

卒業論文

単層CNTのパターン合成とFETセンサーの試作

1-47 ページ 完

平成 23 年 2 月 4 日提出

指導教員 丸山茂夫教授

90183 大河原 航

第一章 序論	4
1.1 CNTの歴史	5
1.2 単層CNTの構造	6
1.3 単層CNTの合成方法	8
1.4 単層CNTのパターン合成	9
1.5 単層CNTを使用した電界効果トランジスタ	10
1.5.1 単層CNT-FET	10
1.5.2 単層CNT-FETの導電性モデル	10
1.5.3 FETセンサー	12
1.6 研究の目的	13
第二章 実験方法	14
2.1 フォトリソグラフィによるパターン作製	15
2.1.1 レジストの形成	15
2.1.2 レジストの露光と現像	15
2.1.3 蒸着による触媒の担持	15
2.2 SAM膜によるパターンの作製	18
2.2.1 SAM膜の形成	18
2.2.2 アルキル基の破壊によるパターン作成	19
2.2.3 基板表面加工によるパターン作成	20
2.3 Dip-coat法	21
2.4 アルコールCVD法による単層CNTの合成	23
2.4.1 合成装置	23
2.4.2 合成手順	23
2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	25
2.5.1 原理	25
2.5.2 観察手法	26
2.6 単層CNTを用いたFETの制作	27
2.6.1 Auを電極とした単層CNT-FET製作	27
2.6.2 単層CNTを電極とした単層CNT-FET製作	27
2.6.3 ブレイクダウン	28
第三章 実験結果と考察	29
3.1 Auを電極とした単層CNT-FET製作	30
3.1.1 真空蒸着装置による電極の作製	30
3.1.2 EB蒸着装置による電極の作成	31
3.1.3 アンダーカット法	32

3.1.4 SAM膜によるパターン合成を用いた単層CNT-FETの制作	33
3.2 単層CNTを電極とした単層CNT-FET.....	36
3.2.1 フォトリソグラフィによるパターン合成.....	36
3.2.2 SAM膜, フォトリソグラフィによるパターン合成.....	37
3.3 単層CNT-FETの特性計測.....	38
3.3.1 単層CNT-FETの測定	38
3.3.2 温度変化に伴うFET測定値の変化.....	39
3.3.3 単層CNTの付着物の除去と水との反応	40
第四章 結論	42
4.1 結論	43
4.2 今後の課題.....	43
謝辞	44
参考文献	45

第一章 序論

1.1 CNTの歴史

炭素からなる分子には古くから鉛筆の芯などで触れる機会が多いグラファイト、宝石や工具として用いられているダイヤモンドなどが知られていた。これらはそれぞれ sp^2 結合による二次元構造、 sp^3 結合による三次元構造をもっており、1980年代前半まではこれ以外の構造をもつ物質は知られていなかった。しかし1985年にサッカーボール状の構造を持つフラーレン C_{60} が発見される[1]と次々に異なるサイズのフラーレンや内包型フラーレンが発見されるなど、この分野での研究が進んでいった。

炭素物質の研究が進む中、カーボンナノチューブ(carbon nanotube, CNT)は1991年に Iijima により発見された。Iijima はフラーレンの研究で、アーク放電法でフラーレンを合成する中で、多層 CNT(multi-walled carbon nanotube, MWNT)を発見した[2]。2年後の1993年には再び Iijima らが単層 CNT(single-walled carbon nanotube, SWNT)を発見した[3]。Fig. 1.1 に多層 CNT、Fig. 1.2 に単層 CNT の構造図を示す。

単層 CNT は直径が約 1~2 nm である一方、長さが数 μm ~数 mm とアスペクト比が高く擬一次元構造をもった物質である。また工学分野における単層 CNT は、軸方向への機械的強度[4]、熱伝導性の高さ[5]や、化学的安定性、すべての原子が表面に存在することに起因する比表面積の大きさといった性質を持つことから将来的に様々なデバイスとして期待されている。

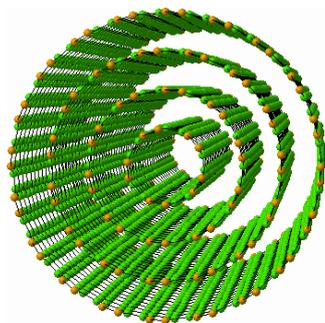


Fig. 1.1 多層 CNT.

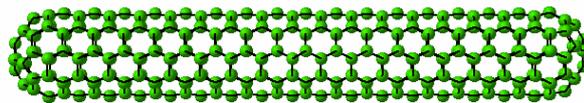


Fig. 1.2 単層 CNT.

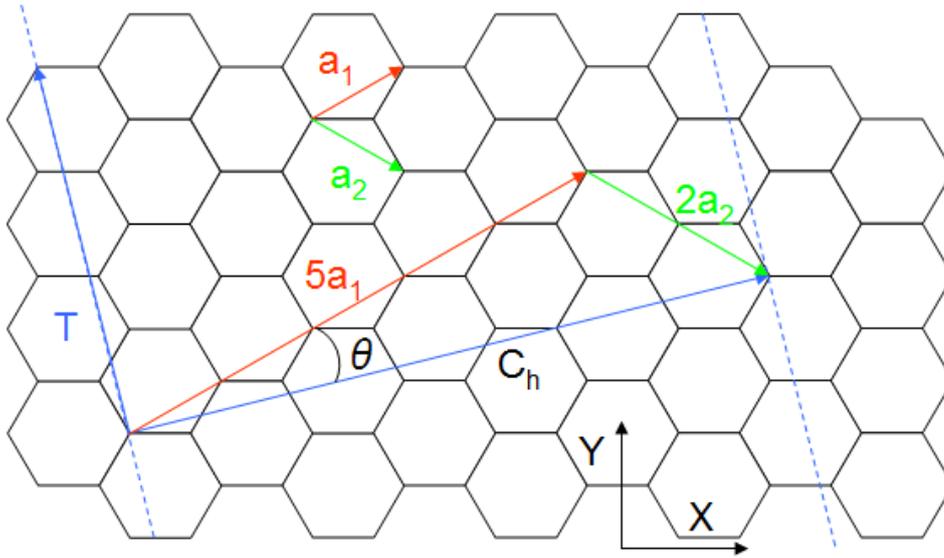


Fig. 1.3 単層 CNT の展開構造.

1.2 単層 CNT の構造

単層 CNT は 1 枚の厚さが炭素原子 1 個分であるグラフェンシート 1 枚を巻いた円筒構造をしている。この構造により単層 CNT はパラメータとして直径と螺旋角をもっており、この 2 つはカイラルベクトル(chiral vector)によって一義的に表すことができる。カイラルベクトル \mathbf{C}_h はチューブの軸に対し、垂直に円筒面を 1 周するベクトルで、円筒面を展開したときに重なる 2 つの点を結んでいる。単層 CNT の展開構造を Fig. 1.3 に示す。

カイラルベクトルは六角格子の基本格子ベクトル

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{3}{2} a_{c-c}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c-c} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{3}{2} a_{c-c}, -\frac{\sqrt{3}}{2} a_{c-c} \right)$$

を導入することで

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ は整数}, 0 \leq |m| \leq n)$$

と表すことができる。ここで a_{c-c} は炭素原子間の最近接距離 (0.142nm) である。さらに単層 CNT の直径 d_t , カイラル角 θ , 軸方向の基本ベクトルである \mathbf{T} は以下の様になる。

$$d_t = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c-c} \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (|\theta| \leq \frac{\pi}{6})$$

$$\mathbf{T} = \frac{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2}{d_R}$$

ここで d_R は n と m の最大公約数 d を用いて以下のように定義される定数である.

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

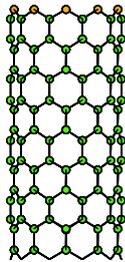
カイラルベクトル \mathbf{C}_h と格子ベクトル \mathbf{T} の中に含まれた六角形の数 N は

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

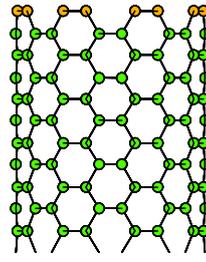
となる. さらに 1 個の六角形の格子の中にある炭素原子は 2 個なので同じ範囲に含まれた炭素原子の数は $2N$ 個である.

単層 CNT は Fig. 1.4 のように n, m の値により 3 種類のタイプに分けられる. $n = m$ ($\theta = \pi/6$) のときにはアームチェア (armchair) 型, $m = 0$ ($\theta = 0$) のときにはジグザグ (zigzag) 型に分けられ螺旋構造は表われない. $n \neq m \neq 0$ のものはカイラル (chiral) 型という螺旋構造をもつ. また, 単層 CNT はカイラリティの違いにより電気特性が変化する. $n - m$ が 3 の倍数のときには単層 CNT は金属的性質を示し, それ以外の場合には半導体的性質を示す[6].

(a) zigzag (n,0)
(10, 0)



(b) armchair (n,n)
(8, 8)



(c) chiral (n,m)
(10, 5)

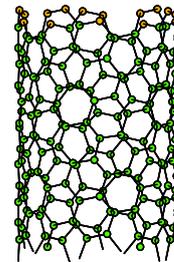


Fig. 1.4 単層 CNT のカイラリティ.

1.3 単層CNTの合成方法

・アーク放電法

アーク放電法[7]はフラーレンの最初の大量合成法として知られている手法である。この方法ではグラファイトの電極を 100 Torr 前後のヘリウムガスで満たされたベルジャー内で抵抗加熱をさせ昇華させることで煤が合成され、その中から C₆₀をはじめとした多量のフラーレンを得ることができる。Iijima は、煤とは別に、陰極にも炭素が凝縮し堆積物が形成され、この中心部分から多層 CNT が合成されることを発見した[2]。これ以降アーク放電法はフラーレンの合成方法だけでなく CNT 合成方法として用いられるようになった。CNT の収率は、フラーレンが 100 Torr で最大になる一方、300~500 Torr で最大である[8]。また、アーク放電法ではグラファイト電極に鉄やコバルトなどの金属を混ぜることで単層 CNT も合成される。この場合多層 CNT が陰極の堆積物に合成されるのに対し、単層 CNT は壁面の煤に含まれる。

・レーザー蒸発法

レーザー蒸発法[9]は金属触媒を混合したグラファイトにレーザー光を照射することで単層 CNT を合成する手法である。電気炉により 1200 °C で加熱したアルゴンガスの流れの中に金属触媒を混合したグラファイトをおき、レーザー光を当てることで昇華させる。蒸発した炭素を電気炉の出口にある冷却トラップまで流すことで蜘蛛の巣状の煤が付着し、煤から単層 CNT を得ることができる。

単層 CNT を合成することに関してレーザー蒸発法はアーク放電法同様フラーレンなどの副産物が合成されるが 2 つの手法を比較するとレーザー蒸発法は 50%以上の収率を容易に得られるなどの面で優れている。しかし装置のスケールアップが困難なため多量の単層 CNT を合成することは難しく、少量の高品質な単層 CNT を合成することに適した手法である。

・気相化学蒸着法

気相化学蒸着(chemical vapor deposition, CVD)法[10]では炭素源を熱分解し、触媒金属から単層 CNT を合成する。アーク放電法やレーザー蒸発法より大量かつ安価に単層 CNT を合成でき、現在この手法の研究が盛んに行われている。CVD 法では触媒となる金属を空間に浮遊させて行う方法とシリコンなどの基板に付着させておく方法がある。炭素源にはメタン、エチレン、アセチレンなどの炭化水素ガスをはじめ一酸化炭素やアルコールなども使われる。アルコールを用いるものをアルコール触媒 CVD(alcohol catalyst CVD, ACCVD)法[11]と呼び炭化水素を用いる場合より低温で合成ができる。

1.4 単層CNTのパターン合成

単層 CNT の構造は直径が約 1~2 nm であり，長さが数 μm ~mm とその大きなアスペクト比をもち一次元的な構造をもった炭素材料である．またカイラリティにより電気特性が金属性や半導体性に変わり，他にも比表面積の大きさ，軸方向の高い機械的強度と熱伝導性，化学的安定性など多くの特徴をもっている．

単層 CNT はこれらの多くの特徴をもつことで将来的に多くのデバイスの材料として期待されている．単層 CNT をデバイスの材料として扱う場合，単層 CNT はナノスケールであり，既存のデバイスをよりコンパクトにすることができる可能性をもっている．しかしその反面，デバイスを作成する際に，単層 CNT の位置制御をすることが困難である．工業生産のためには単層 CNT の位置制御法を確立する必要がある．

単層 CNT の位置制御には大きく分けて，2つの種類がある．それは分散液で分散させた単層 CNT を電極が形成された基板上に滴下するなどの方法で位置を制御するというものと，合成する位置を制御するパターン合成である．単層 CNT の合成後に加工を加えると不純物が単層 CNT に吸着し，本来の性能を損ねてしまう可能性があり，後者の方が優れていると考えられる．そのため，本研究ではパターン合成という手法を紹介する．

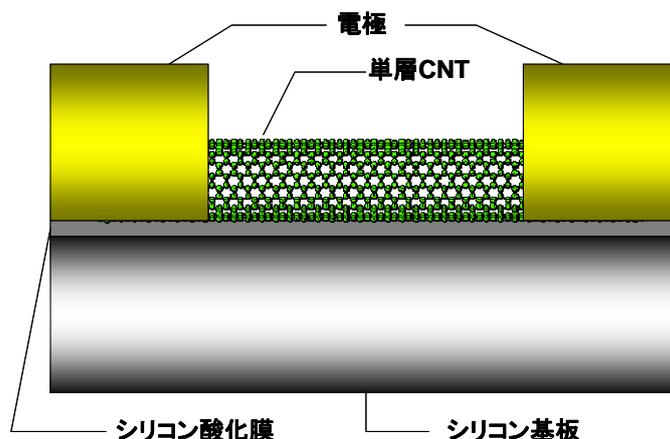


Fig. 1.5 単層 CNT のモデル図.

