

# 修士論文

CNT 生成プロセスにおける真空環境分析を用いた

CNT 成長高さの再現性向上

Improving reproducibility of CNT growth height using vacuum

environmental analysis in CNT formation process

---

報告者

学籍番号： 1255047

氏名： 沢田 侑斗

---

指導教員

古田 寛

---

令和4年2月17日

高知工科大学大学院工学研究科

基盤工学専攻エネルギー工学コース



# 目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 研究目的.....	3
第2章 実験装置及び実験方法.....	4
2.1 CNT forest の作製方法.....	4
2.1.1 触媒作製.....	4
2.1.2 CVD 合成.....	エラー! ブックマークが定義されていません。
2.2 CNT フォレスト構造評価法.....	6
2.2.1 走査型電子顕微鏡.....	6
2.3 触媒表面解析.....	7
2.3.1 原子間力顕微鏡.....	7
2.3.2 段差計.....	7
第3章 CNT 作製プロセス内での成長高さばらつきの評価.....	エラー! ブックマークが定義されていません。
3.1 CNT 成長高さばらつき.....	8
3.1.1 触媒基板内の CNT 成長分布.....	8
3.1.2 同条件スパッタサンプルの CNT 成長高さの違い.....	9
3.2 ボート位置依存性.....	11
3.3 考察.....	12
3.4 まとめ.....	12
第4章 CVD 装置内残留ガス分析を用いた CNT 成長高さ評価.....	13
4.1 四重極質量分析計の原理.....	13
4.2 残留ガス分析計を用いた真空環境分析.....	14
4.2.1 装置内残留ガスの排気時間推移.....	15
4.2.2 考察.....	16
4.3 CNT 成長高さの排気時間依存性.....	16
4.3.1 実験結果.....	16
4.3.2 考察.....	17
4.3.3 装置内残留ガス依存性.....	18
4.3.4 考察.....	19
4.4 残留ガス分圧調整による CNT 成長高さ精度向上.....	19
4.4.1 CNT 成長高さの水蒸気分圧依存性.....	19
4.4.2 考察.....	20
4.5 CNT 断面構造解析.....	20
4.5.1 配向性.....	20
4.5.2 本数密度.....	21

4.5.3	直径.....	22
4.5.4	考察.....	23
4.6	アニーリング触媒解析.....	23
4.6.1	面密度解析.....	24
4.6.2	直径解析.....	25
4.6.3	考察.....	25
4.7	真空度調整による CNT 膜厚の変化.....	25
4.7.1	水蒸気分圧と酸素分圧に対する膜厚変化.....	26
4.7.2	CNT 成長高さに及ぼす実験室内湿度依存性.....	26
4.7.3	考察.....	27
4.8	まとめ.....	28
第 5 章	スパッタベース真空度が及ぼす CNT 成長高さへの効果.....	29
5.1	酸化スパッタ触媒の CNT 成長高さ.....	30
5.2	CNT の膜構造解析.....	30
5.3	触媒微粒子解析.....	32
5.3.1	考察.....	33
5.4	スパッタベース真空度が及ぼす CNT 成長高さへの効果.....	34
5.4.1	考察.....	34
5.5	まとめ.....	35
第 6 章	結論.....	36
	参考文献.....	37
	謝辞.....	38
	業績.....	39
付録 1	CNT 横方向導電率の CNT 膜厚依存性.....	40
1-1	CNT forest film の I-V 測定系.....	40
1-2	実験結果.....	41
1-3	考察.....	42
付録 2	堆積率測定.....	43
2-1	従来の測定方法を用いた酸化スパッタの堆積率測定.....	43
2-1-1	考察.....	44
2-2	堆積率測定方法の改善.....	44
2-2-1	実験結果.....	44
2-2-2	考察.....	45
付録 3	合成圧力制御による CNT の短尺化.....	46
3-1	実験結果.....	46
3-2	考察.....	47

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

現在、ヒトの脳、主に視神経系の情報処理をモデル化[1]した深層学習で代表されるニューラルネットワークの研究は、計算機資源の大規模化に伴い急速に発展し、新しい計算課題解決法として注目される場所である。脳と比較した消費電力の膨大さや計算処理装置の小型化実現などへの課題は山積しており、ニューラルネットワークを材料の中で実現する人工神経模倣回路の研究[2]が近年注目を集めている。そこで本研究室ではそれらの効果が期待できる材料の一つとしてカーボンナノチューブに着目した。カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube : 以下 CNT)は 1991 年に飯島澄男博士によって報告された[3] ナノ構造を有する材料である。CNT は、炭素原子が規則正しく蜂の巣状に六員環のネットワークを形成した平面形状のグラフェン(Graphene)が、円筒状に丸まった構造をしている。また、CNT は構成する Graphene の層数で分類され、単層の CNT は SWNT(Single Walled Carbon Nanotube)で直径が 1nm 程度である。多層の CNT は、直径が 4 nm~50 nm の範囲で多層 CNT (MWNT: Multi-walled CNT)と呼ばれる。SWNT は、カイラリティ(巻き方の方位と周期)に対応したバンド構造が生じ、半導体型と金属型に分けられる。また、CNT の特徴的な特性の一つとして挙げられるのはその成長メカニズムである。CNT の生成には化学気相蒸着法(Cheical Vapor Deposition : CVD)が用いられることが生成方法として主流である。これは炭素が液状の触媒金属に取り込まれ、触媒金属への炭素の取り込みが進行することで触媒金属中のカーボンが飽和状態になり、CNT のキャップ(フラーレンを半分にした構造)が形成された後、このキャップを核として炭素六員環のネットワークが次々と組み上がり CNT が成長する[4]。このように CNT は触媒に炭素源ガスを送り込むことで自己組織的に成長することが可能である。以上の特徴から CNT の成長メカニズムは従来のトップダウン的な材料開発からボトムアップ的な材料開発への転換を可能にし、自己組織化配置させた CNT 構造体を作製することで従来のニューラルネットワーク研究を通じて人の脳のメカニズム解明への貢献が期待できる。

以上の技術的・社会的背景の下で本研究室では CNT を媒体とする人工神経模倣回路(カーボンナノチューブメタネットワーク)を作製し、光・電気信号入出力による画像学習識別を目指し研究を行っている[基盤研究 C]。これまで本研究室では CNT の神経模倣回路としての性質を評価するにあたって熱酸化シリコン基板上に Fe/AlO<sub>x</sub> 薄膜を触媒として 1 μm~0.2 μm の短尺な CNT の横方向の導電率評価[5,6]を行ってきた。我々は 1 μm 以下の短尺 CNT を作製するにあたってタイマー IC555 を用いたタイマー回路[7]によって短時間ガス導入を実現し、CNT の長さを調整してきた。しかし導入時間を 0.2 秒以下で設定するとバルブの機械的応答速度の問題によりガス供

給が正常に機能せず、目下の課題として 0.2 秒以下において短時間ガス導入での CNT の長さを制御する方法がない。

また、本研究室では CNT の作製において原因不明の回数ごとの成長高さ再現性の課題を抱えていた。CVD 装置内の真空条件を  $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  にそろえた時、ガス流量やガス供給時間が同条件でも実験毎に CNT の成長高さに変化し、10  $\mu\text{m}$  の CNT 成長高さの合成条件で成長高さ 0.1  $\mu\text{m}$  以下の非常に薄い CNT が生成され、CNT が不成長となることもあった。前述したように本研究室では 1  $\mu\text{m}$  以下の短尺 CNT の作製及び電気特性の評価を目指しており、目標高さの CNT を再現良く作製し、CNT 短尺化のパラメータを明確にする必要がある。しかし、成長不安定性による CNT の短尺化は予測が非常に困難であり、実験効率や実験材料の浪費につながる。そこで本実験における CVD 繰り返し実験での CNT 成長高さばらつきについて CVD 装置内の残留ガス分析から評価する。また、CNT の成長高さは CVD 炉内へ炭素源ガスを供給時間に影響を受け、供給時間は炉内ガス圧力が不安定な立ち上がり・立ち下りの不安定成分と炉内圧力が一定の安定成分に分かれる。ガスの供給時間が短いほど不安定成分の割合が増えるため、炉内ガス圧力の再現性が低くなる。本実験に使用した CVD 炉内ガスの不安定成分は立ち上がりが 0.1 sec 以下、立ち下りは 2 sec 程度であったため今回は安定成分の割合が十分に多い、供給時間 10 sec で CVD 合成を行った。

先行研究では CNT 成長高さの再現性について、CVD 装置外、実験室の湿度の高さが CNT 成長長さの繰り返しばらつきを増加させる、つまり CNT 成長長さ繰り返し再現性を下げること [8] が報告されている。我々の研究室では、サンプルの交換のために一度炉内を空気に曝露した後、装置内を真空排気したのちに CVD 合成を行うため装置外の環境に影響を受けることが予測されたが、研究室 CVD 装置において、CVD 炉内真空環境と CNT 成長高さの関係について、詳細な研究は未実施である。CNT 不成長の原因を CVD 炉解放後大気曝露後、炉内の真空排気中の炉内残留ガスであると考え、CVD 装置下流側に残留ガス分析計(四重極質量分析装置 ULVAC BGM-50)を設置し、装置内の残留ガスを分析し、CNT の成長に影響を与えるパラメータを明らかにする。また、CNT の成長高さばらつきの原因として触媒の CVD 中に不活性化が挙げられ、その原因として触媒微粒子の基板内部への拡散が原因であるという問題について Si 基板上に金属触媒を真空蒸着したのちを大気中で熱処理することによって  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を生成し、触媒の還元反応を改善することで CNT の成長促進が報告された [9]。本研究では、CVD 炉内残存大気の及ぼす CNT 成長高さ不安定性の課題に対し、触媒スパッタリング堆積中に酸素を供給することで、あらかじめ触媒を酸化させることで CNT 成長高さの再現性が向上するか否かを検証する。

## 1.2 研究目的

本論文では、CNT 成長プロセスにおける真空環境分析を用いた CNT 成長高さの再現性向上を研究目的とし、CVD 炉内残留ガスおよびスパッタ成膜室内酸素の評価から CNT 成長高さばらつきが起きる原因について、スパッタ及び CVD の真空排気条件と成長高さが高くなる真空条件について明らかにする。

## 第2章 実験装置及び実験方法

本章では、実験で使用した装置と実験方法について述べる。

### 2.1 CNT forest の作製方法

本研究の CNT forest は、基板上の堆積させた触媒を用いて熱 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法により合成した。触媒は、RF マグネトロンスパッタリング法により、熱酸化シリコン基板上に堆積した。本節は CNT 合成に使用した触媒の作製方法と、CNT 合成に使用した熱 CVD 法について述べる。

#### 2.1.1 触媒作製

CNT 合成触媒は熱酸化シリコン基板上に二源 RF マグネトロンスパッタリング装置を用いて堆積した。使用した装置の概略図を図 2-1 に示す。

スパッタ法とは不活性ガス雰囲気中の電極間に高周波電圧をかけたとき、高い電界により不活性ガスが電離してイオン化し、プラズマが発生する。イオン化したガスはカソード（陰極）へ、電子はアノード（陽極）へ引き寄せられる。この時、RF プラズマカソードに自己バイアスが生じ、正イオンはカソード電極に取り付けたターゲットに衝突し、ターゲットからはターゲット材微粒子が飛沫し、これをスパッタリングという。飛沫した微粒子は、カソードに対向して配置した基板へ堆積する。

本実験で触媒薄膜は AlOx と Fe の二層構造で AlOx を 30 nm、Fe を 1 nm 堆積させた。スパッタリングの詳細な条件を以下の表 2-1 に示す。ベース真空度  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下において放電ガスとして Ar を使用した。チャンバーに接続したマスフローコントローラ(M.F.C: Mass flow controller)で流量を 25 sccm に設定し、ターボポンプと成膜室の間に設けた排気バルブを所定の開度に調整することで、チャンバー内を 0.8 Pa に保ったうえでスパッタリングを行った。スパッタは一つのターゲットにつき 2 回行い、1 回目を予備放電、2 回目を本放電とする。予備放電は、本放電前に成膜室への基板導入前、カソードの放電を行うことでターゲット表面の汚れや酸化膜の除去を行うことで、本放電では、ターゲット表面の酸化被膜や汚染を除去されており、ターゲット母材の元素比と保ったまま基板へのスパッタリング堆積を行うことが可能である。

表 2-1 RF マグネトロンスパッタ装置の実験条件

放電ガス	Ar
ガス流量	25sccm
ベース真空度	$5.0 \times 10^{-4}$ Pa
予備放電	10min( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 5min(Fe)
スパッタ圧力	0.80Pa
放電電力	50W( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 25W(Fe)
堆積膜厚	30nm( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 1nm(Fe)

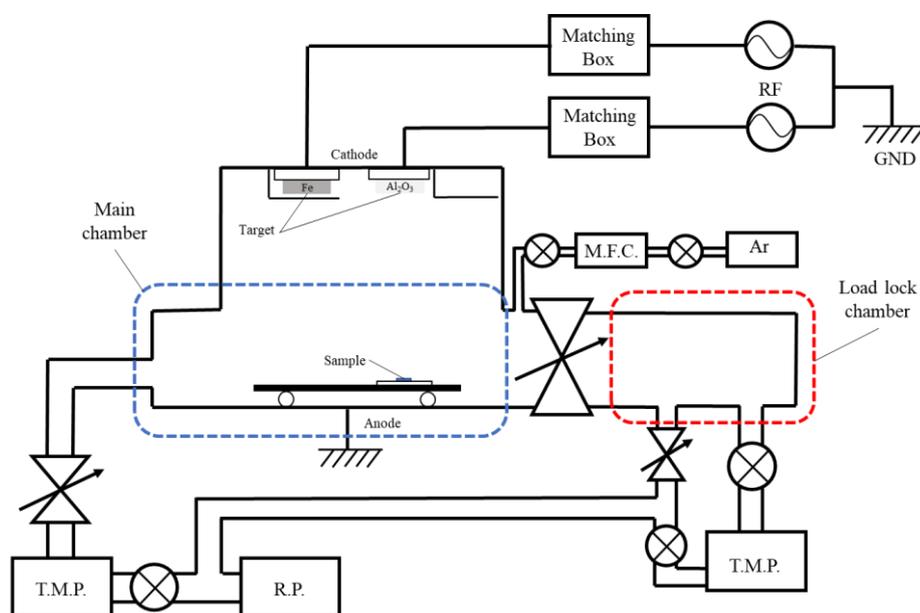


図 2-1 RF マグネトロンスパッタ装置概略図 (T.M.P: Turbo molecular pump, R.P: Rotary pump, M.F.C: Mass flow controller, Ar: Ar cylinder)

### 2.1.2 熱 CVD 法

CNT の作製には、熱 CVD 法を用いた。熱 CVD を行ううえで使用した熱 CVD 装置の概略図を図 2-2 に示し、合成条件を表 2-2 に示す。CNT 合成には触媒を高温処理するアニーリング処理と炭素源ガスを導入する合成処理がある。本実験ではヒーターで基板を  $740^\circ\text{C}$  まで加熱し、一定時間  $740^\circ\text{C}$  でキープする。この高温でキープしている時間をアニール時間と定義する。

また、アニール時間経過後炭素源ガスを一定の圧力で一定時間導入して CNT を基板上に生成する。このガスを導入したときの圧力を合成圧力、合成圧力をキープした時間を合成時間と定義する。本実験ではガス導入開始時の合成圧力までの立ち上がりの問題を解決するためにバッファタンクを用いた。合成炉手前のバッファタンク

クに合成圧力よりも高压にガスを溜め、タイマー回路を用いてガス供給弁と排気弁の開閉を自動で行い設定した時間分だけ炉内を合成圧力に保つことによって CNT 成長を制御している。

表 2-2 CVD の合成条件

炭素源ガス	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
合成温度	740 °C
アニール時間	3.5 min
流量	10 sccm
合成時間	10 sec

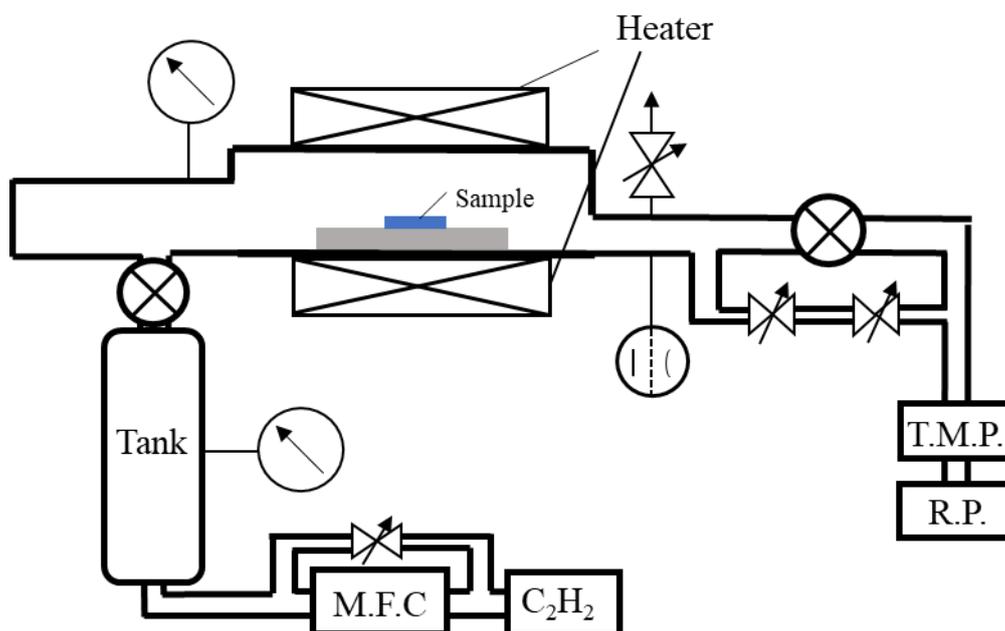


図 2-2 熱 CVD 装置概略図

## 2.2 CNT フォレスト構造評価法

本節では、実験に使用した評価装置とその条件について述べる。

### 2.2.1 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡を用いて CNT forest film の構造（膜厚、直径、本数密度、配向性）を評価した。

本研究で使用した走査型電子顕微鏡は、新日立的走査型電子顕微鏡（FE-SEM）の SU8020 である。観察条件は、加速電圧を 2.0 kV に設定し、2000 倍～15000 倍で観察した。

