高真空アルコール触媒 CVD 法を用いた 単層カーボンナノチューブの低温合成

Low temperature growth of single-walled carbon nanotubes by high vacuum alcohol catalytic CVD method

*岡部 寛人 (東大院) 山本 洋平 (東大院) (東大院) Erik Einarsson (東大院) 井ノ上 泰輝 伝正 渡辺 誠 (東大院) 伝正 茂夫 (東大院) 伝正 丸山

> Hiroto OKABE, Yohei YAMAMOTO, Taiki INOUE, Erik EINARSSON, Makoto WATANABE and Shigeo MARUYAMA Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

A high vacuum alcohol catalytic CVD (ACCVD) apparatus has been developed to clarify the growth mechanism of single-walled carbon nanotubes. By reducing the pressure, low temperature growth of single-walled carbon nanotubes were realized. It is demonstrated that the diameter of the nanotubes

Key Words: Carbon Nanotube, Chemical Vapor Deposition, Low Temperature Growth

synthesized at low pressure and temperature tends to be smaller than at standard conditions.

1. 序論

単層カーボンナノチューブ(以下 SWNT: Single-Walled Carbon Nanotube)はナノスケールの炭素材料であり、グラフェンシートを円筒状に丸めた構造をしている. SWNT は直径が 1~2nm 程度であり、非常に高い機械強度を持ち、熱伝導性に優れ、また、その巻き方(カイラリティ)によって、電気伝導性が金属性、半導体性と大きく変わる. その特異な性質のため様々な分野への応用が期待されている. しかし現在では複数の構造の SWNT が同時に合成されてしまい、特定の構造の SWNT を選択的に合成する方法の開発が課題となっている. SWNT の生成方法には、アーク放電法、レーザーオーブン法、CVD 法などが主に挙げられる. 本研究室では、炭素源としてアルコールを用いた alcohol catalystic CVD 法(1)により、高純度の SWNT 合成に成功している.

選択的な合成を目的として、塩川ら $^{(2,3)}$ は、ACCVD 法において、CVD 圧力を低圧(0.1 Pa 以下)にすることで、SWNTを低温(550 °C)で合成することに成功し、低圧・低温の条件では直径の細い SWNT の収率が高まることを報告した。しかし、SWNT の生成機構はまだ不明な点が多い。そこで本研究では、高真空・低リークの環境において、低圧で ACCVD 法をおこなうことのできる実験装置を開発し、合成反応を高度に制御することで、SWNT の構造制御、成長メカニズムを解明することを目的としている。

2. 実験装置および方法

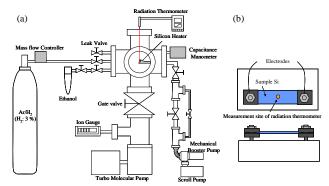


Fig. 1 Schematic images of (a) high vacuum ACCVD apparatus and (b) silicon heater.

第46回日本伝熱シンポジウム講演論文集 (2009-6)

製作した高真空 ACCVD 装置の模式図を Fig. 1 に示す. Dip-coat 法 $^{(4\sim6)}$ を用いて触媒金属(Mo-Co 触媒)が表面に担持されたシリコン基板をチャンバー内に入れ,ターボ分子ポンプにより 1×10^5 Pa 以下まで排気を行った後,シリコン基板を交流通電加熱し,炭素源として一定の圧力でエタノール蒸気を導入することで SWNT を合成した.このときシリコンの温度の測定には放射温度計をもちいている.チャンバー内にシリコン基板以外何も入れないこと,また 1×10^{-5} Pa 以下まで真空を排気することにより,不純物の影響を最小限に抑えている。反応圧力,反応温度を変化させて実験し,合成された試料をラマン分光装置,SEM,TEM,AFM を用いて観察した.

3. 結果

3.1 合成圧力と温度の影響 温度を 400~800 °C, 合成圧力を $10^3~130$ Pa に変え ACCVD 合成をおこなった. エタノールの圧力が 1~130 Pa における領域では, CVD 合成時間は 30 分とし, 10^{-5} Pa 以下に排気した後, エタノールを流入させ,メカニカルブースタポンプにより排気しながら ACCVD 合成をおこなった. 合成圧力が 10^{-2} Pa 以下の領域では, CVD 合成時間を 3 時間とし、排気しながら 10^{-5} Pa 以下で昇温をおこなった後,ターボ分子ポンプにより排気しながら ACCVD 合成をおこなった。その結果得られたラマンスペクトルを Fig. 2 に示す.

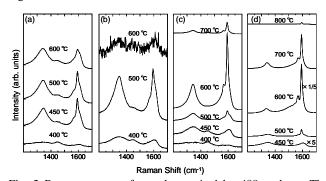


Fig. 2 Raman spectra of samples excited by 488nm laser. The ethanol vaper pressures during ACCVD were (a) 10^{-3} Pa, (b) 10^{-2} Pa, (c)1 Pa, and (d)10 Pa.

