

単層カーボンナノチューブ成長量の触媒粒子量依存性

Amount of catalyst particle dependence of single-walled carbon nanotubes growth

○ 桑山真<sup>1</sup>, 相良拓実<sup>2</sup>, 岩田展幸<sup>3</sup>, 山本寛<sup>3</sup>

○ Shin Kuwayama<sup>1</sup>, Takumi Sagara<sup>2</sup>, Nobuyuki Iwata<sup>3</sup>, Hiroshi Yamamoto<sup>3</sup>

Abstract: Search of optimal growth conditions due to changes in the amount of SWNT particles of the catalyst solution in SWNT growth using ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition) method. The result has been the growth of amorphous carbon instead of SWNT. In the future, the catalyst particle conditions ACCVD method is performed to reduce the amount of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, which is the same CVD conditions.

1. 背景

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 Nanotube: 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。

我々はこれまでの研究より，炭素源に C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を用いたアルコール化学気相成長 (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition: ACCVD) 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，半導体的性質を持った SWNT のみ成長させるカイラリティを制御し，また，触媒粒子を成膜する際，紫外線フォトリソグラフィによるパターンニングと浸水性を改善することで SWNT の成長位置制御も行った<sup>[1]</sup>。そして，更に r 面サファイア基板を用いることにより SWNT の成長方向を制御する面内配向制御を目指した。しかし，配向制御の際 SWNT が凝集して成長という結果になってしまった。これは基板上に成膜した触媒粒子の量が多いため，凝集してしまい，SWNT が配向せずにバンドルとなって成長したと考えられる<sup>[1]</sup>。

我々は SWNT を電子デバイスに应用するため SWNT の配向制御を目指している。そのためには，SWNT 成長量を制御，つまり，SWNT 成長の核となる金属触媒の粒子量を最適化する必要がある。

2. 目的

本研究では ACCVD 法を用いた SWNT 成長における触媒溶液の粒子量変化による SWNT の最適成長条件探索を目指した。

3. 実験方法

基板は SiO<sub>2</sub>/Si を用いて，超音波洗浄を行い O<sup>3</sup> 処理を 30 分行った。触媒は Co, Mo を用いた。今回の触媒溶液条件(1)は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 100 [ml] に対し Mo:1.578 [mg] , Co:0.918 [mg] とした。これまでの触媒溶液条件(2)は C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 200 [ml] に対し Mo:6.76 [mg] , Co:3.56 [mg] である。条件(2)だと Co の粒子量が Mo の粒子量より多いため，Mo と Co の粒子量を同じにすることで Mo が Co をどのくらい凝集を防ぐのか確かめ，SWNT 成長量の触媒粒子依存性を確認するため，粒子量の最適化を試みるよう条件(1)に条件を改善した。触媒溶液は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 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 還元剤には水素 (H<sub>2</sub>) , 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 1.00 Pa にした。濃度 11% の H<sub>2</sub> と濃度 89% の Ar 混合ガスをチャンバー内に 200 ccm 流し，まず 650 °C まで昇温し，次に 30 分間保ち還元を行った。混合ガスを止めて，C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を流し 15 分間基板温度 650 °C ACCVD を行った。そして C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH を止め，室温になるまで降温した。

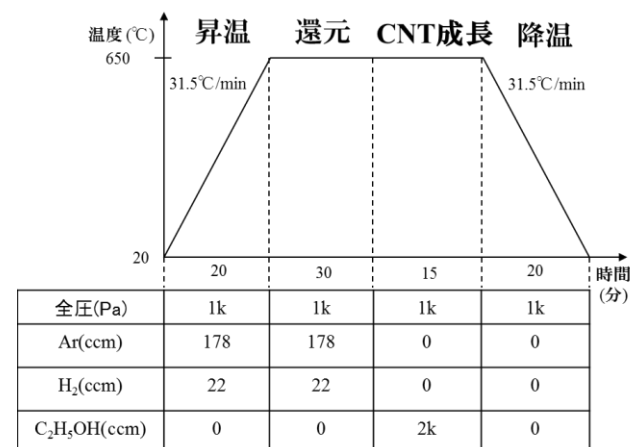


Fig.1 CVD 条件

基板表面像は原子力間顕微鏡を用いて表面形状の観察を行った。観察は DFM (Dynamic Force Mode Microscope) 像により観察した。

## 4. 結果

Fig.2 ディップコートにより触媒粒子を成膜した後の基板表面をそれぞれ走査エリア  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  とした DFM 像で示す. (a)の DFM 像は今回の触媒粒子条件 (1), (b)の DFM 像は今までの触媒粒子条件(2)を使用している. (a)を見ると触媒粒子と考えられる付着物を確認でき, 堆積密度は  $1.75[\text{個}/\mu\text{m}^2]$  だった. それに対し(b)を見ると触媒粒子が多く付着していた. 堆積密度は  $155[\text{個}/\mu\text{m}^2]$  だった.

