<u>卒業論文</u>

<u>単層カーボンナノチューブのパターン合成</u>

<u>1-46 ページ 完</u>

平成 22 年 2 月 5 日提出

指導教員 丸山茂夫教授

80181 北畠 旭

第一章	序論	4
1.1	研究の背景	5
1.1.	1 単層カーボンナノチューブ	5
1.1.	2 単層カーボンナノチューブの構造	6
1.1.	3 単層カーボンナノチューブの生成方法	8
1.1.4	4 単層カーボンナノチューブのパターニング	
1.2	研究の目的	10
第二章	実験方法	11
2.1	SAM 膜を用いた単層カーボンナノチューブのパターン合成	12
2.1.	1 SAM 膜	12
2.1.	2 VUV 露光	13
2.1.	3 触媒担持	14
2.1.	4 単層カーボンナノチューブの合成	15
2.2	VUV 照射による単層カーボンナノチューブのパターニング	
2.2.	1 触媒担持	18
2.2.2	2 単層カーボンナノチューブの合成	
2.2.	3 単層カーボンナノチューブへの VUV 照射	18
2.3	走査型電子顕微鏡による観察	19
2.3.	1 原理	19
2.3.	2 観察方法	20
2.4	ラマン分光法によるスペクトル測定	21
2.4.	1 原理	21
2.4.2	2 実験装置	21
2.4.	3 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル	22
2.5	原子間力顕微鏡による観察	24
第三章	実験結果と考察	25
3.1	SAM 膜によるパターニング	
3.1.	1 大気条件下での照射	29
3.1.	2 減圧条件下での照射	30
3.1.	3 非減圧・石英管内での照射	32
3.1.4	4 マスクアライナを用いたマイクロ加工	34
3.2	VUV 照射によるパターニング	36
3.2.	1 VUV 照射によるパターニング	36
3.2.2	2 VUV 照射による時間変化	39
第四章	結論	41

4.1	結論	42
4.2	今後の課題	42
謝辞		43
参考文献	₭	44
	•	

第一章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 単層カーボンナノチューブ

炭素は様々な構造をとりうる物質であり、その同素体として sp2 結合により 2 次元的構造 を持つグラファイトと sp3 結合により 3 次元的構造をとるダイヤモンドが代表的である.し かし、それらに加えて 1985 年に炭素原子 60 個からなる球状のフラーレンが発見され、1991 年 lijima によってフラーレンの合成過程でカーボンナノチューブが発見された[1].カーボ ンナノチューブは、炭素原子のみで構成された六員環構造が連なるグラフェンシートを円 筒形に巻いた構造をしている.円筒形の層が 1 層のものを単層カーボンナノチューブ(SWNT, single-walled carbon nanotube)と呼び、2 層以上のものを多層カーボンナノチューブ(MWNT, multi-walled carbon nanotube)と呼ぶ.最初に発見されたのは MWNT であったが、その後同じ く Iijima によって SWNT が発見されている[2].多様なカーボンナノチューブの構造のイメ ージを Fig. 1.1 に示す.SWNT の直径は約 1~2 nm、長さは数 µm~数 mm であり、その直 径やグラフェンシートの巻き方(カイラリティ)によって金属や半導体になるといった電気 的特性や、軸方向へ高い強度を持つ機械的特性、熱伝導性、化学的に安定であることなど から新しい材料として期待され、幅広い分野での応用が考えられている.



Fig. 1.1 カーボンナノチューブのイメージ.

1.1.2 単層カーボンナノチューブの構造

SWNT は、グラファイトの1層であるグラフェンを円筒形に丸めた構造をしている.その SWNT を展開したときに SWNT の径回りに相当するベクトルを \mathbb{C}_h とおき、カイラリティベクトルと呼ぶ. \mathbb{C}_h は六方格子の基本格子ベクトル

 $\mathbf{a}_{1} = (\frac{3}{2}a_{C-C}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C}), \quad \mathbf{a}_{2} = (\frac{3}{2}a_{C-C}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C}) を用いて$

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a_1} + m\mathbf{a_2} \equiv (n,m)$$

と表せるので, (n,m)は SWNT の構造を一意的に示す指標となる. ただし, a_{c-c} は C-C 結合 間距離(=1.42 nm)であり, n, m はともに整数である. 例として Fig. 1.2 に n = 4, m = 2 のも のを示した.



Fig. 1.2 単層カーボンナノチューブの展開構造.

また、この指標を用いて SWNT の直径 d_t 、カイラル角(螺旋角度) θ 、軸方向の基本ベクトルである格子ベクトル**T** を次のように表すことができる.

$$d_{t} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c-c} \frac{\sqrt{n^{2} + nm + m^{2}}}{\pi}$$
$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(\left|\theta\right| \le \frac{\pi}{6}\right)$$
$$\mathbf{T} = \frac{(2m+n)\mathbf{a}_{1} - (2n+m)\mathbf{a}_{2}}{d_{R}}$$

ここで
$$d_{R}$$
は n と m の最大公約数をdとして,

$$d_{R} = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases}$$

と定義する.カイラルベクトルC_hと格子ベクトルTで囲まれた単位胞内に含まれる六角形 の数Nは,

$$N = \frac{|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$

であり、六角形内に2個の炭素原子があることから、単位胞中の炭素原子の数は2N個と なる.

SWNT のカイラリティは 3 種類に大別される. (n,m) = (l,0)のときをジグザグ型, (n,m)=(l,l)のときをアームチェア型,それ以外をカイラル型と呼ぶ.カイラリティは SWNT の電気的特性と関係を持っており、(n,m)においてn-mが3の倍数のとき SWNT は 金属的特性を示し、それ以外では半導体的特性を示す.



Fig. 1.3 単層カーボンナノチューブのカイラリティ.

1.1.3 単層カーボンナノチューブの生成方法

SWNT の生成方法はアーク放電法[3], レーザー蒸発法[4], 化学気相蒸着法(CVD 法)が代表的である.

・ アーク放電法

もともとフラーレンの合成方法として知られていた. 10 kPa 程度の He, H₂, Ar などの気 体中でグラファイト電極を設置し, 20 V 100 A 程のアーク放電を行うことで陽極側のグラフ ァイトを昇華させると,放電を行った容器内に付着するススの中にフラーレンが含まれ, 陰極先端に形成される堆積物の中に MWNT が含まれる. 電極に Fe, Co, Ni などの金属触 媒を重量数%混入させることで SWNT の合成も行うことができる. 結晶性に優れ高品質の SWNT を得られるが,同時に MWNT などの不純物も多く合成されてしまう上にコストが比 較的高いため,工業化は困難である.

