

# 博 士 論 文

## 題 目

熱安定な高密度分散触媒微粒子の開発による  
CNT フォレスト合成制御に関する研究  
— Development of Thermally Stable and High-Areal-  
Density Catalyst Nanoparticles for the Growth Control of Carbon  
Nanotube Forests —

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

博士後期課程 基盤工学コース

学位区分：博士（工学）

学籍番号： 1176002

氏 名： 小路 紘史

学位論文審査委員：

主指導教員 古田 寛 教授

副指導教員 八田 章光 教授

副指導教員 古田 守 教授

審査委員 牧野 久雄 教授

審査委員 百田 佐多生 准教授

2022 年 3 月

## 要旨

カーボンナノチューブ（CNT：Carbon Nanotubes）は、1～10 数層のグラフェンシートが円筒状となる直径～数 nm、長さ mm 程度のナノスケールの構造をもつナノ材料であり、高耐電流密度、高熱伝導率、高機械強度など多くの優れた特性を持つことから、これらの特性を活かした電子、光、機械デバイス応用が期待されている。CNT のデバイス応用では、CNT 一本から束やフォレストと呼ばれる構造体（基板に直接成長させた森のような束（フォレスト））まで、用途に応じて選ばれるが、CNT の特性は、面密度、結晶性、配向性などの CNT の形状や束構造に強く依存し、その構造制御は課題になっている。

近年、CNT フォレストの製品応用に向けて、1 本の CNT 合成制御から大量合成後に任意 CNT の選別手法に至るまで様々な研究報告されている。これら報告は、任意の形状・構造の CNT フォレスト合成の制御には、CNT 合成パラメータの中でも触媒である金属微粒子に焦点を当てたものが多くある。これは、CNT が触媒である金属微粒子を核に合成されるためである。CNT は、直径数 nm 程度の金属の粒子・基板表面凹凸構造が高温に熱されることで、炭素源気体を分解と同時に同金属中に炭素を固溶後、CNT として析出することで合成される。このときの CNT 直径は、金属粒子・構造の直径と同程度である。このため、所望の特性を持つ CNT 合成には、これを合成可能な触媒金属触媒微粒子の金属種類や構造、合成環境の最適化が必須となっている。しかしながら、触媒である金属微粒子は CNT 合成過程で溶融するとき、基板拡散や熱凝集するため、担持させたときの粒径や面積密度を保持されず、粗大化・低密度化することが課題となっている。

一般的によく用いられる CNT 合成手法である基板上に担持させた触媒から CNT 合成をする手法において、金属触媒が、合成される CNT の構造に強い影響を与える要素として、大きく分けて以下の 3 点について研究を行った。

- ① 担持手法による金属微粒子構造・形状および面密度への影響
- ② CNT 合成条件下での熱凝集による構造・形状の変化および面密度への影響
- ③ 炭素源供給手法による炭素固溶量および CNT 析出量を制御することでの触媒失活や合成される CNT 結晶性への影響

本博士論文では、上記の CNT 構造制御における課題解決のために、上記②に対して、触媒の積層や触媒担持方法による触媒の状態を制御することで、影響を低減および課題を解決できないかと考え、各章に対応する以下について各章にまとめた。

(1) Fe/Al 触媒へ Ni 追積層が与える触媒金属微粒子および CNT フォレストへの影響

(2) 間欠スパッタ法で堆積させた金属触媒の CNT 合成温度下での触媒構造および性質の調査

これらは、CNT 構造に強い相関があることから、触媒金属微粒子構造形成手法や CNT 合成温度下での熱凝集が抑制されるメカニズムの調査を行い、高密度化などの CNT フォレストのなどの構造制御に対する新たな知見である。

(1) Fe/Al 触媒へ Ni 追積層が与える触媒金属微粒子および CNT フォレストへの影響

CNT 合成環境である高温下における金属粒子の凝集の過程に着目し、熱凝集を抑制する手法として、触媒金属間を埋めるように Ni を追積層し多層触媒とする手法を提案した。Fe/Al 触媒金属粒子上に Ni を積層させることで、合成環境下で Fe 触媒が熱凝集する際に、Ni 金属があることで熱凝集を阻害できる可能性を考えた。Ni を傾斜膜厚となるように追積層させ、積層厚さ毎における金属粒子の形状に加えて、CNT 合成温度程度でアニールされた金属粒子形状および合成された CNT について調査を行った。この結果、触媒金属の Fe に対して Ni を 10:1 の割合で積層させることで、Fe のみ触媒の 2 倍以上の密度、3 倍以上の CNT フォレスト厚さになることを見出した。また、Fe のみに比べて、Fe: Ni=2:1 の割合で積層することで 7 倍程度の高い面積密度の CNT フォレストが合成できることがわかった。これらの結果は多層触媒とすることで、CNT 合成期間中における触媒金属微粒子の熱凝集を抑制し、CNT フォレストの構造を制御できる可能性が示唆されたと結論付けた。

Ni 積層平均膜厚毎（無し、0.8、1.6nm）に CNT 合成温度下での保持し（3.5、7、30min）、基板表面微粒子形状の観察および CNT 合成を行った。この結果、保持時間が長くなるほど表面微粒子は粒形分布が揃うように大粒形化し面密度は低下することを見出した。また、合成される CNT フォレスト密度はこれに相関することから、直径の揃った CNT フォレストを合成できる可能性が示唆された。

加えて、短時間のアニールにとどめることで、金属微粒子の熱凝集を抑制し、よりスパッタ直後の金属微粒子状態に近い密度のまま、多くの金属微粒子を触媒として CNT 合成することができ、凝集前の金属微粒子の直径・密度程度の CNT フォレストを合成することが可能であることを見出した。さらに、元素組成や回折格子像を調査し、アニール前では純金属であった Ni と Fe はアニール後では合金化することを明らかにした。また、微粒子構造制御として報告のある AlOx 支持層上に触媒金属を担持し Ni を追積層させた場合についても調査を行った結果、同様に熱凝集抑制されることから、高密度構造の CNT フォレスト合成の可能性

を見出した。

これらの結果より、単一の金属ではなく複数の金属を用いて基板表面微粒子を形成することで、金属量が増加しても、熱凝集による基板表面微粒子密度の低下、大粒径化を抑制することができるため、積層させる金属の量や組み合わせを変化させることで任意の構造の CNT フォレストを合成する可能性が見出された。

## (2) 間欠スパッタ法で堆積させた金属触媒の CNT 合成温度下での触媒構造および性質の調査

CNT フォレスト合成温度下において、間欠スパッタにおける ON/OFF 比が触媒微粒子の熱安定性に与える影響について調査した。任意のインターバル時間とスパッタ時間の間欠スパッタにより Fe および Ni 金属を成膜した基板を用意し、CNT 合成温度でのアニールまたは CNT 合成を行った。この結果、触媒金属が Ni または Fe、基板支持層が  $\text{SiO}_2$  または  $\text{AlOx}$  に関わらず、インターバル時間によって、CNT 合成温度下でのアニールによる凝集後の基板表面微粒子直径および密度が異なることが見出された。また、最も長い 30s のインターバル時間の間欠スパッタでは、連続スパッタに比べて、アニールでの凝集後の基板表面微粒子直径が最も小さく、合成された CNT フォレストは最も厚く・直線性よく合成された。

間欠スパッタにより成膜した金属粒子層について電気抵抗測定および XRR にて分析したところ、トータルのインターバル時間が長いほど成膜した金属粒子層は電気抵抗が高く、質量密度が低いことが見出された。これらの結果より、インターバル時間を長く保つことにより、微粒子がインターバル期間中に酸化し、高融点化したことで、CNT 合成温度下での凝集を抑制し、高密度 CNT フォレスト合成につながったと考えられる。

