

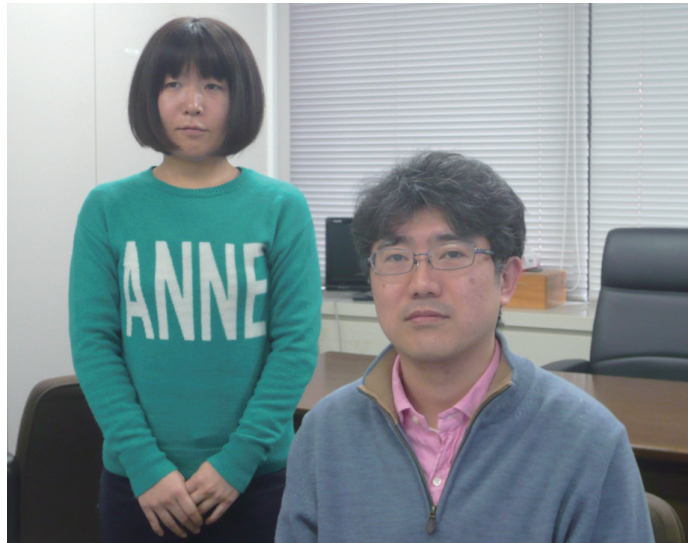


< 第 31 回 >

## スーパーグロースカーボンナノチューブを用いた複合材料 ～高電流容量微細配線を実現する単層 CNT 銅複合材～

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター CNT 用途チーム 研究チーム長 山田 健郎氏, 主任研究員 関口 貴子氏に聞く

電子デバイスは常に小型化の道を歩み、回路が微細化することで、配線に流れる電流密度が高くなっている。コンピューターが世界で初めて登場したとき配線に流れる電流密度は 10A/cm<sup>2</sup> 程度であったが、小型化・高密度化が進んだ現在のデバイスでは 10<sup>7</sup>A/cm<sup>2</sup> に達しようとしている。やがてデバイス内の電流密度は銅や金の破断限界を超えるとされており、新たな配線材料の開発が喫緊の課題となっている。これに応えるものとして、銅の 100 倍の電流（～10<sup>9</sup>A/cm<sup>2</sup>）を流せる“単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で作製した微細配線”が、2014 年 1 月 29～31 日に東京ビッグサイトで開催された「nano tech 2014 第 13 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議」に展示され注目を浴びた。この研究開発は、国立研究開発法人



(左より) 関口 貴子氏, 山田 健郎氏

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト (旧: 低炭素社会を実現する革新的カーボンナノチューブ複合材料開発プロジェクト)」のもと、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 (AIST, 以降産総研) と技術研究組合 単層 CNT 融合新材料研究開発機構 (以降 TASC) とによって達成されたものである。この研究開発を中心となって推進された産総研 ナノチューブ実用化研究センター CNT 用途チーム 研究チーム長 山田 健郎 (やまだ たけお) 氏, 同 主任研究員 関口 貴子 (せきぐち あつこ) 氏を産総研・つくばセンターに訪問し、本研究開発の背景、技術内容および今後の展望等についてお伺いした。

.....



### 1. 単層 CNT 開発の歴史：CNT の発見とその産業化を目指す NEDO プロジェクト

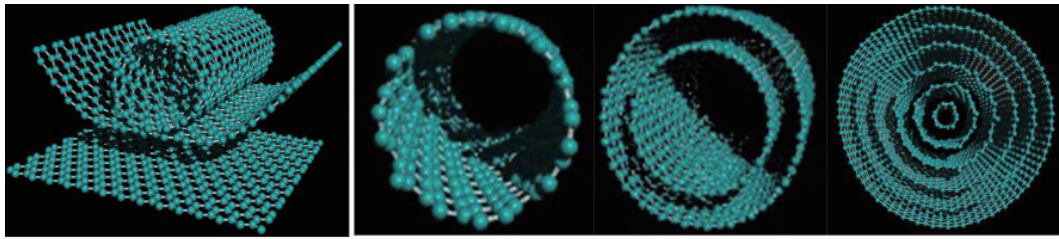
山田, 関口氏の属する“産総研 ナノチューブ実用化研究センター”は、「日本生まれの新素材カーボンナノチューブ (以降 CNT) の実用化で世界を先導する」を目標に掲げ、CNT の用途開発を推進している [1]。そこで、まず初めに CNT の歴史と産総研で発明されたスーパーグロース単層 CNT<sup>註1)</sup> の合成法並びにその特徴についてお伺いした。

註 1) 単層 CNT: CNT は、カーボンの 6 員環で構成されるグラフェンが筒状に丸められたものである (次頁図左)。次頁図右に示すように、単層 CNT

(SWCNT), 二層 CNT (DWCNT), 多層 CNT (MWCNT) があり、それぞれ異なった性質を持つ [2]。

図 1 に CNT の歴史を示す。1991 年、飯島 澄男氏による構造解析から CNT が発見され [3]<sup>註2)</sup>, ①銅の 20 倍の強度, ②銅 (Cu) の 10 倍の熱伝導性, ③アルミニウム (Al) の半分の密度, ④シリコン (Si) の 10 倍の電子移動度, ⑤最も高い比表面積の繊維物質という優れた特性を持つことが分かった。そして、その合成法が各国特にアメリカにおいて積極的になされた [4][5][6]。

