

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630136

研究課題名(和文) クローニングによるSiC上のジグザグ型カーボンナノチューブ・フォレストの長尺化

研究課題名(英文) Regrowth of carbon nanotubes from zigzag carbon nanotube forest on silicon carbide

研究代表者

川原田 洋 (Kawarada, Hiroshi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90161380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ジグザグ型にカイラリティのそろった、炭化ケイ素(SiC)基板上に成長させたカーボンナノチューブ(CNT)フォレストを基板として用いて、そのカイラリティを引き継ぐCNTフォレストを、CVDの手法を応用して無触媒で成長させた。その研究内容として、酸化亜鉛とカーボンを用いたSiC基板上に堆積し、この2層マスクが1600℃の高温でマスクの機能を果たし、選択成長を実現した。高温過酸化水素水処理により曲率の大きいCNTのキャップ部分を選択的に除去することに成功した。メタン・水素系ガス雰囲気において、900℃以上でCNTの再成長を確認した。今後、CNTフォレストのSiCオーミック電極応用などが期待される。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotube (CNT) forest was regrown by CVD method from densely packed CNT forest on Silicon carbide (SiC), which has zigzag chiralities. The patterning growth of base CNT forest on SiC was performed by ZnO/C double-layer mask. To obtain the CNT edges, we used hydrogen peroxide treatment. The regrowth of CNT forest was succeeded in CH₄/H₂ system at over 900 °C. This result is useful for the application of ohmic electrode of SiC power devices, where high current durability is required.

研究分野：電気電子工学

キーワード：カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

これまでに我々は、CVD法で5 mm以上の超長尺のカーボンナノチューブ(CNT)フォレストの合成に成功(G. Zhong, H. Kawarada et al., J. Phys. Chem. B 111 (2007) 1907.)した。また、1700°C真空中における熱処理により、SiC表面に形成されるCNTフォレストの合成(M. Kusunoki et al., Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2620.)を行った。SiC上のCNTは稠密に垂直配向しており、SiC基板に結合した状態で形成することから、SiCの電極として用いる応用が期待される。しかし、SiC上CNTフォレストは、そのカイラリティがジグザグ型にそろっているが、その成長機構から長さが1 μm以下と短い。

2. 研究の目的

電極応用に限らず、長さがそろった長尺なCNTフォレストの形成が望まれている。本研究では、ジグザグ型にカイラリティのそろったCNTフォレストを長尺で得るために、SiC上CNTフォレストのカイラリティを制御し、そのカイラリティを引き継ぐCNTフォレストを、クローニングの手法を応用して再成長・長尺化することを目的とした。

3. 研究の方法

方針を明確化するために、研究を以下のように区分し、実施した。

- ①SiC上CNTフォレストの選択成長
- ②CNT端部の開端技術
- ③CNTフォレストの無触媒での成長の検討

CNTフォレストの再成長では、CNTフォレストの元の部分と成長部分を比較する必要がある。このために、選択成長の技術を確立した。また、再成長のためのCNT端部を得るために、CNTフォレストを化学処理し、キャップ部分を選択的に除去する必要がある。実際の再成長には、水素・メタン系のガス組成、処理温度等の条件を変化させた。

4. 研究成果

①SiC上CNTフォレストの選択成長

SiC上CNTフォレストの選択成長はSiNxをマスクにする手法がすでに報告されている(M. Kusunoki et al., JJAP 42 (2003) L1486.)が、この方法ではマスクを除去する際にリン酸を使用し、CNTに損傷を与える恐れがある。マスクに求められる条件として、1)形成温度の1600°C程度に十分にたえること、2)使用後、容易に除去可能であることがあった。そこで、高融点材料で、容易に酸に溶解するZnOに着目した。ZnOは大気圧で1900°Cの融点を持ち、この目的に好適であると考えた。しかし、ZnO単独ではマスクの機能を果たせなかったことから、ZnOの上にさらに高融点であるカーボン膜堆積し、2層マスクとすることで問題を回避した。図1はZnO/Cマスクによる選択成長のモデルである。ZnO/Cのマスクを、成長させない部分に体積し、1600°C真空中で熱

