

大気圧非平衡プラズマのマイクロ構造を利用した 垂直配向単層カーボンナノチューブの合成

大西 空摩[†] 野崎 智洋[†] 岡崎 健[†]
Joachim Heberlein[‡] Uwe Kortshagen[‡]

Synthesis of Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes in Micro Structure of Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Plasma

Kuma OHNISHI[†], Tomohiro NOZAKI[†], Ken OKAZAKI[†],
Joachim HEBERLEIN[‡] and Uwe KORTSHAGEN[‡]

Abstract

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is recognized as one of the viable fabrication techniques of carbon nanotubes. The outstanding advantage of PECVD is that free-standing, vertically-aligned carbon nanotubes (VA-CNTs) are synthesized due to the electric field normal to the substrate. This feature draws intense attention for the fabrication of nanoelectronic devices such as high-resolution scanning nanoprobes, interconnects, and field emission devices. However, carbon nanotubes synthesized in PECVD are overwhelmingly carbon nanofibers (CNFs) or multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) with measurable structural defects. Tremendous interest in the preparation and characterization of vertically-aligned single-walled carbon nanotubes (VA-SWNTs) and related applications had not been realized in the scope of PECVD until recently.

Here we present a fabrication technique of high-purity vertically-aligned single-walled carbon nanotubes using atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition. By now, we have developed the atmospheric pressure radio-frequency discharge (APRFD) for this purpose. Although densely mono-dispersed Fe-Co catalysts of a few nanometers is primarily responsible for VA-SWNT growth, carbon precipitation was virtually absent in the thermal CVD regime at 700°C. On the other hand, high-yield VA-SWNTs were grown at 4 $\mu\text{m min}^{-1}$ by applying the atmospheric pressure radio-frequency discharge. The results proved that cathodic ion sheath adjacent to the substrates, where a large potential drop exists, also plays an essential role for the controlled growth of SWNTs, while ion damage to the VA-SWNTs is inherently avoided due to high collision frequency among molecules in atmospheric pressure. In this paper, operation regime of APRFD and tentative reaction mechanisms for VA-SWNT growth are discussed along with optical imaging of near substrate region of APRFD.

Key Words: *Atmospheric pressure plasma, Single-walled carbon nanotubes, Collisional sheath*

1 緒言

大気圧 RF プラズマ CVD は、高価で複雑な真空装置を必要としない長所に加え、低圧プラズマとは大きく異なる独自の反応系が注目を浴び、特に材料合成プロセスへの応用に向けた研究が盛んに行われている[1]。大気圧ではプラズマ CVD において重要であるシース、すなわち電極とバルクプラズマの間に

存在するマイクロスケールの境界領域において粒子衝突が頻繁に生じており、基板へ流入する正イオンが十分に加速しきれない。この大気圧下のシースを特に衝突性シースという。したがって、低圧プラズマにおいて単層カーボンナノチューブ (SWNTs) の合成が困難とされてきた要因である基板へのイオン衝撃、すなわち高エネルギーイオンによる触媒粒子や SWNTs へのダメージが大気圧プラズマでは抑制

受付日: 2006年3月10日, 第43回日本伝熱シンポジウムより受付, 担当エディター: 小原 拓

[†] 東京工業大学 大学院理工学研究科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

[‡] The University of Minnesota, Dept. of Mechanical Engineering (111 Church Street S.E. Minneapolis, Minnesota 55455, USA)

できる可能性がある。現在、低圧プラズマ CVD により合成されている SWNTs は、イオンが成長基板に到達できないリモートプラズマ CVD によるのみ可能であるのに対し[2-3]、大気圧 RF プラズマ CVD では容量結合型プラズマの中に基板を直接設置できる利点もある[4-5]。つまり、大気圧 RF プラズマはイオン衝撃を抑制し、かつシース内部の高電界を利用して SWNTs を配向成長できる可能性があり、低圧プラズマと比較して SWNTs 合成に有利である。大気圧では分子の平均自由行程が 1 μm 以下で、これに伴いシースの厚さも数 100 μm まで縮退する特徴がある。本研究では、分光イメージングにより大気圧プラズマの衝突性シースのマイクロ構造を明らかにすると同時に、既存の真空プラズマプロセスでは合成が困難とされてきた垂直配向 SWNTs を大気圧 RF プラズマ CVD により合成し、その基本特性を明らかにした。

