

高密度に面内配向した単層カーボンナノチューブ作製のための 触媒金属担持方法の探索

Investigation of growth condition of catalyst for high-density and high-oriented single-walled carbon nanotubes

小川恭正¹ 保延賢人¹ 岩田展幸² 永田知子²

Yasumasa Ogawa Kento Honobe Nobuyuki Iwata Tomoko Nagata

Abstract: The single-walled carbon nanotubes were grown on Al₂O₃(1-102) substrate by hot-walled chemical vapor deposition method. Acetylene is fed as a carbon source. As a condition, the catalyst metal deposition pattern and acetylene flow rate were changed. The adhesion state of the catalyst metal was measured by SPM.

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の熱伝導率は銅の約10~1000倍で非常に高いため様々な分野への応用が期待されている[1]。また、1枚のグラフェンシートから成る単層カーボンナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube : 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、これらの性質を活かしSWNTを用いた電子デバイスの作製を目指している。

電子デバイスに応用するため、電気特性を大きく変えるカイラリティの制御は必須である。

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]。また、人工水晶基板を利用し面内配向にも成功しているが、密度が低い[3]。低密度の原因は、触媒金属のパターニングが悪く、触媒が付着している部分と付着していない部分の境界がぼやけていることだと考えた。

そこで本研究では、触媒金属を成膜するときのパターニング方法をメタルマスクからフォトリソグラフィに変更することで、金属微粒子の基板への付着状態が改善され、高密度に面内配向したSWNTが成長すると考えた。

2. 目的

フォトリソグラフィでパターニングしながら触媒金属を成膜することにより金属微粒子の付着状態を改善し、SWNTを高密度に配向成長させることを試みた。

3. 実験方法・条件・評価方法

r面(1-102)サファイア基板を使用した。基板処理

として、アセトン溶液内で超音波洗浄を5分、15分行った。続けて、エタノール溶液内で超音波洗浄を5分行い、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。

フォトリソグラフィによる触媒金属成膜前のパターニングとして、ポジ型レジスト液を塗布し、スピコート装置を用いて500rpmで5秒、5000rpmで30秒処理を行い、レジスト液を成膜した。その後、パターンの上から紫外線を照射し、現像液で現像を1分、純水でリンスを1分行った。

触媒金属の堆積法として真空蒸着法を用いた。触媒金属としてFeを選択した。触媒金属成膜後、フォトリソグラフィ時のレジスト膜を剥離溶液内で超音波洗浄することで剥離した。続けて、アセトン溶液内で5分超音波洗浄を行い、剥離液を基板上から取り除いた。

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炭素源分解を促進しCVDを行った[4]。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。アセチレン濃度、CVD温度、全圧を一定とし、アセチレンの流量を変化させ、CVD条件の探索を行った。図1に詳細なCVD条件を示す。

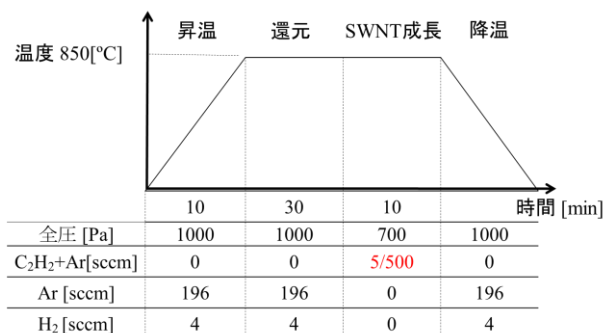


図1 CVD条件。チャンバー内圧を1kPaで一定にし、アルゴン/水素ガス雰囲気中850°Cまで昇温を行った。その後、アルゴン/水素ガス雰囲気中で30分間還元処理を行った。その後アセチレン/アルゴン混合ガスを流入させ、SWNT成長を10分間行った。その後アルゴン/アセチレンの混合ガスの流入をやめて再びアルゴン/水素混合ガスを流入しながら降温させた。

CVD 後、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope : SPM)のダイナミックフォースモード(Dynamic Force Mode : DFM)により、表面形状の測定を行い、触媒金属の付着状態、SWNT の成長を確認した。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, $120\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 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 触媒金属微粒子の平均膜厚、付着状況を SPM で観測した。実際の平均膜厚は (a)21.5 nm、(b)28.3 nm、(c)5.8 nm、(d)2.35 nm であった。HW-CVD による SWNT 成長後の表面像を図 2 に示す。表面像のラインプロファイルにより CNT と推測されるものの直径を測定すると、(a)0.83 nm、(b)0.88 nm、(c)1.02 nm、(d)CNT なしであった。(a)、(b)、(c)では SWNT が成長している様子が確認できた。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 3 に示す。G/D 比は、(c)2.26 が最も高く、品質の良い CNT 成長していることが予想できる。

