

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23710123

研究課題名（和文） カーボンナノファイバーのプラスチック表面への直接領域選択合成

研究課題名（英文） Area-selective direct synthesis of carbon nanofibers on the plastic substrates

研究代表者

森 伸介 (Mori Shinsuke)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80345389

研究成果の概要（和文）：低温かつ無触媒で CNF が合成できるという我々が開発したプラズマ CVD 法と、フォトリソグラフィプロセスとを組み合わせることで、工程数の少ない簡易な領域選択合成プロセスの開発を行った。その結果、プラスチック基板および金属配線を施したプラスチック基板の上へ、領域選択的に CNF を合成することができた。したがって当初の計画通り、プラスチック基板上へのカーボンナノファイバーの直接領域選択合成に成功した。

研究成果の概要（英文）：The area-selective synthesis of carbon nanofibers were performed by plasma-enhanced chemical vapor deposition in a CO/O<sub>2</sub>/Ar DC discharge system and conventional photolithography process. We could successfully synthesize CNFs area-selectively on the plastic substrates and plastic substrate with thin metal layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ構造形成・制御・カーボンナノファイバー

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)およびカーボンナノファイバー(CNF)は、化学的安定性、機械的強度、電気伝導性、電界放出特性等において優れた能力を有することから、様々な分野において応用が期待検討されている。しかし、その合成には、通常 500℃以上の高温条件を必要とし、また、成長の核となる基板上の金属触媒微粒子を高温処理する必要があるため、プラスチック基板などの低融点基板上から直接成長させることはできない。また、多くの用途において CNT/CNF を領域選択的に合成することが必要とされるが、有機フォトレジストが高温条件下で変質してしまう為、パターニングしたフォトレジストの上から直接 CVD を行い lift-off することや、炭素を堆積させたくない領域をフォトレジ

ストで保護しながら CVD を行い合成後に保護膜を剥離するといったプロセスを行うことができない。

この問題を解決するために、我々はプラズマ CVD 法を用いた CNF の無触媒低温合成プロセスの開発を行っている。これまでに、CO を炭素源とするプラズマ CVD 法によって、基板温度を 90℃程度に保ったままでも、配向した CNF を無触媒で合成することに成功している。この研究では、有機フォトレジストを利用したフォトリソグラフィプロセスと組み合わせることで、簡易な領域選択合成プロセスの開発を行った。フォトリソグラフィプロセスによってパターニングしたフォトレジスト上に、カーボンナノファイバー直接合成し、フォトレジストを CVD の後で剥離させることで、従来の領域選択合成プロセスにくら

べて少ない工程数で簡便に合成領域を制御することを目指した。

これまでも、CNFの低温合成に関しては、いくつかの報告例があるが、我々の報告以外では触媒微粒子を合成に用いている。通常、触媒の活性化には高温処理が必要となる。また、CNFの無触媒低温合成に関しては、アーク放電やレーザーアブレーション等の高温条件において無触媒でCNFを合成したという報告は数例あるが、低温条件下でCNFを無触媒合成したという報告例は無い。CNFの無触媒かつ低温合成に成功したという報告例は我々の報告以外には無い為、無触媒で領域選択成長をおこなったという報告例も当然ながら無いことから、本研究は非常に独創性の高い研究であると言える。

## 2. 研究の目的

本研究では、我々が開発した「カーボンナノファイバー(CNF)の低温無触媒プラズマCVD法」を利用してCNFの有機材料上への領域選択成長を行う。CNFは電子銃や電極材料としての応用が期待されており、有機材料等への領域選択成長が可能となれば応用先が格段に増える。これまでも、触媒を利用するCNFの低温合成の報告はあるが、触媒調整に高温処理が必要な為、低融点基材へ直接CVDすることは出来ない。本手法は、触媒の調製が不要な為、高温プロセスを一切必要とせず、低融点材料への直接成膜が可能である。また、フォトリソグラフや有機絶縁膜の変質もない為、フォトリソグラフィによる微小領域への選択成長や積層構造の作製が容易となる。

最も一般的なCNFの領域選択成長法を図1の右側に示した。この中で、「触媒焼成・還元」と「CNF合成」プロセスでは通常500°C以上の高温を必要とするため、有機材料等を基板として用いることができない。また、図1の左側に示したように、我々が提案する新規領域選択成長プロセスは、全工程が低温であるばかりでなく、製造工程数が(少なくとも)2工程省略できる(触媒堆積工程と触媒焼成還元工程)。これは、工業化を見据えた場合、非常に大きな利点となる。

