

触媒 CVD 法による単層炭素ナノチューブの高純度生成

High Purity Generation of Single Walled Carbon Nanotubes by a Catalytic CVD Method

伝正 丸山 茂夫 (東大院)
*宮内 雄平 (東大院学)

小島 亮祐 (東大院学)

Shigeo MARUYAMA, Ryosuke KOJIMA and Yuhei MIYAUCHI
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

By using alcohol such as ethanol and methanol as the carbon source, a new simple catalytic chemical vapor deposition technique to generate high-purity single walled carbon nanotubes (SWNTs) is demonstrated. With ethanol, pure SWNTs without amorphous carbon coating were generated at relatively low temperature as 700-900 °C with Fe/Co catalyst supported with zeolite. With decrease in temperature, thinner nanotubes were generated. The generation of SWNTs even at 550 °C is demonstrated with methanol. The high-purity generation at low temperature promises the direct growth of SWNTs on conventional semiconductor devices already patterned with aluminum.

Key Words : Carbon Nanotube, Catalytic CVD, Formation Process, Alcohol

1. はじめに

1993年に単層炭素ナノチューブ⁽¹⁾が飯島によって発見されて以来、高い熱伝導性、電気伝導性、機械的強度など従来の物質にない優れた特性をもつことが確認され、幅広い用途への応用が期待されている。ここ数年、低コストで大量供給可能な SWNTs 合成技術の確立を目指して、従来のレーザーオープン法やアーク放電法に加えて、触媒 CVD 法の開発が盛んに試みられている⁽²⁾。本報においては、炭素供給源としてアルコール（エタノール、メタノール）を用いることで、従来には無い低温での高純度 SWNTs 触媒 CVD 生成が可能であることを示す。

2. 実験装置・方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。電気炉内の石英ポートにのせたゼオライト粉末担持の Fe/Co（それぞれ 2.5wt%）触媒をアルゴン流下で昇温し、アルコール蒸気を油回転真空ポンプで流すことで触媒部に供給し、試料を生成した。触媒は酢酸鉄(II)((CH₃CO₂)₂Fe)と酢酸コバルト(II)四水和物((CH₃CO₂)₂Co·4H₂O)をエタノールに溶かし、これに Y 型ゼオライト粉末(HSZ-390HUA)を混ぜて超音波分散処理後、80°Cで 24 時間乾燥させることでゼオライトに担持させた⁽³⁾。アルコールとしては、エタノールとメタノール、温度を 550°C-900°C、圧力を 1-14Torr と変化させて実験を行い、各生成試料を走査型電子顕微鏡(SEM, S-900)、透過型電子顕微鏡(TEM, JEM4000FXII)、

マクロラマン分光測定装置(分光器: Chromex 500is2-0419, CCD 検出器: Andor DV401-FI)を用いて評価した。

3. 結果及び考察

炭素供給源としてエタノールを用い、電気炉温度 800°C、実験時間 10 分間の条件で作成した試料の TEM 写真を Fig. 2 に示す。直径およそ 1nm の SWNT がバンドルになった状態で存在しており、アモルファスカーボン、多層炭素ナノチューブやナノパーティクルなどの副生成物が存在しないことがわかる。Fig. 3 は同様の条件で生成した試料を比較的低倍率で全体を見渡した SEM 写真である。約 300nm 程度のゼオライト粒子を蜘蛛の巣状に取り囲むように太さ約 10nm 程度の SWNTs バンドルが形成され、それ以外の副生成物が存在しない事がわかる。従来知られているいずれの方法においても精製過程なしでこのような純粋な SWNTs を生成することはできておらず、エタノールを炭素源とする CCVD が極めて有用な方法であることがわかる。

SWNTs の同定には、ラマン分光法が極めて有効であり、Ar イオンレーザー (488nm) を励起光としたラマン分光により、生成の反応温度や圧力の影響について考察した。

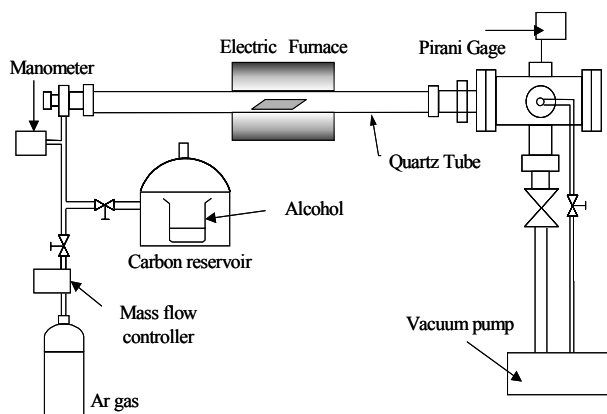


Fig. 1 Schematic layout of experimental apparatus.

