

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 29 日現在

機関番号：26402

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560050

研究課題名(和文)カーボンナノチューブフォレスト構造体による光学応答メタマテリアルの実証

研究課題名(英文)Carbon Nanotube Forest Metamaterial

研究代表者

古田 寛(FURUTA, HIROSHI)

高知工科大学・工学部・准教授

研究者番号：10389207

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)フォレストメタマテリアルの短尺高密度成長、バルク構造体光学特性評価を行った。触媒堆積過程で薄膜の導電率をその場評価し、1nm程度の極薄薄膜が島状から連続膜形成に至る初期過程を明らかにした。触媒のパルススパッタリング堆積により高密度島状形成し、配向性制御CNTフォレストの紫外可視-THz領域光学特性を評価、1-3 μ m高さCNTフォレストの プラズモン吸収(5.5eV)とSEM評価CNT直径から、SEMで評価困難な本数密度の推定方法を提案した。CNTフォレストの異方性光学特性をCNTロッド配向で解釈した。CNTフォレストを配線加工したメタマテリアル実証に至らなかった。

研究成果の概要(英文)：Growth of high-density and short height CNT forest and their optical properties were investigated for the development of CNT forest metamaterials. In-situ conductance measurement method was developed to characterize the high-density catalyst particle formation during the sputtering deposition, which revealed the initial formation of the catalyst islands to continuous films. Optical properties at the wide range of UV-VIS, IR, and THz were investigated for the high-density and short-height (1 μ m - 1mm) CNT forests. Anisotropic optical index of vertically aligned CNT forests were interpreted by the anisotropic electrical conductance of nano-rods of CNTs. Growth density of CNT forests was successfully estimated by the pi plasmon absorption (5.5eV) intensities and CNT diameter observed by SEM. Optical metamaterials by patterning of CNT forests was not achieved.

研究分野：応用光学・量子光工学

キーワード：カーボンナノチューブ カーボンナノチューブフォレスト メタマテリアル 光吸収 光物性 パルス
スパッタリング 触媒微粒子

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)は、グラフェンがナノメートルサイズの同心円筒状となった炭素構造体であり、 10^9 A/cm² を超える電流耐性、直径に対し軸方向に極端に長い高アスペクト比、熱伝導性、機械強度に優れ、透明導電膜材料、電気2重層キャパシタ電極材料、色素増感太陽電池用電極、放熱伝熱材料、電子放出原材料、非線形光学材料、複合材料などへの応用が期待されている。ところが、CNT構造体の不均一性(長さ、層数、直径、結晶性)に起因した、電子エミッタ均一性の特性ばらつきや、CNT構造体の熱伝導特性の理論値との乖離など、デバイス化要求性能に必要なCNT構造制御の困難さが課題となっている。

CNT本来の高い電気伝導性、伝導性の異方性を生かせるアプリケーションが、メタマテリアル応用である。メタマテリアルとは、原子分子より大きく電磁波より小さいスケールで設計された電極などの構造体であり、波長以下の特徴的なサイズで起きる共鳴現象により、通常の物質では実現不可能な物性や機能を発現する。銀をはじめとする金属材料電極による原理検証が先行し、CNTを構成要素とするメタマテリアルの報告例はまだ少ない。ButtらはEB加工により規則配置した触媒ドットにプラズマCVD合成し、400nm周期に配列した垂直配向孤立CNTを形成し、低結晶性のCNTではあるが、1.4 μ mより短波長を透過するハイパスフィルタとして機能させた。Nikolaenkoらは、CNTを混合した薄膜を加工し、メタマテリアル電極構造のSRR(スプリットリングレゾネータ)を形成した。透過率を測定し、CNT固有の現象であるエキシトン-プラズモンカップリングにより光学特性を説明した(文献)。報告にも指摘されるように、CNTのナノサイズかつ異方性を有する特異な構造にもたらされる次元性、非線形光学特性は、新機能を発現するメタマテリアルの構成要素として非常に有望である。

