

カーボンナノチューブ銅複合材料で電流容量を100倍に

チャンドラモウリ・スブラマニアン、山田健郎、小橋和文、関口貴子、二葉ドン、湯村守雄、畠賢治

電子デバイスの携帯性、汎用性及び偏在性の向上は、小型化技術の進歩によるものであるが、細い通電経路を必要とする。今日のデバイスは導体（銅、金など）の電流を通す能力（すなわち電流容量）の限界付近で動作しており、これが寿命や性能の低下を招くため、電流容量の高い新たな導体への需要が生まれた。電流容量とは物体に流すことができる最大電流を表すもので、その物体の構造と素材によって決まる。ここでは、電気伝導度が銅 ($5.8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) と同様 ($2.3\text{--}4.7 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) でありながら、100倍の電流容量 ($6 \times 10^8 \text{ A cm}^{-2}$) を持つカーボンナノチューブ銅 (CNT-Cu) 複合材料を開発したので報告する。真空状態での実験では、カーボンナノチューブ銅複合材料における銅の拡散の活性化エネルギーの増加 ($\sim 2.0 \text{ eV}$) が観察され、カーボンナノチューブ (CNT) が銅の主な破断経路を抑制して、これによって電流容量が増加することが実証された。本材料は高い電気伝導度と大きな電流容量を併せ持つ唯一の材料であり、マイクロスケール電子機器及びインバータへの比類ない応用性を示している。

相次ぐ小型化によって、電子デバイスの開発にパラダイムシフトが起きている¹。このような小型化はデバイスをさらに携帯化、汎用化し、偏在性をもたらしている。同時に、これらデバイスの機能性と性能も高まっている。単一原子トランジスタ²や少数原子メモリデバイス³が小型化の進行と歩調を合わせているのは明らかであるが、しかし、デバイス中のこれらコンポーネントに電力を供給する（銅や金などの）導体についてはほとんど進歩がない。デバイスの小型化に伴い、これらコンポーネントの動作に必要な電力の通電経路も大幅に縮小した。このため、導体を流れる電流の密度が高まり、現在のデバイスに使用されている従来の導体（銅、金）では限界に達している。事実、「国際半導体技術ロードマップ」(International Technology Roadmap for Semiconductors; ITRS) では、2015年にはこれらデバイスにおける電流密度が銅と金の破断限界を超えると予想されている⁴。このため電流容量のより大きい新たな導体の需要が高まっている¹。電流容量は物体中に流せる最大の電流を表すもので、その物体の構造と素材によって決まる。しかし、大きな電流容量と高い電気伝導度は相互排他的な特性である。前者が結合の強固な原子系を要求するのに対して、後者は結合の弱い原子系からの自由電子を必要とする⁵。このため、同じ素材で高い電気伝導度と大きな電流容量を達成することは不可能であった。

我々は、この相互排他性を克服して、電流容量が銅⁶⁻⁹や金^{9,10}のような通常の電気導体 ($\sim 10^6 \text{ A cm}^{-2}$) の100倍大きく、CNTの理論限界 ($1000 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$)¹¹⁻¹⁶に近い ($630 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$) カーボンナノチューブ銅 (CNT-Cu) 複合材料を開発した。銅と比較した場合、マクロCNT-Cuの電気伝導度は抵抗率の温度係数が1桁低いため、23°Cで銅の電気伝導度と並び ($4.7 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$)、80°C超でこれを超え、227°Cで2倍になった。CNT-Cu複合材料における電流容量の大きさを解明するために、活性化エネルギー分析 (E_a) を行ってCNT-Cu複合材料

における銅の拡散に必要なエネルギーを評価した。その結果、我々の分析では、複合材料における銅拡散の E_a は約2.0eVであることが判明した。これに対して、純銅におけるエレクトロマイグレーションによる一次破断経路では E_a が著しく低く、表面及び結晶粒界ではそれぞれ約0.6eV、約1.0eVで銅拡散が起こる¹⁷。したがって、CNTの存在によって、エレクトロマイグレーションによる一次破断経路（表面及び結晶粒界拡散）が抑制される。さらに、このような理由から、バルク銅と比べて我々の複合材料では銅拡散も小さい（ 10^4 倍）ために電流容量が大きい。

