

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17560015  
 研究課題名（和文） 光励起ガスソース成長法によるカーボンナノチューブの作製

研究課題名（英文） Carbon Nanotube Growth using photo-excitation

## 研究代表者

丸山 隆浩 (MARUYAMA TAKAHIRO)  
 名城大学・理工学部・准教授  
 研究者番号：30282338

研究成果の概要：単層カーボンナノチューブ(SWNT)の低温成長を目的とし、高真空アルコールガスソース成長装置を開発し、通常の化学気相成長 (CVD) 法よりもエタノール成長圧力を大幅に低減した成長条件でカーボンナノチューブ (CNT) 成長を行なった。その結果、成長圧力  $10^{-4}$  Pa において  $400^{\circ}\text{C}$  での SWNT の成長を実現した。さらに、触媒担持材として酸化 Al バッファ層を用いることで、一桁程度生成量を増加させた。また、CNT 成長中に真空紫外線照射を行なったところ、直径 1 nm 以上の SWNT の生成が抑制され、SWNT の平均直径が減少する様子がみられた。関連して、SiC 表面分解法における CNT 生成過程の観察を行い、本手法における CNT 生成モデルを提案するとともに、カイラリティが zigzag タイプのみにそろうメカニズムに関して考察を行なった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	1,600,000	0	1,600,000
2006 年度	600,000	0	600,000
2007 年度	600,000	180,000	780,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,400,000	360,000	3,760,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：カーボンナノチューブ、低温成長、光励起

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ (CNT) の素子応用には、直径・カイラリティ・層数などの構造制御に加え、成長温度の低温化が不可欠である。特に、電子デバイスへの応用には、絶縁膜の耐熱性等の理由から、 $400^{\circ}\text{C}$  以下での単層カーボンナノチューブ (SWNT) 成長が望まれている。しかしながら、通常の化学気相成長 (CVD) 法の場合、成長温度が  $600\sim 800^{\circ}\text{C}$  であり、低温化が必要であった。

一方、CNT の構造制御の観点からは、CVD 法の場合、触媒粒子直径による直径の制御はある程度実現していたものの、カイラリティの制御は困難であった。近年、楠らのグループにより、SiC 結晶を真空中で  $1200^{\circ}\text{C}$  以上の高温に加熱することにより、zigzag タイプの CNT のみが生成することが報告された。しかしながら、そのメカニズムについては不明であった。

## 2. 研究の目的

以上の背景に基づき、本研究では、

- (1) SWNT の成長温度の低温化、特に 400°C 以下での成長の実現
- (2) バッファ層の適用や真空紫外線照射による（低温成長における）生成量の向上を目的とした。

これに加え、CNT のカイラリティ制御を目指し、

- (3) SiC 表面分解法における CNT 生成初期過程の解明とカイラリティが zigzag タイプにそろふメカニズムの考察を行なった。

## 3. 研究の方法

### (1) SWNT 低温成長

CNT 成長は、図 1 に示す装置を用いて行なった。本装置は、基板表面上にのみエタノールガスを照射することができるため、チャンバー内圧力を  $10^{-1}$ ~ $10^{-4}$  Pa と低く保った状態で CNT 成長を行うことができる。また、到達真空度  $10^{-7}$  Pa 以下のステンレス製チャンバーを使用しており、残留ガスの非常に少ない環境下で成長を行うため、成長中の不純物の混入の抑制が期待できる。

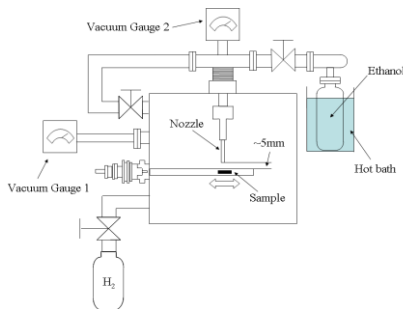


図 1 CNT 成長装置図.

