

修士論文

CNT forest film の電気特性に及ぼす CNT 構造の効果

Effect of CNT structure on electrical properties of CNT forest film

報告者

学籍番号: 1265042

氏名: 亀岡 伸義

指導教員

古田 寛 教授

令和 6 年 2 月 19 日

高知工科大学大学院工学研究科

基盤工学専攻電子・光工学コース

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 CNT (カーボンナノチューブ)	1
1.1.2 CNT (カーボンナノチューブ)の合成手法	1
1.2 先行研究	1
1.3 研究目的	2
第2章 使用装置と実験方法	3
2.1 試料作製方法	3
2.1.1 RF マグネトロンスパッタ装置	3
2.1.2 熱 CVD 装置	4
2.2 CNT 膜構造評価方法	5
2.2.1 走査電子顕微鏡	5
2.2.2 ラマン分光装置	5
2.3 電気評価方法	5
2.3.1 パラメトリック測定器 Agilent E5270B	5
2.3.2 電極基板の作製	7
2.3.3 導電率の導出	8
2.4 触媒表面解析	9
2.4.1 原子間力顕微鏡	9
第3章 基板温度とアニール時間による CNT 構造制御	10
3.1 アニール触媒作製	10
3.1.1 実験方法	10
3.1.2 直径・面密度評価	10
3.2 CNT forest film 作製	12
3.2.1 実験方法	12
3.2.2 CNT 断面 SEM 画像評価	12
3.2.3 CNT 直径・密度評価	14
3.2.4 考察	16
3.3 ラマン分光評価	16
3.4 電気測定評価	20
3.4.1 電圧電流評価	20
3.4.3 CNT の導電率評価	22
3.4.4 CNT の導電率と CNT 構造の相関	23
3.5 まとめ	24
第4章 基板温度・触媒膜厚変化による CNT 膜構造への影響	25
4.1 基板温度依存性	25

4.1.1 実験方法.....	25
4.1.2 CNT 断面 SEM 画像評価.....	25
4.1.3 CNT 直径・密度評価.....	26
4.1.4 ラマン分光評価.....	27
4.1.5 考察.....	29
4.2 Fe 膜厚依存性.....	29
4.2.1 実験方法.....	29
4.2.2 CNT 断面 SEM 画像評価.....	29
4.2.3 CNT 直径・密度評価.....	30
4.2.4 ラマン分光評価.....	32
4.3 まとめ.....	33
第5章 結論.....	34
参考文献.....	35
謝辞.....	36
業績.....	37
付録.....	38
1 電気測定装置.....	38
1.1 従来課題.....	38
1.2 実験結果.....	38

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 CNT (カーボンナノチューブ)

CNT (Carbon Nanotube : CNT) は 1991 年に飯島澄男博士によって報告された[1]。CNT は炭素原子による六員環の集合からなるグラフェンシートを円筒構造にしたものである。CNT は単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube : SWCNT)と多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube : MWCNT)の 2 種類に大別される。SWCNT は単層のグラフェン層からできており、シート状のグラフェンが繋ぎ目ない巻かれた構造をしており直径が 0.7 – 2 nm 程度である[2]。MWCNT は直径の異なる繋ぎ目のない複数のグラフェンシートの筒が 1 つの筒に収まった構造をしており 2~30 nm 程度である。

1.1.2 CNT (カーボンナノチューブ)の合成手法

CNT の合成手法としてプラズマアーク放電法、レーザー蒸着法(レーザーアブレーション法)、化学気相成長法(Cheical Vapor Deposition: CVD)の 3 種類があり、プラズマアーク放電法はヘリウムガス内でプラズマアークを放電することで、CNT を合成する手法である。レーザー蒸着法はグラファイトにレーザーをパルス照射し、高熱反応を起こすことにより CNT を合成する。CVD 法は触媒(コバルト、ニッケル、Fe 等)を用いて炭化水素から炭素を堆積させることで CNT を得る方法である。本実験では Fe 触媒を利用した熱 CVD 法により CNT の合成を行った。

1.2 先行研究

本研究室では CNT 間の電氣的コンダクタンスが形成できることに期待しており、垂直配向 CNT 間の電氣的コンタクトを電圧の ON/OFF から操作することを目指している。CNT の触媒熱 CVD 合成では、CNT は、アニール処理により微粒子化した Fe 触媒上に成長するため、触媒の密度やサイズなどの形状に影響を受けた成長高さ・密度・配向性を有する [3]。

従来研究[4]では、アニール時間の短縮により触媒微粒子を均一化することで、1 μm 以上の CNT forest film を高配向かつ均一膜厚で合成することに成功した。しかし、1 μm 以上の CNT forest film では、根元成長の初期に形成された上層部のランダム配向 CNT 層により、横方向電気伝導率が上昇してしまう課題があった。従来研究[5]では 1 μm 以下の CNT forest film を作成したがランダム配向成分が多く不均一な CNT forest film となった。そのため不均一性の改善として触媒の密度やサイズに影響を与えるパ

ラメータであるアニール時間を従来の 3.5min から 2.75min に減少させることで均一性の向上を行い、ランダム配向成分を減少させることで、横方向電気導電率を減少させることができた[6]。

低層数 CNT では、直径が小さいことで表面の影響が大きく表れるため、CNT の電氣的コンタクトによる電気導電率が上昇すると予想している。CNT の小直径化を行うにあたり、CNT は触媒微粒子サイズと同等のサイズを持ち成長するため触媒微粒子サイズを減少させる必要がある。触媒のサイズに影響を与えるパラメータとして、CVD 炉内残存酸素分圧[7]、基板温度、アニール時間等の熱 CVD 制御パラメータがある。

1.3 研究目的

本研究では、熱 CVD 法を用いた CNT 合成において、小直径な CNT を作製し、電気特性への影響を明らかにすることを目的とした。

第2章 使用装置と実験方法

2.1 試料作製方法

2.1.1 RF マグネトロンスパッタ装置

本研究では RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、熱酸化 Si 基板上に触媒微粒子を堆積させている。装置の概略図[8]を図 2.1 に示す。

スパッタ法とは減圧下においてプラズマ内のイオンを電界により加速させることで、ターゲットにイオンを衝突させターゲット表面から触媒微粒子を基板上に堆積させる方法である。

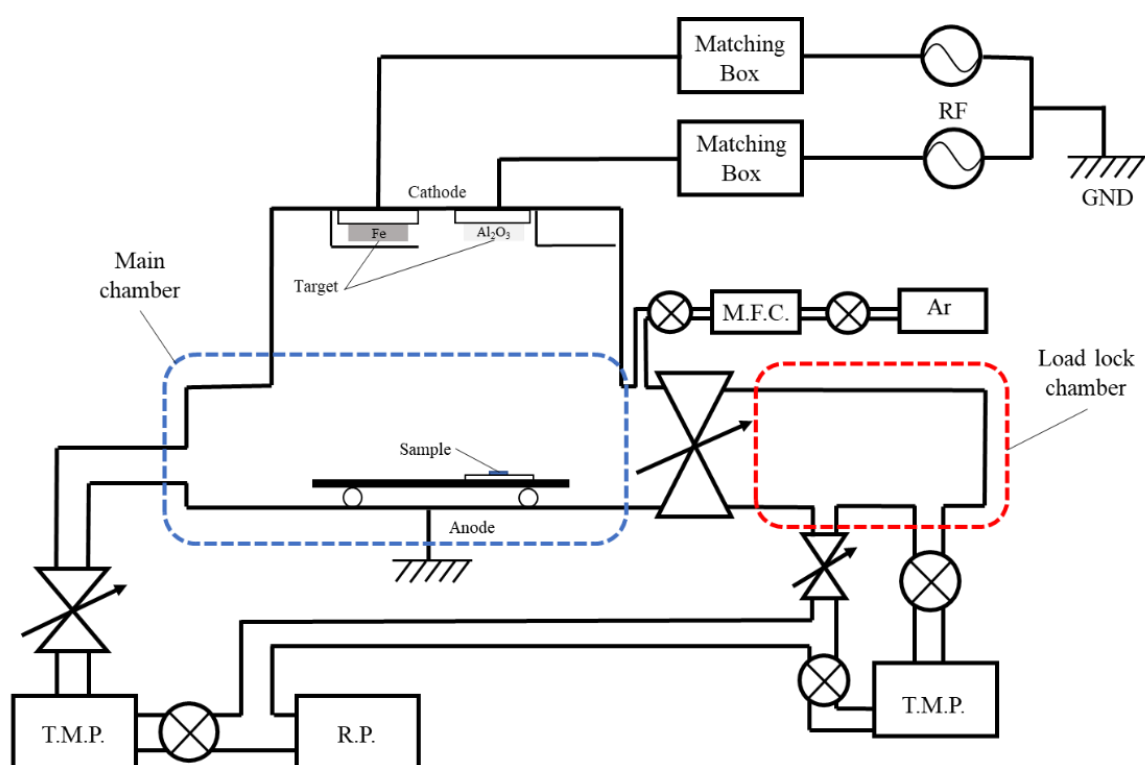


図 2.1 RF マグネトロンスパッタ装置概略図[8](T.M.P: Turbo molecular pump, R.P: Rotary pump, M.F.C: Mass flow controller, Ar: Ar cylinder)

堆積させる触媒微粒は Al_2O_3 を 30nm、 Al_2O_3 の上に Fe を 1nm 堆積させた。スパッタリングの実験条件として各パラメータを表 2-1 のように設定した。

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	5.0×10^{-4} Pa
スパッタ圧量	0.8Pa
予備放電	10min(Al),5min(Fe)
放電電力	50W(Al).25W(Fe)
堆積膜厚	30nm(Al),1nm(Fe)

2.1.2 熱 CVD 装置

本研究では RF マグネトロンスパッタ装置により作製した触媒基板上に CNT を成長させる手法として熱 CVD 装置を使用した。CVD 法とは原料となる炭素を含むガスをチャンバー内で分解することにより CNT を成長させる方法である。図 2.2 に装置の概略図を示す。

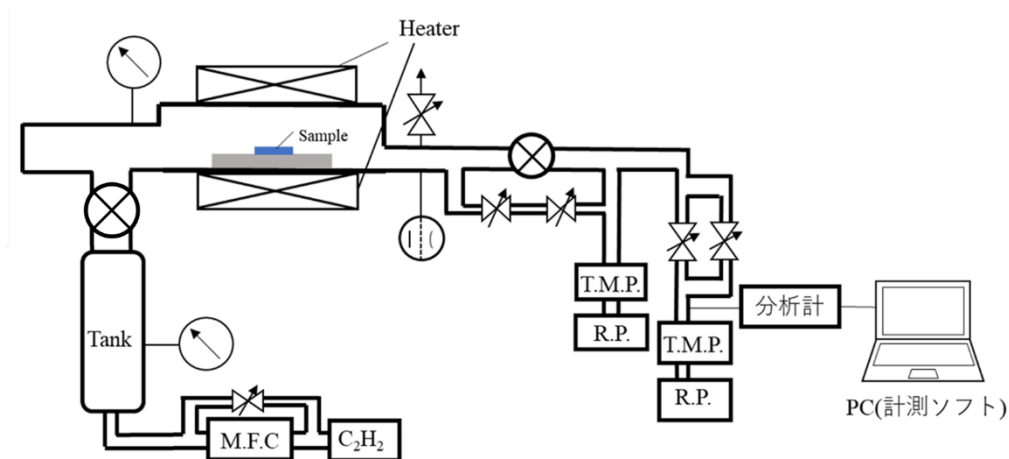


図 2.2 熱 CVD 装置概略図[8]

熱 CVD 装置の実験条件として各パラメータを表 2-2 のように設定した。

表 2-2 熱 CVD 装置の実験条件

炭素源ガス	C_2H_2
残存ガス(H ₂ O)	1.0×10^{-4} Pa
流量	10sccm
合成時間	1sec

2.2 CNT 膜構造評価方法

2.2.1 走査電子顕微鏡

本研究では膜厚評価の方法として、株式会社日立ハイテクノロジーズ製、電界放出型走査電子顕微鏡 SU8020 型 (FE-SEM)を使用した。図 2.5 に装置の外観を示す。また、観察条件として加速電圧を 2.0kV~5.0kV に設定し、倍率は 10k~120k 倍で観察を行った。



図 2.5 電界放出型走査電子顕微鏡 SU8020 型 (Hitachi High Technology, FE-SEM)の外観

2.2.2 ラマン分光装置

結晶性の評価方法として、ラマン分光装置(HORIBA JOBIN YVON, HR-800)を使用して測定した。試料評価前にノンドーピング Si 基板を用い、ラマン活性光学フォノン(F_{2g})ラマンピークを 520 cm^{-1} として光学系を校正した。対物レンズの倍率は 50 倍、フィルター強度を D1 として CNT の評価を行った。

2.3 電気評価方法

2.3.1 パラメトリック測定器 Agilent E5270B

本章ではパラメトリック測定器 Agilent E5270B を用いることで、電流値の分解能を 1nA まで上げ、掃引する電圧 $25\mu\text{V}$ まで分解能を上げることが可能となった。図 2.6 に I-V 測定装置風景、図 2.7 に装置概略図を示す。

