

# 一酸化炭素触媒 CVD 法による SWNT の成長形態制御\*

西井俊明<sup>\*1</sup>, 丸山茂夫<sup>\*2</sup>

## Growth-Morphology Control of SWNTs by CO Catalytic CVD Method

Toshiaki NISHII <sup>\*3</sup> and Shigeo MARUYAMA

<sup>\*3</sup> Electric Power Development Co., Ltd. (J-Power)  
1-9-88 Chigasaki, Chigasaki, Kanagawa, 253-0041 Japan

In order to control the morphology of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) grown on a flat substrate by using CO catalytic chemical vapor deposition (COCCVD) method, several catalysts preparation methods and different amount of hydrogen addition are examined. As a result, we found optimum conditions for the sparse horizontal growth and novel vertically aligned growth. From this experimental survey, we discuss that the distance between catalyst nano-particles on a substrate has a crucial role for the determination of the final morphology of SWNTs. Vertically aligned growth is obtained by decrease the distance between catalyst nano-particles during catalysts preparation, and by preventing from the deactivation of catalysts particle due to wrapping of carboneous material at the initial stages of CVD.

*Key Words* : Chemical Reaction, Catalyzer, Spectroscopic Measurement

### 1. 緒 言

1993 年に発見された<sup>(1)</sup> 単層カーボンナノチューブ (SWNT; single-walled carbon nanotube) は, 特異な物理的性質<sup>(2)</sup> を利用した各種デバイスや複合材料への応用が期待されており, その量産技術や用途に関する研究が活発化している. 特に, 付加価値の大きい電子・光デバイスへの応用に向けて, 任意の寸法または結晶構造のものを高純度・低欠陥で基板上の意図した方向に成長させる安価な技術が切望されている.

SWNT の合成方法としてこれまでにさまざまなものが提案されてきているが, 量産に最適な手法としては化学気相成長 (CVD; chemical vapor deposition) 法を挙げることができる. 中でも触媒金属ナノ粒子を平滑基板や酸化物微粒子表面に担持して, 触媒金属表面で炭素を含む原料分子を分解させながら SWNT として成長させる触媒 CVD 法が注目されている. デバイス応用に有用と考えられる平滑基板上の触媒 CVD 法の初期段階では, ランダムなスパゲッティ様の成長しか実現しなかったが, アルコールを炭素源とした真空

下での触媒 CVD (ACCVD; alcohol catalytic chemical vapor deposition) 法<sup>(3)</sup> によって, 基板と垂直方向への高密度な成長が実現した<sup>(4)</sup>. その後, 炭素源としてのエチレンガスに微量な水蒸気を添加することにより mm 厚の垂直成長膜<sup>(5)</sup> も報告された. 一方, 基板表面に沿った任意の方向に SWNT を成長させる技術についても, パターニングというレベルには至っていないが, 長尺の SWNT バンドルを成長させて電気的あるいは光学的性質が測定されている<sup>(6)(7)</sup>.

一方, SWNT の工業的利用を進めるには, 用途の開拓に併せ SWNT 製造の経済性向上も重要である. そこで著者らは, 石炭ガス化や天然ガス改質などの多くのプラントで発生する一酸化炭素と水素の混合ガスを炭素源とする常圧下での触媒 CVD (COCCVD; carbon monoxide catalytic chemical vapor deposition) 法について研究を進めている<sup>(8)</sup>. 本研究では, COCCVD 法による基板上での SWNT の垂直・水平成長のメカニズムを実験的に解明する.

### 2. 実験方法

**2・1 触媒調製** 本研究では, 触媒 CVD 法において多数の SWNT 合成実績のある Co/Mo 二元触媒<sup>(4)(8)~(13)</sup> を用いる. 基板上への触媒の担持には ACCVD 法で実績のあるディップコート法<sup>(8)(9)</sup> を採用し, 石英

\*原稿受付 0000 年 00 月 00 日

<sup>\*1</sup> 特別員, 電源開発(株) (〒253-0041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎 1-9-88)

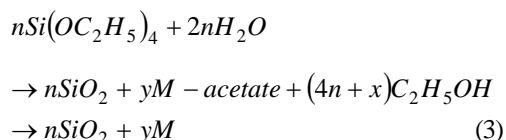
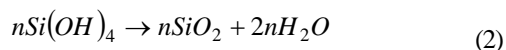
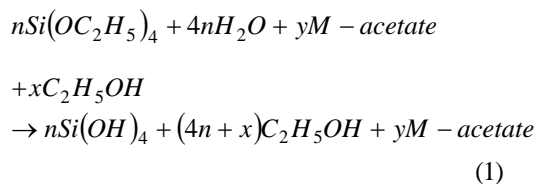
<sup>\*2</sup> 正員, 東京大学.