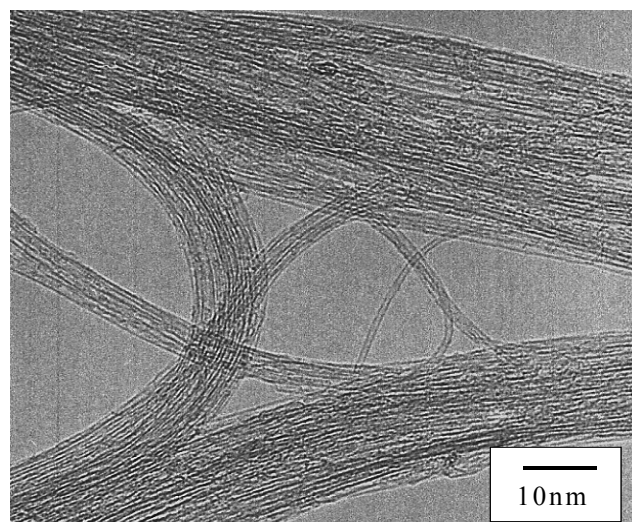


Fig. 2 TEM image of 'as-grown' sample from ethanol at 800 °C.

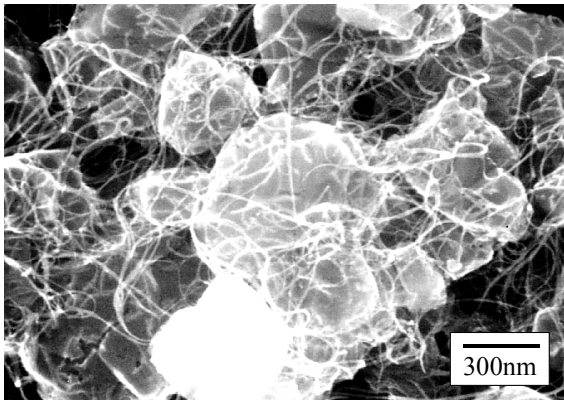


Fig. 3 SEM image of 'as-grown' sample from ethanol at 800 °C.

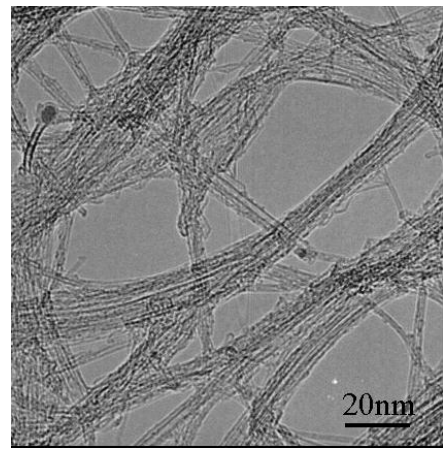


Fig. 5 TEM image of SWNTs from methanol at 800 °C.

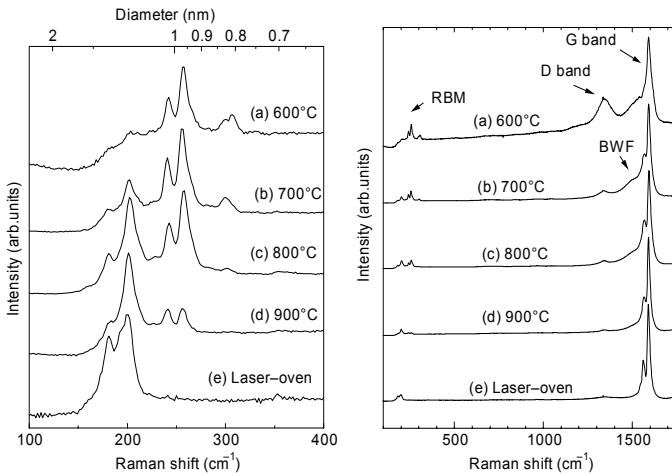


Fig. 4 Raman spectra for various reaction temperatures for ethanol. Left: radial breathing mode, Right: full range.

