

狙った所にナノチューブで LSI化への道が見えた

まずはセンサや配線, FEDから実現

エレクトロニクス機器にカーボン・ナノチューブを利用できる時期が見えてきた。従来に比べて4ケタ高い感度を誇るセンサが2006年、2008年ころにはCu配線以上に電流を流せるLSIなどが登場しそうだ。実用化が現実味を帯びてきたのは、電極などの狙った個所に高い確率でカーボン・ナノチューブを形成する技術が確立してきたからだ。この技術の水準を高めていくことで、2010年過ぎにはSiを超える動作特性のトランジスタやLSIの実現が見えてくる。

「たった2、3本の方向のそろったカーボン・ナノチューブを狙った場所に形成できるだけなのに、これを知ったメーカーは『製品に使える』と目の色を変えた」(産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門総括研究員で大阪大学産業科学研究所教授の松本和彦氏)。

カーボン・ナノチューブを使って極めて高性能な電子部品を実現する道が開けつつある。従来の1万倍の感度を誇るセンサやCuの100倍の電流を流せるLSIの配線、消費電力がPDPの1/3以下のディスプレイなどが、2006年ころから

せきを切ったように市場に登場しそうだ(図1)。その先にはSiの約10倍も高速なトランジスタの実現が控えている。

背景には、カーボン・ナノチューブの製造技術の進化がある。この進化が特定の分野での応用を可能にした。製品が利用することでカーボン・ナノチューブの製造技術の改良は一段と進むだろう。それがさらに新たな用途を生む。カーボン・ナノチューブの実用化はこの正のサイクルに入ろうとしている。

これまで、カーボン・ナノチューブがSiなどの半導体材料や、Cuといった金

属材料に比べて優れた電気特性を備えることは知られていた(表1)。カーボン・ナノチューブを使うトランジスタの動作速度がSiを使った場合に比べてケタ違いに速いことは実験でも示されている(図2)^{注1-2)}。だからこそ、技術者は色めき立ち、新聞や雑誌もその将来性をこぞって書き立てた。それでも、「遠い先の話」という感を漂わせていたのは、製造方法が未熟だったためだ。

狙った所にナノチューブ

これまでの方法では、カーボン・ナノチューブを大量に製造し、その中から特性の良いものを選んでいった。燃料電池の電極などの用途^{注3)}ではこれでもいいが、電子回路に使うには不十分だった。あらかじめ製造したナノチューブを電子回路内に並べることは難しく、ナノチューブの特性を生かし切れない。円柱状の細長い形状を備えるカーボン・ナノチューブは、長手方向に電流を流すことで、初めて特性を発揮できる。

ここにきて見えてきた製造技術は、電流を流す方向にカーボン・ナノチューブをそろえ、カーボン・ナノチューブで電極間を結び、数 μm の精度で電極との位置合わせを可能にする。カーボン・ナノチューブの外径や、単層または多層といったカーボン・ナノチューブの種類も作り分けられるようになった^{注4)}。

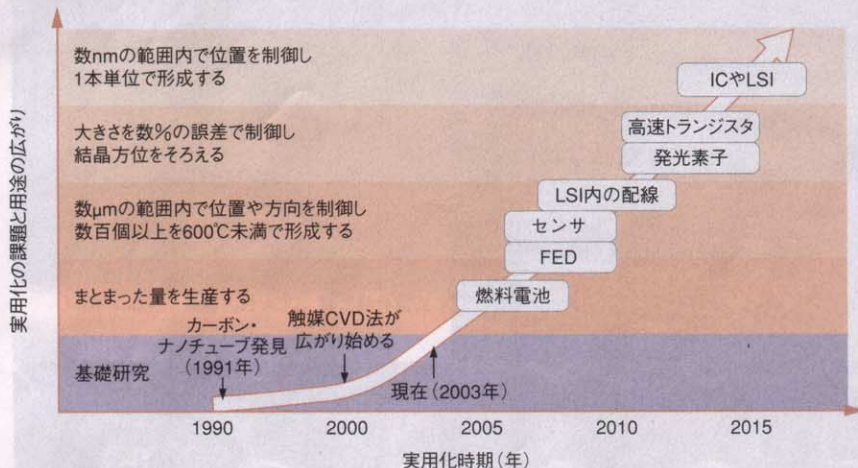


図1 実用段階に入るカーボン・ナノチューブ
カーボン・ナノチューブを使った電子部品の登場時期や、実用化の課題を示した。1991年に発見されたカーボン・ナノチューブは、2004年～2005年ころに燃料電池の電極材料として、エレクトロニクス分野での応用が始まる。アーク放電法や触媒CVD法によって多量のカーボン・ナノチューブやカーボン・ナノホーンを製造できるようになったからである。その後、カーボン・ナノチューブをSi基板やガラス基板の狙った個所にのみ形成する技術を使った電子部品が実用段階に入る。2006年を過ぎるころにはFEDや、特定のDNAなどを検出するセンサが登場する見込みだ。これらは、基板上の数 μm の範囲内にカーボン・ナノチューブを50%の確率で形成できる技術があれば、量産できる。Cuの代替としてLSIの配線に利用する用途は、早ければ2008年ころにも実用水準に達する。カーボン・ナノチューブの外径や結晶方位の制御性が高まれば、トランジスタや発光素子に利用できる。位置合わせ精度が数nmに高まり、カーボン・ナノチューブをほぼ100%の確率で形成できれば、ICやLSIへの応用も可能になる。

表1 カーボン・ナノチューブの特性はSiやCuを上回る

	カーボン・ナノチューブ	Si(トランジスタ)	Cu(配線)	カーボン・ナノチューブの特徴
電流密度(A/cm ²)	1×10 ⁹ 程度	1×10 ⁷ 未満	1×10 ⁷ 未満	SiやCuの100倍の電流を流せる
電子速度(cm/秒)	2×10 ⁷ ～8×10 ⁷	1×10 ⁷ 程度	—	Siを使うよりもトランジスタの速度は約10倍
比抵抗(Ωcm)	Cuよりも理論的に低い	4×10 ⁻⁴ ～2.3×10 ⁶	1.67×10 ⁻⁶	電流を流したときの発熱が少なく消費電力を抑制可能
熱伝導率(W/mK)	3000～5500	150	398	放熱性はSiの20倍以上、Cuの約10倍
製造技術	自己組織化	リソグラフィ	リソグラフィ	最小加工寸法1nmも実現可能

注1) NECは、カーボン・ナノチューブを用いたトランジスタのゲート絶縁膜に高誘電体材料の一種のTiO₂を使った。比誘電率がもっと高い材料を使うことで、相互コンダクタンスをさらに高められるとする。一般にSiを使ったMOSトランジスタでは、高誘電体材料を使うと、ゲート絶縁膜とSiの界面に界面準位が発生し、相互コンダクタンスは比誘電率の高まりほど上がらない。カーボン・ナノチューブを用いたトランジスタでは、ナノチューブを構成するCはダングリング・ボンド(他の原子と結び付いていない結合手)を持たないため、界面準位はほとんど発生せず、比誘電率の変化分だけ相互コンダクタンスは上昇するという。

