

### 1.1.1.1 アルコール CVD 法

SWCNT の合成法は, 初期のレーザーオープン法やアーク放電法に代わり, より自由度の高い触媒 CVD (chemical vapor deposition) 法が主流となっている. 市販の SWCNT サンプルを購入することも容易であるが, サンプルの品質差や生成後の精製の影響などの不安定な要素も多く, SWCNT の応用にあたり合成法の理解は必須である. また, シリコンや石英基板上への垂直配向・水平配向, 架橋合成, パターン合成などのデバイス作製に直結した合成法も大きく進んでいる. 一方, SWCNT の電子・光物性や輸送特性は, その直径とカイラリティ (巻き方) によって決定されることから, カイラリティを制御してはじめてナノチューブの特異な電子・光物性に基づく新機能デバイスを創成することが可能となる. 現在でも高度なカイラリティ制御合成は大きな課題であるが, 直径の小さな(6,5) SWCNT が主成分となる CVD 法や(12,6) SWCNT が優先的に合成される CVD 法なども開発されてきている. 本項では, 低圧のエタノールを炭素源とした CVD 法 (アルコール CVD 法) の最近の進展として, 広い圧力範囲( $10^{-2} \sim 10^4$  Pa)での合成, 窒素含有小径垂直配向 SWCNT 合成, Co-Cu 触媒による垂直配向 SWCNT の直径制御, 水晶 *r* 面での水平配向合成, パターン合成によるオールカーボン電界効果トランジスタ(FET)作成, W-Co 触媒によるカイラリティ制御合成などについて紹介する.

#### (1) アルコール CVD 法

SWCNT の CVD 合成においては, 触媒金属の種類と担持法とともに炭素源分子の選択が重要なキーとなる. メタンを炭素源とする CVD では  $900^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$  の高温条件が必要であり, アセチレンやエチレンでは副生成物として MWCNT が含まれてしまうことが問題となる. 一方, CO ガスの不均質化反応を利用した CVD 法では, 鉄ペンタカルボニルを触媒とした HiPco 法<sup>1)</sup>や, MgO に担持した Co/Mo 触媒を用いた CoMoCAT 法<sup>2)</sup>が開発され, 代表的な SWCNT サンプルとして市販されている. 一方, 一般の研究室で最もよく用いられる CVD 法であるアルコール CVD 法<sup>3)</sup>では, 典型的な炭素源として低圧のエタノール蒸気を用いるが, エタノール以外のアルコール類 (メタノール, ブタノールなど) やエーテル類 (ジエチルエーテル, ジメチルエーテルなど) など酸素原子を含む炭素源を用いることで容易に SWCNT が生成される. アルコール CVD 法の特徴としては, 合成可能温度領域が広く ( $400 - 950^{\circ}\text{C}$ ), 広い圧力範囲で合成が可能, 水素やキャリアガスの調整が不要 (エタノール蒸気のみ), 高品質の SWCNT が得られる, 副生成物が少ない, そして安全性が高いことが挙げられる. アルコール CVD 法において高い品質, 副生成物が少ないという点に対し, 著者ら

はアルコール分子が有する OH 基または酸素原子の存在に注目してきた。SWNT 合成時に同時に生成されてしまうアモルファスカーボンや SWCNT 欠陥部が，アルコールの OH 基に由来して発生するラジカルによってエッチングされるというモデルである<sup>3)</sup>。

