンプチップは Au スパッタ後、(b) のベタ Au 基板に表面活性化接合によって接合され、成長基板を剥離後、Au スパッタを施され、(c) の Au 電極基板に表面活性化接合される。

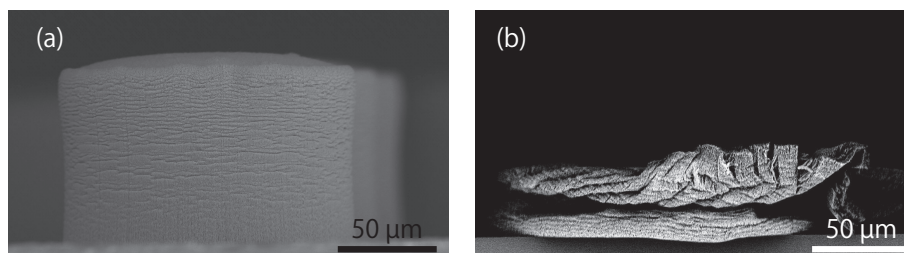


Figure 3.27 (a) 転写前の MWNT バンプ (b) Au 10 nm、0.45 MPa で転写した MWNT バンプ

3.6.2 Au スパッタを介した表面活性化接合による垂直配向 MWNT の Au 薄膜への転写・再接合部の電気抵抗

転写・再接合した MWNT バンプの抵抗を Fig. 3.28 に示す。なお、荷重と Au スパッタ膜厚みは両面同じ値で施した。

最小の接合抵抗は接合荷重 0.33 MPa で接合温度 300°C、Ar-RF プラズマ活性化処理 30 s、Au スパッタ膜 50 nm の試料で $7.45 \times 10^{-4} \Omega$ であった。Au スパッタ量を横軸にプロットしたグラフを見ると接合温度が 300°C の時は 10~30 μm まではばらつきが大きく、 $10^{-2} \sim 10 \Omega$ であったが、50 μm のときのみ、接続抵抗が大幅に小さくなることから、スパッタ Au が接合抵抗の低減に大きく寄与していると言える。また、接合荷重を 0.33 MPa と 0.67 MPa に設定しているが、レーザ顕微鏡での高さの変位はどちらも 30 μm 程度であり、接続抵抗にも大きく寄与しているとは言えない。接合温度が 150°C のときの接続抵抗が 8.80 Ω 以上と、高くなっているため、温度も接続の大きなパラメータであると言える。また、配線層付きの垂直配向 MWNT の Au スパッタ膜を介した接合試料の接続抵抗よりも転写・再接合した試料の接続抵抗が低かった理由として、配線層-MWNT 間の接続抵抗よりも Au スパッタ膜を介することによって多くの接続面積、接続経路が得られたからだと考えられる。

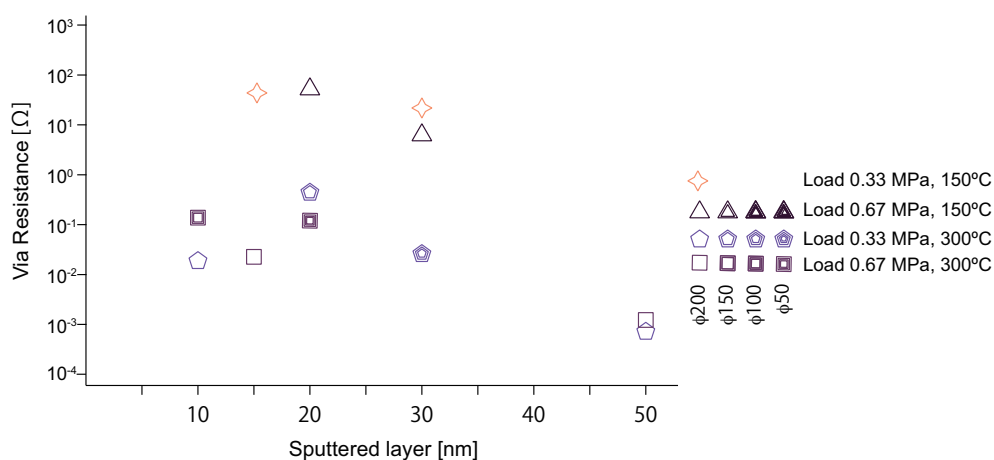


Figure 3.28 Au スパッタを介した表面活性化接合により転写・再接合した MWNT と Au 薄膜の電気抵抗

また MWNT バンプの高さ (33 μm) より、それぞれの抵抗率をプロットしたものを Fig. 3.29 に示す。最小値は Au スパッタ膜 50 nm 堆積させた接合試料の抵抗率 $1.2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ であった。Au や Cu の抵抗率と比較すると、未だ MWNT バンプの抵抗率が 1~2 オーダー高い水準にあるが、はんだと同オーダーの抵抗率を達成することが出来た。また、300°C の接合温度による接合を達成し、アセンブリ時の環境もクリアできたと考えられる。

ここでスパッタした Au が圧縮によって接触した可能性について考える。Fig. 3.15 で示されているとお

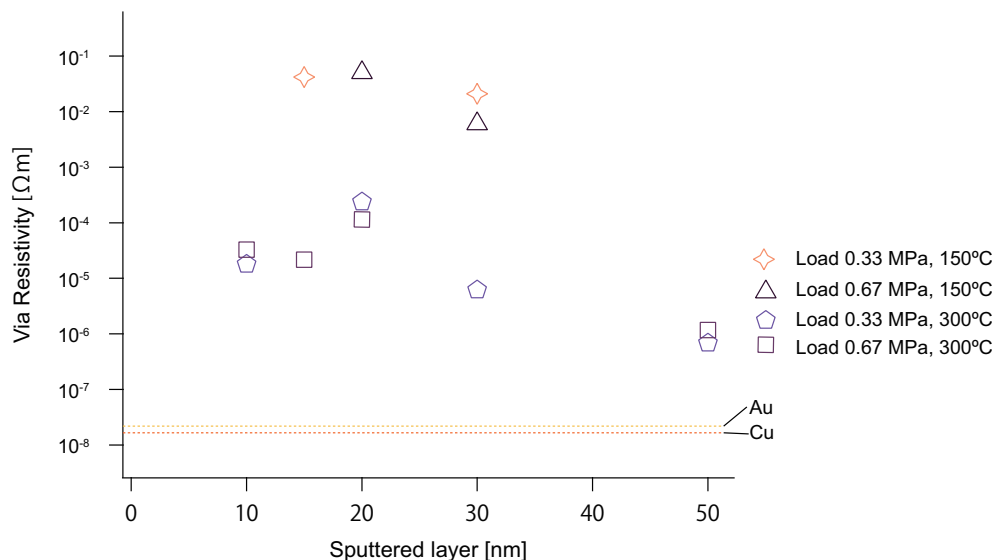


Figure 3.29 Au スパッタを介した表面活性化接合により転写・再接合した MWNT と Au 薄膜の抵抗率

り、スパッタされた Au は垂直配向 MWNT の奥まで届いているが、表層からおおよそ 15 μm の深さに堆積しているため、30 μm に圧縮されることにより、両端から堆積させた Au 同士が接触していると考えられる。すなわち圧縮により MWNT バンプ全体での電流のパスとしては MWNT 本体のみならず、Au スパッタ膜も電流のパスとして昨日していると考えられ、MWNT バンプの低抵抗化には Au スパッタ膜が大きく寄与していると考えられる。さらに Ar-RF プラズマの MWNT への影響はスパッタされた Au 膜によって保護されていると考えられる。

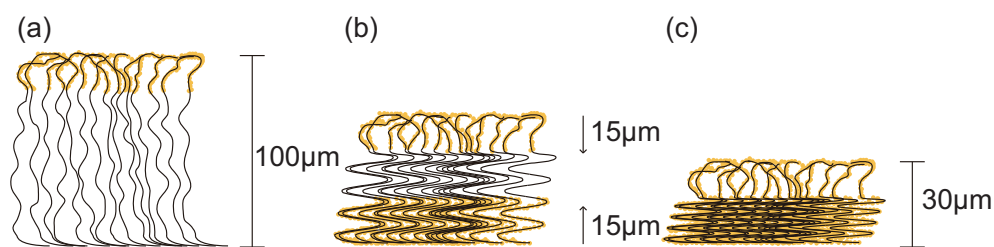
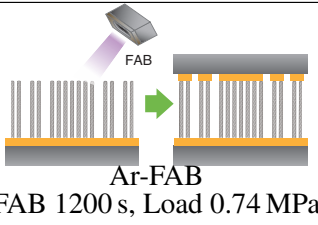
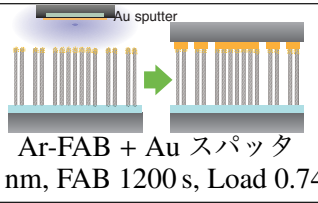
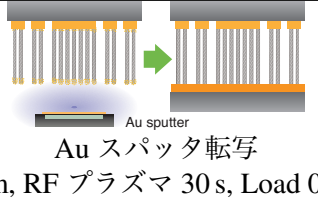


Figure 3.30 (a) 圧縮前の Au スパッタ膜を堆積した高さ 100 μm の垂直配向 MWNT バンプ模式図。(b) 成長基板剥離後に成長基板側に Au スパッタ膜を堆積した状態。MWNT バンプ両面それぞれに深さ 15 μm まで Au が堆積。(c) MWNT バンプ両面に接合するため、おおよそ 30 μm まで圧縮された状態。Au 堆積領域が重なる。

3.7 表面活性化処理による垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接続部の抵抗に関する考察

本章での表面活性化処理による垂直配向 MWNT と Au 薄膜の電気抵抗について、各手法での最小抵抗を Table 3.5 に示す。本章で計測した抵抗は Fig.3.3 のとおり、垂直配向 MWNT バンプ本体と垂直配向 MWNT と Au 電極との接触抵抗の合計となっている。

Table 3.5 各手法での垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接続部の抵抗

手法 (条件)	接続部の構成	最小抵抗
 <p>Ar-FAB (FAB 1200 s, Load 0.74 MPa)</p>	(接合界面) 開化 CNT/Au 薄膜 (成長基板) 電極 Au 薄膜/触媒/CNT	5.0 Ω
 <p>Ar-FAB + Au スパッタ (Au 50 nm, FAB 1200 s, Load 0.74 MPa)</p>	(接合界面) 開化 CNT/Au スパッタ粒子/Au 薄膜 (成長基板) 電極 Au 薄膜/触媒/CNT	0.2 Ω
 <p>Au スパッタ転写 (Au 50 nm, RF プラズマ 30 s, Load 0.33 MPa)</p>	(接合界面 ×2) 開化 CNT/Au スパッタ粒子/Au 薄膜	$7.45 \times 10^{-4} \Omega$

CNT 本体の抵抗率については、1.2.5 節で述べたとおり、 $7.3 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ である [38] とされており、本実験で作製した MWNT もおおよそ $10^{-6} \sim 10^{-5} \Omega \cdot m$ であると考えられる。この値から $\phi 200 \mu m$ の垂直配向 MWNT バンプの抵抗を計算すると、圧縮されていない高さ $200 \mu m$ の場合は 37Ω 、圧縮されて高さ $50 \mu m$ の場合は 9.3Ω であるが、Table 3.5 の Ar-FAB 照射処理のみの垂直配向 MWNT バンプの抵抗は 5Ω と、 $1/8 \sim 1/2$ の抵抗となっている。Fig. 3.31(a) に示した状態が未圧縮での垂直配向 MWNT バンプの抵抗と考えられ、FAB 照射処理によって抵抗が低減した部分と、CNT 本体の抵抗の合計値が垂直配向 MWNT バンプ全体の抵抗であると推察される。しかし実際には接合時の荷重により圧縮され、Fig. 3.31(b) に示す状態となる。圧縮された垂直配向 MWNT の束は CNT 同士が接触する面積を大幅に増加させることから、未圧縮の状態より垂直配向 MWNT バンプの抵抗が低下すると考えられる。また、通常 MWNT が欠損を含んでいると考えられ、未圧縮状態では MWNT 単体ではバンプの表面から裏面まで導通がとれない場合、Fig. 3.32 に示すように、圧縮によって周りの MWNT とより多く接触することによ

て MWNT の圧縮が垂直配向 MWNT バンプの抵抗低減に寄与すると推察される。さらに Table 3.5 の Au スパッタ転写した垂直配向 MWNT バンプでは、Au 粒子と CNT との接触、Au 粒子を介した MWNT 同士の接触、さらに圧縮による Au 粒子の接触領域の増大が寄与し、Fig. 3.31(c) に示す状態となり、垂直配向 MWNT バンプの抵抗が $7.45 \times 10^{-4} \Omega$ まで低下したと考えられる。仮にバンプ全体が Au だとすると、 $\phi 100 \mu\text{m}$ 、高さ $400 \mu\text{m}$ の圧縮状態のバンプは $8.8 \times 10^{-5} \Omega$ となる。本研究で示した低抵抗垂直配向 MWNT バンプの構造は MWNT を基材とした一種の Au ポーラス構造をとっていると考えられ、それ故、Au バルクと比較して一桁程度高い抵抗を示していることになる。

また、垂直配向 MWNT バンプ両面での Au スパッタ膜形成による抵抗が $7.45 \times 10^{-4} \Omega$ と、他の手法と比較して極小となったことから、Ar-FAB 照射 + Au スパッタでの接手法での抵抗は成長基板である Au 電極と CNT の接合部が支配的であると推察される。一般的に CNT の成長メカニズムとして、触媒が成長基板側に残る場合 (根元成長) と、CNT の成長と共に先端に伸びていく場合 (先端成長) があり、触媒の粒径によってどちらの成長メカニズムになるか決定されるとしている [39–41]。本研究で用いた Fe 触媒サイズ ($\sim \phi$ 数 100 nm) では根元成長になっていると考えられる。従って、Au 電極と Fe 触媒と MWNT が実質の Au 電極と CNT の接合界面の構成となっており、この接合部の抵抗はおおよそ 0.2Ω になると考えられる。また、Ar-FAB 照射のみでの接手法の接続抵抗の低下は、Leti のグループの実験値を $\phi 200 \mu\text{m}$ に換算したものと比較すると 4Ω 程度である。さらに接続抵抗は同グループの値を換算をすると 920Ω となる [38]。仮に圧縮状態による抵抗低下分を考慮に入れる必要はあるが、抵抗低下分が接続抵抗のみだとすると、CNT 開化による低抵抗化の寄与は大きいと推測される。

また、MWNT と Au との接合において CNT 表面の仕事関数との整合性により、Pd、Ti、Nb などの金属と CNT の相互作用は Au に比べて大きいと言われている [4, 22, 42–45]。これらの金属を用いたスパッタおよび電極への表面活性化接合も行う価値があると思われる。しかし、Au 電極のメリットとしては、本実験での手法のように Au 電極と垂直配向 MWNT 表面に施した Au スパッタ膜を大気中で容易に接続できることにあると考える。実用段階では、MWNT の製造と実装を同じ炉や装置で行うことは考えにくく、高温を伴うプロセスであれば、1 スポットでの製造ラインになるとも限らない。そこで、酸化への影響を限りなく無視できる Au 電極のメリットは大いにあると考えられる。

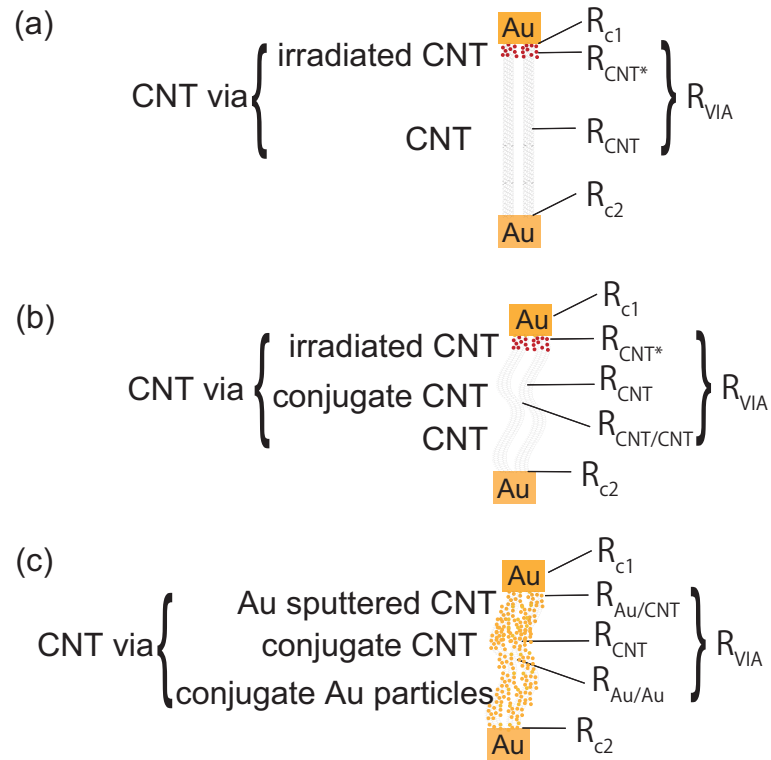


Figure 3.31 垂直配向 MWNT バンプの抵抗のモデル (a) 表面活性化による CNT の開化に伴う抵抗の構成 (b) 圧縮による CNT ビアの抵抗の構成 (c) Au スパッタによる CNT ビアの抵抗の構成

