

小特集 プラズマプロセスによるカーボンナノチューブ配向成長の現状と課題

3. 誘導結合 RF プラズマ CVD 法による カーボンナノチューブ配向成長

本多 信一, 尾浦 憲治郎, 片山 光浩
(大阪大学大学院工学研究科)

Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes
by Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition

HONDA Shin-ichi, OURA Kenjiro and KATAYAMA Mitsuhiro
Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871, Japan

(Received 28 June 2005)

Inductively coupled plasma chemical vapor deposition combined with substrate biasing using a gas mixture of methane and hydrogen was applied to low-temperature synthesis of aligned carbon nanotubes and nanofibers. We found that the resultant carbon nanotubes, which were grown at 500°C, were aligned perpendicular to the substrate, and the aligned carbon nanofibers were synthesized even at a growth temperature as low as 200°C. The growth mechanism of the aligned carbon nanotubes and carbon nanofibers is discussed in terms of the moderate etching of carbon deposit by hydrogen species in inductively coupled plasma.

Keywords:

aligned carbon nanotube, aligned carbon nanofiber, inductively coupled plasma, chemical vapor deposition, low-temperature process, hydrogen species

3.1 はじめに

代表的な炭素系ナノ構造体であるカーボンナノチューブ (CNT) [1]/カーボンナノファイバー (CNF) [2]は, その特異な性質から, 従来のエレクトロニクスに代わる次世代のナノエレクトロニクスを切り開く可能性を大きく秘めた材料であり, 電子源, 分子センサー, スーパーキャパシターなどの様々な応用が期待されている [3]. CNT と CNF は, 高アスペクト比 (直径に対する長さの比) を持った直径がナノメートルオーダーの円筒状の形をしたカーボン材料であり, CNT が中空構造を有しているのに対して, CNF は中が詰まっているという点が大きな違いの 1 つである. CNT /CNF を用いたナノデバイスを実現させるためには, CNT /CNF を低温成長させることが重要であるものの, CNT /CNF の低温合成法が確立されていないのが現状である. 例えば, CNT/CNF 電子源をフラットパネルディスプレイに応用する場合, ガラス基板上に直接 CNT/CNF を成長させる必要がある. Fig. 1(a)に, CNT/CNF を電子源としたフィールドエミッションディスプレイ (FED) の基本構造を示す. 基板材料であるガラスは, 500°C 程度の軟化点をもっているため, CNT/CNF を 500°C 以下の低温で合成することが必要となる. また, CNT/CNF の配向性も重要である. 高配向 CNT/CNF 先端における等電位線を Fig. 1(b)に, ポテンシャルを Fig. 1(c)に示す. つまり, 高配向 CNT

author's e-mail: honda@ele.eng.osaka-u.ac.jp

/CNF の先端では電界集中が大きくなり, 高効率の電子放出を実現できる可能性がある. 我々は, 高配向 CNT/CNF の低温合成のための有力な手法として, プラズマ化学気相成長法 (PECVD) の一種である, 誘導結合型プラズマ化学気相成長法 (ICPCVD) に着目した. 従来, ICP は薄膜形成やエッチング技術に応用されており, 低ガス圧で高密度のプラズマを形成できることを特徴としている [4]. 近年, ICP を CNT/CNF の合成に応用する試みが報告されている [5, 6]. ここでは, ICPCVD を用いた高配向 CNT/CNF の低温合成について我々の研究結果を紹介する.