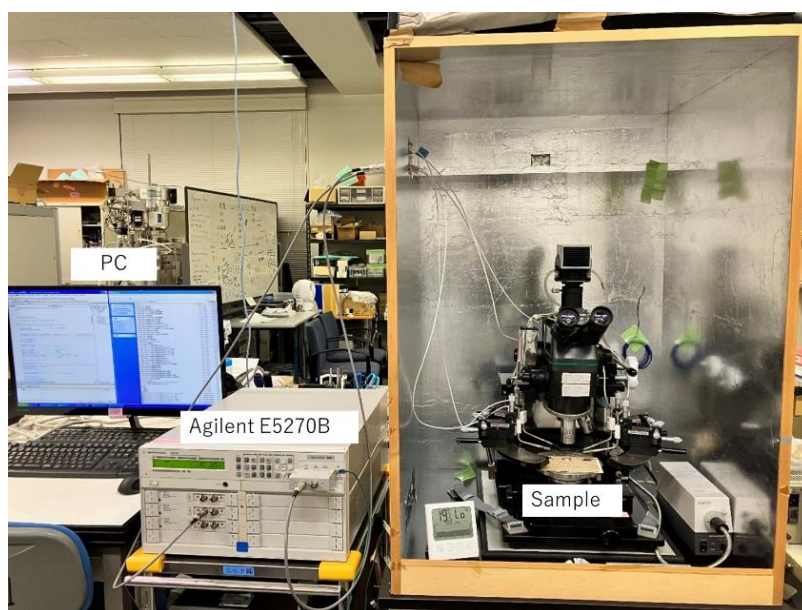


図 2.6 I-V 測定装置外観

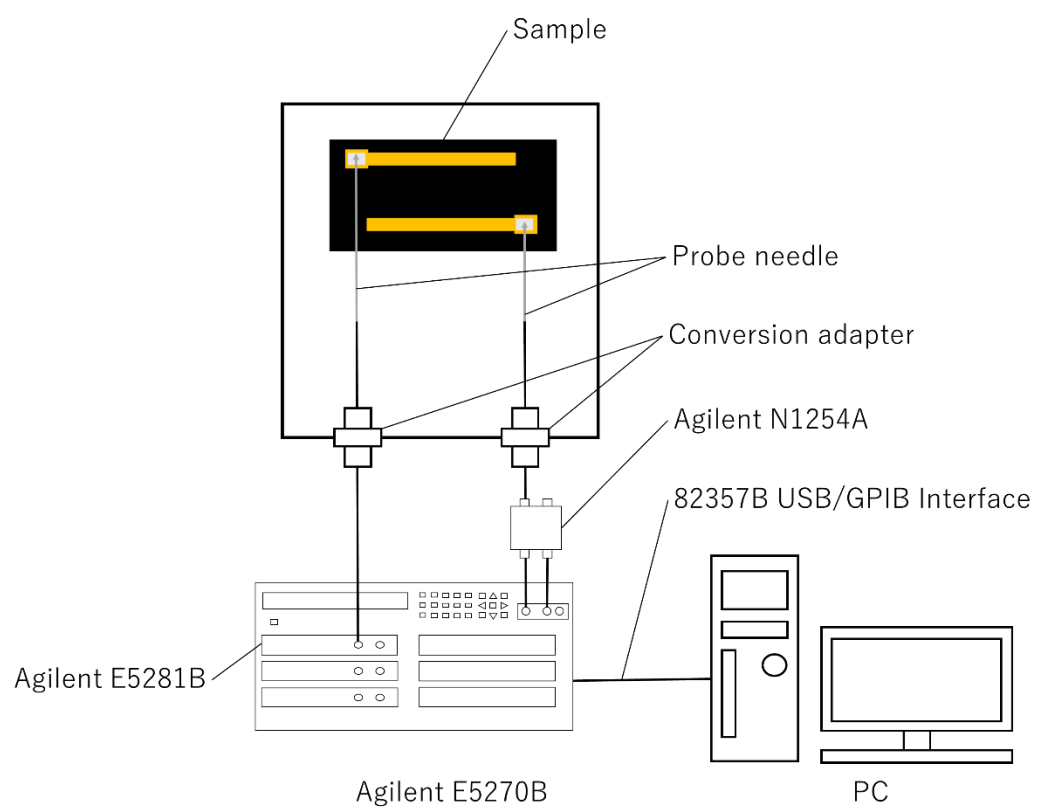


図 2.7 I-V 測定装置概略図

測定方法について説明する。電圧、電流の掃引測定を行うことができる Agilent E5270B の Force 端子とマイクロマンピュレータを 3 重同軸コネクタ、同軸変換アダプタを用いて接続を行った。またマイクロマンピュレータにはタングステン針(SW6-1)が接続しており、サンプルのインジウムに針を当てることで電圧の掃引を行った。また Agilent E5270B はグランドユニットを内蔵しており、Agilent N1254A を接続することで Force 端子から電圧をグランドに落としている。また Agilent E5270B と PC を 82357B USB/GPI インターフェイスを用いて接続することで、PC から掃引プログラムを実行しリモート測定により電圧の掃引を行った。

2.3.2 電極基板の作製

電極基板の作製方法について説明する。作製した CNT forest film の上から CNT に触れないようにメタルマスクを覆いかぶせ、メタルマスク越しに金スパッタを行った。メタルマスクの寸法と金スパッタ後の試料を図 2.8 に示す。メタルマスクは電極間距離 4mm、電極長さ 15mm の箇所を使用し、簡易スパッタ装置を使用して金を堆積させることで金電極を作製した。使用した簡易スパッタ装置の外観を図 2.9、実験条件を表 2-3 に示す。

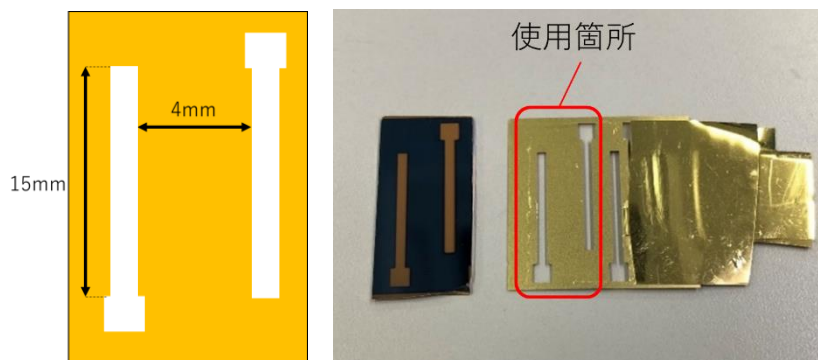


図 2.8 (左)メタルマスク寸法 (右)金スパッタ後の試料



図 2.9 簡易スパッタ装置 (SANYU ELECTRON, SC-701-HMC QUICK COATER)

表 2-3 金スパッタ条件

放電ガス	Ar
ベース真空度	5Pa
雰囲気圧力	10Pa
放電電流	10mA
放電電圧	400V
スパッタ時間	10min

また電極間に電圧を印加する方法ではインジウムを使用し金電極上に金線のはんだ付けを行った。完成した電極基板と電極基板の概略図を図 2.10 に示す。作製した CNT forest film に金スパッタを行い、インジウムを取り付けることで電極基板を作製した。

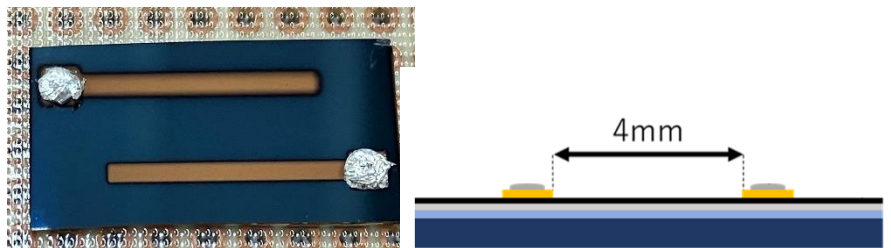


図 2.10 (左)電極基板 (右)概略図

2.3.3 導電率の導出

電流電圧特性からオームの法則よりコンダクタンスを求める。コンダクタンス結果を踏まえ CNT の体積を求めることで、CNT forest film の導電率を求めた。CNT forest film の導電部には一様に電流が流れると仮定している。また膜表面の不均一さを考慮するため膜厚の標準偏差から、電圧毎のエラーバーを算出した。

導電率 σ [Ω^{-1}/cm] の導出方法について説明する。作製した電極基板に対して電極間距離 L と電極長さ W 、膜厚 H から導電率の導出を行った。図 2.11 に導電部の CNT 体積の概略図を示す。

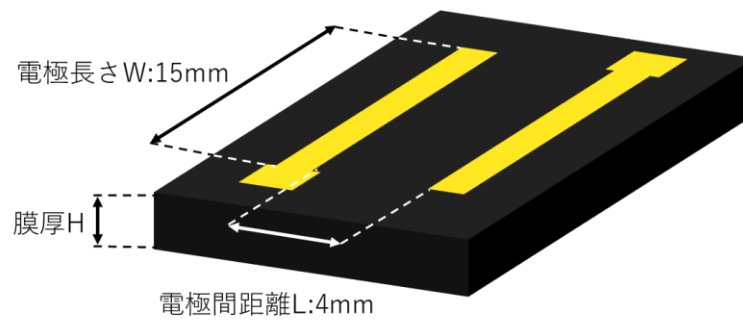


図 2.11 導電部の CNT 体積の概略図

G を抵抗の逆数 $S[1/\Omega]$ とすると、導電率 $\sigma[\Omega^{-1}/\text{cm}]$ は

$$\sigma = G \frac{L}{H \times W} \quad (2.1)$$

(2.1)式と図 2.11 より L は 4.0mm、電極長さ W は 15.0 mm となるので

$$\begin{aligned} \sigma &= G \frac{L}{H \times W} \\ &= \frac{4.0 G}{15.0 H} \end{aligned}$$

以上の式から導電率の評価を行った。

2.4 触媒表面解析

2.4.1 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。

第3章 基板温度とアニール時間による CNT 構造制御

この章では熱 CVD 装置の基板温度とアニール時間を変化させることで CNT 膜構造の変化を調査し評価することを目的とした。

3.1 アニールング触媒作製

CNT の合成前となる触媒微粒子を AFM で解析し、アニール時間と基板温度によって触媒表面状態の解析を行った。

3.1.1 実験方法

熱 CVD 装置の触媒作製条件を表 3-1 に示す。基板温度 715℃ではアニール時間 1.5min,2.5min,3.5min,4.5min,5.5min,6.5min,7.5min,10min と変化させ、基板温度 740℃ではアニール時間 1.5min,2.5min,3.5min, 4.5min,6.5min,7.5min,10min と変化させ触媒を作製した。作製した触媒 は AFM を用いて観察し、表面を評価した。

表 3-1 熱 CVD の触媒作製条件

基板温度	715℃	740℃
アニール時間	1.5min,2.5min,3.5min,4.5min 5.5min,6.5min,7.5min,10min	1.5min,2.5min,3.5min,4.5min 6.5min,7.5min,10min

3.1.2 直径・面密度評価

アニール処理を行った試料から微粒子の直径とアニール時間の相関を図 3.1、面密度とアニール時間の相関を図 3.2 に、直径と面密度の相関を図 3.3 に示す。

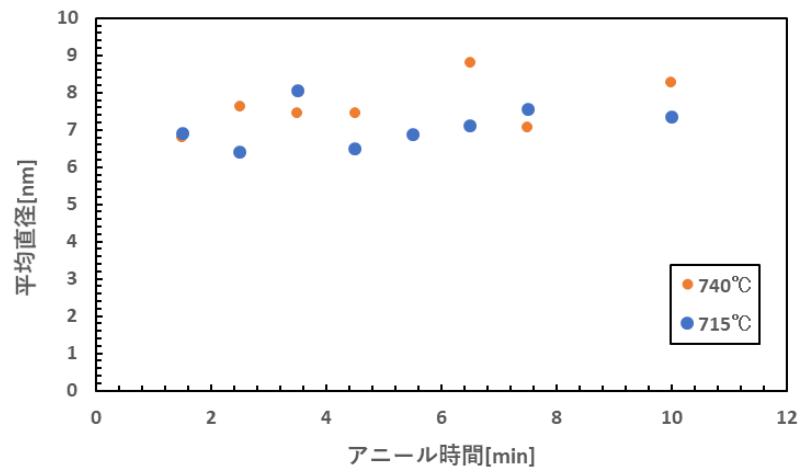


図 3.1 アニール時間と直径の相関

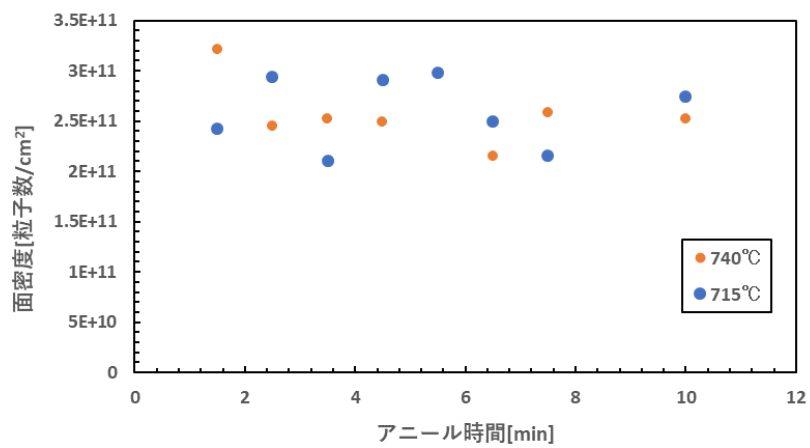


図 3.2 アニール時間と面密度の相関

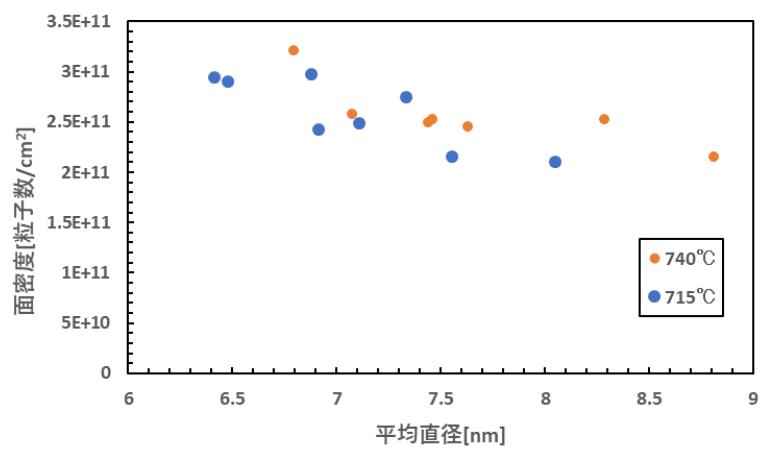


図 3.3 直径と面密度の相関

図 3.1 からアニール時間と温度の変更により触媒のサイズが変化した。740℃ではアニール時間 6.5min で最大直径 9nm を取り、アニール 7.5min で最低直径 7nm を取った。715℃ではアニール時間 2.5min で最低直径 6nm を取り、アニール時間 3.5min で最大直径 8nm を取った。

