

単層カーボンナノチューブのカイラリティと成長位置の同時制御

Chirality and Position Control of Single-Walled Carbon Nanotubes

指導教授 山本 寛

M9009 境 恵二郎

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT)は1枚のグラフェンを円筒状に巻いた物質で、ナノメートルの直径、半導体の性質、高移動度(約 $10^5 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)を持つことから、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^[1,2]。本研究では、Si 半導体の微細加工技術による集積化限界の壁を打ち破るべく、SWNT1本を用いた極微小の電界効果型トランジスタ(FET)を作製することを目的としている。そのためには、i) 金属触媒の直径、ii) 成長方向、iii) 成長位置、iv) カイラリティを同時に制御する必要がある。i)、ii)の制御については一部達成できている^[3-5]。一方、iii)の制御はできているが、技術面やコスト面においての欠点がある。iv)の制御の確立された手法はまだ報告されていない。

我々は紫外線フォトリソグラフィと基板表面処理を組み合わせることにより容易に低コストで iii)の制御が可能となると期待している。また、iv)の制御は自由電子レーザー (Free Electron Laser : FEL)照射を用いることで可能となるものと考えている。

本研究で用いている触媒溶液は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ である。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は極性分子なので基板表面を親水性に改質することで、触媒粒子を成膜できる。そして、紫外線フォトリソグラフィと組み合わせることにより iii)の制御が可能であると考えている。

本研究で利用する FEL は、パルス幅が数百フェムト秒のマイクロパルスが数十集まるため、FEL 照射時に分子を熱的に破壊することなく、分子振動にレーザーエネルギーを効率よく変換できるものと期待される。SWNT の共鳴吸収波長は、その直径とカイラリティに依存する^[6]。よって、上記特徴を持つ FEL 照射によって、所望のカイラリティを持つ SWNT を選択的に活性化させ成長促進させることができると考えている。

本報告では、紫外線フォトリソグラフィと基板表面処理を組み合わせることにより、SWNT の成長位置制御を行い、さらに FEL を *in-situ* 照射してカイラリティの制御を行った結果を述べる。

2. 実験方法

まず、Au/Cr 電極を作製した。その後、紫外線フォトリソグラフィにより電極上と電極間のみを露出させ、UV/Ozone クリーナー(ProCleanerTM110、BIOFORCE NANOSCIENCES 社)で露出させた部分に親水処理を

施した。触媒はナノディップコータ(株式会社あすみ技研; ND-0407-S1)を用いて、Co/Mo を成膜した。SWNT 成長はアルコール化学気相成長 (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition: ACCVD)法で成長させた。また、FEL は SWNT 成長中に照射した。

励起波長 441 nm、532 nm、632 nm、785 nm の顕微鏡 Raman 分光装置(日本分光株式会社製 : NRS-3200)による分子振動解析により評価した。 1590cm^{-1} にみられるピークは G-band と呼ばれ、グラフェンに起因するピークである。また、低波数側に確認できるピークは SWNT の膨張収縮振動を表す Radial Breathing Mode (RBM)である。この RBM と式(1)により SWNT の直径を見積もることができる^[6]。

$$d(\text{nm})=248/\text{RBM}(\text{cm}^{-1}) \quad \dots (1)$$

4 種類の励起波長を用いることで、存在するほとんどすべての SWNTs を検出可能とした。また、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)の Dynamic Force Mode (DFM)による表面形状観察を行った。

3. 結果及び考察

FEL 照射時の DFM 像を図 1 に示す。それぞれ、(a)は電極間、(b)は電極間以外、(c)は電極上を示している。(a)では高低差約 1.4 nm の繊維状の物質を確認した。また、(b)でも繊維状の物質が確認できたが(a)に比べ成長量が少なかった。(c)では(a)と同様の処理を施しているが、繊維状の物質は確認できなかった。(a)で確認した物質は高低差より SWNT であると考えられる。(b)では親水処理を施していないため、(a)に比べ SWNT の成長量が少なかったと考えている。(c)では ACCVD 中の温度が 1000°C と高温であり、Au の融点とほぼ同じである。よって、ACCVD 中に Au が融解し触媒粒子と合金化したため、触媒としての機能を失い、SWNT が成長しなかったと考えられる。

次に、図 2 に FEL 未照射時の電極間の Raman スペクトルを、図 3 に 800 nm 照射下の電極間の Raman スペクトルをそれぞれ示す。RBM ピークの存在から SWNTs が生成されたことがわかった。また、電極間以外、電極上では、G-band、RBM ピークは明瞭に確認されなかった。

図 4 にグラフェンのハニカム格子を示す。原点(図中には示していない)から実線(円弧)までがカイラルベクトルとなり、式(1)で見積もった SWNTs の直径と一致する。図中の ϕ は SWNT の直径を示している。●は

金属、○は半導体を示すカイラル指数である。つまり、実線と重なるカイラル指数が存在する可能性を持つ。

FEL 未照射時は直径 0.89~1.64nm まで分布し、金属 SWNT のカイラリティが 5 個、半導体 SWNT のカイラリティが 15 個存在したため、金属と半導体 SWNT が混在して成長していることが分かった。800nm 照射時は、直径約 1.1nm の SWNT のみ成長し、カイラリティは 7 種類の半導体に限られていた。