## 2.3 触媒表面解析

### 2.3.1 原子間力顕微鏡

アニール後の触媒表面状態を観察するために原子間力顕微鏡(SPA-400)を用いた。サンプル表面を傷つけないようにするためDFM (Dynamic Force Mode) を用いて観察した。

### 2.3.2 段差計

熱酸化シリコン基板上にスパッタした試料の膜厚を評価するために段差計(KLA Tensor D-500)を用いた。

### 第3章 同 CVD 合成条件における成長高さばらつき評価

本実験では、同 CVD 合成を行う中で触媒毎に CNT 成長高さにどの程度のばらつきが生じるかを評価した。

2 cm×2 cm 触媒基板を作製する。作製した基板を 0.5 cm×1 cm に分割した。分割した触媒基板は CVD 炉内のポート上に並べ、CNT を成長させた。成長させた CNT は FE-SEM を用いて観察し、断面を評価した。分割した基板の概略図を図 3-1 に示し、ポート上に並べたときの概略図を図 3-2 に示す。

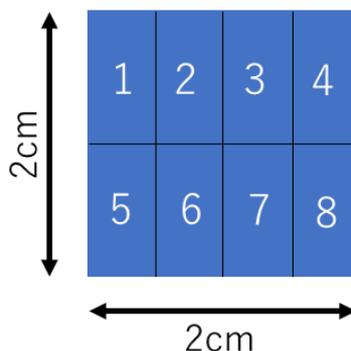


図 3-1 分割した基板のイメージ

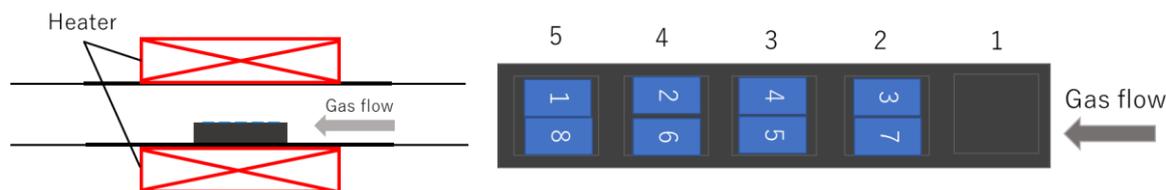


図 3-2 分割した基板のポート上の配置

#### 3.1 CNT 成長高さばらつき

##### 3.1.1 触媒基板内の CNT 成長分布

使用触媒基板の分布を確認するために基板 A について基板間(2-3、6-7)の CNT 成長高さを測定し、膜厚分布を評価した。測定箇所の概略図を図 3-3 に、それに対応した CNT 断面 SEM 画像を図 3-4 に示す。また、それぞれの断面 SEM 画像に ImageJ を用いて膜厚を解析し、解析した結果を図 3-5 に示す。

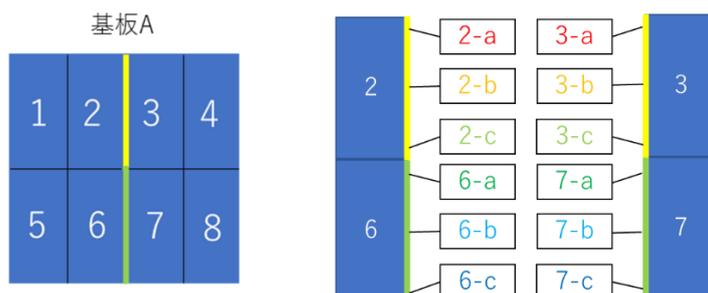


図 3-3 CNT 測定箇所概略図

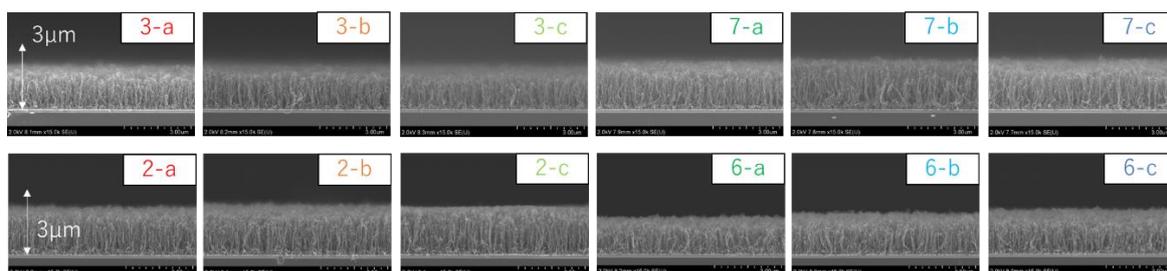


図 3-4 各測定箇所の CNT 断面 SEM

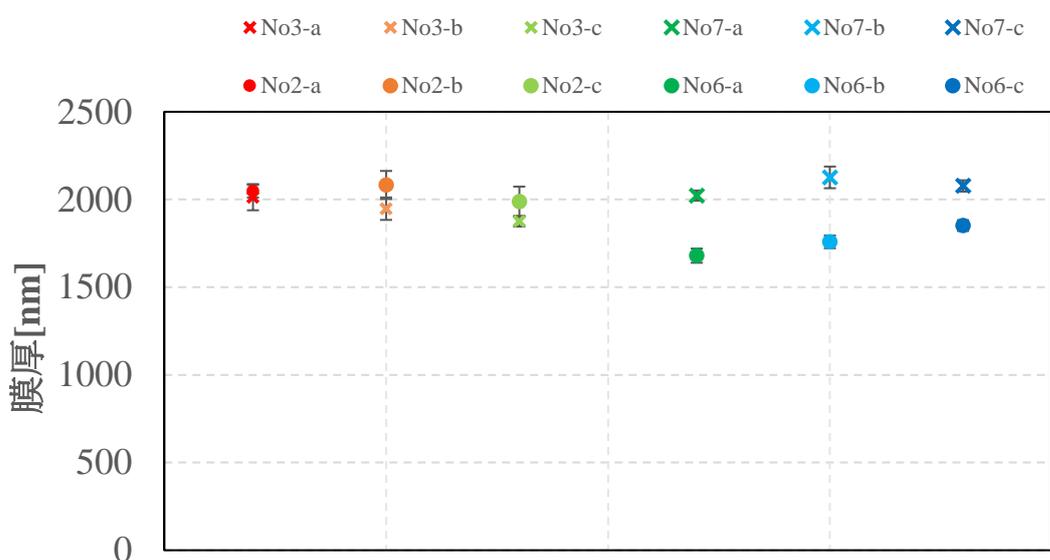


図 3-5 CNT 成長高さの使用触媒箇所分布

測定箇所ごとの膜厚は 2-a は  $2.0 \times 10^3$  nm、2-b は  $2.1 \times 10^3$  nm、2-c は  $2.0 \times 10^3$  nm、6-a は  $2.0 \times 10^3$  nm、6-b は  $1.7 \times 10^3$  nm、6-c は  $1.8 \times 10^3$  nm、3-a は  $2.0 \times 10^3$  nm、3-b は  $1.9 \times 10^3$  nm、3-c は  $1.9 \times 10^3$  nm、7-a は  $2.0 \times 10^3$  nm、7-b は  $2.1 \times 10^3$  nm、7-c は  $2.1 \times 10^3$  nm となった。

以上の結果よりサンプル 6 を除いておおよそ均一になり、サンプル 6 についてはいずれの測定箇所よりも 200 nm 程度薄い膜であった。

### 3.1.2 同条件スパッタサンプルの CNT 成長高さの違い

次に、同スパッタ条件のサンプル間の CNT 成長高さの違いを明らかにした。

同じスパッタ条件の触媒を 2 枚作製し、使用した基板箇所を図 3-6(左)に示し、ボート上の配置図を図 3-6(右)に示す。また、図 3-6 の赤とオレンジで線を引いた部分を測定し、測定箇所の CNT 断面 SEM 画像を図 3-7 に示し、成長高さ分布を図 3-8 に示す。

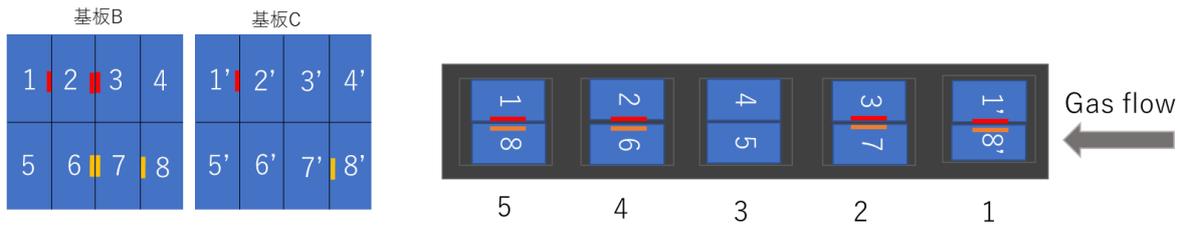


図 3-6 使用基板箇所(左)、ボート上サンプル配置図(右)

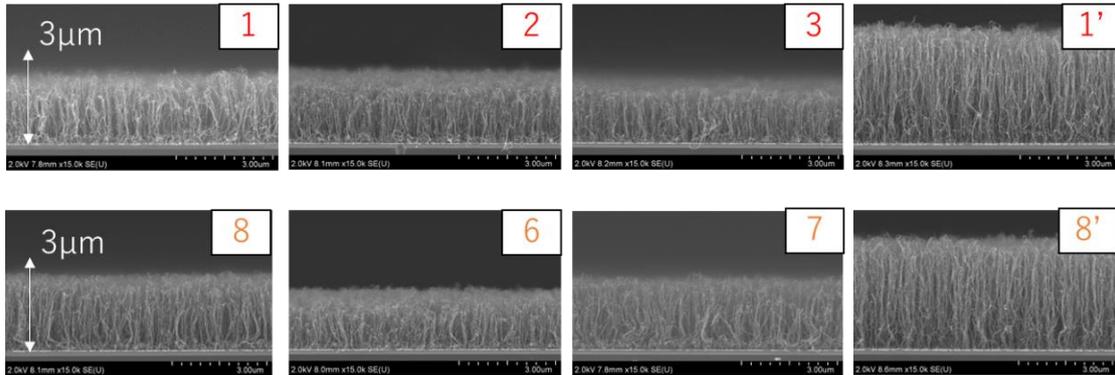


図 3-7 各測定箇所の CNT 断面 SEM 画像

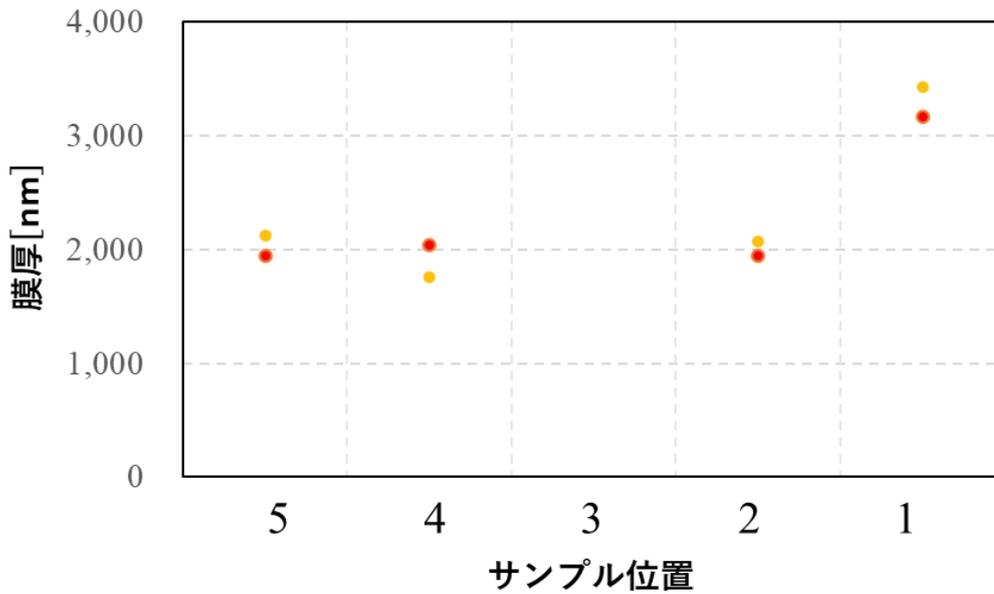


図 3-8 ボート上の成長高さ分布

以上の結果より、サンプル 1 は  $2.0 \times 10^3$  nm、サンプル 8 は  $2.1 \times 10^3$  nm、サンプル 2 は  $2.0 \times 10^3$  nm、サンプル 6 は  $1.8 \times 10^3$  nm、サンプル 3 は  $1.9 \times 10^3$  nm、サンプル 7 は  $2.1 \times 10^3$  nm、サンプル 1' は  $3.2 \times 10^3$  nm、サンプル 8' は  $3.4 \times 10^3$  nm であった。

### 3.2 ポート位置依存性

ポート上での成長分布を明らかにするために同じ条件の触媒基板を二つ作製し、上流から下流に向かってすべて一つの基板から割り出して並べた。また、スパッタ一回ごとに CNT 成長膜厚に違いが生じる可能性について考慮するために同じサンプルセット位置に同じ条件のサンプルを並べ比較した。使用した基板箇所とサンプルの配置は図 3-9 に示す。また今回もそれぞれ CNT 膜厚を測定した箇所を赤とオレンジで示す。測定した CNT の断面 SEM 画像を図 3-10 に示し、CNT 成長分布のポート位置依存性について図 3-11 に示す。

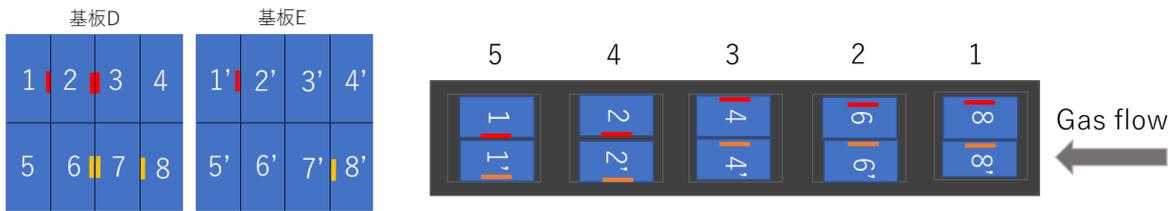


図 3-9 使用基板(左)、ポート上の基板セット位置(右)

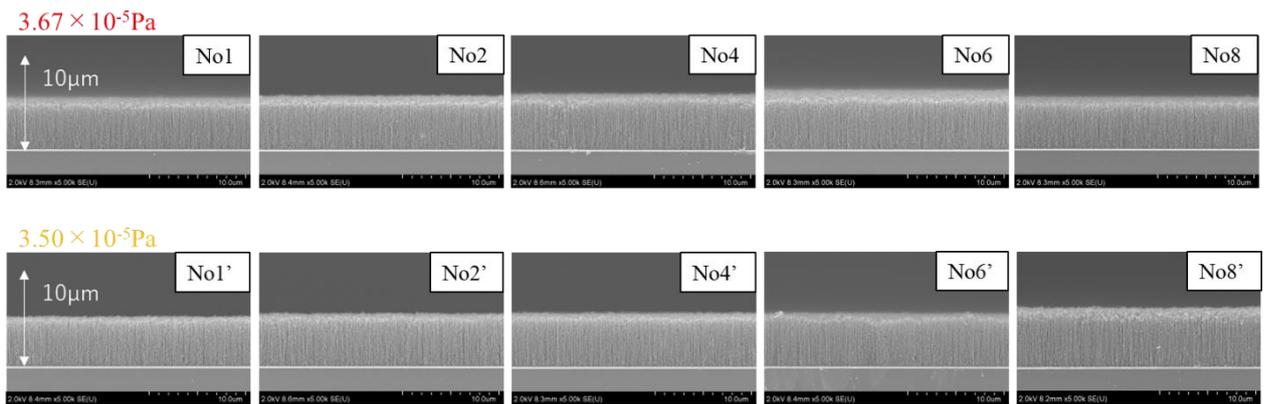


図 3-10 測定した CNT の断面 SEM 画像

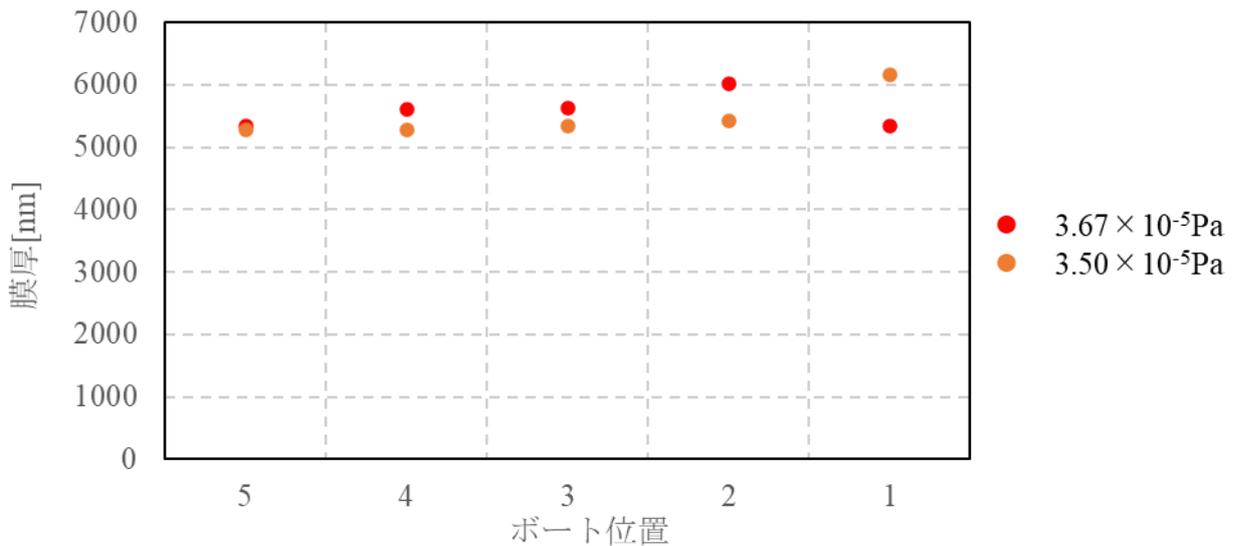


図 3-11 CNT 成長分布のポート位置依存性

サンプル 1 は  $5.4 \times 10^3$  nm、サンプル 1' は  $5.3 \times 10^3$  nm、サンプル 2 は  $5.6 \times 10^3$  nm、サンプル 2' は  $5.3 \times 10^3$  nm、サンプル 3 は  $5.6 \times 10^3$  nm、サンプル 3' は  $5.3 \times 10^3$  nm、サンプル 4 は  $6.0 \times 10^3$  nm、サンプル 4' は  $5.4 \times 10^3$  nm、サンプル 5 は  $5.3 \times 10^3$  nm、サンプル 5' は  $6.2 \times 10^3$  nm であった。以上の結果よりボート位置が上流の方が成長しやすい傾向を示した。

