

C-14

ポリオール法で作成した CoPt 微粒子を用いたカーボンナノチューブの成長
Growth of carbon nanotubes by CoPt nanoparticles which made by polyol process

○田中祐樹¹, 竹下弘毅², 岩田展幸³, 山本寛³

*Yuki Tanaka¹, Hiroki Takeshita², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract: Control of the diameter and chirality of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is needed to fabricate a nano-scale electronic device. The thinner the diameter of SWNTs is, the less the number of possible chirality in grown SWNTs is. Therefore control of chirality is expected to be easier. An alcohol catalytic chemical vapor deposition (AC-CVD) was done using CoPt nanoparticles prepared by polyol process. From the results of TEM images, the diameter of CoPt nanoparticles was approximately 5 nm. Raman spectra indicated that the carbon nanotubes grew due to the appearance of G-band around 1590 cm⁻¹.

1. 背景

カーボンナノチューブ(carbon nanotubes : CNT)とは、炭素が六角形に配列されているグラフェンシートを円筒状に巻いたものであり、特に側壁が単層のものを単層ナノチューブ (Single-Walled Nanotubes : SWNT) という。CNT はその形状や、電気的特性から次世代の電子デバイスとして期待されているが、カイラリティによって電気的性質が金属的にも半導体的にも変化する。CNT を成長させ素子を作製するためには、配向性、生成量、直径、カイラリティを制御する必要がある。

CNT は直径を細くすると存在できるカイラリティの数が少なくなるので、カイラリティの制御がしやすくなる。CNT の成長法の一つである化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD)法において、CNT は金属微粒子を触媒核として成長し、CNT の直径は用いた触媒微粒子の直径に依存する。そこでポリオール法により作製した直径の揃った金属微粒子を触媒として用いることで CNT の直径を制御することを考えた。ポリオール法は金属の酸化物又は塩をポリオール中で加熱還元する方法であり、ポリオールは溶媒、還元剤、保護剤の三つの役割を担っている。このポリオール法により直径の揃った金属微粒子を形成し、その微粒子を触媒として CNT を成長させることで直径の制御された CNT を作製する。

2. 実験方法

2.1 CoPt 微粒子の作製

今回の装置はフラスコに還流装置を接続したものである。この装置は溶液の温度を一定に保ち、溶媒中で試薬を均一な温度で反応させることができる。また気化した溶媒は冷却機により冷やされ液化しフラスコに戻るため溶媒が減らないようになっている。

Table.1 に微粒子作製の分量条件を示す。本実験では金属源として白金(II)アセチルアセトナート (Pt(acac)₂)とコバルト(II)アセチルアセトナート (Co(acac)₂)を用いた。まず Co(acac)₂, Pt(acac)₂, オレ

イルアミン、オレイン酸をフラスコに入れた後、窒素置換を行った。その後 Fe(acac)₂ と Pt(acac)₂ を溶媒中でイオン化させるために 150°C まで上昇させ 10 分加熱した。そして還元剤である 1-2-ヘキサデカンジオールを加え、250°C まで昇温しさらに 30 分加熱した。この過程で CoPt 微粒子が形成されていく。30 分の加熱後溶液を室温まで戻した。

作製した溶液に対してヘキサン 20ml とエタノールを加え 4000rpm で 10 分間遠心分離を行い沈殿物を取り除いた。取り除いた沈殿物は最終的にヘキサン中に保存した。この沈殿物が CoPt 微粒子となる。

Table.1 微粒子作製の分量条件

薬品名	分量
オレイルアミン C ₁₈ H ₃₅ NO	1.5 ml
オレイン酸 C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1.6 ml
コバルト(II)アセチルアセトナート Co(acac) ₂	282.5 mg
白金(II)アセチルアセトナート Pt(acac) ₂	108.0 mg
1,2-ヘキサデカンジオール C ₁₆ H ₃₄ O ₂	367.7mg

2.2 基板製膜

基板は石英基板を使用し、触媒の成膜にはディップコート法を用いた。まず濃度 0.01wt% の酢酸 Mo 溶液に 600 秒間浸漬させ、600μm/s で基板を引き上げた。その後 400°C で 5 分間アニール処理し、濃度 0.01wt% の CoPt 溶液を酢酸 Mo 溶液と同様の条件で成膜した。

化学気相成長法の手順

CNT 成長は以下に示すアルコール CVD 法を用いた。コールドウォール型の CVD 装置を用い、炭素源にはエタノール(C₂H₅OH)、還元剤には水素(H₂)、キャリアガスにはアルゴン(Ar)を用いた。まず基板をチャンバ内の基板ホルダにセットし、ロータリーポンプでチャンバ内を約 2.0 kPa にする。その後、H₂ を 20 ccm, Ar を 200 ccm の流量で流し、基板ヒーターを 1000 °C まで昇温させた。1000°C で 30 分間還元した後 H₂, Ar

