微小放電によるカーボンナノチューブの局所成長の研究*

吉木 宏之*¹・畠山 力三*²Study on Localized Growth of Carbon Nanotubes
by an Atmospheric MicrodischargeHiroyuki YOSHIKI*¹ and Rikizo HATAKEYAMA*²^{*1}Department of Electrical Engineering, Tsuruoka National College of Technology
104 Inooka-Sawada, Tsuruoka, Yamagata 997-8511^{*2}Department of Electronic Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8579

(Received October 28, 2004, Accepted February 12, 2005)

Carbon nanotubes (CNTs) were synthesized in the local area of a Ni-plated steel needle ($\phi 0.6$ mm) by an atmospheric-pressure RF (14 MHz) microdischarge using pure methane (CH_4). Twisted CNTs were gregariously grown in the position of 1.5 mm apart from the tip of the needle at a RF power of 4 W, DC bias of -100 V and a discharge time of 2 min. The density of CNTs increased with increasing DC bias. The effect of H_2O vapor (partial pressure: 20–25 kPa) addition to CH_4 was examined and well aligned graphite nanowhiskers, whose diameter and length were $\phi 70\sim 100$ nm and $5\sim 10$ μm , respectively, grew without the deposition of the soot.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNTs) は、電界電子放射源 (FE) や走査プローブ顕微鏡 (SPM) の探針、LSI の量子細線への応用¹⁾ が期待されている。CNTs はアーク放電法やレーザーアブレーション法により大量合成¹⁾ される一方で、金属微粒子触媒を用いたプラズマ支援化学気相成長 (PECVD) 法²⁻⁴⁾ により基板の所望箇所に選択的に成長する研究も行われている。将来、被処理物の局所領域に CNTs を選択的に高速成長する技術が必要となる。その手段として、我々は大気圧微小放電 (マイクロプラズマ) を用いた PECVD 成長の研究を行っている⁵⁾。大気圧微小放電では電極近傍にプラズマが局在する為に、高イオン/ラジカル密度を局所的に発生できる利点を有する。しかしながら、大気圧マイクロプラズマを用いた CNTs 成長のメカニズムや、成長制御方法はまだ明らかにされていない。

本研究では、メタン (CH_4) ガスを原料とし基板として Ni メッキを施したスチール針を用いて、成長時間、基板への DC バイアスの効果、さらに CH_4 ガスの水蒸気希釈の効果などを調べたので報告する。

2. 実験方法

Fig. 1 に電極構造が異なる 2 つの大気圧微小放電発生装置の概略図を示す。Fig. 1(a) は内径 4 mm の石英管内に基板として $\phi 0.6$ mm、長さ約 5 mm の Ni メッキを施したスチール針を配置し、基板と対向して高周波 (RF) 電極を 1~2 mm の間隔で配置する。電極に整合回路を介して 14 MHz の RF 電力を印加することで、針先端にプラズマを発生させる。また、スチール針を囲むように円筒形の接地電極

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for carbon nanotubes synthesis by atmospheric RF microdischarge using Cu plate electrodes (a) and a gas nozzle electrode (b).

を設け、スチール針に DC バイアス電圧 V_b を印加することで、スチール針表面に垂直に静電界を発生させる。 CH_4 ガス (100%) を RF 電極側から流量 $5\sim 30$ ml/min で導入し、終端を大気開放として放電させた。他方、Fig. 1(b) にノズル型電極を用いた実験装置の概略図を示す。内径 6 mm の石英管内に基板としてスチール針と、それと対向してガスノズ

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 鶴岡工業高等専門学校電気工学科 (〒997-5811 山形県鶴岡市大字井岡字沢田104)

^{*2} 東北大学大学院工学研究科 電子工学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉05)

Fig. 2 Discharge time and position dependences of carbon products on a steel needle.

ルを兼ねた RF 電極を 1~2 mm の間隔で配置する。ノズル型電極の材質は SUS で、その内径は 0.4~0.5 mm である。スチール針は可動ステージに固定され、DC バイアスが印加される。可動ステージによりスチール針と RF 電極を接触させて放電のトリガーとする。また、水温 60~65℃ に加熱した純水中に CH₄ ガスを導入し、水蒸気で希釈した CH₄ ガスを原料ガスとして実験を行なった。

3. 実験結果および考察

まず Fig. 1(a) の装置を用いた実験結果を示す。放電条件は CH₄ ガス流量を 30 ml/min, RF 電力と DC バイアス V_b を 4 W, -100 V とし、放電時間を 15 秒, 30 秒, 2 分とした時のスチール針表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig. 2 に示す。放電時間 15 秒では針先端にカーボン突起物が成長し始めている。また、先端から 0.8 mm 辺りで直径数 μm の球状物質と CNTs 成長の核と思われる微粒子の成長が見られる。放電時間 30 秒では先端部のカーボン突起物はさらに成長し、その表面は無数の球状突起物で覆われている。また、先端から 0.8~1.6 mm では大きさが異なる屈曲した CNTs の成長が確認できる。放電時間を長くすると先端部のカーボン突起物が放電路に沿って成長し、やがて電極間が短絡し放電が停止した。電極間隔が 1~2 mm の場合は約 2 分で放電が停止し、その時のカーボン突起物の直径は約 60~90 μm であった。先端から 0.8 mm では多くの煤が堆積しており、その中に直径や長さが様々な CNTs が埋もれているのが確認された。また、先端から 1.6 mm 周辺では、 $\phi 70 \sim 150 \text{ nm}$ の CNTs の群生が成長していた。Ni メッキの結晶粒径は 10~100 nm である事が知られており⁶⁾、Ni 微粒子を触媒として成長したと考えている。実際、Fig. 3 に示す SEM 写真では Ni 微粒子と思われる白い影が確認できる。さら

