

単層カーボンナノチューブ成長のための SiC 基板ヒーターの設計と成長最適条件探索

Preparation of SiC substrate heater for single-walled carbon nanotubes growth
and optimization of growth condition

○津田悠作¹, 土肥智史², 岩田展幸³, 山本寛³

*Yusaku Tsuda¹, Satoshi Doi², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: We intended to be used as a channel layer of a field effect transistor SWNT.

In this study, we aimed at high quality SWNT growth is performed in a new CVD apparatus improved in order to improve the durability. Improved results in order to make a difference in the quality of SWNT growth before and after improvement equipment, vibration analysis was carried out by micro-Raman spectrometer, the ratio G / D is also from 26.37 to 12.83. Therefore, aiming at the improvement of a device improving stability by the high durability more, I search for the optimum in the CVD condition.

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 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基幹素子になることが期待されている^[1]。

我々は SWNT を電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor: FET) のチャネル層として利用することを目的としている。SWNT を電子デバイスに応用するためには大きく分けて生成量、直径、位置、配向性、カイラリティをそれぞれ制御する必要がある。これまでの研究により、化学位相成長 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法で成長中に自由電子レーザー (Free Electron Laser: FEL) を照射と同時に、基板上に触媒粒子を成膜する際、紫外線フォトリソグラフィ装置によるパターニングと基板上を親水性に改質する表面処理を行うことで SWNT のカイラリティと成長位置の制御が可能であると報告した^[1]。

しかしながら、我々が以前作製してきた SWNT は品質の高さを示す G/D 比が低く成長量も少なく、数十 nm と短く、SWNT を電子デバイスへ応用することが困難である。今まで使用してきた CVD 装置の熱源にセラミックヒーターを用いて実験を行っていたが、SWNT 成長の実験における重要なパラメーターである高温時、低圧力条件下ではセラミックヒーターが実験条件環境では耐え切れず、リーク電流により断線し故障する問題を抱えていた。SWNT が成長する最適温度に達せず不安定で、触媒金属が炭素を十分に吸収していないと考えた。したがって安定した基板表面温度上昇を実現させ、高温で CVD 装置のヒーター部の設計を見直し、改良を行い新たな CVD 装置で以前よりも高品質な SWNT 成長を目指した。

2. 実験方法

2. 1 ヒーター作製

CVD 装置の発熱部は SiC ヒーターエレマイト (株式会社ニッカトー; SE05026) を用いた。周りをインコネルとステンレスでハウジングすることによりヒーターの熱を基板だけに集中するように作製した。

2. 2 ACCVD 法

基板は SiO₂/Si を用いて、超音波洗浄を行い O₃ 処理を 30 分間行った。触媒は Co, Mo を使い、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。基板ヒーター部設計改良の前後で SWNT 成長を行った。

改良前の基板ヒーター部ではセラミックヒーターを使用していたが、実験条件下に耐え切れず問題が起きたため、SiC ヒーターにすることで耐久度の向上を図った。改良前は 1000°C、改良後は 700°C で SWNT 成長を行った。その他の条件は全く同じで行った。CVD 条件を Fig1 に示す。

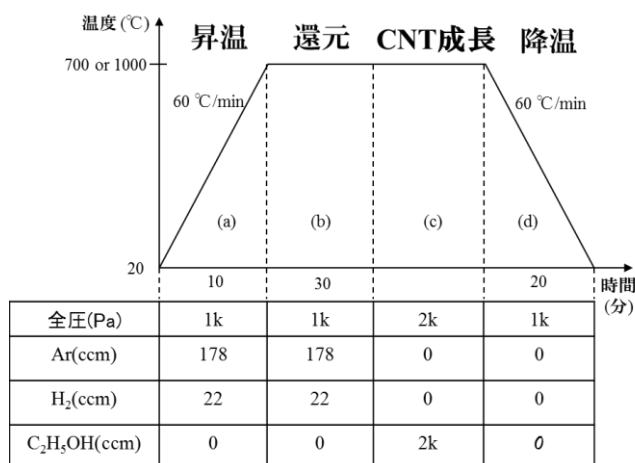


Figure 1. CVD 条件

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.チャンパ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パー内を約 1.00Pa にした.

濃度 11%の H₂と濃度 89%の H₂の混合ガスをチャンパー内に 200ccm 流し, (a)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 SWNT 成長を行った. (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 分光装置による振動解析を行った. 作製したサンプルの Raman スペクトル結果を Fig2 に示す. 改良前後の Raman スペクトル結果を色分けし並列して示す.

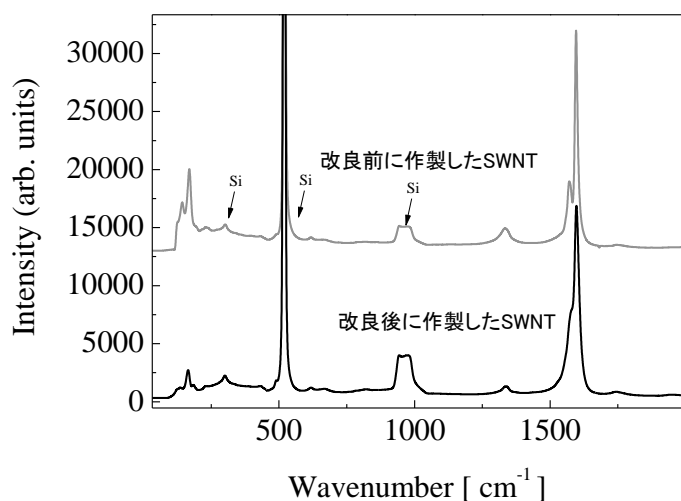


Figure2. 改良前で作製した SWNT の Raman スペクトル

3. 結果・考察

Fig2 においてどちらのラマンスペクトルにも 1590cm⁻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, 1350cm⁻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^[2].

この2つのバンドの強度比である G/D 比が CNT の品質の指標となっている. ヒーター改良前の G/D 比は 12.83 で, ヒーター改良後の G/D 比は 26.37 であった.

ヒーター改良後の G/D 比の方が高い結果が得られた.

この結果からヒーター改良後で品質の高い SWNT 成長が行えたことが分かる. これはヒーターを改良することによって, 金属触媒をより高温で温めたことにより触媒がより活性し, 炭素源をより多く吸収させることができ, 金属触媒からより多くの炭素源が析出したため高品質な SWNT が成長したと我々は考えた.

我々はさらに高品質な SWNT 成長を目指すため CVD 条件における最適条件探索を行っていく.

我々はさらに高品質な SWNT 成長を目指すためより広範囲な SWNT 成長の温度条件, 圧力条件の最適条件探索が可能な新たな高耐久, 安定化を目指した CVD 装置の改良を行い, CVD 条件における最適条件探索を行っていく.

4. まとめ

我々は SWNT を電界効果トランジスタのチャンネル層として利用することを目指している. 我々が以前作製してきた SWNT は品質の高さを示す G/D 比が低く SWNT を電子デバイスへ応用することが困難であった. 我々は CVD 装置のヒーター部の設計を見直し, 改良を行った新たな CVD 装置で以前よりも高品質な SWNT 成長を行った. 装置の改良前は 1000°C, 改良後は 700°Cでその他は全く同じ実験条件で SWNT 成長を行った結果, 改良後に作製した SWNT の方が Raman スペクトル結果から G/D 比が 26.37 と改良前より高く品質の高い SWNT 成長が行えたことが分かった.

これはヒーターを改良することで基板表面に成膜した金属触媒をより高温で温められ触媒がより活性し, 炭素源をより多く吸収させることが出来たため, 触媒からより多くの炭素源が析出したため高品質な SWNT 成長が行えたと我々は考えた. 我々はさらに高品質な SWNT 成長を目指すためより広範囲な SWNT 成長の温度条件, 圧力条件の最適条件探索が可能な新たな高耐久, 安定化を目指した CVD 装置の改良を行い, CVD 条件における最適条件探索を行っていく.

5. 参考文献

- [1] Keijiro Sakai, Satoshi Doi, Nobuyuki Iwata, Hirofumi Yajima, Hiroshi Yamamoto, IEICE TRANS. Electron, E94-C (2011) p.1861.
- [2] 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.