

論文内容の要旨

カーボンナノチューブ (CNTs : Carbon Nanotubes) は、1~10 数層のグラフェンシートが円筒状となる直径~数 nm、長さ mm 程度のナノスケールの構造をもつナノ材料であり、高耐電流密度、高熱伝導率、高機械強度など多くの優れた特性を持つことから、これらの特性を活かした電子、光、機械デバイス応用が期待されている。CNT のデバイス応用では、CNT 一本から束やフォレストと呼ばれる構造体 (基板に直接成長させた森のような束 (フォレスト)) まで、用途に応じて選ばれるが、CNT の特性は、面密度、結晶性、配向性などの CNT の形状や束構造に強く依存し、その構造制御は課題になっている。

近年、CNT フォレストの製品応用に向けて、1 本の CNT 合成制御から大量合成後に任意 CNT の選別手法に至るまで多様な研究報告されている。これらの報告でも、任意の形状・構造の CNT フォレストを合成制御には、CNT 合成パラメータの中でも触媒である金属微粒子に焦点を当てたものが多くある。これは、CNT が触媒である金属微粒子を核に合成されるためである。CNT は、直径数 nm 程度の金属の粒子・基板表面凹凸構造が高温に熱されることで、炭素源気体を分解すると同時に同金属中に炭素を固溶後、CNT として析出することで合成される。このときの CNT 直径は、金属粒子・構造の直径と同程度である。このため、所望の特性を持つ CNT 合成には、これを合成可能な触媒金属触媒微粒子の金属種類や構造、合成環境の最適化が必須となっている。一般的によく用いられる CNT 合成手法である基板上に担持させた触媒から CNT 合成をする手法において、金属触媒が合成される CNT の構造に強い影響を与える要素として、大きく分けて以下の 3 点について研究を行った。

- ① 担持手法による金属微粒子構造・形状および面密度への影響
- ② CNT 合成条件下での熱凝集による構造・形状の変化および面密度への影響
- ③ 炭素源供給手法による炭素固溶量および CNT 析出量を制御することでの触媒失活や合成される CNT 結晶性への影響

本博士論文では、上記の CNT 構造制御における課題解決のために、上記②に対して、触媒の積層や触媒担持方法による触媒の状態を制御することで、影響を低減および課題を解決できないかと考え、各章に対応する以下(1) ~ (4)について各章にまとめた。

- (1) Fe/Al 触媒へ Ni 追積層が与える触媒金属微粒子および CNT フォレストへの影響
- (2) Ni 追積層 Fe/Al 触媒の CNT 合成温度下での触媒構造および性質の調査
- (3) CNT 合成用触媒微粒子形成のためのインターバルスパッタ法による薄膜形成
- (4) インターバルスパッタ法で堆積させた金属触媒の CNT 合成温度下での触媒構造および性質の調査

これらは、CNT 構造に深い相関のあることから、触媒金属微粒子構造形成手法や CNT 合成温度下での熱凝集が抑制されるメカニズムの調査を行い、高密度化などの CNT フォレストのなどの構造制御に対する新たな知見である。

- (1) Fe/Al 触媒へ Ni 追積層が与える触媒金属微粒子および CNT フォレストへの影響

CNT 合成環境である高温下における金属粒子の凝集の過程に着目し、熱凝集を抑制する手法として、触媒金属間を埋めるように Ni を追積層し多層触媒とする手法を提案した。Fe/Al 触媒金属粒子上に Ni を積層させることで、合成環境下で Fe 触媒が熱凝集する際に、Ni 金属があることで熱凝集を阻害できる可能性を考えた。Ni を傾斜膜厚となるように追積層させ、積層厚さ毎における金属粒子の形状に加えて、CNT 合成温度程度でアニールされた金属粒子形状および合成された CNT について調査を行った。この結果、触媒金属の Fe に対して Ni を 10 : 1 の割合で積層させることで、Fe のみ触媒の 2 倍以上の密度、3 倍以上の CNT フォレスト厚さになることを見出した。また、Fe のみに比べて 2 : 1 の割合で積層させることで 7 倍程度密度 CNT フォレストが合成できることがわかった。これらの結果は多層触媒とすることで、CNT の構造制御できる可能性を示唆すると同時に、微粒子面密度の高密度化などの形状制御を高める結果であると結論付けた。

- (2) Ni 追積層 Fe/Al 触媒の CNT 合成温度下での触媒構造および性質の調査

Ni 積層計算膜厚毎 (無し、0.8、1.6nm) に CNT 合成温度下での保持し (3.5、7、30min) 、基板表面微粒子

形状の観察およびCNT合成を行った。この結果、保持時間が長くなるほど表面微粒子は粒形分布が揃うように大粒形化し面密度は低下することを見出した。また、合成されるCNTフォレスト密度はこれに相関することから、直径の揃ったCNTフォレストを合成できる可能性が示唆された。

加えて、短時間のアニールにとどめることで、金属微粒子の熱凝集を抑制し、よりスパッタ直後の金属微粒子状態に近い密度のまま、多くの金属微粒子を触媒としてCNT合成することができ、凝集前の金属微粒子の直径・密度程度のCNTフォレストを合成することが可能であることを見出した。さらに、元素組成や回折格子像を調査し、アニール前では純金属であったNiとFeはアニール後では合金化することを明らかにした。また、微粒子構造制御として報告のあるAlO₃支持層上に触媒金属を担持しNiを追積層させた場合についても調査を行った結果、同様に熱凝集抑制されることから、高密度構造のCNTフォレスト合成の可能性を見出した。

これらの結果は、単一の金属ではなく、複数の金属を用いて基板表面微粒子を形成することで、金属量が増加しても、熱凝集による基板表面微粒子密度の低下、大粒径化を抑制することができるため、積層させる金属の量や組み合わせを変化させることで任意の構造のCNTフォレストを合成する可能性を見出した。

(3) CNT合成用触媒微粒子形成のためのインターバルスパッタ法による薄膜形成

基板上への金属積層手法であるインターバルスパッタがCNT合成過程での触媒構造に与える影響について評価を行った。インターバルスパッタは、スパッタ(ON)と休止時間(OFF)を交互に行う、すなわち間欠的にスパッタを手法である。プラズマスパッタ法による成膜は工業用の用途に広く用いられる手法であるが緻密な膜を形成するための研究報告が多数である。このため、CNT触媒に用いられる触媒に用いられるような数nmの粒子形状や表面凹凸である、疎な膜を基板上に成膜させる報告は少ない。

本章ではThorntonモデルに倣い、プラズマスパッタ時のエネルギーに着目し、疎な膜の成膜手法としてインターバルスパッタ法を用い、この場合に基板上に担持される金属膜形状に及ぼす影響について調査した。

この結果、スパッタ時間を一定の任意時間(0.1、5、11、22.5s)とした場合には、間欠スパッタ終了後の基板表面微粒子の平均直径が同程度であったが、インターバル時間を一定の任意時間(連続、0.1、9、30s)とした場合には、最もインターバル時間が長い30sにおいて基板表面微粒子の平均直径および標準偏差が最も小さくなることを見出した。

(4) インターバルスパッタ法で堆積させた金属触媒のCNT合成温度下での触媒構造および性質の調査

CNTフォレスト合成温度下において、インターバルスパッタにおけるON/OFF比が触媒微粒子の熱安定性に与える影響について調査した。インターバル時間が任意の時間毎のインターバルスパッタをFeおよびNi金属について行った基板を用意し、CNT合成温度でのアニールまたはCNT合成を行った。この結果、触媒金属がNiまたはFe、基板支持層がSiO₂またはAl₂O₃に関わらず、インターバル時間によって、CNT合成温度下でのアニール後による凝集後の基板表面微粒子直径および密度が異なることを見出された。また、最も長い30sのインターバル時間の間欠スパッタでは、連続スパッタに比べて、アニールでの凝集後の基板表面微粒子直径が最も小さく、合成されたCNTフォレストは最も厚く・直線性よく合成された。

インターバルスパッタにより成膜した金属粒子層について電気抵抗測定およびXRRにて分析したところ、トータルのインターバル時間が長い成膜した金属粒子層は電気抵抗が高く、質量密度が低いことを見出された。これらの結果は、インターバル時間を長く保つことにより、微粒子がインターバル期間中に酸化し、高融点化したことで、CNT合成温度下での凝集を抑制し、高密度CNTフォレスト合成につながったと考えられる。

本博士論文では、CNT合成過程における触媒金属微粒子の熱凝集による面積密度低下および構造変化に着目し、これを抑制させる方法を提案し、それぞれについてメカニズムを調査し、推定した。これら、触媒積層化やインターバルスパッタ触媒担持の手法は競合しないことから、複合した触媒を作製することで、CNTフォレストのさらなる高密度化等の構造制御を提案することが可能である。また、組み合わせ可能な既存のCNT構造制御技術も多いと考えられることから、さらなるCNT構造制御も期待できる。本研究で得られた以上の知見は、CNT生産・産業応用に貢献することが大いに期待できる。