註 2) 飯島氏に先立つ先駆的炭素繊維に関する研究として、遠藤守信氏 [7][8], 荒川公平氏 [9][10] の論文, 特許がある。



単層 CNT                      二層 CNT                      多層 CNT

([2] をもとに作成)

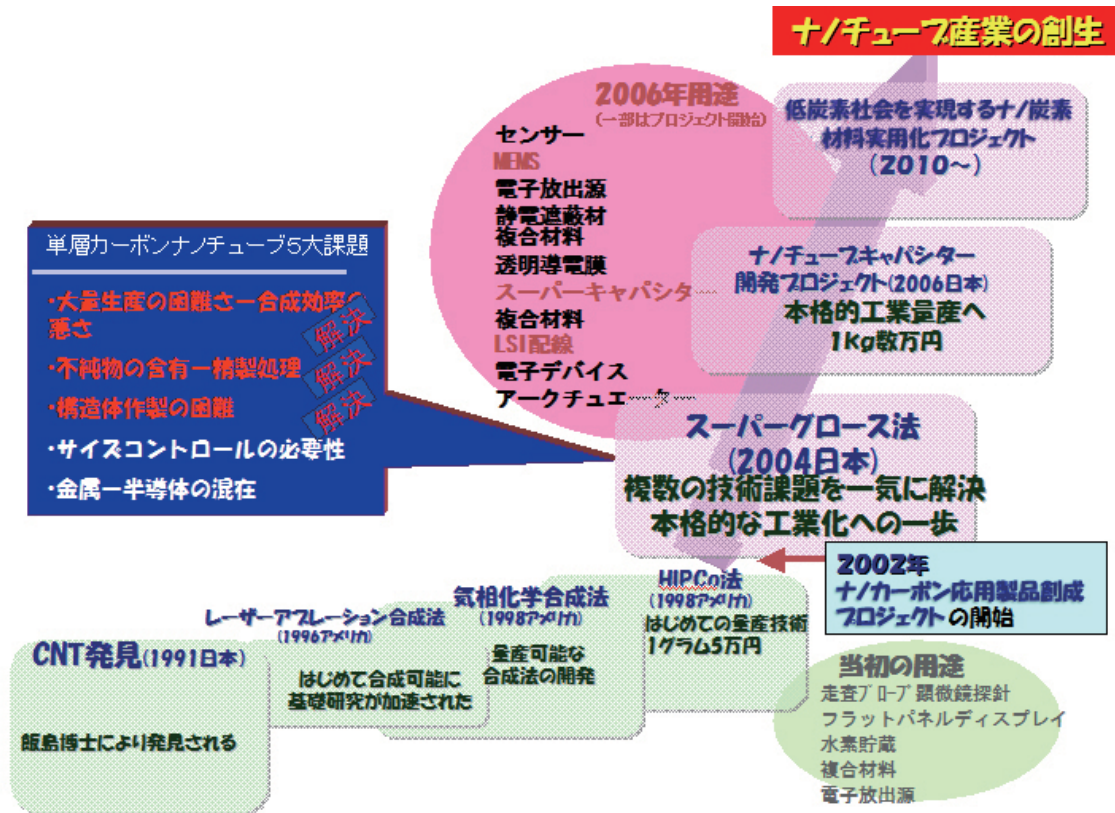


図1 単層CNTとその応用に関する研究開発の歴史

日本でも大学、企業で研究開発が盛んに行われたが、大掛かりなNEDOプロジェクトとして以下の3件が切れ目なく進められてきた。

- ①「ナノカーボン応用製品創成プロジェクト」(2002～2005年) [11]
- ②「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」(2006～2010年) [12]
- ③「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」(2010～2018年) [13]

これ等を推進し、さらに産業創出を目指す体制としてTASC[14] やつくばイノベーションアリーナ (TIA) [15] が組織され活動している。産総研はNEDOプロジェクトおよびこれ等組織に参画し中核的役割を担っている。

このような歴史の流れの中において、図中に示されている2004年の産総研 ナノチューブ応用研究センター

(現：ナノチューブ実用化研究センター) 畠賢治氏による「スーパーグロース法」の開発 [16][17] は、CNTの中でも単層CNTにまつわる複数の技術的課題を一気に解決し、本格的工業化への出発点となったものである。

そして、「単層CNT銅複合材料」 [18][19][20] は、このスーパーグロース法で合成される単層CNTを用いるものであり、上記NEDOの「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」の中で行われている。



## 2. スーパーグロース法 [16][17]:高純度, 高結晶性, 高比表面積単層CNTの画期的製法

CNTの製造方法としては、原料となる炭化水素ガスを

加熱炉に吹き込んでCNTを合成する化学気相成長法(CVD法)、グラファイト電極に電流を印加しCNTを成長させるアーク放電法、炭素源となるグラファイト等をレーザー照射により蒸発させてCNTを合成するレーザー蒸発法等が一般的に知られている。しかし、特に単層CNTに関しては、いずれの方法も結晶性、純度、その他諸特性、および大量生産性において満足するものではなかった。

