

カーボンナノチューブの CVD 生成

丸山 茂夫*1, 村上陽一*2
Shigeo Maruyama, Yoichi Murakami

*1 東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻 教授 工学博士

*2 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 学振特別研究員(PD) 博士 (工学)

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWNT) の物性・応用に関する実験的研究の進展には合成法の開発が不可欠であり、いかに望ましい試料を得るかが現在でも実験的研究の重要なキーになっている。1993 年の Iijima ら¹⁾による SWNT 発見から暫く実験試料が事実上存在しなかったため、本格的な実験研究のスタートは 3 年後のレーザー蒸発法²⁾やアーク放電法³⁾による合成方法開発まで待たなくてはならなかった。その後の、化学気相成長法(CVD 法)による合成法の発展によって、現在では SWNT 合成及び精製の技術は格段に進歩しているものの、物性・応用研究において試料の質 (純度・孤立度・配向性・カイラリティ分布など) が制限となる事が多い。本稿では SWNT の CVD 法による合成の進展と現状を整理した。

2. 微粉末担体上への合成

CVD 法による SWNT 合成は 1996 年に Smalley らのグループ⁴⁾により初めて報告された。彼らはモリブデン金属塩溶液をアルミナ粉末に蒸発含浸させたものを触媒として、一酸化炭素を炭素源として用いた。この報告では既に高解像度透過型電子顕微鏡(HR-TEM)像に基づいた触媒成長のメカニズムも議論されており、その後の SWNT 合成研究に与えた影響は大きい。その後、様々な炭素源・触媒金属・担体粉末が探索され、初期にはメタン (炭素源) - 鉄 (触媒) の組み合わせを主とした CVD 合成が次々に工夫された^{5,6)}。また、炭素源をエチレン⁷⁾やアルコール⁸⁾とする特色のある CVD 法が提案され、初期から用いられていた一

酸化炭素やメタンとあわせ現在主要な SWNT 成長炭素源になっている。特に、アルコールを炭素源とするアルコール CVD 法(ACCVD 法)は取り扱いが簡便なエタノールを用い比較的低温で高純度な SWNT を合成する方法として広く用いられている。図 1 にこの方法によりゼオライト粉末に担持した鉄・コバルト触媒から合成された SWNT の高解像度透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 像を示す⁹⁾。この頃から合成直後の状態で十分に高純度の SWNT が実現できるようになった。粉末担体に関しては最初に用いられたシリカ、アルミナに加え、ゼオライト、マグネシア、メソポーラスシリカなどがよく用いられている。触媒金属としては、Fe, Co, Ni などの組み合わせや Fe, Co や Mo との組み合わせが用いられる。粉末担体と触媒金属を最適化する

