

アルコール触媒化学気相成長法による  
カーボンナノチューブの成長制御

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

日 浅 健

アルコール触媒化学気相成長法による  
カーボンナノチューブの成長制御



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

電子材料工学研究室

日浅 健

# 目次

第1章 序論.....	- 1 -
1-1 カーボンナノチューブ .....	- 1 -
1-2 カーボンナノチューブの応用 .....	- 2 -
1-3 カーボンナノチューブの生成方法 .....	- 3 -
1-3-1 アーク放電法 .....	- 3 -
1-3-2 レーザーアブレーション法 .....	- 3 -
1-3-3 化学気相成長(CVD)法 .....	- 4 -
1-4 アルコール触媒化学気相成長(ACCVD)法.....	- 5 -
1-5 本研究の目的.....	- 5 -
第2章 理論 .....	- 6 -
2-1 化学気相成長法 .....	- 6 -
2-1-1 CVDの膜生成過程.....	- 6 -
2-1-2 CVDの制御パラメーター.....	- 8 -
2-2 カーボンナノチューブの成長メカニズム .....	- 10 -
第3章 実験方法.....	- 13 -
3-1 CNT成長 .....	- 13 -
3-1-1 基板の準備.....	- 13 -
3-1-2 触媒薄膜の形成.....	- 13 -
3-1-3 アルコール触媒化学気相成長法によるCNT成長.....	- 17 -
3-2 成長させたCNTの評価.....	- 22 -
3-2-1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察.....	- 22 -
3-2-2 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察.....	- 25 -
3-2-3 エネルギー分散型X線分析によるCNT内包金属微粒子の元素分析.....	- 27 -
第4章 成長パラメーターによるCNT膜厚及び構造の変化 .....	- 28 -
4-1 概要 .....	- 28 -
4-2 原料ガス導入量の圧力制御方式での実験 .....	- 29 -
4-2-1 下地層の選定 .....	- 29 -
4-2-2 CNT成長のエタノール圧力依存性.....	- 31 -
4-2-3 CNT成長の成長温度依存性 .....	- 34 -
4-3 原料ガス導入量の流量制御方式での実験 .....	- 37 -
4-3-1 CNT成長のエタノール流量依存性.....	- 38 -
4-3-2 CNT成長のエタノール圧力依存性.....	- 42 -
4-3-3 CNT成長の成長温度依存性 .....	- 52 -
4-3-4 CNT成長の成長時間依存性 .....	- 61 -

4-4	まとめ.....	- 68 -
第 5 章	触媒条件による CNT 膜厚及び構造の変化.....	- 70 -
5-1	概要.....	- 70 -
5-2	下地層材料が CNT 成長に及ぼす影響.....	- 70 -
5-3	CNT 成長の触媒金属膜厚及び下地層膜厚依存性.....	- 72 -
5-4	下地層膜厚に対する基板表面基板表面モルフォロジーの変化.....	- 80 -
5-4	まとめ.....	- 83 -
第 6 章	総括.....	- 84 -
参考文献	.....	- 86 -
謝辞	.....	- 88 -

# 第1章 序論

## 1-1 カーボンナノチューブ

炭素は単体・化合物両方において、変幻自在な構造・形状を見せる。このことは、炭素原子が  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  の結合状態をとることに起因する。炭素原子のみで、三次元の立体構造を組む  $sp^3$  混成軌道をとれば、世界で最も強固なダイヤモンドとなり、平面に原子が並ぶ  $sp^2$  混成軌道をとれば、最近では暖房器具の一部に利用されるグラファイトとなる。この2つは炭素の同素体として有名である。炭素の塊のなかには、もう新しいものは何もないであろうと思われていたところ、1985年にサッカーボールのような形をしたフラーレン  $C_{60}$ [1]が H. W. Kroto らにより発見され、世界中にサプライズの嵐を引き起こした。このフラーレンの発見後、世界中の研究者がその生成に熱中する中、飯島らがフラーレンの生成過程で作られる副生成物に注目したところ、カーボンナノチューブ(carbon nanotube : CNT) [2]を発見した。

CNT はグラフェンシートを巻いて筒型にした形状を持っており、その直径はおおよそ数 nm から数十 nm の範囲で、長さは数  $\mu m$  に及ぶものもある。先端部はフラーレンと同様に五員環が入ることにより閉じており、そのグラフェンシートの層数によって単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWNT)と多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube : MWNT)に大別される。SWNT はその名の通り、一層のグラフェンシートで構成され、その直径はわずか 1~2nm である。MWNT は二層以上で構成されるものを指し、外径は 5~50nm、中心空洞の直径は 3~10nm である。MWNT の中で、層数が二層の場合は特別に二層カーボンナノチューブ(Double-Walled Carbon nanotube : DWNT)と呼ばれる。飯島が最初に発見した CNT は MWNTs で、その発見から数年後に SWNTs が発見された[3-5]。

## 1-2 カーボンナノチューブの応用

CNT の最大の特徴は、直径は数 nm から数十 nm の範囲でありながら、その長さは数  $\mu\text{m}$  に及ぶ高いアスペクト比を持つことである。この特徴は、飽くなき高速化、高集積密度化を迫ってきたエレクトロニクスデバイス分野に CNT を応用する上で、ボトムアップの視点ではまたとない才能であると言えるだろう。また、CNT は 1-1 で前述したように、蜂の巣状の規則正しい六員環ネットワークで構成される一枚のグラフェンシートを巻いて筒型にした形状をしているため、グラファイトと同じ  $\text{sp}^2$  混成軌道で結合しているが、強度においてグラファイトと大きく異なる。グラファイトは、各々の層では炭素原子が共有結合によって強く結ばれているが、層間は弱いファンデルワールスで結合しているため、応力を少し加えるだけで炭素層が面内で滑るという構造的な弱さを持っている上、蜂の巣状に結合した炭素の平面はその端にダングリングボンドを持つために、必ずしも安定ではない。このことに対し、CNT には、その脆弱性の原因であったダングリングボンドも弱いファンデルワールス力による結合も存在しないため、ナノスケールの構造体であるにも関わらず化学的にも安定で、機械的にも強靱である。軸方向に対する引っ張り強度は鋼鉄の 10 倍以上と言われている。さらに、動きやすい  $\pi$  電子を持つことから電気伝導性が良好である。また、SWNT では、その直径と巻き方によって電氣的性質が変化し金属もしくは半導体となる非常に面白い特徴も持ち合わせている。

これらの CNT の特徴から電界放出型ディスプレイ(Field Emission Display : FED)をはじめとする電界放出電子源、電界効果トランジスタ、LSI のビア、ナノ電子材料、走査型プローブ顕微鏡の探針など利用するための応用研究が活発に行われている[6-7]。

### 1-3 カーボンナノチューブの生成方法

CNT の生成方法には主にアーク放電法、レーザーアブレーション、化学気相成長(Chemical Vapor Deposition : CVD)法の三つが提案されており、今日も世界中で多くの研究が進められている。以下にこの三種類の生成方法の概要を示す。

#### 1-3-1 アーク放電法

もともと C<sub>60</sub> をはじめとするフラーレンの生成方法として使われていたものである。原理としては、真空ポンプにより真空排気したチャンバーに数 10 から数 100Torr の He ガス等の希ガスで満たし、そのガス雰囲気中で 1~2mm 程度離れた 2 本の炭素電極間でアーク放電を行うものである。アーク放電で蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、真空チャンバーの内壁に煤となって付着する。その煤の中に 10~15%程度のフラーレンが含まれる。残り半分の炭素蒸発物は陰極先端に凝縮して炭素の堆積物を形成する。この堆積物の中に CNT が成長している。飯島が発見した CNT もこの方法で発見された。成長する CNT の種類は炭素電極により変化する。純粋な炭素のみの炭素棒を電極に用いれば、MWNTs が成長し、触媒金属(Fe, Ni, La など)を含んだ炭素棒を用いれば、SWNTs が成長する。また触媒金属を変えることによりおおよそその SWNT 直径を制御することが出来る。例えば、Fe-Ni 合金を用いると直径約 1.0nm の細い SWNT が得られ、La などの希土類を用いると約 2.0nm の太い SWNT が得られる。このように様々な成長条件で成長させることにより、結晶性のよい MWNTs や SWNTs など形態の違う CNT 成長が可能である[8-10]。

#### 1-3-2 レーザーアブレーション法

この方法もアーク放電法と同様に C<sub>60</sub> 生成用として Smalley ら[11]が開発した方法である。原理としては、電気炉で覆う石英管の中央にグラファイトのターゲットを設置し、石英管内に 500Torr 程度に Ar ガスを流入する。電気炉で 1200°C 程度に加熱し、ガスの流れの上流からグラファイトターゲットに Nd:YAG レーザーを照射してグラファイトと蒸発させると、蒸発した炭素は石英管内で凝縮する。電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁にフラーレンを含んだ煤が付着する。またグラファイトをつけたロッド上には CNT を含んだ煤が付着する。しかし、この CNT は MWNTs で SWNTs を成長させるには、アーク放電法と同様ターゲットとなるグラファイト棒に触媒金属を混合させる必要がある。また、触媒金属や電気炉温度を変化させることにより、SWNT の直径分布を変化させ

ることができる[12]。一般に、アーク放電法よりレーザーアブレーション法の方が収率は高く、高品質である。しかし、この 2 つの方法はスケールアップが困難で、工業的大量合成には不向きである。

### 1-3-3 化学気相成長(CVD)法

CVD 法はメタン、アセチレン、一酸化炭素などの炭素含有ガスを熱分解して、Fe、Ni、Co 遷移金属などの触媒作用により CNT を生成する方法である。CVD 法による CNT の成長には、触媒が必要不可欠となることから触媒化学気相成長(Catalytic Chemical Vapor Deposition : CCVD)とも呼ばれる。この方法には、ガス分解を熱エネルギーのみで行なう”熱 CVD 法”とプラズマエネルギーで分解を支援する”プラズマ CVD 法”、またその両方を組み合わせたものなど様々なものがある。熱 CVD 法は装置自体が非常にシンプルな構造をしており、スケールアップしやすいことから低コストで大量生成が可能である。しかし、ガス分解を熱分解のみにより行なうことから一般に反応温度が高温( $\geq 700^{\circ}\text{C}$ )であることが要求され、電子デバイス等に応用するには多くの課題がある。一方プラズマ CVD 法は、ガス分解をプラズマエネルギーで支援しているため、低温で CNT 成長が出来ると言われている。しかし、複雑な反応(堆積膜のイオン損失など)が起こることやプラズマに関する技術的な課題(大面積化、プラズマ計測技術など)が存在している[13]。

CVD 法を CNT 成長に用いる利点は、Si などの固体基板上に直接 CNT を生成することが可能であり、さらに、シャドウマスクを用いれば触媒金属のパターニングが出来るので、所望の場所に CNT の選択的生成が可能である。このことから FEDをはじめとする電子デバイス等への応用に有力な CNT の成長方法として注目されており、CVD 反応に用いるための様々な触媒や炭素原料ガスが研究され、発展が著しい手法である。触媒については、基板上に形成した金属薄膜を用いるもの、ポーラスシリカ[14]、ポーラスアルミ[15]、MgO[16]、ゼオライト[17]などの多孔質物質に金属微粒子を担持させるものなど数多くのものが提案されている。炭素原料ガスとしてもアセチレン[18]やメタン[19]などの炭化水素ガスにはじまり、エチレンやベンゼンを用いるもの[20-21]など多くのものが提案されている。

また、CCVD 法でありながら、異なる名称で呼ばれているものもある。Smalley らが考案した、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上の高温高圧力下で一酸化炭素の不均化反応  $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  を利用して SWNT を成長させる方法は”HiPco(high-pressure carbon monoxide)”[22]と呼ばれ、ほとんどアモルファスカーボンを含まない CNT 成長を実現しているが、毒性の強い炭素源を使用していることから安全面に不安が



残る。畠ら[23]は、CVD に用いる炭素原料ガスに含まれる微量の水を制御することで現在まで実現できなかった短時間での 2.5mm に達する超長尺 SWNT が成長することを報告しており、“SUPER GROWTH METHODO”と呼ばれている。また丸山らは、エタノールなどのアルコール系蒸気を炭素原料ガスとすることで、他の原料ガスに比べ比較的低温で、高品質な SWNT が成長すると報告している方法は“ACCVD(alcohol catalytic chemical vapor deposition)法”[24]と呼ばれている。

#### 1-4 アルコール触媒化学気相成長(ACCVD)法

前節で述べたように、原料にエタノールやメタノールなどのアルコールを使用する CCVD 法を ACCVD 法という。この ACCVD 法は、比較的低温( $\geq 600^{\circ}\text{C}$ )で、アモルファスカーボンの少ない高純度な CNT が成長できること、原料ガスが安価で人畜無害で取り扱いが容易であるなどの理由から注目を浴びている。この方法が他の炭化水素などを炭素源に用いる CCVD 法に比べ、低温でアモルファスカーボンの少ない CNT が成長できる理由は、原料ガスであるアルコールが酸素含有ガスであることに起因すると考えられている。比較的低温においても、ダングリングボンドを有するアモルファスカーボンが触媒反応で放出される OH ラジカルによって、一酸化炭素になり除去されると考えられている。しかし、この議論はあくまで推論であり、具体的な実験データをもとに確証に至っていないのが現状である。

#### 1-5 本研究の目的

1-3-3 節で述べたように、CCVD 法は CNT を電子デバイス等に応用する上で、コスト面や大量合成の観点から非常に強力な手法である。しかし、CCVD 法を電子デバイス製造プロセスに応用するには、結晶性が他の高温成長プロセスに比べ悪い、CNT の直径や層数を制御できていない、成長温度は比較的低温ではあるが、更なる低温化が必要であるなどの課題が存在している。そのため、高品質な CNT が成長できる ACCVD 法で CNT の成長制御が可能になれば、CNT の応用において大きな進歩をもたらすと考えられる。そこで、ACCVD 法による CNT 成長制御を最終的な目標と設定し、その第一段階として我々は ACCVD 装置を作製し、その装置が有する各種成長パラメーターが CNT の成長形態および構造に与える影響を系統的に調べた。

## 第2章 理論

### 2-1 化学気相成長法

化学気相成長(Cheical Vapor Deposition : CVD)法は、ガス状原料の供給とその化学反応を制御して、所望の薄膜や微粒子などを形成する方法である。これに対して、膜堆積が、蒸発による気化や固相への凝集などの物理的作用によって制御される場合は、物理気相成長(Physical Vapor Deposition : PVD)法と呼ばれ、真空蒸着やスパッタリングはその代表技術である。CVD 法では原料ガスの組合せと、基板表面あるいはその近傍で生じる化学反応の制御によって、絶縁体、半導体、金属を問わず堆積ができ、最近では高・強誘電体や有機高分子など多種多様な機能性薄膜の合成にも適応されている。また、PVD 法に比べ、微細加工パターン上に均一・均質な膜堆積が出来るだけでなく気相の化学種と基板表面との化学反応性を十分に活用することで、特定の基板材料にのみ選択的な膜堆積が出来る。上記のような特色を生かし、集積回路製造プロセスでは根幹技術として広範に用いられている。

CVD で用いられる反応系においては、①反応物質は、常温あるいは少なくとも反応温度で気相であること、②生成物質の一つは薄膜を形成する物質と同一組成を持ち、かつ反応温度で固相であること、③残りの反応物質は反応温度から室温で気相であること、の三つの条件が満足されなければならない。すなわち、気相状態で原料を供給することができ、反応生成物が固体の薄膜を形成し、残りの副生成物は気相状態で排出可能であることが CVD の条件である[25]。

CVD 法は、化学反応を制御するために供給するエネルギーの形態の違いで分類されている。熱エネルギーによる場合がもっとも基本的であり、熱 CVD と呼ばれる(単に CVD と言われる場合も多々ある)。プラズマや光エネルギーを利用する場合は、プラズマ CVD、光 CVD と呼ばれ、それぞれプラズマ中や光照射下で解離生成された化学的活性種(反応前駆体)が膜堆積に寄与する。

#### 2-1-1 CVD の膜生成過程

CVD における膜生成過程は以下に示す五つの素過程の一連としてとらえることができる(図 2-1-1-1) [26]。

- (i) 反応ガス(あるいは反応前駆体)の基板表面への輸送(気相拡散)
- (ii) 基板表面への吸着、表面拡散
- (iii) 表面反応、核形成

- (iv) 反応生成物の脱離
- (v) 脱離反応生成物の外方拡散(気相拡散)

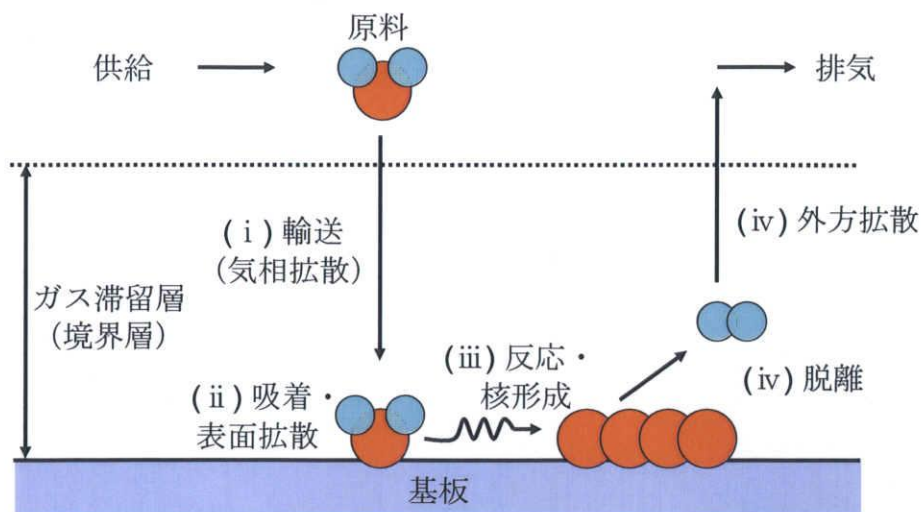


図 2-1-1-1 CVD プロセスにおける膜形成過程

上記の五つの反応素過程のうちで、最も遅い反応がCVDプロセスを律速する。表面反応速度が十分に高く、(i)の気相拡散が律速過程である場合には、供給律速という。原料供給が速やかかつ十分に行なわれている場合には、(iii)の表面反応が律速となって、反応律速と呼ばれる。実際のCVDの条件で言えば、供給律速とは、膜の生成が成長温度に依存せず、原料の供給つまり原料ガスの流量や流速によって支配される状態のことである。逆に、反応律速とは膜の生成が原料ガスの流量や流速に依存せず、原料ガスの分解反応など基板表面での化学反応過程によって支配される状態を指し、一般に Arrhenius 型の温度依存性が認められる。

熱CVDの場合、成長膜速度を成長温度の関数として調べると図 2-1-1-2 のようになる[26]。低温側では原料の供給が十分であっても、表面反応速度が十分でないため反応律速となる。表面反応速度が十分に大きくなる高温側では、原料の供給が間に合わなくなり、供給律速となる。この領域での成長速度は、温度に対する増加レートが低下するために飽和傾向を示す。さらに高温側では気相反応が進行したり、熱脱離やエッチング反応が促進されるので、成長速度は低下するようになる。低温域の反応律速下において、基板温度を精密に制御して膜成長を行えば、原料の供給量に敏感ではなくなるので、原料ガスを十分に供給してやれば、大面積の基板上に均一な膜を形成することができる。

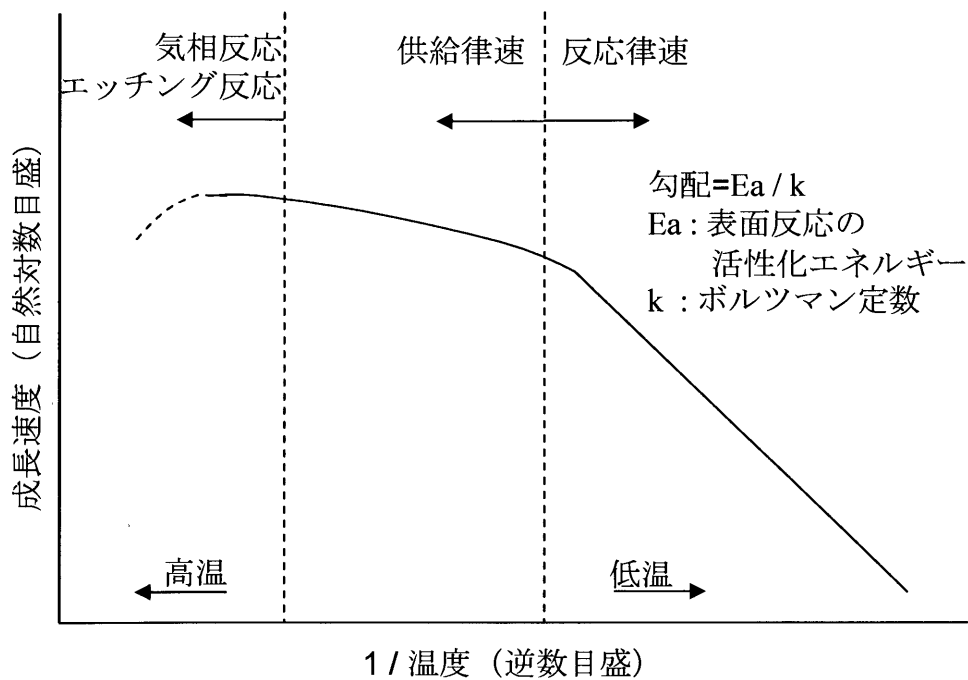


図 2-1-1-2 膜成長速度の温度依存性 (Arrhenius プロット)

### 2-1-2 CVD の制御パラメーター

CVD の基本的な制御パラメーターとしては以下のものが挙げられる。

- (i) 原料ガス
- (ii) ガス組成
- (iii) ガス流 (流量および流速)
- (iv) ガス圧力
- (v) 成長温度

(i) 原料は気体のみに限定されない。CVD の条件下で十分に高い蒸気圧を持つ、室温で液体あるいは固体もしばしば原料として利用され、温度コントロールによって蒸気圧を制御してガス状で反応容器に供給される。原料ガスの選定にさいしては、どのような化学反応を期待するかが重要であるが、原料の純度や原料及び反応組成物の危険性も十分に考慮する必要がある。

(ii) 原料ガス組成は、CVD 薄膜の組成および膜厚均一性に大きな影響を与える。また、不活性ガスや反応性の低いガスを原料の希釈もしくはキャリアガスとして用いる時は、この希釈率や分圧が表面化学反応の進行に少なからず影響するので、膜成長速度を決定する重要なパラメーターとなる。

(iii) ガス流は、装置形状とガス圧力とともに、CVD 反応容器内での原料ガスがどのように流れ拡散するのかを決定し、膜成長表面への原料供給の均一性、最終的には膜成長の均一性に直接反映される。

(iv) ガス圧力は、ガス流量と排気速度を決めればガス流速と同様に一義的に決定される。気相反応の抑制や均一な膜生成には、ガス分子の平均自由行程が長くなる減圧状態が有利である。減圧下で膜生成を行う場合には、減圧 CVD (low pressure CVD : LPCVD) といい、これに対し、強制排気をしない常圧下での膜生成は、常圧 CVD (atmospheric pressure CVD : APCVD) という。

(v) 成長温度は、化学反応速度が温度に対して指数関数的に増加するために、熱 CVD においては、成長速度を決定する最も重要なパラメーターである。室温でも十分な成長速度が得られる場合もあるが、膜質向上のために、基板は適当な温度まで加熱されるのが一般的である。熱 CVD において、基板以外の反応容器内壁も加熱されるホットウォール型は、均熱領域が得られやすいが内壁表面での熱 CVD による原料ガスの消費や揮発性反応物質の脱離、気相反応の進行が基板表面での CVD 反応に影響することを考慮する必要がある。また、赤外線ランプなどを用いて基板周辺のみを加熱するコールドウォール型は、原料ガスが十分に加熱されないまま基板表面に輸送され、表面反応・拡散過程に少なからず影響する場合がある。

## 2-2 カーボンナノチューブの成長メカニズム

CNTの成長メカニズムについては、多くのモデルが提案され議論されている。Smalleyらが提案した”スクーターモデル”[27]は、1個あるいは数個の金属原子がSWNTの先端を閉じさせないように先端に化学吸着した状態で先端を動き回り、炭素原子の付加とアニールを補助するというものである。またYudasakaらによって提案された”金属粒子モデル”[28]は、金属触媒と炭素が融解した状態から冷却過程で金属微粒子の核形成がおり、それを核として炭素が析出する過程でSWNTが成長するというモデルである。一方、Katauraらは、フラーレンなどの成長条件とSWNTの成長条件がほぼ同じであることや、高次のフラーレンのサイズ分布とSWNTの直径分布が強く相関していることから、フラーレンの前駆体が、金属微粒子に付着することで初期核を生成するという”フラーレンキャップモデル”[29]を提案した。しかし、これらのモデルはアーク放電法やレーザーアブレーション法などの非常に高い成長温度でのSWNTの成長のみについて提案されており、MWNTや比較的低温のCCVD法におけるCNT成長については言及されていない。CCVD法におけるCNTの成長モデルとしては、Bakerらが提案したモデル[30]、どのようにすればMWNTもしくはSWNTになるのかといった成長モデルにおいてはSmalleyらが提案した”yarmulke (ヤムルカ)”モデル[31]が有名である。

1972年にBakerらが提案したCCVD法におけるCNTの成長モデルを図2-2-1に示す。当時は、ナノチューブという単語はなかったが、高温で金属と炭化水素を反応させると、非常に細い炭素の筒ができることは知られていた。その成長モデルを簡単に説明する。

- ① 昇温に伴い基板上に金属ナノ微粒子が形成される。
- ② 気相中から炭化水素が導入され、高温でナノ粒子と接触して触媒反応（脱水素化）が起こる
- ③ 解離した炭素原子が金属中に溶け込み、発熱して炭素と金属が混ざり合った液体状のナノ粒子となる
- ④ さらに、炭素が供給されて炭素が過飽和の状態になり、原料ガスの反対側から炭素が結晶化して析出する。この際、析出した炭素がグラファイト化してチューブ状の構造をとる。

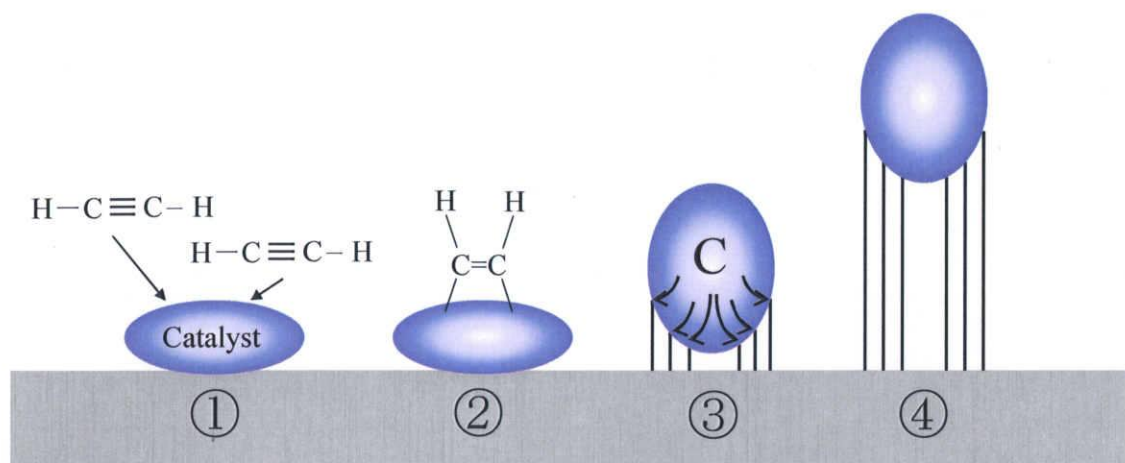


図 2-2-1 Baker らが提案した CCVD 法における CNT の成長モデル

また Smalley らが提案した”yarmulke”モデルを図 2-2-2 に示す。”yarmulke”とは、ユダヤ人がかぶる縁なしの小さな帽子のことであり、CNT の初期形成グラファイト層をこのヤムルカに例えて SWNT と MWNT の成長の違いを説明している。この”yarmulke”モデルでは、金属触媒微粒子の表面で触媒反応により生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造を作ると考えている。金属微粒子が大きい場合は、大きなヤムルカ構造の下に順次小さなヤムルカが形成され、ヤムルカが小さくなりその湾曲ひずみエネルギーが大きくなると、その下にヤムルカは形成されなくなり、ヤムルカの縁に炭素が拡散して MWNT が成長するというものである。最初の微粒子が小さい場合、ひずみエネルギーが大きすぎるため、第一に作られるヤムルカの下に小さなヤムルカは形成されず、その縁に炭素が拡散することにより SWNT が成長する。

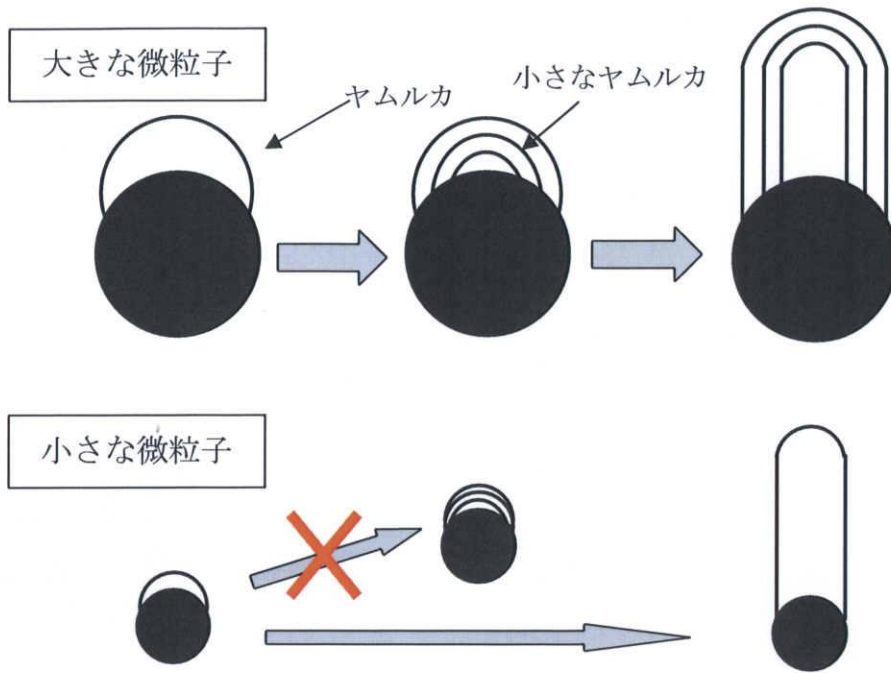


図 2-2-2 "yarmulke"モデル



## 第3章 実験方法

### 3-1 CNT 成長

CNT 成長は以下の手順で行なった。

1. 基板の準備
2. 触媒薄膜の形成
3. アルコール触媒化学気相成長法による CNT 成長

以下に、各手順の詳細について説明する。

#### 3-1-1 基板の準備

本研究では、基板として(100)の面方位を持つ p 型及び n 型の Si wafer を、10mm × 10mm × 0.7mm のサイズに切断したものを、基板として使用した。このシリコン基板をアセトン（純度 99.7%）中で 5 分間の超音波洗浄を 2 回行い、更にメタノール（純度 99.8%）中で 5 分間の超音波洗浄を行なった。

#### 3-1-2 触媒薄膜の形成

CCVD 法で CNT を成長させるためには、触媒となる金属微粒子の存在が必要不可欠である。具体的には Fe、Ni、Co などの遷移金属が用いられる。そこで、CNT 成長の核となる触媒薄膜と、その触媒薄膜と Si 基板との間の反応を抑制するための下地層を 3-1-1 の手順により洗浄した基板の上に形成した。方法としては以下に示す 2 つの方法を用いた。

