

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の CVD 生成と光応用

Growth of vertically aligned SWNT film by CVD and its optical applications

伝正 *村上 陽一 (東大院学) 機正 千足 昇平 (東大院学)
機正 宮内 雄平 (東大院学) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

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

Films of vertically aligned single-walled carbon nanotubes (SWNTs) with a few micrometer thicknesses were grown by catalytic chemical vapor deposition (CVD) on quartz substrates. Alcohol CCVD was performed by using densely mono-dispersed Co–Mo catalyst of 1.0–2.0 nm prepared on quartz substrates by a dip-coating method. The alignment was clearly demonstrated by anisotropic optical absorption and transmission characteristics in addition to observations by FE-SEM, TEM, XPS, absorption spectroscopy, and resonance Raman scattering analyses.

Key Words: Carbon Nanotube, SWNT, Optics, Alcohol CCVD, Nanoparticle, Vertically Aligned.

1. 緒言

近年、従来材料には見られないユニークな物性を有するカーボンナノチューブ(CNT)が注目されている。とりわけグラフェンシートを一層円筒状に丸めた単層カーボンナノチューブ(SWNT)は多層カーボンナノチューブ(MWNT)より1桁程度小さい直径(1~2 nm)を有し、その微細性と円周方向周期境界条件から電子状態に量子性(van Hove 特異性)が発現する⁽¹⁾。この性質によりSWNTの特定の van Hove ピーク間エネルギーに対応した光吸収⁽²⁾或いは(半導体SWNTからの)発光⁽³⁾等の興味深い光特性が報告されている。SWNTは一般にはMWNTと比較し構造欠陥が少なく、印加可能な許容電流密度が高いという特長を有する⁽⁴⁾。

CNTの具体的な応用を考える際、形態が制御されていることが望ましい。SWNTではCVD生成中の電圧印加などによる基板表面に平行な配向^(5,6)が、MWNTについては基板面に垂直な配向⁽⁷⁻⁹⁾が報告されており、特に後者はフィールドエミッション電極^(8,10)、ガスセンサ⁽¹¹⁾、一次元ナノ細孔を有する自立膜へのテンプレート⁽¹²⁾等の応用がMWNTにて報告されるなど、応用上極めて重要である。SWNTの垂直配向が困難だった理由として、極めて微細(1~2 nm)な触媒微粒子を熱凝集させることなく高密度単分散させる必要がある点、また柔軟であるため基板からの分子間力により通常は基板面に沿って伸長する点などが挙げられる。本報では、著者らが開発した金属酢酸塩ベースのdip-coat触媒担持プロセス⁽¹³⁾を用い石英基板表面へ担持されたナノ触媒粒子を用い、SWNTにおいても高密度な垂直配向膜のCVD生成が可能であること、またこの膜が垂直配向に起因した光異方性を発現することを示す。

2. SWNT膜及び触媒微粒子の形態

触媒としてCo及びMo(原子数比1.6:1)を選び、それらの混合酢酸塩エタノール溶液に石英基板(両面光学研磨)をdip-coat、熱酸化処理に続いて水素還元を行い、さらに800 °CにてアルコールCCVD^(14,15)を行うことにより、基板表面に高純度・均一な垂直配向SWNT膜を合成した⁽¹⁶⁾。Fig.1aに石英基板破断端を斜め方向から観察したFE-SEM像を示す。SWNTが太さ15 nm前後のバンドルを形成し、それが厚さ2.5 μmの膜として垂直生成している。Fig.1bに比較の为非配向SWNT膜⁽¹³⁾の形態を示す。垂直配向SWNT膜をメタノール中で超音波分散し透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行ったのがFig.1cである。平均直径は2.0 nm(±10%, σ=0.5 nm)であり、1.0~2.5 nmと広い直径分

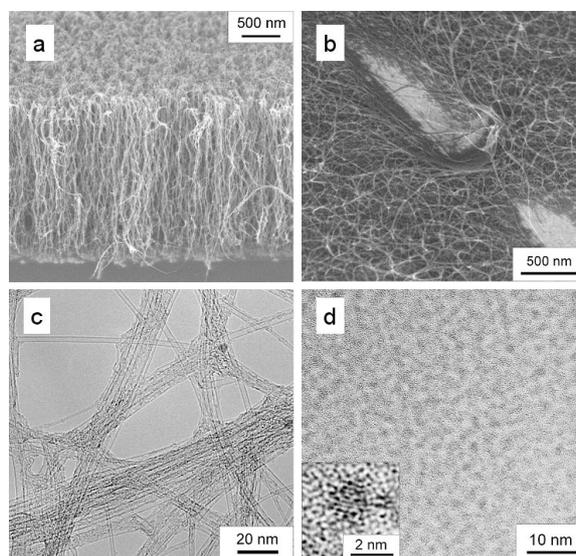


Fig. 1. Microscopic characterizations. SWNT films of (a) Vertically aligned, (b) unaligned SWNTs observed by FE-SEM, (c) TEM image of vertically aligned SWNTs sonicated in Methanol, (d) TEM plan-view image of Co nano-catalyst formed after annealing at 800 °C.