### 3.3 考察

以上のより実験で作製した触媒ごとに CNT 成長高さについて膜厚差が  $1 \mu\text{m}$  以下程度の膜厚差が生じた。これについて成長分布が起こった原因としては 3.2 の考察でも述べた上流と下流でのアセチレン量の違いであると考えられる。ボート位置によってアセチレン量が変化し、最も炭素源ガスを含んだ上流側が成長しやすく下流側程は上流よりも成長しにくくなったと考えられる。

### 3.4 まとめ

本実験では触媒基板内、同スパッタ条件の触媒、ボート上の触媒の三種類の実験に対して CNT 成長分布を評価した。触媒基板内、同スパッタ条件の触媒においては CNT の成長高さ分布は  $0.5 \mu\text{m}$  程度であった。さらにボート位置が CNT の成長高さに影響を与える傾向を示した。上流側よりも下流側の方が炭素源ガスの比率が高いことが予測され、いずれの実験においても上流側から下流側にかけて約  $1 \mu\text{m}$  程度のばらつきが生じた。

## 第4章 CVD 装置内残留ガス分析を用いた CNT 成長高さ評価

本章では、残留ガス分析計(ULVAC BGM-50)を用いて CVD 合成前の真空排気時の残留ガスを分析することによって CNT の成長に影響を与えているガスを明らかにした。さらに排気時間を操作することで CVD 合成前のベース真空度及び残留ガス量を調整し、CVD 合成を行うことで残留ガスが CNT の構造にどのような影響を与えるのかを断面 SEM 画像より解析した。

### 4.1 四重極質量分析計の原理

まず、残留ガス分析のために用いた四重極質量分析計の原理について説明する。この分析計はイオン源、質量分離部、検出部の3つの部品から構成される。まず、気体分子を電離し次のフィルタ部へ効率よく運送するイオン源部。次に質量電荷比に従って質量分離をするフィルタ部。最後にフィルタ部を通過したイオンを測定する検出部である[11]。

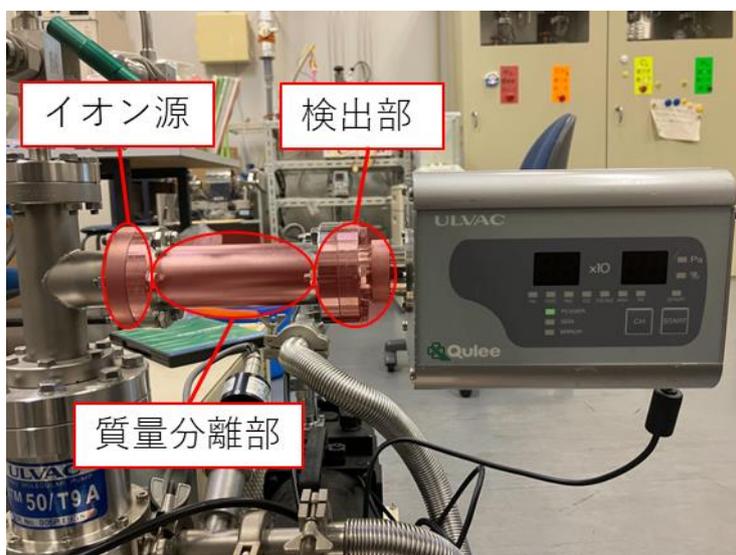


図 4-1 四重極質量分析装置外観写真

#### 4.1.1 イオン源部

イオン源部では測定するガスをイオン化させる。まず加熱したフィラメント(熱陰極)から熱電子を放出し、放出した熱電子はイオン源部に装着されている正バイアスが印加されたグリッド電極によって加速する。この熱電子がグリッド気体分子が衝突することで気体分子がイオン化される。

#### 4.1.2 質量分離部

イオン源部で生成されたイオンは4本の棒状電極で構成される質量分離部に入射し、質量数ごとに分離される。4本の棒状電極は4重極(Q-pole)ともよばれ、対抗す

る2本の電極に直流電極と高周波電圧を重ね合わせた電圧を印加し、それらと90度対抗する2本の電極に逆の極性の電圧を印加する。このようにして形成される電場にイオンが入射するとイオンは上下左右に振動しながら進むが、電圧を変化させるとある瞬間に特定の質量電荷比のイオンのみが安定し、4重極を通り抜けて検出部に到達する。しかしその他の質量電荷比のイオンは振動が大きくなり、発散して電極に衝突する。これにより特定のイオンのみを分離させることができることから質量分離部(マフフィルター)と呼ばれる

### 4.1.3 検出部

4重極を通り抜けたイオンは二次電子増倍管に入る。管の中に設置されている金属板にイオンが衝突させ、二次電子を放出させる。この過程を繰り返すことで多数の二次電子を生成・増幅させる。

## 4.2 残留ガス分析計を用いた真空環境分析

図4-1と図4-2に装置の外観と概略図を示す。熱CVD装置の下流側に分析計を取り付け真空中に含まれるガスを分析する。

本実験では真空排気の時間を調整しながら分析計に接続されたPC(ガス計測ソフト: Qulee QCS ソフトウェア)を用いてサンプルをセットしてからの真空排気中の装置内残留ガス分圧の時間推移を測定する。

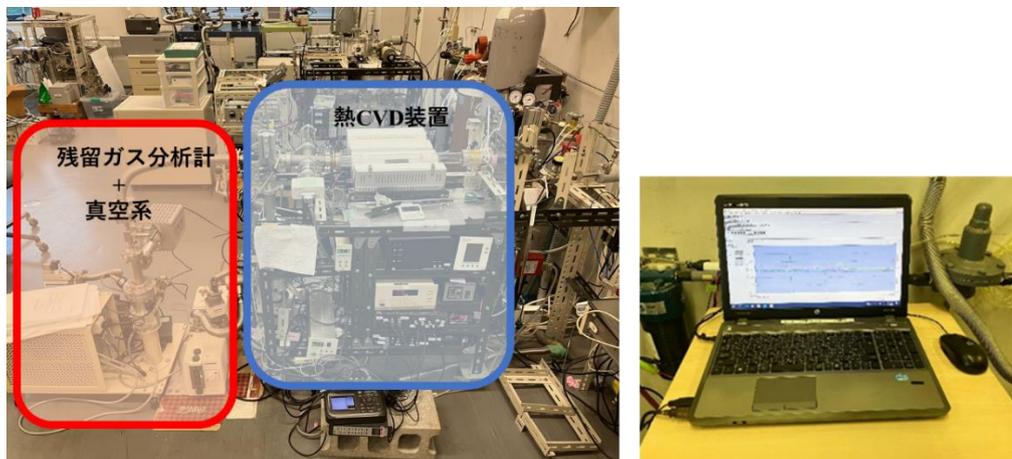


図 4-2 熱 CVD 装置外観(左)

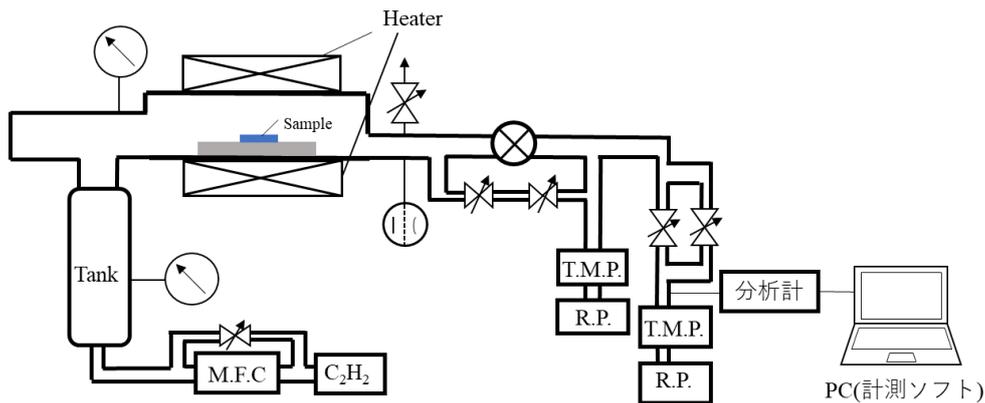


図 4-3 熱 CVD 装置概略図

#### 4.2.1 装置内残留ガスの排気時間推移

まず、真空引き開始直後の残留ガスの時間推移について述べる。以下の図 4-4 は真空引きを開始してから 120 min 経過したときの残留ガス分圧の時間推移であり、図 4-5 は分析計と炉内間のバルブを閉めたときの残留ガス分析計 120min の排気推移であり、これをベースラインとする。それぞれのガス分圧は真空引き開始直後が最も圧力が高く、時間経過とともに減衰していくことが分かった。引き始めと引き終わりを比較すると  $\text{H}_2\text{O}$  は  $2.96 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  から  $8.63 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $\text{H}_2$  は  $3.69 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  から  $2.38 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $\text{N}_2 + \text{CO}$  は  $7.47 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  から  $1.67 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $\text{O}_2$  は  $7.47 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  から  $7.37 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、 $\text{CO}_2$  は  $1.73 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  から  $5.00 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 、 $\text{Ar}$  は  $4.36 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  から  $3.18 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  であった。

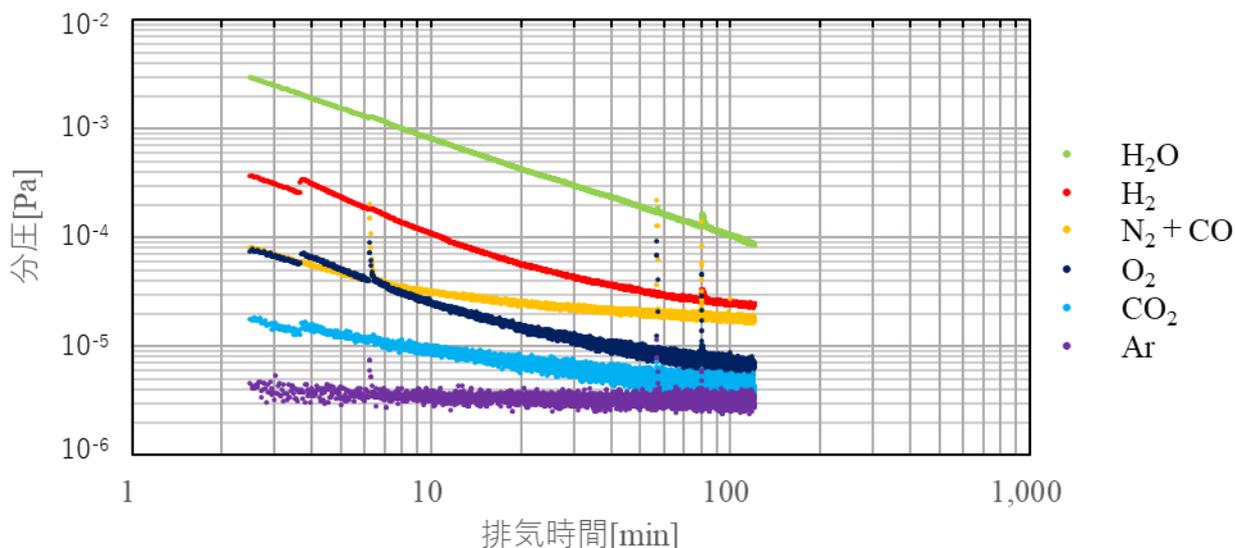


図 4-4 CVD 炉内残留ガス分圧の排気時間推移

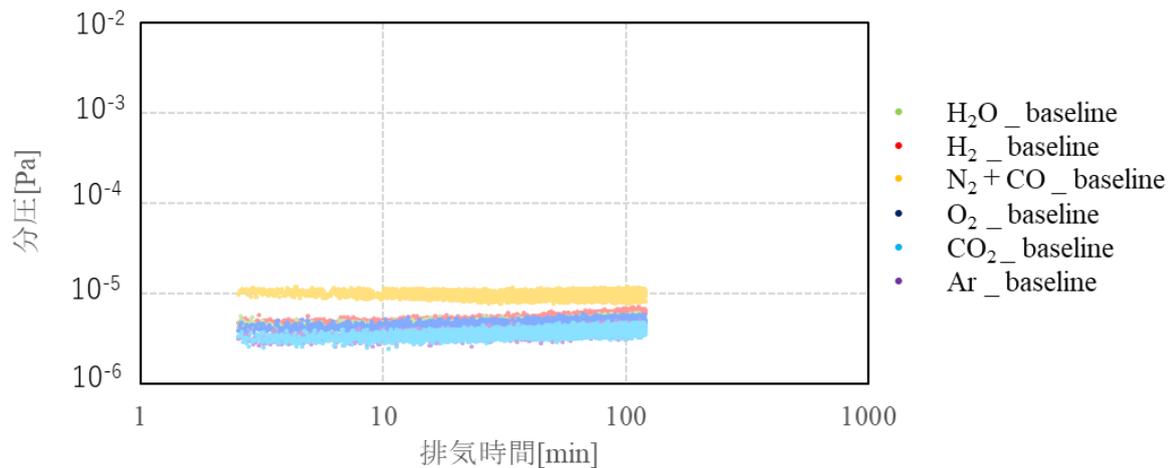


図 4-5 残留ガス分析計のベースライン

#### 4.2.2 考察

排気時間 20 min 程度でいずれのガスも減衰していくがそれ以降は比較的少ないが継続的にガスが残留している。これらはいずれも真空容器内壁面からのガス放出が原因であると考えられたが、ベースラインの真空度より、酸素、二酸化炭素、アルゴンに関しては  $7.00 \times 10^{-6}$  Pa 程度が最低値であったため、この三種のガスについては装置内に残っていないと考えられる。しかし、水蒸気、水素、窒素及び一酸化炭素については 120min 後でもベースラインよりも真空度が高いため残留ガスとして装置内に残っていると考えられる。

### 4.3 CNT 成長高さの排気時間依存性

4.2 の結果より排気時間によって装置内に残留するガスが減っていくことが分かった。そこで排気時間を 5 min, 30 min, 60 min, 120 min と変化させ、それぞれの排気時間について CNT を CVD 合成した。その後、各 CNT 試料を電子顕微鏡より断面を観察した。また、取得した CNT の断面 SEM 画像を ImageJ を用いて CNT の膜厚とラフネスの解析を行った。

#### 4.3.1 実験結果

以下の図 4-6 に排気時間 5 min, 30 min, 60 min, 120 min での CNT 断面 SEM 画像を示し、断面 SEM 画像より膜厚を解析した結果を図 4-7 に示す。

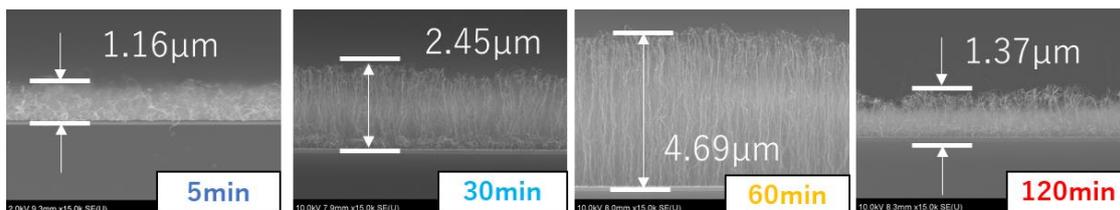


図 4-6 排気時間ごとに CVD 合成した CNT の断面 SEM 画像

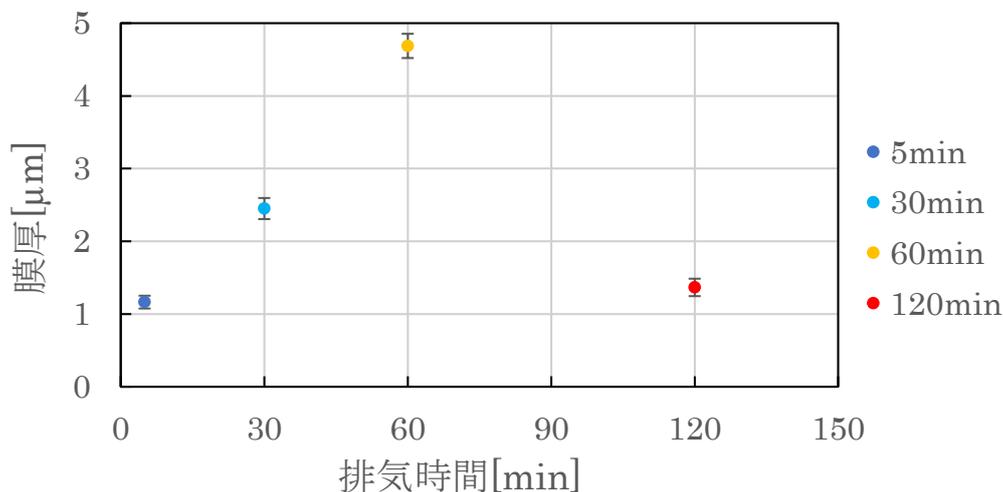


図 4-7 排気時間ごとの CNT 膜厚

排気時間 5 min、30 min、60 min、120 min での CVD 合成の中で最も CNT が成長したのは排気時間が 60 min のサンプルであった。真空排気時間 5 min 試料は 1.16 μm、30 min 試料は 2.45 μm、60 min 試料は 4.69 μm、120 min 試料は 1.37 μm であった。

#### 4.3.2 考察

排気時間ごとに CNT 膜厚が低下した原因として排気時間調整による残留ガス圧の変動が考えられる。先行研究によると炉内の水蒸気量を適切に調整することで CNT 成長高さが変わることを報告されており、一定の水蒸気は触媒基板上的のアモルファスカーボンを除去し、CNT の成長に寄与できることが期待されている[12]。しかし一方で CNT 成長前の触媒の熱処理において炉内の酸素量によって触媒微粒子サイズが変化し、CNT 成長高さが変化する[13]という報告も存在する。排気時間によって水蒸気分圧と酸素分圧ともに変動するため、排気時間による CNT 膜厚の変動の原因は CVD 開始前の水蒸気量または酸素量が原因であると考えられる。