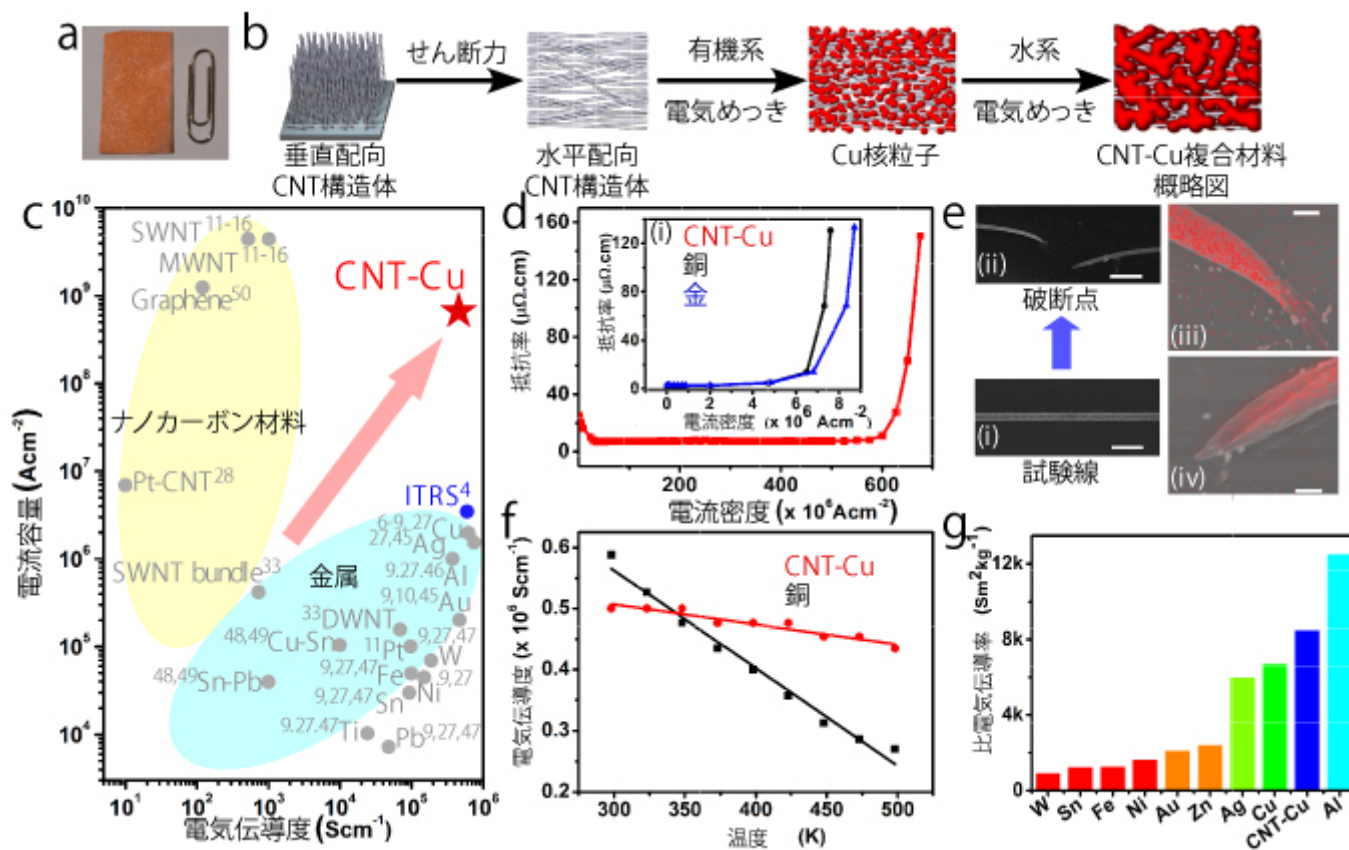


図1 | CNT銅複合材料の作製と電流容量。(a) CNT銅複合材料とサイズ参照のためのクリップの写真。(b) CNT銅複合材料作製概略図。有機電気めっきにより銅の核がCNT表面に形成され、続いて水系電気めっきで成長しCNT銅複合材料ができる。(c) 電気伝導度=電流容量アシュビーマップ。金属（銅、金、銀、アルミ等）、合金（錫-白金等）、ナノカーボン材料（単層CNT、グラフェン等）、複合材料（白金CNT等）などの関連材料を含む。ITRS推奨の電流密度レベルも参照のためプロットした。CNT銅複合材料の特性はそれを上回っている。(d) CNT銅複合材料の電流密度による抵抗率変化。ワイヤの導電率は $2 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ 。銅・金について行った比較実験の結果は挿入図に示す。(e) 破断後のCNT銅の試験片のSEM画像。スケールバーは4 μm 。(f) 破断前のCNT銅試験片SEM画像。スケールバーは4 μm 。(g, h) Fig. 1eで示したCNT銅複合材料線破断箇所EDXマップ（銅）。スケールバーは500 nm。(i) CNT銅（赤）と銅（黒）の導電率の温度変化。CNT銅の導電率は温度に対してほとんど変化しないが、銅は他の金属同様、温度が高くなると減少する。(j) 様々な金属とCNT銅材料との単位重量あたりの導電率（比電気伝導度）比較。

結果

CNT-Cu複合材料の電気伝導度。 マクロCNT-Cu複合材料固体（2.5cm×3.5cm; 図1a）について四探針法によ

て測定した電気伝導度 $4.7 \pm 0.3 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ は、銅¹⁸ ($5.8 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$) と同等であり、未処理のCNT^{19,20} ($\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$) より3桁高く、純粋CNTファイバー²¹ ($\sim 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) より1桁高かった。同一手順で作製したマイクロCNT-Cu複合材料(図1b)の常温での電気伝導度は $2.1 \pm 0.3 \times 10^5 \text{ S cm}^{-1}$ であった。CNTの体積分率(45vol%)が高いため、密度は銅¹⁸ (8.9 g cm^{-3}) と比較して42%減少した (5.2 g cm^{-3})。すなわち、我々のCNT-Cu複合材料の比電気伝導率は銅に比べて26%高く、またアルミを除いたほとんどの材料(金、銀及び銅)のそれを超えていた(図1j)。また、CNT-Cu複合材料の電気伝導度の温度依存性、すなわち抵抗率の温度係数($7.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$)は銅のそれ($6.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)より1桁低く²²(図1i)、明らかに我々のCNT-Cu複合材料の利点のひとつである。その結果、CNT-Cuにおける温度による電気伝導度の低下は銅と比べて著しく少なく、常温では同等の電気伝導度であるが、80℃で銅を超え、227℃では2倍になった。動作温度はしばしば80℃を超えるため、この特徴は負荷量の高い応用例においては重要である。

