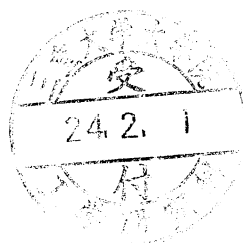


減圧 CVD 法による カーボンナノチューブ成長温度の低温化



平成 23 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

澤口 大樹

目次

第1章 序論	3
1.1 カーボンナノチューブ(CNT)	3
1.2 カーボンナノチューブの構造と種類	3
1.2.1 カイラルベクトル	3
1.2.2 単層ナノチューブと多層ナノチューブ	5
1.3 カーボンナノチューブの合成法	6
1.3.1 アーク放電法	6
1.3.2 レーザー蒸発法	7
1.3.3 化学気相成長法 (CVD) 法	8
1.4 減圧 CVD 法	10
1.5 本研究の目的	11
第2章 理論	13
2.1 CVD 法による薄膜形成メカニズム	13
2.2 カーボンナノチューブの成長メカニズム	19
2.3 CVD 法による CNT 成長における金属触媒の役割	23
2.4 CVD 法による CNT 成長における下地層の役割	23
第3章 実験手順	25
3.1 減圧 CVD 装置	25
3.2 基板の準備	27
3.3 触媒成膜方法	27
3.3.1 RF マグネトロンスputタリング装置の原理	28
3.3.2 真空蒸着装置の原理	29
3.3.2.1 水晶式膜厚計の基本動作原理	30
3.3.3 触媒及び下地層の成膜	32
3.4 減圧 CVD 法による CNT 成長	33
3.5 CNT の評価方法	34
3.5.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察	34
3.5.2 ラマン散乱分光法による CNT の結晶性評価	35
3.6 触媒/下地層の化学結合状態の分析	37
第4章 結果と考察	39
4.1 流量 20 ml/min における CNT 成長における触媒膜厚依存性	39
4.2 CNT 成長における基板温度依存性	49
4.3 エタノール流量依存性	53

4.4 流量 0.5 ml/min における各温度での触媒膜厚依存性.....	59
4.5 ノズル加熱による CNT 成長の影響.....	69
第 5 章 結論	73
参考文献	75
謝辞.....	78

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(carbon nanotube, CNT)は、1991 年に飯島氏らによって発見された。グラファイトシートを多重に巻いた構造である多層カーボンナノチューブ(Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)が最初に発見され、その後 1993 年に一重に巻いた構造である単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)が発見された。この CNT に関しては、CNT よりも少し前に発見されたフラーレンと同様、あるいはそれ以上に新素材としての期待が高まっている。黒鉛は炭素原子がつくる六角網面のシート(グラフェンシート)が多数積層して形成されたものだが、この黒鉛のシートを丸く巻いたものがカーボンナノチューブである。特に CNT は、直径は約数 nm~数十 nm で、長さは数 μm におよぶため、アスペクト比が高く、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、極めて強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性などが期待され、冷陰極電子源や次世代 LSI 配線、ナノマシンなどナノテクノロジーの代表的な新素材として注目され、広範囲な応用が考えられている。

1.2 カーボンナノチューブの構造と種類

1.2.1 カイラルベクトル

炭素原子同士が共有結合により結ばれ、規則正しい六員環を構成している平面構造の一枚をグラフェンと呼ぶ。グラフェンが重なった黒鉛(グラファイト)は、鉛筆の芯や繊維として使われている。CNTはこのグラフェンを円筒状に丸めたものを指し、その両端は基本的に五員環が加わることにより閉じている。その直径は生成法や触媒などで異なるが、おおむね数nm~数百nmの値である。

単層カーボンナノチューブの構造はカイラル角(螺旋の角度)と直径によりその性質が分類される。この直径とカイラル角はカイラルベクトルによって一義的に決まる。カイラルベクトル C_h は、円筒軸(すなわち、チューブ軸)に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわち円筒を平面に展開したときの等価な点Oと点A(円筒にしたときに重なる点)を結ぶベクトルである(図1.1)。カイラルベ

クトル C_h は二次元六角格子の基本格子ベクトル a_1 と a_2 を用いて

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表すことができる。ここで、 n と m は整数である。この二つの整数の組 (n, m) はカイラル指数(chiral index)と呼ばれ、ナノチューブの構造を表すのに使われる。ナノチューブの直径 d_t およびカイラル角 θ は、 n と m を用いて

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2)$$

$$\theta = \cos^{-1} \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}} \quad \left(\theta \leq \frac{\pi}{6} \right) \quad (1.3)$$

と表される。 $n = m$ ($\theta = \frac{\pi}{6}$)と $m = 0$ ($\theta = 0$)のときには螺旋構造は現れず、それぞれアームチェア型、ジグザグ型と呼ばれるチューブとなる。それぞれの名称は、チューブ円周に沿った原子間結合の幾何学的特徴に由来する。残りの $n \neq m \neq 0$ が、カイラル型と呼ばれる螺旋構造をもつ一般的なナノチューブである。図1.2(a)、(b)、(c)にアームチェア型、ジグザグ型、カイラル型のナノチューブを示す。

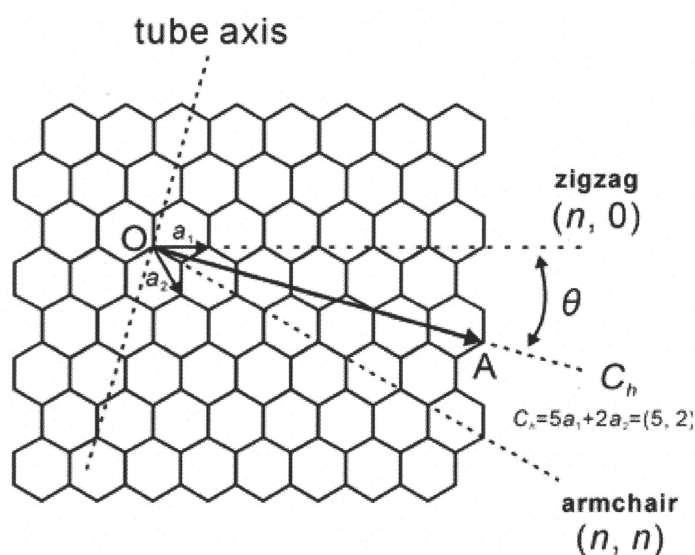
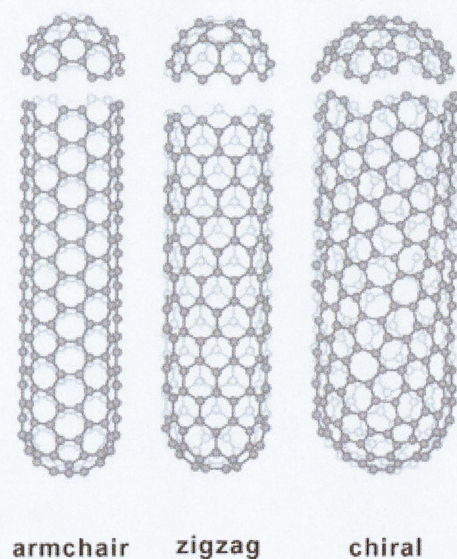


図1.1 グラフェン(炭素六角網面)とカイラルベクトル C_h [1]



(a)アームチェア型 (b)ジグザグ型 (c)カイラル型

図1.2 ナノチューブの構造[2]

1.2.2 単層ナノチューブと多層ナノチューブ

カーボンナノチューブは、その円筒構造を構成するグラフェンの枚数により、単層ナノチューブ(single-wall nanotube, SWNT)と多層ナノチューブ(multiwall nanotube, MWNT)の二つに大別される[3,4]。図1.2にSWNTの構造模型を示す。SWNTはグラフェン層が1層からなる構造である。またSWNTの直径は1 nm～5 nm程であり、MWNTはグラフェン層が複数（2～数10）層になっている構造を持っている。直径は4 nm～50 nm程度で、その中心空洞は直径3 nm～10 nmである。最近、MWNTのうち、層数の最も少ない二層ナノチューブ(double-wall nanotube, DWNT)が選択的に大量合成できるようになったことから、DWNTがSWNTとMWNTの間として分類される。熱CVD法でCNTを成膜した場合、多層ナノチューブができやすいとされている[5]。

1.3 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代表的な生成方法には、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法(CVD)法の3種類がある。アーク放電法は、触媒金属や雰囲気ガスを選ぶことにより、SWNT、DWNTおよびMWNTを作り分けることができる。一方、レーザー蒸発法はSWNTの作製に用いられる。また、熱分解法は、化学気相成長法とも呼ばれ、作製条件により、MWNTのほかにもSWNTやDWNTもつくるのが可能であり、さらに、固体基板の上にCNTを直接成長させることができるので最近注目されている作製法である。

1.3.1 アーク放電法

アーク放電法は、もともとC₆₀をはじめとするフラーレンの合成法として使われていたものであり、フラーレン製造の過程で副産物としてCNTが発見された。それ以降、アーク放電法はCNT合成の有力手段の一つである[6]。この方法は、真空ポンプにより真空排気したチャンバーを数10から数100 TorrのHeガス等の希ガスで満たし、その不活性ガス雰囲気中で2本の炭素電極を接触、もしくは1～2 mm程度離れた状態でアーク放電を行うものである。アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し、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し、この堆積物の中にMWNTやフラーレン等が存在する。成長するCNTの種類は炭素電極組成により変化し、SWNTを選択的に合成するには炭素棒中に微量のNiやCoなどの触媒金属を含ませる必要がある。また、触媒金属の種類を変えることでおおよそそのSWNT直径が制御でき、例えば、Fe-Ni合金を用いると直径約1.0 nmの細いSWNTが得られ、Laなどの希土類を用いると約2.0 nmの太いSWNTが得られる。他にも触媒金属、雰囲気ガスなどの合成条件を適当に選ぶことにより、より結晶性の良いSWNT、MWNT、DWNTなどの形態の違うCNTを作り分ける事が可能である。ただし、まとまった量を得るのが難しいという欠点がある。

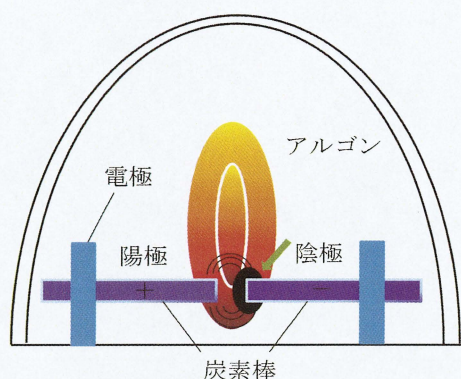


図1.4 炭素のアーカ放電[7]

1.3.2 レーザー蒸発法

レーザーを用いたCNT作製法は、1996年スモーリー(Smalley)らのグループによりはじめて高収率合成法として明らかにされ、その後、多くのグループが使用している[8,9]。炭素蒸気の作製には、アーカ加熱の代わりにNd:YAGパルスレーザーの2倍高周波を用いるのが、最も一般的である。Nd:YAGはイットリウムアルミニウムガーネット $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 結晶中の一部の Y^{3+} が、ネオジウムイオン Nd^{3+} に置き換わったもので、強度・硬度が高く、融点近くまで相転移がおこらない、ポンピングにより結晶構造が変化しない特徴をもつ。しかし、Nd:YAGレーザーの波長は1064 nmであるため化学の研究で使うには長すぎる。そこで、非線形光学結晶を使った波長変換によって二倍波(これは波長532 nmの緑色のレーザー光になる)を得て利用する。これ意外にもNd:YAG基本波、あるいは炭酸ガスレーザーなどのロングパルスや連続光もときとして利用されている。

また、レーザー蒸発法では高温の希ガス状態を実現するため、石英管を電気炉内におき、外部から希ガス温度を高温に保つ必要がある。これはレーザー蒸発法の場合、レーザー光による熱の発生はわずかであり、蒸発部近傍の希ガス温度はほとんど上昇しないためである。

希ガスの種類としてはアルゴン(Ar)が一般的に用いられ、図1.5にレーザー蒸発法と電気炉を組み合わせたCNT装置を示す。Nd:YAG2倍高周波はレンズにより直径4 mm程度のゆるい集光を行い、グラファイト表面で 1 J/cm^2 程度の強度を得る。また、ターゲットであるグラファイトロッドはパルスモーターにより回転させ、つねに新しい表面が照射されるようになっている。希ガスはレーザー光方向からロッド方向へ流量 $1 \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度で流す。生成したCNTは最終的には下流に移動し、電気炉出口近傍の石英管壁内部に付着する。生成したCNTはのり

状になっており、薄い皮をはがすように採取することができる。

また、電気炉による希ガス温度の制御では、最適温度は使用する金属触媒の種類や作製するチューブ径にもよるが、およそ 1200°C 程度で最適値となることが多い。レーザー蒸発法ではレーザー光強度、希ガス圧力、電気炉温度などいくつかの物理パラメータの制御が容易であり、CNT構造の形成と種々の物理パラメータの詳しい研究が可能になった。

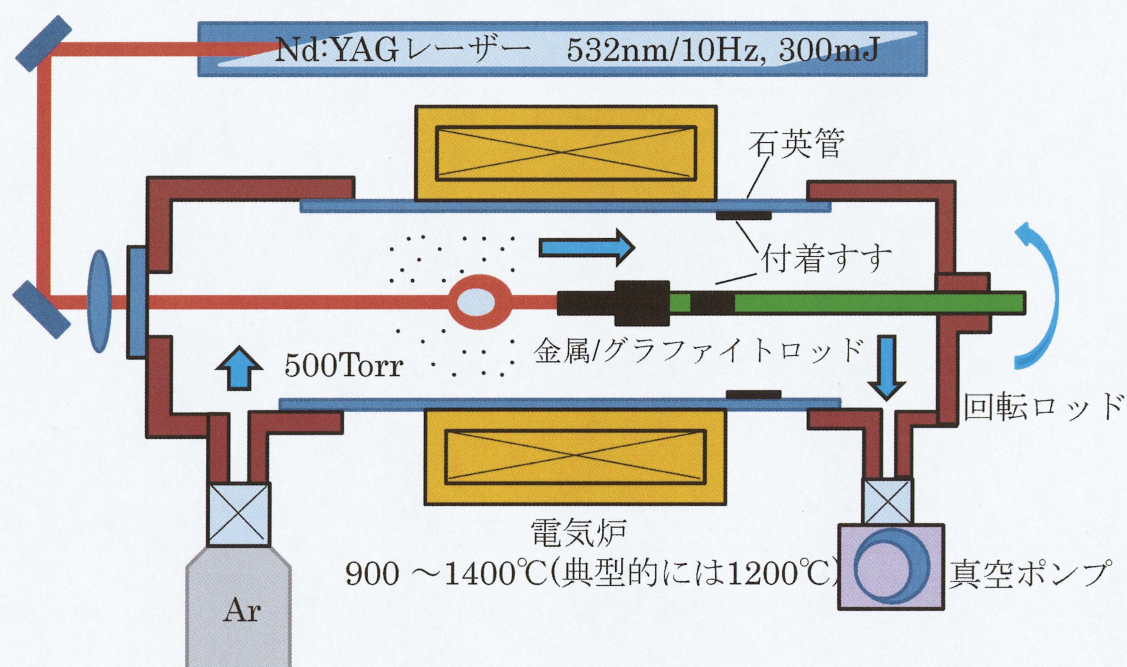


図1.5 レーザー蒸発法によるCNTの合成[9]

1.3.3 化学気相成長法(CVD)法

CVD 法は、メタン、アセチレン、一酸化炭素等の炭素含有ガスを気相中で熱分解して、Fe、Ni、Fe-Mo 等の触媒作用により CNT を生成する方法である。CVD 法には固体基板上に CNT を成長させる基板成長法、担体表面に CNT を成長させる担持触媒法、および気相中で CNT を成長させる流動触媒法の三種類がある。CVD 法における CNT 成長温度は用いる炭素源ガスにも依存するが、ほとんどの場合 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。ガスの分解は、熱エネルギーだけ(熱 CVD 法)でも可能であるが、CNT 成長温度の低温化をねらって、マイクロ波プラズマや高周波プラズマで原料ガス分解を支援する CVD 法(プラズマ CVD 法)

も存在する。また、CVD 法による CNT の成長には、触媒が必要不可欠なことから触媒化学気相成長(Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD)とも呼ばれる。CCVD 法の利点としては、レーザー蒸発法やアーク放電法に比べて、比較的スケールアップし易いと言う点が挙げられる。しかし、SWCNT の生成と言う観点で見れば、前述の二つの方法で生成された SWCNT に質の面ではまだ及ばず、また未精製の状態では生成した煤の中には MWCNT や触媒金属、アモルファスカーボンなども SWCNT とともに存在する場合が多い[10]。

基板成長法においては基板として、シリコン、石英ガラスなどが用いられ、その上に触媒を固定する。代表的な触媒は、Fe、Co、Ni の単体およびこれらの合金、多孔質物質(Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO など)の上に金属微粒子を担持させるものなど数多く提案されている[11,12,13]。また、半導体の微粒子(Si、Ge、SiC など)からの CNT 成長も確認されている[14]。触媒の固定は、金属の真空蒸着やスパッタリング蒸着、金属クラスターの堆積、金属超微粒子の塗布等により行われる。シャドーマスクを使えば、基板表面に金属触媒をパターンニングすることができるので、必要な場所に選択的に CNT を成長させることができる。これは CNT を電子デバイスに応用する際に重要である。

炭素源としてはメタン(CH_4)、エチレン(C_2H_4)、アセチレン(C_2H_2)、ベンゼンなどの炭素含有ガスを用いるのが一般的であったが、Smalley らが考案した高温高压の CO の不均衡化反応を利用した High-Pressure carbon monoxide(HiPco)法[15]や丸山らが考案したアルコールを炭素源に用いた Alcohol CCVD(ACCVD)法[16]のように有酸素分子を炭素源に用いることでアモルファスカーボンをほとんど含まない CNT の合成が実現されている。

そこで今回は比較的スケールアップし易く、大量合成が可能で、唯一低コストでのCNT生成ができるといった特徴をもつCCVDを用い、その中でもより高品質なCNTを得ることを期待し減圧CVD法を用いた。減圧CVD法の概要は次節で述べる。

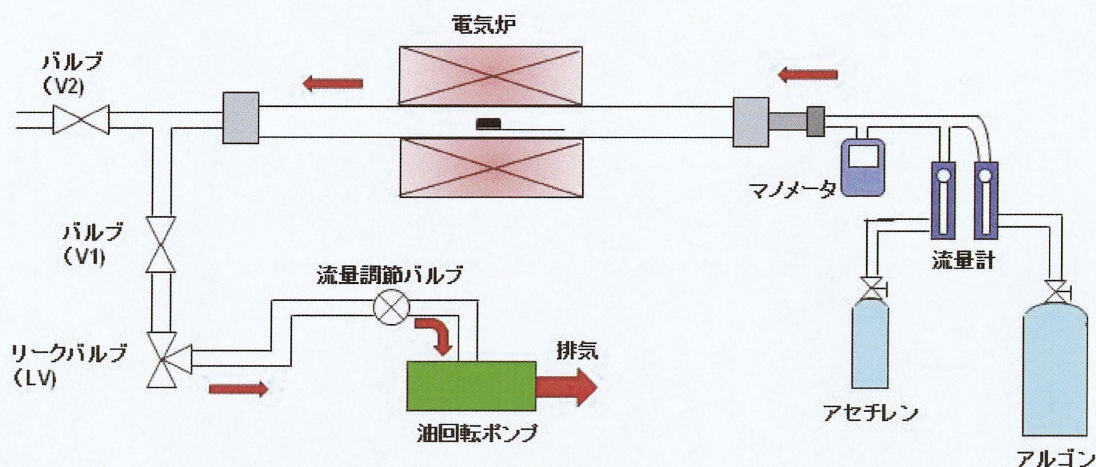


図1.6 典型的なカーボンナノチューブ生成用の熱CVD装置の構成[17]

1.4 減圧 CVD 法

減圧 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、低圧 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。CNT の成長に関しては、従来の CVD (熱 CVD や ACCVD) 法よりも低圧力下 ($< 100 \text{ Pa}$) で CVD を行うことで指す。減圧 CVD 法の特徴として、リアクター内に滞留する残留ガスの少ないクリーンな環境で CVD が行え、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 を作製でき、低成長圧力による副生成物の速やかな拡散で行われるといったことが挙げられる。また CNT 成長時圧力が低くなるため、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 成長をリアルタイムで観察できるようになり CNT の成長メカニズムの解明に貢献することが期待できる。

近年、塩川等は 0.05 Pa の低圧下で SWNT 合成に成功し、成長時圧力を下げることによって、SWNT の成長温度は低下することを報告した[18]。塩川等の方法は、ベース圧力 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下の超高真空チャンバーを使用して、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。この方法を用いて、谷奥等らは $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の高真空領域まで排気可能な CVD 装置を用いて比較的高品質な CNT を低温で成長したといった事例が報告され[19]、また塩川等も CVD 装置の中で触媒を蒸着

し CNT 成長への影響を報告している[20]。

減圧 CVD 法による CNT の低温成長は、ハイブリットデバイスの高性能化の実現や電界効果トランジスタ[21]や LSI の配線[22]などの CNT を用いた電子デバイスへの応用に期待されている。

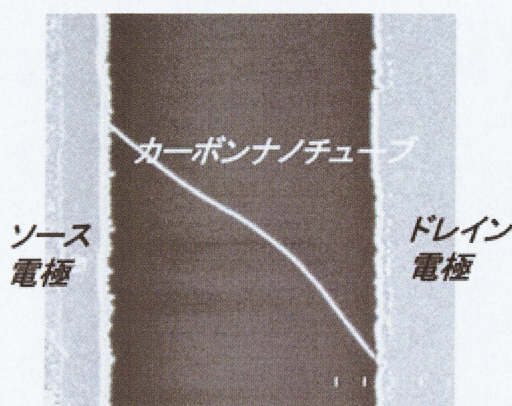


図 1.7 電界効果トランジスタの電子顕微鏡写真[21]

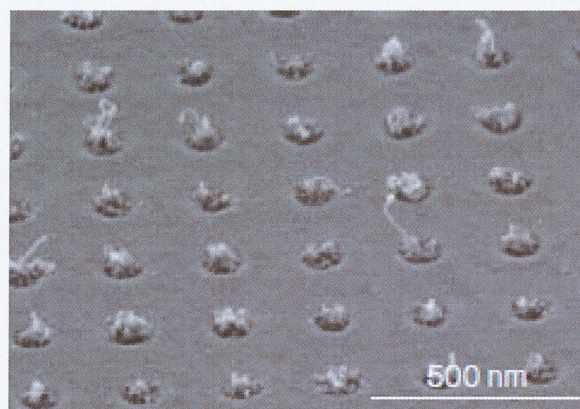


図 1.8 微細ビアアレイ内高密度 CNT 成長[22]

1.5 本研究の目的

前述で述べたように減圧 CVD 法は、従来の CVD 法よりも比較的低い温度で SWNT が成長するため、CNT を用いた電界トランジスタ [23] やガスセンサ素子[24]などのナノ電子デバイス応用へ向けた CNT 成長法として有効な手段として注目されている。この方法では、高真空領域まで排気可能な CVD 装置を用いるので、残留ガスや副生成物の速やかな拡散が行われることから、CNT の高品質化や成長温度の低温化が図れるといった利点が挙げられる。これにより、電子デバイスへの応用が可能になると期待されるが、減圧 CVD 法の欠点として成長時圧力が低いため CNT の収量が低いという問題がある。また、減圧 CVD 法を用いた CNT 成長の報告例が少ないため、成長条件、成長メカニズムなど未だ不明な点が多い。そこで、これまでの研究では減圧 CVD 法における前処理温度、圧力、ノズルなどの各種条件が CNT 成長に及ぼす影響を調査された。また、ACCVD 法において、触媒に酸化処理を行うことで CNT の成長が促進されることが報告されている [25]。しかしながら、電子デバイスへ応用するためには、さらに低成長温度で高品質、高収量が必要であると考えられる。

