

論文の内容の要旨

論文題目 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)

氏名 藤野 真久

本論文では、より最大電流密度に優れたカーボンナノチューブ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多層カーボンナノチューブと金属薄膜の低抵抗接続法を確立し、垂直配向多層カーボンナノチューブと 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。その概要を以下に記す。

まず、表面活性化接合による垂直配向多層カーボンナノチューブと金属薄膜の接合の可能性について検討した。すなわち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。さらに垂直配向多層カーボンナノチューブは従来のバルク同士の接合とは大きく形状が異なり、多層カーボンナノチューブ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、

0.4MPa 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-高速原子ビーム(Ar-FAB)と Ar-RF プラズマの多層カーボンナノチューブに与える影響について調査した。結果、Ar-FAB では、X 線光電子分光法(XPS)によって多層カーボンナノチューブ表面の吸着物である O に着目し、そのピークの減衰が 20 分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 分必要なことがわかった。また、多層カーボンナノチューブのラマン分光におけるディフェクトの導入の割合(G/D 比)から、Ar-FAB 照射 1 分後から 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 1 付近は変わらなかった。さらに Ar-FAB を 20 分照射した多層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡(TEM)による観察を行ったところ、多層カーボンナノチューブ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、多層カーボンナノチューブ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 照射による多層カーボンナノチューブ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、その効果は多層カーボンナノチューブ表層と限定的であることがわかった。一方で多層カーボンナノチューブへの Ar-RF プラズマの影響は、XPS では Ar-RF プラズマ照射 1 分後、多層カーボンナノチューブ本体の 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 3 分でグラファイトピークが消滅してしまった。Ar-FAB 照射した多層カーボンナノチューブを 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。

これにより多層カーボンナノチューブ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多層カーボンナノチューブ

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 5 分、接合荷重 17.8MPa、Au 薄膜の場合は Ar-FAB 照射 5 分、接合荷重 0.37MPa 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 薄膜が多層カーボンナノチューブとの接合に適していることがわかった。

次に Ar-FAB を用いた表面活性化接合によって垂直配向多層カーボンナノチューブと 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多層カーボンナノチューブバンプを作製して 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、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開発した。Ar-FAB 照射のみによる MWNT バンプと金薄膜の接合では、Ar-FAB 照射によって多層カーボンナノチューブ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。さらに多層カーボンナノチューブ表面へのマグネトロンスパッタによる Au スパッタを介した多層カーボンナノチューブバンプと Au 電極の接合では、マグネトロンスパッタのプラズマにより多層カーボンナノチューブの側壁の破れと破れた箇所への Au の堆積により、多層カーボンナノチューブ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。Au の粒子は垂直配向多層カーボンナノチューブの最表層だけでなく奥 $15\mu\text{m}$ の深さにもスパッタされ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、また多層カーボンナノチューブのグラファイト層の破れがみられ、またそこから Au が多層カーボンナノチューブの空洞に堆積している様子も見てとれた。さらに垂直配向多層カーボンナノチューブの応用として、ビア配線として用いる場合、カーボンナノチューブ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 照射による多層カーボンナノチューブバンプの Au 薄膜への転写・再接合の手

順としては、まず多層カーボンナノチューブ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、成長基板が多層カーボンナノチューブから剥離し、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・再接合した多層カーボンナノチューブバンプの接続抵抗は、多層カーボンナノチューブバンプの剥離面において成長基板側の多層カーボンナノチューブ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、多層カーボンナノチューブバンプの接続抵抗が $10^4\Omega$ であった。そこでマグネトロンスパッタによる Au スパッタ膜を接合面両面に適応した転写・接合法を開発し、抵抗を計測すると Au スパッタ 50nm 処理した試料でさらに、適度な圧縮を加えることにより $7.45 \times 10^{-4}\Omega$ の抵抗を得た。これを抵抗率に換算すると $7.45 \times 10^{-6}\Omega \cdot m$ であり、はんだ並の抵抗率となった。これにより多層カーボンナノチューブバンプのビア接続への実用化が示された。

最後に垂直配向多層カーボンナノチューブバンプのビア構造への応用の提案を受け、垂直配向多層カーボンナノチューブ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多層カーボンナノチューブを接合し、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多層カーボンナノチューブ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。

これにより、垂直配向多層カーボンナノチューブと金属薄膜の接合にあたり、低抵抗化に寄与する要因として、表面活性化処理での多層カーボンナノチューブ表層への欠陥の導入によるグラファイト層と金属の接触面積の増加、金属スパッタによる金属と多層カーボンナノチューブのさらなる接触面積の増加、さらに圧縮による多層カーボンナノチューブ同士の接触面積の増加が挙げられることを明らかにした。