CNT-Cu複合材料の電流容量。 本書の主眼は、我々のCNT-Cuが銅よりも100倍大きい電流容量を示した⁶⁻⁹ことである。この測定にあたって、CNT-Cu複合材料の配線構造(幅=800nm、高さ=900nm、長さ=50 μm)は、高密度かつ配向したCNTの薄膜(「CNTウェハー」)を、従来の電子線描画及び反応性イオンエッチング法によって加工し、それを銅で電気めっきして作製した^{23,24}。比較のため、銅及び金で作成した類似の配線構造を使用した。電流は抵抗率を測定しながら増加させた(図1d)。当初、電流の増加と共に抵抗率が予期しない減少を見せた。走査電子顕微鏡(SEM)の観察によって、当初のCNT-Cuの粗い表面が平滑になったことがわかり、電気めっきした銅が再構成されたと考えられた(補足図S1)。この現象はフィラメントエイジングによる寿命延長と類似したもので、電流容量の増加に寄与したと考えられる。抵抗率については、 $600 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$ (600 MA cm^{-2})までは変化がなく、その後急上昇して、 $\sim 690 \text{ MA cm}^{-2}$ でテスト用構造体の中央部分が破断した(図1e、1f)。電流容量とは抵抗率が不変の場合の最大電流密度と定義されており、これに基づいて5回の測定の平均から、電流容量を 600 MA cm^{-2} と推定した。比較のため銅と金のテスト用構造体(ワイヤ、及びスパッタリングによって作成した)の電流容量を測定したところ、それぞれ文献値($\sim 1 \text{ MA cm}^{-2}$)⁶⁻¹⁰に近い、 6.1 MA cm^{-2} 、 6.3 MA cm^{-2} であり、CNT-Cu複合材料よりも約100分の1と小さかった(図1d挿入図)。CNT-Cu複合材料の電流容量は、銅、アルミ、金及び銀などの従来の導体($\sim 1 \text{ MA cm}^{-2}$)^{6-10,25}やプラチナ修飾したCNT類²⁶ (7.5 MA cm^{-2})に関して報告されている数値より100倍大きかったのみならず、単体のCNTについて報告されている最高値¹¹⁻¹⁶ ($1,000 \text{ MA cm}^{-2}$)に近づくものであった。さらに、複合材料は直流電流密度 100 MA cm^{-2} において1200時間(50日)以上安定を保ち、抵抗率の変動は10%以下であった(補足図S2)。SEMによる破断箇所の観察では破断箇所の両端において細線化していることがわかった(図1e)。エネルギー分散型X線顕微鏡(EDX)では破断面に炭素のみを検出した(図1g、1h)。こうした結果は、銅がこの領域から拡散したことを示すもので、CNT-Cu複合材料の破断原因は銅のエレクトロマイグレーションであることが実証された²⁷⁻²⁹。

他の高性能材料との比較のため、CNT-Cu複合材料を電気伝導度=電流容量アシュビーマップにプロットした(図1c)ところ、電気伝導度の高い金属と電流容量の大きいナノカーボンでは電気伝導度と電流容量の間に明らかな逆相関が見られたが、CNT-Cu複合材料はこのトレンドに合致することなく、ナノカーボンの1000倍の電気伝導

度と金属の100倍の電流容量を持つ高電気伝導度・大電流容量の領域に明瞭かつ孤立した点としてプロットされた。両方の特性を同時に向上させる方法は、理論的には提唱されている³⁰が、今日までまだ実現していない。たとえば、銅の合金化は電気伝導度を低下させ、CNTをドーピングまたはバンドリングすると電流容量が減少する³¹。たとえば、Xuら³²はCNTファイバー・銅複合材料について同様の電気伝導度を実証したが（電流容量は推定されていない）、銅はCNT繊維の外表面のみに付着していた。この場合、高い電気伝導度は表面の銅から得られるが、大きな電流容量は示されないことが予想される。さらに、Behabtuら²¹は純粋なCNTファイバーにおいて $2.9 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ という高い電気伝導度が得られたことを報告しているが、ここでも電流容量については明らかにされていない。

CNT-Cu複合材料の作製と特性評価。 2つの材料の長所を相乗的に組み合わせたCNT-Cu複合材料（図1a）を作製するために独自の作製工程を考案した。CNT-Cuイオン拡散を利用する従来のアプローチとは異なり、我々はまずマクロCNT構造体としてバッキーペーパーおよびCNT固体（高密度化、配向したバルクCNT材料³³）を作製し、その微細孔に銅を電気めっきした。長い単層CNT垂直配向構造体（直径 = 3nm、高さ = 500—700 μm 、密度 = 0.04 g cm^{-3} ）を水分添加法によって基板上に合成した³⁴。密度の低い垂直配向構造体を、液体高密度化技法³³によって、銅イオンを含ませつつ高密度化（ $\sim 0.5 \text{ g cm}^{-3}$ ）した。次に、以下に記述するとおり、核形成-成長の2段階電着めっきプロセスによってこのCNT構造体をCNT-Cu複合材料に変換した（図1b）。

CNT-Cu複合材料を実現するために、いくつかのカギとなる手法を開発した。まず、電気めっき法を2つの段階に分けた。すなわち、（1）有機系水溶液の中で疎水性のCNTを銅イオンで濡らしてCNT表面に銅の核形成を行い、（2）銅の核を水溶液中でメソ細孔が充填されるまで成長させた。次に、有機系電気めっきでは、核形成を均一に行うために、律速過程は、CNT構造体中の銅イオン拡散ではなく、CNT上での銅核形成である必要があった。つまり、銅の核を表面のみではなく、高密度のCNTマトリックス全体に形成するためには、ゆっくりした析出速度（従来の $50\text{-}100 \text{ mA cm}^{-2}$ の速度³⁵に対して $1\text{-}5 \text{ mA cm}^{-2}$ ）で電気めっきを行う必要があった。低電流密度（ $1\text{-}5 \text{ mA cm}^{-2}$ ）では、銅はCNTマトリックス全体に均一に核を形成し、高い電気伝導度、高い銅充填比、及び低比表面積（露出しているCNT表面積を示す；図2a）が得られた。逆に、高電流密度（ $5\text{-}15 \text{ mA cm}^{-2}$ ）では、銅はCNTマトリックスの外表面のみに析出した（図2a）。3つ目は、水素雰囲気下でのアニールであり、X線回析から明らかのように、（111）、（200）及び（220） Cu_xO_y 相が（111）、（200）及び（220）純銅相に還元された（図2b）。さらに、銅粒子が焼結され、電気伝導度が 8.2×10^3 から $9.1 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ に改善された（図2c）。最後に、水溶液電気めっきによって、銅の体積分率を高めた（図2cに密度の急上昇として示される）。

