

デバイス応用に向けた単層カーボンナノチューブの CVD 合成制御
Controlled CVD growth of single-walled carbon nanotubes for device application

東京大学 大学院工学系研究科 丸山 茂夫
Shigeo Maruyama, School of Engineering, The University of Tokyo

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes, SWNT) が発見されて 20 年となり、合成技術も大きく発展してきた。現在では、初期のレーザーオープン法やアーク放電法にかわり、より自由度の高い触媒 CVD (chemical vapor deposition) 法による合成が主流となっている。市販の SWNT サンプルを購入することも容易であるが、サンプルの品質差や生成後の精製の影響などの不安定な要素も多く、合成法の理解は必須である。また、シリコンや石英基板上への垂直配向・水平配向、架橋合成、パターン合成などのデバイス作製に直結した合成法も大きく進んでいる。

一方、SWNT の電子・光物性や輸送特性は、その直径とカイラリティ (巻き方) によって決定されることから、カイラリティを制御してはじめてナノチューブの特異な電子・光物性に基づく新機能デバイスを創成することが可能となる。現在でも高度なカイラリティ制御合成は大きな課題であるが、直径の小さな(6,5)SWNT が主成分となる CVD 法やレーザーオープン法も開発されてきている。また、密度勾配超遠心法(DGU)やゲルクロマトグラフィーによる分離技術の発展によって、金属/半導体 SWNT 分離や特定のカイラリティの SWNT の分離も実現している。これと同時に、カイラリティ分布計測手法としての近赤外フォトルミネッセンス分光法や共鳴ラマン散乱分光法も発展してきている。

本稿では、デバイス応用に向けて、エタノールを炭素源とした CVD 法 (アルコール CVD 法) による窒素含有小径垂直配向 SWNT 合成、水晶 R 面での水平配向合成、パターン合成などの CVD 合成の制御の進展とオールカーボン電界効果トランジスタ(FET)などのデバイス応用について述べる。

2. アルコール CVD 法

SWNT の CVD 法においては、触媒金属の種類と担持法とともに炭素源分子の選択が CVD 法のキーとなる。メタンを炭素源とする CVD では 900°C~1100°C の高温条件が必要であり、アセチレンやエチレンでは副生成物として多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube, MWNT) が含まれてしまうことが問題となる。一方、CO ガスの不均質化反応を利用した CVD 法では、鉄ペンタカルボニルを触媒とした HiPco 法¹⁾や、Co/Mo 微粒子を用いた CoMoCAT 法²⁾が開発され、現在でも市販されている SWNT サンプルの多くはこの HiPco 法や CoMoCAT 法によるものである。一方、代表的な CVD 法の一つであるアルコール CVD 法³⁾では、典型的な炭素源として低圧のエタノール蒸気を用いるが、エタノール以外のアルコール類 (メタノール, ブタノー

ルなど) やエーテル類 (ジエチルエーテル, ジメチルエーテルなど) でも容易に SWNT が生成される。アルコール CVD 法の特徴としては, 合成可能温度領域が広い (500–900 °C), 低圧でも合成が可能, 高品質の SWNT が得られる, 副生成物が少ない, そして安全性が高いことが挙げられる。図 1 には, ゼオライト粒子に担持した Fe/Co 金属微粒子を触媒としたアルコール CVD 法によって合成された SWNT の近赤外フォトルミネッセンス分光の結果を示す⁴⁾。ゼオライト粒子によって高温でも金属微粒子のナノサイズの形状が保たれるため, そこから成長する SWNT の直径は 1 nm 前後で直径分布も比較的狭い。

