

プラズマ CVD による新炭素ナノ材料の創製と構造評価

Synthesis of New Carbon Nano-Material by Plasma-Enhanced CVD and Structure Evaluation

吉村 昭彦 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部
 淵上 健児 技術開発本部基盤技術研究所応用理学研究部
 中井 宏 機械事業本部産業システム事業部薄膜・表面処理プロジェクト部 主幹
 上松 和夫 技術開発本部 技監 工学博士
 橘 勝 横浜市立大学国際総合科学研究科ナノ科学専攻 教授 工学博士

DC プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて、炭素ナノ材料であるカーボンナノウォール (CNW) を基板上に生成した。この手法を用いて基板上に生成した CNW を対象とし、SEM および微小角入射 X 線回折法による構造解析を実施した。CNW は、マクロ的にはシートが基板に垂直に立った形態をしていることを確認した。その微細構造は、基板表面でグラフェンが基板に平行にたい積し、その上で基板に対して垂直配向したナノグラファイトがシート構造を形成したものであることが分かった。

A novel film synthesis technique was developed to fabricate carbon nanowall (CNW) on a substrate, which is one of the new carbon materials, using a direct current plasma chemical vapor deposition method. The crystal structure of this CNW was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and grazing incidence X-ray diffraction. The micro structure of the CNW consisted of graphenes deposited parallel to the substrate first and then growing orthogonal to the initial layer of nanographite.

1. 緒 言

1991 年にカーボンナノチューブ (CNT)⁽¹⁾が発見され、大量生成法が開発⁽²⁾されると、炭素ナノ材料は次世代を担う材料として一躍脚光を浴びることとなった。研究の進展に伴い、その特異な電子物性や機械物性が次々と明らかになると同時に、カーボンナノファイバー・カーボンナノホーンやカーボンナノコイルなど、さまざまな形態の新炭素材料が創製され、実用化に向けた開発が進められている。

これら新炭素ナノ材料の一つとして、マイクロ波プラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いたカーボンナノウォール (CNW) の生成が、2002 年にシンガポール国立大の Wu らによって報告された⁽³⁾。CNW は、炭素からなるシート状のナノサイズ構造体が基板に対して垂直に、壁のようにそびえ立つ形状を特徴としている。このためシート端部が表面に露出していることやナノ材料特有の比表面積の大きさから、冷陰極材料や吸着剤・エネルギー貯蔵材としての応用^{(4),(5)}が期待されているが、その詳細な構造は明らかにされていない。