2 実験装置および実験方法

実験には Fig. 1 に示してある金属製チャンバーを用いた。一对の平行平板電極（直径 4 cm）をチャンバー内部に設置しており、上電極に RF 電源（JEOL JRF-300）を接続した。下電極に設置された基板に均一にガスを吹き付けるために、上電極はシャワー電極により構成されている。下電極は GND とし、ヒーターにより 700°C まで加熱できる構造とした。合成基板として、直径 2 インチの Si 基板に Al をマグネトロンスパッタリング（推定膜厚 20 nm）によりコーティングしたものを Fe, Co それぞれ 0.05 wt% のエタノール溶液にディップコートしたものをを用いた[6]。下電極に基板を設置し、チャンバーを 10^{-2} Torr まで減圧した後、He と H₂ の混合ガスを大気圧になるまで供給し、基板温度 400°C で 5 分間大気圧 RF 放電により触媒還元を行った。その後、基板温度を

所望の温度まで上げ、CH₄ を供給して CVD を行った。電圧・電流波形の記録には、オシロスコープ（Tektronix TDS5034B）、電圧プローブ（Tektronix P6015A）、電流プローブ（Tektronix TCP202）を用い、それぞれ Fig. 1 に示す位置で計測した。プラズマのイメージングにはイメージインテンシファイヤ付き CCD カメラ（ANDOR iStar）を用い、Nikon レンズとバンドパスフィルターを併用することで電極間の発光分布を計測した。実験条件の詳細を Table 1 に示す。

3 実験結果と考察

3.1 $\alpha \cdot \gamma$ モード遷移

CVD に先立って、プラズマの発光分布により衝突性シースの特性を調べた。本実験では、SWNTs の成長に伴うプラズマの構造変化を避けるため、Si 基板に Cr をスパッタリングした基板を用いた。また、この実験についてのみ電極間距離は 4 mm とした。基板を設置する下電極は 700°C、上電極は約 300°C であり、大気圧プラズマはほとんど拡散しないため、両電極に対してほぼ対称なプラズマが形成される。Fig. 2 に CH (432 nm) の発光分布を示す。ただし、

Table 1 Experimental conditions.

Substrate temperature [°C]	600, 650, 700
Synthesis time [min]	1, 3, 5, 10, 20, 60
Gas flow rate [$\text{cm}^3\text{min}^{-1}$] (at 25 °C and 101 kPa)	He :CH ₄ :H ₂ =1000:16:30
Power [W]	0, 40, 60, 80
Pressure [Torr]	810
Gap [mm]	5