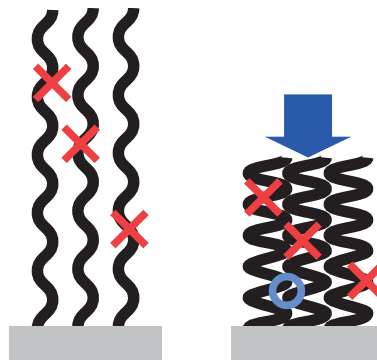


Figure 3.32 欠陥を含んだ MWNT の圧縮の模式図

3.8 まとめ

以下、本章のまとめを記述する。本章では垂直配向 MWNT ビアを構築し、垂直配向 MWNT と金属薄膜を表面活性化接合し、その接合部を含むビア全体の抵抗を測定した。さらに、配線材としての応用に向けて、これらの低抵抗化を図った。

まずはじめに、4 端子法による抵抗測定が可能なチップを作製し、MWNT バンプを形成した。この MWNT バンプチップと Au 電極を配した基板を表面活性化接合によって接合し、Ar-FAB 照射と接合荷重をパラメータとして接続抵抗を計測した。その結果、Ar-FAB 照射による接続抵抗の 1/1000 の低減が見られたが、接続抵抗自体はこの接合法では $5\ \Omega$ であった。また、接続荷重が押し込み試験での座屈領域に達すると、バンプ内の MWNT 同士の接触面積の増大により接続抵抗の低減が起こることが示唆された。

次に接合した MWNT のアニール処理を行い、接続抵抗の低減を図った。650°C のアニール温度で 1 h アニールしたが、接続抵抗値の最小値の違いはアニール処理無しの方法と変わらなかった。しかし、低荷重での接合による接続抵抗の 1/1000 低減が見られ、アニールによって接続がわずかにしやすくなったと考えられる。また、アニール処理によって MWNT の G/D 比の上昇が見られ、グラファイト層が回復していた。

更に、垂直配向 MWNT バンプ上にマグネトロンスパッタによる Au スパッタを行い、Au 電極基板との接続による接続抵抗の低減を試みた。マグネトロンスパッタのプラズマにより MWNT 側壁の開化、および MWNT 内層からの Au の堆積により低減を図ったが、接続抵抗の最小値が $0.20\ \Omega$ となり、最も効果があることがわかった。さらに TEM によってスパッタされた MWNT を観察したところ、Au は MWNT に担持する形で接触しており、また、MWNT のグラファイト層の破れが見られ、破れた箇所への Au 粒子の堆積も確認された。

以上により垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接続抵抗の低減を図るには、マグネトロンスパッタによる Au スパッタが有効であることが示された。

また、電極基板上に CVD 法で MWNT を成長させる手法では、CVD 時の高温環境が電極に影響を及ぼす懸念があることから、垂直配向 MWNT の成長基板を剥離し、垂直配向 MWNT バンプを転写する手法を開発した。

Ar-FAB 照射のみの表面活性化接合での転写では特に成長基板側の垂直配向 MWNT と転写基板の接触面積が稼げないため、抵抗が大幅に増加する。そこでマグネトロンスパッタによる Au スパッタ膜を垂直配向 MWNT バンプ両面に施し電極基板へ転写することによって垂直配向 MWNT バンプ全体の抵抗が $7.45 \times 10^{-4}\ \Omega$ まで低下した。

これらの結果から、MWNT と Au の接合において、低抵抗化の要因として、MWNT 単体の領域では、表面活性化によって MWNT 表層を開き、MWNT 内層とも金属を接触させる点、MWNT の束においては、束内での MWNT 同士の接触面積の増大、Au スパッタ粒子を介した隣り合う MWNT の接触、さらに圧縮による Au スパッタ粒子のネットワークの形成が大きく寄与していると考えられる。

参考文献

- [1] D. Yokoyama, T. Iwasaki, T. Yoshida, H. Kawarada, S. Sato, T. Hyakushima, M. Nihei, and Y. Awano, “Low temperature grown carbon nanotube interconnects using inner shells by chemical mechanical polishing”, *Applied Physics Letters*, Vol. 91, No. 26, pp. 263101–3, (2007)
- [2] J.-O. Lee, C. Park, J.-J. Kim, J. Kim, J. W. Park, and K.-H. Yoo, “Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 33, No. 16, pp. 1953–1956, (2000)
- [3] W. B. Choi, B. H. Cheong, J. J. Kim, J. Chu, and E. Bae, “Selective Growth of Carbon Nanotubes for Nanoscale Transistors”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 13, No. 1, pp. 80–84, (2003)
- [4] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, and S. Iijima, “Heterostructures of Single-Walled Carbon Nanotubes and Carbide Nanorods”, *Science*, Vol. 285, No. 5434, pp. 1719–1722, (1999)
- [5] H. Okamoto and T. Massalski, “The Au-C (Gold-Carbon) system”, *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 5, No. 4, pp. 378–379, (1984)
- [6] K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, “Effect of Thermal Treatment on the Structure of Multi-walled Carbon Nanotubes”, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 8, No. 5, pp. 615–625, (2006)
- [7] 麻蒔立男, 『薄膜作成の基礎』, 日刊工業新聞社, 第 2nd 版, (1984)
- [8] 平尾孝, 新田恒治, 三小田真彬, 早川茂, 『イオン工学技術の基礎と応用』, 工業調査会, (1992)
- [9] D. W. Hoffman and M. R. Gaerttner, “Modification of evaporated chromium by concurrent ion bombardment”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 17, No. 1, pp. 425–428, (1980)
- [10] T. J. Vink and J. B. A. D. van Zon, “Stress in sputtered Mo thin films: The effect of the discharge voltage”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 9, No. 1, pp. 124–127, (1991)
- [11] R. Wolfe, J. C. North, R. L. Barns, M. Robinson, and H. J. Levinstein, “Modification of Magnetic Anisotropy in Garnets by Ion Implantation”, *Applied Physics Letters*, Vol. 19, No. 8, pp. 298–300, (1971)
- [12] R. Wolfe and J. C. North, “Planar domains in ion - implanted magnetic bubble garnets revealed by Ferrofluid”, *Applied Physics Letters*, Vol. 25, No. 2, pp. 122–124, (1974)
- [13] J. C. North, R. Wolfe, and T. J. Nelson, “Applications of ion implantation to magnetic bubble devices”, *Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 15, No. 5, pp. 1675–1684, (1978)
- [14] A. Misra, S. Fayeulle, H. Kung, T. E. Mitchell, and M. Nastasi, “Residual stresses and ion implantation effects in Cr thin films”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 148, No. 1–4, pp. 211–215, (1999)
- [15] 義明篠原, 晃司蒔田, 義人松村, “イオン衝撃が薄膜特性に及ぼす影響”, 『日本金属学会誌』, 74 号,

- No. 9, pp. 610–613, (2010)
- [16] 郡垂美, 林田史彦, 篠原義明, 松村義人, “スパッタ成膜中の Ar, Xe イオン衝撃が Ni 薄膜の特性に及ぼす影響”, 『日本金属学会誌』, 76 号, No. 5, pp. 355–358, (2012)
- [17] 宮田隼平, 豊田椋一, 橋本真希, 飯島貴朗, 利根川昭, 松村義人, “スパッタリングガスイオンが薄膜特性に及ぼす影響”, 『日本金属学会誌』, 80 号, No. 4, pp. 280–283, (2016)
- [18] 東野祐. “Au スパッタ膜の低温接合における表面粗さの効果”. 修士論文, 東京大学, (2008)
- [19] F. Wakaya, K. Katayama, and K. Gamo, “Contact resistance of multiwall carbon nanotubes”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 67-68, No. 0, pp. 853–857, (2003)
- [20] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, and H. Dai, “Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts”, *Nano Letters*, Vol. 3, No. 11, pp. 1541–1544, (2003)
- [21] Y. Noshu, Y. Ohno, S. Kishimoto, and T. Mizutani, “Evidence of Edge Conduction at Nanotube/Metal Contact in Carbon Nanotube Devices”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 19, pp. L474–L476, (2007)
- [22] J. J. Palacios, A. J. Pérez-Jiménez, E. Louis, E. SanFabián, and J. A. Vergés, “First-Principles Phase-Coherent Transport in Metallic Nanotubes with Realistic Contacts”, *Physical Review Letters*, Vol. 90, No. 10, pp. 106801–4, (2003)
- [23] Y. Matsuda, W.-Q. Deng, and W. A. Goddard, “Contact Resistance for “End-Contacted”Metal – Graphene and Metal – Nanotube Interfaces from Quantum Mechanics”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 114, No. 41, pp. 17845–17850, (2010)
- [24] 寺坂英矩. “金とカーボンナノチューブの複合組織の観察と配線技術への応用”. 卒業論文, 東京大学, (2011)
- [25] J. Kong, A. M. Cassell, and H. Dai, “Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 292, No. 4-6, pp. 567–574, (1998)
- [26] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and S. Maruyama, “Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 377, No. 1-2, pp. 49–54, (2003)
- [27] D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, “Low-temperature synthesis of single-walled carbon nanotubes with a narrow diameter distribution using size-classified catalyst nanoparticles”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 422, No. 4-6, pp. 481–487, (2006)
- [28] A. Kawabata, S. Sato, T. Nozue, T. Hyakushima, M. Norimatsu, M. Mishima, T. Murakami, D. Kondo, K. Asano, M. Ohfuti, H. Kawarada, T. Sakai, M. Nihei, and Y. Awano, “Robustness of CNT Via Interconnect Fabricated by Low Temperature Process over a High-Density Current”, In *Proceedings of the IEEE International Interconnect Technology Conference 2008*, pp. 237–239, (2008)
- [29] D. Kondo, S. Sato, A. Kawabata, and Y. Awano, “Selective growth of vertically aligned double- and single-walled carbon nanotubes on a substrate at 590°C”, *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 43, pp. 435601–6, (2008)

-
- [30] “パワー MOS FET 使用上の注意事項”, <http://documentation.renesas.com/>
- [31] I. Soga, D. Kondo, Y. Yamaguchi, T. Iwai, M. Mizukoshi, Y. Awano, K. Yube, and T. Fujii, “Carbon nanotube bumps for LSI interconnect”, In *Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th*, pp. 1390–1394, (2008)
- [32] L. Zhu, Y. Sun, J. Xu, Z. Zhang, D. W. Hess, and C. P. Wong, “Aligned carbon nanotubes for electrical interconnect and thermal management”, In *Electronic Components and Technology Conference, 2005. Proceedings. 55th*, pp. 44–50, (2005)
- [33] L. Zhu, Y. Xiu, D. W. Hess, and C. P. Wong, “Growth of aligned carbon nanotube arrays for electrical interconnect”, In *Electronic Packaging Technology Conference, 2005. EPTC 2005. Proceedings of 7th*, Vol. 2, pp. 646–651, (2005)
- [34] H. Jiang, L. Zhu, K. sik Moon, Y. Li, and C. P. Wong, “Low Temperature Carbon Nanotube Film Transfer via Conductive Adhesives”, In *Electronic Components and Technology Conference, 2007. ECTC '07. Proceedings. 57th*, pp. 463–466, (2007)
- [35] T. Suga, T. Itoh, Z. Xu, M. Tomita, and A. Yamauchi, “Surface activated bonding for new flip chip and bumpless interconnect systems”, In *Proceedings of 52nd Electronic Components and Technology Conference, 2002*, pp. 105–111, (2002)
- [36] R. Takigawa, E. Higurashi, T. Suga, and R. Sawada, “Room-Temperature Bonding of Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Chips on Si Substrates Using Au Microbumps in Ambient Air”, *Applied Physics Express*, Vol. 1, No. 11, pp. 112201–2, (2008)
- [37] E. Higurashi, D. Chino, T. Suga, and R. Sawada, “Au–Au Surface-Activated Bonding and Its Application to Optical Microsensors With 3-D Structure”, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, Vol. 15, No. 5, pp. 1500–1505, (2009)
- [38] N. Chiodarelli, S. Masahito, Y. Kashiwagi, Y. Li, K. Arstila, O. Richard, D. J. Cott, M. Heyns, S. D. Gendt, G. Groeseneken, and P. M. Vereecken, “Measuring the electrical resistivity and contact resistance of vertical carbon nanotube bundles for application as interconnects”, *Nanotechnology*, Vol. 22, No. 8, p. 085302, (2011)
- [39] R. T. K. Baker, “Catalytic growth of carbon filaments”, *Carbon*, Vol. 27, No. 3, pp. 315–323, (1989)
- [40] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, and J. Chen, “Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 303, No. 5–6, pp. 467–474, (1999)
- [41] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, and F. Derbyshire, “Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 315, No. 1–2, pp. 25–30, (1999)
- [42] E. Durgun, S. Dag, V. M. K. Bagci, O. Gülseren, T. Yildirim, and S. Ciraci, “Systematic study of adsorption of single atoms on a carbon nanotube”, *Physical Review B*, Vol. 67, No. 20, pp. 201401–4, (2003)

- [43] A. Maiti and A. Ricca, “Metal-nanotube interactions - binding energies and wetting properties”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 395, No. 1-3, pp. 7–11, (2004)
- [44] V. Vitale, A. Curioni, and W. Andreoni, “Metal – Carbon Nanotube Contacts: The Link between Schottky Barrier and Chemical Bonding”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 18, pp. 5848–5849, (2008)
- [45] N. Nemeč, D. Tománek, and G. Cuniberti, “Contact Dependence of Carrier Injection in Carbon Nanotubes: An Ab Initio Study”, *Physical Review Letters*, Vol. 96, No. 7, pp. 076802–4, (2006)

第 4 章

垂直配向カーボンナノチューブのフレキシブルバンプへの適用

Contents

4.1	概要	130
4.2	フレキシブル多層配線基板	131
4.3	フレキシブル多層基板の試作	132
4.3.1	垂直配向 MWNT ビア構造をもつフレキシブル多層基板の作製手順	132
4.4	垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板の評価	139
4.4.1	垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板の機械的強度	139
4.4.2	フレキシブル多層基板中の垂直配向 MWNT ビアの電気抵抗	141
4.5	まとめ	145
	参考文献	146

4.1 概要

前章では垂直配向 MWNT のアプリケーションとして、ビア配線を提案し、表面活性化接合法による MWNT バンプの転写、および低抵抗での接合法を検証した。前々章で示した、マグネトロンスパッタによる Au スパッタ膜を垂直配向 MWNT 表面に成膜し、Ar-RF プラズマ表面活性化接合によって金属電極と接続することによって低抵抗での接続を達成した。特に、MWNT の側壁を破り、MWNT の複数の内層とスパッタされた金属との電気的コンタクトが接続抵抗の低減に寄与していると考えられる。これにより、垂直配向 MWNT バンプ構造が垂直配線材として、十分応用可能であることが示された。これまでに提示してきた表面活性化接合による MWNT の低抵抗の接続手法を応用し、本章では、垂直配向 MWNT をフレキシブル基板上に配置し、複数のフレキシブル基板を積層することによってフレキシブル垂直配線構造を試作した。

4.2 フレキシブル多層配線基板

一般的にプリント配線基板は絶縁基板の内外層に、導体の配線が形成されたものである。これまで一般的に用いられている FR4 などのガラスエポキシ基板は、製造・加工の容易性、および剛性の確保、配線パターンの易描画性などの観点から広く用いられている。また、LSI の性能の向上に伴い、デバイスの小型化が進むにつれ、プリント配線基板は片面プリント配線から両面プリント配線、多層プリント配線へと高密度化している。特に、多層プリント配線基板では内層に配線パターンを埋め込むため、絶縁層と導体層を層間接続しながら順次基板を積層するビルドアップ多層プリント基板がある。この積層した導体層の層間の接続方法として、接続のための穴をレーザーで多層基板全体に空け、そこにめっきして接続する、めっきスルーホールビアや、空けた穴にめっきや導電性ペーストを充填するフィールドビアなどがある。これらの層間接続法は多層基板の微細配線形成の大きな鍵を握っている。すなわち、レーザー加工等による穴の精度や、めっき・導電性ペーストの加工精度が重要となっており、ITRS のロードマップではプリント配線基板の配線ルールとして、ビア径が高密度レベルで $\phi 30\sim 200\ \mu\text{m}$ と定められている。従って、今後、プリント配線基板上でのビア構造としては、 $\phi 10\ \mu\text{m}$ 以下のビア径も視野に入ってくると考えられる。

一方で、近年プリント配線基板の更なる薄型化や、プリント基板からのコネクタの取り回し、更には、ウェアブルデバイスなどの可変性を求めるデバイスの登場により、有機樹脂をプリント配線基板の基材として用いるフレキシブル配線基板の需要も高まっている。特に可変性が大きな特徴となることから、フレキシブル配線基板での配線層への工夫が必要となる。水平方向の配線は、伸縮時の冗長性をもたせた配線パターンの構築や、導電性樹脂などの配線材そのものの代替が必要となる。これらのフレキシブル配線基板も、デバイスの小型化・高機能化への欲求からより高密度実装が求められる。これまでのリジッドタイプのガラスエポキシ基板同様、積層による多層基板化がその解の一つとなると考えられる。

フレキシブル配線基板の多層化における課題としては、層間の電氣的接続が重要となる。通常、樹脂基板の貼り合わせは接着材などを用いるが、電極の貼り合わせにははんだ等を用いる必要があるため、の接着層を用意する必要があり、導通部および絶縁部の各部位を一括で接続する手法が求められる。また、層間配線となるビア構造には基板のたわみに対する追従性が求められるため、伸縮性をもつビア構造が適用されると考えられる。一例として、ナノポーラス構造を有する金属の適用が挙げられる。銀ナノペーストの凝固条件を工夫することによってナノポーラス状になることを利用する例や、Fraunhofer Institute の研究グループなどでは、合金凝固できない組み合わせの 2 種の金属の混合体から 1 種の金属を溶解させて残留組織によるナノポーラス金属を作製する例がある。これらの構造はビア構造に必要な機械的耐性および導電性を有することとなる。一方で、フレキシブル基板上に配置する上では、例えば銀ナノペーストの場合では、ペーストの凝固のため $250\ ^\circ\text{C}$ 以上の加熱が必要となる。また、脱合金・溶解プロセスでは、溶解のための酸浸漬が必要となるため、基板全体のウェットプロセス対策が必要となる。

