

# 単層カーボンナノチューブの生成と評価

## Generation and Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes

丸山 茂夫, 千足 昇平 (東京大学)  
 Shigeo MARUYAMA & Shohei CHIASHI  
 (The University of Tokyo)

### 1. はじめに

グラファイトの一层が直径 1 nm 程度に丸まった構造の単層カーボンナノチューブ (SWNT, Single-Walled Carbon Nanotubes) に関して, その特異な電子的, 機械的および熱的物性ゆえに多くの研究が進められている[1]. また, 様々な分野での応用が期待されており, 純粹かつ高品質な合成方法の確立が渴望されている. SWNT の生成法はアーク放電法, レーザーオープン法から将来的な量産が可能な CVD 法へとかわりつつある. 本研究室では従来の CVD で炭素源として用いられてきた炭化水素ガスをアルコール蒸気と変えることで, 低温度かつ高純度な生成方法 (alcohol catalytic CVD method, ACCVD method) を開発してきており[2,3], メゾポーラスシリカ[4]や石英表面への SWNT 合成[5], フラーレンからの SWNT 合成[6], AFM 装置内での合成[7]などの実験を行っている. 本報では, SWNT の CVD 生成装置及びその評価装置について紹介する. なお, TGA (熱重量分析装置) など購入したままで利用[3]している装置については, 省略する.

### 2. ナノチューブ生成用 CVD 装置

図 1 に SWNT 合成用の ACCVD 装置を示す. 直径 27 mm の石英ガラス管に真空チャンバーをつなげ, ロータリーポンプ及びアルコール, アルゴ

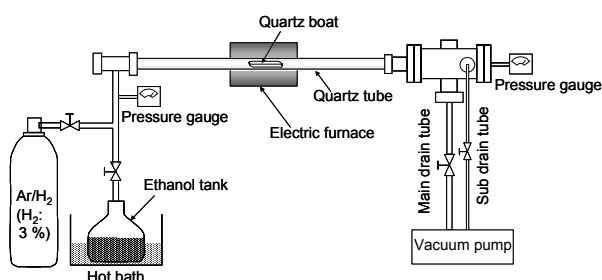


図 1 ACCVD 実験装置図

ンガス供給部と接続する. ガラス管の中央部は電気炉によって加熱ができ, アルコール蒸気やアルゴンガスの圧力, 流速が制御可能である. SWNT の合成自体はこの極めて簡単な装置で可能であり, 今年は 2 台目の CVD 装置も稼働している. 生成実験では金属微粒子を触媒とし, これらを電気炉で 600-800 °C 前後に加熱する. そこにアルコールを約 10 Torr で流し込むと, アルコールが金属微粒子の触媒作用により熱分解し炭素原子が供給され, SWNT が生成される.

SWNT の合成には触媒金属微粒子を作って保持する方法が重要である. 研究室では USY 型のゼオライトを用いて 1~2 nm の Fe/Co 合金微粒子を表面に保持する場合と[2,3], 平滑な石英基盤などに金属塩のエタノール溶液をデップコートする方法[5]を用いている. いずれの場合にも必要な実験装置は乾燥器くらいである.

SWNT の合成までは極めて簡単であるが, 評価にはそれなりの装置が必要となる. 図 2 に示すような透過型電子顕微鏡 (TEM) によって SWNT の構造を観察できる[3]. また, 例えば基板上に合成し

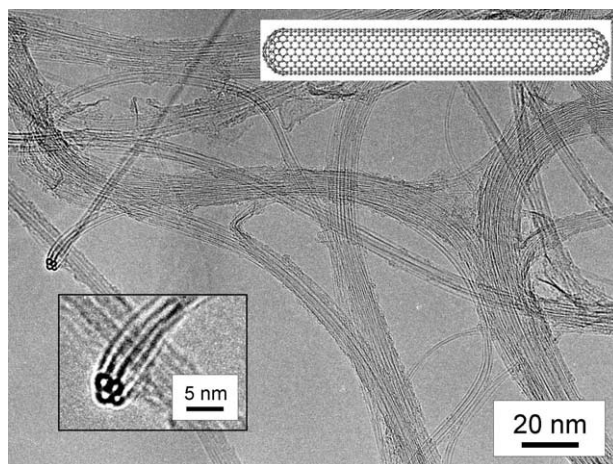


図 2 単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像

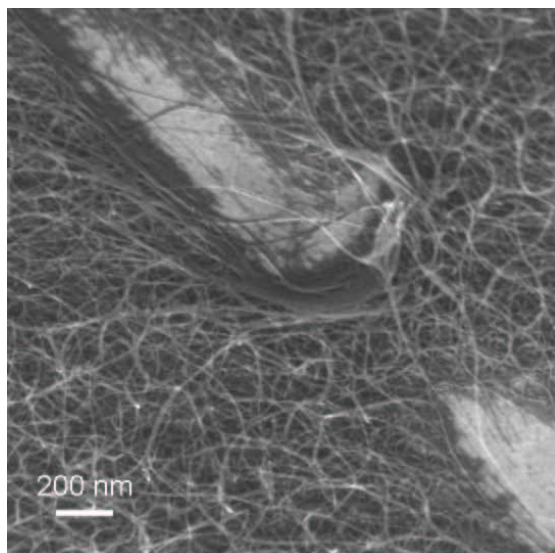


図3 石英基板上に合成した単層カーボンナノチューブ膜の走査型電子顕微鏡像。

たSWNTについては、図3に示すような走査型電子顕微鏡(SEM)によって、SWNTが束となったバンドルの構造を観察することができる[5]。現在のところ、TEMは工学系研究科の総合研究機構の共通設備(JEOL 2000EX)、FE-SEMは化学システム専攻大久保研の装置(Hitachi S-900)を利用させてもらっている。

### 3. ラマン散乱分光装置

共鳴ラマン散乱法は SWNT の評価に広く用いられている。ラマン散乱法を用いると、サンプル中の SWNT の質や直径分布、また副生成物として得られるアモルファスカーボンや多層カーボンナノチューブの存在などを知ることができる。図4に研究室のラマン散乱分光装置を示す。マクロラマン分光、マイクロラマン分光およびSPM組込み型ラマン分光の3種類のラマン分光装置として使えるように光学系を準備している。励起レーザー[アルゴンレーザー(波長488.0nm及び514.5nm)及びヘリウムネオンレーザー(波長632.8nm)]をサンプルに照射し、サンプル表面に生じたラマン散乱光をレンズで集光、分光器に導きラマンスペクトルを得る。励起レーザーは主波長以外のレーザー自然放出線をフィルターによって除去し、また、ラマン散乱と同時に発生する励起レーザーと同じ波長を持つレイリー散乱光は分光器手前のノッチフィルターによって除去して

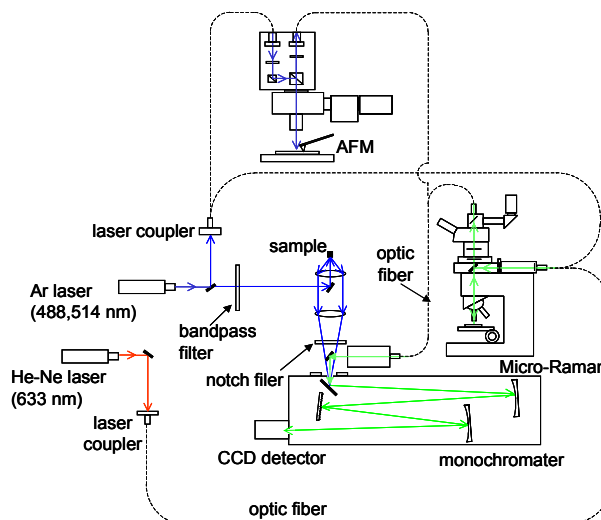


図4 マクロ、マイクロ及びSPM組み込み型ラマン散乱分光装置

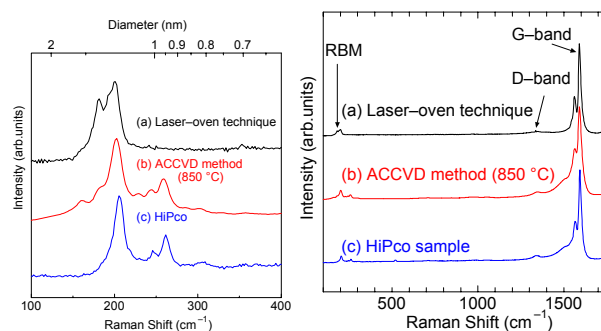


図5 SWNTのラマン散乱スペクトル

いる。

ラマン散乱光とは、励起レーザーと僅かに異なる波長を持つ散乱光で、その励起レーザーとの波長の差(ラマンシフト)はその物質の分子構造によって決まる。SWNTのラマンスペクトルの場合、主に3つの特徴的なピークが現れる。図5にCVD法およびレーザーファーンネス法によって得られたSWNTの典型的なスペクトルを示す。1590 cm<sup>-1</sup>付近には単層カーボンナノチューブの存在を示す分裂したG-bandと呼ばれるピーク、1350 cm<sup>-1</sup>付近にはアモルファスカーボンや多層カーボンナノチューブといった副生成物の存在を示すD-bandと呼ばれるピーク、そして200 cm<sup>-1</sup>付近のSWNTの直径方向全対称伸縮振動(ラジアルブリージングモード、RBM)に起因しSWNTの直径分布を示すピークが現れる。RBMピークのラマンシフトν(cm<sup>-1</sup>)はその単層カーボンナノチューブの直径d<sub>t</sub>(nm)に反比例することが知られてお