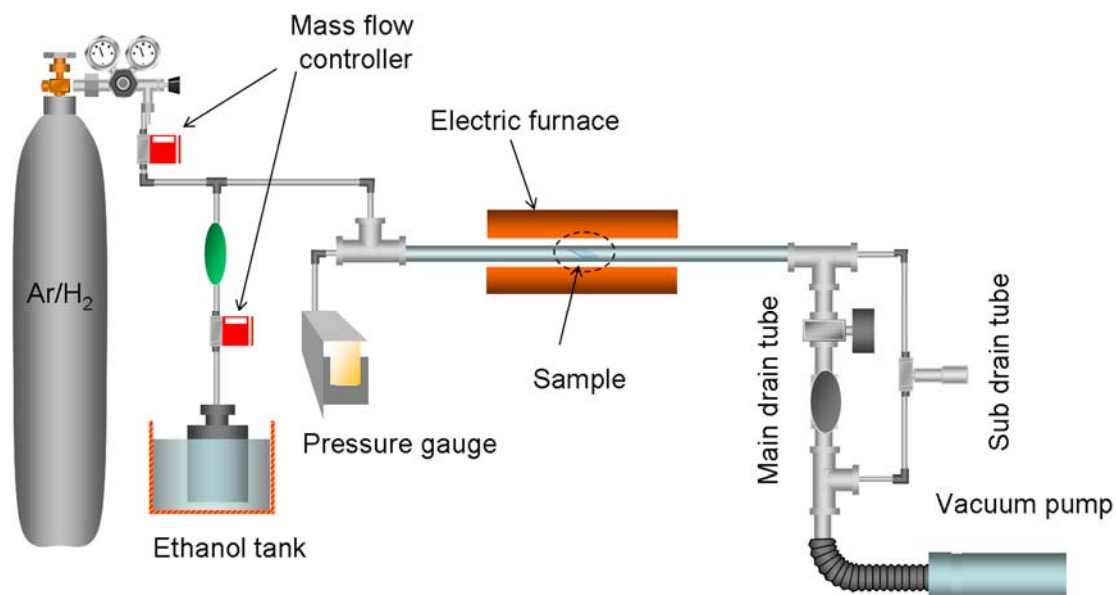


図 1. アルコール CVD 装置の概念図

図 1 にアルコール CVD 法による SWCNT 合成装置の概念図を示す。真空容器内に液体のエタノールを入れ，ここから発生するエタノール蒸気を真空チャンバーへと導入する。石英管を油回転ポンプやスクロールポンプといった比較的 low 真空用のポンプを使用して排気し，電気炉によって加熱する。尚，エタノールガスの圧力・流速は，流量の調節可能な真空バルブや，真空チャンバー前のマスフローコントローラおよび真空ポンプによる排気によって制御を行っているが，これらの制御は必須ではない。真空チャンバー内にて触媒微粒子を電気炉で加熱し，CVD 温度（800 °C 前後）になったらエタノール蒸気を導入する。エタノールの熱分解及び触媒表面での反応によって炭素原子が触媒微粒子に供給され，触媒微粒子から SWNT が成長する。図 1 に示したものは一般的な電気炉を用いた CVD 装置であるが，他にプラズマを用いたプラズマ CVD やホットフィラメント CVD，サンプルのみを加熱する cold-wall タイプの CVD などにおいてもアルコール CVD 法は用いられている。

