

触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの 低温高純度生成

Catalytic CVD generation of high-purity single-walled carbon nanotubes at low temperature

正 丸山 茂夫 (東大工) ○千足 昇平 (東大工院)
宮内 雄平 (東大工院)

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

We have demonstrated the high-quality and low-temperature generation of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by utilizing gas phase alcohols (methanol and ethanol) over iron and cobalt catalytic metal particles supported with zeolite. SWNTs were observed by SEM and TEM, and analyzed by Raman spectroscopy. Raman spectra revealed that the diameter of SWNTs had the dependency on the generation temperature and gas flow rate. In order to create nanotube devices, we tried to generate SWNTs on a silicon wafer. Very small amount of Fe/Co supported with zeolite particles was located on a silicon wafer, and SWNTs were generated by catalyst chemical vapor deposition (CCVD) technique from ethanol at 900°C. SWNTs on a silicon wafer were generated from the surface of zeolite particles and the bundles of SWNTs were running on the silicon surface.

Keywords : Single-Walled Carbon Nanotubes, Catalytic CVD, Alcohol, Silicon Surface

1. はじめに

1993年に単層カーボンナノチューブが飯島ら⁽¹⁾によって発見されて以来、その特異な物性により様々な分野で関心を集め、レーザーオープン法⁽²⁾やアーク放電法⁽³⁾による生成方法を用いた研究が盛んに行われてきた。近年、触媒 CVD 法 (Catalytic Chemical Vapor Deposition) が、単層カーボンナノチューブを半導体デバイスに直接生成できる事や、大量合成・構造制御の可能性を持つ事から注目されている。最近ではアルミナ、酸化ケイ素、酸化マグネシウムなどに担持した鉄、ニッケル、コバルト、モリブデンなどの金属触媒によって比較的純度の高く制御された単層カーボンナノチューブが得られている。また、電界によってシリコン基板上に方向をそろえて生成する方法⁽⁴⁾も報告されているが、その生成温度は 900°C と高い。

一方、著者らは、アルコールを炭素供給源とし、ゼオライトに担持させた鉄、コバルトを触媒にする事で、低温度で高純度の単層カーボンナノチューブを生成する事に成功した (ACCVD 法)⁽⁵⁾。ACCVD 法は他の生成方法では生じてし

まう副生成物が殆ど無く、また生成温度が低いので半導体デバイスへの応用や、今後大量生産も容易であると考えられる。本報ではデバイスへの応用の第一歩としてシリコン表面での単層カーボンナノチューブ生成を試みた。

2. 実験

触媒をゼオライトに担持する方法は名古屋大学⁽⁶⁾の手法を用いた。Y 型ゼオライト (HSZ-390HUA) (1g) と酢酸鉄と酢酸コバルト (それぞれ 2.4wt%) をエタノール中 (20ml) で分散させ、24 時間 80°C に保つ事で、ゼオライト表面に鉄及びコバルトが担持される。こうして鉄、コバルトを担持させたゼオライトを石英ガラスポートにのせ、アルゴンガス (200sccm) 雰囲気中で加熱する。目的の温度 (550°C~900°C) に到達後、アルゴンガスを排気し、代わりにアルコールガスを 10 分程度流す (圧力 1~14Torr) と、薄い白黄色であったゼオライト粉末が黒色に変化し単層カーボンナノチューブが生成される。アルコールガスのガス流量はアルコールへの加熱温度を変えることで制御した。試料はラマン分光法、

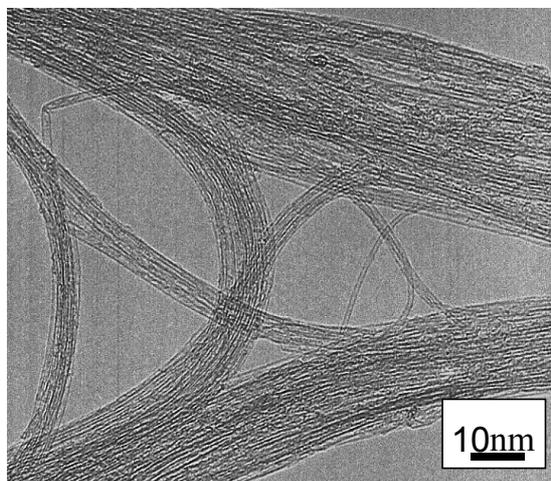


Figure 1 A transmission electron microscopy (TEM) image of SWNTs generated with the alcohol-CCVD technique.

