

# CNT フォレストの成長プロセスにおける Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒微粒子制御と CVD 炉内環境調査

## Control of Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Particles and Investigation of CVD Reactor Environment in the Growth Process of CNT Forests

1275056 山本 十夢 (先進エネルギーナノ材料研究室)  
(指導教員 古田 寛 教授)

### 1. 背景・目的

化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)合成カーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)は、触媒微粒子への炭素源ガス供給により析出成長し、CVD 工程での微量水蒸気や酸素添加で触媒微粒子[1]や CNT の構造[2-3]を制御する報告がある。実験室内湿度変動が CNT 成長再現性を低下する報告[4]がある。本研究では四重極質量分析計を用いて CVD 炉内残留ガス(H<sub>2</sub>O・O<sub>2</sub>)が CNT 構造に与える影響を評価し、CNT 成長高さは H<sub>2</sub>O 分圧  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa での真空条件下で CNT 成長高さが高くなる傾向があり、O<sub>2</sub> 分圧のばらつきにより触媒微粒子の密度がばらつき CNT 成長高さ再現性に影響したことを報告[5]し、以降の合成条件基準とした。しかし、CVD 装置配管変更や季節による真空排気特性の違いにより、現在の CVD 炉内環境に適した真空条件の調査が必要であった。さらに、従来比較的短時間の 10 秒間の CNT 合成を行っており、初期成長ばらつきを含む CNT 初期成長は議論できるが長尺化に及ぼす触媒寿命の効果については明確でなく、長い合成時間により長尺 CNT 成長高さ合成条件の探索が可能と考えた。本研究は長時間合成での CNT 成長高さの再現性と長尺化に及ぼす真空炉内環境を明らかにすることを研究目的とする。

### 2. 実験方法

熱酸化 Si 基板上に RF マグネトロンスパッタ法により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 30nm, Fe を 1nm 堆積し触媒基板を作製した。次に熱 CVD 装置炉内温度 730°C の条件下でアニール処理を 3.5min 行い、炭素源ガスとして C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ガスを長時間 10 分間導入し CNT を合成した。昇温開始前の炉内残留ガスについて四重極質量分析装置(ULVAC BGM-101)を用いて評価し、CNT 構造に与えた影響について走査型電子顕微鏡 SEM で評価した。

### 3. 結果・考察

CVD 炉内真空排気時間を調整し得られた CNT フォレストの CNT 構造(CNT 成長高さ, I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>比, CNT 直径, CNT 本数密度, 配向性)と H<sub>2</sub>O 分圧, O<sub>2</sub> 分圧との相関を図 1 に示し、CNT 成長高さ, CNT 直径の標準偏差をエラーバーで示す。図 1 より H<sub>2</sub>O 分圧  $1.00 \times 10^{-4}$  Pa から H<sub>2</sub>O 分圧  $2.00 \times 10^{-4}$  Pa の範囲で CNT 成長高さが高く、上記範囲において H<sub>2</sub>O 分圧  $1.50 \times 10^{-4}$  Pa 付近で高くなる傾向が見られ、H<sub>2</sub>O 分圧  $1.44 \times 10^{-4}$  Pa, O<sub>2</sub> 分圧  $5.15 \times 10^{-6}$  Pa で最大 CNT 成長高さ 386.6 μm を得た。H<sub>2</sub>O 分圧に対して I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>比, CNT 本数密度, 配向性においても同様の傾向が見られた。また、CNT 成長高さは H<sub>2</sub>O 分圧  $1.50 \times 10^{-4}$  Pa 付近の条件では O<sub>2</sub> 分圧  $4.15 \times 10^{-6}$  Pa と O<sub>2</sub> 分圧  $5.20 \times 10^{-6}$  Pa 付近においてピークが見られ、O<sub>2</sub> 分圧は各ピークから離れると CNT 成長高さが小さくなる傾向が見られた。炭素源ガスに対し水蒸気の比率を適切に制御することで CNT 成長高さを制御した報告[2]から、本研究では H<sub>2</sub>O 分圧  $1.50 \times 10^{-4}$  Pa 付近が CNT 成長高さを高くするのに適した条件と考えた。低濃度酸素がアニール処理中の触媒微粒子の凝集を促進する報告から、低い O<sub>2</sub> 分圧が CNT の小直径化に寄与[1]したと考え、また O<sub>2</sub> 分圧のばらつきにより触媒微粒子の密度がばらつき、CNT 成長高さ再現性に影響したという報告[5]より、本実験での H<sub>2</sub>O 分圧  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa での O<sub>2</sub> 分圧が報告[5]より小さくなったことが CNT 成長の阻害要因と明らかにし、最適化 H<sub>2</sub>O 分圧  $1.50 \times 10^{-4}$  Pa の条件において CNT の長尺化を達成した。