一方, シリコンや石英基板にデップコート法によって金属触媒微粒子を均質かつ高密度に分布させることで, 垂直方向に配向した SWNT 膜を得ることができる⁵⁾。成長した SWNT 同士が互いに接触し支え合うことで, 基板の垂直方向に成長を続け, 一様な SWNT 垂直配向膜が得られると考えられる。図 2(A)に垂直配向 SWNT の SEM 像を示す⁵⁾, 絡まり合いながら垂直方向に成長している様子が現れている。また図 2(B)に示したラマン散乱スペクトルでは, SWNT のラマンスペクトル特徴的に現れる複数のピークに分裂した G-band, 非常に小さな D-band 及びに SWNT の直径に依存して変化する RBM (radial breathing mode) ピークを明確に見て取ることができる。また, 垂直配向 SWNT 膜は高い配向性を有することから, これまで様々な光学測定や分析も盛んに行われてきた⁶⁾。垂直配向 SWNT を得るには, 高密度に分散した触媒微粒子と, ある程度以上の長い SWNT 成長が必要不可欠と考えられる。その後開発されたスーパージョイント法⁷⁾でも, エッチング剤として添加する水分子の量を正確に制御することで合成量を向上させている。同時に, 合成量を増加させると SWNT の直径や直径分布も増加する傾向があり, ACCVD 法も含め一般的に垂直配向 SWNT はその直径が数 nm と比較的太く, 直径分布も広い。

3. アセトニトリル添加による小径垂直配向単層 CNT

平滑基板に活性な金属触媒を十分に高密度で担持することで, 垂直配向 SWNT アルコール CVD が実現してから久しいが, 半導体 CNT が十分なバンドギャップをもつような細い直径(1.2 ~ 1.4 nm)の単層 CNT の垂直配向合成は容易ではない⁸⁾。ところが窒素ドーピング SWNT 合成のために, アルコールにアセトニトリル添加した CVD によって, 平均直径が 1 nm 以下の SWNT による垂直配向が実現した⁹⁾。図 3 に炭素源としてエタノールに窒素原子を含むアセトニトリルを添加して合成された垂直配向 SWNT のラマン散乱を示す⁹⁾。アセトニトリルの添加量が 1%を超えたところで, RBM 部分の急激に変化する。一波長のレーザーによる共鳴ラマン散乱から直径分布を見積もるのは困難であるが, 少量のアセトニトリルの添加によって SWNT 直径が極端に小さくなることは明らかである。実際に TEM 観察, 吸収分光やフォトルミネッセンス分光¹⁰⁾によって, 図 1 に示したゼオライト担持のアルコール CVD の場合と同程度に(6,5)SWNT の選択性の高い垂直配向 SWNT であることが明らかとなった。恐らくは, 触媒金属に窒素原子が作用することによって, 触媒金属サイズより細い SWNT が成長したものと考えられる。

同時に, 微量の窒素ドーピングも実現しているが, 驚くべきことに大部分の窒素は N₂ 分子として単層 CNT に内包されていることが SPRING8 を用いた NEXAFS によって明らかとなった¹¹⁾。CVD 中の触媒金属表面では, 炭素源分子の衝突による炭素原子の供給と同時に一定のレートで炭素原子が CO や CO₂ として脱離していると考えられる。同様にアセトニトリルから供給される窒素原子は, 一定のレートで N₂ として脱離すると考えられる。そのうちの一定割合の N₂ は, 成

長中の SWNT 内に脱離してトラップされていると考えられる。

さらに、炭素源のエタノールにアセトニトリルを間欠的に加えることで、図 4 に示すような垂直配向 SWNT の多層膜を合成できる¹²⁾。図 4 (a,b)に示す断面方向からのラマン分光によって、CVD の時間経過に依らずにアセトニトリルを添加しているときに成長した垂直配向膜は直径が極めて小さいことが分かる。すなわち、アセトニトリル添加の CVD を行っても、基板上の触媒金属には粗大化などの不可逆的な変化は起こっていないことが分かる。また、窒素ドーピングされた細径 SWNT は n 型の半導体である可能性があり、図 4 のような多層膜による新奇デバイスの作成が期待される。

4. 水晶基板上の水平配向 SWNTs

サファイヤや水晶など単結晶基板を用いて CVD 合成を行うと、図 5 に示すように SWNT が一方向に配向することが知られている。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、高電流駆動の FET などへの応用が期待される。水晶基板は水晶の結晶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るために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、表面構造が極めて複雑であり、SWNT を水平配向させる原子構造の対応は謎であった。そこで、水晶の自然面である R 面に平行に切り出された R カット水晶基板を用いて CVD を行ったところ、ST カットと同様に水平配向 SWNT が合成されることがわかり、SWNT の配向がドメイン内の R 面構造に由来することが明らかとなった¹³⁾。FET などへの応用に向けては配向 SWNT の高密度化が重要である。高密度水平配向 SWNT を実現するためには、多数の触媒から同時に SWNT が合成する垂直配向とは対照的に CNT 成長開始までの incubation 時間に幅を持たせてバンドルの生成を抑制するような CVD 条件が望ましい¹⁴⁾。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り、最終的に得られる水平配向 SWNT の密度が向上する。

