技術レター

金属ペーストを用いたカーボンナノチューブの生成

佐藤　健*

Formation of Carbon Nanotubes using Metal Paste

SATO Takeshi*

1. 緒　　言

平成 14～15 年度に行った共同研究において，Ni 薄膜を低温焼成で形成できる有機金属ペースト（以下，Ni ペーストと記す）を新規に開発した[1),2)]。このペーストは，Ni の有機金属塩を有機溶媒に溶解させるという簡易な手法で作製できるので低コストである。焼結は，昇温による有機成分の分解により，まず図 1(a)のように Ni のナノ粒子が析出し，やがて融着により，(b)のように金属薄膜を形成するというメカニズムで行われる。

Ni や Fe などの遷移金属のナノ粒子は，カーボンナノチューブ（以下，CNT と記す）の成長触媒として機能することが知られている。基板上にこれらのナノ粒子を担持しておき，管状炉などの中で，メタンなどの原料ガスを流して反応させることにより，CNT が生成する。

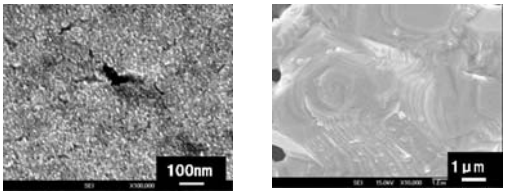
開発した Ni ペーストは，焼結の過程でナノ粒子を析出するため，CNT の成長触媒としても機能することがわかった[3)]。

一般に金属ナノ粒子の担持には，スパッタリングや蒸着などが用いられ，このパターニングにはフォトリソグラフィー工程が必要となるので高コストであるが，このペーストを使用する場合は，ペースト自体が低コストであることに加え，スクリーン印刷を適用することにより，パターニングが容易になるという利点がある。

これを利用して，図 2 のように，CNT を局所的に成長させることや図 3(a)，(b)のように金属と CNT を複合させた薄膜導体の形成などが可能になると考えられる。

独立行政法人科学技術振興機構の平成 18 年度「シーズ発掘試験」において，このペースト

*　研究開発センター
レーザー・ナノテク研究室



(a)　焼結の初期状態　　(b)　焼結後の析出状態

図 1　有機金属ペーストの焼結過程

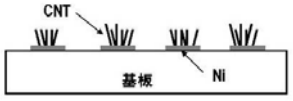
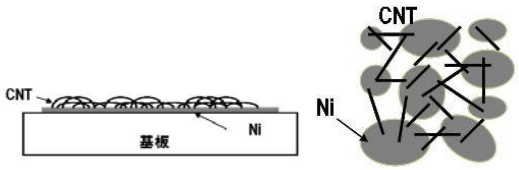


図 2　CNT の局所成長



(a)　側面図　　(b)　平面図

図 3　金属と CNT の複合薄膜

に関する解像性向上のための組成の検討や CNT 成長条件の検討を行ったので報告する。

2. ペーストの解像性向上

表 1 の条件で Ni ペーストを作製した。酢酸ニッケル 4 水和物とテトラエチレングリコールからなる TEG 系は，開発した Ni ペーストの最も基本的な組成で，スクリーン印刷の際の塗布性と，焼結の際の成膜状態に優れている。しかし，ニッケル有機塩の分解温度と溶剤の沸点がそれぞれ 300℃以上と高温であるため，印刷の際に必要な 70℃～100℃程度の低温における乾燥性（B ステージ化）に課題があった。

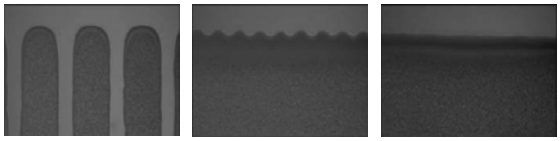
TEG-PG 系とアミン系は，より低分解温度の

塩と低沸点の溶剤を用いることにより，この低温における乾燥性を改良したペーストである。

作製した Ni ペーストを熱酸化膜付 Si 基板に乳剤厚 10μm のスクリーン版で印刷した。パターンは，50～200μm のラインアンドスペース（以下，L/S と記す）とし，いすず製管状炉 EPKRO-14K（石英管直径 60mm）に入れた後，Ar800sccm と $H_2$200sccm の気流下で 30 分焼結した。図 4～6 に各ペーストの成膜状態を L/S の寸法ごとに示す。ペーストの構成材料が低沸点，低分解温度になることにより，焼結後の解像性は改善され，アミン系では 50μm の解像性が得られている。

