

コールドウォール化学気相成長法による単層カーボンナノチューブの成長条件最適化

The optimization of the single-walled carbon nanotubes growth condition

by cold-wall type chemical vapor deposition method

日本大学理工学部 電子情報工学科 (山本研究室)

8012 穂田克矢

Department of Electronics & Computer Science,

College of Science & Technology, Nihon University,

B8012, Katsuya Uruchida

Abstract : 単層カーボンナノチューブ(Single Wall Carbon notube : SWNT)のナノスケール電子デバイスでの応用を目指し、SWNT の成長の最適条件を探索した。アルコールを原料に用いたコールドウォール型触媒化学気相成長(Cold-wall type alcohol catalyst chemical vapor deposition : CW-ACCVD)装置を用いて SWNT を成長させ、作製したサンプルを顕微ラマン分光装置による振動解析した。最適化のため、本実験では、エタノールや混合ガスが流れる部分を石英管と 1/4 インチ・サイズ管の 2 通りのパターンで実験を行った。石英管時においてはエタノールの流量が多い方が G/D 比が高くなる結果となった。また、1/4 インチ・サイズ管時においてはエタノールの流量が減少するにつれて G/D 比が高い結果となった。

1. 背景

近年まで半導体デバイスは小型化をすることによってその性能を向上させてきた。その結果、現在では Si による 100 nm 未満の回路最小寸法が実現されている。大規模集積回路(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。電子デバイスの小型化のための微細加工技術に、大きな材料を削り加工して小さい物質を作るトップダウンの技術がある。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、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。

ボトムアップ材料として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 が発見されて以来、その特徴的な電気的特性、形状・サイズから様々な応用が考えられてきた。CNT は炭素の同素体であり、炭素が六角形に配列されているグラフェンシートを円筒形に巻いた構造をした物質である。そのグラフェンシートが 1 層から生成される物質を単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Nanotubes : SWNT)と呼び、複数の層から生成される物質を多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Nanotubes : MWNT)と呼ぶ。SWNT の特徴として、グラフェンシートの巻き方(カイラリティ)によって電気特性が大きく変化し金属的にも半導体的にもなることが挙げられる。特に半導体性の SWNT は Si の 10 倍以上の電子移動度を持ち、SWNT を用いて電界効果トランジスタ(Field effect transistor : FET)を作製することで、高速動作の FET が作製可能であると期待されている。しかし SWNT を電子デバイスに応用するためには、直径、位置、配向性、カイラリティを制御する必要がある。

そこで我々の研究は化学気相成長(Cheical Vapor Deposition : CVD)法、中でもアルコールを炭素源として用いるアルコール化学気相成長(Al Cohol Chemical Vapor Deposition : ACCVD)法により SWNT の合成を行っている。ACCVD 法では、炭素の供給源であるメタン(CH_4)やアセチレン(C_2H_2)などの炭化水素を熱分解することで、触媒金属 (Ni, Fe, Co, などの遷移金属) が炭素と反応し、触媒金属を核に SWNT を成長させる方法である。比較的低温な領域(600 ~ 900°C)で生成が可能

であり、高純度、高品質の SWNT を合成できる。アルコールを炭素源として用いることで高純度の SWNT の生成できる理由としては、アルコールが有酸素分子であり、ナノチューブの生成を阻害するアモルファスカーボンなどのダングリングボンドを有する炭素原子を効率的に除去するためだと考えられている。このように低温で高純度・高品質の炭素カーボンナノチューブの合成が可能なることから、プリント済み基板上に直接生成させることも可能となり、高機能半導体デバイスの応用にも期待されている。ACCVD 法を用いると、SWNT は微粒子化した触媒のみから成長する。その直径は触媒微粒子の直径に依存するので制御が可能である^[1]。また Ago らによってサファイア基板面内に配向成長した SWNT の報告がされている^[2]。またこれまでの研究より、自由電子レーザー(Free Electron Laser : FEL)を照射し SWNT の成長位置、カイラリティの制御することに成功した。

以上より、直径、位置、配向性、カイラリティの制御が可能となった。しかし我々の生成する SWNT は非常に低品質という欠点がある。低品質のままでは電子デバイスへの応用は出来ないため高品質の SWNT を生成する必要がある。