・ レーザー蒸発法

レーザー蒸発法は 1200 ℃ に熱した Ar をゆっくり流しながらレーザー光を照射し電気炉 内の金属触媒を含むグラファイトを昇華させることで SWNT を合成し,電気炉外の冷却器 表面にススとともに付着させるという方法である.電気オーブン温度, Ar ガス流速,触媒 種類などの様々な合成パラメータを制御して合成することが可能であるので,アーク放電 法に比べて SWNT の生成メカニズムを探る上で非常に有用である.また特徴として SWNT の直径分布が狭いこと,ファンデルワールス力により数 100 本程度が東状に集まりバンド ルを形成していることが挙げられる.レーザー蒸発法では結晶性の良い SWNT を 50%以上 という高収集率を上げることができるが,装置的なスケールアップが困難であり大量合成 には向かない.コストの面から考えても工業化は難しい.

化学気相蒸着法

化学気相蒸着法(CVD 法, chemical vapor deposition)は、炭化水素ガスの熱分解によって SWNT を生成する方法である. CVD 法では触媒を担持させれば基板に直接 SWNT を成長さ せることが可能である. この触媒を用いた CVD を CCVD 法(Catalyst CVD 法)と呼ぶ. また、 原料にアルコールを使う ACCVD 法(Alcohol CCVD 法)[5]を採用することで純度の高い SWNT を 600~800 ℃ という温度で生成することが可能であり、基板に触媒を高密度に担持 させることで SWNT を基板に対して垂直方向に配向させることに成功している[6,7]. 高純 度の SWNT を比較的低温な条件の下で安価に大量生産できるため工業化に向いているとい う長所がある一方、ガスの圧力や合成温度などの実験パラメータの最適化に時間がかかる 上、生成される SWNT の直径が多様であるなどの短所もある.

1.1.4 単層カーボンナノチューブのパターニング

デバイス利用のために, SWNT の生成過程においてパターン合成が必要となる. その際, 金属触媒を選択的に担持させるためにフォトリソグラフィを用いる技術が主流である. フ ォトリソグラフィは半導体素子の加工には欠かせない技術で,現在の段階で基板上にマイ クロ単位でのパターンを作ることに成功している[8].

フォトリソグラフィの基本的な手順として、始めに基板全体を 120 ℃ で熱し、スピンコ ート法にてフォトレジストを塗布する.再び基板を熱してレジストを固化させた後、フォ トマスクと現像機を用いて選択的に UV を露光し、基板を現像液に浸ける.蒸着にて Co な どの金属触媒を担持させ、リフトオフにて余分なエリアの触媒を除去した後に CVD 法にて SWNT の成長を行うことで、選択的な位置への SWNT の合成が可能である. Fig. 1.4 はフォ トリソグラフィの簡単な概要を示す.レジストには UV を照射した部位が除去されるポジ系 レジストと UV を照射した部位が残るネガ系レジストがあるが、ここでは現在主流であるポ ジ系レジストの工程を記した.

レジスト塗布,マスク加工,レーザー露光,現像,触媒担持,リフトオフという多くの 工程が必要とされ時間がかかる.工業的利用を実現するためには,より簡単かつ安価で可 能なパターニング方法が必要となる.



Fig. 1.4 フォトリソグラフィによる SWNT パターン合成のイメージ.

1.2 研究の目的

リソグラフィーを用いた SWNT のパターン合成はプロセス数が多く作成に手間がかかる 上に,基板への触媒担持方法が非常に限られたものである.本研究では,プロセス数が少 なく簡単・安価かつ大量生産可能な SWNT の基板上でのパターン合成の確立を目指す.ま た,その再現性の検証と,メカニズムの解明を試みる.

第二章 実験方法

2.1 SAM 膜を用いた単層カーボンナノチューブのパターン合成

2.1.1 SAM 膜

SWNT の合成には Fe, Ni, Co などの遷移金属のナノパーティクルの触媒が必要となる. これらの触媒を基板上に選択的に担持することによって SWNT のパターンを作ることがで きる. 基板上に触媒のパターンを作成するに当たって,本研究では SAM 膜(self-assembled monolayer,自己組織化単分子膜)を用いる.

SAM 膜は反応性有機分子が特定の条件の下,溶液中あるいは蒸気中で高い配向性をもっ て基板表面に化学的に吸着することで形成される薄膜のことである. 基板に吸着するのと は反対側の末端の官能基を選択することで基板表面の状態を変えることができる. 単分子 膜なので厚さは数 nm である. Fig. 2.1 は末端がアルキル基で構成された有機シランの SAM 膜のイメージを表している. 実際の SAM 膜は三次元的な広がりを持つため, Fig. 2.2 に示 すように基板に直接結合している鎖を持つ SAM 分子と,基板と結合を持たない SAM 分子 が存在する[9]. 一般に,長鎖アルキル基を持つ SAM 膜はアルキル基が長ければ長いほど官 能基同士の分子間力が大きくなり,水平方向の結合力が増すとされている. また,高熱に 弱く 400 ℃ ほどで分解する.



SAM 膜イメージ.



基板上に SAM 膜を成膜させるために,前処理として基板を洗浄する.基板の洗浄には硫酸と過酸化水素水を体積比 3:1 の割合で混合したピラニア溶液を用いたウェットプロセスと,酸素プラズマ対応コンパクトエッチャーを用いたドライプロセスを試みた.この前処理には SAM が吸着しやすくなるように基板表面を親水化させる狙いもある.ウェットプロセスでは,70 ℃ に加熱したピラニア溶液中に基板を 45 分間浸す.その後,基板を取り出して蒸留水でリンスした後,水分を除去した.ドライプロセスでは,まずコンパクトエッ

チャーに基板をセットし 5 分間酸素プラズマ状況下に置く.終了後に基板を取り出して蒸留水でリンスした後,水分を除去した. SAM 膜を基板上に形成させるに当たり,基板上に吸着している水分が SAM 材料の末端を加水分解させる役割を果たす[10]が,多すぎるとSAM 原料どうしで凝集してしまい SAM 膜が形成されない.

基板を洗浄した後,溶液から化学的に膜を吸着させる液相法を用いて SAM 膜の成膜を行った.本研究において溶液にはトルエンを,SAM 分子には OTS(octadecyltrichlorosilane,オクタデシルトリクロロシラン)を利用し,浸漬時間は 15 分とした.本研究室で OTS-SAM による SWNT のパターニングは成功したが[11],本研究ではその再現性の向上のための最適条件を求める.実験に用いた製品を Table 2.1 に記す.

製品名	形式	製造元
硫酸	$H_2SO_4(95\%)$	和光純薬工業
過酸化水素	$H_2O_2(30\%)$	和光純薬工業
トルエン	$C_6H_5CH_3$	和光純薬工業
OTS	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ SiCl ₃	和光純薬工業
セラミックホットプレート	CH-180	AS ONE
コンパクトエッチャー	FA-1	SAMCO

Table 2.1

2.1.2 VUV 露光

SAM 膜のアルキル基を除去するため、VUV(vacuum ultraviolet, 真空紫外線)露光を用いた [12]. VUV とは波長が 200 nm 以下の光のことを指し、太陽光の VUV 成分は大気中で主に 酸素に吸収されるため通常は地表には到達しない.本研究に用いた光源の VUV の波長は 172 nm である.

大気中にて VUV の照射を行うと、次式のような反応が起こる[13].