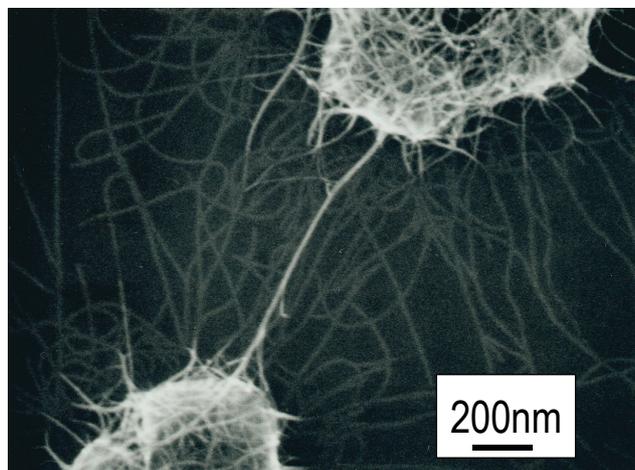


Figure 2 A scanning electron microscopy (SEM) image of SWNTs grown on a silicon wafer.

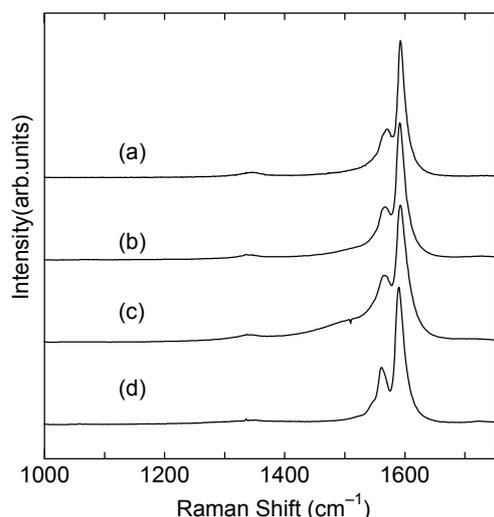


Figure 3 High-frequency Raman spectra of SWNTs. (a) SWNTs generated on a Si wafer by ACCVD technique from ethanol at 900°C. (b, c) Bulk generation from ethanol at 900°C and 800°C. (d) laser-oven technique with Ni/Co-doped graphite at 1130°C.

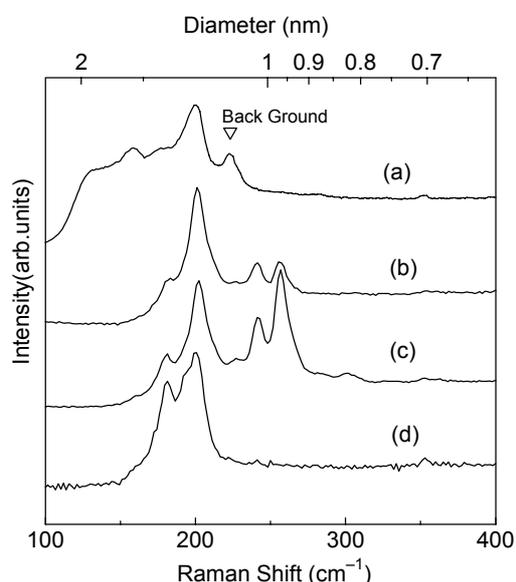


Figure 4 Low-frequency Raman spectra of SWNTs. (a) SWNTs generated on a Si wafer by ACCVD technique from ethanol at 900°C. (b, c) Bulk generation from ethanol at 900°C and 800°C. (d) laser-oven technique with Ni/Co-doped graphite at 1130°C.

