

# 熱物性値測定に向けた単層カーボンナノチューブのシリコン基板上生成

## Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silicon Wafer for their Thermal Property Measurement

機正 \*村上 陽一 (東大工院) 千足 昇平 (東大工院)  
宮内 雄平 (東大工院) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Yoichi MURAKAMI, Shohei CHIASHI, Yuhei MIYAUCHI, and Shigeo MARUYAMA  
Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

The high quality single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were synthesized directly on a flat surface of Si substrate with newly developed method featuring an easy/costless dip-coating of catalytic solution along with the alcohol catalytic CVD (ACCVD) method. Characterization of the SWNTs was done with SEM and Raman analyses, revealing that unprecedentedly abundant, uniform, and high quality SWNTs were synthesized directly on Si surface, with narrow diameter distribution around 1.2-1.3 nm.

*Key Words:* Carbon nanotube, SWNT, CVD, Alcohol CCVD, Silicon, Thermal property

### 1. 緒言

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、その特異な一次元形状に起因して、従来材料とは大きく異なる電氣的・機械的特性を示すことが知られている<sup>(1)</sup>。今後加速的に進むと予想される SWNT の新規用途開発において、その物性解明は不可欠である。現時点で、その電氣的特性は、トランジスタ等の電子デバイス応用に関連して実験的に明らかにされつつある<sup>(2)</sup>。対照的に、伝熱特性についてはナノチューブ長さのべき乗で増加する特異な一次元熱伝導率が予測され<sup>(3-5)</sup>、また一部の数値計算では非常に高い熱伝導率が予測されている<sup>(6)</sup>にも関わらず、実験的には殆ど解明に至っていないのが現状である。その理由の一つに、熱物性測定に望ましい形態で SWNT を合成する方法自体が未知であることが挙げられる。熱伝導率の測定例は数件報告されているが、大量合成法で生成された SWNT をマット状にしバルクで測定した例<sup>(7)</sup>、或いは比較的ハンドリングの容易な多層カーボンナノチューブ(MWNT)を試験台に取り付け測定した例<sup>(8)</sup>があるのみで、SWNT の一本もしくは数十本程度のバンドルでの測定報告例は無い。様々な誤差要因抑制の為、Si 微細加工等により作成された土台に直接 SWNT を合成するのが理想であるが、そもそも Si 表面に直接 SWNT を合成した例<sup>(9-11)</sup>自体が稀で、これらについても、蒸着或いはスパッタによって Si 基板表面に触媒金属を事前製膜し、比較的質の低い SWNT が合成されたのみである。本研究では SWNT の各種熱物性測定を見据え、先立ってシリコン基板自然酸化膜上への SWNT 直接合成方法を開発した。具体的にはシリコン表面への触媒担持に非常に簡易かつ安価な方法であるディップコート法を用い、また SWNT 合成には著者らのグループが開発したアルコール CVD 法 (ACCVD 法)<sup>(12,13)</sup>を用いて、750 °C の比較的低温条件下で、高純度・大量かつ均一な SWNT を、触媒金属の基板上への事前製膜を必要とせずに合成する手法を、本研究において初めて開発したものである。

### 2. 試料調整及び実験

以下に、最適条件における試料調整手順を示す。まず酢酸モリブデン及び酢酸コバルトを、各金属種の重量が溶液全体に対して 0.01 wt% となるようにエタノールに溶解する。これに、シリコン基板に対する濡れ性を改善する目的でエチレングリコールを 1 wt% 添加する。清浄な自然酸

化膜付 Si ウエハを液中に 30 分浸漬後、4 cm/s の一定速度にて引き上げる。これを 400 °C 空気中で焼成し、表面に吸着された有機層を除去すると共に、Mo/Co からなる触媒合金微粒子の酸化物を固着させる。本研究で用いた ACCVD 法は、従来大半を占めてきたメタン及びアセチレンを炭素源に用いる方法 (最適合成温度: 900 °C) と比較し、アモルファスカーボンを殆ど含まない高純度の SWNT を生成することが可能である<sup>(12)</sup>。Fig. 1 に CVD 装置を示す。シリコン片を石英ボートにのせ、これを石英管内にセットし、Ar/H<sub>2</sub> (3%H<sub>2</sub>) を流しながら試験部を電気炉で加熱してゆく。ACCVD 法における最適合成温度の 750 °C に達した後、Ar/H<sub>2</sub> を止め、真空ポンプに接続するバルブを全開にし、試験部を真空とする。石英管入口直前にある圧力計が 10 Torr で一定となるようにエタノール蒸気を試験部に供給し、一定時間経過後エタノールの供給を止める。電気炉を切り、再び Ar/H<sub>2</sub> を流しながら室温へと戻す。

### 3. 結果及び考察

Fig. 2 に、(a)昇温中に何も流さず 30 分間 CVD を行った場合、及び(b)昇温中に Ar/H<sub>2</sub> (3%H<sub>2</sub>) を流し 10 分間 CVD 行った場合のそれぞれについて、シリコン表面の SEM 像を示す。(a)において、背景の暗色部がシリコン基板であり、その上にバンドルになった SWNT (白い線状のもの) が合成されていることが確認できる。単独の SWNT も存在すると考えられるが、SEM では通常撮影できない。(b)は(a)の場合より CVD 時間が短いから、シリコン基板表面が全く見えていないことから、より大量の SWNT が合成できていることがわかる。これは、昇温中に流した Ar/H<sub>2</sub> 中の水素により、酸化状態であった触媒金属微粒子が還元

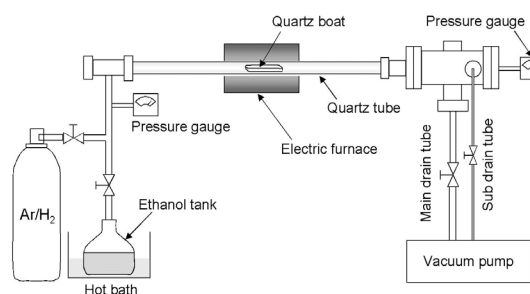


Fig. 1. Schematics of the 'Alcohol CCVD' apparatus

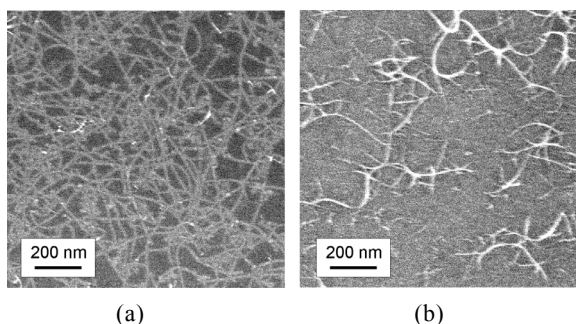


Fig. 2. SEM images of SWNTs synthesized directly on Si surface when (a) no gas and (b) Ar/H<sub>2</sub> (3% H<sub>2</sub>) were supplied during heating up of electric furnace. ACCVD reaction time for these cases was 30 min and 10 min, respectively.

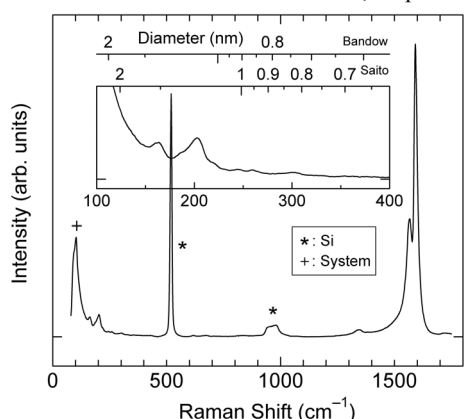


Fig. 3. Raman spectrum for the sample exhibited in Fig. 2(b).

され、より顕著に触媒能を発揮したと為と考えられる。Mo/Co触媒の還元過程は文献(14)に詳しく議論されている。

Fig. 2(b) に示された試料表面の任意 5 点にて行ったラマン分光測定結果の算術平均スペクトルを Fig. 3 に示す。レーザー波長は 488 nm を使用した。1590 cm<sup>-1</sup> 付近の鋭いピークは G-band と呼ばれ、グラファイト構造の sp<sup>2</sup> 炭素の面内振動を反映している。1350 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは D-band と呼ばれ、sp<sup>2</sup> 構造の欠陥を反映している。これらの強度比は G/D 比と呼ばれ、しばしば SWNT の質を評価する目安として用いられる。Fig. 3 のスペクトルでは G/D 比が 30 を超えており、大量合成 SWNT を凌駕する質を有していることが予想される。また Fig. 2(a) のラマン分光強度は Fig. 2(b) の場合の約 1/40 であり、水素還元を伴う後者の方が圧倒的に大量の SWNT が生成できている。すなわち生成量にリニアに影響する<sup>(13)</sup>CVD 時間だけでなく、指数的に影響する還元度合も併せて操作することで、幅広い範囲で、SWNT 生成量の制御が可能であると言える。

