

第4章 アルコールを用いたHFCVD法によるSWCNT低温成長技術

4.1 はじめに

4.2 フィラメント材質によるCNT成長の変化

4.3 成長法の違いによるCNT低温成長

4.4 各アルコール種に対するCNT成長の依存性

4.5 アルコールの違いがC-HFCVD法に与える影響

4.6 まとめ

参考文献

第4章 アルコールを用いた HFCVD 法による SWCNT 低温成長技術

4.1 はじめに

SWCNTは、3次元構造を有する電子デバイスのチャネル材料の有力な候補として、非常に注目されている。しかし、現在のチャネル特性評価のためのSWCNTデバイス作製プロセスでは、3次元構造デバイス作製は困難であり、ボトムアッププロセスをデバイス作製プロセスに組み込む必要がある。第1章で述べたように、垂直型SGFETを作製する場合、電極金属上でのSWCNT成長が必要となる。しかしながら、現在のCVD法によるSWCNT成長は、ほとんどの場合800°C以上の高温で行われている。このような高温条件では、デバイス作製プロセス全体を見た場合、電極金属とCNT成長の触媒金属がミキシングを起こし、その触媒能を失う、もしくはあらかじめ基板修飾した構造がその熱により変化する事が十分に考えられ、その低温化は急務である。

そこで注目することは、SWCNTの低温成長技術である。現在のSWCNTの低温成長技術は、原料の選定による低温化[4.1,2]と成長法による低温化[4.3,4]の2種類で、大きく分類される。原料の選定によるSWCNTの低温化は、従来広く用いられた炭化水素よりも熱分解を容易に起こす、アルコールを用いる事で達成されつつあるが、欠陥の少ないSWCNT成長のためには800°C程度の基板温度が必要である。また、成長法によるCNT成長の低温化は、たとえばPECVD法のような炭素原料が活性なプラズマ状態となったものを用いることで、MWCNTの低温成長が可能となっているが、プラズマ中のイオン種によるSWCNTのエッチングなどの影響によりSWCNTの成長は困難である。

そこで本研究では、PECVD法と比較して基板へのダメージが少ないことが知られている、HFCVD法に着目した。現在までに、MWCNTの低温成長にHFCVD法は使われているが、SWCNT低温成長という観点からの報告は、まだ少ない。しかしHFCVD法を用いることで、炭化水素種を活性な状態にし、かつSWCNTへのダメージを減らすことが可能と考えられ、SWCNTの低温成長化に可能性をもつ成長法である。

4.2 フィラメント材質による CNT 成長の変化

4.2.1 実験方法

p-Si(100)基板を化学洗浄した後、5 l/min の酸素雰囲気中、1000°C、3 時間の熱酸化により膜厚 100 nm の SiO₂ 層を、Co 拡散のバッファ層として作製した。その後、真空チャンバ内(基底真空度: 2×10^{-5} Pa)に搬送した後に、試料表面に触媒として膜厚 0.5 nm の Co を蒸着(電子銃蒸着: 0.1 nm/min)した。Co を蒸着した試料を CNT 成長チャンバ(基底真空度: $<1 \times 10^{-5}$ Pa)に搬送した後に、熱フィラメント CVD(hot-filament CVD: HFCVD)による CNT 成長を行った。フィラメントとしては、W ワイヤまたは graphite ロッドを用い、基板温度は 600°C、700°C、および 800°C、W-または C-フィラメント温度は 1500°C、成長時間は 30 min であった。炭素供給源として C₂H₅OH を用い、キャリアガスを用いずに C₂H₅OH を供給し、その成長時圧力は 110 Pa とした。

W-フィラメントは、W ワイヤ(純度: 99.9%、直径: 0.3 mm)を幅 15 mm の間で数回曲げたものを、C-フィラメントは graphite ロッド(純度: 99.5%、直径: 0.5 mm、長さ: 15 mm)をそのまま用いた。これらのフィラメントを、ガス噴出口と基板の間で、基板から 30 mm 離れた位置に設置し CNT 成長を行った。

これらの試料について、SEM による試料表面観察、TEM およびラマン分光により成長した物質の同定を行い、SWCNT の場合には直径分布や純度を見積もった。

4.2.2 HFCVD 法による成長物のフィラメント材料依存

炭化水素を炭素供給源とした場合に、通常フィラメントとして用いられる W ワイヤ、そして新たなフィラメント材料候補として、C ロッドを用いた HFCVD 法による CNT 成長を行い、その成長様式の違いを比較した。

図 4.1(a)は、フィラメントとして W ワイヤを用い、フィラメント温度 1500°C、基板温度 800°C において、HFCVD 法で CNT の成長を行った試料表面の SEM 像である。成長時間は 30 min、蒸着した Co 膜厚は 0.5 nm であった。CNT と考えられる構造体は確認できず、非常に多くの他の堆積物が確認できる。図 4.1(a)で観察できる堆積物は、 $10 \times 10 \text{ nm}^2 \sim 50 \times 50 \text{ nm}^2$ と様々な大きさをもつことが確認でき、また注意深く観察することにより、深さ方向に軸を持つ柱状の構造であることがわかった。

図 4.1(b)は図 4.1(a)の領域を、エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray

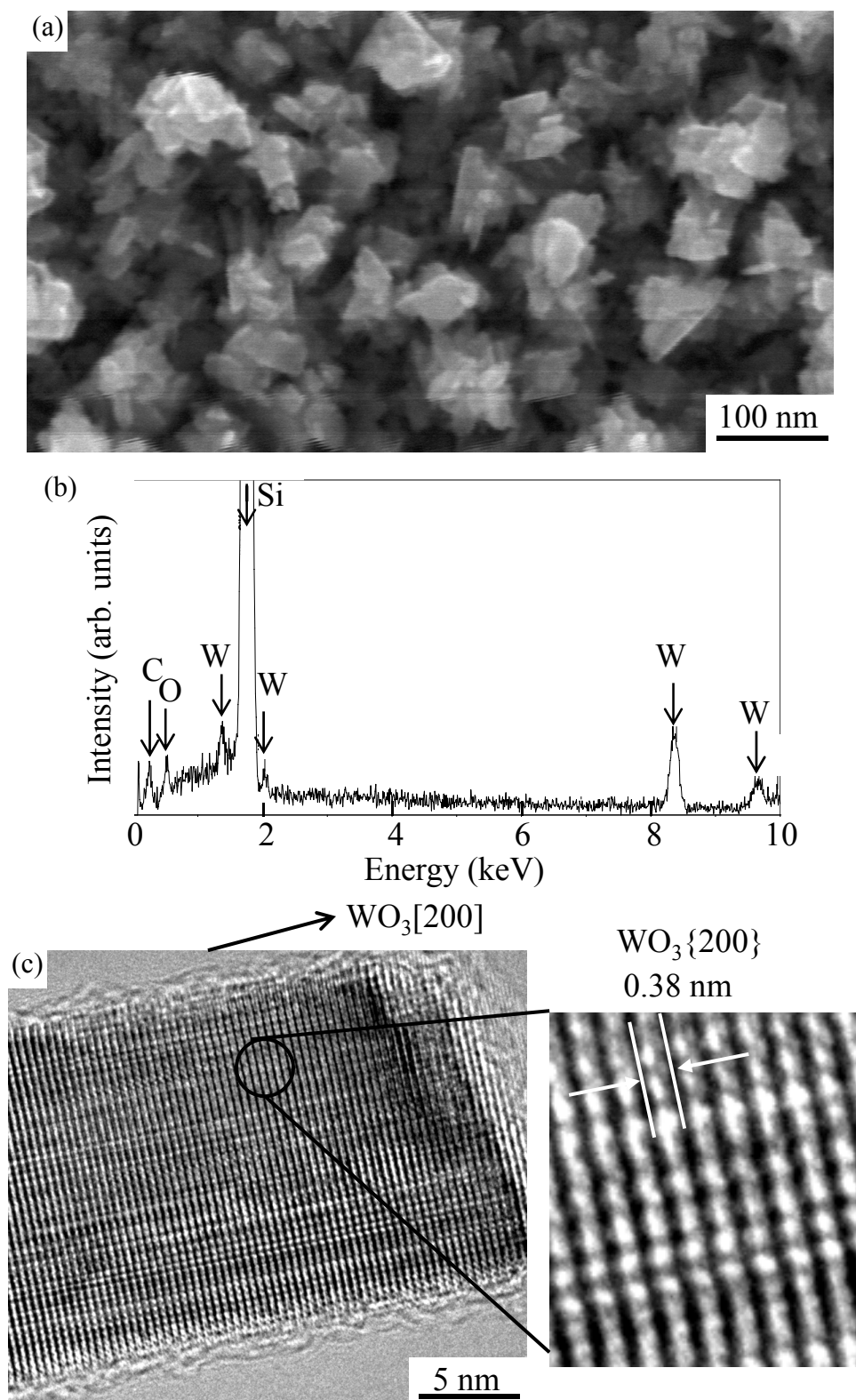


図4.1 W-フィラメントを用いたHFCVD法における表面堆積物。
 (a) 表面SEM像および(b) SEM観察領域におけるEDSスペクトル、
 (c) 表面堆積物の高分解能TEM像。W-フィラメント温度は1500°C、
 基板温度は800°C、成長時間は30 minであり $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の成長時圧力は110 Pa。

Spectroscopy: EDS)による面分析を行うことで得た、X線のエネルギースペクトルである。Si、O、C、そしてWに起因した強いピークが確認できる。ここでCoを触媒としアルコールを用いたCNTの成長プロセスを考えた場合、Si、O、Co、およびCが考えられる構成物質である。しかし、図4.1(b)に示したEDSプロファイルでは、試料表面の主な生成物にWが含まれている事が、明瞭にあらわれている。つまり、図4.1(a)において観察された堆積物は、Wに起因したものと考えられる。図4.1(c)にW-フィラメントを用いてCNT成長プロセスを行った結果、試料表面に堆積した構造物の、高分解能TEM像を示す。15 nm程度の幅を持つ柱状構造が確認でき、 $d=0.38$ nmの格子縞が、明瞭に観察できる。図4.1(b)に示したEDSプロファイルから、この構造体はWに起因したものであると考えられ、また WO_3 の(002)面の格子間隔が $d_{\text{WO}_3(002)}=0.3838$ nmであることから、この堆積物は WO_3 であると推測できる。また、この高分解能TEM像から、 WO_3 は(002)方向に優先的に成長したナノロッドであると考えられる。Li等は空气中で酸化したW-フィラメントを用いることで、 WO_3 の融点 1473°C よりも低い、フィラメント温度が 1000°C の場合であっても、Si基板上に(002)方向に優先的に成長した、 WO_3 ナノロッドを作製している[4.5]。今回の結果は、彼らの報告ともよい一致を示している。

次に、フィラメントの材料としてgraphiteロッドを用いた場合の結果を示す。図4.2(a)に、W-フィラメントの代わりにC-フィラメントを用い、W-フィラメントを用いた場合と同じ条件でCNT成長を行った試料表面のSEM像である。W-フィラメントを用いた場合と違い、Co微粒子と考えられる輝点と、細線状の構造物を確認できる。

図4.2(b)に、この試料表面をラマン分光により観察し、得られたスペクトルを示す。 1590 cm^{-1} 付近に大きなG-band、 1350 cm^{-1} 付近に小さなD-band、そして $100\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域に多くのRBMピークが観測され、典型的なSWCNTのラマンスペクトルであることがわかる。すなわち、C-フィラメントを用いることでSWCNTの成長が可能であることがわかる。これ以降、C-フィラメントを用いたHFCVD法をC-HFCVD法として進める。

図4.3(a)~図4.3(c)は、基板温度を 600°C および 700°C 、そして先ほども示した 800°C においてCNT成長を行った試料表面のSEM像である。いずれ場合においても、Co微粒子と考えられる輝点、CNTと考えられる線状の構造物を確認できる。

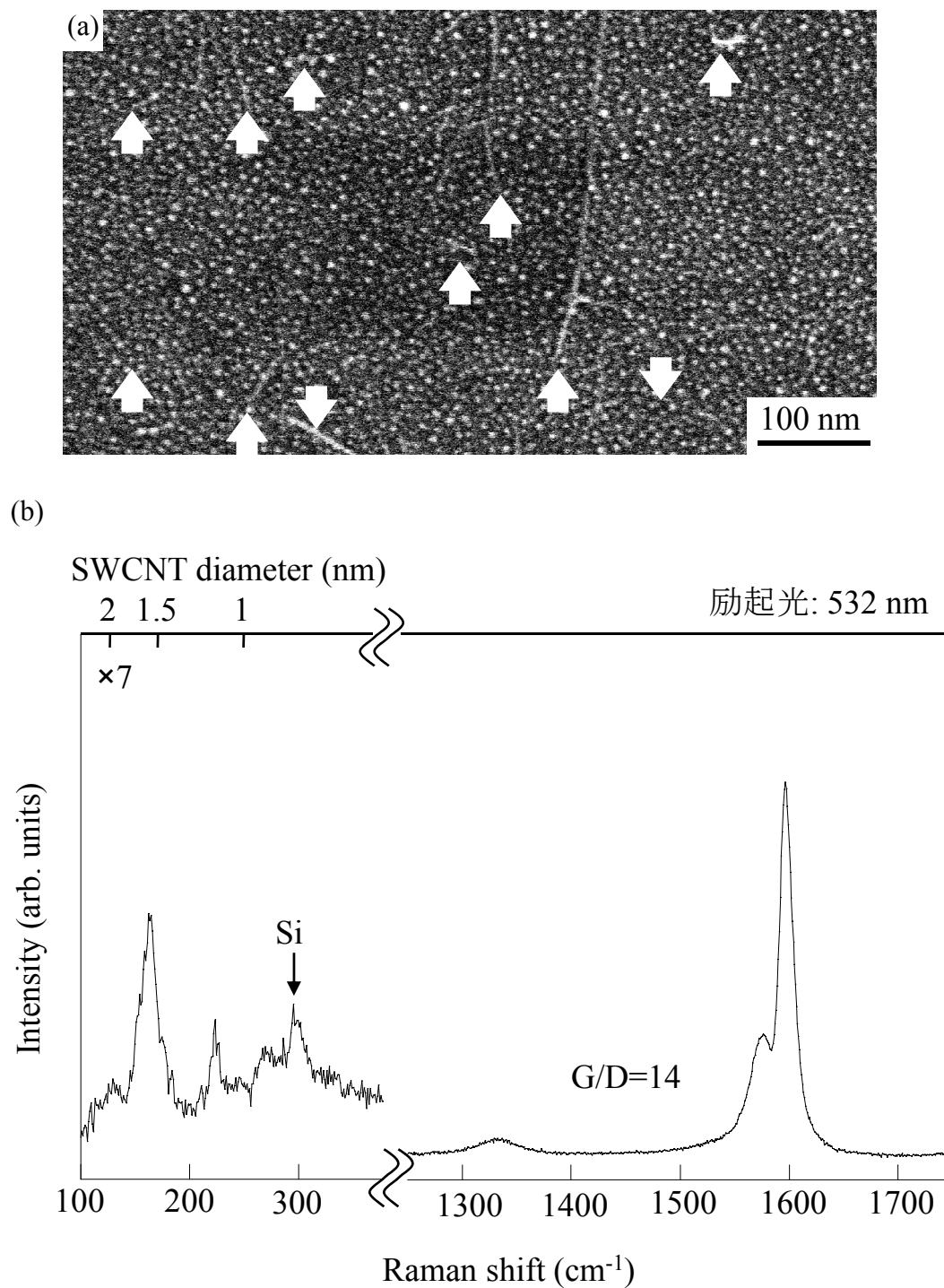


図4.2 C-フィラメントを用いたHFCVD法で成長した試料表面の観察。
 (a) 表面SEM像および(b) ラマンスペクトル。C-フィラメント温度は1500°C、基板温度は800°C、成長時間は30 minでありC₂H₅OHの成長時圧力は110 Pa。ラマン分光における励起光波長は532 nm。

