

# 研究報告書

## 「各種ナノカーボン構造体の自在実装」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 野田 優

### 1. 研究のねらい

半導体集積回路の次世代材料候補として、十数年前にカーボンナノチューブ(CNT)が、数年前にグラフェンが仲間入りした。以来、これらナノカーボンに対し膨大な研究開発が行われて来たが、実用化には至っておらず、製造／実装プロセスの階層的な開発が重要となっている。即ち、高移動度半導体としての単層CNT・グラフェンや高電流耐性配線としての多層CNT・多層グラフェンといった分子構造に加え、チャンネルでの孤立／面内配向成長や配線での束状／帯状成長といった集合形態、更には微細加工・集積化といった各階層を同時に制御できる必要がある。本研究では、独自のコンビナトリアル手法を援用し、分子構造の作り分けと構造体の自己組織形成法の開発を進めた。更に、階層的構造制御の具体例として微細フィールドエミッタアレイ瞬間実装法も開発した。ボトムアップとトップダウンの融合を実践し、ナノカーボン構造体を自在に形成して実装する技術基盤の構築を目指した。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

カーボンナノチューブ(CNT)およびグラフェンの電子デバイス応用の実現に向け、これらナノカーボン材料の分子構造と集合形態を制御して、デバイス基板上に実装するプロセス技術を開発した。

CNTは、金属ナノ粒子を触媒に炭化水素等を分解する化学気相成長(CVD)法にて基板上に合成できる。しかし、通常 800 °C程度と高温で、CNTの密度は 0.05 g/cm<sup>3</sup>程度と低く、絶縁体上に合成される。配線応用には、400 °C以下の低温で導電性下地上に密にCNTを合成する必要がある。我々はC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>が主要な前駆体であり、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を低分圧で供給し触媒の炭化失活を防ぐことが低温成長の鍵と見出した。低温では一旦形成した触媒ナノ粒子の導電性下地との合金化や凝集を抑制できる。400 °Cにて導電性TiN下地上にNiをスパッタ担持してNi粒子を核生成・成長させ、粒子同士が接する手前で成長を止めることで、2.8×10<sup>12</sup> 個/cm<sup>2</sup>と密にNi触媒粒子を得た。400 °Cの低温CVDにて、1 g/cm<sup>3</sup>、1.2×10<sup>13</sup> walls/cm<sup>2</sup>と従来より数十倍密なCNT垂直配向膜を実現した。

グラフェンの大面積合成法としてCVD法が有望である。1000 °C前後の高温で触媒金属上に得るが、多くのデバイス応用では誘電体/絶縁体上で用いられる。我々は、誘電体上に金属と炭素の固溶膜を形成し、加熱状態で金属をエッチング除去しグラフェンを誘電体上に析出させる、“エッチング析出法”を考案した。SiO<sub>2</sub>上にFe-C混合膜をスパッタし、600 °CにてCl<sub>2</sub>によりFeをエッチング除去することで、平均 6~7 層、体積抵抗率 150 μΩ cmのグラフェン膜を均一に得ることに成功した。層数制御、パターン形成、大粒径化などを進めている。

更に、シリコンへの集積に加え、安価なガラス基板上に大面積にナノカーボン材料を高速実装するニーズも高い。我々は、ガラス上のパターン電極上に触媒を担持し、炭素原料供給下で電極を1秒間通電加熱することで、ガラスを損傷せずにCNTアレイを電極上に瞬間実装した。常圧・ヒーターも不要な簡易な高速実装技術である。

以上、CNTおよびグラフェンの構造体をデバイス基板上に自在に実装する技術基盤を構築した。今後、連携を通じて各種デバイス応用に積極的に展開したい。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A 「導電性下地上でのCNTの低温稠密成長技術の開発」

SiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の絶縁性材料上にFe, Co, Ni等の触媒ナノ粒子を担持し、800 °C前後の高温でC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>等の炭素原料を供給することで、CNTを垂直配向成長させる、化学気相成長(CVD)法が確立されている。10 minで数mmという高速成長も可能だが、半導体集積回路の配線として用いるには、導電性下地上に400 °C以下の低温でCNTを合成する必要がある。我々は、低温ほど触媒への炭素取り込みよりも触媒からのCNTとしての炭素析出が遅くなり、触媒が炭化失活してしまうこと、温度低下にあわせC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧を下げることで安定してCNTを合成できることを見出した(図 1a)。また、CNTの初期成長速度と失活速度を実験的に求め、広範なCVD条件でのCNT成長を説明できるモデルを構築した(図 1b)。

