

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19740339

研究課題名（和文）

化学活性種の高精度供給による単層カーボンナノチューブの金属/半導体特性選択成長

研究課題名（英文） Selective growth of metallic/semiconducting single-walled carbon nanotubes by precise supply control of chemically active species

研究代表者

須田 善行（氏名英字）Yoshiyuki SUDA

豊橋技術科学大学・工学部・准教授

研究者番号：70301942

研究成果の概要：

(1) カーボンナノチューブ(CNT)の原料ガスである CH₄ に CO₂ ガスを添加したところ、多層 CNT の層数・内径・外径が増加した。また、CO₂ 添加により単層 CNT の直径分布を太い方へ変化できた。(2) CNT 成長領域から 60 cm 程度の距離にプラズマを発生させることで、Si 基板上に堆積した Al₂O₃/Fe/Al₂O₃ の 3 層構造触媒から欠陥のほとんどない高品質な単層 CNT が合成できた。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2007年度 | 2,600,000 | 0 | 2,600,000 |
| 2008年度 | 700,000 | 210,000 | 910,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 210,000 | 3,510,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ応用

1. 研究開始当初の背景

単層 CNT はグラフェンシートの巻く方向（カイラリティ）によって半導体もしくは金属のいずれかの特性を有するが、これを選択的に作り分ける方法は存在しない。ガスセンサ素子として単層 CNT を用いる場合は半導体特性のみが求められる。さらに単層 CNT を集積回路に組み込むには、電界効果トランジスタ素子として半導体特性が、配線材料として金属特性がそれぞれ求められる。上記要請に対し、単層 CNT のエレクトロニクス応用には金属/半導体特性の選択的成長法の確立が不可欠となっている。

2. 研究の目的

単層 CNT の金属/半導体特性を選択的に成長する手法を開発することを本研究の目的とし、既存の原料ガスとして CH₄ を用いた化学気相堆積（CVD）法を以下の二点において改良し、その効果を調査した。（1）弱い酸化作用を持つ CO₂ ガスを CH₄ ガスに添加しその影響を調べた。（2）CH₄ をプラズマ化し、プラズマ中で発生する化学活性種が CNT 生成に与える影響を調査した。CH₄ プラズマ中で発生する CH_x 粒子や CO₂ 分子は CNT をエッチングする作用があることが知られており、こ

これらの供給を最適化することで、単層 CNT の直径ひいては金属/半導体特性の制御に繋がるのではないかと考え、研究を進めた。

3. 研究の方法

CNT成長には熱CVD 装置を用いた。石英反応管は内径62 mm, 全長1000 mmである。ガス導入時は、マスフローコントローラにて流量を精密に制御した。プラズマ電極は、直径3 mm のSUS 棒を外径12 mm の円筒形接地電極で覆った構造をしており、ガス導入部付近にてDC プラズマを発生させた。CNT 生成部とDC プラズマ源は60 cm ほど離れており、プラズマによるダメージは生成するCNT には及ばない。触媒は粉末状のFe(Ni)MoMgO, もしくは酸化膜付きSi 基板上に形成した $Al_2O_3/Fe/Al_2O_3$ の三層サンドイッチ構造を用いた。成長したCNT は、走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM), ラマン分光装置にて分析した。また、反応管内のガスやプラズマ組成を四重極型質量分析器 (QMS) を用いて分析した。

4. 研究成果

NiMoMgO 触媒上に生成したCNT をTEMで分析したところ、CNT は3-4 層の多層CNT が多く、 CO_2 の添加により、層数・内径・外径の分布はそれぞれ増加方向にシフトしていることがわかった。CNT のラマン分光においては、単層CNT に特有のピークであるRadial Breathing Mode (RBM) が現れ、単層CNT の直径とそのピーク位置は相関があることが知られている。 CO_2 添加量の増加に応じて、高波数側に現れるピークからラマン強度の減少が始まっており、微量の CO_2 添加により直径の大きい方向に直径分布がシフトしたと考えられる。 CO_2 を導入することで、触媒の活性を失わせる効果があることが反応管内のQMS 分析から考察される。この効果は比表面積の大きな小粒径の触媒に強く現れると考えると、小粒径の触媒から生成する細い単層CNT が得られにくくなった結果を説明できる。

