



解説

炭素ナノ材料の新展開

須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史
(豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系)

(原稿受付: 2012年10月12日)

1980年代以降, フラーレンやカーボンナノチューブなど炭素ナノ材料と呼ばれる材料が次々と発見された。それらの特異な形状や物性, また魅力的な応用の可能性が見出されることで, 活発な研究開発が展開されてきた。炭素ナノ材料は, 研究の初期にはレーザーアブレーション法やアーク放電法といったプラズマを用いたプロセスでのみ合成され, プラズマがこの分野に果たしてきた役割は非常に大きい。その後は化学気相成長による合成法の発展も加わって, 合成ならびに精製の技術は量産化レベルに達している。本解説では, 炭素ナノ材料の中で特にグラフェン, ナノチューブ, ナノコイル, ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜について取り上げ, それらの合成法から応用展開までの最新の研究動向について解説する。

Keywords:

carbon nanomaterial, fullerene, carbon nanotube, carbon nanocoil, graphene, diamond-like carbon (DLC)

1. はじめに

炭素原子は4個の対電子を持ち, sp^1 , sp^2 , sp^3 の3種類の混成軌道を取る[1]ため, これまでに多くの同素体が発見されてきた。 sp^1 結合したカルビン, sp^2 結合した黒鉛 (グラファイト), sp^3 結合したダイヤモンドは天然に産出される物質であり, 古くから知られている[2]。さらに, 1980年代以降, ナノメートルサイズの炭素の同素体が次々に発見されてきた。そのサイズに由来して, これらを炭素ナノ材料と総称する。Kroto, Curl, Smalley らによるフラーレンの発見 (1985年)[3]に始まり, 日本発の炭素ナノ材料であるカーボンナノチューブが飯島による発見 (1991年)[4]が続き, 1996年にはフラーレンの発見に対してノーベル化学賞が授与された。さらに2010年には, Novoselov, Geim らによるグラフェンの発見 (2004年)[5]に対してノーベル物理学賞が授与されたことは記憶に新しい。

炭素ナノ材料の特徴は何といってもナノメートルサイズの大きさ (厚さ) やその形状である。炭素ナノ材料を空間の次元で考えると, 球状分子であるフラーレンは0次元, 直線的な筒状分子であるナノチューブは1次元, 1層のグラファイトシートからなるグラフェンは2次元, らせん構造をもつナノコイルは3次元といえる。このような炭素ナノ材料の特異な形状を活かした応用が数多く提案されてきた。

炭素ナノ材料を合成するためには, アーク放電やグロー放電で支援したプラズマプロセスが用いられてきた。現在でも, ダイヤモンドライクカーボン膜や内包フラーレンのように, プラズマでしか合成できない材料やプラズマを用いることで最高品質が得られる材料があり, 炭素ナノ材料

研究におけるプラズマの役割はますます大きくなっている。

本解説記事では, 第2章で炭素ナノ材料のうち筆者らが取り組んできたものについて紹介し, 第3章でそれらの合成法ならびにプラズマが果たしてきた役割について述べる。第4章ではまとめとして炭素ナノ材料研究における今後の課題について述べる。

2. 炭素ナノ材料の種類と特徴

2.1 カーボンナノチューブ

炭素のみからなる球状分子であるフラーレンは, 例えば C_{60} であれば炭素原子間の結合が構成する六員環を20個, 5員環を12個含んでおり, サッカーボールの網目と同じ構造を持つ[6]。カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) は, フラーレンを形成する「炭素原子のカゴ」を引き伸ばした形でもあり, グラファイトシートを筒状に丸めて両端にフラーレンの半球で閉じた形でもある。CNTは1層ないし複数層のグラファイトシートから構成され, 1層からなるものを単層カーボンナノチューブ (Single-walled CNT: SWCNT)[7], 2層以上からなるものを多層カーボンナノチューブ (Multi-walled CNT: MWCNT)[4]という。図1にSWCNTおよびMWCNTの透過型電子顕微鏡写真を示す。CNTの壁面は六員環から構成され, 端部は五員環を含みフラーレンの半球と同じ構造である (図2参照)。CNTの直径は1–50 nm, 長さは数 μm から長いものでは数 mm である。CNTの特徴は, (1) 極細の結晶性炭素繊維である, (2) 低い電界で電界電子放出する, (3) 電気伝導性ならびに機械特性に優れる, (4) SWCNT はカイラリティ (CNT 円周方向における六員環の並び方, グラファイ

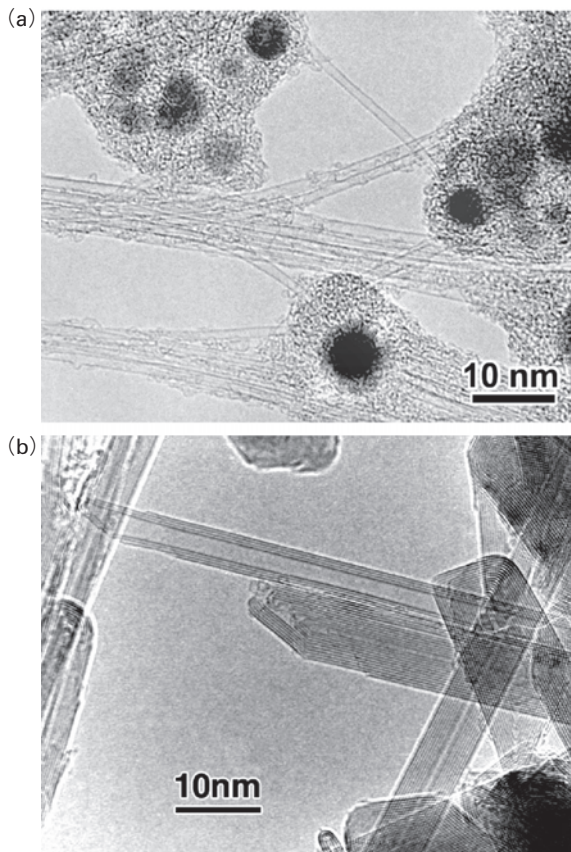


図1 アーク放電で合成した(a)SWCNT, (b)MWCNTの透過型電子顕微鏡写真。

トシートの巻き方によって変化する) (図3参照) によって金属性もしくは半導体性を示す[8], 等である。このような魅力的な特徴から, CNTは構造材料, スーパーキャパシタや燃料電池などのエネルギーデバイス, センサ, 平面パネルディスプレイ, 集積回路内の配線, 等の応用が期待されている。

