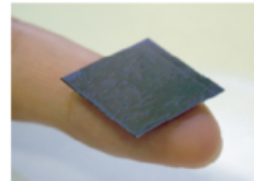


### (3) ナノ材料(CNTなど)の選択的形成技術 (産総研)

#### 1. 研究の概要

##### 特徴

本プロジェクトでは、カーボンナノチューブ(CNT)の持つ優れた電気、機械的特性に注目し、MEMS デバイスへの応用展開が可能な CNT ウエハーの作製と微細加工技術の開発を行いました。基板上に CNT が多数配向集合したバルク材料(CNT ウエハー)を作製し、この素材から微細加工技術により、CNT のカンチレバー、立体配線、リレーを作製することに成功しました。既存の CNT デバイスの開発では、構造制御における信頼性、歩留まりの問題により、実用化への展望は開けておりませんでした。しかしながら、新たに開発した一連のアプローチを用い、小型化、高集積化、高性能化に優れた、実用的な CNT デバイスの作製を可能としました。



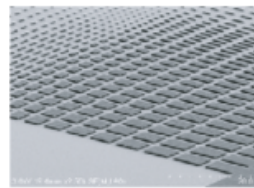
CNT ウエハー

##### CNT ウエハーの特徴

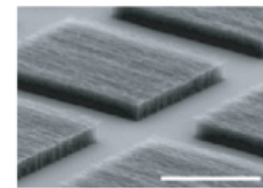
加工性：Si 基板上以外でもデバイス構築可能

柔軟性：弾性屈曲可能

強靱性：Si ウエハー並み

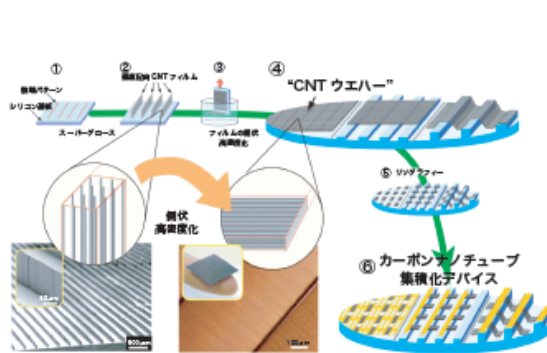


平面パターン状に加工された CNT ウエハー (Si 基板上)



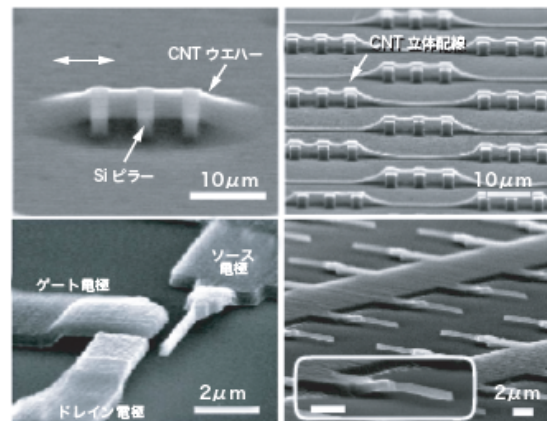
##### 技術内容・特性

当グループでは、CNT ウエハーの作製から3次元構造体への加工までの、新たなプロセスを開発しました。まず、線状にパターンニングした触媒から、CNT が配向集合したフィルムを成長させ、次に、このフィルムを基板ごと液体に浸し、引き上げることで、基板上に倒伏させました。このとき、フィルム内の配向した CNT 間に浸透した液体が乾燥し、それに伴い CNT 同士が引き寄せられ高密度化して、CNT ウエハーが形成されます。このウエハーは、従来の半導体微細加工プロセスを適用でき、様々な CNT 構造体を形成できます。さらに、CNT の柔軟性を生かし、より複雑な3次元構造を作製することも可能であります。



##### 用途・目的

CNT は次世代のナノデバイス材料として大きな注目を集めております。しかし、この CNT を用いた従来のデバイス製造プロセスでは、合成した CNT の不純物や、位置、配向制御等の問題があるため、CNT デバイスを製造することが困難でありました。本プロジェクトでは、CNT の機械的柔軟性を有し、従来の半導体微細加工プロセスを適用可能な、新たな CNT の配向したバルク材料である CNT ウエハーを作製しました。このウエハーに、微細加工を施し、立体配線や3次元カンチレバー、On/Off 比が 7 桁あるリレーなどの MEMS 構造を構築し、デバイスの中への CNT の組込を可能としました。



## 2. 成果の詳細

### a. 序論

#### (1) カーボンナノチューブの合成とデバイス応用

カーボンナノチューブは、その特徴的な構造及び化学的安定性、機械的強度、電気伝導性、及び熱伝導性等の物性から、盛んに研究がなされている。これらの特性から、カーボンナノチューブの応用は、化学、機械、電気と広範にわたって探索されており、次世代のナノデバイス材料として大きな注目を集め、21世紀においてナノテクノロジーの基盤材料となることが期待されている。カーボンナノチューブは、グラファイトを形成しているシート状炭素層（以下グラフェンという）を、円筒状に丸めた構造を取っており、円筒状グラフェンの一次元結晶体となっている。この円筒状グラフェンの一次元結晶体が、中心軸上に入れ子構造となり、同心円状に多層に渡ってあるものを多層カーボンナノチューブ、一枚のグラフェンのみから構築される円筒状グラフェンの一次元結晶体を単層カーボンナノチューブと呼び、二つに大別される。多層カーボンナノチューブは、円筒状グラフェンの入れ子構造であることから、化学的安定性、機械的強度、良導電性等の特徴を有している。また単層カーボンナノチューブは、一層の円筒状グラフェンであることから、化学的安定性、機械的強度のほかに、機械的柔軟性をもち、さらに電氣的にも円筒状グラフェン層の巻き方（カイラリティ）により、半導体や金属の性質を有している。

このような種々の特徴を有しているカーボンナノチューブであるが、とりわけその構造的、物性的特徴を有する単層カーボンナノチューブは、大きな注目を集めている。

単層カーボンナノチューブの合成には、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法がある。アーク放電法は、炭素ロッド中に金属触媒を入れた、炭素のコンポジットロッドをアーク放電用の陽極として用い、陽極と陰極の間にアーク放電を生じさせ、チェンバー内に生成した煤中から単層カーボンナノチューブを取り出す。レーザー蒸発法は、不活性ガスフロー中におかれた、触媒金属と炭素のコンポジットを、1200℃に加熱し、可視パルスレーザー光により昇華させ、その後単層カーボンナノチューブを生成する。化学気相成長法は、炭化水素ガスを熱分解し、触媒金属微粒子からその熱分解した炭化水素ガスを利用してカーボンナノチューブを合成させる。この中でも特に化学気相成長法は、スケールアップが可能であり、単層カーボンナノチューブの量産に最適であると考えられている。化学気相成長法には、気相中に高温で鉄カルボニルを分解・凝集して生成した微粒子を触媒とし、この触媒

を介し、一酸化炭素を原料として単層カーボンナノチューブを合成する、HiPco (High Pressure CO disproportionation) 法や、触媒を、酸化マグネシウム、アルミナ、ゼオライトやメソポーラス材料等の細孔を有する材料に担持させ、担体上の触媒からカーボンナノチューブを成長させるCCVD (Catalyst-supported CVD) 法、真空中に蒸発させたアルコールを、カーボンナノチューブ合成用の原料ガスとして用い、600~900°Cの反応温度で化学気相成長を行うアルコールCVD法等がある。しかしながら、これらアーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法を用いても、単層カーボンナノチューブ合成時の、触媒寿命は短く、触媒活性は数パーセント程度であり、成長効率は非常に低かった。そのため、単層カーボンナノチューブの合成時には、同時に大量の触媒金属微粒子が単層カーボンナノチューブに不純物として混在するという大きな問題が生じていた。このことから、単層カーボンナノチューブ本来の特性を利用するためには、高温での酸化処理や、酸による触媒金属処理等、何段にも及ぶ不純物除去のための複雑な化学プロセスが必要であった。またそれにより、どの合成方法においても、非常に高コストになるばかりでなく、不純物除去処理により、単層カーボンナノチューブ自体へダメージを与えるという欠点も現れていた。

このような不純物処理の化学プロセスに伴う、単層カーボンナノチューブが被るダメージから、単層カーボンナノチューブ一本一本は、優れた物理・化学特性を有することが知られているものの、それを多数集めたバルク材料は、多くの場合、本来持つ優れた特性を示さなかった。そのため、単層カーボンナノチューブの優れた可能性を最大限に活用し微小電気機械素子 (Micro Electro Mechanical System : MEMS) プロセスに応用するためには、優れた導電性、柔軟性、熱伝導性といった性質を損なうことなく、単層カーボンナノチューブを手にとって触れられる大きさのマクロな高密度材料に成型加工する技術が不可欠であった。また、単層カーボンナノチューブによるナノデバイス作製へ向けた実用的な観点からも、マクロなバルク材料の高精度加工、配置技術の開発が望まれていた。これまでに報告されてきているカーボンナノチューブによるナノデバイスは、その多くが、単一のカーボンナノチューブで作製されたデモンストレーション用デバイスである。例えば、電気機械振動子、センサー、不揮発性メモリ、アクチュエーターなどのデバイスの基本部分や、カーボンナノチューブカンチレバー、ナノピンセット、スイッチ、リレー素子などがある。これらのデバイスは、すばらしい性能が示されているものの、デバイス構造上にカーボンナノチューブを塗布し、たまたまカーボンナノチューブの載ったデバイスを利用

するか、基板上のカーボンナノチューブの合成が成功した箇所に、後からデバイス構造を構築し、作製されていた。そのため、製造と言う観点から、デバイス作製は困難であり、実用的に耐えうる、カーボンナノチューブを用いたデバイス製造のためには、多数のカーボンナノチューブから成る、信頼性の高い、集積化されたカーボンナノチューブデバイスを、大量に製作しなければならず、こうしたデバイスを高精度でデザインできる、より実用的なアプローチが必要とされていた。

