

修士論文

CNT フォレストの成長プロセスにおける
Fe/Al₂O₃触媒微粒子制御と CVD 炉内環境調査
Control of Fe/Al₂O₃ Catalyst Particles and Investigation of CVD
Reactor Environment in the Growth Process of CNT Forests

報告者

学籍番号： 1275056

氏名： 山本 十夢

指導教員

古田 寛 教授

令和7年2月18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
1.2 熱 CVD プロセスにおける炉内残存ガスの CNT 成長高さ再現性低下に及ぼす効果.....	1
1.3 触媒制御による CNT 小直径化・高面密度化.....	2
1.4 研究目的	3
第2章 実験装置及び実験方法	4
2.1 CNT フォレストの作製方法	4
2.1.1 触媒作製方法.....	4
2.1.2 CNT 合成方法.....	6
2.2 評価方法, 評価装置	7
2.2.1 走査型電子顕微鏡.....	7
2.2.2 ラマン分光装置.....	7
2.2.3 原子間力顕微鏡.....	7
2.2.4 触針式表面段差計.....	7
第3章 熱 CVD 法における炉内残留ガスが CNT 成長に及ぼす影響	8
3.1 実験方法	8
3.2 実験結果	8
3.2.1 CNT 構造解析.....	8
3.2.2 O ₂ 分圧ばらつきによる触媒凝集の変化	12
3.2.3 アニールプロセス中の炉内ガス分析	13
3.3 考察	17
3.4 まとめ	18
第4章 RF マグネトロンスパッタ成膜 Fe/Al₂O₃成膜触媒基板における Al₂O₃膜厚依存性	19
4.1 Al ₂ O ₃ 薄膜の傾斜膜厚分布形成用マスクの評価	19
4.1.1 実験方法.....	19
4.1.2 実験結果.....	19
4.2 Al ₂ O ₃ 薄膜の傾斜膜厚分布と CNT 構造との相関	20
4.2.1 実験方法.....	20
4.2.2 CNT 成長高さ と Al ₂ O ₃ 膜厚の相関.....	21
4.2.3 長尺 CNT フォレストにおける Al ₂ O ₃ 膜厚と CNT 構造との相関.....	22
4.2.4 Al ₂ O ₃ 膜厚変化による触媒凝集への影響.....	25
4.2.5 考察.....	26
4.3 まとめ	27
第5章 DC パルススパッタ法による Fe 成膜における放電パラメータ依存性	28
5.1 堆積速度の Duty 比依存性	28

5.1.1	実験方法	28
5.1.2	実験結果・考察	28
5.2	アニーリング触媒解析	29
5.2.1	実験方法	29
5.2.2	実験結果・考察	30
5.3	CNT 構造解析	31
5.3.1	実験方法	31
5.3.2	CNT 断面 SEM 画像評価	32
5.3.3	ラマン分光評価	34
5.3.4	考察	36
5.4	まとめ	36
第 6 章 結論		37
参考文献		39
謝辞		41
業績		42
付録 1	H ₂ O 分圧 $1.00(\pm 0.20) \times 10^{-4}$ Pa における実験室内湿度と炉内 O ₂ 分圧	44
付録 2	熱 CVD 炉内温度校正	46
付録 3	DC パルススパッタ触媒の時間平均放電電力・パルス周波数依存性	47
付録 4	DC パルススパッタ触媒のアニール時間依存性	52

第1章 序論

1.1 研究背景

1991年に飯島澄男博士によって報告 [1]されたカーボンナノチューブ(CNT: Carbon Nanotube)は、炭素原子の六員環構造が平面上に広がったグラフェンを円筒状に丸めた構造を持つ。CNTは構成するグラフェンの層数により分類され、単層からなる単層カーボンナノチューブ(SWCNT: Single-Walled Carbon Nanotube)と多層の多層カーボンナノチューブ(MWCNT: Multi-Walled Carbon Nanotube)に大別され、CNTの直径はグラフェンの層数に依存する。また、SWCNTはカイラリティ(グラフェンシートの巻き方)に対応したバンド構造をとり、金属的状态と半導体的状态に分けられる [2]。

CNTの生成手法として化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)が主流である。この手法は触媒微粒子を原料ガスと共に反応炉に導入し気相中でCNTを成長させる方法でCNTの大量合成法として広く採用されている。特に基板上にCNTを高密度に合成する手法として熱CVD法が挙げられる。基板上にスパッタリング法などによって形成された触媒薄膜が不活性ガス雰囲気中でCNT成長温度まで昇温する過程で微粒子に形態を変化し、原料ガスを導入することで触媒微粒子を基点にCNTが成長し、基板上に垂直配向したCNTフォレストが合成される。一般的にCNTの本数密度や直径は触媒微粒子の密度やサイズに決まり、触媒膜厚や合成条件を制御することでCNTの形状を制御することができる。

CNTは優れた機械特性、電気伝導性や光特性、熱伝導性を有し、自動車や航空機産業における高機能複合材料 [3]や電子デバイス [4]や優れた熱交換機 [5]等への応用が期待されている。しかし、CNTの物性はCNTの構造(直径、層数、カイラリティ等)に由来し、基板上に垂直配向したCNTフォレストとして利用する場合はCNTの構造に加えてCNTフォレストの構造(配向性、本数密度、長さ等)にも依存する。よってCNTを利用する場合は高い精度でCNTとCNTフォレストの構造を制御することが求められており、本研究室でもこれまでCNTの構造制御を試みてきた。

1.2 熱CVDプロセスにおける炉内残存ガスのCNT成長高さ再現性低下に及ぼす効果

作製した触媒基板を熱CVD装置によって合成する際、炭素源ガスを導入しないアニール処理プロセスでの触媒微粒子構造制御と炭素源ガスを導入しCNT成長を行うCNT合成プロセスの二つに分けられる。熱CVD法において水と酸

素を制御することが CNT の成長において重要な要素として見られており、水は合成プロセスにおける触媒表面のアモルファスカーボン除去による触媒寿命の長寿命化 [6]、酸素はアニール処理プロセスにおける触媒微粒子の凝集抑制 [7]、合成プロセスにおける触媒表面での CNT 成長核形成の促進剤 [8]としての報告があり、それぞれ成長速度と触媒寿命のトレードオフとなることから CNT 合成において最適な水と酸素の割合が存在することが示唆される。それぞれの報告は微量(sccm, ppm)を制御して添加することによって実験を行っているが本研究室では熱 CVD 装置への四重極質量分析計導入以前では炉内残存ガス制御を行っておらず、真空の質を評価できてなかったため炉内全圧 5.0×10^{-4} Pa を真空条件として採用しており、実験時の真空条件は熱 CVD 装置構成や実験室内環境に依存していた。CNT 成長高さの繰り返し再現性を下げる要因として炉内水蒸気残存ガスの影響の報告 [9]があげられており、炉内残存水蒸気が触媒微粒子面密度を低下させ、実験室内の湿度が CNT 成長高さのばらつきを増加させる影響が明らかであったことから四重極質量分析計を用いた炉内残存大気(水蒸気, 酸素)を評価し、酸素分圧のばらつきが触媒凝集のサイズばらつきに影響を与え、CNT 成長高さ再現性に影響したことを報告 [10]した。しかし、CVD 装置配管の変更や季節の変化に伴う真空排気特性の変化により水と酸素の割合を合わせることが難しくなることで CNT 成長高さ再現性が悪化し、現在の CVD 炉内環境に適した真空条件を調査することが必要となった。また、先行研究 [10]では合成時間として 10 秒を採用しており、CNT の初期成長について議論できるが、触媒寿命については議論ができないため、合成時間を長くすることで CNT 成長高さを高くする条件を探索できることが期待できると考えた。

1.3 触媒制御による CNT 小直径化・高面密度化

本研究室は触媒作製過程において従来 RF マグネトロンスパッタ法によって触媒薄膜を作製しており、ターゲット近傍にシャッターを設けた間欠スパッタによって従来と比較して高い電子温度プラズマを観測し、小直径微粒子の高密度堆積を報告 [11]した。シャッターを用いたプラズマの制御を行うことで従来法と比較して異なる Fe 膜質を得ることができたが間欠スパッタ中に真空チャンバー内でシャッターが動作する課題がある。スパッタ時に RF マグネトロンは異なるプラズマを制御することで従来法とは異なる触媒膜質を得られることに期待し、DC パルススパッタに注目した。我々の研究室では DC パルス電源を用いた DC パルススパッタを行うことで Fe/Al₂O₃ 界面に Fe の 0 価のピークを観察しパルススパッタ試料得られる特徴であると報告 [12]した。プラズマを制御することで異なる触媒膜質を作製することが期待できるが、DC パルス

スパッタの触媒基板作製による触媒微粒子構造に関して調査されておらず、パルス周波数や Duty 比(連続したパルス波における ON 時間と OFF 時間の比率)、電力等 DC パルススパッタ制御パラメータ依存性は明らかではなく、パラメータを調整することで小直径触媒微粒子の高密度化を実現するための一つの手法として期待できると考えた。また触媒薄膜の膜厚がアニール処理後の触媒微粒子の直径や密度に影響しており、下地層として Al_2O_3 薄膜を 30 nm 堆積した上に Fe 膜厚を 1 nm 前後で制御することで CNT の小直径や高密度化に取り組んできた。 Al_2O_3 薄膜 10 nm の上に Fe 薄膜を 1 nm となる触媒を用いた小直径 CNT フォレスト [6] [13]が報告されており、本研究における実験環境でも Al_2O_3 膜厚を 30 nm から薄くすることで小直径 CNT の高密度が期待できると考えた。しかし、本研究室では CNT フォレストに対する Al_2O_3 薄膜の膜厚依存性について Fe/ AlO_x 薄膜の多層構造 [14]や $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の三層構造における表層 [15]については評価されているが、単一積層薄膜については評価されておらず、小直径 CNT の高密度化に対する最適な Al_2O_3 膜厚が明らかではない。本研究室における CNT フォレスト構造の Fe 膜厚依存性調査の一例として Fe 膜厚 1 nm から 0.2 nm の範囲に 6 試料用意して比較、評価 [16]を行っており、触媒金属ではない Al_2O_3 膜厚の最適化条件探索においても同様に大量の異なる膜厚条件試料を用意することが課題として予想され、 Al_2O_3 膜厚依存性調査には実験の効率化が求められる。本研究室では過去 Ni 積層 Fe/Al 触媒における Ni 膜厚依存性調査において傾斜膜厚形成用マスクを用いた Ni スパッタにより 1 回の成膜で 0.2 nm から 1 nm の Ni 膜厚を有する試料を作製 [17]しており、 Al_2O_3 膜厚依存性調査における実験の効率化に期待できる。

1.4 研究目的

本研究は CNT 成長高さ再現性に及ぼす真空炉内環境と CNT 面密度に及ぼす触媒作製条件 (DC パルススパッタ Fe 成膜における放電パラメータ依存性, RF マグネトロンスパッタ成膜 Fe/ Al_2O_3 触媒基板における Al_2O_3 膜厚依存性) を明らかにすることを研究の目的とする。

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 フォレストの作製方法

本研究の CNT フォレストは、スパッタリング法によって熱酸化 Si 基板上に触媒を堆積後、熱 CVD(Chemical Vapor Deposition)法により合成した。本節では CNT 合成に使用した触媒の作製方法と熱 CVD 法について記述する。

2.1.1 触媒作製方法

CNT 合成の際に使用する触媒は熱酸化 Si 基板の上にスパッタリング装置を用いて堆積した。使用した装置は図 2.1 に示す。

スパッタリング法とは薄膜を形成するための物理気相成長法の一つである。真空チャンバー中に不活性ガスを導入し、電極間に高電圧を印加することで電離しイオン化した不活性ガスが陰極側に引き寄せられ、陰極側に設置した成膜材料からなるターゲットに衝突することで成膜材料微粒子が飛散し、基板表面に付着、堆積していくことで薄膜を形成する方法である。

本研究では高周波電源を用いた RF マグネトロンスパッタ法と Advanced Energy 社製、DC パルス電源を用いた DC パルススパッタ法で実験した。DC パルス電源には Advanced Energy 社製、Pinnacle Plus+(型番: 3152436-360)を用いた。

本研究で触媒薄膜は熱酸化 Si 基板の上に Al_2O_3 を 30 nm, Fe を 1 nm 堆積して使用した。スパッタリング装置の実験条件を表 2.1 スパッタ装置の実験条件に示す。実験条件はベース真空度 5.0×10^{-4} Pa 以下において Ar ガスをマスフローコントローラー(M.F.C.: Mass flow controller)で流量 25 sccm として導入し、ターボ分子ポンプ(T.M.P.: Turbo molecular pump)とメインチャンバー間の排気バルブを操作することでチャンバー内圧力を 0.80 Pa に調整してスパッタを行った。成膜手順としてまずターゲット表面の酸化膜の除去や汚染洗浄を目的とした予備放電後に本放電を行った。DC パルススパッタリングを行う際は Fe ターゲットに DC パルス電源を直接接続することで行った。

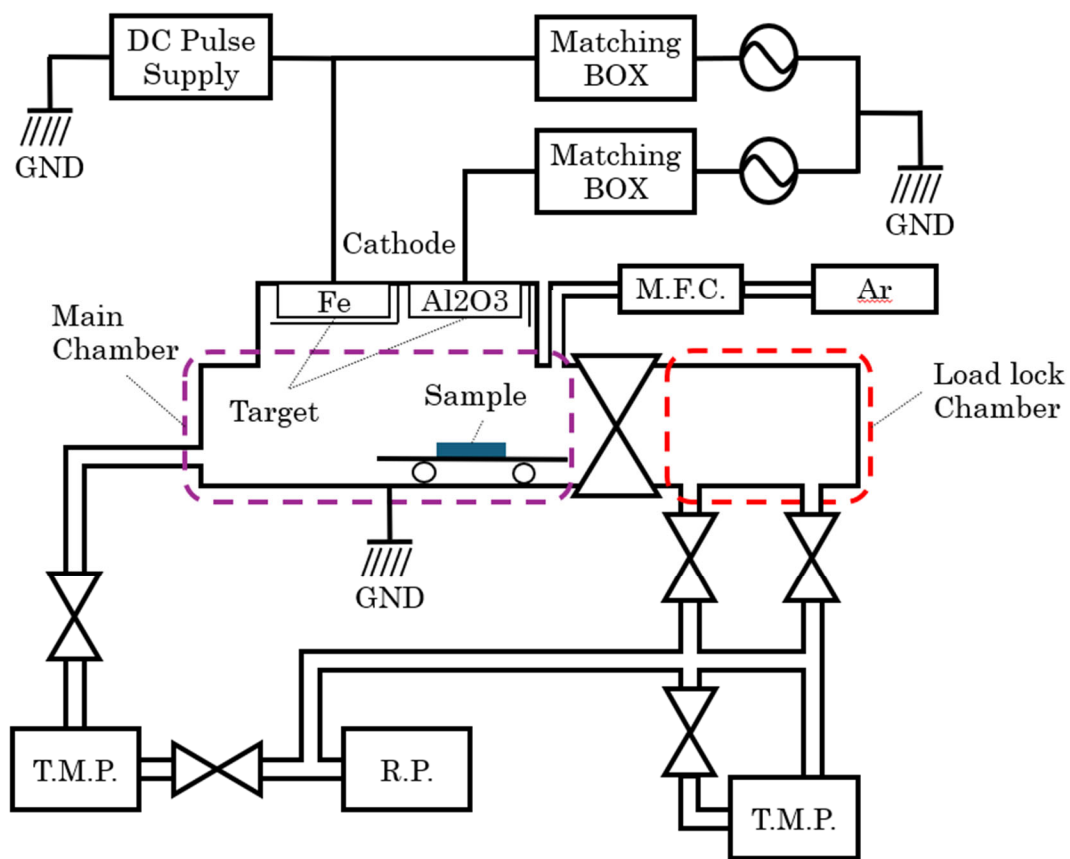


図 2.1 スパッタリング装置概略図

表 2.1 スパッタ装置の実験条件

放電ガス	Ar
ガス流量	25 sccm
ベース真空度	5.0×10^{-4} Pa
スパッタ圧力	0.80 Pa
放電電力(RF スパッタ)	50 W(Al_2O_3), 25 W(Fe)
予備放電	10 min(Al_2O_3), 5 min(Fe)
堆積膜厚	30 nm(Al_2O_3), 1 nm(Fe)

2.1.2 CNT 合成方法

CNT 合成に熱 CVD 法によって合成した。使用した装置の概略図を図 2.2 に、合成条件を表 2.2 に示す。

本研究では熱 CVD 炉内を大気暴露後に触媒基板を導入し真空引きを行う。その後真空条件を満たすとヒーターを用いて合成温度 730 °C まで昇温する。合成温度到達後アニーリング処理を行い、アニール時間として 3.5 min 経過後に炭素源ガスとして C₂H₂ ガスを導入、CNT を合成した。真空条件は四重極質量分析計 (Q-mass: ULVAC BGM-101) を用いて炉内残留ガスを評価し、H₂O 分圧 1.00×10⁻⁴ Pa を合成条件と定めている。

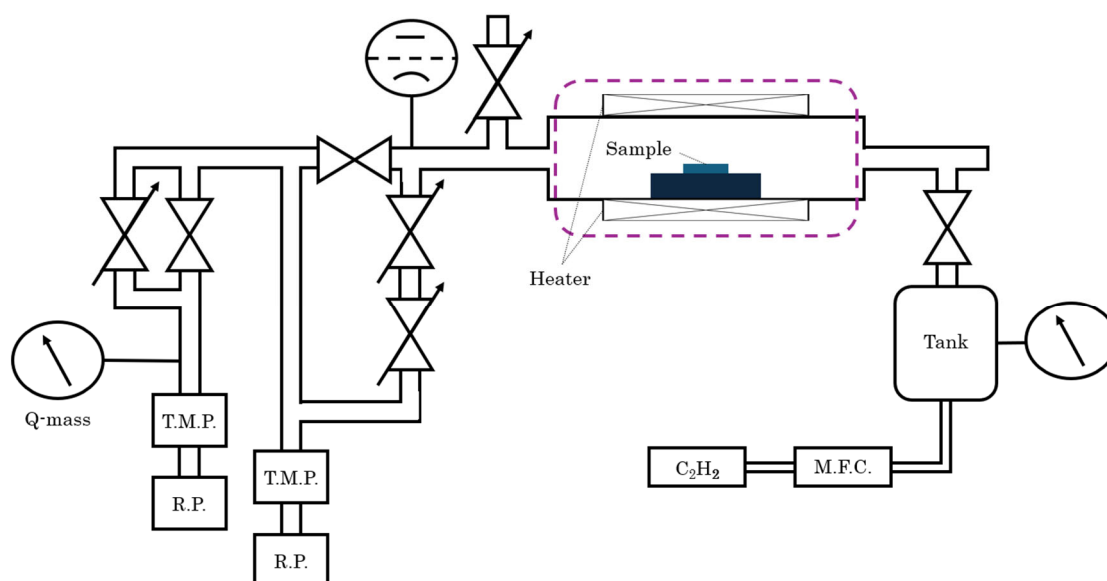


図 2.2 熱 CVD 装置概略図

表 2.2 熱 CVD 装置の実験条件

炭素源ガス	C ₂ H ₂
合成温度	730 °C
アニール時間	3.5 min
ガス流量	10 sccm
合成圧力	66 Pa

2.2 評価方法, 評価装置

触媒基板や合成した CNT 試料は以下の方法で評価した.