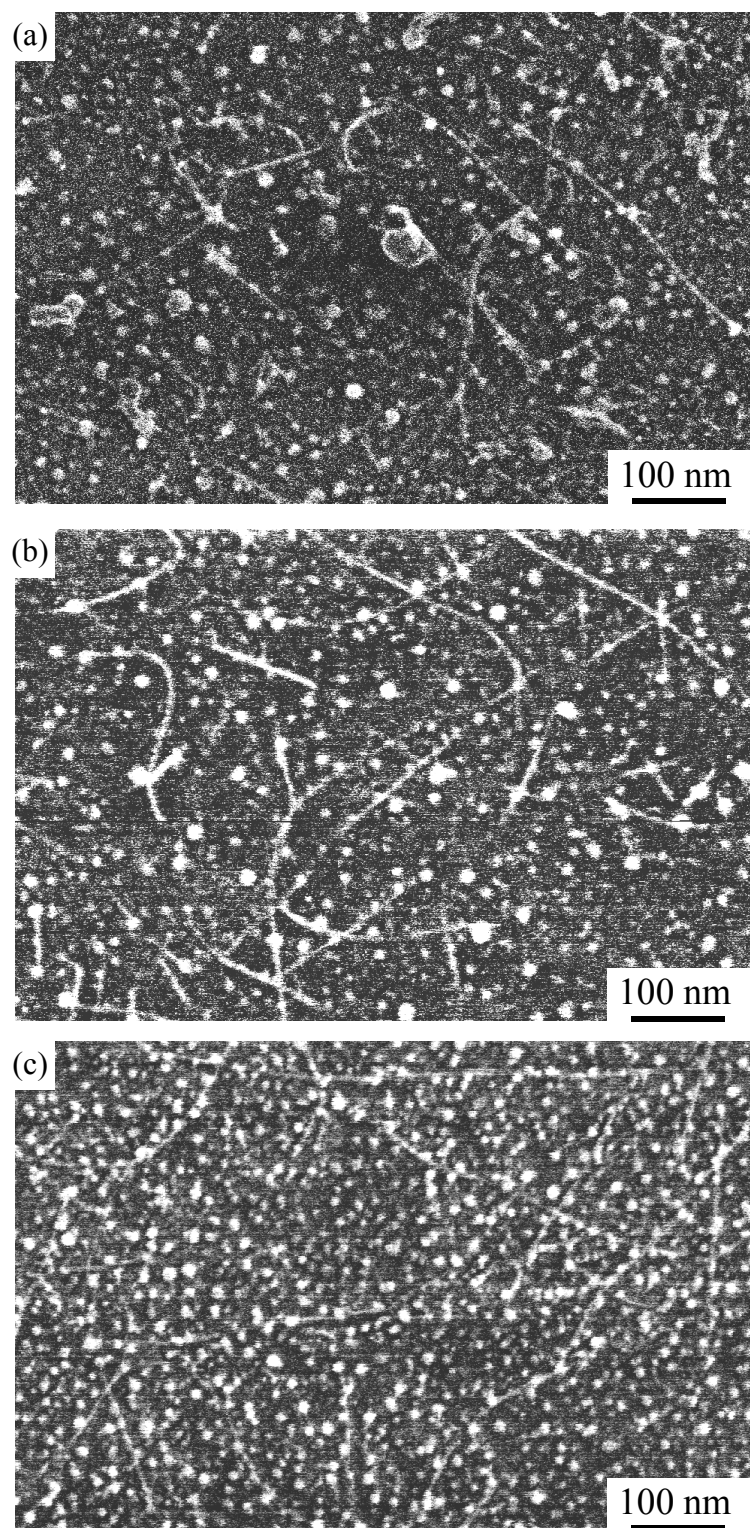


図4.3 C-HFCVD法において基板温度を変化させた試料表面のSEM像。C-フィラメント温度は1500°C、成長時間は30 minでありC₂H₅OHの成長時圧力は110 Pa。基板温度は(a) 600°C、(b) 700°C、および(c) 800°C。

図 4.4 はこれらの試料をラマン分光により観察し、得られたラマンスペクトルである。いずれの基板温度においても 1590 cm^{-1} 付近に強い G-band、 1350 cm^{-1} 付近に弱い D-band、 $100\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域に多くの RBM ピークが確認できる。つまり C-フィラメントを用いることで、アルコール種を炭素供給源とした HFCVD 法においても、SWCNT の成長が確認できた。しかし、後述する hot wall 型 CVD 法により成長した SWCNT の成長量および他の研究グループから報告されているような熱 CVD 法による CNT の成長量[4.6,7]と比較すると、同じ基板温度における SWCNT 成長量は少なく、アルコールを活性な状態にし、効率よく SWCNT 成長をしているとはいえない。

ここで注目すべきことは、W-フィラメントを用いた場合には試料表面に Co 微粒子が観察できなかったことに対して、C-フィラメントを用いた場合には Co 微粒子が試料表面に確認できたことである。つまり、W-フィラメントを用いた場合には、触媒表面が WO_3 によって被覆されてしまい CNT 成長が進まなかったのに対して、C-フィラメントを用いた場合には、成長条件の最適化を図ることで、SWCNT 成長を促進できると考えた。

4.2.3 フィラメント材料の違いによる反応の違い

炭化水素を炭素供給源として用いた HFCVD 法による CNT の成長においては、通常熱フィラメントとしては W-フィラメントを用いる。 CH_4 や C_2H_4 などの炭化水素を効率よく分解し、堆積物の成長を促進することが、CVD によるダイヤモンドおよび CNT 成長において実証されているからである[4.8,9]。しかし、本章で行う実験のように、炭素供給源としてアルコールを用いる場合、炭化水素を炭素供給源とした場合には起きなかった重大な問題が起こる。それはアルコール分子中に存在する酸素原子に起因したフィラメントの酸化である。熱フィラメントは高温を維持する必要がある、炭化水素の場合には 1300°C 以上、原料の熱分解に十分な効果を発揮するためには 1500°C 以上の温度が必要となる[4.10]。しかし WO_3 の融点は 1473°C と比較的低い。Li 等の報告によると、フィラメント温度 $950^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ においても WO_3 ナノロッドの形成が可能であるため[4.5]、CNT の成長中に高温に保っている W-フィラメントが酸化した場合、タングステン酸化物の試料表面への堆積も十分に考えられる。

今回の実験の場合、W-フィラメントによって分解されたアルコール中の酸素に起因

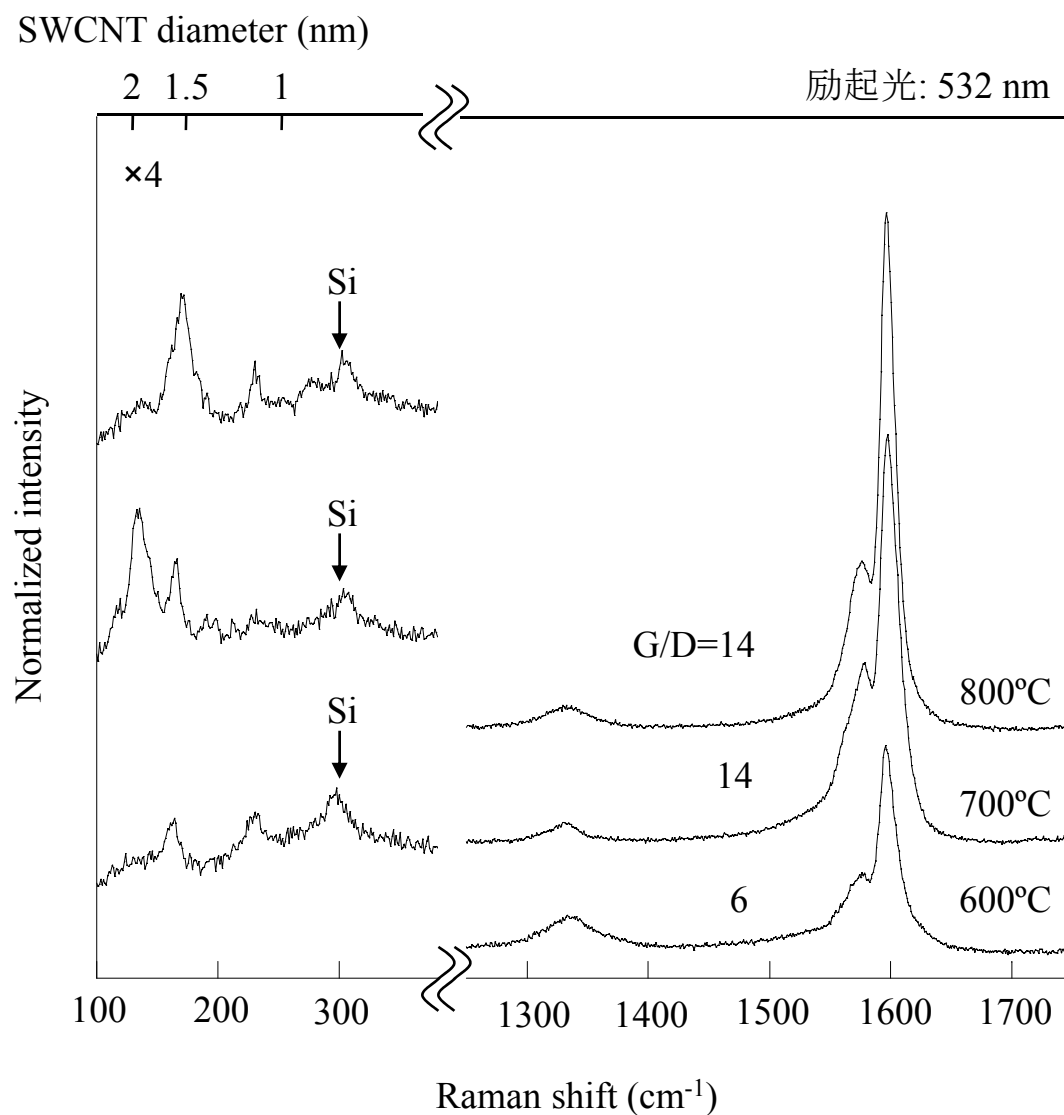


図4.4 C-HFCVD法において基板温度を変化させた試料表面のラマンスペクトル。C-フィラメント温度は1500°C、成長時間は30 minでありC₂H₅OHの成長時圧力は110 Pa。基板温度は600°C、700°C、および800°C。ラマン分光における励起光波長は532 nm。

した分子またはイオン種など(例えば OH ラジカル)により、W-フィラメント表面が CNT 成長プロセス中に酸化されたと考えられる。このとき、フィラメントは 1500°C という高温に保たれていたために、W-フィラメントから WO_3 の蒸着という形で、非常に多くのタングステン酸化物が試料表面に堆積し、試料表面にある Co 表面は完全に被覆されてしまった。CNT 形成における触媒反応は Co 表面で起きるため、その表面が完全に被覆されてしまった場合には、それ以上 CNT の成長が起きないと考えられる。つまり、炭素原料もしくは成長雰囲気によっては、HFCVD 法においてフィラメント材料の最適化が必要であるということがわかり、その代替材料として C-フィラメントは非常に有用であると考えられる。近年、スーパーグロース法と呼ばれる、微量の H_2O などの酸化剤を CNT 成長雰囲気に混入し、a-C を燃焼により除去することで高品質な SWCNT 成長を促進させる成長法が非常に注目されているが[4.11]、このスーパーグロース法に低温成長技術の一つである HFCVD 法を組み合わせるような場合にも、このようなフィラメント材料の最適化が必須と考えられる。

4.3 成長法の違いによる CNT 低温成長

4.3.1 実験方法

4.2 節と同様の手順で作製した 100 nm の SiO_2 層上に蒸着した 0.5 nm の Co を触媒として、実験を行った。試料を石英製の hot wall 型 CVD 成長装置(基底真空度: $<1 \times 10^{-3}$ Pa)または CNT 成長チャンバ(基底真空度: $<1 \times 10^{-5}$ Pa)に搬送した後に、hot wall 型 CVD、cold wall 型 CVD、そして cold wall 型の C-HFCVD による CNT 成長を行った。まず、4.2 節では行わなかった H_2/N_2 混合ガス雰囲気($\text{H}_2:\text{N}_2=3:97$ 、流量: 100 sccm)での 500°C、30 min の熱処理を行い、Co 表面を還元した。その後、 CH_3OH をアルコール種として CNT 成長を行った。基板温度は 500°C、600°C、700°C、および 800°C とし、成長時間は 30 min であった。C-HFCVD 法の場合、C-フィラメント温度は 1700°C で行った。また、成長中はキャリアガスを用いずにアルコール種を導入し、成長雰囲気は 200 Pa を保って実験を行った。

成長した CNT 試料について、SEM により CNT の垂直成長平均長さを、TEM やラマン分光により SWCNT の直径分布や純度を見積もった。

4.3.2 各種成長法による CNT 成長

CVD 法は大きく分けて 2 種類存在し、装置全体をヒーターなどで高温にする hot wall 型 CVD 法と、試料のみを高温にし、可能な限り表面反応のみで成長を行う cold wall 型 CVD 法がある。さらに cold wall 型 CVD 法にはさらに多くの成長法に分類が可能であり、前節で説明した W-フィラメントもしくは C-フィラメントを用いた HFCVD 法も cold wall 型 CVD 法の一つである。

図 4.5(a)~図 4.5(d)に hot wall 型 CVD 法、図 4.6(a)~図 4.6(d)に cold wall 型 CVD 法、そして図 4.7(a)~図 4.7(d)に cold wall 型の C-HFCVD 法により 500°C、600°C、700°C、および 800°C で成長した CNT の、断面 SEM 像を示す。いずれの断面 SEM 像においても、CNT の成長が確認できる。また、後述するラマン分光の結果から、これらの CNT は SWCNT であることが確認できた。また、図 4.5 に示した hot wall 型 CVD 法により成長した SWCNT は基板温度 700°C から、図 4.7 に示した C-HFCVD 法により成長した SWCNT は基板温度 600°C から、基板表面に対して垂直に成長している。しかし hot wall 型 CVD 法および C-HFCVD 法のいずれにおいても、基板温度 800°C になると SWCNT は再び基板にランダムな成長となった。また図 4.6 に示した cold wall 型 CVD 法により成長した SWCNT は、いずれの基板温度においても基板表面に対してランダムな方向に成長している事が確認できる。今回観察された SWCNT の基板に対する垂直成長は、高密度に成長した SWCNT が他の SWCNT との相互作用により横方向の成長を阻害され、基板垂直方向に優先的に成長するために生じる。この垂直成長のメカニズムおよび断面 SEM 像から観察できる SWCNT 成長様式から、hot wall 型 CVD 法および C-HFCVD 法において、基板温度 800°C の CNT 成長の際、基板にランダムな CNT 成長であった理由は、SWCNT 密度が低いためであると考えられる。つまり断面 SEM 観察から、hot wall 型および cold wall 型 C-HFCVD 法では、基板温度 700°C までにおいて基板温度が高くなるにつれて、まず SWCNT の密度が多くなり、その後 CNT の垂直成長長さが長くなっていく。しかし基板温度がさらに高温になった場合、再び SWCNT 密度が少なくなったと考えられる。一方、cold wall 型 CVD 法では、いずれの基板温度に対しても、垂直成長するほどに CNT の密度が多くなることはなかったが、その成長量は基板温度 700°C をピークとして、一度増えた後に減っていくという傾向が観察できる。このことから cold wall 型 CVD 法においても基板温度に対す

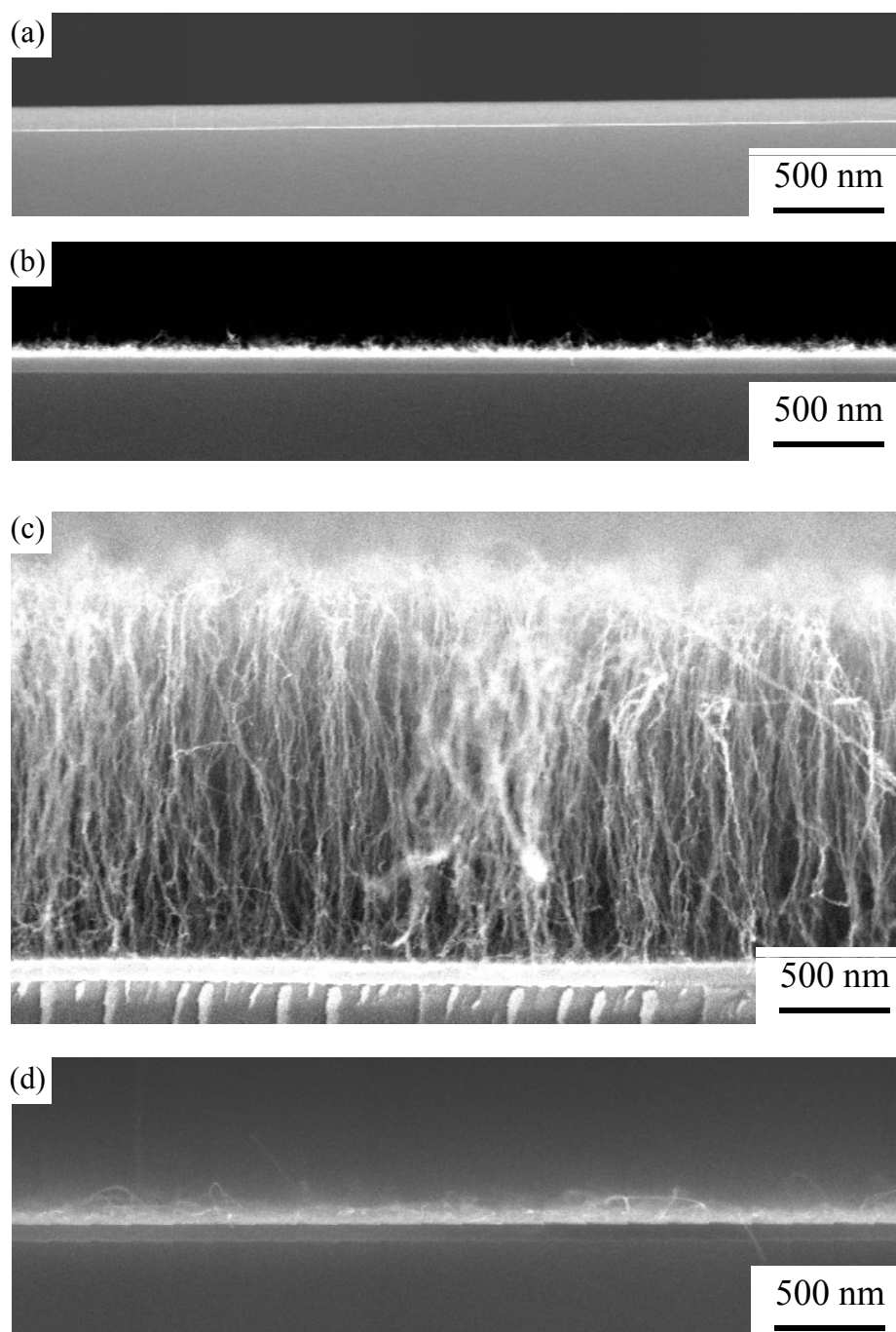


図4.5 hot wall型CVD法において基板温度を変化させた試料の断面SEM像。
500°Cで一度Coの還元を行い、 CH_3OH の成長時圧力は200 Pa、成長時間は30 min、基板温度は(a) 500°C、(b) 600°C、(c) 700°C、および(d) 800°C。