2. 目的

CVD 法により高品質な SWNT を作製する。SWNT が成長する条件として供給するエタノールの流量、SWNT 成長時のチャンバー内の圧力、温度、触媒の種類が挙げられる^[3]。最適な成長条件は装置ごとに異なるため、本実験では供給するエタノールの流量、SWNT 成長時のチャンバー内の圧力を変化させ、SWNT の最適な成長条件を探索した。また最適化のため、エタノールや混合ガスの供給管を石英管と 1/4 インチ・サイズ管の 2 通りのパターンで実験を行った。使用する CVD 装置の概略図を図 1 に示す。

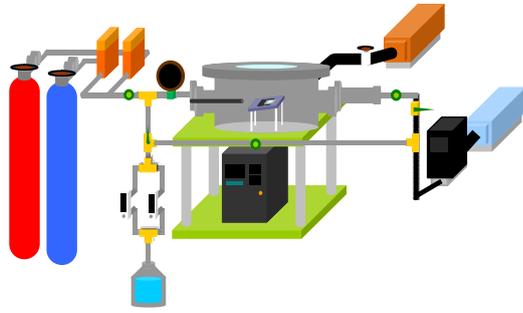


図 1. CVD 装置概要図

3. 実験方法・条件

3.1 触媒作製

基板は SiO₂/Si を用いた。基板をピーカーに入れ、アセトンで 3 分、15 分、エタノールで 3 分超音波洗浄を行った。その後、基板を取り出し窒素ガスを照射して乾燥させ、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。ディップコート法により触媒粒子である Co 濃度 0.01wt% の(CH₃COO)₂Co・4H₂O を成膜した。また Co の凝集を防ぐため Mo 濃度 0.01wt% の Mo₂(OCOCH₃)₄ を成膜した。

3.2 SWNT 成長

図 1 の CVD 装置を用いて SWNT を成長させた。CVD の条件を図 2 に示す。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。その後 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 1000°C を保ちつつ 30 分間還元を行った。30 分後、混合ガスを止め、エタノールを流し、15 分間基板温度 1000°C で SWNT 成長を行った。15 分後エタノールの注入を止め、室温になるまで降温した。

3.3 CVD 条件

石英管時の実験条件を表 1 に示す。また 1/4 インチ・サイズ管時の実験条件を表 2 に示す。

表 1. 石英管時の CNT 成長条件

SWNT 成長時のチャンバー内の圧力(Pa)	エタノールの流量(ccm)
300	200
	1000
	2000
500	200
	1000
	2000
1000	200
	1000
	2000

表 2. 1/4 インチ・サイズ管時の CNT の成長条件

CNT 成長時のチャンバー内の圧力(Pa)	エタノールの流量(ccm)
300	200
	1000
	2000
	3000

石英管時は、チャンバー内の圧力を 300Pa、500Pa、1000Pa と変化させ、エタノールの流量を 200ccm、1000ccm、2000ccm に変化させ実験を行った。1/4 インチ・サイズ管時では、チャンバー内の気圧を 300Pa に固定し、エタノールの流量を 200ccm、1000ccm、2000ccm、3000ccm に変化させ実験を行った。

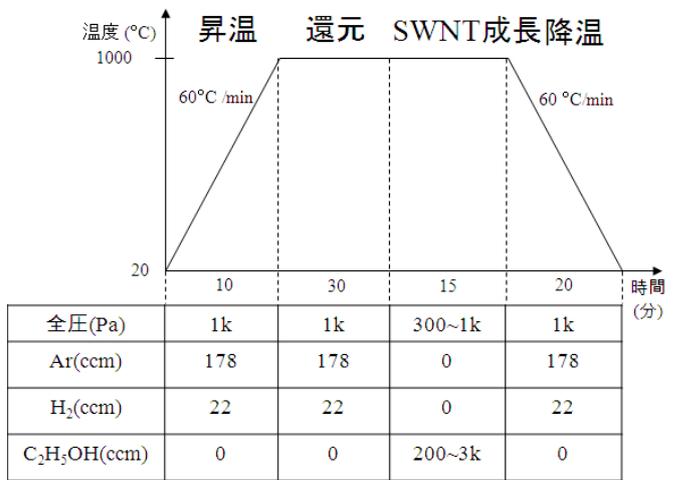


図 2. CVD 条件

4. 評価方法・条件

ACCVD 最適化で作製したサンプルにはレーザーラマン分光高度計(日本分光株式会社; NRS-3000)による振動解析を行った。暗室で分光装置本体、YAG レーザ (Hololab 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 (HoloGRAMS532) と解析ソフト (GRAMS AI) 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 に出力された測定結果を保存した。

