

直径の均一な CoPt 触媒微粒子の作製
～シングルウォールナノチューブの直径制御を目指して～
Making CoPt nanoparticles which are uniform diameter
-Trying for control of the diameter of single-walled carbon nanotubes-

日本大学理工学部 電子情報工学科
B4 7080 番 田中祐樹
Department of Electronics & Computer Science,
College of Science & Technology, Nihon University,
B4, Yuki Tanaka

Abstract : CNT の合成方法の一つである化学気相成長(Chemical Vapor Deposition : CVD)法では CNT の直径は触媒となる金属微粒子の直径に依存している。そこで触媒となる金属微粒子の直径を制御することで CNT の直径を制御する事を考えた。金属微粒子の作製にはポリオール法を用い、CoPt の合金金属微粒子を作製した。またその作製した CoPt 微粒子を石英基板にディップコート法によって製膜し、CVD 法により CNT の成長を試みた。その結果、金属微粒子の作製では TEM 像より平均粒径 5.5nm の CoPt 微粒子を作製する事が出来た。粒径分布を求めたところ標準偏差 σ は 0.42、半値幅は 1.00 であった。CVD 法を行った後の基板のラマンスペクトルでは 1590 cm^{-1} に G-band のピークが現れた。

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。

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あり、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。

CNT の合成方法として化学気相成長(Chemical Vapor Deposition : CVD)法がある。CVD 法とは炭素の供給源であるメタン(CH_4)やアセチレン(C_2H_2)などの炭化水素を熱分解することで、触媒金属 (Ni, Fe, Co, などの遷移金属) が炭素と反応し、触媒金属を核に CNT を成長させる方法である。触媒金属を核に成長するために 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。また金属ナノ粒子の直径を均一にすることで、

作製する SWNT のカイラリティを統一することができると考えた。

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。今回の実験では CNT の触媒となる金属ナノ粒子に CoPt 粒子を用いた。これは Co 粒子には CNT の触媒能力があり、Pt を混ぜることで直径の揃った粒子ができることを期待している。また Pt にも Co より低い CNT としての触媒能力がある。

2. 目的

本実験での大きな目的は、SWNT の直径を制御することである。そのためにまず CVD 法での SWNT 作製で触媒となる金属ナノ粒子をポリオール法により作製する。このポリオール法を用いることで直径が均一で制御された金属ナノ粒子を作製し SWNT の触媒とする。この触媒微粒子を用い CVD 法を行い SWNT を成長させることで、SWNT の直径制御を試みる。

3. 実験方法・条件

3.1 基板洗浄

基板は石英基板(10×10mm)を使用した。まず、基板をビーカーに入れ、アセトンで 5 分、15 分、エタノールで 5 分超音波洗浄を行った。またブローアにより乾燥させた。次に UV/オゾンクリーナーに基板を入れて 30 分 O_3 処理をした。

3.2 触媒微粒子作製

微粒子作製装置の概略図を図 1 に示す。触媒微粒子の作製はこの還元装置により行った。表 1 に今回の粒子の作成条件を示す。

今回の実験では金属源として白金(II)アセチルアセトナート(Platinum acetylacetonate: $\text{Pt}(\text{acac})_2$) (SIGMA-ALDRICH 製:99.99%)とコバルト(II)アセチルアセトナート(Cobalt acetylacetonate: $\text{Co}(\text{acac})_2$) (SIGMA-ALDRICH 製:99.9%)を、還元剤として 1,2-ヘキサデカンジオール (SIGMA-ALDRICH 製:95%)を用いた。配位子、溶媒としてオレイン酸(東京化成工業株式会社製:85%)、オレイルアミン(東京化成工業株式会社:70%)を用いた。

図 2 に粒子作成手順のフローチャートを示す。

- ① 計量計により $\text{Co}(\text{acac})_2$ を 0.7mol(285.5mg)、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ を 0.3mol(118.0mg)を計り、三口フラスコの中に入れた。マイクロピペットで配位子兼溶媒であるオレイルアミン 0.5mmol(1.5ml)とオレイン酸 0.5mmol(1.6ml)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、三つ口フラスコに栓をしてロータリーポンプを用いて三つ口フラスコ内部を排気し、窒素置換した。その後 $\text{Co}(\text{acac})_2$ と $\text{Pt}(\text{acac})_2$ を溶媒中でイオン化させるために 150°C まで上昇させ 15 分加熱した。温度は図 1 の温度調節器によりマントルヒーターの温度を制御することにより制御した。

