

低圧 CVD 法による カーボンナノチューブの成長制御



平成 21 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

電子設計システム研究室

南 智之

目次

第 1 章 序論	3
1-1 カーボンナノチューブ (CNT)	3
1-2 CNT の合成法	4
1-2-1 アーク放電法	4
1-2-2 レーザーアブレーション法	4
1-2-3 触媒化学気相成長(CCVD)法	5
1-3 低圧 CVD 法	6
1-4 本研究の目的	7
第 2 章 理論	8
2-1 CVD 法による薄膜形成メカニズム	8
2-2 CNT の生成モデル	12
第 3 章 実験手順	15
3-1 低圧 CVD 装置	15
3-2 基板の作製	17
3-3 触媒及び下地層の作製	18
3-4 低圧 CVD 法による CNT 成長	20
3-5 CNT の評価方法	21
3-5-1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	21
3-5-2 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察	22
3-5-3 共鳴ラマン散乱(resonance Raman Scattering; RRS)測定	24
第 4 章 結果と考察	26
4-1 低圧 CVD 法における CNT 成長の最適化	26
4-1-1 CNT 成長における前処理依存性	26
4-1-2 CNT 成長におけるノズル依存性	33
4-2 CNT 成長に影響を及ぼす成長パラメータの調査	37
4-2-1 CNT 成長における触媒及び下地層依存性	37
4-2-2 CNT 成長における圧力依存性	41

4-2-3 CNT 成長における流量依存性	50
4-2-4 CNT 成長における温度依存性	55
4-2-5 まとめ	60
4.3 触媒酸化による CNT 成長の影響	61
 第 5 章 結論	 68
 参考文献	 70
 謝辞	 71

第 1 章 序論

1-1 カーボンナノチューブ(CNT)

カーボンナノチューブは、1991 年に NEC の飯島によって、アーク放電法でフラーレンを作製したあとの炭素電極の中に発見された[1]。カーボンナノチューブは炭素原子が六角網目状に配列したグラフェンシートが筒状に巻いた構造をしており、先端はキャップと呼ばれる 5 員環を有する構造で閉じられている。

カーボンナノチューブはグラフェンシートが同軸円筒状に等間隔に何重にも重なった多層ナノチューブ (Multi-walled Carbon Nanotube; MWNT) と 1 層のみからなる単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube; SWNT) の二つに分類される。MWNT は上記の飯島の研究によって発見され、SWNT は鉄族の遷移金属を触媒として含む黒鉛電極を蒸発して作られることが、1993 年に見いだされた[2]。

CNT の直径はおおよそ数 nm から数十 nm の範囲の値で、長さは数 μm に及ぶため、アスペクト比(長さ/直径)が 1000 程度と高く、化学的に安定、機械的に強靱といった特徴をもつ。さらに電気伝導性や電子放出特性、熱伝導率が非常に高く、SWNT はグラフェンシートの巻き方によって金属にも半導体にもなるといったユニークな特徴を持つことから、フィールドエミッションディスプレイ (FED) や電界効果トランジスタ、LSI の配線、走査型プローブ顕微鏡の探針など、さまざまな分野への応用に期待されており、日々活発に研究が行われている。[3-6]

1-2 カーボンナノチューブの合成法

カーボンナノチューブの合成法とその効率化は、カーボンナノチューブ研究の中でも最も重要な研究対象となっている。それはカーボンナノチューブの生成機構の研究と密接に関連している。ここではカーボンナノチューブの 3 つの代表的な合成法であるアーク放電法、レーザー蒸発法および化学気相成長法について述べる。

1-2-1 アーク放電法

アーク放電法(arc discharge)法は、Krätschmer と Huffman らによって 1990 年に発表されたフラーレンの最初の多量合成法として知られている。飯島による MWNT の発見以来、フラーレン合成と同様にアーク放電法はカーボンナノチューブの標準的な合成法となっている。グラファイトの電極間のギャップを 1 ～2 mm 程度に保ってアーク放電を持続させると、陰極の直径よりやや大きな直径をもつ円筒状の堆積物が陰極先端に形成され、MWNT はこの堆積物の内側でのみ成長する。

アーク放電法による MWNT の合成で重要な実験パラメータはバッファーガスの圧力であり、一般に、ヘリウム圧力が 300～500 Torr 前後でカーボンナノチューブの収率は最大になり、反対に 100 Torr 以下ではナノチューブはほとんど生成しない。

グラファイトのアーク放電法で得られる MWNT は、収率の面では 1-2-3 節に述べる触媒化学気相成長法 (CCVD) に劣るものの、グラファイト化度の高さでは最も高品質である。

1-2-2 レーザー蒸発法

レーザー蒸発 (Laser ablation) 法は 1996 年に Smalley らによって考案された方法で、レーザー照射によりグラファイトを昇華させ、SWNT を効率よく合成できる。この方法では、1200℃に加熱したアルゴンガスの流れの中で、金属触媒を混合したグラファイトを可視パルス・レーザー光により昇華させることで、SWNT が冷却トラップの表面に付着する。

レーザー蒸発法ではフローガスを加熱しないと、SWNT は全く生成されない。蒸発部を 1000～1200℃に加熱するとその収率は飛躍的に増大する。レーザー蒸発法での SWNT 合成の閾温度は 700～800℃である。

一般に、アーク放電法と比較するとレーザー蒸発法は SWNT の生成効率が高く、50%以上の収率を容易に得ることができる。しかし、レーザー蒸発法では装置的なスケールアップが難しいためグラム量以上の SWNT を合成するのは難しいため、SWNT の多量合成を目指すよりも少量の高品質の SWNT を得る目的のために、あるいはカーボンナノチューブの生成機構を探るのに適した実験法といえる。

1-2-3 化学気相成長 (CVD) 法

化学気相成長 (chemical vapor deposition :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、ガス分解を熱のみで行なうことから一般に反応温度は高温($\geq 700^{\circ}\text{C}$)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ので、低温で CNT 成長が出来ると言われている。一般的にプラズマ CVD で成長させた CNT は欠陥が多く存在する。これはプラズマ中のイオンが CNT へ入射することによるダメージに起因すると考えられる。

原料ガスに炭化水素の代わりにエタノールなどのアルコールを用いるアルコール触媒化学気相成長 (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition : ACCVD 法) が東京大学の丸山によって考案された[7]。この方法は熱 CVD 法の一つである。ACCVD 法を用いると、高純度の SWNT を比較的低温でかつ簡単な装置で生成することが可能である。これはアルコール分子が炭素源の場合には、触媒金属によって分解して生成される OH ラジカルがアモルファスカーボンや MWNT の原因となる余分な炭素原子と選択的に反応し、これを除去してくれるためと考えられる。

1-3 低圧 CVD 法

低圧 CVD (Low Pressure CVD:LPCVD) 法とは、大気圧よりも低い圧力で CVD を行う方法の総称であり、減圧 CVD 法とも呼ばれる。これに対し大気圧程度の圧力で CVD を行う方法は常圧 CVD 法と呼ばれる。低圧状態では平均自由行程が長くなるため、基板上で均一な膜生成を行うことが可能になる。CNT の生成に関しては、従来の CVD 法 (熱 CVD 法、ACCVD 法) よりも低圧力下 (<100 Pa) で CVD を行う方法のことを指す。低圧 CVD 法を CNT 生成に適用すると、リアクター内に滞留する残留ガスや不純物の影響、また境界層による原料ガスのよどみの影響が少なく、基板上での均一な CNT 生成、生成する CNT の高品質化、CNT の精密な成長制御の実現が期待できる。また CNT 成長時の圧力が低くなることにより、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X 線光電子分光法、高速反射電子線回折など各種観察・分析装置と組み合わせることが容易になり、CNT 成長のリアルタイム観察による成長メカニズム解明に貢献することが期待できる。

近年、理研の塩川らは 0.05 Pa の低圧下で SWNT の合成に成功し、また、成長時圧力を下げることで、SWNT の成長温度は低下することを報告した[8]。塩川らの方法は、ベース圧力 1×10^{-6} Pa 以下の超高真空チャンバーを使用し、原料ガスであるエタノールガスをノズルによりビーム状に基板に噴射させることで効率よく炭素供給を行い、CVD を行っている。この方法を用い谷奥らは 1×10^{-4} Pa の低圧力下で CVD を行うことで、成長温度 400°C で SWNTs が成長することを報告し[9]、また塩川らも、触媒のその場蒸着による低圧 CVD 法における成長への影響を報告している[10]。

低圧 CVD 法による SWNT の低温成長は、ハイブリッドデバイスの高性能化の実現や電界効果トランジスタなど CNTs を用いた電子デバイスへの応用に、また SEM や TEM による CNT の成長行程のその場観察の手段として非常に有効であると期待されている。

1-4 本研究の目的

低圧CVD法を用いたCNT成長は1-3節で述べたように、従来のCVD法よりも低温でSWNTが成長するため、CNTを用いた電界効果トランジスタなどのナノ電子デバイスへの応用に有効な手段であると期待されている。また低圧力下による残留ガスや不純物の少ないクリーンな環境やCVD中の原料ガスの分解時に生じる副生成物が速やかに拡散することから、高品質なCNTの成長や合成反応の高度な制御が期待できる。しかしながら、低圧CVD法を用いたCNT成長の報告例は少ないため、成長条件、成長メカニズムなど未だ不明な点が多い。また、低圧CVD法には、原料ガス濃度が低いため、CNTの収率が低下するという内在的な問題が存在する。

そこで本研究では、高真空領域まで排気可能なリアクターを有し、原料ガスを基板に対しビーム状に照射可能なCVD装置の製作を行い、低圧CVD法における各CVDパラメータがCNTの成長に与える影響を明確化し、低圧下においてCNTの成長効率を向上させるための知見を得ることを目的として研究を行った。

具体的な研究項目は以下の通りである。まず低圧CVD法において、前処理及びノズルによるCNT成長の影響を調査し、最適なCNT成長条件の選出を決定した。この条件下のもと、触媒及び下地層によるCNT成長の影響、また、低圧CVD法において最も重要なパラメータである圧力依存性、流量依存性、成長温度依存性について調査した。そして触媒の酸化処理によるCNT成長を行い、低圧CVD法の内在的な問題の1つであるCNTの収量の改善を試みた。

第2章 理論

2-1.CVD 法による薄膜形成メカニズム

CVD 法とは、膜材料の化合物気体を高温または電磁放射により熱分解や化学反応を起こし、基板上に膜の固体物質を生成させる方法である。揮発性の金属塩化物や金属有機化合物などと、水素、窒素、酸素などの気体を混合した後に高温基板上を通過させ、熱生成、熱分解、還元、酸化、加水分解または重合で膜を生成する。一方、熱蒸着法、プラズマスパッタ法、イオンビーム蒸着法など、原料となる物質に物理的な手法でエネルギーを与え薄膜を形成する方法があり、このような方法は物理気相成長(Physical Vapor Deposition : PVD)法と呼ばれている。CVD 法では、適切な原料ガスを用いることにより、金属、半導体、絶縁体と様々な種類の材料の薄膜形成を行うことが可能である。最近では有機高分子などの機能性薄膜の合成にも使われている。

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により大きく3種類に分類される。一つ目は熱CVD法と呼ばれる手法で、高温における表面化学反応による薄膜生成である。二つ目は原料ガスをプラズマ分解し化学的に活性なラジカルやイオンを生成する手法であり、プラズマCVD(Plasma enhanced CVD)法と呼ばれる。三つ目は光CVD(Photo CVD)法と呼ばれる手法で光エネルギーによって励起を起こし、原料ガスを分解・反応させる。

熱CVD法では、試料の加熱の仕方によって、反応室の壁面までを含めて加熱するホットウォール型と、試料またはその支持台だけを加熱するコールドウォール型に分類される。ホットウォール型は、複雑な形状の機材上へのコーティングに適しており、量産性にも優れている。コールドウォール型では反応室の側壁などが低温のため、薄膜の原料となるガスが、分解に必要な温度まで過熱された基板部分以外では分解しないため、反応室側壁など望まない部分への反応生成物の堆積を抑え、パーティクルの発生を低減して、反応の再現性を高めることが可能である。

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。

CVD プロセスによる薄膜形成過程は以下に示す 5 つの過程からなる。

- i. 反応ガス・反応前駆体（プリカーサ）の基板表面への輸送
- ii. 基板表面への吸着、表面拡散
- iii. 表面反応、核生成
- iv. 反応副生成物の脱離
- v. 脱離反応生成物の外方拡散

上記の一連の反応の模式図を図 2-1 に示す。一般的な CVD 条件では圧力が高く、原料となる化学種は、基板表面に拡散供給される場合が多い。この場合、基板表面には、一連の素過程の進行によって、表面より十分に離れた気相とは組成の異なるガス滞留層が形成される。図 2-2 に示すようにガス滞留層においてガスの速度分布が存在する。滞留層外では一定流量の層流が実現し、滞留層内では徐々に流速は低下し、表面では流速は 0 になる。また距離 L 内での平均滞留層厚さ δ_{av} は

$$\delta_{av} = \frac{2}{3} \left(\frac{\eta L}{\rho v} \right)^{1/2} \quad (2-1)$$

で与えられる[11]。ここで、 η は粘性係数、 ρ はガス密度、 v は流速である。次に、原料ガスの空間分布を考える。図 2-3 は原料ガスの空間分布とガス滞留層の関係を示しており、原料ガス濃度 C はガス境界層領域において、基板表面に近づくほど減少する。

また、5 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。

CVD 法の制御パラメータのうち、主なものを以下に示す。

1. 原料ガス種
2. 流入ガス組成比
3. ガス流量、およびガス流速
4. 成長雰囲気圧力

5. 成長温度

上述の各パラメータについて説明する。

1. 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リアクターに供給される。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。
2. 流入するガスの組成比は、生成する薄膜の組成や均一性に影響を与える。例えば Ar などの不活性ガスをキャリアガスに用いた場合、キャリアガスの比率が高いと薄膜生成時における原料ガスの供給が不足し、効率が低下する。逆にキャリアガスの比率が低いと、原料ガスの供給が過多となり均一な組成の薄膜の生成は困難となる。
3. 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。
4. 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、低圧 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。
5. 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。

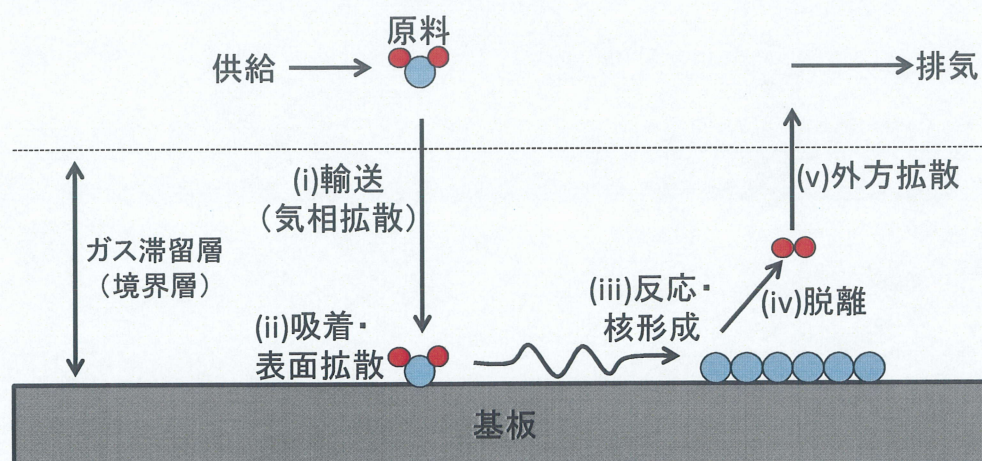


図 2-1 CVD 法における反応過程

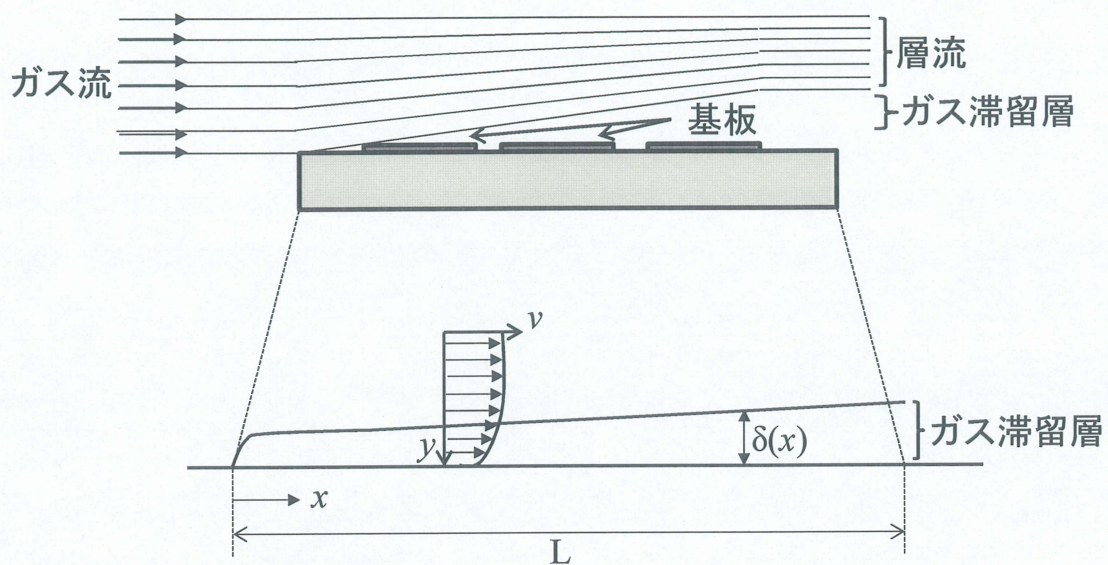


図 2・2 基板サセプター上の流速分布とガス滞留層

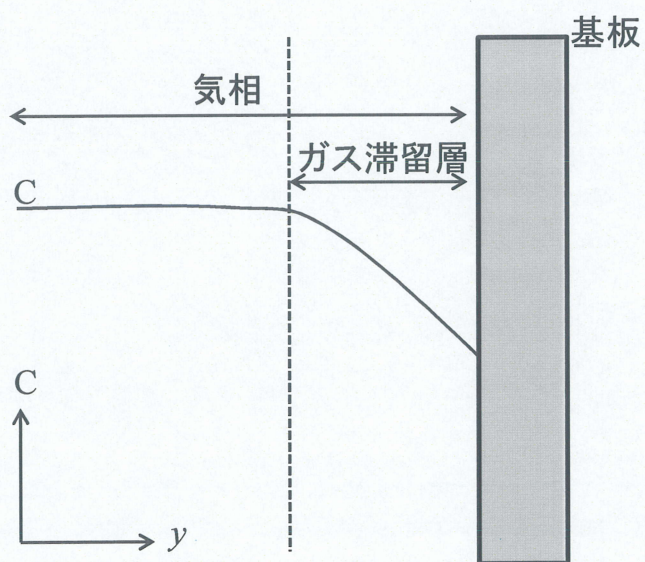


図 2・3 原料ガスの空間分布とガス滞留層

2-2 CNT の成長機構

CNT がどのようなメカニズムで自己組織的に生成するかという問題は、理論的に極めて興味深いと共に、その理解は CNT の応用に向けた大量・高純度合成やカイラリティまでも制御した合成など CNT 精密合成の実現のためにも極めて重要である。

レーザーオープン法やアーク放電法に関しては、様々な SWNT 成長機構モデルが提案されている。

例えば、Smalleyらが提案した「スクーターモデル」は、レーザーアブレーション法によるSWNTの生成に関して、触媒金属原子が開いたSWNTの口の端を動き回りながら、新たに結合しようとSWNTの端にやってきた炭素原子を、六員環になるように結合させてゆくというものである。一方湯田坂らは、様々な金属触媒を用いたレーザーオープン法による生成実験などの結果を、合金や炭素の相図と詳細に比較し、金属触媒と炭素が熔融した状態からその冷却過程でSWNTが生成されるとした「金属粒子モデル」を提唱した。また片浦らは「フラーレンキャップモデル」を提案した。このモデルは、アーク放電によって成長した金属触媒と炭素蒸気の冷却によって金属と炭素からなる微粒子がつくられ、この微粒子がコアとなりSWNTのキャップとなる部分が最初に生成され微粒子の表面に析出し、このあと、金属の触媒作用によって周辺の炭素または金属と炭素の混合物粒子の炭素をSWNTに変えるというものである。

CVD法におけるCNT成長についても、これまでいくつかの成長メカニズムが提唱されている。CVD法の場合は、数少ない例外を除き、金属触媒が存在することがCNT成長のための前提条件になる。CVD法によるCNTの成長モデルに関しては、Smalleyらが提唱した「ヤムルカモデル」が有名である。ヤムルカとはユダヤ人の男子が礼拝などでかぶる頭にぴったり載る縁なし帽子のことであり、ヤムルカモデルに基づくSWNT成長機構を図2-4に示す。ヤムルカモデルに基づくSWNT成長機構は金属ナノ微粒子がまず生成されることが前提である。まず、金属ナノ微粒子に炭素蒸気が当たり、炭素が表面拡散または内部拡散により微粒子表面に半球状キャップ（縁なし帽子）が形成される。このキャップの内側に第二のキャップが形成されると、最初のキャップは押し上げられ、キャップと金属微粒子の間に円筒が形成される。二つ目以降のキャップは、曲率半径が小さくなるため、ひずみエネルギーの増大のため、その生成が制限される。このため触媒微粒子の半径が十分小さいと、二つ目以降のキャップが生成されないため、SWNTとなる。