## (2) スーパーグロース法

前述したように、カーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブの合成及びその応用においては、不純物やそのデバイス製造法に多くの問題を含んでいた。しかしながら、2004年に「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」の下、当グループから、世界最高の成長効率を誇る、革新的な単層カーボンナノチューブ合成法である、スーパーグロース法（水分添加CVD法）を発表した。スーパーグロース法は、カーボンナノチューブを生成させる化学気相反応法中に、微量の水分を添加することにより、触媒活性と触媒寿命を飛躍的に向上させる方法である。この方法を用いると、触媒活性と寿命の飛躍的な向上から、基板上に垂直配向した単層カーボンナノチューブを、僅か10分という短時間で、数mmまで作製することが可能となった。この方法が報告される以前の、基板から垂直配向する単層カーボンナノチューブの合成は、前述したアルコールCVD法で達成された数 $\mu\text{m}$ であったことから、実に500倍もの成長効率の向上を達成した。さらに、このスーパーグロース法で作製したカーボンナノチューブは、基板から容易に剥離することが可能であり、剥離した際に、触媒が基板に残るといった特徴を有している。そのため、剥離した単層カーボンナノチューブの中には、触媒が重量比で0.02%程度しか混入せず、他の単層カーボンナノチューブの製造法で大きな問題となっていた、複雑な触媒処理過程、精製過程を経ることなしに、非常に高純度の単層カーボンナノチューブを有することが可能となった。そのためスーパーグロース法では、成長直後で何ら処理することなしに、単層カーボンナノチューブの特性を使うことが可能となっている。従来の方法では、成長直後の単層カーボンナノチューブは不純物を多く含んでいるため、成長直後の状態では種々の特性を確認することは極めて難しかった。さらに、精製を行った場合には、単層カーボンナノチューブ自体が精製によるダメージを受けていることが考えられ、やはり単層カーボンナノチューブ本来の特性を測ることは難しかった。その点、スーパーグロース法で作製したカーボンナノチューブは、

成長直後に不純物がほぼ無いため、種々の特性の評価を、全て成長直後に行うことが出来る。言い換えると、単層カーボンナノチューブ本来の性質を直接観測出来る可能性を秘めている。さらにこの方法を用いると、その超成長から、任意の形にパターンニングした触媒上から、垂直配向構造体を作製することも可能であり、従来の単層カーボンナノチューブになかった、マクロ構造体の作製を可能とした。これらのことが、単層カーボンナノチューブの超成長が特徴であるスーパーグロース法において、さらなる優位性となっている。

## b. カーボンナノチューブ構造体合成技術の開発

### (1) カーボンナノチューブ固体の開発

我々は、スーパーグロース法をもとに、様々な応用展開を念頭にして、カーボンナノチューブの成型加工技術の開発に精力的に取り組んできた。スーパーグロース法を用い、単層カーボンナノチューブの垂直配向構造体（フォレスト）を成長させ、このフォレストを、液体を用いた自己集積化過程によって、高密度化する手法を開発した。スーパーグロース法を用いて合成した、カーボンナノチューブ垂直配向構造体中の単層カーボンナノチューブは、ミリメートル以上の長さ、 $1000\text{m}^2/\text{g}$ の高い比表面積、99.9%以上のカーボン純度を持ち、かつ配向している。しかしながら、成長直後にはカーボンナノチューブの体積占有率は4%程度と、非常に密度の低い材料であり、そのままでは、MEMSを含めた各種用途開発に使うことが難しい。また、このフォレストのカーボンナノチューブを従来法のように、分散させ、ばらばらにして、成型加工してしまうと構造特性が失われてしまうため、配向したカーボンナノチューブの特性を生かしたまま、加工可能形態にすることが望まれていた。そこで、当グループではフォレストの構造特性を損なわずに、高密度化する技術について検討を重ねた結果、カーボンナノチューブ固体を創製することに成功した（図b-1）。カーボンナノチューブ固体は、カーボンナノチューブの配向構造体を、直接溶液に浸し乾燥させ、溶媒の表面張力とカーボンナノチューブ間のファンデルワールス力により発現する、カーボンナノチューブ同士を凝集させるジッパー効果により、配向したカーボンナノチューブを稲穂の束のように高密度化（ $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上）させ、作製される。（図b-2）。

また、非常に弱い外力を本プロセス中に与えると、図b-3のように、形状を棒状や、シート状等様々な形に成型することが可能であることも見出した。本プロセスは、分散・精製等は一切使用しないため、カーボンナノチューブにダメージをまったく与えず、高密度化成型

加工ができる。そのため、創製された高密度カーボンナノチューブ構造体は、単層カーボンナノチューブの本来の特性をそのまま保持し、高い比表面積 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 、導電性 ( $1\Omega/\square$ )、柔軟性 (シート形状の場合折り曲げ可能) を持つ。また、高密度化のため、フォレストと比較して70倍も強度が増し、グラファイト並みの強度 (Vickers強度7-10) を持つ。さらに、カーボンナノチューブ固体中のカーボンナノチューブは、ミリメートル超えの長尺、99.9%以上のカーボン純度、かつ配向性といったフォレストの優れた特性も同時に保持している。この固体は、コンパクトなエネルギー・物質貯蔵、柔軟性を有し、ヒーターをはじめとする様々な応用に適していると考えられる。特に、形状加工可能な状態にカーボンナノチューブを高密度化することで、カーボンナノチューブの特性を有したMEMSデバイス創製に利用することができる。

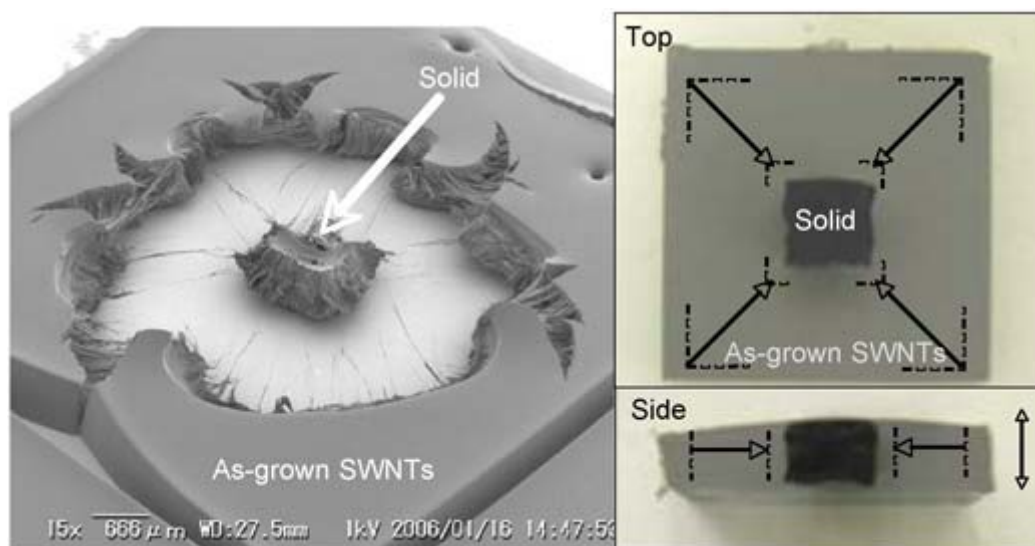


図 b-1 カーボンナノチューブフォレストから作られたカーボンナノチューブ固体

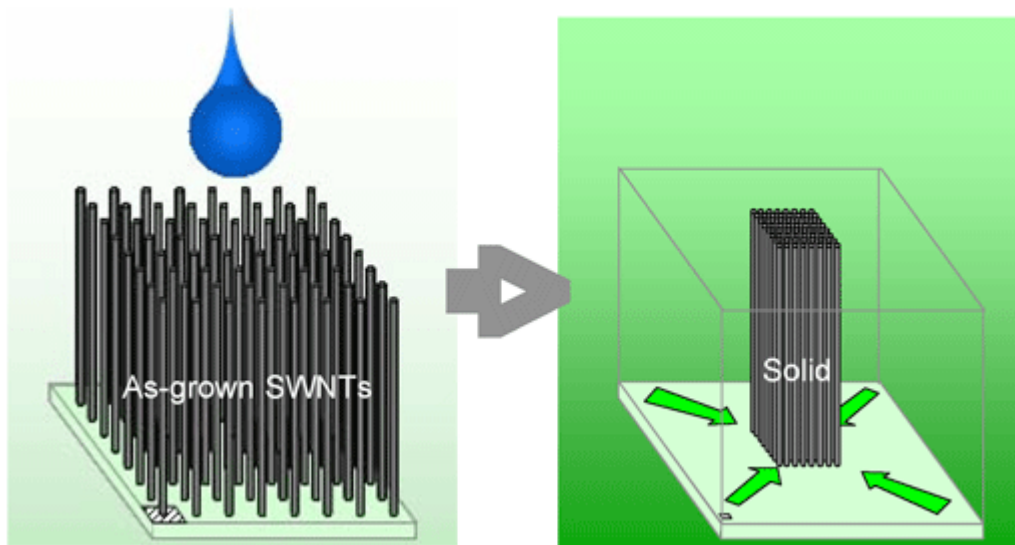
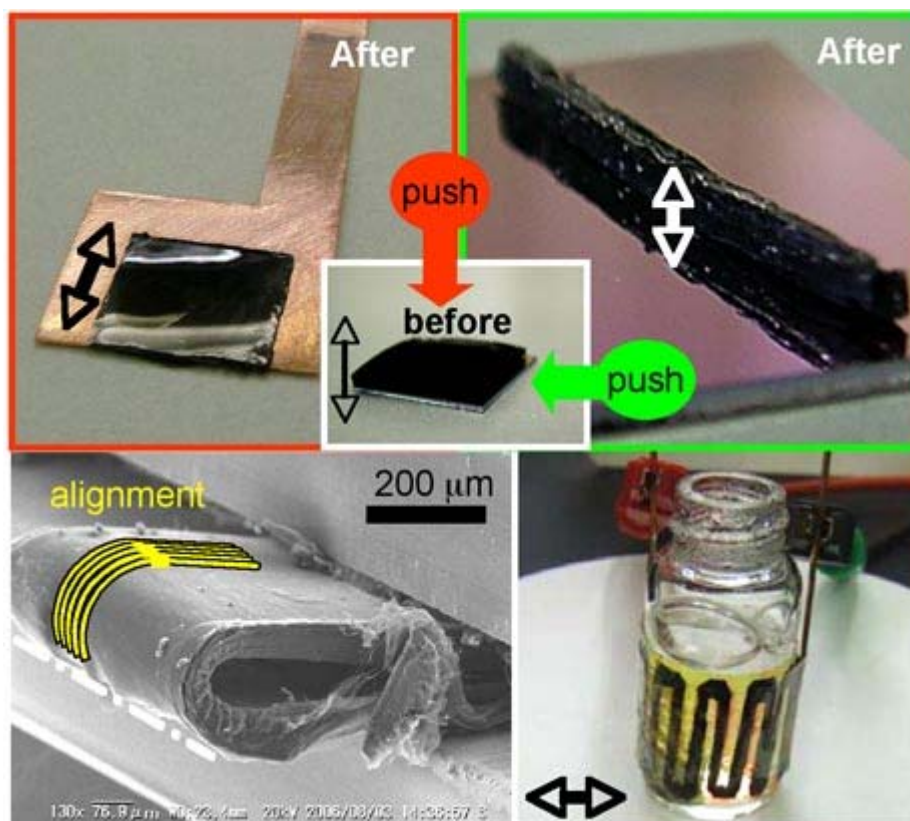


