



# カーボンナノチューブの電子デバイス応用

## Electron Device Applications of Carbon Nanotubes

ナノテクノロジー研究センター 主管研究員

栗野 祐二 Yuji Awano

### ナノテクノロジーとナノマテリアル

ナノテクノロジーは、エレクトロニクスやバイオをはじめ多くの分野で技術的なブレークスルーをもたらすと期待されている。図-1はメートルスケールからナノメートルスケールの間に、どのようなものが自然界と人工物質にあるかを大まかに示したものである。ナノメートルスケールの構造を人工的に作る場合、いままではエッチング加工などによるダウンサイジングが行われてきた。これに対して、分子のように構造が決まっているビルディングブロックを積み上げる「ボトムアップ」の方法がある。ビルディングブロックになる材料のことを「ナノマテリアル」と呼び、その代表的なものとその期待さ

れる応用分野を図-2に示す。炭素系ナノマテリアルであるカーボンナノチューブは、その応用範囲が広いことがまず注目される。本解説では、このカーボンナノチューブの特長と材料技術の進展について述べ、さらに著者らが取り組んでいる電子デバイスへの応用について紹介する。

### カーボンナノチューブとは

炭素でできた物質としてよく知られたものに、ダイヤモンドとグラファイトがある。グラファイトは、図-3に示すように炭素が六角形にならんだシート（グラフェンシートと呼ぶ）を積み重ねてできた構造だが、このシートを直径ナノメートルの円筒形に

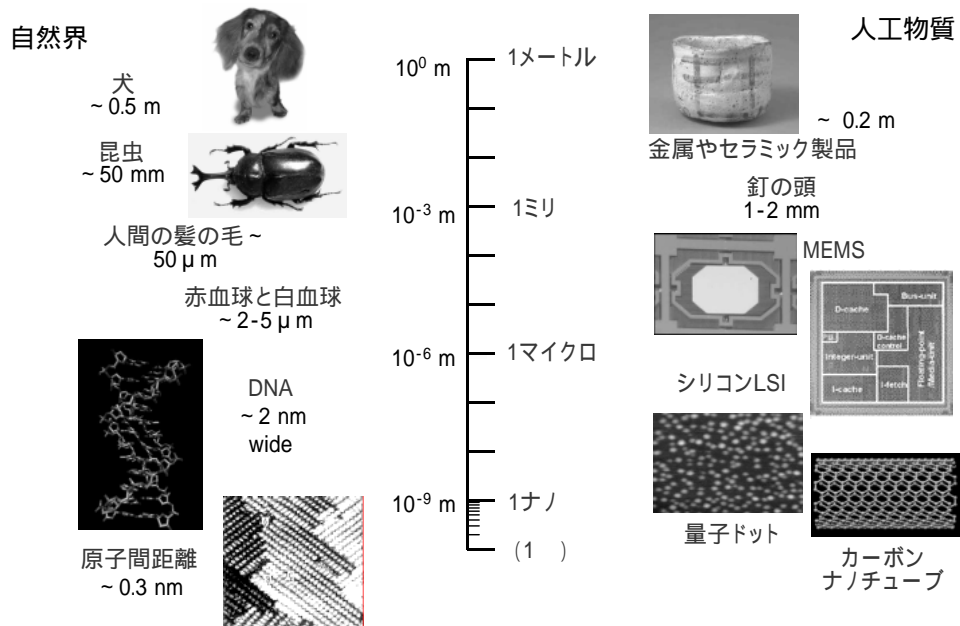


図-1 ナノメートルとは  
Fig.1-What is nanometer-scale?

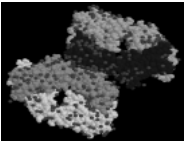
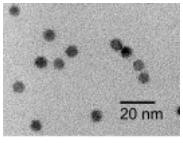
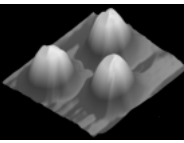
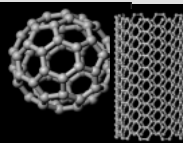
有機系 ナノ構造	ナノ粒子 ナノコンポジット	半導体 量子ドット	炭素系 ナノ構造
			
DNA, 蛋白質ほか	金属微粒子, 複合材ほか	InAsドット, 単電子素子ほか	ナノチューブ, フラーレンほか
医療, ITほか	医療, コスメティック, IT, 機械, 化学工業ほか	IT, 医療ほか	IT, 素材, 医療, 環境, エネルギーほか

図-2 代表的なナノマテリアルと応用分野  
Fig.2-Nano-materials and their application fields.

