

微小金属針先端へのカーボン  
ナノチューブ直接成長法の開発

平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科  
博士前期課程 電気電子工学専攻

吉 田 憲 司

# 微小金属針先端へのカーボン ナノチューブ直接成長法の開発

平成 18 年度

三重大学大学院工学研究科 博士前期課程

電気電子工学専攻 電子材料工学講座

吉田 憲司



# 目 次

1.序論	1
1-1 カーボンナノチューブ(CNT)について	1
1-2 CNTの電界放出陰極への応用	2
1-3 本研究の目的	4
2.CNT の生成	6
3.実験方法	9
3-1 CNT を成長させた微小タングステン針(W-tip)の作製手順	9
3-2 W-tip の作製	9
3-3 触媒薄膜形成	12
3-4 化学気相成長法による CNT 生成	14
3-5 CNT を成長させた W-tip の評価	16
3-6 CNT を成長させた W-tip への電界印加実験	16
4.実験結果	18
4-1 はじめに	18
4-2 触媒金属依存性	18
4-3 触媒膜厚依存性	20
4-4 成長温度依存性	22
4-5 W-tip 先端に成長させた CNT の透過型電子顕微鏡(TEM)像	24
4-6 電圧印加による W-tip 先端の CNT の変化	25
4-7 Al 下地層挿入による密着性向上	26
4-8 W-tip 先端に成長させた CNT の TEM 像(Al あり)	28
4-9 触媒金属膜厚を固定したときの Al 下地層膜厚依存性	30
4-10 Al 下地層膜厚を固定したときの触媒金属膜厚依存性	32

5.考察	34
5-1 触媒金属依存性について	34
5-2 触媒膜厚依存性について	35
5-3 成長温度依存性について	36
5-4 電圧印加による W-tip 先端からの CNT 脱落について	37
5-5 触媒膜厚を固定したときの Al 下地層膜厚依存性について	39
5-6 Al 下地層膜厚を固定したときの触媒膜厚依存性	41
5-7 Co 薄膜・Al 下地層蒸着基板表面上の状態変化	41
5-8 W-tip 上に成長した CNT について	42
6.まとめ	44
参考文献	47
謝辞	48

# 1. 序論

## 1-1 カーボンナノチューブ (CNT) について

炭素は地球上のあちこちに存在する、ありふれた元素である。近年まで炭素の同素体として知られていたのは、ダイヤモンドとグラファイトの2種類であった。しかし、1985年に Krotto ら<sup>1</sup>により、サッカーボール型分子のフラーレン (C<sub>60</sub>) が発見され、多くの科学者に衝撃をあたえた。フラーレンは12個の炭素五員環と20個の炭素六員環で構成されている。フラーレン発見後、研究者はその生成法に関する研究を精力的にすすめた。多くの研究者は炭素電極間のアーク放電を用いるアーク放電法でフラーレン生成を行った。フラーレンが多量に取れる内壁の煤にのみ関心を示す中、飯島 (NEC 基礎研究所)<sup>2</sup>は、他の研究者が注目しなかった陰極の炭素棒の上に堆積した煤に注目した。そして、そこで見つけたもの、それがカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube : CNT) であった。1991年のことである。フラーレンの副産物として発見された CNT であったが、その後、様々な応用が見出され、今では本家のフラーレンより注目を浴びている。

炭素は sp、sp<sup>2</sup>、sp<sup>3</sup> の結合をとるため、構造や機能に多様性がある。CNT はグラフェンシートが巻かれた構造で、規則的なナノスケールの構造体である。先端は6個の五員環構造を配して閉じている。当時、飯島の発見した CNT は複数のグラフェンが同心円状に堆積した多層カーボンナノチューブ (Multi-wall Carbon Nanotube : MWCNT) であった。直径は数~数 10nm である一方、長さは数~数 10 $\mu$ m にも及び、アスペクト比 (長さ / 直径) が高く非常に先鋭である。CNT 先端に電圧を印加したとき、発生する電界は先端の曲率半径が小さくなれば小さくなるほど増加する。そして、電界が増大すると CNT 先端から放射される電流値は大きくなる。このため、数 V/ $\mu$ m という低い電界強度で 1A/cm<sup>2</sup> を超える高い電流密度が得られる。

CNT はグラファイトと同じ sp<sup>2</sup> で結合しており、網目状の六員環が筒状になって閉じているので、化学的にも不活性である。さらに、ヤング率も非常に高いので、機械的にも強度の高い材料である。よって CNT は電界放射材料として優れた特性をもっているといえる。さらに、CNT は直径と巻き方の幾何学的形

状がカイラル指数によって決定され、そのカイラル指数に応じて金属にも半導体にもなるという特異な性質がある。これらの性質を有することから、CNTのナノ電子材料、電界放射陰極、ガス吸着などへの応用が考えられている。

## 1-2 CNTの電界放出陰極への応用

先述したCNTの利点から、CNTを電子顕微鏡の陰極材料、X線管などの電子ビーム装置、電界放出型ディスプレイ (Field emission Display, FED) の電子放出源へ応用することが期待されている。CNT先端からの電界放出を最初に実験的に示したのは、Smalleyら<sup>3</sup>の研究グループであり、彼らは一本のMWCNTからの電界放出を1994年に報告した。1998年には、伊勢電子工業と三重大学の斎藤ら<sup>4</sup>の共同研究によって、MWCNT電界放出電子源を持つ発光デバイスが試作された。このほか、微小金属針先端にCNTを直接成長させ、CNTを用いた電子顕微鏡のプローブ探針 (CNT探針) の開発が行われている。CNTは先端径が小さく、分解能を高くとれること、シリコン探針や窒化シリコン探針の先端は試料表面との接触で簡単に破損するが、CNTは弾力性があり、破損することはない、また、試料表面を傷つけることがないことがCNT探針に期待されている利点である。探針先端にCNTを直接成長させたCNT探針作製の方法として、主にプラズマCVD法と、熱CVD法の2つがある。プラズマCVDを使用すると、印加電界によって、炭素イオンの入射方向をコントロールできるので、CNTを一方向に整列させることが可能である。しかし、CNT探針作製のためにプラズマCVD法を用いると、プラズマによりCNT成長に必要な触媒薄膜がスパッタされることによって、微小金属針先端でのCNTの成長が妨げられるという短所もある。Yoshimuraら<sup>5</sup>のグループはプラズマによる触媒スパッタを減少させて、カーボンナノストラクチャーを微小金属針先端に成長させたことを報告している。しかし、成長したカーボンナノストラクチャーは純粋なCNTではない。その後、同グループ<sup>6</sup>はW針 (W-tip) 先端にbamboo型のCNTを成長させた。そのW-tipを走査型トンネル顕微鏡のプローブとして使い、高配向性熱分解グラファイト表面の観察を行った。また、アスペクト比が1:3から1:30までのCNTをW-tip先端に成長させた。高アスペクト比のCNTが成長したtipは粗い表面を観察するプローブとして、低ア

スペクト比のCNTが成長したtipは電子ビーム用の陰極に応用できることを見出した。図1-1は同グループが作製したCNTの成長したW-tipである。一方、Sharmaら<sup>7</sup>は $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (フェロシン) の熱分解により、CNTをW-tipに成長させ、電界放出を行った。図1-2は同グループが作製したCNTの成長したW-tipである。作製したW-tipでは、 $290\text{V}/\mu\text{m}$ の電界に対するW-tipからの放出電流密度は $1.5\text{A}/\text{cm}^2$ だった。

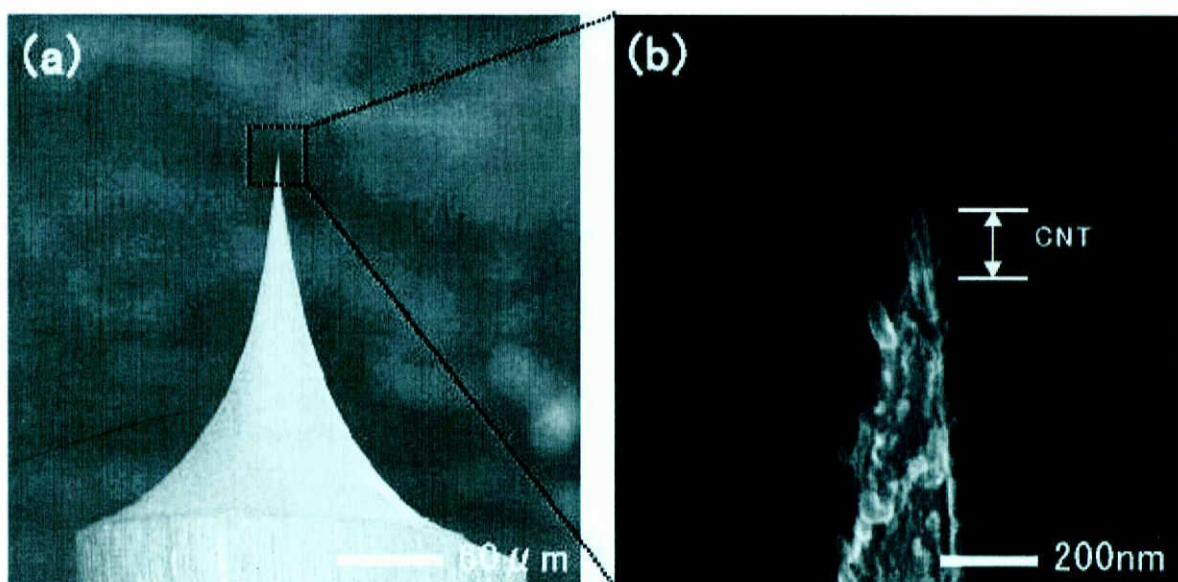


図1-1 W-tip先端に成長したCNTのSEM画像

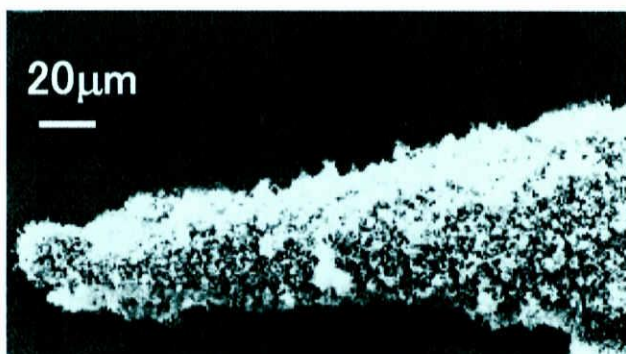


図1-2 フェロシンの熱分解によってW-tipに成長したCNT

### 1-3 本研究の目的

CNT を用いた FE 陰極や探針の作製は、これまで CNT の束をタングステンヘアピンに取り付けるバンドル接着法、高分解電子顕微鏡の試料室内で観察しながら CNT を金属先端に接着するマニピュレーション法がある。本研究室の平井は（独）産業技術総合研究所において、高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)内で、アーク放電法により成長させた MWCNT バンドルを、電解研磨で作製した W-tip に接着させる方法で電界放出陰極を作製した。平井が作製した W-tip を図 1-3 に示す。しかし、マニピュレーション法は特殊な装置が必要なこと、複雑な手順に頼っていること、バンドル接着法は再現性に乏しく経験が必要であるため、CNT を用いた FE 陰極の容易な作製が望まれている。

容易に CNT を成長させた微小金属針を作製する方法として、微小金属針先端に CNT を直接成長させる方法がある。Yoshimura らが行ったプラズマ CVD 法による CNT 成長では、先述のとおり、CNT 成長に必要な触媒金属薄膜がプラズマによるスパッタされ、それを完全に防ぐことはできない。一方、Sharma らが行ったフェロシンの熱分解を用いた方法は、プラズマ CVD 法のように触媒がスパッタされることはないが、CNT 成長が微小金属針先端に限定されていない。

そこで、本研究では FE 陰極、CNT 探針の容易な作製のための研究とし、微小金属先端に長さ  $1\mu\text{m}$  の 1 本の CNT を成長させることを目指した。しかし、その実現は困難であるため、本研究の目標として、触媒スパッタのない熱 CVD 法を用いて様々な CNT 成長条件を変化させることで、微小金属針先端に限定して CNT を直接成長させるのに適している成長条件を突き止めることとした。Ni、Co、Fe の 3 種類の触媒金属を用いて CNT 成長に適した触媒金属を決定したあと、触媒膜厚や成長温度を変化させて CNT 成長量の比較を行った。CNT 成長させた W-tip に電圧を印加させて W-tip からの CNT の脱落量を調べた。



