銅とニッケルの合金薄膜を触媒に用いた カーボンナノコイルの低温合成と線径制御

石 川 豊*

*日本工業大学 工学部(〒345-8501 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台 4-1)

Low-Temperature Synthesis of Carbon Nanocoils Using Cu-Ni Alloy Film as Catalyst with Controlling Fiber Diameter

Yutaka ISHIKAWA*

*Faculty of Engineering, Nippon Institute of Technology (4-1, Gakuendai, Miyashiro-machi, Minamisaitama-gun, Saitama 345-8501)

Keywords : Carbon Nanocoil, Low-Temperature Synthesis, Hot-Filament CVD, Catalyst, Alloy

1. 緒 言

らせん状のカーボンナノチューブはカーボンナノコイルと呼ばれている。コイル径がマイクロメートルオーダーのカーボンマイクロコイルは、優れた電磁波吸収を示す素材として知られている¹⁾。カーボンナノコイルは、マイクロコイルよりも線径およびコイル径の小さいナノサイズのコイルである。ナノコイルも電磁波吸収材としての応用が期待されるだけでなく、その特徴的な形とサイズから、電界電子放出源、微小なバネなどへの応用も期待される。

カーボンナノコイルの合成に関しては、コイル径やコイルの線径を制御した合成、大量合成など、数多くの報告がなされてきた^{2)~5)}。これらに共通するのは、炭素をその中に拡散しやすい物質と、反対に拡散しにくい物質を含む二種類以上の物質を介在させて、カーボンナノコイルの合成触媒微粒子としていることである。その触媒微粒子の形成方法は二つに大別される。一つは、それぞれ異なる材料から成る二層以上の薄膜を基板上に堆積させ、加熱によって微粒子化する方法である^{2)~4)}。もう一つは、二種類の異なる物質の微粒子を混合して加熱し、融合させて触媒微粒子とする方法である⁵⁾。これらは、いずれも触媒微粒子の形成に 600°C 以上の高温を必要としている。それらに対して、われわれはニッケル板をサンドペーパーでスクラッチしてできた微粒子に銅を真空蒸着により付着させる方法で触媒微粒子を形成し、熱フィラメント CVD 法によりカーボンナノコイルを合成する方法を提案した⁶⁾。450°C という低温での合成に成功したが、スクラッチによってできた金属粒子のサイズは不均一で、ナノコイルの線径(直径)を中心に生成物の制御性に問題が残った。一方、S. Yang ら⁷⁾によって、ステンレスのスパッタ膜を触媒としたカーボンナノコイルの合成が報告されているが、合成に 700°C の高温が必要であり、線径制御もできていない。

そこで本研究では、ニッケルと銅を含む合金を基板上にス

パッタしたものを触媒として、その膜厚によって生成されるカーボンナノコイルの線径を制御することを試みた。さらに、将来、耐熱性の低い基板を用いることができるように、低温合成も行った。具体的には、高温のフィラメントにより原料気体を分解し、基板表面は比較的低温に維持できる、熱フィラメント CVD 法を選択した。

2. 実験方法

基板には、厚さ 0.2 mm のモリブデン板を、塩酸水溶液とアセトンで洗浄したものを用いた。その上に、ニッケル 45%、銅 55% の組成の合金であるコンスタンタンをターゲットとして、直流スパッタ法により薄膜を作製した。スパッタされた膜の元素分析をエネルギー分散型 X 線分析法により行ったところ、組成はターゲットと全く同じであった。つぎに、その基板を熱フィラメント CVD 装置⁶⁾の反応管内に入れ、3 mm 上方にタングステン線のフィラメントを設置した。反応管内の大気をアルゴンガスによって十分に追い出した後フィラメントを点灯し、アルゴンガスの流量 300 mL/min の雰囲気中で、基板表面温度 450°C で数分間加熱した。フィラメント温度は 2000°C である。これにより、スパッタされた膜の微粒子化と銅の偏析を図った。その後、原料気体であるエタノールの蒸気をアルゴンガスをキャリアとして反応管に送って、カーボンナノコイルの合成を行った。15 分経過後、エタノール蒸気の流入を止め、フィラメントを消灯し、アルゴンガス中で室温まで冷却した後に、黒く変色した基板表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3. 結果および考察

図 1 に、コンスタンタンの膜厚およそ 100 nm における、アルゴン中での加熱時間に対する、生成物の SEM 像を示す。450°C という低温で、アルゴン中の加熱時間 1 分～3 分において、カーボンナノコイルが合成されていることが分かる。