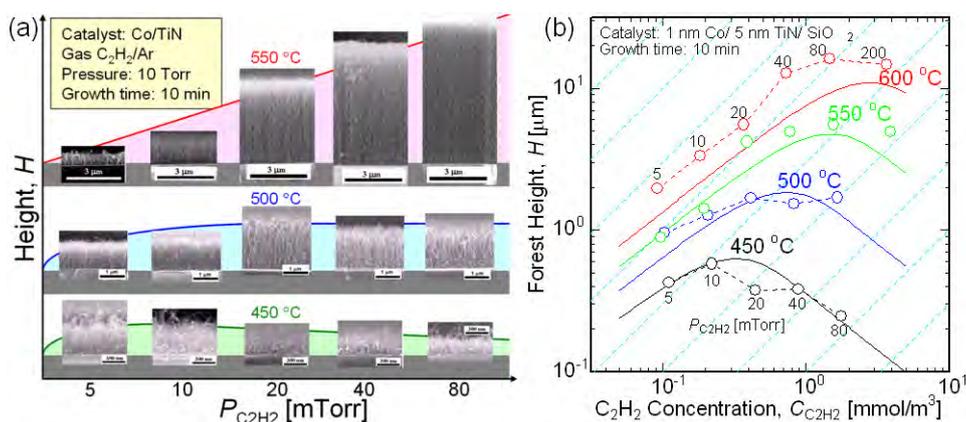


図 1. CNT の低温成長 (a)各条件でのCNTのSEM像 (b)CNT高さのモデルによる説明

また通常のCVDで得られるCNTは、膜密度が0.03~0.07 g/cm<sup>3</sup>程度と低く、配線のほとんどを空隙が占め高抵抗な点が問題である。従来の触媒担持法は、予め形成した触媒粒子を基板上に担持する方法(図 2a)と、基板上に触媒源を担持した後に粒状化させる方法(図 2b)に大別されるが、両者とも本質的に稠密な担持は難しい。我々は、触媒粒子を導電性下地上で核生成・成長させ、粒子同士が接する手前で成長を止めることで、触媒粒子を密に得る方法を検討した(図 2c)。TiN上にNiを基板加熱スパッタで担持し、表面拡散長と堆積量を丁寧に制御することで、 $2.8 \times 10^{12}$  個/cm<sup>2</sup>と密に触媒粒子を得、1 g/cm<sup>3</sup>と従来より数十倍密なCNT垂直配向膜を400 °Cの低温で得た。CNTは平均8層で、10 nm四方に12 wallsという高密度である。現在、デバイスの専門家と共同で電気特性を評価している。今後、民間企業との連携も積極的に進める。