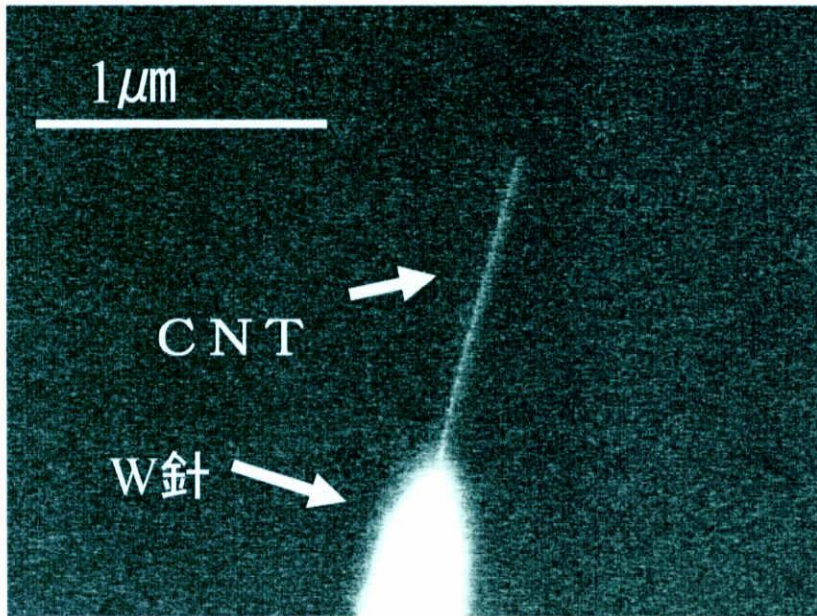


図 1-3 平井が高分解能 SEM 内で作製した CNT の成長した W-tip

## 2. CNT の生成

CNT を生成する方法は主にレーザーアブレーション法、アーク放電法、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition, : CVD) 法の 3 つが提案され、多くの研究者たちにより研究されている。

レーザーアブレーション法は Smalley ら<sup>8</sup>が開発し、高品質な SWNT の生成に成功したものである。電気炉を貫く石英管の中に金属触媒を添加した黒鉛材料をおき、これを 1200°C 程度に加熱し、500Torr 程度の希ガスをゆっくり流しながらパルスレーザーを集光させて炭素材料を蒸発させるというものである。この方法は元々フラーレンや金属内包フラーレンの高効率生成のために設計されたものである。現在でも最も欠陥の少ない CNT を得る方法として用いられている。

アーク放電法も元々フラーレン生成のために用いられていたもので、フラーレン生成用の装置がそのまま用いられている。真空容器内を 500Torr 程度の希ガスで満たして、その中で対向する炭素電極間にアーク放電を起こさせる方法である。この場合も純粋な炭素電極を用いればフラーレンが生成され、金属触媒を加えた場合には CNT が生成される。様々な生成条件で生成させることにより結晶性のよい SWNT(Single-wall Carbon Nanotube)、DWNT(Double-wall Carbon Nanotube)、MWNT と様々な形態の CNT を生成することができる<sup>9-11</sup>。

CVD 法は 20 年余前から自己構築的にカーボンファイバーやカーボンフィラメントを生成するために用いられていた方法である<sup>12,13</sup>。自己構築的とは、ある物質がそれ自身や特定の物質と自発的に複合体を形成することである。自己構築的配向化の現象は自然界では多く見られる。たとえば、稲穂の成長、小腸の表皮細胞に見られるフラクタルな突起構造などである。CNT 生成のための CVD は炭素系ガスを分解することで炭素をとりだし、CNT 生成のための触媒としての働きを持つ金属微粒子と反応させて CNT を生成する。炭素系ガスや触媒といった反応物を活性化させて反応を進める必要があり、そのエネルギーとして、「電気」、「光」および「熱」が用いられる。電気エネルギーを用いる代表例が原料分子を含んだガスのプラズマによって薄膜形成を行う「プラズマ

CVD 法」、光エネルギーを用いる代表例が「光 CVD 法」、熱エネルギーを用いる代表例が「熱 CVD 法」である。

本研究では、CNT 成長の手段として熱 CVD 法を用いた。熱 CVD 法とは、高温下で炭酸水素ガスを触媒微粒子に接触させ、炭酸水素ガスを触媒反応（脱水素化）させて CNT を得る方法である。この CVD 法は触媒を用いて CNT 生成を行うことから、「CCVD 法 (Catalyst Chemical Vapor Deposition)」とも呼ばれている。熱 CVD 法の主なプロセスは以下のとおりである。図 2-1 は熱 CVD による CNT 成長モデルである。炭化水素ガスとしてアセチレンを例に用いた。なお、説明のためのモデルであるため、実際のスケールとは異なる。

- ① 昇温することによって、触媒微粒子が形成される。
- ② 導入された炭化水素ガスが触媒微粒子に接触する。
- ③ 炭化水素ガスから炭素が分解され（脱水素化）、触媒微粒子と混ざり合い、液状のナノ粒子となる
- ④ さらに炭素が供給され、過飽和になると炭素が結晶化して析出する。この際、炭素がグラファイト化してチューブ状の構造をとる。

熱 CVD で CNT を成長させるには、触媒を微粒子化させることが重要である。触媒の量が多いと微粒子化された触媒の大きさが大きくなる。本研究室の堀は、触媒微粒子の大きさが CNT の直径に影響をし、微粒子のサイズが大きくなればなるほど、成長した CNT の直径が大きくなったこと（微粒子サイズ効果）を報告している<sup>14</sup>。プラズマ CVD 法に対する熱 CVD 法の利点として、プラズマによる原料ガス分子の分解で発生した化学種が、再結合などの 2 次反応で他の化学種に変化することが無いことが挙げられる。このほか、ガス分子分解で発生したイオンによる成長した CNT のエッチング、成長触媒のスパッタリングも、熱 CVD では起こらない。

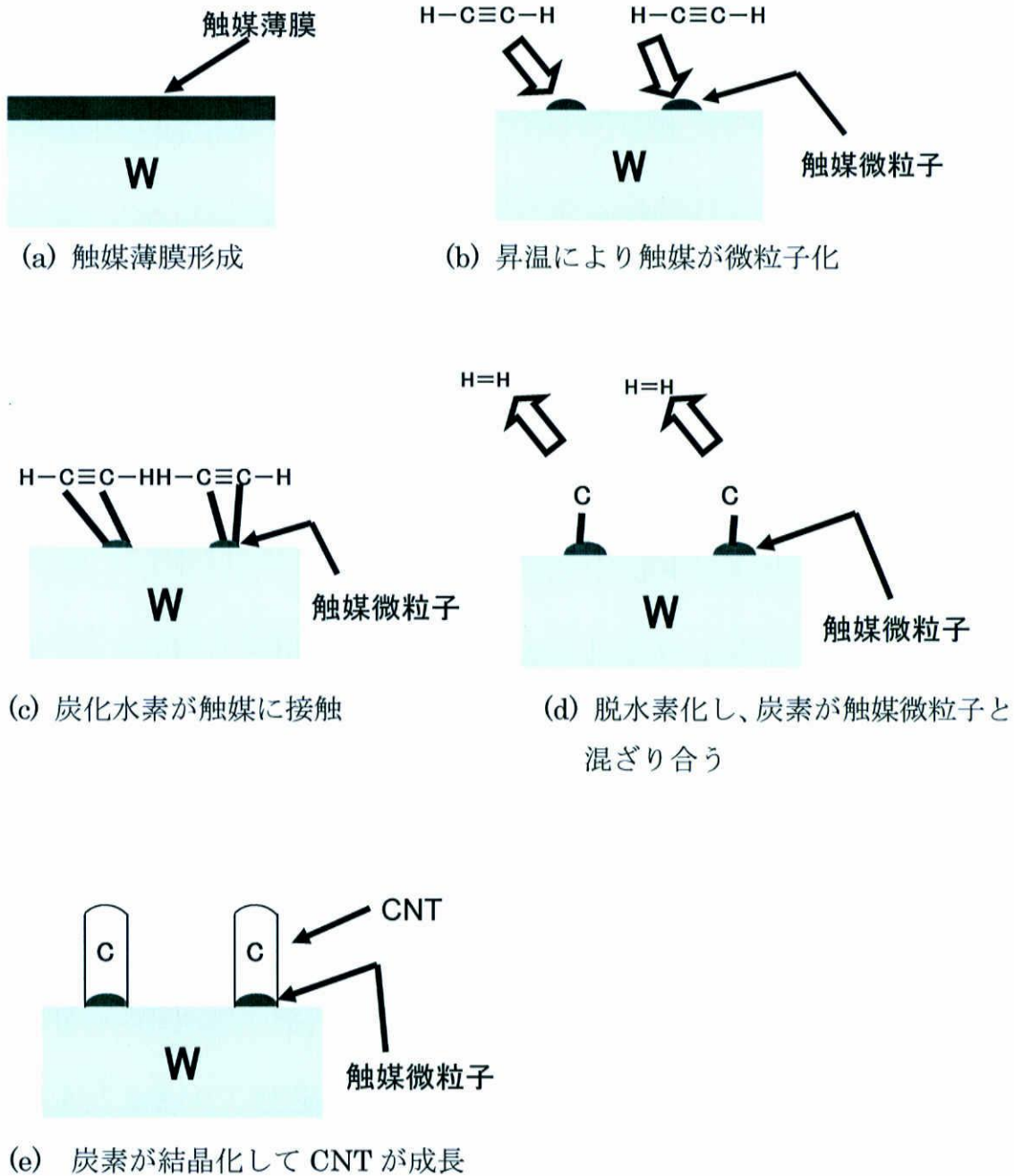


図 2-1 熱 CVD による CNT 成長モデル

(a)→(b)→(c)→(d)→(e)の順で CNT が成長する

## 3.実験方法

### 3-1 CNTを成長させたW-tipの作製手順

CNTを成長させたW-tipの作製手順は以下のとおりである。

- ① 電解研磨によりW-tipを作製
- ② W-tip先端に触媒金属を真空蒸着し、触媒薄膜を成膜
- ③ 触媒薄膜を成膜させたW-tipに熱CVDでCNTを成長

③のあと、CNTを成長させたW-tipを高分解能走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。以下に各手順の詳細を示す。

### 3-2 W-tipの作製

図3-1に示す装置を使って電解研磨を行った。電解研磨とは、金属や半導体を電解溶液に浸し、電気分解を利用して表面を溶解させる研磨方法である。電解研磨の特徴は、研磨する部材に物理的な力を加えないことである。直径0.1mmのWワイヤーをSUSリングの中心に通し、SUSリングに滴下した1mol/lのNaOH溶液で研磨した。研磨は直流4~5mAで行った。研磨後のW-tipは温水(蒸留水)で3分間洗浄し、ゴミ(SUSリングに付着していた微細な埃、NaOH溶液内の沈殿物と思われる)の除去を行った。