2.2 カーボンナノコイル

カーボンナノコイル (Carbon nanocoil: CNC) とはらせん状に成長したカーボンナノファイバ (Carbon nanofiber: CNF) のことをいう。CNFとはCNTより直径が太く, 数十から数百 nm の炭素からなる繊維状物質である。CNTを構成するグラファイトシートは繊維の成長方向に対して平行に揃った筒状構造をとるのに対して, CNFはグラファイトシートが繊維の成長方向に対してある角度をもった構造 (Herring-bone type, Cup-stacked type など) となることが多い[6]。合成機構に関しては次章で説明するが, CNFが成長するとき繊維の内側と外側とで成長速度の違いがある場合ならせん状構造となると考えられている。CNCのコイルの外径は数百 nm であるが, コイルの外径がCNCより小さく内径がほとんどなくなっような形をとるCNFもあり, これをカーボンナノツイスト (Carbon nanotwist: CNTw) と呼んでいる。図4にCNCおよびCNTwの走査型電子顕微鏡写真を示す。CNCとCNTwとは作り分けることが可能である[9]。

CNC合成の研究はCNTよりも古く, 1950年代から数報の報告がある。1975年にBakerらが再現性の高い合成手法

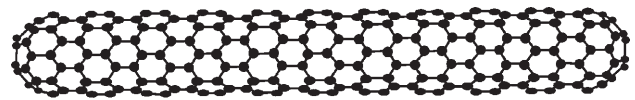


図2 SWCNTの構造図。

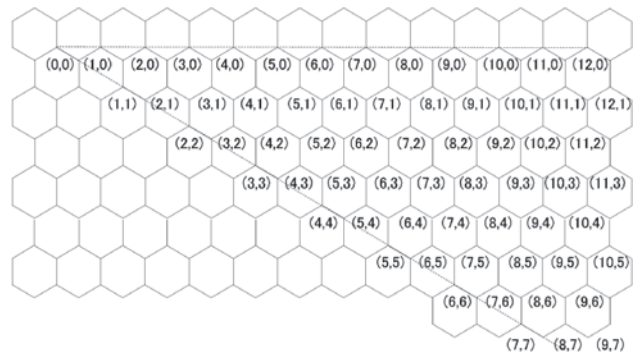


図3 カイラルベクトル。

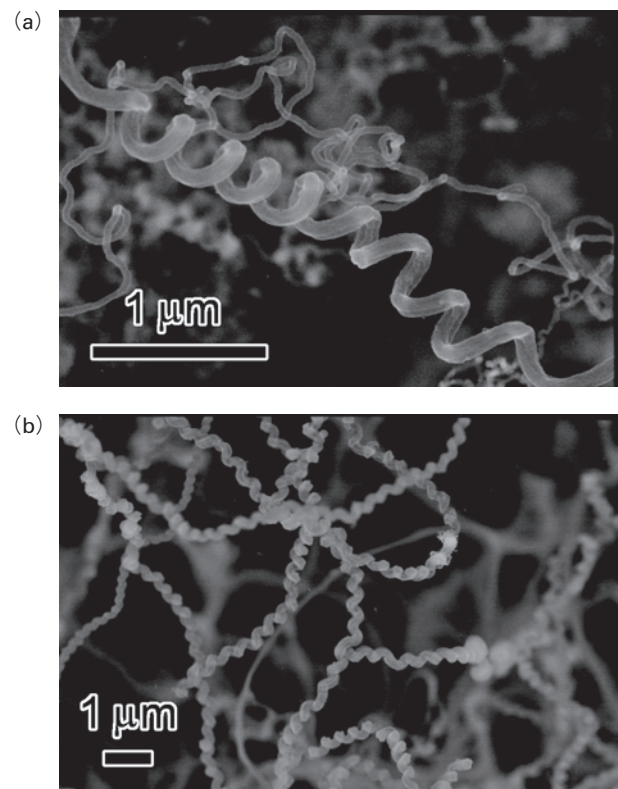


図4 (a)CNC, (b)CNTwの走査型電子顕微鏡写真。

を確立し[10], 2000年には大阪大学の中山らがCNCを高収率で合成する手法を確立した[11]。また1989年には岐阜大学の元島らが, CNCよりも直径・コイル径が大きくCNCと同様のらせん状炭素繊維であるカーボンマイクロコイル (Carbon microcoil: CMC) の合成を報告した[12]。こうした研究成果によってCNCへの関心も高まってきた。CNCの特徴は, (1)極細のらせん状炭素繊維である, (2)極小のコイルバネ構造である, (3)電磁波吸収特性に優れる, (4)低い電界で電界電子放出する, (5)伸縮性がありばねのように振る舞う, 等である。このような魅力的な特徴から, CNCは電磁波吸収素材として応用が期待される

他，ナノ電気機械システム（Nanoelectromechanical system: NEMS）分野におけるナノインダクタやナノスプリングなどへの応用も研究されている。

2.3 グラフェン

グラファイトは炭素原子の六員環構造を2次元状に広げた層であるグラファイトシートを積層したものであるが、この1層のみのシートがグラフェン（graphene）と定義される。実際には数層に重なったシートが作製されることが多く、これをFLG（few-layer graphene）と呼ぶ。FLGと区別するためにグラフェンのことをSLG（single-layer graphene）と呼ぶ場合もある。2004年にNovoselovとGeimらは、高配向熱分解性黒鉛（Highly oriented pyrolytic graphite: HOPG）を粘着テープで薄く剥がして基板上にFLGを形成した。これが室温で $\sim 10000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ もの高い移動度を示した[5]ことから、これまでCNTの応用先として注目されていた電子デバイス分野に利用できる材料として一気に注目を集めた。グラフェンの特徴は、(1)きわめて薄く（SLGの厚さは0.34 nm）かつ比表面積が大きい、(2)電気伝導性ならびに機械特性に優れる、(3)キャリア移動度が高い、(4)層数や2次元の構造を制御することで半導体的特性も得られる、等である。すでに韓国・Sungkyunkwan大[13]や産総研[14]のグループによって透明タッチパネルの試作品が発表され、他にもセンサ、エネルギーデバイス、レーザー素子などへの応用に関する成果が報告されるなど、グラフェンの応用開発は急ピッチで進められている。タッチパネル応用では、現在使用されている酸化インジウム錫（Indium tin oxide: ITO）に比べるとシート抵抗や光透過率の改善が必要であったり、プロセス温度を下げる必要があったりするものの、希少金属であるインジウムを使用しているITOは資源枯渇の問題を抱えているため、グラフェンには大きな期待が寄せられている。

2.4 ダイヤモンドライクカーボン(DLC)

ダイヤモンドライクカーボン（Diamond-like carbon: DLC）膜という名称は、AisenbergとChabotが1971年に発表した論文で初めて使用され、当時の表記はdiamondlikeであった[15]。Diamondlikeの由来は、作製された炭素膜の特性がダイヤモンドに似ていたからといわれている。