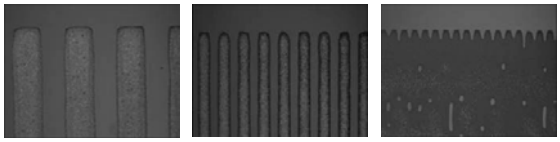
表 1　Ni ペーストの組成

名称	組成／混合比		低温乾燥性	Ni含有率
TEG系	酢酸ニッケル4水和物	4	乾燥しない	10～15 wt%
	テトラエチレングリコール(TEG)	5		
TEG-PG系	酢酸ニッケル4水和物(脱水)	7	ほぼ乾燥する	
	テトラエチレングリコール(TEG)	6		
	プロピレングリコール(PG)	6		
アミン系	酢酸ニッケル2水和物	4	乾燥する	
	3-アミノ-1-プロパノール	0.3		
	2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール	3		



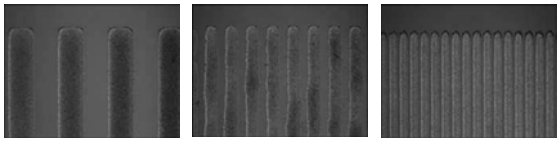
(a) L/S200μm (b) L/S100μm (c) L/S50μm

図 4　TEG 系ペーストの焼結状態



(a) L/S200μm (b) L/S100μm (c) L/S50μm

図 5　TEG-PG 系ペーストの焼結状態



(a) L/S200μm (b) L/S100μm (c) L/S50μm

図 6　アミン系ペーストの焼結状態

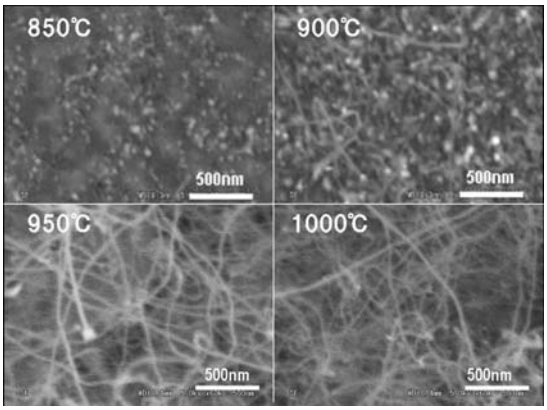
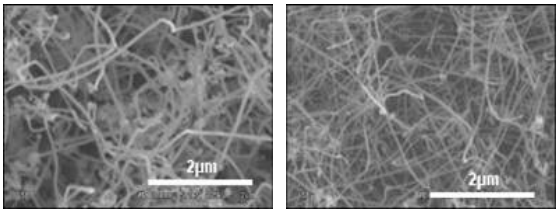


図 7　各温度の CNT 成長状態



(a)　TEG-PG 系　　(b)　アミン系

図 8　各ペーストの CNT 成長状態

3. Ni ペーストを用いた CNT の生成

TEG 系ペーストを乳剤厚 5μm のスクリーン版で Si 基板に印刷し，各温度で CNT を成長させた状態を図 7 に示す。成長は，Ar 800sccm 気流中で昇温させ，設定温度到達後に Ar を止め，$CH_4$1000sccm と $H_2$200sccm を 30 分間流した後，再度 Ar 気流中で自然冷却させる条件で行った。

図より，900～1000℃の温度において CNT は比較的多く成長しており，成長温度としては，900℃以上に昇温することが必要であることがわかった。

また，図 8 には，TEG-PG 系とアミン系ペーストを 1000℃で処理した状態を示した。これらのペーストを用いた場合でも CNT は成長しており，触媒として機能することが確認できた。

4. CNT のラマン分光測定

CNT のラマン分光測定を行った。Si 基板に TEG 系ペーストを乳剤厚 5μm のスクリーン版で印刷し，管状炉で $CH_4$800sccm と $H_2$200sccm の気流中で 900℃15 分の焼成をした。その結果を図 9 に示す。