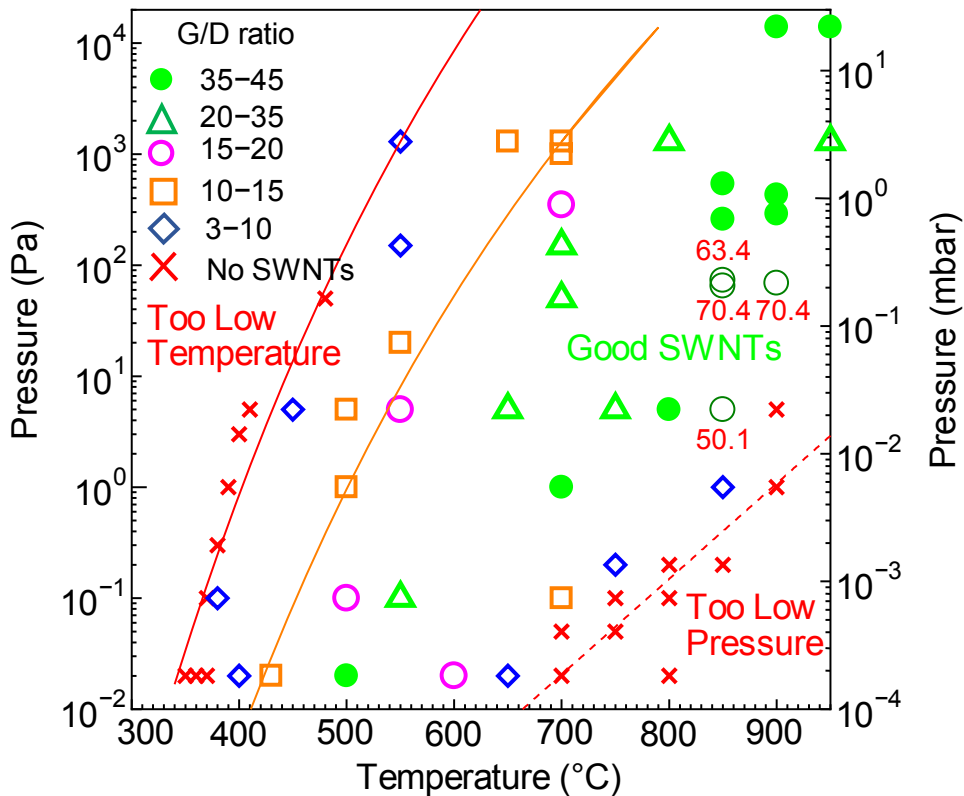


図 2. アルコール CVD 法の圧力・温度範囲

## (2) アルコール CVD 法によるバルク合成

アルコール CVD 法のバルク合成には、ゼオライトに Fe-Co を含浸した触媒が開発当初から用いられている<sup>3)</sup>。図 2 は、この触媒を用いて、CVD の圧力と温度を広範囲に変えた場合の SWCNT の生成状況をラマン分光の結果からマッピングしたものである<sup>4)</sup>。図中のシンボルが合成実験を行った条件であり、得られたサンプルのラマン分光から G/D 比の値によってマークを変えている。開発当初のアルコール CVD では、エタノール蒸気の圧力は、1.3 kPa 程度であり、図 3 のラマン分光結果に示すように 600°C~900°C の範囲で SWCNT が合成できるが<sup>3)</sup>、600°C では D バンドが極端に大きくなっている。また、図 3 より温度が低いほど直径の小さなナノチューブの割合が大きくなることが分かる。PL マッピングによると 600°C の合成条件では、CoMoCAT と同じ程度に (6,5) の割合が大きくなる<sup>5)</sup>。一方、図 2 のマップに示すように、圧力と温度を最適化すると G/D 比が 70 を超えるような高品質の SWCNT の合成が可能となる<sup>4)</sup>。また、エタノールの圧力を小さくすると 400°C 以下の CVD 温度においても SWCNT の合成が可能であることが分かる。低圧かつ低温の合成においては、(6,5) より直径の小さい SWCNT の合成が可能であり、ラマン分光によって (6,4), (5,4), (5,3), (6,1) などの SWCNT が確認できる。一方、この低圧・低温条件のアルコール CVD でゼオライトに担持する金属触媒を Cu-Co に変えるとほぼ (6,5) だけが合成される<sup>4)</sup>。