本実験では、表面に  $\text{SiO}_2$  膜を形成した Si(111)基板に、電子衝撃加熱 (EB) 法により Co 触媒を蒸着したものを CNT 成長に用いた。本基板表面に、ノズルを通してエタノールを照射し成長を行なった (図 1)。酸化 Al バッファ層上への成長は、金属 Al を  $\text{SiO}_2$  表面に蒸着後、大気酸化および熱酸化により形成した酸化 Al をバッファ層として用いた。

成長中の真空紫外線照射実験には、浜松ホトニクス社製の真空紫外光源ユニットを用いた。本装置は、30W 重水素ランプを光源に用いており、115~400 nm の領域の真空紫外線の照射能力がある。本光源の発光スペクトルを図 2 に示す。

SWNT の生成量・結晶性・直径分布の評価には、走査電子顕微鏡 (SEM) およびラマン分光を用いた。

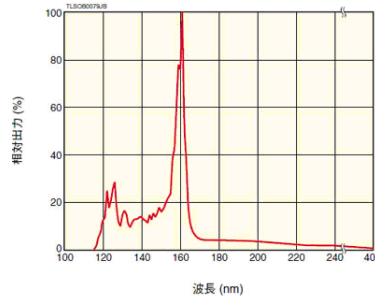


図 2 真空紫外光源の発光スペクトル (装置カタログより)。

### (2) SiC 表面分解法における CNT 生成メカニズム

6H-SiC(000-1)基板を真空電気炉もしくは高真空チャンバー内で加熱を行い、CNT 生成を行った。CNT 生成過程を、走査トンネル顕微鏡 (STM) および X 線光電子分光 (XPS) 法により分析・評価を行なった。

## 4. 研究成果

### (1) ガスソース法による低温成長

#### ① $\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基板上直接成長

Co 触媒を  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に直接蒸着した基板を用いて CNT 成長を行った試料に対し、ラマン分光測定を行った。得られたスペクトルから、G バンドピーク強度と成長温度の関係を、各エタノール圧力に対しプロットしたものを図 3 (a) に示す (G バンドピーク強度は、Si 基板のピークに対して規格化したものを用いた)。図から、エタノール圧力が  $10^{-1}$  Pa のときには 800°C のときに生成量が最大であったが、圧力が低くなるにつれ、生成量が最大となる成長温度が低くなっていることがわかる。

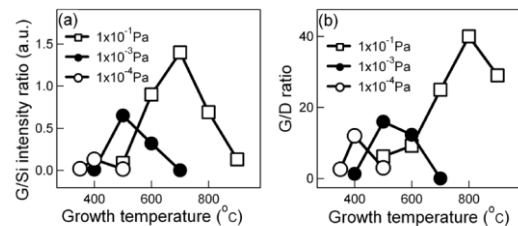


図 3 各エタノール圧力における (a) G バンドピーク強度と (b) G/D 比の成長温度依存性。

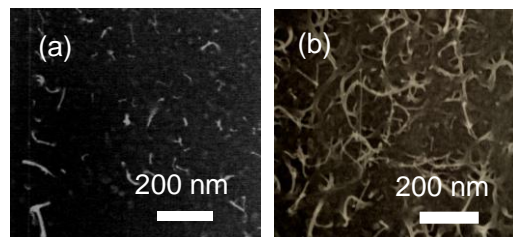


図 4 エタノール圧力  $10^{-4}$  Pa、成長温度 400°C にて、(a)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  上、および、(b) 酸化 Al バッファ層上に成長を行なった SWNT の SEM 像。

同様に各成長圧力におけるラマンスペクトルの G/D 比の変化を成長温度に対してプロットしたものを図 3(b) に示す。生成量が最大のところで G/D も大きくなっており、CNT の結晶性が良いことがわかった。これは各温度において、Co 触媒粒子に対し最適のエタノール供給量が存在し、その成長条件下で CNT の生成量も結晶性も増加・向上することを示している。本実験では、成長温度 800°C のときに G/D 比が 40 以上となり、通常 CVD 法よりも良好な結晶性を有する CNT が生成した。また、 $10^{-4}$  Pa の低エタノール圧力下で成長を行なうことで、400°C での SWNT 生成を実現することができた。400°C で成長を行った試料の SEM 像を図 4(a) に示す。

