

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜合成の制御

Controlling the growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films

伝正 *エリック エイナルソン (東大院学) 門脇 政幸 (東大院学)
 小倉 一晃 (東大院学) 大川 潤 (東大院学)
 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Erik EINARSSON, Masayuki KADOWAKI, Kazuaki OGURA, Jun OOKAWA and Shigeo MARUYAMA

In this study, we investigated the effects of the chamber pressure on the growth of vertically aligned single-walled carbon nanotubes (VA-SWNTs) by alcohol catalytic chemical vapor deposition. Growth of VA-SWNT films was measured by an *in situ* optical absorption measurement, from which the initial growth rate and a growth time constant were determined by iterative fitting. The effects of the chamber pressure on these growth parameters, and on the overall film thickness, were then analyzed. It was found that for an ethanol flow rate of 500 sccm, there is an ideal growth pressure near 800 Pa, at which the initial growth rate was significantly enhanced. Raman spectroscopy indicates that the growth of small-diameter SWNTs is promoted above the ideal pressure. The time constant, however, showed no clear pressure-dependence.

Key Words : Carbon nanotube, ACCVD, molecular thermal engineering

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ⁽¹⁾ (SWNT : single-walled carbon nanotube) は炭素同素体の一種で、グラフェンシートを丸めた直径数ナノメートルの筒状の物質である。非常に強靱な機械的特性を有し、高い熱伝導率を誇る期待の新素材である。また、螺旋度(カイラリティ)により電子状態が金属的か半導体的か決定されるといった極めて特異な電子的特性を持つことも知られている。著者らは、この単層カーボンナノチューブの合成メカニズムと合成技術の研究を行い、近年アルコールを炭素源とした触媒 CVD 技術(ACCVD)を開発した⁽²⁾。その後、ACCVD 法により石英基板上から直接、垂直配向させた膜状の単層カーボンナノチューブを合成することが可能となった⁽³⁾。この垂直配向単層カーボンナノチューブ膜(VA-SWNT)の応用方法としては、省電力電界放出ディスプレイなどが検討されている。このように期待の新素材である垂直配向単層カーボンナノチューブ膜ではあるが、生成機構については未解明な部分も多く、長さや直径、螺旋度などの制御はほとんど出来ていない。本研究では、特に触媒活性と長尺合成の関係に注目し、VA-SWNT 膜の生成機構の解明及び CVD 成長制御最適化をはかることを目標とした。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 CVD 合成 Fig. 1 に実験装置の概略を示す。電気炉により加熱された真空チャンバ内に、触媒金属(Mo-Co 触媒)を担持した石英基板を封入する。石英基板への触媒の担持法は

Dip-coat 法を採用した⁽⁴⁻⁶⁾。触媒金属は予めチャンバ内で Ar/H₂ 混合ガスにより還元した。バタフライバルブでチャンバ内圧力を制御しながら炭素源として一定流量のエタノールを流し、触媒金属と反応させて VA-SWNT 膜を合成する。生成される VA-SWNT の膜厚は、レーザーの吸光度を測定することでリアルタイムに計測可能である。

2.2 レーザーによるリアルタイム成長観測 ACCVD 法により生成された VA-SWNT の膜厚 d は 488nm レーザー光の吸光度 $A [-]$ とほぼ線形の関係で、(1)式の関係があることが分かっている。

$$d[\mu\text{m}] = 6.78A \tag{1}$$

すなわち、吸光度の時間変化を観察することで垂直配向膜の厚さの時間変化を容易に観測することが出来る。また垂直配向膜の成長モデルとしては(2)式が提案されており、(2)式をフィッティングすることで、成長曲線をより定量的に扱うことが可能となる⁽⁷⁾。ここで、 τ [s] は時定数、 γ_0 [$\mu\text{m}/\text{s}$] は初期成長速度であり、共に成長曲線を特徴付ける量である。

$$d(t) = \gamma_0 \tau \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \tag{2}$$

Fig.2 にフィッティングの例を示す。Fig.2 は流量 500 sccm、CVD 温度 775°C において、10 分間の CVD により生成された膜の成長曲線である。

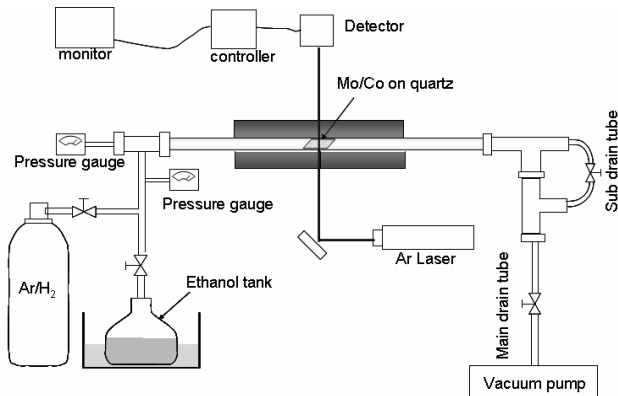


Fig.1 CVD apparatus and *in situ* optical absorbance setup.

