

## J307

## 単層カーボンナノチューブの高速成長：成長の停止と直径変化

(東大院工) ○(学)長谷川 馨・(正)野田 優\*

## 1. 緒言及び目的

カーボンナノチューブ(CNT)、特に単層CNT(SWCNT)は優れた特性から実用化に向け合成の制御が求められている。大量合成やデバイスへの実装に向け、金属ナノ粒子に炭素源のガスを供給し溶解、CNTとして析出させるCVD法が主に研究されている。

触媒を基板に担持するCVD法において、垂直配向したSWCNTの高速成長法が確立している[1]。本研究室では、Fe触媒とC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>炭素源を用いた同様のCVDにおいてSWCNTミリメータスケール成長の必要条件を明らかにした[2, 3]。また、成長が急激に停止すること、成長中にSWCNT及び基板上的触媒粒子の直径が増大することを明らかにした[4]。さらに、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>が気相で分解して生成したC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>がCNTの直接の原料であることを明らかにし[5]、原料供給量を適切に制御することで、H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Oといった添加剤を用いずにC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>とArのみでのSWCNTミリメータ成長法を確立した[6]。

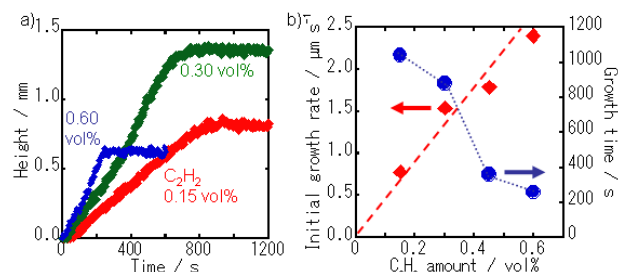
SWCNTは物性が直径に大きく依存するため、直径増大を抑制して物性を制御する必要がある。また成長が急停止する原因を明らかにする必要があるが、触媒の構造変化や各触媒の失活と系全体の成長停止との関係は分かっていない。今回は、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>とArのみによるSWCNTミリメータ成長の系を用いて、成長過程と直径変化過程について詳細に検討した。

## 2. SWCNT合成法[2-4, 6]

SiO<sub>2</sub>上にAlをスパッタで15 nm担持し、大気下で自然酸化した後、Feを担持した。CVDは大気圧下5 vol% H<sub>2</sub>/Arで800 °Cに昇温、触媒還元を行い、0.15-0.60 vol% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/Arで成長停止まで行った。

## 3. SWCNT成長曲線

各C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧でのSWCNTの成長曲線をFig. 1に示す。いずれの条件においても成長は数分後に急停止した。成長速度はC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧に比例した一方、高いC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧では成長が早く停止した。

Fig. 1 成長曲線のC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧依存性 (Fe 0.7 nm)

a) 成長曲線 b) 成長速度、成長持続時間

## 4. SWCNTの直径変化

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧0.15及び0.60 vol%でSWCNTを成長させたサンプルの垂直配向膜先端、中間部、基板付近

のTEM像をFig. 2に示す。いずれの条件でもSWCNTの直径が1.5 nmから4 nmと増大していた。なお本系では、基板上に触媒が残り、初期に成長したSWCNTが垂直配向膜先端にあることが分かっている。

SWCNT平均直径を縦軸に、垂直配向膜先端からの距離及び成長時間をそれぞれ横軸にとったグラフをFig. 3に示す。各C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>分圧における各時間での直径がほぼ一致することが分かり、SWCNT直径の変化速度が原料供給速度によらないことが示唆された。また、直径変化は成長初期に大きく進行し、成長停止曲線とは異なる傾向を示した。現段階ではSWCNTの直径変化と成長停止の関係は明らかになっていない。

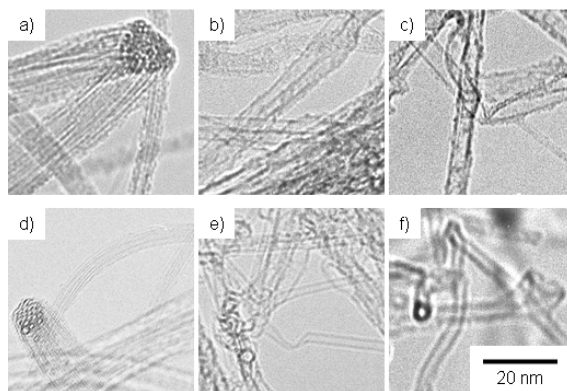


Fig. 2 SWCNTのTEM像 (Fe 0.7 nm)

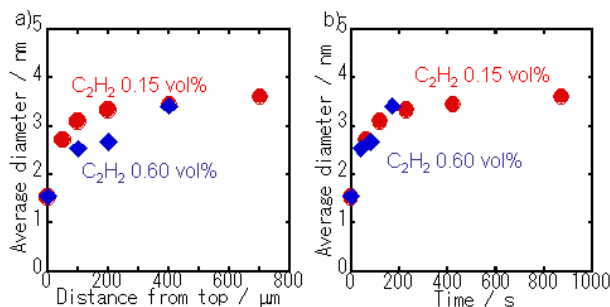
a)-c) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 150 Pa, 垂直配向膜先端から a)0, b)0.2, c)0.7 mm  
d)-f) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 600 Pa, 垂直配向膜先端から d)0, e)0.2, f)0.4 mm

Fig. 3 SWCNT平均直径の変化

a) 垂直配向膜高さに対する依存性 b) 成長時間依存性

## 5. まとめ

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-CVDによるSWCNTミリメータ成長において、成長過程と直径変化過程について検討した。今後、触媒担持条件やCVD条件を変化させて成長過程と直径変化過程を解析し、相互の関係を明らかにする。

## 引用文献

- [1] K. Hata et al., *Science* **306** (2004), 1362.
- [2] S. Noda et al., *Jpn. J. App. Phys.* **46** (2007), L399.
- [3] K. Hasegawa, et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008), 6123.
- [4] K. Hasegawa, et al., *Nanotube2008*, contributed talks 23.
- [5] 伊藤龍平 他 化学工学会第73回年会 (2008)
- [6] 長谷川馨 他 化学工学会第41秋季大会 (2009)

\*TEL: 03-5841-7330 E-mail: noda@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp