



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

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2010-02-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 長坂, 岳志 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00000023

大阪府立大学博士論文

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

2009年7月

長坂 岳志

目次

第1章 序論	1
参考文献	
第2章 カーボンナノチューブ	9
2-1 緒言	9
2-2 カーボンナノチューブの発見と今後の展開について	9
2-3 カーボンナノチューブの各種合成法	12
2-3-1 アーク放電法	12
2-3-2 レーザーアブレーション法	13
2-3-3 化学気相成長 (CVD) 法	13
2-4 ブラシ状カーボンナノチューブの応用用途	15
2-5 ブラシ状カーボンナノチューブの合成メカニズム	18
2-6 結言	20
参考文献	
第3章 ブラシ状カーボンナノチューブ合成装置	25
3-1 緒言	25
3-2 抵抗加熱式小型 CVD 装置	25
3-3 赤外加熱式連続 CVD 装置	27
3-4 結言	29
参考文献	
第4章 ブラシ状カーボンナノチューブの高速成長	31
4-1 緒言	31
4-2 実験方法	32
4-3 実験結果および考察	35
4-4 結言	41
参考文献	

第5章 超長尺ブラシ状カーボンナノチューブの合成と層数制御	43
5-1 緒言	43
5-2 超長尺ブラシ状カーボンナノチューブの合成	43
5-2-1 実験方法	43
5-2-2 実験結果および考察	44
5-3 超長尺ブラシ状カーボンナノチューブの層数制御	50
5-3-1 実験方法	50
5-3-2 実験結果および考察	50
5-4 緒言	60

参考文献

第6章 高速昇温プロセスに適合したブラシ状カーボンナノチューブの合成用触媒	63
6-1 緒言	63
6-2 実験方法	63
6-3 実験結果および考察	64
6-4 結言	70

参考文献

第7章 湿式触媒を用いたブラシ状カーボンナノチューブの合成	73
7-1 緒言	73
7-2 実験方法	73
7-3 実験結果および考察	74
7-4 結言	79

参考文献

第8章	ブランチカーボンナノチューブ合成における基板の影響	81
8-1	緒言	81
8-2	実験方法	81
8-3	実験結果および考察	82
8-4	結言	91
参考文献		
第9章	総括	93
謝辞		97

第1章 序論

近年、ナノテクノロジー（nano-technology:超微細技術）は画期的な革新・発展・進化を叶える科学技術として最も注目を浴びている。ナノテクノロジーはこれまでの伝統的科学的分野、例えば物理、化学などが既存の枠にとらわれず相互に影響して融合するべきである特別の分野といえる。この技術はIT（情報通信技術）、バイオ、材料、エネルギーなど広範な産業の基盤に関わるものであり、21世紀の最重要技術として捉えられている。2001年、米国で国家ナノテクノロジー戦略（NNI）がスタートし、2,3年後には日本を始め欧州、アジア各国で様々な政府プロジェクトが立ち上がり、大幅な予算投入が行われている。全世界では総額1兆円規模の投資額と言われている。現在、各国ではこの5~10年間の取り組みに対する課題を改めて整理し、将来に向けての施策が検討され始めている。当然ながら、様々な研究機関や研究者らによる技術開発・技術革新はこれからも活発に進められていくことであろう。

ナノテクノロジーとは、原子や分子の配列をナノスケール（ 10^{-9}m ）で自在に制御することであり、望みの性質を持つ材料、望みの機能を発現するデバイスを実現し、産業に生かす技術である。例えば、高密度・高速に情報を蓄積でき、エネルギー消費の少ない情報処理デバイスが求められているが、これを実現するための方法として1つ1つの部品を小さくすることが考えられる。しかし、既存の技術では限界があるため、これまでとは異なった方法で、まさにナノメートルのレベルの精度で部品を加工する技術が必要となってくる。分子・原子数個レベルの大きさのナノサイズの物質では特有の量子効果や表面効果が見られるようになるため、全く新しい材料を作り出すこともできるようになる。

ナノテクノロジーの産業利用として、最近では“ナノテク化粧品”や“ナノテク繊維”も登場して、日常生活に少しずつではあるが浸透してきている。物を小さくしていくと、その本来の性質が際だって現れ、あるいは全く新しい機能が生まれる。ナノテクノロジーは小さなものの特質を究め、役に立つ材料を生み出し、さらにそれを使った素子やシステムを作り上げることを目指している。表1-1には、ナノテクノロジーにより新たに生みだされる応用用途例を示している。

表 1-1 ナノテクノロジーの応用用途例

分野	製品
電子産業	高密度記録素子、ディスプレイ、高速情報処理デバイス
医薬品産業	特定部位薬品注入、無拒絶反応臓器、埋め込みセンサー、ナノロボット
エネルギー産業	電池、太陽電池、水素貯蔵
製造加工産業	顕微加工、マイクロロボット、ナノマシン
化学産業	触媒、磁性流体
宇宙産業	計量宇宙往還機(スペースエレベーター)、ロボット
航空産業	計量材料、タイヤ、塗装剤
環境産業	有害物質除去フィルター

製造加工産業の「マイクロロボット」では数ある用途の中でもスーパーインクジェット技術が代表的である。インクを微小な液滴としてノズルから噴射し、紙面に付着させて図形を描く。この数年で精細度もスピードも飛躍的に向上していると言われている。この技術が「高密度記録素子」などの半導体微細加工技術として注目されている。最近、(独)産業技術総合研究所では従来のインクジェットと比較して、1/10以下の微細パターンを形成できる新しいタイプのインクジェット技術の開発に成功した。

電子産業の「ディスプレイ」では液晶ディスプレイの進歩が著しい。通常の液晶ディスプレイは、100万個の薄膜トランジスタ(TFT)をガラス基板に集積化して液晶を常時稼働させる。ガラス基板に液晶分子を均一に配向させ、液晶の向きが一様に揃った状態を作ることが必要とされてきたが、近年、特定のマイクロな構造を基板表面に与えると、液晶に多重メモリー性を持たせることができるようになった。すなわち、電池がなくなっても表示が消えない超低消費電力の液晶ディスプレイが可能となった。

医薬品産業の「特定部位薬品注入」では、ドラックデリバリーシステム(DDS)が注目を浴びている。これは、21世紀最大の課題と言われている癌の克服に貢献できる。患部にだけ選択的に抗癌剤を集中的に送り届ける技術である。これまでの技術では為し得なかった事がナノテクノロジーの進歩により達成される。

以上、述べてきたようにナノテクノロジーの開発は、現在も活発に鋭意進行中であるが、産業に利用されるナノサイズの物質として最も注目され、期待度の非常に高いものがカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT) である²⁾。CNT は 1991 年に Iijima により報告された³⁾。CNT は、(単層の場合) 直径が約 1nm、長さが約 1 μ m 以上の円筒形の構造を持ち、炭素だけからなる物質である。中空は真空である。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。CNT には、円筒面が多層の CNT (Multi-walled Carbon Nanotube: MWNT) と単層の CNT (Single-walled Carbon Nanotube: SWNT) がある。2 層のものは特別にダブルウォール CNT (Double-walled Carbon Nanotube: DWNT) と呼ばれている。グラフェンシート (グラファイトの六角編み目シート) の巻き方により金属的あるいは半導体的性質を示すなど、CNT が持つ特異な性質も CNT が最も注目される所以である。

CNT の製造法には様々なものがあるが、化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD)⁴⁻⁶⁾、アーク放電法⁷⁾、レーザー蒸発法^{8),9)}が挙げられる。アーク放電法、レーザー蒸発法は欠陥が少なく純度の高い CNT が得られるが、装置上スケールアップには不向きである。一方、CVD 法は欠陥が多く、比較的純度の低い CNT が得られるが、原料ガスを連続供給するため大量生産に向いている。現在、さらなる要求に応えるために、CNT が高品質かつ安価に生産できる製造法が求められている。CVD 法には触媒が不可欠であるが、CNT を製造するために鉄、ニッケル、コバルト等の触媒が一般的に使用される¹⁰⁾。また、触媒に複数の金属を用いることにより、特異な構造を持つ炭素構造物を合成することもできる¹¹⁾。

CVD 法は用いられる触媒金属の種類や量さらには形態を変えることで得られる合成物が全く異なる。触媒金属は薄膜や微粒子として用いられることが多いが、このような形態の触媒を用いる理由として、プロセスの簡素化や低コスト化が挙げられる。さらには、合成された CNT の性状や密度に関し、CVD 条件を最適化することにより CNT の形状が制御できることにある¹²⁻¹⁶⁾。

本研究では、特異な形態をした「ブラシ状 CNT」の合成プロセスの研究に特化している。ブラシ状 CNT とは、図 1-1 の SEM (Scanning Electron Microscopy) 像に示されるように、シリコンウエハなどの平滑な基板面に対し、高密度の CNT が林立成

長したものである。ブラシ状 CNT は薄膜型の触媒を用いて CVD 法により合成される。CNT は機械的特性や電気伝導特性に優れていることから、電子デバイスの用途に期待されている。したがって、ブラシ状 CNT はその独創的な形状から、高比表面積の特徴を活用したスーパーキャパシタ用電極材料や CNT の林立成長の形状を利用した異方性樹脂シートなどの用途に期待されている。また、将来最も有望な応用用途として、CNT の密集性を利用した「ロープ状 CNT 撚糸」の開発が期待されている¹⁷⁻²³⁾。図 1-2 に示されるように CNT のみで構成された新しい繊維材料である。黒い糸の様なものがロープ状 CNT 撚糸である。これは、CNT 同士がファンデルワールス力により凝集したものである。この素材は、CNT の持つ優秀な電気特性や機械的特性を兼ね備えた超高機能材料として、今後様々な分野で利用される。従来、CNT 自身はナノサイズであり、本来目に見えない構造を有するものであったために、取り扱いや加工性が悪かった。一方、ロープ状 CNT 撚糸は肉眼で確認できるため、加工性は飛躍的に増加し、様々な応用品へと展開が可能となる。ロープ状 CNT 撚糸は、ブラシ状 CNT を基板から剥離させ引き出すことにより作製できる。

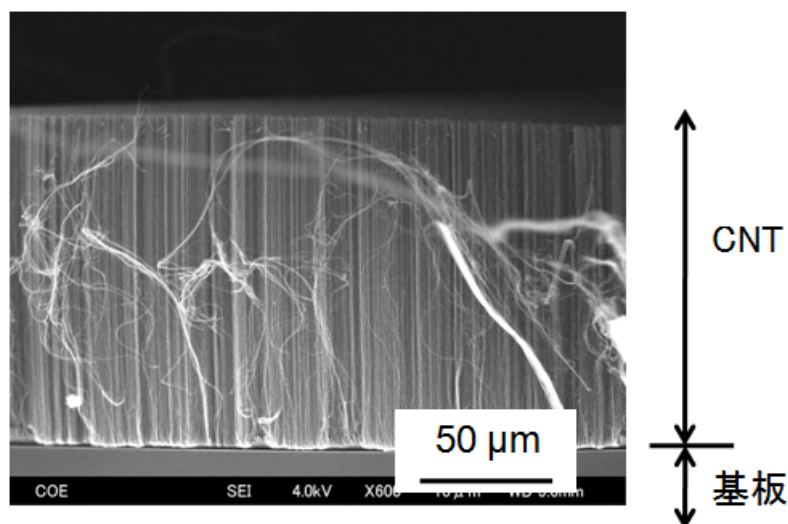


図 1-1 ブラシ状 CNT の SEM 像

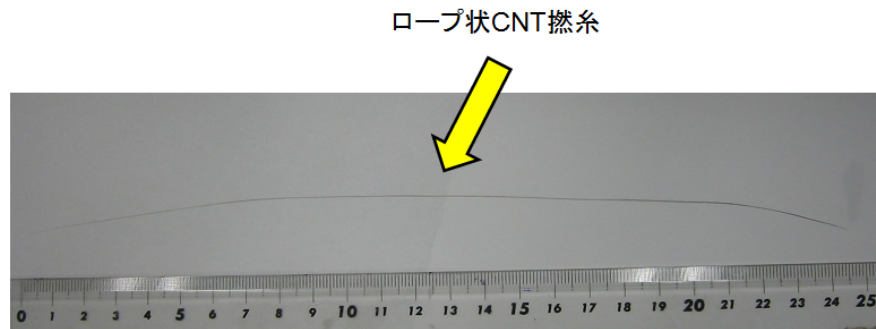


図 1 - 2 ロープ状 CNT 撚糸

現在のブラシ状 CNT 開発の問題点として、合成プロセスについて詳しく言及した報告が少ないことが挙げられる。CVD 条件さえ適度に選定しさえすればブラシ状 CNT は合成できなくはない。しかしながら、下記観点から合成プロセスを精査検討した報告は少なく、そこで本研究では下記のファーストワン技術の合成プロセスを検討した。

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と考えられる。そこで本研究では「大量生産（低コスト化）」「高効率成長」を可能とする合成プロセスについて検討した。

同様に、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「形状制御」に着目し研究を行った。形状制御が可能な合成プロセスは非常に有益といえる。

以下に本論文の構成を述べる。

まず第 2 章では、CNT の基礎として、CNT の構造、特徴、合成方法、将来性について簡潔に述べ、ブラシ状 CNT の特徴、応用用途、さらには合成メカニズムについて説明している。

第 3 章では、本研究で使用したブラシ状 CNT 合成装置について詳細を述べている。

合成プロセスの開発として、第 4 章ではブラシ状 CNT の高効率成長、低コスト化の観点から、ブラシ状 CNT の高速成長について述べている。極めて少量の原料ガスで短時間で効率良く CNT が成長する技術について述べている。

第 5 章ではブラシ状 CNT の形状制御の観点から、mm オーダーの CNT の長尺化合

成について述べている。触媒条件（成膜条件）を最適化し、CVD は水分アシスト法を使用している。さらには、触媒の膜厚を変化させることにより CNT の層数の制御が可能であることを見出した。

第6章では、形状制御の観点から、CVD のスループットに優れた赤外加熱式連続 CVD 装置を用いて、急速昇温による弊害（微粒子の肥大化）を抑制させる触媒作製技術を確立し、触媒微粒子の微細化を行い、超高密度のブラシ状 CNT の合成を行った。

第7章では、ブラシ状 CNT の大量生産、低コスト化に着目し、従来の物理的な乾式触媒（蒸着、スパッタ）に代わる安価で生産性の高い、湿式触媒作製技術の確立を行った。

第8章では、ブラシ状 CNT の形状制御を目指し、使用基板（酸化シリコン／窒化シリコン）によるブラシ状 CNT 合成の特性の違いを明確にし、CVD 条件を最適化することにより、CNT 高さの制御が可能であることを示した。

最後に第9章では総括を行った。

参考文献

- 1) ナノテクノロジーハンドブック、日経 BP 社
- 2) ナノカーボンハンドブック (株) エヌ・ティー・エス
- 3) S. Iijima: *Nature* **354**, 56 (1991).
- 4) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, and H. Dai: *J. Phys. Chem. B* **105**, 11424 (2001).
- 5) S. N. Zaretskiy, Y. Hong, D. H. Ha, J. Yoon, J. Cheon, and J. Koo: *Chem. Phys. Lett.* **372**, 300 (2003).
- 6) C. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber: *J. Phys. Chem. B* **106**, 2429 (2002).
- 7) H. H. Kim and H. J. Kim: *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1818 (2007).
- 8) H. M. Cheng, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, and M. S. Dresselhaus: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3282 (1998).
- 9) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, X. Chuhui, H. L. Young, G. K. Seong, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tombnek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley: *Science* **273**, 483 (1996).
- 10) F. Le. Normand, C. T. Fleaca, M. Gulas and O. Ersen: *J. Mater. Res.* **23**, 619 (2008).
- 11) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1242 (2000).
- 12) S. Chakrabarti, T. Nagasaka, T. Yoshikawa, Y. Pan, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L720 (2006).
- 13) S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, and Y. Nakayama: *J. Phys. Chem. C* **111**, 1924 (2007).
- 14) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, S. Akita, and Y. Nakayama: to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 15) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, and Y. Nakayama: to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 16) T. Nagasaka, M. Yamamura, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Akasaka, K. Hirahara and Y. Nakayama: to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.*

- 17) T. Mirfakhrai, M. Kozlov, S. Fang, M. Zhang, R. H. Baughman, and J. D. Madden: Proceeding of the SPIE-The International Society for Optical Engineering **6927**, 692708-1-8 (2008).
- 18) M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman: Science **306**, 1358 (2004).
- 19) K. R. Atkinson, S. C. Hawkins, C. Huynh, C. Skourtis, J. Dai, M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, and R. H. Baughman: Physica B **394**, 339 (2007).
- 20) K. Kita, M. Nishimura, T. Akai, N. Taniguchi, M. Horiguchi, and Y. Nakayama: Proc. H18 Meet. Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Izumi, P. 138, 2006. [in Japanese].
- 21) M. Nishimura, K. Kita, T. Akai, N. Taniguchi, M. Horiguchi, and Y. Nakayama: Proc. H18 Meet. Technology Research Institute of Osaka Prefecture, Izumi, P. 139, 2006. [in Japanese].
- 22) K. Kita, M. Horiguchi, M. Nishimura, T. Akai, Y. Abe, N. Taniguchi, and Y. Nakayama: Proc. 4th Korea-Japan Joint Symp. Carbon Nanotube, Kyoto, P. 72, 2007.
- 23) K. Kita, M. Nishimura, T. Akai, Y. Abe, N. Taniguchi, M. Horiguchi, and Y. Nakayama: Proc. H19 Autumn Meet. Society of Fiber Science and Technology Japan, Kyoto, P. 105, 2007, [in Japanese].

第2章 カーボンナノチューブ

2-1 緒言

前章で述べたように、1991年に発見されたCNT¹⁾は最先端をいくナノテクノロジー素材として大いに注目されている。それらはユニークな電子特性や優位な機械特性を有している。最近、これらの特性を生かした開発が広範囲に進められている。また、CNTの合成法にも様々なものが報告されている。

創造的なCNT材料の一つとして、高配向したブラシ状のCNT材料がある。この「ブラシ状CNT」は特定条件下でシリコンウエハの様なフラットな基板上に合成される²⁻⁵⁾。ブラシ状CNTの特徴として、CNT長さが全く同じであり、高純度のCNTで構成され、残存する触媒の比率は相対的に小さいことが挙げられる。このブラシ状CNTの応用用途の研究はその特異な形状から今後さらなる発展が期待される。

本章では、CNTの総説として、世界で最初に発見されたCNTの紹介、ならびにこれまでに報告されているCNTの各種合成法について述べる。さらにはブラシ状CNTの有望な応用用途について延べ、ブラシ状CNTの合成メカニズムについて解説する。

2-2 カーボンナノチューブの発見と今後の展開について

ヘリウムガス中で直流アーク放電(2-3項にて詳細は記述する)により炭素電極を蒸発すると、フラーレンを含んだ煤の他に陰極部分に炭素の堆積物が形成される。1991年、Iijimaはこの堆積物に着目し、これを電子顕微鏡で調べることにより多層のCNTを発見した¹⁾。炭化水素ガスの熱分解による円筒状の炭素繊維はすでに知られていたが、Iijimaの発見したCNTは従来のファイバーよりも細く、ほぼ完全にグラファイトの各層が入れ子状的に積層し、先端はフラーレンと同様に五員環が入ることにより閉じている。直径はナノメートルのオーダーである。図2-1にTEM(Transmission Electron Microscopy)像を示す¹⁾。図より、グラフェンシートが同心円状に等間隔に重なっているのが分かる。これを多層CNT(Multi-walled Carbon Nanotubes: MWNT)と呼ぶ。それに対して、ただ1枚のグラフェンシートが巻いたものを単層CNT(Single-walled Carbon Nanotubes: SWNT)と呼ぶ。これは、鉄属の遷移金属を触媒として含む炭素

電極を蒸発して作製できることが 1993 年に見出された⁶⁾。

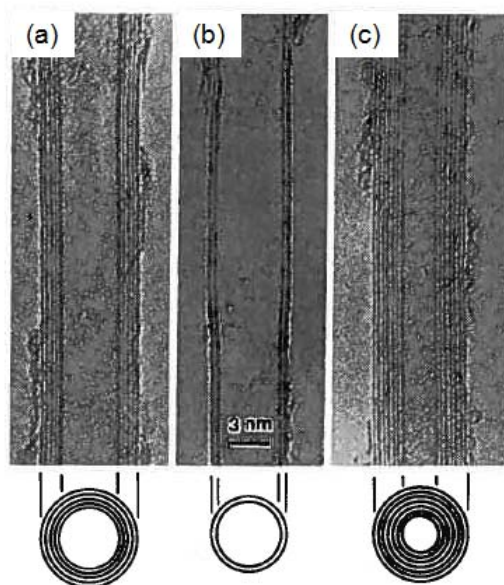


図 2-1 アーク放電法により作製した CNT の TEM 像¹⁾

(a) 5層の CNT、(b) 2層の CNT、(c) 7層の CNT

六方格子の模様の付いた紙を丸めて円筒面をつくると CNT ができるが、巻き方により 3 種類の CNT ができる。図 2-2 に CNT の種類と構造を示す。チューブ軸に対して円筒面の切り口の形から (a) をアームチェア型 CNT、(b) をジグザグ型 CNT、(c) をカイラル型 CNT とそれぞれ呼ぶ。カイラル CNT は螺旋を巻く様な形状をしている⁷⁾。

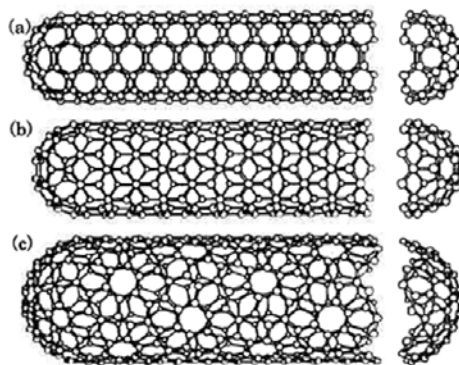


図 2-2 CNT の種類と構造⁸⁾

(a) アームチェア型 CNT、(b) ジグザグ型 CNT、(c) カイラル型 CNT

CNT は直径が nm オーダーであり、長さに制限を受けない円筒形の構造を持ち、炭素だけからなる物質である。中空部分は真空である。直径と長さの比（アスペクト比）が大きく柔軟で引っ張り強度が極めて強い「細い糸」である。この強度は同じ重さあたりで比較すると、鉄のワイヤーの 100 倍以上になる。また、CNT の電子状態は電子の波動として量子性が顕著に現れる大きさであり、金属にも半導体にもなるという性質を有する。このように弾性的、電子的にたぐいまれな性質によって機能材料としての多くの可能性が詠われている。

直径 1nm という大きさは、微細技術で作られるどの細さよりも極めて細い材料であり、多くの応用が採用されている⁴⁾。現在、多くの CNT が市販され、応用に向けた環境は整っている。例えば、CNT を電子銃としてディスプレイにすることや⁹⁾、SPM (Scanning Probe Microscopy)、STM (Scanning Tunneling Microscopy)、AFM (Atomic Force Microscopy) の探針として MWNT が既に実用化されている^{10), 11)}。CNT 探針の SEM (Scanning Electron Microscopy) 像を図 2-3 に示す。従来のシリコン製の探針と比較して CNT 探針は飛躍的な測定精度を得ることができる。また、リチウム二次電池や、静電容量の大きな材料(キャパシター)としても研究は進められている。このような応用用途の裾野は広がる一途であり、重ねて述べるが「CNT が極めて細い」という構造によるところが大きい。今後は、この構造をどう使うか新たな発想が期待される。

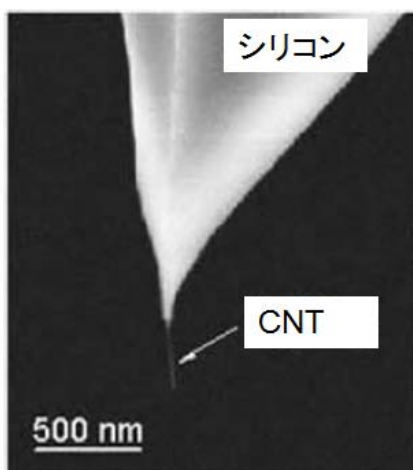


図 2-3 CNT 探針の SEM 像

(<http://www.jeol.co.jp/products/field/nanotec/carbon/carbon001htm>)

2-3 カーボンナノチューブの各種合成法

CNTの合成法には代表的な方法として、①アーク放電法、②レーザーアブレーション法、③化学気相成長（Chemical Vapor Deposition）法が挙げられる。順に説明する。

2-3-1 アーク放電法

最初にCNTが発見されたのはこの方法によるものである。図2-4に示すようにアーク放電法は炭素電極を二つ対向させ、直流アーク放電で炭素を蒸発させ、チャンバー上部のところに煤が付く。CNTは陰極の堆積物として得られる^{1), 12), 13)}。雰囲気ガスとしてはヘリウムガスやアルゴンガスなどの不活性ガスが主流であるが、メタンガスのように水素原子を含むものを使用した報告もある。メタンガスの方がMWNTの合成に効果があることが報告されている¹⁴⁾。

作製されたCNTの特徴として結晶性が高いこと、共存するナノ粒子が少ないことが挙げられる。一方、鉄やコバルトやニッケルなどの金属触媒を含む炭素電極を蒸発させることによりSWNTが作製できる^{2), 15), 16)}。作製されたCNTは結晶性、さらには直線性に優れているが、一度に合成される量は限られており大量合成には不向きである。

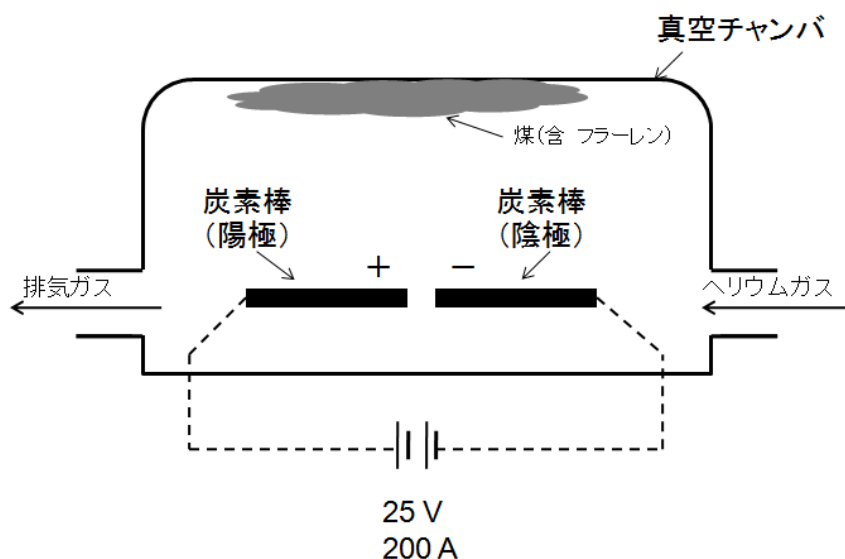


図2-4 アーク放電法によるCNT作製

2-3-2 レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法^{17), 18)}では炭素ロッド中に触媒金属を混入しておき、レーザー光を照射すると高温下で昇華した炭素が冷却されて石英管の内壁に煤が付く。この煤中に SWNT が存在している。図 2-5 にレーザーアブレーション法の概要図を示す。基本的にはアーク放電法の改良といえるがレーザーを使用するため生産コストが高くなるという欠点を有する。しかしながら、得られた SWNT は欠陥が少なく高純度のものが得られる¹⁹⁾。CNH (カーボンナノホーン) はこの方法で得られる。ただし、CNH は触媒を使用しない²⁰⁻²²⁾。