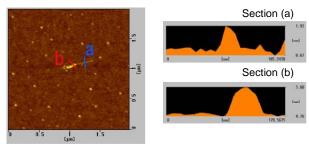


Fig. 3 AFM image of sample synthesized at 10⁻³Pa, 500°C

1590 cm⁻¹付近に観測される G-band の形状により, 基板上 の SWNT の有無を判断することが出来き、1Pa 以上の実験で は SWNT の合成が明らかに確認できる. しかし 10^{-2} Pa 以下 の合成圧力で合成した物質の合成量は非常に少なく, 単層カ ーボンナノチューブの合成を G-band からだけでは確認しづ らい. そこで, 垂直方向の分解能が優れている AFM により 合成物の観察をおこなった. Fig. 3 に示す 10⁻³Pa, 500℃にお けるサンプルの AFM 像から、チューブ状の物質が確認でき る. (b)点の 半球状の物質は凝集した触媒であると考えられ, 触媒からカーボンナノチューブが合成されている様子が観 察できる. (a)点のチューブ状の物質は高さ 0.9 nm 程度であ り,直径が非常に細いことから,単層カーボンナノチューブ の可能性が高い. (b)点は 4.9 nm 程度であり、単層カーボン ナノチューブの触媒であると考えられるが, 0.9 nm 程度の 単層カーボンナノチューブを合成する触媒としては, 直径は 非常に大きい. これは、始めは細い単層カーボンナノチュー ブを合成していた直径の小さい触媒が, 次第に大きくなった と考えられる. いずれにせよ, ラマン分光測定による分析結 果と伴わせて考えると、低温・低圧の条件下においても単層 カーボンナノチューブが合成されると判断できる.

それぞれの圧力では、Fig. 2 に示すように G-band の強度が強く、SWNT の合成量が多い最適な合成温度が存在する. その温度よりも高温になるほど、1350cm⁻¹ に見られるグラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである D-bandと、G-bandの比(G/D 比)が高くなり高品質の SWNT が合成される一方で、合成量は減少する. 一方、最適合成温度よりも低温になるにつれ、合成量が減少すると共に G/D 比が低くなる. これは、低温ほどアモルファスカーボンなどの欠陥因子による SWNT の結晶性が悪くなっていると考えられる. また圧力を減少させることで SWNT の最適合成温度が減少することも確認できる.

3.2 合成圧力と直径分布の依存関係 Fig. 4 に条件の異なる環境で合成した SWNT のラマンスペクトルを示す. 一方は,従来の CVD 装置を使用し合成し,圧力 $1.3~kPa~ 温度 800 ^{\circ}$ により CVD 合成をおこなったものであり,他方は,高真空 CVD 装置による 10~Pa, $600 ^{\circ}$ における実験結果である.

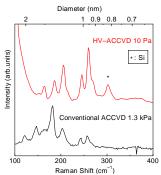


Fig. 4 Raman spectra in the radial breathing mode region of samples synthesized at, 10 Pa, and 600 $^{\circ}$ C, and with the conventional ACCVD (1.3 kPa, 800 $^{\circ}$ C). The wavelength of excitation laser was 488 nm.

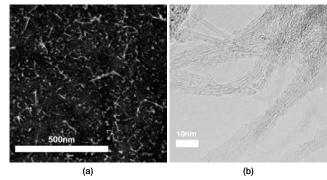


Fig. 5 (a) SEM and (b) TEM images of SWNTs synthesized at 600 $^{\circ}$ C and 10 Pa for 30 min.

SWNT の直径分布は, d (nm) = 248/w (cm⁻¹) により見積もっている^(7,8). ここで, d は SWNT の直径であり, w はラマンシフトである. 従来の CVD 合成と比較して高真空装置による合成では直径が細くなる傾向があることがわかる.

10 Pa, 600 °C の条件で合成したサンプルを SEM, TEM により観察した(Fig. 5). SEM 像からは長さ数百 nm の物質がシリコン基板上に疎らに合成されていること分かる. また, TEM 像から合成された物質が SWNT であると分かる. この TEM 像を元に無作為に数十点の直径を測定し, SWNT の直径分布を見積もると, 平均直径は約 1.3 nm であり, Fig. 4 での RBM (Radial Breathing Mode)の傾向と同様に直径の細い SWNT が多く合成されていることが確認できる.

4. 考察

以上の結果から、ACCVD の合成圧力を低下させることで、直径の細い SWNT が多く合成されることが分かる.これは、圧力を減少させるにつれ、SWNT 合成の最適温度が減少する一方で、低温条件では、基板上の触媒の凝集が少なく、触媒金属の直径が小さいままであることが原因であると考えられる. SWNT 合成に用いられる触媒金属の濃度と SWNT の直径分布との因果関係は Jeong ら⁽⁹⁾によって報告されており、今回の結果を裏打ちするものである.今後、触媒金属の凝集を更に抑える担持方法を採用し、10² Pa 以下での ACCVD 合成をおこなうことで、更なる低温での SWNT 合成が可能となると考えられる. そうすることで、SWNT の直径分布を細くし、取りうるカイラリティの選択肢を狭め、 SWNT の選択的合成が可能と考えられる.

5. 結論

高真空 CVD 装置を開発し、高真空背圧により不純物の少ない環境での ACCVD 合成が可能となった。この装置により様々な温度、圧力で ACCVD 合成をおこなうことで、SWNT 合成の圧力・温度の影響を明らかにした。低圧で ACCVD 合成をおこなうことで、低温 (450 $^{\circ}$ C) での SWNT 合成を可能とした。また、低圧条件では SWNT の直径が細くなる傾向を示した。

参考文献

- (1) Maruyama, S., et al., Chem. Phys. Lett., 360 (2002), 229
- (2) Shiokawa, T., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006), L605
- (3) Shiokawa, T., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008), 1978
- (4) Murakami, Y., et al., Chem. Phys. Lett., 377 (2003), 49
- (5) Murakami, Y., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 43 (2004), 1221
- (6) Hu, M. et al., J. Catalysis, 225 (2004), 230
- (7) Saito, R, et al, Phys. Rev. B 61, 2981 (2000).
- (8) Jorio, A., Phys. Rev. Lett. 86, 1118 (2001).
- (9) Jeong, G.-H. et al., J. Appl. Phys., 98 (2005), 124311