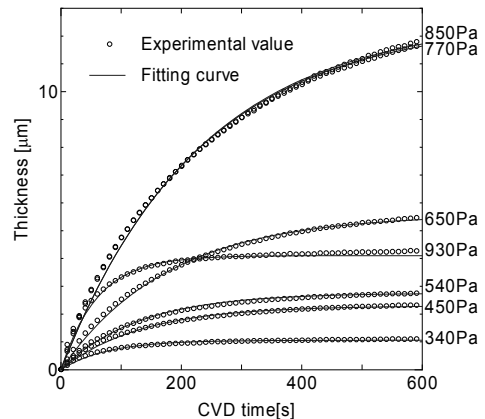


Fig.2 Growth data and corresponding fitting curves.

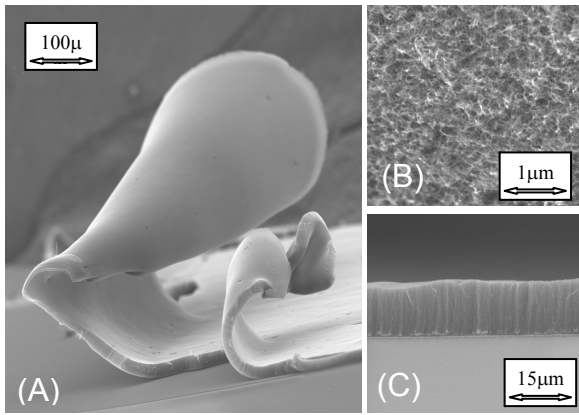


Fig.3 SEM images of VA-SWNT synthesized at 775°C, 850 Pa, in 10 min CVD. (A) VA-SWNT peeled from SiO₂ substrate. (B) Top image of VA-SWNT. (C) Image from side. Average thickness is about 12 μm.

3. 実験結果と考察

3.1 垂直配向単層カーボンナノチューブの合成 Fig.3 に 775°C, 850 Pa の条件で, 10 分間の CVD を行って得られた VA-SWNT 膜の SEM 画像を示す. 生成された VA-SWNT 膜厚は平均して凡そ 12 μm 程度で, 垂直方向によく配向していることが分かる. また, VA-SWNT 膜は, Fig.3(A)に示したように基板から剥離しやすいという特徴がある.

3.2 生成膜厚の温度・圧力依存性 Fig.4(A)にエタノール流量 500 sccm で 10 分間行った CVD において生成される膜厚の圧力・温度依存性を示す. 各生成温度に対してそれぞれ異なる最適圧力が存在する事が伺える. また, 低温ほど最適圧力が低いという傾向も見られる. ここで, 2.2 で示したフィッティングを行い, 得られた初期成長速度 γ_0 , 活性時間 τ をそれぞれ Fig.4(B), (C) に示す. Fig.4 から初期成長速度 γ_0 は温度に殆ど関係なく圧力のみ に比例している事が分かる. これは単位時間あたりにエタノール分子が触媒に衝突する回数の指標である衝突流束が, ナノチューブ生成温度域(凡そ 600°C ~ 900°C)においては殆ど温度に依存せず, 圧力のみ に比例することから説明できる. 活性時間 τ に関しては, 低圧側では単調増加の傾向を示すが, ある圧力をピークに急激に低下していることが分かる. これは, ある一定の圧力を超えると触媒の活性が急激に失われる事を示している. この活性限界圧力前後のサンプルに関して, ラマン分光により得られた RBM (Radial Breathing Mode) を Fig.5 に示す. RBM はナノチューブの直径方向の振動モードであるため, RBM から大まかな直径分布を知る事が出来る⁽⁸⁾. ここで示す. VA-SWNT 膜はいずれも 775°C, 500 sccm で合成したものである. Fig.5 から,

