

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜面への金属の真空蒸着

Deposition of Evaporated Metal on a Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Film

*石川 桂 (東大院学) Hai Duong (東大院)
 伝正 塩見 淳一郎 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Kei Ishikawa, Hai Duong, Junichiro Shiomi, and Shigeo Maruyama
 Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Metal Evaporation onto Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes (VASWNT) is studied. The photos by Scanning Electron Microscopy (SEM) show metal-dependent morphology of the deposition layer on top of the VASWNT. The metal was observed to penetrate through the top surface into VASWNT film. Annealing, intended to remove the penetrated metals in the VASWNT film, is demonstrated.

Key Words : carbon nanotube, ACCVD, metal, evaporation

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube, 以下 SWNT)は、その優れた物性から、幅広い応用が見込まれている。特にその熱物性については、高い熱伝導率が予測されているため、次世代の熱伝導媒体として期待されている。これまでに、アルコール触媒 CVD 法(以下 ACCVD 法)により⁽¹⁾、垂直配向単層カーボンナノチューブ(Vertically-Aligned SWNT, 以下 VASWNT)膜の合成方法が開発されており^(2, 3)、特異な導方性を有するバルク材料としての応用が注目されている。さらに最近の研究により、VASWNT 膜中の SWNT 束を構成する SWNT の数は比較的少ない(3~8 本)ことが判明しており⁽⁴⁾、個々の SWNT の性質を保った優れた物性が期

待される。SWNT の熱伝導率については、数値シミュレーション⁽⁵⁾及び実験による測定が報告されているが^(6, 7)、未だに双方の値の隔たりは大きく、さらなる研究が必要である。

著者らは 3 ω 法を用いて VASWNT 膜の熱伝導率測定を試みたが⁽⁸⁾、VASWNT 膜表面に金属を蒸着した際に、金属層の荒さが金属の種類や実験条件に強く依存することを観察した。そこで、本研究では、平滑な金属面を得ることを目的に、VASWNT 上にいくつかの種類金属の蒸着を行い、その様子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。さらに、蒸着後の金属層の平滑化をねらってアニールを行い、アニールの金属層の構造への影響を調べた。