2.2.1 走査型電子顕微鏡

本研究では CNT フォレストの構造評価に株式会社日立ハイテク社製, 電界放出型走査電子顕微鏡 SU-8020(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron microscope)を用いた. 観察条件は加速電圧を 2.0 kV に設定し, 倍率を 100 倍~120k 倍で観察を行った.

取得した CNT フォレストの断面 SEM 画像より ImageJ を用いて CNT 成長高さを, MATLAB を用いた GTFiber2 [18]により CNT 直径, 本数密度, 配向性を解析した.

2.2.2 ラマン分光装置

CNT の結晶性評価には HORIBA JOBIN YVON 社製, HR-800 を用いた. レーザー波長は 532 nm, 対物レンズの倍率は 50 倍, フィルター強度を D1 として評価を行った. 試料評価前の校正は Si 基板を用いてピーク位置が 520 cm^{-1} とした. 得られたラマンスペクトルから G-band(1590 cm^{-1} 付近)のピーク強度と D-band(1350 cm^{-1} 付近)のピーク強度の比について研究室の Python プログラムを用いて解析した.

2.2.3 原子間力顕微鏡

アニール処理後の触媒表面を観察するために株式会社日立ハイテク社製, 原子間力顕微鏡 SPA-400 (AFM: Atomic Force Microscopy)を用いた. サンプル表面を傷つけないようにするために DFM (Dynamic Force Mode)を用いて観察した.

2.2.4 触針式表面段差計

熱酸化 Si 基板の上にスパッタした薄膜の膜厚を評価するために KLA 社製, 触針式表面段差計 Alpha-Step D-500 を用いた. 堆積速度の評価にはまず爪楊枝で $20\text{ mm}\times 70\text{ mm}$ の熱酸化 Si 基板の上にレジスト(NPR3533)塗り, ホットプレートを用いて $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 3 分間熱乾燥した. その後スパッタしたサンプルに超音波洗浄機を用いたアセトン処理によってレジストを除去し, 薄膜に形成した段差を測定, 堆積速度を算出した.

第3章 熱 CVD 法における炉内残留ガスが CNT 成長に及ぼす影響

本研究室における熱 CVD 法での CNT 合成条件について、過去に CNT 成長高さ再現性の課題に対して Q-mass を用いた炉内残留ガスの評価を行い、 H_2O 分圧 1.00×10^{-4} Pa において CNT 成長高さが高くなる傾向を示し、このときの酸素分圧のばらつきによって CNT 成長高さにばらつきが生じていることを報告 [10] し以降の CNT 合成における基準とした。しかし、装置の配管変更や季節の変化による真空排気特性の違い(詳細は付録 1 参照)により CNT 成長高さ再現性が悪化し、現在の CVD 炉内環境に適した真空条件の調査が必要であった。また従来合成時間を比較的短い 10 sec で行っており、初期成長ばらつきを含む CNT 初期成長について議論できるが CNT 長尺化に及ぼす触媒寿命の効果について明確ではなく、合成時間を長くすることで長尺な CNT 成長高さ条件の探索が可能であると考えた。そこで本研究では真空排気時間を変更することで炉内残留ガス (H_2O , O_2) を調整して CNT 合成を行い、真空炉内環境が CNT 構造に及ぼす影響について評価した。

3.1 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法にて熱酸化 Si 上に Al_2O_3 を 30 nm, Fe を 1 nm 堆積し触媒基板を作製した。熱 CVD 装置にて真空引き後、730 °C で 3.5 min 間アニール処理を行い、アニール処理後に炭素源ガスとして C_2H_2 ガスを導入して 10 分間合成した。真空排気中の炉内環境について四重極質量分析計を用いて昇温開始前の炉内残留ガス (H_2O , O_2) と昇温開始からアニール 3 min までの間の炉内残留ガス(質量電荷比 2~50)について評価した。合成した CNT フォレストは FE-SEM で取得した CNT フォレストの断面 SEM 画像より ImageJ を用いて CNT 成長高さを、GTFiber2 を用いて CNT 直径、本数密度、配向性を解析し、ラマン分光装置を用いた測定により得られたラマンスペクトルから G-band (1590cm^{-1} 付近)のピーク強度と D-band (1350cm^{-1} 付近)のピーク強度の比について研究室の Python プログラムを用いて解析、評価した。またアニール処理後の触媒基板は AFM により触媒表面を観察、評価した。

3.2 実験結果

3.2.1 CNT 構造解析

合成した CNT フォレストについて、図 3.1 に CNT 成長高さ、図 3.2 に I_G/I_D 比、図 3.3 に CNT 直径、図 3.4 に CNT 本数密度、図 3.5 に配向性と H_2O 分圧、 O_2 分圧との相関を示す。図 3.1 では得られた CNT 膜厚から、図 3.3 では得られ

た CNT 直径の標準分散をエラーバーで示した. 一部合成した CNT フォレストについて H_2O 分圧 $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.39 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, H_2O 分圧 $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.25 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, H_2O 分圧 $9.94 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.14 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, H_2O 分圧 $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $3.92 \times 10^{-6} \text{ Pa}$, H_2O 分圧 $2.63 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $6.49 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料は CNT 不成長, または不均一な CNT 膜を形成したため CNT 構造解析ができず, H_2O 分圧 $1.48 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.88 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料では膜厚と I_G/I_D 比のみを測定し, その他 CNT 構造については膜厚が薄いため解析できなかった.

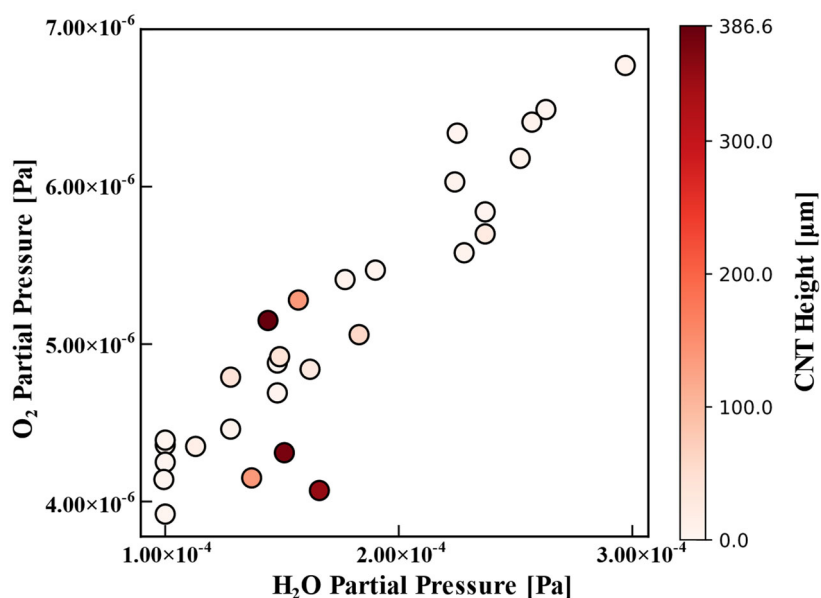


図 3.1 CNT 成長高さ(左) H_2O 分圧, (右) O_2 分圧の相関

図 3.1 より CNT 膜厚は H_2O 分圧 $1.44 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $5.15 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料で $386.6 \mu\text{m}$, H_2O 分圧 $1.57 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $5.28 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料で $137.4 \mu\text{m}$, H_2O 分圧 $1.66 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.07 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料で $350.7 \mu\text{m}$, H_2O 分圧 $1.37 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $5.28 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料で $137.4 \mu\text{m}$, H_2O 分圧 $1.51 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.31 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料で $372.8 \mu\text{m}$ をとり, CNT 膜厚は H_2O 分圧 $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 付近で, O_2 分圧 $4.15 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 付近と O_2 分圧 $5.20 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 付近でピークが見られ, 各分圧がピークから離れると, 特に O_2 分圧においてピークの間領域で CNT 膜厚は減少する傾向が見られた.

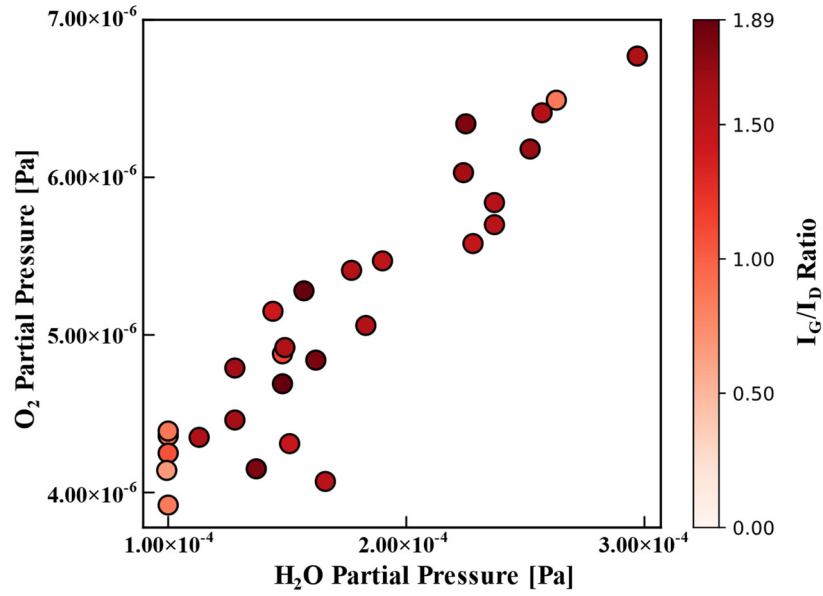


図 3.2 I_G/I_D比と(左)H₂O分圧, (右)O₂分圧の相関

図 3.2 より I_G/I_D比は H₂O 分圧 1.10×10^{-4} Pa 以上の領域では 1 以上をとり, H₂O 分圧 1.48×10^{-4} Pa で O₂ 分圧 4.69×10^{-6} Pa 試料で最大値 1.89 をとった.

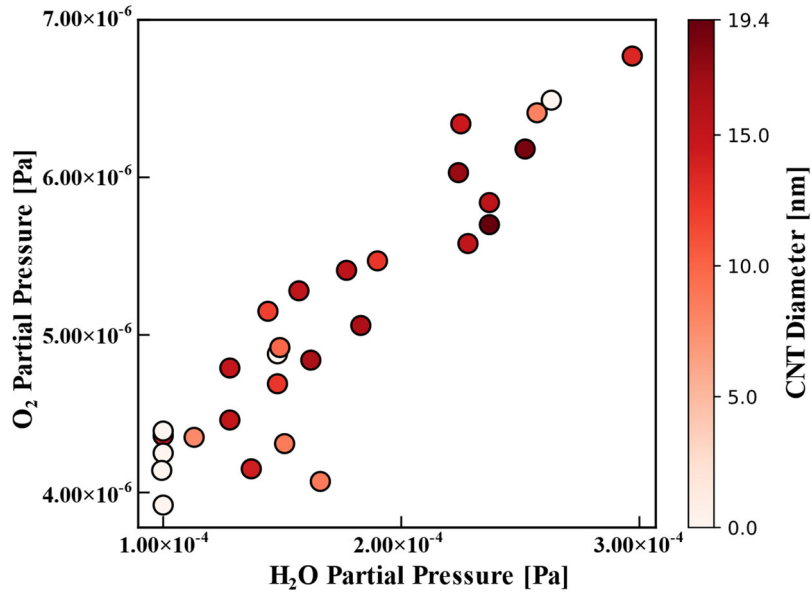


図 3.3 CNT 直径と(左)H₂O 分圧, (右)O₂ 分圧の相関

図 3.3 より CNT 直径は H₂O 分圧, O₂ 分圧ともに各分圧が減少すると CNT 直径は小さくなる傾向が見られた. また図 3.1 より CNT 成長高さが 100 μm 以上の試料について CNT 直径は同程度の大きさにみられたが, 図 3.1, O₂ 分圧の相関図より CNT 成長高さが高くなる 2 つのピークの間領域では CNT 直径は大きくなる傾向を示した.

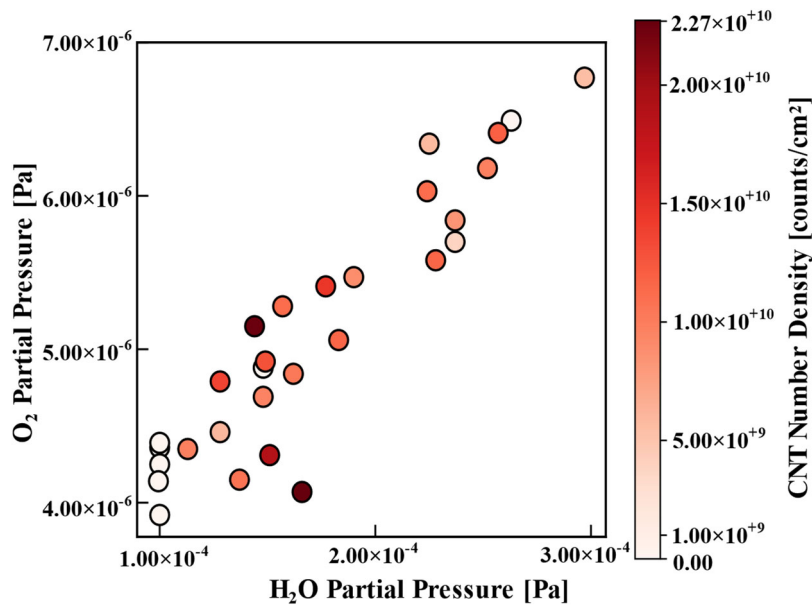


図 3.4 CNT 本数密度と(左)H₂O 分圧, (右)O₂ 分圧の相関

図 3.4 より CNT 本数密度は H_2O 分圧 $1.66 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.07 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料で最大値 $2.3 \times 10^{10} \text{ counts/cm}^2$ をとり, H_2O 分圧 $1.66 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $4.07 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ をピークとして各分圧が離れると CNT 本数密度は減少する傾向が見られた.

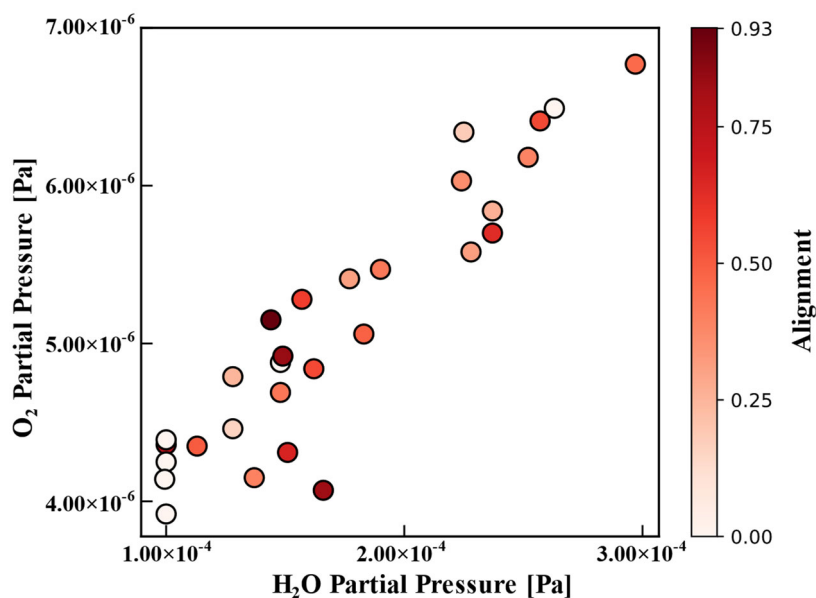


図 3.5 配向性と(左) H_2O 分圧, (右) O_2 分圧の相関

図 3.5 より配向性は H_2O 分圧 $1.44 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $5.15 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料で最大値 0.93 をとり, H_2O 分圧 $1.44 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ で O_2 分圧 $5.15 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ をピークとして各分圧が離れると配向性は減少する傾向が見られた.

3.2.2 O_2 分圧ばらつきによる触媒凝集の変化

図 3.6 に H_2O 分圧 $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 条件下でアニール処理後の Fe 触媒表面の微粒子と実験時の H_2O 分圧, O_2 分圧を示す. H_2O 分圧 $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, O_2 分圧 $4.34 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料と H_2O 分圧 $1.49 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, O_2 分圧 $5.87 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 試料では触媒微粒子は高面密度となり, その他の試料では低面密度となった.