一方、垂直配向 CNT のビア構造への適用は、第 4 章で挙げた転写プロセスを用いることによって、簡便になると考えられる。本章ではフレキシブル基板へ垂直配向 CNT を配置し、さらにフレキシブル基板を積層することによってフレキシブル多層基板の試作工程について述べる。

4.3 フレキシブル多層基板の試作

これまでの各章で垂直配向 MWNT と金属薄膜の接続を表面活性化接合法によって接続してきた。これらの手法のうち、マグネトロンスパッタによる金属粒子の垂直配向 MWNT への付与を応用して、垂直配向 MWNT をビア構造として構築したフレキシブル多層基板を試作した。

4.3.1 垂直配向 MWNT ビア構造をもつフレキシブル多層基板の作製手順

垂直配向 MWNT ビア構造を内蔵するフレキシブル多層基板の作製手順を Fig.4.1 に示す。

まず、第3章で垂直配向 MWNT バンプを形成するために作製したのと同様に SiO₂ 基板上に Fe 触媒をパターンニングする [Fig.4.1(1b)]。垂直配向 MWNT バンプのパターンは転写垂直配向 MWNT バンプ抵抗測定に用いたチップパターン [Fig.3.26(a)] と同様である。一方、フレキシブル基板材であるポリイミド基板もビアホールパターンのため、レジストによってパターンニングする [Fig.4.1(1a)]。なお、今回、試作に用いたポリイミドフィルムはハンドリングの容易性を鑑みて 125 μm 厚のものを用いた。フォトリソグラフィ後、エッチングによっておおよそ深さ 20 μm のビアホールを形成する。また、垂直配向 MWNT 基板は 600–800 °C の熱 CVD により垂直配向 MWNT バンプを形成する [Fig.4.1(2a)]。その後、マグネトロンスパッタ装置内で、それぞれの基板表面に Au スパッタを施し [Fig.4.1(3a),(3b)]、フリップチップボンダ内で Ar プラズマ照射による表面活性化後、アライメントをとり、最初の接合を行う [Fig.4.1(4)]。この際、垂直配向 MWNT バンプ表面のみをポリイミド基板に接続させるため、接触高さを 50 μm に制御する必要がある。その後、MWNT 成長基板をピンセット等で剥離し [Fig.4.1(5)]、垂直配向 MWNT の剥離面に再度マグネトロンスパッタによる Au スパッタを施し [Fig.4.1(6)]、別に用意したポリイミド電極基板への 2 回目の Ar プラズマ表面活性化接合を行う [Fig.4.1(7)]。この際、ポリイミド電極基板とポリイミド-垂直配向 MWNT バンプ転写基板を MWNT バンプと共に圧力をかけながら接合することによって、2 層のポリイミド積層基板を形成する [Fig.4.1(8)]。その後、ポリイミド電極基板をポリイミドエッチャントを用いて、研磨しながら 20 μm までエッチングし、垂直配向 MWNT バンプを露出させる [Fig.4.1(9)]。最後にポリイミド回路基板を用意し、露出した垂直配向 MWNT バンプ/ポリイミド電極基板との Ar プラズマ表面活性化接合を行い [Fig.4.1(10)]、3 層目のポリイミド積層基板を形成する [Fig.4.1(10)]。各プロセスの中でも、ポリイミド基板のエッチングとの表面活性化接合については後述する。

ポリイミド基板のエッチング

本節ではポリイミド基板へのエッチングプロセスの詳細を述べる。ポリイミド基板に垂直配向 MWNT を埋め込みにあたり、ビアホールの形成およびビア露出のためのバックサイドエッチのためにポリイミド基板のエッチング処理を行った。ビアホール形成にはドライエッチングとウェットエッチングの両方、バックサイドエッチングにはウェットエッチングを適用した (Fig.4.1(2a),(9))。

ポリイミド基板のパターンは Fig.4.2 に示す。垂直配向 MWNT バンプのチップパターン [Fig.3.26(a)]

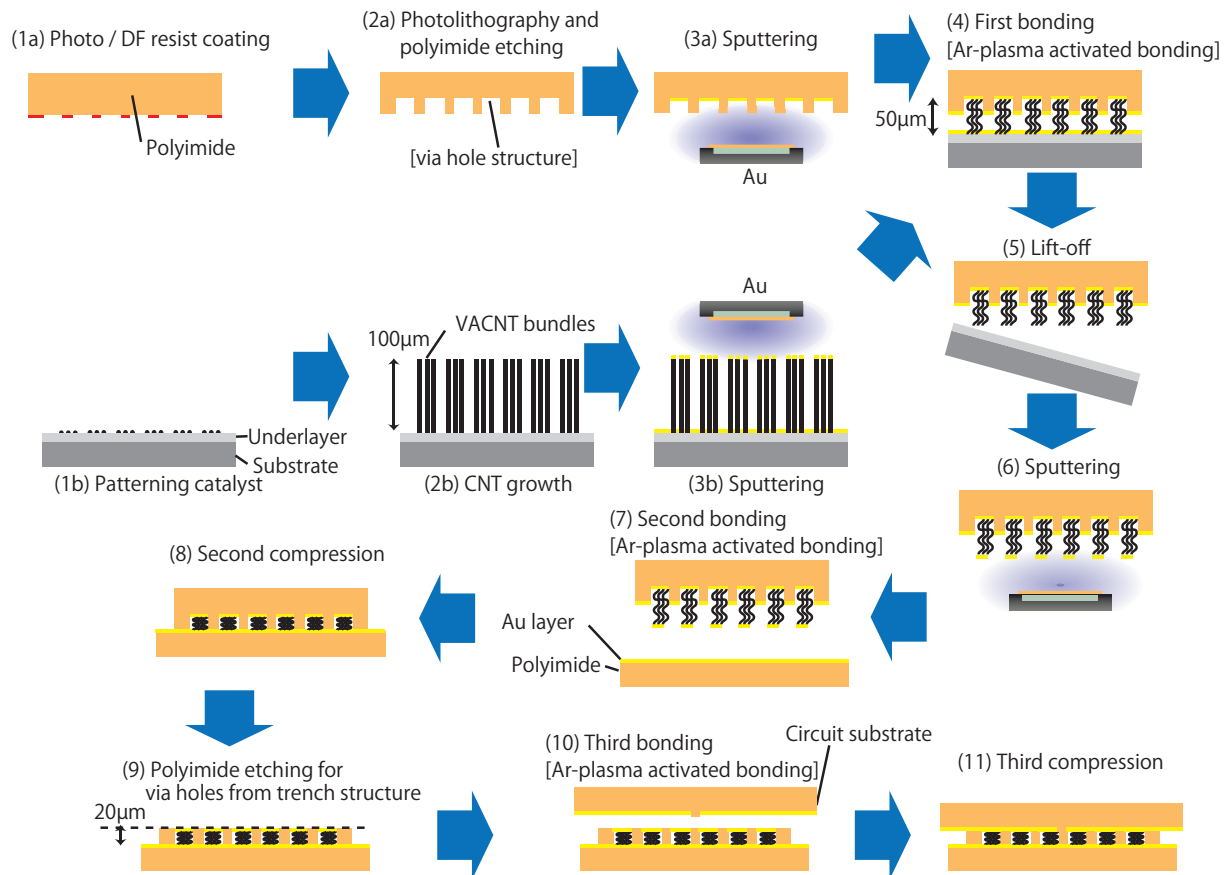


Figure 4.1 垂直配向 MWNT ビア構造をもつフレキシブル多層基板の作製手順概略図 (1a)DFレジストによるポリイミド基板のパターニング (1b)Si/SiO₂ 基板への触媒をスパッタで基板にパターニング、堆積 (2a)Ar イオンビームによるビアホールパターンエッチング (2b)CVD 法による MWNT の垂直配向成長 (3a,3b) ポリイミド基板および垂直配向 MWNT 基板へのマグネトロン Au スパッタ (4)Ar プラズマによる表面活性化接合 [1 回目] (5)MWNT 成長基板を接合試料裏面から剥離 (6) 垂直配向 MWNT 剥離面へのマグネトロン Au スパッタ (7) ポリイミド電極基板への Ar プラズマによる表面活性化接合 [2 回目] (8) 圧接 (9) 垂直配向 MWNT バンプを露出させるための歩ポリイミドエッチング (10)Ar プラズマによる表面活性化接合 [3 回目] (11) 圧接

と対になるパターンである。なお、転写した垂直配向 MWNT バンプパターンは $\phi 50, 100, 150, 200 \mu\text{m}$ であったが、それぞれのバンプ径に対応するポリイミド基板に形成したビアホール径は $\phi 100, 150, 200, 250 \mu\text{m}$ と設計した。

まず、ビアホール形成について述べる当初、ドライプロセスを採用した。ポジフォトレジストをポリイミド基板に塗布し、マスクを配置し、UV 光で露光後、現像液で現像し、レジストマスクを形成する。そ

の後、Reactive Ion Beam Etcher に導入し、0.02 Pa の Ar ガス雰囲気中で7時間の Ar イオンビーム照射により 20 μm の深さのビアホールを形成した。

時間がかかりすぎるため、ウェットエッチングへの切替を行った。ウェットエッチングでは、まず Cu を含むドライフィルム (DF) レジストをポリイミド電極基板裏面に塗布し、同様に、ビアホールパターンマスクを配置し、UV 光で露光後、現像液で現像し、レジストマスクを形成した。その後、ポリイミドエッチャント (TPE3000, レイテック製) に 40 sec 浸すことにより、20 μm の深さのビアホールを形成した。実際の開口径は $\phi 200 \mu\text{m}$ のビアホールマスクパターンの場合、エッチ開始側で $\phi 200 \mu\text{m}$ 、ホール底で $\phi 180 \mu\text{m}$ であった。開口径 $\phi 200 \mu\text{m}$ に $\phi 150 \mu\text{m}$ の垂直配向 MWNT を転写し、垂直配向 MWNT 成長基板を剥離後 [Fig.4.1(5)] の光学顕微鏡像を Fig.4.3 に示す。

また、バックサイドエッチング [Fig.4.1(9)] もビアホール形成同様、ポリイミドエッチャントによるエッチング処理を行った。浸漬時間 570~650 sec でおおよそ 100 μm のエッチングにより、垂直配向 MWNT バンプが露出した。

各プロセスでの垂直配向 MWNT /ポリイミド基板の外観を Fig.4.4 に示す。Fig.4.4(a) はプロセス手順図 Fig.4.1(6) の1回目の接合/剥離の転写プロセス後のポリイミド/垂直配向 MWNT 接合基板の外観であり、ビアホール (外周部) および応力緩和用の口型トレンチ構造 (中央部) に垂直配向 MWNT が充填されている様子が見て取れる。Fig.4.4(b) はプロセス手順図 Fig.4.1(8) の2回目の接合のプロセス後のポリイミド/垂直配向 MWNT 接合基板の外観であり、Fig.4.4(a) のポリイミド基板が反転して上部に接合している。Fig.4.4(c) はプロセス手順図 Fig.4.1(11) で示しているフレキシブル多層基板の完成形であるポリイミド/垂直配向 MWNT 接合基板の外観であり、Fig.4.4(a) のポリイミド基板の裏面がウェットエッチされ、垂直配向 MWNT バンプが露出している様子が見られる。

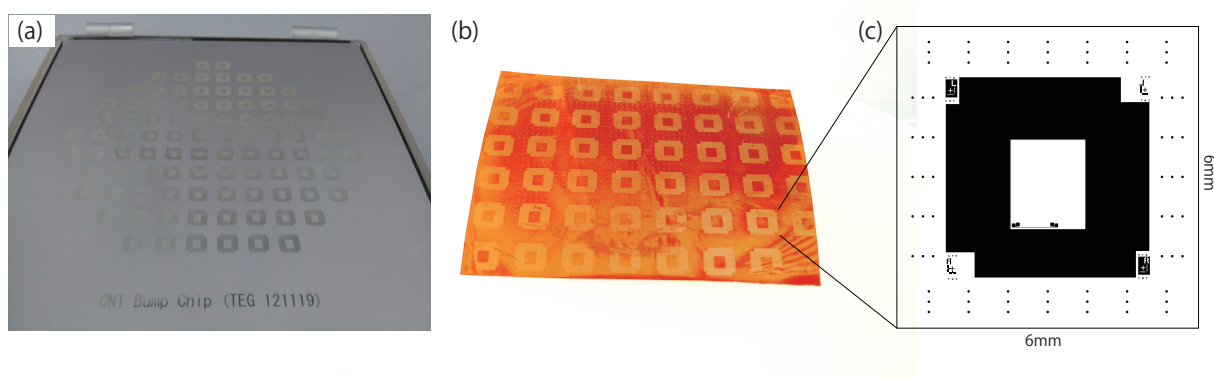


Figure 4.2 (a) 垂直配向 MWNT ビアフレキシブル多層基板におけるポリイミド基板のリソグラフィ用のマスク。 (b) エッチング後のポリイミド基板。 (c) ポリイミド基板のリソグラフィ用のマスクパターン。 Fig.3.26(a) に対応するパターンで、ビアホール径は $\phi 200, \mu\text{m}$ とした。

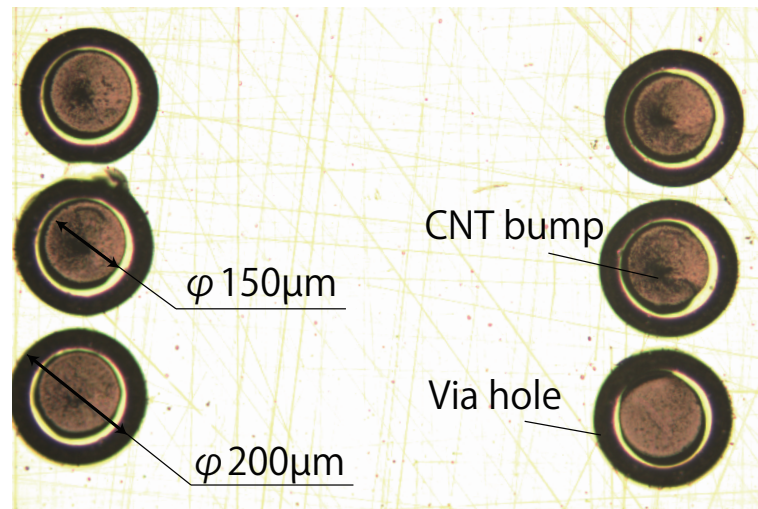


Figure 4.3 ポリイミド基板ビアホール内に配置された垂直配向 MWNT バンプ

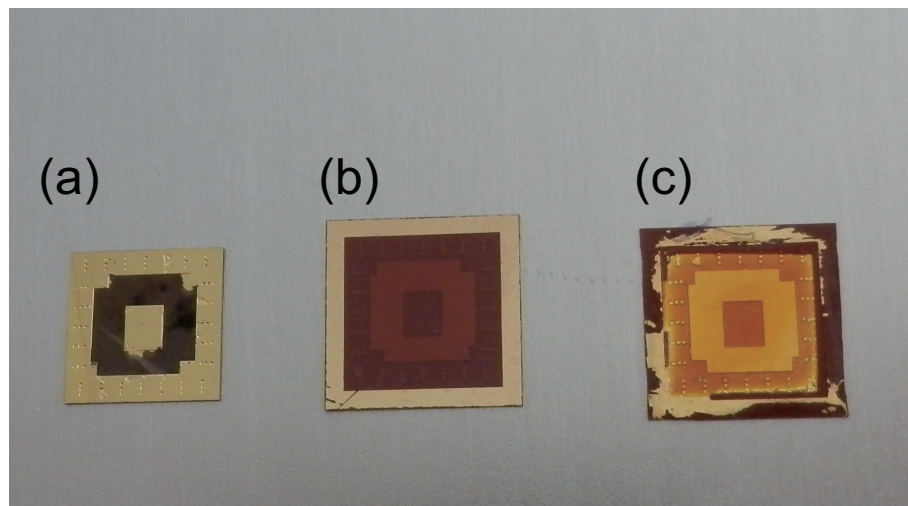


Figure 4.4 フレキシブル多層基板作製の (a) 第一回接合・剥離後のポリイミド／垂直配向 MWNT 基板 [プロセス Fig.4.1(6)]、(b) 第 2 回接合後のポリイミド／垂直配向 MWNT 基板 [プロセス Fig.4.1(8)]、(c) バックサイドウェットエッチング後のポリイミド／垂直配向 MWNT 基板 [プロセス Fig.4.1(9)]

垂直配向 MWNT バンプとポリイミド基板の接合

今回の垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板試作の作製プロセスでは 3 回の接合を行っている。1 回目は垂直配向 MWNT 基板とビアホール形成したポリイミド基板との接合であり、垂直配向 MWNT がビアホール内に正確に配置される様に誤差 $\pm 20 \mu\text{m}$ 程度のアライメント精度が求められ、2 回

