

# エアロゾルCVD装置を用いた直接堆積による 単層カーボンナノチューブ薄膜の作成とその 物性評価

NAKANO, Atsushi / 中野, 陸

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013379>

# エアロゾル CVD 装置を用いた直接堆積による 単層カーボンナノチューブ薄膜の作成とその物性評価

SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES THIN FILM USING AEROSOL CVD METHOD

中野陸

Atsushi NAKANO

指導教員 緒方啓典

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

The chemical vapor deposition (CVD) process, especially, the aerosol CVD, has attracted lots of attentions because there is a potential for the production of high purity of single-walled carbon nanotube (SWNT) at low cost. And it is known that the catalyst particle size affect to the diameter of SWNTs synthesis by CVD method. In this method, it needs to use the inert powder for efficient catalyst decomposition. In most of the previous studies, the synthesized SWNTs is corrected by filtrations. We made new aerosol CVD system, in which don't need to use inert powder. Then we were synthesized SWNTs, and prepared a thin film by depositing them onto the substrate directly.

**Key Words** : Single-walled carbon nanotubes, synthesis, aerosol, ferrocene

## 1. 緒言

1993年に飯島らにより発見された単層カーボンナノチューブ (SWNTs) は高い電気伝導性を有し、その特異な形状や物性から機能性材料として注目を集めている。

現在に至るまで、SWNTs の合成法として多くの研究が報告されている。具体例として、アーク放電法やレーザーオープン法、化学気相蒸着 (CVD) 法などが挙げられる。中でも、エアロゾル CVD (Aerosol Chemical Vapor Deposition) 法<sup>[1]</sup> は気相中で触媒金属粒子と炭素源となるガスを高温で接触させることにより SWNTs を容易に合成することができる。この合成法には炭素源である CO ガスが満たされた気相中に、触媒として鉄クラスターやフェロセンなどのメタロセンを流すことで CNTs が合成される<sup>[2],[3]</sup>。また、ガスの流量や反応温度などのパラメーターによって、触媒金属粒子の粒径を制御し SWNTs 直径やチューブ長を制御するといった研究も行われている<sup>[4],[5]</sup>。このエアロゾル CVD 法では、合成に触媒粉末と不活性充填剤を混合し用いられるため直接堆積による薄膜の作製において不純物を多く含む。また、合成された SWNTs は一度、フィルターに捕集され薄膜を形成する<sup>[1]-[5]</sup>。フィルターを用いた成膜では不純物を除去した SWNTs 薄膜を作製することが可能であるが、転写手順が必要であり、精製および転写時における薄膜構造の劣化も懸念される。

本研究では、エアロゾル CVD 法により、基板上に直接高純度 SWNTs 薄膜を堆積させることを目的として

SWNTs 薄膜試料合成を行い、その評価を行った。

## 2. 実験方法

図.1 に本研究で用いたエアロゾル CVD 装置の概略図を示す。触媒であるフェロセンを CVD 装置上部のカートリッジ内に充填し、触媒噴霧ノズルおよび基板保持台を石英管内の所定の位置に固定した後、真空ポンプで装置全体を真空にした。その後、石英管内を、添加ガスである CO ガスで満たし、石英管内を 1 気圧に保ちながら電気炉①・②を設定温度まで上昇させた。設定温度に到達した後、触媒カートリッジを 200℃ に加熱し触媒を昇華させながらキャリアガスである Ar / H<sub>2</sub> ガス (97%Ar、3%H<sub>2</sub>) を流し、フェロセンを電気炉内に送り込むことにより SWNTs 成長を行った。

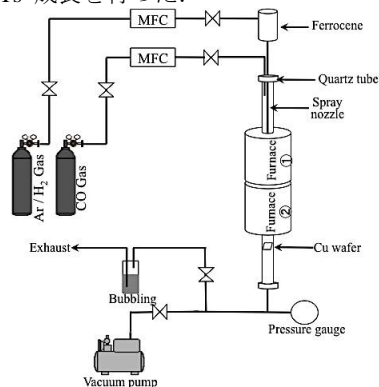


図.1 作製したエアロゾル CVD 装置の概略図

Table.1 合成時の反応条件

The reactor wall set temperature	Furnace ①	300 °C
	Furnace ②	850, 900 °C
The flow rate of gas	CO	150~450 cm <sup>3</sup> /min
	Ar / H <sub>2</sub>	150~450 cm <sup>3</sup> /min
The reaction time	5~15 min	

