

## 単層カーボンナノチューブの直径制御および自由電子レーザー照射による電気特性の制御 Control of Diameter and Electric Property of Single-Walled Carbon Nanotubes by Free Electron Laser Irradiation

○津田悠作<sup>1</sup>, 吉田圭佑<sup>1</sup>, 川口大貴<sup>2</sup>, 永田知子<sup>3</sup> 岩田展幸<sup>3</sup> 山本寛<sup>3</sup>  
\*Yusaku Tsuda<sup>1</sup>, Keisuke Yoshida<sup>1</sup>, Daiki Kawaguchi<sup>2</sup>, Tomoko Nagata<sup>3</sup> Nobuyuki Iwata<sup>3</sup> Hiroshi Yamamoto<sup>3</sup>

As for the controlling of the electric property of single-walled carbon nanotubes (SWNTs), we have already succeeded in it by irradiating free electron laser (FEL) during the growth process using chemical vapor deposition (CVD) method. In order to clarify the relation between the electric property and FEL irradiation, the way to control the diameter of SWNTs was investigated through controlling the catalyst size. We attempted to grow SWNTs with CVD method using Fe catalyst prepared by DC-RF magnetron sputtering method. Although the SWNTs were not obtained due to the much lower density of the Fe catalyst, the six-membered ring structure was obtained. The optimization of the sputtering condition and the effect of the FEL irradiation will be discussed.

### 1. 背景

カーボンナノチューブ(carbon nanotubes :CNTs)は高電気伝導性,高許容電流密度,高機械的強度かつ高柔軟性などの特性をもつことから<sup>[1-3]</sup>,電界放出電子源や高集積回路などの,ナノ構造デバイスへの応用が期待されている<sup>[4]</sup>.特に,1枚のグラフェンシートを巻いたCNTは単層カーボンナノチューブ(single-walled carbon nanotubes :SWNTs)と呼ばれ,カイラリティに依存して金属にも半導体にもなる性質を持つ<sup>[2]</sup>.SWNTsの応用には,この電気特性を制御する技術が確立することが必要である.SWNTsの電気特性はその直径およびバンドギャップにより一意に定まることが知られている

(Figure 1.[PhysRevB61(2000)2981]) .したがって直径およびバンドギャップを制御することによりその電気特性を制御することができる.

すでに,我々は化学気相成長(chemical vapor deposition: CVD)法による SWNTs 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,バンドギャップおよび直径を制御すること,つまり電気特性を制御することに成功している.4波長ラマン分光測定によりバンドギャップおよび直径を見積もったところ,FELを照射しない場合バンドギャップが少なくとも 1.5~3.0eV,直径が 0.9~1.2nm に分布していたが,波長 800nm (エネルギー ~1.6eV) の FEL 照射によりバンドギャップが 1.6eV 以下,直径が 1.1nm に限定された.この実験結果から,SWNTs 成長中の FEL 照射は,FEL が持つエネルギーと一致するバンドギャップを持つ SWNTs を選択的に成長させると考えている.直径分布も縮小したが,これは FEL 照射の直接の効果ではなく,FEL を照射しない場合の直径分布 0.9~1.2nm のうち 1.6eV のバンドギャップを持つ SWNTs は Figure 1.に示すように直径 1.1nm 程度しか有り得ないからであると考えている.

この仮説を確かめるため,本研究では FEL を照射しない状態での SWNTs の直径分布が 0.5~0.9nm または 1.4~1.8nm 程度となる条件を探索し,同じ 800nm の FEL 照射でも異なる直径,つまり異なる電気特性を示す SWNTs を作製することを目的とした.SWNTs の直径は触媒粒子の直径に依存するため,触媒粒子の直径を制御することを考えた.触媒粒子の直径制御は,基板温度を制御したスパッタ法を用いて粒成長を制御すること

により行った.

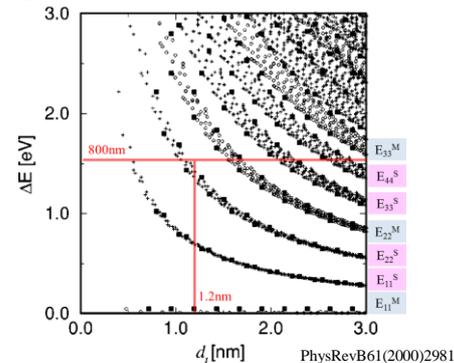


Figure 1.

### 2. 実験方法・評価方法

SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に CVD 法により SWNTs を成長させた.SiO<sub>2</sub>/Si 基板に対してアセトン 3 分,15 分,エタノール 3 分の超音波洗浄を行なった.

触媒成膜には DC-RF マグネトロンスパッタリング法を用いた.Table 1 にスパッタ条件を示す. 基板はカートリッジヒーターブロックに厚さ 0.01mm と 0.1mm の銅箔を挟んで固定した.基板温度 100°C でアウトガスを行い,室温まで降温した.チャンパー内圧力 2Pa,Ar ガス 10ccm を流入したことを確認後,5 分間 Fe 触媒の成膜を行なった.

触媒成膜後,コールドウォール型 CVD 装置を使用し SWNTs の成長を行なった.Figure 2 に CVD 条件を示す.チャンパー内に堆積した炭素を除去するため,500°C まで昇温し,大気アニールを行なった.炭素源としてエタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH),還元剤として水素(H<sub>2</sub>),キャリアガスとしてアルゴン(Ar)を用いた.チャンパー内の基板ホルダーに基板を設置し,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 H<sub>2</sub> と濃度 89% の Ar の混合ガスをチャンパー内に 200ccm 流入し,還元雰囲気 1kPa で基板表面温度が 700°C となるまで昇温した.さらに 30 分間還元した後,エタノールを流入し 2kPa の圧力下で SWNTs を成長させた.成長時間は 10 分間である.成長後還元雰囲気,1kPa で室温まで降温した.

