

銅基板を用いた Cu-Zn 系合金ナノ構造体の形成

令和 5 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

ナノ材料物理化学研究室

盛井元仁

—目次—

第一章 序論

| | |
|------------------|---|
| 1.1 酸化亜鉛ナノ構造体 | 5 |
| 1.2 酸化亜鉛の構造や特徴 | 5 |
| 1.3 酸化亜鉛ナノ構造体の応用 | 6 |
| 1.4 Cu-Zn 合金について | 7 |
| 1.5 本研究の概要 | 7 |
| 参考文献 | 8 |

第二章 熱 CVD 法による酸化亜鉛を主にした ナノ構造体の合成

| | |
|---------------------------------|----|
| 1 序論 | 9 |
| 1.1 化学気相成長法(CVD)について | 9 |
| 1.2 CVD 法での酸化亜鉛を用いた基板上へのナノ構造体形成 | 9 |
| 1.2.1 反応温度について | |
| 1.2.2 反応時間について | |
| 1.2.3 基板の種類について | |
| 1.2.4 基板表面について | |
| 1.2.5 亜鉛源について | |
| 1.2.6 酸素源について | |
| 1.3 本研究の目的と概要 | 12 |
| 2 実験 | 13 |
| 2.1 実験装置について | 13 |
| 2.2 基板の作製 | 13 |
| 2.3 各パラメータについて | 13 |
| 2.4 基盤の配置について | 13 |

| | |
|-----------------------------|----|
| 2.5 形成物の評価 | 15 |
| 2.5.1 走査型電子顕微鏡(SEM)観察 | |
| 2.5.2 透過型電子顕微鏡(TEM)観察 | |
| 2.5.3 エネルギー分散型 X 線分析(EDS)観察 | |
| 3 結果と考察 | 16 |
| 3.1 SEM 観察 | 16 |
| 3.1.1 成長温度の影響 | |
| 3.1.2 基板と亜鉛粉末との距離による影響 | |
| 3.1.3 基板内での構造変化 | |
| 3.2 EDS 観察 | 29 |
| 3.3 基板温度の条件について | 30 |
| 3.4 基板配置の条件について | 31 |
| 3.5 亜鉛粉末の密度の変化 | 32 |
| 3.6 まとめ | 33 |
| 参考文献 | 34 |

第三章 改良型メタルフリーCVD 法による シリコン基板への CNT 形成

| | |
|-------------------------|----|
| 1 序論 | 35 |
| 1.1 カーボンナノチューブ(CNT)について | 35 |
| 1.2 金属の触媒効果 | 35 |
| 1.3 メタルフリーCNT について | 36 |
| 1.4 本研究の目的と概要 | 36 |
| 2 実験 | 38 |
| 2.1 実験装置について | 38 |
| 2.2 SB 処理について | 39 |
| 2.3 各パラメータについて | 40 |
| 2.4 評価方法 | 40 |
| 3 結果と考察 | 40 |
| 3.1 SB 処理による基板の変化 | 40 |
| 3.2 各条件による形成物の SEM 観察 | 42 |
| 3.3 6:4 シリコン基板 | 52 |

| | |
|------------------------|----|
| 3.4 炭素源導入量の変化による形成物の影響 | 52 |
| 3.5 まとめ | 53 |
| 参考文献 | 54 |

| | |
|--------|----|
| 第四章 結論 | 55 |
|--------|----|

| | |
|----|----|
| 謝辞 | 56 |
|----|----|

第一章 序論

1.1 酸化亜鉛ナノ構造体

近年次元や構造が制御されたナノ構造体が注目されている。ナノ構造体はその広い表面積や他の素材にはない優れた性質を持つことから多様な応用が期待されている。その中でも酸化亜鉛は幅広いバンドギャップ、大きな励起子束縛エネルギー、圧電性、低い仕事関数などの様々な特性を持つために近年注目されている材料であり、電界放出ディスプレイ、室温 UV レーザーなどへの応用が期待されている【1】。また、酸化亜鉛はこれまでにゴムの硫化促進剤、触媒、白色顔料、日焼け止めクリームなどに用いられており、安全で安価な材料であることが知られている。

1.2 酸化亜鉛の構造や特徴

酸化亜鉛は六方晶ウルツ鉱型の結晶構造であり、 c 軸に極性を持っている。また(2110)、(0110)、(0001)という三つの成長が速い結晶成長面がある(図 1.1)。熱力学的に平衡条件下では配向して成長しやすく、 c 軸方向に成長して六角ロッド状構造になる傾向がある【2】。圧力、キャリアーガス流量、反応時間を制御することで酸化亜鉛ナノ構造体の異なる結晶面の成長を促進でき、その結果、様々な形態をとることができる。例えば、酸化亜鉛ナノ構造体を(0110)方向に成長させると広い(2110)面と狭い(0001)面を持つベルト状の構造になる。さらに、 o 末端-(0001)面が負荷電を Zn 末端-(0001)面が正電荷を持つために、静電作用により湾曲したリング状またはコイル状の構造になる【3】。また反応温度や亜鉛源の種類など条件を変化させることで、ロッド【4】やベルト【5】以外に、ワイヤー【6】、テトラポッド【7】、クシ【8】、ネイル【9】、ニードル【10】など多様な構造が得られる。このような形態はそれぞれ特有な性質を示すことが知られている。様々な応用のために、酸化亜鉛ナノ構造体の形態を制御することが重要な課題である。

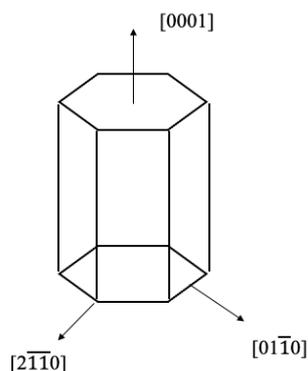


図 1.1 酸化亜鉛の成長しやすい結晶構造

1.3 酸化亜鉛ナノ構造体の応用

酸化亜鉛ナノ構造体は様々な形態をとり、その形態に依存した特性を示すことで知られている。そのため、多様な分野で応用が期待されており、以下にその例を挙げる。

酸化亜鉛ナノ構造体の中でも、薄膜状にしたものの応用が最もよく研究されている。例えば、透明導電膜への応用である。金属やグラファイトなどの主な電気を通す物質は可視光領域に吸収を持つため、透明導電膜として用いることはできない。そこで、利用するのが幅広いバンドギャップを持つ材料である。現在、ITO という酸化インジウムに酸化スズを添加したものが用いられている。しかし、近年 In は枯渇が懸念されており高価な材料（1 kg あたり 800~1000 \$）である。酸化亜鉛は大量に存在し、安価（1kg あたり 236 円前後）な幅広いギャップを有する材料であるため、ITO の代替として注目されている。しかし、ITO と比較して抵抗率が高いという問題点がある。もう一つの In の代替が期待されているものとして、InGaN を利用した青色発光素子がある【11】。酸化亜鉛からの青色の発光を得るには p 型と n 型の酸化亜鉛薄膜を作製し、pn 接合を利用する。酸化亜鉛は不純物や格子欠陥により n 型半導体になりやすいため実現は困難であった。しかし近年、基板温度傾斜法【12】を用いて p 型酸化亜鉛が生成され実用化が期待されている。また、酸化亜鉛は半導体であるために、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると電子とホールが生成し、これを化学反応として利用すると光触媒として作用し、電気回路内で利用すると太陽電池として使える。さらに、酸化亜鉛は透明であるので、窓に酸化亜鉛薄膜をつけることで、簡単に光触媒や太陽電池として利用することができる。

一次元酸化亜鉛ナノ構造体は 1997 年に酸化亜鉛ナノワイヤーのレーザー発振【13】が確認されて以来、盛んに研究されている。ワイヤー、ロッド、ニードル、ベルトといった様々な一次元構造が生成している。ワイヤー、ロッド、ニードル構造はアスペクト比が大きく先端が細い形状であるために電界放出源として注目されている【14】。また、酸化亜鉛ナノワイヤーの圧電特性を利用したナノ発電機への応用も期待されている。基板上に垂直に(0001)方向へナノワイヤーを成長させる。ナノワイヤーと基板との接触部分に塗布した銀ペーストと、外部抵抗 R_L (500 M Ω)および白金で被覆した原子間力顕微鏡(AFM)のシリコン探針とで電気回路を組み、探針をコンタクトモードで酸化亜鉛ナノワイヤーに負荷(5 nN)によって曲げた後に開放すると酸化亜鉛の圧電効果により起電力が発生する【15】。

また、クシ型、ナノウォール、テトラポッド型などの一次元でない酸化亜鉛ナノ構造体も注目されている。例えば、クシ型酸化亜鉛ナノ構造体はベルト状の片側または両側から周期的にロッドが成長した形態である【8】。そして、規則正しいロッドとロッドの隙間を利用することで、回折格子として応用が期待されて

いる【16】。このように、酸化亜鉛ナノ構造体はその形態に応じて様々な特性を示す。

1.4 Cu-Zn 合金について

Cu-Zn 系合金とはすなわち黄銅、真鍮と呼ばれているものであり、その特性は非常に優れており、複雑な形状に対しての加工のしやすさ、耐食性の高さ、色調の美しさ、電気伝導性の高さ、毒性がないことなどから現在に至るまで様々なものに使用されている【17】。

一般的に黄銅とは Cu65 %、Zn35 %の合金である。Cu と Zn の割合によって性質が大きく変化し、さらに Fe や Sn を添加することで応用の幅が広がる。黄銅の種類は細かく分類されており、JIS で登録されているものとしては C2600 七三黄銅 (Cu70 %、Zn30 %)、C2801 六四黄銅 (Cu60 %、Zn40 %)、C3604 快削黄銅 (Cu57~61 %、Pb1.8~3.7 %、Fe0.05 %以下、Fe+Sn1 %以下、残りが Zn)、C3117 鍛造用黄銅 (Cu57~61 %、Pb1~2.5 %、Fe+Sn1 %以下、残りが Zn)、C4430 アドラミラルティ黄銅 (Cu70~73 %、Pb0.05 %以下、Fe0.05 %以下、Sn0.9 %~1.2 %、As0.02~0.06 %、残りが Zn)、C4621 ネーバル黄銅 (Cu61~64 %、Pb0.2 %以下、Fe0.1 %以下、Sn0.7~1.5 %、残りが Zn)などが存在する。これら全ての黄銅に共通する性質は耐食性、耐海水性を高めていても展延性や熱間鍛造性、切削加工性が失われず加工しやすく、かつ導電性が高いという点である。このことから黄銅は複雑な形状や細かい装飾に加工することが可能で様々な用途に用いられている。

1.5 本研究の概要

CVD(化学気相成長法)は金属ナノ構造体やカーボンナノチューブなどの合成法として古くから用いられている方法である。原料として気体を導入し、熱分解することで様々な形成物が得られる。今回はこの CVD 法を用いて既存の研究に新しい条件を加えたことによる構造物の変化や条件の変化を調べた。

第二章では酸化亜鉛ナノ構造体の研究に注目し、銅基板と酸化亜鉛を組み合わせることにより Cu-Zn 系合金ナノ構造体の形成を試みた。酸化亜鉛ナノ構造体はわずかな条件変化で多様な形態をとることで知られており、今回は成長温度や基板の配置などを変化させ、その影響を亜鉛粉末の密度などを参考に議論した。

第三章ではカーボンナノチューブ(CNT)の研究に注目し、金属触媒を用いずに CNT が形成される条件を調べた。成長温度、成長時間などのパラメータを変更し、どの条件が CNT 形成に最適であるか、また過去の研究と比較して、炭素源の導入量などを参考にし、議論した。

参考文献

- 【1】 M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 292, 1897 (2001)
- 【2】 Z. L. Wang, *J. Phys. Conden. Mater.*, 16, 829 (2004)
- 【3】 X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang, *Science*, 303, 1348 (2004)
- 【4】 P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang, *Nano Lett.*, 3, 1315 (2003)
- 【5】 Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science*, 291, 1947 (2001)
- 【6】 Y. H. Leung, A. B. Djuriscic, J. Gao, M. H. Xie, W. K. Chan, *Chem. Phys. Lett.*, 385, 155 (2005)
- 【7】 H. Ham, G. Shen, J. Hee Cho, T. J. Lee, S. H. Seo, C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 404, 69 (2005)
- 【8】 Y. H. Leung, A. B. Djuriscic, J. Gao, M. H. Xie, Z. F. Wei, S. J. Xu, W. K. Chan, *Chem. Phys. Lett.*, 394, 452 (2004)
- 【9】 C. S. Lao, P. X. Gao, R. S. Yang, Y. Zhang, Y. Dai, Z. L. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 417, 358 (2006)
- 【10】 T. Y. Kim, J. Y. Kim, S. H. Lee, H. W. Shim, S. H. Lee, E. K. Suh, K. S. Nahm, *Synthetic Met.*, 144, 61 (2004)
- 【11】 A. Tsukazaki, A. Ohmoto, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Kawasaki, *Nat. Mater.*, 4, 42 (2005)
- 【12】 T. Koida, D. Komiyama, M. Ohtani, M. Lippamaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 565 (2005)
- 【13】 K. Z. Tang, P. Yu, G. K. L. Wang, M. Kawasaki, H. Koinuma, Y. Segawa, *Solid State Commun.*, 103, 459 (1997)
- 【14】 H. Ham, G. Shen, J. H. Sho, T. J. Lee, S. H. Seo, C. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 404, 69 (2005)
- 【15】 S. Yin, T. Sato, *Nano Science*, 21, 68 (2006)
- 【16】 Z. W. Pan, S. M. Mahurih, S. Dai, D. H. Lowndes, *Nano Lett.*, 5, 723 (2005)
- 【17】 Y. Zhou, Q. Ye, Y. Han, G. He, C. Chen, *molecules*, 28, 6509 (2023)

第二章 熱 CVD 法による酸化亜鉛を主にしたナノ構造体の合成

1 序論

1.1 化学気相成長法 (CVD) について

化学気相成長法 (CVD) はカーボンナノチューブ、ナノファイバーや金属ナノ構造体などの合成方法として古くから用いられている。基板などに対し、原料を対象の物質に高温で蒸着させることにより目的物質を形成させる方法である。この CVD 法は他の方法と比較して大量合成、配向制御が可能というメリットが存在する。

1.2 CVD 法での酸化亜鉛を用いた基板上へのナノ構造体形成

CVD 法は酸化亜鉛の多様な合成法の中でも代表的な合成方法であり、条件を変化させることによりワイヤー、ロッド、ウィスカー、クシなどの様々な構造が形成することが知られている。溶液法や電着法などのような他の合成法と比べて比較的結晶性の良い構造が得られて、実験条件を制御することにより様々な形態の構造が得られている。一般的な合成方法は、亜鉛源の下流に基板を設置し、真空排気した後、不活性ガスを流しながら加熱し、反応温度に達したら酸素源を流すという非常に簡便な方法である。この方法での構造を決めるパラメータは電気炉内の温度、不活性ガスの種類や流量、基板温度、触媒、亜鉛源試薬の種類である。これまでもこれらを制御し、様々な構造が得られている。

1.2.1 反応温度について

反応温度を変化させることで構造体の形態が変化することが過去の研究から報告されている。基板は Fe-ITO 基板を用いて行った。400 から 900 °C の異なる反応温度での MOCVD 法による酸化亜鉛ナノ構造体の合成において、低温 (400 から 500 °C) ではニードル、ロッド、クシ型の形成物が得られた。また高温 (600 から 900 °C) ではロッド、ネジロッド、テトラポッド型の形成物が得られている。基板の位置関係にも依存するため一概には報告することは不可能だが、温度の変化によって様々な構造が確認されている。また他にも温度を変化させることで形成物の大きさが変化することも報告されている【1】。

1.2.2 反応時間について

反応時間についても酸化亜鉛ナノ構造体を形成するのに重要なパラメータとなる。過去の研究では反応温度に達したのちに 30 分間酸素源を流して反応させた。基板の配置によって形成物は異なるが、ナノロッド、ナノワイヤー、ナノニードル、テトラポッド型などの構造体を得られた【1】。また他の研究では銅基板を CVD 法によりグラフェンで覆い、さらに銅基板上の成長したグラフェンの上

に 10 分間亜鉛源を流し反応させることで酸化亜鉛ナノワイヤーが得られたという報告がある【2】。このように様々な条件変化での酸化亜鉛ナノ構造体形成の研究が存在するが、反応時間に関しては 10～30 分間での成長が最も多く報告されていた。

1.2.3 基板の種類について

基板はシリコン基板、サファイア基板、亜鉛基板、酸化亜鉛基板などがよく用いられている。異なる基板では基板の格子定数が異なり、酸化亜鉛の格子定数に近い方がエピタキシャル成長することが知られている。例えば、前駆体としてジエチル亜鉛と酸素ガスを用いたシリコン、サファイア、プラチナ基板の異なる基板を検討している報告がある【3】。サファイアとプラチナ基板を用いた場合は垂直に配向した酸化亜鉛ナノロッドが形成し、シリコン基板の場合はランダムに配向したナノロッドが形成することを報告している。

1.2.4 基板表面について

基板表面に加工を施すことによってナノ構造体も変化することが報告されている。当研究室の過去の研究では、Si 基板、削った Si 基板、Fe-ITO 基板を用いて実験を行った【1】。Si 基板はエタノール中の超音波洗浄機で洗浄し、削った Si 基板はサンドペーパー(#320)で表面を削って用いた。Fe-ITO 基板は触媒金属塩化物 SnCl₂、InCl₂、および FeCl₂ をモル比で Sn : In : Fe = 1 : 9 : 36 の割合になるようにエタノールに溶解させた。金属イオンの合計の濃度は 0.2 mol/L になるよう調製し、触媒溶液とした。次に触媒溶液を 300 °C に熱した Si 基板上にアトマイザーを用いて噴霧し Fe-ITO 基板とした。結果、基板表面の凹凸が酸化亜鉛ナノ構造体の成長の初期段階である成長核の形成に影響があると報告された(図 2.1)。これは表面が滑らかな場合では、亜鉛源が基板付近に到着する際にすでに基板に堆積している亜鉛と凝集することで大きい成長核を作ることができるために大きいサイズの酸化亜鉛ナノ構造体が形成される。一方で金属粒子または削ることで表面に凹凸ができた基板はその凹凸によって大きい成長核の形成が阻害され比較的小さい成長核が形成し小さいサイズの酸化亜鉛ナノ構造体を形成すると考えられている(図 2.2)。