そこで本研究では、低成長温度($<700\text{ }^{\circ}\text{C}$)での CNT 成長の収量増加と品質を

向上させることを目的として、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コールドウォール型のCVD装置を用いて、低圧条件下におけるCNT成長において触媒金属の膜厚、原料ガス流量および基板加熱温度の諸条件がCNTの成長に与える影響を調査し、より低成長温度でより高品質のCNTを高収量で得ることが可能な条件の検索をすべく研究を行った。

具体的な研究項目は以下の通りである。

1. 高温(750℃)での酸化処理を施した触媒および下地層の膜厚依存性

本実験の環境下において、触媒/下地膜厚条件の予備検討を行い、さらに触媒/下地膜を酸化処理することによるCNT成長への影響を調べた。

2. 基板温度を低くしたときのCNT成長の依存性

1.で決定した条件について、CNTの温度依存性を調べた。

3. 低成長温度での原料ガス流量と触媒金属の膜厚がCNT成長に与える影響

高温と低温において触媒膜厚と流量がCNTにどう影響するかを調べ、低温での最適な膜厚と流量の選出を行った。

4. 低成長温度でのノズル加熱によるCNT成長の実験

さらに低成長温度でCNT成長の収量増加を目指すために、ノズル加熱によるCNT成長の実験を行った。

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、ガスとして供給される薄膜の構成材料に対して、熱、光、電磁波などのエネルギーを加えてガス分子の励起や分解を行い、分解、反応、中間生成物を形成し、基板表面においての反応(吸着、反応、解離、脱離)を経て薄膜を基板上に堆積させる方法である。一方、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[26]。真空蒸着法やスパッタリング法は、この PVD 法に分類される。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。

CVD 法によるガスの反応に熱エネルギーのみが用いられる場合は、これを熱 CVD 法と呼ぶ。このときの圧力が大気圧ならば、常圧 CVD(Atmospheric-pressure CVD)法と呼び、減圧状態ならば減圧 CVD(Low-pressure CVD)法と呼ぶ。また熱エネルギー以外のエネルギーを用い反応に供する CVD 法もあり、プラズマを用いた場合はプラズマ CVD(Plasma enhanced CVD)法と呼ばれ、紫外線などを照射する光エネルギーを用いた場合は、光 CVD(Photo CVD)法と呼ばれる。

熱 CVD 法では、加熱の条件によっても結果は大きく異なる。反応の担体となる固体表面を含め、リアクター全体を加熱する方法をホットウォール型(図 2.1)と呼ぶ。この方法は、固体表面上で熱分布が比較的均一になりやすいメリットを持つが、固体表面以外の部分でも原料ガスの反応が起こってしまい、それが薄膜の生成状態に影響を与える可能性もある。これとは別に赤外線ランプなどを使い、固体表面だけを加熱する方法をコールドウォール型(図 2.2)と呼ぶ。この方法はホットウォール型と違い熱分布が不均一となり、原料ガスに対して十分な熱エネルギーを与えない場合があるが、成膜反応が加熱領域に限定でき、不必要な部分への膜付着を抑制できるメリットがある。CVD で使用されるガスには、生成させる薄膜生成物を含有する原料ガス、原料ガスを運搬するためのキャリアガスがある。また、必要に応じて酸化、還元反応の制御を行うためのガスが用いられる。これらのガスは、適切な流量制御を行った後に混合ガスとして CVD リアクターへ導入される。

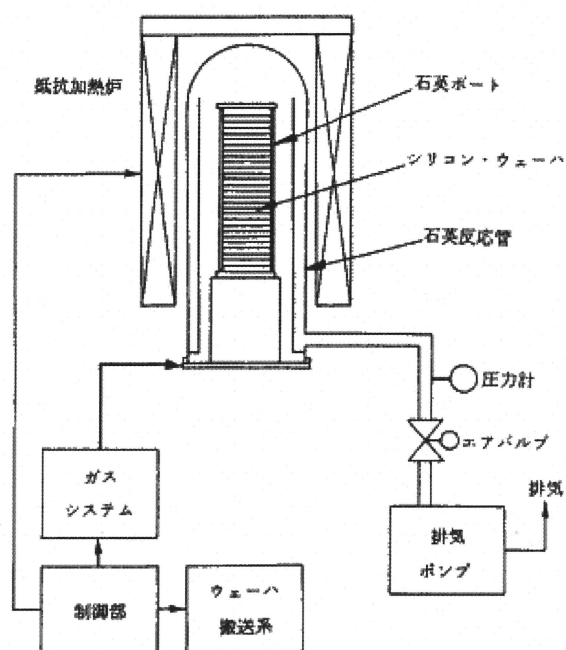


図 2.1 ホットウォール型 CVD 装置の例[27]

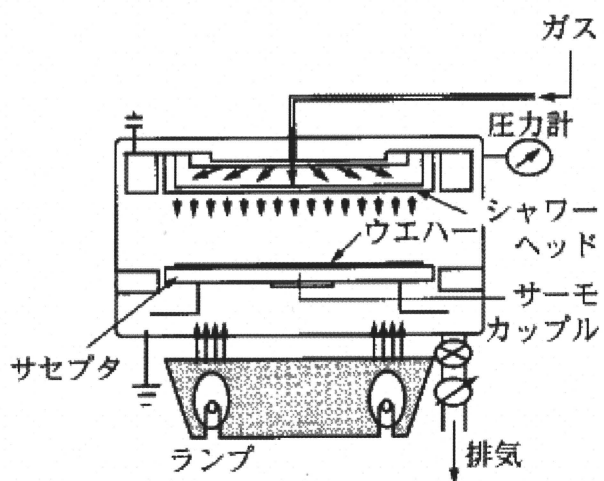


図 2.2 コールドウォール型 CVD 装置の例[28]

CVD 法の反応系は、以下の条件を満たす必要がある。

1. 輸送する反応物質は、反応温度で気相状態である
2. 生成した物質は、反応温度以下では固相状態である
3. 生成物質以外の反応物質は、反応温度でも気相状態である

CVD 法の反応過程は、以下のように分類できる。

- ① 反応ガス（あるいは反応前駆体）の基板表面への輸送
- ② 基板表面への吸着、表面拡散
- ③ 表面反応、核形成
- ④ 副生成物質の固体表面からの脱離
- ⑤ 脱離した副生成物質の気相中の輸送

上記の一連の反応の模式図を図 2.3 に示す[29]。この図中に示す境界層とは、ガスの流速が完全にゼロになる基板表面から、流速 v の流れを持つ層流をなしている層までの厚さのことである。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 2.4 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[30]。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 2.5 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。

これら各反応過程のうち、他の反応と比べ著しく遅い反応があった場合、それが CVD の過程を律速する。このように全体の反応過程を律速する反応段階を、律速段階と呼ぶ。例えば、気相状態で輸送するガスのうち、キャリアガスの分圧が

高い場合を考える。このとき反応温度が十分に高ければ、反応物質の固体表面での反応速度は高くなる。しかし反応物質の輸送がキャリアガスとの衝突によって妨げられ、結果として反応の効率は低下する。この条件下では、反応物質の輸送が律速段階となる。CNT を成長させる場合、一般的に触媒への炭素の拡散反応が律速段階であると言われている。

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

原料となる物質は固体表面への到達時点で気相であれば CVD の条件を満たすので、供給前の時点では気相状態である必要はない。例えばアルコール触媒 CVD (Alcohol Catalyst CVD, ACCVD) 法[31]においては、室温下で液相状態のアルコールを加熱し、蒸気圧を制御することによって原料物質を供給する。また原料となるガスの選定に関して、期待する反応から選定するが、その際原料の純度や危険度なども十分に考慮することが重要となる。

2. 流入ガス組成比

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. ガス流量、およびガス流速

流入するガスの量や速度は、リアクターの形状やガス圧力に依存し、原料ガスの拡散速度を決定する。これは生成する物質の均一性にも影響を与える。

4. 成長雰囲気圧力

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。一般に、生成する薄膜を均一にする場合、流入するガスの平均自由行程が大きいと有利となる。大気圧よりも意図的に液圧した状態で CVD する方法を減圧 CVD 法と呼び、大気圧状態を維持する方法を常圧 CVD 法と呼ぶ。

5. 成長温度

固体表面上で起こる化学反応速度は、成長温度に著しく依存する。基本的には室温程度の熱エネルギーでも成膜は起こるのだが、薄膜の結晶性などを向上させるに、一般的には数 100℃ 以上に加熱する。

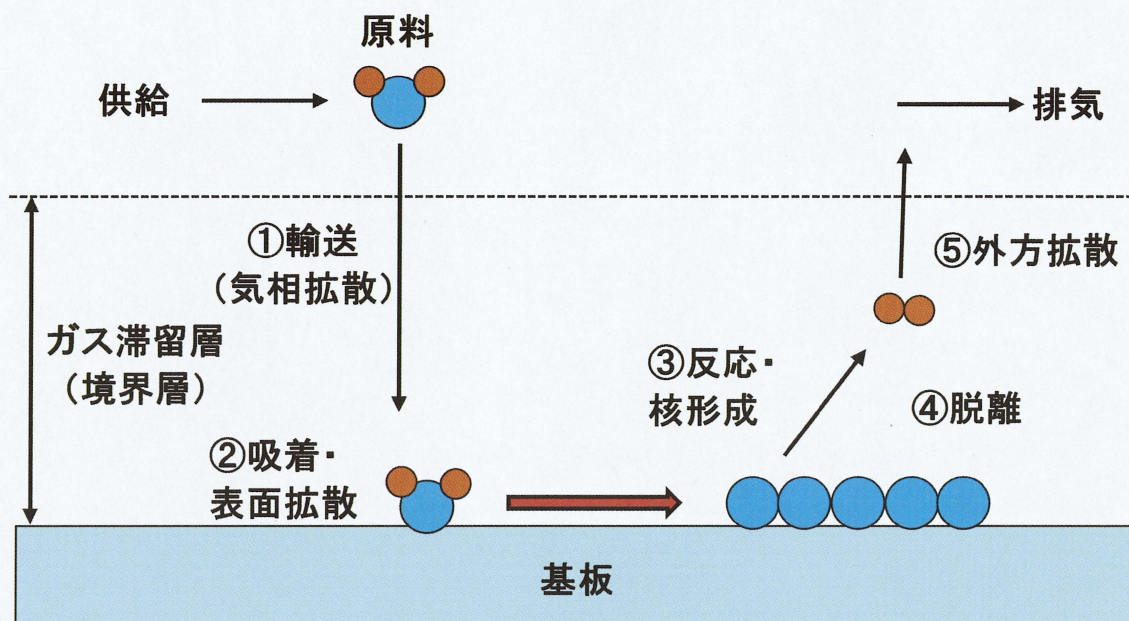


図 2.3 CVD 法における反応過程

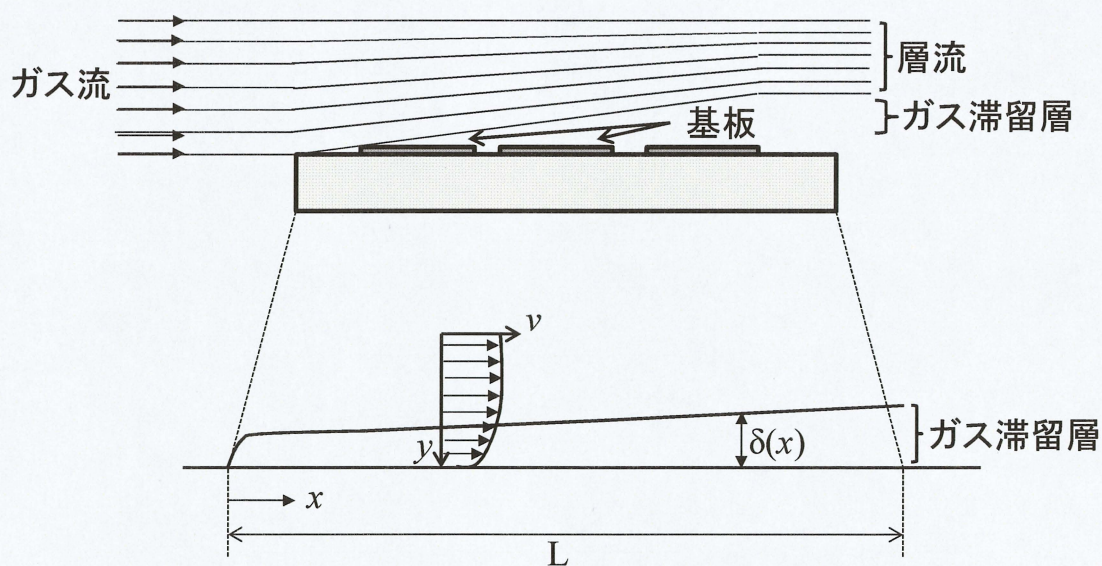


図 2.4 基板サセプター上の流速分布とガス滞留層

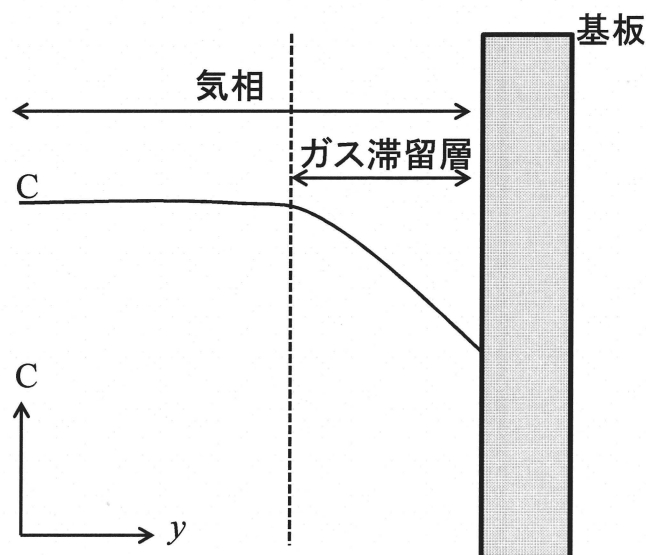


図 2.5 原料ガスの空間分布とガス滞留層

CVD 法による CNT 成長

第 1 章で述べたとおり、CVD 法を用いて CNT 成長を行うことができる。この場合、触媒となる金属の存在が不可欠であるため、CCVD(Catalytic Chemical vapor deposition)法とも呼ばれる。CCVD 法では、炭化水素等の炭素含有ガスを気相中で熱分解して、Fe、Co、Ni およびこれらの合金等の触媒作用により CNT を成長させる。CCVD 法はレーザーアブレーション法やアーク放電法に比べて、比較的低温で CNT の合成が可能、装置をスケールアップしやすく、低コストで大量合成が可能であるといった利点がある。また、Si などの固体基板上に直接 CNT を合成することが可能であり、シャドウマスクを用いて触媒金属をパターニングし、所望の場所に CNT を選択的に合成することもできる。これらの利点から FED などの電子デバイスへの応用に有力な CNT の合成法として注目されている。しかし、成長温度はアーク放電法などと比較すると低いものの、通常 600℃程度の温度が必要である。CCVD 法では一般的には炭素源として、メタン、アセチレン等の炭化水素、一酸化炭素、アルコールなどが用いられる。炭化水素を原料とする方法では、比較的高温(800～1200℃)での反応が必要であり、その際に起こる炭化水素自身の熱分解により、アモルファスカーボンが生成されやすく高品質なナノチューブの生成は難しい。一方アルコールを用いる ACCVD 法では、比較的低温な領域(600～900℃)で精製が可能であり、高純度、高品質の単層カーボンナノチューブを合成できる。アルコールを炭素源として用いることで高純度の単層カーボンナノチューブの生成できる。図 2.6 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[32]。

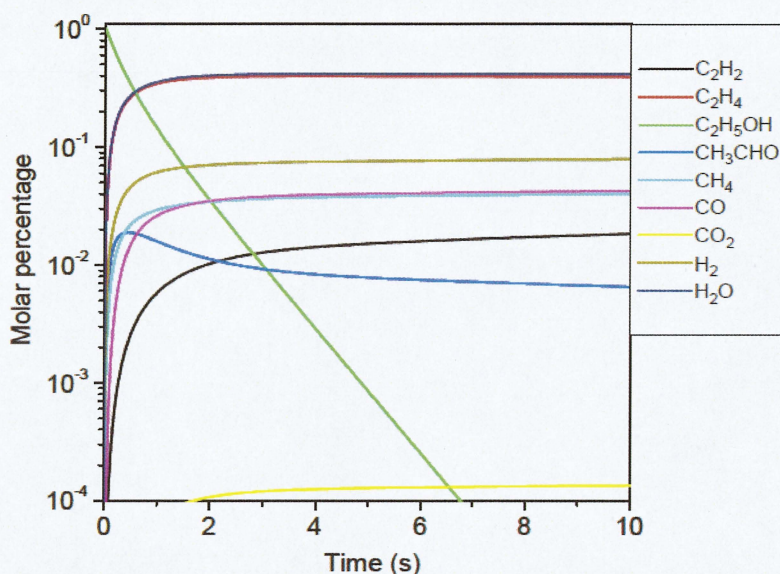


図 2.6 エタノールの熱分解時に生成される副生成物の時間生成量のシミュレーション結果（条件：温度 800°C、圧力 1.3 kPa） [32]

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)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も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、CNT 成長に大きく影響すると考えられる。

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ている。SWNT の生成に関してスモーリー(Smalley)らが提案した「スクーターモデル」[33]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。一方、Yudasaka らが提案した「金属粒子モデル」[34]は、金属触媒と炭素が溶融した状態から冷却過程で金属微粒子の核形成がおこり、それを核として炭素が析出する過程で SWNT が成長するというものである。また、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」[35]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たものであり、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 の成長メカニズムに関しては、図 2.7 のような「ヤムルカモデル」[36] がよく知られている。ヤムルカとは、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。これによると、金属触媒微粒子の表面での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体を形成すると考える。金属微粒子が大きい場合は、ヤムルカ構造の下に新たに小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなり構造が湾曲することによる歪みエネルギーが大きくなると、ヤムルカ構造の縁に炭素が拡散してナノチューブとして成長するというものである。従って、微粒子が小さければ最初に形成されるヤムルカの下にはヤムルカは形成されず、SWNT となり、微粒子が大きければ MWNT となる。

図 2.8 は CVD 法における CNT の成長機構を説明する模式図である。この CNT 成長機構は、先ほど述べた縁なし帽子モデルを MWNT に拡張したものともみなすことができる。図 2.8(a)は先端成長機構、図 2.8(b)は根元成長機構と呼ばれている。炭化水素ガスの分解によりできた炭素原子が、金属微粒子に溶解込み、微粒子の中(および表面)を拡散して反対側の表面に析出するという考えは広く採用されている[37]。先端成長では、触媒微粒子が CNT 先端に保持されていて、これが成長点となって CNT が伸びる。他方、根元成長では、触媒微粒子は担体表面(すなわち、CNT の根元)に残っていて、そこが成長点となって CNT が伸びる。触媒微粒子と下地との結合が弱ければ、触媒微粒子は下地から浮き上がり、先端成長となる。反対に、触媒微粒子が下地にしっかり固定されていれば、根元成長の様式をとると推測される。

近年、本間グループは高温試料加熱とガス導入が可能な試料室に、低速電子銃と低エネルギー検出機能を持った二次電子検出器を搭載し、その場観察用 SEM 装置を開発し、走査電子顕微鏡(SEM)による CNT 成長の CVD その場観察を実現することを報告した[38,39]。本間グループの方法は 1 Torr までの圧力下での環境 SEM 観察、および 1 kV 以下の低速 SEM 観察、アルコールを用いた 600~800℃での CVD 成長を可能とする環境制御型 SEM 装置を使用する。CNT の CVD 成長はエタノール蒸気を原料とすることにより、CNT 成長圧力を 0.1~

0.2 Torr の領域まで低減し、SEM 観察時には試料温度を維持したままエタノール蒸気を排気し、高真空下での SEM 観察と低真空下での成長を繰り返し行う方法を用いる。これにより、単層 CNT 成長の連続観察に成功した。図 2.9 は、コバルト触媒の形状が変化した後((b)、(c)、(d))に基板から浮き上がり((e))、その瞬間に多層カーボンナノチューブが成長した様子を捉えている((e)、(f))。その後、成長は停止するが、同時に、コバルト触媒の周囲には、特徴的な白いコントラスト(点線内)が観察された[39]。また、TEM のなかで MWNT の触媒 CVD 成長の様子がリアルタイムで観察された[40]。触媒となる Ni 微粒子の表面からグラフェンシートが生成され、微粒子が細長く伸びたり、丸まったりを繰り返しながら MWNT が成長していく様子がとらえられている。

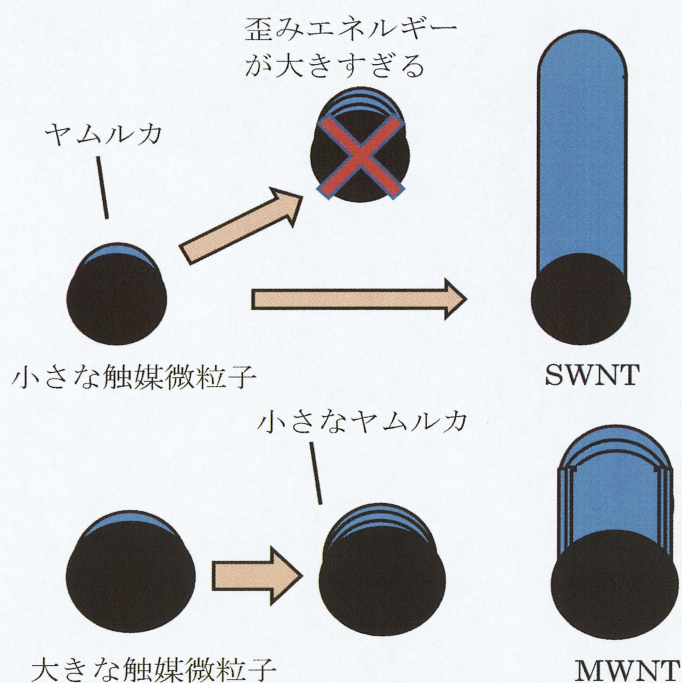
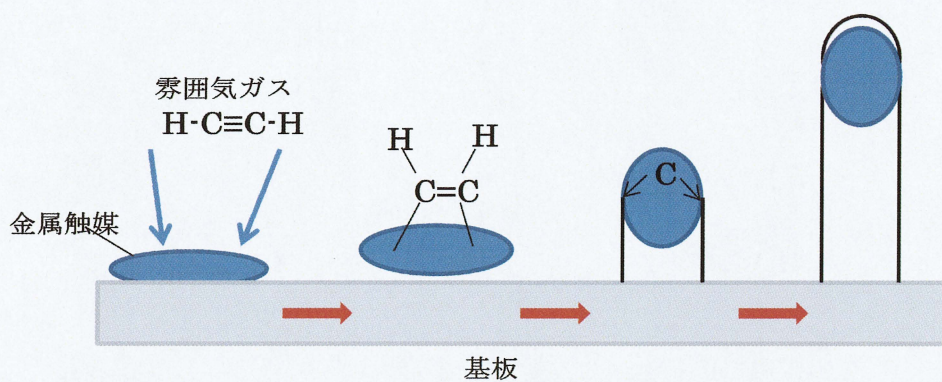
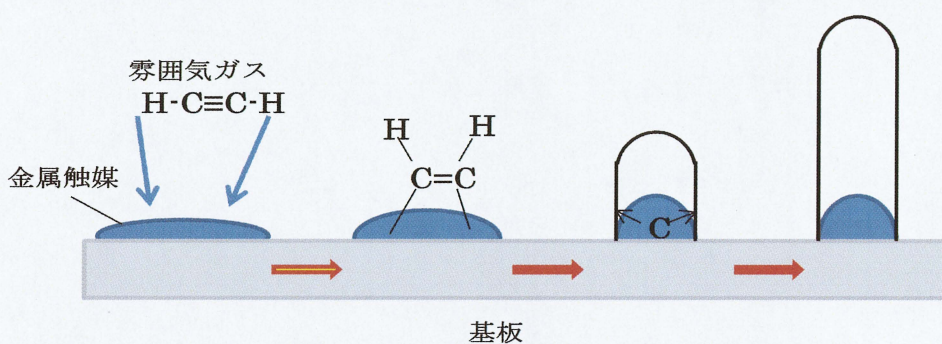


