

### 3D14

#### 電極間に架橋したカーボンナノチューブの高速・高分解能ラマンイメージング

(ナノフォトン株式会社\*, 豊田工業大学\*\*) ○内山知也\*, 太田泰輔\*, 小林実\*, 吉村雅満\*\*

【序】 金属的あるいは半導体的な電気特性や、バリスティック伝導する電子など、ユニークな電子物性を持つカーボンナノチューブ (CNT) は、電界効果トランジスタ (FET) など次世代のナノデバイス材料として注目されている。素子の形状や物性を調べる手段として、ラマン観察は有力なツールのひとつであるが、従来の画素の荒いマッピングでは、CNT-FET などの素子の構造を分析するには不十分であり、多大な時間を浪費してしまう。そこで、より高速で高精細ならワイメージング機能が求められていた。ナノフォトン社では、ライン照明とマルチ・スペクトル同時測定を組み合わせることで、従来の 400 倍程度の高速イメージング性能を持つラマン顕微鏡「RAMAN-11」を開発した。高速イメージング機能と高い空間分解能で、電極間に架橋した CNT の分布をわずか数分で画像化することに成功した。

【試料】 今回の実験のために作製した対向電極について、その概略図と断面図を右に示す。電極間隔  $L$ 、電極幅  $W$  はともに  $4\mu\text{m}$  となっている。サンプルとして用いた CNT は SouthWestNanoTechnologies 社の SG65 である。CNT の直径は  $0.8\text{nm}\pm 0.1$  で、90%以上が半導体ナノチューブである。CNT 架橋の泳動条件は、超音波処理後の溶液を  $500\mu\text{l}$  分取し DMF $5\text{ml}$  に加え希釈し超音波処理を 30 分加える処理を 3 回繰り返した。その後、遠心分離を 2h 行った後の上澄みを滴下し電極間に  $5\text{V}$  を印加した。印加周波数は  $5\text{MHz}$ 、滴下量は  $0.5\mu\text{l}$  である。

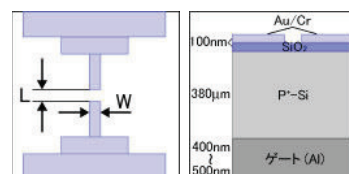


図 1: 試料の俯瞰図と断面図

【装置】 今回、われわれが開発した高速ラマン顕微鏡の概要図を右に示す。ラインシェイパーにてライン状に引き延ばされたレーザービームは、走査ミラーによって  $x$ - $y$  平面内を走査させることができる。試料から出たライン状のラマン光は、コンフォーカルスリットを通過して分光器へ入射し、グレーティングにより波長分散され、電子冷却の 2 次元 CCD により検出される。検出器の画素は  $400\times 1340\text{pixel}$  で、ラマン光のライン方向が 400 画素に、波長分散の方向が 1340 画素により検出される。

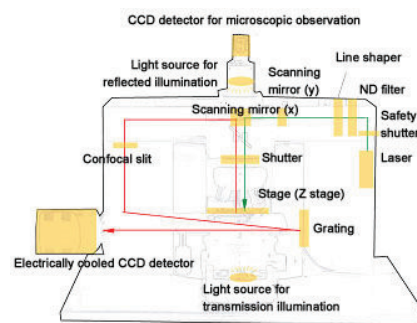


図 2: RAMAN-11 の光学系

【実験】 今回の測定では、 $532\text{nm}$  の励起レーザーを、倍率 200 倍、 $\text{NA}=0.95$  の対物レンズで試料上にライン状に集光し、ラマン光を検出した。走査範囲は  $45\times 5.5\mu\text{m}$  で、 $45\mu\text{m}$  の方向はライン照明にて同時にラマン散乱を励起し、ラインに垂直に  $5.5\mu\text{m}$  の距離を 48 ステップに分けて走査した。試料から発生したラマン光は、照明用の対物レンズを通して集光され、幅  $60\mu\text{m}$  のコンフォーカルスリットを通して、分光器に入射する。分光用の回折格子は刻線数  $1200\text{gr/mm}$  のものを使用した。ラマン光の検出には、 $-70^\circ\text{C}$  の電子冷却 CCD ( $400\times 1340\text{pixel}$ ) を使用し、全

走査範囲を  $400 \times 48 \text{pixel}$  に分割して画像化した。露光時間は 1 ラインあたり 10 秒で、全 48 ラインを走査するのに 8 分を要した。測定は、測定スペクトル範囲を変えて 2 回行い、それぞれ  $459.1\text{--}1688.7 \text{cm}^{-1}$ 、 $48.1\text{--}1336.3 \text{cm}^{-1}$  の範囲のラマンスペクトルを測定した。

