

## Formation of Branched Carbon Nanotube Structure by Additional Supply of Growth Catalysis

Akira TAKAHASHI\*, Yohei SAKAMOTO\*, Toshiro KASUYA\* and Motoi WADA\*

(Received April 20, 2007)

Growth catalysis coating prior to a plasma enhanced chemical vapor deposition realizes homogenous carbon nanotube (CNT) layer. Sputter deposition of Ti, Fe, Mo and Ni on Si substrates modifies the deposited carbon nanostructure on the substrates immersed in a H<sub>2</sub> diluted CH<sub>4</sub> plasma sustained by a radio-frequency magnetron discharge. Among the tested materials, Ni has realized the smallest size nanostructure. Proper bias voltage applied to the Si substrate helped carbon nanotube align perpendicularly to the substrate. Further addition of Ni catalysis during plasma deposition process has formed a peculiar structure of the grown carbon nanotubes having several branches directed to the radial direction. Procedures to supply Ni catalysis directly affected the structure of the formed nanotubes.

**Key words:** carbon nanotube, carbon nanowall, plasma material synthesis

**キーワード:** カーボンナノチューブ, カーボンナノウォール, プラズマ合成

## 成長触媒追加供給による樹枝状炭素ナノチューブ構造の形成

高橋 瑛\*, 坂本 陽平\*, 粕谷 俊郎\*, 和田 元\*

### 1. はじめに

炭素の同素体としては、もともと炭素原子が正四面体状三次元的に sp<sup>3</sup> 結合したダイヤモンドと、炭素原子が六角形蜂の巣状に sp<sup>2</sup> 結合した二次元のシート（グラフェンシート）が平行に積み重なったグラファイトの存在が知られていたが、炭素の新たな第三の同素体としてフラーレン（fullerene）が発見され<sup>1)</sup>、その後フラーレンの多量合成法が見つかって間もなく、グラフェンシートが二から数十層にも重なった構造の多層カーボンナノチューブ（Multi-walled carbon nanotube, MWNT）が発見された<sup>2)</sup>。また、その二年後にはグラフェンシートが一層だけ円筒状に閉じた単層カーボンナノチューブ（Single-walled carbon nanotube, SWNT）が発見され

た。更に最近になって2次元カーボンナノ構造体であるカーボンナノウォール（Carbon nanowall, CNW）の存在も確認された。

CNTは、グラフェンと呼ばれる炭素六角網面（ハニカム構造のネット）がナノメートルオーダーの直径の円筒に丸まったシームレスの中空の管（チューブ）である。長さは10 μmを超えることも多く、大きなアスペクト（長さ/直径）比をもつ。CNTは、グラフェンの丸め方（直径とカイラリティ）に依存して、金属にも半導体にもなる特異な電子的性質を示し、力学的には最高の引張強度と大きなヤング率（縦弾性率）を有する。発見直後から注目されたCNTは、ナノテクノロジーの代表的な新素材として未だに多く研究が行われている。ナノオーダーの直径であることに加え、特異な物理特性を有しているため、そのデバイスへの応用可能性も多岐に亘って

\* Graduate School of Engineering, Doshisha University, Kyoto.  
Telephone: +81-774-65-6823, Fax: +81-774-65-6804, E-mail: mwada@mail.doshisha.ac.jp

いる。半導体性を有する SWNT のバンドギャップを利用したレーザーなどの光学素子、直径が 1 nm 程度で半導体性という特徴を利用した CNT FET (field emission transistor) などの電子素子、ナノサイズで高導電性を示す特徴を利用した LSI 微細配線、先端が鋭いことを利用した FED (field emission display) の電界放出型電子源<sup>3,4)</sup>、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の短針、SWNT の内部に C<sub>60</sub> などのフラーレンを内包したピーポット (peapod) による水素貯蔵、その他バイオセンサー、複合材料など幅広い分野へ応用が期待される。これら応用分野における CNT 特性は徐々に解明されつつあるが、実装において重要な CNT の配置制御・成長方向制御などの決定的な手法は未だ確立されていない。