また CVD 法における MWNTs の合成において、CNT の先端にその直径程度の触媒金属微粒子が観察される場合と、先端が多層のフラーレンキャップ構造で

閉じている場合とが観察されている。この観察事実から、成長過程の CNT の先端に触媒金属微粒子があるとする「先端成長(tip growth)モデル」(図 2-5)と基板に固定された触媒金属微粒子を根元として CNT が成長する「根元成長(root growth)モデル」(図 2-6)がある。これら成長モデルは先ほどの SWNT 成長モデルで述べたヤムルカモデルを MWNTs に拡張したものと見なすことができる。

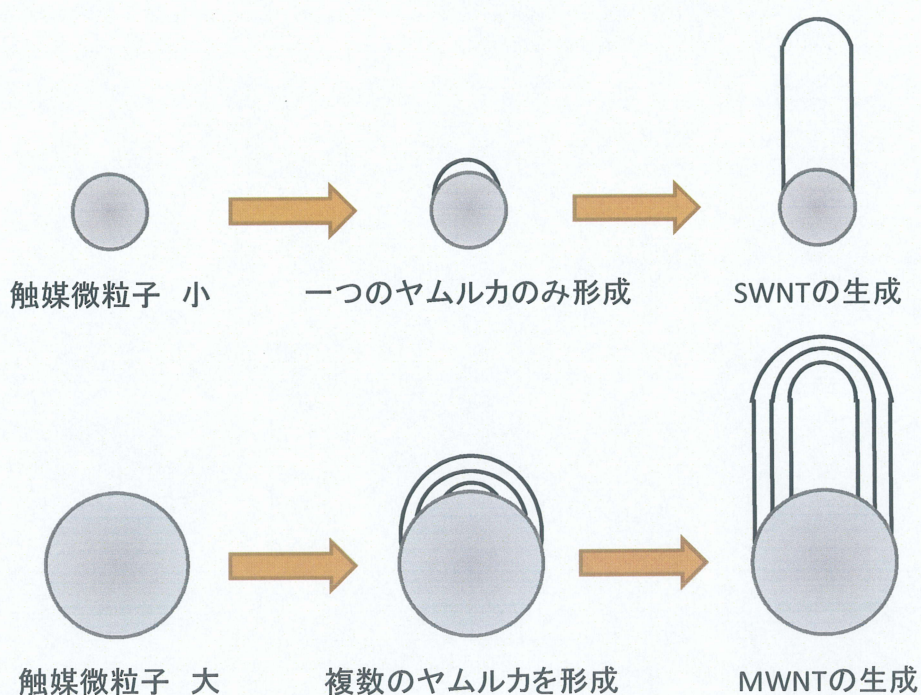


図 2-4 ヤムルカモデルに基づく CNT 成長機構の模式図

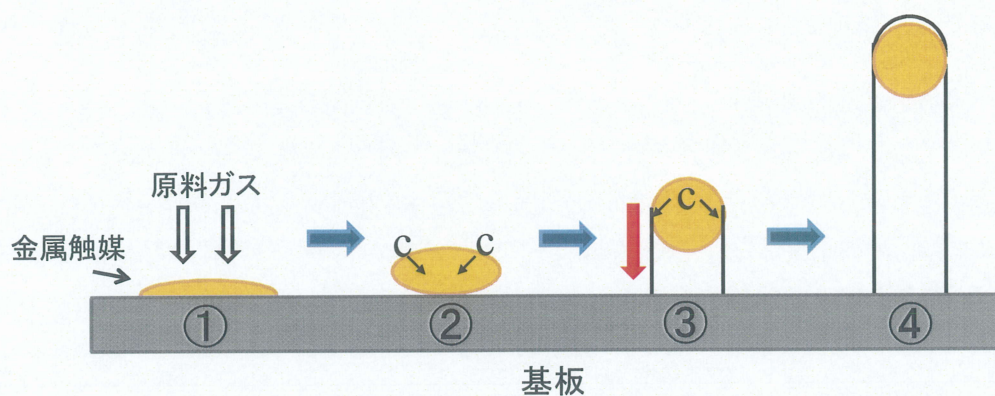


図 2-5 CVD 法における CNT の先端成長モデル

- ① 触媒微粒子への原料ガス供給
- ② 炭素の微粒子内への拡散
- ③ 触媒微粒子の炭素過飽和、先端保持
- ④ 先端に触媒金属を保持した CNT の成長

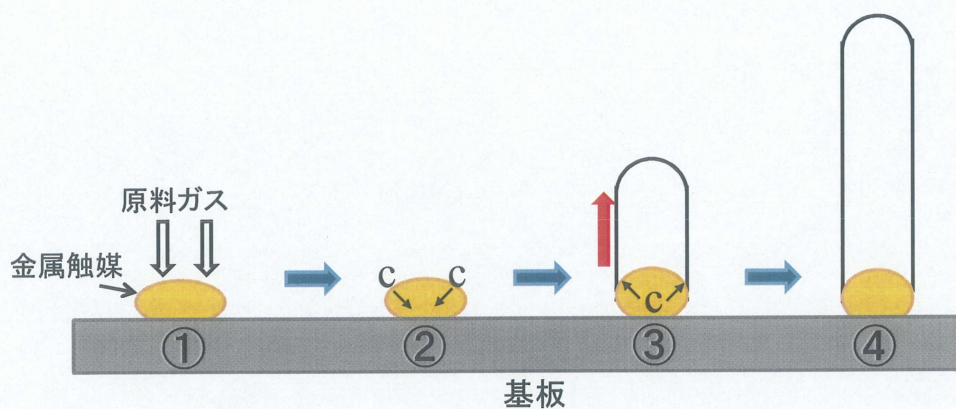


図 2-6 CVD 法における CNT の根元成長モデル

- ① 触媒金属への原料ガス供給
- ② 炭素の微粒子内への拡散
- ③ 触媒微粒子の炭素過飽和
- ④ 触媒金属が基板に固定された CNT の成長

第3章 実験手順

3-1 低圧 CVD 装置

低圧 CVD を行うにあたり、本研究で製作した低圧 CVD 装置の概略図を図 3-1-1 に示す。本装置はコールドウォール型であり、リアクター、ターボ分子ポンプ、メカニカルポンプ、ロータリーポンプからなる排気系と、エタノール蒸気のガス導入系によって構成されている。炭素源であるエタノール蒸気の流量はフローメータによって制御され、リアクター内に導入される。また、導入先にノズルを用いることにより、熱源であるセラミックヒーター上に設置された試料に効率よくエタノール蒸気が導入される。成長温度は、セラミックボンドで直接ヒーター上に接着した熱電対により計測を行う。リアクター内の圧力はキャパシタンスマノメータ、シュルツゲージ、電離真空計を圧力領域に応じて使い分けて測定する。ノズルと試料との入射角及び距離は調節可能だが今回の研究では入射角 60° 、距離 15 mm に統一している(図 3-1-2)。また、本装置の構成部品を表 3-1 に示す。炭素源であるエタノールにはナカライテック製の特級グレード(99.5%)を使用している。

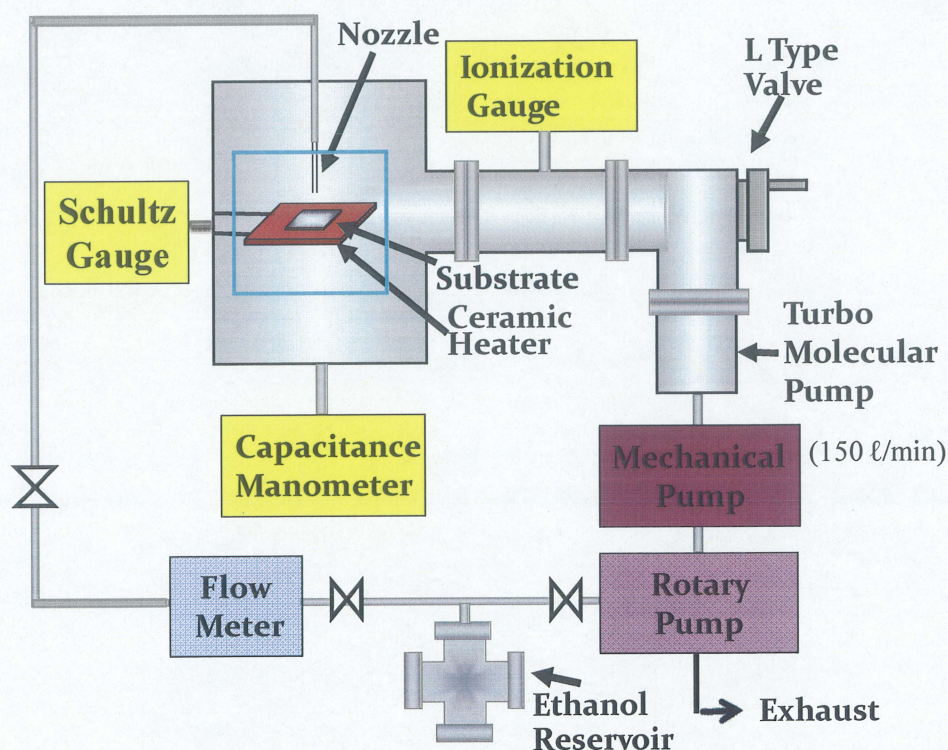


図 3-1-1 低圧 CVD 装置の概略図

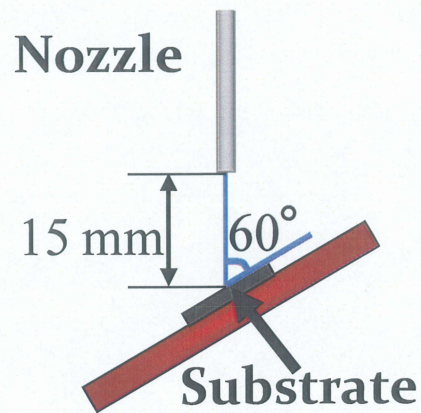


図 3-1-2 ノズルと基板の位置関係

表 3-1 低圧 CVD 装置構成部品の仕様一覧

部品名	製造元	形式	仕様
ターボ分子ポンプ	SHIMADZU	VULH100	最大到達圧力 4×10^{-5} Pa
メカニカルポンプ	ULVAC	MBS-030	
ロータリーポンプ	ULVAC	GLD-135	
電離真空計	ANELVA	U80-1S	
シュルツゲージ	ANELVA	LG-11S	
キャパシタンス マノメータ	ULVAC	CCMT-10	
温度調節器	SHIMADEN	SR91	
サイリスタ レギュレータ	CHINO	JB-2020	
流量計	KOFLOK	RK1250	
熱電対	ニラコ		アルメル・クロメル $\phi 0.1$ mm・ $\phi 0.1$ mm

3-2 基板の作製

本研究では、基板に(100)の面方位を持つn型シリコン(Si)基板を10 mm×10 mm×0.7 mm^tの大きさに割断したものを使用した。このSi基板に対しアセトンで5分間の超音波洗浄を2回行い、さらにメタノールで5分間の超音波洗浄を行った。洗浄後、酸化処理として、基板を環状電気炉の中に挿入し、大気中で1000℃、120 minの加熱を行い、基板上に酸化膜SiO₂をおよそ100 nm形成させた。

3-3 触媒及び下地層の作製

本研究では、低圧 CVD 法において、最適な触媒及び下地層条件の選出のため、一般的に ACCVD に用いられている Co 層成膜条件[8-10,12]、ならびに本研究室でこれまで行ってきた ACCVD-CNT 成長の研究結果[13]を参考に、以下の 2 種類の成膜条件を用いた。

- ・ Co(0.1~1 nm)
- ・ Co(1 nm)/Al(2 nm)

これらの薄膜形成には、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。以下にマグネトロンスパッタリングの原理と成膜方法を示す。

原理

スパッタリングとは、数十 eV 以上の運動エネルギーをもったイオンが固体表面に入射したとき、固体表面近傍の原子が入射イオンのも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。この現象を用いたスパッタリング法は、Ar⁺などの高エネルギーのイオンを固体表面(ターゲット)に照射し、スパッタリングされた原子をターゲットに対向させて設置した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(図 3-3)。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。

成膜方法

成膜には、RF マグネトロンスパッタリング装置 ES-230 (Eiko 製)を使用した。本装置は、放電の励起源に高周波電源(放電周波数:13.56 MHz)を使用しており、装置内には 3 種類のターゲットが設置できるため、装置内でそれらターゲットを交換することにより、試料を大気にさらすことなく、3 種類の積層膜を堆積させることができる。

成膜手順は以下のとおりである。装置に基板を挿入後、ベース圧力が 4.0×10^{-4} Pa 以下になるまで真空排気を行い、Ar を流量 15sccm で流入し、成膜時の圧力 8.4×10^{-1} Pa とし、高周波電力(100W)をターゲットに供給してプラズマを発生

させスパッタリングを行った。多層膜を形成する場合には、真空槽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。各ターゲットにおける堆積速度は、3・2 節の手順で洗浄した Si(100)基板に 30 min スパッタリングを行った後、触針式段差測定器により測定したスパッタ膜厚から算出した。膜厚測定のための段差は、基板表面に油性ペンで線を引き、この表面にスパッタで薄膜形成後、超音波洗浄で油性ペンによるマスク部分を剥離することにより形成した。

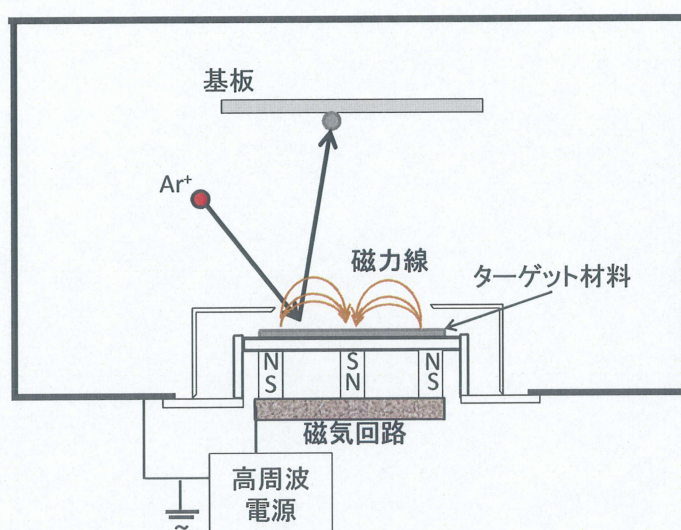


図 3-3 RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図

3-4 低圧 CVD 法による CNT 成長

3-1 節で説明した低圧 CVD 装置を用い、CNT の成長を行った。このときのプロセスタイミングチャートを図 3-4 に示す。なお、成長条件の詳細は第 4 章の節ごとに述べる。

CNT 成長の手順は以下の通りである。まずセラミックヒーター上に基板を設置し、ノズルと基板の角度が 60° となるように固定する。その後、残留ガスや不純物の影響を最小限に抑えるため、チャンバー内をロータリーポンプ、メカニカルポンプ、ターボ分子ポンプによりベース圧力が 1×10^{-4} Pa 以下になるまで排気を行う。所定のベース圧力到達後、基板の昇温を開始する。目的の前処理温度に達したら前処理を既定の時間行う。前処理後、エタノールを所定の流量になるように流量計により調節する。そしてエタノールガスをチャンバー内に導入し、CVD を行う。この時の圧力は、ターボ分子ポンプの前段に取り付けられた L 型バルブにより調節を行う。成長時間が経過した後、エタノールの導入をやめ、再び排気を行う。なお、ここでの成長時間とは、エタノールを導入し所定の圧力になった時点からエタノールの導入を止めるまでの時間を指している。自然冷却により十分温度が下がったところで試料を回収し、成長させた CNT の評価を行う。

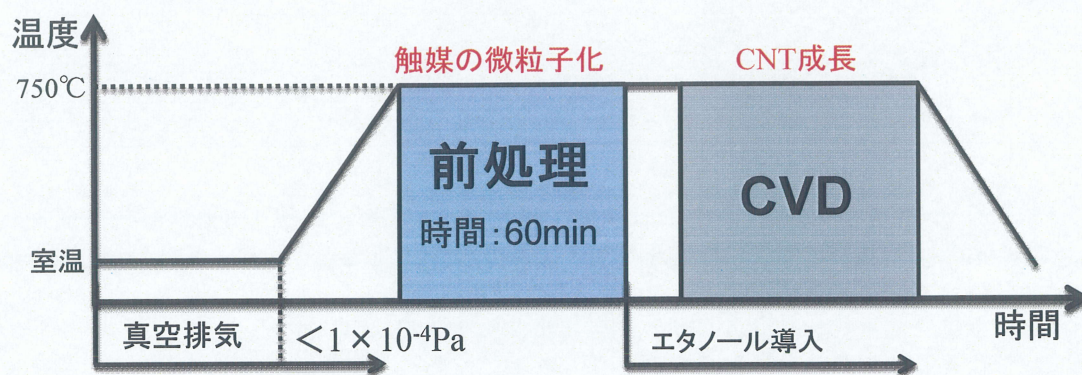


図 3-4 プロセスタイミングチャート

3-5 CNT の評価方法

低圧 CVD 法により成長させた CNT の成長形態および構造は、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)観察、共鳴ラマン散乱(Resonant Raman Scattering; RRS)測定により評価を行った。

3-5-1 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

原理

走査型電子顕微鏡 (SEM)は、おもに試料の表面構造を観察するのに用いられる。光学顕微鏡と比較して、非常に焦点深度が深く、広い領域で焦点が合うので、立体的（三次元的）な像が得られるのが特徴である。透過型電子顕微鏡とは異なり、試料を薄片化する必要がなく、ものによっては試料をそのまま鏡体内に入れて観察できるので、試料形態観察に広く使用されている

図 3-5-1 に SEM 装置の概略図を示す。電子銃から放出された電子ビームは、電子レンズによって集束され試料に照射される。この集束電子ビームを試料表面上で走査させ、発生した二次電子の放出量を走査位置と同期させて検出記録し像を形成する。電子の加速電圧や試料の状態によって条件は変わるが、表面から 10nm 程度まで電子が入射し、その際に試料表面から放出される二次電子を SEM 内部の検出器で検出する。二次電子は、試料表面 10nm 以内の領域からも放出されるため、試料の表面だけでなく、表面近傍の内部情報も含んでいる。そのため加速電圧を高くすると、内部情報が強く出すぎて、表面形状観察の像がぼやけてしまう場合がある。加速電圧を数 kV 以下にして観察を行うと微細構造がはっきり観察でき、試料のチャージアップなども抑えることができるが、同時に分解能も落ちるので、試料に応じて加速電圧を調節することが必要である。

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 25 kV 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及び平試料台を用いた。試料台への固定は斜め試料台には導電性樹脂ペースト(D-550 藤倉化成株式会社)を、平試料台はカーボンテープを用いた。SEM の観察は、基板表面に対して垂直方向から(上面観察)、劈開した基板の断面を真横方向から(断面観察)の 2 方向から行った。CNT 膜の膜厚はこの断面観察像より算出した。

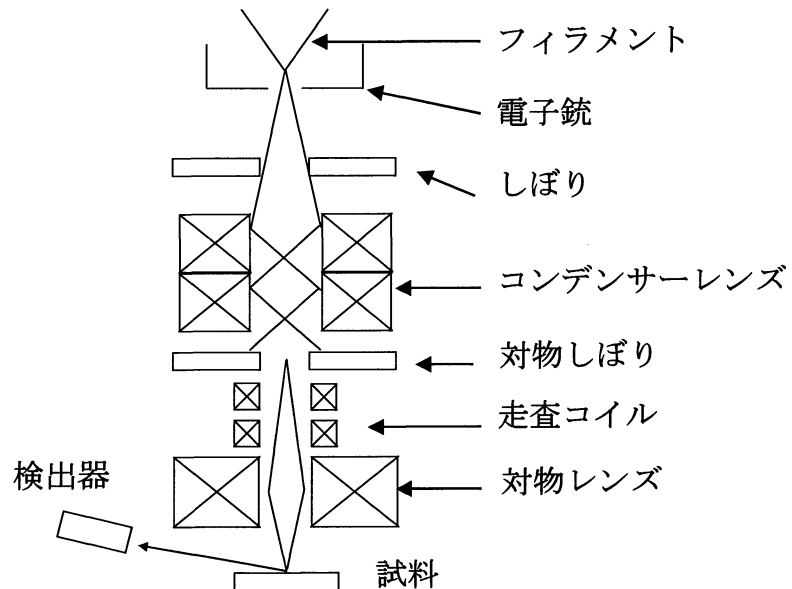


図 3-5-1 SEM 装置の概略図

3-5-2 透過型電子顕微鏡による観察

原理

透過型電子顕微鏡（TEM）の基本原理は光学顕微鏡と同じである。光学顕微鏡での「光」に代わり「電子」を、「光学レンズ」に代わり「電磁場レンズ」を用いる。TEM の構成を図 3-5-2 に示す。電子銃で発生させた電子線は、集束レンズと集束しぼりを通る。集束レンズでは大まかな輝度を調節する。そして電子ビームが試料に当たり、対物しぼり、対物レンズ、中間レンズ、投影レンズを経て蛍光板に到達し、電子顕微鏡像が映し出される。また制限視野しぼりを使用することで、制限された領域から電子回折パターンを得ることができ、結晶構造解析に非常に有効である。

しかし、TEM は極めて高い空間分解能をもつ一方、電子が試料の原子と強い相互作用を及ぼしあうので、一般的な高分解能電子顕微鏡像の撮影には試料の薄片化が必要といった欠点がある。

