

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420002

研究課題名(和文) 高密度電流の流れる電子配線カーボンナノチューブの損傷支配パラメータ特定と強度評価

研究課題名(英文) IDENTIFICATION OF GOVERNING PARAMETER AND RELIABILITY EVALUATION FOR CARBON-NANOTUBE DAMAGE UNDER HI-DENSITY ELECTRONIC CURRENT

研究代表者

笹川 和彦 (SASAGAWA, Kazuhiko)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50250676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)を数本電極間に設置した試験片のみならず、今後実用の可能性の高い、多数のCNTをネットワーク構造化した通電試験片を作製することに成功した。酸化蒸散とエレクトロマイグレーション(EM)による損傷の双方が確認でき、使用環境でこれらの優劣が変化することがわかった。損傷機構の理論に基づく損傷支配パラメータ式を用いたCNT損傷の数値シミュレーションにより、使用環境の違いによる損傷箇所の変化を予測することができた。さらに、EM損傷の強度評価に対し、実使用環境を考慮して折れ曲がり形状や保護膜厚さを考慮した簡易評価法を初めて開発した。

研究成果の概要(英文)：We successfully achieved the fabrication of not only the current loading specimen with several carbon nanotubes (CNTs) but also the CNT-networked specimen, which has large expectation for application to electronic devices in near future. The damages due to evaporation and electromigration of carbon atoms were observed in the CNT-networked specimen and it was found that the dominance of the damage mechanisms depended on operating condition. We were able to predict the failure location depending on operating condition by means of numerical simulation using a parameter formula governing CNT damage. Furthermore, a simplified method of reliability evaluation for electromigration damage was developed considering usage environment, that is line shape and passivation thickness.

研究分野：材料システム評価学

キーワード：カーボンナノチューブ エレクトロマイグレーション 電子パッケージ 信頼性

## 1. 研究開始当初の背景

半導体集積回路では微細高集積化が進み、従来の金属薄膜の微細加工に基づいたプロセスをスケールダウンする一方で、自己組織化に基づいたボトムアップ・アプローチによるナノストラクチャーの可能性が追求されている。電子材料のためのナノスケール部材として、カーボンナノチューブ(CNT)は逸早く注目され、バンドル(束状)化したCNTによる電子デバイスの配線端子の形成に既に成功している。これにより、従来の銅あるいはタングステンなどの金属を用いた端子よりも強度信頼性が高く、電気的特性も優れた端子が実現できるようになっており、量産化も近い状況にある。

しかし、端子のさらなる微細化やCNT単体を極微細電子配線として用いた場合、電流横断面の狭隘化により電流密度の上昇を来たすことから、高密度電流による損傷が危惧されており、これに対する強度の確保が量産化の鍵となっている。そこで現在、電流下の損傷について国内外で研究がなされている。これまで、ジュール発熱に起因した酸化蒸散による損傷機構が報告されていたが、これに加え、電子流の衝突に起因した炭素原子の輸送現象、すなわちエレクトロマイグレーション(EM, 図1-1)による損傷機構が最近確認されており、それら機構の優位性について議論がなされているところである。

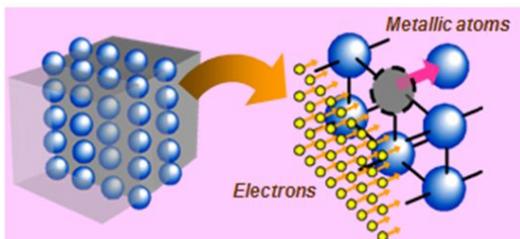


図1-1 エレクトロマイグレーション(EM)

## 2. 研究の目的

電子デバイスやセンサーなどで今後の利用が期待されるカーボンナノチューブ(CNT)には、電子回路の一部として高密度な電流が作用することが想定されている。電流下のCNTの損傷メカニズムとして、ジュール発熱による炭素原子の酸化蒸散機構と電子流による炭素原子の拡散機構(エレクトロマイグレーション:EM)が提案されているものの十分には解明されておらず、CNTの強度評価法も未だ確立されていない。

そこで本研究ではまず、想定される実使用環境下におけるCNTの損傷に的を絞って、加速損傷実験を通じた考察を行うことにより支配的な損傷メカニズムを確定させる。次いでこれを踏まえ、数理的な損傷モデルを作成してCNTの損傷を支配するパラメータを定式化するとともに、これに基づいて電流下