図 2.7 ヤムルカメカニズム



(a)先端成長機構



(b)根元成長機構

図 2.8 CVD 法における CNT の成長機構の模式図

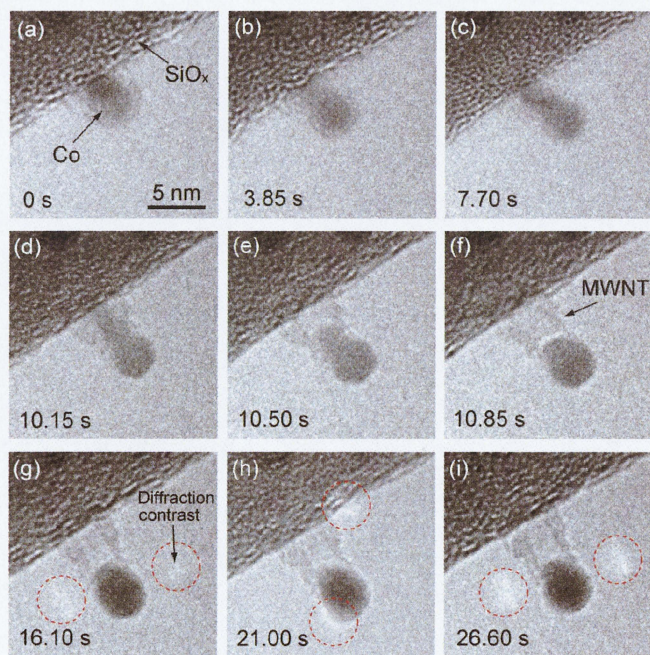


図 2.9 多層カーボンナノチューブの成長プロセスのその場環境電顕観察
観察時間は図中に表示した[39]

2.3 CVD 法による CNT 成長における金属触媒の役割

CNT の成長には触媒と呼ばれる金属ナノ粒子が不可欠で、おもに鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)が用いられている[41]。これら鉄族の金属は、炭素原料として用いる炭化水素やアルコールを分解する触媒作用を有するとともに、バルク結晶の表面ではグラファイトを形成することが知られている[42]。これらの触媒種からの CNT の形成を説明するモデルの一つとして、共有合金からのナノワイヤーの生成に用いられている VLS(vapor-liquid-solid)機構がある[43]。触媒粒子はサイズ効果と炭素との共晶合金化により液相状態をとると考えられ、気相の炭素含有分子は触媒液滴表面で分解されて、液滴内部に溶解する。この結果、液滴中の炭素濃度が過飽和となり、表面に析出して CNT を形成するという考え方である。炭素との共晶合金型の状態図を有する Fe、Co、Ni は、この観点から CNT の生成に適した金属であるといえる。一方、炭素源としてアセチレンを用いた CVD 法において、鉄触媒を酸化処理することにより、MWNT の成長量が促進されることが報告されている[25]。この場合では、酸化処理を行うことで、Fe から FeO よりも熱力学的に不安定な Fe_2O_3 に変わる。そしてこの Fe_2O_3 の状態は科学的に活性で不安定なため、Fe 触媒が粒状になり、Fe 触媒表面積が増加する。結果、Fe 触媒の活性が促進し、CNT の成長量を増加させる。

2.4 CVD 法による CNT 成長における下地層の役割

CVD 法により CNT を作製する際に使用される Co や Fe 等の金属微粒子は、触媒として働き、単層か多層かなどの CNT の形態及び径が微粒子のサイズによって決定されと考えられている。しかしながら、通常基板として使用されるシリコン系基板上では、触媒金属が直接基板と接した場合にシリサイドを形成することにより触媒活性が失われてしまい、CNT が成長しなくなる。よって、この触媒金属のシリサイド化を抑制するためには、シリコン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される。下地層を形成することで、CNT が安定して成長することが報告されており[44]、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。一般に下地層金属として Al がよく用いられる[45,46]。その理由として、低融点(660°C)の Al 下地層が触媒と基板との反応を防ぐバッファ層として機能するだけでなく、Al 下地層へ触媒微粒子が埋もれていくことで均一なサイズの触媒微粒子分布を促す機能を有す

ると考えられているからである。また、本研究室でこれまで行ってきた ACCVD-CNT 成長の研究では、金属触媒に対し下地層の膜厚が厚すぎると金属触媒の微粒子が下地層に埋もれ、また膜厚が少なくても微粒子同士が凝集し大きな微粒子を形成し CNT の成長効率が低下すると考えられる [47]。

第 3 章 実験手順

概要

本研究における実験の流れは次の通りである。

(1)CNT 成長

- ①基板の準備
- ②金属触媒及び下地層の形成および酸化処理
- ③減圧 CVD 法による CNT 成長

(2)CNT 評価

- ・ SEM による膜厚評価
- ・ ラマン散乱分光法による評価

(3)基板上に堆積させた触媒の化学状態評価

- ・ XPS による基板表面の触媒の酸化分析

まず最初に、本研究で試作した減圧 CVD 装置について説明し、以下上述の各実験手順の詳細を 3.2 節以降に説明する。

3.1 減圧 CVD 装置

今回 CNT 成長に用いた実験装置は図 3.1 のように構成されている。本装置はリアクター、ターボ分子、メカニカル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。リアクター内の圧力は電離真空計、シユルツゲージ、キャパシタンスマノメーターを圧力領域に応じて使い分けて測定する。そして、熱源であるセラミックヒーターは、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する。

炭素源であるエタノール蒸気の流量は、フローメータで制御している。

今回使用したノズルは長さ 50 mm、外径 1.6 mm、内径 0.5 mm を使い、ノズルと基板間の距離は 15 mm で入射角は 60° になっている。また、本装置の構成部品を表 3.1 に示す。

表 3.1 ガス及び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	到達真空度 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	
電離真空系	ANELVA	U80-1S	
ショルツゲージ	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	5 ~ 50 ml/ min
熱電対	ニラコ		アルメル-クロメル $\phi 0.1$ mm- $\phi 0.1$ mm

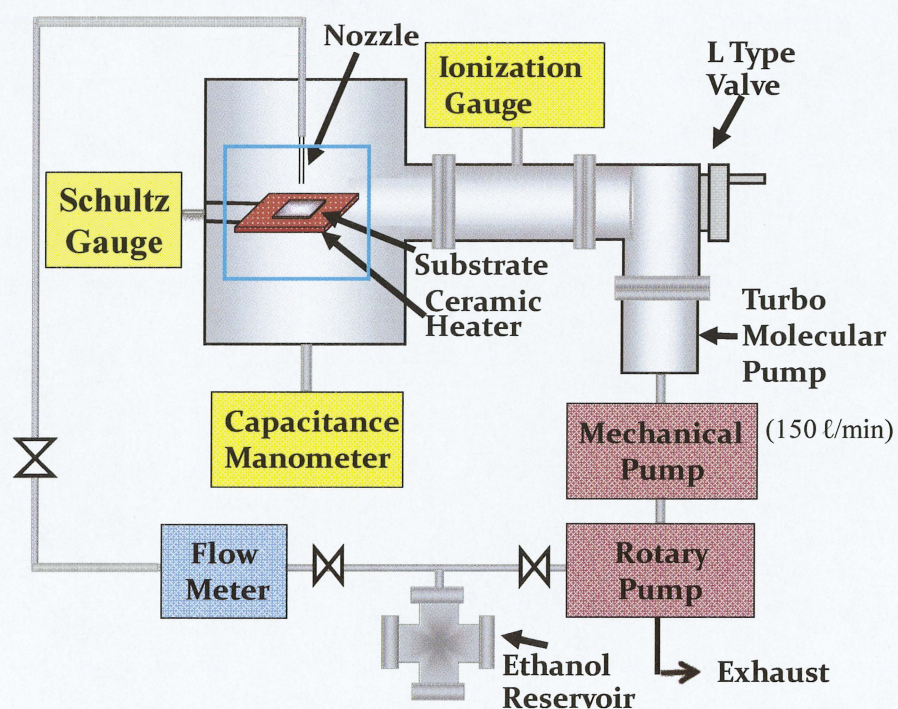


図 3.1 減圧 CVD 装置

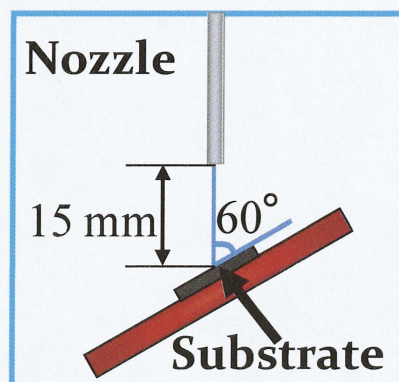


図 3.2 ノズルと基板間の関係

3.2 基板の準備

基板は、(100)の面方位を持つ n 型シリコン(n-Si)基板を 10 mm×10 mm ×0.7 mm^tの大きさに切断したものを使用した。この Si 基板をアセトン中に浸し、5 分間の超音波洗浄を行ったのちに一度アセトンを廃棄、その後アセトン(特級 99.5%)を用いて 5 分間の超音波洗浄を行った。更にメタノール(特級 99.5%)中で 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 100 nm 形成させた。

3.3 触媒成膜方法

CVD 法によって CNT を成長させるには、触媒の存在が不可欠である。そこで、本研究では、成膜には RF マグネトロンスパッタリング装置 ES - 230(Eiko 製)と真空蒸着装置を使用した。以下にマグネトロンスパッタリングと真空蒸着装置の原理と成膜方法を示す。

RF マグネトロンスパッタリング装置では、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。

成膜手順は以下の通りである。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 15 sccm で流入し、成膜時の圧力 8.4×10^{-1} Pa とし、高周波電力(100 W)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 分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。

また、真空蒸着装置では抵抗加熱蒸着法を用いて触媒金属の蒸着を行った。成膜条件は、成膜時圧力を $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa とし、フィラメントー基板間距離は 100 mm で、成膜時基板温度は常温(室温)下で行った。蒸着量を見積もるため、蒸発材料をフィラメントの一か所に集中的に巻きつけ、これを点蒸発源とみなし蒸発材料があらゆる方向に均等に蒸発してゆくと仮定した。なお、金属の蒸着量は本研究で使用した蒸着装置について水晶式膜厚計により測定した。原理については次節以降に述べる。

3.3.1 RF マグネトロンスパッタリング装置の原理

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(図 3.3)。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。

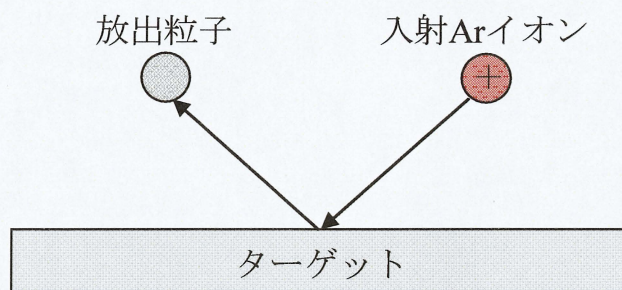


図 3.3 スパッタリングの原理

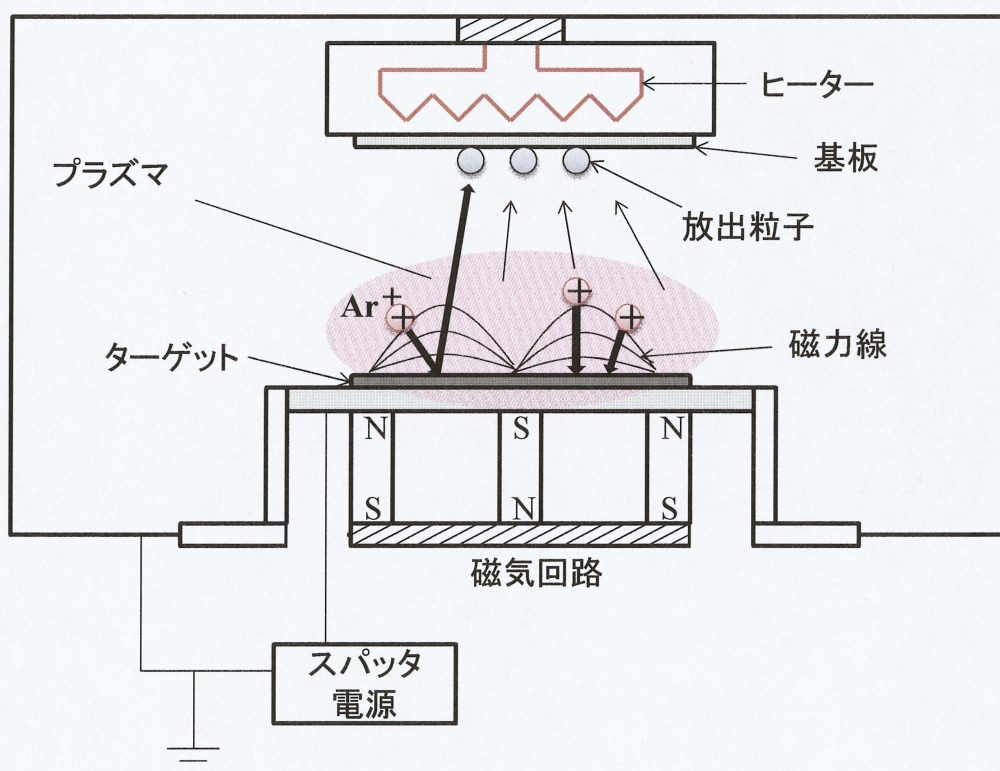


図 3.4 RF マグネトロンスputタリング装置[48]

3.3.2 真空蒸着装置の原理

真空蒸着法は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(図 3.5)。真空蒸着装置は、蒸発させる物質を加熱するヒーター、成膜を行う基板を置く基板台から構成されており、これらは真空容器内に設置されている。通常基板とヒーターの間にシャッターを設置し、これにより蒸着

量の制御を行う。蒸発物を加熱するヒーターには、タングステンなどの高融点金属のフィラメントが用いられ、フィラメントに取りつけられた蒸発物質はフィラメントに通電することにより発生するジュール熱により蒸発される(抵抗加熱蒸着法)。抵抗加熱蒸着法では、比較的簡便な装置構成で薄膜を形成することができ、融点が概ね 2000℃以下の材料であればほぼ蒸着を行うことが可能である。真空蒸着法には、上述の方法のほか、電子ビーム加熱法や高周波加熱法などがある。

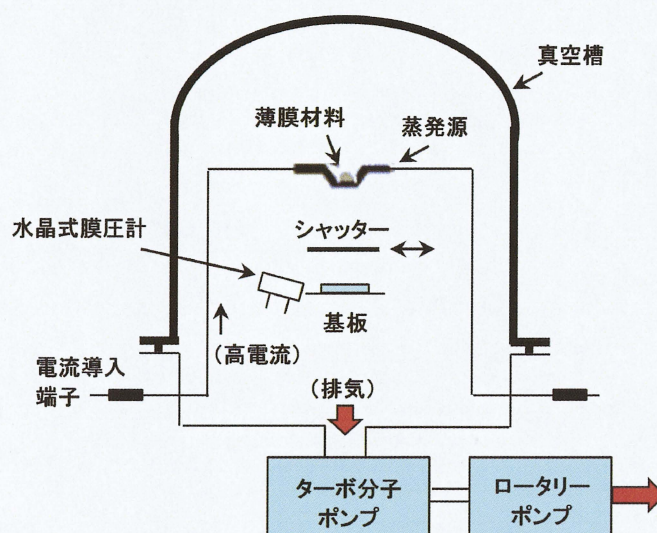


図 3.5 真空蒸着装置の構成例[30]

3.3.2.1 水晶式膜厚計の基本動作原理

水晶式膜厚計は、水晶振動子を用いたもので、水晶(SiO_2)の結晶から一定の方位に切り出した板状の結晶を用いている。切り出し方位は図 3.6 に示されるように六角柱の水晶を真上から見て、結晶軸の x 軸に垂直な X 切断、y 軸に垂直な Y 切断がある。X 切断に対しては基本振動として縦振動と厚み振動が生じ、Y 切断に対しては図 3.7 に示されるようなすべり振動が生じる。

水晶振動子の固有振動数は非常に安定している。このような水晶振動子に交流電場を印加すると、水晶振動子の固有振動数と交流電場の振動数が等しくなったところで共振現象が起こる。図 3.7 に示されるような水晶振動子表面に金属等の物質が蒸着されると、水晶振動子の固有振動数は低い振動数の方向に変化する。この変化量は蒸着物質の量に比例する。従って、共振現象を用いてこの共振周波数の変化を精度よく検出すれば蒸着物の膜厚が測定できることになる。

水晶振動子表面に蒸着物質が一様に付着し、水晶振動子の共振周波数が付着前の値に比べて Δf だけ低周波数側に変化したとすれば、蒸着物の膜厚 t は

$$t = \frac{K\Delta f}{\rho} \quad (3.1)$$

で求められる。ただし、 K は比例定数、 ρ は蒸着物質の密度である。比例定数 K は

$$K = \frac{N\rho_0}{f_0^2} \quad (3.2)$$

で表され、 N は水晶振動子の周波数定数、 ρ_0 、 f_0 はそれぞれ水晶の密度 (2.65 g/cm^3)、水晶振動子の共振周波数である。周波数定数 N は水晶振動子の切り出し方位により異なるが AT-カットと呼ばれる室温付近で固有振動数の温度依存性が一番小さくなるように切り出した水晶振動子に対して $N=166100 \text{ Hzcm}$ と求められている。 $f_0=6 \text{ MHz}$ ($6 \times 10^6 \text{ Hz}$) とすると、 $K=1.2227 \times 10^{-8} \text{ g/(cm}^2\text{Hz)}$ となる。例えば、水晶振動子の表面に密度 ρ が 2.7 g/cm^3 のアルミニウムを蒸着し、水晶振動子の共振周波数が 2.27 Hz だけ減少した ($\Delta f=2.27 \text{ Hz}$) ことを検出したとすると、式 3.2 より、 $t=1.03 \times 10^{-8} \text{ cm}$ が得られ、蒸着膜厚は 1 \AA であることがわかる。また、実験で用いる水晶振動式膜モニターは蒸着物の密度を入力し、かつ Z-比と呼ばれる、水晶振動子と蒸着物質の音響インピーダンスが違うことによる補正を行うパラメータを入力し、より正確な蒸着膜厚が求められるようになっている。表 3.1 に今回用いた金属に対する密度 (Density) と Z-比 (Z-ratio) を示す。

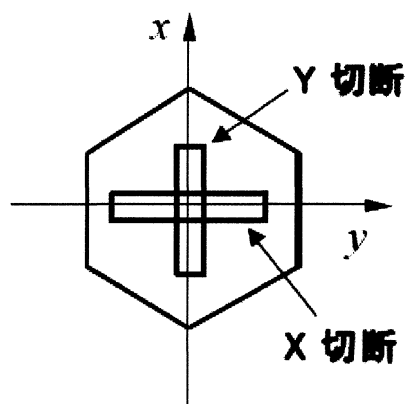


図 3.6 六角柱の水晶の切断面

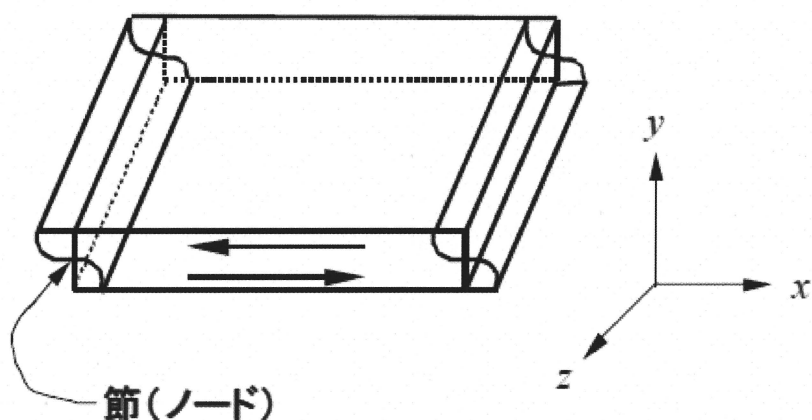


図 3.7 水晶振動子表面

表 3.1 蒸着物質密度と Z-比

元素記号	密度 (g/cm^3)	Z-比 (Z-ratio)
Co	8.71	0.343
Al	2.70	1.080

3.3.3 触媒及び下地層の成膜

減圧 CVD 法での CNT の合成に最適な触媒金属及び下地層条件の選出のため、本研究室でこれまで行ってきた CNT 成長の研究結果[47]を参考にした。触媒薄膜としてコバルト(Co)、下地層膜としてアルミニウム(Al)を用い、[触媒(Co)]:[下地層(Al)]=1:2 の膜厚条件で、以下の基板を用意した。

1. SiO_2/Si 基板上に下地層として Al を 0.2~3.0 nm 成膜し、その上に触媒である Co を 0.1~1.5 nm 成膜した。(以下 Co(0.1~1.5 nm)/Al(0.2~3.0 nm)/ SiO_2/Si と表記する)
2. 酸化処理として、それぞれの基板を環状電気炉の中に挿入し、大気中で 400℃、60 min の加熱を行った。(以下触媒酸化 Co(0.1~1.5 nm)/Al(0.2~3.0 nm)/ SiO_2/Si と表記する)

3.4 減圧 CVD 法による CNT 成長

減圧 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ムチャートを図 3.8 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に示す。初めに、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° となるよう固定する。その後、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 以下になるまで真空排気を行う。ベース圧力到達後、セラミックヒーターで基板の昇温を開始する。目的の温度($550 \sim 750^\circ\text{C}$)に達したら前処理を 60 分間行う。前処理後、エタノールを所定の流量になるよう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、圧力を L 型バルブで調節(成膜時圧力:0.5 Pa)し、CVD を行う。成長時間(60 分間)が経過した後、エタノールの導入をやめ、再び真空排気を行う。自然冷却により十分温度が下がったら、試料を取り出し、成長させた CNT の評価を行う。

