

電極間を架橋する面内配向単層カーボンナノチューブの作製

Fabrication of In-Plane Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Bridging Electrodes

○小川恭正¹, 藤本佳奈², 山寺航平², 岩田展幸³*Yasumasa Ogawa¹, Kana Fujimoto², Kohei Yamadera², Nobuyuki Iwata³

Abstract: In order to fabricate FETs using single-walled carbon nanotubes as channels, we aimed to fabricate single-walled carbon nanotubes that bridge between electrodes. On the SiO₂/Si substrate, the catalyst film was formed by the dip coating method, and SWNTs were grown by the CVD method. When lifted off after treatment by ozone, a plurality of SWNTs exceeding 5 μm in length grew. By controlling the growth direction of SWNTs using artificial quartz substrates, it can be expected to produce SWNTs that bridge the electrodes.

1. 背景

近年の情報社会の中で、より小型かつ低消費電力な半導体デバイスの需要は高まり続けている。この需要に答えるために、従来の Si デバイスではなく新材料を用いた半導体デバイスの研究が盛んに行われている。新材料の内、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単層カーボンナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube :SWNT)である。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 SWNTs を用いた電子デバイスの作製を目指している。すでに SWNTs のみを用いたナノチューブコンピュータは作製され、SWNTs-FET の数十 GHz 動作も確認されているが、集積化や再現性の問題等解決すべき課題が多数残っている[1-3]。電子デバイスに応用するため、SWNTs の成長位置、方向、密度、長さ、電気特性を同時に制御する必要がある。特に、カイラリティ(電気特性)の制御は必須である。一般的には、電気特性を制御せずに多量の SWNTs を作製し分散剤に入れ金属性、半導体性に分離する方法が主流である[4]。しかし、この方法には電気特性を制御するために SWNTs 作製後に追加の工程が必要、分散剤が SWNTs に付着することによる SWNTs の品質の低下、分離した SWNTs を 1 本 1 本配線する高度な技術が必要といった課題がある。我々は、SiO₂/Si 基板上に化学気相成長(Cheical Vapor Deposition : CVD)法を用いて SWNTs 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)を照射することで、μm の範囲で特定の場所に半導体性 SWNTs を選択成長させることに成功している[5]。この手法を用いて SWNTs-FET を作製できれば、SWNTs の分離を行う必要がないので、上記の課題を解決する新たな製法として提案できる。しかし、カイラリティ以外に制御すべき点として、人工水晶基板を利用し面内配向に

成功しているが、SWNTs の成長密度は低く、長さも数 μm であり電極間を架橋する長さの SWNTs が作製できていない[6]。

そこで本研究では、フォトリソグラフィで基板にパターニングを行い、ディップコート法で金属触媒を基板に成膜することで金属触媒が微粒子として基板に担持され、高密度かつ電極間を架橋できるだけの長さの SWNTs 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て触媒金属を成膜することにより、高密度かつ電極間を架橋できる長さの SWNTs を作製することを試みた。

3. 実験方法・条件・評価方法

SiO₂/Si 基板をアセトン溶液内で超音波洗浄 5 分間、新しい溶液に入れ変えて 15 分間行った。続けて、エタノール溶液内で超音波洗浄を 5 分間行った。基板を取り出し、すぐに圧縮窒素で基板表面の液体を吹き飛ばすことで清浄な表面を得た。

フォトリソグラフィによりパターンを形成した。ポジ型レジスト液(OFPR-800, 東京応化工業会社名)を塗布し、スピコート装置を用いて 500 rpm で 5 秒間、5000 rpm で 30 秒間処理を行った。基板をホットプレートで 110°C, 90 秒間加熱し、レジスト液を乾燥させた。その後、パターンの上から紫外線を照射し、現像液(NMD-W, 東京応化工業)で現像を 1 分間、純水でリンスを 1 分間行った。さらに、基板をホットプレート、120°C で 2 分間加熱し、基板を乾燥させた。

ディップコートに用いる溶液の作製条件を以下に示す。Mo 溶液は、エタノール、100ml に[(C₂H₃O₂)₂Mo]₂ を 27 mg, Co 溶液はエタノール、100ml に C₄H₆Co₄ · 4H₂O を 51 mg 入れ、それぞれ 2 時間超音波攪拌することで作製した。この溶液を用いた、ディップコートの条件を以下に示す。UV オゾンクリーナーで 30 分のオゾン処理を行い、基板の濡れ性を良くした。フォト

リソグラフィ時のレジスト膜を、沸騰させたアセトンで1分間超音波洗浄することでレジスト液を剥離した。その後、エタノール、純水でリンスを行い、リフトオフした(試料1)。Mo溶液に2分浸漬し、2500 μm/secで引き上げ、再度Mo溶液に2分浸漬し、300 μm/secで引き上げた。電気炉にて大気雰囲気中400°Cで5分アニールした。次にCo溶液に2分浸漬し、300 μm/secで引き上げた。電気炉にて大気雰囲気中400°Cで5分アニールした。その後リフトオフした(試料2)。

