

STD スーパーグロースCNTの 合成方法マニュアル

目録

1、カーボンナノチューブ CVD 合成概要	2
2、必要物品の準備	2
3、合成する基板準備	2
4、組立	3
5、 CVD プロセス	7
6、トラブルシューティング	8
7、留意点	9

1) カーボンナノチューブ CVD 合成概要

温度、ガス、触媒を正確にコントロールできれば、カーボンナノチューブを合成することができる

ガス:

炭素源	C_2H_4
酸素源	H_2O
還元ガス	H_2
キャリアガス	He (N_2 or Ar)

温度: $\sim 750^\circ C \pm 10^\circ C$

触媒: Fe/ Al_2O_3 (Fe: $\sim 1.0-2.0$ nm on Al_2O_3 : ~ 40 nm)

2) 必要物品の用意

- 合成炉 (基板を置く位置が $\sim 750^\circ \pm 10^\circ C$ までコントロール可能な物)
- チューブ (できれば石英管 ※ガラスは駄目)
- ガス配管
- タイマー
- ガスコントロールできる装置 (例: MFC “Mass flow controller” (メーカー: MKS)、4チャンネル(MKS Model 247D))
- 水分を発生できる装置 (例: バブラー)
- 水分をモニターできる装置

3) 合成する基板準備

サンプルサイズ 20mm×20mm or それより小さい

(大きいサンプルは、より大きい直径チューブを必要とする)

高温に耐えられる素材で、触媒蒸着できるものを使用する

例) ・シリコンウエハー (500nm SiO_2)

