

## 第5章 HFCVD 法における SWCNT の成長機構

### 5.1 はじめに

### 5.2 熱CVD 法およびPECVD 法による MWCNT 成長の律速過程

### 5.3 実験方法

### 5.4 CNT 成長およびその成長様式評価

### 5.5 C-HFCVD 法による CNT 成長機構

### 5.6 まとめ

### 参考文献



## 第5章 HFCVD 法における SWCNT の成長機構

### 5.1 はじめに

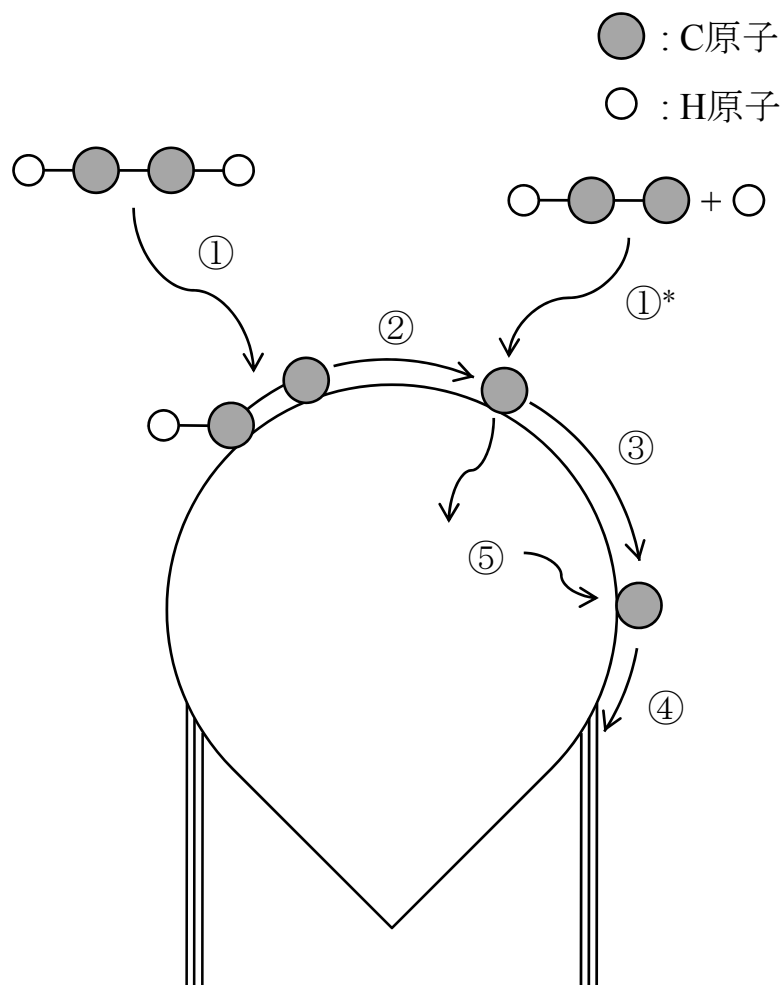
第4章において、アルコールを原料とした C-HFCVD 法は、フィラメントによるアルコールの熱分解により、熱 CVD 法と比較して SWCNT の低温成長が可能であることがわかった。また、アルコール種の違いにより C-HFCVD 法における SWCNT 成長様式が変化する理由を、C-フィラメントによるアルコール分解の効率とし、標準生成エンタルピーを用いて説明した。しかし、第4章において、C 前駆体の挙動や前駆体から SWCNT の成長の詳細について、十分に議論しなかった。通常の熱 CVD 法は、VLS 成長に分類され、触媒金属中に C 原子が溶解込むことが重要となる。しかし、MWCNT の低温成長を行うために広く使われる PECVD 法では、VLS 成長ではなく、表面拡散型成長(surface-bound growth)による CNT 成長と言われており、触媒金属の表面のみで成長に必要な素過程が起こり、表面の C adatom の拡散が重要となる[5.1]。

PECVD 法が低温成長可能な理由は、この C adatom の挙動に由来し、表面拡散型成長による MWCNT 成長における活性化エネルギーは、VLS 成長における拡散エネルギーと比較し、非常に小さいことがよく知られている。本章では、C-HFCVD 法による SWCNT 成長の律速過程について、その活性化エネルギーを見積もり、C-HFCVD 法による SWCNT 成長が VLS 成長もしくは表面拡散型成長のいずれかの場合であるか、活性化エネルギーにより分類することで、SWCNT 成長機構を考察した。

### 5.2 熱 CVD 法および PECVD 法による MWCNT 成長の律速過程

PECVD 法は MWCNT の熱 CVD 法と比較して、低温成長が可能である。その理由として、MWCNT の成長機構が熱 CVD 法と PECVD 法において異なり、成長の律速過程が変化することが挙げられる[5.1-4]。図 5.1 に、熱 CVD 法および PECVD 法における CNT 成長における、C 原子の挙動を示す。

通常の熱 CVD 法において、CNT は VLS 成長により成長するといわれており、触媒金属と C 原子の液相状態を経た後に触媒金属上に析出した C 原子が、CNT の成長に寄与すると考えられている。図 5.1 中において C adatom の挙動は①→②→③→⑤→④の通りである。このうち、最もエネルギーが必要で成長速度を決定する律速過程とな



- ① : 前駆体の触媒金属上への吸着
- ①\* : 活性な前駆体の触媒金属上への吸着
- ② : 前駆体の解離
- ③ : C原子の触媒金属表面拡散
- ④ : C構造体への核形成または結合
- ⑤ : C原子の触媒金属中の拡散

図5.1 熱CVD法およびPECVD法によるMWCNT成長における、触媒金属上でのC原子の挙動のモデル図。



る過程は、⑤の触媒金属中を C 原子が拡散していく過程である。この触媒金属中の C 原子の拡散に必要なエネルギーは、従来の気相成長炭素繊維(VGCF: Vapor Growth Carbon Fiber)においては 1.2 eV であり[5.5]、MWCNT の場合において触媒金属が Fe、Co、および Ni のいずれの場合であっても、同様の 1.2 eV~1.6 eV 程度と報告されている[5.1-4]。

PECVD 法における C adatom の挙動は、熱 CVD 法と比較して異なった挙動を示す。その理由としては、炭化水素種がイオン化もしくはラジカル化することにより、熱 CVD 法において必要となる、触媒表面での分子の解離(②)の過程がなくなることが挙げられる。ここで PECVD 法において起きる反応過程は①\*→③→④となる。ここで注目すべきことは、熱 CVD 法において成長律速過程であった、触媒金属中への C adatom の拡散(⑤)の過程が、PECVD 法では見られないことがわかる。この過程のうち反応速度を決定する律速過程となる過程は、触媒金属上での C adatom の拡散といわれている。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を炭素供給源とした PECVD 法において、触媒金属が Fe、Ni、および Co の場合、それぞれ 0.35 eV、0.23 eV、および 0.3 eV の活性化エネルギーが報告されており[5.1]、熱 CVD 法における活性化エネルギー1.2 eV と比較し、非常に小さいことがわかる。先ほど示したように、熱 CVD 法における成長律速過程が、触媒中の C 原子の拡散であり、その過程を経ることなく CNT の成長が可能であるために、PECVD 法の成長律速過程は熱 CVD 法と比較して小さな活性化エネルギーとなり、そのため熱 CVD 法と比較して、低い温度での CNT 成長が可能であるといわれている。

### 5.3 実験方法

第4章において行った、C-HFCVD 法を用いて SWCNT の成長を行った。触媒金属は、Si(100)基板上に熱酸化によって作製した膜厚 100 nm の SiO<sub>2</sub> 上に、Co を 0.5 nm 蒸着したものを用い、アルコール種は CH<sub>3</sub>OH、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、および 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH を用いた。500°C、30 min、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガス中で触媒を還元した後に C-HFCVD 法を行った。C-フィラメント温度は 1700°C、成長時間はそれぞれ 3 min、15 min、30 min、および 75 min、CNT 成長の基板温度はそれぞれ 600°C、625°C、650°C、675°C、および 700°C である。

CNT の成長長さは断面 SEM 観察により評価し、その構造はラマン分光および TEM により評価した。

## 5.4 CNT 成長およびその成長様式評価

### 5.4.1 CH<sub>3</sub>OH 基板温度 675°C

図 5.2(a)~図 5.2(d)は、それぞれ CH<sub>3</sub>OH をアルコール種として用い、基板温度 675°C、成長時間 3 min、15 min、30 min、および 75 min で CNT の成長を行った試料の、断面 SEM 像である。いずれの断面 SEM 像においても、基板に対して垂直に CNT が成長していることが確認できる。図 5.3 は、これらの断面 SEM 像から見積もった CNT の平均長さを、成長時間に対してプロットしたグラフである。また、この図 5.3 中の近似曲線は、第 4 章における(4.2)式を用いて、初期成長速度、触媒寿命、そして正味の SWCNT 燃焼速度を定義して描いた。以下、このような手法を用いて、SWCNT の初期成長速度を求めた。このフィッティングによって、CH<sub>3</sub>OH をアルコール供給源として成長時間 675°C の場合、初期成長速度は 1.4  $\mu\text{m}/\text{min}$ 、触媒寿命は 7.3 min、そして正味の CNT 燃焼速度は 0.014  $\mu\text{m}/\text{min}$  であることがわかる。

### 5.4.2 CH<sub>3</sub>OH 基板温度 600°C

図 5.4(a)~図 5.4(d)に CH<sub>3</sub>OH をアルコール種として用い、フィラメント温度 1700°C、基板温度 600°C、成長時間 3 min、15 min、30 min、および 75 min で CNT 成長を行った試料の、断面 SEM 像を示す。いずれの場合においても、基板に対して垂直に CNT が成長していることが確認できる。図 5.5 は図 5.4(a)~図 5.4(d)から見積もった CNT 平均長さを、成長時間に対してプロットしたグラフであり、図 5.5 中は(4.2)式の関数を用いた近似曲線も同時に描いている。この近似曲線から、基板温度 600°C の場合、CNT 初期成長速度は 0.15  $\mu\text{m}/\text{min}$ 、触媒寿命は 4.6 min、そして正味の CNT 燃焼速度は 0.0017  $\mu\text{m}/\text{min}$  と見積もることができる。また、図 5.4 および図 5.5 から、基板温度 600°C においても、その成長初期から CNT が垂直成長していることがわかる。

### 5.4.3 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 基板温度 675°C

図 5.6(a)~図 5.6(c)は、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH をアルコール種として用い、フィラメント温度 1700°C、基板温度 675°C、成長時間 3 min、15 min、および 30 min で CNT の成長を行った試料の、断面 SEM 像である。また、図 5.7 は図 5.6 より見積もった CNT の平均長さを成長時間に対してプロットしたものである。いずれの断面 SEM 像においても、CNT が

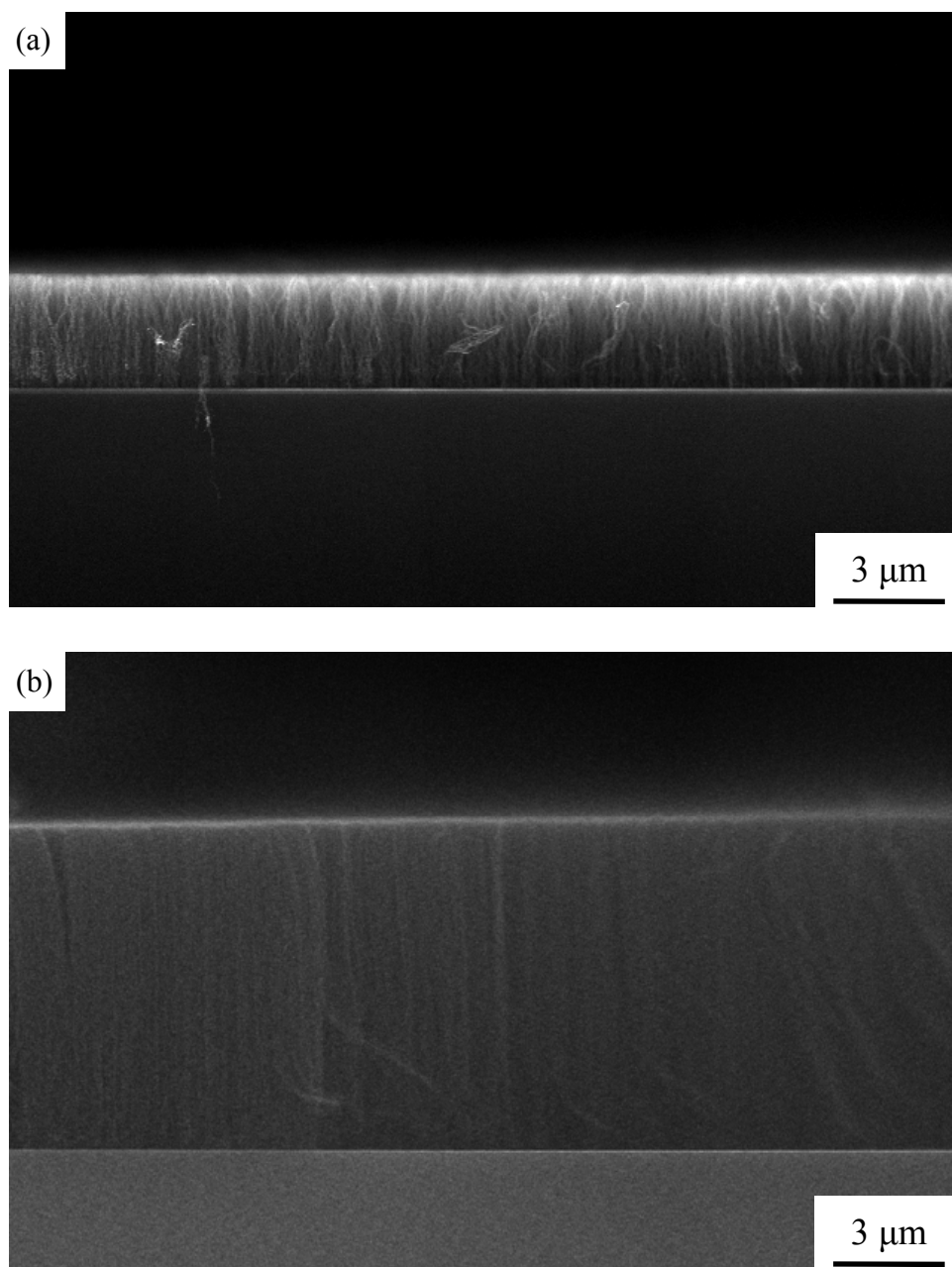


図5.2  $\text{CH}_3\text{OH}$ を用い、フィラメント温度 $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度 $675^\circ\text{C}$ で成長したCNTの断面SEM像。成長時間は(a) 3 minおよび(b) 15 min。

