

第6章 総括

6.1 本研究の要約

6.2 今後の課題

参考文献

第6章 総括

6.1 本研究の要約

本論文では、SWCNT の低温成長技術について、バッファ層制御技術および成長技術の2つの面からアプローチを行った。第3章においては、エピタキシャル Ag 層を用いることによって、バッファ層を用いた SWCNT の低温成長、第4章および第5章においては成長技術の面から、C-フィラメントを用いた C-HFCVD 法により、熱 CVD 法と比較して SWCNT の低温成長を達成した。各章で得られた主要な成果について、以下にまとめる。

✓ 第3章 エピタキシャル Ag 層上における SWCNT 成長

ソース/ドレイン電極として考えられる金属について、その選択指針の確立を目的にエピタキシャル Ag 層上での SWCNT 成長を行った。

基板である Si および Ag または Ag および触媒金属である Co の2元状態図を基に、Co の触媒能を失わずに SWCNT 成長を行う条件として、2相分離という観点から成長温度を決定した。その時、エピタキシャル Ag バッファ層上で SiO₂ 層上と比較して、非常に高密度に Co 粒子を分散させることに成功し、その結果、SWCNT が垂直成長することがわかった。SiO₂ 上と比較して Co が高密度に分散した理由に、その初期核形成プロセスの違いが考えられる。SiO₂ のような酸化膜上では、遷移金属と酸化膜との間で酸素原子を介した相互作用により決定する拡散長が、触媒金属の核形成に密接にかかわる。しかし、Au などの金属上での核形成において、Co は Au 表面ステップのキンクに優先的に核形成することが知られており、この差が熱処理後の Co 粒子の粒径および数密度に違いを与えたと考えられる。このような高密度 Co 微粒子を用いることにより、高密度 SWCNT 成長を、エピタキシャル Ag 層上で達成した。また、SWCNT 成長後においても、Ag/Si 間でのエピタキシャル関係が保たれていることもわかり、Ag 層の表面原子配列が制御可能であることがわかった。この事は、将来考えられる結晶面方位の違いによる、CNTFET の各々の素子特性揺らぎの抑制につながる事が期待される。そして触媒金属と電極金属との間の2相分離の関係により、触媒金属の触媒能の維持が可能であり、CNTFET の電極選択の指針として挙げられる。

✓ 第4章 C-HFCVD 法における SWCNT の低温成長

熱フィラメントによる炭素供給源の活性化による、CNT 低温成長技術の確立を目指し、W-フィラメントおよびC-フィラメントを用いてアルコールを原料とした HFCVD 法を行った。

W-フィラメント使用時に生じた、フィラメント材料酸化による悪影響を、C-フィラメント使用によって抑制し、熱 CVD 法と比較して SWCNT の高密度低温成長に成功した。また、アルコール種によって、SWCNT 初期成長速度および触媒寿命に変化が生じることがわかり、 CH_3OH では SWCNT 初期成長速度は速いが触媒寿命が短く、アルコール分子量を大きくしていくと、SWCNT 初期成長速度は遅くなるが触媒寿命が長いということがわかった。このアルコール種の違いによる成長様式の差は、アルコールの標準生成エンタルピーに対応した安定性が密接に関係することがわかった。また、HFCVD 法において酸化種導入の際には、酸化種も同時に活性化されるため、熱 CVD 法および cold wall 型 CVD 法において起こらなかった、意図しない SWCNT の燃焼の可能性があることを見出した。これは、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ においては観察されず、標準生成エンタルピーに関連した分解効率にともなう、OH ラジカル分圧の差が支配的になっている可能性が考えられる。