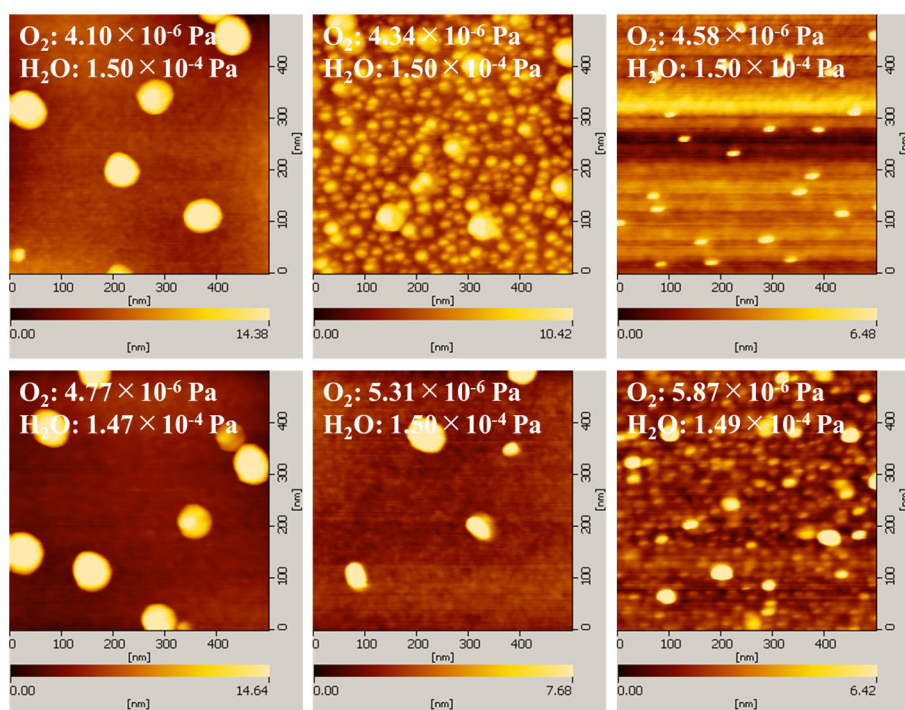


図 3.6 H₂O 分圧 1.5×10^{-4} Pa 条件下でアニール処理後の O₂ 分圧毎の AFM 画像

3.2.3 アニールプロセス中の炉内ガス分析

昇温開始からアニール終了までの Q-mass によって取得した、大気残留ガスとして一般的なガス種であると考えられる m/z 2(H₂), m/z 18(H₂O), m/z 28(N₂+CO), m/z 32(O₂), m/z 40(Ar), m/z 44(CO₂)と炭化水素系として考える m/z 12, 15, 26, 27, 28, 29, 30, 38, 39, 41, 42, 43 についてまとめて合成した CNT フォレストを図 3.7 に、アニール処理後の触媒表面の微粒子を図 3.8 に、質量数校正後のバックグラウンド調査結果を図 3.9 に示した. Q-mass でのガス分析では各 m/z に対する分圧を排気時間に対してプロットし、ヒーター温度 500 °C, 600 °C, 700 °C, 730 °C と温度校正結果(詳細は付録 2 参照)より得られたボート温度 350 °C, 540 °C, 680 °C, 720 °C を排気時間に対して示した. 図 3.10 に触媒基板を 800 °C まで昇温した際の TDS(Thermal Desorption Spectrometry)の結果を示す. TDS では 800 °C までの昇温に約 39 分かかり、熱 CVD 法での 730 °C まで昇温するまでの時間約 15 分と比較して約 2 倍の時間を要した.

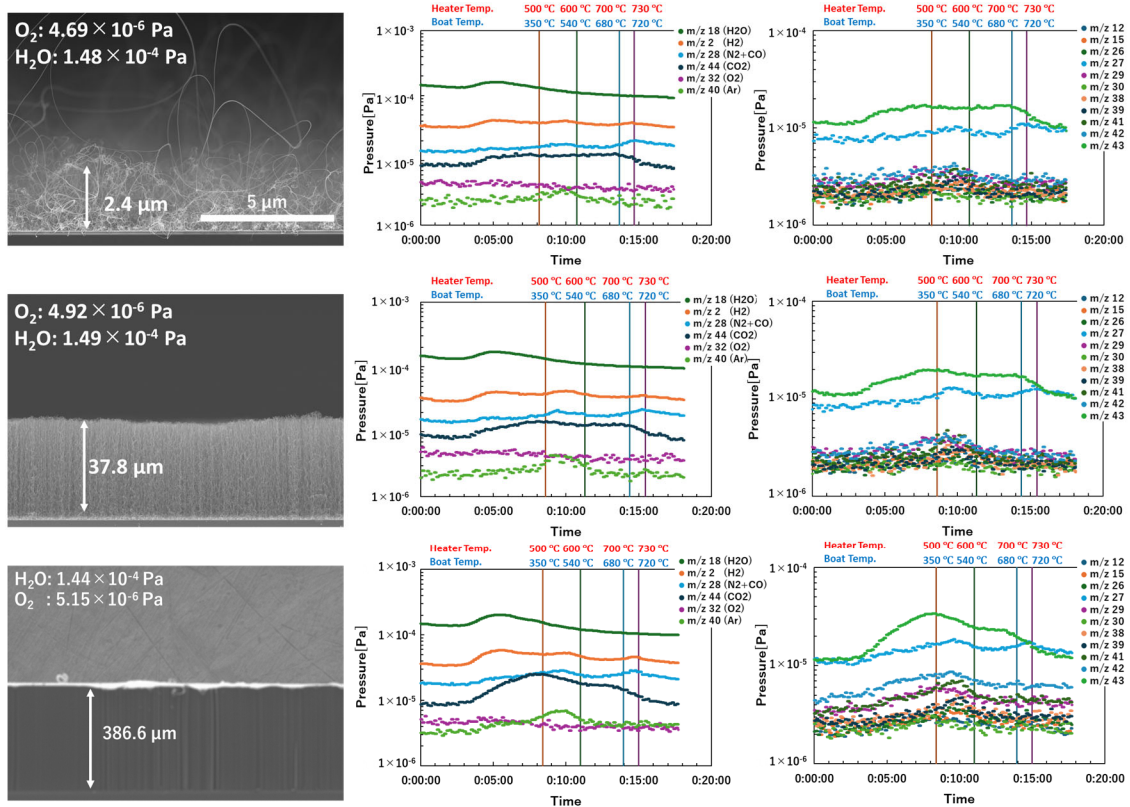


図 3.7 合成した CNT フォレストと Q-mass によるアニールプロセス中の炉内ガス分析

図 3.7 より約排気時間 3 min 頃(ヒーター温度約 200 °C)より m/z 2(H_2), m/z 18(H_2O), m/z 44(CO_2)の増加が始まり, 排気時間の経過とともに減少する傾向が見られた. ボート温度 350 °C から 540 °C の間において, m/z 40 と炭化水素系は CNT 膜厚 37.8 μm , 386.6 μm 試料で極大が見られ, CNT 膜厚 2.4 μm 試料では小さく見られた.

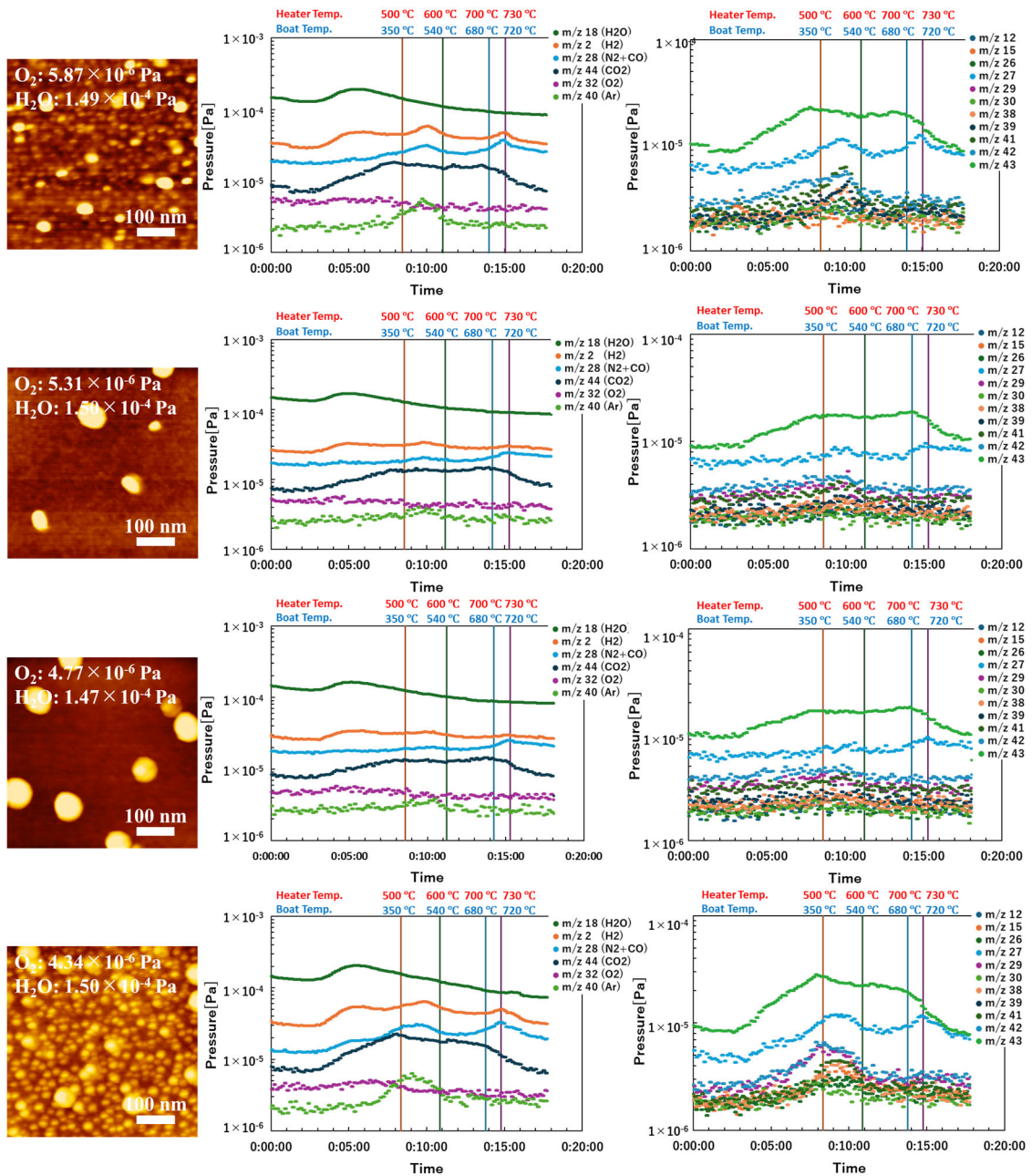


図 3.8 アニール処理後の AFM 画像と Q-mass によるアニールプロセス中の炉内ガス分析

図 3.8 より約排気時間 3 min 頃(ヒーター温度約 200 °C)より m/z 2(H_2), m/z 18(H_2O), m/z 44(CO_2)の増加が始まり, 排気時間の経過とともに減少する傾向が見られた. ボート温度 350 °C から 540 °C の間において, m/z 40 と炭化水素系は触媒微粒子の低面密度試料では極大が小さく見られ, 高面密度試料では極大が大きく見られた.

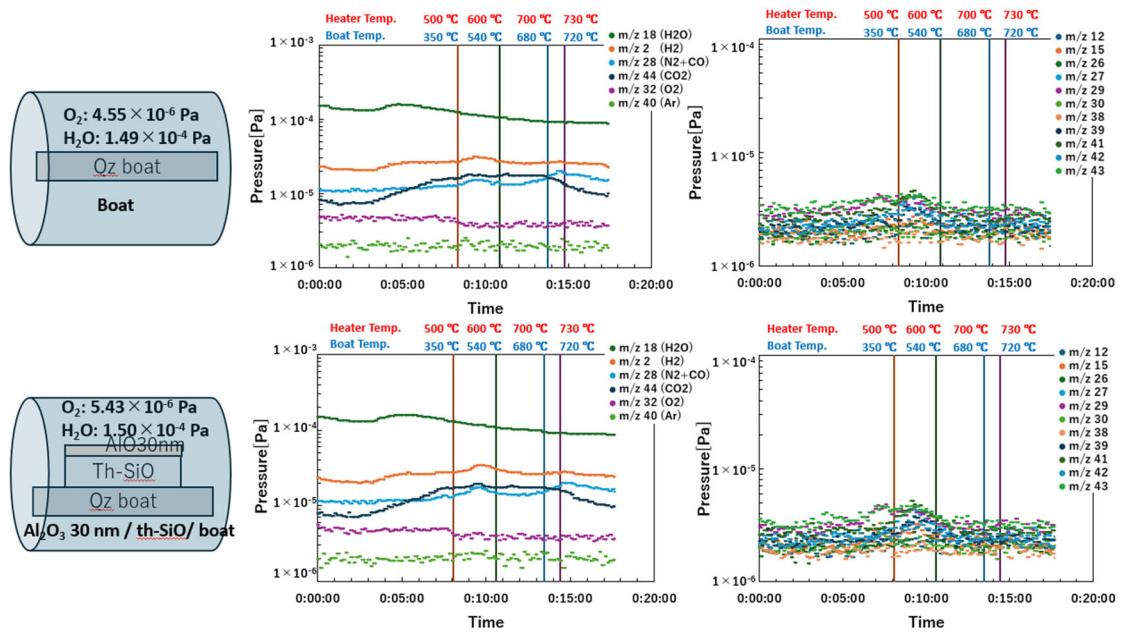


図 3.9 Q-mass によるアニールプロセス中のバックグラウンド調査(質量数校正後)

図 3.9 より約排気時間 3 min 頃(ヒーター温度約 200 °C)より m/z 2(H₂), m/z 18(H₂O), m/z 44(CO₂)の増加が始まり, 排気時間の経過とともに減少する傾向が見られた. ボート温度 350 °C から 540 °C の間において, m/z 40 は変化が見られず, 炭化水素系は極大が小さく見られた. また質量数校正によって炭化水素系のグラフにおいて図 3.7 や図 3.8 と比較して m/z 27, 43 が小さくなり他の m/z と同様な傾向を示した.

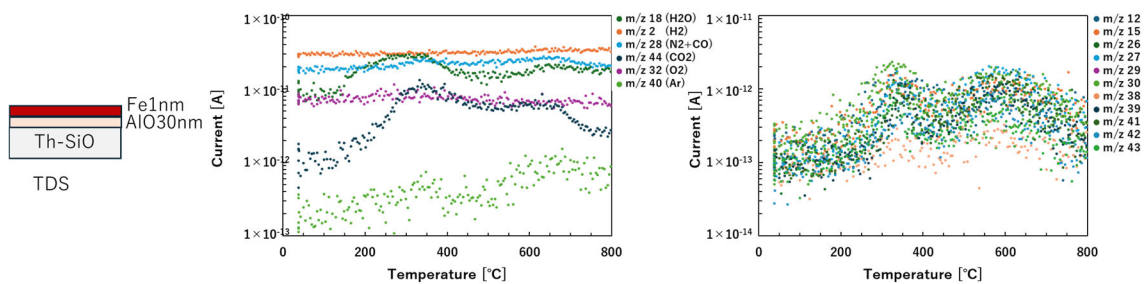


図 3.10 アニールプロセス中の TDS 分析

図 3.10 より, 150°C 付近より m/z 2(H₂), m/z 18(H₂O), m/z 44(CO₂)の増加が始まり, 排気時間の経過とともに減少する傾向が見られた. m/z 40 と炭化水素系は 350 °C 付近と 600°C 付近で極大が見られた.

