

C-4

スパッタ法及び蒸着法を用いた特殊形状触媒作成と
それによる単層カーボンナノチューブ成長Create special shape catalyst using a sputtering method and vacuum deposition method and
grow single-walled carbon nanotube○山川健一¹, 相良拓実², 岩田展幸³, 山本寛³*Kenichi Yamakawa¹, Takumi Sagara², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: We work toward practical use of electronic devices used single-walled carbon nanotubes (Single Wall Nanotube SWNT). At our past studies, Irradiation of free electron laser (FEL) is effective for the chirality control of SWNT in growing by using ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition). In this experiment, we placed a metal mask on the SiO₂/Si substrate, create a special form catalyst deposited Co catalyst on the surface by a vacuum deposition method, is performed ACCVD, it was confirmed whether or not the growth of the CNT. In the cold wall ACCVD current devices, G band of CNT, D band, RBM was confirmed from the Co was deposited on SiO₂/Si substrates.

1. 背景

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT)は、高いコンダクタンス、許容電流密度を持っており、Si 半導体にとって代わる次世代基幹素子になることが期待されている。すでに我々は化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD)法で成長中に自由電子レーザー (free electron laser :FEL) を照射することにより半導体性の SWNTs を成長させる可能性をいくつかのケースについて指摘してきた[1-2].

スパッタ法を用いて成膜された触媒粒子は、基板に堆積するエネルギーが蒸着法の 0.2eV であるのに対し 10eV と高く、付着強度が強い。これと合わせ、触媒上にキャップ金属を成膜することにより CNT 時の加熱により安定性の高い位置へ粒子が移動し、凝集するのを防ぐ。予想されるスパッタ法による触媒、真空蒸着法による電極成膜の断面図を Figure 1 に示す。スパッタ法による回り込み現象により、マスク開口部よりも広い面積で触媒を成膜でき、キャップ金属から触媒が露出させ電極間に SWNT を成長させる。電極間に SWNT を成長させることにより電気特性の測定、SWNT を用いたトランジスタへ応用する。今回、その第一段階として、Co を真空蒸着法にて成膜し、SWNT の成長を目指した[3].

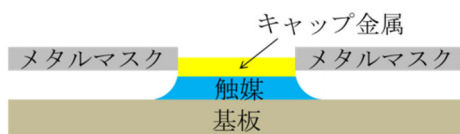


Figure 1 スパッタ法による触媒、真空蒸着法による電極成膜の断面図。回り込み現象により触媒がキャップ金属よりも広い面積で成膜でき、その間に SWNT を成長させる。

2. 実験方法

成膜には SiO₂/Si 基板(熱酸化 SiO₂付 Si 基板)を用いたが、その洗浄方法としてアセトン 3 分、15 分、エタノール 3 分の超音波洗浄を行った。

その後、Co(純度フルウチ化学株式会社:Cobalt Metal 99.5%)を真空蒸着装置(SANYU 社製:SVC-700-TM)にて触媒粒子を成膜した。

蒸着に使用したメタルマスクを Figure 2 に示す。サイズは基板と同じ 10mm × 10mm である。また、後に CNT の評価をするポイント A を並列して示す。成膜は、まずマスクを載せた基板と Co を載せたタングステンボード(ニラコ株式会社:SV106W, 0.10x6.0x100m)を真空蒸着装置に設置し、装置内を 3.2×10⁻³ Pa まで真空排気した。タングステンボードに 50A を通電し 10 分間 Co の蒸着を行った。蒸着後は大気圧に戻し、基板とタングステンボードを取り出した。

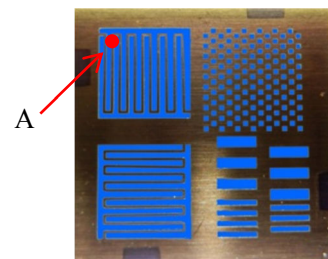


Figure 2 蒸着に使用したメタルマスク。青く着色した部分が開口部で、この模様が基板上に成膜される。

SWNT の成長はコールドウォール型 CVD 法で行った。なお、炭素源はエタノール(C₂H₅OH)を用いた。まず、チャンバー内をロータリーポンプ(島津エミット株式会社:GDE-200)を用いてチャンバー内の気圧が 1 Pa になるまで排気した。次に、Ar 178ccm, H₂ 22ccm

の混合ガスをチャンバー内に導入し、600°C まで昇温し 30 分間還元を行った。

30 分経過後、混合ガスを止め、エタノール 2kccm をチャンバー内に流し、低温トラップ(キャノンアネルバ株式会社:V-080LT)を通し、ロータリーポンプ(EDWARDS 株式会社:RV12)で圧力 2kPa、基板温度 600°C を維持し 10 分間 ACCVD を行った。その後、エタノールを止め、Ar/H₂ 混合ガスを流し、室温まで降温させた。