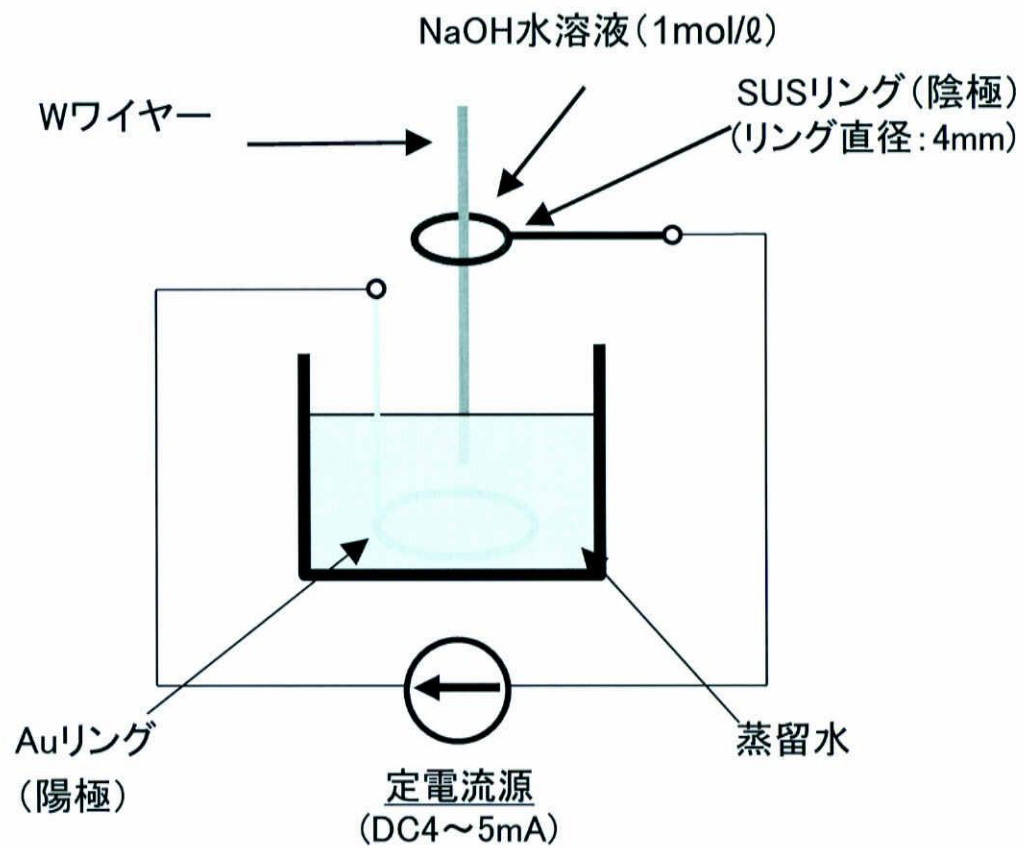


図 3-1 電解研磨回路の概略図

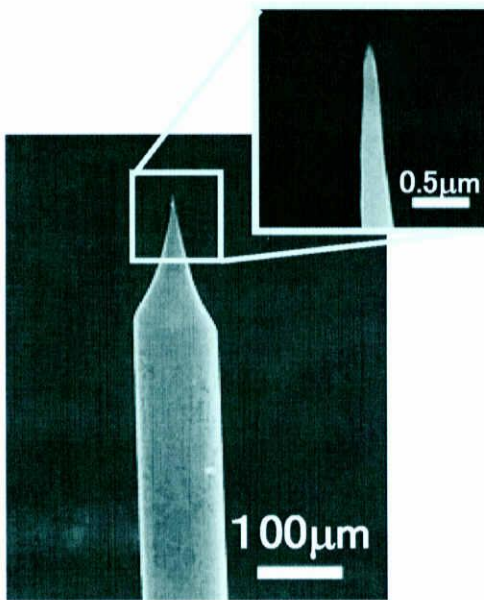


図 3-2 作製した W-tip

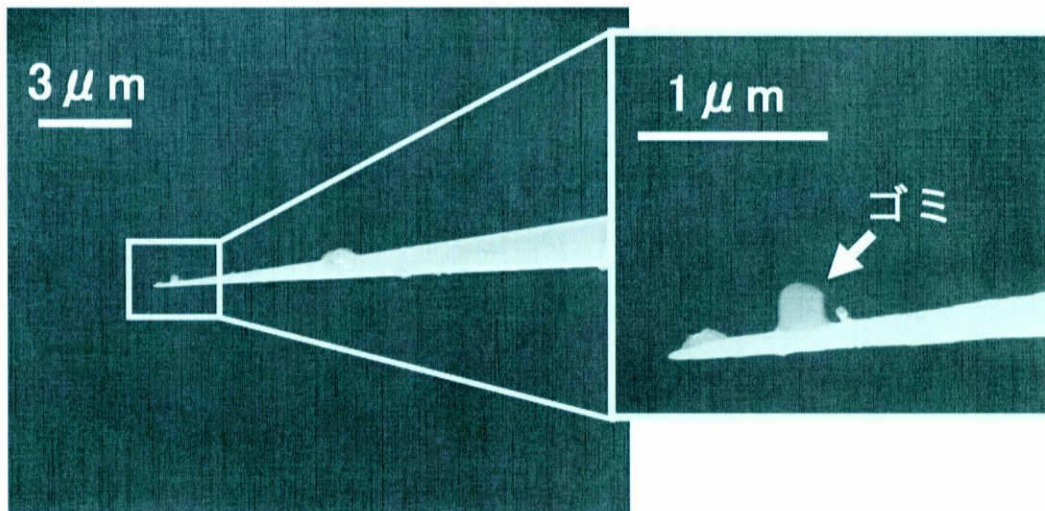


図 3-3 ゴミの付着した W-tip (研磨後、未洗浄)

### 3-3 触媒薄膜形成

電解研磨した W-tip の先端に、CVD による CNT 成長時に触媒として作用する金属薄膜を蒸着した。真空蒸着とは、真空中で蒸着させる原料を加熱し、蒸発させ、その気体分子を基板に衝突、付着させることによって膜を堆積する方法である。原料を過熱する方法として高周波誘導式、レーザー式、電子ビーム式、抵抗加熱式がある。本研究では抵抗加熱式により原料を加熱した。蒸着の際、W-tip 先端を触媒蒸発源へ向けてセットした。触媒金属は触媒蒸発源を中心とする放射状に均一に蒸発するものとし、W-tip 先端に所望の膜厚の触媒薄膜が成膜されるように蒸発源の位置を調節した。今回、触媒金属として評価を行ったのは、Ni、Co、Fe の3種類である。下地層（アルミ）を蒸着する場合は大気解放することなく、先に下地層を蒸着し、その後触媒金属を蒸着した。

蒸着には ULVAC 社製の EBH-6 を用いた。触媒金属蒸発源と W-tip 先端の距離は 100mm、蒸着時の真空圧力は  $4 \times 10^{-4}$  Pa である。

図 3-4 は真空蒸着の概略図である。



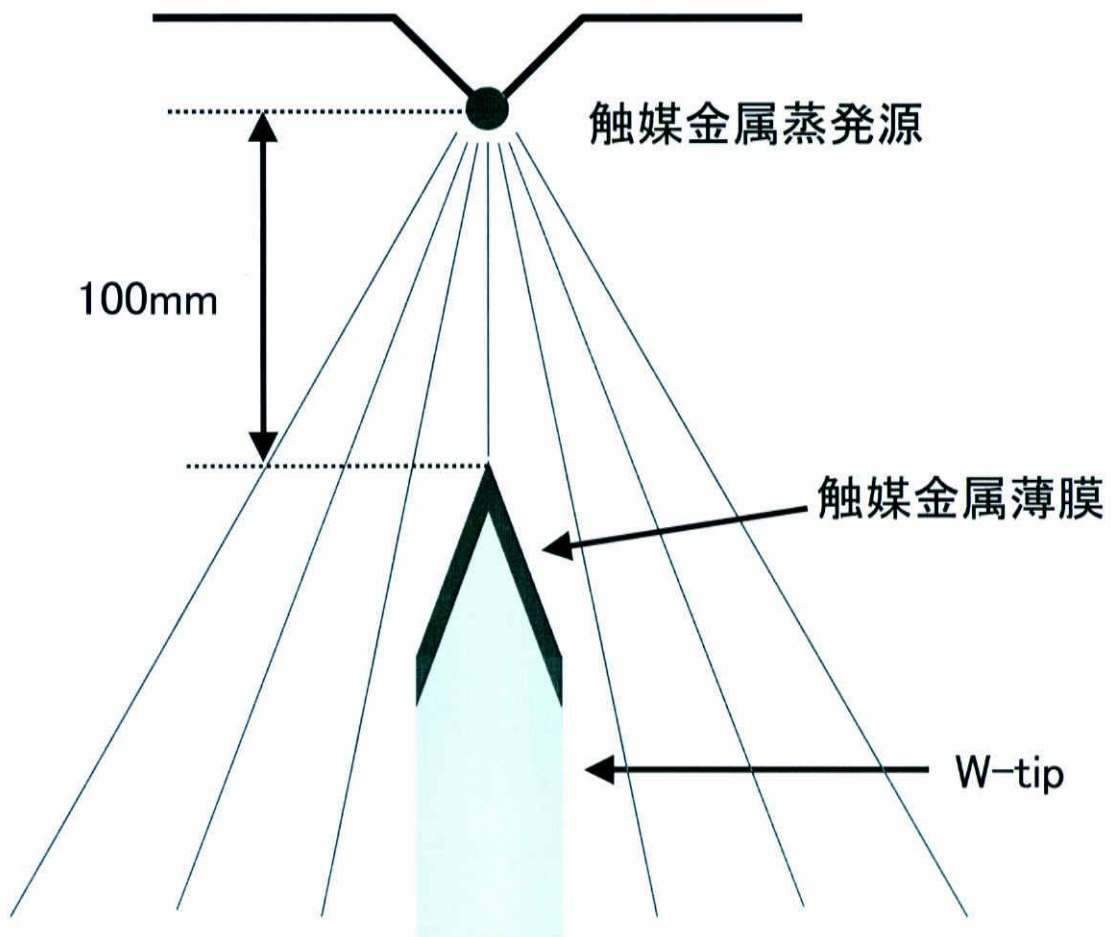


図 3-4 真空蒸着の概略図

### 3-4 化学気相成長法による CNT 生成

W-tip 先端への CNT 生成は化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 装置により行った。図 3-5 に CVD 装置の模式図を示す。Ar、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> のガス導入系、石英管リアクター、電気炉、ロータリーポンプで構成された装置である。

CNT の生成の方法を以下に示す。石英管内に、試料を乗せた石英ガラスポートを試料交換ゲートより搬入し、ロータリーポンプを用いて石英管内圧力を 8Pa 程度の圧力まで排気する。その後、Ar を大気圧まで導入し、管内を Ar 雰囲気置換をする。置換後、排気バルブを開け、Ar 及び H<sub>2</sub> を導入しキャリアガスとした。そして、電気炉を用いて石英管内を昇温する。管内が目的の成長温度になった時点で C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を炭素源として導入する。W-tip は熱電対の真下に設置され、その熱電対で石英管内の温度を測定した。昇温開始後、石英管内の温度は自動的に制御され、成長時間中、石英管内の温度は所定の成長温度で一定に保たれた。成長時間が経過した後、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の導入を止める。ここで C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> を導入している時間を成長時間 (10 分) とする。図 3-6 に熱 CVD のタイミングプロセスチャートを示す。成長時間中の各ガスの流量は Ar が 120sccm、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> が 5sccm、H<sub>2</sub> が 30sccm である。石英管内の圧力は大気圧で一定に保たれた。