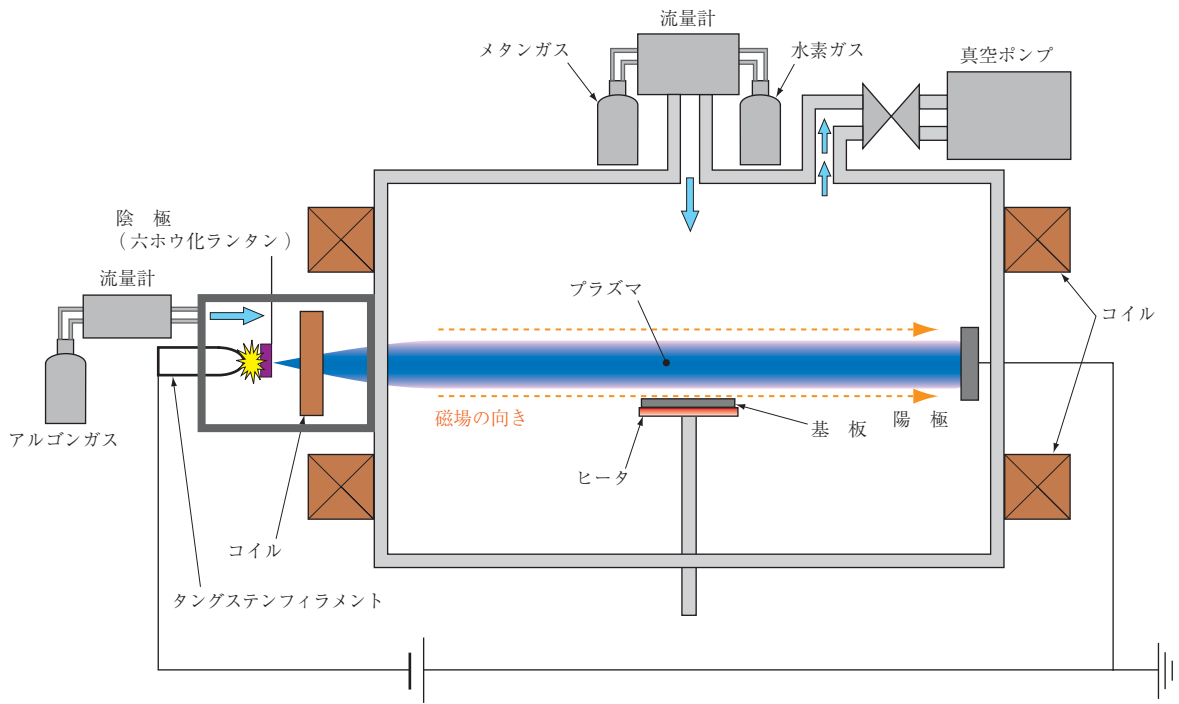
筆者らもほぼ同時期に、新炭素ナノ材料生成を目標に、直流放電プラズマを用いた CVD 装置を開発、Wu らの報

告と同様の形態的特徴をもつナノ材料の生成に至った。そしてこれまでに、この新炭素ナノ材料の安定した生成と形態制御に向けた作動条件の適正化検討とともに、特性把握と応用に向けた微細構造解析を横浜市立大学と共同で他機関に先んじて実施してきた。その結果、走査型電子顕微鏡 (SEM)、ラマン散乱分光法^{(6),(7)}、および透過型電子顕微鏡 (TEM)⁽⁸⁾を用いた解析において、この装置を用いて生成された CNW は、大きさが数 10 Å 程度とほかのグラファイト系炭素材料と比して非常に小さい、結晶性の高い結晶子の集合体であることを明らかにした。

本稿では、直流放電プラズマ CVD 装置を用いた CNW 生成実験と形態観察におけるこれまでの成果について述べる。さらにナノグラファイトの配向に関して、大型放射光施設 Spring-8 を使った X 線回折から得られた、構造評価の新たな成果について報告する。

2. プラズマ CVD 装置

本研究において用いた直流放電プラズマ CVD 装置を第 1 図に示す。直流放電プラズマ方式は、高周波放電方式と比して、装置設計の簡便さと大型化において優位性が期待できる。直流放電は、アルゴンを作動ガスとして、加熱さ



第1図 直流放電プラズマCVD装置概要
 Fig. 1 Schematic of plasma enhanced CVD apparatus

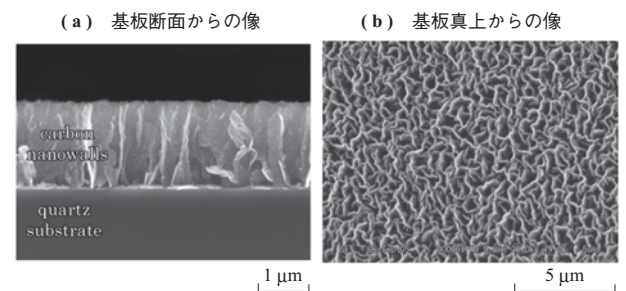
れたホウ化ランタン製陰極から放出される熱電子をもとに持続され、対向する陽極との間で、磁場発生装置によって形成されたシート状磁場⁽⁹⁾に沿って流れる放電電流により、真空容器の中央部、紙面に垂直方向に、広い領域で均質なシート状アルゴンプラズマを形成している。このシートプラズマに向き合って磁場と平行に、600～800℃に加熱した基板（サイズは縦×横10cm）が置かれ、その反対側から原料ガス（本試験では水素とメタン）を注入した。原料ガスはシートプラズマ通過によって解離・励起され、活性化した炭化水素系の分子として基板に向かう。この直流放電方式プラズマCVD装置の代表的な作動条件は、流量（比）= CH₄ : H₂ : Ar = 10 : 10 : 80（sccm : standard cubic centimeter per minute）、チャンバ内圧力は3.3 Pa、放電電流は50 Aであった。これら条件の下にSi基板上に生成したCNWの様子を第2図に示す。全面に渡ってCNWがほぼ均一な膜状に生成され、最高速度は2 μm/hであった。