処理し、マスク以外の部分にCNTフォレストが形成される。その後、塩酸によりマスクを除去した。塩酸はCNTに対してダメージが大きくないことがわかっている。

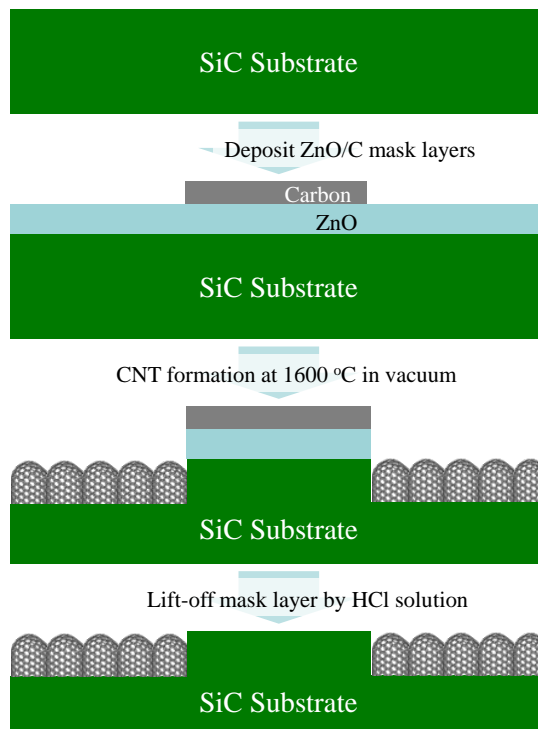


図1 ZnO/Cマスクによる選択成長モデル

図2は成長した部分の光学顕微鏡像と、マスク下(SiCのみ)、マスク外(CNTフォレスト)のラマン分光の結果を示している。ZnOの厚みを変化して比較を行い、厚さ300nm以上で、選択成長に成功した。CNTフォレストが形成した場合、1580 cm⁻¹近辺にGピークが大きく立ち上がると考えられるが、ZnO/Cマスク下では立ち上がっていないことから、選択成長に成功したと考えられる。

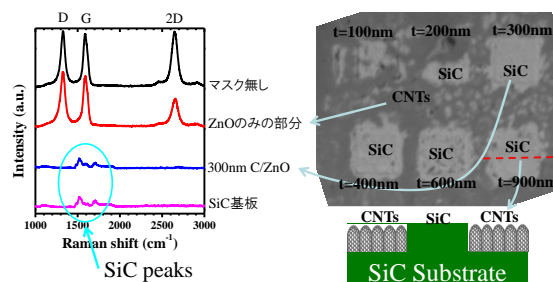


図2 マスクした部分の光学顕微鏡像(右)と、マスク下(SiCのみ)、マスク外(CNTフォレスト)のラマン分光の結果

②CNT端部の開端技術

CNTフォレストからの再成長を考える場合、成長の起点はCNTの断面であるため、CNTを開端する必要がある。開端するための方法として報告されているのが、1)過酸化水素水処理(R. Marega et al., Carbon47, 675-682(2009))、2)強酸処理である。前者は比較的穏やかな条件でCNTを酸化する。酸化はCNTのキャッ

ブ部分のように、曲率の大きい部分を選択的に攻撃するため、結果的にキャップ部分を除去・開端することができる。後者は強い処理であり、短時間でCNT 端部から開端が進むが、CNT の壁面も削ってダメージを増やし、CNT を短尺化してしまう。本研究では再成長をより詳細に観察するため、初期のCNT フォレストは30 nm と短く形成したため、後者ではCNT がすべて削れてしまう結果が多かったため、前者の過酸化水素水処理を採用した。詳細は条件として、過酸化水素水 15 wt%、100°C 3 時間とした。断面 SEM 像から、3 時間の処理により 5 nm 程度 CNT が短くなっていることを確認した。図3は開端後のCNT フォレストを上から見たSEM 像である。明確に開端したCNT の断面が確認できる。

