

# レーザー加熱法を用いた ACCVD 法による 単層カーボンナノチューブ生成

## Single-walled carbon nanotube generation by laser-heated ACCVD method

伝正 \*千足 昇平 (東大院学) 伝正 村上 陽一 (東大院学)  
伝正 宮内 雄平 (東大院学) 伝正 エイナルソン エリック (東大院学)  
伝正 丸山 茂夫 (東大院)

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

SWNTs were synthesized by laser-heated ACCVD method on the AFM sample stage of an environmental AFM with Raman scattering measurement capabilities. Raman scattering spectra and the AFM images showed that the high-quality SWNTs were generated. By using the laser-heated ACCVD method, in-situ Raman scattering was measured during the whole CVD process. In-situ Raman scattering elucidated the existence of incubation time before the start of SWNTs growth and life-time of the catalyst. The incubation time had the strong pressure dependence of the CVD gas (ethanol gas).

*Key Words* : Single-Walled Carbon Nanotube, Laser Heating Method, ACCVD Method

### 1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT) はその構造 (直径や巻き方) により電気伝導特性、光学的特性などの物性を制御することができ、多くの分野で研究が進められ、その応用が期待されている。しかし通常の合成法では、様々な構造を持つ SWNTs が混在して生成されてしまい、更に生成後これらを分離精製することは非常に困難な状況である。今後、SWNTs を用いた応用、ナノデバイスの実現には高度な構造制御が必要不可欠であり、その為には未だ解明されていない SWNTs の生成メカニズムを明らかにし、それに基づいた生成法の確立が期待されるのである。

SWNTs サンプル評価には様々な分析手法が用いられる。

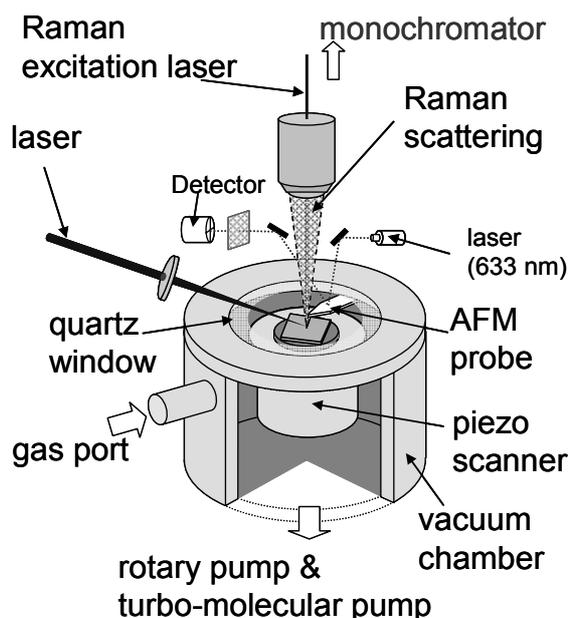


Fig. 1. Experimental apparatus. AFM was built with Raman scattering capabilities, a vacuum pump and gas lines. The temperature of a sample located on the AFM sample stage could be controlled using laser heating technique.

その中で SWNTs サンプルに対し特別な前処理を必要としない測定分析手法として原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) 測定及びラマン散乱分光法が挙げられる。AFM 測定はサンプルに殆どダメージを与えることなくマイクロメートルレベルの構造を 3 次元観察することができ、一方ラマン散乱スペクトル測定は SWNTs の物性研究、サンプル評価などにおいて多くの情報を得ることができる非常に重要な分析手法である。

これまで環境制御型 AFM-ラマン散乱同時測定装置を設計し、それを用いた AFM 及びラマン散乱分光法による SWNTs の CVD 合成時における観察に成功した<sup>(1)</sup>。しかし、ここで用いたシリコンヒーター加熱法では AFM 測定系への熱的ダメージがあったため、ここでは新たにレーザー加熱法を用いた SWNTs の生成を試みた。更にこの方法を用いて SWNTs 生成メカニズムに関する知見を得ることを目的とする。

### 2. 実験装置

Fig. 1 に装置全体の概念図を示す。AFM プローブ先端にラマン励起レーザーを近づけることで AFM 像と同じ領域でのラマン散乱スペクトルの測定をすることが可能であり、更にサンプル雰囲気 (ガス種、圧力、流速など) が制御できる<sup>(1)</sup>。