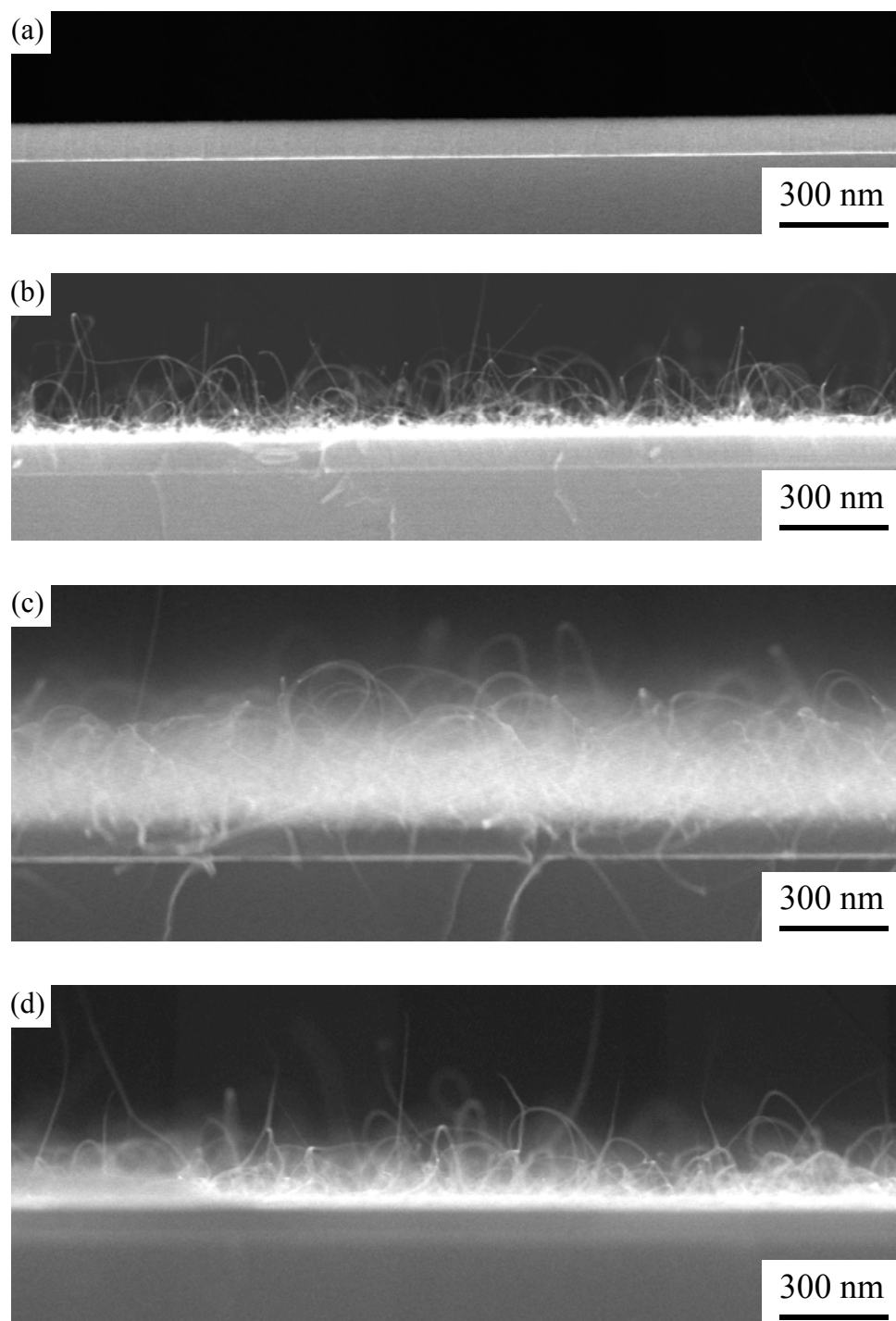


図4.6 cold wall型CVD法において基板温度を変化させた試料の断面SEM像。
500°Cで一度Coの還元を行い、 CH_3OH の成長時圧力は200 Pa、成長時間は30 min、基板温度は(a) 500°C、(b) 600°C、(c) 700°C、および(d) 800°C。

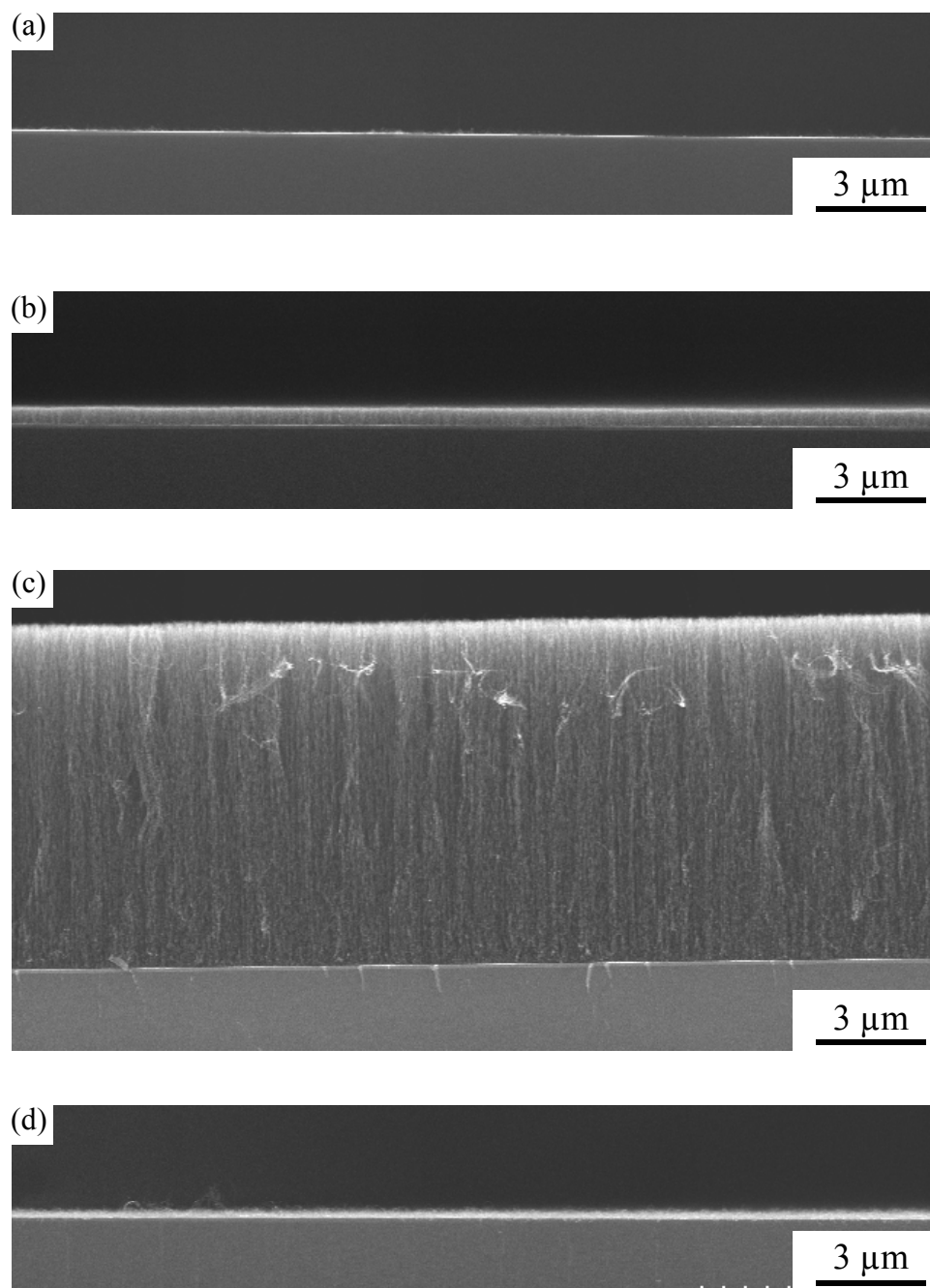


図4.7 C-HFCVD法において基板温度を変化させた試料の断面SEM像。
500°Cで一度Coの還元を行い、CH₃OHの成長時圧力は200 Pa、
成長時間は30 min、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は
(a) 500°C、(b) 600°C、(c) 700°C、および(d) 800°C。

る SWCNT の長さおよび密度変化は、hot wall 型 CVD 法および C-HFCVD 法と同様の傾向があると考えられる。

図 4.8、図 4.9、および図 4.10 に、それぞれ hot wall 型 CVD 法、cold wall 型 CVD 法、および C-HFCVD 法によって成長した CNT を、ラマン分光によって観察したスペクトルを示す。いずれの成長法においても、 1590 cm^{-1} に強い G-band、 1350 cm^{-1} に弱い D-band、そして基板温度 600°C 付近から $100\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域に多くの RBM ピークが確認でき、SWCNT が成長していることがわかる。特に C-HFCVD 法では、RBM ピークが基板温度 500°C においても観察でき、SWCNT の成長が確認できるため、他の成長法と比較して低温においても SWCNT の成長が可能な成長法であるといえる。図 4.11(a)~図 4.11(c)に、基板温度 600°C 、 700°C 、および 800°C に設定した成長プロセスで、 CH_3OH を流入する直前、すなわち CNT 成長直前でプロセスを終了した試料表面の SEM 像を示す。いずれの SEM 像においても、凝集した Co が粒状となっていることが確認できる。図 4.11(a)~図 4.11(c)より見積もった Co の平均粒径および数密度を表 4.1 に示す。Co の平均粒径は基板温度 700°C と 800°C の間で大きく変化し、またその数密度も減少していることがわかる。触媒金属の粒径が CNT の成長に強く関わることはよく知られており、hot wall 型、cold wall 型、そして C-HFCVD 法のいずれの場合にも起きた基板温度 800°C での SWCNT の成長量の減少は、この Co の平均粒径の増大と強く関連していることがわかる。Sato 等は、この 800°C における CNT 成長量の減少を、触媒金属の凝集とともにアルコール起因の OH ラジカルによるエッチングが原因であると言っている[4.12]。4.4 節において詳しく説明するが、アルコール起因の SWCNT の燃焼の影響を観察した場合、cold wall 型 CVD 法において OH ラジカルによるエッチングは考えなくてよいとわかる。しかし、図 4.7(b)および図 4.7(c)から、本質的には OH ラジカルを多く生成しない cold wall 型 CVD 法においても、CNT 成長量の減少がみられる。このことから、OH ラジカルによるエッチングによる影響と比較し、触媒金属の凝集による CNT 成長の抑制が主な要因であると考えられる。

以上より、C-HFCVD 法を用いることで、hot wall 型および cold wall 型 CVD 法と比較して低い基板温度においても SWCNT の成長、特に基板に対する垂直成長が可能であることがわかった。

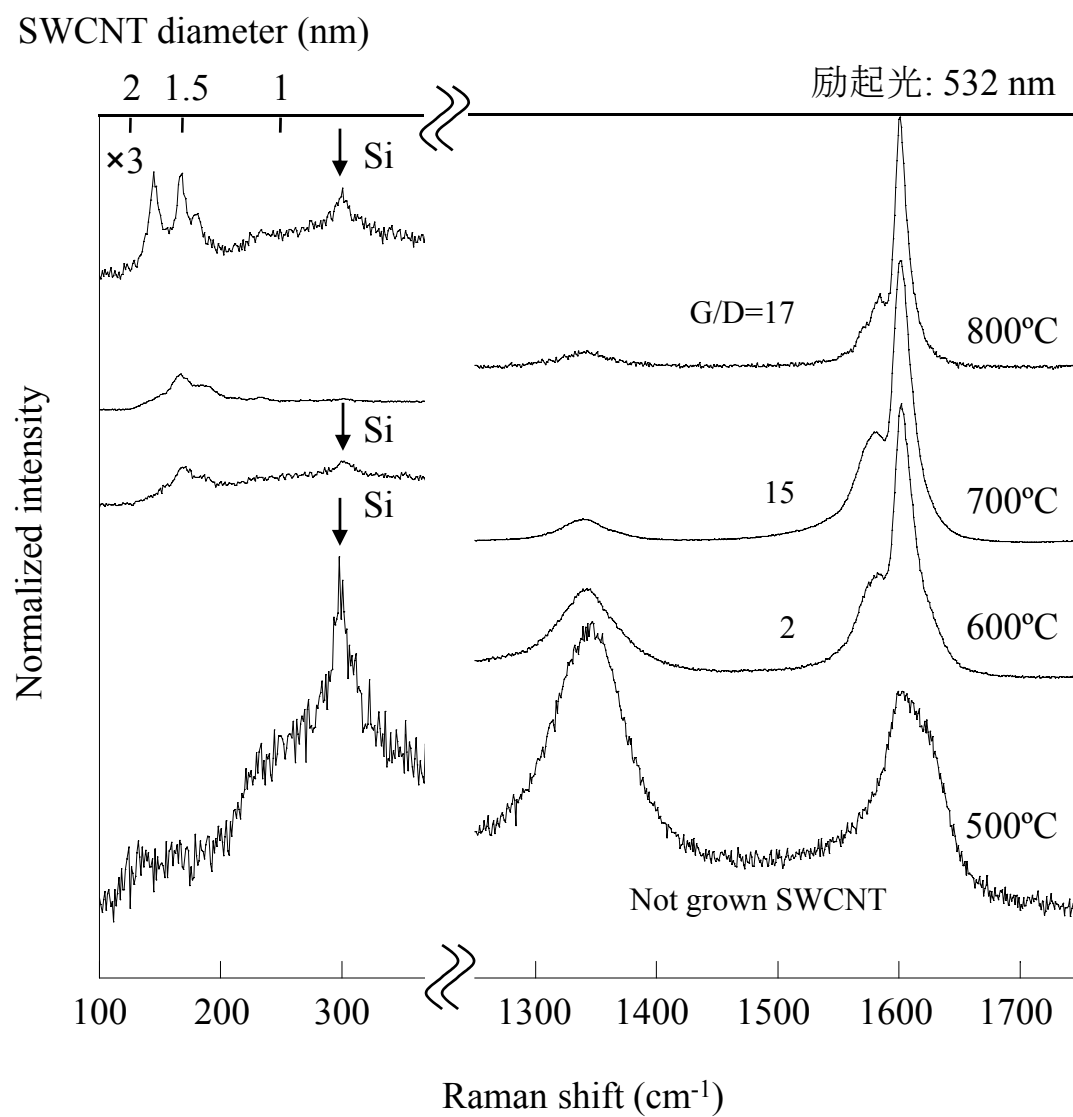


図4.8 hot wall型CVD法において基板温度を変化させた試料のラマンスペクトル。500°Cで一度Coの還元を行い、CH₃OHの成長時圧力は200 Pa、成長時間は30 min、基板温度は500°C、600°C、700°C、および800°C。励起光波長は532 nm。