5. パターン合成と電界効果トランジスタ

酸化膜付きシリコン基板にデップコート法を用いることで均質な触媒ナノ粒子を生成することができるが、基板の濡れ性によって触媒ナノ粒子の生成量は大きく異なる。例えば、疎水性の OTS の自己組織化単分子層(SAM)膜をシリコン基板表面に施すと SWNT の生成は完全に阻害される¹⁵⁾。この特性を利用して、SAM 膜の一部を UV 光や電子ビームで除去することで、その部分に選択的に単層 CNT を合成することができる。図 6 には、電子ビームによる SAM 膜の除去によるパターン合成の例を示す。SAM 膜を施したシリコン基板を SEM で高解像度観察すると、その電子ビームによって、観察した部分の SAM 膜が除去される。このため、SEM 観察をして、狙った部分の SAM 膜を除去し、その後の CVD によって、その部分のみに SWNT を合成することが可能である¹⁵⁾。

これら合成技術や分離技術の向上を踏まえ、SWNT の電子デバイス応用の 1 つとして FET の作製およびその性能評価を行った結果を図 7 に示す¹⁶⁾。図 7 の左上の SEM 像に示すように、垂直配向 SWNT を対向させたパターンを作成し、FET のドレインおよびソース電極とする。電極

間の距離を適当に設計するとこれらの間を数本の SWNT が渡りチャンネルとなる。基板のシリコンをゲート電極とすると CVD 合成直後に FET 特性を評価することができる。図 7 の右に示すように高い On/Off 比と数 μA の On 電流が得られる。

さらに、1 本または複数の SWNT をチャンネルとして用い、さらに透明な薄いポリマーフィルム上にトランジスタ構造を構築することで、図 8 に示すような透明でかつフレキシブルな FET を作成することもできる¹⁷⁾。図 8 の場合には、チャンネル、ソース・ドレイン電極に加えて、ゲート電極にも SWNT 膜を用いることで、高い柔軟性をもつ透明 FET となっている。

6. おわりに

SWNT の CVD 合成技術の発展によって、さらに実用的なデバイス応用に向けての研究が加速すると考えられる。SWNT の配向制御合成、パターン合成、直径制御については、一定の目処があった。今後の SWNT の成長メカニズムの解明に基づく本格的なカイラリティ制御合成の実現が待たれる。

参考文献

- 1) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, P. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 2) B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 497 (2000).
- 3) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- 4) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 198 (2004).
- 5) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M.H. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 298 (2004).
- 6) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, S. Maruyama, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 087402 (2005).
- 7) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science*, **306**, 1362 (2004).
- 8) R. Xiang, E. Einarsson, Y. Murakami, J. Shiomi, S. Chiashi, Z.-K. Tang, S. Maruyama, *ACS Nano*, **6**, 7472 (2012).
- 9) T. Thurakitseree, C. Kramberger, P. Zhao, S. Aikawa, S. Harish, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama, *Carbon* **50**, 2635 (2012).
- 10) T. Thurakitseree, C. Kramberger, P. Zhao, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, *phys. stat. sol. (b)*, **249**, 2404 (2012).
- 11) C. Kramberger, T. Thurakitseree, H. Koh, Y. Izumi, T. Kinoshita, T. Muro, E. Einarsson, S. Maruyama, *Carbon*, in press.
- 12) T. Thurakitseree, C. Kramberger, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, submitted.
- 13) S. Chiashi, H. Okabe, T. Inoue, J. Shiomi, T. Sato, S. Kono, M. Terasawa and S. Maruyama, *J. Phys. Chem. C* **116**, 6805 (2012).
- 14) T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Chiashi and S. Maruyama, submitted.
- 15) R. Xiang, T. Wu, E. Einarsson, Y. Suzuki, Y. Murakami, J. Shiomi and S. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10344 (2009).
- 16) S. Aikawa, R. Xiang, E. Einarsson, S. Chiashi, J. Shiomi, E. Nishikawa and S. Maruyama, *Nano Res.* **4**,

580 (2011).

