

ナノカーボン材料の合成

Synthesis of Nanocarbon Materials

野坂 俊紀* 末金 皇** 中山 喜萬***
Toshikazu Nosaka Osamu Suekane Yoshikazu Nakayama

(2004年7月21日 受理)

キーワード：カーボンナノチューブ，カーボンナノコイル，合成法，ナノ材料

1. はじめに

「ナノ(nano)」は、もともと“小人”と言う意味のラテン語で、10億分の1の単位を表す接頭語である。1ナノメートル(nm)は1ミリの1000分の1である1ミクロン(μm)の、さらに1000分の1の長さで非常に小さい。最近、新聞や雑誌でよく見かける「ナノテクノロジー」の定義は、「縦・横・高さのうち、1辺が少なくとも100nm程度、もしくはそれ以下の物質の、構造と機能を制御するテクノロジー」とされている¹⁾。ナノカーボン材料はナノテクノロジー分野で最も期待されている材料の一つであり、代表的にはカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)、カーボンナノコイル(Carbon Nanocoil: CNC)がある。CNTは、1991年に日本で発見された炭素原子だけからなる物質であり、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)を丸めた内側が中空のナノサイズ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チューブ状構造物で、単層(Single-Walled CNT (SWCNT))、2層(Double-Walled CNT (DWCNT))、多層(Multi-Walled CNT (MWCNT))のCNTが作られている。その特性は、長さ方向に高い強度、銅を遙かに凌ぐ高い導電性と熱伝導性など非常に優れた特性を示し、すでに走査型プローブ顕微鏡の探針²⁾や樹脂との複合材³⁾に実用化されている。一方、中山ら⁴⁾により発見された

成長触媒によって合成されるようになったCNCは、コイル外径(周方向の最大直径)が数十nmから数 μm 、長さはCNTと同様に数百 μm のコイル状のカーボン材料で、その特異なコイル構造を生かした微小なバネや電磁波吸収材への応用が考えられている。CNT、CNCは、いずれもその優れた化学的安定性、電気的特性からフラットパネルディスプレイ用の電界放出型電子源^{5,6)}や電池の電極材料⁷⁾などさまざまな分野への応用が期待されている。

CNTの合成は、アーク放電法⁸⁾、レーザーアブレーション法⁹⁾、化学気相合成(Cheical Vapor Deposition: CVD)法¹⁰⁾がある。その中で炭素原料ガス(メタン、ベンゼン、アセチレン、CO、アルコールなど)と粒子触媒からCNTを気相中で成長させるCVD法が大量合成法として利用されている。しかしながら、この方法ではCNTを安価で大量に製造できるが、電界電子放出源、電池の電極等のデバイスに利用する場合、CNT内に内包する触媒粒子の存在や粉状CNTの取り扱いが難しい。そのため、デバイス作製に適したCNTの作製手法の開発が求められている。また、CNCの大量合成はその手法が確立されていないのが現状である。そこで、デバイスに利用しやすいシリコン(Si)基板上に垂直にチューブを成長させたCNT(以下、ブラシ状CNTと表す)やCNCの大量合成を目的に、平成13年度末から平成16年度にかけて、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におけるプロジェクトテーマ「グリーンエンジニアリングによるカーボンナノコイル、ナノチャプレットおよび関連材料の大量合成と高度機能複合材料の開発研究」で、参画企業4社(大陽東洋酸素(株)、日新電機(株)、大研化学工業(株)、大塚化学(株))を含めて共同研究を行っている。本稿では、研究成果

* 化学環境部 化学材料系

** 情報電子部 電子・光材料系(現在:大阪大学大学院工学研究科 阪大フロンティア研究機構 中山研究室)

*** 大阪府立大学大学院工学研究科

活用プラザ大阪で得られた研究成果の一部を紹介するとともに、CNTやCNCの大量合成について現状を報告する。

2. ブラシ状カーボンナノチューブの合成¹⁾

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していることから、電界電子放出源や電池の電極等のデバイスに適用できる。しかしながら、これまでの作製方法ではブラシ状CNTの成長速度は遅く、金属錯体を触媒に用いたCVD法による成長速度は $1\mu\text{m}/\text{s}$ 程度である^{3,10)}。また、この場合はCNTの内部に触媒金属を含んだものが存在し、均質のCNTあるいは純粋なCNTを得ることができない。そのため、ブラシ状CNTの産業応用を可能とするためには、結晶性が良好で、良質のCNTを高速で成長させることが大きな課題である。