本博士論文では、CNT 合成過程における触媒金属微粒子の熱凝集による面積密度低下および構造変化に着目し、これを抑制させる方法を提案し、それぞれについてメカニズムを調査し、推定した。これら、触媒積層化や間欠スパッタ触媒担持の手法は、その他の CNT フォレスト構造の制御に関する研究と組み合わせることが可能であることから、CNT フォレスト構造のより完全な制御を提案できる可能性がある。本研究で得られた知見は、CNT 生産・産業応用に貢献することが大いに期待できる。

# 目次

第1章	研究背景および目的.....	7
1.1	CNT とは.....	7
1.2	CNT の産業応用.....	8
1.3	CNT 構造体の配向性.....	10
1.4	CNT 合成における課題.....	11
1.5	本研究の目的.....	12
1.6	本論文の構成.....	13
第2章	Ni 追積層触媒の熱凝集抑制メカニズム解析.....	15
2.1	はじめに.....	15
2.2	傾斜膜厚分布 Ni 追積層および CNT 合成方法.....	15
2.3	Ni/Fe/Al 触媒 CNT 合成結果および考察.....	19
2.4	Ni 追積層 Fe/Al 触媒観察結果.....	24
2.4.1	熱凝集抑制効果の観察.....	24
2.4.2	熱凝集課程における金属微粒子直径分布変化.....	27
2.5	Ni 追積層による熱凝集抑制メカニズム解析.....	29
2.5.1	基板表面 EDS 組成分析結果.....	29
2.5.2	触媒金属微粒子の金属種類調査結果.....	30
2.5.3	Ni 追積層の効果の考察.....	33
2.6	従来触媒への Ni 追積層効果の確認.....	33
2.7	まとめ.....	35
2.8	付録.....	35
2.8.1	Ni 追積層触媒 CNT 分析結果.....	35
2.8.2	Ni 追積層触媒金属微粒子と CNT フォレストの相関.....	38

第3章 間欠スパッタ触媒の熱凝集抑制メカニズム解析 .....	41
3.1 はじめに.....	41
3.2 実験方法.....	41
3.3 結果および考察.....	43
3.3.1 間欠スパッタにおける ON/OFF 比依存性.....	43
3.3.2 CNT 合成中における触媒凝集抑制効果 .....	45
3.3.3 金属微粒子の電氣的評価および X 線分析 .....	47
3.3.4 従来触媒技術と間欠スパッタ法の組み合わせ CNT 合成結果 .....	49
3.4 まとめ.....	50
3.5 付録.....	51
3.5.1 電流依存性.....	52
3.5.2 ON 時間依存性.....	54
 第4章 総括.....	56
 参考文献.....	57
 謝辞 .....	62
 研究業績.....	64

## 第1章 研究背景および目的

### 1.1 CNT とは

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube : CNT) は、炭素原子が六員環状に配列した構造の材料であるグラフェンを繋ぎ目の無く筒状の構造にした材料と考えることができる。[1]-[3] この CNT を構成するグラフェンの層数、つまり同軸上に CNT が入れ子構造かにより CNT の呼称が異なる。これは、入れ子構造か否かにより CNT としての特性が大きく異なるためである。合成するグラフェンが1層の場合を Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT)、入れ子状の構造、つまり合成するグラフェンが複数層の場合を Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT) と呼ぶ。特に SWCNT は、高強度 (約 37 GPa)、熱伝導性 (約 3500 W/m/K)、弾道的電子輸送性など、さまざまな優れた特性を持つことから、発見から現在に至るまでナノテクノロジー研究の最前線の材料となっている。

MWCNT の特性は、入れ子構造を構成する各 SWCNT の特性に強い影響を受ける。SWCNT では、半導体または金属材料といった電氣的性質は、カイラルベクトルまたはカイラリティによって決定される。カイラルベクトルとは円筒軸に垂直に円筒面を1周するベクトルであり、カイラリティとはカイラルベクトル ( $\vec{C}$ ) をグラフェン格子の基底ベクトル ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) の整数倍として表した ( $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ ) 場合の、「整数の組み合わせ(n, m)」のことである。Fig. 1 に示す通り、カイラリティが  $n - m = 3$  の倍数の場合は金属型となり、これ以外は半導体型の性質を示す。厳密には、同性質であったとしても、CNT の持つさまざまな特性はカイラリティ毎に異なる。これは、カイラリティが(5,0) (4,2) (3,3)の場合に直径約 0.4 nm の最小直径となるように、カイラリティによって直径や軸方向に対する六員環の向きが異なるためである。つまり、任意の特性 SWCNT を合成するためにはカイラリティの制御が必要不可欠である。

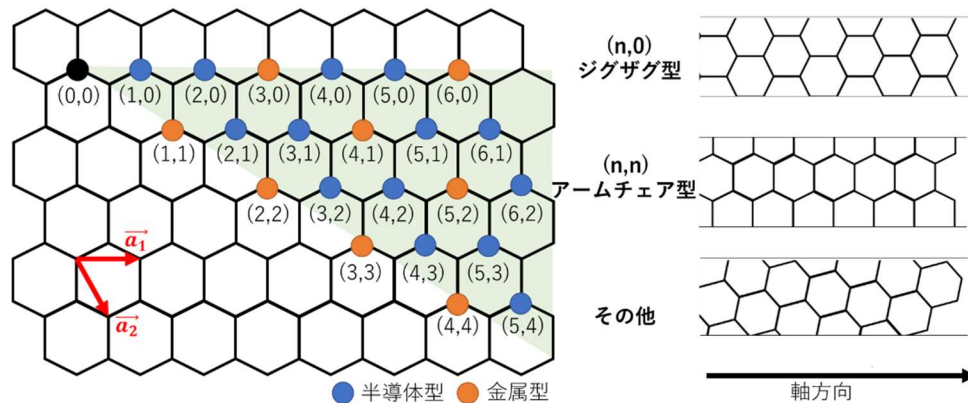


Fig. 1 (left) schematic of chirality and Chiral vector  
(right) schematic of CNT axial and hexagonal ring

## 1.2 CNT の産業応用

現在、CNT の応用例としてとして真っ先に考えられるのが、CNT の機械的強度を活かした製品である。これは、カーボンファイバーの上位互換素材として CNT が選択されており、カーボンナノファイバーを代替する形で使用されてきている。CNT を用いることで、軽量でかつ強度があり電気的および熱的に伝導性の特徴を強化または有するようになる。この大きな魅力に加えて、必要とされる CNT がアスペクト比（長さ・直径）や電気的性質・巨視的構造などのパラメータや特性に対して厳密でないことで現状の合成方法でも大量生産・供給することが可能となっているため、応用として先行している理由と考えられる。現在の SWCNT 繊維の特性は、導電性 8.5 MS/m・熱伝導率 380 W/m K、低密度 1~1.5 g/cm<sup>3</sup>・高強度 1~3 GPa を達成した報告がある。[4]-[6] 一層の高機能の CNT 繊維の製造には、収率・結晶性・アスペクト比の向上および不純物（炭素および金属）の低減が要求されている。

CNT は軸方向に非常に高い熱伝導率を持つ。この特性を活用した応用先として、熱伝導性材料（Thermal Interface Materials：TIM）と呼ばれる、電子機器の部材間に使用することで効果的に放熱するための材料候補として期待されている。近年、半導体工程の微細加工の発展やパワーデバイスの発展による高周波動作により、パワーエレクトロニクス分野を筆頭に高集積化・省エネルギーが実現される一方で、小型化に伴う放熱に対する課題が大きくなってきて



