

単層カーボンナノチューブ成長の触媒成膜時の引き上げ速度変化依存性

Dependence of Single-Walled Carbon Nanotubes Growth on Drawing up Speed to Deposit Catalysts

小林 隆之<sup>1</sup>, 津田 泰樹<sup>1</sup>, 小川 恭正<sup>2</sup>, 岩田 展幸<sup>3</sup>

Takayuki Kobayashi<sup>1</sup>, Taiki Tsuda<sup>1</sup>, Yasumasa Ogawa<sup>2</sup>, Nobuyuki Iwata<sup>3</sup>

Abstract : Using the Co/Mo catalysts deposited with the drawing up speed with 200 μm/s, the single-walled carbon nanotubes is obtained with G/D ratio of 11.02, including 0.91 and 1.04 nm in diameter.

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、形状から材料として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。[1]

CNT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にさせた物質であり、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。そしてCNTの中でも1枚のグラフェンを巻いてできた構造のCNTを、単層カーボンナノチューブ(Single Carbon Walled Nanotube : SWNT)という。

半導体性のみの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CNT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っている。

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SiO<sub>2</sub>/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(BioForce・UV Ozone Cleaner – ProCleaner™ Plus)処理を行った。

エタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)にコバルト(II)四水和物(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>CoO<sub>4</sub>・4H<sub>2</sub>O)粉末とモリブデン(II)ダイマー([(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Mo]<sub>2</sub>)粉末をそれぞれ混入し、触媒溶液とした。

粉末混入後、超音波攪拌して触媒溶液を作製した。溶媒エタノール200mlに対してコバルトを67.9mg、モリブデンを36.1mgそれぞれ混入した。作製した溶液にディップコート法で基板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、Sample1、Sample2共に200μm/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。次にコバルト溶液に各基板を5分間保持し、Sample1を200μm/s、Sample2を300μm/sの速度で引き上げてディップコートを行い、上記と同様にアニールを行った。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。また、使用した装置は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ォール型CVD装置である。

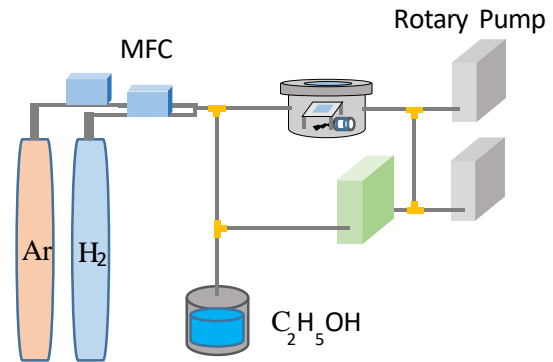


Fig. 1 CW-CVD装置の概略図

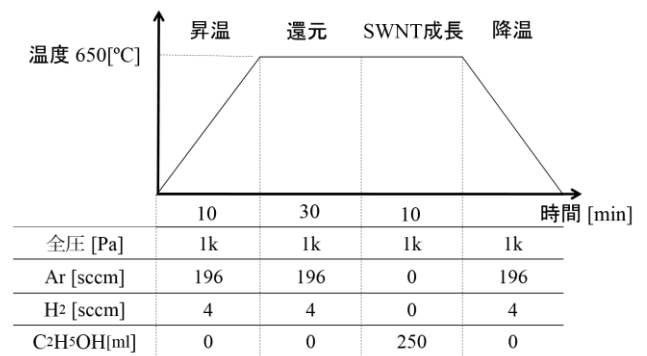


Fig2 CVD条件. チャンバー内圧を1kPaで一定にし、アルゴン/水素ガス雰囲気中650°Cまで昇温を行った。その後、アルゴン/水素ガス雰囲気中で30分間還元処理を行った。その後エタノールを流入させ、SWNT成長を10分間行った。その後エタノールの流入をやめて再びアルゴン/水素混合ガスを流入しながら降温させた

1: 日大理工・学部・電子 2: 日大・院・電子 3: 日大理工・教員・電子

### 3. 結果・考察

Fig.3に Sample1, 2のディップ後の表面像を示す. (a)が Sample1, (b)が Sample2 である. Sample1, 2ともにディップ後の粒径が大きいのが, Sample1は Sample2と比べて大きい粒子が多くついている. これより, 引き上げ速度が遅いと金属触媒が付着しづらいとわかる. 粒径が大きいのは, 金属触媒が溶け切っていなかったため, また, 攪拌が終わり次第すぐにディップを行ったためだと考える. よって, 次回溶液を作成するときには攪拌時間を伸ばし, 攪拌後温度が下がって安定してから行う.

