

CVD 法による単層カーボンナノチューブの配向成長

Chemical Vapor Deposition therefore manufacture in aspect aligned growth of single-walled carbon nanotubes

日本大学工学部 電子情報工学科 (山本研究室)

B4、相良 拓実

Department of Electronics & Computer Science,
College of Science & Technology, Nihon University,

B4、Takumi Sagara

Abstract: ボトムアップによる電子デバイスの作製法の実現へ向けて、半導体の SWNT(Single-Walled Nanotubes)のみ成長させて電子デバイスへの応用を目指している。本実験ではその第一段階として *r*-cut Al_2O_3 基板を用い ACCVD(Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition:ACCVD)法により SWNT を成長させ、面内配向を目指した。同時に我々の研究室では G/D 比が低いことから最適条件の探索も行った。*r*-cut Al_2O_3 基板をアニール処理する際、900°C 付近が融点となり、ステップが存在する。*r*-cut Al_2O_3 基板の上に SWNT を成長させることにより、異方的なファンデルワールス力を受け成長方向のそろった SWNT が成長すると期待している。基板は融点付近の温度に影響されると考えたことから、ACCVD 条件を 800°C、900°C、1000°C に分けて実験を行った。実験後、原子力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)を用い基板表面を測定した。結果は、800°C、900°C、1000°C どの条件時も基板表面に繊維状物質を確認できた。繊維状物質の成長方向がそろっているように見えるが、全てと同じ向きになっていないので配向制御が確立できたとは言えない。次に Raman 分光装置を用い振動解析を行った。Raman 結果は、800°C、900°C、1000°C どの条件時も G-band、D-band、RBM を確認出来たので CNT は成長していた。RBM より SWNT の直径を計算すると 800°C 時が 1.77, 1.48, 1.33nm、900°C 時が 1.78, 1.47, 1.3nm、1000°C 時が 1.8, 1.47, 1.28, 1.15, 1.09nm となった。G-band と D-band より求めた G/D 比は 800°C 時が 12、900°C 時が 8.6、1000°C 時が 3.0 となり SWNT の品質に温度が影響することが分かった。

1. 背景

大規模集積回路(LSI)技術は、情報社会の基盤を支えるインターネットをはじめとする通信ネットワーク、PC などのコンピュータ、携帯電話を含むモバイル情報端末、デジタル TV を始めとする情報家電などさまざまな電子システムの中核的機能を担っている。

今後情報機器のさらなる進歩とそれによって可能となるサービスの向上や、通信と放送の融合によるコンテンツの流通拡大などは、これからの LSI 技術の進歩によって実現される。

LSI 技術のさらなる進歩のためには電子デバイスの小型化、高集積化、高速化が望まれる。このような技術の実現のためナノスケールデバイスの作製が試みられている。電子デバイスの小型化のための微細加工技術には、大きく分けて二つの方法があり、大きな材料を削り加工して小さいものを作るトップダウンの技術と原子や分子を組み合わせて機能性をもつ構造を作るボトムアップがある。現在、Si を中心としたトップダウン技術では、100nm 未満の回路最小寸法が実現されている。しかし、Si のさらなる小型化が、技術面やコスト面で困難になっている。

このような状況の打開策として、素材は、無機物から分子単体で機能をもつ有機物が注目されている。有機物を自己組織化させて、電子デバイスを作製するボトムアップ法によるデバイス作製が試みられている。

そこで有機分子材料として期待されているのがカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube : CNT) である。CNT は炭素の同素体であるグラファイトの平面構造の 1 枚であるグラフェンを円筒状にさせた物質である。特に 1 枚のグラフェンを巻いてできた構造の CNT を単層カーボンナノチューブ(Single Walled Nanotube : SWNT)と言う。SWNT の直径は触媒の大きさに依存する^[1]。また、グラフェンの巻き方(カイラリティ)によって電気特性が大きく変わり金属的にも半導体的にもなる。SWNT を成長させ電子デバイスに応用するためには、