いる。特に熱的負担の大きい素子である電界効果トランジスタ (Field Emitted Transistor: FET) では、通常、素子と金属のヒートシンク間に放熱グリスなどを塗布することで接触面積を向上させ放熱を行っている。しかしながら、放熱グリスの熱伝導率は  $10 \text{ W/m K}$  程度であることに加えて、時間経過で乾燥し熱伝導率が低下するといった問題がある。放熱グリスに代表されるような従来の熱伝導性材料は、熱伝導率が低いまたは機械的な柔軟性が低いため、効果的に性能を発揮することができていないことから、課題の解決または代替材料の開発が必要となっている。SWCNT は高い柔軟性に加えて軸方向に高熱伝導率 ( $\sim 1000 \text{ W/m K}$ ) を有する。[7] また、CNT を被放熱物に直接合成することで実表面との接触についての課題が解決できることや、数ミリメートル厚さに合成することで高い表面積からヒートシンクが不要になることが期待できる。熱伝導性材料における CNT の伝熱量は、CNT の面積密度に依存する。しかしながら、面積密度は膜厚に対して減少する傾向にあることから、高伝熱量に必要である高面積密度かつミリメートル厚さを両立は困難な課題となっている。この解決には、合成される CNT 直径の均一化により解決できる可能性がある。

熱伝導率に加えて、CNT は軸方向に高い電荷移動度を有する。このため、SWCNT の応用として、半導体エレクトロニクス分野への応用、特に FET への利用が期待されている。FET 応用における実験的研究では、アモルファス酸化物半導体で作製した薄膜トランジスタと比較して、2.5 倍以上の電荷移動度が確認されている。[8] この高い電荷移動度を活かして、ITO など透明導電膜の代替材料としての応用が期待されている。これは、現在の透明導電膜に比べて柔軟で無反射かつ安価で幅広い透過スペクトルを有する代替材料が求められているためであり、これらの要件を満たす可能性のある SWCNT やグラフェンなどが検討されている。また、単純に集積回路用などの金属配線の代替材料として CNT の応用が期待されている[9]。これら応用のためには、高電流密度のために高面積密度の CNT を合成可能である必要があることに加えて電気的性質を統一するために、カイラリティの制御に関する研究報告が多数されている。

SWCNT は他にも、高い表面積・アスペクト比、優れた電気化学的安定性、低い質量密度、大きな静電容量など様々な特性を持つ。[10] このため様々な応用が期待されており、例えば、エネルギー貯蔵用途 [11]、広帯域光吸収応用 [12]、テラヘルツ応用 [13]、水質浄化などの膜分離領域応用[14]などの研究が行われている。

以上の通り SWCNT は、1 本から束やフォレストのような構造体まで、様々な形態でかつ幅広い用途に利用することが期待されている。特定の応用例に影響を与えるパラメータは数多くあるが、一般的には長さ・直径・構造（配向性・面積密度）・カイラリティなどが挙げられる。特に、カイラリティと構造の制御が CNT の産業応用における重要性は上述の通りである。しかしながら、現状入手できる CNT の多くは粉末状に加工された状態であり、カイラリティの制御と構造の制御を同時に達成できていない。このため、CNT の産業応用、ましてや世界技術の発展には CNT のカイラリティと構造の制御技術の確立は必要不可欠である。

### 1.3 CNT 構造体の配向性

最も一般的な CNT の合成方法は、基板上にナノサイズの金属微粒子を分散させた後、この金属微粒子を触媒として 700~1000 °C の高温下において化学気相成長（CVD）を行う、触媒熱 CVD 法である。一般的には、触媒金属微粒子の分散を基板に直接行うのではなく、基板上に酸化アルミニウム ( $\text{AlOx}$ ) など支持層と呼ばれる ~100 nm 程度の金属薄膜を形成したうえで実施する。これは、一般的に触媒として用いられる Fe と支持層の  $\text{AlOx}$  間に強い相互作用が働き、小粒径の触媒金属微粒子の安定化に役立つため広く使用される。[15] 触媒熱 CVD 法による CNT の合成では、触媒表面で CNT 先端部分が形成された後 [16][17]、筒部分が合成される。[18] このため、金属微粒子の直径と同程度の直径を CNT が合成される。[19][20] 筒部分は、触媒が失活するまで順次合成され続けるため、触媒金属微粒子を植物の種に見立てることで、CNT が触媒微粒子から伸長することを《CNT が成長する》と表現する場合がある。

CNT の配向は、Si などの平坦な基板上での CNT 合成では、CNT 間の距離が十分に狭い距離となるような触媒の面積密度の場合、合成される CNT は相互作用に相互を支持しつつ合成されるため、基板に対して垂直に配向する。このような CNT 構造体はその見た目から CNT フォレストと呼ばれる。[21] 一方で、相互作用が十分に働くような面積密度でない場合は、電界などにより垂直配向させるような手法を実施しない限り、CNT は基板表面に水平方向に合成される。[22] このような水平方向に合成された CNT は、互いに平行に配列、またはランダムなネットワークに状の構造になる。ネットワーク状の構造の CNT は、通常、非晶質基板上で合成される一方、水平に整列した CNT は、ア

ルミナやシリカなどの結晶性の基板上で合成することによって得られる。[23] このため、通常、CNT の垂直配向の可否は、触媒として活性な金属微粒子の面積密度に依存する。

#### 1.4 CNT 合成における課題

CNT を配列させて合成することや合成後の加工技術の進歩により、任意の優れた特性を持った CNT 束や CNT フォレストの作製可能になってきている。しかし、未だ基板上で直接合成された SWCNT について、特定の電気的性質のみの合成手法の確立には至っていない。[24]

SWCNT の特性に強い影響を与えるカイラリティの制御において重要な点は、CNT の合成において最初期に形成される CNT 先端、つまり半球状のキャップの構造と考えられている。このキャップは、6つ五員環から構成されており、この五員環の分布によって CNT の直径などの特性が決定される。しかしながら、一般的な CNT の合成手法である触媒 CVD 法は高温下で行う必要がある場合が多く、これによりキャップ構造の制御に対する課題となっている。

前述した通り、CNT の合成は、炭素源ガスが金属微粒子表面上で分解・構成されることで行われる。このとき、カイラリティを制御した CNT を合成する場合は、金属触媒粒子が固体状態であることで、微粒子表面の状態が一定の状態であることで合成されるキャップの構造が固定されることが理想的である。しかし、金属は微粒子化することでバルクに比べて融点が降下してしまうため、CNT の触媒であるナノサイズの金属微粒子は CVD 温度（通常 700-1100 °C）で溶融してしまい、結果としてキャップ構造を一定にすることが困難になる。[25][26] また、溶融した金属微粒子は、触媒材料の支持層への拡散 [27] や小粒径粒子が大粒径粒子に集まりつつ大粒径化するオストワルド熟成を伴う熱凝集 [28] が CNT 合成温度下で起こるため、金属微粒子直径が変化し続けることもカイラリティの制御を困難にしている一因となっている。また、触媒金属微粒子の熱凝集は、つまり触媒金属微粒子の面積密度が減少しているということであり、これは CNT フォレストの面積密度低下による伝熱量などの特性を低下させるため、任意の特性を有する CNT フォレスト合成を困難にする要因の1つである。