##### (1) 真空蒸着法による触媒薄膜の形成

##### 原理

図 3-1-2-1 に示すように、真空中で物質を加熱蒸発させて、基板に付着させ薄膜を形成する方法である。この方法に必要な真空度は、次のようにして見積もられる。分子運動論によると、熱運動している分子が他の分子に衝突することなく直進できる平均距離  $\Lambda$  は、窒素分子を考えたとき、圧力  $P$ 、室温で  $\Lambda = 0.8/P$  である。通常、蒸発源と基板との距離は 10~数十 cm であるから、蒸発分子が残

留ガス分子と衝突せずに基板に到達するのに必要な真空度はおよそ  $10^2\text{Pa}$  以下であることになる。しかし、実際には基板表面に残留分子も絶えず入射していることを考慮すれば、不純物を含まない膜を形成するためには  $10^3\text{Pa}$  以下の真空度が要求され、アルミニウムなどの表面敏感な膜の形成にはさらなる高真空が求められる。また、蒸発物質の蒸発法として、タングステンやタンタルなどの高融点金属線や同ポートを用いた抵抗加熱法、電子ビームを加速衝突させる電子線衝突蒸発法、蒸発物質の小部分や小片、または粉末を瞬時に蒸発させるフラッシュ蒸発法などがある。真空蒸着方法は、固体を蒸発する方法は容易であるなどの理由から、半導体や金属薄膜の成長に幅広く用いられている。

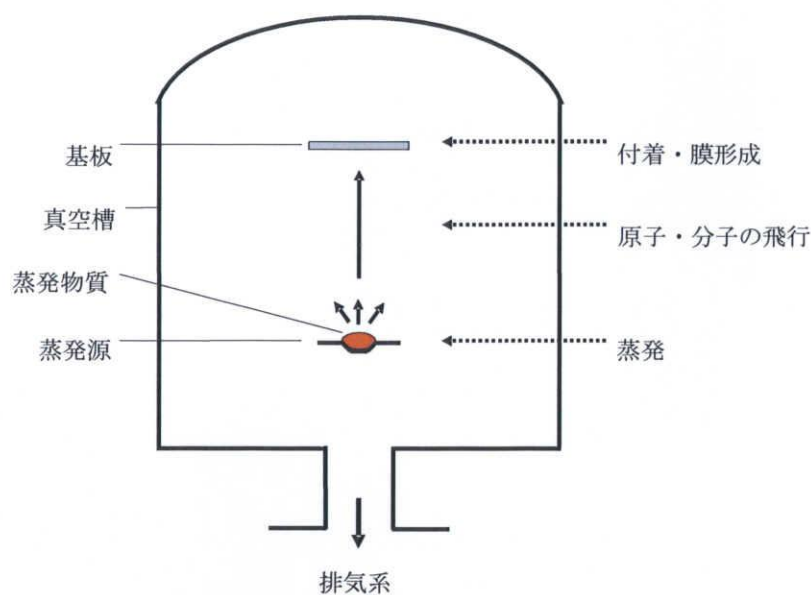


図 3-1-2-1 真空蒸着の原理

### 成膜方法

成膜には抵抗加熱型の真空蒸着装置 EB-6 (ULVAC 製) を使用し、蒸発源にはタングステンフィラメントに蒸発物質である金属ワイヤーを巻きつけたものを用いた。成膜時の圧力は  $10^3\sim 10^4\text{Pa}$  である。バッファ層 (本研究ではアルミニウム、チタン) を加えた二層薄膜基板を作成する場合には、先にバッファ層を蒸着し、真空槽内を大気開放することなく、続けて触媒金属であるコバルトを蒸着した。また、膜厚の算出は図 3-1-2-2 に示す蒸発源からの一定距離の同心球

のモデルを用い、蒸発物の体積によりできる外球直径と内径直径の差を求めて膜厚とした。

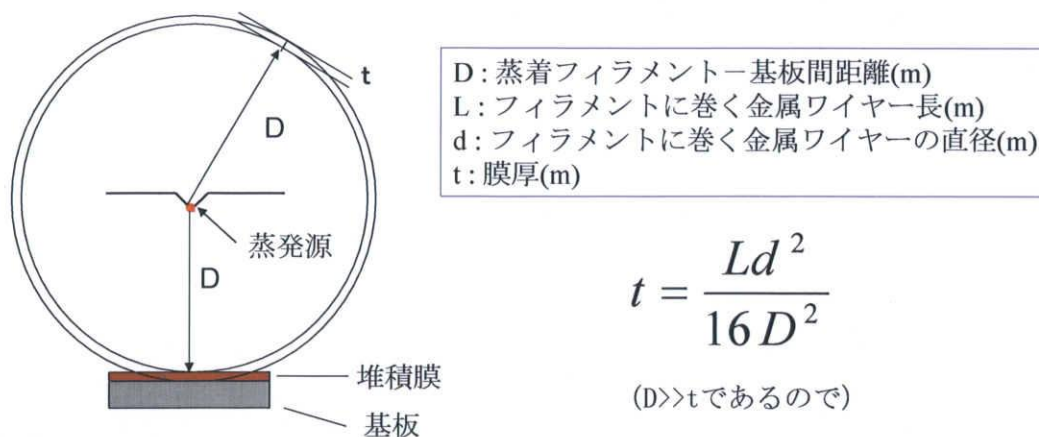


図 3-1-2-2 同心球モデル

## (2) スパッタリング法による触媒薄膜の形成

### 原理

スパッタリングは、数十 eV 以上の運動エネルギーをもったイオンビームを固体表面に照射したとき、固体表面近傍の原子が入射イオンの持つエネルギーの一部を得て真空中に放出される現象である (図 3-1-2-3)。この現象を用いたスパッタリング法は、 $\text{Ar}^+$  などの高エネルギーのイオンを固体表面に照射し、スパッタリングされた原子・分子を基板表面に付着させる方法である。この方法の特徴は、ターゲット材料とほぼ同じ組成の薄膜が得られること、種々の原子の組み合わせによる任意の組成の膜形成が比較的容易であること、基板に到着する粒子のもつ運動エネルギーが大きいことである。また、マグネトロンスパッタリング法と呼ばれる方法では、ターゲット裏面に磁石を装着してターゲット表面中心から周辺に至る平行な漏洩磁界を発生させ、その磁界の影響で電子の寿命が長くなり、低い圧力でも大電流密度放電が可能となり、スパッタリングの速度を著しく大きくすることができる。さらに電子衝撃による基板の温度上昇が低く抑えられるため、低温・高速スパッタリング法とも呼ばれている。

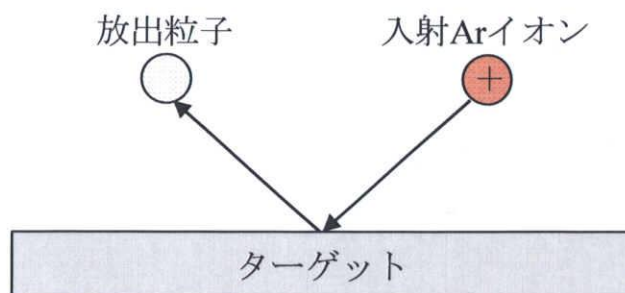


図 3-1-2-3 スパッタリングの原理

### 成膜方法

成膜には、RF マグネトロンスパッタ装置 ES-230 (Eiko 製) を使用した。条件は Ar を流量 15sccm で流入し、圧力  $8.4 \times 10^{-1} \text{Pa}$  の固定条件下で行った。多層膜を形成する場合には、真空蒸着による成膜と同様、真空槽内を大気開放することなく下地層から順番にスパッタリングを行った。膜厚は、事前に行ったスパッタリングより、各元素別に算出したスパッタリングレートから放電時間を決定することにより制御している。表 3-2-1-1 に、事前実験により算出したスパッタリングレートを示す。

表 3-2-1-1 各ターゲット材料のスパッタリングレート

ターゲット材料	放電パワー	スパッタレート
Co	100W	3.0nm/min
Al	100W	5.9nm/min
Mo	50W	4.6nm/min
SiO <sub>2</sub>	300W	2.6nm/min

### 3-1-3 アルコール触媒化学気相成長法による CNT 成長

CNT 成長は、我々の研究グループが作製したアルコール触媒化学気相成長 (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition : ACCVD) 装置により行なった。図 3-1-3-1 及び図 3-1-3-2 に ACCVD 装置の模式図を示し、ACCVD 装置性能仕様を表 3-1-3-1 に、使用した原料アルコール及びガスの純度を表 3-1-3-2 に示す。

図 3-1-3-1 は、初めに我々が作製した ACCVD 装置であり、東京大学の丸山らによって考案された装置を元としている。Ar、エタノール蒸気のガス導入系、石英管リアクター、管状電気炉、ロータリーポンプを使用した排気系で構成した。炭素供給源であるエタノール蒸気のリアクター内への導入量は、リザーバー内のエタノール蒸気量と真空排気系の排気速度のバランスにより決定される管内圧力で制御している。またその圧力は気体の種類や温度によって左右されるピラニゲージではなく、ダイアフラムゲージにて絶対圧を測定している。非常にシンプルな構造になっているが、成長時に圧力と原料ガスを個別に制御することが不可能で、原料ガス導入量が不明であった欠点がある。

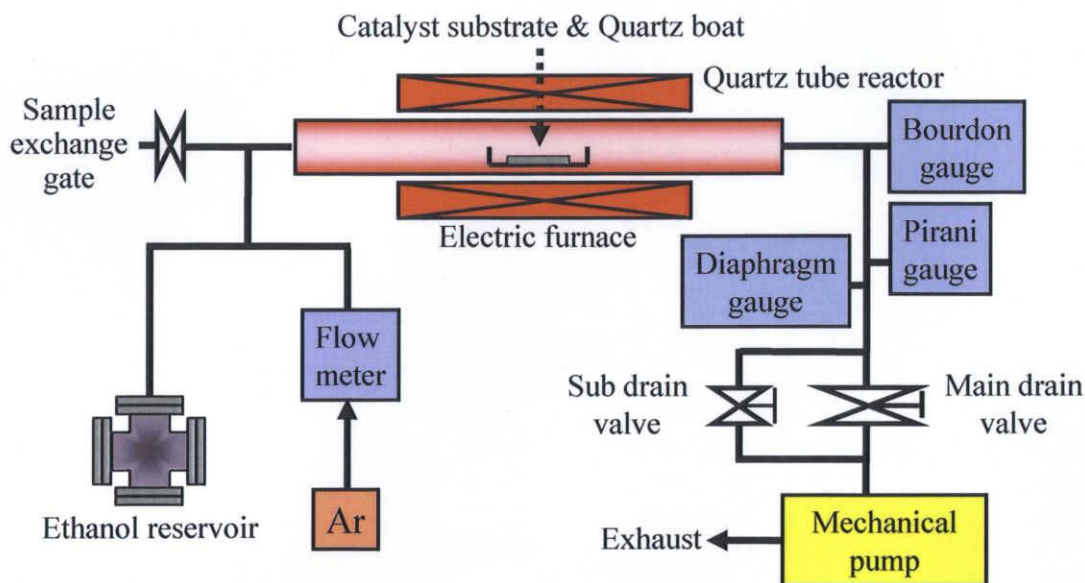


図 3-1-3-1 ACCVD 装置 (圧力制御方式)

図 3-1-3-2 は、図 3-1-3-1 の装置に改良を加えたものであり、エタノール蒸気の導入量を流量計で制御する方式になっている。これにより、管内圧力とエタノール蒸気の導入量を個別に制御することができ、CVD 中に Ar や H<sub>2</sub> の流入が可能となった。またエタノールの導入管内での凝縮による液化を防ぐため、ガス導入系を断熱材で囲み、配管付近にヒーター線を這わせた。さらに、エタノールの入ったリザーバーは、ラバーヒーターで覆い加熱することにより飽和蒸気圧を一定にし、安定したガス導入が可能になっている。

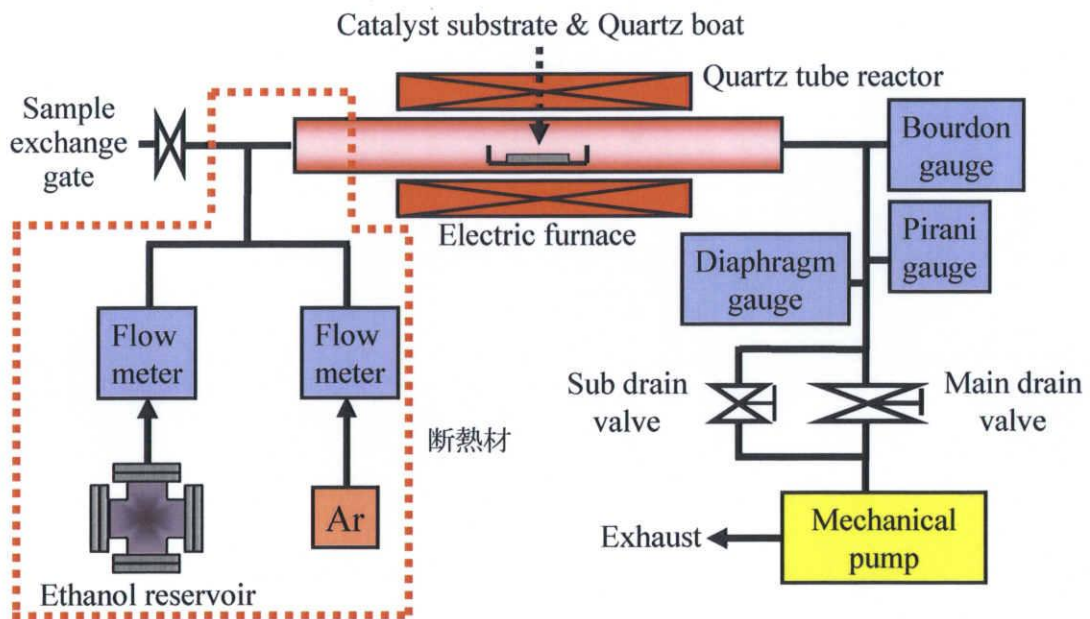


図 3-1-3-2 ACCVD 装置 (流量制御方式)

表 3-1-3-1 ACCVD 装置性能仕様一覧

部品名	製造元	形式	性能仕様
石英ガラス管	—	—	Φ40×L700
管状電気炉	ISUZU	KRO-13K	最高到達温度：250~1150℃
温度調節器	SHIMADEN	SR91	—
サイリスタ	CHINO	JB-2020	—
熱電対	—	—	クロメル—アルメル
ロータリーポンプ	ALCATEL	2005	最高到達圧力：0.004Torr
ピラニ真空計	ULVAC	WP-02	—
隔膜真空計	ULVAC	CCMT-100A	—
ブルドン真空計	KOFLOC	—	—
流量計	KOFLOC	—	—
石英ボート	名城化学工業	—	W20×L77×H11

表 3-1-3-2 使用した原料アルコール及びガス純度

アルコール及びガス種	製造元	純度
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ナカライテック	99.5%
Ar	ジャパンファインプロダクツ	G3
H <sub>2</sub>	ジャパンファインプロダクツ	G1

これらの装置を用いた CNT 成長の方法を装置の方式別に示す。

### (1) 圧力制御方式

石英管内に、サンプル基板を乗せた石英ボートをサンプル交換ゲートから搬入し、ロータリーポンプを用いて管内圧力を  $7 \times 10^{-3}$ Torr 程度に排気する。その後、管内の清浄化のため Ar ガスを大気圧までパージし、再び  $7 \times 10^{-3}$ Torr 程度に排気を行なう。次に、Ar ガスを 300sccm で導入し、5Torr の Ar 雰囲気下で昇温を開始する。管内が目的の CVD 温度に達したら Ar ガスの導入を止め、管内の Ar を排気する。Ar ガスが排気されたら、速やかにエタノール蒸気の導入し、CNT 成長を開始する。このとき、できるだけ迅速にメインドレインバルブの微調整で目的の成長圧力に調整する。成長時間が経過した後、エタノールの導入を止め、Ar ガスを最大流量で導入し、残留エタノール蒸気及びその他の生成物を管外へ出す。なお、ここでの成長時間とは、エタノールの導入したところから導入を止めるまでの時間を指しており、圧力平衡となるまでの時間を含んでいる。約 3 分後、昇温時と同様に Ar ガスを 300sccm で導入しながら、自然冷却にて管内温度が  $80^{\circ}\text{C}$  以下になってから石英ボートに載せた基板を回収し、成長させた CNT の評価を行なった。以上の CVD プロセスを模式化したプロセスタイミングチャートを図 3-1-3-3 に示す。

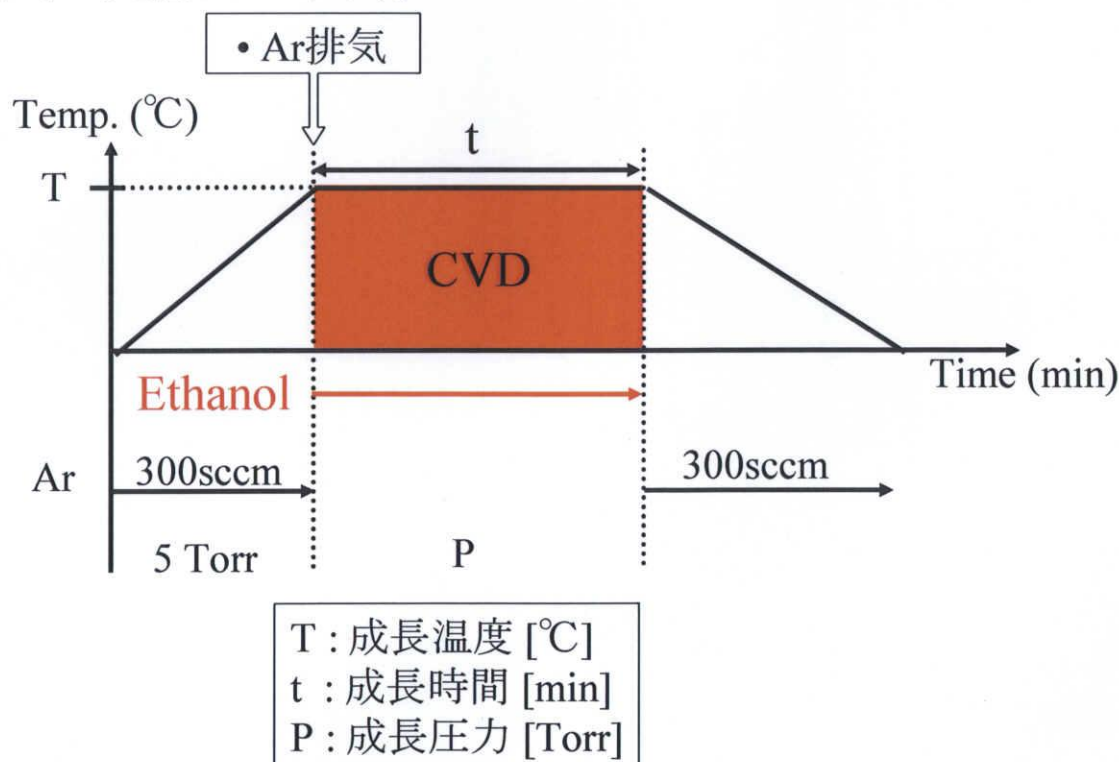


図 3-1-3-3 圧力制御方式でのプロセスタイミングチャート



## (2) 流量制御方式

CNT 成長手順はほぼ (1) 圧力制御タイプと同様であるが、この装置はあらかじめガス導入系を覆う断熱材の内部をヒーター線にて暖め、温度むらを無くしておく必要がある。断熱材内部が均一な温度になった時点 (約 1~2 時間) で、CNT 成長プロセスを開始する。石英管内に、サンプル基板を乗せた石英ボートをサンプル交換ゲートから搬入し、ロータリーポンプを用いて管内圧力を  $7 \times 10^{-3}$  Torr 程度に排気する。その後、管内の清浄化のため Ar ガスを大気圧までパージし、再び  $7 \times 10^{-3}$  Torr 程度に排気を行なう。次に、Ar ガスを 300sccm で導入し、50Torr の Ar 雰囲気下で昇温を開始する。管内が目的の CVD 温度に達したら Ar ガスの導入を止め、管内の Ar を排気し、エタノールを最大流量 (290~320sccm) で導入し、成長圧力まで導入し CNT 成長を行う。成長時間が経過した後、エタノールの導入を止め、Ar ガスを最大流量で導入し、残留エタノール蒸気及びその他の生成物を管外へ出す。なお、ここでの成長時間とは、エタノールの導入し、成長圧力になったところから導入を止めるまでの時間を指しており、圧力平衡となるまでの時間を含んでいない。約 3 分後、昇温時と同様に Ar ガスを 300sccm で導入しながら、自然冷却にて管内温度が  $80^{\circ}\text{C}$  以下になってから石英ボートを回収し、成長させた CNT の評価を行なった。以上の CVD プロセスを模式化したプロセスタイミングチャートを図 3-1-3-4 に示す。

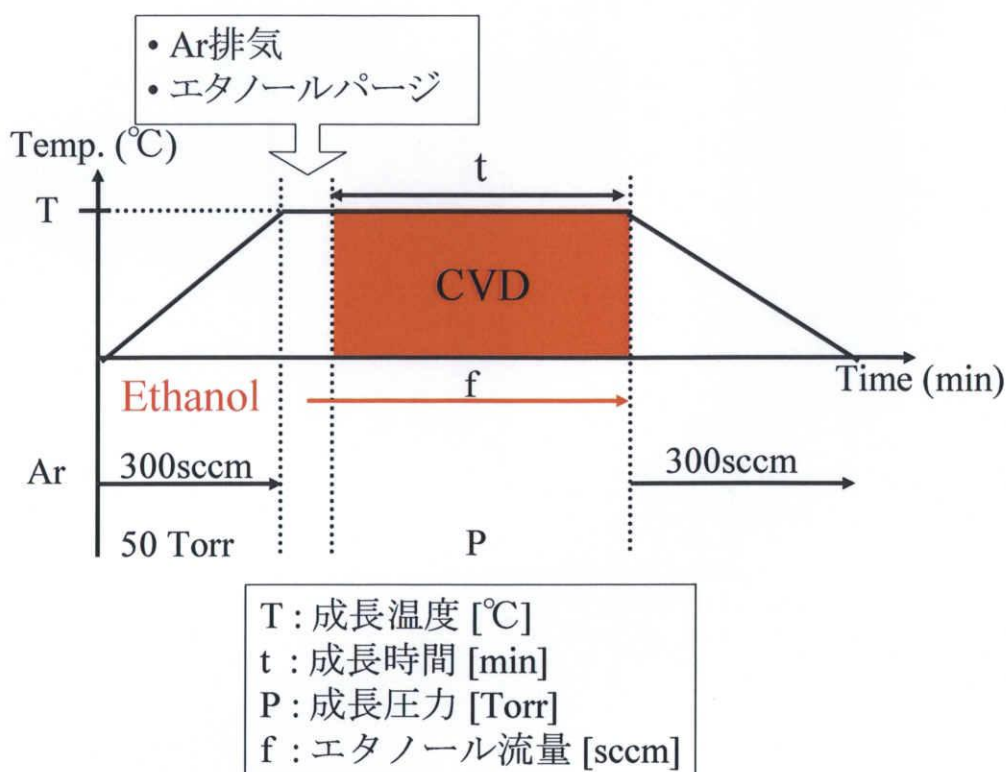


図 3-1-3-4 流量制御方式でのプロセスタイミングチャート

## 3-2 成長させた CNT の評価

ACCVD 法により成長させた CNT の成長形態および構造を、それぞれ走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)および透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)で観察して評価した。

### 3-2-1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

#### 原理

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部は試料構成原子を励起したり電離したりして、反射電子や二次電子、オージェ電子、X 線、光などが発生する。SEM では、これらの発生信号のうち主に試料表面(~10nm)で発生した二次電子を用いる。二次電子を用いることの特徴は、

- 低加速電圧、低照射電流でも発生効率が高く、サンプルへのダメージを抑えられる。
- 焦点深度が深く、立体的な構造観察が可能である。
- 空間分解能が高い。

SEM の原理図を図 3-2-1-1 に示す。試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真空中に飛び出し、検出器によって発生された電界によって集められ、さらに走査コイルの働きにより電子線を二次元で走査することにより像を作り出す。SEM の像のコントラスト、つまり二次電子の発生量は、入射電子の入射角、表面の形状(凹凸)、構成原子の平均原子番号の違いによって決まる。一般に平らな表面よりも傾斜を持ち尖った部分の方が発生効率は大きく、また原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生しやすい。

試料が導電性のものであれば、金属コーティングなどの処理を施さなくても、直接試料を観察できるので、試料作製直後の状態を維持したまま物質構造を観察できること、つまり非破壊観察が可能であることが特徴である。

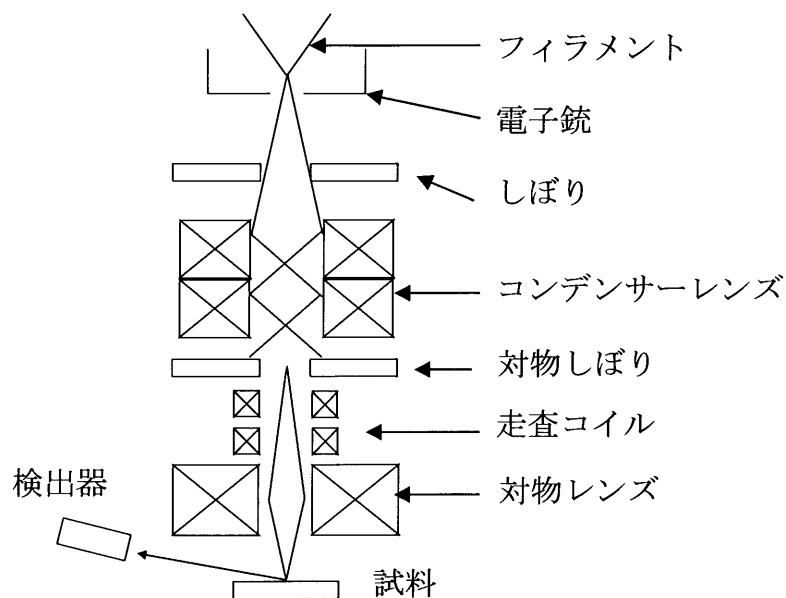


図 3-2-1-1 SEM の原理図

### 観察方法

SEM は日立製作所製 S-4000 を使用した。観察時の加速電圧は 25kV である。試料台には 45° の角度を持つアルミ製の斜め試料台を用いた。試料台への固定は導電性樹脂ペースト(D-550 藤倉化成株式会社)を用いた。SEM の観察は、基板表面に対して斜め 45° 上方からの鳥瞰観察、断面した基板の断面を真横方向からの断面観察を行った。CNT 膜の膜厚はこの断面像より算出した。なお CNT 膜は、成長する CNT 成長量によっての配向性の良いものと悪いものがある。その典型的な SEM 像を図 3-2-1-2 に示し、配向性のよい CNT 膜は垂直配向 CNT 膜、配向性の悪い CNT 膜はランダム配向 CNT 膜とここで定義する。また、ランダム配向 CNT 膜や、垂直配向 CNT 膜ではあるが数本の CNT が突出しているものは、どこまでを CNT 膜と判断するかが難しいため膜厚の算出が困難な場合がある。その典型的な SEM 像と本実験において CNT 膜厚とした部分を図 3-2-1-3 に示す。

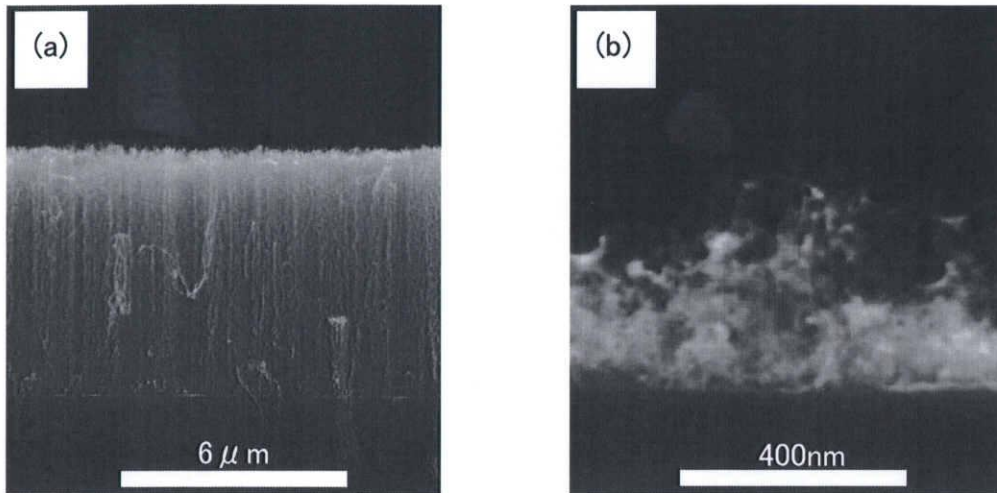


図 3-2-1-2 CNT 膜配向性の定義 (a) 垂直配向 CNT 膜, (b)ランダム配向 CNT 膜

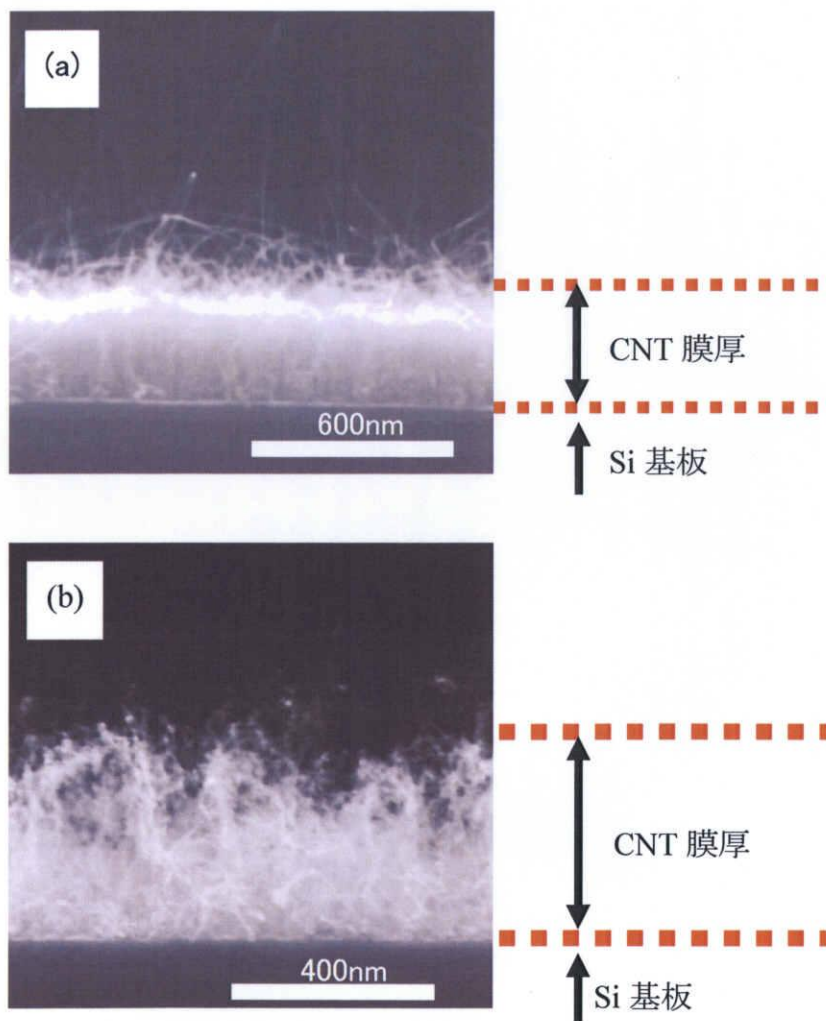


図 3-2-1-3 CNT 膜厚の定義

### 3-2-2 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

#### 原理

電磁レンズによる電子線の集束作用は、光学レンズによる光の集束作用と同じである。従って、TEM の原理は光学顕微鏡と同じである考えることができる。TEM に用いる試料は非常に薄く、高電圧で加速された電子線を利用しているので、試料に電子線が入射すると、何も変化することなく通り抜ける透過電子と試料内部で散乱した散乱電子が発生する。TEM では、この二つの電子を利用して像を得ている。TEM で像が観察できるのは、試料の各部分で散乱に起因する透過率の違いでコントラストをつけているからである。

