

単層カーボンナノチューブ成長の金属触媒膜厚依存性

Influence of Average Thickness of Metal Catalyst on Growth of Single-Walled Carbon Nanotube

高橋祐貴 保延賢人 シャーマロヒト

永田知子 岩田展幸 山本寛

Yuki Takahashi Kento Honobe Rohit Sharma

Tomoko Nagata Nobuyuki Iwata Hiroshi Yamamoto

Abstract Optimized condition is investigated for high quality in-plane aligned single-walled carbon nanotubes (SWNTs) on *r*-plane single crystal sapphire substrate using hot-walled chemical vapor deposition (HW-CVD) method. Acetylene is fed as a carbon source. The conditions are searched by changing the average film thickness of the metal catalyst. We fix the internal pressure and the flow rate of acetylene and performed HW-CVD changing only the film thickness of the metal catalyst during search for growth conditions for SWNTs. From the results of surface morphology and Raman spectra, some SWNTs, aligned along the [-111] direction on sapphire substrate surface, were observed when film thickness was 3.68 nm under total pressure of 700Pa. The G / D ratio also increased when the film thickness was 3.68 nm.

1. 背景

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。その中で特徴的な電気特性やナノスケールのサイズ、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。CNTの許容電流密度や熱伝導率は銅の約10~1000倍であり非常に高いという性質から様々な分野への応用が期待されている[1]。また、SWNTの電気特性は巻き方(カイラリティ)の違いにより、半導体から金属的性質まで幅広く変化する。我々は単層カーボンナノチューブ(SWNT)1本を用いた極微小トランジスタの作製を目指している。よって、カイラリティおよび高密度な面内配向成長を制御する必要がある。

我々はSiO₂/Si基板上に化学気相成長(Chemical Vapor Deposition : CVD)法を用いてSWNTを成長させる際に波長800nmの自由電子レーザー(Free Electron Laser : FEL)の照射を行うことにより、FELのエネルギーと同等のエネルギーギャップ(E_g)を持った直径約1.04nmの半導体性SWNTを選択成長させることに成功している[2]。SWNTの面内配向の方法として、単結晶サファイア基板や人工水晶基板を利用した方法が報告されている[3]。SWNTをこれらの単結晶基板上に成長させることにより、基板の表面原子に沿うようにSWNTを配向成長させることが可能となる。

SWNT成長は、触媒金属微粒子サイズ・密度、炭素源、成長温度、成長圧力等がパラメーターとなる。本研究では特に触媒金属微粒子の膜厚をパラメータとしてSWNT成長条件の最適化を行ったので報告する。

2. 目的

様々な成長条件パラメータの中で、触媒金属の平均膜厚を選択した。その膜厚を変化させる事で、SWNTの最適成長条件探索を行った。面内配向成長を促進させるために、*r*面(1-102)サファイア基板を用いた。

3. 実験方法・条件・評価方法

*r*面サファイア単結晶基板を使用した。基板に付着した油分を取り除くためにアセトン溶液内で5分、15分超音波洗浄を行った。続けてエタノール溶液で5分間

超音波を印加し、基板を取り出した後、直ちに圧縮窒素でちりやホコリと一緒に溶液を吹き飛ばして、清浄な表面を得た。電気炉を用いて1050°Cで12時間のアニール処理を行った。

金属微粒子の平均堆積膜厚の制御を目的としてまず真空蒸着法で触媒金属を堆積させた。触媒にはFeを用いた。アウトガスを30分間行った。

その後ホットウォール型CVD装置(HW-CVD装置)を用いてサンプルだけでなく配管全体を温めることによって一定の温度の中で炭素源を分解して、触媒が炭素原子を取り込みやすくする状況を作った[4]。図1にHW-CVD装置全体の概略図を示す。また、炭素源にはアセチレン/アルゴン混合ガス(濃度1.9%)を用いた。触媒が炭素を取り込み、過飽和状態では炭素を吐き出しCNTが成長する。このときの炭素が供給される速度と炭素を吐き出す速度が同じであることが好ましい。本研究では、アセチレン濃度を一定とし触媒金属微粒子の平均膜厚を変化させてCVD条件の探索を行った。