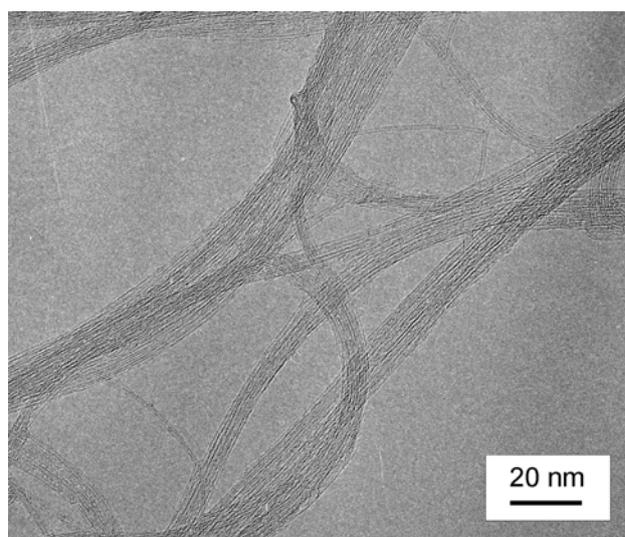


図 1. エタノールを炭素源に用い、850°C でゼオライト担持 Fe/Co 触媒から合成された単層カーボンナノチューブの HR-TEM 像。

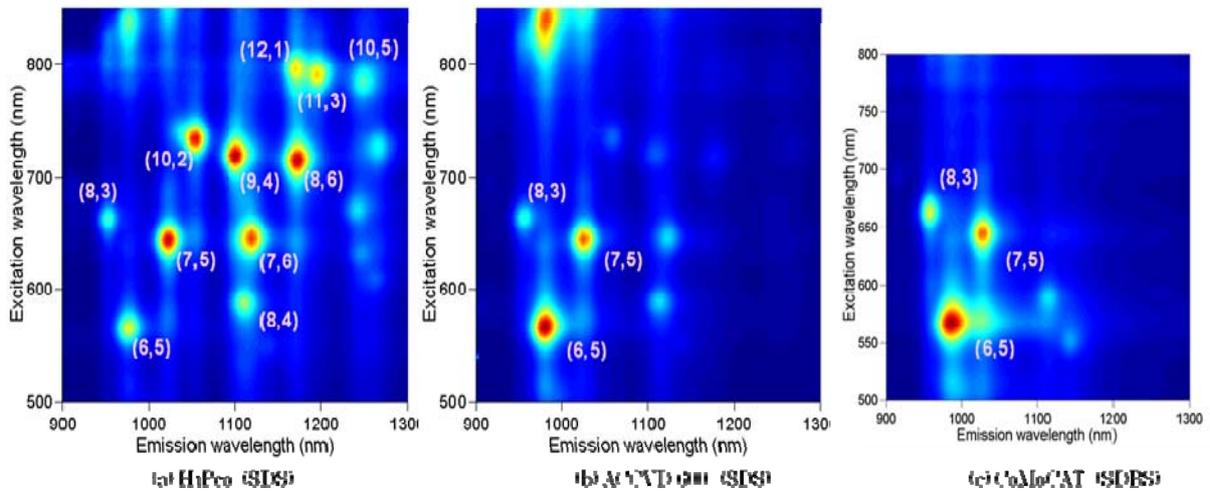


図2. SWNTのPLマッピングによるカイラリティ分布推定 (a) HiPco サンプル, (b) ACCVD サンプル (CVD 温度 600°C), (c) 市販 CoMoCAT サンプル (分散条件が(a)(b)と異なる). 括弧内の数字はカイラル指数.

アプローチにより現在サンプルが市販されている方法の一つに Resasco グループによる CoMoCAT 法¹⁰⁾があり、後述のように生成物のカイラリティ分布が比較的狭いことが特徴である。

3. 気相中における合成

粉末担体を用いた場合, SWNT 精製過程には触媒金属に加え担体の除去が必要となる. これを軽減する一つの方法として気体中に浮遊する触媒から合成を行う方法 (浮遊触媒法) がある. 1998 年に Cheng ら¹¹⁾は, 有機金属化合物のフェロセンを昇華させ, これをベンゼン蒸気と混合し加熱炉に吹き込み SWNT 合成に成功した. 同様に, 昇華させた鉄ペンタカルボニルとアセチレン混合ガスからの SWNT 合成^[12]や一酸化炭素の不均化反応と鉄ペンタカルボニル触媒を組み合わせた合成¹³⁾が報告された. 後者は, 後に収率向上のために高圧の一酸化炭素を用いる HiPco 法¹⁴⁾として発展し, この合成法によるサンプルが現在市販されている代表的な SWNT である.

4. 蛍光分光によるカイラリティ分布測定

上記の二種類の合成法は現在では, 大量合成とともに直径或いはカイラリティ分布の制御を狙って用いられる場合が多い. 直径・カイラリティ分布推定は初期には共鳴ラマン散乱や光吸収によるものが専らであったが, 2002 年

にフォトルミネッセンス(PL)分光法¹⁵⁾が報告されて, 半導体 SWNT のカイラリティ分布の評価が比較的簡便に行えるようになった. 図2に HiPco 法, ACCVD 法, CoMoCAT 法で合成されたサンプルの PL マップを示す¹⁶⁾. SWNT の励起エネルギーと PL 発光エネルギーの両方がカイラリティに依存することから図中のピークが1つのカイラリティに対応する. それぞれのピークの強度から試料に含まれる半導体 SWNT のおおよそのカイラリティ分布が推定できる. ここで, ACCVD 法は, ゼオライト粉末に担持された鉄・コバルト触媒を用いて CVD 温度を 600°C としたものであり, より高い CVD 温度では広いカイラリティ分布となる. 低温の ACCVD 法や CoMoCAT 法によって合成された SWNT は(6,5)および(7,5)が主要な狭いカイラリティ分布となっているが, アモルファスカーボンなどの不純物の混入も多い.

