

ブラシ状カーボンナノチューブの高速成長技術の開発

Development of Rapid Growth Technique for Vertically Aligned Carbon Nanotubes

末金 皇^{* **} 長坂 岳志^{* ***} 坂井 徹^{* ***} 中山 喜萬^{* ****}
 SUEKANE Osamu NAGASAKA Takeshi SAKAI Toru NAKAYAMA Yoshikazu

基板上に垂直配向したブラシ状カーボンナノチューブ (VACNT) の高速成長を試みた。鉄薄膜触媒を用いた大気圧下での化学気相成長 (CVD) において、その成長初期に C_2H_2 ガスの濃度変化を急峻にすることで、1 秒間の C_2H_2 ガス供給時の平均高さが $64\mu m$ のブラシ状 CNT の高速成長を実現した。成長した多層 CNT の結晶性は高く、平均直径は 15 nm 程度である。薄膜触媒は成長温度で微粒子になり CNT 成長に関わるが、その触媒が反応初期に多量の炭素源に曝されて、CNT キャップが効率よく形成され、ブラシ状 CNT の高速成長が可能となる。

For vertically aligned carbon nanotubes (VACNTs), rapid growth with the rate of $64\mu m/s$ by feeding C_2H_2 gas for 1.0s is achieved by chemical vapor deposition at atmospheric pressure with a catalyst of iron films. The key is to feed the carbon source gas with a high rate increase of the concentration at the beginning stage of the growth. The resultant Multi-walled CNTs are well crystallized and have an average diameter of 15 nm. The most provable mechanism is that the exposure of the catalyst to the highly concentrated carbon source gas is required for effective cap formation, which is a crucial process to grow CNTs.

1. はじめに

近年、ナノスケールの構造物を人類社会へ応用する技術、いわゆるナノテクノロジーの分野が急速に進歩している。「ナノ」はギリシア語を語源としており、10億分の1の単位を表すが、ナノテクノロジーは一般的に、100ナノメートル (nm: 1,000,000,000分の1メートル) 未満の構造物を対象としている。

このナノテクノロジーを支える材料の一つにカーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) がある。CNT とは、炭素原子で構成されたグラファイトの一枚面 (グラフェンまたはグラフェンシートとよぶ) を螺旋状に丸めた内側が中空のチューブ状構造物である。CNT は、直径が数 nm 程度、長さが数 μm から数百 μm と極めて高いアスペクト比を持つ構造物である。この CNT を構成するグラフェンシート (グラファイトの一枚面) の巻き方や直径を制御することにより、金属、半導体、または絶縁体のような性質を示すことが理論上や実験により証明されている。さ

らに製法によって単層、2層、多層のグラフェンシートで構成されるシングルウォールカーボンナノチューブ (SWCNT)、ダブルウォールカーボンナノチューブ (DWCNT)、マルチウォールカーボンナノチューブ (MWCNT) を作り分けることができる。このため、従来の材料では実現が困難であった高い強度、高い導電性・熱伝導性の特性を示すことが可能になるとともに、実用性が明らかになるにつれ、世界各国が国家戦略として CNT を重視するようになってきている。

この CNT はエレクトロニクス、繊維、建築、環境、および医療の分野への応用が期待され、省電力の壁掛けディスプレイ、炭素単独による極微小のトランジスタや集積回路の電子素子材料、および二次電池や燃料電池用電極材料への適用に向け、多くの企業が国内外のナノテク関連の技術を持つグループと提携し、事業化を模索している。

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⁾、

* 科学技術振興機構研究成果活用プラザ大阪中山プロジェクト
 ** 大阪大学大学院工学研究科阪大フロンティア研究機構
 *** 開発・エンジニアリング本部開発企画部
 **** 大阪府立大学大学院工学研究科

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Fe，Ni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る。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 $1\mu\text{m/s}$ 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，および環境の面からはCVDにより生成するトルエンやベンゼンなどの汚染物質を低減することも並行して取り組むべき重要な課題である。

我々は，独立行政法人科学技術振興機構 研究成果活用プラザ大阪 中山プロジェクトにおいて日新電機株式会社，大塚化学株式会社，大研化学工業株式会社，大阪府立大学，大阪府立産業技術総合研究所とブラシ状CNTを大量合成するための産官学共同開発を実施した。その結果，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確認するとともに，アセチレン(C_2H_2)を1秒間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 $64\mu\text{m}$ になる高速成長を実現した。