目は転写後の垂直配向 MWNT バンプ／ポリイミドビアホール基板とポリイミド電極基板の接合であり、垂直配向 MWNT バンプがビアホールに完全に充填されるように荷重制御の精度が求められ、3 回目は露出した垂直配向 MWNT バンプ／ポリイミドビアホール基板と、ポリイミド配線基板の接合であり、バンプと電極を配した配線パターンが一致するようにやはり誤差 $\pm 20 \mu\text{m}$ 程度のアライメント精度が求められる。いずれの接合プロセスも温度・荷重・3次元アライメントの精密制御が可能な 3.6 節で用いた Ar-RF プラズマ型表面活性化装置によって接合を行った。各プロセスでの接合条件を Table 4.1 に示す。なお、接合時の温度は 150~300°C としているが、この温度範囲では接合の可否は影響されなかった。

1 回目の接合プロセスでは垂直配向 MWNT バンプはポリイミド基板のビアホール底面に接合している必要があるが、ポリイミド基板表面は垂直配向 MWNT 基板の成長基板側に接触しない高さで接合する必要がある。2.4 節で検討された荷重と垂直配向 MWNT バンプ高さの関係から接合時の荷重を決定した。2 回目以降の接合に関しては、垂直配向 MWNT バンプとポリイミド基板が双方とも対向するポリイミド基板に接合するため、垂直配向 MWNT バンプがビアホール内に完全に充填できる荷重とした。

Table 4.1 フレキシブル多層基板作製の各プロセスでの接合条件

Atmosphere for bonding	Air
Temperature of bonding stage	150–300°C
Contact pressure	0.36 MPa (1st bonding)
	1.2 MPa (2nd bonding)
	1.2 MPa (3rd bonding)
Load time	3 min
Ar-plasma power	100 W
Ar-plasma process time	30 s

Fig.4.5 にプロセス手順図 Fig.4.1(6) の 1 回目の接合／剥離の転写プロセス後の垂直配向 MWNT バンプ上面の SEM 像を示す。垂直配向 MWNT バンプ周辺部より下面にポリイミド基板が見えることから、荷重制御によって垂直配向 MWNT バンプを所定の高さを保ちながら転写できた様子が見て取れる。また、Fig.2.11 に見られたように配置した垂直配向 MWNT バンプの側面はカスケード状に波打っている様子がみられ [Fig.4.5(b)]、さらに、剥離面である垂直配向 MWNT バンプ上部は Fig.3.24 に見られたように、MWNT が林立した状態となっている [Fig.4.5(c)]。

また、プロセス手順図 Fig.4.1(11) のフレキシブル多層基板最終形での垂直配向 MWNT バンプ部の断面 SEM 像を Fig.4.6 に示す。Fig.4.6(a) に見られるように、ポリイミド基板間に圧縮された垂直配向 MWNT が配置できており、Fig.4.6(b) では垂直配向 MWNT が画像下側にあるポリイミド基板に接続されていることがわかる。

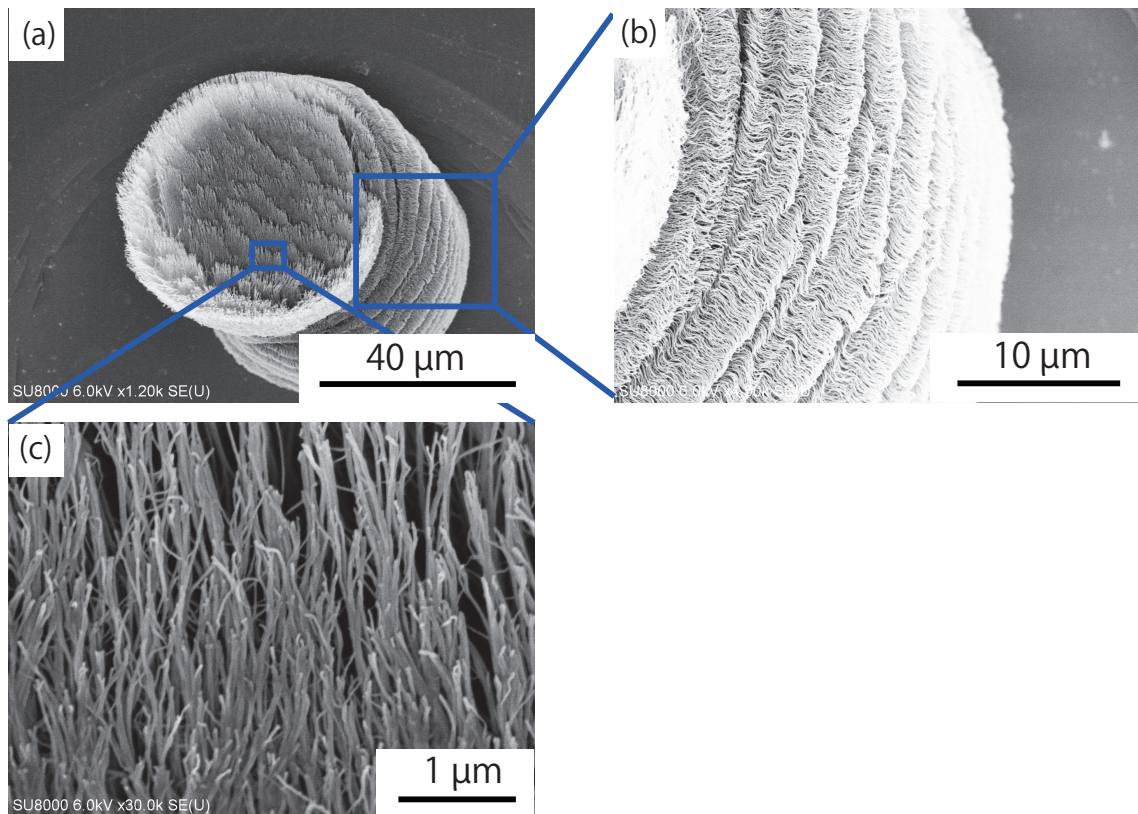


Figure 4.5 フレキシブル多層基板作製の第一回接合・剥離後 [プロセス Fig.4.1(6)] のポリイミドビアホール内の垂直配向 MWNT バンプ上面の SEM 像 (a) 垂直配向 MWNT バンプ全体図。バンプ周辺の段差がポリイミド基板のビアホール。(b) 垂直配向 MWNT バンプ側面。カスケード状に波打っている。(c) 垂直配向 MWNT バンプ上面。垂直配向 MWNT の成長基板側であるため、MWNT が林立した状態となっている。

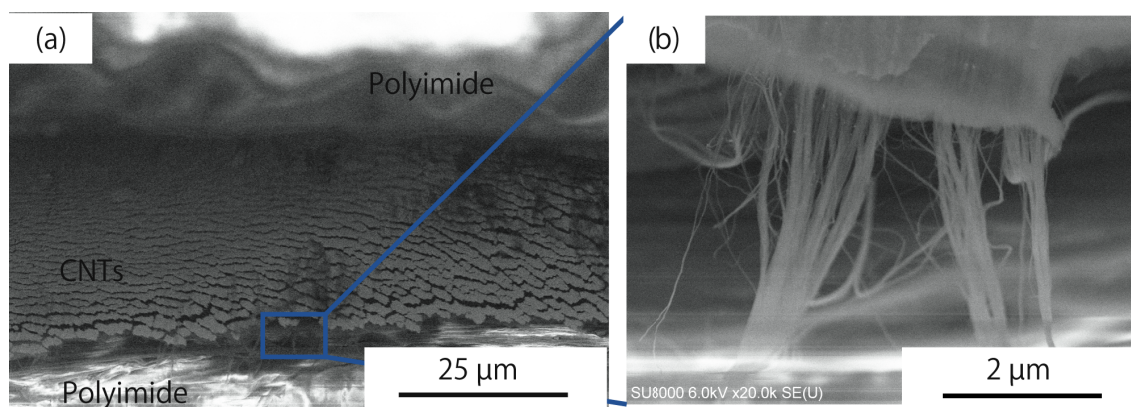


Figure 4.6 フレキシブル多層基板最終形 [プロセス Fig.4.1(11)] の垂直配向 MWNT バンプ部の断面 SEM 像。(a) ポリイミド基板と接合している垂直配向 MWNT バンプ。(b) ポリイミド基板と垂直配向 MWNT の接続部。

4.4 垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板の評価

試作した垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板の評価について、機械的強度および電気的接続について評価を行った。

4.4.1 垂直配向 MWNT ビア構造フレキシブル多層基板の機械的強度

フレキシブル多層基板の引張強度

まず、3回の接合過程を経たフレキシブル多層基板の接合強度について、引張強度試験器 (TENSILON RTG、島津製作所製) によって測定を行った。接合したフレキシブル多層基板の両面にエポキシ系接着材によって引っ張り治具を取り付け、引っ張り治具を介して引張り試験を行った。N 数 3 で測定し、277.2, 278.2, 284.7 N で剥離し、いずれも 3 回目の接合時の界面 (ビア層/配線層) が剥離面であった。平均で 2.8 MPa の接合強度であった。Au 同士の表面活性化接合強度と同程度 [1,2] であり、接合界面の面積として半分以上を占めている Au スパッタしたポリイミド基板同士の接合界面が接合強度に大きく寄与していると考えられる。

フレキシブル多層基板の曲げ強度

フレキシブル多層基板の曲げ強度を評価するにあたり、最初に有限要素法 (Finite Element Method; MFEM) により、今回試作したモデルの理論値を求めた。特に積層基板での故障モードでは剥離が大きな要因となりやすく [3]、今回試作したフレキシブル多層基板中のポリイミド層および電極層である Au 薄膜の強度について述べる。

FEM 解析には商用ソフトの MEMS ONE を用いた。Fig.4.4.1 に示す様な試作したフレキシブル多層基板の 1/4 の 3次元モデルを構築した。また、用いたポリイミドおよび Au の材料定数を Table 4.2 に示す。3層のポリイミド基板を 120×120×0.125 mm の電極基板、80×80×0.02 mm のビア基板、100×100×0.125 mm のビア基板の順に積層した。各層間に 20 nm の Au 薄膜を密着してあるモデルとなる。なお、垂直配向 MWNT に関しては、材料定数データが正確に判明していないのと、曲げ応力に大きく寄与するほど密度が大きい点から、今回の FEM 解析には含めなかった。この 3次元モデルを用いて、一辺に下向きの集中荷重を 1~50000 kgf/ μm の範囲でかけたときの多層基板の変位および応力を解析した。以下にその結果を示す。

Fig.4.4.1 では、まず配線基板を除いたモデルにおいて 20000 kgf/ μm の集中荷重をかけたときの解析結果を示す。ひずみは荷重をかけた一辺に集中しており、応力の偏在も大きくは見られない。また、Fig.4.4.1 では、試作最終形の 3層積層した多層基板のモデルに於いて 35000 kgf/ μm の集中荷重をかけたときの解析結果を示す。ひずみは基板コーナー部で最大で 1116 μm となっており、基板の対角線状に反る形となる。また応力が配線層とビア層の間で最大で 74 MPa となっており、Fig.4.4.1(c) および (d) より、配線層/ビア層間の Au 薄膜層への応力が電極層/ビア層間の Au 薄膜層への応力より高くなっていることが分か

る。従って、配線層が最も剥離しやすいことがわかる。

さらに、各集中荷重時の最大ひずみおよび最大主応力を Fig.4.4.1,4.4.1 に示す。ポリイミドの降伏応力はおおよそ 50 MPa 程度であり [4] であり、ポリイミド基板そのものはおおよそ 35000 kgf/μm 程度の曲げ応力まで耐えうる可能性があることが分かった。

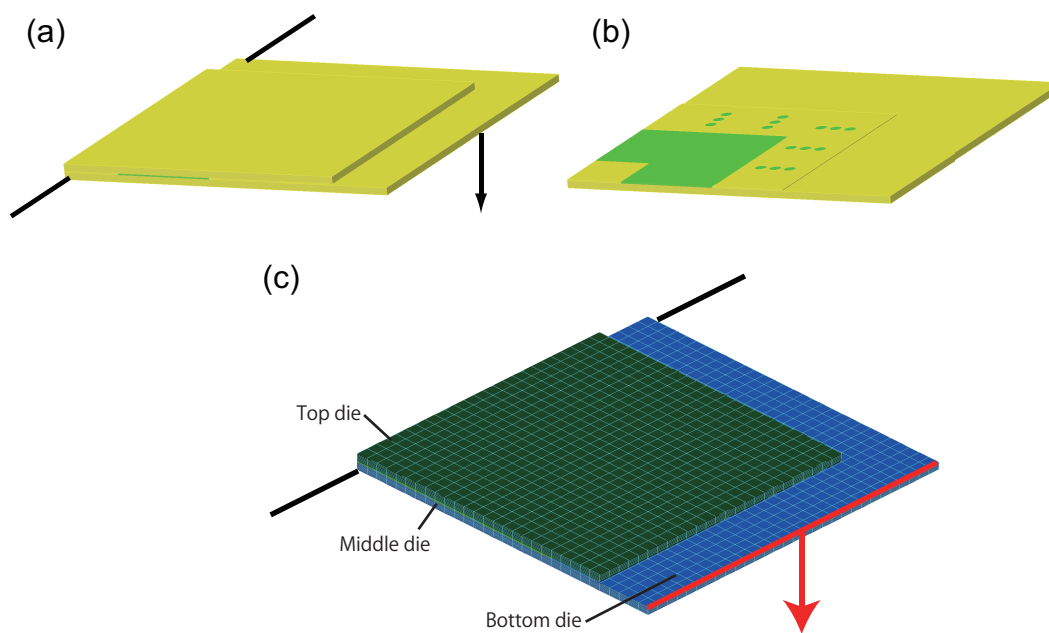


Figure 4.7 (a) フレキシブル多層基板の 1/4FEM モデル。(b) 配線基板を除いた FEM モデル。垂直配向 MWNT パターンも作成。(c) メッシュ化したモデル。赤矢印方向に 1~50000 kgf/μm の集中荷重をかける。

Table 4.2 FEM で用いたポリイミドの材料定数 [4-6]

Density	1.44 g/cm ³
Yield stress	52 MPa
Young's modulus	5.8 GPa
Poisson ratio	0.33

これらの解析結果を踏まえ、実際に試作したポリイミド多層基板に曲げ応力を加えた様子を Fig.4.4.1 に示す。Fig.4.4.1(a) に示した 3 層積層したポリイミド多層基板を Fig.4.4.1(b) ではピンセットで曲げ応力を加えて変形させている。その変位量は写真から見積もると 2-3 mm 程度であり、曲率半径に換算すると 18-25 mm であった。曲げ応力はポリイミド基板厚みに大きく依存するため、より薄い基板を用いることによってより許容曲率半径を小さく取ることができると考えられる。

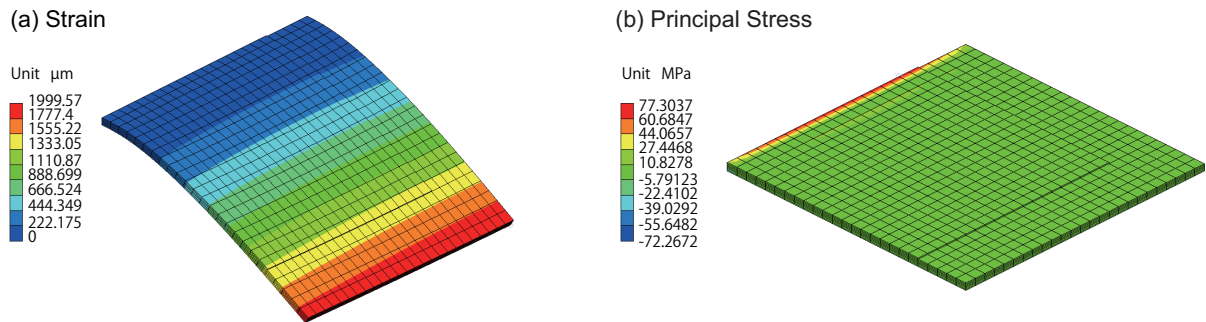


Figure 4.8 20000 kgf/ μm の集中荷重をかけたときの配線基板を除いた多層基板の (a) ひずみ、(b) 主応力を示した 3 次元コンター図

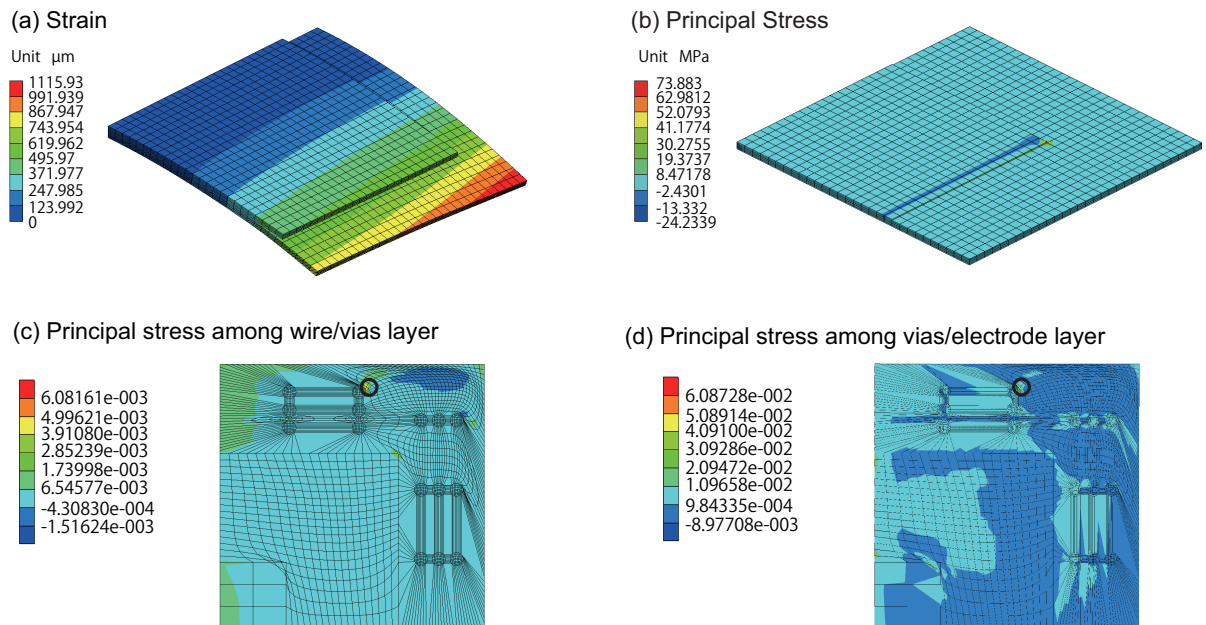


Figure 4.9 35000 kgf/ μm の集中荷重をかけたときの多層基板の (a) ひずみ、(b) 主応力を示した 3 次元コンター図、(c) ビア基板/配線基板間の Au 薄膜層、(d) 配線基板/ビア基板の主応力を示した平面コンター図