研究代表者は、基板成長CNT構造体(CNTフォレスト)に対し、フォトリソグラフィーを活用した電極上CNT選択成長技術を有し、CNTフォレスト構造成長制御技術と結晶構造評価技術を開発した。CNTフォレストの結晶構造(層数、d002面間隔、垂直配向性)について何%含まれるかの統計情報が得られる新規構造解析法を提案した。また、水添加CVD法で500の低温でのCNT成長機構と水添加量を明らかにし、汎用性の高い熱CVD法としては非常に低温である500以下の温度で、ガラス基板上に高密度垂直配向CNTを成長させることに成功した。研究代表者は、触媒薄膜(Fe)と触媒担持層(AlN)を、高圧力マグネトロンスパッタ法により交互に多層積層させた新規の多段積層触媒薄膜を考案し、アセチレン原料ガスを用いた熱CVDにより、高密度高配向CNTが、触媒担

持層の表裏両面に成長した新規の多段積層カーボンナノチューブの形成に成功した(2009年池谷科学技術財団助成研究「多段カーボンナノチューブ自立構造体の創製」)。

上記、電極上CNTフォレストパターン化技術、断面XRD法によるCNTフォレスト結晶構造解析技術、CNTフォレスト自己形成技術をシーズ技術とし、CNTフォレスト構造体による光学応答メタマテリアルを実証する本提案の発案に至った。

2. 研究の目的

CNTフォレストをメタ原子とするメタマテリアル構成要素を構造制御する。フォトリソグラフィーにより4 μ m配線パターン加工したCNTフォレスト構造体の光学応答について、配線加工パターンサイズおよび、CNT結晶構造(層数・d002面間距離・配向性)の透過光スペクトル波形との対応関係、光学応答機構を明らかにする。

積層多段触媒による多段カーボンナノチューブの成長機構を明らかにし、波長長さ以下のCNT多段CNT積層構造を実現する。密度制御されたコロイダルシリカ球助触媒と鉄薄膜界面におけるCNT成長機構を明らかにし、CNTを揃った直径で規則正しく配列成長させる。自己形成CNTフォレスト(多段積層CNT、湾曲成長CNTフォレスト)による光学応答機構を明らかにする。

3. 研究の方法

メタマテリアルにおけるメタ原子となるCNTフォレスト構造体であるSSR電極構造を、フォトリソグラフィーによるトップダウンプロセス、および、ボトムアップ自己形成プロセスにより形成する。断面XRD測定法によりCNT結晶構造を解明し、その光学応答と内部結晶構造の対応関係および光学応答機構を明らかにする。CNTフォレスト構造体自己形成法により、可視光波長以下のSSR構造体を構築し、可視光応答するCNTフォレストメタマテリアルを実証する。

4. 研究成果

(1)CNTフォレスト構造制御と光学特性：
[学会発表]

CNTフォレスト構造体を電極配線構造とする電磁場応答メタマテリアルを目標として、CNTフォレストの高さが光波長程度となる初期成長の紫外可視赤外領域の光学応答を評価した[学会発表]。成長高さを1~4 μ mに合成時間の精密制御し調整した垂直配向CNTフォレスト(図1)の正反射率測定から、光吸収は薄膜と同様に、膜厚に対して指数関数減衰することがわかった。長さ2 μ mに揃え、密度と配向性を変えたCNTフォレスト(図2)の全反射、正反射、拡散反射、吸収係数スペクトルを図3に示す。高密度・高配向の試料1の反射率が低く、高密度・高配向の試料1の吸収係数が高い。4.5eVがCNT軸に平行方

向の *バンド間遷移、5.5eV が CNT 円周方向の プラズモン吸収(文献)に対応し、4.5eV / 5.5eV での吸収係数比は、SEM で評価した配向性(文献)とよく一致し、さらに図4で示すエリプソメトリ位相差スペクトルで現れた配向性による位相差の拡大と一致した。また、密度、高さ、配向性の異なる複数の CNT フォレスト試料の全反射スペクトル強度を評価し、CNT 円周方向の プラズモン吸収係数(5.5eV)強度を、SEM で求めた CNT 1本あたり体積で除した値が、SEM で評価した CNT 密度と比例関係にあることを見出し、簡便に CNT 密度を推定する方法として新しく提案した[学会発表]。