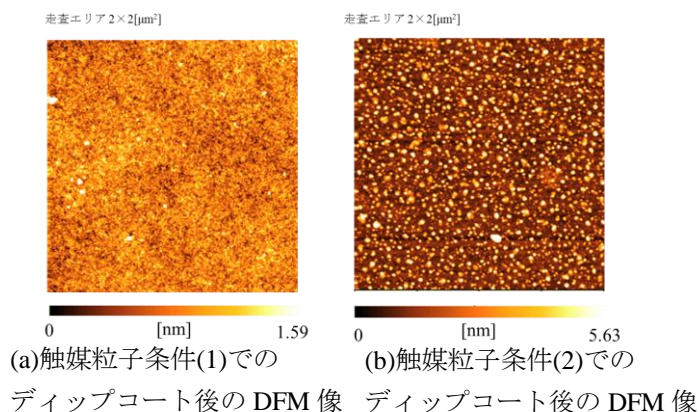


Fig.2 ディップコート後の基板鏡面像

Fig.3 に ACCVD 後の基板表面を走査エリア  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  とした DFM 像で示す. 触媒条件(1),(2)は Fig.2 と同じである. Fig.3(a)の画像を見ると SWNT の成長は確認することが出来ず, 非結晶に成長しているアモルファスカーボンと考えられるものが成長していた. このアモルファスカーボンは Fig.2(a)の図と比べると触媒粒子が付着していない部分に多く付着していることが確認できた. また, Fig.3(b)の画像から SWNT と考えられる繊維状の物質が成長していることが確認できた. しかし SWNT の径が  $14.56[\text{nm}]$  であった. これは, 通常の SWNT $10[\text{nm}]$ ほどより太かったためバンドルして成長したと考えられる. また, SWNT がバンドルして成長した原因は, 触媒粒子の量が多いため SWNT が多く成長してしまったと考えられる.

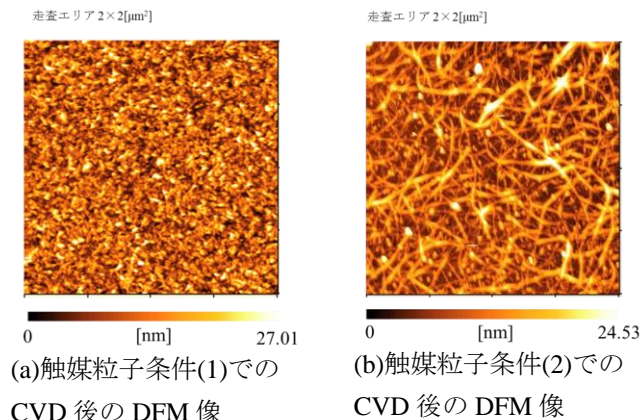


Fig.3 CVD 後の基板表面像

## 5. 考察

Fig.2 の DFM 像より触媒粒子成膜後の触媒粒子量の違いを確認できた. これは Co の触媒粒子量を減らしたからである. しかし, Fig.3(a)を見ると条件(1)のサンプルは ACCVD 後は SWNT ではなくアモルファスカーボンが成長していると考えた. これは, 触媒粒子量に対し ACCVD の際に炭素源として流入した  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  の量が  $2\text{k}[\text{ccm}]$  と多いため, 炭素は ACCVD 中に分解されたが触媒粒子に入り込む炭素の量より非結晶になってしまった炭素の量の方が多くなり, アモルファスカーボンが堆積してしまったと考えられる. また, Fig.3(b)から条件(2)では SWNT の成長を確認出来たが, SWNT が束になって成長していた. これは, 条件(2)では Fig.2(b)のように触媒として製膜した Co が多く付着しているため SWNT が凝集して成長してしまう原因になっていると考えられる. この 2 つの触媒粒子の条件(1), (2)の結果を比較すると, CVD 条件の  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  流入量により, 触媒粒子量が少ないと Fig.3(a)のようにアモルファスカーボンが堆積したのに対し, 触媒粒子の量が多いと凝集して SWNT が成長した. このことから触媒粒子量に対して最適な SWNT 成長量条件の  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  流入量があると考えられる.

## 6. まとめ

SWNT を電子デバイスとして応用するためには, SWNT 成長量を制御する必要がある. 本実験では SWNT 成長における触媒溶液の粒子量変化による SWNT の最適成長条件探索を目指した. Fig.2 より触媒粒子の量の違いを確認できた. しかし, ACCVD 後は SWNT ではなくアモルファスカーボンが成長していることが分かった. これは,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  の量が多いため, アモルファスカーボンが堆積してしまったと考えられる. また, Fig.3(b)から SWNT と考えられる物質が成長していることを確認できたが, SWNT が束になって成長していた. この結果から触媒条件(2)では Co が多く付着しているため SWNT が凝集して成長してしまう原因になっていると考えられる.

## 7. 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).