

CVD法によるグラファイト薄膜と カーボンナノチューブの作製

湯田坂 雅子・菊 地理 恵

新技術事業団 ☎214 川崎市多摩区東三田3-10-1

(1995年12月26日受理)

Preparation of Graphite Thin Films and Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition

Masako YUDASAKA and Rie KIKUCHI

ERATO JRDC, 3-10-1 Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214

(Received December 26, 1995)

グラファイト薄膜とグラファイトが円筒となったカーボンナノチューブの作製法は似ていることが予想されたので、その作製法について比較した。気相化学蒸着 (CVD) 法によりグラファイト薄膜を1000℃以下で作製することを試みた結果、Ni板または厚さ100 nm以上のNi薄膜を基板として用いるとグラファイト薄膜が600℃以上で得られることがわかった。カーボンナノチューブは厚さ5 nmのNi薄膜を石英ガラス基板上に蒸着したものを基板として用いて、700℃でCVDを行うと得られることがわかった。カーボンナノチューブが得られる温度とNiの厚みが狭い範囲に限られていることからカーボンナノチューブの核形成について考察をすることができた。

1. ま え が き

炭素原子のみでできている物質にはダイヤモンドや、グラファイト、そして分子 C_{60} に代表されるフラーレンやカーボンナノチューブなどがある。ダイヤモンドは薄膜のエレクトロニクスへの応用が期待され、 C_{60} はアルカリ金属との錯体で示した高い超伝導転移温度、33K、によって興味をもたれ、研究が進んでいる。

一方、グラファイトは炭素の結合が層面内で完結しているため、層表面のダングリング結合が少ないとか、インターカレーションしやすいなどという利点があるにもかかわらず、エレクトロニクス分野への応用やその基礎的研究があまり進んでいない¹⁾。その主な原因であるものろいという欠点を回避するためにはグラファイト薄膜を作製することが有効であると考えて研究を行ってきた。いくつかある作製法のうち比較的簡単な気相化学蒸着 (CVD) 法を試みた。CVD法によるグラファイト薄膜作製は、30年ほど前に成功したという報告があり²⁾、その後、少しず

つ研究が進められてきた³⁾。本研究では、特にエレクトロニクス分野への応用を考慮して、1000℃以下のなるべく低温でグラファイト薄膜作製を十分検討した。

カーボンナノチューブは研究の歴史がまだ浅い⁴⁾こともあってグラファイトに比べ研究が遅れているが、理論的に予測されている興味深い性質のために関心を集めている⁵⁾。カーボンナノチューブの研究において最大の課題である低収率改善のためには、生成機構、特に核形成を明らかにする必要がある。ところで、グラファイト薄膜を円筒状に丸めて直径が1 nm弱から数10 nmで長さが数 μ m以上にしたのがカーボンナノチューブなので、本研究ではカーボンナノチューブの生成機構はグラファイト薄膜のものとあまり変わらないはずであると考えた。そして上述の薄膜の実験に際して、カーボンナノチューブ生成の核になるようなNi微粒子を加えた結果、カーボンナノチューブが得られ、更に、グラファイト薄膜の生成機構をもとにしてカーボンナノチューブの核形成についても知見を得ることができたので報告する。

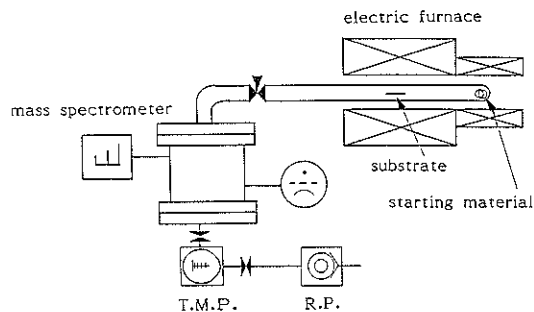
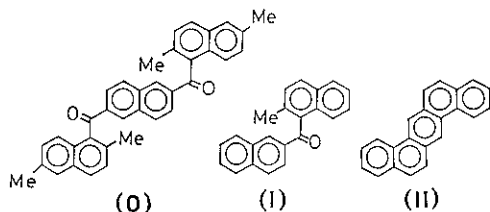