そこで、上記課題を克服するため、成長初期の原料ガス供給方法を工夫し、高速成長への手段の確立を目指した。実験には、Si(001)ウエハ上に4nmの厚みの鉄(Fe)薄膜をスパッタしたものを触媒に用いた。これを電気炉に入れ、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、その後、炭素源としてアセチレン(C_2H_2)ガスを供給してCNT成長を行った。

図1(a)に実験で用いた石英製の反応管、図1(b)に原料ガス供給系の概要を示す。図1(b)のバルブシステムは、0.1sの応答速度を有する電磁式自動三方バルブを2つ備えている。原料ガスの3種類の供給方法(タイプ1~3)について検討した。タイプ1およびタイプ2のガス供給方法をそれぞれ図2(a)、(b)に示す。タイプ1のガス供給方法は、CVDを行う前に図1(b)のラインAから $X\text{ sccm}^{*1)}$ のHeガスと、ラインBから $Y\text{ sccm}$ のHeガスを炉内に供給し、CVDによりCNT成長を始めるため、ラインBのHeガス供給を電磁式自動三方バルブaにより停止すると同時にバルブbを開き、ラインCを通して $Y\text{ sccm}$ の C_2H_2 ガスを供給する。所定の供給時間の後、 C_2H_2 ガスの供給を停止してラインBのHeに切り替える。このガス供給方法ではCNTの成長前後も常に全ガス流量が $(X+Y)\text{ sccm}$ 一定である。

*1) sccm: 流量の単位で standard cc/min, 1 atm (大気圧 1.013hPa), 0°C で1分間あたりに何ccという形式で、流量を表示

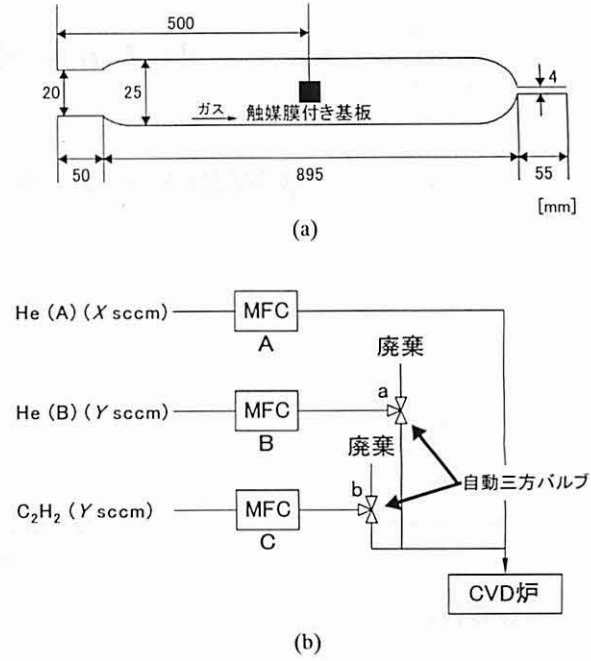


図1 CVD装置およびガス供給システムの概略図 (a) 石英製反応管, (b) CVD装置のガス供給システム (MFC: Mass Flow Controller)