Fig. 4 にエタノールを用いて温度を 600-900°Cで変化させて実験を行った試料のラマンスペクトルを、レーザーオーブン法によって生成した試料⁽²⁾と比較して示す。1590 cm⁻¹付近には炭素の6員環ネットワーク内の格子振動に起因する G バンド、1350 cm⁻¹付近には炭素の格子欠陥に起因する D バンドと呼ばれるピークが存在し G/D 比から試料中のアモルファスカーボンに対する SWNTs のおよその収率が予測できる。600°Cの生成試料は相当 G/D 比が低い、それ以外の 700-900°Cの生成試料であれば G/D 値が高い値を示し、良質な SWNTs であることが分かる。ここで、TEM 観察によって、アモルファスカーボンがほとんど観察されていない 700-900°Cの場合においても小さいながら D バンドシグナルが認められるのは、ゼオライト表面に付着したアモルファスカーボンによると考えられる。

Fig. 4 に 150~350cm⁻¹ 付近のブリージングモードの拡大図を示す。ブリージングモードのラマンシフトが SWNTs の直径に反比例することからラマン測定結果より直径分布を見積もることが可能である⁽⁴⁾。Fig. 4 には、 $d(\text{nm}) = 248/\lambda(\text{cm}^{-1})$ として求めた直径を表示した⁽⁵⁾。ただし、観察されているのは共鳴ラマンであり SWNTs の電子状態密度が van-Hove 特異性による鋭いピークを持つことから、カイラリティに依存した一部の SWNTs のみを観察していることに注意が必要である⁽⁶⁾。600°Cから 900°Cと温度が高くなるにつれて全体のピークの分布が低いラマンシフト側に移行しており、直径の太い SWNT

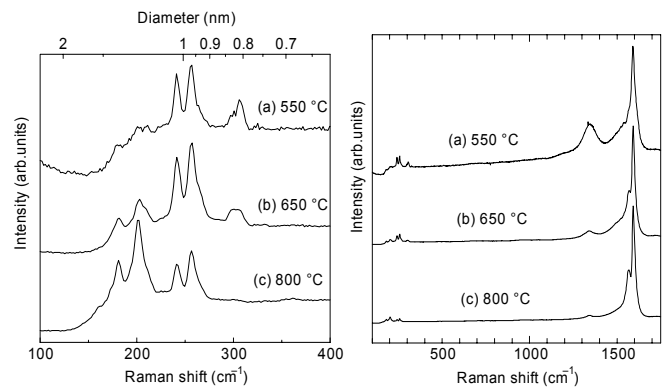


Fig. 6 Raman spectra of SWNTs from methanol.

が生成されていることがわかる。

炭素供給源をエタノールからメタノールに変えた場合の結果を Fig.5 と Fig.6 に示す。Fig. 5 の TEM 写真から比較的良好的な SWNT が生成されていることが分かる。また、Fig.6 のラマン分光のピーク位置などから、エタノールよりもさらに低温での SWNTs 生成が可能であることが分かる。

本手法によって従来の CO⁽⁷⁾や炭化水素⁽⁸⁾を炭素源に用いた CCVD 法と比較して低温・高純度 SWNTs 生成が可能となったのは、炭素源が有酸素分子のため、触媒反応で放出される OH ラジカルが、比較的低温においても SWNTs 高純度生成の妨げとなるダングリングボンドを有するアモルファスなどの炭素を効率的に除去するためと考えられる。

このような低温条件での SWNTs 生成が可能となったことで、配線済みのシリコン基板上での単層ナノチューブの直接合成なども容易に可能となると考えられる。

参考文献

- (1) S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, **363**, 603 (1993).
- (2) 丸山茂夫, 放射線化学, 73 号 (2002).
- (3) K. Mukhopadhyay et al., Chem. Phys. Lett., **303**, 117, (1999).
- (4) A. M. Rao et al., Science, 275, 187 (1997).
- (5) A. Jorio et al., Phys. Rev. Lett., 86, 1118 (2001).
- (6) H. Kataura et al., Synth. Metals, 103, 2555 (1999).
- (7) H. Dai et al., Chem. Phys. Lett., 260, 471 (1996).
- (8) H. M. Cheng et al., Chem. Phys. Lett., 289, 602 (1998).