カーボンナノチューブのプラズマ CVD 合成における 硫化水素の添加効果

三井 正・関口隆史・蒲生西谷美香*

張 亜非・安藤寿浩

独立行政法人 物質・材料研究機構 ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

*筑波大学先端学際領域研究センター (TARA) ☎ 305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(2002 年 3 月 16 日受理)

Effects of Hydrogen Sulfide on the Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes

Tadashi MITSUI, Takashi SEKIGUCHI, Mikka NISHITANI-GAMO*,
Yafei ZHANG and Toshihiro ANDO

National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

*TARA, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8577

(Received March 16, 2002)

We have studied the morphology and structure of splintered carbon nanotubes (CNTs) grown by plasma-assisted chemical vapor deposition with the addition of hydrogen sulfide gas. Typical multi-wall CNTs are usually grown using a mixture of methane and hydrogen. The addition of hydrogen sulfide gas caused the CNTs to splinter. We call these CNTs “frilled” or “cornhusk”. Transmission electron microscopic observation showed that both the size and the length of the frill increased in accordance with the fraction of H₂S gas. S was not detected from any part of the frilled CNTs by electron energy loss spectroscopy (EELS). EELS spectra indicated that the σ -bond/ π -bond ratio at the split part of the frill is larger than that at the apex. These results suggest that H₂S gas acts as a catalyst to form the sp³-hybridized orbital in carbon materials. We propose a possibility of controlling the morphology and structure of CNTs by adding H₂S.

1. は じ め に

カーボンナノチューブ (CNT)¹⁾は、その特異な性質が産業応用上、高い可能性を持っているため、近年注目を集めている。最も期待されているのは直径数十 nm という微小さを利用した次世代集積回路素子²⁾や表示素子用の電子放出源³⁾への応用だが、それだけではなく、円筒状構造を利用した「ナノ試験管」^{4, 5)}や、電気的性質を利用した高効率アクチュエーター⁶⁾、高い剛性や化学的耐久性を生かした材料強化材⁷⁾、そして水素吸蔵材料⁸⁻¹⁰⁾といった広範な産業分野への応用が期待されている。

これらの性質の多くはそのナノスケールにおける特徴的な円筒状構造に起因している。例えば CNT が金属であるか半導体であるかは、その円筒における helicity に

よって決まる。CNT はこのような構造のわずかな違いが特性を大きく左右する材料である。それゆえ、もしその構造を人為的に変化させることができれば、新たな機能を発現させ、制御することも可能になると考えられる。CNT の構造に何らかの変化を与える方法として、物理的¹¹⁻¹³⁾、化学的手法^{14, 15)}がいまままでに報告されている。しかしながらこれらの手法は、生成物からアモルファス成分を除去して CNT を精製する、結晶性を向上させる、あるいは CNT 端部を開放させる、等は可能であるが、CNT の構造そのものを任意の形に変えることは難しい。特に合成された CNT の構造を後処理ではなく、合成過程中に制御する試みは、これまで殆どなかった。

我々は、プラズマや熱を利用した化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition; CVD) 及び固液界面非平衡化学蒸着法を用いて、新炭素系材料 (ダイヤモンドライクカーボン薄膜、カーボンナノチューブ等)¹⁶⁻²⁰⁾の合成

E-mail: MITSUI.Tadashi@nims.go.jp

を行ってきた。研究の一環としてダイヤモンド薄膜の気相成長における不純物添加効果を研究中、硫化水素がダイヤモンドの結晶性を大幅に改善することがわかった¹⁹⁾。そこでこの手法の応用として、プラズマ CVD 法による CNT 成長中に硫化水素を添加することが CNT の構造にどのような影響を与えるかを調べた。その結果、特異な構造をもつ CNT が得られることを見いだした²⁰⁾。本稿では、硫化水素が炭素材料の化学結合形成に及ぼす影響に注目し、その研究結果を概説する。