## ② 酸化 Al バッファ層効果

成長温度が 400°C 成長の場合、700°C の場合と比べ、生成量が一桁以上低下する。そこで、400°C 成長時の生成量向上を目的として、酸化 Al バッファ層上に Co 触媒を蒸着し CNT 成長を行った。まず、成長温度 700°C において、SWNT のラマンスペクトルの酸化 Al 膜厚依存性を調べた。図 5 に示すように、Al 蒸着膜の酸化方法では、大気酸化と熱酸化の間に大きな違いはみられなかった。また、蒸着した Al 膜厚が 30 nm のときに、G バンド強度、G/D 比ともに最大となった。成長温度 400°C の場合についても調べたが、同様に 30 nm のときに生成量が最大となった。一方、二次イオン質量分析 (SIMS) の結果から、成長温度において Co の酸化 Al 膜中への拡散が生じていることが、また、オージェ電子分光 (AES) 測定から膜厚が 30 nm 以上になると、膜中の酸化の度合いが下がることが判明した。以上から、酸化 Al の膜厚が厚すぎる場合、膜中への拡散により表面 Co 濃度が減少し、CNT 生成量が減少したと考えられる。

Al 膜厚 30 nm の酸化 Al 上に 400°C で成長した SWNT の SEM 像を図 4(b) に示す。また、成長温度 700°C、エタノール圧力  $10^{-1}$  Pa、および 400°C、 $10^{-4}$  Pa で、 $\text{SiO}_2/\text{Si}$  上、および酸化 Al バッファ層上に成長した試料のラマンスペクトルを図 6 に示す。RBM スペクトルから SWNT 直径を見積もったところ、成長温度が 400°C の場合、細い直径の SWNT の割合が増加することがわかった。これは、Co 触媒が微粒子化する際にマイグレーションが抑制され、サイズが小さくなったため、CNT 直径も減少したと考えられる。また、酸化 Al バッファ層上に成長を行なった場合、直径 1 nm 以上の SWNT の生成量が増加した。原因については現在検討中であるが、Co 粒子と基板の密着性の向上や、酸化 Al 上でカーボン原子の拡散が促進されたため、直径の大きい粒子が活性化されたことが考えられる。

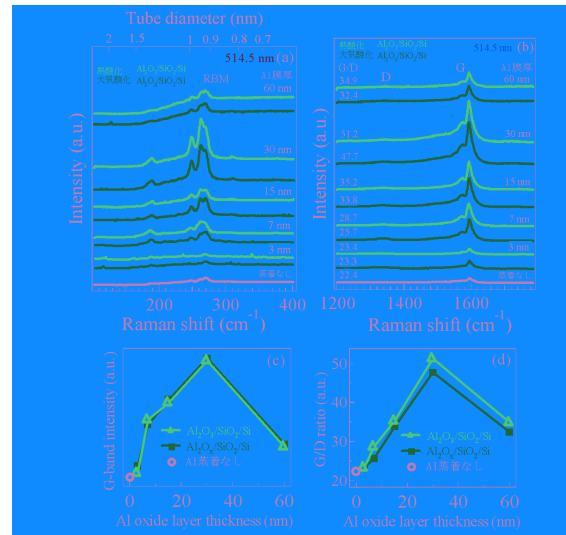


図 5 酸化 Al バッファ層上に SWNT 成長を行なった試料のラマンスペクトルの (a) RBM 領域、および、(b) 高波数領域の Al 膜厚依存性 (赤線は熱酸化、青線はそれぞれ大気酸化を行なった場合のデータ)。(c) および (d) は、それぞれ G バンドピーク強度と G/D 比を Al 膜厚に対してプロットしたもの。