これらの課題を解決するために様々な角度から研究が行われている。高

収率である遷移金属に比べて高融点となるような金属を触媒として用いる  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{WC}$  などの報告がある。[29]  $\text{AlOx}$  支持層への拡散や熱凝集による触媒直径の変化を制御する手法としては、酸素プラズマや熱アニールといった触媒担持前の処理を行うことで、 $\text{AlOx}$  の物理密度や酸化状態を変更する報告がある。[30][31] 近年は、 $\text{Fe/Mo}$ 、 $\text{Co/Mo}$ 、 $\text{Fe/Ni/Cr}$  などの触媒の複数の元素の混合物または合金によって CNT の直径を制御する報告や [32]-[34]、CVD 条件（炭素源ガス導入前であるアニール期間を含める）の調整による触媒粒径制御 [35]、などの様々な研究が行われている。[36]-[39]

## 1.5 本研究の目的

CNT 応用分野に必要不可欠である任意の構造（特性）を有する CNT フォレストの合成のために、CNT フォレストの構造の制御に有効と考えられる要因は以下の3点に大別できる。

- ① 前処理や担持手法による触媒金属微粒子の形状および面積密度
- ② CNT 合成条件下での触媒金属微粒子の形状や面積密度
- ③ CNT 合成において触媒活性が最大となるような CVD 条件

①は、1.3 節で述べた通り、触媒金属微粒子 1 個から 1 本の CNT が合成ため、CNT 構造体の構造を制御には任意の面積密度の触媒金属微粒子を基板上に担持させる必要がある。このため、前処理や担持手法を研究の実施により金属微粒子の形状や面積密度を制御することは、任意の CNT 構造体の合成に有効であると考えられる。

②は、1.4 節で上述した通り、一般によく用いられる Fe など遷移金属の触媒金属微粒子は溶融し、支持層中への拡散しつつ熱凝集する。このため、昇温や炭素源ガス導入までを含めた CNT 合成過程で、触媒金属微粒子が大粒径・低密度化してしまう。よって、高融点などの触媒金属種に関する研究を行うことは、CNT フォレスト構造の制御に有意義であるといえる。

③は、CNT の合成は触媒から析出することで行われるため、析出量に比べて炭素源ガス供給量が過剰である場合は早期に触媒が失活しなどある。キャップ合成過程か筒部分合成過程かによっても必要な炭素源ガス供給量も異なるなどあるため、全触媒金属微粒子から CNT フォレストを合成するには CVD 条件の研究は重要である。

このため、CNTの産業応用の推進のためには、上記①②③に分類されるような、CNTフォレスト構造の制御を目的とした研究が必要不可欠である。しかしながら、本章で述べた通り、多く先行研究がある中、単独の手法での完全な制御が用意でないことが推測される。このため、複数の技術を用いることを前提とした制御手法の研究は有意義であると考えられる。本論文では、同様の目的で行われる研究と《組み合わせ可能な》である、CNTフォレスト構造の制御に手法の開発を目的に研究を実施した。

本論文では主導して研究を行った、特に②に該当する2つの手法についてまとめた。1つは、当時としては多くはなかった合金でない複数元素系の金属触媒を提案・調査した。これは、支持層上のFe金属微粒子上にNi金属を追積層した(Ni/Fe)触媒であり、現在でも遷移金属2種類以上を組み合わせた触媒の研究は多くない。もう1つは、基板上に分散される過程の金属微粒子の状態に着目し、スパッタ中にインターバル期間を設ける間欠スパッタリング成膜法で分散させた金属触媒微粒子について研究を行った。金属微粒子の担持手法は様々な研究が行われているが、CNT合成のためにスパッタリング法を工夫することで金属微粒子の状態を変化させた研究はあまりない。また、スパッタリング法による触媒担持は非常に一般的であることから、他技術とのシナジーは生じやすいと考えられる。本論文は、これらNi/Fe多層積層触媒および間欠スパッタリングによる触媒担持方法を提案・調査し、各章にまとめた。

## 1.6 本論文の構成

本論文は下記のような構成からなる。

### ■第1章 研究背景および目的

本研究の背景、またCNT合成における課題について述べ、本研究の目的と意義について説明した。

### ■第2章 Ni追積層効果

本章では、新規にNiをFe/Al薄膜上に追積層する手法を提案し、2種類の遷移金属を用いた多元系合成触媒金属微粒子のCNTフォレスト構造制御の可能性について調査した。追積層するNi量毎における、CNTフォレスト構

造に及ぼす影響について調査し、SEM 像測定結果やラマン分光法を用いて合成した CNT フォレストを分析した。

また、Ni 追積層が CNT 合成過程の Fe/Al 触媒に与える影響とそのメカニズム解析および、Ni 追積層が他の CNT フォレスト構造制御技術と組み合わせ可能かについて調査した。CNT 合成温度でのアニール時間毎の基板表面 AFM 測定や、EDS 測定による元素強度を定量化した結果について述べる。また、Ni 積層による効果が既存の CNT フォレスト制御技術と組み合わせ可能かどうかについても調査し、その結果についても述べる。

### ■第3章 間欠スパッタ触媒の熱凝集抑制メカニズム解析

本章では、間欠スパッタ法で成膜した基板表面金属微粒子について、CNT 合成温度下における形状変化について調査した。また、その特性を知るために、電気抵抗や XRR による金属状態について解析を行うことで、形状変化のプロセスについて述べる。

### ■第4章 総括

本章では、本論文を総括した。

## 第2章 Ni 追積層触媒の熱凝集抑制メカニズム解析

### 2.1 はじめに

CNT は、第1章で述べた通り、優れた電氣的、熱的、物理的および化学的性質を有することから今後広く普及する可能性があり、このため注目される新規材料である。各用途に適した CNT およびフォレストの特性を最適化するためには、CNT の構造制御が非常に重要である。CNT 合成における、触媒熱 CVD 法では、基板上に Fe/AlOx または Fe/Al [40][41] または AlOx/Fe/AlOx [44] を積層させた触媒を用いることや、Fe/Mo、Co/Mo、Fe/Ni/Cr などの触媒の複数の元素の混合物または合金を用いる [32]-[34] ことで、フォレスト状やマット状といった垂直配向の高面積密度 CNT の合成が報告されている。

本章では、Fe 金属触媒上に Ni 金属を追加積層する方法について提案し調査した結果について示す。通常、CNT 合成用の触媒として、Fe, Ni などの遷移金属はよく用いられる。この遷移金属を組み合わせた複数元素触媒は同様の研究が少ないことから、各遷移金属から独立して CNT が合成されることや、他元素系触媒と同様に合金化等に効果など、様々な効果が期待される。Al 支持層上に Fe を金属触媒として、Fe/Al 多層触媒膜への Ni を堆積させた場合に合成される CNT や、合成過程における基板表面の触媒金属微粒子の形状や面積密度、またそのメカニズムについて調査した。また、従来手法として、CNT フォレスト高面積密度合成手法である Fe/AlOx [40] と組み合わせることで、さらなる高面積密度 CNT フォレスト合成が可能かについても調査した。

本章は、査読付き論文2件についてまとめたものである。[42][43]

### 2.2 傾斜膜厚分布 Ni 追積層および CNT 合成方法

Ni の追積層の効果について再現性良く調査するために、基準となる基板として、EB 蒸着法により Al と Fe を連続積層することで、Fe/Al = 2/3 nm の厚さを Si 基板上に堆積させた。今回の基準基板には、基板中心付近の膜厚が均一な範囲について切り出し、マグネトロンスパッタリング法により Ni 膜を追加堆積させた。Al および Fe は真空中で連続して堆積させているが、Ni は大気中に取り出し後、スパッタ装置内に設置・成膜を行った。Table 1 に追積層条

件を示す。Ni は、直径 50 mm、厚さ 0.1 mm の Ni 板（純度 2N）を、RF マグネトロンカソード（TM2、Kurt J. Lesker Company）にセットして使用した（Fig. 2）。基板をセットした後、ターボ分子ポンプを用いてベース真空度  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa になるまで真空チャンバー内を排気した。排気後、サンプルステージのシャッターを閉じた状態で、ターゲットの表面酸化膜を除去するために、予備放電を行った。これは、Ar 流量 10 sccm、圧力 0.8 Pa、プリスパッタリング時間 10 分、放電電流 40mA の条件で行った。ターゲットと基板間の距離は 52 mm であった。

Ni の追堆積は、僅かな Ni 堆積量の差についても調査できるように、傾斜膜厚分布となるように実施した。Fig. 3 に Ni を傾斜膜厚分布とするために、基板とマスク間に距離ができるようにマスクを設置した、マグネトロンスパッタリング装置の概略構成図を示す。このとき、Fe/Al 積層 Si 基板の長さは 55 mm であり、0～47 mm の範囲について Ni の計算堆積膜厚（以下、膜厚）が 1～0 nm となるように追積層した。Ni の膜厚は、同一のスパッタリング条件にて Ni の成膜厚さが 100 nm 以上となる長時間のスパッタを実施後、この Ni 厚さを表面プロファイラ Alpha step IQ、KLA Tencor を用いて測定し、スパッタリングレート (nm / min) を計算した結果を基にして、実際の成膜時間から膜厚を算出した。よって、Ni の傾斜膜厚分布は、400 分間の長時間成膜後、Ni 膜の膜厚分布を測定し、1/400 倍することで算出した。

CNT の合成は熱 CVD 法により、Si 基板上に堆積した Ni / Fe / Al 多層触媒を用いて実施した。CNT を合成した熱 CVD 条件を Table 2 に温度プロファイルを示す。CNT の合成は、アセチレン ( $C_2H_2$ ) を原料ガスとして使用した。熱 CVD 装置は、基板出し入れの際の大気中の水分による CNT 合成条件の変化[45]を回避するため、120°C の温度に維持した状態で大気開放した。基板を 120°C の CVD チャンバーに入れ、ベース真空圧  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した後、チャンバー温度を上昇させた。昇温は、120°C から成長温度 730°C まで 50°C / 分の速度で上昇させた。730°C に到達した後、基板を真空中で 3.5 分間アニールし、炭素源ガスである  $C_2H_2$  を 10 sccm の流量でチャンバー内に導入した。アニール時間は基板温度を合成温度と同一とするための待機時間であり、合成条件を安定させる目的である。CNT の合成は、合成圧力 54 Pa、成長温度 730°C で 10 分間実施した。合成時間は、触媒が失活し、CNT フォレストが限界まで合成されることを確認済みである 10 分間にて実施した。



第1章で述べた通り、CNT の直径合わせて合成条件を最適化することで、特性を最大化した CNT フォレストが得ることができていることがよく知られている。しかしながら、本論文では CNT の合成条件を Fe / Al (= 2 / 3 nm) 積層触媒膜上に最大厚さの CNT フォレストが合成される条件で統一する。これは、本論文における CNT 合成は、CNT フォレスト面積密度と触媒金属微粒子面積密度の相関について調査し、基板上触媒微粒子が触媒機能を有無について確認する意味合いが強く、CNT フォレストのその他特性については重視していないためである。

合成された CNT フォレストの構造を、電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM ; JEOL, JSM-7401) により観察し、CNT フォレスト高さ、密度、直径、垂直配向の構造パラメータを得た。また、CNT の結晶性は、Raman 顕微鏡 (Horiba LabRAM HR-800, レーザー光源波長  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) を用いたラマン分光法によって評価した。

また、CNT 合成直前での触媒構造が CNT フォレスト構造と深い関係があることから、アセチレンを導入する直前の基板表面触媒金属微粒子構造を確認するために、Table 2 に示す CNT 合成条件で Fig. 4 のアニーリングのみ実施後、即座に降温、基板を取り出して観察を行った。Si 基板上的アニールされた基板表面の分析は原子間力顕微鏡 (AFM、SII SPA400) により行った。

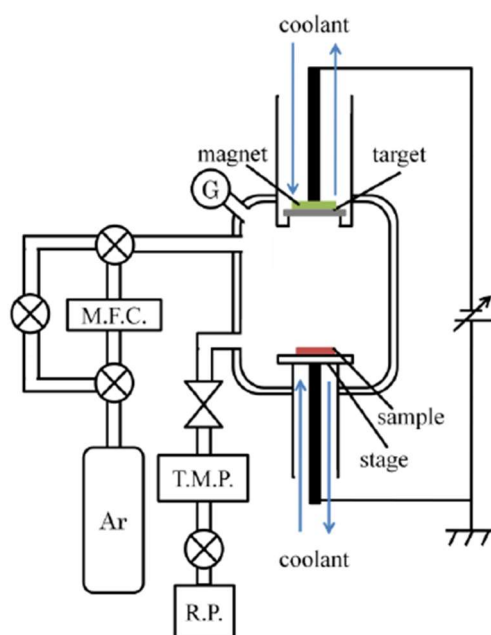


Fig. 2 Schematic of the magnetron sputtering system

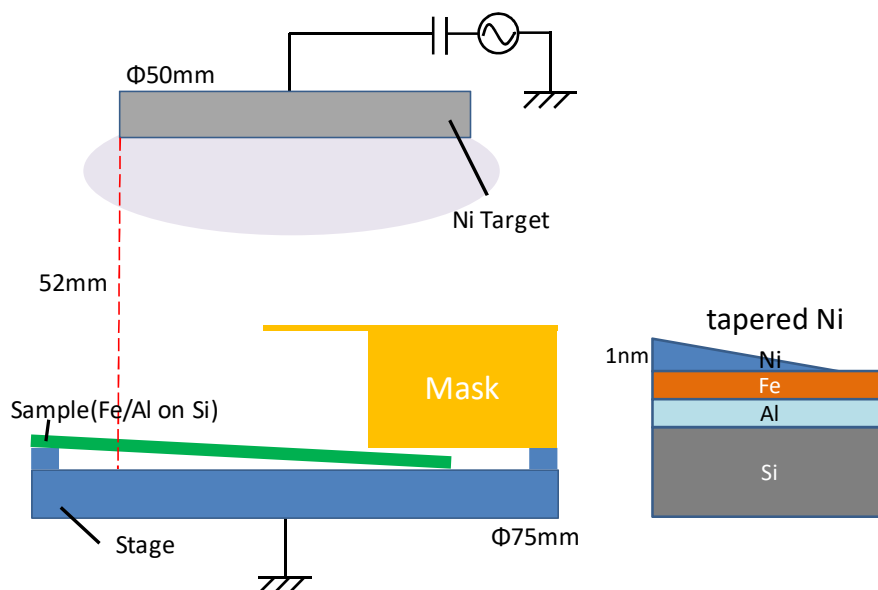


Fig. 3 (left) Schematic of the magnetron sputtering deposition through a hard mask for the deposition of the tapered Ni films with the spatial distribution of thickness. (right) Schematic of the cross-sectional view of the multi-layered film on Si substrate.

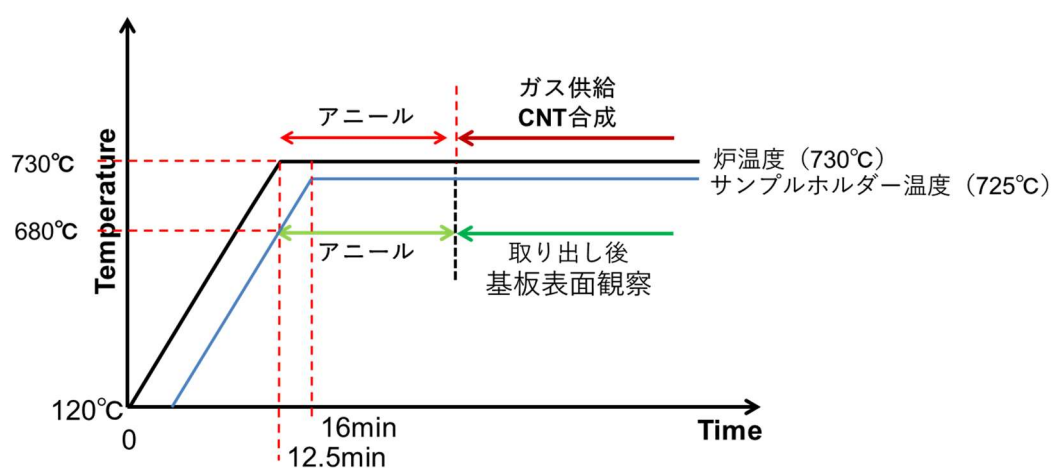


Fig. 4 CVD condition profile for CNT growth

Table 1. Deposition condition of Ni thin films

Method	RF (13.56MHz) magnetron sputtering
Target	Nickel (purity >2N, $\phi$ 2 inch )
Ar flow rate	10 sccm
Ar Pressure	0.8 Pa
RF power	10 W
Self-bias voltage	-70 V
Substrate temperature	Room temperature
Deposition time	1 min

Table 2. CVD conditions for CNT growth

Method	Catalytic thermal CVD
Base vacuum pressure	$< 5.0 \times 10^{-4}$ Pa
Growth Temperature	730 °C
Carbon feed gas	Acetylene ( $C_2H_2$ )
Gas flow rate	13 sccm
Pressure	400 Pa
Growth time	20 min

### 2.3 Ni/Fe/Al 触媒 CNT 合成結果および考察

Fig. 5 に、Si 基板上の Fe/Al に Ni を傾斜膜厚分布となるように追積層させた多層触媒 (Ni / Fe / Al) から合成した CNT フォレストの断面 SEM 像を示す。それぞれの Ni 厚さにおける CNT フォレストの厚さについても図示している。最大の CNT フォレスト厚さは  $230 \mu\text{m}$  であり、これは、Ni 厚さ  $< 0.1 \text{ nm}$  の触媒領域で観察された。また、Ni / Fe / Al 触媒膜上での CNT 合成について再現性確認含め合計 4 回実施し、それぞれについて位置毎の CNT フォレスト厚さについて測定を行った (Fig. 6)。Si 基板上の Ni/Fe/Al 触媒膜上に成長した CNT フォレストの厚さは、右軸の Ni 膜厚分布を見てわかる通り、Ni 膜厚がほぼ  $0 \text{ nm}$  である基板端から  $47 \text{ mm}$  地点付近で  $200 \mu\text{m}$  以上の最長 CNT が再現性よく成長していることが確認された。この Ni の推定膜厚は  $0.1 \text{ nm}$  未満である

と考えられる。

合成される CNT フォレストは、追積層させた Ni 膜厚の変化に鋭敏に関係していることがわかる。Ni 膜厚が 1 ~ 0.4 nm 程度の範囲では、CNT フォレストの厚さは、減少傾向であることがわかる。一方で、0.4 nm からさらに膜厚が小さくなると CNT フォレスト厚さは大きく増加する。この厚さは、Ni を追積層していない Fe/Al 触媒よりも 4 倍程度大きい。

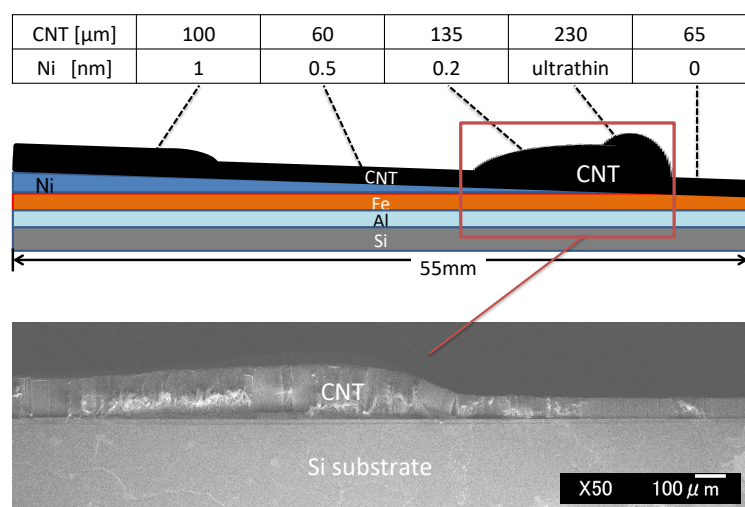


Fig. 5 Spatial profile of CNT thickness grown on the tapered Ni films on the Fe/Al catalyst films on Si substrate. Cross-sectional schematic and SEM image of the CNT on the substrate

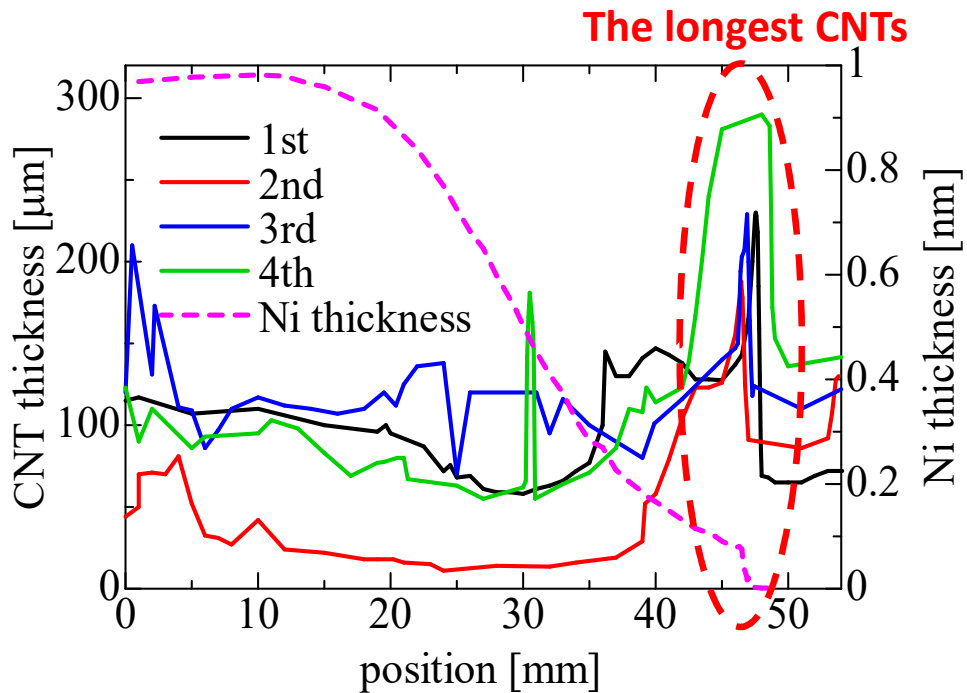


Fig. 6 Reproducibility of the height distribution of CNT forest for 4 times. The distribution of the Ni film thickness is also plotted with a broken line.