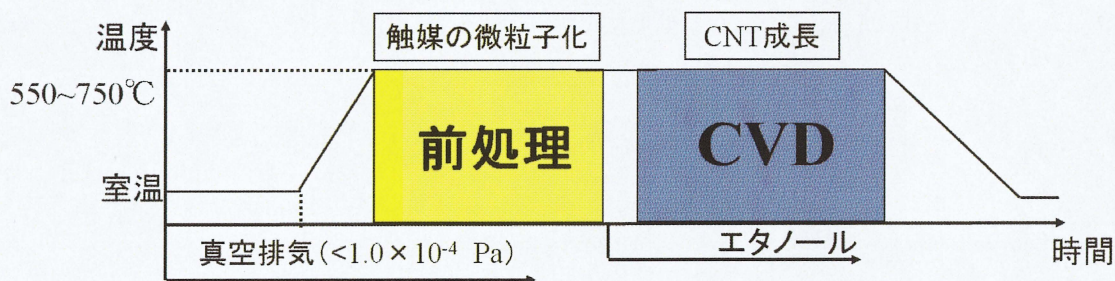


図 3.8 プロセスタイムチャート

3.5 CNT の評価方法

減圧 CVD 法により成長させた CNT の構造は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)及びラマン散乱分光法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(scanning electron microscopy, SEM)は、電子線を照射することで放出される二次電子・反射電子・X 線などを検出することで、試料の表面を観察する装置である。光学顕微鏡に比べ、焦点深度が 100 倍以上深く、広範囲にわたり立体的な像を得ることができる。図 3.9 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 10 nm 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 10 nm 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。

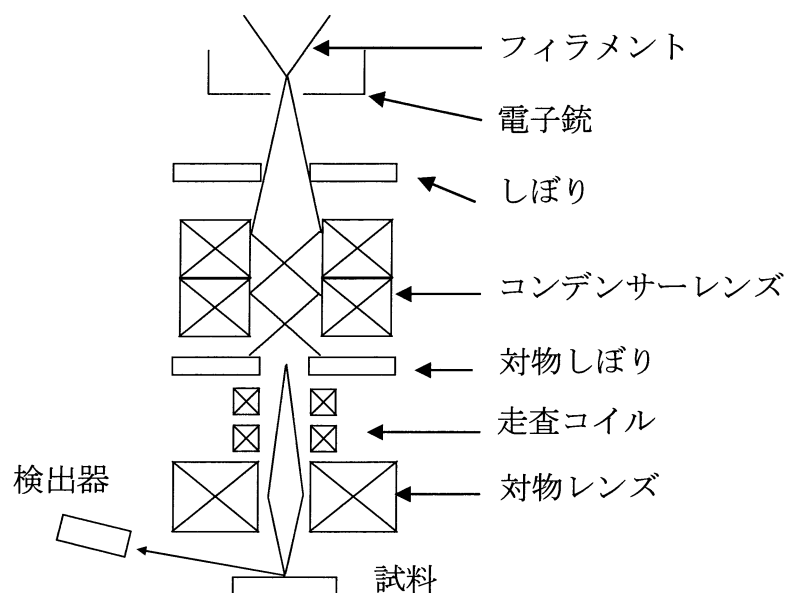


図 3.9 SEM 装置の概略図

(測定方法)

SEM 観察には日立製作所製 S-4000 電界放出型電子顕微鏡を用いた。観察時の加速電圧は 25 kV である。試料台には 45°の角度をもつアルミ製の斜め試料台を用い、この上に切断した CNT 成長基板を、切断面が上を向くように固定した。固定には導電性ペースト(D-550 藤倉化成株式会社)を用いた。導電性ペーストが十分乾燥した後、この試料台を SEM 内に導入し、観察を行った。SEM 観察は、試料表面に対して斜め 45°の角度からの方向(鳥瞰像観察)、および基板の断面を真横から見た方向(断面像観察)で行った。CNT 膜の膜厚はこの断面像より算出した。

3.5.2 ラマン散乱分光法による CNT の結晶性評価

(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。

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 1593 cm^{-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 1350 cm^{-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。一般的なラマン分光測定装置の概略図を図 3.10 に示す。

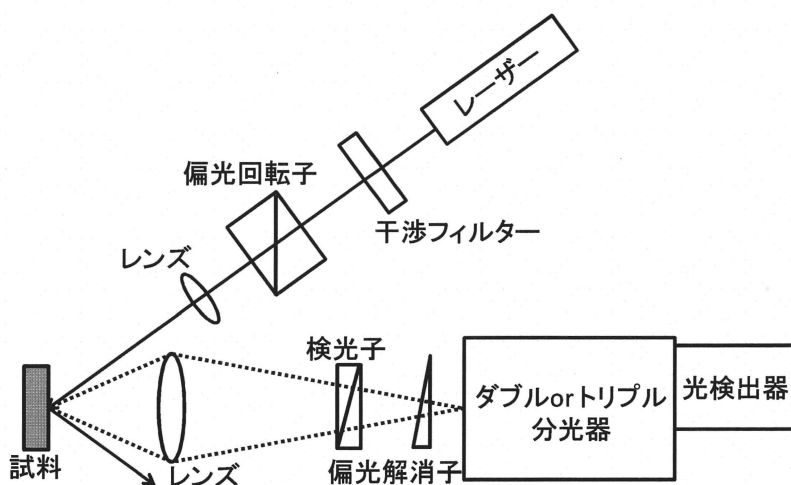


図 3.10 ラマン分光測定装置の概略図

(測定方法)

ラマン散乱分光装置には、nanophoton 製 RAMAN-11li(半導体レーザ、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^R8 により計測し、その面積から G/D 比の算出を行った。

3.6 触媒/下地層の化学結合状態の分析

基板表面に堆積した触媒層および下地層の酸化状態を評価するために X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)を用いた。

(原理)

Mg や Al 表面に電子線を照射すると、比較的長い波長の軟 X 線が発生する。特定のエネルギー(波長)を持った軟 X 線を試料表面に照射すると、光電効果により、光電子が放出される。原子の内殻にあった電子が光電子として放出されると、その光電子は原子固有の運動エネルギーを持つことになる。この光電子を分析管に導き、その運動エネルギーを測定することで試料表面の元素組成を調べることができる。運動エネルギーを高分解能で測定すれば元素の化学結合状態に関する情報が得られる。放出される光電子は試料表面から深さ約 10~100 \AA 以内に存在するものであるため、極表面の分析が可能である。測定室内は高真空 (10^{-7} Pa 程度) にする必要がある。測定可能な元素は Li から U までであり、照射する軟 X 線を絞ると試料表面の局所分析も可能である。また、アルゴンイオン等で試料表面をエッチングし、表面を削りながら測定を行うと深さ方向の分析もできる。一般的な X 線光電子分析装置のブロックダイアグラム図を図 3.11 に示す。

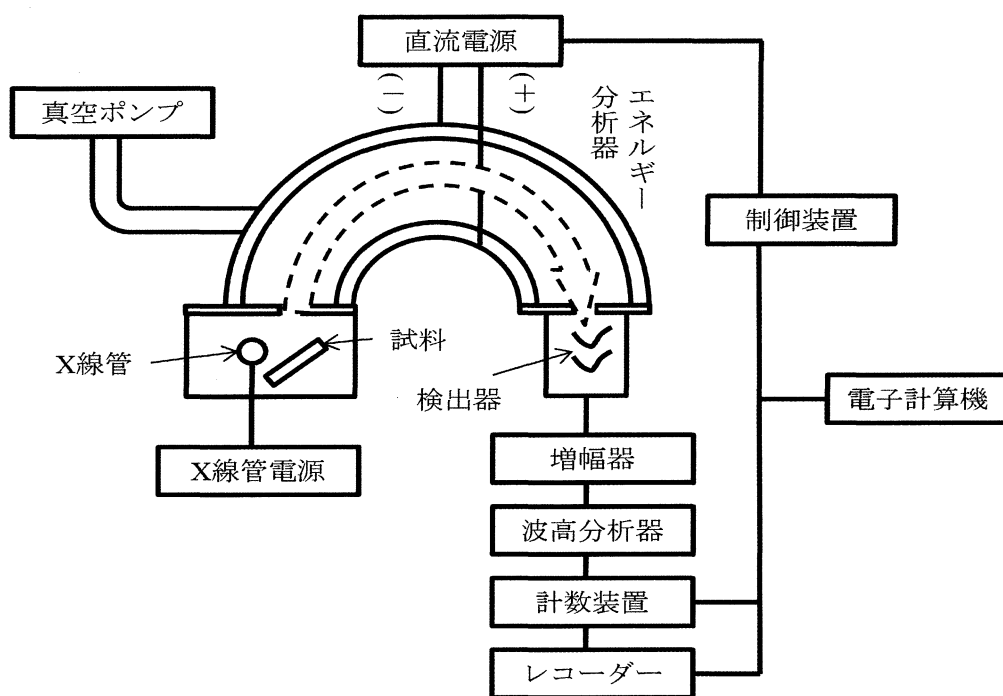


図 3.11 X 線光電子分光装置の構成

(分析条件)

Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si、触媒酸化 Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si の基板について、Co と Al の酸化状態を X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) によって調べた。本研究では、酸化条件は全て 400℃にて行った。観察には X 線光電子分析装置 ESCA-750(島津製作所製)を使用した。この装置では軟 X 線として Mg K α (1253.6 eV)を用いている。なお、測定を行う前に測定室内に Ar ガスを導入し、測定室内圧力 3×10^{-6} Torr、EMISSION CURRENT 20 mA の条件のもと測定を行った。

第4章 結果と考察

(概要)

本章では、まず4.1節で触媒及び下地層の膜厚によってCNT成長にどのような影響するかを明らかにすることを目的として触媒膜厚依存性について調べた結果を述べ、次に4.2節で本研究の目的であるCNT成長を低温化させる前段階として基板温度依存性について調べた結果を示す。4.3節、4.4節では、高温と低温において流量と触媒膜厚がどう影響するかを調べ、低温での最適な流量と膜厚の選出を行った。最後に、低成長基板温度でCNT成長の収量増加を目指すために、ノズル加熱によるCNT成長の実験を行った。

4.1 流量 20 ml/min における CNT 成長における触媒膜厚依存性

触媒及び下地層は、CCVD法において、CNT成長に大きな影響を与えることが知られている、減圧CVD法においても触媒及び下地層はCNT成長に大きな影響を与えると考えられる。また、ACCVDF法においては、触媒を酸化させることで、CNTの膜厚及び収量が増加することが報告されている[49]。そこでここでは、膜厚条件選択のための予備評価として、触媒及び下地層によるCNT成長の依存性について調べた。

本実験では、本研究室の日浅が過去にACCVDF法においてCNT成長に最も適していると報告した、[触媒(Co)]:[下地層(Al)]=1:2の膜厚比で成膜した基板を用いてCVDを行った。この膜厚比でトータル膜厚を変えて成膜した基板を用意し、膜厚によるCNT成長の違いを調べた。本実験で用いた膜厚条件を表4.1.1に示す。また、基板上に形成した触媒/下地層の酸化による影響についても調べた。CVD条件は表4.1.2の通りである。なお、成膜にはスパッタリング装置を用いた。

表 4.1.1 基板の成膜条件

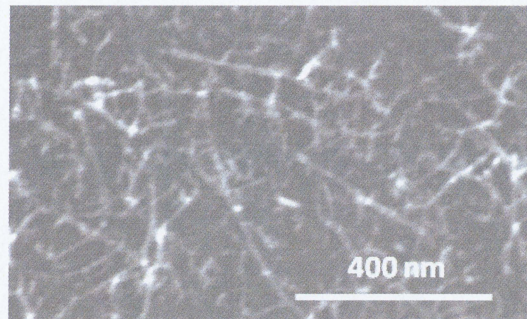
金属薄膜	触媒(Co)/下地層(Al)			
膜厚(nm)	0.1/0.2	0.4/0.8	0.9/1.7	1.5/3.0

表 4.1.2 CVD 条件

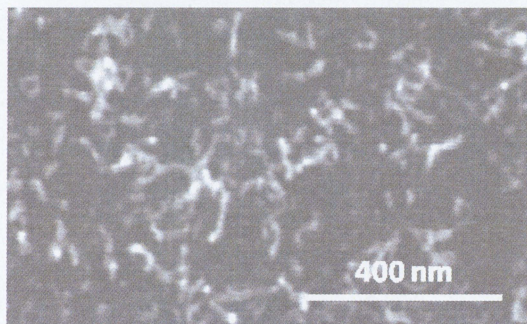
基板温度	ガス流量	成長圧力	成長時間
750℃	20 ml/min	0.5 Pa	60 min

実験結果

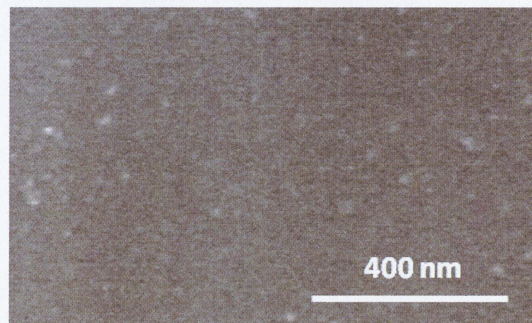
図 4.1.1 に酸化処理を行っていない各基板で成長させた CNT の上面の SEM 像を、図 4.1.2 に酸化処理を行った各基板で成長させた CNT の上面と断面の SEM 像を示す。なお、酸化処理を行っていない各基板で成長させた CNT の場合には、断面の SEM 像は観察できなかった。これは、酸化処理を行っていない場合には、CNT の成長量が少なく、CNT が基板と水平方向に成長しているためである。それに対し、酸化処理を行った場合にはどの基板からも垂直配向した CNT が得られ、酸化処理なしに比べ収量が増加することが確認された。また、酸化処理を行った各基板で成長させた CNT 層の膜厚は Co(0.4 nm)/Al(0.8 nm) で最小になり、これより Co/Al 層が薄くても厚くても CNT 成長量は増加する傾向が見られた。



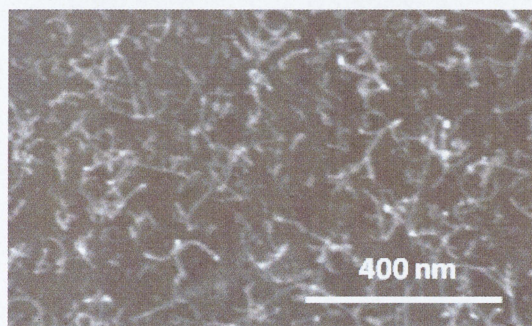
(a) Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)/SiO₂/Si



(b) Co(0.4 nm)/Al(0.8 nm)/SiO₂/Si

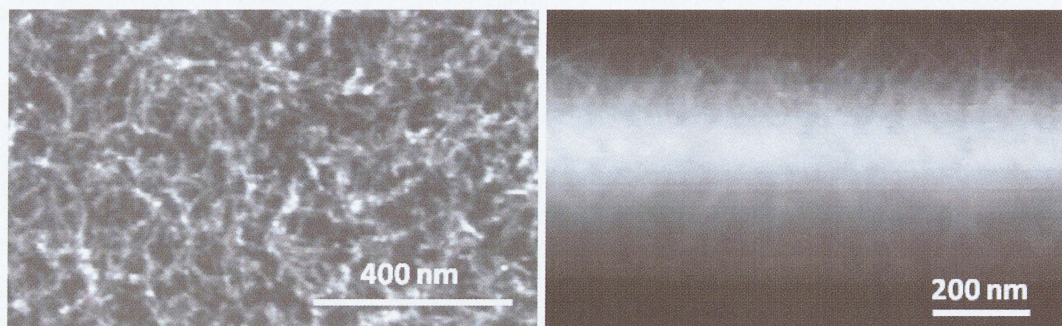


(c) Co(0.9 nm)/Al(1.7 nm)/SiO₂/Si

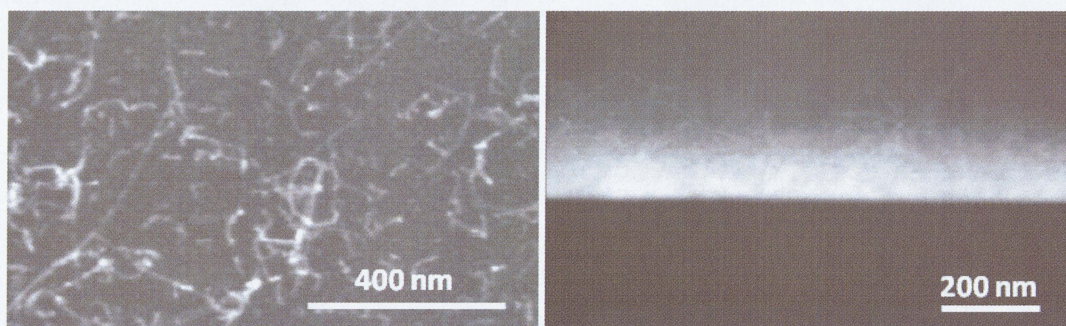


(d) Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)/SiO₂/Si

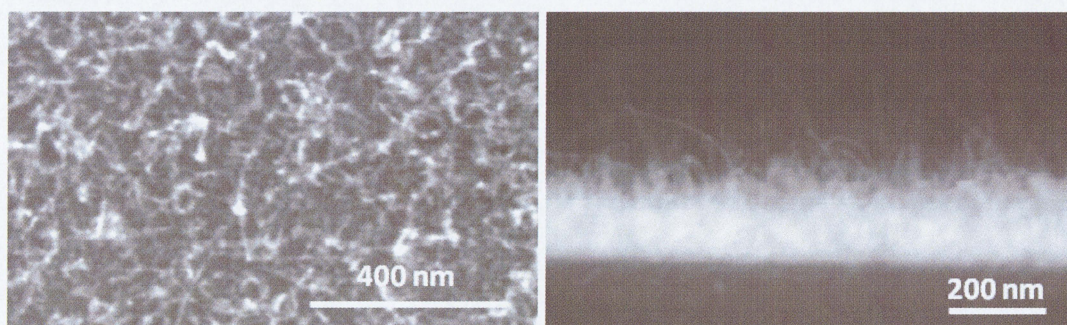
図 4.1.1 酸化処理を行っていない各基板で成長させた CNT の SEM 観察像



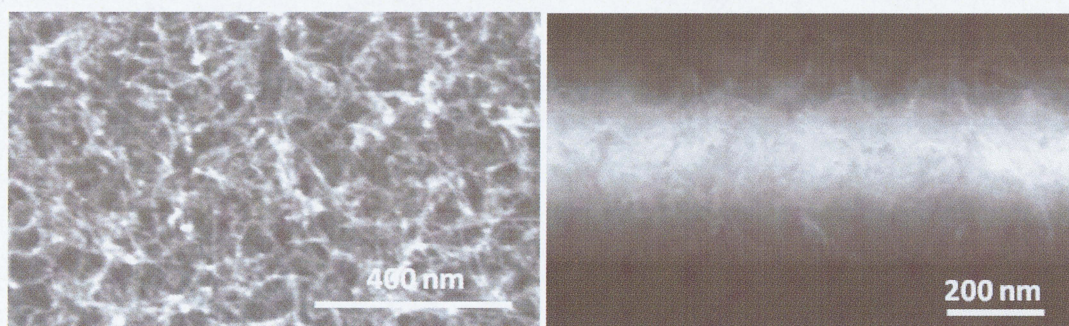
(a) Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)/SiO₂/Si



(b) Co(0.4 nm)/Al(0.8 nm)/SiO₂/Si



(c) Co(0.9 nm)/Al(1.7 nm)/SiO₂/Si

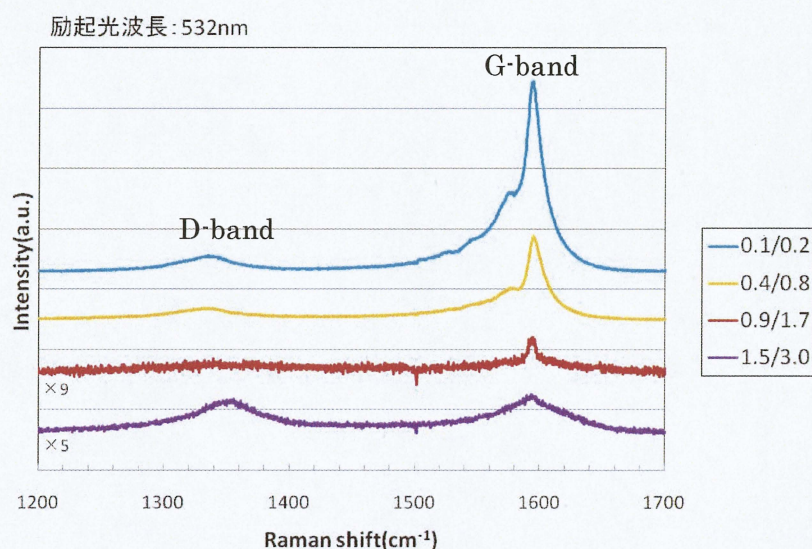


(d) Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)/SiO₂/Si

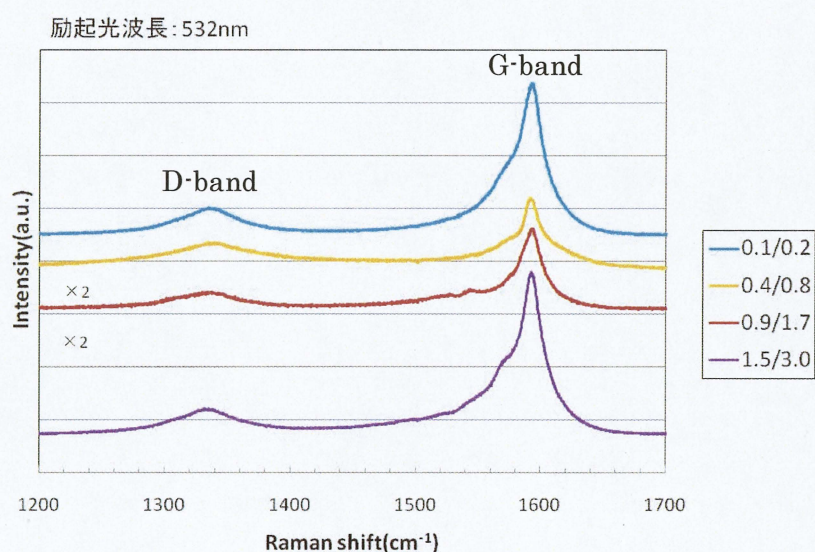
図 4.1.2 酸化処理を行った各基板で成長させた CNT の SEM 観察像

図 4.1.3 に各基板で成長させた CNT のラマンスペクトル(励起光波長 532 nm)を示す。また、酸化処理を行っていない基板と酸化処理した基板の G/D 比を算出し、図 4.1.4 に示した。

図 4.1.4 から酸化処理を行っていない基板では、G/D 比は触媒膜厚を減らしていくにつれ、良質な CNT が生成されることが分かる。それに対し、酸化処理を行った基板では、G/D 比は触媒膜厚を薄くすると一旦低くなり、さらに膜厚を薄くすると高くなる。



(a) 酸化なし



(b) 酸化あり

図 4.1.3 酸化処理の有無による各基板での CNT 成長のラマンスペクトル (G, D bands)

