

垂直配向カーボンナノチューブの形状に及ぼす 硝酸鉄溶液濃度と CVD 温度の影響

Influence of Iron Nitrate Solution Concentration and CVD Temperature on Morphology of Vertically Aligned Carbon Nanotubes

渡辺 義人* 山村 昌大** 坂井 徹***

Yoshito Watanabe Masahiro Yamamura Tohru Sakai

中山 喜萬****

Yoshikazu Nakayama

(2011 年 8 月 17 日 受理)

Vertically aligned multiwalled carbon nanotubes (CNTs) were synthesized on a Si substrate using a wet process for coating Fe catalyst onto a Si substrate and using thermal catalyst chemical vapor deposition (CVD). 1-Ethoxy-2-propanol (PGE) and dimethylformamide (DMF) were used for dissolving iron nitrate to form a uniform Fe catalyst layer. TEM observations were used to estimate the influence of the iron nitrate solution concentration and the CVD temperature. A higher concentration of iron nitrate and a higher temperature of the CVD caused changes in the distribution of the number of layers and diameters of the vertically aligned multiwalled CNTs. Control of the distributions of the number of layers and the CNT diameter might be possible.

Key words : carbon nanotubes(CNTs), CVD, iron catalyst, TEM, outer diameter, inner diameter

1. はじめに

カーボンナノチューブ(以下 CNT と記す)は、炭素原子だけからなる円筒状の物質である。1991 年に飯島澄男により発見され、直径が 1 ~ 20 nm 程度、長さが 1 μm 程度の微小で細長い形状を有する¹⁾。円筒面は黒鉛(グラファイト)の六方格子から構成され、ナノメートルサイズのカーボン材料である。高電流密度耐性、高熱伝導性、高強度などの特性が CNT の特長であり、基本物性や応用用途が盛んに研究されている。例えば、集積回路の配線材料²⁾、原子間力顕微鏡の探針³⁾、大容量電気二重層キャパシタの電極⁴⁾など

への応用が検討されている。

CNT の大量合成法として、触媒となる金属微粒子を気相中に浮遊させ、炭化水素と反応させるプロセスも研究されているが、我々はシリコン基板上に触媒となる金属薄膜を成膜し、熱 CVD 法により基板に垂直に配向した CNT の合成を実施してきた。この手法は、一方向に配向した長さの揃った高純度の CNT が得られる利点がある。また、CNT の高い電気伝導性や熱伝導性を利用する応用用途において、一方向に配向した CNT は有用と考えられる。

長坂らは、垂直配向 CNT を作製する際の鉄触媒層の形成手段として大気圧下で成膜できる湿式担持法を適用した。硝酸鉄の溶媒にジメチルホルムアミド(以下 DMF と記す)とエタノールの混合液を使用することにより、蒸着等の物理的な成膜方法を用いた場合と同様の垂直配向 CNT をシリコン基板上に均一に合

* 化学環境部 化学材料系

** 化学環境部 化学材料系

元 大阪大学 大学院工学研究科

*** 太陽日酸(株)

**** 大阪大学 大学院工学研究科

成できることを報告した。また、熱 CVD 開始前の基板表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した結果、鉄触媒微粒子の大きさは成長後の CNT 直径に相関することを明らかにした⁵⁾。

湿式担持法による触媒層の成膜は、物理的な成膜法と異なり真空プロセスが不要であるため、生産性が高く、鉄触媒層の成膜にかかる生産コストを低減できる。

そこで、湿式担持法による垂直配向 CNT を合成する際の諸条件を明らかにするため、硝酸鉄濃度と熱 CVD 温度が CNT の形状に及ぼす影響を調べるとともに、CNT の直径および層数制御の可能性を検討した。

2. 実験方法

CNT 成長基板には熱酸化膜 (厚さ: 100 nm) 付きシリコン基板を用いた。長坂らの報告に記載された DMF とエタノールの混合液は、乾燥が速く粘性が低いために、基板全面にわたって均一な膜を得ることが困難であった。そのため、沸点がエタノールより高く、粘度が DMF やエタノールよりやや大きく、シリコン基板に対して濡れ性が良好である、1-エトキシ-2-プロパノール (沸点: 132 °C, 粘度: 2.2 mPa·s) (別名: プロピレングリコールモノエチルエーテル, 以下 PGE と記す) を硝酸鉄の溶媒として選択し、溶液の安定性を検討した。PGE と DMF を重量比 8:2 の割合で混合した液を溶媒に用いた場合、1 ヶ月以上の長期安定性を確認した⁶⁾。