3.3 考察

先行研究よりが炭素源ガスと水蒸気の比率を適切に調節することで CNT 成長高さを制御できることが報告 [6]されており、また水蒸気が触媒微粒子表面上のアモルファスカーボンを除去し、触媒活性を維持する働きが期待されている [19]。また CVD 装置外、実験室内の湿度が CNT 成長高さばらつきの増加を増加させ、再現性の低下が報告 [9]されており、本実験では H_2O 分圧 1.50×10^{-4} Pa 付近で CNT 成長高さ、 I_G/I_D 比、CNT 本数密度、配向性はピークをとり、ピークから離れると CNT 成長高さが減少する要因だと考えた。

CNT 構造として CNT 成長高さ と CNT 本数密度は H_2O 分圧 1.50×10^{-4} Pa 付近にて O_2 分圧のばらつきによって 2 つのピークが見られ、触媒凝集においても酸素分圧のばらつきにより触媒微粒子の高面密度試料と低面密度試料に分かれたのが見られた。 H_2O 分圧 1.50×10^{-4} Pa 付近において CNT 成長高さ と CNT 本数密度は O_2 分圧のばらつきに対して触媒凝集と似た傾向を示し、酸素分圧のばらつきによって触媒凝集の面密度の大小に影響し、CNT 成長に影響したと考えた。

ガス分析の結果、ヒーター温度 200°C 付近で CVD 炉内壁などから H_2O や H_2 、 CO_2 の脱離が発生したと考えた。図 3.9 に示すバッググラウンド調査より Al_2O_3 薄膜単体ではポート温度 350°C から 540°C の間における炭化水素系の極大は小さく見られ、図 3.7 での CNT 膜厚が薄い試料や、図 3.8 での触媒微粒子の低面密度試料と同様な傾向が見られた。また図 3.7 での CNT 膜厚が厚い試料や図 3.8 での触媒微粒子の高面密度試料では極大が見られ、 Al_2O_3 薄膜上に成膜した Fe 薄膜が凝集し CNT 成長につながる触媒微粒子を高密度に形成することが炭化水素系の脱離に影響していると考えた。

質量数校正後に炭化水素系として m/z 27, 43 の強度が小さくなったことについては大気残留ガスとして強度の大きい m/z 28(N_2+CO)、 m/z 44(CO_2) が本来のピークをとらず、 m/z 27, 43 がずれて m/z 28, 44 の強度の一部を反映したためだと考えた。

3.4 まとめ

本章では真空排気中の CVD 装置炉内残留ガスについて Q-mass を用いて真空排気時間を調整することで制御し、炉内残留ガスが CNT 構造に与える影響について評価した。図 4.1-5 で CNT 構造と残留ガスとの相関を示し、 H_2O 分圧 $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 付近にて高い CNT 成長高さ、高 I_G/I_D 比、CNT の小直径化、高 CNT 本数密度、高配向な CNT 試料が得られる傾向が見られ、また酸素分圧の排気速度が水分圧の排気速度に対して大きくなったことが H_2O 分圧 $1.00 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ における CNT 成長の阻害要因と考えた。 H_2O 分圧 $1.50 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 付近における O_2 分圧の 2 つの領域で CNT 成長条件を満たす触媒微粒子が高面密度に凝集し、ガス分析の結果ポート温度 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ から $540 \text{ }^\circ\text{C}$ の間で炭化水素系の脱離が発生していることが見られた。質量数校正後にアニール処理、CNT 合成に対するガス分析を詳細に行うことで CVD 炉内環境が触媒凝集、CNT 成長に与える影響について調査が必要であると考えた。

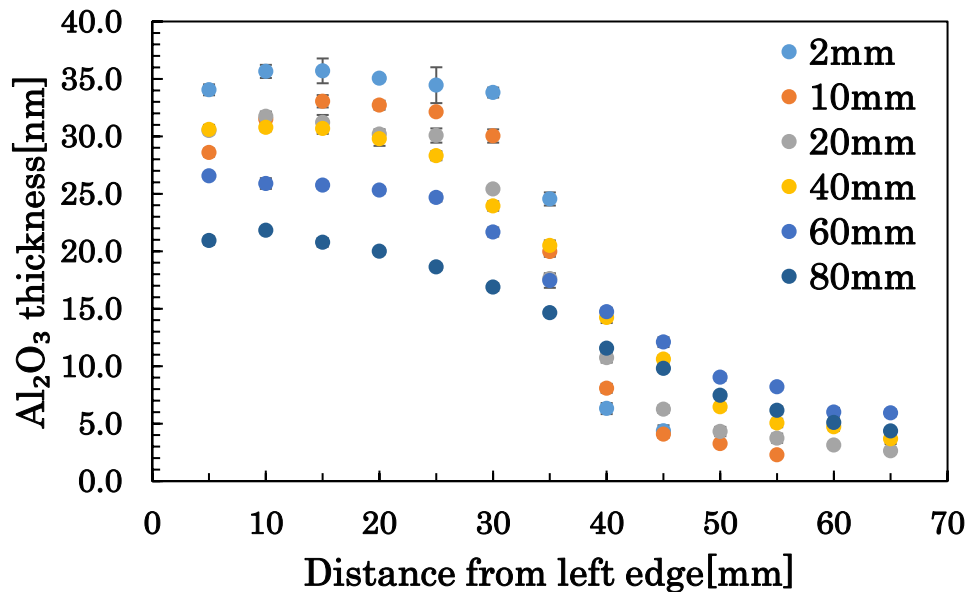


図 4.2 スパッタ成膜 Al₂O₃膜厚分布のマスク高さ依存性

マスクの高さが 2 mm では基板左端 50 mm より、マスクの高さ 10 mm では基板左端 60 mm から膜厚が薄すぎたため測定できず、マスクの高さ 20 mm 以上のサンプルでは基板全体を測定できた。図より、マスクの高さが大きくなるほど測定膜厚の最大値と最小値の差が小さくなり、マスクの高さ 80 mm の Al₂O₃膜厚の範囲が最小となった。

4.2 Al₂O₃薄膜の傾斜膜厚分布と CNT 構造との相関

前節で Al₂O₃薄膜の傾斜膜厚分布形成用マスクの評価し、ステージからの高さ 80 mm のマスクに決定した。次に Al₂O₃薄膜の膜厚が CNT 構造にもたらす影響について評価した。

4.2.1 実験方法

RF マグネトロンスパッタ法にて 20 mm×70 mm の熱酸化 Si 基板の上に前節で作製した高さ 80 mm のマスクを使用し、Al₂O₃膜厚が 0 nm, 0.2 nm~43.6 nm の範囲をとるように堆 60 min, 30 min, 7 min, 1.4 min 堆積させた。Al₂O₃膜厚分布と堆積時間の分布を図 4.3 に示す。また 1.4 min 試料の基板左端 65 mm から 70 mm の領域で熱酸化 Si 基板を載せてスパッタすることで Al₂O₃膜厚 0 nm を形成した。Al₂O₃堆積後に Fe1 nm 堆積させ、触媒基板を作製した。次に熱 CVD 装置にて炉内温度 730 °C, H₂O 分圧 1.50×10⁻⁴ Pa 条件下で 3.5 min アニール処理を行い、

アニール処理後に炭素源ガスとして C_2H_2 ガスを 10 分間導入して合成した。得られた CNT フォレストは FE-SEM を用いて取得した CNT フォレストの断面 SEM 画像より ImageJ を用いて CNT 成長高さを，GTFiber2 を用いて CNT 直径，本数密度，配向性を解析，評価した。アニール処理後の触媒基板は AFM を用いて触媒表面を観察，評価した。

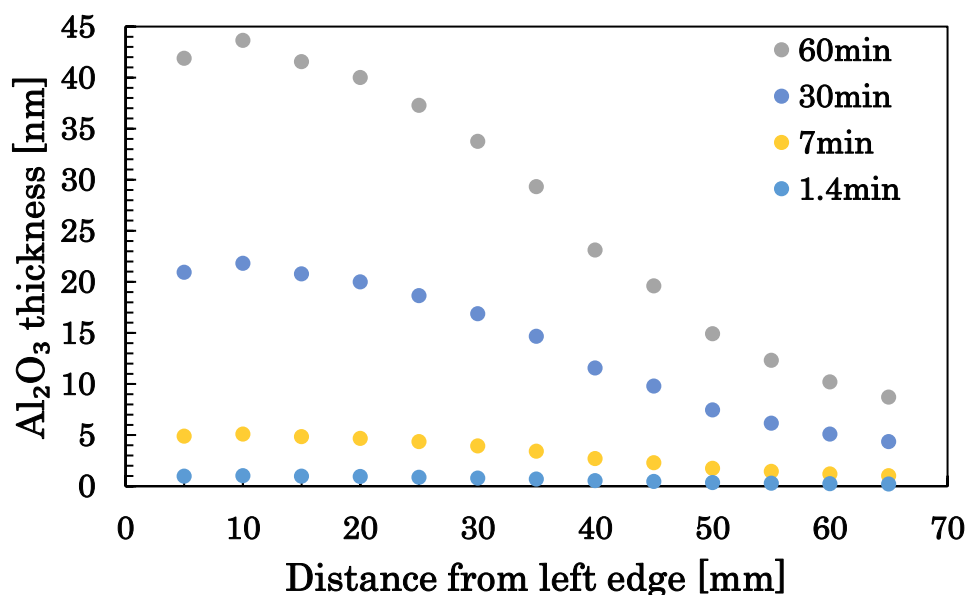


図 4.3 堆積時間(1.4, 7, 30, 60min)での Al_2O_3 膜厚分布

4.2.2 CNT 成長高さ と Al_2O_3 膜厚の相関

表 4.1 に合成条件を，図 4.4 に CNT 成長高さ と Al_2O_3 膜厚の分布を示し，各測定地点で得られた CNT 膜厚の標準偏差で示した。

表 4.1 Al_2O_3 傾斜膜厚分布試料の合成条件

Al_2O_3 膜厚範囲[nm]	H_2O 分圧[Pa]	O_2 分圧[Pa]
0, 0.2-1.0	1.50×10^{-4}	3.81×10^{-6} Pa
1.0-5.1	1.50×10^{-4}	4.38×10^{-6} Pa
4.4-21.8	1.50×10^{-4}	4.04×10^{-6} Pa
8.7-43.6	1.43×10^{-4}	3.60×10^{-6} Pa

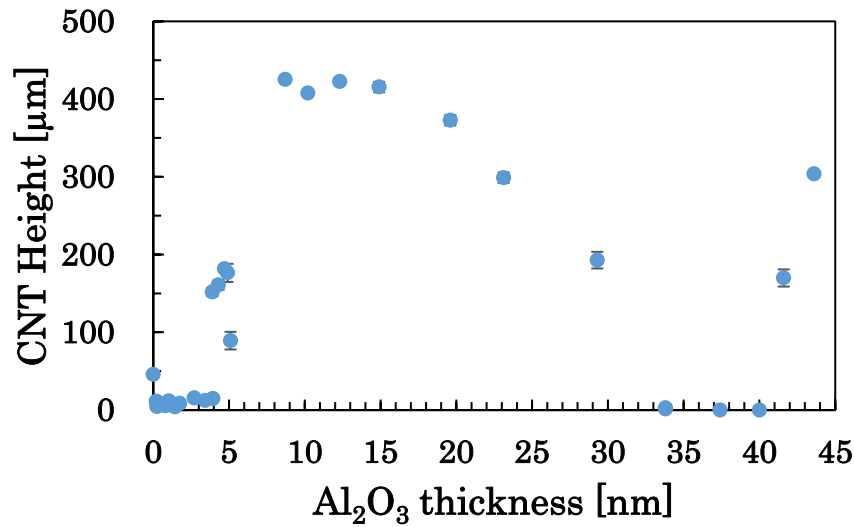


図 4.4 CNT 成長高さと Al₂O₃ 膜厚の分布

図 4.4 より Al₂O₃ 膜厚 0 nm では CNT 成長高さ 45.9 μm をとった。Al₂O₃ 膜厚 0.2 nm から 3.9 nm までの領域では CNT 成長高さは 10 μm 前後をとった。Al₂O₃ 膜厚 3.9 nm から 5.1 nm での領域では CNT 成長高さは 89.2 μm から 181.2 μm をとった。Al₂O₃ 膜厚 8.7 nm から 14.9 nm の領域では CNT 成長高さは 415 μm 前後をとり、Al₂O₃ 膜厚 8.7 nm において CNT 成長高さは最大値 425.3 μm をとった。Al₂O₃ 膜厚 14.9 nm から Al₂O₃ 膜厚を厚くしていくと CNT 成長高さは減少していき、Al₂O₃ 膜厚 19.6 nm で CNT 成長高さ 372.8 μm, Al₂O₃ 膜厚 23.1 nm で CNT 成長高さ 298.9 μm, Al₂O₃ 膜厚 29.3 nm で CNT 成長高さ 192.9 μm をとり、Al₂O₃ 膜厚付近で CNT は不成長となった。Al₂O₃ 膜厚 30 nm から 40 nm の領域では CNT は不成長か点在して成長、もしくは CNT 成長高さ 3 μm 以下のランダム配向な CNT フォレストを観察した。Al₂O₃ 膜厚 41.6 nm で CNT 成長高さ 169.9 μm, Al₂O₃ 膜厚 43.6 nm で CNT 成長高さ 303.9 μm をとり、Al₂O₃ 膜厚 40 nm から 43.6 nm の間で CNT 成長が開始し、Al₂O₃ 膜厚を厚くすると CNT 成長高さは高くなった。

4.2.3 長尺 CNT フォレストにおける Al₂O₃ 膜厚と CNT 構造との相関

合成した CNT フォレストの中で長尺 CNT として CNT 成長高さ 100 μm 以上観察したものの中から Al₂O₃ 膜厚 3.9 nm, 10.7 nm, 14.9 nm, 19.6 nm, 29.3 nm, 43.6 nm を抽出して比較する。Al₂O₃ 膜厚と CNT 成長高さについては表 4.2 に示し、撮影した低倍率断面 SEM 画像を、高倍率断面 SEM 画像を示す。また SEM 画像より取得した長尺 CNT フォレスト試料における Al₂O₃ 膜厚と CNT 直径との相関を図 4.7 に、CNT 本数密度との相関を図 4.8 に、配向性との相関を図 4.9

に示す. 図 4.7 より得られた各試料の CNT 直径の標準偏差をエラーバーで示した.

表 4.2 長尺 CNT フォレスト試料における Al₂O₃ 膜厚と CNT 成長高さ

Al ₂ O ₃ thickness[nm]	3.9	10.2	14.9	19.6	29.3	43.6
CNT Height[μ m]	151.8	407.8	415.6	372.8	151.8	303.9

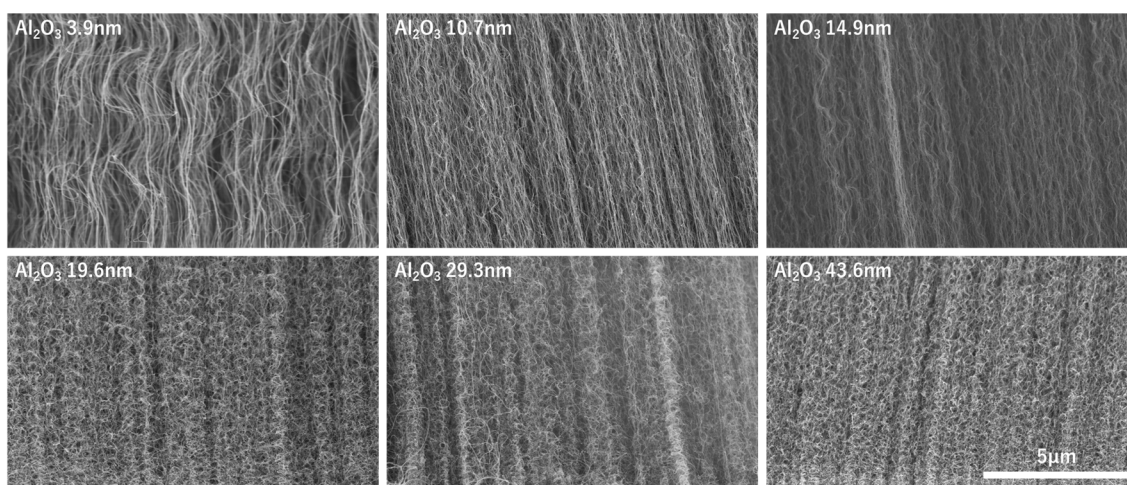


図 4.5 長尺 CNT フォレストにおける低倍率(10k 倍)CNT フォレスト断面 SEM 画像

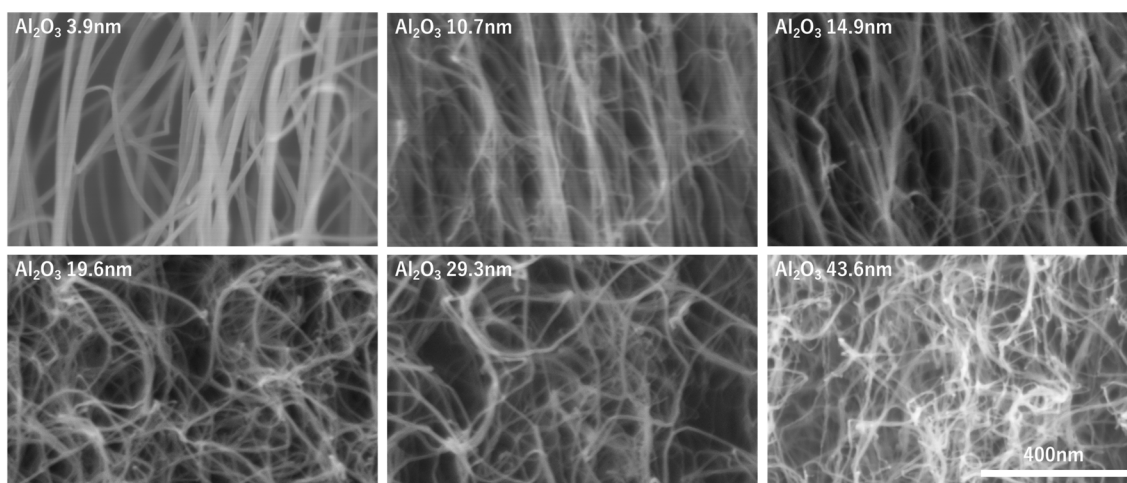


図 4.6 長尺な CNT フォレストにおける高倍率(120k 倍)CNT フォレスト断面 SEM 画像

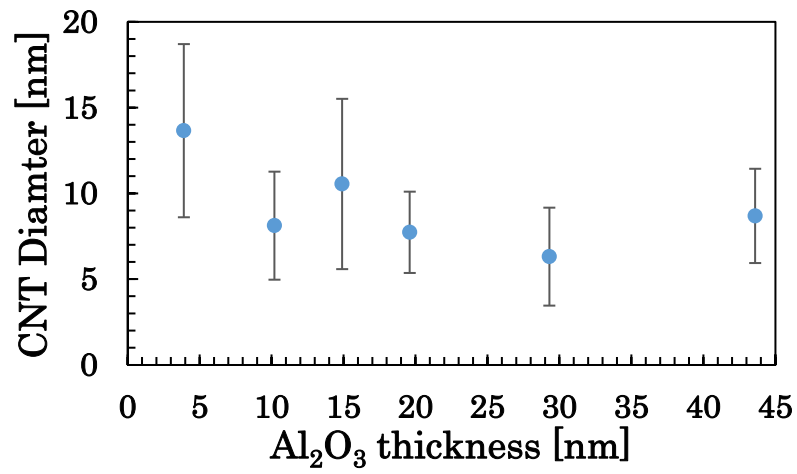


図 4.7 長尺 CNT フォレスト試料における Al₂O₃ 膜厚と CNT 直径の相関

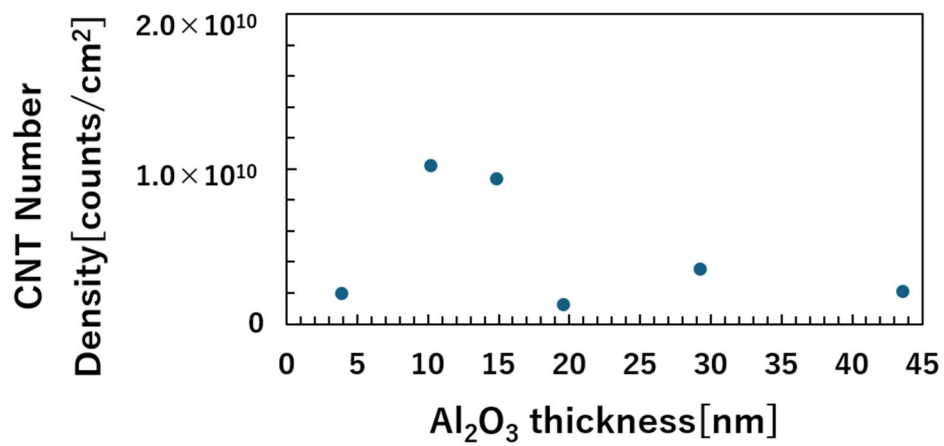


図 4.8 長尺 CNT フォレスト試料における Al₂O₃ 膜厚と CNT 本数密度の相関

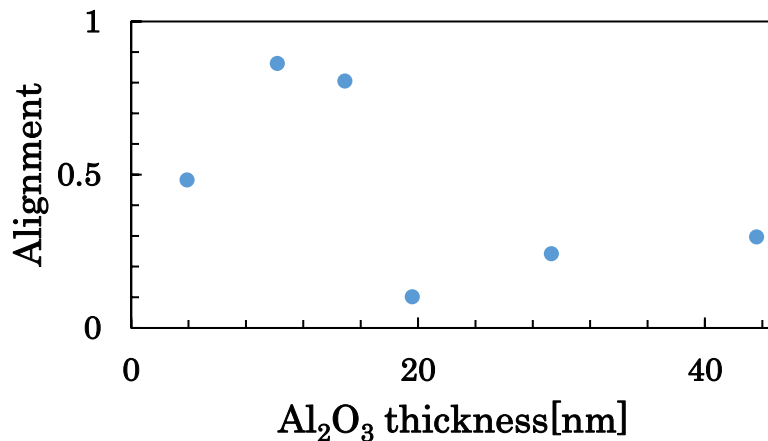


図 4.9 長尺 CNT フォレスト試料における Al₂O₃ 膜厚と配向性の相関

図 4.7 より CNT 直径は Al₂O₃ 膜厚 3.9 nm で最大値 13.7 nm をとり, Al₂O₃ 膜厚を厚くすると CNT 直径は小さくなり Al₂O₃ 膜厚 29.3 nm で最小値 6.3 nm をとり, Al₂O₃ 膜厚 43.6 nm で 8.7 nm をとった.