直径、位置、カイラリティ、配向性を制御する必要がある。

化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法を用いると、SWNT は微粒子化した触媒のみから成長し、その直径は触媒微粒子の直径に依存する^[2,3]。ディップコート法を用いると粒子径が均一で高密度に配列された粒子を容易に付着させることができると報告されている^[4]。成長位置制御は基板に表面処理を行うことにより行われている^[5]。カイラリティ制御は SWNT 成長中に自由電子レーザー(Free Electron Laser : FEL)を照射することでカイラリティのそろった SWNT が成長する^[6]。しかしながら、我々は配向の制御が確立されていない。我々はサファイア基板上に単層カーボンナノチューブを成長させることにより、異方的なファンデルワールス力を受け成長方向のそろった SWNT が成長すると期待している。

2. 目的

ボトムアップによる電子デバイスの作製法の実現へ向けて、半導体の SWNT のみ成長させて電子デバイスへの応用を目指している。そこで、SWNT の面内配向成長制御を課題とした。成長方向を予め分かっている電極に架橋できる確率が飛躍的に上がる。用いる基板は *r*-cut Al_2O_3 単結晶基板を提案する。*r*-cut Al_2O_3 基板の結晶面で、SWNT が結晶表面の原子配列に沿って成長すると期待している。今回はその第一段階としてディップコート法を用いて成膜した CoMo 触媒を CVD 法によって SWNT を成長させその制御の検討を行った。

3. 実験方法・条件

3.1 基板洗浄

(a) 基板洗浄

5mm×10mmにカットした *r*-cut Al₂O₃ 単結晶基板を用いた。基板をビーカーに入れ、アセトンで3分、15分、エタノールで3分超音波洗浄装置(株式会社エヌエディ:USM)を用いた。その後、基板を取り出し、窒素ガスを照射して乾燥させた。

(b) アニール

電気炉(EUROTHERM:2408)で Al₂O₃ りつぽ(99.99%:RESCO)サファイア sub を用い 1050°C、12 時間アニール処理した。

3.2 触媒作製

(a) O₃ 処理

UV/オゾンクリーナー(メイワフォーシス株式会社:PC4402)に基板を入れて 30 分 O₃ 処理をした。

(b) ディップコート(モリブデン:Mo)

ナノディップコーター(株式会社あすみ技研製:ND-0407-S1)を用いて基板への成膜を行った。濃度 0.01wt%の Mo(ALDAICH 社製:232076-1G)溶液に 300 秒浸し、600μm/s で基板を引き上げ、ディップコートを行った。ナノディップコーターの写真を図 1 に示す。

(c) アニール

電気炉(山田電気製:YKC-32)で 400°C、5 分間アニール処理した。

(d) ディップコート(コバルト:Co)

Co で 3.2(b)と同様の条件でディップコートを行った。

(e) アニール

3.2(c)と同様の条件でアニール処理した。触媒作製条件を表 1 に示す。

表 1. 触媒作製条件

エタノール 20ml	和光純薬工業株式会社	051-06135
Cobalt 67.6mg	Fluka	60790
Molybdenum (II) 35.6mg	ALDRICH	232076-1G
濃度 0.01wt%		



図 1 ナノディップコーター

3.3 ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition:ACCVD)法

ACCVD 装置を用いて SWNT を成長させた。図 2 に CVD 装置の概略図を示す。炭素源にはエタノール (C₂H₅OH)、還元剤には水素 (H₂)、キャリアガスにはアルゴン (Ar)を用いた。

- チャンバー内の基板ホルダーに基板をセットし、ロータリーポンプでチャンバー内を大気圧から約 0.1Pa まで下げた。
- H₂ 22ccm と Ar178ccm の混合ガスをチャンバー内に 200ccm 流し、基板ヒーターを 30 分間で 1000°C まで昇温した。1000°C を保ちつつ 30 分間還元を行った。
- 混合ガスを止めて、エタノールを流し、15 分間基板温度 1000°C で ACCVD を行った。
- エタノールを止め、室温になるまで降温した。