注2) 単層カーボン・ナノチューブを使ったMOSトラ

ただし、この製造技術にはまだ不完全な部分もある。カーボン・ナノチューブを形成できる確率は100%に程遠い。形成場所や外径にはまだバラつきがあり、素子間で電気特性に差が生じる可能性もある。半導体の性質を備えたカーボン・ナノチューブと、金属の性質のものも完全に作り分けられない。

カーボン・ナノチューブを最初に採用する電子部品はこうした製造方法の弱点を設計で補えるものである。2006年以降に登場しそうなセンサやLSIの配線、FEDパネルなどは、いずれもナノチューブのバラつきを許容できる設計にメドを付けた。

ナノチューブ1本で要求満たす

産業技術総合研究所が開発中のバイオ・センサは、所定の電極間を結ぶ単層カーボン・ナノチューブが1本あるだけで、従来は検出困難だったDNAや抗原、ガスなどを高い精度で検出可能にする(図3)。本数や外径が異なるカーボン・ナノチューブで電極を結線しても問題ない素子構造にした。素子間で本数や外径がバラつくと検出感度に影響するが、ソースとドレイン間に加える電圧を変えることで感度を調整できる。同研究所は2006年にも製品化したいと意気込む。

最低1本のカーボン・ナノチューブで

バイオ・センサの駆動に支障がないのは、たった1個のDNAや抗原を検出する場合でも、数十 μ Aの電流を出力できるからだ。この電流値は「汎用の半導体チップを十分にスイッチングできる」(産業技術総合研究所の松本氏)ほど大きい。大電流を実現するために、同研究所は単層カーボン・ナノチューブをチャンネルに使う単電子トランジスタ構造を用いた。ナノチューブは外径2nm~

3nmの範囲でバラついても、一度に通る抜ける電子や正孔は1個に限られる。

半導体や金属といったカーボン・ナノチューブの性質によらず単電子トランジスタを動作させるため、チャンネルに使う単層カーボン・ナノチューブに結晶欠陥をあえて導入する。電子や正孔がソースからドレインに伝わるときに、結晶欠陥がエネルギー障壁となるからである。センサで物質を検知した場合のみ

(a) 試作したトランジスタの走査型電子顕微鏡写真

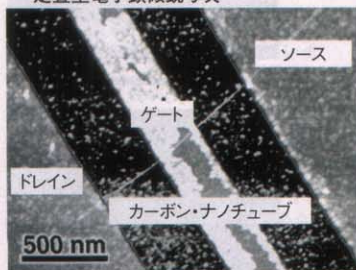
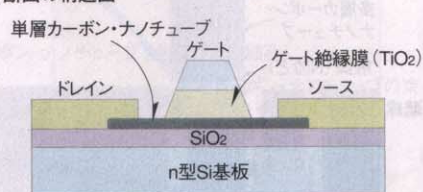
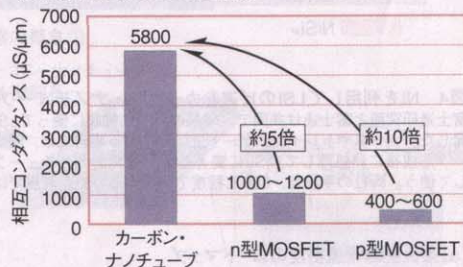


図2 相互コンダクタンスは最大10倍に NECはカーボン・ナノチューブをチャンネルに使ったp型トランジスタを試作した(a)。長さ約1 μ mで外径1nm~2nmの単層カーボン・ナノチューブをソースとドレイン間に形成した。ゲート長は210nmである。ゲート絶縁膜には厚さ2nm~3nmのTiO₂を使った(b)。相互コンダクタンスは5800 μ S/ μ mであり、0.13 μ mルールのCMOS技術で製造したn型MOSFETの約5倍、p型MOSFETの約10倍とかなり大きい(c)。(図: NECの資料を基に本誌が作成)

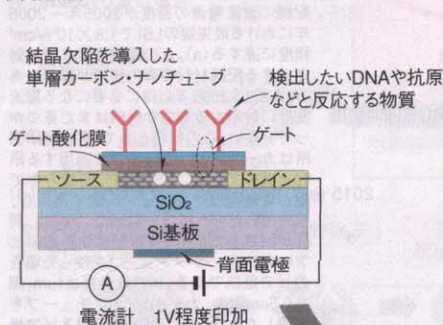
(b) 断面の構造図



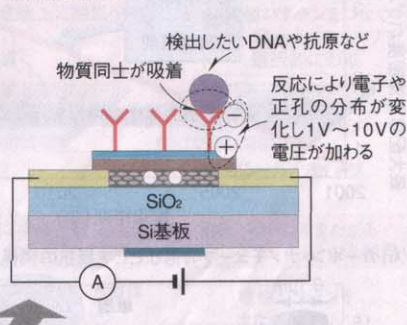
(c) 相互コンダクタンスの比較



(a) 検出前



(b) 検出時



ソース・ドレイン間の電流が数十 μ A変動

図3 単電子トランジスタを利用してDNAや抗原などを検知

産業技術総合研究所が開発中の単層カーボン・ナノチューブを使ったセンサの構造を示した。単層カーボン・ナノチューブをチャンネルとしたMOSトランジスタ構造を探る。検出したい特定の物質(DNAや抗原など)と吸着する別の物質をゲート上にあらかじめ接合しておき、ソースとドレイン間に1V程度を印加してカーボン・ナノチューブに電流を流す(a)。特定物質がゲート上の物質に吸着すると、この電流が数十 μ A程度変化する(b)。ゲート表面の電子や正孔の分布が変動し、ゲートの電圧が変化するからである。この性質を利用して特定の物質の存在を検知できる。このトランジスタに使う単層カーボン・ナノチューブは外径2nm~3nmを想定する。このチューブはあらかじめ酸性の水溶液で処理することで、欠陥を導入した。こうすると、単層カーボン・ナノチューブが金属性を示していても、単電子トランジスタのチャンネルとして使える。(図: 産業技術総合研究所の資料を基に本誌が作成)

ンジスタは、ナノチューブに酸素(O)が吸着する場合にp型、カリウム(K)が吸着するとn型になる。

注3) 燃料電池は電極部分にカーボン・ナノチューブを使う。カーボン・ナノチューブは表面積が大きく、メタノールを分解する触媒微粒子(Pt)を数多く蓄えられるからだ。NECは早ければ2004年にも実用化する予定。同社は円柱形のカーボン・ナノチューブではなく、円錐形のカーボン・ナノホーンを使うもよう。

注4) 多層カーボン・ナノチューブは、外径が大きなナノチューブの中に外径が小さなナノチューブが収まる形で複数のナノチューブが重なったもの。単層カーボン・ナノチューブは他のナノチューブを含まない。