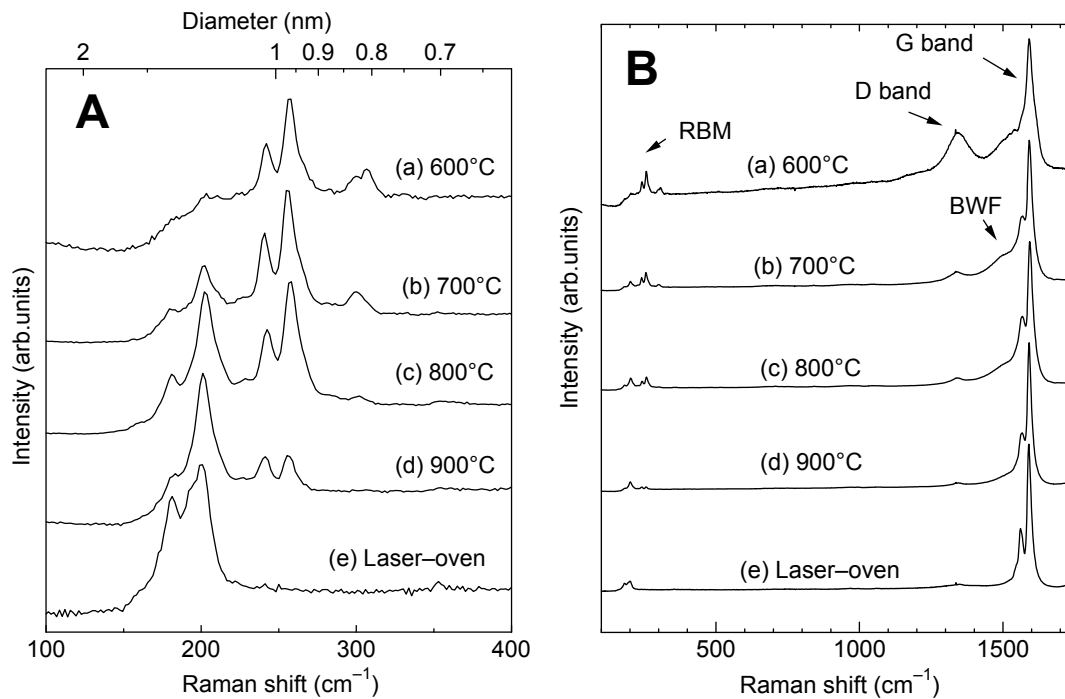


図 3. アルコール CVD 法によって合成される SWCNT のラマン分光<sup>3)</sup>

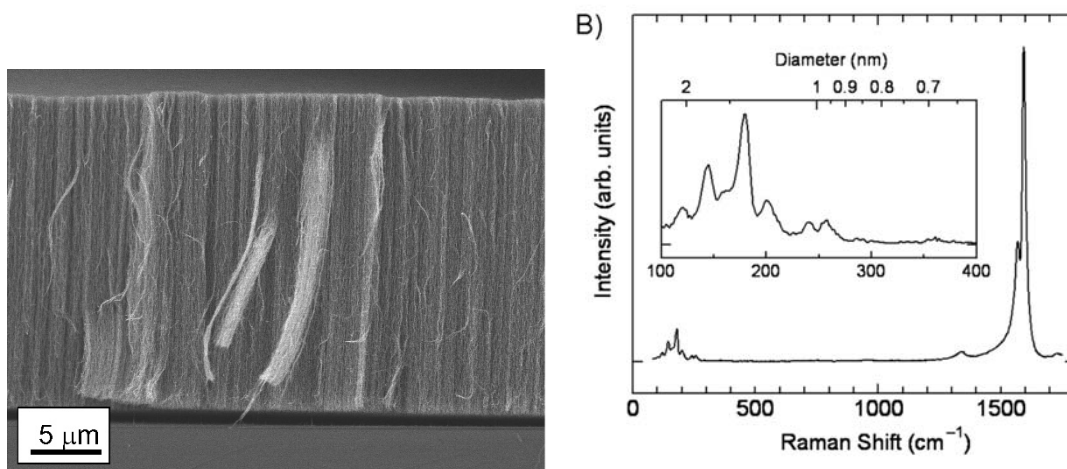


図 4. 垂直配向 SWCNT の SEM 像とラマン散乱スペクトル

### (3) 垂直配向 SWCNT 合成

シリコンや石英基板にデップコート法によって金属触媒微粒子を均質かつ高密度に分布させることで、垂直方向に配向した SWCNT 膜を得ることができる<sup>6)</sup>。成長した SWCNT 同士がお互い接触し支え合うことで、基板の垂直方向に成長を続け、一様な SWCNT 垂直配向膜が得られると考えられる。図 4(A)に垂直配向 SWCNT の SEM 像を示す、絡まり合いながら垂直方向に成長している様子が現れている。また図 4(B)に示したラマン散乱スペクトル

では、SWCNT のラマンスペクトルに特徴的に現れる複数のピークに分裂した G-band, 非常に小さな D-band 及びに SWCNT の直径に依存して変化する RBM (radial breathing mode) ピークを明確に見て取ることができる。また、垂直配向 SWCNT 膜は高い配向性を有すことから、これまで様々な光学測定や分析も盛んに行われてきた<sup>7)</sup>。垂直配向 SWCNT を得るには、高密度に分散した触媒微粒子と、ある程度以上の長い SWCNT 成長が必要不可欠と考えられる。その後開発されたスーパーグロース法<sup>8)</sup>でも、エッチング剤として添加する水分子の量を正確に制御することで合成量を向上させている。同時に、合成量を増加させると SWCNT の直径や直径分布も増加する傾向があり、アルコール CVD 法も含め一般的に垂直配向 SWCNT はその直径が数 nm と比較的大きく、直径分布も広い。

#### (4) 小径の垂直配向 SWCNT 合成

平滑基板に活性な金属触媒を十分に高密度で担持することで、垂直配向 SWCNT アルコール CVD が実現してから久しいが、半導体 CNT が十分なバンドギャップをもつような細い直径(1.2~1.4 nm)の SWCNT の垂直配向合成は容易ではない<sup>9)</sup>。ところが窒素ドーパ SWCNT 合成のために、アルコールにアセトニトリル添加した CVD によって、平均直径が 1 nm 以下の SWCNT による垂直配向が実現した<sup>10)</sup>。1%程度のアセトニトリルの添加によって、SWCNT 直径が極端に小さくなるのが、ラマン分光、TEM 観察、吸収分光や PL 分光<sup>11)</sup>によって明らかとなった。恐らくは、触媒金属に窒素原子が作用することによって、触媒金属サイズより細い SWCNT が成長したものと考えられる。

さらに、炭素源のエタノールにアセトニトリルを間欠的に加えることで、図 5 に示すような垂直配向 SWCNT の多層膜を合成できる<sup>12)</sup>。図 5 (a,b)に示す断面方向からのラマン分光によって、CVD の時間経過に依らずにアセトニトリルを添加しているときに成長した垂直配向膜は直径が極めて小さいことが分かる。すなわち、アセトニトリル添加の CVD を行っても、基板上的触媒金属には粗大化などの不可逆的な変化は起こっていないことが分かる。

