

# 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\*

千足 昇平<sup>†</sup> 村上 陽一<sup>†</sup> 宮内 雄平<sup>†</sup>  
エイナルソン エリック<sup>†</sup> 丸山 茂夫<sup>†</sup>

## Single-walled Carbon Nanotube Generation by Laser-heated ACCVD Method\*

Shohei CHIASHI<sup>†</sup>, Yoichi MURAKAMI<sup>†</sup>, Yuhei MIYAUCHI<sup>†</sup>, Erik EINARSSON<sup>†</sup>  
and Shigeo MARUYAMA<sup>†</sup>

### Abstract

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were synthesized by the laser-heated ACCVD method on the sample stage of an environmental AFM with Raman scattering measurement capabilities. Fe/Co or Co/Mo metal particles, which were supported on zeolite particles or silicon substrates, were used as catalyst, and ethanol vapor was used as the carbon source. The catalysts on the AFM sample stage were heated (to about 800 °C) in ethanol vapor (0.01 ~1 Torr) by Ar-ion laser irradiation, and SWNTs grew from the catalyst particles. Though this laser-heated ACCVD method was simple, Raman scattering spectra, AFM images, and SEM images showed that high-quality SWNTs were generated. By using the laser-heated ACCVD method, in-situ Raman scattering, which was caused by the heating laser irradiation, was measured during the entire CVD process. The G-band from SWNTs and the silicon peak appeared in in-situ Raman scattering spectra. The intensity of the G-band showed the growth of SWNTs, and the temperature dependence of the Raman shift of the silicon peak was used to determine the sample temperature. In-situ Raman scattering elucidated the lifetime of the catalyst and the existence of an incubation time before the onset of SWNT growth. SWNTs started to grow rapidly after the incubation time and the growth rate gradually decreased. The incubation time was strongly dependent on the pressure of the 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 SWNT 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, SWNT 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 SWNT 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場所である.

SWNT サンプル評価には様々な分析手法が用いられる. その中で SWNT 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-ナノレベルの構造を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 SWNT 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内において SWNT を合成し, AFM 及びラマン

\* 受付日: 2006年3月13日, 第43回日本伝熱シンポジウムより受付, 担当エディター: 小原 拓

<sup>†</sup> 東京大学大学院工学系研究科機械工学 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

散乱分光法による SWNT の CVD 合成時における観察に成功してきた[1]。しかし、この時 CVD に用いたシリコンヒーターによる加熱では AFM 測定系への熱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 SWNT の生成を試みた。更にこの方法を用いて SWNT 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

図 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測定することが可能であり、更にサンプル雰囲気（真空またはガス雰囲気。そのガス種、圧力、流速など）が制御できる[1]。SWNT 合成はアルコール触媒 CVD 法 (alcohol catalytic CVD method, ACCVD method) を用い[2]、炭素源ガスとして脱水したエタノールを用いた。触媒金属としてはゼオライト微粒子に担持した Fe/Co 微粒子[2]及びシリコン基板（酸化膜厚さ 280 nm）に直接担持した Co/Mo 微粒子[3]を用い、CVD 温度までの金属触媒の加熱はレーザー照射によって行った。Fe/Co 金属微粒子の場合は、予めそれらを担持したゼオライトをエタノール中で分散した後、シリコン基板（10 × 10 mm）上に滴下乾燥させた。また、Co/Mo 金属触媒を担持したシリコン基板の場合は、約 200 × 200 nm のサイズに切断したものをを用いた。

レーザー光（Ar-ion レーザー、波長 488.0 nm、最大出力約 60 mW）をレンズにて集光し照射することで、触媒金属を CVD 温度まで加熱した。CVD 温度

（800 °C 前後）にて、AFM チャンバー内に導入したエタノールガス（0.02~1 Torr）と反応させ SWNT を CVD 合成した。

サンプルは、AFM 及びラマン散乱分光法により分析した。AFM 及びラマン散乱スペクトル測定は、サンプルを AFM チャンバーから取り出すことなく行うことが出来る。しかし、AFM プローブは高温に弱いいため、AFM 測定は常にサンプルを室温まで戻して行った。ラマン散乱スペクトル測定は通常の顕微ラマン分光法での測定の他に、CVD 中における加熱用のレーザー照射によって生じるラマン散乱光の測定も行った。また、サンプルの走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 観察も行った。