CNT と同様の成長条件によって CNW が形成される場合もある。CNW の場合、グラフェンシートが数枚～100 枚程度重なって、厚さ数ナノメートルから数十ナノメートルの 2 次元に広がる板状のナノ構造物を構成し、基板に対してほぼ垂直に立った形で成長している。電界放出 (FE: Field emission) においては CNT の放出特性よりも良いということも報告されている。

CNT/CNW の生成方法としては、レーザーアブレーション法、アーク放電法、プラズマ支援化学気相成長 (PECVD) 法等が有力であるが、特に構造体を生成する前に基板上に蒸着する触媒の効果が重要であると報告されている<sup>5)</sup>。本研究では PECVD 法により生成される炭素堆積層のナノ構造が、触媒材料の供給によってどのように変化するかを調査した。特に今回は、今まで堆積層形成の前処理として行われてきた触媒供給を、スパッタ蒸着によって堆積中にも行った場合に生じる、特徴的なナノ構造形成について報告する。

## 2. 実験装置

装置図を Fig. 1 に示す。装置寸法は内径下側電極部に外径 46 mm、内径 33 mm のリング磁石と直径 6 mm の円柱型磁石が設置され、中心付近で効率良くラジカルを生成する。本研究では触媒供給の制御を

行えるよう、既に CNT 生成に供され、効率が高いと報告されている RF マグネトロン放電を採用しつつ<sup>6)</sup>、CNT 堆積ターゲットへの触媒供給に対して制御自由度が高くなるよう、平板型マグネトロン構造としている。また、DC バイアスは与えず、電源から直接容量結合により、RF 電力を供給した。

RF 電極とカーボンナノ構造体を生成する Si 基板ターゲットの距離は 20 mm に保たれていて、最大入力 720 W の赤外線放射加熱型ヒータが取り付けられている。赤外線放射により、基板を電氣的に絶縁した状態で最高温度 800°C を維持できる。基板には放電を維持する高周波電源とは別に、直流電圧を印加することにより、シース内に入るイオンのエネルギー制御を行う。

原料ガス、及びスパッタリング用放電ガスはスローリークバルブを通じて供給する。直線導入端子先端に取り付けられた触媒金属は RF 放電電極上に設置することができ、スパッタリング終了時にはサイドアーム側に引き戻されてプラズマ領域外に保持される。CNT 生成時の運転を数 Pa 数十分で行うため、バイトン O-リングを用いており、ターボ分子ポンプによる排気で到達真空度は  $4 \times 10^{-4}$  Pa である。

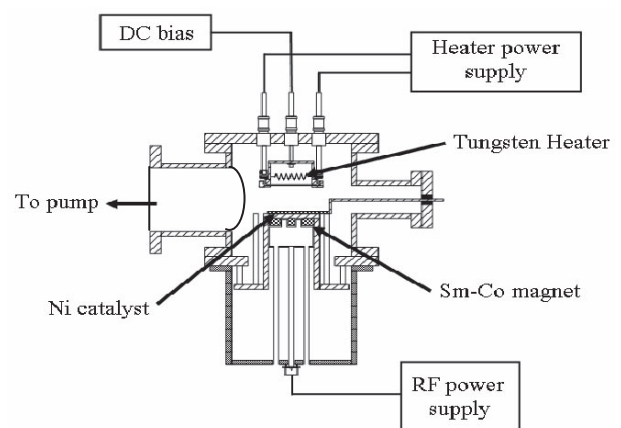


Fig.1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

### 3. 実験方法

#### 3.1 触媒種による構造変化

触媒の種類を変化させることによるカーボンナノ構造体の成長変化を観察した。成膜条件として、基板を 600 °C まで加熱し、チャンパー内にアルゴン 4 Pa を導入した後、RF 電力 (13.56MHz) 150 W を投入し、5 分間マグネトロンスパッタを行って、触媒を基板に蒸着する。その後、アルゴン 4 Pa を維持した状態で 3 分間の放電休止時間を取る。チャンパー内にメタン 5 Pa を導入し、RF 電力 200 W を投入して、PECVD 法により 30 分間の成膜を行う。この条件を基準として Ni, Ti, Mo, Fe と触媒種を変化させた。