- ③ 空気が入らないように窒素ガスの勢いを強くしてから三つ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、ナノ粒子を還元した。
- ④ 窒素ガスの勢いを弱め、攪拌しつつ 250°C まで昇温し 30 分加熱した。この過程で CoPt 微粒子が成長していく。
- ⑤ マントルヒーターから三つ口フラスコを離し、溶液を室温まで戻した。
- ⑥ 作製した溶液に対してヘキサン 20ml とナノ粒子のヘキサンに対する溶解度を高めるために、オレイン酸 $50\ \mu\text{l}$ 、オレイルアミン $50\ \mu\text{l}$ を加えた。その後エタノールを加えて 4000rpm で遠心分離を行った。そして上澄液を取り除き残った沈殿物を最終的にヘキサン中に保存した。

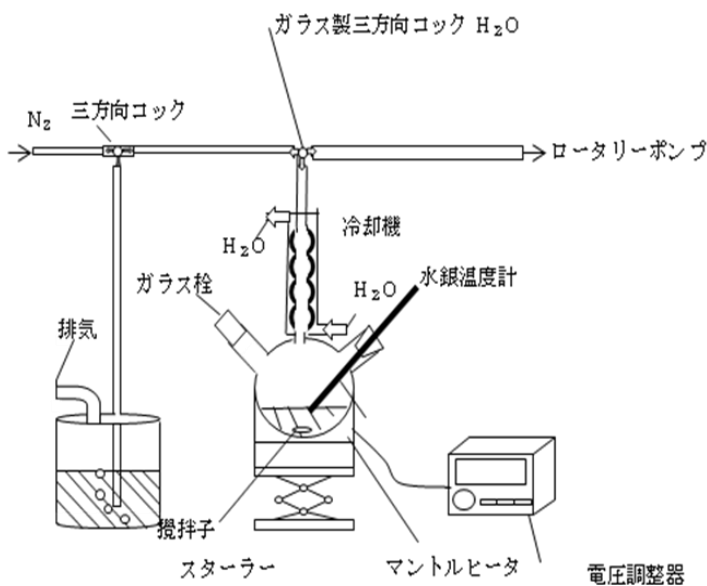


図 1 微粒子作製装置概略図

表 1 CoPt 微粒子作製分量条件

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 (Ⅲ)アセチルアセトナト	285.5mg
白金(Ⅱ)アセチルアセトナト	118.0 mg
1,2-ヘキサデカンジオール	367.7g