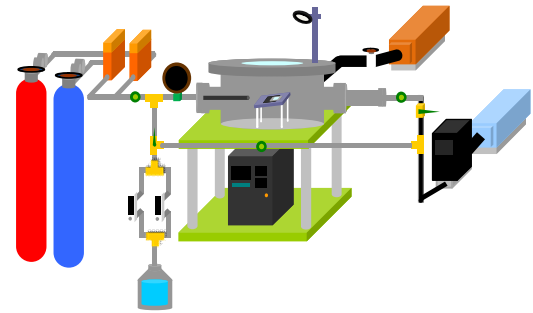


図 2 cold-Wall CVD 装置概要図

3.4 ACCVD 条件

図 3 に CVD の条件を示す。*r*-cut Al₂O₃ 基板をアニール処理する際、900°C 付近が融点となり、ステップが存在する。*r*-cut Al₂O₃ 基板の上に SWNT を成長させることにより、異方的なファンデルワールス力を受け成長方向のそろった SWNT が成長すると期待している。基板は融点付近の温度に影響されると考えたことから、ACCVD 条件を 800°C、900°C、1000°C に分けて実験を行った。

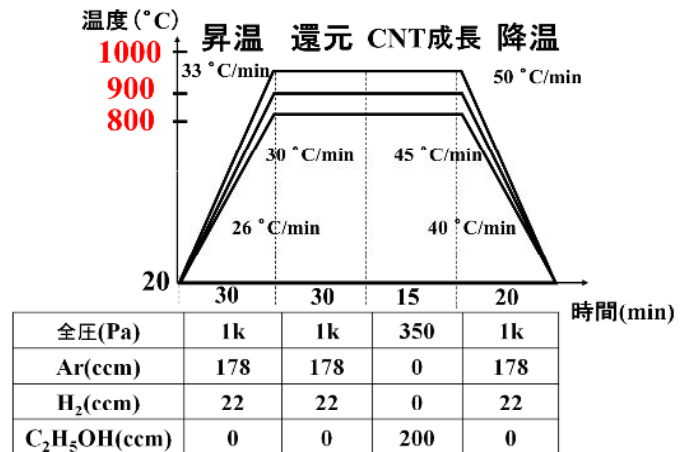


図 3 ACCVD 条件

4. 評価方法・条件

4.1 日本大学量子科学研究所電子線利用施設 (LEBLA) の原子力間顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) (SPA400:SPI3800N:SII 社) を用いて、ACCVD 後の基板表面を測定した。図 4 に AFM の原理図を示す。

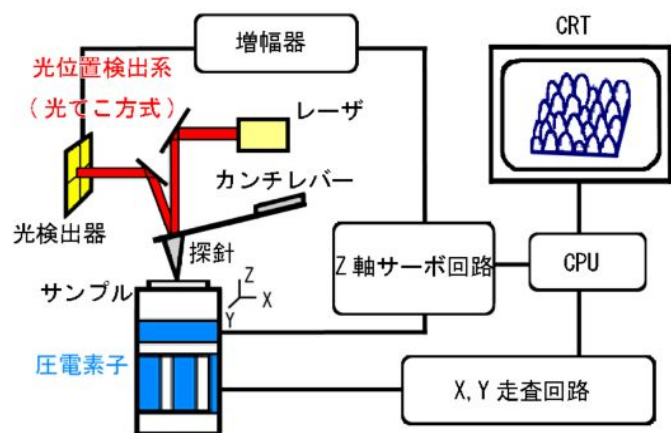


図 4 AFM 原理図

4.2 Raman 分光装置

ACCVD で作製した基板表面上の物質を、レーザーラマン分光装置 (カイザー社製 Holo Lab 5000R) により振動解析した。図 5 に Raman 分光装置の原理図を示す。