$O_2 + hv \rightarrow O(1D) + O(3P)$

O(1D)は一重項酸素,O(3P)は三重項酸素を表す.O(1D)はスピン量子数が0,O(3P)は1である.これらの原子状酸素のうちO(1D)は特に酸化力が強く,同じくVUVによって励起されたC-C結合やC-H結合が反応して相互作用を引き起こしCO₂やH₂Oなどの揮発性物質となり遊離する.また,酸素による吸収が多すぎるとVUVが基板表面に届かないので,それを防ぐためにサンプルとVUV光源との距離を短くする,または減圧条件下にて照射を行う.大気中における波長172 nmのVUV透過率は8 mmで10%である[14].なお,高真空条件下においてSAM 膜にVUVを照射してもアルキル基を除去することはできないため,VUV 露光において酸素は不可欠である.

マスクはシャドウマスクを用いた. Fig. 2.3 にその写真を示す. マイクロパターンを作成 するにあたってはフォトマスクとマスクアライナを用いた. しかし, 用いたマスクアライ ナでは VUV 光源との距離を 2.5 cm 以下に縮めるのは不可能だったため, 照射時間を長めに とった.

· ·			\mathbf{a}	
1 Q I	n	9		,
La	U	LU.	4	. 4
	-	-		

製品名	形式	製造元
研究用エキシマUV光源	E500-172	エキシマ
シャドウマスク	SUS304	平井精密工業
両面マスクアライナ	PEM-800	ユニオン光学



Fig. 2.3 シャドウマスクのイメージ.

2.1.3 触媒担持

SWNT 合成のための触媒担持の方法には蒸着,スパッタリング,スピンコート法などが ある.しかし,これらの方法では金属粒子が凝集しやすく,また,ゼオライトをはじめと する触媒担体が必要となることもある.これらの問題を回避するため本研究ではディップ コート法を採用する[15].従来のディップコート法では Mo/Co の二元系触媒を用いてそれ ぞれに熱処理を行って酸化させるが, SAM 膜は高熱に弱く分解されてしまうため Co のみ を触媒として用いた.

手順として始めに電子天秤を用いて酢酸コバルト 16.9 mg とエタノール 40 g を量りとり, ビーカーにて混合する.バスソニケーターにて 90 分の超音波拡散を行った後, SAM 膜とそ の処理を終えた基板をディップコーターのクリップに固定して溶液に浸した(Fig. 2.4).ディ ップコーターにはペンレコーダーを改造したものを用いた. SAM 膜がエタノールに溶解す るなどの影響を防ぐために,基板を浸してすぐに 4 cm/min の一定速度で引き上げた.引き 上げた基板を 400 ℃ で 5 分間加熱し,酢酸コバルトを分解,コバルトを酸化,焼結するこ とで安定化させた.実験に用いた製品名を Table 2.3 に示す.



Table 2.3

製品名	形式	製造元
酢酸モリブデン(Ⅱ)ダイマー	$Mo(C_2H_3O_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬工業
エタノール(95.5%)	C ₂ H ₅ OH	和光純薬工業
50m1ビーカー	46×61 (mm)	SIBATA
電子天秤	GR-202	エー・アンド・デイ
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
合成Si基板	$25 \times 25 \times 0.5 \text{ (mm)}$	SUMCO

ディップコート時, SAM 膜が存在する部位はアルキル基が表面に露出しているので疎水 性を示す.対して VUV 照射によって SAM 膜が取り除かれた部位はシラノール基が露出し ているので親水性を示す.これらの性質により親水性部位にのみエタノールおよびエタノ ールに溶解している触媒が付着する[16].このようにして触媒のパターニングを行った.

2.1.4 単層カーボンナノチューブの合成

SWNT 合成には CVD 法を用いた. Fig. 2.5 に CVD 装置の概要を, Table 2.4 に装置の部品 をそれぞれ示す. CVD 法には気体流量,加熱時間, CVD 時間,管内圧力など,数多くの実 験パラメータが存在する.本研究では過去の実験データをもとに最適とされるパラメータ を用いて CVD を行った.

大まかな手順として、サンプルのセット、排気・洗浄、加熱・触媒還元,SWNT 成長, 冷却といった工程を経る.以下,詳細を記す.

・サンプルのセット

チャンバーを空け、石英管の中の電気炉部分にサンプルを入れる.

・排気・洗浄

チャンバーを締めた後,急激な圧力低下を防ぐためにまずオイルポンプに繋がれたニードルバルブを開けて石英管内を排気する.10kPa以下になったら,メインバルブを開放して排気する.15 Pa前後で気圧降下が終わるので,その後タンクからアルゴンガスを5

分間 300 sccm で流し, 管内空気を流し去る. このとき, バタフライバルブを調節して内 圧を 1.0 kPa にする. 気体の流量の調節にはマスフローコントローラを用いた.

・加熱・触媒還元

5 分後, アルゴンガスを止めて電気炉を作動させる.また, 別タンクからアルゴン水素混 合ガス(Ar/H₂, H₂3%)の栓を開け, 加熱器を 800 ℃ に設定し徐々に昇温しながら基板の 温度が安定するまで 300 sccm で流し続ける.ここではアルゴン水素混合ガスを管内圧力 約 40kPa で流し続け,約 30 分間かけて室温から 800 ℃ まで上昇させた後 10 分間温度を 保ち,サンプル上の触媒を還元した.

・SWNT 成長

基板を 800 ℃ で安定させた後,再び管内圧力を 15 Pa まで下げる. SWNT の原材料となるエタノールを熱したタンクに繋がるバルブを開放し,流量 450 sccm,内圧 1.2~1.3 kPa で 5 分間流す.

・冷却

エタノールを流し, SWNT を成長させたら電気炉をオフにして Ar を 300 sccm で流しなが ら外側から扇風機で 10 分間冷却する. 十分に冷却した後, チャンバーを開けサンプルを 取り出す. 使用後は石英管内に汚れが付かないようにするために, チャンバーを閉じて 真空引きをしてアルゴンガスを封入しておく.



Fig. 2.5 CVD 装置図.

Table 2.4

	見上	生いた 一
部品名	形式	殿道元
セラミック電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
電気炉用熱電対	TYPE K CLASS 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調節計	KP1000	CHINO
サイリスタレギュレータ	JB-2020	CHINO
合成石英管	φ 30(外径)×1000mm	東芝セラミクス
ウォーターバス	BM100	yamato
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	テックジャム
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321(CE仕様)	ULVAC
フォアライントラップ(粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
マスフローコントローラ(Ar, Ar-H ₂ 兼用)	SEC-E40	STEC
マスフローコントローラ(エタノール用)	SEC-8440LS	STEC
制御ユニット	PAC-D2	STEC
エタノール(99.5%)	99.5%, 有機合成用	和光純薬工業
アルゴン水素混合ガス	H2,3%(balanceAr)	高千穂化学工業
アルゴンガス	Ar	高千穂化学工業

2.2 VUV 照射による単層カーボンナノチューブのパターニング

SAM 膜を用いたパターニングよりもプロセス数が少なく,より簡単な SWNT のパターニ ング方法を思索した.ディップコート法, CVD 装置を用いて基板上に一様に合成された SWNT にマスクを介して VUV を照射して,基板上に SWNT のパターンの作成を試みた. この方法なら特別な技術の必要性は無く,簡単に SWNT をパターンすることが可能である と考えられる.