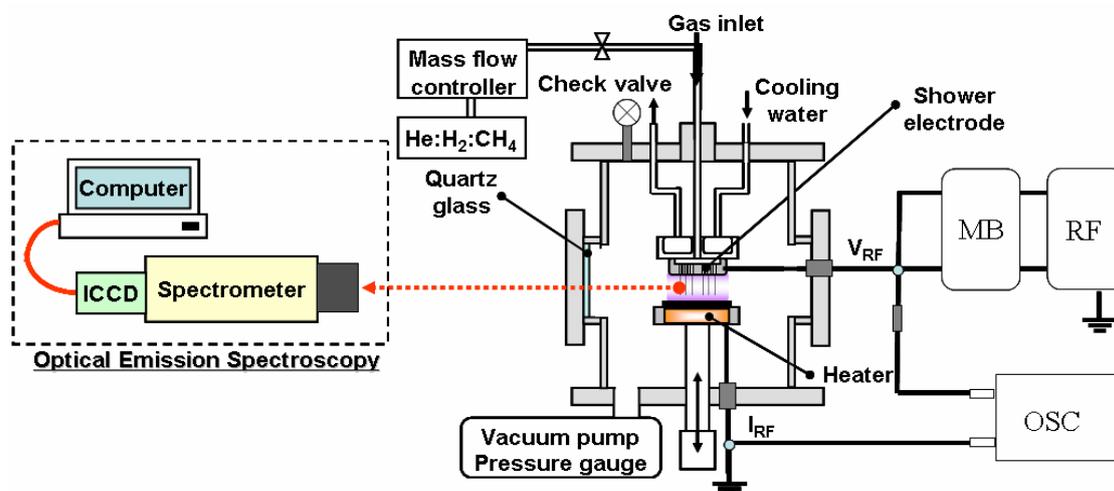


Fig. 1 Atmospheric pressure radio frequency discharge reactor. RF: RF power source, MB: Matching Box, OSC: Oscilloscope.

Fig. 2(b)は、Fig. 2(a)と比較して発光強度が約 10 倍強い。Fig. 2(a)より、金属電極が各々陰極になる場合に、発光強度が強い薄い層 (I, II) が形成される。また、領域 II と下電極の間には、発光強度が著しく低い暗部が形成されていることがわかる。上電極の近傍にも陰極領域および暗部に相当する構造が確認されるが、下電極近傍の発光分布よりコントラストは低い。このような非対称性は、電極近傍のガス温度の違いによる。すなわち、ガス温度が高い下電極の周りではガス密度が低下するため電離が促進されるとともに、拡散の効果により暗部も厚くなったと考えられる。大気圧 RF 放電の数値解析結果によれば、印加電圧の大部分が陰極近傍の発光領域から暗部にかけて降下しており、電極表面では最大 4 kV cm^{-1} の電界強度に達することが報告されている[7]。また、SWNTs は強電界に沿って基板から孤立配向成長することが報告されている[2]。しかし、過大な電圧を印加した場合、均一なグロー放電は Fig. 2(b)に示す局在化したプラズマへと遷移する。これは、電極からの 2 次電子放出の増加に伴い、弱電流の α モード放電が大電流の γ モード放電へ遷移するためである。放電が γ モードへ遷移すると基板が著しく損傷するため、SWNTs を合成するためには投入電力を抑制する必要がある。

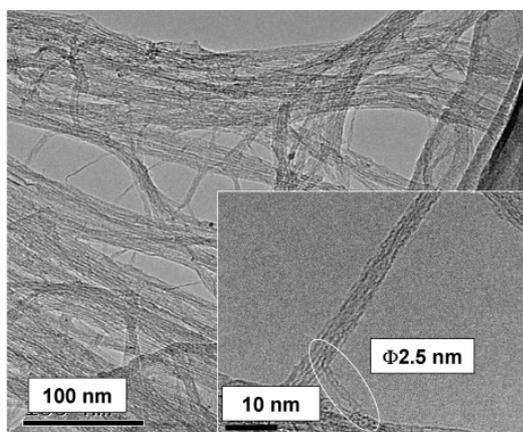


Fig. 3 TEM micrograph of as-grown SWNTs.

3.2 単層カーボンナノチューブの合成

一般に原料ガスとして CH_4 を用いる場合、 H_2/CH_4 比を高く保つことで結晶性のよい SWNTs が合成されやすい。一方、 H_2+CH_4 の分圧が高くなるほどペニング電離が抑制され、プラズマ自身の反応活性が損なわれる[5]。すなわち大気圧 RF 放電では H_2/CH_4 比と H_2+CH_4 分圧の両方を最適化しなければならない。本実験では、 H_2+CH_4 の合計濃度が 5% を超えない条件で CVD を行った。