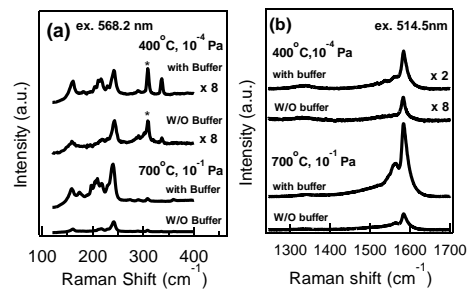


図 6 エタノール圧力  $10^{-4}$  Pa、成長温度 400°C、および  $10^{-1}$  Pa、700°C で成長を行なった CNT の (a) RBM 領域、および、(b) 高波数領域のラマンスペクトル。

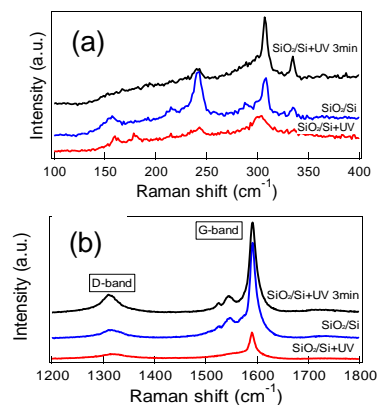


図 7  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板上に Co 触媒を蒸着した基板に対し、真空紫外線を照射しながら CNT 成長を行なった試料の (a) RBM 領域、および、(b) 高波数領域のラマンスペクトル。それぞれ、成長開始時から照射した試料、成長開始 3 分後から照射を行なった試料、および、照射無しで成長を行なった試料のスペクトルを示す。

## (2) 真空紫外線照射効果

SWNT 成長中の真空紫外線照射効果を、成長温度 400°C の場合について調べた。SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に Co 触媒を蒸着して成長を行なった試料のラマンスペクトルを図 7 に示す。なお、真空紫外線は、成長開始時から照射を行なった場合と成長開始 3 分後から照射した場合の比較を行なった。図 7 (b) のラマンスペクトルの G バンドピーク強度の比較から、成長開始時から照射した場合、生成量が大幅に減少していることがわかる。原因として、初期に現れるカーボンナノキャップの形成が紫外線照射により阻害されたことが考えられる。一方、成長開始 3 分後から真空紫外線を照射した場合には、G バンドピーク強度はほとんど変わらなかった。図 7 (a) の RBM 領域のラマンスペクトルから、開始 3 分後に照射を行なった場合、直径 1 nm 以上の SWNT が激減し、逆に細い SWNT の生成量が増加していることがわかる。このような傾向は、酸化 Al 上で真空紫外線を照射しながら SWNT 成長を行った場合についてもみられた。以上から、CNT 成長後の真空紫外線照射は、直径の太い SWNT 生成を阻害すると考えられる。再現性などを今後確認していく必要があるものの、SWNT の直径制御への応用が期待できる。

## (3) SiC 表面分解による CNT 生成メカニズム

SiC 表面分解法における CNT 生成初期過程について、STM および XPS により観察・分析を行なった。図 8 に 1100~1160°C の間で加熱を行った 6H-SiC(000-1) 表面の加熱後の STM 像を示す。表面にナノメートルサイズの粒状の構造がみられるが、XPS 測定の結果から Si の脱離によって生じたアモルファスカーボンであると考えられる。また、温度が上昇するにつれ、アモルファスカーボンの粒子が凝集していく様子が観察された。1200°C で加熱後の表面 STM 像と断面プロファイルを図 9 に示す。SiC 表面が直径 2-5 nm のドーム状の構造体で覆われている様子が観察された。過去の報告から、これらの構造体は CNT 初期に形成される、カーボンナノキャップであると考えられる。このナノキャップ表面の拡大図を図 10 に示す。表面に六員環に起因すると思