4.4.2 フレキシブル多層基板中の垂直配向 MWNT ビアの電気抵抗

試作したフレキシブル多層基板中のビアの I-V 特性を 2 端子で測定した結果を Fig.4.4.2 に、その測定方法を Fig.4.4.2 に示す。計測に用いたフレキシブル多層基板の垂直配向 MWNT は $\phi 50 \mu\text{m}$ であり、Fig.4.1(9) でのプロセスの通り、高さ $20 \mu\text{m}$ に圧縮されており、直列に配した垂直配向 MWNT バンプ 2 個に対して、1~10 mA の電流を流した。その結果、Fig.4.4.2 に示されるように、オーミック特性となっ

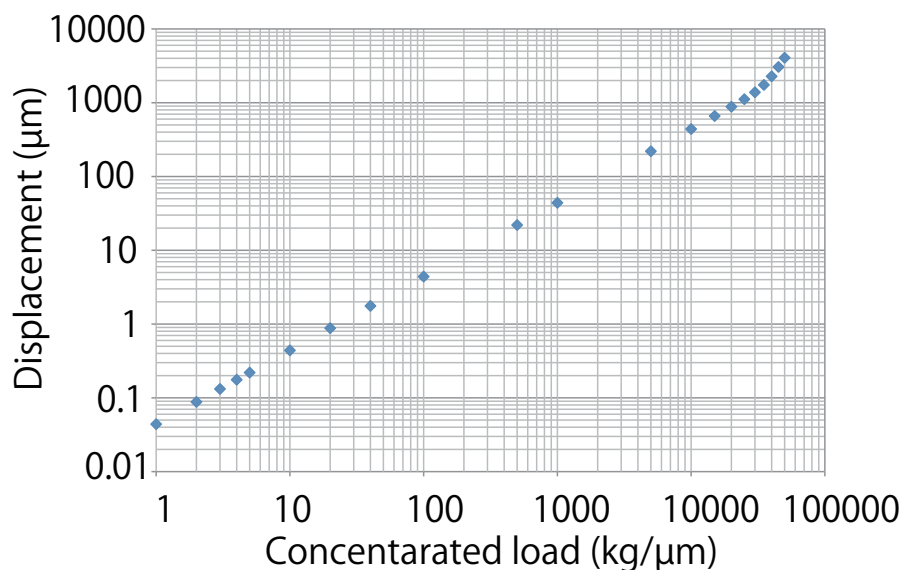


Figure 4.10 フレキシブル多層基板モデルにおける各週中荷重に対する最大ひずみ

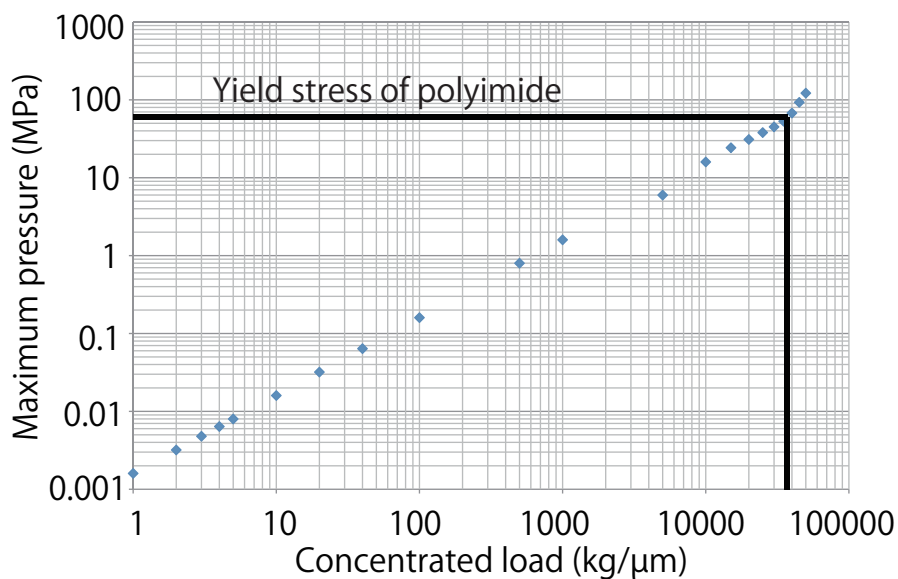


Figure 4.11 フレキシブル多層基板モデルにおける各週中荷重に対する最大主応力

ており、その抵抗はおおよそ 30.1Ω であった。この抵抗値は、垂直配向 MWNT バンプ本体の抵抗、Au 薄膜と垂直配向 MWNT バンプとの接触抵抗、Au 薄膜の抵抗、Au 薄膜とプローブの接触抵抗の合算である。ここで、Au 薄膜のみの抵抗を測定すると、 16.9Ω であったが、2 端子での測定しか出来なかったため、垂直配向 MWNT 本体の抵抗と、Au 薄膜と垂直配向 MWNT バンプとの接触抵抗は不可分となった。その抵抗値は 13.2Ω であった。この値はチャルマース工科大の T.Wang らのグループが作製した MWNT

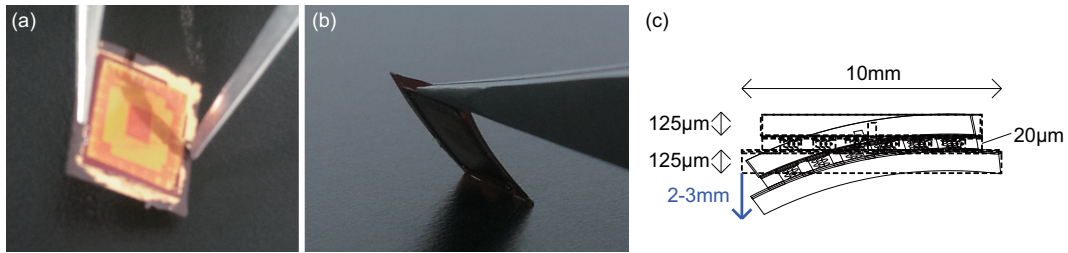


Figure 4.12 (a)3層積層したポリイミド多層基板の写真 (b) ピンセットによってポリイミド多層基板に変形を加えている様子 (c) 写真より実際の変位量は 2–3 mm 程度である。

バンプの抵抗率 $3.9 \text{ m}\Omega\text{-cm}$ および MWNT バンプ／電極の接触抵抗 $4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}^2$ [7] から換算した合算抵抗 94.2Ω より低い値であった。すなわち、3.6 節で示した、Au マグネトロンスパッタにる MWNT への Au の接触面積増大が垂直配向 MWNT バンプ抵抗および電極との接触抵抗の低減に大きく寄与していると言える。

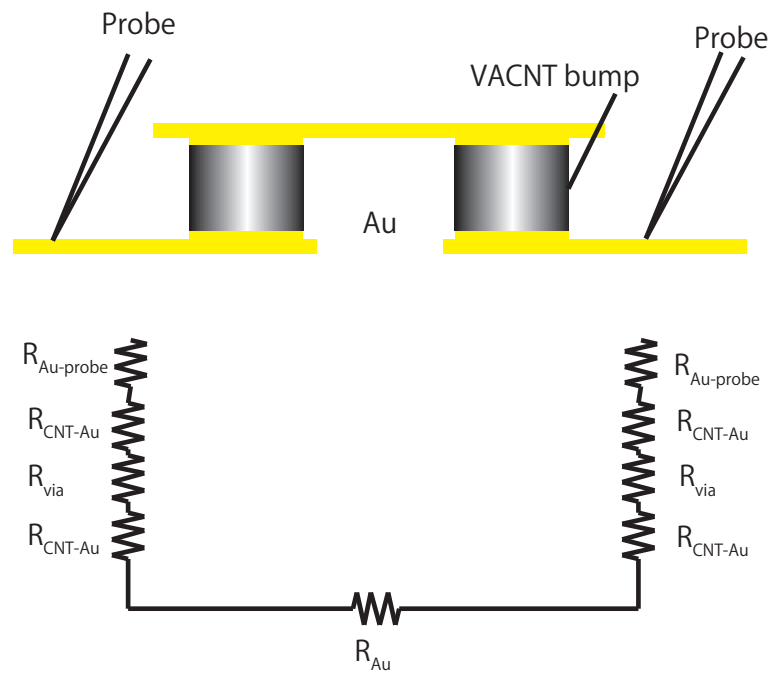


Figure 4.13 フレキシブル多層基板内垂直配向 MWNT ビアの電気抵抗測定模式図

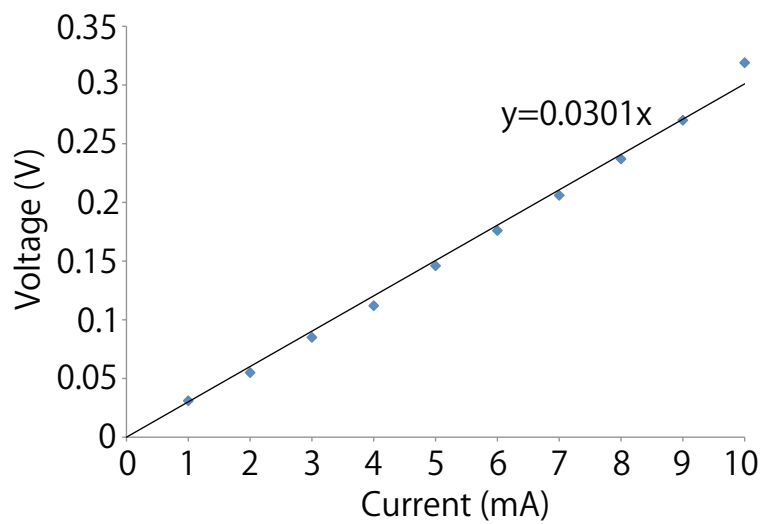


Figure 4.14 フレキシブル多層基板内垂直配向 MWNT ビアの I-V 特性測定結果

4.5 まとめ

本章では、前章での垂直配向 MWNT をビア構造への応用する提案を受けて、表面活性化接合法を用いて垂直配向 MWNT バンプを内蔵するフレキシブル多層基板の作製方法を検討し、実際に試作・評価を行った。

フレキシブル基板にはポリイミド基板を採用し、ポリイミド基板にビアホールを形成し、高アライメントで接合することにより、垂直配向 MWNT バンプをビアホール内に埋め込み、フレキシブル多層基板を作製することに成功した。フレキシブル基板の貼り合わせには Au 薄膜を介した Ar プラズマを用いた表面活性化接合法を採用し、ポリイミド基板と垂直配向 MWNT を電極および配線層として機能させる Au 薄膜との一括接合を行い、電氣的接合にも対応したビア構造を構築した。

特に、垂直配向 MWNT バンプが持つフレキシブル性を利用し、曲げ応力に対する信頼性を保つ可能性を示した。また、従来の熱圧着等による CNT と金属薄膜の接合よりも Au マグネトロンスパッタによる金属と MWNT の接触面積増大の寄与により、低抵抗でのバンプ構造が構築できることも示した。

これにより、垂直配向 MWNT によるビア構造が実現可能であることを示すことができた。また、表面活性化手法が多層配線基板の構築時に、導通部と絶縁部を同時に接続することが可能であることが示唆され、さらに、表面活性化接合法によって接続部の抵抗を低減させることができた。

参考文献

- [1] R. Takigawa, E. Higurashi, T. Suga, and R. Sawada, “Room-Temperature Bonding of Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser Chips on Si Substrates Using Au Microbumps in Ambient Air”, *Applied Physics Express*, Vol. 1, No. 11, pp. 112201–2, (2008)
- [2] E. Higurashi, D. Chino, T. Suga, and R. Sawada, “Au–Au Surface-Activated Bonding and Its Application to Optical Microsensors With 3-D Structure”, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, Vol. 15, No. 5, pp. 1500–1505, (2009)
- [3] 北村隆行, 澁谷忠弘, 上野貴司, “Development of Evaluation Method for Interface Strength Between Thin Films and its Application on Delamination of Cu/TaN in an Advanced LSI”, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A*, Vol. 66, No. 648, pp. 1568–1573, (2000)
- [4] S. Zhang, S. Mori, M. Sakane, T. Nagasawa, and K. Kobayashi, “Tensile Properties and Viscoelastic Model of a Polyimide Film”, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 6, No. 6, pp. 668–677, (2012)
- [5] M. G. Allen, M. Mehregany, R. T. Howe, and S. D. Senturia, “Microfabricated structures for the insitu measurement of residual stress, Young’s modulus, and ultimate strain of thin films”, *Applied Physics Letters*, Vol. 51, No. 4, pp. 241–243, (1987)
- [6] B. Du, O. K. C. Tsui, Q. Zhang, and T. He, “Study of Elastic Modulus and Yield Strength of Polymer Thin Films Using Atomic Force Microscopy”, *Langmuir*, Vol. 17, No. 11, pp. 3286–3291, (2001)
- [7] T. Wang, K. Jeppson, L. Ye, and J. Liu, “Carbon-Nanotube Through-Silicon Via Interconnects for Three-Dimensional Integration”, *Small*, Vol. 7, No. 16, pp. 2313–2317, (2011)

第 5 章

総括

Contents

5.1	概要	148
5.2	第 2~4 章のまとめ	149
5.3	結論	151

5.1 概要

本論文では、より最大電流密度に優れた CNT を次世代の配線材として応用するため、表面活性化接合法による垂直配向 MWNT と金属薄膜の低抵抗接続法を確立し、垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接続時に於ける低抵抗化の要因を明らかにした。本章では、本論文の総括として第 2~4 章のまとめを記し、最後に結論を述べる。

5.2 第2~4章のまとめ

第2章では、表面活性化接合による垂直配向 MWNT と金属薄膜の接合の可能性について検討した。まず、表面活性化接合時のパラメータとして、接合荷重と表面活性化プロセスが重要であるとした。垂直配向 MWNT は従来のバルク同士の接合とは大きく形状が異なり、MWNT の座屈モデルを仮定して、押し込み試験機の結果と比較して接続に必要な荷重を推測した。それにより、0.4 MPa 付近で座屈がおきることがわかった。また、座屈が隣り合った MWNT 同士が接触することによる摩擦に起因する可能性を示唆した。さらに、押し込み深さによって、波状に垂直配向している MWNT 同士の接触面積の増加に伴い、弾性変形領域と塑性変形領域を繰り返していくモデルを立てることが出来た。

また、表面活性化プロセスとして Ar-FAB と Ar-RF プラズマの MWNT に与える影響について調査した。

Ar-FAB では、XPS によって MWNT 表面の吸着物である O に着目し、そのピークの減衰が 20 min 照射後に明らかになったことから、吸着物除去には Ar-FAB 照射が 20 min 必要なことがわかった。また、MWNT のラマン分光における G/D 比から、Ar-FAB 照射 1 min 後から G/D 比が 2.16 から 1 前後に減少し、その後の更なる照射でも G/D 比の 1 付近は変わらなかった。さらに Ar-FAB を 2400 s 照射した MWNT の TEM による観察を行ったところ、MWNT の側壁のグラファイト層に欠陥が導入されていることが確認された。しかし、MWNT 自体は形状を保っており、グラファイト層の形状もほとんど残っていた。以上よりラマン分光による分析と合わせると、Ar-FAB 照射による MWNT への影響はグラファイト層への欠損の導入が見られるが、その効果は MWNT 表層と限定的であることがわかった。

一方で MWNT への Ar-RF プラズマの影響は、XPS では Ar-RF プラズマ照射 60 s 後、MWNT 本体の C が消滅してしまうほどであり、また、ラマン分光における G/D 比も 180 s でグラファイトピークが消滅してしまった。Ar-FAB 照射した MWNT を TEM で観察すると、チューブ形状は消失しており、かわりに多層のカプセル形状に変化していた。

これにより MWNT 表面への表面活性化プロセスは Ar-FAB 照射が適していると結論づけた。

また、Ar-FAB 照射による垂直配向 MWNT と Al 薄膜および Au 薄膜の表面活性化接合を行い、接合に至る接合荷重と Ar-FAB 照射時間のプロセスウィンドウを得た。これにより Al 薄膜の場合は Ar-FAB 照射 300 s、接合荷重 17.8 MPa、Au 薄膜の場合は Ar-FAB 照射 300 s、接合荷重 0.37 MPa 以上によって接合が実現できることがわかった。従ってより接合荷重が少ない Au 薄膜が MWNT との接合に適していることがわかった。

