

C-21 単層カーボンナノチューブの直径の触媒処理条件依存性  
Catalytic Processing Condition-Dependent of the Diameter of Single-Walled Carbon Nanotube

○春宮清之介<sup>1</sup>、川口大貴<sup>2</sup>、吉田圭祐<sup>2</sup>、小林弥生<sup>2</sup>  
永田知子<sup>3</sup>、岩田展幸<sup>3</sup>、山本寛<sup>3</sup>

\*Shinnosuke Harumiya<sup>1</sup>、 Daiki Kawaguchi<sup>2</sup>、 Keisuke Yoshida<sup>2</sup>、 Miu Kobayashi<sup>2</sup>  
Tomoko Nagata<sup>3</sup>、 Nobuyuki Iwata<sup>3</sup>、 Hiroshi Yamamoto<sup>3</sup>

Abstract: We report the catalytic processing condition-dependent of the diameter of single-walled carbon nanotube. We changed the increase speed in the dip coat using SiO<sub>2</sub>/Si board and changed the diameter of catalyst particles and performed growth SWNT using a hot wall type chemical vapor deposition. The SWNTs were grown changed deposition conditions using hot-wall chemical vapor deposition (HW-CVD) equipment on SiO<sub>2</sub>/Si substrate. In the Raman spectra, G-Band, D-Band and radial breathing mode (RBM) peaks were observed in all conditions. However, Diameter of SWNT was not observed a difference in all conditions.

1. 背景・目的

近年、電子デバイスは高集積化、低消費電力化が進んでいる。その中で特徴的な電気特性やナノスケールのサイズ、形状から注目されている物質がカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : CNT)である。CNT の許容電流密度や熱伝導率は銅の約 10~1000 倍であり、また高い機械的強度を示すことから、様々な分野への応用が期待されている[1]。CNT の中でも一枚のグラフェンシートを巻いた構造からなる単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT)は、ナノスケールのサイズから、現在の Si 半導体にとって代わる次世代の基幹素子となることが期待されている。

SWNT はグラフェンシートの巻き方(カイラリティ)により電気特性が変わり、金属的にも半導体的にもなる。よって SWNT を電子デバイスに応用するためには、カイラリティや直径、位置、配向制御が必要不可欠となる。

我々はこれまでにコールドウォール型化学気相成長(Cold-Wall Type Chemical Vapor Deposition: CW-CVD)法で SWNT 成長中に自由電子レーザー(Free Electron Laser: FEL) を照射することで、Si 基板の上にバンドギャップ 1.6 eV、直径 1.1 nm 程度の半導体性 SWNT を選択的に成長させることに成功した[1]。これは直径 1.1 nm の SWNT が、FEL を共鳴吸収したことによって、半導体性 SWNT が成長促進したと考えた。FEL の波長を変化させることで、任意のエネルギーギャップの半導体性 SWNT が作製可能であると期待できる。SWNT が共鳴吸収するエネルギーは、SWNT の直径で決まる。よって、FEL の波長を変化させてカイラリティ制御を行うためには、SWNT の直径を変化させる必要があると考えた。

SWNT の直径は触媒粒子の粒径に依存する。そのため SWNT の直径制御には触媒粒子の直径が SWNT の直径にどれほど影響を与えるのかを考察する必要があると考えた。本研究では引き上げ速度の異なるディップコート法で触媒を付着させた SiO<sub>2</sub>/Si 基板に、HW-CVD 装置を用いて、SWNT の成長を行った。

2. 実験方法・評価方法

SiO<sub>2</sub>/Si 基板(10 mm×10 mm)を用いた。基板に付着した塵や油分を除去するためにアセトンで 5 分間、アセトンで 15 分間、エタノール 5 分間の超音波洗浄を行った。

基板表面を 30 分間、オゾン処理を行った。表 1 に示すように溶液を作製した。作製した溶液にディップコート法で基板の上に触媒粒子を付着させた。作製したモリブデン溶液に基板を浸漬させ 5 分間保持した。5 分後に 300、

600、1200 μm/s の速度で基板を引き上げた。その後 400 °C の大気雰囲気下で 5 分間アニールした。同様な手順でコバルト溶液のディップコートを行い、同様な条件でアニールを行った。

