

水晶基板上での水平配向単層カーボンナノチューブの成長過程

Growth Process of Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes on Crystal Quartz Substrates

伝学 * 井ノ上 泰輝 (東京大) 長谷川 大祐 (東京大)
 Saifullah Badar (東京大) 伝正 千足 昇平 (東京大)
伝正 丸山 茂夫 (東京大)

Taiki INOUE, Daisuke HASEGAWA, Saifullah BADAR, Shohei CHIASHI and Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The growth process of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes (HA-SWNTs) on crystal quartz substrates was investigated. HA-SWNTs were grown by alcohol chemical vapor deposition method at different carbon feeding rates with varying growth time. HA-SWNTs grown under each conditions showed a large difference in the time evolution of their morphology. Low carbon feeding rates extended the growth delay time and widened the distribution of that. The results indicate that the possibility of bundling at the beginning of SWNT growth decreases and more SWNTs are grown individually with horizontal alignment under low carbon feeding rate conditions.

Key Words :carbon nanotube, alcohol chemical vapor deposition, crystal quartz

1. 序論

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は炭素原子の六員環構造から成るグラフェンシートを直径 1 nm 程度の円筒状に巻いた構造の物質である。電氣的, 熱的, 機械的に優れた特性を持ち, 様々な応用が期待されている。

SWNT は主に化学気相成長(CVD)法により合成される。通常, 基板上で合成を行うと SWNT はランダムな方向に成長するが, デバイス応用には SWNT の配向制御が必要である。基板として水晶など単結晶基板を用いて CVD 合成を行うと, SWNT が一方向に配向することが知られている⁽¹⁾。これは結晶表面の原子構造と SWNT の間の原子間力に起因するものであり, 原子スケールの溝に沿って SWNT が成長すると理解できる。この方法による水平配向合成は高密度かつ互いに接しない SWNT が得られ, 電界効果型トランジスタ(FET)の作製に適している⁽²⁾。FET の性能向上には SWNT の本数密度の増加が必要であり, 50~250 本/ μm において既存のシリコン FET を大きく上回る性能の FET の作製が可能になると予測されている⁽³⁾。また, 他のデバイス作製や SWNT の物性測定のためにも水平配向 SWNT の密度制御は重要である。

本研究は SWNT 合成時の炭素源供給速度が SWNT 成長過程に与える影響に関して知見を得ることを目的とする。炭素源供給速度は CVD 合成中の炭素源ガスの分圧により制御できることから, 高圧・低圧条件下において合成時間を変化させて合成を行い, 得られた SWNT を観察することで SWNT 成長の時間変化を調べる。

2. 実験方法

水晶基板は水晶のブロックからのカット方向によって異なる表面原子構造を持つが, SWNT の配向成長には主に ST カット水晶基板⁽¹⁾が使用されてきた。ST カット水晶基板は振動子に利用され, 入手が容易であるが, そのカット面は水晶の自然面に対応せず, 表面構造が複雑である。そこで, 我々は水晶の自然面である R 面に平行にカットされた R カット水晶基板を用いて水平配向 SWNT が合成されることを示し, SWNT の配向がドメイン内の R 面構造に由来することを報告した⁽⁴⁾。本研究においても R カット水晶基板を使用する。

水晶基板は予め化学エッチング処理されたものを用意し

た。まず, 水晶基板に対して空气中で 900 °C, 12 h アニール処理を行った。続いてフォトリソグラフィ, 真空蒸着, リフトオフにより, 触媒として鉄(Fe, 膜厚 0.2 nm)を縞状(幅 3 μm , 間隔 50 μm)に担持した。SWNT の合成はエタノールを炭素源としてアルコール CVD 法⁽⁵⁾により行った。合成温度は 800 °C に固定し, 合成圧力(エタノール分圧)は高圧条件として 1300 Pa, 低圧条件として 60 Pa とした。合成された SWNT の分析は, 走査型電子顕微鏡(SEM), 原子間力顕微鏡(AFM), ラマン分光法により行った。今回使用した水晶基板は比較的表面が粗いため, AFM 測定時はポリマー膜を用いた転写法⁽⁶⁾により水晶基板上の SWNT を平坦なシリコン基板上に移した後に観察を行った。