図 3.2 から 740℃では 1.5min の時、最大面密度 $3.21 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ を取り、2.5min で面密度が $2.45 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ を取って以降、アニール時間による面密度に大きな変化はなかった。715℃ではアニール時間の経過にかかわらず面密度 $2.00 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ から $3.00 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 範囲で変動する値を取った。

図 3.3 から 740℃、715℃共に直径が細くなるにつれ面密度が上昇する傾向となった。

3.2 CNT forest film 作製

前節より CNT の合成前となる触媒微粒子を AFM で解析し、アニール時間と基板温度によって触媒の直径と密度が変化することが分かった。この節では CNT を成長させアニール時間と基板温度変化により CNT 構造を変化させることを目的とした。

3.2.1 実験方法

熱 CVD 装置の合成条件を表 3-2 に示す。基板温度とアニール時間をアニーリング触媒作製時と同様に設定し、合成時間 1sec として CNT を成長させた。作製した CNT は FE-SEM を用いて観察し、断面構造を評価した。

表 3-2 熱 CVD の CNT 合成条件

炭素源ガス	C ₂ H ₂	
ガス流量	10sccm	
基板温度	715℃	740℃
アニール時間	1.5min,2.5min,3.5min,4.5min 5.5min,6.5min,7.5min,10min	1.5min,2.5min,3.5min,4.5min 6.5min,7.5min,10min
合成時間	1.0sec	
合成圧力	50Pa ~ 70Pa	

3.2.2 CNT 断面 SEM 画像評価

基板温度 715℃で作製した CNT の断面 SEM 画像を図 3.4 基板温度 740℃で作製した CNT の断面 SEM 画像は図 3.5 に示す。図 3.4、図 3.5 から画像解析ソフト ImageJ を用いて膜厚の評価を行ったものを図 3.6 に示す。また図 3.6 では得られた CNT 膜厚の標準偏差をエラーバーとして示している。

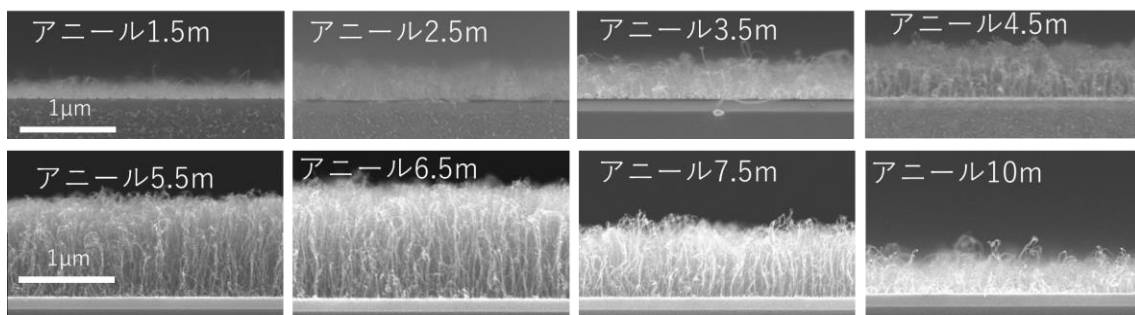


図 3.4 基板温度 715°C のアニール時間依存性

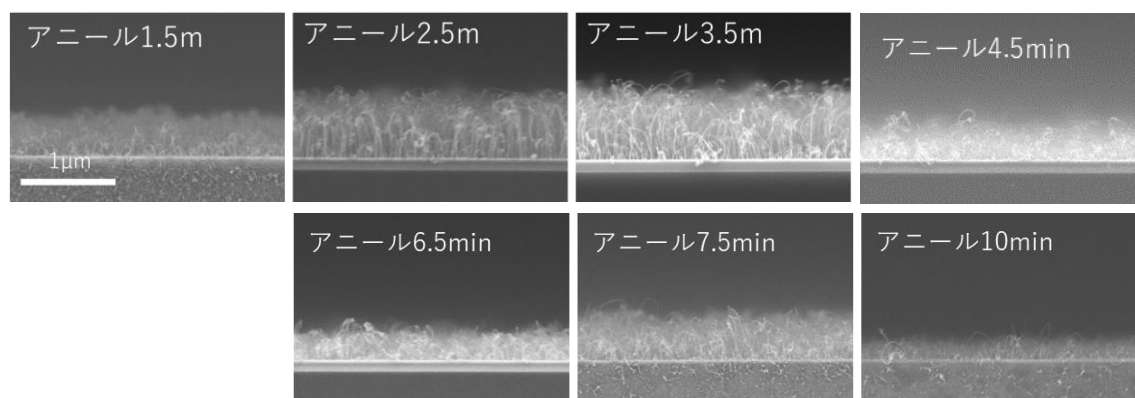


図 3.5 基板温度 740°C のアニール時間依存性

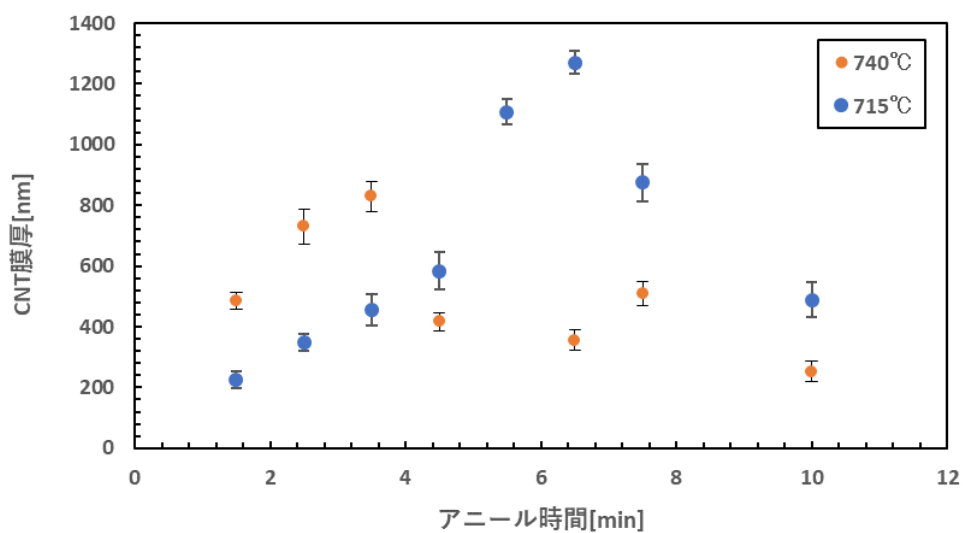


図 3.6 基板温度 715°C と 740°C の
アニール時間変化における CNT 膜厚の相関

図 3.6 より 740℃ではアニール時間の増加に伴い CNT 膜厚が上昇し、アニール時間 3.5min で最大膜厚 829nm をとり、その後アニール時間の増加に伴い膜厚は減少しアニール 10min で最低膜厚 252nm となった。715℃ではアニール時間の増加に伴い CNT 膜厚が上昇し、6.5min で最大膜厚 1271nm となり、その後アニール時間の増加に伴い CNT 膜厚は減少した。

3.2.3 CNT 直径・密度評価

CNT の成長膜厚は CNT の直径・密度・配向性に影響される。作製した各 CNT について更に高倍率で断面を観察し、直径と密度の評価を行った。撮影した断面 SEM 画像を図 3.7 に示す。図 3.7 から ImageJ を用いて解析したアニール時間と CNT 直径の相関を図 3.8 に示す。アニール時間と CNT 本数密度の相関を図 3.9、CNT 直径と本数密度の相関を図 3.10 に示す。また図 3.10 では得られた CNT 直径の標準偏差をエラーバーとして示している。

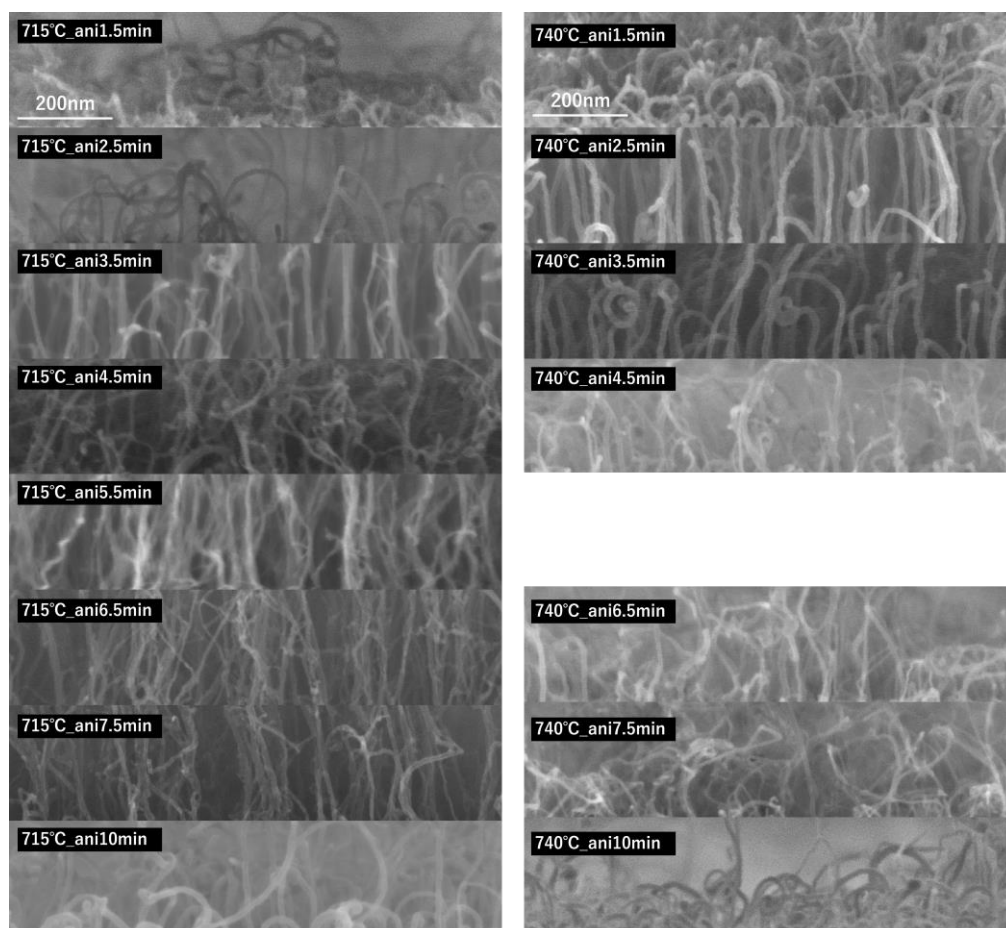


図 3.7 高倍率で観察を行った CNT 断面 SEM 画像

図 3.7 から 715℃では 3.5min,5.5min,6.5min,7.5min の試料は配向性が高く基板から垂直に CNT が成長している。740℃ではアニール 2.5min,3.5mi の CNT が配向性が高く、他のアニール時間では配向性が低