図 b-2 溶液ジッパー効果によるフォレストの高密度化（左）と  
カーボンナノチューブ固体（右）の模式図



図b-3 シート状（左上）とバー状（右上）のカーボンナノチューブ固体  
カーボンナノチューブ固体の柔軟性（左下）と  
それを活用した導電性ヒーター（右下）

## (2) カーボンナノチューブウエハーの創製

MEMSデバイスに適した形状のカーボンナノチューブ固体を作製するために、当グループでは、次のプロセスを開発した。まず、線状に触媒をパターンニングし（図b-4-①）、スーパーグローブ法により高純度で超長尺のカーボンナノチューブが配向集合したフィルム状マクロ構造体“垂直配向カーボンナノチューブフィルム”を（図b-4-②）成長させた。次に、基板を液体に浸し引き上げることにより、カーボンナノチューブフィルムを基板上に倒伏させる（図b-4-③）。倒伏したカーボンナノチューブフィルムが、液体の乾燥と共に高密度化され基板に密着し（図b-4-④）、基板上に高密度のカーボンナノチューブが板状に配向密集したカーボンナノチューブ固体、“カーボンナノチューブ（CNT）ウエハー”（図b-5）を作製した。この高密度化したウエハーは、基板に強く密着しており、いったん高密度化されると、このカーボンナノチューブウエハーは分解することはなく安定である。こうした自己集積化プロセスは、基本的にどのような大きさであっても実現することが可能である。垂直配向カーボンナノチューブフィルムの基板からの高さは、合成技術によって限定されるものの、成長条件を制御することにより、その高さを制御することが可能であり、カーボンナノチューブウエハーのサイズはカーボンナノチューブフィルムを適切に配列することで大きくすることができる（図b-6）。

このようにして作製したカーボンナノチューブウエハーは、表面が平坦であり、かつカーボンナノチューブが高密度に配列しているため、カーボンナノチューブウエハー上に、既存の半導体のリソグラフィーにおいて用いられるレジストを、均一に塗布することができる。また、カーボンナノチューブウエハーと基板との密着性も非常に強く、熱処理、液体への付け込みやその乾燥などを含むプロセスに十分な耐性を持っている。そのため、既存の半導体リソグラフィープロセスの様に、レジストでマスクを形成し、酸素を主とした反応性イオンエッチングによって、カーボンナノチューブウエハーをエッチングすることも可能である。このような既存の半導体リソグラフィープロセスを用いることで、所望の場所に、所望の形状を有する、配向したカーボンナノチューブ構造体を作成することが可能である。特に構造の制御は、リソグラフィープロセスに大きく依存し、厚さ100 $\mu\text{m}$ のカーボンナノチューブウエハーから $1.0 \times 10^9$ 本のカーボンナノチューブの大きな構造体から、200本のカーボンナノチューブからなる幅40nm、高さ70nmの微小な構造体まで、幅広い状態でこの構造をコントロールすることができる。



このように、垂直配向カーボンナノチューブフィルム（フィルム状のカーボンナノチューブフォレスト）の配列から作られるカーボンナノチューブウエハーは、非常に広い範囲で、均質性が高く、多数のカーボンナノチューブを有する、カーボンナノチューブの集積化デバイスを製造するテンプレートとして、用いることができる。

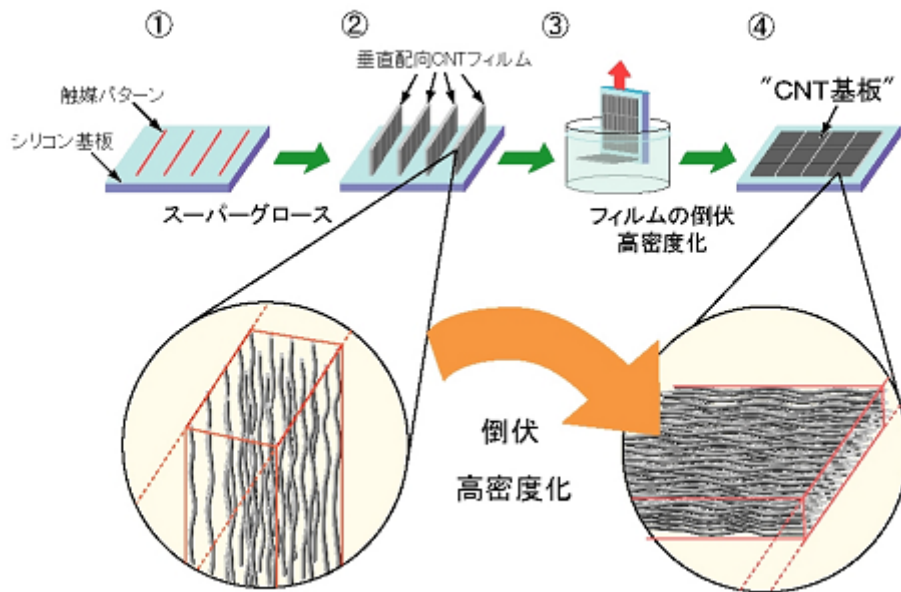
今のところ、隣接したフィルム間の不連続性が、システムのサイズを制限してしまうが、MEMS応用に用いるデバイスの大きさは、マイクロメートルスケールであるので、現状でこのカーボンナノチューブウエハーの不連続箇所を使用しないようにデバイスを設計することは可能である。さらには、スーパーグロス法の進歩によって、近い将来、フィルム間での不連続がない、さらに高品質なフィルムが利用できることも期待できる。

カーボンナノチューブウエハーは単層カーボンナノチューブから形成されているため、単層カーボンナノチューブが有する柔軟性も有している。そのため、カーボンナノチューブウエハーの形成過程である、倒伏過程に於いて、凹凸のある基板に倒伏させた場合は、凹凸に沿った状態や、凹凸を覆った状態のカーボンナノチューブウエハーの構築も可能である。

これまでカーボンナノチューブウエハーの作製法や、加工特性を示してきたが、カーボンナノチューブウエハーの有する物性は以下の通りである。カーボンナノチューブウエハーを作製する前、倒伏前の垂直配向カーボンナノチューブフィルムは、平均直径2.8nmのカーボンナノチューブが垂直配向し、基板からの高さがミリメートル以上、純度99.9%以上、比表面積1000(m<sup>2</sup>/g)、密度0.03(g/cc)の特性を有している。これに対し、倒伏後のカーボンナノチューブウエハーは、元の垂直配向カーボンナノチューブフィルムの優れた特徴である純度、配向性、高い比表面積を保ったまま、密度0.5(g/cc)まで高密度化される。カーボンナノチューブウエハーの構造は、250nmの非常に薄いカーボンナノチューブウエハーの透過型電子顕微鏡（TEM）観察（図b-7）によると、カーボンナノチューブは完全に整列しているわけではないものの、非常に密な状態になっていることが分かる。この不完全さは、カーボンナノチューブ同士の相互の粘着性となって現われている。このカーボンナノチューブの整列の程度を表すヘルマンの配向度を計算するため、カーボンナノチューブウエハーの原子間力顕微鏡像のフーリエ変換からカーボンナノチューブ同士の間隔の強度プロファイルを求めた（図b-8）。さらに、このプロファイルからヘルマンの配向度を計算したところ、0.57となった。カーボンナノチューブウエハーの厚さ、密度と垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さの関係を調べてみると、垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さが4 $\mu$ m以下のとき、カーボ

ンナノチューブウエハーの厚さは、元の垂直配向カーボンナノチューブフィルムに依  
存せず、240nm程度の一定の値を示すことがわかり、カーボンナノチューブウエハーの密度は、  
単調に増加した（図b-9）。一方、垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さが4 $\mu$ m以上  
のときは、カーボンナノチューブウエハーの厚さは、単調に増加するが、フォレストの密度  
は0.46[g/cm<sup>3</sup>]の一定の値をとる事がわかった（図b-10）。このとき、カーボンナノチュー  
ブの体積占有率は42%、カーボンナノチューブ同士の間隔は1.3nmであった。こうした実験デ  
ータと分析から、カーボンナノチューブウエハーは一つの固体として存在していることが改  
めてわかる。さらに、カーボンナノチューブウエハーの抵抗率を、異なる厚み（306nmと835nm）  
のカーボンナノチューブウエハーに対して4端子法で測定したところ、カーボンナノチューブ  
に平行な方向では0.008 $\Omega$ cm、垂直方向では0.2 $\Omega$ cmという顕著な異方性を示していた（図b-  
11）。

