

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 ナノチューブ成長時温度の探索

Investigation of growth condition of temperature during nanotube growth for high-density and high-oriented single-walled carbon nanotubes

○岸田武士¹ 小川恭正² 笠上智矢¹ 岩田展幸³

Takeshi Kishida Yasumasa Ogawa Tomoya Kasagami Nobuyuki Iwata

Abstract: The single-walled carbon nanotubes were grown on ST-cut synthetic Crystal substrate by hot-walled chemical vapor deposition method. The temperature was too high to give good results. Nanotubes quality improved after experimenting at different temperatures

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、半導体から金属の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]。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急峻でないことが原因と考えている。

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。また質の良いSWNTが得られない理由としてSWNT成長時の温度が高く金属触媒の粒径が大きいため、SWNTが成長していないことが原因であると考えた。

2. 目的

フォトリソグラフィでパターニングを行い、品質の良いSWNTを成長させるための条件として、SWNT

成長時の温度を変化させた。

3. 実験方法・条件・評価方法

ST-cut人工水晶基板を使用した。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、900°Cで13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500 rpmで5秒、5000 rpmで30秒処理を行い、レジスト液を成膜した。続けて110°C 120秒熱を加えてプリベークを行った。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。また、80°Cで3分間熱を加えてポストベークを行った。

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Co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50°Cのアセトン溶液内で超音波洗浄を1分行うことで剥離した。続けて、エタノール溶液内で1分、純水で1分基板をすすぎリンスを行った。

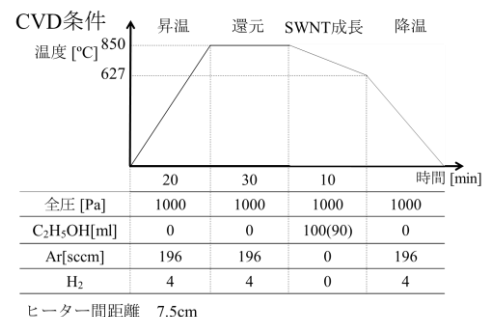


図1 チャンバー内圧を1 kPaで一定にし、アルゴン/水素ガス雰囲気中850°Cまで昇温を行った。その後、アルゴン/水素ガス雰囲気中で30分間還元処理を行った。その後揮発させたエタノールを流入させ、SWNT成長を10分間行った。また、エタノールは100 ml用意したが、実際に使用したのは90 mlであった。その後エタノールの流入をやめて再びアルゴン/水素混合ガスを流入しながら降温させた。

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、炭素源には脱水エタノール(濃度 99.5%)を用いた. 全圧, エタノール濃度を一定とし, CVD 温度を変化させ, CVD 条件の探索を行った. 図 1 に詳細な CVD 条件を示す.

表 1 使用した(a)~(d)の実験条件

サンプル名	SWNT成長時の温度	パターニング方法	触媒金属剥離に用いた液体
a	一定	メタルマスク	アセトン
b	一定	フォトリソグラフィ	剥離液
c	一定	フォトリソグラフィ	アセトン
d	図1のように変化	フォトリソグラフィ	アセトン

以上 4 枚のサンプルを作成し評価をした.

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 $1270\text{ cm}^{-1}\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ 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

HW-CVD による SWNT 成長後の各基板の G-Band と D-Band を確認したラマンスペクトルを図 2 に示す. G/D 比を比較すると, (b)が 1.16 と低い. 触媒金属を剥離する際に使用した剥離液が規定の温度に達していなかったことで剥離が出来ていなかったこと原因であると考えている. (a)と(c)を比較するとパターニングにフォトリソグラフィを用いた(c)の方が, メタルマスクを用いた(a)より品質が良い. (d)は 30.37 と G/D 比が高く, 品質が良い. 他のサンプルと共通して異なる条件は, (a)~(c)において SWNT 成長時の温度が 850°C で一定であったのに対し, (d)は図 1 で示すように徐々に温度を下げたことである. (c)と比較した際の条件の違いは SWNT 成長時の温度変化のみなので, 品質のよい SWNT を作製するためには SWNT 成長時の温度が実験範囲内にあることが分かった.

各基板の RBM を確認したラマンスペクトルを図 3 に示す. サンプル(a), (c), (d)において RBM ピークを 230 cm^{-1} 付近に確認できた. SWNT の直径はそれぞれ, (a)1.06 nm, (b)SWNT なし, (c)1.14 nm, (d)1.09 nm であった. (a), (c), (d)において SWNT の成長があることがわかった.

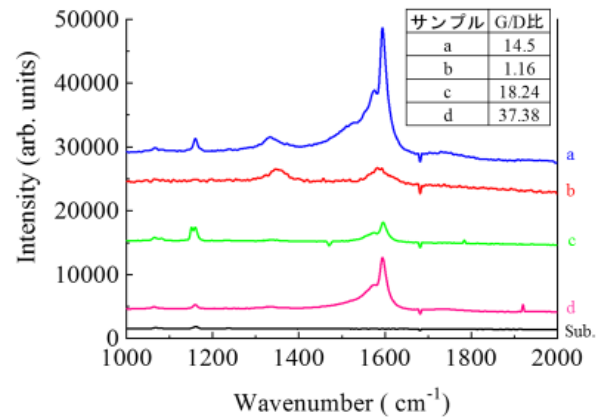


図 2 (120~300 cm^{-1})を確認したラマンスペクトル. 水晶基板のみのスペクトルを一番下に示す. グラフ中の表に G/D 比を示す.

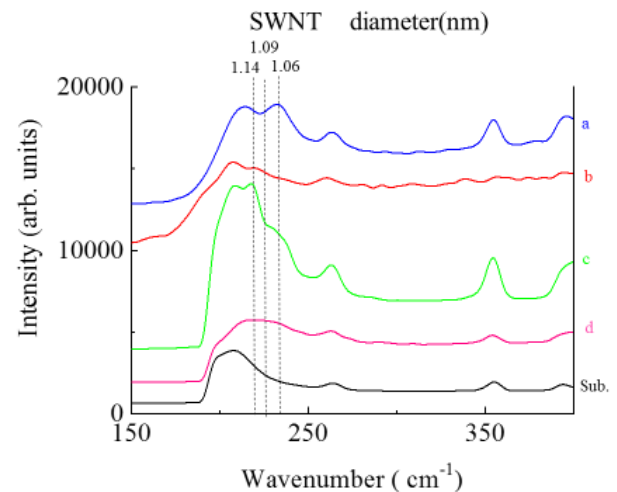


図 3 (a)~(d) CVD 後の RBM ($120\sim 300\text{ cm}^{-1}$) を確認したラマンスペクトル. 水晶基板のみのスペクトルを一番下に示す. 上に RBM ピークから計算した SWNT の直径[nm]を示す.

5. まとめ

図 2, 3 よりサンプル(d)が他の条件で実験を行ったサンプルより品質が良い. これは HW-CVD による SWNT 成長時の温度が, 850°C は適切ではなく 850°C 未満での適切な温度の探索が必要であることを示している. また剥離の際に剥離液を適切な使用方法で扱っていなかったため, 適切な条件下で剥離液を用いて, アセトンで剥離を行った時との違いを確認する必要がある.

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.

図 2 (a)~(d) CVD 後の G-Band ($1270\text{ cm}^{-1}\sim 1450\text{ cm}^{-1}$)と D-Band