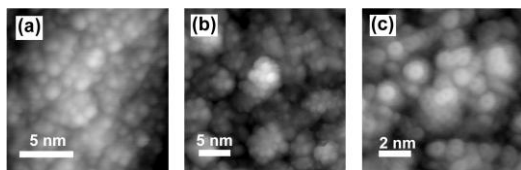


図 8 6H-SiC(000-1) を (a) 1100°C、(b) 1150°C、および、(c) 1160°C で加熱後の表面 STM 像。

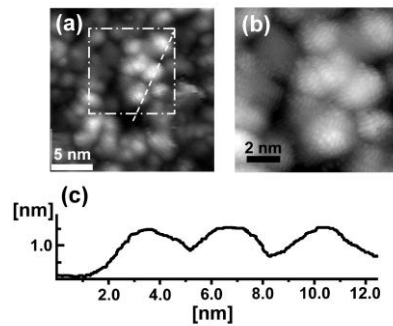


図 9 1200°C 加熱後の 6H-SiC(000-1) 表面の (a) STM 像、(b) その拡大図、および (c) 断面プロファイル。

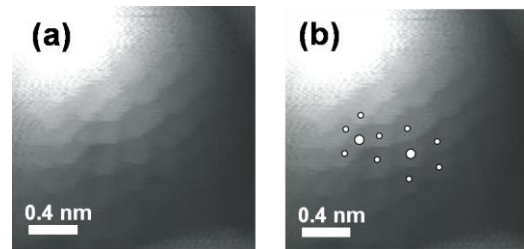


図 10 カーボンナノキャップ表面の高分解 STM 像。(b) は (a) と同一の像であるが、目印のため、一部に白丸で六員環と五員環を表示。

われるパターンが観察された。また、図 10 (b) の白丸で示すように、パターンの中には五員環と思われる場所も確認された。すなわち、ナノキャップは形成時に既に結晶化が完成しており、これをテンプレートにして、CNT が SiC 結晶内部に成長していくと考えられる。

以上の結果や過去の報告から、SiC 表面分解法による CNT 生成の初期過程として、図 11 のようなモデルを提案した。

- (a) 1000°C 付近から、Si の脱離が顕著になり、表面に 1 nm 程度のアモルファスカーボン層が形成される。
- (b) 1100°C 以上でアモルファスカーボン粒子が凝集体を形成する。
- (c) さらに、アモルファスカーボン粒子同士が融合が生じる。
- (d) 1200°C 付近で結晶化が生じ、SiC 表面にカーボンナノキャップが形成する。

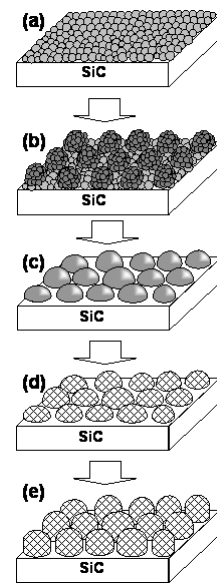


図 11 SiC 表面分解法におけるカーボンナノキャップ形成モデル。



(e) さらに温度が上昇すると、ナノキャップ直下のSiCからもSiの脱離が進み、CNTが生成する。

本生成過程において、SiC表面のカーボン原子のダングリングボンドに連なってナノキャップが形成されることが、zigzagタイプのCNT形成の主要な原因の一つであると考えている。以上に加え、酸素圧力とCNT生成速度の関係やCNT直径制御に関する研究も実施した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Maruyama, K. Sato, Y. Mizutani, K. Tanioku, T. Shiraiwa, and S. Naritsuka, “Low-Temperature Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Alcohol Gas Source Growth in High Vacuum”, J. Nanosci. Nanotechnol. To be published, 2009 年、掲載決定、査読有.
- ② K. Ueda, Y. Iijima, T. Maruyama, and S. Naritsuka, “Effect of Annealing in a Hydrogen Atmosphere on Carbon Nanocap Formation in Surface Decomposition of 6H-SiC(000-1)”, J. Nanosci. Nanotechnol. To be published, 2009 年、掲載決定、査読有.
- ③ Kuniori Sato, Tomoyuki Shiraiwa Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, “Effect of Buffer Thickness on Single-Walled Carbon Nanotube Growth using Aluminum Oxide Buffer Layer with Alcohol Gas Source Method”, J. Nanosci. Nanotechnol. To be published, 2009 年、掲載決定、査読有.
- ④ Kenji Tanioku, Takahiro Maruyama, and Shigeya Naritsuka, “Low temperature growth of carbon nanotubes on Si substrates in high vacuum”, Diamond Relat. Mater. 17 (2008) 589-593、査読有.
- ⑤ T. Maruyama, H. Bang, N. Fujita, Y. Kawamura, S. Naritsuka, and M. Kusunoki, “STM and XPS studies of early stages of carbon nanotube growth by surface decomposition of 6H-SiC(000-1) under various oxygen pressures”, Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1078-1081、査読有.
- ⑥ T. Maruyama, T. Shiraiwa, N. Fujita, Y. Kawamura, S. Naritsuka, and M. Kusunoki, “Characterization of small-diameter carbon nanotubes and carbon nanocaps on SiC(000-1) using Raman spectroscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 7231-7233、査読有.
- ⑦ T. Maruyama, H. Bang, Y. Kawamura, N. Fujita, K. Tanioku, T. Shiraiwa, Y. Hozumi, S. Naritsuka and M. Kusunoki,