3.2 高配向 CNT/CNF の低温合成 [7-9]

高配向 CNT/CNF の低温合成は, ICPCVD により, 原料ガスとしてメタンガスと水素ガスの混合ガスを用いて行った. 独自に開発した ICPCVD 装置の概略図を Fig. 2 に示す. 装置は, 大きく分けて 4 つの部分から構成されており, それぞれ, 上部電極である RF コイル, 電磁波を供給する絶縁体窓, 真空槽, そして下部電極である試料ホルダーである. 上部電極に 13.56 MHz の RF 電力を投入することにより, 絶縁体窓をとおして高密度プラズマを形成することができる. また, プラズマの体積は, その RF コイルの直径に依存しているため, そのサイズを大きくすることで, 大面積成膜用のプラズマを形成できる. さらに下部電極に投入する

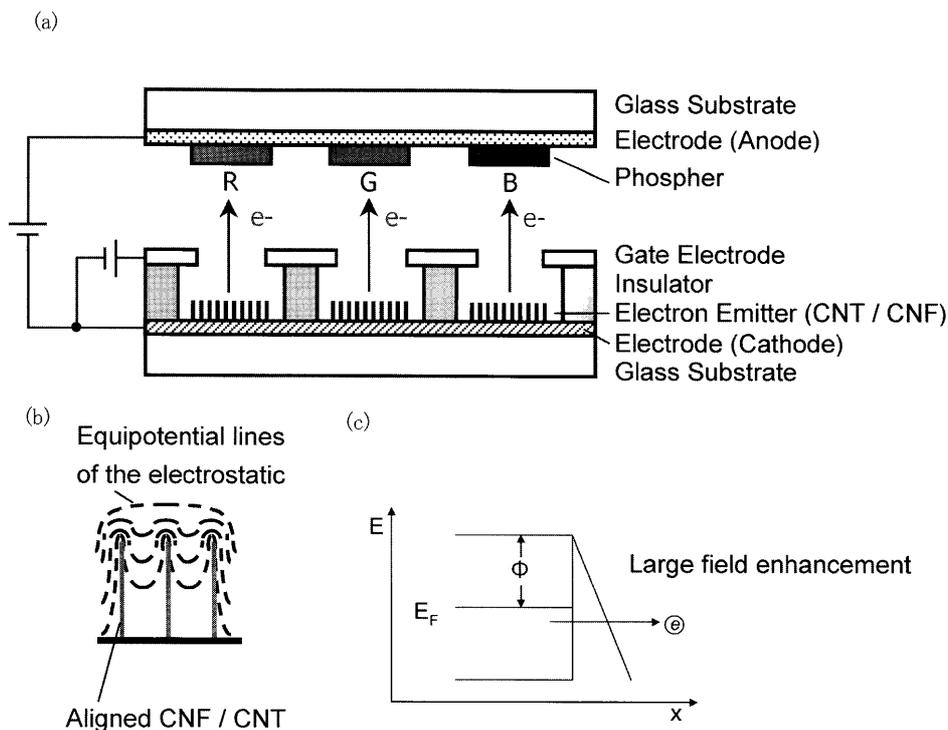


Fig. 1 Structure of FED using aligned CNT/CNF electron emitters.