2.2.1 触媒担持

SAM 膜の時と同様にディップコート法にて触媒担持を行ったが,触媒には Mo/Co 二元系 触媒を用いた. 基本的には 2.1.3 で述べたものと同様の手法を用いるが,先に酢酸モリブデ ン 9.0mg を溶解させて 90 分間超音波拡散させたエタノール溶液に浸し,浸漬時間は共に 4 分間とした. これは SWNT が基板全体に一様に成長するように触媒を満遍なく担持させる ためである. 基板を 4 cm/min で引き上げ,400 ℃ で 5 分間加熱器内にセットして触媒を酸 化・焼結させた後に酢酸コバルトでも同様のことを行う.

Mo/Co 二元系触媒を用いた場合,次のような分析がなされている[17]. ディップコート法 により焼結された Co と Mo は、CoO、CoMoO_X、MoO₃として基板表面に存在する. Ar/H₂ 中または真空中で加熱すると、CoMoO_Xはそのまま変化しないが、CoO は Co へ、MoO₃ は MoO₂または MoO へと還元される. Co と Mo を等しい重量比で混ぜた場合、原子数は 2:1 で Co が過剰に存在し、余った Co が表面に析出する. CoMoO_X と Co は相互作用が強いため 表面にある Co は基板上に固定され凝集が起こりづらくなる. そのためナノパーティクルと して Co が基板上に高密度で配置され、SWNTs 合成のための触媒金属として働く. Mo は Co を安定化させる役割をするといえる.

2.2.2 単層カーボンナノチューブの合成

CVD 法を用いて 2.1.4 で述べたパラメータにて SWNT の合成を行った.

2.2.3 単層カーボンナノチューブへの VUV 照射

SWNT に対して VUV を照射した. SAM 膜と比べてオーダーが大きいので比較的長い照 射時間を要する. VUV 照射によるパターンの作成と, VUV 照射時間による SWNT の変化 について観察を行った.

2.3 走査型電子顕微鏡による観察

2.3.1 原理

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、 一部は試料構成原子を励起したり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す. 走査型 電子顕微鏡(Scanning electron microscope, SEM)は、これらの発生信号のうち主にサンプル表 面付近(~10 nm)で発生した二次電子を回収、解析し像として可視化させる装置である. 二 次電子の特徴としては、低加速電圧、低照射電流でも発生効率が高くサンプルへのダメー ジを抑えられること、焦点深度が深く立体的な構造の観察が可能であること、空間分解能 が高く高倍率を得られることなどが挙げられる. Fig. 2.5 に SEM の概要を示す[18].



Fig. 2.5 SEM の概要.

試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真空中に飛び出し,検出 器に印加された正電位によって集められ検出器表面の蛍光面に衝突し発光する.その光を 増幅し,さらに電気信号に変換して像を作り出す.SEM の像のコントラスト,つまり二次 電子の発生量は,入射電子の入射角,表面形状(凹凸)及び構成原子の平均原子番号の違いに よって決まる.一般に平滑面より,傾斜を持ち尖った凸部分の方が発生量が大きく,また 原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生しやすい.

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく.しかし,入射電子の進入深度が深くなり,表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり,更にサンプルへのダメージも大きくなる.サンプルへのダメージを減らす方法としては,チャージアップしやすいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを防いだり,熱伝達率が低く昇温によってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流量を下げたりする 必要がある.

2.3.2 観察方法

SEM 観察は物質の表面散乱した電子を検出しているため三次元構造が観察できる.また 導電性のある試料であれば処理を施さなくても直接試料を観察できることから,作成直後 の状態を維持したまま物質構造を観察できるという特徴を有する.

SWNT を観察する場合,SWNT はその径が数 nm と非常に微小であるため,低加速電圧の方が鮮明な像を得ることができる.また,SiO₂など,絶縁体上に存在する SWNT は非常に明確なコントラストをもって観察される.これはSiO₂がSEM の電子ビームを受けて電流を生じ,SWNT まわりのSiO₂はSWNTから電子が供給され二次電子が多く放出するためである.この場合SWNT まわりのSiO₂が二次電子を放出しているため,SEM 像として観察されるSWNT は実際の径よりも太く現れる[19].

実際の観察方法として、帯電を防ぐためカーボンテープを用いて基板をサンプル台に固定した.加速電圧は 1.0 kV,倍率を数千倍から 10 万倍程度とした.Fig. 2.6 に ACCVD 法により合成した SWNT 垂直配向膜の SEM 像を示す.用いた装置を Table 2.5 に示す.



Fig. 2.6 SWNT 垂直配向膜の SEM 像.

Tabl	le	2	.5
			-

製品名	形式	製造元
走查型電子顕微鏡	S-4800	日立ハイテクノロジーズ

2.4 ラマン分光法によるスペクトル測定

2.4.1 原理

固体物質に光が入射すると、その光によって物質分子はエネルギーを得て物質内にて 様々な素励起が発生する.励起された後、物質はすぐにエネルギーを散乱光として放出す る.その散乱光の一部に物質特有の振動が反映されたものが存在し、この散乱光をラマン 散乱と呼ぶ.ラマン散乱は格子振動と入射してくる光の相互作用によって生じる現象であ る.光を入射する前の状態を始状態、光が入射し励起した後散乱光を発して低エネルギー に戻った状態を終状態とする.多くの場合、始状態と終状態のエネルギー準位は等しく、 その時放出される光はレイリー光と呼ばれる.一方、終状態が始状態よりエネルギー準位 が高いもしくは低い場合がある.この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチ ストークスラマン光である.励起光とストークス散乱光との振動数の差を、単位を cm⁻¹ と してラマンシフトと呼び、x 軸にラマンシフト、y 軸に信号強度を取ったものをラマンスペ クトルと呼ぶ[20].

2.4.2 実験装置

本研究で用いたマイクロラマン分光装置図を Fig. 2.7 に、部品の一覧を Table 2.6 に示す. レーザー光をカプラーを用いて光ファイバーに導き、顕微鏡の対物レンズを通過させステ ージ上のサンプルに入射する.サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の 入射スリットまで導かれる.励起レーザーはバンドパスフィルタでレーザーの自然放出線 を、散乱光はノッチフィルタでレイリー光を除去されている.途中にある励起レーザー光 を反射させているダイクロイックミラーは少しでもラマン分光測定の効率を上げるため、 レイリー光を十分反射しラマン散乱光を十分透過する特性を有するものである.マイクロ ラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光されているためそのスポットサイズは 1 µm 程度と小さく、位置あわせも顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながらできる為非常 に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能である.また、散乱光を偏光フィルターに通 過させることも出来、ラマン散乱の偏光特性も測定することが出来る.