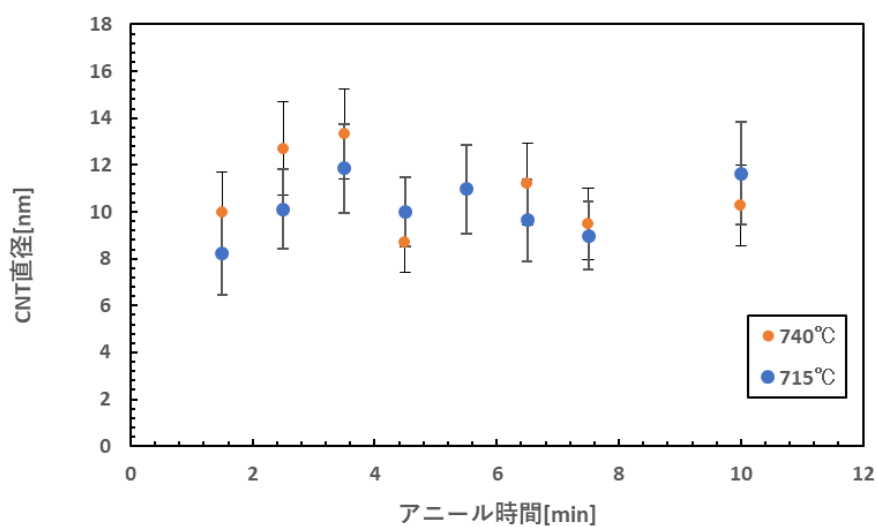


図 3.8 アニール時間と CNT 直径の相関

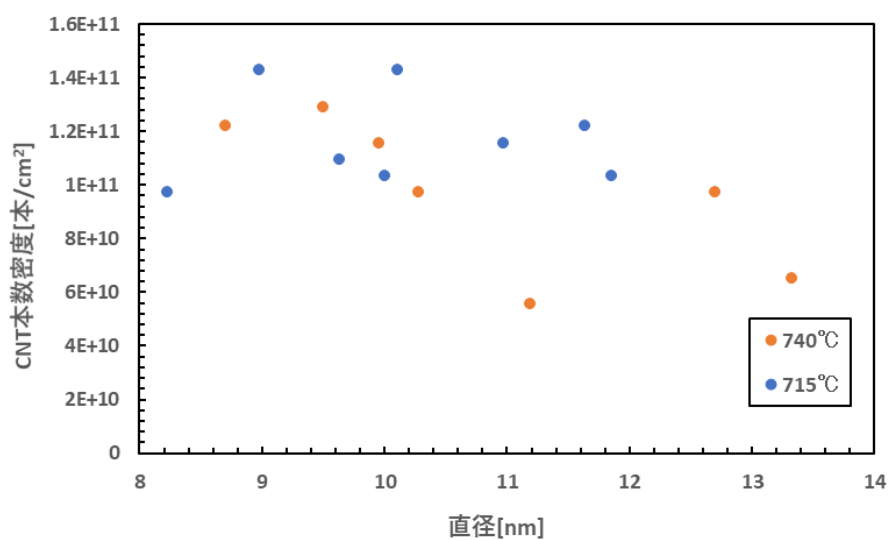


図 3.9 アニール時間と CNT 本数密度の相関

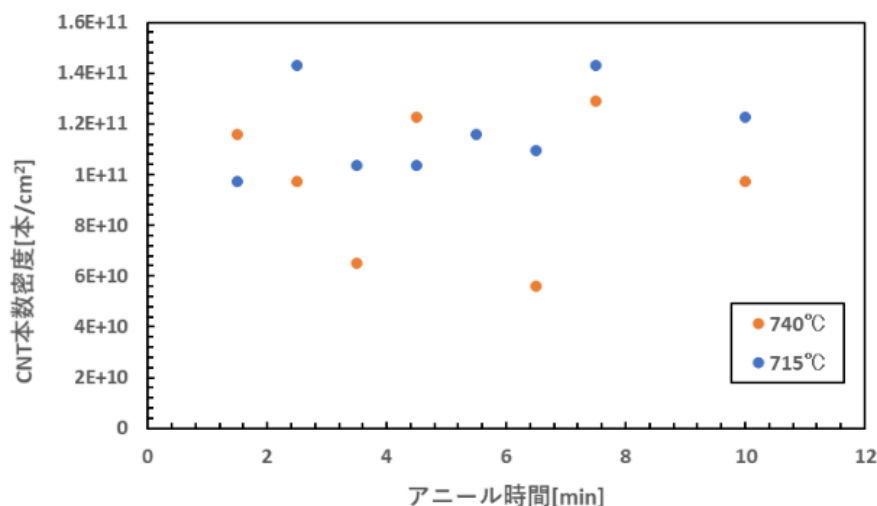


図 3.10 CNT 直径と CNT 本数密度の相関

図 3.8 より 740°C ではアニール時間 4.5min が最も細く 9nm となった。715°C では、1.5min で最も細く 8nm となった。

基板温度の低温化において、もっとも CNT 直径が減少したアニール時間は 2.5min となり、740°C から 715°C に低温化することで CNT 直径が 13nm から 10nm に減少した。740°C についてアニール時間 3.5min から 4.5min となることで CNT 直径が 13nm から 9nm に減少し、715°C ではアニール時間 3.5min から 1.5min となることで CNT 直径が 13nm から 8nm となった。

図 3.9 より 740°C ではアニール 7.5min で最大本数密度が $1.29 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ を取り、715°C ではアニール時間 2.5min で最大本数密度 $1.43 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ を取った。

図 3.10 より 740°C、715°C 共に直径が減少すると本数密度が増加する傾向にあった。

3.2.4 考察

図 3.6 からアニール時間と膜厚の相関として基板温度を 740°C から 715°C に低下したことで CNT が最大膜厚となるアニール時間が 3.5min から 6.5min に増加した。基板温度の上昇により触媒微粒子の凝集が促進される[9]ことが報告されている。そのため基板温度を減少させることで、触媒微粒子の凝集が抑制され、CNT 膜厚が最大となるアニール時間が増加したと考えた。

3.3 ラマン分光評価

前節で作製した CNT をラマン分光装置を用いて測定した。得られた 740°C のラマンスペクトルを図 3.11 に、715°C のラマンスペクトルを図 3.12 に示す。

また CNT のラマンスペクトルでは $100\sim 300\text{cm}^{-1}$ の低周波数領域に振動数を持つ [10]RBM バンドと 2700cm^{-1} あたりに強く観測される 2D バンドがある。RBM(Radial Breathing Mode)バンドとは、ナノチューブ固有のラマンスペクトルとして、SWCNT が直径方向に振動するモード[11,12]であり、2D バンドはスペクトル幅が広がりピーク強度が小さくなる[13]とグラフェンの層の数が増えることを表すので、CNT 直径評価として RBM バンドと 2D バンドについて評価を行った。

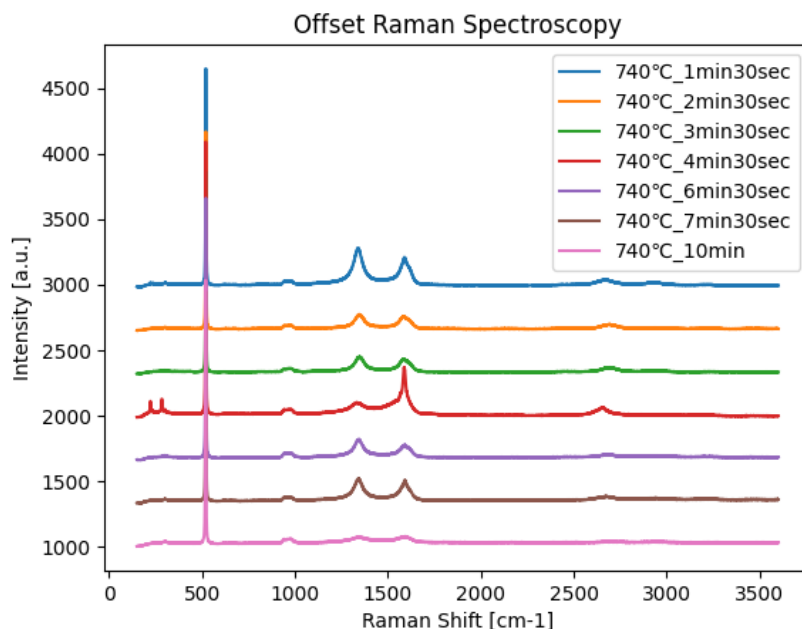


図 3.11 740°Cで作製した CNT のラマンスペクトル

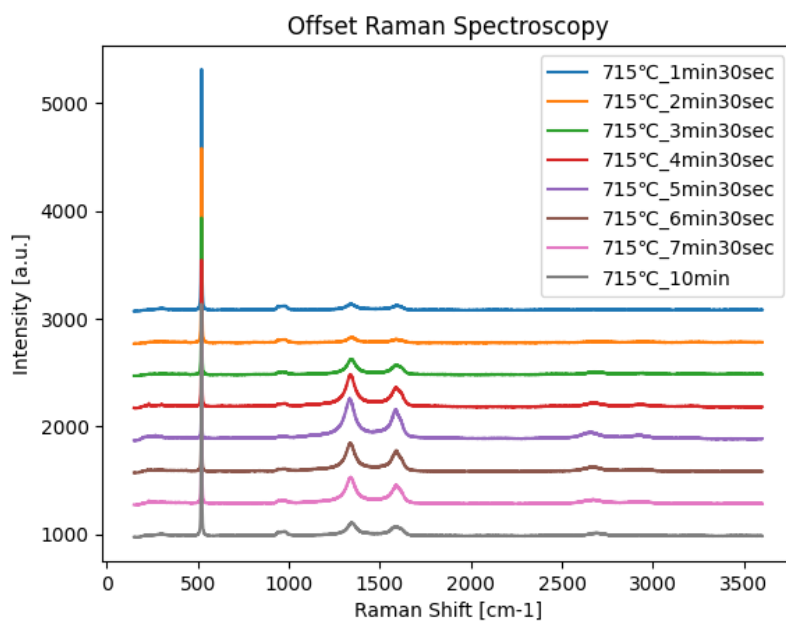


図 3.12 715°Cで作製した CNT のラマンスペクトル

740℃作製した試料の低周波領域のラマンスペクトを図 3.13、715℃で作製して試料の低周波領域のラマンスペクトルを図 3.14 に示す。

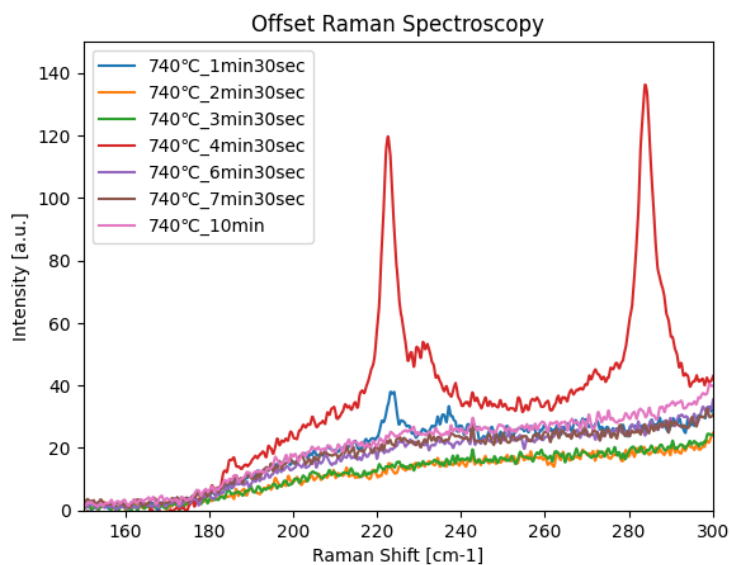


図 3.13 740℃試料の低周波領域スペクトル

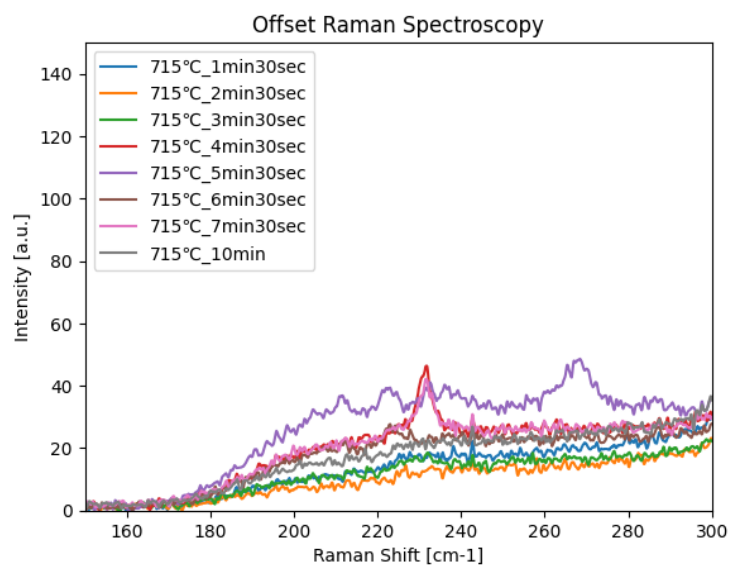


図 3.14 715℃試料の低周波領域スペクトル

図 3.13 より 740℃ではアニール 1.5min と 4.5min で波形にピークが見られ、1.5min では 225cm^{-1} 、4.5min では 225cm^{-1} と 285cm^{-1} 付近にピークが見られ小直径な CNT を含んだ試料が作成されていた。

図 3.14 より 715℃ではアニール 4.5min、5.5min、7.5min で波形にピークが見られ、4.5min と 5.5min では 230cm^{-1} 、7.5min では 270cm^{-1} 付近にピークが見られ小直径な CNT を含んだ試料が作成されていた。

作製した試料について 2D バンドの評価を行い得られた 740°C 試料の結果を図 3.15、715°C 試料の結果を 3.16 に示す。

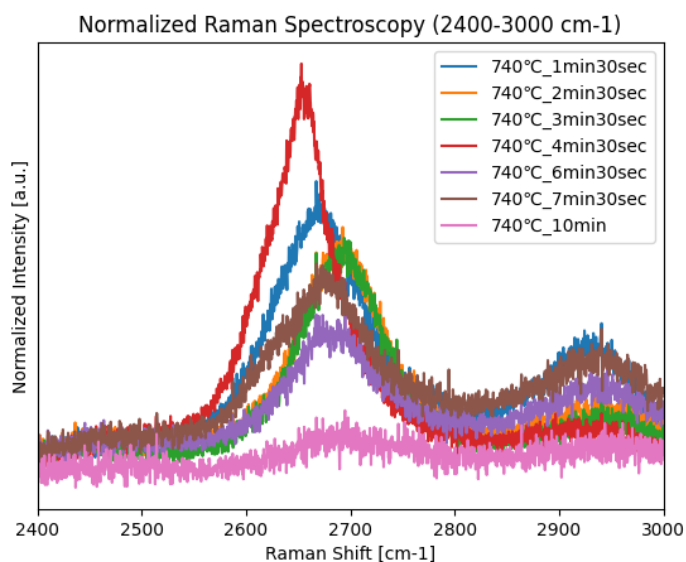


図 3.15 740°C試料の 2D バンド

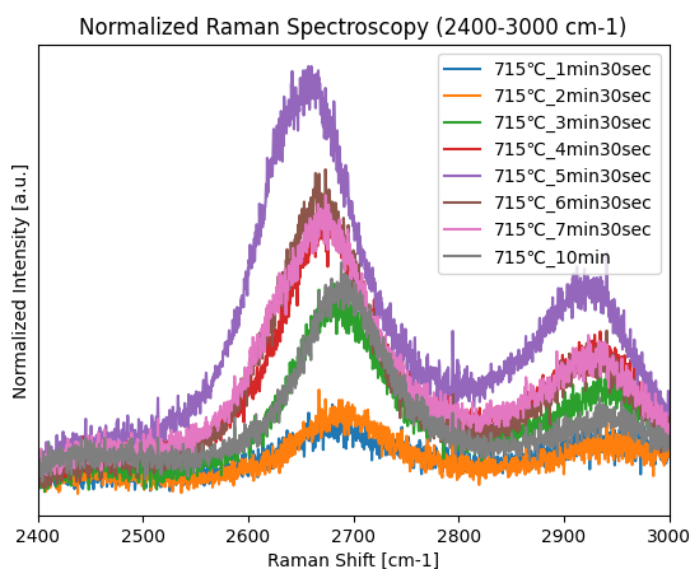


図 3.16 715°C試料の 2D バンド

図 3.15 より 740°Cではアニール時間の変化により波形のピーク強度に変化が見られ、ピークが最大となったのはアニール 4.5min であり、続いて 1.5min、2.5min、3.5min、7.5min、6.5min、10min の順で強度が減少した。