カーボンナノチューブウエハーは、前述したようにその高密度配向した多数のカーボンナ  
ノチューブが互いに強く結束しているため、レジストを用いたリソグラフィ技術に十分耐  
えうる一体性を有し、その結果、従来の半導体リソグラフィプロセスの技術が適応可能で  
ある。カーボンナノチューブウエハーのプロセスは、シリコンウエハーでのプロセスに類似  
しており、カーボンナノチューブの高密度化は、シリコンのエピキシャル成長によるシリ  
コンインゴットの作製、リソグラフィプロセスによるシリコンウエハーの加工は、カーボ  
ンナノチューブウエハーの任意形状加工、というように類似している（図b-12）。この様  
なカーボンナノチューブウエハーの加工性から、本プロセスで作製する高密度のカーボンナ  
ノチューブが板状に配向密集したカーボンナノチューブ固体を、カーボンナノチューブウエ  
ハーと命名した。



図b-4 カーボンナノチューブウエハーの作製工程模式図

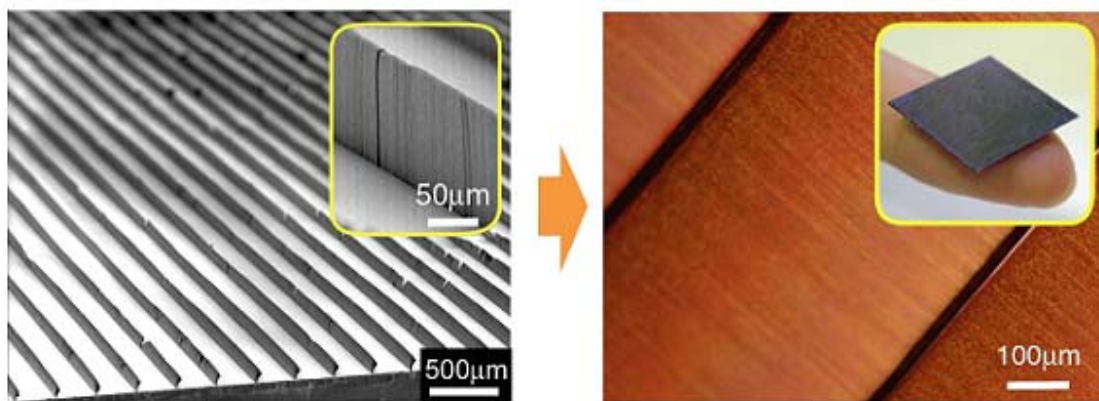


図 b-5 垂直配向カーボンナノチューブフィルムの電子顕微鏡写真（左）及び、  
カーボンナノチューブウエハーの光学顕微鏡写真（右）  
（右挿入図は2×2cm 基板上的CNTウエハー）

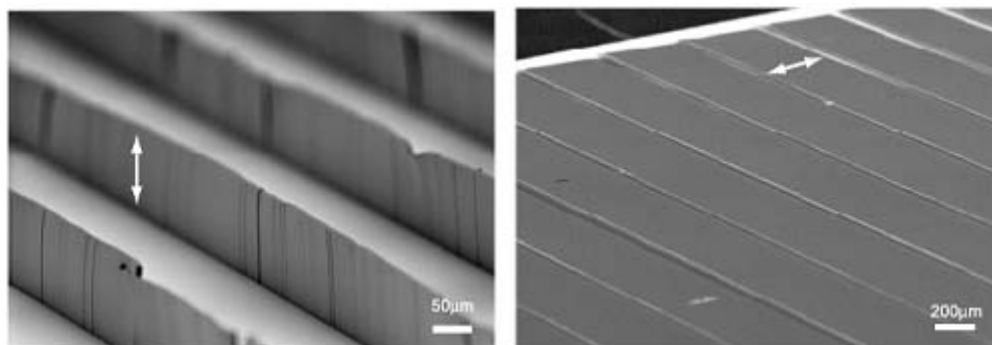


図 b-6 垂直配向カーボンナノチューブフィルムの電子顕微鏡写真（左）、  
倒伏高密度フィルムの光学顕微鏡写真（右）

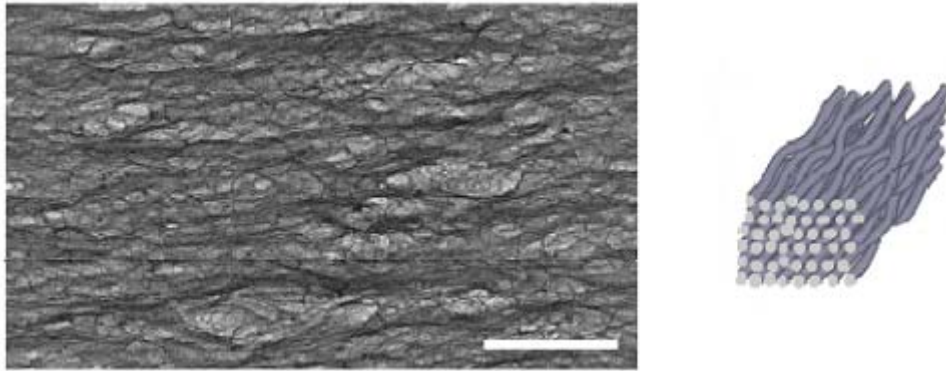
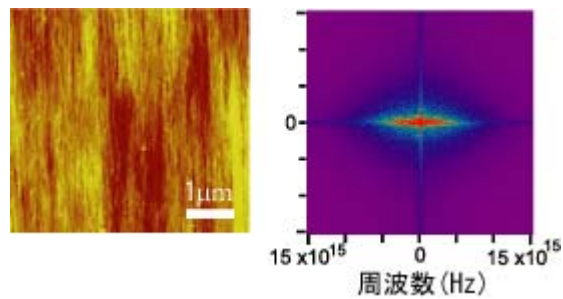
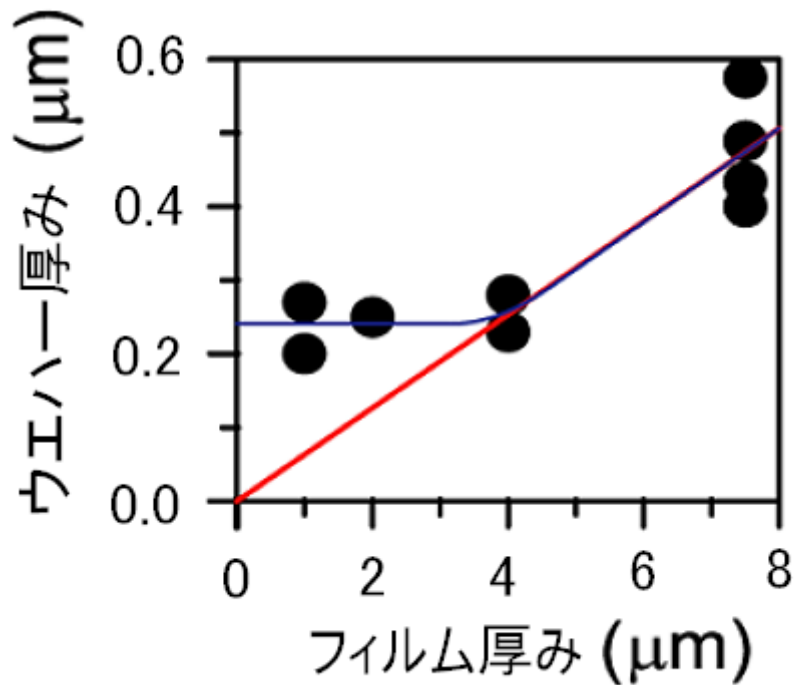


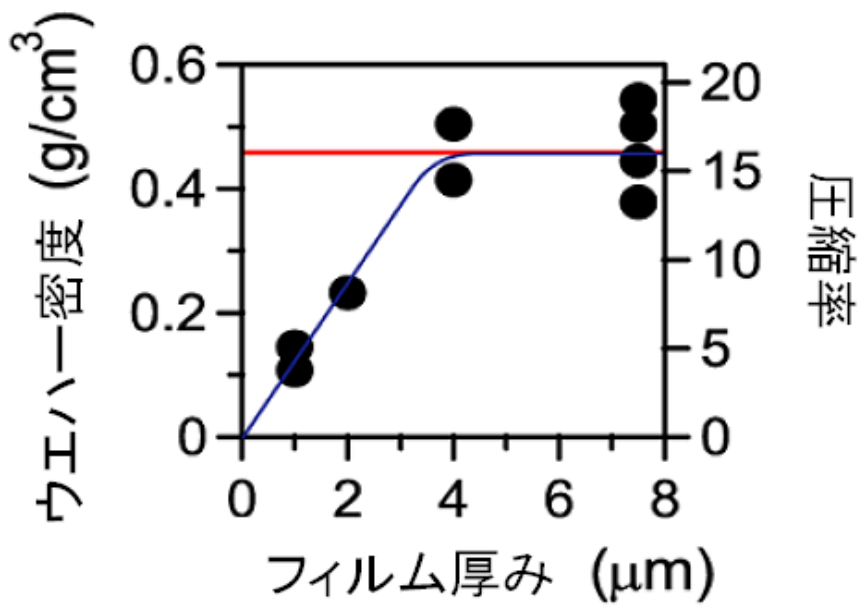
図 b-7 厚さ 250nm のカーボンナノチューブウエハーの表面の SEM 観察 (左)、  
カーボンナノチューブの不完全な整列のイメージ (右)



