

CMD 法による CoMo 二元系触媒の最適化と 単層カーボンナノチューブ垂直配向膜の実現

(東大院工)(学)杉目恒志・(正)大沢利男・(正)辻 佳子・千足昇平・村上陽一・丸山茂夫・(正)野田 優*

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ(SWNTs)は機械的・電気的・化学的に優れた物性を持つことから、様々な応用が期待されている。しかしデバイスとして応用するためには、その合成プロセスにおいて解決すべき問題が多い。特に CVD 法による基板上への合成の際には金属ナノ粒子触媒の担持法の確立が重要な課題である。我々は、基板上でのナノ粒子の自発形成過程に着目し、触媒原料の平均膜厚を広範に変えることで高活性な SWNT 触媒を効率良く見出す CMD (Combinatorial Masked Deposition)法を開発した¹。本研究では、CMD 法を 2 元系に拡張し、高い触媒活性が報告されている Co と Mo の二元系触媒²による SWNTs 生成を調べた。

2. 実験方法

基板として 20 mm × 20 mm の、50 nm の熱酸化膜付き Si 基板を用いた。厚さ 0.5 mm、スリット幅 2 mm のマスクを基板から 3.6 mm 上に設置し、スパッタ装置によって成膜を行った。これにより Mo(0.2- 4 nm) と Co(0.2- 8 nm)の互いに直交するプロファイルをもつサンプルを作製した。このサンプルをアルコール CVD 装置に入れ、25 vol.%の H₂/Ar ガスを 2.7 kPa で流しながら 1073 K まで加熱した。そのまま 10 分間保った後、エタノールを 2.7 kPa で 10 分間流して SWNT を生成させた。作製されたサンプルは共鳴ラマン分光測定器(Seki Technotron, STR-250)、FE-SEM(Hitachi, S-900)、TEM(JEOL, 200EX)により評価した。

3. 結果と考察

図 1 に、CVD 前(a)と CVD 後(b)のサンプルの写真を示す。CVD 後のサンプルの色は変化しており、SWNT が特に多く生成していると思われる黒く変色している部分が確認された。図 1(b)の矢印で示される

と のポイントにおける共鳴ラマン分光スペクトルの測定結果を図 2 に示す。G-band(1593cm⁻¹)が分裂しており 150-280cm⁻¹の範囲に Radial Breathing Mode (RBM)のピークがあること、また D-band(1350cm⁻¹)が G-band に比べて比較的小さいことから SWNTs が主に生成していることが分かる。特に黒く変色しており、Si ピーク(520cm⁻¹)に対する G-band の強度比が 42 を示した のポイントにおいては、RBM のなかでも 180cm⁻¹のピークが大きくなっていた。これは SWNTs が垂直配向している時の特徴である³。図 1 と同じ担持量を狙ったサンプルを作製し、FE-SEM による解析を行った。断面の写真を図 3 に示す。バンドル状になった SWNTs が厚さ約 2 μm の垂直配向膜を形成していることが観察された。

4. 結言

触媒担持の際にスリットを持つマスクを用いるという簡易な手法により、二元系触媒の担持量・組成を網羅的に含むライブラリの作製法を開発した。この手法を用いて CoMo 二元系触媒について触媒担持量・組成と SWNTs 触媒活性の関係を調べた。最も高活性な触媒では、SWNTs が高密度に生成、垂直配向膜が形成した。

謝辞: TEM 観察にご協力頂きました東京大学の綱川様に感謝します。本研究の一部は NEDO ナノテクノロジー・プログラムおよび JSPS 学術創成プロジェクトの助成による。

参考文献

- 1 S. Noda, et al., Appl. Phys. Lett. 86, 173106 (2005).
- 2 H. Minghui, et al., J. Catal. 225(1), 230-9(2004).
- 3 Y. Murakami, et al., Phys. Rev. B. 71(8), 085403-1-8 (2005).

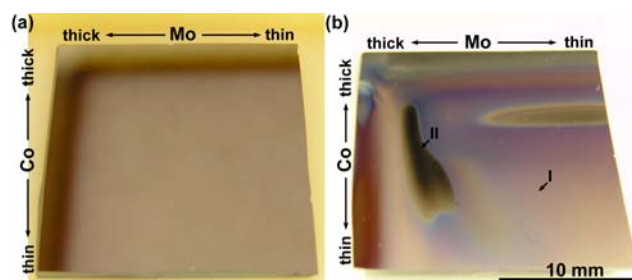


図 1. CVD 前(a)と CVD 後(b)のサンプルの写真

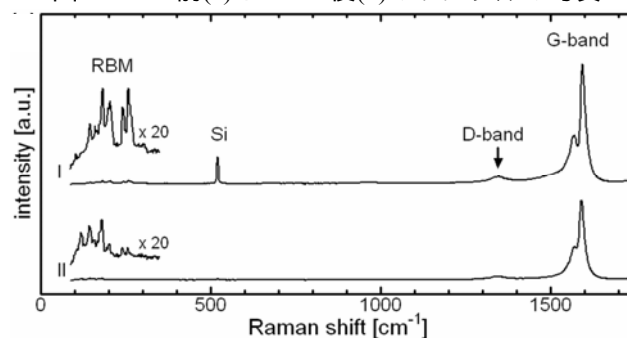


図 2. 共鳴ラマン分光スペクトルの測定結果

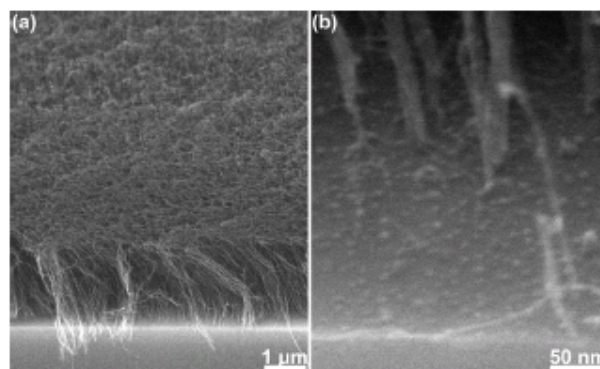


図 3. 断面の FE-SEM による写真(傾斜 35°)

*TEL: 03-5841-7330 FAX: 03-5841-7332

E-mail: noda@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp