

ホットウォール型化学気相成長装置の立ち上げと単層カーボンナノチューブの作製 Assembling a Hot-Wall Type Chemical Vapor Deposition System and Fabrication of a Single Walled Carbon Nanotubes

○川口大貴¹, 吉田圭佑², 津田悠作², 永田知子³, 岩田展幸³, 山本寛³

*Daiki Kawaguchi¹, Keisuke Yoshida², Yusaku Tsuda², Tomoko Nagata³, Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: As Single wall carbon nanotubes (SWNTs) shows various electrical characteristics by their chirality, it is necessary to control the chirality for the application for the electronic devices. We have succeeded in fabricating only semiconductor SWNTs by the irradiation of the free electron laser (FEL) with a wavelength of 800 nm during growing process in the chemical vapor deposition (CVD) method. In order to control their orientation in one direction, the hot gas is needed. Therefore we built up a hot-wall CVD system and optimized the growth conditions of the SWNTs.

1. 背景・目的

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。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。しかし，一枚のグラフェンを巻いた構造を持つ単層カーボンナノチューブ(Single Wall Nanotube: SWNT)はグラフェンの巻き方(カイラリティ)によって，電気特性が大きく変わり半導体的にも金属的にもなるため，CNTの電子デバイスへの利用にはカイラリティと面内配向の同時制御が必要不可欠である。

我々はこれまでにコールドウォール型化学気相成長 (Cold-Wall Type Chemical Vapor Deposition: CW-CVD)法で SWNT 成長中に自由電子レーザー(Free Electron Laser: FEL)を照射することで，Si基板上にバンドギャップ 1.6 eV，直径 1.1 nm 程度の半導体性 SWNT を選択的に成長させることに成功した[1]。しかし，SWNTの面内配向には，表面原子構造と SWNT の相互作用によって配向成長を可能にするサファイアや水晶基板を用いる[2][3]。ところが，これらの基板上に SWNT を成長させるためには，成長温度を 850°C~1000°C に保つ必要がある。このため，炭素源となるガスが低温で基板に衝突する CW-CVD 法では，これらの基板上に面内配向 SWNT を成長させることが出来なかった。

そこで本研究では，SWNT の高温成長と FEL の照射が可能なホットウォール型 (Hot-Wall Type : HW-) の CVD (HW-CVD) 装置の開発を行った。また，HW-CVD 装置を用いて SWNT の成長を試みた。

2. 実験・評価方法

成長条件探索には SiO₂/Si 基板を使用した。アセトンで 3 分間・15 分間，エタノールで 5 分間の超音波洗浄

を行った。触媒として，Fe 微粒子を DC-RF マグネトロンスパッタ法にて基板上に堆積させた。スパッタ条件を表 1 に示す。触媒成膜後，HW-CVD 装置を用いて SWNT 成長を行った。CVD 条件を図 1 に示す。CVD 後，原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM)のダイナミックフォースモード(Dynamic force mode:DFM)により，表面形状の測定を行った。またラマン分光装置を用いて，振動解析を行った。ラマン分光により得られた 1590 cm⁻¹ 付近のグラフェンに起因する G-Band と 1340 cm⁻¹ 付近の欠損やアモルファスに起因する D-Band，120~300 cm⁻¹ 付近の SWNT 特有の Radial breathing mode (RBM)の有無を確認した。

表 1 スパッタ条件.

成膜温度[°C]	RT
Ar[ccm]	10
成膜時間[sec]	47
Feターゲット-直径[inch]	2
内圧[Pa]	1
RF[W]	80

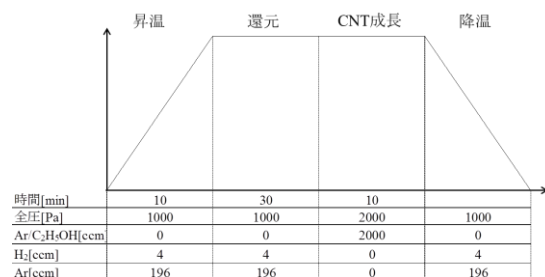


図 1 CVD 条件.

SWNT 成長後はヒーターを落とし，炉冷を行った。炭素源のエタノールの流量を安定化させるためにベーパーライザー内にキャリアガスとしてアルゴンガスを流入した。

3. 結果

図 2 に HW-CVD 装置の概略図を示す. メインヒーターの直前にプレヒーターを取り付けることにより, 炭素源となるガスを高温で基板に衝突させることが可能となった. また, メインヒーター上部には FEL 照射用の石英窓を取り付けた. キャリアガスにはアルゴンガスをを用いた. キャリアガスは石英管内につながるガスラインの他に, 炭素源となるエタノールが入っているベーパーライザーに直接流すことができる. またベーパーライザーには超音波発生装置の他にヒーターが取り付けられており, 液体であるエタノールの気化を促進させることができる. これによりエタノールの流量を決定することができる.