ゲートに電圧が加わり、この障壁を乗り越える電子や正孔の量が変動する仕組みだ^{注5)}。

とにかく密度を上げる

LSIの配線やFEDパネルに応用する

場合は、1カ所に形成するカーボン・ナノチューブの量をできるだけ増やすことで、所定の性能を得ようとしている。

LSIの配線への応用では、富士通研究所などが直径0.1 μm 未満と細い配線のビアに数千本ものカーボン・ナノチューブ

を埋める手法を開発している(図4)^{注6)}。「とにかく、目標とする抵抗値を下回ればいい。そのためにはカーボン・ナノチューブをビアに大量に形成する。ナノチューブの1本1本の特性を制御する必要はない」(同社 ナノテクノロジー研究センター 主管研究員の栗野祐二氏)。

富士通研究所が現在形成できるカーボン・ナノチューブは外径が5nm~10nmで、10層の構造を採る。この範囲内にあるカーボン・ナノチューブの本数の密度を増やせば、Cuを使う場合に比べてビア抵抗を同等以下にできる(図5)。

LSIの配線に使う場合、なるべく抵抗率を下げたいところである。富士通研究所は、カーボン・ナノチューブの外径が現状の範囲内ならば、ナノチューブの性質は金属に近いと考える。「半導体であっても、外径を広げてバンドギャップを狭めてしまえば金属に近づく」(同社の栗野氏)。

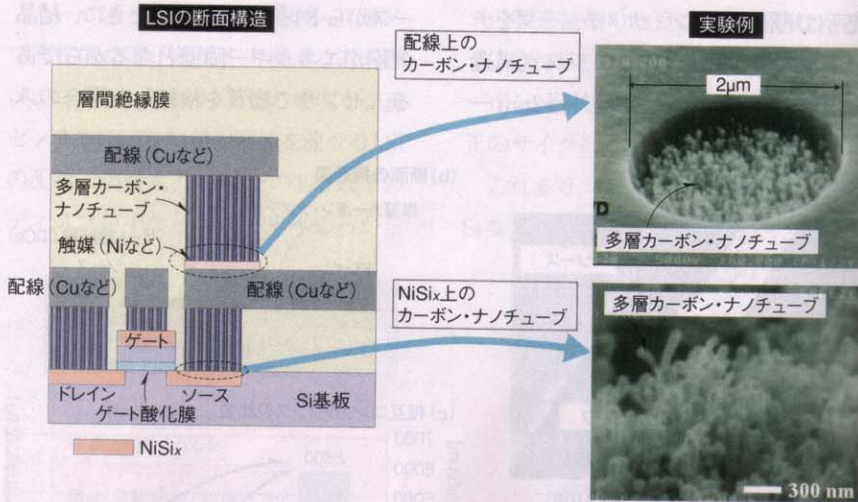


図4 Niを利用してLSIのビアをカーボン・ナノチューブで埋める
富士通研究所と富士通は共同で、Ni系の材料を触媒を使ってLSIのビアをカーボン・ナノチューブで埋める方法を開発した。ソースやドレイン、ゲート上に形成する場合には、触媒にNiSiを使う。NiSiは抵抗値が高いので、ナノチューブ形成後に熱処理してNiSi₂に変える。配線間をナノチューブで結合する場合は、Cu配線上に設けたNiを触媒として使う。両社の手段は、550℃程度で形成するため、単層ではなく多層ナノチューブになる。(写真:富士通研究所)

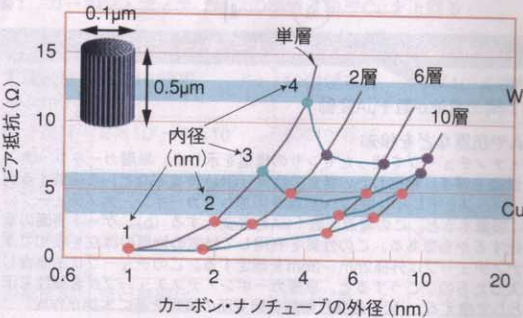
(a) 最大配線電流密度のロードマップ



図5 LSIの配線にカーボン・ナノチューブ

2002年度版のITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) が示すLSIの配線の技術ロードマップでは、配線に流す電流の密度が2005年~2006年における最先端のLSIで $1.8 \times 10^9 \text{ A/cm}^2$ 程度に達する(a)。この電流密度までは対応できる配線材料の有候補が幾つかある。ただし、2006年以降に必要な電流密度に対応する有力な材料はまだ見つからない。この材料として、富士通研究所はカーボン・ナノチューブを適用する研究を進めている。LSI内部の配線の中で最も電流密度が高いビアにまず適用し、順次他の部分へ広げる計画だ。(b)は、同社が試算したLSIの多層配線間を結ぶビアにカーボン・ナノチューブを使った場合のビア抵抗である。ビアは外径0.1 μm 、深さ0.5 μm とし、カーボン・ナノチューブを充填したと仮定した。Cuを下回るビア抵抗を実現するには、カーボン・ナノチューブの内径が2nm以下の場合にカーボン・ナノチューブの外径を5nm以下、層数を6層以下にする必要がある。内径1nmでは外径が7nm以下、層数は10層以下になる。(図:富士通研究所の資料を基に本誌が作成)

(b) カーボン・ナノチューブの形状とビア抵抗の関係



平均値でそろえばいい

三菱電機や米Motorola, Inc.などは、カーボン・ナノチューブをFEDパネルの画素の電子銃に使うための開発を進めている。各社の発想は、無数のナノチューブを利用することで、1本1本の特性の差を見えなくしようというものだ。「ナノチューブのパラつきは、素子内に形成する本数を何千万本に増やせ

注5) 現段階で、単電子トランジスタを試作し、ドレインに+2V印加したときにソース・ドレイン間で15 μA 程度の電流が流れることを確認した。単層カーボン・ナノチューブをトランジスタに使う理由は、電気特性を把握しやすく、電流電圧特性など素子の制御性が高まるとみただけである。

注6) 富士通研究所と富士通の共同開発(一部は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)のプロジェクト)。2006年までに製造技術を固め、2008年ころにはLSIの配線のビアにカーボン・ナノチューブを使いたいとする。富士通研究所は形成したナノチューブの密度を測定していないが、電子顕微鏡で観測したところナノチューブはすき間なく形成できている。

ば気にならなくなる。本数が多いほど、平均化したナノチューブの特性は素子間で一定にできるはず」(三菱電機先端技術総合研究所 FEDプロジェクトグループマネージャーの奥田荘一郎氏)。この考えを基に、同社は画素間の輝度バラつきを±1%以内に収めることを狙う(図6)注7)。

各社がカーボン・ナノチューブを使ったFEDパネルの開発にしごきを削るのは、消費電力をPDPの1/3~1/2にできるからである。「FEDパネルの発光効率は7lm/Wと、2lm/Wに達しないPDPよりもはるかに高い」(三菱電機の奥田氏)。実用化は2006年ころのようだ。