CNTの寿命と損傷箇所を予測可能な信頼性評価法を構築することを目的とする。

本研究は3年計画であり、まず、(1)CNT通電試験片の作製、(2)損傷加速通電試験を行い、(3)損傷過程の形状観察および(4)ナノスケールの電気的・機械的特性評価に基づく実験的考察を多角的に行い、実用環境を踏まえたCNTの損傷機構を特定する。次いで、解明した機構に基づき損傷モデルを設定し、金属薄膜配線の強度評価技術を拡張することにより、(5)CNTの損傷支配パラメータの定式化を行い、さらに(6)強度評価法の構築を行って、本研究の目的の達成を図る。

## 3. 研究の方法

### (1) CNT通電試験片の作製

数ミクロンのギャップを有するPt電極を成形し、多層(MW)CNT分散液を滴下する。誘電泳動法により複数のカーボンナノチューブ(以下CNT)を設置して通電用試験片を作製する。一方、誘電泳動よりもCNTを効率良く集積させるディップコーティング(以下DC)法が最近開発された。そこで、リフトオフ法により形成した微細配線パターン上に、DC法によるCNTの集積化を行うことで、単体のCNT同士がネットワーク構造化した微細配線を形成する。図3-1にDC法による配線形成プロセスの一例を示す。このパターンニング技術により様々な形状の配線の実験的評価が可能となる。

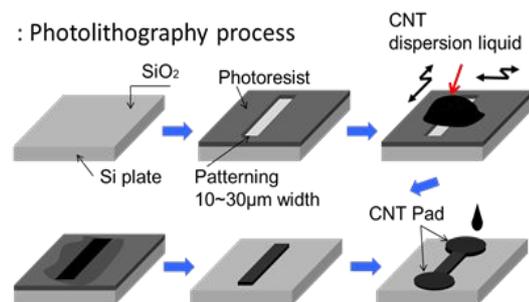


図3-1 リフトオフを利用したCNTネットワーク配線パターンの作製

### (2) 損傷加速通電試験の実施

CNT試験片の両電極間に一定の高密度電流負荷を与えた際の試験片の損傷を実験的に明らかにする。加速通電試験装置の概要を図3-2に示す。本装置は定電流回路を形成しており、下部ヒーターにより試験片を加熱しながら、一定電流を印加し続けることが可能である。通電中の電極間の電圧変化を4端子法により計測し、データロガーに記録する。これにより電極間に渡したCNT試験片の電気抵抗変化から損傷の程度が検出できる。

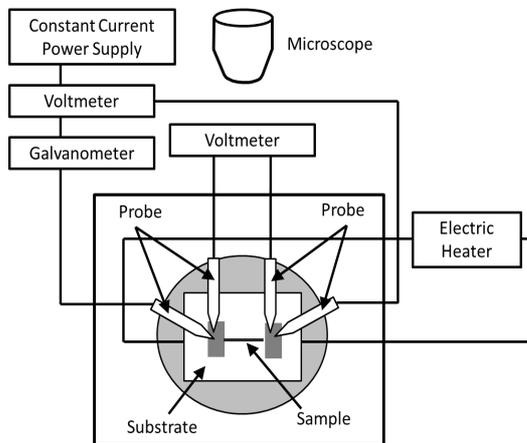


図 3-2 加速通電試験システムの構成

### (3) 損傷過程の形状観察

誘電泳動により形成した試験片については、電子顕微鏡を利用し、CNT 単体構造で発生する微視的損傷を高倍率にて観察する。電流下の CNT 内の原子濃度分布形成過程に対する詳細な観察を行うため、エックス線元素分析などにより、損傷箇所の炭素および酸素濃度等の成分分析を行う。

CNT ネットワーク配線に関しても同様のシステムにて加速通電試験を行い、損傷時の配線形状変化を電子顕微鏡や高分解能レーザー顕微鏡にて観察する。また、元素分析などにより、損傷箇所の炭素および酸素濃度等の成分分析を行う。

### (4) ナノスケールの電氣的・機械的特性評価

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による形状観察に加えて、損傷 CNT の電気特性を評価する。これには、マイクロ波原子間力顕微技術を用いる。さらに、損傷 CNT の機械的特性を評価する。これらにより、損傷による原子濃度・配列等の構造変化と電氣的特性および力学的特性の関連について明らかにする。