以上の結果より、SWNT の成長位置とカイラリティの同時制御が可能であることが確かめられた。

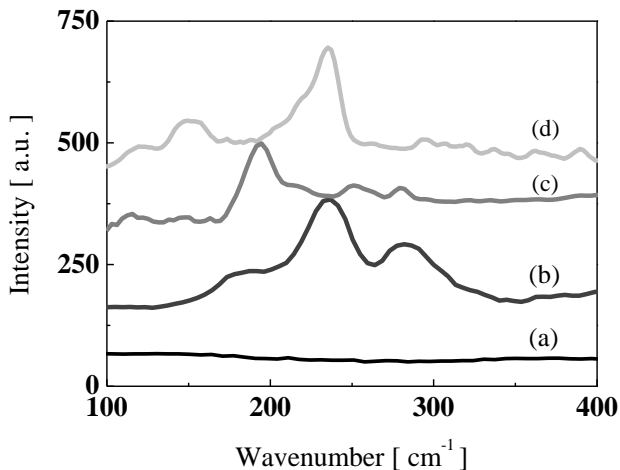
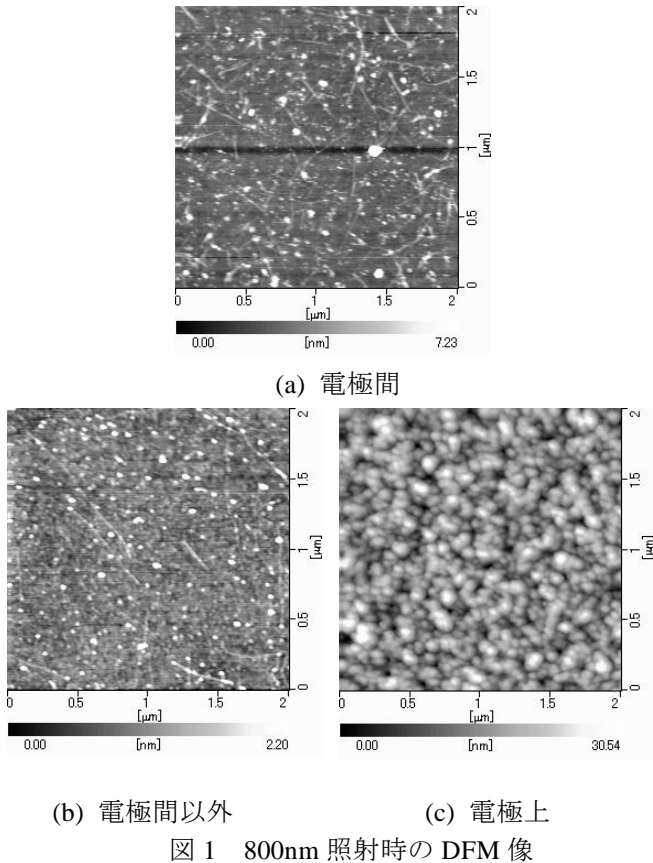


図 2 未照射時の Raman スペクトル
Raman 励起波長: (a) 441nm, (b) 532nm,
(c) 632nm, (d) 785nm

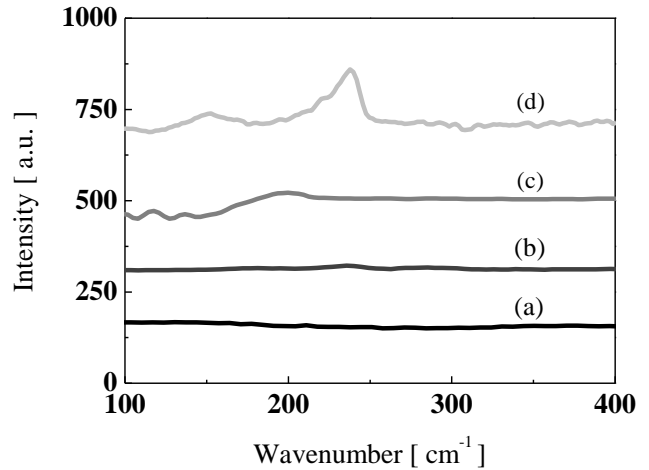
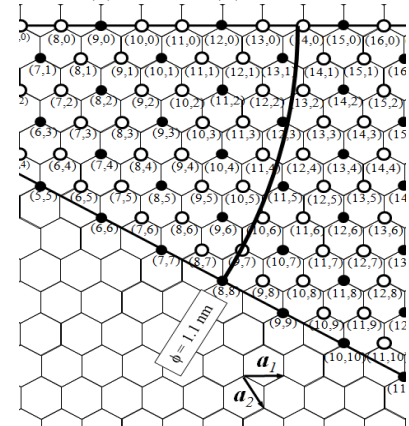


図 3 FEL800nm 照射時の Raman スペクトル
Raman 励起波長: (a) 441nm, (b) 532nm,
(c) 632nm, (d) 785nm



4. まとめ

SWNT1 本を用いた極微小の FET を作製するためには、金属触媒の直径、成長位置、成長方向、カイラリティを同時に制御する必要がある。その中で我々は、SWNT の成長位置とカイラリティの同時制御を試みた。その結果、電極間を親水性に改質し、FEL を SWNT 成長中に照射することで、電極間にのみ半導体 SWNT を成長させることに成功した。この結果より、SWNT の成長位置とカイラリティの同時制御が可能となり、素子実現へ向けて有力な一歩を進めることができた。

5. 参考文献

- [1] S.V. Rotkin et al., Applied Physics of Carbon Nanotubes, Fundamentals of Theory, Optics and Transport Devices, Springer, (2005)
- [2] Durkop et al., *Nano Lett.*, **4** (2004) 35.
- [3] C. Bower, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2767.
- [4] S. Huang, et al., *Nano Lett.*, **4** (2004) 1025.
- [5] H. Ago, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 123112.
- [6] M. S. Dresselhaus, et al., *Carbon*, **40** (2002) 2043.