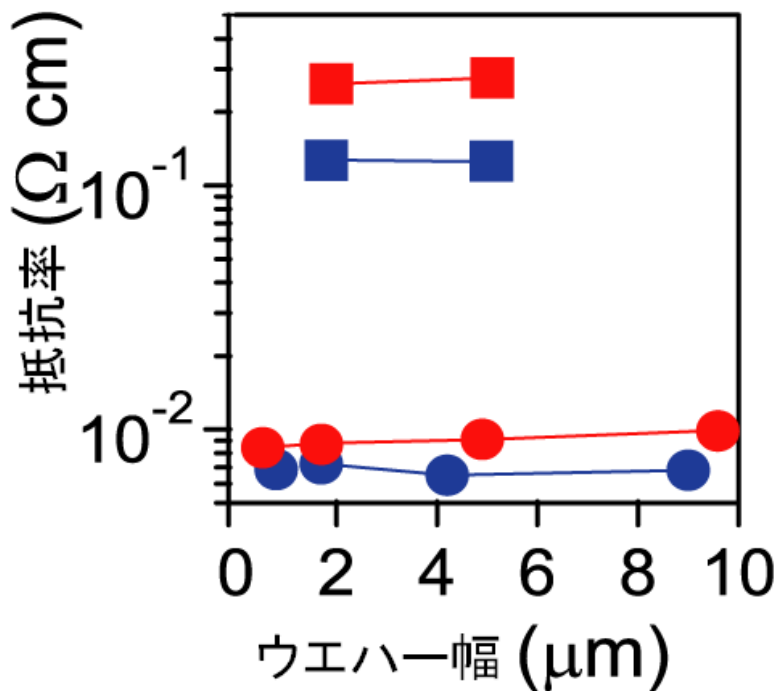
図b-8 カーボンナノチューブ表面の原子間力顕微鏡像 (左) とそのフーリエ変換 (右)



図b-9 カーボンナノチューブウエハーの厚さと  
垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さの関係



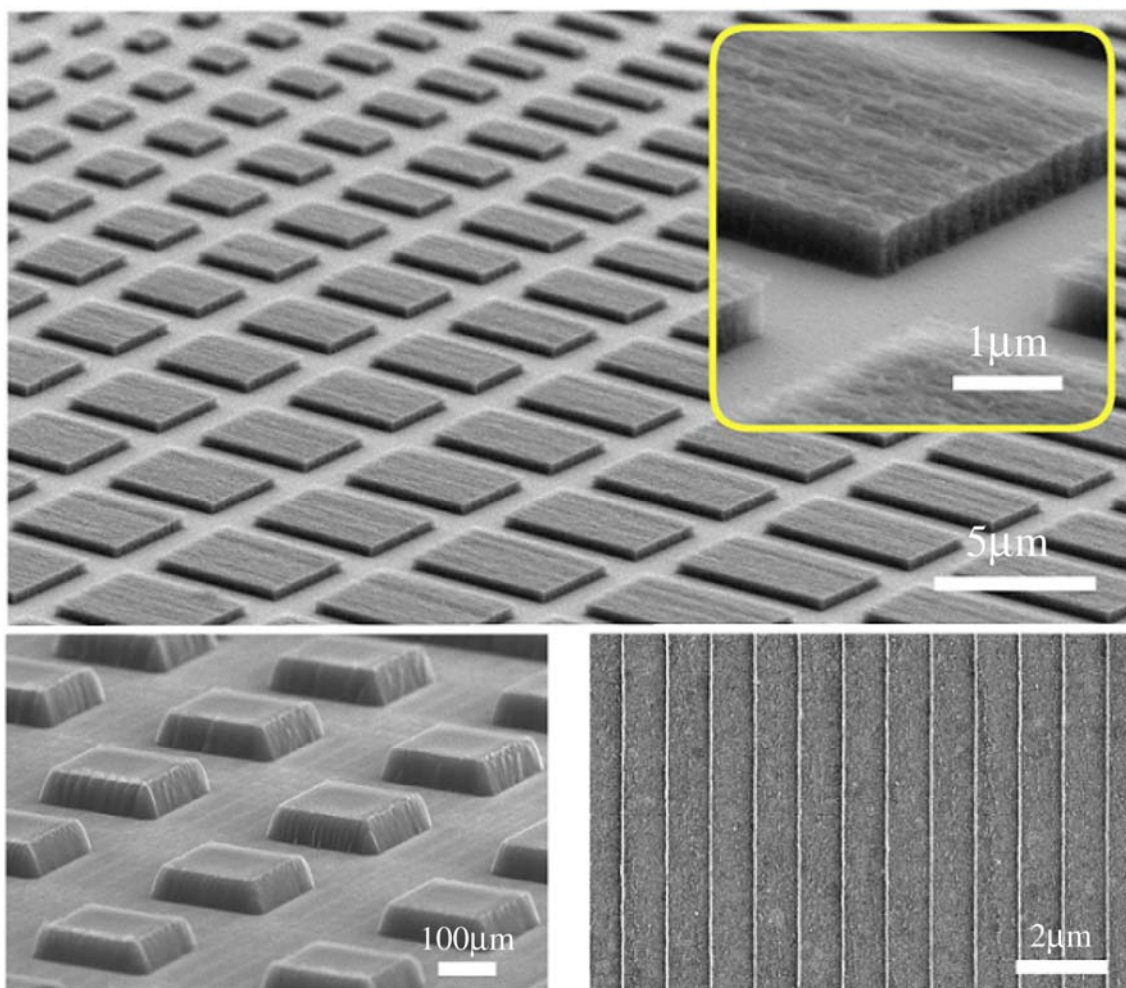
図b-10 カーボンナノチューブウェハーの密度と垂直配向カーボンナノチューブフィルムの厚さの関係



図b-11 カーボンナノチューブウェハーの幅と低効率の関係

赤：306nm、青：835nm

■：垂直方向、●：平行方向



図b-12 リソグラフィーで作られたカーボンナノチューブウエハーの平面パターン

### (3) カーボンナノチューブ構造体合成技術のまとめ

我々は、カーボンナノチューブ構造体合成技術の開発に於いて、革新的なカーボンナノチューブの合成技術であるスーパーグロース法と、スーパーグロース法の固体化技術を駆使し、既存の半導体リソグラフィープロセスを応用可能な、カーボンナノチューブウエハーを開発した。ここで開発したカーボンナノチューブウエハーは、非常に広い範囲で、均質性が高く、多数のカーボンナノチューブを有する、カーボンナノチューブの集積化デバイスを製造するテンプレートとして、用いることができる。

### c. カーボンナノチューブMEMS形成技術の開発

#### (1) カーボンナノチューブウエハーの加工技術

垂直配向カーボンナノチューブフィルムが高密度化されたカーボンナノチューブウエハーは、既存の半導体リソグラフィプロセスで用いている、マスク用のレジストを塗布しても壊れることはなく、リソグラフィプロセスによって任意の形状に加工できる。具体的には、カーボンナノチューブウエハーにレジストを塗布し、電子線描画装置を用いて露光・現像し、レジストマスクを作製する。これに、酸素プラズマを用いてカーボンナノチューブウエハーのレジストマスク保護下でない不要部分をエッチングし、その後、レジストマスクを除去する。こうした流れにより、カーボンナノチューブの形状を任意に加工することが可能となり、カーボンナノチューブの形成を高精度で行うことが可能となった。

#### (2) 中空及び立体形状でのカーボンナノチューブウエハーの加工

カーボンナノチューブウエハーを用いた形状加工は、平面構造にとどまらず、シリコン基板上にあらかじめ用意したピラーや溝の上に、ビーム状やカンチレバー状のカーボンナノチューブ構造体を作製することも可能である。こうした構造の形成では、まずあらかじめ作られたシリコンの柱の上に、カーボンナノチューブウエハーを形成し、エッチング加工を行った。柱上のカーボンナノチューブウエハーは太鼓の皮のように全くしわや弛みがない(図 c-1)。また、カーボンナノチューブウエハーのシリコンの柱での接触面は非常に小さく、中空構造であるにもかかわらず、カーボンナノチューブウエハーの平坦性は保たれている。このような中空構造上であっても、カーボンナノチューブウエハーはその一体性及びカーボンナノチューブ同士の密着性から、リソグラフィプロセスによって任意の形に加工することが可能であり、図 c-2 のようにシリコンの柱の上に載っているカーボンナノチューブシートや柱の橋渡しをする梁のような構造を作ることができる。ここで作製した梁構造は、カーボンナノチューブの配向性をコントロールし、平行と垂直の2配向のものが作製可能であり、クロスに梁を渡すことが可能で、さらに複雑な構造への応用も可能である。これまで報告されている研究においては、柱の間に1本のカーボンナノチューブを成長させ、梁構造を形成した例があるが、今回我々が作成した梁は20000本ものカーボンナノチューブから成っており、さらに梁の幅を自由にコントロールすることができる。こうした加工技術はさらに複雑な構造にも適用で

き、リソグラフィーとエッチングにより図 c-3 のようなカーボンナノチューブカンチレバーの作製にも応用できる。

さらに、基板に予めある細かい段差等にも、垂直配向カーボンナノチューブフィルムから、カーボンナノチューブウエハーを形成することが可能であり、凹凸に沿った形状を有する、カーボンナノチューブウエハーも構築した。また、凹凸を有すカーボンナノチューブウエハーに対しても、エッチング加工が行えることを明らかにし、従来技術では難しかった、多段に渡る配線構造を、カーボンナノチューブウエハーを用いることにより、作製することを可能とした (図 c-4)。