### (5) CNT の損傷支配パラメータの定式化

CNT の支配的損傷機構を踏まえ、これまで研究代表者らが開発してきた金属薄膜配線の強度評価法を拡張することにより、高密度電流下 CNT に対する数理損傷モデルを作成する。これを基に、CNT における EM と酸化蒸散機構を包含した損傷支配パラメータなる理論式を定式化する。同式は、CNT の損傷に大きな影響を及ぼす温度、電流密度、原子濃度 (格子欠陥密度) さらに酸素結合度の関数になると考えられ、CNT の物性のみがわかれば損傷に対する強度を普遍的に表示することができるものとなる。

### (6) 強度評価法の構築

CNT 内の電流密度、温度、原子濃度 (格子欠陥密度)、酸素結合度の各分布が損傷の初生、進展に大きく影響すると考えられるが、CNT に沿ったこれらの分布は測定困難であ

る。そこで、これらの数値シミュレーションに基づいて前記損傷支配パラメータ値を計算し、CNT の損傷過程を模擬する強度評価法を開発する。すなわち、電流の流れ、それに伴うジュール発熱による温度分布、またそれらによる EM が引き起こす格子欠陥密度の変化、さらに引き続き酸素結合度の変化、炭素原子の酸化蒸散、電気伝導度変化といった連成問題を時間経過とともに進展させるシミュレーションコードを作成する。これにより寿命と損傷箇所を予測可能な強度評価法の構築を目指す。

## 4. 研究成果

### (1) CNT 通電試験片の作製

誘電泳動法により作製した MWCNT 試験片の一例を図 4-1 に示す。誘電泳動により電極間を橋渡しする方向に数本の CNT が整列した。

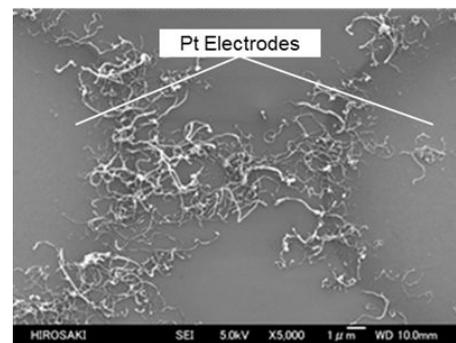


図 4-1 誘電泳動により Pt 電極間に集積した MWCNT

図 4-2 にリフトオフと DC 法により形成した MWCNT ネットワーク配線の一例を示す。加速通電試験用に直線形状配線、および実際に多用される、折れ曲がり有する配線を作製した。

近年、単層 (SW) CNT が製品化され、容易に入手できるようになってきた。SWCNT は、MWCNT よりも今後電子材料への応用の期待が大きい材料であることから、これを用いた試験片も作製した。SWCNT には半導体型 CNT と金属型 CNT があることから、それぞれを用いたネットワーク構造配線試験片を作製した。金属型 CNT を用いた試験片では電気抵抗の小さな配線を作製することができた。これにより今後 SWCNT の配線利用に着目した研究が実施可能である。

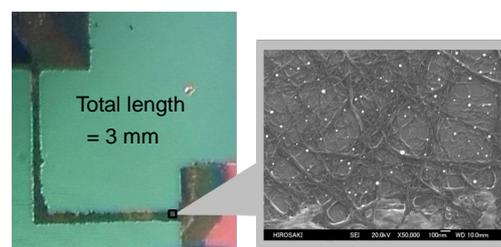


図 4-2 折れ曲がり形状を有する MWCNT ネットワーク配線

### (2) 損傷加速通電試験の実施

保護膜による損傷抑制効果の1つに炭素原子の酸化蒸散を防ぐ作用がある。そこで、保護膜下でのCNTの損傷挙動を推定するために、実験装置を真空チャンバー内に設置し、低圧下での加速試験を実施した。誘電泳動試験片の通電試験結果の一例を図4-3に示す。試験片が断線すると定電流保持のため電圧値が印加上限の10Vに達するため、この時間を損傷時間の判断としている。測定環境は条件1が3.6V, 300K, 条件2が1.5V, 573Kの大気中での実験であり、条件3が3.6V, 300Kの低圧環境である。大気中では初期電圧の増加(付加する電流密度の増加)により損傷が短時間で発生している。なお、低圧下では40時間を超えても電圧変化は5%以下に留まっており、酸素濃度を低下させることで、CNTの損傷が大きく抑制されることがわかった。