- 17) S. Aikawa, E. Einarsson, T. Thurakitseree, S. Chiashi, E. Nishikawa and S. Maruyama, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 063502 (2012).

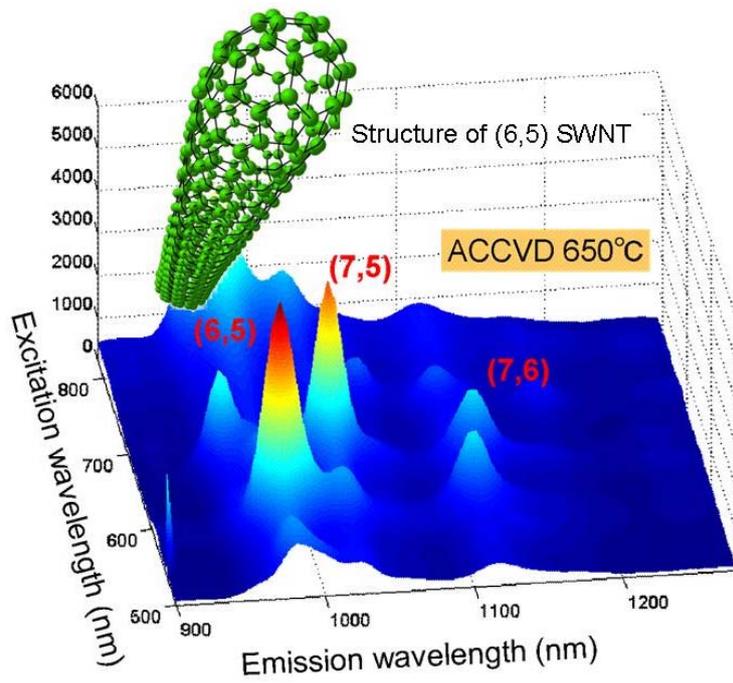


図1 アルコール CVD による(6,5)SWNT の選択的合成 (近赤外フォトルミネッセンス分光)

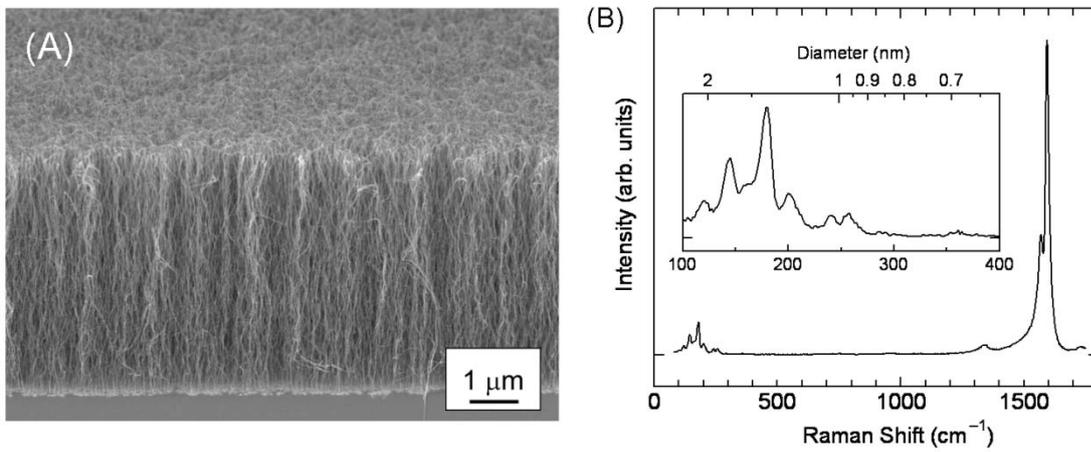


図2. 垂直配向 SWNT の(A) SEM 像と(B)ラマン散乱スペクトル.