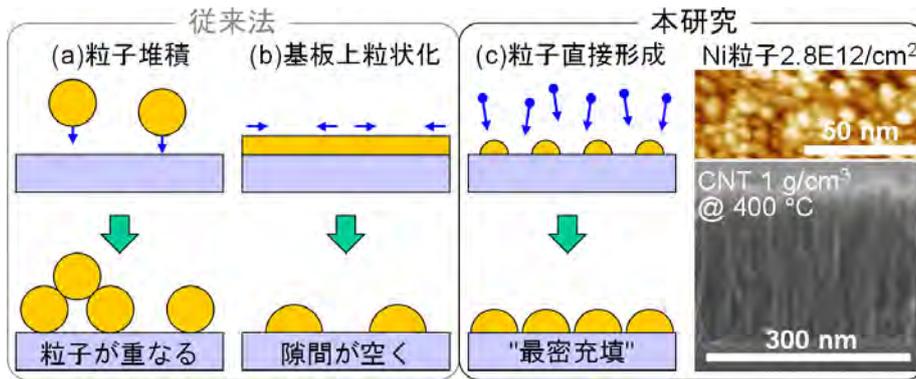


図 2. "最密充填"触媒と、低温合成した稠密 CNT 配列

### 研究テーマ B 「誘電体基板上へのグラフェンの直接形成技術の開発」

グラフェンのCVD合成は 2009 年頃から急速に発展し、大面積合成法として有望視されている。CuやNiの箔や薄膜を触媒に、1000 °C前後の高温でCH<sub>4</sub>等の炭素原料を供給することで、触媒上にグラフェンを得る。しかしデバイス利用には絶縁体等のデバイス基板上に転写する必要があり、グラフェンの損傷や、グラフェンより数桁厚い触媒金属を全て溶かして無駄にする課題がある。我々は、誘電体基板上に金属と炭素の固溶膜を形成し、加熱状態で金属をエッチング除去しグラフェンを誘電体上に直接析出させる、“エッチング析出法”を考案した（図 3）。従来のCVD法と異なり転写が不要で転写時のグラフェンの損傷やしわ形成がなく、また金属・炭素混合膜を予めパターンニングしておくことでグラフェンもパターン形成でき、集積回路配線などでの複雑な構造体の作製も狙える。

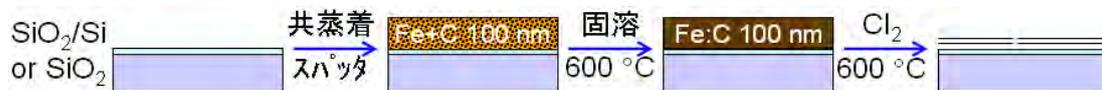


図 3. 独自の"エッチング析出法"による誘電体上へのグラフェンの直接形成

SiO<sub>2</sub>/SiないしSiO<sub>2</sub>基板にFe-C混合膜をスパッタし、600 °CにてCl<sub>2</sub>によりFeをエッチング除去して得たグラフェン膜を図 4 に示す。独自技術により、SiO<sub>2</sub>上への金属フリーグラフェンの直接形成を達成した。シート抵抗 760 Ω/sq.、可視光透過率 86%で、平均 6~7 層、体積抵抗率 150 μΩ cmのグラフェン膜である。Cの固溶度の大きいFeでは多層の、固溶度の小さいNiでは薄層のグラフェン形成に適していることが分かっている。今後、Cの仕込み量制御による層数制御、金属・炭素固溶体膜のパターンニングによるグラフェンパターン形成、組成分布制御による大粒径化に取り組むとともに、民間企業との連携も積極的に進める。

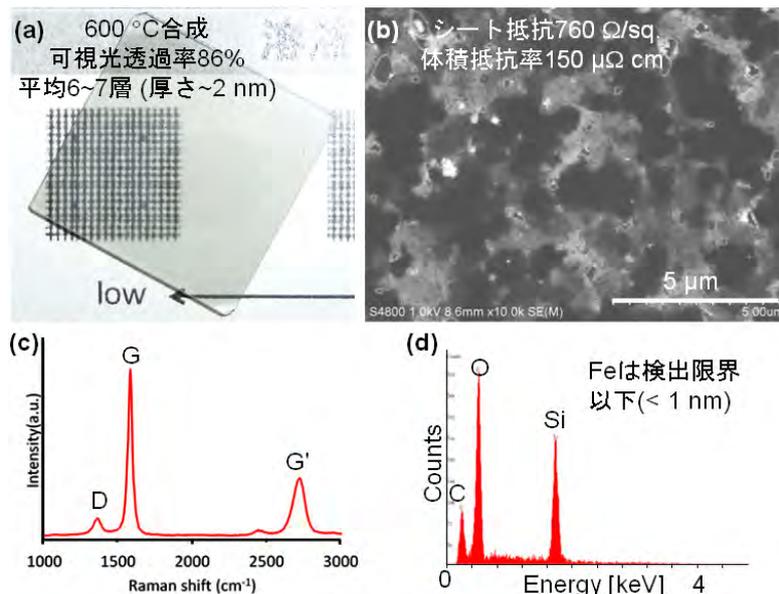


図 4. 独自の“エッチング析出法”により石英ガラス上に直接形成した金属フリーグラフェン

### 研究テーマ C 「パターン電極上への CNT エミッタアレイの瞬間実装技術の開発」

デバイスの構築には、トップダウンで形成したパターンに沿ってナノ構造体をボトム形成する、トップダウンとボトムアップの融合が重要である。しかしパターンの高精細化によりリソグラフィは非常に高価になっている。CNT は電子エミッタとしても有用であるため、CNT エミッタ・パターンアレイの電子ビームリソグラフィ電子源への利用を検討した。図 5 はフォトリソグラフィを用いて親エミッタを作製、親エミッタを電子源にレジストを露光し子エミッタを作製した例である。パターンの複製に成功したが、CNT は 10 nm 程度の間隔で形成し、そのうちの極一部がエミッションサイトとなるため、分解能は sub μm 程度が限界であることも明らかになった。