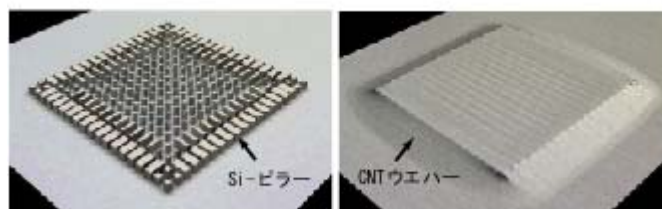


図 c-1 シリコンで作られたピラー (左) と  
ピラー上のカーボンナノチューブウエハー

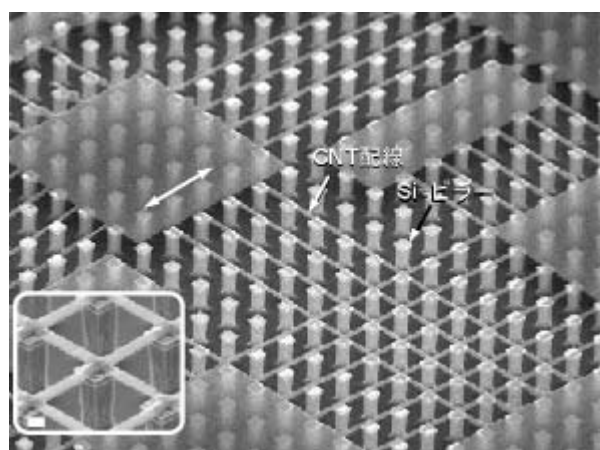


図 c-2 シリコンピラー上に作られたカーボンナノチューブのシートと梁構造



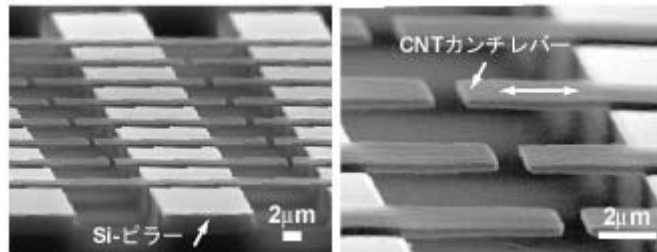


図 c-3 カーボンナノチューブカンチレバー

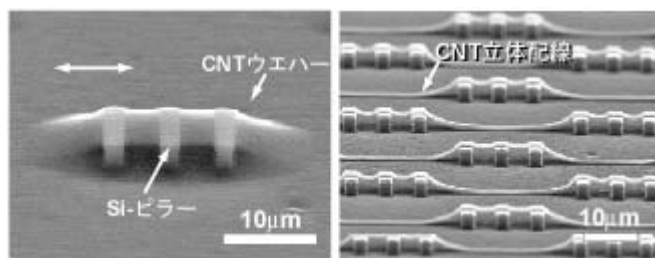


図 c-4 シリコンピラー上に張られたカーボンナノチューブウエハー（左）と  
カーボンナノチューブ立体配線（右）

### (3) 中空構造を有するカーボンナノチューブ構造体

カーボンナノチューブウエハーが基板の凹凸に張ったり、沿ったりして形成可能という特徴は、基板に予め形成しておく凹凸を、リソグラフィプロセス後、除去可能な  $\text{SiO}_2$  犠牲層を用いることで、さらに形成できる構造体の種類を広げることが可能となった。まず、3次元カーボンナノチューブウエハーを  $\text{SiO}_2$  犠牲層を用意した基板の上に作製し、リソグラフィプロセスによってカーボンナノチューブ構造体を形成する。そして、フッ酸を使い犠牲層を取り除くことによって、犠牲層の上に載っていたカーボンナノチューブ構造体は、3次元の中空構造をとる。図 c-5 の 200nm 幅のカンチレバーは、このような手法で作製しており、カーボンナノチューブウエハー自体が3次的に形状保持可能であり、いったん成形された構造は犠牲層を取り除いた後もそのままの構造を保ち、形状保存特性を有している。立体形状を有するカーボンナノチューブの構造体は、機械加工によって形成するのは困難であるが、このようなカーボンナノチューブの柔軟性を利用すれば可能である。そのため、これらの加工技術を駆使することにより、実現が難しいと思われていた、実用的なカーボンナノチューブの3次元デバイス構造のデザイン

を、設計し、構築できるものと考えている。

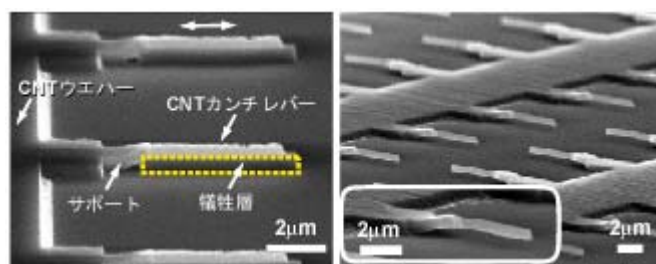


図 c-5 カーボンナノチューブ 3次元カンチレバー

#### (4) 全カーボンナノチューブ製リレー素子

これまで述べてきたような3次元の特殊な構造を形成することでデバイスに様々な機能を持たせることができ、カーボンナノチューブ構造体の導電性を利用して、電気駆動するような装置作りへの応用などが可能である。カーボンナノチューブ構造体のMEMSデバイス応用の一例として、すべての電極がカーボンナノチューブからなるカーボンナノチューブリレーを作製し駆動させた(図c-6参照)。カーボンナノチューブのリレー素子は高速スイッチングが可能な素子として、開発が望まれているが、これまで信頼性のあるカーボンナノチューブリレー素子を作製するのは、技術的に大変難しかった。この理由は、スイッチングをコントロールする力のバランスが非常に難しいことにある。カーボンナノチューブカンチレバーのスイッチをONにするためには、カーボンナノチューブカンチレバーが元に戻ろうとする力(復元力)以上の力が、ゲート電極とカーボンナノチューブカンチレバーの静電引力として必要であり、また逆にOFF時には、カーボンナノチューブカンチレバーの復元力が、ドレイン電極とカーボンナノチューブカンチレバーとの粘着力によりも大きなものでなくてはならない。そのため、カーボンナノチューブリレー素子を駆動させるためには、構造の細かな制御が必要となってくる。我々は、170nm幅のカーボンナノチューブカンチレバーを有し、ソース電極、ドレイン電極、ゲート電極もカーボンナノチューブから成る、全カーボンナノチューブ製リレー素子を作製し、テストを行った。デバイスの全てのパーツが同じカーボンナノチューブウエハーから作られており、その構成や配置は非常に高い精度で制御している。カーボンナノチューブカンチレバーの幅において、10nmの大きさのエラーは、復元力で16%もの変化になる。

そのため、当グループの高精度加工技術は、カーボンナノチューブを用いた MEMS デバイス作製には必要不可欠である。犠牲層を使うこの手法及び一連のリソグラフィプロセスによって、カーボンナノチューブカンチレバーと電極を同一平面に配置し、カーボンナノチューブカンチレバー、ドレイン電極、ソース電極を、階段状の中空構造で形成することが可能となった。さらに、カンチレバーの構造や電極の位置などのデバイスデザインを最適化し、カーボンナノチューブカンチレバーの復元力と、カーボンナノチューブカンチレバーとゲート電極との間に働く静電引力のバランスが最も良くなるようにデザインした。最終的に、ON、OFF のスイッチング駆動を可能とする、全カーボンナノチューブリレー素子の開発に成功した(図 c-6)。開発した素子は、ゲート電極に印可するバイアス電圧が 0V のとき、カーボンナノチューブカンチレバーは OFF 状態で、ソース電極とドレイン電極の間に電流は流れなかった。ゲート電圧を上げると、ゲート電極に印加するバイアス電圧が 60V 付近で、カーボンナノチューブカンチレバーが瞬間的にゲート電極に引き寄せられ、ドレイン電極と接触して ON 状態になった。このとき、ソース電極とドレイン電極に流れる電流は、カーボンナノチューブカンチレバーがドレイン電極に接していない OFF 状態の時に比して、 $10^7$  倍以上に増加し、100mA 以上の (270mW) 電流を流すことがわかった。また、ゲート電圧が減少すると、カンチレバーの力学的な復元力によって OFF 状態に戻すことが出来た。このカンチレバーは、5,000 本の単層カーボンナノチューブによって構成されているが、高密度配向したカーボンナノチューブが、一体の弾性体となつたわみ、デバイスの機械要素として機能していることが、走査型電子顕微鏡画像からも良くわかった。こうして、ゲート電極に電圧を印加することによりカーボンナノチューブカンチレバーの機械的スイッチングに成功し、ON/OFF 比が  $10^7$  に達するスイッチを創製した。

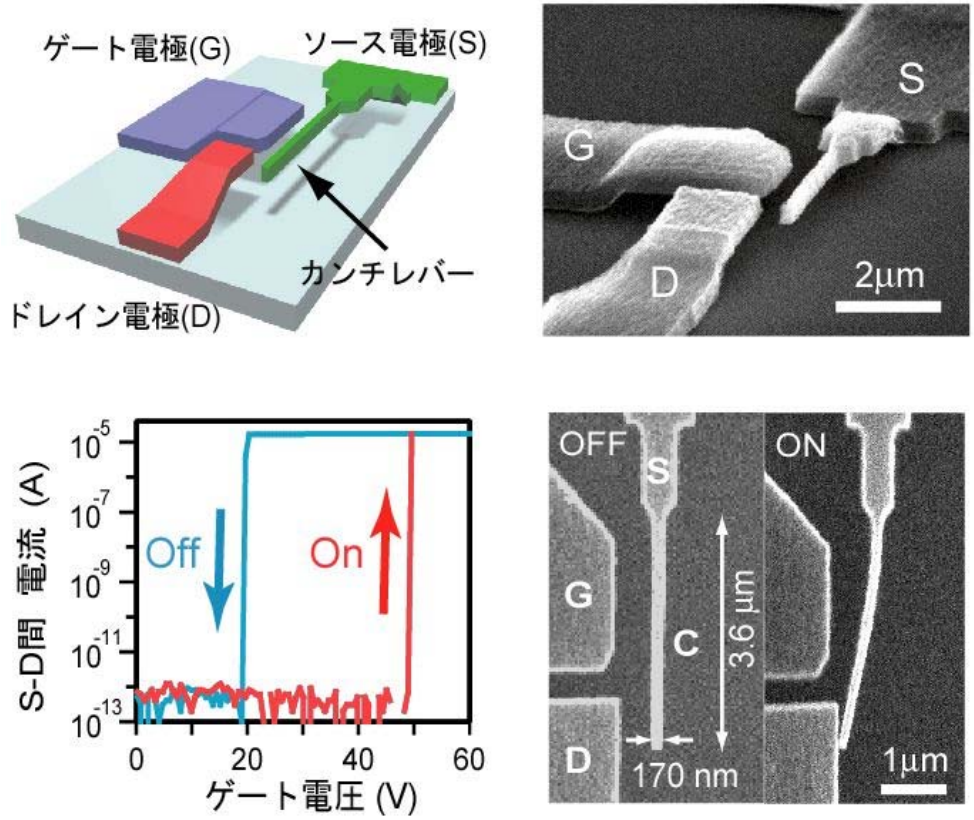


図 c-6 カーボンナノチューブリレーの模式図 (左上)、  
 カーボンナノチューブリレーの電子顕微鏡写真 (右上、右下)、  
 カーボンナノチューブリレーの電気特性(左下)

