

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560383

研究課題名(和文) 共鳴光励起による単層カーボンナノチューブのカイラル制御法の新提案

研究課題名(英文) Newly Proposal for Chirality Control of Single-Walled Carbon Nanotubes by Resonance Photo-Excitation

研究代表者

山本 寛 (YAMAMOTO, Hiroshi)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：90130632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：単層カーボンナノチューブ(SWNTs)のCVD成長中、自由電子レーザー(FEL)を照射し、その光共鳴エネルギーに対応する所望のカイラルを持つSWNTsの成長を選択的に「その場成長」できるプロセス開発を行った。FEL未照射時、SWNTsはr面サファイア[-111]方向に揃って成長した。800nmのFEL照射の場合、ラマンスペクトル解析により、えられたSWNTs直径は約1.1nmであり、半導体相のみが成長することが確認された。さらに、サファイア基板のステップテラスに対して垂直方向に、それぞれ単独のSWNTとして優先的に成長することが観測され、今後のナノデバイスプロセスへの応用展望が拓けた。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new in-situ single walled carbon nanotubes (SWNTs) CVD process where the desired chirality was obtained by irradiation of free electron laser (FEL) of which the wavelength corresponded to the resonance photo-excitation of SWNTs with the desired chirality. The SWNTs grew along to the [-111] direction of sapphire r-planes without FEL irradiation. When 800 nm FEL was irradiated during CVD growth, it was found from Raman spectrum analysis that the obtained SWNTs phases were only semiconducting with the diameter of about 1.1 nm. Furthermore it was confirmed that the independent SWNT was preferentially grown in the characteristic direction normal to the step lines in the sapphire substrates. Our newly developed process will be applicable for preparation of nano-electronic devices.

研究分野：電子・電気材料工学

キーワード：単層カーボンナノチューブ 化学的気相蒸着 自由電子レーザー カイラル ラマンスペクトル サファイア基板 配向成長

1. 研究開始当初の背景

半導体デバイスの微細化と集積化の進展は著しく、ムーアの法則に基づいて微細化がさらに進んでいくと、将来的にはシリコン半導体では解決できない問題に突き当たると予想されている。カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube : CNT) が発見されて以来、その特徴的な電気的特性、形状・サイズから様々な応用が考えられてきた^[1]。1993年に発見された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あり、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半導体デバイスに代わる次世代の基幹素子になることが期待されている。そのためには、SWNTs 成長の源となる金属触媒の直径、成長位置、成長方向、CNT のカイラリティを制御する必要がある。

作製した SWNTs を金属、半導体 SWNTs に分離する手法が近年急速に発展してきた。例えば、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)に分散した SWNTs をアガロースゲルビーズが充填したシリンジに流し込み、半導体 SWNT をゲルに吸着させ、SDS で金属 SWNTs を流出した後、DOC で半導体 SWNTs を流出させる方法。この行程は約 11 分で終了し、ビーズも再利用可能である。この手法で分離すると、半導体、金属 SWNTs の分離純度は、95%、90%であるという。この半導体 SWNTs をソース・ドレイン間にキャストし、FET 特性を測定した。on/off 比は 10^5 程度であるが、バンドルを形成するため FET 特性は期待する程度に至っていない。また、キャスト法等で SWNTs を電極間に架橋させるのであれば、我々が目指す SWNT1 本を用いた極微小の FET 作製は不可能である。

一方、基板面内に配向成長させ FET を作製する研究^(3,4)がある。サファイア基板(*r* 面)上では、SWNTs が Al 原子配列に沿って成長し、

ある程度の高さ以上のバンチングステップや溝に沿って成長することも報告されている。高密度に面内配向成長した SWNTs アレイをフレキシブル基板に転写し、高い FET パフォーマンスも実証されている。固体基板上でも同様であるが、ソース・ドレイン間には、多くの SWNTs が架橋しており、ナノスケールデバイスには程遠い。