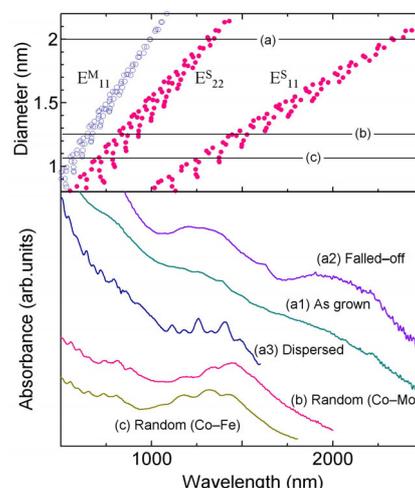


Fig. 2. Optical absorption spectra for (a) vertically aligned SWNT film, and random SWNT films generated with (b) Co–Mo and (c) Fe–Co catalyst, respectively. On the top, the relationship between diameter and wavelength corresponding to van Hove energy gaps for each SWNT's chirality is plotted with estimated diameter center of (a-c) samples.

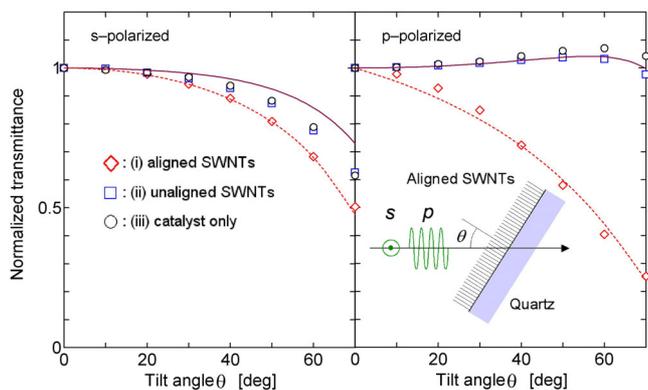


Fig. 3. Angular dependences s- and p-polarized light transmittances for quartz substrates with (i) vertically aligned SWNT film, (ii) random SWNT film, and (iii) catalyst only.

布を有していることが判明した。この結果と Fig. 1a から、SWNT が $(0.7 - 1.3) \times 10^{17} [\text{m}^{-2}]$ の面密度で生成していることが見積もられ、これは従来報告されている垂直配向 MWNT の密度より 1 桁高い値である。Fig. 1d に CVD 温度 (800 °C) でアニールされた直後の触媒状態の TEM 像を示す^(16,17)。黒い点は格子間隔から CoO と推定され、直径 1~2 nm の極めて微細な粒子が凝集せず単分散されており、この耐熱凝集性は SiO₂ と酢酸塩の化学的相互作用に起因すると考えられる^(18,19)。Fig. 1d における Co 微粒子の面密度は $1.3 \times 10^{17} [\text{m}^{-2}]$ であり、触媒微粒子密度と SWNT 密度間のおおよその一致を示すことが出来た。

3. SWNT 膜の光吸収及びラマン散乱特性

Fig. 2a に石英基板上に合成された SWNT 膜の光吸収スペクトルを示す。As-grown 試料の基板垂直方向から測定 (Fig. 2a) では、プラズモン吸収のベースライン以外に顕著な構造は見られない。しかし有機溶媒の蒸発による表面張力効果を用い配向した SWNT を横倒しにすると、直径分布に対応した半導体 SWNT の一番目及び二番目の van Hove gap (E_{11}^S 及び E_{22}^S , Fig. 2 上図参照) に対応する位置に光吸収ピーク⁽²⁾が出現した。これは配向の解除により入射光の偏光ベクトルと、一部の SWNT 軸が一致可能となった為と考えられる。さらに界面活性剤を加えた重水中で分散・遠心分離するとバンドルが解除され⁽³⁾、孤立 SWNT の吸収ピークが確認された (Fig. 2a3)。Co-Mo 及び Co-Fe 触媒を用いて生成されたランダム配向 SWNT 膜の光吸収スペクトルを Fig. 2b 及び c に示す。用いる触媒により吸収スペクトルのピーク位置、即ち直径分布の中心が変化することを示し、この傾向は Fig. 4b 及び c の示すラマン散乱結果と一致している。なお、Fig. 2 上部には直径と van Hove ピーク間エネルギーの各カイラリティについてのプロットを、各試料(a-c)の推定される直径分布中心 (図中横線) と合わせて示した。