## 3 結果

### 3.1 Fe/Co 触媒を用いた SWNT 生成

ゼオライトに担持した Fe/Co 金属微粒子を触媒とし、レーザー加熱法にて CVD を行った。AFM サンプル台上でのサンプル表面の様子の変化を図 2 に示す。図 2(A)では、シリコン表面一面にゼオライト微粒子が分散している様子が分かる。ここにエタノールガスを AFM チャンバーに導入し（圧力 0.1 Torr）、レーザー光を照射した時の様子が図 2(B)である。レーザーパワーは約 10 mW、CVD 時間は 3 分間とした。但し、ここではレーザー光のパワーを下げ CCD モニターによる観察を行っているため、実際のレーザースポットサイズと図 2(B)に見られるレーザースポットサイズは一致しない。レーザー加熱後、明らかにレーザースポット内のゼオライトが白色から黒色へと変化している様子が図 2(C)で分かる。黒色に変化した部分から得られたラマン散乱スペクトルを図 3 に示す。SWNT に特徴的な複数のピークからなる G-band ( $1592\text{ cm}^{-1}$  付近) が測定され、更に低波数領域 ( $100\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) に SWNT に固有な RBM (radial breathing mode) ピークが現れた。グラファイト構造の格子欠陥に由来する D-band ( $1350\text{ cm}^{-1}$  付近) ピーク強度も G-band 強度と比較しあまり大きくなく、高品質な SWNT が生成されていることが確認できた。また、スペクトル(a)は中心部で、スペクトル(b)はスポットの端で測定されたものであり、スペクトル(a)の方が G-band と D-band の強度比 (G/D 比) が高く、さらに RBM ピークの分布が低波数側に寄っていることが分かる。RBM ピークのラマンシフトは SWNT の直径に反比例することから、スポットの中心部の方が太い SWNT が生成されていることになる。さらにゼオライトに担持した Fe/Co 触媒における ACCVD 法での CVD 温度と生成する SWNT の直径分布の関係[2]から、中心部で約 800 °C、端部で約 600 °C であることが分かり、中心部で高い G/D 比が得られた結果とも一致する。以上のように、レーザー照射による加熱のみで G/D 比の高い高品質

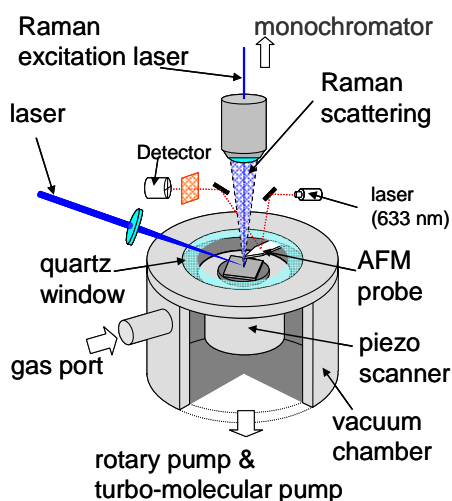


Fig. 1 Experimental apparatus. AFM was built with Raman scattering capabilities, a vacuum pump and gas lines. The temperature of a sample located on the AFM sample stage could be controlled using laser heating technique.

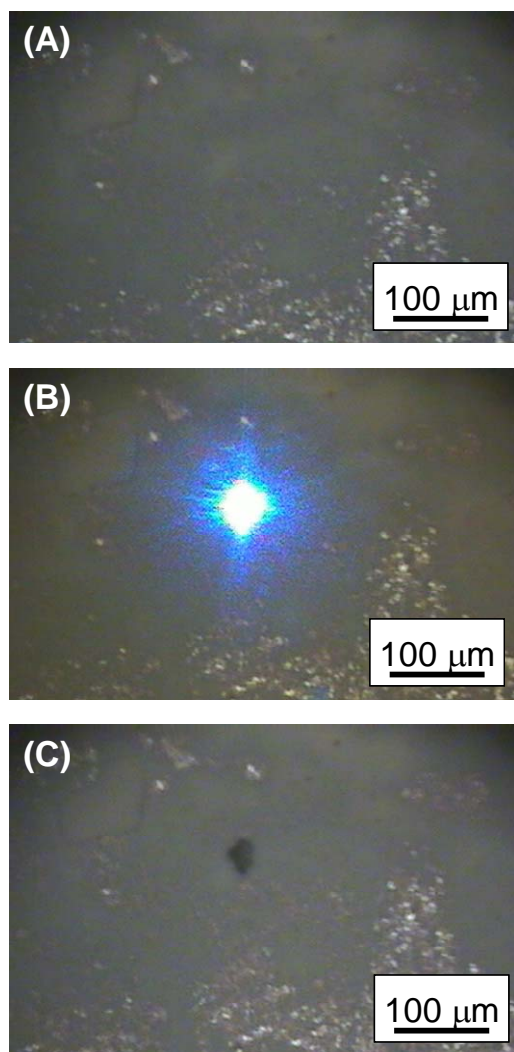


Fig. 2 CCD monitor images of the sample surface. (A) Before CVD, the zeolite particles dispersed on the silicon substrate. (B) Zeolite particles were irradiated by CW-Ar-ion laser (488.0 nm). (C) After irradiation, zeolite particles inside the laser spot had become black.

