

## 1. 熱 CVD 法による SWNT 合成

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) の物性・応用に関する実験的研究には高品質の SWNT が不可欠である。1993 年に Iijima らによって SWNT が発見された際のサンプルはアーク放電法によって合成されたものであり、その合成量は非常に少なかった。その為、その後のレーザー蒸発法<sup>2)</sup>やアーク放電法を用いた SWNT 合成技術の向上で合成量が増加したことにより、SWNT の実験的研究が広く行われるようになった。

レーザー蒸発法では、炭素と微量の金属を混ぜ固めたロッドを加熱し、さらに高出力のレーザーを照射して炭素および金属を蒸発させる。その後アルゴンガスなどのガス流中での冷却過程において、触媒と呼ばれる金属の微粒子が形成され、これを核とし炭素原子が 6 員環構造に再構成され SWNT が成長する。アーク放電法においては、金属を含む炭素ロッドを電極としてアーク放電を起こすことで、レーザーオープン法と同様に炭素および金属を蒸発させ、冷却過程において SWNT が成長していく。

SWNT の合成法として中心的な役割を果たしていたアーク放電法やレーザー蒸発法では、炭素を蒸発させるために数 1000 °C という高温が必要となる。その為、大規模な合成装置が必要であり、生成量を増加させることが原理的に難しい。その為、これまでカーボンファイバー (carbon fiber) や多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube, MWNT) の合成に用いられていた、化学気相蒸着法 (chemical vapor deposition, CVD 法) による SWNT 合成が、より簡便で応用性の高い合成法として注目を集めた。

CVD 法では、炭素原子を含むガスが分解し、炭素原

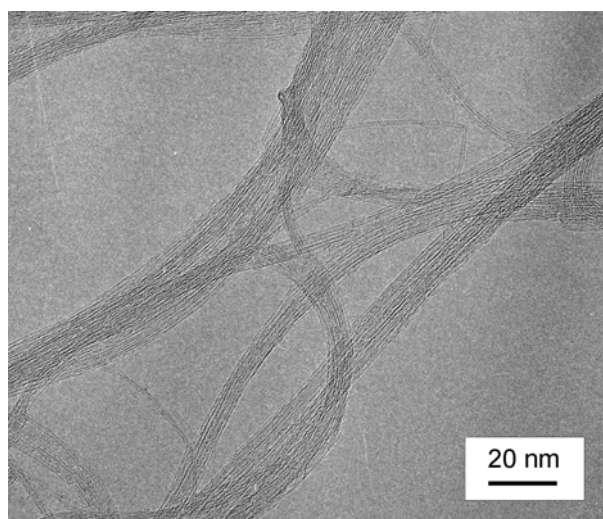


図 1 束 (バンドル) 構造をした多数の SWNT の TEM 像。

子を触媒に供給することで SWNT が合成される。この際、炭素源ガスは触媒微粒子の表面上での分解だけでなく、気相中での熱分解やプラズマ、高温に加熱したホットフィラメントなど様々な手法を用いて分解されることで SWNT が効率よく成長するようになる。この時、それぞれを熱 CVD、プラズマ CVD およびホットフィラメント CVD と呼ぶ。

1996 年にアルミナ粒子上に形成したモリブデン微粒子を触媒とし、一酸化炭素ガスの不均化反応を利用した熱 CVD 法による SWNT 合成<sup>3)</sup>が報告された。アモルファスカーボンの生成が少ないことから一酸化炭素ガスの不均化反応は、その後 HiPco 法<sup>4)</sup>、CoMoCAT 法<sup>5)</sup>においても用いられた。HiPco 法や CoMoCAT 法は現在市販されている SWNT の主な合成方法として用いられており、特に CoMoCAT サンプルは直径分布が狭いことで知られている。

熱 CVD 法においては、触媒金属微粒子の種類や微粒子化方法、さらに炭素源ガス分子の選択が重要なポイントとなる。初期には炭素源としてメタン、触媒として鉄微粒子という組み合わせを用いた熱 CVD 合成が工夫されていった<sup>6,7)</sup>。また、炭素源をエチレン<sup>8)</sup>やアルコール<sup>9)</sup>とする特色のある CVD 法が提案され、初期から用いられていた一酸化炭素やメタンと合わせ現在主要な SWNT 成長炭素源になっている。特に、アルコールを炭素源とするアルコール CVD 法 (alcohol catalytic CVD, ACCVD 法) は取り扱いが簡便なエタノールを用い比較的低温で高純度な SWNT が合成できる方法として広く用いられている。図 1 にこの ACCVD 法を用い、ゼオライト粉末に担持した鉄・コバルト触媒微粒子から合成された SWNT の透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 像を示す。レーザー蒸発法やアーク放電法より合成温度が低い熱 CVD 法で得られる SWNT は、欠陥構造が生じやすくその結晶性が低いと懸念されることが多い。しかし、この TEM 像からも分かるように、副生成物をほとんど含まず結晶性も高い SWNT を熱 CVD でも得ることができる。