2. プラズマ CVD による CNT の合成

CNT の代表的な合成法としてアーク放電法やレーザーアブレーション法等があるが、本研究ではプラズマ CVD 法を用いた。プラズマ CVD 法はアーク放電法と比べて反応の制御が容易であり、アモルファスカーボン(煤)等の不純物の混入も比較的小さい。またこの方法では CNT を基板上に成長させることができるため、基板上における核発生過程を含めた成長過程を調べることも可能である。特に本研究では炭素の化学結合形成に硫化水素が与える影響に注目しているため、化学反応を介した材料合成法としてこの方法を採用した。

2.1 硫化水素の添加効果

プラズマ CVD 法では、水素 (H_2) 雰囲気中でメタン (CH_4) を分解することで CNT を合成する。水素とメタンはそのままでは反応を起こすことはなく、プラズマからエネルギーを供給されることで反応が進行する、吸熱性反応を起こす。これと同様に、水素で希釈した希薄メタンガス中における硫化水素 (H_2S) の反応も吸熱性反応であるため、外部からエネルギーを供給しなくては反応が進行しない。これはエネルギーの供給を制御することで、反応の進行を制御できることを意味している。これに対して硫黄と同じ VI 族元素である酸素雰囲気中では CNT の反応は発熱反応であり、一度反応が開始すると反応は一気に進行するため制御が難しい。また、メカニズムの詳細は不明であるが、硫黄原子の存在が CNT を配向成長させたり²¹⁾、単層 CNT のみを成長させたりする²²⁾ということも報告されている。このように硫黄、とりわけ還元性である硫化水素は CNT の構造を制御する添加物として大変興味深い。そこで、今回、硫化水素が CNT の成長に与える効果について調べた。

2.2 試料

成長用基板には高圧高温合成ダイヤモンドの (100) 面を用いた。これは基板からの炭素以外の不純物の混入を避けるためである。この基板をエタノール中で超音波洗浄した後、Ar 雰囲気中で鉄をスパッタリング蒸着した。この鉄は CNT が成長するための触媒になると考え

ている。この基板を CVD 反応容器中に導入し、 10^{-3} Torr の真空度に達した後、水素、メタン、硫化水素の混合ガスを導入する。混合ガスの圧力は 40 Torr とした。この混合ガスに 2.45 GHz、400 W の電磁波を導波管を用いて照射し、プラズマを発生させ、基板温度を 800℃ に保ち、成長を行った。成長は約 6 時間行った。

試料は以下の 3 種類の比率を持つ混合ガスを用いて合成した。硫化水素：メタン：水素＝① 0.000：1.000：99.000、② 0.100：1.000：98.900、③ 0.500：1.000：98.500。これらはそれぞれ、硫化水素/メタン＝① 0%、② 10%、③ 50% に対応する。このように最大 50% もの大量の硫化水素が含まれている反応ガスで合成することが本研究の特長である。

3. 硫化水素が CNT の構造に与える影響

3.1 高分解能透過型電子顕微鏡による観察

硫化水素の組成比を変えて作製した試料の透過型電子顕微鏡像を Fig. 1 に示す。それぞれの硫化水素組成比は (a) 0%、(b) 10%、(c) 50% である。Fig. 1 (a) の CNT には両側にグラファイト壁があることから円筒状構造を形成していることがわかる。CNT の直径は 40～70 nm であることから、多層 CNT であると考えられる。この CNT には節があり、多少湾曲しているものの、比較的滑らかな表面を持っている。これに対して Fig. 1 (c) に示す、硫化水素組成比 50% の混合ガスで合成した CNT は表面が分岐し、トウモロコシの葉のような (corn-husk structure)、ささくれ状になっていることがわかる。我々はこの分岐した部分のことを“Frill”と呼んでいる。この Frill の長さは Fig. 1 (b) で約 10 nm、Fig. 1 (c) で約 50 nm となっており、硫化水素の組成比の増加に伴い、長くなっている。さらに Frill が生える分岐点の間隔についても、組成比と相関があるように見受けられる。このように特異な構造を持つ CNT の生成要因を明らかにするためには、Frill の長さや分岐点間の距離と硫化水素添加条件との関係を、さらに詳細に検討することが必要である。

