

アルコールを原料とした単層 CNT 合成技術の開発

Growth Techniques of Single-Walled Carbon Nanotubes Using

Alcohol as Carbon Source

丸山 茂夫

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

maruyama@photon.t.u-tokyo.ac.jp

Shigeo Maruyama

Department of Mechanical Engineering, School of Engineering,

The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan

千足 昇平

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

東京都文京区本郷 7-3-1

chiashi@photon.t.u-tokyo.ac.jp

Shohei Chiashi

Department of Mechanical Engineering, School of Engineering,

The University of Tokyo

7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan

分類番号：

1.8 結晶成長技術

### 3.7 デバイス応用とその物理

要旨：

アルコールを原料とした触媒 CVD 法は，合成可能温度範囲や圧力範囲が広く，簡便な装置で高純度のサンプルが合成できることから，もっとも一般的な単層 CNT 合成法となっている．また，基板に対して垂直配向や水平配向，架橋合成，パターン合成などの様々な形態の単層 CNT の合成が実現し，成長メカニズムの分析のためのその場成長観察，新たな触媒微粒子の探索などが進んでいる．さらに，単層 CNT の直径制御，2 層 CNT やグラフェンの合成も実現している．

Keywords:

Single-walled carbon nanotubes, Catalytic CVD, ACCVD,

Aligned-Growth

## 1. まえがき

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotubes, SWNT) が合成・発見されて 15 年以上が過ぎ、合成技術も大きく発展してきた。現在では様々な分野へ SWNT 応用の機会が広がり、容易にサンプルを購入することができるが、サンプルの品質差や生成後の精製法による影響などの不安定な要素も多く、合成法の理解は必須である。また、シリコンやガラス基板上への垂直配向・水平配向、架橋合成、パターン合成などのデバイス作製に直結した合成法も進んでいる。

エタノールを炭素源とした CVD (chemical vapor deposition) 法 (その後アルコール CVD, ACCVD 法と呼ばれる) による SWNT の低温・高純度合成は 2002 年に生まれた (1)。当時、アーク放電法やレーザーオープン法が SWNT の合成法として中心的な役割を果たしていたが、大規模な装置が必要であり、生成量を増加させることが原理的に難しかった。そこで、様々な CVD 法の探索が進められていた。触媒金属の種類と担持法とともに炭素源分子の選択が CVD 法のキーとなる。メタンを炭素源とする CVD では 900°C~1100°C の高温条件が必要であり、アセチレンやエチレンでは副生成物として多層カーボンナノチューブ

(multi-walled carbon nanotube, MWNT) が含まれてしまうことが問題であった。この間に、CO ガスの不均質化反応を利用した CVD 法では、鉄ペンタカルボニルを触媒とした HiPco 法 (2) や、Co/Mo 微粒子を用いた CoMoCAT 法 (3) が開発され、現在でも市販されている SWNT サンプルの多くはこの HiPco 法や

CoMoCAT 法によるものであり、合成される SWNT の直径が 1 nm 前後で、条件によってはアモルファスカーボンなど副生成物がほとんど含まれないなど優れた特徴が挙げられる。さらに、アルコール CVD 法であれば、CO や大量の水素を用いる必要がなく、比較的低温で高純度の SWNT が合成できることから、広く研究者に使われるようになった。

## 2. アルコール触媒 CVD (ACCVD) 法の開発

代表的な炭素源はエタノールであるが、エタノール以外のアルコール類（メタノール、ブタノールなど）やエーテル類（ジエチルエーテル、ジメチルエーテルなど）でも容易に SWNT が生成されることから、一般にアルコール触媒 CVD (alcohol catalytic CVD, ACCVD) 法と呼ばれている。ACCVD 法の特徴としては、合成可能温度領域が広い (500–900 °C) 、低圧でも合成が可能、高品質の SWNT が得られる、副生成物が少ない、触媒重量に対しての SWNT 合成量が多い、そして安全性が高いことが挙げられる。図 1 に as-grown の SWNT サンプルの (A) SEM 像, (B)TEM 像を示す。シリコン基板上に点在する直径 500 nm 程度のゼオライト粒子の表面から SWNT が放射状に成長していることが SEM 像から分かる。SWNT はゼオライト粒子表面に担持されている Fe/Co 金属微粒子を触媒として成長している。また、TEM 像においては、合成直後の状態で、副生成物もほとんどなく、チューブ壁面も明確に現れている。

