

論文の内容の要旨

論文題目 単層カーボン・ナノチューブのピエゾ抵抗計測

氏名 竹井 裕介

1. 序論

本論分では、単層カーボン・ナノチューブ (SWNT) の抵抗計測およびピエゾ抵抗の計測を目的としている。SWNTは、炭素によって作られる六員環ネットワーク (グラフェンシート) が単層の同軸管状になった物質である。SWNTの軸方向に変位を与えると、バンド構造が変化し電気伝導率などが変わるため、その電気抵抗が変化するというピエゾ抵抗効果をもつ。

この計測を実現するためには、数本単位のSWNTを基板上の特定の位置に効率よく生成する必要がある。本論分以外でもSWNTの電気抵抗を計測する研究はいくつかあるが、それらの主たる方法は、SWNTを含む大量のカーボンナノチューブ (CNT) をあらかじめ別の箇所で生成し、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 観察下で、SWNTを選別し、ナノマニピュレータでピックアップし、別の基板上に設置し、電極などをパターンニングで製作するという、非常に手間のかかるプロセスだった。それに対して本論文では、シリコン基板上にMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術により製作した間隙間に橋渡しをするようにSWNTを生成し (本論分ではこの構造を“架橋構造SWNT”と定義する、図1参照)、この構造をそのまま計測に用いるというシンプルな手法をとる。この架橋構造SWNTは、少数のSWNTを特定の場所に作るのに最適な手法であり、また架橋して宙に浮いている部分は、端から端まで途切れなく続く1本のSWNTであり、基板表面との接触等で生じる表面欠損が少ない理想の状態であると考えられる。

また、SWNTの電気抵抗を計測するためには、SWNTの両端に電極を製作する必要があるが、従来は、SWNTとSWNTの接触抵抗や、SWNTと基板との接触によるSWNT表面の欠損等で、SWNT本来の電気抵抗よりも大きい値が計測されていた。その場合、接触抵抗を見積もって計測値から差し引いて評価を行わなければならないが、その見積もりが難しく誤差が生じる可能性があるため、正確な計測は困難であった。そこで本論文では、架橋構造のSWNTに薄い金を蒸着することで、意図的に架橋構造SWNT表面上に金が蒸着している部分と、金が蒸着していない部分を作り出すことで、金が蒸着されていない部分の電気抵抗を、金が蒸着されている部分を電極として計測を行なった。これは表面欠損がない架橋構造SWNTの電気抵抗を、SWNTとSWNTの接触抵抗の影響が極力排された状態で計測するということになり、正確な電気抵抗を計測するための理想的な構成であると考えられる (図2)。

2. 理論

単層カーボン・ナノチューブ (SWNT) は、炭素によって作られる六員環ネットワーク (グラフェンシート) が単層の同軸管状になった物質である。SWNTは、グラフェンシートの丸め方に深く依存し、金属にも半導体にもなる特異な電子的性質を持つ。力学的にも、強い引っ張り強度や、大きなヤング率 (縦弾性率) を有する。SWNTの特性を示すパラメータとしてカイラルベクトル (n,m) が用いられる。カイラルベクトルから、直径や、エネルギーバンドギャップや電気抵抗などの理論的予測を行なうことが出来る。また逆に、SWNTの直径が分かれば、カイラルベクトルを求めることが出来る。生成されたSWNTの直径を求めるために、本研究ではラマン分光計測を行なった。SWNTに特有のRBMと呼ばれる、共振モードの波数をもとに直径を見積もった。また、従来研究の理論的予測から、本研究で抵抗計測およびピエゾ抵抗計測に用いたSWNTの歪と抵抗の関係、歪と抵抗変化率の関係を計算した。

3. シリコン基板上への架橋構造 SWNT の生成

SWNTの生成法として、一般的に、アーク放電法、レーザ蒸発法、化学気相成長法 (CVD法) の3つが上げられるが、本研究では、SWNTを基板上に直接生成できるCVD法によりSWNTをシリコン基板上に生成した。CVDセットアップを図3に示す。またSWNT生成のコアとなる金属触媒を基板に固定する方法として、シリコン基板との相性がよい触媒ディップコーティング法を用いた。本研究の目的であるSWNTの抵抗計測やピエゾ