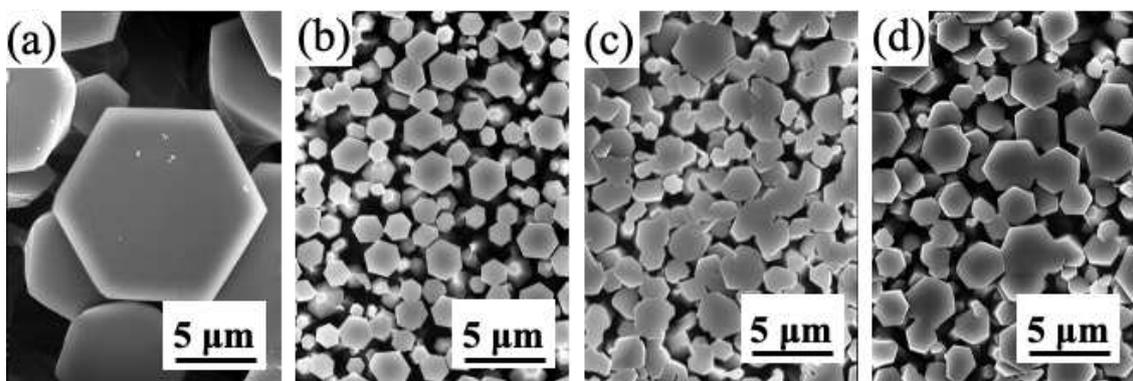


図 2.1 吹きつけ量を変化させた Fe-ITO 基板

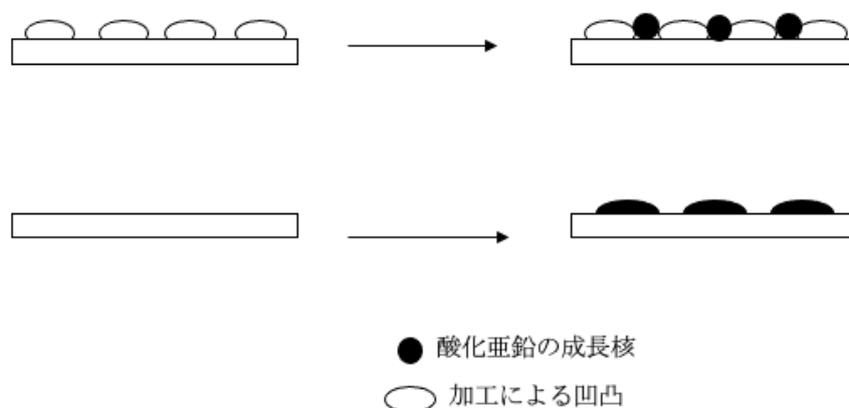
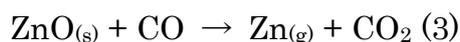
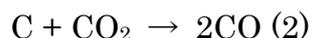
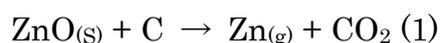


図 2.2 表面を加工した基板の酸化亜鉛成長イメージ図

1.2.5 亜鉛源について

酸化亜鉛ナノ構造体の合成における亜鉛源は亜鉛粉末、酸化亜鉛粉末、酸化亜鉛とグラファイトの混合物などがある。亜鉛粉末は融点 $419.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、亜鉛粉末を出発物質とした熱 CVD 法の反応温度は比較的低温の $500\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。酸化亜鉛粉末の融点は $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、酸化亜鉛を亜鉛源とした熱 CVD 法の反応温度は高温の $1100\sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。酸化亜鉛とグラファイトの混合物では、炭素が酸化亜鉛を還元することで亜鉛蒸気を発生させる【4】。反応は以下の式によって起こる。



酸化亜鉛とグラファイトの混合物の反応式を用いた熱 CVD 法での反応温度は約 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。式(1)の反応は $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ほどでは平衡状態であるが、Ar ガスの影響で亜鉛蒸気が下流側に流されることにより、連続的に起こる。

異なる亜鉛源を用いて酸化亜鉛ナノ構造体の合成が報告されている。亜鉛源として酸化亜鉛粉末と酸化亜鉛ナノ粒子にグラファイトまたはカーボンナノチ

ューブを混合したものをを用いることで、異なる形態の形成物が得られた【5】。酸化亜鉛粉末とグラファイトの混合物ではテトラポッド型の形成物が得られた。酸化亜鉛粉末とカーボンナノチューブの混合物からも不均一な直径のロッドを持つテトラポッド型の形成物が得られた。酸化亜鉛ナノ粒子とカーボンナノチューブの混合物からはナノロッドの形成物が得られた。酸化亜鉛の合成においては亜鉛蒸気と酸素の分圧が大きく影響しているため、出発物質の種類は重要な因子となる。

1.2.6 酸素源について

酸素源については、純粋な O_2 ガス、Ar で希釈した O_2 ガス、水蒸気、空気などが用いられている。反応場の酸素密度を変化させることは形成する酸化亜鉛ナノ構造体の形態に影響を与えることが報告されている。電気炉の中心に亜鉛粉末を置き、 O_2 / Ar (1 / 4)の混合ガスを流しながら $440\text{ }^\circ\text{C}$ で加熱するとクシ型酸化亜鉛ナノ構造体が形成する【6】。電気炉の軸方向において、反応性気体の濃度が変化する。クシ型の形成物は亜鉛粉末から数 cm の場所でしか形成されない。これは反応性気体が過飽和になる場所でクシ型構造体が形成されると報告されている。

1.3 本研究の目的と概要

酸化亜鉛を用いた研究は現在でも多く行われている。これまでも熱 CVD 法、通電加熱法、溶液成長法など様々な合成法が開発され、多様な構造を持つ酸化亜鉛ナノ構造体の形成を試みている。今回の研究では酸化亜鉛に銅基板を用いることで Cu-Zn 系合金とし、新しいナノ構造体の形成条件を調べた。酸化亜鉛のナノ構造体での形成方法を参考に、亜鉛粉末が基板に蒸着しやすい条件を調べ、さらに先述した通り酸化亜鉛のナノ構造体がわずかな条件変化で多様な構造をとる特徴を活かし、成長温度、亜鉛粉末と銅基板との距離などの条件を変化させることでどのような構造体が形成されるのかを調べた結果、過去の研究では見られなかった構造体なども確認することができた。また構造体の確認だけではなく、どの条件において特徴的な構造体が形成されるのかを確認するため、基板の形状などにも注目した。最後には亜鉛粉末が対流によって銅基板にどの程度蒸着しているかを議論し、その密度の変化による構造体への影響なども議論した。

2 実験

2.1 実験装置について

電気炉内に燃焼ポート（銅基板と亜鉛粉末が置かれた）が入った石英管を置き、圧力は室圧のままで Ar ガスを流した。電気炉内が十分に Ar ガスで満たされた後、電気炉のスイッチを入れ反応温度まで上昇させた。反応温度に到達したら Ar ガスを O₂ ガスに切り替え、10 分間反応させた。10 分後再び Ar ガスに切り替え電気炉内が室温に戻るまで冷却した。

以下に実験装置を簡略化した図を示す（図 2.3）。

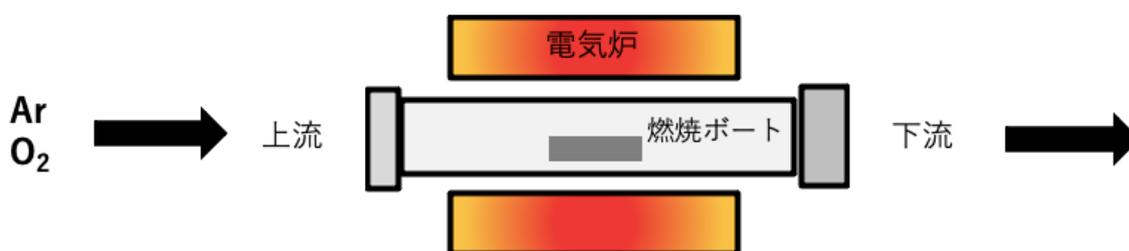


図 2.3 実験装置図

2.2 基板の作製

基板は大きさ 1 cm × 1 cm の銅基板である。この銅基板をサンドブラスト装置で表面を研磨し処理した。その後超音波洗浄機で洗浄したものを今回用いた。

2.3 各パラメータについて

本実験での CVD 法の各パラメータを以下の表に示す。

表 2.1 本実験の各パラメータ

| | |
|------|--------------------------------|
| 成長温度 | 450~650 °C |
| 成長時間 | 10 min |
| 気圧 | 室圧 |
| 基板 | Cu 基板 |
| 酸素源 | Ar、O ₂ (500 mL/min) |
| 亜鉛源 | 亜鉛粉末 0.2 g |

2.4 基板の配置

先述した通り、酸化亜鉛ナノ構造体はわずかな条件変化で異なった構造をとることで知られている。ゆえに今回は基板と亜鉛粉末の距離や基板内なども細分化し研究を行った。

初めに燃焼ボートへの基板の置き方について説明する。燃焼ボートの中心に亜鉛粉末(0.2 g)を置き、その 5 mm、15 mm 両側に銅基板を配置した (図 2.4)、(図 2.5)。



図 2.4 亜鉛粉末と銅基板の配置イメージ図

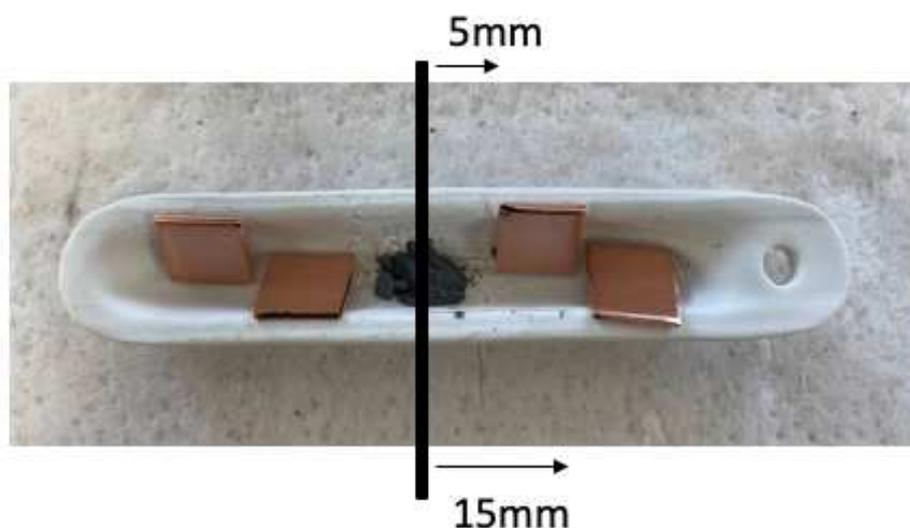


図 2.5 亜鉛粉末と銅基板の配置画像

さらに銅基板を観察する際は形成物の違いを考慮し、銅基板内を 4 ヶ所に細分化し観察を行った (図 2.6)。

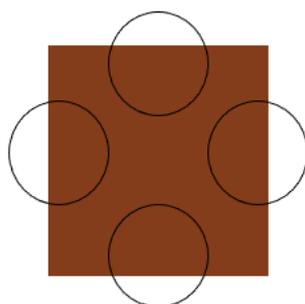


図 2.6 銅基板内での観察箇所

2.5 形成物の評価

2.5.1 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

本実験での評価方法についてサンプルの表面形態を、SEM (SEM-4300 日立製作所)、(JSM-IT700HR 日本電子) を二つ用いて観察した。サンプルはカーボンテープを用いて固定し、観察時の電子線加速電圧は 15kV とした。

2.5.2 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

形成物の透過像観察のために TEM (JEM-1400Flash 日本電子) を用いて観察した。

2.5.3 エネルギー分散型 X 線分析(EDS)観察

形成物の組成分析を行うために EDS (JSM-IT700HR 日本電子) を用いて観察した。

3 結果と考察

3.1 SEM 観察

3.1.1 成長温度の影響

各成長温度の特徴的な構造を以下に示す。400 °Cでは酸化亜鉛ナノ構造体が形成するための十分な亜鉛蒸気が行き届いておらず、銅基板の表面に酸化亜鉛の膜のようなものが確認されたが、目立った形成物は得られなかった(図 2.7(a))。450 °Cでは特定の箇所に長さ約 2 μm ほどの成長途中と考えられる短いナノワイヤーが得られた(図 2.7(b))。500 °Cでは比較的長いナノワイヤーに加えてナノロッドが得られた(図 2.7(c))。550 °C付近では亜鉛蒸気が十分に基板に行き届き、ナノワイヤーに加え、大きさ約 3 μm のテトラポッド型の形成物が得られた(図 2.7(d))。600 °Cではナノワイヤーに加え、クシ型、ナノリボンなどの形成物が全体に多く見られた(図 2.7(e))。650 °Cでは幅約 2 μm 、厚さ数十~数百 nm のナノリボンが得られた(図 2.7(f))。成長温度のみの視点だと 550~650 °C にナノ構造体が多く確認されたことがわかる。

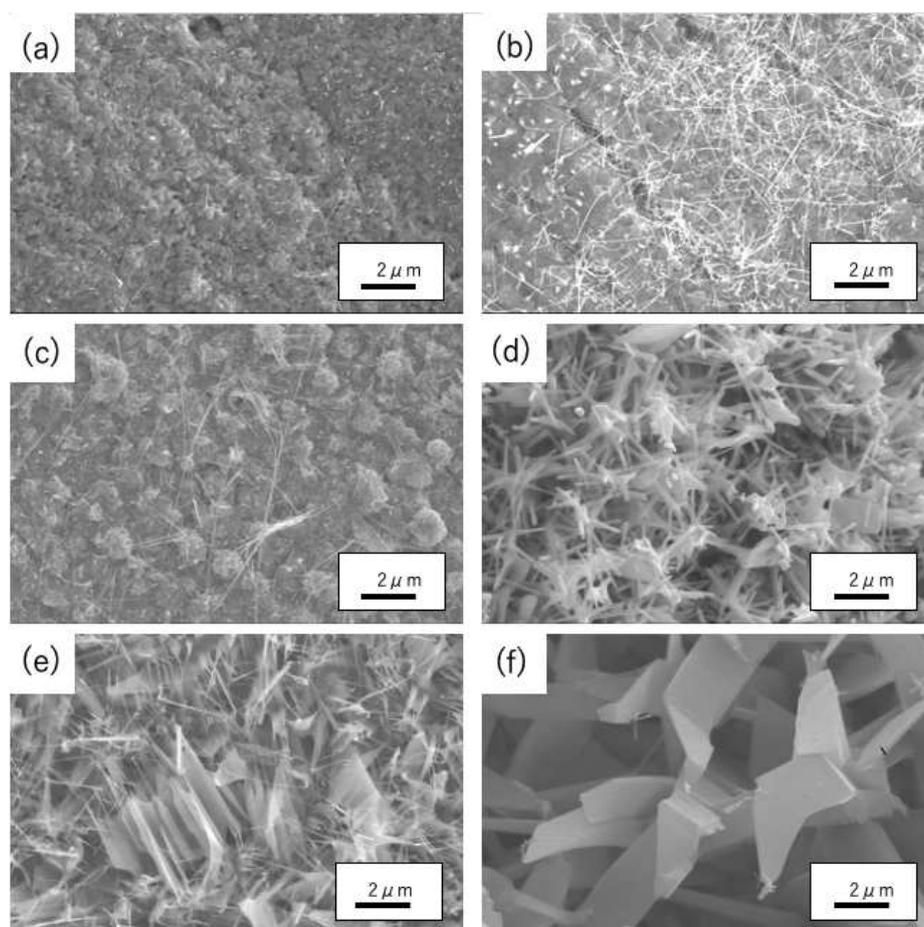


図 2.7 各成長温度での銅基板の SEM 像 (a) 400 °C、(b) 450 °C、(c) 500 °C、(d) 550 °C、(e) 600 °C、(f) 650 °C

3.1.2 基板と亜鉛粉末との距離による影響

成長温度の違いだけでなく同じ成長温度でも基板と亜鉛粉末との距離によって形成物は変化した。以下に 500~650 °C で反応した基板の SEM 像を示す。

① 500 °C

亜鉛源、酸素源は上流から下流に向けて流れている。そのため必然的に上流側の基板に蒸着する亜鉛蒸気の量は少なくなる。上流側の基板には成長途中だと考えられるナノロッドが多く形成していた (図 2.8(a))。亜鉛粉末との距離が近くなると、形状がわかりやすくなり、一つ一つの大きさが確認できる 700~1000 nm ほどのナノロッドが多く得られた (図 2.8(b))。下流側では上流側と異なり、量は少ないが、比較的長めのナノワイヤーが部分的に得られた (図 2.8(c))。また最も下流側ではナノワイヤーに加え、幅 500 nm ほどのナノシート状の構造体も形成していた (図 2.8(d))。

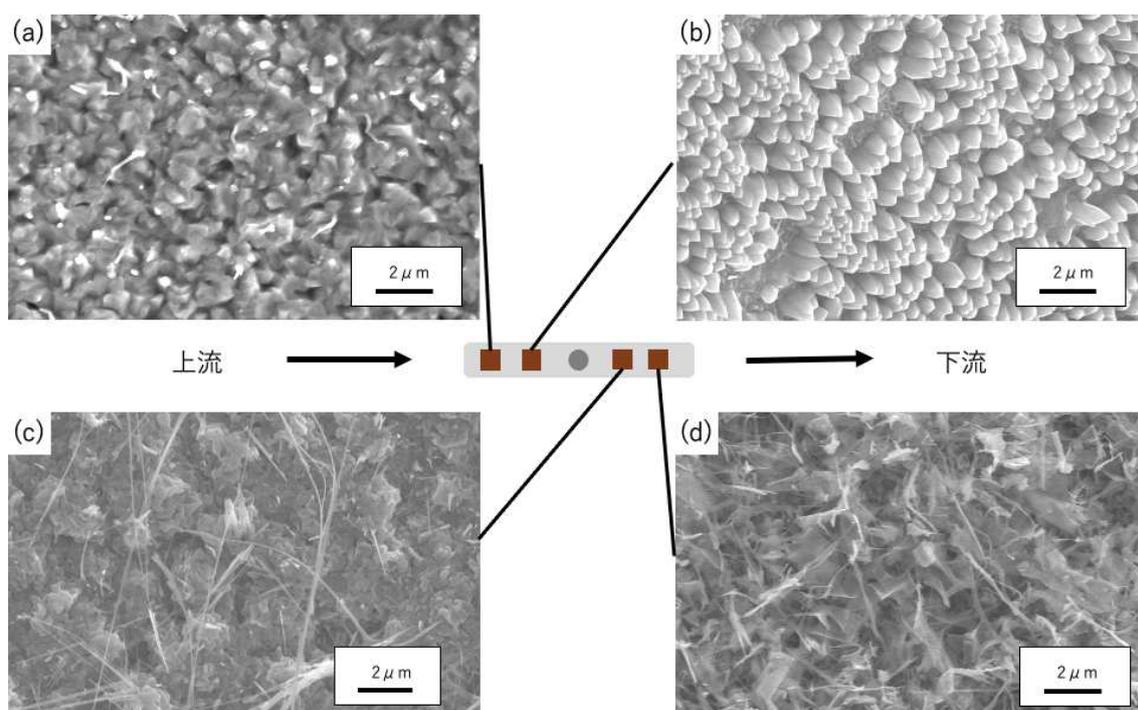


図 2.8 500 °C で反応した銅基板の SEM 像

② 550 °C

上流側では亜鉛蒸気が十分に供給されていないため不完全なロッドの塊が形成されていた (図 2.9(a))。亜鉛粉末との距離が近くなると 500~700 nm ほどの球体に 2.5~3.0 μm ほどの長さのトゲが成長したテトラポッド型の形成物が得られた (図 2.9(b))。下流側では幅 1 μm ほどのナノシートと、中心約 500 nm、トゲの長さが 1.0~1.5 μm の上流側で得られた形成物より少し小さいテトラポッド型の形成物が得られた (図 2.9(c))。さらに下流側では目立った形成物は確認されず、少量のナノワイヤー、ナノロッドが得られた (図 2.9(d))。

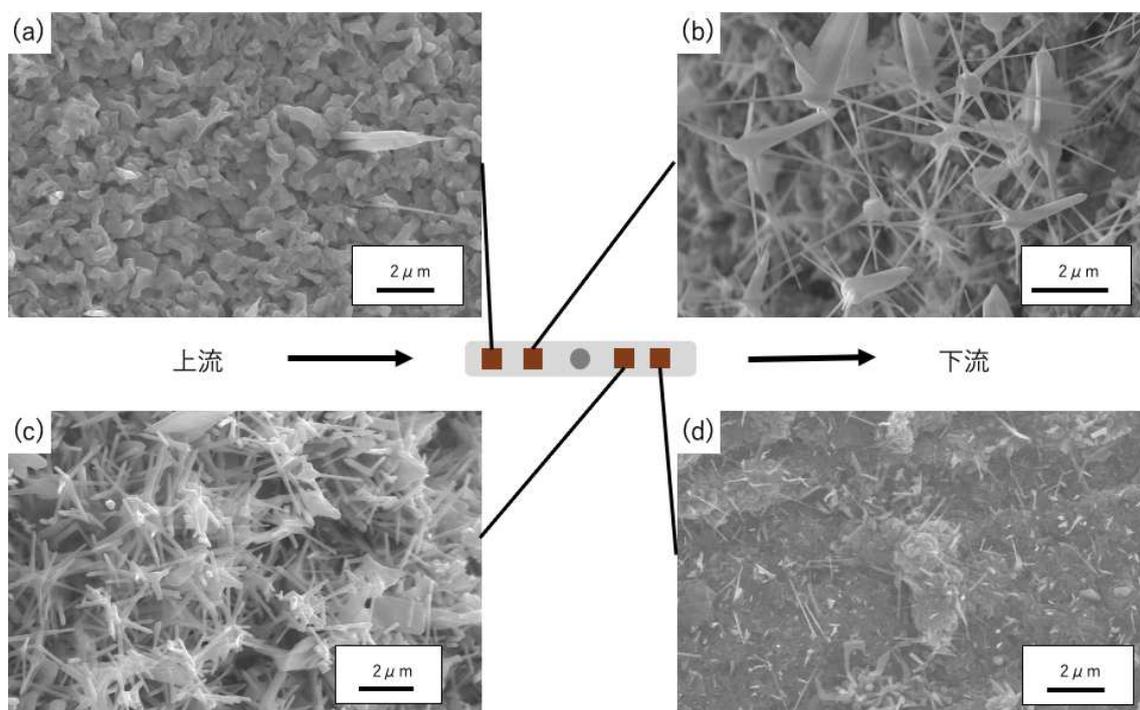


図 2.9 550 °Cで反応した銅基板の SEM 像

③ 600 °C

上流側では同様に亜鉛蒸気の供給量が少ないため、目立った形成物は得られなかった。(図 2.10(a))。亜鉛粉末に近くなると、幅約 400 nm のナノリボン、長さ約 3.0 μm の細くて短めのナノワイヤーが得られた。(図 2.10(b))。下流側では特殊な構造体であるクシ型構造体を得られた。また幅が約 200~300 nm のナノシート構造体も得られた(図 2.10(c))。最も下流側の基板では幅が約 50~150 nm のナノワイヤーが多く得られた(図 2.10(d))。600 °Cでの下流側の基板はどちらも形状がよく、比較的大量に形成されていたため、本実験での理想的な条件の一つであったと考えられる。

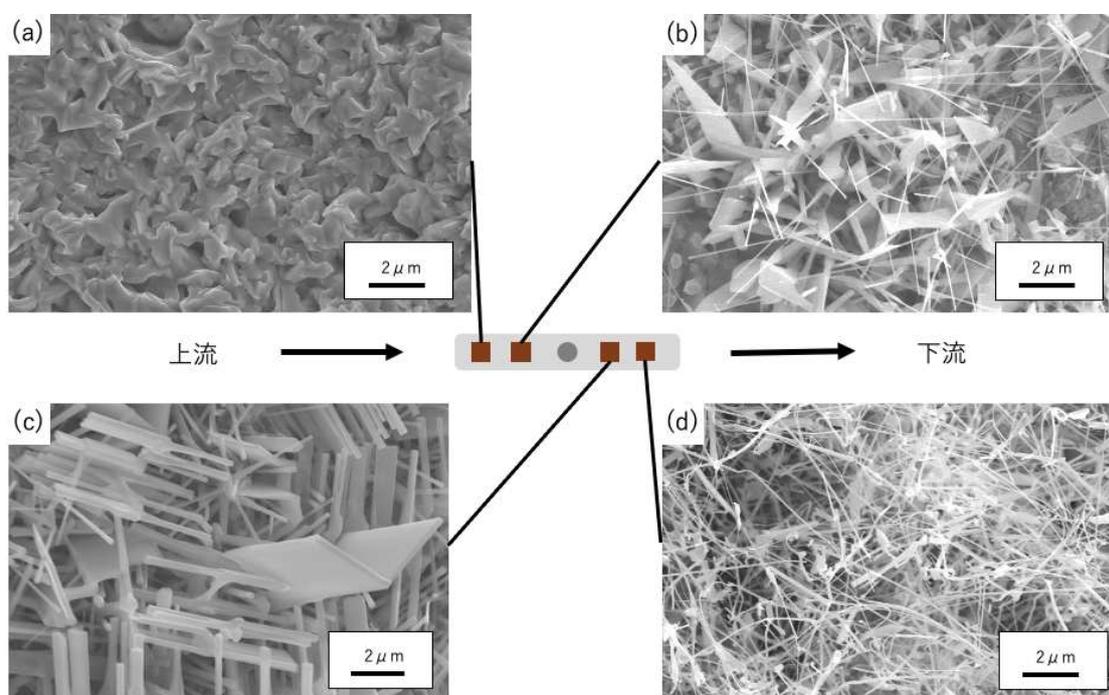


図 2.10 600 °Cで反応した銅基板の SEM 像

④ 650 °C

上流側ではナノロッド、そして幅が約 600 nm の太いワイヤー状の形成物が得られた (図 2.11(a))。亜鉛粉末に近い基板では幅が約 1 μm ~2 μm のナノシート、そしてナノワイヤーが得られた (図 2.11(b))。下流側ではナノロッドが多くみられ加えて少量のナノワイヤーが形成されていた (図 2.11(c))。最も下流側の基板では中心が 300~500 nm、周りのトゲが 4 μm 以上の比較的大きいサイズのテトラポッド型構造体 that 得られた (図 2.11(d))。

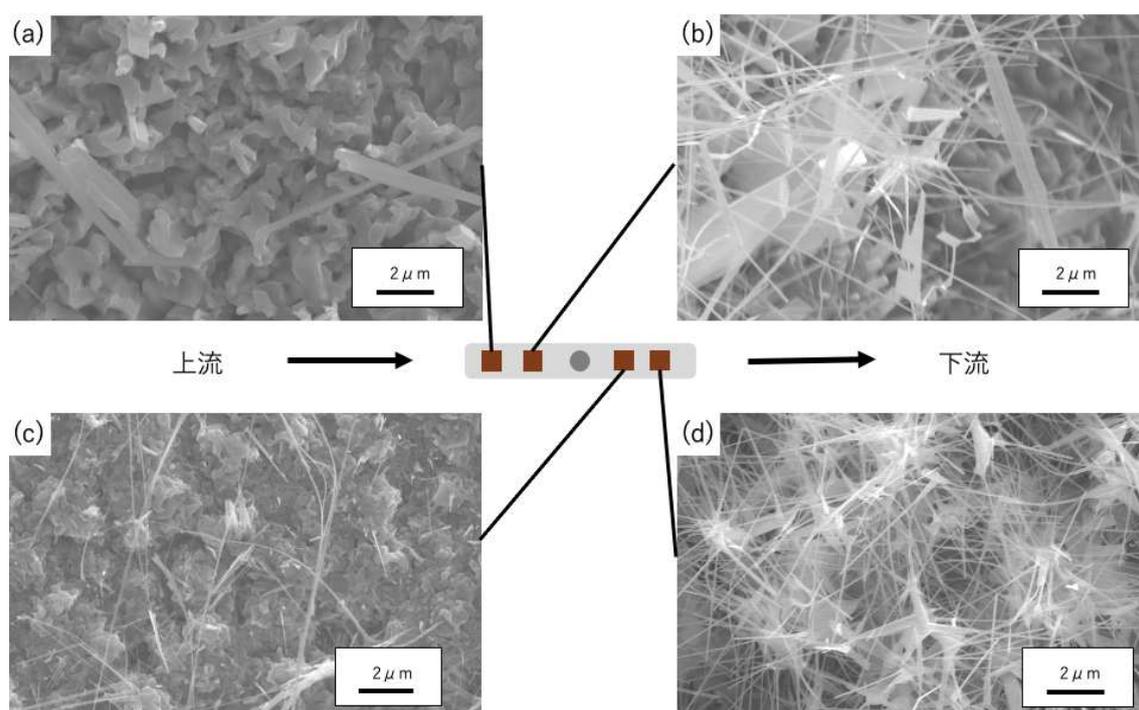


図 2.11 650 °Cで反応した銅基板の SEM 像

3.1.3 基板内での構造変化

酸化亜鉛ナノ構造体がわずかな条件変化で多様な構造を形成することから、本実験では同温度、同配置の基板内にも構造変化があると考え、観察を行った。

① 500 °C 上流側

冒頭で説明した通り、基板内を4ヶ所に細分化し、観察を行った。500 °Cでは亜鉛蒸気が基板全体に拡散せず一部分のみ形成物が得られた。亜鉛粉末から距離がある二つの箇所では成長途中のロッド状の形成物が多く得られた（図 2.12(a)）、（図 2.12(b)）。下側の基板では先ほどと同様ロッド状の形成物に加え少量のナノワイヤーらしき形成物も得られた（図 2.12(c)）。亜鉛粉末に最も近い箇所では十分に成長したナノワイヤーが多く得られた（図 2.12(d)）。

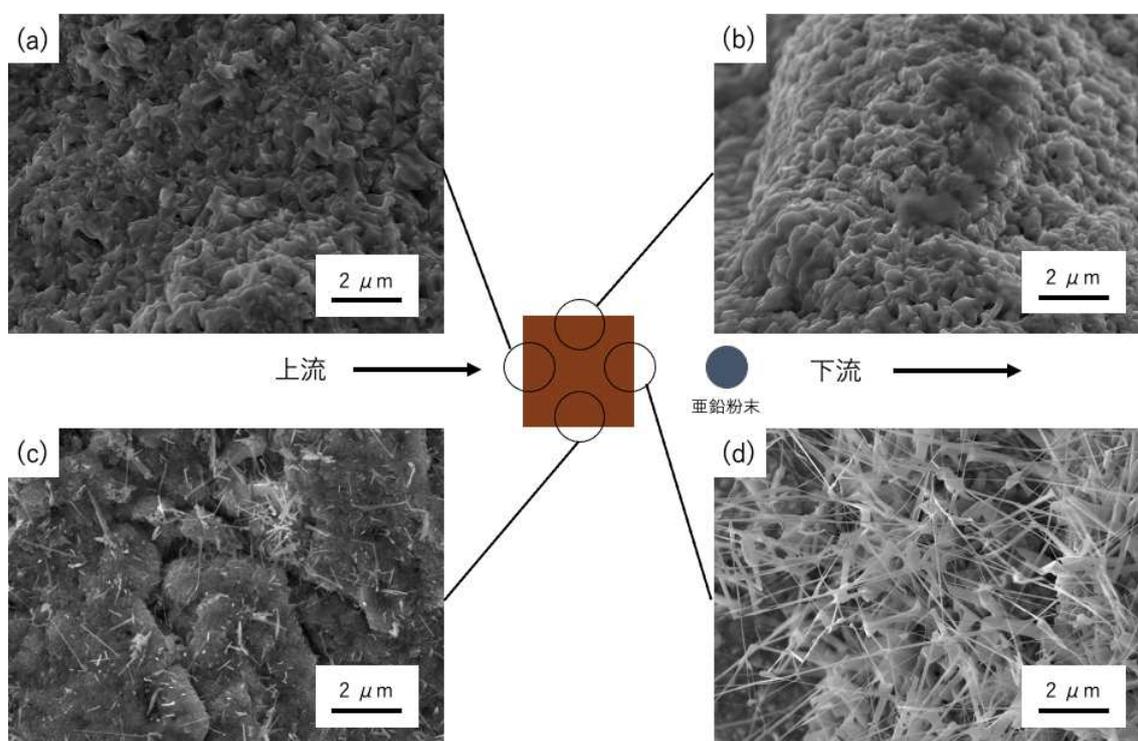


図 2.12 500 °Cで反応した上流側の銅基板 SEM 像

② 500 °C 下流側

下流側の基板内は上流側とは異なり全体面で形成物が得られた。亜鉛粉末に最も近い箇所では大きさ約 400~500 nm のナノロッドや長さ約 6 μm 以上のナノワイヤーが得られた。また中心の直径が約 500 nm の成長途中と見られるテトラポッド型の形成物も少量ではあるが得られた (図 2.13(a))。また上側では幅約 500 nm の成長したナノロッドが得られた (図 2.13(b))。残りの箇所は構造体が似ており、ナノロッドに加え、短めのナノワイヤーが得られたが、どちらも不完全なものであった (図 2.13(c)、(図 2.13(d))。

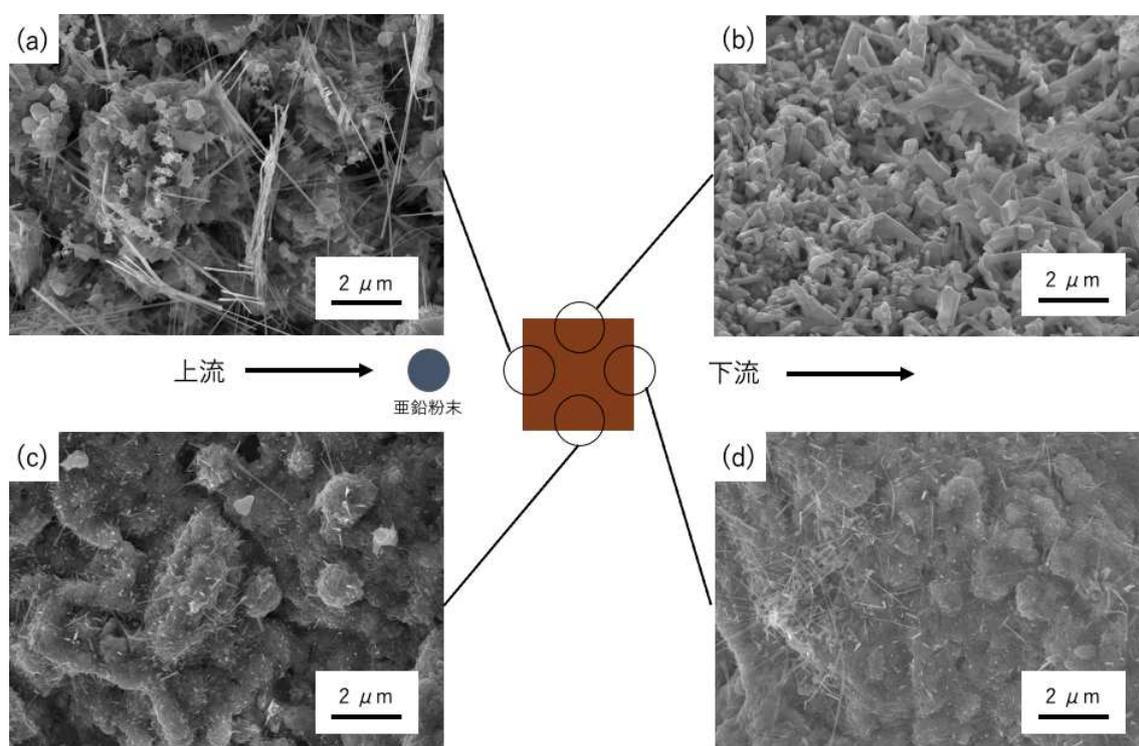


図 2.13 500 °C で反応した下流側の銅基板 SEM 像

③ 550 °C 上流側

左側、下側ともに目立った形成物は得られなかった(図 2.14(a))、(図 2.14(c))。上側では大きさ約 1~1.5 μm の塊状の形成物が得られた(図 2.14(b))。亜鉛粉末に近い右側では他の箇所とは異なり、中心約 500 nm、トゲの長さ約 2~3 μm の比較的綺麗な形状をしたテトラポッド型の形成物が得られた(図 2.14(d))。