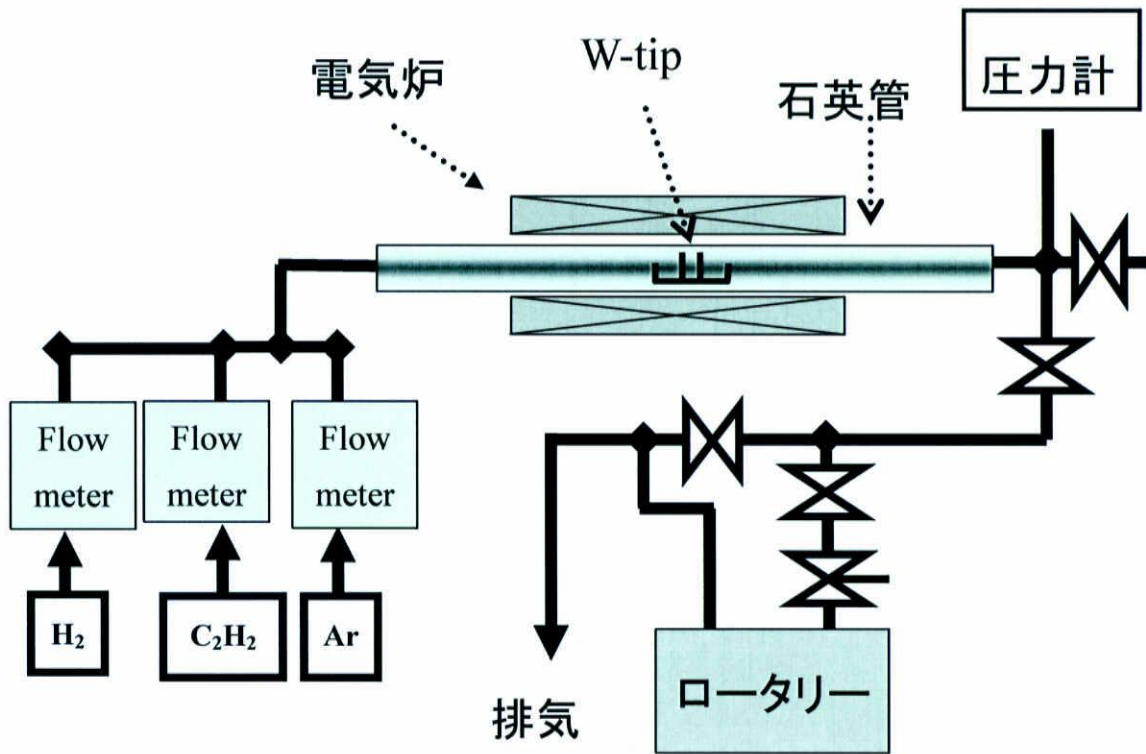


図 3-5 熱 CVD 装置図

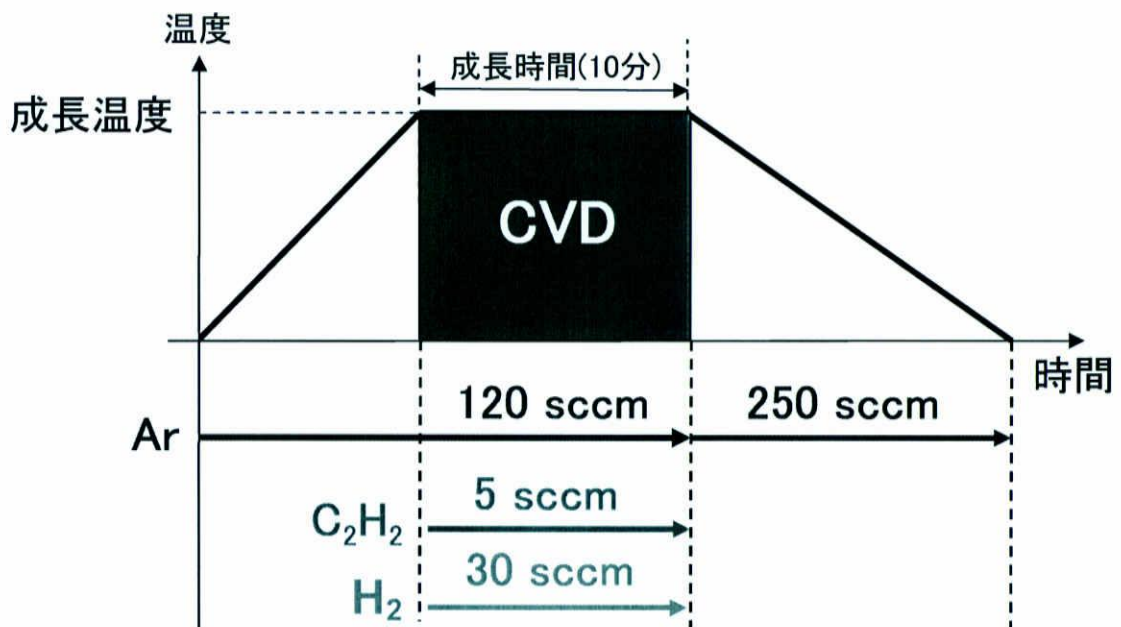


図 3-6 熱 CVD のタイミングプロセスチャート

### 3-5 CNT を成長させた W-tip の評価

CNT を成長させた W-tip を高分解能走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、成長形態の評価を行った。観察に用いた SEM は日立製作所の S-4000 で、加速電圧は 25kV である。観察用の試料台として、W-tip を乗せる観察面が水平方向に対して 45° 傾斜したアルミ製の試料台を用いた。

### 3-6 CNT を成長させた W-tip の電界印加実験

本研究室の平井によると、CNT を接着させた W-tip で電圧-電流特性を測定するために電界を印加すると、電界により接着した CNT が脱落することがあった。そこで、電界印加実験を行い、W-tip 先端に成長した CNT と W-tip 表面との付着性を調べた。電界印加実験には電界放射装置を用いた。図 3-7 は装置の概略図である。W-tip をステンレス製のチャンバーに入れ、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いてチャンバー内の排気を行った。到達圧力は  $1 \times 10^{-5}$  Pa である。W-tip を陰極、蛍光板を陽極とし、負の電圧を印加した。陰極と陽極間の距離は 100mm である。

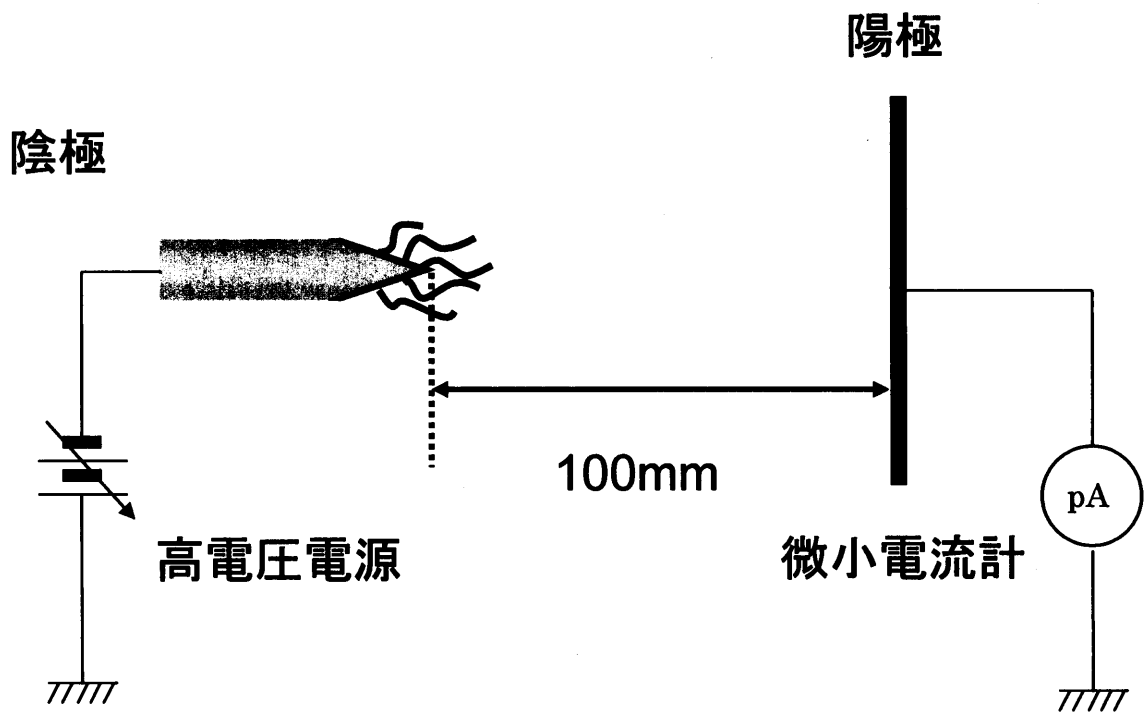


図 3-7 電界放射装置概略図

## 4.実験結果

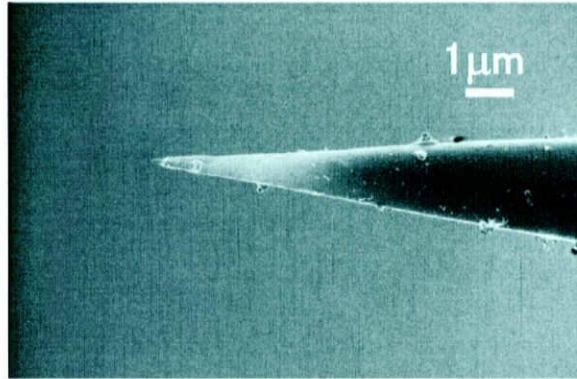
### 4-1 はじめに

4-2 以降で実験結果を示す。まず、触媒金属として Ni、Co、Fe の 3 種類を用いて、CNT 成長特性を調べた。Ni のみで CNT 成長が見られたため、CNT 成長に適した触媒が Ni であると判断した。以後、触媒金属として Ni を使用し、CNT 成長量の触媒膜厚依存性、成長温度依存性を調べた。さらに CNT を成長させた W-tip に電圧を印加し、CNT と W-tip との付着性を調べた。この付着性を向上させるために、W-tip と触媒金属薄膜の間に Al 下地層を挿入した。Ni 膜厚を一定にして Al 下地層を変化させた場合の CNT 成長量の違い、Al 下地層膜厚を一定にして Ni 膜厚を変化させた場合の CNT 成長量の違いを調べた。成長した CNT はいずれも歪曲しており、一方向に整列していなかった。

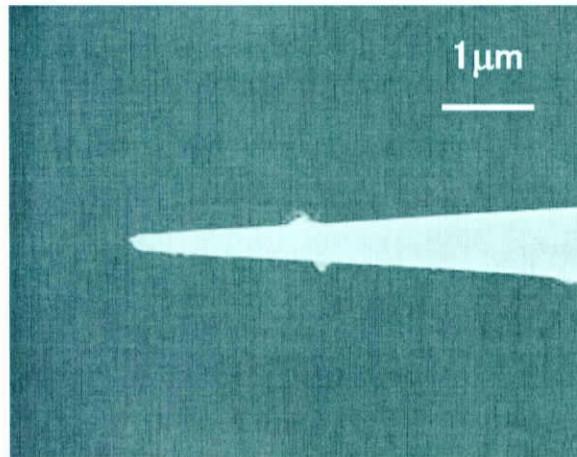
### 4-2 触媒金属依存性

熱 CVD 法では、使用する触媒薄膜金属の種類が CNT 成長に影響すると思われる。そのことから、触媒金属としてニッケル (Ni)、コバルト (Co)、鉄 (Fe) を用いて実験を行った。CVD 時の条件は成長温度 700°C とした。3 本の W-tip に、それぞれ Ni, Co, Fe を真空蒸着した。蒸着した触媒の膜厚はいずれも 6nm である。

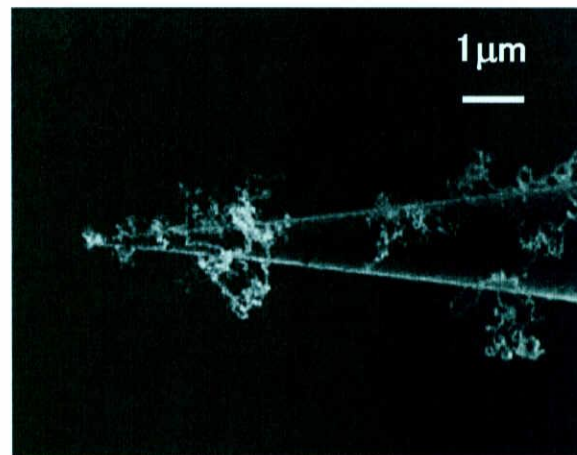
図 4-1 に各触媒金属で成長した CNT の SEM 像を示す。SEM 像を見て明らかなように、触媒金属として Co と Fe を用いたとき、CNT の成長は見られなかった。一方、Ni を蒸着させた W-tip では、tip 先端付近に集中して CNT の成長が見られた。tip 先端への CNT 成長には、Ni が触媒金属として適していることがわかった。



(a) 触媒金属：Co



(b) 触媒金属：Fe



(c) 触媒金属：Ni

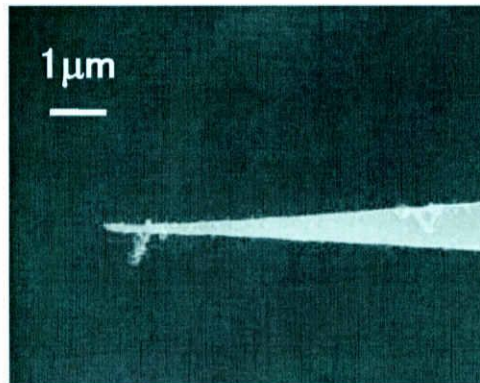
図 4-1 Co, Fe, Ni を触媒金属として利用したときの CNT 成長

### 4-3 触媒膜厚依存性

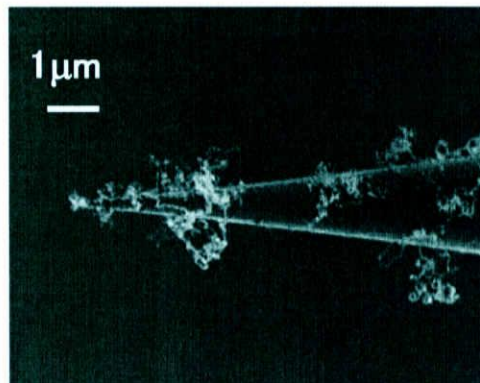
4-2 で触媒金属には Ni が適していることがわかったので、ここでは、Ni の膜厚を変化させたときの CNT 成長量の違いについて調べた。3、6、10nm の各触媒膜厚で比較を行った。CVD 時の条件は成長温度 700°C とした。

図 4-2 はその SEM 像である。SEM 像から触媒膜厚が増すと、CNT の成長量も増していることがわかる。膜厚 3nm では CNT 成長が見られなかった。膜厚 10nm では W-tip の輪郭が確認できないほど成長した。膜厚 6nm では W-tip 先端付近に CNT が疎らに成長した。よって、W-tip 先端に限定して CNT を成長させることを目的にしている本研究においては、触媒膜厚 6nm が適していると判断される。

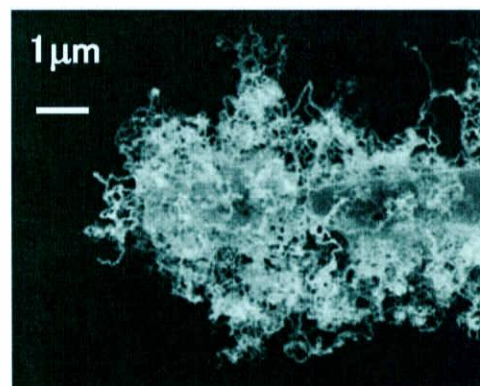




(a) Ni 膜厚 3nm



(b) Ni 膜厚 6nm



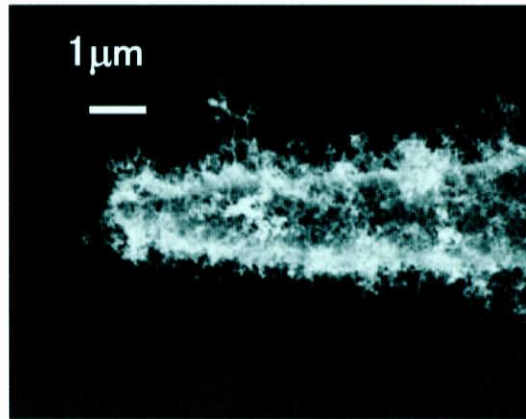
(c) Ni 膜厚 10nm

図 4-2 Ni 触媒膜厚に対する CNT 成長の変化  
(膜厚 3nm, 6nm, 10nm)

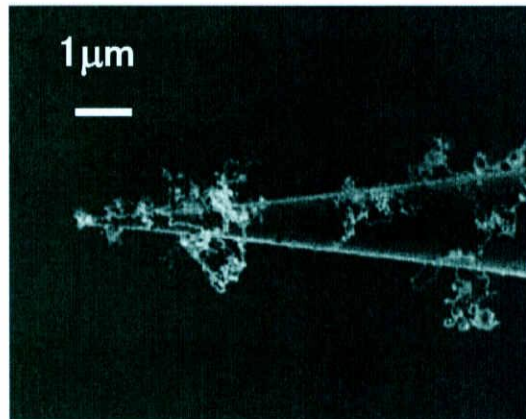
#### 4-4 成長温度依存性

ここでは、成長温度を変えたときの CNT 成長量の違いを比較した。650、700、750°Cの各温度で CNT を成長をさせた。蒸着した触媒の膜厚はいずれも 6nm である。

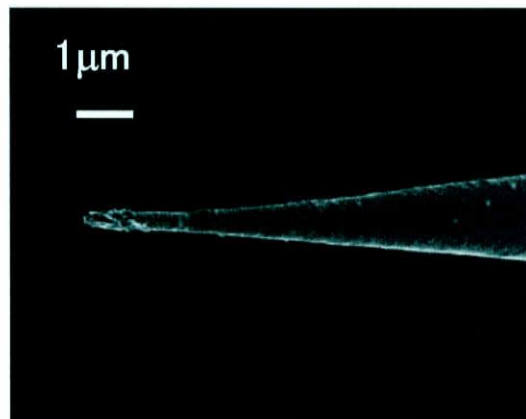
図 4-3 はその SEM 像である。650°Cでは tip 全体に CNT が成長したのに対し、700°Cでは成長量が減り、750°Cでは CNT の成長が見られなかった。このことより、CNT 成長量は成長温度の影響を受けることがわかり、W-tip 先端に限定して CNT を成長させるには成長温度 700°Cが適していることが判明した。



(a) 成長温度 650°C



(b) 成長温度 700°C

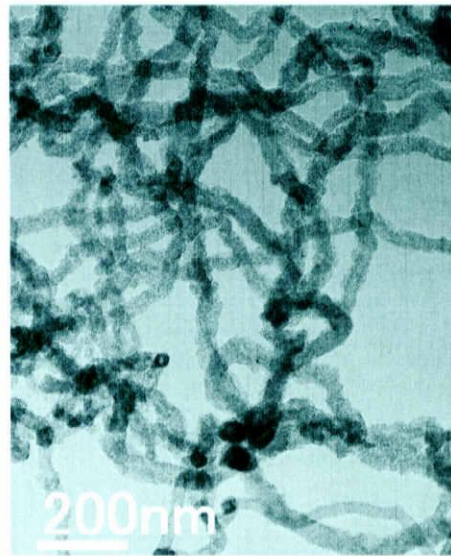


(c) 成長温度 750°C

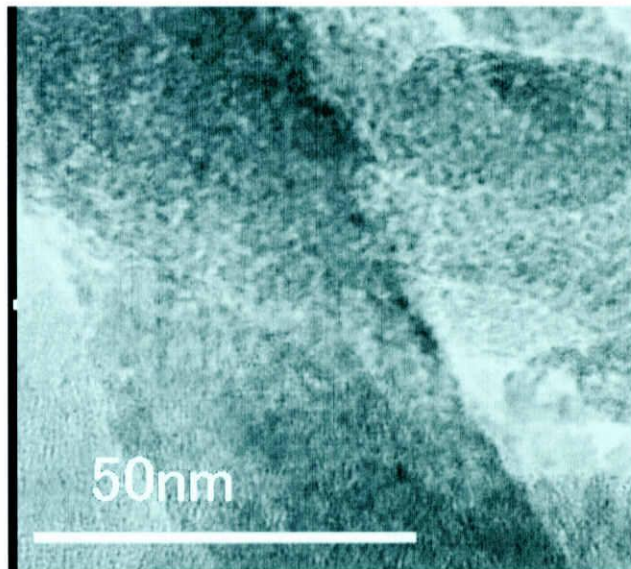
図 4-3 成長温度に対する CNT 成長の変化  
(成長温度 650°C, 700°C, 750°C,)

#### 4-5 W-tip 先端に成長させた CNT の透過型電子顕微鏡(TEM)像

図 4-4 は W-tip 先端に成長させた TEM 像である。観察された CNT の直径は約 50nm である。この TEM 像から成長した CNT は規則的な構造を持たず、グラファイト層が形成されていないと判断できる。



(a) 倍率 8 万倍

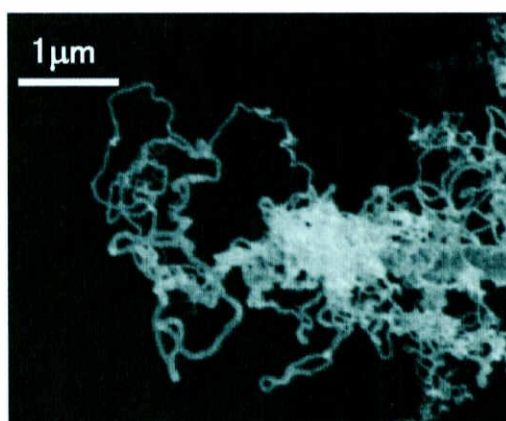


(b)倍率 16 万倍

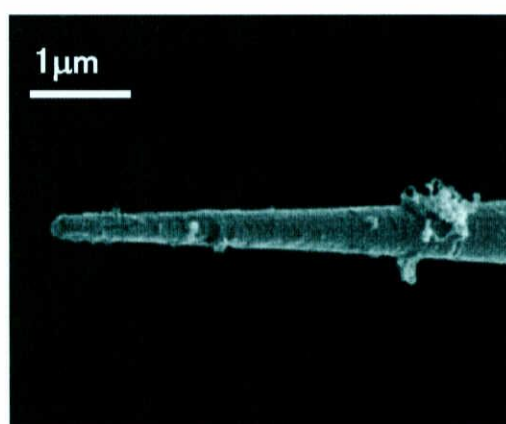
図 4-4 W-tip 先端に成長させた CNT の TEM 像

#### 4-6 電圧印加による W-tip 先端の CNT の変化

CNT 成長させた W-tip から電界放射をさせるために、W-tip を真空チャンバーの中に入れ、CNT を成長させた W-tip に電圧を印加させたときの、tip 表面の CNT の変化を比較した。CVD 時の条件は成長温度 700°C、蒸着した触媒の膜厚は 10nm である。ここでは、W-tip 先端に 700V の電圧を 3 分間印加した。図 4-5 は電圧印加前と印加後の SEM 像である。電圧印加によって、W-tip 先端にあった CNT がほとんど脱落してしまった。これは、W-tip と成長した CNT の根元にある Ni 微粒子との付着性が悪かったからと考えられる。



(a) 電圧印加前



(b) 電圧印加後

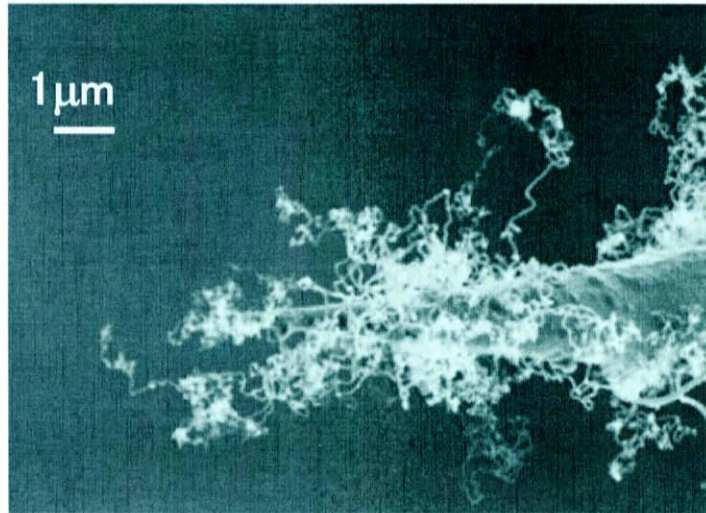
図 4-5 電圧印加前と印加後の W-tip の変化  
(700V を 3 分間印加)

#### 4-7 Al 下地層適用による付着性向上

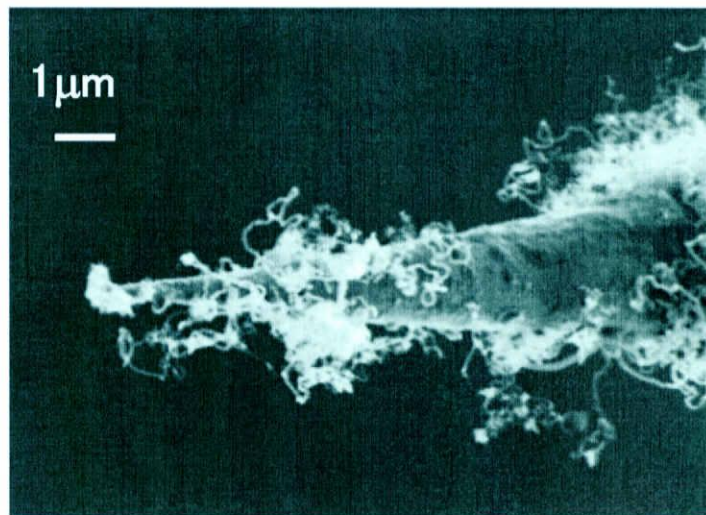
前節から、W-tip に直接に触媒金属薄膜を蒸着し CNT を成長させると、CNT と W-tip との間の密着性が悪いことがわかった。そこで、W-tip と触媒金属薄膜との間に、下地層としてアルミ (Al) 薄膜を適用した。

W-tip に Al を 20nm 真空蒸着した後、その上に Ni を 6nm 真空蒸着した 2 層構造とした。CVD 時の条件は成長温度 700°C とした。CNT 成長後の W-tip に 500、600、700、800、900V の各電圧をそれぞれ 2 分間印加した。図 4-6 は電圧印加前と、印加後の W-tip の SEM 像である。

図 4-5 の Al 下地層を適用していない W-tip では、700V の電圧を 3 分間印加しただけで、CNT のほとんどが脱落したのに対し、図 4-6 から明らかのように Al 下地層を適用した W-tip では、脱落する CNT の数が減った。つまり、Al 下地層の適用により、CNT の付着性が改善された。



(a) 電圧印加前



(b) 電圧印加後

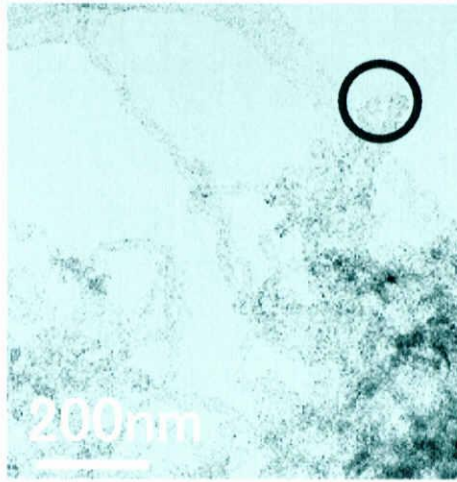
図 4-6 電圧印加前と印加後の W-tip に成長した CNT の変化  
(500,600,700,800,900V の各電圧をそれぞれ 2 分間印加)

#### 4-8 W-tip 先端に成長させた CNT の TEM 像 (Al あり)

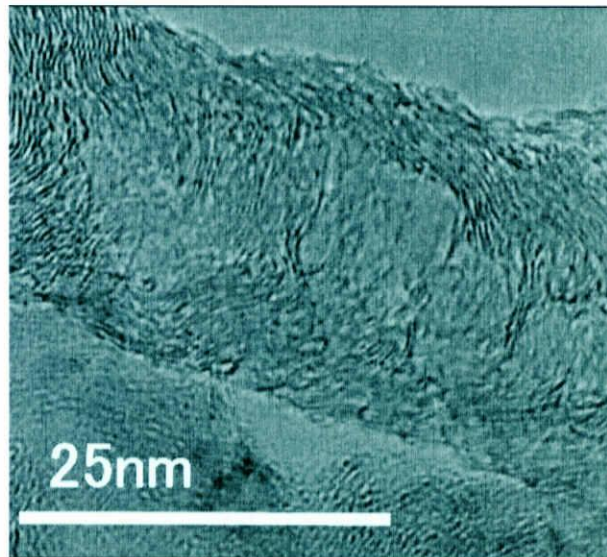
図 4-7 は W-tip と Ni 薄膜の間に Al 下地層を入れて CNT を成長させたときの CNT の TEM 像である。CNT の直径は約 20nm である。図 4-4 の Al 下地層を用いずに W-tip 先端に成長させた CNT の TEM 像と比べると、CNT の直径は半分以下になった。

図 4-7(a)の丸印で囲った場所を見ると、CNT 先端に Ni 微粒子が見られない。これは CNT が Ni 微粒子を根元にして成長していると判断できる。よって図 2-1 で示した CNT の成長モデルに従って、CNT が成長していることがわかった。図 4-7(b)から、成長した CNT には筋が確認できる。これはグラファイト層が形成されていることを示していると判断できる。





(a) 倍率 8 万倍



(b) 倍率 33 万倍

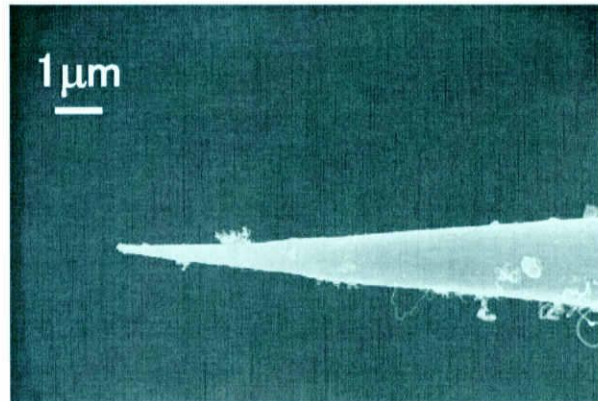
図 4-7 Al 下地層を適用して W-tip 先端に成長させた CNT の TEM 像

#### 4-9 触媒金属膜厚を固定したときの Al 下地層膜厚依存性

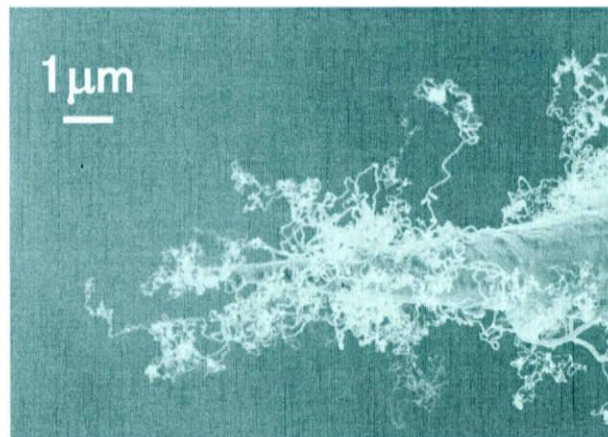
4-7節で、Al 下地層の適用により CNT の付着性が向上することがわかった。そこで、ここでは、触媒金属膜厚を 6nm で固定させ、Al 下地層の膜厚を 10, 20, 40nm と変化させたときの、W-tip への CNT の成長について調べた。

CVD 時の条件は成長温度 700°C とした。図 4-8 はその SEM 像である。

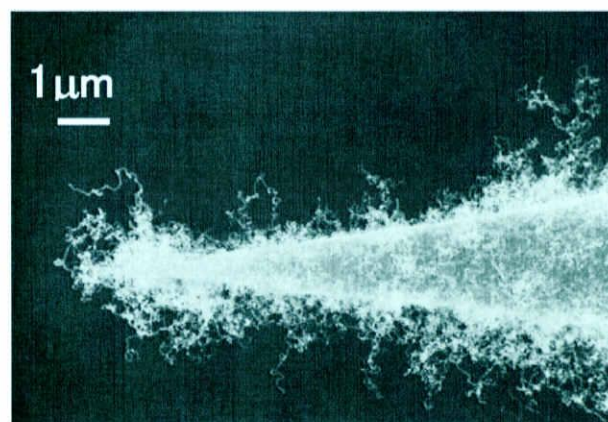
Al 膜厚が 10nm では、W-tip 上に CNT の成長が見られなかった。Al 膜厚が 20nm、40nm においては CNT の成長が見られた。Al が膜厚 40nm の場合と、20nm の場合の CNT 成長量はほぼ同じであった。しかし、W-tip 先端では、Al 膜厚が 20nm のときの方が CNT 成長量が多かった。



(a) Al 下地層膜厚 10nm



(b) Al 下地層膜厚 20nm



(c) Al 下地層膜厚 40 nm

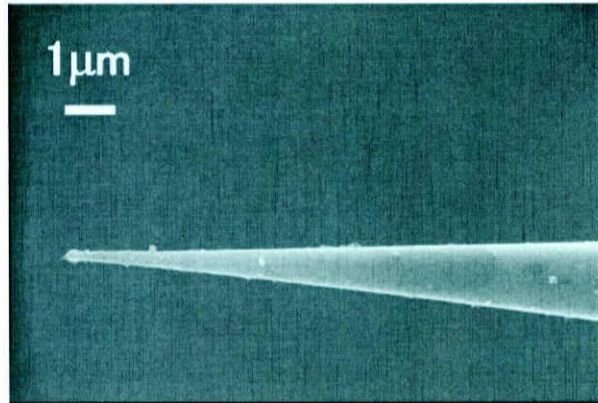
図 4-8 Al 下地層膜厚を変化させたときの CNT 成長の変化  
(Ni 膜厚は 6nm で一定)

#### 4-10 Al 下地層膜厚を固定したときの触媒金属膜厚の CNT 成長依存性

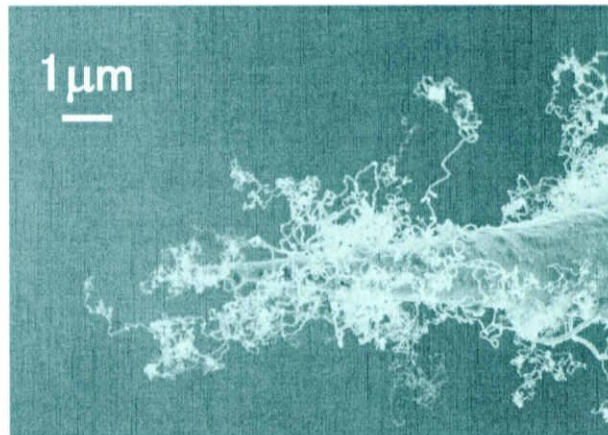
ここでは、Al 下地層の膜厚を 20nm で固定し、触媒金属膜厚を 3、6、10nm と変化させたときの、W-tip への CNT の成長について調べた。

CVD 時の条件は成長温度 700°C とした。図 4-9 はその SEM 像である。

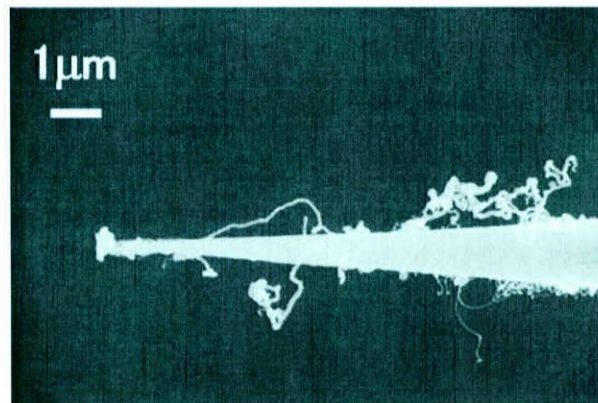
Ni 膜厚が 3nm のときは CNT の成長が見られなかった。膜厚を 6nm に増やしたとき、CNT の成長量は増加した。しかし、膜厚を 10nm にすると CNT の成長は見られなかった。先端では CNT のかわりに粒状物が付着している。この粒状物は炭素だと考えられる。



(a) Ni 膜厚 3nm



(b) Ni 膜厚 6nm



(c) Ni 膜厚 10nm

図 4-9 Ni 膜厚を変化させたときの CNT 成長  
(Al 下地層膜厚は 20nm)

## 5. 考察

### 5-1 触媒金属依存性(4-2 節)について

4-2 節の触媒金属依存性の実験結果に関する考察をする。Ni を触媒金属として用いた場合には CNT 成長が見られたものの、Co、Fe を触媒金属として使用したときには、CNT は成長しなかった。これら 3 つの金属は、いずれも高い活性をもったグラファイト化触媒(炭素をグラファイトに変える触媒)である。それにもかかわらず、CNT が成長しなかった理由が、以下に示すものではないかと考察される。

まず、Co については 2 つの理由が考えられる。その 1 つは、Co 微粒子が配向を変えてしまうことである<sup>15</sup>。Co 微粒子が炭素と接触しているとき、その向きが一定ではない(結晶学的配向が規制されていない)。一方、Ni 微粒子は結晶学的配向が規制されていることがわかった。そして結晶学的配向が規制されている触媒微粒子の方が CNT 成長に適しているとされている。Co 微粒子が CNT 成長中に、頻りに配向を変え、触媒作用の高い結晶面を活用して CNT を成長できないのではないかと考えられる。2 つ目は微粒子化された Co の凝集能力の高さ<sup>16</sup>である。高温下で炭素と Co が混ざり合った状態のとき、すばやく Co の粒子サイズの成長が起こる。成長温度 700℃において Co の微粒子が凝集し、より大きな Co 触媒となって、CNT の成長に適さないサイズとなったと考えられる。

次に Fe についてである。Fe は他の金属と異なり、低温で触媒が微粒子化される。本研究では 700℃で CNT の成長を試みたが、そのとき炭素は反応性を失っていて、CNT が成長しなかったと考えられる<sup>15</sup>。

一方、Ni を使用した場合、Ni が微粒子化される温度と、炭素の反応性が発揮される温度が合致し、かつ、成長した CNT の構造が壊れない程度に低い温度だったため、CNT が成長したと考えられる。

## 5-2 触媒膜厚依存性(4-3 節)について

4-3 節の触媒膜厚依存性の実験結果に関する考察である。成長触媒として Ni を用い、その膜厚を変化させて CNT 成長を試みたところ、膜厚が大きくなると、CNT の成長量も増した。この原因として、物質が濃度の高い場所から低い場所へ向う拡散現象が考えられる。図 5-1 は W-tip 先端における Ni の表面拡散モデルである。W-tip 先端部に所望の触媒膜厚を形成させるようにし、tip 先端部以外では触媒金属の成膜を極力避けた。CVD 装置で加熱中に、拡散現象により触媒膜厚の大きい W-tip 先端部から、触媒膜厚の無い tip 根元へ触媒金属が拡散した可能性がある。触媒膜厚が薄いと、tip 先端部に堆積した触媒に対する、tip 根元へ拡散する触媒の量の割合が多くなり、その結果、触媒膜厚に対する CNT 成長に違いがあらわれたと考えられる。一方、触媒膜厚が 10nm では膜厚が 6nm のときより、微粒子化された触媒の大きさが大きい、CNT の成長を妨げるほどの大きさになっていないと考えられる。

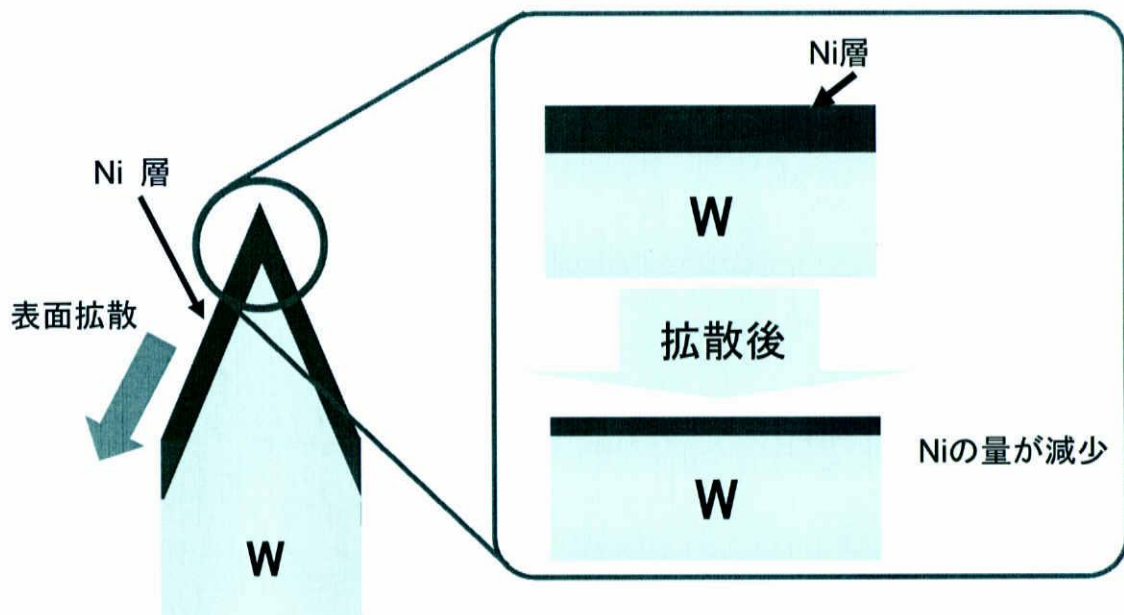


図 5-1 W-tip 先端における Ni の表面拡散モデル

### 5-3 成長温度依存性 (4-4 節) について

4-4 節の成長温度依存性の実験結果に関する考察である。成長温度 650°C で CNT の成長量が多かった。これはアセチレンを脱水素化させる Ni の触媒活性が高かったからであると考えられる。成長温度を変化させて CNT 成長を試みた結果、成長温度が高くなるにつれ、CNT 成長量が減少することがわかった。これについては、拡散現象による場合と触媒微粒子の挙動による場合の、2 つの原因が考えられる。

拡散現象は温度に依存する。成長温度が高いとこの拡散現象が活発になり、触媒金属が拡散したと考えられる。そのため、成長温度が最も高い 750°C のときには CNT が成長しなかった。

750°C では成長しなかったもう 1 つの原因として、高温化によって触媒微粒子が凝集し、より大きな触媒へと変化したためではないかと考えられる。図 5-2 は触媒が微粒子化されたときの、図 5-3 は触媒微粒子が凝集したときのモデルである。CVD 中に図 5-2 から図 5-3 へ変化したと考えられる。2-2 節で述べた「微粒子サイズ効果」により、グラファイトの析出領域を広げる結果となり、それが CNT 直径の増加の原因となる。サイズ効果がさらに進み、ひとつの微粒子の大きさが増大するとグラファイトの層が形成されるのみで、CNT は成長しないと考えられる。この考察から、Ni が微粒子化される温度と、炭素の反応が活性化される温度は 700°C で合致し、CNT の成長が促進されると考えられる。

4-2 節の「触媒金属依存性」、4-3 節の「触媒膜厚依存性」および 4-4 節の「成長温度依存性」より、W-tip 先端への CNT 成長に適した成長条件として触媒金属は Ni、触媒膜厚は 6nm、成長温度は 700°C と判断できる。



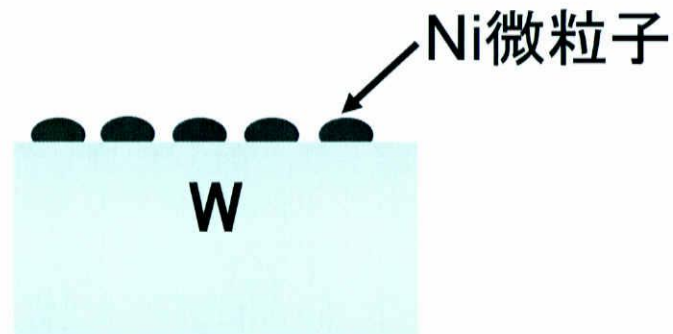


図 5-2 触媒が微粒子化されたモデル

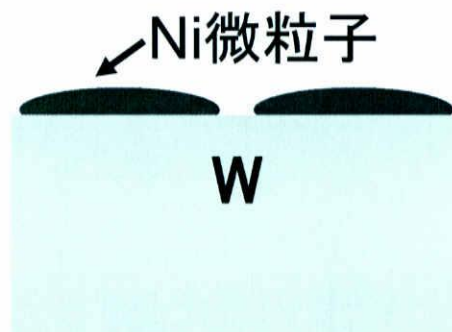


図 5-3 触媒微粒子が凝集したモデル

#### 5-4 電圧印加による W-tip 先端からの CNT 脱落(4-6・4-7 節)について

4-6 節の電圧印加による W-tip 上の CNT の変化についての実験結果に関する考察である。電圧印加によって W-tip から CNT が脱落した。これは、W-tip と Ni 微粒子が付着していなかったからと考えられる。Al 下地層を適用すると W-tip と CNT との間の付着性が向上した。図 5-4 は Al 下地層を適用したときの、触媒微粒子との関係を示したモデルである。このモデルは微粒子化された触媒が Al 下地層に付着していることを示したものである。付着性が向上した理由として Ni 微粒子が Al 下地層に沈み、Al 下地層が接着剤の役割を果たしたと考えられる。Al の融点は約 660°C なので、本実験の条件である成長温度 700°C では Al が融解していると考えられるが、Al 下地層の膜厚が 20nm では成長時間中にすべての Al が融解し、W-tip 先端から表面拡散しなかった。そして、Ni を維持できるだけの Al が W-tip 先端に残ったと考えられる。

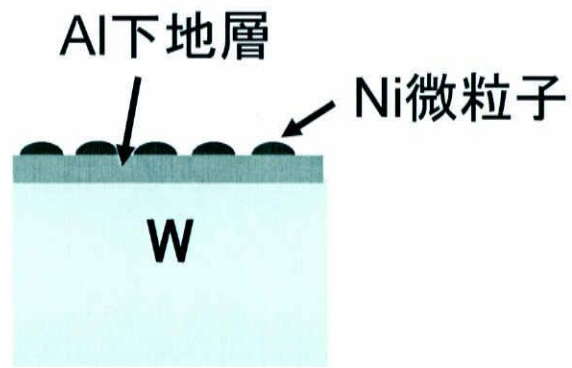
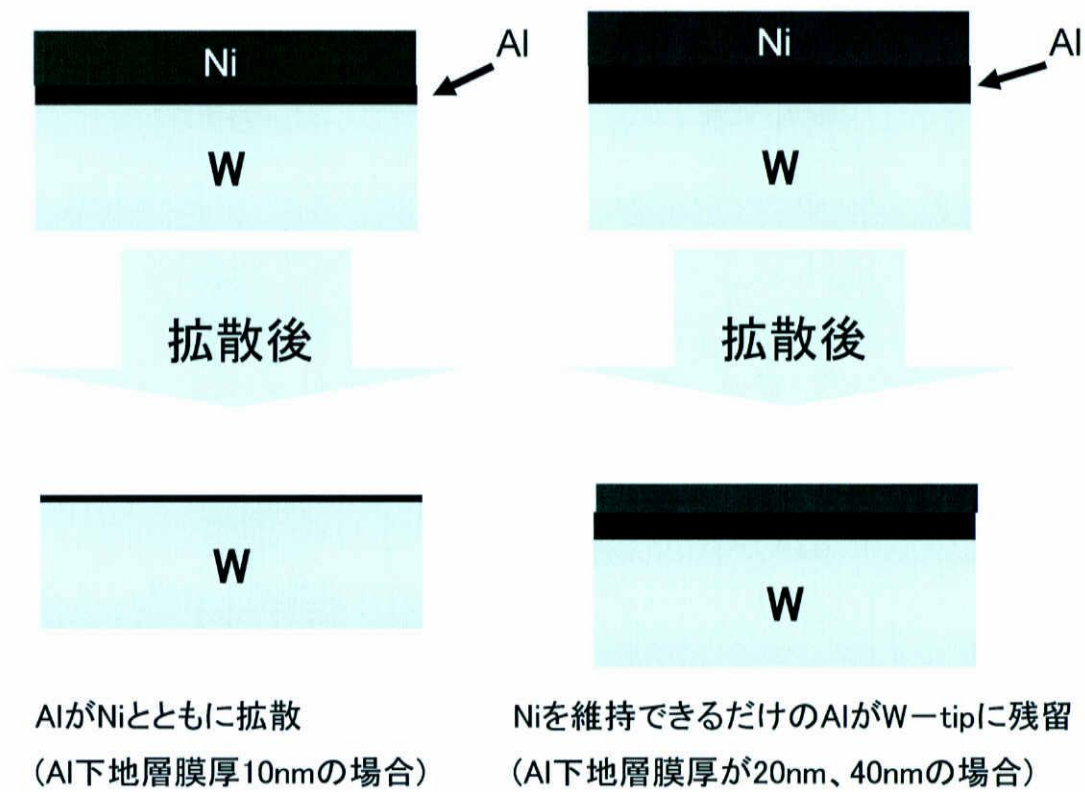


図 5-4 Al 下地層を挿入したときの Ni 微粒子のモデル

#### 5-5 触媒膜厚を固定したときの Al 下地層膜厚依存性(4-8 節)について

4-8 節の触媒膜厚を固定したときの Al 下地層膜厚依存性の実験結果に関する考察である。Al の膜厚が 10nm のとき、CNT の成長が見られなかった。この原因として Al の液状化が考えられる。Al の融点はバルクでも 660°C である。熱 CVD の過程で微粒子化されていたら、融点はもっと低くなる。Al 下地層膜厚依存性での実験では成長温度が 700°C だった。よって CNT 成長時では、Al は融解している。Al が融点を超えると W-tip 根元へ拡散し、Al とともに W-tip 上に存在する Ni 微粒子も維持されない可能性がある。図 5-5 は Al 下地層が薄い場合と厚い場合の表面拡散の違いを示したモデルである。Al 下地層膜厚が 10nm のとき、成長時間中に W-tip 先端からほぼ全て拡散し、Ni 微粒子も同時に W-tip 先端で維持されることなく、W-tip 根元へ拡散したと考えられる。一方、Al 膜厚が 20nm のときと 40nm のときは CNT 成長が見られた。Al 膜厚が 10nm のときは、Al がほぼ全て拡散したが、膜厚 10nm より Al の量が多くなる膜厚 20nm や 40nm では W-tip 先端部に Ni 微粒子を維持できる量の Al が存在していたと考えられる。Al 膜厚が 20nm のときと、40nm のときの CNT 成長量を比べると、W-tip 先端では Al 膜厚が 40nm のときの方が多かったが、W-tip 先端の根元方では、Al 膜厚 20nm のときの方が多かった。これも、Al 膜厚が 20nm のとき、Al と Ni 微粒子が同時に W-tip 先端から根元へ流れ、CNT が成長したものと考えられる。成長時間経過後、ただちに石英管内の温度を降温させていったので、Al 下地層が再び固体化し、Ni 微粒子と成長した CNT がその時点で W-tip に固定化されたと考えられる。



(a) Al下地層膜厚が薄い場合      (b) Al下地層膜厚が厚い場合

図5-5 Al下地層膜厚が薄い場合と厚い場合のモデル

## 5-6 Al 下地層膜厚を 20nm で固定したときの触媒膜厚依存性(4-9)について

4-9 節の Al 下地層膜厚を固定したときの触媒膜厚依存性の実験結果に関する考察である。Ni 膜厚 3nm および 10nm で CNT が成長しなかった原因として Ni 微粒子のサイズが原因であると考えられる。まず、Ni 膜厚が 3nm では、Ni 膜厚 6nm のときと比べて、Ni 微粒子のサイズが小さくなる。そのため Al 下地層に Ni 微粒子が完全に埋もれ、CNT が成長しなかったと考えられる。Ni 膜厚が 10nm では膜厚 6nm のときと比べて Ni 微粒子のサイズが大きくなる。サイズ効果により Ni 微粒子の大きさが CNT 成長に適さない大きさとなったために、CNT の成長が疎らになったと考えられる。