ACCVD 法において高い品質、副生成物が少ないという点に対し、著者らはアルコール分子が有する OH 基または酸素原子の存在に注目してきた。SWNT 合成時に同時に生成されてしまうアモルファスカーボンや SWNT 欠陥部が、アルコールの OH 基に由来して発生するラジカルによってエッチングされるというモデルである (1)。ACCVD 法以外の炭素源ガスとして炭化水素 (メタン, エチレン, アセチレンなど) を用いる CVD 法においては、同時に大量の水素やアンモニアなどを混合する必要がある。炭素源ガスとエッチングガスの供給バランスが非常に重要となる。単一のアルコール分子のみを使用して炭素原子とエッチング剤をバランスよく供給することが可能であるという点で、ACCVD 法は非常に簡便な合成法である。

また ACCVD 法は、比較的簡単な合成装置で容易に SWNT を合成できる点もその特徴である。図 2 に ACCVD 法による SWNT 合成装置の概念図を示す。真空容器内に液体のエタノールを入れ、ここから発生するエタノール蒸気を真空チャンバーへと導入する。石英管を油回転ポンプやスクロールポンプといった比較的真空用のポンプを使用して排気し、電気炉によって加熱する。尚、エタノールガスの圧力・流速は、流量の調節可能な真空バルブや、真空チャンバー前のマスフローコントローラおよび真空ポンプによる排気によって制御を行っているが、これらの制御は必須ではない。真空チャンバー内にて触媒微粒子を電気炉で加熱し、CVD 温度 (800 °C 前後) になったらエタノール蒸気を導入する。エタノールの熱分解及び触媒表面での反応

によって炭素原子が触媒微粒子に供給され、触媒微粒子から SWNT が成長する。図 2 に示したものは一般的な電気炉を用いた CVD 装置であるが、他にプラズマを用いたプラズマ CVD やホットフィラメント CVD、サンプルのみを加熱する cold-wall タイプの CVD などにおいても ACCVD 法は用いられている。

SWNT の合成には触媒微粒子が必要不可欠であり、ACCVD 法の開発当初には、ゼオライト粒子に担持した Fe/Co 金属微粒子を用いた。ゼオライト粒子によって高温でも金属微粒子のナノサイズの形状が保たれるため、そこから成長する SWNT の直径は 1 nm 前後で直径分布も比較的狭いものとなる。近赤外蛍光分光法によるカイラリティ分布の分析を行った結果を図 3 に示す(4)。ゼオライト担持 Fe/Co 触媒から ACCVD 法により合成した SWNT (B) は、直径やカイラリティ分布が狭いことで知られる CoMoCAT (C) より広いが、HiPco (A) よりはカイラリティ分布が明らかに狭いことが分かる。

### 3. 垂直配向 SWNT の合成

ACCVD 法における合成条件は比較的広範囲であり、その応用範囲は広い。その一例が熱 CVD による垂直配向 SWNT 合成 (5) の実現である。基板としてシリコンや石英基板を用い、その表面に金属触媒微粒子を高密度に分布させると、垂直方向に配向した SWNT 膜を得ることができる。成長した SWNT 同士がお互い接触し支え合うことで、基板の垂直方向に成長を続け、一様な SWNT 垂直配向膜が得られると考えられる。図 4 (A)に垂直配

向 SWNT の SEM 像を示す，絡まり合いながら垂直方向に成長している様子が現れている．また図 4(B)に示したラマン散乱スペクトルでは，SWNT のラマンスペクトル特徴的に現れる複数のピークに分裂した G-band, 非常に小さな D-band 及びに SWNT の直径に依存して変化する RBM (radial breathing mode) ピークを明確に見て取ることができる．また，垂直配向 SWNT 膜は高い配向性を有すことから，これまで様々な光学測定や分析も盛んに行われてきた(6)．