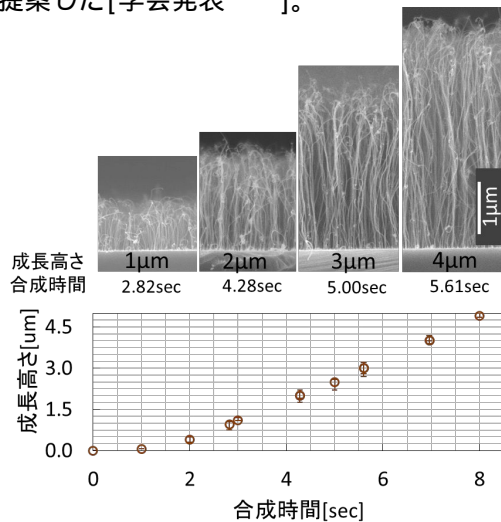


図1 合成時間を調整して成長高さを精密制御した CNT フォレストの断面 SEM 像[学会発表]

	試料1	試料2	試料3
平均高さ[μm]	2.1±0.2	1.9±0.2	2.1±0.4
平均直径[nm]	9.8±2.0	10.0±1.7	13.0±1.8
G/D比結晶性	1.15	1.14	1.09
本数密度[/cm ²]	1.8 × 10 ¹¹	1.2 × 10 ¹¹	0.5 × 10 ¹¹
配向性	高配向	配向	低配向

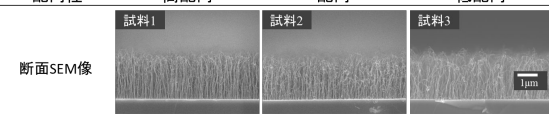


図2 高さを2 μmで揃え合成した構造の異なる CNT フォレスト[学会発表]

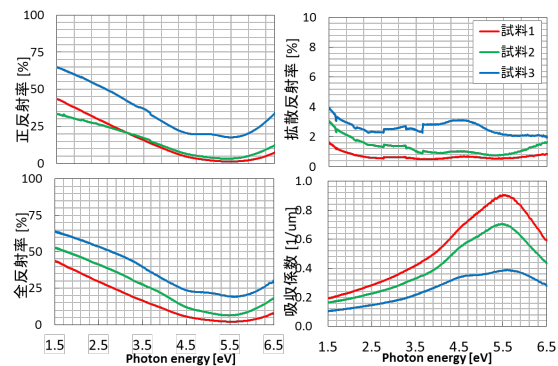


図3 高さ2 μmで揃えた構造の異なる CNT フォレストの全反射、正反射、拡散反射スペクトルと吸収係数スペクトル。[学会発表]

高さ1.9 μm、本数密度1.4 × 10¹¹/cm²、直径約7.1nm、G/D比1.4の多層CNTフォレストの偏光FTIR(図5)で、入射光の電界成分がCNT軸と平行に近づくと吸収が増加し、CNTフォレストの異方性吸収を確かめた。[学会発表]

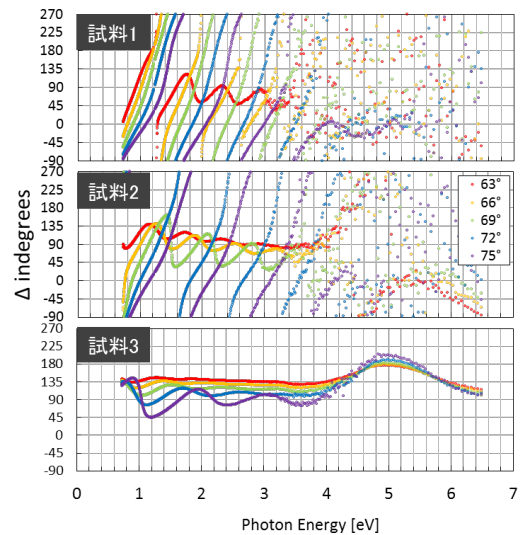


図4 エリプソメトリ測定によるパラメータ(位相差)スペクトル[学会発表]