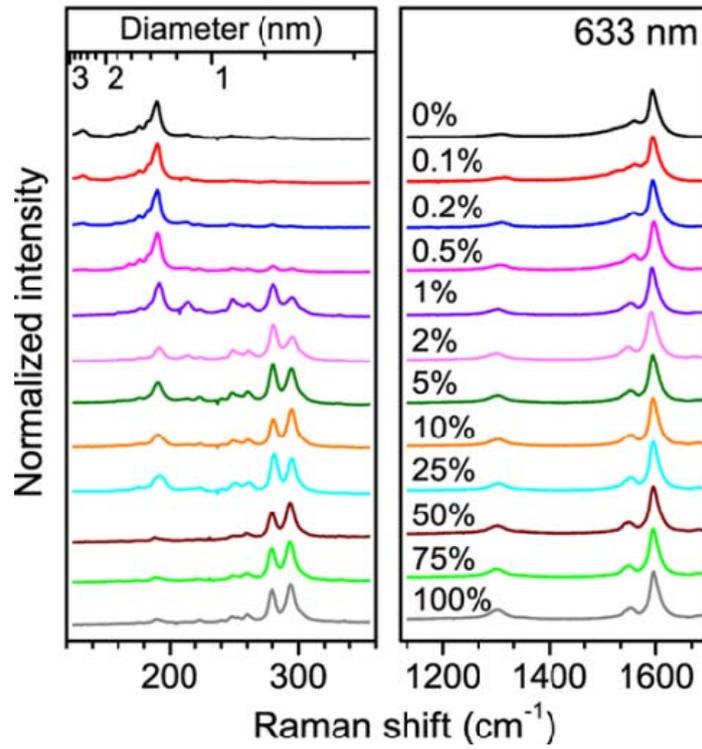


図3 アセトニトリル添加による垂直配向 SWNT の直径制御

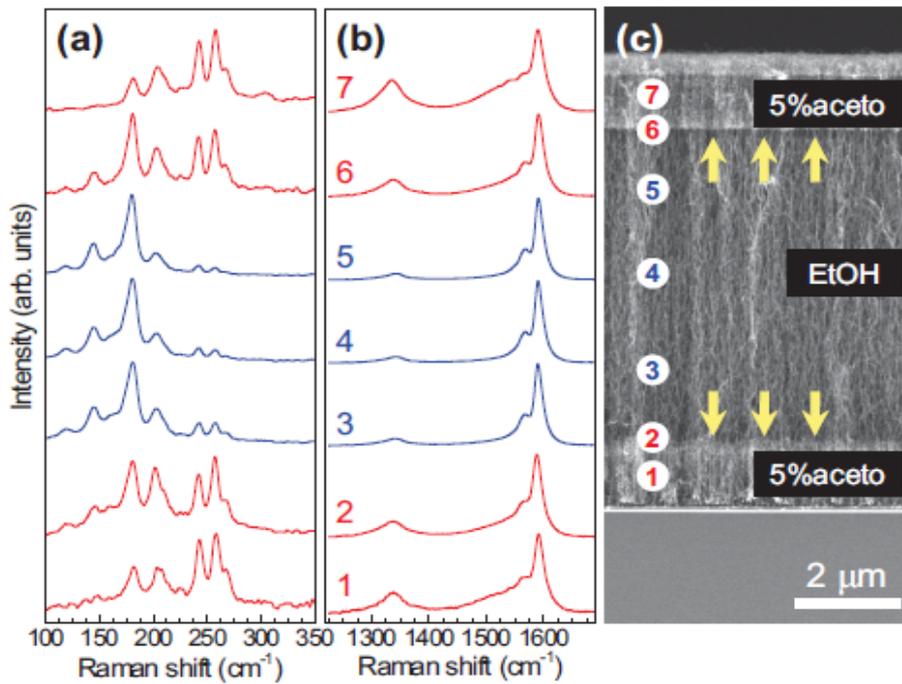


図4 アセトニトリル添加による3層直径制御垂直配向 SWNT
 (a) 低波数ラマン散乱, (b) 高波数ラマン散乱, (c) 断面の SEM 像