E-mail: toshiaki\_nishii@jpower.co.jp

基板上に Co/Mo 酸化物ナノ粒子を分散担持したものに加えて、Co/Mo 酸化物ナノ粒子を分散させたガラス膜を成膜したものを用いる。これらの具体的な調製方法は、以下のとおりである。

(1) 石英基板上に Co/Mo 酸化物ナノ粒子を分散固定した 2 種類の触媒 (A) および (B) を作成する。酢酸コバルト (II) 四水和物  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (和光純薬工業製) および酢酸モリブデン (II) ダイマー  $\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (Aldrich Chem 製 98 %) を、それぞれ触媒 (A) では 16.9 mg および 6.9 mg、触媒 (B) では 84.5 mg および 34.5 mg ビーカーに入れ、これらに脱水エタノール (和光純薬工業製 化学合成用 99.5 % 以上) を 40 g 加え、エタノールに対する Mo および Co の重量割合がそれぞれ (A) では 0.01 wt%、(B) では 0.05 wt% になるように調合する。ビーカーを密閉し、1 h 超音波分散させる。ビーカー内に沈殿物が確認される場合は、さらに最大 1 h 超音波分散して沈殿物を完全に溶解させる。両面光学研磨石英基板 (20 mm × 10 mm × t 0.5 mm あるいは 10 mm × 10 mm × t 1.0 mm) を、受入れたまま大気中 500 °C で 5 min 間加熱し表面吸着物を除去し、室温まで空冷する。基板の一片にナイロン糸付きのクリップを取り付け、滑車を介してナイロン糸の一端をステッピングモーターの軸に巻き付けて基板を吊り、任意の速度で基板の上下移動を可能とする。この装置を用いて、基板を静かに 20 cm/min の速度で落下させてビーカー内の触媒分散液に浸漬し、5 min 保持した後、触媒 (A) では 4 cm/min、触媒 (B) では 2 cm/min の速度で引上げる。その後、基板を大気中 400 °C で 5 min 間加熱し、有機物成分を除去した後、室温まで空冷する。

(2) 触媒 (C) では、石英基板上に Co/Mo 酸化物ナノ粒子を分散したガラス膜を成膜する。酢酸コバルト (II) 四水和物 80 mg と酢酸モリブデン (II) ダイマー 42 mg をビーカーに入れ、脱水エタノール 48 g を加えた後、ビーカーを密閉して、(1) 項同様に目視で沈殿がなくなるまで超音波分散させる。この溶液に TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (和光純薬工業製 99.5 %) 48 ml と水 0.7 ml を加え、再び 1 h 程度超音波処理し、均一なゾルを作成する。このゾルを用いて (1) 項同様に石英基板に成膜する。ここでは、基板の引上げ速度を 4 cm/min とした。これは、ゾルーゲル法によるガラス膜の作成を応用したもので、以下の反応を想定している。



**2・2 CVD 実験** 試験毎の結果のばらつきを低減させる目的で、毎回事前に石英管 (内径 19 mm) を大気開放して 900 °C、1 h のベーキングを行い、外部からファンを用いて室温まで冷却する。触媒担持基板を石英製の試料台に載せた状態で石英管内に設置して、反応系を閉じる。原料ガス入口弁を閉じた状態で排気系の真空ポンプを起動し、排気側を開放して排気圧 4 Pa 程度で反応系内を 10 min 程度排気した後、入口側より水素 (39.90 % アルゴン希釈) 1000 sccm (1 sccm = 1 std cm<sup>3</sup>/min) を通気して電気炉の昇温を開始する。30 min 程度を経て電気炉が CVD 温度に達した時点で排気弁を閉じ真空ポンプを停止し、反応系内圧が常圧まで増加した時点で排気弁を開く。続いて、所定の流量の一酸化炭素 (40.10 % アルゴン希釈) と水素を入口側より通気し、CVD を開始する。CVD 完了後、電気炉加熱と一酸化炭素供給を停止し、水素を 1000 sccm 通気したまま排気系の真空ポンプを起動し 1 min 程度真空排気する。その後排気弁を閉じて真空ポンプを停止し、供給ガスを水素からアルゴン (99.9999 %) に切り換え、反応系が大気圧に達した時点で排気系を開放し、基板が室温に至るまで石英管を外部からファンで強制冷却した後、アルゴン供給を停止して基板を大気中に取り出す。基板表面について、顕微 Raman 散乱分光分析 (Horiba-Jovin Yvon LabRAM HR800, レーザー励起波長 488 nm, レーザー強度 2 mW) と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 (Hitachi S-4700, S-4800, 加速電圧 1 kV) を行う。Raman 散乱分光分析は、触媒担持基板の四隅と対物レンズの距離が一定になるように調整するとともに、毎回事前にシリコン基板の測定も行い、シリコンの 520.75 cm<sup>-1</sup> のピーク強度が同じ値になるようにレーザー強度を微調整する。また、分析は各基板

表面の任意の位置 10 点について行い、10 点の算術平均をスペクトルとした。

CVD は、種々の条件で 30 min 間行う。各条件に対する触媒、予熱器温度、反応器温度、一酸化炭素 (99.95 % 以上) 流量および水素 (99.9999 % 以上) 流量を表 1 に示す。表中では、室温を R.T. (room temperature) と記した。なお、Case 4 では水素流量を CVD 開始より 10 min 間は 400 sccm とし、その後 200 sccm に切替えた。

Table 1 CVD conditions.

	Catalyst	Preheater [°C]	Reactor [°C]	CO [sccm]	H <sub>2</sub> [sccm]
Case 1	A	R.T.	750	800	200
Case 2	B	300	750	200	200
Case 3	C	R.T.	750	200	200
Case 4	B	300	800	200	400 → 200

### 3. 結 果

**3・1 電子顕微鏡観察** Case 1~4 の CVD 実験後の基板表面の SEM 二次電子像を、図 1~4 に示す。Case 1 では SWNT がランダムに成長しているのに対し、Case 2 では生成域にむらがあるものの、一部で基板に対して垂直成長が観察される。Case 4 では全体にわたって垂直成長している。一方、Case 3 では、基板に沿って方向はランダムではあるが SWNT が長く直線的に成長している。

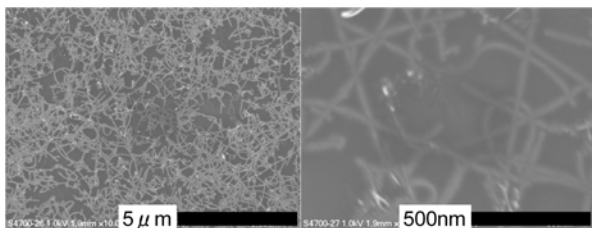


Fig.1 SEM images of SWNT morphology by the CVD condition, Case 1.

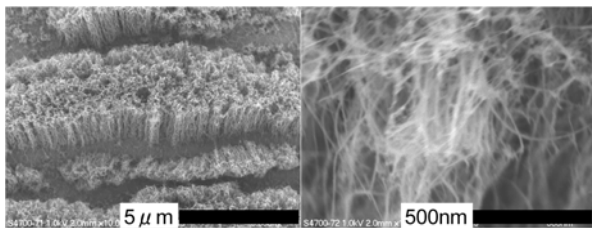


Fig.2 SEM images of SWNT morphology by the CVD condition, Case 2.

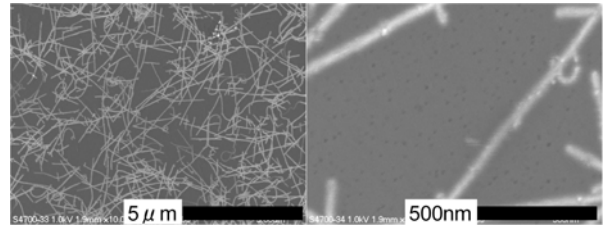


Fig.3 SEM images of SWNT morphology by the CVD condition, Case 3.

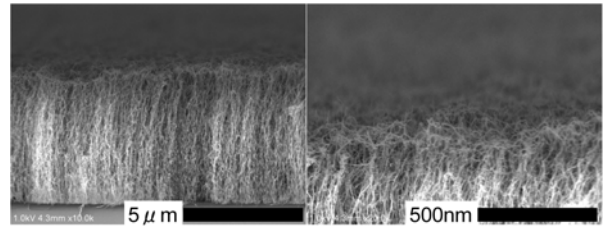


Fig.4 SEM images of SWNT morphology by the CVD condition, Case 4.