- 暗室で分光装置本体、YAG レーザ (Holo Lab 5000R は 532nm)、可視画像カメラ (CCD)、顕微鏡、パソコンの電源をいれ、測定ソフトと解析ソフトを起動した。
- ソフトを起動した後スライドガラスにサンプルを置き、光学顕微鏡のステージに乗せた。
- 測定ソフトにて CCD を起動し、光学顕微鏡の焦点を合わせた。この際にレーザー光を照射し、画像を確認しながら照射されるポイントのレーザー密度を調整し、レーザー光をサンプルに照射した。
- GRAMS AI に入力された測定結果を保存した。

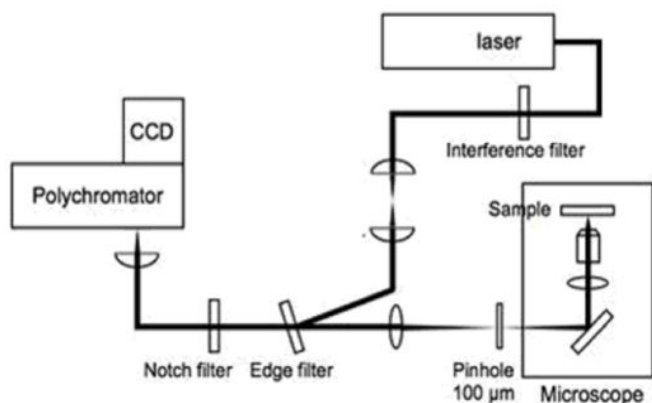


図 5 Raman 分光装置の原理図

5. 結果

5.1 SPM 表面像

r-cut Al_2O_3 基板表面を走査エリア (2000×2000) nm^2 において測定した。ACCVD 条件 800°C 時の結果を図 6、900°C 時を図 7、1000°C 時を図 8 に示す。