- Al_2O_3 、Fe の順番に成膜する
- Al_2O_3 : >10 nm
- Fe: 1~2 nm

※膜の厚みを確認できる装置があると良い

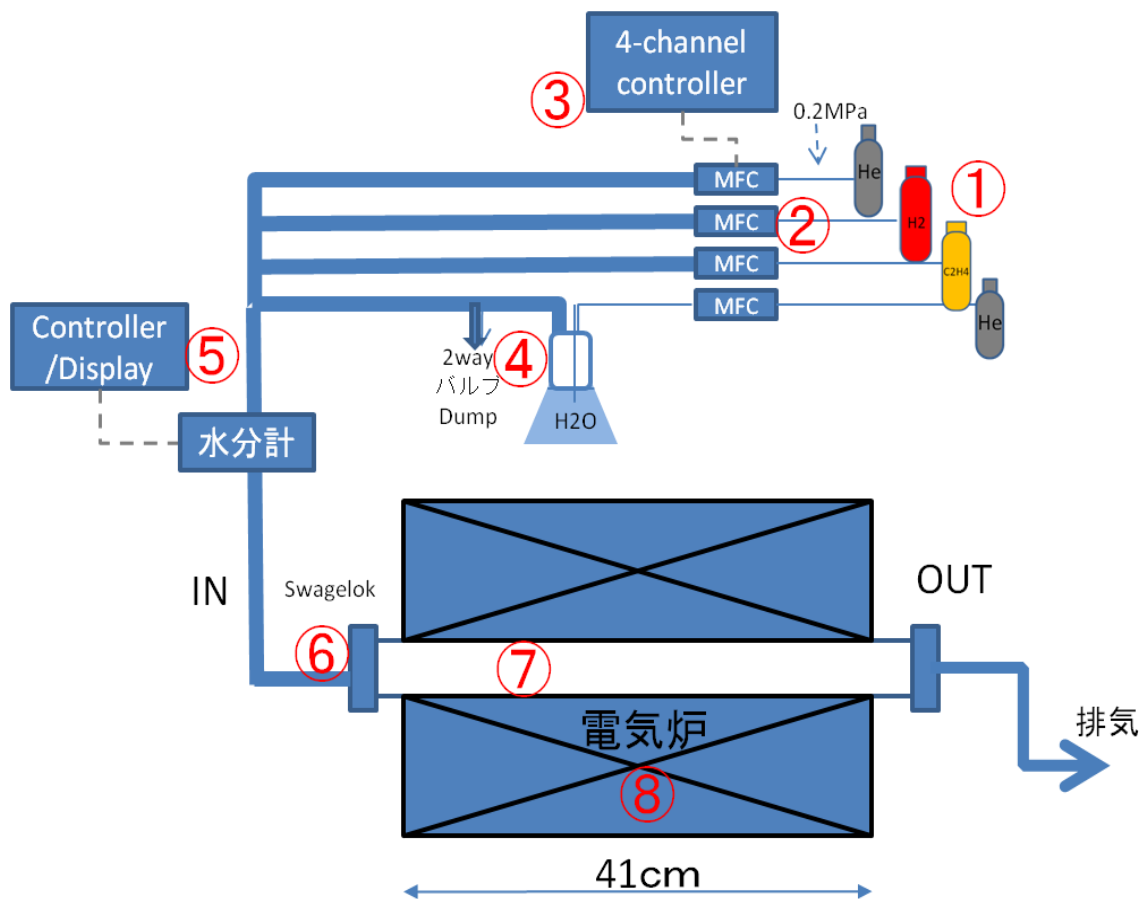
Fe 膜が厚いと MWCNT が成長する可能性が高いが、低いと成長率が低い

- 成膜条件コントロールは各スパッタ装置によって異なる
例) スパッタ装置 (コンディション)
※CNT生産(例えば高さ)のばらつきを少なくするための、
スパッタ状態詳細説明

- 真空度: $3.00E-4Pa$
- Al_2O_3 power 400W
 - Sputter rate: $\sim 0.07nm/s(1nm15s)$
- Fe: 20W
 - Sputter rate: $\sim 0.05 nm/s (1.0 nm in \sim 20s)$

4) 組立

チューブシステムの、ガス供給と排気の基本的なデザイン



基本的なスーパーグロス合成炉を例として挙げる。電気炉、石英管、マスフロー、水分発生器。詳しいことは下記説明。

- ① ガスボンベ (Pライン) 0.2MPa でMFCに供給
- ② MFC フローレンジと4チャンネル表示



MFCs 仕様はそれらが較正されるガス種類と流動範囲によって使い分ける。タイプのリストは以下にあり、ガスの流れは最小限 4 種類。

He: 2000sccm

H₂: 2000sccm

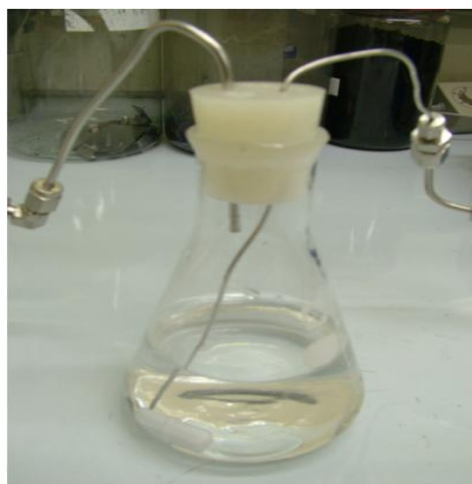
C₂H₄: 200sccm

He(for H₂O flow): 200sccm

③ 4チャンネル表示 (ガスの流れをコントロールする装置)



④ 水分発生器とモニター



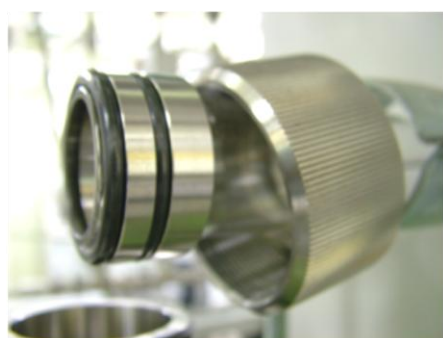
バブラーの操作時(左)：連続して安定した水分を維持する必要がある。そのため、水分が必要ない時には三方弁を通して、直接排気する(ダンプ)。必要な時に三方弁を回して、水分をガスラインに流す。