測定方法

TEMはHITACHI製H-800とH-7000を使用した。H-800は加速電圧200 kVで、H-7000は加速電圧100 kVで操作し、成長させたCNTの観察を行った。CNTのTEM観察用試料は、以下の手順で作製した。まず、CNTが成長した基板にマイクログリッドの表面をこすりつけマイクログリッド上にCNTを付着させる。その後エタノールを直接マイクログリッドに当てないようにスポイドでマイクログリッド付近に垂らし、マイクログリッドをエタノールに浸す。このマイクログリッドをホットプレート上で加熱しエタノールを完全に揮発させて観察用試料とした。

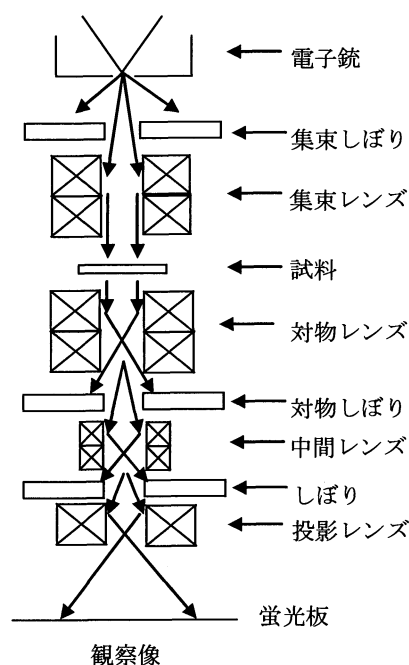


図 3-5-2 TEM の構成

3-5-3 ラマン散乱分光法による測定

原理

物質に単色光を照射し、散乱された光を調べると、入射光とわずかに波長の異なる成分が含まれている。この現象は、物質を構成する原子の振動による光の変調・放射と理解することができる。入射光の振動電場によって物質中では電子雲がひずみ、振動する分極が誘起される。このとき、分子振動や格子振動（フォノン）によって原子の位置が時間的に変動するためにこの誘起分極は変調されており、入射光からフォノンの振動数の分だけ振動数がシフトした光が発生する。これがラマン散乱（Raman scattering）である。入射光と同じ振動数の散乱光をレイリー散乱（Reyleigh scattering）光という。入射光とラマン散乱光の振動数差をラマンシフト（Raman shift）といい、これは物質に固有であり、物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である。

励起光のエネルギーがバンドギャップエネルギーに近づくと、ラマン散乱強度が著しく増大する。この現象を共鳴ラマン散乱といい、共鳴効果を利用すれば、非共鳴条件では微弱なため測定が困難なラマンスペクトルを測定することが可能になる。

ラマン分光の測定システムの概略図を図 3-5-3 に示す。光源であるレーザーは干渉フィルターによってレーザーに含まれる発光線以外の成分を除去し、レンズにより試料に集光する。散乱光はレンズで集められて分光器のスリット上に集光される。入射光と散乱光の偏光を指定して測定を行う場合には、偏光回転子でレーザーの偏光方向を調整する。また、散乱光の偏光を指定するために分光器の入射前に検光子を挿入する。検格子の回折効率は偏光の方向によって異なるので、検光子と分光器の間に偏光解消子を入れ、ランダムな偏光の光に変え分光する。レイリー散乱光の影響を抑えるために、分光器を 2 台もしくは 3 台組み合わせたダブル or トリプル分光器を用いたり、レイリー散乱光の波長付近の光だけを選択的に減光するフィルターを分光器の前に挿入する。

ナノチューブのラマン散乱

ナノチューブのラマンスペクトルで注目すべきバンドは、大きく分けて 3 つある。一つ目が低波数領域に観測される radial breathing mode(RBM)と呼ばれる SWNT 固有の全対称モードで、ナノチューブ直径が伸縮する振動に対応する。この振動数は直径の逆数に比例するため、簡単な関係式で直径を見積もることができる。二つ目は 1593cm^{-1} とその低周波数側に観測される複数のピークによって構成される高周波の振動モードである。これは、グラファイトのラマン活

性モードと、同種の振動モードであると考えられ、グラファイトの頭文字を取って G-band と呼ばれる。三つ目は 1350cm^{-1} 付近の振動モードである。グラファイトはこの振動数領域に巨大なフォノン状態密度を持つが、ラマン活性でないため、結晶性の高いグラファイトでは観測されない。しかし、欠陥が導入されると運動量保存則に破れが生じ、ラマンピークとなって観測される。そのため、このピークは欠陥(Defect)由来のピークとして D-band と呼ばれる。また G-band と D-band の強度比をとったものを G/D 比といい、カーボンナノチューブの品質を表す指標として用いられる

測定方法

ラマン散乱分光装置は、Raman systems 製 R-3000QE (半導体レーザー、波長:785 nm、出力:90 mW、スポット径:100 μm) と Thermo Fisher Scientific 製 ALMEGA(波長:532 nm、出力:2.5 mW、スポット径:1 μm)を使用した。試料には基板上に成長させた CNT を用い、励起レーザーが試料に対して垂直に入射するように試料台に設置した。また試料から得られたラマンスペクトルの G-band 及び D-band のピーク面積を OriginLab 社製ソフトウェア ORIGIN[®]8 により計測し、その面積から G/D 比の算出を行った。

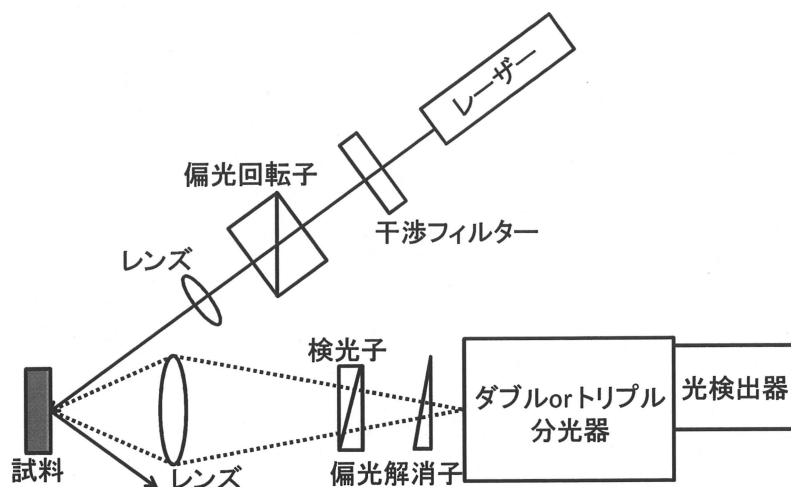


図 3-5-3 ラマン分光装置の概略図

第 4 章 結果と考察

4-1 低圧 CVD 法による CNT 成長の最適化

低圧 CVD 法において、CNT 成長に影響を与えるパラメータの調査を行うにあたり、CNT 成長に適した条件を探索する必要がある。ここでは、CVD 前に行う CNT 成長基板の前処理(前章 3-4 節参照)と、本実験装置に用いたノズル(前章 3-2 節参照)について調査を行い、CNT 成長に適した前処理条件(時間及び温度)及びノズル径の選定を行った。

4-1-1 CNT 成長における前処理依存性

本研究において CNT 成長基板の前処理は CNT 成長のために不可欠なプロセスである。この前処理は、基板表面の触媒薄膜を微粒子化させるために必要な処理である。触媒を用いる CVD 法にとって、触媒微粒子の形成は CNT 成長に大きな役割を担うため、前処理条件の選択は CNT の成長にとって重要である。そこで、前処理の時間及び温度を変化させて CNT 成長の影響を調査し、最適な前処理条件の選定を行った。

(1)前処理時間依存性

前処理における CNT 成長の調査を行うにあたり、まず時間による成長依存性を調べた。前処理温度を 750℃とし、時間をそれぞれ 10 min、30 min、60 min、90 min と変えて CVD を行い CNT の合成を行った。CVD 条件は成長温度 750℃、エタノール流量 20 ml/min、成長時間 60 min、成長圧力 5 Pa とし、基板には Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si 基板を用いた。

実験結果

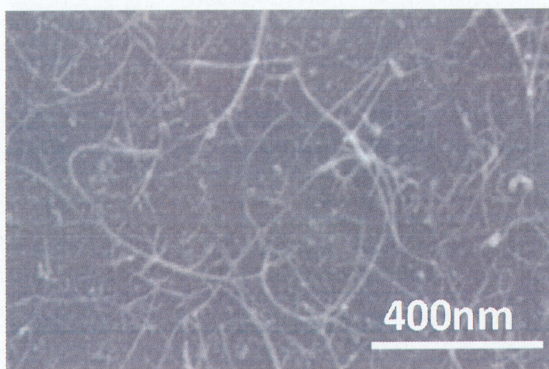
図 4-1-1 に各前処理時間で成長した CNT の SEM 上面観察像を示す。SEM 像より、10 min、30 min では CNT がまばらに成長しているのに対し、60 min、90 min では密集した CNT の成長が見られた。CNT の成長量に関しては 60 min と 90 min で大きな違いは見られなかった。また 10 min、30 min では、CNT が成長していない場所に比較的大きな微粒子が見られる。

図 4-1-2 に各前処理時間における基板表面モルフォロジー変化の SEM 像を示す。これらは、前処理後に CVD を行わず自然冷却を行い、前処理によるモルフォロジー変化を見たものであり、各前処理時間は図 4-1-1 の CNT 成長後の SEM

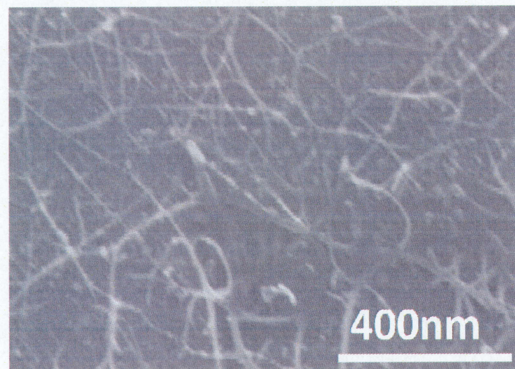
オロジー変化を見たものであり、各前処理時間は図 4-1-1 の CNT 成長後の SEM 像に対応している。これらの SEM 像から前処理時間が長いほど、形成される微粒子のサイズは全体的に小さくなることが分かった。しかし、60 min と 90 min では微粒子のサイズに大きな違いが見られなかった。

考察

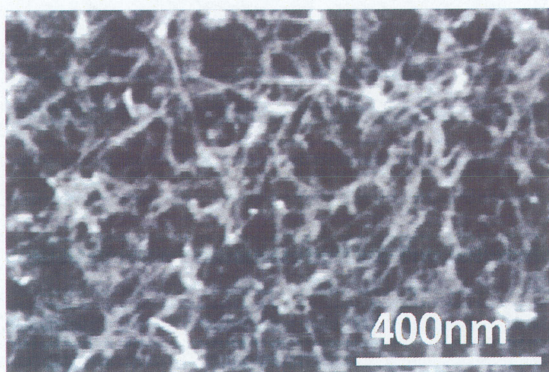
上述のように、前処理の時間を変えることで、形成される微粒子のサイズの違いが見られ、また CNT の収量にも違いが見られることが分かった。このことから、CNT の収量の違いは形成された微粒子のサイズの違いに起因すると考えられる。前処理時間 10 min、30 min で成長した CNT の SEM 像で、CNT が成長していない場所で比較的大きな微粒子が見られ、これら大きな微粒子は CNT の成長に寄与していないと考えられる。図 4-1-2 より、前処理時間が長いほど基板表面に形成される触媒微粒子のサイズが小さくなる傾向が見られる。これは前処理が短時間だと基板表面に形成された薄膜の微粒子化が十分に進まなかったことを示している。そのため、CNT 成長に使われる小さな微粒子の数が少なく、結果として CNT はまばらにしか成長しなかったと考えられる。それに対し 60 min 以上では、比較的小さな微粒子が密に形成され、そのほとんどが CNT の成長に寄与したため密集して CNT が生成したと思われる。以上の結果から、CNT の成長に適した前処理時間は 60 min 以上であるといえる。前処理時間 60 min と 90 min では表面モルフォロジーには違いが見られず、またそれぞれの前処理後の CNT の成長状態にも大きな違いが見られないことから、本研究では前処理時間を 60 min とすることにした。



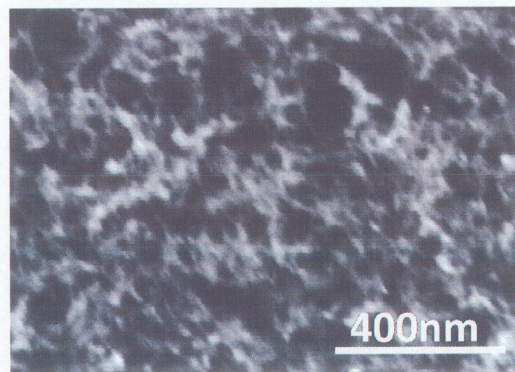
(a) 10 min



(b) 30 min

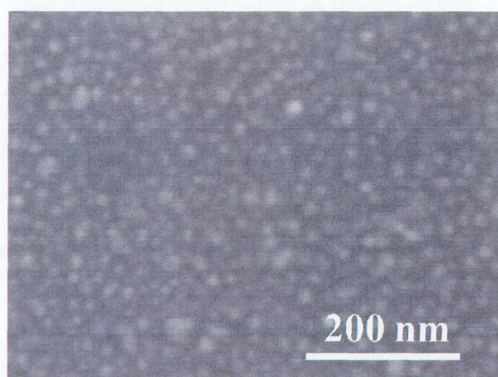


(c) 60 min

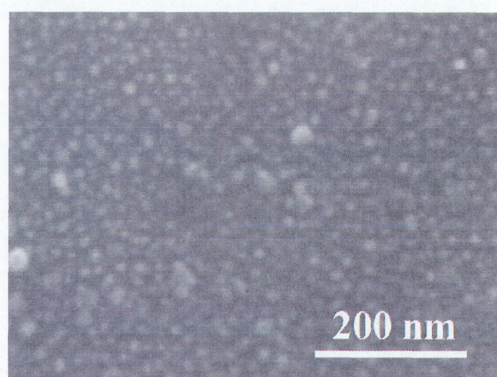


(d) 90 min

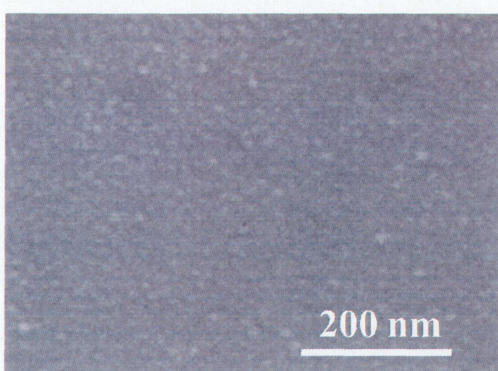
図 4-1-1 各前処理時間で成長した CNT の SEM 像



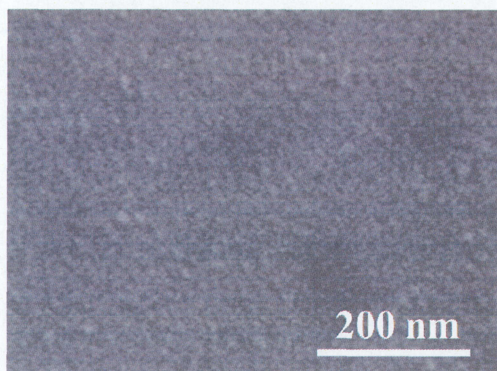
(a) 10 min



(b) 30 min



(c) 60 min



(d) 90 min

図 4-1-2 各前処理時間における基板表面モルフォロジー変化

(2)前処理温度依存性

前項の実験結果を踏まえ、ここでは前処理時間を 60 min とし、前処理温度をそれぞれ 400、600、750℃とした場合における CNT 成長特性を調べた。これらの温度で前処理を行い、その後、前述の前処理時間依存性の実験と同条件(成長温度 750℃、成長時間 60 min)で CVD を行い、前処理温度による CNT 成長の依存性を調べた。

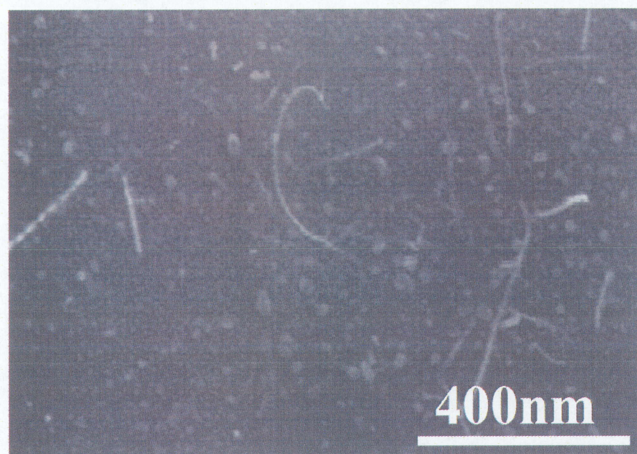
実験結果

図 4-1-3 に各成長温度で成長した CNT の SEM 像を示す。SEM 像より、前処理温度が高くなるにつれて CNT の収量は高くなる傾向が見られる。上記の前処理時間と同様に、400、600℃では、CNT が成長していない場所に大きな微粒子が見られる。特に 400℃においては、600℃に比べて大きな微粒子が存在しているのが見られる。図 4-1-4 に各前処理温度における基板表面モルフォロジー変化を示す。こちらは前述の前処理時間依存性の実験と同様に前処理を終了した時点で基板を取り出して SEM 観察を行ったものである。こちらの像から、微粒子の形成状態は前処理温度に依存していることが分かる。400℃では表面が比較的平滑である。一方 750℃では 400℃、600℃と比較して表面粗さが大きく、密に微粒子が存在していることが分かる。

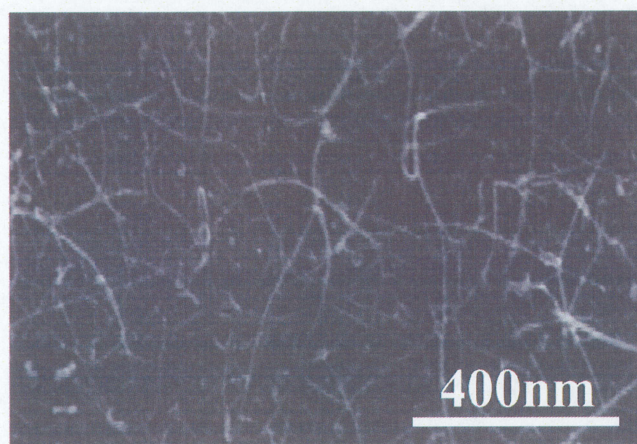
考察

SEM 像より、前処理温度を変えることにより、CNT の収率に影響を及ぼすことが分かった。一方、各温度で前処理後の基板表面のモルフォロジーを比較すると、前処理温度が高くなるほど、表面の触媒粒子が微細になる傾向が見られる。600℃と 750℃を比較すると、750℃では微粒子は密に存在していたことから、750℃では 600℃より CNT が密集して成長したと考えられる。よって本実験条件の範囲内では、成長量に着目するならば最適な成長温度は 750℃であるといえる。

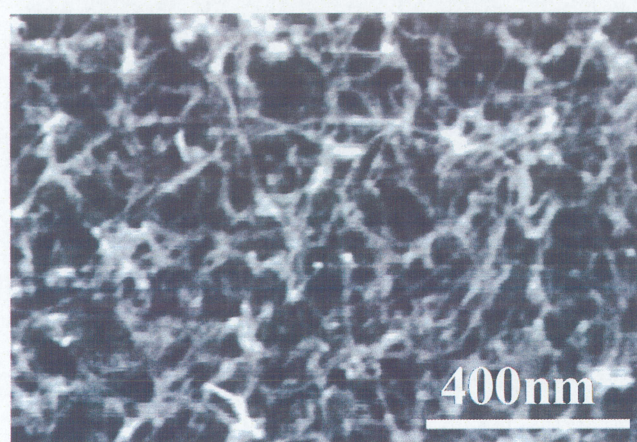
以上の結果から、前処理の最適条件は時間 60 min、温度 750℃であると考えられる。今後の実験において前処理は以上の条件を採用する。



(a) 400°C

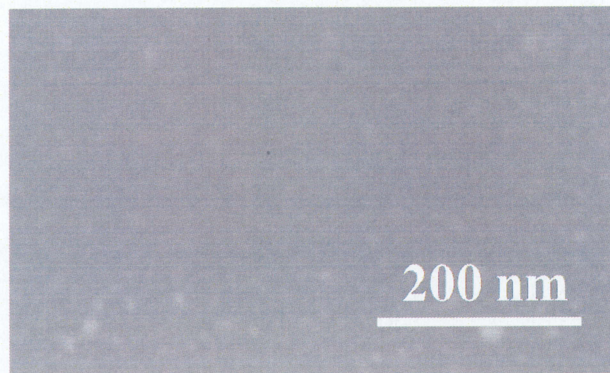


(b) 600°C

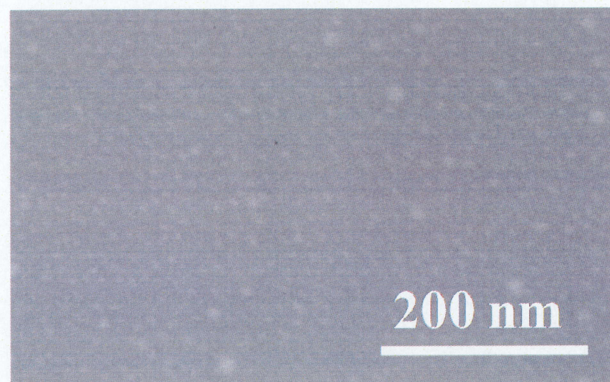


(c) 750°C

図 4-1-3 各前処理温度で成長した CNT の SEM 像



(a) 400°C



(b) 600°C



(c) 750°C

図 4-1-4 各前処理温度における基板表面モルフォロジー変化

4-1-2 CNT 成長におけるノズル依存性

ノズルは基板上に原料ガスであるエタノールを効率よく入射するために使用しており、そのサイズが基板上へのエタノール分子の照射密度や流速に影響する。そのため、ノズルは低圧 CVD 法において大きな役割を担っていると考えられる。そこで本研究では直径の異なるステンレス製のノズルを 3 種類用意し、ノズルが CNT 成長に与える影響を調査した。