## 3. 研究の方法

図2にCVD実験装置の概略図を示す。プラズマリアクターは内径10mmのPyrexガラス製で、SUS製のサンプルステージ自体を放電電極(陰極)として用いている。電極間距離は5cmとし、電極間に直流高電圧を印加しグロー放電プラズマを生成させる。基板にはほう珪酸ガラスまたはポリカーボネートを用いた。通常、CNT/CNFの合成には基板に触媒金属微粒子を調製する必要があるが、本研究ではその様な前処理は一切行っていない。購

入した基板の表面を有機溶媒で洗浄し、そのままCVDを行った。合成実験条件は全圧力: 800Pa、CO流量: 20sccm、Ar流量: 20sccm、O<sub>2</sub>流量: 0-0.06sccm、電流値: 2mA、堆積時間: 2hとした。基板の温度は基板の裏側から熱電対を用いて測定した。プラズマCVD実験の間、基板は放電の熱によって加熱されるが、その温度は約90°Cに保たれていた。

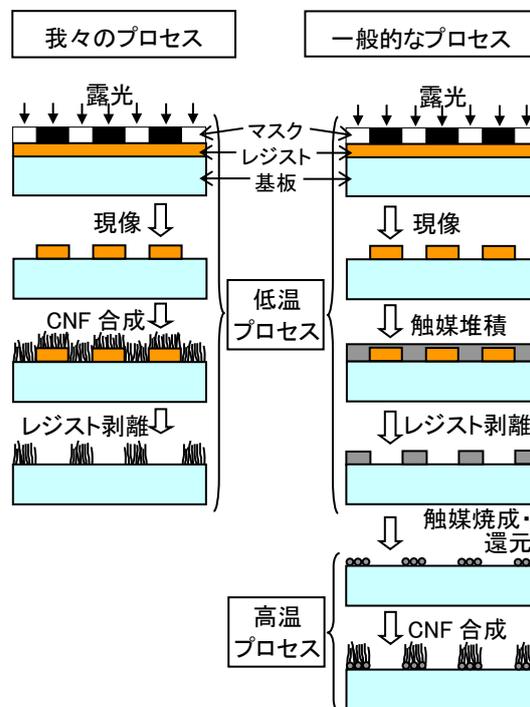


図1 領域選択合成プロセスの流れ図

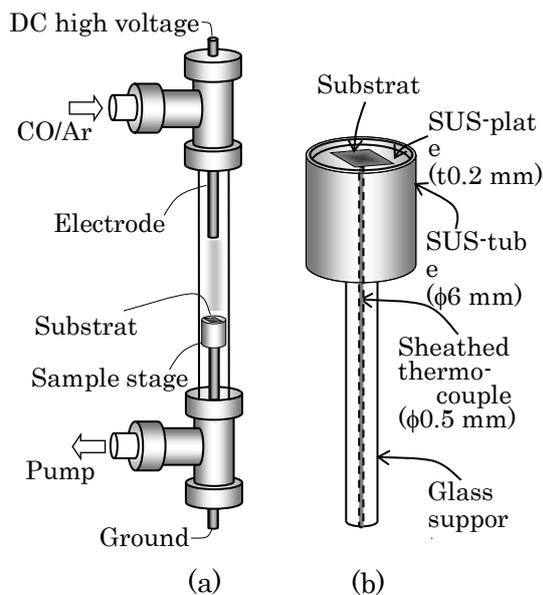


図2 プラズマCVD装置概略図  
(a)放電管, (b)サンプルステージ

図1に今回行った領域選択合成プロセスの流れ図を示す。露光装置（ズース・マイクロテック社 MJB4）とフォトマスク（Gilder社 TEM グリッド G2000HS）を用いてポジ型レジスト（東京応化工業 TSMR-8900LB）とアルカリ現像液（東京応化工業 NMD-3）からレジストパターンを形成した後、レジストパターンの上から直接 CNF の合成を行い、最後にレジストを剥離することで CNF を領域選択的に合成した。CVD 装置は図2 とほぼ同じものを用いた。基板にはポリカーボネートを用いた。また、電子デバイス等への応用を想定し、Cr の薄膜をポリカーボネートの表面に蒸着した基板への領域選択合成も行った。