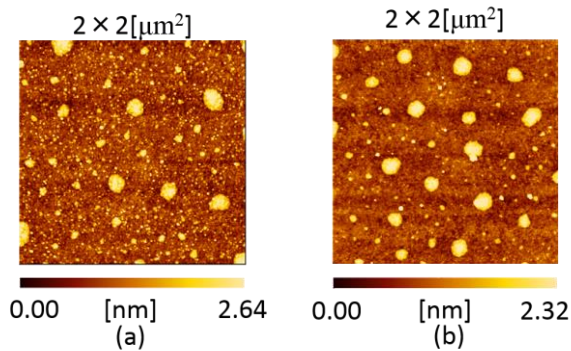


Fig.3 エタノール200mlに対してコバルトを67.9mg, モリブデンを67.9mgそれぞれ入れた溶液に(a)を200 $\mu\text{m/s}$ , (b)を300 $\mu\text{m/s}$ で引き上げたときの表面像(5 $\times$ 5).

Fig.4に CVD 後の表面像を示す. (a)が Sample1, (b)が Sample2 である. Sample1はSWNT成長が見られたが, Sample2には見られなかった. 原因としては粒径が大きいものがたくさんついてしまったこと, また, CVD中のヒーターが安定せず, 温度が上下することが多かったためではないかと考える.

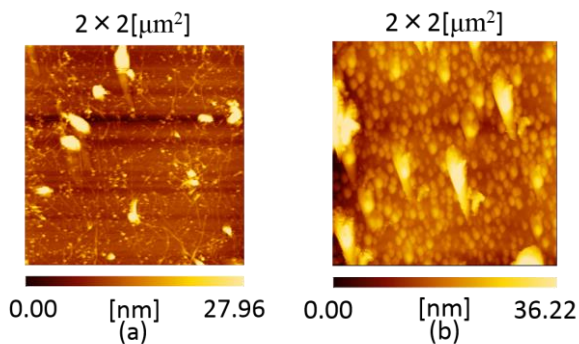


Fig.4 エタノール200mlに対してコバルトを67.9mg, モリブデンを67.9mgそれぞれ入れた溶液に(a)を200 $\mu\text{m/s}$ , (b)を300 $\mu\text{m/s}$ で引き上げCVDしたときの表面像

励起波長 532 nm を用いて測定したラマンスペクトルを Fig.5 に示す. Sample1 の G/D 比は, 11.02 で, Sample2 では確認できなかった. 低波数ラマンスペクトルを Fig.6 に示す. Sample1はRBMピークを240  $\text{cm}^{-1}$ と270  $\text{cm}^{-1}$ 付近に確認し, 直径は約1.04nmと約0.91 nmであった. Sample2では確認できなかった.

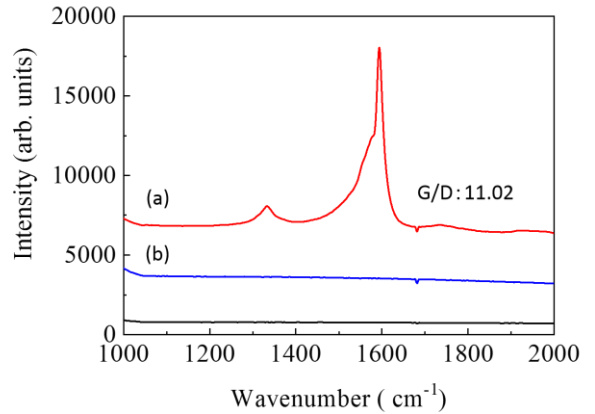


Fig.5 エタノール200mlに対してコバルトを67.9mg, モリブデンを67.9mgそれぞれ入れた溶液に(a)を200 $\mu\text{m/s}$ , (b)を300 $\mu\text{m/s}$ で引き上げ, CVDした後のラマンスペクトル. 基板のみのスペクトルを一番下に示す

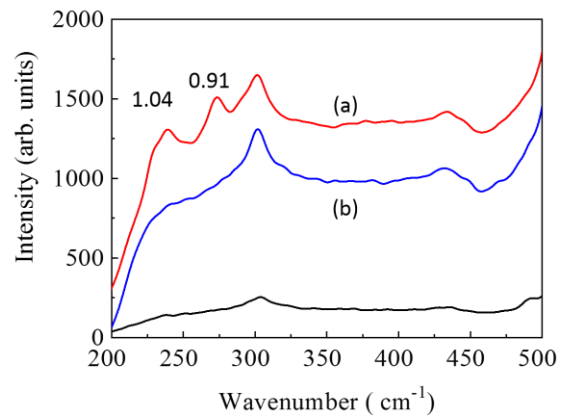


Fig.6 エタノール200mlに対してコバルトを67.9mg, モリブデンを67.9mgそれぞれ入れた溶液に(a)を200 $\mu\text{m/s}$ , (b)を300 $\mu\text{m/s}$ で引き上げ, CVDした後のラマンスペクトル. 基板のみのスペクトルを一番下に示す. RBMピーク位置に計算したSWNTの直径を示す.

### 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, ディップ時に溶液から引き上げる速度に着目して実験を行った. 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を確認した.

### 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", コロナ社出版(2011)