

単層カーボンナノチューブのカイラリティ制御における直径と自由電子レーザー照射効果

Effect of irradiated Free Electron Laser on Chirality Control of Single-Walled Carbon Nanotube and Diameter

○小林弥生¹、吉田圭佑²、川口大貴²、春宮清之介¹、永田知子³、岩田展幸³、山本寛³
 Miu Kobayashi¹、Keisuke Yoshida²、Daiki Kawaguchi²、Seinosuke Harumiya¹
 Tomoko Nagata³、Nobuyuki Iwata³、Hiroshi Yamamoto³

Abstract : It is necessary to control the diameter of the single-walled carbon nanotubes (SWNT) for realize the free-electron laser irradiation of SWNT. The purpose of our study is the growth of SWNT single diameter by varying the pulling speed of the dip coating. To that end, it was optimized the pulling speed in dip coating as a parameter. Diameter is 0.91nm~1.41nm at 300 μ m/s, 0.86nm~1.51nm at 1200 μ m/s. Both fast are grown SWNT of six types. We considered it is necessary to adjust the annealing temperature and reduce the concentration of catalyst.

1. 背景と目的

電子デバイスは高集積化、電力化が進んでおり、ナノスケールのデバイスに注目が集まっている。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て、従来の手法では技術的、物理的に限界を迎えている。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)であり、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いることから、次世代の基幹素子になることが期待されている。我々は一枚のグラフェンシートを円筒状に巻いた物質である単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT) に注目し、これを Si 半導体にとって代わる新たな半導体素子として利用することを目標としている。しかし、SWNT はグラフェンの巻き方の違いにより、電気特性が大きく変わり、半導体にも金属にもなる。そのため、SWNT の電子デバイスへの利用には、カイラリティ制御が必要不可欠である。

これまでの研究でコールドウォール型化学気相成長 (Cold-Wall Type Chemical Vapor Deposition : CW-CVD) 装置 を用いて、SWNT 成長中に波長 800 nm の自由電子レーザー (Free Electron Laser : FEL) を照射することで、バンドギャップ 1.6eV、直径約 1.1 nm の半導体性 SWNT を選択的に成長させることができた^[1]。しかし、波長 800 nm の FET 以外では金属性と半導体性の SWNT が混在して成長していた。よって FEL によるカイラリティ制御は、SWNT の直径に応じて適切な波長の FEL を照射しなければならないと考えた。そこで、成長する SWNT の直径を制御してから FEL を照射することによって、半導体性 SWNT を選択的に成長させることができると考えた。SWNT の直径は金属触媒に依存するため^[2]ディップコート時の引き上げ速度を変化させる事によって粒子の直径を変化させようと試みた。例えば、照射する FEL の波長を 700 nm とすると、半導体成長すると考えられる SWNT の直径は 0.95 nm~1.05 nm であると考えた。

本実験の目的は、ディップコート時の引き上げ速度を変化させることによって触媒の粒子の直径を制御し、 ± 0.5 nm の単一直径の SWNT を成長させることである。

2. 実験方法・条件

2.1 基板洗浄

実験には 10 mm \times 10 mm の SiO₂/Si 基板を使用した。ピーカーにアセトンとエタノールを使用し超音波洗浄を行った。次に、UV/Ozone クリーナーを用いてオゾン処理を行った。

2.2 触媒成膜

触媒の成膜にはディップコート法を用いた。引き上げ速度を 300 μ m/s と 1200 μ m/s にして行った。溶液は 200 ml のエタノールに 35.6 mg の Mo(Mo₂(OCOCH₃)₄)₄ を入れ、4 時間超音波分散を行い、濃度を 0.01wt% とした。Mo 溶液に基板を 5 分間浸し、300 μ m/s 及び 1200 μ m/s で基板を引き上げディップコートを行った。Al₂O₃ のつぼに入れ、400 °C に昇温した電気炉に 5 分間放置しアニール処理を行った。その後、Co ((CH₃COO)₂Co₄H₂O) を Mo と同様に行った。

2.3 SWNT 成長

CW-CVD 装置を用いてアルコール触媒化学気相成長 (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition : ACCVD) 法を行い SWNT を成長させた。CVD の条件を図 1 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。

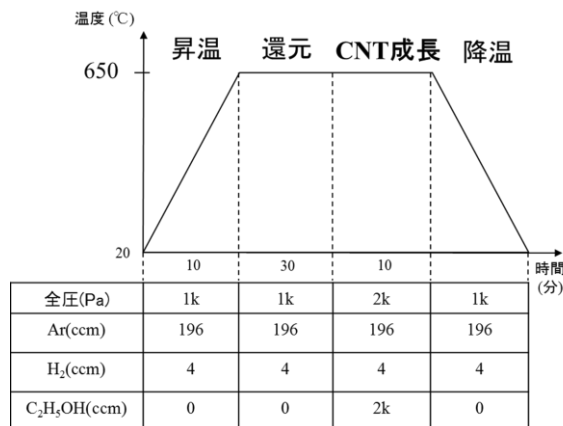


図 1 CVD 条件

3. 結果・考察

ディップコート時の引き上げ速度を 300 $\mu\text{m/s}$ 及び 1200 $\mu\text{m/s}$ で行ったサンプルを励起波長 532 nm で測定した。SWNT では、炭素の六員環構造の欠損に起因する 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。SWNT の直径は Raman スペクトルの RBM から関係式

$$D \text{ (nm)} = 248 / \omega_{\text{R}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