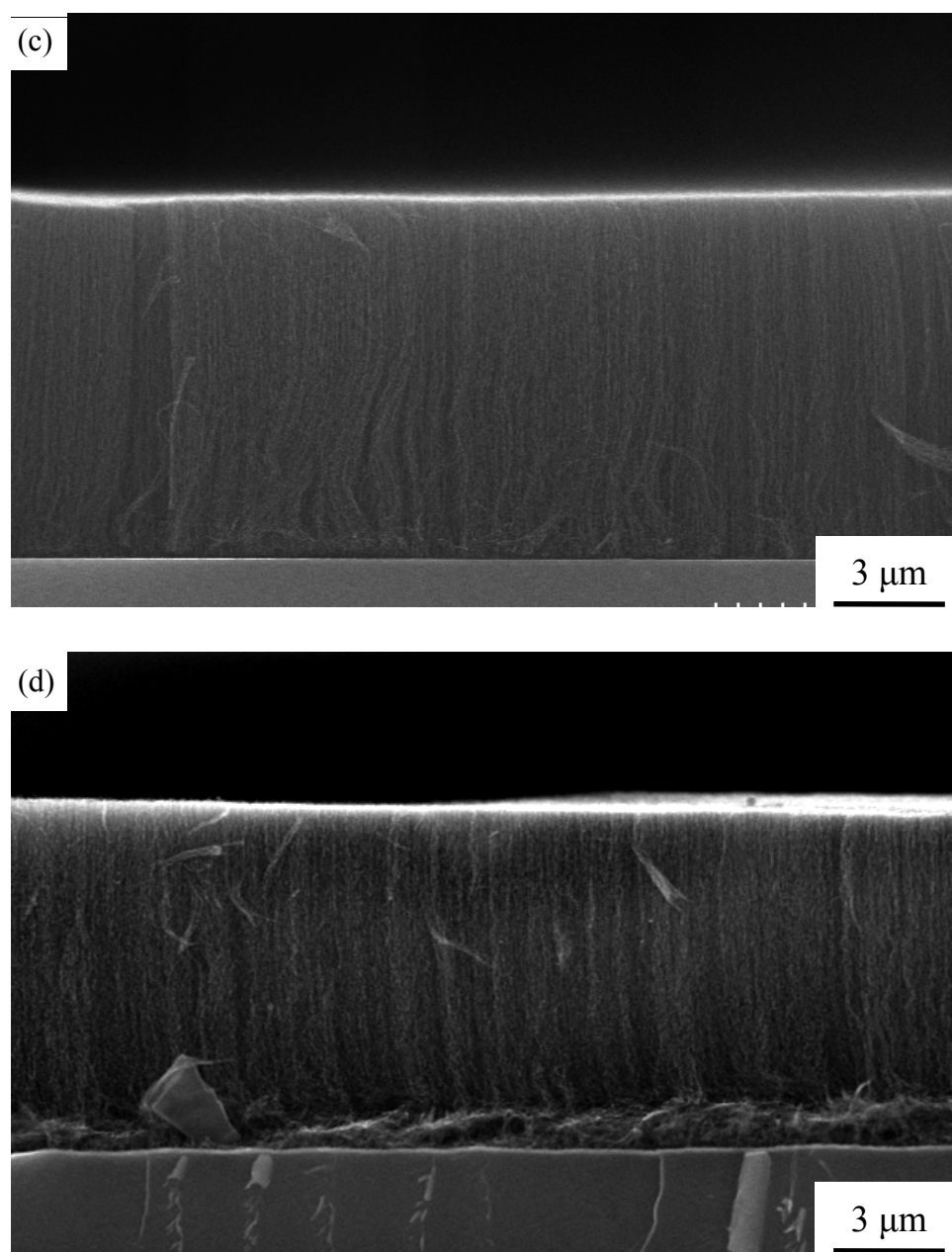


図5.2  $\text{CH}_3\text{OH}$ を用い、フィラメント温度 $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度 $675^\circ\text{C}$ で成長したCNTの断面SEM像。成長時間は(c) 30 minおよび(d) 75 min。

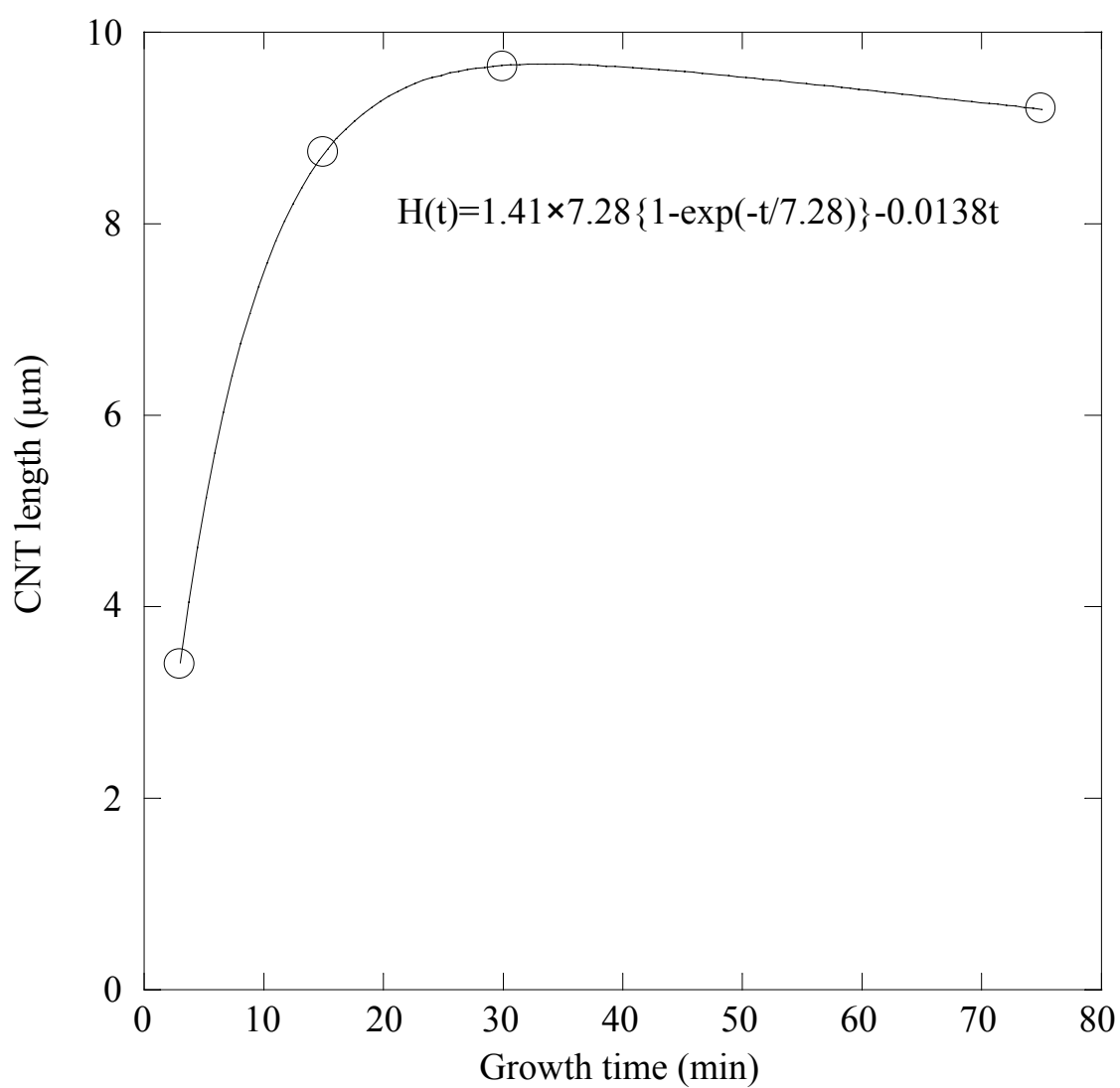


図5.3  $\text{CH}_3\text{OH}$ を用い、フィラメント温度 $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度 $675^\circ\text{C}$ で成長したCNTの、成長時間に対するCNT長さの変化。

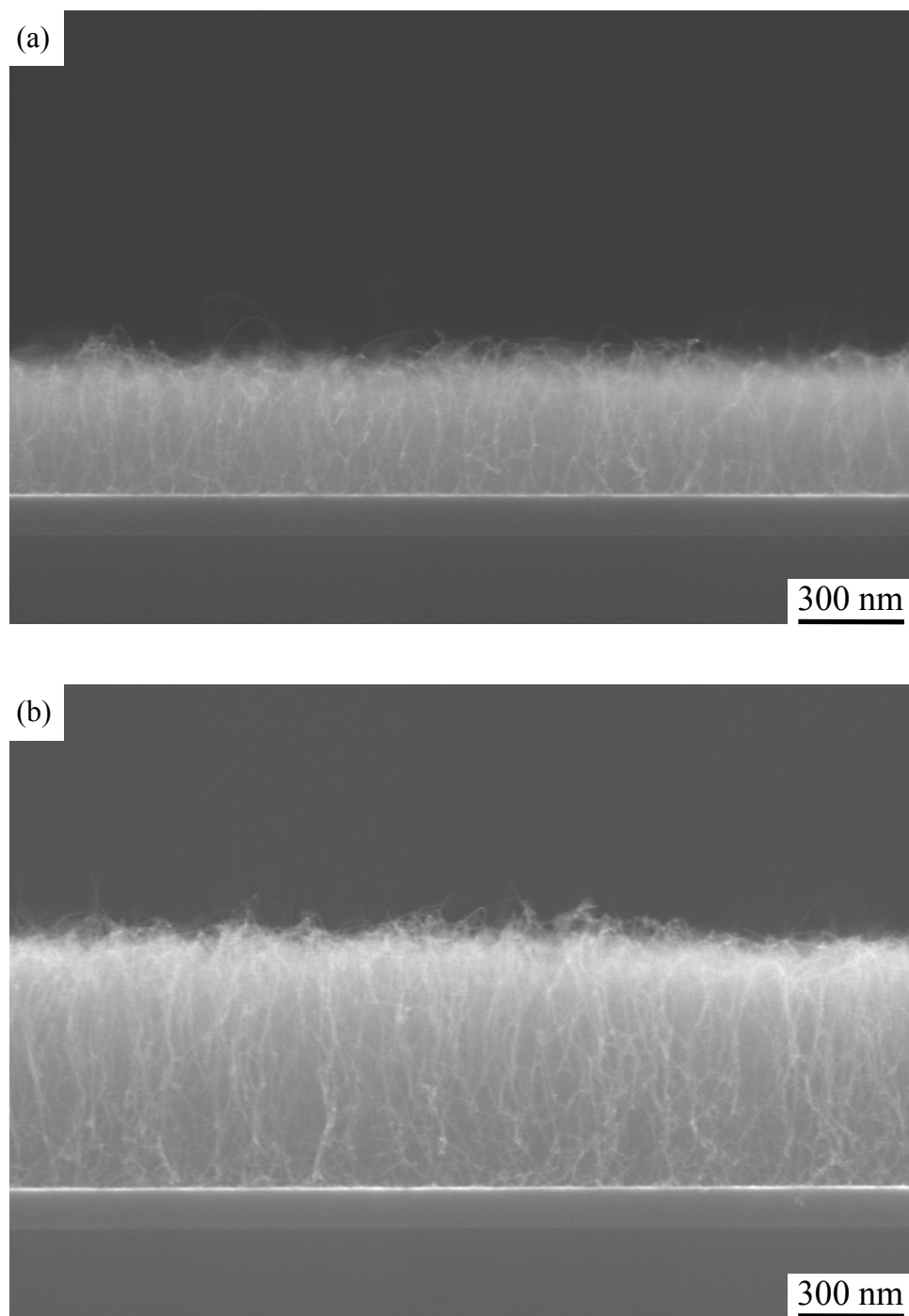


図5.4  $\text{CH}_3\text{OH}$ を用い、フィラメント温度 $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度 $600^\circ\text{C}$ で成長したCNTの断面SEM像。成長時間は(a) 3 minおよび(b) 15 min。