Fig. 1 に垂直配向 CNT の作製手順を示す。PGE (東京化成工業 (株) 製, 純度 90.0 %) と DMF (キシダ化学 (株) 製, 試薬 特級) を重量比 8:2 の割合で混合液を調合し、硝酸鉄 (Ⅲ) の 9 水和物 (和光純薬工業 (株) 製, 純度 99.9 %) を溶かした。硝酸鉄溶液の濃度は、重量比で 1.0 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.0 %, 5.0 % の 5 通りとした。硝酸鉄の溶液をスピンドコートにより直径 6 インチの熱酸化膜付きのシリコンウェハ上に塗布した。塗布後のシリコンウェハをホットプレート上に置き、200 °C で 10 分間加熱処理を行い鉄触媒層を形成した。

鉄触媒層の厚さは、希塩酸に溶かして、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析により鉄の濃度を測定し、シリコンウェハ上の鉄触媒層の厚さが均一であること、鉄触媒層の密度がバルクの鉄の値 (7.86 g/cm^3) と同じであることの 2 点を仮定して推定した。

鉄触媒層を成膜したシリコンウェハを 1 辺約 10 mm の四角形に分割し、環状式の電気炉を用い、反応管には石英製を使用して、熱 CVD を実施した。原料ガスにアセチレン (C_2H_2)、キャリアガスにヘリウム (He) を使用した。熱 CVD の温度は、680 °C, 700 °C, 720 °C, 740 °C の 4 通りとした。所定の温度に到達するまでは、He のみを反応管内に導入し、所定の温度到達時に C_2H_2 の濃度が 5.8 % となるように C_2H_2 と He の両方のガスを反応管内に 10 分間導入し、熱 CVD を実施した。熱 CVD 後は He のみを反応管内に導入し、冷却を行った。

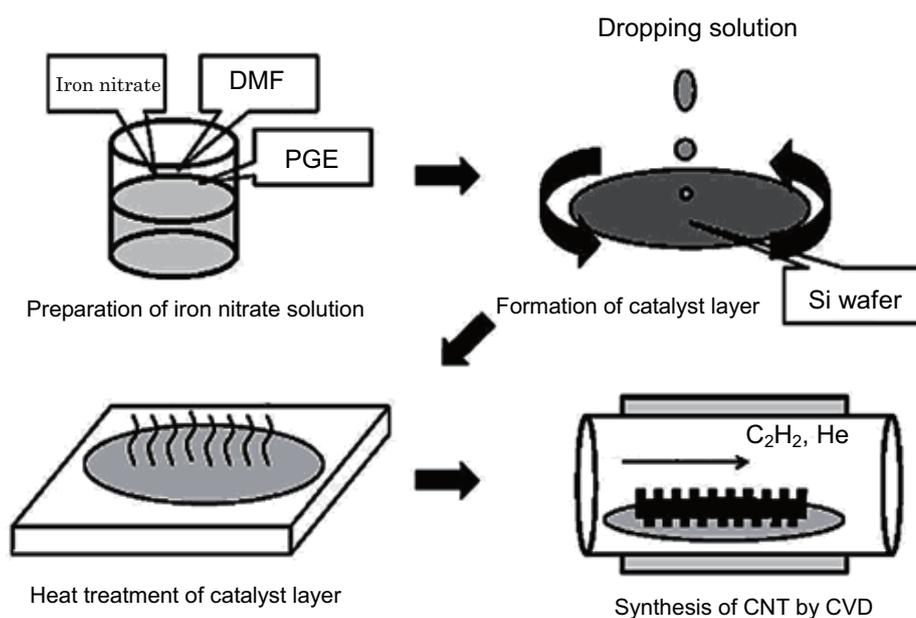


Fig. 1 Procedure of synthesis of vertically aligned CNTs.