抵抗計測のために、理想的な条件として宙に浮くようにSWNTを生成する必要がある。これらを満たす構造として、架橋構造SWNTを計測に用いることにした。ディップコーティング用の触媒溶液の濃度を濃くしてしまうと、SWNTが基板に対して垂直に配向するように生成してしまうことが分かった(図4)。そのため、構造間の間隙を橋渡しするようにSWNTを生成するためには、ディップコーティング用の触媒溶液をある程度、薄く調整して、ディップコーティングを行なった。触媒溶液のFeとCoをそれぞれ0.01 wt%ずつ調合した触媒溶液でCVDを行なったところ、架橋構造SWNTが生成された。

4. 架橋構造 SWNT を用いた SWNT の抵抗計測およびピエゾ抵抗計測

架橋構造SWNTを用いたSWNTの抵抗計測および、ピエゾ抵抗計測を行なった。ピエゾ抵抗計測には、SWNTに変位を与えなくてはならないため、対向カンチレバー間にSWNTを架橋させるように生成した。対向カンチレバー間に架橋構造SWNTを生成する製作プロセスを図5に示す。平面に生成したSWNTの抵抗は不安定かつ、実際の抵抗よりも大きい接触抵抗が測定を妨げる要素となる。そこで金を蒸着することで、平面のSWNTの抵抗を下げた。また、架橋構造SWNT上に金を蒸着することで、意図的に金が蒸着している部分と、金が蒸着していない部分を作り出した。金が蒸着していない部分の抵抗を、金が蒸着している部分を電極として用いることで、理想的な状態のSWNTの抵抗を計測した。図6に架橋構造SWNTを用いた、SWNTの抵抗計測およびピエゾ抵抗計測の実験概要を示す。また図7に、架橋構造SWNTに金を蒸着したときの、金がまばらについている様子を示す。平面に生成したSWNTの接触抵抗等を十分に引き下げるためには20nm以上金を蒸着しなくてはならないことが分かった(図8)。また、金を架橋構造SWNTに蒸着したときの、金の蒸着膜厚と、そのときの架橋構造SWNTの金の被覆率を調べた(図9)。そのため、対向カンチレバー全体に金を蒸着する際は、20nm以上蒸着した状態、つまり架橋構造SWNTの金の被覆率が約0.7以上のときは、架橋構造SWNTの抵抗計測値が、理論計算によって求めた抵抗値とほぼ合致した(図10)。

またカンチレバーにガラスピペットでz軸方向に変位を与えることで、架橋構造SWNTに軸方向の変位を与え、SWNTのピエゾ抵抗計測を行なった。その結果、架橋構造SWNTの歪が6.6%の時は理論計算とほぼ一致した(図11)。

5. 結論

本研究は、SWNTの抵抗およびピエゾ抵抗計測を行なうことを目的として行なった。表面に欠損が少ない架橋構造SWNTを、SOIウェハ上に製作した対向カンチレバー間に生成し、計測対象とした。

従来問題点であった、SWNT同士の接触抵抗や、SWNTに電極を作るプロセスの煩雑さの両方を解決する手法として、構造全体に金を蒸着した。金を20nm以上蒸着することで、平面に生成されたSWNTの接触抵抗は、一万分の一程度まで軽減された。また架橋構造SWNT上に金を蒸着すると、金が蒸着している部分と、金が蒸着していない部分ができる。この架橋構造SWNT上に金がまばらについている構造を利用して、金が蒸着していない部分の抵抗を、金が蒸着している部分を電極として用いることで、SWNTの抵抗の計測を行なった。

金蒸着量と、架橋構造SWNTの金被覆率の計測を行ない、金の被覆率とそのときの架橋構造SWNTの抵抗の関係から抵抗値を算出した。その結果、理論値との誤差14%で抵抗値の計測を行なうことが出来た。この値は、不安定かつ値の大きい接触抵抗を考慮に入れなければならなかった従来の研究に比べると、小さい誤差となっている。またカンチレバーにガラスピペットで変位を与えることで、架橋構造SWNTのピエゾ抵抗計測を行なった。その結果、架橋構造SWNTの歪が6.6%の時は理論計算とほぼ一致した。