熱 CVD 法において、炭素源ガスは気相中で様々な熱分解反応を起こし、その分解速度は温度や圧力に依存する。その為、加熱温度だけでなくガス圧力や流速 (流量) が重要な実験パラメータになる。さらに、条件によっては触媒微粒子に供給されるガスが完全に熱分解された状態でない中間生成物であることも考慮する必要がある。

## 2. 触媒担持方法

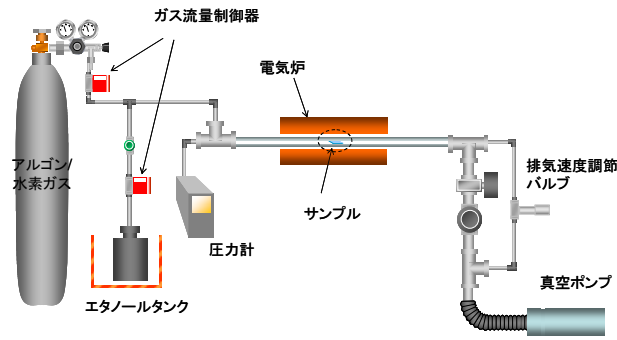


図 2 ACCVD 法による SWNT 合成装置例。

熱 CVD 法による SWNT 合成において、触媒の作製が非常に重要である。アーク放電法やレーザー蒸発法と比較し熱 CVD 法における合成温度は 900 °C 前後と低温であり、また一般に触媒微粒子として用いられる鉄、コバルト、ニッケルなどの金属の融点は熱 CVD 温度より十分高い。しかし、熱 CVD 中や加熱時において金属原子は熱表面拡散や、基板表面との相互作用（合金化やバルク拡散など）を生じ、安定して微粒子構造を保つことは容易ではない。熱 CVD 法においては、炭素源ガスや CVD 条件の探索に合わせて、いかに金属微粒子の構造を制御し、安定して基板に保持（担持）するかに対して、多くの研究が行われてきた。以下に、2 種類の担持法（粉末および基板）について述べる。

## 2.1 粉末担体

直径数 $\mu\text{m}$ 程度のアルミナ、ゼオライト、シリカ（またはメソポーラスシリカ）およびマグネシア粒子などが、金属触媒微粒子の担体として用いられることが多い。いずれも、熱 CVD 温度で構造が安定な物質であり、その表面で金属触媒微粒子の保持が可能である。特に、ゼオライトやメソポーラスシリカ表面のポーラス構造は特定のサイズ、周期に制御可能であり、これら担持体の構造制御による触媒構造制御の実現の可能性がある。このような粒子への金属触媒担持法には、一般に蒸発含浸法が用いられることが多い。触媒として用いる金属原子を含む金属塩と担持体粒子を溶液中で混合した後、溶液を乾燥させると、担持体粒子表面に金属微粒子が得られる。

図 2 に CVD 装置の例として ACCVD 法による SWNT 合成装置を示す<sup>9)</sup>。触媒として、ゼオライト粒子表面に担持した鉄・コバルト微粒子を用いた。担持方法は、酢酸鉄、酢酸コバルトおよびゼオライト粒子をエタノール中に混合させ、80 °C の温度で徐々に乾燥させた。この鉄・コバルト微粒子が担持されたゼオライト粒子を、アルゴン（またはアルゴン・水素混合

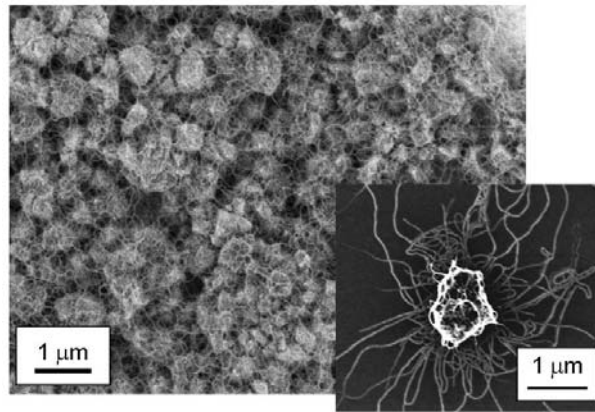


図 3 ゼオライト微粒子表面に担持された鉄・コバルト触媒微粒子から成長した SWNT の SEM 像。

ガス（水素濃度 3%）中で、CVD 温度（550 から 900 °C）に加熱する。金属触媒微粒子は、ゼオライト粒子への担持過程または熱 CVD 直前の加熱過程に形成されると考えられる。図 3 にゼオライト粒子から成長した SWNT の走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope, SEM）像を示す。ゼオライト表面から無数の SWNT が成長し、お互いに絡み合っているものは束（バンドル）構造を取っている。