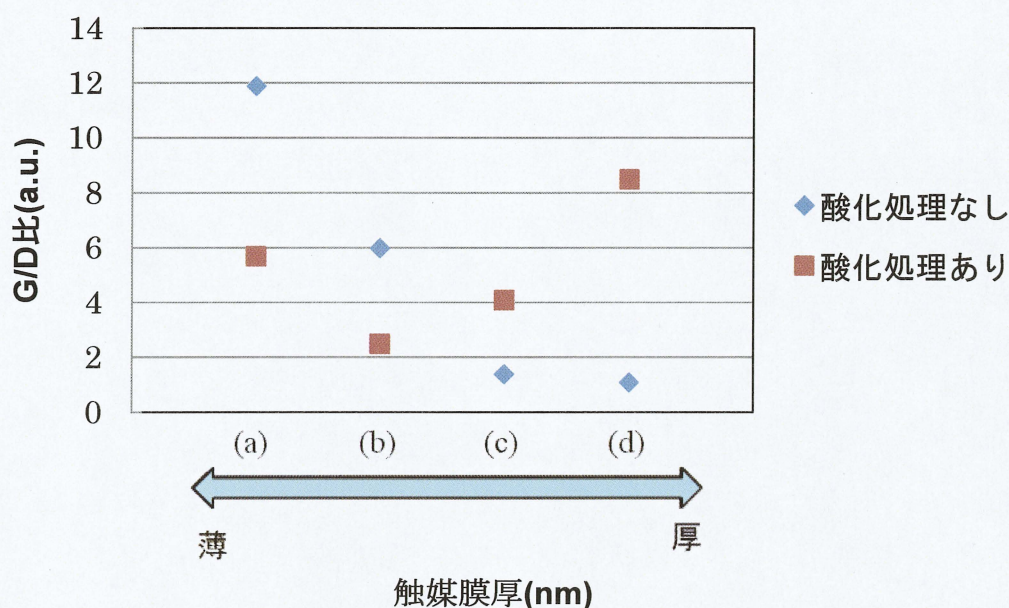
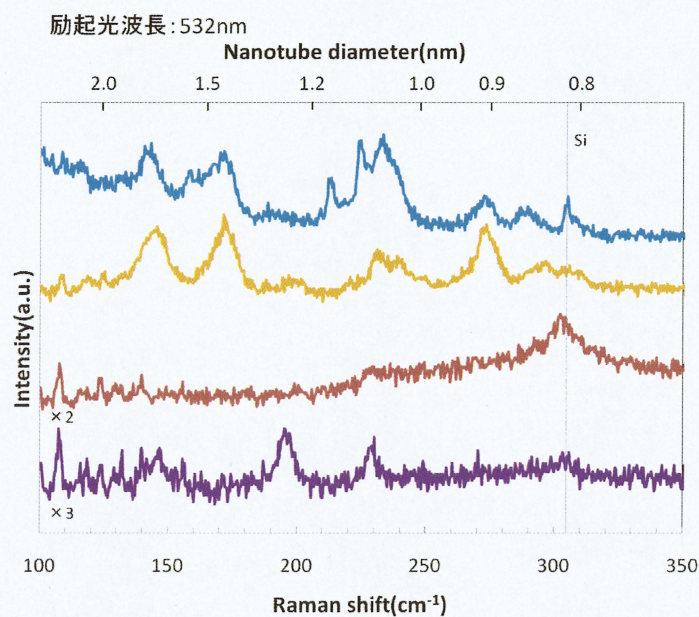


図 4.1.4 各基板で成長させた CNT の G/D 比
(触媒膜厚 Co/Al=(a)0.1/0.2、(b)0.4/0.8、(c)0.9/1.7、(d)1.5/3.0)

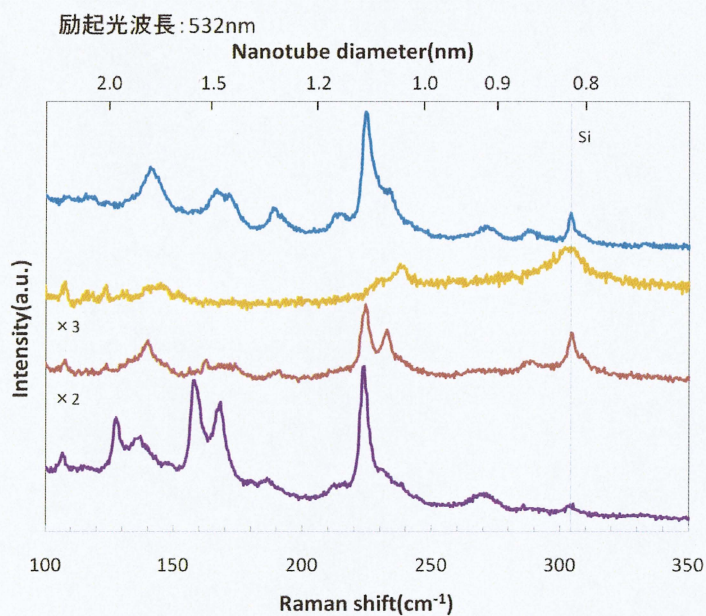
図 4.1.5 に各基板で成長させた CNT のラマンスペクトル(radial breathing mode, RBM)を示す。303 cm^{-1} のモードは Si 基板の共鳴ピークである。この RBM モードに現れるピークについては、CNT 直径 D とラマンシフト ω の間に、

$$D(\text{nm}) = 248/\omega(\text{cm}^{-1})$$

の関係があることが知られている[50]。この関係に基づく、ラマンシフトに対応する直径の目盛を図 4.1.5 に示す。酸化処理を行った基板では、酸化処理を行っていない基板と比べて、どの膜厚においても CNT の直径分布が狭くなる傾向が観られる。また、酸化処理を行った基板では、触媒膜厚が減少するにつれ CNT の直径が小さくなる傾向が観られる。



(a)酸化処理なし



(b)酸化処理あり

図 4.1.5 酸化処理の有無による各基板での CNT 成長のラマンスペクトル (RBM)

考察

最初に、触媒酸化による成長依存性について考察する。それぞれの基板の表面酸化状態を XPS によって観察した。ここでは Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si、触媒酸化 Co(1 nm)/Al(2 nm)/SiO₂/Si の基板結果を図 4.1.6 に表す。

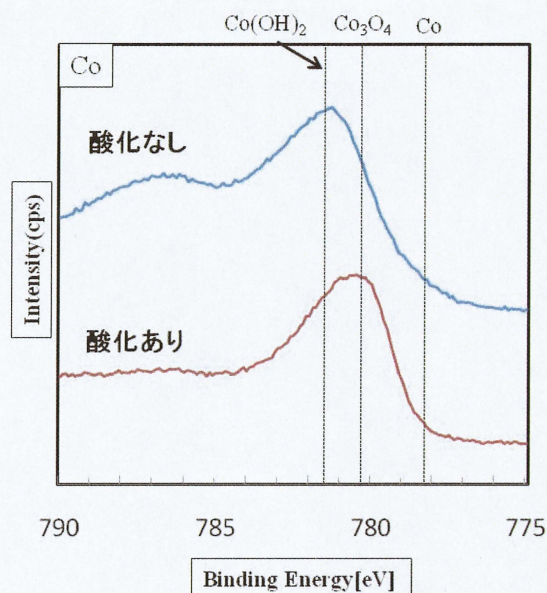


図 4.1.6 基板 Co(1 nm)/Al(2 nm) の XPS スペクトル

図 4.1.6 から Co(1 nm)/Al(2 nm)(酸化なし)では、 $2p_{3/2}$ のピーク位置が 781.3 eV となっており、 Co(OH)_2 のピーク位置と同定できる。これより、酸化処理を施していなくても Co 表面に水酸化物(Co(OH)_2)が形成されていると考えられる。これは CVD を行うまでの過程で一度大気に晒しているため Co 薄膜表面が大気中の酸素と水と反応して、表面に水酸化物の被膜が形成されたものと考えられる。次に酸化処理を行った基板 Co(1 nm)/Al(2 nm)では、 $2p_{3/2}$ のピーク位置が Co_3O_4 の存在を示す 780.4 eV となっており、 Co_3O_4 が形成されていることが分かる。これは、酸化することにより水酸化コバルト(Co(OH)_2)よりもさらに酸化の進んだ 4 酸化 3 コバルト(Co_3O_4)になったと考えられる。これらの分析結果に見られたように、条件の違いによる Co 酸化物の形成の仕方が影響を及ぼしているものと考え、次のように考察した。今回、Co(1 nm)/Al(2 nm)/ SiO₂/Si 基板とほかの膜厚のどの場合においても Co 酸化物の形成は同じだったので、Co(1 nm)/Al(2 nm)/ SiO₂/Si 基板を用いたモデル図を図 4.1.7 に示す。また、4 酸化 3 コバルトと酸化コバルトの標準生成自由エネルギーの値はそれぞれ -307 kJ/mol、-539.7 kJ/mol である[51]。

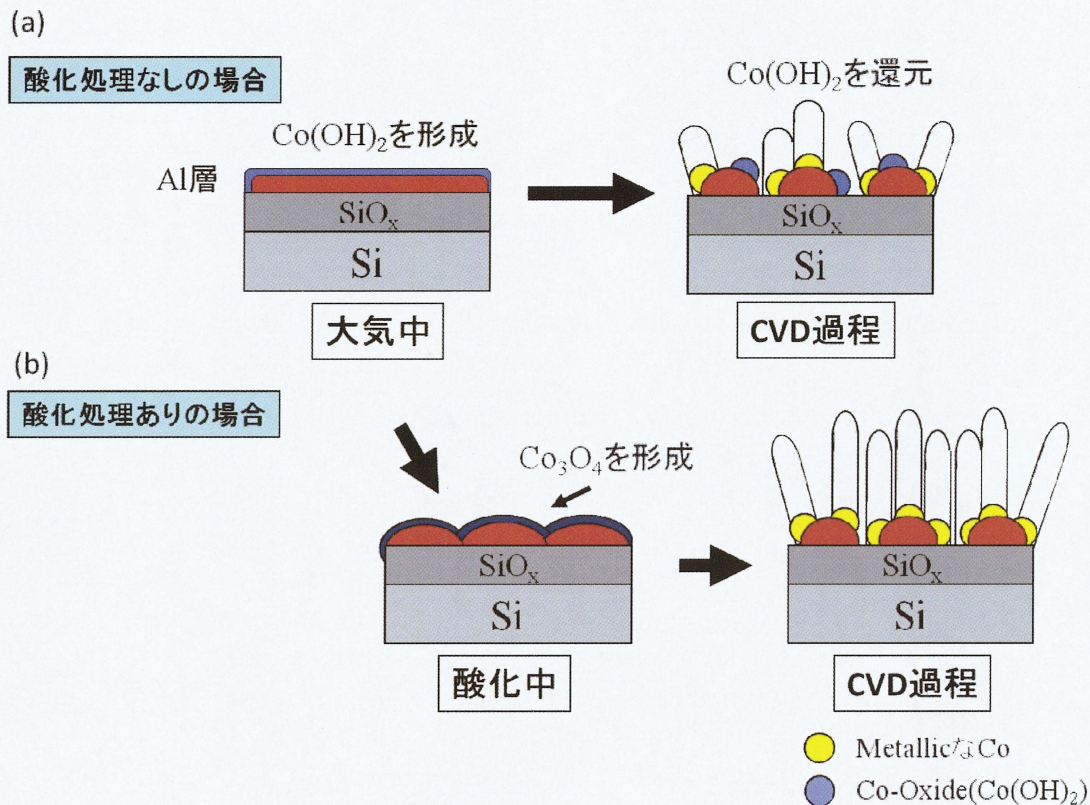


図 4.1.7 酸化処理の有無による CNT 成長依存性

まず図 4.1.7(a)の酸化処理なしの場合、図 4.1.6 に見られたようにメタリックな Co はほとんどなく、表面の Co はほぼ完全に Co(OH)₂ となっていることがわかる。これは、前述のように、CVD を行う過程で基板を一度大気に曝露することにより形成されるものである。酸化コバルト(Co(OH)₂)の標準生成自由エネルギーは比較的大きく還元されにくいので、CVD 過程における Co(OH)₂ の Co への還元が十分に行われず、CNT の成長が全体的に抑制されたと考えられる。一方、図 4.1.7(b)酸化処理ありの場合、図 4.1.7 に示したように、酸化処理を行うことにより、水酸化コバルト(Co(OH)₂)よりもさらに酸化の進んだ 4 酸化 3 コバルト (Co₃O₄)となる。そして CVD の過程で Co₃O₄は微粒子化し、Co₃O₄はエタノールの分解物である水素原子により還元されやすいので、その還元されたメタリックな Co から CNT が成長する。また、4 酸化 3 コバルト(Co₃O₄)の標準生成自由エネルギーは-307 kJ/mol で、水酸化コバルト(Co(OH)₂)の値(-539.7 kJ/mol)と比べて負の方へ小さく、より還元のし易いことを表している。よって CVD 中に還元されやすく、CNT の成長が促進したと考えられる。

次に触媒膜厚依存性について考察する。CNT の成長量は触媒膜厚 Co(0.4 nm) / Al(0.8 nm)で極小となり、その触媒膜厚より厚くても薄くても、CNT の成長量

は増加した。

まず、触媒膜厚が厚い場合、CVD の過程で、大きな直径の Co 微粒子が形成される。直径の大きな Co 微粒子は表面積が大きい。そして、エタノールガス分子との反応は金属表面で起こるため、表面積が大きいほど反応が進み、結果 CNT 成長が促進したと考えられる。

一方、触媒金属が薄い場合、Co 薄膜は薄いので、形成される微粒子密度は小さいが早く微粒子化する。よって、エタノール分子と反応する微粒子の数が増える。また微粒子密度が小さいので表面拡散が速やかに行われるために、CNT 成長が促進したと考えられる。

また、酸化処理を行った基板では、触媒膜厚が減少するにつれ CNT の直径が小さくなる傾向が観られた。これは、金属薄膜が薄くなるにつれ、触媒微粒子サイズも小さくなり、その微粒子より CNT が成長するので、CNT の直径も小さくなったと考えられる。

4.2 CNT 成長における基板温度依存性

次に、本研究室の目的である CNT 成長温度の低温化を目的として、CVD 時の基板加熱温度の CNT 成長への依存性を調べた。基板温度 750℃、650℃、550℃の各温度 CVD を行い、それぞれの温度における CNT の成長特性を調べた。CVD 条件は表 4.2 の通りである。基板への触媒(Co)/下地(Al)膜堆積条件は 4.1 節の結果にもとづき、Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)とし、これに酸化処理を施したものを CVD に用いた。これは、この条件で成長させた CNT の直径が小さく、収量や品質が最も良い結果が得られたためである。なお、ここで用いた Co/Al 膜は真空蒸着法で成膜したものである。

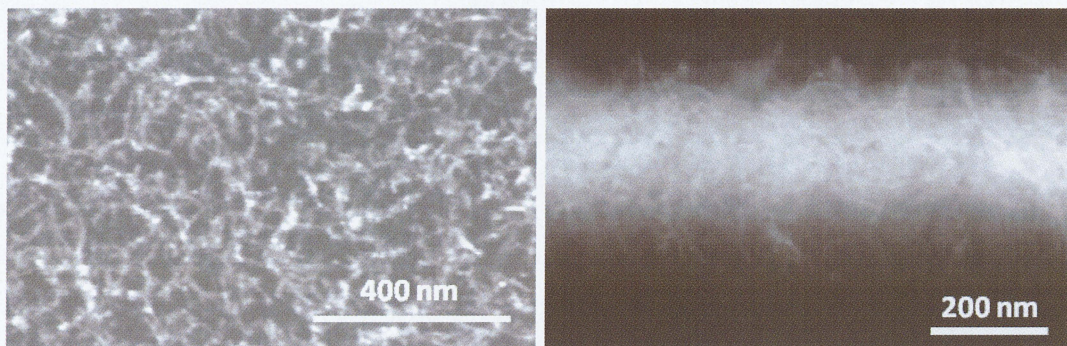
表 4.2 CVD 条件

基板温度	ガス流量	成長圧力	成長時間
750, 650, 550℃	20 ml/min	0.5 Pa	60 min

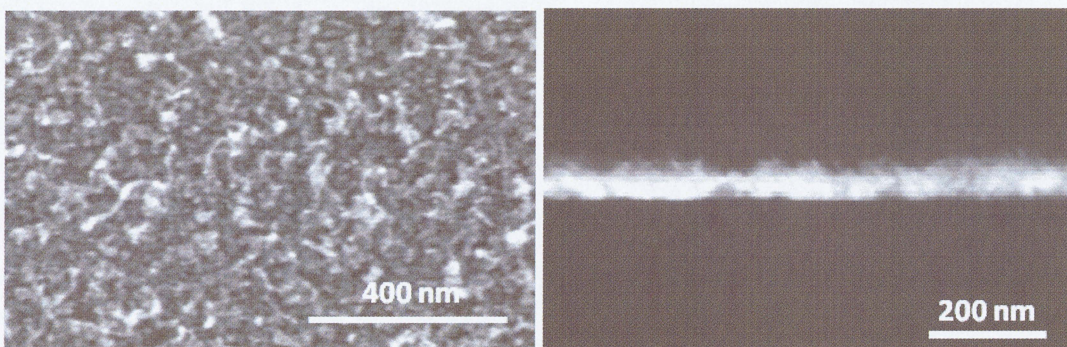
実験結果

図 4.2.1 に各基板温度で成長させた CNT の SEM 像を示す。750℃では成長量が最も大きく、650℃では CNT の成長量が 750℃よりも減少していることが確認された。さらに低温の 550℃では CNT の成長がほとんど観られない。

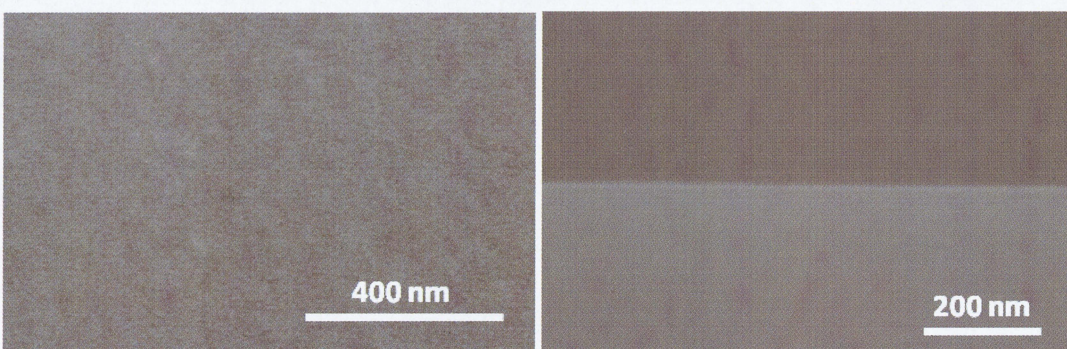
各温度で成長させた CNT から得られたラマンスペクトル(励起光波長 532 nm)を図 4.2.2 に示す。温度の低下に伴い、ラマン散乱スペクトルの強度が減少しており、グラファイトに起因する G ピークの強度が低下していることが判る。



(a) 750°C

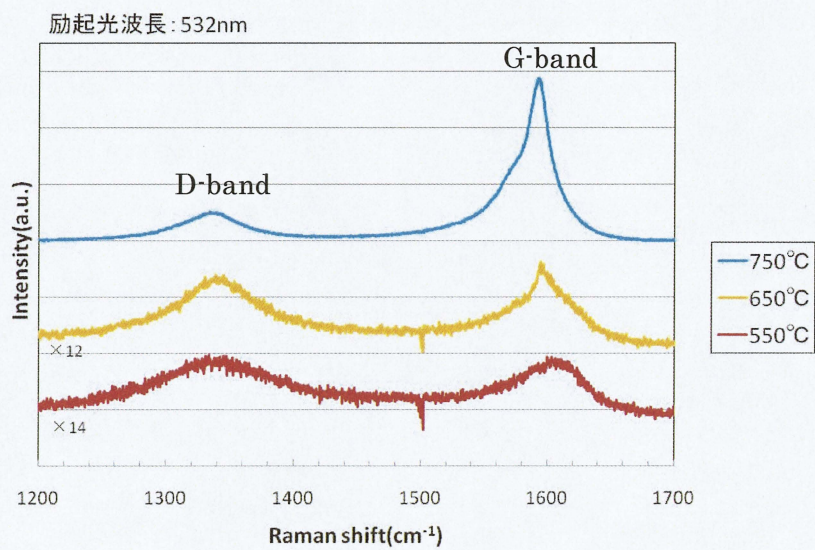


(b) 650°C

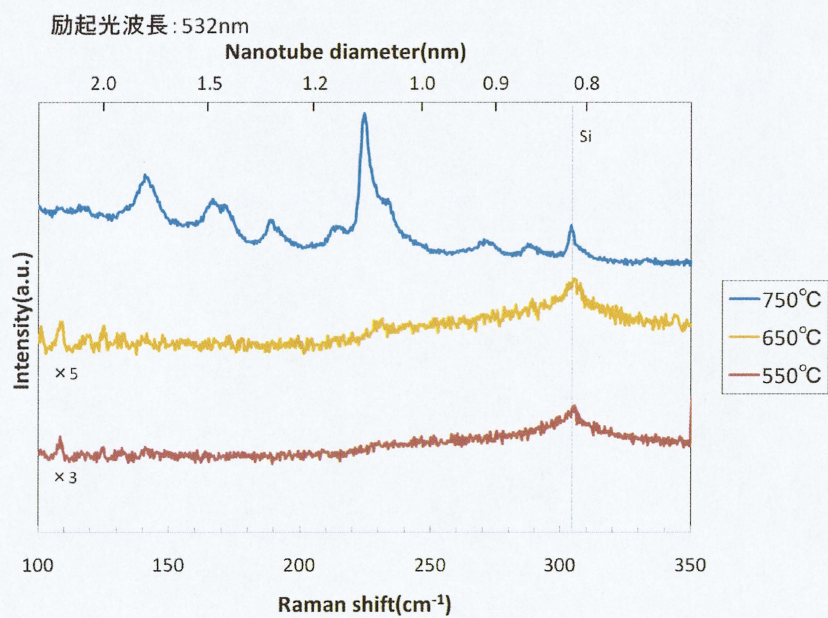


(c) 550°C

図 4.2.1 各基板温度で成長させた CNT の SEM 像



(a) G, D bands



(b) RBM

図 4.2.2 各基板温度で成長させた CNT のラマンスペクトル

考察

上述のように、基板温度を低下させることで CNT の成長量も減少することが分かった。これは、基板温度の低下による反応速度の低下が原因と考えられる。CNT 成長に関与する表面反応の速度は、反応律速状態であればボルツマン因子 $\exp(-E/kT)$ に比例し (E:活性化エネルギー、k:ボルツマン定数、T:温度)、温度が高いほど表面反応が速く進み、温度が低いほど遅くなると考えられる。そのため、基板温度が低くなると、エタノールガスの分解が抑制され、熱分解されるエタノール量が減少する。そのために、金属触媒への原料供給頻度が減り、CNT が成長する金属触媒の割合が低下し、結果 CNT の成長量が減少したと考えられる。

4.3 エタノール流量依存性

前節の結果から、基板温度を低下させると CNT 成長効率が急激に減少することが確認された。そのため、より低温で CNT 成長効率を向上させるためには、炭素源と触媒金属との反応効率を上げていくことが重要である。これまでに高温(750℃)において CNT 成長はエタノール流量に依存することを確認することができた[52]。このことから、エタノール流量が CNT 成長反応に何らかの影響を及ぼしている可能性があり、低温(<750℃)においても CNT 成長の流量依存性を調べる必要があると考え、以下の実験を行った。