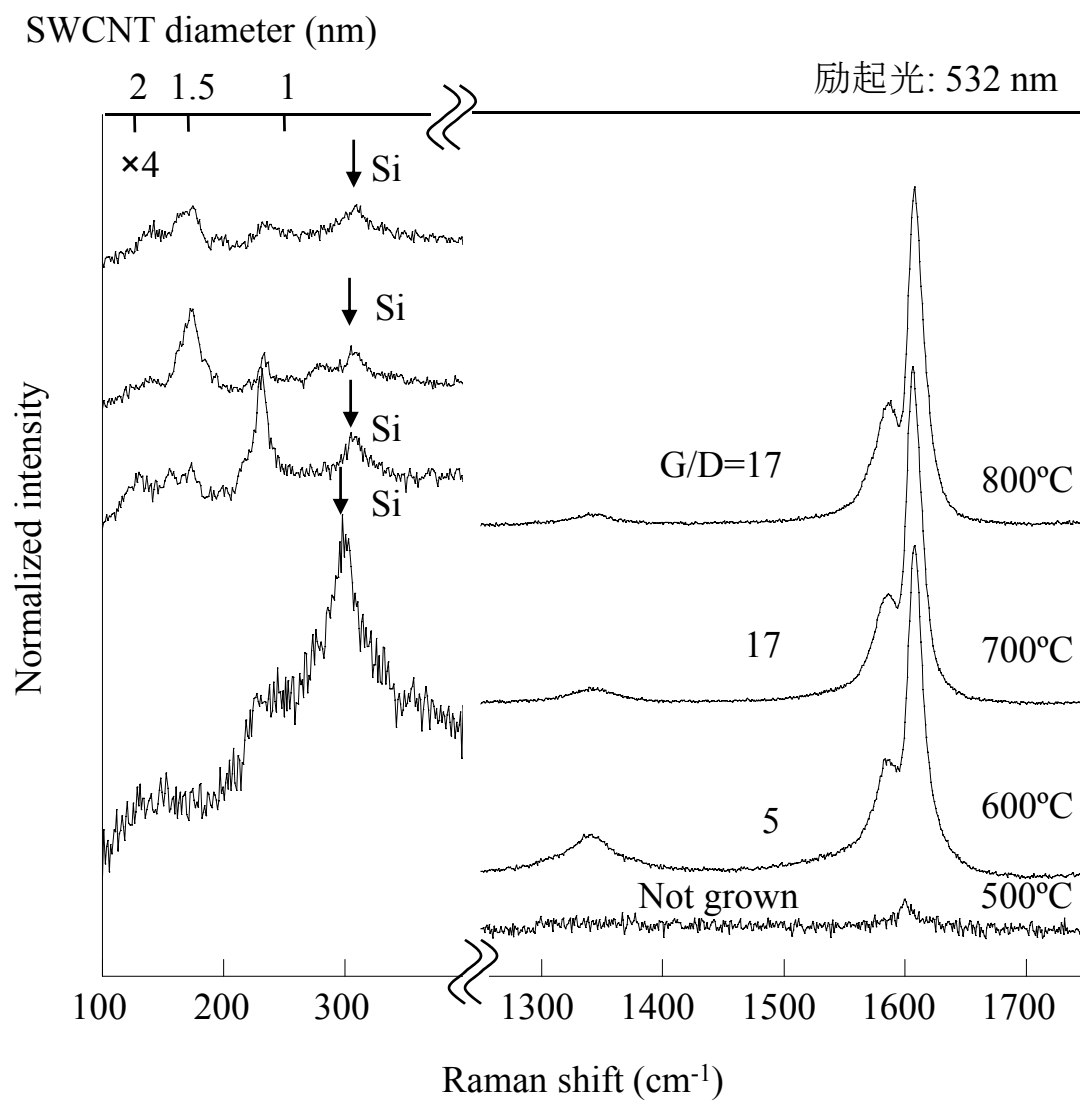


図4.9 cold wall型CVD法において基板温度を変化させた試料のラマンスペクトル。500°Cで一度Coの還元を行い、CH₃OHの成長時圧力は200 Pa、成長時間は30 min、基板温度は500°C、600°C、700°C、および800°C。励起光波長は532 nm。

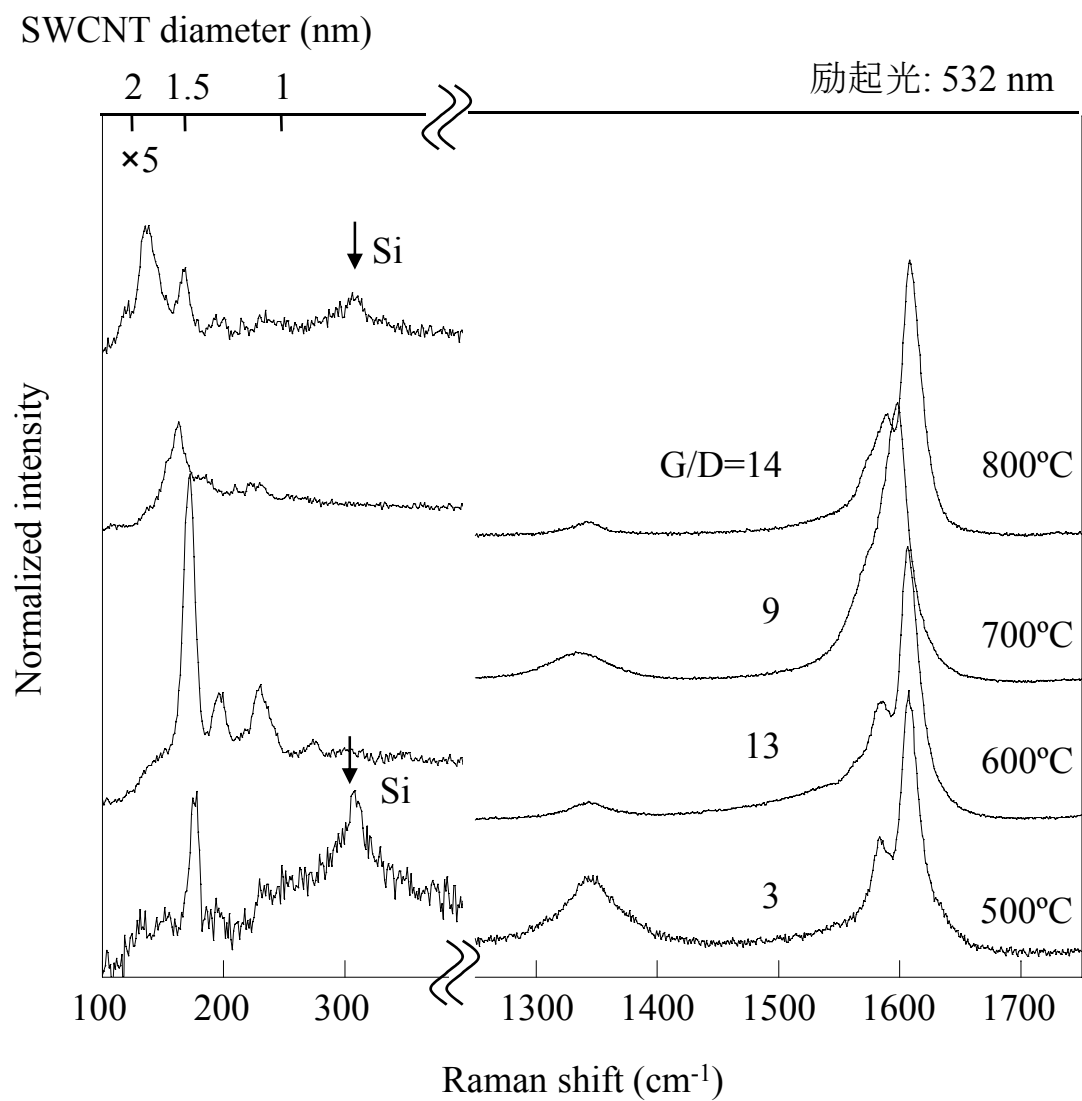


図4.10 C-HFCVD法において基板温度を変化させた試料のラマンスペクトル。500°Cで一度Coの還元を行い、CH₃OHの成長時圧力は200 Pa、成長時間は30 minで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は500°C、600°C、700°C、および800°C。励起光波長は532 nm。

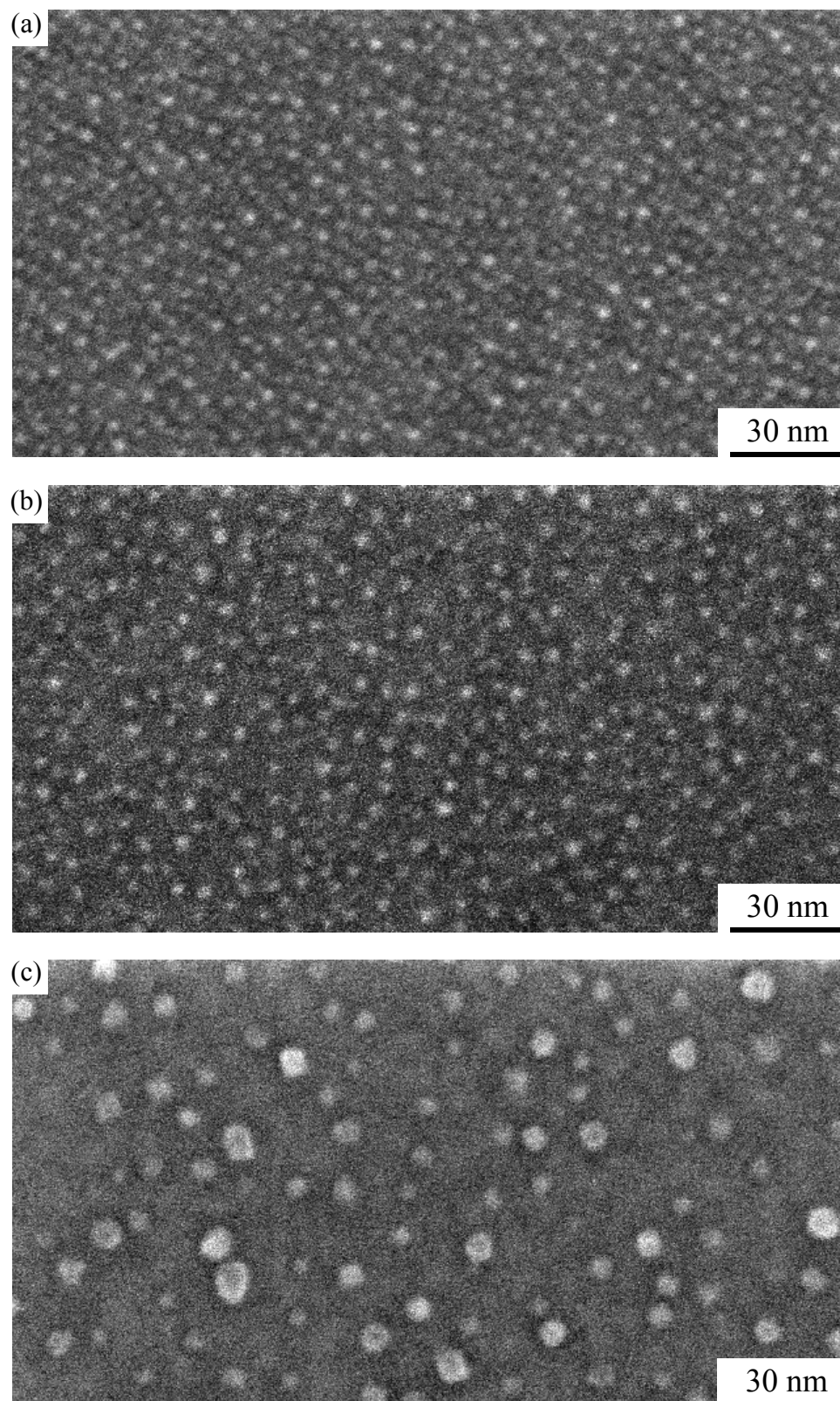


図4.11 C-HFCVD法によるSWCNT成長直前の試料表面のSEM像。500°Cで一度Coの還元を行い、C-フィラメント温度は1700°C。基板温度は(a) 600°C、(b) 700°C、および(c) 800°C。

表 4.1 C-HFCVD 法による SWCNT 成長直前の触媒金属粒径および数密度。

フィラメント温度は 1700°C。

Substrate temperature (°C)	Mean diameter of Co particles (nm)	Density of Co Particles (cm ⁻²)
600	4.0	1.3×10^{12}
700	4.3	1.2×10^{12}
800	6.5	4.1×10^{11}

4.4 各アルコール種に対する CNT 成長の依存性

4.3 節において、C-HFCVD 法を用いることにより、SWCNT 成長の促進が可能であることがわかった。本節においては、3 種類のアルコール種を用いた C-HFCVD 法による SWCNT の成長を行い、SWCNT の成長様式の変化を観察した。今回の実験において、アルコール種の変化に対する SWCNT の成長の変化を顕著に表わすために、前節においてもっとも成長量の多かった、基板温度 700°C における SWCNT の成長状態の比較を行った。

4.4.1 実験方法

4.2 節と同様の手順で熱酸化により作製した膜厚 100 nm の SiO₂ 層上に蒸着した膜厚 0.5 nm の Co を触媒として、実験を行った。試料を CNT 成長チャンバ(基底真空度: $<1 \times 10^{-5}$ Pa)に搬送した後に、C-HFCVD 法による CNT 成長を行った。まず、H₂/N₂ 混合ガス(H₂:N₂=3:97、流量: 100 sccm)雰囲気で 500°C、30 min の熱処理で Co を還元した。その後、CH₃OH、C₂H₅OH、および 2-C₃H₇OH をアルコール種として、CNT 成長を行った。基板温度は 700°C、C-フィラメント温度は 1500°C または 1700°C、成長時間は 1 min から 75 min であった。また、成長中はキャリアガスを用いずにアルコール種を導入し、成長雰囲気は 200 Pa を保って実験を行った。

成長した CNT 試料について、断面 SEM を用いて CNT の垂直成長平均長さを、TEM やラマン分光により SWCNT の直径分布や純度を見積もった。

4.4.2 アルコール種の違いによる CNT 成長様式の変化

図 4.12(a)~図 4.12(e)は CH_3OH をアルコール種として用い、SWCNT の成長を行った試料の断面 SEM 像である。成長時間はそれぞれ 1 min、3 min、15 min、30 min、および 75 min であり、フィラメント温度は 1700°C である。いずれの場合においても、基板に対して垂直に、CNT が成長している事がわかる。Maruyama 等は、アルコール CVD 法における SWCNT 成長の潜伏時間は非常に短く、15 sec においても十分に SWCNT が成長していることを確認しており[4.7]、今回の結果はそれと一致している。後述する TEM 像およびラマンスペクトルから、これらの CNT は主に SWCNT であることが確認できた。図 4.12(a)~図 4.12(e)から、SWCNT の一連の成長の様子は以下のようになっている。まず成長時間 15 min までは SWCNT が時間に対して連続的に成長し、その後、触媒の失活によって SWCNT 成長が飽和した。ここで注目すべきこととして、さらにその後、わずかではあるが SWCNT の長さが短くなっていくことが確認できる。

図 4.13(a)~図 4.13(d)は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、図 4.14(a)~図 4.14(d)は $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ をそれぞれアルコール種として用いて CNT の成長を行った試料の、断面 SEM 像である。成長時間は 3 min、15 min、30 min、および 75 min である。いずれのアルコール種および成長時間に対しても、 CH_3OH の場合と同様に、基板に対して垂直に CNT が成長し、また SWCNT 成長の潜伏時間は非常に短いことが確認できる。後述する TEM 像およびラマンスペクトルの結果から、これらは主に、SWCNT が成長していることがわかった。ここで $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ をアルコール種とした一連の成長の場合、 CH_3OH をアルコール種として用いた場合と違い、成長時間 75 min に至っても触媒失活が起きず、成長時間に対して連続的に CNT が成長し、また負の成長も起きていないことがわかる。

図 4.15 は、図 4.12~図 4.14 の断面 SEM 像から見積もった SWCNT 平均長さを、成長時間に対してプロットしたグラフである。また、グラフ中にはフィラメント温度 1500°C の結果も同時にプロットをしている。図 4.15 から、いずれのアルコール種に対しても、フィラメント温度が高くなるほど SWCNT の成長長さが長くなることがわかる。また、フィラメント温度を変えた場合においても、 CH_3OH を用いた場合は、触媒失活による成長の飽和およびその後の負の成長が見られる。一方、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ および $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用いた場合は、触媒失活および負の成長が起きず、成長時間に対してほぼ線形に SWCNT が成長する。

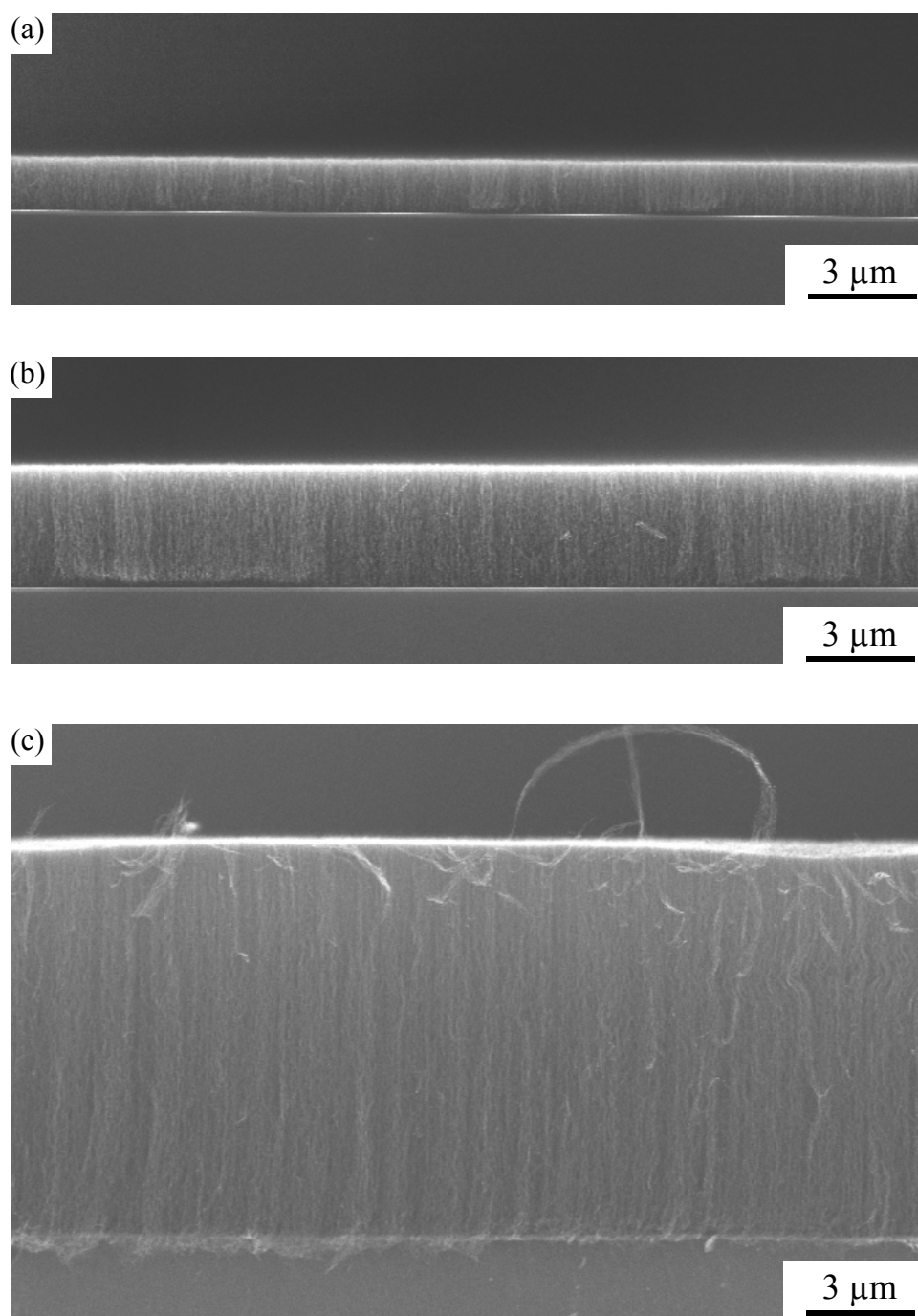


図4.12 CH_3OH をアルコール種としたC-HFCVD法により成長したSWCNTの断面SEM像。500°Cで一度Coの還元を行い、 CH_3OH の成長時圧力は200 Paで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は700°C、成長時間は(a) 1 min、(b) 3 min、および(c) 15 min。