## 2.2 基板への担持方法

SWNT のデバイス応用に向け既存のデバイス作製技術への展開を図る上で、シリコン等の基板上への直接合成法は非常に重要である。

しかし、シリコン基板表面に直接金属微粒子を形成しようとする、シリコンと金属間での合金化や拡散による凝集が起きてしまい微粒子化せず、SWNT 合成は難しい。その為、初期には基板上に予め触媒微粒子を担持したアルミナやマグネシア粉末を島状にパターニングする方法<sup>10)</sup>や、アルミナ層などをバッファー層として覆った表面上に金属触媒を担持する方法が多く採用された。その後、金属微粒子と基板表面についての研究が進められ、金属ナノ微粒子を直接基板に配置する方法<sup>11,12)</sup>や真空蒸着法やスパッタリング法<sup>13,14)</sup>、ディップコート法<sup>15)</sup>などが用いられている。金属の種類や担持量を精密に制御することによって、直接表面に酸化層を有するシリコン基板やガラス基板上に金属微粒子を作成し、SWNT を合成することが可能である。

基板上において、高密度に触媒金属微粒子が担持され、更に SWNT 生成率が高い場合、図 4 に示すような基板に対して垂直方向に配向した SWNT が生成する<sup>16)</sup>。図 4 に示した垂直配向 SWNT 合成には、金属触媒微粒子として、コバルトとモリブデンの混合物を

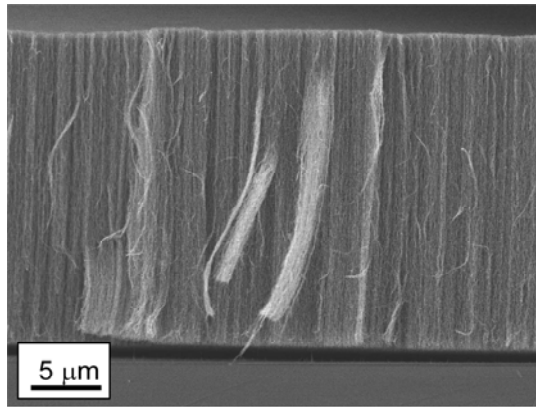


図 4 シリコン基板表面に垂直配向成長した SWNT の SEM 像。

用いている。酢酸コバルトおよび酢酸モリブデンのエタノール溶液に、酸化膜付シリコン基板や石英ガラス基板を吊り下げ浸し、ゆっくりと引き上げ（ディップコーティング法）、その後大気中で酸化することによって表面に均一にコバルト・モリブデン微粒子が担持される。この時、酸化したモリブデンがシリコン基板上でコバルトの微粒子化を促進させていると考えられ、この点では酸化モリブデン層が先に述べたバッファ層として機能しているとも言える。また、SWNT 合成中に水分子などを添加することで、成長を促進するスーパーグロース法<sup>17)</sup>を用いると、高さ数 mm に達する垂直配向 SWNT も得ることができる。

また、サファイア<sup>18)</sup>や水晶<sup>19)</sup>といった単結晶基板において、SWNT が特定の結晶方向に向いて水平配向成長することが知られている。サファイアや水晶基板上に直接接触媒を担持することで、成長した SWNT が基板表面の原子構造に従って特定の方向に成長を続ける。さらに原子構造だけでなく、ナノレベルの構造体を基板表面に形成し、SWNT の成長方向を任意に制御することも実現し始めており、今後 SWNT を用いた電子

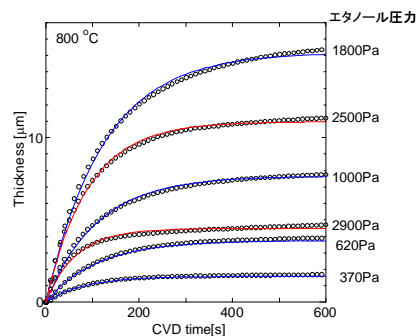


図 5 その場光吸収測定法によって得られた異なるエタノール圧力での SWNT 成長曲線（流量は 500 sccm で一定とした）。

デバイスや配線応用に向け、SWNT の成長方向制御法は重要な SWNT 制御合成技術の 1 つである。

### 3. SWNT 成長メカニズム

これまで様々な SWNT 合成メカニズムが議論されてきているが、未だにその詳細は明らかになっていない。合成メカニズムを理解し、これに基づいた SWNT 構造制御合成法の確立が急がれる現状において、SWNT の成長分析は重要な研究テーマの 1 つである。熱 CVD 法はレーザー蒸発法やアーク放電法とは異なり生成温度が低く、触媒が基板や粉末に担持され SWNT 成長位置が特定できる。このことから担持触媒を用いた CVD 合成法において SWNT 成長の分析が行われることが多い。