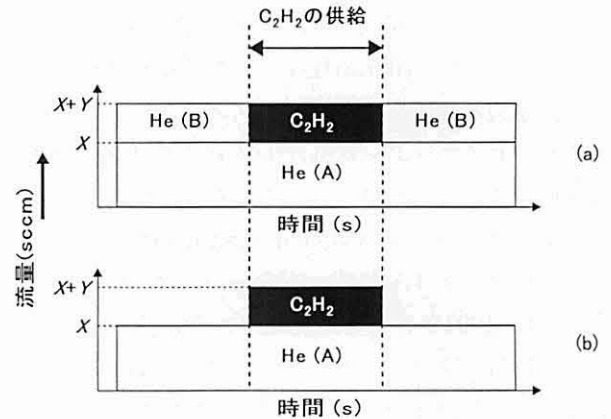


図2 ガス供給方法 (a) タイプ1, (b) タイプ2

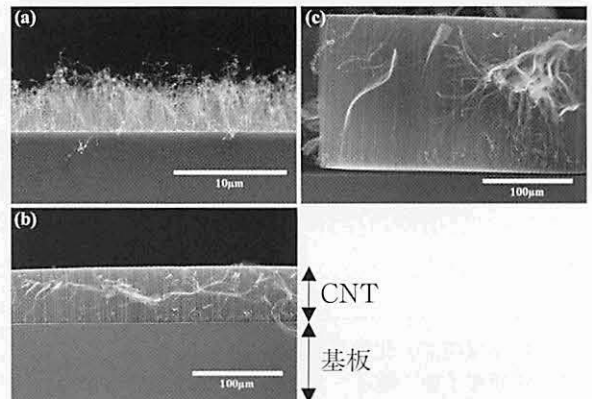


図3 ブラシ状CNTの断面SEM像(タイプ1) C_2H_2 供給時間: (a) 0.1s, (b) 1s, (c) 10s

一方、タイプ2 (図2(b)) では、 C_2H_2 ガスの供給前後でラインBからのHeガス供給が無い場合、 C_2H_2 供給時のみ全ガス流量は $(X+Y)$ sccmとなり、それ以外は 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1のバルブbを電磁式自動三方バルブの代わりに手動式三方バルブを用いてガス導入を行ったものである。

タイプ1のガス供給方法を用いて C_2H_2 の供給時間を0.1s, 1s, 10sと変化させてCVDを行ったときのブラシ状CNTの走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope:SEM) 像を図3(a) - (c) に示す。このときの成長条件は、ラインAのHe流量200sccm, ラインBのHe流量60sccm, C_2H_2 流量60sccmである。供給時間の増加にともなってブラシ状CNTの平均高さは増加する。0.1s, 1sの短時間供給で、それぞれ $3.3\mu m$, $64.1\mu m$ の平均高さのブラシ状CNTが形成される。供給時間10sでは、平均高さが $173\mu m$ のブラシ状CNTが成長している。従来、 $100\mu m$ 程度の平均高さを持つブラシ状CNTの形成に、数分程度の原料ガス供給時間を要していた¹²⁻¹⁶⁾が、本システムの導入により10sの成長時間でCNTの平均高さは4.8倍高くなり、ブラシ状CVDの高速成長が可能となった。

タイプ1, タイプ2を用いたときの原料ガス供給時間と形成したブラシ状CNTの平均高さの関係を図4に示す。ブラシ状CNTの成長初期において、その成長速度が原料ガスの供給方法に強く依存していることが認められる。タイプ1の成長初期における成長速度は、タイプ2と比較して1s, 10sのとき、それぞれ1.4倍, 1.7倍である。これはシミュレーション