このような背景の中、2004年に産総研の畠賢治氏が発明し“スーパーグロース法”と名付けられた単層CNT合成法は、キャリアガスと炭化水素原料ガスを流すところに100ppm程度の微量の水を添加するものであり、触媒である鉄(Fe)の表面を覆って触媒を失活させている炭素被膜をこの水により除去することで、触媒機能を長時間持続させるものである。水分添加効果のメカニズムを図2に示す。

通常的水分を添加しない場合は、図左に示すように触媒の表面を炭化水素原料からの炭素が覆い触媒機能をな

くしてしまう(失活)。ここに100ppm程度の水分を添加すると、図中央に示すように水により触媒を覆っていた炭素被膜がCO<sub>2</sub>となって除去され、Feの触媒機能は持続される。そして、一つの鉄触媒粒子から1本の単層CNTが反応を停止するまで成長を続ける(図2右)。

この水分添加効果として、触媒の活性化・長寿命化以外に下記のような長所がある。

- ① 超高効率：長さで500倍、成長効率で1,000倍成長時間10分で長さ2.5mm(図3)。
- ② 超高純度：99.98%(従来の200倍の高純度)初めに加えた触媒粒子が劣化(失活)することなく最後まで触媒として機能するので、余分に触媒を加える必要がない(触媒はCNT製品にとって不純物となる)。また、触媒粒子は基板上に付着しており、その上方表面から成長しているので、触媒を基板に残したままCNTをはがし取ることができ、CNT中への触媒の混入を防げる。従来のように触媒を除くた