TEM の原理図を図 3-2-2-1 に示す。電子銃で発生させた電子線は、収束レンズで試料に対する照射角を調整され、試料に入射する。試料を透過した電子および試料内部で散乱された電子を、対物レンズ、中間レンズ、投影レンズで拡大し蛍光スクリーン上に結像し観察する。

TEM は、非常に高い分解能を有しているが、ごく薄い試料ということに制約を受け、破壊性の観察であるといった欠点がある。

#### 観察方法

TEM は Philips 製 CM-120 を使用し、加速電圧は 120kV で操作した。TEM 観察用試料は、以下の手順で作製した。まず、CNT が成長した基板をエタノールに浸し、約 5 分間超音波分散を行う。すると、CNT が Si 基板から剥離し、エタノール中に分散され、エタノールは黒い懸濁液となる。この時、CNT が Si 基板に強固に接触して、剥離しない場合は基板表面をスパチュラーで基板表面を擦って、剥離させる。この液をスポイトで吸い上げ、濾紙上にのせた電子顕微鏡用グリッド（マイクログリッド普及品 日新 EM 製）に 20~30 滴落とし、エタノールを完全に揮発させて観察用試料とした。この間、試料に水分が付着するのを防ぐため濾紙および電子顕微鏡グリッドはホットプレートの上で加熱しながら試料作製を行なった。

### 3-2-3 エネルギー分散型 X 線分析による CNT 内包金属微粒子の元素分析

CCVD 法により成長させた CNT には、触媒金属微粒子が内包されていることは少なくない。この触媒金属微粒子は CNT 成長に大きな役割を担っていることが予想されるため、その元素分析を行うことは CNT 成長機構を理解する上で重要である。そこで、エネルギー分散型 X 線分光 (Energy Dispersive X-ray : EDX) によって、CNT 内包金属微粒子の元素分析を行った。

EDX は試料から発生した特性 X 線を半導体 X 線検出器で分析する方法であり、電子顕微鏡と組み合わせて薄膜試料の X 線分析法として広く用いられている。薄膜試料を用いる特徴は、バルク試料に比べて空間分解能が 2 桁近く高い上に、格子像や回折像などの TEM 観察技法と併用して、視野に対応した微小な領域 (数 nm ~ 数十 nm) の組成分析が行える点である。

試料に入射した電子線は、試料内の電子を励起し、エネルギーの一部を失う。この時構成元素に固有の波長 (エネルギー) を持つ特性 X 線が発生し、この X 線の波長 (エネルギー) を分析することで元素の定性分析ができるものである。また各々のエネルギーについて強度を測定し、標準強度と比較することで定量分析が可能となる。図 3-2-3-1 に EDX のブロックダイアグラムを示す。発生した X 線が Be 窓を介して半導体検出器に入射すると、そのエネルギーに比例した電子・正孔対が検出素子内で発生する。この電荷を FET により電圧信号に変換し、パルスプロセッサーでこの信号をパルス信号に変換する。さらに ADC によってデジタル信号に変換され、マルチチャンネルアナライザー (MCA) によって各エネルギーごとに振り分けられ、スペクトルとして表示される。

EDX は透過型電子顕微鏡 Philips CM120 (120kV) に付属の STEM147-5 型 EDAX CM-120 を用いて分析を行った。

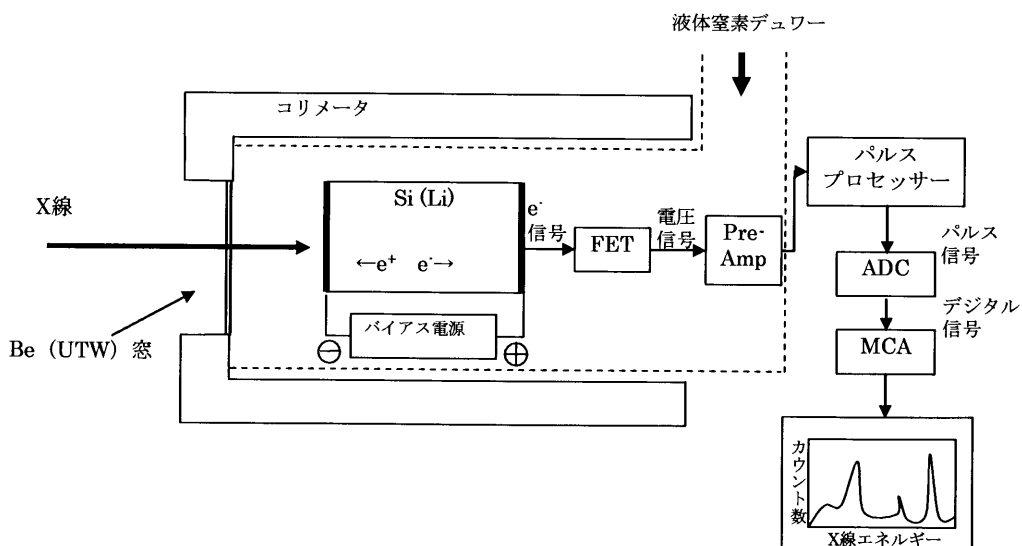


図 3-2-3-1 EDX のブロックダイアグラム

## 第4章 成長パラメーターによるCNT膜厚及び構造の変化

### 4-1 概要

2-1-2 節に CVD の基本的な制御パラメーターを示し、それらのパラメーターが膜の生成速度や均一性に大きな影響を与えることを述べた。ACCVD 法による CNT 成長にも同様のことが考えられ、各種 CVD 条件が成長する CNT の膜厚および構造に大きな影響を与えると考えられる。ACCVD の制御パラメーターには、以下に示すものがある。

- エタノールの導入方式（圧力制御方式、流量制御方式）
- 成長温度
- エタノール圧力（エタノールを導入した時のリアクター内部の圧力）
- エタノール流量
- 成長時間
- 触媒条件（触媒の膜厚、下地層の有無や種類および膜厚）

本章では上記の制御パラメーターのうち、触媒条件以外の ACCVD 装置の制御パラメーターが、成長する CNT の膜厚および構造に与える影響を調査した。

## 4-2 原料ガス導入量の圧力制御方式での実験

はじめに、図 3-1-3-1 に示したエタノールの導入量制御に、圧力制御方式を用いた場合における各種成長条件が CNT の膜厚および構造に与える影響を調査した。触媒薄膜の形成は真空蒸着法により行った。

### 4-2-1 下地層の選定

まず、Si 基板上に Co を 2nm 蒸着した Co(2nm)/Si の基板を用いて、成長温度 700°C、成長圧力 40Torr、成長時間 10 分で CNT 成長を行った。基板の断面 SEM 像を図 4-2-1 に示す。CNT の成長は確認できるものの、その成長量は乏しく、成長方向もランダムであることがわかる。この原因は高い成長温度にあると考えられる。成長温度 700°C では、触媒金属である Co が基板の Si と反応し、Co シリサイドになっている可能性がある。

そこで Si 基板上に、Co と Si の合金化を防ぐ下地層として Ti または Al を 20nm 形成し、その上に Co を蒸着した基板を用い、同条件にて CNT 成長を行った。それらの基板断面 SEM 像を図 4-2-2 に示す。下地層として Ti を 20nm 形成した基板では、CNT が全く成長しなかったことに対し、Al を 20nm 形成した基板では CNT の成長量は著しく増加し、垂直に配向し垂直に配向した CNT が成長していることがわかる。よって、Al は Si と Co の反応を抑制し、高効率な CNT 成長を促進するのに最適な下地層であると考えられる。



図 4-2-1 Co(2nm)/Si 基板で成長させた CNT の SEM 像



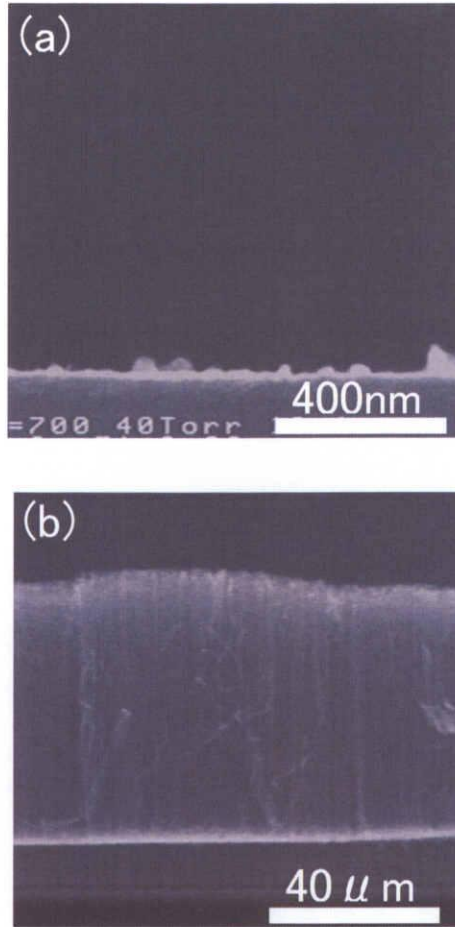


図 4-2-2 下地層を形成した基板を用いて成長させた CNT の SEM 像  
(a)Co(2nm)/Ti(20nm)/Si, (b)Co(2nm)/Al(20nm)/Si

#### 4-2-2 CNT 成長のエタノール圧力依存性

圧力制御方式による CNT 成長において、エタノール圧力は原料であるエタノールの導入量を反映する重要なパラメーターであると考えられる。そこで、エタノール圧力を 5Torr から、室温でのエタノールの飽和蒸気圧に近い 40Torr まで変化させて CNT 膜厚に与える影響を調査した。基板には前節 4-1-1 で CNT 膜厚が最大となった Co(2nm)/Al(20nm)/Si を用いた。成長温度は 700°C、成長時間は 10 分である。

図 4-2-2-1 にエタノール圧力を 5Torr から 40Torr まで変化させて CNT 成長を行った基板の断面 SEM 像を示す。エタノール圧力 5Torr の時には膜状になりかけた CNT 成長が見られ、さらに圧力を上昇させていくと完全に垂直配向 CNT 膜が成長しており、またその CNT 膜厚もエタノール圧力の増加と共に増加していることがわかる。

この基板の断面 SEM 像から見積もった CNT 膜厚を、エタノール圧力の関数として示したものを図 4-2-2-2 に示す。このグラフから CNT 膜厚はエタノール圧力に対して指数関数的に増加していることがわかる。

図 4-2-2-3 に各エタノール圧力で成長させた CNT の TEM 像とそれにより見積もった CNT の平均直径を示す。また、その平均直径をエタノール圧力の関数としてプロットしたものを図 4-2-2-4 に示す。エタノール圧力の増加に伴い指数関数的に増加した CNT 膜厚とは異なり、CNT の直径にはエタノール圧力との相関が見られず、さらにアモルファスカーボンの付着量にも相関が見られないという結果になった。この結果は、炭素供給量（流量）を増やせば、供給過剰となった炭素原料に起因するアモルファスカーボンの付着などにより CNT 直径が増大することを示した堀の結果[13]とは異なっている。

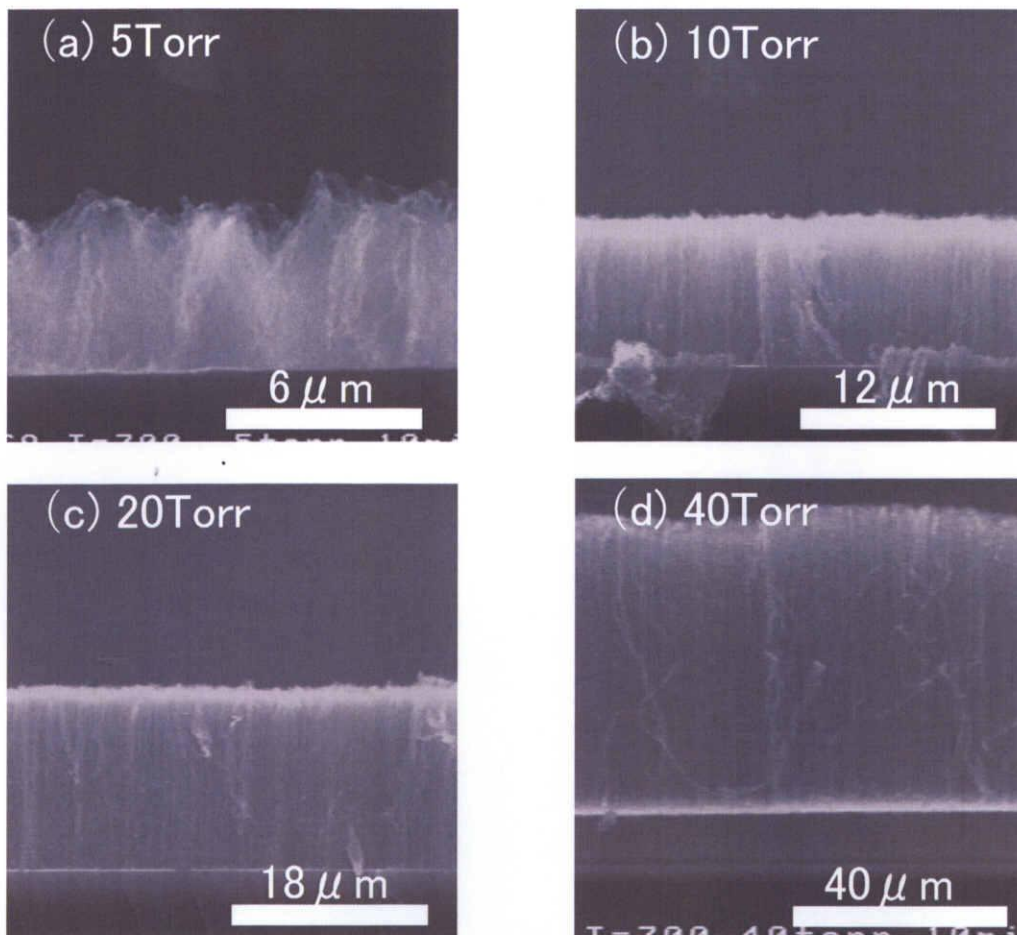


図 4-2-2-1 各エタノール圧力で成長させた基板の断面 SEM 像

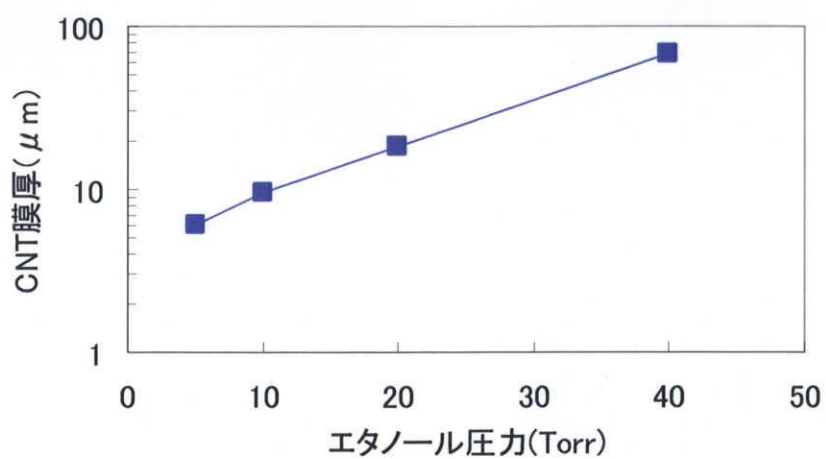


図 4-2-2-2 エタノール圧力に対する CNT 膜厚の変化

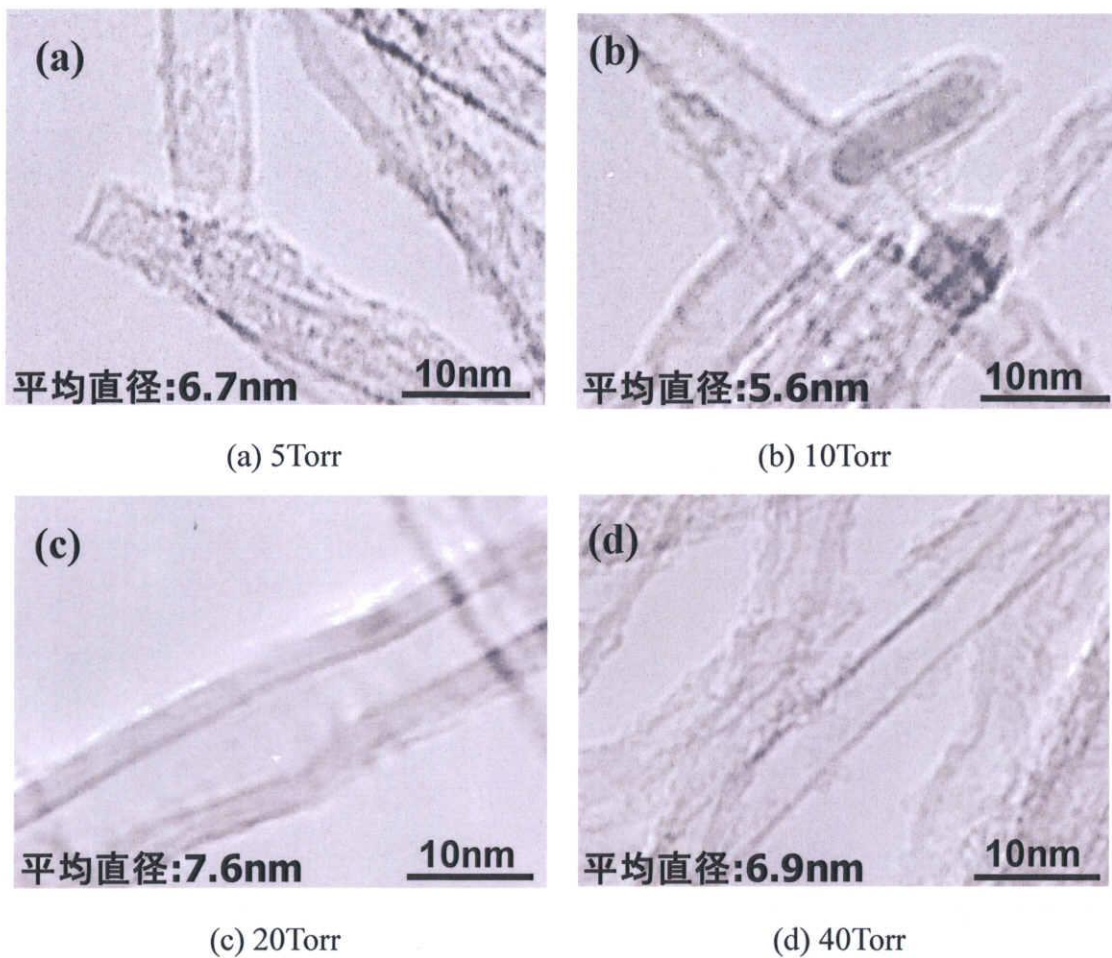


図 4-2-2-3 各エタノール圧力で成長させた CNT の TEM 像

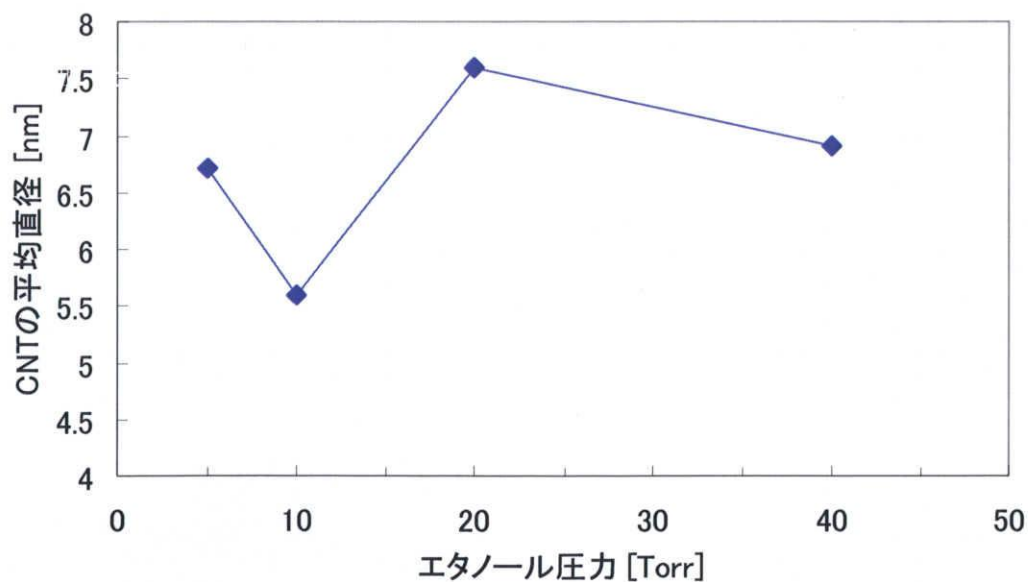


図 4-2-2-4 エタノール圧力に対する CNT 平均直径の変化

#### 4-2-3 CNT 成長の成長温度依存性

CVD 法において膜の堆積温度は、表面反応速度を左右し膜堆積速度を決定する重要なパラメーターである。このことは CNT 成長に関する CCVD 法に拡張して考えることができ、CNT の成長温度は CNT を析出する触媒反応の活性において大きく関与していることが予測される。そこで、成長温度をパラメーターとした実験を行い、CNT 膜厚の成長温度に対する依存性を調査した。エタノール圧力は前項 4-2-2 で CNT 膜厚が最大となった 40Torr、成長時間は 10 分、基板には Co(2nm)/Al(20nm)/Si を用いた。

図 4-2-3-1 に成長温度を 400°C から 800°C まで変化させて CNT 成長を行った基板の断面 SEM 像を示す。400°C から 550°C までは温度が上昇するにつれ、CNT 膜厚は少しずつ増加しており、CNT の配向性もランダム配向から垂直配向へと遷移していることがわかる。さらに温度を上昇させると、600°C からは垂直配向 CNT 膜が成長しており、700°C までその膜厚は著しく増加する。さらに温度を上昇させると、成長する CNT 膜厚は減少し、800°C においては、ランダム配向 CNT 膜になっている様子が見られる。この膜厚の変化を横軸に成長温度、縦軸に成長した CNT 膜厚をとったグラフにしたものを図 4-2-3-2 に示す。このグラフから CNT 膜厚が成長温度に対し、弱く依存する領域 I、強く依存する領域 II、CNT 膜厚が減少する負の依存性を示す領域 III、の 3 領域に分類することができる。この 3 領域の存在は、横軸に温度の逆数、縦軸に CNT 膜厚の対数表示をとる図 4-2-3-3 に示す Arrhenius プロットをとるとより明確になる。またこのプロットは、II の領域においてやや飽和傾向を示していることから、この領域では供給律速状態であると推測される。

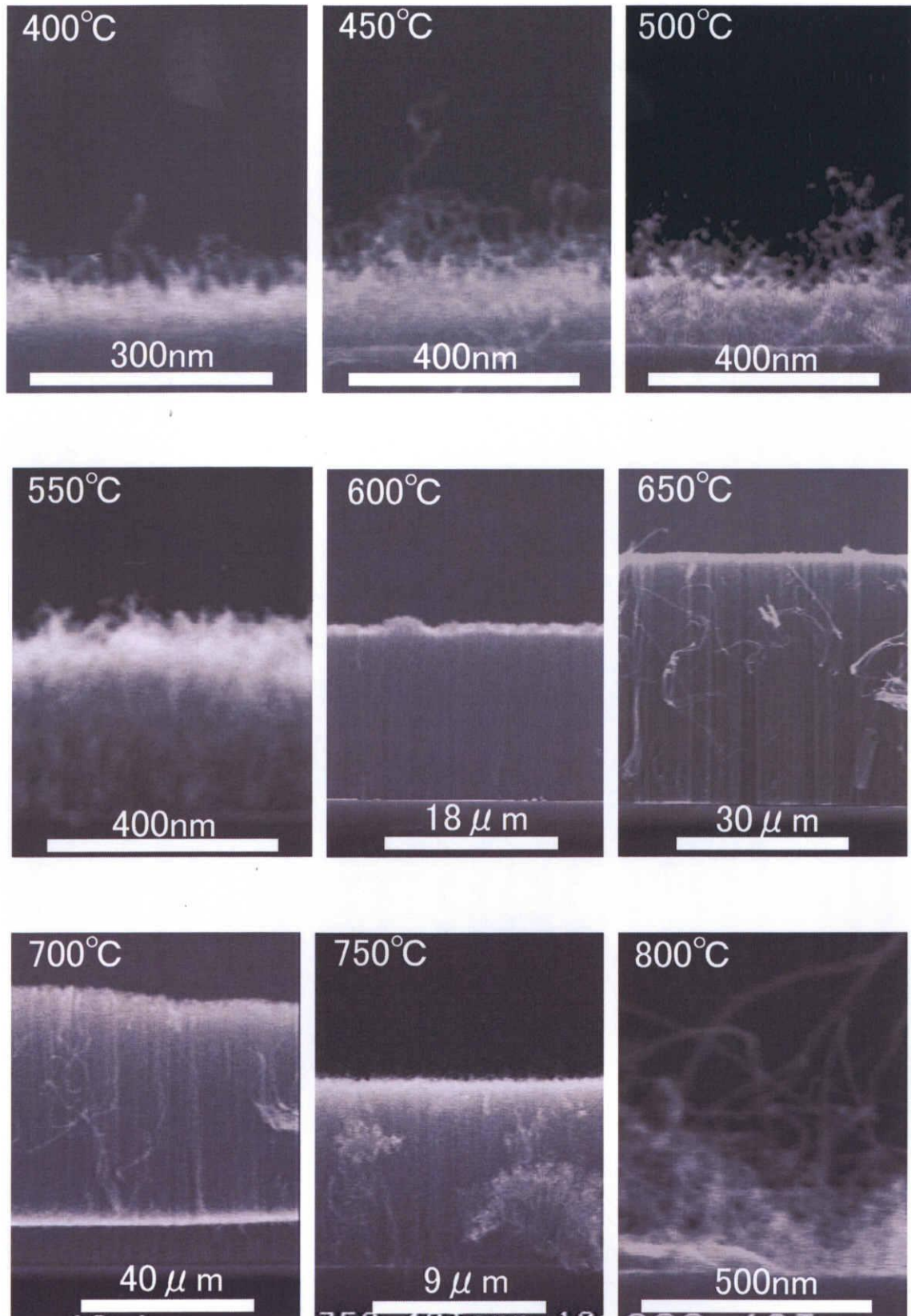


図 4-2-3-1 各成長温度で成長させた基板の断面 SEM 像

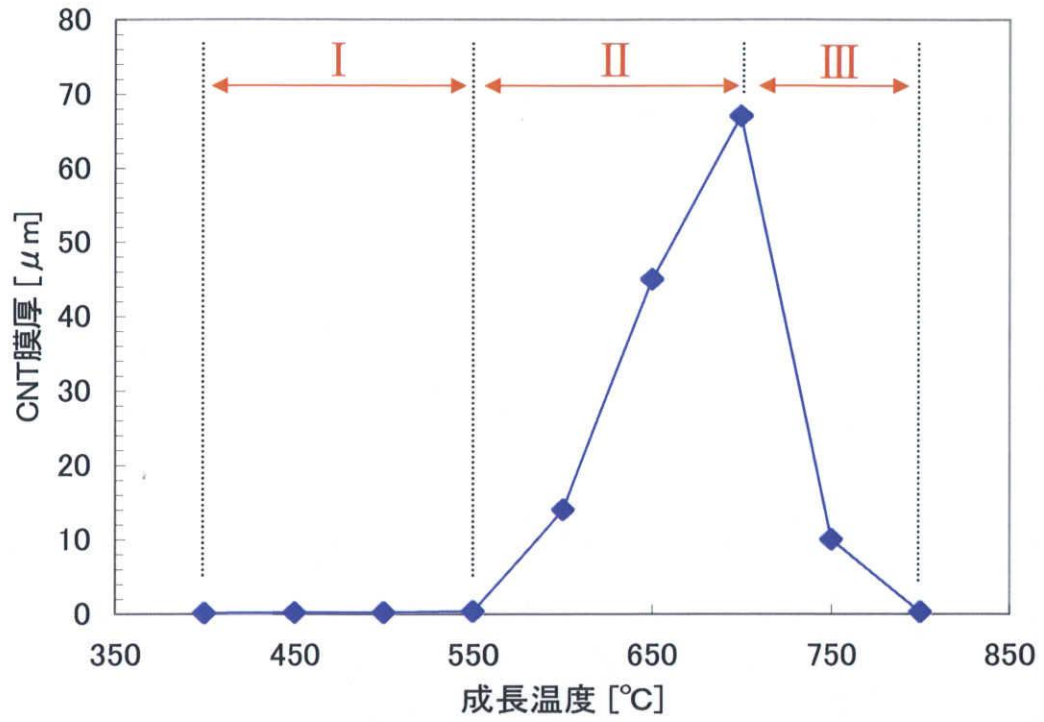


図 4-2-3-2 成長温度に対する CNT 膜厚の変化

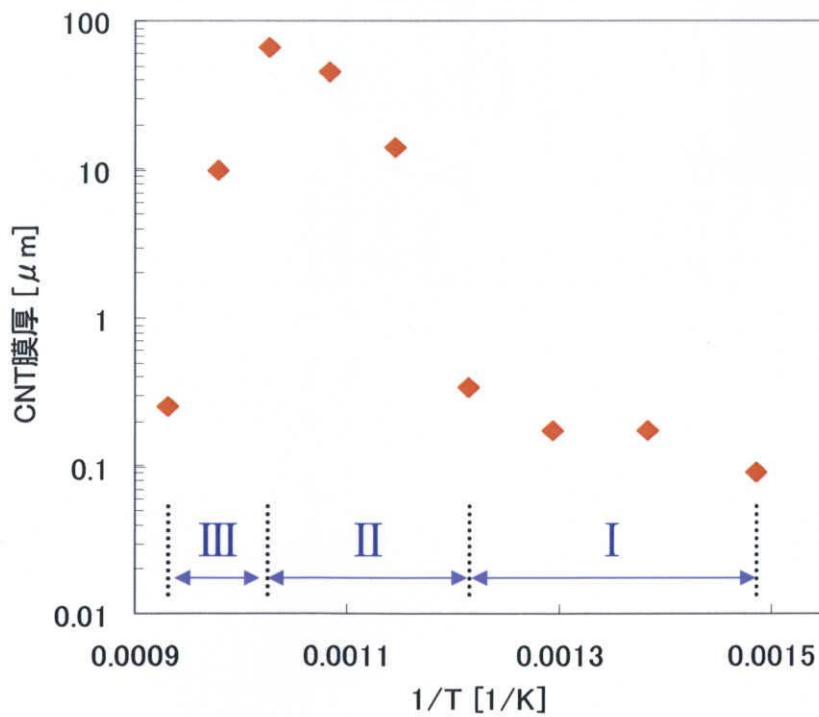


図 4-2-3-3 成長温度に対する CNT 膜厚の変化(Arrhenius プロット)

### 4-3 原料ガス導入量の流量制御方式での実験

4-2 節の原料ガス導入量の圧力制御方式の実験において、以下の成長パラメーターが CNT 成長に及ぼす大まかな傾向は把握できた。

- エタノール圧力について

エタノールの導入量を決定するエタノール圧力を増加させると、成長する CNT 膜厚は指数関数的に増加する、つまり CNT 膜厚に対してエタノール圧力依存性が存在した。また、成長する CNT の平均直径にはエタノール圧力依存性が存在しない。

- 成長温度について

成長する CNT 膜厚が成長温度に対して、弱く依存する領域 (400~550°C)、強く依存する領域 (550~700°C)、CNT 膜厚が減少する負の依存性を示す領域 (700~800°C) の三つの領域が存在する。

しかし、CNT 成長の制御を試みる上で不確かな問題点が存在している可能性がある。まず、エタノールの導入量である実流量が不明であることである。原料ガス導入量の圧力制御方式において、リアクター内へのエタノール導入量は、エタノールリザーバー内のエタノール蒸気の圧力と真空排気系の排気速度のバランスによって決定される。エタノールリザーバー内のエタノール蒸気の圧力、すなわち飽和蒸気圧はリザーバー内の温度の関数であり、室温などの影響を受ける。その結果として、成長時の圧力は同じでも、管内に導入されるエタノール蒸気の流量は変化している可能性を否定できない。もうひとつは、触媒膜厚の精度が不明確である点である。真空蒸着法での触媒薄膜や下地膜の形成は近似計算によって膜厚を求めているので、膜厚の信頼性の乏しく微小な膜厚の変化をコントロールできないことである。そこで、この問題を解決するため以下の改良を加えた。