### 4.3.3 装置内残留ガス依存性

4.3.1 の実験結果より排気時間に対し、CNT 膜厚が変化した原因について水蒸気または酸素が原因であることが考えられた。そこで排気時間ごとの水蒸気分圧と酸素分圧をガス圧計から読み取り膜厚との関係性を評価した。

以下の図 4-8 と図 4-9 に 4.3.1 で得られた CNT 膜厚と水蒸気分圧及び酸素分圧の相関を示す。

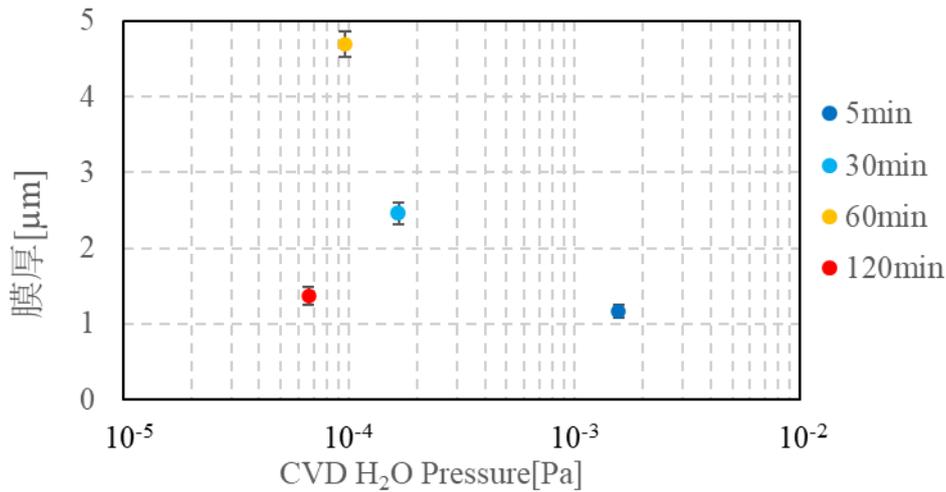


図 4-8 水蒸気分圧毎の CNT 膜厚

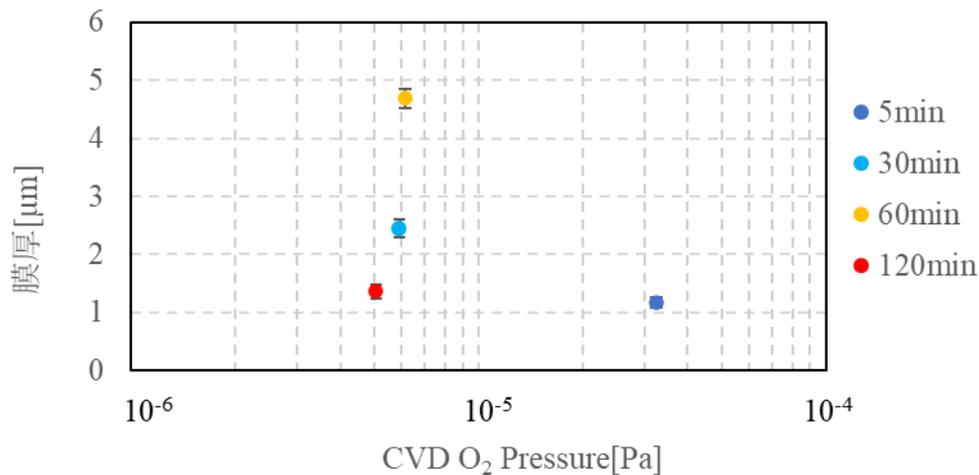


図 4-9 酸素分圧毎の CNT 膜厚

図 4-8、4-9 より排気時間 5min で水蒸気分圧は  $1.57 \times 10^{-3}$  Pa、酸素は  $3.25 \times 10^{-5}$  Pa、排気時間 30 min で水蒸気分圧は  $1.66 \times 10^{-4}$  Pa、酸素分圧は  $5.92 \times 10^{-6}$  Pa、排気時間 60 min で水蒸気分圧は  $9.60 \times 10^{-4}$  Pa、酸素分圧は  $6.14 \times 10^{-6}$  Pa、排気時間 120 min で水蒸気分圧は  $6.61 \times 10^{-5}$  Pa、酸素分圧は  $5.07 \times 10^{-6}$  Pa であった。排気時間 5 min から 120 min にかけて水蒸気圧の変化量は  $1.50 \times 10^{-3}$  Pa に対し、酸素分圧の変化量は

$2.68 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  であった。また、最も成長した膜厚  $4.69 \mu\text{m}$  の時、水蒸気圧は  $9.60 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  酸素は  $6.14 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  であった。

#### 4.3.4 考察

前節の実験結果から排気時間によって CNT 成長高さが変化した但那原因は先行研究より水蒸気か酸素であると考えた。しかし、排気時間 5 min から 120 min にかけての変化量を水蒸気と酸素で比較したとき酸素圧変化量に対し水蒸気圧変化量が非常に大きいため CNT の成長高さに影響を与えるガスは水蒸気であると考えられる。

### 4.4 残留ガス分圧調整による CNT 成長高さ精度向上

4.3.4 において CNT の成長高さに影響を与えるガスは水蒸気であると考えた。前節で CNT が最も成長したときの水蒸気圧は  $9.60 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  であったことからその近傍の水蒸気について CVD 合成を行い、CNT 膜厚を評価した。

#### 4.4.1 CNT 成長高さの水蒸気分圧依存性

前節では水蒸気量が  $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  付近が最も CNT が成長したことを述べた。そこで  $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  付近である  $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  と  $8.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  について CVD 合成を、水蒸気量  $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  近傍での CNT 膜厚と水蒸気量の相関を明らかにした。

以下の図 4-10 が  $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  と  $8.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の時の CNT 断面 SEM 画像で図 4-8 は 4.3.1 の図 4-6 に  $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  と  $8.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の CNT の膜厚を加えたときのグラフである。

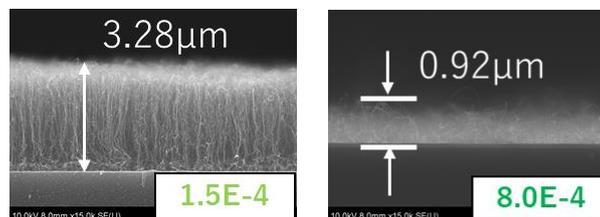


図 4-10 水蒸気量  $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ (左)と  $8.00 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ (右)で作製した CNT の膜厚

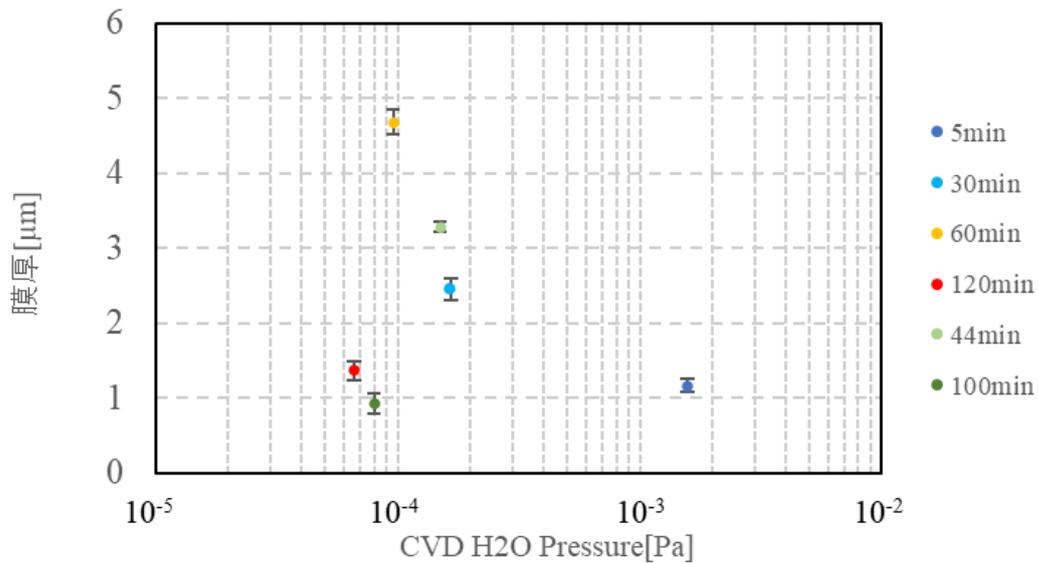


図 4-11 各水蒸気量における CNT 膜厚

図 4-11 より CNT の膜厚は水蒸気量  $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  で  $0.92 \mu\text{m}$ 、 $8.00 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  で  $3.28 \mu\text{m}$  であり両方とも  $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  における CNT 膜厚よりも薄くなった。

#### 4.4.2 考察

水蒸気量によって CNT の膜厚が変化した場合、水蒸気と炭素源ガスの比が原因[10]として考えられる。水蒸気量が排気時間の調整によって変化し、CNT が成長しやすい比がずれたことによって CNT が不成長になったと考えられる。

### 4.5 CNT 断面構造解析

前節で作製した CNT の断面構造(配向性・密度・直径)を MATLAB を用いて解析した。

#### 4.5.1 配向性

配向性  $S$  は基板に対し、CNT がそれぞれ同じ方向を向いているかを数値化したものである。すべてが同じ方向に向いていた場合数値が 1 となり、CNT の方向に違いがあるほど  $S$  の値は低下する。

以下の図の 4-12 に配向性評価の概略図を示し、図 4-13 に 4.3.1、4.3.2 において作製した CNT forest の配向性の水蒸気との相関を示す。

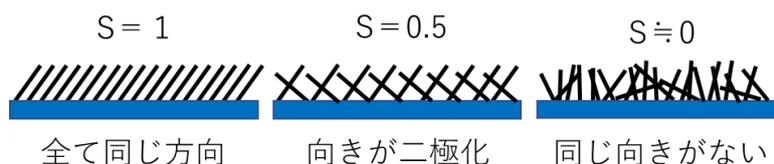


図 4-12 配向性評価の概略図

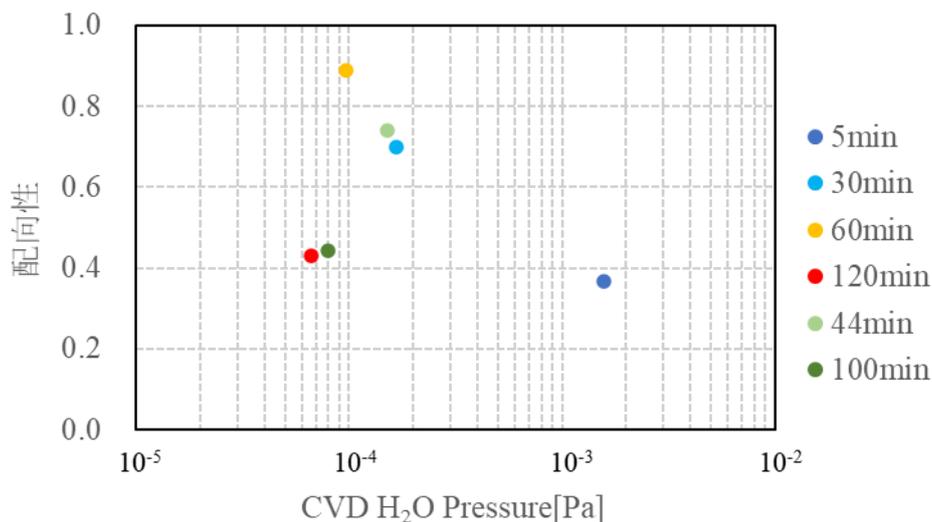


図 4-13 配向性と水蒸分圧の相関

CNT の配向性は水蒸気量が  $1.57 \times 10^{-3}$  Pa で 0.37、水蒸気量が  $1.66 \times 10^{-4}$  Pa で 0.70、水蒸気量が  $1.50 \times 10^{-4}$  Pa で 0.74、水蒸気量が  $9.60 \times 10^{-5}$  Pa で 0.89、水蒸気量が  $8.00 \times 10^{-5}$  Pa で 0.44、水蒸気量が  $6.61 \times 10^{-5}$  Pa で 0.43 であった。

#### 4.5.2 本数密度

次に作製した CNT の本数密度について評価した。本数密度は基板上に  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  あたりに何本成長しているかを表している。以下の図 4-14 は SEM 画像より観察できる CNT の本数を幅  $1 \mu\text{m}$  の微小な奥行に対する CNT であると考え、これを二乗することで単位面積当たりの本数を算出した。

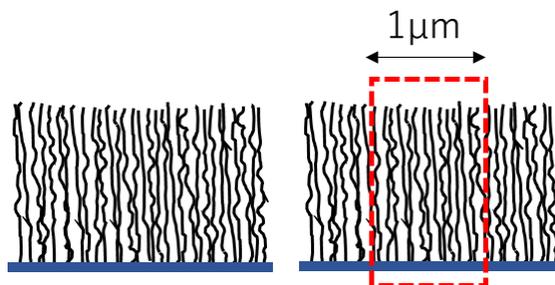


図 4-14 微小な奥行における CNT の密度評価の概略図

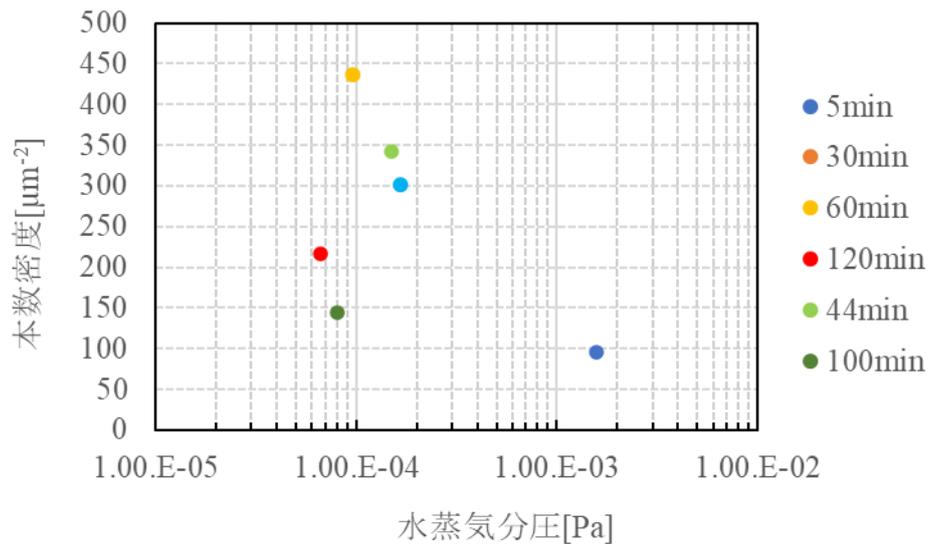


図 4-15 密度と水蒸気分圧の相関

CNT の本数密度は水蒸気分圧が  $1.57 \times 10^{-3}$  Pa で  $96.4 \mu\text{m}^{-2}$ 、水蒸気分圧が  $1.66 \times 10^{-4}$  Pa で  $301.4 \mu\text{m}^{-2}$ 、水蒸気分圧が  $1.50 \times 10^{-4}$  Pa で  $341.8 \mu\text{m}^{-2}$ 、水蒸気分圧が  $9.60 \times 10^{-5}$  Pa で  $436.0 \mu\text{m}^{-2}$ 、水蒸気分圧が  $8.00 \times 10^{-5}$  Pa で  $144.1 \mu\text{m}^{-2}$ 、水蒸気分圧が  $6.61 \times 10^{-5}$  Pa で  $217.3 \mu\text{m}^{-2}$ であった。

#### 4.5.3 直径

最後に CNT の直径について評価した。直径は CNT の太さであり、CNT の平均直径を表したものである。図 4-15 に直径評価の概略図、図 4-16 に水蒸気と直径の関係を示す

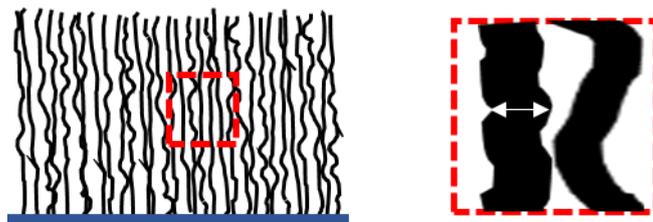


図 4-16 直径評価の概略図

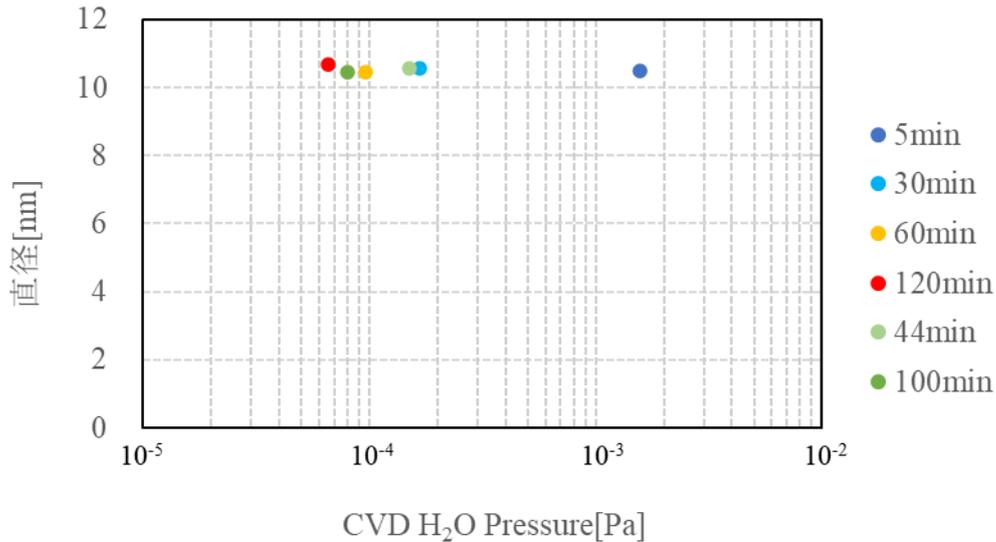


図 4-17 CNT 直径と水蒸気の相関

CNT の本数密度は水蒸気量が  $1.57 \times 10^{-3}$  Pa で 10.47 nm、水蒸気量が  $1.66 \times 10^{-4}$  Pa で 10.58 nm、水蒸気量が  $1.50 \times 10^{-4}$  Pa で 10.57 nm、水蒸気量が  $9.60 \times 10^{-5}$  Pa で 10.46 nm、水蒸気量が  $8.00 \times 10^{-5}$  Pa で 10.46 nm、水蒸気量が  $6.61 \times 10^{-5}$  Pa で 10.68 nm であった。