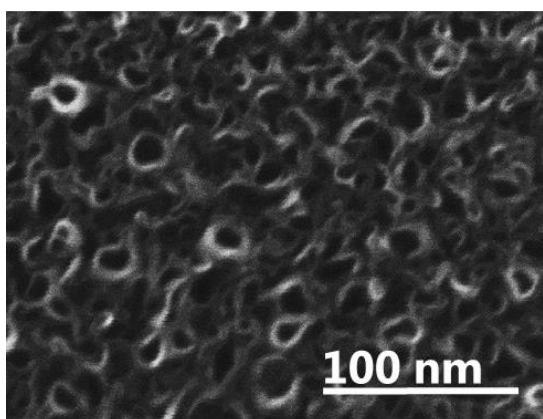


図3 開端後のCNT フォレストの上面 SEM 像

③CNT フォレストの無触媒での成長の検討

無触媒でのCNT 再成長は、メタン・水素系、エタノール系が報告されているが、本研究ではメタン・水素系を試みた。通常の触媒 CVD による基板からの CNT 成長では、温度は600°C程度であったが、触媒がない状態では温度をさらに上げる必要があると考えられる。まず、メタン：水素=40%：60%で40 Torrにて温度を変えて再成長を試みた(図4)。ここから、1000°Cで再成長が確認された。ガス組成の条件最適化のため、ガス組成比を変えた結果を図5に示す。メタン：水素=40%：60%がRaman 分光の結果から最も再成長したと考えられる。この条件の断面 SEM 像を図6に示す。ここから、もともと30 nm程度であったCNT フォレストの厚みが100 nm程度まで増し、一部のCNTは孤立成長していることがわかった。孤立成長したCNTは成長過程で直径が減少していることを確認した。再成長のメカニズムとしては、ディールズーアルダー反応によるという報告があるが、その場合、ジグザグ型のCNTからは再成長速度きわめて遅いと考えられる。SiC上のCNT フォレストではジグザグ型のCNTが大半であることから、それスト部分の成長は非常にゆっくり起こったものと考えられる。孤立成長に関して、CNT フォレストに一部ニアージグザグのカイラリティをもつCNTが混入していたと考え

た場合、まばらにこの成長発生することがよく説明できる。

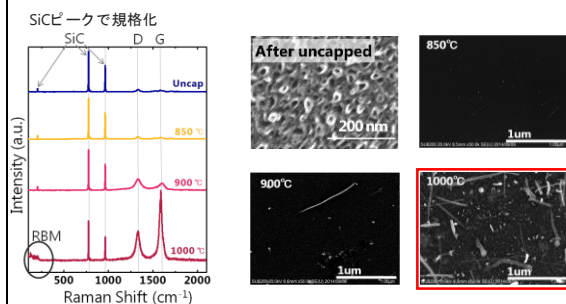


図4 CNT 再成長の温度依存性

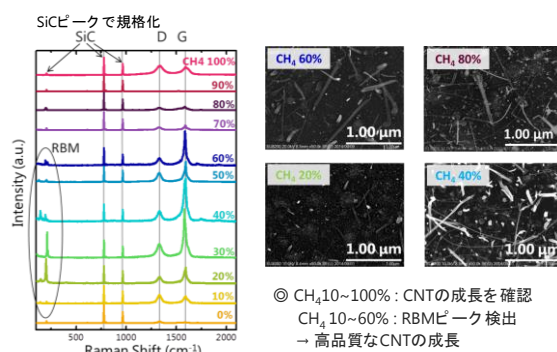


図5 CNT 再成長のガス組成依存性

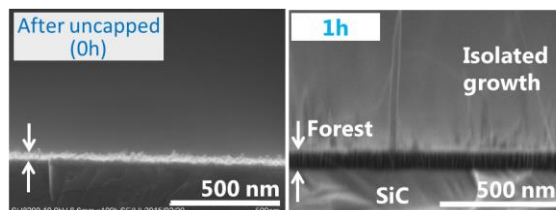


図6 再成長前後のSiC上CNT フォレストの断面 SEM 像

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)

1. M. Inaba, C.-Y. Lee, K. Suzuki, M. Shibuya, M. Myodo, Y. Hirano, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Contact Conductivity of Uncapped Carbon Nanotubes Formed by Silicon Carbide Decomposition", *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (11), 6232–6238(27 February 2016) (DOI:10.1021/acs.jpcc.5b11815) 査読有
2. M. Inaba, K. Suzuki, Y. Hirano, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Ohmic contact for silicon carbide by carbon nanotubes", *Materials Science Forum*, 858, 561-564, 2016. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.858.561、査読有
3. M. Myodo, M. Inaba, K. Ohara, R. Kato, M.