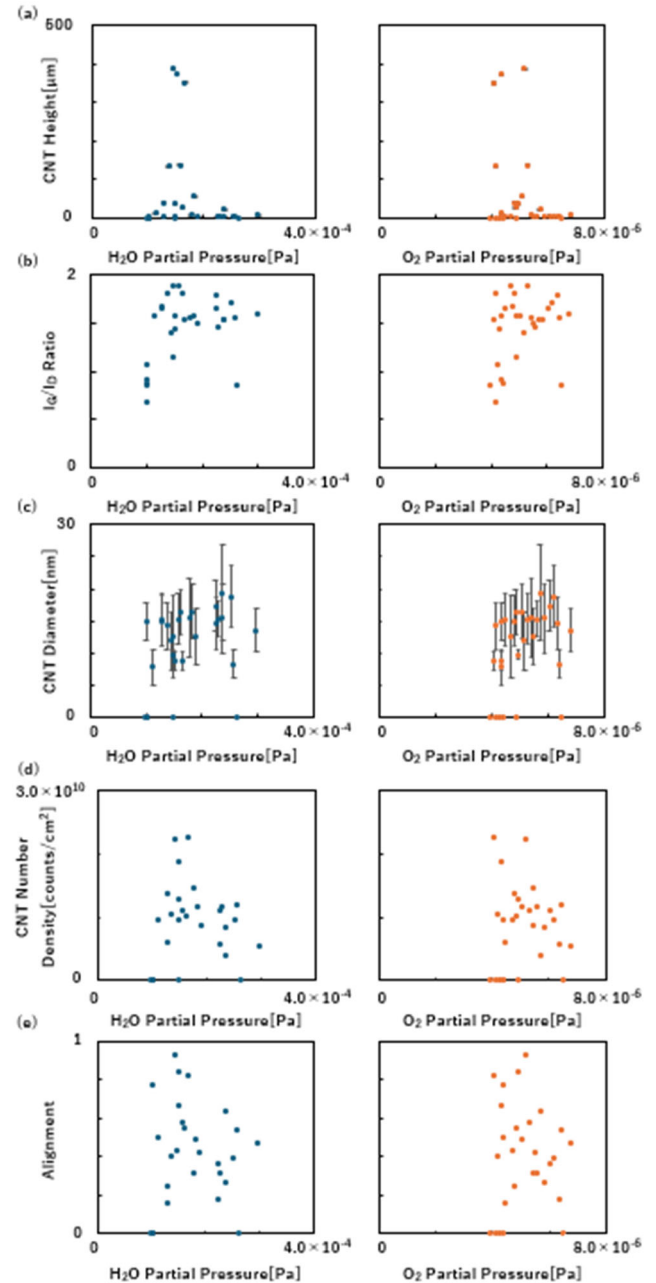


図 1 CNT 構造(a)CNT 成長高さ, (b)I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub>比, (c)CNT 直径, (d)CNT 本数密度, (e)配向性と H<sub>2</sub>O 分圧と O<sub>2</sub> 分圧との相関

### 参考文献

- [1] W. Shi et al., *Nanoscale*, 9, 5222-5233, (2016).
- [2] D. N. Futaba et al., *Phys. Rev. Lett.* 95(5), 056104, (2005).
- [3] M. C. Diaz et al., *Carbon*, 184, 470-478, (2021).
- [4] C. R. Oliver et al., *ACS Nano*, 7(4), 3565-3580 (2013).
- [5] 沢田侑斗他, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会, (2023.03.15-18, 上智大学四ツ谷キャンパス).