5. 結果

レーザーラマン分光高度計により基板上の 2,4 点を測定した。図 3~図 11 中に基板とレーザー光の照射ポイントを示す。また、番号①~④は各グラフと対応している。図 3、図 4、図 5、図 6、図 7 に石英管時の Raman スペクトル、図 8、図 9、図 10、図 11 に 1/4 インチ・サイズ管時の Raman スペクトルを示す。図 3 にエタノールの流量 200ccm、チャンバー内の圧力 300Pa でのラマンスペクトルを示す。図 4 にエタノールの流量

2000ccm、チャンバー内の圧力 300Pa でのラマンスペクトルを示す。図 5 にエタノールの流量 200ccm、チャンバー内の圧力 500Pa でのラマンスペクトルを示す。図 6 にエタノールの流量 1000ccm、チャンバー内の圧力 500Pa でのラマンスペクトルを示す。図 7 にエタノールの流量 1000ccm、チャンバー内の圧力 1000Pa でのラマンスペクトルを示す。図 3 において 1590cm^{-1} 付近にピークが見られた。同様に図 4、図 5、図 6、図 7 でも 1590cm^{-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^[1]。

また図 3 より 1300cm^{-1} 付近にピークが見られた。同様に図 4、図 5、図 6、図 7 でも 1300cm^{-1} 付近にピークが見られた。これは欠陥に起因する D-band である^[1]。

図 3、図 4、図 5、図 6、図 7 において、 200cm^{-1} 付近にピークが見られた。これはナノチューブ特有のチューブの直径方向に起因するモードのラジアル・ブリージング・モード(radial breathing mode :RBM)である^[1]。

図 8 にエタノールの流量 200ccm、チャンバー内の圧力 300Pa でのラマンスペクトルを示す。図 9 にエタノールの流量 1000ccm、チャンバー内の圧力 300Pa でのラマンスペクトルを示す。図 10 にエタノールの流量 2000ccm、チャンバー内の圧力 300Pa でのラマンスペクトルを示す。図 11 にエタノールの流量 3000ccm、チャンバー内の圧力 300Pa でのラマンスペクトルを示す。図 8 において 1590cm^{-1} 付近にピークが見られた。図 9、図 10、図 11 でも同様に 1590cm^{-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^[1]。

また図 8 において 1300cm^{-1} 付近にピークが見られた。図 9、図 10、図 11 でも同様に 1300cm^{-1} 付近にピークが見られた。これは欠陥に起因する D-band である^[1]。

図 8、図 9、図 10、図 11 において、 200cm^{-1} 付近にピークが見られた。これはナノチューブ特有のチューブの直径方向に起因するモードのラジアル・ブリージング・モード (radial breathing mode :RBM)である^[1]。

CVD 条件を変化させる事により、SWNT の品質の高さを表す G-band と D-band の比である G/D 比^[1]の変化が確認できる。石英管時の G/D 比を表 3 に示す。1/4 インチ・サイズ管時の G/D 比を表 4 に示す。

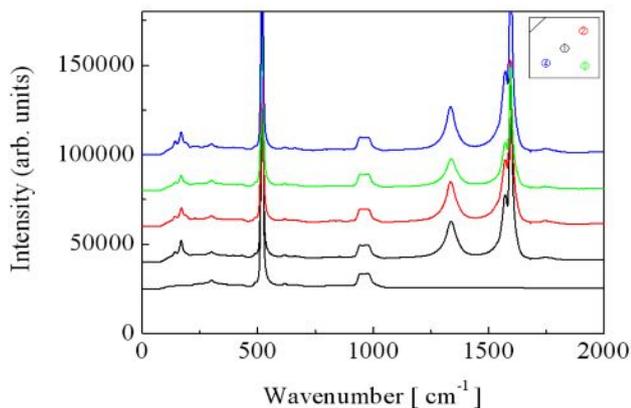


図 3. エタノールの流量 200ccm、圧力 300Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

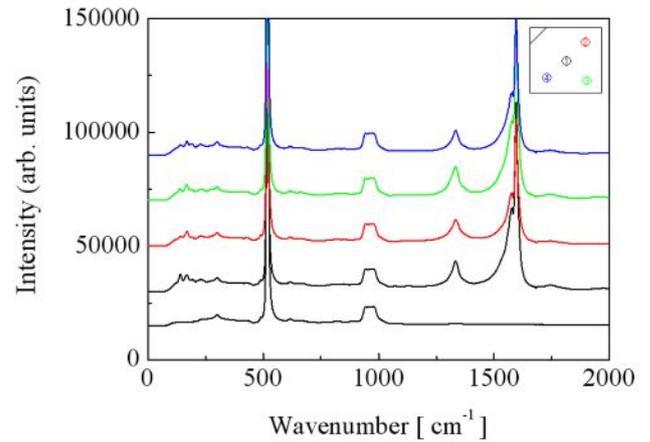


図 4. エタノールの流量 2000ccm、圧力 300Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

