

Micro Review

# エレクトロニクス応用に向けたナノカーボンの開発

## Development of nanocarbon materials for electronic devices

九州大学先端物質化学研究所 吾郷 浩樹  
Kyushu University Hiroki Ago

There is growing interest in “nanocarbon materials”, mainly carbon nanotubes and graphene, for future electronic applications, such as transistors, sensors, and integrated circuits. The realization of these electronic applications requires precise control of the structure as well as their integration. In this article, our recent progress of horizontally aligned single-walled carbon nanotube growth and epitaxial growth of single-layer graphene is reviewed. Growth mechanism and device properties are also demonstrated.

### 1. はじめに

近年、有機エレクトロニクスのように、炭素原子の $\pi$ 電子を利用し、フレキシブルで軽量のデバイスを実現しようとする動きが活発化している。しかし、シリコンのキャリア移動度（電子とホール）の移動度は、それぞれ $1500$ と $450 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ）に対して、有機デバイスのそれは最高でも $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度とはるかに低い。これは、有機デバイスの電気伝導が、有機分子（あるいは高分子）間のホッピング伝導に基づくためである。

炭素原子のみからなる膜状構造のグラフェン（特に単層からなるものは単層グラフェン（Single-layer graphene: SLG）と呼ばれる）や、SLGを筒状に巻いた構造の単層カーボンナノチューブ（Single-walled carbon nanotube: SWNT）といった「ナノカーボン」と呼ばれる素材（図1）は、数千から $20 \text{ 万 cm}^2/\text{Vs}$ という非常に高いキャリア移動度を有しており、新たなデバイス材料として大きな注目を集めている。SWNTの直径は $1-2 \text{ nm}$ 、SLGの厚さは炭素原子1個分に過ぎないが、長さや幅は数 $\mu\text{m}$ を超える大きさを有している。このナノカーボンの移動度の高さは、デバイス的高速動作に不可欠であるだけでなく、発熱や消費電力の低減に寄与することも期待できる。さらに炭素からなるという点で、省資源型デバイスとしても有望である。また、有機分子に比べ、化学的に安定かつ機械的に強靱であることも特長である。

この興味深い材料をエレクトロニクス分野に応用していくためには、基板上での集積化やバンドギャップの制御など、解決

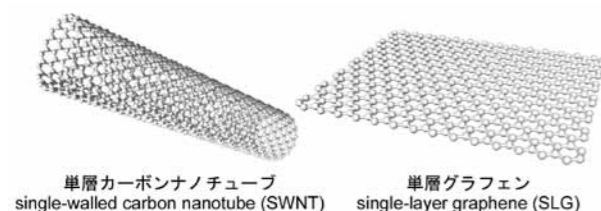


図1 ナノチューブとグラフェンの構造

すべき課題は多い。本稿では、このSWNTとSLGの成長制御について、筆者らの化学蒸着法（CVD法）を用いた研究を中心に解説する。

### 2. SWNTの水平配向成長

SWNTは、現在のリソグラフィ技術で作られる構造よりもはるかに微細で規則正しい構造を有している（図1）。また、有機トランジスタよりも高い移動度や安定性を示すことから、電界効果型トランジスタ（FET）などの半導体材料としての応用が特に期待される。この応用の方向性としては、(1) 大面積のフレキシブルデバイスへの展開、(2) 微細構造に基づくシリコンLSIデバイスとの融合、の2つに大別できる。いずれも基板上でSWNTトランジスタを動作させることになるが、SWNTを水平方向に並べることは、チャンネル幅（電極幅）当たりの動作電流を向上させ、全てのSWNTに有効にゲート電圧を印加するために重要である。SWNTを用いたデバイスの作製方法として、SWNTの分散液をインクジェットなどで塗布するウェットプロセスと、化学蒸着法（CVD法）によって基板上に直接SWNTを合成するドライな方法がある。どちらも一長一短あるが、後者は、後処理が不要のため、基板表面が清浄で欠陥が少なく、特性の優れたデバイスを作製できる利点がある。また、膨大な数のSWNTを集積させる上でも、基板上での直接合成の方が適している。

従来、水平方向にSWNTを配向成長させるのに、CVD中に交流電場や急速なガスフローを用いて強制的に並べる方法が報告されていたが、配向度・密度ともに不十分であった。そのような中、我々は、酸化アルミニウムの単結晶であるサファイア（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）のr面とa面でSWNTが水平方向に配向成長することを見出した<sup>1)</sup>。図2にそのモデルと走査型電子顕微鏡（SEM）の写真を示す。

シリコン基板（ $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ）上では、曲がったSWNTがランダムな方向に成長しているが、サファイア上ではきれいに一方に成長していることが分かる。SWNTが特定の結晶方位に向か