1.5 単層 CNT を使用した電界効果トランジスタ

電界効果トランジスタ (field effect transistor, FET) はゲート電極にかける電圧により, ソース・ドレイン電極間に流れる電流を制御する半導体素子である. 電子, ホールの 2 種類のキャリアを用いるバイポーラトランジスタに対し, FET では 1 種類のキャリアを用いるユニポーラトランジスタの一種である. FET では流れる電流が制御される部分が半導体で作製される. この部分のことをチャネルと呼ばれる.

1.5.1 単層 CNT-FET

ACCVD 法を用いて単層 ACCVD を合成すると半導体的な性質を示すものと, 金属的な性質を示すものがおおよそ 2 対 1 の割合になる. この内, 半導体的性質のものを FET のチャネルとして利用するものが単層 CNT-FET と呼ばれる. 単層 CNT-FET はデバイスのコンパクト化をはじめとして, キャリアの無散乱走行に基づく超高速動作や高い電流駆動能力が期待されている. Fig. 1.5 に単層 CNT-FET のモデル図を示す.

1.5.2 単層 CNT-FET の導電性モデル

単層 CNT-FET の伝導についてはショットキ障壁モデルという考え方により説明される. Fig. 1.6 はショットキ障壁モデルを説明するエネルギーバンド図である. ショットキ障壁高さ Φ_{Bn} , Φ_{Bp} はそれぞれフェルミレベルと伝導帯下端の差, フェルミレベルと価電子帯上端との差である. 図は(a)ではソース・ドレイン間でバイアスが掛かっておらず, (b, c)ではかかっている. またゲート電圧が(b)では負に十分にかかっており, (a, c)ではかかっていない. 単層 CNT-FET ではゲート電圧が十分負になると価電子帯上端がソース電極のフェルミレベルより上にいきホールが注入される. さらにゲート電圧によってショットキ障壁厚さが薄くなりドレイン電流が大きく流れるようになる.

単層 CNT-FET の伝導についてはショットキ障壁モデルという考え方により説明される。Fig. 1.6 はショットキ障壁モデルを説明するエネルギーバンド図である。ショットキ障壁高さ Φ_{Bn} , Φ_{Bp} はそれぞれフェルミレベルと伝導帯下端の差, フェルミレベルと価電子帯上端との差である。(a)はソース・ドレイン間, ゲート電圧ともにかかっていない通常の状態である。(b-d)はソース・ドレイン間に電圧がかかっている。さらに(b-d)は順に p チャネル伝導, off 状態, n チャネル伝導を示しており, ゲート電圧は(b)のときに負に大きくかかっており, 逆に(d)では正に大きくかかっている。(c)をみると, 電圧がかかってもショットキ障壁に阻まれてキャリアが移動せず電流が流れないことがわかる。この状態のデバイスにゲート電圧をかけることで(b)では価電子帯がフェルミレベルより上にいきホールが注入され, ショットキ障壁厚さも薄くなり電流が大きく流れる。(d)でも伝導帯が下がり電子が注入され, ショットキ障壁が薄くなり電流が流れる。

ショットキ障壁高さ Φ_{Bn} , Φ_{Bp} は半導体的性質を示す単層 CNT が接続する電極によって変化をする。金属的性質の単層 CNT が電極の場合, 理論的には Φ_{Bn} , Φ_{Bp} はほぼ等しいが, 単層 CNT が吸着している物質によりフェルミレベルが下がり, ショットキ障壁高さは Φ_{Bn} のほうが高くなる。そのため, p チャネル伝導が n チャネル伝導に比べ起こしやすくなる。このため吸着物質が取り除かれた金属単層 CNT 電極と半導体単層 CNT による単層 CNT-FET では, n チャネル伝導が起こされると考えられる。

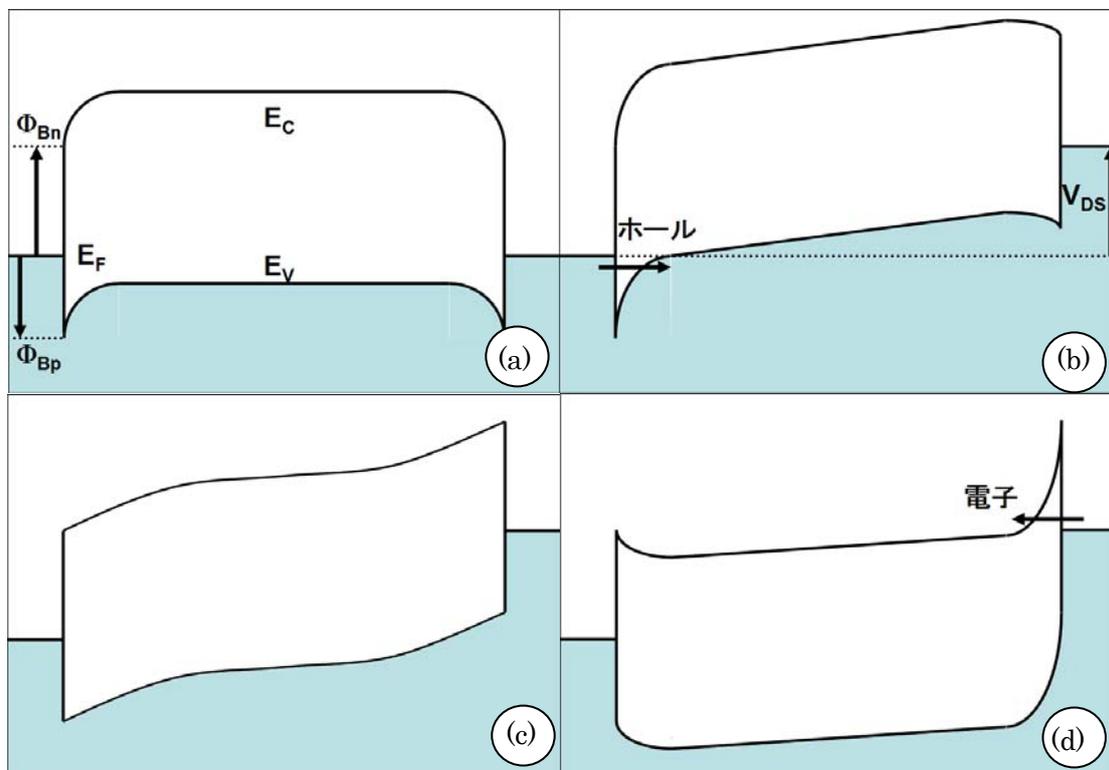


Fig. 1.6 ショットキ障壁モデル.

(a)電圧無し. (b)p チャネル伝導. (c)off 状態. (d)n チャネル伝導.

1.5.3 FET センサー

単層 CNT は物質の化学吸着によって伝導特性が大きく変化するという性質をもっている。ただしこれは半導体的性質をもつものに限ったことで、金属的性質の単層 CNT は化学吸着によって導電特性は変化しない[12]。また、FET の特性では on 電流値、off 電流値、ヒステリシス、など多くのパラメータの変化をデータとして得られ、それぞれの特性の変化を環境と資格して評価することができるという利点がある

1.6 研究の目的

本研究では、単層 CNT を用いたデバイスとして代表的なもののひとつである FET を作製する。そのために様々な単層 CNT のパターン合成を行いベストな合成方法を見出す。さらに最適なパターン合成法で作製した FET を用いてセンサーを試作する。

第二章 実験方法

2.1 フォトリソグラフィによるパターン作製

フォトリソグラフィは半導体素子の加工に用いられる手法である。これによりシリコン基板上にマイクロ単位のパターンを作製し、それに沿って金属を付着させることが可能になる[13].

2.1.1 レジストの形成

まずはパターン作製に用いる基板の付着物を窒素ガンで除去する。その後、シリコン基板を加熱し、基板上に残った水分を飛ばす。水分を飛ばした基板をスピナーにセットしレジストを滴下してスピナーコートを行うことで、レジスト膜を基板上に作成し、シリコン基板を加熱して基板に定着させる。

2.1.2 レジストの露光と現像

次にレジストのついた基板に対しフォトマスクを間に入れて UV を照射し、現像液 (TMAH) に一定時間浸し UV が照射された領域を溶かす。さらに溶解された領域に残存したレジストを O_2 プラズマでアッシングをして完全に除去して基板上にレジストのパターンを作成する。

2.1.3 蒸着による触媒の担持

レジストパターンを作成した基板に蒸着装置を用いて、金属を担持させる。このとき、レジストの有無でパターンが形成されており、レジストが除去された領域にのみ、基板上に直接、金属膜が形成される。

本研究では真空蒸着装置、電子ビーム(EB)蒸着装置の2種類を使用した。蒸着は金属や酸化物を気化、昇華させ、基板上に薄膜を形成する手法である。Fig. 2.1 に蒸着の原理図を示す。蒸着中は装置内を真空にし、試料原子の平均自由行程を大きくした状態で行う。蒸着物質は抵抗加熱、電子ビーム、高周波振動、レーザーなどの手法で加熱して蒸発させる。本研究で使用する真空蒸着装置、EB 蒸着装置ではそれぞれ抵抗加熱、電子ビームで加熱をおこなう。

蒸着されたシリコン基板のレジストをリフトオフで取り除くことで、マスク越しに UV を照射した領域に金属膜が形成される。リフトオフはアセトンに基板を 10 分間浸しその後ソニケーターで振動させてレジストを剥がす。次にイソプロピルアルコールで基板を洗浄する。

本研究では、アルコール CVD 法で単層 CNT を合成する触媒となる Co の蒸着、FET 制作の電極を形成するために Au と Cr の蒸着を行った。Table 2.1 にフォトリソグラフィで使用する装置、道具を、Fig. 2.2 にフォトリソグラフィによるパターン作製のイメージ図を示す。

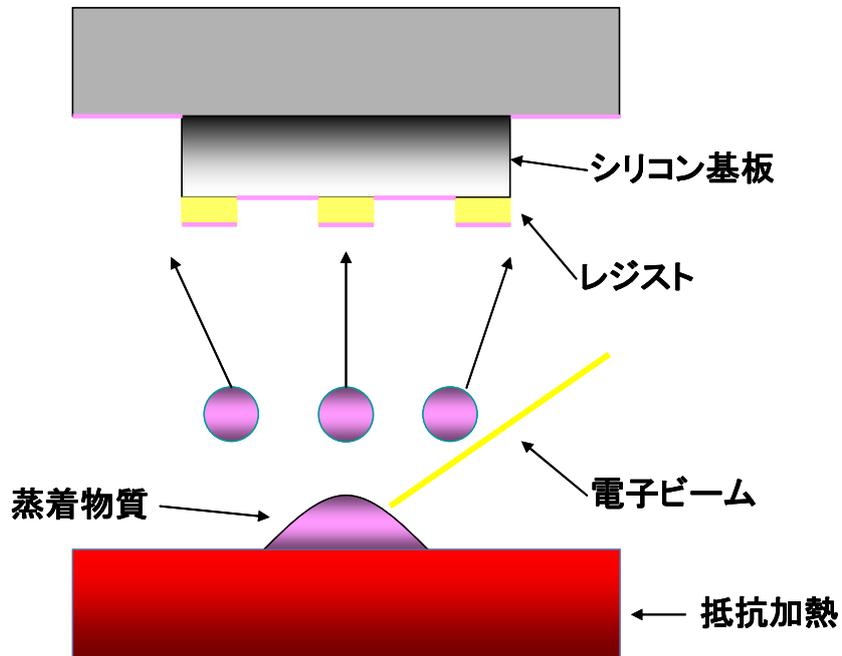


Fig. 2.1 蒸着装置の原理図.