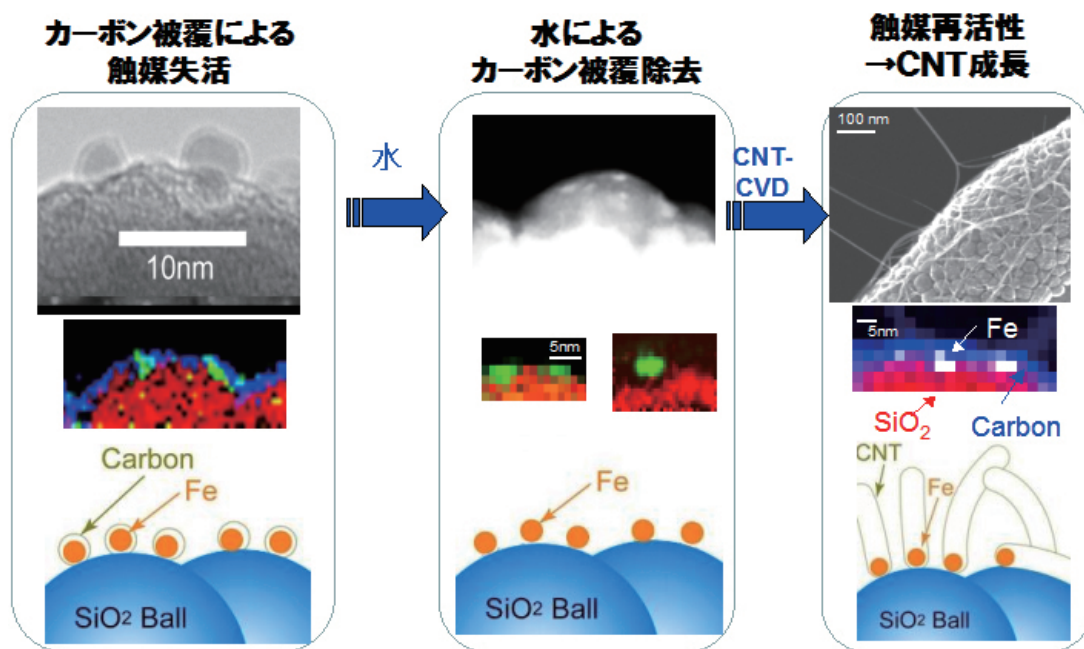


図2 スーパーグロース法：水分添加効果のメカニズム

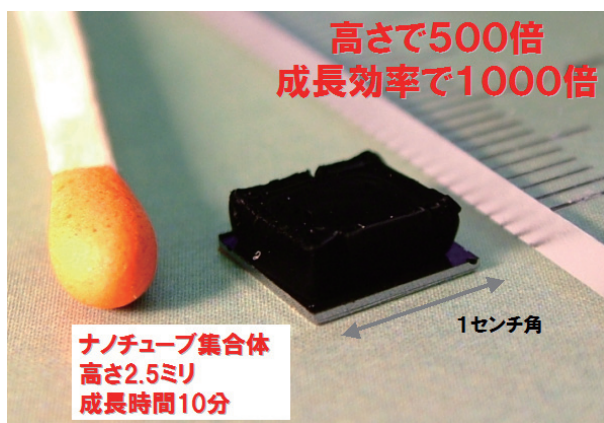


図3 スーパーグロース合成法：早い成長速度

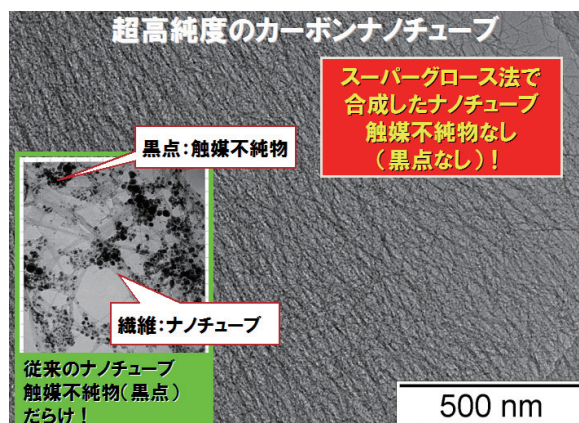


図4 スーパーグロース合成CNT：超高純度

めの複雑で高コストの化学処理は不要である。その結果、図4に示すように触媒を含まない高純度のCNTが得られる。

- ③ 造体の作製が可能基板上に触媒を、例えば点状に配列すると図5左のような垂直配向パターンニング・フォレストを形成することができる。またデモ用ではあるが、触媒の配列を工夫すると図5右のような花模様のCNT構造体を作ることできる。
- ④ 高アスペクト比、高配向性でCNTの中で最も大きな比表面積を持つ。

以上のようにスーパーグロース合成法は、単層CNTの中では圧倒的に成長速度が速く、量産化と低コスト化の可能性のある合成法である。さらにCNTの中で最も大きな比表面積を持つことからキャパシタ材料としての可能性が示唆され、図1に示されているように2006年からNEDOの「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」(2006～2010年)が日本ケミコン株式会社と産総研によって実施された[12]。

一方、このプロジェクトの中で、スーパーグロース合成法の連続・量産プロセスの開発が日本ゼオン株式会社

と産総研によって進められ、その後単層CNT量産実証プラントが産総研内に建設された。これにより生産性は、NEDOプロジェクト開発時と比較すると約17,000倍に向上し、1日に600gの単層CNTが作れるようになり、希望する企業へ研究試料提供を始めた[21]。

このプロジェクトは、NEDOの「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」(2010～2018年)に発展的に引き継がれ、スーパーグロース合成商業プラントが日本ゼオンにより2015年秋から操業される予定である。これにより、日本のCNT特にスーパーグロース合成法による特徴ある単層CNTの用途開発・実用化促進が期待される。



### 3. 単層CNT銅複合材料 [18][19][20]

次に、銅の100倍電流を流せる「単層CNT銅複合微細配線」についてお伺いした。電子デバイスの小型化・高密度化に伴う配線中に流れる電流密度の増大に対応可能な新たな配線材料の開発が喫緊の課題になっていること