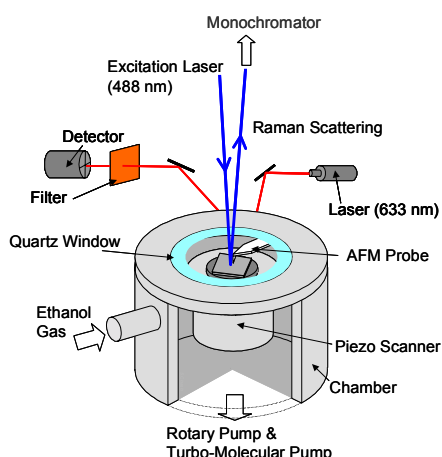


図6 AFM装置及びラマン分光システム

り、ここでは  $d_t=248/\nu$  という関係式を用いている。

SWNT のラマンスペクトルは共鳴ラマン効果が見られるため、励起レーザーの波長によってそのスペクトルが変化する。特に RBM ピークにおいては励起レーザー波長によって現れるピークが全く異なり、本研究室でも3種類の異なる波長のレーザーを用いている。

マクロラマン装置では比較的量の多いサンプルに対してレーザー強度を小さくして外乱のない状態で測定が可能で、マイクロラマン装置では光学顕微鏡を用いることで、量の少ないサンプルでも局所的な測定が可能となる。現実には光ファイバーを用いたマイクロラマンの方が測定が簡便であるため、マクロラマンはほとんど使われていない。また、SPM組込型ラマン散乱については次の説で述べる。

#### 4. 走査型プローブ顕微鏡装置

SWNT のサンプルを観察する方法としては、SEM、TEM があり、それぞれ SWNT の立体的イメージや内部構造を観察するのに適している。本研究室では更に走査型プローブ顕微鏡 (SII, SPA300HV) を用いてサンプルの観察、分析を行っている。図6に装置の概念図を示す。プローブがサンプルに近づくとサンプル表面からプローブが原子間力を受ける。SPMはこの力を利用し、垂直方向にはオングストロームオーダー、平面方向にはナノオーダーの分解能の測定ができ、直径数 nm の SWNT でも3次元的なイメージを得るこ

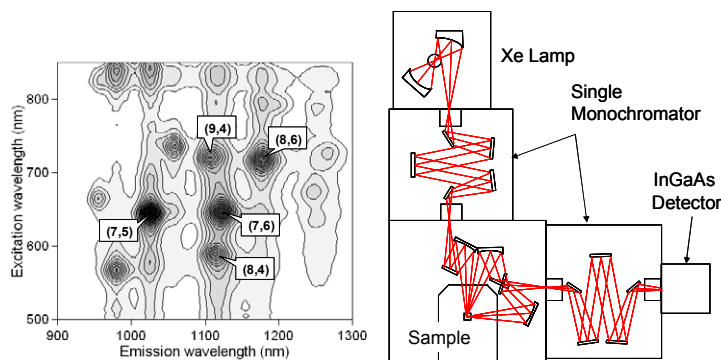


図7 吸収分光器と励起・発光3次元測定例

とができる。この SPM 装置はそのプローブを取り替えることで、コンタクト AFM モードや、タッピング AFM モード、更にはトンネル電流顕微鏡 (STM) モードと3タイプの計測が可能である。

また、この SPM 装置はプローブ及びサンプル台が真空チャンバー内に收容されている為、サンプルの真空環境や他のガス雰囲気中での測定が可能であり、またサンプル台を加熱や冷却 (-70 ~ 800 °C) することでサンプル温度を制御することもできる。更にサンプル台上にあるサンプルのラマン分光測定ができるように、AFM の位置合わせ用の光学系を改造して、ラマン散乱用の光学系を加えた。これによって、SPM によるイメージ測定とラマン散乱測定を同時に行うことができる。最近では、この真空容器内にエタノール蒸気を導入し SWNT を合成しながら、ラマン分光を同時測定することもできるようになった[7]。