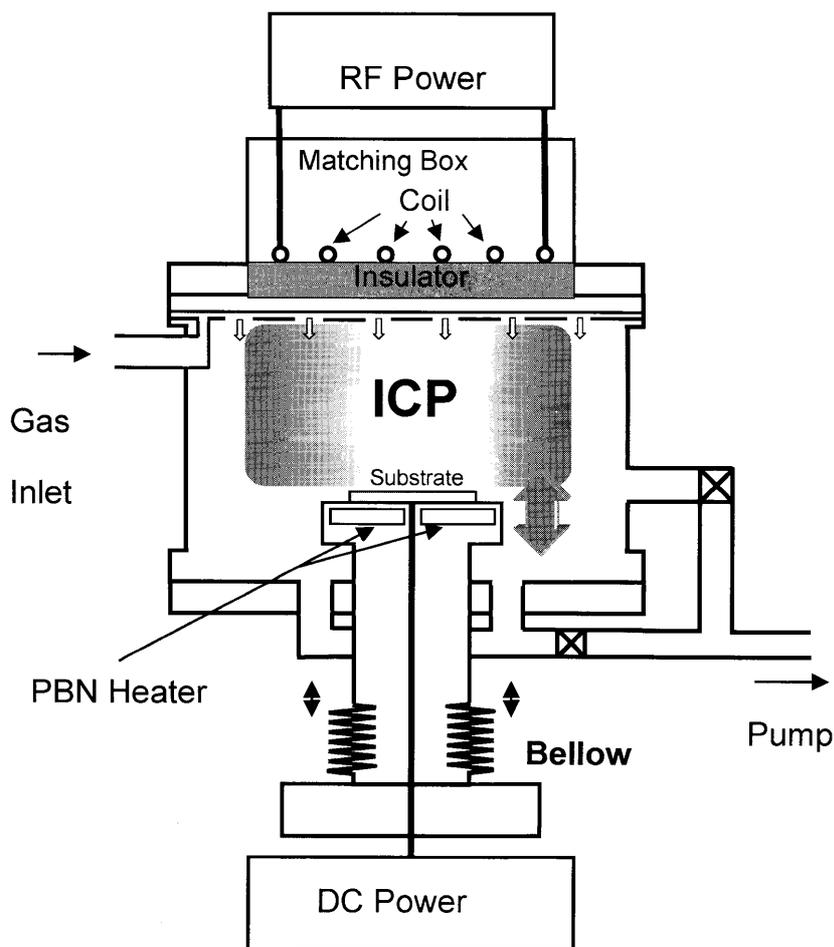


Fig. 2 Schematic diagram of ICP-CVD apparatus.

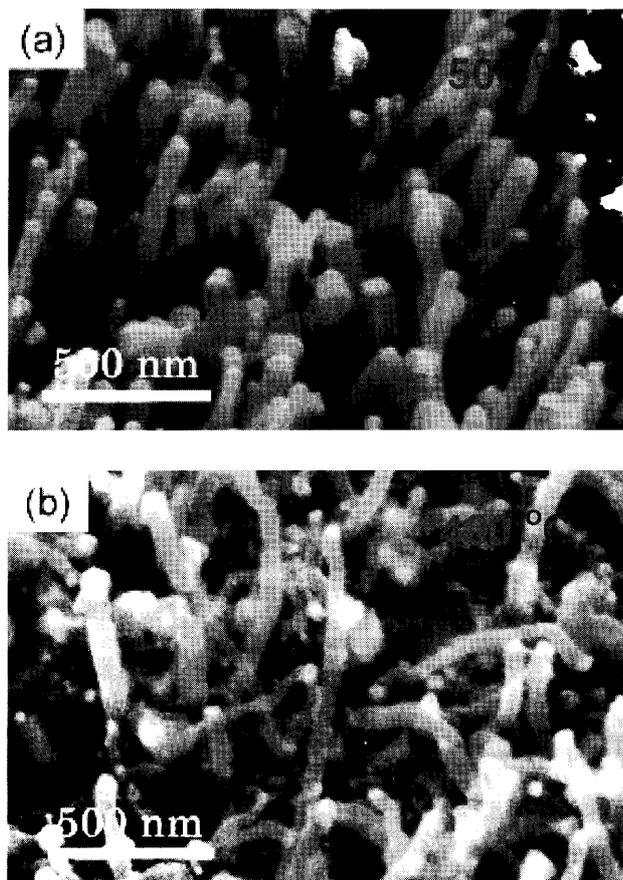


Fig. 3 SEM images of aligned carbon nanostructures grown at 500°C(a) and 400°C(b).

DC 電力によって、プラズマ中のイオン種のエネルギーを制御できる。このように、従来のプラズマ CVD (容量結合型 PECVD) に比べて、高い制御性を有しているということが特徴である。