**3・2 Raman 散乱分光分析** 図 5, 6 および 7 に、それぞれ Case 1, Case 2 および Case 4 に対応する Raman 散乱スペクトルを示す。SWNT の特徴は、Raman 散乱スペクトルに顕著に現れる。これは、グラフェンの欠陥部に由来する D-band (1350 cm<sup>-1</sup> 付近) に対し、グラフェン面内の sp<sup>2</sup> 結合の伸縮振動に由来する G-band (1590 cm<sup>-1</sup> 付近) のピーク強度が著しく高く、かつシャープで、200 cm<sup>-1</sup> 前後の波数帯には半径方向の振動に由来する RBM (radial breathing mode) ピークが現れるというものである。何れのスペクトルも SWNT の特徴を有しており、SEM 観察で確認された生成物は SWNT と判断される。

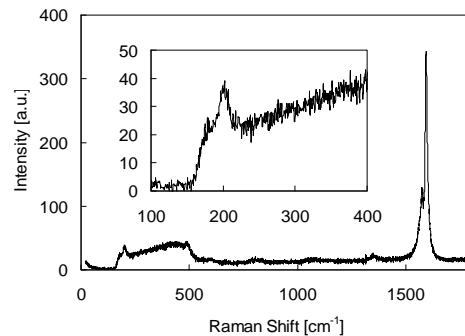


Fig.5 Raman scattering from SWNTs by the Case 1 CVD.

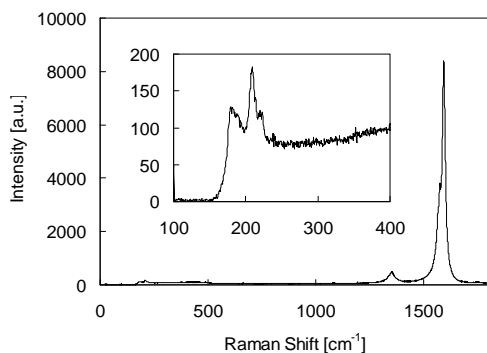


Fig.6 Raman scattering from SWNTs by the Case 2 CVD.

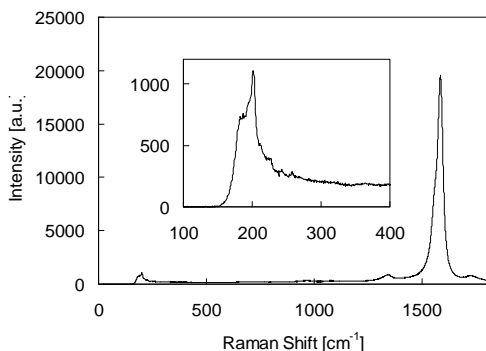


Fig.7 Raman scattering from SWNTs by the Case 4 CVD.

**3・3 AFM 観察** Case 3 の CVD 実験で生成した SWNT は、生成密度が低く分析しやすいことと、針状の特異な形態であることから、原子間力顕微鏡 (AFM) (SII ナノテクノロジー製 SPI3800N) により SWNT とその周囲の触媒微粒子の状態を観察した (図 8)。

線状に見える SWNT に沿って観察すると、何れも半球状の触媒微粒子と基板との界面付近に接するよう見え、隣接する触媒微粒子を架橋しながら基板を這うように成長したことが想像できる。SEM 観察では、フラクタル的に針のように直線的に SWNT が成長しているように見えたが、AFM 観察によるとハイウェイジャンクション様に複数の SWNT が接してバンドルを形成していることがわかる。また、バンドルを形成していないと考えられる SWNT 1 本の直径を数箇所測定したところ 1.4 nm 程度であったが、図 5~7 の Raman スペクトルで  $200 \text{ cm}^{-1}$  付近に観察される卓越した RBM ピークを直径に換算すると<sup>(14)</sup> 1.2 nm 程度となり、AFM による測定値とかなり近い。

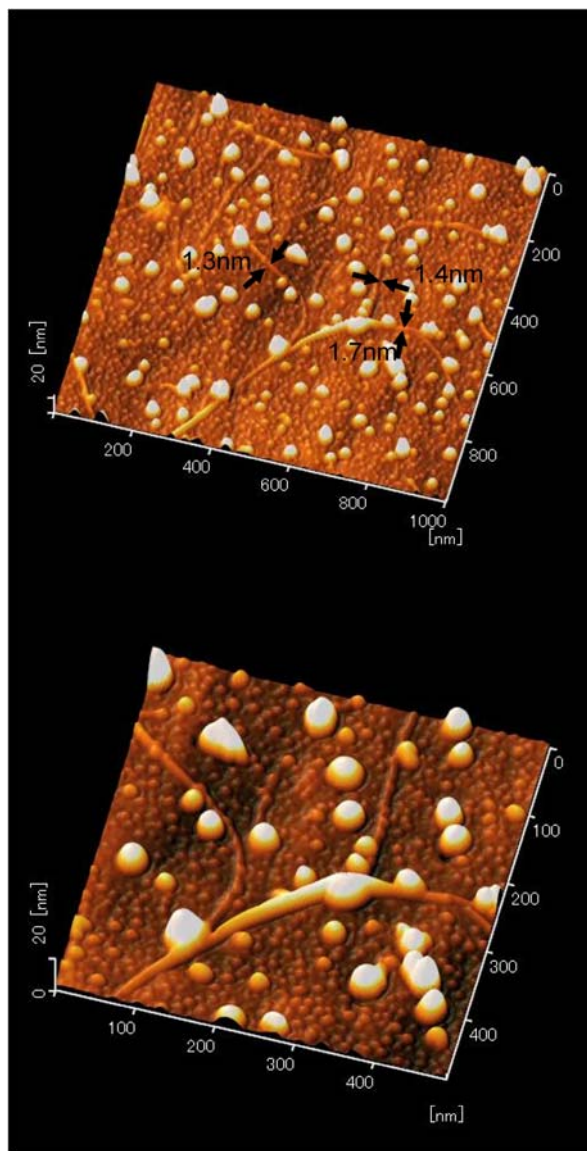


Fig.8 AFM topology of SWNTs from the Case 3 CVD.

## 4. 考 察

**4・1 触媒調製による成長制御** 前節の実験に加えて、ディップコート時の引上げ速度  $4 \text{ cm/min}$  で調製した触媒 (A) 相当の触媒に対しては、原料ガス流量を  $1000 \text{ sccm}$  に固定して、原料ガス中の一酸化炭素と水素の組成比と予熱温度を変化させた SWNT 合成実験を繰り返し行った。この結果、何れの条件でも Case 1 の結果と同様に、SWNT は基板上を這うようにランダム成長した。一方、引上げ速度を  $2 \text{ cm/min}$  として調製した触媒 (B) を用いた合成実験では、Case 2 の例に示すように部分的に SWNT の垂直成長が観察されることが多かった。これらの結果に基づき、ディップコー

トの引上げ速度と SWNT 形態の関係についてさらに詳細に検討した。

Case 2 の条件を基準とし、引上げ速度のみを 1, 4, 8 および 20 cm/min に変えて実験を行い、生成した SWNT の SEM 観察結果を図 9 に示す。図 9 では、引上げ速度が 2 cm/min 以下では SWNT が基板に対して垂直成長し、4 cm/min 以上では基板上に沿って成長する傾向が認められる。

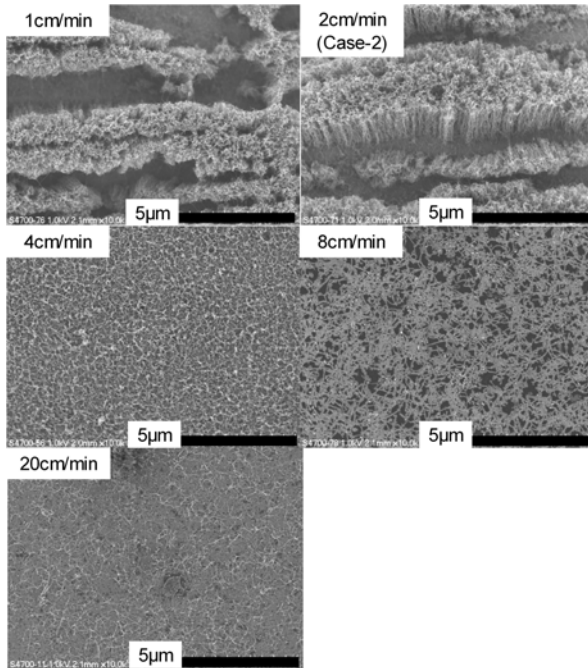


Fig.9 Effect of the lift-up speed of dip-coating on the morphology of SWNTs.

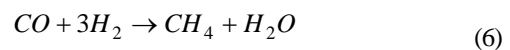
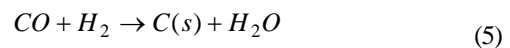
一般に、ディップコートでは、基板の引上げ速度が遅いほど基板上の触媒金属を含む液膜が薄くなり、溶媒の蒸発と共に基板上に触媒微粒子が分散・自己組織化しやすくなる。一方、基板の引き上げ速度が速くなると、基板上の液膜が厚くなり、溶媒蒸発中に触媒微粒子の凝集が起こり易くなる。SWNT 成長に必要な経験的な条件として、触媒ナノ粒子サイズが SWNT 直径相当であることが挙げられるが、ディップコート時に触媒の凝集が生じると、凝集粗大化した触媒粒子は SWNT 生成に寄与せず、疎に分散した残りのナノ粒子のみが SWNT 生成活性を有することになる。したがって、引上げ速度を減らすことで、SWNT 生成活性を有する有効触媒ナノ粒子の間隔を小さくでき、高密度に SWNT が生成されて垂直成長が実現すると考えられる。

逆に、ガラス膜中に触媒ナノ粒子を分散固定した触媒 (C) では、表面に露出する触媒ナノ粒子の密度が下

がり、通常のディップコートの場合に比べ触媒ナノ粒子間隔が著しく長くなることが想定される。この触媒を用いた Case 3 の CVD 実験では、基板上に沿って SWNT が比較的直線的に成長する傾向が現れたことから、触媒ナノ粒子間隔が SWNT の成長モードに影響していることが推察される。

**4・2 原料ガス組成による成長制御** 部分的に SWNT の基板に対する垂直成長が認められた Case 2 の条件に対し、Case 4 では、CVD 開始より 10 min 間のみ原料ガス中の水素流量を 400 sccm に増やし、その後 Case 2 同様 200 sccm に復帰させたところ、一様な垂直成長が実現できた。

一酸化炭素からの固相炭素析出は、主に式(4)および(5)の析出反応と、式(6)および(7)のメタン生成反応の兼ね合いで決まるものと考えられる。そして、これらは可逆反応であることから、原料ガスの組成によって炭素の析出速度を制御できる。



SWNT の核生成には、SWNT 先端のキャップ構造が形成され、その後触媒ナノ粒子表面で炭素の規則正しい六員環ネットワークが成長する必要がある。炭素の析出反応のみでは、アモルファス構造も生じる可能性があり、これは触媒ナノ粒子表面での六員環ネットワーク成長の阻害要因になる。そこで、SWNT 成長の基点となるキャップ構造が形成されるまでの間は、アモルファス炭素を分解させる反応が望まれる。一酸化炭素のみを原料とする式(4)の不均化反応 (Boudouard 反応) を利用した CVD 法の場合、CVD 開始初期に二酸化炭素を添加することにより、SWNT に比べエネルギー的に不安定なアモルファス炭素を選択的に式(4)の逆反応によって分解させることが提案されている<sup>(15)</sup>。一方、一酸化炭素と水素が等モルの混合ガスを原料として式(5)の反応により SWNT を成長させることを目的とした CVD では、水素の添加量を増やし式(7)の反

応でアモルファス炭素を分解させることが可能と考えられる。この場合、水素の添加量が多過ぎると、式(6)の反応により原料ガス中の一酸化炭素が炭素析出に寄与せずメタンに転換されることとなる。Case 2 に対し Case 4 の CVD で SWNT の垂直成長が顕著になったことは、Case 4 の CVD 開始初期に式(7)の反応により触媒ナノ粒子表面のアモルファスが分解され失活する割合が減少し、多数の隣接する触媒ナノ粒子で SWNT の核生成が起こり相互作用力によってバンドルを形成しながら垂直成長した結果と考えられる。

## 5. 結 言

COCCVD 法による基板上での SWNT の垂直・水平成長のメカニズム解明のために、基板上への触媒の担持方法と原料ガス中の水素添加量を変えた合成実験を行い、これらの条件によって SWNT の成長形態が変わることを発見した。