一般的なプロセスの場合、触媒の焼成・還元および CVD 過程において高温状態を必要とする為、基板にプラスチック等の低融点材料を用いることができない。しかし、我々の手法では高温プロセスを一切必要と品為、基板にプラスチックを用いることができる。また、有機フォトレジストの上から直接 CVD を行うことが可能である為、工程数も大幅に削減される。しかし、実際に実験を行ってみると CVD 後のレジストは剥離液に浸漬させただけでは剥離されなかった。レジストのベーク温度が 120°C であることから、熱の影響ではないと考えられる。CVD の間の何らかの化学的な影響によってレジストが変質してしまった為と考えられる。本研究では、これら新規プロセスに伴う問題点の改善に取り組んだ。

#### 4. 研究成果

まず、カーボンナノファイバーの最適な無触媒合成条件の検討を行った。図3は、 $O_2/CO=4/1000$  とした場合の CVD 後のガラス基板断面の SEM 像であり、カーボンナノファイバーが合成されていることが確認できる。このカーボンナノファイバーが成長する酸素濃度の最適条件範囲は非常に狭い。酸素をまったく入れない条件において合成実験を行った場合には、空隙率の低い柱状構造の炭素膜が堆積する。酸素を少量 ( $O_2/CO=1/1000$ ) 加えるとカリフラワー状の炭素膜となる。更に酸素を適量 ( $O_2/CO=2-4/1000$ ) 加えると、ファイバー成長の基点となる金属微粒子を用いていないにもかかわらず、ファイバー状の炭素膜が得られる。しかし、少しでも過剰に酸素を加えると ( $O_2/CO=7/1000$ ) ファイバー状の物質は消失し、比較的平坦な炭素膜のみが堆積する。さらに酸素を過剰に加えると ( $O_2/CO=10/1000$ ) 炭素膜はまったく堆積しなくなる。このような無触媒でのファイバー成長は陰極付近に基板を置いたときのみ観察される現象であり、陽光柱や陽極近傍に基板を置いて、ファイバー状の物質は合成されない。基板のエッジに近いほど成長速度が速く、CNF が基板上に一様に成長しないなど

の問題点はあるが、電極の形状を工夫したり基板を回転させることで克服できると考えている。

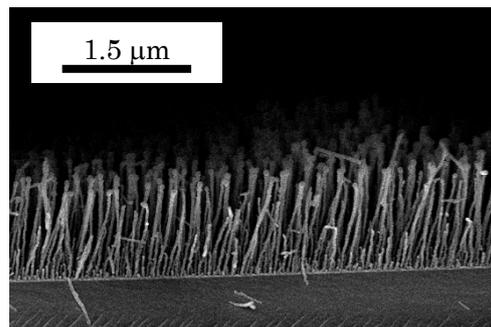


図3 CVD 後の基板断面の SEM 像

図4は酸素を 0.03sccm 加えた条件で2時間合成した後に CNF を基板から剥離させ観察した CNF の TEM 像である。CNF の直径は 20-30nm 程度で、ややふしくれた形状を持つことがわかる。この TEM 像の拡大図 (図4(b, c)) を観察してみると、合成された CNF はファイバーの軸に対して干渉縞が直交する platelets 構造に似た特徴を示しており、90°C という非常に低い温度で合成したにもかかわらず、比較的結晶性が良いことがわかる。結晶化しないアモルファスな炭素は少量加えた酸素によってエッチングされ取除かれる為、結果的に残存した炭素の結晶性が比較的良くなるのだと考えられる。

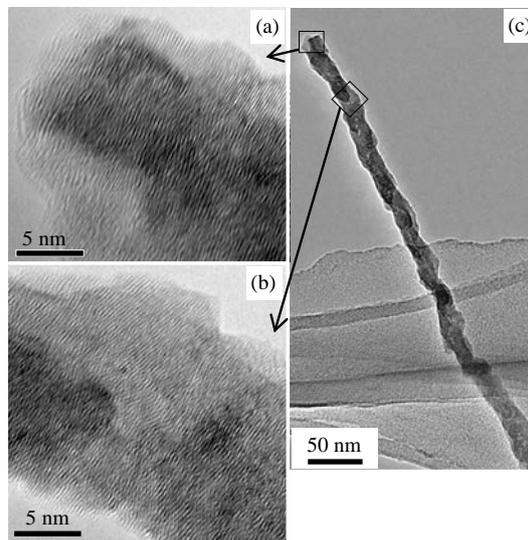


図4 CNF の TEM 像

図5にプラズマからの発光スペクトルを示す。これは負グロー部分からのスペクトルであるが、 $C_2$ 分子からの強い発光が観測されるのが大きな特徴である。このスペクトルの中から  $C_2$ 分子、CO分子、C原子の発光強度だけを酸素濃度に対してプロットした結果を図6に示す。まず  $CO^*$  の発光強度が変化していない

