

金属触媒濃度を変化させた時の単層カーボンナノチューブ成長 Density of Metallic Catalyst Dependence of Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes

林 尚輝¹, 保延賢人², 津田泰樹¹, 永田知子³, 岩田展幸³

Naoki Hayashi¹, Kento Honobe², Taiki Tsuda¹

Tomoko Nagata³, Nobuyuki Iwata³

1: 日大理工 学部 電子工学科 2: 日大理工 院 (前)電子工学専攻

3: 日大理工 教員 電子工学科

Abstract : Three different kinds of catalytic solution in density are prepared for growth of single-walled carbon nanotubes (SWNTs). The SWNTs are synthesized by alcohol catalytic chemical vapor deposition method. The density of dipped catalyst on a substrate was the highest using the higher concentration of catalytic solution.

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おり、小型化をすることでその性能を向上させてきた。大規模集積回路(LSI)技術は、インターネットを始めとする通信ネットワーク、PCなどのコンピュータ、携帯電話などのモバイル情報端末、デジタルTVや情報家電等、様々な電子システムに使用されている。今後情報機器等の更なる向上は、電子デバイスの小型化、高集積化、高速化といったLSI技術の進歩によって実現される。

現在、原子や分子を nm サイズで積み上げたり集合させたりして電子デバイスを作製するといったボトムアップ法が注目されている。その中で、その特徴的な電気特性、サイズ、形状から注目されている物質が単層カーボンナノチューブ(Single Walled Carbon Nanotube : SWNT)である。

SWNTは炭素の同素体であるグラファイトの平面構造の1枚であるグラフェンを円筒状した物質であり、高い熱伝導性、高い導電性、低消費電力化への可能性を持っている。他にも軽量で、鋼鉄の100倍の引っ張り強度、強度もダイヤモンドの2倍、という特徴がある。

半導体性のみをSWNTを成長させるためにはカイラリティ制御が必要である。そのカイラリティ制御にはバンドギャップ制御および成長するSWNTの直径制御が必要である。ここで化学気相成長(Chemical Vapor Deposition : CVD)法を用いることで、SWNTは微粒子化した触媒のみから成長し、その直径は触媒微粒子の直径に依存することがわかる。また、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、FELの波長に対するエネルギーと同じ大きさのバンドギャップを持つSWNTを選択的に成長させられる。

SWNT成長は、触媒金属微粒子・密度、炭素源、成長温度等がパラメータとなる。本研究では特に触媒金属微粒子の付着量をパラメータとして、SWNT成長条件の最適化を行ったので報告する。

2. 実験方法

成膜にはSiO₂/Si基板を使用した。触媒を成膜する直前の洗浄方法として、アセトン5分、15分、エタノール5分の超音波洗浄を行った後、基板表面を30分間、オゾン処理を行った。

触媒溶液として、脱水エタノール(C₂H₅OH)にコバルト(II)四水和物(C₄H₆CoO₄·4H₂O)粉末とモリブデン(II)ダイマー([(C₂H₃O₂)₂Mo]₂)粉末をそれぞれ超音波攪拌し、溶液を作製した。触媒濃度を表1に示す。Sample 0は我々のグループで過去に作製したものである。

作製した溶液にディップコート法で基板上に触媒粒子を付着させた。先にモリブデン溶液に基板を浸漬させ5分間保持し、600μm/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およびアニールを行った。

SWNTsの成長には、アルコール触媒化学気相成長法(alcohol catalytic chemical vapor deposition : ACCVD)を採用した。Fig.1に使用したACCVD装置の概略を示す。基板の下にヒーターを設置し、基板のみを熱するコールドウオール型CVD装置である。

表 1. 溶液作製条件

	Sample 0	Sample 1	Sample 2
C ₄ H ₆ CoO ₄ ·4H ₂ O (mg)	67.6	67.6	20.7
(mol)	2.71 × 10 ⁻⁴	2.71 × 10 ⁻⁴	8.31 × 10 ⁻⁴
[(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Mo] ₂ (mg)	35.6	35.6	35.6
(mol)	8.32 × 10 ⁻⁵	8.32 × 10 ⁻⁵	8.32 × 10 ⁻⁵
C ₂ H ₅ OH (ml)	200	20	20