- ACCVD 装置においては流量計を増設し、実流量を計測できるようにした。
- エタノールリザーバーをラバーヒーターで覆い、エタノール導入系の配管にヒーター線を這わせ、ガス導入系を断熱材で覆った (図 3-1-3-2)。これらにより CVD 中の液温変化に伴う飽和蒸気圧の変化を改善し、配管内でのエタノールの液化を予防できる。
- 触媒薄膜および下地膜形成には、RF マグネトロンスパッタ法を用いた。これにより、精密な膜厚制御が可能になり、高融点金属の形成も可能にした。

この節では、上記で述べたように図 3-1-3-2 に示す流量制御方式の ACCVD 装置を用い、各種の成長パラメーターが CNT 成長及び CNT 構造に及ぼす影響を調査した。



#### 4-3-1 CNT 成長のエタノール流量依存性

炭素供給源であるエタノールの流量は、CNT の成長において最も重要なパラメーターであると考えられる。そこで、エタノールの流量をパラメーターとし、これが成長する CNT の膜厚や構造がどのように変化するのかを調査した。成長温度は 700℃、成長圧力は 40Torr、成長時間は 10 分とし、基板には Co(1nm)/Al(2nm)/Si を用いた。

#### 実験結果

図 4-3-1-1 にエタノール流量を 50sccm から 250sccm まで変化させて成長させた基板の断面 SEM 像を示す。いずれのエタノール流量においても、CNT は垂直配向しており、その膜厚はエタノール流量 200sccm まで、流量の増加とともに増加する。エタノール流量を 250sccm まで増やすと、増加し続けていた CNT 膜厚は減少していることがわかる。この CNT 膜厚の変化を横軸にエタノール流量、縦軸に CNT 膜厚をとりプロットしたものを図 4-3-1-2 に示す。エタノール流量 150sccm までは、流量と CNT 膜厚の間にほぼ完全な比例関係が観られる。エタノール流量 200sccm ではやや飽和傾向を示しており、エタノール流量 250sccm では CNT 膜厚は減少していることがわかる。

図 4-3-1-3 にエタノール流量 50sccm、200sccm、250sccm で成長した CNT の TEM 像を示す。この TEM 像から、平均直径はすべてほぼ 4nm で SWNT や DWNT などの層数の少ない CNT を中心に成長していることがわかる。また、エタノール流量に対する CNT 直径や層数の依存性は見られない。しかし、アモルファスカーボンの付着量に違いが見られる。50sccm で成長させた CNT は、アモルファスカーボンの目立った付着は見られないが、200sccm になると多少付着しているように見える。さらに流量を 250sccm まで増やすと多量のアモルファスカーボンの付着が見られた。

#### 考察

図 4-3-1-3 からアモルファスカーボンの付着量に違いが見られた。このアモルファスカーボンの付着は供給過剰状態であることを示していると考えれば、図 4-3-1-2 に示す CNT 膜厚に対するエタノール流量依存性が理解できる。エタノール流量が 150sccm までは供給律速状態であり、原料供給された分だけ CNT が成長する。流量を 200sccm まで増やすと供給過剰状態になり、熱分解により生じ、CNT 成長に使われなかった過剰分の炭素原子がアモルファスカーボンとなって付着していくことにより触媒が失活し、CNT 膜厚の増加量は飽和傾向を示す。供給過剰状態であるにも拘らず、さらに流量を 250sccm まで増加すると、より多くのアモルファスカーボンが付着することにより触媒の失活を導き、早い段

階で成長が止まることにより CNT 膜厚が減少すると考えられる。

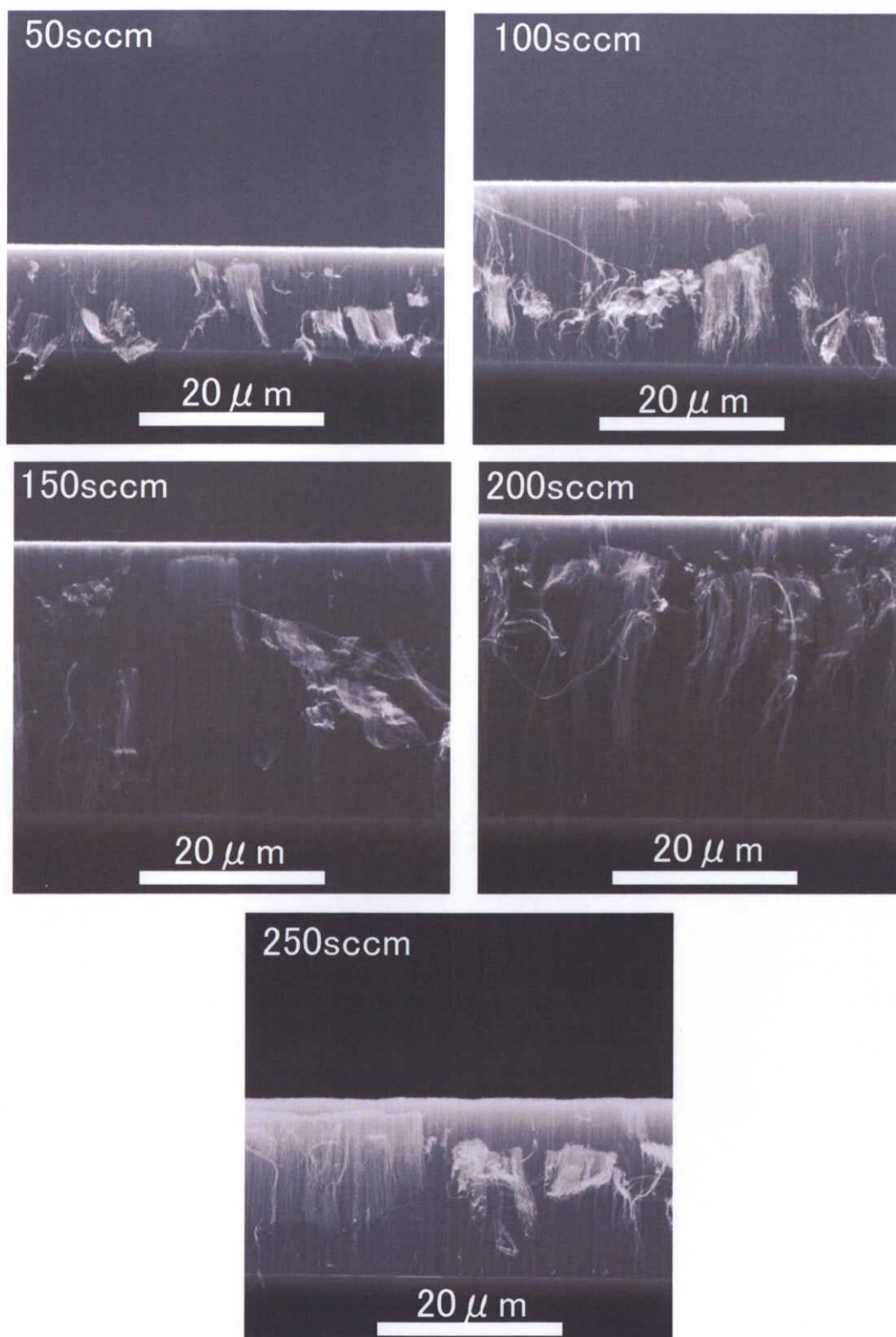


図 4-3-1-1 各エタノール流量で成長させた基板の断面 SEM 像

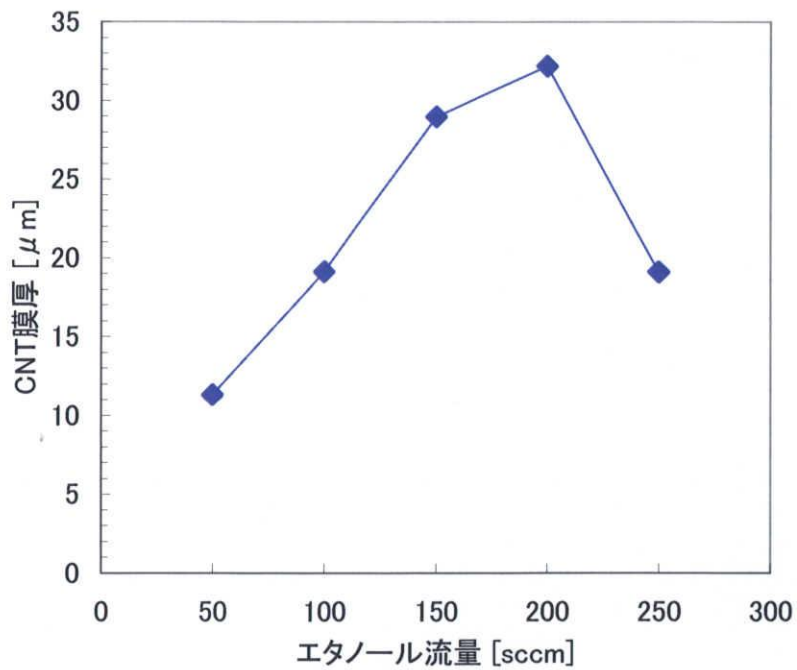
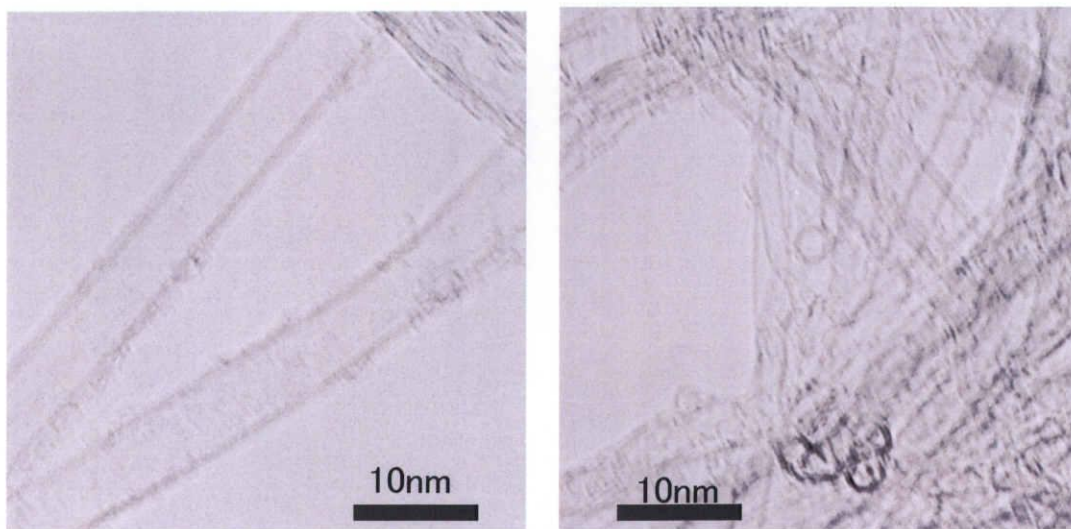
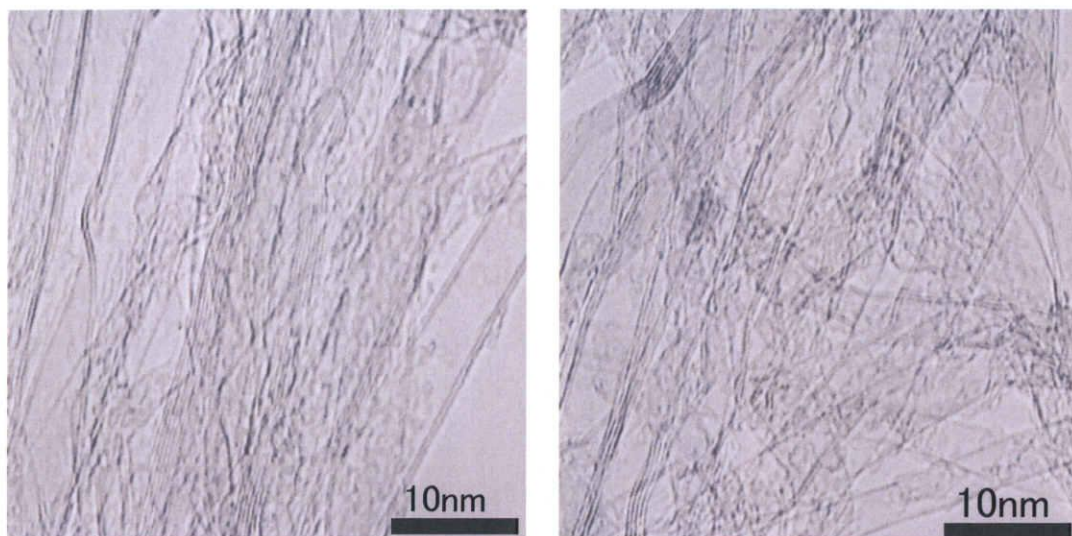


図 4-3-1-2 エタノール流量に対する CNT 膜厚の変化

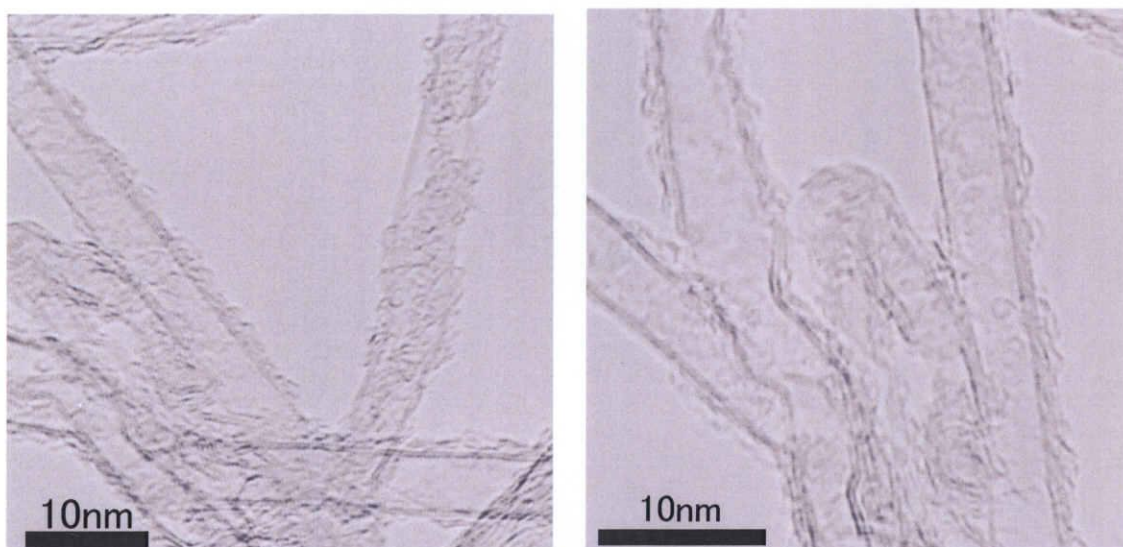


(a) エタノール流量 50sccm

図 4-3-1-3 各エタノール流量で成長させた CNT の TEM 像



(b) エタノール流量 200sccm



(c) エタノール流量 250sccm

図 4-3-1-3 各エタノール流量で成長させた CNT の TEM 像 (続き)

#### 4-3-2 CNT 成長のエタノール圧力依存性

4-2-2 項で示したとおり、圧力制御方式においては、成長する CNT 膜厚はエタノール圧力に対して指数関数的に増加することがわかった。また、CNT 直径のエタノール圧力に対する依存性は見られなかった。同様の結果が、原料ガス導入量の流量制御を行う場合についても観られるのかは不明である。そこで、エタノール流量を一定とし、エタノール圧力をパラメーターとした実験を行った。成長温度は 700°C、成長時間は 10 分、基板には Co(1nm)/Al(2nm)/Si を用いた。またエタノール流量は前項 4-3-1 において、供給律速状態であった 50sccm と供給過剰状態であった 250sccm の 2 種類について実験を行った。

#### 実験結果

図 4-3-2-1 にエタノール流量 250sccm について、エタノール圧力を 1Torr から 40Torr まで変化させて成長させた基板の断面 SEM 像を示す。また、図 4-3-2-2 にはエタノール流量 50sccm について、エタノール圧力を 10Torr から 40Torr まで変化させて成長させた基板の断面 SEM 像を示す。それぞれの流量、全てのエタノール圧力において垂直配向 CNT 膜が成長している様子がわかる。この膜厚の変化を横軸に成長圧力、縦軸に成長した CNT 膜厚としてプロットしたグラフを図 4-3-2-3 に示す。

エタノール流量 250sccm において、エタノール圧力を 1Torr から 10Torr まで 10 倍に上昇させると、CNT 膜厚もほぼ 10 倍になっている。20Torr まで上昇させると CNT 膜厚は増加しているが、10Torr で成長させた CNT 膜厚の二倍には達しておらず、膜厚増加量はやや飽和傾向になっていることがわかる。30Torr まで上昇させると、CNT 膜厚はほとんど増加せず、膜厚増加量は完全に飽和している。さらに 40Torr まで上昇させると、ごくわずかであるが CNT 膜厚は減少していた。

エタノール流量 50sccm においては、エタノール圧力を 10Torr から 20Torr まで 2 倍上昇させると、CNT 膜厚も 2 倍になっている。30Torr まで上昇させると、膜厚増加量はやや飽和傾向を示しているものの、CNT 膜厚は大幅に増加している。さらにエタノール圧力を 40Torr まで上昇させると CNT 膜厚は減少した。

図 4-3-2-4 に、エタノール流量 250sccm において、10、20、30 および 40Torr の各エタノール圧力で成長させた CNT の TEM 像を示す。これらの TEM 像から平均直径を求めると、10Torr では 3.3nm、20Torr では 4.1nm、30Torr では 5.6nm、40Torr では 4.8nm となった。この CNT の平均直径の変化を図 4-3-2-5 に示す。またこれらの TEM 像からエタノール圧力の増加とともに CNT に付着したアモルファスカーボンの量が増加していることが解る。

## 考察

CNT の膜厚が成長圧力に比例して増加するのは、触媒に入射する原料ガス分子量が圧力に比例する[33]ことに起因すると考えられる。供給律速であれば原料ガスの分解が即座に行われ、入射する原料ガス分子の量だけ CNT が成長する。しかし、エタノール流量 50sccm の場合の CNT 膜厚の流量依存性で、この触媒に入射する原料ガス分子量の理論だけでは説明できない特性が観られる。それは図 4-3-2-3 のエタノール流量 50sccm における CNT 膜厚の増加量はエタノール圧力の増加に伴い飽和 (20~30Torr)、減少 (30~40Torr) という傾向を示すことである。前項 4-3-1 でエタノール流量 50sccm、エタノール圧力 40Torr の場合は、供給律速状態であることを示した。このことは、エタノール流量 50sccm においてエタノール圧力 40Torr 以下の条件はすべて供給律速状態、つまり圧力の上昇に比例して CNT 膜厚も増加することを示しており、今回の実験結果と矛盾している。よって、触媒に入射する原料ガスの分子量以外に成長圧力に追従して変化するパラメーターが存在することになる。流量を一定として圧力を変化させた場合、原料ガス分子量以外に変動するものとして考えられるのは、流速である。CNT 膜厚のエタノール圧力依存性の結果を考察するには、触媒に入射する原料ガス分子量と流速の 2 つを考慮に入れる必要がある。

まず、図 4-3-2-3 に示した CNT 膜厚のエタノール圧力依存性についての考察を行う。エタノール圧力を上昇させると触媒微粒子に入射する、原料ガスの分子量と気相での熱分解により生じた副生成物の分子量が増加する。原料ガスの分子量の増加は CNT 膜厚を増加させるにはプラスの要因であるが、副生成物の分子量の増加は CNT 成長を阻害するマイナスの要因と考えられる。このそれぞれの要因に流速の効果を考慮した CNT 膜厚増加レートの変化を図 4-3-2-6 に示す。副生成物に関する CNT 膜厚の増加レートは、常に負の傾きを持っており、圧力を上昇させると、流速が遅くなることから副生成物が基板付近に長くとどまるようになると考えられ、その負の傾きは圧力の上昇に伴い増加する。原料ガス分子量に関する CNT 膜厚増加レートはエタノール流量 50sccm においては、すべての圧力で供給律速状態であることから、流速の影響は受けず、CNT 膜厚増加レートは一定の傾きを持つ。エタノール流量 250sccm においては、図 4-3-2-4 に示した TEM 像で圧力の増加に伴い、徐々にアモルファスカーボンの付着量が増加しており、このアモルファスカーボンの付着は触媒の失活を導くことから、原料ガス分子量に関する膜厚増加レートは飽和する傾向を示すと考えられる。よって、成長する CNT 膜厚はそれぞれの流量に対する、原料ガス分子量と副生成物に関する膜厚増加レートを足し合わせたものとなり、図 4-3-2-3 に示す特性になると考えられる。

次に、エタノール流量 250sccm において、CNT 直径が増減したことについて

考察する。エタノールの圧力の変化に伴い変化するパラメーターは流速や触媒に入射する原料ガス分子量および副生成物分子量だけではない。基板および触媒に伝わる熱量は、圧力に比例すると考えられる。このことは、エタノール圧力の変化に伴う熱伝導率の変化で基板の温度、すなわち触媒の温度が変化していることを示唆している。一般に、成長温度を上昇されると形成される触媒微粒子のサイズは大きくなると言われており、このことを圧力の変化に当てはめると、熱伝導率の高い状態、つまり圧力の高い場合ほど大きな触媒微粒子を形成すると考えられる。よって、エタノール圧力を上昇させると形成される微粒子のサイズが大きくなり、その結果として成長する CNT の平均直径が大きくなると考えられる。しかしこの考察では、エタノール圧力 30~40Torr の間で観られる、CNT の平均直径の減少は説明できない。そこで考えられるのが、副生成物による CNT のエッチング効果である。図 4-3-2-7 に図 4-3-2-4 (d) の一部分を拡大したものを示す。四角で囲った部分においてグラファイト層が剥ぎ取られたように欠損しているように見える。これは CNT 成長が停止しているにも係わらず、副生成物が存在しているため、その副生成物が CNT の炭素と反応し、見かけ上 CNT の直径が減少するのではないかと考えられる。またエタノール圧力 30Torr で成長させた CNT の内径とエタノール圧力 40Torr で成長させた CNT の内径が約 3.8nm で一致していることから、エタノール圧力の増加による CNT 平均直径の減少はエッチング効果である可能性が非常に高い。

上記のことから分かるように、CNT の膜厚や構造を制御には炭素供給源導入量を直接反映する流量だけでなく、圧力も重要なパラメーターであることを示している。本研究においては、CNT 直径を変化させるには、流量よりも圧力を変化させたほうが有効であると思われる。