基板温度 750℃、650℃、550℃の各温度において、流量を変えて CVD を行い、CNT 成長への影響を調べた。CVD 条件は表 4.3 に示すとおりである。基板への触媒(Co)/下地(Al)膜堆積条件は前節同様、Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)を用いた。成膜方法は真空蒸着法であり、成膜した Co/Al には酸化処理を施してある。

表 4.3 CVD 条件

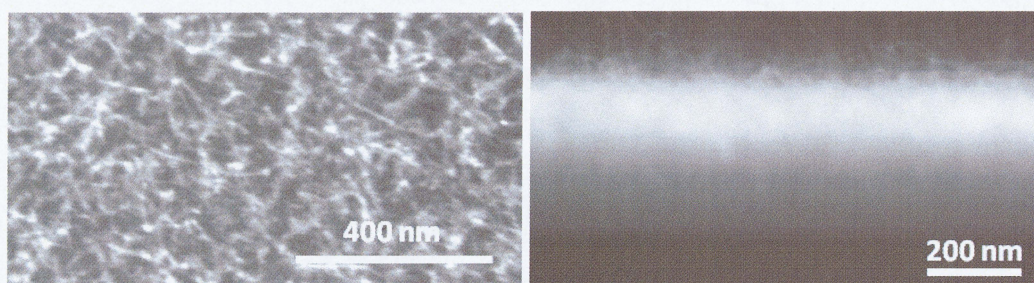
基板温度	ガス流量	成長圧力	成長時間
750, 650, 550℃	20, 15, 10, 5, 0.5ml/min	0.5 Pa	60 min

実験結果

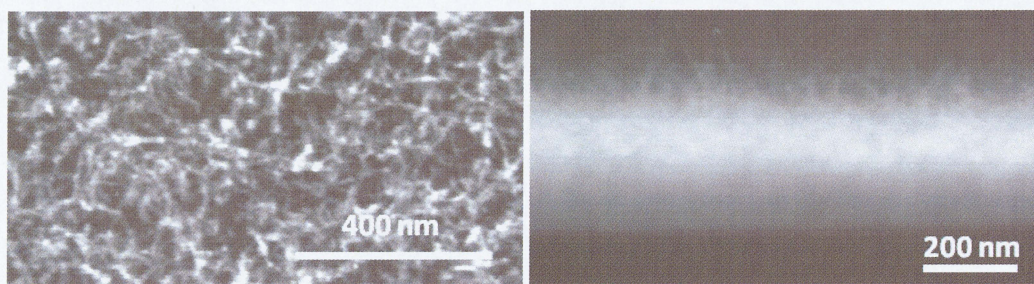
図 4.3.1 に基板温度 750℃における各流量で成長させた CNT の SEM 上面図と断面図を示す。750℃では流量を減らしていくごとに、CNT の成長量も単調に減少していることが確認できる。

図 4.3.2 に基板温度 650℃における各流量で成長させた CNT の SEM 上面図と断面図を示す。750℃の場合と異なり、流量 20 ml/min から流量を減らしていくと、15 ml/min では CNT の収量が減少し、さらに流量を減らした 10 ml/min、5 ml/min、0.5 ml/min では CNT の収量が再び増加することが確認される。このことは SEM による断面像でも確認でき、流量 20 ml/min では CNT 成長を確認できるが、15 ml/min、10 ml/min では CNT の観察はできず、成長量が少ないことを示している。一方、さらに流量を減少させた 5 ml/min、0.5 ml/min では CNT 成長が増加に転じる様子がわかる。

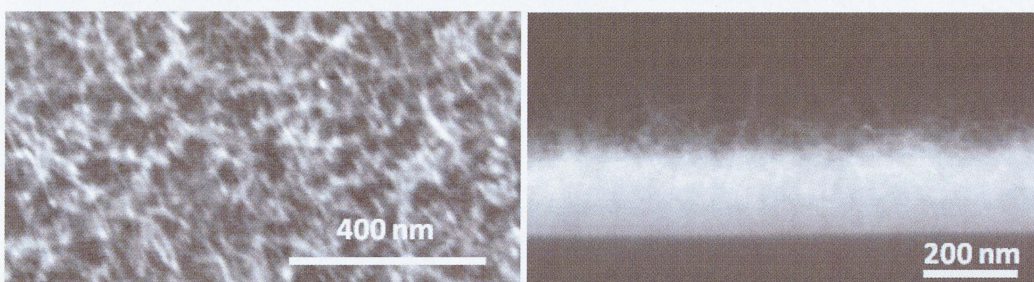
図 4.3.3 に基板温度 550℃における各流量で成長した CNT の SEM 上面図を示す。流量 20 ml/min では CNT の成長がほとんど見られなかったが、流量を減少させていくことで、CNT の成長の初期段階と思われる表面のモルフォロジを確認することができた。そして図 4.3.4(e)に示すように、0.5 ml/min のときは局所的に成長量が増大している箇所も観られるが、全体的に CNT の成長にムラがある様子がわかる。



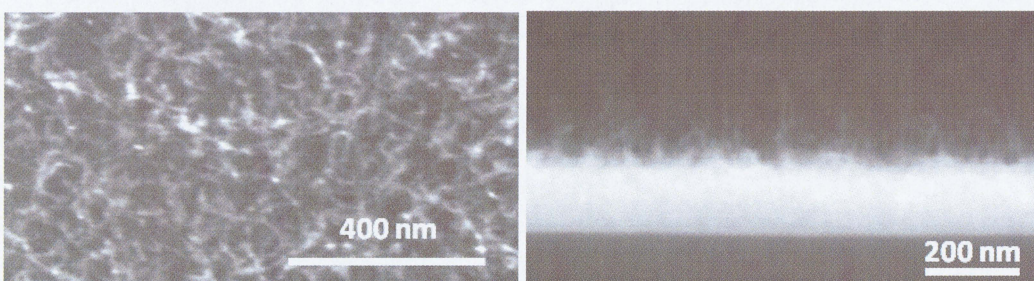
(a) 20 ml/min



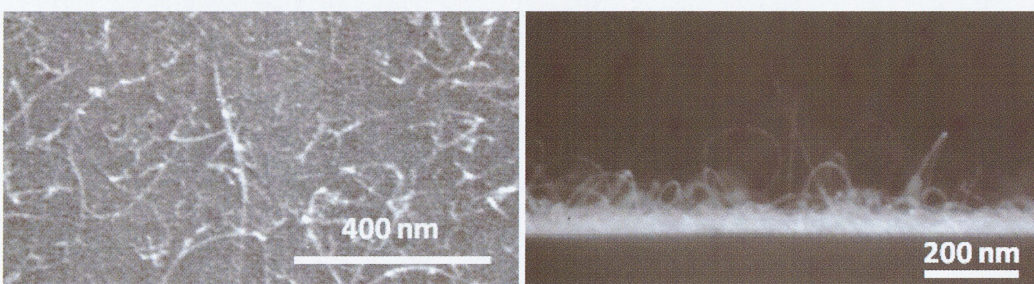
(b) 15 ml/min



(c) 10 ml/min

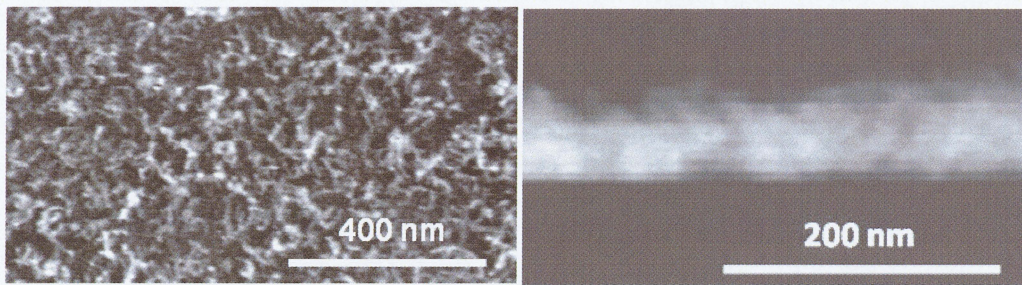


(d) 5 ml/min

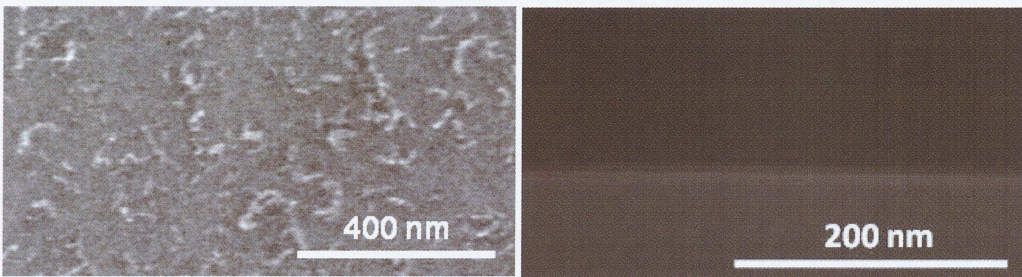


(e) 0.5 ml/min

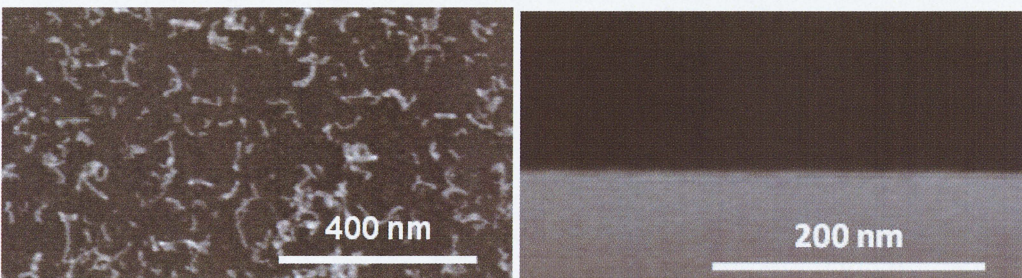
図 4.3.1 750℃において各流量で成長させた CNT の SEM 観察像



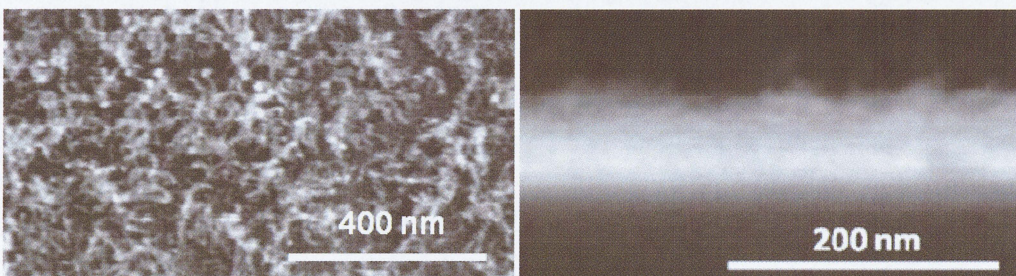
(a) 20 ml/min



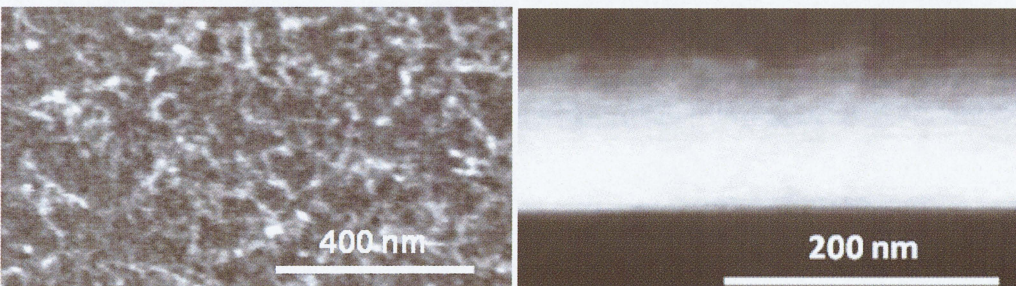
(b) 15 ml/min



(c) 10 ml/min

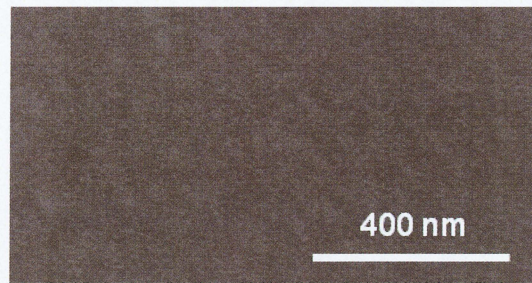


(d) 5 ml/min

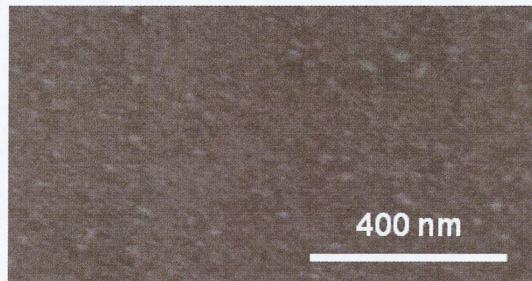


(e) 0.5 ml/min

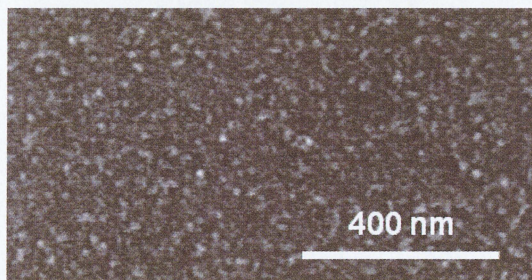
図 4.3.2 650℃において各流量で成長させた CNT の SEM 観察像



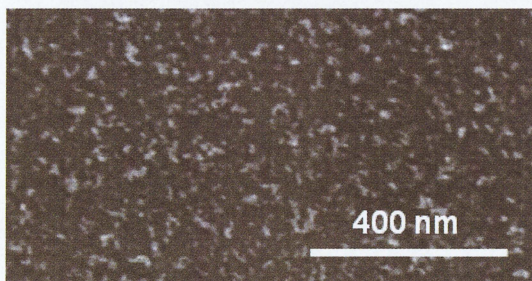
(a) 20 ml/min



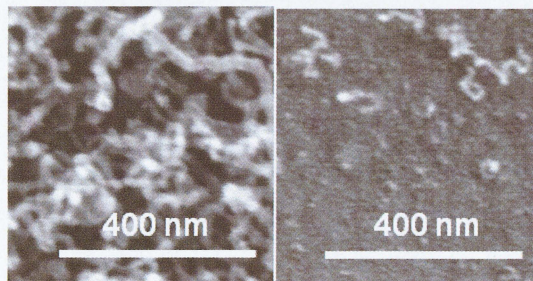
(b) 15 ml/min



(c) 10 ml/min



(d) 5 ml/min



(e) 0.5 ml/min

図 4.3.3 550℃において各流量で成長させた CNT の SEM 上面観察像

考察

各温度で成長させた CNT の流量依存性において観られた傾向を図 4.3.4 に示した。

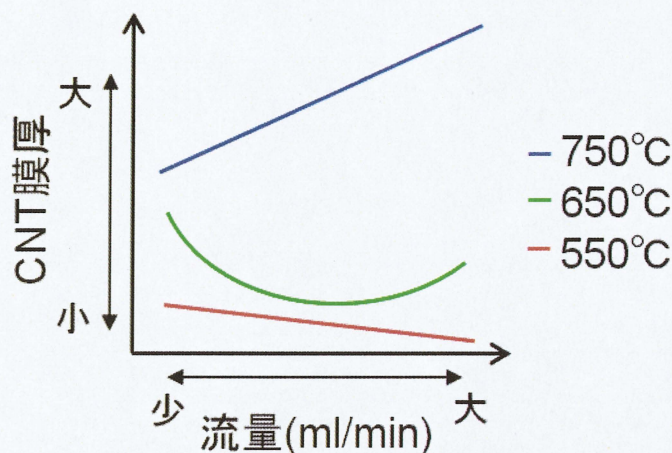


図 4.3.4 各温度における CNT 成長の流量依存性

基板温度 750°C の場合、流量を増加させると、CNT 成長量も単調に増加する。これは温度が高い場合、表面での反応速度が十分に高い、すなわち供給律速状態にあり、CNT の生成が原料ガスの流量や流速に影響する (2.2 節)。よって、炭素源であるエタノール流量を減少させると、炭素の供給量が抑制され、結果 CNT 成長が減少したと考えられる。

基板温度 650°C の場合、流量を減らすと一旦 CNT の収量が減るが、さらに減らすと再び増加する。基板温度 550°C に関しては流量の減少に対して CNT 収量が単調に増加することが確認された。基板温度 650°C、550°C の両方で見られた流量の減少に対して CNT の収量が増加した原因として、原料ガスの加熱効果の影響が考えられる。ノズルから噴き出すエタノールの流速は

$$V = S / Q \quad (V: \text{流速} \quad S: \text{流量} \quad Q: \text{ノズルの内径断面積})$$

で表される。今回、直径が 1/16 インチのノズルを使用し、ノズル規格より内径断面積は $Q=0.20 \text{ mm}^2$ である。

図 4.3.5 に流量と流速の関係を示すグラフを示す。

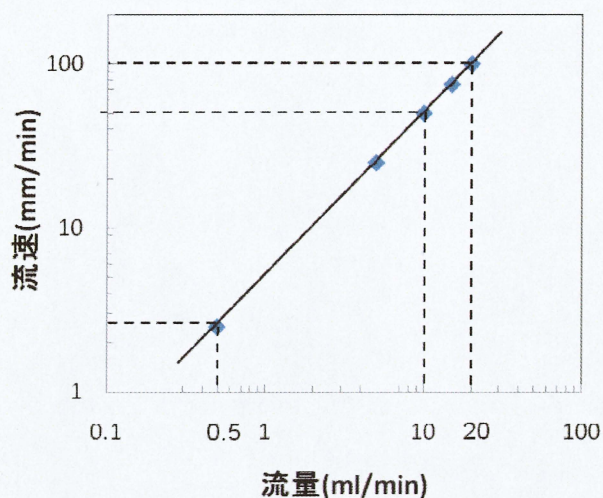


図 4.3.5 流量と流速の関係

従って、流量 20 ml/min のとき流速 100 mm/min、流量 0.5 ml/min のとき流速 2.5 mm/min となり、流量の減少に伴い流速が大きく減少していることがわかる。このことから、流量を減らすことで流速が遅くなり、その結果エタノール分子の基板近傍の滞在時間が長くなる。そして、エタノールが基板近くで加熱される時間が延び、エタノールの分解効率が上昇したと考えられる。(図 4.3.7)

また、650℃のときに観られた、流量の減少と伴に CNT の成長が減少した原因については、750℃のときと同様に、表面での反応性が十分高く、供給律速状態にあるためであると考えられる。よって、炭素源であるエタノール流量を減少させると、炭素の供給量が抑制され、結果として CNT 成長が減少したと考えられる。

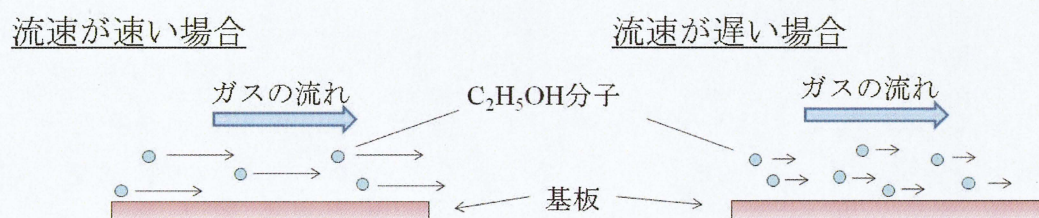


図 4.3.7 原料ガスの流速のモデル図

4.4 流量 0.5 ml/min における各温度での触媒膜厚依存性

4.1 節では、750℃、流量 20 ml/min の条件での CNT 成長の触媒膜厚依存性を調べ、その結果実験を行った条件内では、Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)薄膜を酸化処理したもので CNT 成長量が最大となることを示した。この条件で作製した基板を用い、流量依存性と温度依存性を調べたところ、低温($\leq 650^{\circ}\text{C}$)と高温(750°C)では CNT 成長のエタノール流量依存性が全く異なっていることが示された。また、基板加熱温度が低くなるにつれ、CNT 成長に影響を及ぼす触媒/下地層の微粒子化の挙動も変化すると予想される。そのため、低温($\leq 650^{\circ}\text{C}$)での CNT 成長の触媒膜厚依存性を改めて調べる必要があると考えられる。そこで本節では、基板温度 750℃、650℃および 550℃の各温度において、酸化処理を行った触媒薄膜 (Co/Al)をそれぞれ Co/Al=0.1/0.2、0.3/0.6、1.0/2.0、1.5/3.0 nm 堆積させた基板(酸化処理あり)で CVD を行い、CNT 成長評価を行った結果を示す。CVD 条件は表 4.4 に示すとおりである。なお、成膜には真空蒸着装置を用いた。

表 4.4 CVD 条件

基板温度	ガス流量	成長圧力	成長時間
750, 650, 550℃	0.5 ml/min	0.5 Pa	60 min

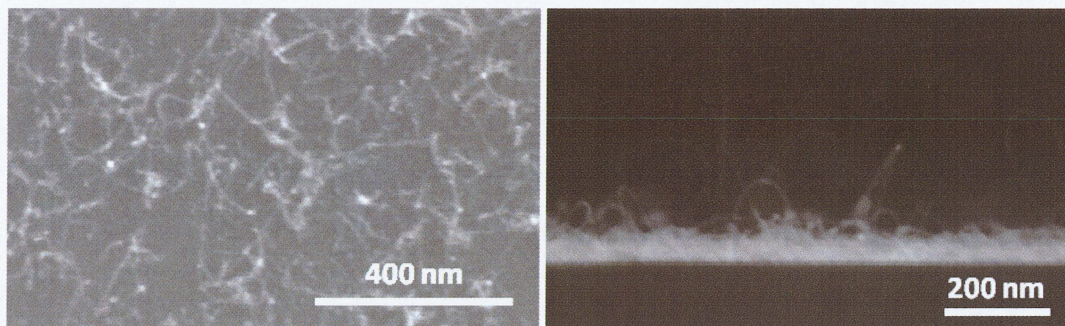
実験結果

図 4.4.1 に基板温度 750℃における各基板で成長させた CNT の SEM 観察像を示す。750℃で成長させた CNT では触媒膜厚を減らしていくごとに、CNT の成長量も減少していることが確認できる。

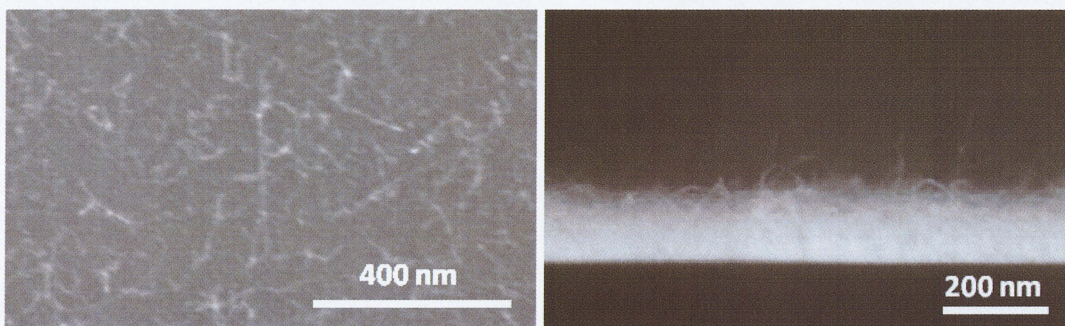
図 4.4.2 に基板温度 650℃における各基板で成長させた CNT の SEM 観察像を示す。650℃で成長させた CNT では 750℃で観られる傾向と違い、触媒膜厚を減らすと一旦減少するが、Co(0.3 nm)/Al(0.6 nm)で再び増加し、Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)でまた減少することが観察された。