“Scanning-tunneling-microscopy of the formation of carbon nanocaps on SiC(000-1)”, Chem. Phys. Lett. 423 (2006)317-320、査読有.

- ⑧ H. Bang, Y. Ito, Y. Kawamura, E. Hosoda, C. Yoshida, T. Maruyama, S. Naritsuka and M. Kusunoki, “Observation of Nanosized Caps Structures on 6H-SiC(000 1 ) Substrates by Ultrahigh-Vacuum Scanning Tunneling Microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006)372-374、査読有.

[学会発表] (計 53 件)

- ① T. Maruyama, K. Sato, Y. Mizutani and S. Naritsuka, “Low Temperature Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotube by Alcohol Gas Source Growth in High Vacuum”, The IUMRS international Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008) O7, Nagoya Congress Center, Japan, 2008.12.11.
- ② Takahiro Maruyama, Tomoyuki Shiraiwa, and Shigeya Naritsuka, “Influence of Al oxide buffer layer for improving SWNT yield by alcohol gas source technique”, 2008 MRS Fall Meeting JJ 5.6, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, USA, 2008.12.1.
- ③ 丸山隆浩 “単層カーボンナノチューブの低温成長技術” 東海ものづくり創生協議会 平成20年度第2回技術シーズ発表会、ミッドランドスクエア5階会議室A、名古屋市市中村区、2008.10.23.
- ④ T. Maruyama, T. Shiraiwa, S. Naritsuka, “Dependence of SWNT growth yield on Al oxide buffer layer thickness by alcohol gas source method in high vacuum”, 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides (Diamond 2008) P1.8.1, Sitges, Spain, 2008.9.8.
- ⑤ Takahiro Maruyama, Kuniori Sato, Kenji Tanioku, Tomoyuki Shiraiwa, Shigeya Naritsuka, “High yield synthesis and growth mechanism of carbon nanotube using alcohol gas source method in high vacuum”, Ninth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT08), Le Corum, Montpellier, France, 2008.6.30.
- ⑥ 丸山隆浩, 白岩倫行, 成塚重弥, “ガスソース法によるカーボンナノチューブ成長への酸化 Al バッファ層挿入効果”, 第55回応用物理学関係連合講演会 29p-J-20, 日本大学理工学部船橋キャンパス、2008.3.29.
- ⑦ T. Maruyama, K. Tanioku, S. Naritsuka, “Low Temperature Synthesis of Carbon