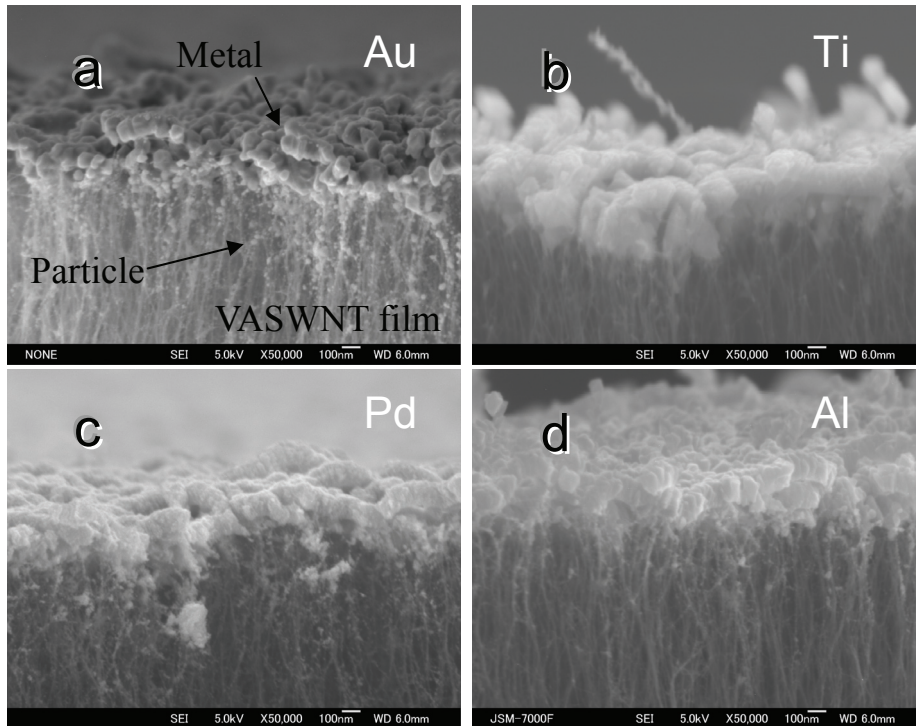


Fig. 1. Images of metals evaporated onto VASWNT films: (a) Au nominally 150 nm thick, rate 0.3 nm/s, (b) Ti nominally 100 nm thick, rate 0.2 nm/s, (c) Pd nominally 100nm thick, rate 0.2 nm/s and (d) Al nominally 100nm thick, rate 0.2 nm/s. These depositions are done under room temperature condition.

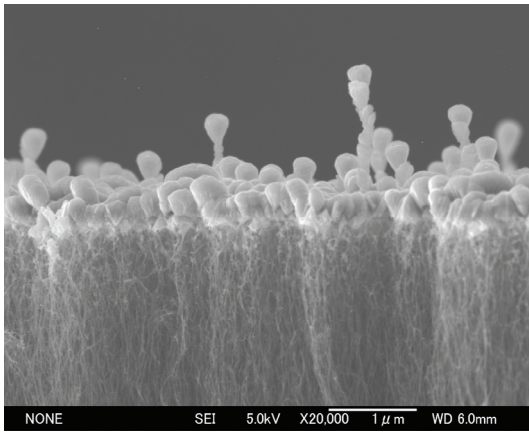


Fig. 2. An Image of nominally 280 nm-thick Ti layer evaporated onto VASWNT film at room temperature.

2. 実験

まず、ディップコート法および ACCVD 法により VASWNT 膜を合成した^(2, 3). 合成されたサンプルを真空蒸着装置 (ULVAC VPC-260F) 内に固定し、サンプルを常温または 300°C に加熱し、各種金属 (Au, Ti, Pd, Al) の蒸着を行った. 次に、蒸着後のサンプルを ACCVD 法で用いたチャンバー内でアニールした. アニールは、大気圧 Ar 又は真空中にて 440°C 又は 600°C に昇温することで行った.

3. 結果及び考察

3.1 各種金属の蒸着 VASWNT に各種金属を蒸着後の断面を SEM で撮影した結果を Fig. 1a, 1b, 1c, 1d (それぞれ Au, Ti, Pd, Al に対応) に示す. ここで見られるように、VASWNT の上に堆積している Au と Al は膜表面で粒状に凝集する様子が見られる. 一方、Ti 及び Pd の場合、金属層は平面方向に比較的連続的な構造を有することが観察された. 以上より、Au と Al (Ti と Pd) の場合、金属同士の凝集が金属とナノチューブの間の結合力に比べて相対的に強い (弱い) ことが示唆される. Ti の場合において、さらに厚い膜を蒸着すると、Fig. 2 に示すような特異な構造が観察された.

また、Fig. 1 より、金属が VASWNT 膜の中に入り込み、微粒子を形成する様子が観察された. 現象が特に明確である Au の場合の金属微粒子を Fig. 1(a) に矢印で示した. Pd と Al に関しても、Au と比較するとサイズは小さいが、同様の微粒子が VASWNT 膜の中に観察された. 一方 Ti の場合には、VASWNT 膜内に金属粒子は見られなかった. Fig. 1b 及び Fig. 2 に見られるように、VASWNT 膜表面が Ti に比較的よく濡れたことを考慮すると、Ti が VASWNT 膜内に侵入しないのではなく、Ti が SWNT のバンドル表面を覆っているために Ti 微粒子が観察されなかったものと推測される.

以上の結果から、これらの金属と VASWNT 膜との間の結合エネルギーの関係は、 $E_{Ti} > E_{Pd} > E_{Al} > E_{Au}$ であることが推測され、Zhang⁽⁹⁾らにより報告されている、孤立した SWNT への金属の蒸着実験の結果⁽⁹⁾と一致した. 従って、平滑かつ接触の良い金属面を得るためには、Ti がもっとも適切な金属材料であると考えられる.