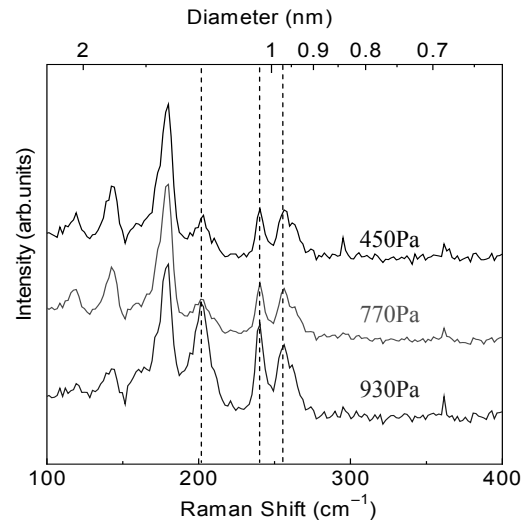


Fig.5 RBM peaks for VA-SWNT films synthesized at various pressures.

最適圧力以下の場合(Fig.5: 450 Pa, 770 Pa)と最適圧力以上の場合(Fig.5: 930 Pa)とで, 生成したナノチューブの直径分布が大きく異なることが分かる. 高压で生成したサンプルは, 破線で示したような直径が細かい側のピークが強くなり, 比較的細いナノチューブが多く生成していることが分かる. すなわち, 高压側では, 主に直径の細いナノチューブが生成するのではないかと考えられる.

4. 結論

垂直配向単層カーボンナノチューブの合成に関して, 初期活性及び活性時間に分解して圧力・温度の影響を調べた. 最適な実験条件を明らかにすることで, 安定に 10 μm 超の高品質・高純度の垂直配向膜を合成することが可能となった. アルコール CVD による垂直配向膜合成において, 生成には上限圧力が存在する可能性があることを示した. さらに, その上限圧力よりも高压で生成させたナノチューブは直径が細くなる傾向があることが分かった.

参考文献

- (1) S. Iijima and T. Ichihashi, Nature 363 (1993), 603.
- (2) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett. 360 (2002), 229.
- (3) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett. 403 (2005), 320
- (4) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. 377 (2003), 49
- (5) Y. Murakami et al., Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004), 1221
- (6) M. Hu et al., J. Catalysis 225 (2004), 230.
- (7) 村上陽一, 東京大学博士論文, 2004.
- (8) Y. Murakami et al., Phys. Rev. B 71 (2005), 085403.

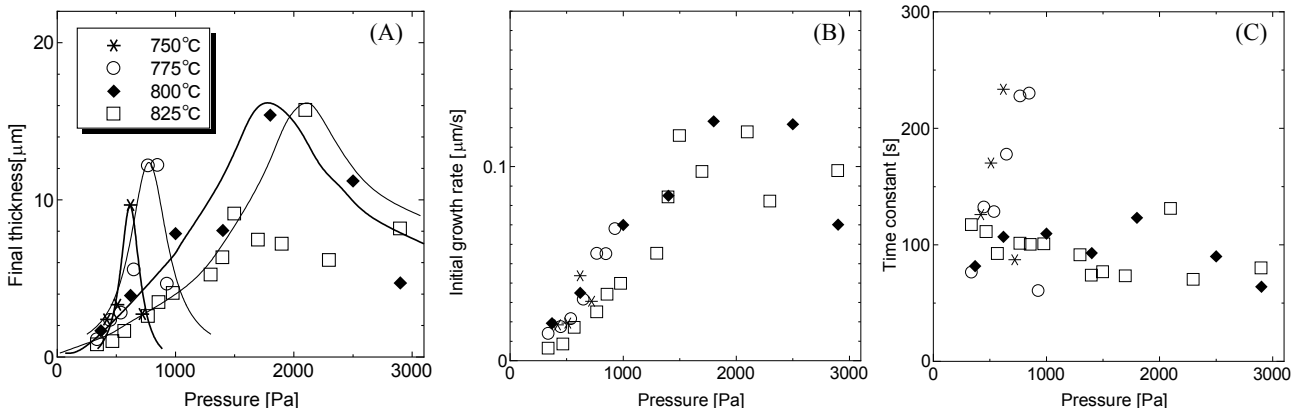


Fig.4 (A) Pressure and temperature dependence of VA-SWNT film thickness for 10 min CVD synthesis. (B), (C) Initial growth rate and time constant gained by analysis of growth curves and fitting parameters τ and γ_0 .