

早稲田大学各務記念材料技術研究所 共同利用報告書

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 所属機関・部局・職名 | 株式会社カーボンフライ 研究開発本部 研究員                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 研究代表者      | モリ アヤノ                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|            | 森 彩乃                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 研究テーマ      | 自社製カーボンナノチューブ（CNT）の品質向上に向けたスパッタ及びレシピの検討                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 使用装置       | 表面粗さ計，TEM200keV，XRF，収束イオンビーム加工装置，FE-STEM，FE-SEM                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| 実験・測定内容    | 自社で CNT を製造する際の一連の流れとして，スパッター→CVD の二つのフェーズが存在する．まず基板となるシリコンウエハに触媒スパッタを行い，それを石英管内にて原料混合ガスを流入させ焼成する（chemical vapor deposition：CVD）作業である．このスパッタの厚さが作製したい長さや自社基準で良い特徴などを持つカーボンナノチューブを作るためにとても重要となるのだが，今現在自社内で適切にスパッタリングできているか測定する手段がない．そのため，XRF でスペクトルの強度変化及び膜厚を測定し評価を行いたい．またそのスパッタの測定を元に CNT を成長させ，TEM や FE-SEM により CNT の層数や直径，長さを観察して良い CNT が成長しているか確認することを目的とする． |

実験・  
測定に  
よって  
得られ  
た  
結果や  
課題

2023 年度から新しい手法や装置を用いた CNT の量産に向けた研究開発を始めており、主にその際に作製した CNT の観察を行った。TEM では CNT の層数、直径を、FE-SEM では分散剤などの製品化を見据えた上で長さや分散度合いの観察をした結果を以下に示す。まず TEM による CNT の品質観察について、図 1 の画像を撮影した。

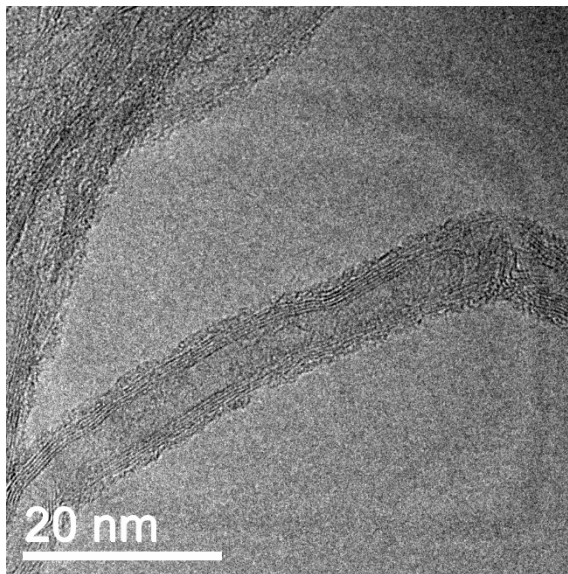


図 1，結晶度の低い CNT

このサンプルは曲がりが多く結晶度が低いことが分かる。また、TEM 用サンプルを作製する際にエタノールへ分散させるのだが、自社基準で品質の良い CNT はエタノールにあまり分散しないが図 1 のサンプルは良く分散したため品質はあまり良くないと判断できる。この結果を受け CVD のレシピを改良し作製した CNT が以下の図 2 の画像である。

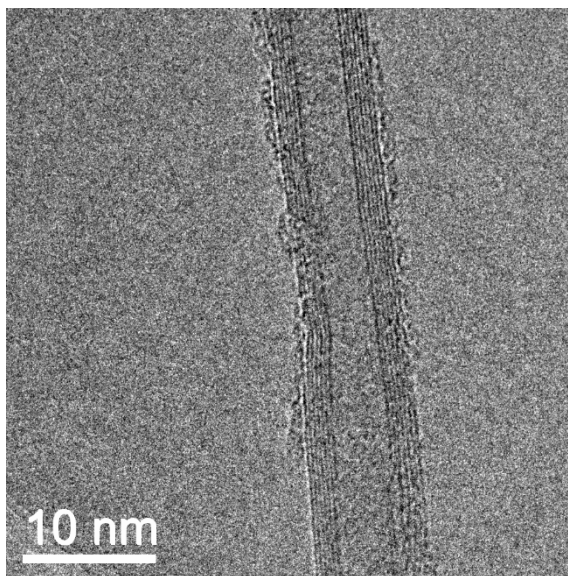


図 2，結晶度の高い CNT

図 1 の CNT より曲がりが少なく、またエタノールへあまり分散しなかったため品質の改善が見られる。しかし、このサンプルの他の箇所でも撮影した画像を図 3 に示すが、いくつか触