上記の方法で SWNT の合成を行ったサンプルを顕微鏡のステージに置き,励起レーザー を照射し,その時に生じたラマン散乱光を集めラマンスペクトルを得た.測定前にキャリ ブレーションが必要であるので,100 cm⁻¹~1800 cm⁻¹の範囲にラマンピークを持つ硫黄とナ フタレンを用いて校正した.レーザーの波長は488 nm を用いた.



Fig. 2.7 ラマン装置図概要.

Ta	ble	2.	6

部品名	形式	製造元
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS
中間鏡筒	U-AN360P	OLYMPUS
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswell Co
落射明・暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS
バンドパスフィルター	D448/3	Chroma Technology
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology
Holographic Supernotch Plus Filter	HSPF-488.0-1.0	Kaiser Optical Systems
光ファイバー	ST200D-FV	三菱電線

2.4.3 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

ACCVD 法により合成された SWNT のラマンスペクトルを Fig. 2.8 に示す. SWNT は 3 つ の特異なラマンスペクトルを有し, それぞれ G-band, D-band, RBM と呼ばれている. G-band は 1592 cm⁻¹ 付近に現れる鋭く強いピークで, グラファイト(graphite)の六員環構造に由来す る. また SWNT は円筒構造をとっているのでピークが二つに分かれ, これらを G⁺と G⁻と呼 ぶ. D-band は 1350 cm⁻¹ 付近に現れる幅の広いピークで, 炭素の格子の欠陥構造(defect)に由 来する. アモルファスカーボンなど結晶性の低い物質がある場合に強いピークを示す. G-band と D-band の強度比を取った G/D 比から SWNT の結晶性を見積もることが出来る. RBM(Radial breathing mode)は低波数域に現れるピークで, SWNT の直径方向の振動に由来 する. 直径の逆数に比例して振動数が変わるため, RBM から直径を見積もることが出来る. ラマンシフトw [cm⁻¹]と SWNT の直径 d [nm]に対して



という式が一般に採用されている[21].



Fig. 2.8 SWNT のラマンスペクトル.

2.5 原子間力顕微鏡による観察

原子間力顕微鏡(Atomic force microscope, AFM)は走査プローブ顕微鏡の一種で、微小な探 針を物質表面に近づけて原子間力や摩擦力を計測しながら走査することで物質表面の形状 を像として視覚化させる装置である.特殊な前処理が不要であり、高温、液中など様々な 環境下での測定も可能という特徴がある.

原子間力顕微鏡には接触型とタッピング型の二種類がある.接触型は実際に物質表面に プローブを押し付けることで生じるたわみをレーザー光で観測し,反発力を検知する.反 発力の測定によりプローブとサンプルの距離を一定に保ちながら表面を走査することで, 表面形状を知ることが出来る.それに対してタッピング型はプローブを電気信号で振動さ せ,物質表面からの原子間力による振幅の減衰を検知することでプローブとサンプル間の 距離を一定に保つ.また,入力された電気信号と実際のプローブ振動の位相とを比較する ことにより,表面の物性を測定することができる.接触型と比べて物質にダメージを与え ないため,表面の柔らかい物質の測定や精密な測定が可能となる.本研究ではタッピング 型を用いた.

AFM にて観察可能な画像は2種類あり、形状図と位相図と呼ばれる.形状図は振幅のず れから表面の形状を、位相図は入出力の位相のずれから表面の物性をそれぞれ表している.

走査方向の分解能はプローブの先端形状に依存し、曲率が小さいほど分解能が上がるが、 通常 10 nm 程度である. 高さ方向の分解能はピエゾスキャナの性能に依存し 0.1 nm 程度で ある. AFM の概要を Fig. 2.9 に、用いた装置を Table 2.7 に示す.



Fig. 2.9 AFM の概要.

Table .2.7

部品名	形式	製造元
原子間力顕微鏡	SPI3800N	エスアイアイ・ナノテクノロジー

第三章 実験結果と考察

3.1 SAM 膜によるパターニング

SWNT の金属触媒の大きさはナノメートルオーダーである.従って,SAM 膜にはそれら を基板上に付着させないような高い密度が要求される.基板上に OTS-SAM のパターンを作 成するにあたり,様々な実験パラメータが存在している.環境,洗浄法,VUV 露光時間, 露光距離などを変化させて実験を試みた.環境は本研究室の実験室と,武田先端知ビルの クリーンルーム 2 (class100 : FED-209D,以下 CR2)を利用した.

Fig. 3.1 から Fig. 3.5 までに基板上に作成した OTS-SAM の AFM 画像と,その SAM をパ ターニングせずにそのままディップコートし CVD を行って SWNT 合成をした後の SEM 画 像,及び各ラマンスペクトルを表した.このように SWNT を合成し,その評価を行うこと によって,SWNT のパターン合成に適した SAM が基板上に形成されているかを知ることが できる.ここで,AFM 画像の位相図と形状図は同じ箇所を撮影したものである.実験室・ ウェットプロセス前処理にて作成した OTS-SAM は AFM 画像を見るとスポット状の欠陥が 多いことがわかる.また,SWNT が一面に合成されていた.ディップコート時にこれらの 欠陥を通じてコバルト酢酸エタノール溶液が入り込み,SWNT を成長させてしまうからと 考えられる.

前処理にピラニア溶液を用いたものに関しては CR2 で OTS-SAM を作成しても SWNT が 生成された. AFM 画像では大きな欠陥を見つけることはできないが,ディップコート時に 何らかの形で基板上にコバルト酢酸エタノール溶液が浸入してしまったようである. これ はピラニア溶液を用いた場合,基板に吸着する OTS の分子数が少ないからと考える. OTS-SAM 中に基板表面への吸着部位が少ないとき液中に浸漬させると,溶液が基板表面に 侵入してきてしまい触媒を担持させてしまう可能性がある. また,この場合基板表面には SAM が成膜されているため,AFM の位相図には欠陥が示されない. 従って,AFM による SAM の観察だけでは触媒の担持に関して適したものかどうかの判断は難しいということが わかった.

一方,ドライプロセス前処理にて作成した OTS-SAM は実験室で行ったものに関して一部 に少量の SWNT を確認した.これは SAM 膜の生成は十分クリーンな環境で行わなければ ならないことを示している.しかし,それ以外の大部分と CR2 で行ったものに関しては SWNT の成長は見られなかった.よって SWNT のパターニングを作成するための SAM 膜 作成の前処理はドライプロセスで行うことが望ましいと考える.ただし,前処理にドライ プロセスを用いた場合,まれに SAM が基板全体に行き渡らず,基板の外周に OTS が凝集 した塊が付着してしまうことがある.これは酸素プラズマが基板表面を均等に洗浄及び親 水化できていなかったことが原因と考えている.



Fig. 3.1 実験室・ウェットプロセスにて作成した OTS-SAM と SWNT 合成評価. 左から AFM 位相像, AFM 形状像, CVD 後の SEM 像.



Fig. 3.2 実験室・ドライプロセスにて作成した OTS-SAM と SWNT 合成評価.