3. 結果と考察

低圧および高圧の条件において合成時間を変化させて水平配向 SWNT を合成した。各合成時間におけるサンプルの SEM 像を Fig. 1 に示す。各像の上下にある帯状の触媒領域からチューブ状の物質が成長し, 水平配向したことが分かる。

ラマン分光法により合成されたサンプルを分析した。励起

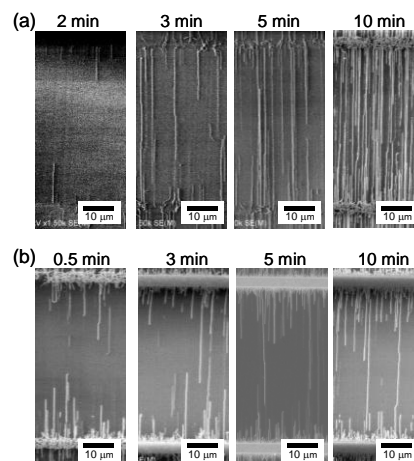


Fig. 1 SEM images of HA-SWNTs grown at (a) 60 Pa and (b) 1300 Pa.

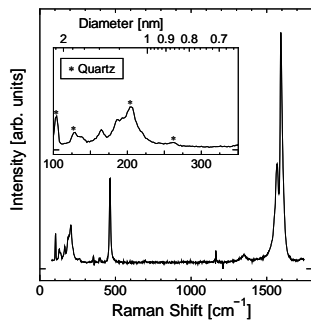


Fig. 2 Raman spectra of HA-SWNTs.

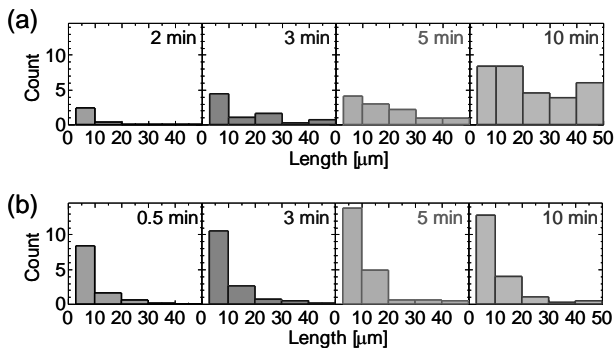


Fig. 3 Length distributions of SWNTs grown at (a) 60 Pa and (b) 1300 Pa.

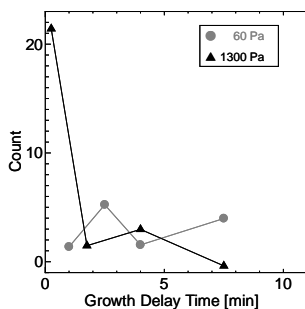


Fig. 4 Growth delay time distributions of SWNTs.

レーザー波長 488 nm で測定したラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。また、図中の左上に低波数域の拡大図を示す。水晶基板に由来するピークとともに、SWNT に特有のピークである G-band および RBM が観察されたことから、合成された物質が SWNT であることが確認された。

各サンプルについて、触媒領域に囲まれた部分の水平配向 SWNT の長さ分布を測定した。面積 $500 \mu\text{m}^2$ あたりの水平配向 SWNT の長さ分布の時間変化を Fig. 3 に示す。高压では短時間で多数の SWNT が成長し、その後の変化は小さかった。一方で低压では短時間では SWNT の量は少ないが、徐々に SWNT の数および長さが増加した。

SWNT の成長において、炭素源を導入してから SWNT が成長開始するまでにある程度の成長遅延時間⁷⁾が存在することが知られている。今回は、一定長さ以上の水平配向 SWNT の本数について各合成時間での差分を取ることで SWNT の成長遅延時間を決定した。得られた成長遅延時間の分布を Fig. 3 に示す。高压では成長遅延時間が短い SWNT が支配的であるが、低压では全体的に成長遅延時間が長くなり、成長遅延時間の分布が広いことが分かった。