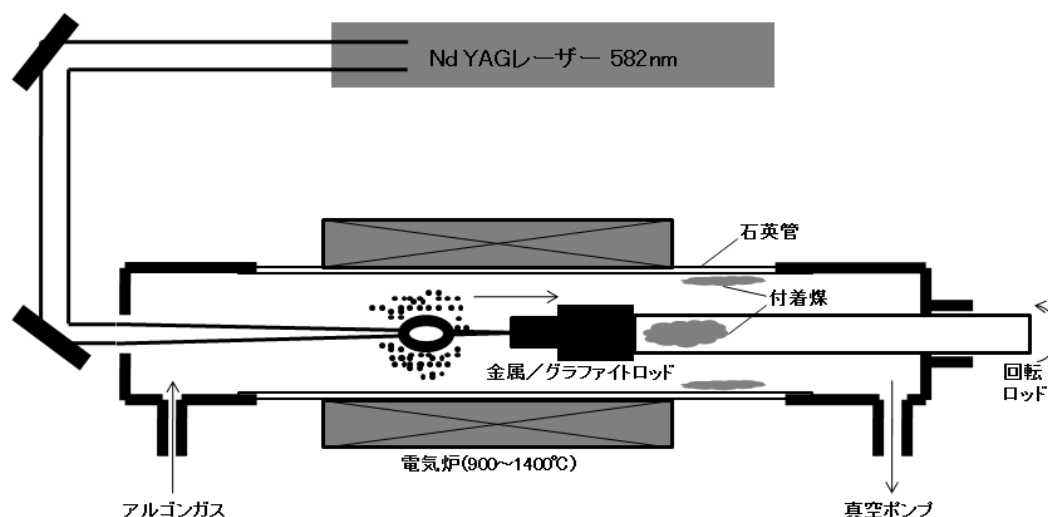


図 2-5 レーザーアブレーション法による CNT の作製

2-3-3 化学気相成長 (CVD) 法

CVD 法²³⁻²⁵⁾はアーク放電法、レーザーアブレーション法とは異なり、電気炉とキャリアガス供給部、および原料ガス (カーボンソースガス) の供給部とで構成される。図 2-6 に CVD 法による装置概略図を示す。非常に簡略な構成であることが分かる。原料ガスにはアセチレンガスやエチレンガスなどの炭化水素ガスが使用される。キャリアガスにはヘリウムガスなどの不活性ガスが使用される。キャリアガスで希釈された炭化水素ガスが反応炉に所定量供給され、反応炉内に設置した基板と接触する。一般的には反応炉には石英管が使用される。石英管内に設置された基板にはあらかじめ触媒金属を

コーティングしてある。触媒金属のコーティングには触媒溶液をスピコートなどで薄く塗布したものや、乾式の物理的な蒸着やスパッタリングにより極めて薄く成膜したものが使用される。原料ガスが触媒に作用することにより炭化水素ガスの C-H が切断され、活性の高いラジカルなカーボン(C*)が触媒に取り込まれ CNT が成長する。

反応炉である石英管には電気炉により温度をかけるが、温度は炭化水素ガスが分解する 700~1000°C が適当である。所定の反応時間が終了すると基板上に CNT が合成されている。触媒としてよく用いるのは鉄の微粒子が挙げられる。この方法はもともと炭素繊維を合成する方法であり、信州大学の Endo の方法が有名である^{26), 27)}。

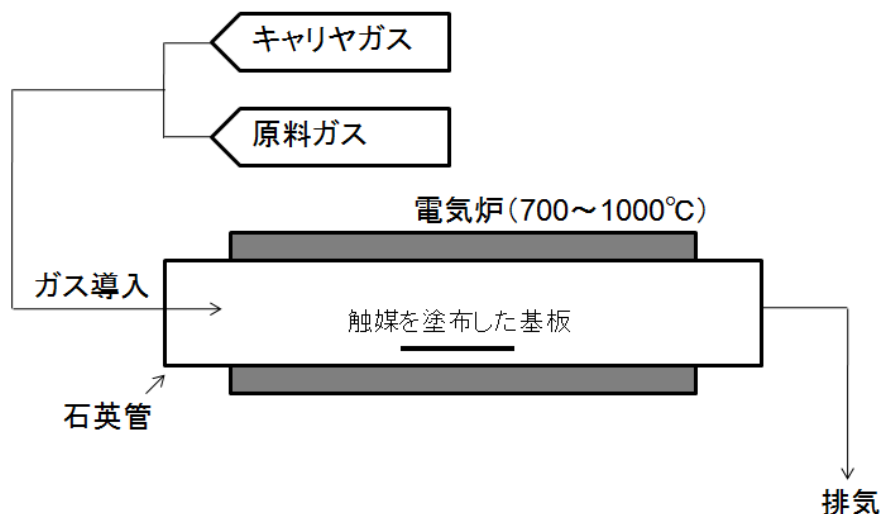


図 2-6 化学気相成長 (CVD) 法 装置概略図

CVD 法による CNT 合成では、基板上に CNT を直接合成することができる。さらには、合成条件を最適化することにより、基板上に CNT を配向させることが可能である。基板上に CNT が配向したものを「ブラシ状 CNT」と呼ぶ。過去の報告では、アセチレンガスによって 700°C 以下の温度でガラス基板上のニッケル触媒から CNT を垂直配向させた報告がある²⁸⁾。また、アルミナ基板に埋め込まれたコバルト触媒から CNT を垂直配向させた例もある²⁹⁾。CVD 法によって合成される CNT はアーク放電法やレーザーアブレーション法によるものと比較して結晶性は良くないが、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。極論すれば加熱装置さえあれば容易に CVD を行うことができるといえる。したがって、装置の大型化が容易で工業的に優れている。

本研究はブラシ状 CNT の合成に関する研究であるが、ブラシ状 CNT の合成にはこの CVD 法を採用している。

2-4 ブラシ状カーボンナノチューブの応用用途

特異的な CNT 材料の一つにブラシ状 CNT がある。これは、先に述べたようにシリコンウエハ等の平滑な基板の上に多数本の CNT が垂直にかつ密集して林立成長したものである。図 2-7 にブラシ状 CNT の代表的な SEM 像および TEM 像を示す。個々の CNT の長さがほぼ揃っているという特徴を有する。ブラシ状 CNT の合成はシリコンウエハや酸化シリコン膜付きシリコンウエハに触媒として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 を行う。触媒膜厚やガス条件等の CVD 条件が最適でないと CNT は垂直に成長しない。その場合、基板には膜状のカーボン構造物や粒子状のカーボンブラックが合成される。仮に CNT が成長したとしても垂直に林立せず CNT 同士が絡み合った絨毯状のものが合成される。

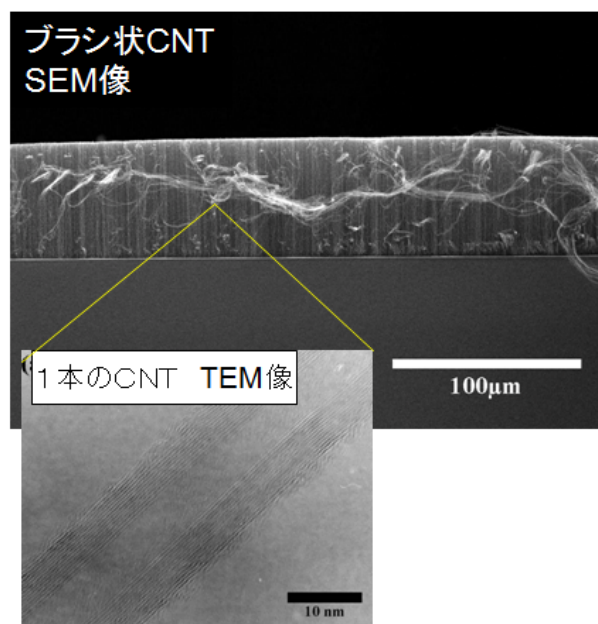


図 2-7 ブラシ状 CNT の SEM 像および TEM 像

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 燃糸等の様々な用途が期待されている。中でも特筆すべき用途として、ロープ状 CNT 燃糸は CNT のみで構成された新しい繊維材料として非常に注目を浴びている。図 2-8 にロープ状 CNT 燃糸を作製するモデルを示す。これは、CNT 同士がファンデルワールス力により凝集したものである。この素材は、CNT の持つ優秀な電気的特性や機械的特性を兼ね備えた高導電性・高強度材料として、将来様々な分野で利用されると考えられる。CNT はナノサイズであり、本来目に見えない微細な構造を有するものであるため、その取り扱いや加工性が悪かった。一方、「ロープ状 CNT 燃糸」は肉眼で確認できるため、加工性は飛躍的に増加し、様々な応用品へと展開が可能となる。

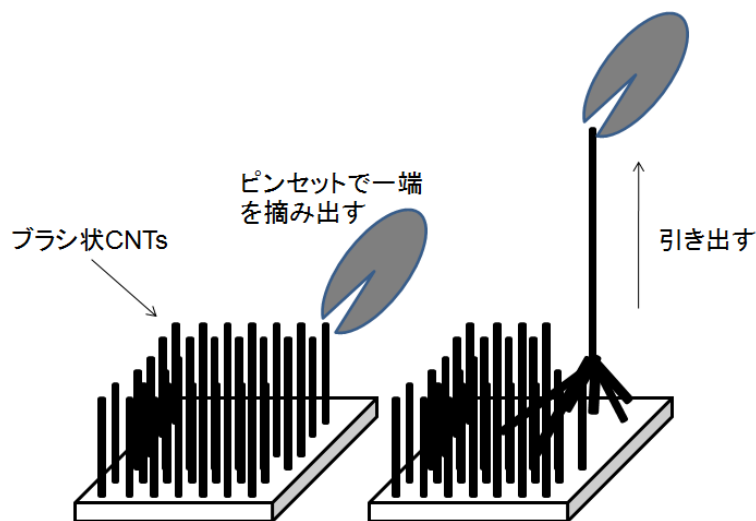


図 2-8 ロープ状 CNT 燃糸を作製するイメージ図

ロープ状 CNT 燃糸の作製方法は、ブラシ状 CNT を基板から剥離させ引き出すことにより作製できる。具体的には、ピンセット等で CNT の束を摘み出したり、基板を劈開して劈開片から CNT の集合体を引き延ばす。集合体はロープ状になっており、これに撚りかけることによりロープ状 CNT 燃糸が作製できる。基板を劈開した場合、引き出し幅が広くなりロープ状ではなくシート状の集合体も作製が可能となる。ブラシ状 CNT の密度（単位体積あたりの CNT 重量[mg/cc]：高密度）が大きくなればなるほどロープ状を形成しやすくなる。すなわち、単位面積あたりにいかに多くの本数の CNT を成長させるかがポイントとなる。図 2-9 にはロープ状 CNT を引き出している様子を示す。図 2-10 はロープ状 CNT 燃糸をロールに巻き付けたものである³⁰⁾。引き出し条件次第では 10m もの長尺の CNT 燃糸を作製することができる。



図 2-9 ロープ状 CNT を引き出しているところ



図 2-10 ロープ状 CNT 撚糸をロールに巻き付けたもの³⁰⁾

2-5 ブラシ状カーボンナノチューブの合成メカニズム

ブラシ状 CNT の合成メカニズムを説明する前に CNT 一本の成長メカニズムについて触れる。CVD 法による CNT 一本の成長メカニズムは様々な研究者によって推論されてきた。これまでに報告されてきたモデルを紹介する。

炭化水素ガスと触媒金属を反応させ、炭素構造物を合成する際に鉄やニッケルやコバルトが触媒として高い能力を持つことは CNT が発見される前からわかっていたが、そのメカニズムは明らかではなかった。炭化鉄が有効な触媒であると主張している報告もある³¹⁻³³⁾。一方、反応中の触媒自身が液状であるという仮説を提唱したグループもある³⁴⁾。これは、液相状態の触媒が炭素を吸収し、過飽和状態になった炭素が析出することでグラファイトが形成されて CNT が成長するというものである。しかし、この仮説では中空状の CNT が成長する機構を説明できない。そこで、液相の触媒の“表面上”でグラファイトが層状に成長していくという推論から中空の CNT が成長するという理論を説明した論文が 1976 年に発表された³⁵⁾。この CNT 成長モデルを図 2-11 に示す。

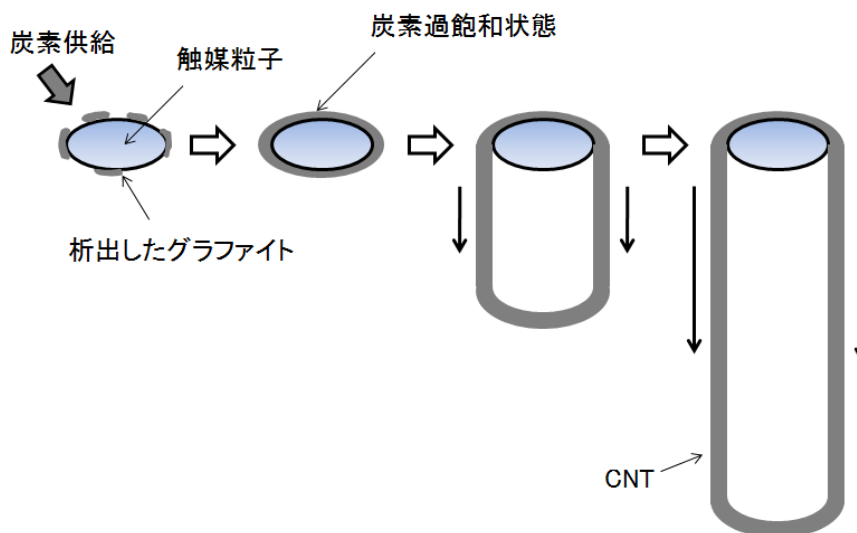


図 2-11 1 本の CNT 構造成長モデル

次にブラシ状 CNT の合成メカニズムについて説明する。所定の温度に加熱された触媒は、基板上で数～数十 nm オーダーの均一な微粒子を形成する。一方、炉内で原料ガ

スと触媒が接触し分解されたカーボン源（活性カーボン： C^* ）は、触媒微粒子表面に連続的に取り込まれ、グラファイト構造の結晶形態が触媒微粒子を囲むように形成し触媒微粒子を含有する CNT が合成される。CNT の内径は触媒微粒子とほぼ同等となり、触媒微粒子の外壁に沿ってグラフェンシート層が形成される。図 2-12 にブラシ状 CNT 成長のイメージ図を示した。図は触媒が基板上に残っている場合であるが、これを「根元成長」と呼ぶ。一方、触媒が CNT の先端にある場合を「先端成長」と呼び、これらの違いは触媒微粒子内におけるカーボンの拡散時間と触媒微粒子表面を覆い尽くすカーボンの飽和時間との違いから説明できる³⁶⁾。拡散時間より飽和時間の方が大きい場合、触媒表面が過飽和になるよりも早くカーボンは触媒の底部まで貫通する。このときカーボンの析出が触媒の底部で起こり触媒を基板から持ち上げその結果先端成長となる。一方、逆の場合（飽和時間より拡散時間の方が大）は、カーボンが触媒の底部に達するよりも触媒表面の過飽和が早く起こるため、表面からカーボンの析出が早く始まりその結果、触媒は基板上に留まり根元成長となる。

ただし、この法則に従わない場合も考えられる。触媒粒子と基板の界面エネルギーも CNT 成長モードに大きく依存していると考えられる。また、触媒と基板のシリコンとが反応してシリサイドを形成した場合は吸着力が非常に大きくなり根元成長が支配的になると考えられる^{37), 38)}。逆に吸着力が小さい場合は触媒がカーボン析出により持ち上げられ易くなるため先端成長が支配的になる。

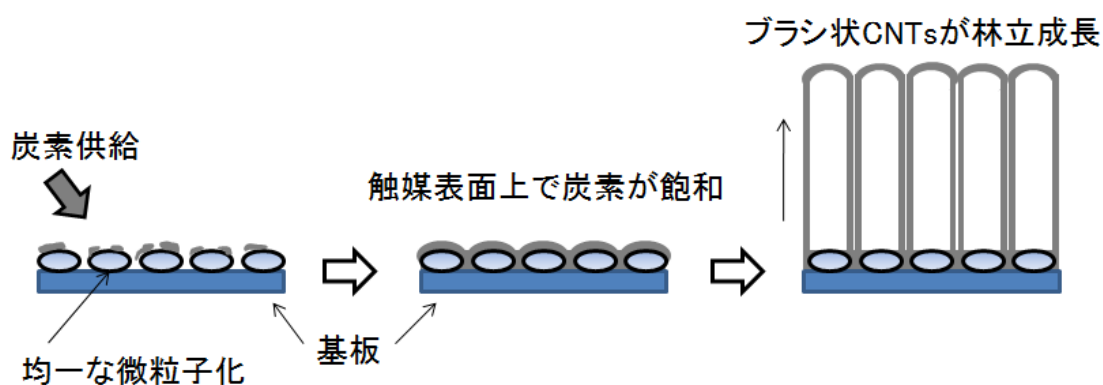


図 2-12 ブラシ状 CNT の成長イメージ図（根元成長の場合）

2-6 結言

本章では、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。本章で述べた各合成法の中で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。

さらに本章ではブラシ状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たものであるが、ブラシ状CNTの基礎的な合成メカニズムを理解することは、ブラシ状CNTの形状制御や大量合成といった応用的な合成プロセスを解明する上で非常に重要である。

参考文献

- 1) S. Iijima: Nature **354**, 56 (1991).
- 2) S. Chakrabarti, T. Nagasaka, T. Yoshikawa, L. Pan, and Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L720 (2006).
- 3) S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, and Y. Nakayama: J. Phys. Chem. C **111**, 1929 (2007).
- 4) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, and Y. Nakayama: Proc. 4th Korea-Japan Joint Symp. Carbon Nanotube, Kyoto, P. 286, 2007.
- 5) Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 8149 (2008).
- 6) S. Iijima and T. Ichihashi: Nature **363**, 603 (1993).
- 7)カーボンナノチューブの基礎 斎藤弥八、板東俊治 コロナ社
- 8)カーボンナノチューブ 期待される材料開発 CMC 出版
- 9) 余谷純子、上村佐四郎: 表面化学. Vol. **25**, No.3, 177 (2004).
- 10) T. Arie, H. Nishijima, S. Akita, and Y. Nakayama: J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 104 (2000).
- 11) H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takeyasu: Appl. Phys. Lett. **74**, 4061 (1999).
- 12) Y. Ando and S. Iijima: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L107 (1993).
- 13) H. H. Kim and H. J. Kim: Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 1818 (2007).
- 14) X. Zhao, M. Wang, M. Ohkohchi, and Y. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 4451 (1996).
- 15) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers: Nature **363**, 605 (1993).
- 16) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, and Y. Nishina: J. Phys. Chem. Solid **54**, 1849 (1993).
- 17) H. M. Cheng, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, and M. S. Dresselhaus: Appl. Phys. Lett. **72**, 3282 (1998).
- 18) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, X. Chuhui, H. L. Young, G. K. Seong, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tombnek, J. E. Fischer,

- and R. E. Smalley: *Science* **273**, 483 (1996).
- 19) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley: *Science* **273**, 483 (1996).
- 20) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Fukai, and K. Takahashi: *Chem. Phys. Lett.* **309**, 165 (1999).
- 21) S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek: *Phys. Rev. B* **62**, R2291 (2000).
- 22) S. Garaj, L. Thien-Nga, R. Gaal, L. Forro, K. Takahashi, F. Fukai, M. Yudasaka, and S. Iijima: *Phys. Rev. B* **62**, 17115 (2000).
- 23) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, and H. Dai: *J. Phys. Chem. B* **105**, 11424 (2001).
- 24) S. N. Zaretskiy, Y. Hong, D. H. Ha, J. Yoon, J. Cheon, and J. Koo: *Chem. Phys. Lett.* **372**, 300 (2003).
- 25) C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber: *J. Phys. Chem. B* **106**, 2429 (2002).
- 26) M. Endo: *Chemtech* **18**, 568 (1998).
- 27) M. Endo, R. Saito, M. Dresselhaus, and G. Dresselhaus: *Carbon Nanotubes* **2**, 35 (1997).
- 28) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassel, and H. Dai: *Science* **283**, 512 (1999).
- 29) J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 367 (1999).
- 30) JST 大阪府地域結集型共同研究事業「ナノカーボンの創成」成果
- 31) W. R. Ruston, M. Warzee, J. Hannaout, and J. Waty: *Carbon* **7**, 47 (1969).
- 32) A. Oberlin and J. P. Rouchy: *Carbon* **9**, 39 (1971).
- 33) H. P. Boehm: *Carbon* **11**, 583 (1973).
- 34) R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, and R. J. Waite: *J. Catal.* **26**, 51 (1972).
- 35) A. Oberlin and M. Endo: *J. Crystal Growth* **32**, 335 (1976).
- 36) O. A. Louchev, T. Laude, Y. Sato, and H. Kanda: *J. Chem. Phys.* **118**, 16 (2003).

- 37) G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, and D. J. Kim: *J. Appl. Phys.* **91**, 6 (2002).
- 38) C. Bower and O. Zhou: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 17 (2000).

第3章 ブラシ状カーボンナノチューブ合成装置

3-1 緒言

前章で述べたように、本研究ではブラシ状 CNT の合成には CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を採用している。CVD 法は大量合成に適しており、製造コストも低く抑えることができる。CVD 装置にも様々なものがあるが、研究の目的に応じた装置を使用することが重要である。

本章では、本研究で使用した 2 種類のブラシ状 CNT の合成装置の詳細について述べる。一つは抵抗加熱式小型 CVD 装置であり、各種 CVD 条件の依存性実験ならびに条件最適化に優れた装置である。もう一つは赤外加熱式連続 CVD 装置であり、CVD スループットに優れ、6 インチの基板が一度に処理できる連続装置である。

3-2 抵抗加熱式小型 CVD 装置

抵抗加熱式小型 CVD 装置の概略図を図 3-1 に示す。外観写真を図 3-2 に示す。本装置は第 4 章、第 5 章および第 8 章での実験で使用した¹⁻⁴⁾。ヒーターは長さ 500mm の一般的な電気炉を使用する。反応炉には外径 30mm の円筒状の石英管を使用し、マスフローコントローラー (MFC) により流量制御されたプロセスガスを反応炉内に導入した。原料ガスに水分を微量添加し、触媒の活性を高める水分アシスト法⁵⁾ (第 5 章、第 8 章) を行う場合は反応炉の手前に水分の添加機構と水分分析計を挿入する必要がある。プロセスガスには、不活性のヘリウムガスでカーボンソースガスを希釈したものをを用いた。カーボンソースガスにはアセチレンガスやエチレンガスなどの炭化水素ガスを使用した。本研究で用いた CVD 装置には、ヘリウムガスは 2 系統のラインを設けた (図 3-1 の MFC1 と MFC2)。MFC1 にはカーボンソースガスと同量のガスを流しておき、昇温時には MFC1 と MFC2 を混合したヘリウムガスのみを通気した。次に、CVD 時にはカーボンソースガスの MFC3 (V3 バルブ) と MFC1 (V1 バルブ) を瞬時に切り替えることにより、トータルのガス流量は昇温時と CVD 時とで一定流量となる。これにより、系内の圧力変動が極力低減でき、ブラシ状 CNT の高効率成長が達成できる。詳細は第 4 章で説明する。

CVD プロセスであるが、あらかじめ石英管内には触媒金属を成膜した基板を設置しておき、一定時間ヘリウムガスのみを室温下で通気し炉内の空気成分を除去した。次に昇温時には同様にヘリウムガスのみを通気し、CVD 温度にまで昇温した。昇温時にガス中に酸化成分が多く含まれていると触媒金属が強く酸化され、ブラシ状 CNT が合成できない場合がある⁶⁾。次に CVD 温度に達した後、触媒は微粒子化し活性な状態になる。次にカーボンソースガスが供給されるが、熱分解によって生成したラジカルなカーボン (C*) が触媒粒子と反応し触媒粒子を起点としてブラシ状 CNT が合成される。

CVD 終了後にはカーボンソースガスの供給を停止し、ヘリウムガスのみで反応炉内をパージした。炭化水素ガスは熱分解および縮合によって、CNT 以外に高次縮合複合環物質であるタール状の不要物質が生成される。これは、ベンゼン等も含んでおり人体には良くないので室外に希釈排気か除害排気する必要がある。タール状物質はアセチレンガスを濃くすることにより生成し易くなる。CNT の合成には全く不要な物質であり、タール状物質の生成の低減化は非常に重要である。第 4 章では少量のアセチレンガスの供給によりブラシ状 CNT の高効率成長を達成している。その場合、タール状物質の生成量は少ない。詳細は第 4 章で述べる。

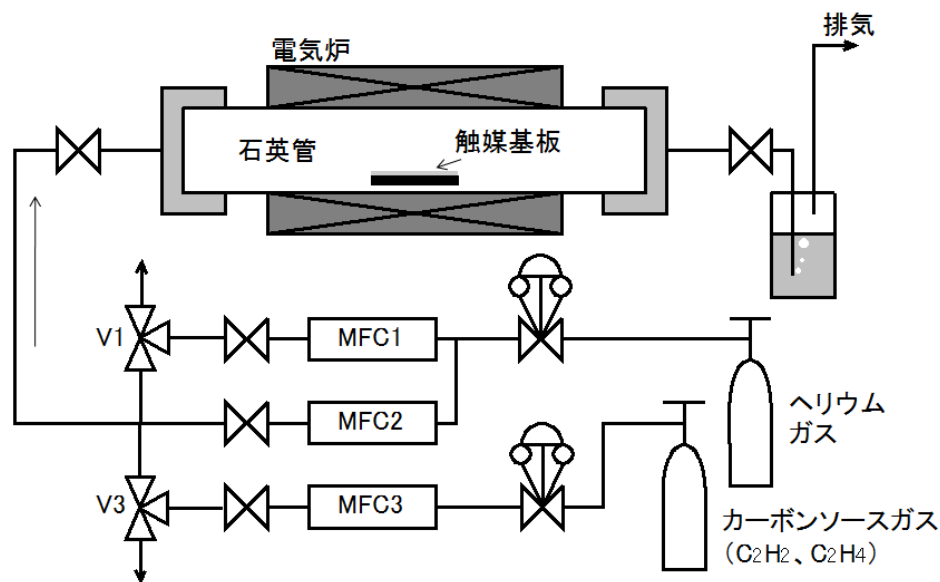


図 3-1 抵抗加熱式小型 CVD 装置の概略フロー図

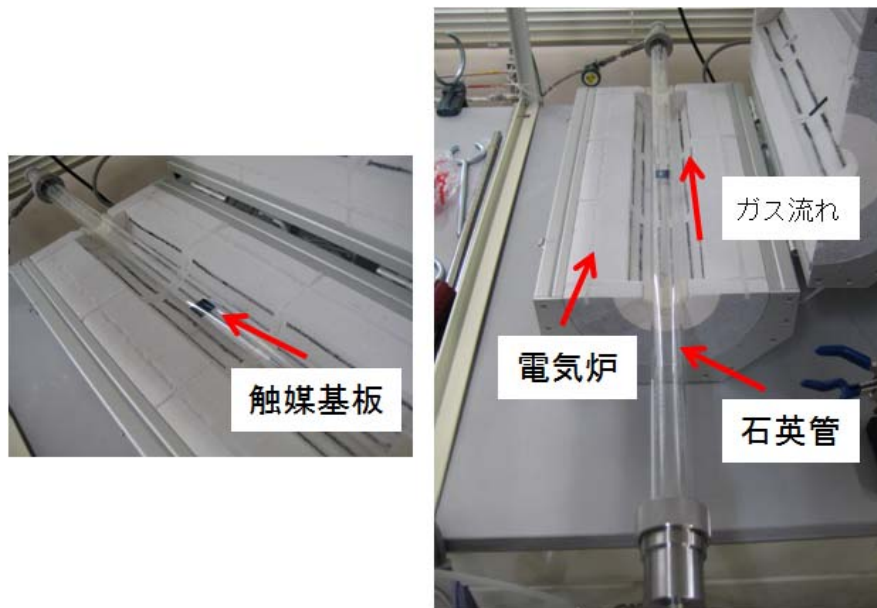


図 3-2 抵抗加熱式小型 CVD 装置（反応炉）の外観写真

3-3 赤外加熱式連続 CVD 装置

本装置外観写真と反応炉概略図を図 3-3 に示す。高速昇温ができる赤外加熱炉を搭載し、6 インチシリコンウエハ専用機であるため、6 インチ基板全面にブラシ状 CNT を合成する構造となっている。反応炉は 6 インチ基板を設置できる様な石英ガラスチャンバーで作製されている。本装置は第 6 章、第 7 章にて使用した^{6),7)}。赤外加熱炉のため昇温速度は数 10°C/秒が可能である。

ガス導入系は 3-2 項の抵抗加熱式小型 CVD 装置と同様に、キャリアガスと原料ガスの混合ガスが導入できる仕様となっている。抵抗加熱炉式 CVD 装置との仕様比較を表 3-1 に示す。

本装置は 1 バッチ 3 分程度の高速処理により CVD 時間は数秒が可能である。したがって、ブラシ状 CNT の用途拡大を想定した大量合成に対応できる仕様となっている。

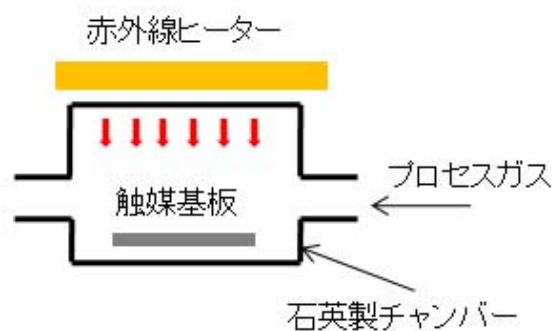


図 3-3 赤外加熱式連続 CVD 装置の外観写真と反応炉概略図

表 3-1 抵抗加熱式と赤外加熱式の仕様比較

	抵抗加熱式小型CVD装置	赤外加熱式連続CVD装置
加熱機構	電気炉	赤外炉
昇温速度	約30°C/分	数10°C/秒
昇温時間	約30分	数10秒
基板面積(触媒面積)	1~2cm角	φ6インチ
ガス流量条件 例	C ₂ H ₂ /He=15/245cc/分	C ₂ H ₂ およびHe 数L/分
CVD時間 例	15~30分	数10秒

3-4 結言

本章では、本研究で使用した CVD 装置について述べた。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。

次章以降では、これらの装置を使用し、ブラシ状 CNT の高速成長、長尺化、大面積化、大量合成プロセスの研究を実施した。

参考文献

- 1) O. Suekane, T. Nagasaka, T. Kiyotaki, T. Noasaka, and Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys. **43**, L1214 (2004).
- 2) S. Chakrabarti, T. Nagasaka, T. Yoshikawa, Y. Pan, and Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, L720 (2006).
- 3) S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, and Y. Nakayama: J. Phys. Chem. C **111**, 1924 (2007).
- 4) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, S. Akita, and Y. Nakayama: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- 5) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima: Science **306**, 1362 (2004).
- 6) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, and Y. Nakayama: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- 7) T. Nagasaka, M. Yamamura, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Akasaka, K. Hirahara and Y. Nakayama: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.

