

カーボンナノチューブ高密度成長のための触媒微粒子結晶構造の解明

Analysis of catalytic metal particles for high density growth of carbon nanotubes

近藤 大雄、二瓶 瑞久、川端 章夫、佐藤 信太郎、栗野 祐二

Daiyu Kondo, Mizuhisa Nihei, Akio Kawabata, Shintaro Sato and Yuji Awano

(株)富士通研究所 ナノテクノロジー研究センター

Nanotechnology Research Center, Fujitsu Laboratories Ltd.

基板に垂直配向する多層カーボンナノチューブの高密度成長を目的とし、ナノチューブ根元に存在する触媒金属ナノ微粒子の結晶構造を大型放射光施設 SPring-8 の BL13XU の X 線回折によって明らかにした。微小角入射法を適用することによって、表面感度が飛躍的に増大し、カーボンナノチューブと Ti 電極の接合界面に存在する触媒金属ナノ微粒子結晶構造を観察することに成功した。その結果、ナノチューブの成長確率向上のためには微粒子の酸化抑制が重要であることがわかった。

In order to increase the density of carbon nanotubes, we investigated crystal structures of catalytic metallic nano-particles using the x-ray diffraction (XRD) at SPring-8; BL13XU. We have succeeded in observing the structure by the grazing incidence XRD method. We conclude that the suppression of particle oxidation leads to a higher catalytic performance and a higher nanotube density.

背景と研究目的

我々は金属的な多層カーボンナノチューブ (MWNT) を次世代の高電流密度に耐えうる配線材料候補と位置づけ、基板上での位置制御した高密度ナノチューブバンドル (束) の CVD 成長技術開発を行っている。カーボンナノチューブの高密度バンドルを形成するためには、高密度に触媒微粒子を配列形成し、それらすべての触媒微粒子からナノチューブを配向成長することが最重要課題となる。我々は、気相法を用いて基板上に触媒金属微粒子を直径制御 ($\phi 5\text{nm}$) して配列し、その触

媒粒子径により直径制御されたナノチューブの CVD 成長に成功した[1]。しかし、すべての触媒金属微粒子からナノチューブを成長することが難しく、高密度化のためには触媒の活性度を向上させることが望まれる。これまでは、金属電極の最表面に存在する数 nm 程度と微細な金属微粒子の活性度については有効な評価法を見出せていなく、活性度向上のための指針が得られていなかった。そこで本研究では、Ti 電極上に垂直配向成長した MWNT の根元に存在する触媒微粒子結晶構造について微小角入射 X 線回折法を用いた微

細構造解析を行った。

実験

実験はBL13XUのX線回折評価装置を用いて行った。図1にレイアウトを示す。X線を微小角(0.147°)で試料に入射させることにより表面感度が飛躍的に増大する。

使用したX線の波長は 0.099 nm である。測定試料はTi層上に垂直配向成長した多層カーボンナノチューブ(外径: 約 5 nm)を用いた。ナノチューブは、Si基板上に堆積したTi層(6 nm)上のCo触媒微粒子(5 nm)による熱フィラメントCVD法を用いて成長した。CVD原料ガスとして、アセチレン/アルゴンの混合ガスを用い、ガス圧 1 kPa 、基板温度 540°C の条件で成長を行った。基板温度の昇温を、(a)還元性の水素雰囲気で行った場合と、(b)残留酸素あるいは水が存在する可能性がある真空中(10^{-3} Pa 台)で行った場合について比較した。

結果及び考察

微小角入射X線回折の測定結果を図2に示す。基板温度の昇温を(a)還元性の水素雰囲気で行った場合には、Co微粒子にCo(002)構造が見られた。一方、(b)残留酸素(あるいは水)が存在する可能性がある真空中で行った場合にはCo(002)に加えてCoO(200)が大きく見られた。また、下地Ti層には $\text{TiO}_2(101)$ が観察された。これらの結果から図3に示すようなCo微粒子結晶構造が推測される。つま

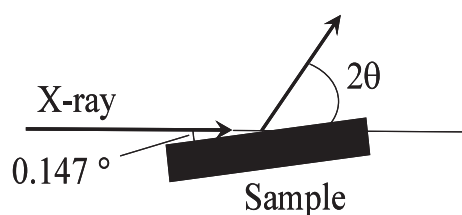


Fig. 1 Schematic diagram of sample assembly.

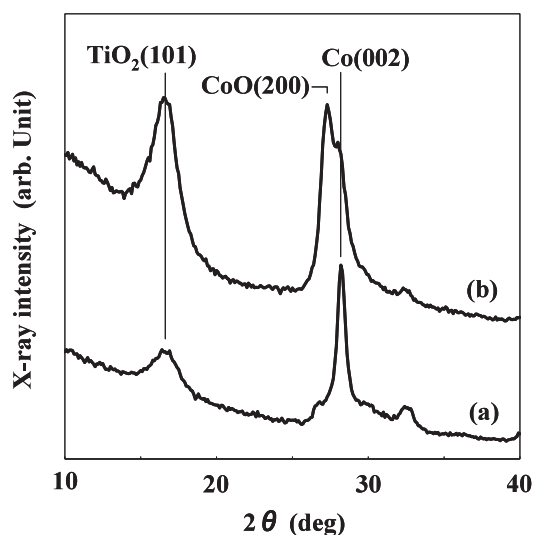


Fig. 2 XRD patterns of a nanotube/Co/Ti structure grown by (a) the oxidation-suppressed method and (b) the conventional method.

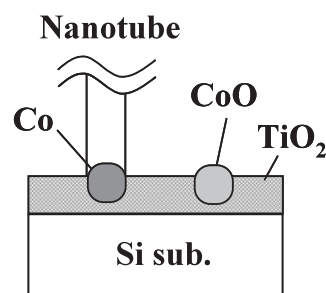


Fig. 3. Schematic illustration (cross sectional view) of a MWNT/Co/Ti/Si substrate structure.

り、基板温度の昇温時に還元性の水素雰囲気で行った場合、Coの酸化が抑制されている。一方、真空中で行った場合はCoが酸化されており、MWNT成長が阻害されていると考えられる。実際のナノチューブ密度がこの傾向に対応していることから、Co触媒微粒子の酸化状態(CoO)がナノチューブ成長を阻害する要因と考えることができる。

以上のように、今回の実験によってナノチューブの根元の触媒微粒子結晶構造を解明することができた。ナノチューブ高密度化に繋がる成長確率の向上のためには酸化を抑制する(あるいは酸化物を還元する)成長プロセスが必要であることがわかった。

謝辞

BL13XU の実験を進めるにあたりご指導いただきました JASRI の坂田修身氏、古宮聰氏に感謝いたします。日頃よりご指導いただく富士通研究所の横山直樹フェローに感謝いたします。

参考文献

- [1] S. Sato, A. Kawabata, M. Nihei and Y. Awano; Chem. Phys. Lett., Vol. 382, 2003, pp. 361.