3. 生成と形態観察

Si基板上に生成したCNWの代表的SEM像を第3図に示す。-(a)は基板断面を、-(b)は基板を上から観察した像である。基板上に薄く均一な積物が認められ、その上に湾曲した壁状の構造体が、基板に垂直に生成している



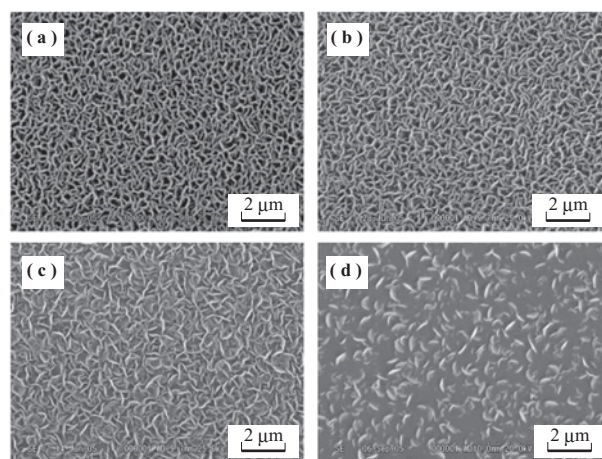
第2図 CNWが生成したSi基板外観
 Fig. 2 The appearance of Si substrate coated CNW



第3図 Si基板上に生成したCNWのSEM像
 Fig. 3 SEM images of CNW prepared on Si substrate

ことが分かる。CNW の幅と高さは数 μm 程度であるが、厚さは十数 nm と、その断面は高アスペクト比の構造体である。直流放電を採用した本装置においても、マイクロ波⁽³⁾や高周波放電⁽¹⁰⁾を採用した場合と同様の CNW が得られている。また、基板の前処理や温度を適正化すれば、CNW は無触媒でさまざまな基板上（銅、モリブデン、石英ほか）に生成することが可能であった。