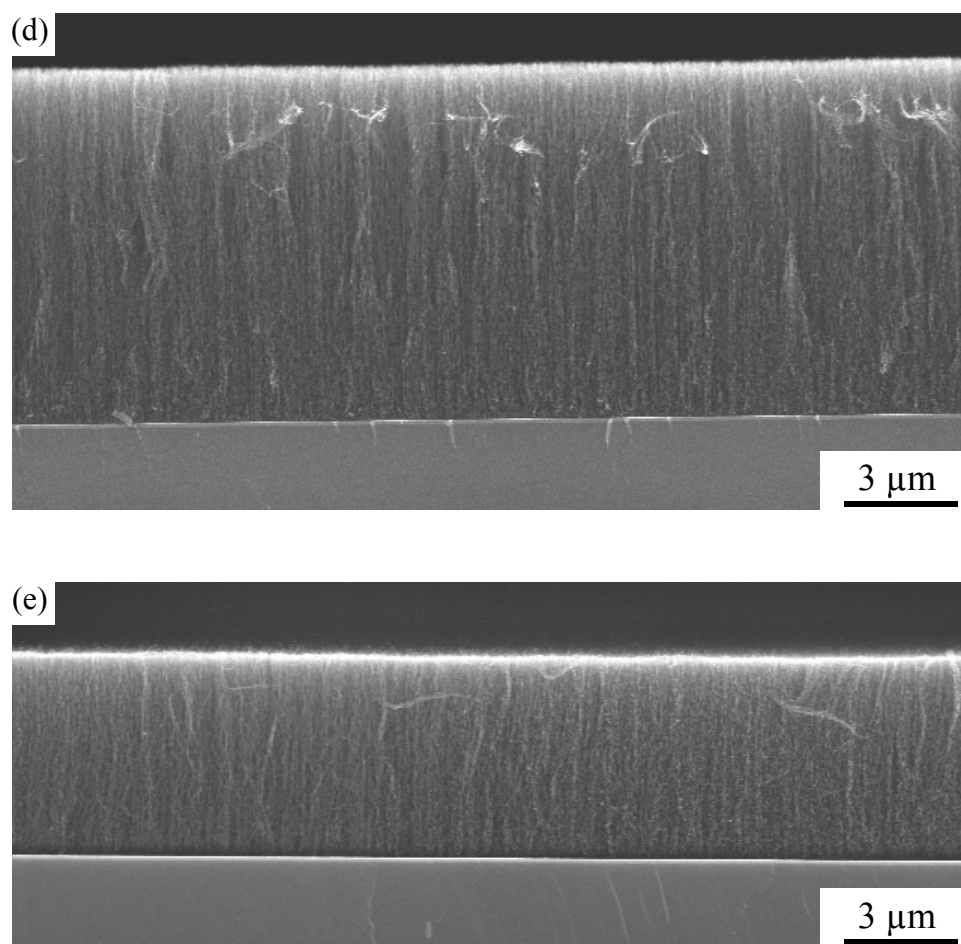


図4.12 CH_3OH をアルコール種としたC-HFCVD法により成長したSWCNTの断面SEM像。500°Cで一度Coの還元を行い、 CH_3OH の成長時圧力は200 Paで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は700°C、成長時間は(d) 30 minおよび(e) 75 min。

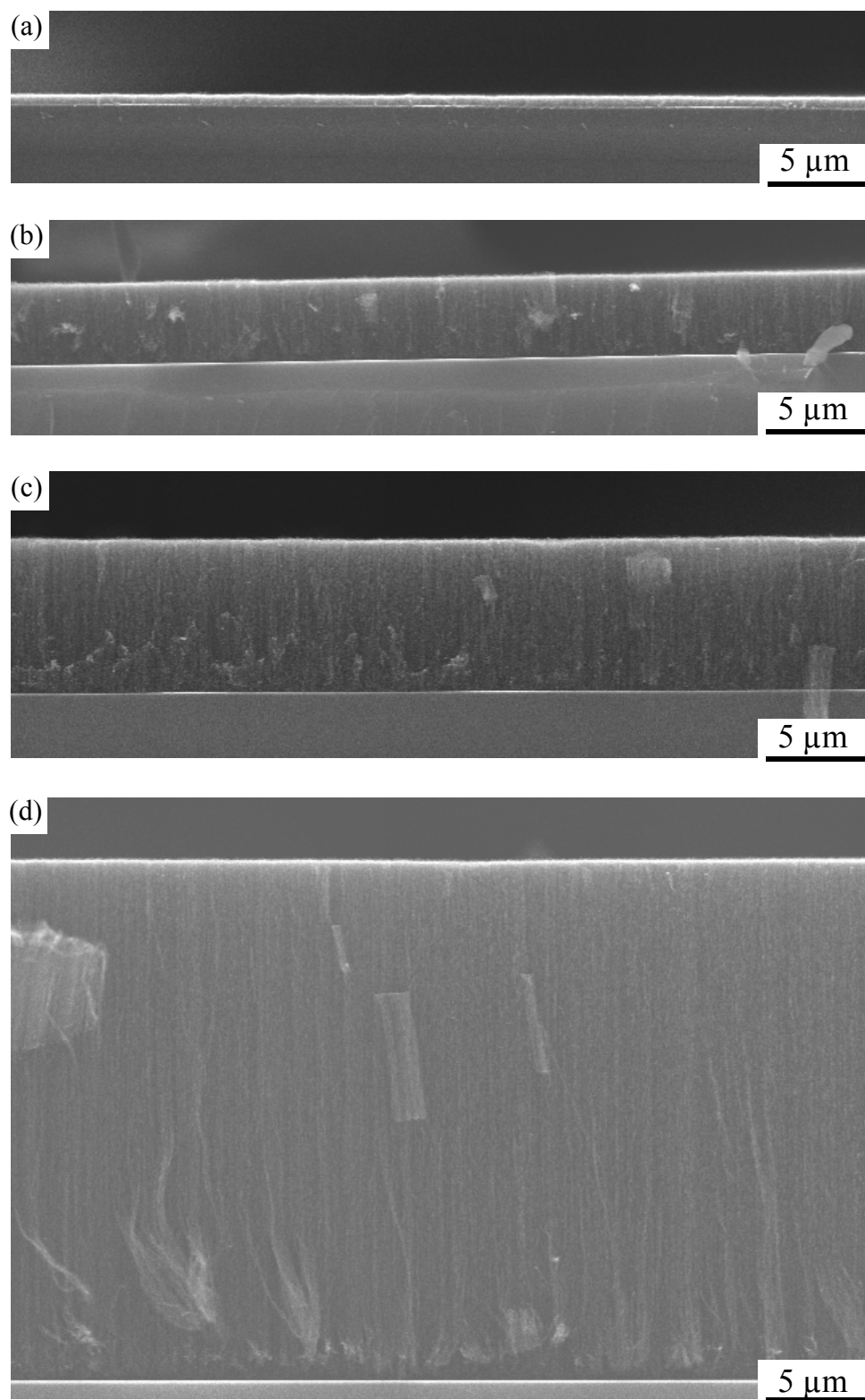


図4.13 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ をアルコール種としたC-HFCVD法により成長したSWCNTの断面SEM像。500°Cで一度Coの還元を行い、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の成長時圧力は200 Paで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は700°C、成長時間は(a) 3 min、(b) 15 min、(c) 30 min、および(d) 75 min。

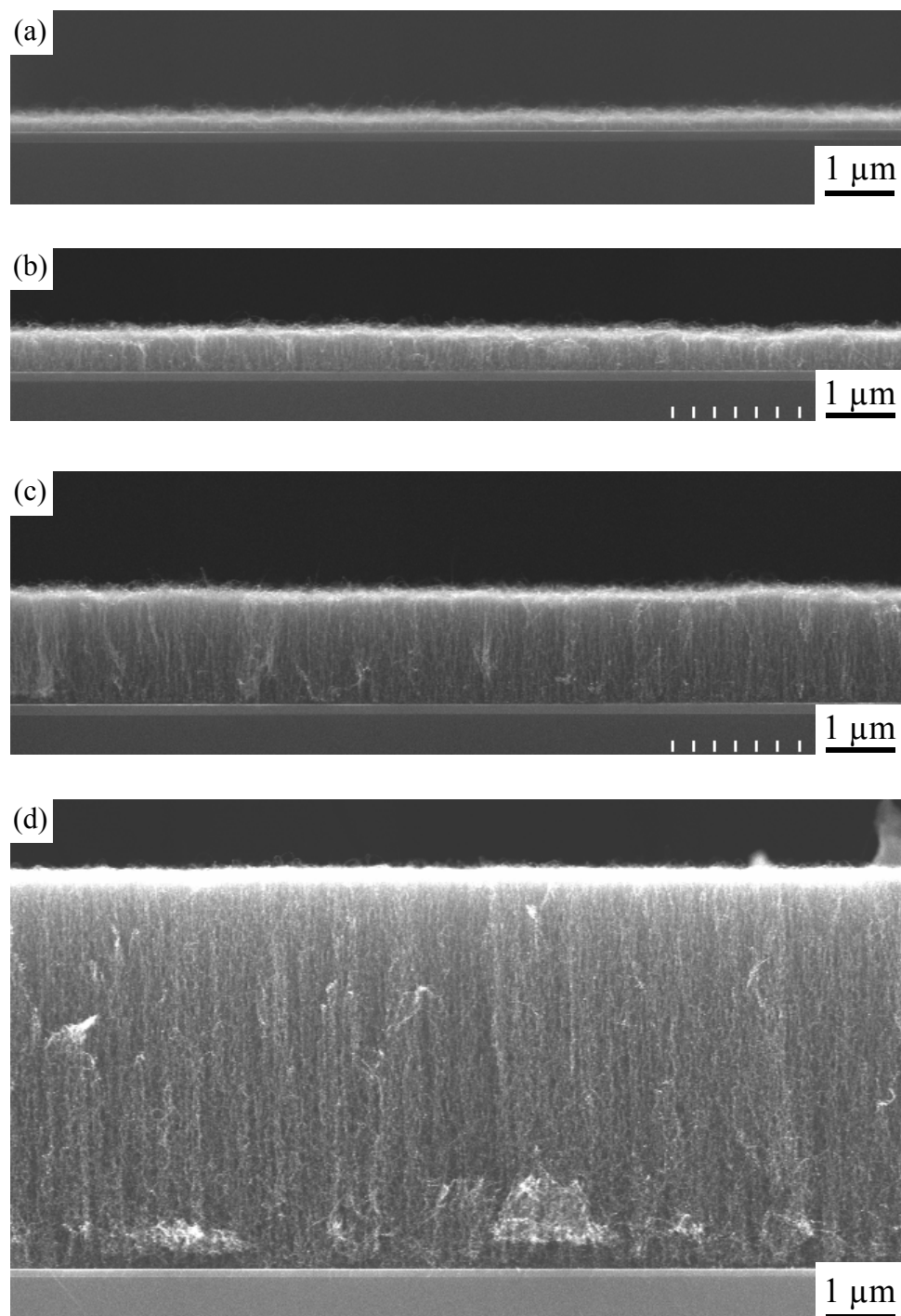


図4.14 2-C₃H₇OHをアルコール種としたC-HFCVD法により成長したSWCNTの断面SEM像。500°Cで一度Coの還元を行い、2-C₃H₇OHの成長時圧力は200 Paで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は700°C、成長時間は(a) 3 min、(b) 15 min、(c) 30 min、および(d) 75 min。

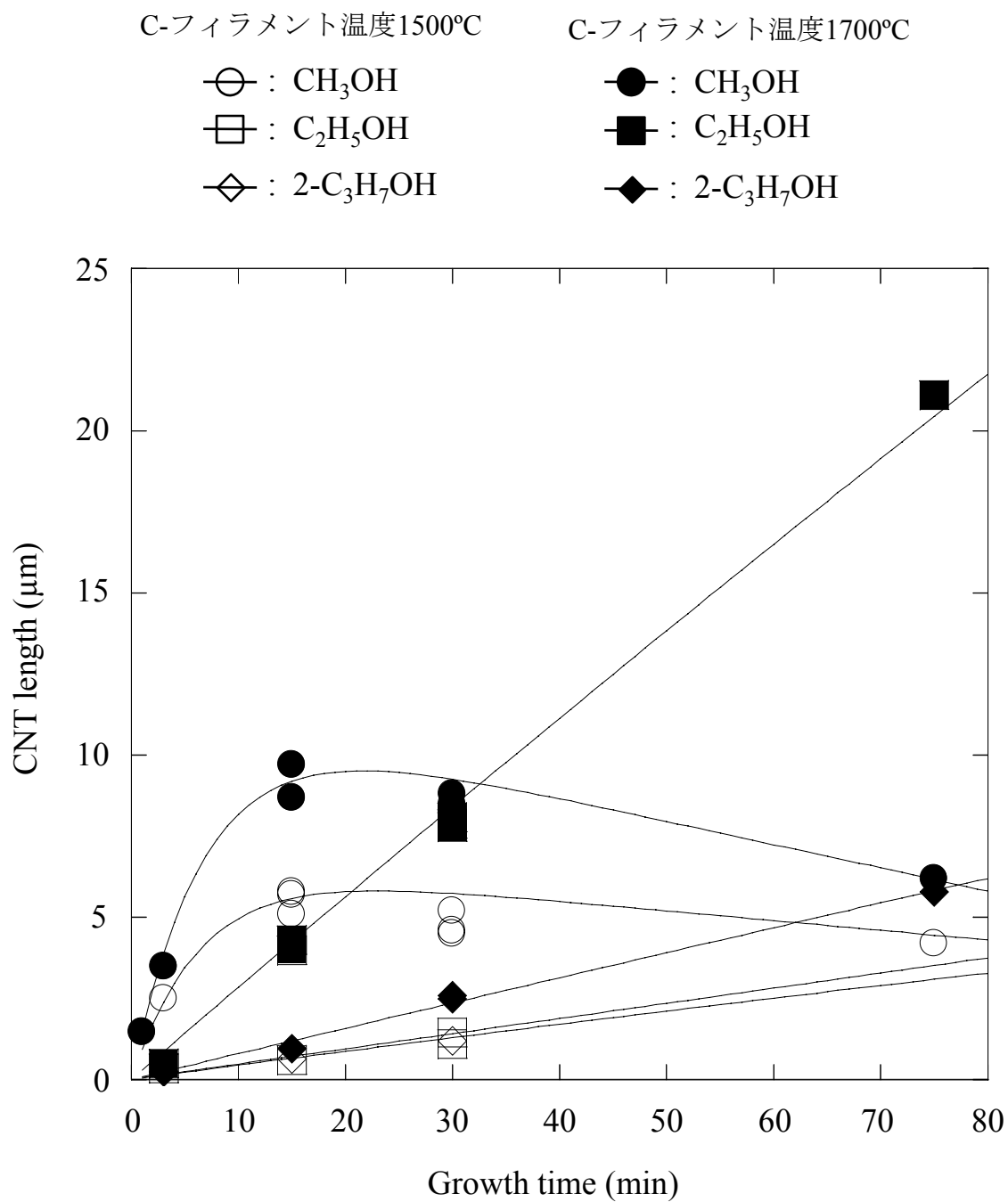


図4.15 各アルコール種を原料としたC-HFCVD法により成長したSWCNTの成長時間に対する成長長さの関係。基板温度は700°Cで、フィラメント温度は1500°Cおよび1700°C。