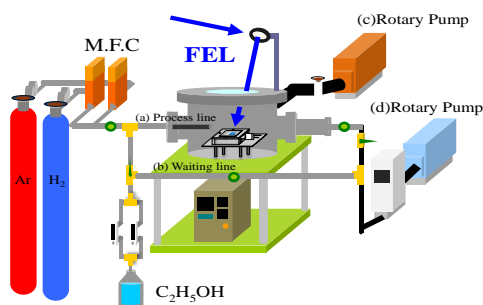
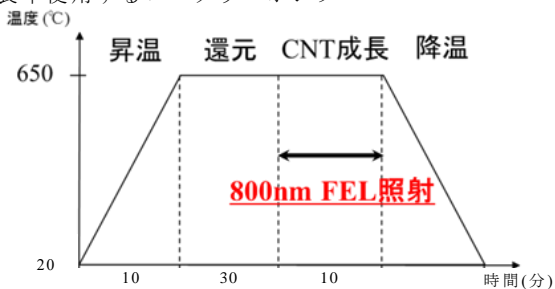


Fig. 1 CW-CVD 装置の概略図.

- (a) CNTs 成長用ライン
- (b) 基板準備中の設定条件を維持し待機するライン
- (c) チャンバー内を真空にするロータリーポンプ
- (d) 成長中使用するロータリーポンプ



全圧 (Pa)	1k	1k	2k	1k
Ar(ccm)	196	196	196	196
H ₂ (ccm)	4	4	4	4
C ₂ H ₅ OH(ccm)	0	0	1k	0

Fig. 2 CW-CVD 条件の概略

3. 結果

Fig.3 に Sample 0, 1, 2 のディップ後の表面像を示す. (a)は sample 0 の表面像, (b)は sample 1 の表面像, (c)は sample 2 の表面像である.

Sample 1 は Sample 0 より密に粒子が付着していることが分かった. (c)は様々な粒形や大きさの粒子が付着していた. Sample0 より Sample 1 の触媒が高密度であったのは, Sample 1 の方が触媒溶液が高濃度であったためである. Sample 2 の触媒の粒形が整ってない原因は, 溶液作製の超音波攪拌の時間が足りなかったためか, 金属触媒が溶け切ってなかったためであると考えている. 以上より, 溶液作製時の金属触媒の量に対してディップ後の表面像に変化が表れることが分かった.

Fig.4 に, Fig.3(b)Sample 1 の基板上に CVD した後の表面像を示す. この表面像では CNT 成長は見られなかった. 原因として, CVD 時にエタノールを 40°C で熱して気化させようとしていたが, CVD 後にエタノールは減っておらず, 40°C では気化しなかったためと考えている. 他の CVD 後の表面像は, ポスターで発表する.

また, 流量計からエタノールが漏れてしまったことや, ヒーターを稼働させるための電圧源

の不具合などがあったため, CVD 装置改善を必要があると考えている.

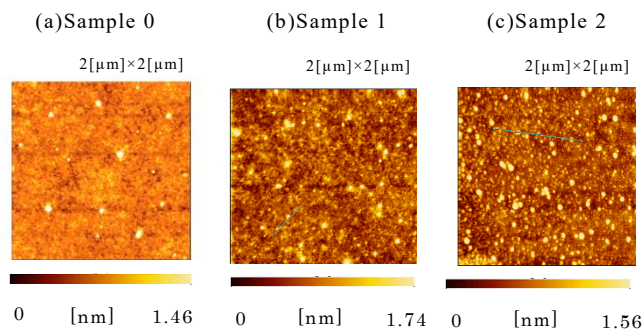


Fig. 3 ディップ後の表面像

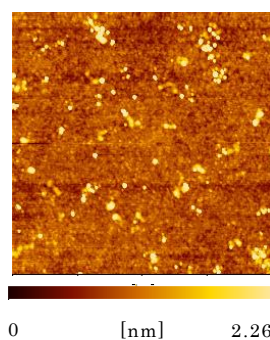


Fig. 4 CVD 後の表面像

4. まとめ

CW-CVD 法における単層カーボンナノチューブの最適条件探索において, ディップ時の溶液の金属触媒の濃度をパラメータとして実験を行った.

結果としては, ディップ後の表面像の変化から付着する金属触媒の変化は確認できた. 以降の研究で装置改善後, エタノールを温めるヒーターを 100°C に設定して気化させることを検討する.

5. 参考文献

- [1]飯島澄男, 遠藤守信 “カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック” コロナ社(2011)
- [2]K. Sakai *et. al.*, IEICE Trans. Electron. **E94-C (2011) 1861**
- [3]C. Kocabas *et. al.*, Small **1 (2005) 1110**.
- [4]T. Tanaka, *et. al.*, Anal. Chem. **87 (2015) 9467**.
- [5]小林弥生 “コールドウォール型 化学気相成長法による単層カーボンナノチューブの成長条件最適化” (2015)