

平均触媒金属膜厚を一定とした単層カーボンナノチューブの最適成長条件探索 Optimized Condition of Single-Walled Carbon Nanotubes Growth Using Catalyst with Constant Average Thickness

シャーマロヒト 保延賢人 高橋祐貴

永田知子 岩田展幸 山本寛

Rohit Sharma Kento Honobe Yuki Takahashi

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 was fed as a carbon source. Iron catalyst with average thickness of 4.2nm is deposited using thermal evaporation method. From the results of surface morphology and Raman spectra, some SWNTs, aligned along the [-111] direction on sapphire substrate surface, are observed as a concentration of acetylene was 1.0% and 1.9% under total pressure of 700Pa during growth. Increasing acetylene concentration, G/D ratio is developed. The diameter of the SWNTs was 0.91 nm and 0.92 nm for 1.0% and 1.9% acetylene concentration.

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]。しかし、単層カーボンナノチューブ(SWNT)は巻き方の違いにより、半導体だけではなく金属的性質も示すことがわかっている。この巻き方の違いをカイラリティと呼ぶ。このことから、SWNT を極微小トランジスタ素子として応用するためにはカイラリティや成長方向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 800 nm 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 1.04 nm の半導体性 SWNT を選択成長させることに成功している[2]。しかしながら成長方向はランダムであった。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。本研究では、触媒金属微粒子の成膜条件を一定としアセチレン濃度を変化させて CVD 条件の探索を行った。

2. 目的

炭素源としてアセチレンを用い、化学気相成長(CVD)法にて *r* 面サファイア基板上に SWNT を成長させた。触媒金属微粒子の平均膜厚を一定として、面内配向成長条件の最適化を行った。

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。アセトン 5 分、15 分、エタノール 5 分超音波洗浄を行った。電気

炉を用いて 1050°C で 12 時間のアニール処理を行った。

CNT の触媒を真空蒸着法により成膜した。触媒には Fe を用いた。アウトガスを 30 分間行った後、金属膜厚が約 4.2 nm の触媒を用いて成膜を行った。成膜時間は 1 分とした。

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。

図 2 に CVD 条件とカーボンナノチューブ成長手順の時間的流れを示す。Ar を同時に導入して、アセチレンの濃度を 0.10%、1.0%、1.9% と 3 通りで CNT 成長を

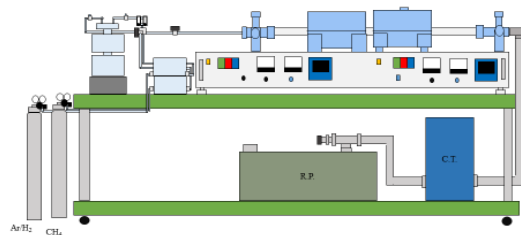


図 1 HW-CVD 装置全体の概略図。管状炉は、基板を置く位置にあるメインヒーターの他、その手前にプレヒーターとして別の管状炉を取り付けた。各ヒーターはそれぞれ 1200 °C までの昇温可能であり、炭素源となるガスを高温で基板に衝突させることができる。プレヒーターは可動式で、メインヒーターとプレヒーターとの距離は 0 ~ 200 mm での調整が可能である。

行った。

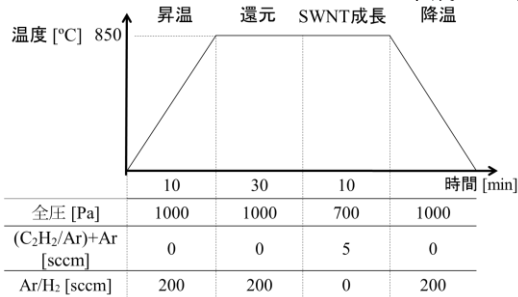


図2 CVD条件。チャンパー内圧を1 kPaと一定にしアルゴン水素ガス雰囲気中 850°C まで昇温を行った。その後雰囲気中 30 分間の還元処理を行った後、アルゴン、アセチレンの混合ガスを流入させ SWNT 成長を 10 分間行った。その後アルゴンアセチレンの混合ガスの流入をやめて再びアルゴン水素混合ガスを流入し降温させた。

CVD 後、原子間力顕微鏡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

金属膜厚が約 4.2 nm の触媒を用いて CNT 成長を行った。表面像(2×2 μm²)を図 3 に示す。アセチレン濃度は図 3(a) 0.1%、(b) 1.0%、(c) 1.9%とし、それぞれ直径約 0.84 nm、1.0 nm の CNT が成長していた。0.1%の濃度では CNT 成長が確認できなかった。1%の濃度と 1.9%の濃度の時に一部の CNT が[-111]方向に成長していた。