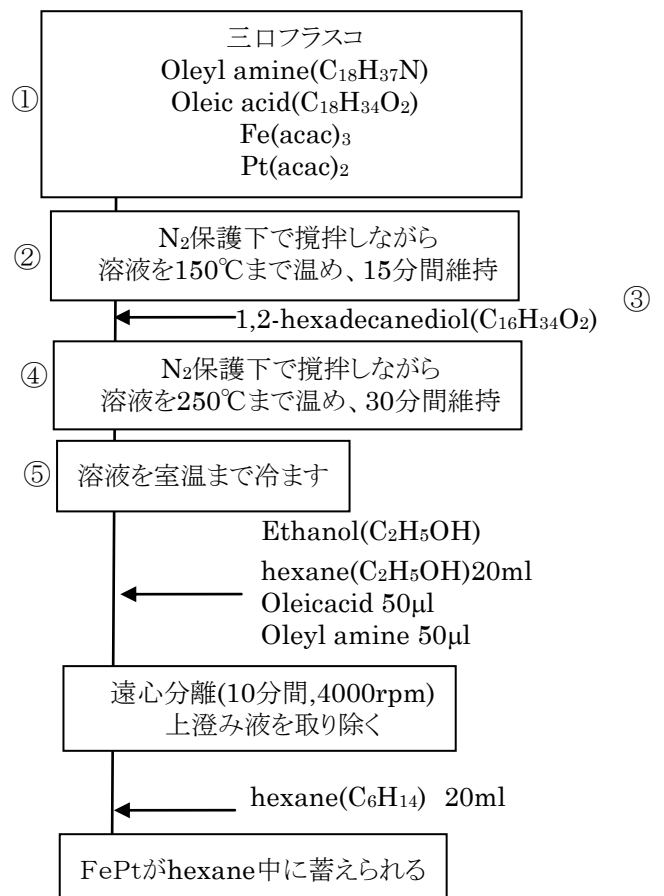


図 2 CoPt 微粒子作製手順

3.3 触媒成膜

触媒の成膜には、ナノディップコーター（株式会社あすみ技研製:ND-0407-S1）を用いた。濃度 $0.01\text{wt}\%$ の酢酸 Mo 溶液に 600 秒間浸漬させ、 $600\ \mu\text{m/s}$ で基板を引き上げた。酢酸 Mo 溶液はビーカにエタノール 20 g、 $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ を 44.5 mg 入れ、2 時間超音波分散させ溶液を作製した。触媒濃度は $0.01\ \text{wt}\%$ とした。

Mo 成膜後 400°C で 5 分間アニール処理した。次に濃度 $0.01\text{wt}\%$ の CoPt 溶液でも同様の条件で成膜した。

CoPt 溶液は先ほど制作した溶液を一度乾燥させ、重さを計測し $0.01\text{wt}\%$ の濃度になるようにヘキサンにとかした。

3.4 CVD 法

CNT 成長はコールドウォール型の CVD 装置で行った。CVD 装置の概略図を図 3 に示す。また、CVD 条件を図 4 に示す。

- ① 基板をチャンバ内の基板ホルダにセットする。
- ② ロータリーポンプでチャンバ内を約 1.0 Pa にする。
- ③ H₂ を 20 ccm、Ar を 200 ccm の流量で流し、基板ヒーターを 1000 °C まで昇温する。
- ④ 30 分間還元した後、H₂、Ar の供給を止める。
- ⑤ C₂H₅OH を 200ccm の流量で流し、チャンバ内の圧力を 350Pa に保つ。
- ⑥ 30 分間 ACCVD を行う。
- ⑦ C₂H₅OH を止め、Ar を 200 ccm 流して室温まで降温する。

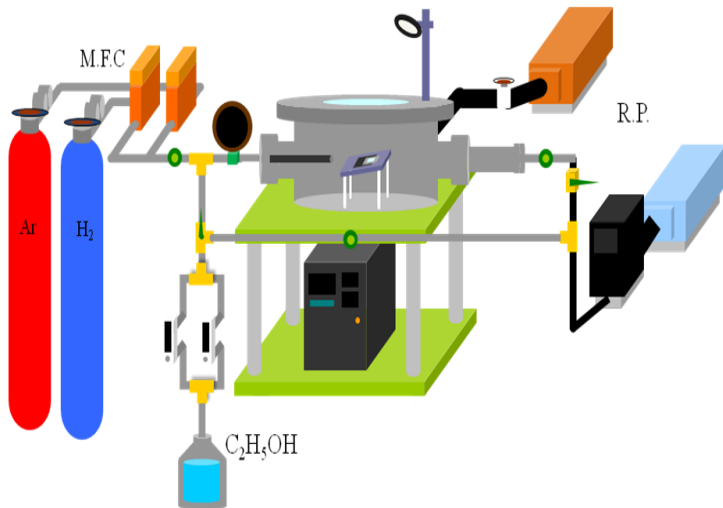


図 3 CVD 装置概略図

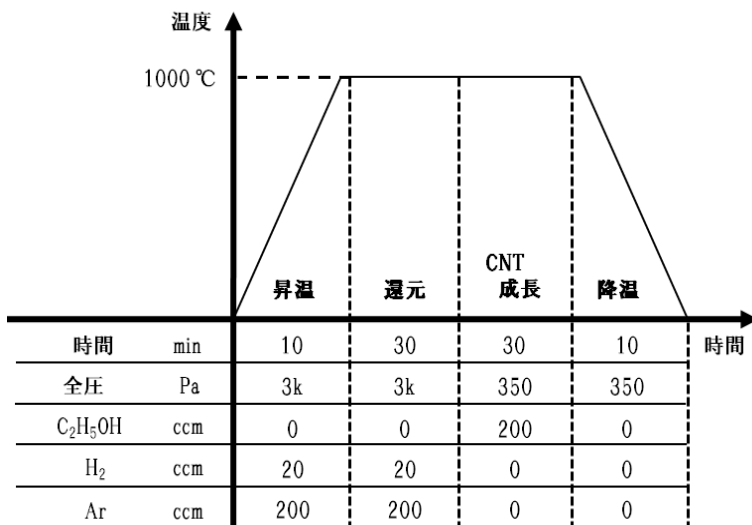


図 4 CVD 条件

4. 評価方法・条件

4.1 透過型電子顕微鏡による粒子形状観察

作製した触媒微粒子を日立製作所製 FE2000 の透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) により粒子形状観察を行った。