第4章 ブラシ状カーボンナノチューブの高速成長

4-1 緒言

CNT の用途は数多く考えられているが、応用形態は原子間力顕微鏡や走査型トンネル顕微鏡のプロープ、走査型プロープ顕微鏡のカンチレバー¹⁾のような 1 本の CNT を利用する場合と、フラットパネルディスプレイ用電界放出型電子源²⁾、樹脂複合材³⁾、スーパーキャパシタ、繊維など多数の CNT を利用する場合に分けることができる。特に多数の CNT をデバイスに応用する場合、用途によってその合成方法が異なり、CNT を分散して利用する方法と特定の場所に CNT を作り付ける方法に大別される。前者のような分散して利用する CNT の大量合成法としては、グラファイト電極を用いたアーク放電法⁴⁾、炭素原料ガスと触媒粒子を気相中で反応させる化学気相合成 (Chemical vapor deposition : CVD) 法⁵⁾が効果的である。一方、特定の場所に CNT を作り付ける方法としては、シリコンやガラス基板上に鉄、ニッケルなどの薄膜触媒を設けて CVD 法により成長させる方法⁶⁻⁸⁾が一般的である。この方法は、最適な条件を選択することにより、基板に対して垂直に配向したブラシ状 CNT を形成する。ブラシ状 CNT は、個々の CNT の平均長さがほぼ等しく、それらが基板と垂直な方向に配向する特徴を有している。

基板を用いたブラシ状 CNT の合成法は、CNT の成長速度が遅く生産性が低いという課題があった。金属錯体を触媒に用いた CVD 法によりブラシ状 CNT を高速合成した報告^{3), 5)}があるが、成長速度は $1\mu\text{m}/\text{秒}$ 程度であり、また、CNT の内部に触媒金属が含有するため、均質あるいは高純度の CNT を得ることができない。したがって、現状より高速な成長を実現させ、かつ結晶性が高い良質なブラシ状 CNT を合成することが重要な課題である。

また、生産コストの面からは原料ガスの利用効率を高めること、また、環境の面からは CVD 時に発生するトルエンやベンゼンなどの有害物質を低減するグリーンエンジニアリングプロセスを構築することも並行して取り組むべき重要な課題である。

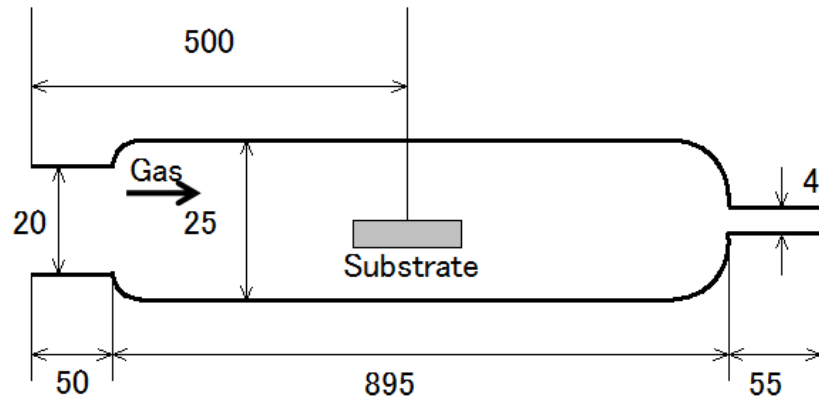
本章では、成長初期の原料ガス供給方法がブラシ状 CNT の成長に大きく影響することを見出し、1 秒間のアセチレンガスを供給することによって CNT の平均長さ (垂直に配向したブラシ状 CNT の平均高さ) が $64\mu\text{m}$ になる高速成長の技術について述べ

る。⁹⁻¹¹⁾。また、原料ガスの供給方法とブラシ状 CNT 成長の関係について考察し、その成長機構について説明する。

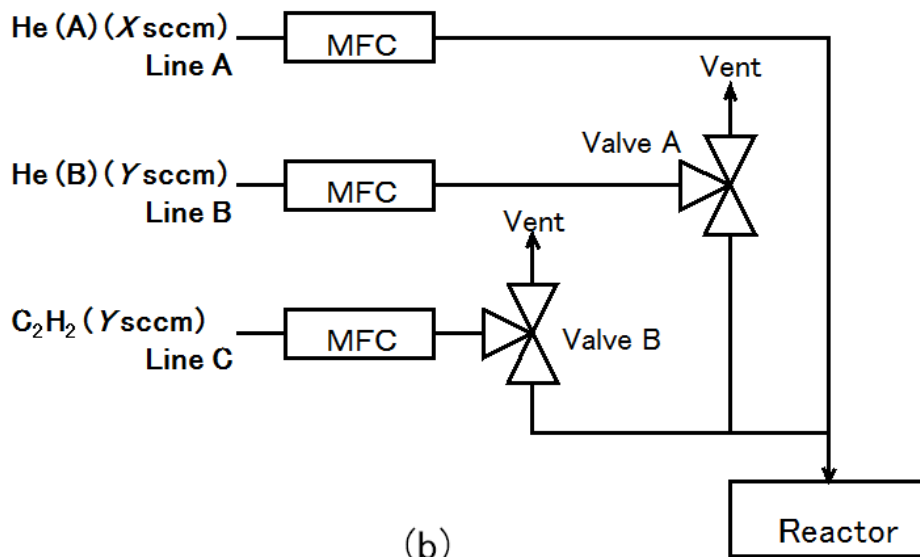
4-2 実験方法

図 4-1 (a)に研究で用いた石英製の反応管、図 4-1 (b)に原料ガス供給系の概要を示す。図 4-1 (b)のバルブシステムは、0.1 秒以下の応答速度を有する 2 つの電磁式三方バルブを具備している。触媒はシリコン基板上に 4nm の鉄薄膜をスパッタしたものをを用いた。この触媒膜付き基板を反応管に設置し、大気圧のヘリウムガス雰囲気中で成長温度の 700°Cまで昇温した。そこにカーボンソースとしてアセチレンガスを供給して CNT の成長を行った。表 4-1 に CVD 条件を示す。

3 種類の原料ガスの供給方法 (タイプ 1~3) について検討した。図 4-2 (a)、(b)にタイプ 1 およびタイプ 2 のガス供給方法を示す。タイプ 1 のガス供給方法は、CVD を行う前にライン A から X[sccm]のヘリウムガスと、ライン B から Y[sccm]のヘリウムガスを炉内に供給し、CVD 開始時に、ライン B のヘリウムガス供給を電磁式三方バルブ A により停止し、同時にライン C を通して Y[sccm]のアセチレンガスを供給する。所定の CVD 時間の後、アセチレンガスの供給を停止してライン B のヘリウムガスに切り替える。この供給方法では全ガス流量が常に一定(X+Y[sccm])である。一方、タイプ 2(図 4-2 (b))では、アセチレンガスの供給前後でライン B からのヘリウムガスを供給しない。すなわち、CVD 時の流量は X+Y[sccm]となり、CVD 前後では X[sccm]である。なお、タイプ 3 は、タイプ 2 と同じガス供給方法で、図 4-1 のバルブ a、b を電磁式三方弁から手動式三方弁に変えたものである。両者の違いは応答速度である。電磁式弁は応答速度が 0.1 秒以下であるのに対し、手動式弁は数秒である。



(a)



(b)

図 4-1 (a) CVD 装置概略図および(b) ガスフロー図

表 4-1 ブラシ状 CNT 合成の CVD 条件

Flow type	Type 1, 2, 3	
Substrate temperature	(°C)	700
Flow rate of C ₂ H ₂	(sccm)	60
Flow rate of He	(sccm)	200
Feeding time of C ₂ H ₂	(s)	0.1, 1.0, 10.0, 30.0
Amount of C ₂ H ₂	(cc)	0.1, 1.0, 10.0, 30.0

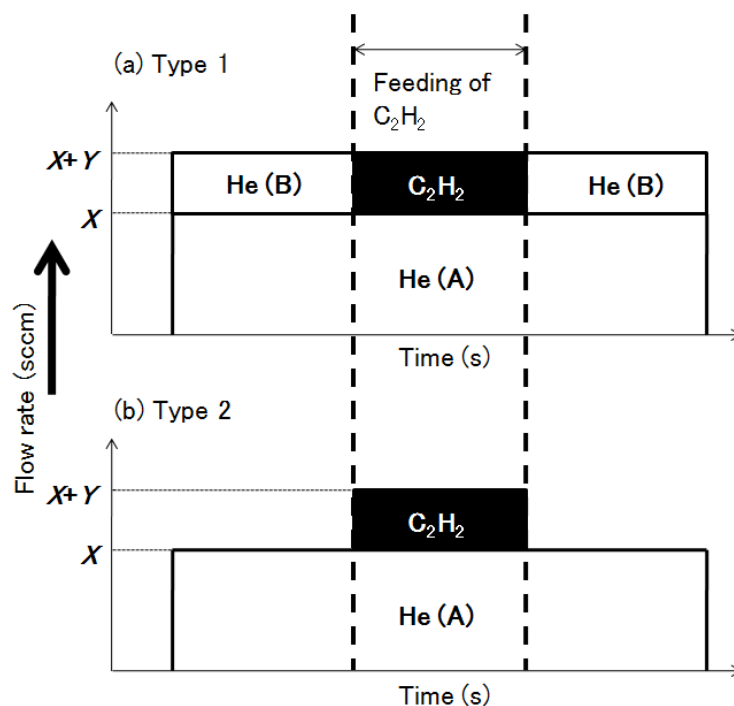


図 4-2 ガスフローシーケンス

反応管内の触媒基板表面のアセチレン濃度の経時変化を推測するため、ヘリウムガスおよびアセチレンガスの自然対流とヘリウムガス中におけるアセチレンガスの拡散を考慮し、有限体積法を用いてタイプ 1 とタイプ 2 の両ガス供給方法のシミュレーションを行った。推算条件は、ライン A のヘリウムガス流量を 200sccm、ライン B のヘリウムガス流量を 60sccm、ライン C のアセチレンガス流量を 60sccm に設定し、アセチレンガスの供給時間は 10.0 秒とした。また、反応管サイズは、図 4-1 (a) で示した計測値を用いた。なお、反応管内の温度は、触媒膜付基板の中心部から ±200mm の範囲(ガス流れ方向)を 700°C とした。表 4-2 に推算条件表を示す。

表 4-2 シミュレーションの推算条件表

Flow type		Type 1, 2
Substrate temperature	(°C)	700
Flow rate of C ₂ H ₂	(sccm)	60
Flow rate of He	(sccm)	200
Feeding time of C ₂ H ₂	(s)	10.0
Amount of C ₂ H ₂	(cc)	10.0

4-3 実験結果および考察

図4-3に有限体積法により得られた触媒基板表面のアセチレン濃度の経時変化を示す。アセチレンを含むガスが基板に到達時のアセチレン濃度の立ち上がりはタイプ1によるガス供給がタイプ2に比べ急峻であり、また最大濃度も高くなっている計算結果が得られた。これは、タイプ1はガス流量が常に260sccm一定であるのに対し、タイプ2ではアセチレンガスを供給していないときの流量が200sccmと少なく、反応管内のガス流速が遅いことが原因である。

また、アセチレン濃度23%の混合ガス(アセチレンガス/ヘリウムガス)を10.0秒間供給すると、拡散している状態のアセチレンガスが基板上を通過する時間は、タイプ1、タイプ2でそれぞれ57.4秒、69.0秒になる結果が得られた。

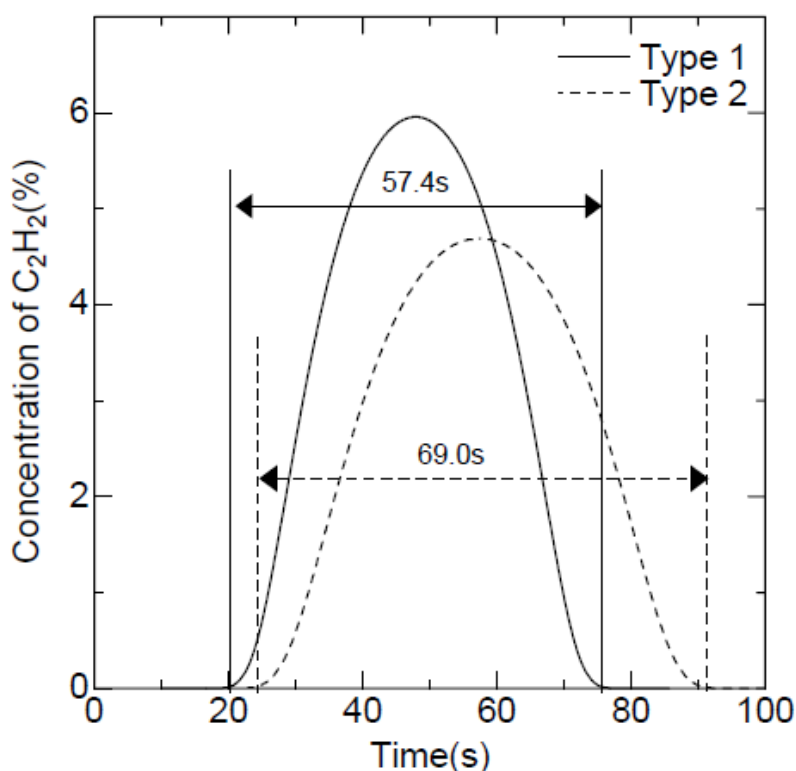


図4-3 シミュレーション結果

(アセチレンガス10秒供給時における基板設置箇所の濃度変化)

タイプ 1 のガス供給方法を用いてブラシ状 CNT を合成した。ヘリウムガス流量は、ライン A、ライン B からそれぞれ 200sccm、60sccm、アセチレンガス流量は 60sccm に設定し、ライン C から導入した。図 4-4 (a)~(c) にアセチレンガスの供給時間を 0.1 秒、1.0 秒、10.0 秒と変化させて CVD を行ったときのブラシ状 CNT の側面の SEM (Scanning Electron Microscopy) 像写真を示す。アセチレンガスの供給時間の増加とともに、ブラシ状 CNT の平均高さは増加した。また、0.1 秒や 1.0 秒の短時間のアセチレンガス供給でも、ブラシ状 CNT の平均高さがそれぞれ 3.3 μm 、64.1 μm になる結果が得られた。アセチレンガスの供給時間を 10.0 秒に設定した場合、ブラシ状 CNT の平均高さは 173 μm であったが、成長速度は 1.0 秒の供給時間の時と比較して低下した。これまでの報告^{6-8), 12), 13)}では、CVD による百 μm 程度の平均高さを持つブラシ状 CNT の形成に、数分程度もの原料ガス供給時間を要している。

図 4-5 に、タイプ 1~3 の供給方法により形成したブラシ状 CNT の平均高さとおアセチレンガスの供給時間の関係を示す。タイプ 1 により成長したブラシ状 CNT の平均高さは、タイプ 2 の場合に比べ、初期成長過程では 1.4~1.7 倍の成長速度となり、ブラシ状 CNT の成長は原料ガスの供給方法に強く依存していることが分かった。また、1 秒と 10.0 秒でタイプ 1 と 2 の成長速度比が異なることを確認した。タイプ 1 とタイプ 2 による成長速度比の相違は、図 4-3 に示したように基板に到達したアセチレンガス濃度変化の差により生じていると考えられる。タイプ 2 とタイプ 3 では成長初期における成長速度が著しく異なっている。これは、電磁式弁に比べ手動式弁の応答性が低いため、供給ガスの流量、流速、圧力が弁の切替時に変化し、成長速度が減少したと考えられる。また、アセチレンガスの供給時間が 5 秒以上の時の成長速度はタイプ 1~3 の供給方法ともほぼ一定になることが分かった。

図 4-6 (a)~(c) は、タイプ 1~3 の供給方法を用いて成長したブラシ状 CNT の側面を拡大した SEM 像をそれぞれ示す。タイプ 1 を用いて成長したブラシ状 CNT は、タイプ 2、3 よりも CNT の直線性が高くなっていることが分かった。さらに、電磁式三方弁を用いて成長した CNT は、手動式三方弁を用いたタイプ 3 よりも直線性が高くなることが確認された。以上のことから、基板に到達したアセチレンガスの濃度が高くなるほどブラシ状 CNT の直線性も高くなると考えられる。

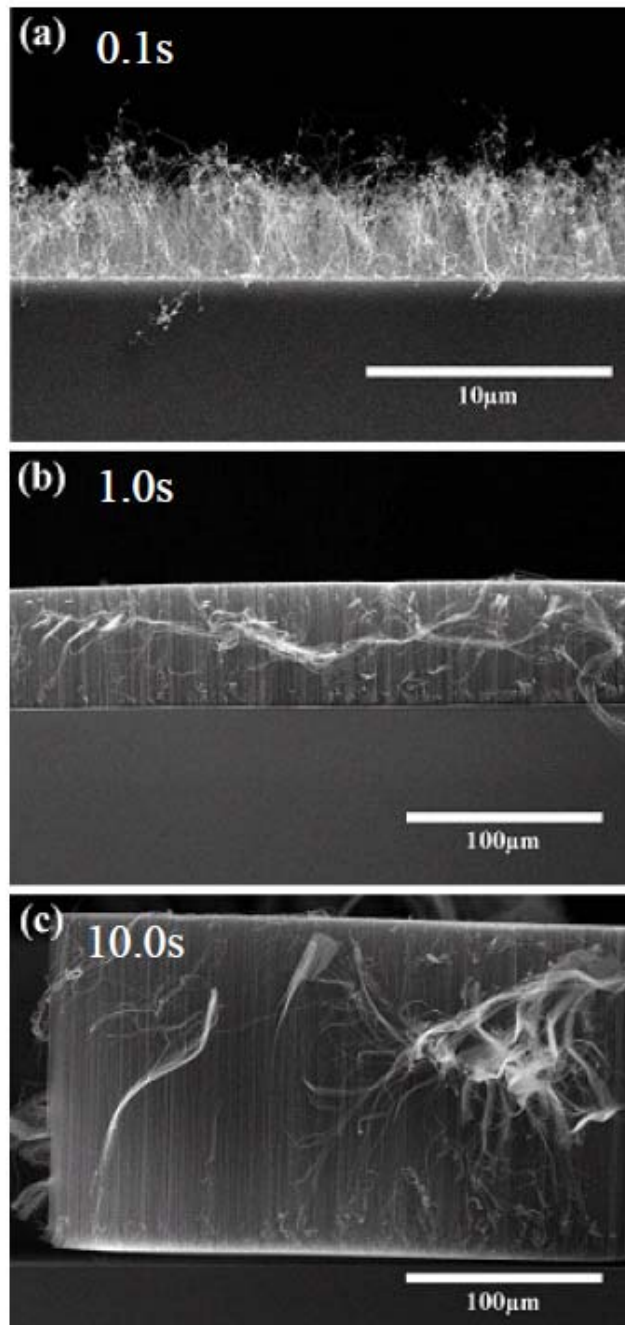


図 4-4 アセチレンガス供給時間が(a) 0.1 秒、(b) 1.0 秒、(c) 10.0 秒の時のブラシ状 CNT の SEM 像
(フローパターン：パターン 1 (図 4-2))

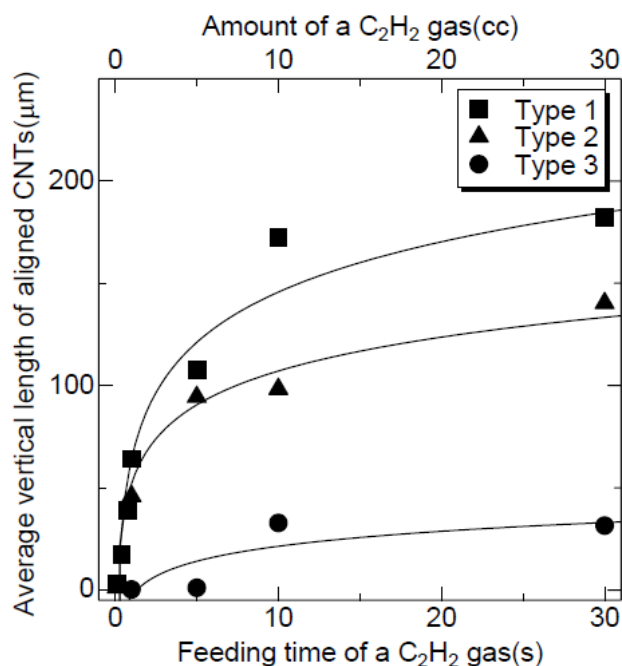


図 4-5 フローパターン (図 4-2) のタイプ 1(■)、タイプ 2(▲)、タイプ 3(●)におけるアセチレンガス供給時間を変化させたときのブラシ状 CNT の高さ

図 4-6 (a)の SEM 写真から推算した CNT の密度は、 $2 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 程度である。これは、1cc の原料ガスの供給によってブラシ状 CNT を形成する鉄触媒粒子が完全に活性化していることを示している。

図 4-7 (a)、(b)は、タイプ 1 のガス供給方法を用いアセチレンガスの供給時間を 0.1 秒、または 20 分に設定して成長したブラシ状 CNT の TEM(Transmission Electron Microscopy)像である。TEM 像観察から、形成したブラシ状 CNT は、0.1 秒のアセチレンガス供給でも 15 層程度の多層のグラフェンシートで構成される多層 CNT(MWNT)であることが分かった (図 4-7 (a))。また、0.1 秒(図 4-7 (a))、あるいは 30.0 秒 (TEM 像掲載省略)の原料供給により成長したブラシ状 CNT の平均直径は、それぞれ 15.3nm、15.5nm とほぼ差異が無く、はっきりと直線状の縞と輪郭が認められるように高い結晶性を有していた。一方、図 4-7 (b)より、20 分の原料供給で成長したブラシ状 CNT は、平均直径が 26.8nm と大きくなっている。CNT の内側は直線状の縞模様が認められ結晶性に優れているが、外側は波打った様な縞模様が認められる。これは、結晶性のよい CNT の周りにアモルファスカーボンが形成しているため、内側に比べ結晶性が劣っていることを示している。

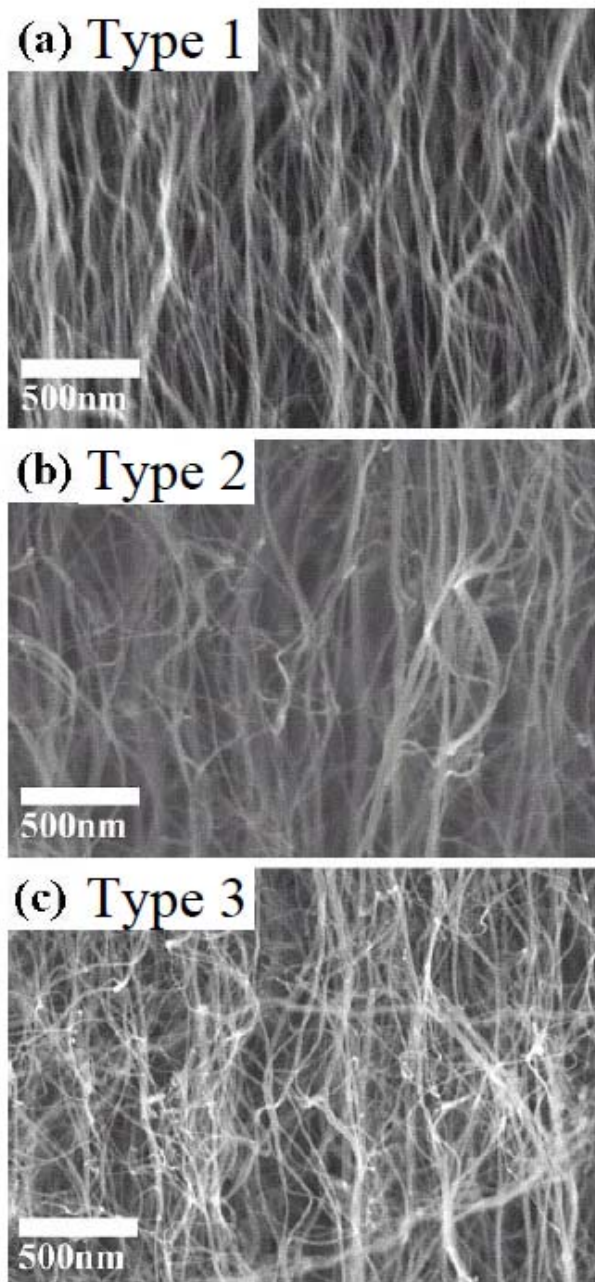


図4-6 アセチレンガスの供給時間1秒でフローパターン
(a)タイプ1、(b)タイプ2、(c)タイプ3において合成した
ブラシ状CNTの側面を拡大したSEM像

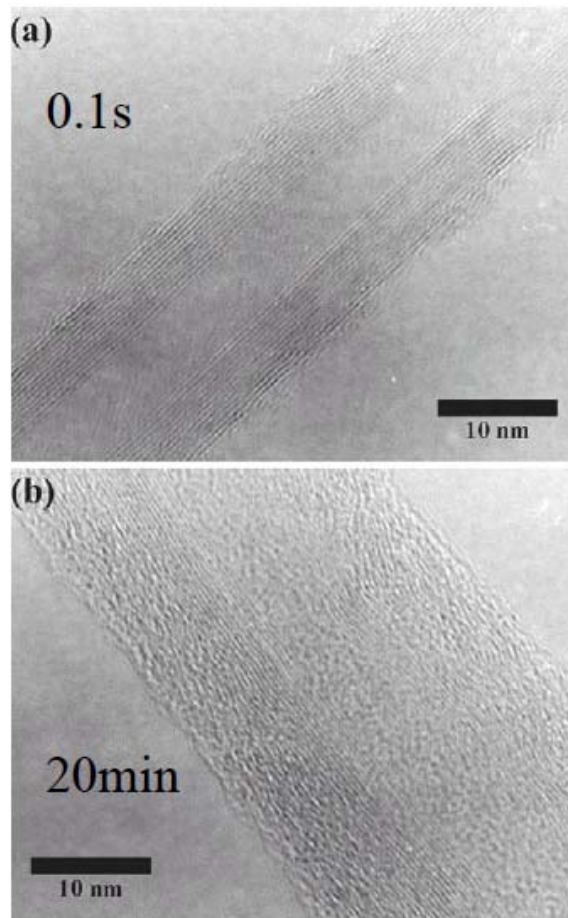


図4-7 アセチレンガスの供給時間が(a) 0.1秒、(b) 20分
において合成したCNTのTEM像

これまで述べてきたSEM像、TEM像の結果を合わせて考えると、ブラシ状CNTの形成メカニズムは次のように考えられる。アセチレンガスを供給する前に鉄触媒膜は700℃付近で粒子化する¹⁴⁾。CVDの初期段階で、粒子化した触媒へアセチレンガスの解離により生じた炭素原子が吸収され触媒表面を泳動する。このことから、触媒表面で曲率をもつグラフェン層(キャップ)が形成されると急速にCNTが成長するものと考えられる。つまり、いかに効率よくキャップ形成を行うかが重要である。その条件として、初期成長時に高いアセチレン濃度を供給することが有用であると考えられる。