を用いることで算出できる。ここで D は SWNT の直径、 ω_{R} は RBM の波数である。

図 2 にディップコート時の引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ 及び 1200 $\mu\text{m/s}$ の Raman スペクトル結果の低周波側を示す。図 2 より 6 種類の RBM を確認できた。算出した SWNT の直径を図 2 中に示した。

引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ の場合は 0.91 nm~1.47 nm、1200 $\mu\text{m/s}$ の場合は 0.86 nm~1.51 nm が成長していることが確認できた。図 3 にディップコート時の引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ 及び 1200 $\mu\text{m/s}$ の Raman スペクトルを示す。G-band 及び D-band が確認でき、G/D 比を算出した。算出した G/D 比を図 3 中に示す。引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ では基板上の G/D 比の最大値が 44.60 であり、1200 $\mu\text{m/s}$ では 89.35 だった。このことから、引き上げ速度が 1200 $\mu\text{m/s}$ の方が G/D 比が高い事が分かった。引き上げ速度と成長した SWNT の直径のグラフを図 4 に示す。ディップコート時の引き上げ速度を遅くすることによって成長する SWNT の直径の範囲が小さくなった。これは、引き上げ速度が遅い方が触媒粒子が小さくなるためであると考えられる。直径の太い 1.3 nm や 1.5 nm の SWNT が成長していることから、金属触媒径を小さくすることで、1.0 nm 付近の細い SWNT のみが成長できると考える。金属触媒径は、ディップコート時の引き上げ速度の他に、触媒溶液の濃度と触媒成膜後のアニール条件に依存すると考えられる。そのため、ディップコートに用いる触媒溶液の濃度、還元プロセスによるアニール時間の変更及びアニール温度を変えることによって触媒粒子径を変えて SWNT の直径を制御しようとする。

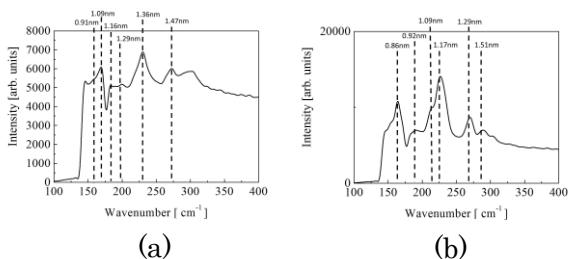


図 2 引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ (a)及び 1200 $\mu\text{m/s}$ (b)での Raman スペクトル結果の低端数側。6 種類の直径の SWNT が成長している事が分かった。

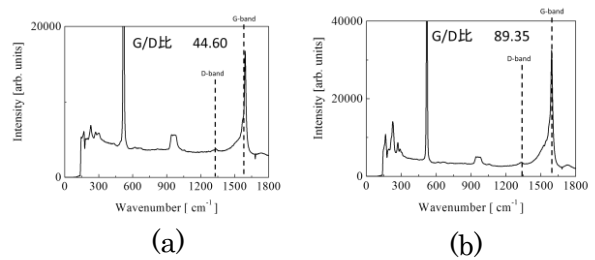


図 3 引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ (a)及び 1200 $\mu\text{m/s}$ (b)での Raman スペクトル及び G/D 比。G/D 比は引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ では 44.60、1200 $\mu\text{m/s}$ では 89.35 だった

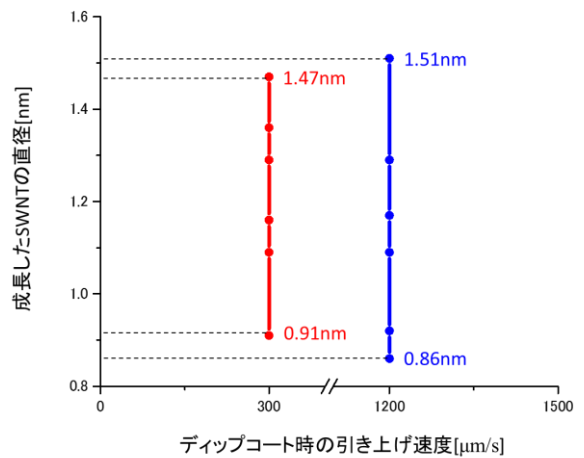


図 4 引き上げ速度に対する成長した SWNT の直径。引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ の方が直径分布範囲は狭くなっている事が分かった。

4. まとめ

ディップコート時の引き上げ速度を 300 $\mu\text{m/s}$ および 1200 $\mu\text{m/s}$ で行った。CVD を用いて SWNT を成長させた結果、引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ の場合は 0.91 nm~1.47 nm、1200 $\mu\text{m/s}$ の場合は 0.86 nm~1.51 nm が成長していることが確認でき、引き上げ速度 300 $\mu\text{m/s}$ の方が、SWNT の直径分布範囲は狭くなる事が分かった。これは、引き上げ速度が遅い方が触媒粒子が小さくなるためであると考えられる。金属触媒径は、ディップコート時の引き上げ速度の他に、触媒溶液の濃度と触媒成膜後のアニール条件に依存すると考えられる。そのため、ディップコートに用いる触媒養液の濃度、還元プロセスによるアニール時間の変更及びアニール温度を変えることによって触媒粒子径を変えて SWNT の直径を制御しようとする。

5. 参考文献

[1]K. Sakai, D. Ishiduka, T. Sonomura, H. Takesita, K. Kaneki, H. Yajima, N. Iwata, H. ysmsmoto, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 35(2010) 343-346.
 [2] H. Kataura, Y. Suzuki, Y. Kobayashi, A. Yamazaki, H. Yoshimura, and Y. Homma, Appl. Phys. Lett, vol. 90, pp.043108-043108-3, 2007.