得られた垂直配向 CNT を、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日立製 HF-2000) により 30 ~ 50 箇所の観察を行い, CNT の層数, 外径、内径の分布を調べた。

3. 結果と考察

3.1 鉄触媒層の厚さ

Fig. 2 に、ICP 発光分析から求めた硝酸鉄濃度と鉄触媒層の厚さとの関係を示す。Fig. 2 より硝酸鉄濃度と鉄触媒層の厚さは比例関係にあることがわかる。そのため硝酸鉄濃度を調整して基板上に塗布することで、鉄触媒層の厚さを制御できることがわかった。

3.2 硝酸鉄溶液の濃度を变化させた場合

Fig. 3 に硝酸鉄濃度を 1.0 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.0 %, 5.0 % と変化させて、熱 CVD 温度 700 °C で作製した垂直配向 CNT の TEM 像を、Fig. 4 に TEM 像から解析した層数, 外径, 内径の分布を示す。層数, 外径, 内径のピーク位置 (最も頻度の高い位置) はいずれも硝酸鉄濃度が大きくなるほど、大きい側にシフトした。また、4.0 %, 5.0 % の層数, 外径の分布範囲は広がった。一方、内径は硝酸鉄濃度が増加しても分布の広がりは見られなかった。

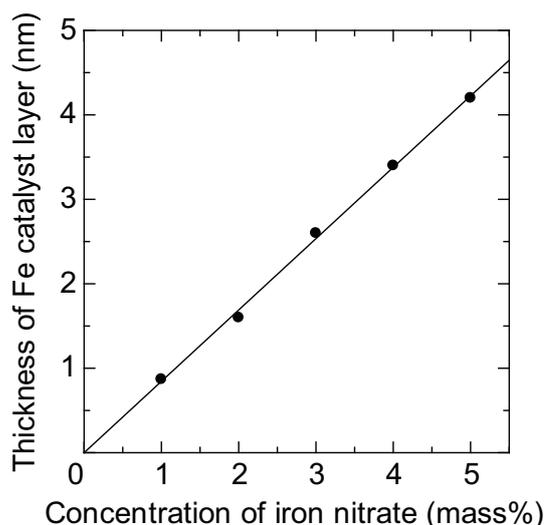


Fig. 2 Thickness of Fe catalyst layer estimated by ICP analysis.

熱 CVD 温度が一定の場合、原料ガスを投入する直前に形成される鉄触媒微粒子の粒径は、硝酸鉄濃度が増加するほど大きくなると共に、粒径分布も広がるものと予想される。そのため、Fig. 4 の硝酸鉄濃度 4.0 %, 5.0 % において層数, 外径の増大および分布の広がりが見られたが、これは硝酸鉄濃度の増加により鉄

