

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：	特定領域研究
研究期間：	2006 ～ 2009
課題番号：	18063011
研究課題名（和文）	低次元カーボン系チャネルエンジニアリング
研究課題名（英文）	Channel Structure Engineering using low-dimensional carbon nano-materials
研究代表者	
	堀 勝 (HORI MASARU)
	名古屋大学・大学院工学研究科・教授
	研究者番号：80242824

研究成果の概要（和文）：

カーボンナノウォールは、基板に対して垂直成長した積層グラフェンシートで構成されたカーボンナノ材料の一種であり、その特徴的な形状と、優れた電気的特性から次世代のデバイス材料としてその応用が期待されている。本研究では、カーボンナノウォールの結晶構造、配向性および電気的特性を制御するために、プラズマ化学気相堆積法によるカーボンナノウォール成における成長機構を解明し、カーボンナノウォールの制御合成技術確立した。精密なプラズマ気相計測と制御に基づいた制御合成技術により、ラジカルやイオンの個別制御が可能となる。また活性種の組成だけではなく、イオンのエネルギーとフラックスが、カーボンナノウォール成長や形態の決定要因であることと、カーボンナノウォール成長に最適なラジカル、イオンの照射条件を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Carbon nanowalls (CNWs), consisting of graphene sheets vertically-standing on substrates, are one of promising carbon nanomaterials. The future functional devices are expected to be realized using the CNWs, because of their unique morphologies and excellent electrical properties deriving from graphene structures. In this study, we have developed controlled synthesis techniques of CNWs realizing controls of their morphologies, growth orientations and electrical properties. Such the control techniques of CNWs growth are based on plasma nanoscience, including precise monitoring and independent control of reactive species, such as radicals and ions. Not only their composition ratios but also energies and fluxes of ions are essential factors of the CNWs growth.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	51,700,000	0	51,700,000
2007 年度	50,700,000	0	50,700,000
2008 年度	42,200,000	0	42,200,000
2009 年度	30,000,000	0	30,000,000
年度			
総計	174,600,000	0	174,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：自己組織化、カーボンナノ構造体、グラフェンシート、半導体物性、プラズマプロセス

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブやグラフェンなど、カーボンナノ材料が次世代デバイス材料として注目されている。我々は、基板に対して垂直成長した積層グラフェンシートから成るカーボンナノウォールに着目した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、次世代カーボンチャンネルデバイスの実現に資する、カーボンナノウォールの制御合成技術の確立である。より具体的には、カーボンナノウォールの結晶構造および電気的特性の制御技術を確立することである。

3. 研究の方法

ラジカル制御型化学気相堆積装置を新規開発し、カーボンナノウォール成長過程におけるラジカルやイオンの役割を解明し、それらがカーボンナノウォールの結晶構造や電気的特性に及ぼす影響を明らかにする。

4. 研究成果

本研究では、CNWs 成長中のプラズマ気相診断（ラジカルおよびイオンの絶対密度計測）と、ラジカルおよびイオンの密度とエネルギーの制御により、CNWs の形態と電気的特性を制御することに成功した。具体的には、2つのラジカル源を有し、 CF_x ラジカルとHラジカルを個別に生成、制御できるラジカル注入型プラズマ励起化学気相堆積（RI-PECVD）装置（図1）や、 CF_x およびHラジカルとArイオンを独立に生成、制御できるマルチビーム装置（図2）を構築した。