Fig. 3.3 CR2・ウェットプロセスにて作成した OTS-SAM と SWNT 合成評価.



Fig. 3.4 CR2・ドライプロセスにて作成した OTS-SAM と SWNT 合成評価.



Fig. 3.5 各環境及び各製法による SAM 膜の SWNT 合成評価.

3.1.1 大気条件下での照射

大気中にて SAM 膜に VUV を照射しパターニングを行った結果を示す. 前処理にドライ プロセスを用いて Si 基板上に作成した OTS-SAM にシャドウマスクを乗せて VUV を照射した. VUV と基板の距離は 5 mm, 照射時間は 10 秒とした.



Fig. 3.6 パターン全体図.

Fig. 3.7 各領域のラマンスペクトル.



Fig. 3.8 SAM 残存領域.

Fig. 3.9 SAM 除去領域.

Fig. 3.6 から Fig. 3.9 に CVD 後の SEM 画像とラマンスペクトルを示す.赤で示した部分 がマスクによってカバーされ,SWNT が存在しないはずの領域であり,青で示した部分が OTS-SAM が除去されて触媒が担持され SWNT が生成される領域である.VUV を照射した 領域とそうでない領域とで濃淡の相違はあるとはいえ,ほぼ全体的に SWNT が成長してい た.これは何らかの形で,マスクされた部分にも SAM 膜の破壊が起こったからである.そ の一因が原子状酸素の拡散である.前述の通り,VUV は大気中の酸素と反応して原子状酸 素を生成する.それは基板表面のみならず,VUV ランプ光源付近でも発生する.そのよう に大量に生成された原子状酸素が基板表面とマスクとの間に入り込み,本来マスクで保護 されるべき部位にまで酸化反応を引き起こし,OTS-SAM を破壊してしまっているという可能性がある.この結果から,VUV と反応してしまう雰囲気中の酸素の量を減らした状態で照射を行えば良いことが示唆される.

3.1.2 減圧条件下での照射

外気と遮断して原子状酸素がなるべく基板表面にのみ発生するように石英管を隔てて VUV 照射を行った.石英管は外径が 38 mm,内径が 34 mm,板厚 2 mm における波長 172 nm の VUV 透過率が 30%のものを用いた.ランプから基板までの距離は 3.5 mm, VUV の 照射時間は 1 分とした.



Fig. 3.10 基板全体図.



Fig. 3.12 基板一部に発現したパターン.

Fig. 3.13 基板一部の拡大.

Air 15Pa

Fig. 3.11 照射方法.

VUV 1min

Si substrate Shadow mask

基板の大部分で Fig. 3.10 のようにパターンを観察することができなかった. また,同時 に SWNT も存在しなかった. 基板の端の一部にのみ Fig. 3.12 のようなパターン跡を確認で きた.しかし Fig. 3.12 のパターンの場合,濃淡の変化こそはあるものの, Fig. 3.13 に示すよ うにマスクでカバーされていた領域にも SWNT が存在していた. 気圧を下げるということは空間中の酸素の分圧を下げるということである. VUV 露光時間1分では基板表面の OTS-SAM をエッチングしきれなかったため,大部分の場所では触媒が担持せずに SWNT が生成されなかったと考える. 基板の端に現れた SWNT の濃淡は,OTS-SAM の吸着がもともとうまくいっていなかった領域ではないかと推測する.

石英管と真空ポンプを利用して減圧条件下 で VUV の照射を試みた. 石英管は外径 30 mm, 内径 27 mm, 板厚 2 mm における波長 172 nm の VUV 透過率が 30%のものを用いた. ランプ から基板までの距離は 15 mm, VUV の照射時 間は 15 分とした.





Fig. 3.15 パターン全体図.



Fig. 3.16 各領域のラマンスペクトル.





Fig. 3.18 境界の拡大図.

Fig. 3.14 から Fig. 3.18 に CVD 後の SEM 画像とラマンスペクトル, VUV 照射方法を示す. SWNT が成長している部位と全く無い部位の区別がよく明瞭化されている. VUV の照射時 間は長めであったが、雰囲気中の酸素を減らしたことでマスクでカバーされた部位の OTS-SAM を傷つけることなくエッチングできた.

3.1.3 非減圧・石英管内での照射

外気と遮断して原子状酸素がなるべく基板 表面にのみ発生するように石英管を隔てた VUV 照射を行った.石英管は外径 38 mm,内 径 34 mm,板厚 2 mm における波長 172 nmの VUV 透過率が 30%のものを用いた.ランプか ら基板までの距離は 3.5 mm, VUV の照射時間 は1分とした.





Fig. 3.20 パターン全体図.



Fig. 3.21 各部位のラマンスペクトル.



Fig. 3.22 パターンの境界.

Fig. 3.23 境界の拡大図.

Fig. 3.19 から Fig. 3.23 にパターンの SEM 画像, ラマンスペクトル, 照射方法を示す. は

っきりとした境界が現れており,SWNT が合成されるべき部位にのみ成長しているのがわ かる.減圧条件下では VUV 照射時間 15 分で成功事例を得たが,今回の非減圧条件下では わずか 1 分でパターンを作ることに成功した.大気中で照射するだけでは失敗したが,今 回の条件では成功した.その原因として VUV 強度,照射時間,原子状酸素拡散領域の適切 な条件を設定したためであると考えられる.原子状酸素が OTS-SAM をエッチングするとい うことは前に述べた.しかし,VUV によって励起された領域のほうがエネルギーが高く反 応性に富むため,マスクされた領域よりも反応が速い.そのため SAM 膜にパターンを作る ことが可能であると考えられる.今回の場合,照射距離が 3.5 mm と短い.石英管内を通過 するため減衰はあるがそれでも十分な強度を持っていて,マスク領域に原子状酸素のエッ チングが進行する前に照射領域のエッチングが終了し,その時間が 1 分ほどであったと考 える.



Fig. 3.24 SWNT パターンの断面図.

Fig. 3.23 は基板上部からの SEM 画像であるが、境界付近に一定の配向性をもって成長し ている SWNT が観察できる.これは垂直配向した SWNT が境界付近で傾いているためであ る.Fig. 3.24 に示すように断面の撮影も行ったが、基板に対して垂直配向していることがわ かる.しかし、SWNT に凹凸があり、一様な成長ではない.原因としては、Co 一元系触媒 を採用しているため、Mo/Co 二元系触媒を用いるよりも基板表面の触媒の分布にばらつき が生じてしまうためであると考えた.Mo は Co の働きを安定化させる役割があり、詳細は 2.2.1 に記す.

3.1.4 マスクアライナを用いたマイクロ加工

武田先端知ビルの CR1 に設置してあるマスクアライナを用いて OTS-SAM にパターニン グを施し, SWNT のマイクロパターニングを試みた. VUV ランプの形状とマスクアライナ の設備の関係上, 基板とランプを 2.5 cm より接近させるのは不可能であったため, 基板表 面に到達する VUV は非常に減衰されていると思われる. VUV 照射時間を 10 分として, マ スクと基板との距離を変えて実験を行ってみた.