DLC膜の構造は至ってシンプルであり、炭素の結晶構造

であるグラファイト構造（ sp^2 構造）とダイヤモンド構造（ sp^3 構造）の両者から成る全体がアモルファス（非晶質）の膜のことである。一般的なDLC膜の生成法では炭化水素ガスを用いるため、その構造に水素を含むことが多い。FerrariとRobertsonは、 sp^2 、 sp^3 および水素を頂点とした三元図を用いてDLC膜を分類している[16]。図5がその三元図である。一般的に、DLC膜のうち水素を含まず sp^3 構造が多いものをテトラヘドラルアモルファスカーボン（Tetrahedral amorphous-carbon: ta-C）と呼び、それに対し sp^2 構造の多いものをアモルファスカーボン（Amorphous carbon: a-C）と呼ぶ。また、それぞれに水素を含むものをta-C:Hやa-C:Hと呼び区別している。近年、研究の進展とともにDLC膜に水素以外の元素を含有させるようになってきたためDLC:Xと表記することで、それぞれの元素に対応させている。例えば、Siを含めるとDLC:Siとなる。

DLC膜の特長は様々であり、それらを表1に示す[17]。このようにDLC膜は数多くの特性を有するため、様々な分野での応用が実現しており、これからの応用が期待されている分野も少なくない。図6に一部ではあるが、DLC膜を成膜した製品を示す。

3. 炭素ナノ材料の合成法

これまで述べたように炭素ナノ材料の種類は数多く、したがって合成法の種類も多い。これを原料として供給する炭素種の観点から合成法を整理すると、原子分子状の炭素もしくは炭化水素分子とに分けることができる。本章では

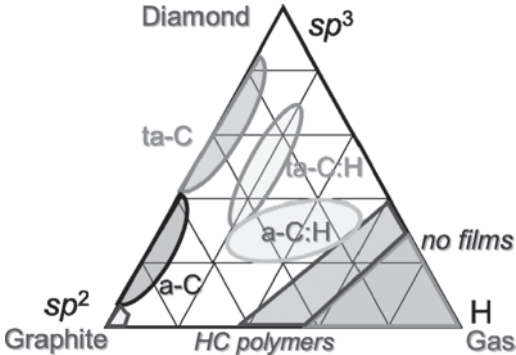


図5 DLC膜を分類する三元図。

表1 DLC膜の特長[17]。

特性	用途	応用例
光学バンドギャップ =1.0–4.0 eV	光学保護膜	反射防止および耐殺傷性付与
化学的安定性	化学保護膜	磁気メディアおよび医療器具の腐食防止
高硬度=5–80 GPa 高摺動性=<0.01–0.7	機械的保護膜	磁気 HDD, 磁気テープ, かみそり刃
ナノスムーズ	超薄膜<5 nm	磁気メディア
電気抵抗率= $10^2\text{--}10^{16}\text{ }\Omega\text{cm}^{-1}$	絶縁保護膜	絶縁フィルム
低誘電率< 4	low-k 誘電体 電界放出	層間絶縁膜 フラットパネル用電界放出素子

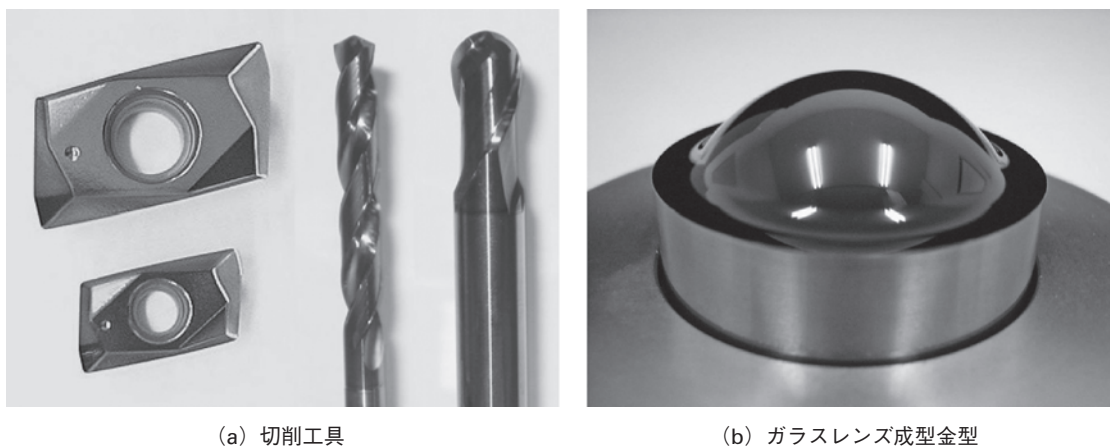


図6 DLC膜の製品例.

炭素ナノ材料の合成法について整理しながら、触媒、基板、そしてプラズマの役割について述べる。

3.1 原子分子状炭素供給

フラーレンを初めて合成した実験[3]ではレーザーアブレーションという手法が用いられた(図7)。レーザーアブレーションとは、グラファイト等の固体ターゲットへパルスレーザー光を高密度に集光して照射することでターゲット表層付近の原子分子を爆発的に蒸発させてプラズマ化する現象である。このプラズマ化した粒子群はブルームと呼ばれ、発光しながらターゲットから高速で移動する(図8)。数百hPaの雰囲気ガス中でブルームを発生させると、ブルーム中の炭素原子分子が雰囲気ガス分子との非弾性衝突過程を経て冷却し、フラーレンが合成される。雰囲気ガスや圧力を変えることでCNTやDLC膜も合成できる。CNTの合成条件はフラーレンの条件に比較的近く、数百hPaの雰囲気ガス中でブルームを発生させるが、DLC膜の場合は雰囲気ガスを導入しない高真空中でターゲットに対向させた基板上にブルームを堆積する。

レーザーアブレーションと同様に炭素原子分子を供給する方法としてアーク放電もよく用いられる。アーク放電は陰極からの熱電子放出を伴って、ガス分子の電離電圧程度の電位差の電極間に数十Aの大電流が流れる。このためレーザーアブレーションに比べて高速かつ大量に材料を合成することができる。図9に黒鉛電極間で発生したアーク放電の写真を示す。炭素ナノ材料研究においては、レーザーアブレーションとアーク放電は同様の熱プラズマとみなされることが多い。レーザーアブレーションの場合と同様に、アーク放電でも雰囲気ガスの圧力や流量を変えることによって炭素ナノ材料を作り分けることが可能である。

また、DLC膜などを成膜するためにアーク放電をベースに開発されたアークイオンプレーティング(Arc ion plating: AIP)という手法がある。AIP法の基本的な装置を図10に示す。AIP法は、固体の炭素源を直接蒸発してプラズマを発生させ、膜を形成する方法である。特長としてプラズマ中のイオン化率(約90%)が高く、高硬度のDLC膜が得られること、さらに高速成膜が可能であり、量産性にも優れている。しかしながら、炭素源からプラズマが発生する際に数~数十 μm のマクロパーティクル(以下、ドロップ

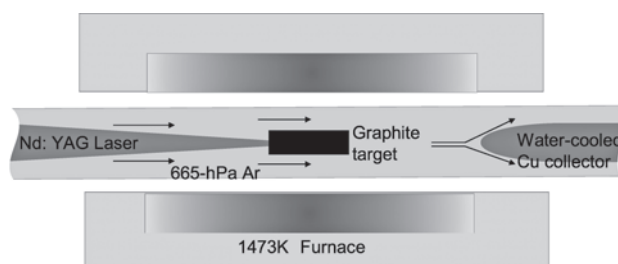


図7 レーザーアブレーション装置の概要.