媒と見られる黒い物体が写っている。

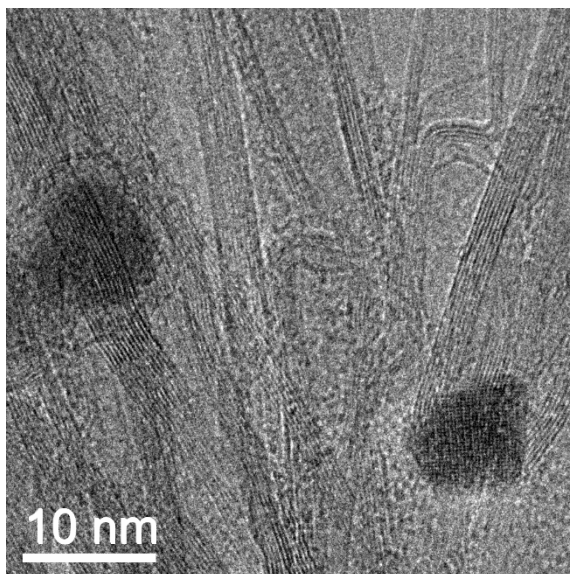


図 3, 触媒と見られる物体と CNT

触媒が取れて混入すると製品の純度などに影響してしまうためスパッタのレシピの改良が必要と思われる。

これらの結果を元に、今現在 CVD やスパッタのレシピの改良を続けており、来年度も引き続き TEM による観察を行う予定である。

FE-SEM による分散剤中の CNT 観察について、NMP を溶媒とした分散剤中の CNT を観察し、画像解析ソフトにて長さを測定した。

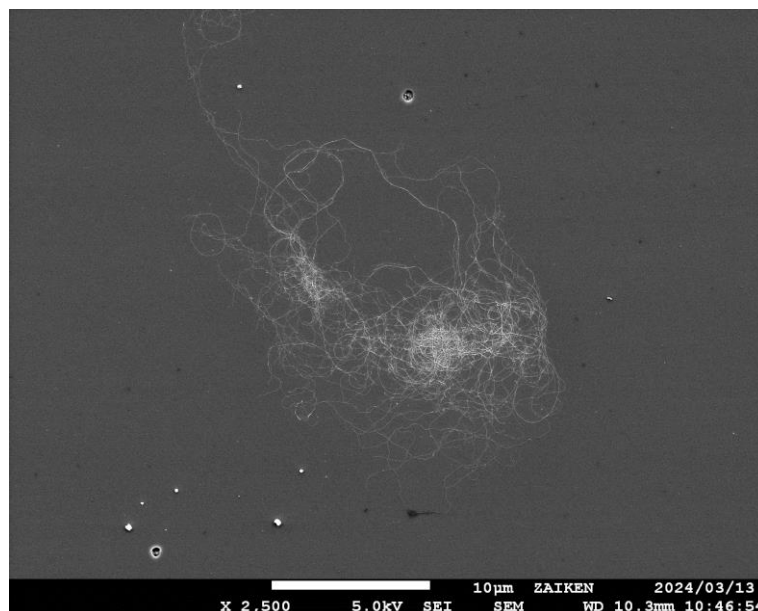


図 4, 分散剤中の CNT の凝集

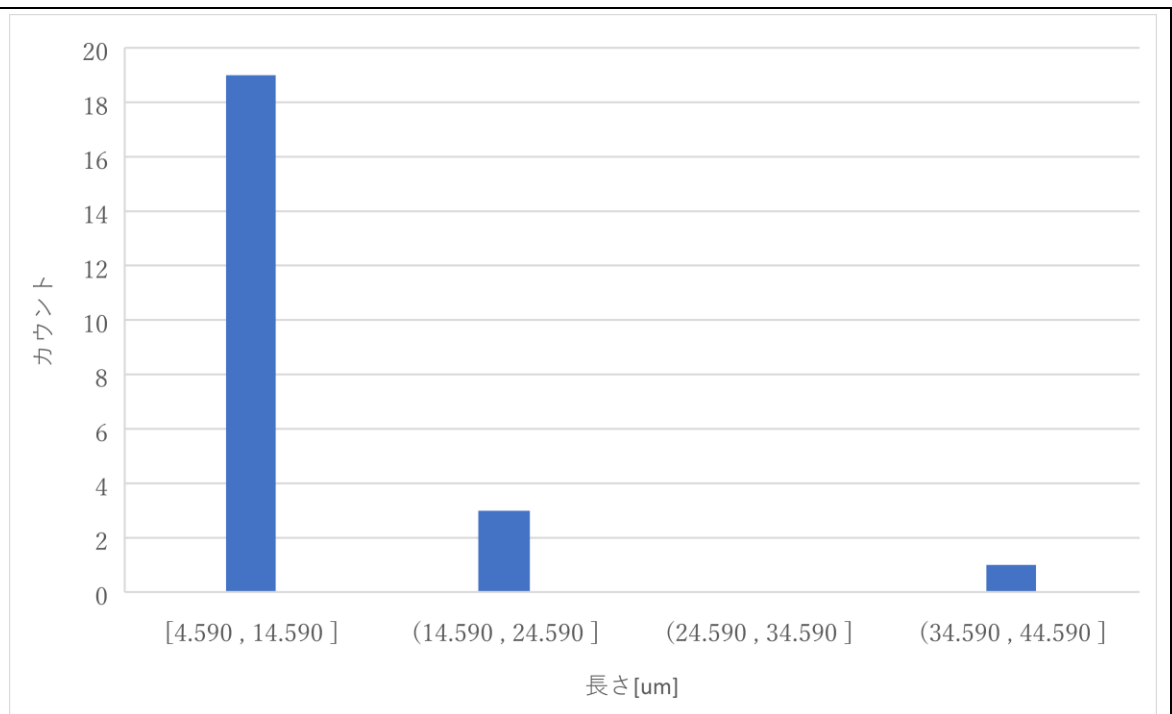


図 5, 分散剤中の CNT 長さ分布