今回は直径が 1/4、1/8、1/16 インチのノズルを用意した。ノズルの詳細は表 4-1 に示す。ノズルは基板との距離が 15 mm となるように取り付け、成長温度 750°C、エタノール流量 20 ml/min、成長時間 60 min、エタノール圧力 5 Pa の CVD 条件で CNT を成長させ評価を行った。

実験結果

図 4-1-5 に各ノズルで成長した CNT の SEM 像を示す。1/4 インチのノズルでは CNT の成長が見られず、1/8、1/16 インチとノズルの径が小さくなるにつれて CNT の収量は増加する傾向が見られた。図 4-1-6 に各ノズルで成長した CNT のラマンスペクトル(励起光波長 785 nm)を示す。1/4 インチのノズルでは CNT の生成に起因するスペクトルは検出されなかった。1/8、1/16 インチのノズルを用いた試料から得られたラマンスペクトルから G/D 比を算出したところ、1/8 インチのノズルで 1.1、1/16 インチのノズルで 11.2 となり、内径の小さなノズルを用いると成長する CNT の品質が向上することが分かった。

考察

ノズルの径の違いにより CNT の収量に変化したことについて考察する。ノズルから噴き出すエタノール蒸気の流速は以下の式で表すことができる。

$$v = \frac{Q}{S} \quad (4-1)$$

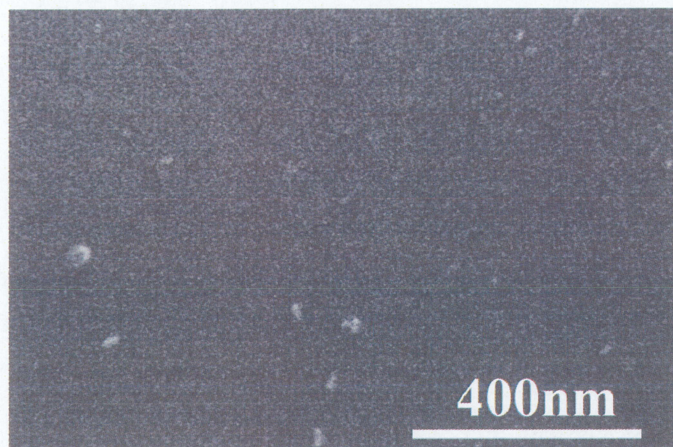
ここで v は流速、 Q はノズル内の流量、 S はノズルの内径断面積である。上記の式から、流量は一定なので流速は面積に反比例することが分かる。表 4-1 よりノズルの径が細くなるほど内径断面積が小さくなり、エタノール蒸気の流速は速くなることが分かる。流速が速くなることで基板到達までに拡散が抑えられ、効率よくエタノールが供給できるため、CNT の収量が増加すると考えられる。以上の結果から、ノズルから噴出するエタノール蒸気の流速が最も速く、基板に対し効率よくエタノール蒸気の供給が可能な 1/16 インチのノズルが、3

種類のノズルの中で最大の CNT 収量を与える結果となったと考えられる。一方 1/4、1/8 インチのノズルでは、1/16 インチのノズルに比べ流速が遅いため、基板到達までにエタノールが拡散してしまい、収量が減少したと考えられる。

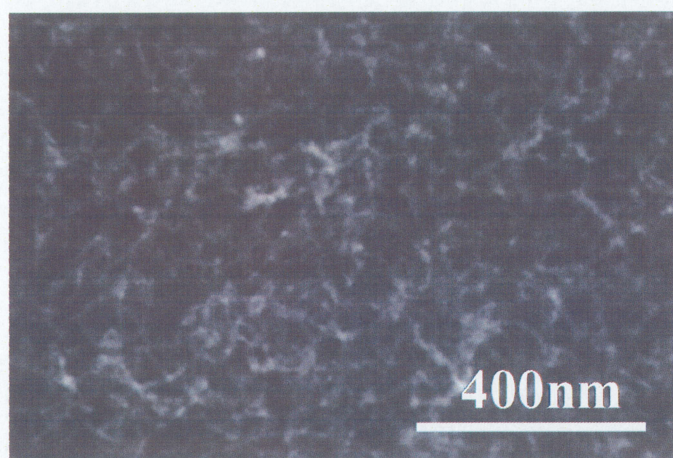
以上の結果から、1/16 インチのノズルが CNT の成長量及び品質において、最も高い水準を示したことから、低圧 CVD 法において 1/16 インチのノズルが最適といえる。今後の実験においてノズルは 1/16 インチのノズルを採用する。

表 4-1 ノズル規格

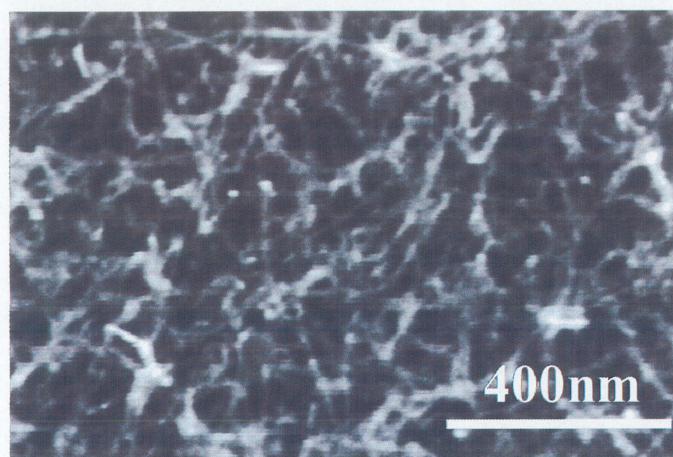
	1/4 ノズル	1/8 ノズル	1/16 ノズル
外径 (mm)	6.35	3.18	1.59
管内径 (mm)	4.06	1.75	0.50
内径断面積 (mm ²)	13.0	2.41	0.20



(a) 1/4 ノズル



(b) 1/8 ノズル



(c) 1/16 ノズル

図 4-1-5 各ノズルで成長した CNT の SEM 像

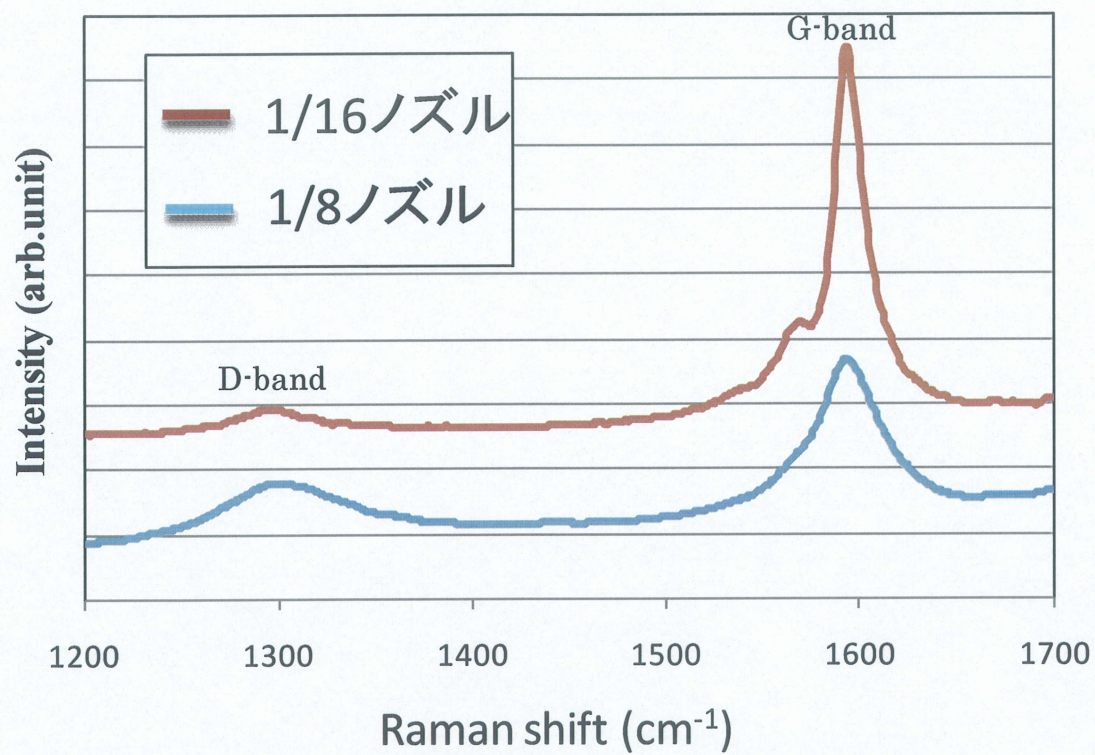


図 4-1-6 各ノズルで成長した CNT のラマンスペクトル

4-2 CNT 成長に影響を与える成長パラメータの調査

4-2-1 CNT 成長における触媒及び下地層依存性

触媒及び下地層は、CCVD 法において、CNT の成長に大きな影響を与えることが知られている。低圧 CVD 法においても触媒及び下地層は CNT 成長に大きく影響を与えると考えられる。そこで触媒及び下地層による CNT 成長の依存性を調査した。

本実験には、塩川らが低圧 CVD 法に用いている Co/SiO₂ と [8-10]、本研究室の日浅が ACCVD 法において CNT 成長に最も適していることを示した Co(1nm)/Al(2nm)基板[13]の二つを用意して CVD を行った。Co/SiO₂ に関しては、Co 膜厚を 0.1、0.5、1 nm と変えて CNT 成長の違いを調べた。CVD 条件を、成長温度 750℃、エタノール流量 20 ml/min、成長時間 60 min、成長圧力 0.5 Pa とし、CNT を成長させ評価を行った。

実験結果

図 4-2-1 に各基板で成長した CNT の SEM 像を示す。Co/SiO₂ 基板に関して、Co 膜厚 0.5、1 nm では CNT の成長がほとんど見られないのに対し、Co 膜厚 0.1 nm では CNT の成長が確認された。また、Co/Al 基板では、最も多くの CNT の成長が見られた。

図 4-2-2 に各基板で成長した CNT のラマンスペクトル(励起光波長 785 nm)を示す。Co 膜厚 0.5、1 nm からは CNT の収量が少なく、ラマンスペクトルは検出されなかった。Co 膜厚 0.1 nm と Co/Al 膜それぞれの G/D 比を算出したところ、Co 膜厚 0.1 nm で 12.3、Co/Al 基板で 17.2 と Co/Al 基板の方がより良質な CNT が生成されることが分かった。

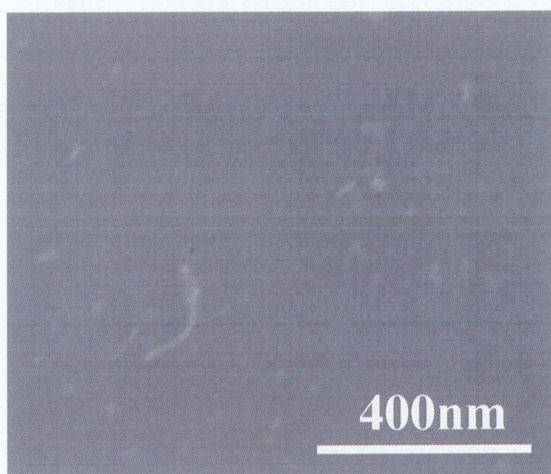
考察

Co/SiO₂ 基板について成長の違いが見られたことについて考察する。膜厚 0.1 nm では CNT 成長が見られ、これより大きな膜厚では CNT の成長がほとんど見られなかった。この原因として、Co 触媒の微粒子形成状態の違いが考えられる。Noda らが行ったコンビナトリアル法によると、SiO₂ 上に堆積させた Co 膜が 0.13 nm 以下だと Co 吸着表面原子の表面拡散により小さな Co 粒子が形成されるのに対し、Co 膜が 0.43 nm を超えると表面張力により大きな粒子を形成するとしている[14]。このことから Co 膜(0.1 nm)は小さな微粒子が形成され、CNT の成長に寄与したと思われる。

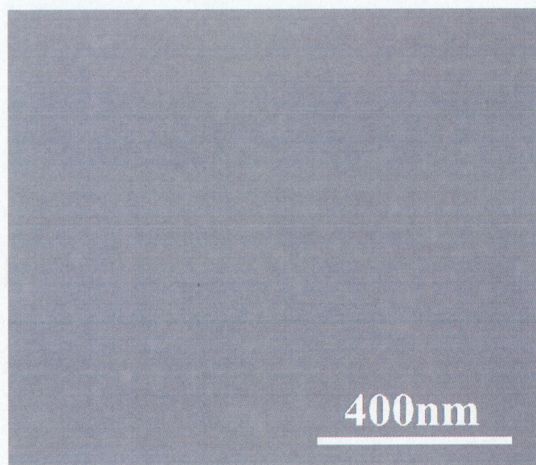
Co(1 nm)/Al(2 nm)基板では、下地層である Al が微粒子化し、Co 触媒の微粒子化をサポートするため、Co 微粒子は活性化し、CNT の成長が促進するとされている。

収量について比較すると Co/SiO₂ と比較して Co(1 nm)/Al(2 nm)の方が、収量が大きい結果となった。これは Al の酸化物が形成されることによる Co 微粒子の活性化に起因すると考えられる[13]。

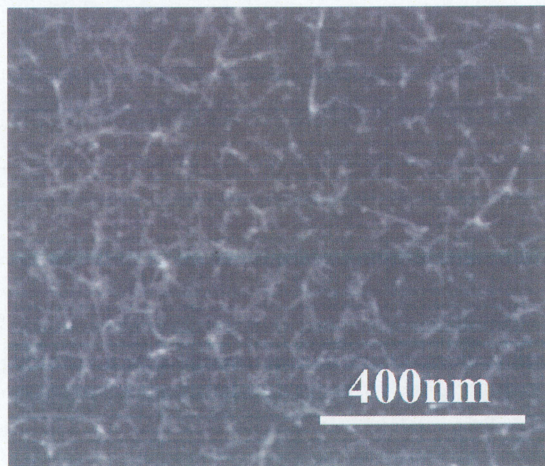
以上の結果から、Co(1 nm)/Al(2 nm)基板の方が収量、品質両方とも、Co/SiO₂ 基板を上回る結果が得られたので、低圧 CVD 法において最適な基板は Co(1 nm)/Al(2 nm)基板であるといえる。



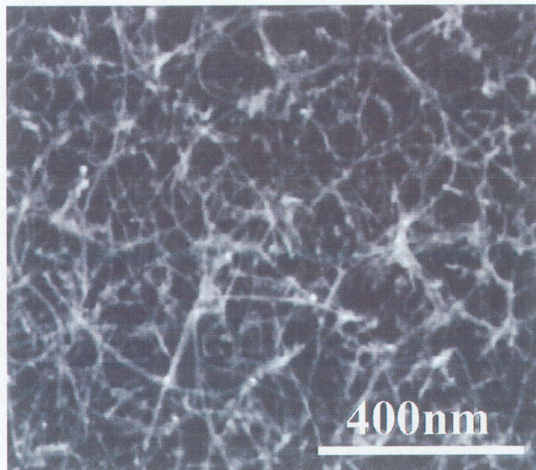
(a) Co(1 nm)



(b) Co(0.5 nm)



(c) Co(0.1 nm)



(d) Co(1 nm)/Al(2 nm)

図 4-2-1 各基板で成長した CNT の SEM 像

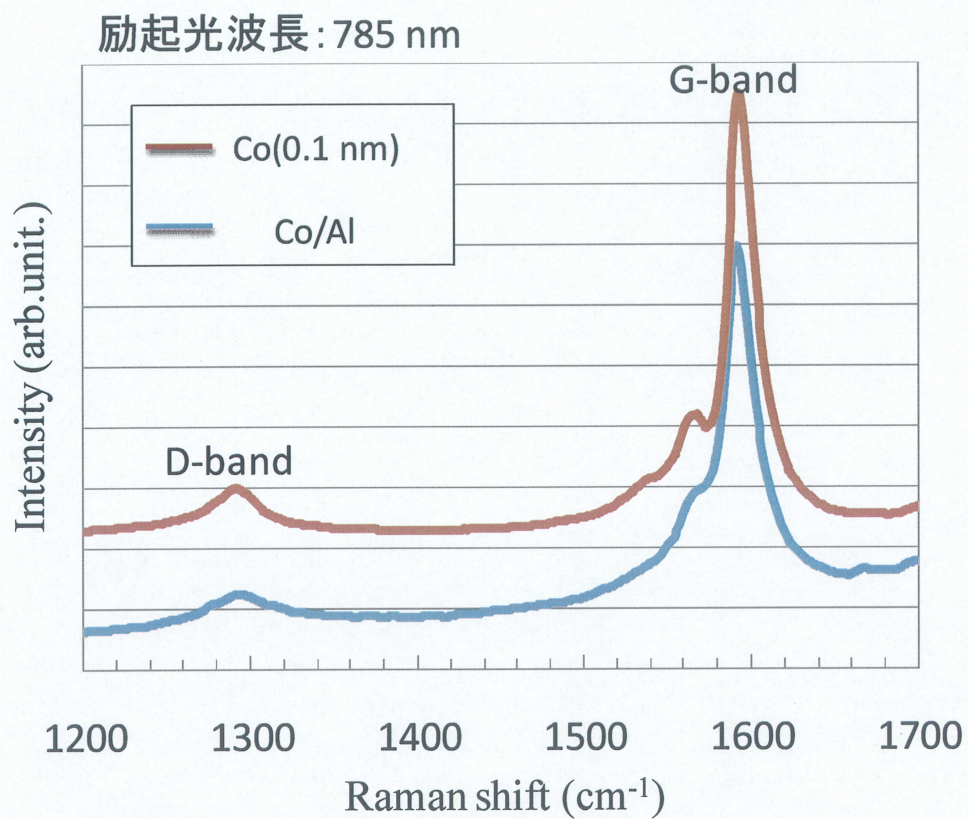


図 4-2-2 各基板で成長した CNT のラマンスペクトル

4-2-2 CNT 成長における圧力依存性

CVD 法において、成長圧力は CNT 成長に少なからず影響を及ぼす。しかしながら、成長圧力と低圧力領域における報告例は極めて少ない。また、原料ガス流量と CNT 成長の関係についての報告例は皆無に等しい。そこで本研究では原料ガス流量を一定とし、成長圧力のみを変化させることで、成長圧力による CNT 成長の影響を調べた。CVD 条件は温度 750°C、エタノール流量 20 ml/min、成長時間 60 min とし、成長圧力を 100、10、5、1、0.5 Pa と変化させて CVD を行った。

実験結果

図 4-2-3 に各圧力で成長させた CNT の基板断面 SEM 像を示す。100 Pa と 10 Pa では CNT は密集して成長し、垂直の配向している。しかし、5 Pa 以下では成長した CNT はランダムに配向している。また、100 Pa～5 Pa の領域では圧力が下がるにつれて CNT の収量が減少しているが、5 Pa ～0.5 Pa においては、成長量に大きな違いは見られない。

図 4-2-4 に各圧力で成長させた CNT のラマンスペクトル(励起光波長 785 nm)を示す。また得られたラマンスペクトルから G/D 比の算出を行い、G/D 比の変化を圧力の関数としてプロットしたグラフを図 4-2-5 に示す。このグラフから圧力が低くなるにつれて G/D 比が高くなっていることが分かる。このことから圧力が下がるにつれて、アモルファスカーボンや欠陥が少ない高品質な CNT が生成されていることがわかる。また、5 Pa(試料 1)と 100 Pa(試料 2)の試料に関して、励起光波長 532 nm のレーザー光で波数 100～3500 cm^{-1} の領域について得られたラマンスペクトルの全体図を図 4-2-6 に、また RBM 領域の拡大図を図 4-2-7 に示す。こちらも 5 Pa の方が 100 Pa に比べ G/D 比が高いことが確認できる。また 100 Pa、5 Pa 双方において、RBM モードの振動ピークが存在することから双方の試料に SWNT の存在が確認できる。

図 4-2-8 に各圧力で成長させた CNT の TEM 像を示す。これらの TEM 像から成長した CNT の直径を計測し、圧力ごとの平均直径を算出した。各圧力における CNT の平均直径は、100 Pa では 7.4 nm、10 Pa では 6.3 nm、5 Pa では 2.5 nm、1 Pa では 2.2 nm、0.5 Pa では 2.0 nm となった。この結果から圧力が下がるにつれて、平均直径は細くなっていることが分かる。また TEM 像を見ても圧力が高いと MWNT や結晶性の悪い CNT が多く見られるのに対し、低圧領域では、ほとんど MWNT が見られないことが確認できる。