Fig. 3 にメタンガスのみを原料ガスとして基板バイアス電圧 -300 V、基板温度 500°C と 400°C で合成されたカーボンナノ構造体の SEM 写真を示す。まず、基板バイアス電圧が 0 の場合、カーボンナノ構造体が合成されないのに対して、基板バイアスが -300 V 印加された場合には、カーボンナノ構造体を合成することができた。このことは、ICP のイオン種の供給がカーボンナノ構造体の形成に必要な不可欠であることを示唆している。作製されたカーボンナノ構造体の密度と直径は、それぞれ、約 $10^9 / \text{cm}^2$ 、50 nm であり、基板に対して垂直に配向成長していることがわかった。垂直配向は、基板バイアス電圧によるものと考えている。一方、バイアス電圧を一定にして、基板温度を 400°C に下げると、ファイバー状のカーボンナノ構造体が形成されているものの、基板に対する垂直配向性は、500°C の場合と比較すると、悪くなっていることがわかった。この結果は、基板バイアス電圧が配向性に影響を及ぼしているものの、基板温度もまた配向性を決定するパラメータであることを示唆している。さらに基板温度を下げると、カーボンナノ構造体は形成されないことがわかった。

Fig. 4 は、基板温度 500°C で合成されたカーボンナノ構造

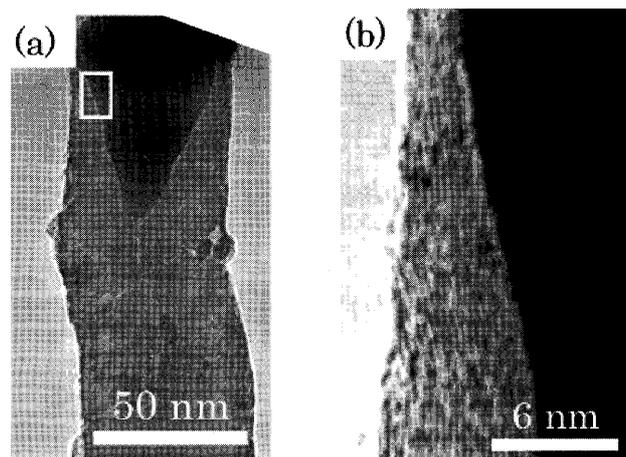


Fig. 4 (a) TEM image of an aligned carbon nanostructure grown at 500°C, (b) high resolution TEM image of rectangular region of Fig.4(a).

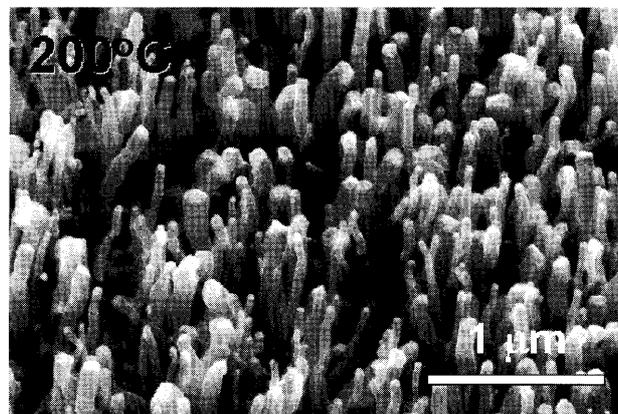


Fig. 5 SEM images of aligned CNFs grown at 200°C.

体の TEM 写真を示している。Fig. 4(a)において、触媒金属微粒子がカーボンナノ構造体の先端に観察される。このことは、カーボンナノ構造体が先端成長モード (Tip Growth Mode) にしたがって成長していることを示唆している。また、中空構造が観察される。Fig. 4(b)は、Fig. 4(a)で四角に囲まれた領域の高分解能 TEM 写真を示している。格子縞がはっきりと観察され、グラファイト層の結晶性が高いことを示唆している。層間は、約 3.4 Å であり、バルクのグラファイトの層間距離とほぼ一致している。これらの結果から、基板温度 500°C で合成されたカーボンナノ構造体は CNT であるということがわかった。

次に、原料ガスとしてメタンガスに水素ガスを添加し、CVD 成長を試みた。Fig. 5 に、メタンガスに加えて水素ガスを適量導入することにより、200°C で合成された配向 CNF の SEM 像を示す。水素ガスは、メタンガスに対する体積比を 30% にして導入した。基板表面に対して垂直に配向した CNF が、高密度に成長していることがわかる。配向 CNF の長さや数密度は、それぞれ 700 nm と $10^9 / \text{cm}^2$ であった。また、直径の分布は狭く、その平均直径は約 66 nm であった。