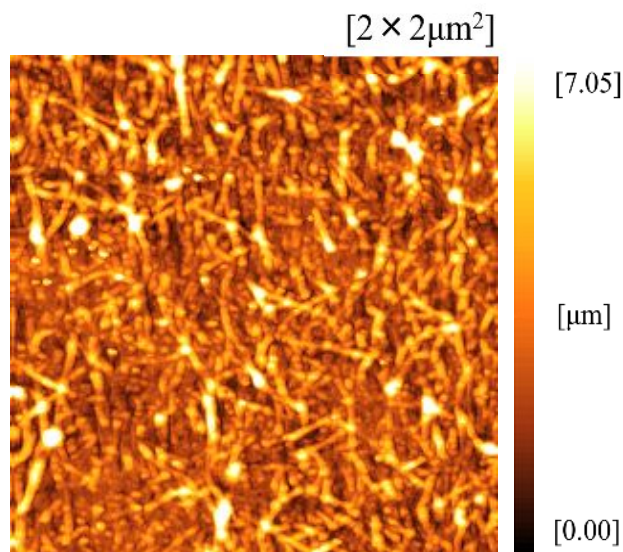


図 6 800°C 時

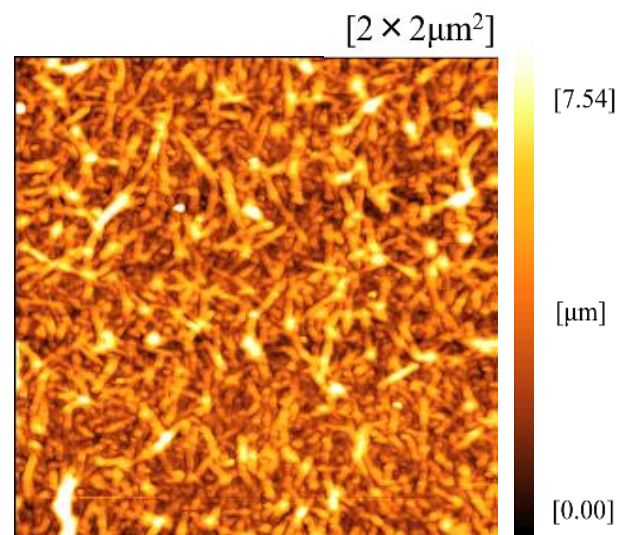


図 7 900°C 時

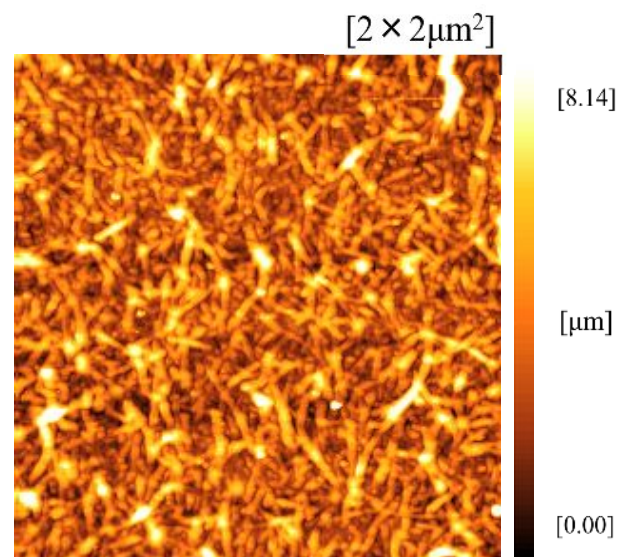


図 8 1000°C 時

5.2 Raman スペクトル

ACCVD 条件 800°C 時の結果を図 9、900°C 時を図 10、1000°C 時を図 11 に示す。図 12 に 800°C 時、図 13 に 900°C 時、図 14 に 1000°C 時の 100~300 cm^{-1} 付近拡大図を示す。