### 3. 結果及び考察

#### (1) 加熱温度の検討

合成条件として、キャリアガス : Ar/H<sub>2</sub> (300cm<sup>3</sup>/min) , 添加ガス : CO (150cm<sup>3</sup>/min) , 触媒カートリッジ内のフェロセンの量を 50 mg とし、電気炉②の温度を 850°C および 900°C で合成を行った薄膜試料の SEM 像を図.2 に示す。また、同試料のラマン散乱スペクトル( $\lambda_{ex}=532$  nm) を図.3 に示す。

電気炉②の温度が 850°C で合成した試料に比べ、900°C の試料においては、触媒粒子は凝集し大きなものが観測されるとともに、SWNTs のチューブ長が長くなる傾向が見られた。ラマン散乱スペクトルの結果から G/D 比を比較すると、850°C で合成した試料に比べ、900°C の試料においては、約 2 倍に増加した。

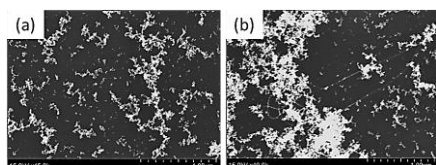


図.2 CNT の SEM 像. 加熱炉の温度(a) 850°C, (b) 900°C

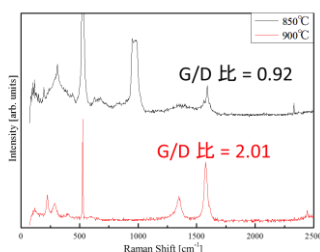


図.3 SWNTs の加熱温度の違いによるラマン散乱スペクトルの比較

#### (2) キャリアガス流量依存性

添加ガス : CO (450cm<sup>3</sup>/min) , 触媒カートリッジ内のフェロセンの量を 50 mg , 電気炉②の温度を 900°C とし、キャリアガス (Ar/H<sub>2</sub>) の流量を 50~450 cm<sup>3</sup>/min と変化させて合成を行った薄膜試料の SEM 像を図.4 に示す。また、同試料のラマン散乱スペクトル( $\lambda_{ex}=532$  nm) を図.5, 図.6 に示す。

キャリアガスの流量の増加に伴い G/D 比は増加することが分かった(図.5)。これはガス流量の増加に伴い、昇華したフェロセンが素早く高温域に移動し、分解して生成した鉄ナノ粒子が凝集する前に SWNT の成長が起こったためと考えられる。低波数域に見られる SWNTs

の Radial Breathing Mode(RBM) の分布は、キャリアガス流量の増加に伴い高波数側にシフトし、生成する SWNTs の平均直径が小さくなる傾向があることが分かった。

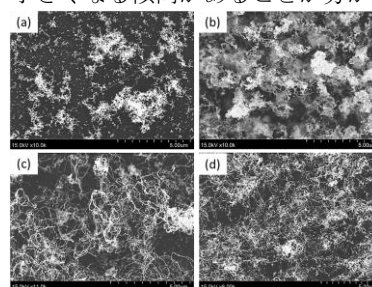
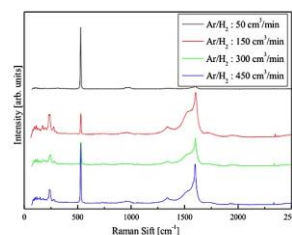
図.4 SWNT の SEM 像. キャリアガスの流量 (a) 50cm<sup>3</sup>/min, (b) 150cm<sup>3</sup>/min, (c)300cm<sup>3</sup>/min, (d) 450cm<sup>3</sup>/min

図.5 SWNTs のラマン散乱スペクトル

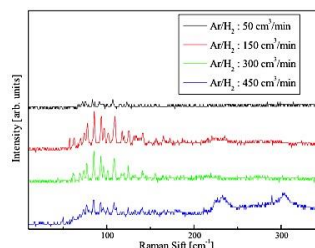


図.6 SWNTs のラマン散乱スペクトル(低波数域)

### 4. 結言

エアロゾル CVD 装置を作製し、不活性粉末を用いずに SWNTs の合成を行った。また、キャリアガス流量の増加に伴い、生成する SWNTs の平均直径が小さくなる傾向があることが分かった。今回行った実験条件においては、多くの触媒微粒子が含まれていた。

#### 参考文献

- [1] Moiala, Anna, *et al.*, *Chemical Engineering Science* **61.13** (2006): 4393-4402.
- [2] Lanzani, Giorgio, *et al.*, *Nano Research* **2.8** (2009): 660-670.
- [3] Anisimov, Anton S., *et al.*, *Carbon* **48.2** (2010): 380-388.
- [4] Moiala, Anna, *et al.*, *Journal of Physics: condensed matter* **15.42** (2003): S3011.
- [5] Tian, Ying, *et al.*, *Carbon* **49.14** (2011): 4636-4643.