この方法によって、CNTが銅の表面及び結晶粒界を覆う、CNT-Cu複合材料の作製に成功した（図2d、2e挿入図）。EDXでは酸素のコンタミネーションは観察されなかった（図2d）。熱重量分析では、複合材料は $\sim 55\text{vol}\%$ の銅と 45% のCNTで構成されていることが示され（補足図S4及びS4）（合計密度 = 5.2 g cm^{-3} ）、純銅の密度¹⁸（ 8.9 g cm^{-3} ）から 42% 減少したことがわかった。また、観察した電気伝導度がCNT-Cuバルクによるものであり、その外表面から得られたものではないことを検証するために対照実験を実施した。厚さと電気伝導度をめっき時間

(10—840分; 図2f) の関数としてプロットした。当初 (600分まで) は、電気伝導度は単調に上昇し、 10^5 S cm^{-1} で飽和状態になったが、厚さは変化しなかった。これは銅がCNTマトリックス内に析出したことを意味している。さらに (600分以降) 析出させることによって厚さが増し、外表面に析出したことが示された。電気伝導度がこの600分以降の段階で上昇しなかったことは、測定された電気伝導度が銅表面への析出から発生したものではないことを意味する。

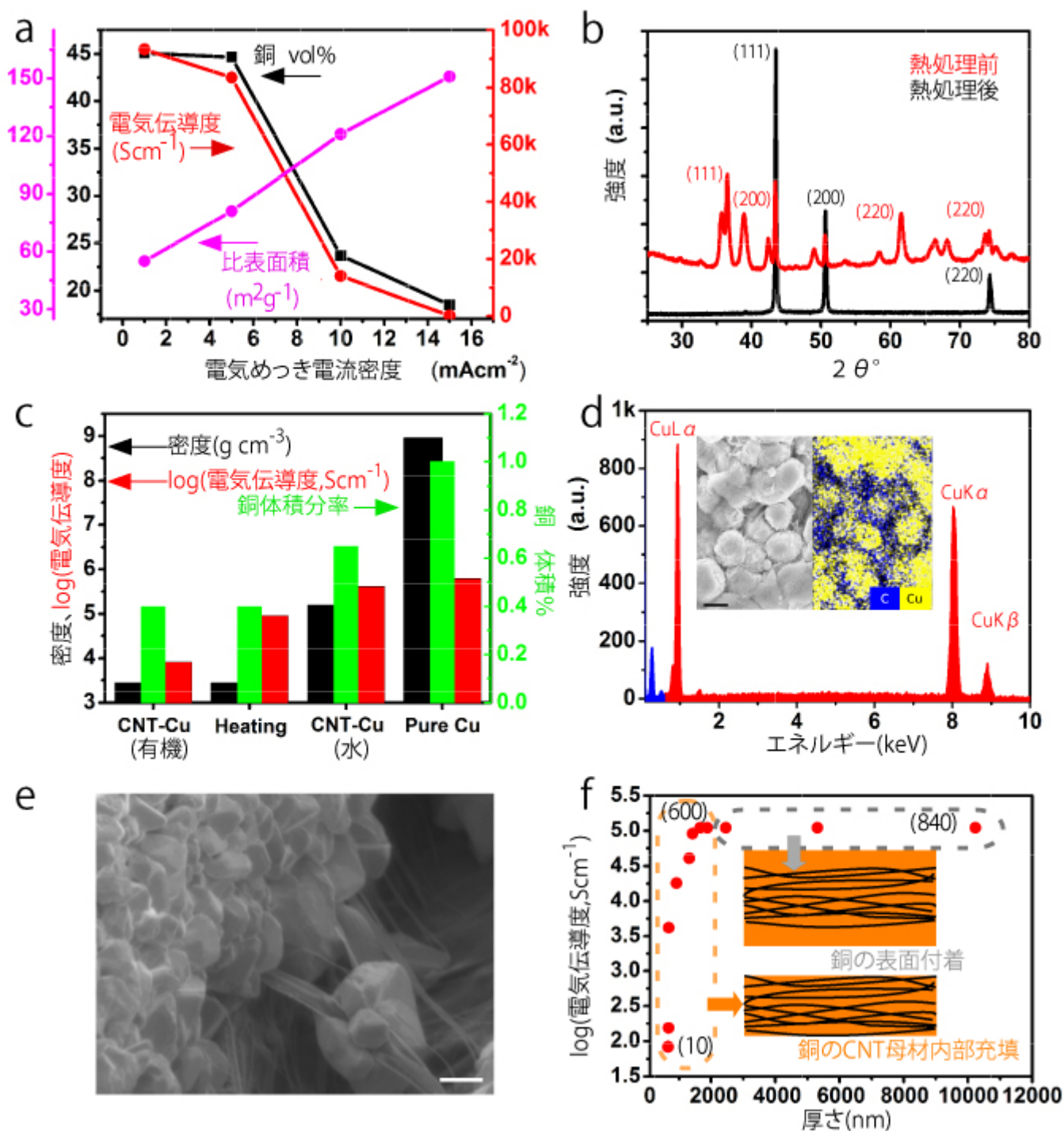


図2 | CNT銅複合材料の特性評価。(a) 有機電気めつき電流密度の関数としてCNT銅複合材料の特性変化を示す。導電率と銅の体積分率に直接相関がみられる。(b) 熱処理前 (赤) 後 (黒) のCNT銅複合材料のXRD測定結果。(c) 各作製段階でのCNT銅複合材料の特性変化(導電率、密度、銅体積分率)。比較のためバルク銅の特性も示す。(d) CNT銅複合材料のEDXスペクトル、断面のSEM

およびEDXマッピング画像。不純物がないことが確認できる。スケールバーは2 μm 。(e) 断面のSEM画像から、多結晶の銅が、長く、絡み合った、均一に広がったCNTと結合している様子がみられる。スケールバーは6 μm 。(f) CNT銅の導電率の変化を厚みと電気めっき時間（電流密度5mAcm⁻²）で表す。カッコ内の数字が電気めっき時間、単位は分。