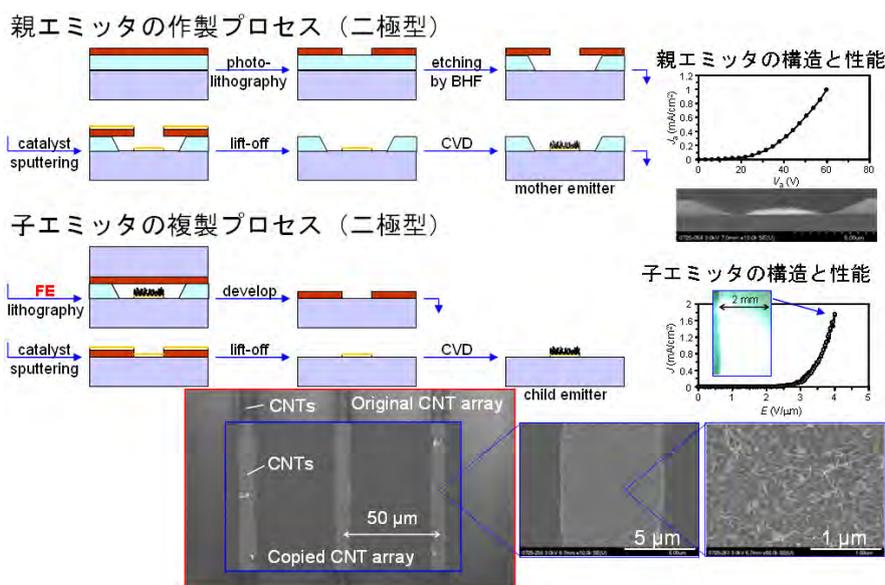


図 5. CNT エミッタアレイを電子源に用いた CNT エミッタアレイの複製

また、シリコンへの集積に加え、ディスプレイ等の他の広範な用途では安価なガラス基板を損傷させずに部材を大面積に高速実装することも望まれる。ガラスの耐熱温度

500 °C 以下への CVD の低温化が盛んに検討されたが、温度低下とともに反応速度と生産性が指数関数的に低下する難題がある。一方で 800 °C の高温では CNT は数  $\mu\text{m/s}$  と高速に成長する。我々は、耐熱温度ではなく"耐熱時間"という逆転の発想で、高温・瞬間成長を検討した。ガラス上にリソグラフィでパターン電極を作製、その上に触媒を担持し炭素原料供給下で電極を通電加熱することで、CNT を形成するオリジナル技術である。通電を 1 s と短時間にパルスで行うことで、ガラスを損傷せずに電極上に CNT エミッタアレイを瞬間実装した (図 6)。