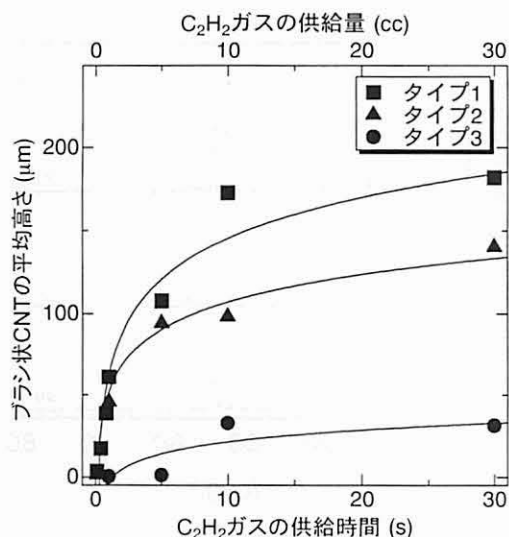


図4 原料ガス供給時間によるブラシ状CNTの平均高さの変化

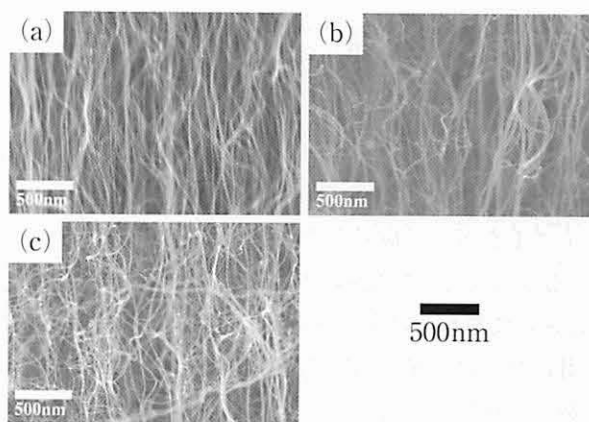


図5 ブラシ状CNTの断面SEM像
(a) タイプ1, (b) タイプ2, (c) タイプ3

結果¹¹⁾から、タイプ1の方が、基板に到達した時の C_2H_2 濃度が高くなるためと考えられる。タイプ2と3では成長初期における平均高さの増加が著しく異なる。この原因は、タイプ2の電磁式バルブよりもタイプ3の手動式バルブの方が応答が遅いため、供給するガスの流量、流速、圧力の変化等により成長条件の不安定さが生じ、ブラシ状CNT形成に対して重

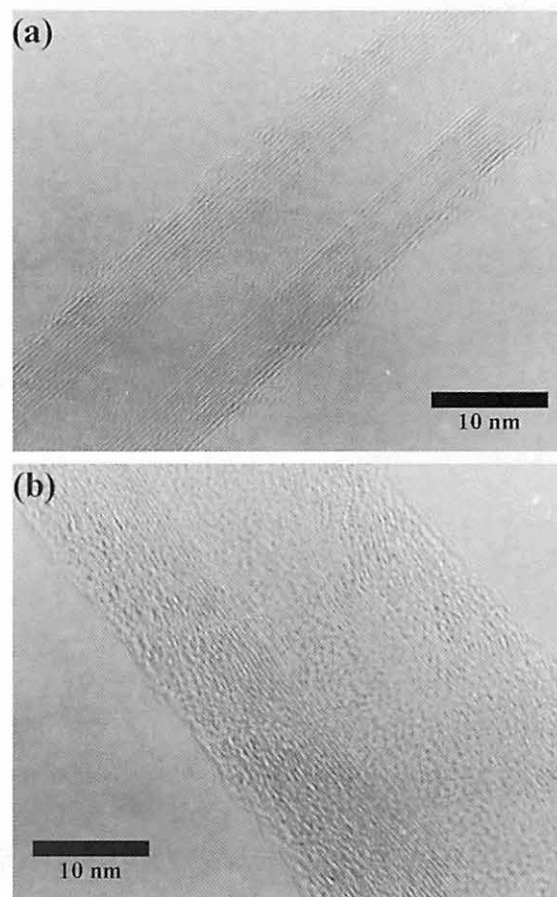


図6 ブラシ状CNTのTEM像 (200keV)
(a) 0.1s, (b) 20min

大な影響を与えているためと考えられる。また、すべてのタイプで原料ガス供給時間が5sを超えたところで、平均高さの増加が飽和することが認められる。

図5(a)～(c)にタイプ1, 2, 3の供給方法を用いて成長したブラシ状CNTの側面SEM像を示す。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、さらにタイプ2, 3において原料ガス供給方法が手動よりも電磁バルブを用いた方のCNTの直線性が高くなる。これらのことから、基板へ到達したときの原料ガスの濃度が高くなる程ブラシ状CNTの直線性が高くなると考えられる。また、図5(a)の側面SEM写真中のCNTの本数から見積もったCNTの密度は、1sの原料供給で約 $2 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ に達する。

図6(a), (b)は、タイプ1のガス供給方法を用いてそれぞれ0.1s, 20minの原料供給により成長したブラシ状CNTの透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)像(200keV)である。図6(a)のTEM像から、ブラシ状CNTは直径約5nmの中空の周囲に15層程度のグラファイト層を形成したMWCNTであり、平均直径は15.3nmである。図から、はっきりと直線状の縞と輪郭が認められており高い結晶性を有していることが分かる。これに対して、20minの原料供給により成長したブラシ状CNTは、平均直径が26.8nmと大きくなっている(図6(b))。さらにCNTの内側は結晶性の良い直線状の縞模様が認められるのに対して、外側は波打ったような縞模様が認められ、結晶性は低い。これは、アモルファスカーボンが結晶性の良いCNTの周りに形成されていることを示している。ブラシ状CNT中の触媒粒子はほぼ基板側にあり、チューブを押し出すように成長している。そのため、図4における成長速度の低下は、CNT表面がアモルファスカーボンに覆われたことでカーボン源の触媒粒子への拡散速度が低くなるとともに、触媒粒子自身もアモルファスカーボン層により覆われて、カーボン源を吸収しにくくなりCNT成長が低下すると考えられる。以上の結果から、ガス供給システムに原料ガスの濃度が急峻になる電磁バルブを使用し、供給ガスの濃度変化を抑制するガス供給方法を採用することで、結晶性が良好で、直線性の高いブラシ状CNTが高速成長したと考えられる。