第3章では、Ar-FAB を用いた表面活性化接合によって垂直配向 MWNT と Au 薄膜の接合を行い、その接続抵抗を調べた。接続抵抗を調べるために MWNT バンプを作製して 4 端子法でその抵抗を調査した。また、接続抵抗を低減する手法として、アニールとマグネトロンスパッタによる Au スパッタを介した接合を提案した。Ar-FAB 照射のみによる MWNT バンプと金薄膜の接合では、Ar-FAB 照射によって MWNT バンプの接続抵抗が 1/1000 減少し、 5.02Ω になることが確認された。

接合後のアニール処理においては、650°Cで真空中でアニーリングしたところ、MWNTの接続抵抗はあまり変化しなかったが、ラマン散乱に於いてG/D比が2.16から3.44へと上昇したことから、MWNTのグラファイトの回復が起きたと推測される。

さらにMWNT表面へのマグネトロンスパッタによるAuスパッタを介したMWNTバンプとAu電極の接合では、マグネトロンスパッタのイオン衝撃およびターゲット粒子入射によりMWNTの側壁の破れと破れた箇所へのAuの堆積により、MWNTバンプの接続抵抗が最小で0.20Ωとなり、接続抵抗の低減に最も効果的であることがわかった。また、EDXによる観察でAuの粒子は垂直配向MWNTの最表層だけでなく奥30μmの深さにもスパッタしていることがわかった。また、TEM観察によってAuはMWNTに粒子として吸着している場合や全体的に担持している場合、またMWNTのグラファイト層の破れがみられ、またそこからAuがMWNT内に堆積している様子も見てとれた。

また、ビア配線への応用においてはCNTの合成温度を回避するために成長基板から実装基板へ転写することが有効であると考えられるため、転写→再接合を表面活性化接合法で実現した。Ar-FAB照射によるMWNTバンプのAu薄膜への転写・再接合の手順以下の通りである：まずMWNTバンプチップを表面活性化接合によって電極基板と接合し、接合後、成長基板がMWNTから剥離し、その後転写基板との表面活性化接合により転写・再接合の接合体を得る。この転写・再接合したMWNTバンプの接続抵抗は、MWNTバンプの剥離面において成長基板側のMWNTが剣山状に林立していたため、基板との接続面積が極小となり、MWNTバンプの接続抵抗も $10^4\Omega$ であった。

そこで、前章の結果からマグネトロンスパッタによるAuスパッタ膜を介した転写・接合法を提案した。接合手順はさきほどのAr-FABによる手順と途中まで同様だが、転写時に接合時にAr-RFプラズマを用い、成長基板剥離後、マグネトロンスパッタによってAuスパッタを行い、ふたたびAr-RFプラズマによって接合する。この手法により、Auスパッタ50nm処理した試料で $7.45\times 10^{-4}\Omega$ の接続抵抗、抵抗率換算で $1.2\times 10^{-6}\Omega\text{m}$ を得た。

すわなち、表面活性化によるMWNTと金属薄膜の接合に於いて、MWNT単体のマイクロ領域でのMWNTと金属の低抵抗化は、MWNT表層を表面活性化処理により開化し、MWNT内層との接触が要因と成り、垂直配向MWNTバンプのマクロ領域では圧縮によるMWNT同士の接触面積の増大とAuスパッタによるAu粒子を介したMWNT同士の積極的な接触の推進、およびAu粒子のネットワークの形成、が要因となる。

また、第4章では、前章での垂直配向MWNTバンプのビア構造への応用の提案を受け、垂直配向MWNTバンプをポリイミド基板面内に空けたビアホール内に配置し、さらに両面にポリイミド基板を積層することによってフレキシブル多層配線基板の作製方法を検討し、実際に試作・評価を行った。その結果、表面活性化接合によりポリイミド基板に積層した金属薄膜と垂直配向MWNTを接合し、導通可能なビア構造を垂直配向MWNTにより構築した。また、ポリイミド基板および垂直配向MWNTバンプによってフレキシブル多層基板を構成することにより、曲げ応力に対する信頼性の確保が可能であることが示された。

5.3 結論

本論文の結論は以下の通りである。

- (1) 垂直配向 MWNT と金属薄膜の接続は表面活性化接合によって可能であり、接合に必要な条件として 1.5 kV–15 mA の Ar-FAB を 300s 以上照射により実現し、Au 薄膜との接合で 0.37 MPa、Al 薄膜で 17.8 MPa の荷重によって実現した。また、MWNT への Ar-FAB 照射によりグラファイト層に欠陥が導入されること示した。
- (2) 垂直配向 MWNT は表面活性化接合時の軸方向へ荷重により、MWNT が折り畳まれるように変形し、MWNT 束では折り畳まれることによって隣り合った MWNT 同士が接触することにより摩擦が生じ、除荷後も MWNT バンプ全体で圧縮された状態を保持することが考察された。すなわち、接合時の荷重により、バンプ形状の制御、MWNT 同士の接触面積の増減による MWNT バンプの抵抗の制御が可能である。
- (3) 垂直配向 MWNT と金属薄膜の表面活性化接合による低抵抗接続には、MWNT のグラファイト層のうち内層への金属的コンタクトが効果的であり、Ar-FAB による表面活性化処理によって垂直配向 MWNT バンプと金属薄膜の接合体の抵抗が Ar-FAB 照射前後で最大 1/1000 の低抵抗化が実現した。また、垂直配向 MWNT バンプと金属電極とのマクロな接続においては、マグネトロンスパッタによるグラファイト層内層での金粒子とのコンタクトの形成、MWNT バンプの圧縮およびスパッタ粒子を介したバンプ内の MWNT 同士の接触面積の増大、スパッタ粒子のネットワークの形成が低抵抗化の要因となることが示された。特に、転写による垂直配向 MWNT バンプ・ビア構造においては MWNT バンプ両面への Au スパッタ膜を介して電極基板と接続することにより、 $\phi 100 \mu\text{m}$ の垂直配向 MWNT バンプ/Au 電極の接合体の抵抗が最小で $7.45 \times 10^{-4} \Omega$ であった。
- (4) 表面活性化接合法により垂直配向 MWNT バンプをポリイミド基板に埋め込み、ビア構造とすることによって、フレキシブル多層配線板を試作することができた。

以上より、垂直配向 MWNT をビア配線へと応用するにあたり、本研究で提案した表面活性化法を用いた接続方法によって電極金属との低抵抗が見込まれ、CNT の配線への応用はもとより垂直配向 MWNT バンプのフレキシブル性を活かしたデバイスの方向性を示したことにより、様々なデバイスへの実用が期待される。

付録 A

Appendix

Contents

A.1	表面活性化接合装置の詳細	154
A.1.1	Ar-FAB 型表面活性化接合装置	154
A.1.2	Ar-RF プラズマ型表面活性化接合装置	158
A.2	表面分析機器の詳細	160
A.2.1	XPS の詳細	160
A.2.2	ラマン分光器の詳細	162
	参考文献	163

A.1 表面活性化接合装置の詳細

本研究で用いた接合装置の詳細について本節で述べる。本研究で使用した接合装置は超高真空チャンバ内で Ar-FAB によって接合表面の清浄化・活性化を行い、そのまま真空中で接合する真空型表面活性化接合装置と、高真空中で Ar-RF プラズマによって接合表面の清浄化・活性化を行い、大気圧中で高精度に接合を行う大気圧型表面活性化接合装置の 2 台である。

A.1.1 Ar-FAB 型表面活性化接合装置

接合装置外観を Fig. A.1 に、接合装置概略図を Fig. A.2 に示す。接合装置は Fig. A.2 に示すように導入室 (Load-Lock Chamber) とプロセス室 (Process Chamber) で構成されている。排気系はドライロータリーポンプ (DRP)、ターボ分子ポンプ (TMP)、ゲッタポンプの 3 種で構成されており、また、大気解放を伴う試料の導入・排出を導入室から行うことにより、プロセス室への大気中の水分子の混入を限りなく少なくすることによって超高真空雰囲気を実現している。また、本研究では、CNT 表面への Ar-FAB による表面活性化処理に加えて熱処理を行うため、赤外線放射加熱器を導入室に取り付け、試料の加熱、表面活性化を (超) 高真空中で行えるようになっている。また、導入室リークのための窒素ガスと Ar-FAB 照射のための Ar ガスはいずれも 6N:99.9999% 以上の超高純度ガスを使用している。

スライダの先端に導入室のサンプルステージが取り付けられており、スライダに接合治具を載せ、ゲートバルブを開閉してプロセス室に搬送し、プロセス室のサンプルステージに受け渡される。プロセス室のサンプルステージは接合治具受け取り後、回転運動を設定でき、試料全面に均等に Ar-FAB 照射を行うことができる。

本接合装置には上下一組の接合試料に対してそれぞれを同時に表面活性できるように 2 機のサドルフィールド型 Ar-FAB を設置している。Ar-FAB はマスフローコントローラにより、ガス流量を設定し、さらに、電源装置において電流値を設定することによって、FAB 内の電極に印加する電流・電圧を調整し、試料に照射するエネルギーを決定する。

また、本研究に使用した接合治具を Fig. A.3 に、接合治具の加圧機構を Fig. A.4 に示す。試料は接合装置に導入する前に接合治具に取り付けられる。試料導入後、十分な真空引きが行われ、表面活性化処理が完了次第、接合のために加圧軸によって接合が行われるが、従来の接合治具の場合、試料接触時に試料間の平行がとれておらず、試料の端が対面の試料に当たる肩当たりの問題があった。これにより、端に荷重が集中し、集中箇所の降伏や破壊を招き、さらに、接触面積が極端に低下するため、接合に至らない。面同士は平行に接触する必要がある。

そこで Fig. A.3 に示すような接合治具を開発した。Fig. A.4 に示すように、この接合治具では加圧軸によって上部試料台が押し下げられ、上部試料台と下部試料台が接触時に上部試料台は一度接合治具から外れ、荷重がフリーの状態では重力により安定な面で静止する。その後、接合治具の加圧部が上部試料台の上部の半球部に接触することにより、加圧が始まる。この擬平行状態を作り出すことにより、試料の肩当た

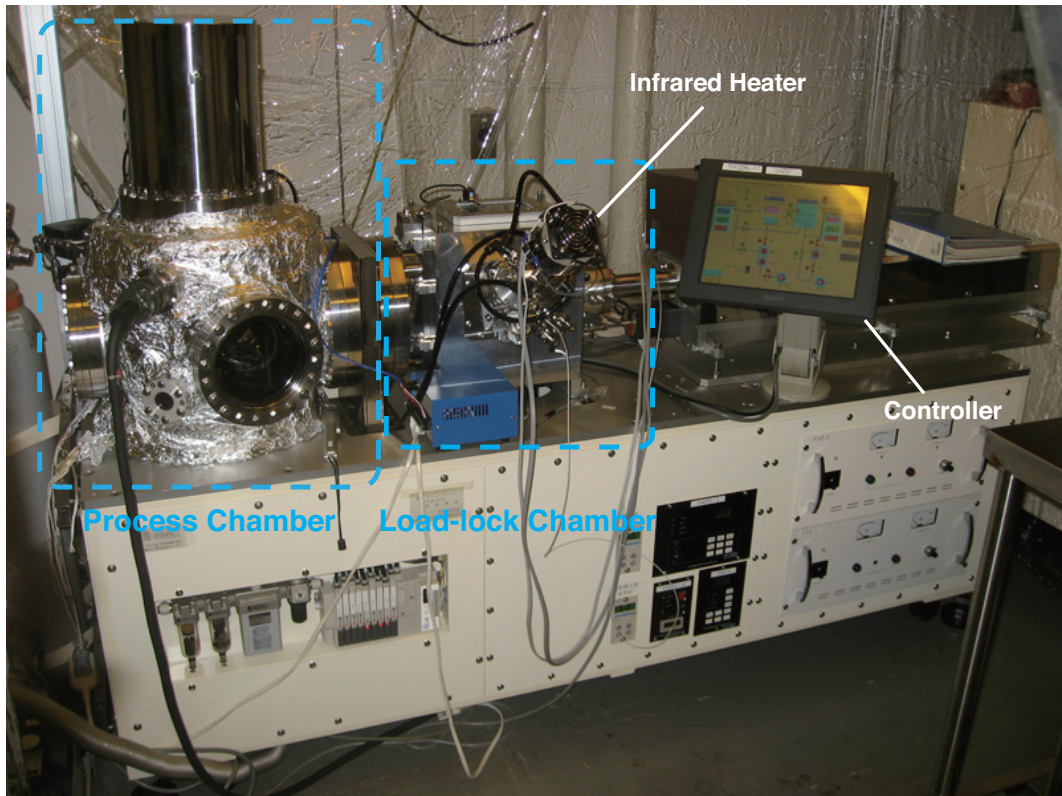


Figure A.1 本研究で用いた表面活性化接合装置

りを防止することを狙いとした。また、加圧時、半球に対して荷重がかかることにより、荷重のベクトルは半球中心へ向かうこととなり、荷重の試料面内での不均一性を解消することを目的とした。

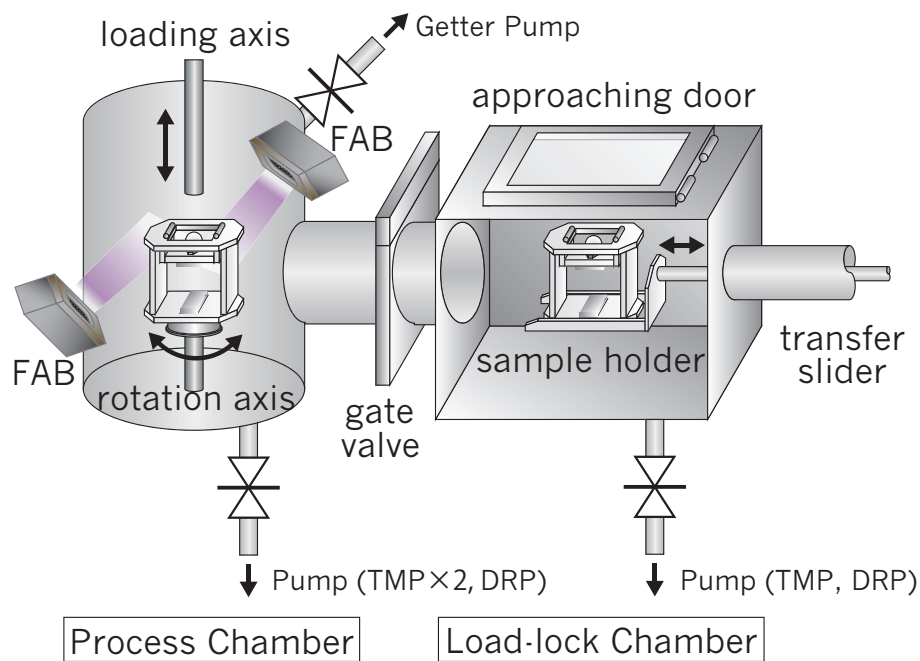


Figure A.2 表面活性化接合装置概略図

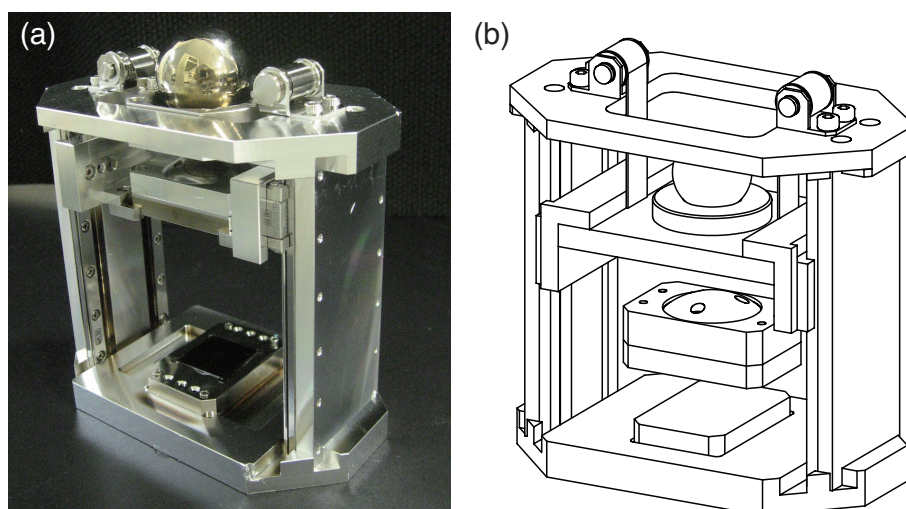


Figure A.3 接合治具 (a) 外観 (b) 概略図

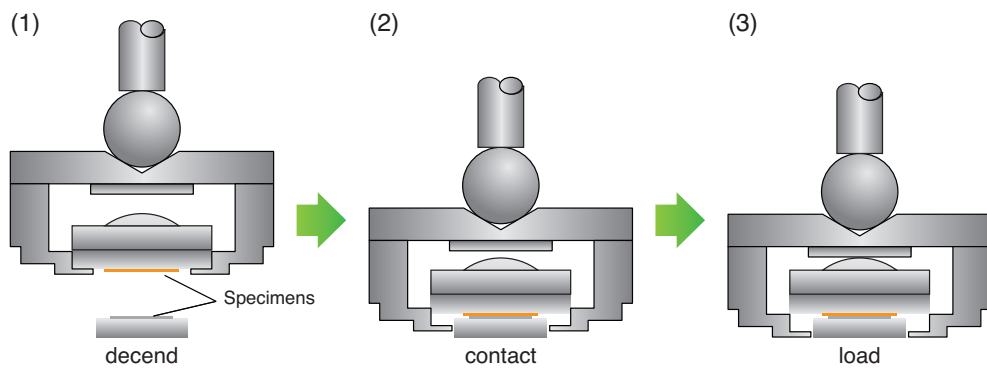


Figure A.4 接合治具の加圧機構 (1) 荷重軸によって上部試料台が下降 (2) 上下試料が接と同時に上部試料台が治具から離れ、荷重フリーの状態に (3) 荷重フリーの状態から加圧、試料へは半球台により均等に荷重がかかる