- Kobayashi, Y. Hirano, K. Suzuki, H. Kawarada, "Large-current-controllable carbon nanotube field-effect transistor in electrolyte solution", *Applied Physics Letters* 106, 213503/1-4 (27 May 2015)(DOI: 10.1063/1.4921454) 査読有
4. M. Inaba, K. Suzuki, M. Shibuya, C.-Y. Lee, Y. Masuda, N. Tomatsu, W. Norimatsu, A. Hiraiwa, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Very low Schottky barrier height at carbon nanotube and silicon carbide interface", *Applied Physics Letters* 106, 123501/1-5 (23 March 2015) (DOI: 10.1063/1.4916248) 査読有
- [学会発表] (計 29 件)
1. Y. Hirano, M. Inaba, K. Suzuki, W. Fei, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Metal-Catalyst Free Carbon Nanotube Growth from Template Carbon Nanotube Forest Formed by SiC Surface Decomposition", 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 29-Dec. 4, 2015
 2. M. Inaba, K. Suzuki, Y. Hirano, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Schottky barrier height lowering at silicon carbide by carbon nanotubes", 16th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM2015), Giardini Naxos, Italy, Oct. 4-9, 2015
 3. M. Inaba, C.-Y. Lee, K. Suzuki, H. Kawarada, "In-plane conductivity of carbon nanotube forest formed on silicon carbide", The 6th NIMS/MANA-Waseda University International Symposium, Waseda University, Tokyo, Japan, 29 July, 2015
 4. M. Inaba, K. Suzuki, M. Shibuya, C.-Y. Lee, Y. Masuda, N. Tomatsu, A. Hiraiwa, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Low Schottky barrier height at carbon nanotube and silicon carbide interface for power electronic devices", NT15: The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagoya University, Nagoya, Japan, 29 June- 3 July, 2015.
 5. Y. Hirano, M. Inaba, M. Shibuya, K. Suzuki, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada "Carbon nanotubes growth by thermal CVD from the ends of CNT forest on SiC" NT15: The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, Nagoya University, Nagoya, Japan, 29 June- 3 July, 2015.
 6. M. Inaba, K. Suzuki, Y. Hirano, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "In plane conductivity of dense carbon nanotube forest Formed on silicon carbide for CNT contact evaluation" AMDI-6:The 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structural Metallic and Inorganic Materials, Tokyo, Japan, 9 June 2015
 7. M. Inaba, C. Lee, K. Suzuki, Y. Hirano, M. Shibuya, M. Myodo, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "In-plane conductivity of dense CNT forest formed on Silicon carbide and contact resistivity estimation of parallel adjacent CNT" 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons, Shizuoka, Japan, 24- 28 May 2015
 8. M. Inaba, Y. Hirano, M. Shibata, K. Suzuki, C. Lee, M. Myodo, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Carbon nanotube synthesis by non-catalytic CVC from dense carbon nanotube forest", 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons, Shizuoka, Japan, 24- 28 May 2015
 9. M. Inaba, C.-Y. Lee, K. Suzuki, M. Shibuya, M. Myodo, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada "In-plane Conduction of Dense Carbon Nanotube Forest Formed on Silicon Carbide"NT14: The Fifteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes, University of Southern California, Los Angeles, CA, USA 2-6 June, 2014.
 10. M. Inaba, C.-Yu Lee, K. Suzuki, M. Shibuya, M. Myodo, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "In-plane conductivity of dense carbon nanotube forest formed by silicon carbide surface decomposition method" IUMRS-ICA2014, International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia 2014(The 15th IUMRS-ICA),Fukuoka,Japan,24-30 August 2014.
 11. K. Suzuki, M. Inaba, M. Shibuya, C.-Yu Lee, M. Myodo, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada "Evaluation of the contact resistivity and Schottky barrier height at CNT/SiC interface by top contact electrode" IUMRS-ICA2014, International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia 2014(The 15th IUMRS-ICA),Fukuoka,Japan,24-30 August 2014.
 12. M. Inaba, K. Suzuki, M. Shibuya, C.-Y. Lee, M. Myodo, Y. Hirano, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Carbon nanotube forest for ohmic and heat dissipative electrode of silicon carbide power devices" The 5th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-5), Tokyo, Nov.19, 2014.
 13. K. Suzuki, M. Inaba, M. Shibuya, C.-Y. Lee, M. Myodo, Y. Hirano, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada,