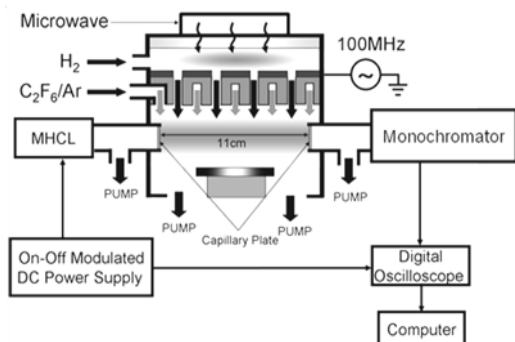


図1 ラジカル注入型プラズマ励起化学気相堆積（RI-PECVD）装置の構造模式図

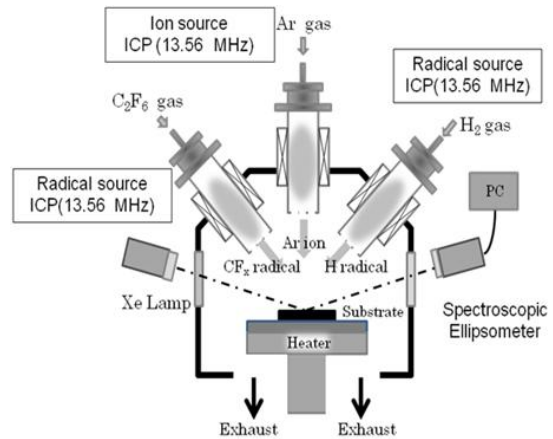


図2 CF_x およびHラジカルとArイオンを独立照射可能なマルチビーム装置の構造模式図

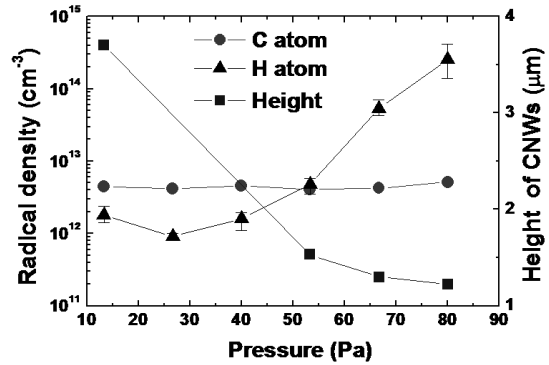


図3 CF_x およびHラジカルの密度と、成長したカーボンナノウォールの高さの成長圧力（全圧）依存性

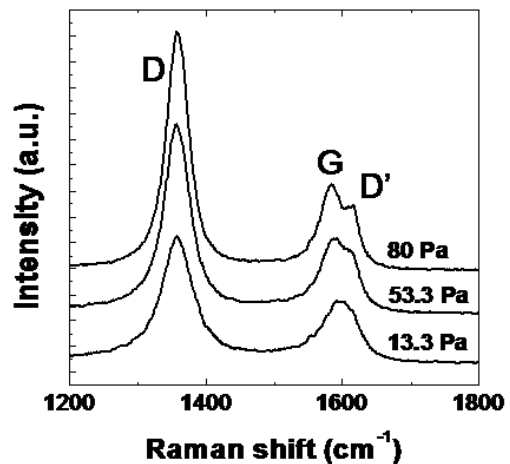


図4 異なる成長圧力（全圧）で成長したカーボンナノウォールにおけるラマンスペクトル

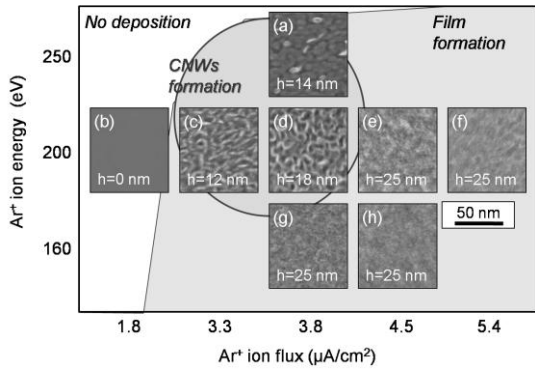


図5 異なる Ar イオンエネルギーおよびフラックスで成長したカーボンナノウォールの表面 SEM 像

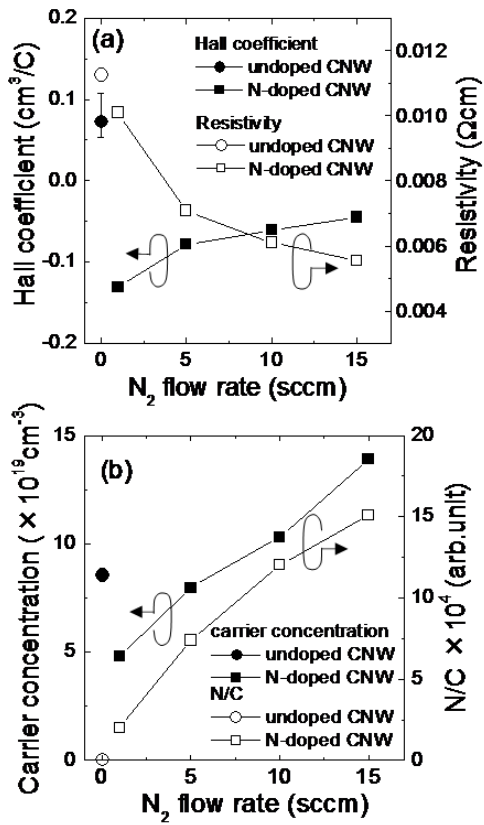


図6 N₂ ガス添加雰囲気中で成長したカーボンナノウォールにおけるホール係数、抵抗率、キャリア濃度および窒素(N)/炭素(C)元素組成比のN₂流量依存性

(図2)を開発し、CNWs成長における個々のラジカル・イオンの役割や、初期成長過程を明らかにした。例えば、C₂F₆/H₂/Ar混合ガスプラズマを用いたCNWs成長プロセスの場合、