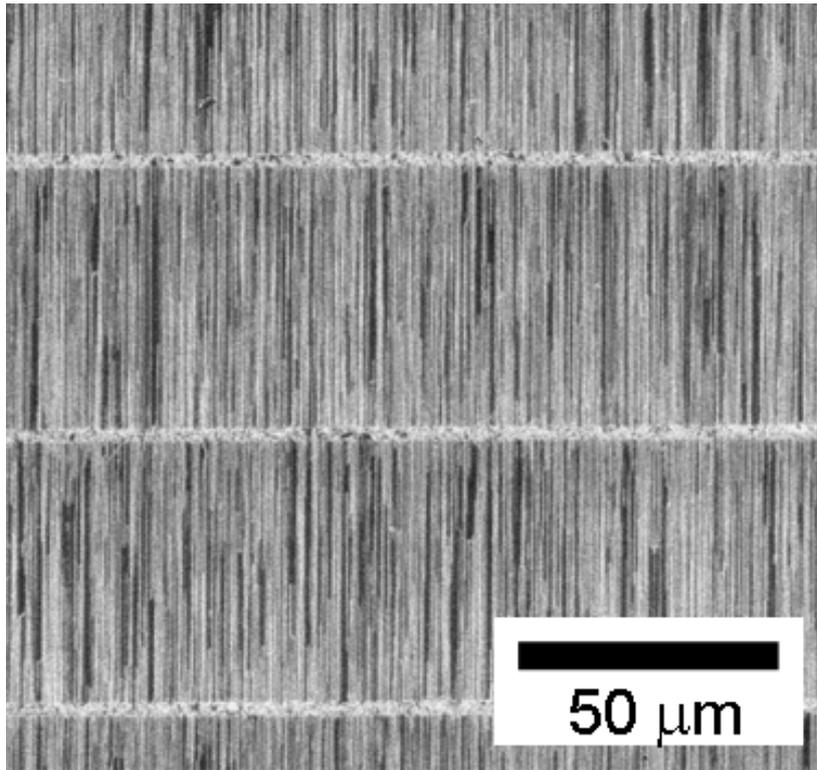


図5 水晶R面における水平配向SWNT合成

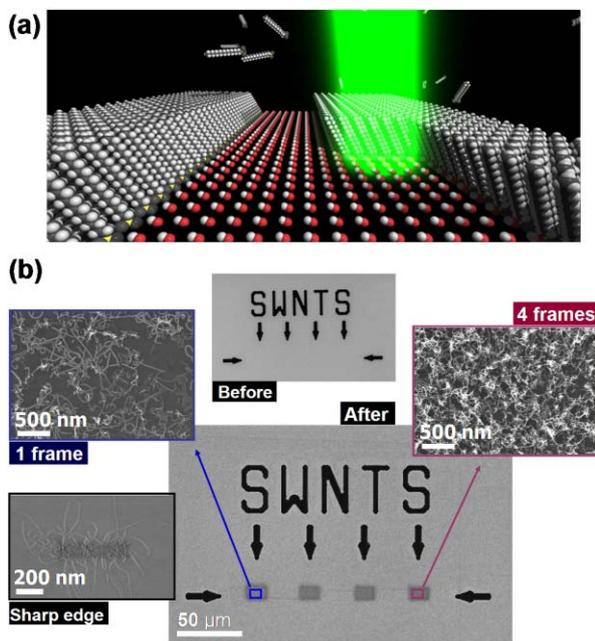


図6 電子ビームによるSWNTのパターン合成. (a) SAM膜のパターン除去, (b) SAM膜の除去部分からのSWNT合成