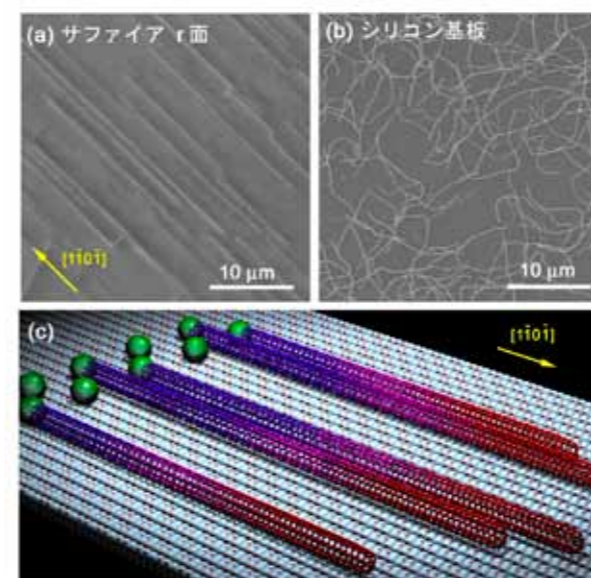


図2 (a)サファイアr面と(b)シリコン基板上に成長したSWNTのSEM像。(c)サファイア上の水平配向SWNTのイラスト。SEM像で個々のSWNTが太く見えるのはチャージングのためであり、実際の直径は $1-2 \text{ nm}$ である。

って成長していること、対称性の高いc面では配向成長しなかったことなどから、異方性を有する基板表面とSWNTとの間に働くファンデルワールス力によって配向成長したと解釈している。SWNTの成長方向がサファイアの結晶方位によって予め決まることから、我々はこの現象を「結晶表面の原子配列にプログラムされたSWNTの配向成長」と呼んでおり、デバイスを作製する上で重要な技術になると考えている。なお、この配向したナノチューブが単層のナノチューブであることは偏光ラマン測定により確認している。このような高度な配向成長が報告されているのは、サファイアと石英の単結晶である水晶（ $\text{SiO}_2$ ）<sup>2)</sup>のみである。

### 3. 配向メカニズム

SWNTの合成には、遷移金属のナノ粒子を触媒（図2(c)のイラストの緑色の球に相当）、メタンなどの炭化水素ガスを炭素原料とするCVD法が用いられる。触媒上でのメタン分解によって生成した炭素原子が、触媒中に溶解したあと析出することで、 $\pi$ -ネットワークを有するSWNTが形成されると考えられている。触媒をフォトリソグラフィ等によって基板上にパターンニングすることで、SWNTの位置も制御可能となる。図3に示したのが、ライン状のパターン触媒から配向成長したSWNTのSEM像である。直径（ $1-2 \text{ nm}$ ）に比べて長さが $100 \mu\text{m}$ という非常に長いSWNTが極めて高い配向度で成長していることが分かる。図2に示したSEMよりもパターン成長したSWNTの方が長く、直線的になる理由として、パターンニング時にレジストで覆われた部分が触媒に汚染されることなく清浄に保たれているた

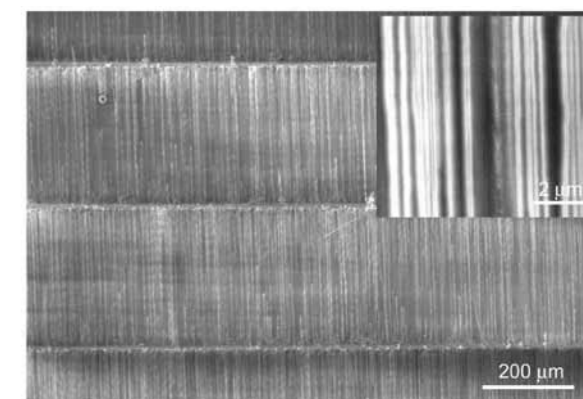


図3 サファイアr面上の触媒パターン（水平方向のライン）から配向成長したSWNTのSEM像。挿入は高倍率像。

め、SWNTとサファイアとの相互作用が有効に作用していることが考えられる。

ところで、ナノチューブの成長には2通りのメカニズムが考えられる。触媒がナノチューブの先端に位置しながら成長する場合（先端成長）と、触媒が一ヶ所にとどまりながら成長する場合（根元成長）である。我々は、これを明らかにするために、CVDの初期に同位体で置換した $^{13}\text{CH}_4$ を原料として流し、途中で通常の $^{12}\text{CH}_4$ に切り替えてSWNTを合成した。これにより1本のSWNTの伸長方向に同位体の空間分布を発生させ、その分布をラマン分光法により解析した。最初に導入した $^{13}\text{C}$ がSWNTの先端に存在するのに対し、後で入れた $^{12}\text{C}$ は根元に多く存在していたことから、触媒から押し出されながらSWNTが成長する「根元成長」が主に起こっていることが分かった<sup>3)</sup>。このことは、触媒と基板の間の相互作用よりもSWNT-基板間の相互作用が配向成長には重要であることを示している<sup>4)</sup>。