ここで、成長遅延時間の分布の増大は、隣接する SWNT が同時に成長開始する確率の減少を意味する。隣接する複数の SWNT が同時に成長開始すると SWNT 同士が絡み合いバンドル化が起こる。多数の SWNT によるバンドルは基板との相互作用の影響を低下させて配向成長が起こらず、更に触媒領域中でランダムな方向に成長することで周囲の SWNT の成長を阻害すると考えられる。このことから、炭素源供給

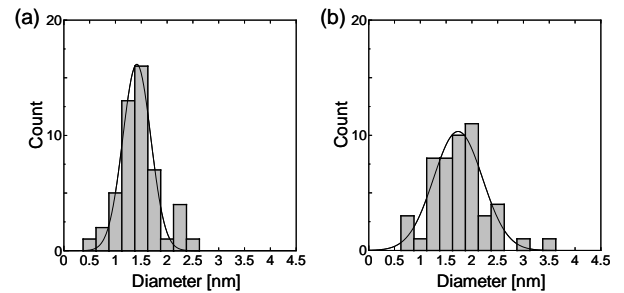


Fig. 5 Diameter distributions of SWNTs grown at (a) 60 Pa and (b) 1300 Pa.

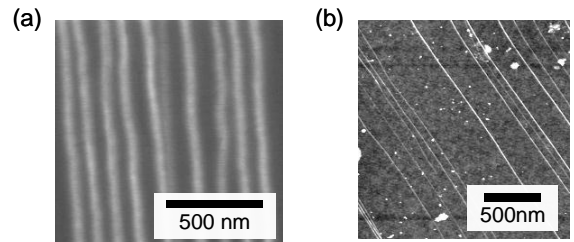


Fig. 6 High magnification (a) SEM and (b) AFM images of HA-SWNTs grown at 60 Pa.

速度の減少による水平配向 SWNT の密度増加は、成長遅延時間の延長によるバンドル化の抑制が原因であるといえる。

基板上での SWNT の配向性は SWNT の直径に依存することが報告されており⁸⁾、配向性の悪化が密度に影響を及ぼす可能性が考えられる。そこで、低压・高压の各条件において合成時間 10 min で合成された SWNT の直径を AFM により測定した。各サンプルで 50 本の SWNT を測定して得られた直径分布を Fig. 5 に示す。平均直径は低压条件において 1.47 nm、高压条件において 1.76 nm であった。ただし、AFM で測定された直径は、バンドル化した SWNT の情報を含み、実際より大きく見積もられている可能性がある。いずれにせよ、今回の各平均直径は先行研究で配向成長の悪化が報告された 2 nm 程度以下であり、直径による SWNT の配向性悪化と密度の低下は生じていないと考えられる。

最後に、低压条件で合成時間 10 min において合成された水平配向 SWNT を SEM, AFM により高倍率で観察した。得られた SEM および AFM 像を Fig. 6 に示す。これらの像では SWNT の密度は 10 本/ μm 程度である。また、AFM 像中での最隣接する 2 本の SWNT 間の距離から、局所的な SWNT 密度は 60 本/ μm 以上となった。この値は先行研究¹⁾の結果と同程度であり、今後、水晶基板の表面処理の最適化を行うことで更なる密度向上が可能だと考えられる。

4. 結論

水晶基板上でアルコール CVD 法により SWNT を合成し、水平配向 SWNT の成長の時間変化を観察した。炭素源供給速度が低い条件では SWNT の成長開始時間が遅延し、成長開始時間の分布が広がるという結果が得られた。炭素源供給速度を下げることで最終的に得られる水平配向 SWNT の密度が向上するが、多数の SWNT の同時成長によるバンドル化を防ぐことが水平配向 SWNT の高密度合成を可能にすると考えられる。

参考文献

- (1) C. Kocabas *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 17879.
- (2) S. J. Kang *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 2 (2007) 230.
- (3) N. Patil *et al.*, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, 8 (2009) 37.
- (4) S. Chiashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, in press.
- (5) S. Maruyama *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 360 (2002) 229.
- (6) L. Jiao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12612.
- (7) M. Lin *et al.*, *Nano Lett.*, 6 (2006) 449.
- (8) X. Liu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 15929.