フルオロカーボン(CF_x:x=1-3)ラジカルに対する水素(H)ラジカルの密度比(H/CF_x)が大きいほど、CNWsの結晶性が高くなる(図3および図4)。これは、吸着したCF_xラジカルからのフッ素(F)の引き抜きを、Hラジカルが促進するためである。一方、CF_xおよびHラジカルの密度がそれぞれ~10¹¹ cm⁻³および4x10¹¹ cm⁻³の場合、試料表面に照射されるArイオンのエネルギーが200 eV程度の場合のみCNWsが成長する。ナノグラフェンの核発生には一定以上のエネルギーを有するArイオン照射が必須である一方、エネルギーが高過ぎるArイオンはカーボン膜のエッチングを起こすためである。またArイオンのフラックスが大きいほどCNWsの成長速度は大きくなるが、4.5 μA/cm²以上ではCF_xの堆積速度がグラフェンシートの成長速度よりも大きくなり、CNWsには成らなかった(図5)。このように、ラジカルの組成比だけでなく、Arイオンのフラックスとエネルギーをも精密制御することで、CNWsの成長制御が可能となる。加えて、成長中の基板バイアス効果による配向性の制御や、成長雰囲気へN₂ガス添加による電気伝導特性の制御も可能である。通常、CNWsはp型の電気伝導特性を示すが、成長プラズマ中にN₂ガスを添加すると、n型の伝導特性を持つCNWsが形成できる。

一方、放射光X線を用いた構造解析のより、カーボンナノウォールが、高い結晶性を有する積層グラフェンシートで構成されている一方、膜中に含まれるCF_x結合や欠陥に起因して、K点付近のエネルギーバンド構造がグラフェンとは異なることが示唆された(図7および図8)。

以上のように、CNWs成長中のプラズマ相診断とその制御、すなわちプラズマナノ科学に基づいた合成制御により、カーボンナノウォールによる新機能デバイスの実現が期待される。

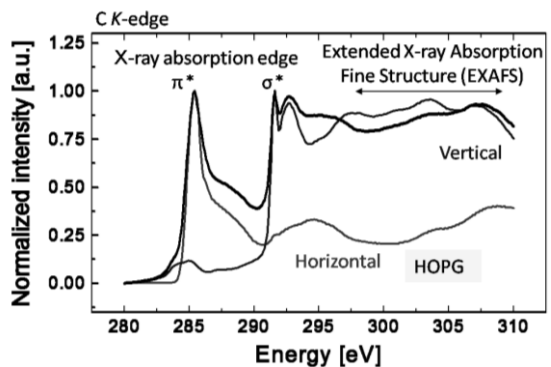


図7 RI-PECVD装置で成長したカーボンナノウォールのX線吸収分光スペクトル

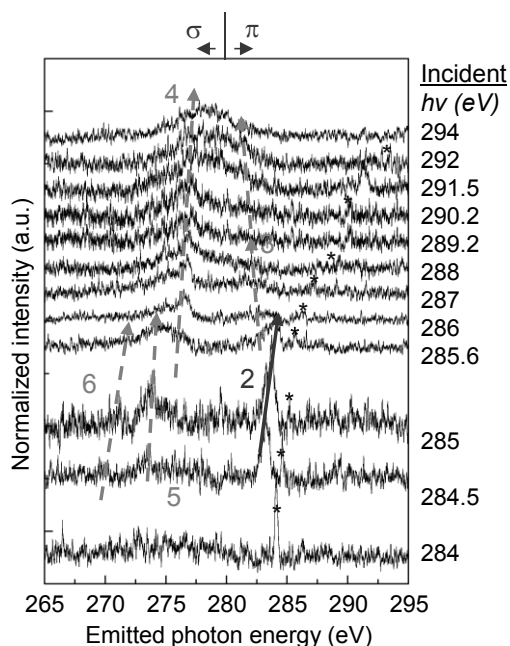


図 8 RI-PECVD 装置で成長したカーボンナノウォールにおける軟 X 線発光分光スペクトル

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 13 件)

