

審査の結果の要旨

氏名 杉目恒志

「単層カーボンナノチューブ触媒成長の機構解明と合成制御」と題した本論文は、化学気相成長(CVD)法による基板上での単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の触媒成長を対象に、触媒粒子の形成と構造変化および炭素原料の気相分解による前駆体形成に着目して成長機構を解明し、SWCNTの核発生と成長に着目してSWCNT合成の高度な制御を目指した研究であり、7章から構成されている。

第1章は序論であり、研究背景および研究目的を述べている。冒頭では、SWCNTの発見と研究開発の歴史、SWCNTの構造や物性の特徴、SWCNTの各種合成法、および本研究で主に用いた評価法について述べている。続いて、SWCNTの本格的な実用化には合成技術の確立が重要であることを述べた上で、本博士論文ではSWCNTの成長機構の深い理解と合成の高度な制御を目指すと述べている。

第2章では、本論文にて開発し活用した二元系コンビナトリアル手法について述べている。基板上にマスクを介してスパッタ法で触媒を担持すると、触媒の担持量分布を形成できる。マスク穴の形状を点状からスリット状に変更することで一次元の膜厚分布を形成し、この手法を二回行うことで二種の触媒の直交した膜厚分布を形成できることを説明している。更にCo-Mo二元系触媒に適用し、担持量と組成を最適化することにより、SWCNTの垂直配向膜の合成に成功したことを報告している。

第3章では、Co-Mo触媒を用いたエタノールからのSWCNT合成について述べている。Co-Mo触媒はSWCNT合成の代表的な触媒の一つであるが、その最適組成について議論が別れていたことを紹介している。二元系コンビナトリアル手法を用いた系統的な検討により、CVD条件に応じて最適な触媒条件が変わることを示すと同時に、直径2-3 nmのSWCNTが10 minで30 μm の高さまで垂直配向成長する条件も新たに報告している。更に、単原子層以下のMoがCo触媒の構造変化を抑制してSWCNTの直径分布を狭くし収量を増やすのに効果的であり、CoとMoの組成に加え膜厚も重要な因子としている。加えて、Coのみで30 μm の高さにSWCNTが垂直配向成長する条件も新たに発見し、この条件ではSWCNTの直径分布はバイモーダル(1-2 nmと3-4 nm)になるとしている。

第4章では、Co触媒と Al_2O_x 下地を用いたSWCNTの合成について述べている。近年のミリメートルスケールのSWCNT垂直配向成長事例を紹介するとともに、全ての報告例で Al_2O_x 下地が用いられていると指摘している。その上で、Co触媒によるエタノールからのSWCNT合成に Al_2O_x 下地を適用し、 SiO_2 下地と比較検討している。まず、コンビナトリアル手法による合成の最適化により、ミリメートルスケールのCNT垂直配向成長を実現している。1.3 nm以上と厚いCo触媒では両方の下地上で多層CNTがミリメートルスケールで成長するのに対し、0.62-1.0 nmと薄いCo触媒では Al_2O_x 上のみでSWCNTがミリメートル

スケールで成長することを報告している。CNT の成長中のリアルタイム観察から CNT の成長の急停止を見出し、CNT の初期成長速度は Al_2O_x 上と SiO_2 上で $1.4 \pm 0.2 \mu\text{m/s}$ と同様な一方、成長時間は Al_2O_x 上で長いことを報告している。更に成長停止直前に CNT 析出の振動現象を観察、触媒粒子の構造変化により触媒粒子への炭素の取り込みと吐き出しのバランスが崩れることが成長停止の原因と考察している。 Al_2O_x の作用として Co 粒子の構造変化の抑制を示唆し、更なる検証の必要性を指摘している。

第 5 章では、Cold-gas CVD 装置による SWCNT の合成について述べている。エタノール等の容易に熱分解する炭素源では気相反応と触媒反応の独立制御が重要な反面、Hot-wall CVD 装置では両者の独立制御は困難であると指摘している。そこで、ガスの予熱部・ガスの冷却部・リボン状基板の加熱部から構成される新規な Cold-gas CVD 装置を用いて、Co/ Al_2O_x 触媒によるエタノールからの SWCNT の垂直配向成長を検討し、エタノールの熱分解の重要性を明らかにしている。更に分解生成物のアセチレンが主な前駆体であると指摘し、実際にアセチレンから原料の予熱無しで SWCNT の垂直配向成長を実現している。加えて、アセチレン分圧が高いと CNT はほとんど成長せず、他の炭素源と比較して 1/10 から 1/100 程度に低く保つことが重要であると指摘している。

第 6 章では、カイラリティ制御合成を目指した新規 SWCNT 合成法について述べている。SWCNT はカイラリティにより金属的・半導体的性質が変わるため、カイラリティ制御は特にエレクトロニクス応用に重要と指摘している。H ラジカルによる SWCNT のエッチングを併用した新規の SWCNT 合成法を提案し、カイラリティの制御には至らなかったものの、直径分布の狭い SWCNT が合成できたことを報告している。

第 7 章は終章であり、本研究を通じて得られた成果をまとめ、今後の課題と展望について述べている。

以上要するに、本論文は反応工学および物理化学の考えに基づき、CVD 法による基板上での SWCNT の触媒成長を対象に、二元系触媒の系統的検討を可能とするコンビナトリアル手法を開発し、触媒粒子の形成と構造変化および炭素原料の気相分解による前駆体生成を明らかにするとともに、SWCNT のミリメートルスケール垂直配向成長と直径制御成長を実現したものであり、化学システム工学への貢献が大きいと考えられる。更に、手法開発から機構解明を経て合成技術をも開発しており、基礎から応用までの一貫した研究手法の実践は、工学への貢献も大きいと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。