図 4.8 より CNT 本数密度は Al₂O₃ 膜厚 10.2 nm で 1.0×10^{10} counts/cm², Al₂O₃ 膜厚 14.9 nm で 9.3×10^9 counts/cm² をとり, Al₂O₃ 膜厚は 10.2 nm と 14.9 nm の間の領域から離れると減少する傾向が見られ, Al₂O₃ 膜厚 19.6 nm で最小値 1.24×10^9 counts/cm² をとった.

図 4.9 より配向性は Al₂O₃ 膜厚 10.2 nm で 0.86, Al₂O₃ 膜厚 14.9 nm で 0.81 をとり, Al₂O₃ 膜厚は 10.2 nm と 14.9 nm の間の領域から離れると減少する傾向が見られ, Al₂O₃ 膜厚 19.6 nm で最小値 0.10 をとった.

4.2.4 Al₂O₃ 膜厚変化による触媒凝集への影響

図 4.10 に Al₂O₃ 膜厚 15 nm, 30 nm で作製した触媒基板のアニール処理後の触媒表面の微粒子状態とそのときの O₂ 分圧, H₂O 分圧を示す. H₂O 分圧 1.50×10^{-4} Pa, O₂ 分圧 4.34×10^{-6} Pa 試料と H₂O 分圧 1.49×10^{-4} Pa, O₂ 分圧 5.87×10^{-6} Pa 試料では触媒微粒子は高面密度となり, その他の試料では低面密度となった. H₂O 分圧 1.5×10^{-4} Pa 条件下でアニール処理した際に O₂ 分圧のばらつきが触媒凝集に及ぼす影響は Al₂O₃ 膜厚 15 nm と 30 nm 試料において同様の傾向が見られた.

Al ₂ O ₃ 膜厚: 15 nm						
Al ₂ O ₃ 膜厚: 30 nm						
O ₂ 分圧	4.10×10 ⁻⁶ Pa	4.34×10 ⁻⁶ Pa	4.58×10 ⁻⁶ Pa	4.77×10 ⁻⁶ Pa	5.31×10 ⁻⁶ Pa	5.87×10 ⁻⁶ Pa
H ₂ O分圧	1.50×10 ⁻⁴ Pa	1.50×10 ⁻⁴ Pa	1.50×10 ⁻⁴ Pa	1.47×10 ⁻⁴ Pa	1.50×10 ⁻⁴ Pa	1.49×10 ⁻⁴ Pa

図 4.10 Al₂O₃ 膜厚 15 nm, 30 nm の触媒基板における H₂O 分圧 1.5×10⁻⁴ Pa 条件下でアニール処理後の O₂ 分圧毎の AFM 画像

4.2.5 考察

Al₂O₃ 膜厚が 3.9 nm 以下の領域で CNT が成長しない、もしくは成長高さが低い理由について考察する。Fe 薄膜は昇温、アニール処理プロセスにおいて凝集核が形成し、表面拡散とバルク拡散が進むがプロセス開始時点では表面拡散が支配的なため微粒子、微粒子が粗大化し、十分な時間がたつとバルク拡散が支配的となる [20]。CNT 合成中においても触媒微粒子はバルク拡散が進み、触媒の不活性化につながるが、異なる Fe 化合物を用いた Fe/Al₂O₃ 触媒基板での CNT 成長において触媒微粒子直径範囲と成長した SWCNT の直径が一致しており、小直径触媒微粒子を高密度に堆積させ、オストワルド熟成による触媒微粒子サイズの拡大とバルク拡散による触媒微粒子サイズの縮小を釣り合わせる事が SWCNT 成長の要因であること、また Fe/Al₂O₃ 触媒基板表面の XPS 測定により、Fe の平均拡散深さが 2 nm から 3 nm でバルク拡散は表面近傍に限定されているという報告 [21]があり、Al₂O₃ 膜厚が Fe の平均拡散深さの領域では Fe は Al₂O₃ 膜を貫通して熱酸化 Si 基板の到達、もしくは拡散が飽和して Al₂O₃ 表面での反応が起こり、触媒微粒子サイズの大きな変化が触媒の不活性化を促進した一因と考えた。また Al₂O₃ 膜厚 0 nm において CNT 成長が確認できたのは熱酸化 Si 基板の厚みは約 8mm で担持層としての厚みは十分にあったためと考えた。

Al₂O₃ 膜厚 3.9 nm 以上の領域における CNT 成長高さについて、Al₂O₃ 膜厚が 10 nm から 15 nm の領域で CNT 成長高さは 400 μm 以上とり、Al₂O₃ 膜厚 15 nm より厚くしていくと減少していき、Al₂O₃ 膜厚 29.3 nm と 33.8 nm の間に CNT 不成長となる境界がみられるが、前章の実験より Al₂O₃ 膜厚 30 nm 試料において 386.6 μm をとっており CNT 構造と Al₂O₃ 膜厚との相関については繰り返し実験による再現性の保証が必要であると考えた。

4.3 まとめ

熱酸化 Si 基板の上に Al_2O_3 膜厚を 0 nm, 0.2 nm から 43.6 nm の範囲で堆積させた後 Fe を 1 nm 堆積させ作製した触媒基板により CNT フォレストを合成し, CNT 構造は Al_2O_3 膜厚に応じた変化が見られ, Al_2O_3 膜厚 3.9 nm 以上の一部領域で CNT フォレストの成長が見られ, Al_2O_3 膜厚 8.7 nm において CNT 成長高さは最大値 $425.3 \mu\text{m}$ をとった. 長尺 CNT フォレスト試料における Al_2O_3 膜厚と CNT 直径, 本数密度, 配向性を評価し, CNT 直径は Al_2O_3 膜厚 29.3 nm で最小値 6.3 nm と小直径に, Al_2O_3 膜厚 10.2 nm で $1.0 \times 10^{10} \text{ counts/cm}^2$, Al_2O_3 膜厚 14.9 nm で $9.3 \times 10^9 \text{ counts/cm}^2$ と高密度に, 配向性は Al_2O_3 膜厚 10.2 nm で 0.86, Al_2O_3 膜厚 14.9 nm で 0.81 と高配向をとった. 適した Al_2O_3 膜厚の探索には繰り返し実験による再現性を保証した上での評価が必要であると考えた.

第5章 DC パルススパッタ法による Fe 成膜における放電パラメータ依存性

本研究室では従来 CNT フォレストを合成するために RF マグネトロンスパッタ装置を用いて Fe/Al₂O₃ 触媒基板を作製してきた。この章では DC パルススパッタリングを用いて Fe 薄膜を堆積させ、CNT 合成をすることを目指して Fe 触媒微粒子構造の解析と CNT 構造に与える影響について評価した。

5.1 堆積速度の Duty 比依存性

堆積速度に対する Duty 比依存性について評価した。

5.1.1 実験方法

20 mm×70 mm の熱酸化 Si 基板に爪楊枝を用いてレジストを塗り、ホットプレートを用いて 120 °C で 3 分間熱乾燥した。その後定電力モードでパルス周波数を 50 kHz、パルス電圧 325 V、パルス電流 0.04 A、時間平均放電電力 13 W に固定し、パルス幅を調整して Duty 比を 100%(DC)、85%、77.5%、70%、62.5%、55%にて DC パルススパッタを 10 min 行った。Duty 比 100%は DC スパッタと見なした。スパッタしたサンプルは超音波洗浄機を用いてアセトン処理を行い、形成した段差は段差計を用いて段差を測定、堆積速度を算出した。

表 5.1 DC パルススパッタ条件

出力モード	定電力モード
時間平均放電電力	13 W
パルス周波数	50 kHz
パルス電圧	325 V
パルス電流	0.04 A
Duty 比	55%、62.5%、70%、77.5%、85%、100%
堆積時間	10 min

5.1.2 実験結果・考察

Duty 比 55%~100%における堆積速度を図に示す。堆積速度は Duty 比が 100%で 2.17 nm/min、85%で 2.15 nm/min、77.5%で 2.21 nm/min、70%で 2.16 nm/min、62.5%で 2.18 nm/min、55%で 2.14 nm/min であった。ほぼ一定となり、比較として RF マグネトロンスパッタでの堆積速度は 2.11 nm/min で近い値となった。Duty 比が堆積速度に対する影響は小さかった。

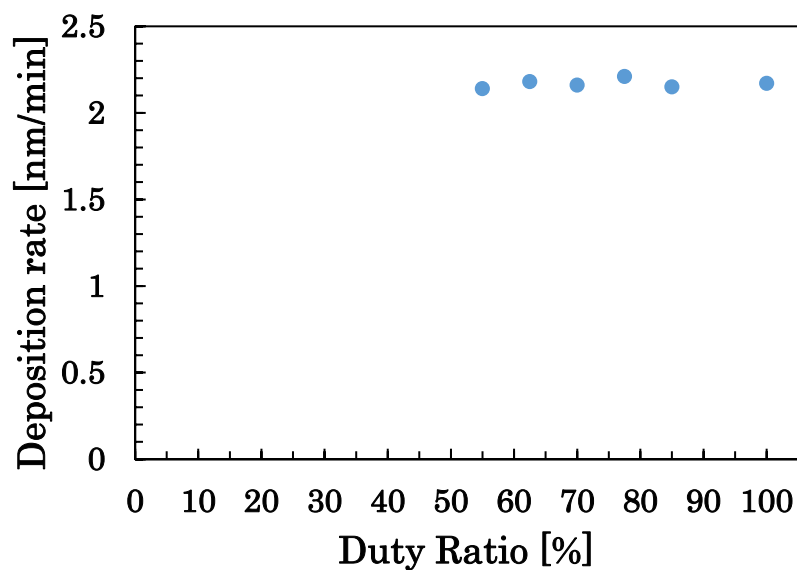


図 5.1 堆積速度の Duty 比依存性

5.2 アニールング触媒解析

前節で Duty 比は堆積速度に対する影響が小さいことが明らかとなった。次に触媒基板をアニール処理することで CNT 合成前の触媒微粒子の表面状態について評価した。

5.2.1 実験方法

触媒作製条件を表 5.2 に示す。熱酸化 Si 基板の上に RF マグネトロンスパッタで Al_2O_3 薄膜を 30 nm 堆積後、DC パルススパッタで Fe 薄膜を堆積した。次に熱 CVD 装置を用いて炉内温度 $730\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2O 分圧 $1.00 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ の条件下で 3.5 min アニール処理を行った。アニール処理後の触媒基板は AFM を用いて触媒表面を観察、研究室の MATLAB プログラムを用いて触媒微粒子直径と触媒微粒子数密度を解析、評価した。

表 5.2 触媒作製条件

H ₂ O 分圧	$1.00 \times 10^{-4}\text{ Pa}$
炉内温度	$730\text{ }^\circ\text{C}$
アニール時間	3.5 min

5.2.2 実験結果・考察

以下図 5.2 アニール処理後の AFM 画像にアニール処理後の触媒表面の状態を示し、図 5.3 触媒微粒子直径と Duty 比の相関に触媒微粒子直径と Duty 比との相関を、図 5.4 触媒微粒子数密度と Duty 比の相関に触媒微粒子数密度と Duty 比との相関を示す。図 5.3 では得られた触媒微粒子直径の標準偏差をエラーバーで示した。

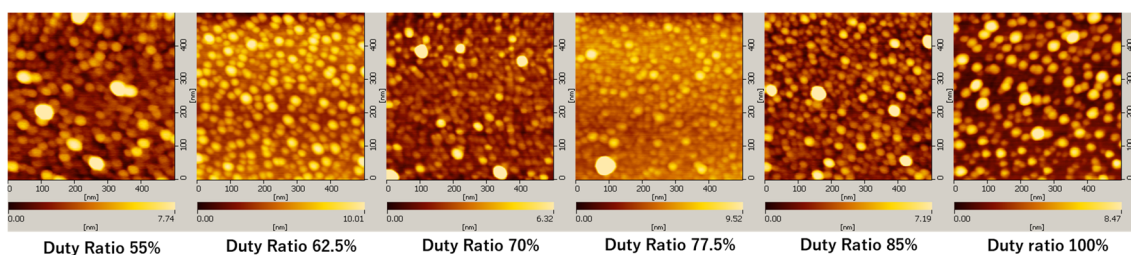


図 5.2 アニール処理後の AFM 画像

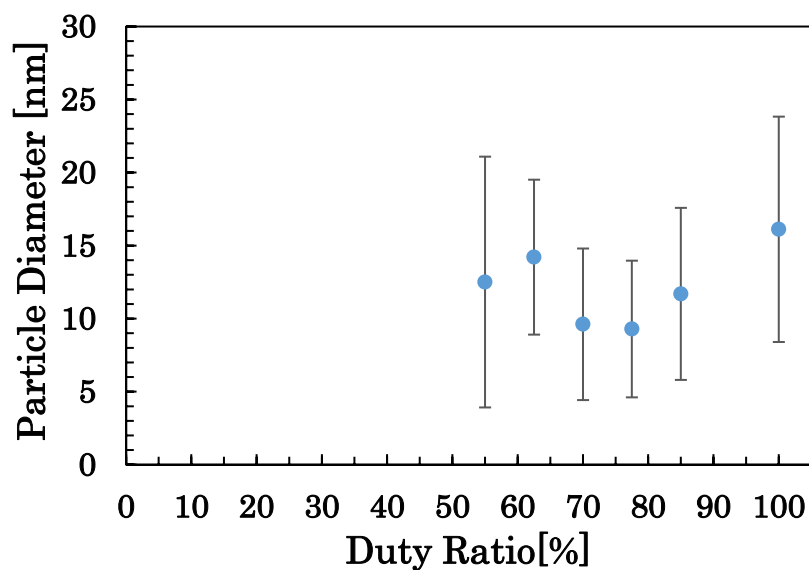


図 5.3 触媒微粒子直径と Duty 比の相関

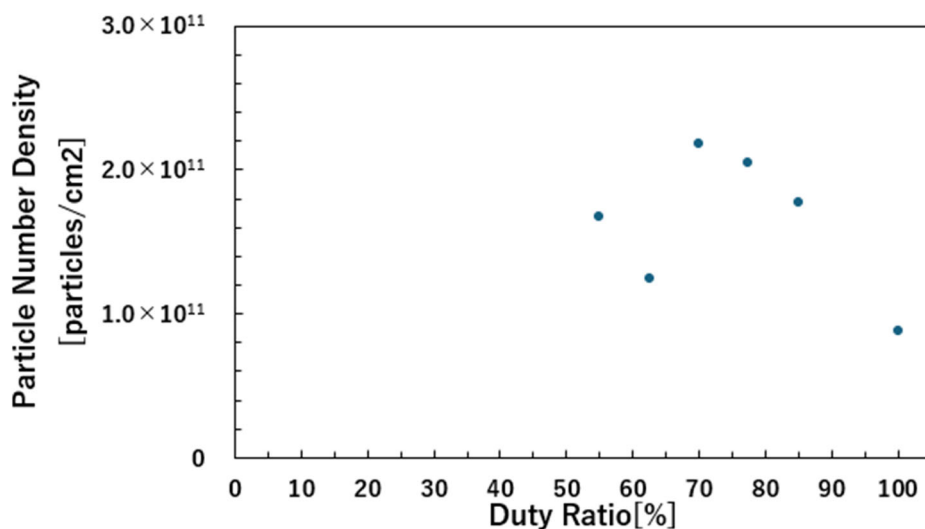


図 5.4 触媒微粒子数密度と Duty 比の相関

図 5.3 より，Duty 比 70 %と 77.5 %で触媒微粒子直径が小さくなり，Duty 比 77.5 %で最小値 9.3 nm となった。

図 5.4 より，Duty 比が 70 %のときに触媒微粒子数密度は最大値 2.2×10^{11} Particles/cm² をとり，Duty 比を 70 %から増加すると触媒微粒子数密度は減少し Duty 比 100 %で最小値 8.0×10^{10} Particles/cm² をとった。以上より，Duty 比 70 %，77.5 %で小直径触媒微粒子を高密度に堆積できた。

5.3 CNT 構造解析

前節より CNT 合成前となる触媒微粒子の表面構造を AFM で評価し，Duty 比が 70 %，77.5 %において小直径触媒微粒子を高密度に堆積できたことが分かった。本節では CNT を合成して Duty 比と CNT 構造との相関について評価した。

5.3.1 実験方法

熱 CVD 装置の合成条件を図に示す。前節で作製した触媒微粒子について，熱 CVD 装置を用いて炉内温度 730 °C，H₂O 分圧 1.00×10^{-4} Pa の条件下で 3.5 min アニール処理後に C₂H₂ ガスを 10 sec 導入し CNT 合成を行った。得られた CNT は FE-SEM を用いて取得した CNT フォレストの断面 SEM 画像より ImageJ を用いて CNT 成長高さを，GTFiber2 を用いて CNT 直径，本数密度，配向性を解析し，ラマン分光装置を用いた測定により得られたラマンスペクトルから G-band(1590cm^{-1} 付近)のピーク強度と D-band(1350cm^{-1} 付近)のピーク強度の比について研究室の Python プログラムを用いて解析，評価した。

5.3.2 CNT 断面 SEM 画像評価

図 5.5 に合成した CNT フォレストの断面 SEM 画像を示す. Duty 比 55% 試料について触媒基板上での CNT 膜厚分布が視認できたため, 代表点を 2 つとり観察した. また断面 SEM 画像より解析した図 5.6 に CNT 膜厚と Duty 比の相関を, 図 5.7 に配向性と Duty 比の相関を, 図 5.8 に CNT 直径と Duty 比との相関を, 図 5.9 に CNT 本数密度と Duty 比の相関を示す. 図 5.6 では得られた CNT 成長高さを, 図 5.8 では得られた CNT 直径より標準偏差をエラーバー示した.