2. 研究の目的

本研究では、Si 半導体の微細加工技術による集積化の限界を打破するべく、SWNT 1 本を用いた極微小の電界効果型トランジスタ (Field Effect Transistor : FET) を作製することを目的としている。そこで、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。その中でも多数の SWNTs を基板上に配列させ集積化する技術と SWNTs の電子構造(金属性と半導体性)を制御する技術の 2 つが重要で困難な課題である。そこで我々は、サファイア基板上に SWNTs を配向成長させることにより集積化の足掛けとし、SWNTs の電子構造であるカイラリティは自由電子レーザー (Free Electron Laser : FEL) を用いることにより制御可能であると考えている。我々が用いてきた FEL は、高調波も含めると、 $0.3 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲で波長を選択することができ、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り、一つのマクロパルスを構成する^[8]。そのため、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と考えている。SWNTs の共鳴吸収波長は、その直径とカイラリティに依存する。したがって、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 SWNTs を選択的に活性化させ成長促進させることができると我々は考えている。しかしながら、我々が今まで作製してきた SWNTs の成長方向はランダムだった。これでは、本

研究の目的である SWNT1 本を用いた極微小の FET 作製は難しい。そこで、本研究では SWNTs の成長方向及びカイラリティの同時制御を目指した。

3. 研究の方法

(1) SWNTs 成長

基板アニール：*r* 面サファイア ($\text{Al}_2\text{O}_3(1-102)$: *r*- Al_2O_3)基板をアセトンで3分、15分、エタノールで3分超音波洗浄を行った。その後、12時間 1050 °C で大気アニール処理を行った。

触媒成膜：エタノールを含むコバルト(II)四水和物 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)とエタノールを含むモリブデン(II)ダイマー($[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mo}]_2$)を用意した。触媒濃度は 0.01wt%とした。基板表面を 30 分間オゾン処理し、すぐにディップコート法で触媒粒子を成膜した。基板は溶液に 10 分間浸漬し、600 $\mu\text{m}/\text{s}$ の速度で引き上げた。モリブデン粒子を成膜し、400°C の大気雰囲気中で 5 分間アニールした後、コバルト粒子を成膜し同条件でアニールした。

SWNTs 成膜：チャンバー内に基板がない状態でロータリーポンプにより約 1Pa まで減圧した。エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)の流量を 1000ccm、気圧を 1000Pa とし、その後、チャンバー内をリークして大気圧に戻し、*r* 面サファイア基板をヒーター上にセットし、再度チャンバー内を減圧した。アルゴン (Ar, 178 ccm)と水素 (H_2 , 22 ccm) の混合ガスをキャリアと還元剤として約 30 分間チャンバー内に導入した。同時に基板温度を 700°C まで昇温した。アルゴンと水素の混合ガスの流量はマスフローメーターにより制御した。チャンバー内に炭素源として、エタノールを 2000ccm、10 分間導入した。その後、アルゴンと水素の混合ガスを流量 200 ccm で流入し、基板温度が室温になるまで降温した。800nm の FEL を照射する場合、エタノールを導入している SWNTs 成長中の 10 分間のみ照射した。

(2)評価方法

本研究においては、顕微 Raman 分光器と原子間力顕微鏡(AFM)を用い、SWNTs 成長及び基板表面の評価を行った。

顕微 Raman 分光器より測定した結果において、1580 cm^{-1} 付近に現れたピークはグラファイトに起因する G-band である。また、1330 cm^{-1} 付近に現れたピークは欠陥に起因する D-band である。100 ~ 300 cm^{-1} 付近に現れたピークは SWNTs 特有のチューブの直径方向に起因するラジアル・ブリージング・モード (radial breathing mode :RBM)である。RBM より直径を見積もり、Kataura-Plot^[5]に対応させることによって、金属か半導体の SWNTs かを判断した。照射した FEL 波長は、532、800、1300、1350、1400nm とした。共鳴 Raman 散乱による励起波長は 441、532、632、785nm である。顕微 Raman 分光装置は 532nm の場合、カイザー社製の HoloLab5000R、その他の励起波長では、日本分光株式会社製の NRS-3200 によって振動解析を行った。

4. 研究成果

(1) FEL 未照射時の SWNTs 成長

図 1 に 532nm の波長で測定したラマンスペクトル結果を示す。G-band、D-band、RBM を確認することができ、SWNTs が成長した。RBM より直径を見積もり、Kataura-Plot に対応させると、金属と半導体の SWNTs が混合して成長していた。

