

Fe/Co 積層触媒を用いた CNT フォレストの高密度化合成

先進エネルギーナノ材料研究室 学籍番号 1170157 宗保 憲弥

[背景]

カーボンナノチューブ(CNTs)は高い電気伝導性、熱伝導性等、優れた特性から、高性能、省エネデバイスへの応用が期待されている。CNT フォレストの表面積の大きさを利用したデバイスへの応用では、CNT フォレストの高密度化合成が望まれる。しかし、CNT 合成プロセスでの昇温により、触媒粒子同士の凝集が起こり、CNT 成長密度が低下する課題がある。本研究室では Ni/Fe/Al 積層触媒を用いることで、触媒微粒子の小径化と CNT フォレストの高密度 $3.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 合成[1]に成功している。

[目的]

従来研究[1]に対し、Ni の融点 1450°C より高い融点 1495°C の Co を用いることで、更なる熱凝集の抑制と CNT フォレストの高密度化が期待できる。

本研究では Co と Fe を用いた積層触媒による CNT フォレスト成長の高密度化を目的とし、合成温度・膜厚・積層順依存性で単層触媒 Fe/AlO_x での最高密度 $1.5 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ [2]以上を達成することを目標とした。

[実験方法]

DC マグネトロンスパッタ装置を用い、熱酸化シリコン(th-SiO₂)基板上に Co を先に堆積させた Co/Fe 積層触媒、Fe を先に積層させた Fe/Co 積層触媒試料を作製した。触媒の膜厚は Co/Fe 積層触媒 2.0/1.0nm、Fe/Co 積層触媒 1.0/2.0nm とした。次に熱 CVD 装置を用い、触媒試料上に以下のプロセスで CNT を CVD 合成した。ベース真空度 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 、760-800°C の合成温度到達後、3.5min アニールにより微粒子形成後、C₂H₂ ガスを 10sccm 導入し CVD 合成した。作製した CNT フォレストを SEM 観察し、画像処理ソフト ImageJ を用いて形状評価した。

[実験結果]

Fe、Co の積層順を変え、合成温度ごと(760-800°C)の CNT 密度を図 1、CNT 密度が最高密度と最低密度がえられた CNT 拡大側面 SEM 像を図 2 に示す。図 1 より、Fe 触媒を先に堆積した Fe/Co 積層触媒の方が Co/Fe 積層触媒より高密度 CNT が形成された。また、Fe/Co 積層触媒を用いて合成温度 780°C の時に最高密度 $3.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ が得られ、Co/Fe 積層触媒を用いた合成温度 760°C で最低密度 $1.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ が得られた。

[考察]

積層順によって CNT 密度が変化し、Fe/Co 積層触媒の方が高くなった原因として、熱凝集を起こしやすい Fe 触媒微粒子を Co 膜が覆う事によって、Fe の凝集抑制が行われたためだと考えた。

[まとめ]

積層順による CNT 密度を比較し、Fe を先に堆積させる Fe/Co 積層触媒のほうが、Co を先に堆積させる Co/Fe 積層触媒よりも、高密度の CNT フォレストを形成し、目標は達しなかったが、最高到達密度 $3.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ を得た。

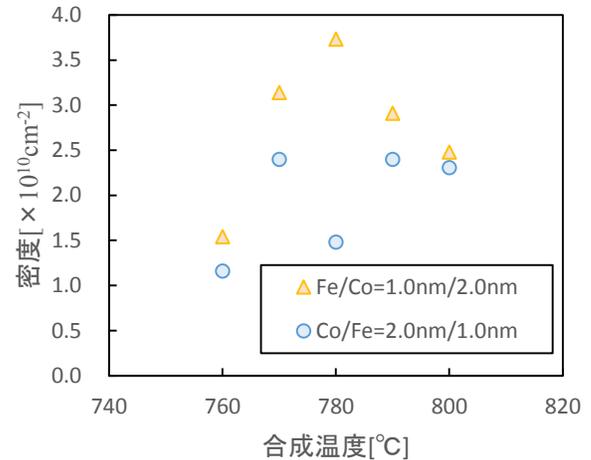


図 1. 積層順を変えて積層した Fe/Co、Co/Fe 積層触媒を用い合成した CNT 面密度の合成温度依存性

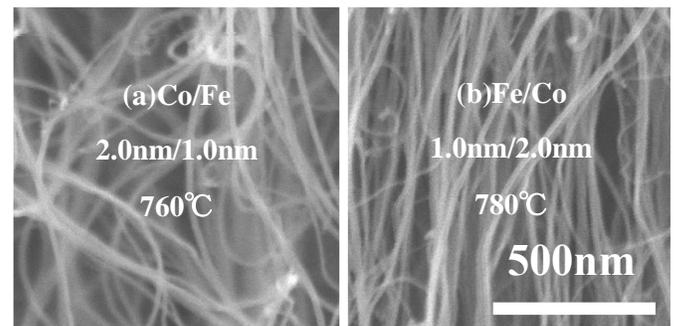


図 2. 積層順を変えた触媒を用いて合成した CNT 断面 SEM 像

(a) 合成温度 760°C の Co/Fe 積層触媒 (最低密度 $1.2 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$)

(b) 合成温度 780°C の Fe/Co 積層触媒 (最高密度 $3.7 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$)

参考文献

[1] H. Koji *et al.*, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 37(4)511-514(2012)

[2] Guofang Zhong, Jamie H. Warner, Martin Fouquet, Alex W. Robertson, Bingan Chen, and John Robertson, "Growth of Ultrahigh Density Single-Walled Carbon Nanotube Forests by Improved Catalyst Design", ACS Nano, 2012, 6 (4), pp 2893-2903