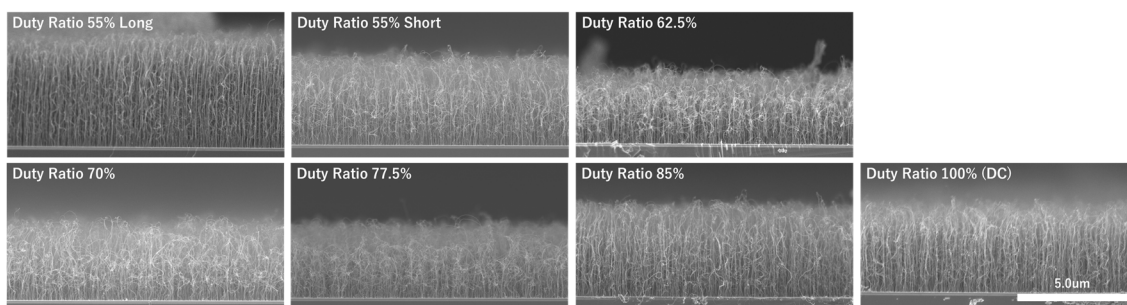


図 5.5 Duty 比を変化させて合成した CNT フォレストの断面 SEM 画像

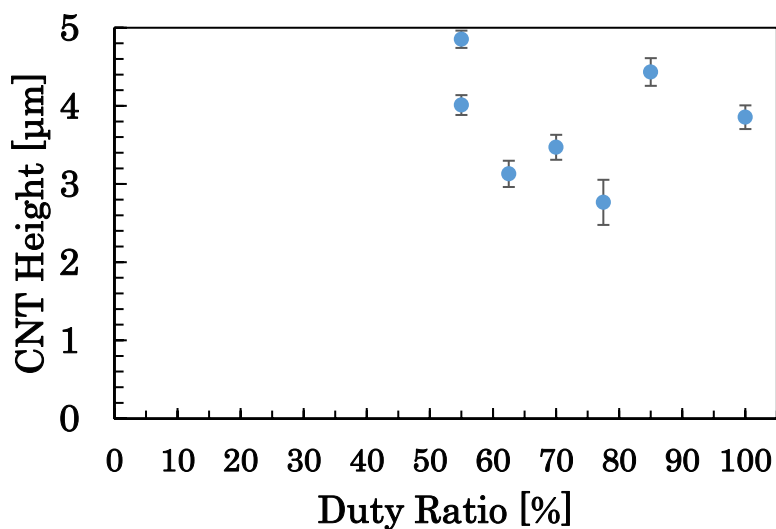


図 5.6 CNT 膜厚と Duty 比の相関

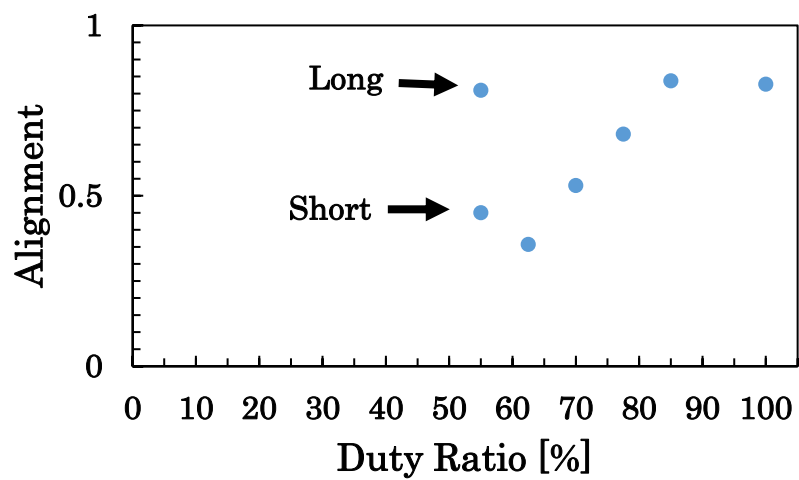


図 5.7 配向性と Duty 比の相関

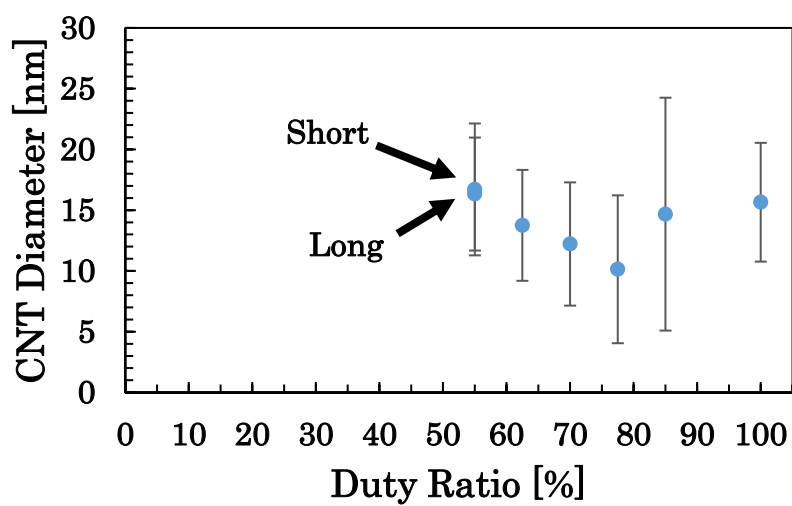


図 5.8 CNT 直径と Duty 比の相関

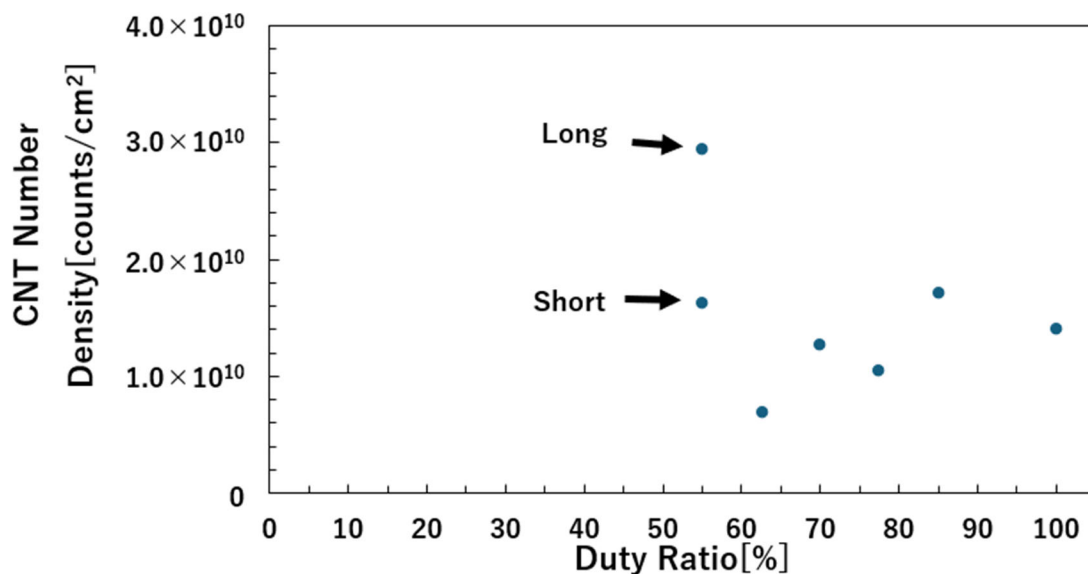


図 5.9 CNT 本数密度と Duty 比の相関

図 5.6 より Duty 比 55% から 77.5% に増加していくと CNT 膜厚は減少し Duty 比 77.5% において CNT 膜厚は最小値 $2.7 \mu\text{m}$ とり, Duty 比 77.5% から 100% に増加すると CNT 膜厚は増加した. Duty 比 55% において最大値 $4.8 \mu\text{m}$ をとった.

図 5.7 より Duty 比 62.5% で配向性は最小値 0.36 をとり, Duty 比を増加させていくと最大値 0.84 をとった. また Duty 比 55% において CNT 膜厚と配向性は正の相関があった.

図 5.8 より Duty 比 55% から増加していくと CNT 直径は減少し, Duty 比 10.1 nm をとり, Duty 比 77.5% から増加していくと CNT 直径は増加した.

図 5.9 より Duty 比 55% の CNT 膜厚が厚い試料において CNT 本数密度は最大値 $2.9 \times 10^{10} \text{ counts/cm}^2$, Duty 比 62.5% において最小値 $7.1 \times 10^9 \text{ counts/cm}^2$ をとり, Duty 比 62.5% から Duty 比が増加すると CNT 本数密度増加した.

5.3.3 ラマン分光評価

図 5.10 に合成した CNT フォレストのラマンスペクトルを示す. ラマン分光装置を用いて測定し, 得られた I_G/I_D 比と Duty 比の相関を図 5.11 に示す.

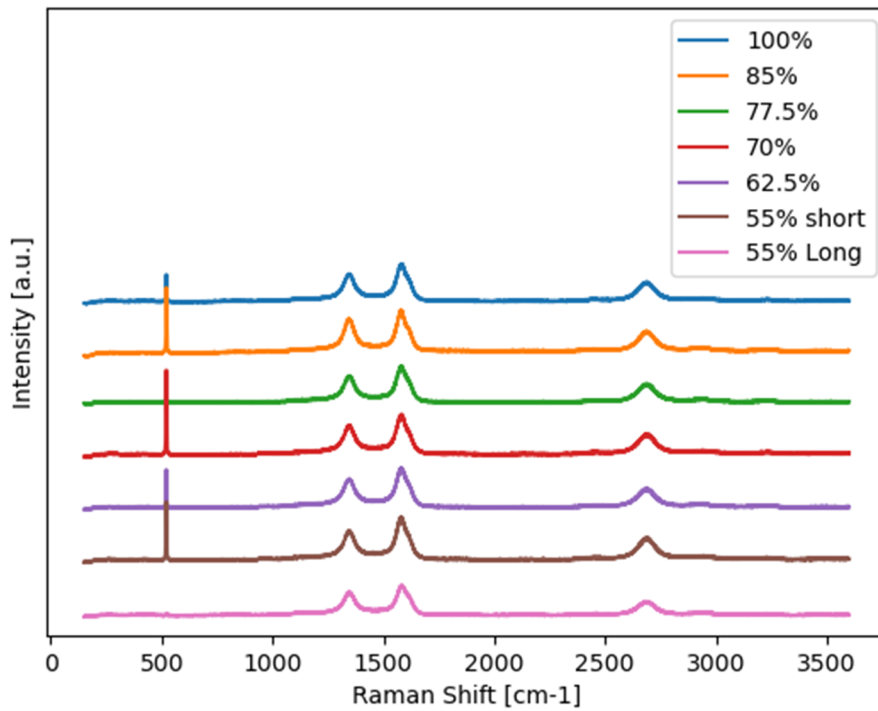


図 5.10 DC パルススパッタ CNT 試料のラマンスペクトル

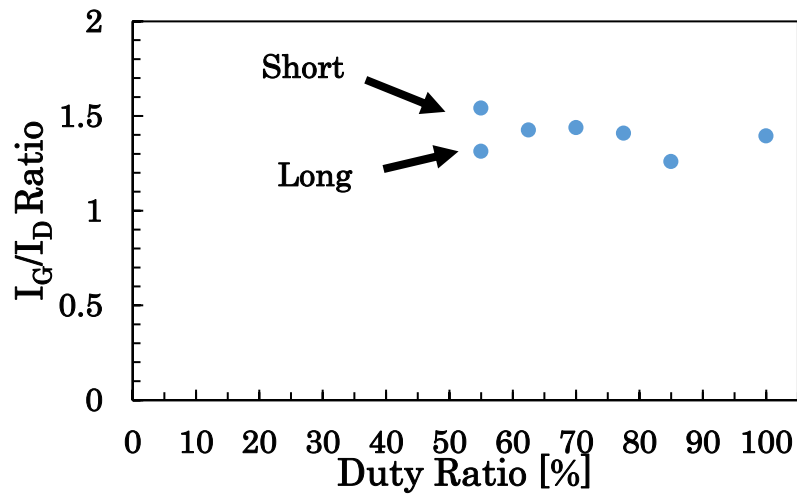


図 5.11 I_G/I_D 比と Duty 比の相関

図 5.11 より、Duty 比 55 % 試料において CNT 膜厚の厚い試料の I_G/I_D 比が薄い試料と比較して小さく、 I_G/I_D 比 1.31 をとった。Duty 比 62.5 % から Duty 比 77.5 % 試料において I_G/I_D 比は 1.42 前後とり、Duty 比 85 % は I_G/I_D 比が最小値 1.26 をとった。

5.3.4 考察

図 5.3 と図 5.8 より触媒微粒子直径は CNT 直径に対しては弱い正の相関を示した。また図 5.8 と図 5.11 より CNT 直径は I_G/I_D 比に対して弱い負の相関を示し、Duty 比 77.5% 試料は直径 10.1 nm で I_G/I_D 比 1.4 を示した。Duty 比 70% から 77.5% において小直径触媒微粒子を高密度に合成する条件であると考えた。しかし、触媒微粒子のアニーリングプロセスにおいてオストヴァルト熟成 [20] を抑制する方法の一つに高密度プラズマによって触媒を基板に強く密着することが先行研究で報告 [11] されており、Duty 比 55% から 100% における中間値が小直径触媒微粒子の高密度化を達成していることから Duty 比がプラズマに及ぼす影響について調査する必要があると考えた。CNT フォレストの評価について膜厚を揃えた評価が必要であると考えた。

5.4 まとめ

本実験では DC パルススパッタリングにおいて Duty 比が表面 Fe 触媒微粒子構造評価と作製した触媒基板で合成した CNT フォレストの構造評価を行い、Duty 比 70%、77.5% 試料において小直径触媒微粒子の高密度化を示した。CNT フォレストの評価については膜厚を揃えた評価が必要であると考えた。

第6章 結論

本研究の目的は CNT 成長高さ再現性に及ぼす真空炉内環境と CNT 面密度に及ぼす触媒作製条件 (DC パルススパッタ Fe 成膜における放電パラメータ依存性, RF マグネトロンスパッタ成膜 Fe/Al₂O₃ 触媒基板における Al₂O₃ 膜厚依存性) を明らかにすることとした。

CNT 成長高さ再現性に及ぼす真空炉内環境については CNT 合成プロセスにおける真空排気中の CVD 装置炉内残留ガスについて四重極質量分析計を用いて真空排気時間を調整することで制御し, 炉内残留ガスが CNT 構造に与える影響を評価した。

H₂O 分圧 1.50×10^{-4} Pa 付近にて高い CNT 成長高さ, 高 I_G/I_D 比, CNT の小直径化, 高 CNT 本数密度, 高配向な CNT 試料が得られる傾向が見られ, また H₂O 分圧 1.50×10^{-4} Pa 付近において高い CNT 成長高さを得られた O₂ 分圧の領域が 2 つ見られた。アニール処理後の AFM 画像より O₂ 分圧の 2 つの領域で高面密度な触媒微粒子がみられ, 触媒微粒子の面密度の大小が CNT 成長に影響していると考えた。またアニールプロセスのガス分析より高面密度な触媒微粒子が見られた試料ではポート温度 350 °C から 540 °C の間で炭化水素系の脱離が見られ, Al₂O₃ 薄膜上に成膜した Fe 薄膜が凝集し CNT 成長につながる触媒微粒子を高密度に形成することが炭化水素系の脱離が影響していると考えた。従来研究室では CNT 合成条件として使用してきた CVD 炉内 H₂O 分圧条件 1.00×10^{-4} Pa での CNT 成長高さ再現性が低い課題の要因は CVD 炉内の真空排気特性の変化による酸素分圧の排気速度が水分圧の排気速度に対して大きく, 酸素分圧が報告 [10] より小さくなるのが CNT 成長の阻害要因と考え, CNT 成長高さのばらつきを生じたことと結論付け, 従来の代わりに H₂O 分圧条件 1.50×10^{-4} Pa が CNT 成長高さ再現性の高い実験条件として提案した。また質量数校正後にアニール処理, CNT 合成に対するガス分析を詳細に行うことで CVD 炉内環境が触媒凝集, CNT 成長に与える影響についてさらなる調査が必要であると提案した。

研究目的の CNT 面密度に及ぼす触媒作製条件について, DC パルススパッタ Fe 成膜における放電パラメータ依存性, RF マグネトロンスパッタ成膜 Fe/Al₂O₃ 触媒基板における Al₂O₃ 膜厚依存性を調査した。

熱酸化 Si 基板上に Al₂O₃ 膜厚を 0 nm, 0.2 nm から 43.6 nm の範囲で堆積させた後 Fe を 1 nm 堆積させ作製した触媒基板により CNT フォレストを合成し RF マグネトロンスパッタ成膜 Fe/Al₂O₃ 触媒基板における Al₂O₃ 膜厚依存性を評価した。CNT 構造は Al₂O₃ 膜厚に応じた変化が見られた。Al₂O₃ 膜厚 3.9 nm 以上の一部領域で CNT フォレストの成長が見られ, Al₂O₃ 膜厚 8.7 nm において CNT 成長高さは最大値 425.3 μm をとった。長尺 CNT フォレスト試料における Al₂O₃ 膜

厚と CNT 直径, 本数密度, 配向性を評価し, CNT 直径は Al₂O₃ 膜厚 29.3 nm で最小値 6.3 nm と小直径に, Al₂O₃ 膜厚 10.2 nm で 1.0×10^{10} counts/cm², Al₂O₃ 膜厚 14.9 nm で 9.3×10^9 counts/cm² と高密度に, 配向性は Al₂O₃ 膜厚 10.2 nm で 0.86, Al₂O₃ 膜厚 14.9 nm で 0.81 と高配向をとった. 適した Al₂O₃ 膜厚の探索には繰り返し実験による再現性を保証した上での評価が必要であると結論した.