基板上の有効触媒ナノ粒子の間隔が成長形態に密接に関係しており、SWNT を垂直に成長させるには、調製段階で有効触媒ナノ粒子の間隔を狭めることと、CVD 初期のアモルファス炭素による失活を防ぐことが重要であるものと考えた。

## 文 献

- (1) Iijima, S. and Ichihashi, T., Single-shell Carbon Nanotubes of 1-nm Diameter, *Nature*, Vol. 363, No. 6430 (1993), pp. 603-605.
- (2) Saito, R., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (1988), Imperial College Press, London.
- (3) Maruyama, S., Kojima, R., Miyauchi, Y., Chiashi, S. and Kohno, M., Low-temperature Synthesis of High-purity Single-walled Carbon Nanotubes from Alcohol, *Chemical Physics Letters*, Vol. 360, No. 3-4 (2002), pp. 229-234.
- (4) Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T. and Maruyama, S., Growth of Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotube Films on Quartz Substrates and their Optical Anisotropy, *Chemical Physics Letters*, Vol. 385, No. 3-4 (2004), pp. 298-303.
- (5) Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M. and Iijima, S., Water-assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-free Single-walled Carbon Nanotubes, *Science*, Vol. 306, No. 5700 (2004), pp. 1362-1364.
- (6) Doorn, S. K., Zheng, L., O'Connell, M. J., Zhu, Y., Huang, S. and Liu, J., Raman Spectroscopy and Imaging of Ultralong Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109, No. 9(2005), pp. 3751-3758.
- (7) Huang, X. M. H., Caldwell, R., Huang, L., Jun, S. C., Huang, M., Sfeir, M. Y., O'Brien, S. P. and Hone, J., Controlled Placement of Individual Carbon Nanotubes, Vol. 5, No. 7(2005), pp. 1515-1518.
- (8) Nishii, T., Murakami, Y., Einarsson, E., Masuyama, N. and Maruyama, S., Synthesis of Single-walled Carbon Nanotube Film on Quartz Substrate from Carbon Monoxide, *Proceedings of the 6th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, (2005-4), pp. 17-21.
- (9) Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S. and Maruyama, S., Direct Synthesis of High-quality Single-walled Carbon Nanotubes on Silicon and Quartz Substrates, *Chemical Physics Letters*, Vol. 377, No. 1-2 (2003), pp. 49-54.
- (10) Resasco, D. E., Alvarez, W. E., Pompeo, F., Balzano, L., Herrera, J. E., Kitiyanan, B. and Borgna, A., A Scalable Process for Production of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWNT) by Catalytic Disproportionation of CO on a Solid Catalyst, *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 4, No. 1-2(2002), pp. 131-136.
- (11) Noda, S., Sugime, H., Osawa, T., Tsuji, Y., Chiashi, S., Murakami, Y. and Maruyama, S., A Simple Combinatorial Method to Discover Co-Mo Binary Catalysts that Grow Vertically Aligned Single-walled Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol. 44, No. 8(2006), pp. 1414-1419.
- (12) Nishii, T., Murakami, Y., Noda, S., Sugime, H., Masuyama, N. and Maruyama, S., Influence of the Co/Mo Ratio on the Single-walled Carbon Nanotube Synthesis from Carbon Monoxide, *Proceedings of Thermal Engineering Conference '05*, No. 05-17 (2005-11), pp. 97-98.
- (13) Hu, M., Murakami, Y., Ogura, M., Maruyama, S. and Okubo, T., Morphology and Chemical State of Co-Mo Catalysts for Growth of Single-walled Carbon Nanotubes Vertically Aligned on Quartz Substrates, *Journal of Catalysis*, Vol. 225, No.1 (2004), pp. 230-239.
- (14) Jorio, A., Saito, R., Hafner, J. H., Lieber, C. M., Hunter, M., McClure, T., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S., Structural (n, m) Determination of Isolated Single-wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering, *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 6 (2001), pp. 1118-1121.
- (15) Zhang, L., Li, Z., Tan, Y., Lolli, G. and Resasco, D. E., Synthesis of Vertically Aligned SWNT Forests over Co-Mo Catalysts, *The 3rd NASA/Rice University Workshop on Nucleation and Growth of Single-wall Carbon Nanotubes*, (2007-4).