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、低周波ラマンスペクトルを図 5 に示す。図 4 では、1590 cm⁻¹ に G-Band、1340cm⁻¹ に D-Band を確認した。それぞれ G/D 比は、(a) 1.5、(b) 2.3、(c) 9.4 であった。図 5 で観測した RBM ピーク位置から SWNT の直径を見積もると、(b) 0.91 nm、(c) 0.92 nm であった。アセチレン濃度(c) 1.9%において、SWNT が最も多く成長し、G/D 比も高く、品質が良いことがわかった。

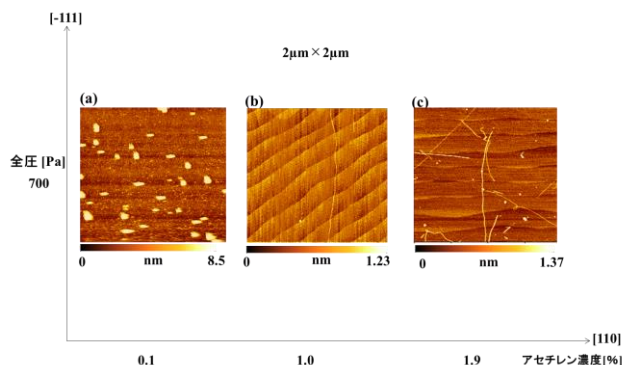


図3 HW-CVD で圧力を 700Pa で一定にし、SWNT 成長時のアセチレン流量濃度(a)0.1%、(b)1%、(c)1.9%の時の CVD 後の表面像(2×2μm)

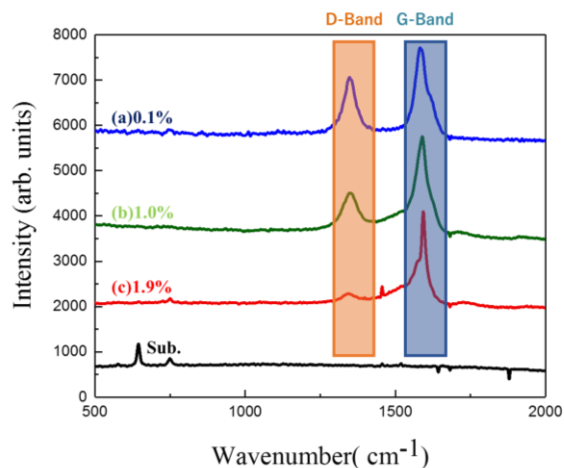


図4 HW-CVD で圧力を 700Pa で一定にし、SWNT 成長時のアセチレン濃度(a)0.1%、(b)1%、(c)1.9%の時の CVD 後のラマンスペクトル。基板のみのスペクトルを一番下に示す。

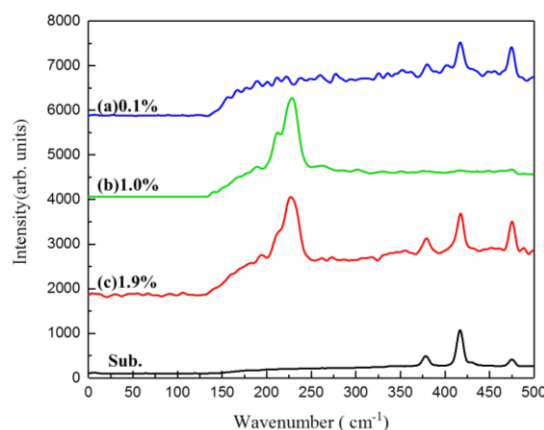


図5 HW-CVD で圧力を 700Pa で一定にし、SWNT 成長時のアセチレン濃度(a)0.10%、(b)1.0%、(c)1.9%の時の低周波ラマンスペクトル。基板のみのスペクトルを一番下に示す。

図3より SWNT 成長時のアセチレンの流量濃度変化による SWNT の配向制御に着目してみると 1%の濃度と 1.9%の濃度の時に一部の SWNT が[-111]方向に成長していることを確認した。しかし SWNT 成長量が少なかった。表面像からは触媒に用いた Fe 薄膜の境界が観測できておらず、成膜前の温度上昇時に Fe の蒸発が予想以上であったと考えている。

6. まとめ

平均膜厚約 4.2 nm の Fe 金属触媒を用いて、HW-CVD 法により SWNT の成長を行った。CNT 成長時圧力は 700Pa 一定とした。アセチレン濃度を(a) 0.1%、(b) 1.0%、(c) 1.9%と変化させた。表面像、ラマンスペクトルから圧力を一定にしてアセチレン濃度を増加すると G/D 比は向上した。1.0%の濃度と 1.9%の濃度の時に[-111]方向に成長した SWNT を確認した。RBM から SWNT の直径を算出すると、1.0%、1.9%の時それぞれ 0.91 nm と 0.92 nm になった。

7. 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, Y. Urabe, T. Hirakawa and H. Kataura, Anal. Chem. **87** (2015) 9467-9472