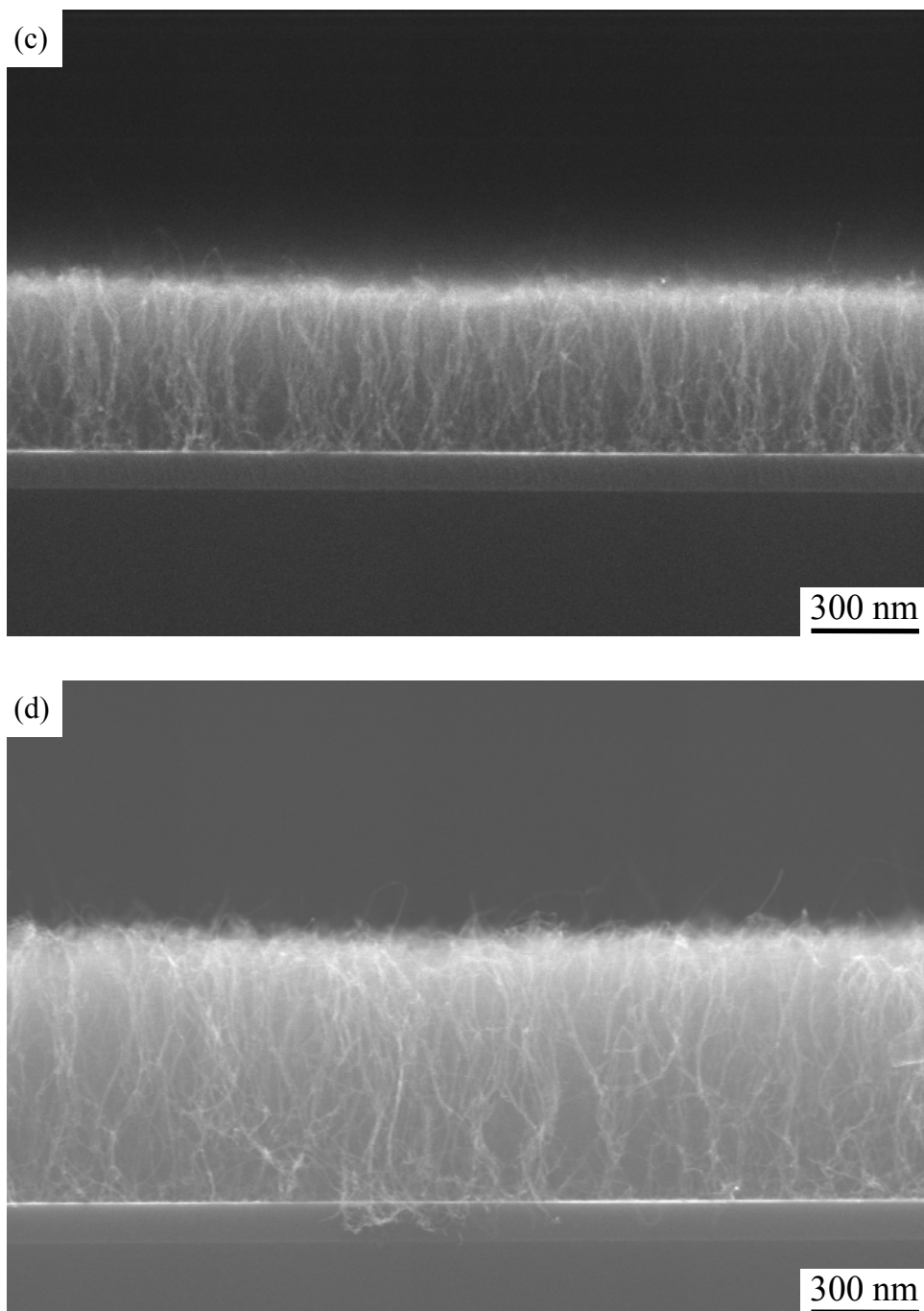


図5.4  $\text{CH}_3\text{OH}$ を用い、フィラメント温度 $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度 $600^\circ\text{C}$ で成長したCNTの断面SEM像。成長時間は(c) 30 minおよび(d) 75 min。

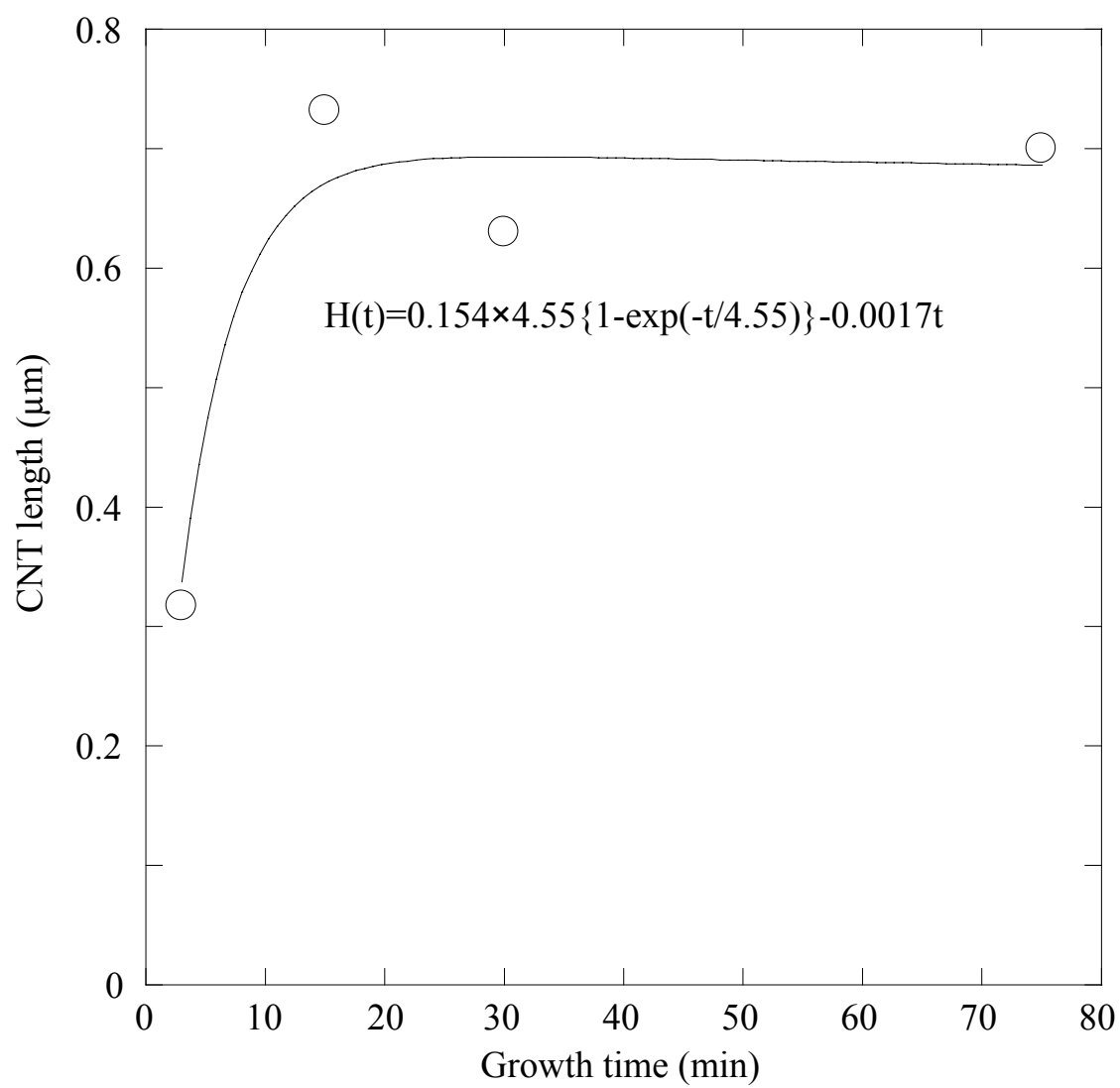


図5.5 CH<sub>3</sub>OHを用い、フィラメント温度1700°C、基板温度600°Cで成長したCNTの、成長時間に対するCNT長さの変化。



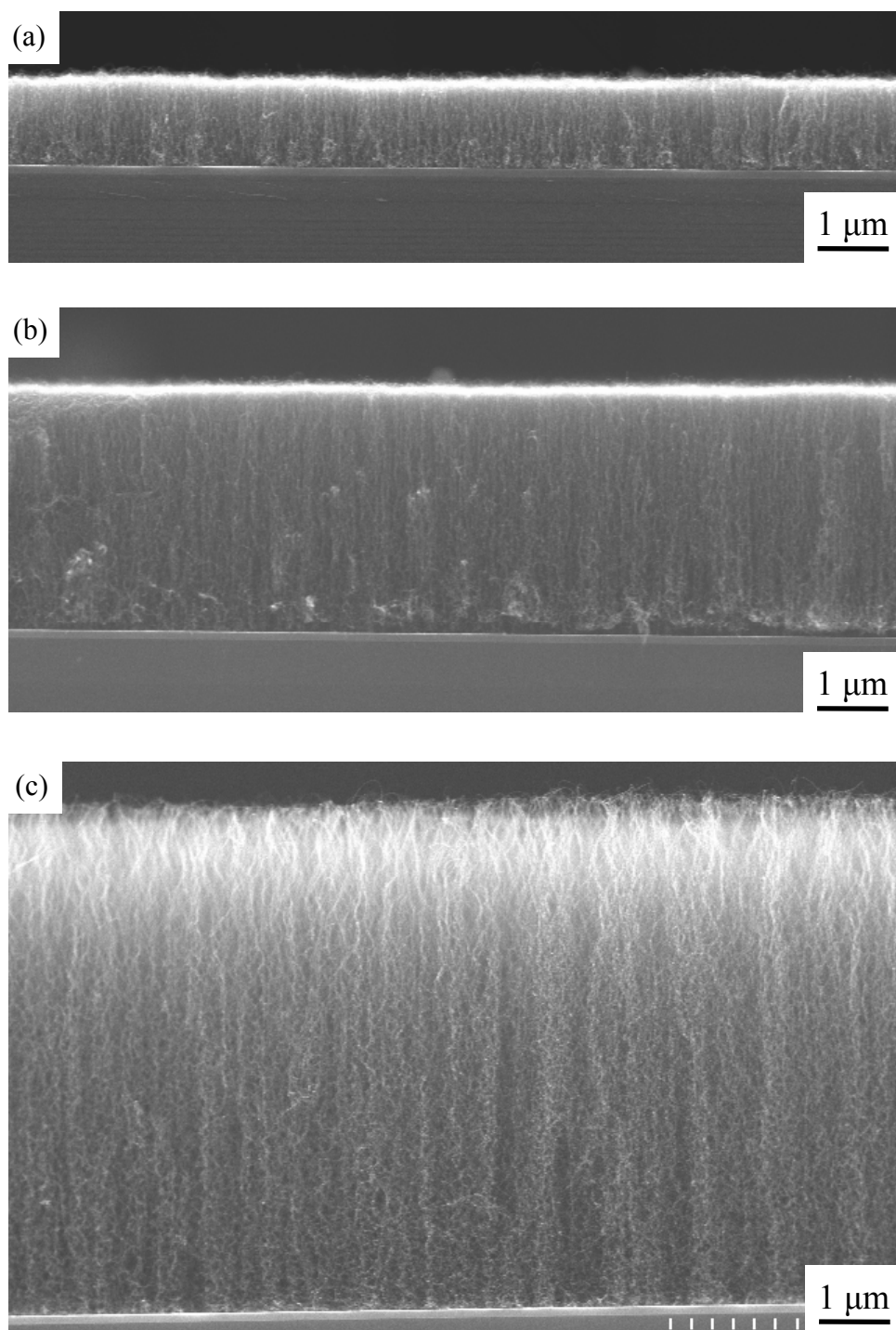


図5.6  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を用い、フィラメント温度 $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度 $675^\circ\text{C}$ で成長したCNTの断面SEM像。成長時間は(a) 3 min、(b) 15 min、および(c) 30 min。