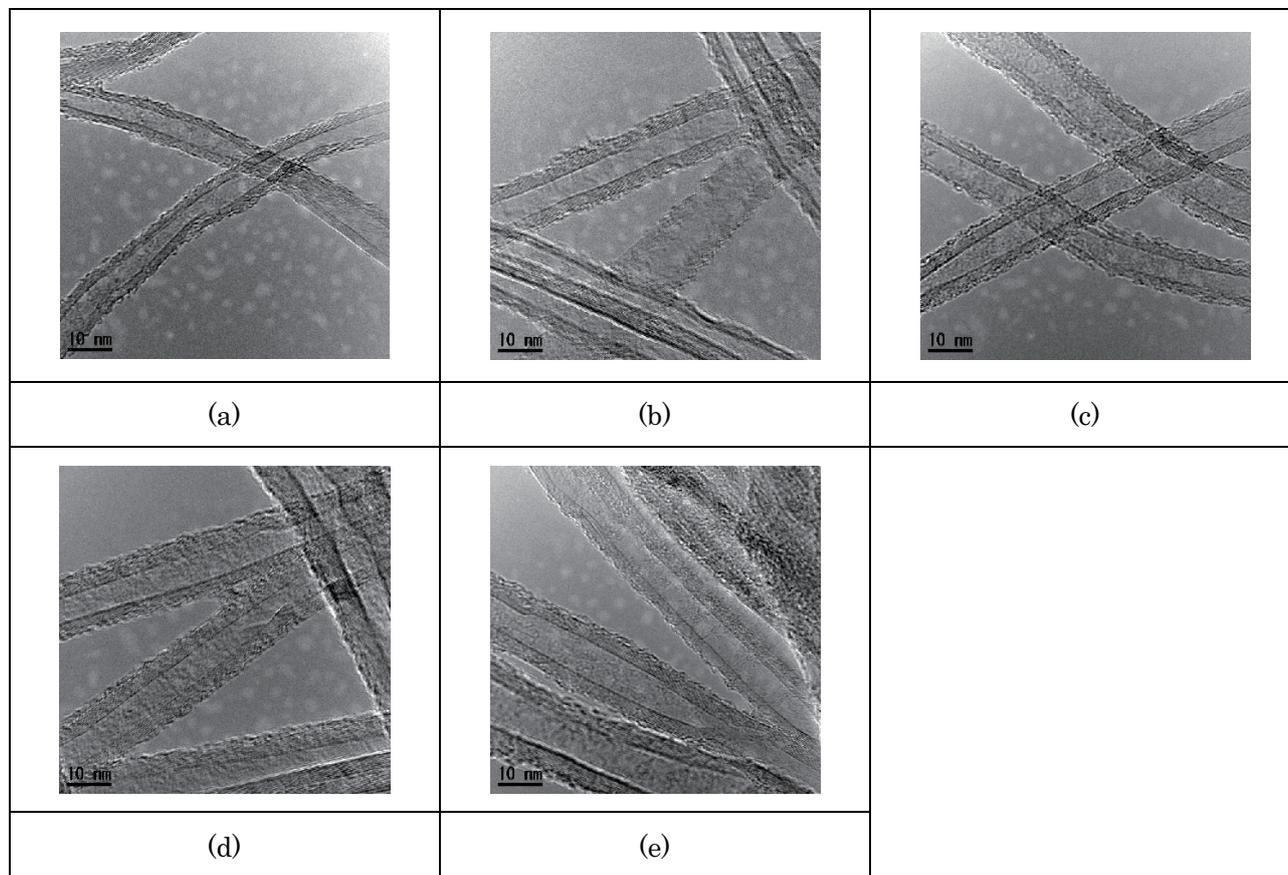


Fig. 3 TEM images of CNTs synthesized by CVD at 700 °C. Concentrations of iron nitrate solution are as follows. (a): 1.0 %, (b): 2.0 %, (c): 3.0 %, (d): 4.0 %, and (e): 5.0%.