ナノチューブのタネを制御し位置や方向、外径そろえる

以上の用途を可能にしたのが2000年前後に登場した触媒CVD法である。触媒CVD法の開発によって、カーボン・ナノチューブの製造技術は急速に発展した。「ここ1年~2年の進化は目を見張るものがある」(東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 助教授の丸山茂夫氏)。現在では基板の種類を問わず、性質がある程度そろったナノチューブで回路パターンを組める見込みが立った。

触媒CVD法は大きく4つの方向で進化をもたらした。所定の位置に方向のそろったカーボン・ナノチューブを形成

できること、単層と多層を作り分けられること、外径をある程度制御できること、単層カーボン・ナノチューブをガラス基板にも形成可能なことである。

まずは触媒を狙った位置に

中でも大きいのは、カーボン・ナノチューブを所定の位置に方向をそろえて形成できるようになったことである。従来方法で電極パターン間にカーボン・ナノチューブを設けるには、生成したカ

ーボン・ナノチューブの中から望む外径のものを選び、電極パターン上にはばらまいていた。電極パターン間に偶然架かるカーボン・ナノチューブを利用するわけである(図7)。

この手順が触媒CVD法を使うと一変する。触媒CVD法は、原料ガスが金属微粒子の触媒表面でのみカーボン・ナノチューブを形成する性質を利用する。触媒をリソグラフィ技術などを利用して電極パターン上に設けておき、そこに

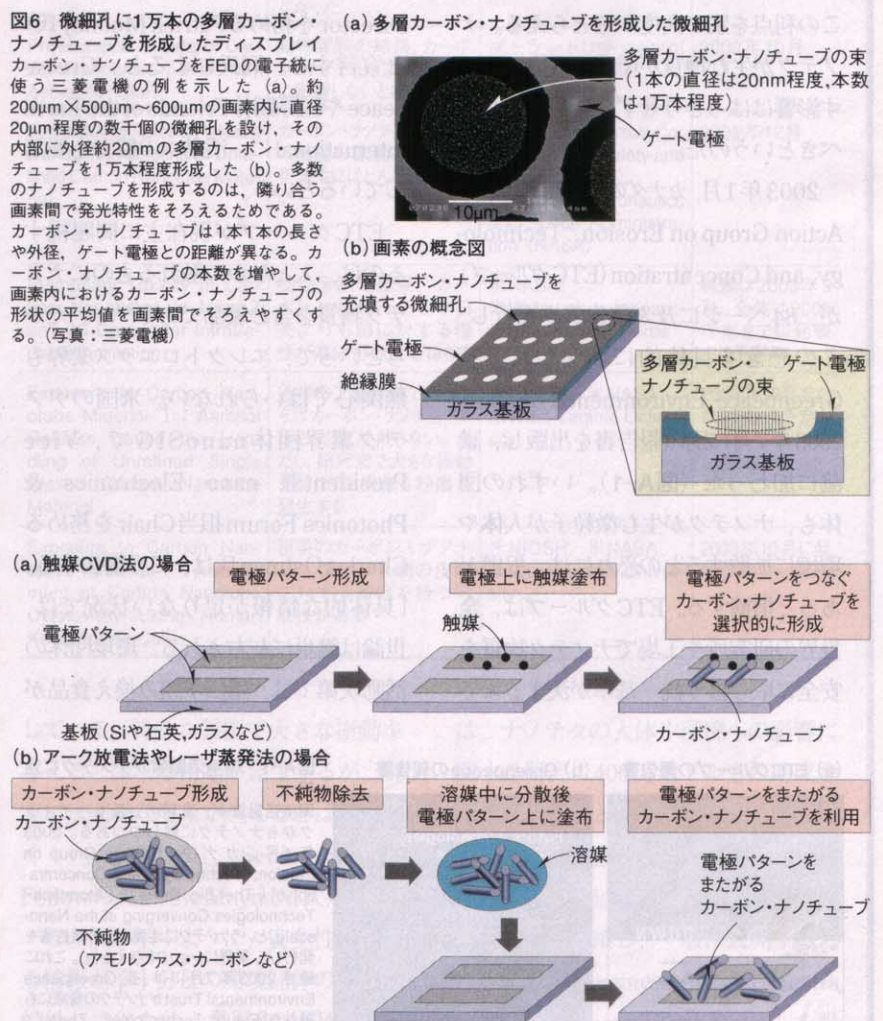


図7 電極間に直接カーボン・ナノチューブを形成
カーボン・ナノチューブの形成方法による電子部品の作製手順の違いを示した。触媒CVD法を使う場合、電極パターン上に触媒を塗布した後、この触媒の一部分にナノチューブを形成する(a)。概念的に、電極間をナノチューブで架橋することも可能。ナノチューブが電極領域以外に形成されることはまずない。一方、アーク放電法やレーザ蒸発法を用いる場合、カーボン・ナノチューブを形成した後に、電極パターンを作り込んだ基板にはばらまく(b)。電極パターンを精度よく架橋することはかなり困難である。

ナノチューブを選択的に成長させる。カーボン・ナノチューブを1カ所の触媒から形成できる確率は、既に80%近くにまで高まった(図8(a))。NTTは、

形成温度、原料ガスの圧力などを制御して、この確率を達成した。センサのように電極パターン同士を結ぶ場合には、結線する確率は現在50%強(図8(b))。

電極パターン間に電圧を加えてカーボン・ナノチューブを形成すると、ナノチューブは電界に沿って、正電極から負電極方向にまっすぐ伸びていくという。

ナノテクに矛先向ける環境活動団体 ナノチューブの安全性を疑問視

ナノテクの魅力は、分子レベルでモノを扱うことで、未知の有用な特性を実現できることだ。環境活動団体は、この利点を別の角度からとらえる。ナノテクが生む物質が環境や人体に及ぼす影響ははっきりせず、今から用心すべきというのだ。

2003年1月、カナダの環境活動団体 Action Group on Erosion, Technology, and Concentration (ETCグループ)が、84ページに及ぶ報告書を発行し、この懸念を具体的に表明した。英 Greenpeace Environmental Trustも2003年7月に別の報告書を出版し、議論に加わった(図A-1)。いずれの団体も、ナノテクが生む微粒子が人体や環境に拡散するとの恐れには、根拠があると指摘する。ETCグループは、全世界の研究所や工場でナノテク物質を安全に取り扱う統一基準が決まるまで

関連研究を一時停止することを求め、「世界中の政府や国連にアピールしていく」(ETCグループのExecutive Directorを務めるPatrick Mooney氏)と宣言する。同氏によると、Greenpeaceや国際団体Friends of the Earth Internationalに、活動への協力を要請しているという。

ETCグループが現在主に問題視するのは、人とじかに触れるものにナノテク物質を含む製品である^{注A-1)}。だからといって、エレクトロニクス業界も無関心ではいられない。米国のナノテク業界団体 nanoSIG で、Vice President 兼 nano Electronics & Photonics Forum 担当 Chair を務める Charles Ostman 氏は、こう警告する。「具体的な情報が足りない状況では、世論は簡単に左右される。環境団体の活動次第では、遺伝子組み換え食品が