合成した試料が SWNTs であることを調べるために、TEM (JEOL JEM-3010) および Raman 分光分析 (JASCO NRS-1000 : 励起波長 532 nm) によって分析した。SEM (HITACHI S-800) による観察では、SWNTs の配向性に関らず長さはほぼ均一であったことから、基板中心における SWNTs の長さを SEM で評価し、合成時間で長さを除することで成長速度を見積もった。まず、基板温度 700°C において合成された SWNTs を、超音波処理により準備した試料において TEM 観察した結果を Fig. 3 に示す。挿入図では孤立した直径約 2.5 nm の単層カーボンナノチューブが分離して観察できる。一方、大部分を占めると考えられる細い直径の SWNTs は、分子間力により分離せず孤立した状態を観察することは困難であった。次に、基板温度 700°C 、合成時間 5 分、投入電力 0 W、40 W、60 W、80 W における Raman 分光分析の結果を Fig. 4 に示す。投入電力が 40 W、60 W、80 W の場合、グラファイト由来の G band (1584 cm^{-1}) は G^+ と G^- に分岐し、SWNTs の欠陥やアモルファスカーボン由

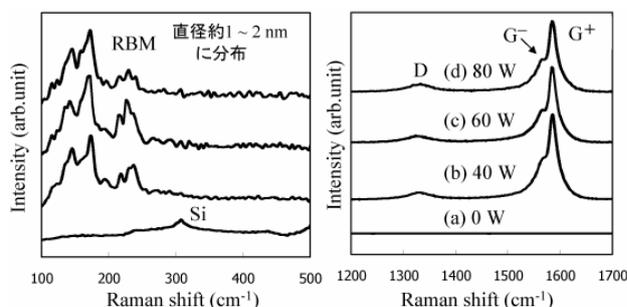


Fig. 4 Raman spectra obtained at different power. Synthesis time was 5 min.

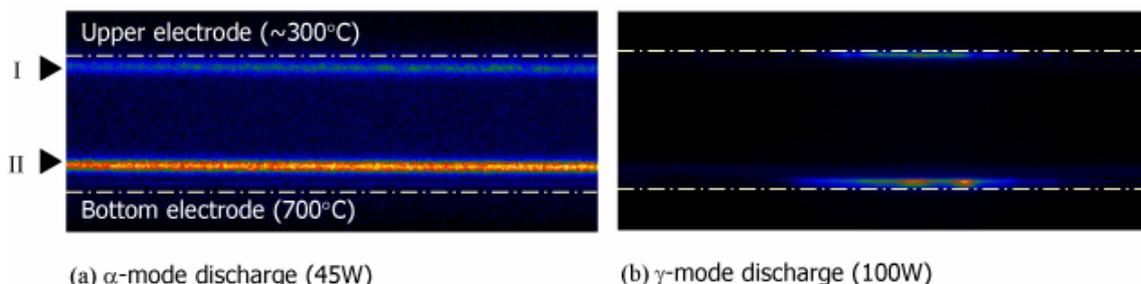


Fig. 2 Transition of the α -mode discharge to the γ -mode discharge. Discharge gap: 4 mm, Discharge area 12.56 cm^2 . Emission of helium 706 nm: band pass filter ($710 \pm 6 \text{ nm}$).

来のD band (1340 cm^{-1} 付近)を示すシグナルが弱いことから、結晶性の高い良質な単層カーボンナノチューブが合成されていることがわかる[8]. また、一本のSWNTsの半径方向の伸縮に由来するRBM ($100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$)からその直径を見積もると、大部分のSWNTsの直径は約 $1\text{--}2\text{ nm}$ に分布していると考えられる[9]. 次にそれぞれのSEM観察の結果をFig. 5に示す. Fig. 5(a)によれば、投入電力が 0 W の場合SWNTsはまったく合成されていない. したがって、炭素源 CH_4 、基板温度 700°C ではプラズマによって形成された活性種がSWNTsの成長に必要な不可欠である. また、投入電力の増加に伴ってSWNTsの成長速度が向上したことから、SWNTsの成長に寄与する活性種が増加したことがわかる. 一方、 40 W と 80 W では投入電力が2倍になっているにも関わらず電極間電位に大きな変化はなかった. したがって、G/D比がほとんど変化していないことも含め、投入電力の増加に伴う成長基板へのイオン衝撃、またそれに起因するSWNTsへのダメージはほとんどない.