DC パルススパッタリングにおける Duty 比を変えて Fe 成膜した触媒基板における表面 Fe 触媒微粒子構造評価と合成した CNT フォレストの構造評価を行った. Duty 比 70%, 77.5% 試料において小直径触媒微粒子の高密度化を示し, CNT フォレストの評価については膜厚を揃えた評価が必要であると結論した.

これによって CNT 成長高さ再現性及び CNT 面密度に及ぼす触媒作製条件について明らかにした.

参考文献

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [2] 田中一義, ナノカーボンハンドブック, 遠藤守信, 飯島澄男 (監), 赤阪健, 遠榎敏明, 金子克美, 小山省三, 齋藤理一郎, 西村邦夫 (監), pp.10~13, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京, 2007.
- [3] R. P. Behera, P. Rawat, S. K. Tiwari and K. K. Singh, "A brief review on the mechanical properties of Carbon nanotube reinforced polymer composites," *Materials Today: Proceedings*, vol. 22, no. 4, pp. 2109-2117, 2020.
- [4] J. Robertson, G. Zhong, C. S. Esconjauregui, B. C. Bayer, C. Zhang, M. Fouquet, S. Hofmann, "Applications of Carbon Nanotubes Grown by Chemical Vapor Deposition".
- [5] M. B. Jakubinek, M. A. White, G. Li, C. Jayasinghe, W. Cho, M. J. Schulz and V. Shanov, "Thermal and electrical conductivity of tall, vertically aligned carbon nanotube arrays," *Carbon*, vol. 48, no. 13, pp. 3947-3952, 2010.
- [6] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, K. Mizuno, M. Yumura and S. Iijima, "Kinetics of Water-Assisted Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Revealed by a Time-Evolution Analysis," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 5, p. 056104, 2005.
- [7] W. Shi, J. Li, E. S. Polsen, C. R. Oliver, Y. Zhao, E. R. Meshot, M. Barclay, D. H. Fairbrother, A. J. Hart and D. L. Plata, "Oxygen-promoted catalyst sintering influences number density, alignment, and wall number of vertically aligned carbon nanotubes†," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 5222-5233, 2016.
- [8] M. C. Diaz and P. B. Balbuena, "On the role of surface oxygen during nascent single-walled carbon nanotube cap spreading and tube nucleation on iron catalysts," *Carbon*, vol. 184, pp. 470-478, 2021.
- [9] C. R. Oliver, E. S. Polsen, E. R. Meshot, S. Tawfick, S. J. Park, M. Bedewy and A. J. Hart, "Statistical Analysis of Variation in Laboratory Growth of Carbon Nanotube Forests and Recommendations for Improved Consistency," *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, p. 3565-3580, 2013.
- [10] 沢田侑斗他, "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.
- [11] T. Marui, Y. Sawada and H. Furuta, "High area density and small diameter catalyst nanoparticle formation by magnetron sputtering deposition utilizing automated shutter," FNTG62 (Mar 2, 2022, Poster, ONLINE).
- [12] 神生龍一, "CNT フォレスト断面 SEM 画像の特徴量抽出と分類," 高知工科大学 2022 年度卒業研究報告.
- [13] Y.-Q. Xu, E. Flor, M. Jong Kim, B. Hamadani, H. Schmidt, R. E. Smalley and R. H. Hauge, "Vertical Array Growth of Small Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes," *Journal of the American*

Chemical Society, vol. 128, no. 20, p. 6560–6561, 2006.

- [14] 上屋慎之介, “多層積層 AlO_x/Fe 触媒を用いた高密度多段積層 CNT フォレストの作製,” 高知工科大学 2015 年度卒業研究報告.
- [15] N. Chung, Y. Ceballos, N. Kameoka, T. Yamamoto, C. Wang, N. Pala, H. 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).
- [16] 亀岡伸義, “CNT forest film の電気特性に及ぼす CNT 構造の効果,” 2023 年度高知工科大学修士論文.
- [17] 小路紘史, "CNT 成長における Ni 積層 Fe/Al 触媒微粒子の制御," 2012 年度高知工科大学修士論文.
- [18] I. Usov and R. Mezzenga, "FiberApp: An Open-Source Software for Tracking and Analyzing Polymers, Filaments, Biomacromolecules, and Fibrous Objects," *Macromolecules*, vol. 48, no. 5, pp. 1269-1280, 2015.
- [19] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai and S. Iijima, "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 306, no. 5700, pp. 1362-1364, 2004.
- [20] A. Pander, T. Onishi, A. Hatta and H. Furuta, "Study of self-organized structure in carbon nanotube forest by fractal dimension and lacunarity analysis," *Materials Characterization*, vol. 160, p. 110086, 2020.
- [21] S. Sakurai, H. Nishino, D. N. Futaba, S. Yasuda, T. Yamada, A. Maigne, Y. Matsuo, E. Nakamura, M. Yumura and K. Hata, "Role of Subsurface Diffusion and Ostwald Ripening in Catalyst Formation for Single-Walled Carbon Nanotube Forest Growth," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 4, p. 2148–2153, 2011.

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より感謝申し上げます。先生のご指導のもとで研究に取り組めたことは、大変貴重な経験となりました。さらにCNTやメタマテリアルについてご指導いただきましたNTT先端集積デバイス研究所所属のAdam Pander先生（高知工科大学客員講師）に深く感謝申し上げます。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教授、牧野久雄教授に深く感謝申し上げます。

研究活動だけでなく講義でもお世話になった電子系の山本真行教授、李朝陽教授、密山幸男教授、田上周路准教授、星野孝総准教授、廖望講師、岩下克先生、綿森道夫特任准教授、電子事務室の中山愛様、谷口真奈美様へ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先輩のMd Saiful Islam様、Muhammad Shahbaz様、沢田侑斗様、西森秀人様、亀岡伸義様、同期の神生龍一様に感謝申し上げるとともに研究室の後輩である大江亮介様、迫田北斗様、坂田健伸様、佐藤佑紀様、中村迅様、杉山洸生様のおかげで充実した研究生生活を送ることができたことは私にとって貴重な経験であり支えとなりました。ここに深く感謝申し上げます。

これまでの人生において私を支えてくださった友人や恩師の方々にも、心より感謝申し上げます。皆さんとの出会いが、私の成長の原動力となりました。

最後に、これまでの人生の中にならぬ愛情と支えを与えてくれた家族に深く感謝申し上げます。どんな時もならぬ支えを与えてくれたことはどれほど励みになったか言葉では表しきれません。これまでの恩に少しでも報いることができるよう、今後も努力していくとともに、本研究の成果をもって、ささやかながら恩返しとしたいと思います。深く感謝申し上げます。

本研究に関わってくださったすべての方々に、改めて感謝申し上げます。

本研究はJSPS 基盤研究(C) JP23K04383 の支援を受けました。

業績

学会発表

主著

1. Tomu Yamamoto, Ryosuke Oe, Yuki Sato, Hiroshi Furuta, “Effect of Furnace Residual Gases on Carbon Nanotube Growth in Thermal CVD”, FNTG68 (Mar. 3, 2025, poster, Tenpaku Campus, Meijo University)
2. 山本十夢, 神生龍一, 迫田北斗, 大江亮介, 佐藤佑紀, 古田寛, “DC パルススパッタ堆積による高面密度触媒微粒子形成”, 2024 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2024 年 7 月 28 日(日) 徳島大学(常三島キャンパス))
3. 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))

共著

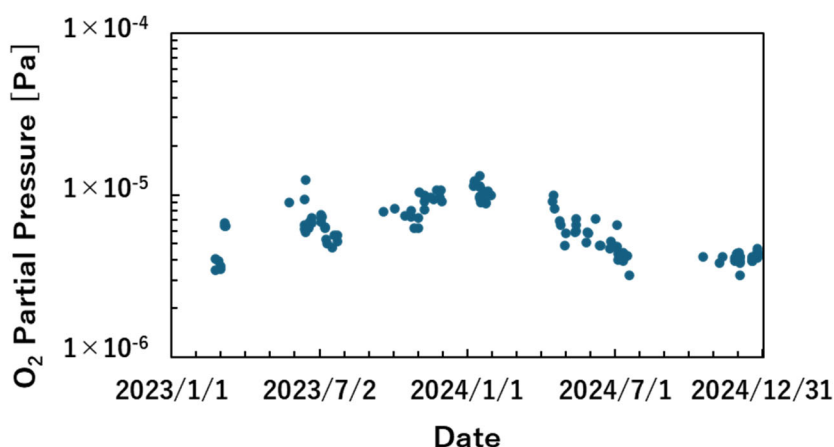
1. Yuki Sato, Ryuichi Shinsei, Tomu Yamamoto, Ryosuke Oe, Hiroshi Furuta, “Memristive Characteristics of Lateral Electrical Resistance of CNT Forest Films dependent on Electrode Spacing gaps”, FNTG68 (Mar. 4, 2025, poster, Tenpaku Campus, Meijo University)
2. 大江亮介, 神生龍一, 山本十夢, 古田寛, “小直径高密度 CNT 成長に及ぼす基板下地前処理の効果”, 2024 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2024 年 7 月 28 日(日) 徳島大学(常三島キャンパス))
3. Hiroshi Furuta, Taichi Marui, Rebekah Arias, Yuto Sawada, Ryuichi Shinsei, Nobuyuki Kameoka, Tomu Yamamoto, Kenshin Sakata, Ryosuke Ooe, Hokuto Sakoda, Nathan Chung, Nezhil Pala, Chunlei Wang, “[G1-O402-04] Plasma assisted formation of nano catalysts for the high-density growth of carbon nanotube forests and its device applications”, MRM2023/IUMRS-ICA2023, (Dec. 14, 2023, Oral, (Kyoto International Conference Center, Kyoto)
4. 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))
5. Nathan Chung, Yleana Ceballos, Nobuyoshi Kameoka, Tomu Yamamoto, Chunlei Wang, Nezhil Pala, 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))

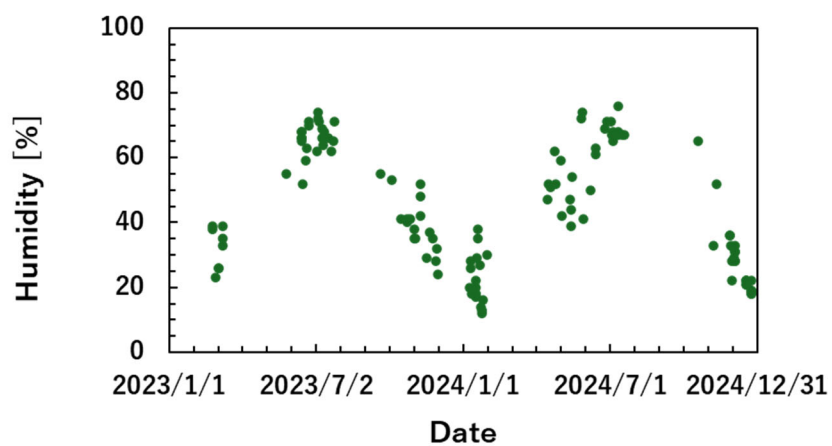
6. 大江亮介, 亀岡信義, 神生龍一, 山本十夢, 坂田健伸, 古田寛, “スパッタ環境内の変化による、触媒微粒子への影響”, 2023 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会, (2023 年 7 月 29 日(土) 島根大学(松江キャンパス))

付録1 H₂O 分圧 $1.00(\pm 0.20) \times 10^{-4}$ Pa における実験室内湿度と炉内 O₂ 分圧

過去研究室では CVD 炉内残留ガスが CNT 成長高さ再現性に及ぼす影響について調査し、CVD 炉内 H₂O 分圧 1.00×10^{-4} Pa で CNT 成長高さが高くなる傾向があり、このときの O₂ 分圧のばらつきが触媒凝集の大小のばらつきに影響し、CNT 成長高さ再現性低下の要因であると報告 [1]した。この報告以来、我々の研究室では H₂O 分圧 1.00×10^{-4} Pa、O₂ 分圧 8.00×10^{-6} Pa を基準とし、H₂O 分圧に合わせて実験を行い、過去 2 年間(2023 年 1 月 1 日~2024 年 12 月 31 日)の実験より H₂O 分圧 $1.00(\pm 0.20) \times 10^{-4}$ Pa における O₂ 分圧を付録図 1.1 に、実験室内湿度を付録図 1.2 に示す。付録図 1.1 と付録図 1.2 より O₂ 分圧と実験室内湿度は 2024 年夏までは弱い負の相関がみられ、これは実験室内湿度が増加することによって水蒸気量が増加することで真空排気時間が増加し、O₂ 分圧が減少する要因であると考えたが、2024 年冬は 2023 年冬と違う傾向を示し、CNT 不成長の要因であると考えた。



付録図 1.1 H₂O 分圧 $1.00(\pm 0.20) \times 10^{-4}$ Pa における炉内 O₂ 分圧



付録図 1.2 H₂O 分圧 $1.0(\pm 0.2) \times 10^{-4}$ Pa における実験室内湿度

参考文献

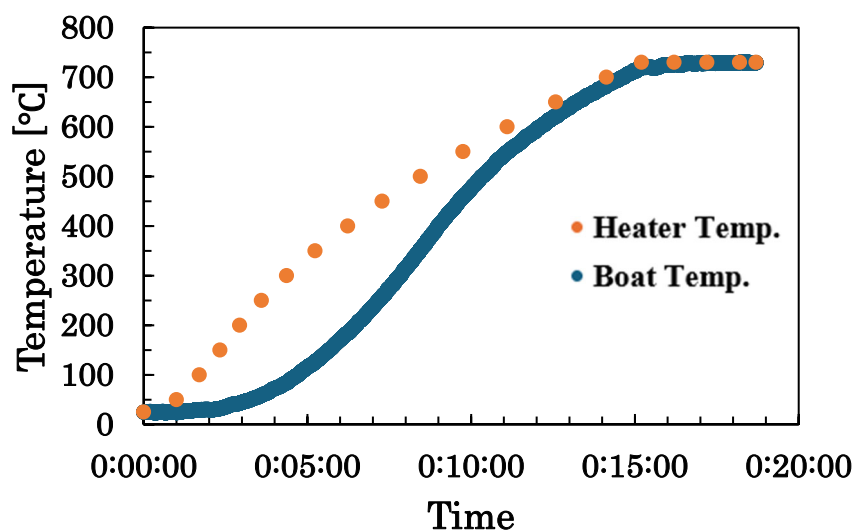
- [1] 沢田侑斗他, “CNT 成長構造に及ぼす触媒堆積時及び CVD 炉内残存大気の効果,” 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 2023.03.15-18.