図1 CVD装置の概略図

2. グラファイト薄膜

2.1 グラファイト薄膜の作製方法

グラファイト薄膜作製の原料には、易グラファイト化物質として知られているオルトメチルジアリルケトン、芳香族化合物、脂肪族化合物を用いた。オルトメチルジアリルケトン、(0)と(I)，とジベンツアントラセン、(II)，の構造を下に示す。以後、これらの物質は、(0)，(I)，(II)で表すことにする。基板は、Ni, Pt, Pd, Coなど様々な金属、石英ガラス、サファイアを検討した。金属基板はアセトン超音波洗浄を数回繰り返した後乾燥させて使い、他の基板はアルカリ洗剤超音波洗浄を5~10分行い、純水で流水洗浄した後乾燥させて用いた。CVDの装置は原料が蒸気圧の低いとき、2か所で温度制御をするタイプのもの(図1)を、原料の蒸気圧の高いときはニードルバルブで原料の供給速度を制御するタイプのものを用いた。原料の供給速度は蒸着速度数1 nm/分以下になるように制御し、蒸着は通常数時間とし、蒸着時の真空度は 2×10^{-7} Torr程度とした。



2.2 グラファイト薄膜の構造

原料に(I)，基板にNi板と石英ガラス板を使い、さまざまな温度でCVDを行い得られた薄膜に対してX線回折を測定した。グラファイトの(002)回折線のピークから求めた面間距離(d_{002})と半値幅(FWHM)の基板温度依存性を図2に示した。得られたグラファイトの d_{002} の値は、六方晶グラファイト($P6_3/mmc$)の0.3354 nmと大体一致しており、かつ、FWHMはユニオンカーバイド社のZYAグラ

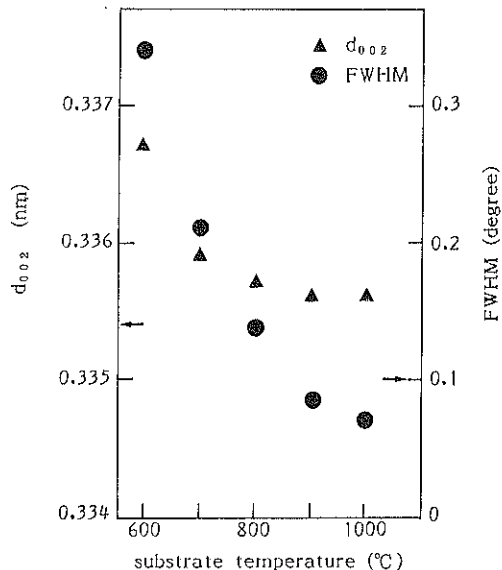


図2 CVD法で得られた薄膜のグラファイト(002)X線回折ピークよりもとめた層間距離(d_{002})と半値幅(FWHM)の基板温度依存性

ファイトのFWHM, 0.1°, とほぼ一致していることがわかる。600°Cで d_{002} とFWHMの値がやや大きいのは、結晶粒子サイズが小さいためと考えられる。一方、石英ガラス板を基板として用いると800°C以上でしか薄膜ができず、そのグラファイト(002)回折線は幅広で、 d_{002} は0.3479 nmという大きな値となっていた。以上の結果から、Ni基板上ではグラファイト薄膜が得られるのに対して、石英ガラス基板上に得られたものの構造は乱れていることがわかる。

上述したのと同様な結果が、原料に(I)，基板にNi板と石英ガラス板を用いて得られた薄膜のラマン散乱スペクトルの基板温度依存性(図3)からもいえた。1585 cm^{-1} にある鋭いピークはグラファイトに特有のものである。基板温度600°Cで作製した薄膜のスペクトルに現れている1360 cm^{-1} の小さなピークはグラファイトが層に平行な方向にはあまり成長しなかったことを示している。1585 cm^{-1} と1360 cm^{-1} のピークの面積比から層面内でのドメインサイズが約20 nmと見積もることができる⁹⁾。600°Cのときにはドメインサイズが小さくなったものの、Ni基板上にはグラファイト薄膜が成長していることがわかる。しかし、石英ガラス基板上に成長した薄膜のラマンスペクトルは非常に幅の広いピークを示しており、X線回折から得られた結果と同様に、乱れた構造であることがわかる。