## 5-7 Co 薄膜・Al 下地層蒸着基板表面上の状態変化

本研究室の日浅らが X 線電子分光 (XPS) 法により、1 層目に Co を、2 層目に Al を蒸着したシリコン基板の表面 XPS 分析を行った。温度を 450°C から 800°C まで変化させたときの Co と Al のピーク強度を示したのが図 5-6 である。この図から、温度が上昇するにつれて Co のピーク強度が減少し、Al のピーク強度が増加していることがわかる。温度 700°C では、Co ピーク強度が 450°C のときと比べて大幅に減少し、Al ピーク強度は増加している。これは、表面における Co の量が少ないことを示しており、Co 微粒子が Al 下地層の中に埋もれたと判断できる。本研究の Al 下地層と Ni 層を用いた実験においても成長温度 700°C で CNT 成長を行っている。Ni と Co は原子番号がそれぞれ 28、27 であり、原子量もともに約 58 で鉄族に属する。また、この 2 つの元素は強磁性体で物理特性も似ている。このことから、Co と同様、Ni 微粒子が Al 下地層の中に埋もれたと推測することができる。

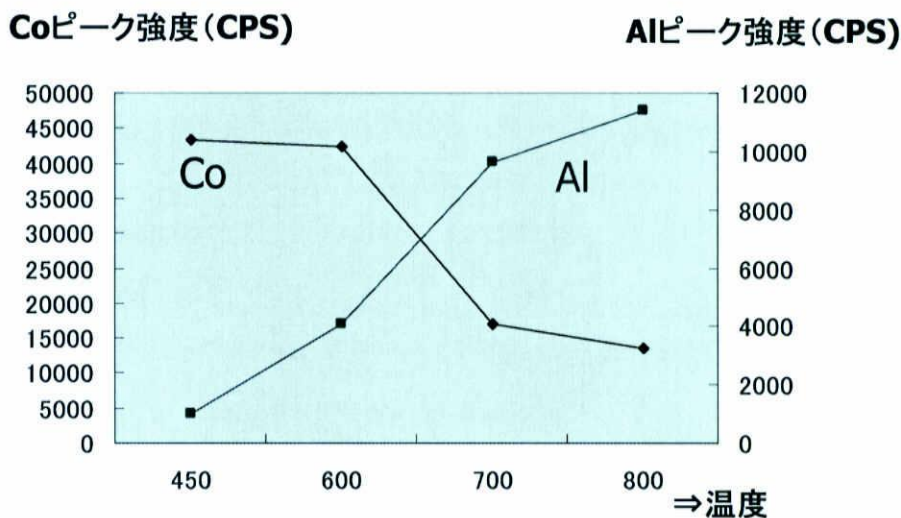


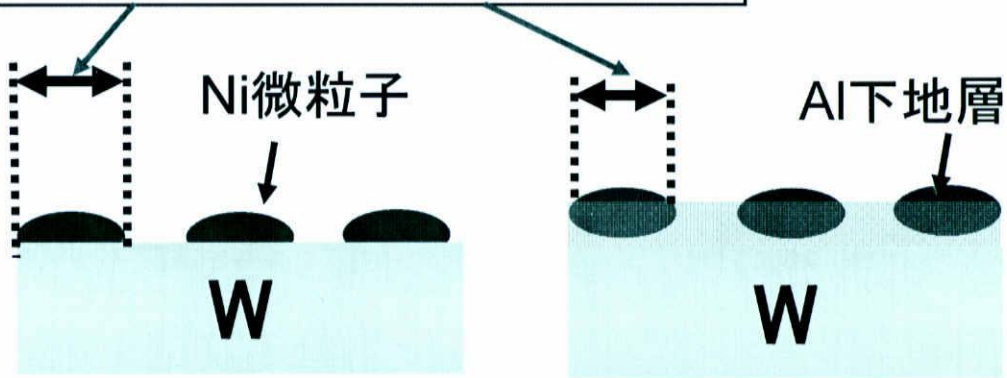
図 5-6 Co 薄膜・Al 下地層蒸着基板表面上の XPS 分析

#### 5-8 W-tip 上に成長した CNT について

図 4-4 および 4-7 の CNT の TEM 像より、CNT 直径に違いが見られた。Al 下地層を適用していない W-tip に成長させた CNT は直径が約 50nm、Al 下地層を適用した W-tip に成長させた CNT の直径は約 20nm であった。これは、図 5-7 に示すように、Al 下地層を適用すると、Ni 微粒子の気相への露出部分が減少、すなわち、CNT の成長領域が減少することが原因と考えられる。W-tip 上に成長した CNT はいずれも歪曲していることがわかり、一方向に整列していない。プラズマ CVD 法による CNT 成長では、炭素イオンの入射方向のコントロールにより、CNT の成長を一方向に整列させることが可能だが、熱 CVD では炭化水素ガスから熱分解された炭素の入射方向を制御することはできない。CNT の成長が一方向に整列していないと FE 陰極や CNT 探針への応用は困難である。このため、CVD と同時に電界を印加するなどの方法で CNT を一方向に整列させる必要がある。

**Ni微粒子上におけるCNTの成長領域の幅**

(Al下地層があると、Alが無い場合と比べて、CNTの成長領域の幅が小さくなる ⇒ CNTの直径が減少する)



(a) Al下地層がない場合

(b) Al下地層がある場合

図5-7 Al下地層がある場合とない場合のNi微粒子成長領域を示したモデル

## 6.まとめ

本研究では微小金属針先端へ CNT を限定成長させる成長条件を見出し、Al 下地層の適用により、成長した CNT が W-tip への電圧印加に耐えうることを見出した。微小金属針先端での各種 CNT 成長条件における CNT 成長量や、先端部への限定成長に適した成長条件について、以下のことがわかった。

### 1 CNT 成長の触媒金属依存性について

Fe と Co では CNT の成長が見られなかった。Co については配向の不安定性または微粒子の凝集が、Fe については低温で微粒子化が起こり、そのときには炭素の反応性が失われていたことが原因であると考えられる。一方、Ni では CNT が W-tip 先端に集中して成長した。

### 2 CNT 成長の触媒膜厚依存性について

Ni の膜厚を増加させると W-tip 上において、CNT の成長量も増した。Ni 薄膜が W-tip 先端から tip 根元への拡散が原因であると考えられる。

### 3 CNT 成長の成長温度依存性について

成長温度を上げると、CNT の成長量は下がった。Ni 微粒子の、炭素をグラフアイト化させる適性温度は 700°C 前後であるためと思われる。4-4 節の成長温度依存性の実験より W-tip 先端に CNT を限定成長させるには成長温度 700°C が適している。CNT 成長の触媒金属依存性、触媒膜厚依存性、成長温度依存性より、W-tip 先端に CNT を限定成長させるには触媒として Ni、触媒膜厚 6nm、成長温度 700°C が適していることがわかった。

### 4 Al 下地層適用による CNT 付着性向上について

Al 下地層を適用すると、電圧印加時に脱落する CNT が大幅に減った。Ni 微粒子が Al 下地層に沈み、固定されたため付着性が向上したと考えられる。



## 5 触媒膜厚を一定にしたときの CNT 成長の Al 下地層膜厚依存性

Al 下地層膜厚の変化によって、CNT の成長量に違いが表れた原因として Al のバルクでの融点が 660℃であることが挙げられる。本研究では成長温度 700℃で CVD を行ったため、CVD 中に Ni 微粒子が Al 下地層とともに W-tip 根元へ向かったと考えられる。Al 下地層膜厚が 10nm で CNT が成長しなかった原因として W-tip 先端から Al が拡散し、Ni 微粒子も同時に W-tip 先端で維持されることなく、W-tip 根元へ拡散したと考えられる。Al 下地層膜厚が 20nm および 40nm では、膜厚 10nm より Al の量が多いので、W-tip 先端部に Ni 微粒子を維持できる量の Al が存在していたと考えられる。

## 6 Al 下地層膜厚を 20nm で一定にしたときの CNT 成長の触媒膜厚依存性

触媒膜厚が 3nm のときは CNT 成長が見られず、膜厚が 10nm のときも、CNT 成長は疎らだった。触媒膜厚 3nm で CNT が成長しなかった原因として Ni 微粒子が Al 下地層に完全に埋もれたためと考えられる。触媒膜厚が 10nm で CNT が成長しなかった原因として、Ni 微粒子のサイズが大きくなったことが考えられる。

W-tip に CNT を成長させるには蒸着した触媒金属を微粒子化させること、微粒子となった触媒が活性化していることが前提となる。さらに、CNT 成長には以下の①～③を満たすことが必要である。

- ① グラファイト化触媒として活性である。
- ② CVD 中に触媒微粒子の向きが頻繁に変化しない。
- ③ Al 下地層を適用する（適用すると CNT 脱落が改善される）

そして、Al 下地層を適用したとき、その膜厚や下地層の上にある触媒膜厚によって、CNT の成長量が変化する。W-tip 先端に CNT を成長させるのに適した成長条件は Ni 膜厚 6nm、Al 下地層膜厚 20nm、成長温度 700℃である。今後は電界を用いるなどの方法で、歪曲した CNT を一方向に整列させ、電界放出陰極や CNT 探針への応用を検討する必要がある。

また、酸化物基板で CNT を直接成長させる場合は、Ni ではなく、CoFe 混

合触媒が適しているという報告<sup>17</sup>もある。この報告では炭素源としてメタンを利用している。基板によって CNT 成長に適した触媒が異なることを示すことに関して、基板と触媒との相互作用（合金形成）が考えられる。このほか、同じ触媒で、同じ膜厚であっても、使用する炭化水素ガスの種類によって、CNT 成長量が変わるかもしれない。本研究で得られた微小金属針先端へ CNT を限定成長させる各種成長条件をもとに、CNT を微小金属針先端に 1 本成長させることが可能になるかもしれない。

## 参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, R. E. Smalley, Nature 318, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991).
- [3] A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev, L.Lou, S.G.Kim, Dtomanek, P.Nordlander, D.T.Colbert and R.E.Smalley : Sience,269,1550,(1995).
- [4] Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 346, (1998).
- [5] M. Yoshimua, S. Jo and K. Ueda, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 4841 (2003).
- [6] Kei Tanaka, Masamichi Yoshimura ,Kazuyuki Ueda, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol4, 276, (2006).
- [7] R. B. Sharma, V. N. Tondare, D. S. Joag, A. Govindaraj and C. N. R. Rao , Chem, Phys, Lett, Vol344, 283, (2001).
- [8] A. Thess, R. Lee, R.E. Smalley , Science, 273, 483 (1996).
- [9] Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa , Chem. Phys. Lett, 294, 593 (1998).
- [10] Y. Saito, T. Nakahira, S. Uemura, J. Phys. Chem. B, 107(4), 931 (2003).
- [11] X. Zhao, M. Wang, Y. Ando, J. Appl. Phys., 35, 4451 (1996).
- [12] G.G. Tibbetts, Carbon, 27, 745 (1989).
- [13] R. T. K. Baker, Carbon, 27, 315 (1989).
- [14]堀康典, 三重大学大学院 工学研究科 修士論文(平成 16 年度)
- [15]湯田坂雅子 「カーボンナノチューブー期待される材料」シーエムシー p.22
- [16]湯田坂雅子 「カーボンナノチューブ デバイスへの挑戦」化学同人 p79
- [17]J.-F.Colomer, C.Stephan, S.Leferant, G.V.Tenodeloo, U.Eiliams, Z.Konya, A.Fonzeca, Ch.Laurent, J.B.Naby, Chem.Phys.Lett., 317, 83, (2000).

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始熱心な御指導と貴重な御助言を賜った畑浩一助教授に深く感謝いたします。また、2006年夏の体調不良による入院について、大変ご心配をおかけしました。貴重な御助言および御指導を多数頂きました佐藤英樹助手に深く感謝いたします。梶原和夫客員教授には研究の方針および実験結果の解釈について有益な御助言を頂きました。深く感謝いたします。論文作成にあたり、多くの御助言を頂きました三宅秀人助教授に深く感謝いたします。お忙しいなか、熱CVD用試料ホルダーを製作して頂きました三重大学工学部機械工学科の小林嘉技術職員に深く感謝いたします。高分解能走査型電子顕微鏡の操作や熱CVD装置の取り扱いを御教示して頂いた本研究室の大学院2年生 日浅健さん、都市エリアプロジェクト室のFEM装置立ち上げに御協力を頂いた大学院1年生 永井滋一さんと学部4年生の皆さん、液体窒素の運搬を手伝っていただいた学部4年生 岸本芳樹さんと鈴木祥吾さんに深く感謝いたします。最後に本研究の遂行にあたり御協力を頂いた当研究室の皆さんに深く感謝いたします。