付録2 熱 CVD 炉内温度校正

本研究では CNT を熱 CVD 法によって合成しており，合成温度 730 °C まではヒーターによって加熱，昇温した．実験時に CVD 炉外壁に熱電対を接触し得られた測定値をヒーターの表示温度としているが，触媒基板はボートに載せて CVD 炉に挿入している．触媒基板は CVD 炉外壁と比較して昇温は遅れることが考えられ，昇温過程における触媒基板の反応を評価するために昇温過程における炉内温度を測定した．

ボート上に載せた熱酸化 Si 基板表面に熱電対を接触させて CVD 炉に挿入し，得られたヒーター温度とボート温度を付録図 2.1 アニールプロセス中の温度校正結果に示す．実験室内温度 24 °C にて H₂O 分圧 1.50×10⁻⁴ Pa 条件下で 730 °C まで昇温，3.5 min 間維持した際の温度を測定した．ヒーター温度は昇温開始時の温度と 50 °C より 50 °C 刻み，730 °C 到達時と到達後 1 min，2 min，3 min，3.5 min 経過時のヒーター表示値をプロットし，ボート温度は挿入した熱電対よりサンプリングレート 10 Hz で取得した温度をプロットした．

ヒーター温度 500 °C の時ボート温度約 350 °C，ヒーター温度 600 °C の時ボート温度約 540 °C，ヒーター温度 700 °C の時ボート温度約 680 °C，ヒーター温度 730 °C 到達時にボート温度約 720 °C をとった．



付録図 2.1 アニールプロセス中の温度校正結果

付録3 DC パルススパッタ触媒の時間平均放電電力・パルス周波数依存性

DC パルススパッタで作製した Fe 薄膜および Fe/Al₂O₃ 触媒基板における時間平均放電電力・パルス周波数依存性について評価した。

3.1 堆積速度の放電電力依存性

DC パルススパッタにおいて時間平均放電電力が堆積速度に与える影響を評価した。

3.1.1 実験方法

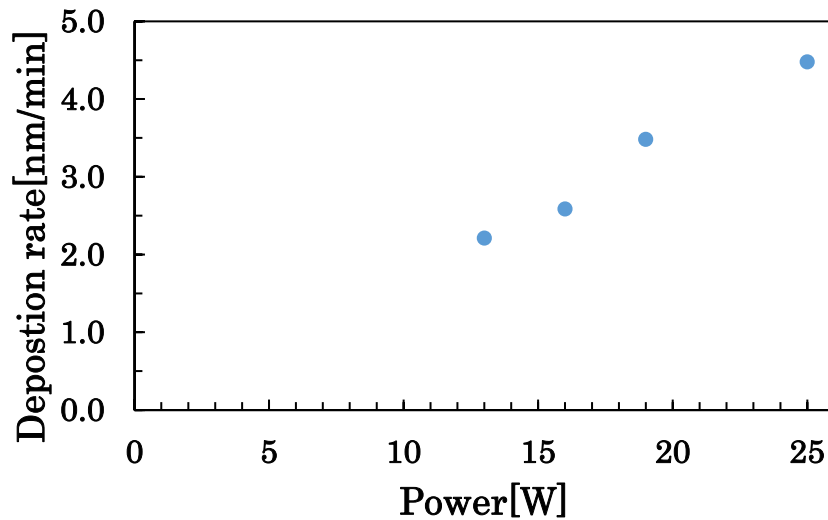
付録表 3.1 DC パルススパッタ条件に DC パルススパッタ条件を示す。レジストを塗った熱酸化 Si 基板上に DC パルススパッタでパルス周波数 100 kHz, パルス電圧 325 V, Duty 比 85 %に固定し, 時間平均放電電力とパルス電流は 13 W で 0.04 A, 16 W で 0.05 A, 19 W で 0.06 A, 25 W で 0.09A で Fe を 10 min 堆積した。作製した試料は超音波洗浄機を用いたアセトン処理によってレジストを除去し, 形成された段差を段差計によって測定, 堆積速度を算出, 評価した。

付録表 3.1 DC パルススパッタ条件

パルス周波数[kHz]	100			
パルス電圧[V]	325			
Duty 比[%]	85			
時間平均放電電力[W]	13	16	19	25
パルス電流[A]	0.04	0.05	0.06	0.09
スパッタ時間[min]	10			

3.1.2 実験結果

付録図 3.1 に堆積速度の時間平均放電電力依存性を示す。



付録図 3.1 堆積速度の時間平均放電電力依存性

堆積速度は時間平均放電電力が 13 W で 2.21 nm/ min, 時間平均放電電力が 16 W で 2.59 nm/ min, 時間平均放電電力が 19 W で 3.48 nm/ min, 時間平均放電電力が 25 W で 4.48 nm/ min であった.

3.1.3 考察

付録図 3.1 より時間平均放電電力に対して堆積速度は線形的に増加し, 増加した時間平均放電電力はそのままプラズマに寄与したことで堆積速度が増加したと考えた.

3.2 堆積速度のパルス周波数依存性

堆積速度のパルス周波数依存性について調査した.

3.2.1 実験方法

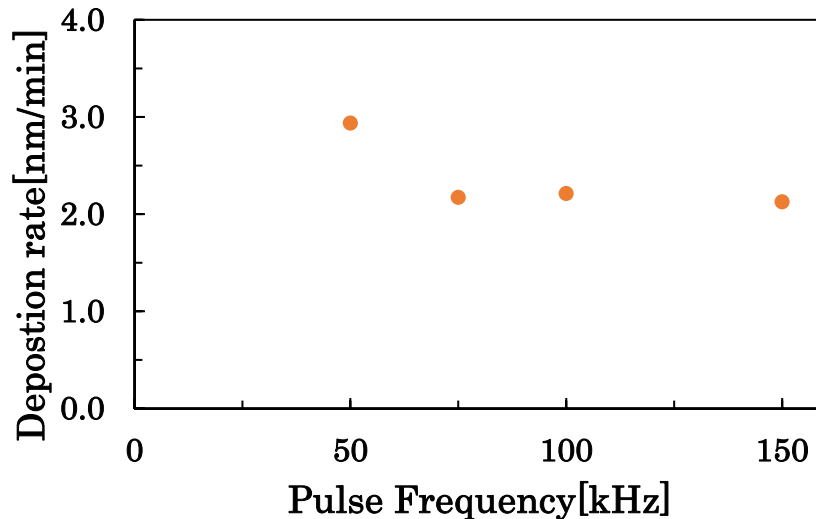
付録表 3.2 に DC パルススパッタ条件を示す. レジストを塗った熱酸化 Si 基板上に DC パルススパッタで時間平均放電電力 13 W, パルス電圧 325 V, パルス電流 0.04 A, Duty 比 85 %に固定し, パルス周波数を 50 kHz, 75 kHz, 100 kHz, 150 kHz で Fe を 10 min 堆積した. 作製した試料は超音波洗浄機を用いたアセトン処理によってレジストを除去し, 形成された段差を段差計によって測定, 堆積速度を算出し, 従来試料と比較, 評価した.

付録表 3.2 DC パルススパッタ条件

パルス周波数[kHz]	50, 75, 100, 150
パルス電圧[V]	325
パルス電流[A]	0.04
Duty 比[%]	85
時間平均放電電力[W]	13
スパッタ時間[min]	10

3.2.2 実験結果

付録図 3.2 に堆積速度のパルス周波数依存性を示す。



付録図 3.2 堆積速度のパルス周波数依存性

堆積速度はパルス周波数 50 kHz で 2.93 nm/ min, パルス周波数 75 kHz で 2.17 nm/ min, パルス周波数 100 kHz で 2.21 nm/ min, パルス周波数 150 kHz で 2.12 nm/ min をとり, パルス周波数 75 kHz から 150 kHz における堆積速度はほぼ一定の値をとった. また従来法である RF マグネトロンスパッタで放電電力 25 W における堆積速度は 2.11 nm/ min をとり, パルス周波数 75 kHz から 150 kHz 試料とほぼ近い堆積速度となった.

3.2.3 考察

パルス周波数 50 kHz 試料は堆積速度が最大となり, 高密度なプラズマが生成されたと考えた. パルス周波数 75 kHz から 150 kHz 試料においては堆積速度が一定であることからプラズマの解離度が一定であると考えた.

3.3 Fe 触媒微粒子構造のパルス周波数依存性

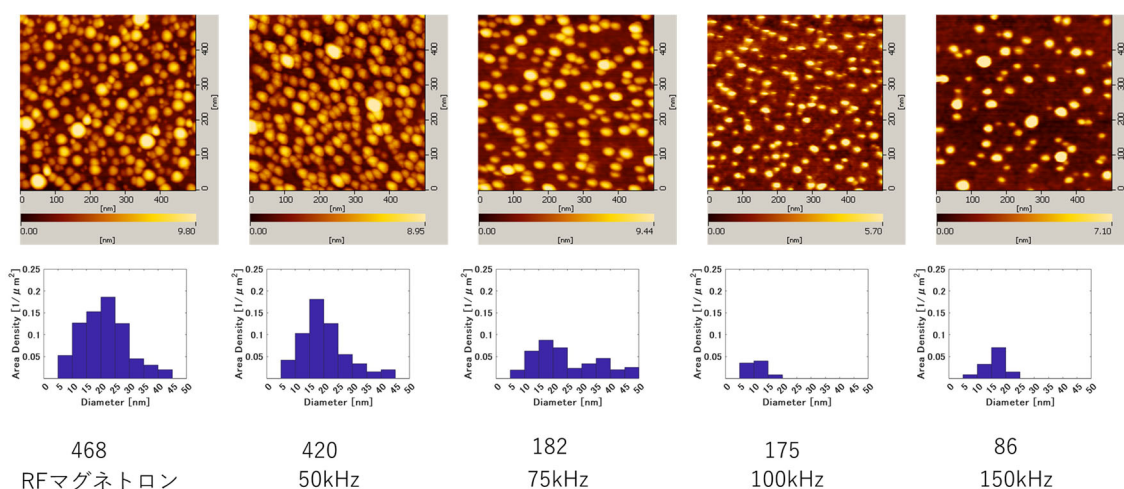
パルス周波数が Fe 触媒微粒子構造に与える影響について評価した。

3.3.1 実験方法

熱酸化 Si 基板の上に RF マグネトロンスパッタで Al_2O_3 を 30 nm 堆積後、DC パルススパッタで時間平均放電電力 13 W、パルス電圧 800 V、Duty 比 85 % に固定し、パルス周波数を 50 kHz、75 kHz、100 kHz、150 kHz の条件下で Fe を 1 nm 堆積し、触媒基板を作製した。次に熱 CVD 装置を用いて炉内温度 730 °C、 H_2O 分圧 1.00×10^{-4} Pa の条件下でアニールを 3.5 min 行った。アニール処理後の触媒基板は AFM を用いて触媒表面を観察し、研究室の MATLAB プログラムを用いて面密度と直径との相関を解析し従来試料と比較、評価した。

3.3.2 実験結果

付録図 3.3 に Fe 触媒表面の 500 nm×500 nm の領域における AFM 画像と得られた画像から取得した触媒微粒子の直径分布と粒子数を示す。



付録図 3.3 Fe 触媒微粒子の構造のパルス周波数依存性

付録図 3.3 より、粒子数は RF マグネトロンスパッタ試料が最大値 468 をとり、DC パルススパッタ試料はパルス周波数が増加すると減少し、パルス周波数 150 kHz において最小値 86 をとった。また、直径分布よりパルス周波数 50 kHz 試料は従来試料と比較してピーク値が小直径側によっていた。パルス周波数 100 kHz 試料で触媒微粒子は小直径化した。

3.3.3 考察

パルス周波数 50 kHz 試料は従来試料と比較して凝集しにくい微粒子を形成した。パルス周波数 75 kHz から 150 kHz 試料において堆積速度は一定であったが Fe 触媒微粒子数、微粒子数密度は減少し、パルス周波数が触媒微粒子構造に与える影響を示した。

付録4 DCパルススパッタ触媒のアニール時間依存性

DCパルススパッタで作製したFe触媒薄膜におけるアニール時間依存性について評価した。

4.1 実験方法

付録表 4.1 に触媒作製におけるDCパルススパッタ条件を、熱酸化Si基板上にRFマグネトロンスパッタでAl₂O₃を30 nm堆積後、RFマグネトロンスパッタ、または定電力モードで時間平均放電電力13 W、パルス電圧325 V、パルス周波数50 kHz、Duty比70 %にてDCパルススパッタでFeを1 nm堆積させ、2種類の触媒基板を作製した。次に熱CVD装置を用いて炉内温度730 °C、H₂O分圧1.00×10⁻⁴ Paにてアニール時間を0 min, 0.5 min, 1.5 min, 2.5 min, 3.5 min, 5.5 minでアニール処理を行った。作製した試料はAFMを用いて触媒微粒子形状を評価、従来試料と比較した。またアニール時間3.5 min試料について合成時間10sにて合成し、比較した。

付録表 4.1 DCパルススパッタ条件

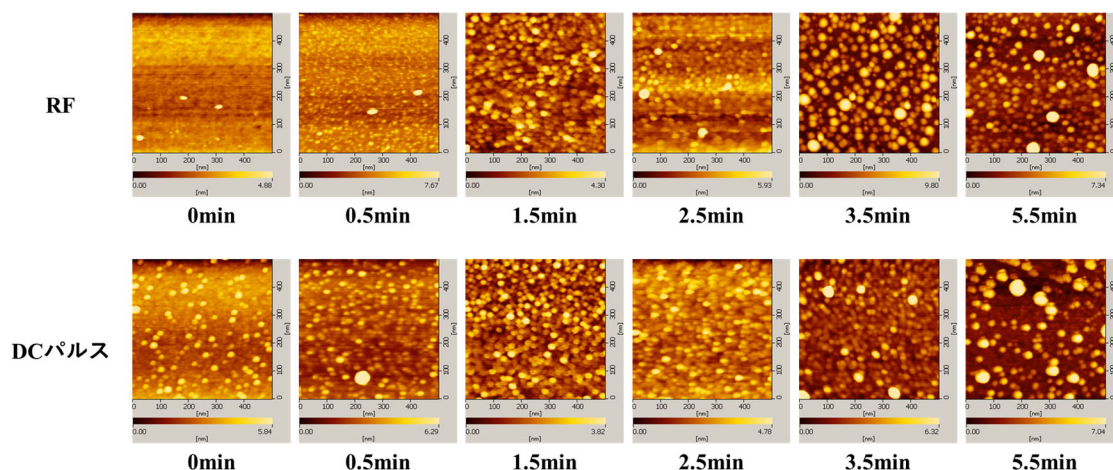
出力モード	定電力モード
時間平均放電電力	13 W
パルス周波数	50 kHz
パルス電圧	325 V
Duty比	30 %
堆積膜厚	1 nm(Fe)

付録表 4.2 熱CVD装置の実験条件

H ₂ O分圧	1.00×10 ⁻⁴ Pa
炉内温度	730 °C
アニール時間	0 min, 0.5 min, 1.5 min, 2.5 min, 3.5 min, 5.5 min
炭素源ガス	C ₂ H ₂
ガス流量	10 sccm
合成時間	10 sec
合成圧力	62 Pa

4.2 表面 Fe 触媒微粒子構造のアニール時間依存性

付録図 4. にアニール時間を調整してアニール処理後の Fe 触媒表面の AFM 画像を示す.

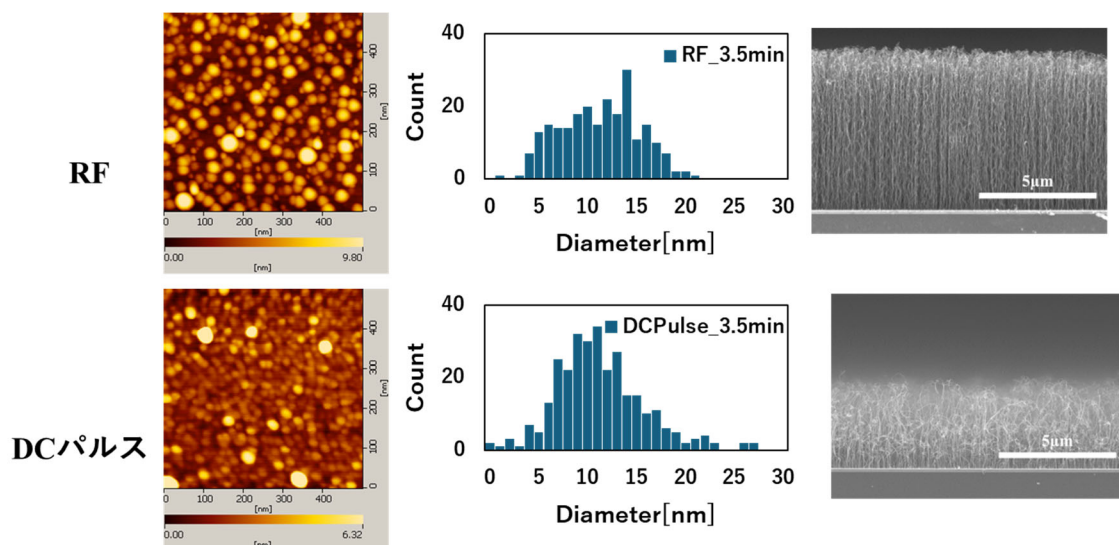


付録図 4.1 アニール処理後の Fe 触媒表面

付録図 4. より RF マグネトロンスパッタ試料はアニール時間 0 min では凝集が開始され, アニール時間 0.5 min で凝集核が見られた. アニール時間 1.5 min から 3.5 min では触媒微粒子は高密度に分布し, アニール時間 5.5 min で触媒微粒子は粗大化した. DC パルススパッタ試料ではアニール時間 0 min で微粒子の凝集が見られた. アニール時間 1.5 min から 3.5 min では触媒微粒子は高密度に分布し, また微粒子サイズは一定にみられ, アニール時間 5.5 min で触媒微粒子は粗大化した.

4.3 アニール時間 3.5 min における表面 Fe 触媒微粒子構造

付録図 4 にアニール時間 3.5 min 試料のアニール処理後の表面 Fe 触媒微粒子構造を AFM 画像より研究室の MATLAB プログラムを用いて解析した触媒微粒子直径分布, 合成した CNT フォレストを示す.



付録図 4.2 アニール 3.5 min 試料における表面 Fe 触媒微粒子構造と CNT フォレスト

付録図 4 より RF マグネトロンスパッタ試料では触媒微粒子直径が 4 nm から 20 nm で分布が見られた。DC パルススパッタ試料では触媒微粒子直径が 10 nm 前後でそろっていた。CNT フォレストの断面 SEM 画像より、CNT フォレストの成長には直径 5 nm 以下の触媒微粒子が寄与していると考えられる。

4.4 考察

アニール時間 0 min において RF マグネトロンスパッタ試料では凝集せず、DC パルススパッタ試料では凝集が開始していたことについて RF マグネトロンスパッタは自己バイアルにより微粒子の基板密着性が強いことから凝集が抑制されていたと考え、DC パルススパッタ試料では凝集が開始していたことから基板へのダメージが小さく、RF マグネトロンスパッタは DC パルススパッタより凝集しにくい微粒子を堆積したと考えた。また、アニール時間を 5.5 min において RF マグネトロンスパッタ試料と DC パルススパッタ試料ともに触媒微粒子の粗大化が見られ、アニール処理時間の増大がオストヴァルト熟成プロセスを長くすることで触媒微粒子の表面拡散が進み、その後バルク拡散が支配的になった[1]と考え、DC パルススパッタ試料においてアニール時間 3.5 min から 5.5 min の間で触媒微粒子の小直径化が期待できると考えた。

参考文献

- [1] A. Pander, T. Onishi, A. Hatta and H. Furuta, "Study of self-organized structure in carbon nanotube forest by fractal dimension and lacunarity analysis," *Materials Characterization*, Vol. 160, p. 110086, 2020.