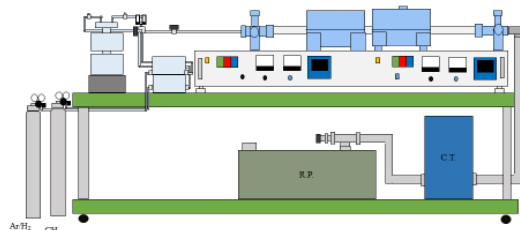


図1 HW-CVD装置全体の概略図。管状炉は、基板を置く位置にあるメインヒーターの他、その手前にプレヒーターとして別の管状炉を取り付けた。各ヒーターはそれぞれ1200°Cまでの昇温可能であり、炭素源となるガスを高温で基板に衝突させることができる。プレヒーターは可動式で、メインヒーターとプレヒーターとの距離は0~200mmでの調整が可能である。

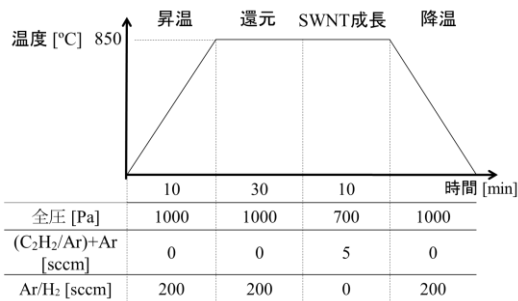


図2 CVD 条件。チャンバー内圧を 1 kPa と一定にしアルゴン水素ガス雰囲気中 850°C まで昇温を行った。その後雰囲気中 30 分間の還元処理を行った後、アルゴン、アセチレンの混合ガスを流入させ SWNT 成長を 10 分間行った。その後アルゴンアセチレンの混合ガスの流入をやめて再びアルゴン水素混合ガスを流入し降温させた。

CVD 後、走査型プローブ顕微鏡(SPM)のダイナミックフォースモードにより、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。

4. 結果・考察

真空蒸着した Fe 触媒微粒子の平均膜厚を SPM にて測定した。実際の平均膜厚は、それぞれ、(a) 0.250 nm、(b) 2.50 nm、(c)3.67 nm、(d) 26.8 nm であった。

HW-CVD 成長後の表面像(2×2 μm²)を図 3 に示す。表面像のラインプロファイルより CNT と推測されるものの直径を測定すると(a)70 nm、(b)100 nm、(c)1 nm、(d)1.1 nm であった。(a)、(b)では、SWNT を確認することができなかった。(c)、(d)では SWNT が成長している様子が観測できた。一部は[-111]方向に面内配向していた。

励起波長 532 nm を用いて測定したラマンスペクトルを図 4 に示す。1590 cm⁻¹ に G-Band、1340 cm⁻¹ に D-Band を確認した。G/D 比は、(d)10.9 が最も高く品質の良い SWNT が成長していることが予想できる。

低周波ラマンスペクトルを図 5 に示す。すべての試料において RBM ピークを 225 cm⁻¹ 付近に観測した。直径は約 1.1 nm であった。(a)(b)においても表面像では判別できない程度の SWNT が成長していることがわかった。

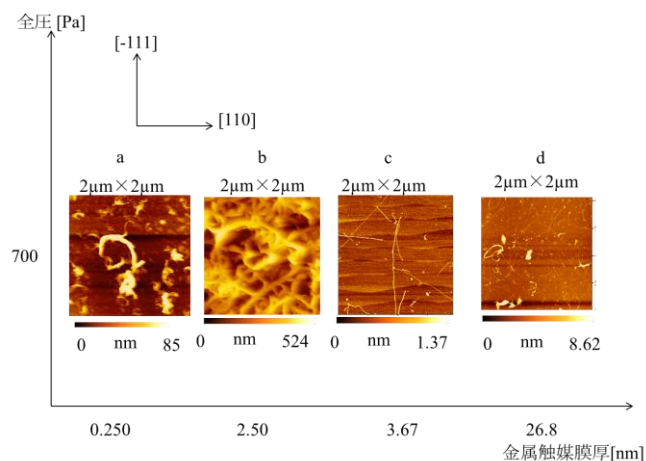


図3 HW-CVD で圧力を 700Pa で一定にし、金属触媒膜厚が(a) 0.250 nm、(b) 2.50nm、(c)3.67 nm、(d) 26.8nm の時の CVD 後の表面像(2×2μm)である。図中の方向は、サファイア基板の結晶軸方向である。