質な SWNT を生成することに成功した。集光したレーザー照射による加熱であれば、レーザースポット内のみが高温になるので、AFM 測定部 (AFM プロブやピエゾスキャナなど) の温度は上昇せず加熱によるダメージは全くない。また、レーザー加熱は超高真空中のサンプルに対しても出来ることから、このレーザー加熱法による CVD 合成法は SEM や透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) など他の分析装置内での SWNT 合成に応用可能であると考えられる。

レーザー照射をした場合の触媒金属温度はゼオライト微粒子の温度に等しいとすると、レーザーパワー、レーザースポットサイズ及びシリコン上のゼオライト層の熱伝導率によって決まる。ゼオライト微粒子 (直径約 500 nm) の熱伝導率は約 1 W/m K

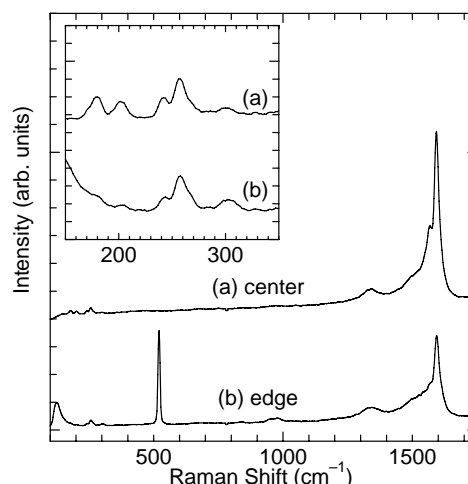


Fig. 3 Raman scattering from SWNTs generated from Fe/Co metal catalyst supported on zeolite particles by the laser-heated technique. Raman scattering spectra (a) and (b) were measured at the center of the heating laser spot and its edge, respectively.

であるが、ゼオライト層の熱伝導率はゼオライト微粒子直径、微粒子間隔、接触面積などによって決まる[4]。これに従うと、ゼオライト層の熱伝導率はおよそ 0.1 W/m K であった。SWNT の CVD 合成が進むに従い、ゼオライト微粒子は SWNT によって覆われていく。軸方向に非常に高い熱伝導率を有するとされる SWNT がゼオライト表面に生成してくることにより、ゼオライト層の熱伝導率が増加していくため、一定のレーザーパワーで加熱していてもスポット内のゼオライトの温度は低下してくことになる。その結果、低温度での CVD が進むことで、格子欠陥の多い (D-band ピークの強い) SWNT が生成されることや、SWNT の生成が停止してしまうことに注意しなければならない。

### 3.2 Co/Mo 触媒を用いた SWNT 生成

次にシリコン基板上に担持した Co/Mo 微粒子を触媒として SWNT の CVD 合成を行った。AFM サンプル台上においたシリコン基板の CCD モニター像を図 4(A)に示す。加熱用のレーザー光のレーザースポット径は約 200  $\mu\text{m}$  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。加熱されたシリコン基板からは、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) と底面間での熱流束はおおよその温度差に比例するのに対し、環境 (真空チャンバー) への熱放射による熱流束は温度の 4 乗に比例する。また、加熱に使用したレーザーのレーザーパワー (最大出力 60 mW) では、シリコンの熱伝導率が高いため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。ここでは、図 4(A)にあるようにシリコン基板を小さくカットし表面積を小さく