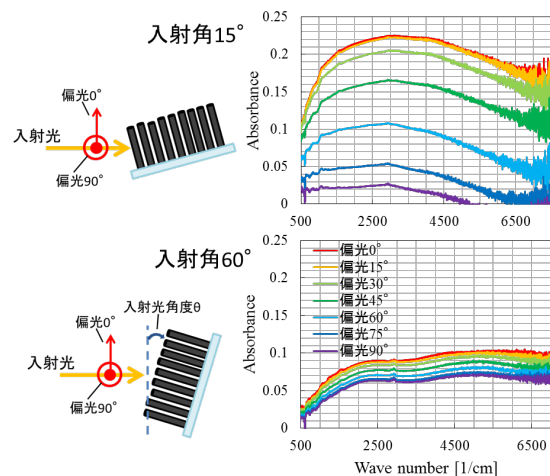


図5 偏光FTIRスペクトルの入射角依存[学会発表]

(2) カーボンナノチューブフォレストのテラヘルツ電磁場吸収特性：[学会発表]

CNT フォレストの合成温度(480~690)を変え、高さ、CNT本数密度、配向性の内部構造の異なる試料を作製し、テラヘルツ電磁波透過評価を行った。テラヘルツ電磁場透過測定は大阪大学レーザー研執行・中嶋研究室高野恵介先生、中嶋誠先生に測定評価頂いた。CNTフォレスト高さが高いほど、テラヘルツ波透過率が低下した。多重反射を仮定しない場合の透過率を再現する複素屈折率を図6に示す。CNT本数密度が高い条件において、電気伝導度の上昇[文献]により複素屈折率は1 THz以下の低周波で上昇したと結論した。

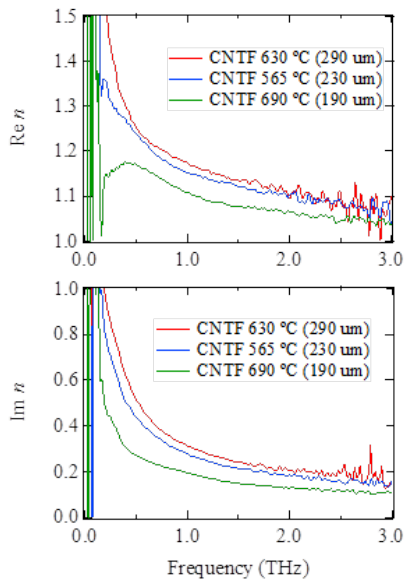


図6 CNT フォレストの複素屈折率周波数スペクトル[学会発表]

(3) 積層触媒による高密度CNTフォレスト形成：[雑誌論文]

CNTフォレストの高密度成長を目的に、高密度微粒子触媒形成の研究を行った。従来報告のあるAl/Fe積層触媒上に2nm以下のNi層を積層させる事で、熱CVD加熱時におけるFe触媒微粒子の凝集と粗大化を抑制し(図1触媒微粒子TEM像)従来Fe/Al触媒におけるCNT成長密度($1.5 \times 10^{11}/\text{cm}^2$)を、 $2.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ に高密度化した[雑誌論文]。アニールした触媒薄膜のEDS解析により、Alバッファ層を用いた場合の微粒子密度は、Fe/Ni EDS強度と明らかな正相関があり、Ni層の存在はアニール後のFe微粒子密度維持に寄与した。アニール過程の微粒子解析により、Fe微粒子触媒のアニール形成過程で、Fe触媒密度の上昇はNiの減少と同時に起き、Al/Fe積層触媒に追加したNiオーバーコーティング層が、Fe微粒子の凝集を抑制し、結果として高密度均一直径のCNTの成長につながったと結論した。[雑誌論文]