考察

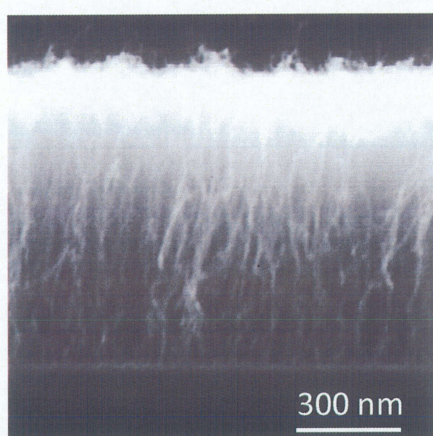
考察を行うにあたり、基板上のガス滞留層のガス依存性について考える。ガス滞留層の厚みは 2-1 節の(2-1)式に示すように、圧力（ガス濃度）と流速の積の平方根に反比例する。また一般的に圧力が低くなることで、ノズルから照射されたエタノール蒸気の流速は速くなることから、圧力によるガス滞留層の厚さの変化はほとんどないと考えられる。そのため、CNT の収量はガス滞留層の影響がなく、単純にガス供給量に比例すると考えられる。圧力が高い領域ではリアクター内に滞留するエタノールによる影響が大きく、CNT 成長は圧力に強く依存するのに対し、圧力が低い領域ではリアクター内に滞留するエタノールは少ないため、CNT の成長の大部分はノズルから噴射されるエタノールによるものだと考えられる。そのため低圧力領域（5 Pa～0.5 Pa）では、圧力による CNT の収量の変化が少なくなったと考えられる。

続いて圧力が減少することで G/D 比が向上したことについて考察する。これは圧力が低くなることでガスの拡散係数が高くなり、CNT の成長に必要なものは速やかに拡散され、基板表面には純粋なエタノールガスが常に供給されるためと考えられる。図 4-2-9 に丸山らが行ったエタノールが熱分解時に生じる副生成物の時間生成量のシミュレーション結果を示す[15]。シミュレーション結果よりエタノールの熱分解によりアセチレン(C_2H_2)やメタン(CH_4)、エチレン(C_2H_4)など様々な炭化水素が生成されることがわかる。これらの中でもアセチレンは三重結合を持つ不飽和炭化水素のため非常に不安定で分解されやすく、少量でも CNT 成長に大きく影響を及ぼすと考えられる。またアセチレンを原料ガスとして用いた熱 CVD 法で得られる CNT では高い収量が得られるが、純度が低いという特徴を持つ[16]。このことからエタノールの分解によって生じたアセチレンが CNT の成長に寄与した場合、生成される CNT の純度は悪くなることが予想される。このため圧力の高い領域では、ガスの拡散係数が小さく、基板表面にアセチレンが滞留してしまい、アモルファスカーボンや欠陥の多い CNT が生成されたのに対し、圧力の低い領域では拡散係数が大きいいため、アセチレンは速やかに拡散され純粋なエタノールガスが基板表面に供給され、品質のよい CNT が生成されたと考えられる。また、エタノールの分解量も CNT の品質に影響を与えたと考えられる。本実験で用いた装置はコールドウォール型であり、基板周辺のみ加熱を行っている。この時、圧力が低いと熱の拡散が抑えられるため、エタノールが分解される領域はより基板表面に限定される。そのためアセチレンの生成が抑えられ、CNT の成長にエタノールがより多く貢献するため品質が向上したとも考えられる。

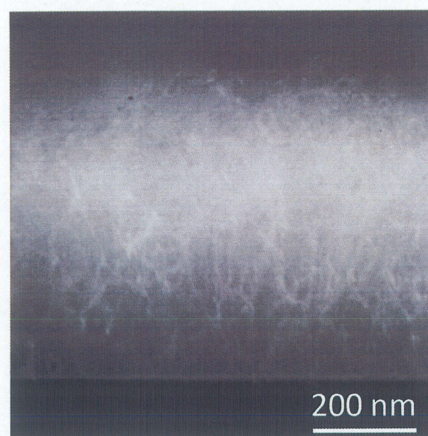
次に CNT の平均直径について考察する。CNT の直径は 2-2 節で述べたように触媒微粒子の大きさに依存するとされている。今回の実験では CVD 開始まで

の条件は統一しているため形成される微粒子の大きさは一定であると考えられる。しかし、実際に成長した CNT の平均直径は圧力が下がるにつれて細くなっていることが見られた。この結果は圧力が下がることで、CNT の成長には小さな微粒子が優先的に選択されていることが考えられる。このことは、触媒微粒子サイズと炭素供給量の観点から説明できる。H.Amara が行った SWNT の核生成メカニズムのシミュレーションによると、触媒微粒子の表面に吸着した炭素の濃度が 30% をこえると、表面上に吸着した孤立原子や二重体は sp チェインに遷移し、CNT の核を形成するとしている[17]。この時、触媒微粒子が大きければ、炭素飽和濃度に達する炭素数が多くなるため、圧力が低い、つまり炭素供給量が少ない場合では、大きい微粒子は炭素量の不足により核生成が行われず、結果として成長する CNT は全体的に細いため直径範囲が狭くなったと考えられる。圧力が高ければ大きな微粒子も核形成が行われるので CNT が形成される。このとき形成される CNT は MWNT と考えられる。図 4-2-3 において、5 Pa 以下で垂直配向が確認できなかったのは、大きな微粒子が CNT 成長に寄与せず、収量が低下したためと考えられる(図 4-2-10)。

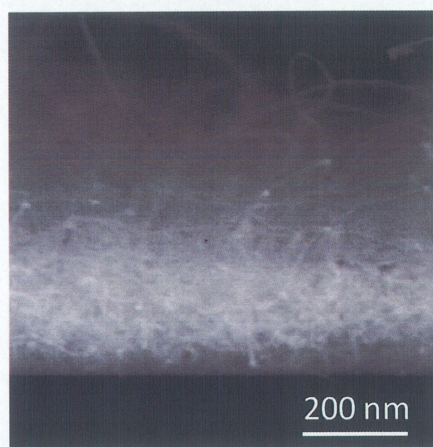
以上の結果から、低圧 CVD 法に成長圧力は CNT の収量、品質、形態に大きな影響を与えることが分かった。圧力が下がることで CNT の収量は下がるものの、品質は大幅に向上し、CNT の平均直径は細くなり、SWNT が多く得られることを確認した。



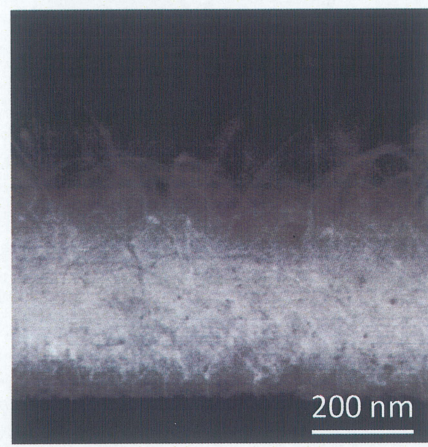
(a) 100 Pa



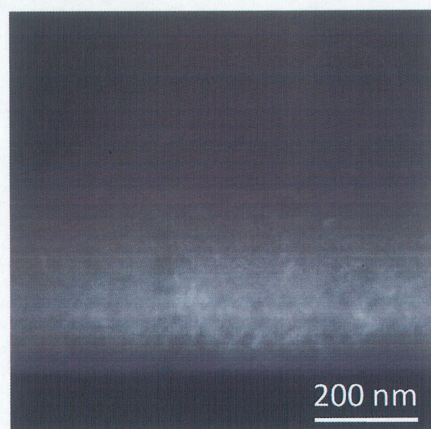
(b) 10 Pa



(c) 5 Pa



(d) 1 Pa



(e) 0.5 Pa

図 4-2-3 各圧力で成長した CNT の SEM 断面像

励起光波長：785 nm

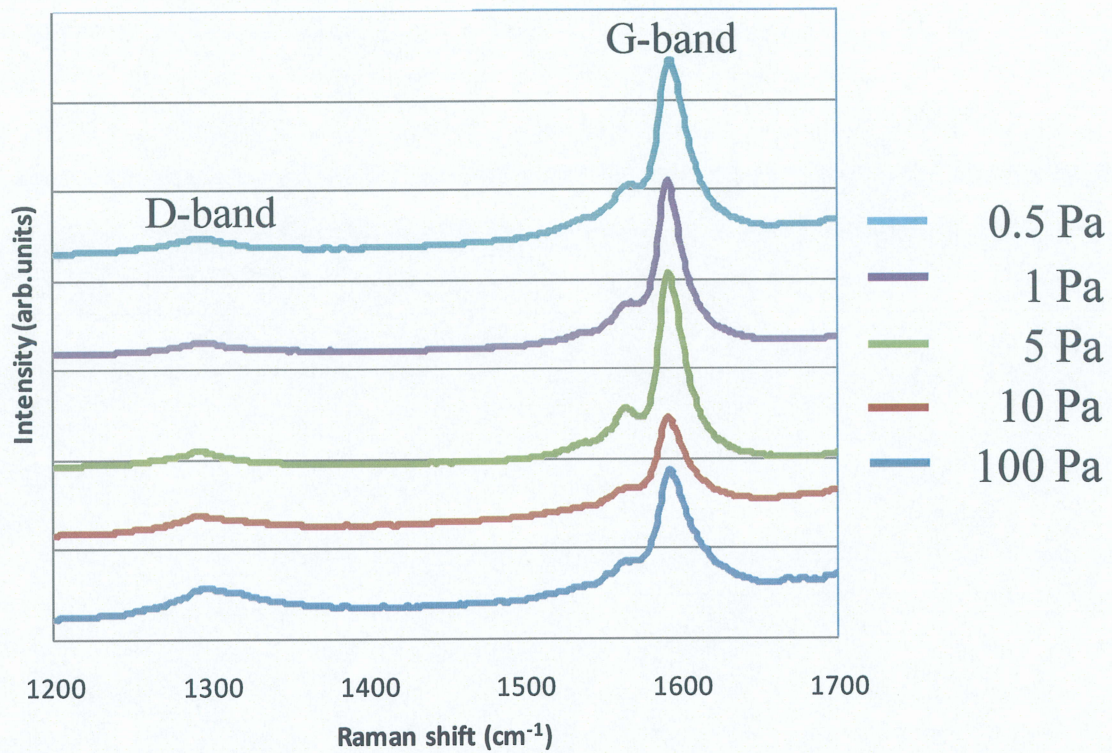


図 4-2-4 各圧力で成長した CNT のラマンスペクトル

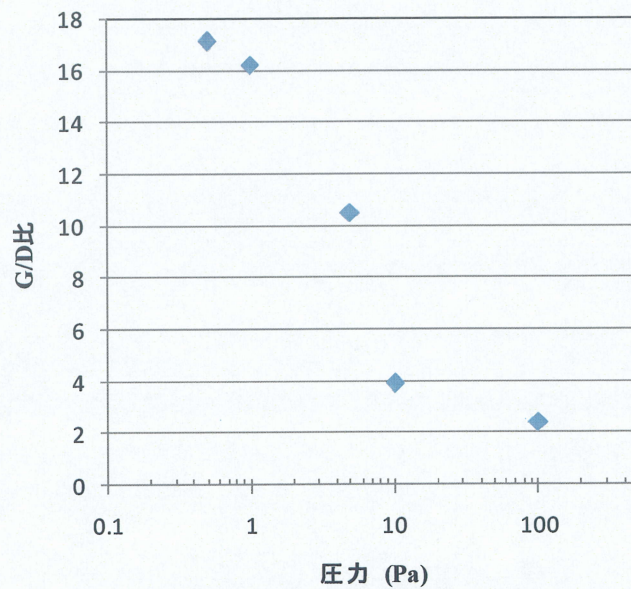


図 4-2-5 G/D 比の圧力依存性

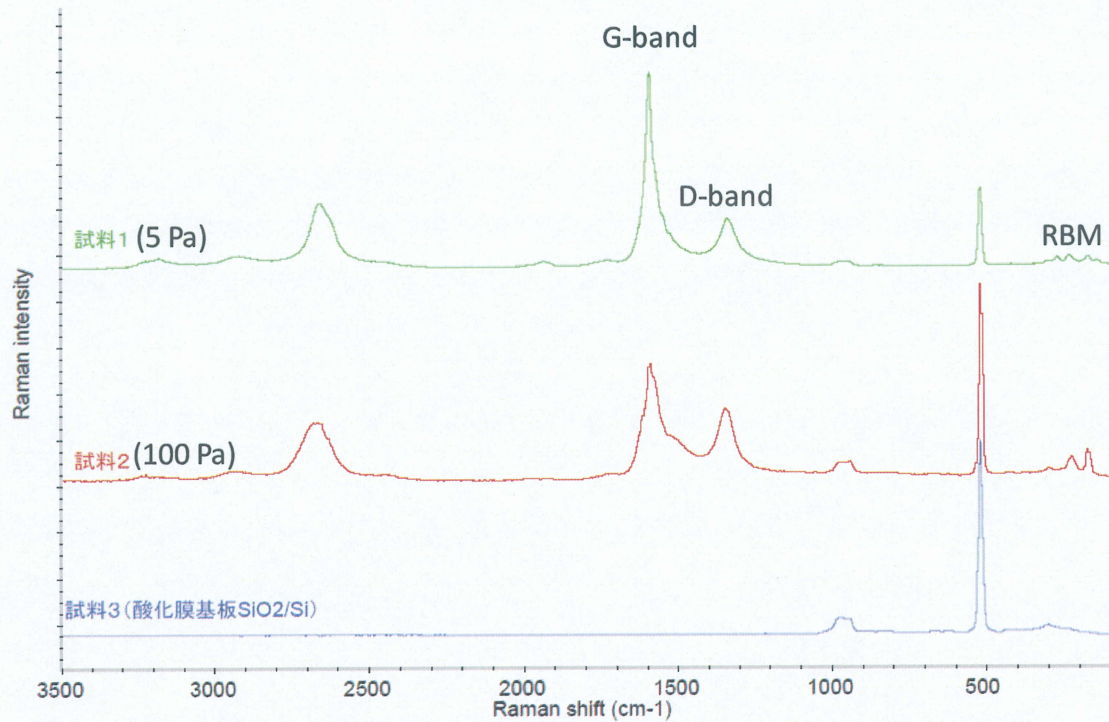


図 4-2-6 5 Pa 及び 100 Pa で成長させた CNT のラマンスペクトル
(励起光波長:532 nm)

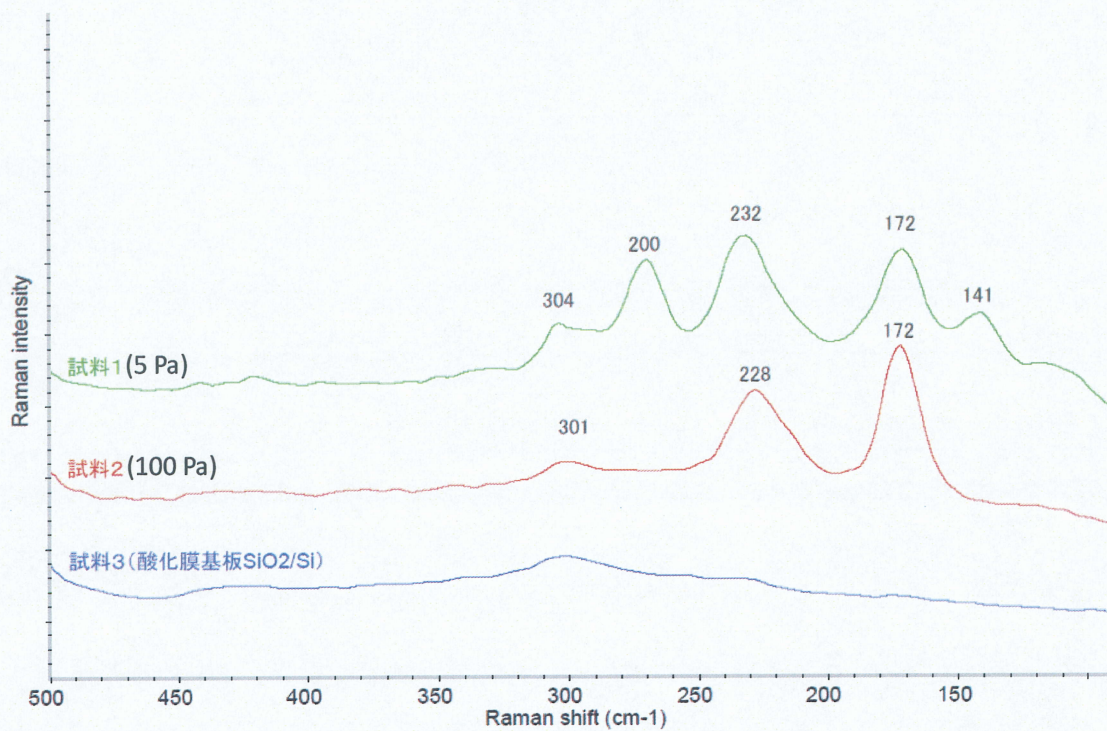
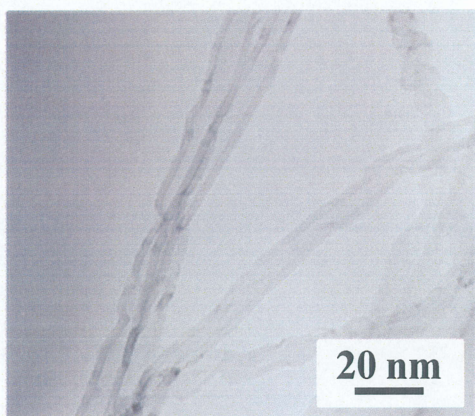
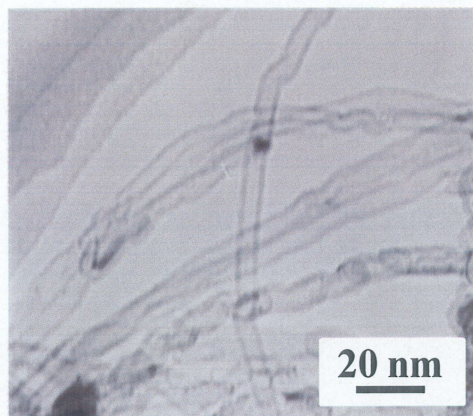


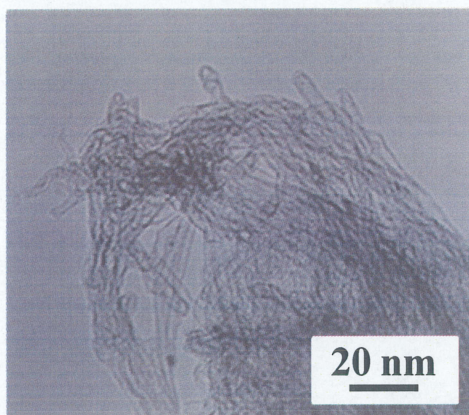
図 4-2-7 図 4-2-5 の RBM 領域の拡大図



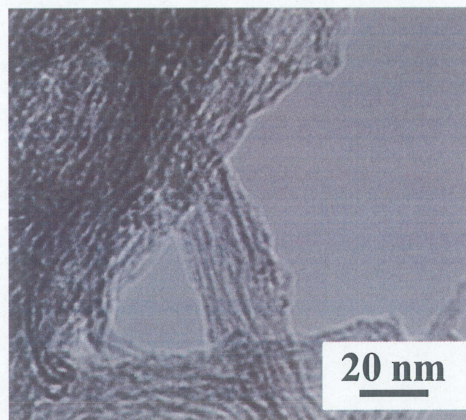
(a) 100 Pa



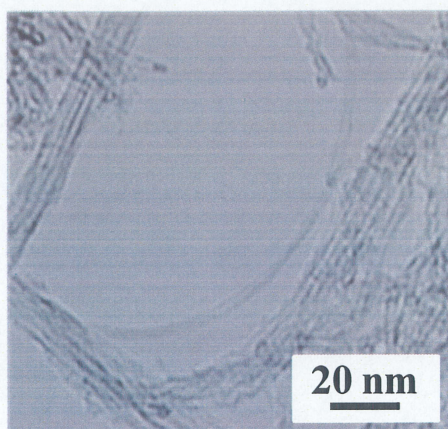
(b) 10 Pa



(c) 5 Pa



(d) 1 Pa



(e) 0.5 Pa

図 4-2-8 各圧力で成長した CNT の TEM 像

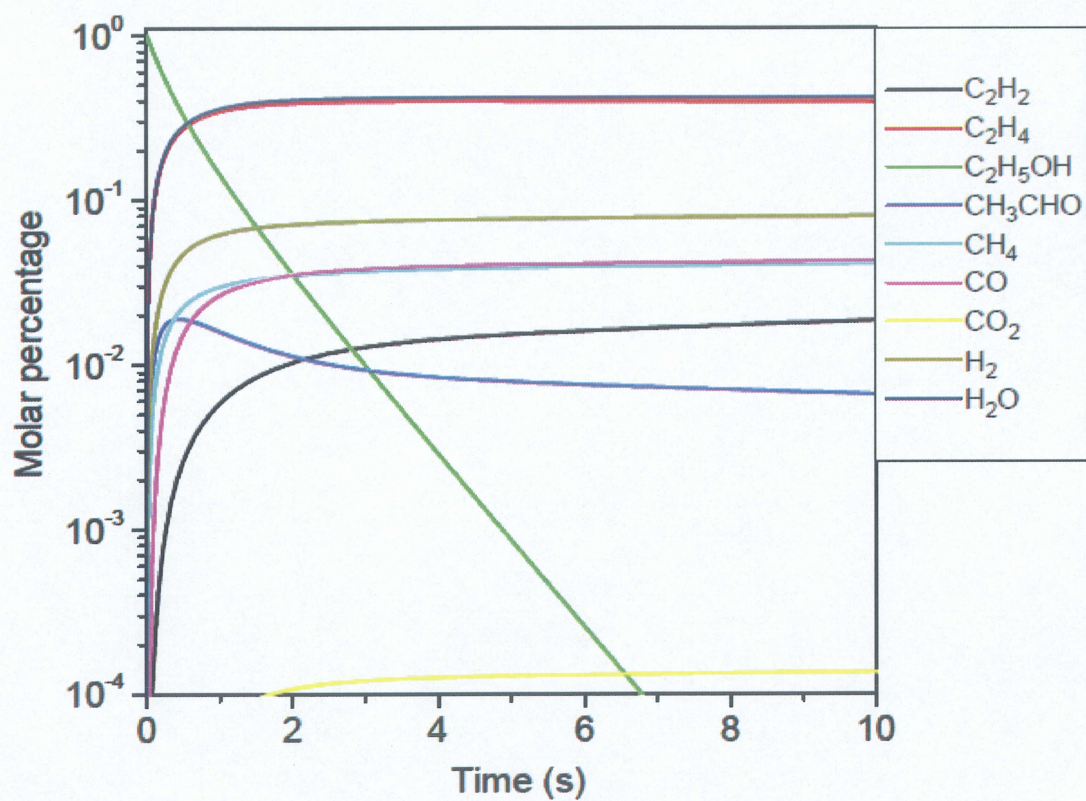


図 4-2-9 エタノールの熱分解時に生成される副生成物の時間生成量のシミュレーション結果（条件：温度 800℃、圧力 1.3 kPa）[15]