分散剤中には複数の凝集がみられ、ほどけかけた CNT の様子が見られた。長さをカウント出来たものに対しては凝集からちぎれて短くなった CNT が多く、23 本測定したところ平均の長さは 12.583[μm]、中央値は 11.341[μm]であった。

この結果を元に、現在電池向けの分散剤の試作を行い導電助剤として用いた実験を行っている。

次に XRF を用いた成膜条件（条件：A、B、C）の検討を行った。

蛍光 X 線分析により、Fe のスペクトルに強度変化が見られ、膜厚差を得ることができた（図 6 参照）。

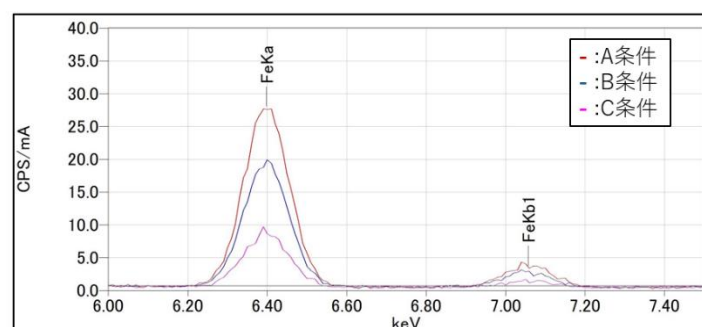


図 6, 蛍光 X 線分析による Fe のスペクトル結果

今回、貴校の機器を活用することで成膜条件の検討を行うことができ、弊社の事業であるカーボンナノチューブの研究開発を推進した。