A.1.2 Ar-RF プラズマ型表面活性化接合装置

接合装置外観を Fig. A.5 に、接合装置概略図を Fig. A.6 に示す。この装置は接合室と洗浄室の二つのチャンバーから成っている。試料はまず洗浄室に入り、真空中で RF スパッタする原子として、Ar が導入する。ターゲットに負の電圧をかけると、Ar は電離し、陽極には e^- が、ターゲットには Ar^+ が加速されターゲットと衝突する。絶縁物がターゲットの場合ここで電位差がなくなりスパッタされなくなるが、高周波 (RF) 電圧をかけることによりターゲット面を連続してエッチングすることができる。また接合室はサブミクロン以下の位置決め精度、平行度でボンディングできる機能を備えている。接合室の内部は主に次の 3 つの部分に分けられる。

ボンディングヘッド

チップを吸着し、上チップと下基板の平行度を調整する機構と加熱するためのセラミックヒートツールそして加圧するための機構が備わっている。Z 方向への移動機構、加圧機構の下に平行調整を行う機構がある。平行調整は 3 軸の高さをコントロールすることでヘッドの傾きをコントロールできるようになっていて、その 3 軸は直径 130 mm の円周上に存在する。加圧機構は、は微小な加圧コントロールを行うためエアによってシリンダを固定していて、5 gf~500 gf の荷重を加える機構と 0.5 kg~50 kg の荷重を加える機構は図に示すように異なっている。

ボンディングステージ

基板を吸着し、加熱するためのセラミックヒートツール、アライメント調整のために (X, Y, θ) 方向に動く機構が備わっている。また試料を運ぶためのトレイ、サンプルを運ぶためのアタッチメントなどを収納するための場所、アライメント精度の調整のための CCD カメラ、圧力確認用のロードセルなども備え付けられてある。

上下 2 視野カメラテーブル

接合前のアライメントのために、チップ基板の間に入り、チップと基板間に挿入し、両基準マークを認識してアライメント補正移動量を算出するためのカメラ。また洗浄室から運ばれてきた試料をヘッドとステージにそれぞれ搬送する役割も担っている。特にフリップチップ実装を行うために上チップ側をひっくり返してヘッドに吸着させなくてはならない。そこでこのテーブルは搬送する部分が反転する仕組みになっている。

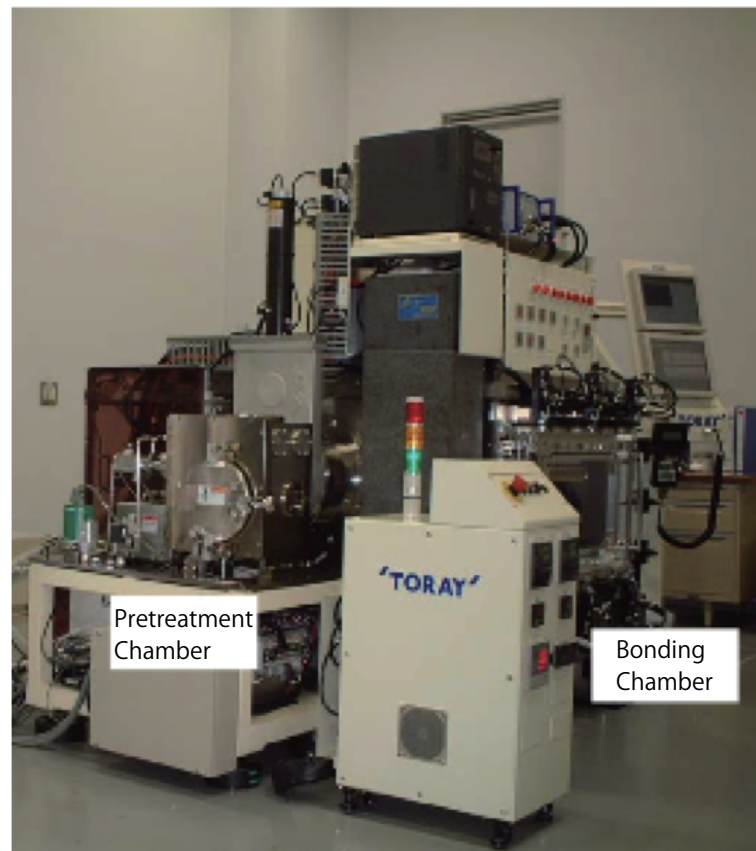


Figure A.5 本研究で用いた表面活性化接合装置

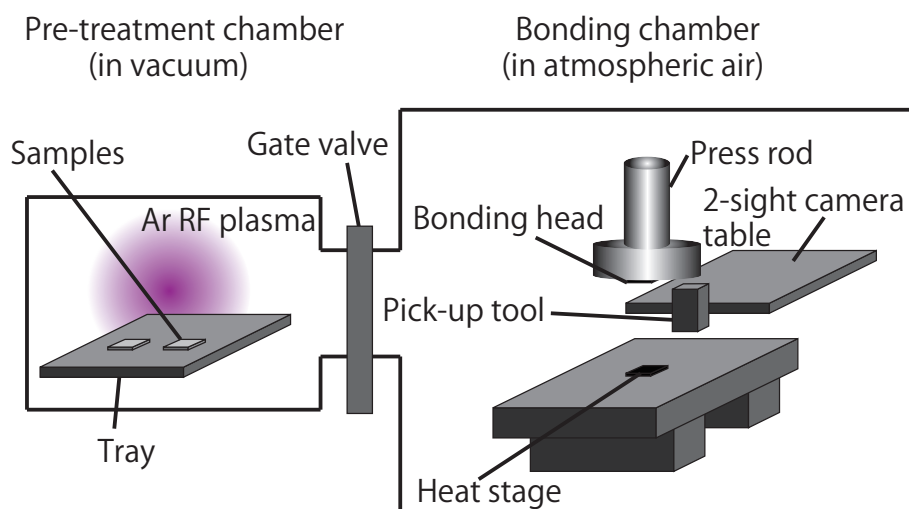


Figure A.6 表面活性化接合装置概略図

A.2 表面分析機器の詳細

本研究で MWNT の表面分析に用いた XPS およびラマン分光器について詳細に述べる。

A.2.1 XPS の詳細

XPS は試料表面に Al や Mg の既知のエネルギーを持つ特性 X 線を照射し、その光子エネルギー $h\nu$ が軌道電子の結合エネルギーより高い時、ある確率で励起されて電子軌道から飛び出してくる光電子を検出器でトラップし、その運動エネルギーを計測することで元素の同定・定量分析を行う装置である [1]。励起エネルギーが ~ 2000 eV と低いため、試料表面からの光電子脱出深さは十数 nm 程度までで、信号のバックグラウンドノイズが他の電子線などの励起源に用いる装置と比較して小さい。従って、微分などの信号のフィルタリング処理を介さず、定量分析は直接、光電子の収量から求められる。また、絶縁体を分析する場合は、試料は放出された電子の分、帯電するため、電気的中和のための極低エネルギー電子ビームを合わせて照射することにより、絶縁体も分析可能である。

本研究で用いた XPS 装置 JPS-9200(JEOL) の構成図を Fig. A.7 に示す。この XPS 装置は高真空試料導入室内に Ar-FAB 源と Ar-RF プラズマ源を設置したもので、表面活性化プロセス後の活性表面の表面分析が真空雰囲気を保ったまま可能である。X 線分析チャンバーには Ar イオンビーム源 (ビームエネルギー 1keV 5keV) も装備されており、試料表面上おおよそ $\phi 50 \mu\text{m} \sim \phi 2 \text{mm}$ の部分についてエッチングを行いながらの深さ方向その場分析を行うことができる。表面観察に用いる X 線源は通常観察用の Mg と Al の他、単色化 Al-K α 線源と光電子捕獲補助用の電磁レンズが設置されており、低角度 X 線入射による試料最表面部分の観察時に高い S/N 比を確保できる。試料表面に対する X 線の入射角度は、通常線源使用時が $25 \sim 35^\circ$ 、モノクロメータ使用時は $0 \sim 10^\circ$ の範囲で可変である。また、分析室内の試料ステージはパルスステッピングモータによる測定位置の自動制御が可能である。軸動作分解能は $x \cdot y$ 方向で $10 \mu\text{m}$ 、 θ 方向で 0.1° である。

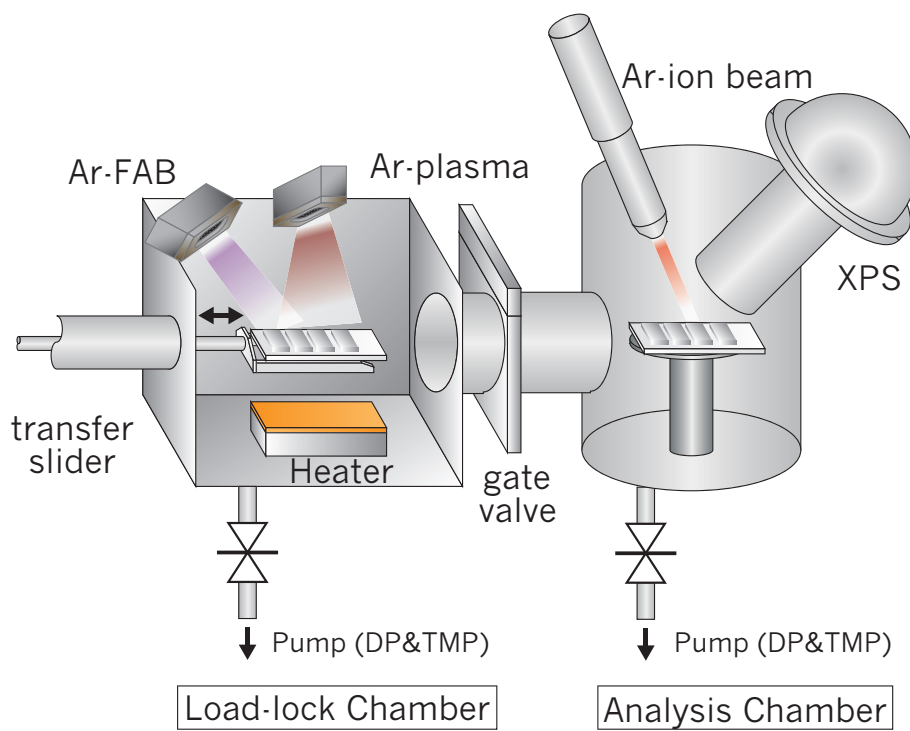


Figure A.7 XPS の構成図。試料導入室で試料表面への表面処理が可能

A.2.2 ラマン分光器の詳細

物質へ光が入射すると、電磁波である光の電場の作用によって分極を起し、その双極子モーメント P は分極率 α 、電場 E として

$$P = \alpha E \quad (\text{A.2.1})$$

と表される。ここで、分極率 α は物質内の振動の影響（振動数を ν_R とする）を受けるとして、

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\nu_R t \quad (\text{A.2.2})$$

とし、入射光も振幅 E_0 、振動数 ν_0 で振動しているとして

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (\text{A.2.3})$$

を代入すると、

$$E = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\nu_R t)(E_0 \cos 2\pi\nu_0 t) \quad (\text{A.2.4})$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2}\alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t \quad (\text{A.2.5})$$

と表され、この式中の $\alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ がレイリー散乱、 $\frac{1}{2}\alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t$ と $\frac{1}{2}\alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t$ がラマン散乱に相当する。レイリー散乱の振動数 ν_0 に対して、これより低い振動数 $\nu_0 - \nu_R$ のものがストークス散乱、高い振動数 $\nu_0 + \nu_R$ のものがアンチストークス散乱にあたる。また、アンチストークス散乱とストークス散乱は同強度であるが、エネルギーの降下の方が発生頻度が多い。この入射光の振動数 ν_0 とラマン散乱光の振動数 $\nu_0 - \nu_R$ の差はラマンシフトと呼ばれ、物質の構造に対して固有の値をとることから、ラマンシフトを検出することで物質の構造の同定を行うことができる [2]。

本研究では光学顕微鏡 BX51 (オリンパス)、スペクトロメータ 501is (Chromex)、CCD DV401-FI (Andor) という構成の顕微ラマン分光装置 STR-250 (セキテクトロン) を用いた。測定レーザはレイリー光を反射しラマン散乱光を透過するダイクロイックミラーにて反射して試料に入射し、生じたラマン散乱光はダイクロイックミラーで反射され分光器に到達する。

参考文献

- [1] 染野壇, 安盛岩雄, 『表面分析』, 講談社, (1976)
- [2] 濱口宏夫, 平川暁子, 『ラマン分光法』, 学会出版センター, (1988)

謝辞

本研究を進めるに当たり、指導していただいた東京大学大学院工学系研究科精密工学専攻 須賀 唯知 教授には心より感謝しております。

また、本論文に対して的確かつ有意義なご助言をいただきました、東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 丸山 茂夫 教授、東京大学生産技術研究所 金 範峻 教授、東京大学大学院工学系研究科精密工学専攻 国枝 正典 教授、横浜市立大学大学院生命ナノシステム科学研究科物質システム科学専攻 橘勝 教授の諸先生方に深謝いたします。

本研究を遂行するに当たり、カーボンナノチューブの合成から垂直配向カーボンナノチューブ基板の作製などテーマ全般にわたって、富士通研究所の岩井 大介様、曾我 育生様、近藤 大雄様、石月 義克様、元富士通／富士通研究所で現 SYNDEO 代表の水越 正孝様、その他のスタッフの方々にご協力いただきました。大変感謝しております。

日暮 栄治 准教授、細田 奈麻絵 客員教授、一木 正聡 元准教授（現産業総合技術研究所）をはじめとした実装工学研究室の現・旧メンバーには実験の指導から研究の進め方など、本研究の遂行のみならず、研究者生活を送る上での大きな指針となりました。深謝いたします。また、同研究室の現・旧学生の皆様には様々なサポートをしていただき、彼ら無しでは大学での生活を送ることは出来なかったと思われ、感謝しております。

結びに、家族、とくに妻・瑞枝、長男・真那斗、ありがとう。

研究業績リスト

本研究に関する学術論文

- (1) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, and Tadatomo Suga, “Fabrication of carbon nanotube bump interconnects for flexible multilayer substrates”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015, pp.030205–4.
- (2) Masahisa Fujino, Naoe Hosoda, Tadatomo Suga, Nobuhiro Ishikawa, and Naoki Kuwayama, “Surface activated bonding between bulk single crystal diamond and bulk aluminum”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015, pp.081301–4.
- (3) Masahisa Fujino, Ikuo Soga, Daiyu Kondo, Yoshikatsu Ishizuki, Taisuke Iwai, and Tadatomo Suga, “Fast atom bombardment onto vertically aligned multi-walled carbon nanotube bumps to achieve low interconnect resistance with Au layer”, *Microelectronics Reliability*, **55**, 2015, pp.2560–2564.
- (4) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, and Tadatomo Suga, “Contact Behavior among Vertically Aligned Carbon Nanotube Bumps under Compression for Flexible Multilayer Substrates”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **5**, 2016, pp.M83–87.

原著論文 (主著)

- (1) Masahisa Fujino, Kunichi Miyazawa and Tadatomo Suga, “*In situ* observation of the behavior of C₆₀ (nano)whiskers under heating by TEM”, *Transactions of the Material Research Society of Japan*, **29**, 2004, pp.1969–1972.
- (2) Masahisa Fujino, Hirozumi Narusawa, Yuzuru Kuramochi, Eiji Higurashi, Tadatomo Suga, Toshiyuki Shiratori, and Masataka Mizukoshi, “Transient liquid-phase sintering using silver and tin powder mixture for die bonding”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 2016, pp.04EC14–5.
- (3) 藤野真久, 須賀唯知, 真名垣暢人, 山田浩, “表面活性化処理による GaAs 電界効果トランジスタの S パラメータへの影響”, 電子情報通信学会論文誌 C, **J99-C**, 2016, pp.501–507.
- (4) Masahisa Fujino, Masatake Akaike, Naoya Matsuoka, and Tadatomo Suga, “Reduction reaction analysis of nanoparticle copper oxide for copper direct bonding using formic acid”, *Japanese Journal of Applied Physics*, (accepted).