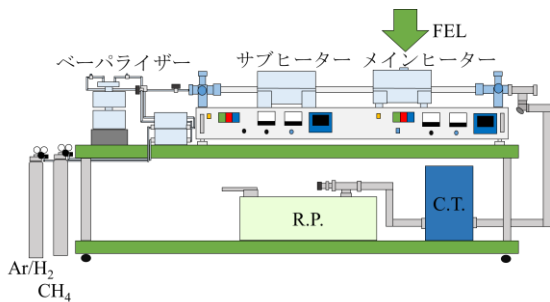


図 2 HW-CVD 装置概略図.

メインヒーターの前にプレヒーターを取り付けることで, ガスを流入させる際に温度が上がり易い構造となっている. メインヒーター上部には FEL が照射可能な照射窓を取り付けた. R.P.はロータリーポンプ、C.T.はコールドトラップを示す.

図 3 に(a)触媒堆積後および(b)CVD 後の基板表面像を示す. 触媒堆積後の基板表面には粒径 1.5~6.5 nm 程度の粒子が確認された. CVD 後の基板表面には繊維状の物質は確認できず, 粒径 20~180 nm の粒子が観測された. カーボン粒子の堆積密度は触媒粒子の堆積密度より大きく, 触媒が堆積していない基板にも堆積したことがわかった.

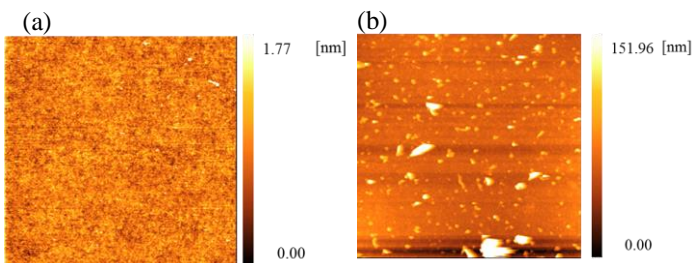


図 3 (a)触媒堆積後及び(b)HW-CVD 後の基板表面像 (5 μm \times 5 μm)CVD 後の表面像はアモルファスが多く付着している.

図 4 に励起波長 532nm での Raman スペクトルを示す. SWNTs 特有の RBM は確認できなかったものの, 六員環構造に特有の G ピークおよび五員環構造に特有の D ピークが確認できた.

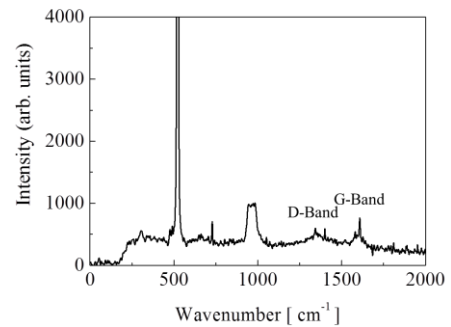


図 4 HW-CVD 後 Raman スペクトル. 炭素由来のピークを確認できた.

4. 考察

ラマンスペクトルから, SWNTs でなく六員環または五員環構造を持つカーボンが成長したことがわかった. 表面像の観察から, カーボンの粒子は触媒が堆積していない部分にも成長したことがわかった, これらの結果から, マグネトロンスパッタ法で成膜した金属触媒の炭素吸収に対して, 炭素源の供給量が多すぎたと考えている. ベーパーライザーに導入する Ar ガスの流量および内圧などの最適化が必要である.

5. まとめ

エタノールの流量及びガスの温度を変更可能にするため, HW-CVD 装置を作製した. この装置を用いて SiO₂/Si 基板上での SWNTs の成長を試みた. Raman スペクトルより RBM を確認することが出来なかったものの, 六員環または五員環構造が形成されていることがわかった. 他の CVD 条件での結果は当日発表する.

6. 参考文献

- [1] K. Sakai, S. Doi, N. Iwata, H. Yajima, and H. Yamamoto, IEICE Trans. Electron. E94-C (2011) 1861-1866.
- [2] C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim and J. A. Rogers, small 1, 1110 (2005).
- [3] H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, K. Ikeda and M. Tsuji, "Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire", Applied Physics Letters 90, 123 (2007).