✓ 第5章 C-HFCVD 法による SWCNT 成長機構

第4章において開発した C-HFCVD 法における、SWCNT 成長の律速過程を、活性化エネルギーの観点から考察した。

SWCNT 初期成長速度のアレニウスプロットから、SWCNT 初期成長の活性化エネルギーを求め、C-HFCVD 法における SWCNT 成長の律速過程は、触媒金属である Co 表面の拡散であることと結論付けた。この活性化エネルギーの値は、熱 CVD 法における活性化エネルギーと比較して、CNT 成長温度 $625^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の領域において十分に低いことがわかり、PECVD 法における MWCNT 成長の活性化エネルギーに近いことがわかった。このことは、C-HFCVD 法において触媒金属中の C adatom の拡散がその成長の律速過程でないことを示唆しており、C-HFCVD 法は PECVD 法のような表面拡散型成長であることが考えられる。しかし、成長温度を下げていくと、成長温度 625°C 付近で活性化エネルギーが突然大きくなることを確認した。このため、高温に

において常に吸着可能であった触媒表面の吸着サイトが、水素もしくは a-C によってサイトブロッキングされている可能性があることがわかった。

6.2 今後の課題

SWCNT の低温成長技術は、将来考えられる CNTFET 構造の有力な候補である SGFET 作製のために必要な技術であり、触媒金属と様々な電極金属との間でミキシングを起こすことがない温度での SWCNT 成長が望ましい。このような SWCNT 低温成長技術のためには、表面拡散型成長による SWCNT 成長が必要となり、炭素供給源の活性化は必須である。そのため、PECVD 法や本論文で行った C-HFCVD 法は、非常に注目すべき成長法である。しかし、SWCNT 低温成長にむけ、低温領域での活性化エネルギーの増大は、無視することのできない問題となる。本論文で紹介した C-HFCVD 法では、PECVD 法において見られなかった、成長温度の低い領域での活性化エネルギーの増大が確認された。この活性化エネルギーの増大の起源を、詳細に解明することにより、C-HFCVD 法によるさらなる SWCNT の高密度かつ低温成長の可能性が広がると考えられる。実際に Si エピタキシャル成長では、水素によるサイトブロッキングによる影響が現れる温度を、成長雰囲気制御することによって変化することが可能であることがわかっている[6.1]。

最後に、CNT の電子デバイス応用に向け、MWCNT の LSI の配線応用から[6.2]、さらにその先のチャネル応用[6.3]に向けて、カイラリティの制御が必要となる。しかし現在の所、カイラリティ制御に向けた具体的な解決策はまだ発見されていない。近年、 Al_2O_3 基板を用いその Al と O の原子配列に起因したポテンシャル変化および成長温度変化によって、SWCNT のカイラリティを制御する方法が考案された[6.4]。このような、原子配列を用いたカイラリティ制御は触媒金属を用いた試みもされているが、まだ実現していない。その理由として、熱 CVD 法において VLS 成長で SWCNT が成長するために、CNT 成長直前には触媒金属が液相になってしまうためだ[6.5]と考えられる。しかし触媒金属による SWCNT のカイラリティ制御の可能性は、まだ残されている。実際に CNT 成長直後には、CNT の構造は触媒金属の情報をもっているという報告はある[6.6]。今回考案した C-HFCVD 法や PECVD 法による表面拡散型成長で SWCNT を成長することで、触媒金属を液相にすることなく SWCNT の成長が可能で

第6章

あると考えられる。つまり、触媒金属の構造を制御することで、その原子配列を利用した SWCNT のカイラリティ制御につながると考えられる。

参考文献

- [6.1] M. Suemitsu, H. Nakazawa, T. Morita, and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L625.
- [6.2] M. Nihei, A. Kawabata, and Y. Awano: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) L721.
- [6.3] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker: Nature **393** (1998) 49.
- [6.4] 石神直樹, 吾郷浩樹, 今本健太, 辻正治, I. Konstantim, and 南信次: 第 68 回応用物理学学術講演会講演予稿集 (2007) 948.
- [6.5] Y. Homma, Y. Kobayashi, T. Ogino, D. Takagi, R. Ito, Y. J. Jung, and P. M. Ajayan: J. Phys. Chem. B **107** (2003) 12161.
- [6.6] S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, and J. K. Nørskov: Nature **427** (2004) 426.