4.2 画像解析ソフトウェアによる TEM 像解析

4.1 により撮影した触媒微粒子の TEM 像を画像解析ソフトにより解析し、粒子の解析を行った。画像解析ソフトには Image J を用いた。このソフトウェアはアメリカ国立衛生研究所 (NIH) で開発されたオープンソースの画像処理ソフトウェアである。微粒子解析の手順はまず画像を ImageJ で開き、開いた画像のスケールを設定する。その後画像を粒子とそれ以外の部分で 2 値化し、メニューより Analyze Particles を選択し画像解析を始める。解析により一つ一つの粒子の直径や面積が表データで表示される。

4.3 原子間力顕微鏡による表面形状観察

成膜した触媒粒子を SII 社製 SPA400 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) により表面形状観察を行った。

4.4 Raman 分光装置による振動解析

CVD 後の試料を Raman 分光装置 (カイザー社製の HoloLab5000R) による振動解析を行った。使用した励起波長は 532nm で、測定は対物レンズ 50 倍、積算回数 100 回、露光時間 1 秒で行った。

5. 結果

5.1 触媒微粒子の TEM 像観察

ポリオール法により作製した触媒微粒子の TEM 像を図 5、6 に示す。図 5 は倍率 6 万倍、図 6 は倍率 10 万倍の TEM 像である。加速電圧は 200kV である。図 5 の TEM 像より多数の粒子状の物質ができていることがわかる。またスケールバーよりそれぞれの直径はおおよそ 5nm 程度である。

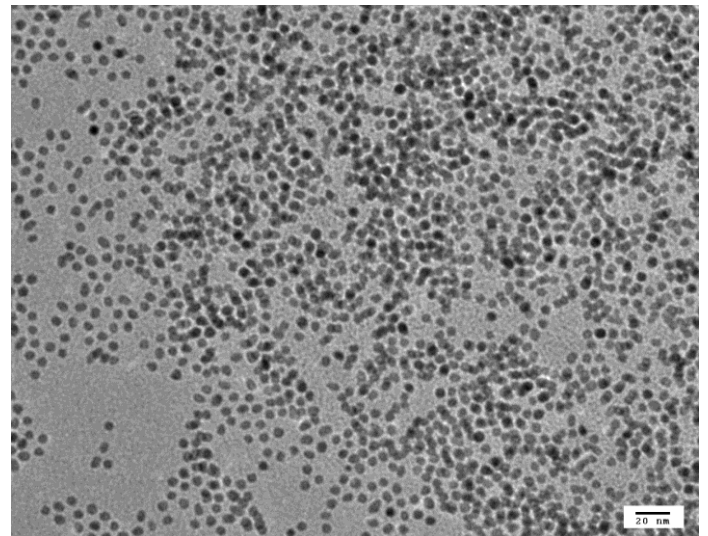


図 5 CoPt 金属微粒子の TEM 像(6 万倍)

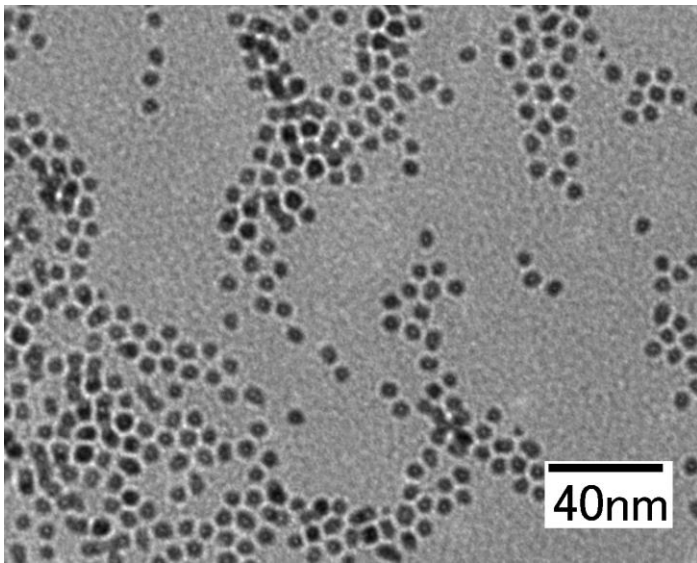


図6 CoPt 金属微粒子の TEM 像(10 万倍)