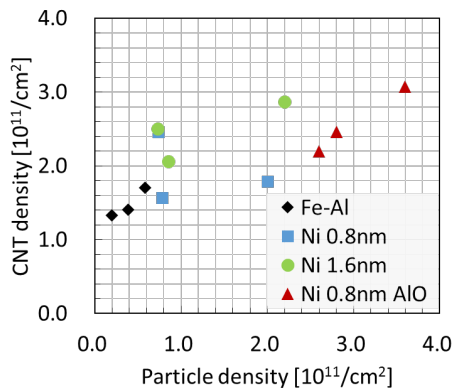


図7. SEM像解析により得られた、異なる触媒基板上に形成された微粒子密度と合成されたCNT密度の散布プロット。[雑誌論文]

アニール後、従来のFe/Al積層触媒(微粒子サイズ12~24nm)と比較し、Ni/Fe/Al積層触媒では、微粒子サイズが4~14nmと小さく、微粒子の凝集が抑制されている事が明らかとなった。TEM-EDSによる詳細な元素分析を行った結果、アニール過程においてEDS強度比Ni/Fe=0.5の微粒子が形成されることが明らかとなり、NiFe合金が形成されたと考えた。CNT合成の昇温過程での触媒凝集抑制はNiFe微粒子形成と同時に起きており、NiFe合金微粒子の形成が、触媒微粒子を抑制する要因であることが強く示唆された。[学会発表]

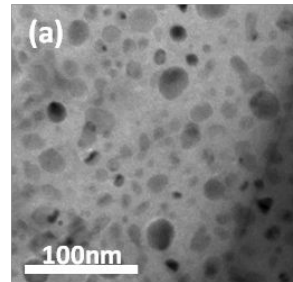


図8 60分間真空中加熱(アニーリング)したAl/Fe/Ni触媒のTEM画像。Al/Fe/Ni膜厚比=3/2/1.6nm。[学会発表]

(5) 高密度触媒微粒子を目指した触媒堆積過程のコンダクタンスその場測定：[雑誌論文]

触媒微粒子が基板上に形成する過程を詳細に調べるため、間欠スパッタリング中の堆積休止時間に薄膜のコンダクタンス(図8)を評価する方法を開発した。熱酸化Si基板上Niの堆積条件において、75秒間の堆積においてコンダクタンスが急激に増加し、島状から連続膜に変化するパーコレーション過程を測定できた。1nm程度の極薄膜や触媒微粒子の堆積過程をその場評価する手法として有効である。[雑誌論文]

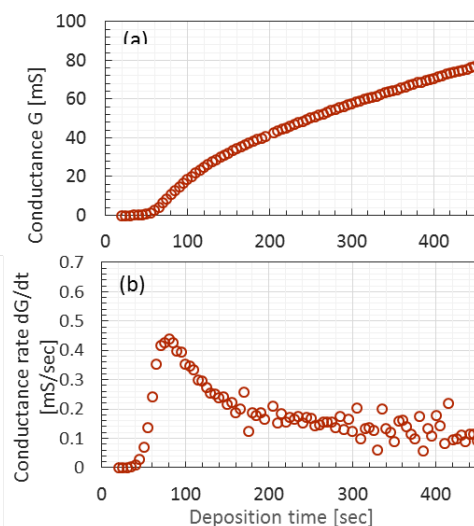


図9 間欠スパッタリングによるNi薄膜堆積中の薄膜コンダクタンスと変化率の時間依存性[雑誌論文、学会発表]

(6) CNT フォレスト構造体自己形成法
異方性光学特性を持つカーボンナノチューブ構造体を自己形成する手法を研究した。

間欠スパッタリングで堆積した Ni 薄膜を触媒に用いて CNT を合成すると、触媒微粒子が島状から連続膜となる膜厚(図10)75秒において、カーボンフィルムが低密度CNTフォレストで支えられた霜柱状のCNTフォレストを形成することを見出した[学会発表]。霜柱状CNTフォレストの正反射率(図10)には、5.5eV にプラズモン吸収、フォレストの高さと対応した光学干渉を見出した。[学会発表]