3.2 電子線エネルギー損失分光法による測定結果

この corn-husk structure の生成原因を探るため、電子線エネルギー損失分光法 (EELS) を用いて Frill 部分の元素分析と結合状態について調べた。Fig. 2 に EELS スペクトルを観察した硫化水素 50% 試料の透過電子顕微鏡 (HRTEM) 像を示す。Fig. 2 (a) 中の四角で囲った部分の HRTEM 像が Fig. 2 (b) である。EELS スペクトルは「Apex」とラベルされた先端部と、「Base」とラベルされた Frill の分岐点近傍で測定した。EELS スペクトルを観察した領域の模式図を Fig. 3 (a) 及び (b) に示す。

Fig. 1 TEM images of Carbon Nanotubes (CNTs) synthesized with H_2S mixed gas by plasma-assisted CVD process. (a) $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4=0\%$, (b) $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4=10\%$, (c) $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4=50\%$.

これらの図から先端部と分岐点近傍の方位は共に、グラファイトシートが入射電子線にほぼ平行になるような配置になっていることがわかる。これは格子フリンジが見えていることから明らかである。CNTのEELSスペクトルはグラファイトシートの方位によって変化するという報告²³⁾があるため、測定は入射電子線に対して同じ方位関係で行わなくてはならない。これをもしCenterと示されたところで測定すると、入射電子線に対する方位が変わるだけでなく、上下にあるFrillの部分の成分が重畳するため、スペクトルの適切な比較が行えなくなる。これらの現象を避けるため、EELSスペクトルは先

端部と分岐点近傍でラベルした領域で測定した。

それぞれのEELSスペクトルをFig. 4に示す。これらのスペクトルには285.0 eVと291.6 eVの2つの鋭いピークがあり、それぞれ炭素の π 結合と σ 結合のエネルギーロスピークである²³⁻²⁶⁾。2つのスペクトルは σ 結合のピーク強度で規格化してある。先端部で測定したEELSスペクトルは π 結合のピークが分岐点近傍よりも大きく、グラファイトに近い。このことはFrillが多層CNTの表面の一部であるというHRTEMの結果と一致する。ところが分岐点近傍で測定したスペクトルでは π 結合のピークが先端部と比べて約10%小さく、より多

Fig. 2 TEM images of the EELS measured regions. (a) Low-magnification, (b) High-resolution.

くの σ 結合を含んでいることを示している。このような結合の変化が cornhusk structure の直接的原因と考えられる。

なお今回の測定ではどちらの領域からも、硫黄のエネルギーロスピーク ($L_{2,3}$ -Edge: 164.8 eV) は検出されず、硫黄の存在量は検出限界以下 ($\leq 1\%$) であった。

4. Cornhusk structure の成長モデル

ここで硫化水素が CNT の成長において、どのような役割を果たしているかを考える。今回、硫化水素/メタンの比率が 50 % であるにもかかわらず、EELS スペクトルからは硫黄が検出されなかった。さらに、 π 結合と σ 結合のピーク強度の違いから、硫化水素が π 結合を

σ 結合に変える働きを担っていることがわかった。以上の結果は硫黄原子そのものが異常成長の開始点に存在するのではなく、炭素の結合形成過程に触媒的に作用し、それを変化させる役割を持っていることを示唆している。このことは先に述べたダイヤモンドのエピタキシャル成長における硫化水素の添加効果¹⁹⁾とも整合している。すなわち、ダイヤモンドの成長では、硫化水素の存在が炭素の結合形成において sp^3 混成軌道の生成を促進し、グラファイト化を抑制することで結晶性を高める効果を発揮する。一方、CNT の成長では、本来 sp^2 軌道だけのグラファイト構造になるべきところが、硫化水素によって sp^3 軌道を含む構造になる。その結果、通常の CNT の構造には見受けられない特異な構造が得られたと考え

Fig. 3 Schematic illustration of cornhusk structure. (a) Base and Apex regions, (b) cross sectional image.