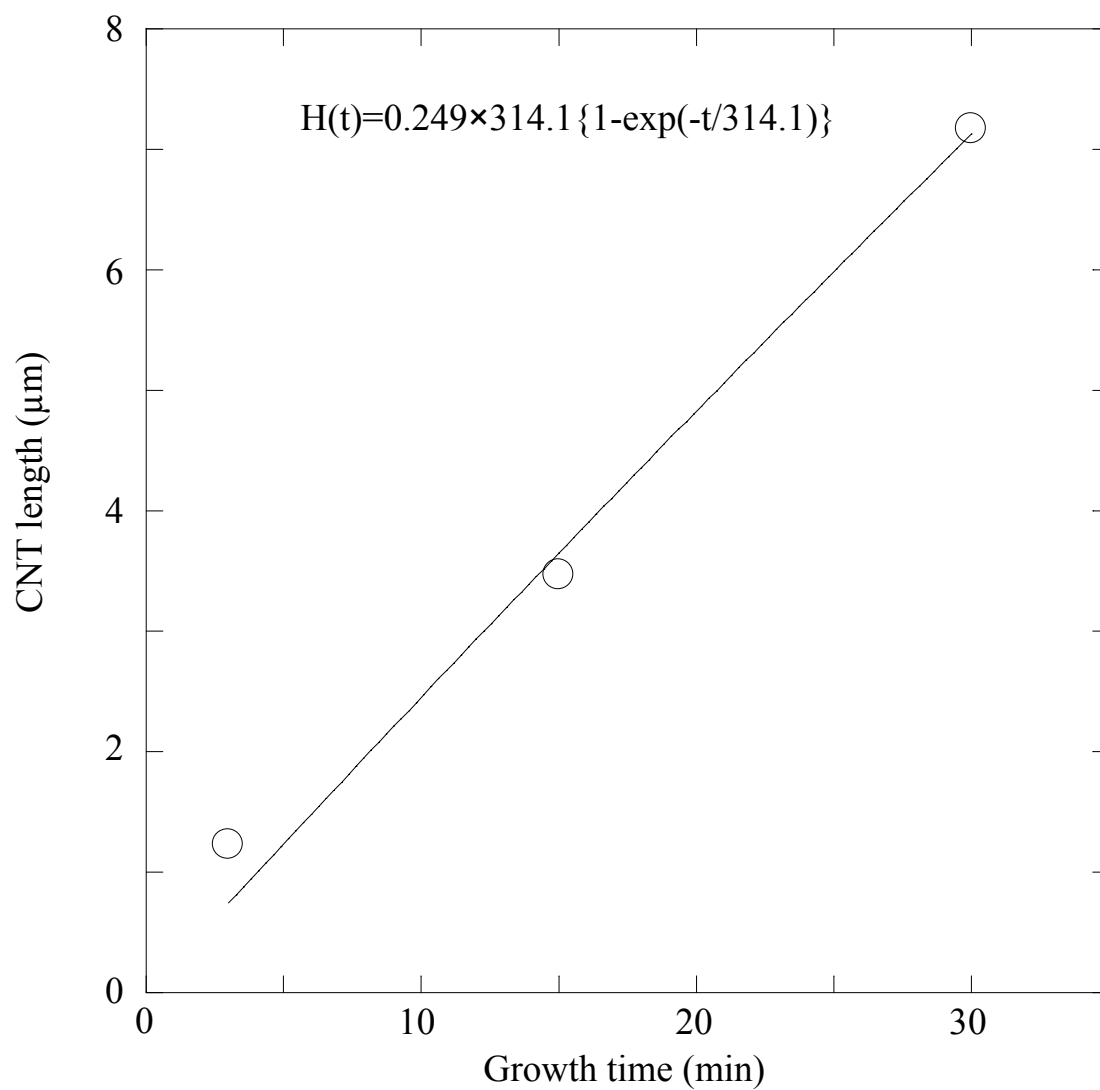


図5.7  $C_2H_5OH$ を用い、フィラメント温度 $1700^{\circ}C$ 、基板温度 $675^{\circ}C$ で成長したCNTの、成長時間に対するCNT長さの変化。

垂直に成長していることが確認できる。ここで第 4 章でも述べたように、 $\text{CH}_3\text{OH}$  をアルコール種として CNT の成長を行った場合と比較して、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  をアルコール種とした場合には、正味の燃焼速度は非常に遅いこと、そして触媒寿命が長いことがわかる。そこで、図 5.7 の実験値に対して近似曲線を求める際には、燃焼に関する項は加えず、Futaba 等の関数[5.6]をそのまま用いてフィッティングを行った。この近似曲線より、CNT 初期成長速度を  $0.25 \mu\text{m}/\text{min}$ 、触媒寿命は 310 min と見積もった。

#### 5.4.4 $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 基板温度 $675^\circ\text{C}$

図 5.8(a)~図 5.8(c)は、 $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  をアルコール種として用い、フィラメント温度  $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度  $675^\circ\text{C}$ 、成長時間 3 min、15 min、および 30 min で CNT 成長を行った試料の断面 SEM 像、図 5.9 は、図 5.8 より見積もった CNT 成長長さを、成長時間に対してプロットし、さらに近似曲線を挿入したものである。 $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  の場合にも、正味の燃焼速度は触媒寿命が長いために、SWCNT 燃焼を観察することができなかったため、Futaba 等の関数をそのまま用いてフィッティングを行った。このフィッティングにより、CNT 初期成長速度を  $0.087 \mu\text{m}/\text{min}$ 、触媒寿命 54 min と見積もった。

#### 5.4.5 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 基板温度 $600^\circ\text{C}$

図 5.10(a)および 5.10(b)は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  または  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  をそれぞれアルコール種として用い、フィラメント温度  $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、成長時間 30 min で CNT の成長を行った試料の、断面 SEM 像である。いずれのアルコール種を用いた場合においても、基板温度  $600^\circ\text{C}$  では基板に対して垂直に CNT が成長していないことがわかり、今まで通りの成長では初期成長速度を求めることはできないことがわかる。しかし、ここで重要なことは、個々の CNT 自体は成長しているということである。つまり、基板に対して垂直に成長しない理由として、基板温度の低下によって触媒金属からの CNT 成長確率が小さくなった可能性が考えられる。

#### 5.4.6 各条件における CNT 構造評価

図 5.11、図 5.12、および図 5.13 に、それぞれ  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、および  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  をアルコール種として各基板温度および時間で成長した試料の、ラマンスペクトルで

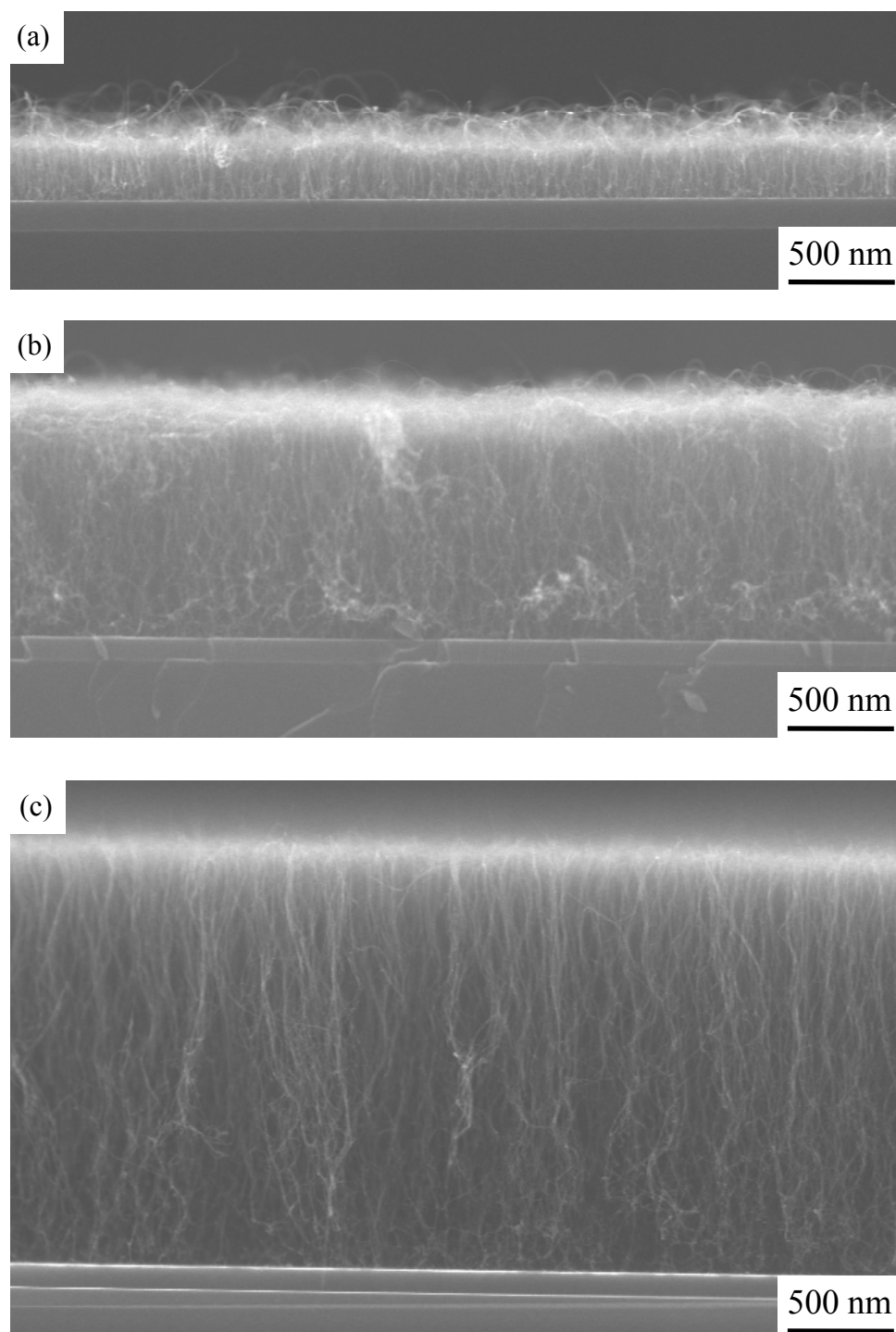


図5.8 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OHを用い、フィラメント温度1700°C、基板温度675°Cで成長したCNTの断面SEM像。成長時間は(a) 3 min、(b) 15 min、および(c) 30 min。

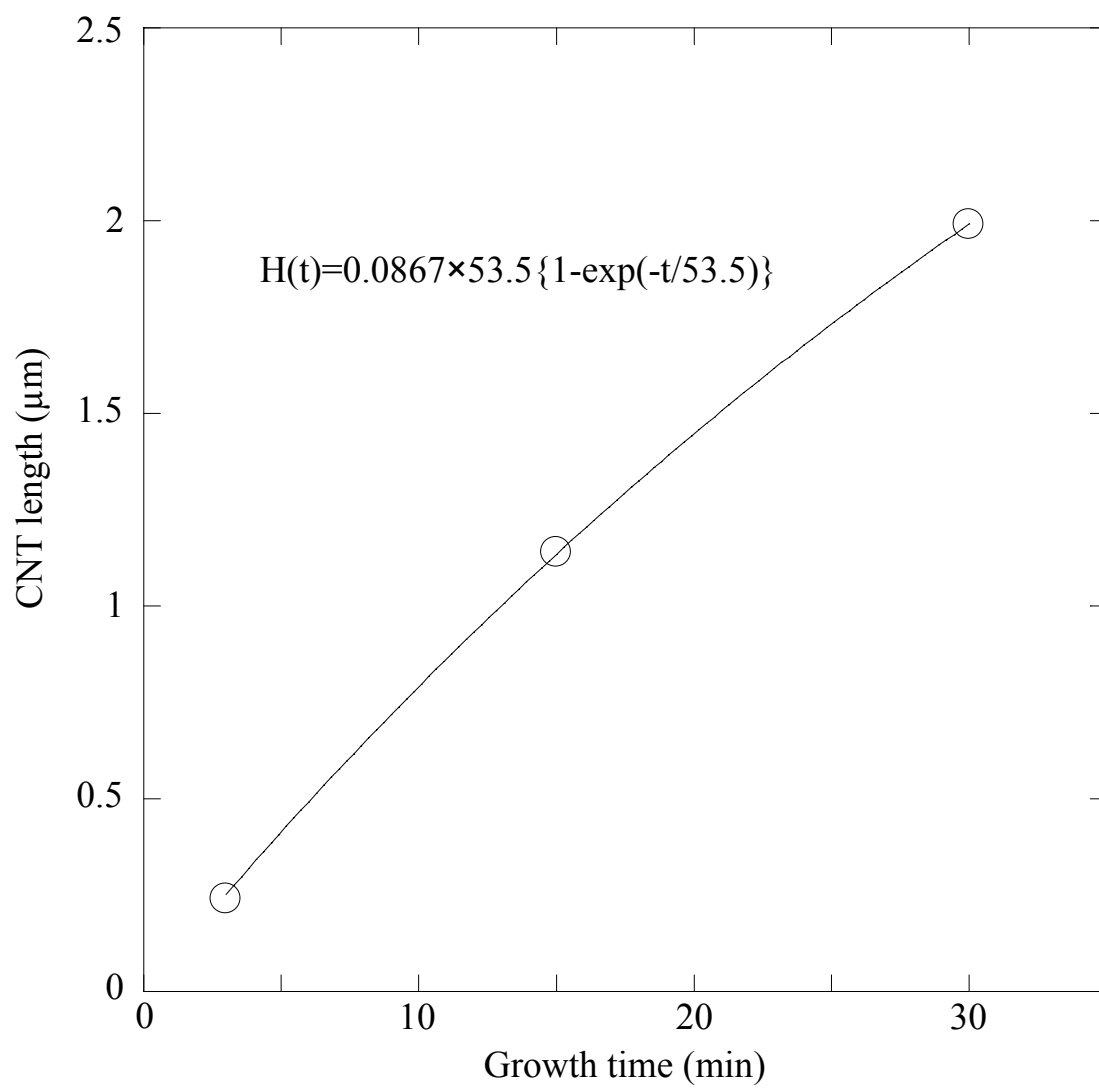


図5.9 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OHを用い、フィラメント温度1700°C、基板温度675°Cで成長したCNTの成長時間に対するCNT長さの変化。