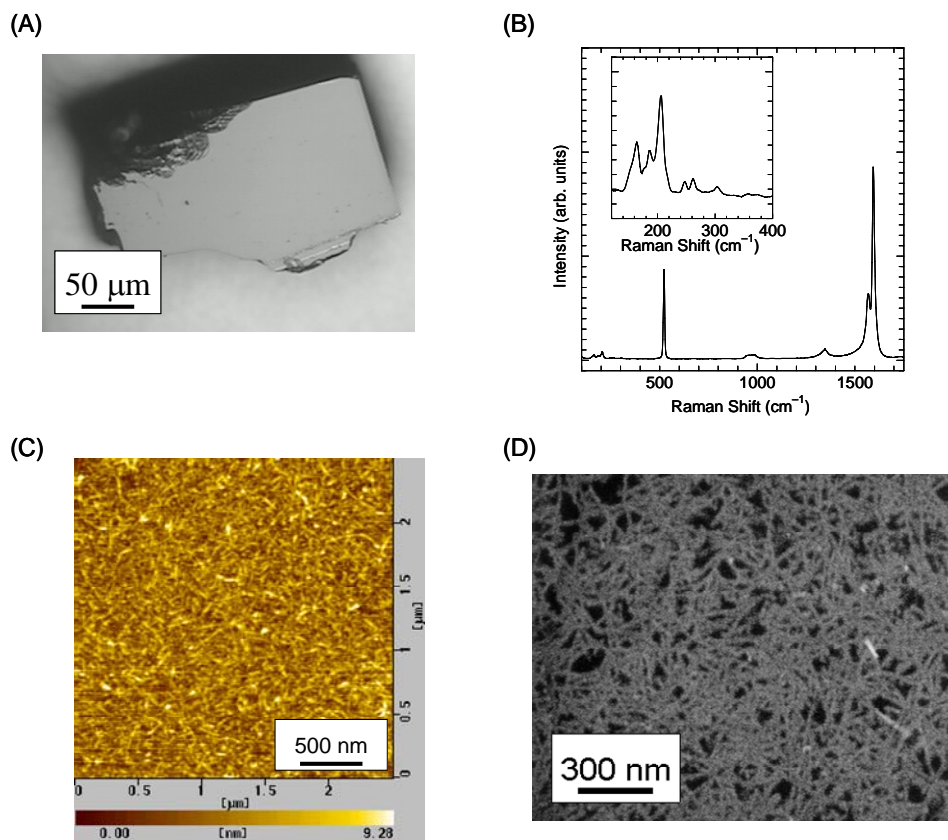


Fig. 4 SWNTs generated using laser-heated ACCVD technique. (A) CCD monitor image of the silicon substrates loaded with Co/Mo metal catalyst particles. (B) Raman scattering spectrum and (C) the AFM image of SWNTs were measured without taking out of the AFM chamber. (D) SEM image of this sample.

することによって、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。シリコンの高い熱伝導率によりシリコン基板はレーザー照射で一様に加熱されると考えられる。

図 4(B)に CVD 合成後におけるサンプルのラマン散乱スペクトルを、図 4(C)に AFM 像を示す[5]。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。図 4(B)にあるラマン散乱スペクトルでは、SWNT 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 SWNT が生成されていることが分かった。また図 4(C)の AFM 像ではシリコン表面上に SWNT が這うように生成されている様子が明らかとなった。更に、レーザー加熱によって AFM 及びラマン散乱測定系は全く熱ダメージを受けなかった。

CVD 生成後、サンプルを AFM チャンバーから取り出し SEM による観察も行った。その結果を図 4(D)に示す。AFM 測定では一つの AFM 像を測定するのに数分の時間がかかるが、SEM 測定では AFM 測定より短時間で観察することが出来るためサンプル

全体の様子を容易に観察できる。SEM 測定によるとサンプル表面全体で図 4(D)にあるようにシリコン表面に SWNT が一様に生成されていることが分かった。このことから、CVD 中においてレーザー照射によりシリコンが一様に加熱されていることが確認できた。

以上のように、シリコン基板上の Co/Mo 触媒を用い、レーザー加熱 ACCVD 法によって高品質な SWNT をシリコン表面に一様に生成することに成功した。

### 3.3 SWNT 生成のその場ラマン観察

図 5 にレーザー加熱 ACCVD 法を用いて生成した SWNT 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。触媒はシリコン基板上に担持した Co/Mo 微粒子を用い、エタノールを炭素源とした。真空中にてシリコンにレーザー光を照射し、シリコンを加熱すると同時にサンプル表面で生じるラマン散乱スペクトルを測定した。その後エタノールガスを AFM チャンバーに導入し CVD 合成を行った。この時、サンプル温度(c)はシリコンのラマンピークのラマンシフト温度依存性から求めた[6]。更に G-band(a) 及びシリコン(b)のラマン散乱強度はそれぞれの強