ディップコート後、HW-CVD 装置を用いて SWNT 成長を行った。CVD 条件を図 1 に示す。

CVD 後、顕微ラマン分光装置を用いて励起波長 532 nm における振動解析を行った。ラマン分光により得られた 1590 cm<sup>-1</sup> 付近の六員環に起因する G-Band と 1340 cm<sup>-1</sup> 付近の六員環の欠損やアモルファスに起因する D-Band、120~300 cm<sup>-1</sup> 付近の SWNT 特有の RBM の有無を確認した。RBM と SWNT の直径には以下の関係式が成り立つ[2]。

$$d(\text{nm}) = 248 / \omega_R (\text{cm}^{-1}) \quad (1)$$

これより SWNT の直径を算出した。G-Band と D-Band のピークの強度比(G/D 比)を成長した SWNT の品質を表す指標として用いた。また走査型プローブ顕微鏡(SII 社製;SPA400)のダイナミックフォースモード(Dynamic Force Mode : DFM)を用いて基板表面の形状測定を行った。

表 1 触媒作製条件

濃度 (wt%)	0.01
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O (mg)	67.6
[(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Mo] <sub>2</sub> (mg)	35.6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ml)	20

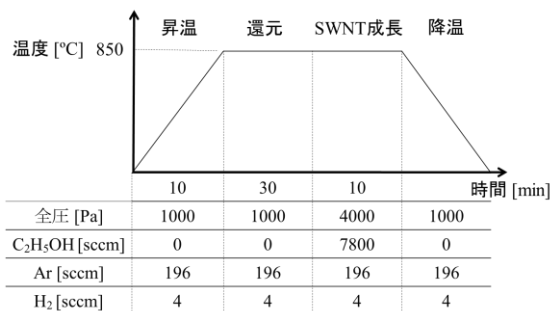


図 1 : CVD 条件。アルゴン水素混合ガス雰囲気中 850 °C まで昇温を行った。その後雰囲気中 30 分間の還元処理を行った後、エタノールを導入し SWNT 成長を 10 分間行った。

3. 結果

引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、600  $\mu\text{m/s}$ 、1200  $\mu\text{m/s}$  のディップコート後の DFM による基板表面像( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ )を図 2 に、還元後の DFM による基板表面像( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ )を図 3 に、CVD 後の DFM による基板表面像( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ )を図 4 示す。ディップコート後の表面の粒子の直径は引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$  のとき 0.4~1.2 nm、600  $\mu\text{m/s}$  のとき 2.9~6.1 nm、1200  $\mu\text{m/s}$  のとき 5.5~9.3 nm であった。また、還元後の表面の粒子の直径は引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$  のとき 1.1~2.2 nm、600  $\mu\text{m/s}$  のとき 0.6~1.1 nm、1200  $\mu\text{m/s}$  のとき 1.5~1.8 nm であった。

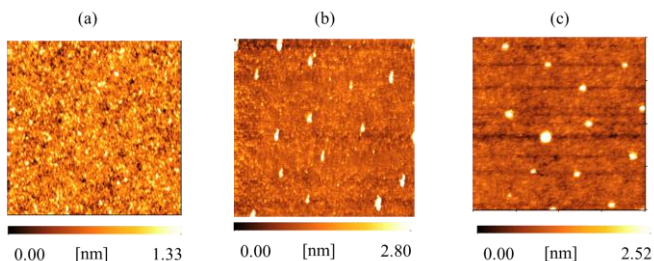


図 2: ディップコート後の DFM による基板表面像( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ )。 (a)引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、 (b)引き上げ速度 600  $\mu\text{m/s}$ 、 (c)引き上げ速度 1200  $\mu\text{m/s}$

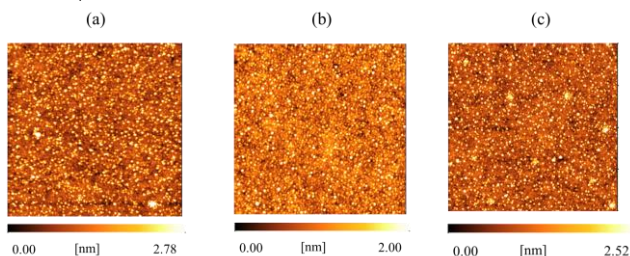


図 3: 還元後の DFM による基板表面像( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ )。 (a)引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、 (b)引き上げ速度 600  $\mu\text{m/s}$ 、 (c)引き上げ速度 1200  $\mu\text{m/s}$ 。

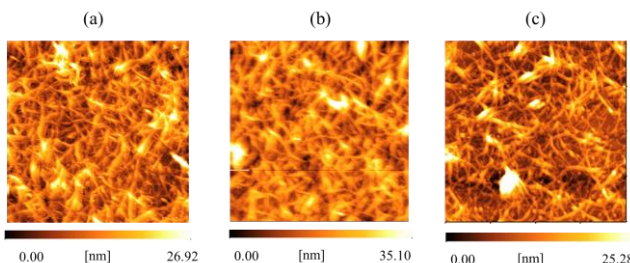


図 4: CVD 後の DFM による基板表面像( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) ((a)引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、 (b)引き上げ速度 600  $\mu\text{m/s}$ 、 (c)引き上げ速度 1200  $\mu\text{m/s}$ 。