表面形状の評価には走査型原子間力顕微鏡(scanning probe microscopy :SPM, NanoNavi Station, SPA-400, SII)を用いた.さらに,SWNTs の結晶性を調べるため,顕微ラマン分光装置(NRS-3000, JASCO Corp.)による振動解析

を行った。

Table 1.スパッタ条件.

成膜温度	R.T.
Ar [ccm]	10
成膜時間 [sec]	300
Fe ターゲット-直径 [inch]	2
チャンバー内圧力 [Pa]	2
RF [W]	50

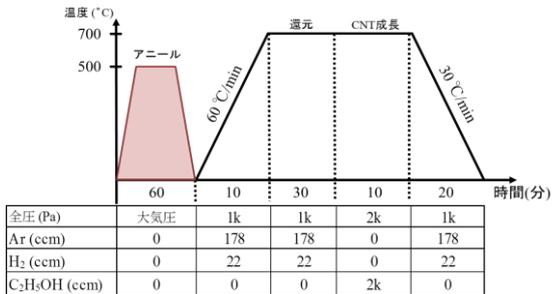


Figure 2 CVD 条件.

### 3. 結果

Figure 3 に(a)Fe 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、直径 2~3nm 程度の粒子が観測された。SWNTs 成長後の基板表面像には、繊維状の粒子を確認することはできなかったが、高さ 100nm 程度の粒子が成長していることが確認できた。触媒粒子が低密度に堆積していたにもかかわらず、カーボンは高密度に堆積したことがわかった。

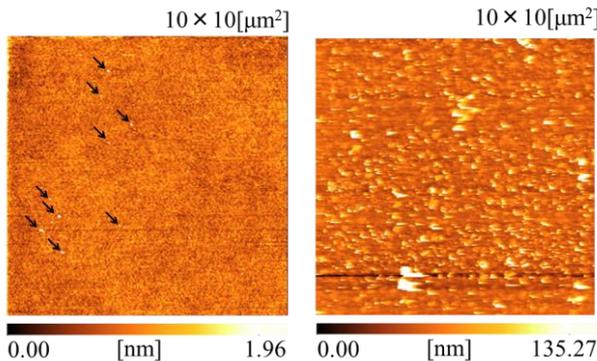


Figure 3. (a)Fe 触媒成膜後の表面像および(b)CVD 後の表面像。触媒成膜後は 2~3nm の粒子が、CVD 後は 100nm 程度の粒子が確認できた。粒子の密度は CVD 後の方がはるかに高密度であった。

Figure 4 に励起波長 532 nm でのラマンスペクトルを示す。1580cm<sup>-1</sup> に G ピークが、1350cm<sup>-1</sup> に D ピークが観測され、G/D 比は 2.76 であった。SWNTs の形成を示す Radial Breathing Mode (RBM) のピークは観測できなかった。これらの結果から、SWNTs はほとんど形成されおらず欠損も多いものの、六員環構造が形成されている箇所も存在することがわかった。

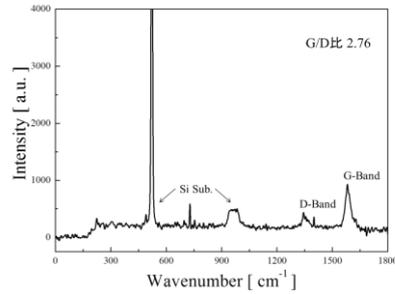


Figure 4. 励起波長 532 nm でのラマンスペクトル。G/D 比は 2.76 であった。

### 4. 考察

Figure 3.(b)に示すカーボン粒子の密度は Figure 3.(a)に示す触媒の密度よりはるかに高いことが明らかである。この結果は、カーボン粒子は触媒が堆積していない SiO<sub>2</sub>/Si 基板にも堆積したことを示す。また、ラマンスペクトル中に RBM ピークが観測されなかった。これらの結果から、大部分のカーボンは触媒上に成長せず、基板に直接堆積したために SWNTs 構造を形成できなかったと考えている。触媒粒子の堆積密度を上げる必要がある。当日は、スパッタ条件の最適化とこの条件で触媒を堆積させた基板を用いた SWNTs 成長に対する FEL 照射の効果について報告する。

### 5. まとめ

FEL 照射と電気特性制御の関係を明らかにするため、触媒粒子の粒径制御を通じた SWNTs の直径制御を試みた。触媒の成膜にはスパッタ法を用い、SWNTs の成長には CVD 法を用いた。触媒の密度に対しカーボン粒子の密度が非常に高く、SWNTs を得ることはできなかったものの、六員環構造は形成されていることがわかった。触媒粒子の密度を上げるためのスパッタ条件の最適化が必要である。当日は、この最適化と SWNTs 成長に対する FEL 照射の効果について報告する。

### 6. 参考文献

- [1] V. Jourdain , and C. Bichara, "Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition" CARBON58, 2-39, (2013)
- [2] J. C. Charlier, X. Blasse, and S. Roche, "Electronic and transport properties of nanotubes" Rev. Mod. Phys. 79, 677 (2007).
- [3] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes" Science, 277, 1971 (1997).
- [4] B. A. Kakade, V. K. Pillai, D. J. Late, P. G. Chavan, F. J. Sheini, M. A. More, and D. S. Joag, "High current density, low threshold field emission from functionalized carbon nanotube bucky paper" Appl. Phys. Lett. 97, 073102 (2010).