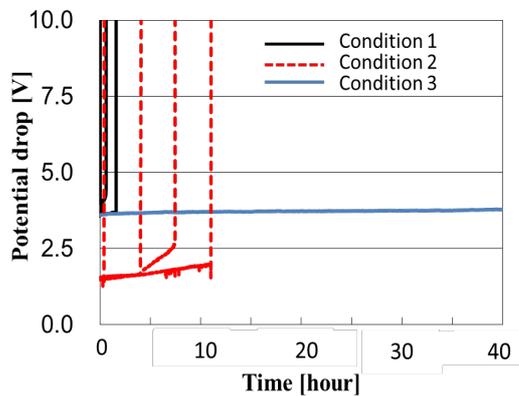


図 4-3 MWCNT の通電試験結果

### (3) 損傷過程の形状観察

図4-4に損傷部の電子顕微鏡写真と元素分布計測の一例を示す。条件2ではEM損傷の特徴である陰極側での断線がみられ、陰極側での酸化物の増加と炭素原子の減少傾向が表れた。

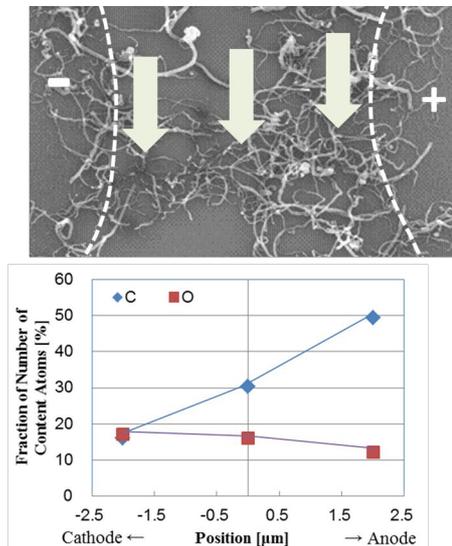


図 4-4 MWCNT 試験片の条件 2 における損傷形態と元素濃度

ネットワーク配線での通電試験結果の一例として、図4-2で示したMWCNTからなる折れ曲がり配線の0.5mA負荷、573K加熱時の加速試験結果を図4-5に示す。時間経過とともに電圧が緩やかに増大し、上限の10Vに達した。ネットワークを構成しているため、急激な断線は発生しないものの、酸化蒸散やEMにより徐々に損傷が進行していくことが確認できた。

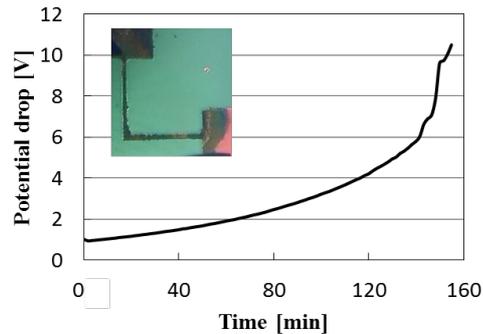


図 4-5 MWCNT ネットワーク配線の加速通電試験結果

### (4) ナノスケールの電氣的・機械的特性評価

CNT ネットワーク試験片作製において分散液濃度調整や加熱処理を行うことで、配線試験片の電気抵抗値が減少し、CNTのネットワーク化をより高密度に改善できた。しかしながら実用的な抵抗には未だ十分でなく、これにより配線中央部での酸化蒸散機構による損傷が生じたものと考えられた。

一方、より微細な構造の評価として、CNTアレイと導電性金属ナノワイヤアレイおよびガラス基板とを接着させ、CNTアレイの電氣的特性および力学的特性を評価した。CNTが垂直方向に配向したCNTフォレストの作製に成功し、その電氣的特性の評価を行った。

### (5) CNTの損傷支配パラメータの定式化

酸化蒸散とEMによる双方の損傷機構を考慮したCNTの損傷支配パラメータ理論式を定式化した。この理論式を用いて数値シミュレーションによるCNT損傷を評価した。電流密度、基板温度の動作環境によりMWCNT単独試験片およびMW/SWCNTネットワーク試験片において損傷箇所が変化したが、定性的にこれらを予測することができ、定式化したCNT損傷支配パラメータの有効性が示された。