3.2 高温蒸着及びアニール 内部に浸透した金属が最も明確に観察された、Au が蒸着された VASWNT 膜に対して (Fig. 1a), 異なる温度で処理を行った. まず 300°C で蒸着を行った結果を Fig. 3a に示す. 常温で蒸着した場合 (Fig. 1a) と比較すると、表面が平滑になったが、内部に浸透した金属については特に変化が見られなかった. また、大気圧の Ar 中において 440°C でアニールしたものを Fig. 3b, 真空中で 600°C までアニールしたものを Fig. 3c に示す. これらの結果から、より高温でアニールを行うことにより、表面がより平滑になるとことがわかった. また、アニールにより、VASWNT 中に見られる金属微粒子が少なくなる模様が観察された. アニールによる熱エネルギーにより、粒子が運動エネルギーを得て移動し、エネルギー的により安定にある表面付近の大きい粒子と合体したためと考えられる. この過程は、Ostwald ripening である.

4. 結論

VASWNT 膜に金属を蒸着すると、金属により異なる堆積の仕方をして、金属により VASWNT 膜内に侵入した金属は様々な異なる様相を呈する. 平滑な面を形成するにあたっては、Ti が適当な金属であるということがわかった. 高温蒸着は、金属表面を平滑にし、一方アニールは金属表面の平滑化に加えて、内部に浸透した金属を減らすことについてある程度の効果があることがわかった.

謝辞

本研究の一部は、21 世紀 COE プログラム「機械システム・イノベーション」による補助を受けた. SEM については、大塚 滋氏の協力を得た. ここに謝意を表す.

参考文献

- (1) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 360, (2002), 229.
- (2) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 385 (2004), 298.
- (3) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett., 403, (2005), 320.
- (4) E. Einarsson et al., J. Phys. Chem. B, (2007), submitted.
- (5) S. Maruyama et al., J. Therm. Sci. Tech., (2006), 1-2, 138.
- (6) C. Yu. et al., Nano Lett., 5 (2005) 1842.
- (7) E. Pop et al., Nano Lett., 6 (2006) 96.
- (8) 石川・他 5 名, 第 43 回伝熱シンポジウム, 1, 285.
- (9) Y. Zhang et al., Chem. Phys. Lett., 331, (2000), 35.

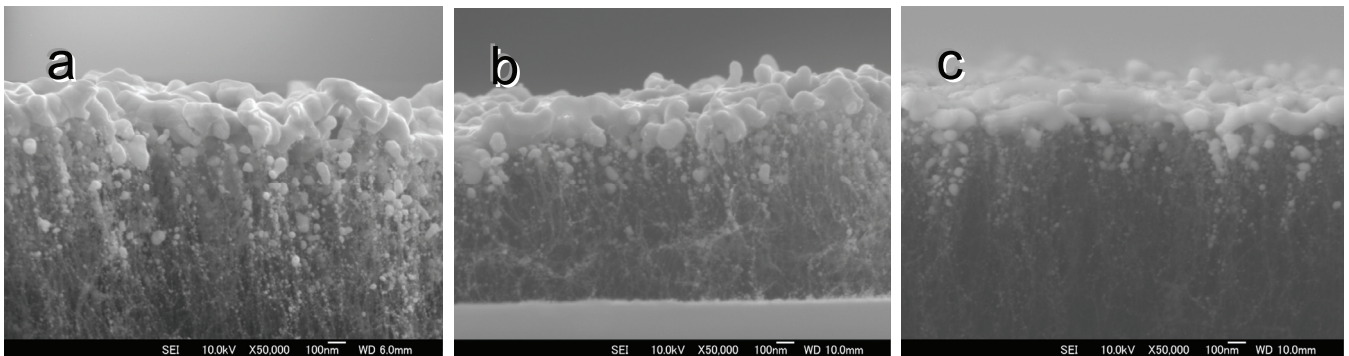


Fig. 3. SEM images of Au layers deposited onto VASWNT films: (a) with temperature control at 300°C, (b) further annealed at 440°C in atmospheric pressure Ar or (c) at 600°C in vacuum.