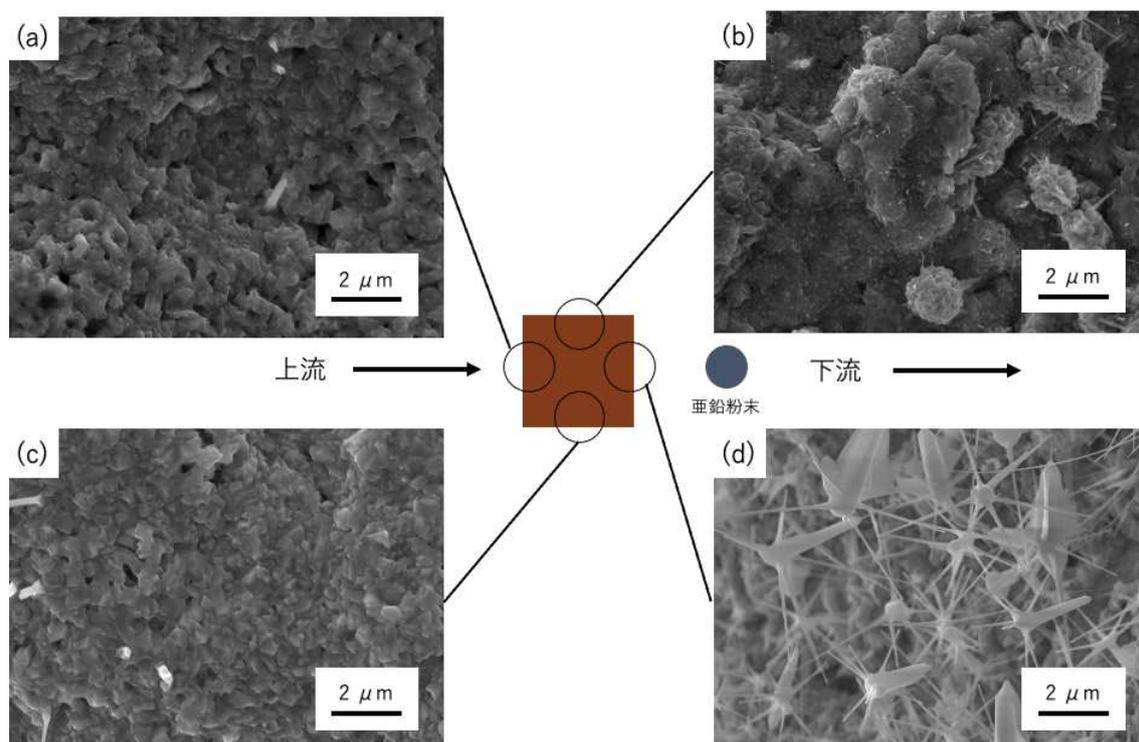


図 2.14 550 °Cで反応した上流側の銅基板 SEM 像

④ 550 °C 下流側

上側、下側では大きさ約 200~300 nm のナノロッド、成長途中のナノワイヤーが多く得られた (図 2.15(b))、(図 2.15(c))。また右側では大きさ約 2~3 μm のロッド状の形成物を得られた (図 2.15(d))。左側では大きさが約 500 nm ~ 2 μm と非常にばらつきのあるテトラポッド型の構造体が連なっていくような形状が得られた (図 2.15(a))。

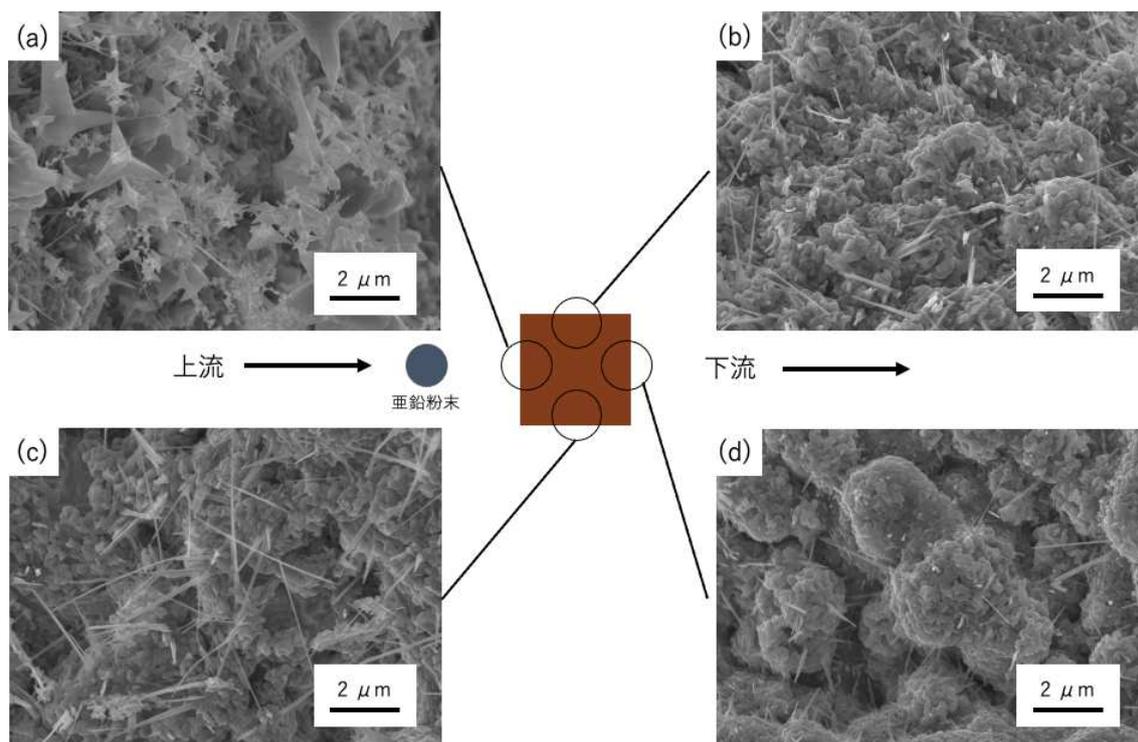


図 2.15 550 °C で反応した下流側の銅基板 SEM 像

⑤ 600 °C 上流側

左側では幅約 500 nm のナノワイヤーと比べ太いナノ構造体であるナノリボンが多く得られた (図 2.16(a))。上側になると先ほどのナノリボンに加え、ナノワイヤーも混在していた (図 2.16(b))。右側では左側で得られたナノリボンが 80~100 本ほど集合した構造体得られた (図 2.16(d))。600 °C 上流側では基板内の構造体の変化はあまりなく、同形状の構造体が多く得られた。

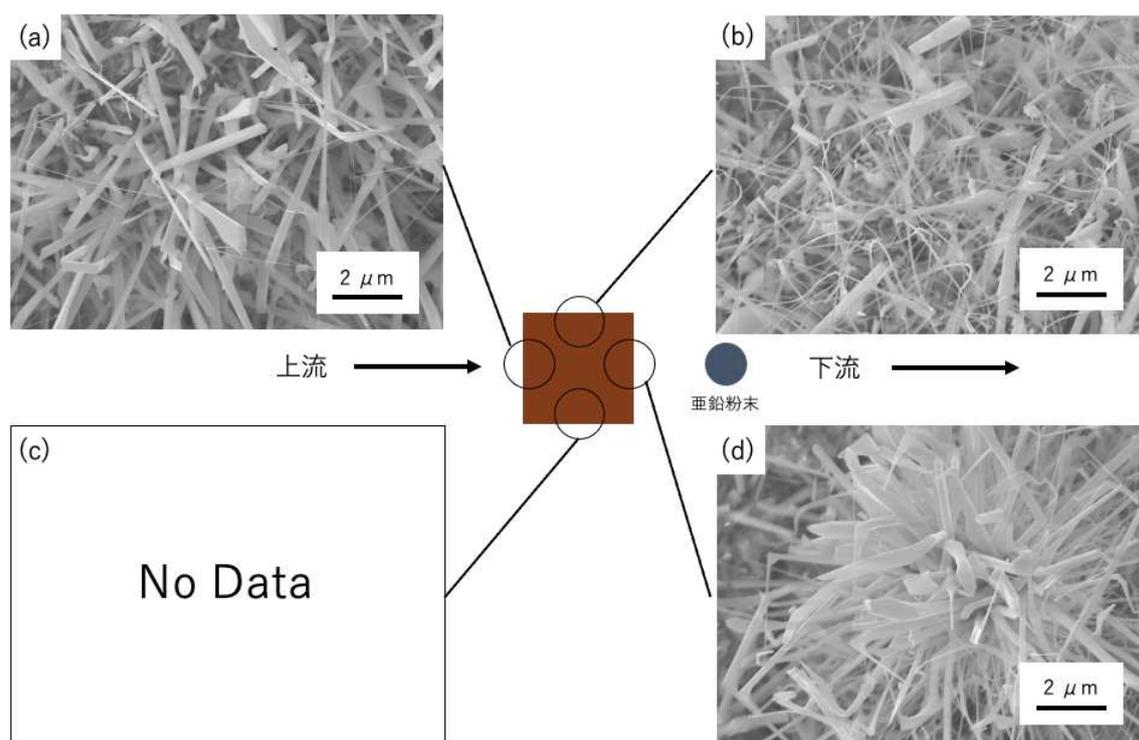


図 2.16 600 °C で反応した上流側の銅基板 SEM 像

⑥ 600 °C 下流側

左側ではナノワイヤー、ナノリボンに加え、クシ型の形成物も得られた。形成物は混合しているが、特殊な構造体が多いため亜鉛蒸気の密度、酸素の供給量ともに理想的な条件であったと考えられる (図 2.17(a))。上側、右側ではナノワイヤー、ナノリボンが混在していたが左側は幅約 300 ~ 500 nm と比較し、上側では約 800 nm ~ 1 μm と大きいナノリボンが得られた (図 2.17(b))、(図 2.17(d))。下側では先ほどとは異なり、成長途中のナノロッド、ナノワイヤーなどが得られた (図 2.17(c))。

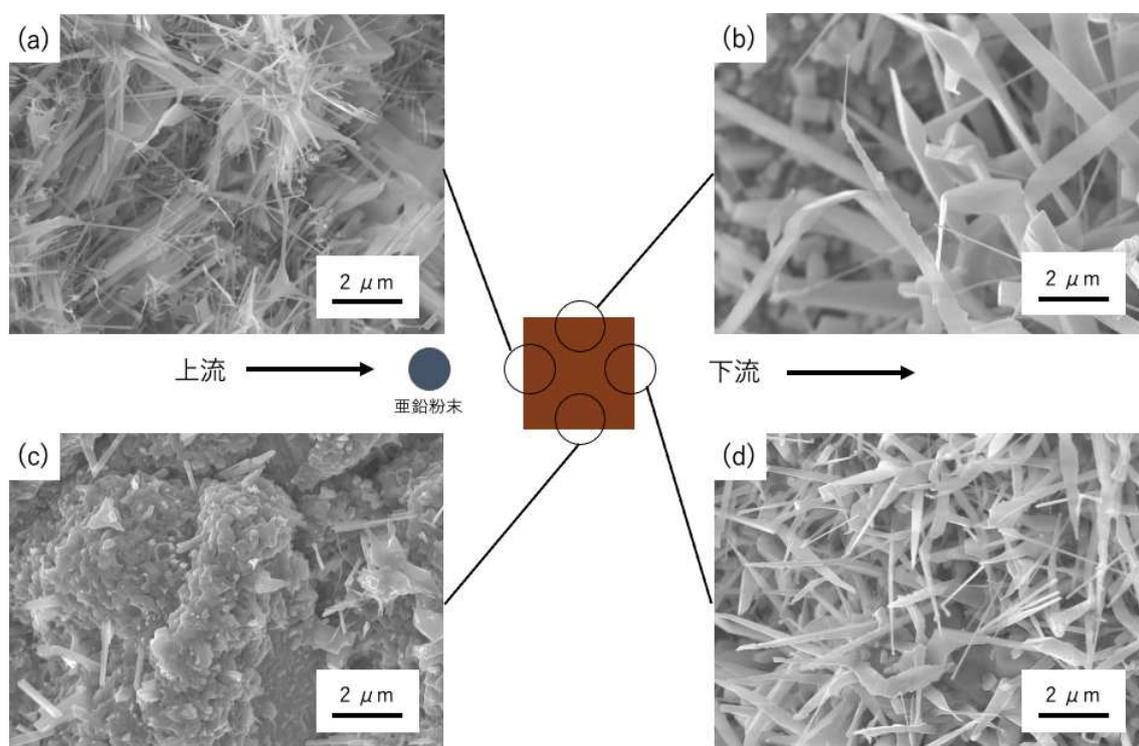


図 2.17 600 °C で反応した下流側の銅基板 SEM 像

⑦ 650 °C 上流側

左側では幅約 1 μm のナノロッド、幅約 600 nm のナノリボン、そしてナノワイヤーが得られた (図 2.18(a))。上側では形成物の大きさは先ほどと同様だが、ナノワイヤーの比率が多く形成されていた (図 2.18(b))。下側も同様、ナノリボン、ナノワイヤーが得られた (図 2.18(c))。右側では幅約 1.5~2.0 μm の太いナノシート、ナノリボンが得られた (図 2.18(d))。

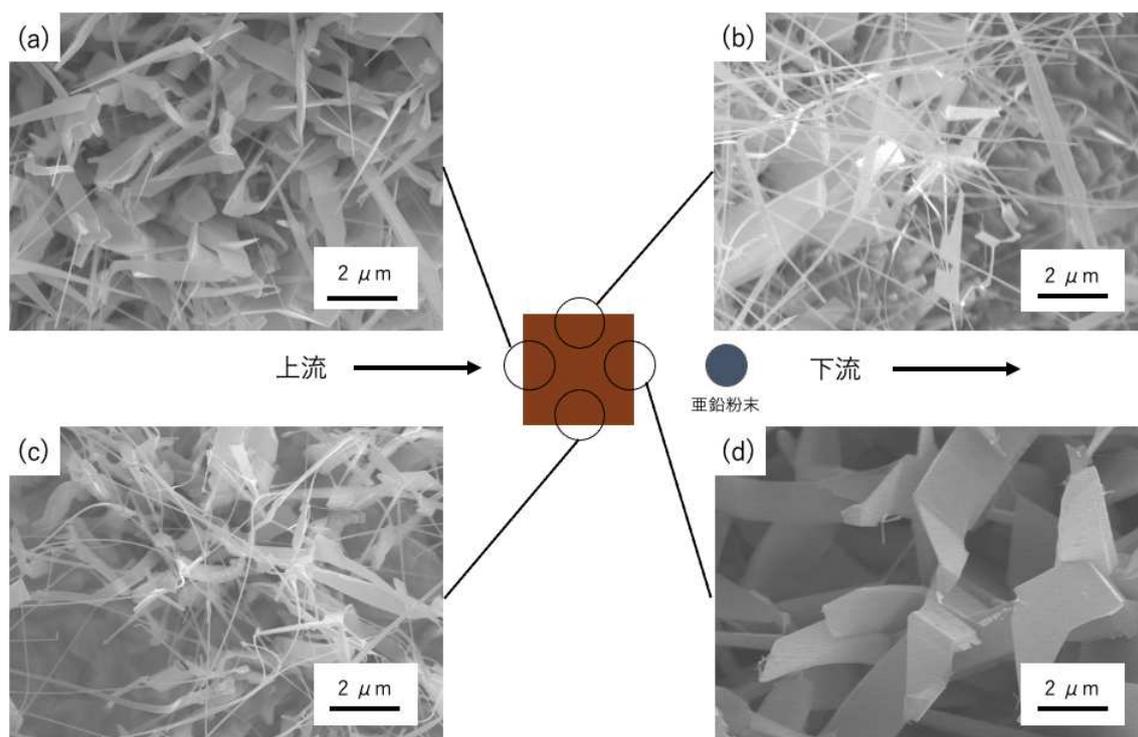


図 2.18 650 °C で反応した上流側の銅基板 SEM 像

⑧ 650 °C 下流側

左側では成長途中のクシ型構造体を得られた (図 2.19(a))。上側ではナノワイヤと非常に薄い幅が約 800 nm ~ 1 μm のナノシートを得られた (図 2.19(b))。下側ではナノロッドが確認され、そのナノロッドの表面に粒状の形成物が成長しているため、何らかの形成物の成長初期段階だと考えられる (図 2.19(c))。

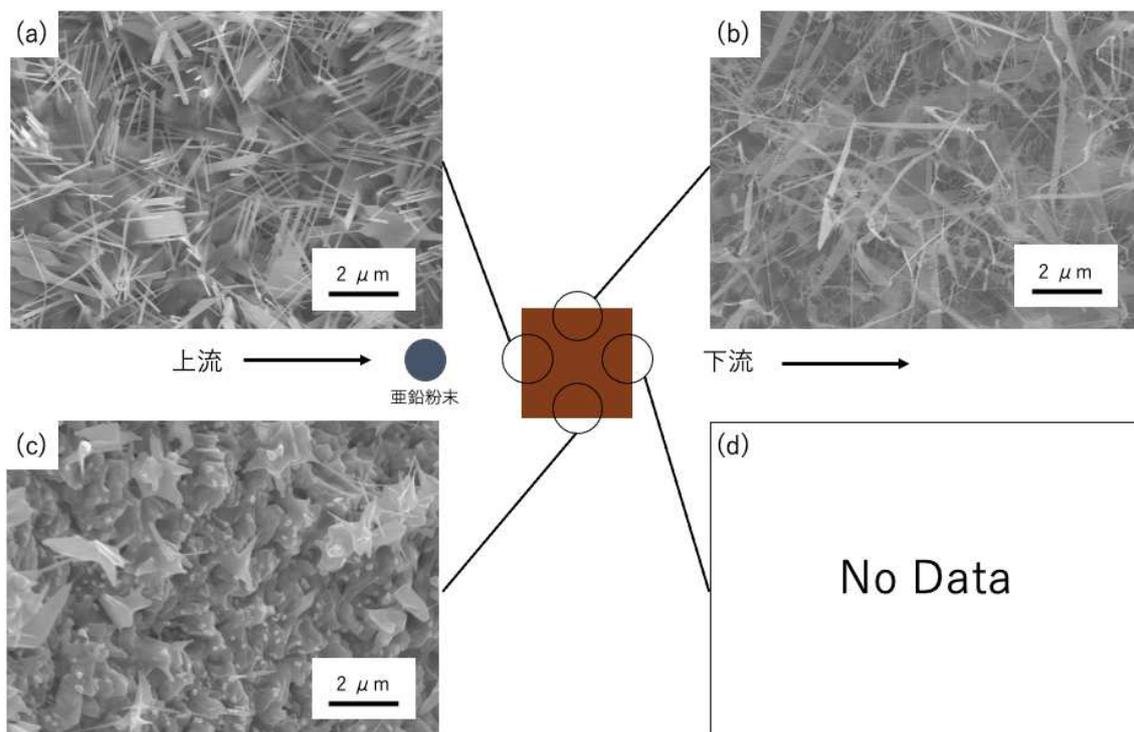


図 2.19 650 °C で反応した下流側の銅基板 SEM 像

3.2 EDS 観察

形成したナノ構造体の元素組成分析のために EDS 分析を行った。銅基板が反応後目視で黄色に変化していることから Cu-Zn 系合金が形成されているのではないかと考え、初めに低倍率での基板の色の変わり目を分析した (図 2.20)。