低波数ラマンスペクトルを図 4 に示す。(a)、(b)、(c)において RBM ピークを 220 cm^{-1} 付近に確認した。直径は(a)、(b)で約 1.2 nm 、(c)で約 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 の成長があることがわかった。

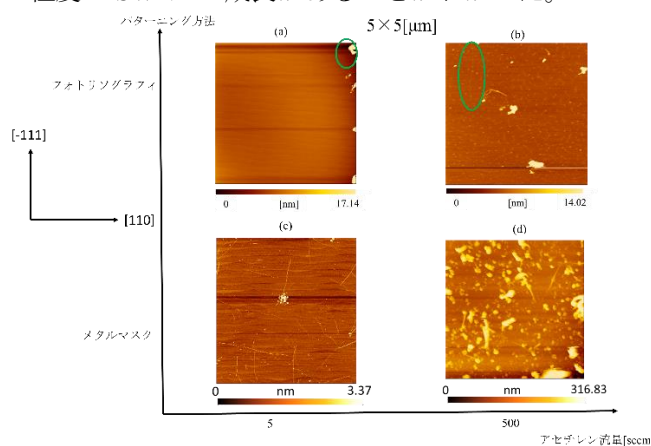


図 2 フォトリソ使用時かつアセチレンの流量が(a)5,(b)500 とメタルマスク使用時かつアセチレンの流量が(c)5、(d)500 sccm のときの、CVD 後の表面像(5×5)である。図中の方向は、サファイア基板の結晶軸の方向である。

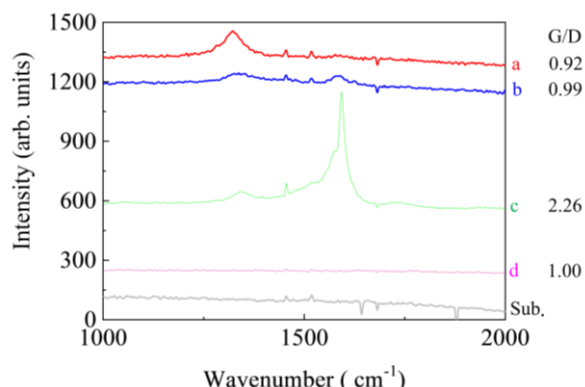


図 3 フォトリソ使用時かつアセチレンの流量が(a)5,(b)500 とメタルマスク使用時かつアセチレンの流量が(c)5、(d)500 sccm のときの、CVD 後のラマンスペクトル。基板のみのスペクトルを一番下に示す。図右側に G/D 比を示す。

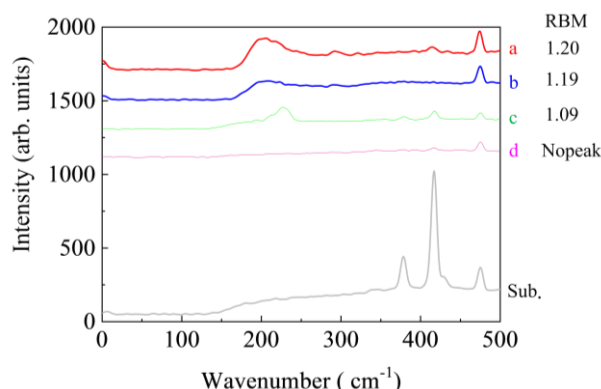


図 4 フォトリソ使用時かつアセチレンの流量が(a)5,(b)500 とメタルマスク使用時かつアセチレンの流量が(c)5、(d)500 sccm のときの、低周波ラマンスペクトル。基板のみのスペクトルを一番下に示す。図右側に RBM ピーク位置から計算した SWNT の直径を示す。

図 2.3.4 より、パターンニング方法をメタルマスクとしたときの方が SWNT の成長状態、G/D 比、ともに良い結果が出ている。この原因としてメタルマスクからフォトソングラフィに実験方法を変更した箇所の工程が適切でなかったことが考えられる。今後フォトソングラフィおよび剥離工程の条件探索が必要である。

5. まとめ

触媒金属成膜パターン、アセチレンの流量を変更し、HW-CVD 法で SWNT 成長させた。触媒金属の付着状態を SPM にて測定した。SPM による表面像より (a)、(b)、(c)の条件で CNT が成長していることを確認した。(c)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] D. Kawaguthi *et al.*, IEICE technical. 116(311),35-40,(2016)1118.
- [4] T. Tanaka, *et al.*, Anal. Chem. **87** (2015) 9467.