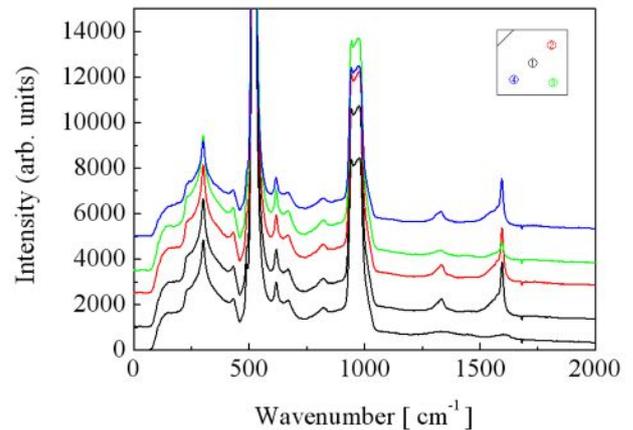


図 5. エタノールの流量 200ccm、圧力 500Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

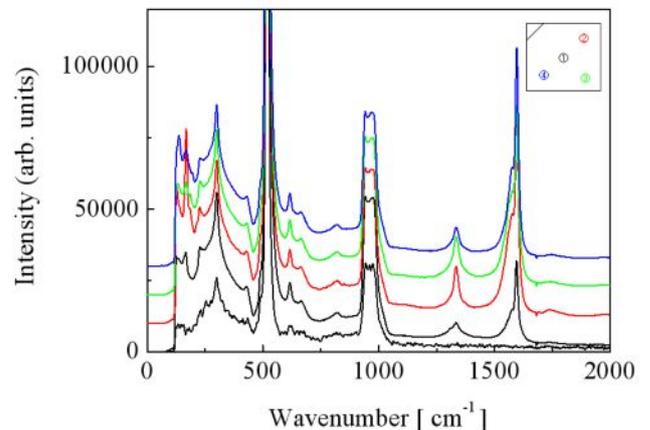


図 6. エタノールの流量 1000ccm、圧力 500Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

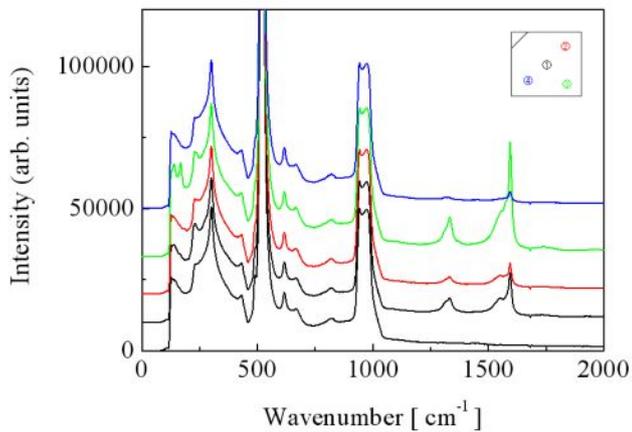


図 7. エタノールの流量 1000ccm、圧力 1000Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