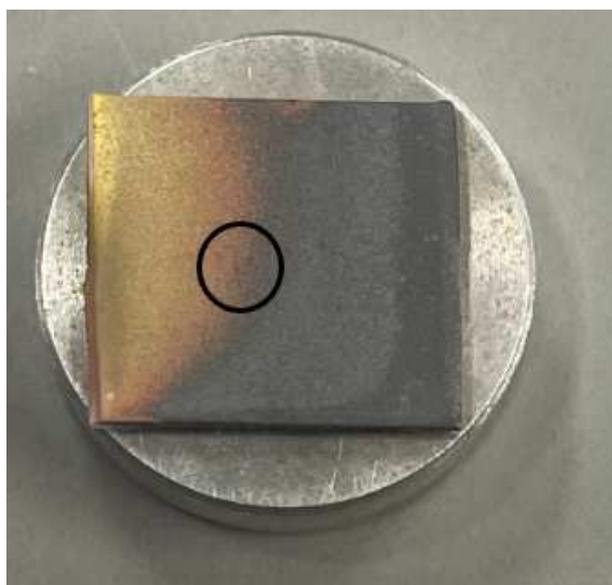


図 2.20 反応後の銅基板の画像

図 2.20 の丸印で囲んだ箇所を EDS で分析した。基板は 550 °C、上流側で反応したものとなる。右側の部分は十分な亜鉛蒸気が供給されず、銅が酸化され黒くなっている部分であり、分析した結果から Cu が大部分を占めていることがわかった。逆側では基板の色が黄色に変色しており、分析結果を見ても偏りなく Zn と Cu が分散しており、Cu-Zn 系合金となっている可能性が考えられる。

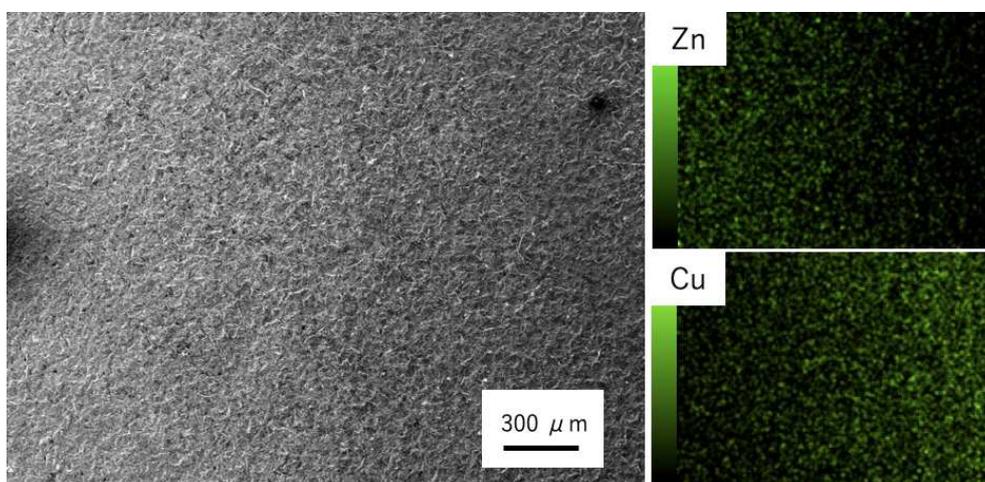


図 2.21 550 °C で反応した銅基板の元素マッピング

次に高倍率で Cu-Zn 系合金ナノ構造体の組成分析を行った。基板は 600 °C 下流側で反応した基板に形成されたナノワイヤー、ナノロッドを分析したものである。マッピング像からナノロッド付近には Cu の割合が高く、ナノワイヤーには Zn の割合が高いなど多少の偏りは存在するが、どちらの形成物内にも Zn と Cu が混在していることが確認されたため、こちらからも Cu-Zn 系合金ナノ構造体が形成している可能性があると考えられる。

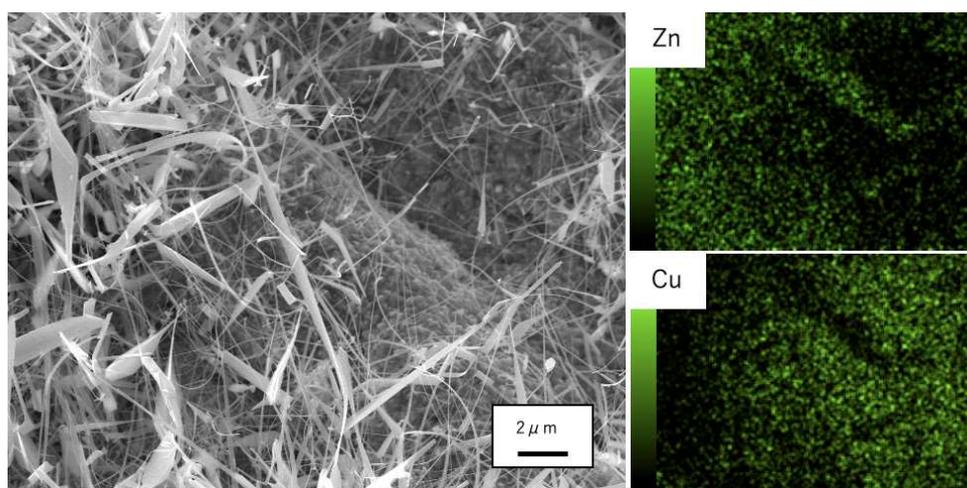


図 2.22 600 °C で反応した銅基板の元素マッピング

3.3 基板温度の条件について

成長温度は Cu-Zn 系合金ナノ構造体の形成物に大きな影響を与える。基板への亜鉛蒸気の 1 秒当たりの衝突数は温度の平方根に反比例する。研究結果より亜鉛蒸気は 450~500 °C 付近で基板に到達し、温度が上昇するにつれて基板への衝突数は減少する。これは温度が高くなるにつれて拡散速度が速くなり、基板に衝突する原子が少なくなることを示している。また原子と原子が衝突する距離である平均自由行程は原子数が多くなるほど短くなる【7】。そのため、温度が上昇するにつれ、亜鉛蒸気の発生量は増加し、亜鉛蒸気同士がぶつかり、基板に到達する亜鉛の密度は少なくなると考えられる。以上の理由から、Cu-Zn 系合金ナノ構造体の形成に使われる亜鉛原子は温度が高いほど拡散はするが、密度が少なくなるため、先端が細いクシ型、テトラポッド型、ナノリボンなどの特殊な構造体が形成されるのではないかと考えることができる。

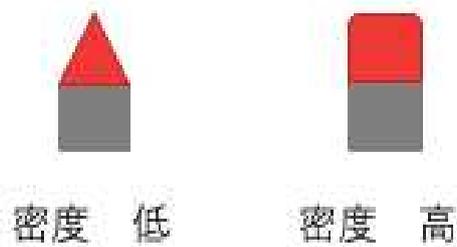


図 2.23 形成物の成長モデル

3.4 基板配置の条件について

各成長温度と各基板配置においてどのような形成物が得られたかを以下のグラフに示した。成長温度は 550~650 °C で多くの構造体を得られ、基板配置は亜鉛粉末を挟んで両側の基板が最も多種であった。特殊な構造であるナノリボン、ナノシート、テトラポッド型に関してはどの構造体も亜鉛粉末に近い基板にのみ形成されていた。これは亜鉛蒸気が十分に供給されることが重要であると思われる。またナノシート、ナノリボン、クシ型については高温条件で多く形成しているため、密度が高すぎる箇所では形成されにくいということがわかった。

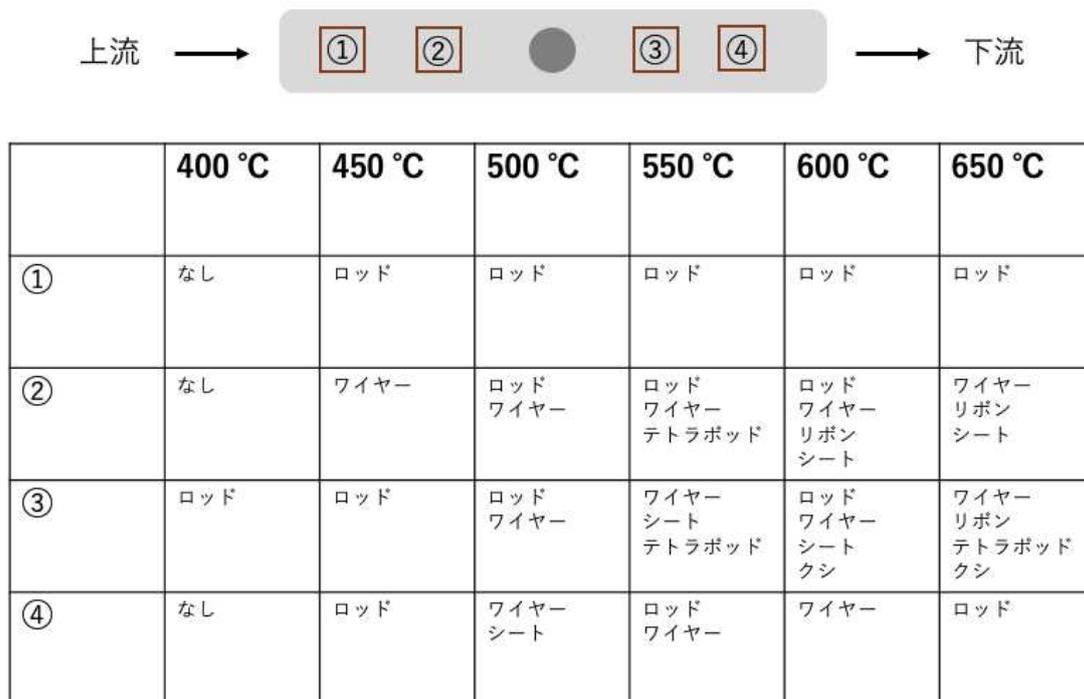


図 2.24 各温度、基板配置の形成物一覧

3.5 亜鉛粉末の密度の変化

基板と亜鉛粉末の距離は形成物に影響があることが確認できた。ここで亜鉛粉末の拡散率、密度について考える。温度が低いと蒸発量が少なく基板上に亜鉛蒸気が到達しにくい。また今回の実験では酸素源を流しているため上流側は亜鉛蒸気の供給量が少なかった。成長温度が 500 °C 付近になるとナノロッドなどの形成物が得られ、ナノロッドは密度が高い形成物であるため、拡散率が低く、亜鉛蒸気の密度も高い場合に形成されると考えられる。さらに亜鉛粉末から離れた箇所にはナノワイヤーが多く形成されていた。ナノワイヤーは密度が低いいため、拡散率が高く、亜鉛蒸気密度が小さい条件で形成されると考えられる。またその条件の間に特殊な構造体であるナノリボン、テトラポッド型、クシ型が形成されていた。高温かつ亜鉛蒸気拡散率が高い条件では酸化亜鉛の反応が促進され、その結果、上流側にナノリボン、下流側にはクシ型が形成された。そして同配置低温の拡散力がやや落ちる条件において少し密度の高いテトラポッド型が形成されていることがわかった。

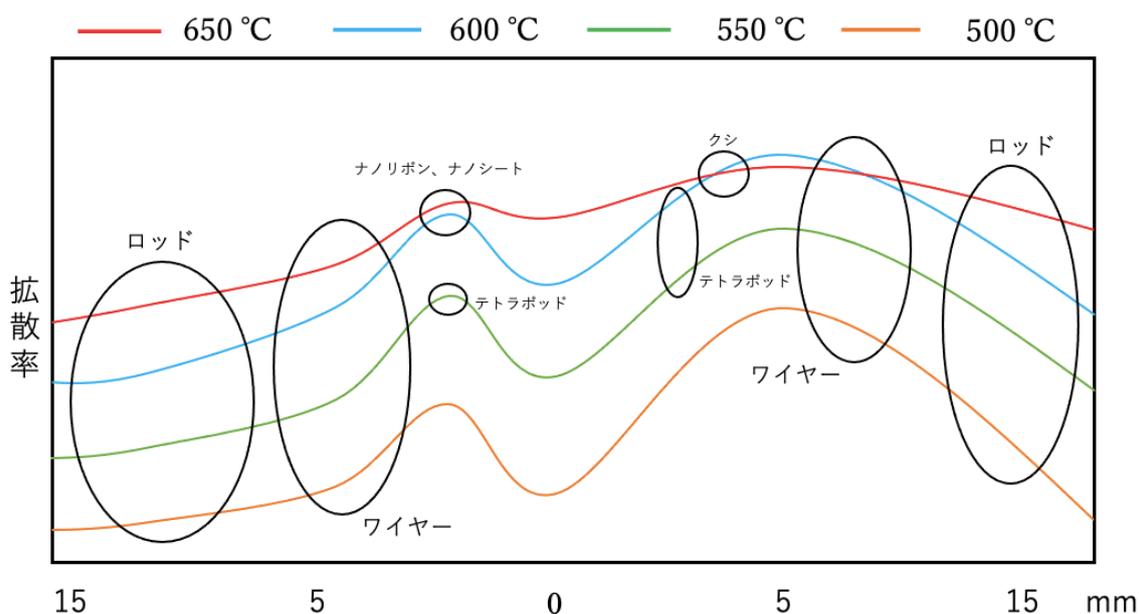


図 2.25 推定される亜鉛蒸気の拡散率

3.6 まとめ

Cu-Zn 系合金ナノ構造体の形成には CVD 法を用いた。過去の研究を参考に基板の作製、各パラメータを考えた。今回の研究では成長温度、成長時間、銅基板と亜鉛粉末の位置関係などの細かい条件をつけた。また形成物の観察では、同じ基板内にも変化があるため細分化し行った。結果としては元々の酸化亜鉛ナノ構造体の形成と同様、全ての条件変化で異なった形成物が得られた。成長温度は 550~650 °C の範囲での反応が最も多様な構造体を得やすく、特殊な構造体であるテトラポッド型、クシ型なども得られた。そしてこれらの形成条件として亜鉛蒸気の密度、拡散率が影響しており、低温では亜鉛蒸気が拡散しにくくナノロッドなど密度の高い形成物が多く形成される。反対に高温では亜鉛蒸気が拡散し、基板への蒸着量が減少する。ゆえに広範囲に密度の低い形成物、ナノワイヤーなどが多く形成されることがわかった。そしてこれらの形成物から推定することにより各条件でどのような構造体を得られるのかということを明らかにした。

参考文献

- 【1】 西村健, 平成 18 年度修士論文, 当研究室, 2, 18, 19, 20 (2007)
- 【2】 I. Boukhouza, M. Achehboune, I. Derkaoui, M. M. Apostol, M. A. Basyooni, M. Khenfouch. L. Nedelcu, I. Enculescu, E. Matei, ELSEVIER, 976 (2024)
- 【3】 A. Wei, X. W. Sun, C. X. Xu, Z. L. Dong, Y. Yang, S. T. Tan, W. Huang, Nanotechnology, 17, 1740 (2006)
- 【4】 X. Kong, X. Sun, X. Li, Y. Li, Mater. Chem. Phys., 82, 997 (2003)
- 【5】 Y. H. Leung, A. B. Djuriscic, J. Gao, M. H. Xie, W. K. Chan, Chem. Phys. Lett., 385, 155 (2004)
- 【6】 Y. H. Zhang, J. Liu, L. P. You, X. G. Li, J. Cryst. Growth, 285, 541 (2005)
- 【7】 P. W. Atkins, アトキンス物理化学 (下) ,東京化学同人 (2001)

第三章 改良型メタルフリーCVD法による

シリコン基板へのCNT形成

1 序論

1.1 カーボンナノチューブ(CNT)について

カーボンナノチューブは 1991 年に飯島によって発見された炭素のみで構成されている nm サイズの直径を持つ筒状の炭素同素体の一つである【1】。CNT は発見から 30 年以上が経過しているがその性質から今でも世界各国で研究が行われている。CNT は強固な化学結合によって形成されているため、化学的、熱的にも安定している。とても軽い素材にも関わらず、強度が高く高い電流密度耐性を持ち、なおかつ銅よりも高い熱伝導性を持っている。

また先ほど述べた通り、CNT には様々なナノテクノロジーの基盤となる素材として活躍することが期待されており、既存の材料と組み合わせることによっても更なる新素材を作り出せることもありうる。主に具体的な例としては燃料電池や配線材料、半導体デバイス、医療用材料、自動車や航空機の材料など多くのものに应用可能となる多様性に優れた材料である【2】。

1.2 金属の触媒効果

本研究で行う CVD 法（熱化学気相成長法）とはカーボンナノチューブを生成するための装置の一つであり、他にも電極とした微量の金属を含んだ炭素棒を使用し、二つの炭素棒間でアーク放電を行い、CNT を得るアーク放電法や、Ar ガス中で電気オーブンをを用いて金属を含む炭素ロッド周辺を加熱し、レーザー照射によって炭素を蒸発させのちに冷却したものから CNT を得るレーザーアブレーション法などがある【3】。

CVD 法はこの三つの中でも比較的低温で反応させることができ、大量合成が可能という点で優れているといえる。CVD 法による CNT の形成には通常金属触媒が必要となる。具体的には鉄、コバルト【4】、ニッケル【5】、パラジウム、ロジウム、白金【6】、ランタン、イットリウム【7】などを含んだ基板を使う。この基板に対し炭素源となるアセチレンやメタンなどの炭化水素の蒸気を導入し、炭素源を熱分解することによって CNT を形成させる。この方法では金属触媒の種類、成長温度などのパラメータを変更することで様々な種類の CNT を得ることが可能となっている。

1.3 メタルフリーCNTについて

通常 CVD 法では金属触媒を使用することを前述したが、金属触媒を利用するにあたって CNT 成長にはデメリットが存在する。それは生成した CNT に触媒金属微粒子の残留による汚染であり、繊細な材料などに応用される場合この金属汚染は避けなければならない。またこの金属を除去するために酸処理などを施すことも可能であるが CNT 自体を傷つけてしまう恐れがあり、金属除去はとも困難なことがわかる。