上記とは別の配向メカニズムとして、ステップがSWNTの成長方向に与える影響も興味深い。ステップの高さをコントロールしたサファイア基板を用いた結果、ステップが存在しない時や高さが低い（ $0.2-0.3 \text{ nm}$ ）時には、SWNTはステップの方向とは関係なく配向成長することが分かった。しかし、ステップが高くなるとSWNTはステップに沿って成長するようになる<sup>5)</sup>。この結果は、SWNTの成長には原子配列に依存する配向成長とステップエッジに沿う配向が存在することを示しており、我々はこれを利用して同一の基板上で異なる2方向への同時選択成長も実現している<sup>6)</sup>。

### 4. SWNTトランジスタ

サファイアの結晶方位によって予め決められた方向にSWNTが成長するという事は、デバイスの作製効率を飛躍的に向上させることにつながる。図4aはフォトリソグラフィによって成長させた基板に金電極をパターンニングした写真であるが、チャンネル幅を狭くすることで1本のSWNTだけが架橋したデバイス

も作製できるようになる。1本のSWNTからなるデバイスを測定すると、図4b,cに示す二つの異なった特性が得られる。一つは、明瞭なゲート電圧依存性 ( $10^4$ - $10^5$ 程度のon/off比)を示す半導体的SWNTに由来した特性である。この場合、SWNT1本で数 $\mu$ Aと高い電流が得られている。もう一つのデバイスはほとんどゲート電圧依存性を示さず、電流値は数十 $\mu$ Aとさらに高い値を示すことから金属的なSWNTと判断することができる。このように、サファイア上にきれいに配向成長したSWNTであっても金属と半導体的なSWNTが混在して成長しており、今後は半導体だけの選択的な成長(あるいは基板からの分離技術)が望まれる。

成長制御の観点から、我々はSWNTの直径分布、及びカイラリティと呼ばれる巻き方の違いを詳細に調べた。その結果、SWNTの構造がサファイアの結晶面によって異なることを示唆する結果を得た<sup>7)</sup>。サファイアr面ではアームチェアと呼ばれる巻き方のSWNTが多く観測されるのに対し、a面ではジグザグ型の構造が多く観測された。この知見は将来のナノチューブの「作り分け」につながるものと期待される。

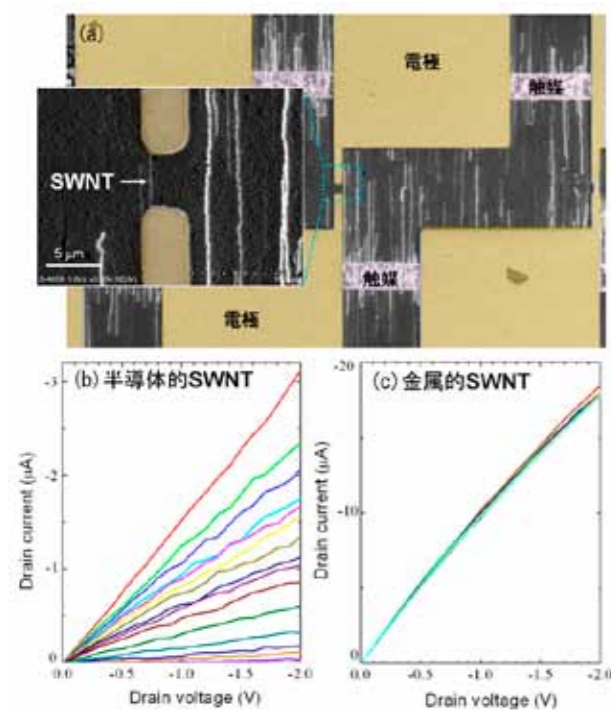


図4 (a) SWNT 1本が架橋したデバイスのSEM写真。半導体(b)と金属的(c)なSWNTの電流特性 (ゲート電圧依存性)

### 5. SLGの成長制御

2009年から、グラフェンを大面積かつ安価に合成する有力な合成法として、CVD法を用いる報告がなされるようになってきた。その合成方法の概略は、Ni, Co, Cuからなる厚さ数百nmの金属薄膜を触媒として、それらの表面上でメタンを接触

分解させて金属薄膜上にグラフェンを成長させるというものである。我々は、単結晶基板の上にエピタキシャルに高結晶性の金属膜を堆積させ、その上でグラフェンを合成することを試みてきた。そして、従来は困難とされていたCo金属膜上における大面積SLGの成長に成功した<sup>8)</sup>。さらに、この析出したSLGの六員環の向きが触媒金属の結晶方位に対応して揃っていることも明らかとなった<sup>8,9)</sup>。このような層数が均一かつ六員環の向きが揃ったグラフェンの成長は、CVD法において初めて実現できたことであり、今後は成長メカニズムとともにその電子輸送特性などを調べていく予定である。