低波数側に RBM のピークが現れていること

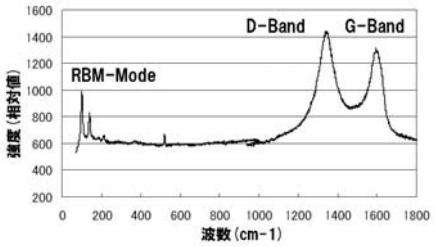
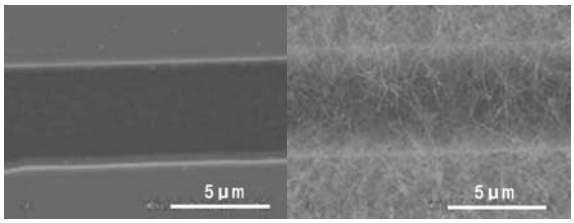


図 9　CNT のラマン分光測定



(a)　Si に形成した溝　　(b)　CNT 成長

図 10　溝上にブリッジ状に形成した CNT

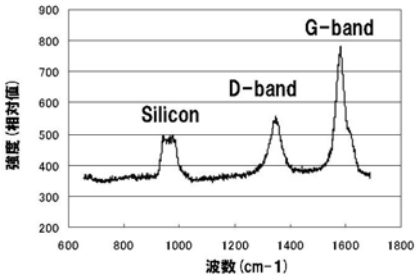
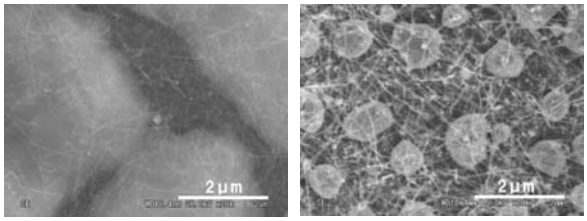


図 11　ブリッジ状 CNT のラマン分光測定



(a)　塗布面中央部　　(b)　塗布面端部

図 12　Ni 粒子間の CNT 成長

から，生成した CNT には単層 CNT が含まれていることがわかった。図中の G バンドは結晶質の炭素の存在を示すピークで，CNT やグラファイトに対して現れる。D バンドは，グラファイト面内の乱れや欠陥に起因するため，アモルファスカーボンや格子欠陥を多く持った CNT の存在を示す。G/D 比が大きいほど結晶性や純度の高いことを示すので，このグラフからは，生成した CNT には欠陥が多いことが示唆されるが，下地の Ni ペーストの未反応成分を検出していることも推測される。そこで，図 10 のように Si に溝を形成し，その上に CNT をブリッジ状に形成してラマン分光測定を行った。その結果，図 11 のように D バンドのピークは大きく減少し，結晶性を示す G バンドピークの方が高くなった。

5. 複合導体薄膜の形成

TEG 系ペースト 1 に対して溶剤 0.7 を加えて希釈したものを，乳剤厚 5μm のスクリーン版で SiO_2 膜付 Si 基板に印刷した。$CH_4$800sccm と $H_2$200sccm の気流中で 900℃15 分の焼成をした結果を図 12 に示す。

溶剤を加えたことにより，Ni 含有率が小さくなるため，高温状態では，膜状に維持されずに線切れを起こしている。印刷パターンの端部は，塗膜がさらに薄くなるので線切れの度合いが大きい。生成した CNT は，いずれの部位であっても線切れした Ni 間を連結するように成長し，図 3 で示したような形態を作製できた。

6. 結　　言

(1) 開発した Ni ペーストの組成成分である Ni 有機塩と有機溶媒について，それぞれの分解温度を低下させることによって，成膜の解像性を向上させることができた。

(2) Ni ペーストは，CNT の成長触媒として機能することを確認した。

(3) Ni ペーストを用いて，金属 Ni と CNT の複合薄膜を形成した。

参考文献

1) 吉井，鈴木，他，“有機金属の積層コンデンサーへの応用研究”，工業技術研究報告書，32，2003，p.42-46

2) 吉井，鈴木，他，“有機金属の積層コンデンサーへの応用研究（第 2 報）”，工業技術研究報告書，33，2004，p.23-27

3) 新潟県，他，“カーボンナノチューブの製造方法”，特開 2007-91530