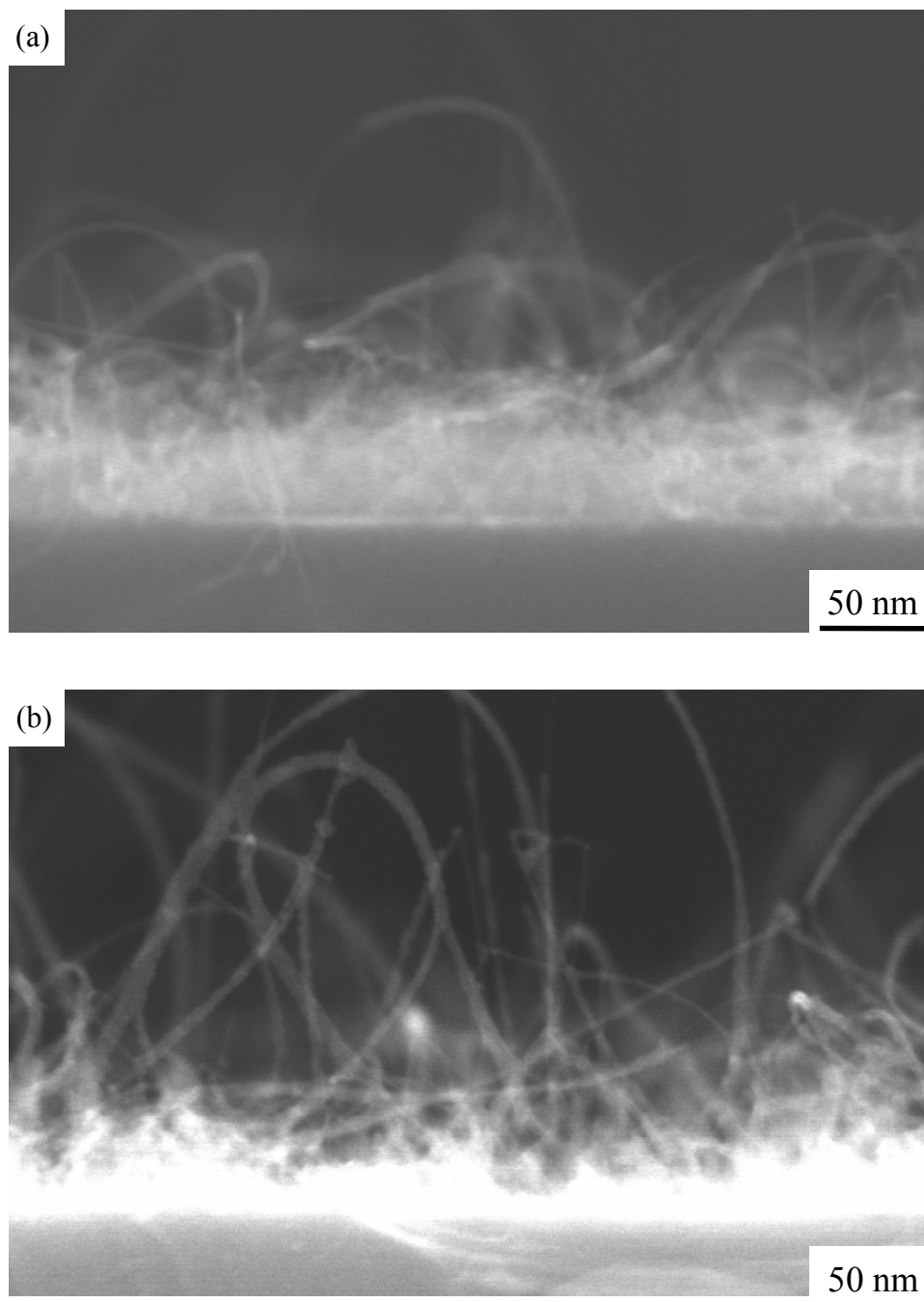


図5.10 フィラメント温度 $1700^\circ\text{C}$ 、基板温度 $600^\circ\text{C}$ 、成長時間30 minで成長したCNTの断面SEM像。用いたアルコール種は(a)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ および(b)  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 。

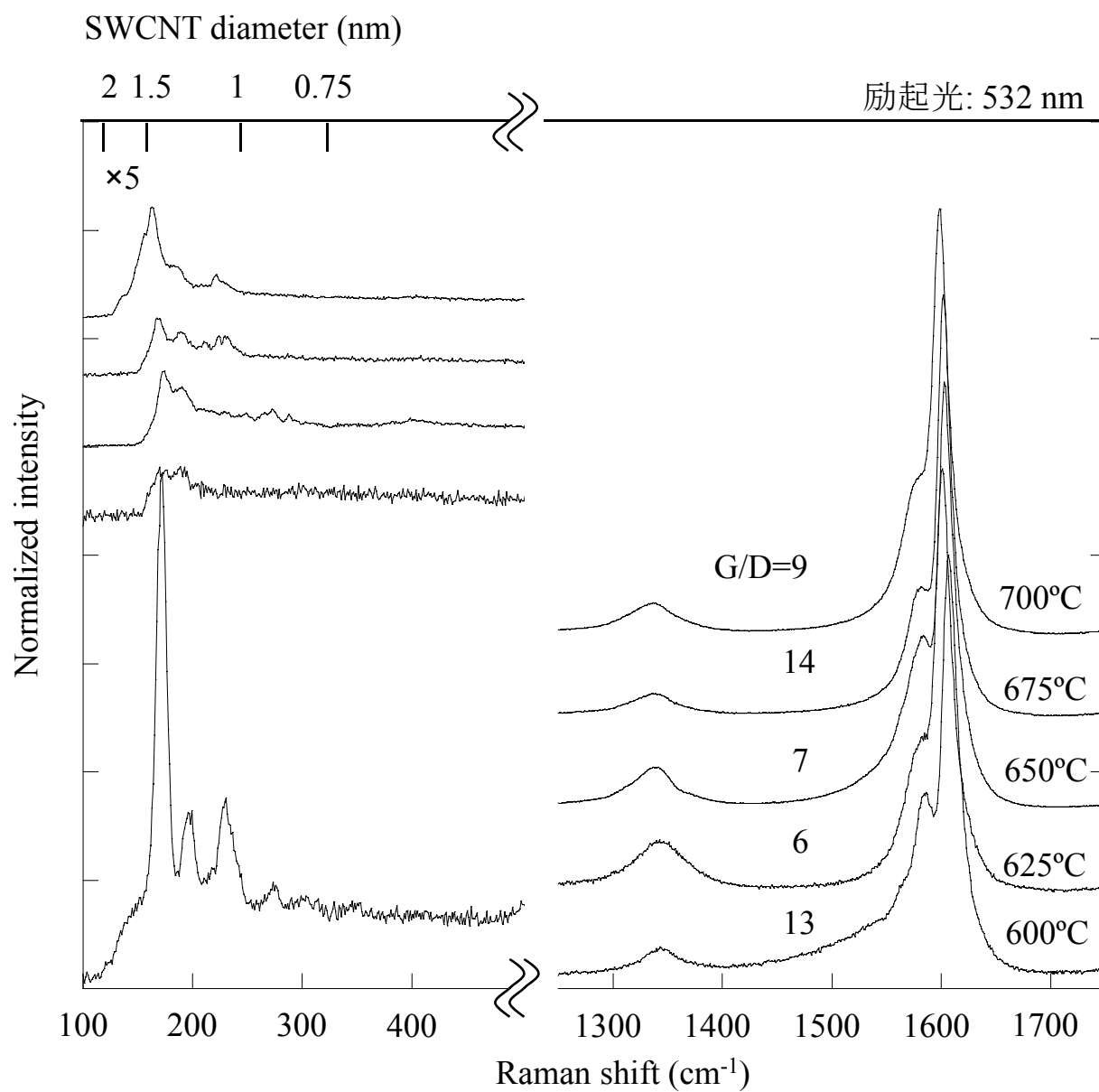


図5.11  $\text{CH}_3\text{OH}$ を用いた場合の、基板温度に対するラマンスペクトル。基板温度は600°C~700°C。600°Cの場合の成長時間は30 min。625°C~700°Cは75 min。