図 2 に SPM 表面像を示す。繊維状の物質が確認でき、この SWNTs は[-111]方向に揃って成長していた。よって *r* 面サファイア基板上に成長させることにより、面内配向を制御することが出来た。

(2) 800nmFEL 照射時の SWNTs 成長

図 3 に 441、532、632、785nm の 4 励起波長で測定したラマンスペクトル結果の低波数側のみ示す。785nm の励起波長の結果、219 cm^{-1} の波数において RBM を確認することができた。RBM により見積もった直径は約

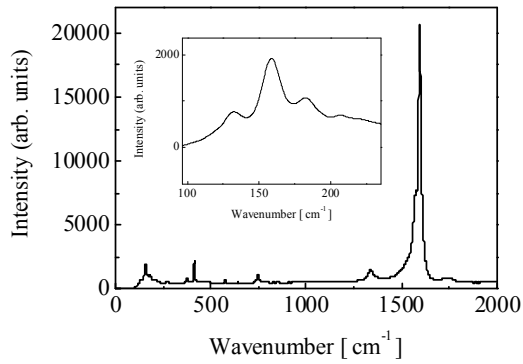


図1 FEL 未照射下で成長させた SWNTs のラマンスペクトル

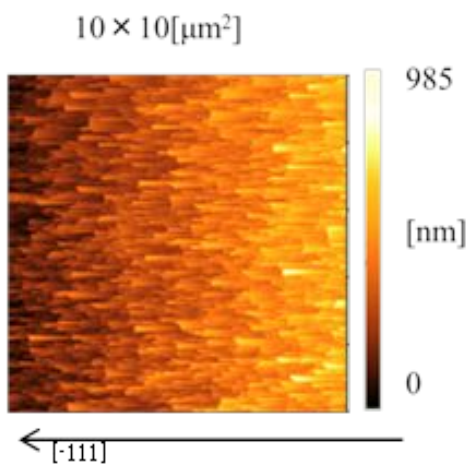


図2 FEL 未照射下で r 面サファイア基板の上に成長させた SWNTs の SPM 表面像

1.05nm となり、Kataura-Plot に対応させると、半導体性の SWNTs のみが成長したことが確認された。

図4にSPM表面像を示す。触媒から繊維状の物質が成長しているのを確認でき、図3の結果からこれはSWNTsだと判断される。このSWNTsはステップテラスに対して垂直方向に配向成長していた。図2のSPM結果と比較すると、成長量は大幅に減少している。これは800nmのFELを照射したことにより、1.55eVに励起されたSWNTsのみ成長したため、FEL未照射に比べて成長量が大幅に減少したことによる結果であると考えている。

(3)まとめ

単層カーボンナノチューブSWNTsは、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。SWNT 1本を用いた極微小FETの作製を最終目標として、本研究の目的はSWNTsの成長方向及びカイラリティを同時に制御することにあった。

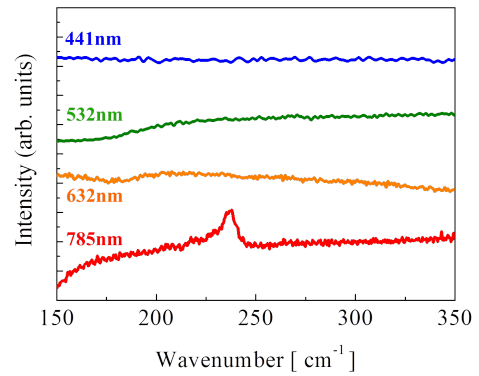


図3 800nmのFEL照射下でACCVD成長させたSWNTsのRaman散乱スペクトル

励起光の波長は(a)441nm、(b)532nm、(c)632nm、(d)785nmである。(d)785nmのみにRBMピークが現れた。

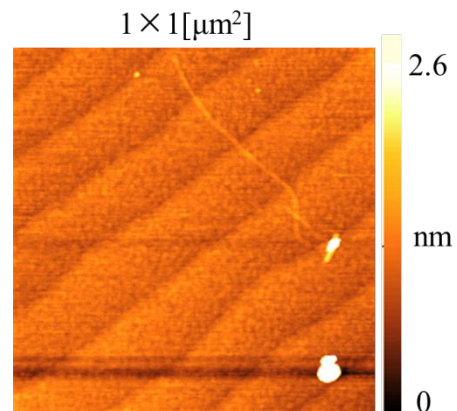


図4 800nmFEL照射下でr面サファイア基板の上に成長させたSWNTsのSPM表面像

FEL未照射の結果では、金属と半導体SWNTsが混合して成長していたが、r面サファイア基板の上にSWNTsを成長させることにより、[-111]方向に揃って成長した。

