

化学気相成長における SWNT の配向制御

Control of in-plane orientation growth of single-walled carbon nanotubes using alcohol catalytic chemical vapor deposition

○相良拓実¹, 荒井裕人², 岩田展幸³, 山本寛³○ Takumi Sagara¹, Hiroto Arai², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: Control the plane alignment of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is needed to fabricate a nano-scale electronic device. We thought use of the *r*-cut Al₂O₃ substrate and method of ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition). Because we thought to growth along the crystal surface atomic arrangement. Experiment results is growth success to SWNT. Raman spectra indicated that the carbon nanotubes grew due to the appearance of RBM around 160 cm⁻¹. But it isn't in the plane alignment from the results of AFM images.

1. 背景

現在, ボトムアップ法と呼ばれる個々の原子や分子のようなミクロな材料からデバイスを組み立てる微細組立技術を用い, デバイス作製が試みられている. 単層カーボンナノチューブ (Single Walled-Carbon Nanotube :SWNT)は, 高いコンダクタンス, 許容電流密度, 高い柔軟性や機械的強度を持っており, Si 半導体にとって代わる次世代のナノスケールのエレクトロニクス基幹素子として期待されている. SWNT をデバイス化へ結び付けるには重要かつ困難な課題が存在する. それは, 多数の SWNT を基板上に配置し集積化する技術である^[1]. 我々は成長方向の制御に重点を置き研究を行った. 方向を制御することが出来れば, 微細なデバイスの作製効率が飛躍的に向上するという重要な意義がある. 配向制御により SWNT の次世代半導体デバイスへ発展することを目指している.

基板は *r*-cut Al₂O₃ 単結晶を用いることを提案する. *r*-cut Al₂O₃ 単結晶基板の結晶面で, SWNT が結晶表面の原子配列に沿って成長すると考えた.

2. 実験方法

基板は *r* 面サファイア (Al₂O₃[1-102] : *r*-Al₂O₃) を用いた. アセトン・エタノールで超音波洗浄を行い, 1050°C で 12 時間大気アニールを行った. その後オゾン処理を 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 600μm/s で成膜した. SWNT をアルコール触媒化学気相成長 (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition : ACCVD)法にて成長させた. ACCVD 条件を図 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 1.0Pa にした.

H₂ 濃度 11% の H₂ と Ar の混合ガスをチャンバー内に 200ccm 導入し, (a) 1000 °C 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)エタノールを流入し, 基板温度 1000 °C にて, 30 分間 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, 日本大学量子科学研究所電子線利用施設 (LEBLA) の原子力間顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope) (SPA400:SPI3800N:SII 社)を用い表面解析を行った.

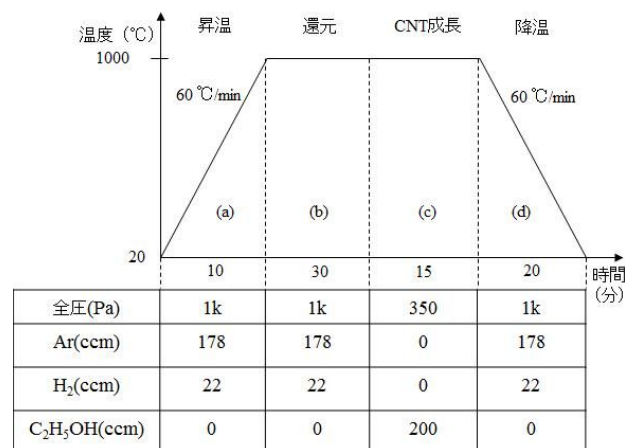


Fig1. ACCVD condition

3. 結果

Fig2.中に同一の基板から a,b,c,d,4 点測定したラマンスペクトル結果を並列に示す. 1600cm⁻¹ 付近にピークが見られる. これはグラファイトに起因する G-band である^[2]. また 1330cm⁻¹ 付近にも見られるピークは欠陥に起因する D-band である^[2]. SWNT の品質の高さを表す G-band と D-band の強度比である