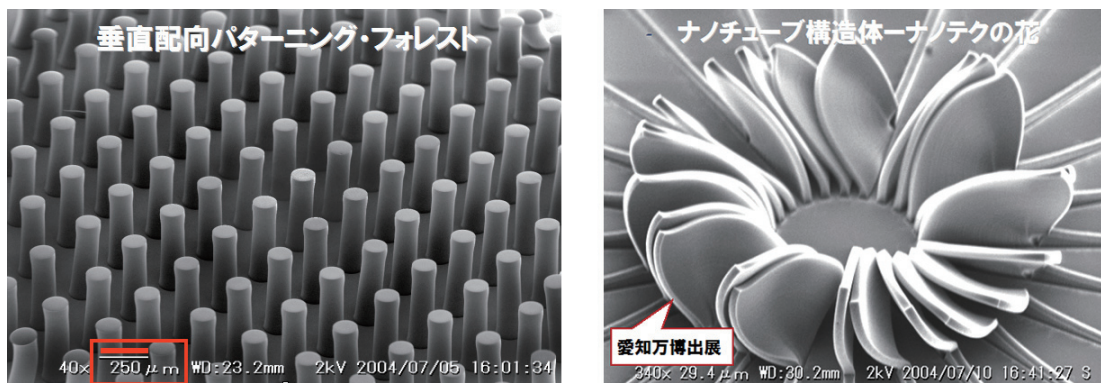


図5 スーパーグロース合成法：構造体の作製が可能

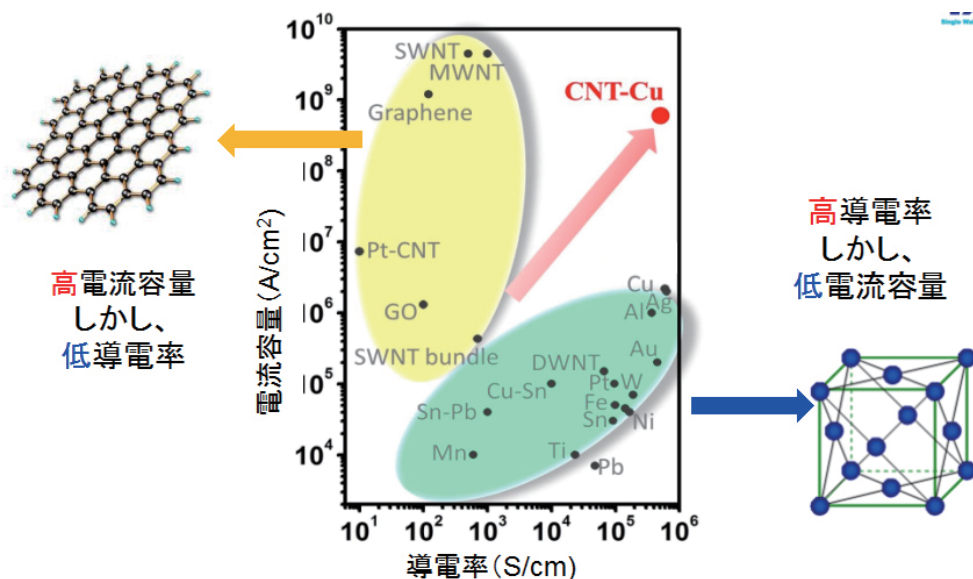


図6 炭素系材料と金属系材料の電流容量と導電率との関係

は既に述べた通りである。

山田、関口 CNT 用途チームは、高導電性で軽量、かつ信頼性に優れた次世代配線材料の実現を目指し、軽量で高電流密度耐性がありかつ低熱膨張率の特性を持つスーパーグロス単層 CNT と、高導電性の銅、この両者の強みを両立させた複合材料の開発に取り組んできた。

図 6 は種々の材料について電流容量<sup>註3)</sup>と導電率の関係を示したものである。金属に流せる電流は  $10^6\text{A}/\text{cm}^2$  が限界とされる。炭素材料は Cu の 1,000 倍の  $10^9\text{A}/\text{cm}^2$  以上の電流を流せるが、導電率は Cu の 1,000 分の 1 以下である。

註 3) 電流容量は抵抗率が一定の領域での最大の電流密度で、電気回路に流すことができる最大電流に対応している。ここでは配線材料の単位面積あたりの最大電流値（電流密度）として表す。

そこで、銅の導電性を維持しながら電流耐性を向上する手段として、CNT と銅の複合材料化を検討した。具体的手法として、シリコン基板上に合成した単層 CNT を有機溶媒等で高密度化することで厚さ 0.2mm 程度の単層 CNT シートを作製する。そして、この単層 CNT 構造体内部に Cu を電気メッキで埋め込むことを考えた。

手順は、

- ① Si 基板上に鉄触媒を蒸着しスーパーグロス法で単層 CNT を合成する。
- ② 次に、単層 CNT と親和性の高い有機溶液中で電気メッキすることで単層 CNT 構造体の内部に Cu 粒子を形成する（図 7）。有機液メッキを行わずに水溶液メッキを行うと、Cu は単層 CNT 構造体の表面のみ

に析出し内部を充填することが出来ない（図 7 左）。単層 CNT が疎水性であるからである。そこでまず単層 CNT に親和性の高い有機メッキ液を用い CNT 構造体内に Cu の核を形成する（図 7 右上）。

- ③ その後、水溶液メッキを行う。このような二段階電気メッキにより Cu を高充填することができる（図 7 右下）。

生成したものはほぼ 50vol%Cu-50vol%CNT であり、その密度は  $5.2\text{g}/\text{cm}^3$  で Cu ( $8.9\text{g}/\text{cm}^3$ ) よりも 40% 軽量となる。



#### 4. 単層 CNT 銅複合材料の特性

以上のように電気メッキによる単層 CNT と Cu の複合化により、単層 CNT 銅複合材が作製された。この単層 CNT と Cu の強みを両立させた単層 CNT 銅複合材料の特徴は以下の 5 点である。

##### 1) 高電流容量

図 6 の●印は、実験で得られた実測値である。図から分かるように、電流容量は  $600 \times 10^6\text{A}/\text{cm}^2$  で銅の 100 倍の電流を流すことができることを示している。

##### 2) 高導電率

同じく図 6 から分かるように、導電率は  $4.7 \times 10^5\text{S}/\text{cm}$  であり、これは Cu, Ag, Al, Au の導電率と同等である。以上のように高電流容量でかつ高導電率であることから、電子デバイスの今後の小型・高密度化に対応できるポテンシャルを十分に持っていると言える。