図8 真空中で発生させたブルームの写真.

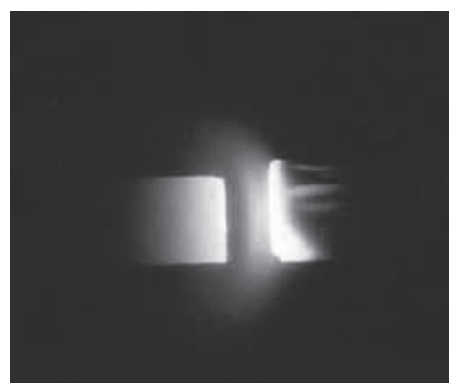


図9 黒鉛電極間で発生したアーク放電.

レット)も同時に発生し、それらが膜に付着することでDLC膜の性能に影響を与えてしまう。その対策の手法が、Aksenovらが開発したフィルタードアーク蒸着(Filtered-Arc-Deposition: FAD)法である[18]。フィルタードアーク蒸着法は、フィルタードカソード真空アーク(Filtered-Cathodic-Vacuum-Arc: FCVA)法、フィルタードカソード真空アーク(Filtered-Cathodic-Arc: FCA)法、フィルタード真空アーク(Filtered-Vacuum-Arc: FVA)法とも呼ばれたりするが、すべてドロップレットを捕獲する機能を有する装置および手法である。これらについては、我々のテクニカルレビューを参考にさせていただきたい[19]。Aksenovらが開発したフィルタードアーク蒸着装置を図11に示す。炭素源に対して対向していない位置に基板を配置することで、ドロップレットの付着を防止することができるという原理である。ただし、炭素は融点が高くドロップレットは固体状のものが多いため、プラズマ装置の容器であるダクト内で反射を繰り返し基板上へ到達してしまうことがある。そのため、数多くのフィルタードアーク蒸着装置が試作された。ここでは豊橋技術科学大学で開発した、反射するドロップレットを捕獲するための機構を有するT字状フィルタードアーク蒸着装置(T-Shape Filtered-Arc-Deposition: T-FAD)を紹介する(図12)[20]。T-FADは、反射するドロップレットは炭素源と対向するダクトで捕獲し、ダクト外部の各所に配置したソレノイドコイルを用いて発生したプラズマを電気・磁氣的に曲げることで、ドロップレット付着なしでの成膜を可能とした。他にも、X型[21]やY型[22]など様々なFAD装置を開発してきた。

3.2 炭化水素供給

前述したように原子分子状の炭素を供給するには熱プラ

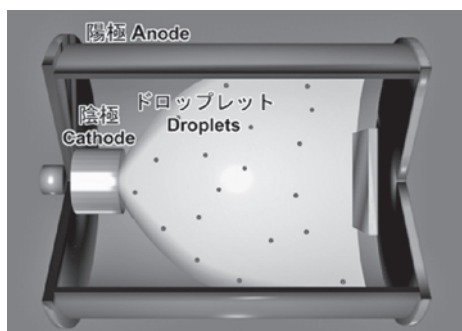


図10 AIP 装置。

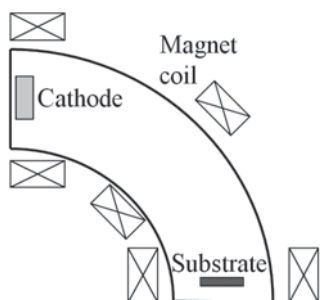


図11 Aksenov らが開発した FAD 装置の概略図。

ズマが必要であるが、炭化水素やアルコール類は常温常圧で気体もしくは液体のものが多く、差圧やキャリアガスを利用することで反応炉内に容易に導入可能である。反応炉内に供給した炭化水素分子は、単独では炭素ナノ材料へと変化することはほとんどなく、プラズマ、熱もしくは触媒反応によって分解されることで、所望の炭素ナノ材料へと変化する。この手法を化学気相成長 (Chemical vapor deposition: CVD) 法といい、特にプラズマで支援したCVDのことをプラズマ支援 CVD (Plasma-enhanced CVD: PECVD) 法と呼ぶ。CVD 法では、CNT, CNC, グラフェン, DLC 膜, またダイヤモンド[2]も合成することができる。これらの材料の合成については数多くの報告があり、したがって合成条件も幅広い。筆者らの経験の範囲に絞って調整する実験パラメータを挙げると、(1)合成ガス圧力・流量、(2)合成温度、(3)炭化水素分子種、(4)プラズマ支援の有無・プラズマ発生条件、(5)使用する基板・触媒の種類および形成条件、等である。一例としてSWCNTを合成可能なガス圧力については、 10^{-1} Pa (CVD[23]) から大気圧 (PECVD[24]) までの非常に幅広い範囲で報告されている。この理由について大まかに述べると、ガス圧力を大きく変えても合成温度を下げたり[23]、バッファガスの濃度を高めたり[24]することで、炭素ナノ材料成長の基点となる触媒の表面に供給される炭化水素分子のフラックスを適切に制御できるためである。CVD法による炭素ナノ材料合成における触媒の役割はきわめて重要で、後節で詳しく述べる。ここでもう一点だけ述べておきたいのは、触媒表面に供給された粒子数に対する化学吸着した粒子数の確率である付着係数 (Sticking coefficient) についてである。付着係数は炭化水素分子種によって、また付着化学活性種・イオンによってそれぞれ異なる[25]。一般的に、化学活性種やイオンの付着係数は中性粒子のそれに比べて高く、CVD法に比べてPECVD法が低温で炭素ナノ材料を合成できるという大きなメリット[26]となっている。その反面、合成に寄与しない粒子を過剰供給すると炭素ナノ材料の品質を下げることとなるため、前述した実験パラメータを精密に調整することが求められる。

なお DLC 膜についても CNT と同様に、炭化水素分子の供給によっても成膜が可能である。ただし、炭化水素供給によって堆積した DLC 膜は膜中から水素を取り除くこと