CNT内の触媒粒子は、垂直に配向成長した先端に存在する場合、あるいは根元(基板側)に存在する場合がそれぞれ確認でき、いずれの場合も触媒の存在する反対側の端は、キャップで閉じている。本実験では、多くの触媒粒子は根元に存在していることか

ら、キャップの多くは触媒粒子の上面（基板と対向する面）で形成されている。このため、CNT の成長方向は、基板に対して垂直となる。CNT の密度が高い場合、CNT はファンデルワールス力により互いに密接し、長く成長しても基板と垂直な方向を維持する¹⁵⁾。このようにして、ブラシ状 CNT が形成される。

ブラシ状 CNT の成長は、成長速度の観点から 2 段階に分けて考えることができる(図 4-5、図 4-7)。1 段階目は、アセチレンが触媒に到達した直後であり、その際に形成される CNT の結晶性は高い。図 4-7(a)は 0.1 秒のアセチレン供給時間であり、触媒を通過する時間(滞留時間)は 1 秒程度と推測される。1 段階目の成長初期時、CNT の表面にはアモルファスカーボンがほとんど無く滑らかであるため、CNT 表面に到達した炭素源は CNT 表面を拡散し、容易に触媒粒子に到達する。その結果、CNT の成長速度は速い¹⁵⁾。次に 2 段階目では、CNT の表面にアモルファスカーボンが徐々に形成され、成長速度は極端に遅くなる。図 4-7(b)は 20 分のアセチレン供給時間であり、滞留時間は図 4-7(a)と比較して非常に長い。滞留時間が長いために CNT 表面はアモルファスカーボンで覆われだし、CNT 表面の凹凸が増加し、炭素源の拡散速度が小さくなる。これが成長速度の遅い第 2 段階目である。本実験では 5 秒程度の原料供給、すなわち数 10 秒程度と推測される滞留時間において成長速度の低下が起こっていると考えられる。

4-4 結言

鉄薄膜触媒を用いた大気圧下の CVD 法によりブラシ状に配向した CNT の高速成長を試みた。良質かつ成長速度の高いブラシ状 CNT の形成には、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、1 秒間のアセチレンガス供給により平均高さが 64 μm の高速成長を実現した。また、成長した MWNT の平均直径は 15nm と細く、結晶性の高い CNT を実現した。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と考えられる。

このような結果に基づいて、第 5 章以後のブラシ状 CNT の長尺化、大面積化、大量合成プロセスに展開した。

参考文献

- 1) Y. Nakayama, H. Nishijima, S. Akita, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura and K. Takeyasu: *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 661 (2000).
- 2) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L346 (1998).
- 3) E. T. Thostenson, Z. Ren and T. W. Chou: *Composites Science and Technology* **61**, 1899 (2001).
- 4) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. Huffman: *Nature* **347**, 354 (1990).
- 5) Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu and G. Gu: *Chem. Phys. Lett.* **364**, 568 (2002).
- 6) Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, C. Y. Wang, L. Lu, W. Liu, W. Y. Zhou and W. Z. Li: *Nature* **394**, 631 (1998).
- 7) C. Bower, W. Zhu, S. Jin and O. Zhou: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 830 (2000).
- 8) W. D. Zhang, Y. Wen, J. Li, G. Q. Xu and L. M. Gan: *Thin Solid Films* **422**, 120 (2002).
- 9) O. Suekane, T. Nagasaka, K. Kiyotaki, T. Nosaka and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1214 (2004).
- 10) 末金皇, 長坂岳志, 野坂俊紀, 中山喜萬: *応用物理* **73(5)**, 615 (2004).
- 11) 末金皇、中山喜萬: *加工技術*, 第 39 卷 第 7 号 第 454 号, 33 (2004).
- 12) X. Zhang, A. Cao, B. Wei, Y. Li, J. Wei, C. Xu and D. Wu: *Chem. Phys. Lett.* **362**, 285 (2002).
- 13) M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto and D. R. M. Walton: *Nature* **388**, 52 (1997).
- 14) K. Nishimura, N. Okazaki, L. Pan and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L471 (2004).
- 15) O. A. Louchev, Y. Sato and H. Kanda: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2752 (2002).

第5章 超長尺ブラシ状カーボンナノチューブの合成と層数制御

5-1 緒言

CNT を基礎としたナノテクノロジーは、その突出した機械的、電気的・光学的特性により急速に進歩している¹⁻⁵⁾。これまでに長尺の配向 CNT を合成するための探求が行われてきた⁶⁻⁹⁾。最近では Iijima グループが水分アシストの CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により、2.5mm の高配向の SWNT を高密度に合成することに成功した¹⁰⁾。今後、CNT の特性を生かした新しい技術進歩が期待されるため、長いブラシ状 CNT を合成するための研究は大いに有益と言える。第2章でも述べたように、長尺のブラシ状 CNT は、繊維物やシート状織物を作製することができる^{5), 11), 12)}。これらは、現存する他の構造体よりも非常に強度が高いため、軽量かつ高強度な革新的な進歩を確かなものにする。このような進歩性の高い研究開発の要求に応えるべく、高密度の超長尺ブラシ状 CNT の合成を行った^{13), 14)}。

また、CNT の直径や層数を制御することは、CNT 合成法の研究の本質的な部分である。触媒熱 CVD 法で用いられている触媒のサイズは、成長したままの CNT の直径を決定づける多くの報告がある¹⁵⁻¹⁷⁾。成長した CNT の先端での触媒微粒子は CNT の直径と同じサイズであるという観察よりこの仮説は証明される^{18), 19)}。しかしながら、触媒の厚みを調節することにより層数を制御したミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT の合成に関する詳細な報告はまだされていないのが現状である。

本章では、エチレンガスと水素の比率やエチレンガスと水分の比率を最適化して触媒の活性維持を行い、7mm もの長尺のブラシ状 CNT を高密度に合成する方法について述べる¹³⁾。さらには、水アシスト法による熱触媒 CVD により層数が制御されたミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT の合成について述べる¹⁴⁾。

5-2 超長尺ブラシ状カーボンナノチューブの合成

5-2-1 実験方法

一般的な熱触媒 CVD 法において合成条件を調整することにより長尺のブラシ状

CNT を合成した。高純度エチレンガスをカーボンソース用ガスとして使用した。超高純度ヘリウムガス (99.9999%) と超高純度水素ガス (99.9999%) をキャリアガスとして使用した。圧力は大気圧とした。CVD 時には、精密に制御された微量の水分をキャリアガスと同伴させ、各種水分濃度 (150~500ppm) に設定した。CVD プロセスを通して、トータルのガス流量は 200sccm に保持した。長尺の CNT を合成するにあたり、供給ガス流量の最適値を得るために、トータルガス流量 200sccm の内エチレンガス濃度を 5~25% に変化させた。その結果、エチレンガスの最適流量はトータルガス 200sccm の内 15sccm (7.5%) であることが分かった。この流量により、高密度の長尺ブラシ状 CNT を合成した。

触媒として鉄の薄膜 (1nm) を調製し、 Al_2O_3 バッファ層 (10nm) を SiO_2 基板と鉄との間に使用した。CVD 成長は 750°C において実施し、CVD 時間は 30 分とした。装置を昇温させている間、ガス流量はヘリウムガス 120sccm、水素ガス 80sccm で保持した。ヘリウムガスは 105sccm と 15sccm で 2 系統から供給した。 750°C (CVD 温度) に到達後、エチレンガスはヘリウムガスの 15sccm と置き換えた。結果的にトータル流量は 200sccm で維持されている。第 4 章で述べた成果を基にして、原料のエチレンガスとキャリアガスのヘリウムガスが瞬時に切り替えされた。触媒基板に到達したカーボンソースガス (エチレンガス) 濃度は急激に上昇された。これにより、成長の初期段階において CNT の高速成長が実現される²⁰⁾。

5-2-2 実験結果および考察

超長尺ブラシ状 CNT の合成はエチレンガス、水分、水素ガスの流量等の実験条件に対し非常にシビアであることが分かった。これは、エチレンガスと水素ガスの比率が触媒の活性維持を実現するために極めて重要であることと同意である。本実験では、CNT 高さに対するエチレンガスと水分の比率、あるいはエチレンガスと水素ガスの比率を探索し、再現性良く長尺の CNT を容易に合成する最適条件を見出すことが可能となった。超長尺ブラシ状 CNT を合成するために、触媒の活性を失活させない最適な CVD 条件を見出した。CVD を 12 時間行うことにより、最も長い 7mm もの長尺のブラシ状 CNT を合成した。これを図 5-1 に示す。

図 5-1 (a) は 7mm のブラシ状 CNT の写真である。上から見た SEM (Scanning

Electron Microscopy) 像を図 5-1 (b) に示す。表面に起伏が無くフラットである。図より、全ての CNT が均一の長さで合成され、基板全面にムラ無く合成されていることが分かる。また、CNT の別の箇所（側面上部、側面下部）を SEM により調べた。低倍率の SEM 像をそれぞれ図 5-1 (c)（側面上部）と図 5-1 (e)（側面下部）に示す。これより、CNT が高密度に高配向していることが分かる。図 5-1 (d) と図 5-1 (f) は側面上部および側面下部の高倍率の SEM 像を示す。高倍率の SEM 像より、ナノスケールで CNT が曲線に相互に密接していることが分かる。また、CNT の中間部分の形態は上部および下部と同形態であった。

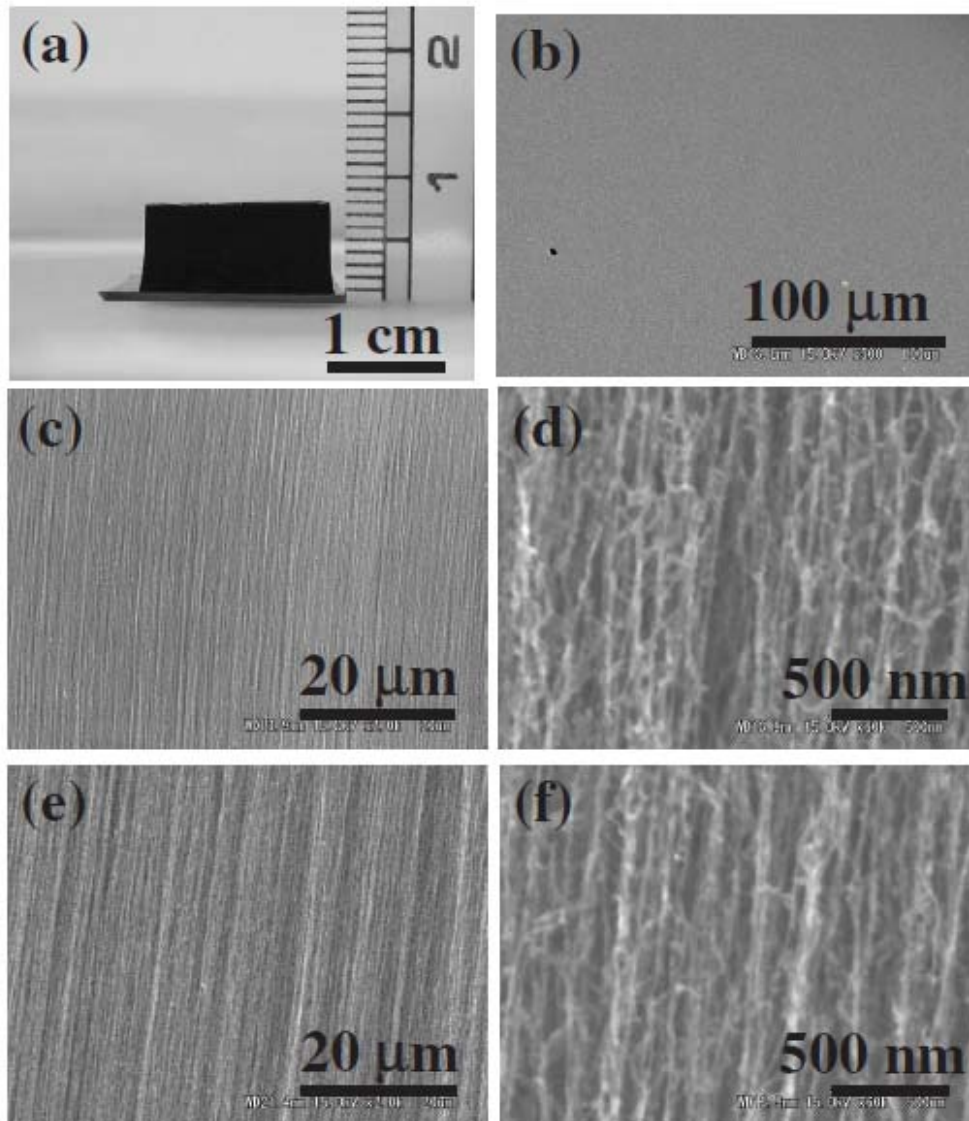


図 5-1 超長尺ブラシ状 CNT の写真および SEM 像

(a) 7mm の超長尺ブラシ状 CNT の写真

(b) 7mm の超長尺ブラシ状 CNT を上から見た SEM 像

(c) 超長尺ブラシ状 CNT の側面上部の低倍 SEM 像

(d) 超長尺ブラシ状 CNT の側面上部の高倍 SEM 像

(e) 超長尺ブラシ状 CNT の側面下部の低倍 SEM 像

(f) 超長尺ブラシ状 CNT の側面下部の高倍 SEM 像

エチレンガスと水素ガスの比率は、長尺のブラシ状 CNT の合成に非常に大きな影響を与える。図 5-2 (a) にエチレンガスと水素ガスの比率に対する CNT 高さの関係を示

す。トータル流量は 200sccm 一定とし、CVD 温度 750°C、CVD 時間 30 分、水分濃度は 350ppm で統一して行った。図より、エチレンガスと水素ガスの関係は、長尺の CNT を合成するために非常に重要であることが分かる。ブラシ状 CNT の CNT 高さの最大値は、エチレンガスと水素ガスの比率が 0.188 の時に得ることができた。このことは、水素ガスの流量がエチレンガスの約 5 倍であることを示す。エチレンガスと水素ガスの比率のわずかな変化が CNT 高さの減少につながる。図より、エチレンガスと水素ガスの比率が最適値の 0.1875 から 0.65 に変化するに従い、CNT 高さは徐々に減少することが分かる。一方、比率が 0.125 の時にも CNT 高さは減少する。この観察結果は、長尺のブラシ状 CNT を合成するために、エチレンガスと水素ガスの最適な関係を示している。水素ガスが無い場合、CNT の合成収率は著しく低下する。一般的に、水素ガスは非晶質カーボンを分解除去し、触媒金属の活性を増加する。すなわち、金属表面を包み込む傾向のある非晶質カーボンの層をガス化 (C_xH_y) して除去することにより、触媒表面をクリーンに保つことができる^{21), 22)}。水素ガスによる触媒金属の還元は CNT の形成能力を改善する²³⁾。しかしながら、水素処理が長くなると CNT の成長を抑制させ、それによって金属微粒子の焼結や、金属間の相互作用の変化が発生する²⁴⁾。

また、エチレンガスと水分の比率と CNT 高さの関係を調べた。これを図 5-2 (b) に示す。トータル流量は 200sccm に保持し、水素ガスは 80sccm (40%) とした。CVD 温度は 750°C、CVD 時間は 30 分とした。図 5-2 (b) のプロットにおいても、CNT 高さの最大値が得られる最適条件 (水分濃度 350ppm) を見出すことができた。水分は弱い酸化剤として作用し¹⁰⁾、触媒微粒子の表面に付着したアモルファスカーボンをガス化 (CO_x) して酸化除去する。したがって水分も触媒の活性を維持させる働きがある。

CVD 時間を 10 分から 12 時間まで変化させたときの CNT 高さを図 5-2 (c) に示す。CNT 高さの増加が CVD 時間の増加と共に認められる。本研究での最高は、7mm の高さのブラシ状 CNT であり、その際の CVD 時間は 12 時間である。本実験での成果は、触媒の活性を長時間維持できたことである。Hata らの報告¹⁰⁾と比較して、彼らは 30 分間の触媒活性時間であったのに対し、本成果は非常に長時間 (12 時間) も触媒微粒子の活性を保持できていることである。エチレンガスと水素ガスの比率およびエチレンガスと水分の比率を完璧に最適化することにより、このような長時間の触媒微粒子の活性保持が達成されている。

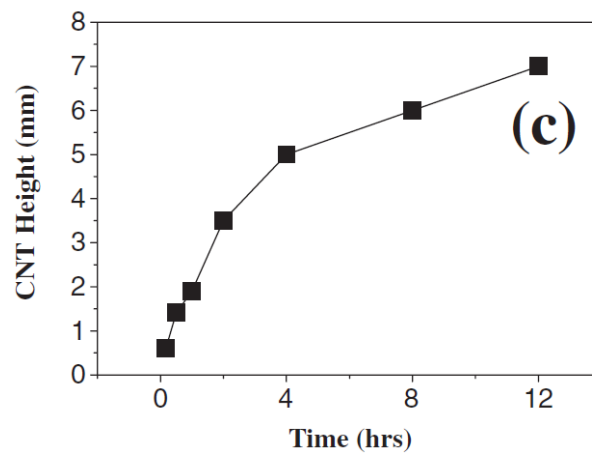
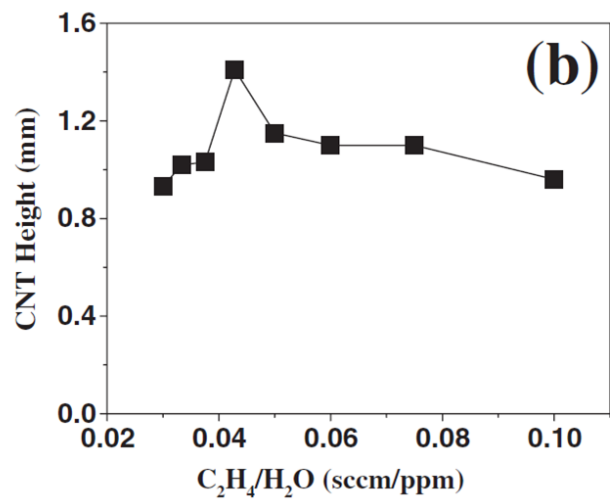
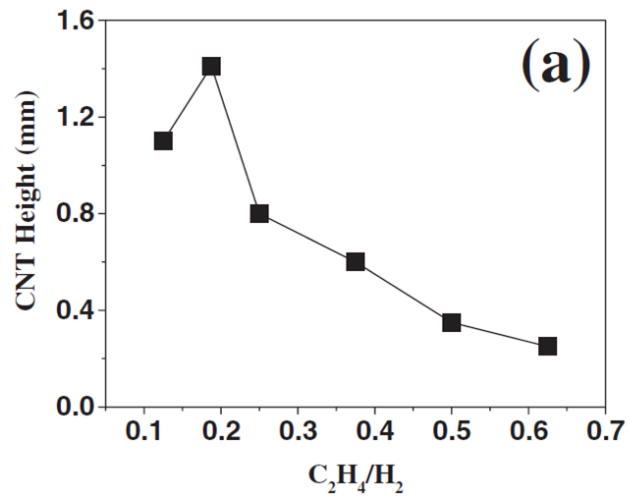


図 5-2 (a) C_2H_4/H_2 比を増加させたときのブラシ状 CNT の高さ変化
 (b) C_2H_4/H_2O 比を増加させたときのブラシ状 CNT の高さ変化
 (c) CVD 時間を増加させたときのブラシ状 CNT の高さ変化

CNT 高さ 7mm のブラシ状 CNT の TEM (Transmission Electron Microscopy) 像を図 5-3 (a) と図 5-3 (b) に示す。(a) は低倍率で、(b) は高倍率である。図より、金属微粒子が存在しない。ことが分かる。さらに高倍率の像からは、合成された CNT が主に DWNT であることが分かる。DWNT 以外には頻度は非常に少ないが SWNT や MWNT が確認される。

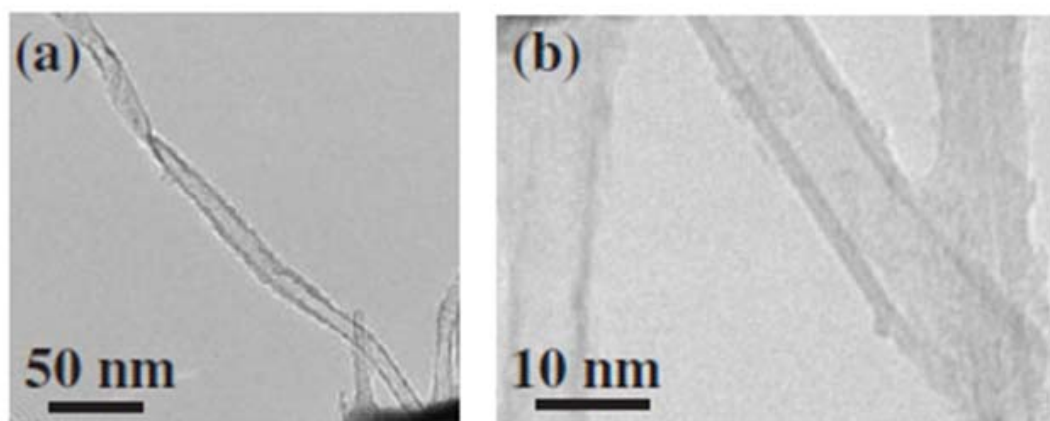


図 5-3 CNT 高さ 7mm のブラシ状 CNT の TEM 像
(a) 低倍率、(b) 高倍率

5-3 超長尺ブラシ状カーボンナノチューブの層数制御

5-3-1 実験方法

前節と同様に、ミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT を一般的な熱触媒 CVD プロセスにより合成した。CNT の成長は大気圧に保持した石英管内で行った。石英管の内径は 26mm とした。高純度エチレンガス (99.5%) をカーボンソースガスとして使用し、超高純度水素ガス (99.9999%) を加えた超高純度ヘリウムガス (99.9999%) をキャリアガスとして使用した。また、CVD 時には微量の水分を前節で求めた最適値の 350ppm 添加した。CVD 温度は 750°C、CVD 時間は 30min とした。昇温中はヘリウムガスを 120sccm (105sccm と 15sccm の 2 系統)、水素ガスを石英管内へ 80sccm 通気した。成長温度である 750°C に達した後、CVD 中は 15sccm 分の水素ガスをエチレンガス 15sccm に切り替え、トータルの流量は 200sccm と一定流量にした。

前節と同様に、100nm の厚みの酸化膜層を有する 2cm 角のシリコンウエハをミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT の合成用の基板として使用した。SiO₂ 膜と触媒膜の間にバッファ層として Al₂O₃ 層を成膜した。Al₂O₃ 層は膜厚が異なるものを準備した (10、20、30nm)。Al₂O₃ の上に触媒として厚みのことなる鉄を成膜した (0.5、1.0、1.5nm)。Al₂O₃ 膜と鉄膜はスパッタリング法により成膜した。スパッタリング時間は数秒で行われた。0.5nm では 3 秒、1.0nm では 6 秒 1.5nm では 9 秒とした。

Al₂O₃ バッファ層の表面形態は AFM (Atomic Force Microscopy) により観察した。成長した CNT の微細構造は SEM (Scanning Electron Microscopy) および TEM (Transmission Electron Microscopy) により観察した。合成した CNT のラマンスペクトルは CCD カメラを搭載したモノクロメーターを使用した。レーザーには He-Ne 系 (632.8nm) を使用した。

5-3-2 実験結果および考察

触媒膜厚 0.5、1.0、1.5nm において合成されたブラシ状 CNT の SEM 像を図 5-4 に示す。CVD 時間は 30 分である。0.2nm の触媒膜厚でもブラシ状 CNT の合成を試みたが、CNT は配向していない。極めて薄い触媒膜厚を用いた場合は、触媒微粒子の密

度はブラシ状 CNT を合成するためにはあまりにも小さくなりすぎる。逆に厚すぎる触媒膜厚 (2~10nm) の場合、ミリメートルサイズのブラシ状 CNT がかろうじて合成できる程度である。この場合、アニール時に大きなナノクラスターの状の触媒が形成されている。したがって、大きな触媒粒子は長尺の CNT の合成に適さないといえる。

同一の CVD 時間で種々の高さの CNT が観察された。これは、触媒膜厚が異なることにより、CNT の成長速度にわずかに差があることを示唆している。鉄触媒の膜厚が 0.5nm のときのブラシ状 CNT の SEM 像を図 5-4 (a) に示す。平均高さが 0.93mm の高密度の CNT が観察される。平均成長速度は $0.52\mu\text{m}/\text{秒}$ である。鉄触媒の膜厚が 1.0nm で合成された CNT の場合、平均高さは 1.13mm (図 5-4 (b))、成長速度は $0.63\mu\text{m}/\text{秒}$ である。図 5-4 (c) は鉄触媒の膜厚が 1.5nm の場合のブラシ状 CNT の SEM 像であり、平均高さは 1.09mm であり、平均の成長速度は $0.60\mu\text{m}/\text{秒}$ である。最大の成長速度 ($0.63\mu\text{m}/\text{秒}$) が得られたのは鉄触媒の膜厚が 1.0nm の場合である。異なる触媒膜厚は異なるサイズの触媒微粒子を形成する。触媒の活性というのは、触媒微粒子サイズ、すなわち活性の有る触媒の表面積に依存していると考えられる。CNT の成長速度のわずかな差異は、触媒膜厚に依存した触媒活性に起因している。