#### 3.2 触媒蒸着パターンの変化

触媒蒸着パターンを変化させることにより生じるカーボンナノ構造体の成長形態の変化を観察した。2.1 と同じ手順で触媒を蒸着した後、水素圧 3 Pa を維持した状態で 3 分間の放電休止時間を取る。チャンパー内をメタン 5 Pa, 水素 3 Pa で全圧 8 Pa とし、チャンパーに対して -10 V の直流負バイアスを印加した。投入 RF 電力を 200 W として、PECVD 法により 30 分間の成膜を行う。この条件を基準として、成膜中に触媒材料をチャンパー端に移動させて蒸着を抑制する場合と、CNT 成長中も電極の上に触媒を保持して供給し続ける場合について、サンプル作製を行った。

#### 3.3 基板印加バイアスによる構造変化

2.2 の CNT 生成条件、及び触媒蒸着処理を行った後、基板をチャンパーに対して 0 V, -10 V, -20 V, -50 V にバイアスした状態で RF 電力 200 W の PECVD 法による 30 分間の成膜を行った。この条件を基準として、触媒をスパッタリングの後、成膜時に、チャンパー端に移動させ蒸着を抑制する場合とそのまま電極の上に保持した状態にしたままにする場合について CNT 構造変化を観察した。

### 4. 結果および考察

#### 4.1 触媒種による構造変化

Ni を触媒とした場合のカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 2 (a) に、触媒が Fe の時のカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 2 (b) に、触媒が Ti のときのカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 2 (c) に、触媒が Mo のときのカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 2 (d) にそれぞれ示す。Ni を触媒とする時は幅が 50 nm 程度のカーボンナノ構造体が形成されているのが観察できる。Fe 触媒に対しては直径 50 nm ~ 80 nm 程度のチューブ状のものが成長している。Ti 触媒の時には 40 nm ~ 55 nm 程度のチューブ状のものがランダムに成長している。Mo 触媒の時は FE-SEM での観察で見える限りチューブ形状または壁状のナノ構造体が確認できなかった。像から判断して、グラファイトとして堆積している可能性が高い。Ni 触媒、Fe 触媒と Ti 触媒のナノ構造体を比較すると Fe, Ni 触媒のほうが幾分基板に垂直に成長しているように見える。また、上述したカーボンナノ構造の直径または幅は、Ti, Fe, Ni の順で小さい。これは原子量にほぼ応じた変化である。

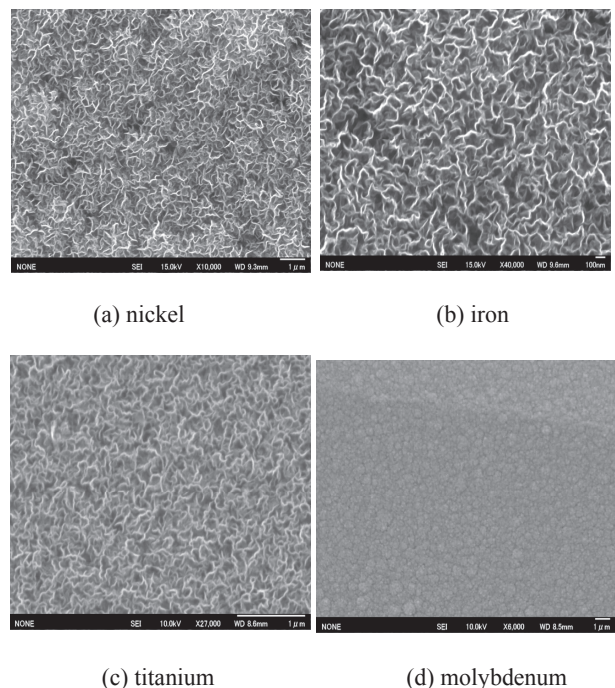


Fig.2. FE-SEM images of carbon nanostructure for different catalysts.