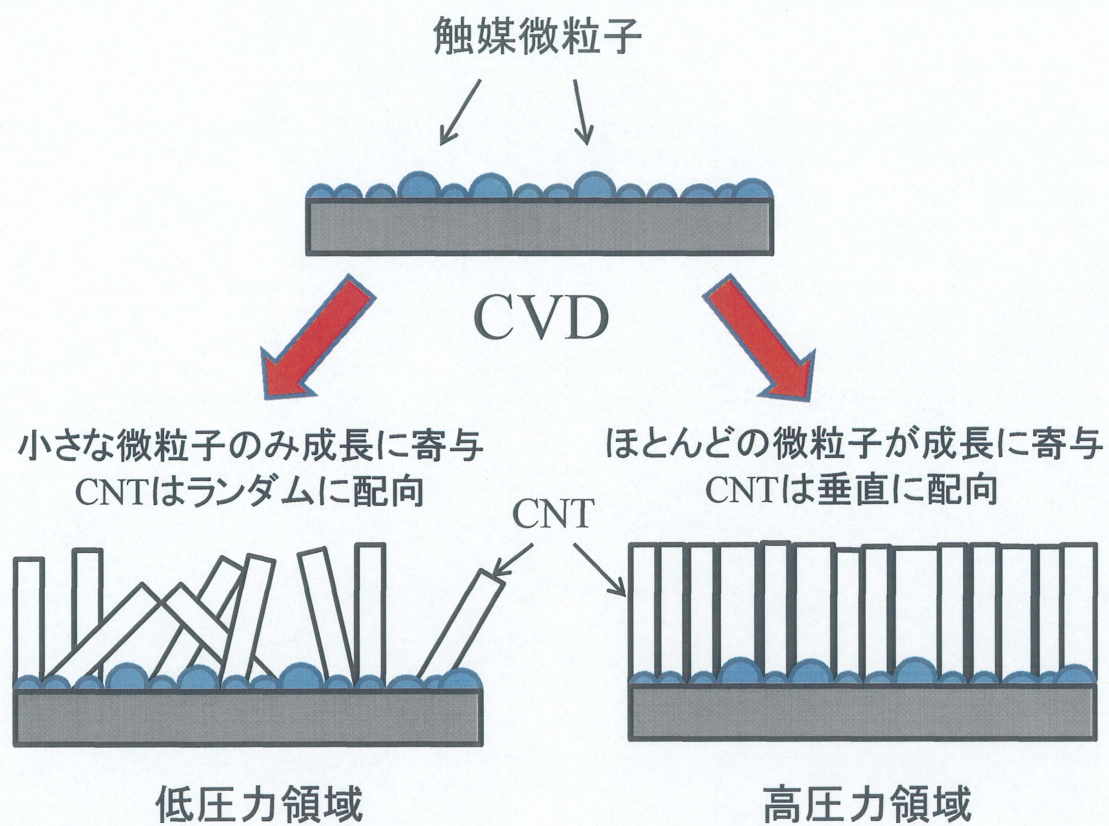


図 4・2・10 圧力依存性実験における CNT の成長モデル

4-2-3 CNT 成長の流量依存性

4-2-2節で圧力における CNT 成長の依存性を調査した。次に圧力を一定とし、ノズルを經由してリアクター内に導入するエタノール流量を変化させたときに CNT の成長状態がどのように変化するかを調査した。CVD 条件は温度 750℃、成長圧力 5 Pa、成長時間 60 min とし、エタノール流量をそれぞれ 20、15、10、5 ml/min と変化させて CVD を行い成長した CNT の評価を行った。

実験結果

図 4-2-11 に各エタノール流量で成長させた CNT の SEM による上面観察像を示す。この SEM 像から流量が減少するにつれて CNT の収量が減少していることが分かる。

図 4-2-12 に各流量で成長させた CNT のラマンスペクトル(励起光波長 785 nm)を、また、得られたラマンスペクトルから見積もった G/D 比の変化を流量の関数としてプロットしたグラフを図 4-2-13 に示す。各流量における G/D 比は 20 ml/min で 11.2、15 ml/min で 7.4、10 ml/min で 9.2、5 ml/min で 26.1 となり、流量 15 ml/min の時に G/D 比は極小値をとり、その値を境に流量が変わるにつれて G/D 比が増加する傾向が見られた。

図 4-2-14 に各流量で成長させた CNT の TEM 像を示す。TEM 像から見積もった CNT の直径範囲や平均直径は、20 ml/min で平均直径が 2.5 nm、15 ml/min で平均直径が 2.1 nm、10 ml/min で平均直径が 2.7nm、5 ml/min で平均直径が 2.4nm となり流量に関係なくほぼ同じ値を示した。

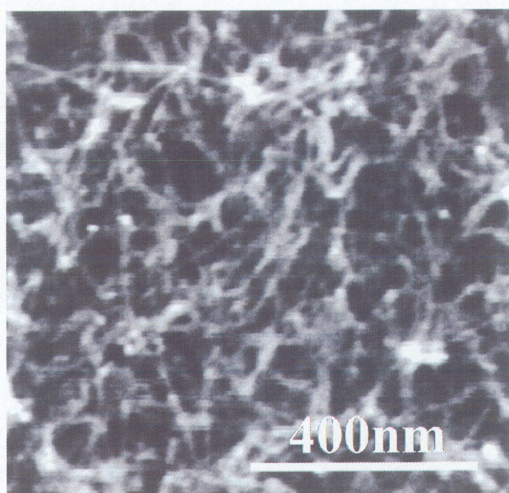
考察

まず CNT の成長量について考察を行う。エタノールの流量の減少に伴い、CNT の収量も減少していることから、これはエタノール流量の減少に伴い触媒への炭素供給量が減少したため CNT 収量が減少したと考えられる。またもう一つの考察として、ガス滞留層による影響が考えられる。4-1-2 節の(4-1)式より、ノズルの面積は一定なので流速は流量に比例すると考えられる。(2-1)式より流速が遅くなるとガス滞留層が厚くなることから、基板表面への十分なエタノール分子の供給が妨げられて、結果として CNT 成長が抑制されたと考えられる。

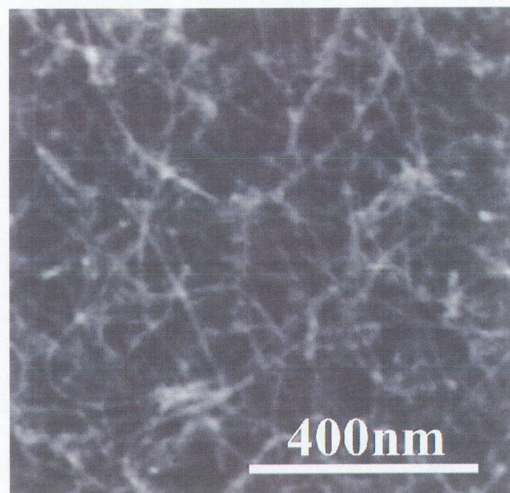
次に G/D 比について考察する。流量によって G/D 比は極小値を持つことから、流量が多い場合と少ない場合で CNT の品質に影響を及ぼした原因が異なっていると考えられる。流量が多い場合と少ない場合で G/D 比が高くなった原因を考える。流量 20 ml/min の場合、ノズルの口径は変わらないため他の流量に比

べ流速は早く、エタノールが分解される前に触媒微粒子に到達する割合が高くなるため、分解から生じる副生成物の影響が少なくなり、結果品質の良い CNT が生成したと考えられる。これはエタノールの流速が速くなると CNT の品質は向上するという丸山らの結果と一致し[15]、4-1-2 節で述べたノズルの口径を細くすると G/D 比が高くなったという結果とも完全に一致する。次に 5ml/min の場合を考えると、流量が少ないため基板へのエタノール分子照射量が減少する。そのため炭素の供給が減り、アモルファスカーボンや欠陥の原因となる炭素の過剰供給が減るため、品質の良い CNT が生成したと考えられる。

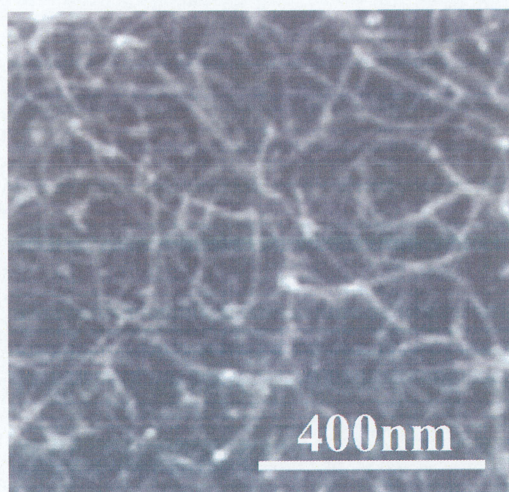
CNT の品質を向上させるためには流量を多くするか、少なくするかのどちらかにすればいいが、流量を少なくすると生成される CNT の収量が減少してしまうため、高収量、高品質の点で流量を多くすることが低圧 CVD 法において有効であるといえる。



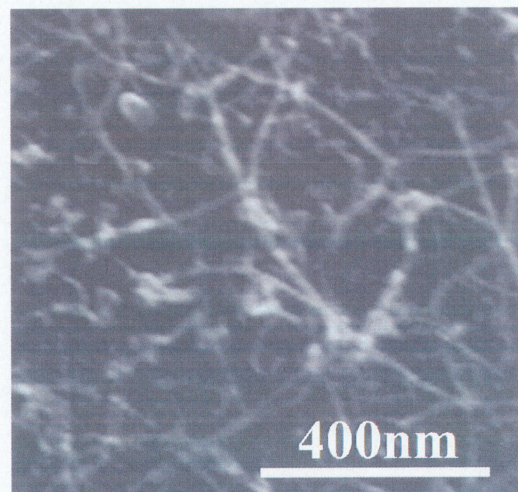
(a) 20 ml/min



(b) 15 ml/min



(c) 10 ml/min



(d) 5 ml/min

図 4-2-11 各流量で成長した CNT の SEM 像

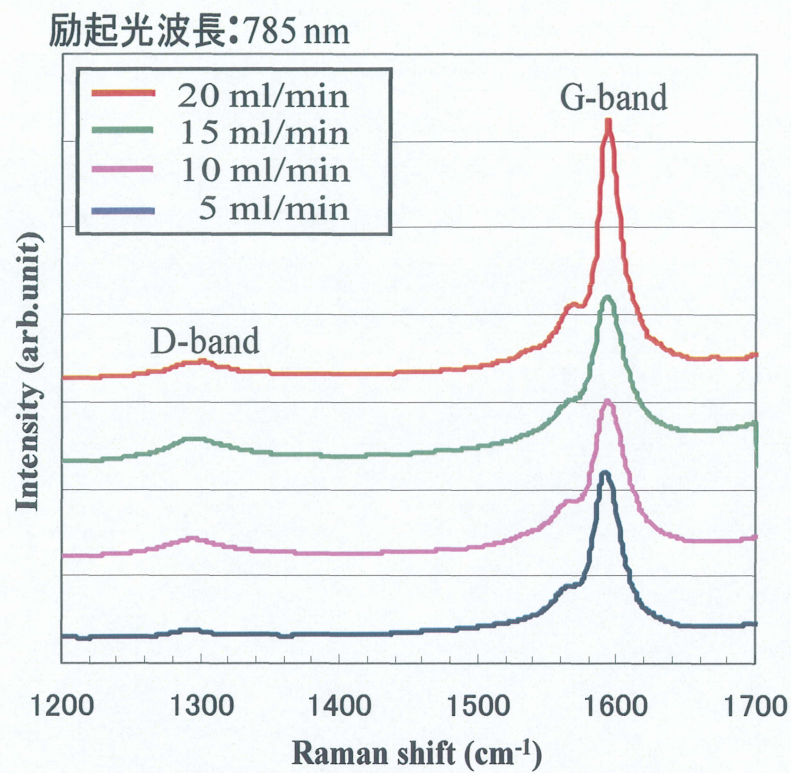


図 4-2-12 各流量で成長した CNT のラマンスペクトル

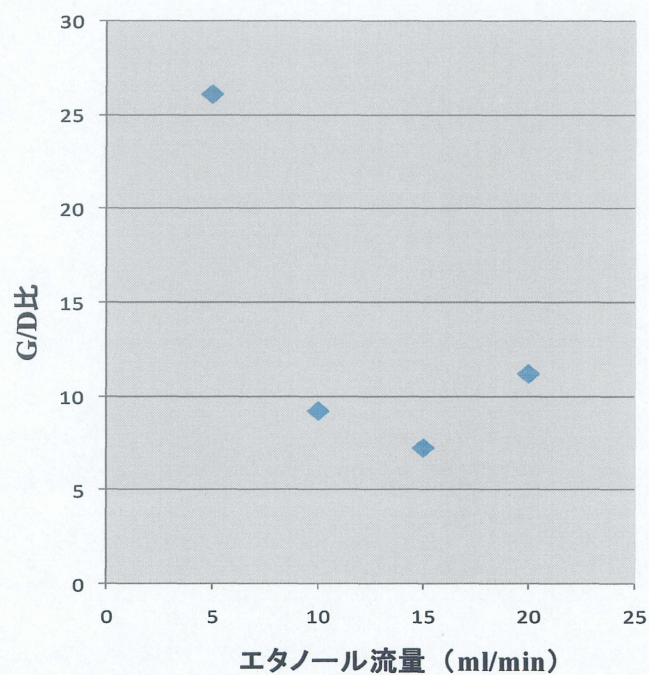
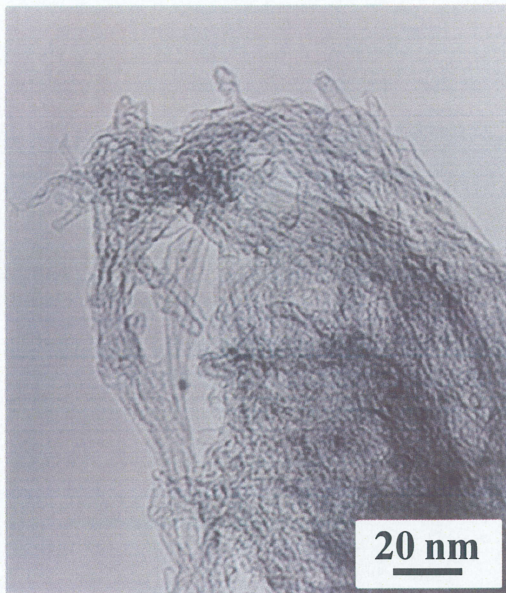
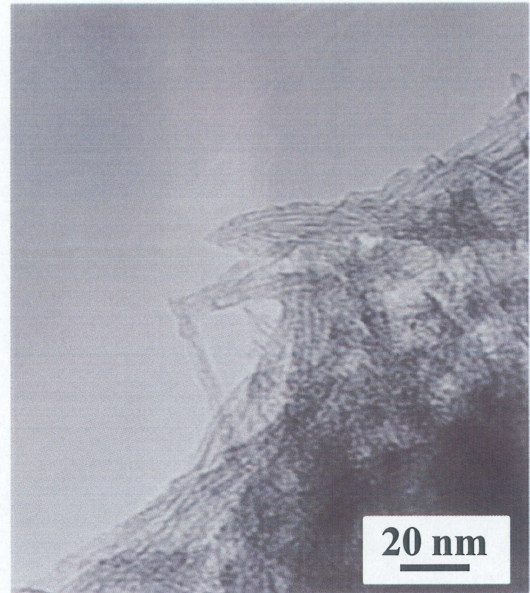


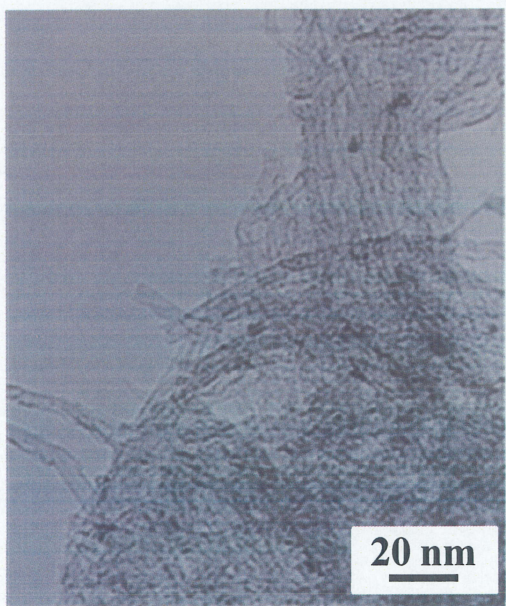
図 4-2-13 G/D 比の流量依存性



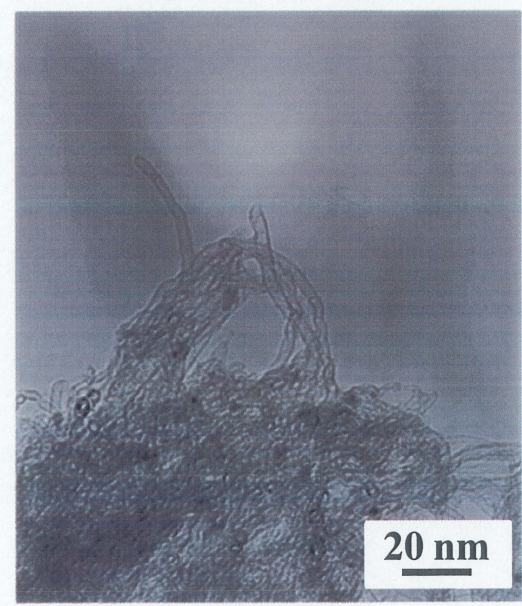
(a) 20 ml/min



(b) 15 ml/min



(c) 10 ml/min



(d) 5 ml/min

図 4-2-14 各流量で成長した CNT の TEM 像

4-2-4 CNT 成長における成長温度依存性

低圧 CVD 法において、塩川らや谷奥らは圧力を低圧にすることで、SWNT を低温で成長させることに成功している。しかし圧力を下げることで SWNT が低温成長する理由は明らかにされておらず、その原因解明こそが、低圧 CVD 法で CNT 成長を制御するための鍵になると考えられる。この実験では、実際に圧力を変えて CNT の成長に対し成長温度が与える影響を調査した。条件として流量は 20 ml/min で統一し、圧力 5 Pa と 100Pa で成長温度を変えて CVD を行った。

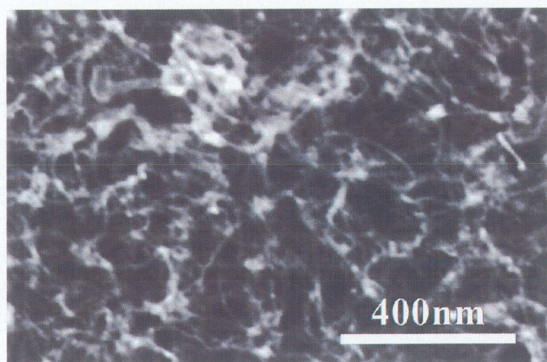
実験結果

100 Pa において、各温度で成長した CNT の SEM 上面観察像を図 4-2-15 に、5 Pa において、各温度で成長した CNT の SEM 上面観察像を図 4-2-16 に示す。また成長した CNT から得られたラマンスペクトル(励起光波長 785 nm)を図 4-2-17 に示す。100 Pa では成長温度の低下に伴い、CNT の収量は減少し、またラマンスペクトルをみてもグラファイトに起因する G ピークの強度が低下していることが分かる。この時、成長温度 600℃ではごく少数の CNT が観測されたが、550℃では CNT が観測されなかった。一方、5 Pa では成長温度 500℃でごく少量ではあるが CNT の成長が見られた。このことから、圧力を下げることで CNT 成長温度も低温化することが立証できた。またラマンスペクトルを見ると、5 Pa において、成長温度の低下に伴い、ラマンスペクトルの強度が低下しているが、成長温度が 650℃を境に増大に転じている。これは 100 Pa のときには見られなかった傾向であり、5 Pa のとき、もしくは低圧時に特有な傾向であると考えられる。

