

## ポリオール還元法を用いた金属微粒子の作製

## Production of the metal particulates using the Polyol reduction method

○齋藤勇次<sup>1</sup>, 竹下弘毅<sup>2</sup>, 岩田展幸<sup>3</sup>, 山本寛<sup>3</sup>\*Yuji Saito<sup>1</sup>, Kouki Takesita<sup>2</sup>, Nobuyuki Iwata<sup>3</sup>, Hiroshi Yamamoto<sup>3</sup>

Abstract: Control of the diameter and chirality of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) is needed to fabricate an 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. FeCo and CoPt nanoparticles prepared by polyol process. From the results of TEM images, the diameter of FeCo nanoparticles was approximately 4 nm. CoPt nanoparticles was approximately 5nm.

## 1. 背景

近年まで半導体デバイスはデバイスを小型化することによってその性能を向上させてきた。その結果、現在では Si による 100 nm 未満の回路最小寸法が実現されている。しかし、Si のさらなる小型化は技術面やコスト面で非常に困難になっている。そのため、半導体デバイスのさらなる発展のために新材料の採用など小型化による性能向上とは違った切り口が必要とされている。[1]

その新材料の一つとして期待されているのがカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube :CNT)である。CNT は炭素の同素体であり、炭素が 6 角形に配列されているグラフェンシートを円筒形に巻いた構造をした物質である。そのグラフェンシートが 1 層からなるものは単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Nanotubes : SWNT)と呼ばれ、複数の層からできているものが多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Nanotubes : MWNT)と呼ばれている。SWNT はナノスケールの大きさで、優れた電気特性、熱伝導性などの特徴を持ち、また直径とグラフェンの巻き方(カイラリティ)の組み合わせごとに電気特性が変化し、金属性や半導体性に成る。この半導体性の SWNT は Si の 10 倍以上の電子移動度を持ち、SWNT を用いて電界効果トランジスタ(Field effect transistor : FET)を作製することで、高速動作の FET が作製可能であると期待されている。

しかし、SWNT はカイラリティによって電気特性が変わり、一般的には SWNT 成長中に半導体的性質のものと金属的性質のものが混在してしまう。SWNT を電子デバイスとして利用するためにはこの電気特性の制御が必要であり、そのためには SWNT のカイラリティを制御する必要がある。[2]

SWNT の直径は金属触媒粒子の直径に依存し、直径を細くすることで存在できるカイラリティの種類を減らすことができる。そこでポリオール法により金属ナノ粒子の直径を制御することで SWNT の直径を細くしカイラリティを制限することを考えた。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する。

## 2. 実験方法

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。この装置は液体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器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。

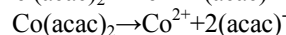
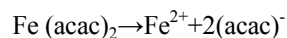
## 2.1 FeCo 微粒子の作製

Table1 に粒子の作製条件を示す。

薬品名	分量
オレイルアミン	1.5 ml
オレイン酸	1.6 ml
鉄(III)アセチルアセトナト	176mg
コバルト(II)アセチルアセトナト	128mg
1,2-ヘキサデカンジオール	516m g

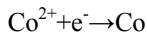
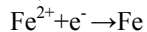
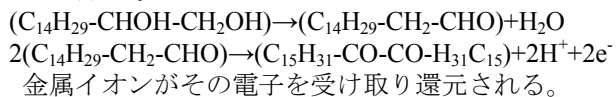
金属源として鉄(III)アセチルアセトナトとコバルト(II)アセチルアセトナトを、還元剤として 1,2-ヘキサデカンジオールを用いた。配位子としてオレイン酸、オレイルアミンを使用した。

- ① 計量計より Fe(acac)<sub>3</sub> を 0.5mmol(176mg), Co(acac)<sub>3</sub> を 0.5mmol(128mg)計り、三口フラスコの中に入れた。マイクロピペットを用いて配位子兼溶媒であるオレイン酸を 0.5mmol(1.6ml)とオレイルアミンを 0.5mmol(1.5ml)を取り加えた。
- ② オレイン酸の発火点が 363°C と低いので酸素を取り除くために三口フラスコに栓をし、ロータリーポンプを用いて三口フラスコ内を真空にし、窒素置換をした。その後 Fe(acac)<sub>3</sub> を溶媒中でイオン化させるために 150°C まで上昇させ 10 分間加熱した。溶媒中で金属源である Fe(acac)<sub>2</sub> は 150°C まで熱するとイオン化する。溶媒中で金属源である Fe(acac)<sub>2</sub> は 150°C まで熱すると以下のような反応によりイオン化する。



- ③ 空気が入らないように窒素ガスの供給を強くしてから三口フラスコのふたを開けて、還元剤である 1,2-ヘキサデカンジオールを加え錯体を還元した。この時還元剤は以下のような反応により電子を排