その他に興味深い知見として、我々は、金属触媒表面に現れるピット\*の内部に優先的にグラフェンが成長することも見出している(図5)<sup>10)</sup>。グラフェンの形状を自己組織的に制御する方法として期待される。

(\*金属触媒の膜厚が薄い場合に、欠陥に由来するピットと呼ばれる四角形や三角形の穴が形成される)

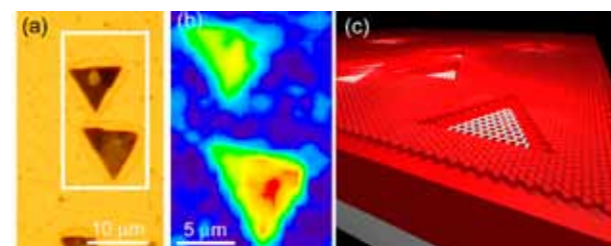


図5 三角形のピットの光学顕微鏡写真(a)とその中に生成したグラフェンのラマンマッピング像(b)、及びそのイメージ(c)

### 6. 今後に向けて

SWNTを配向成長させることは、特性の優れたデバイスの効率的な作製へとつながり、ナノチューブ・デバイスの実用化へと近づけるものである。実際、米国のイリノイ大学のグループは、水晶上で高密度に配向成長したSWNTを回路の中に組み込んだラジオを試作しており、デバイスのデモンストレーションという意味ではかなり進んでいる<sup>11)</sup>。また、サファイアや水晶は硬くて絶縁体であることから、高分子(フレキシブルデバイスへの応用)やシリコン基板への転写技術が活発に検討されている<sup>12)</sup>。しかしながら、高価な単結晶基板上のSWNTをシリコン上に転写するのは、コスト、及びプロセスの複雑性という点で問題がある。特に、LSIのようなシリコンデバイスへの応用においては、シリコンウエハー(SiO<sub>2</sub>/Si)上でSWNTを配列させて集積化することが望まれる。最近、我々はシリコン基板をエッチング処理して人工的ステップ構造を表面に作り出すことによって、SWNTを配向成長できることを実証した<sup>13,14)</sup>。この知見はシリコンなど他の基板上でもSWNTを配向成長できることを示唆しており、「作り分け」や分離技術の発展とともに、LSIに

つながるような集積化SWNTネットワークが待たれる。

一方、グラフェンに関しては、2004年に英国のマンチェスター大学で、グラファイト(HOPG)からSLG膜が剥離されて以来活発化しており、グラフェンの研究は緒についたばかりである。グラフェンの二次元構造を活かしたトップダウンの適用など、今後様々な展開が期待される。

### 参考文献

- 1) H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.*, **408**, 433 (2005).
- 2) C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim, J. A. Rogers, *Small*, **1**, 1110 (2005).
- 3) H. Ago, N. Ishigami, N. Yoshihara, K. Imamoto, S. Akita, K. Ikeda, M. Tsuji, T. Ikuta, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1735 (2008).
- 4) N. Ishigami, H. Ago, T. Nishi, K. Ikeda, M. Tsuji, T. Ikuta, K. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 17264 (2008).
- 5) H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, K. Ikeda, M. Tsuji, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 123112 (2007).

- 6) H. Ago, K. Imamoto, T. Nishi, M. Tsuji, T. Ikuta, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13121 (2009).
- 7) N. Ishigami, H. Ago, K. Imamoto, M. Tsuji, K. Iakoubovskii, N. Minami, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9918 (2008).
- 8) H. Ago, Y. Ito, K. Yoshida, B. Hu, M. Tsuji, N. Mizuta, S. Mizuno, submitted.
- 9) B. Hu, H. Ago, Y. Ito, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, S. Mizuno, submitted.
- 10) H. Ago, I. Tanaka, M. Tsuji, K. Ikeda, *Small*, **6**, 1226 (2010).
- 11) C. Kocabas, H. Kim, T. Banks, J. A. Rogers, A. A. Pesetski, J. E. Baumgardner, S. V. Krishnaswamy, H. Zhang, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **105**, 1405 (2008).
- 12) L. Jiao, B. Fan, X. Xian, Z. Wu, J. Zhang, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12612 (2008).
- 13) C. M. Orofeo, H. Ago, N. Yoshihara, M. Tsuji, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 053113 (2009).
- 14) C. M. Orofeo, H. Ago, T. Ikuta, K. Takahashi, M. Tsuji, *Nanoscale*, **2**, 1708 (2010).