Fig. 4 EELS spectra of the frilled CNTs taken at the regions which are shown in Fig. 2.

られる。

では、どのようなメカニズムで cornhusk structure が発生するのであろうか？言い換えれば、CNT の成長中の

Fig. 5 Schematic illustration of growth models of the cornhusk structure. (a) peeling reaction model, (b) anomalous growth model, (c) push-out growth model.

どの段階で cornhusk structure が形成されるのであろうか？Fig. 5 に 3 種類のモデルの模式図を示す。それぞれ、(a) 剥離反応モデル (peeling reaction), (b) 異常成長モデル (anomalous growth), (c) 押し出し成長モデル (push-out growth), を示している。ささくれ状になった構造を見た時に最初に思いつくのは、Fig. 5 (a) のようなモデルである。つまり吸熱性反応を起こす硫化水素により多層 CNT の表面の結合がマイルドに切断され、さらに π 結合が σ 結合に変化させられることで、表面層の一部が剥離されてできる、というモデルである。しかしながら、このモデルはどうも間違いのようである。なぜならば、剥離反応であれば cornhusk は二方向に開くはずであるが、実際の観察では一方向にしか開いていない。このような構造は多層 CNT の構造が完成した後に剥離により生じると考えるよりも、触媒から CNT が成長する過程で形成されたと考えた方が妥当である。Fig. 5 (b) に示す異常成長モデルでは、CNT の成長中に結合状態が変化し、そこから新たにグラファイト層が成長する。この場合、cornhusk は一方向にしか開かず、平均直径も変化しないことになる。また Fig. 5 (c) に示す押し出し成長モデルも考えられる²⁶⁾。このモデルは、触媒の微粒子上にグラファイト層が堆積し、成長するにつれて歪みがたまってゆき、限界を超えたところで微粒子から剥がれ、押し出される、というモデルである。CNT の成長は、この一連の現象が繰り返されることにより進行する。このモデルでは硫化水素の作用により触媒微粒子の縁で分岐が生じ、押し出されるグラファイト層の一部が「剥離」することで cornhusk が形成される。

硫化水素の濃度が上がると σ 結合に転換される π 結合の比率が増えるため、分岐点の密度も増えると予想さ

れる。しかしながら、実験結果では逆に分岐点の間隔が大きくなり、密度は減少していた。増加していたのは Frill の長さであった。Frill の長さは成長速度と密接に関係しており、(b) と (c) のモデルを比較すると、異常成長点が微粒子の近傍に限定されている (c) のモデルの方が、硫化水素の濃度の違いが大きく現れやすいと考えられる。ただしこれについてはまだ推測の段階であり、今後も引き続き調べていく予定である。

5. Frilled CNT の応用と今後

異常成長によりできた、このささくれ状の CNT にはどのような用途があるであろうか？例えば構造強化材として樹脂に混ぜた場合⁷通常の CNT よりも母材になじみやすいと考えられる。さらに Frill 同士が絡まることを利用して CNT をシートにして作るアクチュエーター⁶などで、クリープ疲労の問題を解決できる可能性がある。表面積が大きくなることから、触媒担体や水素吸蔵材料としての可能性も考えられる。

だが、本研究で最も強調したいのは、単に硫化水素を導入する、という極めて単純なプロセスによって CNT の形態を大きく変えられるということである。冒頭にも述べたが、新しい構造を持った CNT が何らかの物性を示すためにはある程度の量を確保する必要がある、産業応用を目指すのであれば収率も高くなければならない。その点から考えると今回の手法は、狙った構造に加工した CNT を多量に生成できる CNT 構造制御の有力な手段となる可能性を秘めている。今後は構造転換メカニズムのより詳細な解明と化学結合形成に注目した構造制御技術の進展、Frilled CNT の各応用分野での可能性の検討が課題である。