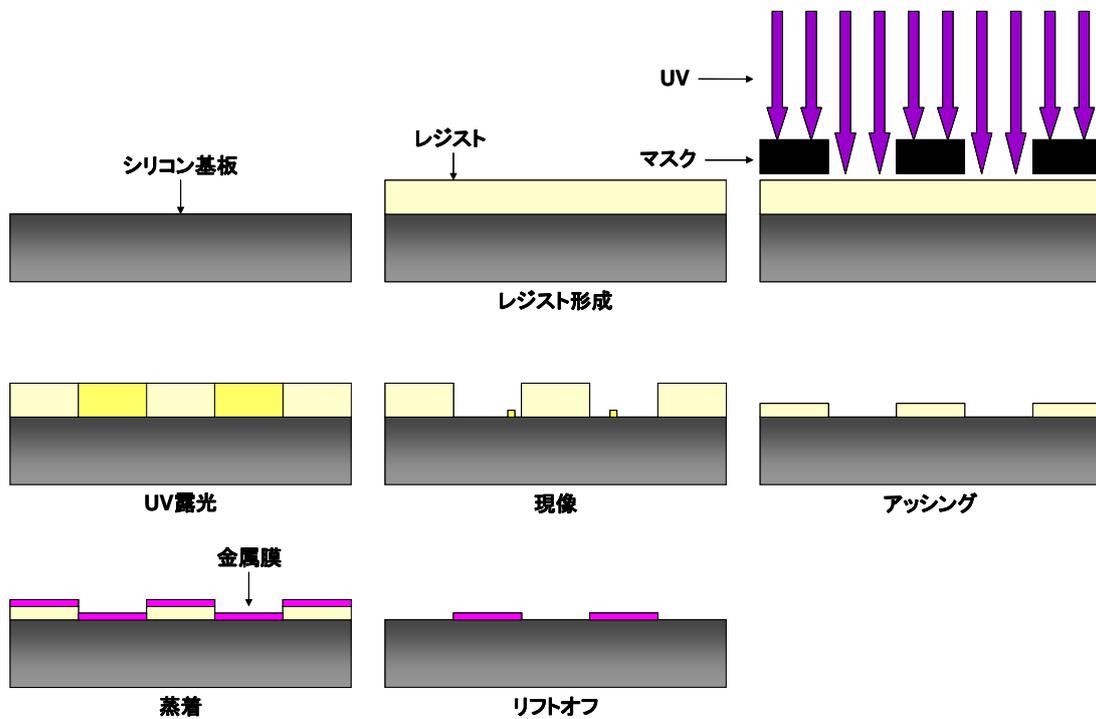


Fig. 2.2 フォトリソグラフィによるパターン作製.

Table 2.1 フォトリソグラフィで使用了装置, 道具.

製品名	形式	製造元
テフロンコーティングプレート	ATF-300	アサヒ理化製作所
スピナー	SC-308	押鐘
ポジ型フォトレジスト	7790G-27cP	JSR
プライマー	OAP	東京応化工業
マスクライナー	PEM-800	ユニオン光学
アルカリ現像液	ZTMA100	日本ゼオン
ドラフトチャンバー	-	-
コンパクトエッチャ	FA-1	サムコ(SAMCO)

2.2 SAM 膜によるパターンの作製

2.2.1 SAM 膜の形成

SAM 膜(self-assembled monolayer, 自己組織化単分子膜)とは, 基板の表面と化学結合し, 分子同士がファンデルワールス力などの分子間力により高い配向性をもった状態で自発的に形成される薄い膜のことをいう. SAM 膜は単分子で形成されその厚さは数 μm である. 基板と結合する側とは反対側の膜の表面になる官能基を選択することで基板表面の性質を変化させることができる. また, SAM 膜は高熱に弱く 400 $^{\circ}\text{C}$ ほどで分解される.

SAM 膜を形成する際, 基板表面に細かい汚れが残っている場合, それに起因して膜を形成するときに配向性が悪くなるおそれがあるため, 事前に基板表面の洗浄を行う. 洗浄の手法として, O_2 プラズマ対応コンパクトエッチャを用いたプロセスを行う. このプロセスでは, コンパクトエッチャに基板をセットし 5 分間酸素プラズマ状況下に置くことで洗浄を行う. 洗浄後の基板は蒸留水でリンスをしてその後窒素ガンで付着した水を吹き飛ばす. この時の蒸留水の基板への付き方を観察し, 基板表面が親水性になっていることを観察する. 基板をリンスした蒸留水は基板表面に薄い膜として少量残り, SAM 材料の末端を加水分解させることに寄与する[14]. しかしこのとき水分が多く基板上に残っていると基板表面以外でも加水分解が進み, SAM 膜が形成されない.

洗浄した基板を SAM 膜の溶液に入れ成膜する. この溶液は溶媒にトルエン, SAM 分子は OTS(octadecyltrichlorosilane, オクタデシルトリクロロシラン)を用いた. これを 20 分経過後溶液から取り出し, トルエンで SAM 溶液をすすぎ, 基板表面に疎水性の SAM 膜を形成し, パターン合成に用いる. SAM 膜の形成に使用した装置, 道具を Table 2-2 に, 形成された SAM 膜のイメージ図を Fig. 2.3 に示す.

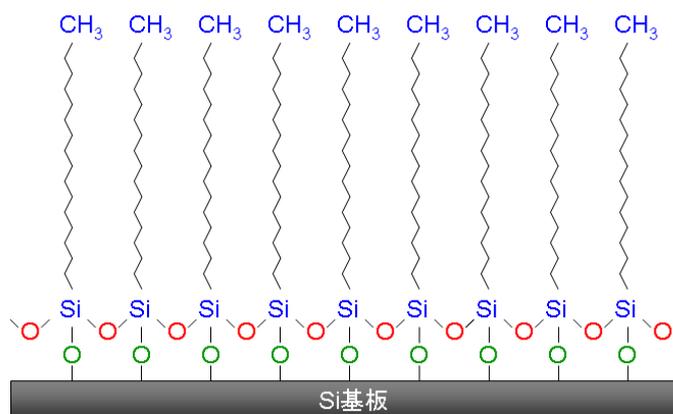


Fig. 2.3 シリコン基板上に形成される SAM 膜のイメージ

Table 2.2 SAM 膜の形成に使用した装置, 道具.

製品名	形式	製造元
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
コンパクトエッチャ	FA-1	SAMCO

2.2.2 アルキル基の破壊によるパターン作成

SAM 膜を形成した基板は疎水性になっており, 膜のアルキル基を除去することで, 親水性にし, この 2 つの特性を利用してパターンを形成することでパターン合成を行う. アルキル基の除去にはコンパクトエッチャを用いて行った.

SAM 膜を形成した基板上にフォトリソグラフィのレジストを形成し, 露光, 現像を行う. これにより, 露光した部分は SAM 膜が露出する. ここにコンパクトエッチャを用いてアッシングをすることで, 疎水性のアルキル基を破壊する. ここからレジストをリフトオフで取り除くことで, アッシングがされていない部分が疎水性に, アッシングを施した部分が疎水性でなくなりパターンが形成される. これに Dip-coat 法を行うことで, 疎水性の部分には触媒が担持されず, それ以外の部分に触媒が担持され, パターン合成をすることができる[15]. Fig. 2.4 に実験で行ったパターン合成手法のイメージ図を示す.

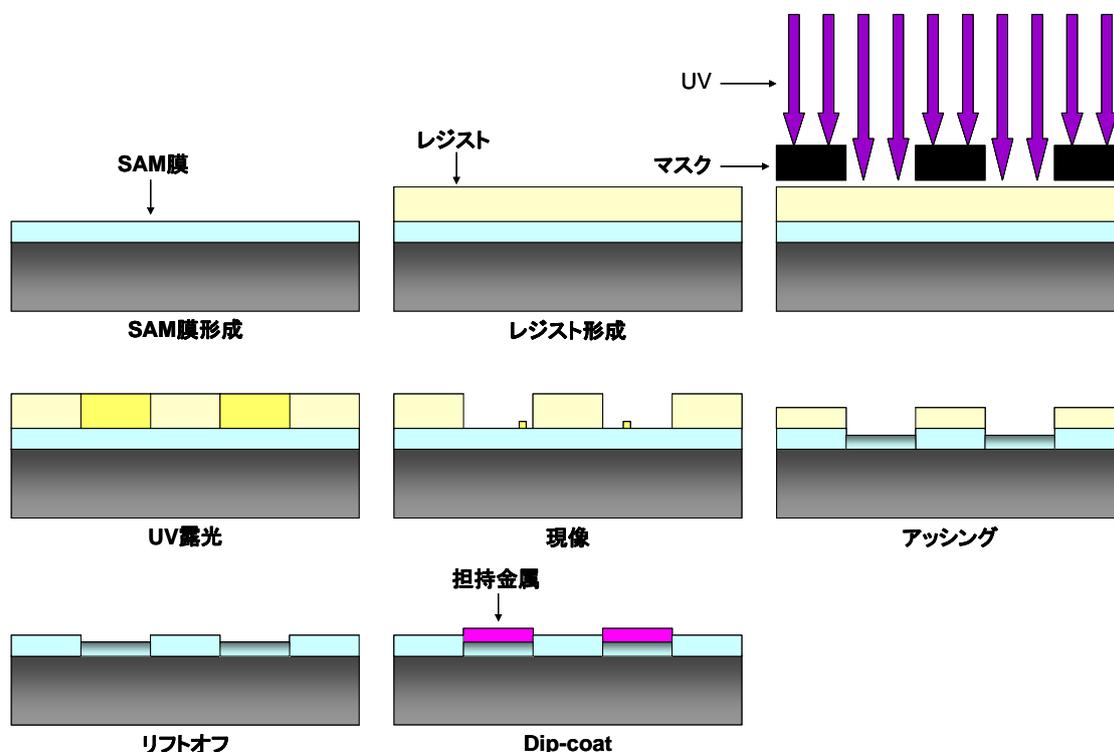


Fig. 2.4 SAM 膜とフォトリソグラフィを組み合わせたパターン合成.

2.2.3 基板表面加工によるパターン作成

本研究で使用している SAM 膜はシリコン酸化膜上に形成される。電極を形成したシリコン基板上に SAM 膜を形成することで、電極部分が親水性に、シリコンの領域が疎水性になる。これに Dip-coat 法を行うことで、電極の周りにも金属触媒が担持され、単層 CNT を金属電極からのみ合成することができる。Fig. 2.5 SAM 膜を用いた金属電極基板のパターン合成イメージを示す。

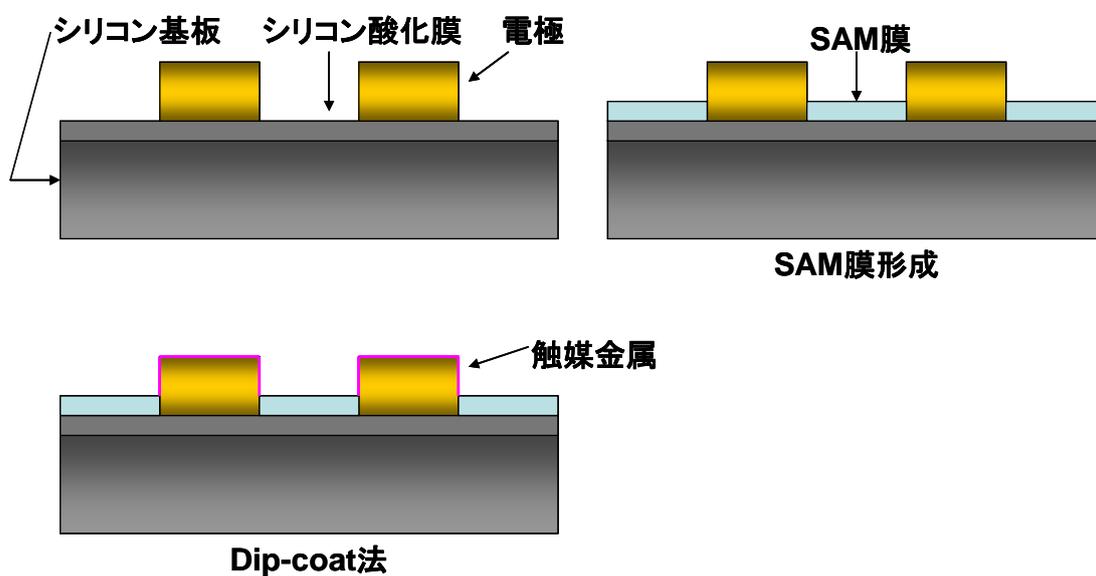


Fig. 2.5 SAM 膜を用いた金属電極基板のパターン合成イメージ.