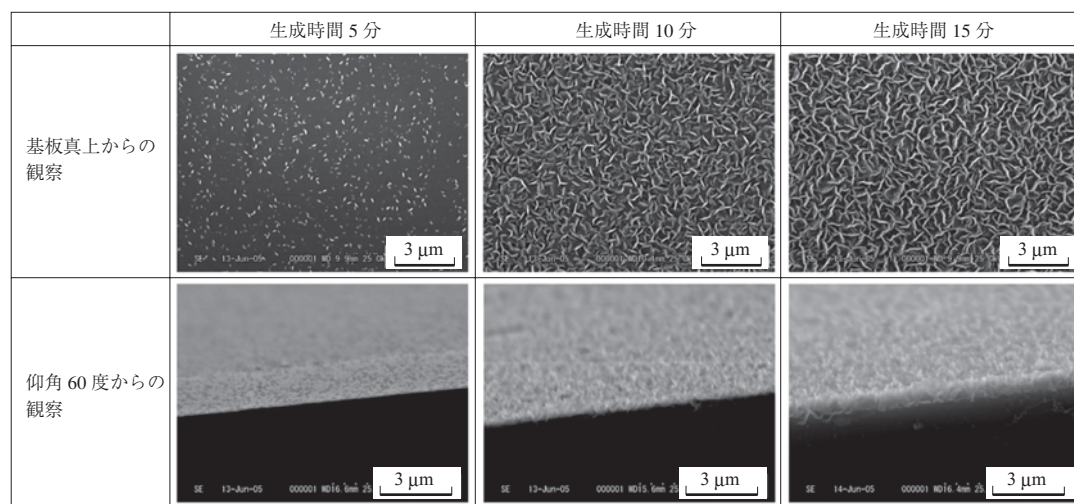
CNW の成長に伴う形態変化を調べるため、生成時間 5、10、15 分の試料について SEM 観察を実施した。結果を第 4 図に示す。上段は基板を真上から、下段は基板表面から仰角 60 度で観察した SEM 画像である。成長初期に発生した微小片が、しだいに幅、高さ方向に成長していく様子が分かる。しかし厚さはほとんど変化しない。この成長方向選択性は、CNW の微細構造から生じている可能性がある。CNW の生成速度と面密度は、プラズマ中に注入する水素とメタンの流量比 (H_2/CH_4) で制御できることが分かった。水素とメタンの総流量を 20 sccm とし、 H_2/CH_4 を変化させた時の CNW の SEM 像（基板真上より観察、生成時間 20 分）を第 5 図に示す。 H_2/CH_4 の値は、それぞれ (a) 0、(b) 0.33、(c) 1、(d) 3 である。(a) から (c) までは、水素の増加につれて CNW 間のすき間と生成速度は増していく。そして水素とメタンの流量が等しい (c) の条件において最も高い生成速度 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ が得られた。筆者らによる、これまでのラマン分光法を用いた構造評価から、CNW の高さが高くなるほど、その結晶子も大きくなることが分かっている⁽⁶⁾。プラズマ CVD 法による炭素の結晶成長の際には、結晶配列中



(a) $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 0$ (b) $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 0.33$
(c) $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 1$ (d) $\text{H}_2/\text{CH}_4 = 3$

第 5 図 H_2/CH_4 の制御による CNW の形態変化
Fig. 5 Morphology variation by H_2/CH_4 control

に取り込まれなかった炭素原子が原因となって結晶性が乱れ、非晶質（アモルファス）部が生成することがある。プラズマ中に水素を導入することで、励起した水素がアモルファス部の炭素原子と結合し、炭化水素となって気化することにより、アモルファス部を除去する（エッチング）ことが知られている。(a)、(b)ではプラズマ中の水素の割合が少なく、エッチング速度が遅いためアモルファス部が生じやすく、結晶子が小さくなり、CNW の高さも低くなると考えられる。一方 (c) では、結晶成長速度と水素によるエッチング速度が最適化され、適度にアモルファス部が除去されていると考えられる。また、(d)ではほとんど CNW が成長していない。この原因と



第 4 図 生成時間経過に伴う CNW の SEM 像の変化
Fig. 4 Serial SEM images of CNW during preparation time

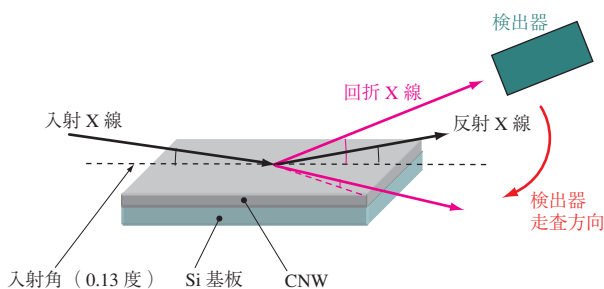
しては、① 水素の絶対量が増え、エッチングが進みすぎていること、② メタンの絶対量が減少し、結晶成長に必要な炭素活性種が減少したこと、の2点が考えられる。