G/D 比は、同じ基板内でも測定箇所によって値が異なった^[2]。最も高い値が 12 となり、最も低い値が 4.7 となった。

Fig2.中の 200 cm^{-1} 付近に拡大図を示す。 140 cm^{-1} , 160 cm^{-1} , 190 cm^{-1} , 230 cm^{-1} 付近に 4 つのピークが見られた。これは SWNT 特有のチューブの直径方向に起因するラジアル・ブリージング・モード (radial breathing mode :RBM)である^[2]。SWNT の直径は RBM から関係式

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

を用いることで見積もることができる^[2]。ここで D は SWNT の直径, ω_R は RBM の波数である。SWNT の直径を計算すると 1.1,1.3,1.5,1.7nm の SWNT が成長している可能性があると考えられることができる。

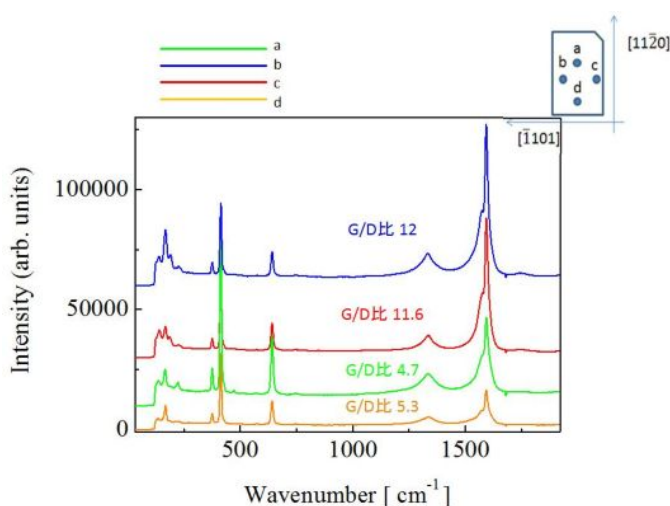


Fig2. Raman spectrum

Fig3.に走査エリア $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ とした AFM 像を示す。SWNT と考えられるものを確認することは出来たが、成長方向はランダムに成長しており配向していなかった。また、成膜前は $r\text{-cutAl}_2\text{O}_3$ にステップの存在を確認出来たが、成膜後はステップを確認することが出来なかった。Fig2.では a,b,c,d の 4 点で G/D 比に差が出たが、AFM の結果では変化は見られず、Fig3.の像のような成長が $r\text{-cutAl}_2\text{O}_3$ 基板一面に見られた。

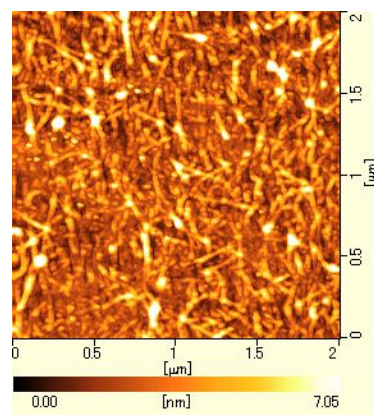


Fig3. AFM picture

4. 考察

Fig2.より SWNT の成長を確認することが出来たが、均一な G/D 比の SWNT は成長していなかった。これは基板上においても成長条件が異なっていると考える。Fig3.より SWNT と考えられるものを確認することが出来た。しかし、配向しておらず、ステップの存在も確認することが出来なかった。SWNT は $r\text{-cutAl}_2\text{O}_3$ 基板の原子配列の影響により配向すると考えたので、ステップが消失しないための最適な条件を見つけることが必須だと考える。

5. まとめ

SWNT を電子デバイスとして利用していくためには、SWNT の配向性を制御することが必須となる。本実験では SWNT をアルコール化学気相成長法で $r\text{-cutAl}_2\text{O}_3$ 基板上に成長させることにより配向の制御を試みた。

実験結果はFig2.より SWNT の成長を確認することが出来たが、均一な G/D 比の SWNT は成長していなかった。Fig3.より SWNT と考えられるものを確認することが出来た。しかし、配向しておらず、ステップの存在も確認することが出来なかった。

6. 参考文献

- [1] 吾郷浩樹 ; 「カーボンナノチューブの合成と応用」, 機械の研究 (養賢堂), 58(8), 841-848, (2006).
- [2] 斉藤理一郎, 篠原久典 ; 「カーボンナノチューブの基礎と応用」, 培風館, 8-21, 226-229, 東京, (2004).