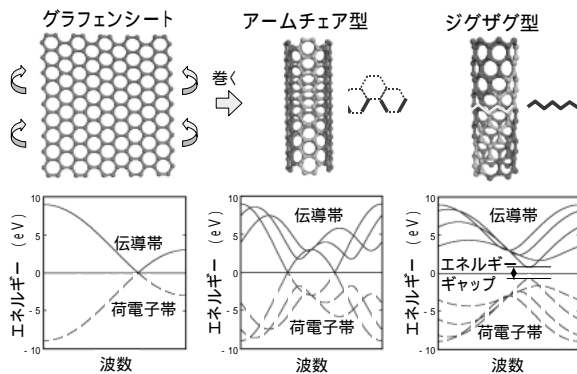


図-3 カーボンナノチューブの構造と電子状態  
Fig.3-Structures and electrical properties of carbon nanotubes.

丸めたものがカーボンナノチューブである。シート1枚から成るものを単層ナノチューブ, 2枚以上のものを多層ナノチューブと呼び, 直径は最小0.4ナノメートルから, 単層で約4ナノメートル, 多層で数十ナノメートルまでである。さらに直径が大きくなるとカーボンファイバーに近づくことになる。同図下には, グラファイトとカーボンナノチューブのバンド構造を示す。グラフェンシートのねじり方(これを「カイラリティ」と呼ぶ)でバンド構造が変化する。例えば, アームチェア型と呼ばれるねじり方では金属, ジグザグ型では半導体になる。カイラリティの制御に成功した例はないが, もし実現できれば, 金属や半導体を使う今の電子デバイスのほとんどが, この一つの材料で賄えることになる。

- ・理想的な量子細線 → 高電気伝導(無散乱)
- ・エネルギーバンドギャップが可変 → デバイスデザイン自由度大
- ・1~10 nmのスケール → リソグラフィフリー, 電界集中, バイオ整合, 高比表面
- ・高電流密度(銅の1,000倍) → 高速配線
- ・高熱伝導率(銅の10倍) → 配線, ヒートシンク
- ・外場による電気伝導変化 → 新機能素子, センサ

図-4 エレクトロニクス材料としてのカーボンナノチューブの特長  
Fig.4-Properties of individual carbon nanotube for electronics applications.

エレクトロニクス材料としてのカーボンナノチューブの特長

カーボンナノチューブをエレクトロニクス材料としてみたとき, どのような優れた性質を持っているかをまとめたのが図-4である。まずナノチューブ内の電子は無散乱(バリスティック伝導)で動く。また半導体の場合, そのバンドギャップはチューブ直径に依存し, 光通信に用いられる波長をカバーできる。このことから, カーボンナノチューブは電子デバイスだけでなく, 光デバイスへの応用も魅力的な素材と言える。さらに, ナノチューブは従来のリソグラフィ技術では揺らぎが深刻になるサイズで揺らぎのない構造を持っている。また炭素原子同士の結合は, ダイヤモンドに似た非常に強い結合で, 機械的強度が強く, その結果, 大電流を流しても断線しにくい。その耐性は電流密度で1平方センチあたり $1 \times 10^9$ アンペアと銅の1,000倍である。また熱

