

C-20

コールドウォール化学気相成長法による単層カーボンナノチューブの成長条件最適化
The optimization of the single-walled carbon nanotubes growth condition by cold-wall type chemical vapor deposition method

○ 稗田克矢¹, 土肥智史², 岩田展幸³, 山本寛³

○ Katsuya Uruchida¹, Satoshi Doi², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: The electric properties of single wall carbon nanotubes (SWNTs) are metallic or semiconducting with various kinds of band gap depending on their diameter and chirality. The purpose of our study is explore the best growth condition of SWNTs. We were grown to SWNTs by alcohol cayalyst chemical vapor deposition (ACCVD). And measured Raman spectrum of the SWNTs. As a result ratio G/D was greater the less amount of ethanol injected the better.

1. はじめに

近年, 電子デバイスは高集積化、低電力消費化が進んでおり, ナノスケールのデバイスに注目が集まっている。また, 現在の Si をはじめとする半導体デバイスの主は大きな材料を削り取って小さい構造を作るトップダウン法によって発展している。しかし, 近年 MOS トランジスタの微細化による LSI の高性能化が困難になっている。これは, 集積技術が限界を迎えていることに加え, 集積化だけでは物理的に性能を向上できなくなっているためである。このように従来の手法では技術的, 物理的に限界を迎えている。そこで, 機能性を持つ有機分子を自己組織化させて, 電子デバイスを作製するといったボトムアップ法が注目されている。その中で, その特徴的な電気特性, サイズ, 形状からボトムアップ材料として注目されている物質がカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube : CNT) である。CNT が発見されて以来, その特徴的な電気的特性, 形状・サイズから様々な応用が考えられてきた。特に, 単層カーボンナノチューブ (Single Wall Carbon notube : SWNT) は 1 枚のグラフェンを円筒状に巻いた物質で, ナノメートルの直径, 半導体の性質, 高移動度を持つことから, Si 半導体デバイスに取って代わる次世代の基幹素子になることが期待されている。

我々はアルコールを原料に用いた法触媒化学気相成長法 (Alcohol cayalyst chemical vapor deposition : ACCVD) による SWNT 作製を目指している。ACCVD 法は 600 ~ 1000°C で生成が可能であり, 高純度, 高品質の SWNT を合成できる。よって ACCVD 法による高純度, 高品質の SWNT 作製を目的としている。

2. 実験方法

基板は SiO₂/Si を用いて, 超音波洗浄を行い O³ 処理を 30 分行った。触媒は Co, Mo を用い, ディップコート法で浸漬時間 10 分, 引き上げ速度 600 μm/s で成膜した。SWNT 成長は ACCVD 法で行った。ACCVD 条件を Fig.1 に示す。炭素源にはエタノール (C₂H₅OH), 還元剤には水素 (H₂), キャリアガスにはアルゴン (Ar) を用いた。

チャンバー内の基板ホルダーに基板をセットし, ロータリーポンプでチャンバー内を約 1.00Pa にした。濃度 11% の H₂ と濃度 89% の Ar 混合ガスをチャンバー内に 200ccm 流し, (a) 1000°C まで昇温し (b) 30 分間保ち還元を行った。混合ガスを止めて, (c) エタノールを流し, 15 分間基板温度 1000°C ACCVD を行った。 (d) エタノールを止め, 室温になるまで降温した。作製したサンプルは励起波長 532nm を用いて顕微 Raman 分光装置 (カイザー社: HoloLab5000R) による振動解析を行った。