考察

実験結果が示した通り、銅原子のエレクトロマイグレーションは（純銅と同様に）CNT-Cu複合材料の破断機構である。この点に関し、CNT-Cu複合材料の電流容量が大きくなる機構を理解するためにいくつかの実験と分析を実施した。CNT-Cu複合材料において異なる温度（440 K、450 K、473K及び498 K）の下で銅が拡散するために必要な活性化エネルギーを破壊力学試験によって推定した。電流密度がCNT-Cuの電流容量（600MA cm⁻²）より高くなる（720MA cm⁻²）と、破断が加速される（図3a）。「破断時間」 t は抵抗率が40%高まる点を基準に推定した。こうした異なる温度（定電流密度）において実施したいくつかの実験の結果を $\ln(t)$ 対 $1/kT$ のアレニウスプロットにまとめ（図3b）、このプロットの勾配から、ブラックの方程式³⁶に基づいて、CNT-Cu複合材料における銅拡散の活性化エネルギーを推定した。

$$\ln t = \ln A - n \ln j + \frac{E_a}{kT} \quad (1)$$

ここで、 j =電流密度、 E_a =活性化エネルギー、 k =ボルツマン定数、 T =テスト用構造の平均温度、 n =電流密度のべき指数、 A =頻度因子である。図3bの勾配から、CNT-Cu複合材料における銅拡散の活性化エネルギーは2.03 eVと推定された。ただし、ここでは電流密度のべき指数（ n ）と頻度因子（ A ）は、誘電体に覆われていないテスト用構造体を使った、同一の測定条件、つまり真空中における銅のエレクトロマイグレーションに関する類似の研究^{27,37,38}から選択した。さらに、この活性化エネルギーの推定値は（ E_a ）は頻度因子（ A ）及び電流密度べき指数（ n ）の選択には依存しないことを注記しておく。2.03eVの値は銅の格子拡散^{17,28,29}（ ~ 2.0 — 2.3 eV）のそれと同一であり、銅が最も困難な経路を通して拡散することを意味している。バルク銅については、拡散は活性化エネルギーが極めて低い表面及び結晶粒界（それぞれ ~ 0.7 eV及び ~ 1.0 eV）で起きる^{17,28,29}。したがって、CNT-Cu複合材料に関して我々が得た結果は、表面及び結晶粒界を経る銅拡散経路が著しく抑制されたことを示している。活性化エネルギーに基づいて、以下の式によって銅拡散係数（ D^* 、エレクトロマイグレーションの難易度に関連）を計算した。

$$D^* = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで、 D_0 =温度無限大における拡散係数である¹⁷。計算の結果、CNT-Cu複合材料における銅のバルク拡散による推定拡散係数は銅よりも 10^4 倍低く、観察された大電流容量に有意に寄与すると考えられる。SEM及びEDXによるCNT-Cu複合材料の内部構造の観察では、細密で連続したメッシュ状のCNTネットワークが銅の表面及び結晶粒界を覆っていることがわかった（図2d、挿入図）。理論研究では、炭素をドーピングした銅の拡散の活性化エネルギーは表面及び結晶粒界経路の抑制によって増大することが提唱されている³⁹。CNTによって銅のエレクトロマイグレーションが低下することが報告されているが、正確な機構は明らかにされておらず、ここで報告

する電気伝導度を損わずに電流容量を100倍に高めた例は過去にはまだ一度も達成されていない⁴⁰。この効果には鋼鉄に炭素を混ぜて強化する広く知られた方法との間にやや類似性が見られ、CNT-Cu複合材料のCNTが銅拡散を抑制する上で類似した役割を果たしていると考えられる³⁹。

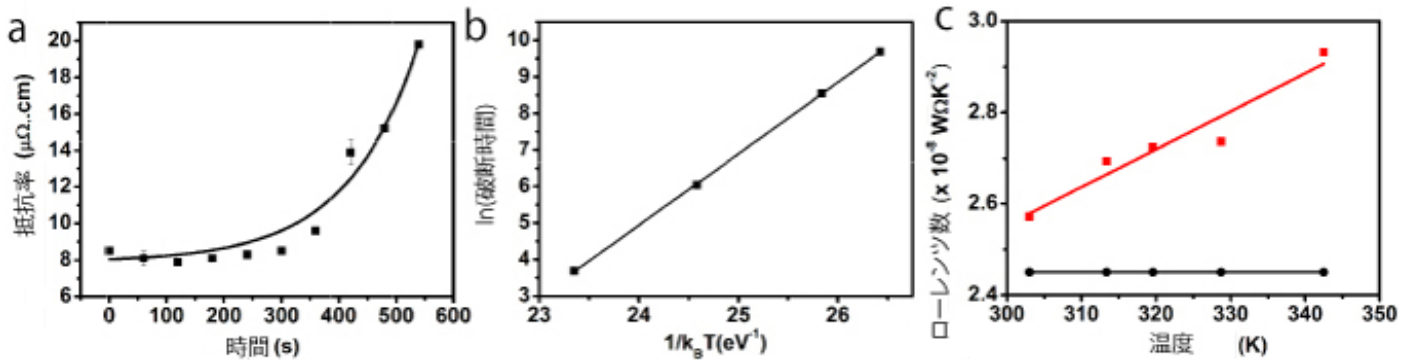


図3 | CNT銅複合材料のメカニズム分析。(a) 473K、電流密度720MAcm⁻²で時間によるCNT銅複合材料の抵抗率変化。(b) 実験(a)を異なる温度で繰り返して求めた、 $\ln(\text{破断時間})$ 対 $1/k_B T$ のアレニウスプロット。CNT銅材料中の銅の拡散活性化エネルギーはこのグラフの傾きから求められる。(c) CNT銅 (赤) と銅 (黒) のローレンツ数を温度の関数として比較。CNT銅では、温度の上昇とともにCNTフォノンの効果が増加することが示される。

材料の破断は電流によって誘発されたジュール加熱が溶解につながったためと仮定して、CNT-Cu複合材料の電流容量を数値的に推定した。電流による温度の上昇は次の式で表される⁴¹。

$$j_{\text{crit}} = \frac{2K}{l\sqrt{L_n}} \cos^{-1} \left(\frac{T_0}{T_m} \right), \quad (3)$$