ホットウォール型CVD装置(HW-CVD装置)を用いて、SWNTの成長を試みた[7]。図1にHW-CVD法による詳細な成膜条件を示す。

CVD後、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)(原子間力顕微鏡・SPA-400・日立ハイテクサイエンス)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およびSWNTの成長を確認した。

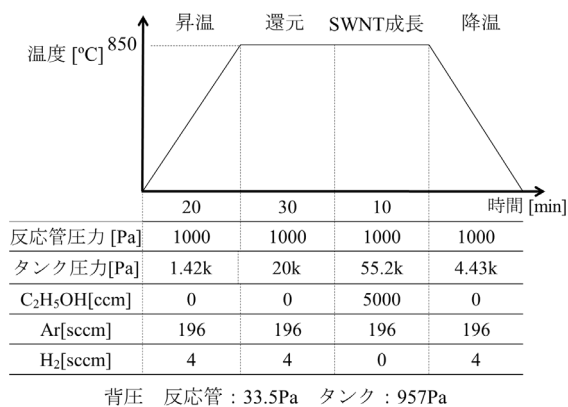


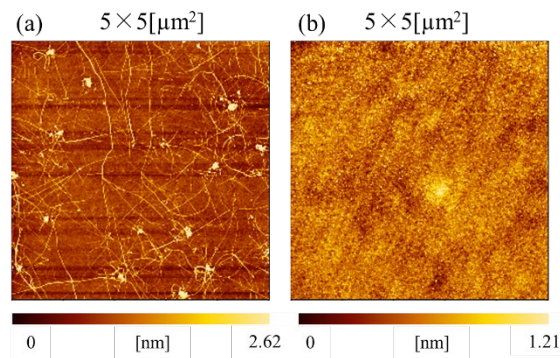
図1 CVD条件。石英管内圧を1kPaで一定にし、Ar/H₂ガス雰囲気中850°Cまで20分で昇温を行った。その後、Ar/H₂ガス雰囲気中で30分間還元処理を行った。炭素源であるC₂H₅OHは、石英管還元中にタンクをホットプレートで設定温度300°Cで温めた。C₂H₅OHの流入経路をリボンヒーターで覆うことで、石英管に流入される前に液体になってしまうことを防いだ。エタノールの使用量は、SWNTs成長後にタンクに残ったエタノールをビーカーに移し、残量を確認することで測定した。石英管還元後、気体となっているC₂H₅OHを流入し、SWNT成長を10分間行った。その後C₂H₅OH流入を止めて再びAr/H₂混合ガスを流入しながら降温させた。

4. 結果・考察

試料1,2のCVD後の表面像を図2に示す。試料1では高密度にSWNTsが成長していることが確認でき、長さ5 μmを超えるSWNTsが複数確認できた。電極間

の距離は3 μm~100 μmであるので、人口水晶基板を用いてSWNTsの成長方向を制御すれば、電極間を架橋するSWNTsの作製が期待できる。試料2ではSWNTs、微粒子共に確認できなかった。レジスト液がディップコート溶液のエタノールに溶けてしまったことが原因である。溶媒を純水に変えることでこの現象を避けられる可能性がある。

図2 CVD後の表面像。(a)オゾン処理後にリフトオフした試料



1.(b)ディップコート後にリフトオフした試料 2.測定範囲はいずれも5×5 μm²である。試料1で高密度に成長したSWNTsが確認できた。

5. まとめ

SiO₂/Si基板に、ディップコート法で触媒成膜を行い、CVD法によりSWNTsを成長させた。オゾン処理後にリフトオフした際、長さ5 μmを超えるSWNTsが複数成長した。人口水晶基板を用いてSWNTsの成長方向を制御すれば、電極間を架橋するSWNTsの作製が期待できる。

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)
- [1] Carbon Nanotubes and Their Application, edited by Q. Zhang, Pan Stanford Publishing (2012).
- [2] M.M. Shulaker, et al., Nature **501** (2013) 526.
- [3] Y. Cao, et al., Appl. Phys. Lett. **108** (2016) 233105.
- [4] K. Ihara, H. Endoh, T. Saito and F. Nihey, Separation of Metallic and Semiconducting Single Wall Carbon Nanotube Solution by Vertical Electric Field, J. Phys. Chem. C, **115**, 228827 (2011).
- [5] K. Sakai et al., IEICE Trans. Electron. **E94-C** (2011) 1861
- [6] D. Kawaguthi et al., 電子情報通信学会技術報告書 信学技報 **116** (2016) 35.
- [7] T. Tanaa, et al., Anal. Chem. **87** (2015) 9467