アルコール熱化学気相蒸着法に基づく単層カーボンナノチューブの成長装置の開発*

仲 健太^{*1}・内田 貴司^{*2}・内山 英史^{*3}浅地 豊久^{*3}・吉田 善一^{*1,2}

Development of Growth System for Single-Walled Carbon Nanotubes Based on Alcohol Thermal Chemical Vapor Deposition Method

Kenta NAKA^{*1}, Takashi UCHIDA^{*2}, Hidefumi UCHIYAMA^{*3}, Toyohisa ASAJI^{*3} and Yoshikazu YOSHIDA^{*1,2}^{*1} Graduate School of Engineering, Toyo University, 2100, Kujirai, Kawagoe-shi, Saitama 350-8585, Japan^{*2} Bio-Nano Electronics Research Centre, Toyo University, 2100, Kujirai, Kawagoe-shi, Saitama 350-8585, Japan^{*3} Tateyama Machine Co., Ltd., 30 Shimonoban, Toyama-shi, Toyama 930-1305, Japan

(Received November 6, 2010, Accepted December 28, 2010)

We have developed a growth system for carbon nanotubes (CNTs) based on an alcohol thermal chemical vapor deposition (A-CVD). This system, which is similar to a cold wall-type CVD system, has an additional tubular electric furnace. The additional furnace is installed at a gas inlet in order to heat the carbon source gas. In this study, we have investigated the effect of the gas inlet heating to the grown CNTs by Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). It was found that the smaller diameter single-walled CNTs (SWCNTs) could be grown with a gas inlet heating at 800°C compared to the grown SWCNTs obtained without gas inlet heating. The two-furnace A-CVD system can provide a new method of a diameter-controlled growth of SWCNTs.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) を基板上に直接成長させる方法の一つにアルコールを炭素源として用いる熱化学気相蒸着 (A-CVD) 法がある。A-CVD 法を用いて単層 CNT を成長させると良質のものが成長できることが報告されている¹⁾。A-CVD 法には基板とともに反応室全体をヒーターで加熱し、CNT を成長する方法 (ホットウォール型)¹⁾と反応室は加熱せずに基板台のみを加熱し、CNT を成長する方法 (コールドウォール型)²⁾などがある。ホットウォール型やコールドウォール型のメリットは装置構造の単純さであるが、基板加熱の機構とプロセスガス加熱の機構が同一であるため基板加熱やプロセスガス加熱が CNT の成長に与える影響をそれぞれ単独で確かめることができない。

本研究では、直径やカイラリティー制御を目指し、基板とプロセスガスを独立して加熱できる構造を持った A-CVD 装置を開発している。本報では、基板加熱のみを使った場合と基板加熱とプロセスガスの加熱両方を使った場合それぞれの条件で CNT 成長実験を行い、新しく開発した A-CVD 装置の有効性を調べた。

2. 実験方法

Fig. 1 に開発した A-CVD 装置の模式図を示す。内径 15.9 cm のチャンバーには 800°C まで加熱できる基板加熱ヒーターがある。チャンバー圧力は、キャパシタンスマノメータ ($1.3 \sim 1.3 \times 10^4$ Pa) により計測でき、ボールバルブ

Fig. 1 Schematic drawing of a developed A-CVD system.

により排気容量を制御することが出来る。チャンバー上部には石英管 (内径 1.5 cm, 外径 1.8 cm) と 1000°C まで加熱できる石英管加熱ヒーターがある。石英管の長さが 30 cm, 石英管加熱ヒーターの長さが 20 cm である。CVD の炭素源には気化したエタノール (純度 99.5%) を使用した。エタノールはマスフローコントローラ (MFC) により 3~120 sccm の範囲で流量調節できる。石英管内を流れるガスの流速 v_{qua} [m/min] はガスの流量 V_{gas} [sccm], ガスの温度 T_{gas} [°C], 石英管の断面積 A_{qua} [m²], チャンバー圧力 P [Pa] から,

$$v_{\text{qua}} = \left(\frac{V_{\text{gas}} \times 10^{-6}}{A_{\text{qua}}} \right) \left(\frac{101325}{P} \right) \left(\frac{T_{\text{gas}} + 273.15}{273.15} \right) \quad (1)$$

と表せる。流速を算出する際、 T_{gas} は室温 (25°C) として見積もった。また、成長用基板には熱酸化膜付き Si 基板 (SiO₂ 膜厚: 100 nm) を 10 mm × 20 mm にカットし、その基板に対し触媒として Fe/Co のゼオライト担持触媒¹⁾を 10 μl 滴下し、スピンコーティングしたものを使用した。Table

* 平成22年11月4日 第51回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 東洋大学大学院工学研究科 (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井2100)^{*2} 東洋大学バイオ・ナノエレクトロニクス研究センター (〒350-8585 埼玉県川越市鯨井2100)^{*3} 立山マシン株式会社 (〒930-1305 富山県富山市下番30)

Table 1 Growth conditions.