2.3 Dip-coat 法

シリコン基板上に単層 CNT を合成させる触媒金属を担持させる手法として Dip-coat 法がある[16]. Dip-coat 法は真空蒸着による触媒担持と比較すると, 触媒金属が凝集しにくく, 合成したときに単層 CNT が合成される密度が大きくなり, 質の良い垂直配向性をもった単層 CNT が合成できるという利点がある. Dip-coat 法の手順を以下に示す.

- ・ 50 ml ビーカーにエタノール 40 g をとる.
- ・ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 0.0169 g, $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ を 0.0090 g 計量する.
- ・ 2つの薬品をそれぞれのエタノールに入れ, 90 分間バスソニケーターで攪拌する.
- ・ Mo 溶液に触媒を合成させる基板を 4 分間浸し 4 cm/min で引き上げる
- ・ 基板を電気炉中 400 °C で 5 分間加熱し, 酢酸を飛ばし, Mo を基板上に固定する.
- ・ Co 溶液にも同様のことを行う.

Dip-coat 法では単層 CNT の触媒金属に Co が用いられ, Mo は触媒の Co を基板上に分散させる役割をもっている[17]. しかし上に示した手法は従来行われた Dip-coat 法のパラメータであり, 本研究で Dip-coat 法と合わせて行う SAM 膜を使った手法では, SAM 膜が高熱に弱いため, 最初の Mo を定着させる際に破壊されてしまう. そのため, 単層 CNT の触媒金属となる Co を担持が出来ない. このため本研究では, Co と Mo を同じ溶液に溶かして Dip-coat 法を行う. Dip-coat 法に使用した装置, 道具を Table 2.3 に, Dip-coat 法のイメージ図を Fig. 2.6 に示す.

Table 2.3 Dip-coat 法に使用した装置, 道具.

製品名	形式	製造元
酢酸モリブデン(II)ダイマー	$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト(II)四水和物	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業
エタノール(95.5%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	和光純薬工業
50ml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	25×25×0.5 (mm)	SUMCO

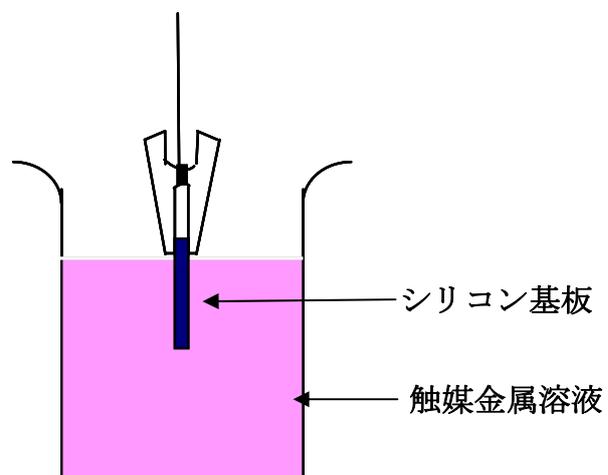


Fig. 2.6 Dip-coat 法による触媒金属の担持.

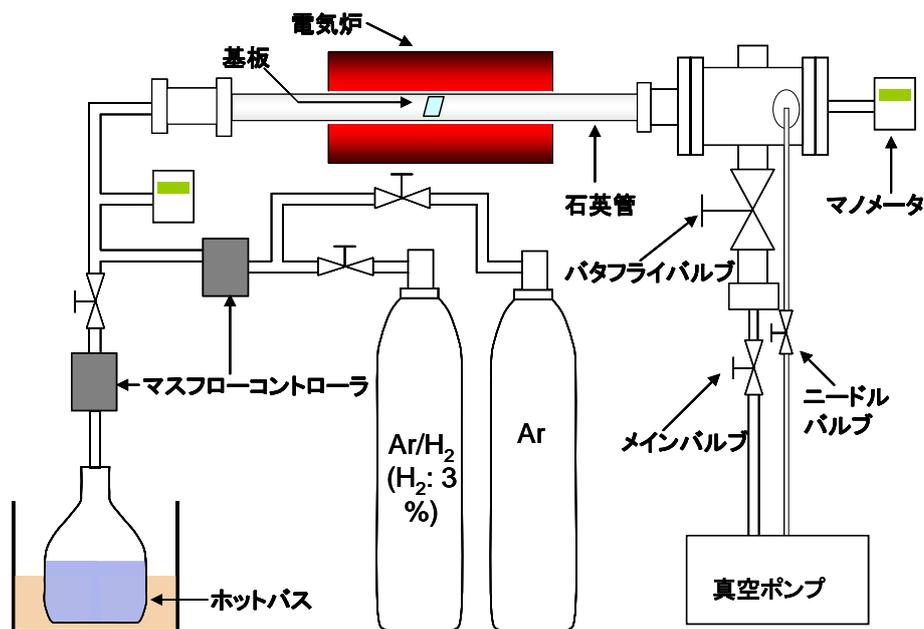


Fig. 2.7 アルコール CVD 法の装置図.

2.4 アルコール CVD 法による単層 CNT の合成

2.4.1 合成装置

アルコール CVD 法に使用した装置、道具を Table 2.4 に、装置図を Fig. 2.7 に示す。エタノール、アルゴン、アルゴン水素混合ガスをマスフローコントローラで流せるように設定する。もう一方を真空ポンプにつなげる。真空ポンプに負荷がかかりすぎないように、ニードルバルブで粗引きし、メインバルブは 10 kPa 以下のときに用いる。アルコール CVD 法で単層 CNT の原料となるエタノールはホットバスで温め気化させて用いる。

2.4.2 合成手順

・ 基板の挿入

触媒を担持させた基板を石英管の中に入れ、その後石英管を密閉する。次に、真空ポンプにより中の空気を引き出す。気圧が 20 Pa 前後になるまで真空引きをした後にメインバルブとニードルバルブをとじてマンメーターを確認して装置のリークチェックを行う。その後、真空ポンプを引きながらアルゴンを 100 sccm で 5 分間流し管内に残った酸素などのガスや吸着物質を取り除く。

・ 石英管の加熱

ガスや吸着物質を取り除いた後、マスフローコントローラでアルゴン水素混合ガスを 300 sccm 流し、ポンプを調整して石英管内の圧力が 40 kPa になるよう調節する。調節完了後、

電気炉で石英管を 800 °C まで加熱する。温度が安定するまで約 40 分待ち、待っている間に触媒が還元される。このとき電気炉同様エタノールのホットバスを ON にしてエタノールを加熱しておく。

- 単層 CNT 合成

40 分経過し、温度が安定した後、流しているアルゴン水素混合ガスを止め、真空ポンプで吸い上げる。20 Pa 前後になるまで真空引きをした後、エタノールを 450 sccm で流し、真空ポンプで管内圧力を 1.3 kpa に調節して合成を進める。反応時間は 10 分間とする。10 分間経過後にエタノールをとめ、ポンプで吸い上げ、温度を下げる。最初の 5 分間は石英管にファンを当てることで冷やし、次の 5 分間はアルゴンを適量流しずつ、ファンで冷却する。

Table 2.4 アルコール CVD 法に使用した装置, 道具.

部品名	形式	製造元
セラミック電气管状炉	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	H ₂ , 3% (balance Ar)	高千穂化学工業
アルゴンガス	Ar	高千穂化学工業

2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

2.5.1 原理

走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)は電子顕微鏡の一種で観測対象の試料に電子線を当て、対象物から発生する二次電子、反射電子、透過電子などを計測することで試料を観測する装置である[18]. 中でも二次電子を計測するものが一般的で、試料に電子線を当てると電子線のエネルギーはその多くが熱エネルギーに変換されるが一部は試料を構成する原子を励起、電離、散乱させることで二次電子試料からとびだす. 走査型電子顕微鏡ではこのとき飛び出した二次電子を試料の近くで検出し画像に変換させる. このとき、二次電子の発生量は、表面の形状(凹凸など)や試料の構成原子の平均原子番号の違いによって変化する. 一般に平滑面より、傾斜を持った凹凸面の方が二次電子の発生量は多く、原子番号の大きい原子の方が小さい原子番号の物に比べて二次電子を発生しやすい. また、加速電圧を上げることで、電子線のエネルギーを増加させ二次電子の発生量も上げることができるがかかる電圧が大きくなることで試料へのダメージも同時に大きくなる. 電子線はレンズを用いて絞られて試料に当てられる. 電子線は可視性ではないため普通の光学レンズは用いられず電子レンズが用いられる. さらに磁場コイルにより電子線が照射される X 座標, Y 座標を走査させることで試料の全体を観察する. Fig. 2.8 に走査型電子顕微鏡の原理図を示す.

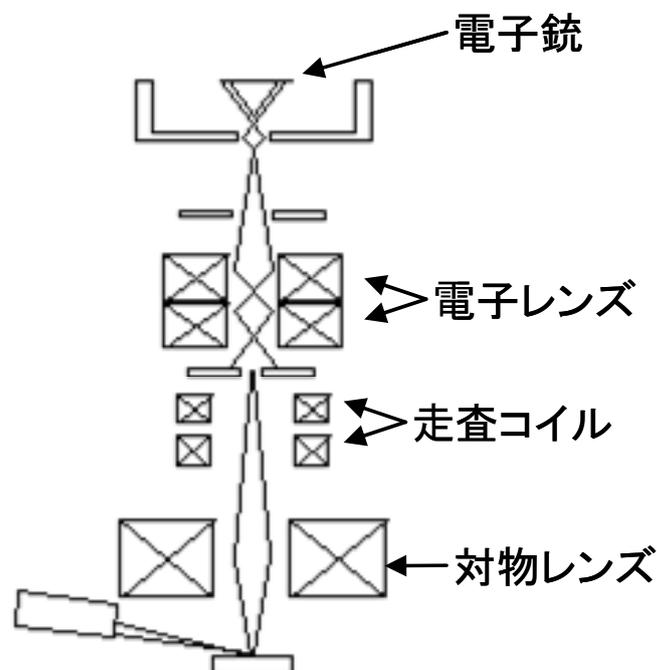


Fig. 2.8 走査型電子顕微鏡の原理図

2.5.2 観察手法

観察では単層 CNT を合成した基板をサンプル台にカーボンテープを用いて固定する。加速電圧は 1.0 kV、観察する倍率は数千倍から 10 万倍程度でパターン合成の出来を観察することに使う。SEM 観察に使用した装置、道具を Table 2.5 に、SEM で観察した単層 CNT の垂直配向膜の断面図を Fig. 2.9 に示す。

Table 2.5 SEM 観察に使用した装置、道具.

部品名	形式	製造元
電界放出形走査型電子顕微鏡	S-4800	日立ハイテクノロジーズ

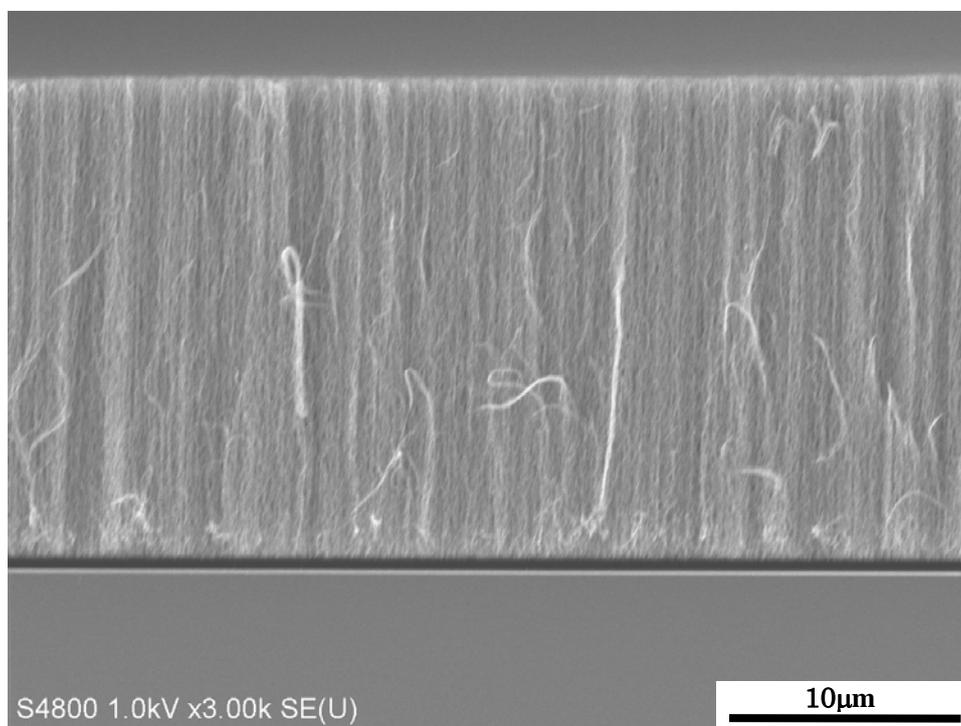


Fig. 2.9 単層 CNT の垂直配向膜の SEM 像.