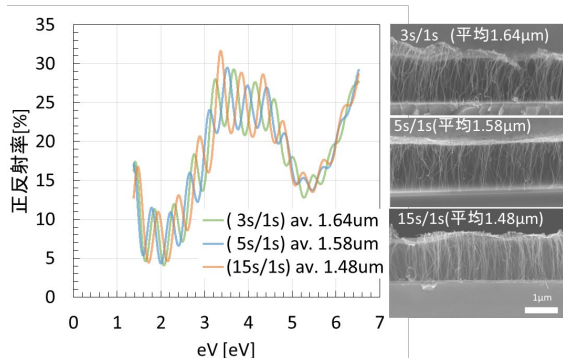


図10 霜柱状カーボンナノチューブの正反射率[学会発表]と断面SEM像[学会発表]

ウェーピング形状をもつ単層カーボンナノチューブフォレストを作製した。AlO/Fe (=30/0.5nm厚)積層触媒上に、アセチレン原料ガス、合成温度730 10分間の合成で、190 μm高さの単層CNTフォレストが形成された。ここでは、合成前に水素雰囲気中で加熱処理することで、微粒子サイズ分布を増大させ、波状に湾曲した単層カーボンナノチューブを合成することが出来た[学会発表](図11(a))。ウェーピング構造により、広い入射角度に高い吸収率を持つことが期待できる図11(b)に、このCNTフォレストの正反射スペクトルを示す。紫外から可視領域にわたり、0.5%以下の低い反射率が得られた[学会発表]。

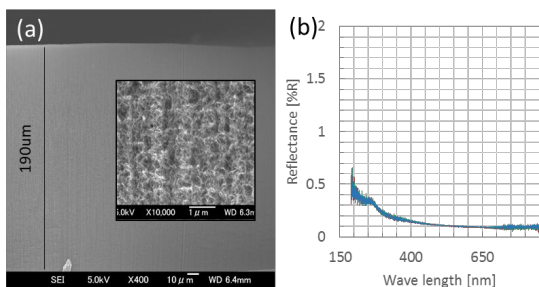


図2 (a) 波打ったウェーピング形状に成長した単層カーボンナノチューブフォレストの断面SEM像と(b)反射率スペクトル[学会発表]

<引用文献>

齊藤理一郎・篠原久典「カーボンナノチューブの基礎と応用」培風館(2004)
Butt *et al.* *APL* 97(2010)163102.

A. E. Nikolaenko *et al.*, *PRL*104 (2010) 153902.

H. Furuta *et al.*, *APEX* 3 (2010) 105101.

H. Furuta *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 8(2010)336-339.

Y. Murakami *et al.*, *Carbon* 43(13) (2005) 2664.

M. J. Paul *et al.*, *APL*. 101, 111107 (2012)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4件)

Y. Kusumoto, H. Furuta, K. Sekiya, H. Koji, and A. Hatta, “Electrical conductance behavior of thin Ni catalyst films during intermittent direct current magnetron sputtering”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 査読有, 32(3) (2014). 031502-1.
doi:10.1116/1.4867459

H. Koji, H. Furuta, K. Sekiya, N. Nitta and T. Harigai, A. Hatta, “Increased CNT growth density with an additional thin Ni layer on the Fe/Al catalyst film”, *Dia. Rel. Mat.* 査読有, 36(2013)1-7.
doi: 10.1016/j.diamond.2013.02.002

H. Furuta, H. Koji, T. Komukai, and A. Hatta, “Long Lifetime Emission from Screen Printing Carbon Nanotubes over 45,000 Hours at 1.27 mA/cm² with 10% Duty Ratio”, *Dia. Rel. Mat.*, 査読有, 35(2013)29-35.
doi: 10.1016/j.diamond.2013.03.003

H. Koji, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta and A. Hatta, “Magnetron Sputtering Deposition of Additional Ni Thin Films on the Fe/Al Multi-layered Catalyst Film for the Growth Control of Carbon Nanotubes”, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, 37(4), (2012) 511-514.
doi: 10.14723/tmrsj.37.511

[学会発表](計 53件)

H. Furuta, K. Sekiya, A. Pander, J. Udorn, H. Koji, A. Hatta, K. Takano, M. Nakajima, “Optical and THz properties of carbon nanotube forests”, (2 Jul. 2015, Nagoya Univ., Nagoya).