アセトニトリル添加による小径の垂直配向 SWCNT は、図 5 のラマンでもわかるように D バンドが大きく、TEM から明らかなに欠陥が多い<sup>10)</sup>。これに対して、アルコール CVD 法で従来の Co-Mo 触媒を Co-Cu 触媒に変えることで、図 6 に示すように、直径 1 nm での高品質な垂直配向 SWCNT の合成が可能となった<sup>13)</sup>。触媒金属の詳細な TEM 観察によって、比較的大きな Cu 粒子が、小さな Co を取り囲むような触媒形態が実現しており、Co の粗大化と酸化を妨げていることが明らかとなった<sup>13)</sup>。さらに、Cu-Co 触媒を用いて 650°C まで CVD 温度を下げると、図 6 に示すように吸収スペクトルでほぼ(6,5)のみが観察される。ただし、この場合には合成量が少なく垂直配向はしていない。

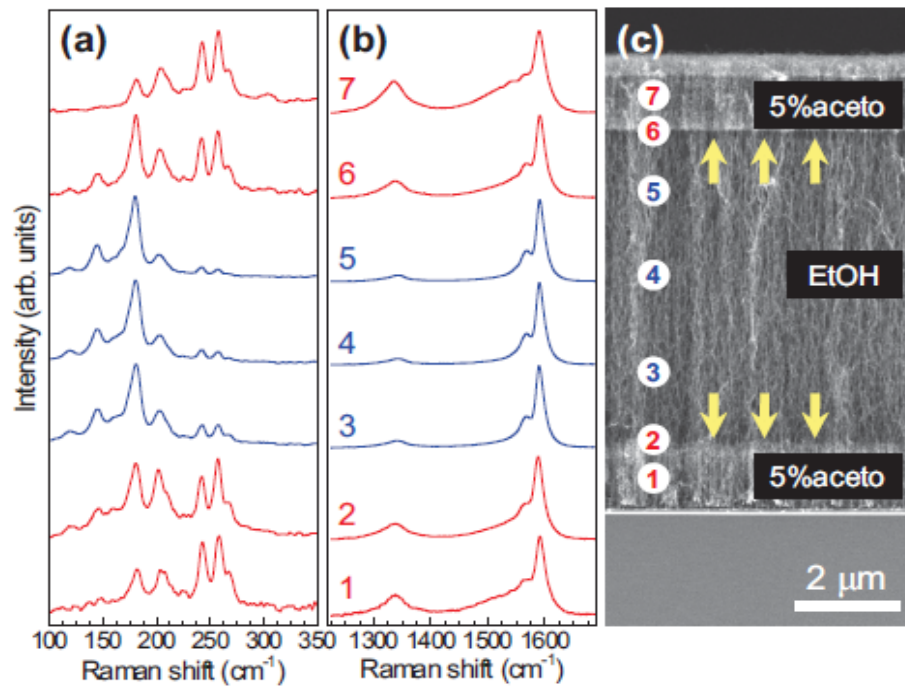


図 5. アセトニトリル添加による 3 層直径制御垂直配向 SWCNT<sup>12)</sup>  
 (a) 低波数ラマン散乱, (b)高波数ラマン散乱, (c)断面の SEM 像

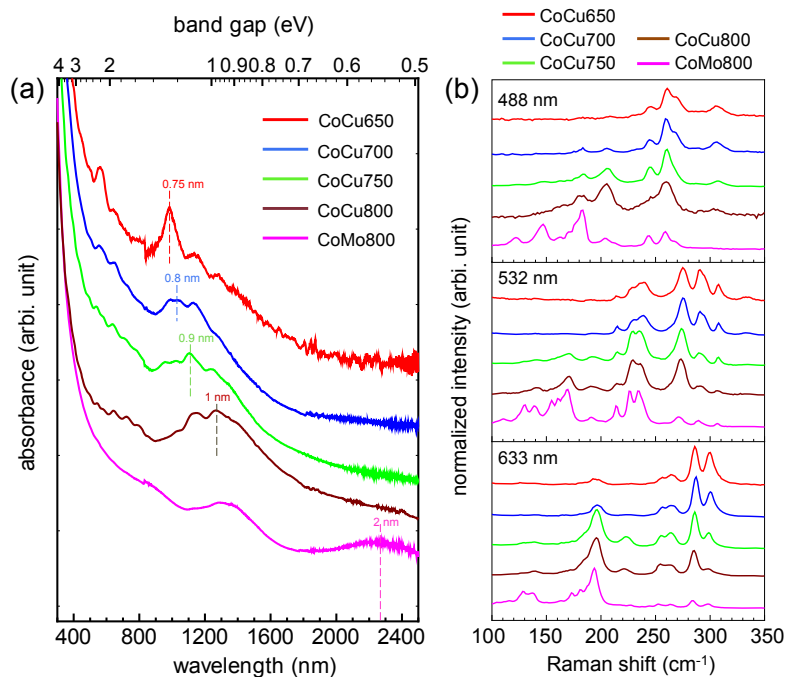


図 6. Co-Cu 触媒を用いた小径垂直配向 SWCNT<sup>13)</sup> (a) 吸収スペクトル, (b) ラマン分光

### (5) 水晶基板上の水平配向 SWCNT

サファイヤや水晶など単結晶基板を用いて CVD 合成を行うと, 図 7 に示すように SWCNT が一方向に配向することが知られている. これは結晶表面の原子構造と SWCNT