#### 4.5.4 考察

6 サンプルの中で排気時間 60 min の CNT が配向性、本数密度ともに高くなり、直径は細くなった。CNT の配向性・密度・直径はその成長メカニズムから触媒のアニール後の微粒子のサイズ・密度に強く影響を受けることが報告されている。また、触媒はアニール時に凝集し、島状に形成されるがこの時の凝集が少量の酸素によって促進される[14]ことも報告されている。

以上から水蒸気調整の過程において排気時間を調整したことで同時に酸素量に変化したことによって同じアニール時間でも微粒子の直径・密度が変化し、その結果 CNT の構造が変化したと考えられる。

## 4.6 アニール触媒解析

前節では、CNT の構造評価から CNT の構造には触媒の状態が強く影響を受け、その触媒の状態は水蒸気や酸素に影響を受けると考えた。

そこで、水蒸気量を  $1.00 \times 10^{-3}$  Pa、 $1.00 \times 10^{-4}$  Pa、 $7.00 \times 10^{-5}$  Pa に調整し、アニールのみを行い、CNT が成長する直前の触媒の微粒子を評価することで排気時間によって CNT の成長高さが変化した原因について考察した。アニール後の触媒基板は AFM を用いて  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  の領域における微粒子画像を取得し、得られた画像

は MATLAB を用いて触媒微粒子の面密度評価と直径と微粒子数の相関について評価した。

#### 4.6.1 面密度解析

以下の図 4-18 にアニール時の触媒表面の微粒子の様子を示し、図 4-19 に微粒子の面密度と水蒸気の相関、図 4-20 に微粒子の面密度と水蒸気分圧の相関を示す。

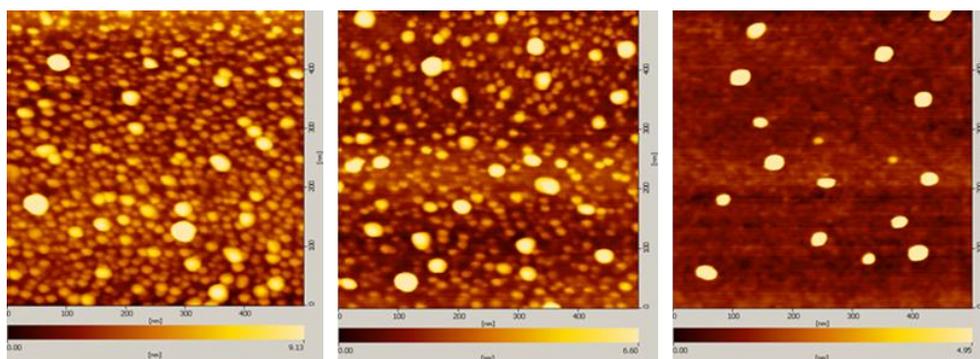


図 4-18  $7.00 \times 10^{-5}\text{Pa}$ (左)、 $1.00 \times 10^{-4}\text{Pa}$ (中)、 $1.00 \times 10^{-3}\text{Pa}$ (右)

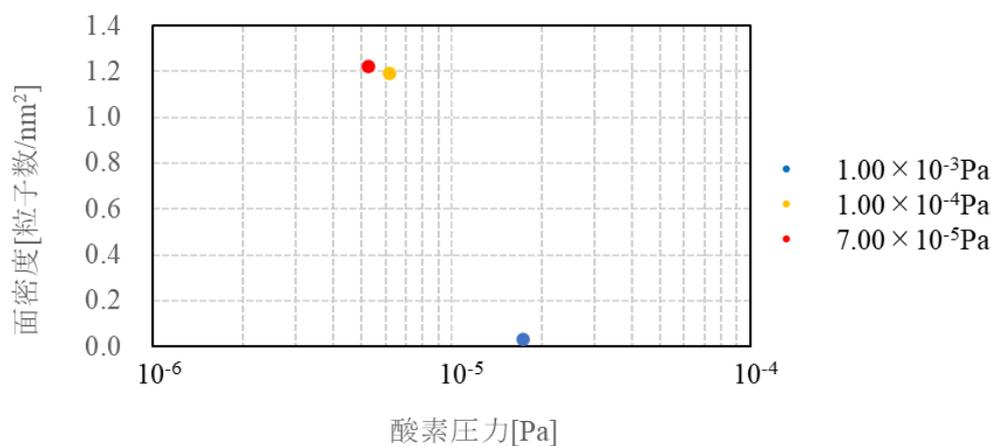


図 4-19 面密度と酸素の相関

水蒸気分圧とともに酸素分圧をモニターしたところ水蒸気分圧が  $1.00 \times 10^{-3}\text{Pa}$  の時は酸素分圧が  $1.73 \times 10^{-5}\text{Pa}$ 、水蒸気分圧が  $1.00 \times 10^{-4}\text{Pa}$  の時は酸素分圧が  $6.19 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 、水蒸気分圧が  $1.00 \times 10^{-3}\text{Pa}$  の時は酸素分圧が  $5.24 \times 10^{-6}\text{Pa}$  であったことから装置内水蒸気分圧を排気時間から調整したことで同時に酸素が変化した。

図 4-19 より微粒子面密度は酸素分圧が  $1.73 \times 10^{-5}\text{Pa}$  で  $0.03\text{nm}^{-2}$ 、酸素分圧が  $6.19 \times 10^{-6}\text{Pa}$  で  $1.19\text{nm}^{-2}$ 、酸素分圧が  $5.24 \times 10^{-6}\text{Pa}$  で  $1.22\text{nm}^{-2}$  であった。

## 4.6.2 直径解析

前節の面密度解析の結果、水蒸気分圧・酸素分圧が低くなることによって面密度が上昇する結果となった。そこで、各水蒸気分圧において AFM 画像内の微粒子の直径と粒子数のヒストグラムを作製し、水蒸気分圧・酸素分圧に対する微粒子直径の変化を評価した。以下の図 4-20 において各水蒸気分圧における粒子数と直径のヒストグラムを示す。

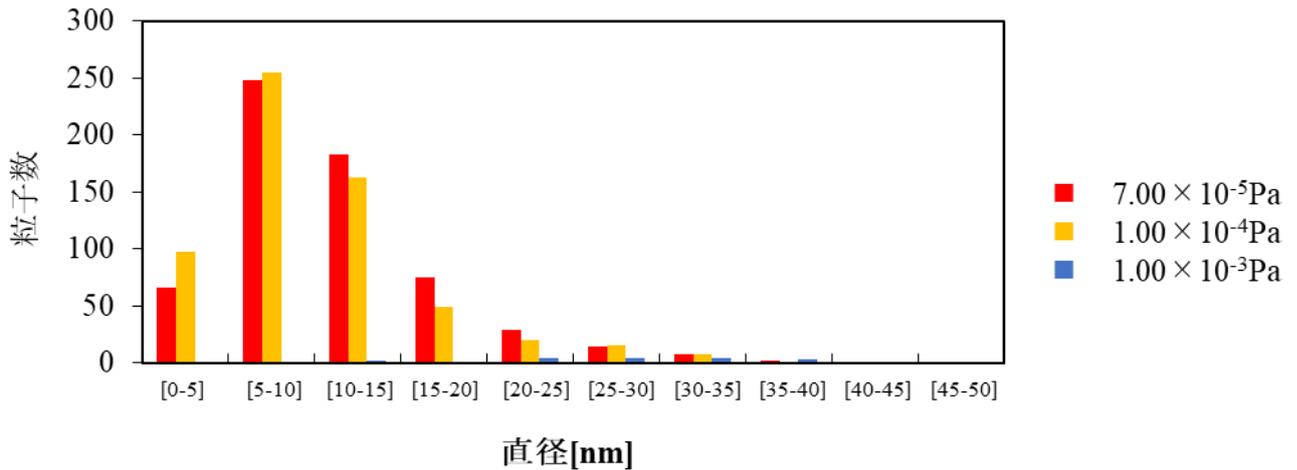


図 4-20 各水蒸気分圧における粒子数と直径のヒストグラム

図 4-19 より水蒸気分圧が少なくなると、直径の小さい微粒子が多くなる傾向を示した。

## 4.6.3 考察

水蒸気分圧を調整した過程で酸素も同時に変化していたことによって水蒸気・酸素のどちらが触媒のアニールに影響を与えるのかは判断できなかった。しかし、水蒸気分圧・酸素分圧がともに他のサンプルに比べて高い水蒸気分圧  $1.00 \times 10^{-3} \text{Pa}$  のサンプルは微粒子直径が大きく、面密度が低かったことから排気時間によって変化する残留ガスがアニール時の微粒子サイズに影響を与え、その後の CNT 成長に影響を与えと考えられる。

## 4.7 Qmass にて評価された残留ガス分圧に対する CNT 膜厚の変化

これまで水蒸気分圧と酸素分圧が排気時間によって変化したことによって CNT の成長高さが変化したことが明らかになった。そこで排気時間を調整して CVD を 17 回行い、排気時間による水蒸気分圧と酸素分圧の変化に対する CNT 成長高さの傾向を評価した。

#### 4.7.1 水蒸気分圧と酸素分圧に対する膜厚変化

以下の図 4-21 に水蒸気と酸素に対する膜厚変化をプロットした。膜厚の変化はヒートスケールを用いて表した。

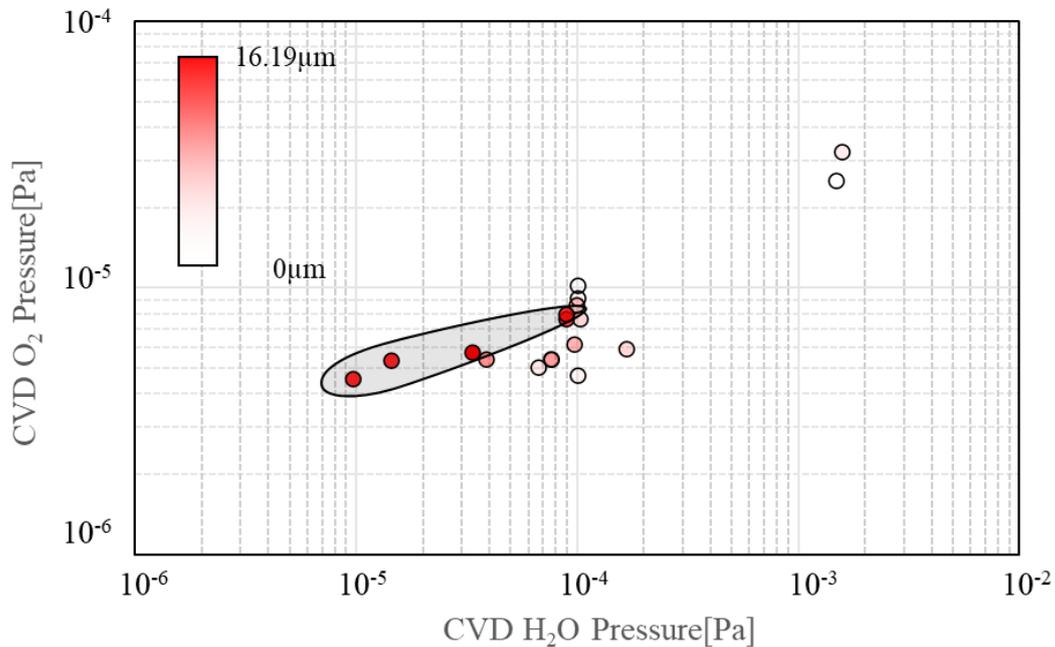


図 4-21 水蒸気と酸素に対する膜厚変化

排気時間によって水蒸気と酸素の圧力を調整した結果、10 $\mu\text{m}$  以上の高い CNT の膜厚が得られたのは水蒸気圧が  $8.84 \times 10^{-4} \text{Pa}$  から  $1.00 \times 10^{-5} \text{Pa}$  の範囲と酸素圧が  $8.00 \times 10^{-5} \text{Pa}$  から  $4.56 \times 10^{-6} \text{Pa}$  の範囲が重なる場所であった。また、水蒸気分圧を  $1.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  程度に制御しても酸素が範囲からずれることによって成長高さが低下することが明らかになった。そこで高い膜厚が得られた範囲を灰色で示す。

#### 4.7.2 CNT 成長高さに及ぼす実験室内湿度依存性

図 4-21 より CNT の最大膜厚高さは水蒸気と酸素によって決められた範囲内で高くなり、同じ水蒸気圧であっても CNT の成長高さが低下することが明らかになった。その原因として、実験室内湿度が CVD 炉内の水蒸気の排気速度に影響を与えることが考えられた。そこで図 4-22 に実験室内湿度と CVD 炉内水蒸気圧の相関、図 4-23 に実験室内湿度と酸素の相関を示した。ここでは CNT 成長高さをヒートスケールから評価した。

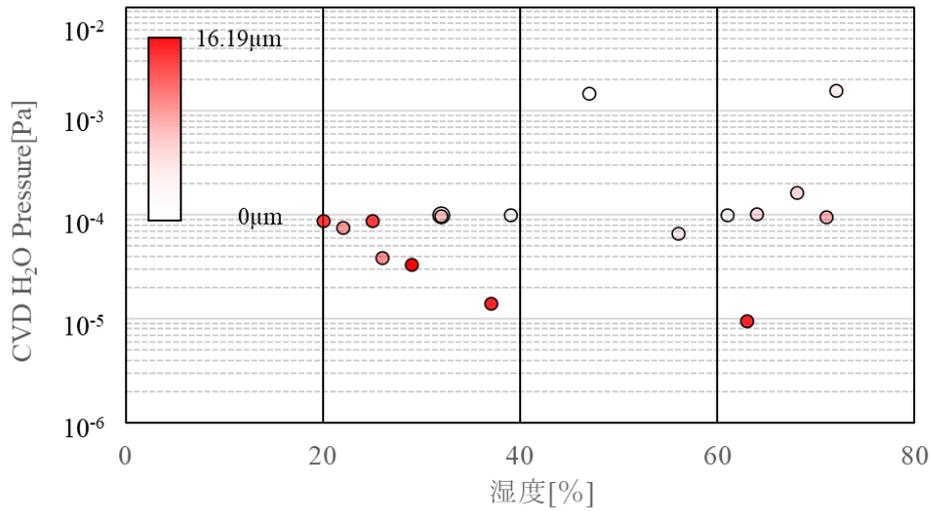


図 4-22 実験室内湿度と水蒸気分圧に対する膜厚の変化

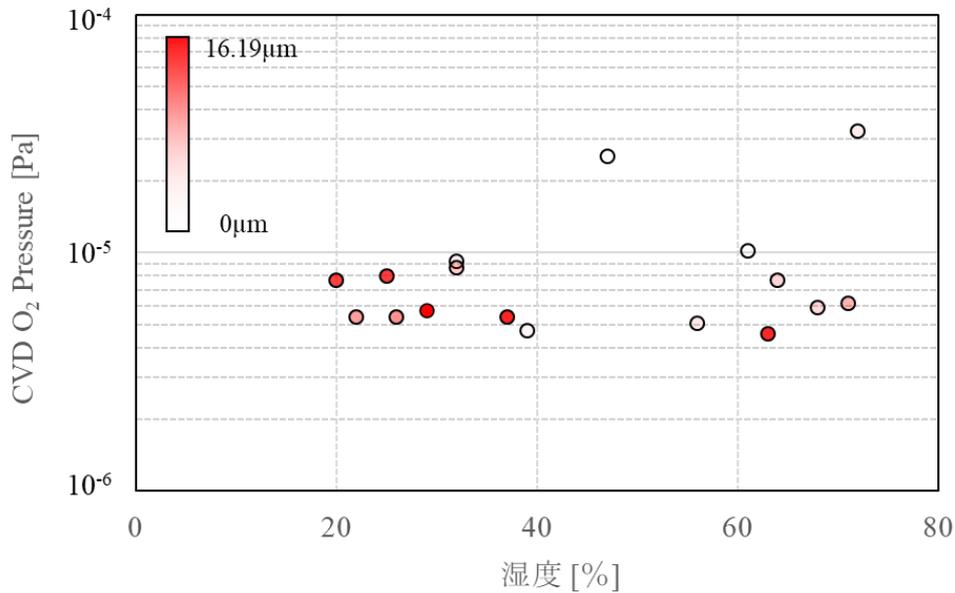


図 4-23 実験室内湿度と酸素分圧ばらつきに対する膜厚の変化

図 4-22、23 より実験室内湿度が 30%以上であると成長高さは半分程度に低下することが分かった。

#### 4.7.3 考察

以上の結果より水蒸気と酸素によって決められた範囲にのみ CNT 成長高さの低下を抑えることができるとしたとき実験室内の湿度によって目標の水蒸気圧まで到達するまでの時間が変動することによって同時に酸素圧が変化した結果、CNT が成長しなくなったと考えられた。湿度を 30%以下であれば再現性が向上する傾向を示した。

## 4.8 まとめ

本実験では、真空引き中の CVD 装置内の残留ガスを残留ガス分析計より制御し、CNT 成長高さの再現性を保つことができる範囲を水蒸気分圧と酸素分圧から明らかにした。CNT の成長高さは CVD 炉内ガスの水蒸気圧と酸素圧によって決められた範囲で CNT 成長高さに対して再現性を保つことができるが、実験室内の湿度によって CVD 炉内の残留ガスの水蒸気と酸素の比率が変動することによって CNT の成長高さの再現性が低下するという傾向を示した。

## 第5章 スパッタ時の微量酸素添加が及ぼす CNT 成長高さへの効果

本実験では CVD 合成前の触媒作製におけるスパッタ時の酸素を供給し、CVD 合成を行うことでスパッタ時の酸素添加が及ぼす CNT 成長高さへの効果を確認する。

本実験では RF マグネトロンスパッタ装置の前面にバリアブルリークバルブを介して酸素シリンダー取付け、バルブを用いて装置内に酸素を供給することでベース真空度を調整した。以下図 5-1 にスパッタ装置に取り付けた RF マグネトロンスパッタ装置の概略図を示す。

