カーボン膜の還元作用による中空マイクロナノ構造体の作製

Fabrication of Micro and Nano Hollow Structures by Reductive Activity of Carbon Film

○学 岡田 生 (秋田大院) 正 村岡 幹夫 (秋田大)

Sho OKADA, Graduate Student of Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita

Mikio MURAOKA, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita

Key Words : Material Process, Nanotube, Microtube, Carbon Film, Reduction, Multi-Walled Tube

1. 緒 言

中空ナノ構造体は、優れた物理特性を有し、ガスや液体の流路、燃料電池、センサへの応用が期待されている。これまで、中空ナノ構造体の作製手法としては、化学気相蒸着法 (CVD) などの自己組織化、テンプレート法、被覆ナノワイヤのコア部除去法が利用されている^{(1)~(4)}。自己組織化法による中空ナノ構造体の作製は、自己組織化を発現する材料に限られているため、適用材料の種類に限りがある。また、偶発的要素のある自己組織化反応によって作製されるため、形状制御が困難な場合が多い。テンプレート法については、型材除去の際に、溶剤を使用したウェットエッチング処理を伴うため、簡便な方法とは言い難い。さらにコア部除去法においては、ウェットエッチング、酸化燃焼、あるいは昇華によってコア部を除去するが、酸化燃焼や昇華によるコア部除去には、高温処理が必要となる。

本研究では、カーボン膜を被覆した金属酸化物微細材料を還元させることにより、中空微細材料を作製する手法を提案する。本手法は、周囲に還元剤となるカーボン膜を被覆した金属酸化物微細材料を鋳型として用い、さらに外皮となる金属を被覆後、不活性ガス中で加熱還元することにより、空洞を有する微細構造体を得るものである (図 1)。なお、本手法は、金属酸化物鋳型と金属外皮の間に還元剤としてカーボン膜を挿入しているため、鋳型が金属外皮に内包され外気に触れない状態においても、低温にて (300 °C 以下) 加熱のみで確実に鋳型を還元除去することができる。

2. 作 製 方 法

本研究では、酸化銅ナノワイヤ (CuO NW) を鋳型として用いる。CuO NW は、純度 99.9 % の銅細線 (直径 0.1 mm) を大気中 600 °C の温度にて熱酸化することに

Fig. 1 Fabrication principle of hollow structure.

よって細線の表面上に生成する⁽⁵⁾。加熱時間は 4~40 時間とし、直径数 10 nm~700 nm、長さ数 μm ~100 μm の CuO NW 群を生成する。なお、加熱時間を長くするほど、NW の直径は大きくなる。次に、図 2(a) に示すように、多自由度ナノ把持装置⁽⁶⁾を用いて、単一の NW を分離し、さらに図 2(b) のように AFM カンチレバー先端に付着させる。続いて、NW 付着カンチレバーを、NW がターゲットと平行になるように、スパッタ装置に設置し、還元剤となるカーボン膜を被覆する。また、周方向均一に被覆をするため、NW が付着したカンチレバーを裏返し、対称方向から再度被覆を施す。カーボン膜の被覆後、同様に白金 (Pt) の被覆を行う。カーボン膜の膜厚および Pt の膜厚をそれぞれ 2 nm、および 80 nm とする。次に、被覆した NW 付きカンチレバーを、Ar ガス中 300 °C の温度にて 30 分間加熱する。これにより、CuO NW を還元反応させ Pt ナノチューブ (NT) を得る。

一方で、外皮金属の被覆後、さらにカーボン膜、外皮金属を再被覆し、加熱還元することにより多層チューブの作製を行う。なお、多層チューブの作製において、本手法の他材料への適用性を確認するために、外皮金属として銀 (Ag) を使用する。カーボン膜および銀の膜厚は、それぞれ 1 層当たり 60 nm、100 nm とする。多層チューブ作製においても同様に、Ar ガス中 300 °C の温度にて 30 分間加熱還元を行う。

Fig. 2 (a) Separating a CuO NW. (b) AFM cantilever with the CuO NW.

Fig. 3 (a) Before cutting an NT. (b) Just before bending fracture of the NT.

Fig. 4 FE-SEM images of NTs. (a) Before cutting a Pt NT. (b) After cutting a Pt NT. (c) A multi-walled Ag NT.

なお、作製したチューブの断面形状を観察するために、図 3 に示すように、多自由度ナノ把持装置を応用して NT の切断を行う。

3. 結果および考察

図 4 は、本手法により作製した NT の電界放射型電子顕微鏡 (FE-SEM) 像である。図 4(a) は単層白金 NT の切断前の形状例である。チューブ直径は約 300 nm となっている。また、NT 先端が開いていないことがわかる。図 4(b) は単層白金 NT の断面形状を示している。NT の外径は約 300 nm である。チューブ断面形状から、空洞を確認することができる。図 4(c) は、多層銀 NT の断面形状である。チューブ外径は、約 800 nm であり、また、カーボン膜を被覆した箇所が空洞となっているのがわかる。このことから、カーボンは、CuO NW を還元し二酸化炭素ガスとなり、あるいは、カーボン原子として外皮金属の結晶格子間、粒界を通過し、外部へ排出したと考えられる。

図 5 に、作製した NT についてのエネルギー分散型 X

Fig. 5 EDX spectrums of the (a) Pt NT, and (b) multi-walled Ag NT.

線分析 (EDX) 結果を示す。図 5(a) は、単層 NT の中心部分、(b) は多層 NT の中心部分の分析結果である。(a)、(b) の両方において、Cu および外皮金属 (Pt, Ag) が顕著に検出されている。また、小さいがカーボンや酸素を示すピークもみられる。図 5(a) から、単層 NT においては、酸素を示すピークが比較的低く、Cu を示すピークが大きいことから、ある程度還元ができたことがわかる。また、還元により生成した Cu は、大気放出されず NT 内壁面に堆積していると考えられる。多層 NT については、図 5(b) に示すように、Cu に対する酸素のピークが高いことから、還元時間が不十分であったと考えられる。

5. 結 言

本研究では、還元容易な金属酸化物ナノ材料を鋳型として用い、これに還元剤となるカーボン膜を被覆した後、さらに外皮となる金属を被覆し、不活性ガス中にて加熱還元することにより、空洞を有する微細構造体を作製する手法を提案し、作製に成功した。また、カーボン膜および外皮金属を 2 重に被覆することにより、多層ナノチューブの作製が可能であることを示した。

文 献

- (1) 田中 宏幸, マイクロ・ナノ構造体及びその製法, 特開 2008-94686, 2008.4.24.
- (2) L. Li, Y. W. Yang, G. H. Li, and L. D. Zhang, *Small*, Vol. 2, (2006), pp. 548-553.
- (3) M. S. Sander, Thermoelectric nanotube arrays, US Patent, US2007-0277866, 2007. 12. 6.
- (4) 曾 志荏, ナノチューブ構造の製造方法, 特開 2011-36995, 2011.2.24.
- (5) X. Jiang, T. Herricks, and Y. Xia, *Nano Lett.*, Vol. 2, (2002), pp. 1333-1338.
- (6) K. Kobayashi, Y. Toku, and M. Muraoka, Manipulation of Nanowires by Chopsticks, *Proc. ATEM '11*, (2011), p. 145.