3. 薄膜触媒によるカーボンナノコイルの合成

カーボンナノコイル(CNC)の基板上での大量合成法は中山らの方法が報告⁴⁾されている。この方法で

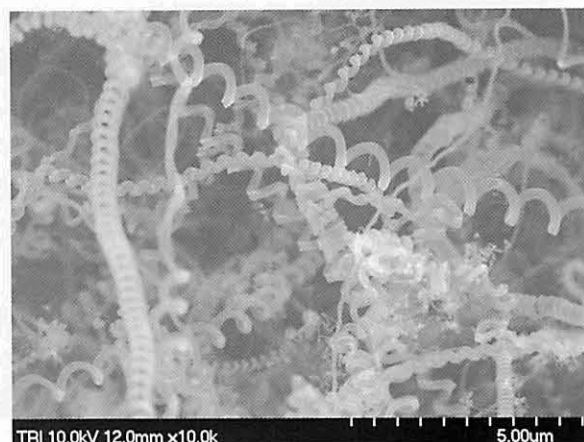


図7 Fe/ITO触媒から作製したCNCのSEM像

は、ITO (Indium Tin Oxide) 基板上にFeを膜厚40nm蒸着し、図1(a)の石英反応管中に挿入後、700℃でCNCをCVD成長させる。供給ガスはCNT成長と同様にHeとC₂H₂混合ガスを用いる。この方法でCNCは基板上に合成されるが、図7に見られるように、そのコイル外径は150～1000nmと大きさの異なったCNCが成長している。L. Panら¹⁷⁾によるCNCの電界電子放出特性測定結果によると、コイル外径が小さいほど電子放出時の開始電圧が低くなる。そのため、コイル外径の小さいCNCが作製できるとディスプレイデバイスの優れた電子放出源になることが期待される。図7に示すFe/ITO触媒の場合、CNCは粒径の異なるFe化合物触媒粒子から成長するためコイル外径が異なると考えられる。そこで、コイル外径を制御したCNCを大量に成長させるには、粒径の小さい、均一な大きさの触媒粒子を形成後、

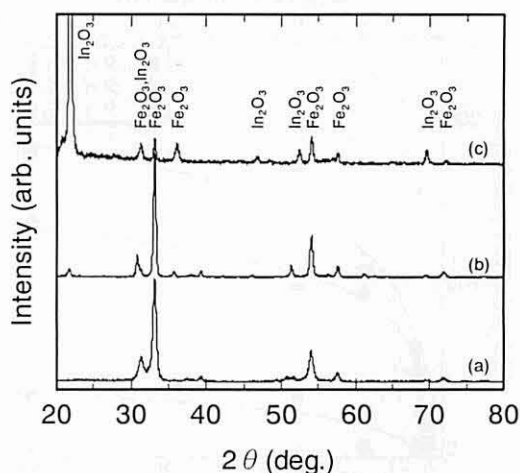


図8 アニール処理膜のX線回折スペクトル
(a), (b), (c)はそれぞれ700℃, 900℃, 1200℃で8時間アニール処理した試料を測定

CNCを形成させればよいと考えられる．そこで，コイル成長に必要な元素であるFe，インジウム(In)，スズ(Sn)を含むターゲットを用いてスパッタ法により均一粒径の触媒薄膜を作製し，その触媒膜からCNC成長を検討した．

ターゲットはFe:In=3:1 (10wt%SnO₂)の組成からなる酸化物焼結ターゲットを作製した．イオンビームスパッタ装置にターゲットを取り付け，Si(001)基板上に触媒薄膜を室温で作製した．スパッタガス流量はAr 3sccm, O₂ 3sccm, 加速電圧は1000V, ターゲット電流は20mA, 触媒膜厚は約200nmである．成膜後，700℃, 900℃, 1200℃で8時間，大気中でアニール処理した．CNCの作製は1気圧下He 200sccm, C₂H₂60sccmの原料ガス中，700℃の成長温度で30分間CVD成長を行った．

図8にスパッタ成膜後，アニール処理した薄膜のX線回折結果を示す．室温で成膜した薄膜はアモルファス構造の膜であった．図から，700℃のアニール処理により結晶性は増加し，ヘマタイト構造の酸化鉄ピークが認められる．900℃以上でアニール処理を行うと酸化インジウム(In₂O₃)のピークが現れ，In₂O₃が膜中に分離析出することが分かる．Scherrerの式¹⁸⁾を用いて酸化鉄ピークから求めた結晶粒の大きさは700℃で17nm, 900℃で24nmとアニール温度の増加により大きくなる．

図1(a)の反応管を用いて，各温度でアニール処理した触媒膜上に成長させたCNCのSEM像を図9に示す．図から，700℃でアニールした膜から成長したCNCは，コイル外径が80~120nmと細く，かつ均一なコイル外径を持っている．アニール温度を900℃に

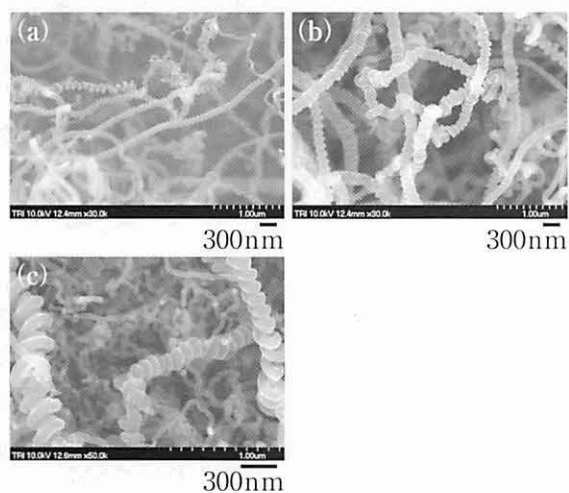


図9 薄膜触媒から作製したCNCのSEM像
(a), (b), (c)はそれぞれ700℃, 900℃, 1200℃で8時間アニール処理した触媒膜を使用

上昇するとコイル外径は150~200nmに増加し，1200℃のアニール処理ではコイル外径が200~300nmに増大するとともにCNCの数は著しく減少する．図8, 9の結果から，アニール処理温度の上昇によりSherrerの式から求めた結晶粒径は増大し，それに伴いCNCのコイル外径も増大していることが分かる．スパッタ法による触媒膜作製とその後のアニール処理により，基板上に均一な大きさの微小な触媒結晶粒子が形成するため，その触媒粒子からCNCを作製すると，図9(a)に示すように細くて，均一なコイル外径を持ったCNCが得られたと考えられる．また，触媒膜からIn₂O₃が分離するとコイル数は減少するため，触媒粒子中のInの存在は重要と考えられる．

図10に700℃アニール処理で作製したCNCのTEM像を示す．コイル外径はこれまで報告されたCNC^{4,6)}より細く，それぞれ80nm, 120nmである．いずれの像も2本のチューブが重なって螺旋状に巻いている．あまり明瞭ではないが，CNTと同様にコイルの