の間の原子間力に起因するものであり、原子スケールの溝に沿って SWCNT が成長すると理解できる。この方法による水平配向合成は高密度かつ互いに接しない SWCNT が得られ、高電流駆動の FET などへの応用が期待される。水晶基板は水晶の結晶からのカット方向によって異なる表面原子構造を持つが、SWCNT の配向成長には主に ST カット水晶基板が使用されてきた。ST カット水晶基板は振動子に利用されるために入手が容易であるが、そのカット面は水晶の自然面に対応せず、表面構造が極めて複雑であり、SWCNT を水平配向させる原子構造の対応は謎であった。そこで、水晶の自然面である r 面に平行に切り出された r カット水晶基板を用いて CVD を行ったところ、ST カットと同様に水平配向 SWCNT が合成されることがわかり、SWCNT の配向がドメイン内の r 面構造に由来することが明らかとなった<sup>14)</sup>。FET などへの応用に向けては配向 SWCNT の高密度化が重要である。高密度水平配向 SWCNT を実現するためには、多数の触媒から同時に SWCNT が合成する垂直配向とは対照的に CNT 成長開始までの incubation 時間に幅を持たせてバンドルの生成を抑制するような CVD 条件が望ましい<sup>15)</sup>。炭素源供給速度が小さい条件では SWCNT の成長開始時間が遅延し、成長開始時間の分布が広がり、最終的に得られる水平配向 SWCNT の密度が向上する。

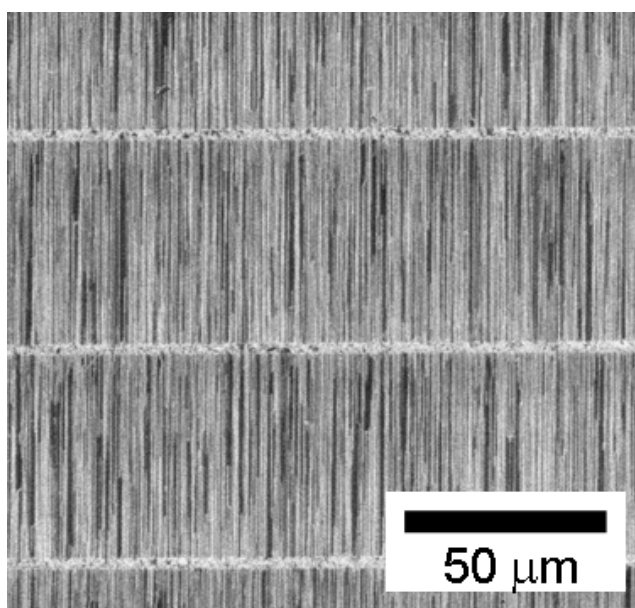


図7 水晶 r 面における水平配向 SWCNT 合成

#### (6) パターン合成と電界効果トランジスタ

酸化膜付きシリコン基板にデップコート法を用いることで均質な触媒ナノ粒子を生成することができるが、基板の濡れ性によって触媒ナノ粒子の生成量は大きく異なる。例えば、疎水性の OTS の自己組織化単分子層(SAM)膜をシリコン基板表面に施すと SWCNT の生成は完全に阻害される<sup>16)</sup>。この特性を利用して、SAM 膜の一部を UV 光や電子ビームで除去することで、その部分に選択的に SWCNT を合成することができる。これら合成技術や分離

技術の向上を踏まえ、SWCNT の電子デバイス応用の 1 つとして FET の作製およびその性能評価を行った結果を図 8 に示す<sup>17)</sup>。図 8 の左上の SEM 像に示すように、垂直配向 SWCNT を対向させたパターンを作成し、FET のドレーンおよびソース電極とする。電極間の距離を適当に設計するとこれらの間を数本の SWCNT が渡りチャンネルとなる。基板のシリコンをゲート電極とすると CVD 合成直後に FET 特性を評価することができる。図 8 の右に示すように高い On/Off 比と数  $\mu\text{A}$  の On 電流が得られる。