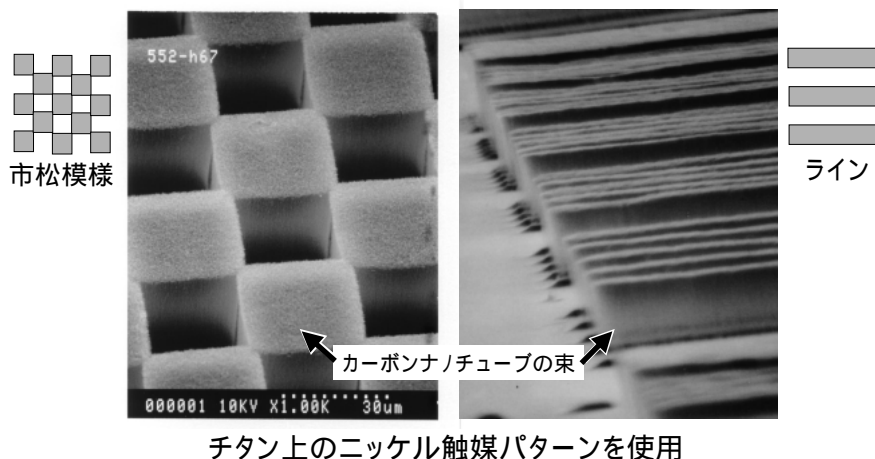


図-5 触媒金属のパターニングによる位置制御  
Fig.5-Position-controlled carbon nanotubes using catalyst metal seed.

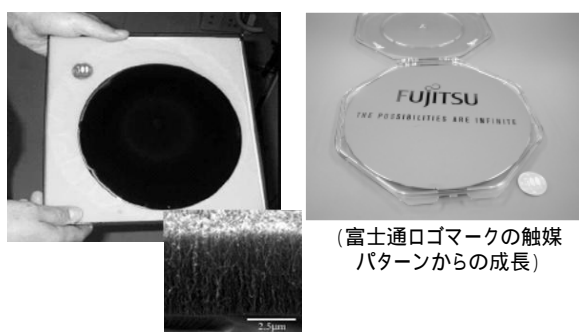


図-6 8インチシリコン基板から起立成長した多層カーボンナノチューブ  
Fig.6-Vertically aligned multi-walled carbon nanotubes grown on 8-inch Si wafer.

伝導は類似のダイヤモンドに匹敵する値が予想される。

#### CVD成長法によるナノチューブの構造制御技術

カーボンナノチューブの魅力的な物性を生かすには、材料の制御技術が必須である。例えば、所望の場所、方向、直径、特性を持つナノチューブを所望の密度で作れることなどである。また作る温度も基板や周辺に集積する部品の耐熱温度以下でなければならない。

これらの条件を満たすカーボンナノチューブの作製技術はまだ開発されていないが、現段階では化学的気相成長法（CVD法）が最有力である。富士通はCVD法に早期に着手したため、世界トップクラスの技術を保有している。以下、簡単にCVD法に

ついて説明すると、原料となる炭化水素ガス（例えばメタンガスやアセチレンガス）を熱やプラズマなどで分解する。ここまでは通常のCVD法と同じであるが、ナノチューブの場合、触媒金属（ニッケルやコバルト、鉄などの遷移金属）の助けを借りることで、分解した炭素をナノチューブ構造に組み上げることができる。

図-5は触媒金属であるニッケルでパターンを作り、そこから成長したカーボンナノチューブの束である。ナノチューブは、触媒金属パターンから起立する「芝生」のように生えている。ナノチューブの密度は、1平方センチあたり10の10乗本台である。この写真から、ナノチューブの位置と方向制御が可能であることが分かる。図-6は8インチのシリコン基板全面に付けた触媒金属から成長した多層ナノチューブである（同図右は富士通ロゴマークの部分だけに触媒金属を付け、そこからナノチューブを成長したもの）。写真から分かるように、漆黒のナノチューブが基板全面を均一に覆っている。著者らのCVD装置の特長は、ガス分解を行う高温領域と基板とを空間的に離し、低温で成長できる点にある。そのため今は、450 の温度で多層ナノチューブの成長に成功している。

つぎにナノチューブの直径がどのように決まるのかを考えてみる。従来のCVD法では触媒金属膜が所々で凝集を起こして微粒子になり、それらが核となってナノチューブが成長していることが分かっている。そのために核の大きさやナノチューブの直径

にばらつきが大きく、密度も上がらない。そこで著者らは、触媒金属をあらかじめサイズのそろったナノ微粒子とし、そこからナノチューブを低温成長することによって、直径制御に成功している(図-7)。