2.3 グラファイト薄膜構造の原料依存性

以上のようにX線回折とラマンスペクトルを測定して薄膜の構造を確認することができるので、様々な原料に

対しても同様な実験を行ったところ、Table 1のような結果が得られた。(I)とベンゼンを使うと600℃でもNi基板上にグラファイト薄膜が得られた。シクロヘキサンとアダマンタンを用いると700℃まで得ることができた。また、(II)とナフタレンは700℃ですでにグラファイトの成長速度が遅くなり、かつ、グラファイトの面内ドメインサイズも小さくなっていた。(0)を原料とすると800℃までしかグラファイトが生成しなかった。このような結果から、なるべく低温でグラファイトを作製するためには、(I)かベンゼンを使えばよいことがわかる。Ni基板を用

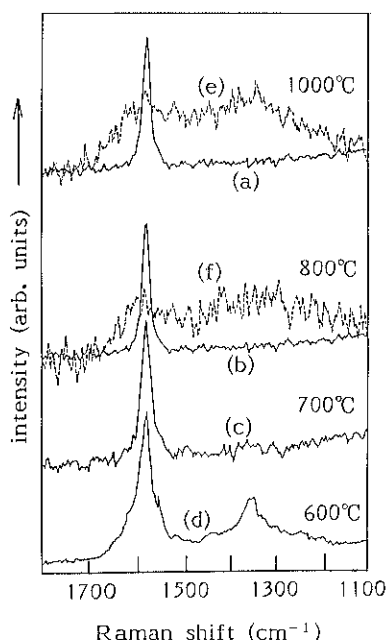


図3 CVD法で得られた薄膜のラマンスpektrルの基板温度依存性。基板はNi板(実線；(a)–(d))と石英ガラス板(破線；(e),(f))

Table 1 Starting material dependence of graphite formation on Ni substrate kept at various substrate temperatures (Ts).

Ts (°C)	1000	900	800	700	600	500
(0)	○	○	○	×	×	×
(I)	○	○	○	○	○	×
(II)	○	○	○	○	○	×
benzene	○	○	○	○	○	×
naphthalene	○	○	○			
cyclohexane	○	○	○	○		
adamantane	○	○	○	○		

○ graphite, ○ graphite with small basal dimension, × amorphous carbon with or without hydrogen

いると、800℃以上では原料にあまり依存せずグラファイトが生成する一方、700℃以下でのグラファイト生成では原料依存性が顕著となった。さらに、500℃以下では、原料に依らずグラファイトが得られなかった。

2.4 グラファイト薄膜構造の基板材質依存性

原料に(I)を用いたグラファイト薄膜作製における基板材質依存性をTable 2に示した。Ni板上には600℃以上で、Pt板上には900℃以上でのみ、PdとCo板を用いたときは800℃以上でグラファイトが成長した。石英ガラスやサファイアを基板に用いると、a-C薄膜が800℃以上で得られた。他の金属、半導体を基板として用いると、カーバイトが得られることが多く、グラファイトは得られなかった。

Table 2から、Niは有機物をグラファイトにする能力が際立っていることが明らかなので、それがどのような機構によるものなのかを調べるために、CVDを行っている際に排出されてくる気体の質量分析を行った。600℃と700℃においてNi基板上に(I)と(II)からグラファイトができる場合と石英ガラス基板上にa-Cが生成する場合を比較すると、前者の場合の質量スペクトルに現れたH₂⁺のピーク強度は後者の場合の強度より大きかった。これはNiにより原料からの脱水素が促進されていることを示している。一方、600℃と700℃でグラファイトができない(0)の場合には、Niによる脱水素促進は見られなかった。したがって、600℃と700℃では、原料からの脱水素がNiにより促進される場合にのみNi上にグラファイトが生成するという関係があることがわかった。(0)からの脱水素がNiにより促進されなかったのは、(0)が熱分解しやすいので、炭素化が進んだ炭化水素がNi表面を覆い、Niのグラファイト生成作用を抑制したためかもしれない。