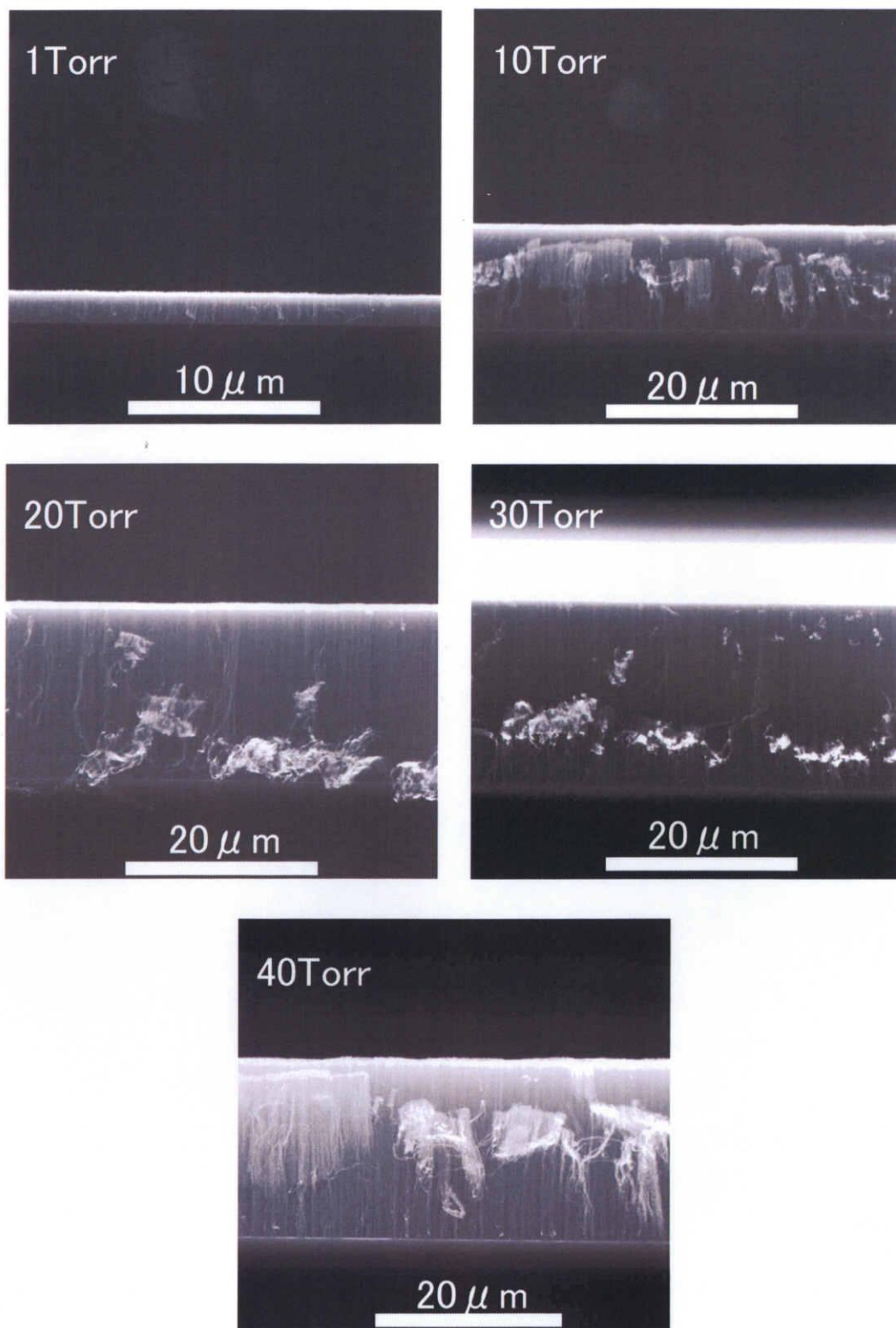


図 4-3-2-1 エタノール流量 250sccm にて  
各成長圧力で成長させた基板の断面 SEM 像



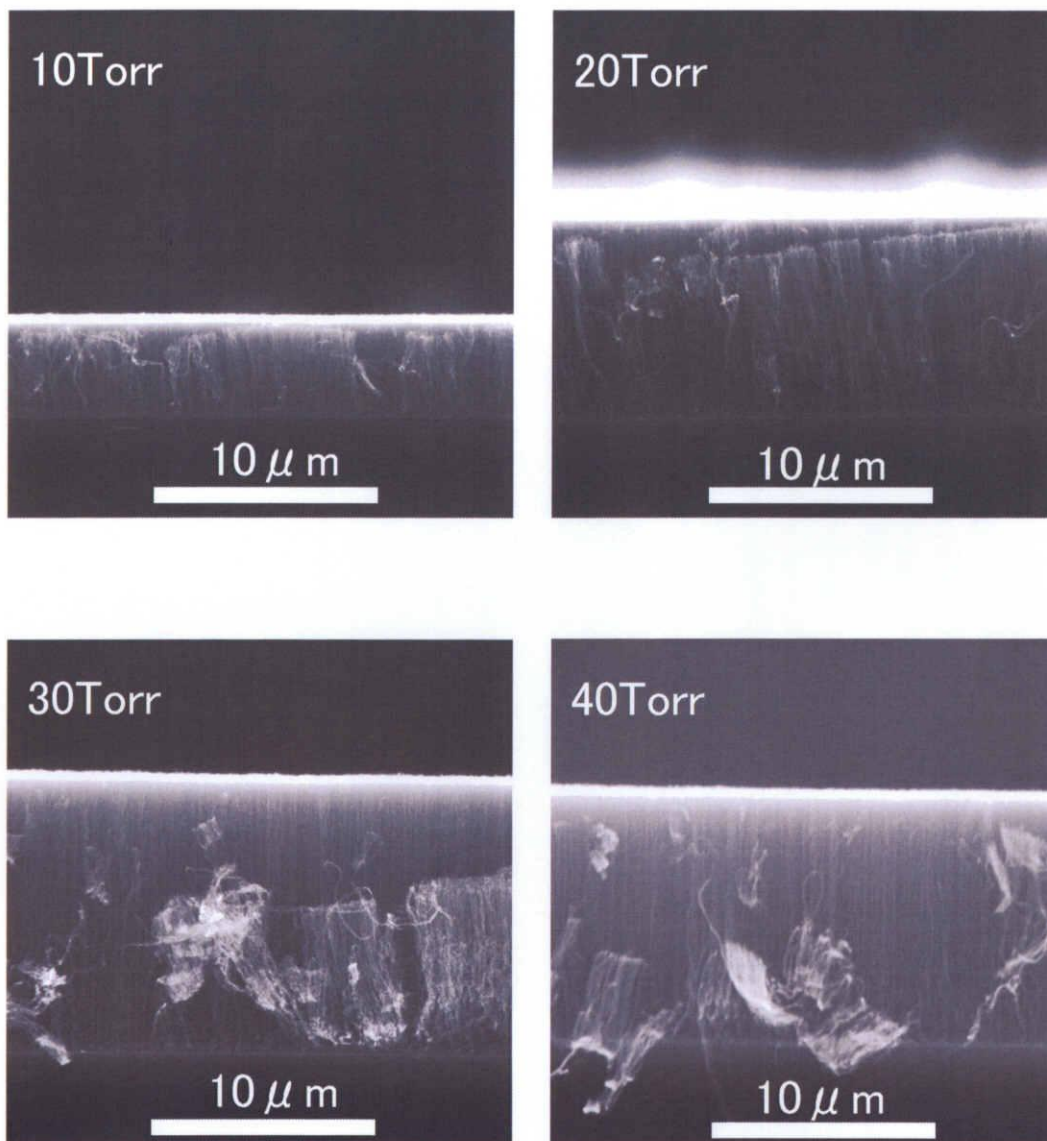


図 4-3-2-2 エタノール流量 50sccm にて  
各成長圧力で成長させた基板の断面 SEM 像

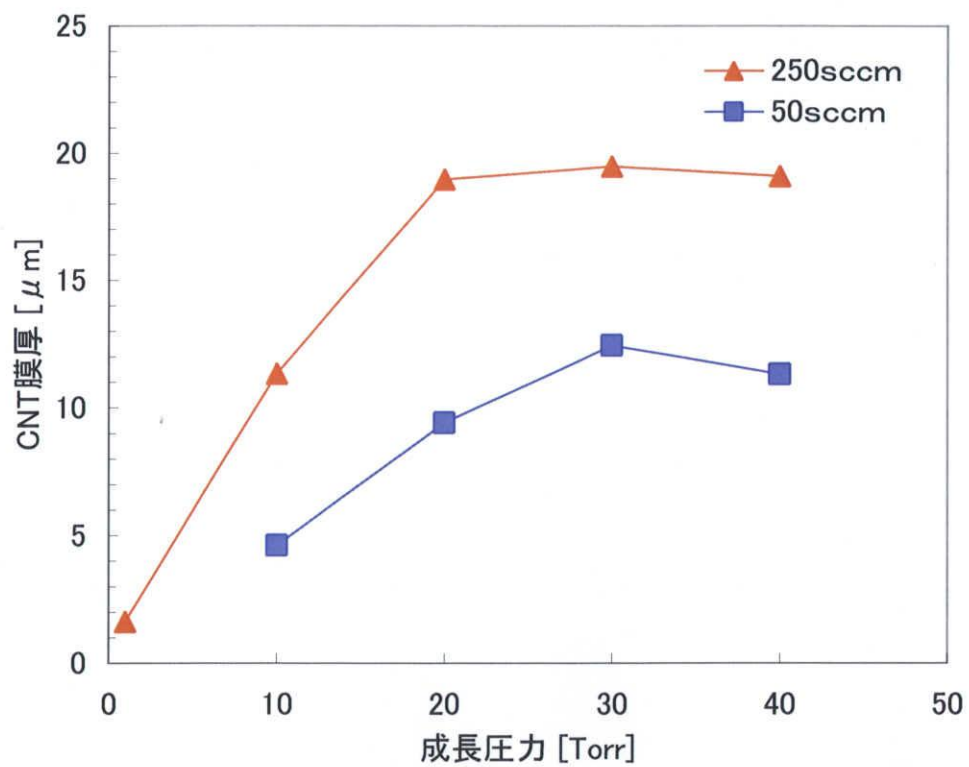
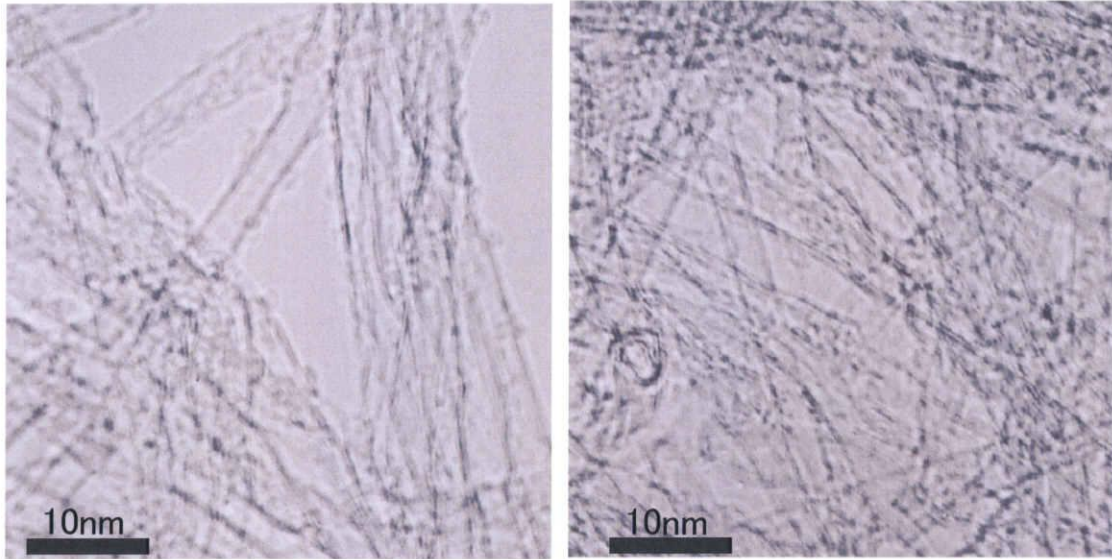
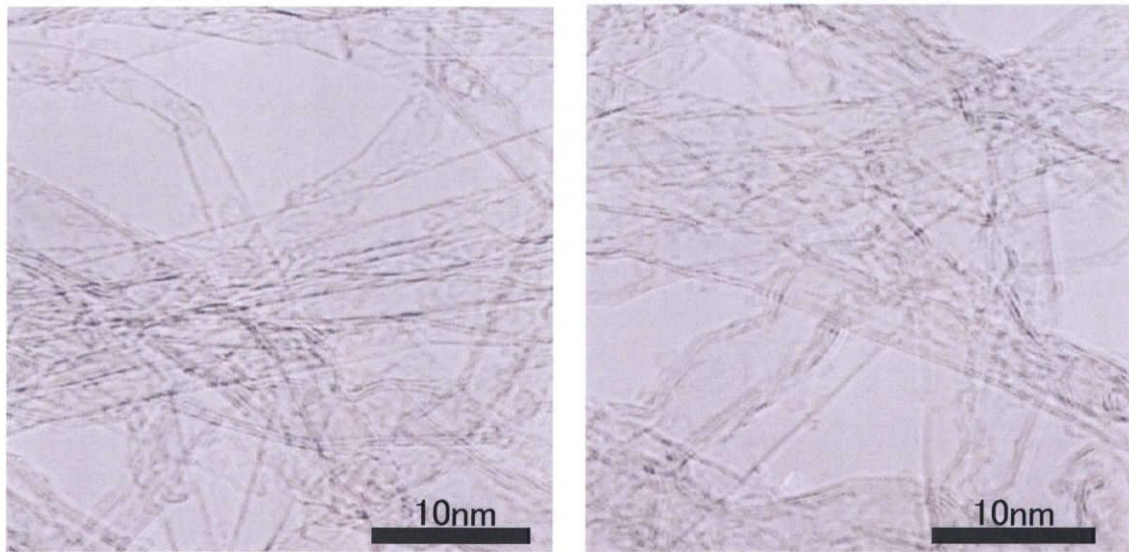


図 4-3-2-3 成長圧力に対する CNT 膜厚の変化

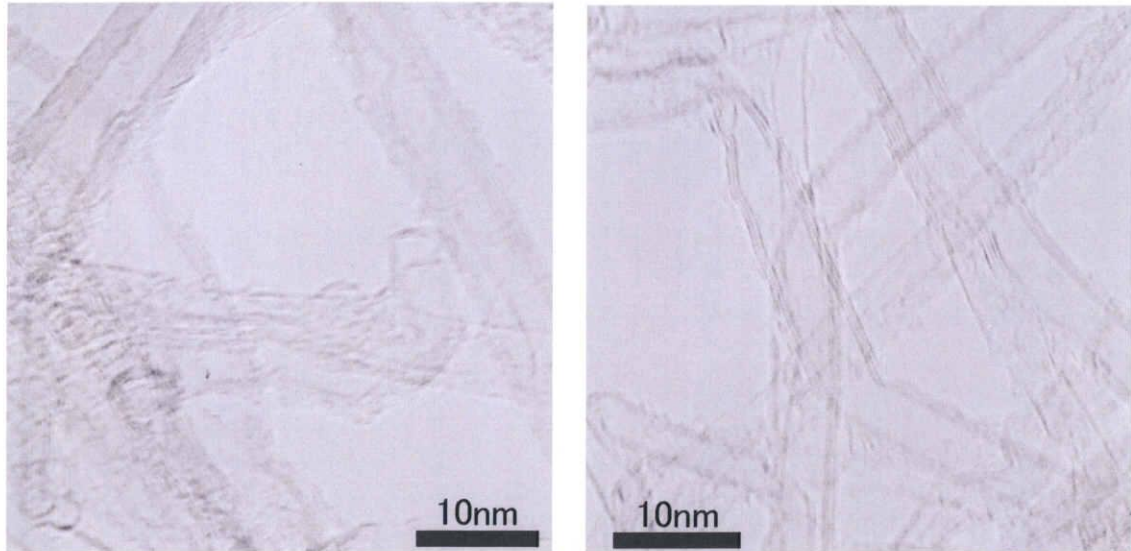


(a) 成長圧力 10Torr

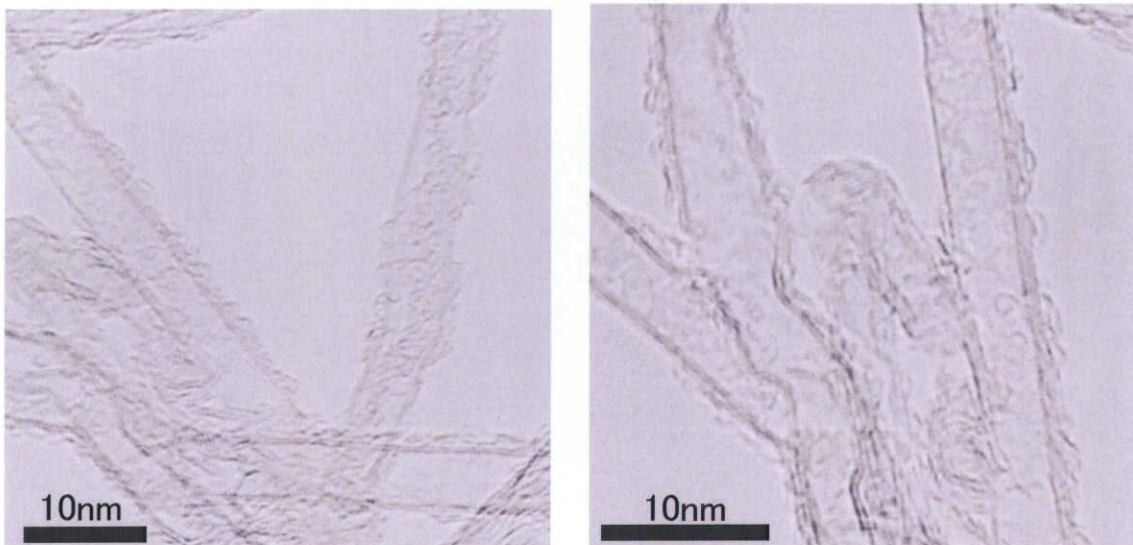


(b) 成長圧力 20Torr

図 4-3-2-4 各成長圧力で成長させた CNT の TEM 像



(c) 成長圧力 30Torr



(d) 成長圧力 40Torr

図 4-3-2-4 各成長圧力で成長させた CNT の TEM 像 (続き)

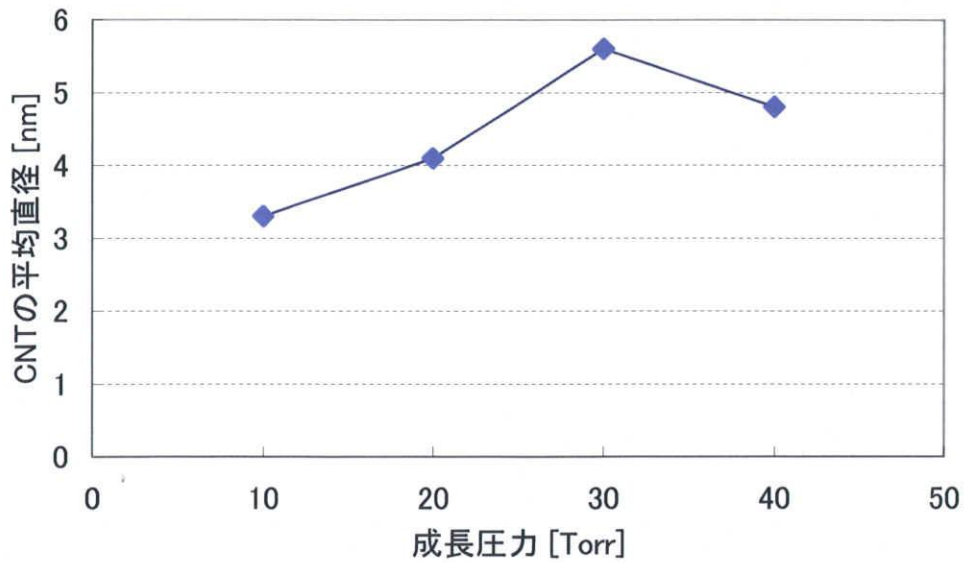


図 4-3-2-5 成長圧力に対する CNT 平均直径の変化

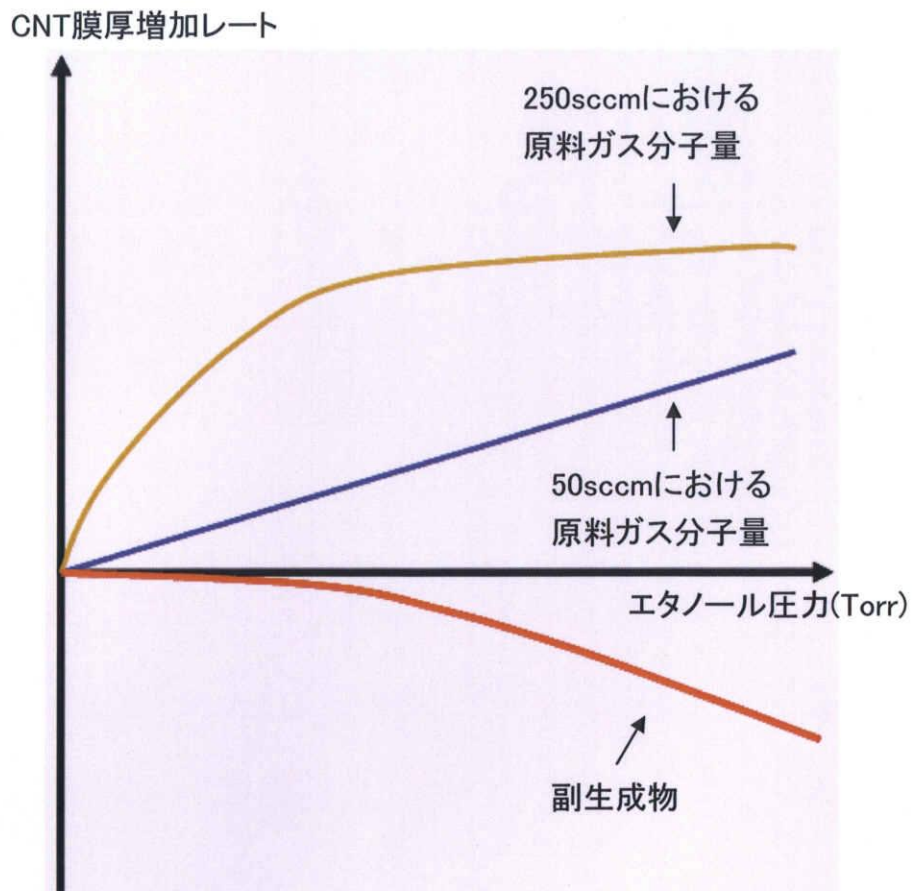


図 4-3-2-6 エタノール圧力に対する CNT 膜厚増加レートの変化

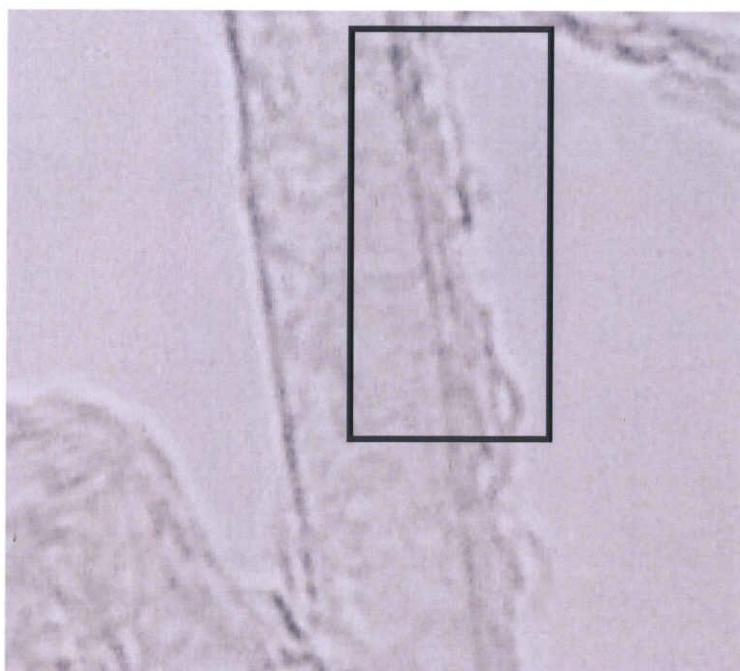


図 4-3-2-7 CNT のエッチング部分

### 4-3-3 CNT 成長の成長温度依存性

4-2-3 項からもわかるように、成長温度は CNT の膜厚を大きく変動させるパラメーターの一つである。本節で述べている、流量制御方式の ACCVD 装置を用いる場合の CNT 成長においても同様に CNT 膜厚は成長温度に大きく影響を受けることが予想される。そこで、ここでは CNT 成長の温度依存性について述べる。

エタノール流量は 250sccm、エタノール圧力は 10Torr もしくは 40Torr、成長時間は 30 分とし、基板には Co(2nm)/Al(20nm)/Si を用いた。

#### 実験結果

図 4-3-3-1 に成長圧力 10Torr について成長温度を 450°C から 800°C まで変化させて CNT 成長を行った基板の断面 SEM 像を示し、圧力 40Torr について同様の実験を行った基板断面 SEM 像を図 4-3-3-2 に示す。またそれらの断面 SEM 像から算出した CNT 膜厚の変化を成長温度の関数としてプロットしたグラフを図 4-3-3-3 に示す。10Torr と 40Torr の両方のエタノール圧力において、CNT 膜厚は 450°C から 600°C までは緩やかに増加し、600°C から 700°C までは急激に増加し、700°C から 800°C では減少していることがわかる。この傾向は、圧力制御方式の ACCVD 装置を用いた結果の図 4-2-3-2 一致していることがわかる。また、横軸に温度の逆数  $1/T$  [1/K]、縦軸を CNT 膜厚の対数表示で表される Arrhenius プロットをとると (図 4-3-3-4)、圧力の変化に拘らず、図 4-2-3-3 に示したように、CNT 膜厚が緩やかに増加する 450°C から 600°C までの低温領域、急激に増加する 600°C から 700°C の中温領域、CNT 膜厚が減少する 700°C から 800°C までの高温領域の 3 つの領域が存在していることがわかる。この Arrhenius プロットによると、エタノール圧力 10Torr では、650°C から 700°C において飽和傾向を示していたものが、エタノール圧力 40Torr では、その傾向が観られないことがわかる。このことは、エタノール圧力により 650~700°C の温度領域を律速する過程が異なることを示している。

図 4-3-3-5 に成長圧力 40Torr において、各成長温度で成長させた CNT の TEM 像を示す。最も目立つのは、成長温度 700°C において多量のアモルファスカーボンが付着していたものが、成長温度 750°C、800°C においては殆んど観られないことである。

#### 考察

40Torr における Arrhenius プロット (図 4-2-3-4) の傾きから活性化エネルギーを求めると、450°C から 600°C までの低温領域では -73.1kJ/mol、600°C から 700°C までの中温領域では -272.4kJ/mol という活性化エネルギーが求まる。この活性化

エネルギーとエタノールの標準生成エネルギーである $-235.3\text{kJ/mol}$ [34]を比較することにより CNT 成長の温度依存性を考察する。低温領域 ( $450\sim 600^\circ\text{C}$ ) は、標準生成エネルギーの 1/3 程のエネルギーで CNT 成長が起こっていることから、触媒による分解のみで CNT 成長が行われている領域と考えられる。中温領域は標準生成エネルギーと活性化エネルギーが似通った値を示すことから、触媒による分解に加え気相による原料ガス分解で CNT 成長が行われている領域と考えられる。高温領域では、気相での原料ガス分解が活発に行われ、エタノールの熱分解により生じる水素、酸素、水などの副生成物の分圧が高くなり、結果として原料ガスの希釈が行われていると考えられる。その原料ガスの希釈効果により CNT の膜厚は減少するが、この温度領域で成長させた CNT にはアモルファスカーボンの付着が殆んど観られない。この高温領域は、いわば水素を添加した状態に近いと考えられ、そのように考えれば堀らが報告した原料ガスに水素を添加することによりアモルファスカーボンの付着をある程度抑えることができた結果[13]と一致する。また、これらの副生成物は、時としてエッチング種として働く可能性がある。その可能性は、前項 4-3-3 項でも述べた。このエッチングの作用は、成長温度が高くなるにつれて強く働くと考えられる。よって、高温領域で CNT の膜厚が減少するのは、副生成物による原料ガスの希釈効果と副生成物によるエッチング作用の両方が考えられる。



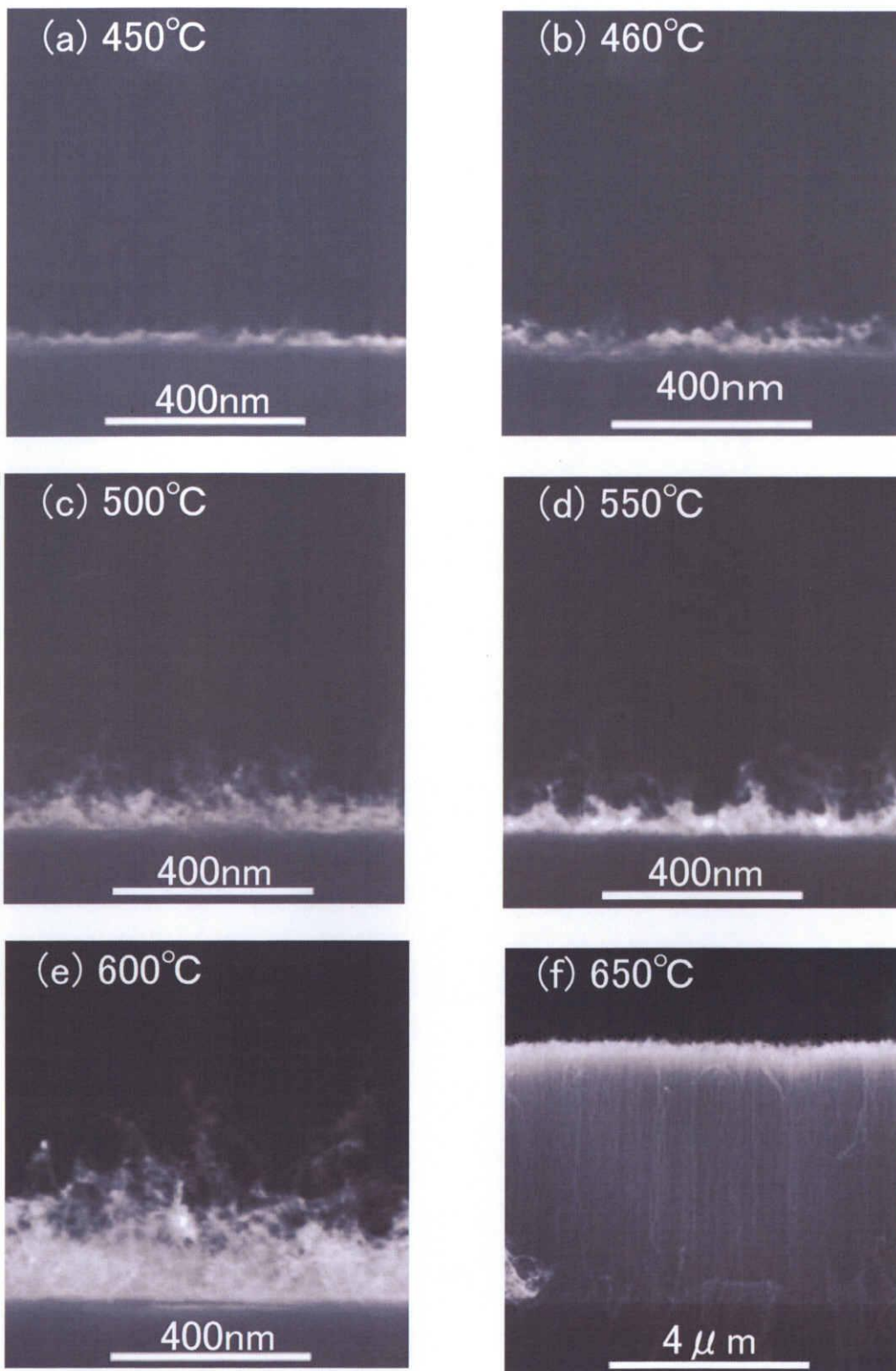


図 4-3-3-1 成長圧力 10Torr にて各成長温度で成長させた基板の断面 SEM 像  
 成長温度 a)450°C、b)460°C、c)500°C、d)550°C、e)600°C、f)650°C

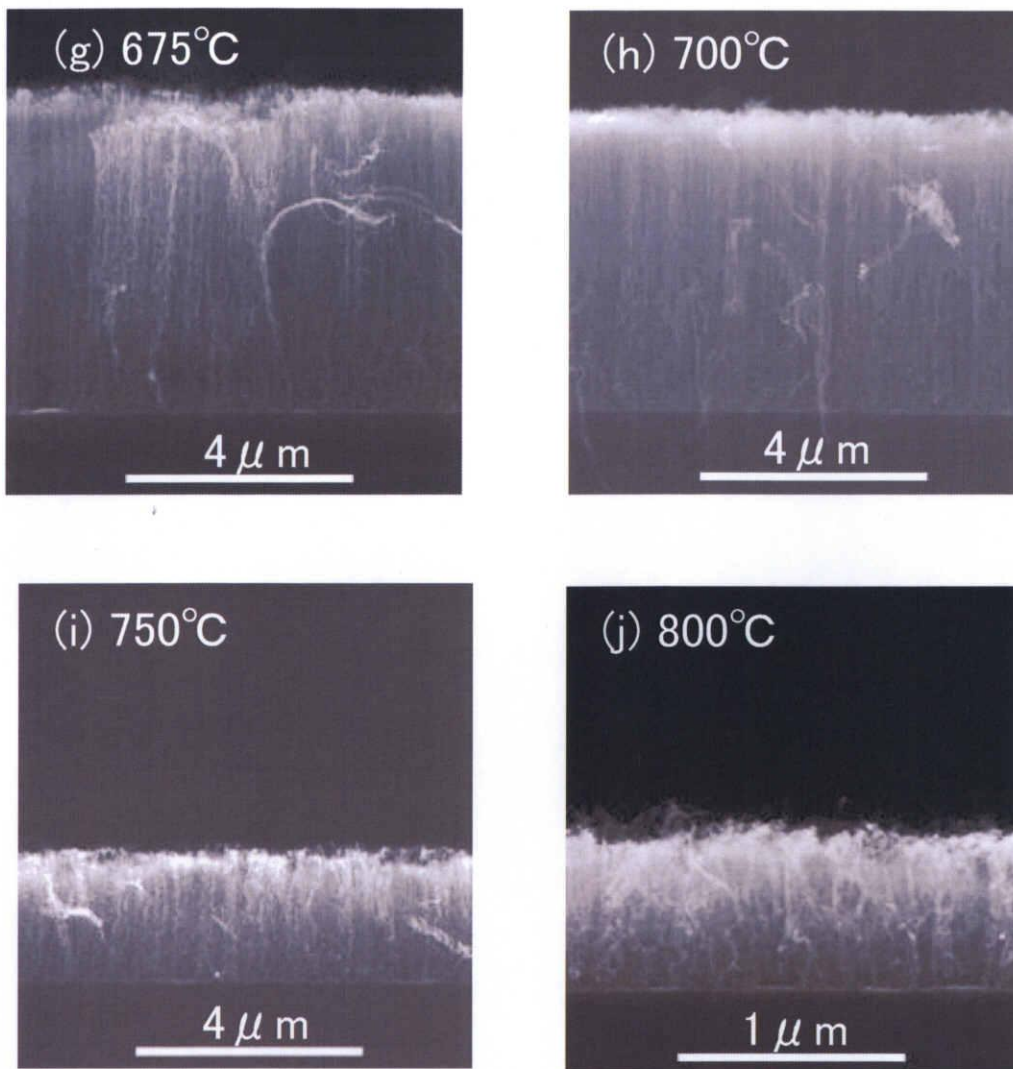


図 4-3-3-1 成長圧力 10Torr にて各成長温度で成長させた基板の断面 SEM 像  
(続き)

成長温度 g) 675°C、h) 700°C、i) 750°C、j) 800°C

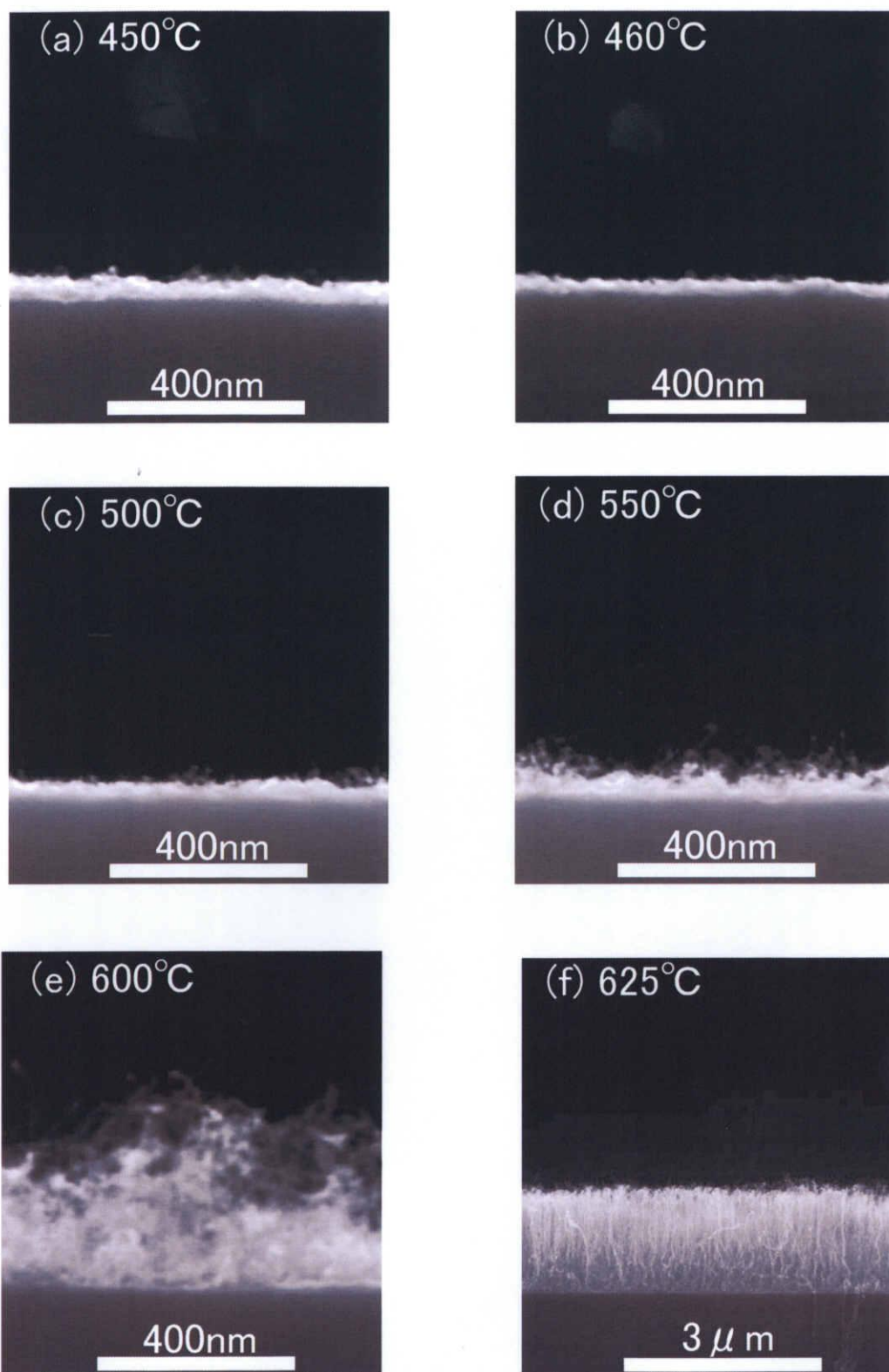


図 4-3-3-2 成長圧力 40Torr にて各成長温度で成長させた基板の断面 SEM 像  
成長温度 a)450°C、b)460°C、c)500°C、d)550°C、e)600°C、f)625°C