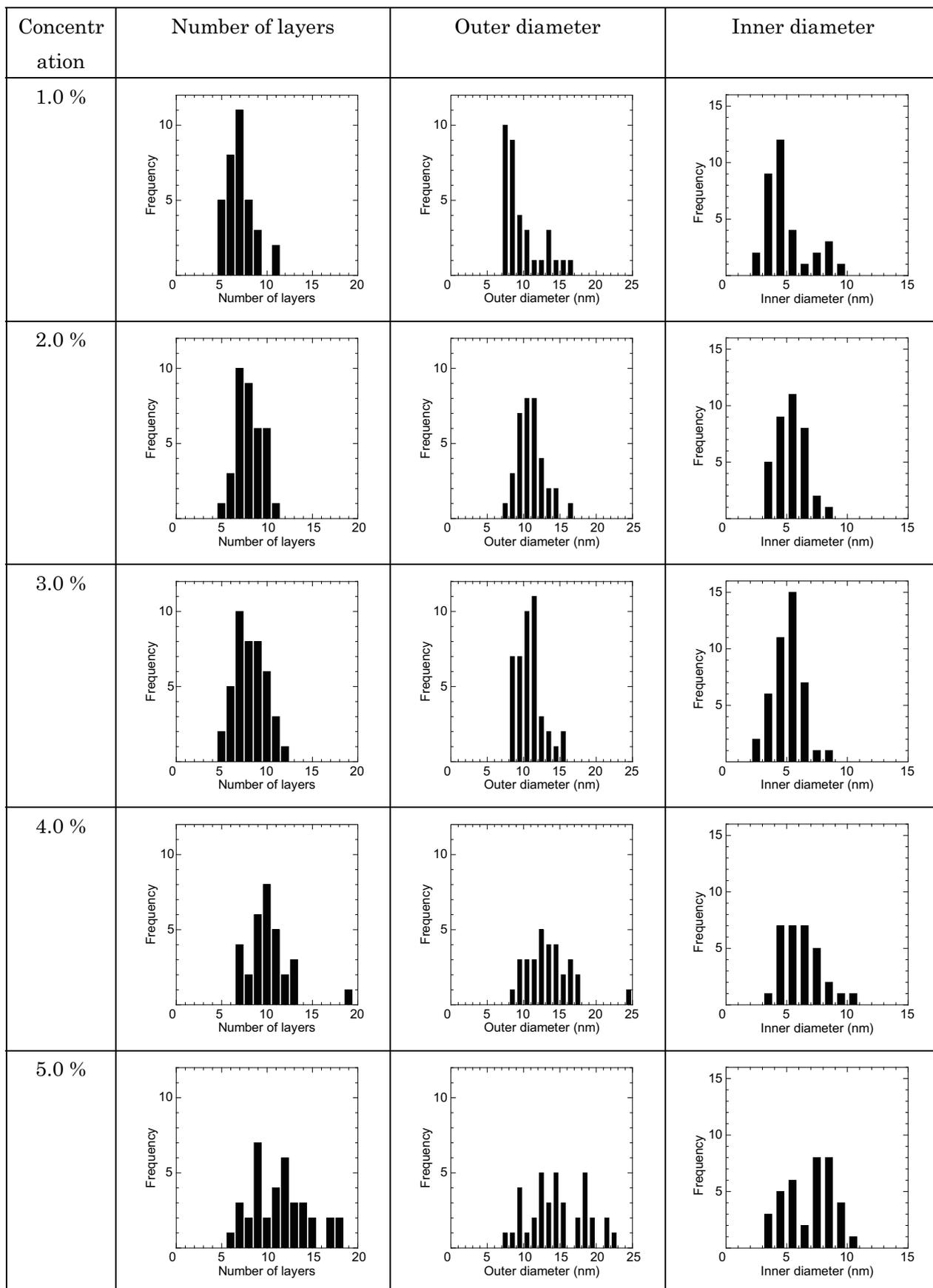


Fig. 4 Histograms of number of layers, outer diameter, and inner diameter for CNTs synthesized by CVD at 700 °C. Concentrations of iron nitrate solution are 1.0 %, 2.0 %, 3.0 %, 4.0 %, and 5.0 %.

触媒微粒子径が大きくなり粒径分布が広がったことにより、CNTの層数や直径の増加、分布幅が広がる結果になったと考えられる。

Fig. 4 から、硝酸鉄濃度が 2.0 ~ 3.0 % の時が CNT の層数、外径、内径の分布幅が最も狭いことから、比較的粒子径の揃った鉄触媒微粒子の形成が予想される。そのため、熱 CVD による垂直配向 CNT 合成における鉄触媒濃度は 2.0 ~ 3.0 % が最適な濃度であると考えられる。

3.3 熱 CVD 温度を変化させた場合

Fig. 5 に硝酸鉄濃度 3.0% の溶液で鉄触媒層を成膜し、熱 CVD 温度を 680 °C、700 °C、720 °C、740 °C で作製した垂直配向 CNT の TEM 像を、Fig. 6 に TEM 像から解析した層数、外径、内径の分布を示す。熱 CVD 温度が 720 °C 以下において、層数と内径のピーク位置はあまり変化していない。しかしながら、外径は温度の増加に伴い大きい側にシフトした。また、熱 CVD 温度が 740 °C の場合、層数、外径、内径ともに大きくシフトした。一方、熱 CVD 温度の増加に伴う

分布に及ぼす影響は、熱 CVD の温度が 720 °C 以上で層数、外径、内径ともに分布が著しく広がった。Fig. 4 の硝酸鉄濃度変化の結果と比較して異なる点は、熱 CVD 温度 720 °C 以上で層数、外径、内径ともに分布が著しく広がること、温度上昇と共に内径が広がることである。

熱 CVD 温度を増加させるとシリコン基板上に形成された鉄微粒子が一部合体し、粒成長により粒径が増加すると共に粒径分布が広がると考えられる。Fig. 6 の結果から、Fig. 4 における硝酸鉄濃度変化に比べ、熱 CVD 温度の増加は著しく粒子径を増大させることがわかる。また、熱 CVD 温度の増加は初期 CNT 形成時の格子歪みを小さくする方向に働くため、内径が増大するものと考えられる。

Fig. 6 から、熱 CVD 温度が 700 °C の場合に CNT の層数、外径、内径の分布幅が最も狭いことから、粒子径の揃った鉄触媒粒子の形成が予想される。そのため、熱 CVD による垂直配向 CNT 合成には 700 °C が最適な温度であると考えられる。