SWNTs 合成はアルコール触媒 CVD 法 (alcohol catalytic CVD method, ACCVD method) を用い<sup>(2)</sup>、炭素源ガスとして脱水したエタノールを用いた。触媒金属としてはシリコン基板に担持した Co/Mo 微粒子を採用し<sup>(3)</sup>、レーザー照射によってシリコン基板を CVD 温度まで加熱し SWNTs 合成を行った。

シリコンは熱伝導率が高く (室温にて約 120 W/m K, 約 800 °C で約 30 W/m K)、加熱に使用したレーザー (Ar-ion レーザー、波長 488.0 nm, 最大出力 60 mW) ではレーザースポット内のシリコン表面を局所的に加熱することは不可能である。そこで、触媒を担持したシリコンを小さな破片に切断することで、破片全体をレーザー照射にて加熱することを試みた。また加熱時におけるシリコン基板温度は、加熱用のレーザー照射によって表面で生じたシリコンのラマン散乱スペクトルを測定し、その温度依存性 (特にラマンシフト) により算出した。

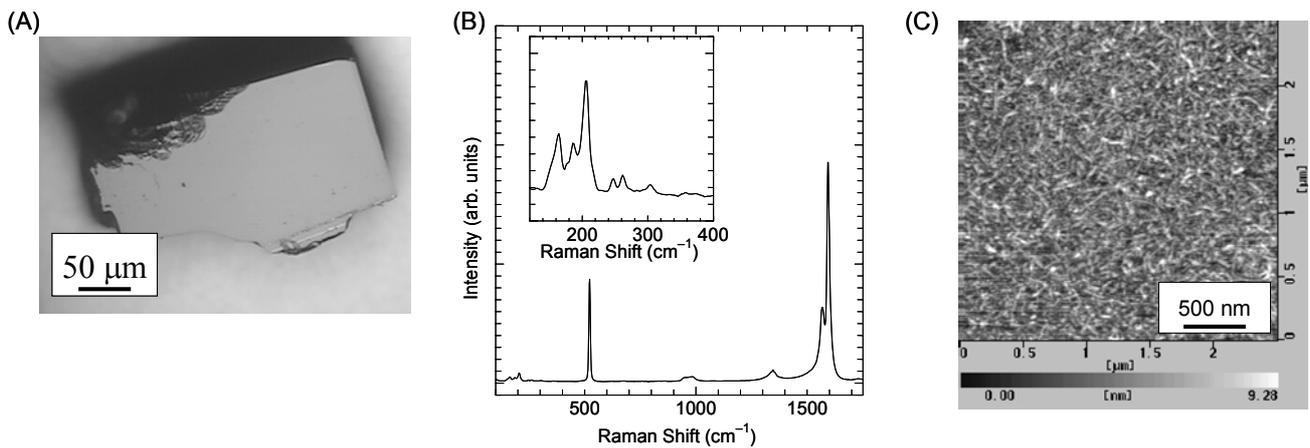


Fig. 2. SWNTs generated using laser-heated ACCVD technique. (A) CCD monitor image of the silicon substrates loaded with Co/Mo metal catalyst particles. (B) Raman scattering spectrum and (C) the AFM image of SWNTs generated using laser-heated which were measured without taking out of the AFM chamber.

### 3. 結果

3.1 レーザー加熱法による SWNTs 生成 環境制御型 AFM-ラマン散乱測定装置内における AFM サンプル台上のシリコン基板の CCD モニター像を Fig. 2(A)に示す. 加熱用のレーザー光のスポット径は約 200 μm であり, おおよそこのシリコン基板と同程度の大きさである. 更にシリコンの高い熱伝導率によりシリコン基板は一様に加熱される. 加熱されたシリコン基板において, シリコン基板底面でのサンプル台(シリコン製)との接触による熱伝導及び表面からの熱放射によって熱が失われる. サンプル台(室温)と底面間での接触における熱流束はおよそその温度差に比例するのに対し, 表面での熱放射による熱流束は環境(真空チャンバー)との温度差の 4 乗に比例する. よってここではシリコン基板を小さくカットすることで表面積を小さくし, レーザー照射による CVD 温度(約 800 °C)までの加熱を実現した.