図 4.3.3 に基板温度 550℃における各基板で成長した CNT の SEM 上面図を示す。550℃においては 650℃と比べ成長量は減少しているが、650℃において観察されたような、触媒膜厚 Co(0.3 nm)/Al(0.6 nm)と Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)の基板で成長量が増加するという傾向が見られた。

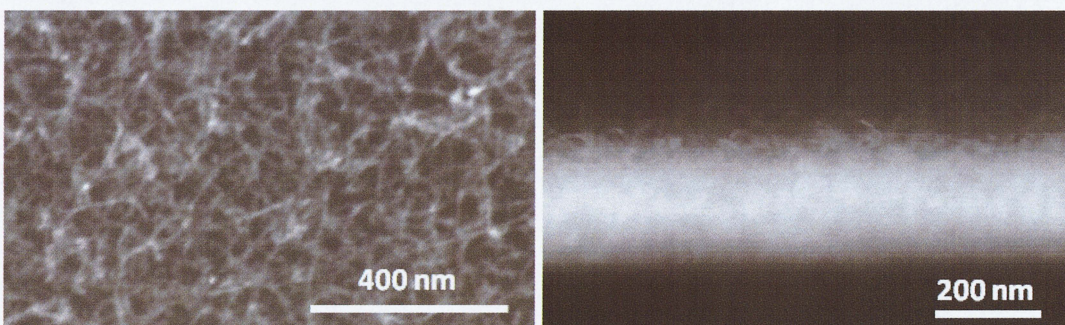
なお、同様の条件で複数回の実験を行い、上記のような傾向が再度確認でき、再現性のある結果となった。



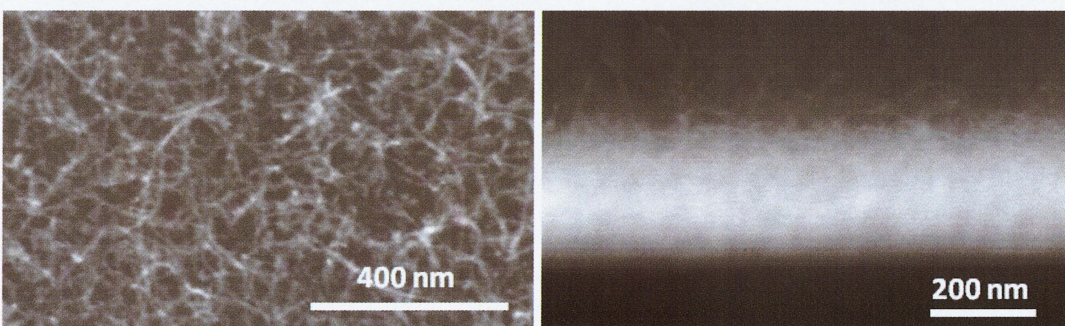
(a) Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)/SiO₂/Si



(b) Co(0.3 nm)/Al(0.6 nm)/SiO₂/Si

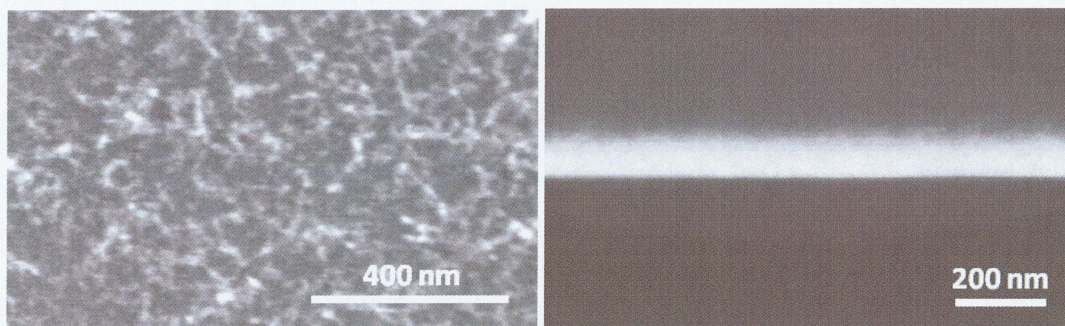


(c) Co(1.0 nm)/Al(2.0 nm)/SiO₂/Si

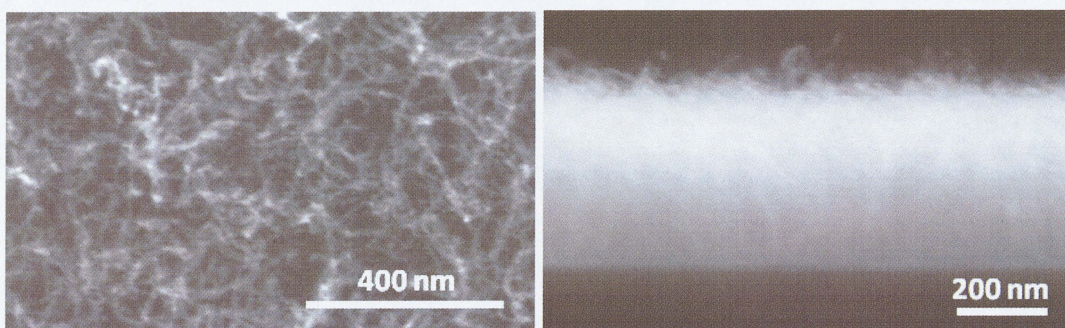


(d) Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)/SiO₂/Si

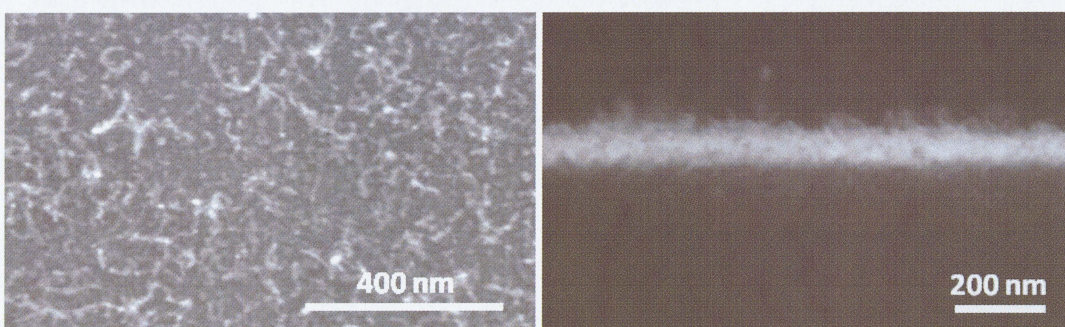
図 4.4.1 750°Cにおいて各基板で成長させた CNT の SEM 観察像



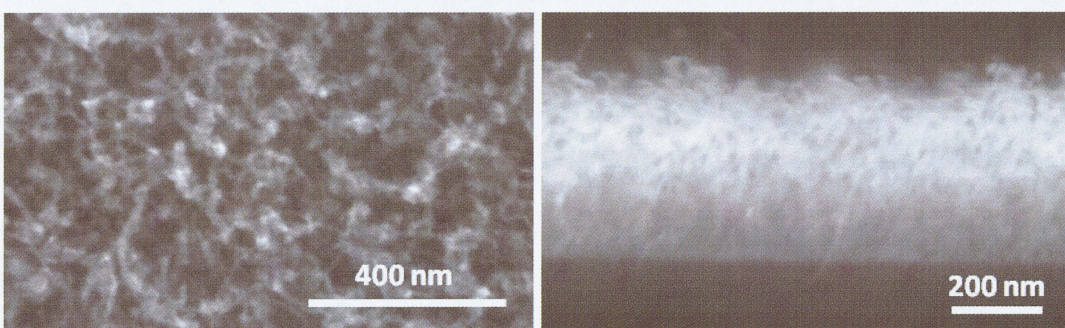
(a) Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)/SiO₂/Si



(b) Co(0.3 nm)/Al(0.6 nm)/SiO₂/Si

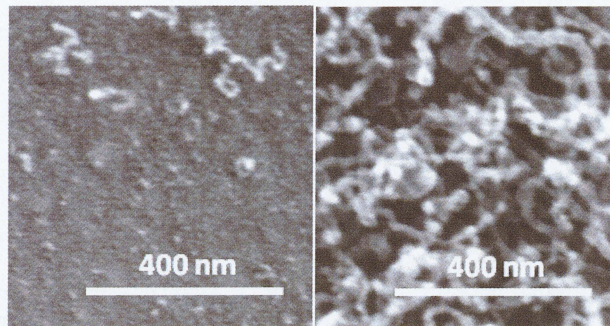


(c) Co(1.0 nm)/Al(2.0 nm)/SiO₂/Si

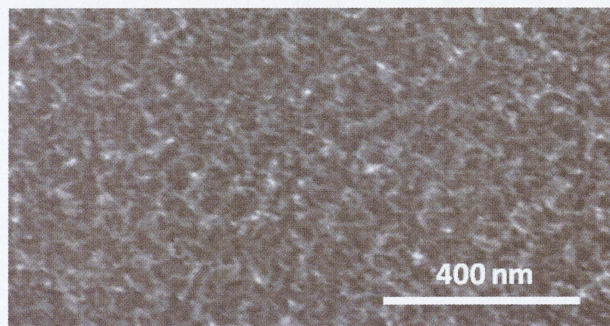


(d) Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)/SiO₂/Si

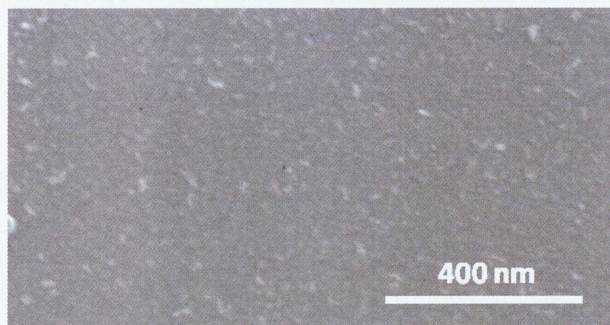
図 4.4.2 650°Cにおいて各基板で成長させた CNT の SEM 観察像



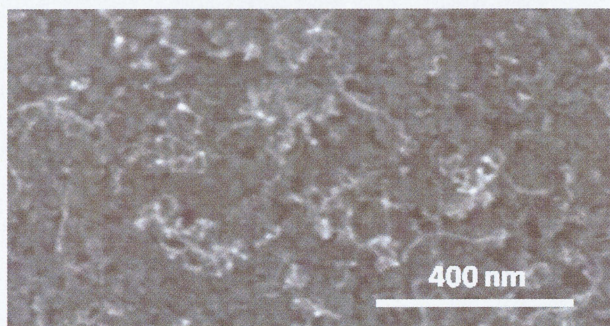
(a) Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)/SiO₂/Si



(b) Co(0.3 nm)/Al(0.6 nm)/SiO₂/Si



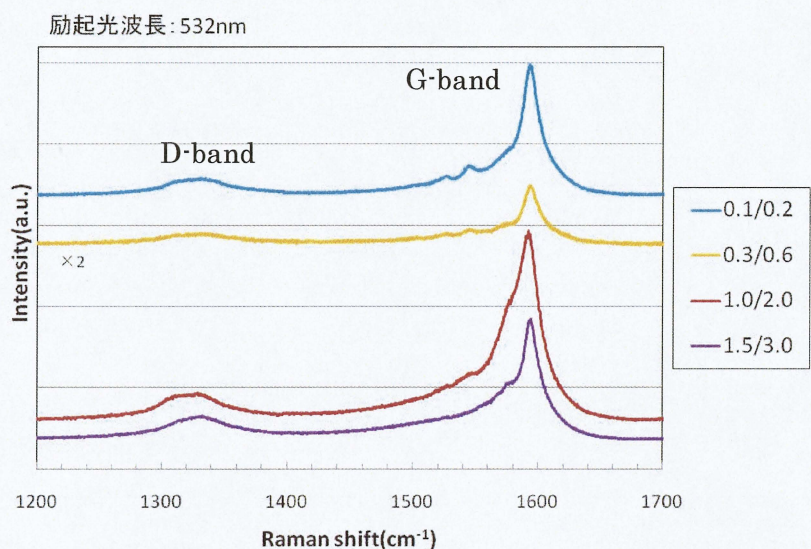
(c) Co(1.0 nm)/Al(2.0 nm)/SiO₂/Si



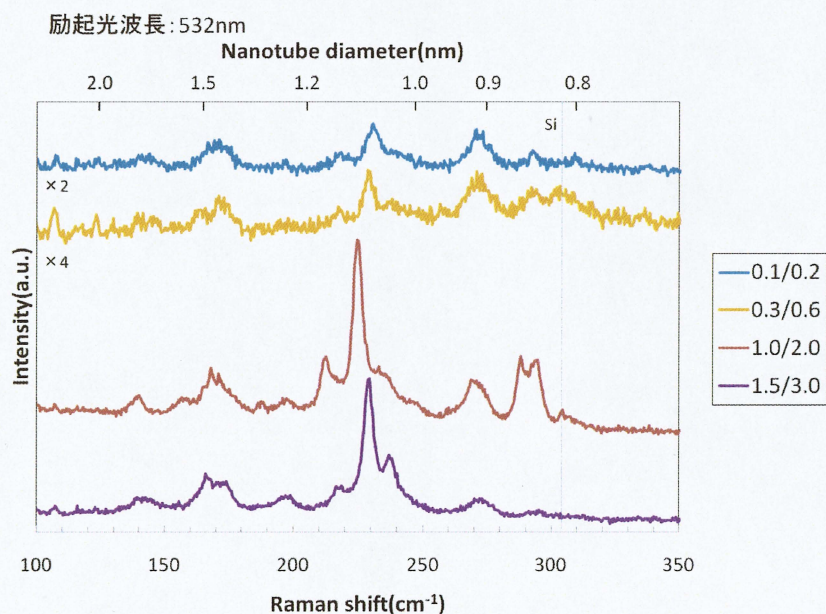
(d) Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)/SiO₂/Si

図 4.4.3 550°Cにおいて各基板で成長させた CNT の SEM 観察像

また、750°C、650°C、550°Cにおける各基板で成長させた CNT のラマンスペクトルをそれぞれ図 4.3.4、図 4.3.5、図 4.3.6 に示す。750°Cでは、どの膜厚でも RBM ピークが観られた。650°Cでは、Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)でのみ RBM ピークが観られ、この膜厚のみ SWNT が成長していることがわかる。550°Cでは、RBM ピークは観られなかったが、グラファイトに起因する G ピークが観られることから、MWNT が成長していることがわかる。

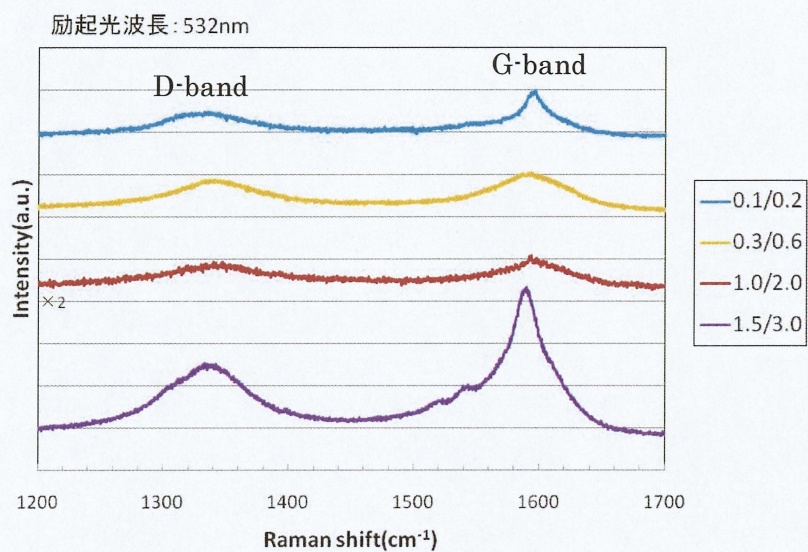


(a) G, D bands

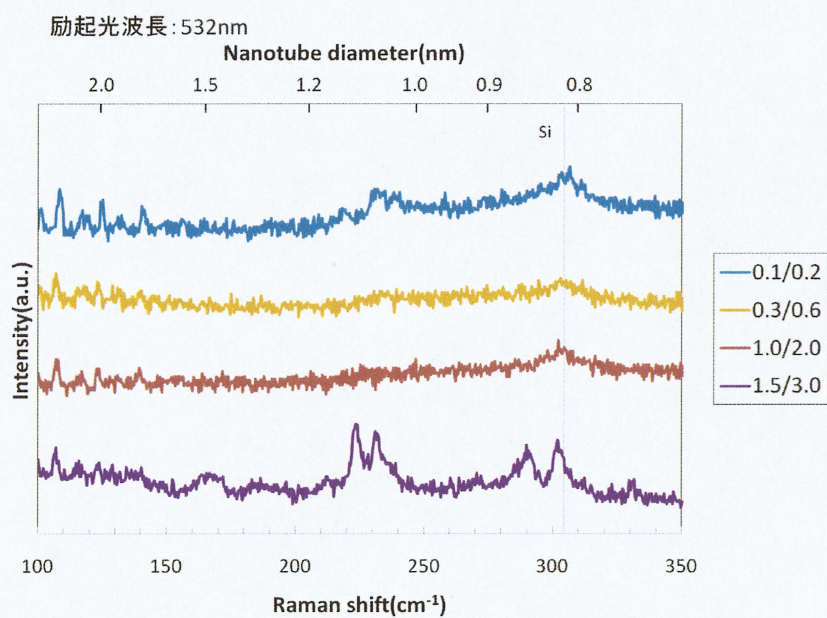


(b) RBM

図 4.4.4 750°Cにおいて各基板で成長させた CNT のラマンスペクトル

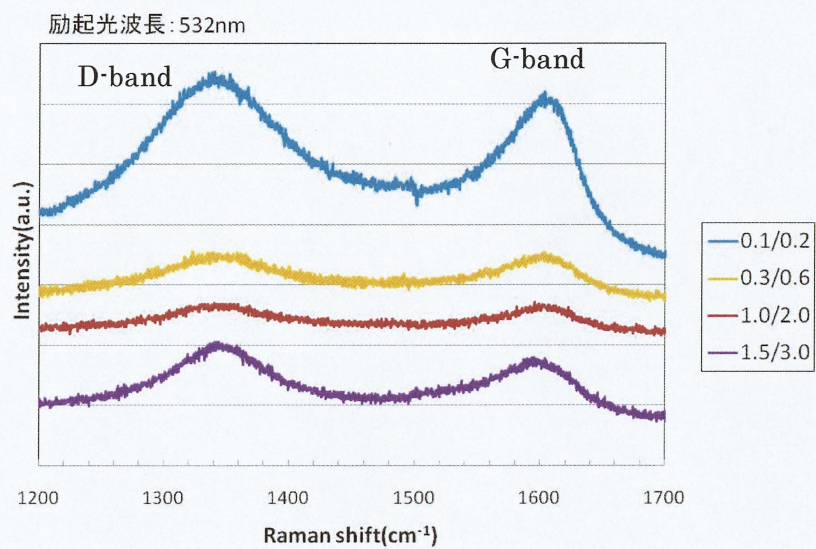


(a) G, D bands

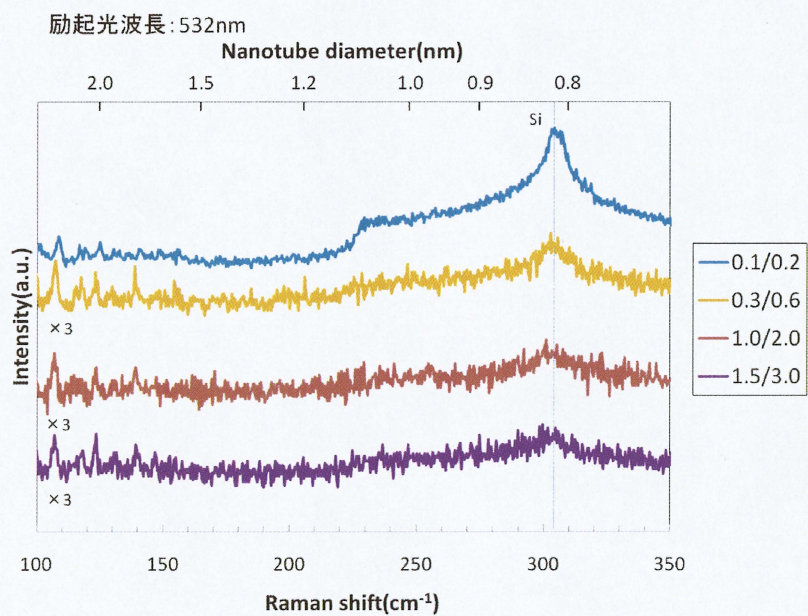


(b) RBM

図 4.4.5 650°Cにおいて各基板で成長させた CNT のラマンスペクトル



(a) G, D bands



(b) RBM

図 4.4.6 550°Cにおいて各基板で成長させた CNT のラマンスペクトル

考察

750°Cの場合では、触媒膜厚を減少させるほど CNT 膜厚は減少し、触媒膜厚 Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)の場合には垂直配向膜が得られなかった。この結果は、4.1 節で述べたような依存性とは異なる傾向を示しており、ここで Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)の条件で垂直配向 CNT の形成が明瞭に確認できた。この違いについて、触媒基板表面のエタノール濃度が影響していると考えられる。Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)の条件では Co 薄膜は薄く、形成される微粒子密度は小さいが早く微粒子化する。しかし、エタノールガス分子の流速は遅いため、表面拡散が速やかに行われなかったため、触媒活性が失われ、CNT が垂直配向しなかったと考えられる。そのため、触媒膜厚が薄いほど、CVD の初期段階で触媒の活性が失われ、CNT の成長が抑制されたと考えられる。

650°C、550°Cの場合では、750°Cの場合とは違い触媒膜厚を減少させると一旦 CNT 膜厚は減少し、さらに減らすと CNT 膜厚は再び増加し、それから減らすとまた減少する傾向が見られた。また、図 4.4.5 のラマン分析結果からは、触媒膜厚 Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)で観測され、ほかの触媒膜厚では RBM ピークが観測できなかったことから、触媒膜厚 Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)以外の触媒膜厚では SWNT は成長せず、触媒膜厚 Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)でのみ SWNT が成長していると考えられる。この原因として、Co 触媒の微粒子形成状態の違いとエタノール濃度の影響が考えられる。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 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 Co 粒子を形成すると考えられている[53]。そして、原料であるエタノールの流量を減少させることで、触媒である Co 微粒子の径よりも大きな直径の CNT が成長することが考えられる。このことを踏まえ、図 4.4.7 に 650 および 550°Cにおける触媒膜厚の違いでできる CNT の成長モデルが考えられる。

図 4.4.7 に示す(a)Co(0.1nm)/Al(0.2 nm) と(c)Co(1.0 nm)/Al(2.0 nm)の条件では、CNT の成長量が減少した。その原因として、以下のことが推測される。

