

**ホットウォール型化学気相成長装置を用いた
単層カーボンナノチューブの面内配向成長**
Fabrication of In-plane Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes
Using Hot-Wall Chemical Vapor Deposition Method

○吉田圭佑¹, 津田悠作¹, 川口大貴², 永田知子³, 岩田展幸³, 山本寛³
*Keisuke Yoshida¹, Yusaku Tsuda¹, Daiki Kawaguchi²,
Tomoko Nagata³, Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: The single wall carbon nanotubes (SWNTs) show two kinds of electric conductivity, metallic and semiconducting, depending on their band gap and diameter, which is determined by their chirality. The purpose of our study is simultaneous control of chirality and in-plane alignment of SWNTs. The SWNTs were grown on the ST-cut quartz substrate by the hot-wall chemical vapor deposition method to align SWNTs along one direction. During the grown process, free electron laser (FEL) was irradiated to control the chirality. The substrate was annealed in advance. The Fe catalysts were adhered by DC-RF magnetron sputtering. The SWNTs grown on quartz substrate.

1. 背景・目的

近年、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、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。また、基板上的 SWNT の成長方向はランダムである。よって CNT の電子デバイスへの利用はカイラリティの制御と面内配向が必要である。

我々はこれまでに、コールドウォール型 (Cold-Wall Type: CW-) 化学気相成長 (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 程度の半導体性のみ SWNT を選択的に成長させることに成功している[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とするサファイアや水晶を基板として用いる必要がある[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できなかつた。

そこで本研究では、SWNT の高温成長を可能にするホットウォール型 (Hot-Wall Type: HW-) であり、FEL の照射が可能な CVD 装置を作成した。この HW-CVD 装置を用いて、面内配向 SWNT の作製を試みた。

2. 実験方法

HW-CVD 装置は 2 つの管状炉があり、それぞれ温度を決定できる。今回は、どちらの炉も同じ温度で実験を行った。また、炭素源のエタノールの流量を安定化させるために、ベーパーライザ内にキャリアガスとしてアルゴンガスを 200 ccm 流入した。

基板には、ST-cut 水晶基板を用いた。アセトン・エタノールで超音波洗浄を行い、その後大気雰囲気、900°C で 13 時間のアニールを行った。触媒は Fe を用い、DC-RF マグネトロンスパッタ法で成膜した。スパッタ条件を表 1 に示す。SWNT 成長は CVD 法を用いた。CVD 条件を図 2 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。これらには、脱水エタノール (エタノール 99.5%) とアルゴン水素混合ガス (水素 2%) を使用した。作成したサンプルの評価は、顕微 Raman 分光装置による振動解析と原子力間顕微鏡による表面形状の測定を行った。

1 : 日大理工・院 (前) 電子 2 : 日大理工・学部 子情 3 : 日大理工・教員 電子

表 1 Fe のスパッタ条件

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

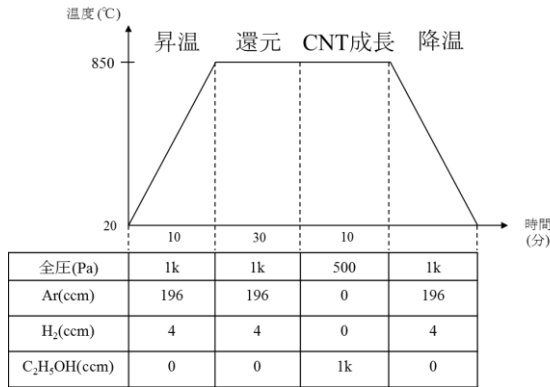


図 1 CVD 条件. CNT 成長終了後、ヒーターを止めて室温まで降温し

3. 結果・考察

HW-CVD 装置における水晶基板上の SWNT の成長条件を確かめるため SWNT を成長させた. このサンプルの表面像を図 2 に示す. SWNT と考えられる像は確認できなかった. SWNT の有無を確かめるために、ラマン分光測定を行った. 励起波長 532 nm で測定したラマンスペクトルを図 3 に示す. SWNT では、炭素の六員環構造に起因する 1590 cm⁻¹ 付近の G-band, 六員環構造の欠損に起因する 1340 cm⁻¹ 付近の D-band, SWNT の直径に起因する 120~300 cm⁻¹ 付近の Radial breathing mode (RBM) があるが、いずれのピークも確認できなかった. SWNT は成長していないことが確認できた. 石英管内に流入した炭素は、結晶成長せずに基板表面にアモルファスカーボンとして付着したと考えた. これは、炭素の流量が適切ではない為であると考えられる. CW-CVD と比べて成膜温度を 650 °C から 850 °C に増加させたことによって、炭素の供給が多くなってしまったと考える. しかし、CW-CVD 装置では低温のガスフローによって不可能であった 800 °C 以上の成膜条件が HW-CVD 装置では可能であることが分かった. 今後は、高温下における成膜に適した炭素の流量および石英管内の圧力を最適化する必要がある.

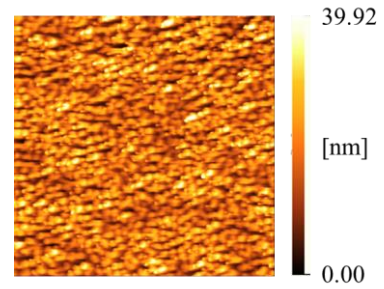


図 2 CVD 後の表面像. SWNT と考えられる物質は確認できなかった.

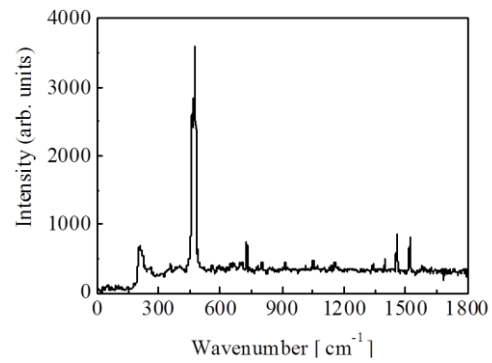


図 3 CVD 後の励起波長 532 nm で測定したラマンスペクトル. G-band, D-band, RBM は確認できなかった.

4. まとめ

作成した HW-CVD 装置を用いて 800 °C 以上の成膜条件が可能であることが分かった. 850 °C で CVD を行ったが SWNT を成長させることができなかった. これは、温度が上がったことによって炭素の供給が多くなったからであると考えられる. 水晶基板上に面内配向した SWNT を成長させるためには、成膜温度に対して適切な流量、圧力で炭素を供給する必要がある.

5. 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).