- Nanotube on Si substrate Using Alcohol Gas Source in High Vacuum”, 2007MRS Fall Meeting II 14.3, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, USA, 2007.11.28.
- ⑧ T. Maruyama, N. Fujita, S. Naritsuka, M. Kusunoki, “Surface Oxidation and Carbon Nanotube Formation in Surface Decomposition of 6H-SiC”, 2007MRS Fall Meeting II 5.26, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, USA, 2007.11.26.
- ⑨ 丸山隆浩, 楠美智子, 成塚重弥, “SiC 表面分解カーボンナノチューブ生成法におけるナノチューブ/SiC 界面制御”第 37 回結晶成長国内会議 05aB04、北海道大学、札幌市北区、2007.11.5 (招待講演) .
- ⑩ T. Maruyama, K. Tanioku and S. Naritsuka, “Carbon nanotube growth on SiO<sub>2</sub>/Si at low temperature using alcohol gas source in high vacuum” Extended Abstracts of the 26th Electronic Materials Symposium (EMS-26), I2, Laforet Biwako, Moriyama, Shiga, 2007.7.5.
- ⑪ T. Maruyama, N. Fujita, Y. Kawamura, H. Bang, S. Naritsuka and M. Kusunoki, “STM and XPS studies of early stage of carbon nanotube growth on 6H-SiC(000-1) under various oxygen pressures”, The 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, DIAM2006, Estoril, Portugal, 2006.9.4.
- ⑫ T. Maruyama, S. Naritsuka, M. Kusunoki “Carbon Nanocap and Carbon Nanotube Growth on SiC by Surface Decomposition”, 14<sup>th</sup> Int. Conf. Composites/Nano Engineering (ICCE-14), Renaissance Suites, Broomfield, Boulder, Colorado, USA, 2006.7.3(Invited).
- ⑬ T. Maruyama, Y. Kawamura, H. Bang, N. Fujita, T. Shiraiwa, K. Tanioku, Y. Hozumi, S. Naritsuka and M. Kusunoki “Formation process of carbon nanocap from SiC(000-1) surface through thermal decomposition” 第 30 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2P-29、名城大学 (名古屋) 2006.1.8.
- ⑭ T. Maruyama, Y. Kawamura, H. Bang, N. Fujita, T. Shiraiwa, K. Tanioku, Y. Hozumi, S. Naritsuka and M. Kusunoki “STM observation of formation process of carbon nanotube from 6H-SiC (000-1)” Abstract of 2005 MRS fall meeting, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, MA, Ra11.13, 2005. 11.28.
- ⑮ T. Maruyama, Y. Kawamura, H. Bang, N. Fujita, T. Shiraiwa, K. Tanioku, Y. Hozumi, S. Naritsuka and M. Kusunoki “STM and XPS study of CNT nano-cap formation from 6H-SiC(000-1)” 第 29 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 2P-21、京都大学、2005.7.25.
- ⑯ 丸山隆浩, 方 炯軫, 河村康之, 吉田千紗, 細田悦子, 成塚重弥, 楠美智子, 「SiC 表面におけるナノキャップ形成過程」、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト「分子・物質総合合成・解析支援グループ」成果発表会、「分子・物質に視点をおいたナノテクノロジー・ナノサイエンス III」、岡崎コンファレンスセンター、2005.3.23.
- 他 37 件
- 〔図書〕 (計 1 件)
- ① 楠美智子、三宅晃司、丸山隆浩、宇佐美初彦、「ナノカーボンハンドブック」、遠藤守信、飯島澄男監修、p.201-207、第 3 章第 2 節 10 項「炭化ケイ素の表面分解による大面積 CNT 膜の開発と機械的応用への期待」2007 年 7 月 17 日。株式会社エヌ・ティー・エス。
- 〔産業財産権〕
- 出願状況 (計 2 件)
- ① 名称：カーボンナノチューブの製造方法、  
発明者：栗野祐二、成塚重弥、川端章夫、丸山隆浩  
権利者：富士通株式会社、学校法人名城大学  
種類：通常  
番号：特許公開 2008-37670  
出願年月日：平成 18 年 8 月 2 日  
国内外の別：国内
- ② 名称：カーボンナノチューブの作製方法、  
電流制御素子及びその作製方法  
発明者：成塚重弥、丸山隆浩、楠美智子  
権利者：学校法人名城大学、財団法人ファイ  
ンセラミックスセンター  
種類：通常  
番号：特許公開 2006-135187  
出願年月日：平成 18 年 5 月 25 日  
国内外の別：国内
- 取得状況 (計 0 件)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
丸山 隆浩 (MARUYAMA TAKAHIRO)  
名城大学・理工学部・准教授  
研究者番号：30282338
- (2) 研究分担者  
成塚 重弥 (NARITSUKA SHIGEYA)  
名城大学・理工学部・教授  
研究者番号：80282680
- (3) 連携研究者  
なし