## 4.2 触媒蒸着パターンの変化

成膜時にマグネトロンスパッタエリアから触媒を外してカーボンナノ構造体を生成させた時の FE-SEM 像を Fig. 3 に示す。また、Fig. 3 の堆積物を生成する前の状況として、チャンバー内に Ar 4 Pa を導入し、投入 RF-電力 150 W を 5 分間のスパッタリングを行った直後、装置から取り出して FE-SEM で観察したときの様子を Fig. 4 に示す。基板に対して垂直配向した CNT が Si 基板上に生成されていることが Fig. 3 から分る。チューブの直径は約 60 nm であり、Fig. 4 に観察される基板上にスパッタ蒸着された Ni 触媒の大きさとほぼ等しい。

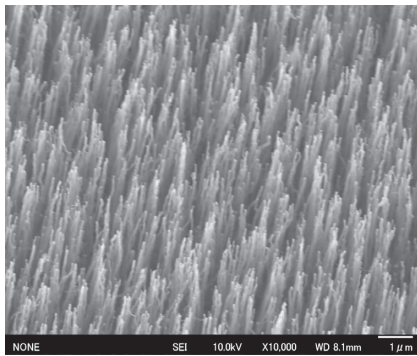


Fig.3. FE-SEM images of CNTs grown on Si substrate prepared with sputter deposited Ni.

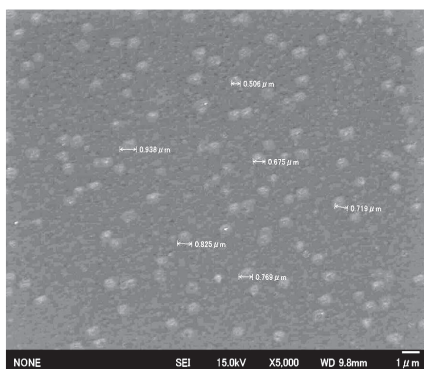


Fig.4. FE-SEM images showing Ni deposited on Si substrate prepared as the starting condition to grow aligned CNTs by PECVD process.

ナノチューブ成長時中にもスパッタエリアに触媒を入れ、成長させた時の FE-SEM 像を Fig. 5 に示す。垂直配向した CNT からさらに放射方向に、ある一定

の間隔で根元から先端まで CNT が成長しているのが確認できる。さらに細かく見ると、放射状に成長している CNT は  $120^\circ$  または  $60^\circ$  の角度間隔をもって成長しているのが確認できる。これは六角グラフェンの  $120^\circ$  と対応している。また、枝の先端部は幹部と比較して細いように見える。実際に細いようなら、通常の MWNT と比較して、より優れた電子放出特性を有している可能性もある。

Fig. 5 に見られるような樹枝状 CNT 構造はナノチューブ側面に Ni が付着し、新たな成長核の形成となって枝部分の伸長を促したものと考えられる。そこで CNT 成長期間の Ni 供給を制御することにより、実際に Ni 供給がこの構造の決定要因であるか確認する実験を行った。成膜時の最初の 5 分間、スパッタエリアに触媒を設置した時のカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 6 (a) に、最後の 5 分間スパッタエリアに触媒を設置した時のカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 6 (b) に示す。初めに Ni を供給した場合には、若干の乱れはあるものの、ほぼ配向した CNT の先端部分が観測される。他方、最後の 5 分間に供給したときには、先端部に樹枝化が観測される。ただし、Fig. 5 に比べて枝部分の成長が顕著で無く、Ni 付着後の成長期間が不十分であった可能性が高い。更に実験条件を広げ、枝部の形成過程と成長過程に分けた精密な調査が必要である。

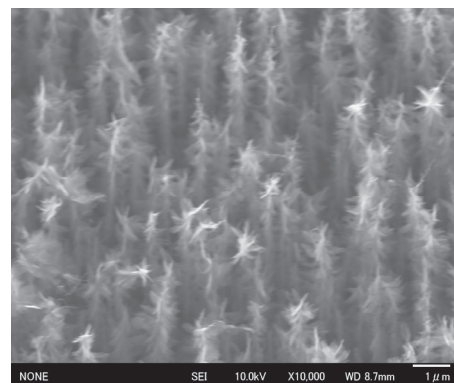


Fig.5. FE-SEM images of carbon nanostructure prepared with Ni sputtering supply onto the substrate during CNT growth.

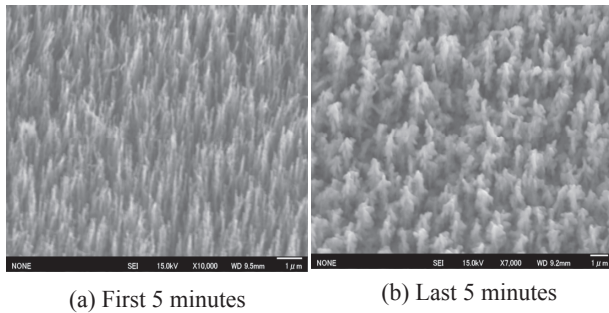


Fig. 6. FE-SEM images of carbon nanostructures for different time schedules to supply Ni catalysts.