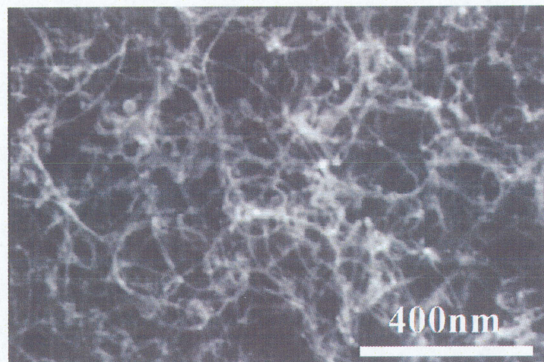
考察

まずは低圧下による CNT 成長の低温化について考察する。4-2-2 節において、100 Pa と 5 Pa ではエタノールの分解時に生じる副生成物の影響に差があると考察した。エタノールが触媒金属によって分解して生成される OH 基はアモルファスカーボンの原因となる余分な炭素原子と反応し除去されるため、低温でも品質の良い CNT が生成されることが考えられており、5 Pa では 100 Pa よりガス拡散係数が高く、基板表面では副生成物が速やかに拡散され純粋なエタノールガスが基板表面に供給されるため、CNT の成長におけるエタノールの寄与の割合が高くなり、低温でも触媒の失活の原因となるアモルファスカーボンの生成が抑制されたため、低温成長したと考えられる。圧力が低くなるほどガス拡散係数が高くなることから、CNT の成長におけるエタノールの寄与の割合は大き

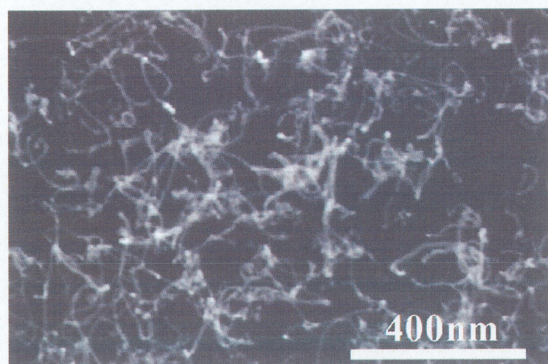
くなると考えられるので、低圧力下における CNT の低温成長はこれらが原因である可能性が高いと考えられる。続いて 5 Pa において成長温度の減少に伴い、ラマンスペクトルの強度が増加したことを考察する。一般的に成長温度が高いほど G/D 比が高くなる傾向がある。この時 750℃から 650℃まで成長温度が減少している間はそれに当てはまると考えられる。しかし、それ以降は G ピークの強度が増大していることから違うファクターが働いたと考えられる。原因として、650℃で輸送律速から表面反応律速にシフトしたと考えられ、低温化により表面上での反応速度が低下し、炭素の過剰供給が抑制されアモルファスの形成が抑えられたことが考えられる。また、低温時におけるエタノールの分解の組成比が変化したとも考えられる。以上については現時点で不明な点も多く、今後さらなる検討が必要である。



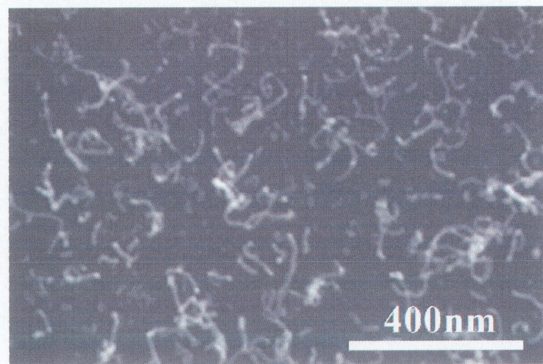
(a) 750°C



(b) 700°C

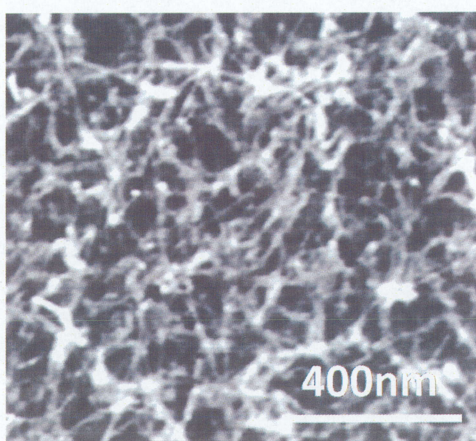


(c) 650°C

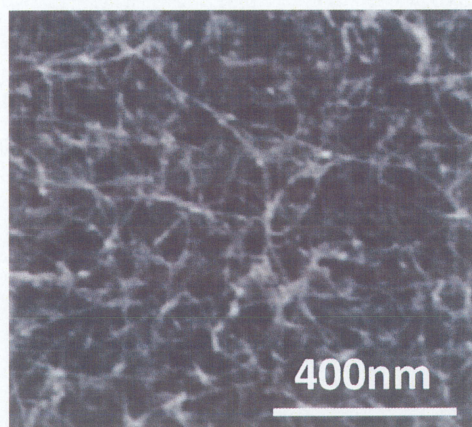


(d) 600°C

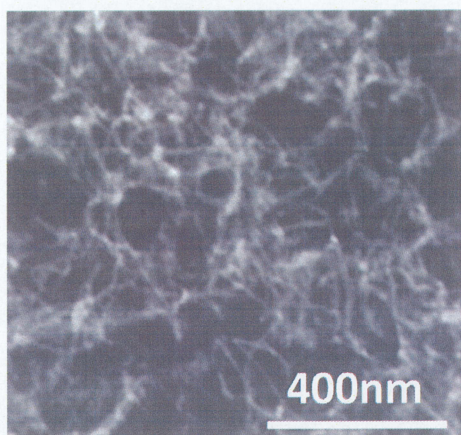
図 4-2-15 各温度で成長した CNT の SEM 上面観察像
(100 Pa)



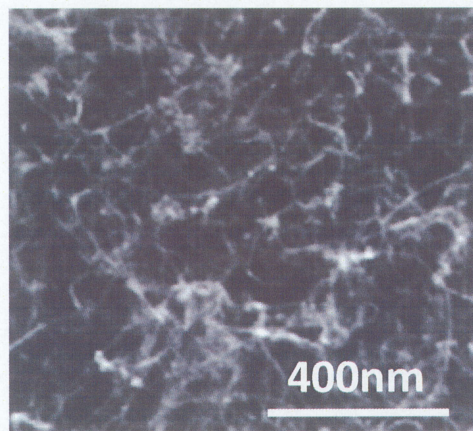
(a) 750°C



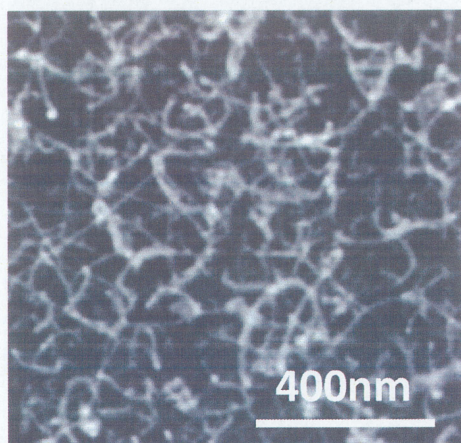
(b) 700°C



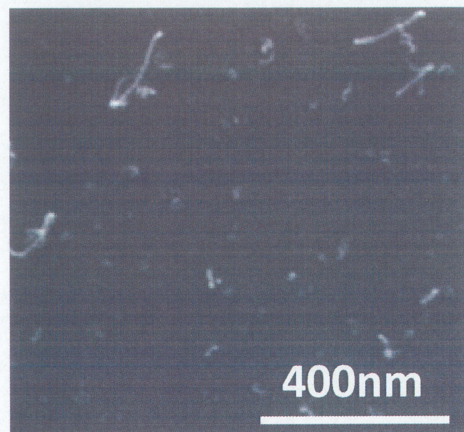
(c) 650°C



(d) 600°C



(e) 550°C



(f) 500°C

図 4-2-16 各温度で成長した CNT の SEM 上面観察像
(5 Pa)

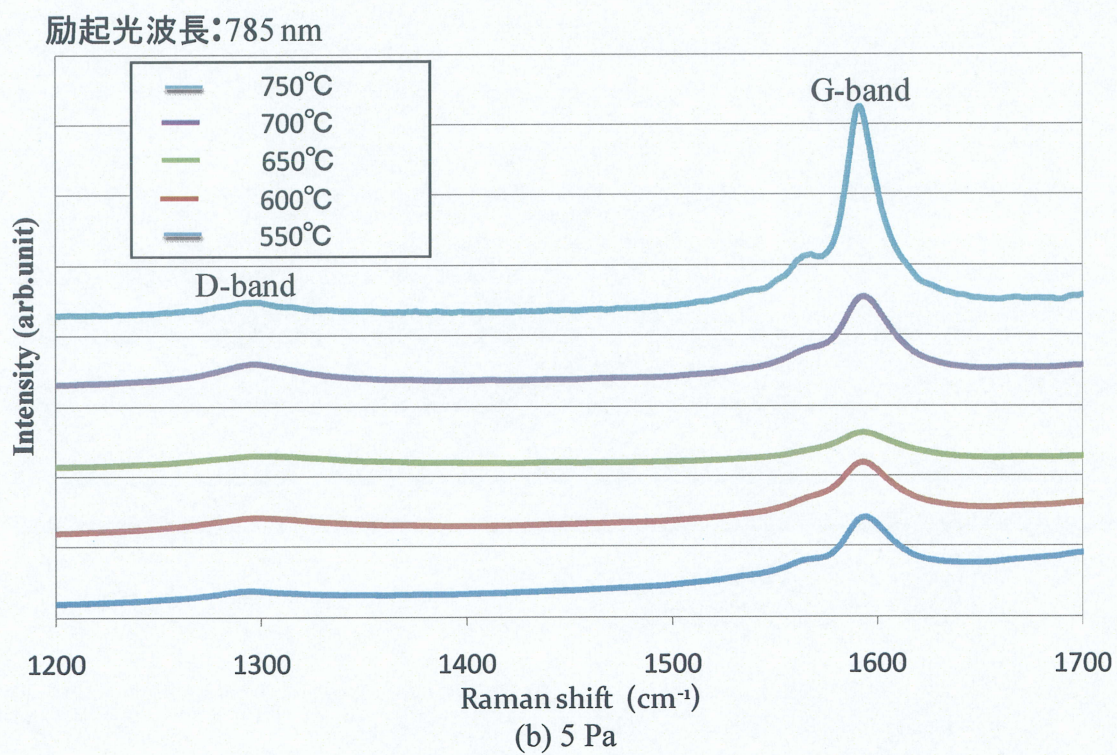
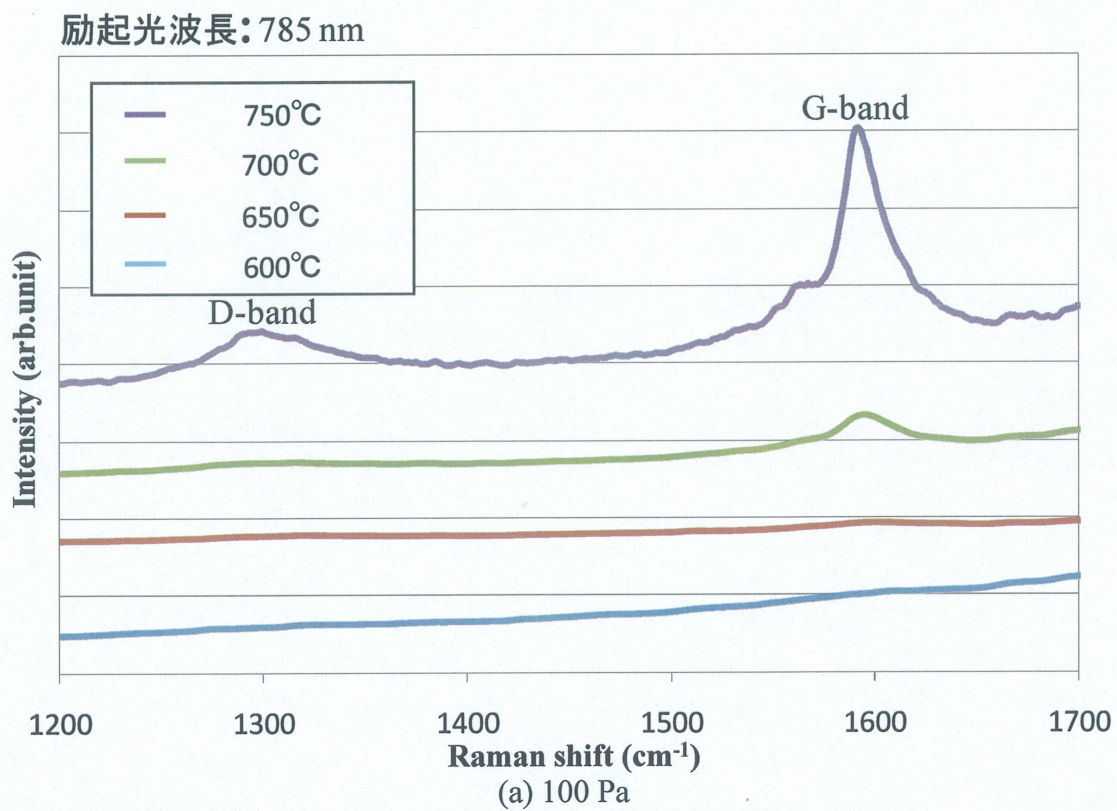


図 4-2-17 各温度で成長した CNT のラマンスペクトル

4-2-5 まとめ

低圧 CVD 法において、触媒及び下地層は主に CNT の収量にのみ影響し、圧力及び流量は CNT の収量、品質、形態全てに影響する重要なパラメータであることが分かった。圧力及び流量が変化すると、基板表面におけるガス滞留層の厚みや滞留層内におけるガス拡散係数が変化し、これらが CNT の成長に影響を与えると考えられる。圧力が高い場合は、基板表面では表面から十分離れた気相とは組成の異なるガス滞留層が形成される。このガス滞留層はエタノールの分解によって生じたアセチレンを始めとする副生成物が含まれる。これが CNT の成長に特に品質に悪影響を及ぼすと考えられる。このことから圧力を下げることで境界層の形成を抑制すれば、アセチレンの影響を抑えることができる。また流量に関しても、流量を上げることで基板到達までのエタノールの分解が抑えられることから、低圧 CVD 法において CNT 成長の制御には原料ガス流速制御が重要であると考えられる。また各 CVD 条件におけるエタノールの分解時に生じる副生成物の組成比を把握することもさらなる CNT の制御につながると思われる。

4-3 触媒酸化による CNT 成長の影響

4-2 節より、成長圧力を低くすることで、結晶性の良い CNT が生成し、成長した CNT の直径範囲も狭く、SWNT の割合が多くなることが分かった。また、流量依存性では、流量を多くすることで CNT の収量も増大し、品質も向上することが分かった。このことから、高品質、高収率の二つの点で最適な成長条件は現段階では、成長圧力 0.5 Pa、流量 20 ml/min と考えられる。しかし、その条件で成長した CNT は、欠陥やアモルファスカーボンの少ない高品質な CNT ではあるが、収量に関しては決して多いとは言えず、LSI の配線など CNT の垂直配向を必要とする電子デバイスの応用にはまだ不十分といえる。これは成長圧力の低下に伴う原料ガス分子密度の低下によるものであり、低圧 CVD 法における内在的な問題である。

一方、ACCVd 法においては、触媒を酸化させることで、CNT の膜厚及び収率が増加することが報告されている[18]。この手法は低圧 CVD 法においても CNT 収量向上のために有効であると考えられる。そこで本研究では、触媒を酸化させ、CNT の収量の改善を試みた。

図 4-3-1 に触媒を酸化させた時の XPS スペクトルを示す。この図より、酸化処理前に存在していた Co が 400℃で酸化処理を行うことで、Co 酸化物(CoO)に変わったことが分かる。この Co 酸化物はメタリックな Co よりも化学的に不活性で安定な状態である。そのため Co 微粒子や Co 酸化物微粒子同士の凝集が抑制され、結果として基板表面に形成される微粒子径が小さくなり、触媒表面積が増加してエタノールの反応効率が上がるため、CNT の収量が向上するとされている。

ここでは CNT 成長用基板として、4-2-1 節で CNT の成長が見られた Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si 基板と Co(0.1 nm)/SiO₂/Si 基板の 2 種類を用意した。また触媒酸化条件として、最も CNT の成長が促進された条件[18]を採用した（大気雰囲気中で 400℃、60 min 熱処理を行う）。Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si 基板では、この熱処理により下地層の Al 層も酸化される。この条件で触媒酸化を行った基板に対し、成長圧力 0.5 Pa、流量 20 ml/min、成長温度 750℃、成長時間 60 min の条件で CVD を行った。

実験結果

図 4-3-2 に酸化処理を行った基板と行っていない基板で成長した CNT の SEM 断面図を示す。酸化処理を行っていない基板は CNT がランダムに配向しているのに対して、酸化処理を行うことで、Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si と Co(0.1 nm)/SiO₂/Si 基板のどちらからも垂直配向した CNT が得られ、収量が増加する

ことが確認された。特に Co(1 nm)/Al(2 nm)基板では CNT の成長が著しく、酸化を行っていない基板と比べ 2 倍近くの成長が見られた。

図 4-3-3 に酸化処理を行った基板と行っていない基板で成長した CNT のラマンスペクトルを示す。得られたラマンスペクトルから、G/D 比を計測したところ、Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si では、酸化処理なしが 17.2、酸化処理後が 16.7、Co(0.1 nm)/SiO₂/Si では、酸化処理なしが 12.3、酸化処理後が 11.8 とほとんど同じ値となった。このことから、酸化処理を行っても結晶性に影響を及ぼさず、CNT の品質は維持されることが分かった。

図 4-3-4 に酸化処理を行った基板と行っていない基板で成長した CNT の TEM 像を示す。Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si では、酸化処理なしが平均直径 2.0 nm に対し酸化処理ありで平均直径が 1.8nm であった。同様に Co(0.1 nm)/SiO₂/Si では、酸化処理なしが平均直径 2.5 nm に対し、酸化処理ありで平均直径 2.4 nm と、どちらの基板からも酸化処理の有無による違いはあまり見られなかった。またどの基板においても MWNTs の存在量は少なく、CNT の大部分は SWNT であった。

考察

図 4-3-2 の SEM 像に見られるように、酸化処理を行うことで CNT の垂直配向膜が得られたことが分かっているが、これは酸化処理を行うことで、Co 触媒微粒子径が小さく保たれたためと考えられる。4-2-2 節にて、0.5 Pa で CVD を行うと、成長する CNT の平均直径は 2.0 nm と細く、大きな触媒粒子からは CNT 成長が行われないことが分かっている。CNT の垂直配向が得られたのは、酸化処理により触媒微粒子の多くが小さな粒子を形成し、ほとんどの触媒粒子が CNT 成長に寄与したためと考えられる。これは TEM 像をみても明らかであり、MWNT と思われる径が太く、層の多い CNT がほとんど見られない。酸化による触媒粒子の微小化は本研究室の熊田も確認しており[19]、実際に酸化処理を行った基板の前処理後のモルフォロジーを見ても微小化が確認された(図 4-3-5)。また Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si 基板において酸化処理による CNT 成長の促進が顕著に見られたのは、下地層である Al 層の酸化によるものと思われる。Al の酸化物である Al₂O₃ は表面の高い拡散率により、高密度及びナノサイズの Co 微粒子を形成させる効果があるとされており[20]、この効果によって Co 触媒がさらに活性化したためと考えられる。CNT の品質に関しては、酸化処理に関わらず変化がないことから、酸化処理が悪影響を与えることはないと考えられる。

以上の結果から、低圧 CVD 法においても、酸化処理は、CNT の成長を促進させる効果があることが分かった。また、結晶性に関しても低圧下による良質

な CNT 成長が行われた事から、酸化処理は、低圧 CVD 法において非常に有効な手段といえる。

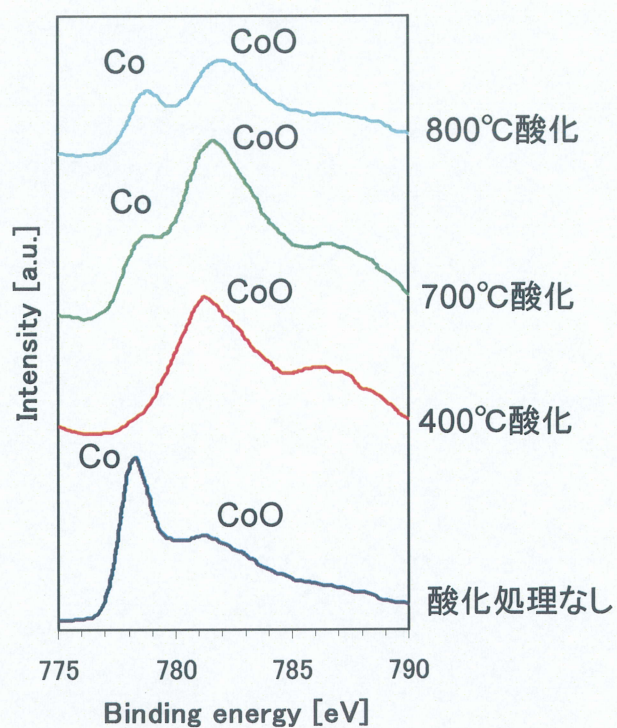
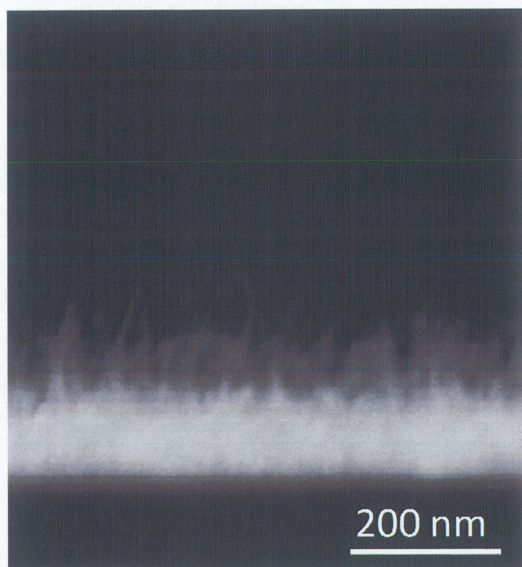
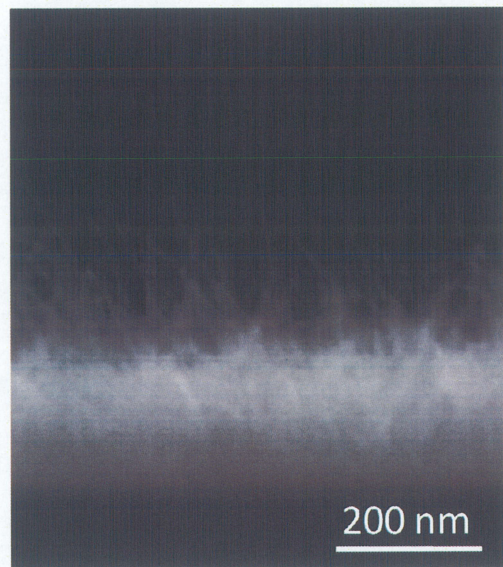