図 3.16 より 715°Cではピークが最大となったのはアニール 5.5min であり続いて 6.5min、7.5min、4.5min、10min、3.5min、2.5min、1.5min の順で強度が減少した。

3.4 電気測定評価

作製した CNT について電極基板を作成し、パラメトリック測定器 Agilent E5270B を用いて電気掃引することで、CNT の膜構造と電気特性の相関を評価した。

3.4.1 電圧電流評価

前章で作製した試料の内、基板温度 740°C アニール 1.5min、2.5min、3.5min、4.5min、6.5min、7.5min の電気測定を行った。掃引する電圧は-0.01v~0.01v の範囲で掃引を行い、0~0.01v に昇圧した時 p_up、0.01~0v に降圧した時 p_down、0~-0.01v に昇圧した時 m_up、-0.01~0v に降圧した時 m_down、ステップ電圧を 25 μ v として電気測定を行った。得られた電圧 v と電流 I の測定結果を図 3.17 に示す。

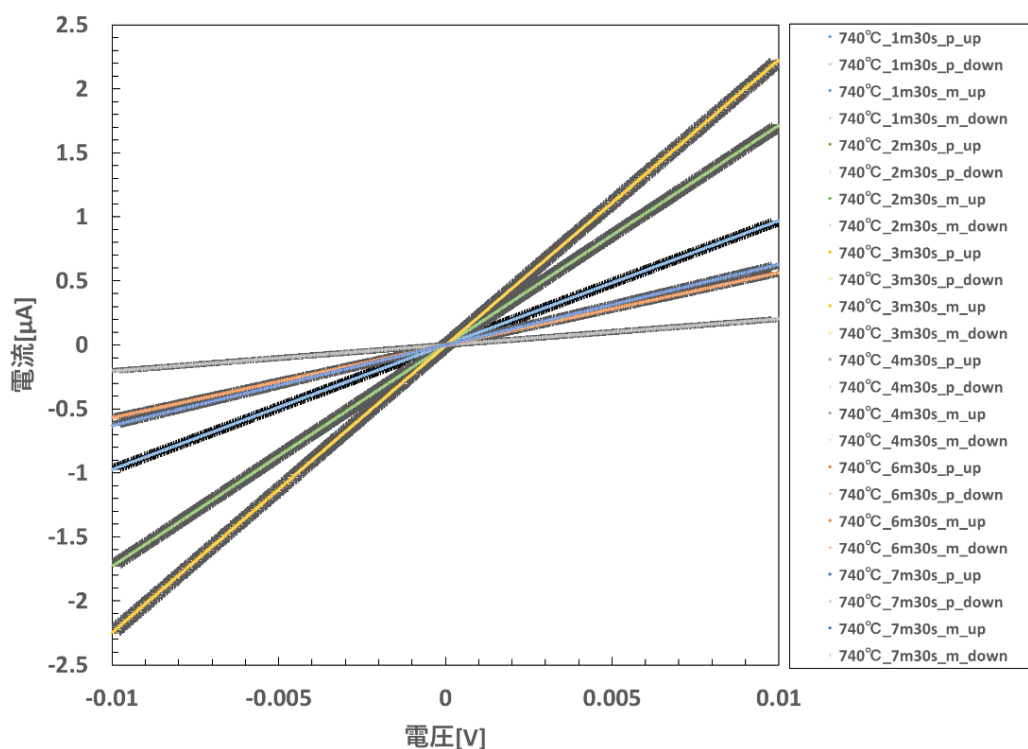


図 3.17 CNT forest film の I-V 特性

図 3.17 より 6 つの試料を比較すると、電圧 0.01v の時アニール 3.5min、2.5min、1.5min、7.5min、6.5min、4.5min の順で電流値が低くなった。

0.01v の電圧を掃引した時の電流値は、アニール 3.5min で 2.22 μ A、2.5min で 1.71 μ A、1.5min で 0.97 μ A、7.5min で 0.63 μ A、6.5min で 0.56 μ A、4.5min で 0.20 μ A となり、すべての試料で電流値は線形となった。

また、各波形について up と down は大きく変化していないことからヒステリシスを確認することはできなかった。

3.4.2 コンダクタンス評価

図 3.17 の電圧電流特性からオームの法則よりコンダクタンスを求め、得られた電圧 v とコンダクタンス S の相関を図 3.18 に示す。また各試料についてコンダクタンスのエラーバーを各色で記載した。

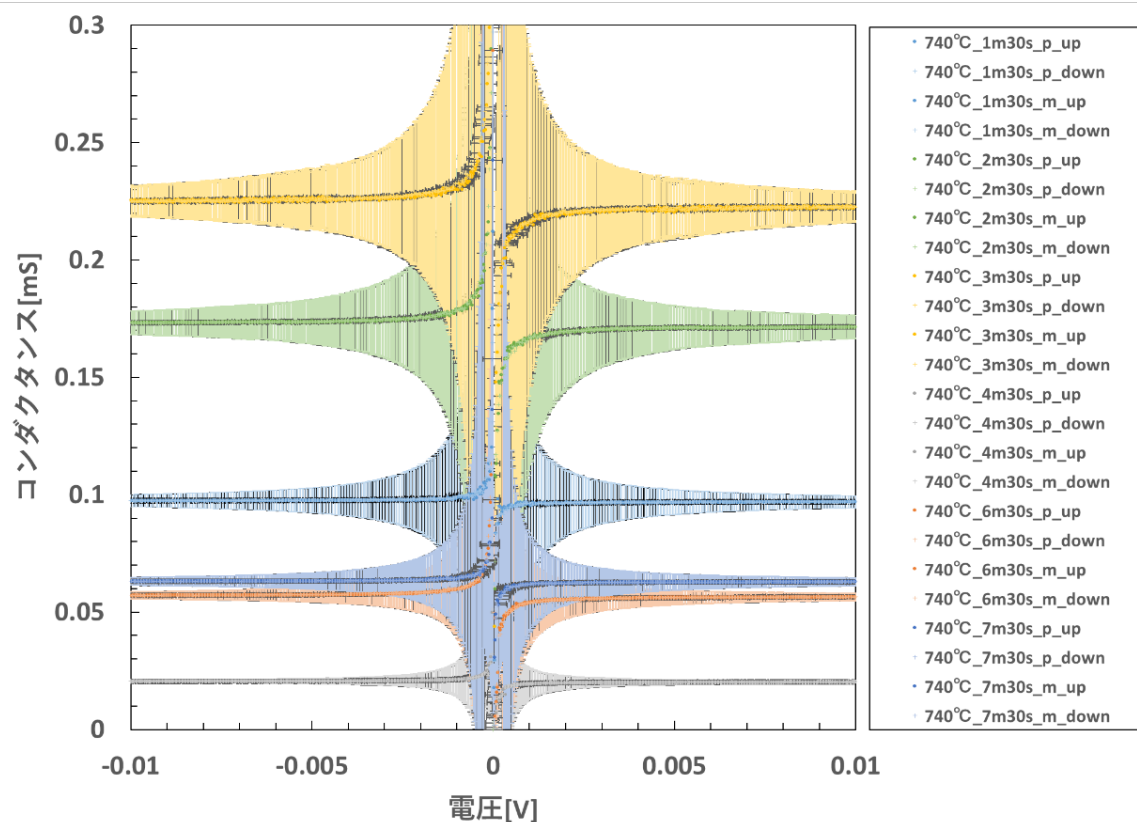


図 3.18 CNT forest film の S-V 特性

図 3.18 より、コンダクタンスの値は図 3.17 の 1-V 特性同様の順でコンダクタンス値が低くなった。0.01V の電圧を掃引した時のコンダクタンス値は、740°Cアニール 3.5min で 0.22mS、2.5min で 0.17mS、1.5min で 0.09mS、7.5min で 0.06mS、6.5min で 0.05mS、4.5min で 0.02mS となった。

また各試料についてコンダクタンス値誤差は掃引電圧が 0V 付近になるにつれ発散する傾向となった。

3.4.3 CNT の導電率評価

図 3.6 の各温度とアニール時間の膜厚結果と図 3.18 のコンダクタンス値より、式 (2.1) から導電率の算出を行った。電圧 v と導電率 σ の相関を図 3.19 に示す。また各試料について導電率のエラーバーを各色で記載した。

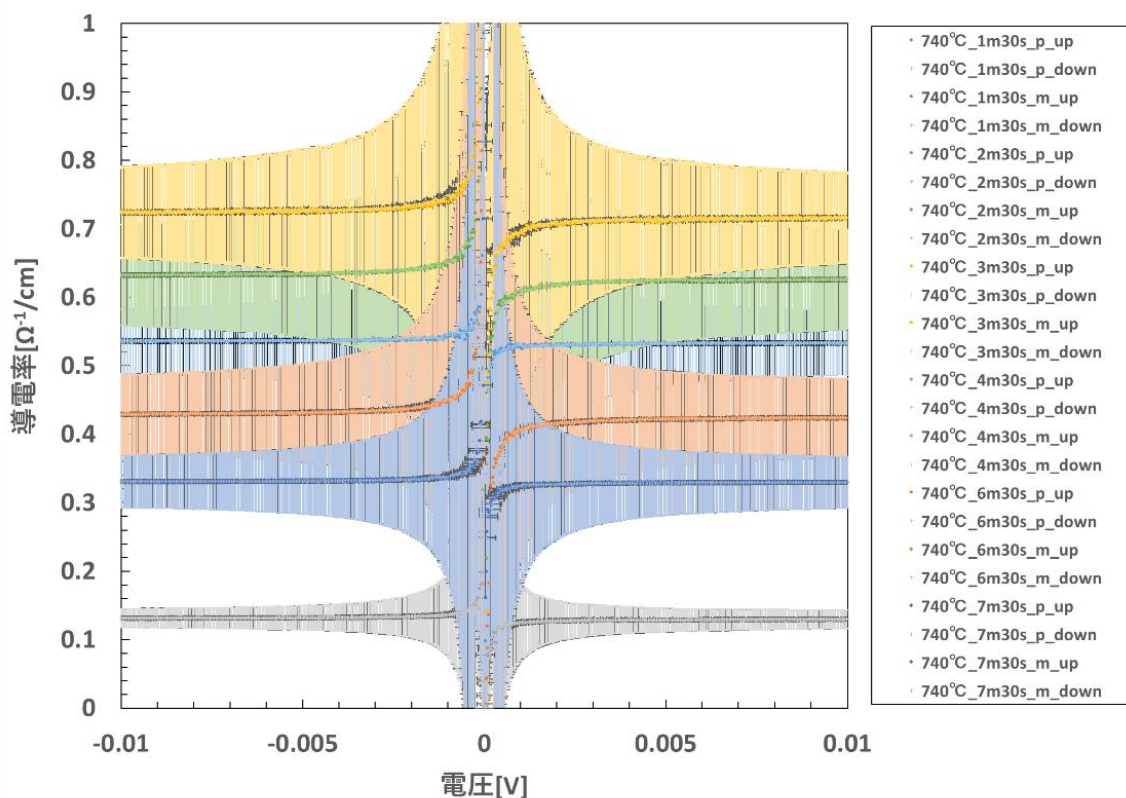


図 3.19 CNT forest film の σ - V 特性

図 3.19 より 6 つの試料を比較すると、電圧 0.01V の時アニール 3.5min、2.5min、1.5min、6.5min、7.5min、4.5min の順で導電率が低くなった。

電圧 0.01V の時、アニール 3.5min は $0.71 \Omega^{-1}/\text{cm}$ 、2.5min は $0.63 \Omega^{-1}/\text{cm}$ 、1.5min は $0.53 \Omega^{-1}/\text{cm}$ 、6.5min は $0.42 \Omega^{-1}/\text{cm}$ 、7.5min は $0.33 \Omega^{-1}/\text{cm}$ 、4.5min は $0.13 \Omega^{-1}/\text{cm}$ となった。

3.4.4 CNT の導電率と CNT 構造の相関

740°Cで作製した CNT forest film について得られた導電率と図 3.8 より得られた CNT 直径の相関を図 3.20、図 3.9 より得られた CNT 本数密度と導電率の相関を図 3.21 に示す。また図 3.20 では電圧 0.01V での導電率のエラーバーを記載している。