に示す。図 11 によると図 10 の粒子一つの高低差は 5.5nm であり、作製した CoPt 微粒子の粒子径 5.5nm と一致した。

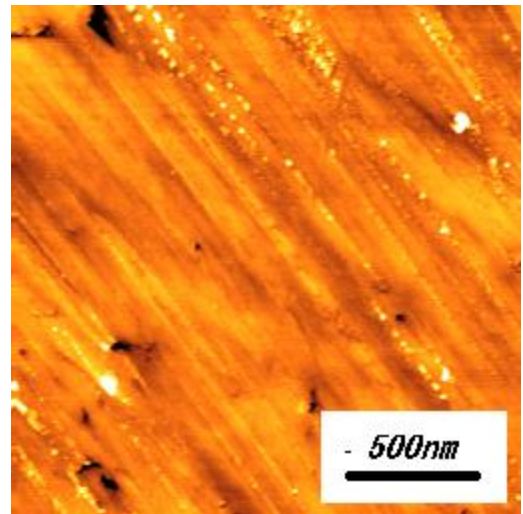


図8 基板洗浄後の基板表面像

5.2 TEM 像の画像解析結果

図 6 の TEM 像を Image J により粒子解析を行った。解析した粒子の総数は 211 個である。粒子の粒径の分布を図 7 に示す。粒子数が最も多かったのは直径 5.5nm であり、5.5nm を中心として 4.6~6.9nm で正規分布的に分布している。標準偏差 σ は 0.42、半値幅は 1.00 である。

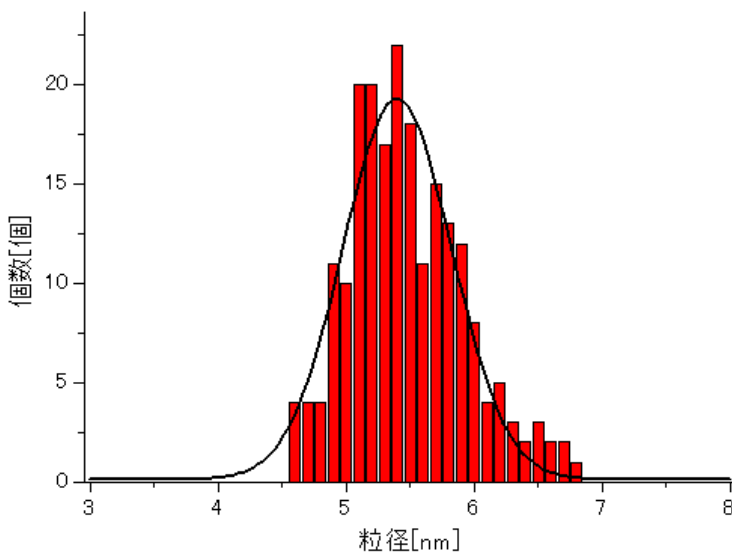


図7 粒子径分布のグラフ

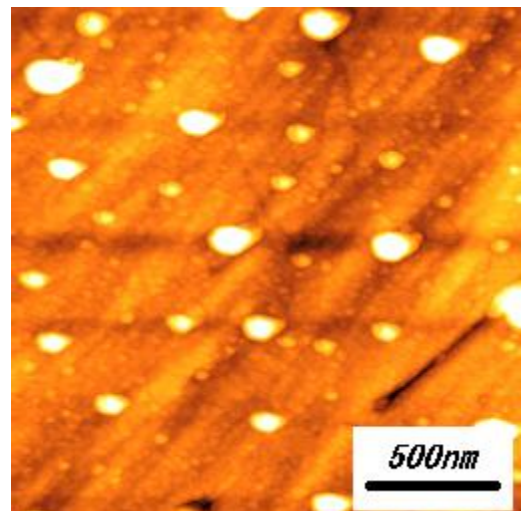


図9 Mo 成膜後の基板表面像

5.2 触媒成膜

基板洗浄後の基板表面の DFM 像を図 8 に示す。図 8 より基板洗浄後の基板表面には粒子状の物が付いていないことが確認できる。Mo 成膜後の基板表面の DFM 像を図 9 に示す。図 9 を見ると一部が凝集して粒子が付着している部分が見受けられた。CoPt 成膜後の基板表面の DFM 像を図 10 に示す。図 10 を見ると図 8 の製膜前の基板では見られなかった粒子状の物質が多数製膜されている。図 10 に引いてある線部の断面プロファイルを図 11