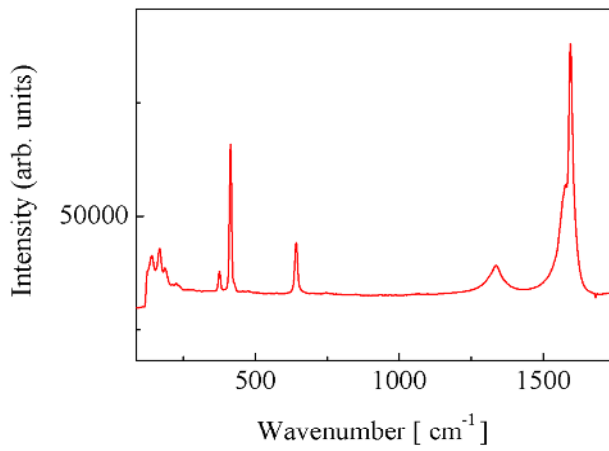


図 9 800°C 時

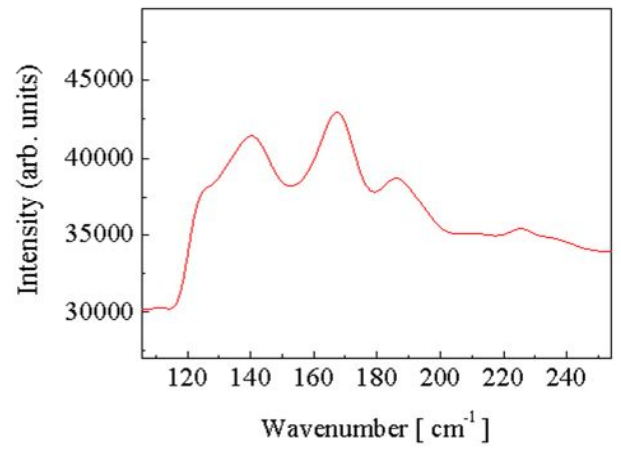


図 12 800°C 時

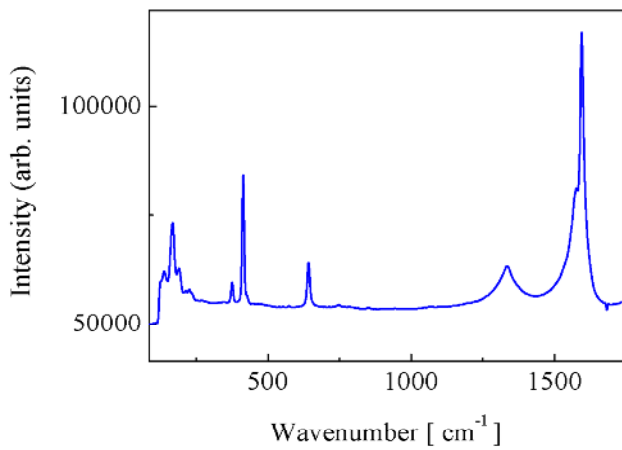


図 10 900°C 時

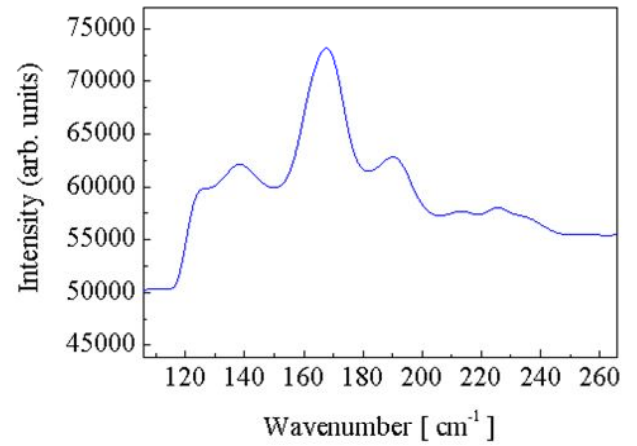


図 13 900°C 時

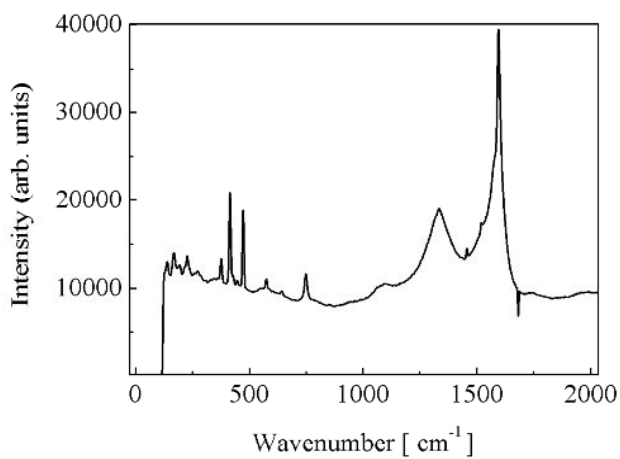


図 11 1000°C 時

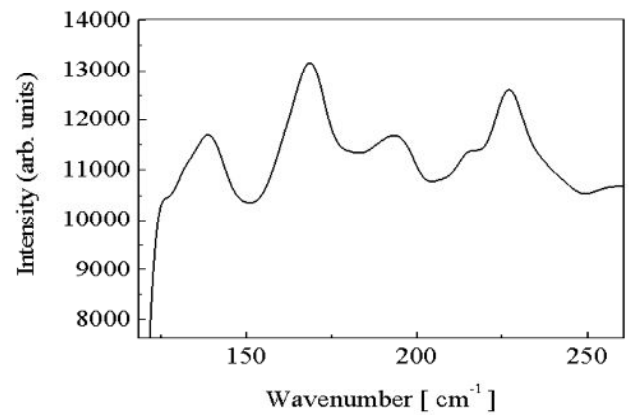


図 14 1000°C 時

6. 考察

図 6、7、8 より AFM を用いて *r*-cut Al₂O₃ 基板表面を評価した結果、繊維状の物質を確認することが出来た。繊維状の構造体の高低差を測定したところ約 3nm~5nm であった。800°C、900°C、1000°C どの条件時も繊維状物質の成長方向がそろっているように見えるが、全ての同じ向きになっていないので配向制御が確立できたとは言えない。また、長さが短いという欠点がある。我々は電極間に架橋するため 1μm 以上の SWNT を成長させる必要がある。SWNT の長さが短い原因は炭素源供給時のエタノールの流入量が多いため SWNT となる前に炭素原子が触媒に溶け込み、アモルファスとして埋まってしまうため成長が止まってしまうのではないかと考えた。SPM 表面像では繊維状の物質が SWNT だという判断が出来ないので次に Raman 分光装置を用い振動解析を行った。

図 9、10、11 より、どの結果においても 1600cm⁻¹ 付近にピークが見られる。これはグラファイトに起因する G-band であると考えられる^[1]。また 1330cm⁻¹ 付近にもピークが見られる。これは欠陥に起因する D-band と考えられる^[1]。CVD 条件を変える事により、SWNT の品質の高さを表す G-band と D-band の比である G/D 比の変化が確認できる^[1]。還元・成長中 800°C 時の G/D 比は 12、900°C 時の G/D 比は 8.6、1000°C 時の G/D 比は 3.5 となった。