次に、合成時間 5 min 、投入電力 60 W における基板温度の影響を調べた. Fig. 6に示したラマンスペクトルから、基板温度の低下に伴いG/D比が著しく悪化した. 基板温度 600°C においてはSWNTsはほとんど合成されず、多層カーボンナノチューブやカーボンナノファイバーが合成されていると考えられる. また、それと同時に成長速度も著しく低下した.

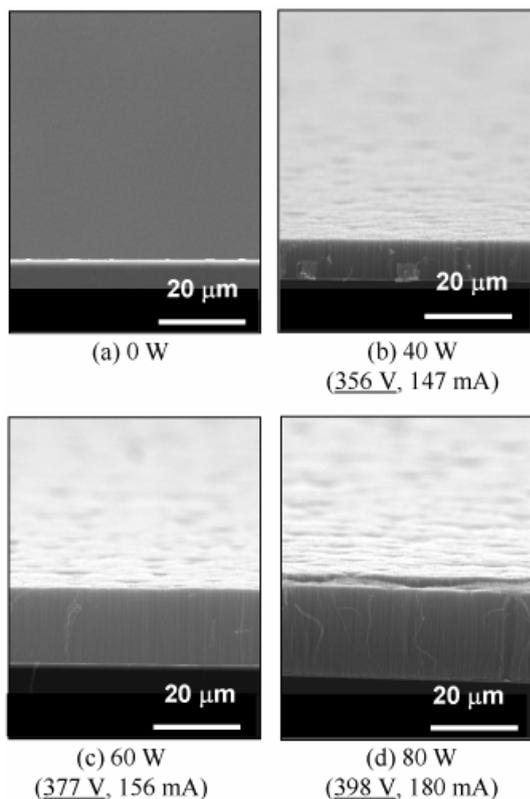


Fig. 5 SEM images of SWNTs obtained at different power. Substrate temperature: 700°C .

このことから、本実験においては触媒が十分に活性を示すために基板温度 700°C が必要である.

基板温度 700°C 、投入電力 60 W において成長速度を見積もるために時間をパラメータとして実験を行った. 結果をFig. 7に示す. 合成初期における成長速度は約 $4.0\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$ であるが、次第に成長速度が遅くなり、約 20 min で触媒が失活した. 基板上にSWNTsを配向成長させている他の研究グループの報告によれば、基板温度が 700°C 以上の場合、触媒は 30 min 以内に失活している[10-11]. 一方、早稲田大学の研究グループは、基板温度 600°C において数時間以上触媒が失活しないことを報告している[3]. したがって、 $600\text{--}700^\circ\text{C}$ の間で触媒活性を保てる時間がドラスティックに変化する可能性がある. そこで、次の様な実験を行った. 標準的な実験では、室温から基板温度を 400°C まで昇温した後、プラズマを印加して 5 min 間触媒を還元する. そして、基板温度を 700°C に設定し、 700°C に到達するとすぐにプラズマを印加して合成を開始する. ここでは、基板温度が 700°C に到達した後、合成を開始する前に基板温度を 10 min 、 20 min 、 30 min 間保持し、その後プラズマを印加してCVDを行った. 投入電力は 60 W 、合成

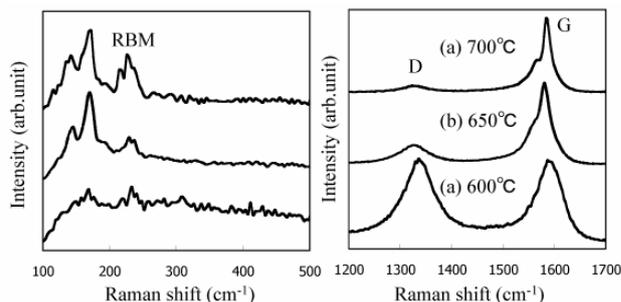


Fig. 6 Raman spectra obtained at different growth temperature. Synthesis time: 5 min ., discharge power: 60 W .

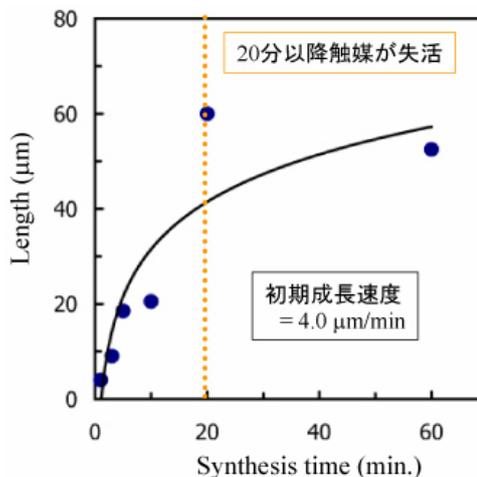


Fig. 7 Dependence of SWNTs length on synthesis time. Discharge power: 60 W , substrate temperature: 700°C .

時間は 5 分間である。比較のため 400°C で 30 分間保持した後 700°C に設定し、同様に CVD を行った。ここでは、Fig. 4(c), Fig. 5(c) に示した結果と比較して、過度なアニーリングが SWNTs におよぼす影響を考察した。Fig. 8 に示したラマンスペクトルと Fig. 9 に示した SEM 像の結果によれば、400°C において基板を 30 分保持した場合、合成された SWNTs の成長速度・収率 (G/D 比) に顕著な変化は見られない。一方、700°C で 20 分以上保持すると SWNTs の成長速度が著しく低下すると同時に、RBM の低波数域のピークが顕著になった。一般に、触媒微粒子の粒径が大きくなるほど SWNTs の直径は太くなり (RBM が低波数へ推移する)、成長速度も低下することが知られている [12]。700°C 以上の高温で触媒微粒子がシンタリングする原因として、合成時間とともに基板表面の Al₂O₃ が Al へと還元されることが有力なメカニズムの一つと考えられる。このことは次に示す Raman 分光分析の結果からもわかる。Fig. 7 において合成時間 20 分の場合の SWNTs の断面を先端から根元に向かって 3ヶ所 Raman 分光分析により観察した結果を Fig. 10 に示す。G/D 比にはほとんど変化が見られなかったため、低波数域 (100–500 cm⁻¹) の結果のみ示した。SWNTs 先端では RBM がはっきり観察できるが、根元に近づくとしたがつて RBM のシグナルが弱くなり、根元部ではほとんど観察できなかった。したがって、触媒微粒子が根元に残留する根元成長の仮定に基づけば、時間の経過に伴い触

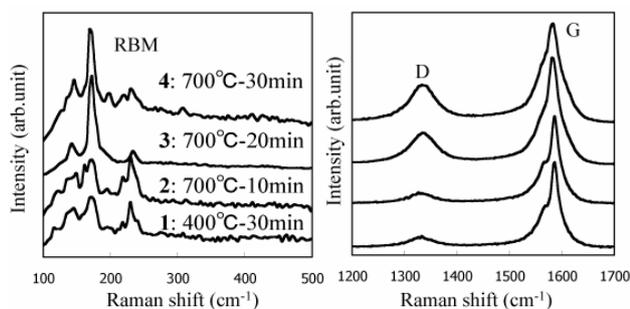


Fig. 8 Raman spectra obtained after keeping substrates different time at high temperature. Synthesis time: 5 min., discharge power: 60 W.