800nmのFELを照射した結果から、半導体のSWNTsのみ選択成長することに成功したと判断される。この時、SWNTsはステップテラスに対して垂直方向に配向成長していた。

800nm の FEL を照射したことにより、1.55eV に励起された SWNTs のみ成長したため、成長量は FEL 未照射に比べて減少したと考えている。

最後に、申請者の提案したカイラル制御モデルに基づき、特性の揃った SWNTs を「その場成長」させる基本的プロセスの有効性を検証することに成功した。今後、SWNTs ナノデバイス作製へ向けた新しいプロセス提案へ発展させていくことが期待される。

[参考文献]

1. J. C. Charlier, X. Blasse, and S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677 (2007).
2. M. Ishida, H. Hongo, F. Nihey and Y. Ochiai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1356 (2004).
3. C. Kocabas, S.-H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim, and J. A. Rogers, *Small* **1**, 1110 (2005).
4. H. Ago, N. Uehara, K. Ikeda, R. Ohdo, K. Nakamura, and M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.* **421**, 399 (2006).
5. H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, *Synthetic Metals* **103**, 2555 (1999).

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 29 件)

(査読有り 13 件)(査読無し 16 件)

N. Iwata, Y. Watabe, T. Oikawa, K. Takase, M. Huijben, T. Inaba, K. Oshima, G. Rijnders, and H. Yamamoto, “In-plane electric properties of [CaMnO₃/REMO₃] (RE=Bi, La M=Fe, Fe_{0.8}Mn_{0.2}) superlattices grown by pulsed laser deposition method”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05FB20-1~5. (査読有り)

Y. Watabe, N. Iwata, T. Oikawa, T. Hashimoto, M. Huijben, G. Rijnders and H. Yamamoto, “Fabrication and Crystal Structure of [ABO₃/REMO₃] (A=Ca, La, B=Fe, Mn, RE=Bi, La,

M=Fe, Fe_{0.8}Mn_{0.2}) Superlattices Grown by Pulsed Laser Deposition Method”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 05FB12-1~8. (査読有り)

S. Sato, H. Ichikawa, N. Iwata, and H. Yamamoto, “Synthesis and characterization of intercalated few-layer graphenes”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 02BD04-1~4. (査読有り)

H. Yamamoto, H. Ishiwata, N. Iwata, S. Masuyama, T. Tamada, K. Shikimachi, N. Hirano, and S. Nagaya, “Development of High Capacity Stirling-type Pulse Tube Cryocooler System”, *Proceedings of ICEC24-ICMC2012*, edited by K. Funaki, A. Nishimura, T. Haruyama and H. Kumakura, (2013, March) pp.339-342. (査読有り)

N. Iwata, T. Kuroda and H. Yamamoto, Mechanism of Growth of Cr₂O₃ Thin Films on (1-102), (11-20), and (0001) Surfaces of Sapphire Substrates by Direct Current – Radio Frequency Magnetron Sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 11PG12-1~9. (査読有り)

H. Yamamoto and N. Iwata, C60 Photo-Polymerization using Free Electron Laser, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 20th Anniversary Special Issue (2012) 35-40. (査読有り)

N. Iwata, Y. Watabe, Y. Tsuchiya, K. Norota, T. Hashimoto, M. Huijben, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and H. Yamamoto, Growth and Evaluation of [AFeOx/REFeO₃] (A=Ca, Sr, RE=La, Bi) Superlattices by Pulsed Laser Deposition Method Using High Density Targets Prepared by Pechini Method, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1454** (2012) p.161-166. (査読有り)

N. Iwata, T. Kuroda and H. Yamamoto, Crystal Structure Analysis of the Cr₂O₃ thin films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1454** (2012) p.33-38. (査読有り)