3. 評価方法

評価はラマン分光装置(Kaiser Optical Systems 社製 ;Hololab 5000R) を使い振動解析、及び走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope ; SPM)(SII 社製 SPA400 筐体、ワークステーション SPI3800N)のダイナミックフォースモード (Dynamic Force Mode / Microscope : DFM)で表面像の観察を行った。ラマン分光装置では YAG レーザー(Hololab 5000R, 532nm)を用いた。また、測定条件は、露光時間 1 分、積算回数 5 回で測定した。

一般的に、CNT はラマンスペクトルにおいて 1590cm⁻¹ 付近に G バンド、1300cm⁻¹ 付近に D バンドが確認でき、そのうち SWNT は 100-300cm⁻¹ 付近に RBM が確認できる。G および D バンドは炭素原子からなる固体物質から計測される[3]。

4. 結果・考察

Figure 2 のポイント A についてのラマンスペクトルを Figure 3 に示す。また、100-400cm⁻¹ の拡大図を並列して Figure 3 内示す。G ピークが 1595.4cm⁻¹ 確認でき、G+ピークと G-ピークに分離していることが確認できた。これは、SWNT のピークであると考えられる。また、1334cm⁻¹ に D ピーク、150-250cm⁻¹ 付近に RBM が確認できる。

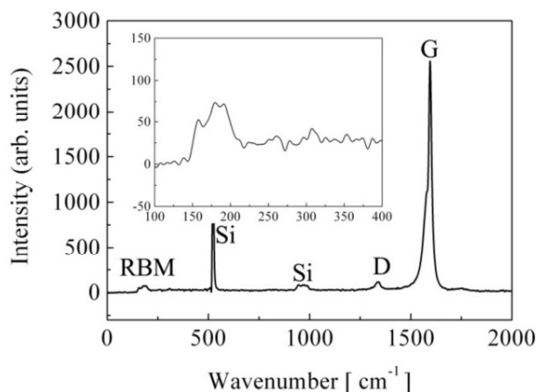


Figure 3 CVD 後のラマンスペクトル。G バンド、D バンド、RBM とともに確認できる。

また、原子間力顕微鏡による表面形状の観察を行った際の表面像を Figure 4 に示す。観測ポイントはラマンと同じ A 点であり、Co を蒸着した部分で観測した。この表面像より、繊維上の物質が確認でき、ラマンスペクトルの結果と合わせて、CNT が成長していると考えた。しかし、CNT が成長していない触媒粒子が確認できる。A 点は Co 粒子が一面に付着しているが CNT の成長量が少ない。これは CNT に成長できなかった不活性触媒粒子だと考えた。

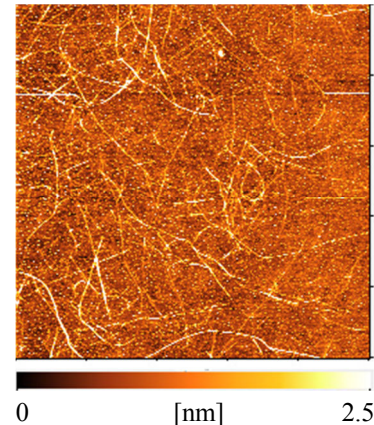


Figure 4 5μm×5μm の DFM 像 繊維状の物質が確認できる

5. まとめ

本実験では、SiO₂/Si 基板にメタルマスクを載せ、真空蒸着法にて表面に触媒の Co を成膜し特殊形状触媒を作成した。その後、ACCVD を行い、CNT の成長の有無を確認した。現在のコールドウォール ACCVD 装置において、SiO₂/Si 基板に蒸着した Co から CNT の G バンド、D バンド、RBM が確認できた。また、DFM 像から繊維状物質を確認できたので、このことから SWNT の成長に成功した。

6. 参考文献

- [1] Keijiro Sakai, Satoshi Doi, Nobuyuki Iwata, Hirofumi Yajima, and Hiroshi Yamamoto, "Growth Position and Chirality Control of Single-Walled Carbon Nanotubes", IEICE Trans. Electron. E94-C (2011) 1861-1866.
- [2] D. Ishizuka, K. Sakai, N. Iwata, H. Yajima, and H. Yamamoto, "Effect of Chirality by the Free Electron Laser Irradiation" IEEJ Trans. FM, **130**, 209 (2010)
- [3] 金原 繁 「薄膜の基本技術」, pp31-38,57-64, 東京大学出版会, 1987.
- [4] フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」, pp.171-174, コロナ, 2011.