Fig. 3.25 オリジナルマスク.



contact

1 μm Fig. 3.26 マスクアライナを用いた照射.

100 µm

結果として、マスクと基板を接触させたものが最も精度良く SWNT のパターンが現れて いた.しかし、細かい部分の境界はつぶれてしまっていた.照射時間を長くしたことで余 分な領域にまでエッチングが及んでしまったと思われる.2.5 cm という距離をあけてもある 程度のパターン作成に成功したのは、フォトマスクを隔てた基板上の空気内の酸素が少量 分解されてエッチングが行われるためと考える.原子状酸素のみの SAM 膜エッチングには 比較的時間を要する.OTS-SAM に VUV を照射するとアルキル基末端から徐々に酸化され て最終的には二酸化炭素などとして揮発していくが、その過程でアルキル基がアルデヒド 基やカルボキシ基など酸素を含む官能基に変化し親水性となることがわかっている.この 場合もエッチング途中にてアルキル基が親水化し、その結果ディップコート時に OTS-SAM が完全に破壊されていなくても親水性の領域のみに触媒が担持されているためであると考 えられる.浸漬後のベイクで SAM 上の触媒も失われると思われていたが、ベイク後も何ら かの過程を経て基板上に触媒が残存しパターンを成すという仕組みがあるのかもしれない. または、VUV による何らかの作用によって OTS-SAM の配向性が破壊され、分子どうしの 水平方向の結合力が弱まることで触媒が基板表面に到達し SWNT が合成されるとも考えら れる. 基板上に SAM 膜が残っていることで SWNT の合成に影響を与えている可能性もあ る.

VUV 照射によるパターニング 3.2

VUV 照射によるパターニング 3.2.1

SAM 膜のアルキル基が VUV によって酸化され, CO₂, H₂O として除去される. これは VUV と原子状酸素を用いて C-C 結合を破壊することが可能ということである.この考えに 基づいて VUV を、マスクを通して基板上に一様に合成された SWNT に照射して SWNT を 直接エッチングすることを試みた. VUV と基板との距離は 5 mm として大気中にて照射を 行った. 照射時間は 60 分 とした.



Fig. 3.27 パターンの概図.



Fig. 3.28 各領域のラマンスペクトル.



Fig. 3.29 SWNT 有無の境界.

Fig. 3.30 境界の拡大図.

Fig. 3.31 残存 SWNT.

照射後の SEM 画像及びラマンスペクトルを Fig. 3.27 から Fig. 3.31 に示す.赤は SWNT に VUV を照射してエッチングした領域,青はマスクでカバーされた領域,緑は境界付近を 表している. VUV 露光による SWNT のエッチングには成功した. 青の部分のラマンスペク トルの D-band が大きいのは原子状酸素由来であると思われる.また、一部ではあるが、完 璧にエッチングされていない領域も存在した.

続いて、フォトマスクを用いてマイクロパターニングを試みた.マスクにはフォトマス クを使用し、距離は5mm として大気中にて照射を行った.照射時間は長めに設定して180 分 とした.



Fig. 3.32 マイクロパターニング.



Fig. 3.33 フォトマスクとパターニングされた SWNT との比較.

Fig. 3.32 から Fig. 3.35 まで, VUV 照射後の SEM 画像と光学顕微鏡画像, ラマンスペクト ルを示す. ラマンスペクトルに関して, 赤で示したのが VUV を照射した領域, 青で示した のがマスクで SWNT をカバーした領域である. 同色のスペクトルは上にいけばいくほど基 板の中央から端へと移動していく形になる. VUV を照射した領域から SWNT を除去するこ とには成功したが, 上の光学顕微鏡画像から, オリジナルのマスクと比較して非常に大き

な幅にエッチングされていることがわかる.また,SEM 画像にはSWNT のような物質が確認できるが、ラマン分光器を用いてラマンスペクトルを確認してみると、マスクされた部分にも影響が及んでいることがわかる.画像やラマンスペクトルから、基板中央が最もエッチングされていて、端に行くにつれてエッチングが弱くなっているのがわかる.これらは原子状酸素の拡散と180分というVUV 照射時間の長さに起因するものと思われる.ただ、一部 RBM を確認できるので、これは表面がエッチングされかけているだけであり、下層には垂直配向のSWNT が残っているとも考えられる.



Fig. 3.34 VUV 照射後の基板表面.



Fig. 3.35 様々な領域のラマンスペクトル.

3.2.2 VUV 照射による時間変化

垂直配向した SWNT を横から観察することで,SWNT がどのように酸化していくのかを 観察した.CVD 法によって合成された SWNT 膜厚は約 18 μm 程度であった.VUV の照射 条件は大気中,照射距離 5 mm で行った.



VUV 90min

VUV 120min

Fig. 3.36 VUV 照射時間による SWNT 変化.

時間による垂直配向 SWNT の変化の様子を Fig. 3.36 に示す. 15 分照射しても大きな様子 の変化は見られなかったが, 30 分経過すると SWNT の垂直配向膜厚が短くなってきた. 時間を追うごとに SWNT 長は短くなっていき, 120 分後にはほぼ完全になくなった. このこ

とから,長さ 18 μ m の SWNT は VUV を 120 分ほど照射することで分解,酸化されてなく なるということがわかった.

SWNT は SAM 膜と同じ原理で分解されていくならば、まず VUV と反応して酸化力の高 い原子状となった空気中の酸素に触れることの多い表面からエッチングが始まると考えら れる. SWNT 表面に性質の差をつけることも可能である.

SWNT 分解のメカニズムとしては原子状酸素が関連しているということはほぼ間違い無いと思われるが、一意的に定められるとは限らずそれに加えて VUV による触媒への影響なども考えられ、その解明も今後の課題のひとつとなっている.

第四章 結論

4.1 結論

SAM 膜による選択的部位への触媒担持は,SAM 膜の成膜条件,VUV の照射条件など, 多くの精密な条件や技術を必要とすることがわかった.しかし,最適条件を満たすことに よってより短時間の VUV 照射で SWNT 触媒のパターンを作ることができるということも わかった.

- ・ VUV 照射を用いた SAM 膜のパターニングは VUV 強度・照射時間・照射距離を調整す ることにより最適条件が存在する.
- 原子状酸素の拡散を抑えながら直接励起を促進させることでパターニングを高精度化できる.
- 原子状酸素の拡散による過度のエッチングは周囲の雰囲気を減圧するか、もしくは外気の流れを遮断し基板表層付近のみに酸素が存在する状態でVUVを照射することで防ぐことができる。
- 減圧状態では酸素の量が減少するため SAM 膜のエッチングに時間がかかるが、外気を 遮断し基板表層付近のみ酸素雰囲気の状態では比較的エッチング時間を短縮すること が可能である。

SWNT に VUV を照射するエッチングについて、そのメカニズムに関してはまだ全体的に 解明とはいかないが、SWNT のパターニング、その他諸々の SWNT 加工について新たな可 能性を示したと考えられる.