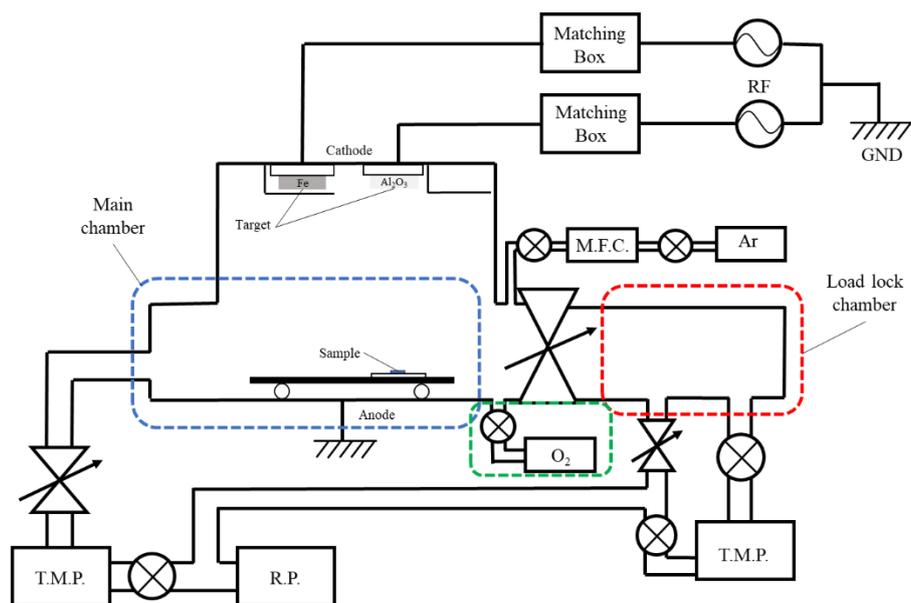


図 5-1 酸素シリンダー取付け後のスパッタ装置概略図

酸化スパッタの触媒の堆積率を以下の表 5-1 に示す。この堆積率から目標触媒膜厚のスパッタ時間を求めた。

表 5-1 各真空度における堆積率

真空度[Pa]	堆積率[nm/sec]	堆積時間[sec/nm]
$3.00 \times 10^{-5}$	0.033	30.3
$2.00 \times 10^{-4}$	0.034	29.4
$5.00 \times 10^{-4}$	0.035	28.6
$1.00 \times 10^{-3}$	0.038	26.3
$5.00 \times 10^{-3}$	0.042	23.8

本研究室では触媒膜厚 1nm の時 CNT が最も成長したという報告から各真空度におけるスパッタ時間は  $3.00 \times 10^{-5}$  Pa で 30.3 sec、 $2.00 \times 10^{-4}$  Pa で 29.4 sec、 $5.00 \times 10^{-4}$  Pa で 28.6 sec、 $1.00 \times 10^{-3}$  Pa で 26.3 sec、 $5.00 \times 10^{-3}$  Pa で 23.8 sec で行った。

## 5.1 酸化スパッタ触媒の CNT 成長高さ

以下図 5-2 に各酸素分圧においてスパッタした触媒基板の CNT 断面 SEM 画像を示し、膜厚の変化を図 5-3 に示す。

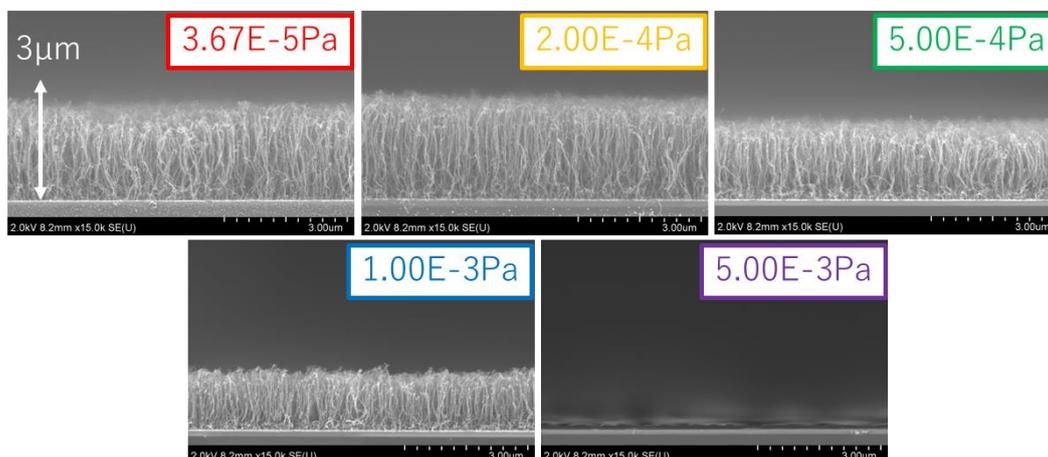


図 5-2 各真空度における CNT 断面

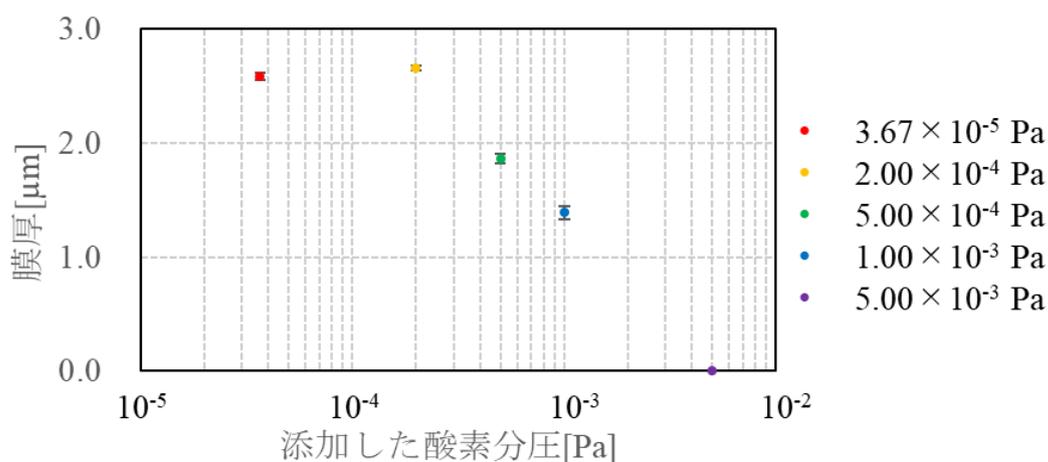


図 5-3 各真空度における CNT 膜厚の変化

CNT 膜厚は  $3.67 \times 10^{-5}$  Pa で  $2.58 \mu\text{m}$ 、 $2.00 \times 10^{-4}$  Pa で  $2.66 \mu\text{m}$ 、 $5.00 \times 10^{-4}$  Pa で  $1.86 \mu\text{m}$ 、 $1.00 \times 10^{-3}$  Pa で  $1.39 \mu\text{m}$ 、 $5.00 \times 10^{-3}$  Pa で  $0 \mu\text{m}$  であった。

## 5.2 CNT の膜構造解析

5.2.1 で作製した CNT について断面 SEM 画像から MATLAB を用いて CNT 断面構造（配向性・直径・密度）について解析した。

以下の図 5-4 に配向性、図 5-5 に直径、図 5-6 に密度を評価した結果を示す。しかし、 $5.00 \times 10^{-3}$  Pa のサンプルは CNT が全く生えておらず基板表面のチャージによる

白い部分を CNT と誤検出してしまったことから配向性・直径・密度に関して  $5.00 \times 10^{-3} \text{Pa}$  のサンプルは解析不能と記載する。

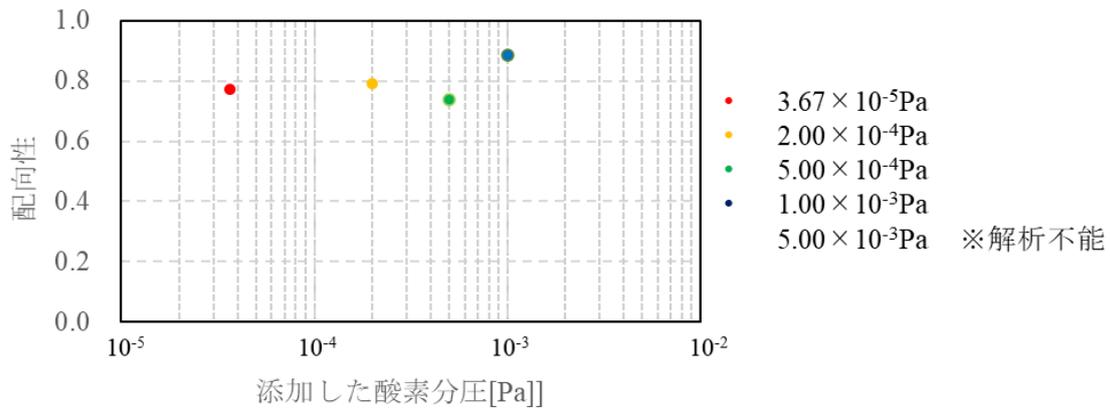


図 5-4 各酸素分圧における配向性評価

真空度  $3.67 \times 10^{-5} \text{Pa}$  で 0.77、 $2.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  で 0.79、 $5.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  で 0.74、 $1.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  で 0.89、 $5.00 \times 10^{-3} \text{Pa}$  では解析不能であった。

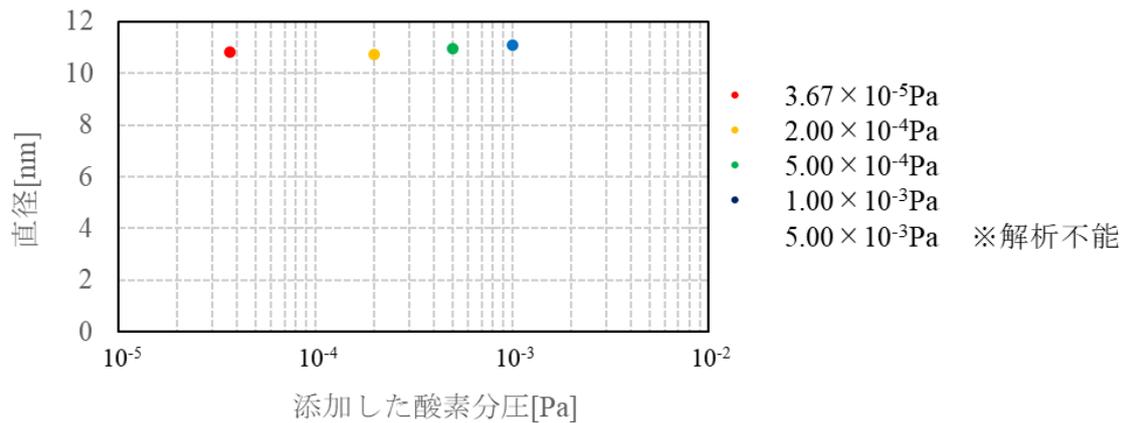


図 5-5 各酸素分圧における直径評価

真空度  $3.67 \times 10^{-5} \text{Pa}$  で 10.80 nm、 $2.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  で 10.71 nm、 $5.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  で 10.97 nm、 $1.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  で 11.10 nm、 $5.00 \times 10^{-3} \text{Pa}$  では解析不能であった。

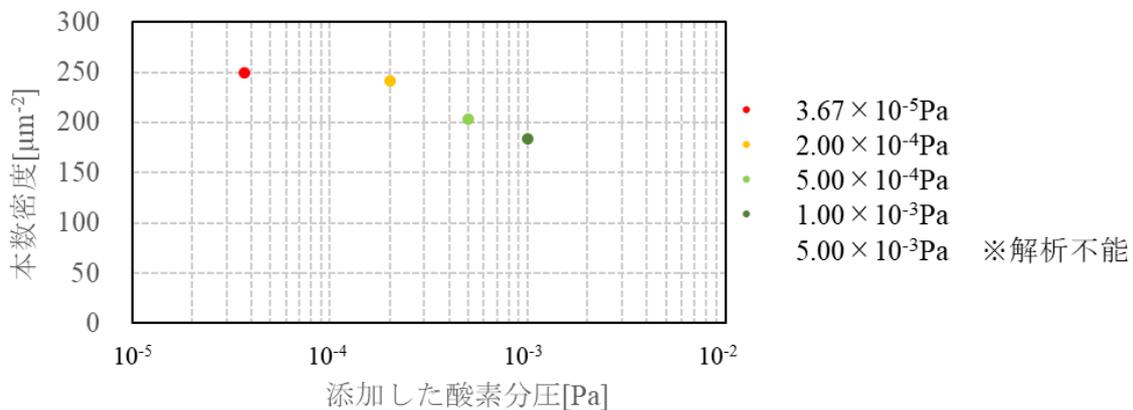


図 5-6 各酸素分圧における密度評価

真空度  $3.67 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  で  $249.16 \mu\text{m}^{-2}$ 、 $2.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  で  $241.32 \mu\text{m}^{-2}$ 、 $5.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  で  $203.71 \mu\text{m}^{-2}$ 、 $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  で  $184.23 \mu\text{m}^{-2}$ 、 $5.00 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  では解析不能であった。

### 5.3 触媒微粒子解析

CNT の構造の解析よりスパッタ触媒を酸化させたことによって CNT 成長高さや密度が低下する傾向を示した。そこで CNT 成長直前のアニール処理段階の触媒微粒子の AFM 画像を Gwyddion より解析することによって CNT 構造と触媒微粒子直径の関係から、酸化スパッタの効果を明らかにする。

以下の図 5-7 に各真空度における処理前後の AFM 画像である。AFM 画像内微粒子の高さ方向の情報としてカラースケールを用いて表した。そして図 5-8 に各真空度に対する微粒子の面密度のヒストグラムを示す。

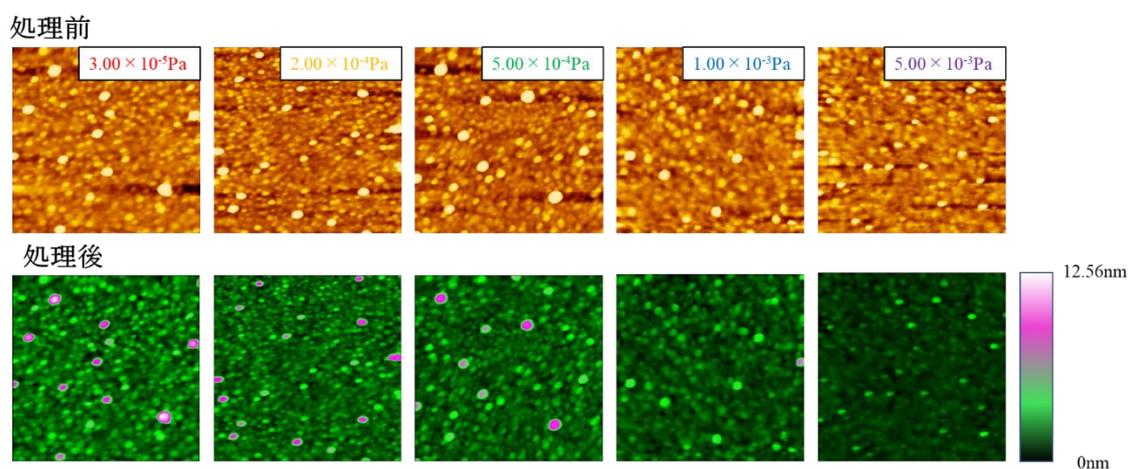


図 5-7 各酸素分圧における処理前後の AFM 画像

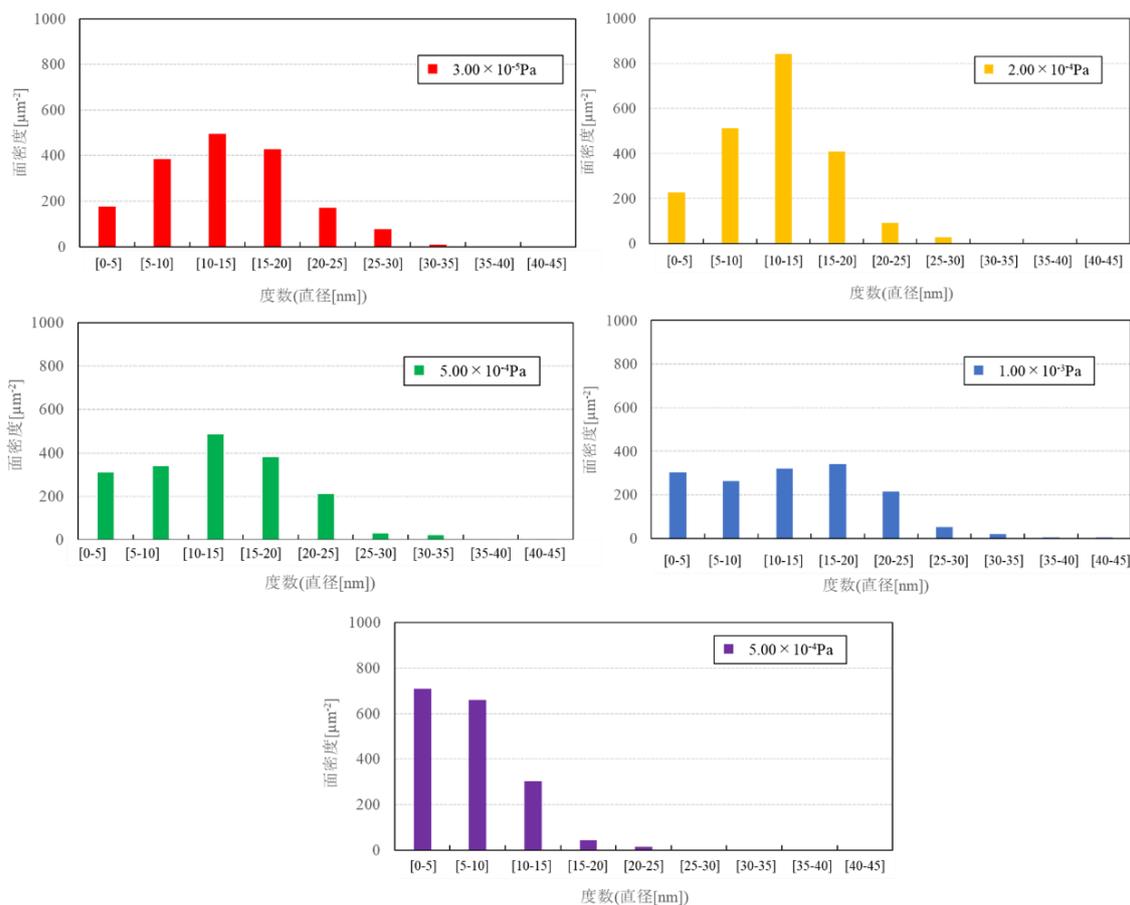


図 5-8 各酸素分圧における微粒子の面密度

微粒子を解析した結果より、 $3.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$  でスパッタしたときより  $2.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  は直径 10~15nm での面密度が高く、そこから  $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  や  $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$  と酸素を足していくと直径 10~15nm の面密度が低下する傾向を示した。そして、 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$  ではピークが直径 5~10nm まで移動した。

