

1. 評価対象研究課題

- (1) 研究課題名：ナノチューブネットワーク制御による新規赤外線検出素子の研究
- (2) 研究代表者：(株)日本電気 弓削 亮太
- (3) 研究期間：令和3年度～令和7年度(予定)

2. 中間評価の実施概要

日時：令和5年10月27日

場所：TKP 東京駅大手町カンファレンスセンター

評価委員：未来工学研究所 理事長、上席研究員／東京大学 名誉教授

平澤 洽 (委員長)

東京工業大学 工学院 電気電子系 教授

梶川 浩太郎

東京農工大学 名誉教授

佐藤 勝昭

東京工業大学 名誉教授

谷岡 明彦

科学技術振興機構 研究開発戦略センター 企画運営室長、フェロー

中山 智弘

理化学研究所 光量子工学研究センター センター長

緑川 克美

量子科学技術研究開発機構 量子技術基盤研究部門・研究企画部長

八巻 徹也

情報通信研究機構 経営企画部 プランニングマネージャー

山本 真之

(委員長以外は五十音順・敬称略)

3. 研究と成果の概要

研究の概要

非冷却型赤外線センサは、従来冷却型に比べセンサ自身は低価格であるが、検出感度が低いことが知られている。民生・防衛装備品へ広く利活用するためには、更なる低コスト且つ高感度というセンサ性能が必要不可欠である。本研究では、低コスト・高感度非冷却型赤外線センサ実現のため、半導体型カーボンナノチューブ(CNT)と負熱膨張材からなるCNTナノ複合体ポロメータによる革新的な赤外線検出部の作製、及び、マテリアルズインフォマティクス(MI)によるCNTナノ複合体ポロメータと合金化コンタクト電極との界面制御により突出した赤外線感度を実現し、その技

術を使った赤外線検出素子の有効性を検証する。

## 進捗状況

主な実施項目に対する進捗は以下の通り。

### (1) 直径制御のための新規 CNT 合成法の検討

中間目標の単層 CNT 直径 0.9 nm 以下、純度 60%以上を達成した。CVD 合成装置を用いて様々な条件で合成（炭素源、触媒、合成温度）を行い、生成物の直径を評価した。その結果、第 1 炭素源はデカリンが安定的に単層 CNT を合成でき、第 2 炭素源であるエチレンにより大きな直径 CNT 生成を抑制できることを見出し、直径 0.9 nm を達成した。さらに、エチレン、フェロセン（触媒）、チオフェン（反応促進剤）の量を最適化することで、中間目標を達成した。また、機械学習に必要なデータセットを得るために、CVD 装置の改造を行い、捕集部の形状・空孔率を調整（合成回数：1 日 1 回⇒5 回まで拡大）に成功した。

現在教師データを 150 セット得ることに成功し、今年度中に 300 セットに拡大し、機械学習により、最適な触媒組成・合成条件を効率的に見出し、最終目標を達成する予定。

### (2) 超高純度半導体型 CNT 抽出法の検討

中間目標である超高純度半導体型 CNT 分離法の提案、半導体型比率評価法の確立を行い、半導体型 CNT 比率 99%以上を達成した。電界誘起層形成法 (ELF 法) をベースに、CNT を分散させる界面活性剤の種類を変え、デバイスプロセスで除去が容易な、従来より低分子量の分散剤 (Brij(D30)) で分離できることを明らかにした。電極構造の改良を行い、電極をメッシュ構造にし、電極比表面積を大きくすることで、分離速度を速くし、且つ、分離性能を向上させることに成功した。分離によって得られた試料を、従来法（固体試料評価：前処理の蒸発乾固、バンドル化の影響有）を改良した分散液ラマン測定により、純度を評価した結果、半導体型比率 99%以上を達成した。また、電気力顕微鏡 (EFM) による半導体型・金属型 CNT 評価法を提案し、比誘電率の違いで半導体型と金属型の観察像が違うことを利用して、純度評価を行った。その結果、未分離 CNT の半導体型 CNT は 66%（理論値と一致）し、新たな半導体型 CNT 純度評価法を確立した。