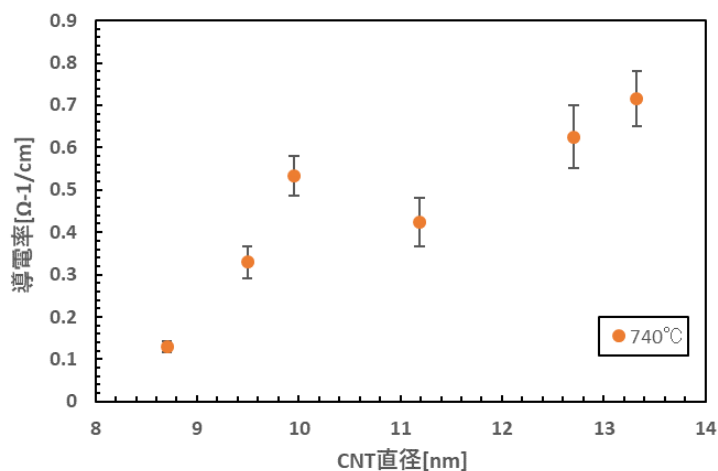


図 3.20 CNT 直径と導電率の相関

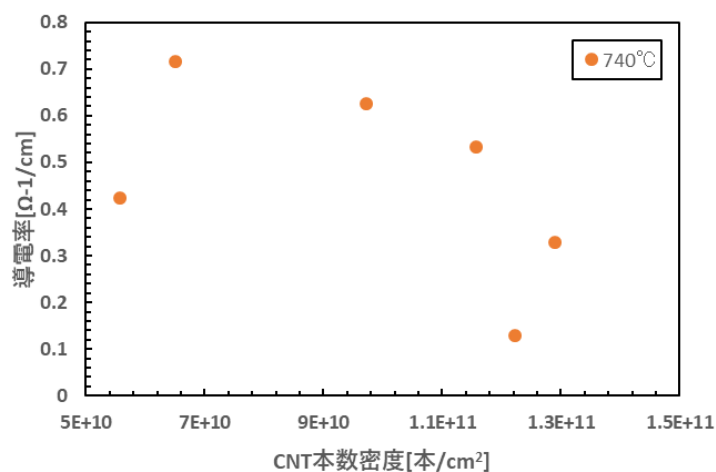


図 3.21 CNT 本数密度と導電率の相関

図 3.20 より CNT 直径が増加すると導電率が上昇する傾向となった。

図 3.21 より CNT 本数密度が増加すると導電率が減少する傾向となった。

図 3.20、図 3.21 より導電率に影響を与える構造として直径と密度どちらによる影響が分からなかった。

3.5 まとめ

熱 CVD 装置を使用した CNT forest film 作製において、基板温度とアニール時間を変更することで、成長する CNT が最大膜厚となるアニール時間が基板温度 740℃ではアニール 3.5min、基板温度 715℃ではアニール時間 6.5min となった。考察として、基板温度を減少させることで、触媒微粒子の凝集が抑制され、CNT 膜厚が最大となるアニール時間が変化したと考えた。

基板温度 740℃試料について CNT 構造と導電率について相関をとった。結果として CNT 直径の減少に伴い CNT 本数密度が増加したため、CNT 直径の減少による導電率への影響を明らかにすることはできなかった。

第4章 基板温度・触媒膜厚変化による CNT 膜構造への影響

響

4.1 基板温度依存性

前章の実験により CNT を合成させる際の基板温度を低温化することで、CNT が小直径化、CNT 膜厚が増加した。この章では熱 CVD 合成を行う際の基板温度を更に低温化させることで、CNT を小直径化させることを目指し試料を作製した。

4.1.1 実験方法

熱 CVD 装置の合成条件を表 4-1 に示す。作製した CNT は FE-SEM を用いて観察し、断面を評価した。前章の結果から合成低温を低温化させることで最大膜厚となるアニール時間が増加すると考えたためアニール時間を前章の実験条件の中で最大時間であった 10min に設定し CNT の作製を行った。

表 4-1 熱 CVD 装置の実験条件

炭素源ガス	C ₂ H ₂
ガス流量	10sccm
ベース真空度	5.0×10^{-4} Pa
基板温度	740°C, 715°C, 700°C, 650°C
アニール時間	10min
合成時間	1sec
合成圧力	50Pa ~ 70Pa

4.1.2 CNT 断面 SEM 画像評価

作製した試料の断面 SEM 画像を図 4.1 に示す。また図 4.1 から画像解析ソフト ImageJ を用いて CNT 膜厚の評価を行ったものを図 4.2 に示す。また図 4.2 では得られた CNT 膜厚の標準偏差をエラーバーとして示している。

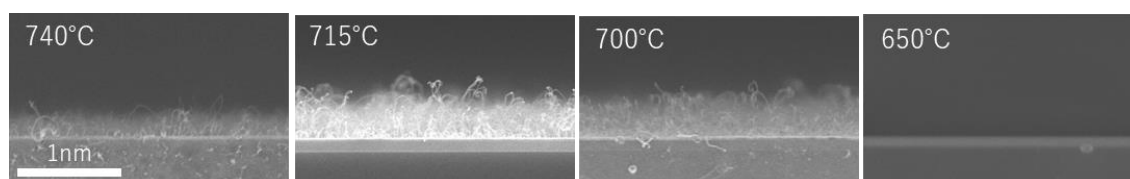


図 4.1 各温度の CNT 断面 SEM 画像

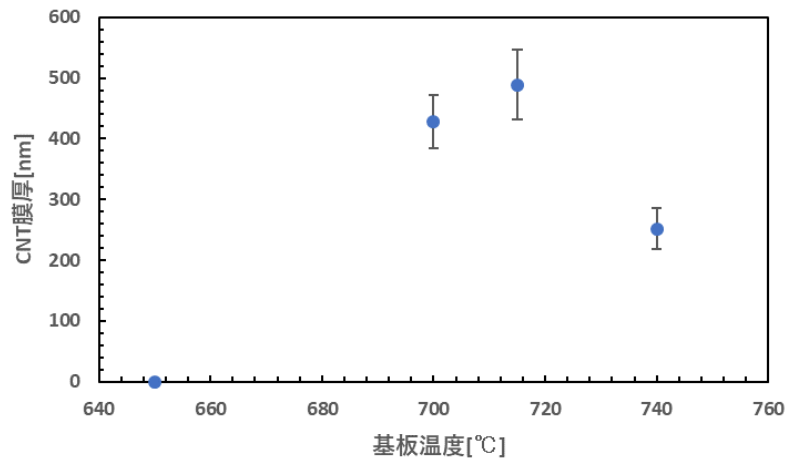


図 4.2 基板温度と CNT 膜厚の相関

図 4.2 から CNT 膜厚は基板温度 740°C で 252nm、715°C で 488nm、700°C で 428nm となり 650°C では CNT は観測できなかった。アニール時間 10min では 715°C が最も CNT が成長する温度となった。

4.1.3 CNT 直径・密度評価

作製した各 CNT について更に高倍率で断面を観察し、CNT 直径の評価を行った。撮影した断面 SEM 画像を図 4.3 に示す。図 4.3 から imageJ を用いて解析した基板温度と CNT 直径の相関を図 4.4 に示す。また図 4.4 では得られた CNT 直径の標準偏差をエラーバーとして示している。

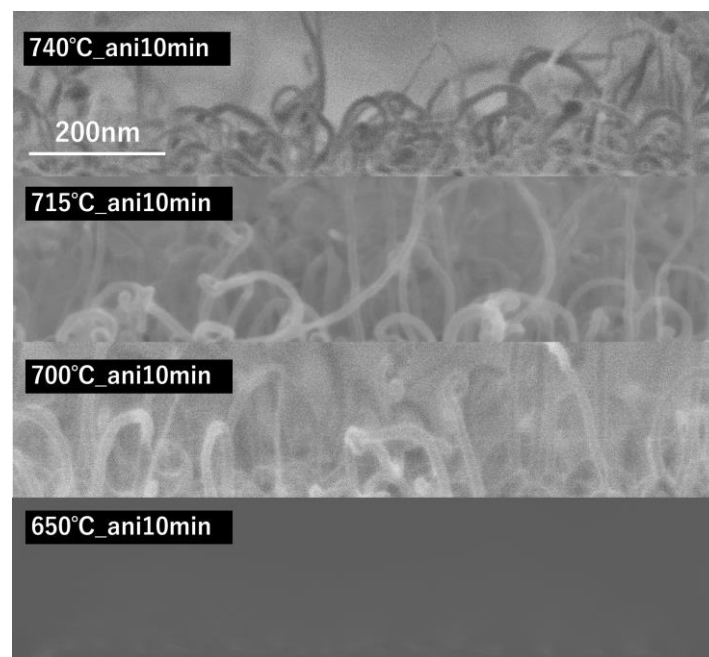


図 4.3 高倍率で観察を行った CNT 断面 SEM 画像

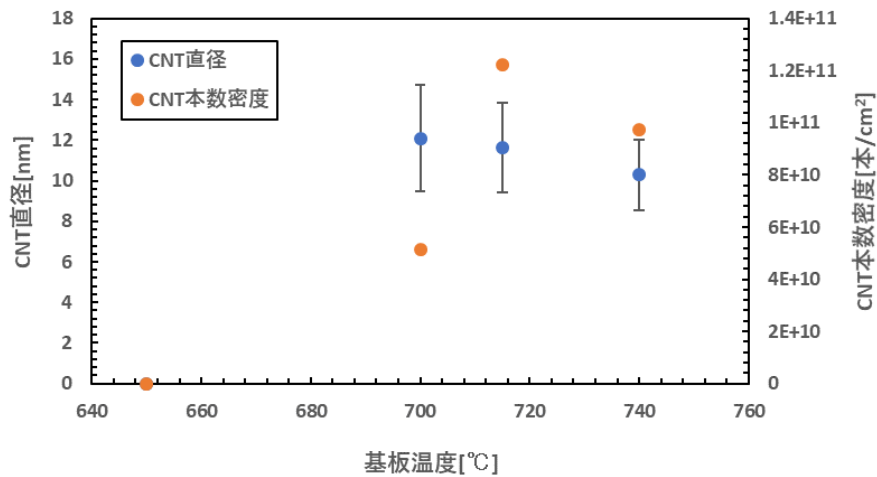


図 4.4 基板温度と CNT 直径、CNT 本数密度の相関

図 4.4 より 740°C から 700°C にかけて基板温度の減少に伴い CNT 直径が増加する傾向となり、740°C で 10nm、715°C で 12nm、700°C で 13nm、650°C では CNT を観測することができなかった。また密度は 740°C で $0.97 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 、715°C で $1.22 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 、700°C で $0.51 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ となった。

4.1.4 ラマン分光評価

作製した CNT 試料をラマン分光装置を用いて評価を行い、ラマンスペクトルの結果を図 4.5 に示す。

また CNT のラマンスペクトルでは 2D バンドと呼ばれる 2700cm^{-1} あたりに強く観測されるバンドがあり、グラフェンの層の数が増えると 2D バンドのスペクトル幅が広がりピーク強度が小さくなる[13]ため、CNT 直径評価として 2D バンドについても評価を行った。

作製した試料について 2D バンドの評価を行い得られた結果を図 4.6 に示す。

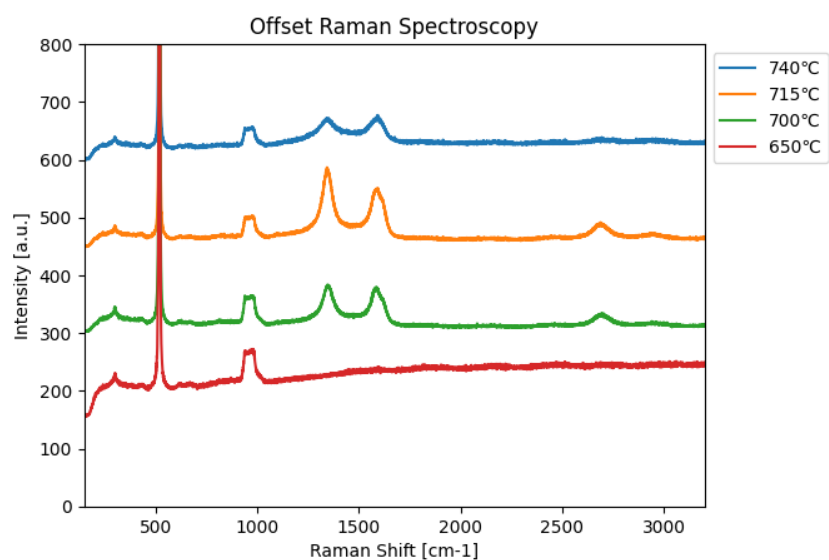


図 4.5 各 CNT forest film のラマンスペクトル

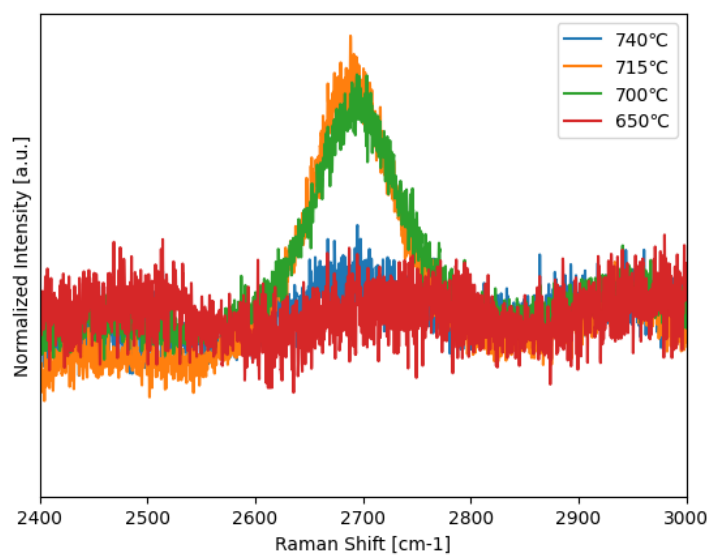


図 4.6 各 CNT forest film の 2D バンド

図 4.6 より 715°C、700°Cでは 2D Peak が見られたが、740°C、650°Cでは Peak が見られなかった。2D Peak の強度については 740°Cと比較すると 715°C、700°Cは CNT がより小直径となった。