1. W. Takeuchi, K. Takeda, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, H. Kano, S. Kimura, O. Sakata, H. Tajiri, M. Hori, Monolithic self-sustaining nanographene sheet grown using plasma-enhanced chemical vapor deposition, Physical Status Solidi A, 査読有, Vol. 207, 2010, pp. 139-143.
2. S. Kondo, H. Kondo, M. Hiramatsu, M. Sekine, M. Hori, Critical Factors for Nucleation and Vertical Growth of Two Dimensional Nano-Graphene Sheets Employing a Novel Ar⁺ Beam with Hydrogen and Fluorocarbon Radical Injection, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 3, 2010, pp. 045102-1-3.
3. 平松美根男, 堀勝, プラズマ CVD 法を用いたカーボンナノウォールの形成, 表面科学, 査読有, Vol.31, 2010, pp. 144-149.
4. S. Kondo, S. Kawai, W. Takeuchi, K. Yamakawa, S. Den, H. Kano, M. Hiramatsu, M. Hori, Initial growth process of carbon nanowalls synthesized by radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 106, 2009, pp.094302-1-6.
5. W. Takeuchi, M. Ura, M. Hiramatsu, Y.

- Tokuda, H. Kano, M. Hori, Highly Reliable Growth Process of Carbon Nanowalls using Radical Injection Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Journal of Vacuum Science & Technology B, 査読有, Vol.26, 2008, pp. 1294~1300.
6. T. Mori, M. Hiramatsu, K. Yamakawa, K. Takeda, M. Hori, Fabrication of Carbon Nanowalls using Electron Beam Excited Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, Diamond & Related Materials, 査読有, Vol. 17, 2008, pp. 1513~1517.
7. 堀勝, 半導体特性を持つカーボンナノウォールの合成及びその電気伝導特性の制御に世界で初めて成功, 科研費NEWS, 査読無, Vol.2, 2008, p.7.
8. 堀勝, グラファイト (黒鉛) から半導体を創る—カーボンナノウォールの電気伝導制御に成功—, 名大トピックス, 査読無, Vol.182, 2008, pp.12~13.
9. M. Hiramatsu, T. Deguchi, H. Nagao, and M. Hori, Area-Selective Growth of Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films Using Microwave Plasma-Enhanced CVD, Diamond & Related Materials, 査読有, Vol.16, 2007, pp. 1126-1130.
10. M. Hiramatsu, T. Deguchi, H. Nagao, M. Hori, Aligned Growth of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotube Films by Control of Catalyst Preparation, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 46, No. 13, 2007, pp. L303-L306.
11. M. Hiramatsu, M. Hori, Fabrication of Carbon Nanowalls Using Novel Plasma Processing, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 45, 2006, pp.5522-5527.
12. 平松美根男, 堀勝, プラズマ化学気相堆積法を用いたカーボンナノウォールの作製, 真空, 査読有, Vol. 49, 2006, pp.368-372.
13. M. Hori, M. Hiramatsu, Carbon Nanowalls Formation by Radical Controlled Plasma Process, Advanced in Science and Technology, 査読有, Vol.48, 2006, pp.119-126.

[学会発表] (計 142 件)

1. M. Hori (Invited), Controlled synthesis of carbon nanowalls based on plasma nanoscience, The 3rd International Leader Workshop on Plasma Nanoscience and Nanotechnology, 2010