図 4.15 から、アルコール種の分子量が小さいもの、つまり CH_3OH がもっとも初期成長速度が速く、ついで $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ そして $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ となっていることがわかる。また、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ および $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ の場合、成長時間に対してほぼ線形に成長していることが確認でき、触媒の寿命が今回の成長時間領域と比較して、非常に長いことが考えられる。それと比較して、 CH_3OH を用いた場合には、15 min 程度の成長時間で触媒は失活してしまった。ここで $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ をアルコール種として用いた場合、 CH_3OH での飽和長さ以上に成長していること、およびフィラメント温度の変化に対して CH_3OH の飽和長さがわずかではあるが変化していることが、図 4.15 から確認できる。

ここで CNT 成長の飽和は、以下のことが要因と考えられる。まず触媒金属表面の酸化もしくは a-C の付着により pure な触媒金属表面露出面積が減少し、触媒表面における炭化水素種との反応が抑制された場合が考えられる。また、触媒金属が CNT 先端ではなく SiO_2 層上に残って成長するような根本成長の場合には、CNT 膜中を炭化水素種が拡散する必要があるが、今回のように十分に長くなった場合には、炭化水素種の CNT 間の拡散が抑制された場合も考えられる。これらの可能性のうち、今回の結果では、pure な触媒金属の表面露出面積の減少が CNT 成長の飽和の原因であると示唆している。それは、飽和現象にアルコール種依存性があるからである。

図 4.16、図 4.17、および図 4.18 は、フィラメント温度 1700°C でそれぞれ CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、および $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用いて CNT を成長した試料をラマン分光により測定して得たラマンスペクトルである。いずれのアルコール種および成長時間に対しても 1590 cm^{-1} に強い G-band、 1350 cm^{-1} に弱い D-band、そして $100\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$ の領域に多くの RBM ピークが確認でき、今回高密度に垂直成長した CNT は、主に SWCNT であることがわかる。図 4.16~図 4.18 中に、このラマンスペクトルから求めた G/D をそれぞれ示した。

図 4.19(a)および図 4.19(b)は、図 4.16~図 4.18 において観測された RBM ピークの内、SWCNT 直径 1.1 nm のものに対する 1.5 nm のものの面積強度比、および G/D の成長時間依存を示すグラフである。また、図 4.19 中には、今回示さなかった C-フィラメント温度 1500°C の結果も、同時にプロットしてある。まず G/D について見ると、図 4.19(b)から、いずれのアルコール種を用いた場合においても、成長時間の変化に対して G/D の大きな変化は見られなかった。しかし、 CH_3OH を用いて成長した SWCNT

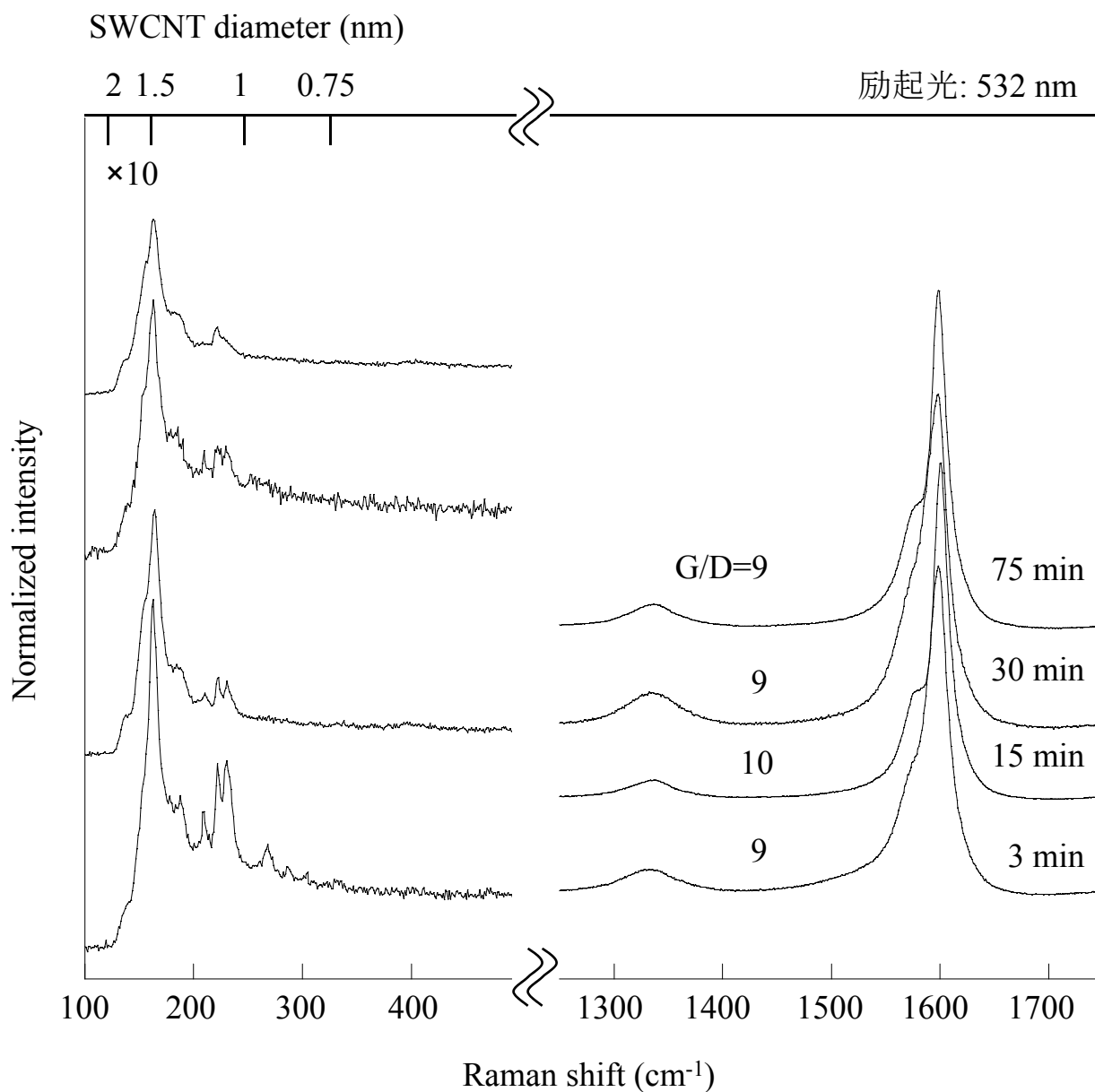


図4.16 CH_3OH をアルコール種としたC-HFCVD法により成長したSWCNTのラマンスペクトル。500°Cで一度Coの還元を行い、 CH_3OH の成長時圧力は200 Paで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は700°C、成長時間は1 min、3 min、15 min、30 min、および75 min。

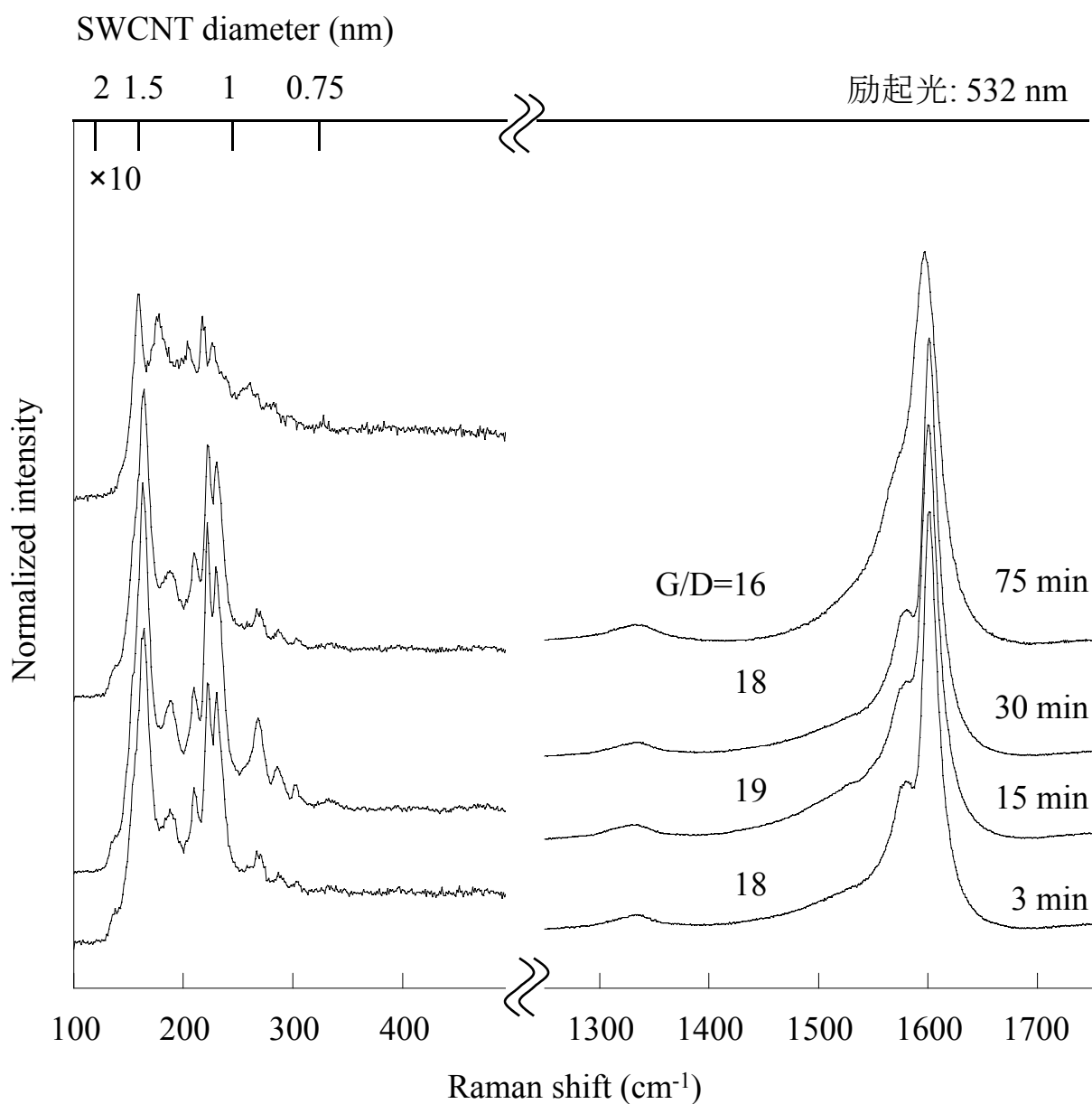


図4.17 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ をアルコール種としたC-HFCVD法により成長したSWCNTのラマンスペクトル。500°Cで一度Coの還元を行い、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の成長時圧力は200 Paで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は700°C、成長時間は3 min、15 min、30 min、および75 min。

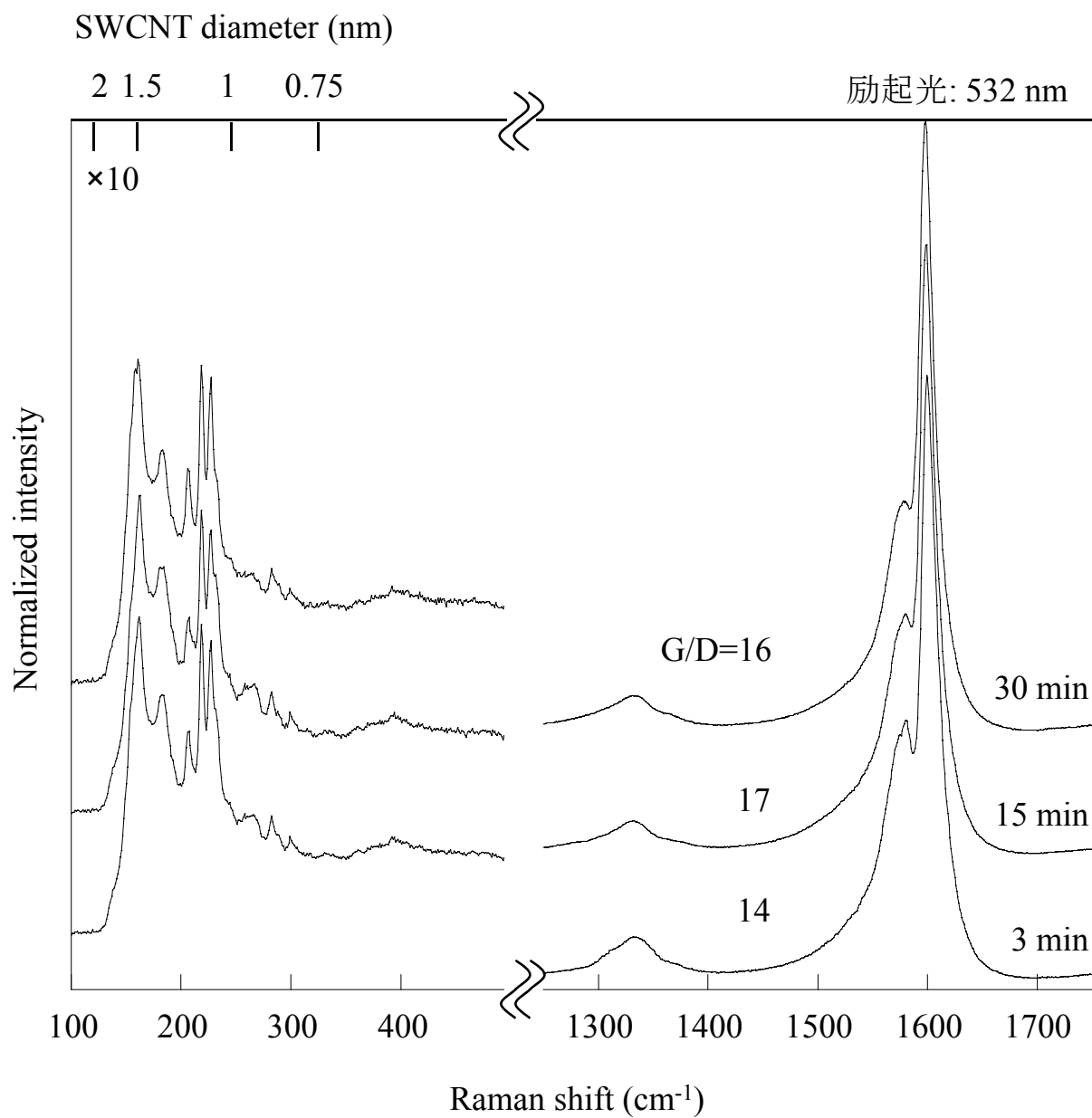


図4.18 2-C₃H₇OHをアルコール種としたC-HFCVD法により成長したSWCNTのラマンスペクトル。500°Cで一度Coの還元を行い、2-C₃H₇OHの成長時圧力は200 Paで、C-フィラメント温度は1700°C、基板温度は700°C、成長時間は3 min、15 min、および30 min。

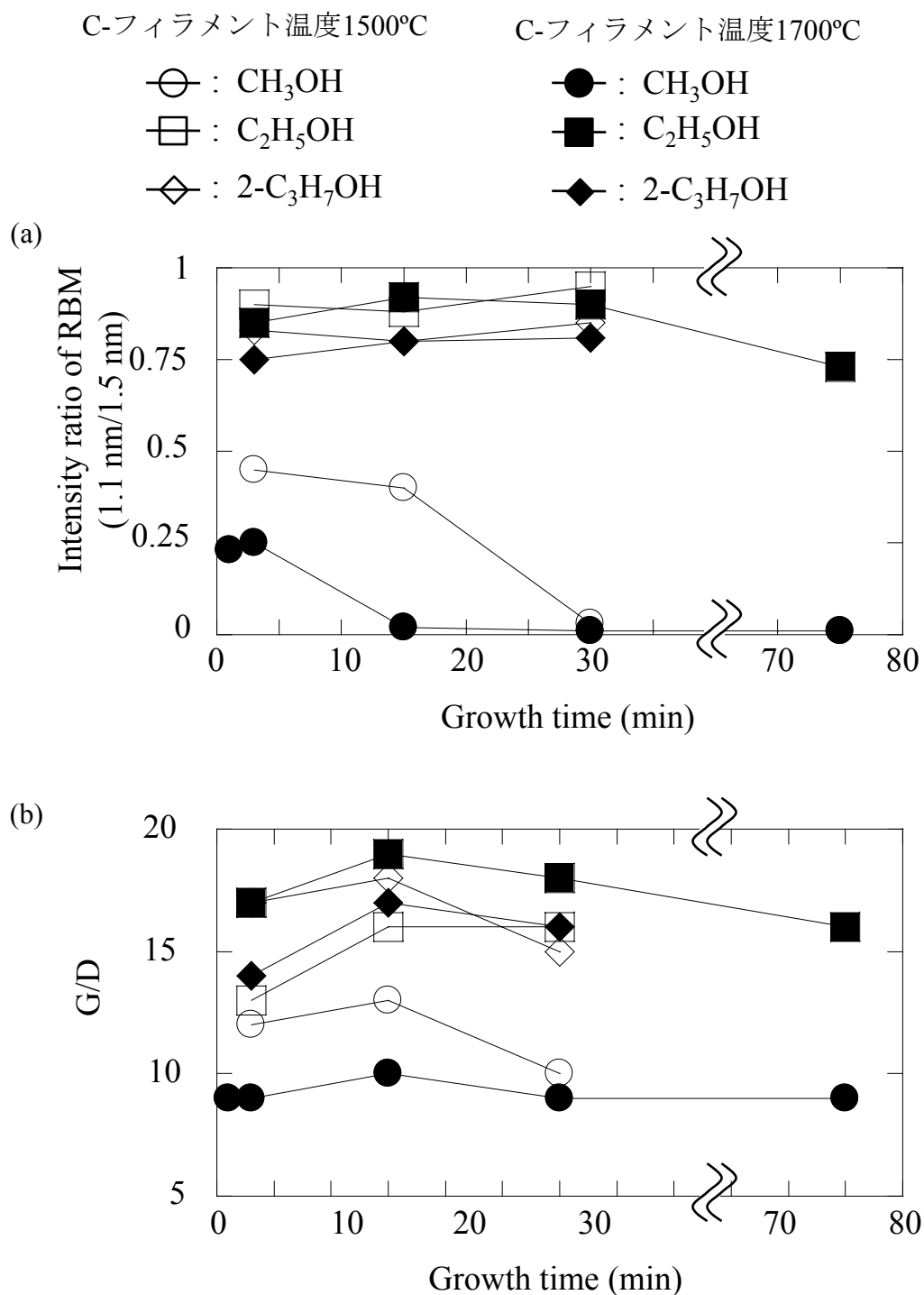


図4.19 各アルコール種を原料としたC-HFCVD法により成長したSWCNTの成長時間に対する(a) RBM面積強度比(1.1 nm/1.5 nm)および(b) G/D。基板温度は700°Cで、フィラメント温度は1500°Cおよび1700°C。