金属的カーボンナノチューブの配線応用

シリコンLSIの配線金属には、銅が用いられているが、微細化が進み45ナノメートル以降の世代では、配線に流れる電流の密度が銅の許容限界を上回る(国際半導体技術ロードマップITRSによる)。LSIの発熱についても、LSIの高速性能と素子の発熱抑制という二つの相反する要求を満たさなければならず、解が見つからない。そこでカーボンナノチューブの持つ銅の1,000倍の電流密度耐性、10倍の熱伝導率という性質が注目される。また、多層ナ

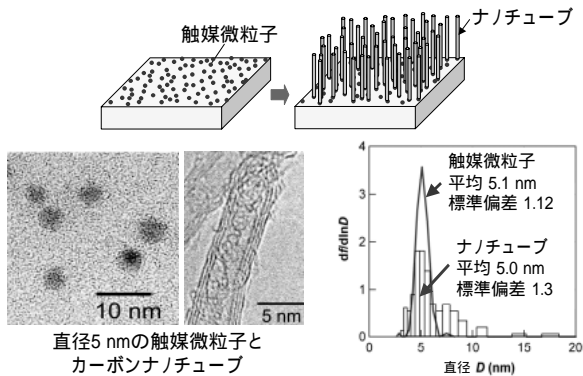


図-7 サイズをそろえた触媒微粒子によるナノチューブ直径制御  
Fig.7-Growth of diameter-controlled carbon nanotubes using monodisperse catalytic nanoparticles.

ノチューブは直径が太いためにカイラリティによらず金属的になることも、カイラリティの制御という大きな課題を避けて通ることができる。

図-8は、カーボンナノチューブをLSIの配線に用いる概念図である。故障原因になることが多いピアに多層ナノチューブを用いている。またMOSFET電極の金属シリサイドからナノチューブを直接成長している。すなわち、今はタングステンが使われているトランジスタ電極からのプラグ部分にもナノチューブが適用できる。バリスティック伝導の場合のナノチューブの電気抵抗は量子化抵抗(6.45 k)になることから、ナノチューブを束ねたピアの抵抗は、並列につないだ量子化抵抗と考えられる。そこで充填率を仮定した簡単な理論予測から、銅やタングステンピア程度の抵抗値が得られることが分かる。図-9は、プロトタイプとして成長実験を行ったカーボンナノチューブピアの電子顕微鏡写真である。ここでピア直径は2ミクロン、層間絶縁膜は窒化膜を使用している。ピア底のコンタクトは成長と同時に低抵抗を得るため、著者らはチタン層と触媒金属の2層構造という新しい構造を導入した。約1,000本のナノチューブから成るピアの抵抗は、1本のナノチューブの場合の約1/1,000の値が得られている。また熱伝導は、まだチューブ密度が低いにもかかわらず、従来のヒートシンク材料の窒化アルミニウム以上の値が得られている。今後、ピアの抵抗をより一層下げるため、ナノチューブの高密度化と高品質化、銅との接合抵抗の低減を図ることが課題として挙げられる。

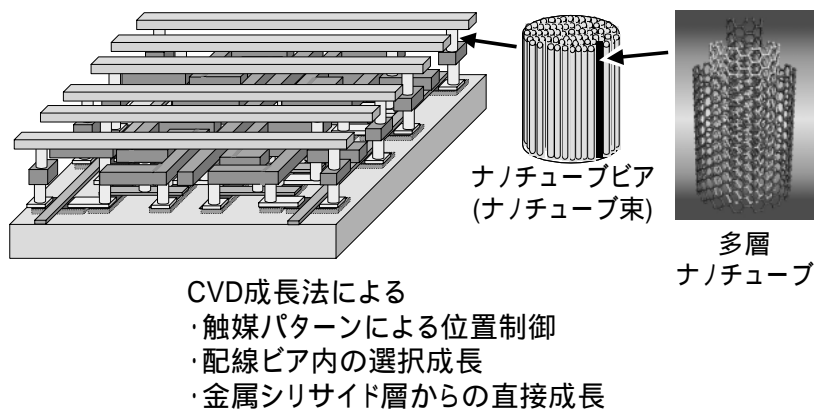


図-8 カーボンナノチューブを用いた配線ピア構造  
Fig.8-Our approaches for forming carbon nanotube via interconnections.

