

小直径微粒子に及ぼす基板下地前処理の影響

1240028 大江 亮介 (先進エネルギーナノ材料研究室)

(指導教員 古田 寛 教授)

研究背景・目的

カーボンナノチューブ (以下 CNT) は様々な優れた特性を有している。これらの性能向上には、より高密度な CNT の生成が重要な指標のひとつである。そこで、更なる高密度化、直径の縮小には、触媒形成時の微粒子形態の制御が必要と考えた。従来研究として AlOx/Fe/AlOx の三層触媒の、最下層にある AlOx を酸化プラズマによる処理を行うことにより、触媒微粒子の小直径化、CNT 直径の小直径化 1.0-1.2nm、CNT 合成面密度の 1.5×10^{13} CNTs/cm² の達成が報告されている [1]。本研究では触媒堆積中のプロセスに特に着目し、従来は真空中にて連続でスパッタをしていたところを、AlOx を堆積後、触媒の表面処理を行い、触媒微粒子の小直径化、CNT の高性能化をすることを試みた。

実験方法

RF マグネトロンスパッタ装置を用いて thSiO₂ 基板上に触媒微粒子を形成した。触媒薄膜は AlOx と Fe の二層構造で AlOx を 30 nm 堆積した後、触媒薄膜に酸素供給と大気ヒータ加熱を行った後、Fe を 1 nm 堆積させた。その後、触媒を高温処理するアニーリング処理を行い、触媒微粒子の評価を行った。また熱 CVD 法を用いて CNT を作製し評価を行った。

実験結果

酸素供給を行った触媒微粒子の AFM 画像を図 1 に示す。またその触媒から作製した CNT の SEM 画像を図 2 に示す。酸素供給時間が増えるほど微粒子は小直径化、されていく傾向にある。また CNT も供給時間が増えるほど小直径化される。XPS 評価により酸素供給時間を増やすと Fe の酸化状態の変化が確認できた。大気ヒータ加熱を行った触媒微粒子の AFM 画像を図 3 に示す。100°C で 30 分間加熱した触媒が最も小直径化、高密度化しており次に 300°C 10 分加熱、300°C 30 分加熱という順になった。

考察

酸素供給時間を増やすほど小直径化の傾向がみられる原因として、Fe の酸化状態が考えられる。供給時間 1 分の触媒には 0 価の Fe が 2 価の Fe より多く存在しているが、30 分では 2 価の Fe の方が多くなり、15 時間の触媒では 0 価の Fe はなく 2 価の Fe が 3 分の触媒のうち最も多く存在している。供給時間を増やすほど Fe

は酸化されていき、それに伴って小直径化されたと考える。高密度化に関しては、酸素供給時間によってピークが決まると考える。また、大気ヒータ加熱を行った触媒が小直径化した原因は、加熱することで AlOx の表面は凹凸が少なくなり平らになっていき、Fe 微粒子が偏りの少ない状態で堆積し、アニール処理をしても Fe 微粒子があまりくっつかず大きくならなかったことと考える。

まとめ

現時点で最も小直径化、高密度化したのは酸素供給 15 時間の触媒である。その触媒からアニール処理を 3.5 分間行い作製した CNT は、直径 2.7nm、面密度 1.7×10^{10} CNTs/cm² であった。これは酸素供給を行わずに作製した CNT と比較し、直径は約 0.3 倍であり、CNT の高性能化を達成できた。

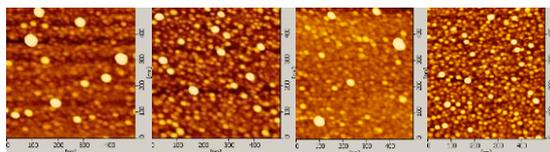


図 1 酸素供給触媒の AFM 画像(左から酸素供給時間 1 分、10 分、30 分、15 時間)

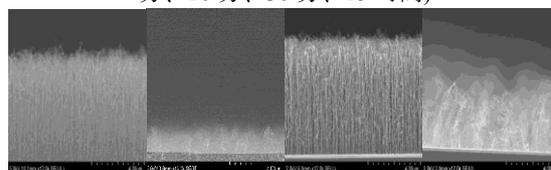


図 2 酸素供給 CNT の SEM 画像(左から酸素供給時間 1 分、10 分、30 分、15 時間)

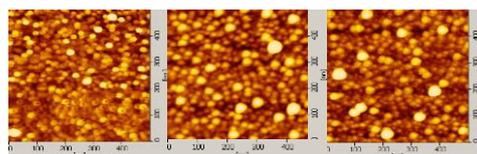


図 3 大気ヒータ加熱触媒の AFM 画像(左から 100°C 10 分、300°C 10 分、300°C 30 分加熱)

参考文献

[1] J. Robertson et al, Growth of Ultrahigh Density Single-Walled Carbon Nanotube Forests by Improved Catalyst Design, ACS Nano 2012, 6, 4, 2893–2903, DoI: [10.1021/nl203035x](https://doi.org/10.1021/nl203035x)