1.4 本研究の目的と概要

先述した通り、金属触媒を用いることにはいくつかのデメリットが存在する。そこで当研究室では過去の研究の成果からアルコールを炭素源、硫黄を助触媒として用いて CVD 法を行うことに成功した。これが金属触媒を使用しない、メタルフリーCVD 法である。

しかし当研究室のメタルフリーCVD 法には生成量が少ないという課題があり、これまでの研究では様々な取り組みがなされた。基本的な操作は通常通りであり、電気炉内に CNT を成長させる反応物を導入し、そこにマスフローコントローラーで蒸気の状態にしたエタノールと二硫化炭素を混合し、電気炉内に Ar と共に流していく。電気炉の温度は約 1000 °C であり、操作中は真空となっている (図 3.1)。

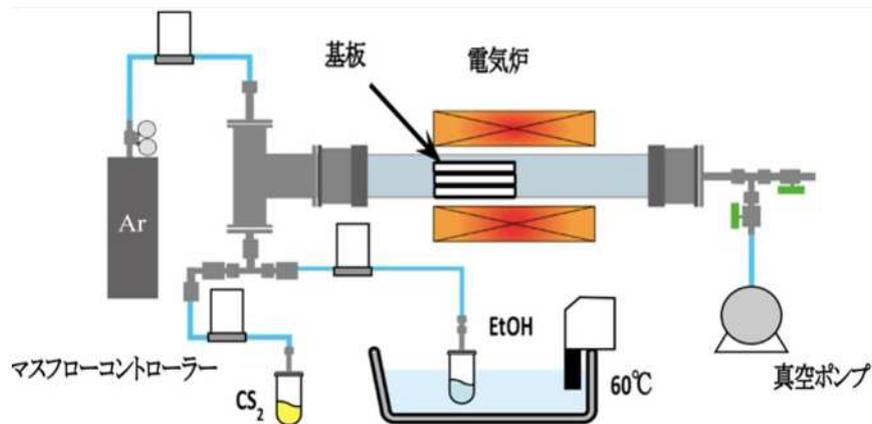


図 3.1 過去の研究で使用した CVD 装置

ここで生成量が少ないという課題を解決するために電気炉内に導入する反応物を変化させることで収集率の変化を試みた。ここでは二つの具体例を紹介する。

一つは Si 基板を水酸化カリウムでエッチングし、表面にピラミッド型の突起物を出現させ、表面積を向上させるという方法である(図 3.2)【8】。

二つ目は石英管にサンドブラスト処理をして全体に傷をつけ、表面積の向上を図るものである。(図 3.3)【9】。どちらの研究も CNT の収率向上には成功したが、材料として提供できるほどの大量合成には至っていなかった。そこで過去の研究で使用していたマスフローコントローラーに対し、混合蒸気の流入は正確な制御が大変困難である点に着目した。本研究はこの混合蒸気の導入方法を変更し、『混合液体にすることで流量の制御を簡易にすること。』、『エタノールと二硫化炭素をどの割合で流入すると CNT にとって最適であるか』この二つの点について詳しく研究した。

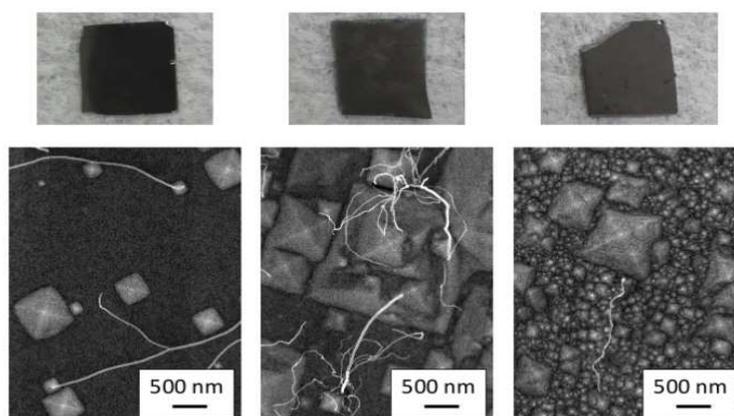


図 3.2 H24 後藤 卒業論文【8】

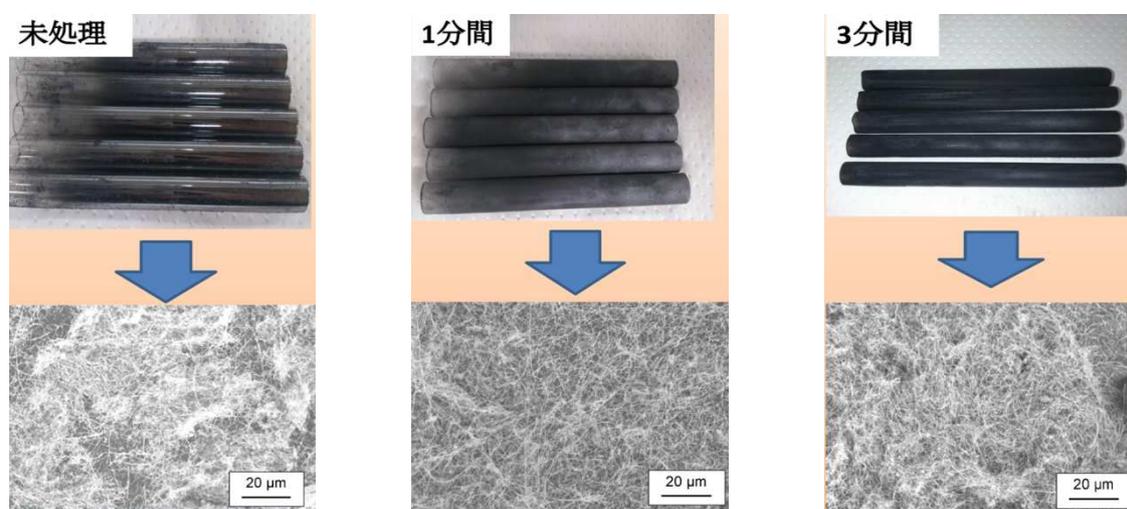


図 3.3 H25 神菌 卒業論文【9】

2 実験

2.1 実験装置について

CNT を成長させるシリコン基板を電気炉内の石英管に置いた。管状電気炉内に設置した石英管を反応炉とした。電気炉の温度を上げる前に、反応炉内にアルゴンガスを流した。アルゴンガスが十分に満たされたのち、反応炉内を真空にし、電気炉のスイッチをオンにした。電気炉の温度が 1000 °C に達したことを確認し、炭素源を 30 min かけて導入した。

従来法では炭素源としてエタノールと二硫化炭素の混合蒸気をマスフローコントローラーで導入する方法をとっていたが、本研究では混合液体を用いた。混合溶液は電気炉前まで吸引され、電気炉内に入った瞬間に高温のためその場で気化するのでその後は従来法と変わらず蒸気の状態での反応することになる。

混合溶液はエタノールと二硫化炭素の比率を 10:0 9:1 8:2 7:3 というように変更し、総量が 50 mL となるように調製した。実際に使用する量は 30mL であるが比率や、反応炉内が真空であることなどを踏まえ、本研究では少し多めに準備した。

反応が終了後、液体の導入をやめ、電気炉のスイッチを切り、室温まで放置して冷却したのちに反応物を回収した(図 3.4)。

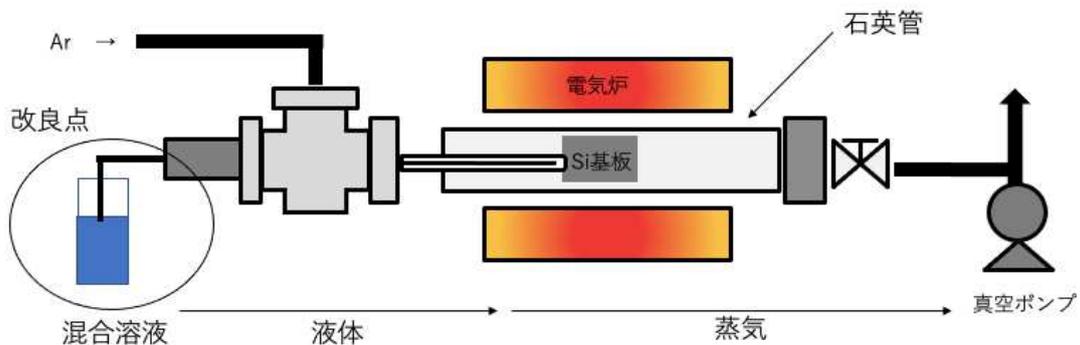


図 3.4 改良型メタルフリー装置図

2.2 SB 処理について

本実験で扱うシリコン基板を $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ に切断した。未処理のシリコン基板で CVD 法を行うと CNT の収集率が悪くなるので従来法で実践したサンドブラストを用いることにした。サンドブラスト装置とは研磨剤(アルミナ)をコンプレッサーで吹き付け基板表面を加工するものである(図 3.5)。シリコン基板全体を満遍なく加工し、表面積の向上を図った。処理後はシリコン基板に削りかすなどのゴミが付着しているので、エタノールを用いて超音波洗浄を行った。



図 3.5 サンドブラスト装置

2.3 各パラメータについて

本実験は以下の条件で行なった。

表 3.1 各実験パラメータ

| | |
|------|---------------|
| 成長温度 | 1000 °C |
| 成長時間 | 30 min |
| 圧力 | 真空 |
| 基板 | SB 処理後の Si 基板 |
| 炭素源 | エタノール、二硫化炭素 |

また炭素源の比率を以下に示す。

表 3.2 炭素源の割合

| 対比 | エタノール (mL) | 二硫化炭素 (mL) |
|--------|------------|------------|
| 10 : 0 | 50 | 0 |
| 9 : 1 | 45 | 5 |
| 8 : 2 | 40 | 10 |
| 7 : 3 | 35 | 15 |
| 6 : 4 | 30 | 20 |
| 5 : 5 | 25 | 25 |
| 4 : 6 | 20 | 30 |
| 3 : 7 | 15 | 35 |
| 2 : 8 | 10 | 40 |
| 1 : 9 | 5 | 45 |
| 0 : 10 | 0 | 50 |

2.4 評価方法

本実験での評価方法についてサンプルの表面形態を、SEM (SEM-4300 日立製作所) を用いて観察した。サンプルはカーボンテープを用いて固定した。観察時の電子線加速電圧は 15kV とした。

3 結果と考察

3.1 SB 処理による基板の変化

サンドブラスト処理後のシリコン基板を SEM で確認したところ表面に凹凸が生じていることを確認できた。処理前のシリコン基板と比較すると表面積が拡大されており、これにより CNT を効率よく収集することが可能となる【10】。

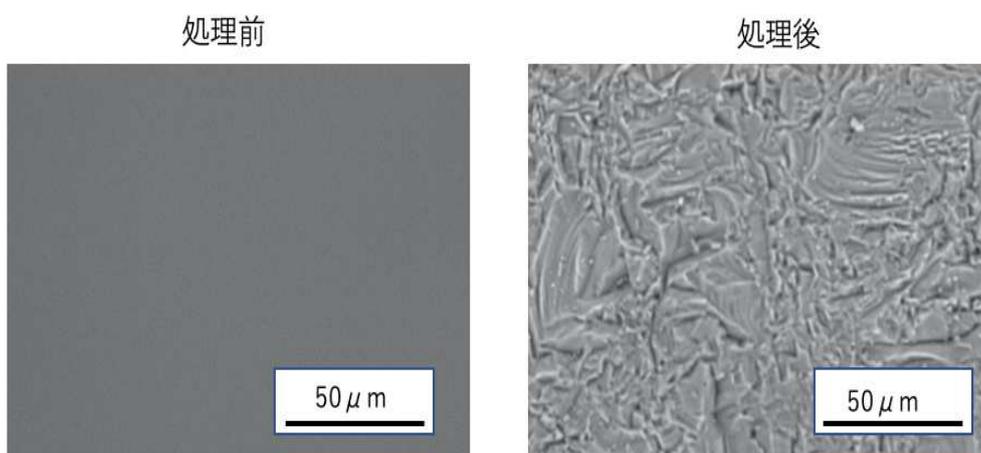


図 3.6 サンドブラスト処理によるシリコン基板表面の変化

3.2 各条件による形成物の SEM 観察

以下に本実験での 11 回分の SEM 画像を記載する。ただし一番 CNT に近いものが確認できた条件 (6 : 4) のみはのちに詳しく確認するので省略してある。本実験ではシリコン基板上の SEM 画像 5 万倍、1 万倍、5 千倍、1 千倍の合計 4 枚を観察した。