図 5-4 (a)~(c) の右上に挿入されている写真は高倍率の SEM 像である。CNT が密集した形態で垂直に配向していることが分かる。また、前節で述べた 12 時間の連続的な CNT の合成を行った際の超長尺ブラシ状 CNT の写真を図 5-4 (d) に示しておく。CNT の高さは 7mm である。CNT の成長速度は長時間の CVD の場合には変化することが分かった。CNT の成長速度と CVD 時間の関係を 12 時間までのプロットとして図 5-5 に示す。時間が長くなると共に CNT の成長速度は段階的に減少していることが分かる。成長速度は CVD 中の触媒活性と直接的に関係している。前節で述べたように、触媒表面上のアモルファスカーボンの成長速度と水分と水素によるアモルファスカーボンの除去速度のバランスが触媒の活性を長時間保つ重要な因子である。しかしながら、時間の経過と共にアモルファスカーボンの成長速度はそれの除去速度よりも大きくなる。その結果、触媒の活性は減少する。成長速度は徐々に減少し一定となり、最終的に停止する。同時に触媒の活性は消滅する。TEM 観察からは CNT の先端や側面に金属粒子 (クラスター) は観察されない。これは、CNT は根元成長であることを示している。

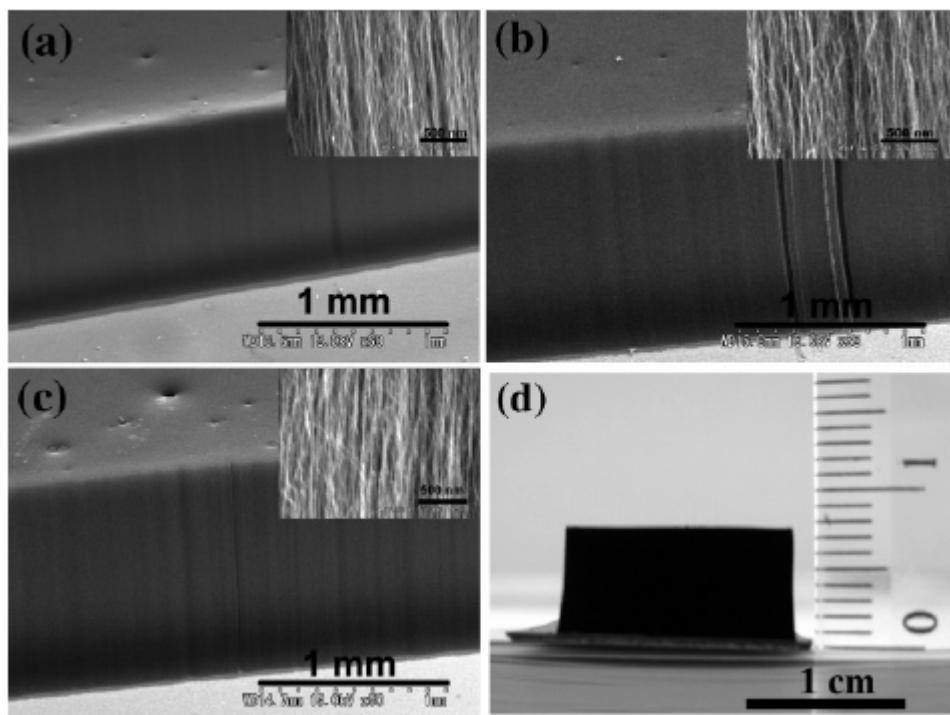


図 5-4 鉄の膜厚を(a) 0.5nm、(b) 1.0nm、(c) 1.5nm と変化させたときの長尺 CNT の SEM 像と右上に挿入の写真は各々の側面部の拡大 SEM 像、(d)は鉄膜厚 1.0nm で 12 時間 CVD を行った際の 7mm の長尺ブラシ状 CNT の写真

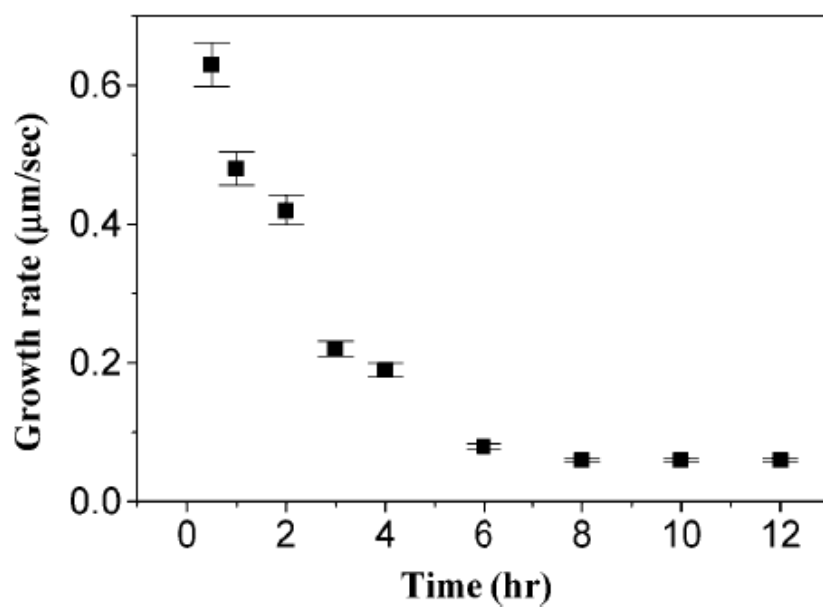


図 5-5 CVD 時間の増加に伴う CNT 成長速度の変化

この実験では、 Al_2O_3 バッファ層がミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT の合成に大きく関与していることが観察された。 Al_2O_3 バッファ層が無ければミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT は合成されないことが分かった。バッファ層は基板と触媒との化学的相互作用を阻止することにより CNT の成長プロセスの高効率化に関与する²⁵⁾。CVD による CNT の合成に関して、触媒と基板の間の各種バッファ層の影響については現在広く研究報告されている^{26), 27)}。高収率で細い直径の CNT を合成するためには多くのバッファ層の中で Al_2O_3 バッファ層は最も効率的である²⁸⁾。そのラフな表面上では hidrocarbon の分解速度を高めることができる²⁹⁾。さらに、基板内部への触媒の沈降を防ぎ、金属シリサイド (Si 基板の場合) の形成は避けることができる。基板と触媒の間に Al_2O_3 バッファ層を使用することにより、効果的に分散したナノサイズの触媒微粒子を形成することができる。

10nm の厚みの Al_2O_3 バッファ層の水素ガスとヘリウムガス中において 750°C 、30 分間のアニール前、およびアニール後の AFM 像をそれぞれ図 5-6 (a)、(c) として示す。図 5-6 (a) は Al_2O_3 表面の粒々とした形態であり、平均の表面ラフネスは 3nm である。図 5-6 (c) はアニール後の像である。表面はよりラフに変化し (平均ラフネス 60nm)、多くの穴状形態が基板上に存在している。より広範囲の表面形態は図 5-6 (c) の中に挿入している。図 5-6 (b) はヘリウムガスのみで 750°C で 30 分間アニールした後の Al_2O_3 バッファ層の AFM 像である。この図からは図 5-6 (a) に類似した粒々とした形態が精細に観察され、平均ラフネスは 5nm である。図 5-6 の (a)~(c) を比較することにより、水素ガス中のアニールは Al_2O_3 表面に大きく影響を及ぼし、高温下での水素ガスのエッチング効果および還元効果により表面のラフネスは著しく減少することが示唆される。

CNT の合成温度にまで昇温することにより、鉄は薄膜からナノクラスターに形態を変える。その際、これらの微粒子は Al_2O_3 表面上の穴状の部分にトラップされ、結果的に大きなクラスターが形成されない。クラスターの形状自身も Al_2O_3 表面のトラップにより形を変えることはない。ナノクラスターの適切な形状は高品質の CNT、特に SWNT³⁰⁾ を合成するために非常に重要である。鉄触媒が成膜された Al_2O_3 表面の形態も AFM により観察した。しかしながら、鉄のナノクラスターは非常に小さく、微粒子としてははっきりと識別できなかった。

厚みが異なる Al_2O_3 バッファ層においてブラシ状 CNT の合成を実施した。その結

果、ミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT も 20nm や 30nm の厚みの Al_2O_3 層を用いることにより得ることができた。触媒膜厚 (Al_2O_3 層+触媒層) と CNT 高さの関係を図 5-7 に示す。 Al_2O_3 層の厚み (20nm、30nm) により、CNT 高さの違いは顕著に生じないということが明確に確認できる。 Al_2O_3 バッファー層と鉄を成膜した Al_2O_3 層の X 線回折からはアモルファス状の Al_2O_3 が確認され、鉄触媒は極端に薄いために観察できなかった。構造的に欠陥のあるアモルファス Al_2O_3 層は基板表面に鉄触媒が効果的に分散することを可能にする³¹⁾。CNT の成長メカニズムを説明した図を図 5-8 に示す。ブラシ状 CNT を合成するための重要且つ適切なプロセスをまとめている。

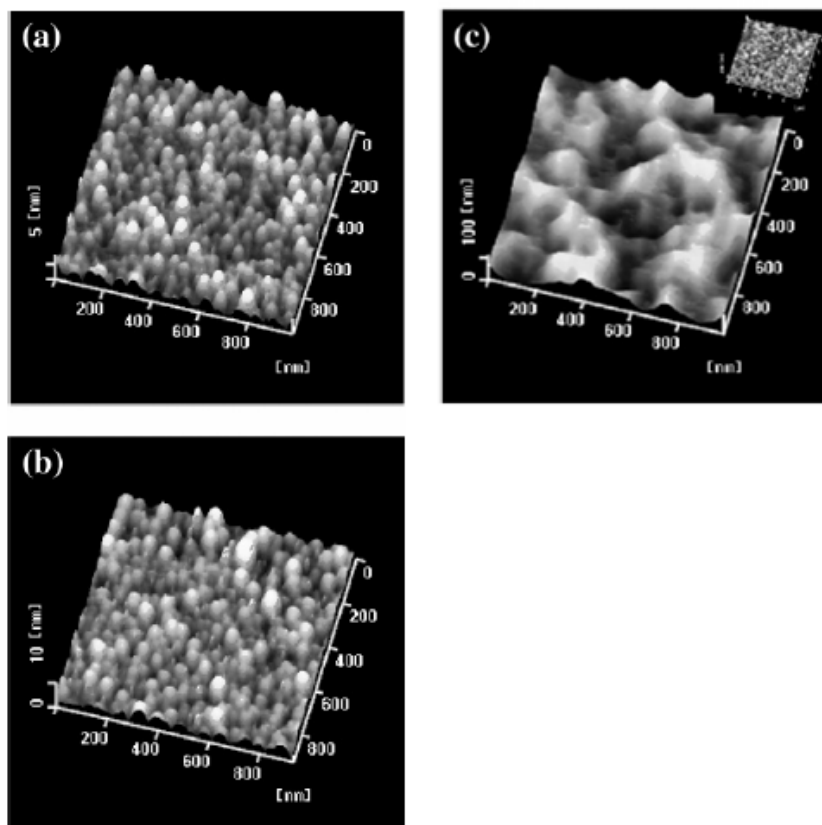


図 5-6 (a)スパッタ直後、(b)ヘリウムガスのみで 750°C、30 分アニールした後、(c)ヘリウムガスと水素ガスで 750°C、30 分アニールした後（超長尺ブラシ状 CNT の合成条件と同じ）の各々の Al₂O₃ バッファ層の AFM 像
 ((c)の右上には広範囲の AFM 像を挿入)

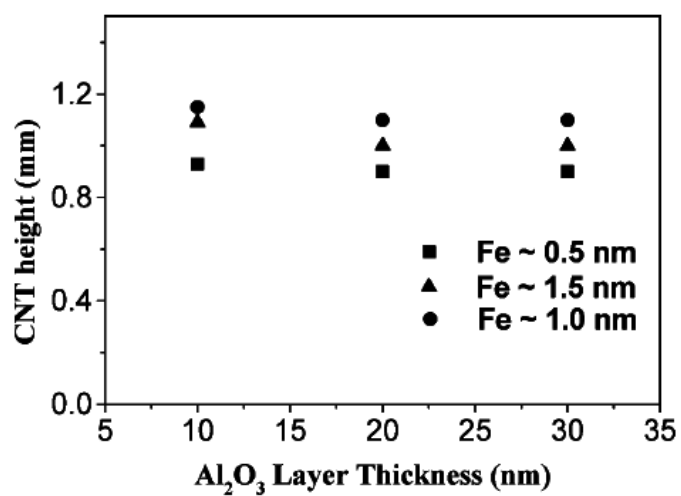


図 5-7 触媒鉄の厚みが 0.5nm(■)、1.5nm(▲)、1.0nm(●)と異なる場合の Al₂O₃ バッファ層の厚みと CNT 高さの関係

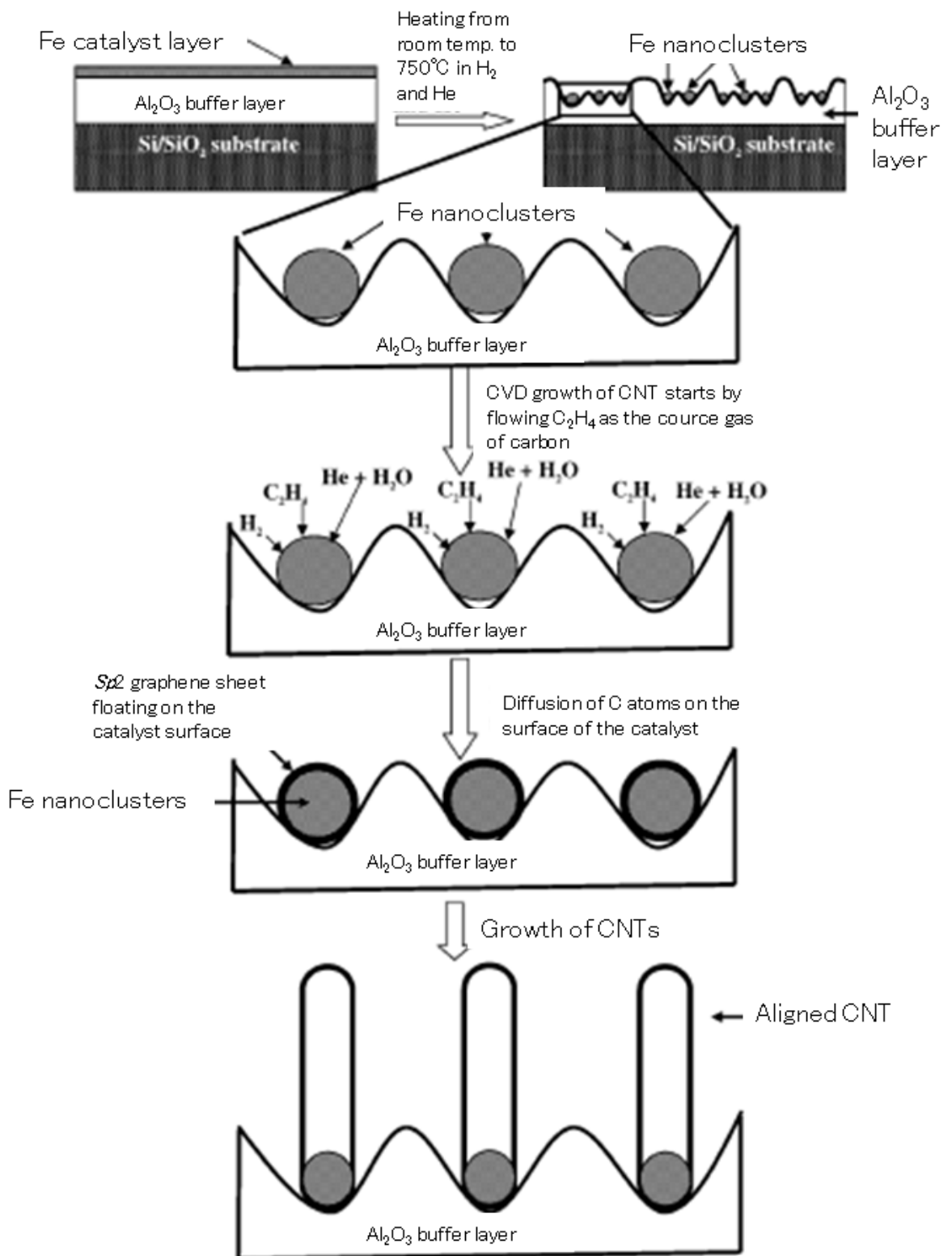


図 5-8 ブラシ状 CNT の合成メカニズムと Al₂O₃ バッファ層の影響を説明したモデル図

CNT の合成の第一段階は鉄のナノクラスターの形成である。ナノクラスターのサイズおよび形状は Al_2O_3 バッファ層の穴状箇所にトラップされることにより保持される。その際、鉄のナノクラスターは表面上で炭素原子の拡散および分解により、炭素³²⁾が過飽和している状態になる。成長プロセスは、まず炭素の分解により金属上で炭素の過飽和状態になり、触媒の表面から炭素質の構造物が現れることにより進行する³³⁾。これらの構造物はアモルファスカーボンが連なったものであり、SWNT や DWNT や MWNT は鉄触媒のクラスターのサイズや特有の熱力学的挙動により決定される。

図 5-9 (a) は、0.5nm の膜厚の鉄触媒を用いたミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT の代表的な TEM 像である。TEM による観察より、ほとんどの CNT が内径が 2~3nm の SWNT であることが確認された。統計的な計算により、約 80% の CNT が単層であり、残りが DWNT と MWNT の混合物であることが示された。1.0nm の膜厚による触媒から合成された CNT の TEM 像を図 5-9 (b) に示す。DWNT の存在が確認できる。この場合、ほとんどの CNT (80%) が内径 3~4nm の DWNT であり、残りは MWNT でわずかの確率で SWNT が混在している。1.5nm の触媒膜厚で合成された CNT の TEM 観察より、内径が 3~5nm の MWNT (3~6 層) の存在が確認された。代表的な TEM 像を図 5-9 (c) に示す。写真内右上には 3 層の CNT の写真を挿入している。この条件の場合、SWNT は観察されず、しかしながら、数%の DWNT が確認された。鉄の触媒膜厚を 0.5nm から 1.5nm に増加させることにより、合成された CNT の層数は増加する。これは、層数と触媒膜厚の直接的な関係から明らかである。

鉄のナノクラスターサイズは温度、ガス流量、圧力などの反応パラメータに左右される。本実験では触媒膜厚以外の CVD 条件は一定に保たれている。このことは、鉄のナノクラスターのサイズは成膜された触媒膜厚に強く依存していることを証明している。ミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT の層数は鉄のナノクラスターのサイズに依存している。いくつかの過去の論文^{16), 17), 34)}では、触媒のナノクラスターのサイズと触媒膜厚の関係が報告されている。これは本実験結果からも説明できる。鉄のナノクラスターは CNT の形成前に現れ、それらのサイズは基板上に成膜された鉄の膜厚に依存する。鉄のナノクラスターの分散とその形状は Al_2O_3 バッファ層の効果に強く左右される。これらの結果は、触媒の膜厚を制御することにより、ミリメートルサイズの超長尺ブラシ状 CNT の層数制御を可能にすると考えられる。

ラマン分光の評価も全てのサンプルについて行った。SWNT、DWNT、MWNT のラ

マンスペクトルを図 5-9 の(d)、(e)、(f)にそれぞれ示す。G バンド (1590cm^{-1}) はグラフェン層に帰する代表的なピークであり、CNT の成長を意味する。一方、D バンド (1320cm^{-1}) は欠陥 (CNT 先端の開端、層の乱れ、アモルファス層等) を示す。

G/D 比は、完璧なグラフェン層を有するカーボンと CNT 自身の本質的な欠陥や CNT の表面上のアモルファスカーボンとの相対的な比率が分かるため、CNT の品質を見極めるのに用いることができる。SWNT が 80%含まれるサンプルの G/D 比は 4.68 であった。DWNT が多く含まれるサンプルおよび MWNT が多く含まれるサンプルの G/D 比はそれぞれ 2.68、2.44 であった。このように、G/D 比が層数の増加と共に減少し、欠陥そのものが層数の増加と共に増加していることを示している。

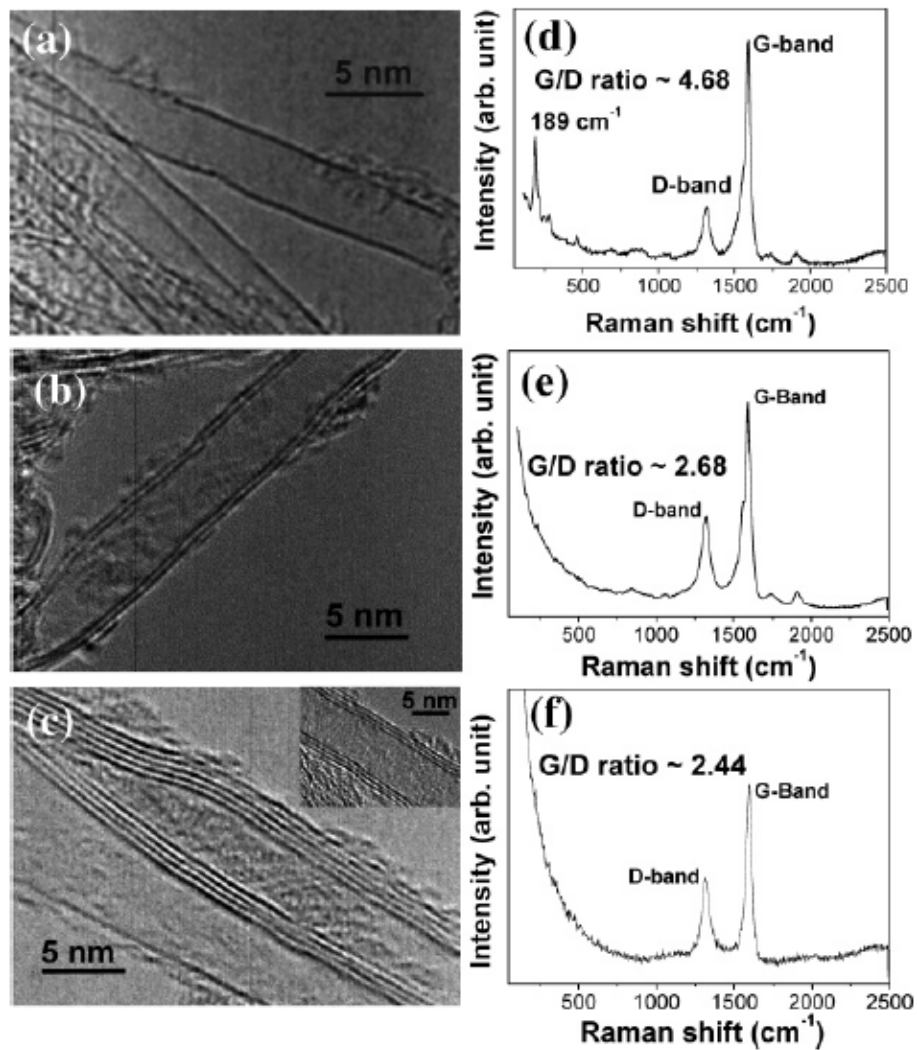


図5-9 (a)、(d) 鉄触媒の厚さ 0.5nm で合成した SWNT、
 (b)、(e) 鉄触媒の厚さ 1.0nm で合成した DWNT、
 (c)、(f) 鉄触媒の厚さ 1.5nm で合成した MWNT の
 各々の TEM 像とラマンスペクトル
 (c)の右上には 3 層の CNT の TEM 像を挿入している

5-4 結言

本章では CVD 時のエチレンガスと水素ガスの比率や、CVD 時のエチレンガスと水分の比率は最も重要な因子であることを見出した。その結果、CVD 法により、超長尺 (7mm) ブラシ状 CNT を高密度に再現性良く合成することが可能となった。超長尺ブラシ状 CNT を合成するための最適な CVD 条件の幅は非常に狭い。最適化された CVD 条件により、触媒の活性を長時間維持することができた。これは注目すべき成果である。

また、触媒の膜厚は CNT の層数に直接的に依存していることが分かった。Al₂O₃ バッファ層の影響は、鉄のナノクラスターの形状やサイズ制御するのにもっとも有効である。本章では、この現象をより理解することにより、層数を制御する CNT 成長を可能にするメカニズムを説明した。80%以上の存在確率で、ミリメートルサイズの SWNT、DWNT、MWNT を高度に作り分ける技術が達成された。このことは、将来の技術進歩に大いに貢献する。

参考文献

- 1) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell, and H. Dai: *Science* **283**, 512 (1999).
- 2) X. Li, A. Cao, Y. J. Jung, R. Vajtai, and P. M. Ajayan: *Nano Lett.* **5**, 1997 (2005).
- 3) Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio: *Science* **282**, 1105 (1998).
- 4) M. Motta, Y. Li, I. Kinloch, and A. Windle: *Nano Lett.* **5**, 1529 (2005).
- 5) M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A. E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman: *Science* **309**, 1215 (2005).
- 6) H. M. Christen, A. A. Puzos, H. Cui, K. Belay, P. H. Fleming, D. B. Geohegan, and D. H. Lowndes: *Nano Lett.* **4**, 1939 (2004).
- 7) W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang: *Science* **274**, 1701 (1996).
- 8) G. Xiong, D. Z. Wang, and Z. F. Ren: *Carbon* **44**, 969 (2006).
- 9) A. J. Hart and A. H. Slocum: *J. Phys. Chem. B* **110**, 8250 (2006).
- 10) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima: *Science* **306**, 1362 (2004).
- 11) Y. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle: *Science* **304**, 276 (2004).
- 12) M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman: *Science* **306**, 1358 (2004).
- 13) S. Chakrabarti, T. Nagasaka, Y. Yoshikawa, L. Pan, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys. Exp. Lett.* **45**, L720 (2006).
- 14) S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, and Y. Nakayama: *J. Phys. Chem. C* **111**, 1924 (2007).
- 15) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley: *Chem Phys. Lett.* **260**, 471 (1996).
- 16) N. Chopra and B. Hinds: *Inorg. Chim. Acta* **357**, 3920 (2004).
- 17) Y. Y. Wei, G. Eres, V. I. Merkulov, and D. H. Lowndes: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1394 (2001).
- 18) P. E. Anderson and N. M. Rodriguez: *Chem. Mater.* **12**, 823 (2000).

- 19) S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Quian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dicky, and F. Derbyshire: *Chem. Phys. Lett.* **315**, 25 (1999).
- 20) O. Suekane, T. Nagasaka, K. Kiyotaki, T. Nosaka, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1214 (2004).
- 21) A. I. La Cava, C. A. Bernardo, and D. L. Trimm: *Carbon* **20**, 219 (1992).
- 22) G. A. Jablonski, F. W. Geurts, A. Sacco, and R. R. Biederman: *Carbon* **30**, 87 (1992).
- 23) K. Nishimura, N. Okazaki, L. Pan, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L471 (2004).
- 24) H. Ago, K. Nakamura, N. Uehara, and M. Tsuji: *J. Phys. Chem. B* **108**, 18908 (2004).
- 25) T. De los Arcos, F. Vonau, M. G. Garnier, V. Thommen, H. G. Boyen, P. Oelhafen, M. Duggelin, D. Mathis, and R. Guggenheim: *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2383 (2002).
- 26) T. De los Arcos, M. G. Garnier, J. W. Seo, P. Oelhafen, V. Thommen, and D. Mathys: *J. Phys. Chem. B* **108**, 7728 (2004).
- 27) J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassel, C. F. Quate, and H. Dai: *Nature* **395**, 878 (1998).
- 28) T. De los Arcos, Z. M. Wu, and P. Oelhafen: *Chem Phys. Lett.* **380**, 419 (2003).
- 29) R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, and V. E. Cartis: *Carbon* **39**, 2277 (2001).
- 30) R. Seidei, G. S. Duesberg, E. Unger, A. P. Graham, M. Leibau, and F. Freupl: *J. Phys. Chem B* **108**, 1888 (2004).
- 31) J. W. Ward, B. Q. Wei, and P. M. Ajayan: *Chem. Phys. Lett.* **376**, 717 (2003).
- 32) F. Ding, A. Rosen, and K. Bolton: *Phys. Rev. B* **70**, 075416 (2004).
- 33) J. Y. Raty, F. Gygi, and G. Galli: *Phys. Rev. Lett.* **95**, 096103-1 (2005).
- 34) S. Hoffmann, M. Cantoro, B. Kleinsorge, C. Casiraghi, A. Parvez, J. Robertson, and C. Ducati: *J. Appl. Phys.* **98**, 034308-1 (2005).

