

称号及び氏名 博士（工学） 長坂 岳志

学位授与の日付 平成 21 年 9 月 30 日

論文名 「ブラシ状カーボンナノチューブの
合成プロセスに関する研究」

論文審査委員 主査 秋田 成司

副査 藤村 紀文

副査 河村 裕一

副査 中山 喜萬（大阪大学大学院工学研究科教授）

論文要旨

カーボンナノチューブ（Carbon Nanotube: CNT）は、グラフェンシートを丸めた円筒構造で、直径が数～数十 nm、長さが約 1 μ m 以上の構造を持ち、炭素だけからなる物質である。直径と長さの比（アスペクト比）は 1000 倍以上であり、柔軟で引張り強度の強い「細い糸」である。この強度は同じ重さ当たりで比較すると鉄のワイヤーの 100 倍以上になる。また、CNT はグラフェンシートの巻き方により金属的あるいは半導体的性質を示す。このように、機械的、電子的にたぐいまれな性質を有する CNT は、産業に利用される次世代の機能性材料として期待度は非常に高い。

一方、本研究で着目したブラシ状 CNT は、シリコンウエハ等の平滑な基板上に多数本の CNT が垂直にかつ密集して林立成長したものである。個々の CNT の長さが揃っているという特徴を有する。ブラシ状 CNT の合成は、触媒として基板上に鉄薄膜を成膜した触媒基板を石英管に設置し、原料ガス通気下で 700～1000℃により CVD（Chemical Vapor Deposition）を行う。ブラシ状 CNT の応用用途としては、高い比表面積の特徴を利用したスーパーキャパシタや電気的特性を利用した異方性シート、さらには CNT の密集性を利用したロープ状 CNT 撚糸等の様々な用途が期待されている。

将来、ブラシ状 CNT が実用化・応用化されるにあたり、ブラシ状 CNT が安価に大量に効率よく合成できるようになれば、応用用途の開発に加速がつく。したがって、大量生産（低コスト化）や高効率成長を可能とする合成技術を確認することは有意義である。また、応用用途拡大の理想から、ブラシ状 CNT の形状、例えば CNT の高さ、嵩密度、品質等を制御できる合成技術を確認することは非常に有益といえる。

本論文は、上記の観点から筆者がブラシ状 CNT の新規合成プロセスの研究を行い、得られた成果についてまとめたものである。

第 1 章では序論として、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、CNT の発見の経緯から CNT の各種合成法について解説した。各合成法ともに長所短所を兼ね備えており、結晶性や CNT の形状（太さ、長さ）など、所望する CNT に応じて合成法を選定する必要がある。各種合成法の中で CVD 法は大量合成が容易にできるという利点があり、生産コストも低く抑えることができる。したがって、装置の大型化が容易で工業的に優れている。将来的なブラシ状 CNT の応用展開を考えた場合、CVD 法でブラシ状 CNT を合成することが最も適している。さらに第 2 章では、ブラシ状 CNT の有望な応用用途と基礎的な合成メカニズムについて解説した。これまでに報告されている研究成果をまとめている。

第 3 章では、本研究で使用した CVD 装置について概説した。CVD 装置は 2 種類用いた。抵抗加熱式小型 CVD 装置は大量合成には不適で昇温および降温に時間を要するが、反応管径が数 cm であり小型であるため操作性が非常に良く、ガス条件や触媒条件等の各種様々なパラメータ依存性実験に優れている。一方、赤外加熱式連続 CVD 装置は CVD スループットが 3 分程度であり大量合成に適している。大型の赤外線ヒーターを搭載しているため急速昇温が可能であり、6 インチ基板が一度に処理できるため、ブラシ状 CNT の大面積化が可能である。

第 4 章では、ブラシ状 CNT の高効率合成について検討した。ブラシ状 CNT の合成には、成長初期にアセチレンガスの濃度変化を急峻に高めることが有効であることを見出した。そのためのプロセスガス導入機構を新たに作製し、わずか数秒のアセチレンガス供給で $64 \mu\text{m}/\text{秒}$ もの高速成長を達成した。ブラシ状 CNT の高速成長の要因は、薄膜触媒が成長温度に近づくと粒子化し、成長初期過程に多量の炭素源に曝され、CNT キャップが効率よく形成されることである。

第 5 章では、ブラシ状 CNT の形状制御（長尺化および層数制御）について検討した。水素、水、エチレンのガスパラメータの正確な制御は鉄触媒の表面上にアモルファスカーボンの堆積を抑制し、触媒の失活を防ぐことを見出した。このことにより CVD 時間を伸ばすことができることがわかった。また、触媒層の膜厚を変えることにより、超長尺なブラシ状 CNT の層数制御を可能にした。この触媒はバッファ層を用いているが、バッファ層

は鉄のナノクラスターの形状やサイズ制御に有効であることが判明した。これらの結果を総括し、CVD パラメータを最適化することにより、12 時間の CVD 時間で 7mm もの長さの長尺ブラシ状 CNT を合成することを達成した。