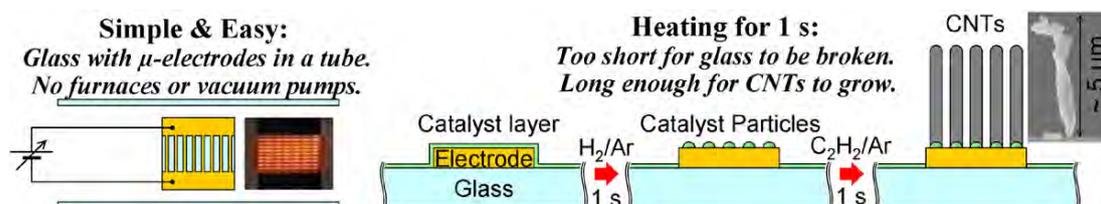


図 6. 触媒付き電極の 1 秒通電加熱によるガラス上への CNT アレイの瞬間実装

以上のように、CNT およびグラフェンの構造体をデバイス基板上に、目的に応じてかなり自在に実装する技術基盤を構築した。

### 3. 今後の展開

CNT に関しては、400 °C 以下での電極上での CNT の稠密成長や、ガラス基板上の電極上への CNT アレイの 1 秒実装など、相当自在な実装を簡易なプロセスで実現している。今後はデバイスの専門家や民間企業と連携し、具体的なデバイスをターゲットに開発を進め、物性・機能面も満たすデバイスの実現へ繋げたい。一方、グラフェンに関しては誘電体上への金属フリーでの直接形成を実現したが、実用化への第一歩と認識している。電極・配線用途では結晶性の向上、結晶粒径の拡大、層数の拡大、パターン形成等の開発要素が多数有り、微細加工の専門家や民間企業と連携して研究開発を進めたい。一方、半導体やスピン用途では結晶性向上・結晶粒径拡大に加え、1, 2, 3 層といった均一な薄層形成が欠かせない。これら薄層形成のプロセス技術開発を進めるとともに、デバイスの専門家にサンプルを提供しデバイス化技術の開発を支援したく考えている。

### 4. 自己評価

本提案で掲げた目標は、何れも世界トップを超える、ないし世界で初のものである。CNT 形成技術に関しては、研究者のこれまでの蓄積も有り、低温稠密形成や 1 秒実装といった世界トップの技術を実現できたと考える。一方で、デバイスの専門家との連携が不十分で、物性・機能面の検討に課題が残る。グラフェン形成に関しては、本提案で初めて研究した。世界中で最適化の進んでいる触媒金属上の CVD グラフェンと比べ膜質では劣るが、誘電体上への直接形成という世界中で望まれる技術を、偶然ではなく必然の手法で実現できたことは画期的と考える。論文執筆まで手が回らなかったことが大きな課題である。これら世界中で共通目標となっている実装を、枯れた簡易な要素技術の組み合わせで実現しているために実用的であり、また要素技術を自在に組み合わせることで多様なニーズに対応できるプロセス屋は世界でも他に居ないと自負している。

## 5. 研究総括の見解

野田研究者は、ナノカーボンの化学プロセス技術の専門家です。ナノカーボンの半導体集積回路への導入のためには製造／実装プロセスの階層的な開発が重要となっています。野田研究者は独自のコンビナトリアル手法を援用し、分子構造の作り分けと構造体の自己組織形成法の開発を進めたほか、ボトムアップとトップダウンの融合を実践し、ナノカーボン構造体を自在に形成して実装する技術基盤の構築を目指しました。

カーボンナノチューブを高密度に生成するためには、基板上に触媒粒子高密度に分散させる必要がありますが、野田研究者は、触媒粒子を核生成・成長させ、粒子同士が接する手前で成長を止めることで、触媒粒子を密に得る方法を考え、Ni触媒粒子を  $2.8 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  という高密度で堆積することに成功、これを用いてこれまでより数十倍も高密度にカーボンナノチューブ垂直配向膜を得ることができました。この技術は現在デバイスの専門家と共同研究して実用化を進めています。

また、大面積にわたって高速にカーボンナノチューブを形成するために、ガラス上にリソグラフィでパターン電極を作製その上に触媒を置き、炭素原料供給下で電極に短時間通電して加熱することによってナノチューブを形成するオリジナル技術に取り組み、通電を1sと短時間にパルスで行うことで、ガラスを損傷せずに電極上にカーボンナノチューブ・エミッタアレイを瞬間実装することに成功しました。

次に野田研究者は、グラフェンの直接析出法に取り組みました。誘電体基板上に金属と炭素の固溶膜を形成し、加熱状態で金属をエッチング除去しグラフェンを誘電体上に直接析出させる新たな手法“エッチング析出法”を考案しました。この方法によって、石英ガラス上に直接金属フリーグラフェンの形成に成功しました。世界中で最適化の進んでいる触媒金属上のCVDグラフェンと比べ膜質では劣るが、誘電体上への直接形成という世界中で望まれる技術を実現できたことは画期的でしょう。

これらの研究成果はいずれも世界初のオリジナルなものであり実用上も注目され、多数の国際学会での招待を受けているほか、知的所有権の確立にも努力している点が評価されます。ただ、野田研究者の研究手法はあまりにもプロセス技術に偏っており、デバイス実用化のために必要な物性評価が不十分であったことは残念なことです。デバイス研究者とのより深い共同研究を志向されるとよいでしょう。また、トップオーサーの論文もきちんと残して欲しいと思います。