ここでは、 j_{crit} = 電流容量、 K = 熱伝導度 ($\sim 800 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)、 l = 試験構造体の長さ ($50 \times 10^{-6} \text{ m}$)、 L_n = ローレンツ数 ($\sim 3.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$) である。複合材の融点は、CNTの融点が不活性大気中において非常に高いことから、Cuの融点¹⁸ (1357K) とした。ローレンツ数 (熱伝導度と電気伝導度の比) は熱伝導率の温度依存性を実験で測定し、温度に対してプロットし計算した (図3c)。ここで、ローレンツ数が銅では不変であったのに対し、CNT-Cu複合材料では直線的に上昇したことは興味深い。自由電子系においてローレンツ数は一定だが、ローレンツ数が上昇したということは熱伝導率におけるフォノン寄与を示している⁴²。プロットから得た勾配から、高温におけるローレンツ数を外挿した。このように、理論的に推定した電流容量を $\sim 1200 \text{ MA cm}^{-2}$ としたが、これは我々が測定した電流容量 600 MA cm^{-2} と一致している。これら分析と実験の結果は、CNT-Cu複合材料では、高温での高い熱伝導率とローレンツ数を実現する上でCNTのフォノンが重要な役割を果たしていることを実証するものである。この現象は電流容量を大きくする上では不可欠である。

さらに、ネルンスト・アインシュタイン方程式⁴³で記述される流れ (マスフラックス) によって、バルク銅及びCNT-Cu内での銅原子流束を推定して、エレクトロマイグレーションを定量的に評価した。

$$J_{\text{total}} = J_E + J_T = \frac{CD^* F_E}{kT} + \frac{CD^* F_T}{kT}, \quad (4)$$

ここで、 C =原子濃度、 k =ボルツマン定数、 T =温度、 D^* =拡散係数、 F_E =電子風による推進力、及び F_T =温度勾配による推進力である。エレクトロマイグレーションには、電子風によるマスフラックス（電子と銅原子の衝突、 J_E ）と熱勾配によるマスフラックス（ジュール加熱によって起こる拡散、 J_T ）の2つの要素がある。銅では、熱勾配による推進力に比べて電子風による推進力の方が1桁大きいことが知られている⁴⁴。したがって、以下の考察では熱勾配は考慮に入れていない。

ここでは、 z =有効電荷数³⁸（=10）、 e =電子電荷（ $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ）、 ρ =材料の抵抗率（ $4.3 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ ）、 j =電流密度（ 600MA cm^{-2} ）とする式、 $F_E = z e \rho j$ 、によって電子風による推進力を計算した。実験によって得たデータを使用し、電子推進力を銅のそれ⁴⁴（ 40eV cm^{-1} ）よりも2桁大きい（ $2,083 \text{eV cm}^{-1}$ ）と推定した。したがって、電子風によるマスフラックスは純銅のそれより約100分の1となった。この100倍の差は電流容量で観察された100倍の差とよく一致すると考える。

以上をまとめて、我々はCNT（大電流容量）と銅（高電気伝導度）の最良の電気特性を組み合わせた高性能電気導体（CNT-Cu複合材料）を開発した。このCNT-Cu複合材料はITRS⁴が2015年までの実現を規定している電流容量及び電気伝導度を達成する唯一の材料である。

方法

材料。 単層CNTを水分添加スーパーグローブ法によって合成した³⁴。原料薬品はすべて和光純薬から購入し、特に指定がある場合を除いて、精製することなく使用した。

CNTマトリックスへの銅電解液プレフィル。 CNTの自立垂直配向構造体を成長用基板から慎重に剥離し、これに2枚のガラススライドの間でせん断力を加えて、CNT構造体の配列方向を（ガラススライドに対して）垂直から水平に変更した。この構造体をクリップで固定して、酢酸銅をアセトニトリルに溶解した高密度化溶液（ 2.75mM ）に浸し、20分間静止状態で放置した後、高密度化した固体を慎重に剥離して、電気めっき装置に組み込んだ。

電気めっきの方法。 高密度化及びプレフィルしたCNT固体に、電気めっき用の等電位面を作るためステンレススチールメッシュを張り付けカソードとした。このカソードをアノードである純銅の細片の間に挟んだ。アノード-カソード間には絶縁セパレータとして、アドバンテック製のろ紙を使用した。これら全体を特別に設計したポリエーテルエーテルケトンセルを使用して固定した。有機系電気めっきでは、垂直配向構造体の高密度化に使用したのと同じ液体を電解液とした。第2段階の水溶液による電気めっきでは、電解液として市販の電気めっき溶液（ATMI、促進剤・抑制剤不使用）を使用した。めっき用試料に混入した空気と溶解した気体は電気めっき

処理の前に除去した。銅のめっきにはVMP3電気化学ワークステーション（Princeton Applied Research）を使用し、一定の電流条件において実施した。

還元アニール。 複合材は電気めっき処理の実施ごとに純粋アセトニトリルで洗浄し、真空デシケータにて60℃で30分乾燥させた後、管状炉にて250℃で3時間加熱した。加熱とその後の冷却はH₂ガス流を150sccmとして実施した。

電気伝導度の測定。 電気伝導度の測定は二種類の設定で行った。四端子法導電率測定は金被膜の電極を装着した携帯型四端子計を用いて実施した。二端子測定では、まず複合材料の端を二酸化炭素レーザーで切断して付着した銅を除去し、複合材料の厚み（バルク）に電流が流れるようにした。銅薄片を複合材料の表裏それぞれの面に取り付け、これをデジタルマルチメータに接続した。電極と試料が良好かつ安定に電氣的に接触するよう、プラスチックのクリップで試料を固定した。こうして、バルク複合材料について厚さに垂直の方向の抵抗率を測定した。複合材料の抵抗は、材料の厚さと断面積で正規化することで二端子抵抗率測定値を得た。ここで記した二端子法及び四端子法による導電率は3個の複合材の異なる部分において5回実施した測定値の平均である。