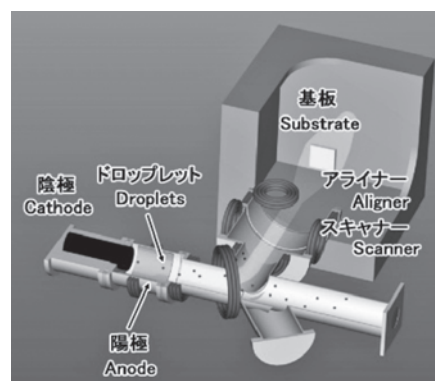


図12 T-FAD 装置。

が困難で、一般的に炭素原子分子から合成したDLC膜に比べると硬さの点で劣る。成膜したDLC膜の硬さについても後節で詳しく説明する。

3.3 触媒および基板の役割

炭素ナノ材料を合成するには、炭素原料の供給方法と合わせて合成する場を整えることが非常に重要である。ここでは、触媒や基板の役割に注目して述べる。

3.3.1 触媒と温度場の役割

レーザーアブレーションやアーク放電によって供給される炭素ブルームは4000K以上の温度を持つが[27]、雰囲気ガス分子との非弾性衝突によって冷却しながら、液体そして固体へと変化する。雰囲気ガスの種類や圧力によってフラーレンやMWCNTを作り分けることができるが、SWCNTを合成するには触媒が必要である。SWCNTを初めて合成した1993年の報告[7]では、アーク放電装置の陰極の炭素棒に鉄を含ませることでSWCNTを合成した。その後の研究の発展で、レーザーアブレーション[28]、アーク放電[29]の各方法でSWCNTを高純度に合成する触媒が開発された。Fe, Ni, Co, Yなどの金属を炭素棒の中に混ぜることで、炭素に金属が含まれたブルームが発生する。これらの金属は炭素を固溶するため、準安定状態の炭化金属からなる微粒子が生成され、ブルームの温度が低下するにつれて炭素の固溶度が下がり微粒子から炭素が析出する[30]と考えられている。静岡大学の三重野らはアーク放電法によるSWCNT合成において、装置全体を微小重力下において実験を行い、SWCNTを高収率で合成した[31]。微小重力下においてアーク放電周囲の高温場領域が拡大したことと、アーク放電で発生した炭素原子分子群の拡散速度が低下したことがその理由である[32]。この結果はプラズマの温度場が炭素ナノ材料の合成に大きく影響していることを示している。

3.3.2 基板上触媒の役割

SWCNT合成に関して、レーザーアブレーションやアーク放電による合成実験と平行して、CVD法を用いて基板上にSWCNTを合成する研究が進められた。1998年にDaiらのグループは、 CH_4 ガスを原料として基板上に固定した Fe_2O_3 微粒子からSWCNTを合成することに成功した[33]。ここで、CVD法によるCNT成長のモデルを図13に示す。炭素を固溶した触媒から炭素が析出するという考え方は、CNT発見以前から知られていた炭素繊維合成過程[34]と同じである。気相中に供給された CH_4 分子は熱運動しており、基板上に到達した際に触媒である Fe_2O_3 の表面で分解反応を起こして、水素原子が外れる。分解して生成した炭素原子は触媒内部に固溶され、やがて触媒内の炭素量が過飽和状態になると炭素が繊維状に析出する。炭素を固溶する触媒の粒径が繊維の直径と大きく関係しており、SWCNTを合成するには粒径数nm程度の触媒微粒子が必要[35]とされる。触媒同士が結合して粒径が大きくならないように、アルミナ等の粉体表面の細孔に触媒を担持する手法[33]やアルミナ薄膜上に触媒を形成する手法[36]などが開発された。その一方で、炭素を固溶しない金、銀、銅なども微粒子化することでSWCNTの触媒として機能する

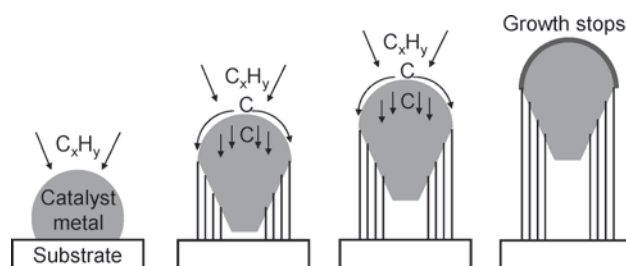


図13 CVD法による基板上でのCNT成長モデル。

ことが示された[37]。この結果によって、CNTの中でもSWCNTの合成においては、炭素原子は必ずしも触媒内部に固溶される必要はなく、触媒微粒子の表面を拡散しながら六員環や五員環構造を形成する成長モデルが支持されている。

筆者らのCNCとCNTwとを作り分ける実験では、様々な二元系の触媒を試みた結果、CNCはFe/Snが、CNTwはNi/Snがそれぞれ適した触媒であることが明らかとなり、特にCNTwに関してはほぼ100%の純度で合成することができる[9]。CNCやCNTwのらせん構造の違いがファイバ内外の炭素成長速度差に依存すると仮定すると、前述の2種類の二元系触媒による実験結果は、炭素を固溶しかつ析出するFeとNiとの違い、またFe/SnとNi/Snの微粒子構造の違いに起因すると考えられる。炭素を固溶するFe, Ni, Co触媒については、単体としてまたMo等の助触媒との組み合わせによるCNT合成実験結果が多数報告されており、炭化水素種に応じて使用される触媒の種類はある程度決まっているといえる。ただし、CNCに関しては大阪大学の中山らがITO基板上に堆積したFeを[11]、岐阜大学の元島らはCNCより大きなサイズのCMCに対してNiを[12]それぞれ用いるなど、筆者らの使用している二元系触媒と違いがある。らせん状炭素繊維合成においては、触媒以外の他の実験パラメータとも組み合わせて触媒の役割をさらに検討する必要がある。

3.3.3 基板への炭素原子分子群の射突

前項では、触媒微粒子に炭素原料を供給することでCNTやらせん状炭素繊維がどのように成長するかについて述べてきたが、ここでは基板上に供給した炭素原料がDLC膜として形成される場合について考えてみたい。

基板へのDLC膜の成膜過程において、ここでは、物理気相成長(Physical Vapor Deposition: PVD)法のモデルに絞って説明する。DLC膜の成膜においてイオンエネルギーは重要なパラメータの一つである。FCVA法において、基板へ入射する炭素イオンのエネルギーに対するa-C膜中の sp^3 割合を説明するためにsubplantationモデルが提案されている[16, 38]。図14に本モデルを示す。本モデルは、並進運動エネルギーを持つ原子やイオンが膜内部へ侵入(図14(a))した後、リラクゼーション(図14(b))することによって膜内部の構造が変化することを説明している。ある閾値までは、入射する粒子の運動エネルギーが増加するにつれて膜内部へ侵入する炭素イオンおよび原子の密度が高くなり、膜中の sp^3 の割合が増加する。しかし、その閾値を超えるとリラクゼーション効果が優勢となり、膜内部がよ

り安定した状態に移行するため炭素結合が変化 ($sp^3 \rightarrow sp^2$) すると考えられている。つまり、入射する粒子の並進運動エネルギーの制御で膜構造を制御できるといえる。