本稿では，原料ガスの供給方法とブラシ状CNT成長の関係について述べ，その成長機構について報告する。

2. ブラシ状CNTの成長

2.1 ブラシ状CNTのCVD

Fig.1 (a) に実験に用いた石英製の反応管，Fig. 1 (b) に原料ガス供給系の概要を示す。Fig. 1 (b) のバルブシステムは，0.1秒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Si(001)基板上に4nmのFe薄膜をスパッタ蒸着したものをを用いた。この触媒膜付き基板を反応管に挿入し，大気圧のヘリウム(He)ガス雰囲気中で成長温度の 700°C まで昇温した。そこに炭素源として C_2H_2 ガスを供給してCNTの成長を行った。

Table 1にCVD法によるCNTの成長条件を示す。

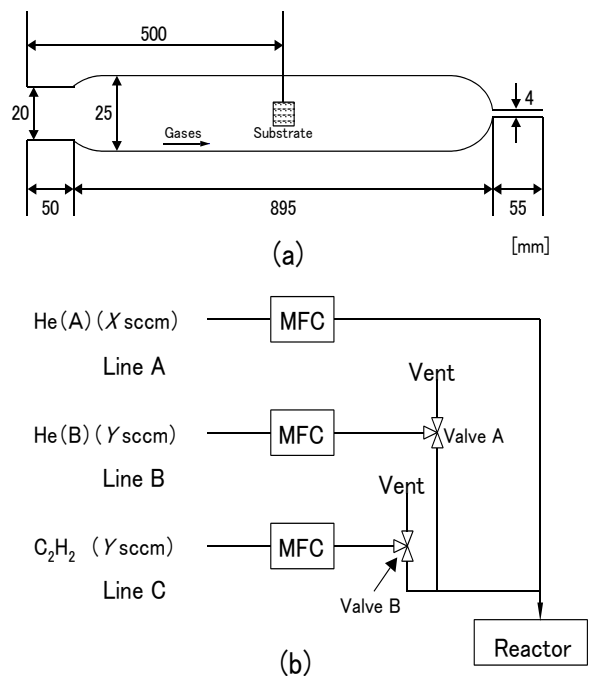


Fig. 1 Schematic diagram of (a) the CVD reactor used in the experiment and (b) the specially designed valve system using two electromagnetic three-port valves. The valve system has minimum duration of 0.1 s for the pulse flow.

Table 1 Growth condition of VACNT by CVD.

Flow type	Type1, 2, 3
Substrate temperature ($^\circ\text{C}$)	700
Flow rate of C_2H_2 (sccm)	60
Flow rate of He (sccm)	200
Feeding time of C_2H_2 (s)	0.1, 1.0, 10.0, 30.0
Amount of C_2H_2 (cc)	0.1, 1.0, 10.0, 30.0

2.2 原料ガスの供給方法

原料ガスの供給は3種類(タイプ1~3)の方法を設定した。Fig. 2 (a) にタイプ1，Fig. 2 (b) にタイプ2のガス供給方法を示す。タイプ1のガス供給方法

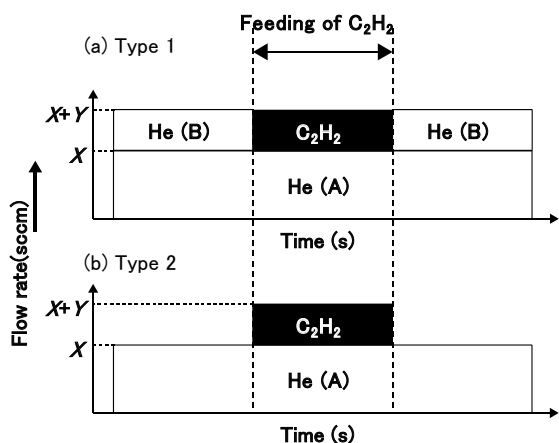


Fig. 2 The flow sequences for flow type1 (a) and flow type2 (b).

