触媒金属微粒子制御による垂直配向 カーボンナノチューブ薄膜の作製*

林 延幸^{*1}・李 奎毅^{*1}・生野 孝^{*1}・辻 啓太^{*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2002年11月22日, 掲載決定2003年6月7日)

Vertically Aligned Carbon Nanotube Growth Using Density-Controlled Catalyst Nanoparticles

Nobuyuki HAYASHI^{*1}, Kuei-Yi LEE^{*1}, Takashi IKUNO^{*1},
Keita TSUJI^{*1}, Shigeharu OHKURA^{*1}, Shin-ichi HONDA^{*1},
Mitsuhiro KATAYAMA^{*1}, Takashi HIRAO^{*2} and Kenjiro OURA^{*1}

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

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

(Received November 22, 2002, Accepted June 7, 2003)

We have synthesized highly aligned carbon nanotubes (CNTs) assembling density-controlled catalyst nanoparticles. The CNTs were grown on Fe or Ni catalyst nanoparticles by RF magnetron sputtering. Structural characterization of the nanoparticles and the CNTs were performed by SEM and TEM. It was found that the densities of both nanoparticles and CNTs were controlled within the ranges of $10^8 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$. The density of CNTs almost corresponds to that of the catalyst nanoparticles, and which indicates that the catalyst nanoparticles are the nuclei of the CNTs growth.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は1991年に発見された¹⁾. CNTは高アスペクト比, 先鋭構造, 機械的安定性, 高電気伝導性などの特徴を持っており, 水素貯蔵, エネルギー貯蔵, トランジスター, Field Emission Display (FED) の電子放出源などへの応用が期待されているが, 我々は特に FEDの電子放出源への応用を目指している. CNTを電子源として利用する際, 基板に垂直

に配向していることが有効である. また, CNTの密度が大きすぎるとCNT先端の電界集中が妨げられてしまうという報告があり²⁾, CNTの密度を制御する必要がある. CNTの作製手法として, アーク放電法, レーザー蒸発法, 化学気相成長 (CVD) 法, スパッタ法など様々な方法があり, 多くの密度制御に関する報告がある³⁻⁵⁾. しかし, スパッタ法を用いて垂直配向CNTの密度制御を行った報告はない. そのため我々はRFマグネトロンスパッタ装置を用いて基板に垂直配向したCNTを作製し, 触媒金属の密度を制御することにより, 作製されるCNTの密度制御を行った.

* 平成14年10月17日 第43回真空に関する連合講演会で発表

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

2. 実 験

2.1 基板の作製

Si(100)基板をエタノール超音波洗浄し、その後フッ酸(10%)溶液に5分間浸すことによりSi基板表面の自然酸化膜を除去する。このSi基板上に触媒金属として、電子ビーム蒸着装置により室温でFe, Niを成膜する。触媒金属微粒子の密度制御の方法として、Fe触媒では触媒の膜厚を5 nmから12 nmと変化させ、真空中において700°Cで3時間アニールを行い微粒子の形成と密度の制御を行った。Ni触媒の場合は膜厚を10 nmとして、基板をフッ酸溶液(2.5%)に浸し、その時間を6分から10分と変化させ、真空中において700°Cで3時間アニールを行うことにより微粒子の形成と密度の制御を行った。

2.2 垂直配向CNT薄膜の作製

垂直配向CNT薄膜の作製にはhot filament assisted RFマグネトロンスパッタ装置を使用した。成膜は窒素ガスをプラズマガスとして用い、基板温度700°C、成膜時間3時間で行った。成膜装置および成膜条件の詳細は以前の報告の通りである⁶⁾。

垂直配向CNT薄膜の作製後、薄膜の表面形状を走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。また、CNTの内部構造を透過電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

3. 結果と考察

Fig. 1に基板上に作製された微粒子とCNTのSEM像を示す。Fig. 1の(a), (b)はそれぞれFe触媒の膜厚を10 nmとしたときの微粒子とCNTのSEM像である。また、Fig. 1の(c), (d)はそれぞれNi触媒の膜厚を10 nm、フッ酸処理時間を8分としたときの微粒子とCNTのSEM像である。Fig. 1のSEM像からFe, Ni触媒ともに微粒子が形成しており、基板に垂直配向したCNTが成長していることが分る。Fe触媒の場合、微粒子とCNTの密度はそれぞれ $6.3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と $5.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、Ni触媒の場合、微粒子とCNTの密度はそれぞれ $9.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ と $1.3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。Fig. 2にFe, Ni触媒それぞれで作製されたCNTのTEM像を示す。Fig. 2で観察されるようにFe, Ni触媒ともにCNTの先端に触媒微粒子が存在する多層CNTであることが分かり、多層CNTの構造はBamboo-like構造⁷⁾であることが分った。層数は、80~120であった。また電子線回折パターンよりグラファイトの(0002)面と(0004)面からの反射が観察されグラファイトが形成されていることが分った。

次に、Fe触媒では膜厚を変化させ、Ni触媒ではフッ酸処理の時間を変化させ微粒子の密度の制御を行った。Fig. 3に微粒子の密度とCNTの密度の関係を示す。Fig. 3からFe, Ni触媒ともに微粒子の密度と作製されたCNTの密度はほぼ一致している。このことは、触媒微粒子がCNTの成長の核となっていることを示唆して

Fig. 1 SEM images of (a) nanoparticles and (b) CNTs for Fe catalyst. SEM images of (c) nanoparticles and (d) CNTs for Ni catalyst.

Fig. 2 TEM images of (a) CNT for Fe catalyst and (b) CNT for Ni catalyst.

Table 1 Comparison between CNTs growth using Fe catalyst and that using Ni catalyst

	Fe catalyst	Ni catalyst
Method for nanoparticles formation	Annealing	HF treatment + Annealing
Density of CNTs (/cm ²)	$1.5 \times 10^9 \sim 5.6 \times 10^9$	$2.0 \times 10^9 \sim 9.8 \times 10^9$
Diameter of CNTs (nm)	40~50	20~50
Structure of CNTs	bamboo-like	bamboo-like
Growth model of CNTs	Tip growth	Tip growth

いる。また、このことより触媒微粒子の密度制御を行うことで作製される CNT の密度制御を行うことが可能であることが分る。

今回使用した Fe 触媒と Ni 触媒との比較をまとめると Table 1 のようになる。微粒子化のプロセスにおいて Fe 触媒を用いる場合はアニールのみであるが、Ni 触媒を用いる場合アニールを行う前にフッ酸処理を施す必要がある。このことより Fe 触媒の方が微粒子化プロセスで簡便であることが分る。また作製された CNT は密度、直径、構造および成長モデルには大きな違いはみら

Fig. 3 (a) Density of CNTs for Fe catalyst as a function of density of Fe nanoparticles and (b) density of CNTs for Ni catalyst as a function of density of Ni nanoparticles.

れなかった。

4. 結 論

Hot filament assisted RF マグネトロンスパッタ装置を用いて垂直配向 CNT 薄膜を作製した。その際、触媒金属として Fe と Ni を用い、それぞれの触媒金属で触媒金属微粒子の密度を制御することにより作製される CNT の密度制御を行った。Fe 触媒、Ni 触媒ともに微粒子の密度と作製された CNT の密度がほぼ一致しており、触媒微粒子が CNT 成長の核となっていることが分った。

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日本ファインセラミックセンター (JFCC) との共同研究、および文部科学省研究費補助金の助成により実施されたものである。

〔文 献〕

- 1) Iijima S: Nature, **354** (1991) 56.
- 2) L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. M. Bonard and K. Kern: Appl. Phys. Lett., **76** (2001) 2071.
- 3) Y. Chen, S. Patel, Y. Ye, D. T. Shaw and L. Guo: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 2119.
- 4) 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.
- 5) Y. Y. Wei, G. Eres, V. I. Merkulov and D. H. Lowndes: Appl. Phys. Lett., **78** (2001) 1394.
- 6) 辻 啓太, 李 奎毅, 藤本圭一, 大倉重治, 本多信一, 片山光浩, 平尾 孝, 尾浦憲治郎: 真空, **45** (2002) 293.
- 7) C. J. Lee and J. Park: Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 3397.