今後、界面活性剤・電極構造の最適化により高純度化を目指し、EFM による分離比率評価を実施することで、最終目標達成を目指す。

### (3) 負熱膨張材の検討

中間目標の「負熱膨張材の粒子サイズ 1  $\mu\text{m}$  以下(平均粒径)、熱膨張率-100

ppm/K 以上」を達成した。材料探索・実験の結果、固相反応で得られる構造相転移型典型金属ピロリン酸塩 ( $M_2P_2O_7$ ,  $M=Mg, Zn$ ) が適当であることが分かり、 $Zn_2P_2O_7$  において  $-195 \text{ ppm/K@}130^\circ\text{C}$  (転移温度)、平均粒径  $0.92 \mu\text{m}$  の大きな値の熱膨張係数を得ることに成功した。また、異種金属置換した系 ( $Mg_{1.99}Cu_{0.01}P_{1.96}V_{0.0407}$ ) において、 $-207 \text{ ppm/K@}44^\circ\text{C}$  の大きな値の熱膨張係数と低い転移温度を実現した。さらに、粒子制御可能な液相合成法を検討し、液相反応での  $\sim -100 \text{ ppm/K}$  の熱膨張係数で、サブミクロンサイズの粒子合成に成功した。

今後、液相合成・低温焼成・異種金属置換により、最終目標達成を目指す。

#### (4) CNT ナノ複合体の作製、評価

中間目標の CNT ナノ複合体ボロメータ特性  $TCR-10\%/K$  以上、抵抗  $10^7 \Omega$ /素子を達成した。CNT と酸化物粒子の種類を変えることによる TCR と抵抗の関係を検討した結果、交互吸着法で作製した CNT と ZMP0 のナノ複合材料において、高 TCR かつ低抵抗を実現した ( $TCR: -15\%/K@10^7\Omega$ ) (従来の  $VO_x$  の 7.5 倍大きい TCR を達成)。通常の CNT のみと比べ、最大で 1.5 倍程度 TCR が向上した。今後、他の実施項目の成果を組み合わせ、最終目標の達成を目指す。

また、CNT ネットワーク制御と電気特性の 2D モデル計算では、CNT のバラまき方を工夫して配向具合を制御した。配向と電流の関係から局所配向させると交点数が増えて電流量が増加する (低抵抗化に有利) という知見を得た。さらに CNT ジャンクション抵抗が支配的であると仮定して、CNT の状態密度を使った TCR モデル計算を行い、フェルミ準位がミッドギャップ時に TCR が最大化し、直径の小さいペアで TCR が大きくなることが分かった。

#### (5) 配向した CNT ナノ複合体の作製、評価

ディップコート法 (溶液中から基板を引き上げる手法) において、APTES 処理した  $SiO_2$  基板を使用した際、引き上げ条件や分散液濃度など調整することで、2 層構造膜を形成 (上層: 配向、下層: 局所配向) することを明らかにした。断面 TEM (透過電子顕微鏡) 観察により、CNT 膜は膜厚  $2\sim 7 \text{ nm}$  であり、電流 AFM (原子間力顕微鏡) 観察により、上層が主な導電パスであった。2 層構造膜により、低抵抗・高 TCR ( $TCR -7\%/K@10^6\Omega$ ) を実現した。また、この配向メカニズムについても検討し、液中で APTES 上に局所配向し、引き上げる過程で引き上げ方向と垂直に配向することが分かった。

この技術と熱膨張材による複合化等の他の実施項目の成果を組み合わせることで、最終目標達成を目指す。

#### (6) CNT ナノ複合体のボロメータ部の 3 次構造の原理検証及び性能評価

コンビナトリアル実験・計測データと、インフォマティクス技術による CNT ナノ複合体の特性最適化を行うために、コンビナトリアル試作プロセス・計測（膜厚、組成、電気特性）及びシステムの立ち上げ・実証を行った。まず、3 インチ基板上の 129 セル x 12 パターンの連続測定を実施し、非対称電極の場合、IV 特性（電流-電圧特性）の非対称性を確認した。この非対称性は TCR に影響を与えることを確認した。

また、CNT 膜上のパシベーション膜の材料に依存して IV が変化し、ドーピング可能なことが示唆された。今後、これらのデータの再現性等を精査し、データを解析・モデル化を開始する。

また、各種機械学習モデル化技術の検討を並行して進めた。まず、公開情報を使って、合金の電気伝導率/仕事関数予測モデルを作成し、二元合金の特性予測を行った。また、IV 特性や TCR 特性などの二次元プロットから特徴的な情報を数値として自動抽出する機械学習モデルの構築を行った。加えて、言語情報を機械学習データとして用いるデータ処理基盤の構築に着手した。一般に公開されている学術論文や特許のデータベースの文献情報を収集し、自然言語モデルの学習を行った。この自然言語モデルを使って材料名等のベクトル化を行い、類似単語の検索タスクなどで検証を行った。今後学習データを増やした中規模言語モデルに拡張し、言語処理タスクの精度を高める計画である。続いて、上記の物性データやベクトル化した言語データを、潜在空間と呼ばれる仮想の多次元空間に射影して各種の解析を行う目的で、ニューラルネットワーク型の座標変換モデル（変分オートエンコーダ）の学習などを行い、その機能を実証した。

今後、CNT ナノ複合体の高 TCR・低抵抗化に関するデータ拡充に重点的に取り組む。データ獲得の効率化に向けて、0n-Wafer 温調素子を組み込んだ高効率 TCR 評価手法の確立、そのための素子開発、データ取得を経て、モデルの高精度化を行い、最終目標達成を目指す。

#### (7) センサ素子構造の試作及び性能評価

センサ素子特性の比検出能 ( $D^* : \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ) は、中間目標値が  $\sim 10^6$  に対し、中間評価時点の値は  $1.3 \times 10^5$  であり僅かに達成できなかった。

今回作製した素子の赤外線受光部は、CNT ネットワーク膜、保護膜 ( $\text{SiN}_x$ )、光吸収層（カーボンナノホーン添加 PMMA）からなり、熱分離部（断熱機構）をパリレン膜で形成した。CNT ネットワーク膜は、保護膜の種類により特性が変化するため、素子構造の改良が必要である。また、光吸収層は、現在赤外線吸収率 80%程度と改善できる。パリレン膜は、蒸着法で作製するためピンホールが生成し易い、膜の凹凸が大きい、溶液プロセスで剥離し易い等の課題があり、まだ改善途中である。

さらに、熱シミュレーションによる素子構造設計を行い、実験結果を説明可能なモデル構築に成功した。

また、感度評価のため、新たに評価系を構築、高精度効率的な素子評価を実現した。この評価系は、効率化のため独自に評価装置・結果を一元的に制御管理するプログラムを作製、外部から測定素子を選択可能で、素子交換せずに複数の素子を連続に評価できる。

今後、熱シミュレーションに基づいて素子設計を行い、試作を繰り返すことで、今期中に中間目標値を達成予定である。

#### 4. 中間評価の評点

A 進捗は順調であり、研究計画に沿って進めてよい。
---------------------------

#### 5. 総合コメント

最終目標の感度などを示す素子の完成には、さらに研究の進展が必要であるが、挑戦的な課題であり、着実な研究開発を進めてほしい。

一部の中間目標が未達であったが、蓄積されている知見と今後の努力により、予想通りの性能向上が得られることを期待する。

また、最終目標達成への道筋が見える具体的な計画の策定を、将来の印刷法に依る低コストセンサ作成も念頭において、行って頂きたい。

#### 6. 主な個別コメント

- CNT の新規合成条件および抽出法の確立や配向制御等の進展により、目標達成に向けて順調に進めている。
- 設定した課題の解決に向け、非常に多くのパラメータを個々に分析し、それらの最適化と組み合わせを試みている。まずは比検出能の達成を期待する。
- 今後の道のは決して楽観できないが、実施グループに蓄積されている知見と今後の努力に期待する。
- 最終目標の感度などを示す素子の完成には、さらに研究の進展が必要であるが、大きな困難はなさそうなので着実な研究を進めてほしい。
- CNT の研究開発は非常に歴史が長く、多量に存在する世界中の研究を見直すと、今まで気が付いていない大きな発見が見られるかもしれない。何か飛躍的な進捗を期待する。
- 実際の素子として使うには、ばらつき抑制、経年変化の観察などが必要である。
- 今後研究される要素技術を組み合わせたときに、どのような問題が出てくるか、研究期間のできる限り早い段階で把握し、対処することが必要ではないか。
- シミュレーションを有効に活用されているが、今後は精度を高めるためのモデルの検討を十分に行ってほしい。

- 順調には見える。ただし、印刷で素子を作製できることが目的と捉ええると、研究終了後も実用化に至るには相当な時間がかかると思われる。
- 進捗状況のうち、実施項目（１）「直径制御のための新規 CNT 合成法の検討」、（２）「超高純度半導体型 CNT 抽出法の検討」、及び（３）「負熱膨張材の検討」において知的財産がなく、価値ある新技術の創出はあるのか気になる。
- 実施項目（７）「センサ素子構造の試作及び性能評価」で今後実施する取組みについて、どの程度の性能向上を行うかの見込みを得たうえで、具体的な計画を策定し、実施いただきたい。