垂直配向 SWNT を得るには，高密度に分散した触媒微粒子と，ある程度以上の長い SWNT 成長が必要不可欠と考えられる．ACCVD 法による垂直配向 SWNT の発見後に，間髪を入れずに発表されたスーパーグロース法(7)でも，エッチング剤として添加する水分子の量を正確に制御することで合成量を向上させている．同時に，合成量を増加させると SWNT の直径や直径分布も増加する傾向があり，ACCVD 法も含め一般的に垂直配向 SWNT はその直径が数 nm と比較的太く，直径分布も広い(8)．

#### 4. 様々な形態の ACCVD 合成

ACCVD 法を用いた研究は数多く，ミリメートルオーダーの長さの SWNT 合成(9)や，2 層カーボンナノチューブ(double-walled carbon nanotube)の ACCVD 合成(10)も報告されている．また，マイクロサイズの構造を予め作製した基板の上に SWNT を合成することで図 5 (A) に示したような架橋 SWNT を得ることや，基板上において一方向(X 軸方向)に水平配向成長をすることが

知られている水晶基板上にて (B) のような配向成長も ACCVD 法によって実現している。さらに, dip-coat 法を用いた ACCVD 法による SWNT 合成技術によって SWNT のパターンニング合成も可能になる(11)。エタノールに対し濡れ性が異なる領域を基板上にパターンニングし, dip-coat 法を用いて触媒担持をすると, 濡れ性の高い領域には触媒金属が担持され, 濡れ性の低い領域にはほとんど金属が担持されない。図 5 (C, D) に, 基板表面に自己組織化膜 (SAM) を形成, 基板表面の濡れ性を制御した後, ACCVD 法によって SWNT を合成した結果を示す。マット状の SWNT をシート電極として作製した (C) SWNT 電界効果トランジスタや (D) 局所的に垂直配向した SWNT の合成が可能である。

一方, ACCVD 法は他の分析手法と組み合わせることで, SWNT のその場成長観察が行われてきた。その場観察の実現には, SWNT 合成装置内に測定システムを組み込むことや, 逆に測定装置内に加熱装置やアルコールガス制御装置を導入することが必要である。その為, 必ずしも SWNT にとっては最適な合成環境ではないことがあるが, ACCVD 法の SWNT 成長条件が広く, またアルコールが安定で測定系に悪影響を与えにくいことから, 比較的容易にその場測定が可能になる。例えば, ラマン散乱分光法による成長過程の観察(12)や, 光吸収測定を用いた垂直配向 SWNT 膜の膜厚計測(13), 走査型電子顕微鏡内での成長(14)などが報告されている。



また、極低圧領域での SWNT 合成にも ACCVD 法が用いられることが多く、超高真空装置内などにおいて非常に低いアルコール圧力条件 ( $10^{-3}$  Torr 程度) でも SWNT を合成することが可能である。低いエタノール圧力で ACCVD 合成を行うと、合成の最適な温度も低下することが示されている (15)。低温度での SWNT 合成法は、熱耐性の低い基板上への SWNT 合成を可能にするだけでなく、低温度では金属触媒がより安定であるため拡散、凝集などを防ぐことができる。その為、触媒構造制御が可能であり、より直径の細い SWNT 合成や、今後のカイラリティ制御合成への可能性も高い。

さらに、新たな SWNT 合成触媒の探索にも ACCVD 法が用いられている。これまで触媒として Co, Ni, Fe と呼ばれた炭素源ガスの分解作用や、炭素原子と合金化する金属の微粒子が使われてきた。しかし、金、銀、銅 (16) と呼ばれた分解作用や合金化能力が (ほとんど) ないと考えられる元素、あるいはナノサイズのダイヤモンドを触媒とし ACCVD 法を用いた SWNT 合成が報告されている (17)。