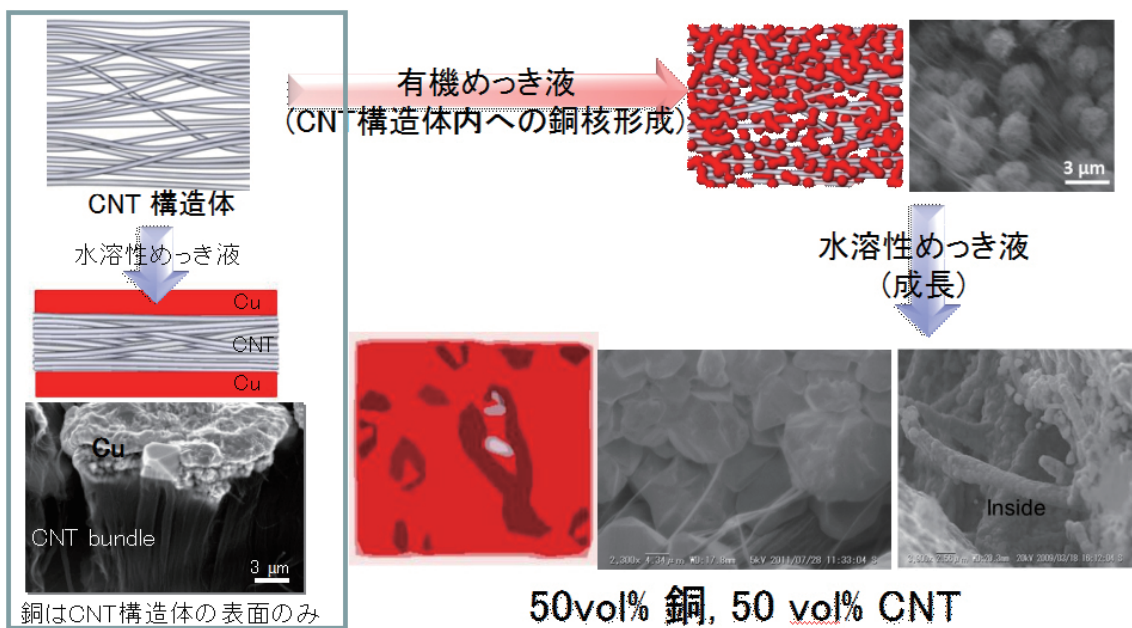


図 7 電気メッキによるスーパーグロス単層 CNT 銅複合材の形成

### 3) シリコンに近い熱膨張係数

図8に各種材料の導電率と熱膨張係数との関係を示す。上記したように単層CNT銅複合材はCuやAuとほぼ同じ導電率を示し、かつ熱膨張係数が4.2~6.3ppm/Kで、Cuの17.0ppm/Kより小さくSiの3.0ppm/Kに近い。即ち、Siとほぼ同等の熱膨張係数であり、このことはSi上に形成された微細配線の熱サイクルに対する高い信頼性が期待できることを示している。通常CuやAlのような高導電性材料は、Siとの熱膨張係数の差が大きいため、半導体素子やMEMSの配線には、熱サイクル下で熱膨脹係数の違いによる歪が発生し、信頼性を低下させている。単層CNT銅複合材料配線では、熱歪の影響が抑制されるため、デバイスの信頼性向上が期待される。

### 4) 導電率の温度依存性が小さい

導電率の温度依存性を見ると、図9に示すように300Kでの導電率はCuの方が高いが単層CNT銅複合材の導電率の温度依存性が小さいため、350K付近から上の温度では単層CNT銅複合材の導電率の方がよくなり、500KではCuの2倍の導電率となる。電子デバイスの周囲温度あるいは発熱による温度上昇に対する高い耐性が期待できる。