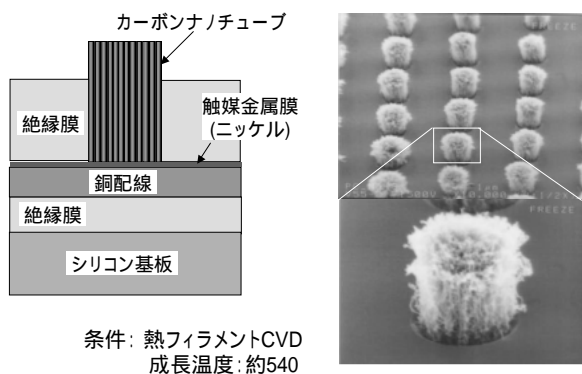


図-9 配線ビアホールからのカーボンナノチューブ選択配向成長  
Fig.9-Selective growth of vertically aligned carbon nanotubes in via holes.

## 半導体的カーボンナノチューブのトランジスタ応用

半導体的ナノチューブの応用には、トランジスタがある。キャリア（電流を運ぶ電荷のことで、電子あるいは正孔のこと）が無散乱で動く、バリスティック伝導を示すと、キャリアの速度はバンド構造の傾きに相当する群速度の最大値まで加速できる。その値は $8 \times 10^7$  cm/sとシリコンの飽和速度の約10倍に達する。このように高速なキャリアの走行が起きると、トランジスタ（FET）性能としては、高速スイッチングや高周波応答が期待できる。実験的にも、ナノチューブFETの性能は、相互コンダクタンスで最先端のシリコンpMOSの約10倍に達している。実際の回路を考えた場合、電流を多く流す必要から、ナノチューブを並列に並べる技術や金属的なナノチューブを含まない技術が必要になる。ナノチューブFETの研究は、まだ始まったばかりであり、電流制御のメカニズムや最適構造の研究などがこれから行われることで、さらなる高性能化が期待でき、ポストSi、ポスト化合物半導体デバイスとして有望である。新構造の例として、富士通では、内層が半導体、外層が金属の2層ナノチューブを用い、不必要な部分だけ外層を剥ぐことにより、ゲートがチャネルを取り囲む、いわゆるサラウンドゲート型FET構造を提案している。

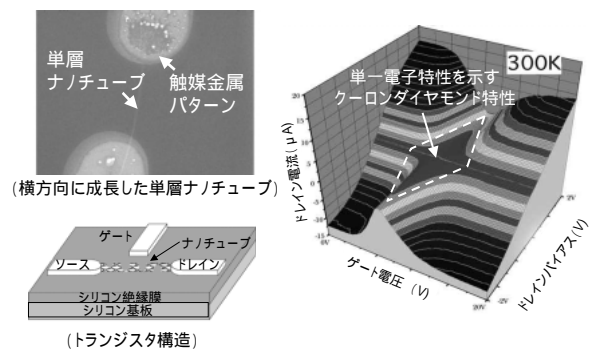


図-10 カーボンナノチューブを用いた単一電子トランジスタ  
Fig.10-Carbon nanotube single electron transistor.

最後にカーボンナノチューブの単一電子トランジスタについて述べる。単一電子トランジスタは、超低消費電力志向の素子で、構造は電氣的に孤立した島を作り、そこに電子を1個ずつ出し入れすることで動作する。安定した室温動作を得るためには、ナノメートル級の小さな島を加工することである。そこでカーボンナノチューブの細いという特徴を利用し、ナノチューブの側壁に数箇所欠陥を入れることで、これを実現できる。図-10はその特性を示したもので、従来の単一電子素子に比べて1,000倍のS/N比が得られた。単一電子トランジスタは電子1個の動きを検出できる素子であることから、超高感度のセンサへの応用も注目される。

## む す び

カーボンナノチューブ応用として、エレクトロニクス応用への期待は大きく、その実現のために、ここで述べたような材料技術の確立（特に今後は、ナノチューブの高密度化）が最重要課題である。これを実現することで、カーボンナノチューブでしか得られない物性をデバイスに利用していけると考える。また読者の方々から、こうした物性の新たな利用法についてのご意見が寄せられることにも期待したい。