実際に成膜した DLC 膜の特性を評価すると、PECVD 法、マグネトロンスパッタリング法、アーク蒸着法などの成膜手法の違いによって sp^3 割合を高める炭素イオンエネルギーに差が生ずるという問題が浮上する。例えば、アーク放電ではなくグロー放電をベースに開発されたマグネトロンスパッタリング法では炭素イオンエネルギーが比較的低く、DLC 膜中の sp^3 割合はあまり高くない。マグネトロンスパッタリング法では、基板へ入射する炭素イオンのエネルギーが一般的に 1–10 eV であり、先述した subplantation モデルに従うと、 sp^3 割合が高くなるはずである。また、イオンエネルギーが 10–100 eV の真空アーク蒸着法においても sp^2 が支配的な膜が成膜される。そのため、筆者らは、T-FAD 装置において基板に印加するバイアスで膜特性を制御し、 sp^3 を多く含む膜では -100 V、 sp^2 を多く含む膜ではそれ以上のバイアスを印加して成膜している [39, 40]。

以上のことから、 sp^3 割合の高い DLC 膜を作製するには、ある程度の並進運動エネルギーが必要であるが、高すぎても好ましくないということがわかる。逆に、 sp^2 割合の高い膜を作製するには、そのエネルギー範囲以外を選ばよということである。基板へ入射する炭素粒子の並進運動エネルギーを制御することで、膜特性の制御が容易にできることがわかる。

3.4 プラズマの役割

ここでは炭素ナノ材料合成にプラズマがどのように貢献してきたのか、いくつか例を挙げて紹介したい。炭素ナノ材料合成におけるプラズマの役割は主として、(1) 固体炭素や炭化水素分子を原子・分子・化学活性種 (ラジカル)・イオン等に変えて供給すること、(2) 低温での材料合成を可能にすること、(3) 基板–プラズマ間に形成されるシースの高電界を活かして成長方向や結晶性を制御することである。イオンエネルギーを制御することで sp^3 結合を多く含む DLC 膜を成膜できることは前項に述べたので、ここでは CNT や内包フラーレンに関する研究成果を中心に説明する。

3.4.1 PECVD による CNT の垂直配向成長

1998年に Ren らは直流 PECVD 装置を用いて、ガラス基板上に自立して垂直配向した MWCNT の合成に成功した

[41]。この実験では CNT を成長させる前に、まずガラス基板上に堆積した Ni 薄膜を NH_3 プラズマでエッチングすることによって、CNT の触媒に適した粒径の微粒子に加工した。その後、 C_2H_2/NH_3 混合ガスプラズマを用いて CNT を合成した。合成された MWCNT は、直径が 20–400 nm、長さが 0.1–50 μm であった。プラズマを用いることで 666°C 以下という低温で CNT が合成できることが示された。

Ren らが合成した MWCNT は直径が太く、単一でも自立できるため、垂直配向におけるプラズマの効果がはっきりしなかった。その後、京都工芸繊維大の林らが、熱フィラメントを併用した直流 PECVD 装置を用いて、基板上に垂直配向した MWCNT を合成した [42]。基板表面上の CNT のみならず、基板側面から成長した CNT もプラズマの方へ向かって成長しており、シース領域の強電界や CNT 中に含まれる触媒微粒子に帯電した負電荷などが CNT の配向に影響を及ぼしたことが示唆された。東北大の加藤らは触媒をゼオライトに担持することで PECVD を用いた SWCNT の合成 [43]、および垂直配向成長に初めて成功した [44]。さらに、加藤らはラングミュアプローブを用いて測定したプラズマパラメータを利用して、SWCNT 先端付近のシース電界強度を算出し、プラズマシース電界により SWCNT 軸方向に形成される双極子モーメントの回転エネルギーが乱雑な熱振動に比べ十分大きいことを明らかにした。これによりプラズマシース電界が垂直配向を促進している直接的要因であることを証明した [44]。

CNT を垂直配向させる手法として、プラズマ中の電界を利用する方法の他に Crowding effect (込み合い効果) が知られている。単一では自立できないような細い CNT でもお互いが支え合うことによって「歯ブラシ」のような CNT の集積体を作ることができる [45]。これに対して、プラズマを用いることでプラズマ–基板間に発生するシース領域の電界を利用できるため、単一の SWCNT を含む CNT を垂直配向成長できるのが PECVD の大きな利点である。

3.4.2 カイラリティの揃った SWCNT 合成

2.1 で述べたように、SWCNT はグラファイトシートの巻き方 (カイラリティ) によって半導体もしくは金属の特性を示す。カイラリティは図 3 のように (n, m) のベクトルで表記される。点 $(0, 0)$ を起点として SWCNT の円周方向に一周したときに点 $(0, 0)$ と重なる (n, m) の値に応じて SWCNT の直径や半導体/金属特性が定まる [8]。触媒微粒子の粒径と SWCNT 直径との相関 [35] は見出されているが、現状では直径を揃えた SWCNT を合成することはまだ難しく、さらに特定のカイラリティを有する SWCNT を選択的に合成することは非常に困難である。この課題に対して、首都大学東京の阿知波らはレーザーアブレーション法における実験条件を精密に調節することで特定のカイラリティからなる SWCNT を合成した。具体的には、電気炉温度、二元系触媒の混合比率、雰囲気ガス圧力、等を変えることで、カイラリティ $(7, 6)$ 、 $(8, 5)$ 、 $(9, 4)$ の SWCNT を 80% 以上含むサンプルの合成に成功した [46]。この結果から、SWCNT のレーザーアブレーション合成において、SWCNT の前駆体である炭素が固溶した触媒金属微粒子が