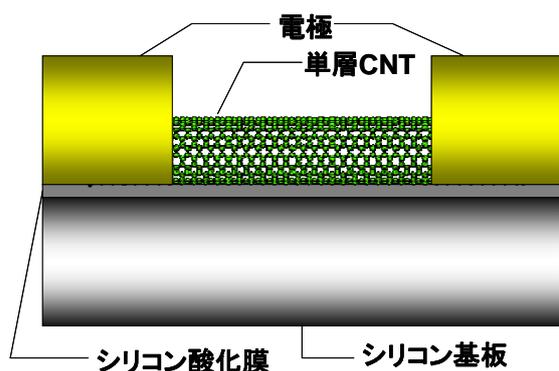


Fig. 2.10 単層 CNT-FET のモデル図.

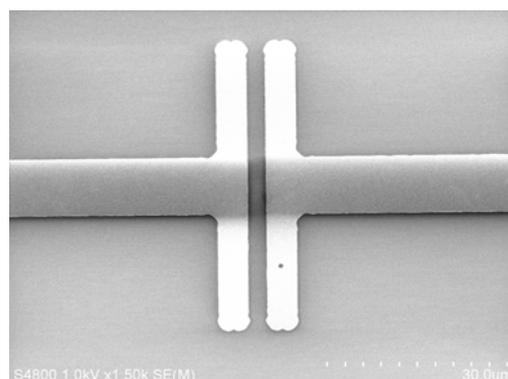


Fig. 2.11 FET の電極パターン例.

2.6 単層 CNT を用いた FET の制作

単層 CNT を用いた FET を製作するにあたり、Fig. 2.11 のような電極を製作する。この電極は FET でソース・ドレイン電極として用いる。この電極間に半導体型の単層 CNT をチャンネルとして合成し、電極間をつなげることで単層 CNT-FET を製作する。Fig. 2.10 に単層 CNT-FET のモデル図を示す。

2.6.1 Au を電極とした単層 CNT-FET 製作

ソース・ドレイン電極に Au を使って製作をする単層 CNT-FET では単層 CNT 合成は SAM 膜と Dip-coat 法を行うことで、単層 CNT を電極間に合成する。フォトリソグラフィ、蒸着により Cr, Au の膜を形成したシリコン基板上に、SAM 膜を形成する。これに Dip-coat 法、アルコール CVD 法を行い単層 CNT を電極周りから合成させる。単層 CNT が合成して伸びていく方向は特別制御をしなくても、電極の形を工夫することで、電極間を単層 CNT でつなげることができる。

2.6.2 単層 CNT を電極とした単層 CNT-FET 製作

単層 CNT をソース・ドレイン電極として利用する単層 CNT-FET ではシリコン基板上に電極の合成を行うと同時に電極間の半導体的性質をもつチャンネルの合成も行う。電極の部分だけに、金属触媒を担持させるパターン合成をおこなうと、その領域に垂直配向性をもった単層 CNT を合成させることができる[19-21]。このときの垂直配向は合成した単層 CNT が密集して合成されるのでそれぞれが垂直方向に伸びて合成される。合成される単層 CNT 金属的性質をもったものと半導体的性質をもったものがそれぞれ合成されているが、密集しているため、電流を流せば金属的性質をもった単層 CNT を流れ、電極の役割を果たす。また、パターンの端部では触媒が存在しない領域では合成する際に伸びることが出来、これがとなりの電極に届くことで電極間を単層 CNT でつなげることができる。

2.6.3 ブレイクダウン

上の2つの方法では電極を形成し、電極間に単層CNTを合成して架橋する手法について記した。しかし現在の単層CNTの合成技術では半導体的性質をもった単層CNTを選択的に合成することが出来ない。電極間をつないだ単層CNTの中に金属的性質をもった単層CNTが入ってしまえば、半導体的性質をもった単層CNTが電極間をつないでも、FETとしての機能をもたなくなってしまう。この時に両方の性質をもったFETに関してはブレイクダウンという作業を通じて金属的性質をもった単層CNTを焼ききることができる。電極から電圧をかけることで金属的性質の単層CNTに電流が流れこれを焼ききることができる。この過程で電極間をつなぐ金属的性質の単層CNTを取り除けば、半導体的性質の単層CNTのみで電極間をつなげ、単層CNT-FETの特性をもったものをつくることができる。

第三章 実験結果と考察

3.1 Au を電極とした単層 CNT-FET 製作

この項ではソース・ドレイン電極に Au を用いた単層 CNT-FET の製作について記す。この単層 CNT-FET は酸化膜を形成したシリコン基板の上に電極を形成し、ソース・ドレイン間にチャンネルとなる単層 CNT を合成することで制作を行う。

電極はフォトリソグラフィと蒸着によりシリコン基板に作成した。蒸着には当研究室の実験室にある真空蒸着装置と武田 CR にある EB 蒸着装置をわけて使用した。またフォトリソグラフィに用いるレジストも(OPS/JSR), (JSR/PMGI)の 2 パターン行った。

3.1.1 真空蒸着装置による電極の作製

真空蒸着装置を使用してシリコン基板に電極を形成する実験を行った。蒸着する電極の位置の制御はフォトリソグラフィにより行った。フォトリソグラフィのレジストには OPS と JSR を使用した。電極の厚さは Au を 100 nm, Cr を 10 nm とそれぞれ設定した。Au のみで蒸着をした場合 Au とシリコン基板の相性が悪く非常にはがれやすいため Cr を間にはさみ蒸着を行う。使用した真空蒸着装置では 2 種類以上の金属を蒸着する際に 1 度チャンバー内を大気に戻す必要があり、金属膜の間に不純物が混入するおそれがある。Fig. 3.1~Fig. 3.3 に真空蒸着装置で実際に制作した電極のシリコン基板の SEM 像を、Fig. 3.4 には未加工のシリコン基板を示した。

真空蒸着装置により電極を形成したシリコン基板の SEM 像をみると多くの欠陥がみて取れる。蒸着した金属膜の残存(Fig. 3.2), レジストとみられる物質の残存(Fig. 3.3)がある。これらの現象は蒸着の際、金属を飛ばすために出力を上げることによって熱に弱いレジストが固化してしまいリフトオフの際にうまく溶解されなかった点、形成した膜が厚すぎた点に起因すると考えられる。

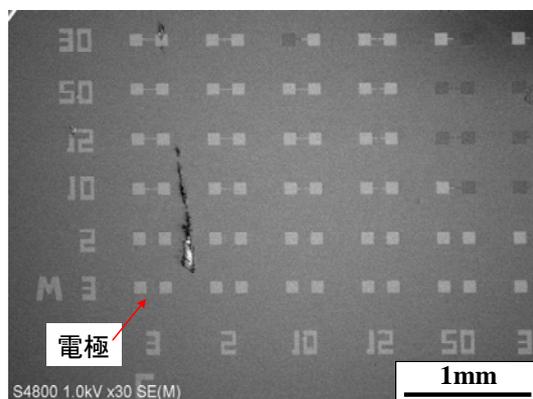


Fig. 3.1 電極シリコン基板の全体図

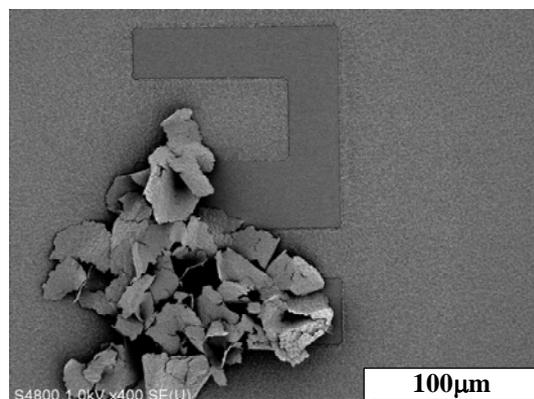


Fig. 3.2 金属膜の残存

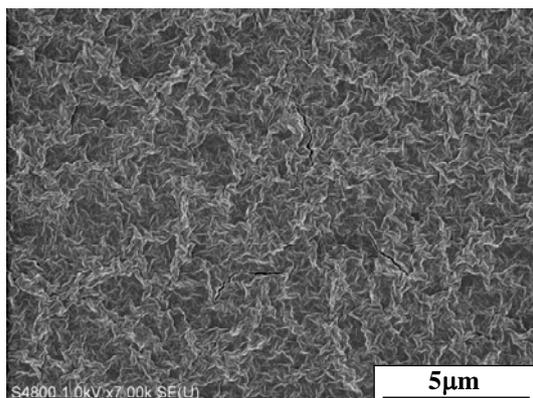


Fig. 3.3 レジストの残存

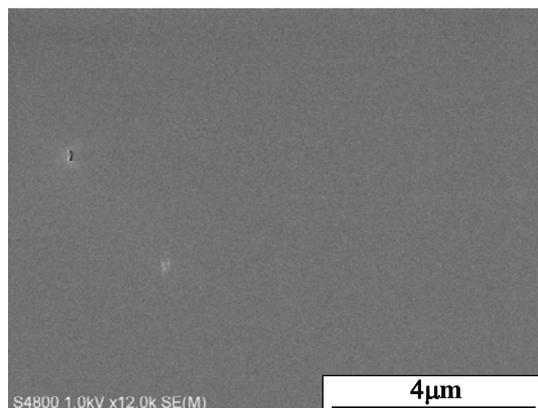


Fig. 3.4 未加工のシリコン基板

3.1.2 EB 蒸着装置による電極の作成

EB 蒸着装置を使用してシリコン基板に電極を形成する実験を行った。蒸着する電極の位置の制御はフォトリソグラフィにより行った。フォトリソグラフィのレジストには OPS と JSR を使用した。電極の厚さは真空蒸着装置で形成した金属膜のリフトオフで膜が残ったことを勘案し、Au を $25\ \mu\text{m}$ 、Cr を $5\ \mu\text{m}$ とそれぞれ薄く設定した。また、使用した EB 蒸着装置ではチャンバー内を真空にしたまま複数の金属膜を形成することができる。Fig. 3.5、Fig.3.6 に真空蒸着装置で実際に制作した電極のシリコン基板の SEM 像を示す。

EB 蒸着装置により電極を形成したシリコン基板では、レジストを露光した領域、つまり本来金属が担持されない領域に金属が残った箇所があった。Fig. 3.5 では、中央の領域に約 $3\ \mu\text{m}$ 幅の縦ラインで電極間の隙間が形成されるマスクを用いたが、金属膜は剥がれず残ってしまった。これは、リフトオフの際に溶媒のアセトンが直接レジストに当たる領域が $3\ \mu\text{m}$ ライン部分のみで反応が進みにくいためだと考えられる。また、Fig. 3.6 ではパターンとは関係なく、金属の残存がみられた。これは蒸着中、局部的にレジストが熱で固化したものと考えられる。

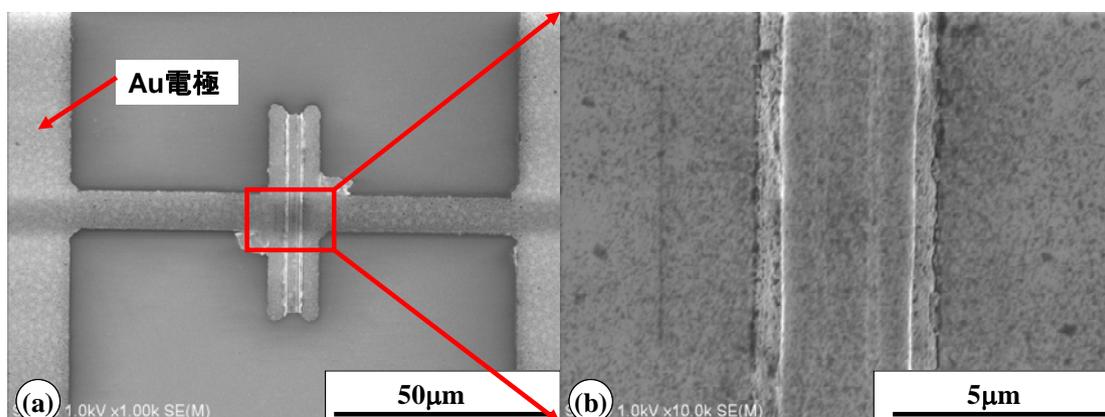


Fig. 3.5 パターンで隙間に残存した金属膜, (b)拡大図.