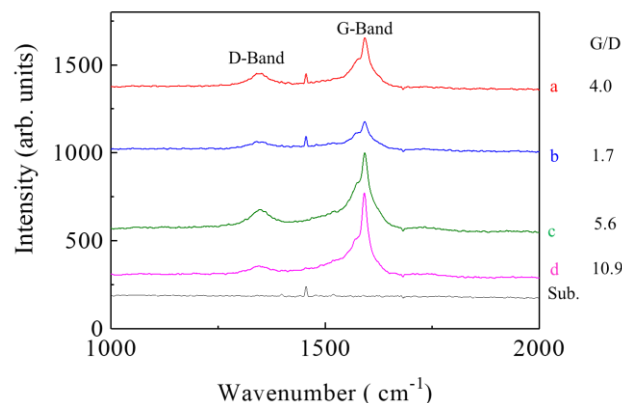


図4 HW-CVD で圧力を 700Pa で一定にし、金属触媒膜厚が (a) 0.250 nm、(b) 2.50nm、(c)3.67 nm、(d) 26.8nm の時の CVD 後のラマンスペクトル。基板のみのスペクトルを一番下に示す。図右側の数値は G/D 比である。

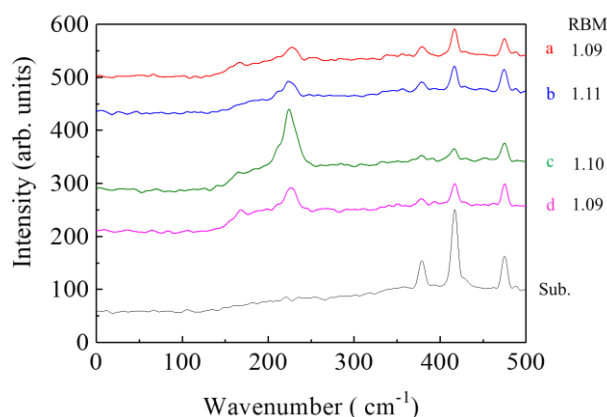


図5 : HW-CVD で圧力を 700Pa で一定にし、金属触媒膜厚が (a) 0.250 nm、(b) 2.50nm、(c)3.67 nm、(d) 26.8nm の時の低周波ラマンスペクトル。基板のみのスペクトルを一番下に示す。図右側の数値は RBM ピーク位置から計算した SWNT の直径である。

図 3 に示した表面像より、(a)、(b)の場合は蒸着した金属触媒が少なく鉄粒子が CVD 時に蒸発してしまい CNT が成長しなかったと思われる。(c)、(d)は鉄粒子が蒸発せずに残ったため CNT が成長したと推測される。(d)が 26.8nm の膜厚で作製したため蒸発せずに残った鉄粒子が最も多く、今回の結果では最も CNT が成長したと考えられる。その結果図 4 ラマンスペクトルより (d)は G/D 比が最も高くなったと推測される。

5. まとめ

HW-CVD 法での CNT の成長時に圧力、アセチレンの流量濃度を固定し、Fe 触媒微粒子の膜厚を変化し成長をさせた。真空蒸着した Fe 触媒微粒子の平均膜厚を SPM にて測定した。SPM による表面像より (c)、(d)の条件で CNT が成長していると確認した。(d)の結果が最も G/D 比が高いことが確認できた。

6. 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 *et. al.*, IEICE Trans. Electron. **E94-C** (2011) 1861
 [3] C. Kocabas *et. al.*, Small **1** (2005) 1110.
 [4] T. Tanaka, *et. al.*, Anal. Chem. **87** (2015) 9467.