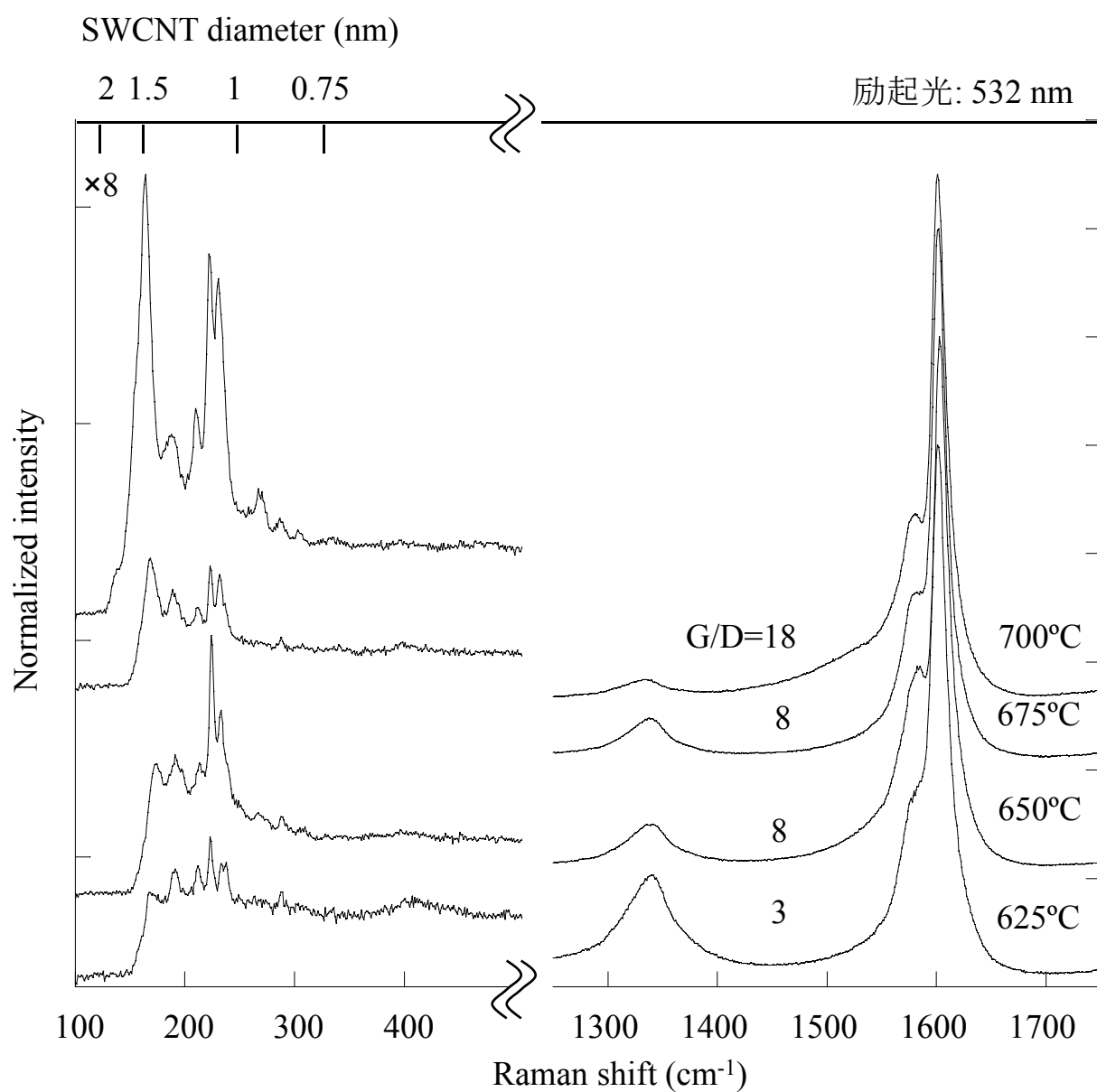


図5.12  $C_2H_5OH$ を用いた場合の、基板温度に対するラマンスペクトル。基板温度は625°C~700°C。成長時間は30 min。



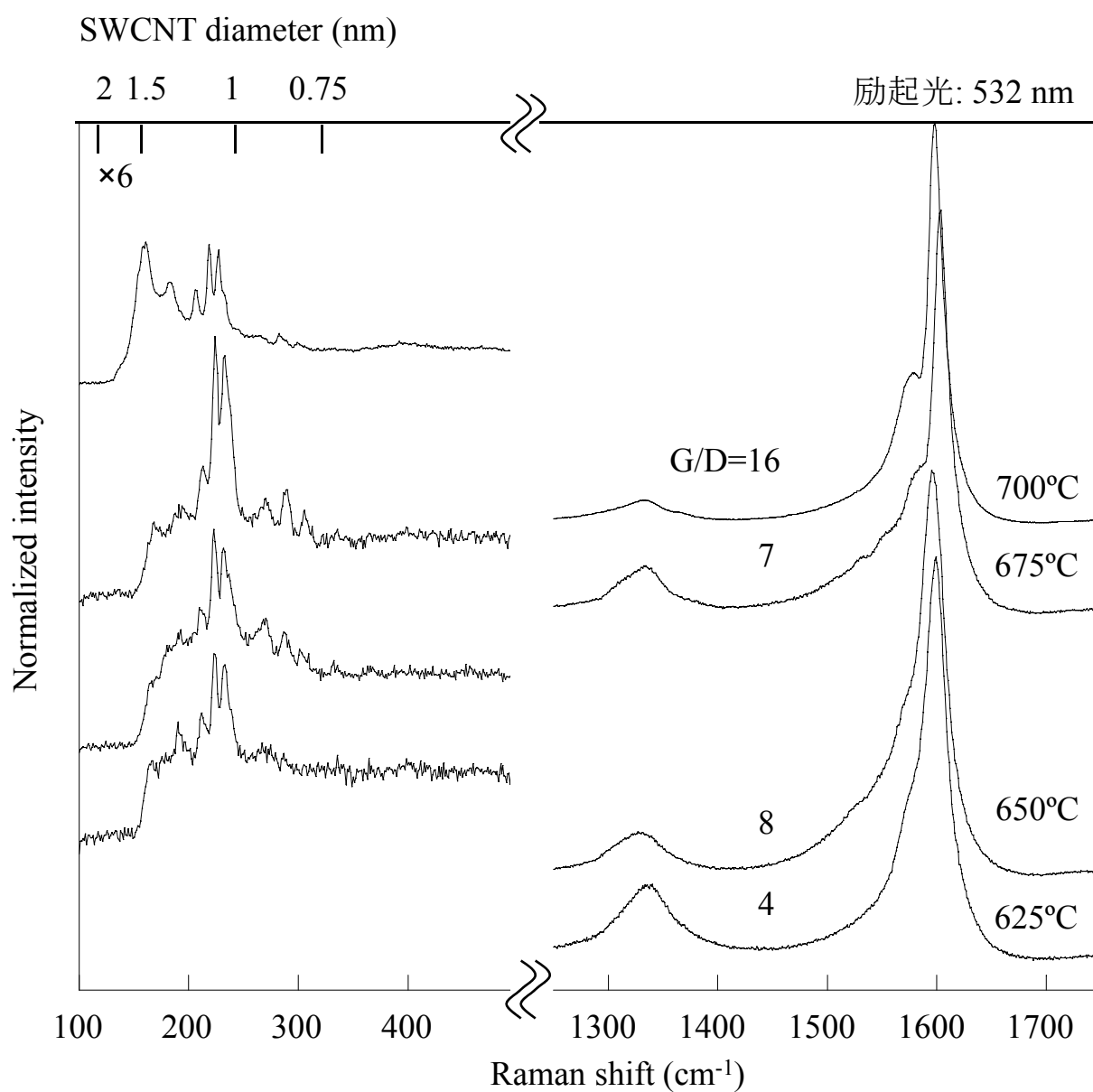


図5.13 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OHを用いた場合の、基板温度に対するラマンスペクトル。基板温度は625°C~700°C。成長時間は30 min。

ある。それぞれ、 $\text{CH}_3\text{OH}$  は基板温度  $625^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  の領域において成長時間 75 min、 $\text{CH}_3\text{OH}$  で基板温度  $600^\circ\text{C}$  もしくは  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  および  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  で基板温度  $625^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  の領域において成長時間 30 min で成長した CNT である。すべてのラマンスペクトル中に、 $1590\text{ cm}^{-1}$  付近に強い G-band、 $1350\text{ cm}^{-1}$  付近に D-band、および  $100\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$  の領域に多くの RBM ピークが確認でき、今回成長した CNT は、主に SWCNT であることが確認できた。このことから各基板温度の CNT 初期成長速度変化が、成長した CNT の種類による変化でないことが考えられる。また今回の結果から、C-HFCVD 法により、SWCNT の  $600^\circ\text{C}$  における高密度低温成長ができたと考えられる。

図 5.14、図 5.15、および図 5.16 は、同じ試料を TEM によって観察した像で、(a) および(b)はそれぞれ広域および高分解能 TEM 像である。いずれの広域 TEM 像においても、非常に多くの SWCNT が確認でき、図 5.11~図 5.13 のラマンスペクトルの結果とよく一致することがわかる。さらに、この TEM 像から  $600^\circ\text{C}$  という低温領域においても、SWCNT の高密度成長が達成できたことがわかった。しかし、図 5.14(b)を注意深く観察すると、二層 CNT(Double-Walled CNT: DWCNT)が成長していることもわかる。

## 5.5 C-HFCVD 法による CNT 成長機構

図 5.17 は、フィラメント温度  $1700^\circ\text{C}$ 、CNT 成長時の基板温度  $600^\circ\text{C}$ 、 $625^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$ 、 $675^\circ\text{C}$ 、および  $700^\circ\text{C}$  において  $\text{CH}_3\text{OH}$  を、CNT 時の基板温度  $625^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$ 、 $675^\circ\text{C}$ 、および  $700^\circ\text{C}$  において  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  および  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  をアルコール種として用いた場合の、初期成長速度をアレニウスプロットしたグラフである。ここでプロットした初期速度は、すべて 5.4 節で説明した方法を用いて求めている。このプロットをした場合、以下の反応速度のアレニウスの式で、初期成長速度の基板温度依存性を表すことができる。

$$k=A\exp(-E_a/k_B T) \quad (5.1)$$

$k$  は反応の速度定数、 $A$  は温度に無関係な定数で頻度因子、 $E_a$  はこの反応における活性化エネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数、そして  $T$  は絶対温度である。このアレニウスプロットの傾きから、SWCNT 成長における成長律速過程の活性化エネルギーを求めることができる。図 5.17 より、CNT 成長時の基板温度が  $625^\circ\text{C}$  より高温の場合で

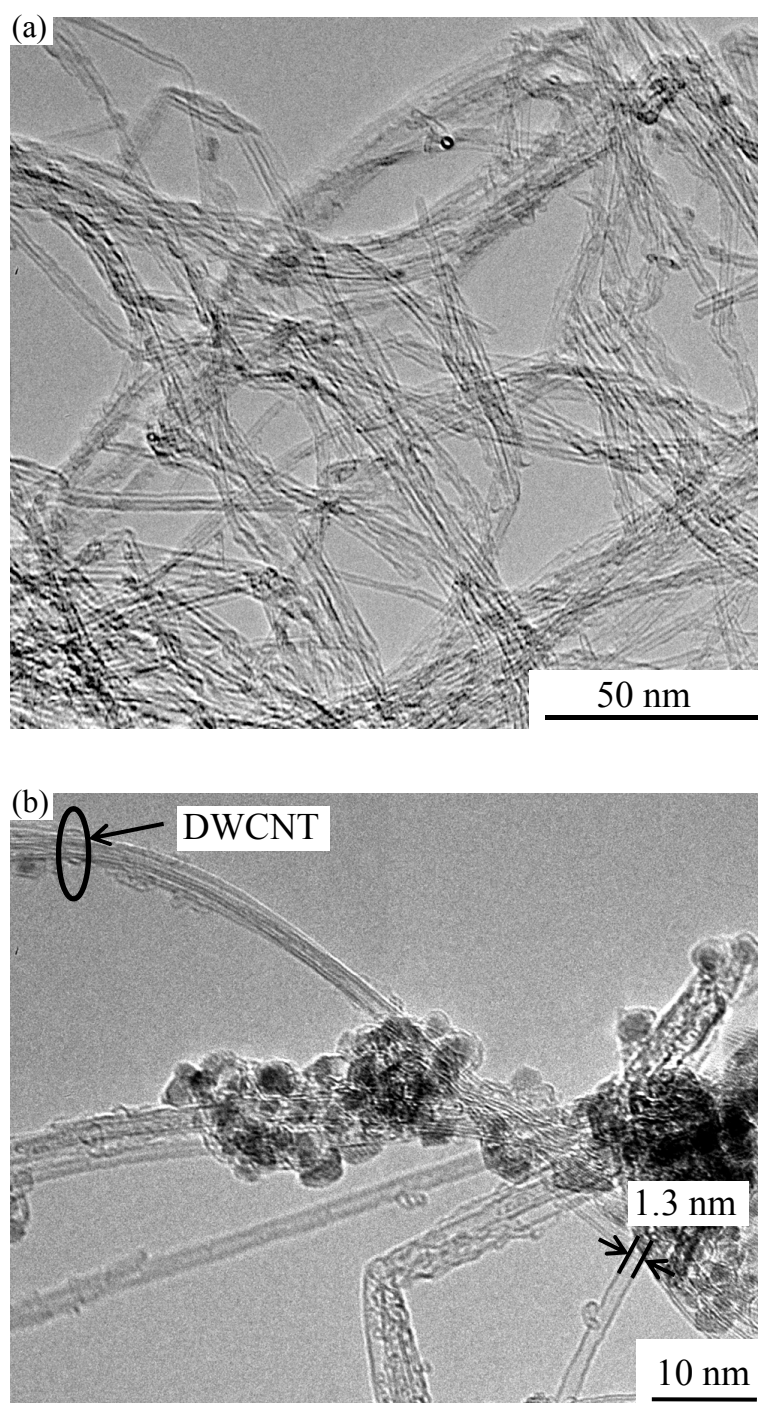


図5.14  $\text{CH}_3\text{OH}$ を用いC-HFCVD法で600°C、75 minで成長した試料の(a) 広域および(b) 高分解能TEM像。加速電圧は120 kV。

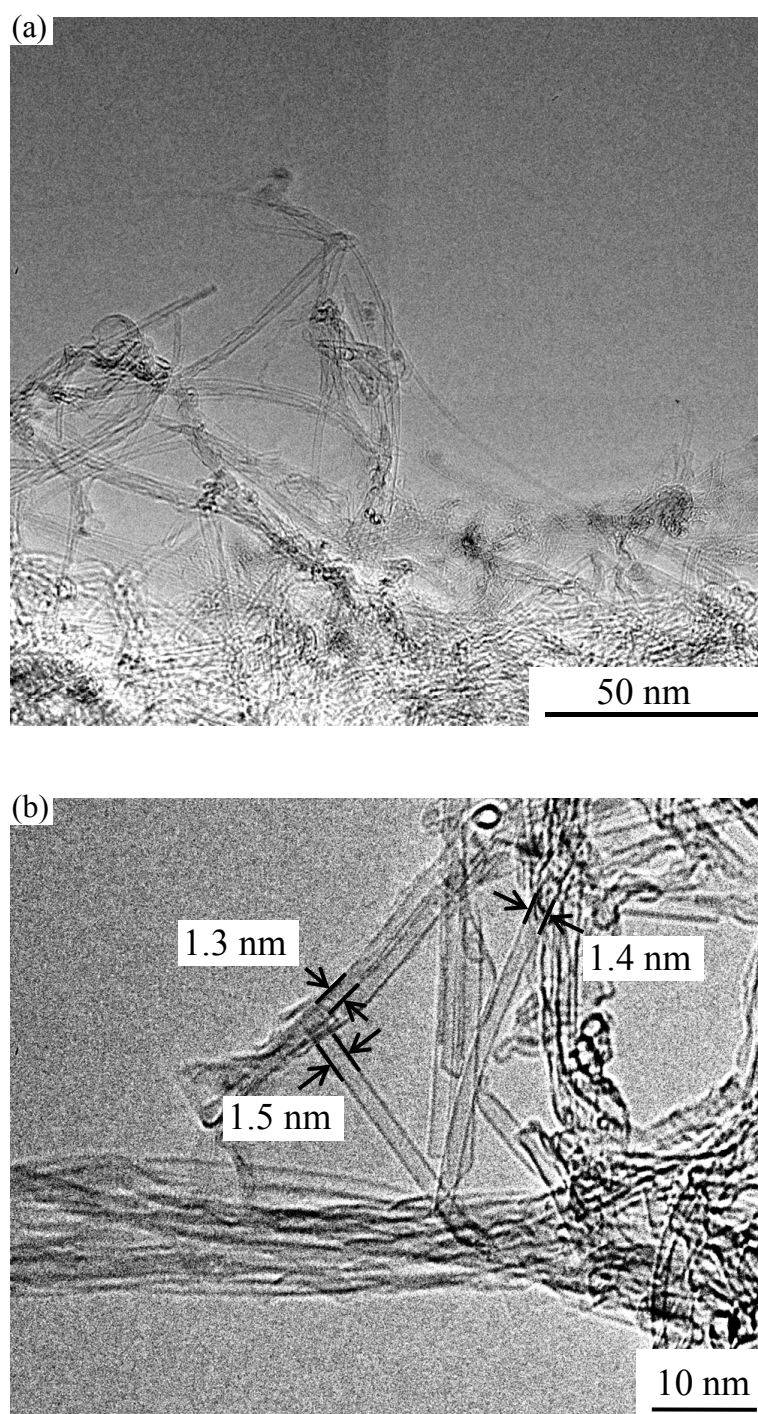


図5.15  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を用いC-HFCVD法で625°C、30 minで成長した試料の  
(a) 広域および(b) 高分解能TEM像。加速電圧は120 kV。