ところで、800℃以上では、Niの有無にかかわらず脱水素がおこったので、グラファイトの生成に対するNiの働きは脱水素だけでは説明しきれない。800℃以上ではNiと炭素が溶け合い炭素がグラファイトとして再結晶するために、原料に依存せずにグラファイト薄膜ができると考

Table 2 Substrate material dependence of graphite formation using starting material (I).

Ts (°C)	1000	900	800	700	600	500
Ni	○	○	○	○	○	×
Pt	○	○	—			
Pd	○	○	○	—		
Co	○	○	○	—		
Q.G.	×	×	×	—		

○ graphite, × amorphous carbon with or without hydrogen, — no deposition Q.G. means quartz glass.

えられたので確認した⁹⁾。(I)を使い石英基板上に900℃でCVD法によりa-C薄膜を作製し、さらにその上にNi薄膜を200 nm真空蒸着した(Ni/C薄膜)。これを真空中にて様々な温度で熱処理した後、X線回折とラマン散乱スペクトルを測定した。700℃ではa-Cはグラファイトに変わっていなかったが、800℃以上では、a-Cがグラファイトに変わっていることがわかった。よって、Niと炭素がいったん溶け合ったのち炭素がグラファイトとして析出する現象は800℃以上で顕著になることがわかった。また、蒸着速度依存性を調べた結果、蒸着速度が速すぎると800℃以上でもNi基板上にグラファイトが得られず、a-C

が得られた⁹⁾。これは炭素がNiに溶けて、グラファイトとして再結晶する速度が炭素蒸着速度より遅かったためと考えられる。このようにして、Ni金属板状へのCVDによるグラファイト薄膜生成機構が温度によりことなることが明らかになった。

2.5 金属薄膜上へのグラファイト薄膜作製

基板であるNi等の金属板はグラファイト薄膜の電磁気的性質を調べる際、邪魔となってくる。そこで、なるべく薄い金属薄膜、ここでは、厚さ1~100 nmのNi真空蒸着薄膜を用いた。Ni薄膜を石英ガラス板に直接蒸着したものを加熱すると、Ni薄膜は熱により凝集してしまい凹凸が生じたり、粒状になったりしてしまう。その様子は、Ni薄膜を真空中700℃で2時間熱処理したものの電子顕微鏡写真(図4(a)~(d))に見ることができる。このようなNi薄膜の熱による変形は、グラファイト薄膜の形状にも影響を及ぼし、凹凸のあるもの、粒状、ファイバー状のものができた(図4(e)~(h))。これらのラマンスペクトル(図5)やX線回折を測定した結果、結晶性の良いグラファイト薄膜は、Ni膜厚が100 nm以上の時に得られることがわかった。また、粒状やチューブ状のものは、グラファイト構造をとっていることがラマンスペクトル(図5)からわかった。しかし、それらのX線回折はグラファイトの層構造が薄いまたは層構造ができていないことを示していた。Niの厚みが1 nmのときには、a-C薄膜がわずかに蒸着されただけであった(図4)。温度を600℃、800℃、1000℃と変えて検討したところ、700℃の場合と同様に、Niの凝