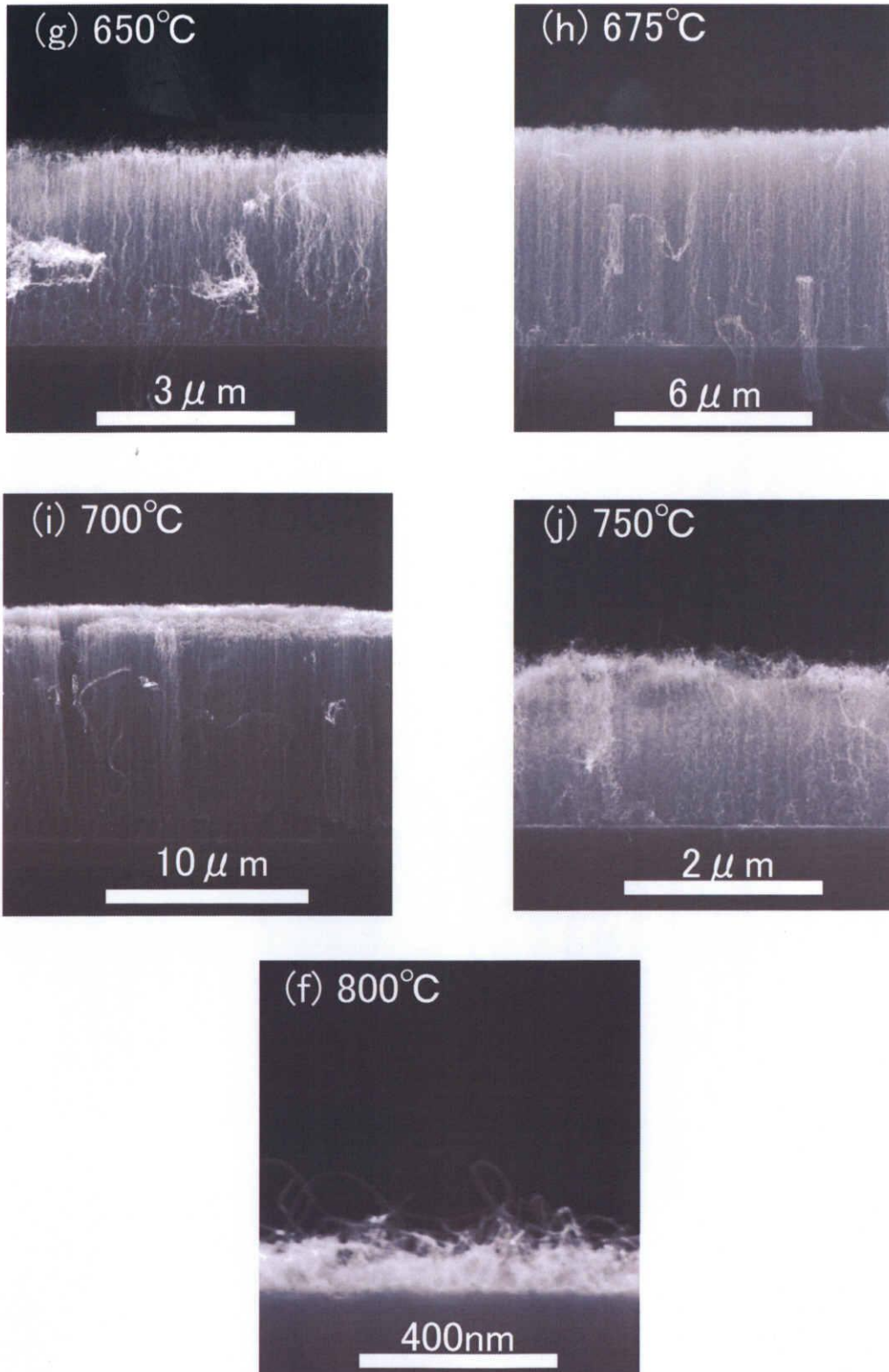


図 4-3-3-2 成長圧力 40Torr にて各成長温度で成長させた基板の断面 SEM 像  
(続き)

成長温度 g) 650°C、h) 675°C、i) 700°C、j) 750°C、k) 800°C

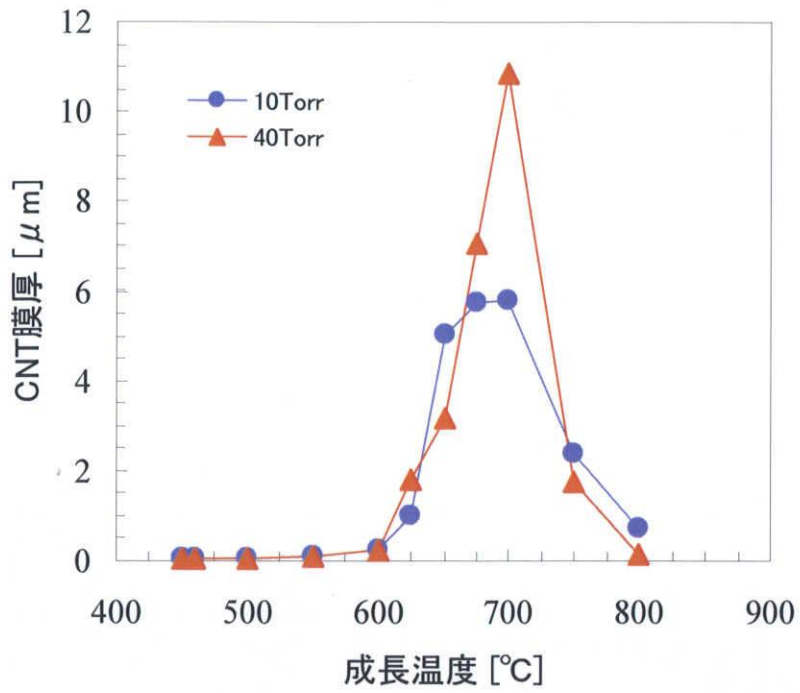


図 4-3-3-3 成長温度に対する CNT 膜厚の変化

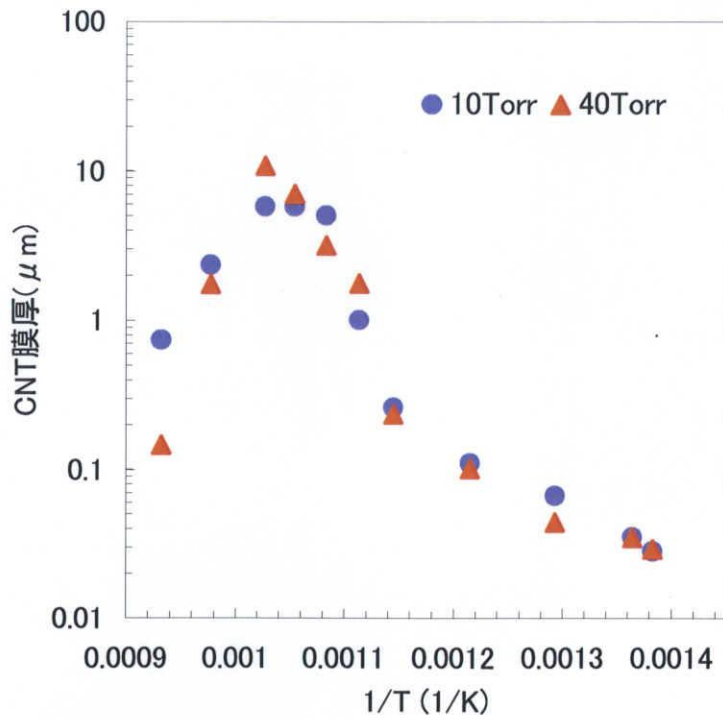
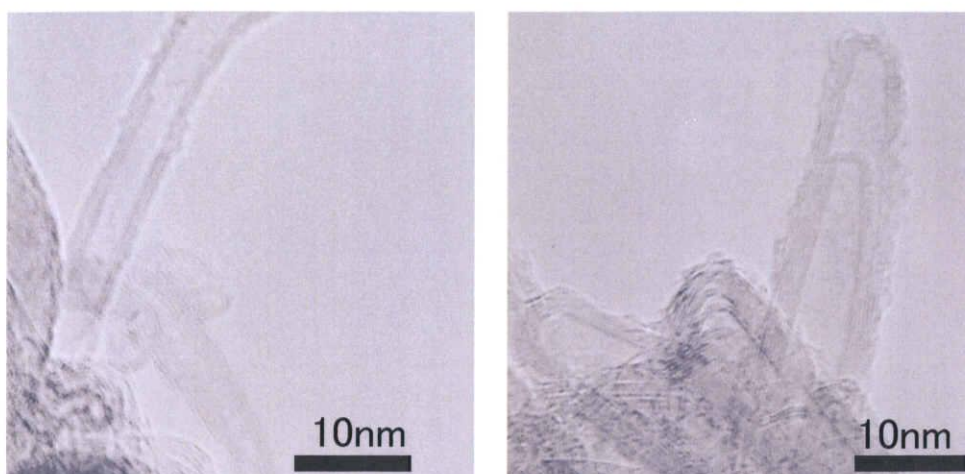
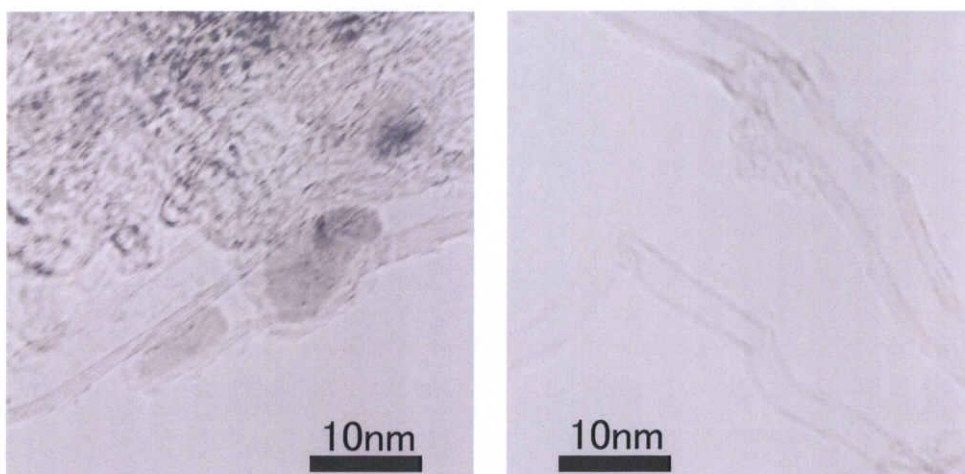


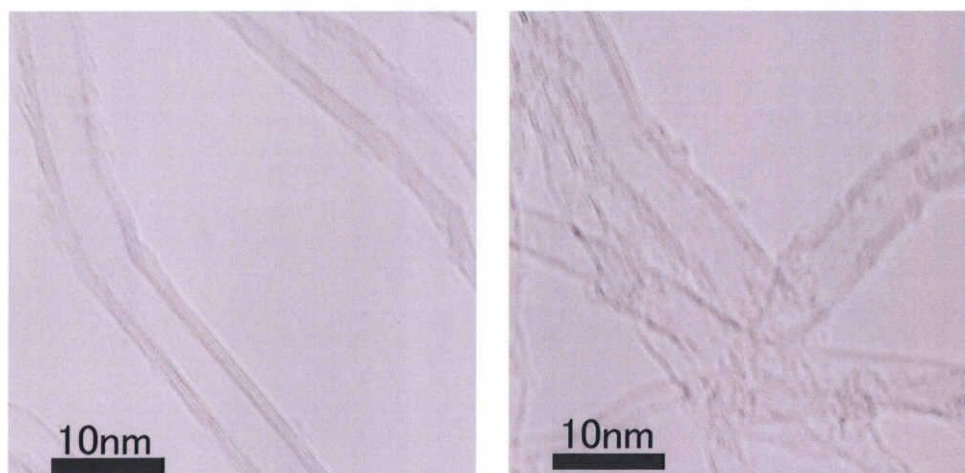
図 4-3-3-4 成長温度に対する CNT 膜厚の変化 (Arrhenius プロット)



(a) 成長温度 550°C

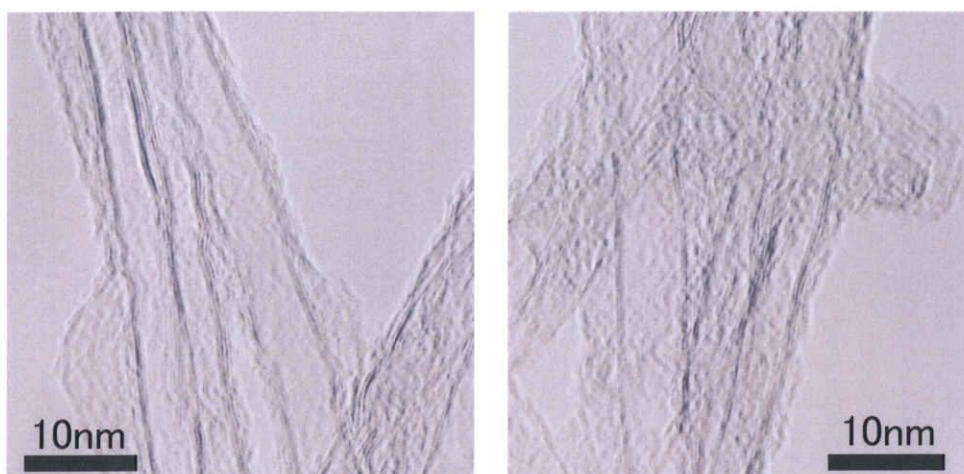


(b) 成長温度 600°C

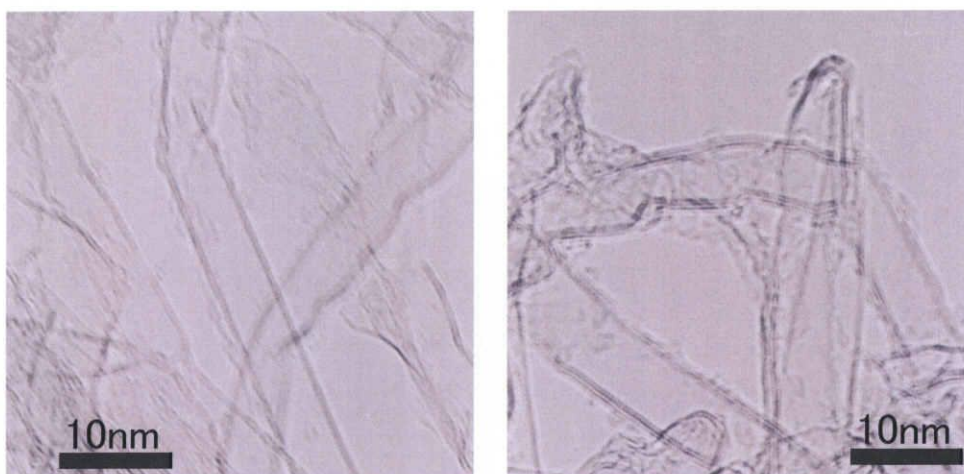


(c) 成長温度 650°C

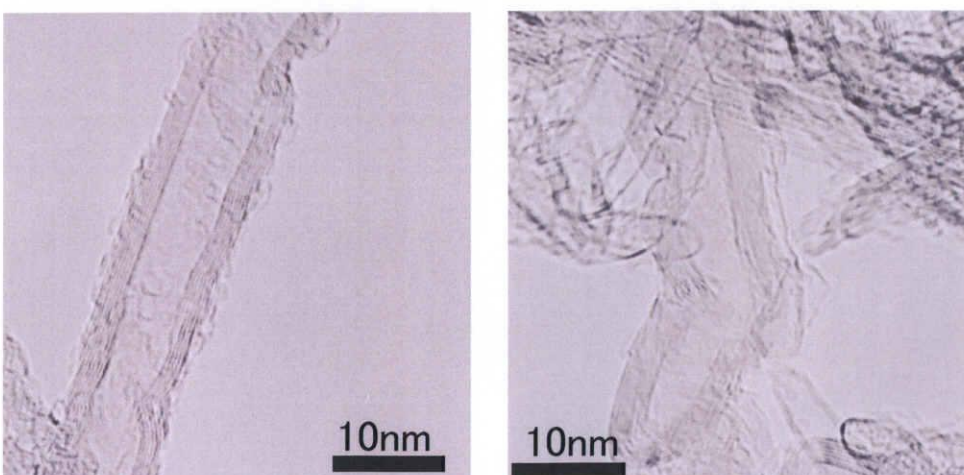
図 4-3-3-5 各成長温度で成長させた CNT の TEM 像



(c) 成長温度 700°C



(c) 成長温度 750°C



(c) 成長温度 800°C

図 4-3-3-5 各成長温度で成長させた CNT の TEM 像 (続き)

#### 4-3-4 CNT 成長の成長時間依存性

4-3-2 項および 4-3-3 項において、副生成物による CNT のエッチングが起こっている可能性を示した。このことから、副生成物が成長の止まった CNT をエッチングすることによって CNT の膜厚や構造に影響を及ぼすと考えられる。そこで成長時間をパラメーターとした実験を行い、成長時間が CNT の膜厚に及ぼす影響を調査した。

エタノール圧力は 40Torr、エタノール流量は 250sccm とし、基板には Co(1nm)/Al(2nm)/Si を用いた。成長温度は 600°C、700°C、800°C の 3 種類である。

#### 実験結果

時間を変化させて成長させた時の基板断面 SEM 像を、成長温度 600°C については図 4-3-4-1 に、成長温度 700°C については図 4-3-4-2 に、成長温度 800°C については図 4-3-4-3 に示す。またそれらの SEM 像から得た CNT 膜厚の変化を成長時間の関数としてプロットしたグラフを図 4-3-4-4 に示す。このグラフからまず、すべての成長温度において、時間の経過とともに、CNT 膜厚は増加し、減少していることがわかる。次に、CNT 膜厚が第一極大点となる時間は、成長温度が高くなるにつれて長くなっていることが解る。成長温度 600°C では 30 秒、700°C では 3 分、800°C では 5 分であった。さらに、600°C および 700°C のグラフにおいて、CNT 膜厚が減少した後、再び CNT 膜厚が増加する傾向が観られる。

#### 考察

まず、すべての成長温度において、時間の経過とともに CNT 膜厚は増加し、ある時間から減少に転じていることについての考察を行う。この特性は非常に特異である。一般的に、熱 CVD による CNT 成長において CNT 膜厚の時間依存性を調べると、初期過程では CNT 膜厚は増加し、あるところで飽和するが減少はしないといった特性を示すことが知られている。その例として、Hee. Jin. Jeong らが報告した CNT 膜厚の時間依存性[35]を図 4-3-4-5 に示す。図 4-3-4-4 と図 4-3-4-5 を比較すると、初期過程では CNT 膜厚は増加する点は共通であるが、本実験結果では CNT 膜厚は増加するが、Jeong らの結果では CNT 膜厚は飽和するという点で異なっている。CNT 膜厚が成長時間に対して飽和傾向を示すのは、触媒がアモルファスカーボンおよびグラファイトに覆われることによる触媒の失活にあると考えられている。この触媒の失活では、CNT 膜厚が減少するメカニズムは説明できない。つまり Jeong らの実験と本実験で大きく違う要素が存在することになる。それは、原料ガスとして用いたエタノールが酸素含有分子であることである。つまり、膜厚減少の原因物質は酸素、水、OH ラジカルなどの酸素含有物ではないかと考えられる。この酸素含有物が CNT をエッチングし、



その結果 CNT 膜厚が減少したと考えられる。このように考えると、600°Cおよび700°Cのグラフにおいて、CNT 膜厚が減少した後、再びCNT 膜厚が増加する傾向も理解できる。触媒の失活を招く原因となった、触媒を覆っていたアモルファスカーボンおよびグラファイトが酸素含有物のエッチングにより除去され、触媒が活性を取り戻したのではないかと考えられる。Yamada らは、スーパーグロース CVD 法における水添加の効果は、水が触媒をコーティングしている炭素の除去することにあると示しており[36]、先ほど述べた触媒再活性のメカニズムは可能性として大いにありうる。

次に、CNT 膜厚が第一極大点となる時間が、成長温度が高くなるにつれて30秒、3分、5分と長くなっていることについて考察する。このことは、成長温度の変化に伴う触媒微粒子サイズの変化の観点から理解できる。触媒微粒子サイズは、成長温度に比例して大きくなることが知られている。丸山らが行った CCVD における SWNT 生成過程の分子動力学シミュレーションによると、炭素が触媒微粒子表面から取り込まれ、金属炭素クラスター内に六員環構造を形成して金属炭素固溶体となり、触媒金属原子数のおよそ2倍の炭素が取り込まれたところで炭素過飽和となり、続いて炭素が触媒金属表面に析出し、CNT を形成するとしている[37]。触媒金属原子数は、触媒微粒子サイズに比例していると考えられるので、炭素供給量が同じ条件下では、触媒微粒子サイズが大きければ、炭素飽和になるまでに要する時間 (incubation time) が長くなり、CNT 膜厚が第一極大点となる時間が、成長温度が高くなるにつれて長くなっていると考えられる。

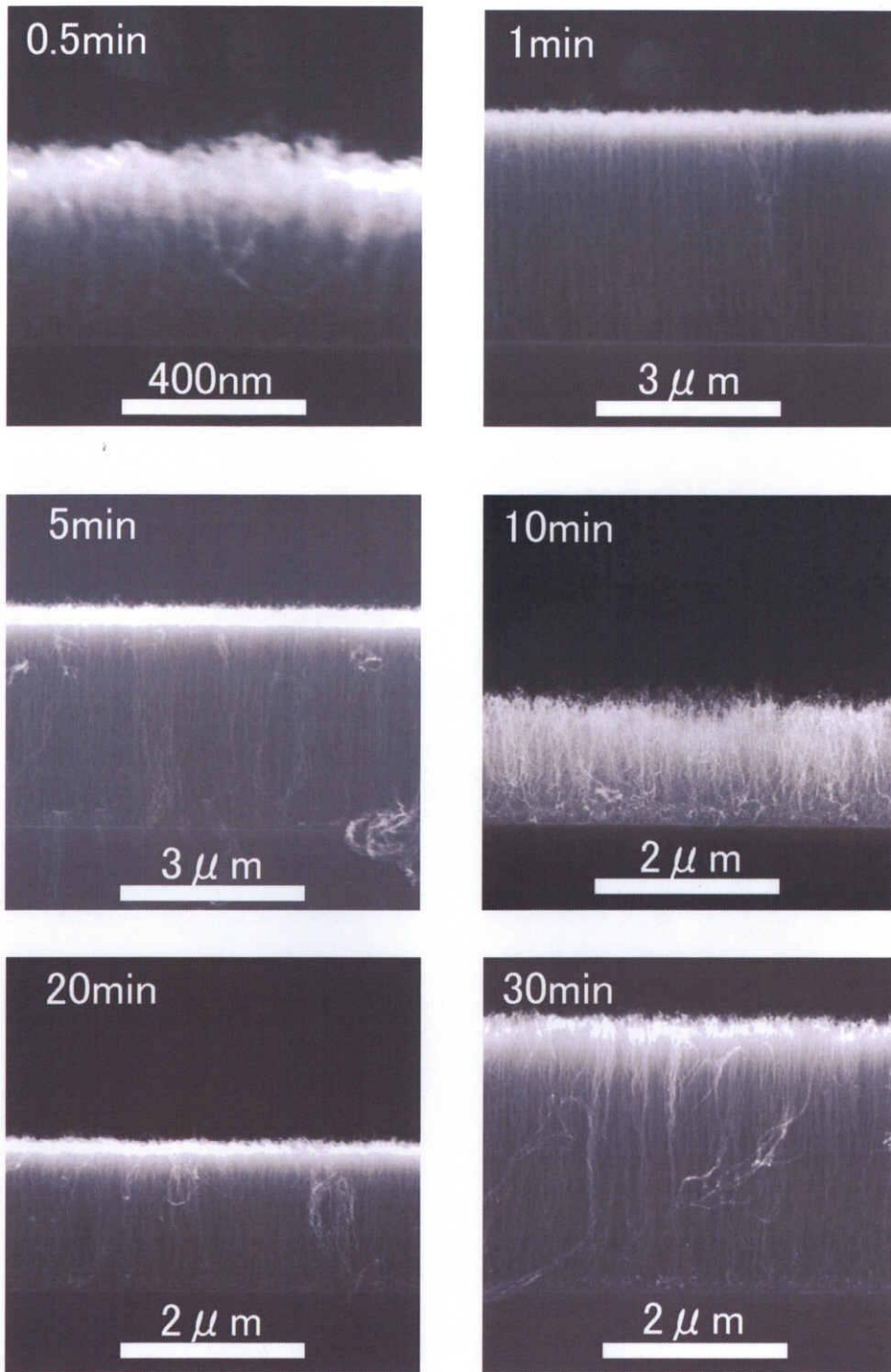


図 4-3-4-1 成長温度 600°Cにおいて各成長時間で成長させた基板の断面 SEM 像

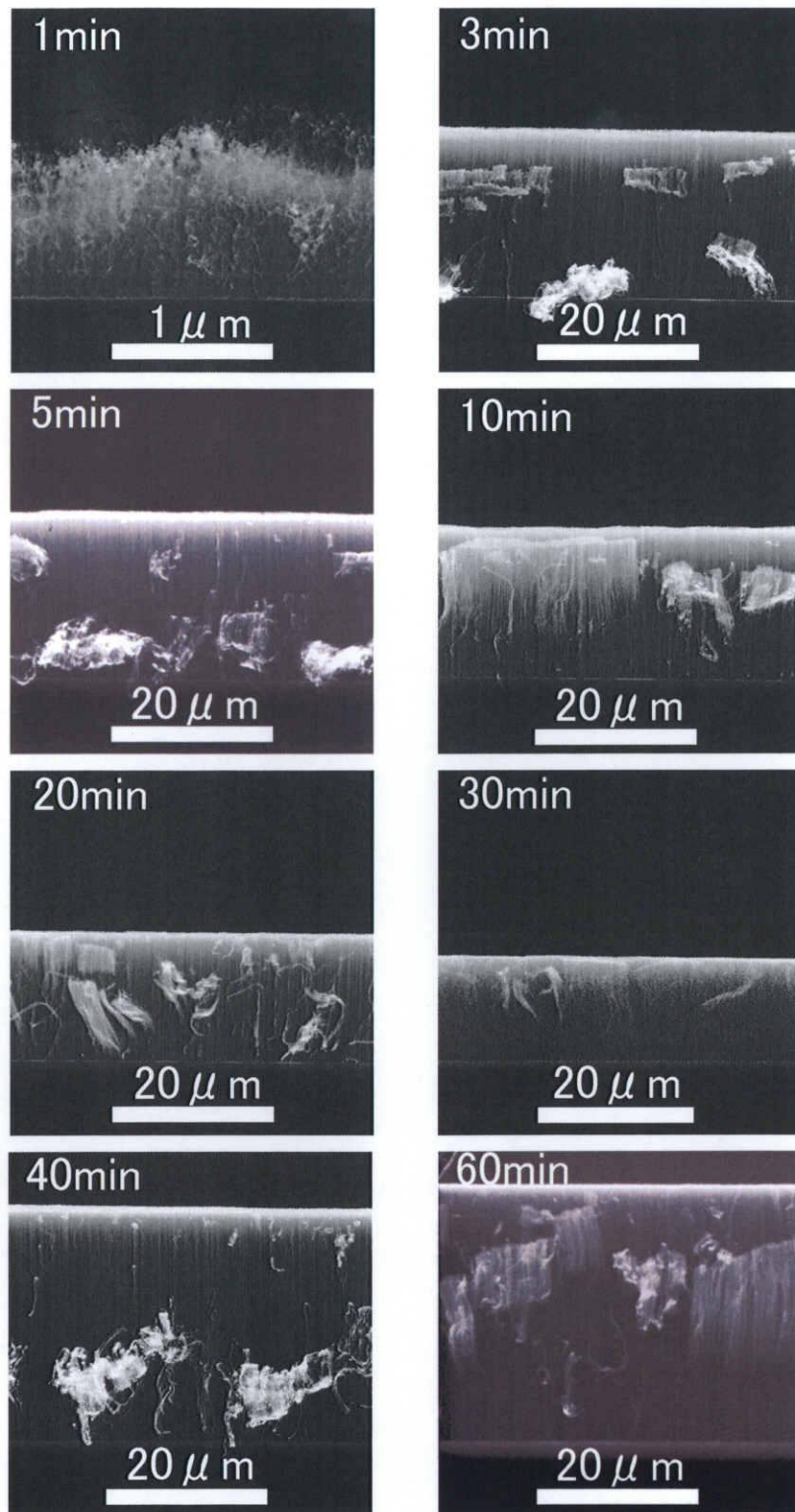


図 4-3-4-2 成長温度 700°Cにおいて各成長時間で成長させた基板の断面 SEM 像

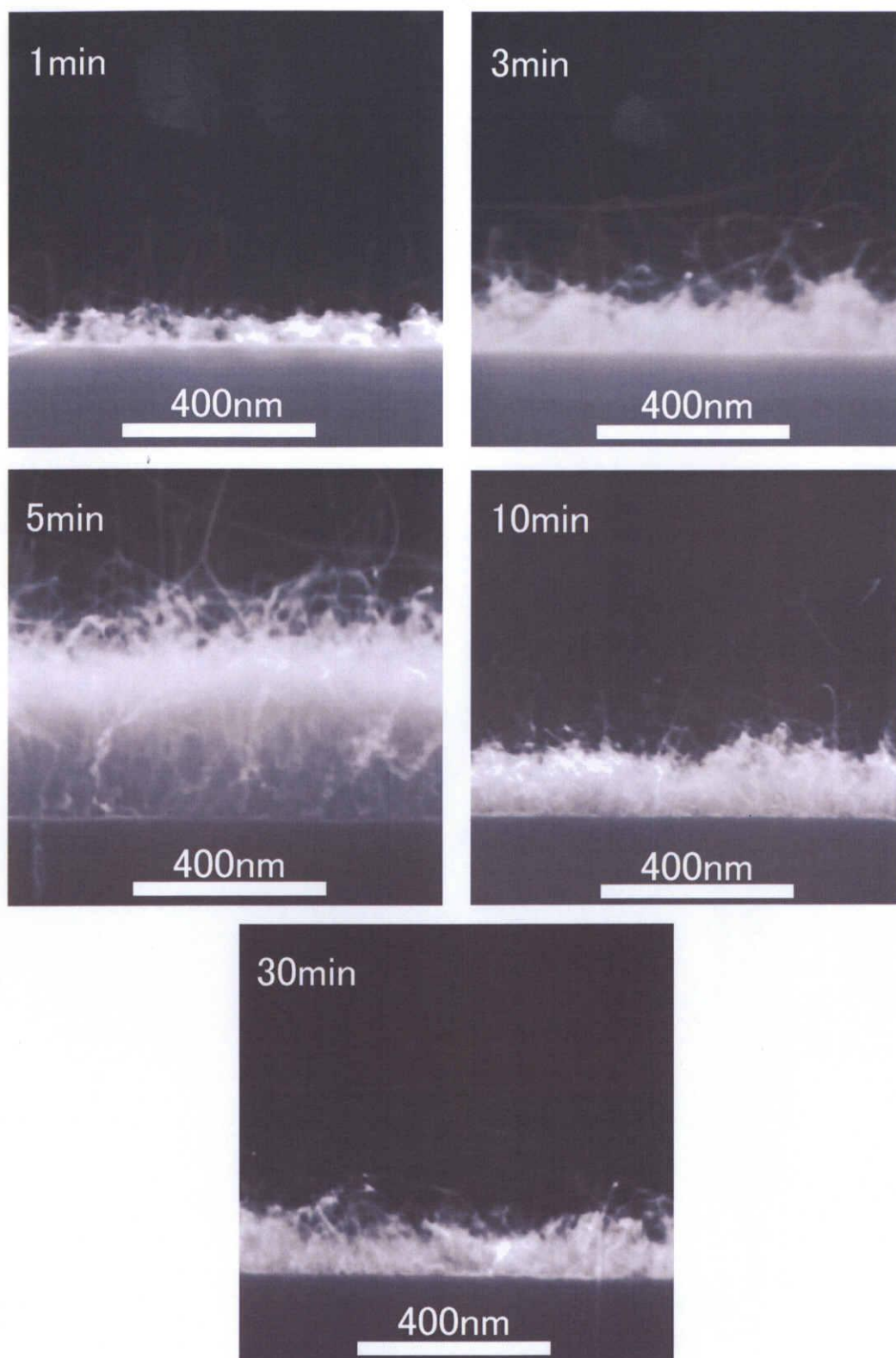
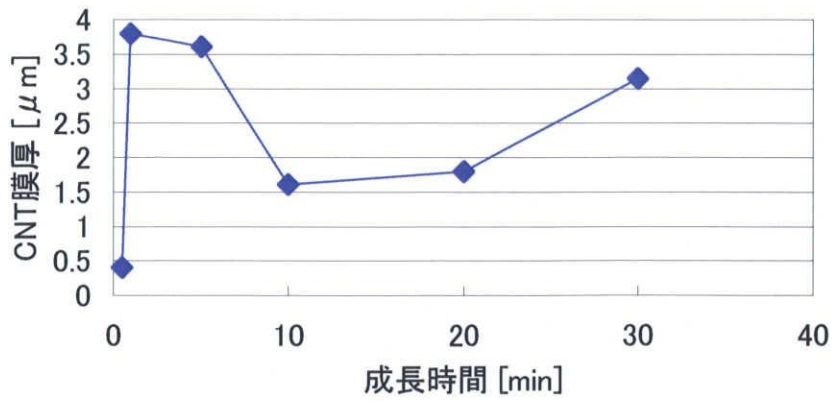
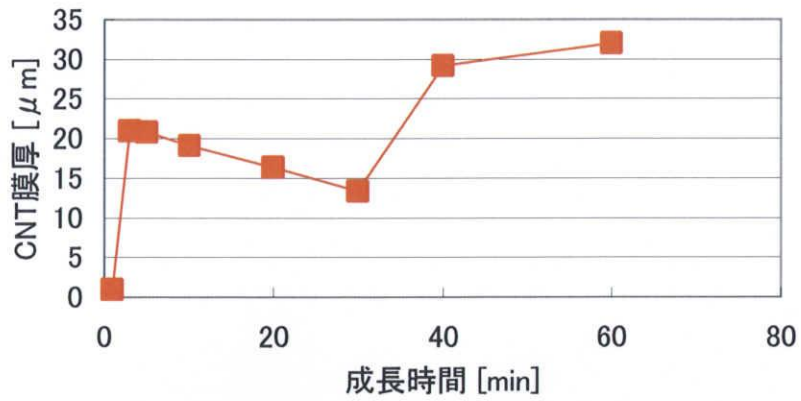