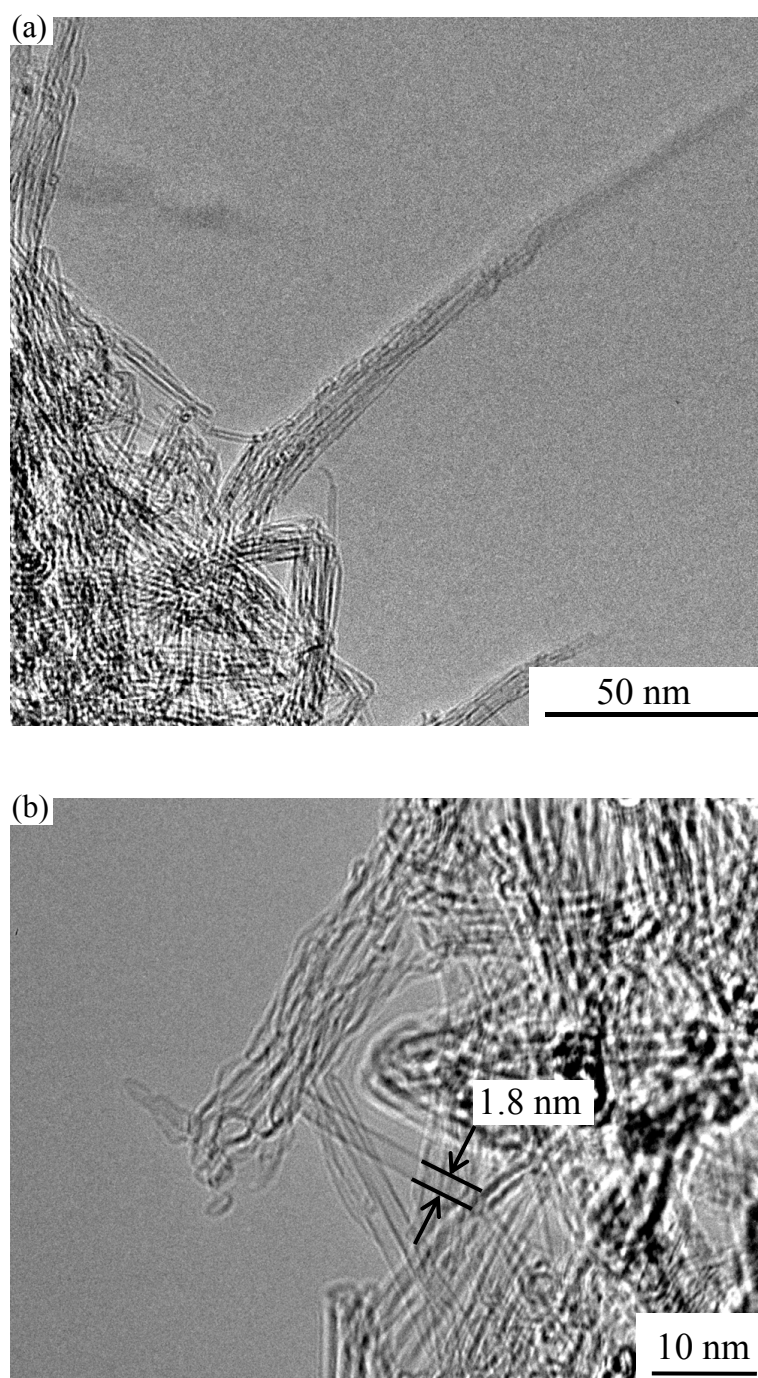


図5.16  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を用いC-HFCVD法で625°C、30 minで成長した試料の  
(a) 広域および(b) 高分解能TEM像。加速電圧は120 kV。

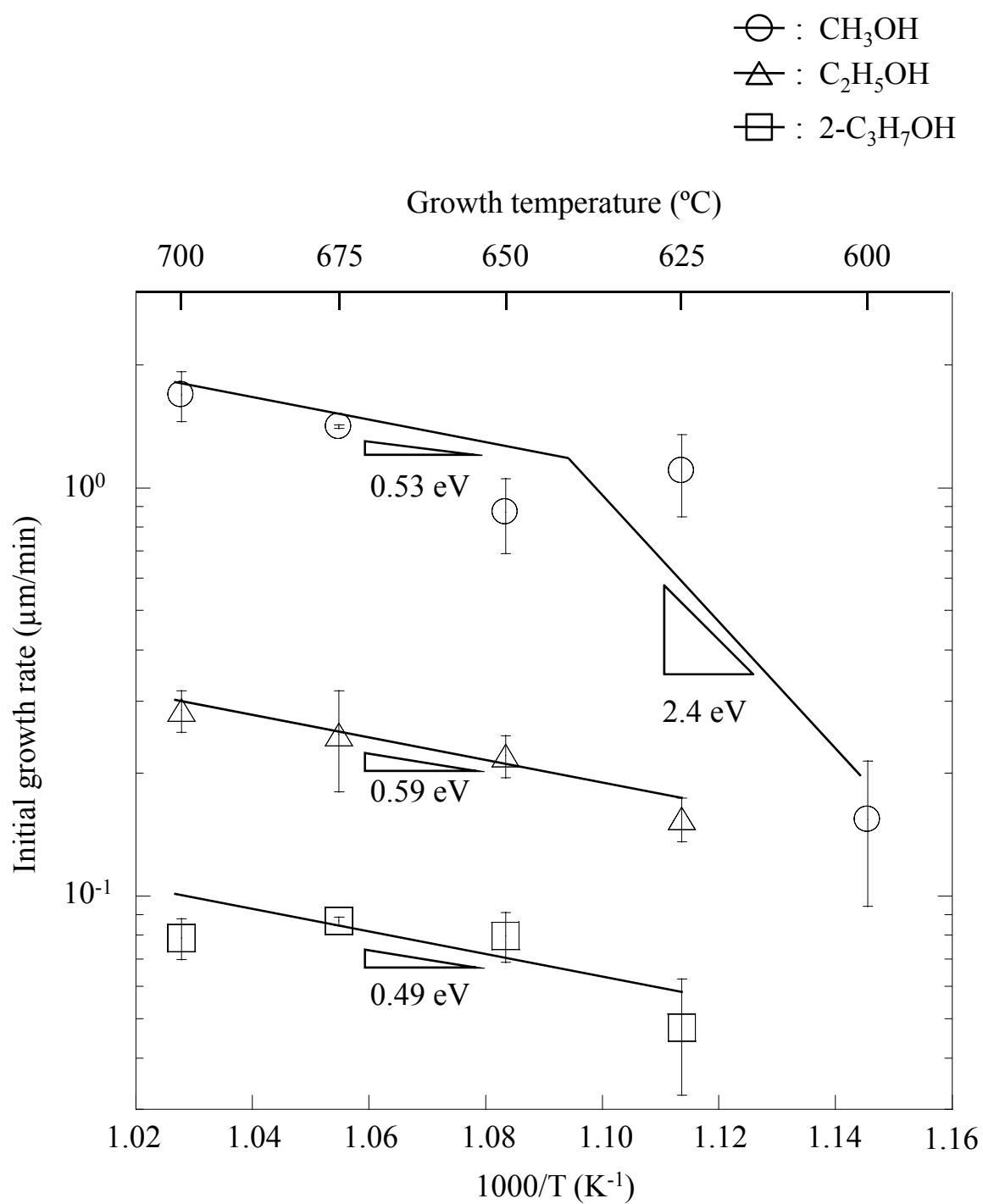


図5.17 各アルコール種における成長温度に対する初期成長速度の変化のアレニウスプロットによる評価。成長温度は600°C~700°C。

$\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、および  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  をアルコール種として用いた C-HFCVD 法の活性化エネルギーは、それぞれ 0.52 eV、0.59 eV、および 0.49 eV であり、アルコール種の違いによらず、およそ 0.5 eV であることがわかる。5.2 節において説明したように、熱 CVD 法のような VLS 成長によって CNT が成長しているとすると、触媒金属中を C 原子が拡散する 1.2 eV の活性化エネルギーが得られると考えられる。また、Sato 等によると、基板温度  $550^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  の領域において  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  を用いた熱 CVD 法の活性化エネルギーは、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  の標準生成熱である 2.4 eV であるともいわれている[5.7]。VLS 成長での CNT 成長でないとすると、PECVD 法のような触媒金属表面の C adatom の拡散が成長律速過程である可能性が考えられる。Hofmann 等は、Co(111)表面を C adatom が拡散する場合の活性化エネルギーは 0.5 eV と計算している[5.1]。これらの活性化エネルギーのうち、Co(111)表面の C adatom の拡散に必要な活性化エネルギーが、今回の結果に非常に近い値となるために、CNT 成長時の基板温度  $625^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  の領域において、C-HFCVD 法における成長律速過程は Co 表面の C adatom の拡散であると考えられる。つまり C-HFCVD 法は表面拡散型の CVD 法であると考えられる。

第4章において、標準生成エンタルピーの違いによるアルコール種の安定性について述べた。図 5.17 は、最も不安定な  $\text{CH}_3\text{OH}$  における SWCNT 初期成長速度が最も速く、安定なアルコール種になるに従って SWCNT 初期成長速度が遅くなっていることを示しており、アルコール種の安定性と CNT 成長速度に相関があることがわかる。この初期成長速度の違いは、(5.1)式において A で表した頻度因子の違いで表わされる。この頻度因子の違いが、SWCNT 成長に寄与する活性な炭化水素種の触媒金属への到達頻度に差をもたらし、これがアルコール種による成長速度違いとなって表れている。つまり、より不安定なアルコール種においては、C-フィラメントによる熱分解により生じる活性な炭化水素種の初期分圧が比較的高く、そのために触媒表面にたどり着く活性な炭化水素種の量が多いのではないかと考えられる。

一方、図 5.17 をみると、 $\text{CH}_3\text{OH}$  をアルコール種として用いた場合、 $625^\circ\text{C}$  よりさらに低温での成長において、CNT 成長の活性化エネルギーが 2.4 eV と大きくなっていることがわかる。このことは、他のグループの PECVD 法における表面拡散型の MWCNT 成長では、見られない傾向である。また、現段階ではアルコールを用いた C-HFCVD において特有な現象であるか、 $\text{CH}_3\text{OH}$  をアルコール種とした場合のみに現

れる現象であるか断定ができない。Sato 等が報告したように、標準生成熱が活性化エネルギーである[5.7]とすると、 $\text{CH}_3\text{OH}$  の標準生成熱は 2.1 eV であり、比較的近い値となる。しかし前述したように、C-フィラメントによってアルコールが熱分解されているとすると、この高い活性化エネルギーは、標準生成熱に起因したものではないと考えられる。ここで  $\text{SiH}_4$  や  $\text{Si}_2\text{H}_6$  を用いた、Si の気相エピタキシャル成長においては、シラン系ガスの Si 表面への吸着サイトに、シラン系ガス由来の水素が吸着しサイトブロッキングすることにより、水素脱離速度が遅い低温領域において Si 成長の活性化エネルギーが増大することが知られている[5.8]。そのため、CVD 法による Si のエピタキシャル成長において、Si 表面からの水素脱離が活性化エネルギーとなる低温側と、Si 表面からの水素の脱離が十分で Si 基板上に直接シラン系ガスが吸着するために低い活性化エネルギーとなる高温側とに分類される。また Hofmann 等は、表面に a-C などが吸着し触媒表面を覆ってしまうと、PECVD 法での成長においても活性化エネルギーが増大する可能性を示唆している[5.1]。今回の結果から、水素や a-C などによる触媒表面のサイトブロッキングによって、低温領域において活性化エネルギーに変化が現れた可能性がある。これが  $\text{CH}_3\text{OH}$  を用いた C-HFCVD 法において特有な現象であるかを調べるためには、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  や 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  などにおいて垂直成長できなかったような条件下において、垂直成長長さを測定可能な実験を行う必要がある。

表面拡散型の CNT 成長における CNT 成長初期核形成には、触媒金属最表面での C adatom の化学吸着が重要であると考えられるため[5.9]、触媒表面のサイトブロッキングの可能性は、CNT 低温成長において非常に重要なことであり、その理解は、さらなる CNT 低温成長技術において必須となると考えられる。

図 5.18 は、 $\text{CH}_3\text{OH}$  をアルコール種として用いた場合の SWCNT 燃焼速度の基板温度依存性を、アレニウスプロットしたグラフである。また、このアレニウスプロットより SWCNT 燃焼の活性化エネルギーを見積もると、625°C 以上の高温側で 0.69 eV、625°C 以下の低温側で 4.6 eV となった。Brukh 等は SWCNT、MWCNT、および graphite の  $\text{CO}_2$  を用いた燃焼による活性化エネルギーは、それぞれ 1.3 eV、2.6 eV、および 2.6 eV と報告している[5.10]が、今回の結果はいずれにも当てはまらない。しかし Brukh 等は、SWCNT における小さな燃焼の活性化エネルギーは、SWCNT 表面の欠陥の量および触媒金属の違い(Fe と Ni)により変わるとしている。また、今回の燃焼種は活性