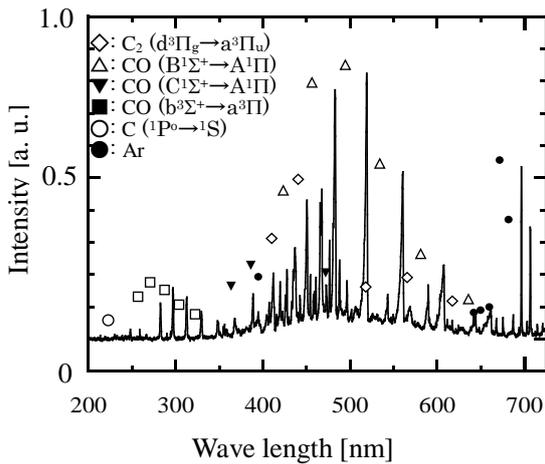


図5 負グロー領域からの発光スペクトル

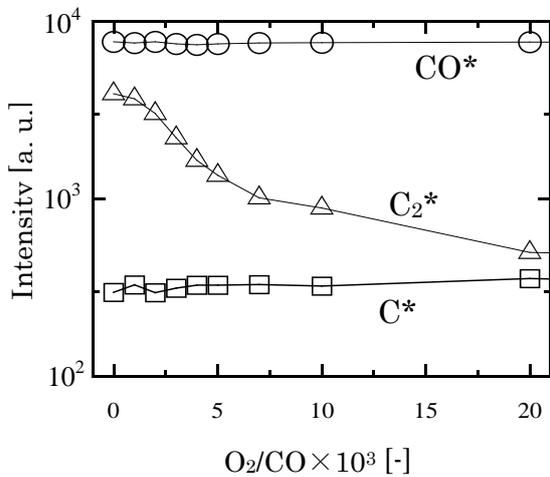


図6 発光強度に対する酸素濃度の影響

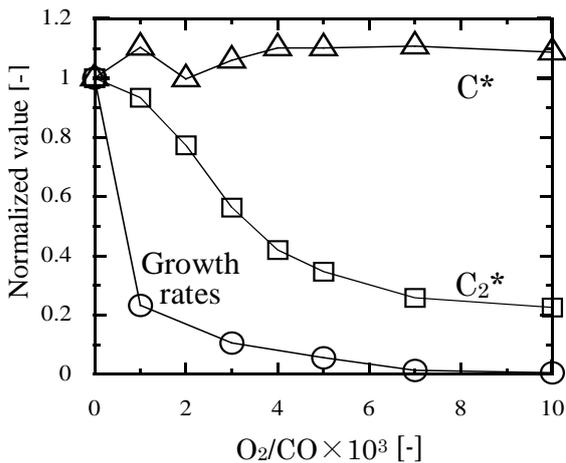
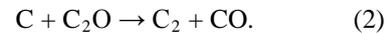
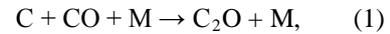


図7 CNF成長速度とC, C₂発光強度に対する酸素濃度の影響

ことから酸素を微量加えてもプラズマの状態はあまり変化していないと言える。そして

興味深いことに、酸素の濃度を上げていっても、C\*の発光強度はほとんど変化しないにもかかわらず、C₂\*の強度は急激に減少する。一般に、COプラズマ中では以下の反応メカニズムによってC₂分子が生成する：



分光結果とC₂分子の生成メカニズムを考え合わせると、少量の酸素の添加はC原子の濃度には影響を与えておらず、C₂分子のプリカーサーであるC₂O分子の寿命を短くすることに効いていると考えられる。そして、図7に示すように、成長速度と発光強度を酸素濃度ゼロの値で規格化し共にプロットしてみると、C₂の発光強度と成長速度に相関があることがわかる。これらの結果およびC₂分子の発光が観察されない陽光柱や陽極付近ではCNFが成長しないということから、C₂分子がCNF成長のプリカーサーとして機能していると我々は考えている。