(a) Co(0.1nm)/Al(0.2 nm)の場合は、膜厚が薄すぎるため、Co 量が少なく、形成される微粒子密度は小さい。単層 CNT の成長が確認されなかったことから、形成される微粒子の直径は比較的大きいものであったと考えられ、仮に単層 CNT 成長をもたらす程度の小径微粒子があったとしても、その形成密度は小さく、CNT 成長反応過程で失活してしまうと考えられる。そのため、CNT の収量は減少したと考えられる。また、(c) Co(1.0 nm)/Al(2.0 nm)の場合、膜厚は厚く、前処理の過程で表面張力により大きな微粒子を形成する。このサイズの大きさの微粒子からは、CNT は成長しにくいと考えられる。

図 4.4.7(b)Co(0.3nm)/Al(0.6 nm) と(d)Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)の条件では、CNT 成

長量が増加し、(d)Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)でのみ SWNT 成長した。その原因として、(b) Co(0.3nm)/Al(0.6 nm)の場合、(a)の膜厚よりも厚いので、(a)よりも形成される微粒子密度は大きく、比較的大きな微粒子を形成する。よって、Co 微粒子が比較的大きく、微粒子密度が高いので SWNT は成長できず、MWNT が成長したと考えられる。また、(d) Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)の場合は(c)よりもさらに膜厚は厚いので、表面張力によりサイズの大きな微粒子を形成しようとする。このとき、サイズの大きな微粒子とともに小さな微粒子も形成される。そして、流速が遅いエタノール分子の熱分解により基板に炭素が過剰に供給されるので、大きな微粒子と小さな微粒子へ炭素が供給される。その結果、小さな微粒子に効率よく炭素が供給され、SWNT が成長したと考えられる。

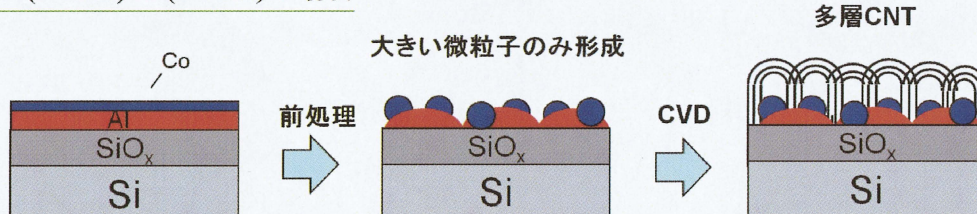
(a)Co(0.1 nm)/Al(0.2 nm)の場合



(b)Co(0.3 nm)/Al(0.6 nm)の場合



(c)Co(1.0 nm)/Al(2.0 nm)の場合



(d)Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)の場合



図 4.4.7 650、550℃における触媒膜厚の違いによるモデル図

以上のことより、低温($\leq 650^{\circ}\text{C}$)において、触媒膜厚 Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)を用いることで、CNT 成長量が増加し、SWNT を成長させることが出来た。しかしながら、これより低い 550°C の温度では CNT 成長量は急激に減少し SWNT の成長も確認できなかった。 550°C 以下の低温域で高効率の成長を実現するための方法の検討が必要である。

4.5 ノズル加熱による CNT 成長の影響

4.3 節の結果から、低温($\leq 650^{\circ}\text{C}$)において、エタノールの流量を減少させることで、CNT の成長量が増加することが解った。またこれは、基板近傍でのエタノール加熱時間が延びることによるエタノールの加熱効率の向上が寄与している可能性があることを示した。このことから、エタノールをノズル部で予加熱することで、ガスの分解効率が向上し、低温でも CNT 成長量を増加出来ることが期待される。そこで、本節ではノズルをヒーターで加熱しすることの効果を検証するため、ノズルの加熱温度の CNT 成長への影響について調べた結果を示す。

ノズル温度をそれぞれ加熱なし(214°C)、 290°C 、 340°C と変えて CVD を行い、CNT の成長を行った。CVD 条件は表 4.5 に示す。基板には、4.4 節で得られた結果に基づき、酸化 $\text{Co}(1.5\text{ nm})/\text{Al}(3.0\text{ nm})\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板を用いた。以上の条件で CNT 成長を行い、その成長状態の評価を行った。今回、ノズルを加熱し、温度を測定するために、熱電対とヒーターを図 4.5.1 のように実験装置に取り付けた。熱電対はノズルの先端から 5 mm 離して取り付け、ヒーターはニクロム線(直径 0.15 mm)をノズルに巻き(30 回)つけ、ニクロム線に電流を流し抵抗を発熱させて、ノズルを直接加熱している。

表 4.5 CVD 条件

ノズル温度	基板温度	ガス流量	成長圧力	成長時間
214, 290, 340°C	650°C	0.5 ml/min	0.5 Pa	60 min

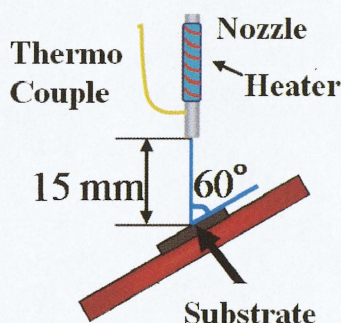
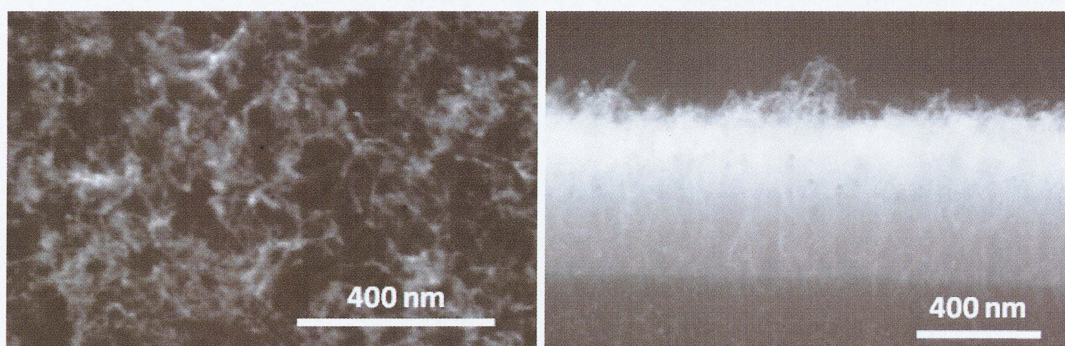


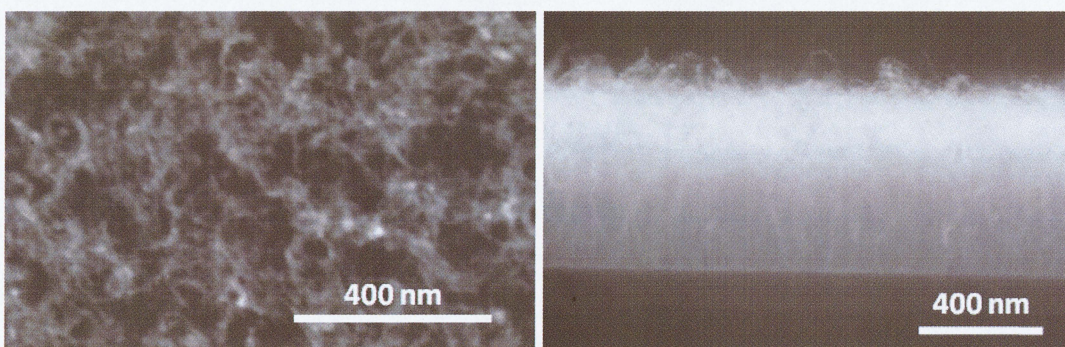
図 4.5.1 熱電対とヒーターの構成図

実験結果

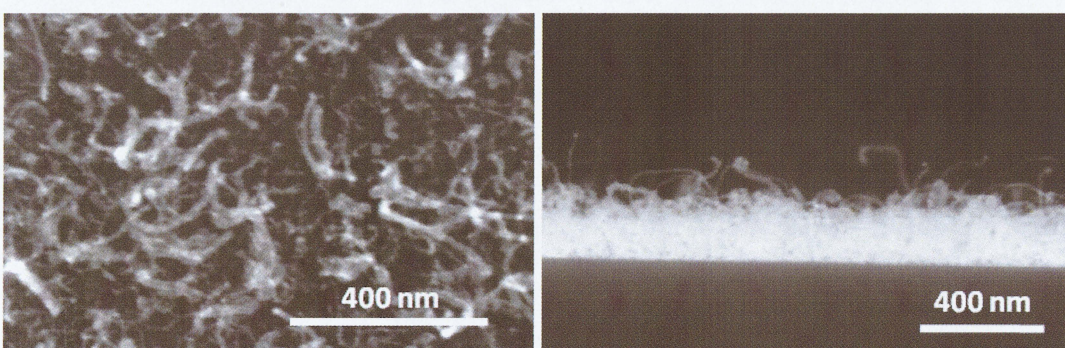
図 4.5.2 に基板温度 650°C における各ノズル温度で成長させた CNT の SEM 上面図と断面図を示す。断面図より、ノズル付近を 290°C まで加熱させ成長させた CNT 膜厚は加熱なしのときに比べ CNT 膜厚が増加していることが分かる。しかし、さらに加熱すると CNT 膜厚が減少する傾向が観られた。



(a) 加熱なし(ノズル温度 214℃)



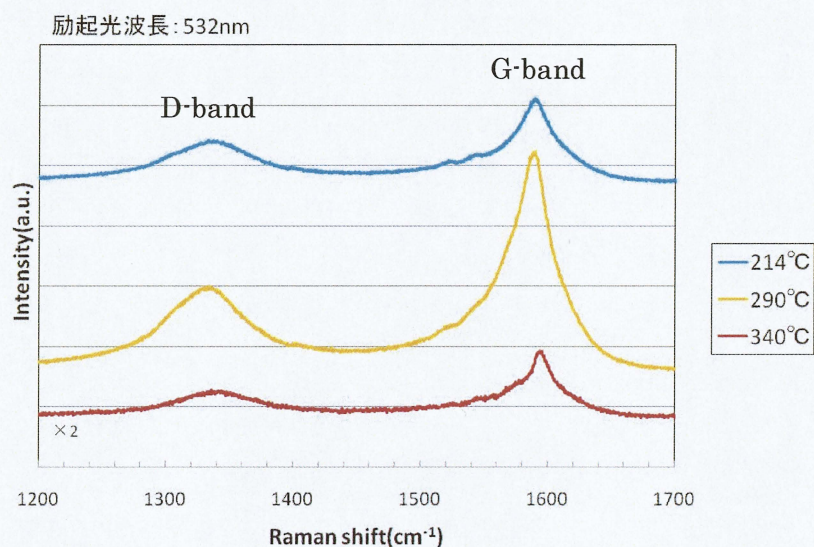
(b) ノズル温度 290℃



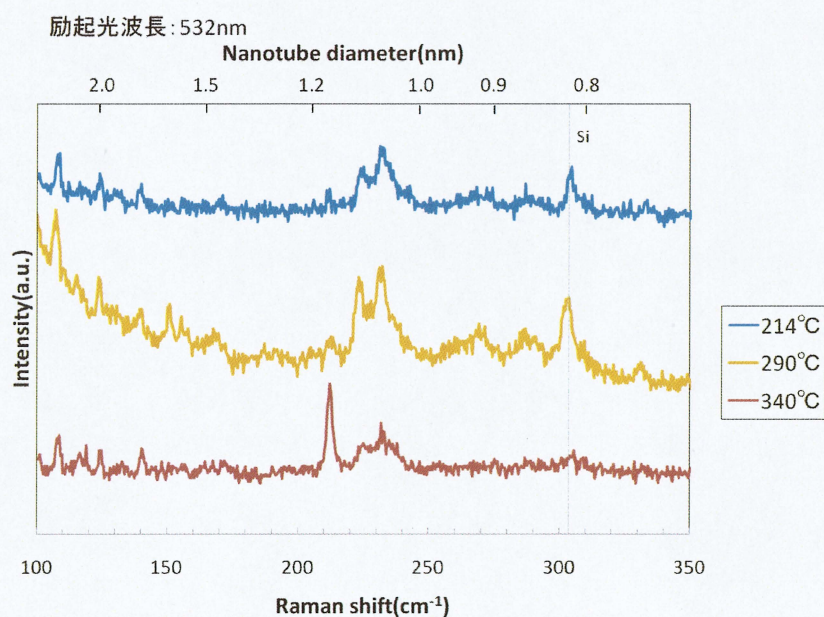
(c) ノズル温度 340℃

図4.5.2 650℃、0.5 ml/minにおいて成長させたCNT のノズル温度依存性のSEM観察像

図 4.5.3 に基板温度 650°C における各ノズル温度で成長させた CNT のラマンスペクトル(励起光波長 532 nm)を示す。図 4.5.3(a)のグラフから G/D 比を算出したところ、それぞれ 1.82、2.45、2.52 となり、ノズルの加熱温度を上げることでわずかだが良質な CNT が生成されていることが分かった。また、図 4.5.3(b)の RBM スペクトルより、ノズルの加熱温度を上げていくにつれ、成長した CNT の直径がわずかに大きくなる傾向が観られた。



(a) G, D bands



(b) RBM

図 4.5.3 650°C、0.5 ml/min において成長させた CNT のノズル温度依存性のラマンスペクトル

考察

まず、CNT の成長量について考察する。ノズル温度が 290℃の条件では、ノズルを加熱していないときと比べ、CNT の成長量が増加した。これは、エタノールを予加熱するとエタノール分解効率を上昇したためだと考えられる。一方、340℃の条件では、CNT の成長量が著しく減少した。このとき、340℃でノズルを加熱した後に、基板を取り出し、基板を設置しているセラミックヒーター上を確認したところ、黒いスス状の形成物が付着していた。この付着物は、エタノールが過剰分解することにより形成された炭素層であると予想される。このことを踏まえ、予加熱することにより 2.1 節で述べたように、エタノールの熱分解が生じ、アセチレンなどの炭化水素が生成されるが、ノズル温度が高い場合、さらに熱分解が進み、ノズル部付近で分解されるため炭素が基板表面に拡散されず、結果 CNT の成長が減少したと考えられる。340℃で成長量が減少したほかの要因として、比較的低温においてエタノールが有酸素分子であるという点が挙げられる。これは、エタノール中の酸素分子が触媒反応により O ラジカルとなり放出され、成長の妨げとなるダングリングボンドを有する炭素のアモルファス構造を効率的に除去していると考えられる。よって、エタノールを加熱すると O ラジカルが増え、CNT の収量が増加する。しかし、加熱し過ぎるとエタノールの熱分解が進み O ラジカルなどの酸化種や水素種がさらに生成され、基板でアモルファス構造の炭素と反応せずに残留する。その結果 CNT 成長に必要な触媒表面の反応が抑制され、CNT 成長量が減少したと考えられる。

次に、CNT の直径について考察する。実験結果から、ノズル温度を上げていくにつれ、CNT の直径が大きくなった。これは、アルコール起因の O ラジカルによるエッチングが原因であると考えられる。つまり、ノズル加熱によりエタノールガス種が活性化された場合の雰囲気下では、より小さい直径をもつ CNT は優先的に燃焼もしくはエッチングされるため、比較的直径の大きい CNT が成長したと考えられる。

以上より、ノズルの加熱によるエタノールの予加熱が低温での CNT 成長効率の向上に有効である可能性が確認された。しかしながら過剰な加熱は CNT 成長効率の低下や副生成物の増加などをもたらす可能性も確認された。これらについては、今後さらなる検討が必要である。

第5章 結論

本研究では、低圧条件下における CNT 成長において触媒金属の膜厚、原料ガス流量および基板加熱温度の諸条件が CNT の成長に与える影響を調査し、より低成長温度でより高品質の CNT を高収量で得ることが可能な条件の検索をすべく研究を行い、以下のことを明らかにした。

1. 高温(750℃)での酸化処理を施した触媒および下地層の膜厚依存性

本実験の環境下において、触媒/下地膜厚条件の予備検討を行い、さらに触媒/下地膜を酸化処理することによる CNT 成長への影響を調べた。どの膜厚の場合においても CNT 成長量は増加したことが分かった。触媒酸化処理は、成長する CNT の直径制御にも有効であることがわかった。また、酸化処理を行った各基板で成長させた CNT 層の膜厚は Co(0.4 nm)/Al(0.8 nm)で最小になり、これより Co/Al 層が薄くても厚くても CNT の成長量は増加した。

2. 低成長温度での原料ガス流量と触媒金属の膜厚が CNT 成長に与える影響

高温と低温において触媒膜厚と流量が CNT にどう影響するかを調べ、低温での最適な膜厚と流量の選出を行った。以下にその結果を示す。

- 原料ガス流量依存性では、750℃では流量の減少とともに CNT の収量は単調減少するのに対し、650℃では CNT の成長量が最小となる流量が存在し、これより流量が多くても少なくても CNT の成長量は増加した。さらに 550℃では、流量の減少とともに CNT の成長量は単調増加した。これらの結果は、低温度領域では流速低いほど CNT 成長が促進されることを示している。
- 流量 0.5 ml/min における触媒膜厚依存性では、750℃では触媒膜厚が薄くなるにつれ、CNT 成長量も単調に減少する。一方、650℃以下では触媒膜厚が Co(0.3 nm)/Al(0.6 nm)と Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)のときに CNT 成長量が増加し、650℃において、触媒膜厚 Co(1.5 nm)/Al(3.0 nm)のときにのみ SWNT 成長が確認できた。

3. 低成長温度でのノズル加熱による CNT 成長の実験

さらに低成長温度で CNT 成長の収量増加を目指すために、ノズル加熱による CNT 成長の実験を行った。ノズル温度 290℃の条件では、ノズルを加熱していないときと比べ、CNT の成長量が増加した。一方、ノズル温度 340℃の条件では、CNT の成長量が著しく減少した。これより、ノズルの加熱によるエ

タノールの最適な予加熱が低温での CNT 成長効率の向上に有効である可能性が確認された。

以上の結果より、CNT の電子デバイス応用において必須である、500℃以下の低温度領域における高効率・高品質 CNT 成長実現のための指針を得ることが出来た。

参考文献

- [1] 斎藤弥八(編)、カーボンナノチューブの材料科学入門、コロナ社(2005)
- [2] 飯島澄男、斎藤理一郎、安藤義則、ほか17名、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).
- [3] 飯島澄男、カーボンナノチューブの挑戦、岩波科学ライブラリー66(1999)
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press (1998)
- [5] 斎藤弥八、板東俊治、カーボンナノチューブの基礎、コロナ社 (1998).
- [6] C. Journet, W. K. Maser et al., Nature, 388, 756(1996)
- [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] A. Thess, R. Lee et al., Science, 273, 483 (1996)
- [9] 田中一義、中山喜萬、矢田静邦、ほか11名、カーボンナノチューブの基礎と工業化の最前線、(株)エヌ・ティー・エヌ(2002)
- [10] フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会(編)、カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック、コロナ社(2011)
- [11] Colomer, J.-F., ほか8名, Chem. Phys. Lett., 317,(2000), 83-89
- [12] Colomer, J.-F., ほか5名, Chem. Phys. Lett., 345,(2001), 11-17.
- [13] Tang, S.,ほか7名, Chem. Phys. Lett., 350, (2001), 19-26
- [14] D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, Y. Homma, *Nano Lett.*, 7 (2007)2272
- [15] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 91.
- [16] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyaushi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.*, **385** (2004) 298
- [17] 斎藤里一郎、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)
- [18] T.Shiokawa,et al., Jpn.J.Appl.Phys.45(2006)L605.
- [19] K.Tanioku,et al., Diamond Relat. Mater., 17(2008)589.
- [20] T.Shiokawa,et al.,Jpn.J.Appl.Phys.47(2008)1978
- [21] 横山浩、沖村憲樹、1000 倍以上安定動作するカーボンナノチューブトランジスタの開発に成功、(2006)
- [22] 酒井忠司、山崎雄一、片桐雅之、東芝レビューvol.66 No. 2 (2011)、p46-49

- [23] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* 393 (1998) 49.
- [24] 片山光浩, 応用物理学, (2007) p.1164-1168
- [25] H. Sato, Y. Hori, K. Hata, K. Seko, H. Nakahara and Y. Saito: *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 104321.
- [26] 熊谷、富永、辻、堀越、真空の物理と応用、 裳華房 (1970).
- [27] 実用真空技術総覧委員会編、「実用真空技術総覧」、産業技術サービスセンター発行、(1990)、682～693 頁
- [28] 前田和夫、はじめての半導体製造技術、株式会社工業調査会発行、(2002)、p144-p147
- [29] 早川茂、 和佐清孝(著)、 薄膜化技術(1982).
- [30] 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)
- [31] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* 360, 229 (2002)
- [32] Shigeo Maruyama R. Xiang, et al., *J. Phys. Chem. C* (2009), 113, 7511
- [33] 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** (1996) 483.
- [34] M. Yudasaka, R. Yamada, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 6224.
- [35] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon*, **38** (2000) 1691.
- [36] H. Dai, A. G. Rinzler, N. Pasha, T. Andreas, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 471.
- [37] R. T. K. Baker: *Carbon*, 27, 315 (1989)
- [38] 高木大輔、本間芳和、 "SEM によるカーボンナノチューブの CVD 成長その場観察"、 表面科学 28、 97-103 (2007)
- [39] D. Takagi¹, Y. Homma, Suzuki, Y. Kobayashi, "In-situ SEM Observation of SWNT Growth", 29th Fullerene-Nanotubes General Symposium, (2005)
- [40] S. Helveg, C. L. Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. R. Nielsen, F. A. Pederson and J. K. Nørskov : *Nature*, 427, 426 (2004)
- [41] J. Kong, et al. : Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, 292, 567 (1998)
- [42] J. C. Hamilton and J. M. Blakely: Carbon segregation to single crystal surfaces of Pt, Pd and Co, *Surf. Sci.*, 91, 199 (1980)
- [43] A. R. Harutunyan: The catalyst for growing single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition method, *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, 9, 2480 (2009)

- [44] 山崎貴久、中野美尚、村上裕彦、カーボンナノチューブの作製方法、特開 2007-254167
- [45] W.Wongwiriyan, S.Honda et al., Jpn.J.Appl.Phys., 45, 1880(2006)
- [46] 吉田憲司、三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2006)
- [47] 日浅健、三重大学工学部電気電子工学科卒業論文 (2007)
- [48] 金原榮、スパッタリング現象、東京大学出版会、(1984)
- [49] H. Sato, K. Hata, K. Hiasa, Y. Saito, J. Vac. Sci. Technol. B, 25(2007)579.
- [50] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1118.
- [51] J. F. Elliott and M. Glesiser: Thermochemistry for Steelmaking (AddisonWesley, Reading, MA, 1960) Vol. 1.
- [52] 南智之、三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2009).
- [53] S.Noda,et al.,Jpn.J.Appl.Phys.**47**(2008)1961.

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始熱心なご指導と大変貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授に深く感謝致します。また貴重な御意見を頂いた畑浩一教授と永井滋一助教に深く感謝致します。研究室内外で研究以外の事柄についても大変お世話になりました。客員教授の梶原和夫先生には、研究を通じて様々な御意見を頂き、感謝致します。

ラマン分光分析および XPS 分析では、工学研究科電気電子工学専攻 オプトエレクトロニクス研究室のご協力を頂きました。ここに感謝いたします。また共に研究生活を過ごし多大なサポートを頂いた皆様に深く感謝致します。そして、共に 3 年間の研究生活を過ごした春木和夫君、渡辺将章君には研究に関する多くの意見を頂き、深く感謝致します。また、当研究室の本研究の遂行にあたり御協力頂いた当研究室の研究生、並びに当研究室の卒業生の方々に深く感謝致します