### (6) 強度評価法の構築

損傷機構の理論に基づく損傷支配パラメータ式を用いたCNT損傷の数値シミュレーションにより、使用環境の違いによる損傷箇所の変化を予測することができた。

またEM損傷の支配パラメータを用いた数値シミュレーションにより、配線形状や保護

膜効果を考慮した2次元配線モデルでのEM損傷発生のしきい電流密度を計算した。このモデルに一般的な金属配線パラメータを設定して、しきい電流密度の保護膜厚さ、配線長さ、周囲温度依存性を図4-6のように計算した。損傷支配パラメータ中の物性定数が保護膜厚さによって変化するため、保護膜厚さが増加するとEM損傷を生じる限界の電流密度が増加し強度は上がるが、徐々にその影響は飽和状態になることを明らかにした。

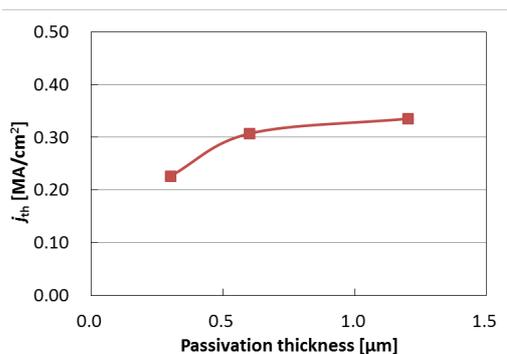


図4-6 保護膜厚さを変化させたときのEM損傷しきい電流密度 $j_{th}$ の数値シミュレーションによる予測例

さらに実用的な強度評価法への拡張を目指し、保護膜厚さ、動作温度、折れ曲がり位置などの配線形状を入力することによりEM損傷の限界電流値を評価できる新たな簡易評価パラメータ式を導入した。シミュレーションによる評価結果と良好な一致を確認して、簡易強度評価法の有効性を示した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

K. Fujisaki, H. Narita, K. Sasagawa, Numerical Analysis of Allowable Current Density for Electromigration of Interconnect Tree Structure with Reservoir, Proceedings of ASME InterPACK/ICNMM2015, 査読有, Vol. 2, 2015, V002T02A015;1-5, DOI:10.1115/IPACK2015-48744

K. Sasagawa, K. Fujisaki, J. Unuma, R. Azuma, Experimental Study of Damage Mechanism of Carbon Nanotube as Nano-component of Electronic Devices under High Current Density, ASME Journal of Electronic Packaging, 査読有, Vol. 136, 2014, 041011-1 ~ 5, DOI:10.1115/1.4026878

Y. Cui, Y. Ju, P. Wang, B. Xu, N. Kojima, K. Ichioka, A. Hosoi, Carbon Nanotube-Cu/parylene Nanowire Array Electrical Fasteners with High Adhesion Strength, Applied Physics Express, 査読

有, Vol. 4, 2014, 015102-1-4, DOI:10.7567/APEX.7.015102

Y. Cui, Y. Ju, B. Xu, P. Wang, N. Kojima, K. Ichioka, A. Hosoi, Mimicking A Gecko's Foot with Strong Adhesive Strength Based on A Spinnable Vertically Aligned Carbon Nanotube Array, RSC Advances, 査読有, Vol. 4, 2013, 9056-9060, DOI: 10.1039/C3RA46113K

[学会発表](計17件)

S. Sato, K. Fujisaki, K. Sasagawa, T. Katabira, Damage of CNT Network Structure under Accelerated Condition, International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2015(国際学会), 2015年10月05日, Loisir Hotel Toyohashi, Toyohashi, Japan

巨陽, 機能性ナノマテリアルの創製と展開, 日本機械学会2015年度年次大会(招待講演), 2015年09月13日~2015年09月16日, 北海道大学(札幌市)

Y. Ju, Quantitative Evaluation of nanometer-scale Electrical Properties by Microwave AFM, The 45th European Microwave Conference (招待講演)(国際学会), 2015年09月06日~2015年09月11日, Palais des Congres de Paris Porte Maillot, Paris, France

K. Fujisaki, K. Sasagawa, H. Narita, Evaluation of Allowable Current Density for Electromigration Damage in Via-connected Interconnect, 17th Electronic Materials and Packaging Conference (国際学会), 2015年09月02日, Portland State University, Portland, USA

徳悠葵, 村岡幹夫, 巨陽, コアシェルナノ構造を利用した原子拡散によるナノウィスカー生成に関する研究, 日本機械学会材料力学部門若手シンポジウム2015, 2015年08月10日~2015年08月11日, 神宮会館(伊勢市)