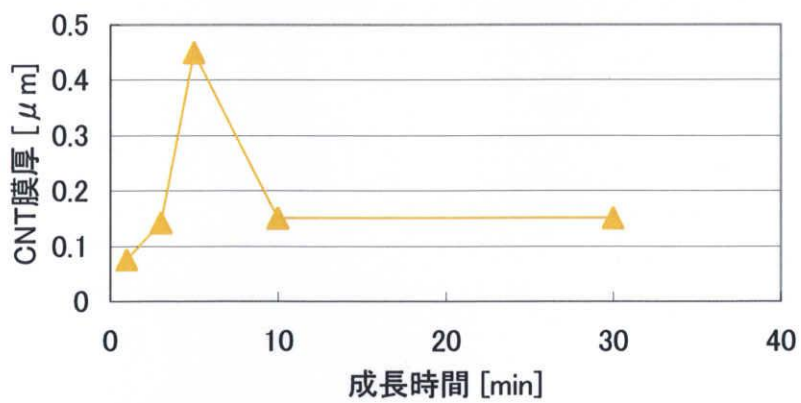
図 4-3-4-3 成長温度 800°Cにおいて各成長時間で成長させた基板の断面 SEM 像



(a) 成長温度 600°C



(b) 成長温度 700°C



(c) 成長温度 800°C

図 4-3-4-4 各成長温度における成長時間に対する CNT 膜厚の変化

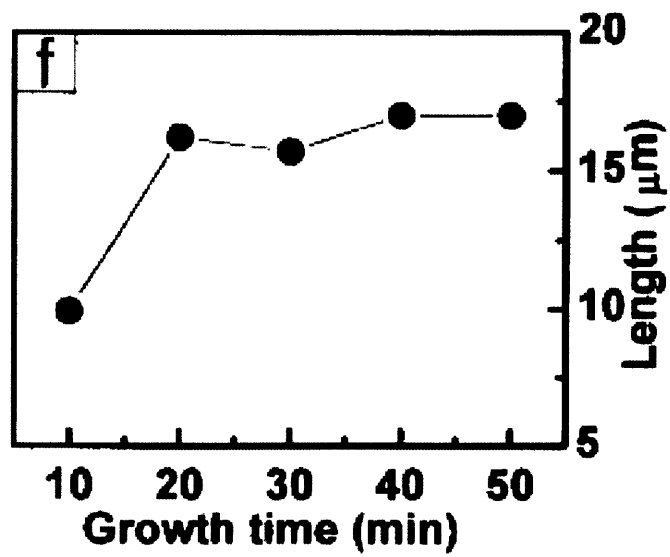


図 4-3-4-5 Jeong らによって調べられた成長時間に対する CNT 膜厚の変化[35]

#### 4-4 まとめ

本章では、CVD の成長パラメーターによる CNT の膜厚および構造の変化の結果について述べた。その結果以下のことが明らかとなった。

##### (1) 圧力制御方式による CNT 成長

- ① 成長圧力を増加させると、成長する CNT 膜厚は指数関数的に増加する。また成長圧力は、成長する CNT 直径やアモルファスカーボンの付着量と相関がない。
- ② 成長温度に関して、CNT 膜厚が緩やかに増加する領域、急激に増加する領域、減少する領域の 3 つの領域の存在を確認した。

##### (2) 流量制御方式による CNT 成長

- ① エタノールの流量を増加すると、成長する CNT 膜厚は、あるところまでは比例関係で増加するが、次第に飽和傾向を示し、ついには減少することがわかった。この CNT 膜厚の飽和、減少の原因は、過剰な炭素供給源が触媒もしくは CNT にアモルファスカーボンとなって付着することによる触媒の失活にあると考察した。また、エタノール流量に対する CNT 直径の依存性は見られなかった。
- ② エタノール流量を一定にし、成長圧力を増加させると、成長する CNT 膜厚は、あるところまでは比例関係で増加するが、次第に飽和傾向を示し、ついには減少することがわかった。CNT 膜厚の増加については触媒に入射する原料ガス分子量、飽和・減少については、流速が起因していると考えられる。また、CNT の直径は成長圧力の増加に伴い増大し、ある圧力からは CNT 直径は減少する。平均直径が増加するのは、圧力上昇に伴う熱伝導率の上昇で触媒微粒子のサイズが大きくなることに起因すると考えられ、平均直径が減少するのは、原料ガスの熱分解もしくは触媒による分解により生じた副生成物による CNT のエッチングが原因であると考えられる。
- ③ 圧力制御方式と同様に、成長温度に関して、CNT 膜厚が緩やかに増加する 450°C から 600°C までの低温領域、急激に増加する 600°C から 700°C の中温領域、CNT 膜厚が減少する 700°C から 800°C までの高温領域の 3 つの領域の存在を確認した。それぞれの活性化エネルギーを求め、エタノールの標準生成エネルギーと比較した結果、低温領域は、触媒による分解のみで CNT 成長が行われている領域、中温領域は触媒による分解に加え、気相による原料ガス分解が加わった領域、高温領域は、気相分解により生じた副生成物による原料ガスの希釈もしくは副生成物による CNT のエッチングにより CNT 膜厚が減少する領域だと考えられる。また、高温域で成長させた CNT にはアモ

ルファスカーボン付着が殆んど観られなかった。これは、気相分解により生じた副生成物に起因すると考えられる。

- ④ ACCVD において成長時間を変化させると、成長する CNT 膜厚は増加・飽和し、減少するといった特異な結果を示した。この原因は副生成物が関与していると考えられる。



## 第5章 触媒条件による CNT 膜厚及び構造の変化

### 5-1 概要

2-2 節で述べた CCVD 法による CNT 成長のメカニズムに基づくと、微粒子化した触媒の大きさが成長する CNT の直径に相関していると考えられる。そして、その形成される触媒微粒子の大きさは、昇温前の薄膜状態での触媒の膜厚に関係していることから、触媒薄膜の膜厚は、CNT 成長に関して重要因子であると考えられる。また、本実験では基板に Si を用いていることから、触媒のシリサイド化が起こっていることを念頭に置く必要がある。シリサイド化は、基板である Si とその上に形成した触媒金属が CNT の成長温度までの加熱により合金を形成することにより起こる。これにより触媒金属は本来の触媒作用を発揮できなくなり、CNT 成長にとっては好ましくない現象である。触媒のシリサイド化を抑制するためには、Si 基板と触媒層の間に下地層を形成することが有効であると考えられ、その膜厚や種類は触媒薄膜同様、CNT 成長に関して重要因子であると考えられる。そこで、触媒および下地層の条件が成長する CNT の膜厚や構造がどのように変化するかを調査した。なお、この章では、図 3-1-3-2 に示す流量制御方式の ACCVD 装置を用い、各種の薄膜形成には RF マグネトロンスパッタリング法を用いた。

### 5-2 下地層材料が CNT 成長に及ぼす影響

前節 5-1 で述べたように、触媒である Co のシリサイド化を抑制するために下地層を形成することは有効であると考えられる。そこで CNT 成長に関してどのような材料が下地層に適しているのを評価した。評価に用いた下地層の材料は Mo、SiO<sub>2</sub>、Al の三種類で、その膜厚は 10nm である。触媒には膜厚 1nm の Co を用いた。CNT 成長を行う CVD 条件は、成長温度 600°C、成長時間 30 分、エタノール圧力 40Torr、エタノール流量 250sccm の条件である。

図 5-2-1 に異種材料の下地層を形成した基板を用いて CNT 成長を行った基板の鳥瞰 SEM 像を示す。下地層を形成していない場合の(a)では CNT 成長が見られず、触媒の微粒子化のみが観察されている。これは、上述のように触媒である Co 微粒子が Co シリサイドになることで触媒作用が低下したためと考えられる。下地層として Mo を形成した(b)でも同様の結果となった。下地層として SiO<sub>2</sub> を形成した(c)では、非常に低い収率ではあるが CNT 成長が見られ、Al を形成した(d)の基板では、著しい CNT 成長が起こっていることがわかる。この結果は、Al を下地層に利用することで SWNT の収量が増加した結果[38]と一致している。

以上の結果から Al は下地層として必要であることがわかる。

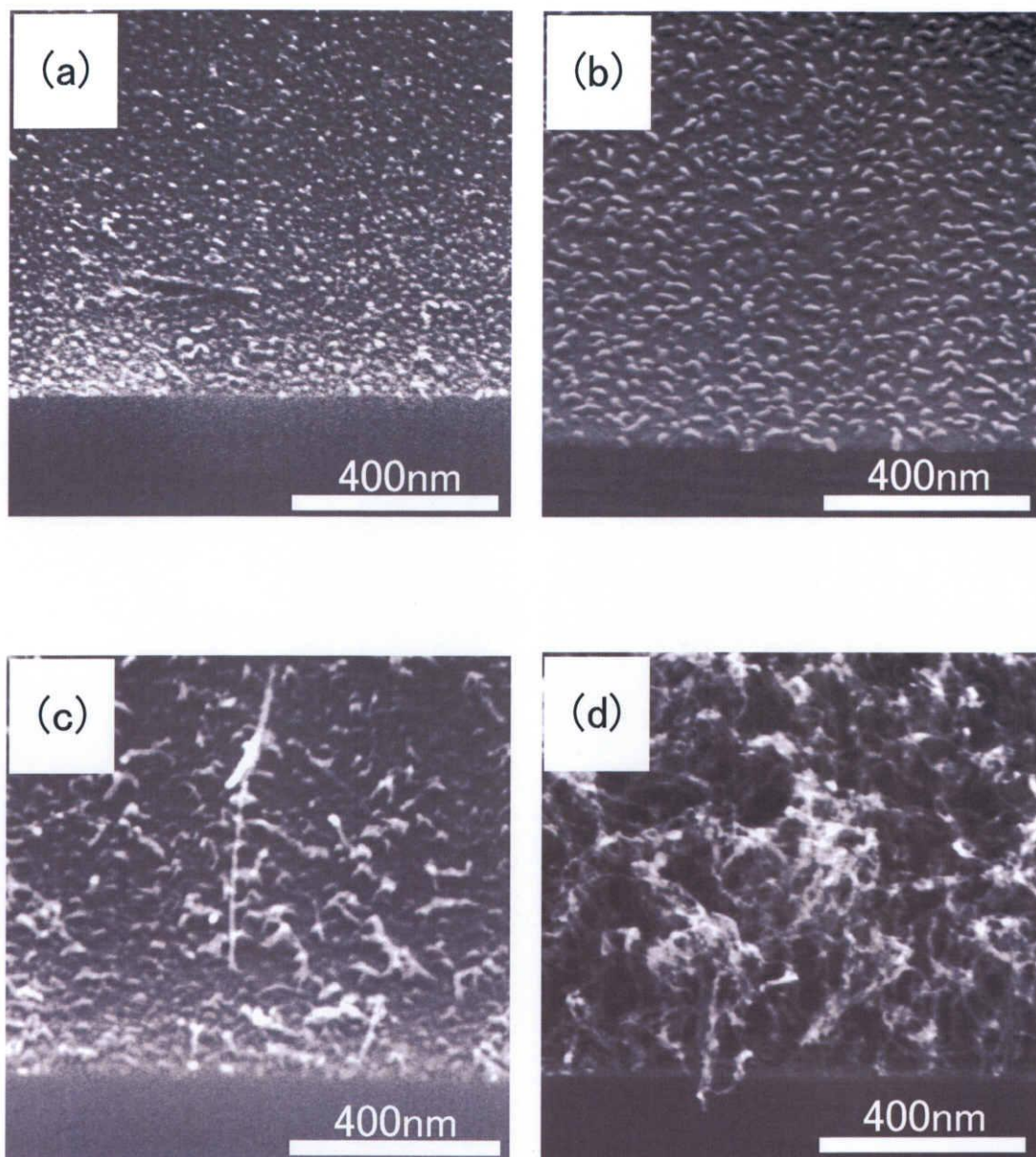


図 5-2-1 各下地層材料を用いて成長させた基板の鳥瞰 SEM 像

(a) Co (1nm) / Si、(b) Co(1nm) / Mo(10nm)/Si

(c) Co(1nm) / SiO<sub>2</sub> (10nm) / Si、(d) Co(1nm) / Al(10nm) / Si

### 5-3 CNT 成長の触媒金属膜厚及び下地層膜厚依存性

5-2 節で示した結果から、高収量な CNT 成長を行うための下地層としては Al が最適であることがわかった。そこで、下地層に用いる Al の膜厚が成長する CNT の膜厚および構造に及ぼす影響を調査した。また、Al 下地層を用いた場合において触媒である Co の膜厚が成長する CNT の膜厚および構造に与える影響についても同様に調査した。Co 膜厚は 2nm もしくは 1nm とし、それぞれの Co 膜厚に対して Al 膜厚を 20nm、10nm、5nm、2nm、1nm と変化させた基板を用いて、CNT 成長を行った。CVD の条件は、成長温度 600°C、成長時間 30 分、エタノール圧力 40Torr、エタノール流量 250sccm である。

図 5-3-1 に、Co 膜厚を 2nm に固定し下地層 Al を 20nm、10nm、5nm、2nm、1nm の膜厚で形成した各基板で CNT 成長を行った基板断面 SEM 像を示し、図 5-3-2 に Co 膜厚 1nm について Al 下地層を同様の膜厚で形成した各基板で CNT 成長を行った基板断面 SEM 像を示す。これらの基板断面 SEM 像から得た CNT 膜厚を Al 膜厚の関数としてプロットしたグラフを図 5-3-3 に示す。どちらの Co 膜厚においても同様の変化をしており、Al 膜厚を 20nm から 2nm まで減少させるにつれて CNT 膜厚は増加し、Al 膜厚 2nm で CNT 膜厚は極大となって、さらに Al 膜厚を 1nm まで減少させると CNT 膜厚は減少した。また、Co 膜厚が薄い方が、膜厚の厚い CNT 膜が成長していることが解る。

図 5-3-4 に Co(2nm)/Al(2nm)/Si を用いて成長させた CNT の TEM 像を示す。約 5nm から 11nm の範囲に直径分布をもつ CNT が成長していることがわかる。さらに図 5-3-5 に Co 膜厚 1nm とし、Al 膜厚を 20nm、2nm、1nm とした基板上に成長させた CNT の TEM 像を示す。平均直径は Co(1nm)/Al(20nm)/Si で 6.4nm、Co(1nm)/Al(2nm)/Si で 3.5nm、Co(1nm)/Al(1nm)/Si で 4.5nm であった。CNT 膜厚の変化と照らし合わせると、成長する CNT 膜厚が厚いほど CNT の直径は細いという結果になった。

上記の結果から、Al 層は単純に下地層として機能しているだけではなく、より複雑な役割を果たしていると考えられる。なぜなら、下地層としての役割しかないのであれば、Co のシリサイド化を抑制するためには Al 膜厚は厚いほうが CNT 膜厚は増加し、Al の膜厚は CNT の平均直径に影響を与えないと考えられるからである。ここで、推測できる下地層としての Al の役割として、基板の成長温度までの昇温の間で Co と Al が合金を形成し、その Co-Al 合金微粒子が触媒となり CNT 成長に寄与する、もしくは低融点の Al 下地層が成長温度までの昇温過程で何らかの形状変化を起こし、その形状変化が Co の触媒反応を補助するような働きがある、の 2 つの可能性が考えられる。

上述の 2 つの Al の役割の可能性のうち、Co-Al 合金微粒子が触媒となり CNT

成長に寄与するのであれば、CNT に内包された微粒子は Co-Al 合金であると考えられる。そこで、図 5-3-4 (a)で見られた CNT 内包金属微粒子の EDX 分析を行った。その EDX 分析の結果を図 5-3-6 に示す。その結果、この触媒金属微粒子からは、Co のみが検出され Al は全く検出できなかった。これは上述した Al 下地層の役割の 2 つの可能性のうち、後者の可能性の方が高いことを意味している。

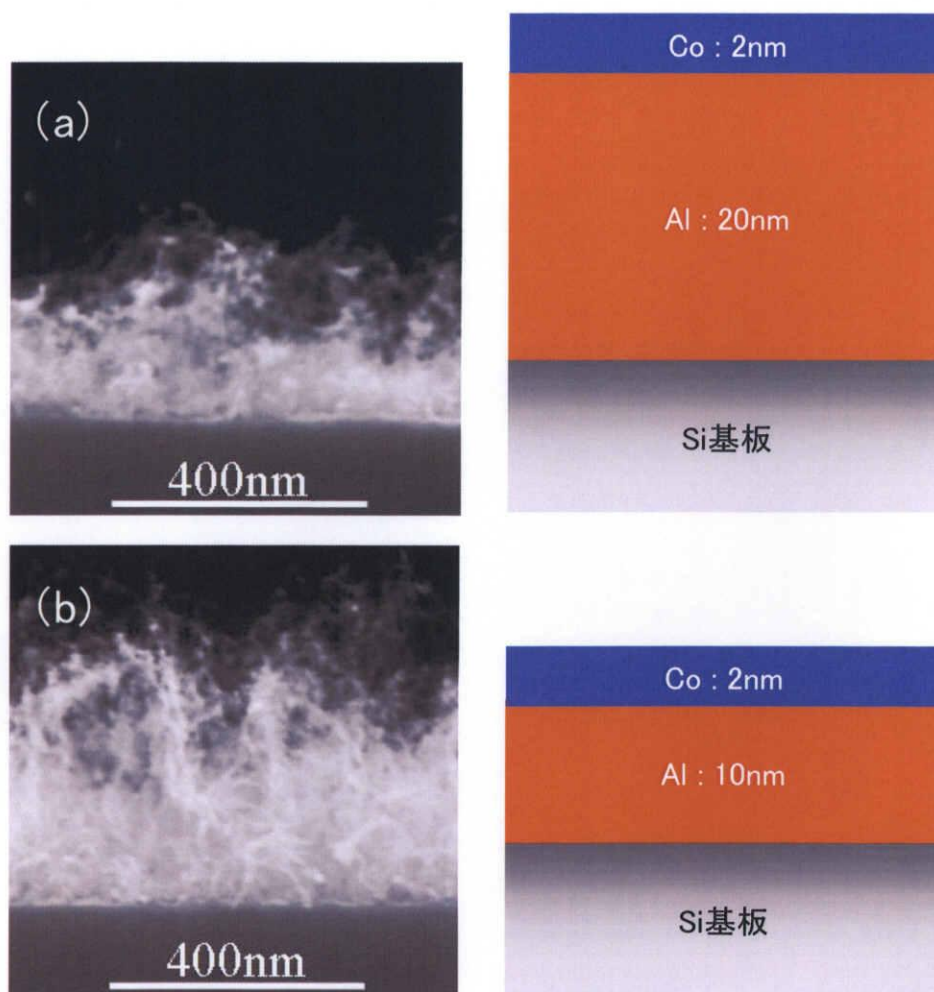


図 5-3-1 Co(2nm) / Al / Si の基板を用いて成長させた基板の断面 SEM 像  
Al 膜厚 : (a) 20nm、(b) 10nm

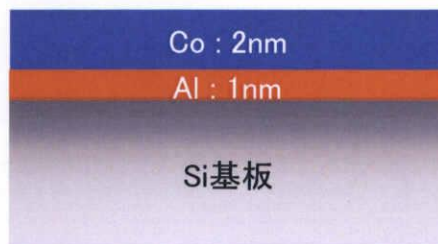
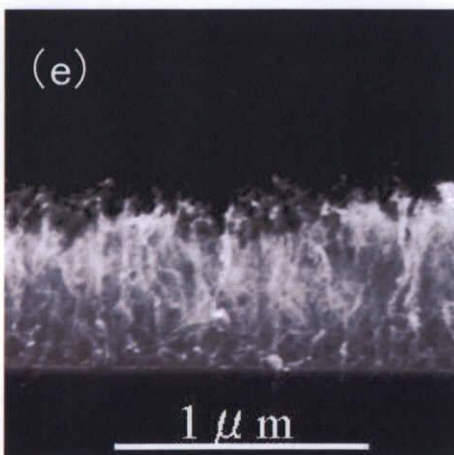
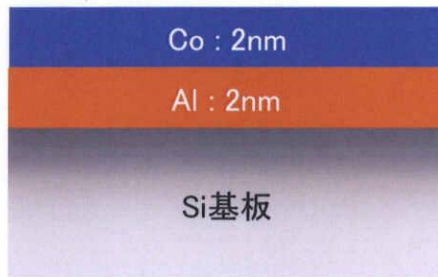
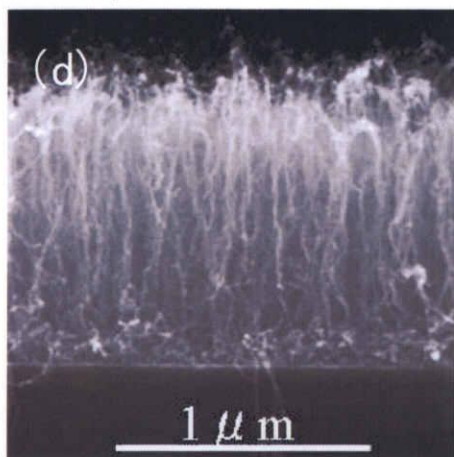
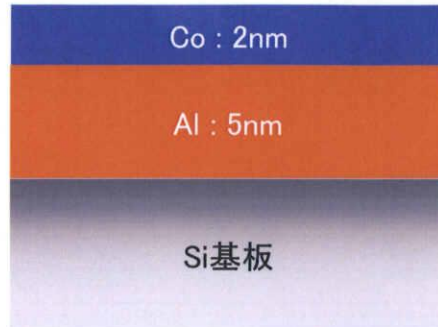
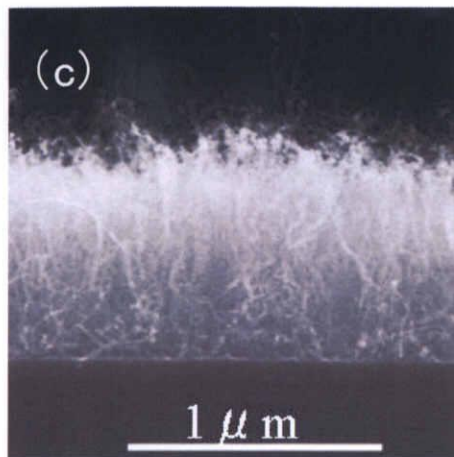


図 5-3-1 Co(2nm)/Al/Si の基板を用いて成長させた基板の断面 SEM 像 (続き)  
Al 膜厚 : (c) 5nm、(d) 2nm、(e) 1nm

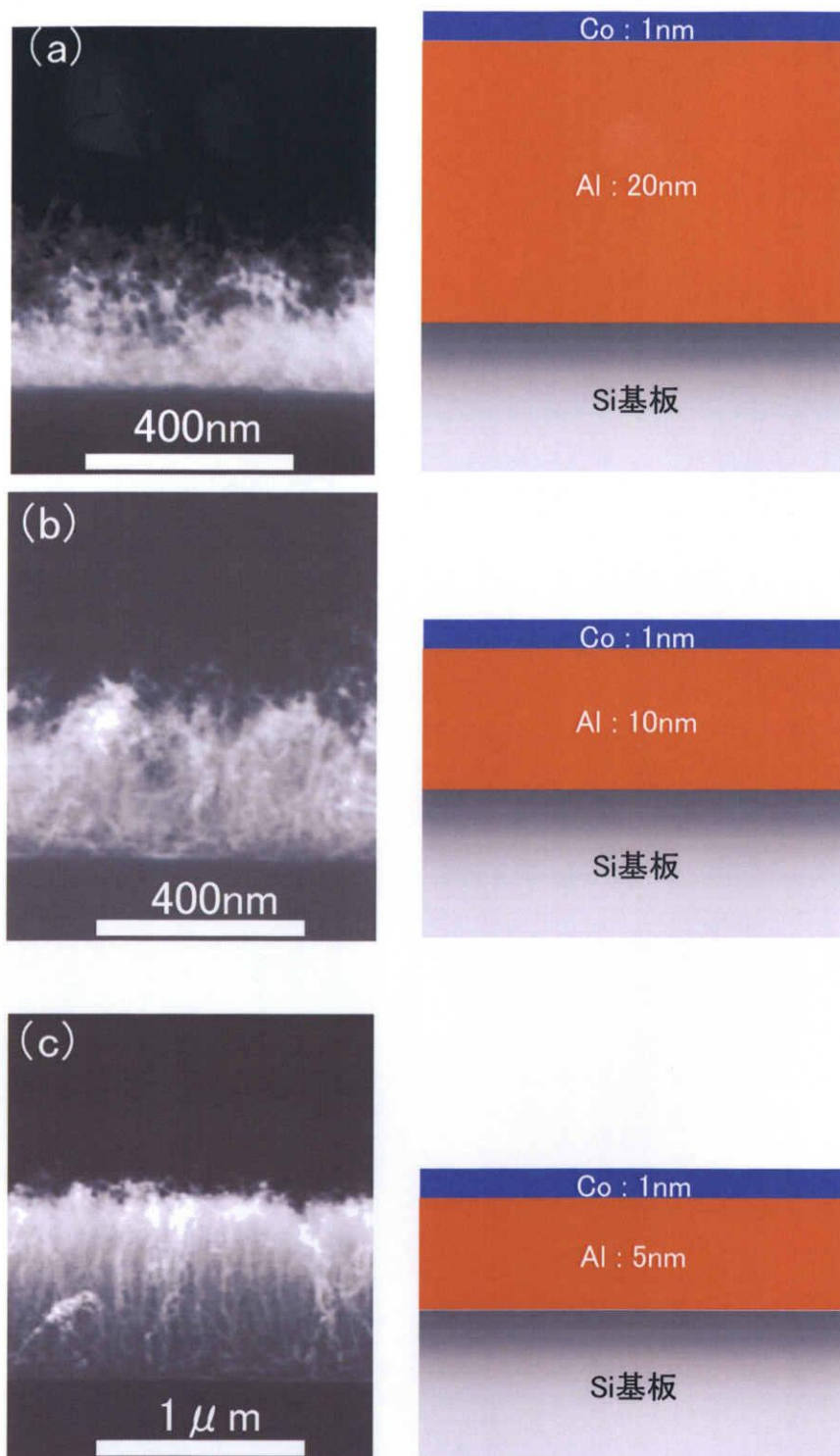


図 5-3-2 Co(1nm) / Al / Si の基板を用いて成長させた基板の断面 SEM 像  
Al 膜厚 : (a) 20nm、(b) 10nm、(c) 5nm