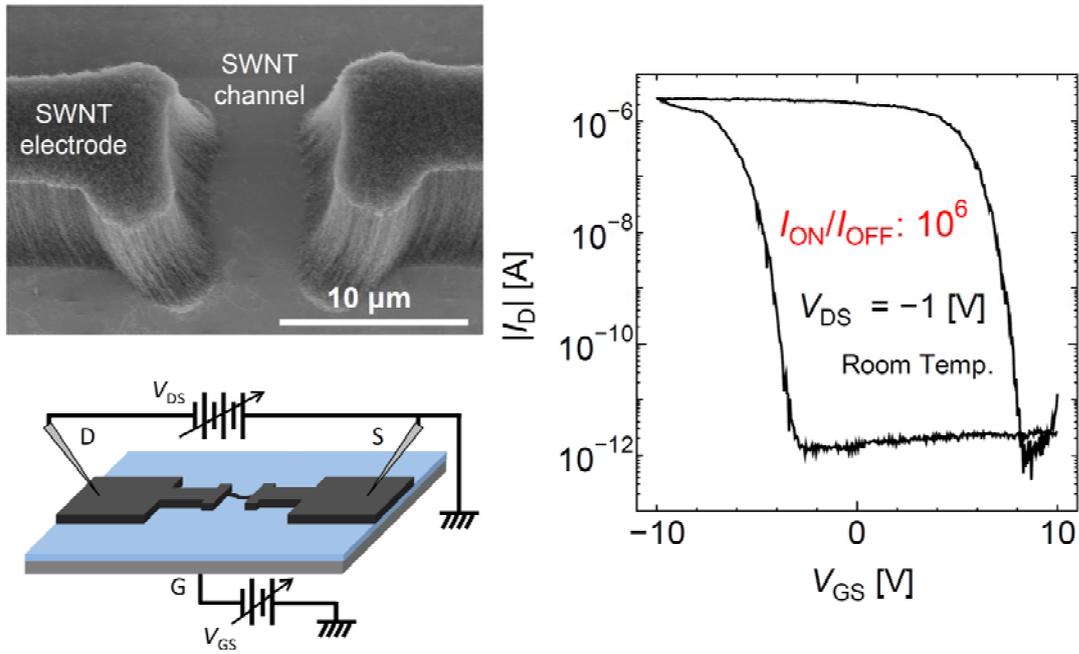


図7 垂直配向 SWNT を電極に用いた電界効果型トランジスタ

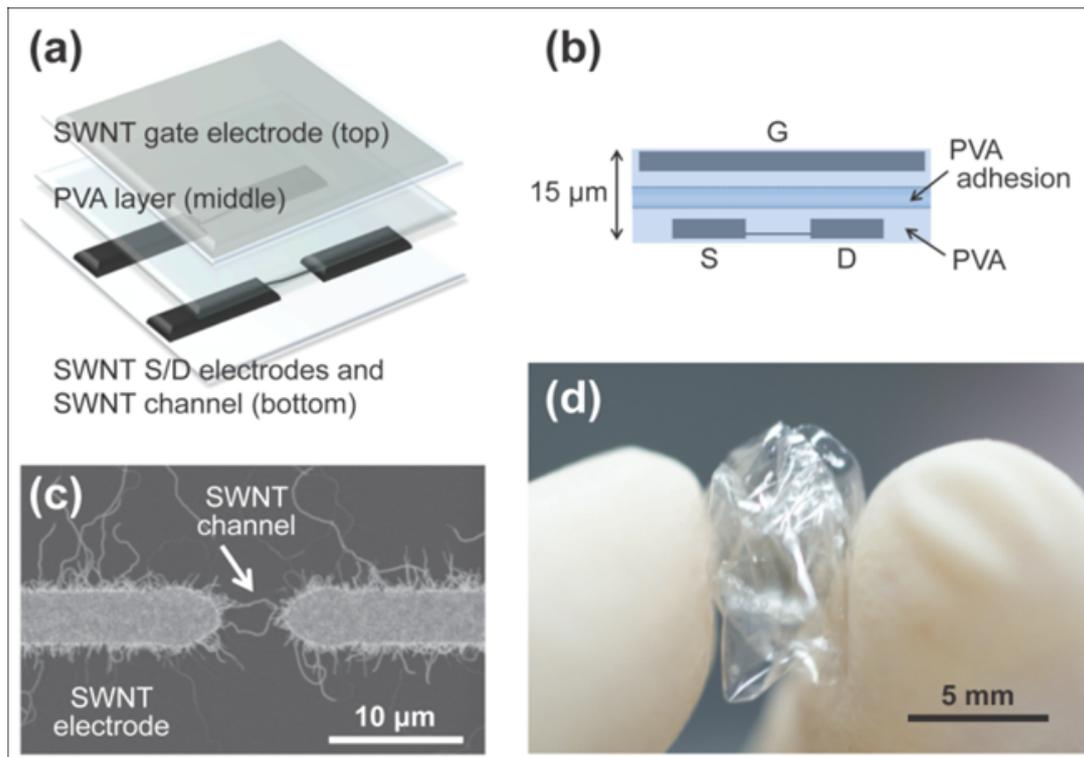


図8 SWNT をチャンネルに用いたフレキシブル透明電界効果型トランジスタ