陥っているのと同様な立場に、電子産業を含むナノテク業界が置かれる可能性は十分ある」。

悪影響の有無は未知数

実際、ナノテク業界には環境団体が突きそうなすぎがある。

現在ナノテク業界では、カーボン・ナノチューブには毒性がないと仮定して取り扱うのが普通ようだ。例えば米 IBM Corp. の広報担当者によると、同社は米国政府の Occupational Safety & Health Administration (OSHA) の指導の下、カーボン・ナノチューブを非毒性物質として扱っている^{注A-2)}。ところが現実には、「カーボン・ナノチューブの毒性に関して、他の研究機関の精査を経た調査結果はまだない。

注A-1) 例えば、ナノテク物質を利用する日焼け止めローションなどが該当する。

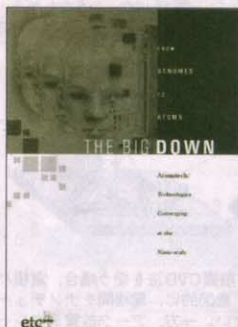
注A-2) カーボン・ナノチューブを製造する米 Carbon Nanotechnologies, Inc. が2002年4月25日付で発行したデータ・シートは、単層カーボン・ナノチューブを黒鉛(グラファイト)の一種に分類し、「現在、毒性は知られていない」と記している。

注A-3) NASAなどは、現在までに調査結果の概要を発表している。

注A-4) NASAらは2000年夏に研究を始めた。粉碎したカーボン・ナノチューブ、黒鉛、石英のいずれかを0.1mgまたは0.5mg含む50μlの液体をそれぞれ用意し、ネズミの気管支に注射した。NASAによると、後者の量はネズミが毎日8時間、3週間にわたって5mg/m³の粒子を吸い込んだ場合と同等という。液体を注射後、7日目と90日目にネズミの肺を摘出して状態を調べた。なお、NASAのLam氏によれば、石英の粉体は職業的な危険物の1つと見なされている。

注A-5) ポーランド University of Warsaw は、カーボン・ナノチューブは肺に悪影響を及ぼさないと調査結果を公表している。NASAのLam氏は「この調査は他の研究機関の精査を受けていない上、利用したカーボン・ナノチューブの量がハッキリしない」として、結果の信憑性に疑問を抱く。

(a) ETCグループの報告書 (b) Greenpeaceの報告書



図A-1 環境活動家がナノテクに注目
環境活動家が、非難の対象をバイオテクからナノテクに移しつつある。2003年1月、カナダの Action Group on Erosion, Technology, and Concentration が「The Big Down: Atomtech-Technologies Converging at the Nano-scale」というナノテクに注意を促す報告書を発行して、業界にショックを与えた(a)。これに続き2003年7月には、英 Greenpeace Environmental Trust がナノテクの脅威にも触れた「Future Technologies, Today's Choices」を公開した(b)。

ナノチューブの外径も触媒で

カーボン・ナノチューブの単層・多層の作り分けや外径の制御も、電子回路への応用では重要である。用途に応

じて、利用するナノチューブの種類や外径がかなり異なるからだ。単電子トランジスタを使うセンサは、外径3nm未満の単層カーボン・ナノチューブを利用す

る。配線ビアやFEDパネルの電子銃は共に多層ナノチューブを使うが、外径は配線ビアが10nm未満、FEDパネルは20nm～30nmと異なる。

毒性があるかどうかは正直なところ分からない」(米Rice University, Center for Biological and Environmental Nanotechnology, Education and Public Policy担当Executive DirectorのKristen Kulinowski氏)。

実は、最近になってカーボン・ナノチューブの安全性を疑う研究成果が出始めている(表A-1)。米NASAなどが2003年末までに報告する予定の調査結果は、カーボン・ナノチューブには石英よりも高い肺に対する毒性があると結論付けた^{注A-3)}。

NASAらは、粉碎したカーボン・ナノチューブ、黒鉛、石英のそれぞれをネズミの気管支に注射した。その結果、黒鉛による影響は見られず、石英を注射したネズミの肺には炎症が、カーボン・ナノチューブの場合は肉芽腫が生じたという^{注A-4)}。NASAは、「カーボン・ナノチューブを、黒鉛(グラファイト)と同様に扱うことは望ましくない」(NASA, Senior ScientistのChiu-wing Lam氏)^{注A-5)}と主張している。

毒性に関するNASAの結論が正しいとしても、実際に微細なカーボン・ナノチューブを肺まで吸い込むことがなければ、問題は生じない。米National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)の研究によると、こうした状況は特殊な環境外では起こりにくそうだ。「通常はカーボン・ナノチューブは長さ数十mmの塊で存在

表A-1 カーボン・ナノチューブが健康に及ぼす影響を調査した例

カーボン・ナノチューブに対する興味が高まるのと並行して、その毒性に関する研究も進んでいる。表に示した研究以外にも、米Rice Universityや米E. I. du Pont de Nemours and Companyなどが、カーボン・ナノチューブの人の健康に対する影響について研究を進めている。

報告書のタイトル	概要	研究機関	発表時期
Carbon Nanotubes: Experimental Evidence for a Null Risk of Skin Irritation and Allergy	動物実験の結果、カーボン・ナノチューブが肌の炎症やアレルギー反応を引き起こす危険性は見つからなかった	ポーランドUniversity of Warsaw	2000年6月
Physiological Testing of Carbon Nanotubes: Are They Asbestos-Like?	動物実験の結果、カーボン・ナノチューブが肺機能に影響しないと結論	ポーランドUniversity of Warsaw	2000年10月
Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Carbon Nanotube Material	カーボン・ナノチューブの塊に低度の振動を加えても空気中にほとんど飛散しない	米National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 米National Aeronautics and Space Administration (NASA)	2002年12月
Pulmonary Toxicity of Carbon Nanotubes in Mice 7 and 90 Days After Intratracheal Instillation	動物実験の結果、カーボン・ナノチューブが石英よりも肺に対する毒性が高い可能性を指摘	米NASA, 米Wyle Laboratories, 米University of Texas	概要は2003年3月。全体は2003年末までに発表する予定
Exposure to Carbon Nanotube Material I: Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material	通常の工業環境で扱うならばカーボン・ナノチューブはそれほど放散しない。ただし、研究室で大きな振動を受けると微細な粉塵が発生する	米NIOSH, 米NASA, 米West Virginia University	2003年10月または11月の予定
Exposure to Carbon Nanotube Material: Assessment of Carbon Nanotube Cytotoxicity Using Human Keratinocyte Cells	粗製のカーボン・ナノチューブは、人間の皮膚に対する毒性を持つ可能性がある	米NIOSH, 米NASA, 米West Virginia University	2003年10月に発表予定

