

触媒微粒子形成の画像解析による CNT フォレスト成長の理解

Image analysis of catalyst particles formation for understanding the growth mechanism of the CNT forest

1190115 長峰 史弥 (先進エネルギーナノ材料研究室)

(指導教員 古田 寛 教授)

1. 研究の背景・目的

エネルギー問題を解決するために省エネデバイスの開発が求められており、ナノデバイスに用いるナノ材料として注目されている素材として、CNTs(カーボンナノチューブ:Carbon Nanotubes)がある。本研究室ではCNTを束上に生成したCNTsフォレスト(CNT forests)の高い電気移動度、機械的強度、高アスペクト比などの特性を有しエネルギー、通信、電気およびフォトニックデバイスの候補材料である。基板上に成長させたCNTフォレストは同じ長さ、同じ品質のCNTを得るためのバルク素材であるが、CNT直径、成長密度、カイラリティなどの特性は依然として均一な高さを得るための課題である。

本研究では触媒微粒子を形成するために真空、水素アニールリングプロセスを行い基板上的Fe触媒微粒子をMATLABプログラムを用いてAFM画像を分析することによるサイズ・配置相関を明らかにすること、および、CNTフォレストとの相関の画像解析により、CNTフォレストの成長メカニズムを解明することである。

2. 実験方法

RFマグネトロンスパッタ装置により熱酸化シリコン基板上に酸化アルミニウムを30nm堆積させた後、マクスを用いて鉄をテープー状に堆積させた後、 H_2 65sccm、 H_2 圧力29Pa、730°C雰囲気で2.5分、 5.0×10^{-4} Pa、730°C真空雰囲気アニールリングプロセスを行いAFMで触媒微粒子を観察した。画像解析には数値解析ソフトウェアであるMATLABを使用した。

3. 実験結果と考察

図1にスパッタ電力を変更した膜厚と粒子間距離との関係をし、図2に粒子間距離とCNT高さ、図3に個数密度とCNT高さの関係を示す。図4に粒径とヴォロノイ面積の関係を示す。

図1においてスパッタ圧力を25W、30W、35Wで真空アニール、25Wで水素アニールを行なったがスパッタ電力が低い方が粒子間距離が短くなった。25Wと比較すると真空アニールより水素アニールが粒子間距離が短くなった。また膜厚が1nmで粒子間距離が短くなり、1nmから離れると粒子間距離は長くなった。スパッタ電力を変化させると、金属微粒子の堆積する時間が変化し電力が高いとスパッタによる蒸着した膜厚が早く大きくなったので鉄のスパッタ速度が微粒子形成に影響したと考えた。スパッタ電力が低い方が粒子間距離が短くなったのでスパッタする早さが遅い方が基板表面の触媒金属は電力が大きい方よりも安定したと考えた。真空アニールよりも水素アニールを行なった際に粒子間距離が短くなったことについて水素は還元性ガスであることから真空でアニールするよりも基板表面のラフネスが改善されたのだと考えた。

図2、図3において粒子間距離が短いほど、粒子の個数密度が大きいほどCNTフォレストの高さは高くなった。また、粒子間距離が長くなるとCNTは高密度に生えずランダムに生成された。1つの活性触媒から1本のCNTが生成されるとすると粒子間距離が長いとCNTが高密度に生成されないと考える。粒子間距離が短いとCNTが生成されるときに隣同士のCNTが互いに支え合い基板に対して垂直に長く成長したのだと考えた。

図4において粒径が大きくなるにつれてヴォロノイ面積が大きくなり粒径とヴォロノイ面積には正の相関が見られた。ヴォロノイ面積は隣接する粒子間距離の2等分線で囲まれた領域なので隣接する粒子の距離が大きくなるとヴォロノイ面積は大きくなる。観測データの散らばりの程度を標本分散、

標本共分散で測り、このデータの散らばりを考慮に入れた距離であるマハラノビス距離の計算[1]も右上がりの方向は距離が短く、左上がりの方向は距離が長くなった。粒径が小さくヴォロノイ面積が大きくなった粒子や、粒子が大きくヴォロノイ面積が小さいものもありAFM画像の解析により、それぞれ対応する粒子が確認できた。オストワルド熟成は小さな粒子が熱処理とその時間によって凝集し大きな粒子に成長すること[2]なので小さな粒子は隣接する粒子との凝集する過程であるためヴォロノイ面積は小さくなったのだと考えた。更に詳細なマハラノビス距離分析により、高密微粒子の大粒径化/低密度微粒子の小粒径化の現象も発見した。

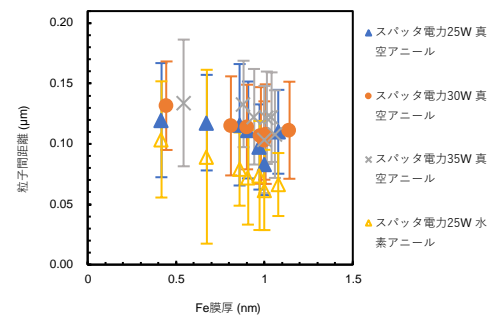


図1 スパッタ条件 25W, 30W, 35W, 真空, 水素アニール変更による鉄触媒膜厚と粒子間距離の依存性

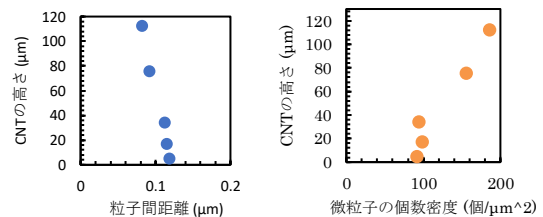


図2 粒子間距離とCNT高さ依存性

図3 個数密度とCNT高さ依存性

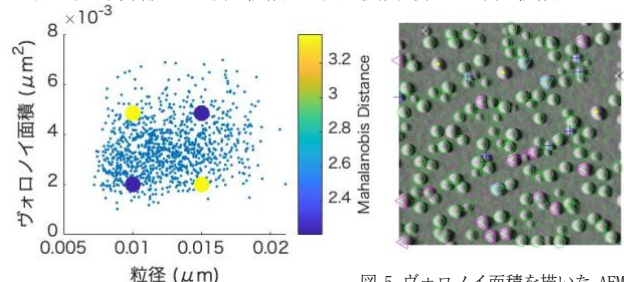


図4 マハラノビス距離および粒径とヴォロノイ面積の依存性

図5 ヴォロノイ面積を描いたAFM画像 ◁ は粒径が大きくヴォロノイ面積が小さい粒子

4. まとめ

AFM画像のMATLABを用いた解析により、粒子位置特定、粒径、粒子中心を母点としたヴォロノイ図、粒子間距離を求めその相関を調べた。マハラノビス距離の分析により、従来指摘されていなかった高密微粒子の大粒径化/低密度微粒子の小粒径化を明らかにした。

参考文献

- [1] 小西貞則, "線形回帰モデル," 多変量解析入門-線形から非線形へ, 山口昭男(編), (株)岩波書店, 東京, (2010) pp.142-145.
- [2] Adam Pander *et al.*, Applied Surface Science 371 (2016) pp.425-435.