SEM (走査型電子顕微鏡) 及び TEM (透過型電子顕微鏡) による分析を行った。

また、シリコンウェハ上での生成は、予め鉄及びコバルトを担持させたゼオライトをエタノール中で分散し、シリコンウェハに少量滴下した。その後、アルゴンガス中で 900°C まで加熱し、アルゴンガスの排気後、エタノールガスを 10 分間流し生成した。分析には SEM 及び顕微ラマン分光法を用いた。

3. 結果と考察

TEM 画像 (Fig. 1) はエタノールから 800°C の生成温度で得た単層カーボンナノチューブである。他の方法で得られた試料とは異なり、アモルファスカーボンや多層カーボンナノチューブ (MWNTs)、カーボンナノパーティクル、金属微粒子などと言った副生成物は殆ど存在していない。100 本程度の単層カーボンナノチューブが束になり、太さ数 10nm のバンドルを形成している。生成温度が 600°C と低温度の場合、金属微粒子を末端に伴う短い多層カーボンナノチューブが

観測されたが、これは生成温度が低い場合は触媒金属やアルコールガスの条件がまだ不十分であるからと考える。

更に、生成温度を変えながらラマン分光法による分析を行った。600°C~900°C の範囲で単層カーボンナノチューブが生成され、いずれの場合もラマンスペクトルは単層カーボンナノチューブに典型的なものが得られた。このラマンスペクトルから単層カーボンナノチューブの収率や直径分布が得られ^(7,8)、ACCVD 法は高収率であり低温度の場合やアルコールガス流量が大きい場合、細い単層カーボンナノチューブが生成される事が分かった⁽⁵⁾。

この ACCVD 法において、低温度でかつ高純度の単層カーボンナノチューブが生成された要因として、炭素供給源としてアルコールを用いた事が挙げられる。アルコールが金属の触媒作用により分解され OH ラジカルを放出し、この OH ラジカルが、単層カーボンナノチューブの生成の阻害要因であるダングリングボンドを持つアモルファスカーボンなどの炭素を効果的に除去すると考えている。

単層カーボンナノチューブを用いたデバイスを製作する為の第一段階として、シリコンウェハ上で単層カーボンナノチューブを生成する事を試みた。Fig. 2 から分かるように、多くの単層カーボンナノチューブのバンドルがゼオライト表面から生成している。薄いコントラストで現れているバンドルはシリコン表面を這うように生成しており、これらはファンデルワールス力によって、シリコン表面に引きつけられていると考えられる。

シリコンウェハ上に生成した単層カーボンナノチューブは少量な為、バルク試料のようにラマン分光法でスペクトルを得ることが出来ない。そこで、顕微ラマン分光法を用いて分析を行った。励起レーザーを絞込み (約 2 μm)、光学顕微鏡で観察しながら測定を行ったところ、バルク試料と同等のスペクトルを得た。(Fig. 3, Fig. 4) アモルファスカーボンや多層カーボンナノチューブに由来する D-band (1350cm⁻¹ 付近) と、炭素原子の六角格子内振動による G-band (1590cm⁻¹) の高さの比 (G/D 比) から、単層カーボンナノチューブの収率が見積もられる。収率が良いとされるレーザーオープン法による試料 (Fig. 3 (d)) や、ACCVD 法によるバルク試料 (Fig. 3 (b, c)) と比較すると⁽⁹⁾、シリコンウェハ上での生成も高収率であることが分かった。また、150~300cm⁻¹ 付近のブリージングモードのラマンシフト ν (cm⁻¹) と単層カーボンナノチューブの直径 d_t (nm) は $d_t = 248/\nu$ という関係式を持つ事から、試料中の単層カーボンナノチューブの直径分布が比較出来る (Fig. 4)。シリコンウェハ上で生成された単層カーボンナノチューブは、900°C で生成されたバルク試料 (Fig. 4 (b)) と同じピークを示し、シリコンウェハ上でも同じ直径の単層カーボンナノチューブが生成されていると言える。

以上のように、ACCVD 法は低温度生成であり、半導体デバイス上での単層カーボンナノチューブ生成に適している。また今後さらなる研究が必要だが、低コストでの大量合成にもつながるであろう。

4. 参考文献

- (1) Iijima, S., & Ichihashi, T., *Nature*, **363** (1993) 603.
- (2) Thess, A., *et al.*, *Science*, **273** (1996) 483.
- (3) Journet, C., *et al.*, *Nature*, **388** (1997) 756.
- (4) Zhang, Y., *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 3155.
- (5) Maruyama, S., *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002) 229.
- (6) Mukhopadhyay, K., *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999) 117.
- (7) Jorio, A., *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 1118.
- (8) Rao, A. M., *et al.*, *Science*, **275** (1997) 187.
- (9) Maruyama, S., 単層カーボンナノチューブの生成と共鳴ラマンによる評価, 機論 (B 編), 投稿中