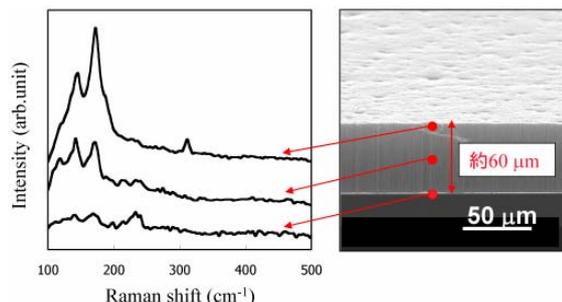


Fig. 10 Cross sectional Raman spectra of SWNTs. Discharge power: 60 W, synthesis time: 20 min., and substrate temperature: 700 °C.

媒微粒子がシンタリングにより凝集し、成長の途中で多層カーボンナノチューブに切り替わっていることが伺える。ここで、合成を開始してから 20 分までに SWNTs の成長速度が徐々に低下して停止するタイミングと、SWNTs が MWNTs に切り替わっていくタイミングはほぼ一致している。Al₂O₃ が還元されることで触媒微粒子がマイグレーションしやすくなり、合成時間とともに触媒微粒子がシンタリングすることは既に示したとおりであるが、同時に、触媒金属が Al と反応する可能性も増大するため、触媒はついに活性を失う。過剰に析出した炭素による触媒の被毒も考えられるが、触媒のシンタリングとの相関は不明である。なお、大気圧 RF プラズマは触媒微粒子にダメージを与えない。

4 結言

大気圧非平衡プラズマのマイクロ構造、すなわち厚さ数 100 μm の衝突性シースの特性を生かし、垂直配向 SWNTs を合成することに成功した。また、電極間の発光分布より大気圧 RF 放電の空間構造を調べ、SWNTs の成長プロセスとの相関を調べた結果、以下の知見を得た。

1. 大気圧 RF 放電は対称な容量結合プラズマとなり、電極近傍で発光強度の強い薄い層が形成される。大気圧ではプラズマはほとんど拡散しないため、パワー電極、接地電極いずれにおいても同様の発

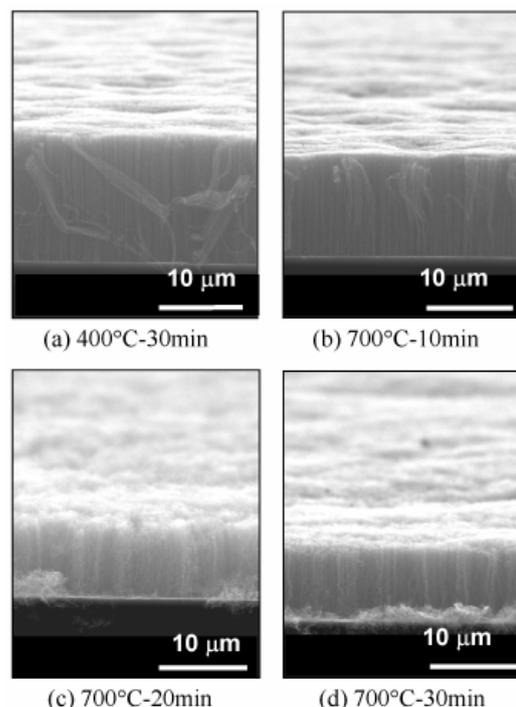


Fig. 9 SEM images of SWNTs obtained after keeping substrates different time at high temperature. Synthesis time: 5 min., discharge power: 60 W.