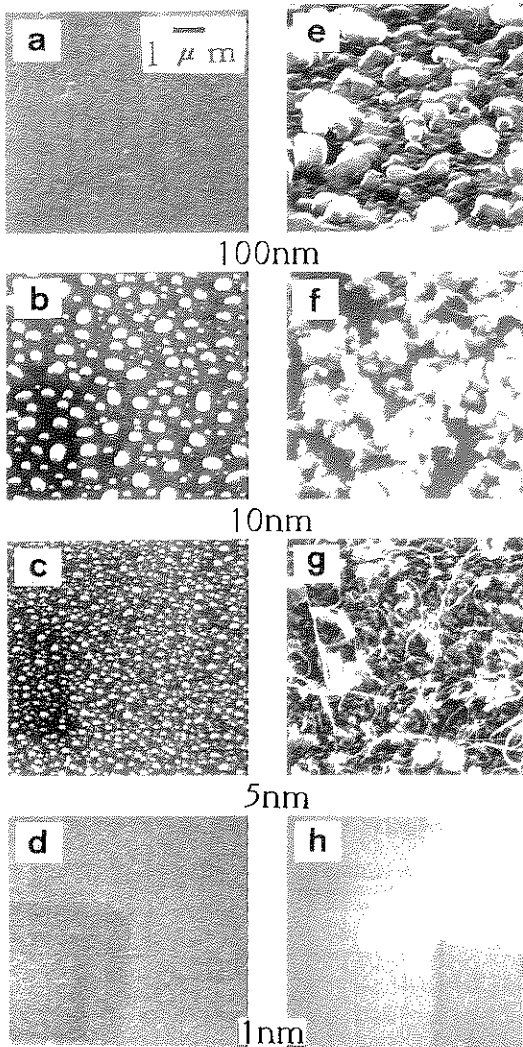


図4 700℃ 2時間熱処理したNi薄膜(a~d)とそのうえにCVD法で作製した堆積物(e~h)の電子顕微鏡写真。Ni薄膜の厚みは100 nm(a, e), 10 nm(b, f), 5 nm(c, g), 1 nm(d, h)である

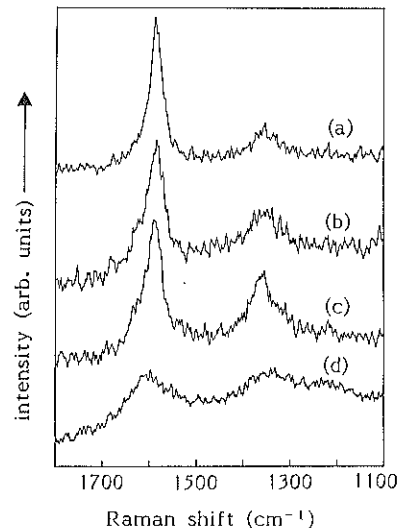


図5 700℃ 2時間熱処理したNi薄膜のうえにCVD法で作製した堆積物のラマンスペクトル。Ni薄膜の厚みは100 nm(a), 10 nm(b), 5 nm(c), 1 nm(d)である。

集が原因で平坦なグラファイト薄膜は得られなかった。

2.6 Ni/C薄膜上へのグラファイト薄膜作製

2.4節で述べたように、a-CがNiと溶解し、グラファイトに変わるので、a-CとNiは親和性に富むと考えられる。そこで、Ni薄膜をa-C薄膜上に蒸着して(Ni/C)、Niの凝集を抑えることにした⁹⁾。

石英基板上に厚さ約70 nmのa-C薄膜を作製し、さらにその上に厚さ1 nm, 5 nm, 100 nmのNi薄膜を真空蒸着して得たNi/C薄膜を基板として用いた⁹⁾。ラマンスペクトルとX線回折測定の結果、グラファイト薄膜が得られることがわかった。電子顕微鏡で観察したところ表面が比較的なめらかであり、図4 (g) のチューブ状のものは見られなかった。これらの結果は、Niと石英ガラスの間にa-C層を挿入すると厚さ5 nm以下のNi薄膜上にも平坦なグラファイト薄膜が作製できることを示している。Niの凝集がa-C層によりある程度抑制されたことがわかる。

Niと石英ガラスの間にa-C薄膜を挿入すると、得られるグラファイト薄膜の配向が揃う傾向にあることもわかった。さらに、石英ガラスをサファイア単結晶基板でおきかえるとグラファイト(002)回折のモザイクスプレッドが0.5°程度まで小さくなった¹⁰⁾。この値は配向が非常に良くそろっているといわれている人工グラファイトのモザイクスプレッド0.4°と比べても見劣りしない値であった。ここで、モザイクスプレッドとはロックンギ法というX線回折測定法で得られたピークの半値幅のことで、値が小さいほど配向がそろっていることになる。