次に、ポジ型レジストとフォトマスクを用いてフォトリソプロセスを行い、ガラス基板上にフォトレジストの微細パターンを作成した。その基板の上に直接プラズマCVDを行い、フォトレジストが残存している領域およびレジストを剥離し基板が露出している領域の両方にカーボンナノファイバーが合成できることを確認した。次に、フォトレジスト上に堆積したカーボンナノファイバーをフォトレジストごと剥離させることを試みた。しかし、水、エタノール、アセトンなどに浸漬させ剥離を試みたが、フォトレジストは基板上に残り、フォトレジストを剥離させることはできなかった。そこで、有機溶媒の中に浸漬させた基板を超音波洗浄機の中に入れ、基板に超音波を照射することでフォトレジストの剥離を促した。その結果、超音波を長時間照射した場合にはフォトレジストを完全に剥離させることが出来た。しかし、基板の上に直接成長したカーボンナノファイバーも一緒に剥離してしまった。そこで、超音波照射時間をパラメータとしてフォトレジスト剥離条件の最適化を行った。その結果、基板上のカーボンナノファイバーを残存させたまま、フォトレジストを剥離させることに成功した。また、ガラス基板ではなく、ポリカーボネート基板およびポリカーボネート基板上にCrの薄膜を堆積させた基板を用いて同じ実験を行った結果、ガラス基板の場合と同様の結果を得ることが出来た。この様に、当初の計画通りCOを炭素源とする無触媒プラズマCVD法を用いて、プラスチック基板上へのカーボンナノファイバーの直接領域選択合成に成功した。