【結果と考察】左上の画像では、基板材料である二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) と CNT の G バンドを、それぞれ赤と緑で表示した。右上の画像では、 $221 \text{cm}^{-1}$ 、 $250.6 \text{cm}^{-1}$ 、 $274.1 \text{cm}^{-1}$  の各 RBM を、それぞれ黄、水色、ピンクで表示した。G バンドで分布を可視化したエリアの多くの部分で、RBM が見えなくなっている。これは、CNT がバンドルになっており、基板との相互作用によりバイブレーションに制限がかかり、RBM ピークを示さなくなっていると考えられる。3 種類の RBM ピークは、サンプルの標準ラマンスペクトルとよく一致している。

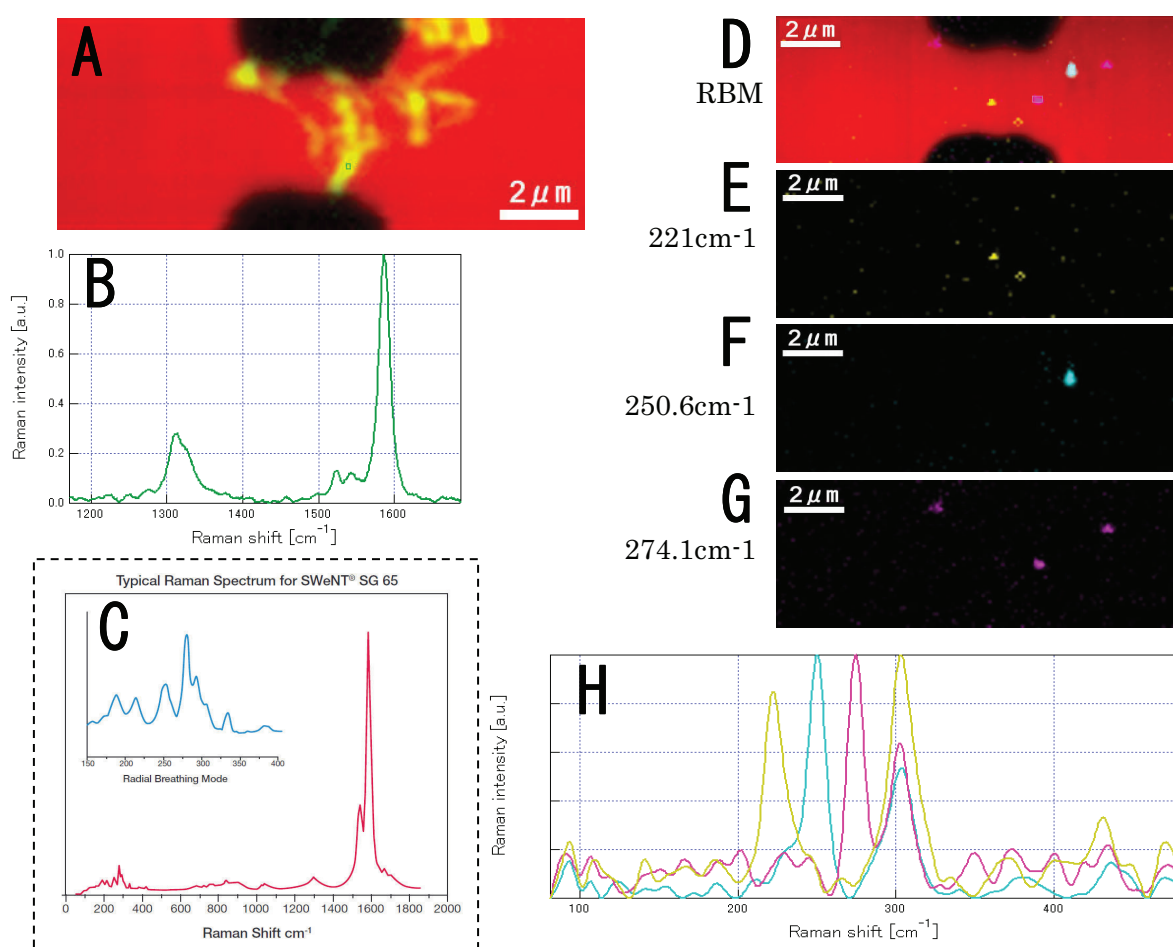


図3 CNTのラマン画像とラマンスペクトル。(A) 基板材料である二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) と CNT の G バンドを、それぞれ赤と緑で表示したラマン画像 (B) 画像A内の緑枠内の平均ラマンスペクトル。(C)今回用いたサンプルSG65のラマンスペクトル。(D)RBMの分布のラマン画像 (E)(F)(G)それぞれ、 $221 \text{cm}^{-1}$ 、 $250.6 \text{cm}^{-1}$ 、 $274.1 \text{cm}^{-1}$  の RBM ピークを持つ CNT の分布。(H)画像D内の各色枠内の平均ラマンスペクトル。

【まとめ】今回の実験により、電極間の  $4 \mu\text{m}$  四方の空間に架橋された CNT の分布を、8 分で高精細にイメージングすることができた。また、各点におけるラマンスペクトルを調べることで、G バンドで分布を可視化したエリアの大部分で RBM のピークが消失していることが分かった。