Fig. 6(a) に 200°C で合成された配向 CNF の TEM 像を示

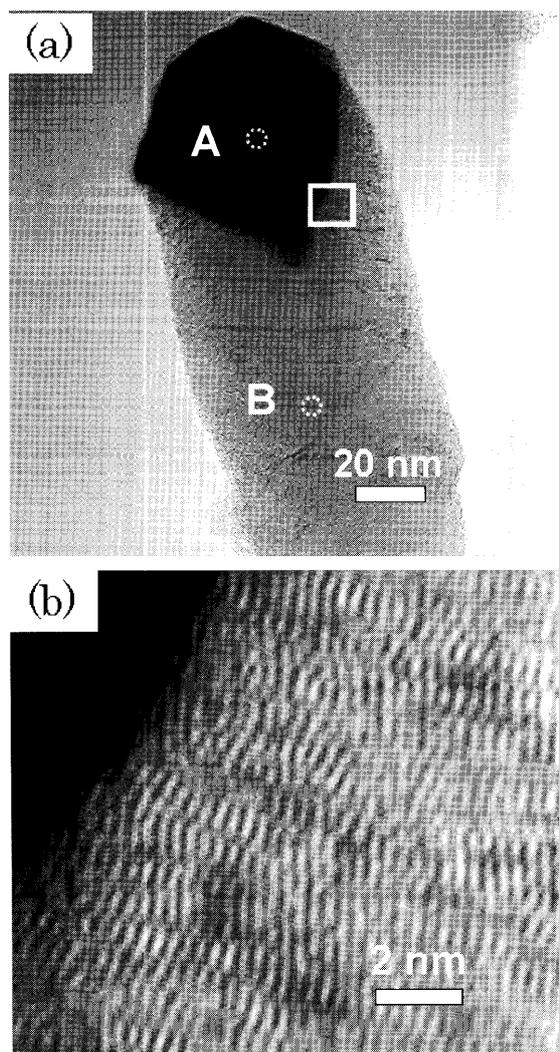


Fig. 6 (a) TEM image of an aligned CNFs grown at 200°C, (b) high resolution TEM image of rectangular region of Fig. 6(a).

す。中空構造は観察されず、Ni微粒子がCNFの先端に観察された。このことは、CNFが先端成長モード(Tip Growth Mode)にしたがって成長していることを示唆している。Fig. 6(b)にFig. 6(a)で四角に囲まれた領域の高分解能TEM像を示す。格子縞が明瞭に観察され、層間隔は約3.4 Åであり、バルクのグラファイトの層間距離にほぼ一致していることがわかった。この結果は、CNFがグラファイトで構成されていることを示している。

Fig. 6(a)のCNFの電子回折像をFig. 7(a),(b)に示す。デバイシェラーリングは、グラファイトの(0002), (1010), (1120)面からの反射に対応している。一方、回折スポットは、Niの(240), (331)面に対応していた。これらの結果から、CNFの先端に、Niの単結晶微粒子が形成されていることがわかった。ICPCVDを行う前に、Ni薄膜は多結晶であると考えられることから、ICPCVDのプロセス中に200°Cの低温で多結晶薄膜から単結晶微粒子に変化したと考えられる。次に、Fig. 7(c),(d)は、Fig. 6(a)で示したCNF中のそれぞれAおよびBの位置におけるエネルギー分散型X線分光法(EDX)スペクトルを示す。これらの結果より、CNFの先端の微粒子は、NiとCで構成されており、CNF

本体は、Cで構成されていることがわかった。両方のスペクトルの8 keVあたりに現れるCuのピークは、試料ホルダーからのものである。EDX分析の結果は、高純度な配向CNFが合成されたことを意味している。