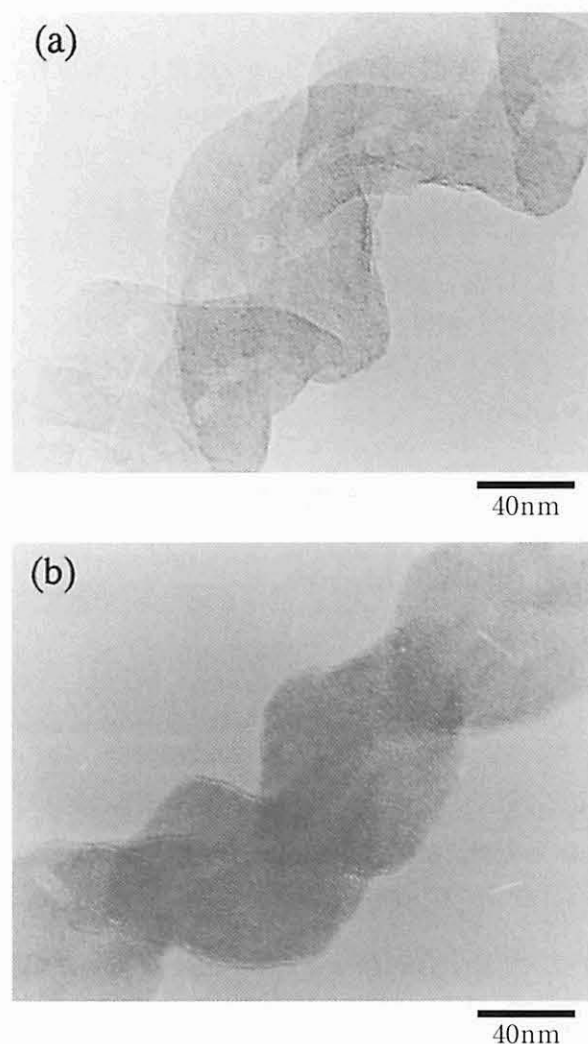


図10 薄膜触媒から作製したCNCのTEM像
(a) コイル外径120nm, (b) コイル外径80nm

中心には空隙が認められる。しかしながらCNTのようなグラファイト特有の層状構造は認められず、Fe/ITO触媒から作製したCNC⁴⁾と類似し、薄膜触媒から作製したCNCもアモルファス構造に近いと考えられる。

4. おわりに

ブラシ状に配向したCNTの大量合成を検討した。鉄薄膜触媒を用いた大気圧下のCVDにおいて、電磁式自動三方バルブの使用とガス供給方法を工夫した結果、1秒間のC₂H₂ガス供給によりCNTの平均高さが64 μ mの高速成長を実現した。成長したMWCNTの平均直径は15nm程度で、その結晶性は高く、供給ガス濃度が高いほど高密度に成長した。

CNCの大量合成法において、コイル外径を制御するための技術を検討した。触媒粒子径を制御し、均一なコイル外径を持つCNCを作製するため、Fe-In-Sn-O酸化物焼結ターゲットをスパッタして作製した薄膜をアニール処理したCNC用触媒を作製した。その結果、700 $^{\circ}$ Cの温度で8時間アニール処理した触媒膜のCVD成長により、80~120nmの細かいコイル外径を持ち、大きさのそろったCNCが作製できた。現在、このCNCを用いた電界電子放出特性測定を行い、これまで作製されたCNCより開始電圧が低下する結果が得られている。また、最近アニール処理をしなくても細かいCNCが作製できる薄膜触媒が作製できるようになってきており、今後、ディスプレイデバイスへの応用が期待される。

参考文献

1) 河合知二：ナノテクノロジー — 極微科学とは何か —,

- PHP新書, p.36
- 2) Y. Nakayama, H. Nishijima, S. Akita, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura and K. Takeyasu: J. Vac. Sci. Technol., **B 18** (2000) p.661
 - 3) E. T. Thostenson, Z. Ren and T. W. Chou: Composites Science and Technology, **61** (2001) p.1899
 - 4) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) p.L1242
 - 5) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) p.L346.
 - 6) L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang, and Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys., **40** (2001) p.L235
 - 7) 白石壯志: 表面, **40** (2002) p.13
 - 8) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. Huffman: Nature, **347** (1990) p.354
 - 9) R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. Conceicao, C. Jin, L. S. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley: Mar. Res. Sco. Symp. Proc., **206** (1990) p.627
 - 10) Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu and G. Gu: Chem. Phys. Lett., **364** (2002) p.568
 - 11) 末金 皇, 長坂岳志, 野坂俊紀, 中山喜萬: 応用物理, **73** (2004) p.615
 - 12) 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** (1998) p.631
 - 13) C. Bower, W. Zhu, S. Jin and O. Zhou: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) p.830
 - 14) W. D. Zhang, Y. Wen, J. Li, G. Q. Xu and L. M. Gan: Thin Solid Films, **422** (2002) p.120
 - 15) X. Zhang, A. Cao, B. Wei, Y. Li, J. Wei, C. Xu and D. Wu: Chem. Phys. Lett., **362** (2002) p.285.
 - 16) 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** (1997) p.52
 - 17) L. Pan, T. Hayashida and Y. Nakayama: J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, **65** (2002) p.369
 - 18) B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction 2nd Ed.*, Addison-Wesley Publishing Co, Reading, MA, (1978) p.102