の供給を止めた。C₂H₅OH を 200ccm の流量で流し、チャンバ内の圧力を 350Pa に保ち 30 分間アルコール CVD を行った。C₂H₅OH を止め、Ar を 200 ccm 流して室温まで降温した。

3. 結果

3.1 作製した CoPt 微粒子

Fig.1 に CoPt 粒子の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope;TEM)像を示す。この像では直径 4~6nm の粒子が確認できた。

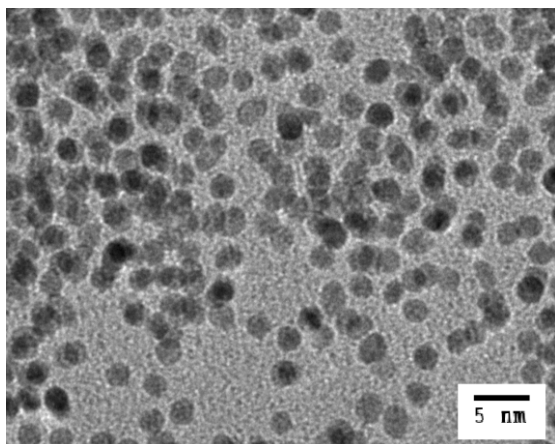


Figure.1 CoPt nanoparticle TEM image

3.2 製膜後の基板表面

Fig2 に製膜後の基盤の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)のダイナミックフォースモード (Dynamic Force Mode / Microscope : DFM)による表面形状像を示す。この像では、高低差 5nm の粒子状の物質が全体に分散して付着している様子が観察できた。

化学気相成長法後の評価

CVD 後の試料に Raman 分光装置による振動解析を行った。そのラマンスペクトルの結果を Fig3 に示す。このラマンスペクトルでは 1590cm⁻¹ に G-band のピークと 1350cm⁻¹ に D-band のピークがあることを確認できた。G-band と D-band はグラファイトの物質に共通して表れるピークで D-band はグラファイトの欠陥に起因して表れるピークである。この 2 つのバンドの強度比である G/D 比が CNT の欠陥の指標となっている。Fig3 のラマンスペクトルでは G/D 比は 2.6 となっていた。また試料中に CNT が存在する場合 100~300 cm⁻¹ 付近に RBM と呼ばれるピークが発生し、その波数は CNT の直径に依存している。しかし、Fig3 では RBM のピークを確認することはできなかった。

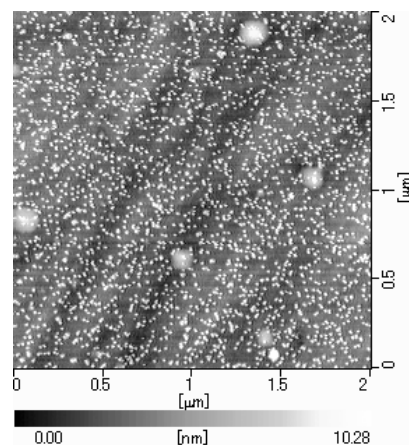


Figure.2 DFM image of CoPt nanoparticle after dipcoated

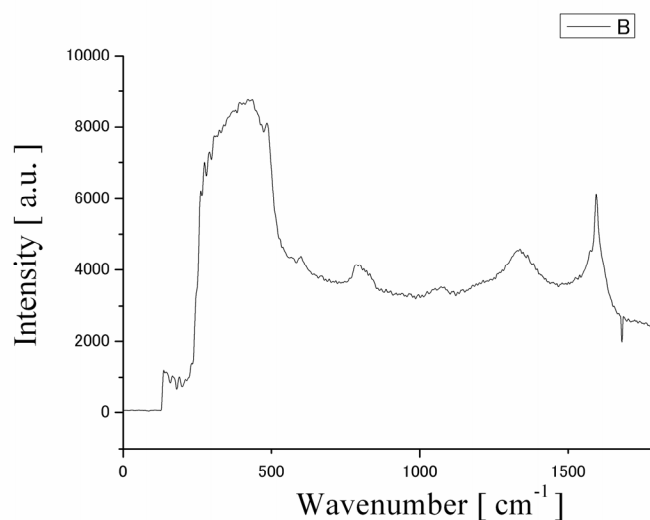


Figure.3 Raman spectrum

4. まとめ

CNT を電子デバイスとして利用していくためには、CNT の配向性、生成量、直径、カイラリティを制御することが必須となる。本実験では直径が 4~6nm で揃った CoPt 微粒子を触媒微粒子とし、アルコール化学気相成長法で CNT を成長させることで CNT の直径を制御することを試みた。CoPt 微粒子はポリオール法により作製した。

結果は CVD 後のラマンスペクトルにおいて CNT に起因する G-band, D-band のピークを確認する事が出来た。しかし、SWNT の直径に依存する RBM は確認できず CNT の直径を測定することはできなかった。

5. 参考文献

[1] M. Nakaya, M. Kanehara, and T. Teranishi,; "One-Pot Synthesis of Large FePt Nanoparticles from Metal Salts and Their Thermal Stability." *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, Vol. 22, No. 8, pp:3485-3487 (2006)