### 5) 軽量

Cuよりも40%軽量である。電子デバイス他の機器の軽量化に資するものとして好ましい特性である。軽量にできるということは、広い見地から低炭素社会化に貢献出来よう。

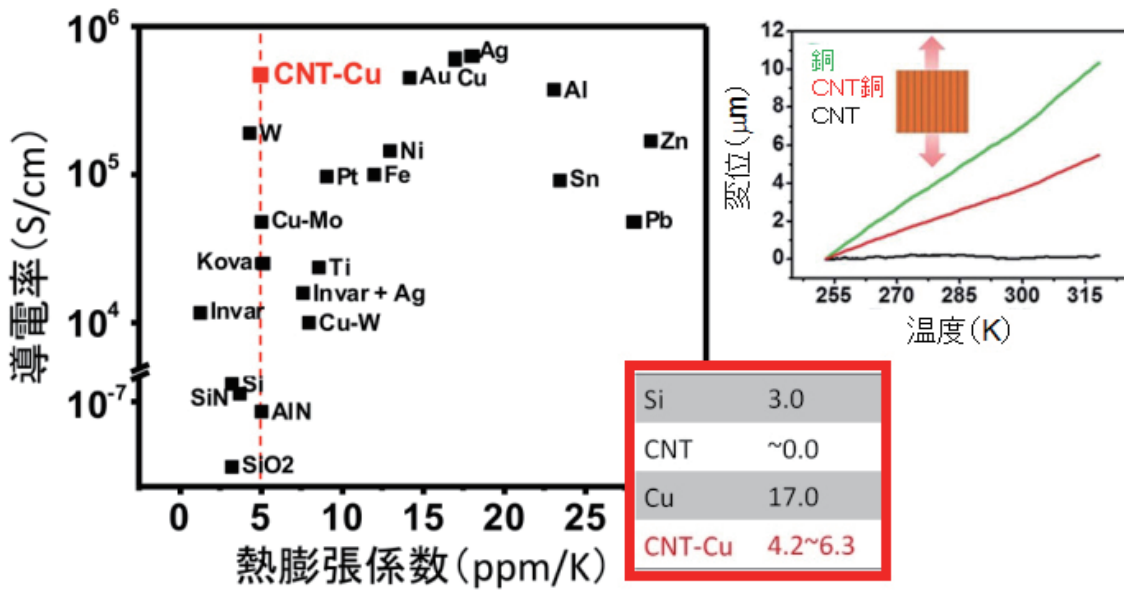


図8 単層CNT銅複合材の導電率と熱膨張係数

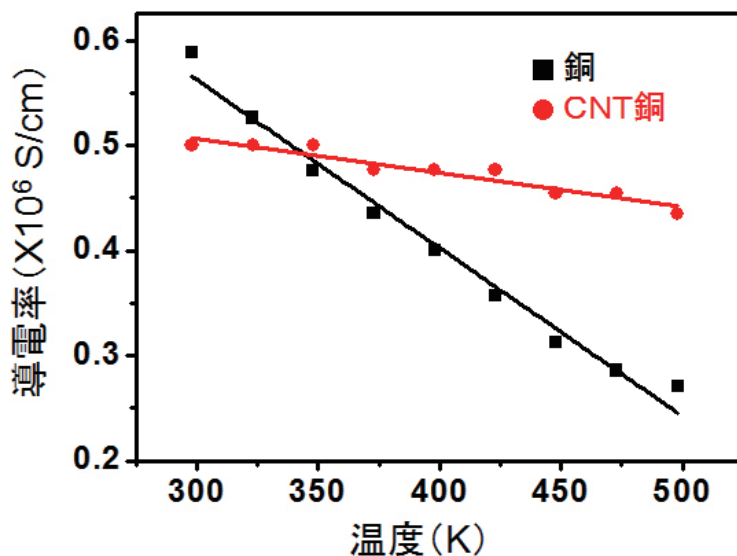


図9 単層CNT銅複合材の導電率の温度依存性



## 5. 今後の展望

最後に、今後の展開について伺いました。

図 10 を示され、「この図は、“① 1991 年の CNT の発見後の産総研での基礎研究によるスーパーグロース法の開発、②これに続くスーパーグロース法の量産化と得られる単層 CNT の応用研究に関する企業との共同研究、③実証試験等を通して、④産業界での実用化まで進展”させた産総研の“技術橋渡し研究開発”の典型例と言えます。単層 CNT 銅複合材料もこの流れの中において展開し実用化に結びつけたい。実用化に当たっては、“単層 CNT のより一層の低価格化”と“単層 CNT 微細配線形成量産プロセス技術開発”の課題があります。前者に関しては、日本ゼオンの商業生産プラントの 2015 年後半からの稼働に期待できます。後者については、単層 CNT 銅複合材料の持つポテンシャルに関心を寄せ、かつ具体的用途をお持ちの企業と連携して開発を進め、市場ニーズに応えることで実用化につなげたい」と抱負を語られた。



## 6. おわりに

NEDO の委託事業のもと産総研および TASC で長年研究・開発してきたスーパーグロース単層 CNT、その商業

生産工場建設を日本ゼオン株式会社が 2014 年に決定し、先述のように 2015 年下期よりいよいよ量産を開始する。これにより単層 CNT がリーズナブルな価格で豊富に入手可能となり、単層 CNT のより一層の応用開発と商品化が進むものと期待できる。これに同期して、今回開発の単層 CNT 銅複合材料が、半導体デバイス配線だけでなくその他の多くの電気配線やモータの小型化にも展開し、デバイスや機器を高性能・軽量化することで低炭素社会の実現に貢献することを願う。そして、これ等の研究や実用化開発を行うために、さらに産総研 ナノチューブ実用化研究センターが NEDO や TASC および多くの企業とより緊密に連携・協業し、日本生まれの新素材 CNT の実用化で世界を先導し新産業を創出することを期待したい。



## 参考文献

本文中掲載の図 1～10 は、産業技術総合研究所 山田健郎氏および関口 貴子氏よりご提供頂いたものである。

- [1] 「産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター」ホームページ, <http://www.nanocarbon.jp/>
- [2] 「カーボンナノチューブ技術の発掘と応用機能開拓への挑戦 地球・エネルギー問題への貢献」, NanotechJapan Bulletin Vol.2, No.2 (2009), <http://>