SWNT 成長の測定として、ラマン分光法<sup>20)</sup>や光吸収測定法<sup>21)</sup>、透過型電子顕微鏡<sup>22)</sup>、走査型電子顕微鏡<sup>23)</sup>などを用いた、SWNT 成長のその場計測が行われてきた。これらの SWNT 成長その場計測結果と多くの合成実験結果から、SWNT は成長開始直後に急激に成長すること、次第にその成長速度が減少していくこと、その後 SWNT の成長が停止することなどが明らかとなっている。例として図 5 に、透明な石英ガラス基板上に合成した垂直配向 SWNT の成長曲線を示す。この成長曲線は、CVD 成長中測定した基板の光吸収率の時間変化から求めた。尚、SWNT 垂直配向膜厚さと光吸収率はほぼ比例する。成長初期の成長速度やその減衰率、また成長停止までの時間（触媒寿命）などは触媒種類やその触媒担持方法だけでなく、CVD 条件（炭素源ガス種やその温度、圧力、流速など）にも強く依存することが知られている。

### 4. 担持触媒法の応用とその展開

熱 CVD 法において粒子や基板表面に担持された金属触媒微粒子を用いることで、スーパーグロース法のような大量合成や、垂直配向・水平配向成長といった SWNT の方向制御合成、さらには CVD ガスの流れを利用し数 mm と長い SWNT を 1 方向に成長<sup>24)</sup>させることもできる。また、これまで触媒として広く用いられてきた金属元素以外の金、銀、銅と言った炭素との相互作用が全く（あるいは殆ど）ないと思われてきた金属でも基板上にナノ微粒子を形成することで、SWNT 合成触媒としての機能することが明らかになった<sup>25)</sup>。更に、金属酸化物微粒子やナノサイズのダイヤモンド微粒子といった化学的にも安定な物質も、触媒としての機能を有することが報告されている<sup>26)</sup>。

今後、SWNT のナノデバイスへの応用が期待される中、SWNT の直径、長さ、方向、カイラリティなどよ

り高いレベルでの SWNT 構造制御が求められてくる。構造を制御された SWNT を得るには、生成後の精製・分離による選別技術も重要ではあるが、合成時における構造制御技術も不可欠である。その成長メカニズムを解明し、合成技術を向上していく上で、非常に汎用性の高い触媒担持熱 CVD 法の重要性は益々増していくと考えられる。

#### 参考文献

- 1) S. Iijima and T. Ichihashi : Nature, **363**, 603 (1993).
- 2) A. Thess, et al : Science, **273**, 483 (1996).
- 3) H. Dai, et al : Chem. Phys. Lett., **260**, 471 (1996).
- 4) P. Nikolaev, et al : Chem. Phys. Lett., **313**, 91 (1999).
- 5) B. Kitiyanan, et al : Chem. Phys. Lett., **317**, 497 (2000).
- 6) J. Kong, et al : Chem. Phys. Lett., **292**, 567 (1998).
- 7) J. H. Hafner, et al : Chem. Phys. Lett., **296**, 195 (1998).
- 8) J. F. Colomer, et al : Chem. Comm., 1343 (1999).
- 9) S. Maruyama, et al : Chem. Phys. Lett., **360**, 229 (2002).
- 10) J. Kong ; et al., Nature, **395**, 878 (1998).
- 11) Y. M. Li, et al : J. Phys. Chem. B, **105**, 11424 (2001).
- 12) Y. Homma, et al : Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **41**, L89 (2002).
- 13) H. Hongo ; et al., Chem. Phys. Lett., **361**, 349 (2002).
- 14) H. Sugime, et al : Carbon, **47**, 234 (2009).
- 15) Y. Murakami, et al : Chem. Phys. Lett., **377**, 49 (2003).
- 16) Y. Murakami ; et al., Chem. Phys. Lett., **385**, 298 (2004).
- 17) K. Hata, et al : Science, **306**, 1362 (2004).
- 18) H. Ago, et al : Chem. Phys. Lett., **408**, 433 (2005).
- 19) C. Kocabas ; et al., J. Phys. Chem. C, **111**, 17879 (2007).
- 20) S. Chiashi, et al : Chem. Phys. Lett., **386**, 89 (2004).
- 21) S. Maruyama, et al : Chem. Phys. Lett., **403**, 320 (2005).
- 22) R. Sharma, et al : Appl. Phys. Lett., **84**, 990 (2004).
- 23) Y. Homma, et al : Appl. Phys. Lett., **88**, 023115 (2006).
- 24) L. X. Zheng, et al : Nature Mat., **3**, 673 (2004).
- 25) D. Takagi, et al : Nano Lett., **6**, 2642 (2006).
- 26) D. Takagi, et al : J. Am. Chem. Soc., **131**, 6922

(2009).