N. Iwata, Y. Watabe, Y. Tsuchiya, K. Norota, M. Huijben, G. Rijnders, Dave H. A. Blank, and

H. Yamamoto, Growth of [CaFeOx/BiFeO3] superlattice by Pulsed Laser Deposition Method Using High Density Target Prepared by Pechini Method, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **37** (2012) 381-384. (査読有り)

T. Kuroda, N. Iwata, and H. Yamamoto, Investigation of Crystal Growth of the Cr₂O₃ thin films on Sapphire Substrates, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **37** (2012) 385-388. (査読有り)

Y. Tsuchiya, K. Norota, Y. Watabe, T. Kuroda, N. Iwata, T. Hashimoto, and H. Yamamoto, Growth Difference of LaFeO₃ Thin Films by Pulsed Laser Deposition Method Using the Targets Prepared by Pechini and Conventional Solid Solution Methods, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **37** (2012) 369-372. (査読有り)

H. Chujo, Y. Tada, N. Iwata and H. Yamamoto, Preparation of Two Layers Organic Thin Films on an ITO/PET Substrate using Alq₃/ coumarin6 and PEDOT/PSS by Spin Coat, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **37** (2012) 263-266. (査読有り)

H. Ichikawa, M. Takanashi, S. Sato, N. Iwata, and H. Yamamoto, Intercalation of Li to a Few Layers of Graphenes, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **37** (2012) 507-510. (査読有り)

[学会発表](計 93 件)(招待講演 6 件含む)

N. Iwata, Y. Watabe, T. Oikawa, M. Huijben, G. Rijnders, T. Inaba, K. Oshima, K. Takase, and H. Yamamoto, Preparation and Evaluation of BiMO₃/CaBO₃(M=Fe, Fe_{1-x}Mnx, B=Fe, Mn) Superlattices Grown on SrTiO₃(001) Substrates, 5th Promotion Center for Global Materials Research (PCGMR), National Cheng Kung University (NCKU) Symposium, 20131211-14, Tainan City, Taiwan. (Invited)

N. Iwata, Y. Watabe, T. Oikawa, M. Huijben, G. Rijnders, T. Inaba, K. Oshima, and H. Yamamoto, Synthesis, electric and magnetic properties of perovskite related oxides superlattices, 12th IUMRS International Conference on advanced

Materials (IUMRS-ICAM2013), 20130922-28, Qingdao, China. (Invited)

N. Iwata, T. Sagara, Y. Tsuda, K. Yoshida, K. Ishii, H. Yajima, and H. Yamamoto, Simultaneous control of chirality and growth position of single-walled carbon nanotube, The 6th IEEE/International Conference on Advanced Infocomm Technology (IEEE/ICAIT 2013), 20130706-09, Hsinchu City, Taiwan. (Invited)

山本, 岩田, フラーレン・カーボンナノチューブにおける自由電子レーザーを援用した炭素—炭素結合制御, 日本表面科学会東北・北海道支部講演会, 20130311, 日本大学工学部 50 周年記念館, 福島県郡山市。(特別講演)

N. Iwata, Y. Watabe, T. Oikawa, T. Kuroda, H. Yamamoto, T. Hashimoto, M. Huijben, G. Rijnders, and D. H. A. Blank, Oxides Heterostructures for Giant Magnetoelectric Effect, Second International Conference on Optoelectronic Materials and Thin Films for Advanced Technology (OMTAT 2013), 20130102-05, Kochi City, India. (Invited)

岩田, 土肥, 相良, 矢島, 山本, 単層カーボンナノチューブの選択的成長手法の確立によるナノスケールトランジスタへの応用, 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(OME), 20120719-20, (財)加藤科学振興会軽井沢研修所, 長野県北佐久郡軽井沢町。(招待講演)

[その他]
ホームページ等
<http://yamanoya.ecs.cst.nihon-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 寛 (YAMAMOTO, Hiroshi)
日本大学・理工学部・教授
研究者番号: 90130632

(2) 研究分担者

岩田 展幸 (IWATA, Nobuyuki)
日本大学・理工学部・准教授
研究者番号: 20328686