3. カーボンナノチューブの作製と評価

3.1 カーボンナノチューブの作製

実験装置は2.1節で述べたものと同じである。原料は(I)を用い、その供給速度はグラファイト薄膜作製時と同じにした。ガラス基板上に蒸着したNi薄膜を 1×10^{-7} Torrの真空中700℃で数時間熱処理してNi微粒子を作製し、真空中に保ったまま、CVDを行った。このとき、Ni薄膜の膜厚と熱処理温度を変えることによってNi微粒子サイズを制御した。この方法は我々がはじめてカーボンナノチューブ作製に際して採用したNi微粒子サイズ制御法である。これまでの研究では、あらかじめ用意した金属微粒子を使ったり、フェロセンなどを熱分解するなどして鉄微粒子が作られてきた。これら従来法に比べて、Ni薄膜から微粒子を作る方法は取り扱いが簡単うえに、Ni微粒子を空気に触れさせずにCVDが行えるという利点がある。

3.2 カーボンナノチューブ生成に及ぼすNi微粒子サイズと成長温度の影響

図4 (g)に現れているファイバー状のものはカーボンナノチューブであることが確かめられた。チューブは図6に示したように中空で、壁は層構造をとっており、内径約10 nm、外径約30 nmであることがわかる。SEM像を見たところ、長さは数 μm になっていることが確かめられた。制限視野電子線回折からグラファイト(002)と(004)回折スポットが見られ、 d_{002} と d_{004} はそれぞれ0.34 nmと0.17 nmであった。図6のTEM像で中空内に見られる黒いシ

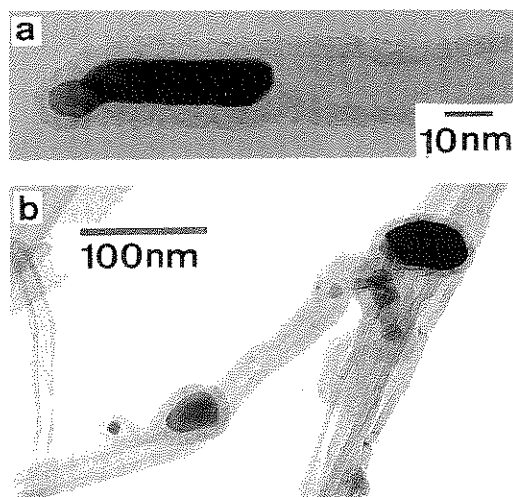


図6 700℃ 2時間熱処理した厚さ5 nmのNi薄膜の上にCVD法で作製した堆積物の透過電子顕微鏡写真

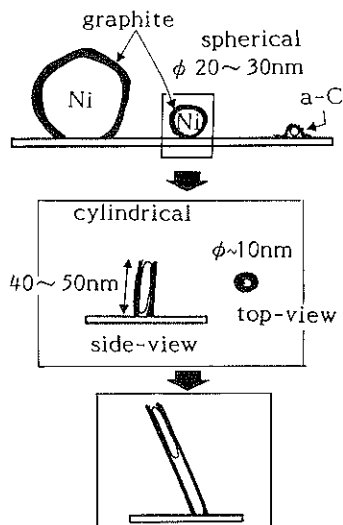


図7 Ni微粒子を核としたカーボンナノチューブの生成モデル

リンダー状の物質は、制限視野電子線回折と元素分析によりNi結晶であることも確認した¹¹⁾。SEM像をよく見ると、700℃のCVDにおけるカーボンナノチューブ生成は、Ni微粒子サイズが20~30 nmのときに限られていることがわかった。