Fig. 3 の挿入図は低波数領域を拡大したもので、164 cm<sup>-1</sup> 及び 203 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは、SWNT に特有な直径方向の振動、Radial Breathing Mode (RBM) を表している。これから SWNT のおおよその直径分布を、例えば  $d \text{ (nm)} = 248 / \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  ( $d$ : SWNT 直径,  $\nu$ : ラマンシフト) などの関係式によって求めることができる<sup>(1,2)</sup>。この RBM スペクトルを、USY 型ゼオライトを担体として ACCVD を行った場合と比較したのが Fig. 4 である。直径分布は CVD の温度と圧力に依存する<sup>(13)</sup>が、これらは ACCVD 法により大量合成される SWNT の代表的なスペクトルを表している。図中の縦線は 488 nm の入射光に共鳴するピーク位置を示している。明らかなのは、Mo/Co を触媒として生成された SWNT は、Fe/Co を用いて生成されたものと比較し、1 nm 前後の生成が抑制されている点である。また Si 上に生成

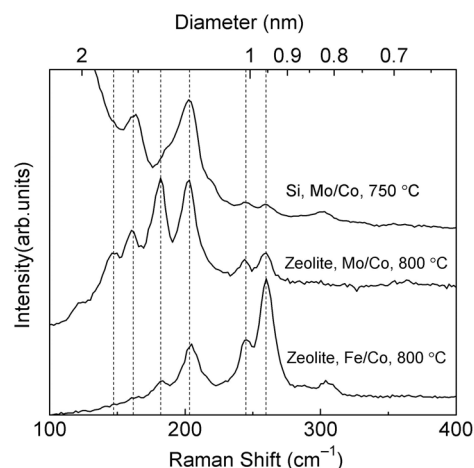


Fig. 4. RBM spectra comparison between the cases when Si and zeolite were employed for the catalytic base.

された SWNT については、直径分布が 1.2~1.3 nm を中心とした比較的狭い範囲にあることがわかる。SWNT の電子状態が van Hove 特異性によるピークを持つために、限られたカイラリティを持つ SWNT のみが特定の波長の光と共鳴しうることが知られており、これに基づいて SWNT 直径と共鳴エネルギーを整理した Kataura Plot<sup>(15)</sup>がカイラリティ分布の推定によく用いられる。これによると、488 nm のレーザーで励起した場合、243 cm<sup>-1</sup> 及び 257 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは金属、そして 164 cm<sup>-1</sup>、183 cm<sup>-1</sup> 及び 203 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは半導体 SWNT からの共鳴であることがわかる。但し、これは励起波長との共鳴の議論であり、Fig. 2(b) にて生成された全てが半導体 SWNT とは限らないことに注意が必要である。今後、複数レーザー波長によるラマン測定を行い、カイラリティ分布を明らかにする必要がある。

#### 4. まとめ

本研究において初めて、Si 基板の自然酸化膜上に直接、良質・大量かつ均一の SWNT が合成された。その直径分布は、1.2~1.3 nm を中心とした比較的狭いものであった。水素による触媒還元の影響が示され、還元度による生成量の制御方法が提案された。エチレングリコール添加による濡れ性改質により、Si 基板という完全平滑面上に触媒金属が担持され、これは固体壁面における SWNT 生成において、微細構造を有する触媒担体が必ずしも必要ではないことを意味している。現在 Si リソグラフィ技術を用いて熱物性測定の土台を作成中である。物性測定の成果は SWNT を用いた各種ナノデバイス作成に活かされる。

#### 参考文献

- (1) Saito, R. et al., Physical Properties of Carbon Nanotubes, ICP, 1998.
- (2) Dresselhaus M.S. et al, Carbon Nanotubes, Springer, 2001.
- (3) Maruyama, S., Physica B, **323** (2002) 193.
- (4) Maruyama, S., Micro. Thermophys. Eng., **7** (2003) in press.
- (5) Livi, R. and Lepri, S., Nature, **421** (2003) 327.
- (6) Berber, S. et al., Phys. Rev. Lett., **84** (2000) 4613.
- (7) Hone, J. et al., Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 4613.
- (8) Kim, P. et al., Physica B, **323** (2002) 67.
- (9) Franklin, N. R. et al., Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 4571.
- (10) Nerushev, O. A. et al., Physica B, **323** (2002) 51.
- (11) Yoon, Y. J. et al., Chem. Phys. Lett. **366** (2002) 109.
- (12) Maruyama, S. et al., Chem. Phys. Lett., **360** (2002) 229.
- (13) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., submitted.
- (14) Alvarez, W. E. et al., Carbon, **39** (2001) 547.
- (15) Kataura, H. et al., Synthetic Metals, **103** (1999) 2555.