5. 基板上への合成

SWNT の有する特性をデバイス等応用に活用する場合, シリコン等の基板上に直接合成されることが望ましく, 近年このような基板上 CVD 合成が活発に検討されている. 初期の基板上への SWNT 合成¹⁷⁾では, 鉄-モリブデン金属塩溶液を蒸発含浸させたアルミナ粉末をシリコン基板上に島状にパターンしたのものを使っており, 粉末担持の発達の延長線上にあった. その後, 媒介担体物質を必要としな

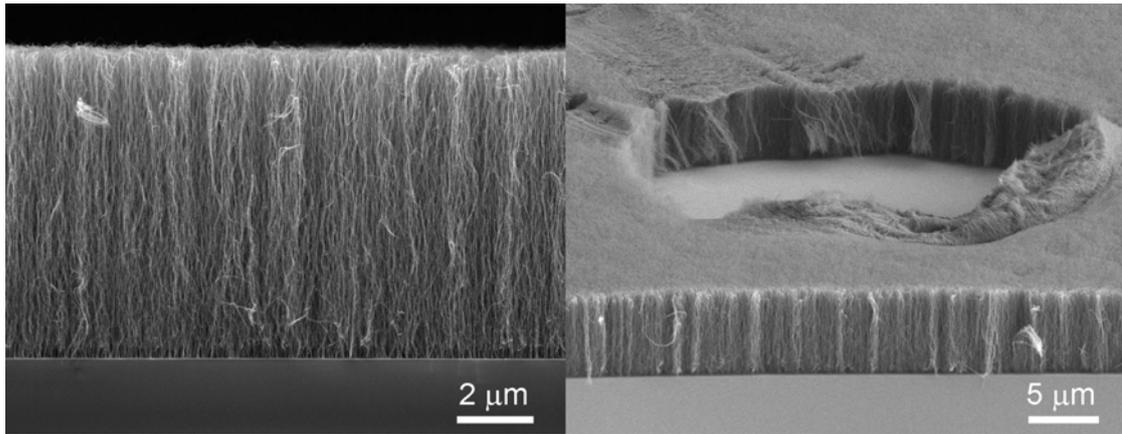


図3. ACCVD法による垂直配向SWNT膜のFE-SEM像。(右)真横から見た膜断面。(左)膜表面の斜め上方から見た図。奥行きがわかるよう膜剥離箇所を視野に含めてある

い基板表面への直接合成が幅広く研究され、触媒作製及び担持において様々な試行がなされた。金属ナノ粒子を直接基板に配置する方法^{18,19)}、真空蒸着・スパッタ法²⁰⁾、ディップコート法²¹⁾などが工夫された。これらの段階では、SWNTの成長方向がランダムであったが、その後、応用や物性計測を見据えた配向成長が模索されるようになった。

5-1. 基板面に垂直な配向成長

基板上へのSWNT垂直配向合成の実現²²⁾は、ディップコート法²¹⁾により作製された高密度Co/Mo微粒子にACCVD法⁸⁾を用いたものであった。その後、水蒸気添加エチレンを用いた1 mmを超える厚さの垂直配向合成²³⁾、プラズマCVD法²⁴⁾、炭化水素分子線照射法²⁵⁾、酸素添加プラズマCVD法²⁶⁾、ホットフィラメントCVD法²⁷⁾などの特色のある方法が提案されている。ただし、最初のACCVD法²²⁾がそうであったように、エタノール²⁸⁾や一酸化炭素²⁹⁾を炭素源とする場合には、触媒の条件を整えれば通常の熱CVDで垂直配向成長が実現できる。

ACCVD法で合成した垂直配向SWNTのSEM像を図3に示す。上下方向に伸びる筋のように見えるものがSWNT複数本が集まってできた束(バンドル)に対応する。図4に488 nmの励起レーザーで測定された垂直配向SWNTの典型的なラマン散乱スペクトルを示す。欠陥に由来するD-bandが十分に小さく高品質であることがわかる。最近では、CVD中の光吸収のその場測定^{30,31)}によって、触媒失活などの成長のダイナミクスが明らかとなりつつあるとともに、同位体エタノールを用いた実験³²⁾によって触媒

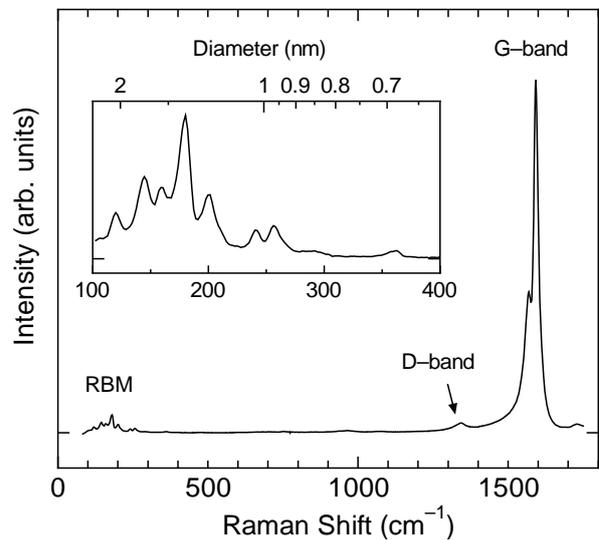


図4. ACCVD法による垂直配向SWNT膜の488 nm励起におけるラマン散乱スペクトル。1590 cm^{-1} 付近のピークは炭素原子 sp^2 結合の振動に由来するG-band, 1350 cm^{-1} 付近のピークは欠陥に由来するD-band, 低波数域の複数ピークは半径方向振動に由来するRBMでこれは挿入図に拡大表示してある。