原著論文 (共著)

- (1) Kun'ichi Miyazawa, Chikashi Nishimura, Masahisa Fujino, Tadatomo Suga and Tetsuro Yoshii, "Fabrication and properties of the fullerene nanowhiskers and nanofibers", *Transactions of the Material Research Society of Japan*, **29**, 2004, pp.1965–1968.
- (2) Kun'ichi Miyazawa, Tetsuro Yoshii, Masahisa Fujino, Tadatomo Suga, "Structural characterization of the fullerene nanowhiskers prepared by liquid-liquid interfacial precipitation method", *Journal of Materials Research*, **20**, 2005, pp.688–695.
- (3) Kun'ichi Miyazawa, Jun-ichi Minato, Masahisa Fujino, and Tadatomo Suga, "Structural investigation of heat-treated fullerene nanotubes and nanowhiskers", *Diamond and Related Materials*, **15**, 2006, pp.1143–1146.
- (4) Kun'ichi Miyazawa, Jun-ichi Minato, Tadahiko Mashino, Shigeru Nakamura, Masahisa Fujino, and Tadatomo Suga, "Structural characterization of room-temperature synthesized fullerene nanowhiskers", *NUKLEONIKA*, **51**, 2006, pp.41–48.
- (5) Fumiaki Honda, Takafumi Hosono, Masahisa Fujino, Tadatomo Suga, Masaaki Ichiki, Toshihiro Itoh, "Relationship between Diffusion and Adhesion Properties of Ferroelectric Thin-Film Structure on Releasable Substrate", *Japanese Journal of Applied Physics*, **52**, 2013, pp.06GL16–4.
- (6) Wenhua Yang, Masatake Akaike, Masahisa Fujino, and Tadatomo Suga, "A Combined Process of Formic Acid Pretreatment for Low-Temperature Bonding of Copper Electrodes", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2**, 2013, pp.P271–P274.
- (7) Ran He, Masahisa Fujino, Akira Yamauchi, and Tadatomo Suga, "Novel hydrophilic SiO₂ wafer bonding using combined surface-activated bonding technique", *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015, pp.030218–5.
- (8) Takashi Matsumae, Masahisa Fujino, and Tadatomo Suga, "Room-temperature bonding method for polymer substrate of flexible electronics by surface activation using nano-adhesion", *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015, pp.101602–7.
- (9) Tadatomo Suga, Fengwen Mu, Masahisa Fujino, Yoshikazu Takahashi, Haruo Nakazawa, and Kenichi Iguchi, "Silicon carbide wafer bonding by modified surface activated bonding method", *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 2015, pp.030214–5.
- (10) Ran He, Masahisa Fujino, Akira Yamauchi, and Tadatomo Suga, "Combined surface-activated bonding technique for low-temperature hydrophilic direct wafer bonding", *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 2016, pp.04EC02–5.
- (11) Ran He, Masahisa Fujino, Akira Yamauchi, Yinghui Wang, and Tadatomo Suga, "Combined Surface Activated Bonding Technique for Low-Temperature Cu/Dielectric Hybrid Bonding", *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **5**, 2016, pp.P419–P424.
- (12) Fengwen Mu, Kenichi Iguchi, Haruo Nakazawa, Yoshikazu Takahashi, Masahisa Fujino, and

- Tadatomo Suga, “Room-temperature wafer bonding of SiC–Si by modified surface activated bonding with sputtered Si nanolayer”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 2016, pp.04EC09–5.
- (13) Fengwen Mu, Kenichi Iguchi, Haruo Nakazawa, Yoshikazu Takahashi, Masahisa Fujino, and Tadatomo Suga, “Direct Wafer Bonding of SiC–SiC by SAB for Monolithic Integration of SiC MEMS and Electronics”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **5**, 2016, pp.P451–P456.

解説記事

- (1) 藤野真久, 「カーボンナノチューブ・グラフェンの接合技術の展望」, *エレクトロニクス実装学会誌*, **17**(2), 2014, pp.105–111.

国際会議論文 (査読あり)

- (1) Masahisa Fujino and Tadatomo Suga, “Evaluation of energy consumption of lead-free soldering process”, *Eco Design 2003 Proceedings - 3rd International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, December 8–11, 2003, Tokyo, Japan, pp.831–835.
- (2) Masahisa Fujino, Tadatomo Suga, “Evaluation of energy consumption of lead-free soldering process”, *2004 Electronics Goes Green*, September 4–9, 2004, Berlin, Germany, pp.343–346.
- (3) Masahisa Fujino, Tadatomo Suga, and Hideyuki Hamano, “Customization of The Toxic Potential Indicator for Japanese Regulation”, *Eco Design 2005 - 4th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing*, December 12–14, 2005, Tokyo, Japan pp.816–817.
- (4) Masahisa Fujino, Tadatomo Suga, Ikuo Soga, Daiyu Kondo, Yoshikatsu Ishizuki, Taisuke Iwai, and Masataka Mizukoshi, “Surface Activated Bonding between Au substrate and Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Proceedings of Electronics System Integration Technology Conference*, September 13–16, 2010, Berlin, Germany, pp.250–253.
- (5) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, Tadatomo Suga, Ikuo Soga, Daiyu Kondo, Yoshikatsu Ishizuki, and Taisuke Iwai, “Surface Activated Bonding and Transfer of Carbon Nanotube Bumps to Au substrates”, *2012 3rd IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D)*, May 22–23, 2012, Tokyo, Japan, p.159.
- (6) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, Tadatomo Suga, Ikuo Soga, Daiyu Kondo, Yoshikatsu Ishizuki, and Taisuke Iwai, “Behaviors of flexible vertically aligned carbon nanotube bumps under compression”, *IEEE-NANO 2012*, August 20–23, Birmingham, UK, pp.1–4.
- (7) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, Tadatomo Suga, Ikuo Soga, Daiyu Kondo, Yoshikatsu Ishizuki, and Taisuke Iwai, “Electrical Properties of Flexible Vertically aligned Carbon Nanotube Bumps under Compression”, *IEEE-CPMT Symposium Japan 2012*, December 10–12, 2012, Kyoto, Japan, pp.1–4.
- (8) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, Tadatomo Suga, Ikuo Soga, Daiyu Kondo, Yoshikatsu Ishizuki,

and Taisuke Iwai, “Transferring Carbon Nanotube Bumps on Polyimide as Flexible Multilayer Substrate”, Proceedings of 2013 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), April 10–12, 2013, Osaka, Japan, pp.263–268.

- (9) Masahisa Fujino, Kentaro Abe, and Tadatomo Suga, “Plasma Assisted Bonding of Copper and Silver Substrate”, Proceedings of 2014 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), April 23–25, 2014, Toyama, Japan, pp.648–651.
- (10) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, and Tadatomo Suga, “Carbon Nanotube Bump Interconnect for Flexible Multilayer Substrates”, 2014 4th IEEE International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D), June 15–16, 2014, Tokyo, Japan, p.23.
- (11) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, and Tadatomo Suga, “Contact Behavior among Vertical Aligned Carbon Nanotube Bumps under Compression for Flexible Multilayer Substrates”, Electro Chemical Society (ECS) Transactions for ECS meeting, October 5–9, 2014, Cancún, Mexico, **64**(5), 2014, pp.21–26.
- (12) Genki Kono, Masahisa Fujino, Daiji Yamashita, Kentaroh Watanabe, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Tadatomo Suga, “Effect of ion species for the surface activated bonding of GaAs wafers on the characteristics of the bonded interfaces”, Proceedings of International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC) 2015, April 14–17, 2015, Kyoto, Japan, pp.478–481.
- (13) Masahisa Fujino, Ketaro Abe, and Tadatomo Suga, “Direct Transfer of Graphene onto Transparent Substrates with Self-Assembly Monolayer”, Proceedings of International Conference on Electronics Packaging and iMAPS All Asia Conference (ICEP-IAAC) 2015, April 14–17, 2015, Kyoto, Japan, pp.495–498.
- (14) Masahisa Fujino, Hirozumi Narusawa, Yuzuru Kuramochi, Eiji Higurashi, Tadatomo Suga, Toshiyuki Shiratori, and Masataka Mizukoshi, “Transient Liquid-Phase Sintering using Tin and Silver Powder Mixture for Die Bonding”, Extended Abstracts of the 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), September 27–30, 2015, Sapporo, Japan, pp.60–61.
- (15) Masahisa Fujino, Ketaro Abe, and Tadatomo Suga, “Large area direct transfer technique for graphene onto substrates using self-assembly monolayer”, Proceedings of 2016 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), April 20–22, 2016, Sapporo, Japan, pp.519–521.

それ以外の口頭発表

- (1) 藤野真久, 細田直江, 須賀唯知, 山口博, “ダイヤモンドとアルミニウムの常温接合”, 日本金属学会春期大会講演概要, 2002年春期(第130回)大会, 2002年3月28–30日, 東京理科大学 神楽坂校舎, p.272.
- (2) 藤野真久, 宮澤薫一, 須賀唯知, “C₆₀ ナノウイスカの加熱ホルダによる TEM 観察”, 第63回応

- 用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 2002 年 9 月 24–27 日, 新潟大学五十嵐キャンパス. “TEM observation of C₆₀ nanowhiskers by a heating holder”, Extended Abstracts (The 63rd Autumn Meeting, 2002), The Japan Society of Applied Physics, p.1187.
- (3) 藤野真久, 宮澤薫一, 須賀唯知, “C₆₀(ナノ) ウィスカの加熱挙動の TEM その場観察”, 日本金属学会春期大会講演概要, 2003 年春期 (第 132 回) 大会, 2003 年 3 月 27–29 日, 千葉大学工学部, p.164.
 - (4) 藤野真久, 宮澤薫一, 須賀唯知, “C₆₀(ナノ) ウィスカの加熱挙動の TEM その場観察”, 日本顕微鏡学会第 59 回学術講演会発表要旨集, Proceedings of the 59th Annual Meeting of the Japanese Society of Microscopy, 2003 年 6 月 7–9 日, 札幌コンベンションセンター, p.19.
 - (5) Masahisa Fujino, Kun'ichi Miyazawa and Tadatomo Suga, “*In situ* observation of the Behavior of C₆₀ whiskers under heating by TEM”, Abstracts of “The 25th Commemorative Fullerene Nanotubes Symposium”, 第 25 回フラーレン・ナノチューブ記念シンポジウム講演要旨集, 平成 15 年 7 月 23–25 日, 淡路夢舞台国際会議場, 兵庫県淡路島, Fullerene Nanotubes Research Association, フラーレン・ナノチューブ研究会, p.42.
 - (6) Masahisa Fujino, Kunichi Miyazawa and Tadatomo Suga, “*In situ* observation of the behavior of C₆₀ (nano)whiskers under heating by TEM”, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, October 8–13, 2003, Yokohama, Japan, Abstracts 2, p.36.
 - (7) Masahisa Fujino, Kunichi Miyazawa and Tadatomo Suga, “Fabrication and structure of C₆₀/C₇₀ mixed nanowhiskers”, The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, October 8–13, 2003, Yokohama, Japan, Abstracts 1, p.86
 - (8) 藤野真久, 宮澤薫一, 橘勝, 小林健一, 須賀唯知, “C₆₀/C₇₀ 混合フラーレンナノウィスカの微構造”, 日本金属学会秋期大会講演概要, 2003 年秋期 (第 133 回) 大会, 2003 年 10 月 11–13 日, 北海道大学工学部, p.565.
 - (9) 藤野真久, 須賀唯知, “プリント基板ビア構造の寿命モニタのための故障解析および寿命パラメータ”, エコデザイン 2008 ジャパン・シンポジウム, 2008 年 12 月 11–12 日, 東京ビッグサイト.
 - (10) 藤野真久, 須賀唯知, “有限要素法によるプリント基板上のビア構造の信頼性解析”, 第 22 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2008 年 3 月 17–19 日, 東京大学本郷キャンパス, pp.117–118.
 - (11) 藤野真久, 須賀唯知, 曾我育生, 近藤大雄, 石月義克, 水越正孝, 岩井大介, “アルミニウムと垂直配向多層カーボンナノチューブの表面活性化接合”, 第 23 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2009 年 3 月 11–13 日, 関東学院大学金沢八景キャンパス, pp.213–214.
 - (12) M. Fujino, T. Suga, I. Soga, D. Kondo, Y. Ishizuki, T. Iwai, and M. Mizukoshi, “Evaluation of Ar Fast Atom Bombardment Process on Vertically Aligned Carbon Nanotubes”, 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009 年 9 月 1–3 日, つくば国際会議場, p.51.
 - (13) M. Fujino, T. Suga, I. Soga, D. Kondo, Y. Ishizuki, T. Iwai, and M. Mizukoshi, “Surface Activated Bonding between Au layer and Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes”, 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2010 年 3 月 2–4 日, 名城大学, p.22.
 - (14) 藤野真久, 須賀唯知, 曾我育生, 近藤大雄, 石月義克, 水越正孝, 岩井大介, “金薄膜と垂直配向多層

- カーボンナノチューブの表面活性化接合”, 第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2010 年 3 月 10–12 日, 芝浦工業大学 豊洲キャンパス, pp.182–183.
- (15) 藤野真久, 須賀唯知, 曾我育生, 近藤大雄, 石月義克, 水越正孝, 岩井大介, “表面活性化接合を用いた垂直配向カーボンナノチューブと金薄膜の接合と転写”, 第 25 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2011 年 3 月 8–10 日, 横浜国立大学 工学部, pp.65–66
- (16) 寺坂英矩, 藤野真久, 須賀唯知, 曾我育生, 近藤大雄, 石月義克, 岩井大介, “垂直配向カーボンナノチューブの圧縮における挙動と摩擦の関係”, 第 26 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2012 年 3 月 7–9 日, 中央大学 後楽園キャンパス, pp.24–25
- (17) 藤野真久, 寺坂英矩, 須賀唯知, 曾我育生, 近藤大雄, 石月義克, 岩井大介, “Au スパッタ膜を介した表面活性化接合を用いた垂直配向カーボンナノチューブ Au 薄膜の接合と転写”, 第 26 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2012 年 3 月 7–9 日, 中央大学 後楽園キャンパス, pp.26–27
- (18) 藤野真久, “Au 薄膜と垂直配向カーボンナノチューブの Au スパッタ表面活性化接合”, エレクトロニクス実装学会・関西ワークショップ, 2012 年 7 月 12–13 日, ラフォーレ滋賀 (ポスター・招待)
- (19) 水野雄貴, 藤野真久, 須賀唯知, “Fe ナノ密着剤の接合機構に関する研究”, 第 27 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2013 年 3 月 13–15 日, 東北大学 川内北キャンパス, pp.155–156
- (20) 寺坂英矩, 藤野真久, 須賀唯知, 曾我育生, 近藤大雄, 石月義克, 岩井大介, “カーボンナノチューブを用いたフレキシブル基板用ビアの作製とその評価”, 第 27 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2013 年 3 月 13–15 日, 東北大学 川内北キャンパス, pp.141–142
- (21) 藤野真久, 寺坂英矩, 須賀唯知, 曾我育生, 近藤大雄, 石月義克, 岩井大介, “表面活性化接合法における垂直配向カーボンナノチューブと金属薄膜の接触抵抗に関する考察”, 第 27 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2013 年 3 月 13–15 日, 東北大学 川内北キャンパス, pp.143–144
- (22) 藤野真久, “金属薄膜と CNT バンプの接合”, エレクトロニクス実装学会・修善寺ワークショップ, 2013 年 10 月 17–18 日, ラフォーレ修善寺 (ポスター・招待)
- (23) 藤野真久, 安部健太郎, 須賀唯知, “銅と銀薄膜のプラズマ活性化接合”, 第 28 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2014 年 3 月 5–7 日, 拓殖大学 文京キャンパス, pp.269–270
- (24) Masahisa Fujino, Hidenori Terasaka, Tadatomo Suga, Ikuo Soga, Daiyu Kondo, Yoshikatsu Ishizuki, and Taisuke Iwai, “Fabrication of Flexible Carbon Nanotube Bump Interconnect for Flexible Multi-layer Substrates”, International Union Conference of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials 2014 (IUMRS-ICEM 2014), June 10–14, 2014, Taipei, Taiwan (Invited).
- (25) 藤野真久, 河野元紀, 須賀唯知, “半導体の表面活性化接合界面に及ぼす高速原子ビーム原子種の影響”, 第 29 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2015 年 3 月 16–18 日, 東京大学 本郷キャンパス, pp.93–94
- (26) 安部健太郎, 藤野真久, 須賀唯知, “自己組織化単分子層を用いた透明基板へのグラフェン直接転写に関する研究”, 第 29 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2015 年 3 月 16–18 日, 東京大学 本郷キャンパス, pp.98–99

-
- (27) 成澤弘純, 藤野真久, 日暮栄治, 須賀唯知, 白鳥俊幸, 水越正孝, “パワー半導体素子の耐熱接合に向けた銀/錫微粉末を用いた焼結技術の開発”, 第 29 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2015 年 3 月 16–18 日, 東京大学 本郷キャンパス, pp.489–491
- (28) 河野元紀, 藤野真久, 山下大之, 渡辺健太郎, 杉山正和, 中野義昭, 須賀唯知, “GaAs/GaAs 表面活性化接合界面における高速原子ビーム原子種の影響”, 第 29 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2015 年 3 月 16–18 日, 東京大学 本郷キャンパス, pp.512–514
- (29) 藤野真久, 河野元紀, 須賀唯知, “半導体の表面活性化常温接合における界面アモルファス層の形成”, 日本金属学会春期大会講演概要, 2015 年春期 (第 156 回) 大会, 2015 年 3 月 18–20 日, 東京大学 駒場キャンパス, p.202.
- (30) 安部健太郎, 藤野真久, 須賀唯知, “自己組織化単分子層を用いたグラフェンの直接転写”, 第 30 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2016 年 3 月 22–24 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス, pp.71–74
- (31) 久保竜矢, 藤野真久, 須賀唯知, “室温以下での低温接合の可能性について”, 第 30 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2016 年 3 月 22–24 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス, pp.312–313
- (32) 藤野真久, 赤池正剛, 松岡直弥, 須賀唯知, 佐藤健太, “銅のギ酸還元反応に関する研究”, 第 30 回エレクトロニクス実装学会講演大会, 2016 年 3 月 22–24 日, 東京工業大学 大岡山キャンパス, pp.314–315