4. 構造評価

筆者らはこれまでにラマン散乱分光法を用いた構造評価から、CNW が数 10 Å の結晶性のよいグラファイト性結晶子から構成される炭素ナノ材料であることを明らかにした^{(6), (7)}。また、TEM 観察から、これらの結晶子が CNW 内において、グラフェン（炭素六員環からなるシート）と CNW の面が平行になるように配向していることがわかった⁽⁸⁾。本研究においては、CNW 結晶子の積層状態に関する知見を得るため、大型放射光施設 Spring-8 のビームライン BL46XU において、基板上に生成した CNW を対象とし、微小角入射 X 線回折法を用いた in-plain 測定⁽¹¹⁾による構造解析を実施した。in-plain 測定においては、基板表面に垂直な格子面が回折に寄与する。CNW はシート状のナノサイズ構造体が基板に垂直に立った構造であるため、面内で格子面がどのように配向しているかを知ることができる。

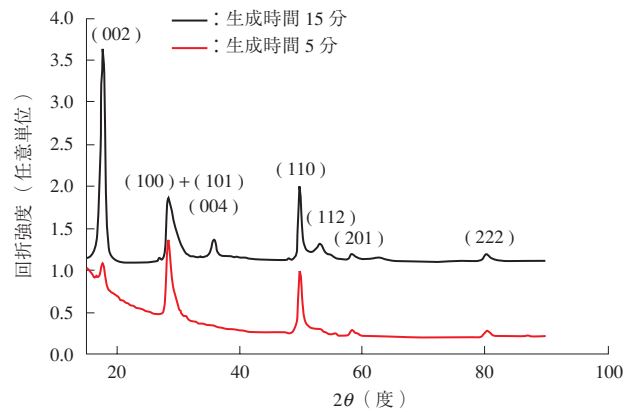
実験系の概要を第 6 図に示す。入射 X 線波長は 1.033 Å、入射ビームサイズを 0.2 mm × 0.2 mm とし、X 線入射角は基板として使用した Si の全反射臨界角以下の 0.13 度とした。検出器は、基板表面に平行な平面内において 2θ の範囲を 10 ~ 90 度で走査した（第 6 図参照）。検出は 2θ = 0.2 度のステップで行った。測定された回折強度には、試料への X 線照射面積を考慮した補正を加えた。

第 7 図に生成時間 5 分および 15 分の CNW の代表的な X 線回折パターンを示す。第 1 表に CNW 回折ピークの指数付けに用いた、六方晶グラファイトにおける各回折面の d 値（格子面間隔）、ピーク出現位置のデータ（入射 X 線波長 1.033 Å のときの計算値）、第 2 表に本測定において現れた CNW の回折ピークデータをそれぞれ示す。



第 6 図 微小角 X 線回折測定概要

Fig. 6 Schematic of grazing incidence X-ray diffraction measurement



第 7 図 CNW の X 線回折パターン

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of CNW

第 1 表 六方晶グラファイトの X 線回折ピークデータ

Table 1 XRD peak data of hexagonal graphite

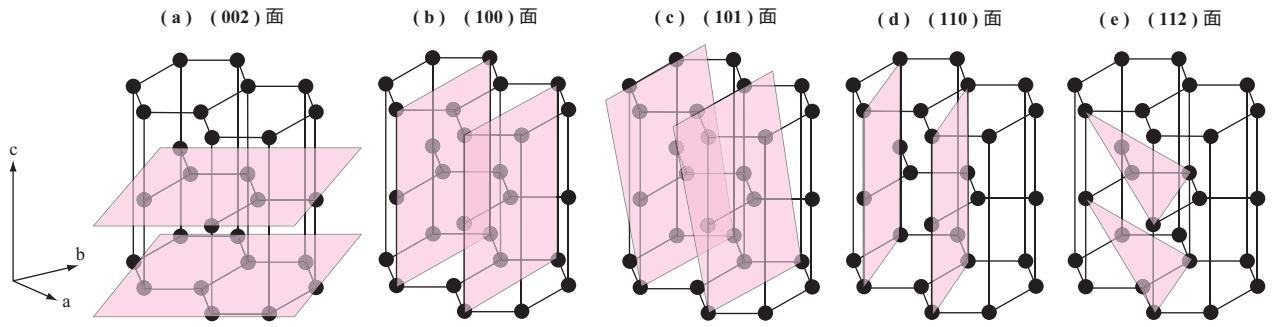
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	2θ (度)
0	0	2	3.376	17.6
1	0	0	2.139	27.9
1	0	1	2.039	29.3
1	0	2	1.807	33.2
0	0	4	1.681	35.8
1	1	0	1.234	49.5
1	1	2	1.160	52.9