(1) エタノール : 二硫化炭素 10 : 0

目立った形成物は確認されなかった。

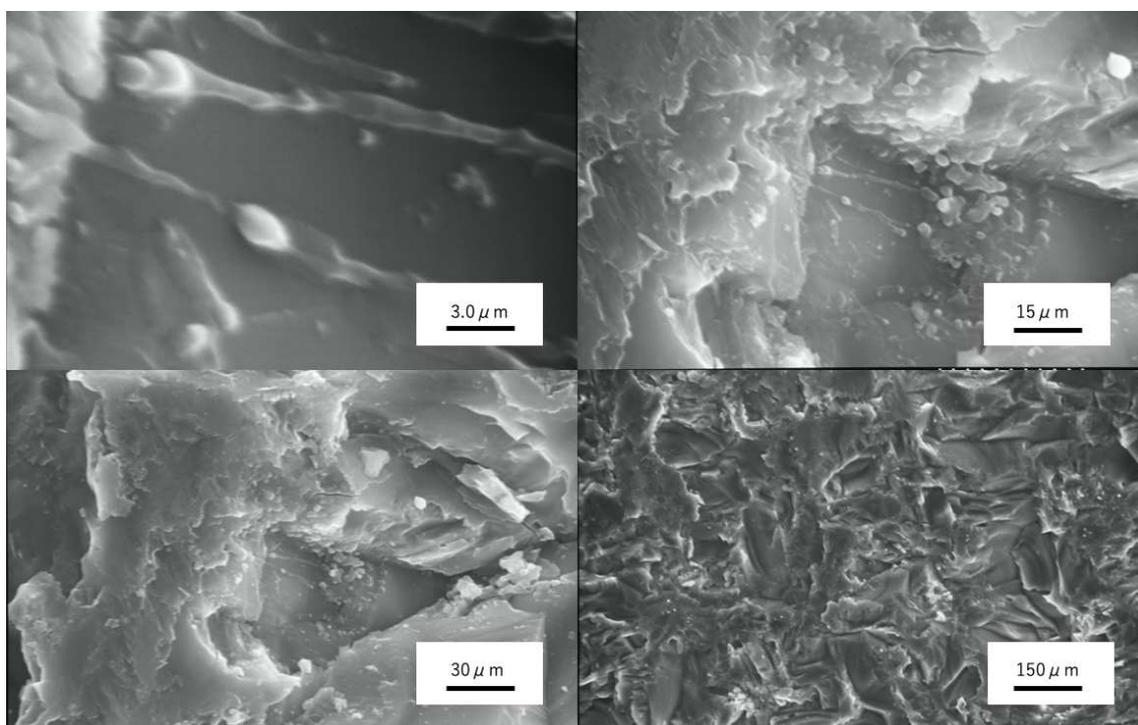


図 3.7 シリコン基板の SEM 画像 (a)×50k (b)×10k (c)×5k (d)×1k

(2) エタノール：二硫化炭素 9：1

5 万倍の SEM 画像はフォーカスが合わず撮影が困難だったため省略してある。

CNT に近い形成物は確認されなかった。一定の場所に、少量ではあるが花形の形成物が確認された。

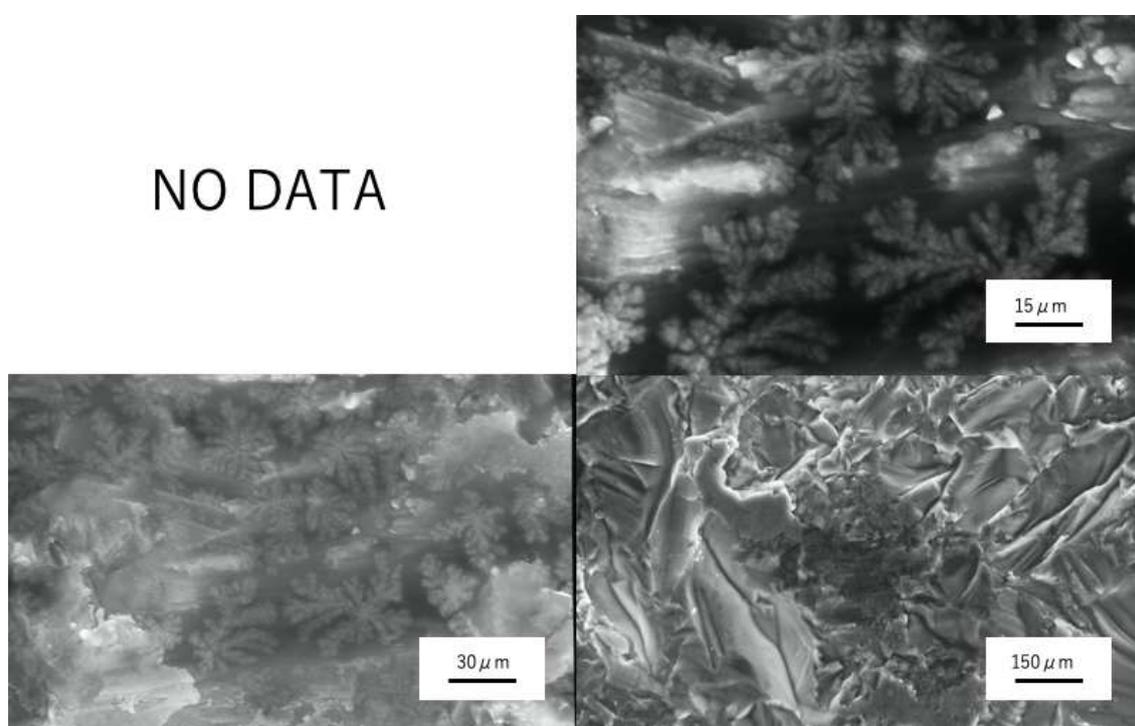


図 3.8 シリコン基板の SEM 画像 (b)×10k (c)×5k (d)×1k

(3) エタノール：二硫化炭素 8：2

太いチューブのような形成物が確認されたが、CNT ではない異なるものと考えられる。直径はおよそ $1.0\ \mu\text{m}$ だった。

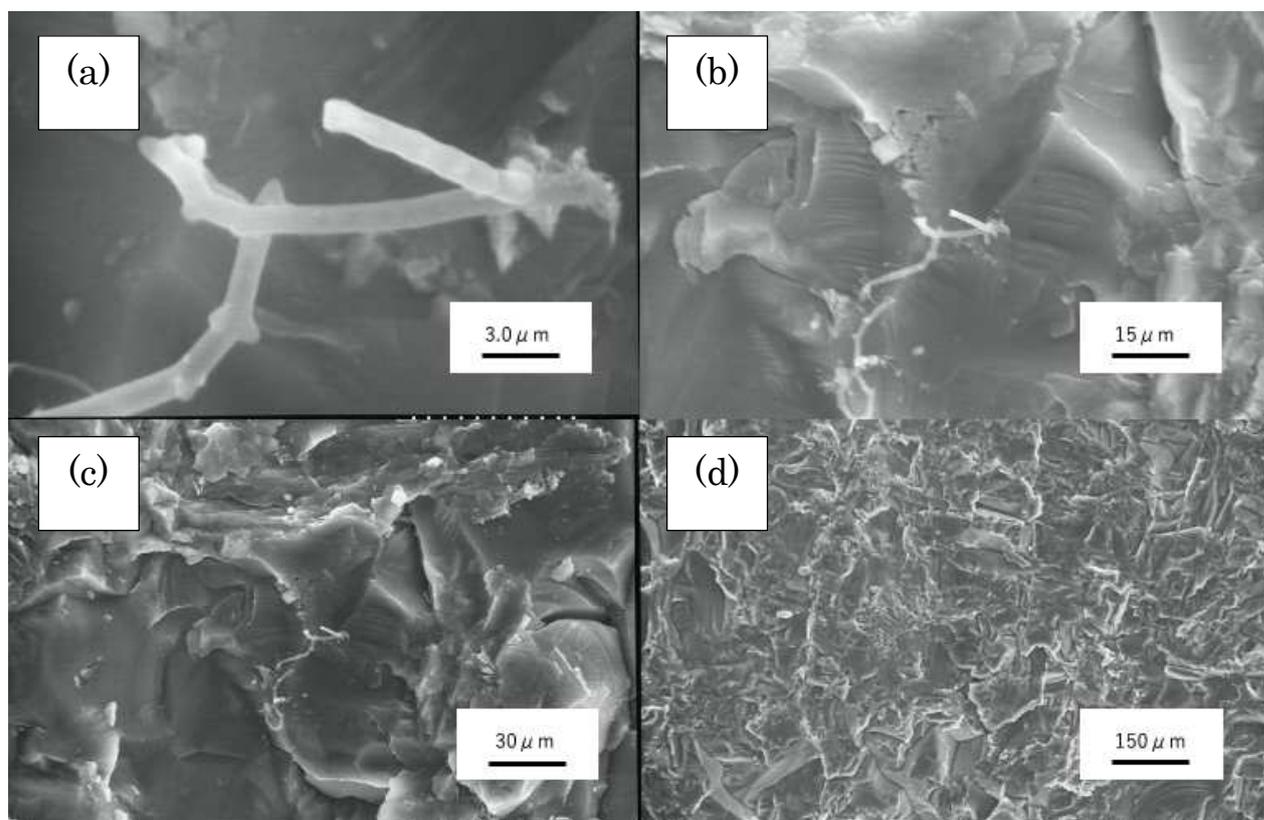


図 3.9 シリコン基板の SEM 画像
(a) $\times 50\text{k}$ (b) $\times 10\text{k}$ (c) $\times 5\text{k}$ (d) $\times 1\text{k}$

(4) エタノール：二硫化炭素 7：3

エタノール：二硫化炭素 8:2 と比較すると少し細めのチューブ状の形成物が確認されたが、CNTとは異なるものと考えられる。直径はおよそ 200~300 nm だった。

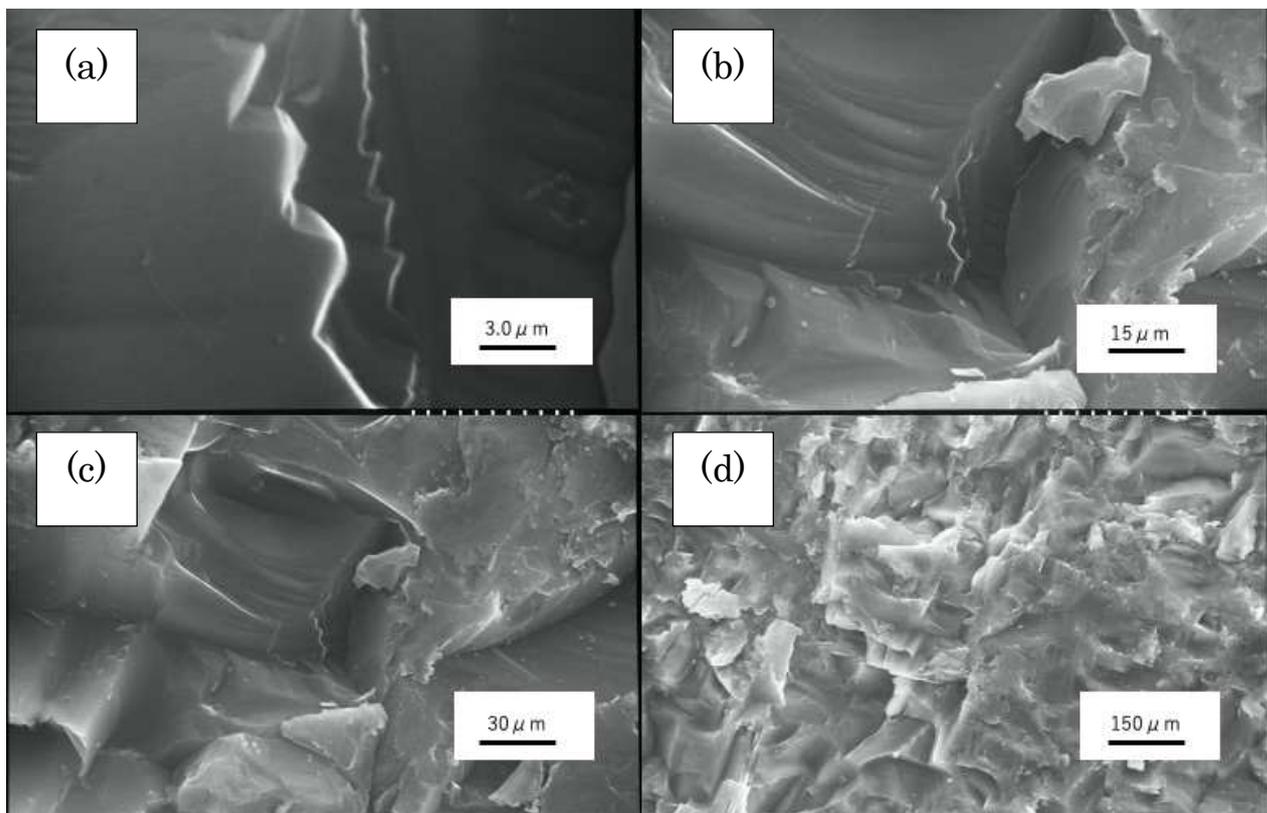


図 3.10 シリコン基板の SEM 画像
(a)×50k (b)×10k (c)×5k (d)×1k

(5) エタノール：二硫化炭素 5：5

エタノール：二硫化炭素 8:2 と同程度の太さを持つチューブ状の形成物が確認された。直径はおよそ $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ だった。また観察した中で一番長い形状をしており、およそ $120\sim 180\ \mu\text{m}$ であった。

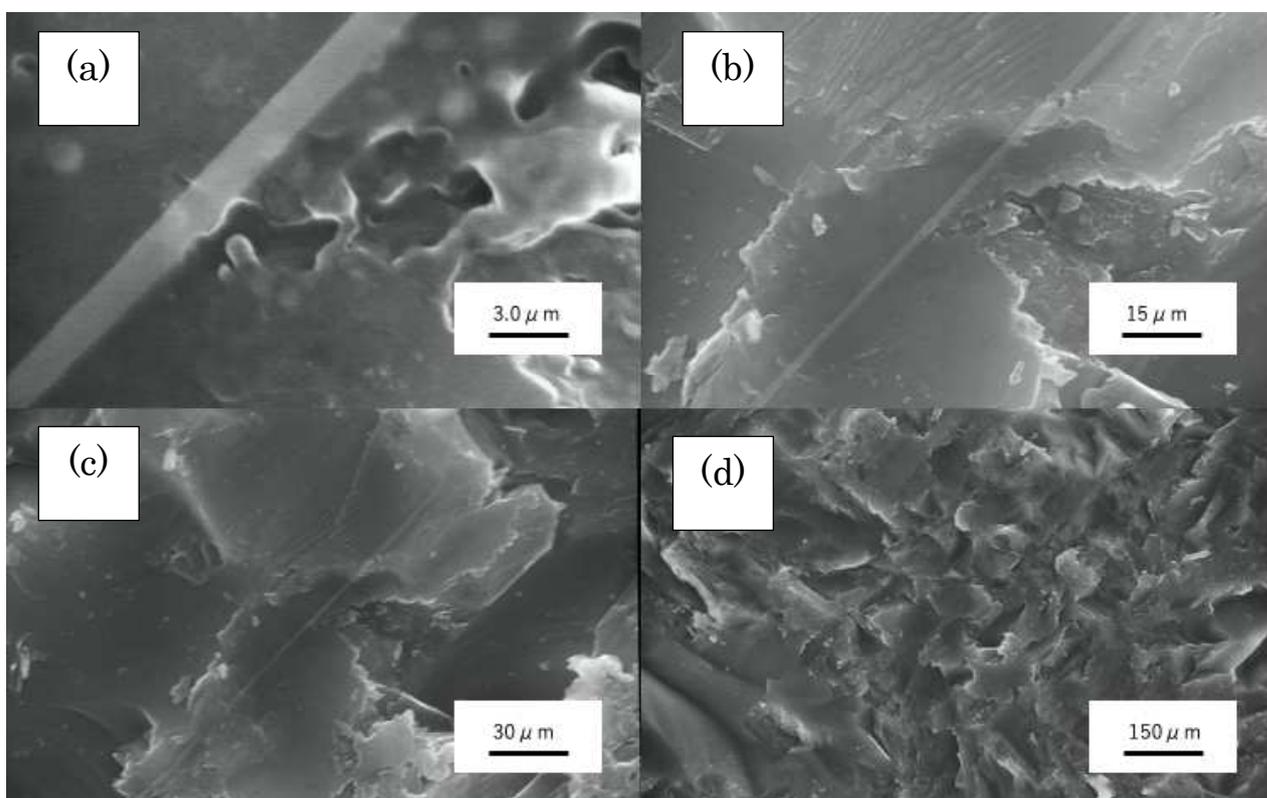


図 3.11 シリコン基板の SEM 画像
(a) $\times 50\text{k}$ (b) $\times 10\text{k}$ (c) $\times 5\text{k}$ (d) $\times 1\text{k}$

(6) エタノール：二硫化炭素 4：6

二硫化炭素の割合がエタノールよりも大きくなるとチューブ状の形成物は確認されなくなった。

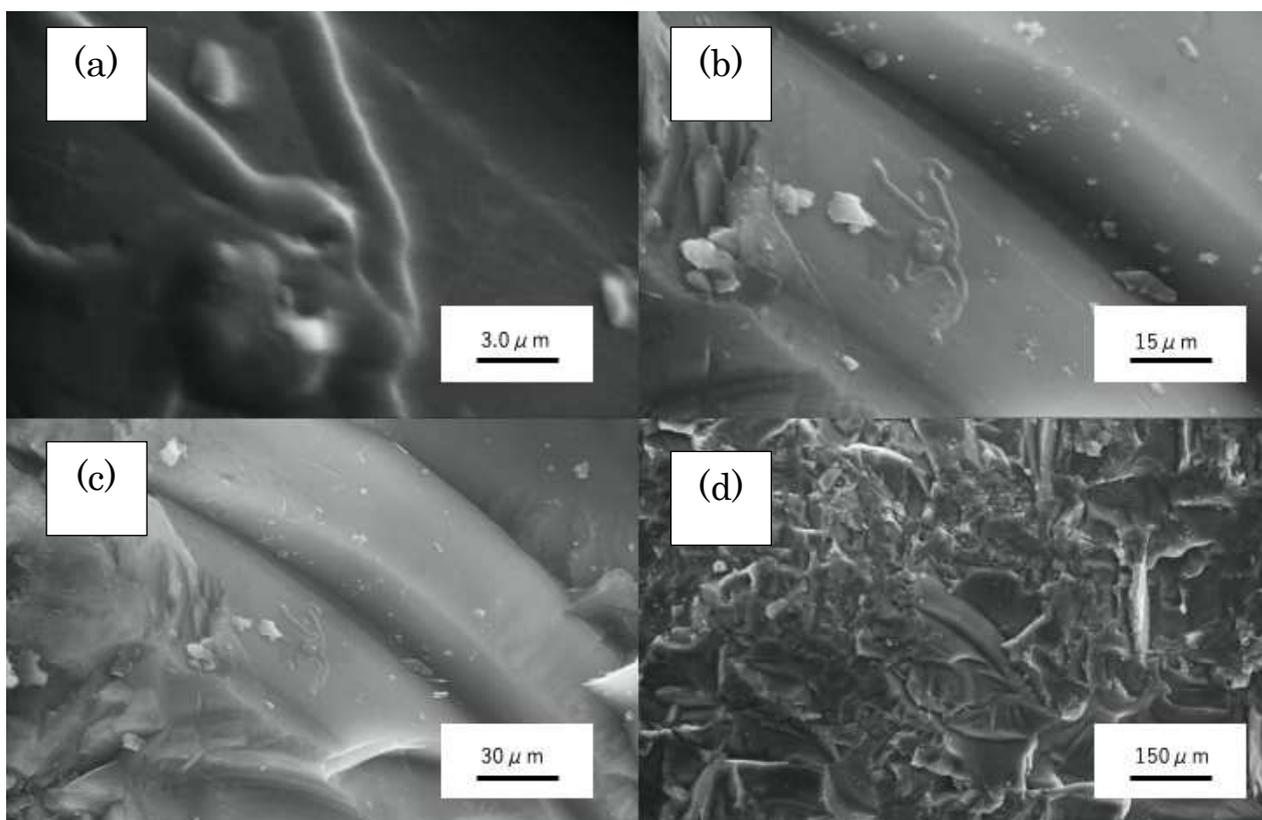


図 3.12 シリコン基板の SEM 画像
(a)×50k (b)×10k (c)×5k (d)×1k

(7) エタノール：二硫化炭素 3：7

目立った形成物は確認されなかった。

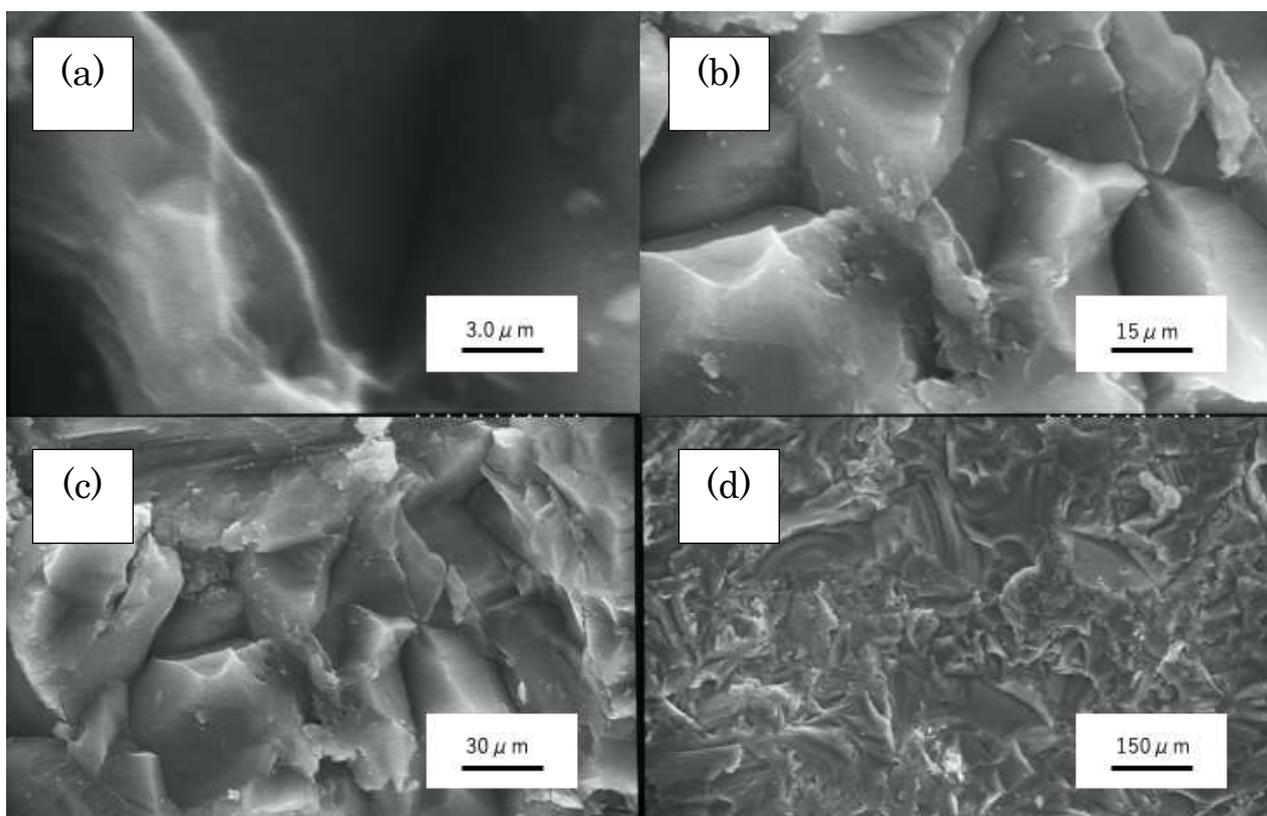


図 3.13 シリコン基板の SEM 画像
(a)×50k (b)×10k (c)×5k (d)×1k)