次に、Si 基板表面上の Ni / Fe / Al 触媒膜の形状を AFM により観察を行い、合成される CNT フォレストと比較を行った。触媒の観察は、CNT が合成される触媒の状態を模擬するために、アニールのみを行い、CVD 装置から取り出した後に実施した。CNT フォレスト、構成する CNT および CNT 合成時点と考えられる基板表面金属微粒子について観察した結果を Fig. に示す。比較を行うために、最大 Ni 膜厚領域、最大 CNT フォレスト厚さ Ni 膜厚領域、比較のために Ni 追積層なし領域の 3 点を選択した。Fig. 7 の (a ~ c) は CNT フォレストの断面 SEM 像、(d ~ f) は断面 SEM 像の詳細 (拡大) 図、(g ~ i) は CNT 合成直前を模擬した基板表面金属微粒子の AFM 像である。

Fig. 7 (d, e) を見てわかるように、Ni を追積層した範囲から合成される CNT は直線状のから構成されており、また、Ni が厚いほど CNT は高面積密度で合成されていることが観察された。一方で (f) に示すように、Ni 膜が積層されていない Fe / Al 触媒領域の CNT フォレストでは、直線状および波状の 2 種類の CNT により構成されていることが観察された。これらは、波状に比べ

て直線状の CNT の直径が大直径であった。（「CNT のラマン分光測定結果」などについては付録を参照）

CNT の直径や面積密度などに強い相関のある基板表面金属微粒子は、Fig. 7 (g ~ i) を見てわかる通り、これらについても Ni 膜厚毎に大きく異なっている。Fig. 7 (g ~ i) には、AFM 像に加えて同じ試料の SEM 像についても右上に挿入している。SEM 画像においても、表面構造や元素組成の違いから二次電子を多く放出する明るい領域（白色領域）が円状に多数あることが確認できる。また、Fig. 7 (d ~ f) にある CNT 直径の分布と、これらの AFM 像による基板表面凹凸と SEM 像による白色領域の分布に相関があることから、基板表面の観察における粒状の構造は CNT 触媒金属微粒子といえる。

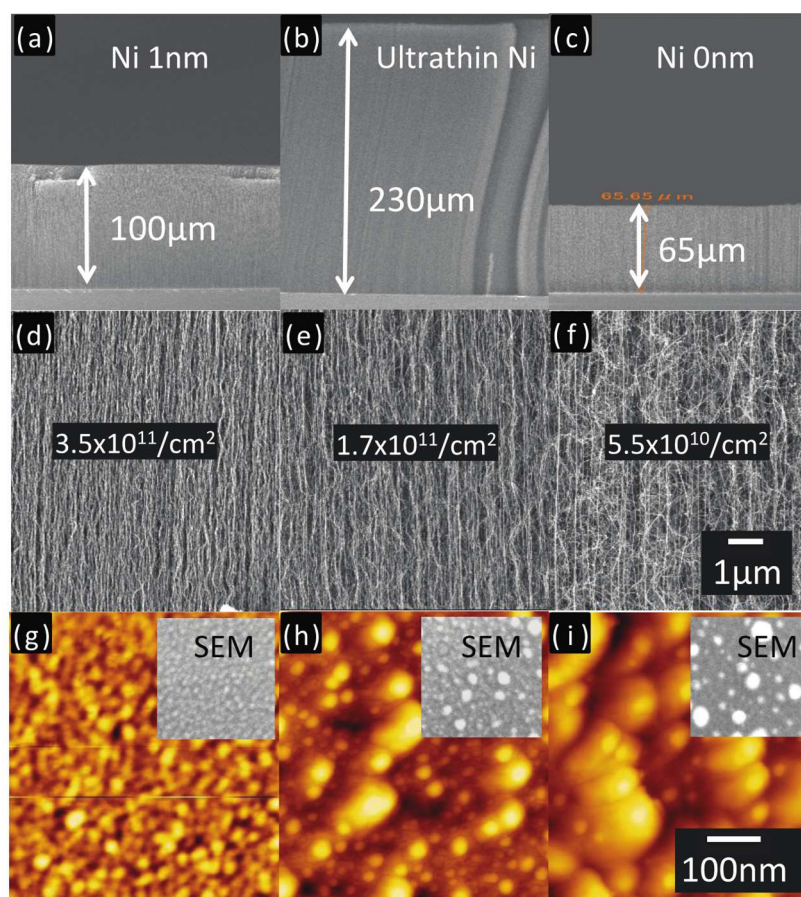


Fig. 7 Summary of the structure of CNT and annealed catalyst morphologies for the Ni/Fe/Al catalyst films with the Ni thickness of (a, d, g) 1 nm, (b, e, h) < 0.1 nm, and (c, f, i) 0 nm.

Fig. 7 (g) の Ni 膜厚最大厚さの場合では、均一で小直径の表面構造が観察されるのに対して、Fig. 7 (h, i) では粒径が不揃いであることが観察された。また、Ni 膜厚 0.1 nm 領域は、Ni 追積層無し領域に比べて小粒径の割合が多い。さらに、Ni 膜厚 0.1 nm では小粒径と中粒径の基板表面微粒子が観察されるのに対して、Ni 追積層なし領域では小粒径と大粒径の微粒子で構成されていることが観察される。

これらの基板表面金属微粒子の差が、合成される CNT および CNT フォレストの構造の原因であると考えられる。CNT は、その直径（金属微粒子の直径）毎に、最適な炭素源ガス供給量や成長速度が異なるが知られている。CNT の成長速度は、必要な炭素析出量の小さいことから、小直径 CNT（小粒径微粒子）の方が速い。また、CNT は互いに支持・絡み合いながら合成される。このことから、直径が異なる触媒微粒子が混在している場合、CNT フォレスト全体の厚さは、大直径の CNT に長さによって制限されることが考えられる。Ni を積層しない Fe / Al 触媒から合成される CNT フォレストは、Fig. 7 (i) に示すように、凝集した巨大な金属触媒粒子からは非常に大きな直径の CNT が合成されるため、CNT フォレストの成長速度が制限される。このため、Ni を積層しない領域の CNT フォレストの厚さは小さくなり、小直径で波状の CNT と大直径で直前状の CNT で構成されることが考えられる。一方で、厚さ 1 nm を積層することで基板表面微粒子の直径が均一化されるため、合成される CNT も差がなく合成されるため、直線性が高く、かつ小粒径高面積密度の触媒と同様に高面積密度に CNT が合成されたと考えられる。しかしながら、金属触媒は大粒径に比べて小粒径では最適炭素源供給量が小さい必要があるため、同量を供給した場合は、小粒径の触媒金属微粒子が先行して失活する。よって、Ni 膜厚 0.1 nm 以下の領域に比べて 1 nm 領域では触媒金属微粒子径が小さいことで先行して触媒が失活し CNT の合成できなくなった結果、CNT フォレスト厚さが 100  $\mu\text{m}$  以上、低下したと考えられる。CNT フォレストが最大となった領域では、最適合成条件に近い程度かつ、微粒子直径分布が広すぎない程度の適度な触媒微粒子で構成されたため、CNT フォレストは最大厚さになったと考えた。



## 2.4 Ni 追積層 Fe/Al 触媒観察結果

### 2.4.1 熱凝集抑制効果の観察

Fig. 8 に、アニール前後での Ni / Fe / Al 触媒を積層した Si 基板表面の AFM 像を示す。観察場所は、Fig. 7 と同じ Ni 膜厚であり、Ni 追積層後と真空中 730°Cでのアニール処理後について観察した結果である。アニール前基板表面の AFM 像 Fig. (a ~ c)を見てわかる通り、基板表面微粒子直径に変化は見られないが、Ni 膜厚が厚くなるに伴い AFM 像のコントラストが低下することがわかる。これは、Fe / Al 触媒膜上の追積層する Ni 膜厚が増加するにつれて表面粗さが減少することから、Ni は積極的に Fe 触媒微粒子間に堆積する可能性を示唆している。