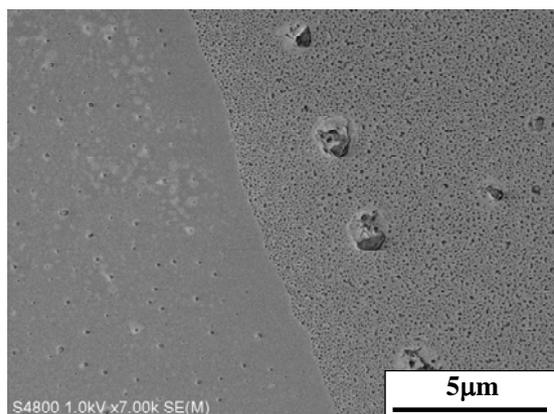


Fig. 3.6 全体に散乱した金属膜の一部分

3.1.3 アンダーカット法

電極の形成を向上させるため、フォトリソグラフィのレジストを(JSR/PMGI)に変更して、アンダーカットによる作成を試みた。アンダーカットでは、JSR と PMGI のように現像液に対する溶解度が違う 2 種類のレジストを用いる。下面に形成するレジストに JSR と比べ現像液により溶けやすい PMGI を用いることで、上のレジストが外側に突き出た形になる。このため、レジストが存在する部分と存在しない部分で金属膜がつながることを防ぎ、シリコン基板に蒸着された金属膜を巻き込むことを防ぐ。また、金属膜がレジストをコーティングしてリフトオフが溶解せずに金属膜とともに残ってしまう問題も、アンダーカット法がリフトオフ溶液の入り込む隙間を形成することでパターン形成に役立つ。Fig. 3.7 に通常のフォトリソグラフィとアンダーカット法の比較イメージを示す。

Fig. 3.8 にアンダーカットで作成したシリコン基板上の電極の SEM 像を示す。(JSR/PMGI) のレジストを使用し、EB 蒸着装置を用いて電極を形成したシリコン基板は 3.1.1 項、3.1.2 項と比較すると、3.1.1 項のように基板上に金属膜やレジストの残存がなく、3.1.2 項のように金属膜の剥がれそこねもみられず、狙ったパターンが形成することができた。次の 3.1.4 項では 3.1.3 項で作製したシリコン基板を用いて単層 CNT-FET を制作する。

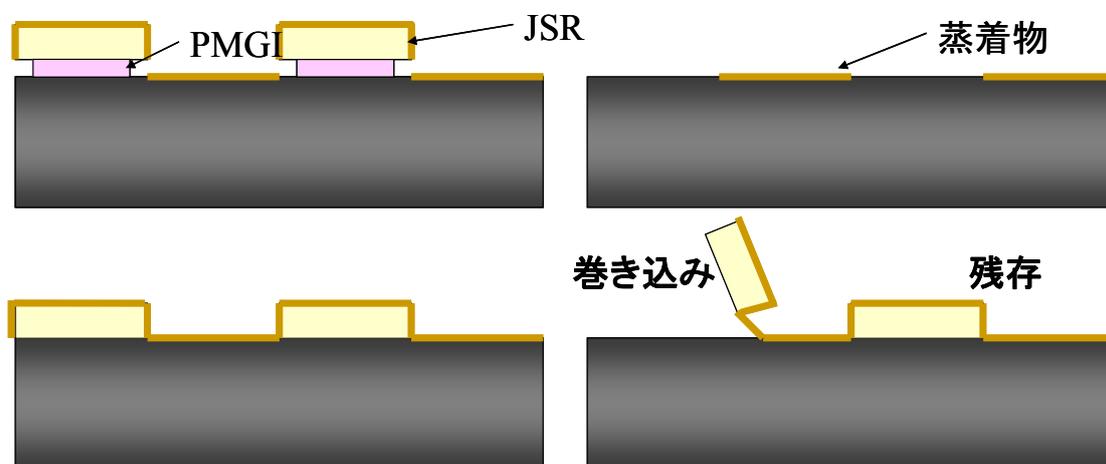


Fig. 3.7 アンダーカット法と通常のレジストの対比。

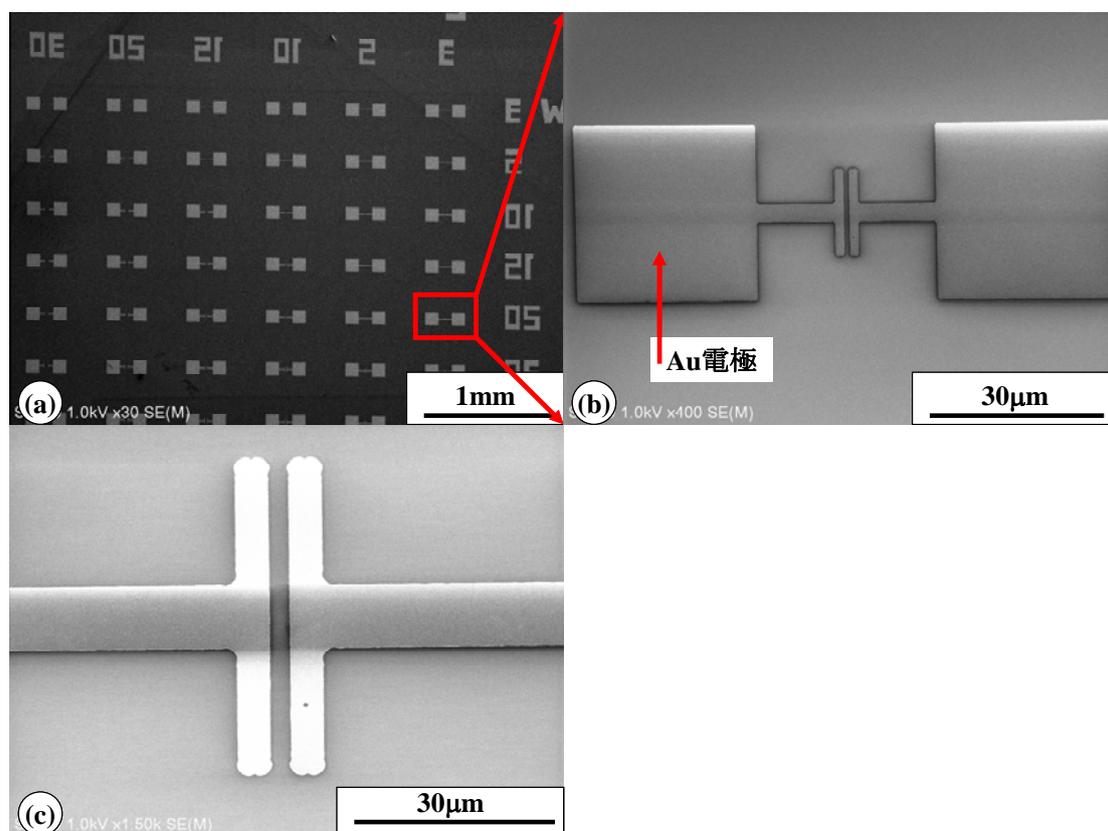


Fig. 3.8 シリコン基板に形成した電極像. (a)全体図. (b,c)拡大図.

3.1.4 SAM 膜によるパターン合成を用いた単層 CNT-FET の制作

3.1.3 項で作製した電極加工を施したシリコン基板に SAM 膜を用いてパターン合成を行う. SAM 膜の形成, Dip-Coat 法, アルコール CVD 法の順に行うことで, 単層 CNT をシリコン基板の電極周りを狙ってパターン合成を行う. 実際に制作をした単層 CNT-FET の SEM 像を Fig. 3.9, Fig. 3.10 に示す.

Fig. 3.9 をみると, 単層 CNT が電極周りからのみ合成されているのではなく, シリコン基板上の電極が付近にない場所にも合成されていることがわかる. これから SAM 膜の形成がうまくいっていないことがわかる. SAM 膜が疎水性にならず, Dip-coat 法で電極周りだけでなく, シリコン基板全体に触媒金属が付着してしまっていると思われる. このように単層 CNT が至る所に合成されていると, 金属的性質の単層 CNT も多く合成されるので, 電極間に電圧をかけても金属的性質の単層 CNT の導電が支配的になる. このため, FET 特性をもたない. 電流を流して, 金属的性質の単層 CNT のみを焼ききる手法も, 対象が多すぎるため困難である.

次に Fig. 3.10 をみると, 合成されている単層 CNT のほとんどが電極の周りからの合成であることから, SAM 膜の形成がうまくいっていることがわかる. しかし, 単層 CNT の合成

された量が少なく、ほとんど、向かいの電極に届いていない。このため FET の特性をもったものを得ることが出来なかった。単層 CNT の合成量が少なかったのは、今回の手法に対する、Dip-coat 溶液の濃度、CVD の過程などに改良する余地があったものと考えられる。

上記の SAM 膜の形成の成否がわかれたシリコン基板は、両方とも、場所、作業の時間など条件は同じように行った。しかし、結果はわかれており、SAM 膜の形成の安定化、再現性を得ることが求められる。今の段階では、想定外の H_2O が邪魔をしていることなどが考えられる。実験ではシリコン基板上に H_2O をつけ、窒素ガンをを用いてほとんどを除去し、膜上の完全に除去されなかった H_2O が OTS と反応を起こして SAM 膜を形成する。この際にピンセットの付着部分や、うまく基板上から取り除くことのできなかった部分などから OTS 溶液に入り、SAM 膜の形成がうまくいかなかったと考えられる。

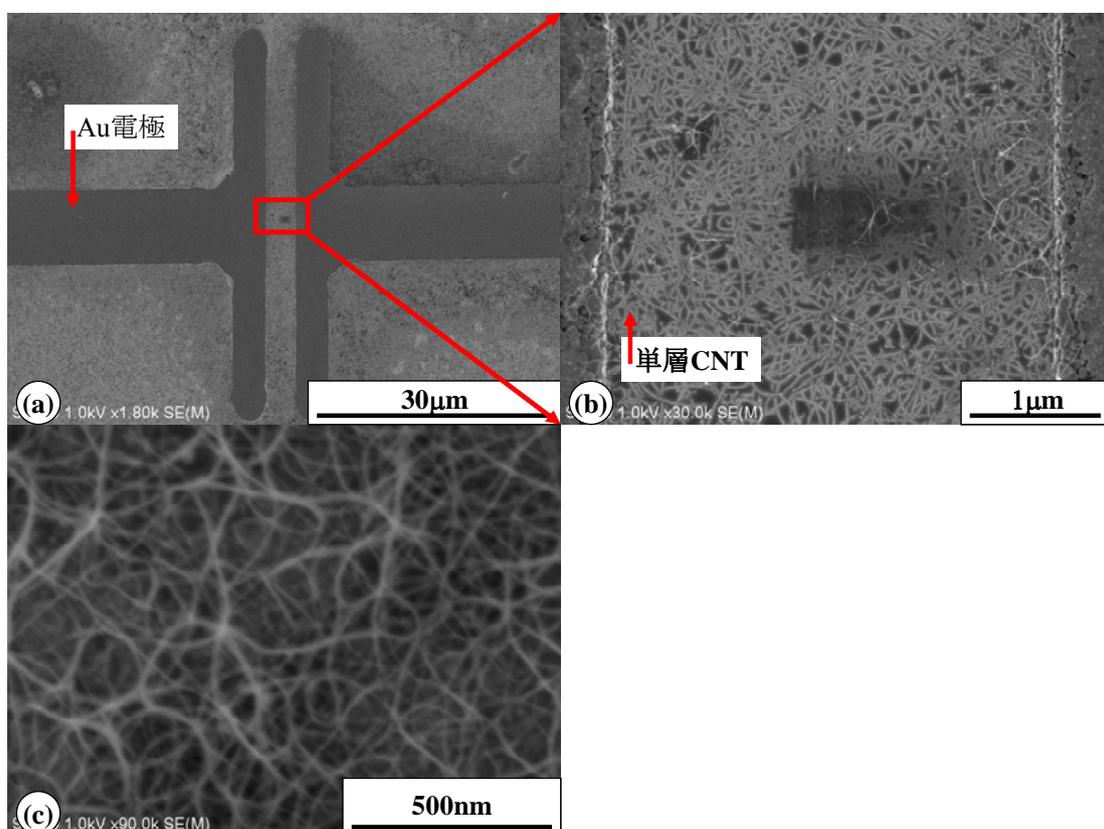


Fig. 3.9 単層 CNT が全面に合成された基板の SEM 像. (b, c) 拡大図.