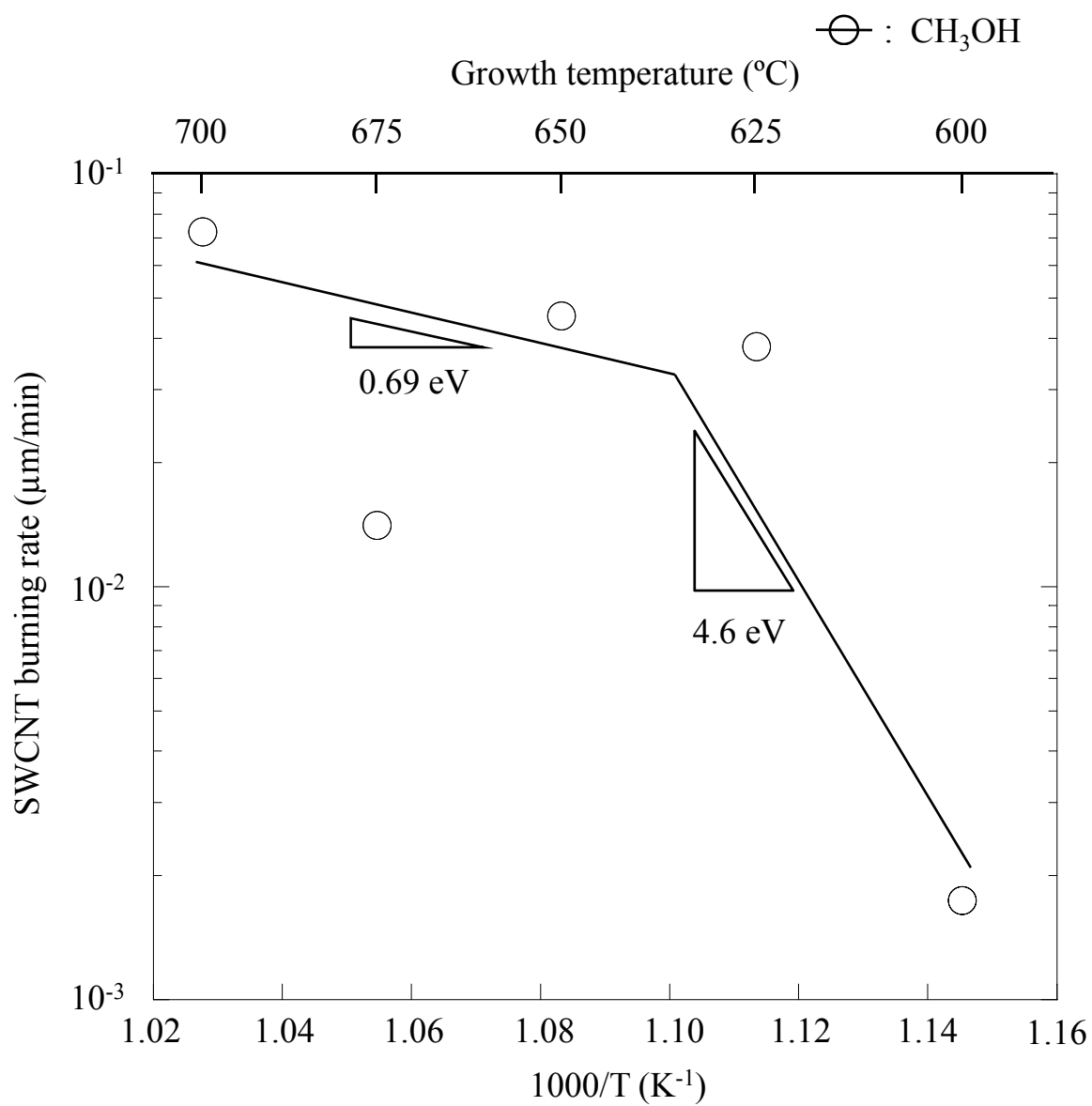


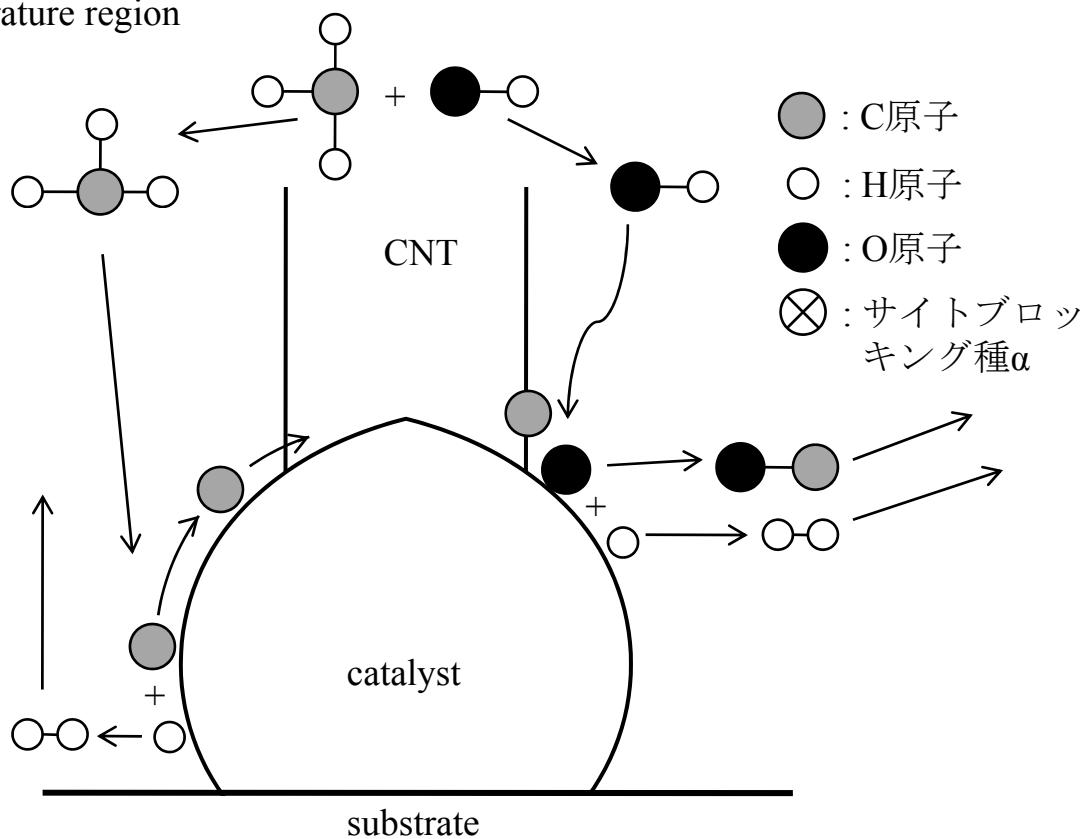
図5.18  $\text{CH}_3\text{OH}$ における、基板温度に対するSWCNT燃焼速度変化のアレニウスプロットによる評価。成長温度は $600^{\circ}\text{C}$ ~ $700^{\circ}\text{C}$ 。

な OH ラジカルと考えられ、 $\text{CO}_2$  とはまた違った燃焼速度となることが考えられるため、Brukh 等の結果とそのまま比較することは難しい。しかし、触媒金属によって燃焼の活性化エネルギーが低くなるということを考えると、本研究の場合には Co が SWCNT 燃焼の触媒金属となり、0.69 eV という graphite と比較して非常に小さな活性化エネルギーとなったと考えられる。またこのことは、SWCNT の成長の起点となる触媒金属近傍において、SWCNT の燃焼が同時に起きていることも示唆している。

基板温度が低温側において、活性化エネルギーが大きくなった理由も、触媒金属が SWCNT 燃焼に関わりがある場合、その触媒表面が水素や a-C などでサイトブロッキングされて、活性化エネルギーが変わることが十分に考えられる。しかし、触媒金属表面の水素によるサイトブロッキングによる SWCNT 燃焼の抑制の場合、水素の脱離が反応の律速過程と考えられ、低温領域における SWCNT 成長および燃焼の活性化エネルギーは本質的には同じになるはずである。a-C によるサイトブロッキングの場合にも、a-C の燃焼などによる表面からの脱離が反応律速過程と考えると、やはり SWCNT 成長及び燃焼で同じ活性化エネルギーが考えられる。しかし低温領域における SWCNT 成長および燃焼の活性化エネルギーは、それぞれ 2.4 eV および 4.6 eV と大きな差がある。ここでサイトブロッキングを起こす物質と炭化水素種または酸化種との反応性の違いや、基板温度低下による各触媒能の低下度合いの違いなども考えられるが、この SWCNT 成長および燃焼の活性化エネルギーは、触媒表面の状態を考える上で非常に有効な情報となるため、さらに詳しい実験による活性化エネルギーの見積もりが必要である。

図 5.19 は、本章の結果から見積もった活性化エネルギーを基に、C-フィラメントによって熱分解したアルコール分子および C adatom の挙動を、基板温度が高温領域および低温領域のそれぞれの場合に分けて考えたモデル図である。このモデル図において、Si エピタキシャル成長において起きる水素のサイトブロッキングと同様に、触媒金属表面でのサイトブロッキング現象[5.8]が起きたと考えた。このとき、サイトブロッキングを引き起こす原子または分子として水素や a-C などが考えられるがここでは  $\alpha$  とあらわす。高温領域においてサイトブロッキングは、水素の場合は水素分子として触媒表面から脱離、a-C の場合に a-C が酸化種と反応し CO として脱離するなどし、触媒金属表面のサイトブロッキングが起きていないと仮定している。つまり高温領域

## ◆High temperature region



## ◆Low temperature region

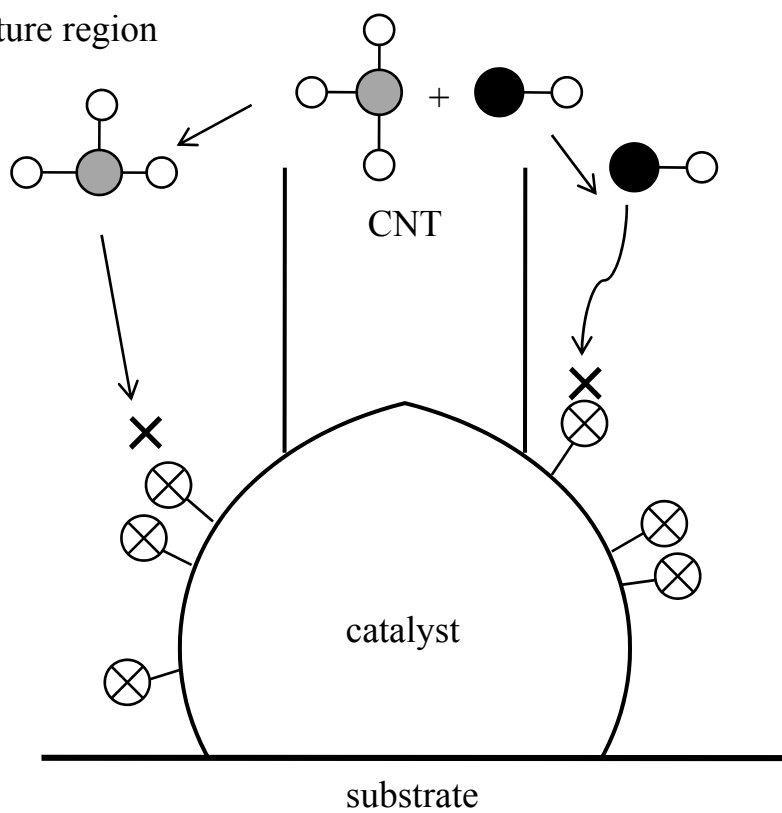


図5.19 高温および低温領域におけるC、O、およびH原子の挙動。

では、触媒金属表面に吸着しているサイトブロッキング種  $\alpha$  が脱離するために、炭化水素の吸着サイトが十分に確保され、触媒金属表面に吸着した後に C adatom が触媒金属表面を拡散して CNT 成長する。また、酸化種が触媒金属表面に到達した後に、CNT の触媒金属を介した燃焼またはエッチングが起きることとなる。しかし低温領域では、触媒金属表面がサイトブロッキング種  $\alpha$  で終端してしまうために、活性な炭素種もしくは酸化種が触媒を介した反応をすることなく、再び気相中に脱離していき、CNT の成長、燃焼、もしくはエッチングが妨げられることとなっている。

### 5.6 まとめ

本章では、異なるアルコール種を用いた C-HFCVD 法による CNT 成長における活性化エネルギーを評価することで、CNT 成長機構の解明を行った。

各成長時間での CNT 成長長さに対して、従来の関数から補正項を追加した近似曲線を用いることで、CNT 初期成長速度、触媒寿命、正味の CNT 燃焼速度を見積もり、いずれの基板温度に対しても、アルコール種によって初期成長速度に変化があることがわかった。

初期成長速度を基にアレニウスプロットを用いることで、各アルコール種に対して、C-HFCVD 法による CNT 初期成長の活性化エネルギーを求めることができ、 $625^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$  の領域で  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、および  $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$  の活性化エネルギーはそれぞれ  $0.52\text{ eV}$ 、 $0.59\text{ eV}$ 、および  $0.49\text{ eV}$  であることがわかった。その結果、 $625^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$  の基板温度では、アルコール種が変わっても CNT 初期成長の活性化エネルギーにほとんど変化がないことを見出された。アルコールを用いた C-HFCVD 法においては、Co(111)面上での C adatom の拡散が成長の律速過程となる過程であると考えられる。また、 $625^{\circ}\text{C}$  以下の低温領域においては、CNT 初期成長の活性化エネルギーが大きく変わることがわかった。

## 参考文献

- [5.1] S. Hofmann, G. Csányi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, and J. Robertson: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 036101.
- [5.2] S. Hofmann, C. Ducati, and J. Robertson: Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 135.
- [5.3] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, and J. Robertson: J. Appl. Phys. **92** (2002) 3299.
- [5.4] I. Denysenko and K. Ostrikov: Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 251501.
- [5.5] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, and R. J. Waite: J. Catalys. **26** (1972) 51.
- [5.6] D. N. Futaba, K. Hata, K. Mizuno, M. Yumura, and S. Iijima: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 056104.
- [5.7] H. Sato, K. Hata, K. Hiasa, and Y. Saito: J. Vac. Sci. Technol. B **25** (2007) 579.
- [5.8] M. Suemitsu, H. Nakazawa, T. Morita, and N. Miyamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L625.
- [5.9] S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parvez, F. Cervantes-Sodi, A. C. Ferrari, R. Dunin-Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni, and J. Robertson: Nano Lett. **7** (2007) 602.
- [5.10] R. Brukh and S. Mitra: J. Mater. Chem. **17** (2007) 619.