Sample	T_{qua} (°C)	V_{gas} (sccm)	P (Pa)	v_{qua} (m/min)
I	25	120	220	340
II	25	120	1000	75
III	25	12	1000	7.5
IV	25	3	1000	2
V	800	120	220	340
VI	800	120	1000	75
VII	800	12	1000	7.5
VIII	800	3	1000	2

1には実験条件を示す．いずれの実験条件においても成長時間は5分間，基板加熱温度は800°Cとした．サンプルI～IVは石英管温度 (T_{qua}) が室温 (25°C) においてチャンバー圧力やガス流量を制御し石英管内ガス流速を2 m/min～340 m/minまで変化させた一連の実験である．サンプルV～VIIIは $T_{\text{qua}} = 800^\circ\text{C}$ における石英管内ガス流速を2 m/min～340 m/minまで変化させた一連の実験である．成長後の基板はラマン分光法と走査型電子顕微鏡 (SEM) 法により評価した．

3. 結果と考察

Fig. 2(a), (b)にそれぞれサンプルIV, VIIIのSEM像を示す．それぞれのSEM像から粒径約400 nmのゼオライト粒子，直径約6 nmの糸状の物質を観察できた．糸状の物質の密度はSEM像から判断する限りではほぼ等しい．

Fig. 3(a)～(d)には，それぞれサンプルII, IV, VI, VIIIについての633 nm励起のラマンスペクトルを示す．それぞれのラマンスペクトルにおいて，1590 cm^{-1} 付近に鋭くかつ分枝したGバンド，1350 cm^{-1} 付近にグラファイト構造の乱れ由来のDバンド，150 cm^{-1} ～400 cm^{-1} 付近には単層CNT特有のラジアルブリージングモード (RBM) を観察することができた．Gバンドについて，(a)～(d)すべてにおいてピークの形状や位置はほぼ等しい．Dバンドについては，流速の遅い場合 (**Fig. 3(b), (d)**) は，Dバンドの相対強度が流速の速い場合 (**Fig. 3(a), (c)**) に比べて大きな値を示したが石英管加熱の有無による差は見られなかった．一方でRBMに関しては，高波数側と低波数側のピーク強度分布に違いが見られた．

Fig. 4(a)～(d)には，それぞれサンプルII, IV, VI, VIIIについての488 nm励起のラマンスペクトルを示す．**Fig. 3**の633 nm励起の場合と同様にGバンドについて，(a)～(d)すべてにおいてピークの形状や位置はほぼ等しい．Dバンドについては，流速の遅い場合 (**Fig. 4(b), (d)**) は，Dバンドの相対強度が流速の速い場合 (**Fig. 4(a), (c)**) に比べて大きな値を示し，RBMに関しては，高波数側と低波数側のピーク強度分布に違いが見られた．

Fig. 5(a), (b)にはそれぞれ，633 nm励起と488 nm励起のラマンスペクトルにおける特定のRBMピークの相対強度比のガス流速依存性を示す．ここで，633 nm励起のスペクトルの場合は低波数側の代表的ピークとして190 cm^{-1} およ

Fig. 2 SEM images of (a) sample IV, (b) sample VIII. **Fig. 3** Resonance Raman spectra of (a) sample II, (b) sample IV, (c) sample VI, and (d) sample VIII. These spectra were acquired with a wavelength of 633 nm. **Fig. 4** Resonance Raman spectra of (a) sample II, (b) sample IV, (c) sample VI, and (d) sample VIII. These spectra were acquired with a wavelength of 488 nm.

び高波数側の代表的ピークとして280 cm^{-1} のピークの相対強度比 (I_{190}/I_{280}) について考えた．また，488 nm励起のスペクトルの場合は，低波数と高波数それぞれの代表的ピークとして205 cm^{-1} と303 cm^{-1} のピークの相対強度比 (I_{205}/I_{303}) について考えた．石英管温度800°Cでは，流速が遅くな

Fig. 5 (a) RBM peak intensity ratio I_{190}/I_{280} as a function of gas velocity in a quartz tube for the 633 nm-excitation. The open circle shows the peak intensity ratio for $T_{\text{qua}} = 25^\circ\text{C}$. The filled square is for $T_{\text{qua}} = 800^\circ\text{C}$. (b) RBM peak intensity ratio I_{205}/I_{303} as a function of gas velocity in a quartz tube for the 488 nm-excitation. The open circle shows the peak intensity ratio for $T_{\text{qua}} = 25^\circ\text{C}$. The filled square is for the $T_{\text{qua}} = 800^\circ\text{C}$.

ると I_{190}/I_{280} および I_{205}/I_{303} の値が小さくなっており、石英管温度 25°C では I_{190}/I_{280} および I_{205}/I_{303} は流速に対して、ほぼ一定であった。RBM 波数 (ω_{RBM}) は CNT 直径 (d_{T}) と $\omega_{\text{RBM}} = 248/d_{\text{T}}$ であらわされる反比例の関係がある³⁾ため、流速が遅くなるとより直径の小さい CNT が生成されているといえる。

4. ま と め

基板とプロセスガスを独立して加熱できる構造を持った A-CVD 装置を開発した。石英管温度 25°C と 800°C の比較においては 800°C の時の方が小さい直径の単層 CNTs が成長した。本研究により開発した A-CVD 装置が直径制御に対して有効である可能性を示すことができた。ただし、石英管温度と CNT 直径との関係性はさらに調べなくてはならない。今後、石英管加熱温度依存性や基板加熱温度の低温化について実験を行い、構造完全性の高く直径が制御された単層 CNT を基板温度低温で成長させる技術を確認していきたい。

〔文 献〕

- 1) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno: Chem. Phys. Lett., **360** (2002) 229.
- 2) S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett., **386** (2004) 89.
- 3) 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.