## 5. 今後の展望

これまで SWNT 研究の中心は、その基礎物性や合成技術開発が比較的中心であったが、今後一層 SWNT のデバイス応用に向けての研究が加速していくと思われる。しかし、その為には、より詳細な SWNT の成長メカニズムの解明、カイラリティを含めた高度な成長制御技術が必要となっていく。また、予め作製

したデバイス上に SWNT を合成するには、より低温での合成が求められる。これらの要求に対する技術開発の際、ACCVD 法はさらにその重要性を増していくと思われる。また、SWNT 合成に限らず、グラフェンなどのナノカーボン材料の ACCVD 合成も進んでいる。

#### 文献

- 1) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, Chem. Phys. Lett., 360, 229 (2002).
- 2) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, P. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 313, 91 (1999).
- 3) B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco, Chem. Phys. Lett., 317, 497 (2000).
- 4) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 387, 198 (2004).
- 5) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M.H. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 385, 298 (2004).
- 6) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, S. Maruyama, Phys. Rev. Lett., 94, 087402 (2005).
- 7) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, Science, 306, 1362 (2004).
- 8) H. Sugime, S. Noda, Carbon, 48, 2203 (2010).
- 9) L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao,

- E. A. Akhador, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, Y. T. Zhu, *Nature Materials*, 3, 673 (2004).
- 10) N. Kishi, T. Hiraoka, P. Ramesh, J. Kimura, K. Sato, Y. Ozeki, M. Yoshikawa, T. Sugai, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 1797 (2007).
- 11) R. Xiang, T. Wu, E. Einarsson, Y. Suzuki, Y. Murakami, J. Shiomi, S. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 10344 (2009).
- 12) S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, 386, 89, (2004).
- 13) E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, S. Maruyama, *Carbon*, 46, 923, (2008).
- 14) D. Takagi, Y. Homma, S. Suzuki, Y. Kobayashi, *Surf. Interface Anal.*, 38, 1743 (2006).
- 15) T. Shiokawa, B. P. Zhang, M. Suzuki, K. Ishibashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, L605 (2006).
- 16) D. Takagi, Y. Homma, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, *Nano Lett.*, 6, 2642 (2006).
- 17) D. Takagi, Y. Kobayashi, Y. Homma, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6922 (2009).

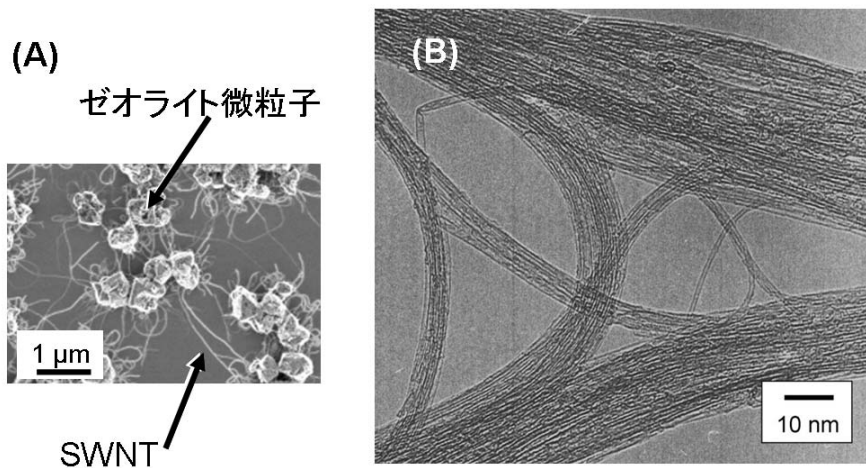


図 1. ACCVD 法を用いて合成した SWNT の(A)SEM 像および (B)TEM 像.