第6章 高速昇温プロセスに適合した ブラシ状カーボンナノチューブの合成用触媒

6-1 緒言

ブラシ状 CNT の大量合成および大面積化の実現に向けて、基板温度の昇温時間や基板の取り出しやセッティング等にかかるプロセスタイムを縮小することは必要不可欠である。第4章で述べたように、化学気相成長（CVD）法の初期段階で触媒微粒子に高濃度のカーボンソースガスを導入することで $64\mu\text{m}/\text{秒}$ ものブラシ状 CNT の高速合成が達成された^{1), 2)}。第3章で述べたように、他のプロセス時間を短縮させるために、赤外線ヒーターを搭載した CVD 装置を製作した。3分おきに6インチシリコンウエハ上にブラシ状 CNT を合成できる。本プロセスでは基板を CVD 開始までに所定温度にまで高速に昇温する。したがって、昇温速度が触媒微粒子の形状にどのような影響を与えるのかを検討することは重要である^{3), 4)}。

本章では、CVD プロセスを用いたブラシ状 CNT の合成において、触媒の薄膜から変化した触媒微粒子を活性化させるために高速昇温プロセスがおよぼす影響について議論する⁵⁾。酸化シリコン基板上に形成された酸化鉄と金属鉄からなる多層の触媒構造が、高速昇温プロセスにおいて良好な鉄微粒子を形成する。基板は酸化シリコンで被膜したシリコンウエハと酸化シリコンの無い通常のシリコン基板の上にそれぞれ触媒として 4nm の鉄薄膜を蒸着したものを使用した。

6-2 実験方法

基板を CVD チャンバーの中へ搬送し、ヘリウムガス通気下で $80^\circ\text{C}/\text{秒}$ の昇温速度で CVD 温度の 800°C にまで昇温した。カーボンソースガスとしてアセチレンガスを使用し、ヘリウムガスにより 50% に希釈した混合ガスはブラシ状 CNT を合成するために大気圧下で 15 秒間導入した。合成したブラシ状 CNT は SEM (Scanning Electron Microscopy) により観察した。CNT プローブ (針) を搭載した AFM (Atomic Force Microscopy) を用いて、CVD 直前の触媒微粒子の形状を観察した⁶⁾。本実験では、基板は CVD チャンバーから取り出された後、ヘリウムガス通気下で $4^\circ\text{C}/\text{秒}$ の降温速度

で室温にまで降温した。

基板表面の触媒微粒子の原子濃度（比）の測定を XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）を用いて実施した。原子濃度は、深さ方向の情報を得るためにスパッタにより掘り下げながら計測した。

6-3 実験結果および考察

図 6-1 は基板上の鉄触媒の微粒子の AFM 像を示している。基板はシリコン基板に 4nm の膜厚で鉄を蒸着し、急速昇温ではなくゆるやかな速度（0.44°C/秒）で昇温したものである。一方、図 6-2 (a) は図 6-1 と同じ仕様の基板を急速（80°C/秒）に昇温した際の AFM 像である。図 6-1 の触媒微粒子は図 6-2 (a) よりも小さくブラシ状 CNT の合成に適している。図 6-2 (a) の微粒子は平均 60nm 程度の大きさでありブラシ状 CNT の合成には大きすぎる。急速昇温プロセスは鉄原子や鉄クラスターのマイグレーションを促進させ粒子が肥大化する。このことは以前報告された論文と一致している⁷⁻⁹⁾。

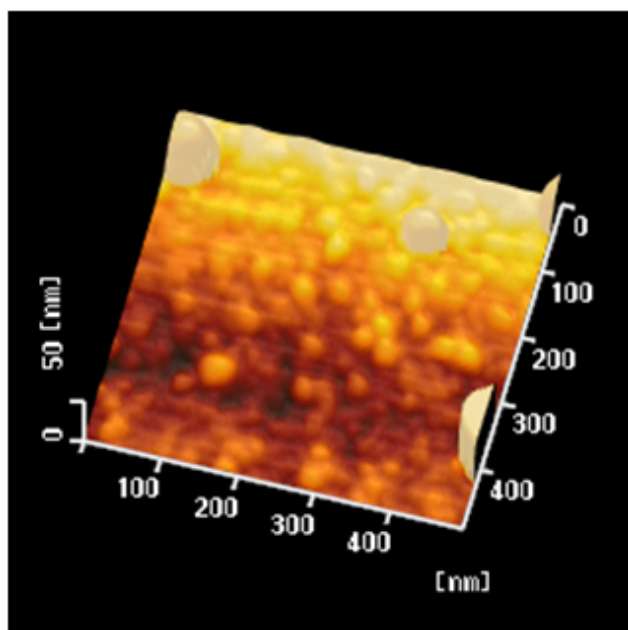


図 6-1 Si 基板に 4nm の鉄を蒸着し、ゆるやかに昇温した（0.44°C/秒）時の触媒微粒子の AFM 像

粒子の肥大化を抑制するために、シリコンウエハ上に 100nm の酸化シリコンで覆われたものを基板として使用した。表面エネルギーは酸化シリコンの無い通常のシリコンウエハよりも高くなる。酸化シリコン基板を用いた場合の急速昇温による鉄微粒子の形状を図 6-2 (b) に示す。蒸着した鉄の膜厚は (a) と同じく 4nm である。期待された平均 15nm 程度の小さい微粒子が主に観察されている。表面エネルギーが高い基板では鉄原子や鉄クラスターのマイグレーションが抑制され粒子は肥大化し難い。しかしながら、図 6-2 (b) の場合では数は少ないが大きな粒子が観察されている。

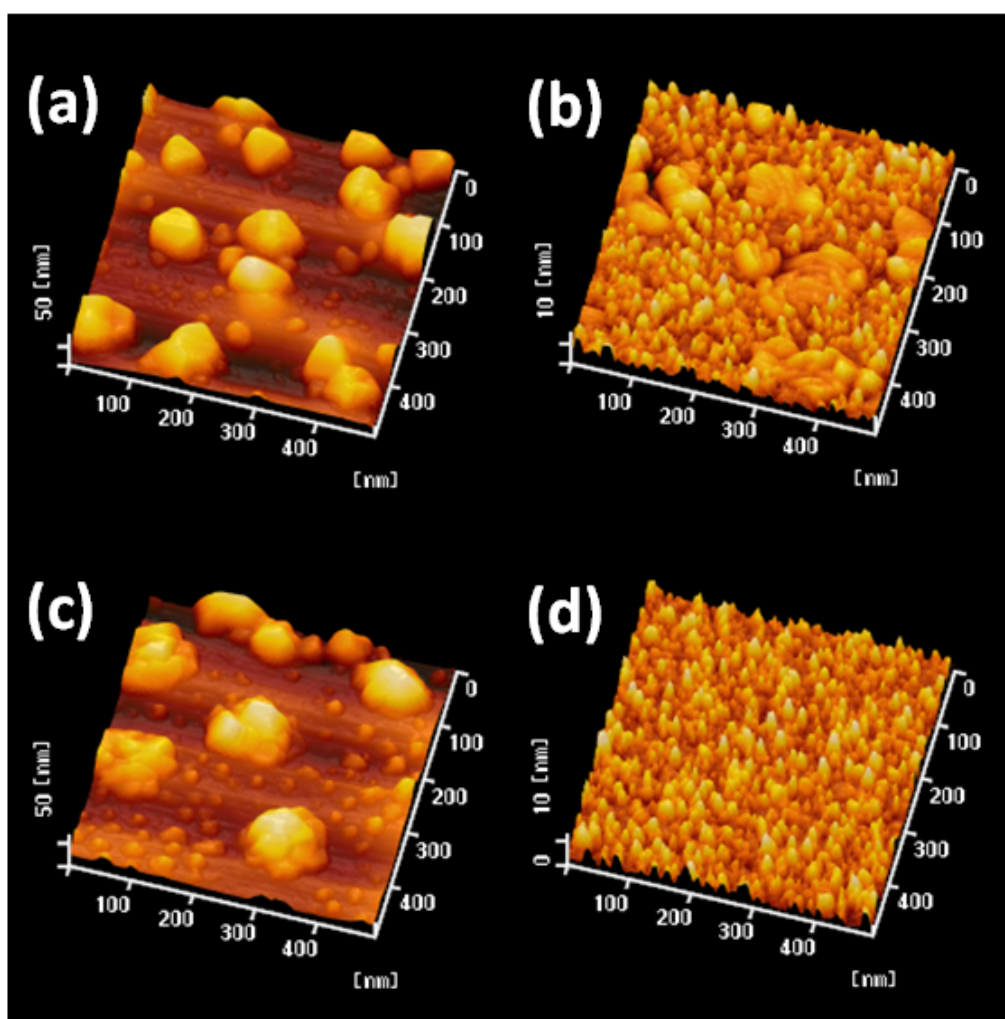


図 6-2 (a)Si 基板に鉄を蒸着したもの、(b)SiO₂/Si 基板に鉄を蒸着したもの、(c)Si 基板に鉄を蒸着した後に酸化処理したもの、(d) SiO₂/Si 基板に鉄を蒸着した後に酸化処理を行ったものを各々急速昇温 (80°C/秒) した際の触媒微粒子の AFM 像 (酸化処理は大気下で 150°C、10 分間加熱)

そこで鉄原子と鉄クラスターのマイグレーションをさらに抑制するために、鉄薄膜を部分的に酸化した。CVD プロセスに入る前に、4nm の鉄薄膜を蒸着した酸化シリコン層が有るシリコン基板と無いシリコン基板をそれぞれ 150°C で 10 分間大気下において加熱した。事前に酸化して部分的に鉄触媒を酸化させた上記の両基板の触媒微粒子の AFM 像を図 6-2(c) および図 6-2(d) に示す。シリコン表面に小さい微粒子が観察される。これは鉄触媒の酸化の効果によるものである。図 6-2(d) から分かるように酸化シリコン層のあるシリコン基板の効果は顕著である。平均粒子径は 12nm と非常に小さい。微粒子径は今回の試験温度での鉄原子や酸化鉄分子のマイグレーションの起こりやすさに依存している。鉄原子よりも酸化鉄分子はマイグレーションは起こりにくいと考えるのが妥当である。なぜなら、 Fe_2O_3 や Fe_3O_4 の融点は金属鉄 (Fe) の融点よりも高いからである。それぞれの融点は、 Fe_2O_3 が 1565°C、 Fe_3O_4 が 1597°C、Fe が 1538°C である¹⁰⁾。

次に、150°C よりも高い 300°C において 10 分間加熱して鉄を酸化した結果について述べる。その AFM 像を図 6-3 に示す。微粒子は球状ではなく歪んだ形状をしており最適な微粒子化は生じていなかった。酸化状態が適正でなかったと考えられる。

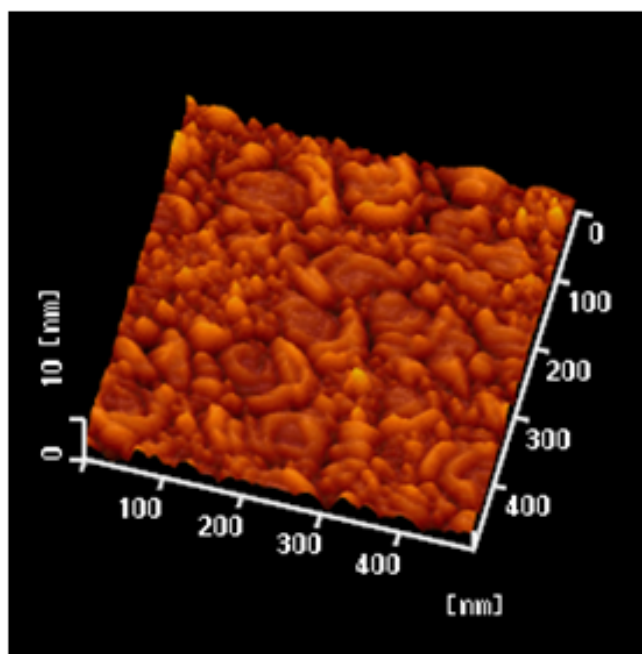


図 6-3 SiO₂/Si 基板に鉄を蒸着した後に酸化処理を行い、急速昇温 (80°C/秒) を施した際の触媒微粒子の AFM 像 (酸化処理は大気下で 300°C、10 分間加熱)

図 6-4 は XPS により計測した酸素、酸化鉄、金属鉄、シリコンからの信号の深さ分布である。エッチング時間は深さに対応する。酸化シリコン層のあるシリコン基板上に、(a)は 4nm の厚みで鉄薄膜を EB 蒸着したもの、(b)は 4nm の厚みで鉄薄膜を EB 蒸着し、150°C で 10 分間大気下で加熱したもの、および(c)は(b)の加熱温度を 300°C にしたものである。(a)、(b)、(c)の順に酸化程度が強いために酸化鉄層の厚さが増加しているのが分かる。なお、図 6-4 (a)は試料を大気に曝すことにより鉄が自然酸化している。一方、金属鉄の信号はそれに対応して減少している。これらの結果は、大気圧下で 150°C、10 分間 4nm の鉄薄膜を酸化することにより、酸化鉄層および酸化鉄と金属鉄が混じった層などの多層構造を形成していることを示している。この構造は急速昇温による最適な微粒化形成に最も優れている。

ここで、図 6-4 (a)は図 6-2 (b)に対応し、図 6-4 (b)は図 6-2 (d)に対応し、図 6-4 (c)は図 6-3 に対応している。

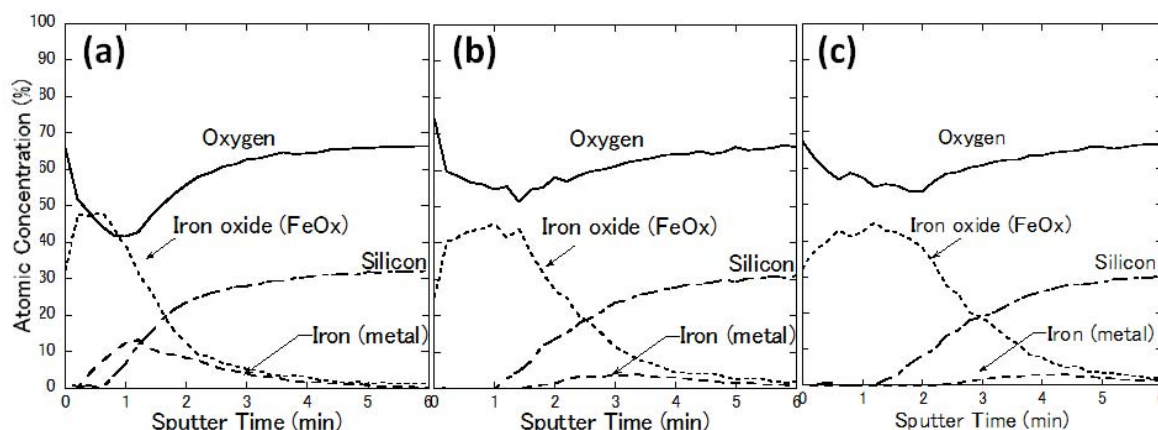


図 6-4 (a)SiO₂/Si 基板に鉄を 4nm 蒸着し酸化処理を行っていないもの、(b) SiO₂/Si 基板に鉄を 4nm 蒸着し酸化処理を 150°C で 10 分間おこなったもの、(c) SiO₂/Si 基板に鉄を 4nm 蒸着し酸化処理を 300°C で 10 分間おこなったものを各々 XPS により計測した酸素、酸化鉄、金属鉄、シリコンの信号の深さ分布

図 6-2 (a)~(d)に示した触媒を用いて合成した CNT の SEM 像を各々図 6-5 (a)~(d)に示す。ブラシ状 CNT の高さや嵩密度はそれぞれ表 6-1 に示す。嵩密度は(a)~(d)の順に増加を示す。高さも同様の傾向を示すが、図 6-5 (b)は図 6-5 (a)よりも

低くなっている。これらの結果は、事前の酸化処理が CNT の成長に大きく影響を与えることを示している。図 6-5 (c) は CNT の高さは高いが表面には穴状のものが認められる。このことは、弱く酸化された鉄から形成した微粒子は非常に活性であるが、サイズの大きい微粒子の活性度が小さいためその部分が穴状になったものと推察される。また、図 6-5 (b) から、酸化シリコン層があっても事前の酸化処理を行わなかった場合、微粒子の活性が非常に低いことが分かる。つまり、図 6-5 (b) と 6-5 (c) の比較から、基板に酸化物を用いるより、酸化鉄薄膜を用いて形成した微粒子の方が活性であることが分かる。以上の結果から、酸化シリコンをコートした基板を用い、鉄薄膜を酸化することがブラシ状 CNT の合成に最も効果的な触媒調製法である。

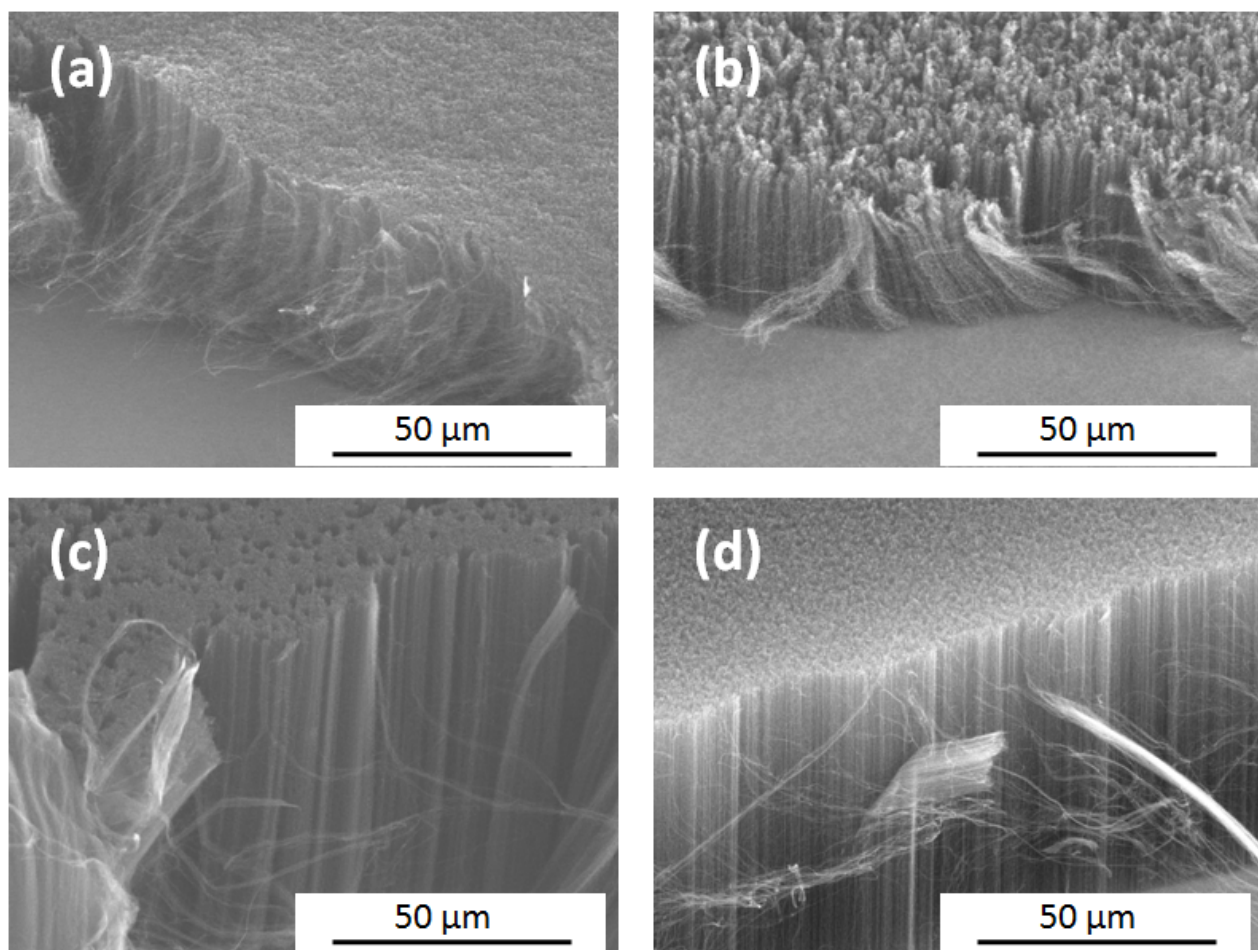


図 6-5 図 6-2 に示された各々の触媒の基板を用いて合成したブラシ状 CNT の SEM 像

表 6-1 図 6-5 に示されるブラシ状 CNT の CNT 高さ と 嵩密度

Notation in Figs. 2 and 5	Substrate	Pre oxidation (°C/min)	CNT height (μm)	Bulk density (mg/cm^3)
(a)	Si wafer	————	55	10.8
(b)	SiO ₂ /Si wafer	————	37	16.0
(c)	Si wafer	150/10	92	36.0
(d)	SiO ₂ /Si wafer	150/10	103	53.5

図 6-6 は触媒の鉄薄膜が急速昇温下で微粒子化し、ブラシ状 CNT が合成されるメカニズムを示した図である。本実験で実証された 2 種類の触媒について比較して記載している。シリコン基板上の鉄薄膜は急速昇温により大きな微粒子や小さい微粒子が共存した状態になる。この場合、小さい微粒子だけが活性であり CNT の成長に関与する。一方、事前に酸化した酸化シリコンを持つシリコン基板上の鉄薄膜は、酸化鉄と金属鉄から構成される多層構造物となりブラシ状 CNT の成長に最も適した微粒子を急速昇温下で形成することができる。これらの微粒子は非常に活性である。したがって、高密度かつ長尺のブラシ状 CNT を合成することができる。図 6-6 (a) の場合、意識的に酸化処理をしなくても大気に曝される時に自然に酸化している。しかし、急速昇温下で活性な触媒微粒子を形成するには非効率である。

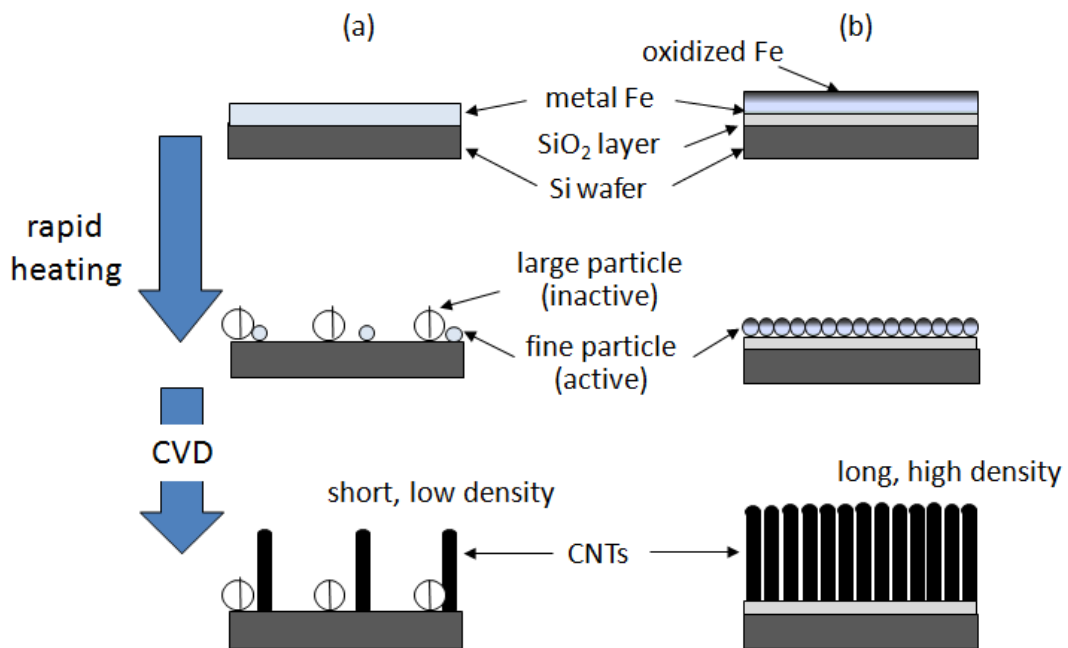


図 6-6 (a)Si 基板に鉄を蒸着したもの、(b)SiO₂/Si 基板に鉄を蒸着した後に酸化処理を行ったものの各々の鉄薄膜から微粒子を形成するモデルとブラシ状 CNT 合成のメカニズム

6-4 結言

酸化シリコン付きのシリコン基板を用いることと、鉄薄膜を部分的に酸化することは 80°C/秒もの急速昇温下で最適な触媒微粒子を形成するために非常に効果的である。鉄薄膜を部分的酸化した場合、融点は鉄薄膜のそれよりも高くなる。それ故に鉄原子や鉄クラスターのマイグレーションを抑制することができる。さらには、酸化シリコン付きのシリコン基板はシリコン基板単体よりも表面エネルギーが高いために鉄クラスターのマイグレーションを効果的に抑制する。これらのコンビネーションから形成された良好な微粒子は、長尺かつ高密度のブラシ状 CNT を成長させるのに非常に活性となる。

この成果は、ブラシ状 CNT の大量合成および大面積化を目指した基板の急速昇温プロセスに用いることができる。すなわち、一連の生産プロセスを飛躍的に改良することが可能となる。

参考文献

- 1) O. Suekane, T. Nagasaka, T. Nosaka, and Y. Nakayama: *Oyo Buturi* **73**, 615 (2004) [in Japanese].
- 2) O. Suekane, T. Nagasaka, K. Kiyotaki, T. Noasaka, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1214 (2004).
- 3) A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang, and P. C. Eklund: *J. Phys. Chem. B* **106**, 8671 (2002).
- 4) K. Nishimura, N. Okazaki, L. Pan, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L471 (2004).
- 5) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, and Y. Nakayama: to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 6) Y. Maeda, H. Nishijima, S. Akita, T. Matsumoto, Y. Nakayama, and T. Kawai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1425 (2001).
- 7) D. Zhang, L. Guan, Z. Li, G. Pan, X. Tan, and L. Li: *Appl. Surf. Sci.* **253**, 874 (2006).
- 8) P. Bruschi, P. Cagnoni, and A. Nannini: *Phys. Rev. B* **55**, 7955 (1997).
- 9) Z. Liu and H. Wang: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **122**, 46 (1997).
- 10) D. R. Lide: *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2003) 84th ed., p. 4-62.

第7章 湿式触媒を用いたブラシ状カーボンナノチューブの合成

7-1 緒言

ブラシ状 CNT の大量合成、大面積化の観点から、基板の上に触媒を塗布することの高効率化や高速プロセスの実証は極めて重要である。ブラシ状 CNT を合成するための高速 CVD (Chemical Vapor Deposition) 合成プロセスは第6章で述べた¹⁾。わずか15秒のカーボンソースガスの供給で、多層のブラシ状 CNT を100 μm の高さで6インチシリコン基板の上に合成した。一方、大面積の基板の上に触媒をコーティングする場合、ウェットコーティングのプロセスは乾式の物理成膜と比較して非常に容易であり、時間ロスが少ない。これは、真空系の設備を必要としないからである。第6章では、乾式の物理成膜の触媒を使用した²⁾が、本章では、ウェットコーティングプロセスである湿式触媒について述べる。

これまでの湿式触媒の報告では、コバルトとモリブデンの酢酸溶液を触媒として使用し、SWNT や DWNT をアルコール CVD 法で合成している^{2), 3)}。また、MWNT の合成に関し、エタノール⁴⁾やイソプロピルアルコール⁵⁾に硝酸鉄を溶解した触媒も報告されている。しかしながら、アルコールを溶剤として使用した場合、沸点が水より低いために揮発させたときに残存する水滴が触媒層の形成を妨げるため、アルコール類は適した溶剤ではない。

一方、シリコン基板に対し高い塗れ性を有し、水よりも高い沸点を持ち、且つ水に可溶性ジメチルホルムアミド (dimethylformamide、以下 DMF と記載) というアミン系の溶剤がある。本章ではこの溶剤を選定し、鉄触媒の層を最適に形成するために硝酸鉄の適した溶剤であることを明らかにした⁶⁾。この溶剤を使用することにより、6インチシリコンウエハの上に200 μm ものMWNTを合成した。他の溶剤とも比較検討を行い、DMFの優位性について考察した。

7-2 実験方法

触媒溶液はDMFとエタノールの混合溶液に所定量の硝酸鉄を溶解することにより準備した。この溶液を用いて6インチのシリコン基板にスピコーティング法により塗布

した。触媒層が基板上に形成され、200°Cにより溶剤を揮発させた。次に、700°Cで加熱し、触媒金属（鉄）を酸化・結晶化させた。

鉄触媒の厚みは約 1nm である。厚みの測定は塗布した触媒層を塩酸で溶解し、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析により測定した。

なお、比較のためにテルピネオールとプロピレングリコールモノエチルエーテル（以下 PGE と記載）も溶剤として使用した。テルピネオールは水に溶けない。一方 PGE は溶解する。シリコンウエハに対する各溶剤の接触角を測定した。DMF、テルピネオール、PGE の接触角は各々 8、18、20° であった。DMF の塗れ性がテルピネオールおよび PGE と比較して一番高かった。

触媒溶液を調製した後の微粒子の存在を動的光散乱式の粒度分布測定装置により、幅広い粒子径の範囲で計測した。

ブラシ状 CNT を合成するために第 3 章で述べた赤外加熱式連続 CVD 装置を使用した。基板を CVD チャンバーの中へ搬送し、ヘリウムガス通気下で 80°C/秒の昇温速度で CVD 温度の 800°C にまで昇温した。カーボンソースガスとしてアセチレンガスを使用し、ヘリウムガスにより 50% に希釈した混合ガスはブラシ状 CNT を合成するために大気圧下で 15 秒間導入した。合成したブラシ状 CNT は SEM (Scanning Electron Microscopy) により観察した。CNT プローブ（針）を搭載した AFM (Atomic Force Microscopy) を用いて、CVD 直前の触媒微粒子の形状を観察した⁷⁾。基板は CVD チャンバーから取り出された後、ヘリウムガス通気下で 4°C/秒の降温速度で室温にまで降温した。

7-3 実験結果および考察

図 7-1 (a)、(b) にブラシ状 CNT を真上から見たときの光学写真を示す。(a)、(b) は溶剤としてそれぞれ DMF を用いた場合とテルピネオールを用いた場合である。DMF を用いた場合、ブラシ状 CNT が合成できていない部分の面積が 1mm² 以上の箇所は存在しない。1mm² よりも小さい箇所は 6 インチウエハ上にわずかに 50 個以下である。しかしながら、テルピネオールを用いた場合のブラシ状 CNT は CNT が合成できていない箇所が 1~5 mm² の大きさに 50 個以上目視により確認できる。また、1 mm² 以下の箇所は約 250 個確認できる。

比較剤である PGE を用いて同様の実験を行った。PGE とテルピネオールとの接触角は各々 20° 、 18° であり、基板に対する溶剤の塗れ性は同等である。PGE の場合、ブラシ状 CNT 合成の均一性が確認され、テルピネオールの場合とは異なりむしろ DMF の場合に近い。この結果は、基板に対する溶剤の塗れ性はブラシ状 CNT の均一合成に起因するキーファクターではないことを示している。

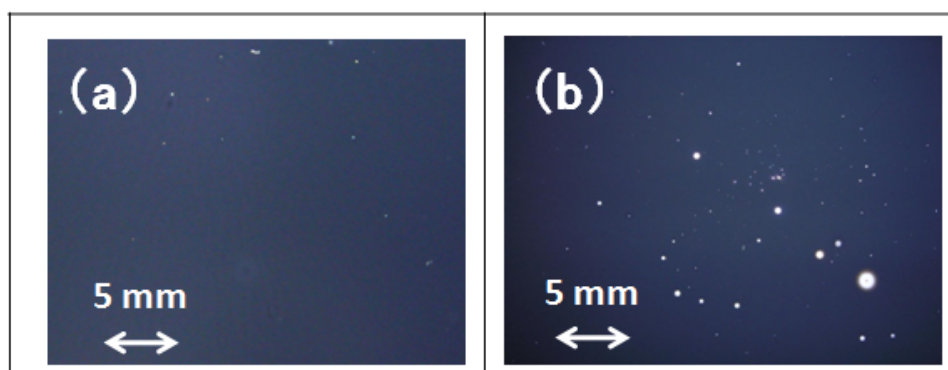


図 7-1 (a)DMF を用いて作製した触媒、(b)テルピネオールを用いて作製した触媒から合成したブラシ状 CNT を上から見た写真

図 7-2 は 3 種類の溶剤を用いて調製した触媒溶液の調製直後、3 時間後、6 時間後のそれぞれの触媒微粒子の粒度分布を示す。DMF の場合、6 時間を経過しても粒径の増大は確認されない。分布のピークは約 9nm から 13nm にわずかに推移する。

テルピネオールと PGE の場合、粒径分布は溶液調製直後に関しては DMF と同様である。しかしながら、ピークシフトは時間の経過と共に右へ増加しピークの幅も増加する。テルピネオールの場合、粒径は 3 時間後には 100nm 以上にもなり、6 時間後にはテルピネオールと PGE は 1000nm にまで肥大化する。さらには沈殿物まで生じている。

図 7-3 は触媒の鉄微粒子の表面形状を示した AFM 像である。(a)は DMF 溶液を用いた場合であり、(b)はテルピネオール溶液を用いた場合である。原料ガスを添加する直前の CVD 温度にまで昇温し、その後室温にまで降温し AFM を計測した。DMF の場合は約 100nm の大きさの微粒子は少なく、ほとんどの微粒子径は 10~20nm である。この大きさの微粒子の数は 500nm^2 四方に 50 個以上観察される。 1cm^2 四方では 10^{10} 個の換算になる。しかしながら、テルピネオールでは 500nm^2 四方で小さい微粒子は 30 個以下であり、多くの鉄原子が凝集し大きな径の粒子を形成している。

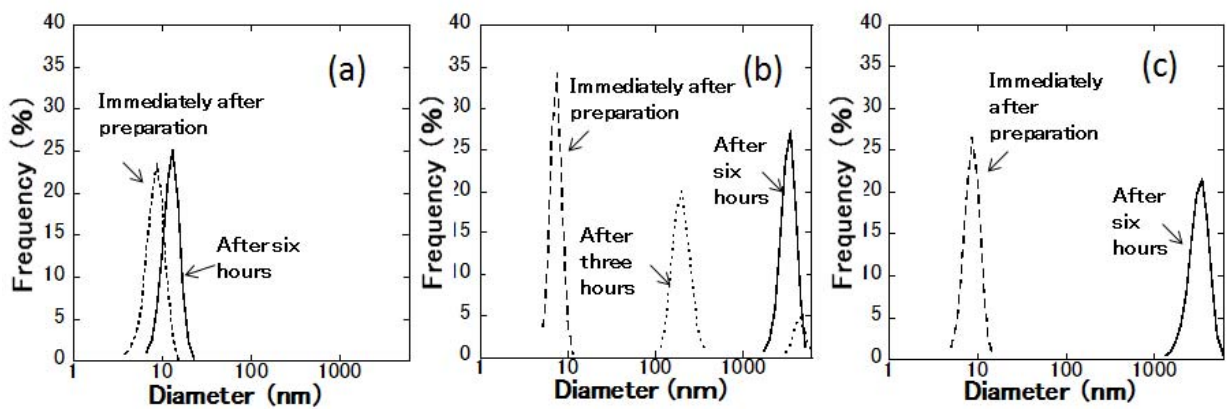


図 7-2 (a)DMF、(b)テルピネオール、(c)PGE を用いて作製した触媒溶液の粒度分布の放置時間依存性

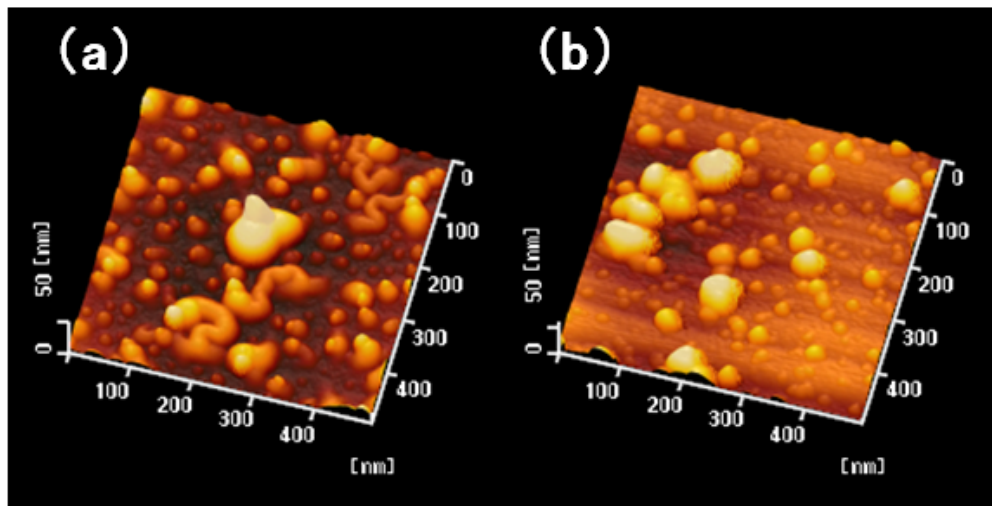


図 7-3 (a)DMF、(b)テルピネオールを用いて作製した触媒溶液をシリコン基板上にスピコートしたものを 800°C にまで昇温した際の微粒子の AFM 像

図 7-4 は DMF 溶液を用いて合成したブラシ状 CNT の SEM 像と TEM (Transmission Electron Microscopy) 像である。CNT は非常に高配向に直線上に合成されていることが分かる。アセチレンガスをわずか 15 秒添加しただけで、200 μm もの長尺なブラシ状 CNT が合成できている。嵩密度、CNT の内径および外径から、本数密度は 10^{10} 本/cm² 以上と見積られる。ブラシ状 CNT の高さ分布は 6 インチ基板

上で±10%以内である。図7-4(b)は高倍率のTEM像であり、格子像を妨げるようにCNT表面上にアモルファスカーボンが覆っていることが観察できる。

図7-5はCNTの内径、外径、層数のヒストグラムを示している。CNTの50%以上が5nmの内径である。60%以上が外径8~10nmである。層数は5層をピークにして4~10層に分布している。

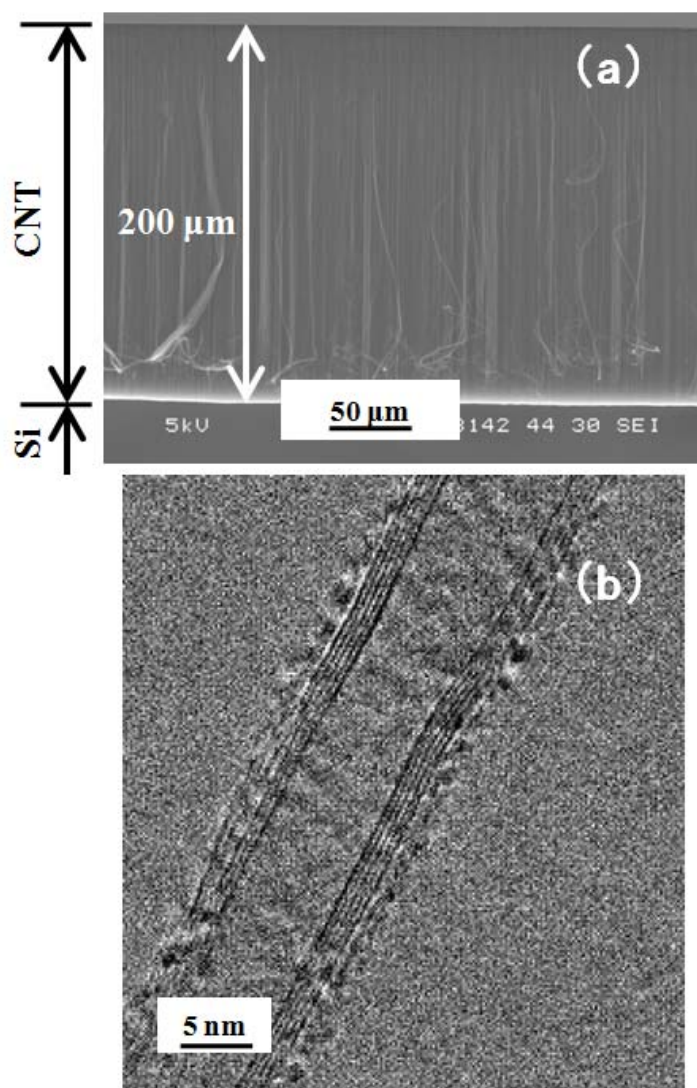


図7-4 DMFを用いて作製した触媒溶液を用いて6インチシリコン基板上に合成したブラシ状CNTの(a) SEM像と(b) TEM像

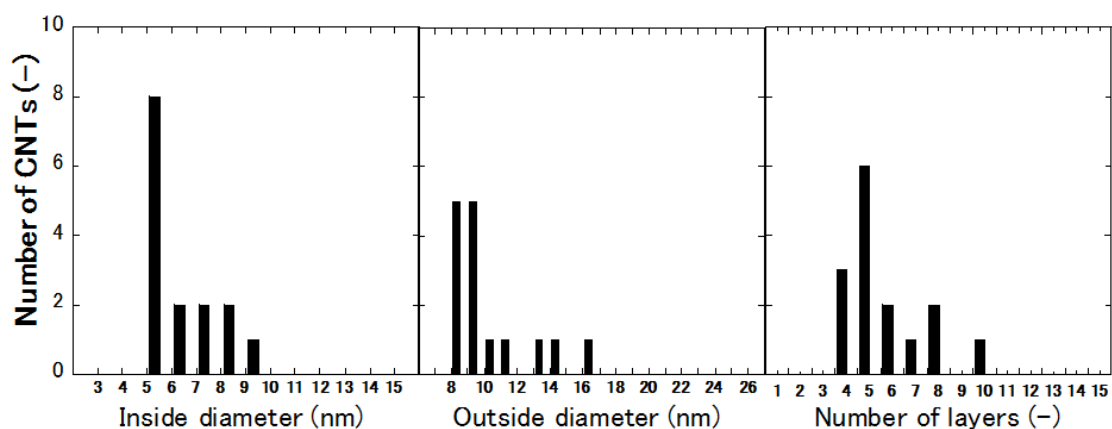


図 7-5 DMF を用いて合成した CNT の内径、外径、層数のヒストグラム

なぜ図 7-1 に示されるように溶剤の種類に依存してブラシ状 CNT の均一性が左右されるのか？このキーファクターは基板に対する溶剤の塗れ性ではなく、水への溶解性であると考えられる。触媒溶液を作製するためにテルピネオールをエタノールや硝酸鉄と混合した際、テルピネオール自身は水には不溶のため、エタノールと硝酸鉄（水和物）に含まれる水分子が溶液中でクラスターを形成する。

スピコートした触媒溶液の乾燥プロセスにおいて、水クラスターが最初に蒸発し次にテルピネオールが蒸発する（テルピネオールの沸点：217°C）。触媒溶液の乾燥のタイミングの相違は触媒膜厚の不均一性を生じる。

図 7-2 に示されるように DMF の場合触媒溶液中の微粒子径は長時間変化しない。しかし、テルピネオールや PGE の場合、時間の経過と共に徐々に肥大化する。これは、DMF の場合鉄との錯体を形成するためである。一方、テルピネオールや PGE では水と反応し、鉄との水酸化物（ $\text{Fe}(\text{OH})_x$ ）を形成する⁸⁾。したがって、DMF を用いて調製した触媒溶液は長時間保管が可能である。ブラシ状 CNT の大量合成において溶液の品質を長時間保持できることは非常に重要であると考えられる。選択される溶剤には、水に対する溶解性を有し、さらには触媒金属（鉄）との錯体を形成することが要求される。

CVD 開始時の鉄触媒の微粒子径とその密度は、合成されるブラシ状 CNT の CNT 径と嵩密度に非常に密接な関係がある（図 7-3 (a)、図 7-4）。10~20nm のサイズの微粒子の密度は換算すると CNT がおよそ 10^{10} 本/cm² となる。実験結果は、10~20nm

のサイズの触鉄微粒子が8~10nmのCNT径のマルチウォールのブラシ状CNTを合成していることを示している。

触媒微粒子の径とCNTの径の大きさの違いは、TEMを用いたMWNTの成長初期のその場観察から説明できる⁹⁾。鉄触媒の周りの炭素構造物の一部がMWNTの先端のキャップを形成し、CNTの外径が触媒径よりも小さくなっていくことが報告されている。

7-4 結言

本章では鉄触媒のウェットプロセス技術について検討した。溶剤について重要な因子は水への溶解性であり、この水はエタノールや硝酸鉄（水和物）から起因していることが明らかとなった。DMFは水に可溶であり、したがって、スピコートした触媒層を加熱した際に溶剤と水が同時に蒸発する。この安定な同時蒸発のため触媒微粒子を細かく均一に形成させることができる。これにより、均一なブラシ状CNTが合成できるようになる。本章ではCVD法により、ブラシ状CNTを6インチ基板もの大きな面積に均一に合成した。触媒溶液を作製するために溶剤としてDMFを用いることにより、CVD時間はわずか15秒で 10^{10} 本/cm²もの高密度のブラシ状CNTを200 μ mの高さにまで合成した。

他の重要な因子として、選定される溶剤は触媒の鉄と錯体を形成する必要がある。錯体を形成することにより、溶液を長時間保管しても粒子が肥大化することを抑制する。DMFは鉄と錯体を形成するので触媒溶液中の微粒子のサイズは著しく増加しない。これにより、安定した溶液の作製が可能となり、ブラシ状CNTの大量合成や大面積合成を可能とする。

参考文献

- 1) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, and Y. Nakayama: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- 2) A. Gruneis, M. H. Rummeli, C. Kramberger, A. Barreiro, T. Pichler, R. Pfeiffer, H. Kuzmany, T. Gemming, and B. Buchner: Carbon **44**, 3177 (2006).
- 3) A. Ansaldo, M. Haluska, J. Cech, J. C. Meyer, D. Ricci, F. Gatti, E. D. Zitti, S. Cincotti, and S. Roth: Physica E **37**, 6 (2007).
- 4) P. Mauron, C. Emmenegger, A. Züttel, C. Nutzenadel, P. Sudan, and L. Schlapbach: Carbon **40**, 1339 (2000).
- 5) C. H. Su, C. R. Lin, C. H. Hung, C. Y. Chang, and L. Stobinski: Surf. and Coat. Technol. **200**, 3211 (2006).
- 6) T. Nagasaka, M. Yamamura, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Akasaka, K. Hirahara and Y. Nakayama: to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- 7) Y. Maeda, H. Nishijima, S. Akita, T. Matsumoto, Y. Nakayama, and Y. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 1425 (2001).
- 8) E. Kotani: Yakugaku Zasshi **124**, 873 (2004) [in Japanese].
- 9) H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, and Y. Homma: Nano Lett. **8**, 2082 (2008).

第8章 ブラシ状カーボンナノチューブ合成における基板の影響

8-1 緒言

ブラシ状 CNT 合成に使用する基板の性質による影響について詳しく言及した報告はこれまで少なく、選定した基板の性質により合成される CNT の特性は変化することが知られている^{1),2)}。最近の報告では、SiO₂の上に Al₂O₃を成膜し、さらにその上に鉄を 1nm 成膜し、CVD (Chemical Vapor Deposition) を試みた報告がある。その結果、数 mm ほどの超長尺なブラシ状 CNT が合成されている^{3),4)}。

本章では、熱触媒 CVD 法を用いたブラシ状 CNT の合成における使用基板の効果として、酸素を含む基板と酸素を含まない基板の特性の差異について議論する⁵⁾。窒化シリコン基板と酸化シリコン基板を準備し、CVD プロセスにおける加熱時の触媒鉄の酸化の進行具合について、XPS により調査した。触媒は鉄を使用した。ブラシ状 CNT の合成は水分アシストによる CVD^{6),7)}を試み、合成されるブラシ状 CNT の配向性、および高さを各基板について検討する。既報の水分アシストの論文^{6),7)}と異なる点は、昇温時から水分を添加し、触媒金属を昇温時に意図的に酸化させていることである。

8-2 実験方法

ブラシ状 CNT は一般的な熱触媒 CVD プロセスにより合成した。CNT の成長は大気圧に保持した石英管内で行った。石英管の内径は 26mm とした。基板はキャリヤガスとして用いた超高純度ヘリウムガス (99.9999%) 雰囲気下で、20°C/分の昇温速度で 700°Cにまで昇温した。カーボンソースガスとしてアセチレンガスを使用し、超高純度ヘリウムガスにより所定の濃度 (5.8~23vol%) に希釈した混合ガスは、ブラシ状 CNT の合成時に 10 分間供給した^{8),9)}。合成したブラシ状 CNT は SEM (Scanning Electron Microscopy) により観察し、配向性や高さについて計測した。

触媒として、窒化シリコン基板 (窒化膜厚み 310nm) および酸化シリコン基板 (酸化膜厚み 100nm) 上に鉄薄膜を各々 4nm の厚さに EB 蒸着したものを準備した。昇温時および CVD 時共に酸化成分ガスとして水分を連続的に添加した。Hata ら^{6),7)}は、CVD 時にのみ水分を添加しているが、本実験では昇温時にも水分を添加して触媒の酸

化効果を期待した。水分濃度は 0ppm、20ppm、100ppm、および 300ppm とした。水分濃度は露点計で計測した。CVD プロセスのスキームを図 8-1 に示す。

水分濃度 0ppm 時および 300ppm について、700°Cにまで昇温した CVD 直前の両基板を準備した。基板上の触媒鉄等の組成を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) により観察した。また、鉄触媒の微粒子形状を AFM (Atomic Force Microscopy) により観察した。

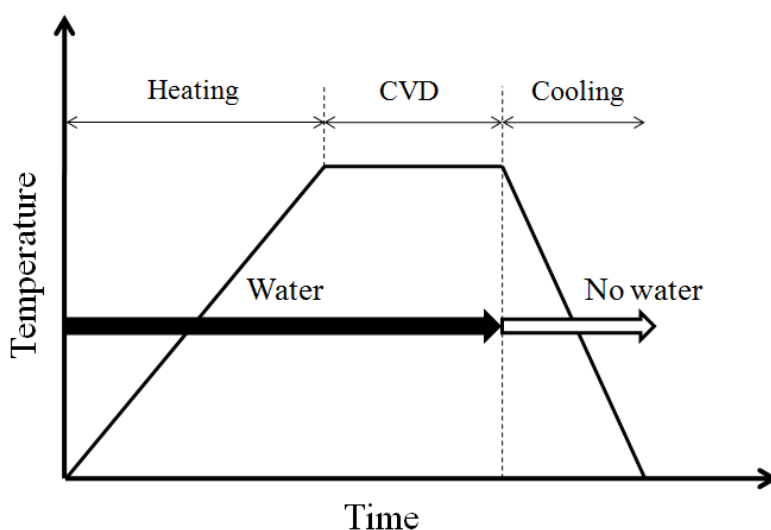


図 8-1 昇温と水分添加の CVD プロセススキーム

8-3 実験結果および考察

図 8-2 は窒化シリコン基板上に蒸着した 4nm 厚さの鉄薄膜の XPS の結果である。エッチングタイムと組成分率の関係で示している。エッチングタイムが増加するに伴い、鉄と酸化鉄が減少し、約 3~4 分後に消滅している。これより、エッチングタイム 1 分あたり約 1nm 程度の厚みであることが分かる。酸化膜が存在しているのは、成膜後に大気に曝された際の自然酸化によるものである。

図 8-3 は、鉄薄膜を蒸着した基板をヘリウムガス雰囲気下で CVD 温度 (700°C) にまで昇温した後に室温に戻して測定した XPS の結果である。エッチングの速度は図 8-2 と同等である。したがって、基板最表面から約 6nm 程度にまでエッチングして掘り下げた組成の存在比率を示している。図 8-3 (a)、(c) が窒化シリコン基板、(b)、

(d)が酸化シリコン基板を用いたもの、また、図8-3(a)、(b)はガス中の水分濃度が0ppmであり、(c)、(d)はガス中の水分濃度が300ppmの場合である。図8-3(a)では最表面層に酸化鉄であるFe(O)のみ存在しているが非常に薄く、さらにエッチングタイムが増加するにつれてFe(O)と金属鉄であるFe(M)の比率がほぼ同程度である。また、Oの比率が減少するに伴い、SiNの量が増加している。図8-3(b)では、図8-3(a)と同様に最表面層にFe(O)が多く存在しているが、図8-3(a)よりもFe(O)の膜厚は厚く、Fe(M)に対してFe(O)の方が量は多い。基板が酸化シリコンのため、酸化シリコン由来の酸素が鉄の酸化に関与していると考えられる。昇温時に水分を添加した図8-3(c)、(d)では、図8-3(a)、(b)よりもさらにFe(O)の量が多くなり、Fe(O)に対するFe(M)の比率は極めて小さい。昇温時に水分を添加しているため、鉄の酸化が促進されたと考えられる。また特筆すべき事に、図8-3(d)ではFe(M)はほとんど存在していない。図8-3(c)と図8-3(d)とでFe(M)の量に差が生じている。鉄が酸化するには酸素源として、供給されている水分以外に酸化シリコンの酸素も関与していると云える。

図8-3をまとめると、図8-3(a)はFe(O)とFe(M)の存在比率がほぼ同等であり、図8-3(b)、(c)はFe(M)が存在するもののFe(O)の比率が大きく、図8-3(d)は大抵がFe(O)であり、Fe(M)はほとんど存在しない。

