

論文の内容の要旨

論文題目 基板上での単層カーボンナノチューブのミリメートルスケール成長

氏 名 長谷川 馨

第1章 緒論

カーボンナノチューブ(CNT)、特に単層(SW)CNTは優れた特性から多くの応用が期待されている。微細な配線や平面デバイス、バルク用途とその応用研究は多岐にわたっている。CNTの実デバイスへの実装に対しては生成量や個々のCNTの構造及び物性、また集合体構造の制御が必要となり、各目的に応じた合成法の改良が必要となる。有力な合成法として、触媒である金属ナノ粒子に炭素源となるガスを供給し、粒子が炭素源を分解し炭素を溶解、CNTとして析出させる化学気相成長(CVD)法がある。2004年に10分で2.5 mmのSWCNT基板上垂直配向成長が実現された。基板上のSWCNTミリメートルスケール成長は、大量合成や基板へのデバイスの短時間実装に向けて有力であるが、実用に近づけるには多くの課題がある。多層(MW)CNTでは同様の成長はより早い段階で合成技術として確立したのに対し、SWCNTのミリメートルスケール成長を制御して合成可能なグループはほとんどなく、成長の必要条件及び高速成長、停止の機構も検討できていない。

そこで、本研究の目的は、SWCNTのミリメートルスケール成長法において、現象や機構を理解し目的に応じた合成の制御を可能にすることとした。本論文の構成は、以下のとおりである。第2章では、SWCNTミリメートルスケール成長の手法を確立し、条件を明らかにした。第3章では、成長中に起きている現象を理解し、解析した。リアルタイムでの成長解析や、垂直配向SWCNTの長さ方向の構造変化から、成長停止や、触媒粒子とSWCNTの構造変化、それらの相互の関係を考察した。第4章では、成長をより詳細に解析するために、SWCNTミリメートルスケール成長の必要条件だけを抽出したより単純な系での合成を試みた。第5章では、以上の結果をもとに、SWCNTミリメートルスケール成長の必要条件、成長や停止の機構、成長中に起こる現象との関係を考察した。

第2章 SWCNT ミリメートルスケール成長の条件

SWCNTの成長には、触媒条件とCVD条件が複雑に関係するため、両者の体系的な検討が必要である。そこで、基板上にマスクを設置してスパッタすることで触媒平均膜厚に傾斜をつけるコンビナトリアル法を用い、SWCNT高速成長の報告のあるFe/Al₂O_x

系の触媒ライブラリを作製、種々の CVD 条件を検討した。その結果、全圧大気圧で温度 820 °C、ガス滞留時間 数 s, C₂H₄ 8.0 kPa, H₂ 27 kPa, H₂O 5-10 Pa, Ar balance で合成すると、再現性良く CNT を 10 min 間で 1 mm 程度成長できることが分かった。特に、Fe 触媒平均膜厚が 0.5-1.0 nm の範囲で SWCNT がミリメートルスケールに成長し、触媒担体として酸化アルミニウムが必要であり、特に Al/SiO₂ が反応して形成する Al-Si-O がより少ない Fe 平均膜厚で SWCNT を高速成長させるのに有効なことが分かった。また、H₂ 分圧も SWCNT 成長に重要であり、その効果は C₂H₄ の脱水素・水素化の気相反応のバランスを制御して、適度な分圧の C₂H₂ を触媒表面に供給することと分かった。

以上、C₂H₄ を原料とした Fe/Al₂O_x 系触媒による SWCNT ミリメートルスケール成長の条件を確立し、触媒条件および CVD 条件の影響を明らかにした。

第 3 章 SWCNT 成長の急停止と直径変化

成長速度及び成長停止過程、成長中の SWCNT 及びその集合体の構造変化を理解するため、成長のリアルタイム観察及び垂直配向膜断面方向からの分析を行った。円管の片側に設置した窓からサンプルを観察可能な CVD 装置で合成をおこない、サンプルの連続撮影を行った結果、SWCNT は成長速度がわずかに減少しながらもほぼ一定速度で成長したのち、急激に成長が停止することがわかった。成長中の SWCNT の個々及び集合体の構造変化を解析するため、垂直配向膜の表面からの距離に対してラマン散乱測定、SEM 観察、TEM 観察を行った。SWCNT は根元成長し、成長初期にあたる垂直配向膜先端では直径 1.5-2 nm 程度の SWCNT のバンドルであり、成長が進み表面から遠ざかるにつれ直径 2-3 nm 程度の孤立 SWCNT、直径 3-4 nm の曲がった孤立 SWCNT へと、大きく変化していた。SWCNT が成長中に単層構造を保ったまま直径増大することは新たな発見であり、CVD 中の触媒粒子径の増大が原因と考えられる。また SWCNT の集合体構造も、膜上部の 1 μm 程度はネットワーク状で、その後、垂直配向し、成長停止直前に配向が急激に乱れることを確認、成長停止との関連が示唆された。