SWNT の成長条件を Table.1 に示す。圧力を 300Pa に固定し, エタノールの流量を 200ccm ~ 3000ccm に変化させ実験を行った。

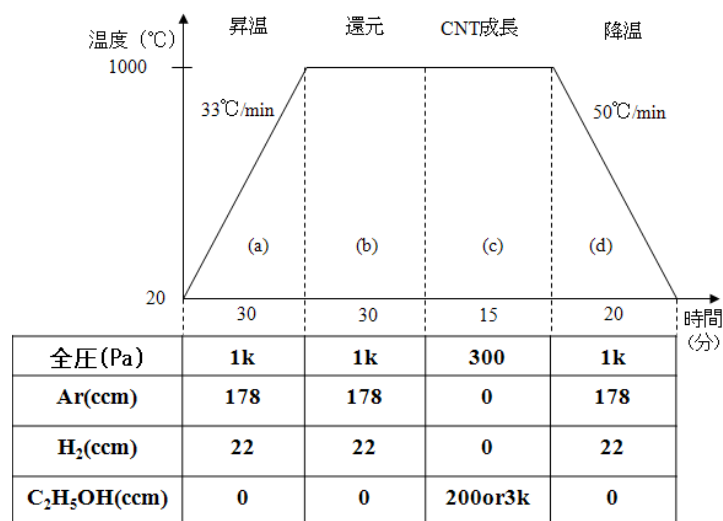


Fig.1 ACCVD condition

Table.1 Growth condition of SWNTs

CNT 成長時のチャンバー内の圧力(Pa)	エタノールの流量(ccm)
300	200
	1000
	2000
	3000

3. 結果・考察

SWNT 成長後, 各条件におけるラマンスペクトルを Fig 2 に示す. また励起波長は 532nm である. Fig2 において 1590 cm^{-1} にピークが確認できた. これはグラファイトに起因する G-band である^[1]. また, 1350 cm^{-1} にピークがあることを確認できた. これは欠陥に起因する D-band である^[1].

この 2 つのバンドの強度比である G/D 比が CNT の欠陥の指標となっている. 各条件での G/D 比を Table.2 に並列に示す. Table.2 より, エタノールの流量が少ないほど G/D 比が高くなる結果となった. これは注入したエタノールが熱分解されたためと考えられる. エタノールは 160 $^{\circ}\text{C}$ ~ 170 $^{\circ}\text{C}$ で加熱するとエチレンを生成する特徴がある. そしてエチレンは炭化水素であるので熱分解によりアモルファスカーボンを生成する. このアモルファスカーボンにより G/D 比が低下したと考えられる. エタノールの流量が増加するにつれて G/D 比が低くなったのは, 触媒と反応しないエタノールが増加したためである. 注入するエタノールの流量を増加させると触媒と反応しないエタノールも増加する. そのため炭化水素であるエチレンが生成されやすくなる. その結果, 生成されるアモルファスカーボンが増加し G/D 比が低下したと考えられる.

すべての条件で 200 ccm^{-1} 付近に見られる SWNT 特有の直径方向に起因するモードであるラジアル・ブリージング・モード(radial breathing mode :RBM)^[1]が見られた. このことから, SWNT が成長していると考えられる. また SWNT の直径は RBM から関係式

$$D (\text{nm}) = 248 / \omega_{\text{R}} (\text{cm}^{-1}) \quad (1)$$

を用いることで見積もることができる^[1]. ここで D は SWNT の直径, ω_{R} は RBM の波数である.

計算結果より, 200 ccm 300Pa の場合, 直径 1.2nm の半導体の性質を持つ SWNT が生えている可能性がある. 1000 ccm 300Pa の場合, 直径 1.3nm の半導体の性質を持つ SWNT が生えている可能性がある. 2000 ccm 300Pa の場合, 直径 1.5nm の半導体の性質を持つ SWNT が生えている可能性がある. また, 3000 ccm 300Pa の場合, 直径 1.2nm の半導体の性質を持つ SWNT が成長している可能性があることがわかった.

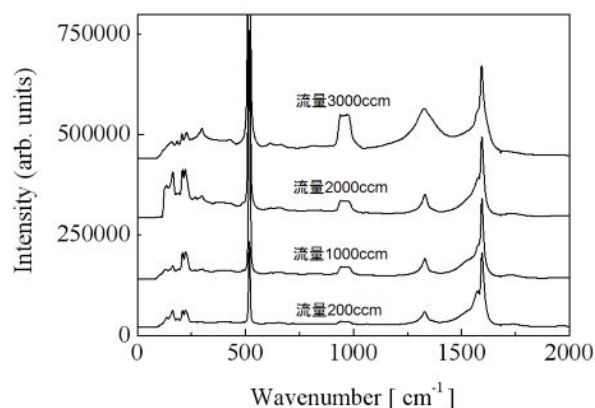


Fig.2 Raman spectra

Table.2 Ratio G/D

CNT 成長時のチャンバー内の圧力(Pa)	エタノールの流量(ccm)	G/D 比
300	200	5.29
	1000	4.22
	2000	3.82
	3000	1.93

4. まとめ

本実験は, CNT 成長中のエタノールの流量を変化させ, その G/D 比を評価した. その結果, エタノールの流量が少ないほど G/D 比が高くなる結果となった. このことから, チャンバー内の圧力が 300Pa においては, エタノールの流量が少ない方がより高品質の SWNT が成長することが分かった. 今後は SWNT の最適な成長条件を探索するため, 圧力, エタノールの流量, 温度を変化させて実験を行う.

5. 参考文献

[1] 齊藤理一郎, 篠原久典; カーボンナノチューブの基礎と応用, pp.8-21, 226-229, 培風館, 東京, 2004.