の G/D の値は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ および $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用いて成長した SWCNT の値と比較して小さいため、 CH_3OH から成長した SWCNT は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ から成長した SWCNT と比較して、graphite 構造に欠陥が多いことまたは SWCNT 側面において a-C 付着が多いことを示唆している。次に図 4.19(a)の RBM ピークの面積強度比に着目すると、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ をアルコール種として用いた場合には、フィラメント温度 1500°C および 1700°C のいずれの場合にも、CNT 成長時間の変化に対して、面積強度比に大きな変化は見られない。この結果は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 雰囲気において、どの直径の SWCNT も安定に存在していることを示唆している。しかし、 CH_3OH をアルコール種として用いた場合には、フィラメント温度 1500°C および 1700°C のいずれの場合においても、CNT 成長時間の増大と共に、面積強度比が小さくなっていくことがわかる。この結果は、より小さな直径をもつ SWCNT が優先的に燃焼もしくはエッチングされて消失していること、または非常に多くの欠陥が導入されていることを意味する。つまり CH_3OH を用いる成長で、特にフィラメントなどによりガス種が活性化されたような場合の雰囲気では、SWCNT は比較的不安定になり、欠陥の導入や燃焼などの反応が起きると考えられる。

図 4.20、図 4.21、および図 4.22 は、それぞれ CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、そして $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用い、基板温度 700°C 、成長時間 75 min、そしてフィラメント温度を 1700°C にした条件のもとに実験を行い、基板に対して垂直に成長した CNT の TEM 像である。この TEM 観察試料を作製するにあたっては、基板に対して垂直に成長した CNT に、TEM 観察用マイクログリッドを直接こすりつけるという作業を行っただけである。図 4.20~図 4.22 の TEM 像から、いずれのアルコール種に対しても、主に SWCNT が成長していることがわかる。またいずれのアルコール種においても、精製工程を行っていないにもかかわらず、その表面には a-C などの副生成物がほとんど付着していないこともわかる。ラマン分光の結果から、 CH_3OH において他のアルコール種と比較して欠陥が多いことが予想されたが、今回の TEM 観察においてとくに目立った欠陥は見られなかった。このことから、導入された欠陥は点欠陥的なものが主であるために、さらに高分解な TEM 観察およびフーリエ変換などを用いないと観察できないものであると考えられる。つまり本研究の CNT の成長では、特に $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用いることで、高品質な SWCNT の成長を達成していることがわかった。図 4.20~図

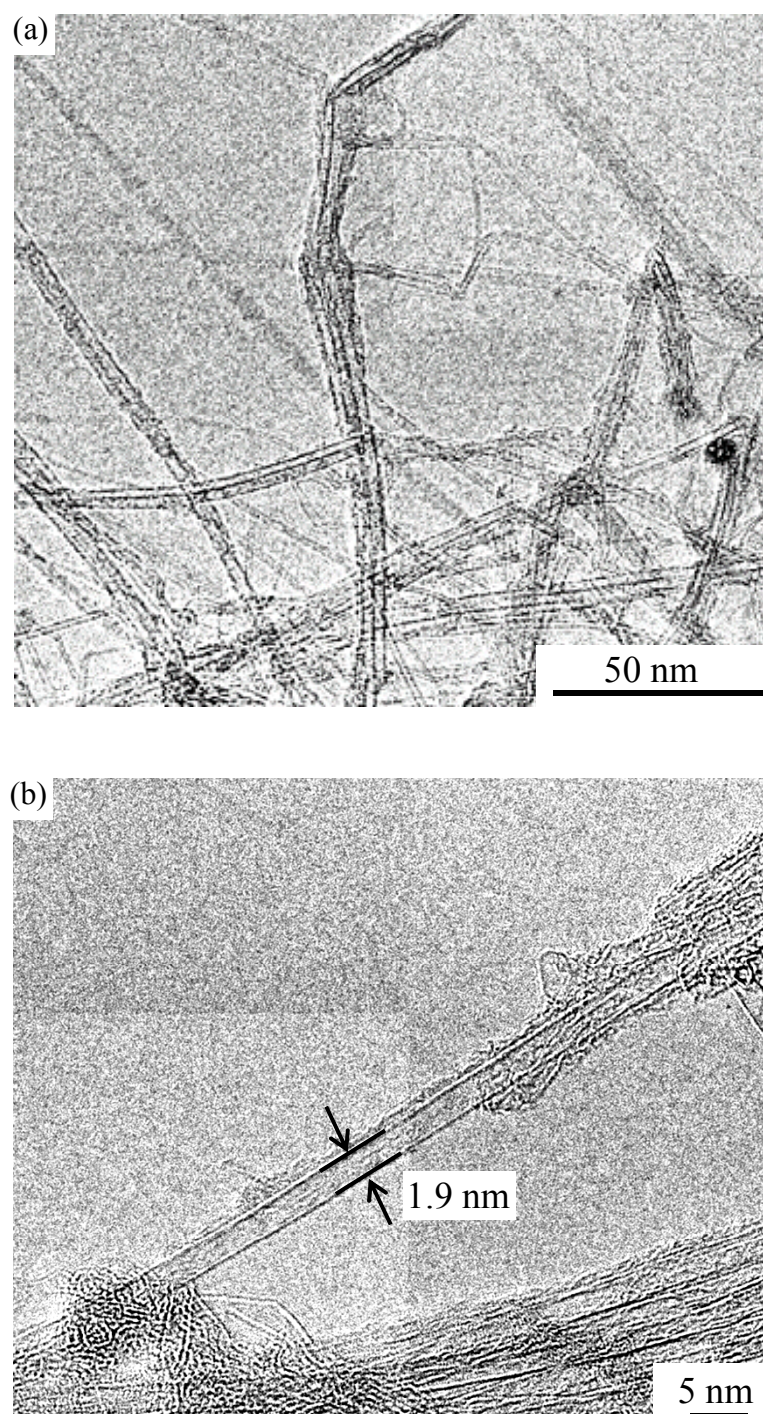


図4.20 CH_3OH を原料としたC-HFCVD法によりC-フィラメント温度 1700°C 、基板温度 700°C 、75 minで成長したCNTの(a) 広域および(b) 高分解能TEM像。電子線の加速電圧は120 kV。

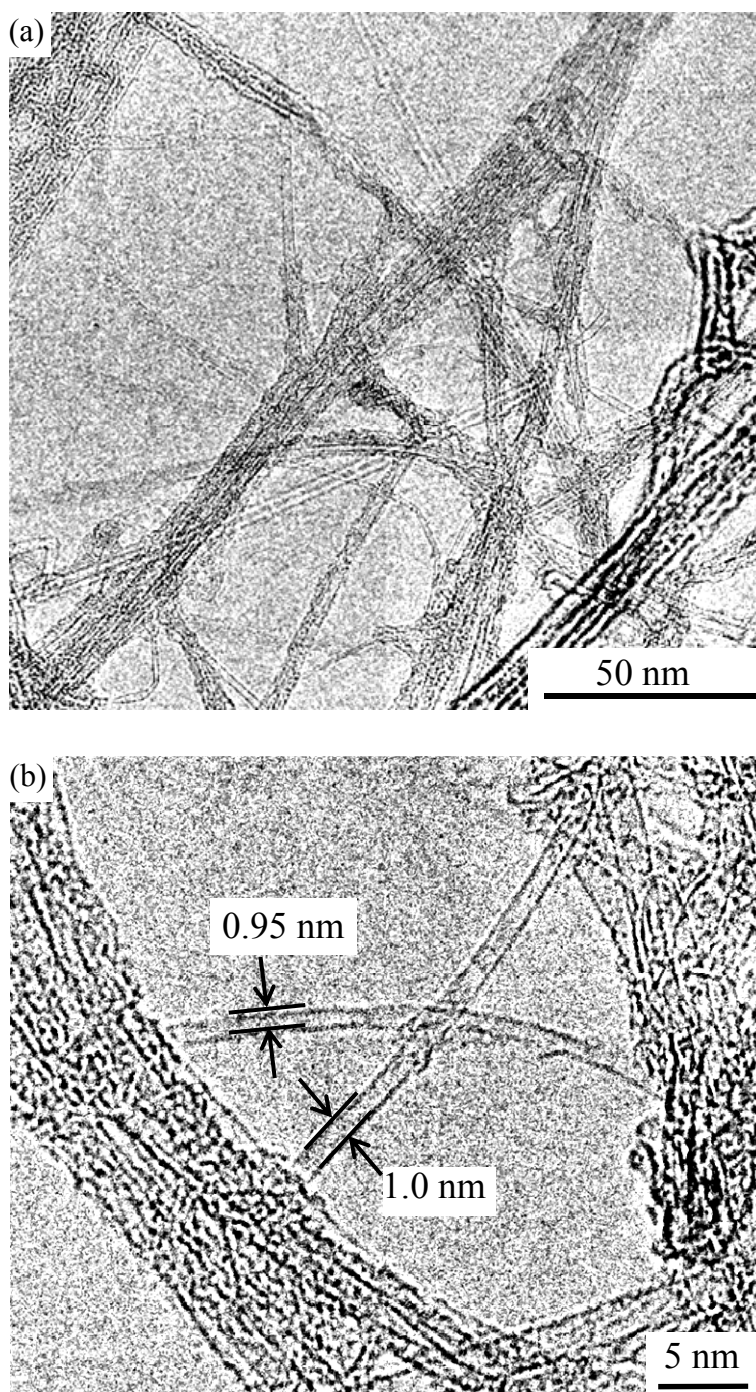


図4.21 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を原料としたC-HFCVD法によりC-フィラメント温度 1700°C 、基板温度 700°C 、75 minで成長したCNTの(a) 広域および(b) 高分解能TEM像。電子線の加速電圧は120 kV。

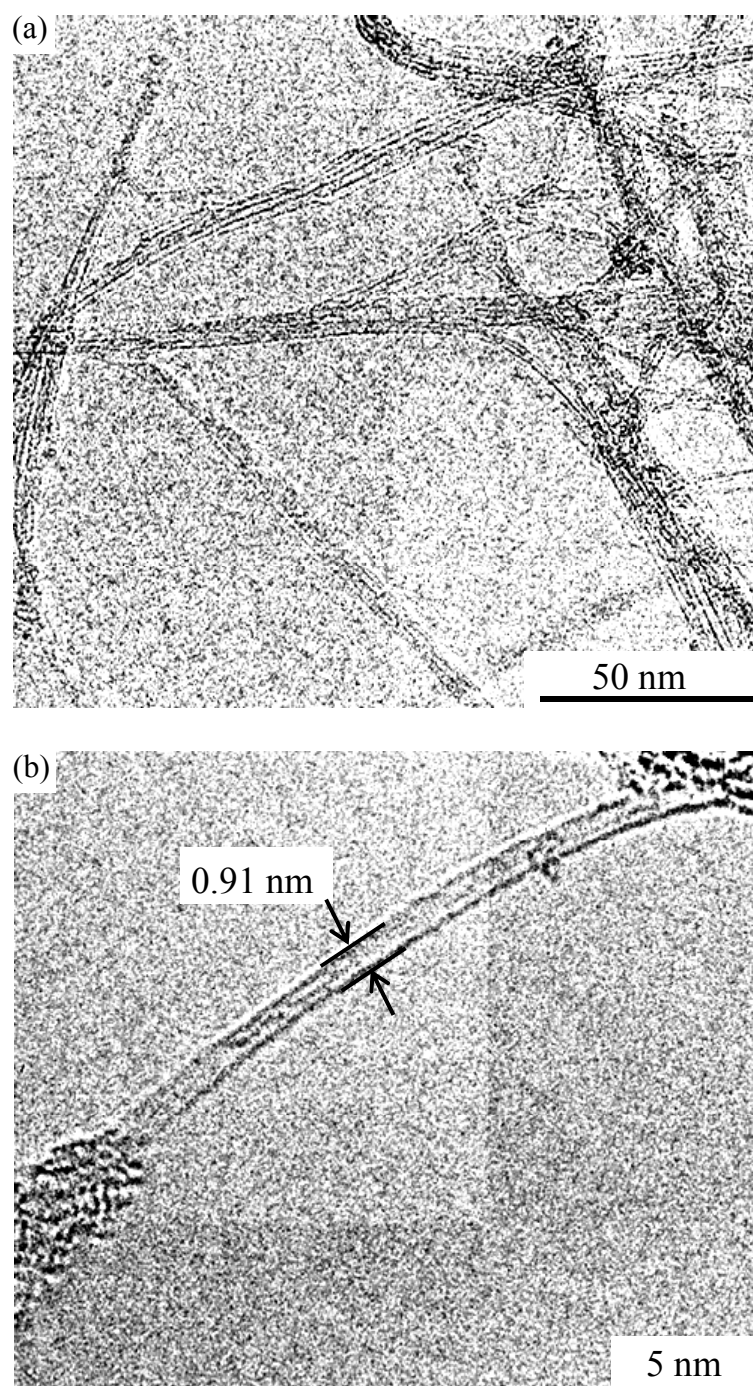


図4.22 2-C₃H₇OHを原料としたC-HFCVD法によりC-フィラメント温度1700°C、基板温度700°C、75 minで成長したCNTの(a) 広域および(b) 高分解能TEM像。電子線の加速電圧は120 kV。

4.22 の TEM 像から見積もった SWCNT の直径分布を図 4.23(a)~図 4.23(c)に示す。 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、および $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用いた場合の SWCNT の平均直径はそれぞれ 2.6 nm、2.3 nm、および 2.3 nm であった。図 4.23 から、 CH_3OH をアルコール種として用いた場合小さな直径の SWCNT も存在しているが、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を用いた場合と比較して、その分布は SWCNT 直径のより大きな方にまで、ほぼ一定で広がっている。ラマン分光から得られた結果では、 CH_3OH を用いた CNT 成長の場合、成長時間 75 min において他のアルコール種と比較し、大きな直径の SWCNT がより安定に存在することを示唆していたが、成長時間が同じ試料における TEM 観察による結果は、それと一致するものとなっている。また成長時間が短くなると、この直径分布の差は小さくなると考えられる。

4.5 アルコールの違いが C-HFCVD 法に与える影響

本実験において、図 4.12 の SEM 像および図 4.15 のグラフにおいて CH_3OH をアルコール種として用いた場合に起きた、負の成長について考える。このような負の成長速度は、アルコール CVD 法の場合、残留酸素の除去が不十分な時によく観察された [4.7]。しかし今回の場合、 1×10^{-5} Pa 以下という基底真空度の点から、装置内残留酸素を十分に除去した状態で実験を行っているため、他の原因が考えられる。ここで、CNT 成長中におけるフィラメントの ON/OFF が、CNT 成長様式に与える影響を調べた。このとき、図 4.15 において負の成長が顕著に表れた、フィラメント温度 1700°C 、アルコール種に CH_3OH を用いた場合で比較を行った。図 4.24 は、C-HFCVD 法により成長時間 75 min まで CNT 成長を行った場合、および成長時間 15 min まで C-HFCVD 法で成長したのち、C-フィラメントの通電のみを停止することにより、連続して cold wall 型 CVD 法によって CNT を成長した場合の、SWCNT 成長長さの成長時間依存性をプロットしたグラフである。C-HFCVD 法において成長時間 15 min 以降減少していく SWCNT の成長長さが、cold wall 型 CVD 法においてはほとんど変化がないことがわかる。もし、装置内部の残留酸素が原因で負の成長速度が観測されるならば、同じ基板温度にしているために、残留酸素による燃焼速度も同じになるはずである。つまり、この負の成長速度は残留酸素による SWCNT の燃焼とは考えられない。ここで、C-フィラメントによるアルコールの熱分解を考慮すると、4.3 節の C-HFCVD 法と cold