している。特殊な装置で大きな振動を与えると微細な粉塵が発生するが、現実には同様な現象が起こるとは考えにくい」(NIOSH, Senior Service FellowのAndrew Maynard氏)。

この例が示すように、安全性に関する情報が不十分との環境団体の指摘は的外れではない。業界や米国政府は、この問題に対処しようと動いている。米Environmental Protection Agency

は、ナノテクの人体や環境への影響に関する研究に400万米ドルもの助成金を拠出することを2003年度に決めた。ナノテク関連企業の業界団体米Nano-Business Allianceは、この問題に関する情報を集積し、一般に公開するために「NanoBusiness Alliance Health and Environmental Task Force」を設立した。

(Phil Keys=シリコンバレー支局)

触媒CVD法は、触媒の材質や寸法を変えることでカーボン・ナノチューブの種類や外径を制御できる。単層と多層

は、触媒に使う金属原子を変更して作り分ける。既にほぼ100%の確率で作り分けが可能という。FeやCoを含む金属

化合物を触媒に使うと単層、Niを含む品種にすると多層を製造できる。

ナノチューブの外径は、触媒の直径で制御する。「カーボン・ナノチューブの外径は、ほぼ触媒の直径と同じ」（東京大学の丸山氏）。今のところ、単層であれば「1.5nm～2nmの範囲でほぼ外径をそろえられる」（同氏）。触媒の直径を例えば10nm程度にすれば、ほぼ同じ外径のカーボン・ナノチューブを形成できる。触媒の直径は製造方法でえられる。東京大学は、直径2nmと小さい触媒を作る場合、CoとMoを原子レベルで分散させた溶液をSi基板に塗布し、熱処理している。MoはSi基板とCoの密着性を高め、Coの微粒子の直径をそろえる効果があるという^{注8)}。

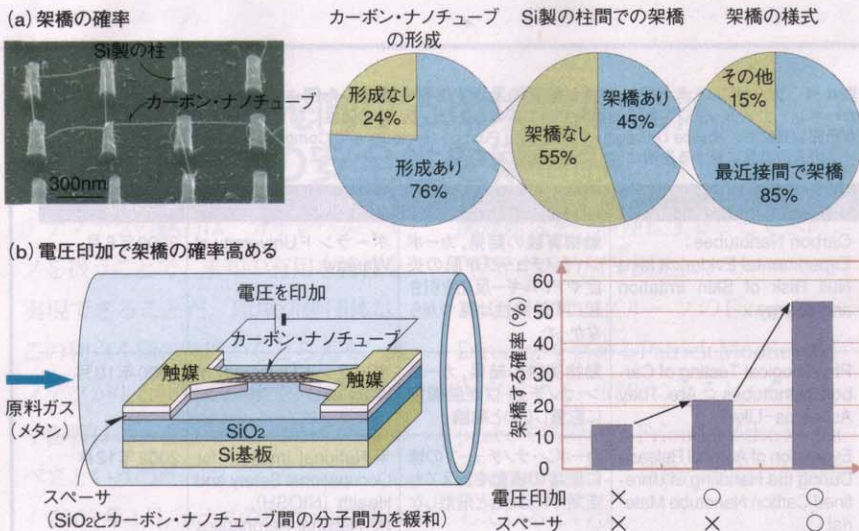


図8 単層カーボン・ナノチューブが成長する確率を80%近くに高める
(a)は、隣り合うSi製の柱（ピラー）同士を触媒CVD法で単層カーボン・ナノチューブで架橋したNTTの実験例である。ナノチューブを形成する前に、各ピラーの表面に触媒として直径3nm程度のFeの微粒子を多数付着させた。形成後、約2000個のピラーを調査した結果、76%のピラーからナノチューブが成長していた。そのうち、45%はピラー間を架橋しており、さらにその85%は最近接のピラー間の架橋だった。産業技術総合研究所は触媒CVD法において、触媒になる金属で形成した隣り合う電極間に電圧を印加するなどの工夫を加えると、架橋の確率は高まることを見いだした (b)。電極間に生じる電界に沿ってナノチューブが伸びていく。さらにナノチューブとSiO₂の分子間力を緩和するスペーサを設けることで、架橋する確率は50%を超える。(図：(a)はNTT、(b)は産業技術総合研究所の資料を基に本誌が作成)

ガラス基板上に単層ナノチューブ

触媒CVD法は、Si基板よりも安価なガラス基板を使って、カーボン・ナノチューブを製造することも可能にした。カーボン・ナノチューブを使ったトランジスタなどを安く形成できるようになる。例えば、前出のバイオ・センサをSi基板よりもはるかに大きなガラス基板を使って、大量に生産できる。

ガラス基板上に単層ナノチューブを作れるようになったのは、原料ガスにメタノールを使う方法を見いだしたからである。メタノールの利用により、単層ナ

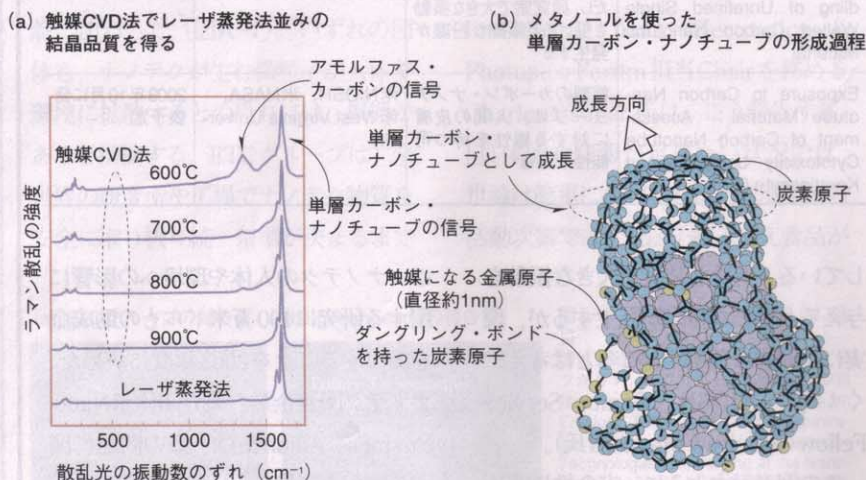


図9 メタノールを使って不純物を減らす
東京大学は原料ガスにメタノールを使えば触媒CVD法で高い品質の単層カーボン・ナノチューブを作製できることを見いだした。(a)はラマン散乱を使ってナノチューブの品質を評価した結果である。メタノールを使い、触媒CVD法で900°Cで形成したカーボン・ナノチューブは、レーザ蒸発法で形成した場合と同様にアモルファス・カーボンを含んでいないことが分かる。メタノールは単層ナノチューブの形成温度を低くする効果もある。メタンを使う場合には900°C近辺でしか形成できなかったが、メタノールにすると550°Cでも作製できる。(b)は、メタノールを使った単層ナノチューブの形成過程をシミュレーションした結果。メタノールが含む酸素原子(O)が、触媒周辺に存在してダングリング・ボンドを持つ炭素原子(C)と結合し、このCを取り除く。これにより、結晶品質を落とす元凶であるダングリング・ボンドを持つCを減らせる。また、触媒がむき出しになるので、成長中のナノチューブに次々にCを供給できるようになる。(図：東京大学の資料を基に本誌が作成)