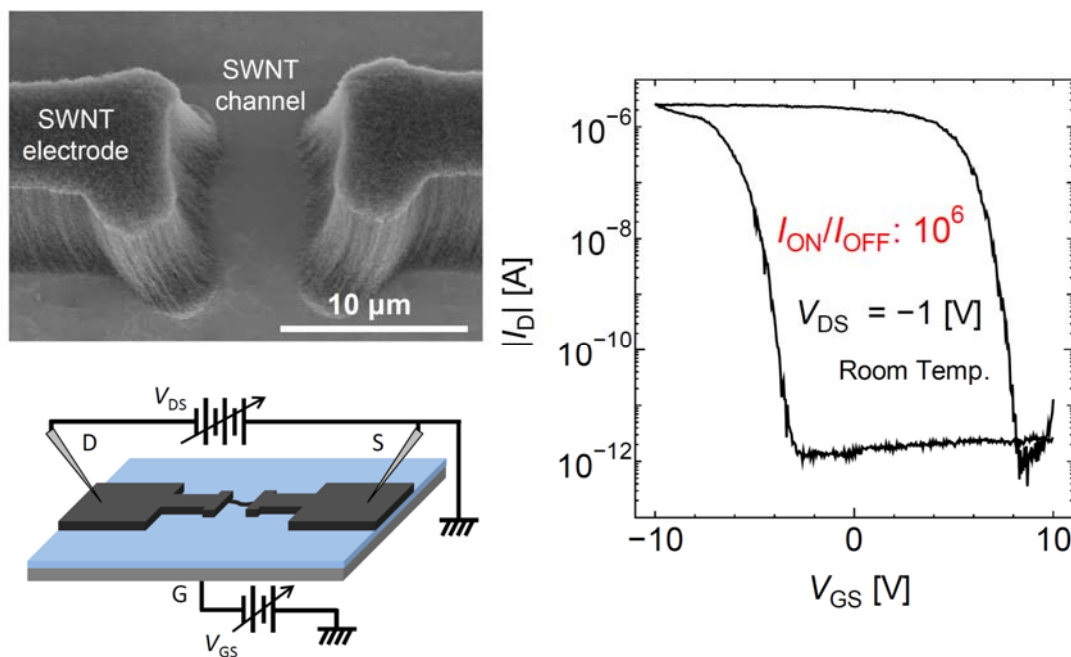


図 8 垂直配向 SWCNT を電極に用いた電界効果型トランジスタ<sup>17)</sup>

### (7) W-Co 触媒によるカイラリティ制御合成

2014 年に、北京大学の Yan Li らは、融点の高い  $\text{Co}_7\text{W}_6$  合金を用いて(12,6)SWCNT が 90% というカイラリティ優先制御合成を発表した<sup>18)</sup>。有機化学合成した Co-W 分子クラスターに  $1000^\circ\text{C}$  以上の高温で還元処理を施すことで  $\text{Co}_7\text{W}_6$  合金のナノ微粒子が形成されるとの報告である。CVD 合成には、エタノールを用いており、キャリアガスとして水素を用いているもののアルコール CVD 法の一つである。この分子クラスターを用いた実験で得られる SWCNT は極めて収量が少ないことから、著者らは、より簡便かつ量的な合成の可能な Co-W 合金微粒子作製法としてスパッタリング法を用いた<sup>19)</sup>。スパッタリング法であれば、特殊な技術や装置を必要とせず、汎用性も非常に高い。Co-W 微粒子を TEM によって詳細に分析しつつ、これらを触媒として得られる SWCNT のカイラリティを共鳴ラマン散乱分光法で分析した。この結果、図 9 に示すように、スパッタリング法によって作製した Co-W 合金触媒でも、CVD 条件を制御することによって、特定のカイラリティ (12,6) が優先的に成長することが明らかとなった<sup>19)</sup>。また、触媒金属の TEM 観察により、スパッタリングで作