⑤ 水分センサ計 GE Panametrics Moisture Monitor series35



左：センサー 右：カバー

⑥ ガスチューブと石英管の接続フランジ



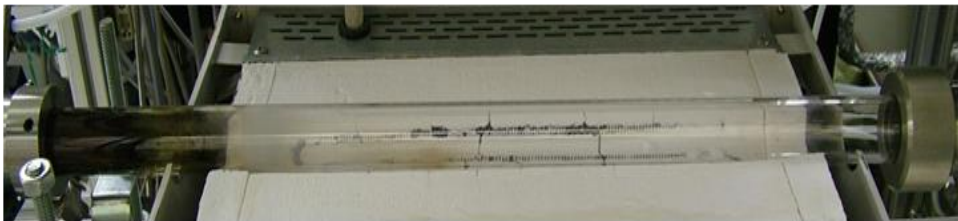
ガラス金属シール (ダブルウィルソンシール) NW-25 (Kwik-Flange) to Swagelok

ガスは1インチの石英管まで「1/4」管を流れて流れる。「1/4」管と1インチの石英管はアダプター (NW-25(kwik-フランジ)の組み合わせで接続される。石英管と金属フランジのシールは、二重ウィルソンシールを使用する。

⑦ 石英管

長さ：60cm

直径：30.5mm



⑧ 電気炉



メーカー Koyo サーモ， 幅: 41 cm

組立後の安全の為、漏出チェックを実行し、シールの品質を確認する。これをチェックするためのいくつかの簡単な方法がある。

1気圧下で行ったCVDプロセスには、真空リークチェックが必要ない。ガス漏れより外のガスの滲入が心配。

- 圧力計がある場合・・・
ガスをチューブ内に流し、大気圧 $\sim 1.4E+5$ paまで上がったらガスを止め、排気も閉じて、圧力が下がらない事を確認
排気を閉じてのリークチェック後は、必ず排気を開ける
※圧力が上がり、**爆発**の恐れあり大変危険です！！
- 圧力計が無い場合・・・
もしくは、スヌープ、ガス検知器などを用いてリークが無い事を確認

5) **CVD** (化学気相成長法) 合成プロセス

流速の例とガスの特定のタイミング

Step	Formation	H2O	Growth	Flush	Cooling
Time(min)	15	5	10	1	5
Temperature (°C)					
Gas	H ₂	400sccm			
	He	600sccm	1000sccm		
	C ₂ H ₄		100sccm		
	H ₂ O		50sccm		

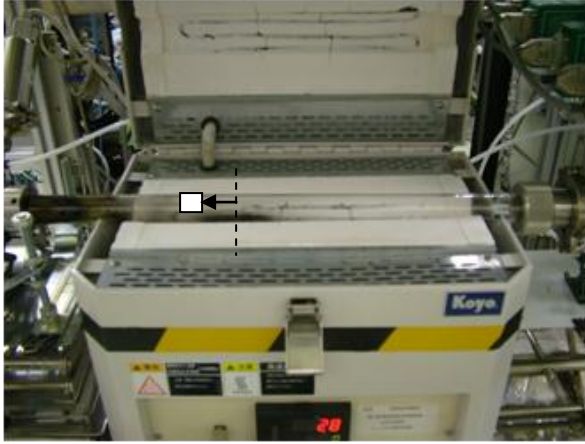
Table CVD process

STEP	1	2	3	4	5	6
	Heating	Water	Growth	Flush	Cooling	End
Temp. / °C	750	750	750	750	Rt.	
Time / min	15	5	10	1	5	
He / sccm	600	600	1000	1000	1000	OFF
H ₂ / sccm	400	400	OFF			
C ₂ H ₄ / sccm			100	OFF		
H ₂ O / sccm	Dump(~50)	IN	IN	IN	Dump(~50)	

※タイマーを使い、時間を正確にコントロールする

準備

- バブラーは前もって運転し、水分を安定させる為にガスコントローラーを常にONにしておく (バルブを使い、INはしないでダンプさせておく)
- 合成炉中心部へ基板を導入し、センターから左側 **2.5cm** (排気側) に置く。ガスが右側に入る。
- バルブを閉じる。バルブの閉じ忘れは、**水素爆発**の恐れあり大変危険！！



レシピ開始

[STEP1 (Heating)] T=0 min.