- 年3月23日, LINDFIELD NSW 2070 AUSTRALIA (オーストラリア).
2. M. Hori (Invited), Fundamental Research on Plasma Nanoprocessing, 2nd International Symposium on Advance Plasma Science and its Application (ISPlasma2010), 2010年3月7-10日, 名城大学 (愛知県).
 3. M. Hori, M. Sekine, H. Toyoda (Invited), Plasma innovation towards next generation Green Technology, The 10th International Workshop of Advanced Plasma Processing and Diagnostics Joint Workshop, 2010年1月8-10日, 長崎大学 (長崎県).
 4. 堀 勝, 竹内和歌奈, 近藤博基, 平松美根男 (招待講演), 先進プラズマプロセスによるグラフェンマテリアルの開発, 平成21年度日本真空協会12月研究例会, 2009年12月17日, 名古屋大学 (愛知県).
 5. M. Hori (Invited), Next Generation Plasma Nano Processing by Integrated Radical Control, International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2009), 2009年9月20-25日, BEXCO Convention Center (韓国).
 6. M. Hiramatsu, M. Hori (Invited), Self-organized growth of monolithic carbon nano-graphene sheets and controlling of their semiconductor like behavior, IUVESTA (International Union for Vacuum Science, Technique and Applications) Workshop (Surface Engineering & Thin Film Divisions), 2009年9月17日, Novotel Ambassador Busan (韓国).
 7. M. Hori (Invited), Plasma processes for flexible electronics, Summer International Graduate School, 2009年7月2日, Sungkyunkwan University (韓国).
 8. 竹内和歌奈, 堀勝, 木村滋, 坂田修身, 田尻寛男, 竹田圭吾, 高島成剛 (招待講演), 新規カーボンナノ構造体カーボンナノウォールと種々の基板界面の構造解析, 重点ナノテクノロジー支援課題研究成果報告会, 2009年3月12日, SPring-8 放射光普及棟大講堂 (兵庫県).
 9. 堀勝, 竹田圭吾, 竹内和歌奈, 近藤真悟, 柏原雅好, 三国裕之, 下枝弘尚 (招待講演), 低次元カーボン系チャンネルエンジニアリング, 科学研究費補助金特定領域研究「シリコンナノエレクトロニクスの新展開」-ポストスケーリングテクノロジー-第5回全体会議, 2009年1月28-29日, 名古屋大学 (愛知県).
 10. 堀 勝 (招待講演), カーボンナノウォールのバイオテクノロジーへの応用, 第12回VBLシンポジウム「未来医療創成に向けたナノテクノロジー」, 2008年11月10-11日, 名古屋大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー (愛知県).
 11. M. Hori, W. Takeuchi, S. Kondo, M. Hiramatsu (Invited), On the Growth Mechanism of Carbon Nanowalls using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, 11th International Conference on Plasma Surface Engineering, 2008年9月15-19日, Kongresshaus(Congress Center) (ドイツ).
 12. M. Hori, W. Takeuchi, M. Hiramatsu, Y. Tokuda, H. Kano (Invited), Control of Structure of Carbon Nanowalls Synthesized by Fluorocarbon Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, ICPP2008 Satellite Meeting on Plasma Physics and Advanced Applications in ASO, 2008年9月12-14日, 阿蘇憩いの村 (熊本県).
 13. 堀 勝, 平松美根男 (招待講演), 垂直成長グラフェンナノシートによる新機能デバイス, 2008年秋季 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月2-5日, 中部大学 (愛知県).
 14. W. Takeuchi (Invited), Control of the Structures and the Electrical Conduction of Carbon Nanowalls using Additional Gas, 先進プラズマナノ科学ワークショップ, 2008年5月8日, 名古屋大学 (愛知県).
 15. M. Hiramatsu, M. Hori (Invited), Carbon Nano Material Processing on the Basis of Plasma Nano Science, BK21 International Symposium on Prospects for Physics and Chemistry in the Next Decade, 2008年2月18-19日, Natural Science Campus, Sungkyunkwan University (韓国).
 16. M. Hori and M. Hiramatsu (Invited), Plasma Nano-Processing for Fabrication of New Functional Graphene Sheet Nano-Devices, 5th International Conference on Advanced Materials and Devices, 2007年12月12-14日 Ramada Plaza Jeju Hotel (韓国).
 17. M. Hori (invited), Synthesis of Carbon Nanowalls and Challenge for New Functional Devices, 2007年10月2-5日,

Double Tree Crystal City-National Airport (米国).

18. M. Hori (Invited), Micro and Nano-Fabrication Processing on the Basis of Plasma Science, The 9th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP 2007), 2007年6月6-8日, Kanazawa Kokusai Hotel (神奈川県).
19. M. Hiramatsu and M. Hori (Invited), Fabrication of carbon nanowalls by radical controlled plasma process, International Conference on Experimental Condensed Matter Physics (Advanced Nano Materials 2007), 2007年1月8-10, Indian Institute of Technology Bombay (インド).
20. M. Hori and M. Hiramatsu (invited), Nanofabrication Using Carbon Nanowalls and Challenge for New Functional Devices, 2006 International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2006), 2006年10月24-27日, Kamakura Prince Hotel (神奈川県).
(その他一般講演 122 件)

[図書] (計 1 件)

1. 堀 勝、平松 美根男, (株) エヌ・ティイー・エス, 4 編 6 章カーボンナノウォールの開発と応用技術, 2007 年, pp.

802-808.

[その他]

ホームページ等

<http://www.nuee.nagoya-u.ac.jp/labs/horilab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀 勝 (HORI MASARU)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80242824

(2) 研究分担者

高島 成剛 (TAKASHIMA SEIGO)

名古屋大学・大学院工学研究科・研究員

研究者番号: 80397471

(H18-H19)

(3) 連携研究者

竹田 圭吾 (TAKEDA KEIGO)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 00377863

(H20-H21)

竹内 和歌奈 (TAKEUCHI WAKANA)

名古屋大学・大学院工学研究科・研究員

研究者番号: 90569386

(H21)