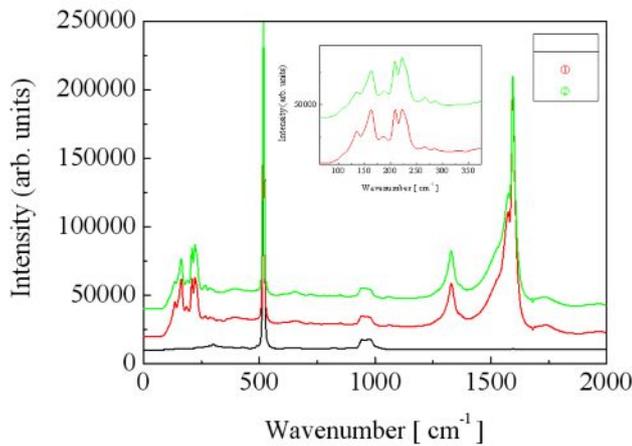


図 8. エタノールの流量 200ccm、圧力 300Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

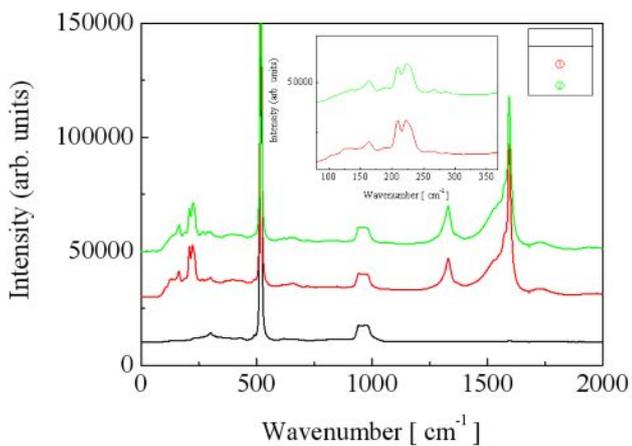


図 9. エタノールの流量 1000ccm、圧力 300Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

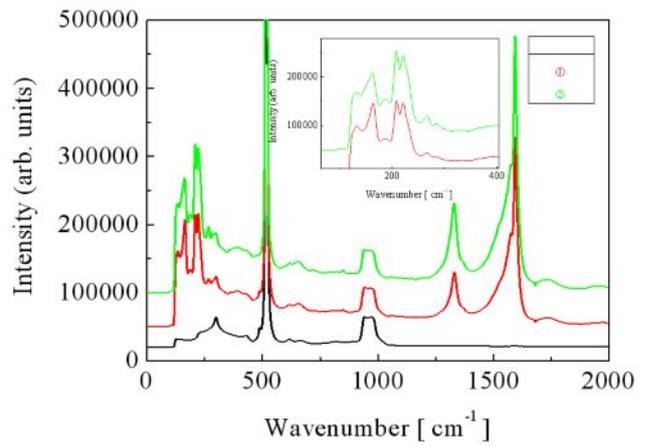


図 10. エタノールの流量 2000ccm、圧力 300Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

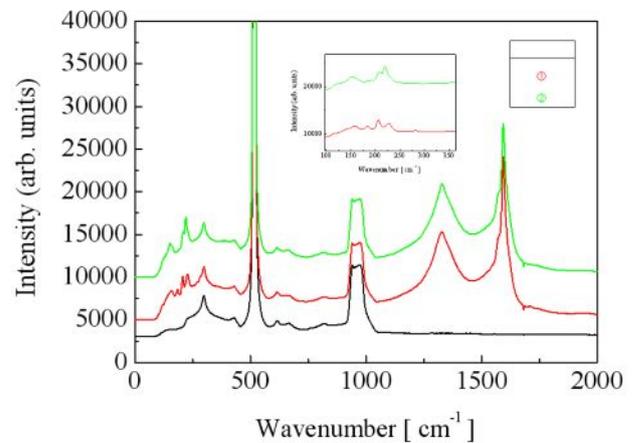


図 11. エタノールの流量 3000ccm、圧力 300Pa で作製した SWNT のラマンスペクトル

表 3 石英管 CVD 条件での G/D 比

CNT 成長時のチャンパー内の圧力(Pa)	エタノールの流量(ccm)	G/D 比
300	200	4.90
	1000	7.16
	2000	
500	200	5.92
	1000	6.51
	2000	6.10
200		
1000	2000	

表4 1/4インチ・サイズ管 CVD 条件での G/D 比

CNT 成長時のチャンパー内の圧力(Pa)	エタノールの流量(ccm)	G/D 比
300	200	5.29
	1000	4.22
	2000	3.82
	3000	1.93

表3の斜線部は測定できなかった条件である。石英管時はエタノールの流量が多い方がG/D比が高くなる結果となった。1/4インチ・サイズ管時においてはエタノールの流量が増加するほどG/D比が低下する結果となった。

6. 考察

1/4インチ・サイズ管時エタノールの流量3000ccm時、ACCVD開始から約8分後にコールドトラップの許容範囲を超えたためチャンパー内の圧力300Paから500Paに急激に変化した。そのため図11において欠陥由来を示すD-bandが高くなりG/D比が1.93となった。表3より、石英管時ではエタノールの流量が多い方がG/D比が高くなる結果となった。これより、エタノールの流量を増加させれば品質の良いSWNTが生えることがわかった。これはエタノールの流量を増加させるとナノチューブの生成を阻害するアモルファスカーボンなどのダングリングボンドを有する炭素原子を効率的に除去するためだと考えられる^[4]。