### 5.3.1 考察

スパッタ時の酸素添加をしたことによって微粒子の面密度が変化した。CNT 直径と微粒子直径は相関があるという報告から図 5-5 より  $2.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  が最も細くなった原因としては  $2.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  サンプルの微粒子直径 10nm 程度の微粒子が他と比較して多く存在したことでそこから成長する CNT が多かったためと考えられる。また、 $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  と  $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$  のサンプルについて  $3.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$  や  $2.00 \times 10^{-4} \text{Pa}$  と比較した時、全体として面密度が低下していた。これは触媒膜厚を 1nm にそろえる過程でスパッタ時間を短くしたことが原因と考えられる。 $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$  サンプルについては酸素を供給したことによって他サンプルに比べ触媒が酸化し、アニール時の微粒子の凝集が抑制されたと考えた。

## 5.4 スパッタ装置内の酸素分圧が及ぼす CNT 成長高さへの効果

スパッタ中の酸素添加をしたことによって触媒が変化し、CNT 膜厚が低下したことから、スパッタ成膜室内の酸素が触媒に影響を与えることが明らかになった。そこで触媒の酸化の影響について CVD 炉内残留ガスによるものかスパッタ成膜室内の酸素によるものかを評価するために CVD 炉内水蒸気分圧が  $1.00 \times 10^{-4}$  Pa の環境下におけるスパッタ中の酸素分圧と CVD 炉内の酸素分圧の相関を評価した。図 5-9 にスパッタ中の酸素分圧と CVD 炉内酸素分圧に対する CNT 成長高さ変化を示す。

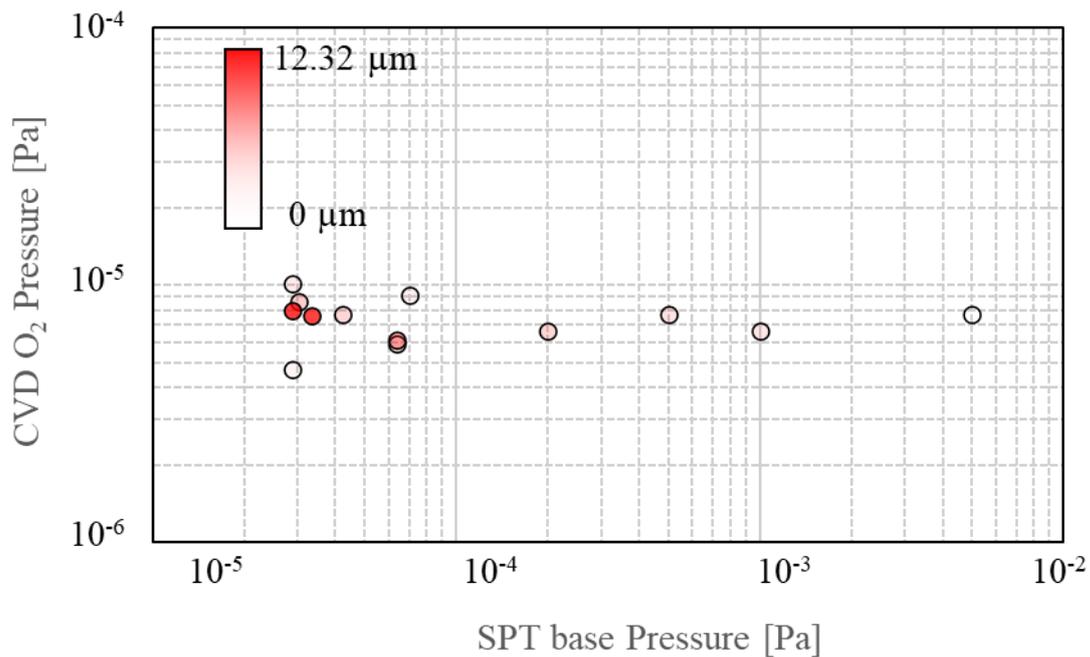


図 5-9 スパッタの酸素分圧と CVD 酸素分圧に対する CNT 成長高さ変化

酸素を供給し、スパッタのベース真空度を変化させたことによって添加した酸素分圧が上昇するほど膜厚が低下する傾向を示し、スパッタのベース真空度が  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa 以下において膜厚の高い CNT が得られたが、CVD 炉内酸素分圧が  $8.0 \times 10^{-6}$  Pa 程度で 12 μm 以上の CNT 膜厚が得られた。

### 5.4.1 考察

酸素を供給し、ベース真空度を上昇させたことによってスパッタ中に触媒が酸化し、微粒子サイズが変化したことによって CNT 成長高さが減少したと考えられる。また、ベース真空度が近い値でスパッタしても CVD の水蒸気分圧と酸素分圧の比率が最適値からずれると再現性が低下すると考えられる。

## 5.5 まとめ

本実験では触媒堆積時に酸素を供給することによる CNT 成長高さ再現性への効果を評価した。

酸素を供給する過程で堆積率の変化を考慮し、触媒膜厚が 1 nm になるように堆積率をそろえた結果、真空度が上昇するごとに堆積率が上昇した。これは、酸素供給による触媒の酸化が考えられた。触媒膜厚を 1 nm にそろえた状態で CNT を成長させた結果、真空度が上昇するごとに CNT 膜厚が低下した。そこで、各真空度において微粒子を解析したところ最も膜厚が厚かった  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa のサンプルが最も成長していたことから微量に酸素を足すことによって微粒子を制御し、CNT 成長高さを上昇させることができると考えられる。また、 $5.0 \times 10^{-3}$  Pa について他サンプルと比較して直径の小さい微粒が多数存在していたことから  $5.0 \times 10^{-3}$  Pa まで酸素を供給すると微粒子の凝集を抑制することができた。以上のことから  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa 程度まで微量の酸素を供給することで  $3.0 \times 10^{-5}$  Pa 時よりも微粒子の凝集を抑制し、CNT 成長高さを向上させることはできた。

触媒の酸化状態はスパッタ成膜室内の酸素によって変化し、これは CVD 炉内酸素においても同様である。そこで CVD 炉内酸素分圧とスパッタ成膜室内酸素分圧の比較したところ酸素を添加しなかった  $4.0 \times 10^{-5}$  Pa 以下において CVD 炉内酸素分圧が  $8.0 \times 10^{-6}$  Pa において 12 $\mu$ m 以上の CNT 膜厚が得られた。

## 第6章 結論

本実験より残留ガス分析計を用いた CVD 炉内残留ガス分析を行い、真空排気時の CVD 炉内の残留ガス(水蒸気・酸素)とスパッタ時の酸素分圧が与える CNT 成長高さについて評価した結果、触媒を作製する時のスパッタのベース真空度は  $4.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$  以下で作製し、その後の CVD 実験ではあらかじめ実験室内の湿度を 25%以下に調節し、水蒸気分圧を  $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  において、酸素分圧が  $6.0 \times 10^{-6} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$  の範囲の真空条件において CVD 合成を行うことで CNT 成長高さ  $10 \mu\text{m}$  以上になることが明らかになった。これまで CVD 装置の真空条件が全圧  $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  において CNT の成長高さがばらつく原因として水蒸気圧が  $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$  でそろえたとき酸素分圧が日ごとにずれることによって CNT 成長高さがばらつくことが明らかになった。

## 参考文献

- [1] 甘利 俊一,  
日本神経回路学会誌, 1(1) (1994), 7-11.
- [2] Etuko Iwaji, Takumi Tsuno, Takahito Imai, Yasuhiko Nakashima, Mutsumi Kimura  
“Multilayer Crossbar Array of Amorphous Metal-Oxide Semiconductor Thin Films for Neuromorphic Systems”, IEEE Journal of the Electron Devices Society(2022), vol10, 784-790
- [3] S. Iijima,  
“Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature **354** (1991) 56-58.
- [4] 林 卓哉 / 竹内 健司 / 村松 寛之 / 朴 基哲 / 遠藤 守信 (編) ,  
遠藤 守信 / 飯島 澄男 (監修)  
“ナノカーボンハンドブック”, (2007), 株式会社エヌ・ティー・エス, p21
- [5] 沢田 侑斗 他.  
“垂直配向カーボンナノチューブフォレストの横方向導電率評価”, 第 68 回応用物理学会春季  
学術講演会(2021)ONLINE, 2021.0316-19.
- [6] 亀岡 伸義 他.  
“CNT forest の電気抵抗評価”, 応用物理学会中四国支部学術講演会(2021)ONLINE, 2021.07.31.
- [7] 関家 一樹 他.  
“垂直配向多層カーボンナノチューブの初期成長と光学特性”, 修士論文(2013), 高知工科大学
- [8] C. Ryan Oliver, Erik S. Polsen, Erik R. Meshot, Sameh Tawfick, Sei Jin Park, Mostafa Bedewy, and A.  
John Hart  
“Statistical Analysis of Variation in Laboratory Growth of Carbon Nanotube Forests and  
Recommendations for Improved Consistency”, ACS NANO (2013), vol7(No4), 3565-3580.  
[DOI: 10.1021/nn400507y]
- [9] Hideki Sato, Yasunori Hori, Koichi Hata, et al.  
“Effect of catalyst oxidation on the growth of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition” ,  
J. Appl. Phys. 100, 104321(2006)
- [10] Don N. Futaba, Kenji Hata, Takeo Yamada, Kohei Mizuno, Motoo Yumura, and Sumio Iijima  
“Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a Time-Evolution  
Analysis”, PHYSICAL REVIEW LETTERS 95, 056104(2005) PHYSICAL
- [11] 井水 治博 (編) , 真空技術基礎講習運営委員会 (監修)  
“わかりやすい真空技術 第3版” , (2017) , 日刊工業新聞社, p50
- [12] Kenji Hata, Don N, Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yamura, Sumio Iijima  
“Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes” ,  
Science, vol306, 1362-1364(2004).
- [13] Kazuyuki Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, and I. Matsuoka  
“Purifying Procedure for Single-walled nanotubes”, J. Phys. Chem. B(1997), 101, 1974-  
1978
- [14] Wenbo Shi, Jinjing Li, Erik S. Polsen, C. Ryan Oliver, Yikun Zhao, Eric R. Meshot, Michael Barclay,  
D. Howard Fairbrother, A. John Hart, and Desiree L. Plata  
“Oxygen-promoted catalyst sintering influences number density, alignment, and wall number of  
vertically aligned carbon nanotubes”, Nanoscale(2017)

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、多くのご指導ご鞭撻を賜りました古田寛教授に心から感謝いたします。研究に関して多くの助言をいただけたこと、誠にありがとうございました。また、国内学会など外部での発表の機会を設けてくださり、心から感謝いたします。これらで培われた経験は私にとって大変貴重なものでした。さらに、CNT やメタマテリアル分野においてご教授いただきました元助教 Adam Pander 様（現 NTT 先端集積デバイス研究所）に深く感謝いたします。また、本論文をまとめるにあたりご指導いただいた八田章光先生・小林弘和先生に深く感謝いたします。

講義や研究活動でお世話になりました本学教授の岩下克先生、橘昌良先生、牧野久雄先生、山本真行先生、李朝暘先生、田上周路先生、星野孝総先生、密山幸男先生、綿森道夫先生、電子事務室の中山愛様に心より感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり相談に乗ってくださった八田研究室の Sukma Wahyu Fitriani 様、博士課程の Md Saiful islam 様に感謝申し上げます。

また、古田寛研究室同期の西森秀人君、八田研究室の滝野結公さんには研究に関して議論していただいたことに深く感謝を申し上げるとともに研究室の後輩である亀岡伸義君、神生龍一君、山本十夢君らのおかげで充実して研究生活を送ることができたことに深く感謝申し上げます。

最後に学生生活を今まで支えてくださった両親に深く感謝いたします。

本研究は科学研究補助金（基板 C）「R02.04.01-R05.03, 20K05093 カーボンナノチューブメタネットワークの基礎研究（研究代表：古田寛）」の支援を受けました。

## 業績

### 国内学会発表

1. 沢田侑斗, 西森秀人, 野村慧悟, 大石雅樹, 八田章光, 古田寛 (口頭発表)  
垂直配向カーボンナノチューブの横方向導電性評価, 2020.0802, ONLINE
2. 沢田侑斗, 野村慧悟, 西森秀人, 古田寛 (口頭発表)  
垂直配向カーボンナノチューブフォレストの横方向導電率評価,  
2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-Z30-1~14 ,2021.03.16-19,  
ONLINE
3. 沢田侑斗, 西森秀人, 亀岡伸義, 古田寛 (口頭発表)  
CVD 炉内環境分析による CNT 合成精度向上,  
2022 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会, 2022.07.30, 香  
川大学教育学部, 幸町キャンパス
4. 沢田侑斗, 亀岡伸義, 神生龍一, 古田寛 (口頭発表) ※発表予定  
CNT 成長構造に及ぼす触媒堆積時及び CVD 炉内残存大気の効果  
2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 2023.03.15-18

## 付録1 CNT 横方向導電率の CNT 膜厚依存性

CNT の横方向の導電率を評価した方法とその実験結果について記述する。

### 1-1 CNT forest film の I-V 測定系

CNT forest film の横方向の I-V 測定には図 1-1[]のような測定系を用いた。サンプルをシールドで囲い、エレクトロメーター (keithley6517A) を PC (Labview) を用いて 0~0.2V の間で掃引し、I-V データを得る。

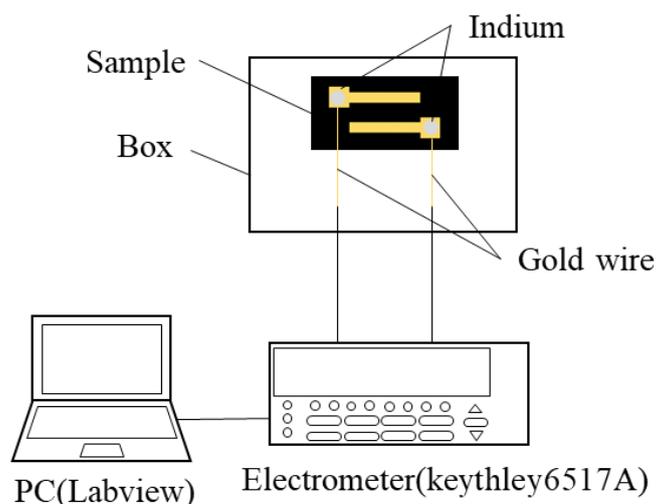
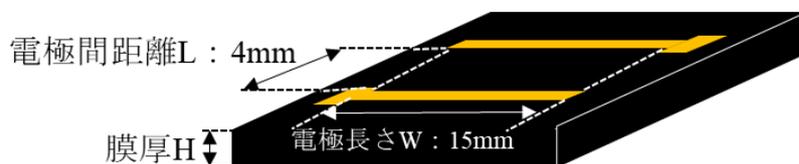


図 1-1 CNT 基板の電流電圧測定系

得られた I (電流)、V (電圧) からオームの法則より抵抗値を算出し、以下の導電率算出の式(1)に従って、導電率を求める。また、導電率を算出するにあたって CNT には一定のラフネスが存在し、そのラフネスによって導電率が変化する。そこでラフネスの問題を考慮するために膜厚の最大値と最小値を測定し、エラーバーとしてグラフに表した。導電率換算のための CNT 概略図を図に示し、CNT 表面のラフネスの概略図を図に示す。



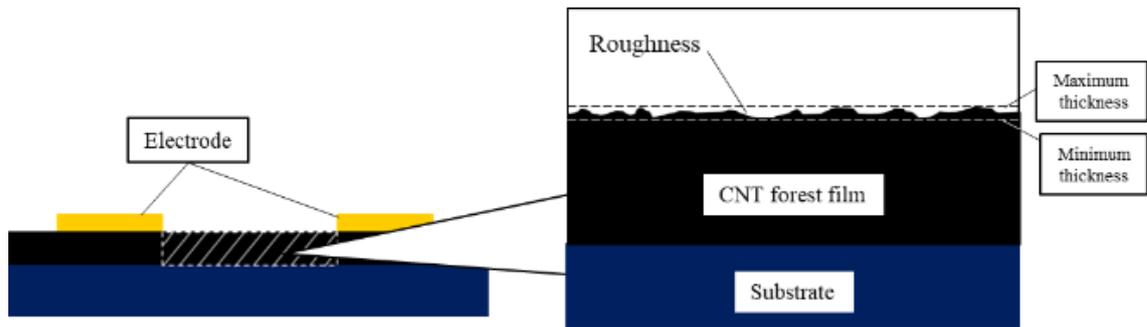


図 1-2 CNT 断面の評価方法

導電率  $\sigma$  [S/cm]の導出方法は

$$\sigma = G \frac{L}{H \times W} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、図より電極間距離  $L$  は 4mm、電極長さ  $W$  は 15mm であるので書き直すと

$$\sigma = G \frac{L}{H \times W}$$

$$\sigma = \frac{4 G}{15 H}$$

$G$  は抵抗の逆数で単位は  $S[1/\Omega]$ である。

## 1-2 実験結果

本実験ではアニール時間を変更させることで、CNT ラフネスと横方向導電率について評価した。以下の図 1-3 に作製した CNT の断面 SEM 画像を示し、電圧電流評価を図 1-4 と電圧導電率評価を図 1-5 に示す。