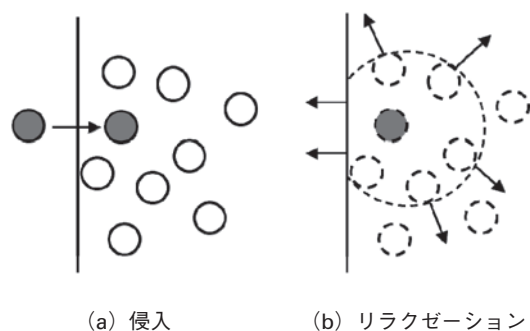


図14 Subplantation モデル。

形成される際に特定のカイラリティを持ったSWCNTの端部（半球状のフラーレン）が形成されることが示唆される。

3.4.3 計算機解析援用によるCNT成長制御

CNTの直径を制御するには触媒の種類やその微粒子粒径の制御が欠かせない。一方でプラズマの制御に目を向けると、各種の診断法や計算機解析法によってプラズマ中の粒子組成やその挙動は解析することができる。筆者らはRF PECVDによって合成したCNTとプラズマの計算機解析結果とを比較検討することで、プラズマ制御によるCNT成長制御を試みた[25, 47]。CNTの合成では、Fe触媒を Al_2O_3 膜で挟んだ構造を基板上に堆積し、 H_2 プラズマでFe/ Al_2O_3 の微粒子を作製してから CH_4/H_2 混合ガスプラズマによってMWCNTを合成した。この合成実験では、 CH_4/H_2 の混合比率によって、CNTがほとんど成長しない（100% CH_4 ）またはCNTが90 min成長を続けた（90% CH_4 , 10% H_2 ）、等の違いを見出すことができた。走査型ならびに透過型電子顕微鏡を用いて合成したMWCNTを観察してMWCNTの長さや層数、また基板上でのMWCNT数密度を求め、単位面積あたりの基板上に合成したMWCNTを構成する炭素原子数を見積もった。計算機解析では、電極間に発生するプラズマについて、数密度連続の式、電子エネルギー保存式、ボアソンの式を連立させ時間空間（1次元）的に解いて CH_4/H_2 プラズマ中の反応過程を解析した。その結果、プラズマ空間中に存在する粒子は、原料ガスである CH_4 や H_2 に次いで C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_6 等の非ラジカル種と呼ばれる粒子が多く存在することがわかった。さらに、プラズマ中に存在する各粒子が基板表面へ化学吸着する確率（付着係数）を、それぞれ0（非ラジカル種）、0.001（H）、0.025（CH）、0.025（ CH_2 ）、0.01（ CH_3 ）、0.01（ C_2H_5 ）、1（正イオン種）と設定し、基板表面へ入射する各粒子のフラックスを見積もった。実験と解析結果の両者を合わせて炭素量についてまとめた結果を図15に示す。 CH_4 と H_2 との割合を変化させることで、CNTの合成に現れた変化（基板上にCNTとして合成された炭素原子の量の変化）が計算機解析結果（プラズマ相から基板表面へ化学吸着した炭素原子の量）によってよく再現されることがわかった。

3.4.4 イオンエネルギー制御による内包フラーレンの高効率合成

フラーレンはその「炭素原子のカゴ」の内部に金属や窒素などを内包することができる。フラーレン(C_{60})内部に窒素原子を内包した $\text{N}@\text{C}_{60}$ という構造の内包フラーレンは、量子情報処理分野において応用が期待されている。東北大学の金子らはフラーレンに N_2^+ を照射して $\text{N}@\text{C}_{60}$ を作製する実験において、 N_2^+ のエネルギーを制御するプラズマパラメータである全ガス圧と基板バイアス電圧を最適化して、他研究グループによるこれまでの結果を1桁以上向上させる純度0.25%の $\text{N}@\text{C}_{60}$ を作製した[48]。

4. 今後の課題とまとめ

本解説では、数ある炭素ナノ材料のうちCNT, CNC, CNTw, グラフェン, DLC膜についてその特徴と合成

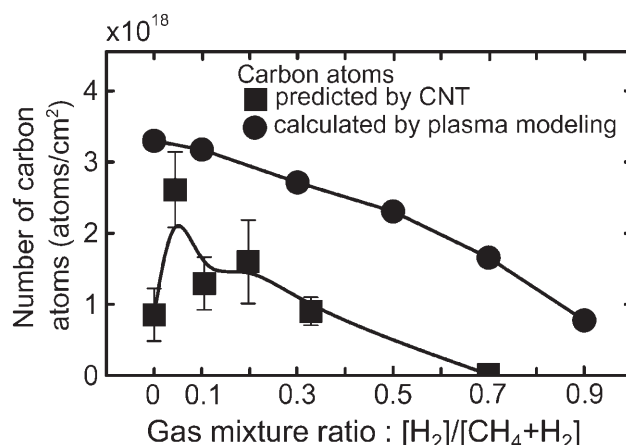


図15 RF PECVD を用いたCNT合成実験ならびにプラズマ計算機解析結果の比較[47]。

法、さらに合成時におけるプラズマの役割について概説した。合成手法やその条件に関する記述が中心となり、炭素ナノ材料の応用に関する説明が不十分であったかもしれないが、紙幅の都合もありご容赦願いたい。実際に炭素ナノ材料を合成する際は、「外部の」実験パラメータとしてガス種・圧力やプラズマ電力などを変化させて目的に応じた材料を合成する最適値を探すことになるが、基板に射突する炭素イオンのエネルギーや触媒表面に化学吸着する炭素量などのいわゆる「内部の」パラメータを計算機解析等で評価することが可能となっている。こうしたプラズマ内部の理解を基にして炭素ナノ材料のプロセスが一層進歩することが期待される。

研究機関サイドからの今後の研究課題として筆者らの考えを述べる。既に一部の材料について量産段階まで到達している技術はあるもののまだ解決すべき研究課題は多いこと、また、一つの量産化技術が達成されることで別の応用が拓かれ、新たな研究課題が設定されることもある。CNTの合成について一例を挙げる。産総研が開発したスーパーグロース（Super growth: SG）法によるSWCNT合成技術はNEDO委託事業における企業との共同研究の結果、現在では一日あたり600gの生産を可能とした[49]。これによってSWCNTの製造コストが大幅に下がり（目標：1gあたり1万円以下）、既存のスーパーキャパシタの材料として使用されている活性炭がSWCNTによって代替される日も近いかもしれない。ただし、SG法で合成されるSWCNTは直径が太く、半導体特性が求められるトランジスタ等には適さない。CNTのトランジスタ応用においてはSWCNTや二層CNT（Double-walled CNT: DWCNT）に対して、直径・カイラリティ制御、金属/半導体特性の分離、溶液中の分散性や基板上での配向性の向上、といった研究課題が残されている。さらに、壮大な話ではあるが、CNTが大量に合成されることによって、人工衛星が周回している静止軌道（赤道上36000km）と地表とをCNTのロープで繋ぐという「宇宙エレベータ」構想が検討されるようになった[50]。宇宙エレベータ建設に必要なロープの強度は45GPaとされ、単一のCNTは十分にこれを上回るものの、ロープとして束ねたCNTに十分な強度を持たせてかつこ

れを数万 km の長さで合成するには研究課題は数多く、いくつものブレイクスルーが求められる。

本解説で取り上げた炭素ナノ材料のいくつかは、プラズマでしか合成できない(硬い DLC 膜やカイラリティ制御した SWCNT)、またはプラズマを用いることで最高品質が得られる(高純度 N@C₆₀) のものである。これは炭素ナノ材料合成におけるプラズマの強みである。最後に、炭素ナノ材料合成におけるプラズマ研究の今後の課題について触れておく。例えば PECVD の利点の一つである成長温度の低減を利用すると、CNT やグラフェン等を電子デバイスとして応用する上でプラズマは大きく貢献できるといえる。2.3 で述べた産総研のグループによるタッチパネル用グラフェンは PECVD によって 3–400℃ という低温で合成された[14]。また最新の研究成果として、急速加熱 PECVD を用いて幅 23 nm の短冊状グラフェン(グラフェンナノリボン)を合成し高性能トランジスタとして動作したことが報告されている[51]。DLC 膜の堆積に関していえば、膜の機械的特性に大きく関連する sp³/sp² 割合を制御する手法はプラズマ中のイオンエネルギーによってモデル化されているものの、他にまだ明らかにされていない特性が多い。例えば、純粋な DLC 膜の機械的特性および化学的特性については数多くの報告があるが、DLC 膜をさらに高温・酸化環境で使用するために Si 等を含む報告例はまだ少ない。ここでは炭素以外に Si の含有量を制御し、膜質との相関を解析する必要がある。豊田中央研究所のグループは、PECVD 法を用いて Si 含有 DLC 膜を成膜し、Si 含有量に対する sp³ および sp² の含有量を評価し、DLC 膜に Si が含有された際の膜構造分析を行っている[52]。DLC 膜の特性を向上させるために、異種元素のイオンエネルギーも制御するという手法が注目されていくと考えている。