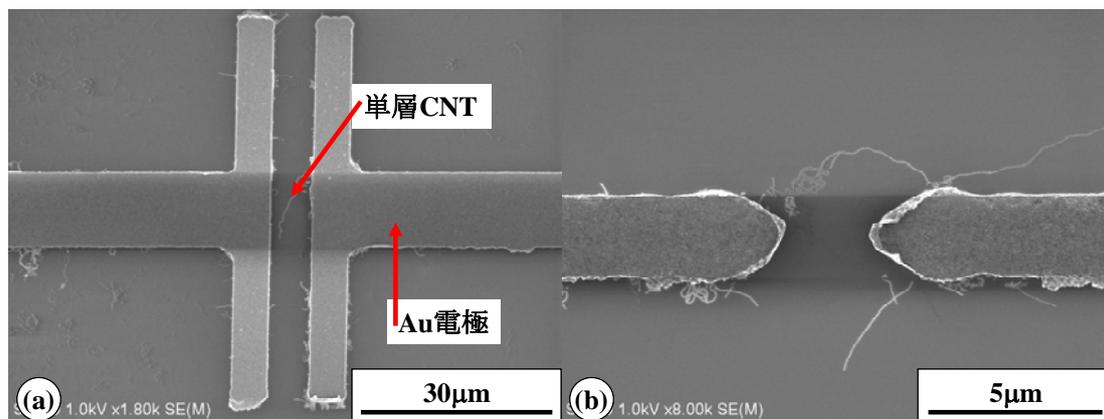


Fig. 3.10 電極周りに合成した基板

3.2 単層 CNT を電極とした単層 CNT-FET

この節では、単層 CNT をチャンネルだけではなく、電極として作製した単層 CNT-FET について記す。単層 CNT はカイラリティによって電氣的性質が導電性をもつものが存在する。その割合は全体の約 3 分の 1 で、垂直配向の単層 CNT を合成すれば、合成されているエリアのほとんどの導電することができる。電極として用いる部分を垂直配向として、電極間のチャンネルの部分为数本通し、これが半導体的性質を示すものならば FET 特性を示すデバイスを作成することができる。

3.2.1 フォトリソグラフィによるパターン合成

フォトリソグラフィでは、基板上に蒸着で金属をとばすことで狙った箇所に特定の量の金属を付着させることができる。この金属を Co などの単層 CNT を合成させるものにする。この金属を Co などの単層 CNT を合成させるものにする。今回の実験では、フォトリソグラフィのレジストに(OPS/JSR)を使用し、真空蒸着装置で Co を $0.5 \mu\text{m}$ 蒸着したシリコン基板をアルコール CVD 法で合成した。Fig. 3.11 に実際に合成したシリコン基板の SEM 像を示す。

Fig. 3.11 から白地の部分に垂直配向単層 CNT が合成していることが確認できる。さらに、その領域の端の部分から単層 CNT が横に向かって成長している。これは単層 CNT が合成する際に、伸びていく方向は自由度が高いためである。しかし、大部分は密度が大きいため垂直配向している。このためパターンの端から合成される単層 CNT はいろんな方向に成長させることができる。この端の部分から成長する単層 CNT が横の電極につながることで、単層 CNT-FET のチャンネルになる。ただし、電極同士をつなげた単層 CNT の中に金属的性質をもったものが入っていると、大きな電流が流れてしまい FET 特性を示さない。この場合、電極間に電流を流すことで金属的性質をもった単層 CNT のみを選択的に焼ききることで、電極間を半導体的性質をもった単層 CNT だけでつなぎ単層 CNT-FET を作成できる。

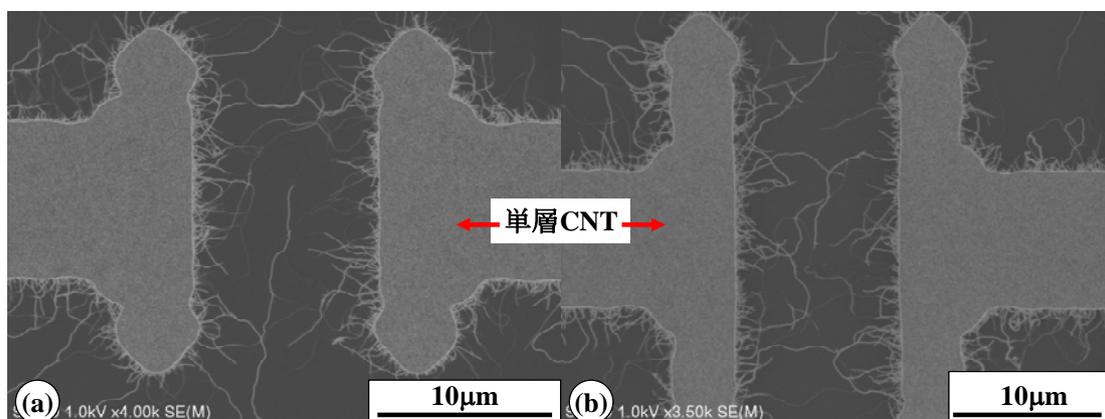


Fig. 3.11 フォトリソグラフィで作製したパターン合成

3.2.2 SAM 膜, フォトリソグラフィによるパターン合成

また, SAM 膜とフォトリソグラフィを組み合わせる方法でも FET の作製を試みた. この方法では基板に SAM 膜を形成し, その上からフォトリソグラフィ用のレジスト(OPS/AZP)を形成し, レジストでパターンを作成する. その後コンパクトエッチャで O_2 プラズマ下におき, レジストから露になっている部分の SAM 膜を破壊し疎水性でなくす. これにリフトオフをすることで, SAM 膜でパターンが形成される. これに Dip-coat 法で触媒を付着させることで, パターン合成がされる. この方法はフォトリソグラフィクラスのパターン精度が出せ, Dip-coat 法を用いることで, 蒸着を用いる場合より高精度の垂直配向性をもった, 単層 CNT が合成することができるという利点がある. Fig. 3.12 に実際に SAM 膜とフォトリソグラフィを組み合わせる方法で単層 CNT をパターン合成したシリコン基板の SEM 像を示す.

Fig. 3.12(a) をみると, 電極の模様のようなパターン合成がされていることが確認できる. しかし, Fig. 3.12(b) の拡大図をみると, SAM 膜を残し, 本来触媒が担持されていない領域からも合成がされていることが確認できる. 触媒金属の付着の度合いを変え, 濃淡の違いを確認することはできたが, 単層 CNT-FET の作製のために使えるようなパターン合成にはいたっていない. これは, 3.14 項同様に SAM 膜の形成に関して課題があることを示していると考えられる.

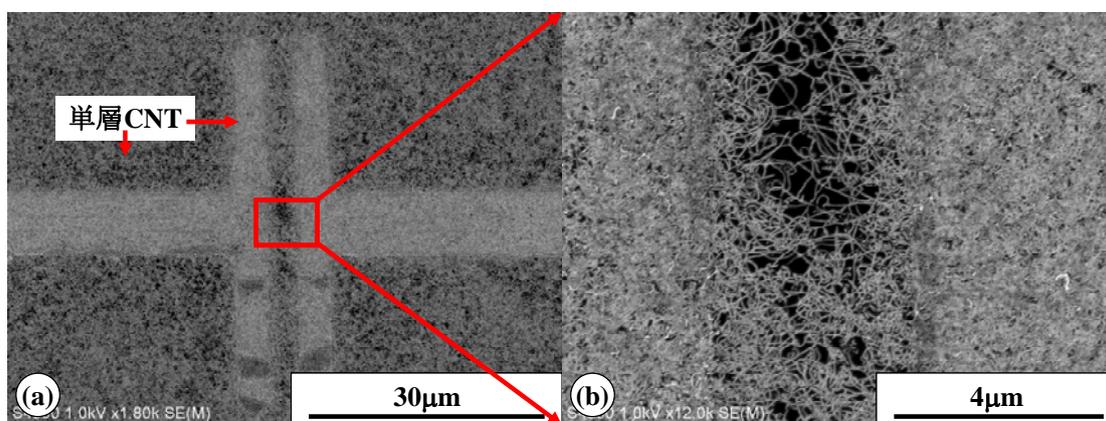


Fig. 3.12 SAM 膜, フォトリソグラフィにより作製した単層 CNT パターン合成の SEM 像.

(b)拡大図

3.3 単層 CNT-FET の特性計測

3.3.1 単層 CNT-FET の測定

3.2.1 項の手法で作製した単層 CNT-FET の特性を計測した。ゲート電圧はシリコン酸化膜をダイヤモンドカッターで削り、その上に銀ペーストを付着させた部分からプローブを用いてかけた。Fig. 3.13 が計測した値のグラフである。ソース・ドレイン間の電圧を -10 V に設定し、ゲート電圧を -10 V から 10 V の幅で変化させることで FET 特性を測定した。黒ドットで描かれているグラフはゲート電圧を -10 V から 10 V に上げていった場合の、赤ドットはグラフは 10 V から -10 V に下げていった場合の伝達特性を示す。

ゲート電圧を上昇させた場合はゲート電圧が 0 V 付近で急激に電流が減少した。On 電流はおよそ 10^{-6} A 流れ、off 電流はおよそ 10^{-11} A 流れており、電流の on/off 比がオーダーで 5 桁の差がある。ネガティブバイアスの時にコンダクタンスが最大となる p チャネル伝導を示す単層 CNT-FET のサンプルが得られた。ゲートを下げていくグラフをみると 10 V の時点ですでに電流が上がり始めている大きなヒステリシスが確認できる。この差は単層 CNT の表面や内部に酸素、水、レジストなどが吸着されていることが原因だと考えられる。

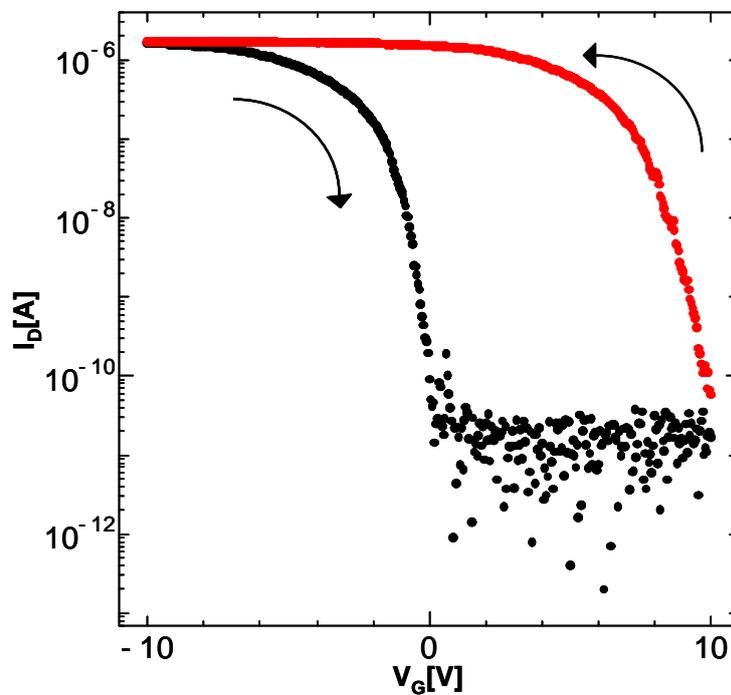


Fig. 3.13.FET 特性の計測.

3.3.2 温度変化に伴う FET 測定値の変化

この項では製作した単層 CNT-FET を使用して、単層 CNT の電気特性の温度依存性の測定を行った。FET を製作したシリコン基板をヒーターで加熱し、基板上的温度を熱電対で計測しながら FET の特性を計測した。Fig. 3.14 に計測したグラフを、Fig. 3.15 に測定方法のイメージを示す。

温度の上昇にしたがい、OFF 電流が大きくなることがわかった。これは半導体単層 CNT の価電子帯から伝導帯に電子が励起されることで、ホールが増え、キャリア密度が上がったために電流が大きくなったと考えられる。一方、on 電流は、50 °C までは電流値にあまり差がないが、70 °C で電流値の低下がみられた。半導体の温度が上がっていくことで性質がメタリックに近くなっていき、原子の振動が電子の運動に影響を及ぼしたことに起因すると思われる。

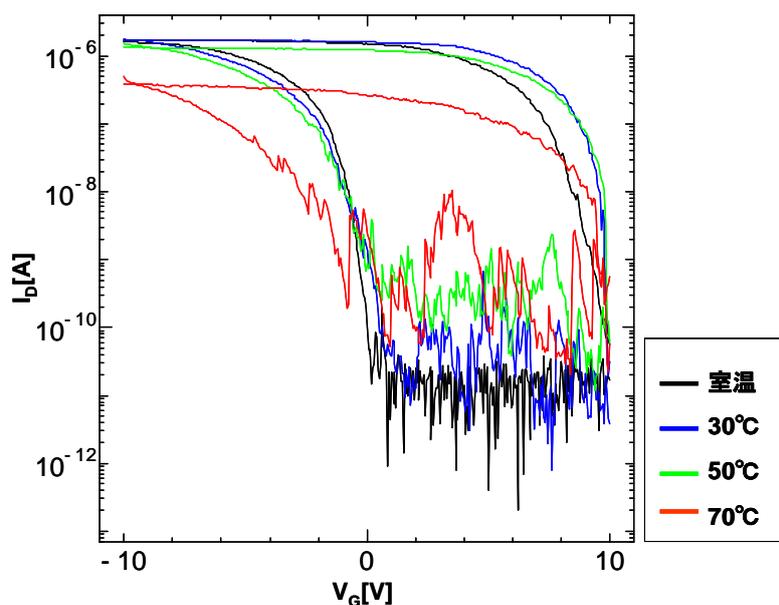


Fig. 3.14 温度変化に伴う FET 測定値.