コイル径にはばらつきがあるが、線径は 130 nm～150 nm で比較的揃っている。繊維状炭素の中でのナノコイルの割合が、アルゴン中での加熱時間に依存している。アルゴン中での加熱が 1 分～2 分の場合が、繊維状炭素の中でのナノコイルの

割合がおおよそ 70% と高い。ナノコイルの生成は、生成触媒微粒子の中で炭素の溶解度が異なる物質が複数共存し、それらからの炭素の析出速度が異なるためと考えられている⁴⁾。本研究では、アルゴン中の加熱によって膜が微粒子化するとともに融点の低い銅が偏析し、1 分～2 分の加熱によってナノコイル生成に最も適した触媒微粒子が生成されたと考えられる。3 分の加熱でナノコイルの割合がやや低くなるのは、偏析した銅が再びニッケルと融合したか、あるいは微粒子が凝集して大きくなってしまったためと推測されるが、現在検討中である。

図 2 に、コンスタンタンの膜厚をおおよそ 40 nm にした場合の生成物の SEM 像を示す。アルゴン中の加熱時間は 1 分であり、その他の合成条件は図 1 の試料と同じである。図 1 と同様にコイル径にはばらつきがあるが、線径は 60 nm～90 nm と、図 1 よりも細くなっている。コンスタンタンの膜厚によって、ナノコイルの線径を制御できる可能性が示唆される。膜厚が薄くなると、生成される触媒微粒子が小さくなっていると推測される。そこで、触媒微粒子のサイズを評価するために、微粒子がエタノール蒸気を流入させている合成実験中にも凝集により大きくなっていることを考慮して、合成実験後の生成物の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を試みたが、触媒微粒子を見つけることができなかった。ナノコイルとそれに付着している触媒微粒子の間にはねじれの力が加わっているため、試料を TEM による観察用に加工する際に、触媒微粒子がナノコイルから離れてしまったと推測される。触媒微粒子の観察と、その元素分析によるナノコイル生成過程の解明が今後の課題である。

つぎに、線径 130 nm～150 nm のカーボンナノコイルが合成された膜厚約 100 nm のコンスタンタン膜を触媒として、さらなる合成温度の低温化を試みた。図 3 に、アルゴン中の加熱を 400°C、1 分として、その後のエタノール蒸気中での合成を 400°C で 15 分行った試料の SEM 像を示す。400°C の低温で、ナノコイルが合成されていることが明らかである。

4. 結 言

合金薄膜を触媒とした熱フィラメント CVD 法によるカーボンナノコイルの合成を試みた結果、以下のことが明らかと

Fig. 1 SEM images of products. (a) No preheating in argon. (b) 1 min, (c) 2 min and (d) 3 min preheating in argon (film thickness of Constantan : 100 nm).

Fig. 2 SEM image of products with Constantan film of 40 nm thickness.

Fig. 3 SEM image of products obtained at 400°C.

なった。

(1) ニッケルと銅を組成とする合金を触媒とすることによって、大気圧下の極めて簡単な方法により、400°Cという低温でカーボンナノコイルを合成することができた。

(2) 合金触媒の膜厚によって、ナノコイルの線径を制御できる可能性が見出された。

謝 辞

本研究に関する実験にご協力いただいた石塚 景氏，木村 俊紀氏，高野雄一氏に深く感謝申し上げます。

(Received February 29, 2008 ; Accepted March 27, 2008)

文 献

- 1) S. Motojima and H. Iwanaga ; *Function and Materials*, **17**, (7), 37 (1997) (in Japanese).
- 2) M. Zhang, Y. Nakayama and L. Pan ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L 1242 (2000).
- 3) L. Pan, M. Zhang, H. Harada, Y. Takano and Y. Nakayama ; *Proc. Int. Symp. on Nanotubes and Related Systems*, p. 19 (Amer. Inst. of Phys., 2001).
- 4) L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama ; *J. Appl. Phys.*, **91**, 10058 (2002).
- 5) G. Xu, B. Chen, H. Shiki, T. Katsumata, H. Takikawa, T. Sakakibara, S. Itoh and T. Ina ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 1569 (2005).
- 6) Y. Ishikawa, Y. Nakamura and H. Yamanaka ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 178 (2007) (in Japanese).
- 7) S. Yang, X. Chen, M. Kusunoki, K. Yamamoto, H. Iwanaga and S. Motojima ; *Carbon*, **43**, (5), 916 (2005).