に、スチール針表面には温度勾配が存在し、先端から約 1.6 mm の位置が CNTs の成長に最適な温度になっていると考えられる。しかし、 $\phi 0.6 \text{ mm}$, 長さ約 5 mm 程度の針表面の温度分布を測定することは困難で、今後の検討課題である。CH₄ ガス流量を 5~30 ml/min で変化させても、Fig. 2 に示したのと同じ傾向が得られた。

次に、CNTs 成長の DC バイアス依存性 V_b を調べた。放電条件は CH₄ ガス流量が 30 ml/min, RF 電力と放電時間を 4 W, 2 分とし、 V_b を -75 V, -100 V および -200 V とし、実験を行なった。各 V_b 値に対する基板表面での電界強度は、それぞれ 44 V/m, 87 V/m, 174 V/m である。Fig. 3 にスチール針先端から約 1.6 mm 周辺の SEM 写真を示す。 V_b の増加とともに CNTs の密度が増加しているのが判る。また、CNTs の直径も V_b の増加とともに 100 nm 程度から 150 nm~200 nm へ増大している。これは、 V_b が増加するにつれてイオン衝撃により基板加熱が起こるためと考えている。しかし、成長した CNTs の多くは屈曲した形状であり、基板表面の電界強度が CNTs の配向成長に大きく影響を与えたとは言えない。

次に、Fig. 1(b) の装置を用いて CH₄ の水蒸気希釈の効果調べた結果を示す。本試みでは、水蒸気 (H₂O) を水素 (H₂) の供給源および煤を酸化して除去する酸素 (O) 源として作用させる。放電条件は、CH₄ ガス流量が 5 ml/min, RF 電力と DC バイアス V_b が 4 W, -100 V とした。また、純水を 60 から 65℃ に加熱することで水蒸気分圧を 20~25 kPa とした。放電時間を 10 分とした時のスチール針表面の SEM 写真を Fig. 4 に示す。針先端にはカーボン突起物は成長せず、また煤の堆積もかなり抑制された。この時、先端から 0.5 mm の位置で $\phi 70 \sim 100 \text{ nm}$, 長さ 5~10 μm 程度のひげ状生成物が配向成長している事が確認された。Fig.

(a) $V_{dc} = -75 \text{ V}$ $E_s = 44 \text{ V/mm}$

(b) $V_{dc} = -100 \text{ V}$ $E_s = 87 \text{ V/mm}$

(c) $V_{dc} = -200 \text{ V}$ $E_s = 174 \text{ V/mm}$

Fig. 3 Dependence of DC bias voltage on the growth of carbon nanotubes.

Fig. 4 SEM image of carbon nanowhiskers synthesized in the mixed gas of CH_4 and H_2O vapor.

5にラマン分光スペクトルを示す。測定に用いた顕微ラマン分光装置は、レーザー波長：488 nm，レーザーパワー：1.5

Fig. 5 Raman spectrum of the aligned carbon nanowhiskers shown in Fig. 4.

mW，スポットサイズ： $1 \mu\text{m}^2$ である。 1593 cm^{-1} にグラファイト構造に起因するGバンドと 1350 cm^{-1} にアモルファスカーボンのDバンドが確認された。G/D比は1程度である。この結果はPECVD法で作製された多層ナノチューブ(MWNTs)のスペクトル形状⁷⁾と類似しているが、このひげ状生成物がCNTsなのかグラファイトナノウィスカーなのか現時点では判断できない。今後、透過型電子顕微鏡(TEM)による構造解析を行なう必要があると考えている。

4. ま と め

大気圧微小放電により、 $\phi 0.6 \text{ mm}$ のスチール針の先端にCNTsの局所成長を試みた。 CH_4 ガス流量 $5 \sim 30 \text{ ml/min}$ で、針先端から 1.6 mm 近傍に屈曲したCNTsが成長した。DCバイアスは、CNTsの配向成長にあまり影響しなかった。 CH_4 を水蒸気で希釈したガスを用いた結果、煤の堆積が抑制され、先端から 0.5 mm の位置に $\phi 70 \sim 100 \text{ nm}$ ，長さ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ のグラファイトナノウィスカーが配向成長した。

謝辞

ラマン分光測定は東北大学電気通信研究所附属ナノ・スピン実験施設で行われた。またSEM観察の一部は、山形県工業技術センター庄内試験場で行われた。

〔文 献〕

- 1) 田中一義 編：カーボンナノチューブ-ナノデバイスへの挑戦，化学同人，京都（2002）。
- 2) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell and H. Dai: Science, **283** (1999) 512.
- 3) T. Hirata, N. Satake, G.-H. Jeong, T. Kato, R. Hatakeyama, K. Motomiya and K. Tohji: Appl. Phys. Lett., **83** (2003) 1119.
- 4) S. Honda, M. Katayama, K.-Y. Lee, T. Ikuno, S. Ohkura, K. Oura, H. Furuta and T. Hirao: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L441.
- 5) 吉木宏之，畠山力三：第51回応用物理学関係連合講演会予稿集 No. 1, 31a-YC-4 (2004) 162.
- 6) 岸松平 他編：めっき技術便覧，日刊工業新聞社，東京（1981）201.
- 7) G.-H. Jeong, N. Satake, T. Kato, T. Hirata, R. Hatakeyama and K. Tohji: Jpn. J. Appl. Phys., **42** (2003) L1340.