注8) 三菱電機はFEDパネルに使うカーボン・ナノチューブを形成する際に、触媒としてFeZrNを利用する。ガラス基板上に形成した後に熱処理を加えると、Fe微粒子の直径は20nm～30nmの範囲に収まる。ZrNがある程度大きくなったFe微粒子を囲う形で安定し、Fe微粒子の寸法が極端に変わることはないとする。この材料は、磁気ヘッドの材料として使っているという。Motorola社がFEDパネルの開発で採用する手法では、触媒になる金属の複合材料を2nm～5nmに微粒子化した後に、リソグラフィ技術や印刷技術で電極パターン上に塗布している。

ノチューブを形成できる温度は550℃まで下がった。「形成条件を最適化すれば、もっと温度を低くできる」(東京大学の丸山氏)。これまで触媒CVD法で使ってきたメタンやアセチレンでは、800℃程度より高温にしないと単層ナノチューブは成長しなかった。

メタノールを使うとカーボン・ナノチューブの品質も高まる(図9)。結晶欠陥が少ないとされるレーザー蒸発法と同等の結晶品質を得られるようになった。

LSI応用に向け 確率100%を目指す

現状の触媒CVD法のままでは、用途はセンサやLSIの配線、FEDパネルなどにとどまる。カーボン・ナノチューブを高速トランジスタや発光素子、LSIに使うには、製造技術の水準をさらに高めることが重要だ。その手法の糸口が、最近やっと見えてきた。2010年以降の実用化を目指し、カーボン・ナノチューブのバラつきを抑え、形成確率を100%に近づけ、1本ごと狙った場所に作る技術の開発が進みだした(図10)。

評価技術で成長方法を関連付け

この中で最初に開発が大きく進みそうなのが、カーボン・ナノチューブの直径のバラつきを抑えた上、半導体と金属といった性質を作り分ける技術であ

る。選択的に半導体を作れ、特性のバラつきを2%~5%程度に収められれば、高速トランジスタや発光素子への適用が見えてくる。トランジスタ特性や発光素子の光学特性のバラつきが実用水準に収まるからだ^{注9)}。

バラつきを抑える製造技術の第一歩として、東京大学やNTTなどはカーボ

ン・ナノチューブの外径や性質を正確に測定する技術を開発した(図11)。これにより「成長条件を選ぶことで、特定の結晶方位や外径を得るきっかけができた」(NTT 物性科学基礎研究所先端デバイス研究部 表面構造制御研究グループ グループリーダーの本間芳和氏^{注10)}。この評価技術を使うと、原料ガスの

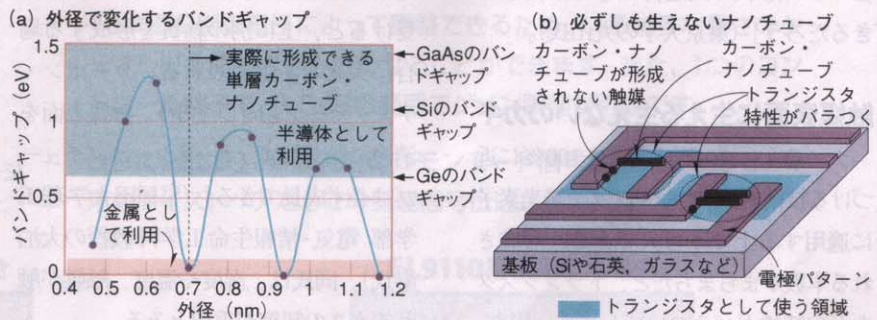


図10 作製バラつきが特性に大きく影響

(a)は、単層カーボン・ナノチューブの外径とバンドギャップの関係である。外径が0.2nmずれただけで半導体から金属に一気に変化することもあり、ナノチューブを使ったトランジスタなどの性能は一変しかねない。トランジスタに使う場合、ナノチューブが必ずしも狙った個所に形成できないことも解決すべき課題である。形成する本数の違いによってトランジスタ特性がバラつくからである(b)。図:(a)は次に示す論文を基に本誌が作成。Hamada, N., et al., "New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules," *Physical Review Letters*, no.68, pp. 1579-1581, 1992.)

図11 (a) CVD法の違いによる単層カーボン・ナノチューブの品質の差

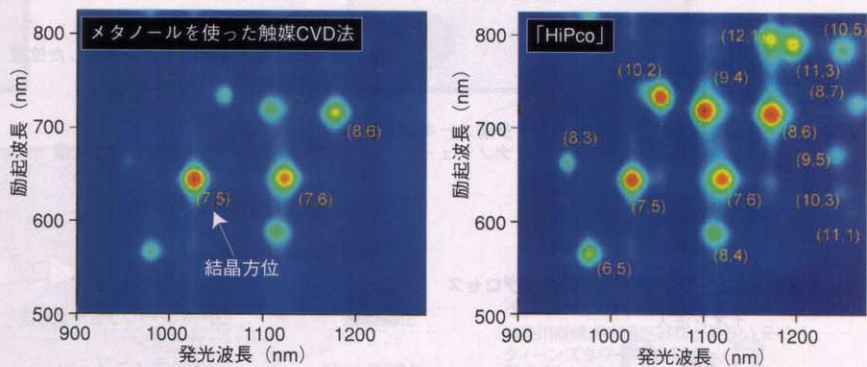


図11 (b) 周辺環境の影響を受ける単層カーボン・ナノチューブの発光

図11 ナノチューブの評価方法も進化

単層カーボン・ナノチューブの評価方法が進歩し、成長方法と結晶の特性の関係がよく分かるようになってきた。(a)は、東京大学がカーボン・ナノチューブの結晶方位を評価した結果である。結晶方位からナノチューブの性質が分かる。メタノールを使った触媒CVD法と、「HiPco」と呼ばれるCVD法でそれぞれ形成した単層カーボン・ナノチューブを比較した。結晶方位はCVD法の種類によってかなり異なることが分かった。この評価方法は、複数本の単層カーボン・ナノチューブに励起光を照射して、これらが発する光の波長を調べる。NTTは、単層カーボン・ナノチューブの1本1本を個別に評価できる技術を開発した(b)。この技術を使うと、ナノチューブの発光波長から外径を割り出せるほか、周辺環境による電気特性の変化なども測定できる。同社の実験では、SiO₂に触れた状態の単層カーボン・ナノチューブと、SiO₂から浮いた単層カーボン・ナノチューブの発光が異なることが判明した。この評価では、試料に励起光を照射し、試料が発する光の波長を検出する。(図:(a)は東京大学、(b)はNTTの資料を基に本誌が作成)