表4より、1/4インチ・サイズ管時ではエタノールの流量が減少するにつれてG/D比が高い結果となった。これはエタノールを注入しすぎたためであると考えられる。エタノールは160°C~170°Cで加熱するとエチレンを生成する特徴がある。そしてエチレンは炭化水素であるので熱分解によりアモルファスカーボンを生成する。このアモルファスカーボンによりG/D比が低下したと考えられる。エタノールの流量が増加するにつれてG/D比が低くなったのは、触媒と反応しないエタノールが増加したためである。注入するエタノールの流量を増加させると触媒と反応しないエタノールも増加する。そのため炭化水素であるエチレンが生成されやすくなる。その結果、生成されるアモルファスカーボンが増加しG/D比が低下したと考えられる。

しかし、今回得られたG/D比は文献値と比較すると非常に小さい。これは今回の条件ではSWNTの成長には最適ではないためだと考えられる。よって今後は1/4インチ・サイズ管において、チャンパー内の圧力500Pa、1000Paにおいてエタノールの流量を変化させSWNTのラマンスペクトルを測定し最適条件を探索する。

7. 課題と解決方法

本実験では1/4インチ・サイズ管において、チャンパー内の圧力300Paに固定し、エタノールの流量を200ccm、1000ccm、2000ccm、3000ccmと変化させた。そして、そのSWNTのラマンスペクトルの測定までを行った。

今後は1/4インチ・サイズ管において、チャンパー内の圧力500Pa、1000Paにおいてエタノールの流量を変化させSWNTのラマンスペクトルを測定する。

また、エタノールの流量設定と同時に最適条件の一つである、チャンパー内の温度を変化させて測定する。

8. まとめ

SWNTはSi半導体デバイスに取って代わる次世代の基幹素子になることが期待されている。

SWNTを作製するためにはCVD装置の最適条件を探索する必要がある。そこで、最適条件の一つである、エタノールの流量を変化させ、SWNT成長の最適条件を探索した。

本実験ではACCVD装置を用いてSWNTを成長させ、作製したサンプルは顕微ラマン分光装置による振動解析をした。

試行したCVD条件は、石英管時はチャンパー内の圧力を300Pa、500Pa、1000Paと変化させ、エタノールの流量を200ccm、1000ccm、2000ccmに変化させ実験を行った。また1/4インチ・サイズ管時においてはチャンパー内の圧力300Paにおいて、エタノールの流量200ccm、1000ccm、2000ccm、3000ccmの比較をした。いずれの実験結果においても1590cm⁻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。また1300cm⁻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である。

また、いずれの実験結果においても200cm⁻¹付近にピークが見られた。これはナノチューブ特有のチューブの直径方向に起因するモードであるRBMである。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。

石英管時においてはエタノールの流量が多い方がG/D比が高くなる結果となった。これはエタノールの流量を増加させるとナノチューブの生成を阻害するアモルファスカーボンなどのダングリングボンドを有する炭素原子を効率的に除去するためだと考えられる。

また、1/4インチ・サイズ管時においてはエタノールの流量が減少するにつれてG/D比が高い結果となった。これは注入したエタノールが熱分解されエチレンとなり、アモルファスカーボンを生成したためである。エタノールの流量を増加させると触媒と反応しないエタノールも増加する。そのため炭化水素であるエチレンが生成されやすくなりその結果、生成されるアモルファスカーボンが増加しG/D比が低下したと考えられる。

今後はチャンパー内の圧力500Pa、1000Paにおいてエタノールの流量を変化させSWNTのラマンスペクトルを測定する。

また、エタノールの流量設定と同時に、最適条件の一つである、チャンパー内の温度を変化させて測定する。

9. 参考文献

- [1] 齋藤理一郎・篠原久典 カーボンナノチューブの基礎と応用 培風館
- [2] Hiroki Ago, Naoyasu Uehara, Ken-ichi Ikeda, Ryota Ohdo, Kazuhiro Nakamura, Masaharu Tsuji, Synthesis of horizontally aligned single walled carbon nanotubes with controllable density on sapphire surface and polarized Raman spectroscopy, Chemical Physics Letters., vol.421, iss.4-6, pp.399-403, March 2006
- [3] 齋藤理一郎 他：カーボンナノチューブ 一期待される材料開発一、シーエムシー出版 (2002)
- [4] "Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon

nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of CoMo catalysts," Lolli, G.; Zhang, L. A.; Balzano, L.; Sakulchaicharoen, N.; Tan, Y. Q.; Resasco, D. E. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 2108-2115.