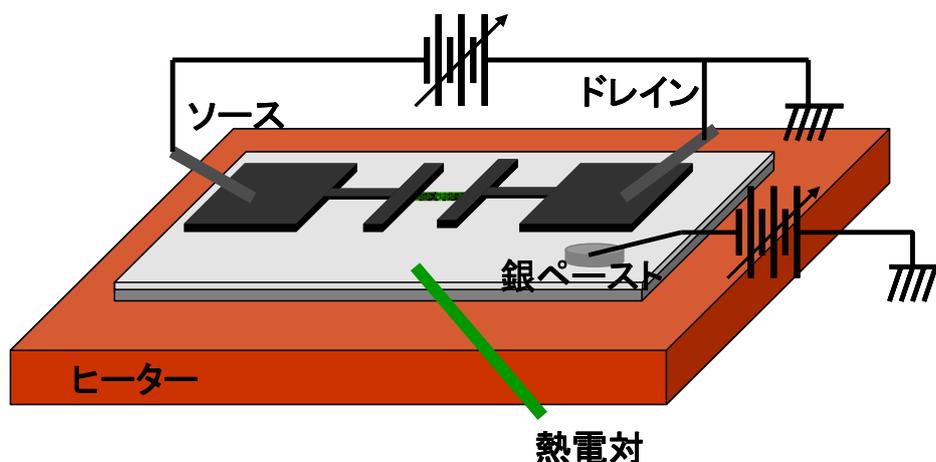


Fig. 3.15 温度変化に伴う FET 測定イメージ。

3.3.3 単層 CNT の付着物の除去と水との反応

単層 CNT は比表面積が非常に大きいため多くの物質を付着している可能性がある。それらの付着物質によって電気特性が変化する。その変化を調べるために、作製した単層 CNT-FET を 300 °C の高温下、真空状態でアルゴン 300 sccm 流し、30 分置き、その前後で計測を行った。さらにそのあと水を入れて湿度を高めておいたシャーレに 5 分置き、値の変化を測定した。

グラフは黒ドットが最初の状態での計測、赤ドットが付着物の除去を試みた後の計測、青ドットが高湿度下に置いた後の計測を示す。アニーリング後、電流の減少がみられた。これは単層 CNT に付着していた酸素や水が除去されたことによると思われる。付着した酸素や水は単層 CNT のホールを増加させており、これが除去されたことによりホールの数が減り電流が下がったと考えられる。これに水が再び付着して、若干電流が上がったと思われる。同用の結果はこのサンプルを含め 3 個中 3 個から得ることができた。

また、1.5.2 項で取り上げたように、電極となっている単層 CNT から酸素、水分などを飛ばすことで電極のフェルミレベルを上げ、ショットキ障壁高さ Φ_{Bn} , Φ_{Bp} の大きさが近づき、n チャネル伝導が起こるかと思われたが、今回は測定されなかった。この原因としては今回の測定で行った除去条件が温度が低かったなどの理由で単層 CNT 電極の付着物を完全に取り払えなかったという予測ができる。あるいは電極が半導体的性質をもつ単層 CNT と接着するとその時点でのショットキ障壁高さの状態が固定されそれ以降電極のフェルミレベルを変化させても変化が起こらない可能性がある。

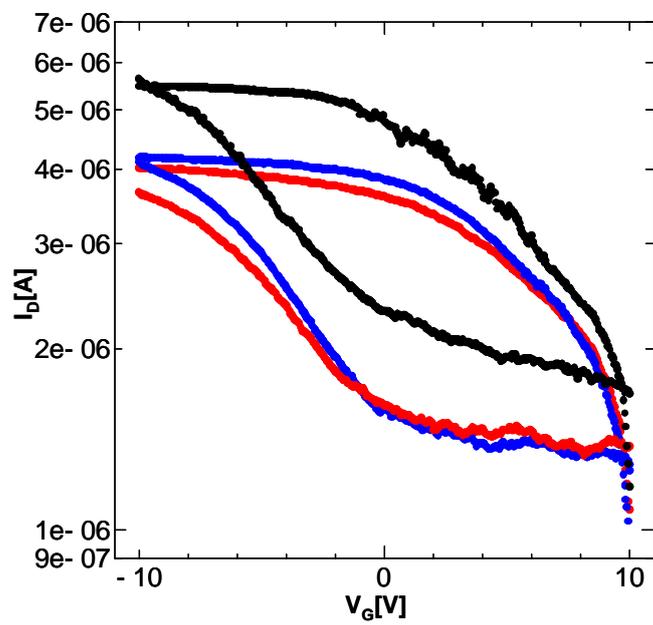


Fig. 3.16 付着物の除去, 水の付着前後の測定値.

第四章 結論

4.1 結論

- ・ シリコン基板上への電極の形成は Au, Cr において間隔が 3 μm のサイズで安定して製作することができた。
- ・ フォトリソグラフィを用いての単層 CNT のパターン合成では, マイクロレベルで UV を照射した領域に垂直配向性単層 CNT を合成することが確認された。これにより, 単層 CNT-FET をパターン合成により作成し, 特性を測定することができた。
- ・ SAM 膜の形成が安定せず再現性に課題が残った。
- ・ 単層 CNT-FET を計測した結果, 特性に温度依存をもった変化があることが確認することができた。70 $^{\circ}\text{C}$ での電子の散乱, 低温度での off 電流値の上昇は半導体単層 CNT の励起によりキャリアが増えたことに起因するとそれぞれ考えられる。
- ・ 半導体単層 CNT が物質の吸着により, 抵抗が変化することが確認された。付着している物質により半導体のキャリアが増減するものと考えられる。
- ・ 単層 CNT-FET で付着した酸素や水分などをとばしたが, n チャネル伝導を確認することは出来なかった, これは完全に付着物を除去することができなかった, あるいは, ショットキ障壁高さが電極との結合後変化しない可能性があることによるものだと考えられる。

4.2 今後の課題

- ・ 単層 CNT-FET の作成において, 今回の手法では電極から単層 CNT を自由に伸ばすことで電極間をつないだ。この手法だと電極間をつなぐチャンネルの数を細かく指定することが出来ず, 電極の形や金属触媒, CVD 法のパラメータなどを変えることで大まかな値で狙うことで限界である。将来デバイスとして扱うためには 1 本だけを狙って, 合成長さや方向を制御ができるパターン合成が理想である。
- ・ 今回の研究では SAM 膜を安定して形成することが出来なかった。再現性を出すために, 環境, 薬品の量, 基板の加工方法などのパラメータを変化させ, 反復実験を行っていくことで成否のデータを多く得ていき, SAM 膜の形成において最適なパラメータを導く必要がある。
- ・ 単層 CNT-FET を実際に利用するには, 単層 CNT が熱などの環境に対し特性がどういった影響を受けるかを知る必要がある。異なった条件で測定を行い, 多くのデータをとり, 環境による変化を押さえる機構を考慮する必要がある。
- ・ 多数のデータを測定するにあたって現状の電極に単層 CNT を使用した FET では, プローブを当てるたびに単層 CNT 膜が崩れてしまい, 繰り返し測定を行うことに向かない。これを解決するには単層 CNT 膜の上から蒸着などで別の電極を形成するなどの方法が考えられる。

謝辞

僕が丸山・塩見研究室にお世話になってもう 1 年が過ぎようとしています。思えば研究室配属が発表される日、ガイダンスがあることを知らなかった自分は始まる直前に友人から教えてもらい、コンタクトも片方しか入っていないなか急いで研究室に来たのも今では良い思い出です。

今回の研究を卒業論文として形にすることができたのは、研究室のみなさんのご指導、ご協力のおかげです。本当にありがとうございました。

丸山先生にはお忙しい中、研究会で温かいご指導をいただくことで、常に前向きで実験研究に取り込むことが出来、大変感謝しております。渡辺さんには実験で使用する薬品、器具の管理についてお世話になりました。千足さんには研究会から普段の研究まで熱のこもった指導や的確な意見を丁寧な説明とともに頂き、大変自分の為になりました。ありがとうございます。

相川さんは研究に関する自分の拙い質問に度々お答えいただき、また年末の測定ではお忙しい中、つきあっていただくなど大変お世話になりました。井ノ上さんには実験や論文の情報をいただいただけでなく、EB 蒸着にも度々のご同行ありがとうございました。

旭さんにはいつも朝早くから武田 CR での実験にご一緒させていただき、研究では特にお世話になりました。中村さん、堀さんには研究の発表、論文執筆に関しての多くのアドバイスをいただき、勉強になりました。平松さん、飛田さんとは同じドラゴンズファンとして野球の話ができ非常に楽しい研究室ライフを過ごせました。山中さん、野口さんにはサッカー関連の話は非常に興味深い話ばかりでした。小林さんは存在自体が僕の価値観を広げてくれました。同じ B4 の長谷川君、佃君、中村君と同じ研究室で卒論、院試を乗り越えることができたことは自分のかけがいのない財産です。

丸山・塩見研究室の皆様のおかげで、卒論を無事、書き終えることが出来ました。今年 1 年間本当にありがとうございました。今後は向かいの研究室の所属予定となっていますがどうぞお気軽に声をおかけください。

参考文献

- [1]. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, vol. 318, 1985, pp. 162-163.
- [2]. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, vol. 354, 1991, pp. 56-58.
- [3]. S. Iijima, and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, vol. 363, 1993, pp. 603-605.
- [4]. J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers", *Nature*, vol. 395, 1998, pp. 878-881.
- [5]. J. Hone, M. C. Liaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J.E. Fischer, "Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials", *Applied physics A*, vol. 74, 2002, pp. 339-343.
- [6]. R. Saito, M. fujita, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus, "Electronic structure of chiral grapheme tubules", *Applied Physics Letters*, vol. 60, 1992, pp. 2204-2206.
- [7]. C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek and J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, vol. 388, 1997, pp. 756-758.
- [8]. 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.
- [9]. 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*, vol. 273, 1996, pp. 483-487.
- [10]. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*, vol. 260, 1996, pp. 471-475.
- [11]. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", *Chemical Physics Letters*, vol. 360, 2002, pp. 229-234.
- [12]. 遠藤 守信, 飯島 澄男, "Handbook of Nano Carbon", エヌ・ティー・エス, 2007.
- [13]. T. Iwasaki, G. Zhong, I. Ohdomari, H. Kawarada, "Synthesis of Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Point-Arc Microwave Plasma Chemical Vapor

- Deposition” , Journal of Plasma and Fusion Research, vol.81, 2005, pp. 665-668.
- [14]. S. Onclin, B. Ravoo, D. Reinhoudt, “Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers”, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, 2005, pp. 6282–6304.
- [15]. Y. Masuda, T. Itoh, K. Komoto, “Self-Assembly Patterning of Silica Colloidal Crystals”, *Langmuir*, vol. 21, 2005, pp. 4478–4481.
- [16]. Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, “Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates” , *Chemical Physics Letters*, vol. 377, 2003, pp. 49-54.
- [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”, *Journal of Catalysis*, vol. 255, 2004, pp. 230-239.
- [18]. 日本電子顕微鏡学会関東支部編” 走査型電子顕微鏡の基礎と応用” , 共立出版株式会社, 1983.
- [19]. Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hum. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, “Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy”, *Chemical Physics Letters*, vol. 385, 2004, pp. 298-303.
- [20]. S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura, “Growth Process of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, vol. 403, 2005, pp. 320-323.
- [21]. S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, “Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, 2007, pp. 399-401.

以上

1-47 ページ 完

卒業論文

平成 23 年 2 月 4 日提出

90183 大河原 航