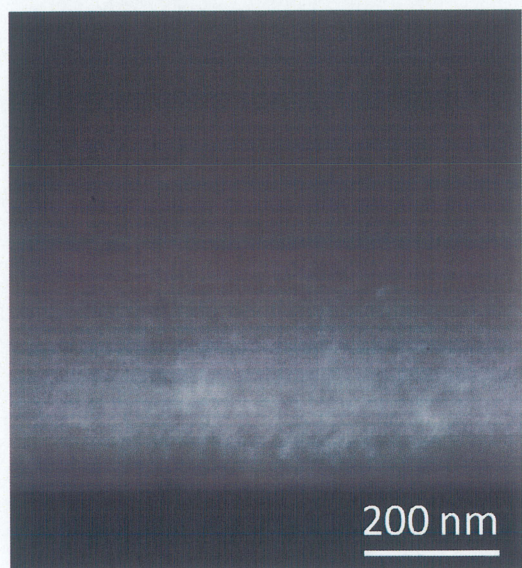
図 4-3-1 酸化処理による基板表面の Co 酸化状態を示す XPS スペクトル[18]



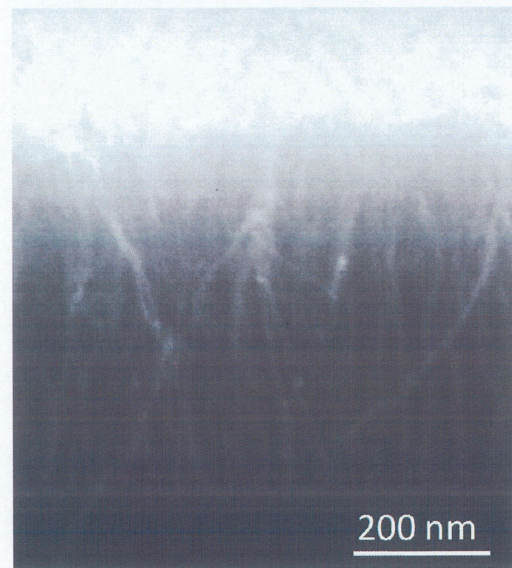
(a) 酸化処理なし
Co(0.1 nm)/SiO₂/Si



(b) 酸化処理あり
Co(0.1 nm)/SiO₂/Si

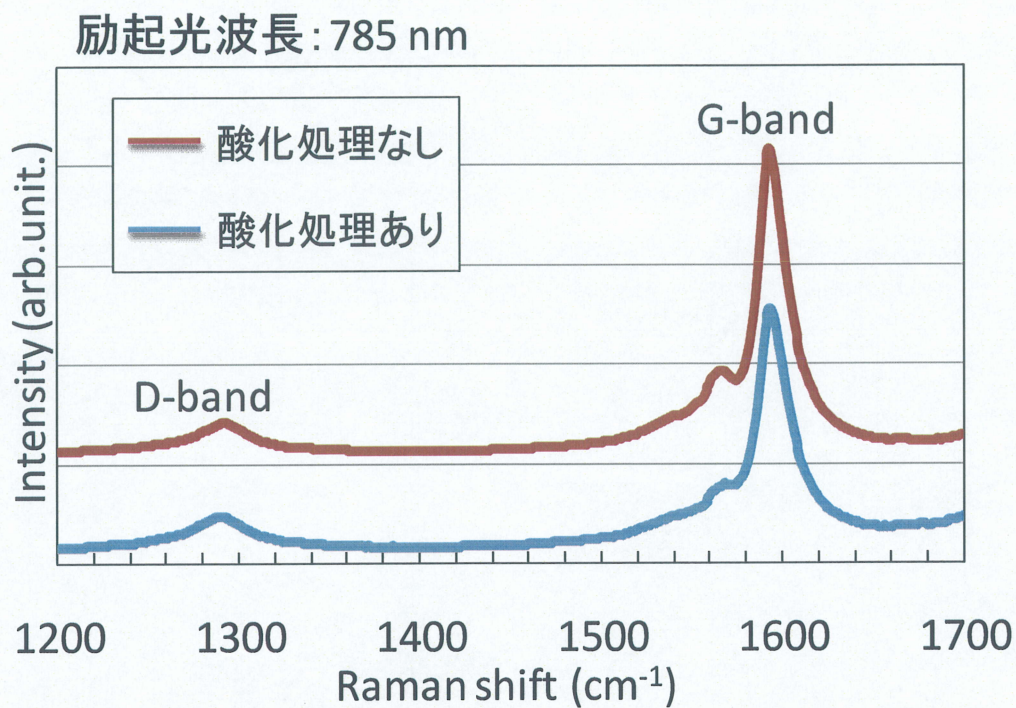


(c) 酸化処理なし
Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si

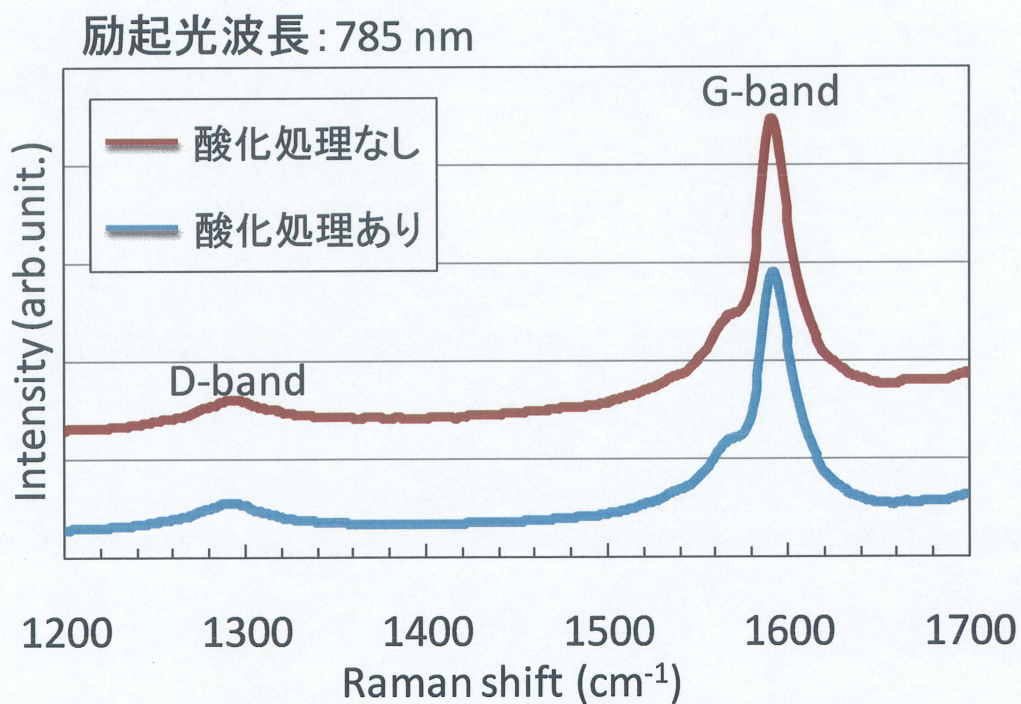


(d) 酸化処理あり
Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si

図 4-3-2 酸化処理の有無による CNT 成長状態の違いを示す SEM 断面観察像

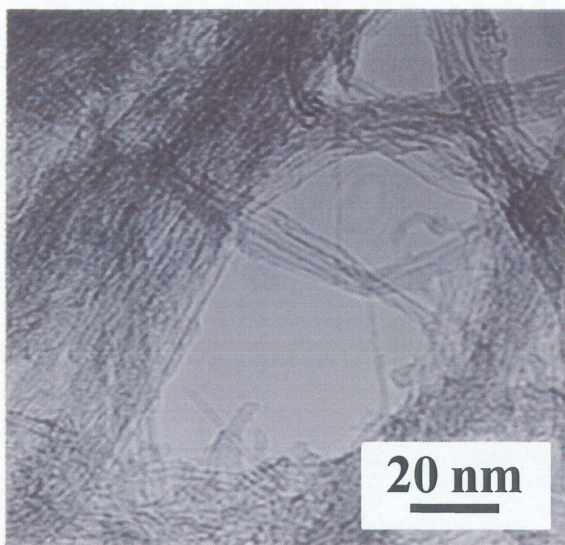


(a) Co(0.1 nm)/ SiO₂/Si

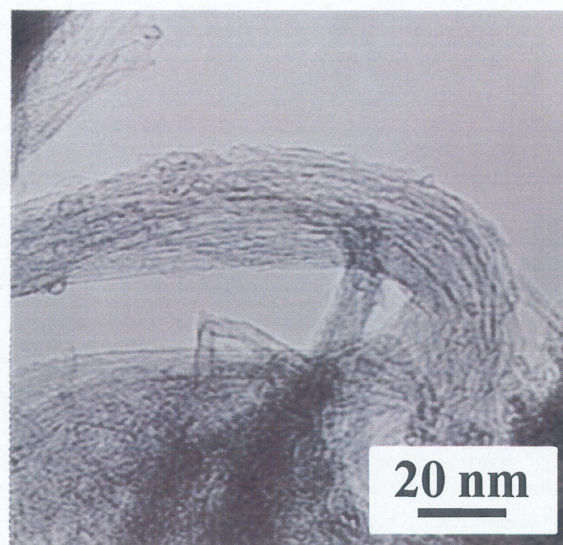


(b) Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si

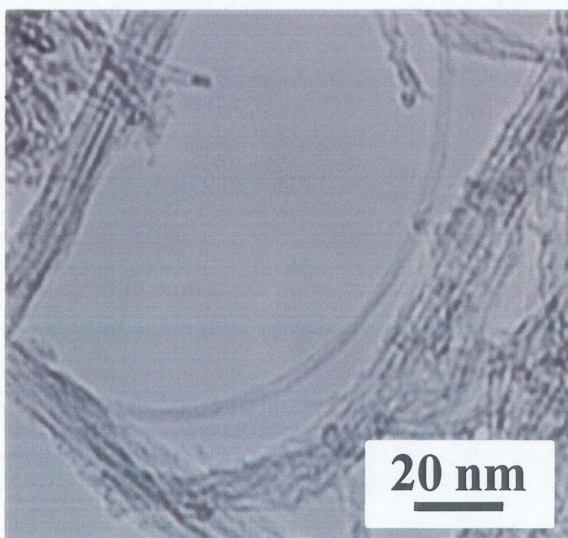
図 4-3-3 酸化処理の有無による CNT 成長状態の違いを示すラマンスペクトル



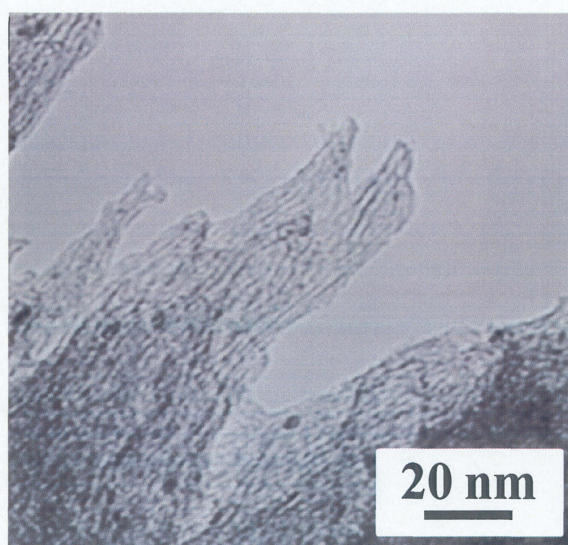
(a) 酸化処理なし
Co(0.1 nm)/SiO₂/Si



(b) 酸化処理あり
Co(0.1 nm)/SiO₂/Si

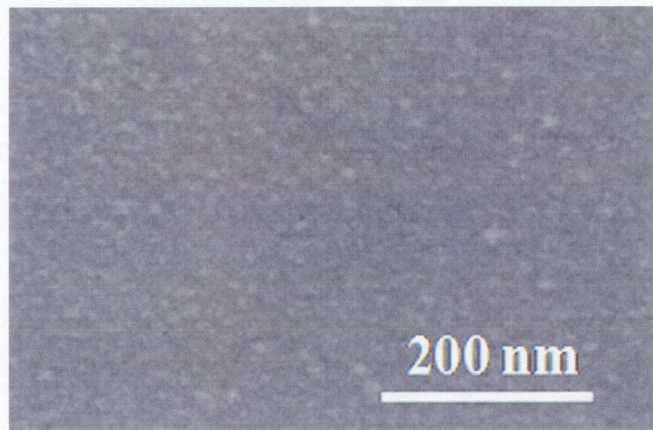


(c) 酸化処理なし
Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si

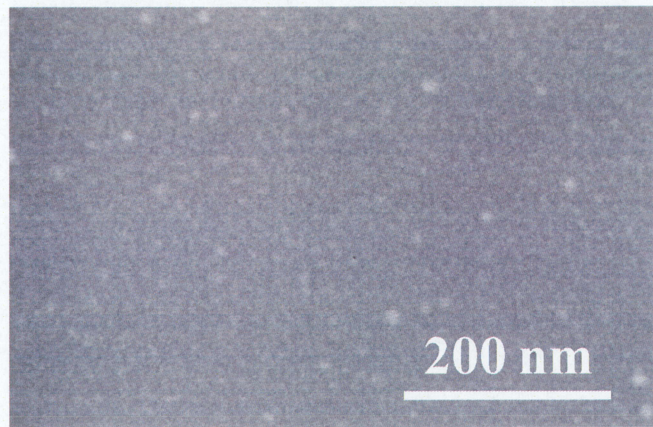


(d) 酸化処理あり
Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si

図 4-3-4 酸化処理の有無による CNT 成長状態の違いを示す TEM 像



(a) 酸化処理なし



(b) 酸化処理あり

図 4-3-5 酸化処理有無による基板表面のモルフォロジーの違いを示す SEM 像
(Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si 基板)

第5章 結論

本研究では、低圧CVD法における各CVDパラメータがCNTの成長に与える影響を明確化し、低圧下においてCNTの成長効率を向上させるための知見を得ることを目的として研究を行った。本研究の結論を以下に述べる。

1. 低圧CVD 法によるCNT成長の最適化

低圧CVD法において、前処理とノズルによるCNT成長の調査を行い、最適なCNT条件を調査した。以下にその結果を示す。

- 前処理の条件を変えることで成長するCNTの収量に影響が変化した。本研究では前処理時間60 min、成長温度750 °Cで、CNTの収量が最大になったことから、以上の条件を前処理の最適条件とした。
- 使用するノズルの口径が細くなるにつれて、成長するCNTの収量及び品質が向上した。これは管内径が細いことによりノズルから噴出するエタノールガスの流速が大きくなり、基板に対しより効率的に原料ガス供給が行われたためと考えられる。このことから本研究で比較検証した3種類のノズルの中で最も細い1/16インチのノズルを低圧CVD実験に採用した。

3. CNT成長に影響を及ぼす成長パラメータの調査

低圧CVD法において各成長パラメータを調査することにより、CNTの成長に与える影響を明確化した。

- 触媒及び下地層依存性において、Co/SiO₂基板の場合、Co膜が厚い(>0.5 nm)と微粒子化が行われずCNTの成長が見られなかったが、Co膜を薄く(<0.5 nm)することでCNTの成長が見られた。Co(1 nm)/Al(2 nm)基板では、収量及び品質の両方においてCo/SiO₂基板を上回るCNTが生成した。これは下地層であるAl層が、Coの微粒子化をサポートしたためと考えられる。この結果、低圧CVD法においてCo(1 nm)/Al(2 nm)が最適な触媒及び下地層条件といえる。
- 圧力依存性において、原料ガス圧力が低くなるにつれて、成長するCNTの収率は減少するものの、品質は向上し、また平均直径が減少する傾向が見られた。これは基板表面における原料ガス濃度とエタノールの分解によって生じるアセチレンの影響であると考えられる。
- 流量依存性（圧力一定）において、CNTの収量は流量に比例し、CNTの品質は極小値を持つことが分かった。流量の増加によって品質が向上したのは、基板表面に到達するまでのエタノールの分解量が少なくアセチレンの

影響が抑えられたためと考えられる。

- 温度依存性について、低圧にすることでより低温下(500℃)でCNTの成長が確認できた。これは低圧下では、CNTの成長におけるエタノールの影響が大きく、低温においても触媒失活の原因であるアモルファスカーボンの生成を抑制したためと考えられる。

4. 触媒酸化によるCNT成長の影響

低圧CVD法の内在的問題でもあるCNTの収率の低さの改善のため、CNT成長効率の向上に有効であるとされている触媒の酸化処理を行った。Co/SiO₂基板、Co(1 nm)/Al(2 nm)基板の両方において、低圧力下でもCNT成長の促進が見られ、品質の良いCNTが成長した。特にCo(1 nm)/Al(2 nm)基板からは、CNTの垂直配向、膜厚の増加など変化が顕著に見られた

以上の結果から、低圧CVD法において、基板表面に形成されるガス滞留層がCNTの成長に大きく影響を与えていることが分かった。このことから基板表面における原料ガス流速制御が、CNT成長の制御を行うには重要であると考えられる。また基板の表面酸化は低圧CVD法においても、高い品質を保持したままCNT成長を促進する方法として有効であるといえる。

参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354** (1991) 56.
- [2] S.Iijima, and T.Ichihashi, *Nature*, **363**, (1993) 603.
- [3] 齋藤理一郎, 篠原久典 (編), *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館 (2004).
- [4] 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)..
- [5] *カーボンナノチューブ-期待される材料開発-*, シーエムシー (2001).
- [6] 齋藤弥八 (編), *カーボンナノチューブの材料科学入門*, コロナ社 (2005).
- [7] S.Maruyama, R.Kojima, Y.Miyauchi, S.Chiashi, M.Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **360**, (2002), 229.
- [8] T.Shiokawa, et al., *Jpn.J.Appl.Phys.* **45**(2006)L605.
- [9] K. Tanioku, et al., *Diamond Relat. Mater.*, **17** (2008)589.
- [10] T.Shiokawa, et al., *Jpn.J.Appl.Phys.* **47**(2008)1978
- [11] 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)
- [12] Satoshi Oida, Akira Sakai, Osamu Nakatsuka, Masaki Ogawa, Shigeaki Zaima., *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 7697.
- [13] 日浅健, 三重大大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文 (2007)
- [14] S.Noda, et al., *Jpn.J.Appl.Phys.* **47**(2008)1961.
- [15] Shigeo Maruyama R.Xiang, et al., *J.Phys.Chem.C* **113**, (2009), 7511.
- [16] X.Y. Zhang, L.D. Zhang, M.J. Zheng, G.H. Li, L.X. Zhao., *J. Cryst. Growth.* **223**, (2001), 306
- [17] H. Amara, C. Bichara, F. Ducastelle, *Phys. Rev. Lett.* **100**, (2008), 056105.
- [18] H. Sato, K. Hata, K. Hiasa, Y. Saito, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25** (2007) 579.
- [19] 熊田翔, 三重大大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2008)
- [20] Ohno, H; Takagi, D; Yamada, K, et al. , *Jpn.J.Appl.Phys.* **4**(2008)1956

謝辞

本研究の遂行にあたり、お忙しい中実験装置の立ち上げから熱心なご指導と最後まで付き合っていたいただいた佐藤英樹准教授には深く感謝いたします。また終始熱心な御指導と多くのご助言を頂いた畑浩一准教授に深く感謝致します。梶原和夫客員教授には、研究に関して様々なご意見を頂きましたことを深く感謝致します。また本研究を遂行するにあたり、ラマン分光装置を使用させていただいたレーザー光化学研究室の皆様に深く感謝いたします。

平成 19 年度修了生の鈴木篤さん、平成 20 年度修了生の鈴木祥吾さん、生杉浩一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、また公私にわたり非常にお世話になりました。敬意を表わすと共に深く御礼申し上げます。また、同じ研究グループの森下逸平君、松井悠祐君、金山久倫君には研究に関する多くの意見を頂き、また一緒に勉強会を行い互いの知識を深め合った事はこれからも役に立つと思います。D2 の永井滋一さんの研究に取り組む姿勢は良い手本であり、大変勉強になりました。深く感謝致します。共に 3 年間の研究生活を過ごした M2 の柴原和樹君、小林祐介君に深く感謝致します。