Fig. 3 に垂直配向膜の光透過角度依存性を示す。488 nm のレーザーを、角度 θ 傾斜した SWNT 膜付石英基板に p 及び s 偏光 (挿入図参照) を入射し、その θ 依存性を調べた。縦軸には $\theta=0$ の透過率で規格化された透過率が取られている。測定試料には (i) 垂直配向膜付基板、その比較として (ii) 触媒担持済み石英基板、(iii) ランダム SWNT 膜付基板を用いた。光透過の古典理論式から求められる s 及び p 偏光に対する石英基板の透過率角度依存性を実線で示す。s 偏光を各基板に入射した場合 (左図)、 θ の増加と共に透過は単調減少し、透過理論式から予測される挙動によく一致する。一方、p 偏光を入射した場合には (ii, iii) は $\theta \approx 55^\circ$ のブリュースター角付近で最大透過となるが、(i) については θ の増加と共に急激に透過が低下する。これは偏光ベ

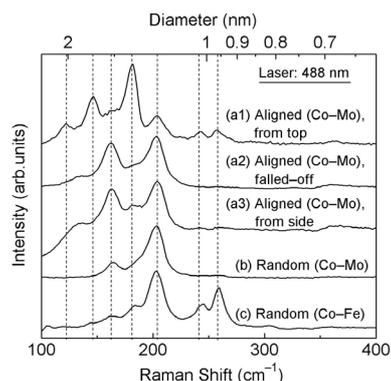


Fig. 4. Low frequency Raman spectra of (a) vertically aligned and (b, c) randomly grown SWNT films grown on quartz substrates. Inside parentheses are catalyst used for the SWNT generation.

クトルの SWNT 軸への投影が $\sin\theta$ で増加する為と考えられ、実際この仮定に基づく fitting 曲線 (Fig. 3 点線) と実験点は s, p 偏光共に良く一致している。この光吸収の角度依存性は、 $\theta > 0^\circ$ において垂直配向 SWNT 膜付基板が偏光板として働くことを意味している。

Fig. 4 に radial breathing mode (RBM) のラマン散乱スペクトルを示す。Fig. 4a1 は基板に垂直なレーザー入射による垂直配向膜の散乱スペクトルであり、興味深いことにこのスペクトル形状は有機溶媒蒸発により配向を乱したものの (Fig. 4a2), 或いは試料側面方向 (基板平行方向) からレーザーを入射し測定したもの (Fig. 4a3) とは全く異なった形状をしている。Fig. 4a の結果は 160 及び 203 cm^{-1} ピークの特殊性を明確に示しており、SWNT 直径分布は RBM ピーク分布から推定可能である⁽¹⁾ という現在の SWNT 研究の常識が、未だ議論が多く残されている課題であると言える。

4. まとめ

Co-Mo 酢酸塩溶液を用いた dip-coat 触媒担持プロセスにより直径 1~2 nm の高密度単分散された Co 粒子を形成した。この基板に対し CVD を行うことで、SWNT についても垂直配向膜の形成が可能であることを示した。この配向膜は光異方性を示し、傾けた状態では偏光子として働くことを示した。ラマン散乱における RBM ピーク形状の励起方向依存性から、これまで同質と考えられてきた各ピークの性質の違いを解明する糸口になると期待される。

参考文献

- (1) Saito, R. et al., Physical Properties of Carbon Nanotubes, ICP, 1998.
- (2) Kataura, H. et al., Synthetic Metals, **103** (1999) 2555.
- (3) O'connell, M.J. et al., Science, **297** (2002) 593.
- (4) Dresselhaus M.S. et al, Carbon Nanotubes, Springer, 2001.
- (5) Zhang, Y. et al., Appl. Phys. Lett., **79** (2001) 3155.
- (6) Joselsevich, E. et al., Nano Lett., **2** (2002) 1137.
- (7) Ren, Z.F. et al., Science, **282** (1998) 1105.
- (8) Fan, S. et al., Science, **283** (1999) 512.
- (9) Wei, B.Q. et al., Nature, **416** (2002) 495.
- (10) Murakami, H. et al., Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 1776.
- (11) Modi, A. et al., Nature, **424** (2003) 171.
- (12) Hinds, B.J. et al., Science, **303** (2004) 62.
- (13) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., **377** (2003) 49.
- (14) Maruyama, S. et al., Chem. Phys. Lett., **360** (2002) 229.
- (15) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., **374** (2003) 53.
- (16) Murakami, Y. et al., Chem. Phys. Lett., **385** (2004) 298.
- (17) Hu, M. et al., J. Catal., submitted.
- (18) Sun, S. et al., Appl. Catal. A, **202** (2000) 121.
- (19) Murakami, Y. et al., Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 1221.