K. Fujisaki, K. Sasagawa, D. Narita, Damage Observation of CNT Networked Structure under High Current Density, ASME InterPACK/ICNMM2015(国際学会), 2015年07月06日, The Fairmont San Francisco Hotel, San Francisco, USA

笹川和彦, 藤崎和弘, 佐藤俊介, 帷子拓也, カーボンナノチューブネットワーク配線の電流による疲労損傷特性, 日本材料学会第64期通常総会・学術講演会, 2015年05月23日, 山形大学(米沢市)

中川智貴, 細井厚志, 巨陽, CVD法により作製したカーボンナノチューブシートの性状及び配向評価, 日本機械学会2014年度年次大会, 2014年09月07日~2014年09月10日, 東京電機大学(東京)

笹川和彦, 電子デバイス配線 CNT の強度信頼性評価法の構築, STARC ワークショップ 2014, 2014 年 09 月 03 日, 新横浜国際ホテル (横浜市)

藤崎和弘, 成田大輝, 笹川和彦, CNT ネットワーク構造を有する配線の高密度電流下における損傷, 日本機械学会 M&M2014 カンファレンス, 2014 年 07 月 19 日~2014 年 07 月 21 日, 福島大学 (福島市)

村岡幹夫, 金属ナノコイルの創製技術と周辺技術, 日本材料学会東北支部「材料フォーラム」講演会 (招待講演), 2014 年 03 月 17 日, カレッジプラザ (秋田市)

成田大輝, 笹川和彦, 藤崎和弘, CNT ネットワーク構造を有する電子デバイス配線の高密度電流下での損傷, 日本機械学会 東北学生会 第 44 回学生会卒業研究発表講演会, 2014 年 03 月 11 日, 山形大学 (米沢市)

相内 暁, 笹川和彦, 藤崎和弘, インクジェット法による金属ナノ粒子配線の高密度電流下における損傷, 日本機械学会 東北学生会 第 44 回学生会卒業研究発表講演会, 2014 年 03 月 11 日, 山形大学 (米沢市)

徳 悠葵, 村岡幹夫, 金属被覆ナノワイヤの通電による形態変化の観察, 日本機械学会 M&P2013, 2013 年 11 月 09 日, 首都大学東京 (八王子市)

笹川和彦, 藤崎和弘, 鶴沼 潤, 東 亮汰, 電子デバイス用カーボンナノチューブの高密度電流下における強度特性, 2013 年度日本機械学会年次大会, 2013 年 09 月 08 日~2013 年 09 月 11 日, 岡山大学 (岡山市)

小島直樹, 巨 陽, ストレスマイグレーションによるアルミナワイヤの作製及び電気特性の評価に関する研究, 2013 年度日本機械学会年次大会, 2013 年 09 月 08 日~2013 年 09 月 11 日, 岡山大学 (岡山市)

中島 隆博, 細井 厚志, 巨 陽, マイクロ波原子間力顕微鏡を用いた金属ナノワイヤの導電率の定量評価に関する研究, 2013 年度日本機械学会年次大会, 2013 年 09 月 08 日~2013 年 09 月 11 日, 岡山大学 (岡山市)

#### 〔その他〕

JST が主催する新技術説明会 (JST 東京別館ホール) にて, 「高密度電流の流れる金属配線の許容電流予測と信頼性向上」(2015 年) なるシーズ紹介を行い, 研究成果を広く社会に公表した。

半導体理工学センター (STARC) が主催する STARC ワークショップ 2014 (新横浜国際ホテル) にて, 「電子デバイス配線 CNT の強度信頼性評価法の構築」(2014 年) なる展示を行い, 研究成果を半導体メーカーの研究者に公表した。

日本機械学会 RC256 「エレクトロニクス実装のプロセスと製品における信頼性評価と熱制御に関する研究分科会」において, 電子

機器メーカーの研究者に研究成果の紹介を行った。

研究室のホームページに研究内容を記載し, 公開している。

(<http://www.mech.hirosaki-u.ac.jp/~sasagawa/labhp/>)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

笹川 和彦 (SASAGAWA, Kazuhiko)  
弘前大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 50250676

##### (2) 研究分担者

村岡 幹夫 (MURAOKA, Mikio)  
秋田大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 50190872

巨 陽 (JU, Yang)  
名古屋大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号: 60312609

藤崎 和弘 (FUJISAKI, Kazuhiro)  
弘前大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号: 90435678