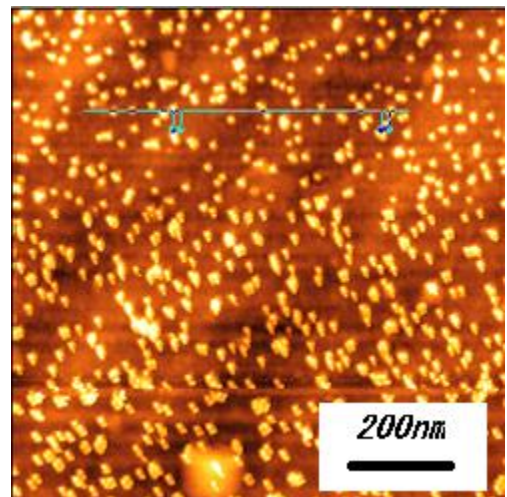


図10 CoPt 製膜後の基板表面像

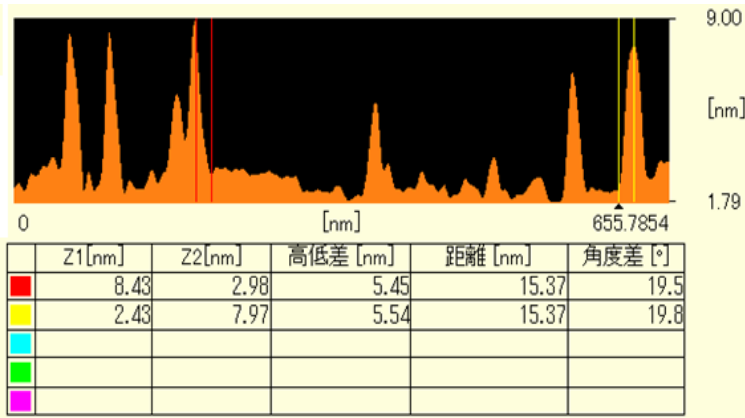


図 11 CoPt 製膜後の断面プロファイル

5.3 CVD 結果

基板のみと CVD 後のラマンスペクトルを図 11 に示す。図 11 を見ると約 1590cm^{-1} と約 1350cm^{-1} にピークが確認できた。G/D 比は 9.4 であった。図 12 に低波数側のラマンスペクトルの拡大図を示す。図 12 を見ると基板と CVD 後のラマンスペクトルのピークの立っている波数がほぼ一致し、SWNT の直径に起因する RBM は確認することができなかった。