謝 辞

本解説を執筆する機会を与えていただきました柴垣寛治博士、CNT およびグラフェンの研究紹介に関してアドバイスをいただいた加藤俊顕博士に感謝いたします。本解説内で紹介した著者らの研究成果のうち、CNT、CNC、CNTw および DLC 膜については豊橋技術科学大学プラズマエネルギーシステム研究室の大学院生ならびに企業との共同研究によるものであり、研究に携わった方々に感謝いたします。CNT の PECVD 合成についての研究は著者の 1 人(須田)が北海道大学在職中に行った研究であり、共同で研究を推進した小田昭紀博士、沖田篤士博士に感謝いたします。

参考文献

- [1] 喜多英明：化学入門としての基礎物理化学(学術図書出版社, 1989)。
- [2] 吉川昌範, 大竹尚登：図解 気相合成ダイヤモンド(オーム社, 1995)。
- [3] H.W. Kroto *et al.*, Nature **318**, 162 (1985)。
- [4] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991)。
- [5] K.S. Novoselov *et al.*, Science **306**, 666 (2004)。
- [6] 稲垣道夫：カーボン 古くて新しい材料(森北出版, 2011)。
- [7] S. Iijima and T. Ichihashi, Nature **354**, 603 (1993)。
- [8] R. Saito *et al.*, Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992)。
- [9] T. Katsumata *et al.*, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. **29**, 501 (2004)。
- [10] R.T.K. Baker *et al.*, Nature **253**, 379 (1975)。
- [11] M. Zhang *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1242 (2000)。
- [12] S. Motojima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **56**, 321 (1990)。
- [13] S. Bae *et al.*, Nature Nanotechnol. **5**, 74 (2010)。
- [14] J. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **98**, 091502-1 (2011)。
- [15] S. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys. **42**, 2953 (1971)。
- [16] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. **R37**, 129 (2002)。
- [17] A. Grill, Diam. Relat. Mater. **8**, 428 (1999)。
- [18] I. I. Aksenov *et al.*, J. Plasma Phys. **4**, 25 (1978)。
- [19] H. Takikawa and H. Tanoue, IEEE Trans. Plasma Sci. **35**, 992 (2007)。
- [20] H. Takikawa *et al.*, Surf. Coat. Technol. **163/164**, 368 (2003)。
- [21] H. Tanoue *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **35**, 1014 (2007)。
- [22] H. Tanoue *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **37**, 1140 (2009)。
- [23] T. Maruyama *et al.*, J. Nanosci. Nanotechnol. **10**, 4095 (2010)。
- [24] T. Nozaki *et al.*, Carbon **45**, 364 (2007)。
- [25] A. Okita *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 014302-1 (2006)。
- [26] M. Meyyappan *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **12**, 205 (2003)。
- [27] F. Kokai *et al.*, Chem. Phys. Lett. **332**, 449 (2000)。
- [28] A. Thess *et al.*, Science **273**, 483 (1996)。
- [29] C. Journet *et al.*, Nature **388**, 756 (1997)。
- [30] A.A. Piretzky *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 182 (2000)。
- [31] M. Kanai *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2967 (2001)。
- [32] T. Mieno and M. Takeguchi, J. Appl. Phys. **99**, 104301-1 (2006)。
- [33] J. Kong *et al.*, Chem. Phys. Lett. **292**, 567 (1998)。
- [34] G.G. Tibbetts, Appl. Phys. Lett. **42**, 666 (1983)。
- [35] A.G. Nasibulin *et al.*, Carbon **43**, 2251 (2005)。
- [36] R.Y. Zhang *et al.*, Nano Lett. **3**, 731 (2003)。
- [37] D. Takagi *et al.*, Nano Lett. **6**, 2642 (2006)。
- [38] Y. Lifshitz *et al.*, Phys. Rev. Lett. **62**, 1290 (1989)。
- [39] H. Hikosaka *et al.*, Trans. Inst. Electr. Eng. Jpn. A-**126**, 757 (2006)。
- [40] M. Kamiya *et al.*, Vacuum **83**, 510 (2009)。
- [41] Z.F. Ren *et al.*, Science **282**, 1105 (1998)。
- [42] Y. Hayashi *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 1796 (2001)。
- [43] T. Kato *et al.*, Chem. Phys. Lett. **381**, 22 (2003)。
- [44] T. Kato and R. Hatakeyama, Chem. Vap. Deposition **12**, 345 (2006)。
- [45] Y. Murakami *et al.*, Chem. Phys. Lett. **385**, 298 (2004)。
- [46] T. Kodama *et al.*, Abstract of the 41st Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, p.7, Tokyo Metropolitan Univ. Sep. 5-7, 2011。
- [47] A. Okita *et al.*, Carbon **45**, 1518 (2007)。
- [48] S.C. Cho *et al.*, Appl. Phys. Exp. **5**, 026202-1 (2012)。
- [49] 独立行政法人産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター <http://nanocarbon.jp/>
- [50] 土田 哲：IEEJ J. **132**, 626 (2012)。
- [51] T. Kato and R. Hatakeyama, Nature Nanotechnol. **7**, 651 (2012)。
- [52] T. Iseki *et al.*, Diam. Relat. Mater. **15**, 1004 (2006)。



す だ よし ゆき
須 田 善 行

1971年11月18日生。1997年3月北海道大学大学院工学研究科修士課程修了。以後、パロマ工業株式会社、北海道大学大学院工学研究科助手などを経て、現在、豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系准教授。博士(工学)。カーボンナノ材料プロセスの研究に従事。応用物理学会、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、電気化学会、電気学会会員。



たの う え ひ で と
田 上 英 人

1983年9月16日生。2008年3月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。2010年3月同電子・情報工学専攻博士後期課程修了。同年4月同大学電気・電子情報工学系助教、現在に至る。博士(工学)。主に、大気圧および真空プラズマ装置の開発と薄膜の合成・応用に関する研究、エネルギーの高効率運用についての研究に従事。応用物理学会、電気学会、表面技術協会会員。



た き か わ ひ ろ ふ み
滝 川 浩 史

1962年2月15日生。1986年3月豊橋技術科学大学大学院工学研究科電気・電子工学専攻修士課程修了。以後、カナダ・シャープルック大学研究員、豊橋技術科学大学電気・電子工学系助手などを経て、現在、同電気・電子情報工学系教授。博士(工学)。IEEE、電気学会、応用物理学会、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、日本太陽エネルギー学会、エネルギー資源学会会員。プラズマとナノ材料の創生・制御・応用やエコエネルギーの有効利用に関する研究に従事。第2回岩木トライボコーティングネットワークアワード「大賞」受賞。