自由電子レーザー照射下で成長させた単層カーボンナノチューブ のカイラリティ制御及び電気特性 Chirality Control and Electric Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized with Free Electron Laser Irradiation

○保延賢人1、川口大貴2、石川翔梧1、永田知子3、山本寬3、岩田展幸3

*Kento Honobe¹, Daiki Kawaguchi², Shougo Ishikawa¹ Tomoko Nagata³, Hiroshi Yamamoto³, Nobuyuki Iwata³

Abstract: We have grown chirality controlled single – walled carbon nanotubes (SWNTs) using free-electron laser (FEL) of wavelength 800 nm on SiO₂/Si substrate. The SWNTs are successfully grown by a chemical vapor deposition method with FEL irradiation. The grown SWNTs are analyzed by multi-excitation laser Raman spectroscopy system. The peaks of radial breathing mode (RBM), indicating the growth of SWNTs, appear in the Raman spectroscopy with only 785 nm excitation laser. From the results, the grown SWNTs are semiconducting. In addition, the resistance of the SWNTs is increased as a temperature is decreased. From the electrical measurement, semiconducting property is also verified.

1. 背景・目的

近年、電子デバイスは高集積化、低消費電力化が進 んでいる。その中でも特徴的な電気特性やナノスケー ルのサイズや形状から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。 [1][2]。 CNT の中でも一枚のグラフェンシートを巻いた構造か らなる単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT)は、Si 半導体に取って代わる 次世代のナノスケール基幹素子となることが期待され ている[3][4]。

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[5].

本報告では、FEL を照射して成長した SWNTs が半 導体的であるのかを、ラマン散乱、電気特性測定の両 者を行うことで明らかにし、FEL 照射効果の有用性を 立証する。

- 2. 実験方法·条件
- 2.1 基板洗浄

基板として SiO₂/Si 基板(10 mm × 10 mm)を用いた。 基板上に付着した油分や塵の除去を目的として、アセ トンで5分間、アセトンで15分間、その後エタノール で5分間超音波洗浄を行った。

2.2 ディップコート法

基板表面を親水性にするために 30 分間の O₃処理を 行った。表1に触媒溶液作製条件、表2にディップコ ート条件を示す。ナノディップコーターを使用したデ ィップコート法で行なった。触媒溶液は 200 ml の C_{2H_5OH} に 35.6 mg の $Mo_2(OCOCH_3)_4$ (ALDAICH 社製) を入れ濃度を 0.01wt% とし、3 時間超音波分散を行なっ た。溶液にディップコーターで 5 分間基板を浸透させ た後、600µm/s で引き上げた。その後基板をるつぼ(東 京硝子器械株式会社;PSA-999)に入れ、400°C に昇温し た電気炉にて 5 分間アニール処理を行なった。次に 200ml の C_2H_5OH に 67.6mg の Co (CH₃COO)₂·4H₂O (ALDAICH 社製;43785-1G))を入れ濃度 0.01wt%とし、 Mo と同様に行なった。

表 1 触媒溶液作成条件		
C ₂ H ₅ C	OH :	200ml
Co (CH ₃ COO) ₂ ·4H	2 O :	35.6mg
Mo ₂ (OCOCH	3)4:	65.6mg
Co および Mo の濃	度:	0.01wt%
表2 ディップコート条件		
浸漬時	間:	5min
引き上げ速	度:	600µm/sec

2.3 化学気相成長法による単層カーボンナノチ ューブの作製

コールドウォール型 CVD(CW-CVD)装置内の残留炭 素の除去を目的として、650°C で 30 分間、空気中にて アニール処理を行った。その後、ハウジングの研磨を 行った。基板を基板ホルダー上に設置し CW-CVD 装置 を用いて、エタノールの流量調整をし、基板上に SWNT 成長を行った。図1に CVD 条件と手順の時間的流れを 示す。還元剤としてアルゴン・水素混合ガスを 200 sccm 流入し、ガス雰囲気中1kPa で 650°C まで昇温を行っ た。その後温度を保ち還元処理を行った。還元時間は 30分とした。還元処理後、エタノールを流量2ksccm 導入し、CW-CVDのチャンバー内の圧力を4kPaに保 ちながら波長 800 nmの FEL 照射して SWNT 成長を行 った。同時にアルゴン・水素混合ガス 200 sccm を流入 させた。SWNT 成長後、エタノールを止めて、200 sccm のアルゴン・水素混合ガスを流入し、チャンバー内圧 力を2kPaで降温を行った。



図1: CVD条件: アルゴン・水素ガス雰囲気中650℃まで 昇温を行った。その後雰囲気中30分間の還元処理を行った 後、エタノール2ksccmを流入し、4kPaで一定に保ちながら 800 nmの波長のFELを照射した。SWNT成長を10分間行っ た。その後昇温時と同じ状態に戻し降温した。

結果・考察

図2に(a)FEL 照射時(b)FEL 未照射時において作製した CNT のラマンスペクトル(低波数領域)を示す。励起 波長は441 nm、532 nm、632 nm 及び785 nm である。 FEL 未照射では励起波長 532 nm および785 nm の両方 で RBM ピークが観測されたのに対し、800 nm の FEL 照射時は励起波長 785 nm でのみ RBM ピークが観測さ れた。また、FEL を照射すると SWNT の直径が 1nm 程 度で制御できた。



図 2 (a)FEL 照射時(b)FEL 未照射時の励起波長 441 nm、532 nm、632 nm 及び 785 nm における低波数側のラマンスペクト ルを示す。oと●は RBM、▲は基板ピークを示す。oは半導体 性、●は金属性を示す。

図3にFEL照射下で成長させたSWNTsの抵抗-温度 特性を示す。電流を10nA印加して測定を行った。温 度低下に伴って抵抗値が上昇する半導体的な性質を示 した。



図3 FEL 照射サンプルの抵抗-温度特性。低温になるにつ れて抵抗が高くなるので半導体的性質を示した。

4. まとめ

今回我々はSWNTのカイラリティの制御を目的とし、 波長 800 nm の FEL 照射下で SiO₂/Si 基板上に SWNT を CVD 法により成長させた。4 波長ラマン測定から FELの波長に対応したバンドギャップのSWNT が選択 的に成長することを確かめた。

FEL 照射して成長させた SWNTs の電気特性を測定 した。10 nA の電流印加で抵抗-温度特性は温度が低く なるにつれて抵抗が高くなった。このことから半導体 的な性質を持つ SWNT が成長できたと考えた。

- 5. 参考文献
- [1] 飯島 澄男、遠藤 守信、"カーボンナノチューブ・グラ フェンハンドブック"、コロナ社出版(2011).
- [2] K.Sakai, D.Ishiduka, H.Takesita, K.Kaneki, N.Iwata,
- H.Yamamoto, Trans.Mater.Res.Soc.Jpn. 35(2010) 343-346.
- [3] H. Kataura, Y. Suzuki, Y.Kobayashi, A.Yamazaki,

H.Yoshimura, and Y.Honma, Appl. Phys. Lett. vol.90. pp.043108-043108-3, 2007

[4] K. Sakai, S. Doi, N. Iwata, H. Yajima, and H. Yamamoto, IEICE Trans. Electron. E94-C (2011) 1861-1866.

[5] C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim and J. A. Rogers, small 1, 1110 (2005).