- ・ VUV 照射を用いることによって SWNT をエッチングすることが可能である.
- ・ SAM 膜のエッチング同様,原子状酸素がエッチングに関与している.
- ・ 照射時間が長くなると,原子状酸素拡散のためマスクされた SWNT 領域にも影響が及ぶ.

4.2 今後の課題

SAM 膜によるパターン作成は成功したが,精密な照射距離の測定,圧力変化による影響 など,更なる条件の補正が必要である.今後のナノテクノロジーに向けたデバイスを目指 すものとして,より微細かつ正確なパターンの作製が要求される.また,再現性を確立す る決定的な証拠を示すにはサンプル数が不足しているため,更なる反復実験を必要とする.

SWNT に VUV を照射すると、SWNT は酸化・分解されてエッチングされることがわかったが、今回は精度を出すまでに至らなかった.SWNT への VUV 照射は精度の向上、そのためのメカニズムの解明が不可欠である.その他にも照射時間の短縮やこれを利用したデバイス考案など、課題は多い.

謝辞

今年度の春に丸山・塩見研究室に配属が決まってから1年が経とうとしています.カー ボンナノチューブのカの字も知らないような僕がこの論文を書くことができたのは,丸山 先生をはじめとする研究室の皆様のあたたかいご指導のおかげです.

お忙しいなか研究室にお見えになられた時や毎週の研究会の折に、拙い発表に対しても 真剣に耳を傾け、多くの鋭い御指摘をして下さった丸山先生と塩見先生には大変感謝して おります.渡辺さんには実験装置や薬品の管理について非常にお世話になりました.千足 さんの研究に関する独創的なアイデアや実験装置の知識にはただただ呆然とするばかりで した.右も左もわからない4年生達を普段から気にかけてくださりありがとうございます. Eric さんの日本語の堪能さには度肝を抜かれました. 今後も間違った英語表現などがあれば 教えてください. Xiang さんには卓越した実験技術や色々な参考資料を見せていただきまし た.御結婚おめでとうございます.石川さんの研究に関して考えに考え抜く姿と、飲み会 でのユーモラスな話題が印象的でした.Zhao さん,Hou さん,Chen さんは英語が不出来な 自分とはあまり話す機会がありませんでしたが、研究へと向けられる集中力を見習いたい と思いました. 岡部さんには AFM の使い方を熱心に教えていただきました. 多くの研究知 識を持つ一方で,大久保研との飲み会を企画するなど交流にも積極的で,内向きな性格の 僕は尊敬の念を禁じえません. 就職しても頑張って下さい. Zun さんは英語が苦手な僕にも 陽気に話しかけて下さいました. 個人的な用事にもたびたび誘っていただき、ありがとう ございます. 井ノ上さんには SEM や Raman などの実験装置の使い方をはじめ事務的なこと や研究室のルールを丁寧に教えていただきました.計算班であまりお話する機会はありま せんでしたが、理論やコンピュータ関係でわからないことがあっても佐藤さんに聞けば万 事解決すると思っています.高校職員と研究を両立させている西村さんのタフさには驚き ます.フットサルのゴールキーパーでのファインセーブの数々には痺れました.松尾さん の頭の回転の速さと将棋の上達ぶりには驚きました。車さんのパワフルなキャラクターは いつも研究室のムードを盛り上げて下さいました. トック美味しかったです. 寺尾さん, これからも秘書のお仕事頑張ってください.同期の堀くん,飛田くん,平松くん,小林く んとはとても親しくさせて頂きました.来年もよろしくお願いします.最後に,相川さん には実験のことから趣味のことまで非常に幅広く相談させていただきました. 相川さんの ご協力なくしてはこの論文自体存在しなかったと言っても過言ではありません. ありがと うございます.そして,お子様の御誕生おめでとうございます.

修士課程でも続けて丸山・塩見研究室でお世話になることになりました.少しでも皆様 のような研究者に近づけることを目標に頑張っていきたいと思います.

参考文献

- [1] S. Iijimja, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354 (1991) 56-58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1- nm diameter", Nature 363 (1993) 603-605.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseaµm. Lamyde la Chapelle, S.Lefrant, .Deniard ,R. Leek, J. E. Fischerk, "Large-scale production of single-walled carbonnanotubes by the electric-arc technique", Nature, 388, (1997) 756-758.
- [4] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim A.G.Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", Science, 273, (1996) 483-487.
- [5] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", Chem. Phys. Lett., (2002), 360-3-4, 229-234.
- [6] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hµm. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", Chem. Phys. Lett., (2004), 385-3-4, 298-303.
- [7] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura, "Growth Process of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes", Chem. Phys. Lett., (2005), 403-4-6, 320-323.
- [8] T. Iwasaki, G. Zhong, I. Ohdomari, H. Kawarada, "Synthesis of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Point-Arc Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", J. Plasma Fusion Res. Vol.81, No.9 (2005), 665-668.
- [9] A. Ulman, "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers", Chem. Rev. 96 (1996), 1533-1554.
- [10] S. Onclin, B. Ravoo, D. Reinhoudt, "Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers", Angew. Chem. Int. Ed. (2005), 44, 6282 – 6304.
- [11] R. Xiang, T. Wu, E. Einarsson, Y. Suzuki, Y. Murakami, J. Shiomi, S. Maruyama, "High-Precision Selective Deposition of Catalyst for Facile Localized Growth of Single Walled Carbon Nanotubes", J. Am. Chem. Soc., (2009), 131-30, 10344-10345.
- [12] H. Sugimura, K. Ushiyama, A. Hozµmi, O. Takai, "Micropatterning of Alkyl- and Fluoroalkylsilane Self-Assembled Monolayers Using Vacuµm Ultraviolet Light", Langmuir, 2000, 16 (3), 885-888.
- [13] H. Sugimura, T. Shmizu, O.Takai, "Photodegradation of Organosilane Self-assembled Monolayers Irradiated with an Excimer Lamp", J. photopolym. Sci. Technol., 13 (2000), 69-74.

- [14] K. Watanabe, E. C. Y. In nm. Zelikoff, "Absorption Coefficients of Oxygen in the Vacuum Ultraviolet", J. Chem. Phys. 21 1028 (1953).
- [15] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates", Chem. Phys. Lett., (2003), 377-1-2, 49-54.
- [16] Y. Masuda, T. Itoh, K. Koµmoto, "Self-Assembly Patterning of Silica Colloidal Crystals" Langmuir, 2005, 21 (10), pp 4478–4481.
- [17] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, "Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates", J. Catalysis, 255, (2004) 230-239.
- [18] 日本電子顕微鏡学会関東支部編,"走査電子顕微鏡の基礎と応用",共立出版株式会社 (1983).
- [19] 日本表面科学会編, "表面分析技術選書 ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡", 丸善株式会社, (2008).
- [20] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター, (1988).
- [21] 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, (2004).

卒業論文

単層カーボンナノチューブのパターン合成

<u>1-46ページ 完</u>

平成 22 年 2 月 5 日提出

指導教員 丸山茂夫教授

80181 北畠 旭