## 6. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. H. Sugime and S. Noda\*, "Cold-gas chemical vapor deposition to identify the key precursor for rapidly growing vertically-aligned single-wall and few-wall carbon nanotubes from pyrolyzed ethanol," Carbon **50** (8), 2953-2960 (2012).
2. K. Sekiguchi, K. Furuichi, Y. Shiratori, and S. Noda\*, "One second growth of carbon nanotube arrays on a glass substrate by pulsed-current heating," Carbon **50** (6), 2110-2118 (2012).
3. K. Hasegawa and S. Noda\*, "Moderating carbon supply and suppressing Ostwald ripening of catalyst particles to produce 4.5-mm-tall single-walled carbon nanotube

forests," Carbon **49** (13), 4497-4504 (2011).

4. S. Noda\*, H. Sugime, K. Hasegawa, K. Kakehi, and Y. Shiratori, "A simple combinatorial method aiding research on single-walled carbon nanotube growth on substrates," Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2), 02BA02-1-7 (2010).

5. Y. Shiratori\*, K. Furuichi, Y. Tsuji, H. Sugime, and S. Noda\*, "Efficient field emission from triode-type 1D arrays of carbon nanotubes," Nanotechnology **20** (47), 475707-1-7 (2009).

## (2)特許出願

累積特許出願件数 3 件

- ・ 発明者：野田優，高野宗一郎  
出願人：科学技術振興機構  
発明の名称：基板上グラフェンの製造方法、基板上グラフェン、ならびに、グラフェンデバイス  
出願日 2011 年 2 月 28 日，出願番号：特願 2011-42781.  
発明の名称：グラフェンの製造方法、基板上に製造されたグラフェン、ならびに、基板上グラフェン  
国際出願日：2012 年 2 月 27 日，出願番号PCT/JP2012/054810.  
国際公開日：2012 年 9 月 7 日，出願番号：WO/2012/118023.  
国内移行日：2012 年 6 月 4 日，出願番号：特願 2012-525791.  
日本国特許登録日：2012 年 12 月 14 日，特許第 5152945 号.
- ・ 発明者：野田優，朴相昱，伊藤龍平，長谷川馨，杉目恒志  
出願人：国立大学法人東京大学  
発明の名称：カーボンナノチューブの製造方法、カーボンナノチューブの製造装置、カーボンナノチューブ、およびカーボンナノチューブ構造体  
出願日：2010 年 7 月 9 日，出願番号：特願 2010-156278.  
公開日：2012 年 1 月 26 日，公開番号：特開 2012-17228, .
- ・ 発明者：野田優，白鳥洋介  
出願人：国立大学法人東京大学  
発明の名称：パターン状電子源の製造方法、パターン状電子源  
出願日：2010 年 6 月 11 日，出願番号：特願 2010-133888.  
公開日：2011 年 12 月 22 日，公開番号：特開 2011-258502.

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

招待講演（国際 8 件、国内 9 件）

- ・ S. Noda, "Understanding and customizing rapid growth of vertically aligned carbon nanotube arrays," 2012 A3 Symposium of Emerging Materials: Nanomaterials for Energy and Environments, 3-11, Sendai, Miyagi, Japan, Oct. 31, 2012 (invited).
- ・ S. Noda, "Understanding and customizing rapid growth of vertically aligned carbon nanotube arrays." The 2011 Nanotechnology Materials and Devices Workshop, Talk 3, Cincinnati, Ohio, USA, Oct. 3, 2011 (invited).
- ・ S. Noda and K. Hasegawa, "Effects of water on rapid growth of single-walled carbon



nanotubes," Guadalupe Workshop 2011, San Antonio, Texas, USA, Apr. 11 (invited).

- S. Noda, "Understanding and customizing vertically aligned growth of carbon nanotubes," PACIFICHEM 2010, Session 135, No. 730, Honolulu, Hawaii, USA, Dec. 17, 2010 (invited).
- S. Noda, "Customizing carbon nanotube mat growth: from direct implementation on device substrates to mass production by fluidized bed," 2010 MRS Spring Meeting, R6.1, San Francisco, CA, USA, Apr. 7, 2010 (invited).