# カーボンナノチューブ(CNT)の実用化

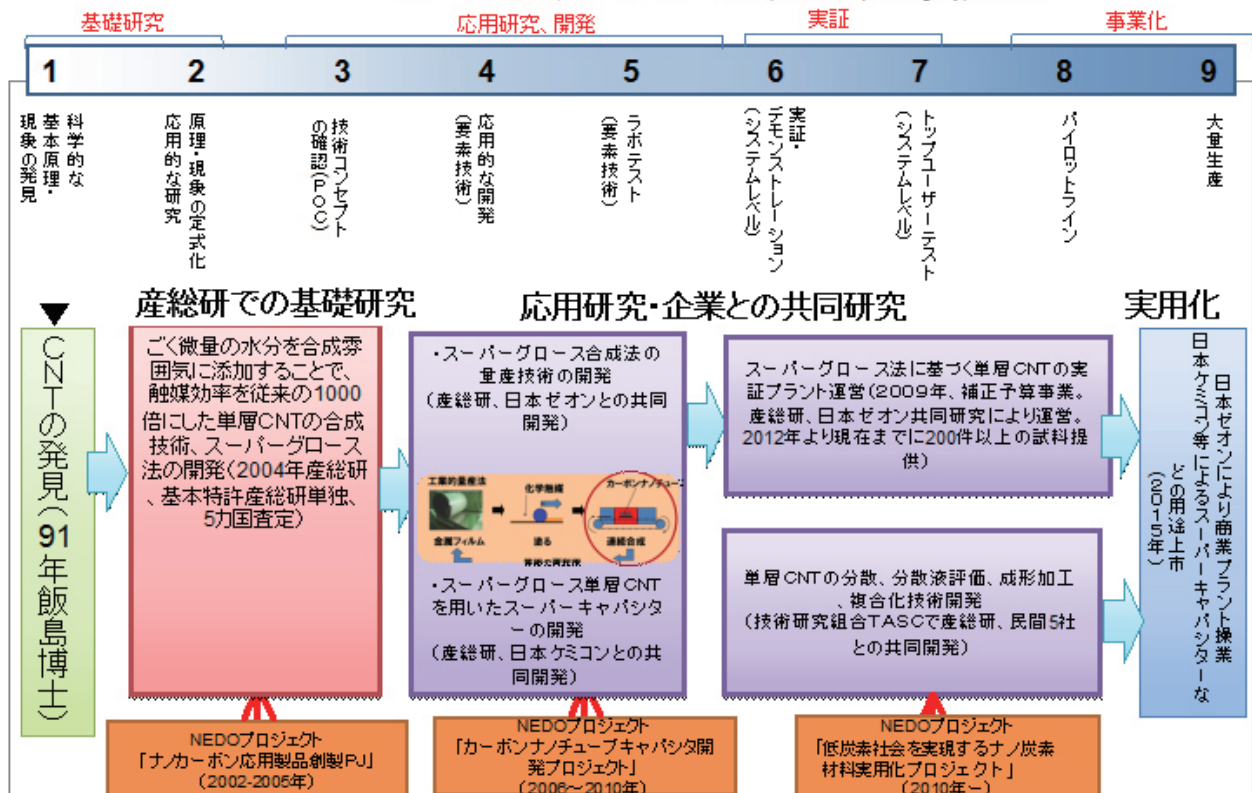


図 10 産総研の橋渡し機能：単層 CNT の実用化

- nanonet.mext.go.jp/ntjb\_pdf/GN-09.pdf
- [3] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol.354, No.6348, pp.56-58 (1991)
- [4] A. Thess, *et al.*, "Cryalline ropes of Metallic Carbon Nanotubes", *Science*, Vol.273, pp.483-487 (1996)
- [5] J. H. Hafner, *et al.*, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.296, pp.195-202 (1998)
- [6] P. Nikolaev, *et al.*, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.*, Vol.313, pp.91-97 (1999)
- [7] A.Oberlin, M.Endo and T.Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J.Cryst.Growth*", 32, 335-349 (1976).
- [8] 遠藤守信, 小山恒信:「気相成長による炭素繊維の製造方法」, 特許出願広告昭 62-242 (特願昭 57-58966号, 出願日: 1982.4.10)
- [9] 荒川公平, 「気相成長炭素繊維の製造方法」, 特許公報昭 62-49363 (出願日: 1983.9.6)
- [10] 荒川公平, 「気相法による微細炭素繊維」, 特許公報平 3-61768 (出願日: 1984.4.12)
- [11] NEDO, 「ナノカーボン応用製品創成プロジェクト」(2002 ~ 2005 年), [http://www.nedo.go.jp/activities/ZZ\\_00053.html](http://www.nedo.go.jp/activities/ZZ_00053.html)
- [12] NEDO, 「カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト」(2006 ~ 2010 年), [http://www.nedo.go.jp/activities/EF\\_00031.html](http://www.nedo.go.jp/activities/EF_00031.html)
- [13] NEDO, 「低炭素社会を実現するナノ炭素材料実用化プロジェクト」(2010 ~ 2018 年), [http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP\\_100020.html](http://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100020.html)
- [14] 「技術研究組合単層 CNT 融合新材料研究開発機構」(Technology Research Association for Single Wall Carbon Nanotubes, TASC) ホームページ, <http://www.tasc-nt.or.jp/>
- [15] 「つくばイノベーションアリーナ (TIA)」ホームページ, <http://tia-nano.jp/>
- [16] K.Hata, D.N.Futaba, K.Mizuno, T.Namai, M.Yumura, and Iijima, "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science*, Vol.306, No.5700, pp. 1362-1364 (2004)
- [17] 島賢治, 飯島澄男, 湯村守雄, 「単層カーボンナノチューブおよび配向単層カーボンナノチューブ・バルク構造体ならびにそれらの製造方法・装置および用途」, WO2006/011655 (特願 2006 - 52789, 優先日: 2004.07.27)
- [18] Chandramouli Subramaniam, Takeo Yamada, Kazufumi Kobashi, Atsuko Sekiguchi, Don N.Futaba, Motoo Yumura, and Kenji Hata, "One hundred fold increase in current carrying capacity in a carbon nanotube-copper composite ", *Nature Communications*, Vol.4, Article number: 2202 doi:10.1038/ncomms3202 ; Published 23 July 2013
- [19] Chandramouli Subramaniam *et al.*, "Carbon nanotube-copper exhibiting metal-like thermal conductivity and silicon-like thermal expansion for efficient cooling of electronics", *Nanoscale*, Vol.6, pp.2669-2678(2014)
- [20] 「単層カーボンナノチューブと銅の複合材料で微細配線加工に成功」, NEDO ニュースリリース, [http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5\\_100245.html](http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100245.html)
- [21] 「単層カーボンナノチューブの量産技術: スーパーグロースの実証プラント ~産学連携によるカーボンナノチューブの大量合成と応用展開~」, *NanotechJapan Bulletin* Vol.7, No.3 (2014), [http://nanonet.mext.go.jp/ntjb\\_pdf/nanoInnov-20.pdf](http://nanonet.mext.go.jp/ntjb_pdf/nanoInnov-20.pdf)

(真辺 俊勝)