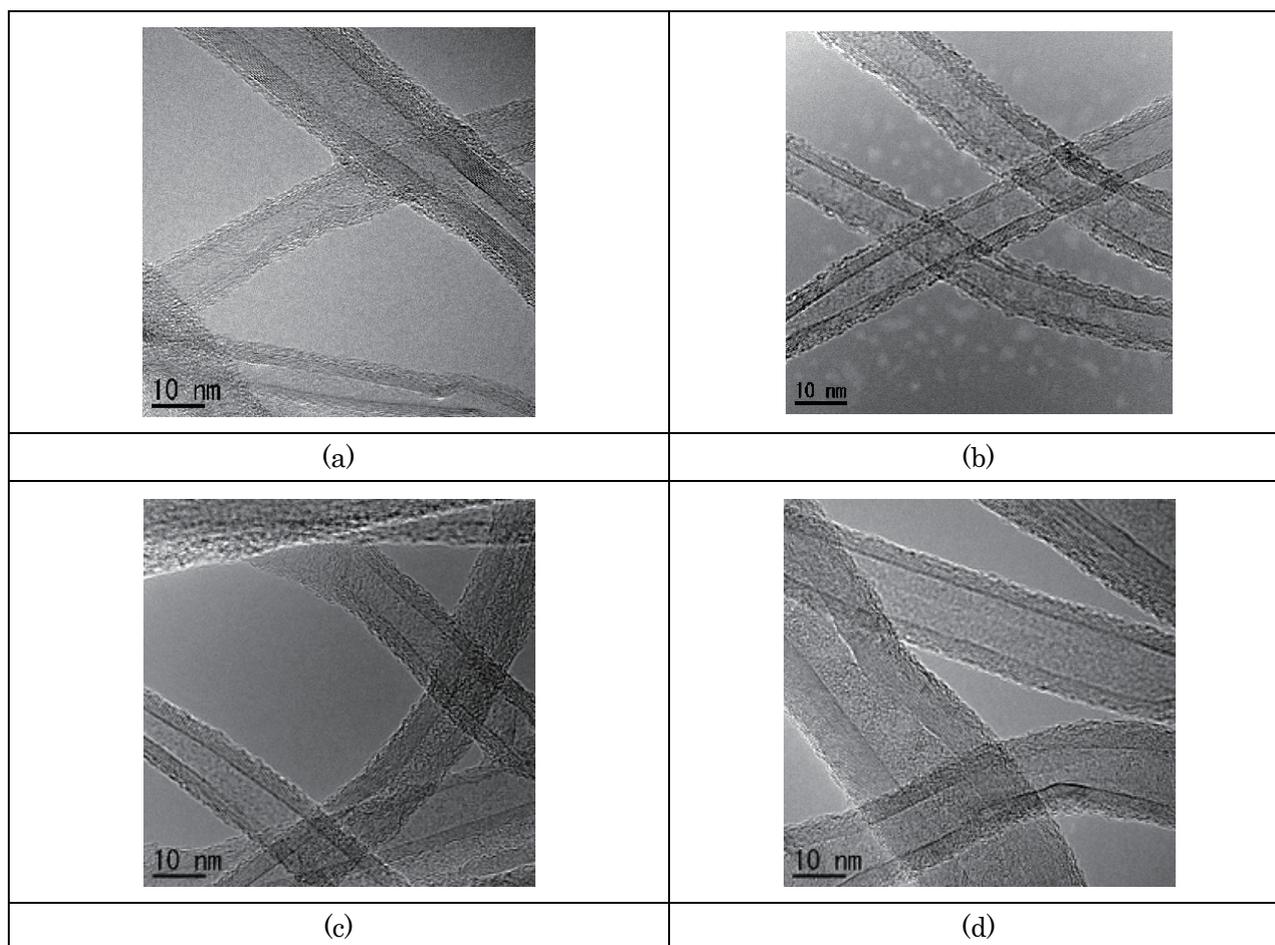


Fig. 5 TEM images of CNTs synthesized from 3.0%-concentration iron nitrate solution. CVD temperatures are as follows. (a): 680 °C, (b): 700 °C, (c): 720 °C, and (d): 740 °C.

