

サブテーマ名：Ⅱ－1 高配向カーボンナノチューブのサンプル製造 小テーマ名：Ⅱ－1－9 第2世代高配向CNT大量合成装置開発に向けた要素技術開発
サブテーマリーダー：大陽日酸(株) 研究員 長坂 岳志 研究従事者：大阪府立大学大学院工学研究科 教授 秋田 成司、助教 潘 路軍 山口 整郎、久保 元
研究の概要、新規性及び目標 ①研究の概要 ロール・トゥ・ロール方式などの第2世代合成装置の開発でもっとも重要な要素技術と考えられる、低コスト基板への合成、大規模面積上での原料ガスと触媒の均一反応、合成装置内のガスメモリ効果（吸着ガスや反応後ガスの効果）について研究する。 ②研究の独自性・新規性 1 原料ガスおよび触媒金属との反応性が弱いあるいは無い安価な基板を探索する。まず、基材として各種配合比率の Fe-Ni 合金やステンレススチールの箔など、その表面への Ti やアルミなどのバッファ層形成を検討する。本研究は、現行の「配向 CNT 高速合成装置」に適用できる基板への展開も視野に入れて行う。 2 大面積化における原料ガスと触媒の均一反応の達成については、主に反応圧力をパラメータとして探求する。 3 装置内ガスのメモリ効果の解明に向け、水分および反応後ガスの含有量と合成されるCNTとの相関を系統的に調べる。配向CNT高速合成装置による安定品質のCNT合成にも寄与する。 ③研究の目標 フェーズⅡ 1 安価(Siの1/10以下)な基板素材と構造(バッファ層の最適化)を見いだす。 2 大規模装置開発の基礎データとして上記基板上での均一成長条件を見いだす。 3 CNT合成における水分および反応後ガスとの関係を見いだす。
研究の進め方及び進捗状況 1 ステンレス基板という安価(Siの1/10以下)な基板素材上にバッファ層として Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を用いてブラシ状ナノチューブの成長に成功した。 2 大規模装置開発の基礎データとして上記基板上での均一成長を行うために成長装置の準備を完了した。0.05気圧の減圧CVDにより2cm角のAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SUS基板全面に高さ±20%の均一さでブラシ状CNTを成長させることに成功した。特記事項として減圧にすることで嵩密度が従来基板に比べて約2倍増加した。 3 反応ガス流量が最適な成長条件におけるガス中の水分量について検討し、嵩密度・成長高さ各々における最適条件が異なることを見出した。
主な成果 具体的な成果内容： 1 ステンレス(SUS304)基板上に Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層の膜厚を変化してバッファ層を形成し、EB蒸着した Fe (4nm) を触媒として用い CVD を行った。ここで、成長条件は SiO <sub>2</sub> 基板で最適化された条件であり、バッファ層の厚さのみを変化した。バッファ層厚が 10nm 以下ではブラシ状 CNT の成長は見られず、27.5nm 以上とすると高さ約 80 μm のブラシ状 CNT が成長することが分かった。これらから、ブラシ状 CNT の成長を阻害する要因としてステンレスに含有される成分が影響していることも明らかになった。ラマン散乱測定の結果からブラシ状に成長した CNT の G/D は 1 程度と SiO <sub>2</sub> 基板上に成長させた CNT と同程度のもしくは若干劣る程度の品質であった。ただし、嵩密度は 60~130 mg/cm <sup>3</sup> と通常の SiO <sub>2</sub> 基板上のものよりも約 2~4 倍高いものが得られた。また、CNT のバッファ層への付着力が SiO <sub>2</sub> 基板の場合よりも極めて高いことも分かった。理想的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 基板としての結晶であるサファイアを基板として用いて CVD を行ったが、スパッタで成膜した場合よりもさらに成長高さが抑制され、かつ基板との密着性も高かった。 2 大規模装置開発の基礎データとして減圧 CVD 法により成長させた CNT を調べた。真空排気は成長中にロータリーポンプで排気可能で、圧力計には絶対圧を計測できるキャパシタンスマンメータを用いた。これにより、大気圧から 10Pa までの真空度をガスの種類に依存せず反応圧力を正確に測定しながら CVD が可能となった。圧力が減圧 CVD で 2cm 角 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SUS 基板全面にブラシ状 CNT が成長した。大気圧よりも 0.1 気圧の方で、成長高さが高くなった。0.05 気圧の減圧 CVD により 2cm 角の Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SUS 基板全面に高さ±20%の均一さでブラシ状 CNT を成長させることに成功した。先述の通り Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層を用いると嵩密度が従来基板に比べて増加し

ているが、減圧にすることで更に約10%嵩密度が増加した。ただし、基板とCNTとの密着性が高く容易には剥離しない。これは紡糸には不向きであるが、電極材料として用いる場合には大きな表面積を有しかつ安定した状態を保持できる高機能な電極材料として期待できる。

- 3 水分計によるCVD中のプロセスガスの水分濃度測定により、Heを1時間流した後のガス中にも10~40 ppmの水分が含まれていた。昇温過程における多量の水分の存在は触媒を酸化し、微粒子化を妨げていることがわかった。このような触媒を用いC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を供給してCNTを成長させた場合、CNTの成長は確認できたが垂直配向していなかった。これは、昇温時の酸化により触媒が微粒子化せず、CNT成長が阻害され、垂直配向するための本数密度に達しなかったためと考えられる。一方、反応時のみに水分を添加した場合垂直配向CNTが成長した。また、適切な濃度の水分を添加することによりCNTの長さが添加しない場合に比べて、約1.5倍に増加した。このように成長中における水分の微量添加はブラシ状CNTの成長には効果的であり200μmを超える高さのCNT成長を実現した。以上のように、CNTの成長制御には、合成プロセスガスに含まれる微量ガスの制御が必要であること、また、触媒の活性の観点から、嵩密度・成長高さ各々で最適条件が異なることから成長初期段階と成長中における水分の働く役割が異なることを明らかにした。

特許件数：1件、 口頭発表件数：4件

研究成果に関する評価

- 1 国内外における水準との対比

ガスラインの残留反応ガスを監視するシステムを設け、残留ガスを規定値以下に制御すれば、品質の安定したCNTを製造することができる。

- 2 実用化に向けた波及効果

フェーズIで開発した「配向CNT高速合成装置」は現在世界最高レベルの高速合成装置であり、台数を揃えることで大量合成が可能になるが、さらに先を見据えて、関西が世界に向けた供給拠点としてその機能を維持するためには、ロール・トゥ・ロール方式などの第2世代合成装置の開発が必要である。これにより生産量が格段に増大し、大幅なコスト低減も可能となる。

残された課題と対応方針について

CNTの紡糸への応用を考えた場合には、SiO<sub>2</sub>を超える材質のCNT成長が実現していないので、バッファ層の成膜条件およびその材質の用途別の最適化を行う必要がある。下地の違いによる触媒形成過程について、下地材料を変化させた調査検討を通じてメカニズムの解明に取り組む。

	JST負担分(千円)							地域負担分(千円)							合計	
	16年度	17年度	18年度	19年度	20年度	21年度	小計	16年度	17年度	18年度	19年度	20年度	21年度	小計		
人件費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
設備費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	100	100
旅費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
小計	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	100	100

代表的な設備名と仕様 [既存(事業開始前)の設備含む]

JST負担による設備:

地域負担による設備:

※ 複数の研究課題に共通した経費については按分してください。