DC プラズマ支援熱CVD 実験では、 $Al_2O_3/Fe/Al_2O_3$ 触媒において強いプラズマ効果が見られた。温度800 °C, CH_4 ガス圧力133 Pa の条件において、プラズマを発生させた時のみCNT が成長した。CNT におけるラマン分光では、炭素原子の六員環ネットワークの格子振動に起因するG-band (1593 cm^{-1}), 結晶の欠陥に起因するD-band (1330 cm^{-1})の比(G/D) を取ることで結晶性を評価できる。 $Al_2O_3/Fe/Al_2O_3$ 触媒から成長したCNT のG/D は42 であり、FeMoMgO から成長したCNT の13 を大きく上回った。ラマンスペクトルからRBM ピークも観測されたことから、プラズマ支援により高く結晶性に優れた単層CNT を多数生成することに成功した。プラズマ発生による反応

管内部の気相の変化をQMS により分析したところ、 H_x , CH_x , C_2H_x , C_3H_x のピークが観測された。放電電圧の増加に従って、 H_x , C_2H_x , C_3H_x のピーク強度は徐々に増加した。プラズマ支援によりこれらの化学活性な粒子が触媒表面に供給され、高純度な単層CNT 生成に結びついたものと考えられる。

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 8 件)

(1) Yuichiro Shinohara, Yuji Hosokawa, Masashi Yokota, Hajime Shiki, Shinichiro Oke, Yoshiyuki Suda, (他6)

"Rearrangement of twisted carbon nanofibers by filamentary discharge treatment in N_2 gas"

Research Network: Application of Plasma Process (査読有), accepted

(2) Masashi Yokota, Yuichiro Shinohara, Takahiro Kawabata, Kotaro Takimoto, Yoshiyuki Suda, (他7)

"Splitting and flattening of helical carbon nanofibers by acid treatment"

The Journal of Nanoscience and Nanotechnology (査読有), accepted

(3) Yoshiyuki Suda, Atsushi Okita, Junichi Takayama, Akinori Oda, Hirotake Sugawara, Yosuke Sakai, (他2)

"Carbon Nanotube Growth in Alcohol Vapor Plasma"

Special issue: IEEE Transactions on Plasma Science Plasma-Based Surface Modification and Treatment Technologies (査読有), accepted

(4) Yuji Hosokawa, Yuichiro Shinohara, Masashi Yokota, Hajime Shiki, Yoshiyuki Suda, (他8)

"Filament discharge enhances field emission properties by making twisted carbon nanofibres stand up"

Journal of Physics D: Applied Physics (査読有), 41 (2008) 205418 (5 pages)

(5) Youhei Hizume, Atsushi Okita, Akinori Oda, Hirotake Sugawara, Yoshiyuki Suda and Yosuke Sakai

"Evaluation of ion and radical fluxes in

CH₄/H₂ plasma for CNT growth"
IEEJ Transactions on Fundamentals and
Materials (査読有), 128 (2008) 624-628

(6) Atsushi Okita, Yoshiyuki Suda, (他5)
"Plasma-enhanced chemical vapor
deposition of carbon nanotubes using
alcohol vapor"
Materials Research Society Proceedings(査
読有), 1057-II05-10 (2008) (7 pages)

(7) 須田善行, 細川雄治, 篠原雄一郎, 横
田真志, 志岐 肇, 桶真一郎, 滝川浩史,
(他6),
「フィラメント放電処理によるカーボンナ
ノツイストフィールドエミッタの特性向上」
電気学会プラズマ研究会資料(査読無),
PST-08-107

(8) 高山純一, 浅岡典央, 福田裕司, 菅原
広剛, 須田善行
「熱CVDにおける酸化ガスの導入がカーボン
ナノチューブ成長に及ぼす影響」
平成 20 年電気学会基礎・材料・共通部門大
会プロシーディングス(CD-ROM)(査読無),
X-4

[学会発表](計 20 件)

(1) M. Yokota, et al
"Acid Treatment of Carbon Nanocoil and Its
Microscopic Structure Observation"
IUMRS-ICA 2008, RP-27
Dec 9-13, 2008
Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan

(2) Y. Suda, et al
"Filamentary Discharge Treatment of
Carbon Nanotwist Field Emitter and Its
Field Emission Property"
IUMRS-ICA 2008, RP-14
Dec 9-13, 2008
Nagoya Congress Center, Nagoya, Japan

(3) J. Oh, et al
"Significant reduction in adsorption
energy of CO on platinum nanoparticles on
graphite"
The 55th AVS International Symposium,
SS-TuP9
Oct 19-24, 2008
Boston, MA, USA.