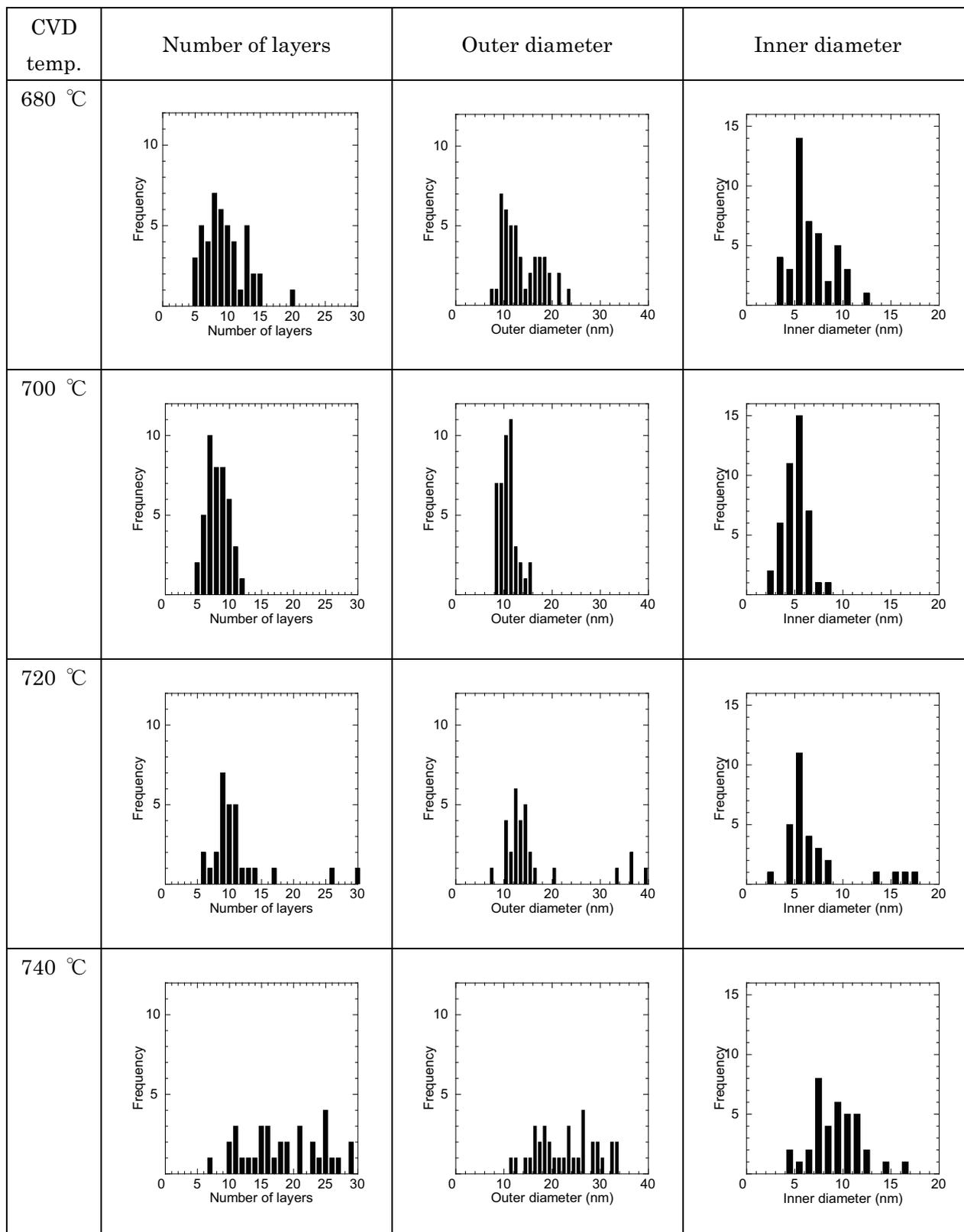


Fig. 6 Histograms of number of layers, outer diameter, and inner diameter for CNTs synthesized from 3.0 %- concentration iron nitrate solution. CVD temperatures are 680 °C, 700 °C, 720 °C, and 740 °C.

3.4 垂直配向 CNT の形状に及ぼす硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度の影響

硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度を変化させた時の、層数、外径、内径の平均値の変化を、それぞれ Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 に示す。Fig. 7, Fig. 8 において、硝酸鉄濃度を増加させると層数、外径の平均値は単調に増加することがわかる。また、熱 CVD 温度が 720 °C 以上では、層数、外径の増大した垂直配向 CNT が得られている。

S. Chakrabarti らは、シリコン基板上への鉄スパッタ膜厚を制御することで鉄粒子径を調整し、単層および二層 CNT 合成が可能であることを報告していることから⁷⁾、Fig. 7, Fig. 8 に示すように、基板上への硝酸鉄濃度や熱 CVD 温度を制御することで層数、外径を制御できると考えられる。

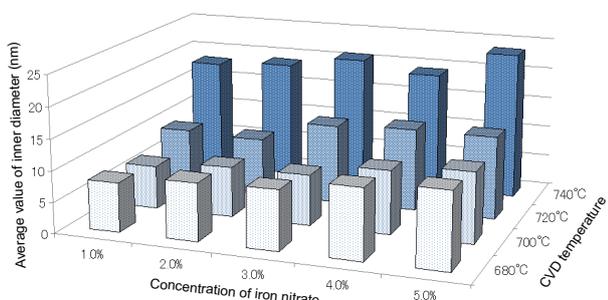


Fig. 7 Average value of number of layers of CNTs estimated from TEM images analysis.