- "Schottky Barrier Height of Carbon Nanotubes to n-Type 4H-SiC for High Power Device Electrodes" 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 30 Nov.-5 Dec., 2014
14. 稲葉 優文, 費 文茜, 平野 優, 鈴木 和真, 川原田 洋, "ダイヤモンドへの高温アニールにより作製した垂直配向グラファイト", 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学, 2016 年 3 月 19 日-22 日
 15. M. Inaba, W. Fei, Y. Hirano, K. Suzuki, H. Kawarada, "Vertically oriented Graphite layer formed on hot-implanted diamond, (100) surface", 第 50 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム, 東京大学, 2016 年 2 月 20 日-22 日
 16. 平野 優, 稲葉 優文, 鈴木 和真, 費 文茜, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "SiC 上カーボンナノチューブフォレストのメタルフリーCVD 成長における CNT 端面の調査", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知), 2015 年 9 月 13 日-16 日
 17. 稲葉 優文, 李 智宇, 鈴木 和真, 平野 優, 費 文茜, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "カーボンナノチューブ間の接触抵抗", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知), 2015 年 9 月 13 日-16 日
 18. M. Inaba, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Contact resistivity evaluation of parallel adjacent CNTs from in-plane conductivity of dense CNT forest on silicon carbide", 第 49 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 北九州国際会議場(福岡), 2015 年 9 月 7 日-9 日
 19. M. Inaba, K. Suzuki, Y. Hirano, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Electrical contact of carbon nanotube and silicon carbide interface", 第 34 回電子材料シンポジウム (The 34th Electronic Materials Symposium), ラフォーレ琵琶湖(滋賀), 2015 年 7 月 15 日-17 日
 20. 稲葉 優文, 李 智宇, 鈴木 和真, 渋谷 恵, 明道 三穂, 平野 優, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "SiC 上カーボンナノチューブフォレストのパターニング形成のための耐超高温 ZnO/C マスク", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015 年 3 月
 21. 平野 優, 稲葉 優文, 渋谷 恵, 鈴木 和真, 李 智宇, 明道 三穂, 平岩 篤, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "無触媒 CVD 成長したカーボンナノチューブの評価", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 2015 年 3 月
 22. Masafumi Inaba, Chih-Yu Lee, Kazuma Suzuki, Yu Hirano, Megumi Shibuya, Miho Myodo, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki, Hiroshi Kawarada, "Electrical contact of parallel adjacent CNTs estimated from in-plane conductivity of dense CNT forest on silicon carbide", 第 48 回フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学, 2015 年 2 月
 23. 平野 優, 稲葉 優文, 渋谷 恵, 鈴木 和真, 李 智宇, 明道 三穂, 平岩 篤, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "Non-catalytic CVD growth from carbon nanotube forest formed by SiC surface decomposition", 第 48 回 フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン 総合シンポジウム, 東京大学, 2015 年 2 月
 24. 平野 優, 稲葉 優文, 渋谷 恵, 鈴木 和真, 李 智宇, 明道 三穂, 平岩 篤, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "SiC 表面分解法で作成したカーボンナノチューブフォレストからの無触媒成長"第 28 回ダイヤモンドシンポジウム, 東京電機大学東京千住キャンパス, 2014 年 11 月 19 日-21 日
 25. 稲葉 優文, 李 智宇, 鈴木 和真, 渋谷 恵, 明道 三穂, 平野 優, 平岩 篤, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "SiC 上に形成した稠密カーボンナノチューブフォレストの面内方向伝導性評価" 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17 日-20 日
 26. 平野 優, 稲葉 優文, 渋谷 恵, 鈴木 和真, 李 智宇, 明道 三穂, 平岩 篤, 乗松 航, 楠 美智子, 川原田 洋, "SiC 上のカーボンナノチューブを下地としたカーボンナノチューブフォレストのクローニング成長"第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学, 2014 年 9 月 17 日-20 日
 27. M. Inaba, C.-Y. Lee, K. Suzuki, M. Shibuya, Y. Hirano, M. Myodo, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Mask Patterning at Very High Temperature for Carbon Nanotube Forest on Silicon Carbide"第 47 回フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学, 2014 年 9 月 3 日-5 日
 28. M. Shibuya, M. Inaba, K. Suzuki, Y. Hirano, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Open-end for cloning from zigzag-type aligned carbon nanotubes"第 47 回フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学, 2014 年 9 月 3 日-5 日
 29. K. Suzuki, M. Inaba, M. Shibuya, C.-Y. Lee, M. Myodo, Y. Hirano, A. Hiraiwa, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Kawarada, "Estimation of the Contact Resistivity and Schottky Barrier Height at CNT/SiC Interface by Top Contact Electrode" 第 47 回フラワーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学, 2014 年 9 月 3 日-5 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：ナノカーボン基材の製造方法およびナノカーボン基材 (C/ZnO マスク)

発明者：李智宇、稲葉優文、明道三穂、渋谷恵、鈴木和真、平野優、川原田洋

権利者：早稲田大学

種類：特許権

番号：特願 2015-019080

出願年月日：平成 27 年 2 月 3 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.kawarada-lab.com/index.html>

早稲田大学 川原田研究室

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川原田 洋 (KAWARADA Hiroshi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90161380

(2) 研究分担者

稲葉 優文 (INABA Masafumi)

早稲田大学・電子物理システム学科・助手

研究者番号：20732407

(3) 連携研究者

()

研究者番号：