### 4.3 基板印加バイアスによる構造変化

Fig. 3 や Fig. 5 に示す炭素ナノ構造体を作成する際に設定した Si 基板に対する直流バイアスは、放電容器壁面に対して -10V で固定であった。このバイアス電圧を -20V に設定した時のカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 7 (a)、-50V に設定した時のカーボンナノ構造体の FE-SEM 像を Fig. 7 (b) に示す。バイアスが -10V で基板に到達するイオンエネルギーが適当なため、カーボンナノ構造体は潰れずに成長し、さらに樹枝上の構造体が生成されても破壊されない。電圧が -20V、-50V になると、両方とも CNT 形成が CNW 構造に変化しているのが確認できる。更に比較を行うとほぼ同様に見える Wall 幅が、-50V 時において若干細かいようにも観察された。また、両場合について、CNW の壁面は樹枝状の CNT の放射状に成長している角度間隔のほぼ  $120^\circ$  または  $60^\circ$  の角度で互いの壁面同士がつながっているのが確認できた。Ni 供給変化による明確な差異は今までのところ確認されていない。

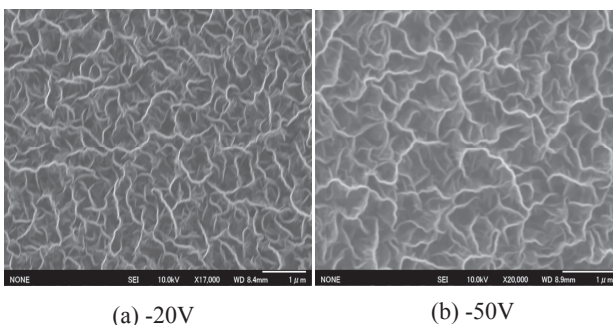


Fig. 7. FE-SEM images of carbon nanostructure for different substrate bias.

## 5. 結言

本研究ではカーボンナノ構造体触媒供給の影響を観察することにより、カーボンナノ構造体の新構造の生成可能性を調査した。

- 触媒の種類に応じて CNT の構造、生成密度も変化する。
- RF-PECVD 法での CNT 生成には基板印加バイアスに適正值があり、それ以外の条件では CNT の構造は崩れる。
- カーボンナノ構造体成長時に触媒ラジカルをナノ構造体表面に適正に供給すると、樹枝状カーボンナノ構造体が生成される。
- 樹枝状カーボンナノ構造体の放射状に成長している枝部分の成長は六角グラフェンの角度と同様の約  $120^\circ$  またはその半分の角度  $60^\circ$  の間隔で成長する。

新ナノ構造体として樹枝状 CNT を生成可能であることが分った。このナノ構造体はチューブの先端部が多くある特徴のある形状なので新たな可能性を秘めている。この樹枝状ナノ構造体がどのような機構で生成されているのか更に研究を継続する。

## 謝辞

本研究の一部は同志社大学界面研究センターの支援に基づいて行われた。

## 参考文献

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, Nature," **318**, 162 (1985).
- 2) S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," Nature, **354**, 56 (1991).
- 3) V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller and Ph. Avouris, "Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates," Nano Lett. **1**, 453 (2001).
- 4) A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi and C. Dekker, "Logic circuits with carbon nanotube transistors," Science, **294**, 1317 (2001).
- 5) Y. Tu, Z. P. Huang, D. Z. Wang, J. G. Wen and Z. F. Ren,

“Growth of aligned carbon nanotubes with controlled site density,” Appl. Phys. Lett. **80**, 4018 (2002).

- 6) T. Hirata, N. Satake, G. -H. Jeong, T. Kato, R. Hatakeyama, K. Motomiya, and K. Tohji, “Magnetron-type radio-frequency plasma control yielding vertically well-aligned carbon nanotube growth,” Applied Physics Letters, **83**, 1119 (2003).