#### 5. 近赤外蛍光分光装置

SWNT は1枚のグラファイトシートを丸めた構造をもっており、その丸め方 (カイラリティー) によって単層カーボンナノチューブの直径や物性が決定される。そのカイラリティー (n, m) を制御した生成方法は未だ開発されていないが、カイラリティーの分布が近赤外蛍光分光法によって分析できることが昨年末に明らかになった[8]。

図7に近赤外蛍光分光装置と測定例を示す。SWNT の電子状態密度はカイラリティー (n, m) に依存する鋭いピークをもち、このピーク位置が光の吸収や蛍光発光の波長に対応する。このため、

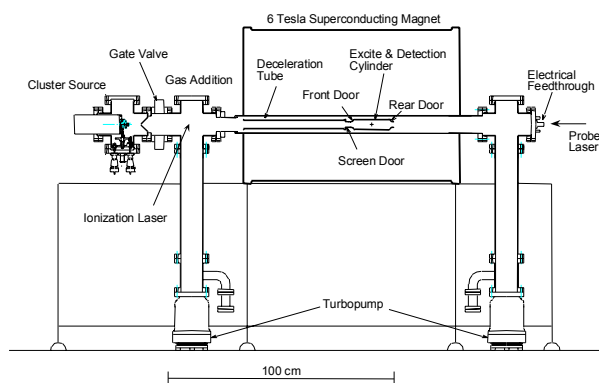


図 8 FT-ICR 質量分析装置

図 7 のような装置でキセノンランプの光をモノクロメータで波長選択して、一定波長の光をサンプルにあてて励起光とし、蛍光発光の光をモノクロメータで分光して発光スペクトルを得る。励起光の波長をスキャンさせて 3 次元測定を行うと図 7 の右に示すように励起波長と発光波長の 2 次元の平面にシグナル強度を描くことができ、現れるピークが一定のカイラリティ(n, m)のナノチューブの量に比例すると考えられる[9].

通常生成した SWNT は多数の SWNT が束になった状態 (バンドル) になっている。ただし、蛍光発光はバンドギャップのある半導体 SWNT のみであり、金属 SWNT とバンドルとなると蛍光発光は阻害されると考えられている。このため、界面活性剤溶液中での強力な超音波分散器によりバンドルをほどく。その後まだバンドル状態のものと 1 本にバラバラになったものとを、その比重の違いを利用して遠心分離機による分離をし、バラバラになった状態の単層カーボンナノチューブを含む上澄み液を用いて蛍光分光測定を行っている[9].

## 6. FT-ICR 質量分析装置

今までに紹介した実験装置は SWNT の評価を目的とするものであったが、研究室の最大の実験装置(フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴, FT-ICR)は、SWNT 生成機構の解明に向けて様々な金属クラスターとアルコールとの反応などの実験に使っている。図 8 に FT-ICR 質量分析装置の全体図を示す[10]. ICR セルは内径 84mm の超高真空用のステンレス管(SUS316) の中に納めら

れており、この管が NMR 用の極めて均一な磁場を発生させる 5.8Tesla の超伝導磁石を貫く設計となっている。2つのターボ分子ポンプ (300ℓ/s) と前段のターボ分子ポンプ (50ℓ/s) により背圧約  $3 \times 10^{-10}$  Torr, 実験時でもおよそ  $1 \times 10^{-7}$  Torr の高真空を実現する。図 8 の左側のレーザー蒸発クラスター源で生成されたクラスターイオンはスキマーにより軸方向の速度成分を持つクラスタービームとなる。減速管の中央付近をクラスターが通過するときに瞬時に電圧を調整し、一定電圧分の並進エネルギーを奪うことで減速させることができる。この電圧を調整することによりおよそのクラスター分布を選択することが可能である。その後 5V と 10V の電圧をかけられている 2 枚の極板 (Front Door, Rear Door) 間において、Front Door を越え、Rear Door を越えることのできないエネルギーを持つクラスター群が ICR セル内部にトラップされる。ICR セル内部にトラップされたクラスターは数分程度保持可能であり、ここで化学反応やレーザーによる解離実験など様々な試みが可能となる[10].

## 7. 参考文献

- [1] R. Saito et al., Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, (1998).
- [2] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002) 229.
- [3] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 374 (2003) 58.
- [4] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 375 (2003) 393.
- [5] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 377 (2003) 49.
- [6] S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 375 (2003) 553.
- [7] S. Chiashi et al., Chem. Phys. Lett., submitted.
- [8] S. M. Bachilo et al., Science, 298 (2002) 2361.
- [9] S. Maruyama et al., New J. Phys., 5 (2003).
- [10] M. Kohno et al., Micro. Thermophys. Eng., 7 (2003) 33.