出する。



- ④ 窒素ガスの供給を少なくし、攪拌しつつ 250℃まで昇温し 30 分間加熱した。
- ⑤ マントルヒーターから三口フラスコを離し、溶液を室温まで降温した。
- ⑥ 作製した溶液に対しエタノールを加え、4000rpm で 10 分間遠心分離を行った。
- ⑦ オレイン酸とオレイルアミン、ヘキサンにより、4000rpm で 10 分間遠心分離を行った。
- ⑧ 再度エタノールにより遠心分離を行い、ヘキサンで溶けた堆積物を取り除き、粒子はヘキサン中に保存した。

## 2.2 CoPt 微粒子の作製

Table.2 に粒子の作製条件を示す。

Table2. CoPt particles synthetic conditions

薬品名	分量
オレイルアミン	1.5 ml
オレイン酸	1.6 ml
コバルト(II)アセチルアセトナト	128mg
白金アセチルアセトナト	168mg
1,2-ヘキサデカンジオール	516m g

作製手順は FeCo 微粒子と同じ手順で行った。

## 3. 実験結果,考察

### 3.1 FeCo 微粒子

Fig.1 に FeCo 粒子の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope;TEM)像を示す。

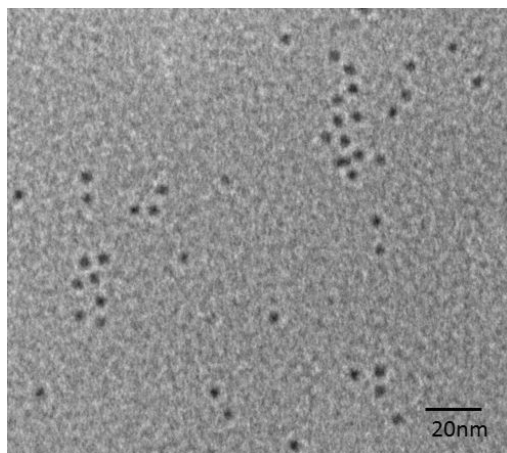


Figure1. FeCo TEM image

Fig.1 より直径 3-5nm の黒い粒子状の物質が確認できた。この粒子は今回作製した FeCo の粒子であると考え

た。このことから還流法を用いて FeCo の粒子を作製できたと考えた。

### 3.2 CoPt 微粒子

Fig.2 に CoPt 粒子の TEM 像を示す。

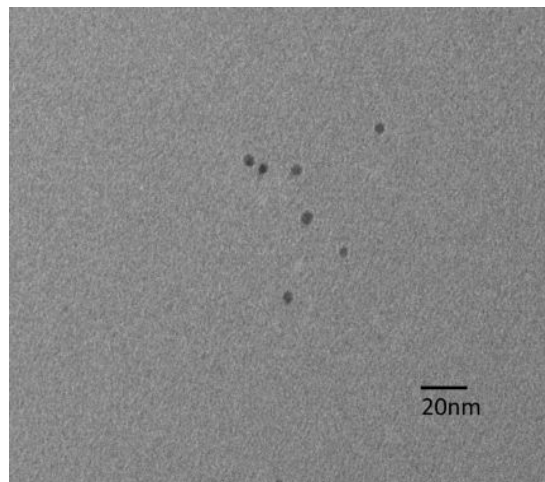


Figure2. CoPt TEM image

Fig.2 より直径 4-6nm の黒い粒子状の物質が確認できた。この粒子は今回作製した CoPt の粒子であると考えた。しかし、確認された微粒子の数が FeCo 粒子に比べると少なかった。この原因は粒子を保管するヘキサンの量が多かったため分散したと考えた。

我々が目指している SWNT のカイラリティ制御に必要な微粒子の直径は 1nm 以下であるが、今回作製した微粒子の直径はそれより大きいものとなってしまった。この原因はイオン化させる段階での温度制御が不安定であったため粒子同士の凝集が起きたためだと考えた。よって今後は温度をより安定に保ち実験を行う。

## 4. まとめ

我々は触媒微粒子の直径を制御し SWNT の電気特性を制御することにより SWNT のデバイスへの応用を目指している。そこで、今回還流法を用いて微粒子を作製した。その結果直径 3-5nm の FeCo 粒子と 4-6nm の CoPt 粒子を得られた。

今後は作製した微粒子を用いて気相化学成長 (chemical vapor deposition :CVD)法を行いナノチューブの成長を目指す。

## 5. 参考文献

- [1]齋藤理一郎 他カーボンナノチューブ ー期待されている材料開発ー、シーエムシー出版 (2002)
- [2]齋藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, pp.58-69, (社) コロナ社, 東京, 1998