レーザー加熱法を用い ACCVD 法により生成した SWNTs のラマン散乱スペクトルを Fig. 2(B)に, AFM 像を Fig. 2(C)に示す<sup>(4)</sup>. CVD 条件は, サンプル温度 800 °C 前後, エタノール圧 0.1 Torr, CVD 時間は約 5 分とした. このラマン散乱スペクトル及び AFM 像は, CVD 合成後サンプルを AFM チャンバーから取り出すことなく測定したものである. Fig. 2(B)にあるラマン散乱スペクトルでは, SWNTs に特徴的な G-band が現れ, D-band が小さく, 更に鮮明に RBM ピークが測定されていることから高品質な SWNTs が生成されていることが分かった. また Fig. 2(C)の AFM 像ではシリコン表面上に SWNTs が一様に生成されており, このことから, CVD 中においてシリコンはレーザー照射により一様に加熱されていることが確認できる. 更に, レーザー加熱によって AFM 及びラマン散乱測定系には全く熱的ダメージを与えていなかった.

3.2 SWNTs 生成のその場ラマン観察 Fig. 3 にこの生成技術を用いて生成した SWNTs の CVD 合成プロセスにおける G-band とシリコンラマンピーク強度及びサンプル温度の時間変化を示す. 但し, サンプル温度はシリコンのラマン散乱ピークのラマンシフト温度依存性から求め<sup>(5)</sup>, G-band 及びシリコンのラマン散乱強度はそれぞれの強度の温度依存性を考慮して強度補正を行っている. よって, G-band の強度変化を SWNTs の成長の様子と見なすことができる. 測定開始 1 分後にシリコン基板の温度がエタノールガスの導入によりその熱伝導で約 15 °C 低下していることが分かる. この後 SWNTs が成長し始めるまでに待機時間 ( $\Delta t$ ) があり, 待機時間後に急激に SWNTs が成長していく様子が明らかとなった. AFM 測定においても, 待機時間内には殆ど SWNTs が生

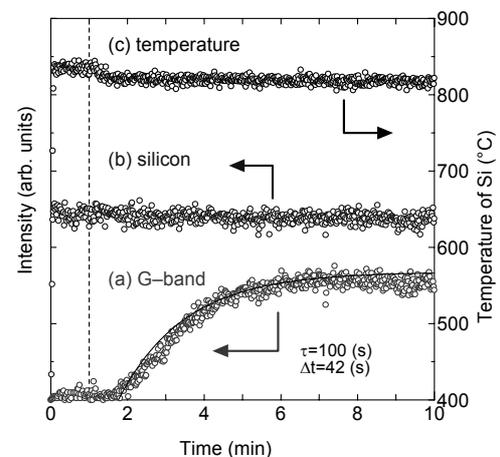


Fig. 3. Transition of the intensity of (a) the G-band, (b) silicon Raman peak and (c) the silicon temperature during the CVD process. These intensities were corrected with the intensity temperature dependence and the silicon temperature was calculated with the Raman shift temperature dependence.

成されておらず, 待機時間後表面に多数の SWNTs が生成される様子を確認できた. この時の G-band 強度変化は次式,

$$I_G(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t - \Delta t}{\tau}\right) \quad (1)$$

で, 近似することができた<sup>(6)</sup>. ここで,  $\tau$  は金属触媒の活性寿命とする. この近似式における  $\Delta t$  及び  $\tau$  と CVD 条件との関係を調べると,  $\Delta t$  及び  $\tau$  は CVD 温度には依存せず, エタノール圧力が下がるにつれ  $\Delta t$  は増加していくことが分かった.

### 4. 結論

環境制御型 AFM-ラマン散乱測定装置内において, レーザー加熱法を用い ACCVD 法により高品質な SWNTs を合成することに成功した. 更に, CVD 合成中におけるサンプルのその場ラマン散乱観察により, SWNTs 成長開始前に待機時間 ( $\Delta t$ ) が存在し, 触媒の活性寿命 ( $\tau$ ) を計測することが出来た. この生成法は他の分析装置内での SWNTs 合成への応用が可能である.

### 参考文献

- (1) Chiashi, S., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **386** (2004), 89.
- (2) Maruyama, S., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002), 229.
- (3) Murakami, Y., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **377** (2003), 49.
- (4) Chiashi, S., et al., *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, in press.
- (5) Balkanski, M., et al., *Phys. Rev. B*, **28** (1983), 1928.
- (6) Maruyama, S., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **403** (2005), 320.