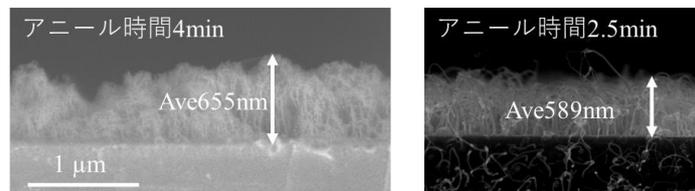


図 1-3 作製した CNT の断面 SEM 画像

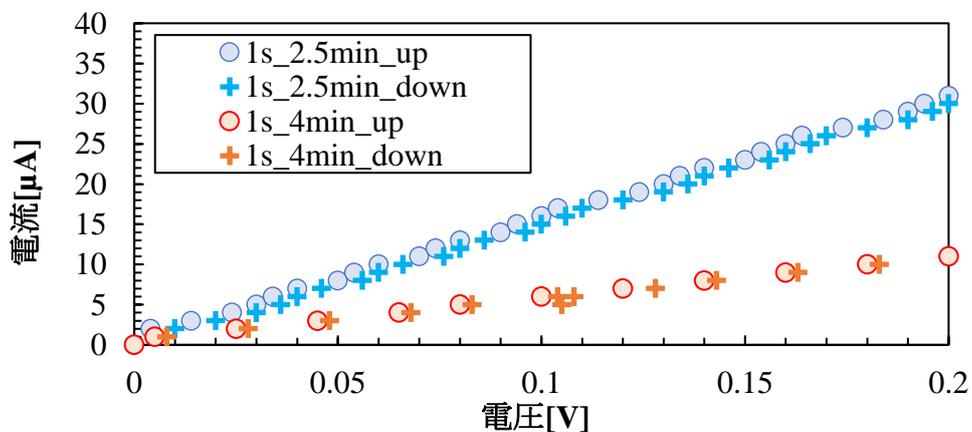


図 1-4 CNT の I-V 特性

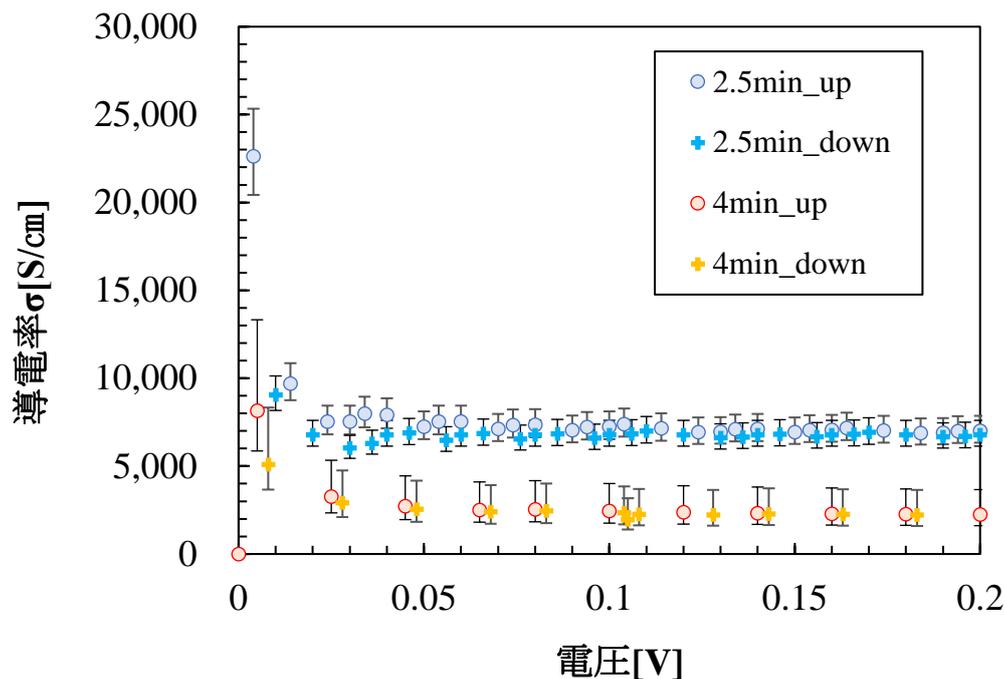


図 1-5 CNT の導電率と電圧の相関

以上の結果より、アニール時間 4min の試料は表面ラフネスが±40%程度に対し、アニール時間が 2.5min は±10%程度であった。

また、電圧電流特性を評価したところアニール時間 2.5min の試料は傾き 162.55 でアニール時間 4min は 53.06 であった。アニール時間を変更させたことで膜厚が高くともラフネスが高くなると電流値が低くなった。また、アニール時間を 4.5min の導電率は 2206S/cm で、アニール時間 2.5min で 6785S/cm であった。

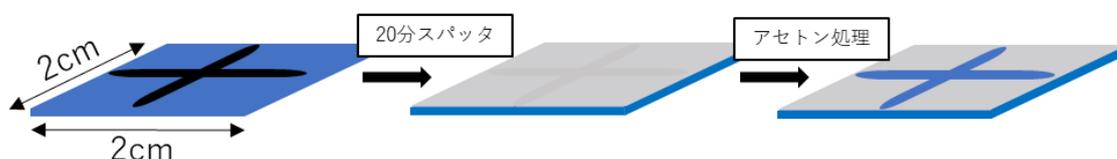
### 1-3 考察

アニール時間を変更し、ラフネスを改善したことで導電率が上昇した。ラフネスを改善したことによって CNT 間の接触数が増加したことによって導電率が上昇したと考えた。

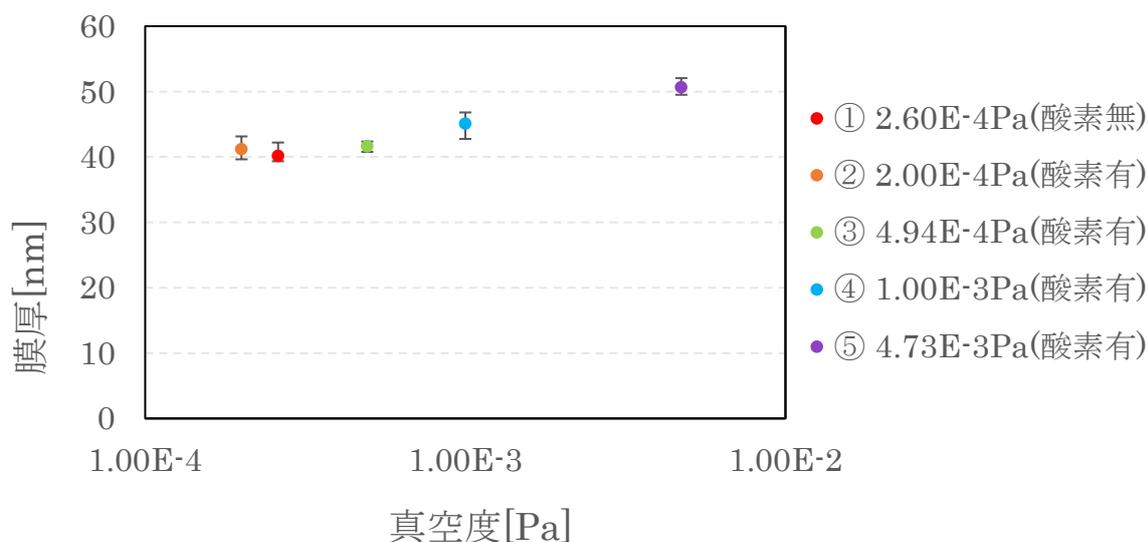
## 付録 2 堆積率測定

### 2-1 従来の測定方法を用いた酸化スパッタの堆積率測定

まず、CNT 試料を作製する前に各ベース真空度における Fe の堆積率を測定する。膜厚測定用の試料の作製方法を図 4-2 の概略図を用いて説明する、2cm 角の熱酸化シリコン基板の上に油性ペンで十字に線を引き、調整したベース真空度で 20 分間スパッタした。今回測定した試料の設定値は  $3.00\text{E-}5$ 、 $2.00\text{E-}4\text{Pa}$ 、 $5.00\text{E-}4\text{Pa}$ 、 $1.00\text{E-}3\text{Pa}$ 、 $5.00\text{E-}3\text{Pa}$  の 5 種類である。スパッタした後の試料はアセトンに浸し、超音波振動機（正式名称）を用いて油性ペンを基板からはがすことで油性ペン上に堆積した Fe を除去した。除去後段差は段差計（正式名称）を用いて Fe 膜厚を測定した。



付録図 2-1 段差測定用の試料作製方法



付録図 2-2 各真空度における Fe 堆積膜厚

サンプル①、②に関して真空度の低さに依らず、酸素を入れると膜厚が厚くなり、②～⑤に関しては酸素を足していく毎に平均膜厚が厚くなった。いずれのサンプルも膜厚分布があり、サンプル①、②、⑤は中心が最も分厚く、サンプル③、④は中心ではなかったが中心に近い箇所が最も分厚い結果になった。誤差範囲はサンプル①は  $\pm 5.1\%$ 、②は  $\pm 4.7\%$ 、③は  $\pm 2.0\%$ 、④は  $\pm 5.2\%$ 、⑤は  $\pm 2.7\%$  であった。

## 2-1-1 考察

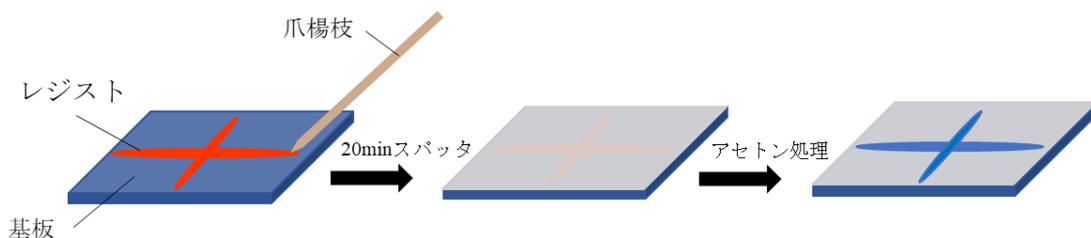
まず、サンプル挿入時にベース真空度の設定値と実測値でずれが生じた原因としては基板に塗った油性ペンの影響であると考えられる。油性ペンに含まれる水分が装置内で蒸発することによって装置に取り付けた真空計がそれを検知したと考えた。

次にサンプル①と②について酸素を供給は同じまたは近い真空度であっても堆積率を変化させた。この現象について堆積率が上昇したのではなく Fe スパッタ粒子が酸化したことによって平均膜厚が上昇したと考えた。これは②～⑤にサンプルについても言える。②～⑤のサンプルにおいてベース真空度が大きくなるつまり酸素を足していく毎に酸化される Fe スパッタ粒子の数が増え、それらが堆積することによって平均膜厚が上昇したと考えられる。

前章の堆積率測定ではスパッタの膜厚を測定するために油性ペンを用いたが考察でも述べたように油性ペンを用いると装置内で気化するためスパッタ装置内真空度が安定しない。そこで油性ペンの代替としてレジスト(NPR3533)を用いて実験を行った。

## 2-2 堆積率測定方法の改善

まず、爪楊枝を用いて基板上にレジストを塗り、ホットプレートを用いて熱乾燥させた。その後サンプルをスパッタ装置内にセットし、20min スパッタした後サンプルをアセトンで洗浄することで基板上に段差を形成する。堆積率測定用サンプルの作製フロー図を以下の図 5-15 に示す。

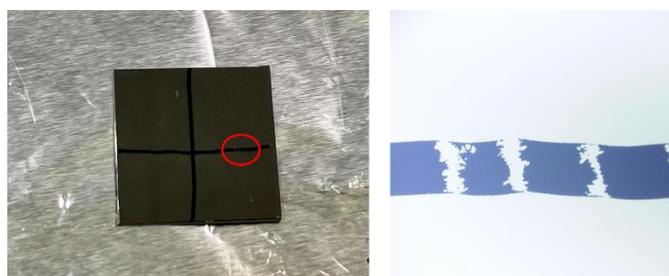


付録図 2-3 堆積率測定用サンプルの作製フロー図

### 2-2-1 実験結果

図 5-15 に則ってサンプルを作製したときのサンプルの外観と CCD カメラで線を引いた跡を観察したときの画像を図 4-15 に示し、サンプルをスパッタ装置内にセットしたときの真空度の変化を表 5-3 に示す。

表 4-3 よりサンプルのセットの前後で真空度の悪化を抑制することに成功したが、レジストを用いた基板は熱乾燥の過程で基板を覆っているうちの線の一部で基板が露出し、線上に微粒子が堆積した。



付録図 2-4 レジスト使用時のサンプルの外観(左)と線の跡(右)

表 2-1 油性ペンとレジストのサンプルセット前後の真空度の違い

	セット前	セット後
油性ペン	2.47E-5Pa	1.30E-4Pa
レジスト	2.03E-5Pa	3.00E-5Pa

### 2-2-2 考察

まず、油性ペンと比べてレジストの方がサンプルセットの前後で真空度が良かったことについて、線を引く際油性ペンはインクが多量に基板上に乗ってしまうことでその分チャンバー内で揮発し、チャンバー内真空度を悪化させる。それに対し、爪楊枝を用いたレジストは油性ペンと違いインクが多量に乗らないため非常に薄い線を引くことができるためその分揮発するガスの量も減らすことができたと考えられる。

次に、レジストを基板に引いた時に線上に基板が露出した原因については、熱酸化シリコンが持つ親水性の低さによるものであると考えられる。

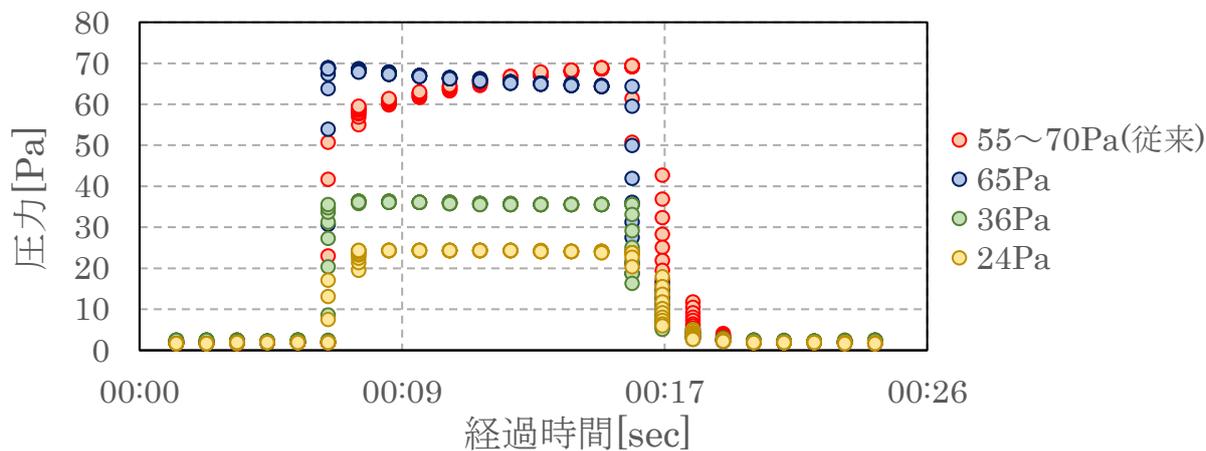
### 付録3 合成圧力制御によるCNTの短尺化

本章では炉内の水蒸気分圧と合成圧力の調整からCNT成長高さを制御することについて述べる。

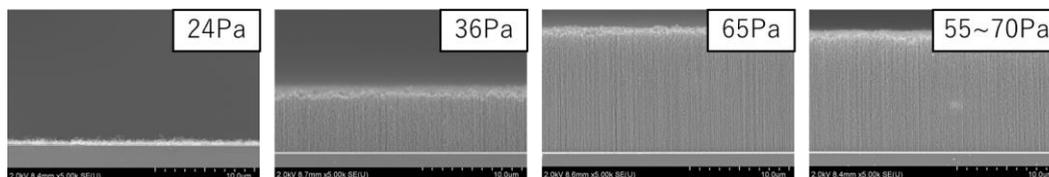
我々の実験室では炭素源ガスとして化学的に安定しているアセチレンを用いてCNTを生成してきた。しかし、先に述べたようにCNTの最大成長高さは炭素源ガスの量によって決まる。本実験では炉内に含まれる水蒸気分圧を $8.00 \times 10^{-5} \text{Pa}$ に調整し、炉内ガス圧力を24Pa、35Pa、65Pa、55~70Pa（従来）と変化させ、ガス導入時間に依らないCNTの成長高さ制御を行った。

#### 3-1 実験結果

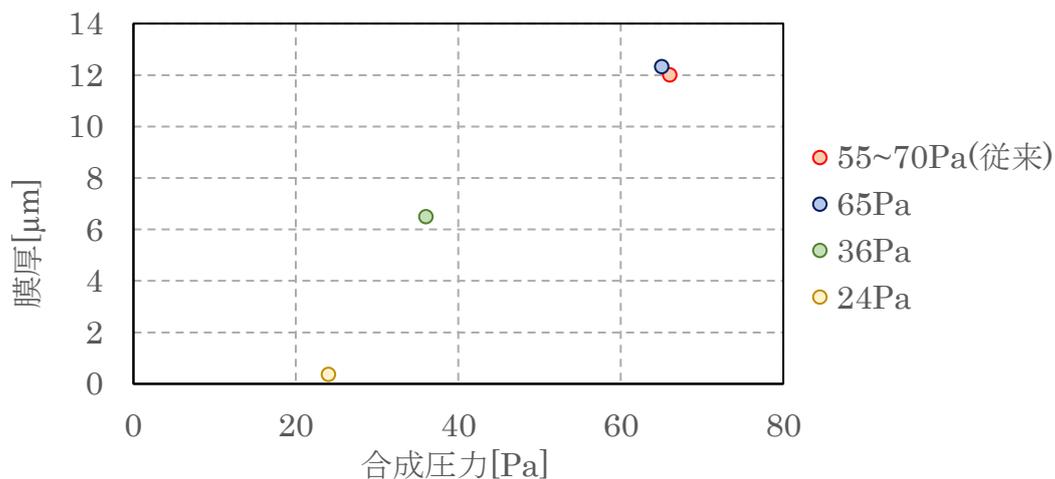
ガス導入を制御したときの合成圧力推移を以下の図4-24に示す。また、合成した後のCNTの断面SEM画像を図4-25、CNT成長高さの合成圧力依存性のグラフを図4-26に示す。



付録図 3-1



付録図 3-2



付録図 3-3 CNT 膜厚の合成圧力依存性

以上の結果より、20Pa で 0.37 $\mu\text{m}$ 、36Pa で 6.49 $\mu\text{m}$ 、65Pa で 12.33 $\mu\text{m}$ 、55~70Pa で 12.00 $\mu\text{m}$  であった。24Pa では CNT は不均一でランダムに配向しており、圧力を下げていく過程で CNT 成長高さが低下した。

### 3-2 考察

従来の合成圧力において従来では炉内ガス圧力が調整されていなかったため 55~70Pa で変化したが、従来のガス圧力よりも 65Pa の時に比べて初期の導入圧力が低かったことから 65Pa でキープしたときよりも CNT 膜厚が低くなったと考えられる。また、36Pa 以下のガス圧力に関しては炉内の炭素源ガスの量が減少したことによって CNT の成長高さが低下したと考えられる。