(4) Kouichiro Mizuno, et al
"Formation of winding surface of amorphous
fluorocarbon films composed by
perfluorooctane plasma-enhanced chemical

vapor deposition"
XIX ESCAMPIG
Jul 15-19, 2008
Conference Center of Granada, Granada,
Spain

(5) 須田善行, 他
「フィラメント放電処理により再配置した
カーボンナノツイストからの電界電子放出」
2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演
会, 1p-TA-17
09.3.30-4.2
筑波大学

(6) 横田真志, 他
「ゼオライト担持金属触媒を用いたカーボ
ンナノコイルの細線化」
2009 年春季第 56 回応用物理学関係連合講演
会, 2a-TA-1
09.3.30-4.2
筑波大学

(7) 浅岡典央, 他
「カーボンナノチューブを用いたガスセン
サの特性評価 金属電極の材質と形状の
影響」
平成 21 年電気学会全国大会, 3-169
09.3.17-19
北海道大学

(8) 高山純一, 他
「直流プラズマ支援熱化学気相堆積による
単層カーボンナノチューブ成長」
平成 21 年電気学会全国大会, 1-197
09.3.17-19
北海道大学

(9) 福田裕司, 他
「プラズマCVD法によるカーボンナノチュ
ーブ成長 - CNT 直径の触媒・支持材料膜厚依
存性 -」
平成 21 年電気学会全国大会, 1-196
09.3.17-19
北海道大学

(10) M. Yokota, et al
"Synthesis of Thin Carbon Nanocoils by
Fe-Sn Catalyst Supported on Zeolite"
第 36 回フラーレン・ナノチューブ総合シン
ポジウム, 3P-9
09.3.2-4
名城大学

(11) 須田善行, 他
「カーボンナノツイストフィールドエミッ
タのフィラメント放電処理」
PSS-2009/SPP-26, P3-17

09.2.2-4
名古屋大学豊田講堂・シンポジオン

(12) 須田善行
「熱プラズマによるカーボンナノ材料合成」
電気学会フォーラム
08.11.21
名古屋工業大学校友会館

(13) 浅岡典央, 他
「カーボンナノチューブを用いたガスセンサの特性評価　ガス濃度と印加電圧に対する依存性」
平成 20 年度電気・情報関係学会北海道支部
連合大会, No. 88
08.10.25-26
北海道東海大学

(14) 高山純一, 他
「熱CVDによるカーボンナノチューブ成長の
気相診断」
平成 20 年度電気・情報関係学会北海道支部
連合大会, No. 86
08.10.25-26
北海道東海大学

(15) 福田祐司, 他
「プラズマCVD法によるカーボンナノチューブ成長における前処理条件と触媒支持材料膜厚の影響」
平成 20 年度電気・情報関係学会北海道支部
連合大会, No. 87
08.10.25-26
北海道東海大学

(16) 岩崎陽介, 他
「Pt/HOPG における Pt 粒子の形態と電子状態」
第 102 回触媒討論会, 4E18
08.9.23-26
名古屋大学

(17) 横田真志, 他
「酸処理によるカーボンナノコイルの扁平化」
2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会,
5a-ZR-1
08.9.2-5
中部大学

(18) 篠原雄一郎, 他
「カーボンナノツイストフィールドエミッタのストリーマ放電による起毛処理」
2008 年秋季第 69 回応用物理学会学術講演会,
4p-ZS-14
08.9.2-5
中部大学

(19) M. Yokota, et al
「酸処理によるカーボンナノコイルの重量減少とその温度と時間による依存」
第 35 回記念フラレン・ナノチューブ総合
シンポジウム, 3P-25
08.8.27-29
東京工業大学

(20) Y. Shinohara, et al
「Co/Sn 触媒を使用した触媒 CVD によるヘリカルカーボンナノファイバの成長」
第 35 回記念フラレン・ナノチューブ総合
シンポジウム, 2P-44
08.8.27-29
東京工業大学

〔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〕

6. 研究組織
(1)研究代表者

須田 善行
豊橋技術科学大学工学部
准教授

(2)研究分担者

(3)連携研究者

菅原 広剛
北海道大学大学院情報科学研究科
准教授

高山 純一
北海道大学大学院情報科学研究科
修士課程