Fig. 8に200°Cで合成されたCNFのラマンスペクトルの水素ガス導入量依存性を示す。2つのピーク(Gバンド, Dバンド)が $1,590\text{ cm}^{-1}$ と $1,350\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ観察される。GバンドとDバンドは、それぞれCNFとCNFに付着しているカーボン微粒子からの信号であると考えている。導入される水素ガスのメタンガスに対する体積比が増加するにつれてDバンド強度が減少し、一方、Gバンド強度は水素ガスの体積比約30%で最大となった。これらの結果は、カーボン微粒子が水素によってエッチングされるが、水素ガスの体積比が増加するとカーボン微粒子だけでなく、CNFそれ自身もエッチングされることを示唆している。このように、CNFの低温成長において、水素ガスの導入量には最適値が存在し、Dバンドに対するGバンド強度比が高くなる傾向が見られた。

Fig. 3およびFig. 5で示したように、原料ガスとしてメタンガスのみを用いた場合、400°Cより低温では、CNT/CNFの成長が観察されず、原料ガスとしてメタンガスに水素ガスを添加することにより200°Cで高配向CNFが成長するという結果から、水素ガスを原料ガスに加えることにより、CNT/CNFの配向成長が促進されたと考えられる。水素プラズマは、薄膜成長においてエッチング作用を及ぼすことが報告されており[10]、CNT/CNFの配向成長に、先に述べた基板バイアス電圧や成長温度の効果に加えて、水素のエッチング効果が影響していると考えている。すなわち、CNT/CNFの低温合成では、カーボン粒子や、アモルファスカーボンが形成されやすく、それらの副生成物がCNT/CNFの成長核となる触媒金属微粒子に堆積し、触媒能を著しく低下させる[10, 11]。水素プラズマによって、触媒金属微粒子上の副生成物がエッチングされることにより、触媒能が維持され、高配向CNT/CNFの生成を促進したものと考えている。

3.3 まとめ

基板に対して垂直に配向したCNT/CNFは、電子源、分子センサー、スーパーキャパシターなどの様々な応用が期待されている。ここで、水素ガスとメタンガスの混合ガスを用いたICPCVDを用いて、高配向CNTの合成(500°C)や、高配向CNFの合成(200°C)に成功した結果について紹介した。作製したCNT/CNFは、先端がNi微粒子でキャップされた良質のグラファイトから構成されており、その低温合成には水素プラズマによるエッチング効果が重要な因子であることを見出した。垂直配向CNT/CNFの低温合成は従来困難であったが、ここで紹介した手法は、CNT/CNF素子の作製プロセスの低温化に大きく貢献すると期待される。

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).