CNT-Cu複合材料の微細加工。 微細加工では、水分添加スーパージョス法を用いてパターンニングした触媒から垂直配向CNT薄膜を合成した。薄膜の平均寸法は700μm×700μm、合成時の厚さは8μmであった。これを液体誘導高密度化方法にて所望の基板の上に所望の向きで移した^{23,24}。移動後のCNT膜の厚さを測ったところ約700nmであった。

CNT膜のパターン形成。 電気めっき処理において必要なTi-Au電極線（3/100nm）は、従来型の電子ビームリソグラフィを用い、さらにスパッタ法とリフトオフ法によって形状を作製した。ここではTiN被膜Si₃N₄基板を使用して基板への銅拡散を防ぎ、線中央部で破断させるために大きなTi/Auボトムコンタクトを使用した。CNT薄膜を移した基板はレジストを塗布する前に180℃で15分間真空加熱した。ポジ型PMMA-495を4,700r.p.mで60秒間、基板にスピコートした後、180℃で60秒間加熱した。その後、ネガ型FOX 16レジストを4,500r.p.mで60秒間スピコートし、緩速硬化のため120℃で8分間過熱した。CNTの必要な部分の形状をEビームリソグラフィで描画した。水酸化テトラメチルアンモニウムを用いて試料を現像し、水で洗浄した後、乾燥窒素流でブローし、酸素/アルゴン/CHF₃の混合物を用いて反応性イオンエッチングを行い、CNTの不要部分を除去した。さらに、バッファードフッ酸に約10秒浸してネガ型レジストを取り除いた後、十分に洗浄して乾燥させた。ポジ型レジストはメチルイソブチルケトン/イソプロピルアルコールの1:1混合液を使用して除去した後、イソプロピ

ルアルコールで洗浄し、乾燥窒素流でブローした。

CNT-Cu複合材料の電流密度試験。 CNT-Cu複合材料の電流密度測定試験には独自に作成した装置を使用した。一方には電気フィードスルーとT継ぎ手がつながっている。反対側の2カ所の開口部は真空ポンプ及び真空ゲージをそれぞれ接続した。実験はすべて 1.3×10^{-4} Paの圧力の下で実施した。電気フィードスルーは、最大3 Aまでの電流供給が可能なAgilent社製U3606A直流電源・デジタルマルチメータシステムに接続した。これを超える電流については、菊水電気製10-105直流電源を使用した。実験は電圧を段階的に順次引き上げ、同時にシステム内を通過する電流を記録して実施した。I-V相関から計算した各電圧での抵抗は、既知の試験構造体の長さと同面積に基づいて抵抗率に換算した。断面積は実験の各段階での電流密度の計算でも使用した。試験は5つの試験試料から、同一の結果を得た。スパッタ及び電気めっきした銅膜、ワイヤボンディングに広く使われている銅及び金ワイヤ（直径25 μ m）も同じ装置を用いて、同一条件で試験した。

活性化エネルギー分析。 加速寿命試験を、上記装置を改造し、温度制御可能なテスト用チャンバーを用いて、異なる温度において実施した。試験用チャンバーの電気フィードスルーによって、実験温度を変化させても一定の電流密度をかけることが可能になる。各温度で試料が破断するまでの時間を一定電流密度において記録し、（破断までの時間の対数）対 $1/kT$ のアレニウスプロットを作成した。CNT-Cu複合材料における銅の拡散の活性化エネルギーはこのグラフの勾配から推定した。

ローレンツ数推定。 異なる温度におけるCNT-Cu複合材料の熱拡散率（ α ）を、温度制御装置を装着したBethel熱物性測定装置サーモウェーブアナライザーを用いて測定した。同じ温度範囲における材料の比熱容量（ C_p ）の推定には示差走査熱量測定を行った。各温度における試料の熱伝導率（ κ ）は以下関係式によって推定した。

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot C_p \quad (5)$$

ここでは ρ = 材料の密度（5.2g cm⁻³）である。各温度での電気伝導度が判明している（図1i）、ヴィーデマン=フランツ則によってローレンツ数（ L ）を以下のように推定した。

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} \quad (6)$$

銅及びCNT-Cu複合材料のローレンツ数の推定値は図3cにプロットした。

参考文献

1. U.S. Congress, Office of Technology Assessment. Miniaturization Technologies. OTA-TCT-514 (U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1991).
2. Fuechsle, M. et al. A single atom transistor. *Nat. Nanotech.* 7, 242–246 (2012).
3. Loth, S., Baumann, S., Lutz, C. P., Eigler, D. M. & Heinrich, A. J. Bistability in atomic-scale antiferromagnets. *Science* 335, 196–199 (2012).
4. ITRS International Technology Working Groups. International Technology Roadmap for Semiconductors (<http://www.itrs.net>) (2010).
5. Pauling, L. *The Nature Of The Chemical Bond*. 3rd edn (Cornell University Press, USA, 1960).
6. Li, P.-C. & Young, T. K. Electromigration: the time bomb in deep-submicron ICs. *IEEE Spectrum* 33, 75–78 (1996).
7. Lloyd, J. R. & Clement, J. J. Electromigration in copper conductors. *Thin Solid Films* 262, 135–141 (1996).
8. Tao, J. & Cheung, N. W. Electromigration characteristics of copper interconnects. *IEEE Electr. Device L.* 14, 249–251 (1993).
9. Preece, W. H. On the heating effects of electric current. *P. R. Soc. London* 464–471 (1884).
10. Huntington, H. B. & Grone, A. R. Current induced marker motion in gold wires. *J. Phys. Chem. Solids* 20, 76–87 (1961).
11. Yao, Z., Kane, C. L. & Dekker, C. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 84, 2941–2944 (2000).
12. Wei, B. Q., Vajtai, R. & Ajayan, P. M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 79, 1172–1174 (2001).
13. Collins, P. G., Hersam, M., Arnold, M., Martel, R. & Avouris, P. h. Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 86, 3128–3131 (2001).
14. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L. & de Heer, W. A. Carbon nanotube quantum resistors. *Science* 280, 1744–1746 (1998).
15. Park et al. Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano. Lett.* 4, 517–520 (2004).
16. Naeemi, A. & Meindl, J. D. Compact physical models for multiwall carbonnanotube interconnects. *IEEE Electr. Device L.* 27, 338–341 (2006).
17. Butrymowicz, D. B., Manning, J. R. & Read, M. E. Diffusion in copper and copper alloys: Part 1. Volume and surface self-diffusion in copper. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2, 643–657 (1973).
18. Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 54 edn (CRC Press, USA, 1973).
19. Lee, R. S., Kim, H. J., Fischer, J. E., Thess, A. & Smalley, R. E. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br. *Nature* 388, 255–257 (1997).
20. Dai, H., Wong, E. W. & Lieber, C. M. Probing electrical transport in nanomaterials: conductivity of individual carbon nanotubes. *Science* 272, 523–526 (1996).
21. Behabtu, N. et al. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science* 339, 182–186 (2013).
22. US Government Printing Office. *Copper wire tables National Bureau of Standards Handbook 100* (US Government Printing Office, Washington DC, 1966).
23. Hayamizu, Y. et al. Integrated three-dimensional microelectromechanical devices from processable carbon nanotube wafers. *Nat. Nanotech.* 3, 289–294 (2008).
24. Yamada, T. et al. A stretchable carbon nanotube strain sensor for humanmotion detection. *Nat. Nanotech.* 6,

- 296–301 (2011).
25. Ho, P. S. & Kwok, T. Electromigration in metals. *Rep. Prog. Phys.* 52, 301–348 (1989).
 26. Kim, Y. L. et al. Highly aligned scalable platinum decorated single-wall carbon nanotube arrays for nanoscale electrical interconnects. *ACS Nano.* 3, 2818–2826 (2009).
 27. Lloyd, J. R. Electromigration failure. *J. Appl. Phys.* 69, 7601–7604 (1991).
 28. Lloyd, J. R., Clemens, J. & Snede, R. Copper metallization reliability. *Microelectron. Reliab.* 39, 1595–1602 (1999).
 29. Huang, Q., Lilley, C. M. & Divan, R. An in-situ investigation of electromigration in Cu nanowires. *Nanotechnology* 20, 075706 (2009).
 30. Hjortstam, O., Isberg, P., Soderholm, S. & Dai, H. Can we achieve ultra-low resistivity in carbon nanotube-based metal composites? *Appl. Phys. A.* 78, 1175–1179 (2004).
 31. Zhao, Y., Wei, J., Vajtai, R., Ajayan, P. M. & Barrera, E. V. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Sci. Rep.* 1, 83 (2011).
 32. Xu et al. Continuous electrodeposition for lightweight, highly conducting and strong carbon nanotube-copper composite fibers. *Nanoscale* 3, 4215–4219 (2011).
 33. Futaba, D. N. et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes. *Nat. Mater.* 5, 987–994 (2006).
 34. Hata, K. et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free singlewalled carbon nanotubes. *Science* 306, 1362–1364 (2004).
 35. Schlesinger, M. & Paunovic, M. (eds *Modern Electroplating*. 5th edn (John Wiley & Sons, Inc., Ed5, 2010).
 36. Black, J. R. Electromigration - A brief survey and recent results. *IEEE Trans. Electron. Dev.* 16, 338–347 (1969).
 37. Lloyd, J. R. *Electromigration for Designers: An Introduction for the Non-Specialist* http://www.eet.bme.hu/Benedek/CAD_Methodology/Cadence_Papers/electromigration.pdf (2013).
 38. Shatzkes, M. & Lloyd, J. R. A model for conductor failure considering diffusion concurrently with electromigration resulting in a current exponent of 2. *J. Appl. Phys.* 59, 3890–3893 (1986).
 39. Liu, C.-L. Screening beneficial dopant to Cu interconnects by modeling. *Appl. Phys. Lett.* 80, 763–765 (2002).
 40. Chai, Y. Copper/carbon nanotubes composite interconnect for enhanced electromigration resistance. *58th Electronic Components and Technology Conference, Florida, USA* 412–420 (2008).
 41. Ohring, M. *Reliability And Failure Of Electronic Materials And Devices*. Ch. 5 (Academic Press Limited, London, 1998).
 42. Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C. & Zettl, A. Thermal conductivity of singlewalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 59, R2514 (1999).
 43. Nguyen, H. V. et al. Electrothermomigration-induced failure in power IC metallization. *6th Annual Workshop on Semiconductor Advances for Future Electronics and Sensors* 622, (2003).
 44. Nguyen, H. V. et al. Effect of thermal gradients on the electromigration lifetime in power electronics. *42nd Annual International Reliability Physics Symposium Proceedings* 25–29 (2004).
 45. Hummel, R. E. & Geier, H. J. Activation energy for electrotransport in thin silver and gold films. *Thin Solid Films* 25, 335–342 (1975).
 46. Black, J. R. Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices. *P. IEEE* 57, 1587–1594 (1969).
 47. Oliver, K. G. *Basic Industrial Electricity: A Training and Maintenance Manual* Ch. 3 (Industrial Press Inc., New York, 1990).
 48. Abdulhamid, M. F., Basaran, C. & Lai, Y. S. Thermomigration versus electromigration in microelectronics solder joints. *IEEE Trans. Adv. Pack* 32, 627–635 (2009).

49. Yoon, M. S. et al. In-situ observation of electromigration in eutectic SnPb solder lines: atomic migration and hillock formation. *J. Electron. Mater.* 36, 562–567 (2007).
50. Murali, R., Yang, Y., Brenner, K., Beck, T. & Meindl, J. D. Breakdown current density of graphene nanoribbons. *Appl. Phys. Lett.* 94, 2431143 (2009).