図 12、13、14 に 100~300 cm⁻¹ 付近拡大図を示した。図 12 において、140 cm⁻¹、160 cm⁻¹、190 cm⁻¹、230 cm⁻¹ 付近に 4 つのピーク、図 13 において、140 cm⁻¹、170 cm⁻¹、190 cm⁻¹、230 cm⁻¹ 付近に 4 つのピーク、図 14 において、140 cm⁻¹、170 cm⁻¹、190 cm⁻¹、220 cm⁻¹、230 cm⁻¹ 付近に 5 つのピークが見られる。これは SWNT 特有のチューブの直径方向に起因するラジアル・ブリージング・モード (radial breathing mode :RBM) であると考えられる^[1]。

SWNT の直径は RBM から関係式

$$D \text{ (nm)} = 248 / \omega_R \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (1)$$

を用いることで見積もることができる^[1]。ここで D は SWNT の直径、 ω_R は RBM の波数である。SWNT の直径を計算すると図 12 では、1.1,1.3,1.5,1.7nm、図 13 では、1.1,1.3,1.5,1.8nm、図 14 では、1.1,1.3,1.5,1.7,1.8nm、の SWNT が成長している可能性があるかと予想出来る。

SPM 表面像の結果では、高低差が約 3~5nm あったのに対し、RBM の値より計算した SWNT の直径は約 1nm であった。これは SWNT がバンドルとなっていたため差が出てしまったと考える。

7. 課題と解決方法

1. 配向性

r-cut Al₂O₃ 基板を用いると、結晶表面の影響を受け原子配列に沿って SWNT が成長すると考えていた。しかし、今回の実験では全ての SWNT を配向成長することは出来なかった。*r*-cut Al₂O₃ 基板は温度変化でステップを有無とするので、温度条件は配向成長にとって重要なパラメータであると考えられる。最適条件の探索を行う。

2. 最適化条件

本実験では還元・CNT 成長時の温度を 800°C、900°C、1000°C でのラマンスペクトルを測定した。そして、低温時の条件の方が、より品質の良い SWNT を成長させ

られることが分かった。しかし、今回の G/D 比では一般的に高品質とは言えない。よって今後は、温度のみではなく流量も変化させて実験を行う。

3. *r*-cut Al₂O₃ 基板のアニール処理

r-cut Al₂O₃ 基板は 900°C 付近が融点となり、ステップが出る。本実験は 1050°C でアニール処理した。SWNT はステップに影響し成長するので、アニール処理の温度を 50°C ずつ下げ、ACCVD を行いステップかつ G/D 比の変化が得られるか実験してみる。

