

論文の内容の要旨

論文題目 スパッタ担持金属ナノ粒子触媒による
 単層・多層カーボンナノチューブの成長

氏 名 寛 和 憲

単層カーボンナノチューブ(SWNT)はそのカイラリティにより金属の性質や半導体の性質を示すなど、機械的・電氣的・化学的に優れた物性を持ち、電界放出ディスプレイの電界電子放出源、単電子トランジスタ、電界効果トランジスタといった電子デバイスや高強度材料など、さまざまな応用が期待されている。十年以上にわたる膨大な基礎・応用研究で、合成法、評価法や合成したSWNTの精製法などが生み出され、また、物性が評価され、物性に基づく応用の可能性が考えられ、SWNTが成長しやすい炭素源や触媒が発見されてきた。しかし、応用に向けて、大規模・低コストでの製造、金属・半導体やカイラリティの作り分け、直径制御、位置制御など課題は多い。この原因は、研究の多くが「セレンディピティー」の延長であり、限られた範囲から触媒や反応条件などの「レシピ」が決まってきた点にあると考えている。研究初期などでは偶然の発見が必要なこともあるが、既に多くの知見が得られているため、これに基づいて広範囲の条件で研究を進めていくことがSWNT成長に基礎・応用両面から重要であると考えている。

SWNTの主な合成方法は、触媒CVD(Chemical Vapor Deposition)法である。この方法では、反応全体にわたって触媒が重要な役割を果たしている。SWNTの成長に必要な数nmの粒子はCVDの高温下では非常に不安定で構造変化しやすいので、十分に制御できていない。また、触媒は気相に分散させる場合と基板上に担持する場合がある。前者では、HiPco法によりグラムオーダーでの合成がなされ、販売されている。しかし、SWNTに触媒が混入してしまうため、分離のためにコストが高くなり、純度により\$ 375-2000 /g (純度65-95 %)となっている。気相中での合成のため、基板上へSWNT配線を直接合成することも不可能である。後者では、アルコール触媒CVD(ACCVD)やsupergrowthにより大量合成の可能性があり、触媒が基板上に残るbase growthであれば、SWNTが高純度になる。そのため、基板担持触媒に注目しており、触媒として用いる金属ナノ粒子の構造制御が重要であると考えている。

数nmのサイズの粒子はSWNT合成条件下で粗大化しやすいことを逆に利用すれば、微量担持した金属から表面拡散によりSWNTの成長に必要なナノ粒子を自発形成でき

る。このときに形成されるナノ粒子のサイズは、金属の表面拡散長とその拡散長の範囲に存在する金属の体積によって決まるが、その拡散長を予測することは困難である。また、CNTの成長は、触媒条件と反応条件に大きく依存し、これらの条件は複雑に影響を及ぼしあっている。本研究室で開発したCMD(combination masked deposition)法では、基板の上に間隔をあけてスリットの入ったマスクを置き、その上からスパッタにより成膜することで、金属の担持量分布を形成することができる。この方法によって1枚の基板の上に様々なサイズと面密度のナノ粒子を系統的に作製できるため、金属担持量のCNT形状への影響を比較的簡便に調べられる。

触媒CVDによるSWNT成長では触媒粒子が鍵であるので、成長メカニズムの理解の上で触媒の構造に注目すべきであると考えられる。その際にも、広範囲で最適化をした上できちんとした分析をする必要がある。例えば、SWNTの面密度が触媒よりも桁違いで少ないような状況で触媒を分析しても、大多数の不活性な触媒の分析になってしまう。このような広範囲での検討には、CMD法は非常に有効であり、SWNT合成における課題の解決に繋がると考えられる。

本論文では、SWNTの触媒成長において、金属ナノ粒子が触媒活性を示すメカニズムの解明に向けて、ナノ粒子の自己組織形成と形成されたナノ粒子から成長するCNTの構造を検討し、ナノ粒子の構造や触媒元素の物性による触媒活性への影響を評価した。このときに、触媒作製(プロセス)→触媒構造(構造)→触媒活性(機能)という観点に着目した。

第2章では、CMD法を用いたコンビナトリアル触媒探索法およびACCVDを用いたCNTの合成法、作製したCNTの評価法についてまとめた。

第3章および第4章では、NiおよびCoを用いた場合の触媒粒子形成とCNTの触媒成長についてまとめた。Niに関しては、その平均膜厚(t_{Ni})に応じて、サイズなど形成される粒子の構造が異なった。 t_{Ni} が大きくなると粒子のサイズも大きくなり、 $t_{Ni} = 0.22 \text{ nm}$ では4-5 nm、 $t_{Ni} = 3.5 \text{ nm}$ では、直径10 nm以上の粒子ができていた。そして、粒子のサイズに応じてCNTの収量などが変化した。 $t_{Ni} = 0.05 \text{ nm}$ とごく微量のNiを担持したところでは、細いSWNTのバンドルまたは1本1本が孤立したSWNTができ、 t_{Ni} が大きくなると、バンドルが太くなり、SWNTの収量が増加した。 $t_{Ni} = 0.5 \text{ nm}$ 程度ではSWNTの収量が少なくなり、直径10 nm以上の粒子が形成されるようになるとCNTがほとんど得られなかった。SWNTの収量が多かったところでは、CNTの直径は平均で2 nm程度で、8割がSWNTであった。これまで、基板担持のNi触媒からはSWNTはほとんど成長しなかったが、 t_{Ni} を制御することでSWNTが成長した。また、このときの触媒の直径は4-5 nmであり、直径が触媒の半分程度のSWNTが成長していることが分かった。さらに、直径4-5 nmのNi粒子の融点は融点降下の影響で750-900 °C程度であり、CVD温度とほぼ一致した。このことから、4-5 nmよりも大きい粒子の場合は固体となっていて、CNT成長に対する触媒活性が低くなっていると考えられる。

H_2/Ar 雰囲気中での合成温度依存性を調べると、温度を上げると、CNT成長の最適膜厚が厚くなることが分かった。温度を下げると、大きい粒子は融解しなくなることにより不活性になるため、温度を下げることはCNT成長の最適膜厚が小さくなる要因になる。一方、金属の表面拡散長は、温度を下げたときに小さくなるので、同じ平均膜厚での粒径は小さくなるため、温度を下げることはCNT成長の最適膜厚が大きくなる要因となる。実験では、温度を上げると、最適膜厚が厚くなっていることから、前者のほうが最適膜厚に与える影響が大きいことが分かった。

Coの場合も、Niのときと同様にその平均膜厚(t_{co})に応じて、サイズなど形成される粒子の構造が異なった。 $t_{co} \leq 0.1 \text{ nm}$ と t_{co} が小さいと、Coの粒径分布はユニモーダルであったが、 t_{co} が大きくなると、粒径分布がバイモーダルになった。また、 t_{co} が大きくなるにつれて粒径も大きくなった。CNTの収量は、 t_{co} に対して大きいところが2ヶ所あり、その間の t_{co} ではCNTがあまり成長しなかった。CNTの収量が多かったところのうち、 t_{co} が小さいところではSWNTが主に生成し、 t_{co} が大きいところでは一部SWNTが生成していたが多層CNT(MWNT)が主に生成していた。また、SWNT、MWNTともにその直径は、Co粒子サイズと同程度であった。CNTの収量が大きいところが2ヶ所あった原因を粒子形成の観点から検討した。 t_{co} がサブモノレイヤー程度と小さいときは、Coは連続膜を形成できないため、粒子の形成はadatomの表面拡散により進むと考えられる。その結果、Coの粒径分布はユニモーダルになる。一方、 $t_{co} \geq 0.43 \text{ nm}$ と t_{co} が大きい場合は、部分的に連続膜を形成するには十分な厚さであるので、adatomの表面拡散による小さい粒子の形成だけではなく、表面張力による塑性変形により大きな粒子が形成されると考えられる。そして、adatomの表面拡散による小さい粒子からはSWNTが、表面張力により連続膜が塑性変形してできた大きい粒子からはMWNTが形成されたと考えられる。その間のCNTの収量が少なかったところでは、小さい粒子、大きい粒子は、それぞれ、SWNT、MWNTを成長させるには小さすぎたのではないかと考えられる。

Coにおける合成温度依存性は、Niと同様に、温度を上げるとCNT成長の最適膜厚が厚くなることが分かった。温度と最適膜厚の間には、正負のどちらの相関もあると考えられるが、正の相関があったことから、粒子の融点と合成温度の関係のほうが最適膜厚に与える影響が大きいことが分かった。

第5章では、第3章および第4章を踏まえて、触媒元素の違いによるナノ粒子の形成とCNT触媒成長の共通点および相違点についてまとめた。Ni、Coともに、合成温度とCNT成長の最適膜厚との関係は同じであった。一方、触媒の粒径とCNTの直径の関係では相違点が見られた。これは、炭素の固溶度や炭化水素の解離吸着の違いなどによる炭素の取り込み効率の違いが原因ではないかと考えられる。また、Coでは t_{co} に応じてSWNT、MWNTが成長したが、成長したCNTは、SWNTの場合はチューブの壁がまっすぐであるのに対して、MWNTの場合は節のようなものが見られた。このことからSWNTは液体のMWNTは固体の触媒粒子から成長していると考えられる。

このように、コンビナトリアル手法により金属の平均膜厚を変えることにより、形成されるナノ粒子の構造が変わり、そこから生成するCNTの構造が変わった。これらの結果を、目的の構造のCNTを作製するための触媒構造、さらにそのもとになる触媒作製の設計につなげることにより、CNTの構造制御をすることが可能になると考えられる。