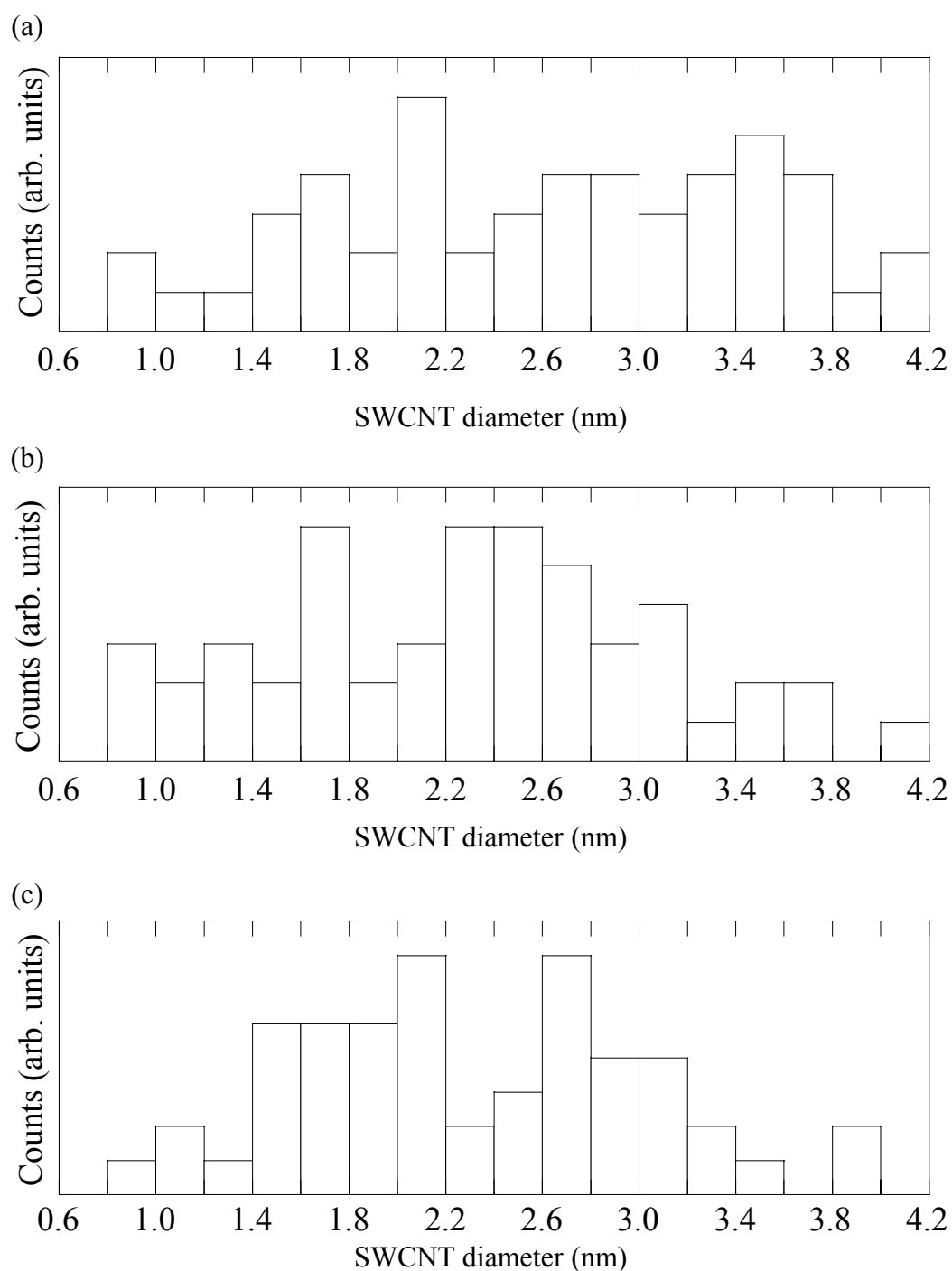
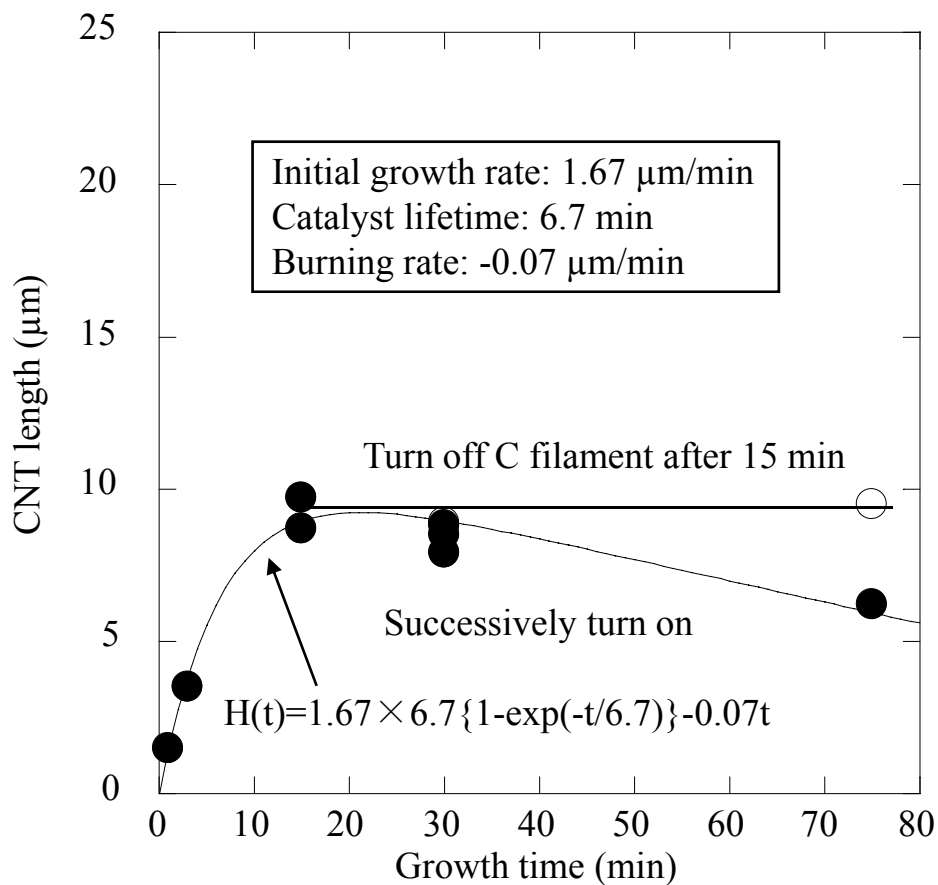


図4.23 各アルコール種を原料としたC-HFCVD法によりC-フィラメント温度1700°C、基板温度700°C、75 minで成長したSWCNTの直径分布。アルコール種は(a) CH₃OH、(b) C₂H₅OH、および(c) 2-C₃H₇OH。



Filament	Turn off after 15 min	Successively turn on
CH ₃ OH	○	●

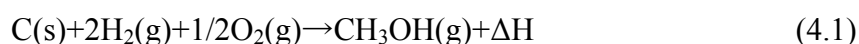
図4.24 CH₃OHを原料としたC-HFCVD法により基板温度700°Cで成長したSWCNTの成長時間に対する成長長さの関係。フィラメントを1700°Cに保ち続けた場合および成長時間15 minでフィラメントへの通電を停止した場合。

wall 型 CVD 法では、SWCNT の成長量が大きく違ったことから、C-HFCVD 法においてはアルコールを効率よく熱分解していると考えられる。つまりこの熱分解により、活性な炭化水素種と同時に、たとえば OH ラジカルなどの酸化種も効率よく生成している可能性がある。このような活性な酸化種は、C-フィラメントによって生成され、SWCNT と燃焼反応を起こして負の成長をもたらす。cold wall 型 CVD 法に切り替えた場合は、触媒失活のために触媒表面の反応が十分でないために、C-HFCVD 法と比較して活性な酸化種が存在せず、また酸化種のエネルギーも低いために SWCNT との燃焼反応を起こさないと考えられる。

次に、このような現象が CH₃OH において顕著に現れ、他の C₂H₅OH や 2-C₃H₇OH では現れなかった理由について考える。表 4.2 に各アルコール種の標準生成エンタルピーを示す。分子量の小さな CH₃OH の絶対値が最も小さく、分子量が大きくなるに従ってその絶対値が大きくなっていることがわかる。

表 4.2 各アルコール種における標準生成エンタルピー。

Alcohol molecule	Standard heat of enthalpy (kJ/mol)
CH ₃ OH (g)	-201.0
C ₂ H ₅ OH (g)	-235.0
2-C ₃ H ₇ OH (g)	-272.7



の関係式から考えると、CH₃OH が今回用いたアルコール種のなかで、もっとも不安定であると考えることができる。すなわち、C-フィラメントによりもっとも熱分解されやすいものが CH₃OH であり、C-フィラメントにより活性な炭化水素種や酸化種が多く生成されると考えられる。この活性な炭化水素種や酸化種の分圧の差が、CNT の成長に影響を与え、CH₃OH においてのみ負の成長速度が見られたと考えられる。以上の考察に基づき、従来用いられる CNT 成長の関係式[4.13]に、燃焼の項を追加した関係式を考える。

$$H(t)=\beta\tau_0\{1-\exp(-t/\tau_0)\}-\alpha\lambda t \quad (4.2)$$

ここで $H(t)$ は CNT 成長長さ、 t は成長時間、 β は SWCNT の初期成長速度、 τ_0 は触媒寿命であり $\beta\tau_0$ で飽和長さを表す。また、 λ は燃焼速度、 α は活性化係数として $\alpha\lambda$ は正味の燃焼速度を表す。ここで第 2 項が今回新たに追加した項であり、 α を用いることで cold wall 型 CVD 法と C-HFCVD 法の燃焼速度の違いを表している。

この関係式を用いて、C-HFCVD 法によって成長する SWCNT の長さを、図 4.24 中に示す。このグラフおよび近似曲線は、 CH_3OH をアルコール種として用い、フィラメント温度 1700°C 、基板温度 700°C の結果を用いた。(4.2)式と実験結果がよい近似を示していることがわかる。つまり C-HFCVD 法における負の成長が観察された場合においても、(4.2)式を用いることで初期成長速度、触媒寿命、および正味の燃焼速度を求めることができる。以上の値を用いることにより、第 5 章において SWCNT 成長の活性化エネルギー導出が可能となり、SWCNT 成長機構の解明につながった。

図 4.25 に、C-HFCVD 法におけるアルコール種による違いを、 CH_3OH および $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の成長様式の違いを例としてまとめた。前述したように、標準生成エンタルピーの違いが C-フィラメントによる熱分解効率の差になり、活性な炭化水素種もしくは酸化種の生成量に違いが現れ、その結果活性なガス種によって決定する SWCNT 初期成長速度および燃焼速度に、違いが現れると考えられる。

4.6 まとめ

SWCNT の低温成長に向けて、HFCVD 法を行う際に、アルコール種を炭素原料として用いた場合、フィラメントの酸化ということを考えると、W ワイヤではなく graphite ロッドをフィラメントとして用いた C-HFCVD 法は、非常に有効な方法であるとわかった。C-HFCVD 法によって SWCNT 成長を行う際、アルコール種の違いにより、SWCNT の初期成長速度や触媒寿命、成長した SWCNT の直径やその品質に違いが現れ、それは標準生成エンタルピーに基づいたアルコール種の安定性により、説明できることがわかった。また、cold wall 型 CVD 法および C-HFCVD 法を比較することで、活性な酸化種が SWCNT の成長に影響を与え、特に直径の大きな SWCNT と比較し、直径の小さな SWCNT の燃焼またはエッチングによるダメージが大きいことがわかった。これは、小さな直径の SWCNT 成長の抑制につながる。また C-HFCVD

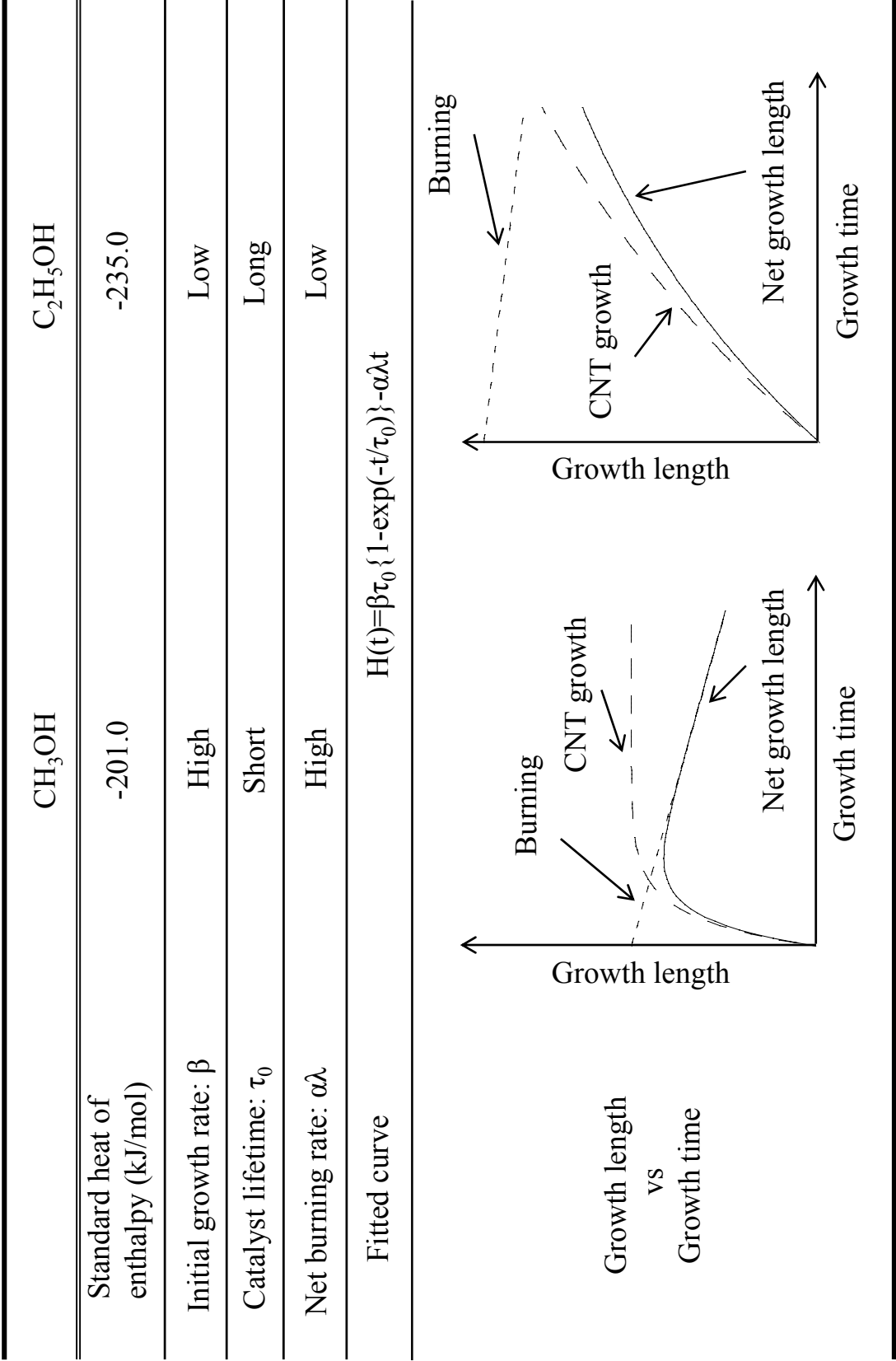


図4.25 CH₃OHとC₂H₅OHの間の成長様式違いと標準生成エンタルピー。

法のような、活性なガス種を用いる低温成長技術と SWCNT の高品質化のための酸化種添加技術を融合すると、活性な酸化種による SWCNT の燃焼が生じ、従来の近似曲線による初期成長速度や触媒寿命を求めることが、困難となる。しかし、燃焼効果に対する補正項を追加することにより、初期成長速度および触媒寿命を精度よく見積もることに成功した。

SWCNT 成長の際には、成長速度と成長した SWCNT の直径および品質の間にはトレードオフの関係が存在し、この事を考慮に入れたアルコール種選定が必要となる。今回の場合、 C_2H_5OH が C-HFCVD 法による SWCNT 成長において最適なアルコール種であると考えられる。

参考文献

- [4.1] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno: Chem. Phys. Lett. **360** (2002) 229.
- [4.2] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, and M. Kohno: Chem. Phys. Lett. **374** (2003) 53.
- [4.3] H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, and H. Yamakawa: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 1776.
- [4.4] A. M. Bonnot, M. Deldem, E. Beaugnon, T. Fournier, M. C. schouler, and M. Mermoux: Diam. Relat. Mater. **8** (1999) 631.
- [4.5] Y. B. Li, B. D. Golberg, and K. Kurashima: Chem. Phys. Lett. **367** (2003) 214.
- [4.6] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett. **385** (2004) 298.
- [4.7] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, and T. Edamura: Chem. Phys. Lett. **403** (2005) 320.
- [4.8] J. C. Angus and C. C. Hayman: Science **241** (1988) 913.
- [4.9] A. M. Bonnot, M. Deldem, E. Beaugnon, T. Fournier, M. C. Schouler, and M. Mermoux: Diam. Relat. Mater. **8** (1999) 631.
- [4.10] M. Nihei, M. Horibe, A. Kawabata, and Y. Awano: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) 1856.
- [4.11] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima: Science **306** (2004) 1362.
- [4.12] H. Sato, K. Hata, K. Hiasa, and Y. Saito: J. Vac. Sci. Technol. B **25** (2007) 579.
- [4.13] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura, and S. Iijima: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 056104.