注9) ナノチューブを発光素子に应用する場合、光通信に使う発光素子(1.29μm~1.32μm、1.53μm~1.58μm)と同等に波長の変動量を±2%に抑える必要があるという。NTTが単層カーボン・ナノチューブの発光を評価したところ、波長1.1μm~1.6μmの光を観測した。波長の変動量は±19%。NTTは、成長条件を変えて変動量を抑えることは可能とみる。

注10) カーボン・ナノチューブの結晶方位がバンドギャップに与える影響は、外径よりも小さいといわれる。「カーボン・ナノチューブの外径がそろえば、結晶方位が異なってもトランジスタの動作はほぼ一定に保てる」(NEC基礎研究所ナノテクノロジーTG研究部長の馬場寿夫氏)と考える研究者は多い。

流量や温度、時間といった形成条件を変えたカーボン・ナノチューブごとに、外径や性質を測定できる。実際に評価してみると形成条件と外径や性質がほぼ1対1で対応可能で、形成条件を選べば所望の特性を持ったナノチューブを得られる可能性があるという。「あと1年もすれば、成長方法とカーボン・ナノチューブの形状の関連付けをほぼ終了できるだろう」(東京大学の丸山氏)。

触媒表面に生える生えないのカギ

ナノチューブの形成確率を100%に近づける技術も、トランジスタや発光素子に適用する上で不可欠である。形成される本数がまちまちだと、トランジスタなどの特性がバラついてしまう。現在、トランジスタのゲート幅は狭いもので0.3 μm 程度。外径2nmの単層カーボン・ナノチューブならば150本詰められる。形成確率が低いと、LSIの素子によ

って数十%のバラつきを生みかねない。今後ゲート幅が狭くなれば、形成確率の影響はますます顕著になる。

形成確率を高めるには、触媒から確実にカーボン・ナノチューブが成長する条件を見いだす必要がある。解決する方向として、触媒表面の状態にカギがあるとみる研究者は多い。「一般に、下地になる物質の表面が何らかの汚染を受けると、上に別の物質を形成する場合に大きな影響が表れる。カーボン・ナノチューブも同じだろう。触媒表面を清浄に保てれば、カーボン・ナノチューブは必ず成長できる」(早稲田大学工学部 電気・情報生命工学科教授の大泊巖氏)。同氏は、湿度や温度、触媒が触れるガスの制御が重要とみる。

イオン注入で触媒配置

カーボン・ナノチューブに注目するLSIメーカーの究極の狙いは、数本のナ

ノチューブを使ったトランジスタで、回路を組むことである。LSI回路面積を大幅に縮小できる。この目的に向けた製造技術の開発も既に始まっている。

カーボン・ナノチューブを1本ごとに狙った場所に設けるには、形成の基になる触媒を、1個ごと制御することが必要との見方は強い。現在の製造方法では、触媒は単位面積当たりの金属微粒子の密度で管理しており、長さ数十nmの狭い範囲にカーボン・ナノチューブを決めた数だけ並べるのは難しい。これができないとトランジスタの電気特性をそろえられず、事実上回路は組めない。

1本のカーボン・ナノチューブに対応する単位で触媒を管理する技術として、イオン注入技術を使う方法が注目を集めている。早稲田大学は、Si基板上に最大約60nmの誤差で狙った場所にNi触媒を設けた(図12)。半導体技術を応用した。

今のところ、触媒から形成できるのは外径50nmの多層カーボン・ナノチューブで、触媒から複数本が成長している。今後、早稲田大学は注入するイオンの個数を減らすなどSi基板表面の触媒の大きさを変えて、カーボン・ナノチューブの本数や外径を制御する研究や、触媒にFeやCoを使って単層カーボン・ナノチューブを形成する実験も実施する計画だ^{注11-12)}。(大久保 聡)

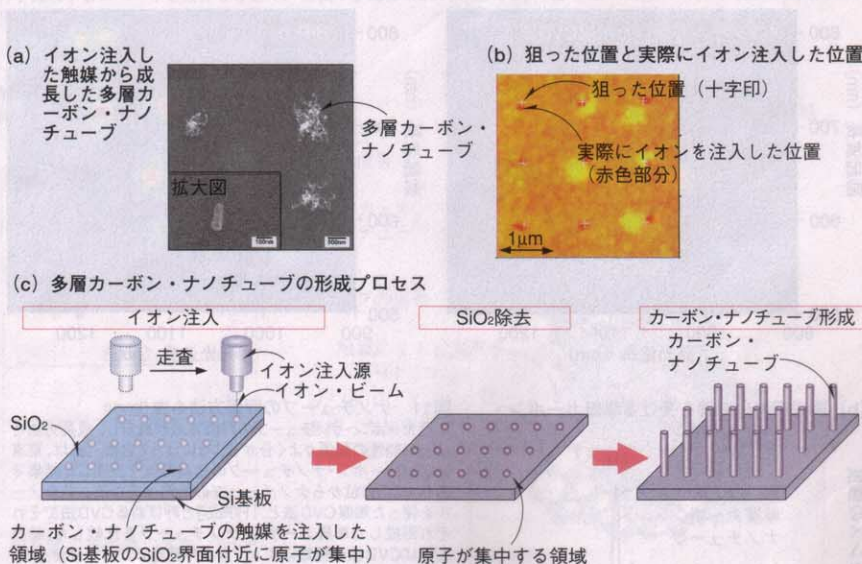


図12 イオン注入技術で位置合わせ誤差をナノチューブ1本分以下に
早稲田大学は、イオン注入技術でSi基板表面付近に触媒を導入する手法を開発した。(a)はこの手法によって作製した多層カーボン・ナノチューブ。Ni原子を1カ所に約8000個注入した。1カ所から、外径が約50nmの多層ナノチューブが複数成長した。狙った位置と、実際にイオンを注入した位置の差は最大でも60nm (b)。(c)はイオン注入技術を利用したナノチューブの形成手順である。まず、Si基板上にSiO₂を設け、そこにイオン注入源からNiなどのイオン・ビームを照射する。SiO₂を設ける理由は、イオン注入したNiをSi表面近傍に分布させるため。イオン注入を使うと、注入した原子は表面から20nm程度の深さに最も多く分布する。SiO₂を除去すると高濃度のNiが存在するSi表面が現れる。そこにメタンを原料にして600℃で多層カーボン・ナノチューブを形成する。(図:早稲田大学の資料を基に本誌が作成)

注11) 早稲田大学はイオン注入装置の位置合わせ誤差を20nm~30nmに小さくすることを目標に掲げる。2006年までに装置の完成度を実用水準まで高める予定である。その後、同大学のナノテクノロジー研究所の手掛けるファウンドリー・サービスで、この技術を外部の研究者に提供する可能性もあるという。同研究所は現在、ナノサイズに物質を加工するサービスを行っている。

注12) このほかNTTは、リソグラフィ技術を用いてSi製のピラー上に触媒を1個設ける実験に成功している。