図 5 に引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、600  $\mu\text{m/s}$ 、1200  $\mu\text{m/s}$  の基板の CVD 後の励起波長 532 nm におけるラマンスペクトルを示す。図 6 に引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、600  $\mu\text{m/s}$ 、1200  $\mu\text{m/s}$  の CVD 後の励起波長 532 nm における低波数側のラマンスペクトルを示す。G-Band、D-Band 及び RBM を確認することができた。G/D 比は引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$  のとき 24.5、600  $\mu\text{m/s}$  のとき 28.3、1200  $\mu\text{m/s}$  のとき 31.1 であった。(1)式より引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$  のとき直径 1.7 nm と 1.44 nm と 1.29 nm と 1.07 nm と 0.9 nm、600  $\mu\text{m/s}$  のとき直径 1.71nm と 1.44 nm と 1.31nm と 1.07 nm と 0.91 nm、1200  $\mu\text{m/s}$  のとき直径 1.71 nm と 1.44 nm と 1.31nm と 1.07 nm と 0.91 nm の SWNT の成長を確認できた。

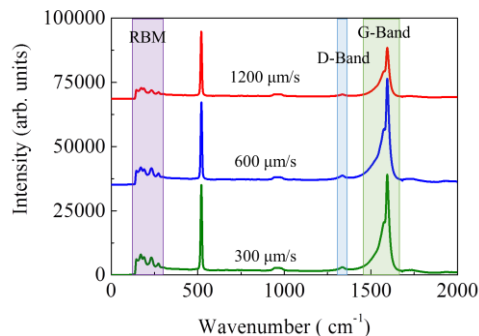


図 5: 引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、600  $\mu\text{m/s}$ 、1200  $\mu\text{m/s}$  の基板のラマンスペクトル。G-Band、D-Band、RBM を確認した。

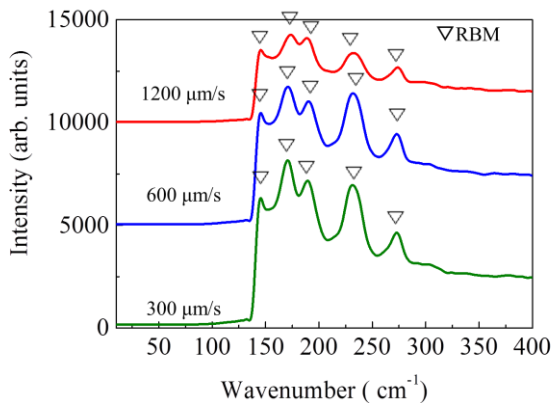


図 6: 引き上げ速度 300  $\mu\text{m/s}$ 、600  $\mu\text{m/s}$ 、1200  $\mu\text{m/s}$  の CVD 後の励起波長 532 nm における低波数側のラマンスペクトルを示す。RBM を確認した。

4. 考察

SWNT の直径が触媒粒子の直径に影響を受けなかった。DFM による表面像から、還元後の触媒粒径は熱処理により触媒成膜後の触媒粒径と異なっていることがわかる。各引き上げ速度ごとの触媒粒径を比較すると、ディップコート後では 300  $\mu\text{m/s}$  のとき 0.4~1.2 nm、600  $\mu\text{m/s}$  のとき 2.9~6.1 nm、1200  $\mu\text{m/s}$  のとき 5.5~9.3 nm であったのに対して、還元後では 300  $\mu\text{m/s}$  のとき 1.1~2.2 nm、600  $\mu\text{m/s}$  のとき 0.6~1.1 nm、1200  $\mu\text{m/s}$  のとき 1.5~1.8 nm と、ディップコート後に比べ引き上げ速度ごとの触媒粒径の差が少なくなった。CVD 後の SWNT の直径に差異が見られなかったのは、このためであると考えられる。

5. まとめ

$\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板を用いて触媒粒子の直径と SWNT の直径の依存性を考えた。ディップコート時の引き上げ速度を変化させて触媒粒子の直径を変え、HW-CVD 装置を用いて SWNT の成長を行った。ラマンスペクトルより G-Band、D-Band 及び RBM を確認することができたが、どの条件とも SWNT の直径に違いをみることができなかった。SWNT の直径に違いがなかった原因としては、還元後の表面の粒子に引き上げ時間よっての直径の違いがみられなかったことがあげられる。

6. 参考文献

[1] K. Sakai, S. Doi, N. Iwata, H. Yajima, and H. Yamamoto, IEICE Trans. Electron. E94-C (2011) 1861-1866  
 [2] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1118