8. まとめ

近年、SWNT はナノスケールデバイスの発展に期待されている。実用化するには高品質かつ配向制御された SWNT が必要としている。そこで、*r*-cut Al₂O₃ 基板を用い、最適化条件と配向制御を目的とした実験を行った。

本実験では cold-Wall CVD 装置を用いて SWNT を成長させ、作製したサンプルは原子力間顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)による表面解析、顕微ラマン分光装置による振動解析を行った。

試行した条件は、還元・CNT 成長時の温度を 800°C、900°C、1000°C で比較をした。この条件を選んだ理由は *r*-cut Al₂O₃ 基板をアニール処理する際、900°C 付近が融点となり、ステップが出る。ACCVD の還元・CNT 成長時の温度が *r*-cut Al₂O₃ 基板の融点に近いので、SWNT に影響を及ぼすのではないかと考えたからである。

原子力間顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)より図 9、10、11 では繊維状の物質を確認することが出来た。しかし、どの条件時も繊維状物質の成長方向がそろっているように見えるが、全ての同じ向きになっていないので配向制御が確立できたとは言えない。

Raman 分光装置を用いデータを比較した。図 9、10、11 より、どの条件においても 1600cm⁻¹ 付近にピークが見られた。これはグラファイトに起因する G-band であると考えられる。また 1330cm⁻¹ 付近にもピークが見られた。これは欠陥に起因する D-band と考えられる。また、SWNT の品質の高さを表す G-band と D-band の比である G/D 比の変化が確認できる。SWNT の品質の高さを表す G-band と D-band の比である G/D 比の変化が確認できる^[1]。還元・成長中 800°C 時の G/D 比は 12、900°C 時の G/D 比は 8.6、1000°C 時の G/D 比は 3.5 となった。図 12、13、14 より RBM を確認出来た。SWNT の直径を計算すると図 12 では、1.1,1.3,1.5,1.7nm、図 13 では、1.1,1.3,1.5,1.8nm、図 14 では、1.1,1.3,1.5,1.7,1.8nm、の SWNT が成長している可能性があるかと予想出来る。SPM 表面像の結果では、高低差が約 3~5nm あったのに対し、RBM の値より計算した SWNT の直径は約 1nm であった。これは SWNT がバンドルとなっていたため差が出てしまったと考える。

今回の実験では全ての SWNT を配向成長することは出来なかった。*r*-cut Al₂O₃ 基板は温度変化でステップを有無とするので、温度条件は配向成長にとって重要なパラメータであると考えられる。最適条件の探索を行う。

9. 参考文献

- [1] 齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, pp.58-69, (社) コロナ社, 東京, 1998.
- [2] A. C. Dupuis, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review, Prog. Mater. Sci. vol.50, iss.8, pp.

929-961 November 2005

[3] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin, Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* vol.77, iss.17, pp.2767-2769, October 2000.

[4] Daisuke Nagao, Ryoji Kameyama, Yoshio Kobayashi, Mikio Konno, Multififormity of particle arrays assembled with a simple dip-coating, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, August 2007.

[5] Vladimir I. Merkulov, Anatoli V. Melechko, Michael A. Guillorn, Douglas H. Lowndes, Michael L. Simpson, Alignment mechanism of carbon nanofibers produced by plasma-enhanced chemical-vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.*, vol.79, iss.18, pp.2970-2973, October 2001

[6] Sergei M. Bachilo, Leandro Balzano, Jose E. Herrera, Francisco Pompeo, Daniel E. Resasco, R. Bruce Weisman, Narrow (n,m)-Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown Using a Solid Supported Catalyst, *J. American Chemical Society*, vol.125, iss.37, pp.11186-11187, June 2003