成される合金は  $\text{Co}_7\text{W}_6\text{C}$  の構造であることが分かった。

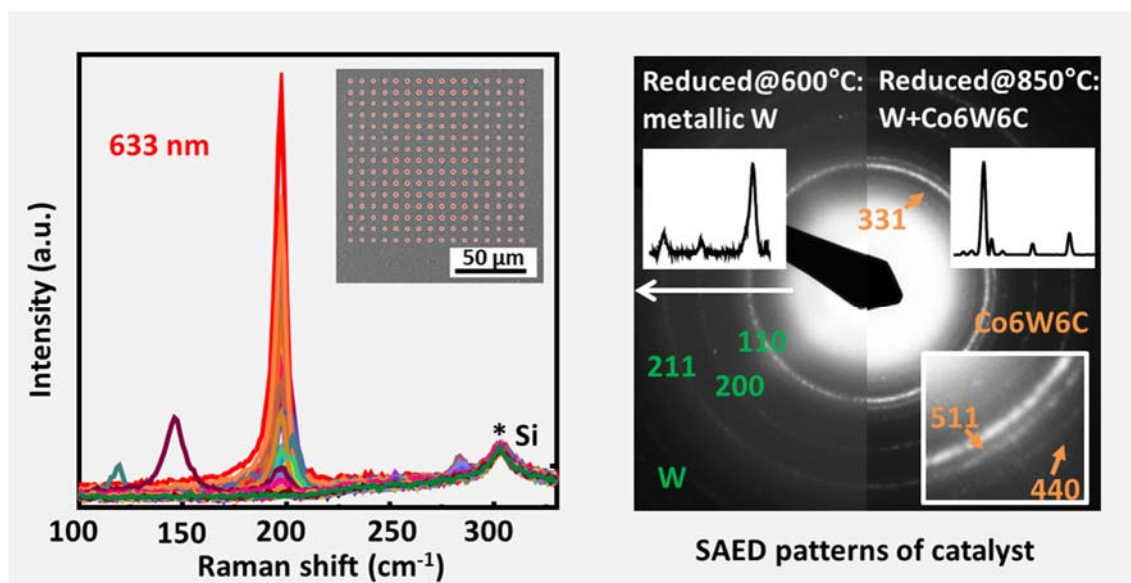


図9 スパッタリングによる Co-W 合金触媒によるカイラリティ制御合成<sup>19)</sup>

#### 参考文献

- 1) P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, P. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 91 (1999).
- 2) B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell and D. E. Resasco: *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 497 (2000).
- 3) S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno: *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002).
- 4) B. Hou, C. Wu, Y. Iizumi, T. Morimoto, T. Okazaki, T. Inoue, S. Chiashi, T. Inada, R. Xiang and S. Maruyama, to be submitted (2016).
- 5) Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 198 (2004).
- 6) Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M.H. Hu, M. Ogura, T. Okubo and S. Maruyama: *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 298 (2004).
- 7) Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura and S. Maruyama: *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 087402 (2005).
- 8) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura and S. Iijima: *Science*, **306**, 1362 (2004).
- 9) R. Xiang, E. Einarsson, Y. Murakami, J. Shiomi, S. Chiashi, Z.-K. Tang and S. Maruyama: *ACS Nano*, **6**, 7472 (2012).
- 10) T. Thurakitsee, C. Kramberger, P. Zhao, S. Aikawa, S. Harish, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama: *Carbon* **50**, 2635 (2012).
- 11) T. Thurakitsee, C. Kramberger, P. Zhao, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama: *phys. stat.*

- sol. (b)*, **249**, 2404 (2012).
- 12) T. Thurakitseree, C. Kramberger, A. Kumamoto, S. Chiashi, E. Einarsson and S. Maruyama: *ACS Nano*, **7**, 2205 (2013).
  - 13) K. Cui, A. Kumamoto, R. Xiang, H. An, B. Wang, T. Inoue, S. Chiashi, Y. Ikuhara and S. Maruyama: *Nanoscale*, **8**, 1608 (2016).
  - 14) S. Chiashi, H. Okabe, T. Inoue, J. Shiomi, T. Sato, S. Kono, M. Terasawa and S. Maruyama: *J. Phys. Chem. C* **116**, 6805 (2012).
  - 15) T. Inoue, D. Hasegawa, S. Badar, S. Chiashi and S. Maruyama: *J. Phys. Chem. C*, 117-22, 11804 (2013).
  - 16) R. Xiang, T. Wu, E. Einarsson, Y. Suzuki, Y. Murakami, J. Shiomi and S. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10344 (2009).
  - 17) S. Aikawa, R. Xiang, E. Einarsson, S. Chiashi, J. Shiomi, E. Nishikawa and S. Maruyama, *Nano Res.* **4**, 580 (2011).
  - 18) F. Yang, X. Wang, D. Q. Zhang, J. Yang, D. Luo, Z. W. Xu, J. K. Wei, J. Q. Wang, Z. Xu, F. Peng, X. M. Li, R. M. Li, Y. L. Li, M. H. Li, X. D. Bai, F. Ding and Y. Li: *Nature* **510**, 522 (2014).
  - 19) H. An, A. Kumamoto, H. Takezaki, S. Ohyama, Y. Qian, T. Inoue, Y. Ikuhara, S. Chiashi, R. Xiang, S. Maruyama: *Nanoscale*, Advance Article [DOI: 10.1039/C6NR02749K] (2016).