(8) エタノール：二硫化炭素 2：8

目立った形成物は確認されなかった。

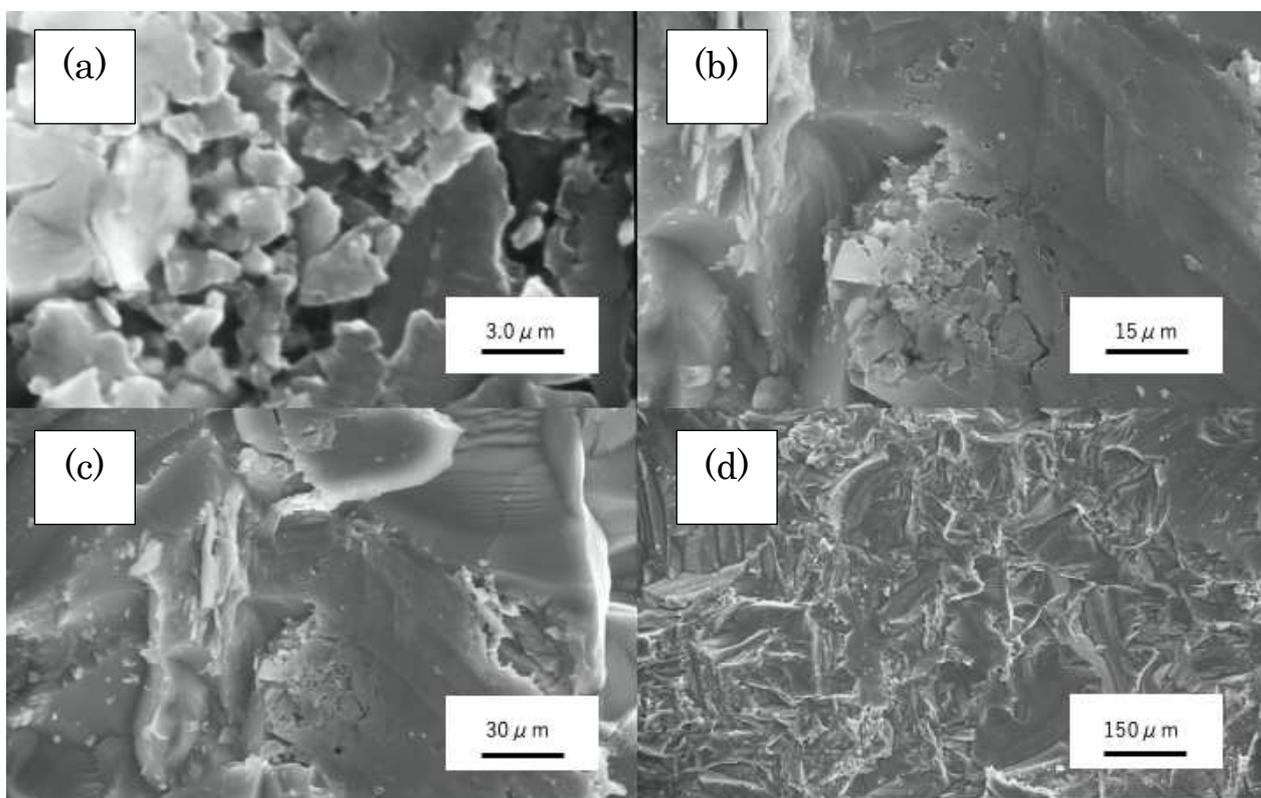


図 3.14 シリコン基板の SEM 画像
(a)×50k (b)×10k (c)×5k (d)×1k

(9) エタノール：二硫化炭素 1：9

目立った形成物は確認されなかった。

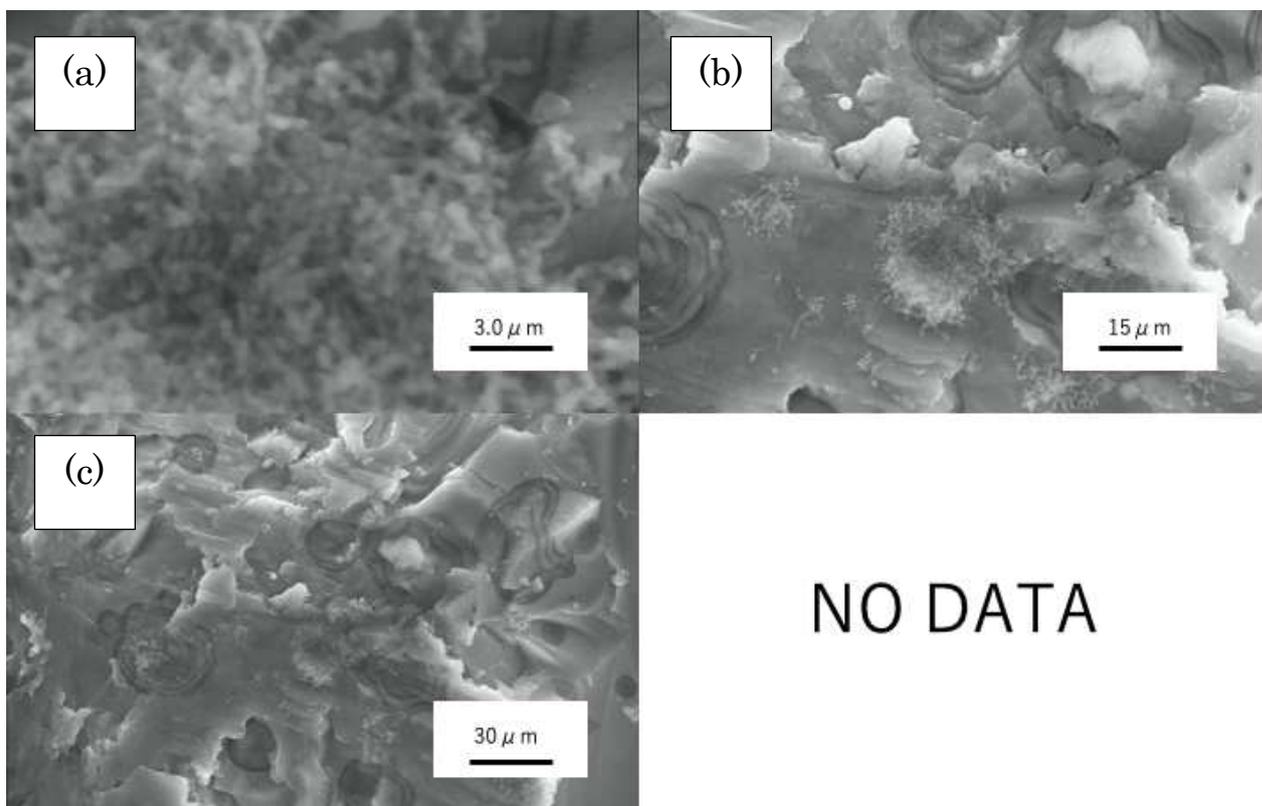


図 3.15 シリコン基板の SEM 画像
(a)×50k (b)×10k (c)×5k

(10) エタノール：二硫化炭素 0：10

目立った形成物は確認されなかった。

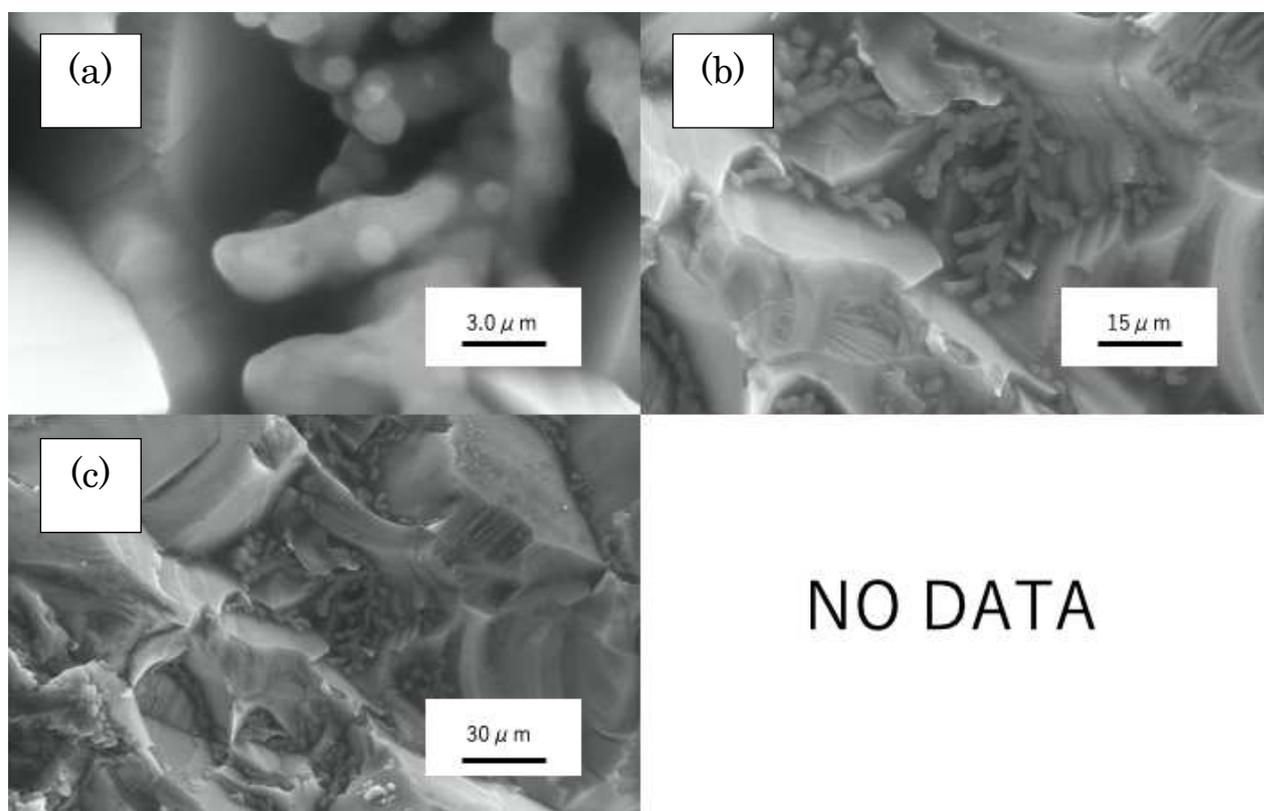


図 3.16 シリコン基板の SEM 画像
(a)×50k (b)×10k (c)×5k

3.3 6:4 シリコン基板

本実験で CNT に最も近い形成物が確認されたのはエタノール:二硫化炭素の割合が 6:4 の場合であった。直径はおよそ 5~15 nm であり、繊維状の形成物であった。しかし従来のものと比較すると完璧な CNT ではなく少し縮れた形をしていることがわかった。

また観察時にはシリコン基板の上に CNT が大量に存在しているわけではなく、ごく一部の箇所に形成されていた。

故に本実験では CNT にとって最適な条件ではないと考えられるので更なる研究が必要である。

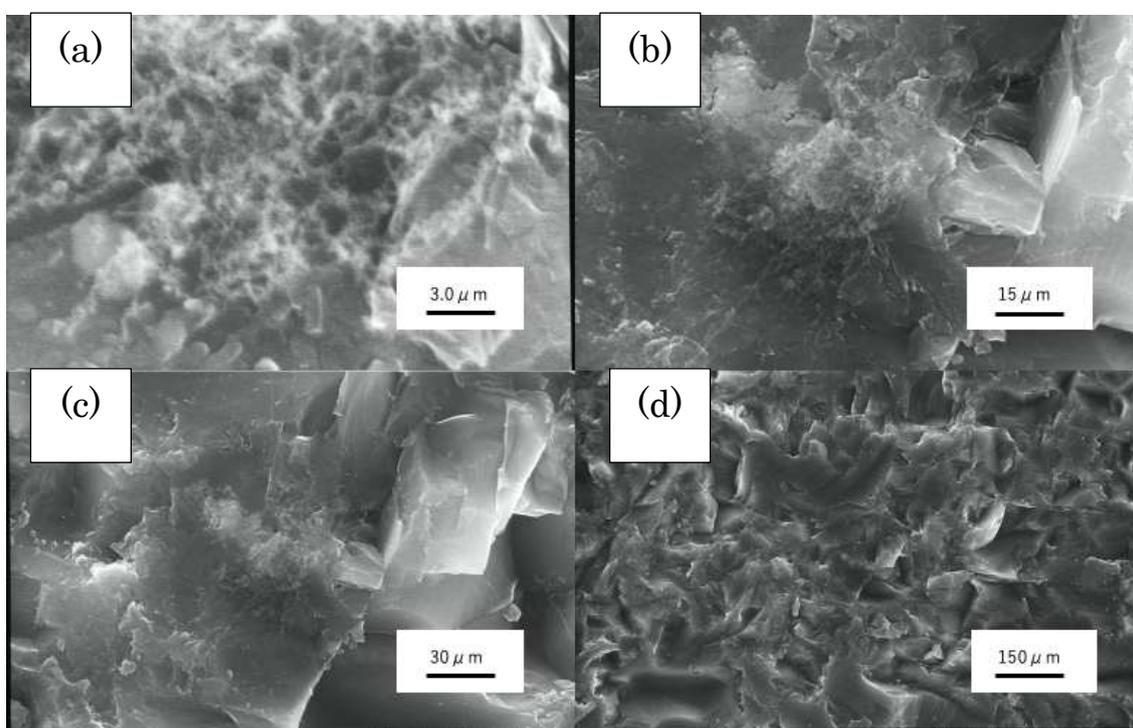


図 3.17 シリコン基板の SEM 画像
(a)×50k (b)×10k (c)×5k (d)×1k

3.4 炭素源導入量の変化による形成物の影響

本研究は従来法と異なり、混合蒸気ではなく混合溶液を用いた。結果として流量の制御は以前よりもより正確に行うことが可能となったが、従来法と本実験では実際、導入量にどれほどの差があるのかを確認した。

液体から気化したときの体積の膨張率は、例えば水の場合、水の分子量は 18 g/mol であり、液体の水の密度は 1 g/cm³ である。よって 1 mol あたりの体積は 18

cm³/mol となる。標準状態の気体の体積は 22.4 L であるので、沸点(100 °C=373 K)での体積はシャルルの法則より 30.6 L となる。よって液体から気化したときの体積の膨張率は 1700 倍となる。以上の計算方法を参考にし、本実験でのエタノールと二硫化炭素の体積膨張率を計算した。

表 3.3 各物質の値

| | エタノール | 二硫化炭素 |
|------------------------|-------|--------|
| モル質量(g/mol) | 46.07 | 76.139 |
| 密度(g/cm ³) | 0.789 | 1.261 |
| 沸点(°C) | 78.29 | 46.3 |
| 沸点(K) | 351 | 319 |

表 3.3 での値を代入し、計算したところ、エタノールは 295.9392 sccm、二硫化炭素は 173.3976 sccm となった。

従来法ではエタノールが 90 sccm、二硫化炭素が 10 sccm であったので、それぞれエタノールが約 3 倍、二硫化炭素が約 17 倍という結果となった。

以上の結果を踏まえて、本実験では従来法と比較するとエタノール、二硫化炭素ともに大量導入していることが確認された。しかし、結果から見てもわかるように CNT の成長は従来と比較してもはるかに少ない。よって導入量の最適条件についても今後調べる必要がある。

3.5 まとめ

- ・従来法では CVD 法を行う際の炭素源の導入を混合蒸気で行っていたが、本実験では混合溶液を用いたことにより正確に流量を制御することが容易となった。
- ・本実験ではエタノールと二硫化炭素の割合は 6:4 での条件が一番 CNT に近い物質が確認できたため、最適条件であることがわかった。
- ・従来法と炭素源の流量を比較した際、本実験では従来法よりもはるかに多くエタノールと二硫化炭素を導入していたが、CNT の成長はあまり良い結果とはならなかった。故に流量と成長は比例の関係にはなく、最適条件な導入量がある可能性が考えられる。

参考文献

- 【1】 S. Iijima et al., *Nature*, 354, 56 (1991)
- 【2】 S. Maruyama et al., *ChemEdu*, (2006)
- 【3】 S. Chiashi Master thesis 5, 9 85 (2003)
- 【4】 D. S. Bethune et al, *Nature*, 36, 605 (1993)
- 【5】 Y. Saito et al, *J. Phys, Chem, Solid*, 54, 1849 (1993)
- 【6】 Y. Saito et al, *J. Appl, Phys*, 80, 3062 (1996)
- 【7】 Y. Saito et al, *Chem, Phys, Lett*, 236, 419 (1995)
- 【8】 後藤昌平, 平成 24 年度卒業論文, 当研究室 11, 23 (2013)
- 【9】 神菌広武, 平成 25 年度卒業論文, 当研究室 3, 19 (2014)
- 【10】 神菌広武, 平成 25 年度卒業論文, 当研究室 8, 19 (2014)

第四章 結論

①Cu-Zn 系合金ナノ構造体の形成には CVD 法を用いた。過去の研究を参考に基板の作製、各パラメータを考えた。また今回の研究では成長温度、成長時間、銅基板と亜鉛粉末の位置関係などの条件をつけることで観察結果の細分化を行った。結果は元々の酸化亜鉛ナノ構造体の形成と同様、全ての条件変化で異なった形成物が得られた。成長温度は 550～600 °C の範囲での反応が最も多様な構造体を得やすく、テトラポッド型、クシ型などの形成条件が狭く限られている形成物も得られた。そしてナノ構造体の形成条件として亜鉛蒸気の密度が影響していると考え、低温では亜鉛蒸気が拡散しにくい影響からナノロッドなど密度の高い形成物が多く形成される。反対に高温では亜鉛蒸気が拡散し、基板への蒸着量が減少するため、広範囲に密度の低い形成物、ナノワイヤーなどが多く形成されることがわかった。

②メタルフリーCNT の合成は過去の研究でも行われていたが、本実験では既存の CVD 法に改良を加えることで条件の再確認、導入法の簡易化を試みた。結果としては従来法の蒸気ではなく溶液を用いることにより、炭素源の導入が簡易的かつ正確に制御することが可能となった。また CNT に関してはエタノール：二硫化炭素の割合が 6：4 の条件が最も CNT に近い物質を形成できることがわかった。しかし従来法と比較し炭素源導入量が大幅に増加していたのに対し、形成物に影響がなかったため、今後も最適な導入法、その他の条件を見直し改良していく必要がある。

謝辞

本研究を行うにあたって、小塩明准教授には大変お世話になりました。先輩方が不在のなか、自分達同期のために時間を割いて研究を教えていただいたことは非常に感謝しております。

また伊藤彰浩教授には研究者としての姿勢、取り組みについて教えていただきとてもお世話になりました

同期の皆さんには仲良くしていただき充実した研究生活を送ることができました。皆様、ありがとうございました。