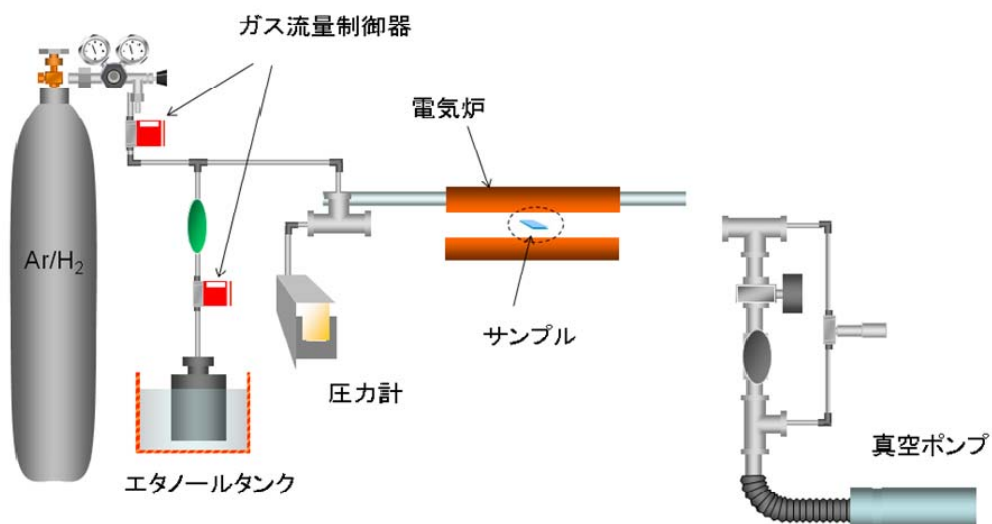


図 2. ACCVD 法による SWNT 合成装置の概念図.

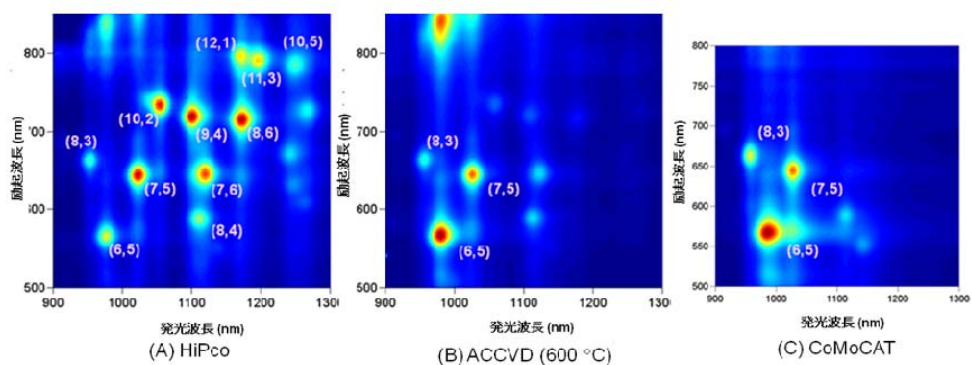


図 3. 界面活性剤(SDS または SDBS)を用いて分散した SWNT からの PL 発光スペクトルマップ. (A) HiPco, (B)ACCVD (ゼオライト担持 Fe/Co, 650°C), (C) CoMoCAT

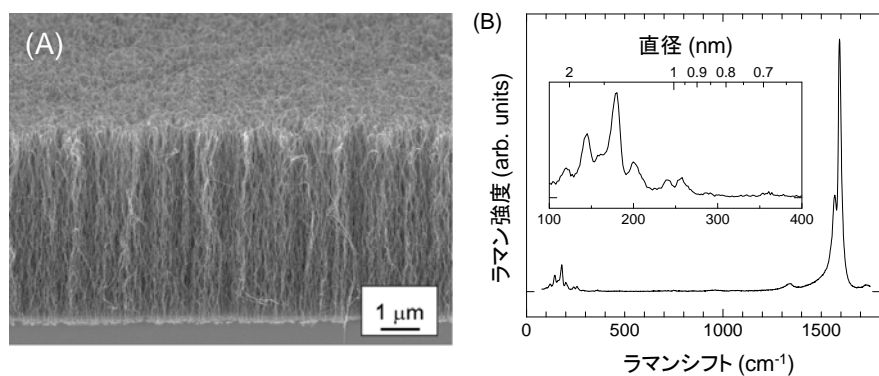


図 4. 垂直配向 SWNT の(A) SEM 像と(B)ラマン散乱スペクトル.