は、CVD を行う前にライン A から X sccm (standard cm³/min) の He ガスと、ライン B から Y sccm の He ガスを炉内に供給し、CVD 開始時にライン B の He 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 C₂H₂ ガスを供給する。所定の CVD 時間の後、C₂H₂ ガスの供給を停止してライン B の He 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 は C₂H₂ ガスの供給前後でライン B からの He ガスを供給しない。すなわち、成長時の流量は X+Y sccm となり、成長の前後は X sccm である。なお、タイプ 2 と同じガス供給方法で、Fig. 1 に示した電磁式三方弁 a、b を手動式三方弁に変えた供給方法をタイプ 3 として設定した。

2.3 基板表面の原料ガス濃度のシミュレーション

反応管内の触媒基板表面の C₂H₂ 濃度の経時変化を推測するため、He および C₂H₂ の自然対流と He 中における C₂H₂ の拡散を考慮した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。Table 2 に推算に用いた CNT の成長条件を示す。ライン A およびライン B の He ガス流量はそれぞれ 200 sccm、60 sccm とし、また、ライン C の C₂H₂ ガス流量は 60 sccm に設定し、その供給時間は 10.0 秒とした。さらに、反応管サイズは、Fig. 1 (a) で示した計測値を用いた。なお、反応管内の温度は、

Table 2 Growth conditions of CNT used for simulation.

Flow type	Type1, 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

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。

Fig. 3 に有限体積法により得られた触媒基板表面の C₂H₂ 濃度の経時変化を示す。C₂H₂ を含むガスが基板に到達時の C₂H₂ 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、最大濃度も高くな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 260 sccm 一定であるのに対し、タイプ 2 では C₂H₂ ガスを供給していないときの流量が 200 sccm と少なく、反応管内ガス流速が遅いことが原因である。

一方、C₂H₂ 濃度 23% の混合ガス (C₂H₂/He) を 10.0 秒間供給した場合、拡散している C₂H₂ 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 秒になる計算結果が得られた。

3. ブラシ状 CNT の高速成長

3.1 ガス供給方法の違いによる CNT の成長性

タイプ 1 のガス供給方法を用いてブラシ状 CNT を成長した。He ガス流量は、ライン A、ライン B からそれぞれ 200 sccm、60 sccm、C₂H₂ ガス流量は 60 sccm に設定し、ライン C から導入した。

Fig. 4 (a) ~ (c) に C₂H₂ の供給時間を 0.1 秒、1.0 秒、10.0 秒に設定し成長を行ったときのブラシ状 CNT 断面の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) 像写真を示す。ブラシ状 CNT の平均高さは C₂H₂ の供給時間の増加とともに増加した。また、0.1 秒や 1.0 秒と短時間の C₂H₂ 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

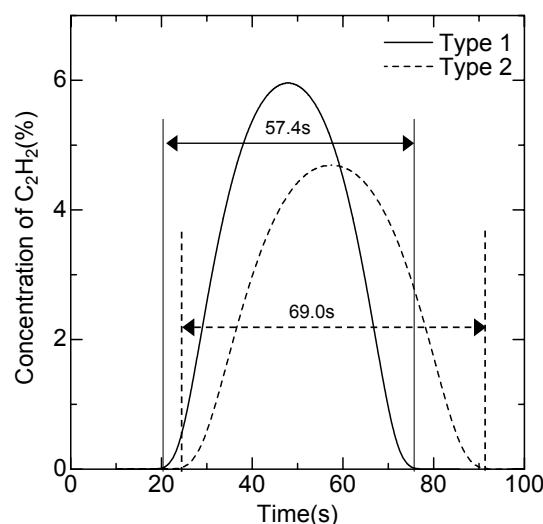


Fig. 3 Time evolution of concentration of acetylene reaching the substrates for flow types 1 and 2 with the acetylene feeding-time of 10s obtained by theoretical calculation using the finite volume method shown.

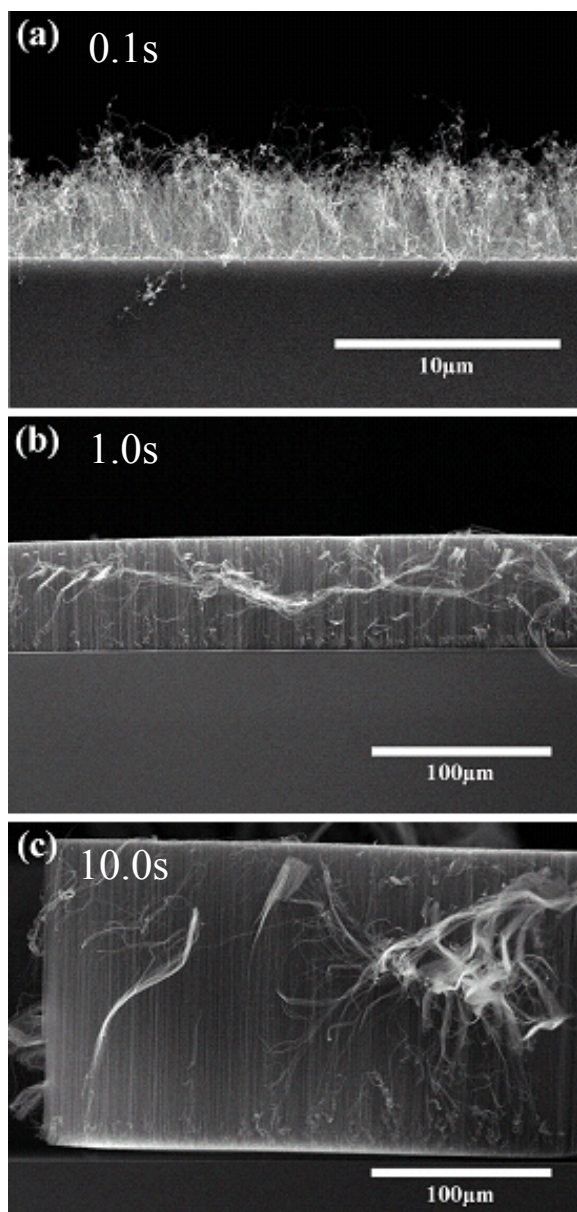


Fig. 4 Cross sectional SEM images taken for VACNTs prepared by flow pattern 1 with acetylene feeding times of (a) 0.1s, (b) 1.0s, and (c) 10.0s.

なる結果が得られた。 C_2H_2 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 $173\mu m$ であったが、成長速度は1.0秒の供給時間の時に比べ低下した。他の報告⁶⁻¹⁰⁾では、CVDによる $100\mu m$ 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。

Fig. 5に、タイプ1～3の供給方法により形成したブラシ状CNTの平均高さや C_2H_2 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

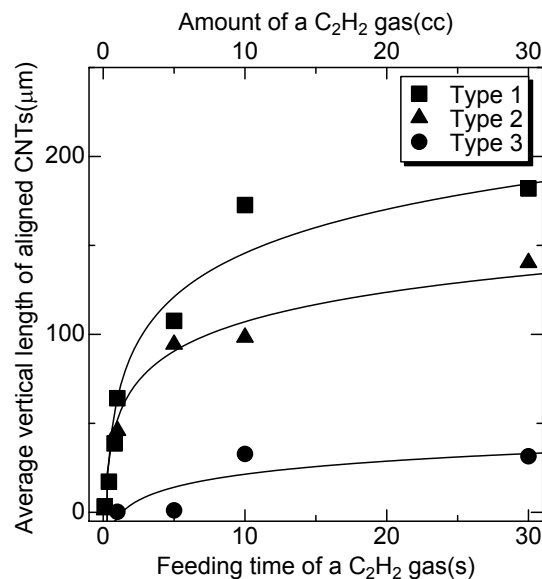


Fig. 5 Average length (height) of vertically aligned CNTs estimated from SEM images as a function of the acetylene feeding-time for flow types 1, 2 and 3.

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、Fig. 3に示したように基板に到達した C_2H_2 濃度変化の差により生じていると考えられる。なお、成長速度比の相違については、第4章のブラシ状CNTの形成メカニズムで後述する。

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、圧力が弁切替時に変化し、成長速度が減少したと考えられる。また、 C_2H_2 の供給時間が5秒以上経過した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。

Fig. 6 (a)～(c)は、タイプ1～3の供給方法により成長したブラシ状CNTの断面を拡大した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。以上の結果から、基板に到達した C_2H_2 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。

Fig. 6 (a)のSEM写真から推算したCNTの密度は、 $2 \times 10^{10}/cm^2$ 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。