以上、SWCNT の成長が急激に停止すること、および SWCNT の直径が成長中に増大することを明らかにした。両者の原因は CVD 中の触媒粒子の粗大化にあると考えられたが、更なる検討が必要である。

第 4 章 シンプルな原料ガス組成での SWCNT ミリメートルスケール成長

現合成系は、原料ガスの気相反応や微量の添加物といった多くの要素があり複雑で、成長の系統的な理解には改善が必要である。本研究室及び他の既往の研究から、SWCNT 成長の主要な前駆体は C₂H₂ と考え、Ar で希釈した C₂H₂ のみでの合成を試みた。コンビナトリアル手法で触媒を担持し、800 °C, C₂H₂ 300 Pa で合成した結果、13 min で最大 1.4 mm の SWCNT 成長を確認した。C₂H₂ 分圧及び H₂O 添加の有無の依存性を検討した結果、C₂H₂ 分圧を低く制御することで、適切な触媒条件下では H₂O を供給しなくても

C_2H_2 と Ar のみで SWCNT のミリメータースケール成長が可能なこと、 H_2O の主な効果は原料を過剰に供給した時に触媒が失活するのを防ぐこと、一方で H_2O は小さい触媒からの SWCNT 成長を阻害し、SWCNT の欠陥も増やすことがわかった。

以上、本合成系は、微量の添加剤等も用いず組成がシンプルなため、SWCNT 成長機構の解明に加え、SWCNT 合成の大規模化等にも有効と考えられる。

第5章 SWCNT ミリメータースケール成長とその停止機構

$C_2H_2/H_2O/Ar$ 原料を用いた CVD において、温度、 C_2H_2 分圧を広範囲に変化させて SWCNT の成長に対する影響を検討した。800 °C では C_2H_2 分圧 150 Pa にて 40 min 後に SWCNT 高さが最大の 2.4 mm となったが、700 °C では C_2H_2 分圧 50 Pa にて 270 min 後に SWCNT 高さが最大の 4.0 mm となった。低温にするほど、 C_2H_2 分圧の最適値が低下し、SWCNT がゆっくりと長く成長すると言える。SWCNT の高さは、初期成長速度と成長持続時間で決まり、初期成長速度は C_2H_2 分圧に正に依存し温度依存性は小さかった。一方成長持続時間は、 C_2H_2 分圧と温度に複雑に依存した。すべての温度で、 C_2H_2 分圧が高いほど成長持続時間は短くなった。 C_2H_2 分圧によって成長持続時間の温度依存性は異なり、高い C_2H_2 分圧では高温ほど長くなり、低い C_2H_2 分圧では高温ほど短くなった。前者は触媒からの SWCNT 析出を超える炭素供給があると触媒が炭化失活するためと理解でき、後者は触媒粒子の構造変化に起因することが分かった。さらに、触媒粒子の構造変化と成長停止、SWCNT 直径変化の関係を詳細に検討するため、CVD 前後の基板表面を原子間力顕微鏡で解析した。その結果 CVD 後に触媒の粒径分布が広がり、Fe 担持量が少ないほど分布の変化が大きかった。平均粒径程度の粒子割合が減り、小粒子と大粒子の割合がともに増加したことから、触媒粒子の構造変化がオストワルドライプニングによるものであることがわかった。また触媒条件と反応条件における触媒粒子構造の変化を観察し、触媒粒径変化が速いほど成長が早く停止することが示唆された。

SWCNT のミリメータースケール成長の必要条件是、小さい触媒粒子から高速で持続的に SWCNT が成長することである。そのためには二つの成長停止原因を考慮し、成長が持続する範囲内で合成する必要がある。この二つの要因は、本研究での合成系に限らず汎用的なもので、例えば、MWCNT は比較的容易にミリメータースケール成長するが、それは触媒粒子が大きく安定であるためと考えられ、また粒子が基板から離れ気相に浮遊して成長するような系では、近くに他の粒子が存在しないため構造変化が起こらずに成長が持続するといったものが挙げられる。

第6章 結論

SWCNT ミリメータースケール成長を確立し、成長の必要条件を明らかにした。また、SWCNT 成長過程のその場観察により、SWCNT の成長が急停止することを見出し、合成前後の触媒粒子と SWCNT の解析から、CVD 中に触媒粒子が粗大化して SWCNT も

直径が増大することを見出した。そして、成長の必要条件のみを抽出し、Ar 希釈の C_2H_2 という単純な原料ガス系での SWCNT ミリメータースケール成長を確立し、触媒粒子への炭素供給過剰による失活と、触媒のオストワルドライプニングによる触媒構造変化の二つが成長停止の主因であると解析した。より細い SWCNT のより長尺な成長には、触媒粒子のオストワルドライプニング抑制が鍵になることが分かった。