マグネトロンスパッタ法を用いた カーボンナノチューブの直径及び密度制御*

辻 啓太*¹・李 奎毅*¹・藤本 圭一*¹・大倉 重治*¹
本多 信一*¹・片山 光浩*¹・平尾 孝*²・尾浦憲治郎*¹

(受理2001年11月28日, 掲載決定2002年3月2日)

Control of Diameter and Density of the Carbon Nanotubes Fabricated on the
Hydrofluoric Acid Treated Substrates by RF Magnetron Sputtering

Keita TSUJI*¹, Kuei-Yi LEE*¹, Keiichi FUJIMOTO *¹, Shigeharu OHKURA*¹,
Shin-ichi HONDA*¹, Mitsuhiro KATAYAMA*¹, Takashi HIRAO*² and Kenjiro OURA*¹

*¹Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

*²Department of Electrical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

(Received November 28, 2001, Accepted March 2, 2002)

We have succeeded in controlling density and diameter of the carbon nanotubes (CNTs) prepared by RF magnetron sputtering. The catalytic Ni particles on the substrates were prepared by dipping the Ni film on the substrates into hydrofluoric acid (HF). The density and diameter of the particles were changed with varying HF treatment times. There was correlation between the particle size and the nanotube diameter. The particles could be working as nucleation seeds of carbon nanotubes.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) やナノファイバー (CNF) は低電界で電子を放出する, 高アスペクト比, 高復元力, 高熱伝導率など多くの優れた特徴を有しており, 新しい素材として注目を集めている. その応用として水素吸蔵材料や Li 電池電極など多岐に渡って提案されているが, 我々はその中でも低電界で電子を放出するという特徴に注目し, Field Emission Display (FED) の電子放出源として応用することを目指している. CNT を FED の電子放出源として応用するには高配向 CNT

を基板上に成長させることが有効である. しかし, CNT の電界電子放出特性は隣接するチューブ間の距離に強く影響を受けるという報告がなされており¹⁾, 配向成長させるだけでなくその直径や密度についても制御する必要がある.

そこで本研究では, 簡便, 大面積成膜可能であるなどの特徴を持つ RF マグネトロンスパッタ法により作製された高配向 CNT の直径や密度を制御することを試みた. これまでに Chemical Vapor Deposition (CVD) による高配向 CNT や CNF の作製^{2,3)}, 直径及び密度制御の報告は多数あるが⁴⁻⁶⁾, スパッタ法による高配向 CNT や CNF の直径, 密度制御の報告はなされていない.

2. 実験

CNT の直径や密度の制御を行うためには, CNT 成

* 平成13年10月19日 第42回真空に関する連合講演会で発表

*¹ 大阪大学工学研究科電子工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

*² 大阪大学工学研究科電気工学専攻 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Fig. 1 A schematic illustration of RF magnetron sputtering system.

Table 1 Conditions of RF magnetron sputtering system

Bese pressure	: 2×10^{-5} [Pa]
Deposition pressure	: 2 [Pa]
Plasma gas	: N ₂
Target	: Graphite (99.999%)
RF power	: 100 [W]
Substrate	: Ni(100 Å)/Si(100)
Growth time	: 180 [min]
Growth temperature	: 700 [°C]
Hot-filament temperature	: 2000 [°C]

長の核と考えられる触媒金属の微粒子化制御が重要となる。そこで電子ビーム蒸着法を用いて Si(100) 基板上に Ni を成膜し、Ni 微粒子形成のためにフッ酸処理及びアニール処理を施し、Ni 微粒子の制御を行った。この制御された触媒微粒子上にスパッタ法により高配向 CNT を成長させた。詳細を以下に示す。

2.1 基板の前処理

電子ビーム蒸着装置を用いて、Si(100) 基板上に室温で膜厚 100 Å の Ni を成膜した。基板はリン添加 n 形 Si(100) を使用し、チャンパー導入前にエタノール超音波洗浄とフッ酸溶液 (10%) により基板表面の自然酸化膜の除去を行った。

次に、Ni を蒸着した基板をフッ酸溶液 (2.5%) に浸し、6 分から 10 分まで浸す時間の 1 分ずつ異なる基板を作製した。

2.2 高配向 CNT 薄膜の作製

高配向 CNT の作製には Fig. 1 に示す RF マグネトロ

Fig. 2 SEM image of carbon nanotube films grown.

Fig. 3 TEM image of carbon nanotube.