温度が800℃以上のときと600℃のときにはNi微粒子サイズにかかわらずカーボンナノチューブが生成しなかったので、カーボンナノチューブはNiを触媒として用いたときには、温度が700℃付近でNi微粒子サイズが20~30 nmという非常に狭い条件のときに限られていることになる。800℃以上では2.4節で述べたように、Niと炭素が溶け合って炭素がグラファイトとして再結晶する傾向が著しいのでチューブになりにくく、600℃ではNi微粒子サイズが適当な大きさにならなかったためチューブが成長しなかったのであろう。

3.3 カーボンナノチューブの核形成

3.2節で述べた内容から、図7に示したようなカーボンナノチューブの生成機構が考えられる。すなわち、直径20~30 nmのNi微粒子表面をCVDにより成長したグラファイトが覆うようになると平面構造をとって最も安定なグラファイトは不安定となる。そうするとNi微粒子とその表面のグラファイトがともに細長く変形し、Niシリンダーとカーボンナノチューブになるのではないかと考えられる。Ni微粒子サイズが大きいとこのような不安定性は現れずそのまま存在すると考えられ実際図6bには大きなNi微粒子をグラファイトが取り囲んでいるものが見られている。Ni微粒子サイズが小さいとa-C状のものがNi微粒子を取り巻いているのが認められた(図6b)。上述のモデルは、カーボンナノチューブの核形成に相当しており、今回はじめて提案されたものである。核形成後の成長モデルは我々の実験ではわからないが、Niシリンダーがしばしばチューブの先端に存在している(図6a)ので、次のように考えた。2.4節で述べたように700℃ではNiと炭素との間には溶け合うというような強い相互作用がほとんどないのでNiシリンダーはカーボンナノチューブ内を移動しやすくなっているであろう。Niシリンダーがカーボンナノチューブ内を移動しチューブ先端に位置して、新たに降りかかって来た炭素(あるいは炭化水素)からグラファイト構造を作りだしNiシリンダー自身の先端表面を覆いつつカーボンナノチューブが長さを増して行くものと考えられる。このようなチューブ成長モデルは

既に提案されており、我々の系にたいしてもOberlinら¹²⁾のモデルが当てはまる。

4. 終わりに

有機物のグラファイト化の研究には長い歴史があり、様々な問題が未解決のまま残されている。たいいていの場合、実験系が多くの因子を含んでいるので解析が大変難しくなっているように見える。本研究では、真空CVD法という簡単かつ清浄な方法を採用し、選択した条件下で幅広くデータをとった。その効果あって、複雑な現象がある程度まで分離できたので、グラファイト薄膜やカーボンナノチューブの生成機構に関して議論することができた。今後はNi以外の金属にも研究を広げて、金属による有機物のグラファイト化の差がどのような原因によるのか検討していきたい。

謝 辞

以上の研究は以下の人々との共同研究である。(敬称略) 松井文雄、加茂宏明、田坂公志、大木芳正、吉村進(以上吉村バイ電子物質プロジェクト)、太田悦郎(群馬大学工学部材料工学科)。

文 献

- 1) K. Matsubara, K. Sugihara and T. Tsuzuku: Phys. Rev. B. **969**, 41 (1990).
- 2) A. E. Karu and M. Beer: J. Appl. Phys. **37**, 2179 (1966).
- 3) P. L. Walker, Jr.: Carbon **261**, 28 (1990).
- 4) S. Iijima: Nature **354**, 56 (1991).
- 5) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito: Carbon **33**, 883 (1995).
- 6) K. Kinoshita: "Carbon" (Wiley, Toronto, 1988) p. 120.
- 7) M. Yudasaka, K. Tasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, E. Ota and S. Yoshimura: J. Vac. Sci. Tech., A **13**, 2142 (1995).
- 8) M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, E. Ota and S. Yoshimura: Appl. Phys. Lett. **65**, 46 (1994).
- 9) M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, E. Ota and S. Yoshimura: Thin Solid Films in press.
- 10) M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, E. Ota and S. Yoshimura: Carbon in press.
- 11) M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, E. Ota and S. Yoshimura: Appl. Phys. Lett. **67**, 2477 (1995).
- 12) A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama: J. Cryst. Growth **32**, 335 (1976).