第 6 章では、高速昇温プロセスに適合したブラシ状 CNT 合成用触媒の作製技術について検討した。大量合成を行うためには高速昇温プロセスが必須となる。しかしながら、赤外加熱の場合、急速昇温であるため触媒の微粒子化の際にマイグレートが生じやすくなり粒子は肥大化傾向にある。その場合、高密度化は不可能となるが、本研究では使用基板を酸化シリコン基板にすることにより、シリコン単体よりも表面エネルギーが高いために鉄のマイグレートを効果的に抑制することができることが分かった。さらに、鉄触媒表面を事前に酸化することにより、融点は鉄薄膜のそれよりも高くなり、同様に鉄のマイグレートを効果的に抑制することが分かった。これらの結果を総括し、赤外加熱式連続 CVD 装置を用いてブラシ状 CNT の高密度化を達成した。

第 7 章では、ブラシ状 CNT の大量合成および大面積化を目的として、鉄触媒のウェットプロセスについて検討した。溶剤についての重要な因子は水への溶解性と鉄との錯体形成であることを見出した。前者は触媒を加熱した際に溶剤と水が同時に蒸発し、触媒微粒子を均一に形成することができる。後者は、錯体の形成により長時間の溶液の保存が可能となり粒子が溶液中で肥大化するのを防ぐことができる。そこで本研究では触媒溶液を作製するために溶剤として DMF (Dimethylformamide) を用いることにより、 10^{10} 本/cm² もの高密度のブラシ状 CNT を 200 μ m の高さにまで合成することが可能となった。

第 8 章では、使用基板の特性比較について議論した。酸素を含む基板か含まない基板かにより、同一 CVD 条件でも、合成されるブラシ状 CNT の形状は変化することが明らかとなった。触媒の鉄と酸化鉄の存在比率がブラシ状 CNT の合成に大きく関与していることが判明した。酸化鉄の量に対し、鉄の量が多すぎても少なすぎても配向性の良いブラシ状 CNT は合成できない。鉄と酸化鉄の存在比率を最適化することによりブラシ状 CNT の高さ制御が可能となった。また、CVD 中にカーボンソースガスとして使用するアセチレンは還元性があり、昇温時に酸化された酸化鉄を還元し鉄へと変化させる。したがって、触媒の条件毎に原料ガス濃度も最適化する必要があることが分かった。さらには、鉄薄膜をコートした窒化シリコン基板と酸化シリコン基板を加熱した時の基板表面組成について、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて詳細に検討し、CVD 温度にまで加熱した基板上の触媒の成分が全く異なることが明らかとなった。窒化シリコン基板を使用し、昇温時および CVD 時における水分濃度、および CVD 時のアセチレン濃度を最適化することにより、400 μ m もの長尺なブラシ状 CNT を合成することが可能となった。この結果は、使用する基板が酸素を含むか含まないかに対応して CVD 条件を適正化することにより高速に高配向のブラシ状 CNT を合成できることを示唆している。

第 9 章では本研究で得られた成果を総括した。

審査結果の要旨

本論文はブラシ状カーボンナノチューブ (CNT) の高さ、嵩密度、その他の物性の制御可能な大量合成技術を確立することを目的とし、ブラシ状 CNT の新規合成プロセスに関する研究が行われ、以下の成果を得ている。

(1) ブラシ状 CNT の高効率合成には、成長初期にアセチレンガスの濃度変化を急峻に高めることが有効であることを見出した。数秒のアセチレンガス供給で $64 \mu\text{m}/\text{秒}$ の高速成長を達成した。

(2) 水素、水、エチレンのガスパラメータを正確に制御し、CVD 時間を伸ばすことができることがわかった。また、触媒層の膜厚を変えることにより、超長尺なブラシ状 CNT の層数制御を可能にした。バッファー層は鉄のナノクラスターの形状やサイズ制御に有効であることが判明した。以上の CVD パラメータを最適化することにより、12 時間の CVD 時間で 7mm の長さの長尺ブラシ状 CNT を合成することを達成した。

(3) 基板を酸化シリコン基板にすることで触媒の鉄のマイグレート効果を抑制できることが分かった。さらに、鉄触媒表面を事前に酸化することにより鉄のマイグレートをより効果的に抑制できることが分かった。これらの結果を用い、赤外加熱式連続 CVD 装置を用いてブラシ状 CNT の高密度化を達成した。

(4) ウェットプロセスにおける鉄触媒溶液を作製するために溶剤として Dimethylformamide を用いたことで、 10^{10} 本/ cm^2 の高密度のブラシ状 CNT を $200 \mu\text{m}$ の高さに合成することが可能となった。

(5) 基板が酸化物かどうかにより、同一 CVD 条件でも合成されるブラシ状 CNT の形状が変化することを明らかにした。これは、X線光電子分光分析により、各基板の加熱後における触媒の酸化度が全く異なることが原因であることを明らかにした。これより、触媒の酸化度を最適化することによりブラシ状 CNT の高さ制御が可能となった。また、酸化物でない窒化シリコン基板を使用し、成長条件を最適化することにより、 $400 \mu\text{m}$ の長尺なブラシ状 CNT を合成することが可能となった。

以上の諸成果は、ブラシ状 CNT の高さ、嵩密度、その他の物性の制御可能な大量合成技術に関し重要な知見を与えるとともに、工業化に関する有益な情報を提供した独創的な研究であり、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。