A. Pander, H. Furuta, A. Hatta, “Optimization of the synthesis parameters of Carbon Nanotube (CNT forest using the Taguchi Method”, *FNTG48*, (22 Feb. 2015, Tokyo, Univ. Tokyo).

H. Furuta, “Magnetron sputtering deposition of catalyst nano-particles for the growth

control of carbon nanotubes”, H. Furuta, IUMRS-ICA2014, (28 Aug. 2014, Fukuoka Univ., Fukuoka). 招待講演

西森俊作, 楠本雄司, 古田寛, 八田章光, 極薄触媒を用いたナノカーボンの合成, 2014年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会(2014.07.26, 島根大学松江キャンパス、島根県松江市)

H. Furuta, “Magneton sputtering deposition of catalysts for the growth control of carbon nanotubes”, ICRP-8/SPP-31, (Feb. 6, 2014, Fukuoka Convention Center, Fukuoka) 招待講演

H. Furuta, Y. Kusumoto, K. Sekiya, and A. Hatta, “In-situ observation of catalyst formation during sputtering deposition utilizing conductance measurement”, 23rd Annual Meeting of MRS-J 2013, (Dec. 11, 2013, Yokohama Port Opening Plaza, Yokohama).

K. Sekiya, H. Koji, H. Furuta, and A. Hatta, “Optical Properties of Carbon Nanotube Forests with Various Growth Structures”, AVS 60th International Symp. & Exhibit. (AVS60), (Oct. 27 – Nov. 1, 2013, Long Beach, California, USA)

H. Koji, K. Sekiya, N. Nitta, H. Furuta, and A. Hatta, “Size control of catalyst particles utilizing Ni thin over coating layer on various catalyst films for the growth control of CNTs”, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2013 (DCM2013) (Sept. 2-5, Riva del Garda, Italy)

Y. Kusumoto, K. Sekiya, H. Koji, H. Furuta, and A. Hatta, “Frost column like CNTs grown by thin Ni catalyst film”, The 45th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (Aug. 5-7. 2013, Osaka)

H. Furuta, K. Sekiya, K. Takano, M. Hangyo, and A. Hatta, “Optical properties of vertically aligned CNT forests formed at various growth temperature”, The 45th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (Aug. 5-7. 2013, Osaka)

古田寛「カーボンナノチューブ成長制御と評価」CVD研究会(大阪府立大中之島サテライト 2012.12) 招待講演

H. Koji, K. Sekiya, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta, and A. Hatta, “Growth of high-density, long-length, and uniform CNTs by an additional thin Ni layer on the Fe/Al catalyst film”, Int. Conf. Dia. Carbon. Mat. 2012 (Sept. 3 2012. Granada, SPAIN)

H. Furuta and A. Hatta, “Crystal Structure Analysis of MWNT Forests”, the 43th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (Sept. 5-9, 2012, Tohoku Univ., Sendai, JAPAN)

H. Furuta, H. Koji, K. Sekiya, A. Hatta,

“High-density, Short-height Carbon Nanotube Forests: Approach to Optical Metamaterial”, Japan Korea Metamaterial Forum (Jun. 2012. Tsukuba, JAPAN)

H. Furuta, H. Koji, T. Harigai, A. Hatta: “Stacked Self-standing Carbon Nanotube Forest Films utilizing Periodical Multi-layered (Fe/AlN)_n Films”, Nanotech conference & Expo, Techconnect WORLD 2012 (Jun. 21 2012. Santa Clara, CA, USA)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

Nanofabrication for the future

<http://hiroshifuruta.wordpress.com>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古田 寛 (FURUTA Hiroshi)

高知工科大学・システム工学群・准教授

研究者番号：10389207