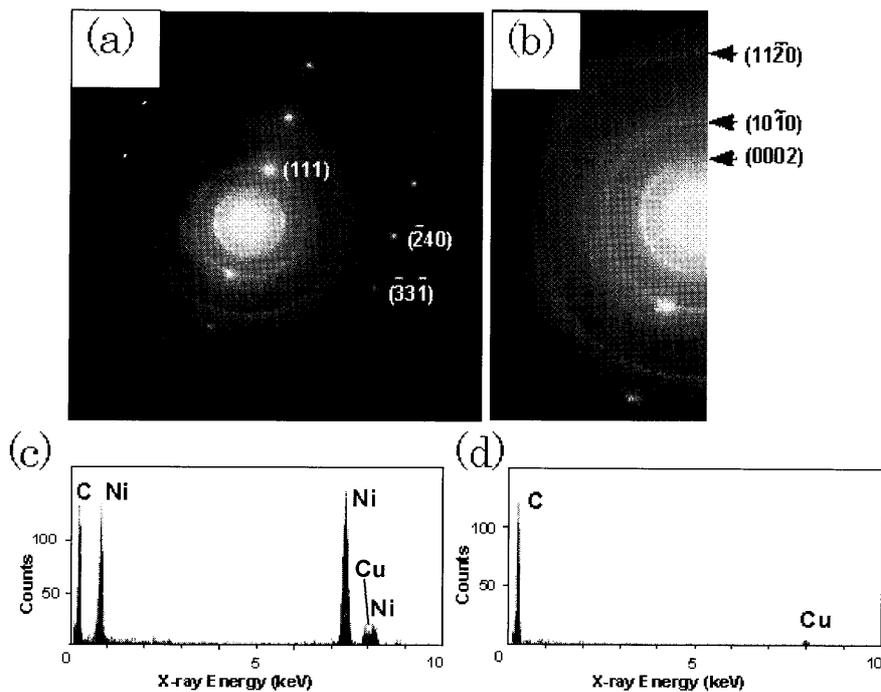


Fig. 7 (a) Selected electron diffraction pattern of a catalyst metal nanoparticles, (b) selected electron diffraction pattern of an aligned CNF, (c) EDX spectrum of a catalyst metal nanoparticle, (d) EDX spectrum of an aligned CNF.

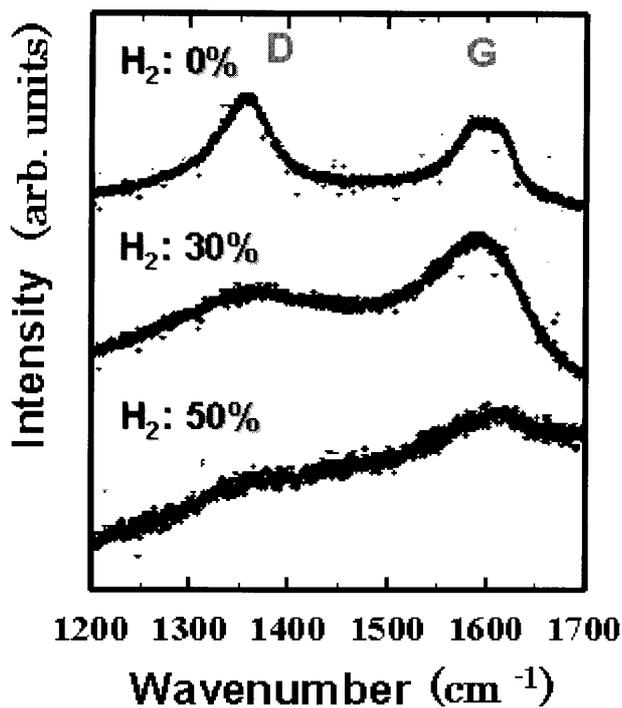


Fig. 8 Raman spectra of aligned CNFs grown with different H₂-to-CH₄ volume ratios.

- [2] A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Klein, D.H. Lowndes and M.L. Simpson, *J. Appl. Phys.* **97**, 041301 (2005).
- [3] M. Katayama, S. Honda, T. Ikuno, K.-Y. Lee, M. Kishida, Y. Murata and K. Oura, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **2**, 244 (2004).
- [4] M.A. Lieberman and A.J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (Wiley, New York, 1994).
- [5] J.B.O. Caughman, L.R. Baylor, M.A. Guillorn, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes and L.F. Allard, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1207 (2003).
- [6] L. Delzeit, I. McAninch, B.A. Cruden, D. Hash, B. Chen, J. Han and M. Meyyappan, *J. Appl. Phys.* **91**, 6027 (2002).
- [7] S. Honda, M. Katayama, K.-Y. Lee, T. Ikuno, S. Ohkura, K. Oura, H. Furuta and T. Hirao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L441 (2003).
- [8] K.-Y. Lee, M. Katayama, S. Honda, T. Kuzuoka, T. Miyake, Y. Terao, J.G. Lee, H. Mori, T. Hirao and K. Oura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L804 (2003).
- [9] T. Ikuno, M. Katayama, S. Takahashi, K. Kamada, S. Hiwataishi, S. Ohkura, S. Honda and K. Oura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6717 (2003).
- [10] Y.C. Choi, D.J. Bae, Y.H. Lee, B.S. Lee, G.S. Park, W.B. Choi, N.S. Lee and J.M. Kim, *J. Vac. Sci. & Technol. A* **18**, 1864 (2000).
- [11] Y.M. Shyu and F.C.N. Hong, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 1241 (2001).