3.2 ブラシ状CNTの結晶性

Fig. 7 (a), (b)は、タイプ1のガス供給方法を

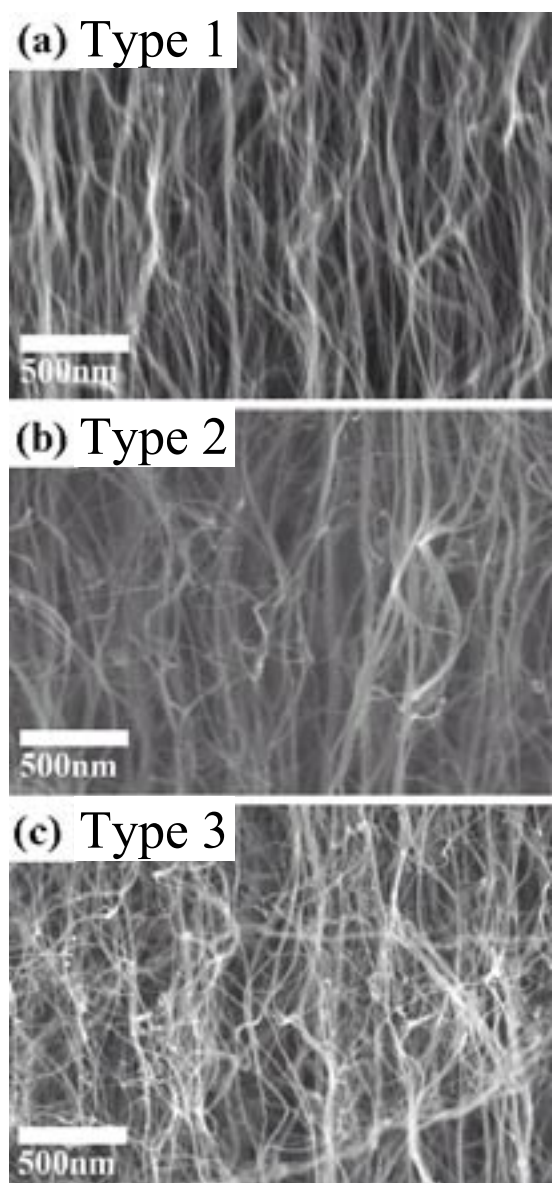


Fig. 6 The magnification of cross sectional SEM images taken for vertically aligned CNTs grown by feeding 1 cc C_2H_2 gas using flow type 1(a), 2(b) and 3 (c).

用い C_2H_2 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 の透過型電子顕微鏡像 (Transmission Electron Microscope : TEM : 200 keV) を示す。TEM 像観察から形成したブラシ状 CNT は、 C_2H_2 の供給時間が 0.1 秒でも 15 層程度の多層のグラフェンシートで構成されている多層カーボンナノチューブ (MWCNT) であることが分かった (Fig. 7 (a))。また、0.1 秒 (Fig. 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 15.3 nm、15.5 nm とほぼ差異がなく、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、Fig. 7 (b) より、20 分の原料供給で成長した

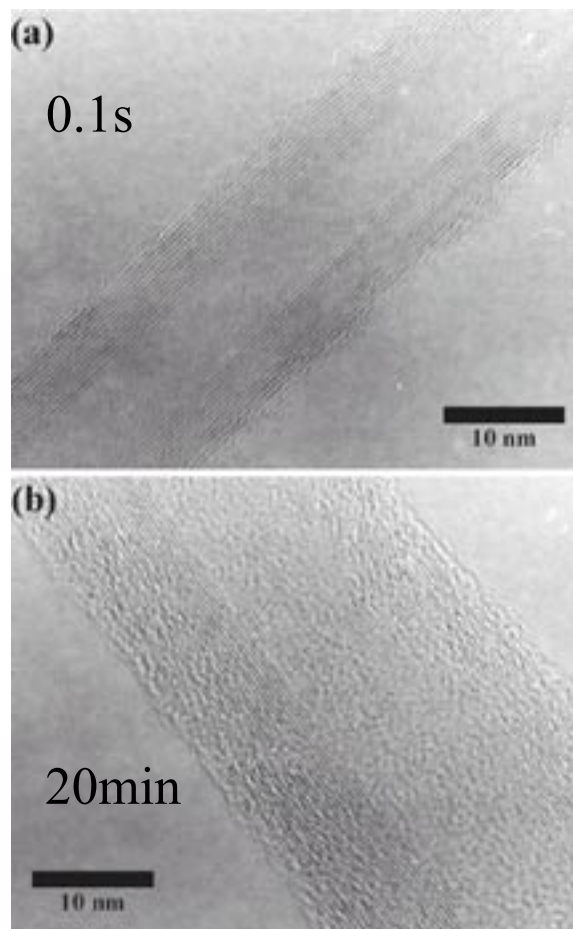


Fig. 7 TEM images of individual vertically aligned CNTs grown at (a) 0.1 s, and (b) 20 min for flow type 1.