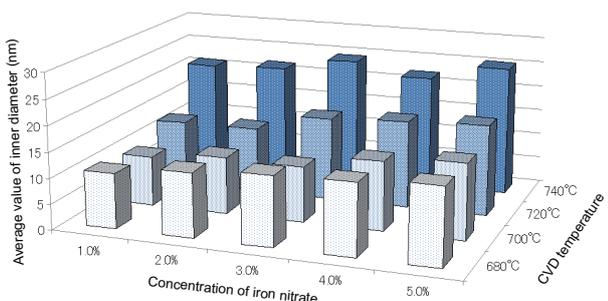


Fig. 8 Average value of outer diameter of CNTs estimated from TEM images analysis.

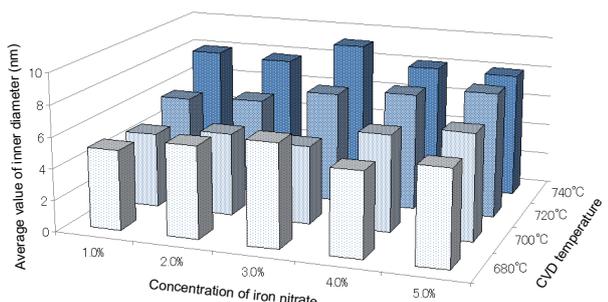


Fig. 9 Average value of inner diameter of CNTs estimated from TEM images analysis.

湯村らは、超微粒子触媒を用いた気相合成法における多層 CNT の成長メカニズムとして、(1) 触媒微粒子の生成、(2) CNT の長さ方向への成長、(3) 直径方向への成長 (多層化) の過程を辿ると説明している⁸⁾。これによると、CNT の内径は触媒微粒子の大きさによって変化し、長さ方向へ触媒微粒子の大きさとほぼ等しいチューブ径を保って成長した後、直径方向への成長により多層化する。しかしながら、硝酸鉄濃度の増加に伴う内径は Fig. 4, Fig. 9 に見られるように、明瞭な相関は認められない。一方、熱 CVD 温度を 720 °C, 740 °C に増加すると Fig. 6, Fig. 9 の結果から、内径が明瞭に増加した。熱 CVD 開始時の基板上の鉄微粒子の大きさに対しては、硝酸鉄濃度よりも熱 CVD 温度の影響が大きいと考えられる。

以上の結果から、湿式触媒を用いて熱 CVD により垂直配向 CNT を合成する場合、硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度を制御することにより、層数、外径および内径を制御できる可能性を見出した。

4. まとめ

シリコン基板上に湿式担持法を用いて垂直配向 CNT を合成する際の硝酸鉄濃度および熱 CVD 温度の影響を調べた。硝酸鉄濃度を増加すると CNT の層数、外径は大きくなり、分布幅も広がった。一方、熱 CVD 温度が 720 °C 以上では CNT の層数、外径は著しく大きくなり、分布幅も増大した。CNT の内径は CVD 温度が 720 °C 以上の際に増加することがわかった。以上の結果から、湿式触媒を用いた熱 CVD 法による垂直配向 CNT の合成において、硝酸鉄濃度および CVD 温度を制御することにより合成される CNT の層数、外径および内径を制御できる可能性を見出した。

謝辞

本研究は、独立行政法人 科学技術振興機構 (JST) 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボン活用技術の創成」の一環として行われた。研究の遂行には遠藤彰三事業総括、野坂俊紀副研究統括をはじめ多数の関係者の協力を得た。また、太陽日酸株式会社の赤坂京子氏には透過型電子顕微鏡で観察した CNT の写真の解析で協力を得た。太陽日酸株式会社の長坂岳志氏には CVD による配向 CNT の合成に関して有益な助言を頂いた。JST ならびに関係者各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) S. Iijima: *Nature* **354** (1991)56.
- 2) 栗野祐二：ナノカーボンの材料開発と応用，監修 篠原久典，シーエムシー出版 (2003) 215.
- 3) 中山喜萬：ナノカーボンの材料開発と応用，監修 篠原久典，シーエムシー出版 (2003) 259.
- 4) 石川正司：未来エネルギー社会をひらくキャパシタ，ケイ・ディー・ネオブック (2007) 66.
- 5) T. Nagasaka, M. Yamamura, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Akasaka, K. Hirahara, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 06FF06.
- 6) 大陽日酸株式会社，大阪府，公立大学法人大阪府立大学：特願 2009-533198.
- 7) S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, and Y. Nakayama: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 1929.
- 8) 湯村守雄：カーボンナノチューブ ー期待される材料開発ー，シーエムシー出版 (2001) 16.