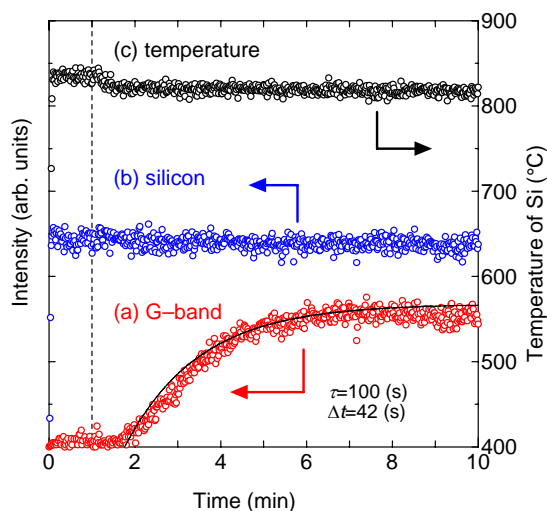


Fig. 5 Transition of the intensity of (a) the G-band, (b) silicon Raman peak and (c) the silicon temperature during the CVD process. These intensities were corrected with the intensity temperature dependence and the silicon temperature was calculated with the Raman shift temperature dependence.

度の温度依存性を考慮して強度補正を行っている。図5におけるシリコンのラマン散乱ピークの強度はCVDプロセスを通じてほぼ一定であるのに対し、G-band強度は急激に増加しており、このG-band強度の増加をSWNT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SWNT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SWNT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SWNTが生成されておらず、待機時間後表面に多数のSWNTが生成される様子を確認できている。また、SWNTの成長は10分程度で停止してしまうことが分かった。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[7]。ここで、 $\Delta t$ は待機時間、 $\tau$ は金属触媒の活性寿命とする。

次にCVD条件と待機時間( $\Delta t$ )及び触媒活性寿命( $\tau$ )の関係を調べた。触媒活性寿命( $\tau$ )に関してはCVD温度やエタノールガス圧にあまり大きく依存しないが、待機時間( $\Delta t$ )は強くエタノールガス圧に依存することが分かった。待機時間とエタノールガス圧との関係を図6に示す。エタノール圧が低下するに従い、待機時間( $\Delta t$ )は増加していき、 $\Delta t$ はおおよそ圧力の-1.6乗に比例することが分かった。このことから、触媒金属微粒子はおおよそ一定量のエタノールガス分子と反応をした後にSWNT

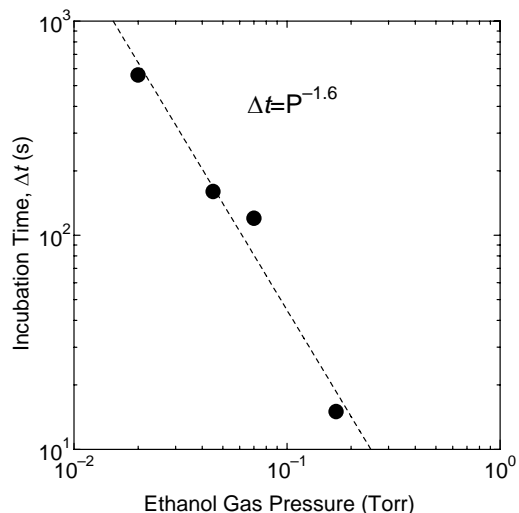


Fig. 6 Relationship between the ethanol gas pressure and the incubation time ( $\Delta t$ ).

の成長を開始すると考えられ、この間にエタノールによる触媒の還元や触媒金属微粒子の内の炭素原子の取り込みが行われていると予想される。

#### 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たACCVD法により高品質なSWNT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、SWNT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。更に、触媒活性寿命( $\tau$ )はエタノールガス圧にあまり依存しないが、待機時間( $\Delta t$ )はエタノールガス圧が増加するに従い減少していくことが分かった。また、このレーザー加熱ACCVD法は他の分析装置内でのSWNT合成への応用が可能である。

#### 参考文献

- [1] Chiashi, S. et al., "Cold wall CVD generation of single-walled carbon nanotubes and in situ Raman scattering measurements of the growth stage", *Chem. Phys. Lett.*, **386** (2004), 89-94.
- [2] Maruyama, S. et al., "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", *Chem. Phys. Lett.*, **360** (2002), 229-234.
- [3] Murakami, Y. et al., "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates", *Chem. Phys. Lett.*, **377** (2003), 49-54.
- [4] Kunii, D. and Smith, J. M., "Heat transfer characteristics of porous rocks", *AIChE Journal*, **6** (1960), 77-78.
- [5] Chiashi, S. et al., *Journal of Physics: Conference Series*, 2006, in press.

[6] Balkanski, M. et al., "Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon", *Phys. Rev. B*, **28** (1983), 1928-1934.

[7] Maruyama, S. et al., "Growth Process of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, **403** (2005), 320-323.