(5) カーボンナノチューブMEMS形成技術のまとめ

我々は、カーボンナノチューブ MEMS 形成技術の開発において、スーパージョイント法及びその高密度化技術を駆使して作製された、カーボンナノチューブウエハーの加工法の構築を行った。カーボンナノチューブウエハーの加工法においては、既存の半導体リソグラフィプロセスを用いることが可能であるため、任意の場所に任意の形状で、カーボンナノチューブウエハーを加工可能とした。また、このリソグラフィプロセスに、カーボンナノチューブの柔軟性に起因する、カーボンナノチューブウエハーの基板形状を覆ったり、沿ったりする性質を併せることにより、立体形状を有するカーボンナノチューブ構造体を作製可能とした。さらには、MEMS デバイスのアプリケーションとして、全カーボンナノチューブ製リレー素子を開発し、カーボンナノチューブの優れた電気伝導性から、 $10^7$ にも達する On/Off 比を実現した。

#### d. カーボンナノチューブ MEMS 評価技術の開発

##### (1) 電気特性評価技術の開発

カーボンナノチューブウエハーからカーボンナノチューブ細線を加工し、4端子法により電気特性評価を行える系の開発及び測定手法の開発を行った。この測定系により、異なる幅 (0.7~9.6  $\mu\text{m}$ ) と厚み (306nm と 835nm) のカーボンナノチューブウエハーから加工した素子に対して抵抗率を測定したところ、カーボンナノチューブの配向方向では 0.008  $\Omega\text{cm}$ 、垂直方向では 0.2  $\Omega\text{cm}$  というと顕著な異方性を示した。

##### (2) 共振周波数特性評価技術の開発

カーボンナノチューブカンチレバーの共振周波数を測定するため、共振周波数測定装置を導入した。初期に設計し、導入した共振周波数測定装置では、 piezo素子により振動を発生させ、piezo素子上に載せた、カーボンナノチューブカンチレバーに振動を与えた。振動を与えると同時に、カーボンナノチューブカンチレバーにレーザー光を照査し、その反射の変位を計測することで、piezo素子が与える振動波長にカーボンナノチューブカンチレバーが共鳴しているかを測定した。すなわち、共鳴波長においては、カーボンナノチューブカンチレバーはpiezo素子の振動エネルギーを吸収し、カーボンナノチューブカンチレバーが振動する。そのため、照射したレーザー光により、振動を観測すれば、その時にpiezo素子で与えている振動波長が、共鳴波長ということになる。この系を用いて、カーボンナノチューブカンチレバーの共振特性を評価したところ、piezo素子の副次的な振動と思われる振動を多数観測し、正確な共振周波数の評価は出来なかった。そこで、振動供給源をpiezo素子から、レーザー励起型に改造をおこなった。この装置は、カーボンナノチューブカンチレバーに励起用レーザーを照射し、その熱エネルギーにより、カーボンナノチューブカンチレバーを振動させ、さらにディテクションレーザーにより、カーボンナノチューブの振動変位を読み取る装置である。この装置により、作製したカーボンナノチューブカンチレバーの振動特性評価を行い、レーザー励起により、カーボンナノチューブカンチレバーの共振状態を測定することに成功した。その結果、piezo素子による振動駆動に比して、レーザー励起による振動駆動の方が、よりきれいな振動特性を得ることが出来た (図 d-1)。

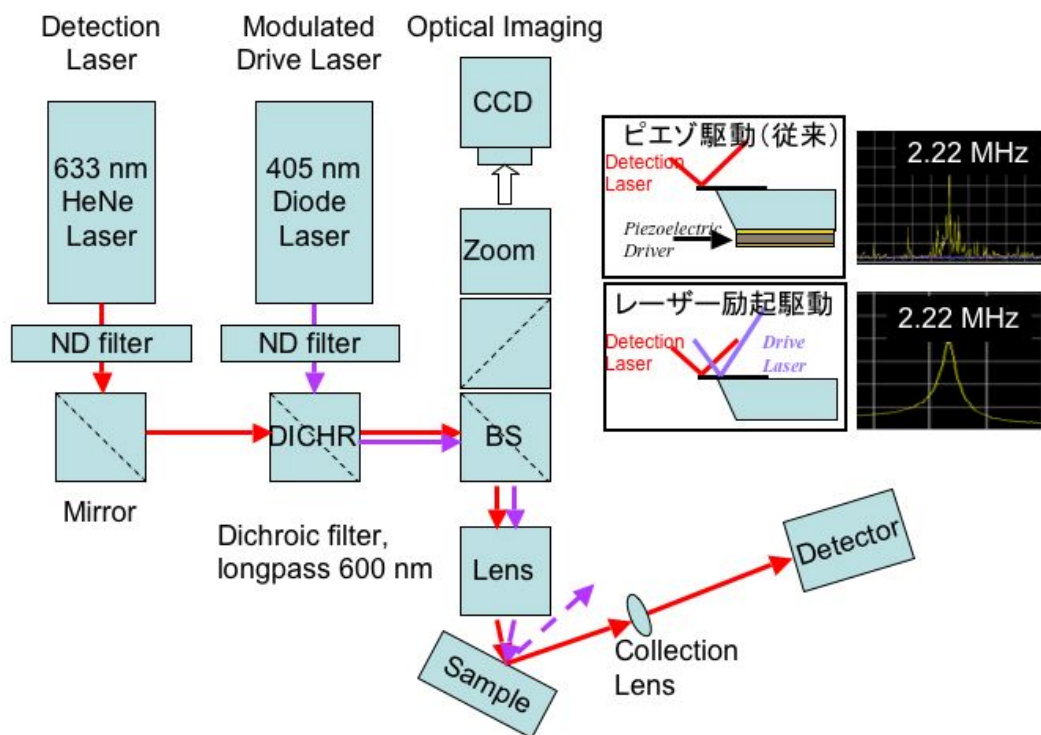


図 d-1 新規開発したレーザー励起型カーボンナノチューブ振動特性評価装置

### (3) カーボンナノチューブ MEMS 評価技術のまとめ

カーボンナノチューブ MEMS 評価技術は、そのデバイス作製技術である、カーボンナノチューブ MEMS 形成技術が萌芽段階であるため、まだまだ確立していない。本プロジェクトを通じ、基本的な電気特性と、機械物性を測定可能としたものの、求めるデバイスの形状及び特性評価の為、その評価技術はその都度開発していく必要がある。特に、本プロジェクトで用いているような MEMS 領域でのカーボンナノチューブ構造体の物性測定は困難であり、必要に応じた物性測定手法を、その都度開発する必要があると思われる。

#### e. 結論

カーボンナノチューブ(CNT)は、強靱性、高導電性、柔軟性、異方性、低次元性、摺動性、低摩擦性等の従来素材が持たない新しい機能を持つ炭素材料であり、微小なデバイスにとって理想的な特性を有している。そのため、次世代のナノデバイス材料として大きな注目を集めており、世界中の研究機関が競って研究開発を行っている。これまで、単一のカーボンナノチューブを用いた不揮発性メモリ、スイッチ、センサー、ナノ・ピンセット、チューナブル共振器など多くの報告がなされ、大きな注目を集めてきた。

しかしながら、既存の技術では、カーボンナノチューブの位置・形状を任意に制御し、多様な機能を有するカーボンナノチューブデバイスを集積化することが不可能であったため、これらの研究報告は、単一のデバイスの実現に限られ、工業化の全く見えないものであった。

我々は、平成16年度に開発した、高効率の高純度単層カーボンナノチューブ合成法である水分添加CVD法(スーパーグロース法)により、超長尺で高純度の単層カーボンナノチューブが垂直配向し集合したカーボンナノチューブマクロ構造体の作製を可能とした。本プロジェクトではこれを用い、カーボンナノチューブ高密度化法を開発し、上記単層カーボンナノチューブを、稲穂を束ねたように高密度化したカーボンナノチューブ固体を作製することに成功した。さらに、半導体リソグラフィ技術を融合することを目指し、基板面内でのカーボンナノチューブ高密度配向集合体である“カーボンナノチューブ・ウエハー(CNTウエハー)”を開発した。これを用い、カーボンナノチューブデバイスの創製及び集積化に向けた研究開発を行い、リソグラフィ技術により単層カーボンナノチューブの集積3次元デバイスの実現に成功した。本プロジェクトの世界に類を見ない、新しい手法により、従来まで性能にばらつきのある単一のデバイス作製に限られていたカーボンナノチューブデバイスが、設計したカーボンナノチューブデバイスを大量に作製することが可能となり、位置・形状を自由自在に制御し、1000個以上の複雑な3次元構造を有するカーボンナノチューブ構造をシリコン基板上に集積することが可能とし、カーボンナノチューブ・デバイスの実用化へ大きく近づいた(図e-1)。