光分布を示した。ただし、本研究では電極温度の違い (700°C, 300°C) に起因した非対称性が確認された。

2. He ベースの大気圧 RF プラズマを用いることで、陰極領域と金属電極の間にほとんど発光が観察されない衝突性シースが形成され、その特性に基づき、高い収率 (高 G/D 比) で垂直配向した単層カーボンナノチューブの合成が可能であることを示した。これは、合成基板へのイオン衝撃に起因する触媒微粒子の拡散、凝集を抑制できるという大気圧プラズマ特有の性質に由来する。
3. 大気圧下、炭素源 CH₄、基板温度 700°C では、SWNTs を合成するためには、大気圧プラズマによって形成された活性種が必要不可欠である。また、投入電力の増加に伴って、活性種濃度が増加し、成長速度が向上する。一方、投入電力に対する電極間電位の上昇はほとんどなく、投入電力増加に伴う成長基板へのイオン衝撃は、ほぼないと考えられる。
4. 基板温度 600°C では、G/D 比、CNTs の成長速度が著しく低下した。SWNTs を合成するためには、少なくとも 650°C の基板温度が必要である。
5. 大気圧 RF プラズマ CVD において、投入電力 60 W の場合、SWNTs の初期成長速度は約 4.0 μm min⁻¹であった。しかし、触媒を高温 (700°C) で過度にアニールすると (プラズマ無し)、触媒微粒子のシンタリングによって SWNTs の成長速度は低下し、直径は太くなった。さらに、Al と触媒金属の反応による触媒の失活も同時進行している可能性がある。一方、大気圧 RF プラズマは触媒にダメージを与えない。

謝辞

ディップコート法による触媒の調整には、東京大学機械工学科、丸山茂夫教授の多大なご協力を得た。TEM 観察は、東京工業大学総合分析支援センター、源関聡技術専門員による。本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金(No.18686018)の助成を得て行われた。紙面を借りて深く謝意を表します。

参考文献

- [1] 小駒益弘, "小特集: 大気圧グロー放電の発生と応用", プラズマ・核融合学会誌, **79-10** (2003), 1000-1032.

- [2] Kato T., Jeong G. H., Hirata T., Hatakeyama R., Tohji K., "Freestanding Individual Single-walled Carbon Nanotube Synthesis Based on Plasma Sheath Effects", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43-10A** (2004), L1278-1280.
- [3] Zhong G., Iwasaki T., Honda K., Furukawa Y., Ohdomari I., Kawarada H., "Very high yield growth of vertically-aligned single walled carbon nanotubes by point-arc microwave plasma CVD ", *Chem. Vap. Dep.*, **11-3** (2005) 127-130.
- [4] Nozaki T., Kimura Y., Okazaki K., "Carbon nanotubes deposition in glow barrier discharge enhanced catalytic CVD", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35** (2002), 2779-2784.
- [5] Nozaki T., Goto T., Okazaki K., Ohnishi K., Mangolini L., Heberlein J., Kortshagen U., "Deposition of vertically oriented carbon nanofibers in atmospheric pressure radio frequency discharge ", *J. Appl. Phys.*, **99** (2006), 024310-1-024310-7.
- [6] Murakami Y., Miyauchi Y., Chiashi S., Maruyama S., "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates", *Chem. Phys. Lett.*, **377** (2003) 49-54.
- [7] Yuan X., Raja L. L., "Computational Study of Capacitively Coupled High-Pressure Glow Discharges in Helium ", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31-44** (2003), 495-503.
- [8] Dresselhaus M. S., Eklund P. C., "Phonons in carbon nanotubes", *Adv. Phys.*, **49-6** (2000), 705-814.
- [9] Jorio A., Saito R., Hafner J. H., Lieber C. M., Hunter M., McClure T., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., "Structural (n, m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering", *Phys. Rev. Lett.*, **86-6** (2001), 1118-1121.
- [10] Hata K., Futaba D. N., Mizuno K., Namai T., Yumura M., Iijima S., "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science*, **306** (2004), 1362-1364.
- [11] Maruyama S., Einarsson E., Murakami Y., Edamura T., "Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, **403** (2005), 320-323.
- [12] Hofmann S., Cantot M., Kleinsorge B., Casiraghi C., Parvez A., Robertson J, *et al.*, "Effects of catalyst film thickness on plasma-enhanced carbon nanotube growth", *J. Appl. Phys.*, **98** (2005), 034308-1-034308-8.