が基板上に残っている根元成長であることが明らかとなっている。

5-2. 基板面に平行な配向成長

基板面に平行な配向成長はその達成方法が多様である。Jie Liuのグループが2000年に、Si(100)/SiO₂表面の原子配列構造によって触媒微粒子から成長したSWNTが90°おきの特定方向に配向することを示している³³⁾。その後、CVD中の電界印加により配向させる方法³⁴⁾、CVDガスの流れを用いmmを超す長さで配向させる方法³⁵⁾などが報

告されている。最近では、結晶性基板の表面構造を利用して、Joselevich グループによるサファイア結晶表面のステップに沿った配向成長³⁶⁾、Ago ら³⁷⁾によるサファイア a 面及び r 面の原子配列構造を用いて配向させる方法、結晶 SiO₂ 表面を用いた配向成長³⁸⁾などが実現している。

6. まとめ

1996 年に初めて CVD 法による SWNT 合成が報告されて以来、これまでに多数の研究と探索が行われ、着実に SWNT 合成に関する基礎的理解が深まってきている。特に近年ではデバイス等応用を見据えた基板上合成での進展がめざましい。しかしながら一般に基板上での配向成長においては直径制御が比較的困難であるなど依然解決すべき課題が多い。特に半導体-金属 SWNT の選択的 CVD 合成や特定カイラリティに絞ったカイラル選択合成などは今後達成されるべき共通の課題であろう。

文献

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363** (1993) 603.
- [2] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* **273** (1996) 483.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fisher, *Nature* **388** (1997) 756.
- [4] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **260** (1996) 471.
- [5] J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998) 567.
- [6] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **296** (1998) 195.
- [7] J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Comm.* (1999) 1343.
- [8] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 229.
- [9] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 53.
- [10] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 497.
- [11] H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 3282.
- [12] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **293** (1998) 47.
- [13] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 91.
- [14] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001) 1800.
- [15] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **298** (2002) 2361.
- [16] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **387** (2004) 198.
- [17] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, *Nature* **395** (1998) 878.
- [18] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 11424.
- [19] Y. Homma, T. Yamashita, P. Finnie, M. Tomita, T. Ogino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) L89.
- [20] H. Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **361** (2002) 349.
- [21] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **377** (2004) 49.
- [22] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **385** (2004) 298.
- [23] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* **306** (2004) 1362.
- [24] G. Zhong, T. Iwasaki, K. Honda, Y. Furukawa, I. Ohdomari, H. Kawarada, *Chem. Vap. Dep.*, **11** (2005)

127.

- [25] G. Eres, A. A. Kinkhabwala, H. Cui, D. B. Geohegan, A. A. Piretzky, D. H. Lowndes, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 16684.
- [26] G. Zhang, D. Mann, L. Zhang, A. Javey, Y. Li, E. Yenilmez, Q. Wang, J. P. McVittie, Y. Nishi, J. Gibbons, H. Dai, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **102** (2005) 16141.
- [27] Y. Q. Xu, E. Flor, M. J. Kim, B. Hamadani, H. Schmidt, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 6560.
- [28] S. Noda, H. Sugime, T. Osawa, Y. Tsuji, S. Chiashi, Y. Murakami, S. Maruyama, *Carbon* **44** (2006) 1414.
- [29] L. Zhang, Y. Tan, D. E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.* **422** (2006) 198.
- [30] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, *Chem. Phys. Lett.* **403** (2005) 320.
- [31] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, S. Maruyama, *Carbon* (2008), in press.
- [32] R. Xiang, Z. Zhang, K. Ogura, J. Okawa, E. Einarsson, Y. Miyauchi, J. Shiomi, S. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** (2008), in press.
- [33] M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J. P. Lu, J. Liu, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 6505.
- [34] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3155.
- [35] S. Huang, X. Cai, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 5636.
- [36] A. Ismach, L. Segev, E. Wachtel, E. Joselevich, *Angew. Chem.* **43** (2004) 6140.
- [37] H. Ago, K. Nakamura, K. Ikeda, N. Uehara, N. Ishigami, M. Tsuji, *Chem. Phys. Lett.* **408** (2005) 433.
- [38] C. Kocabas, S. -H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim, J. A. Rogers, *Small*, **1** (2005) 1110.