謝 辞

本研究の一部は、凸版印刷株式会社、VG Systems Japan K. K.、及び平成 13 年度科学技術振興調整費「アクティブ・ナノ計測技術の確立」の支援により行われた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) S. Iijima: *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- 2) T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G.Y. Tseng, C.-L. Cheung and C.M. Lieber: *Science* **289**, 94 (2000).
- 3) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L346 (1998).
- 4) K. Suenaga, M. Tence, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow and S. Iijima: *Science* **290**, 2280 (2000).
- 5) K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara and S. Iijima: *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5384 (2000).
- 6) R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. Mazzoldi, D.D. Rossi, A.G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth and M. Kertesz: *Science* **284**, 1340 (1999).
- 7) R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen and C. Haddon: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1329 (1999).
- 8) F. Darkrim and D. Levesque: *J. Chem. Phys.* **109**, 4981 (1998).
- 9) A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D. S. Bethune and M.J. Heben: *Nature (London)* **386**, 377 (1997).
- 10) A.C. Dillon and M.J. Heben: *Appl. Phys.* **A72**, 133 (2001).
- 11) P.M. Ajayan and S. Iijima: *Nature (London)* **361**, 333 (1993).
- 12) P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki and H. Hiura: *Nature (London)* **362**, 522 (1993).
- 13) B. Wei, J. Zhang, J. Liang and D. Wu: *Carbon* **36**, 997 (1998).
- 14) K. Morishita and T. Takarada: *J. Mater. Sci.* **34**, 1169 (1999).
- 15) K. Hernadi, A. Siska, L. Thien-Nga, L. Forro and I. Kiricsi: *Solid State Ionics* **141/142**, 203 (2001).
- 16) Y.F. Zhang, M. N.-Gamo, C.Y. Xiao and T. Ando: *J. Appl. Phys.* **91**, 6066 (2002).
- 17) Y.F. Zhang, M. N.-Gamo, C.Y. Xiao and T. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L408 (2002).
- 18) H. Kiyota, H. Araki, H. Kobayashi, T. Shiga, K. Kitaguchi, M. Iida, H. Wang, T. Miyo, T. Takida, T. Kurosu, K. Inoue, I. Saito, M. N.-Gamo and T. Ando: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2331 (1999).
- 19) M. Nishitani-Gamo, C. Xiao, Y.F. Zhang, E. Yasu, Y. Kikuchi, I. Sakaguchi, T. Suzuki, Y. Sato and T. Ando: *Thin Solid Films* **382**, 113 (2001).
- 20) T. Mitsui, T. Sekiguchi, M. N-Gamo, Y.F. Zhang and T. Ando: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **706**, 49 (2002).
- 21) H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki and M. Yumura: *Appl. Phys. Lett.* **77**, 79 (2000).
- 22) L. Ci, J. Wei, B. Wei, J. Liang, C. Xu and D. Wu: *Carbon* **39**, 329 (2001).
- 23) K. Yase, S. Horiuchi, M. Kyotani, M. Yumura, K. Uchida, S. Ohshima, Y. Kuriki, F. Ikazaki and N. Yamahira: *Thin Solid Films* **273**, 222 (1996).
- 24) S.D. Berger, D.R. McKenzie and P.J. Martin: *Philos. Mag. Lett.* **57**, 285 (1988).
- 25) J. Kulik, Y. Lifshitz, G.D. Lempert, J.W. Rabalais and D. Marton: *J. Appl. Phys.* **76**, 5063 (1994).
- 26) D. Zhong, S. Liu, G. Zhang and E.G. Wang: *J. Appl. Phys.* **89**, 5939 (2001).
- 27) 三井 正, 関口隆史, 蒲生美香, 張 亜非, 安藤寿浩: 日本特許出願広告 特願 2001-346418 (2001).