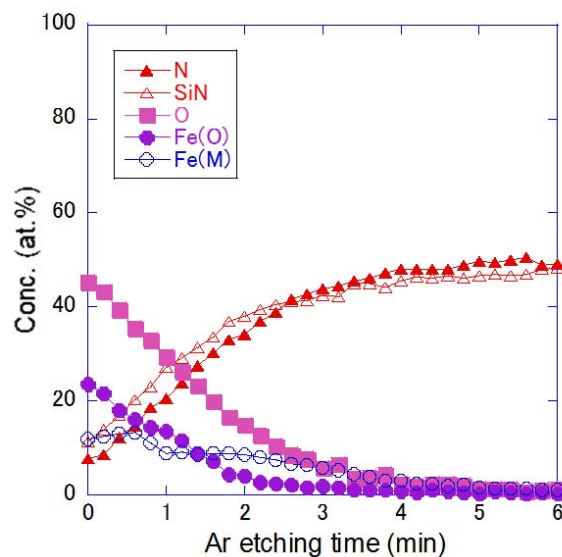


図8-2 窒化シリコン基板に鉄を4nm蒸着したものをXPSにより窒素、窒化シリコン、酸素、酸化鉄、金属鉄の信号の深さ分布を計測した結果

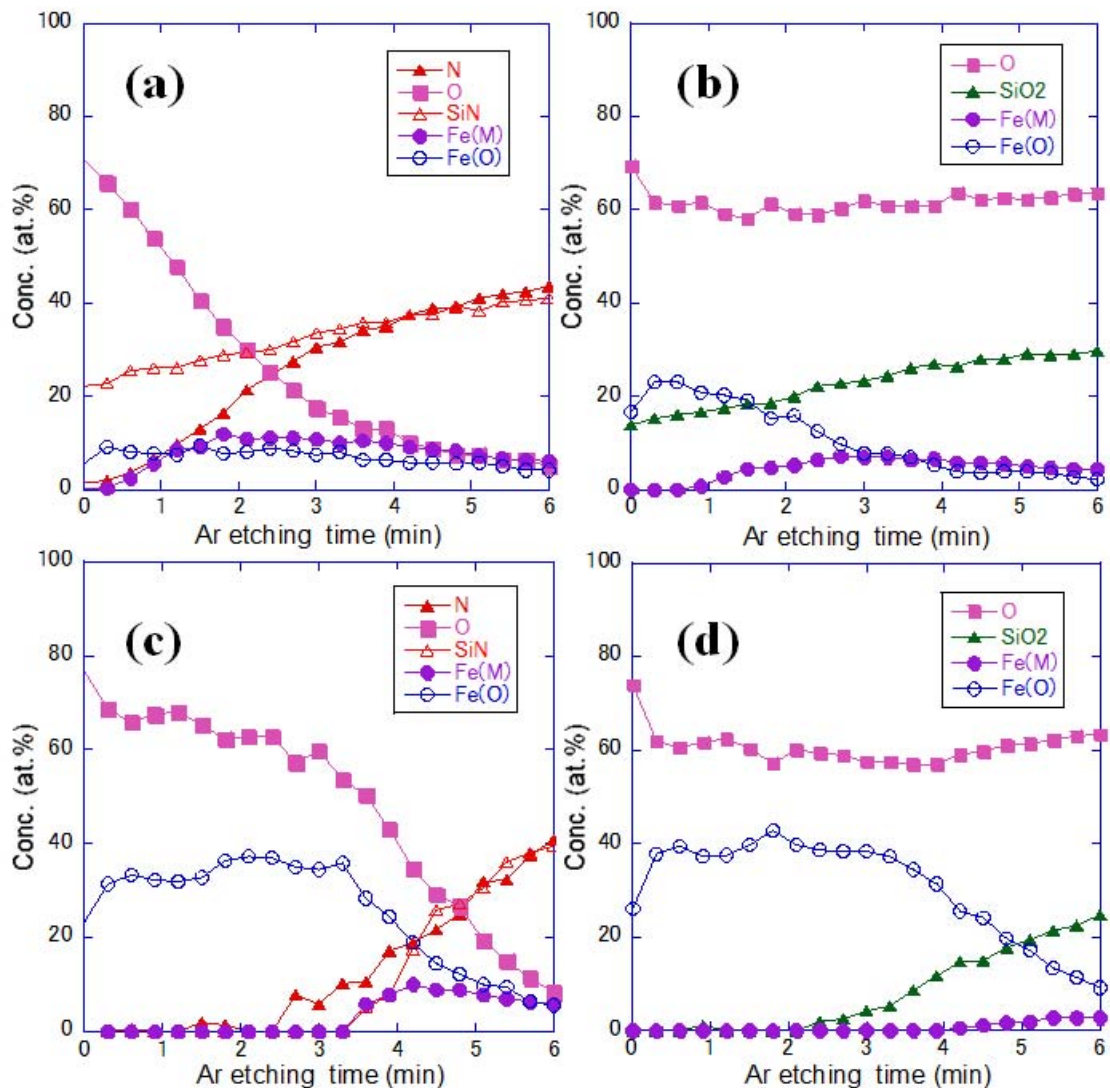


図 8-3 (a)窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 0ppm で 700 度にまで昇温した基板、(b)酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着したものに水分濃度 0ppm で 700 度にまで昇温した基板、(c) 窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 300ppm で 700 度にまで昇温した基板、(d) 酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着したものに水分濃度 300ppm で 700 度にまで昇温した基板(a)~(d)を各々XPS により測定した窒素、酸素、窒化シリコン、酸化シリコン、酸化鉄、金属鉄の信号の深さ分布

CVD 実験の結果として、図 8-4 に各水分濃度における高配向 CNT の SEM 像を示す。図 8-3 の基板処理条件で CVD を行った結果も含まれている。上段 ((a)、(b)、(c)、

(d) は窒化シリコン基板の結果を示し、下段 ((e)、(f)、(g)、(h)) は酸化シリコン基板の結果を示す。図 8-4 (a) が図 8-3 (a) に対応し、図 8-4 (b) が図 8-3 (b) に対応している。また、図 8-4 (d) が図 8-3 (c) に対応し、図 8-4 (h) が図 8-3 (d) に対応している。本実験では、窒化シリコン基板と酸化シリコン基板とで明らかに異なる結果が得られた。窒化シリコン基板では、水分濃度が高くなるほど CNT 高さが高くなる傾向が得られた。300ppm の酸化性ガスの添加により、CNT 高さは 400 μ m にまで達した(図 8-4 (d))。一方、酸化性ガスをほとんど含まない超高純度ヘリウムガス (水分濃度 0ppm) を昇温時および CVD 時ともに通気した場合、酸化シリコン基板の方が CNT 高さは高くなり、配向性も良い高配向 CNT が合成できることが分かった。酸化シリコン基板の場合、水分濃度を増加させることにより、配向性が悪く、CNT 高さも低くなることが分かった。結果をまとめると、酸化鉄と鉄の存在割合が同等程度のものや酸化鉄が支配的なものは配向性は良くなく、CNT 高さも高くない。一方、酸化鉄と鉄の割合が 2:1~10:1 程度の場合は配向性が良い高配向 CNT が合成できている。本実験では、昇温時および CVD 時ともに水分を添加しているが、昇温時における水分の添加は触媒金属の酸化を進行させ⁵⁾、一方、CVD 時における水分の添加は CNT の成長の促進に効果がある^{6), 7)}。昇温時の鉄の酸化状態により、合成される高配向 CNT は形状が大きく変わってくる⁵⁾。この結果はこれに加えて、酸化物基板であるかないかが酸化性ガスの添加効果に影響を与え、これによって合成される高配向 CNT の形状が異なることを示している。水分濃度をさらに最適化することにより、窒化シリコン基板ではさらに長尺の高配向 CNT が合成できる可能性がある。

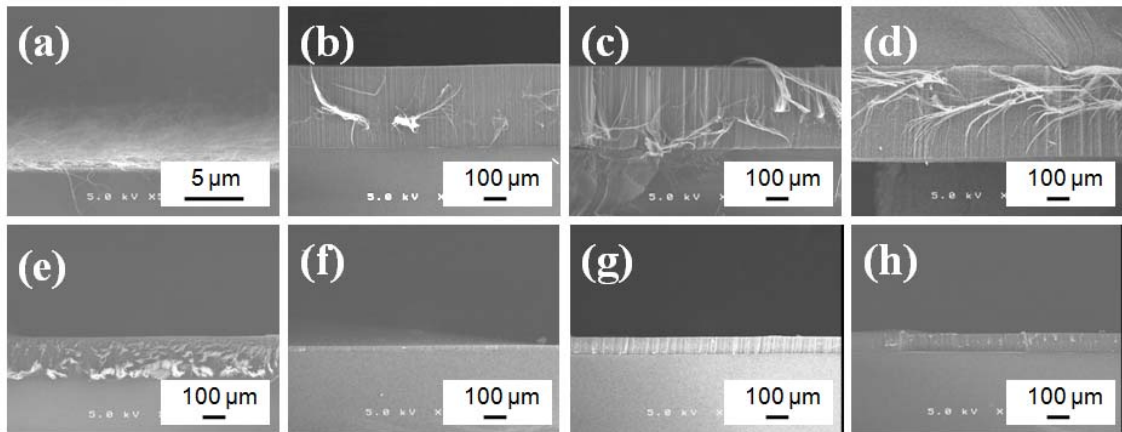


図 8 - 4 (a)窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 0ppm で昇温したもの、(b) 窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 20ppm で昇温したもの、(c) 窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 100ppm で昇温したもの、(d) 窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 300ppm で昇温したもの、(e)酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 0ppm で昇温したもの、(f) 酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 20ppm で昇温したもの、(g) 酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 100ppm で昇温したもの、(h) 酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 300ppm で昇温した各々の触媒基板を用いて合成したブラシ状 CNT の SEM 像（水分は CVD 時も添加されている）

図 8 - 5 では、図 8 - 4 の結果を CNT 高さの水分濃度依存性としてプロットしたものである。先述したように窒化シリコン基板と酸化シリコン基板とで傾向が全く異なる。水分濃度 0ppm と 20ppm を比較すると、20ppm のわずかな酸化性ガスが触媒の酸化を導き、窒化シリコン基板の場合は CNT の成長を促進させ、また酸化シリコン基板の場合はそれを抑圧する。先に述べられたように、酸化シリコン基板から酸素を供給し窒化シリコン基板と比較して触媒をより酸化させる。したがって、両基板で同量の酸化性ガスを昇温時に添加しても、最終的な鉄の酸化程度は異なる。酸化シリコンよりも酸化鉄の方が安定化エネルギーは高いため、酸化シリコンに含まれる酸素が鉄の酸化を促進させている。また、酸化シリコン基板では水分濃度が 20ppm からさらに高くなることにより、少しではあるが CNT 高さが徐々に高くなっている。これは、第 5 章で述べたように、CVD 時に添加した水分が弱い酸化剤としてふるまい、触媒表面に付着したアモ

ルファスカーボンを除去し触媒の活性を高めたためである。

これらの CVD 結果は、触媒として使用している鉄と酸化鉄の比率がブラシ状 CNT の配向性および CNT 高さに大きく関与していることを示している。酸化鉄が鉄と同量の場合、および酸化鉄が支配的でほとんど鉄が含まれない場合、ブラシ状 CNT は効率よく成長できない (図 8-4 (a)、(h))。一方、鉄と酸化鉄の比率が最適な場合、ブラシ状 CNT は効率よく成長し、CNT 高さも高くなる (図 8-4 (d)、(e))。

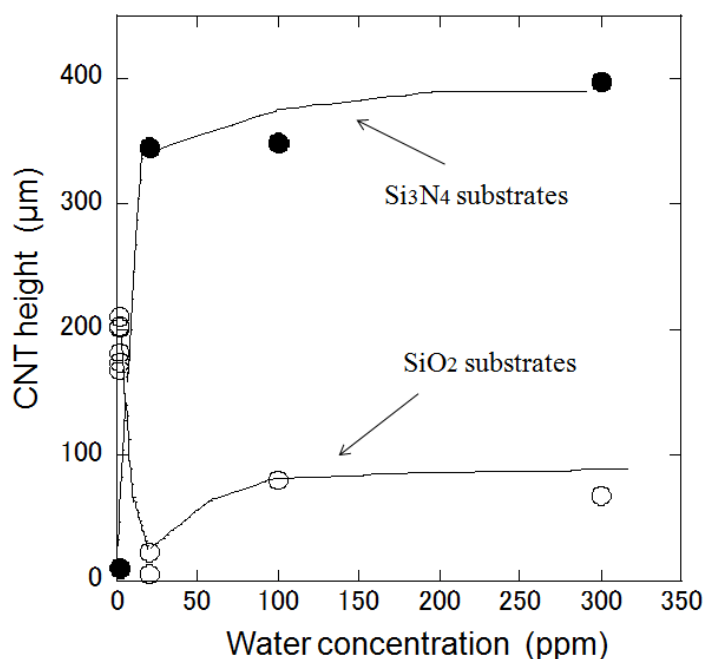


図 8-5 窒化シリコン基板と酸化シリコン基板の場合の水分濃度と CNT 高さの関係

本実験では CVD 時にも水分を添加しているため CNT の成長と同時に触媒の鉄も酸化され易くなる、しかしながらカーボンソースガスとしてアセチレンガスを使用しているため、還元作用も同時に働く。これまでの結果は、ブラシ状 CNT の合成には、ガス中の酸化成分と還元成分のバランスが重要であることを示している。図 8-6 は酸化シリコン基板を用い、昇温時に 300ppm の水分を添加して触媒を酸化させ、図 8-4 の場合とは異なり CVD 時には水分の添加を行わなかった場合のブラシ状 CNT の合成結果である。図 8-6 (a)のみ CVD 時に水分を同量の 300ppm 添加しており、図 8-

2(d)および図8-4(h)と同一条件である。図8-6(b)ではアセチレン濃度 5.8%、(c)では 11.5%、(d)では 23%とし、アセチレン濃度を増加させた。アセチレン濃度を増加させたのは、還元力を増加させる目的で行っている。図8-6(a)ではCNT高さは68 μm であったのに比べて、図8-6(b)ではCNT高さは145 μm となり、ブラシ状CNTの成長が促進されている。このアセチレン濃度が最適であり、過剰に酸化させすぎた鉄を部分的に還元し、鉄と酸化鉄の比率が適したためと考えられる。一方、さらにアセチレン濃度を増加させると、還元が強くなりすぎてブラシ状CNTの成長性は低下する。アセチレン濃度が11.5%の場合はCNT高さは25 μm 、23%の場合は15 μm となり、配向性も低下する。CVD中に酸化鉄が鉄に還元され、鉄と酸化鉄の比率が不適當になったためである。CVD直前の触媒の鉄と酸化鉄の比率次第で、還元性のあるアセチレンガスの最適な濃度が各々存在する。その条件が最適化した際には、配向性が良くかつCNTの成長速度が速くなる。

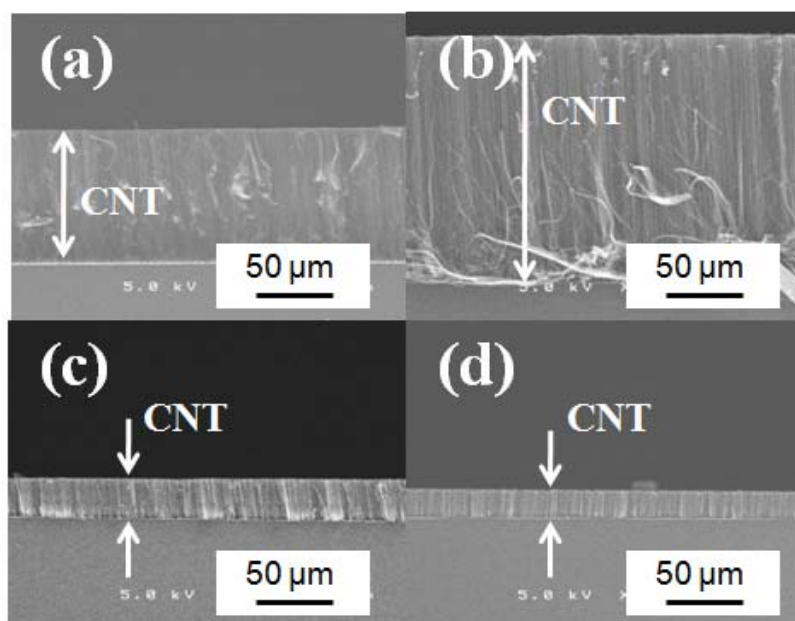


図8-6 酸化シリコン基板に鉄を4nm蒸着したものに水分300ppmで昇温し、(a)アセチレン濃度5.8%、水分濃度300ppmでCVDを実施した場合、(b)アセチレン濃度5.8%、水分濃度0ppmでCVDを実施した場合、(c)アセチレン濃度11.5%、水分濃度0ppmでCVDを実施した場合、(d)アセチレン濃度23%、水分濃度0ppmでCVDを実施した場合において各々合成したブラシ状CNTのSEM像

図 8-7 (a)、(c)は窒化シリコン基板、(b)、(d)は酸化シリコン基板を CVD 温度の 700°C に加熱してその後室温に戻したときの触媒表面の AFM 像を各々示す。図 8-7 (a)、(b) はヘリウムガス中の水分濃度が 0ppm であり、(c)、(d)はヘリウムガス中の水分濃度が 300ppm の場合である。図 8-7 (a)は鉄原子のマイグレーションが活発で粒子の肥大化が進んでいる。図 8-7 (c)は数 10nm から 100nm 程度の小さい微粒子が観察される。一方、図 8-7 (a)と同じく酸化性ガスを含まない超高純度ヘリウムガス通気下の場合であるが、図 8-7 (b)は図 8-7 (c)に近い 10nm 程度の均一な微粒子が観察される。微粒子が細かいほどブラシ状 CNT の成長に有利であることを反映して、図 8-4 および図 8-5 の結果と一致している。一方、図 8-7 (d)の表面形態は図 8-7 (c)と酷似しており、数 10nm から 100nm 程度の微粒子が観察される。昇温時に水分を添加し触媒を酸化させた場合、両基板の微粒子形状は酷似しており、粒子の大きさからだけでは図 8-4 および図 8-5 で示されたようなブラシ状 CNT の成長の相違を説明することはできない。図 8-3 (c)、(d)の XPS の結果から分かるように、両基板共に最表面の酸化鉄の微粒子が AFM により観察されていると考えられ、(d)のみに確認される基板のさらに深い位置に存在する鉄がブラシ状 CNT の成長に関与していることを示している。

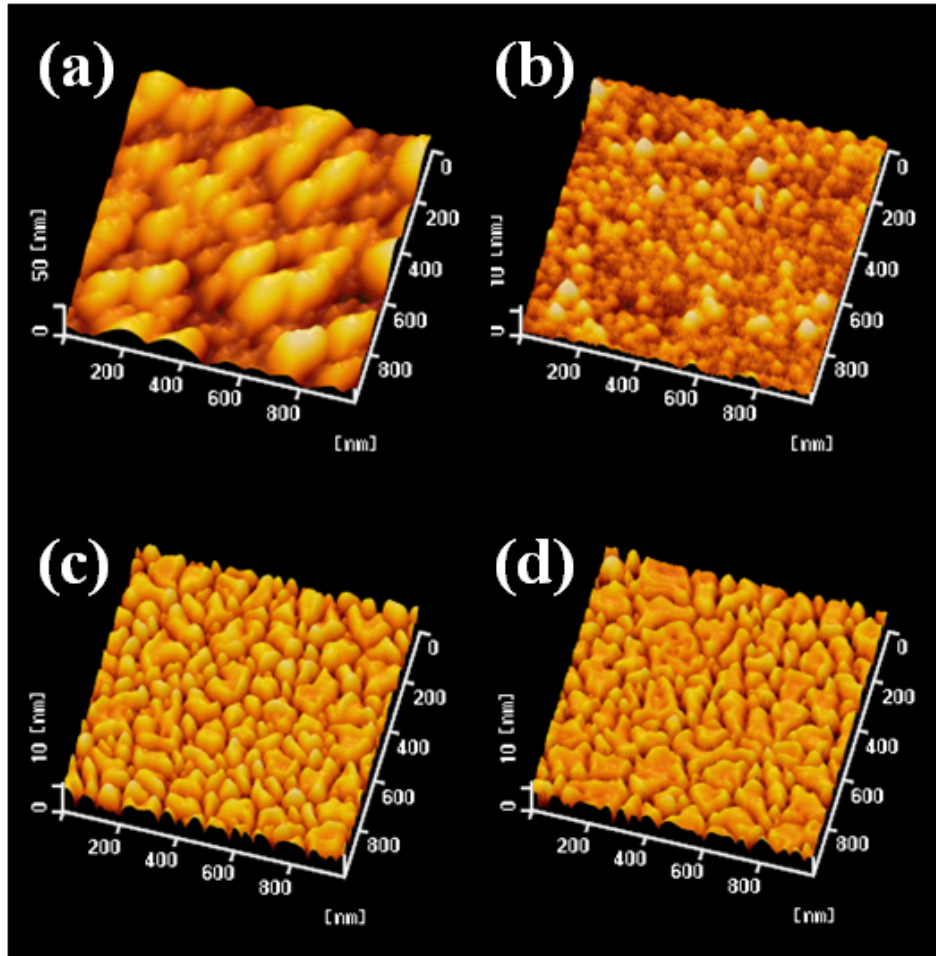


図 8-7 (a)窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 0ppm で昇温した基板、
 (b)酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 0ppm で昇温した基板、
 (c)窒化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 300ppm で昇温した基板、
 (d)酸化シリコン基板に鉄を 4nm 蒸着し、水分濃度 300ppm で昇温した基板
 の各々の触媒微粒子の AFM 像

8-4 結言

酸素を含む基板か酸素を含まない基板かにより、同一の CVD 条件でも異なる形状のブラシ状 CNT が合成され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明らかとなった。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 の形状をコントロールすることが可能になった。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ガスは還元性があり、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。

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 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 μm 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している。

参考文献

- 1) H. B. Peng, T. G. Ristorph, G. M. Schurmann, G. M. King, J. Yoon, V. Narayanamurti, and J. A. Golovchenko: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4238 (2003).
- 2) Q. Wan, T. Wang, and C. Lin: *Chin. Phys. Lett.* **20**, 301 (2003).
- 3) S. Chakrabarti, T. Nagasaka, Y. Yoshikawa, L. Pan, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L720 (2006).
- 4) S. Chakrabarti, H. Kume, L. Pan, T. Nagasaka, and Y. Nakayama: *J. Phys. Chem. C* **111**, 1924 (2007).
- 5) T. Nagasaka, T. Sakai, K. Hirahara, S. Akita, and Y. Nakayama: to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.*
- 6) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumra, and S. Iijima: *Digest of Papers Microprocesses and Nonotech.*, 90 (2005).
- 7) D. N. Futaba, K. Hata, T. Namai, T. Yamada, K. Mizuno, Y. Hayamizu, M. Yumura, and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B* **110**, 8035 (2006).
- 8) O. Suekane, T. Nagasaka, T. Nosaka, and Y. Nakayama: *Oyo Buturi*, **73**, 615 (2004) [in Japanese].
- 9) O. Suekane, T. Nagasaka, K. Kiyotaki, T. Nosaka, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1214 (2004).

第9章 総括

本論文は、基板上に垂直配向した CNT いわゆる「ブラシ状 CNT」の合成プロセスについて、これまで検討が不十分であった「高効率合成」「大量生産・低コスト化」「形状制御」をキーワードとして研究した成果をまとめたものである。

ブラシ状 CNT を CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により合成する場合、装置の構成やガス導入の工夫、さらには CNT の形状制御をするための触媒調製条件の最適化が重要であることが本研究により明らかとなった。また本研究では、安価で再現性が良く、大量作製が可能な触媒を確立した。大量合成する場合、急速な昇温 (降温) プロセスを用いたスループットの短縮化が重要であり、本研究ではそのような条件下でも使用できる触媒調製方法を確立した。さらには、使用基板による合成メカニズムの違いについて明らかにし、ブラシ状 CNT の合成には使用基板が非常に重要であることが判明した。以下に前章までに得られた結論を要約する。

第1章では序論として、本研究の背景と本研究に関する CNT について概説した。そして本研究の目的について述べた。

第2章では、CNT の総説として、CNT の発見および今後の可能性、ならびに CNT の各種合成方法について概説した。また、特異的な形状をもつ「ブラシ状 CNT」についての形状特性と将来性の高い応用用途について紹介した。さらにはブラシ状 CNT の一般的な合成メカニズムについて概略図を用いて説明した。

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章以降は本題である新規合成プロセスの研究について述べている。第4章では、「高効率合成」をキーワードとしている。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 $64\mu\text{m}/\text{秒}$ の高速成長を達成した。

第5章では、「形状制御」を目指し、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。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 合成用触媒について述べた。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鉄のマイグレートを実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実効果的に抑制することが分かった。「形状制御」を目的として赤外加熱式連続 CVD 装置を用いてブラシ状 CNT の高密度化を達成した。この成果はブラシ状 CNT の大量合成、大面積化を目指した急速昇温プロセスに適用することができる。

第7章では、ブラシ状 CNT の「大量合成・大面積化・低コスト化」を目的として、鉄触媒のウェットプロセスについて述べた。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/ cm^2 もの高密度のブラシ状 CNT を $200\mu\text{m}$ 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。また、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「形状制御」が可能となった。

第9章では本論文を総括した。

以上、本研究の成果を列挙した。ブラシ状 CNT は将来的に非常に有望な新規材料である。それ故、ブラシ状 CNT の合成プロセスを詳細に解明することは必要不可欠であり、その成果を応用用途の開発に繋げていかなければならない。今後もブラシ状 CNT の研究開発は飛躍的に展開していくと考えられる。

本論文が、ブラシ状 CNT の合成プロセス解明の進展、さらには実用化への一助にでもなれば幸いである。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、貴重な時間を割いて終始暖かい懇篤なるご指導、ご鞭撻を賜りました大阪府立大学 中山喜萬特認教授(大阪大学大学院 工学研究科 機械工学専攻 教授)に心より感謝申し上げます。ありがとうございました。また、有益なご助言とご高配を賜った大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野 秋田成司教授に厚く感謝申し上げます。

さらには、多くのご配慮を賜った大阪府立大学大学院 工学研究科 電子物理工学分野 藤村紀文教授および河村裕一教授には厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、筆者の上司でありました大陽日酸株式会社 坂井徹サブマネージャーには、終始多大なるご指導および厳しい叱咤激励を頂きました。これが無ければ筆者の力では論文をまとめることができなかつたと思います。本当にありがとうございました。深く御礼を申し上げます。

また、大陽日酸株式会社 黒沢裕本部長、有賀敬記副本部長、上岡泰晴技監、秦多計城統括部長、高稲正美統括マネージャー、安部敏行室長、林健マネージャーには筆者の学位取得に向けての研究活動にあたり、多大なるご高配、ご配慮を頂きました。ありがとうございました。

また、(財)大阪科学技術センターの雇用研究員 末金皇氏および Spuriya Chakrabarti 氏にはご助言等多数頂きました。深く御礼を申し上げます。

その他、大阪大学 平原佳織講師を始めとする大阪大学の学生および研究員の皆様、大阪府立大学の学生や卒業生の皆様、並びに JST 地域結集事業の CNT 共同研究メンバーの方々には本研究に対し色々ご協力頂きました。深く感謝いたします。本研究はこれら多くの人々のご指導、ご援助、ご協力により達成されたものであり、心より厚く御礼申し上げます。

本研究は、JST の共同研究事業「プラザ大阪育成研究 中山プロジェクト」および「大阪府地域結集型共同研究事業」の助成支援により行われたものであり深く感謝致します。

最後に、筆者の研究生活を終始暖かく支えてくれた家族、および平成 19 年 6 月に他界した天国の父 長坂伊八郎に感謝致します。

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	Rapid Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotubes	O. Suekane <u>T. Nagasaka</u> K. Kiyotaki T. Nosaka Y. Nakayama	Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, No. 9A/B, pp. 1214-1216 (2004).	第 4 章
2	Growth of Super Long Aligned Brush-like Carbon Nanotubes	S. Chakrabarti <u>T. Nagasaka</u> Y. Yoshikawa L. Pan Y. Nakayama	Jpn. J. Appl. Phys. Express., Vol. 45, No. 28, pp. L720-L722 (2006).	第 5 章
3	Number of Walls Controlled Synthesis of Millimeter-Long Vertically Aligned Brushlike Carbon Nanotubes	S. Chakrabarti H. Kume L. Pan <u>T. Nagasaka</u> Y. Nakayama	J. Phys. Chem. C, Vol. 111, No. 5, pp. 1929-1934 (2007).	第 5 章
4	Growth of Highly Dense Brushlike Carbon Nanotubes using Layered Catalysts and Rapid Heating	<u>T. Nagasaka</u> T. Sakai K. Hirahara Y. Nakayama	Jpn. J. Appl. Phys., accepted for publication.	第 6 章
5	Synthesis of Brushlike Carbon Nanotubes using Wet-processed Catalyst	<u>T. Nagasaka</u> M. Yamamura M. Kondo Y. Watanabe K. Akasaka K. Hirahara Y. Nakayama	Jpn. J. Appl. Phys., accepted for publication.	第 7 章
6	Effect of Oxygen Included in Substrates for Growth of Brushlike Carbon Nanotubes	<u>T. Nagasaka</u> T. Sakai K. Hirahara S. Akita Y. Nakayama	Jpn. J. Appl. Phys., accepted for publication.	第 8 章