ンスパッタ装置を使用した。基板とターゲットの間にホットフィラメントを配置しており、成膜の際のフィラメントの温度は 2000°C である。室素をプラズマガスとして用い、基板温度は 700°C、成膜時間は 3 時間である。成膜条件を Table 1 にまとめる。

CNT 作製後、走査型電子顕微鏡 (SEM) により CNT 薄膜の表面形状、また透過型電子顕微鏡 (TEM) により作製された CNT の内部構造の評価を行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 に、フッ酸処理を 8 分間施した基板上に作製された CNT の SEM 像を示す。基板上に高密度・高配向 CNT が成長していることが分かる。作製された CNT の直径、密度、長さはそれぞれ 45 nm、 $8.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 、370 nm であった。さらに Fig. 3 に示す TEM 観察により、作製された CNT は Bamboo-like な構造⁷⁾をしていることが分かった。また、CNT の先端に直径がチューブと同程度の Ni が存在している様子が見られ、この Ni 微粒子が CNT 成長の核となっていると考えられる。

Fig. 4 Surface morphologies of (a) Ni film after HF treatment and vacuum annealing, (b) Ni film after HF treatment.

そこでフッ酸処理を8分間施し、成膜温度と同じ700℃で3時間アニール処理を施した基板についてSEM観察を行った結果をFig. 4に示す。また、アニール処理を施さずフッ酸処理のみを行った基板表面のSEM像もFig. 4に示す。アニール処理後の基板では白い粒状の構造が見られ、Niが微粒子化していることが分かった。一方、フッ酸処理を施しただけの基板ではNiが微粒子化している様子は観察されず、部分的にNiが薄なって

いることにより、下地のSi基板が現れている様子が伺える。As-depositedのNi膜の表面は平坦であることをSEMによって確認している。

次に、フッ酸処理時間の異なる各基板について成膜前のNi微粒子及び作製されたCNTの直径・密度の関係をFig. 5に示す。その結果、直径については10～40 nm、密度については $10^9 \sim 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ にわたって制御することができ、Ni微粒子とCNTの直径及び密度には相関関係が在るということが分かった。フッ酸処理の時間によってNi微粒子の直径・密度に違いが生じる要因としては、フッ酸処理によりNi膜の表面に凹凸が形成するということが考えられる。ここでは示していないが、フッ酸処理を行わずアニール処理のみでは微粒子が形成されなかったことから、フッ酸処理が微粒子形成に重要な役割を果たしていることが分かる。一般にCVD法によるCNTの作製においては、金属触媒をコートした基板にカーボン原料を供給する前に、 NH_3 などのガスを用いたプラズマ処理がよく行われるが²⁾、このプラズマ処理も本研究で用いたフッ酸処理と同様に触媒金属膜の表面の凹凸を形成し、その後CNT成長の核（触媒金属微粒子）形成を容易にする役割を担っていると考えられる。

4. 結 論

ホットフィラメントを基板とターゲットの間に配置したRFマグネトロンスパッタ装置により高配向CNTを作製し、触媒金属としてSi基板上に蒸着したNi膜に対してフッ酸処理を施すことによりCNTの密度や直径を制御することが可能となった。これは、CNT成長の核であるNi微粒子の直径や密度がフッ酸処理時間により制御できたことによるものだと考えている。

Fig. 5 (a) diameter and (b) density of Ni particles and carbon nanotubes as a function of HF treatment time.

RF マグネトロンスパッタ法は大面積成膜，比較的簡単に成膜が行えるという長所を持っていることから，CNT や CNF といったカーボンナノ構造の大面積成長への新しい手法として期待できる。

謝辞

本研究の一部は，経済産業省・NEDO の支援によるフロンティアカーボンテクノロジー（FCT）プロジェクトにおける大阪大学と JFCC との共同研究により実施されたものである。

〔文 献〕

1) L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuet-

- tel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard and K. Kern: Appl. Phys. Lett., **76** (2001) 2071.
- 2) Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal and P. N. Provencio: Science, **282** (1998) 1105.
- 3) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell and H. Dai: Science, **283** (1999) 512.
- 4) Y. Chen, S. Patel, Y. Ye, D. T. Shaw and L. Guo: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 2119.
- 5) Z. P. Huang, J. W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M. P. Siegal and P. N. Provencio: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 3845.
- 6) Y. Y. Wei, G. Eres, V. I. Merkulov and D. H. Lowndes: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 1394.
- 7) C. J. Lee and J. Park: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 3397.