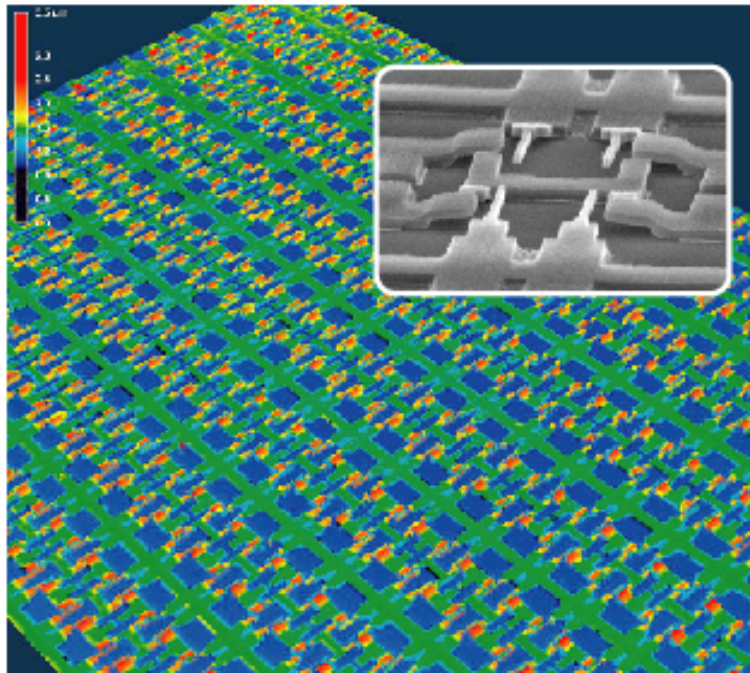


図 e-1 集積化したカーボンナノチューブリレー素子構造体



## 2-4. 開発成果のまとめ

### (1) 目標の達成度

カーボンナノチューブに代表されるナノ材料の持つ柔軟性、導電性、耐摩耗性、耐食性、低摩擦係数、強靱性などの優れた機能をMEMSデバイスに応用することを目的に、構造制御されたナノ材料（CNTなど）の形成技術、それを所定の領域に選択的に形成する技術および欠陥制御技術を研究開発するとともに、MEMSデバイスへの適用の可能性を示す事を試みた。

表1. 目標達成状況

	項目	目標	成果	達成度
基本計画の目標	CNT 選択形成	① サイズ直径： $1\mu\text{m}$ 以下或いは厚み制度： $0.1\mu\text{m}$ 以内 ② 所定の領域（位置精度： $\pm 1\mu\text{m}$ 以下）に選択的に形成 ③ ナノ機能を発現する	①厚み： $70\text{nm}$ 以上で $100\text{nm}$ 精度 ②位置精度： $\pm 50\text{nm}$ ③ナノリレーとして動作確認（サイズ： $40\text{nm}$ 精度）	○
	CNT 構造体作製	①高アスペクト比（ $1:10$ 以上） ②高密度充填（充填率： $50\%$ 以上）の数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ スケールの配向CNT構造体	①アスペクト比 $10$ ②充填率： $50\%$ サイズ： $40\text{nm}-100\mu\text{m}$ （ビームでは $1\mu\text{m}-30\mu\text{m}$ 。（サイズ： $40\text{nm}$ 精度）	○
	CNT の架橋率	・架橋率： $70\%$ 以上	・架橋率： $100\%$	◎
自主目標	CNT 評価技術	・機械的、化学的特性を評価	・力学的特性、熱特性、電気特性の評価技術を開発し、特性を評価した	○

(×：目標未達成、△：条件付で目標達成、○：目標達成、◎：目標を大幅に上回る成果)

表1の達成状況表から、目標を全て達成することが出来、カーボンナノチューブに代表されるナノ材料の優れた機能をMEMSデバイスに応用することを目的

に、構造制御されたナノ材料（CNTなど）の形成技術確立し、カーボンナノチューブを利用した新しい産業への礎を開く、合成、加工技術の開発に成功した。

(2) 成果の意義

独自開発のカーボンナノチューブ合成法であるスーパーグロース気相合成技術を礎として、垂直配向単層カーボンナノチューブフィルムを合成し、独自開発の溶液引き上げ法で、カーボンナノチューブウエハーを創出した。このカーボンナノチューブウエハーから微細加工技術を用いて、任意の場所に任意の配向で任意の形状の配向カーボンナノチューブ構造を配置することに成功し、ビーム状やカンチレバー状のカーボンナノチューブ構造体を作製することも可能とした。さらに、集積されたカーボンナノチューブの3次元カンチレバーや3次元配線カーボンナノチューブリレーを作製し駆動させた。また、光励起型振動測定評価装置を構築し、カーボンナノチューブカンチレバーの共振周波数を測定した。これらの研究を通じ、本プロジェクト及び研究の課題であった、カーボンナノチューブ構造体の密度制御、構造体の形成位置制御、架橋構造体の形成制御、特性評価等、全ての目標を達成した。また、我々のグループで開発した技術を用いて、産学独連携も鋭意推進し、カーボンナノチューブ・デバイスの実用化を大きく前進させた。

(3) 知的財産等の取得（10件 うち、海外特許4件）

(4) 成果の普及

- ・ 論文（2件）
- ・ 研究発表・講演（7件）
- ・ プレス発表（1件）
- ・ 展示会（5回）
- ・ 受賞（2件）      応用物理学会 講演奨励賞（2008）  
   フラーレン・ナノチューブ学会      飯島賞（2009）

3. 実用化・事業化の見通し

(1) 成果の実用化可能性

実用化に向けた今後の取り組み

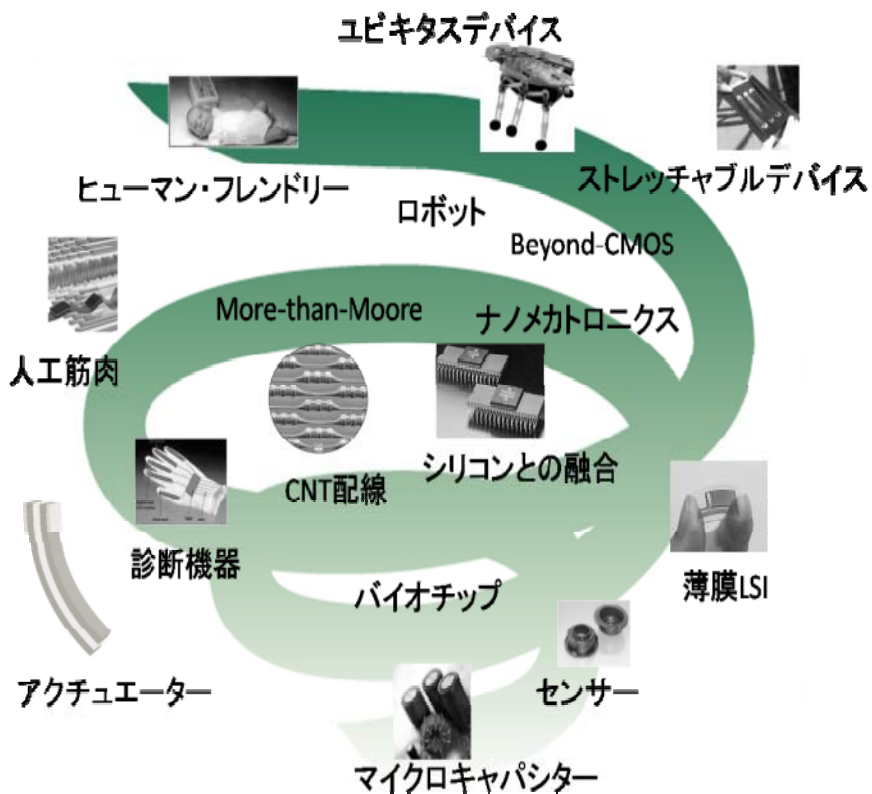
(課題)

- ① Si では出来ない CNT-MEMS の強みを生かせる用途の提案
- ② 製品化に向けた企業との連携

(対応)

CREST のプロジェクトに参加し、CNT による柔らかい MEMS デバイスの開発を行い、課題を解決する

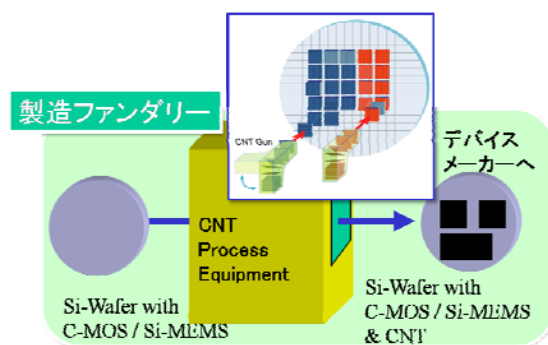
(2) 波及効果



新規デバイス創出のロードマップ

実用化スキーム —More Than Moore

本技術が真に大きな産業となるためには、装置メーカー、デバイスメーカー、素材メーカーなどを巻き込んだ、広範囲に渡る社会の取り組みを通じた基盤技術が必要となります。本技術を実用化するためには、CNTシートを提供する素材メーカー、CNTシート基板貼付装置を提供する装置メーカー、そして、CNT ナノデバイス製造メーカーが垂直連携する必要があります。この中でコアとなる貼り付け装置の開発に、デバイス製造ファウンドリーを持つ国内の有力半導体装置メーカーが強く興味を示しており、本研究プロジェクトの成果によってデバイスの実用化を希望するメーカーが現れば、実用化への展望が開けます。また本研究テーマで開発する製造技術は、多様な展開が可能です。例えば、既存のシリコンデバイスと融合し、CMOS回路とCNT素子を組み合わせ、既存のシリコン素子の一部にCNTを組み込んだ“More Than Moore”のデバイスを実現することも可能です。



製造ファウンドリー内に設置されたCNTシートをCMOS基板上に貼りつける装置概念図

### ③ やわらかいナノデバイスによるユビキタス社会

これまでシリコンデバイスは、シリコン単結晶を中心に固い材料をインテグレーションして、微細化加工によりデバイスを製造し、多くの素子を1チップ上に集積化する方向で発展してきました。これとは異なる方向のデバイスが、衣食住など人の生活に密着した分野で、人の生活空間に溶け込み、人と親和性の高いインターフェースを持つ、いわゆるユビキタスデバイスです。ユビキタスデバイスでは、フレキシブル性、頑強性、ウェアラブル性、軽量性などの特性が重要になります。そのため、ナノテクノロジーを駆使して、これらの特性を持つ革新的なデバイスを実現させることが期待されています。本研究テーマで開発したデバイス、及び製造手法は、コア技術として発展しつづけ、さらに、他の様々なナノテクノロジーのデバイス製造技術・シリコンテクノロジーと融合して、未来のユビキタス時代を実現するものと考えます。