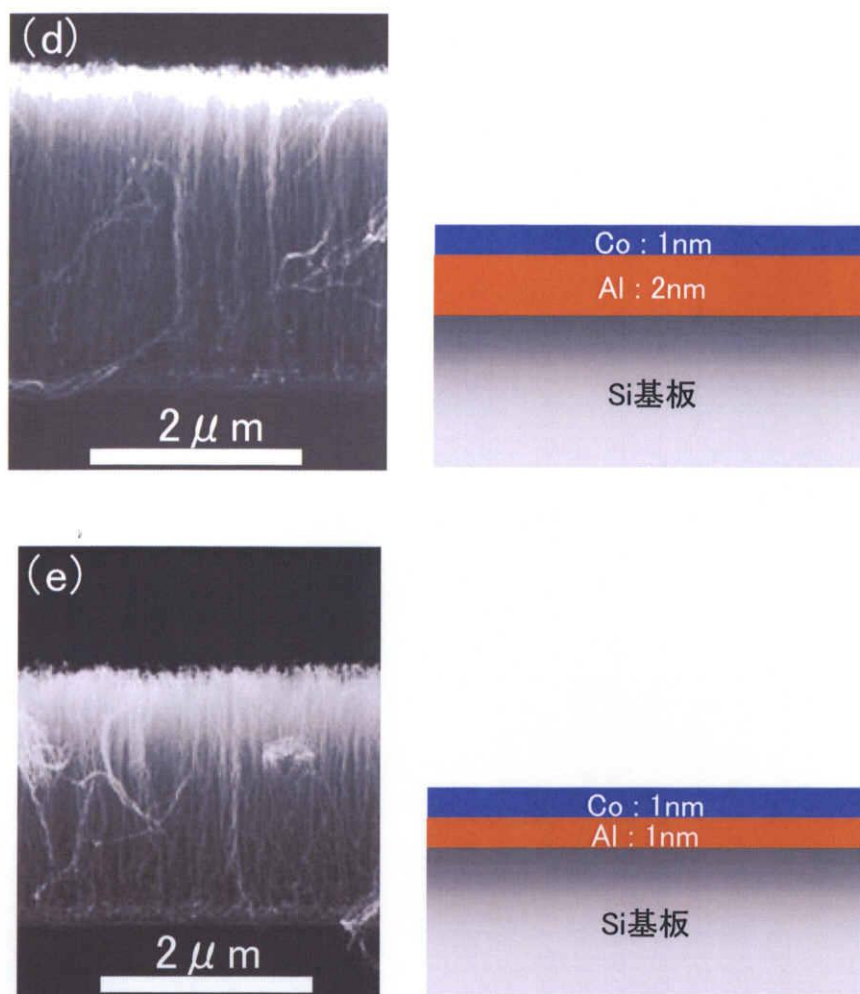


図 5-3-2 Co(1nm)/Al/Si の基板を用いて成長させた基板の断面 SEM 像 (続き)  
Al 膜厚 : (d) 2nm、(e) 1nm

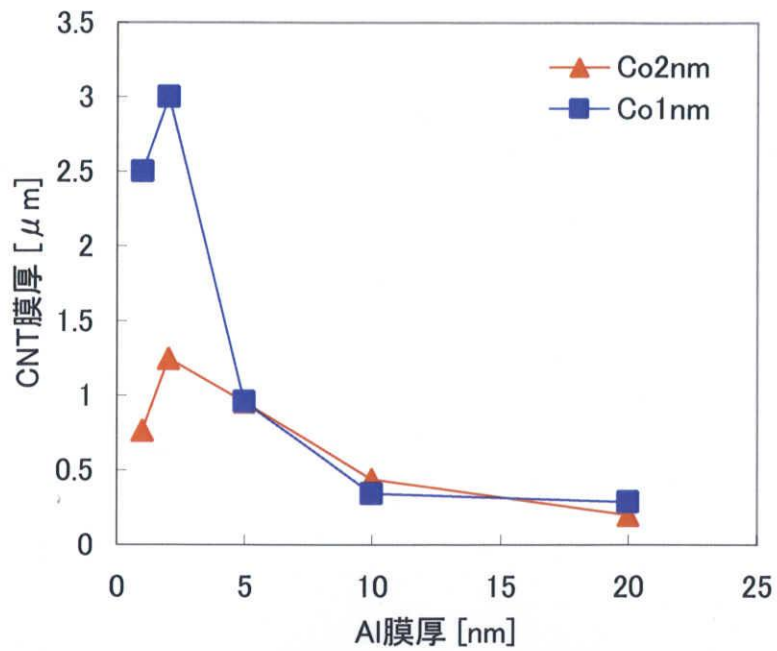


図 5-3-3 Al 膜厚に対する CNT 膜厚の変化

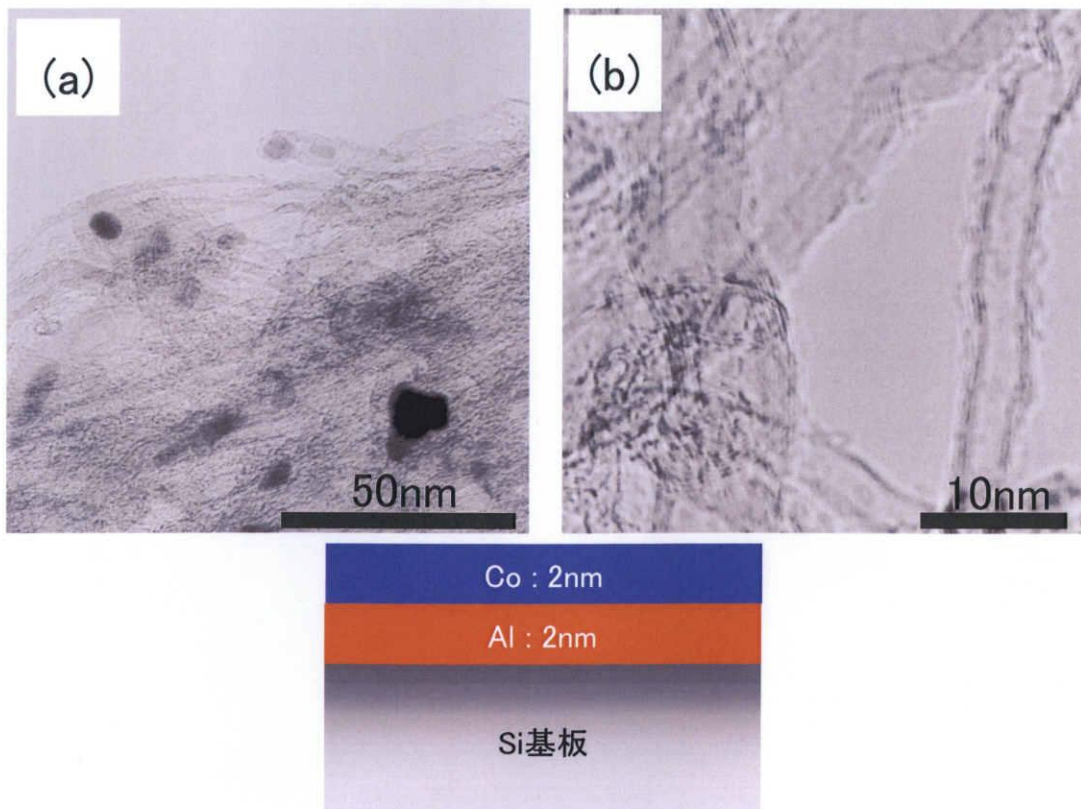


図 5-3-4 Co(2nm) / Al(2nm) / Si の基板を用いて成長させた CNT の TEM 像  
(a) 低倍率、(b) 高倍率



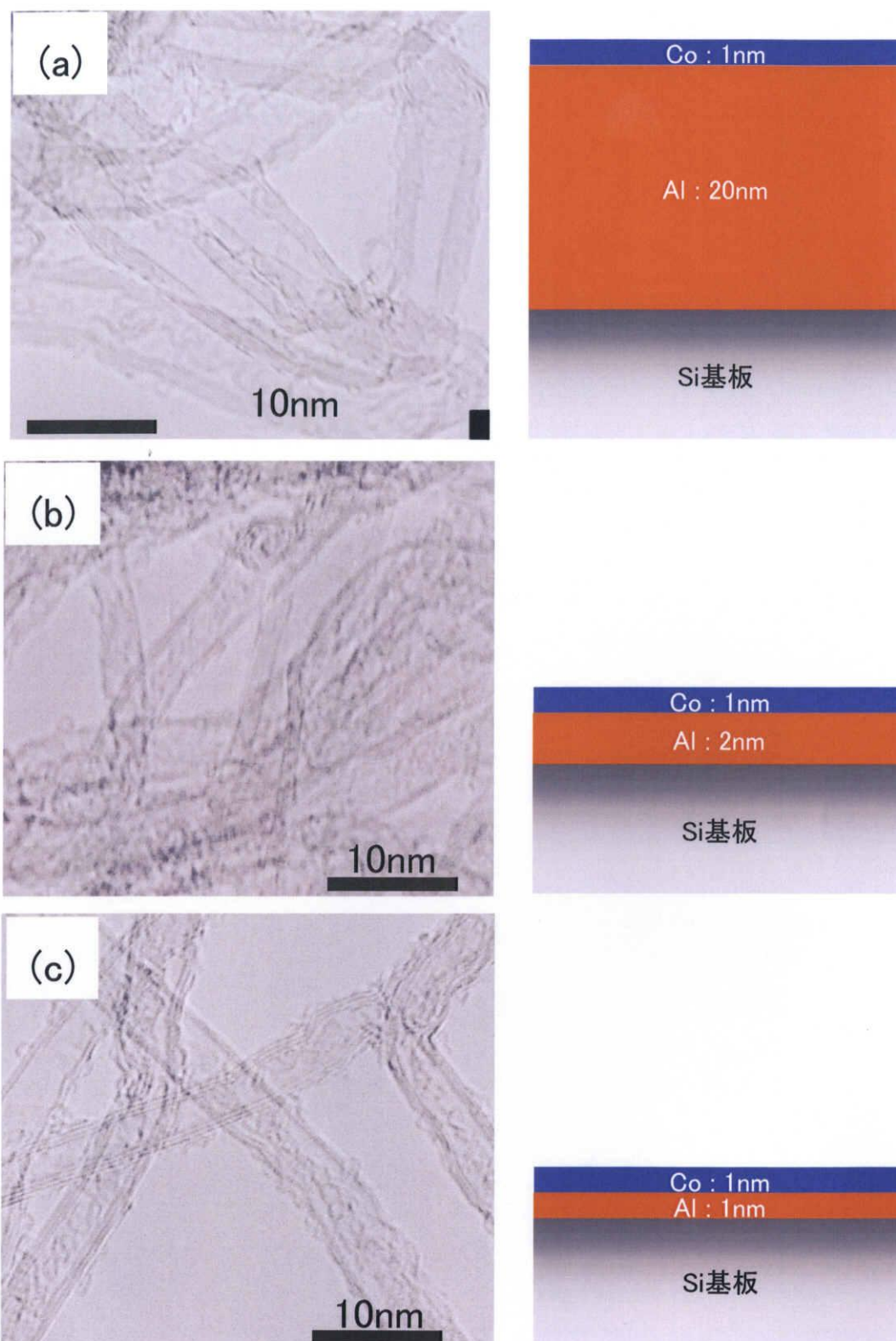
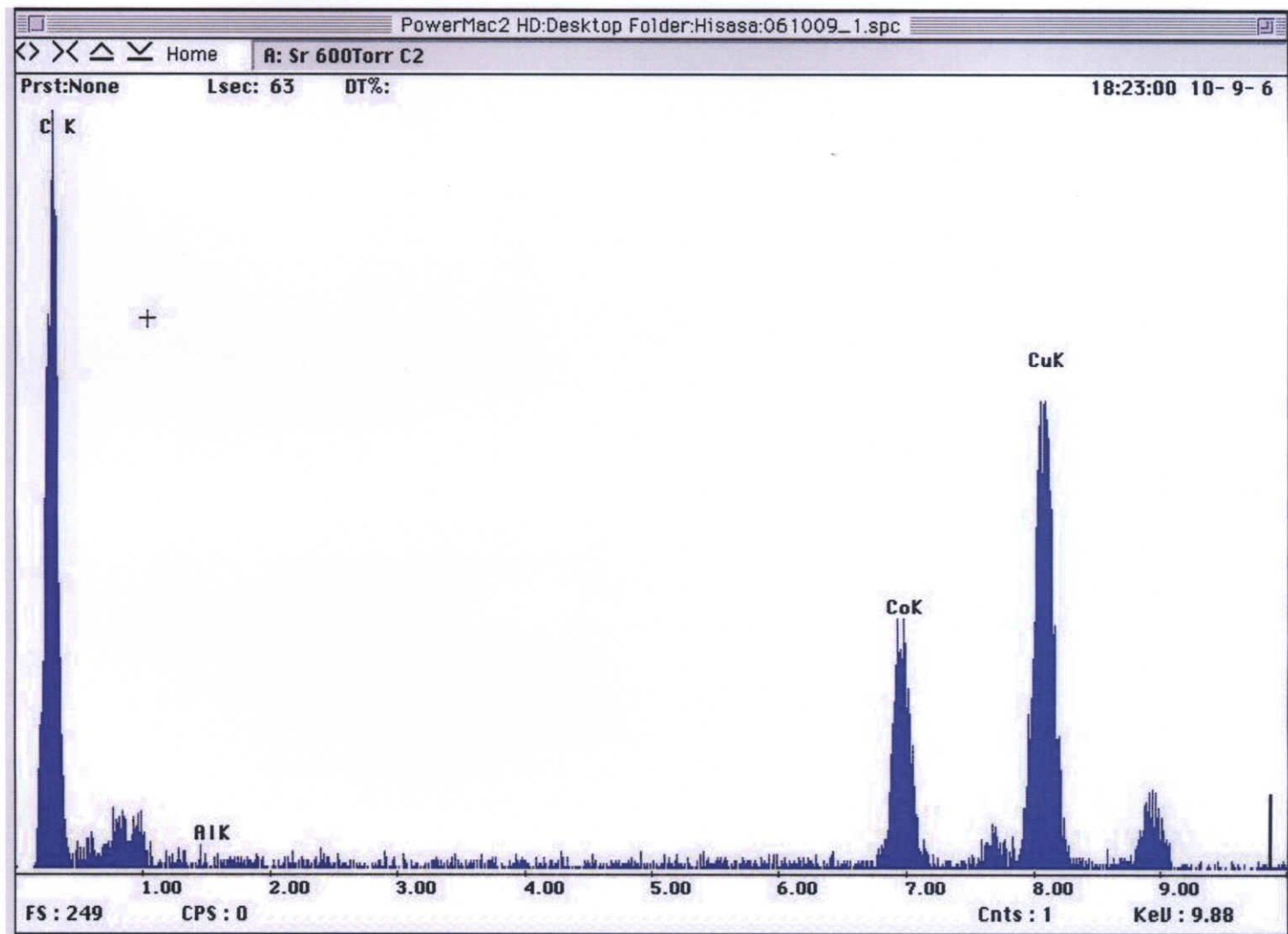


図 5-3-5 Al 膜厚を変化させた基板(Co=1nm)を用いて成長させた CNT の TEM 像  
Al 膜厚 : (a) 20nm、(b) 2nm、(c) 1nm

図 5-3-6 CNT が内包していた微粒子の EDX 分析



## 5-4 下地層膜厚に対する基板表面基板表面モルフォロジーの変化

前節 5-3 では、低融点の Al 下地層が成長温度までの昇温過程で何らかの形状変化を起こし、その形状変化が Co の触媒反応を補助するような働きがある可能性が高いと述べた。そこで、どの様に Al 下地層が形状変化するのかを調査するため、Co(1nm)に対し Al 膜厚を 20nm、5nm、2nm、1nm 形成した各基板について成長を行う温度まで昇温し、エタノール導入の直前で加熱を止めた基板の表面モルフォロジーの変化を観察した。

### 実験結果

図 5-4-1 に、Co 膜厚を 1nm にし、Al 膜厚を 20nm、5nm、2nm、1nm 形成した各基板について昇温のみを行った基板の鳥瞰 SEM 像を示す。20nm、5nm、2nm と Al 膜厚が減少するにつれて、形成されている微粒子のサイズも約 41nm、25nm、16nm と減少し、より小さな微粒子が均一に分布していることがわかる。Al 膜厚を 1nm まで減少させると、微粒子を形成していたりしていなかったりや微粒子化が不均一であることがわかる。

### 考察

上述のように、Al の膜厚を変化させることにより、昇温過程で形成される微粒子のサイズに変化およびその微粒子の分散度に違いが観られた。しかし、この SEM 像だけでは、この微粒子が Al なのか Co なのかは判断できない。そこで、表 5-4-1 に、各基板を昇温することで形成された微粒子のサイズと、それらの基板から成長する CNT の平均直径を示す。この表から CNT の平均直径と形成される微粒子サイズに大きな違いがあることがわかる。一般に CNT の直径は、ほぼ触媒微粒子サイズと同じ大きさであると言われているが、本実験結果では CNT 直径と観察された微粒子のサイズの間には 1 桁の差が存在している。また、図 5-4-2 に図 5-4-1(c)の一部分を拡大したものを示す。丸で囲った部分は昇温過程で形成された微粒子 1 個を示しており、その中に更に小さな粒径の微粒子が存在していることが解る。よって、図 5-4-1 で観察できた微粒子は Al 微粒子であり触媒であり、Co 微粒子は、さらに小さな粒径で Al 微粒子の上に存在すると考えられる。

ここで、Al 下地層の役割のメカニズムを図式化したものを図 5-4-3 に示し、その図に沿って、Al 微粒子サイズの違いが触媒である Co に及ぼす影響を考える。Al が細かい微粒子を均一に形成する (b-1) と、微粒子が大きい場合(a-1)や微粒子化が不十分な場合に比べ、Al 微粒子全体の表面積は増大する。Al 微粒子上に同数の Co 微粒子が存在していると考えると、Al 微粒子全体の表面積が大きいと

Co 微粒子同士の間隔が広く (b-2)、逆に Al 微粒子全体の表面積が小さいと Co 微粒子同士の間隔が狭い (a-2) と考えられる。Co 微粒子同士の間隔が狭いと、微粒子同士が凝集し大きな微粒子を形成する (a-3)。その結果、大きな微粒子を形成することによって、触媒微粒子全体の表面積つまり原料ガスに接触する面積が減少し、CNT 成長の効率が低下すると考えられる。つまり Al の下地層以外の役割とは、Al の微粒子化によって触媒である Co 微粒子の凝集作用を抑えることだと考えられる。

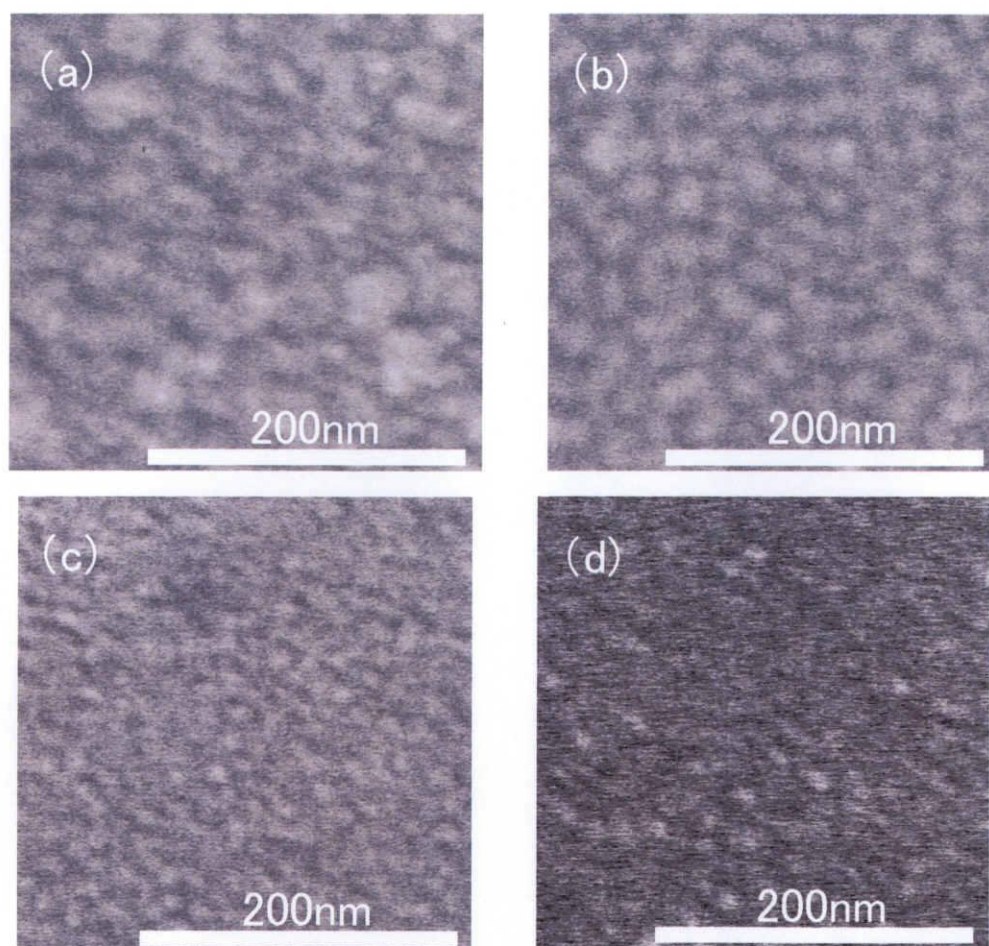


図 5-4-1 Al 膜厚に対する基板表面モルフォロジーの変化  
Al 膜厚 : (a) 20nm、(b) 5nm、(c) 2nm、(d) 1nm

表 5-4-1 各 Al 膜厚に対する昇温過程で形成される微粒子サイズと成長する CNT の平均直径

Al 膜厚	20nm	5nm	2nm	1nm
微粒子径	41nm	25nm	16nm	不十分
CNT の平均直径	6.4nm	—	3.5nm	4.5nm

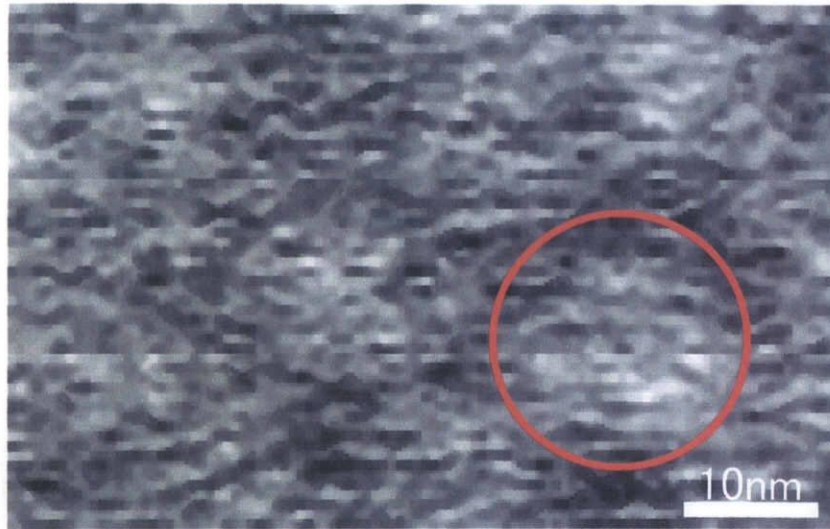


図 5-4-2 図 5-4-1(c)の一部の拡大写真

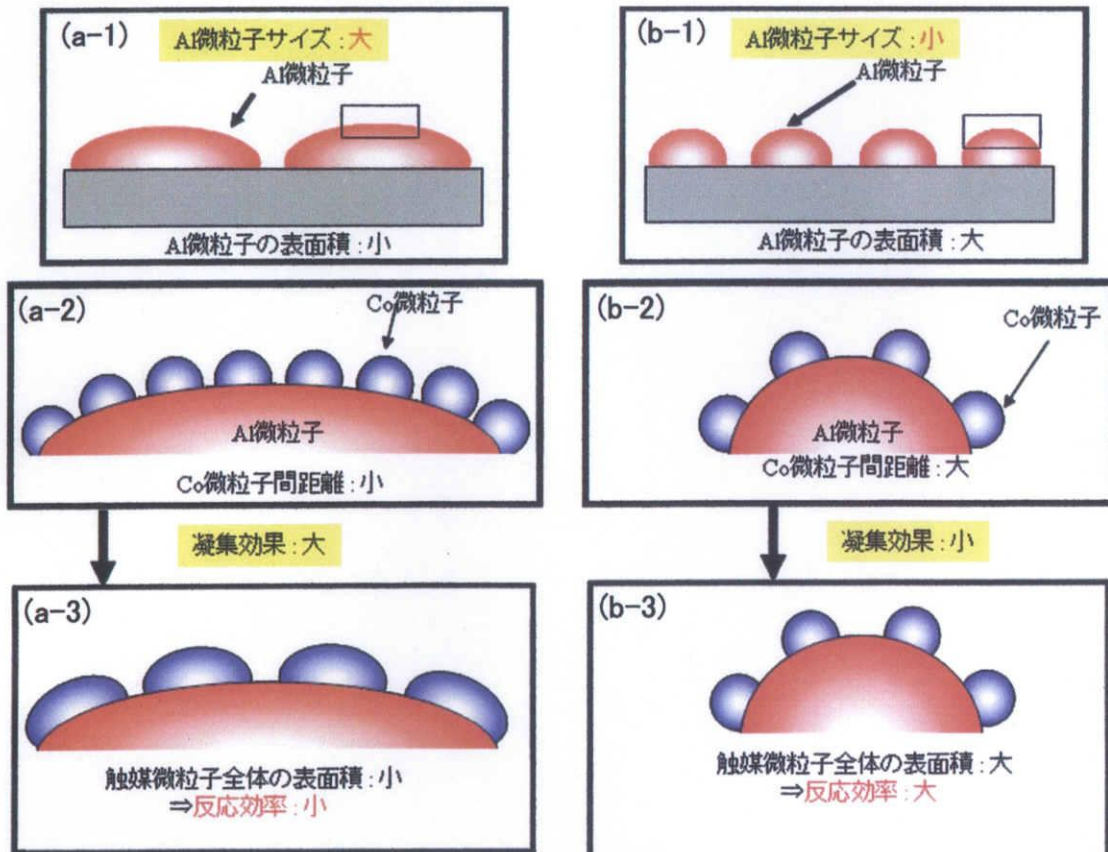


図 5-4-3 Al 下地層の役割のメカニズム

#### 5-4 まとめ

触媒条件を変化させることにより以下のことを明らかにした。

- 下地層として、 $\text{SiO}_2$ 、Mo、Al を導入したところ、Al が最も CNT 成長を促進することがわかった。
- Al 下地層の膜厚も成長する CNT 膜厚に影響を及ぼすことがわかった。本実験では、Al 下地層が 2nm のとき最も CNT 成長が促進された。
- Al 下地層の膜厚は、成長する CNT 直径に影響を及ぼすことがわかった。本実験では、CNT 成長が最も促進される Al 下地層膜厚 2nm において、この CNT の直径は最小となることがわかった。

上記の CNT 成長に対する Al 下地層膜厚の依存性の原因を探るため、成長温度までの昇温のみを行った基板表面のモルフォロジーを観察した。その結果、以下のことが解った。

- 下地層の Al は昇温過程で微粒子化しており、その微粒子サイズは CNT 成長が最も促進した Al 膜厚 2nm において最小となる。
- Al の微粒子化による実効表面積の増大が、触媒である Co 微粒子に影響を与える。
- CNT 成長が最も促進されるのは、Al 微粒子のサイズが最も小さく、かつ均一に分散されており、さらにこれらの Al 微粒子上に Co 微粒子も凝集することなく小さい粒径で分散している場合と思われる。本実験においてその状態を実現できたのは、Co 膜厚 1nm、Al 膜厚 2nm である。

## 第6章 総括

本研究では、ACCVD 装置の有する成長パラメーターや触媒条件を変化させることにより成長する CNT の膜厚や構造に与える影響を調査した。その結果以下のことが明らかになった。

### 1. 成長パラメーターについて

#### i. 原料ガス導入量の圧力制御方式での実験

- 原料ガス導入量を反映する成長圧力を上昇させると、成長する CNT 膜厚は指数関数的に増加することが分かった。また、成長圧力を変化させても成長する CNT の平均直径は約 4nm で大きな変化はない。
- 成長温度に関して、CNT 膜厚が緩やかに増加する 400℃から 550℃までの低温領域、急激に増加する 550℃から 700℃の中温領域、CNT 膜厚が減少する 700℃から 800℃までの高温領域の 3 つの領域の存在を確認した。

#### ii. 原料ガス導入量の流量制御方式での実験

- エタノール導入量を圧力制御方式から流量制御方式に改良することで、個別に制御できる操作できる成長パラメーターが増加し、そのことで成長パラメーターによる CNT 直径を制御できる可能性を見出した。
- エタノール流量を増加させていくと、成長する CNT 膜厚は単調増加するのではなく、最初はエタノール流量に比例して増加し、次第に飽和し、ついには減少することが分かった。また、エタノール流量を増加させることで CNT に付着するアモルファスカーボンの量が増加した。
- 成長圧力を増加させていくと、成長する CNT 膜厚は、最初は成長圧力に比例して増加し、次第に飽和し、ついには減少することが分かった。また、成長圧力の変化に伴い、成長する CNT の平均直径は系統的に変化し、CNT の直径を変化させるには、エタノール流量より成長圧力を変化させる方が有効であると考えられる。
- 成長温度に関して、CNT 膜厚が緩やかに増加する 450℃から 600℃までの低温領域、急激に増加する 600℃から 700℃の中温領域、CNT 膜厚が減少する 700℃から 800℃までの高温領域の 3 つの領域の存在を確認した。また、成長温度に対して CNT に付着するアモルファスカーボンの量に変化があった。
- 成長時間を変化させると、成長する CNT 膜厚は増加・飽和し、減少するという特異な結果を示した。

## 2. 触媒条件について

- CNT 膜厚を増加させるために、Al を下地層として用いることは有効である。
- 本来触媒作用を持たない Al の下地層膜厚に対する、成長する CNT 膜厚の依存性が存在した。
- 昇温した後の基板表面モルフォロジー観察によって、形成される Al 微粒子サイズが異なり、そのサイズが触媒となる Co 微粒子の凝集効果と関係している可能性を示した。
- 成長した CNT に内包された触媒微粒子の解析と、基板表面モルフォロジー観察の結果から、Al 膜厚の変化を変化させると Co 触媒微粒子サイズが変化し、その結果 CNT の成長反応効率を変化させるため、Al の下地層膜厚に対する CNT 膜厚の依存性が存在すると考えられる。

上記の結果から、所望の CNT の膜厚や直径、構造に変化させるために、制御すべき成長パラメーターおよび触媒条件についての指針を得ることができた。



## 参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, R. E. Smalley, et al. , Nature 318, 162 (1985)
- [2] S. Iijima : Nature 354, 56 (1991)
- [3] S. Iijima, and T. Ichihashi, Nature, 363, 603 (1993)
- [4] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, Nature, 363, 605 (1993)
- [5] Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya and Y. Nishina, J. Phy. Chem. Solid, 54, 1849 (1993)
- [6] S. Sato, A. Kawabata, D. Kondo, M. Nihei, Y. Awano, Chem. Phys. Lett.,402 149 (2005)
- [7] 田中一義(編), カーボンナノチューブ -ナノデバイスへの挑戦- 化学同人 (2001)
- [8] Y. Saito, Y. Tani, N. Miyagawa, et al., Chem. Phys. Lett., 294, 593 (1998)
- [9] Y. Saito, N. Nakahira, S. Uemura, J. Phys. Chem. B 107(4), 931 (2003)
- [10] X. Zhao, M. Wang, T. Ando, et al., J. Appl., 35, 4451 (1996)
- [11] A. Thess, R. Lee, R. E. Smalley et al., Science, 273, 483 (1996)
- [12] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, et al., Phys. Rev. Lett., 80, 3779 (1998)
- [13] 堀康典, 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2005)
- [14] W. Z. Li, W. Z. Li, S. S. Xie, G. Wang, Science, 274, 1701 (1996)
- [15] Y. C. Sui, B. Z. Cui, R. Perez, et al., Carbon, 40, 1011 (2002)
- [16] 佐野一幸, 三重大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2004)
- [17] S. Maruyama, et al., Chem. Phys. Lett., 360, 229 (2002)
- [18] B. C. Satishkumar, R. Sen, et al., Chem. Phys. Lett., 293, 47 (1998)
- [19] J. Kong, A. M. Cassell, H. Dai, et al., Chem. Phys. Lett. 292, 567 (1998)
- [20] M. Endo, K. Takeuchi, A. Sarkar, Carbon, 33, 873 (1995)
- [21] S. Fan, M. G. Chapline, H. Dai, et al., Science, 283, 512 (1999)
- [22] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett., 313, 91 (1999)
- [23] K. Hata, D. N. Futaba, et al., Science, 306, 1362 (2004)
- [24] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyaushi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 385, 298 (2004)
- [25] 竹川仁士, 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2003)
- [26] 金原粲(監), 白木靖寛(編), 吉田貞史(編), 薄膜工学, 丸善株式会社 (2003)

- [27] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* 273, 227 (1993)
- [28] M. Yudasaka, R. Yamada, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* 103, 6224 (1999)
- [29] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Achiba, *Carbon* 38, 1691 (2000)
- [30] R. T. K. Baker, M. A. Baker, R. J. Waite, et al. , *J. Catal.* 26, 51 (1972)
- [31] H. Dai, A. G. Rinzler, N. Pasha, T. Andreas, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 260, 471 (1996)
- [32] M. Prutton, *Introduction to Surface Physics*, Clarendon Press • Oxford
- [33] 日本機械学会(編), 原子・分子の流れ, 共立出版株式会社
- [34] 文部科学省 国立天文台(編), 理科年表 第76冊, 丸善株式会社
- [35] Hee Jin Jeong et al. , *Chem. Vap. Deposition* 2002, 8, No.1
- [36] Takeo Yamada, Kenji Hata et al. , proceedings of The 31<sup>th</sup> Commemorative Fullerene-Nanotubes General Symposium, 1-15 (2006)
- [37] 丸山茂夫, *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 120 (2004)
- [38] L. Delzeit, B. Chen, A. Cassell, R. Stevens, C. Nguyen, M. Meyyappan, *Chem. Phys. Lett.* 348,19 (2001)

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、終始熱心な御指導と大変貴重な御助言を賜った三重大学大学院の畑浩一助教授に深く感謝致します。また、実験、学会発表、論文作成と全てにおいて熱心な御指導と的確な御助言を賜った佐藤英樹助手に深く感謝致します。この両者には、進路の問題などで大変ご迷惑をおかけしました。感謝するとともにお詫び申し上げます。梶原和夫客員教授には、研究に関する貴重なアドバイスを賜り大変参考になりました。深く感謝します。本論文作成にあたり、御助言を賜った三宅秀人助教授に深く感謝します。快適な研究環境作りに御尽力頂いた新美治利技術員、小林嘉技術員に深く感謝致します。

本研究グループの鈴木祥吾君、平成18年度卒研究生の中北剛史君には深夜にもおよぶ実験を手伝って頂きました。心より感謝します。平成17年度修了生の堀康典さんには、研究に関する知識や取り組み方など様々なことを教えて頂きました。敬意を表すと共に深く感謝します。当研究室「CVDグループ」の鈴木篤君、辻翔希君には研究に関する活発な意見交換をして頂き、大変参考になりました。深く感謝します。

長きに亘る研究・学生生活の苦楽を共にした脇俊作君には、輪講や研究に関する知識を賜ったり、たわいもない日常での話題を提供して頂き、非常に楽しい研究生生活を送ることが出来ました。心より感謝します。本研究室大学院生の永井滋一君、藪下綾介君、学部生の岸本芳樹君、平山学君には研究生生活におけるメンタル面での多大なサポートをして頂きました。深く感謝します。

平成18年3月吉日