

# プラズマCVD法によるカーボンナノファイバー・ ナノチューブの低温合成



本 多 信 一\*

Low temperature synthesis of carbon nanofibers/nanotubes by  
plasma enhanced chemical vapor deposition

**Key Words** : carbon nanofiber, carbon nanotube, inductively coupled plasma  
plasma enhanced chemical vapor deposition, low-temperature process

## 1. はじめに

炭素系ナノ構造体であるカーボンナノファイバー(CNF)・カーボンナノチューブ(CNT)<sup>[1]</sup>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。CNF・CNTを用いたナノデバイスを実現させるためには、CNF・CNTを低温成長させることが重要であるものの、CNF・CNT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、CNF・CNT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CNF・CNTを成長させる必要がある。図1に、CNF・CNTを電子源としたフラットパネルディスプレイの基本構造を示す。基板材料であるガラスは、500℃程度の軟化点をもっているため、CNF・CNTを500℃以下

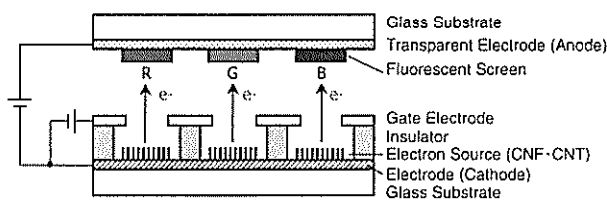


図1 CNF・CNTを電子源としたFEDの基本構造

の低温で合成することが必要となる。我々は、低温合成の有力な手法として、プラズマ化学気相成長法(PE-CVD)に着目した。従来、PE-CVDは、薄膜形成技術の一つであり、直流、高周波、マイクロ波電力などにより一定の圧力のガスを放電させ、プラズマ状態にし、化学的に活性なイオンやラジカル(励起原子・分子)を生成することによって、薄膜形成過程における基板表面での化学反応を促進させることが可能である<sup>[2]</sup>。ここでは、PE-CVDを用いたCNT・CNFの低温合成について我々の研究結果を紹介する。

## 2. 垂直配向カーボンナノチューブ・ ファイバーの低温合成<sup>[3, 4]</sup>

カーボンナノファイバー(CNF)・カーボンナノチューブ

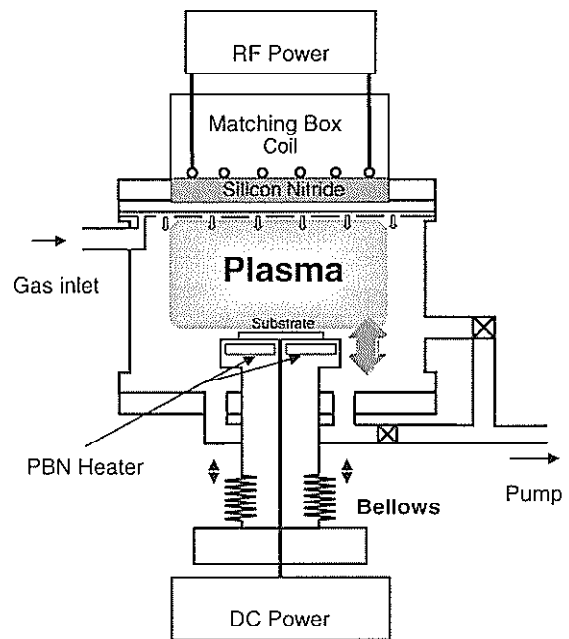


図2 ICP-CVD装置の概略図



\* Shin-ichi HONDA  
1969年8月生  
1997年大阪大学大学院工学研究科電子工学専攻修了  
現在、大阪大学大学院工学研究科電子専攻、助手、工学博士、薄膜物性、炭素系ナノ構造体  
TEL 06-6879-7778  
FAX 06-6879-7780  
E-Mail honda@ele.eng.osaka-u.ac.jp

ブ(CNT)の低温合成は、誘導結合型プラズマ化学気相成長法(ICP-CVD)により、水素とメタンの混合ガスを用いて行った。独自に開発したICP-CVD装置の概略図を図2に示す。装置は、大きく分けて4つで構成されており、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(容量結合型プラズマCVD)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。

図3(a)に、メタンガスに加えて水素を適量導入することにより、200℃で合成されたCNFのSEM像を

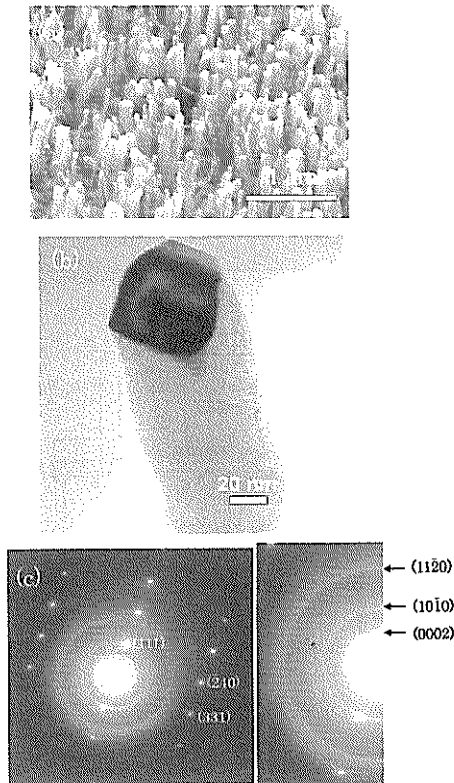


図3 200℃で合成されたカーボンナノファイバーのSEM像(a)、TEM像(b)および電子線回折パターン(c)。カーボンナノファイバは、基板に対して垂直配向して高密度に成長している。また、ファイバーはグラファイト化しており、その先端には単結晶触媒金属微粒子が存在していた。

示す。基板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分かる。また、直径の分布は狭く、その平均直径は66 nmであった。図3(b)、(c)は、200℃で合成されたCNFのTEM像および電子線回折パターンを示している。CNF先端には、単結晶触媒金属微粒子が存在し、CNFはグラファイト化していることが分かった。また、CNFをEDX分析した結果、不純物は検出されず、高純度なCNFが合成されたことが分かった。200℃という低温でCNFが成長した要因として、適量の水素導入によってCNFの成長核となる触媒金属微粒子の形成が促進されたことや、エッチングによりCNFの成長を妨げるといわれているアモルファスカーボンなどの生成が抑制されたことが考えられる。

### 3. ま と め

基板に対して垂直に配向したカーボンナノファイバー(CNF)・ナノチューブ(CNT)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、水素とメタンの混合ガスを用いた誘導結合型プラズマ化学気相成長法(ICP-CVD)により、200℃という低温で垂直配向CNFを合成することに成功した結果について紹介した。作製したCNFは、先端が単結晶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、CNF・CNT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).
- 2) M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg: Principles of Plasma Discharges and Materials Processing(Wiley, New York, 1994).
- 3) S. Honda, M. Katayama, K.-Y. Lee, T. Ikuno, S. Ohkura, K. Oura, H. Furuta and T. Hirao: "Low Temperature Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes by Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition using Pure Methane", Jpn. J. Appl. Phys. 42, Part 2, No.4B, L441-L443(2003).

4) K.-Y. Lee, M. Katayama, S. Honda, T. Kuzuoka, T. Miyake, Y. Terao, J. G. Lee, H. Mori, T. Hirao and K. Oura : "Syn-

thesis of Aligned Carbon Nanofibers at 200°C", Jpn. J. Appl. Phys. 42, Part 2, No.7B, Express Letter, L804-L806(2003).