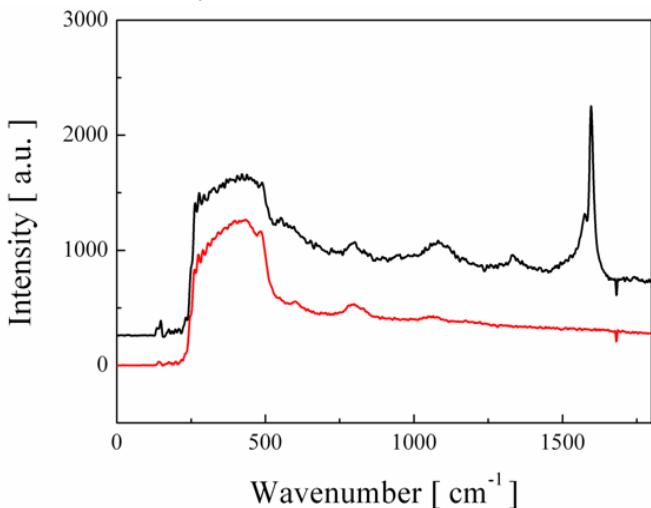


図 11 CVD 後のラマンスペクトル

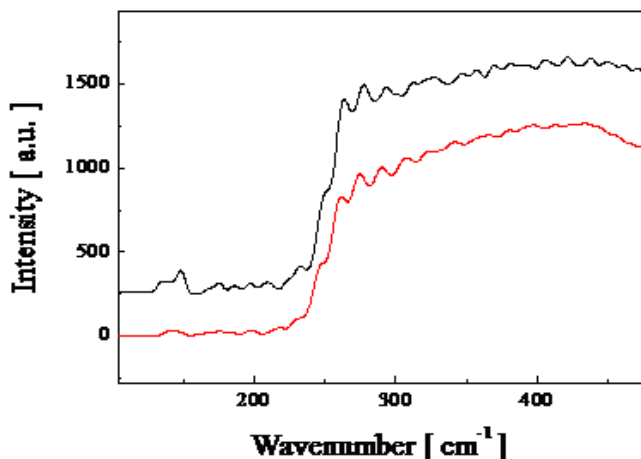


図 12 低波数側を拡大したラマンスペクトル

6. 考察

5.1 触媒微粒子作製

図 5.6 の TEM 像から直径 5nm 程度の CoPt 微粒子が作製出来ていることが確認できる。そこで実際に図 6 の画像から粒子の直径を出してみると、図 7 のような粒径分布になった。図 7 を見ると、直径 5.5nm を中心として 4.6~6.8nm まで正規分布的に分布していることがわかる。半値幅は 1.00 となっている。SWNT のカイラリティは 0.1nm 単位で変化していく。そのことを考えると、半値幅 1.00 というのは大きく、最終的には半値幅 0.1 程度が理想である。

5.2 触媒成膜

図 10 の CoPt 製膜後の DFM 像を見ると、ところどころ凝集している部分もみられことから今回は 0.01wt% の濃度でディップコートを行ったが、0.005wt% 程度でディップコートを行い凝集を防ぐことを考えている。

5.3 CVD 後

図 11 のラマンスペクトルより 1590cm^{-1} 付近の G-band と 1350cm^{-1} 付近の D-band を確認できた。G/D 比は 9.4 であった。しかし図 12 の低波数の拡大図をみても RBM は確認できず SWNT の成長は確認する事が出来なかった。

7. 課題と解決方法

微粒子作製の課題として、今回作製した微粒子は 5.5nm であったが、これは SWNT の直径 0.5~2.0nm に対して大きく、またカイラリティを制限するためにもさらに微粒子の直径を小さくすることが必要とされる。そのためには、触媒微粒子作製過程のパラメータの最適化が必要である。作製過程のパラメータは、Co と Pt の分量比、微粒子を成長させる温度、溶媒と溶質の濃度比、粒子の成長時間、溶媒の種類である。

SWNT のカイラリティを制御するためには、直径の分布を小さくする必要もある。今回半値幅は 1.0 と大きく、理想的にはこれを 0.1 程度にまで小さくする必要があると考えている。そのためには粒子成長過程での温度、圧力などの状態の変化をできるだけ小さくする。さらにフラスコ内に高圧力を加えることで、核同士の衝突が減少し、均一な粒子が作製されやすいと考えている。しかし、現在の装置で圧力を加えることはできない。

製膜過程での課題は、凝集を防ぐことである。そのためにまず、CoPt 微粒子溶液の濃度を下げることが有効である。

8. まとめ

CNT は将来を大きく期待されている物質ではあるものの、SWNT はカイラリティによって性質が変わってしまう。これは電子デバイスとして使う場合の障害になる。SWNT の成長法の一つである CVD 法では SWNT が金属粒子を核として成長してくる。このことより、金属粒子を制御することで間接的にカイラリティを制御する。金属ナノ粒子はポリオール法により CoPt 粒子を作製した。結果は粒子の直径が 5.5nm の CoPt 微粒子を作製する事が出来た。しかし、半値幅が 1.00 と直径の分布が SWNT の直径と比較して大きいものになった。この CoPt 微粒子を成膜し CVD を行い SWNT の成長を試みた。CVD を行った基板を Raman 分光器により解析したところ、G,D-band は確認できたが、低波数に現れる RBM のピークは確認出来ず、CVD 後基板に成長しているものが SWNT とは断言できない結果となった。

9. 参考文献

- [1] 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
- [2] Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson, Simone Raoux, Philip M. Rice, Shan X. Wang, and Guanxiong Li. *J. Am. Chem. Soc.*, **Vol.126**, **iss.1**, 273-279(2004)
- [3] M. Nakaya, M. Kanehara, and T. Teranishi, *Langmuir* **Vol.22**, 3485-3487(2006)