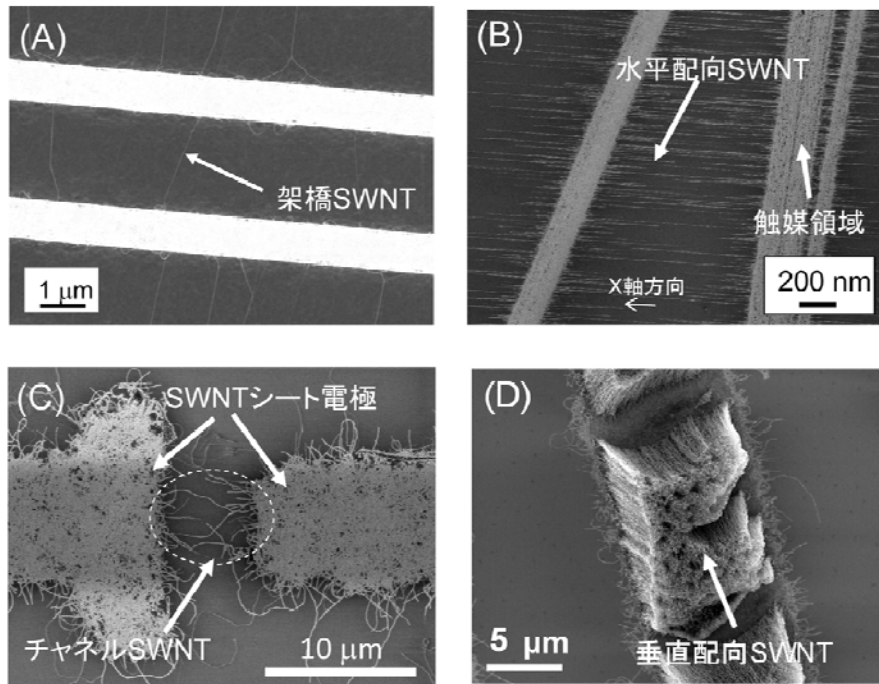


図5. ACCVD 法による様々な成長 (A)グレーティング間の架橋成長, (B)水晶基板(R-cut)上で X 軸方向に水平配向成長, (C) SWNT によるシート電極とチャンネル合成, (D) 垂直配向 SWNT の局所成長.

Growth techniques of single-walled carbon nanotubes using alcohol as carbon source

Shigeo MARUYAMA and Shohei CHIASHI

Catalytic chemical vapor deposition (CVD) using alcohol (ACCVD method) has become the most popular technique of growing single-walled carbon nanotubes (SWNTs) because it produces high-quality and high-purity SWNTs in a wide temperature range and even at low gas pressures. SWNTs of various morphologies can be directly grown on substrates for device applications. Vertically aligned, horizontally aligned, and suspended growth processes of various patterns are realized. In situ observations and the exploration of new catalysts are being conducted. Furthermore, ACCVD technique is applied to other nanocarbon materials, such as double-walled CNTs and graphene.

## 著者紹介



丸山 茂夫

1988年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了（工学博士），東京大学助手，講師，助教授を経て2004年より教授。この間，1989-1991年にライス大学客員フェロー。相界面・相変化やナノ物質伝熱の分子シミュレーション，CNTの生成メカニズム，CVD合成，ラマン分光やフォトルミネッセンス分光などの研究に従事。



千足 昇平

2001年東京大学工学部機械工学科卒。06年同大学大学院工学系研究科博士課程修了。博士（工学）。同年東京理科大学理学部物理学科助教を経て，現在東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻助教。単層カーボンナノチューブの合成法や成長メカニズム及びその光学特性に関する研究に従事。