ブラシ状 CNT は、平均直径が 26.8 nm 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。

4. ブラシ状 CNT の形成メカニズム

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。 C_2H_2 ガスを供給する前に Fe 触媒膜は 700℃ 付近で粒子化する¹¹⁾。CVD の初期段階で、粒子化した触媒に C_2H_2 の解離により生じた炭素原子が吸収され、一部は触媒内部に拡散し、ほかは触媒表面を泳動する。そして、曲率をもつグラフェン層 (キャップ) が触媒表面で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 C_2H_2 ガス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)で形成されていると考えられる。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¹²⁾。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(Fig. 5)。1段階目は、極めて速い成長速度で、且つその時に形成されるCNTの結晶性は高い(Fig. 7(a))。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(Fig. 7(b))。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な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。この結果、CNTの成長速度は速くなる¹²⁾。その後、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。このような成長速度の低下が、本実験では5秒程度の原料供給で起こっていると考えられる。一方、20分の成長ではアモルファスカーボンの膜厚が増加していることから、触媒粒子自身もアモルファスカーボンにより覆われて、触媒活性が低下していると考えられる。

5. むすび

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¹³⁻¹⁵⁾。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C₂H₂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だし、1秒間のC₂H₂ガス供給により平均高さが64μmの高速成長を実現した。また、成長したMWCNTの平均直径は15nmと細く、結晶

性は高い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。

今後このような結果に基づき、我々はブラシ状CNTの大面積化、大量生産に繋げていく予定である。

ここで述べた技術は、2003年3月24日特許出願(特願2003-81651)中である。

謝辞

シミュレーションについて多大な御協力を頂いた日新電機株式会社 清滝和雄氏に感謝致します。

参考文献

- 1) Nakayama, Y.; Nishijima, H.; Akita, S.; Hohmura, K. I.; Yoshimura, S. H.; Takeyasu, K. *J. Vac. Sci. Technol. B.* 18, 661 (2000).
- 2) Saito, Y.; Uemura, S.; Hamaguchi, K. *Jpn. J. App. Phys.* 37, L346 (1998).
- 3) Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T. W. *Composites Science and Technology.* 61, 1899 (2001).
- 4) Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. *Nature.* 347, 354 (1990).
- 5) Wang, Y.; Wei, F.; Luo, G.; Yu, H.; Gu, G. *Chem. Phys. Lett.* 364, 568 (2002).
- 6) Pan, Z. W.; Xie, S. S.; Chang, B. H.; Wang, C. Y.; Lu, L.; Liu, W.; Zhou, W. Y.; Li, W. Z. *Nature.* 394, 631 (1998).
- 7) Bower, C.; Zhu, J.; Jin, S.; Zhou, O. *Appl. Phys. Lett.* 77, 830 (2000).
- 8) Zhang, W. D.; Wen, Y.; Li, J.; Xu, G. Q.; Gan, L. M. *Thin Solid Films.* 422, 120 (2002).
- 9) Zhang, X.; Cao, A.; Wei, B.; Li, Y.; Wei, J.; Xu, C.; Wu, D. *Chem. Phys. Lett.* 362, 285 (2002).
- 10) Terrones, M.; Grobert, N.; Olivares, J.; Zhang, J. P.; Terrones, H.; Kordatos, K.; Hsu, W. K.; Hare, J. P.; Townsend, P. D.; Prassides, K.; Cheetham, A. K.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Nature.* 388, 52 (1997).
- 11) Nishimura, K.; Okazaki, N.; Pan, L.; Nakayama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, L471 (2004).
- 12) Louchev, O. A.; Sato, Y.; Kanda, H. *Appl. Phys. Lett.* 80, 2752-2754 (2002).
- 13) 末金皇, 長坂岳志, 野坂俊紀, 中山喜萬, 応用物理. 73 (5), 615-619.
- 14) 末金皇, 中山喜萬, 加工技術, 39 (7) 33 (2004).
- 15) Suekane, O.; Nagasaka, T.; Kiyotaki, K.; Nosaka, T.; Nakayama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* 9AB, L1214 (2004).