4.1.5 考察

SEM 画像の結果から低温化を行うことで CNT 直径が増大したが、650℃では CNT が生えず、ラマン分光測定結果からもアモルファスカーボンが多く存在していることが考えられる。また、ラマン分光評価の 2D Peak の結果では 740℃に比べ 715℃、700℃はより小直径となっていると考えるが、SEM 評価の結果と相違がある。SEM では低温化したことにより直径のエラーバーも大きくなっていることから、面内分布が大きくなり測定位置により CNT 直径に差があると考えた。

4.2 Fe 膜厚依存性

前節では基板温度を低温化させることでラマン評価においては CNT の小直径化を行うことができた。低温で CNT を作製する際、触媒となる Fe 膜厚を薄くすることにより CNT 形成温度が低下する[14]ことが報告されており、Fe 膜厚を減少することにより小直径な CNT の作製が出来ると考えた。

4.2.1 実験方法

この節では触媒微粒子となる Fe 膜厚を変化させ、CNT 膜構造への影響を調査し評価した。熱 CVD 装置の合成条件を表 4-2 に示す。基板温度を 700℃に設定し、Fe 膜厚を 1nm,0.8nm,0.5nm,0.4nm,0.3nm,0.2nm と変化させ、CNT を作製した。作製した CNT は FE-SEM を用いて観察し、断面を評価した。

表 4-2 熱 CVD 装置の実験条件

炭素源ガス	C ₂ H ₂
ガス流量	10sccm
ベース真空度	5.0×10^{-4} Pa
基板温度	700℃
アニール時間	10min
合成時間	1sec
合成圧力	50Pa ~ 70Pa

4.2.2 CNT 断面 SEM 画像評価

作製した試料の断面 SEM 画像を図 4.7 に示す。また図 4.7 から作製した Fe 膜厚と CNT 膜厚の相関を図 4.8 に示す。また図 4.8 では得られた CNT 膜厚の標準偏差をエラーバーとして示している。

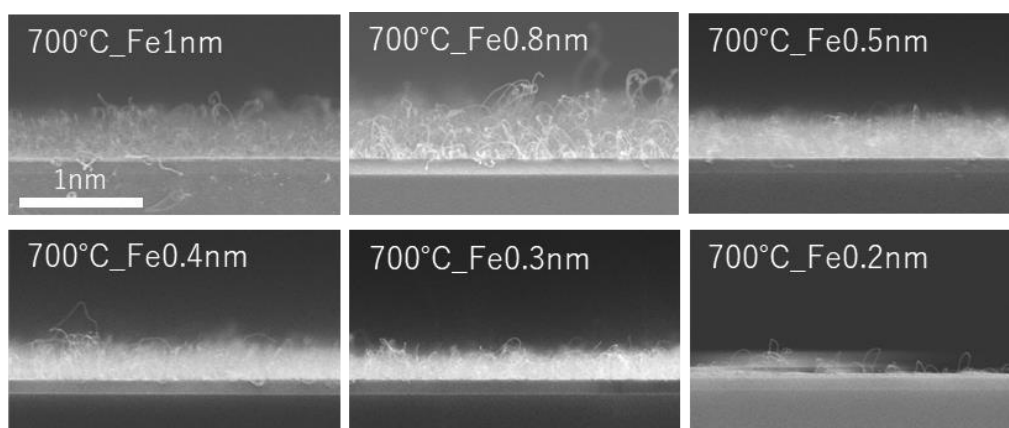


図 4.7 各 CNT forest film の断面 SEM 画像

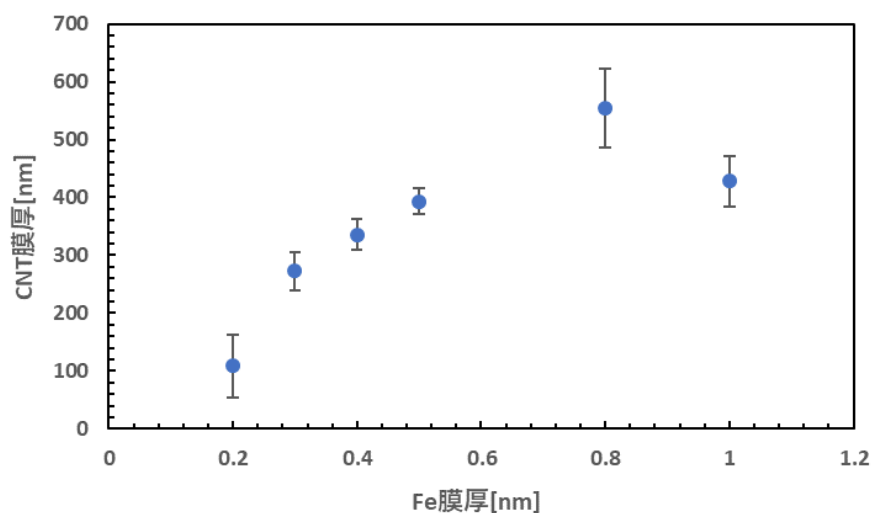


図 4.8 Fe 膜厚と CNT 膜厚の相関

図 4.8 より Fe 膜厚 1nm から 0.8nm に減少することで、CNT 膜厚は 428nm から 554nm に上昇した。その後 Fe 膜厚の減少に伴い CNT 膜厚は減少し Fe0.2nm の時最低膜厚 109nm となった。

4.2.3 CNT 直径・密度評価

作製した各 CNT について更に高倍率で断面を観察し、CNT 直径の評価を行った。撮影した断面 SEM 画像を図 4.9 に示す。図 4.9 から imageJ を用いて解析した Fe 膜厚と CNT 直径、CNT 本数密度の相関を図 4.10 に示す。

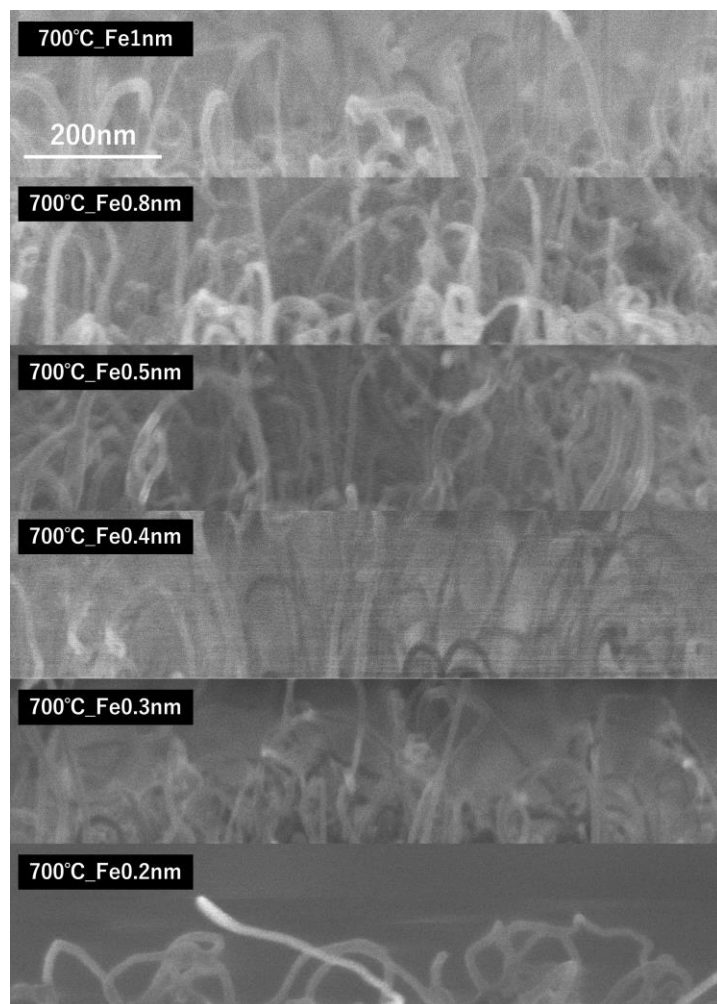


図 4.9 高倍率で観察を行った CNT 断面 SEM 画像

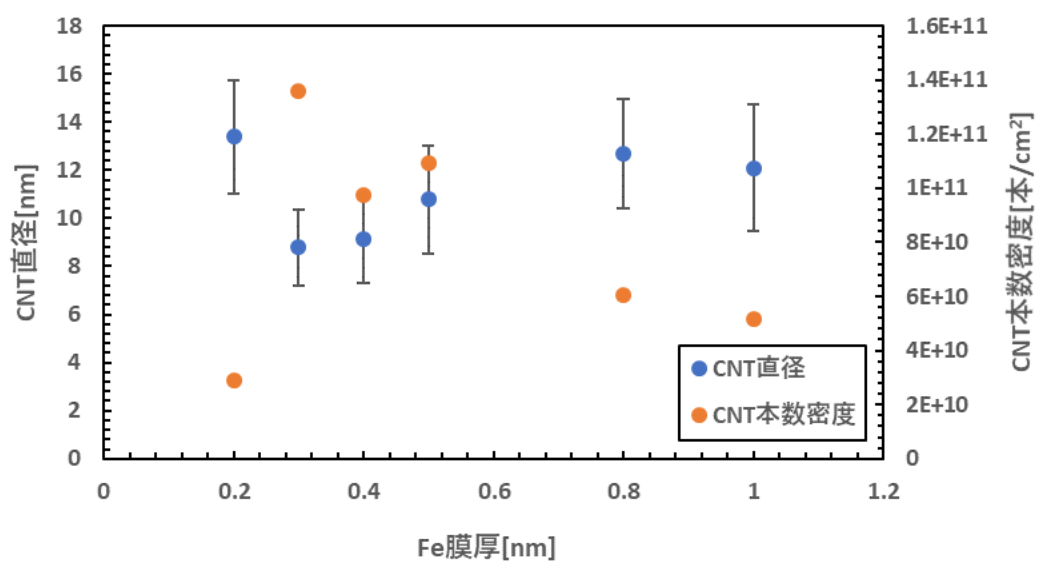


図 4.10 Fe 膜厚と CNT 直径、CNT 本数密度の相関

図 4.10 より、Fe0.2nm を除き Fe 膜厚の減少に伴い CNT 直径が減少する傾向となった。それぞれ CNT 直径は Fe1nm で 13.35nm、Fe0.8nm で 12.81nm、Fe0.5nm で 12.45nm、Fe0.4nm で 9.91nm、Fe0.3nm で 8.54nm、Fe0.2nm で 13.60nm となった。また CNT 本数密度は Fe0.2nm を除き Fe 膜厚の減少に伴い増加する傾向となった。

4.2.4 ラマン分光評価

作製した CNT 試料をラマン分光装置を用いて評価を行った。得られたラマンスペクトルの結果を図 4.11 に示す。また作製した試料について 2D バンドと RBM バンドについてもラマンスペクトルの評価を行い、解析した 2D バンドを図 4.12、RBM バンドを図 4.13 に示す。

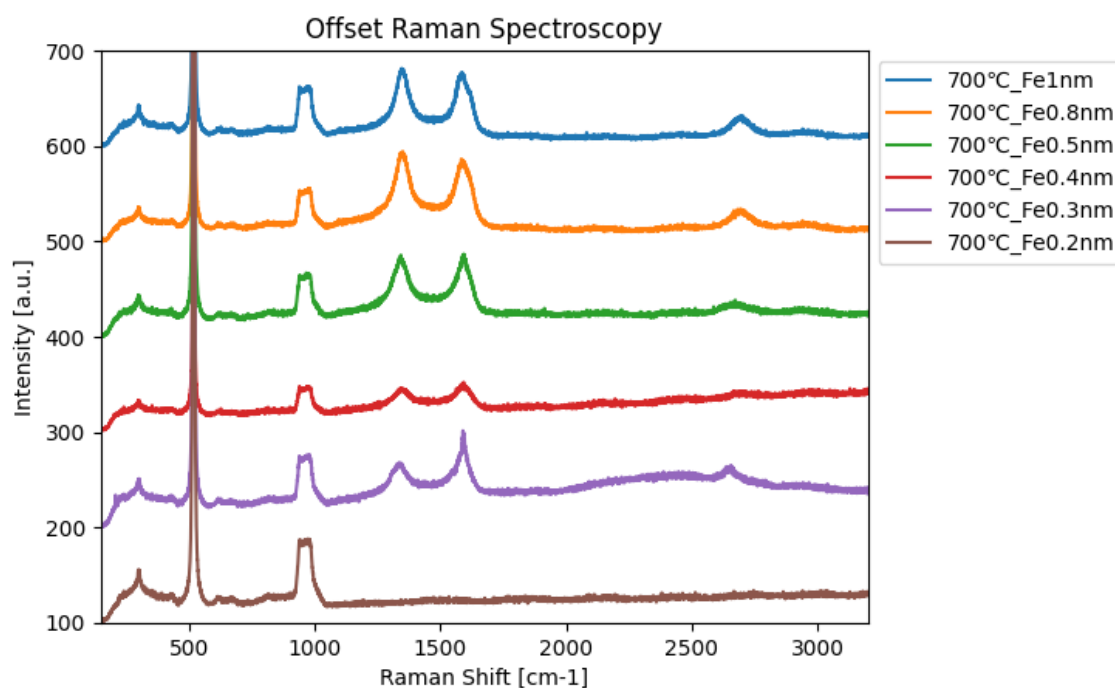


図 4.11 各 CNT forest film のラマンスペクトル

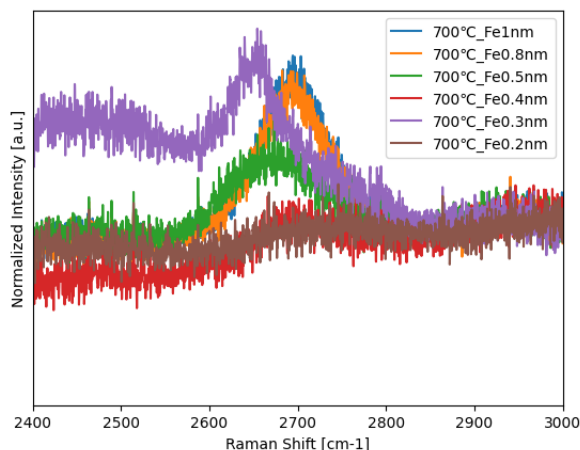


図 4.12 CNT forest film の 2D バンド

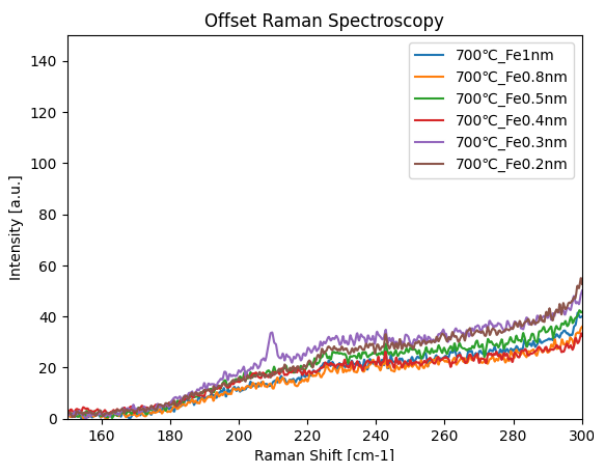


図 4.13 低周波領域強度

図 4.12 より、Fe1nm,0.8nm,0.5nm,0.3nm 試料は 2D Peak が見られたが Fe0.4nm、0.2nm は見られなかった。また Fe0.3nm では 2D バンドが低周波領域にシフトしている。

図 4.13 より Fe0.3nm では 210cm^{-1} 付近で RBM 値が観測され小直径な CNT が生成されたが、強度が低く面内に少量のみ成長している。

4.3 まとめ

本実験では基板温度の低温化と触媒膜厚の減少による CNT の小直径化を目指した。基板温度の低温化では 740°C から 700°C に減少させることで、断面 SEM 画像解析から CNT 直径が 10nm から 12nm に増加した。しかし、ラマン分光評価の 2D Peak の結果では 740°C に比べ 700°C はより小直径となっていた。SEM 評価の結果と相違があったが、SEM 評価では低温化したことにより CNT 直径のエラーバーも大きくなっていることから、面内分布が大きくなり測定位置により CNT 直径に差があると考えた。

触媒膜厚の減少による CNT の小直径化では、Fe 膜厚 1nm から 0.3nm に減少させることで、断面 SEM 画像解析から CNT 直径が 12nm から 9nm に減少し小直径な CNT を作製することができた。

第 5 章 結論

本研究では、熱 CVD 法を用いた CNT 合成において、小直径な CNT を作製し、電気特性への影響を明らかにすることを目的とした。

小直径な CNT を作製する方法として、熱 CVD 装置における基板温度の低温化、アニール時間の変更、SPT 装置における触媒膜厚を減少させ CNT の作製を行った。

熱 CVD 装置における基板温度の低温化では、740℃から 715℃に低温化させることで、アニール時間 2.5min において CNT 直径を 13nm から 10nm に減少させることができた。またアニール時間を基板温度 740℃、715℃それぞれについて、1.5min から 10min の範囲で変更させた。740℃ではアニール 3.5min から 4.5min に増加することで 13nm から 8nm、715℃ではアニール 3.5min から 1.5min に減少することで 12nm から 8nm となり小直径な CNT を作成することができた。

SPT 装置における触媒膜厚の減少では、Fe 膜厚を 1nm から 0.3nm に減少させることで、基板温度 700℃において断面 SEM 画像解析から CNT 直径が 12nm から 9nm に減少し小直径な CNT を作製することができた。

基板温度 740℃で作製した CNT について、CNT 構造と電気特性の関係を評価した。結果として CNT 直径が 13nm から 9nm に減少したことで、導電率が $0.72 \Omega^{-1}/\text{cm}$ から $0.13 \Omega^{-1}/\text{cm}$ に減少した。この原因について、直径の減少と同時に、密度が $0.66 \times 10^{11} \text{cm}^2$ から $1.22 \times 10^{11} \text{cm}^2$ に増加したため、CNT 直径の縮小により導電率が減少したと結論することはできなかった

参考文献

- [1] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature* 354 (1991) 56-58.
- [2]篠原 久典, ナノカーボンの材料開発と応用, 2003, 8, 29
- [3]長峰史弥, 触媒微粒子形成の画像解析による CNT フォレスト成長の理解, 卒業研究報告書, 2019.2.14
- [4]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, 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 2021.03.16-19, ONLINE
- [5]亀岡伸義他, CNT forest の電気抵抗評価, 2021 年度応用物理学会中四国支部学術講演会, 2021.07.31, ONLINE
- [6]亀岡伸義, 初期成長 CNT フォレストの横方向電気伝導特性, 卒業研究報告書, 2022.2.17
- [7] Plata, D. L. Oxygen-Promoted Catalyst Sintering Influences Number Density, Alignment, and Wall Number of Vertically Aligned Carbon Nanotubes. *anoscale* 2017, 9, 5222–5233, DOI: 10.1039/C6NR09802A
- [8]沢田侑斗, “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”, 2023 年度高知工科大学修士論文
- [9] J. Huang, et al. Growth temperature effect on carbon nanotube diameter control in supercritical fluid synthesis, DOI: 10.1007/s11051-018-4414-4
- [10]加藤 景子・北島 正弘, カーボンナノチューブのコヒーレントフォノン, *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol. 2010 年 53 巻 5 号 p. 317-326
- [11]R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)
- [12] R. Saito et al., *Adv. in Phys.* 60, 413 (2011).
- [13] A. C. Ferrari et al., *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006)
- [14] Y. Y. Wei, G. Eres, V. I. Merkulov and D. H. Lowndes : *Appl. Phys. Lett.*, 78, 1394
- [15] 沢田侑斗, “垂直配向 CNT forest film の横方向導電率評価”, 卒業研究報告書, 2021.2.16

謝辞

本研究を進めるにあたりご指導いただきました古田寛教授に心より感謝申し上げます。研究室に所属してから3年半に渡り懇切、丁寧に対応を下さり誠に有難う御座いました。また副査ご指導をいただきました応用プラズマ研究室の八田章光教授、機能性薄膜工学研究室の牧野久雄教授に感謝申し上げます。

CNT forest film の導電率評価に、橘昌良教授のご協力、ご指導を受け、感謝申し上げます。

研究活動だけでなく講義でもお世話になった電子系の田上周路准教授、星野孝総准教授、岩下克教授、山本真行教授、李朝陽教授、密山幸男教授、綿森道夫准教授へ心より感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、電気測定プログラムの作成にご助力を頂きました地主拓未様に深く感謝いたします。また研究の相談に乗っていただきました、同研究室の先輩である沢田侑斗様、西森秀人様、Md. Saiful Islam 様には深く感謝いたします。古田研究室の後輩である神生龍一様、山本十夢様、大江亮介様、迫田北斗様、坂田健伸様にも深く感謝いたします。

最後に本大学に入学・卒業するまで心身共に支えてくれた家族、そして友人に心より感謝と御礼を申し上げます。

業績

(国内学術会議発表)

主著

1. ○亀岡 伸義, 沢田 侑斗, 西森 秀人, Joaquin Rivero III, 古田 寛, 初期成長 CNT forest film の横方向電気伝導特性, 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))
2. ○亀岡 伸義、坂田 健伸、大江 亮介、古田 寛, “小直径 CNT 合成へのアニール温度依存性”, 2023 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会 (2023 年 7 月 29 日(土) 島根大学(松江キャンパス))

共著

1. ○山本 十夢、亀岡 伸義、迫田 北斗、坂田 健伸、大江 亮介、古田 寛, “DC パルススパッタによる触媒微粒子形成制御”, 2023 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会 (2023 年 7 月 29 日(土) 島根大学(松江キャンパス))
2. ○坂田 健伸、亀岡 伸義、古田 寛, “触媒微粒子形成の温度依存性”, 2023 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会 (2023 年 7 月 29 日(土) 島根大学(松江キャンパス))
3. ○迫田北斗, 山本十夢, 亀岡伸義, 古田寛, “小直径 CNT の光学特性”, 2023 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会 (2023 年 7 月 29 日(土) 島根大学(松江キャンパス))
4. ○Nathan Chung , Yleana Ceballos , Nobuyoshi Kameoka, Tomu Yamamoto, Chunlei Wang, Nezih Pala, and Hiroshi Furuta, “The Deposition of Film on Fe/AlO Multilayered Functional Catalyst for CNT Growth”, 2023 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部 合同学術講演会 (2023 年 7 月 29 日(土) 島根大学(松江キャンパス))
5. ○沢田 侑斗、亀岡 伸義、神生 龍一、古田 寛, “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”, 第 70 回応用物理学会春季学術講演会 (2023.03.16, 上智大学四谷キャンパス)
6. ○沢田侑斗, 西森秀人, 亀岡伸義, 古田寛, 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)
7. ○山本 十夢, 沢田 侑斗, 亀岡 伸義, ホセ・リベロ, 古田 寛, 3D プリンタによるマスクを使用した CNT メタマテリアル作製, 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))
8. ○Rebekah Arias, Yuto Sawada, Nobuyoshi Kameoka, Md Saiful Islam, Jose Joaquin Rivero III, Nezih Pala, Hiroshi Furuta, シャッタースパッタリング触媒上の単層カーボンナノチューブ成長における画像解析, 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))

付録

1 電気測定装置

1.1 従来課題

先行研究[15]では CNT の横方向電気伝導性を測定するための装置として、エレクトロメータ(keithrey6517A)を使用していた。しかし、電流・電圧値の分解能が $1\mu\text{A}$ 、 1mV となっていたため、電流値が飛び飛びの値となっていた。パラメトリック測定器 Agilent E5270B(アナライザ)では最小入力電圧値が $25\mu\text{V}$ 、出力電流の解像度が 1nA となったため、アナライザを使用し測定精度向上を行った。

1.2 実験結果

抵抗 $10\text{k}\Omega$ に対し、各装置で電圧の掃引を行った。掃引する電圧は $0\sim 0.05\text{V}$ を up、 $0.05\sim 0\text{V}$ を down として掃引を行い、得られた電流電圧特性の結果を図 1-1 に示す。

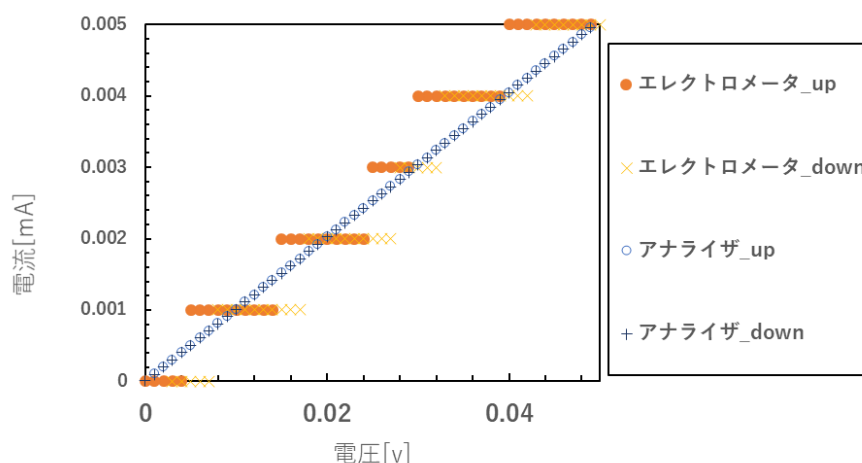


図 1-1 各装置における I-V 特性

図 1-1 より、エレクトロメータと比較しアナライザでは電流の分解能が 0.001mA ごとにステップ上になっていない。また up、down についてエレクトロメータでは値が一致していないが、アナライザでは一致した。

図 1-1 の電流電圧特性からオームの法則よりコンダクタンスを算出し、得られた電圧とコンダクタンスの相関を図 1-2 に示す。

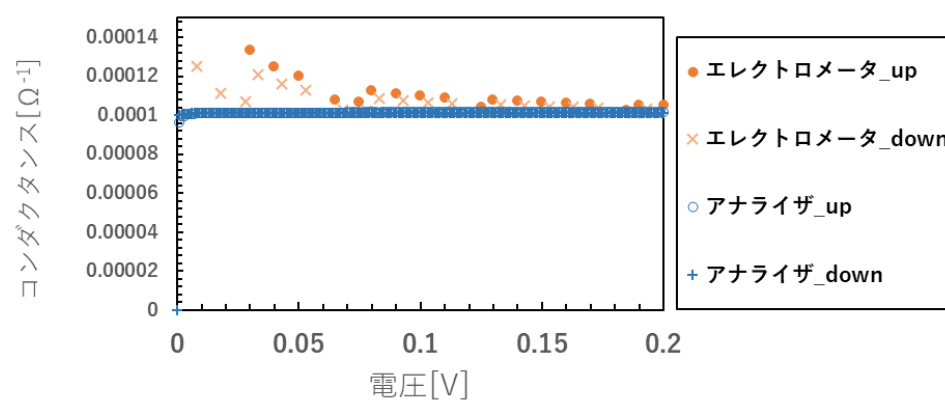


図 1-2 各装置における S-V 特性

図 1-2 よりエレクトロメータでは 0V に近づくにつれコンダクタンスが上昇し、up、down の値が一致しなくなったが、アナライザではコンダクタンスの上昇や up、down の不一致は見られなかった。