He ガスを 600 sccm および H₂ ガスを 400 sccm に設定し ON する
流しながら合成炉を 750°Cまで 50°C/min(15分)で加熱する

[STEP 2 (Water)] Time: 15 min.

水を IN する (バルブを切り替える)

[STEP 3 (Growth)] Time: 20 min.

C₂H₄ ガスを 100 sccm に設定し、IN する (H₂ は OFF)
(He ガスを 900 sccm に設定し、10 分間保持)

STEP 4 (Flush)] Time: 30 min.

He ガスを 1000 sccm に設定し、C₂H₄ ガスと水を OFF

[STEP 5 (Cooling)] Time: 31 min.

水はバルブを切り替えて Dump。He ガスを 1000 sccm 流し続け、炉内を冷却する。合成炉が 200°C以下に冷却したら He ガスを OFF し、合成炉から基板を取り出す

6) トラブルシューティング

Q1 全く成長しない (或わずか成長した)

A1: 最初に、触媒の問題か実験的なセットアップ(炉+レシピ)の問題か、原因を分けて考える。単なるセットアップミスをチェックする。例えば、炉のパワーが入ってない、ガスバルブ開いていろんなガスが混入した、MFCs が適切に作動していない、バブラーが偶然液体水(湿度よりむしろ)をガスラインに送った・・・など。

セットアップの問題ではなかったら、おそらく触媒か湿度レベルの問題。

この2つのソースを切り離すために、単に湿度なしでこのプロセスを行う。(薄い黒いCNTsが生えるはず) CVD 雰囲気少量の水蒸気の添加でCNTsは劇的に増える。過量の水蒸気は触媒を壊し、成長を全くもたらさない。前述の薄い黒いコーティングを達成するなら、触媒問題ではなく、湿度が高過ぎる事が原因。

それでも成長しなければ、触媒に関する問題の可能性が高い。フォレスト成長に必要な触媒層の厚さが1nm以下であること。これをチェックする最も簡単な方法は、~2nmの触媒の厚さ(再び水無し)のサンプルを準備する。これは、より成長しやすくなるが、二重のCNTsが生える。この状態の成長を確認した後、SWNTsのより薄い触媒フィルムを作るのは、簡単(それが目的であれば)。

Q2 表面が凸凹

A2: 表面の凸凹を引き起こす理由が幾つかある。まず、Fe触媒の厚さが薄過ぎること。その結果、ナノ粒子の構成が縁に向かって蓄積することで縁に向かった成長を増加して凹形の形を齎す。別の原因はアルミナ膜が薄過ぎること。もう一つの原因は、炭素源レベルと湿度レベル間の不十分なバランス。

Q3 成長後、チューブが真っ黒になる

A3: これは炭素供給原料(エチレン)の未使用分が原因で起こる。ほんの数パーセントのエチレンはCNTの成長に使われ、残った大部分が管内を黒くし、タールを構成して排気側に集まる。これは反応炉の安定性に影響する。したがって、定期クリーニングが必要。

クリーニング方法:すべてのガスを止めてインプット側、のバルブを少し開き、部屋の空気を入れる。排気が部屋に入るのを防ぐために排気ラインは必ず取り付け。炉の温度を約700°Cまで上げて数分間待つ。

7. 注意:

各所在地のナノ材料の取り扱いに関する法律、規則を必ず守ってください。適切な防護服と部屋施設を用意してください。

- CNTsを扱うときおよび合成するとき、常時防護服:白衣、ゴム手袋、保護眼鏡、マスクを着用すること。
- 熱、水素、および酸素が混合した際、水素爆発の危険性が何時も伴う為、システムの漏出チェックを必ず行う。