第 2 表 CNW の X 線回折ピークデータ

Table 2 XRD peak data of CNW

			生成時間 5 分		生成時間 15 分	
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> (Å)	2θ (度)	<i>d</i> (Å)	2θ (度)
0	0	2	3.376	17.6	3.376	17.6
1	0	0	2.106	28.4	2.106	28.4
0	0	4	—	—	1.681	35.8
1	1	0	1.227	49.8	1.227	49.8
1	1	2	—	—	1.154	53.2
2	0	1	—	—	1.059	58.4
2	2	2	0.800	80.4	0.800	80.4

グラファイト結晶における代表的な回折面の模式図を第 8 図に示す。第 7 図において、両サンプルで明瞭に現れた回折ピークの中で、2θ = 17.6 度に現れたピークは、グラファイト結晶に代表的な (002) 面由来のピークである。第 8 図 - (a) に示したように、(002) 面はグラフェン面に相当する。2θ = 49.8 度のピークは (110) 面に相当し、第 8 図 - (d) に示したとおり、グラフェンに垂直な回折面である。in-plain 測定では基板に垂直な回折面からの回折が得られることから、これらの相対強度を比較すると、CNW の成長初期には大部分のグラフェンが基板に平行に



第 8 図 グラファイト結晶における代表的な回折面
 Fig. 8 Typical diffracting plane in graphite crystal

たい積しているが、成長後は基板に垂直に立つグラフェンの割合が増加することが分かる。SEM による CNW の成長観察では、CNW は厚み方向にほとんど成長せず、幅および高さ方向に成長することを確認した。したがって、CNW を構成する結晶子は、グラフェンが壁面に平行となるように配向していると推察される。

また、 $\theta = 28$ 度付近の非対称ピークは、(100)面と(101)面が重なったものであると考えられる。(100)面はグラフェンに垂直な回折面で、単位面積当たりの強度が成長時間によらないことから、基板表面にたい積したグラファイトからの回折であると推察される。一方、(101)面はグラフェンに対して斜めに立った回折面である。15 分後のサンプルのみに回折ピークが現れた(112)面も同様である。CNW の成長時間の増加とともにこのような回折ピークが現れたことは、基板面内における CNW の成長方向がランダムであることを示していると考えられる。

以上の結果から、CNW の構造モデルを第 9 図のように推察した。これはシート状の部分については、TEM 観察から類推されている CNW の構造モデル⁽⁸⁾とよく一致する。本モデルの特徴は、グラファイト構造の結晶子が CNW の面内で配向していること (TEM 観察結果からの

モデルと同様)に加え、CNW が立っている基板表面がグラファイトで覆われていることである。この知見は CNW の成長プロセス、特に C が基板に垂直成長し始める、初期の核形成を考える上で重要である。

このモデルを基にすると、CNW の初期核形成は次のように考えることができる。基板を覆うグラファイト端部のポテンシャルエネルギーは、グラファイトの表面エネルギーより大きいと推察される。初期の核形成においては、この端部を基点として基板と垂直に成長するグラファイト微結晶が生じ、CNW 成長の核となることが考えられる。

5. 結 言

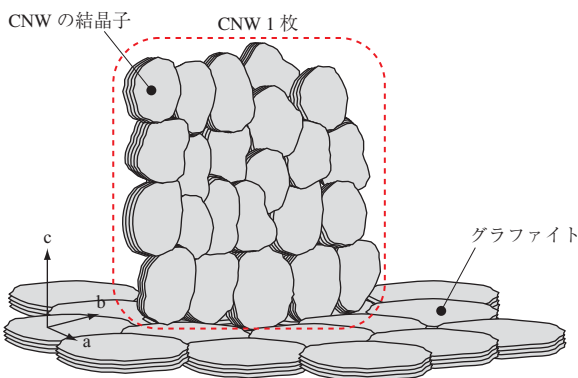
DC プラズマ CVD 法を用いて、CNW を基板上に生成した。生成したサンプルを対象として SEM による形態観察を実施した結果、生成した材料が波打った壁状の構造体が基板に垂直に立った構造体 (CNW) から成ることを確認した。また、微小角 X 線回折法による構造解析から、成長初期にはグラファイトが基板表面に平行にたい積しており、成長後は CNW の面内で配向するように壁状構造を形成することが分かった。このことから、CNW の特異的な形状・成長を説明できた。今後はさらに成長初期過程における結晶子の配向性をタイムスケールで追うことによって、詳細な成長機構の解明が可能となると考えられる。

— 謝 辞 —

本研究における微小角 X 線回折測定は財団法人高輝度光科学研究センター Spring-8 の BL46XU にて実施された。実施に当たって、同センター・廣澤一郎博士にご協力をいただきました。ここに記し、感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) S. Iijima : Helical Microtubules of Graphitic



第 9 図 CNW の構造モデル
 Fig. 9 Structure model of CNW

- Carbon Nature Vol.354 (1991. 11) pp. 56 – 58
- (2) Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T. and Smalley R.E. : Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of Carbon monoxide Chem.Phys. Lett. Vol.260 No.3 (1996) pp. 471 – 475
- (3) Y. Wu, P. Qiao, T. Chong, and Z. Shen : Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Adv.Mater. Vol.14 No.1 (2002) pp. 64 – 67
- (4) Y. Wu, B. Yang, B. Zong, H. Sun Z. Shen and Y. Feng : Carbon nanowalls and related materials J. Mater.Chem. Vol.14 (2004) pp. 469 – 477
- (5) 堀 勝, 平松美根男 : カーボンナノウォールの超精密形成と機能デバイスへの応用 未来材料 第 7 巻 第 11 号 2007 年 11 月 pp. 10 – 16
- (6) S. Kurita, A. Yoshimura, H. Kawamoto, T. Uchida, K. Kojima, M. Tachibana, P. Molina-Morales, and H. Nakai : Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition J.Appl.Phys. Vol.97 (2005) pp. 104320
- (7) A. Yoshimura, S. Kurita, K. Kojima, M. Tachibana, P. Molina-Morales, and H. Nakai : Fabrication of carbon nanowalls by dc plasma-enhanced chemical vapor deposition and characterization of their structures 5th IEEE Conference on Nanotechnology Vol.2 (2005) Vol. 2 pp. 482 – 485
- (8) K. Kobayashi, M. Tanimura, H. Nakai, A. Yoshimura, H. Yoshimura, K. Kojima, and M. Tachibana: Nanographite domains in carbon nanowalls J.Appl.Phys. Vol.101 (2007) pp. 094306
- (9) IHI, 横浜市立大学 : 公開特許公報 2008-056546 中井宏, 橋 勝
- (10) M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano, and M. Hori : Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection Appl.Phys.Lett. Vol.84 No.23 (2004) pp. 4 708 – 4 710
- (11) 表 和彦 : 微小角入射 X 線回折で界面の構造をみる ぶんせき 2006 年 1 月号 pp. 2 – 8