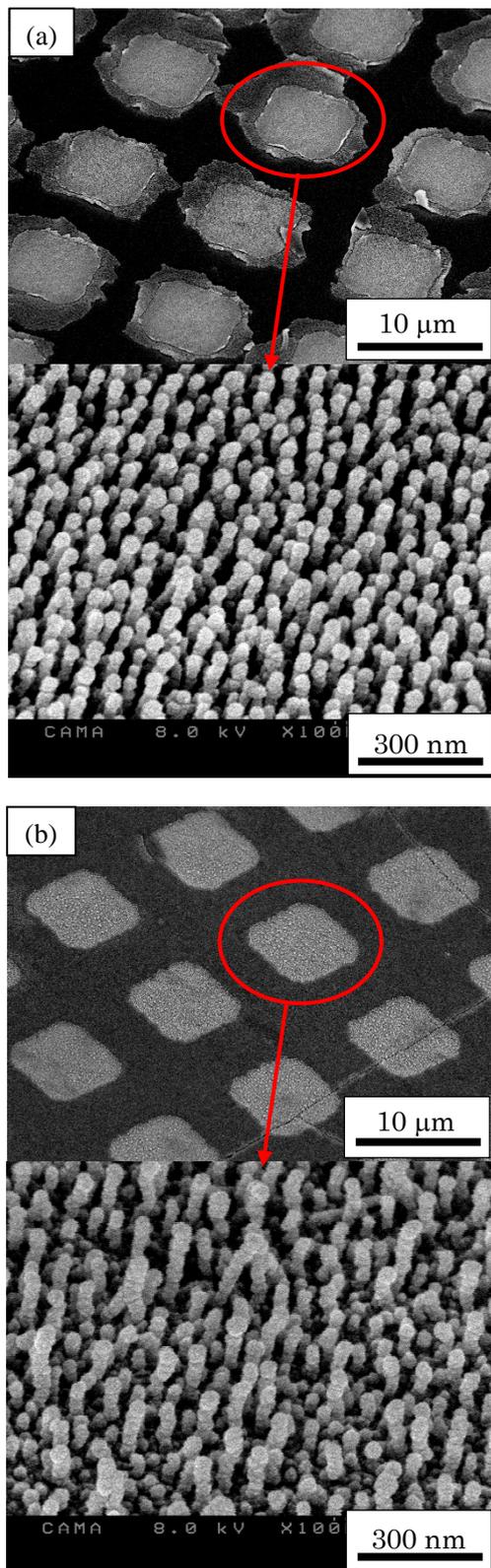


図8 レジスト剥離後の基板表面のSEM画像  
 (a) ポリカーボネート基板、  
 (b) Cr 蒸着ポリカーボネート基板

図8(a)は、ポリカーボネートの上に領域選択合成を行ったCNFのSEM像、図8(b)はポリカーボネート上のCr薄膜上に領域選択合成したCNFのSEM像である。暗い領域がレジストを剥離した後のポリカーボネートまたはCr薄膜がむき出しになっている領域であり、明るい領域が剥離されずに残存したCNFの領域である。Cr薄膜の上に領域選択合成を行った場合には、レジストはきれいに剥離された。しかし、ポリカーボネート基板上に直接領域選択合成を行った場合には、レジストの剥離が完全には上手く行かず、境界が不明瞭となった。CVDの間にレジストが変質してしまったことが考えられるが、レジストのベーク温度が120℃であることから、熱の影響ではないと考えられる。CVDの間の何らかの化学的な影響によってレジストが変質してしまったとされる。レジストと基板の相性に応じた剥離条件を詰めることでこれらの問題は克服できであろう。何れの場合にもレジストの剥離後も配向したCNFsが残存しており、領域選択合成に成功した。

この様に、100℃以下の低温および無触媒でCNFが合成できるという我々が開発したプラズマCVD法と、フォトリソグラフィプロセスとを組み合わせることで、工程数の少ない簡易な領域選択合成プロセスの開発を行った。プラスチック基板の上だけでなく、金属配線を施したプラスチック基板の上にも領域選択的にCNFを合成できることが確認できた。CVDの間のレジストの変質が原因と見られるレジストの剥離残りが一部生じてしまったが、今後レジストの剥離条件を詰めることで克服できると考えている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) Shinsuke Mori, Takanori Ueno, Masaaki Suzuki, Synthesis of carbon nanowalls by plasma-enhanced chemical vapor deposition in a CO/H<sub>2</sub> microwave discharge system, *Diamond & Related Materials*, 査読有, Vol. 20, pp. 1129-1132 (2011).

(2) Alibi Baitukha, Shinsuke Mori, Masaaki Suzuki, Modification of a-C:H film surface by atmospheric pressure plasma jet for liquid crystal alignment, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol. 523, pp. 37-40 (2012).

〔学会発表〕(計6件)

(1) Alibi Baitukha, Shinsuke Mori, Masaaki Suzuki,  
 “FTIR analysis of transparent carbon

films deposited by low pressure PECVD and atmospheric pressure APPJ”, Abstracts of 11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology (11thAPCPST) (Kyoto, JAPAN, October 2-5, 2012), p. 430.

(2) Baitukha Alibi, 森 伸介, 鈴木 正昭, “Fabrication of a-C:H thin film by Atmospheric Pressure Plasma Jet for Liquid Crystal Alignment”, 化学工学会第 77 年会、工学院大学、2012 年 3 月 15 日～17 日、研究発表講演要旨集 D204.

(3) 森 伸介, 山田 悠介, 鈴木 正昭, “カーボンナノファイバーの無触媒低温プラズマ CVD における基板形状の影響”, 化学工学会第 43 回秋季大会、名古屋工業大学、2011 年 9 月 14 日～16 日、研究発表講演要旨集 U323.

(4) Shinsuke Mori, Houssam Fakhouri, Jerome Pulpytel, Farzaneh Arefi-Khonsari, “Optical and Langmuir probe diagnostics of an Argon plasma in an RF reactive magnetron sputtering system”, Proceedings of 20th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC20) (Philadelphia, USA, July 24-29, 2011).

(5) Shinsuke Mori, Masaaki Suzuki, “Influence of CO/H<sub>2</sub> gas mixture ratio on the structure of carbon thin films by PECVD”, 第 24 回プラズマ材料科学シンポジウム (SPSM-24)、大阪大学、2011 年 7 月 19 日～20 日、SPSM-24 アブストラク集、p. 25.

(6) Alibi Baitukha, Shinsuke Mori, Masaaki Suzuki, “Modification of a-C:H film surface by Atmospheric Pressure Plasma Jet for Liquid Crystal Alignment”, 第 24 回プラズマ材料科学シンポジウム (SPSM-24)、大阪大学、2011 年 7 月 19 日～20 日、SPSM-24 アブストラク集、p. 24.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森 伸介 (Mori Shinsuke)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：80345389