アニール処理前後について比較する。Ni を追積層しない場合、Fig. 8 (c, f) からわかるようにアニール前に比べて粒径が大きく変化し、10 nm から 50 nm までの様々な直径の粒子が観察された。一方で、積層 Ni 厚さ 1 nm (Fig. 8 (a, d)) では、アニール後では表面凹凸が増加したが、触媒微粒子直径に大きな変化は認められなかった。また、Fig. 8(b, e)に示されるように、Ni 極薄領域 (< 0.1 nm) での基板表面触媒は、アニールによる粒径の変化が認められたが、Ni を追積層しない場合に比べると粒径の変化が緩やかであった。

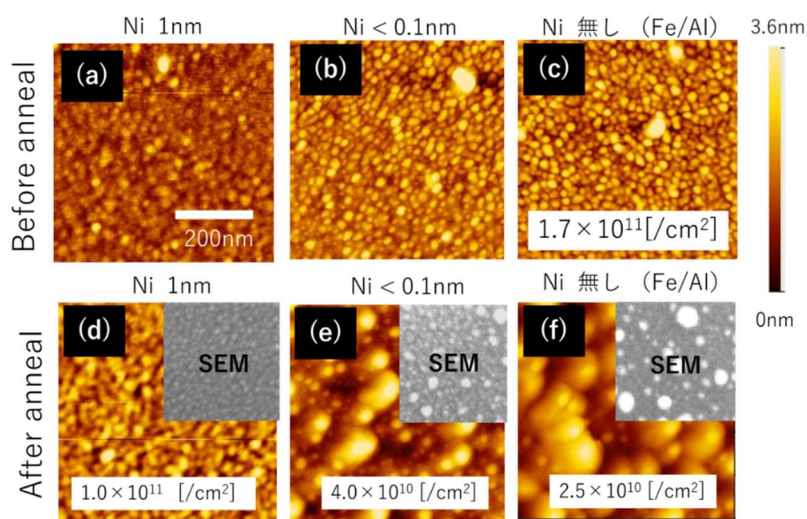


Fig. 8 AFM images of the Ni/Fe/Al catalyst films before and after annealing process at 730 °C. The brighter area indicates the higher position on the surface of the sample. SEM images observed for each sample with the same scale are also inserted in figures.



Fig. 8 の結果から、触媒微粒子は CNT 合成過程における昇温により、熱凝集していると考えられる。しかしながら、この熱凝集程度・粒径の大粒径化は、Ni の追積層量が大きいほど抑えられている。つまり、Fe / Al 触媒上へ Ni を追積層は、CNT 合成過程における触媒の熱凝集を抑制する可能性を示唆している。

上記結果より、Ni 膜厚が厚いほど CNT 合成過程での熱凝集が抑制されたことから、より厚い 1.6 nm について、を加えて、0.8 nm、無し、と比較しつつ熱凝集抑制効果について確認した。また、アニール時間を長時間とすることで、熱凝集抑制の継続時間や過程などの観察も同時に実施した。Fig. 9 に、Fe / Al、Ni (0.8 nm) / Fe / Al、Fe / Al、Ni (1.6 nm) / Fe / Al の各試料について、3.5, 7, 30 分の時間アニール後の基板表面 SEM 像を示す。また、Fig. 10 は、基板水平方向から 75 度傾斜させて観察した際の基板表面 SEM 像である。また、これらの SEM 観察結果から、アニール時間毎の基板表面触媒微粒子の面積密度の変化についてまとめた結果を Fig. 11 に示す。これらの結果を見てわかるように、Fe / Al 触媒では Fig. 8 と同様に、アニールにより粒子が熱凝集し、3.5 min 以上経過すると直径 50 nm の粒子が観察された。また、アニーリング時間の長時間化に伴い Fe / Al 触媒膜上の粒子はさらに大粒径化することがわかる

Ni を追積層した場合については、Ni 膜厚が 1.6 nm でも熱凝集を抑制していると考えられるような結果であったが、0.8 nm に比べると合計の触媒膜厚が増加したためか、短時間のアニールについては面積密度が大きく低下した。30 分以上の長時間のアニールでは、オストワルド熟成が進み、Ni 膜厚 0.8 nm では熱凝集による大粒径化、Ni 膜厚 1.6 nm では基板垂直方向への拡散による触媒量減少による小粒径化と考えられる[27]触媒構造が観察された。Ni 追積層は、アニール時間に関係なく、Ni 追積層しない場合と異なる結果が得られた。

(いずれの触媒からも CNT は合成されることから、全てのアニール時間の金属微粒子は触媒として活性であることについても確認している (付録参照))

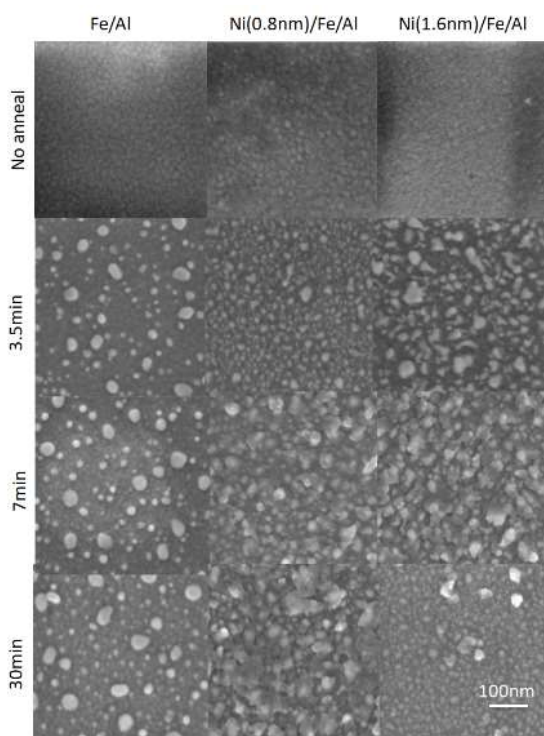


Fig. 9 SEM surface morphologies of annealed catalysts with various annealing times of 0, 3.5, 7, and 30 min and various Ni thicknesses of 0, 0.8, and 1.6 nm.

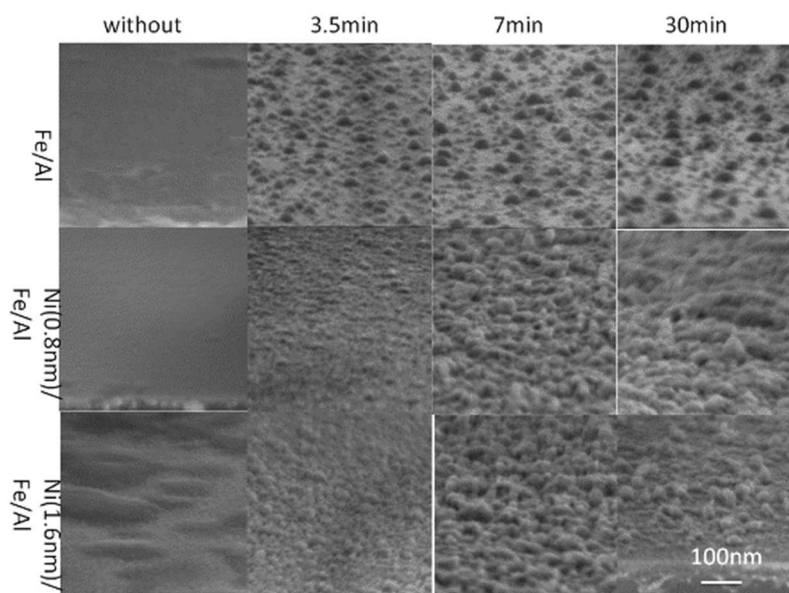


Fig. 10 Tilted SEM surface morphologies at a tilted angle of 75° of annealed catalysts with various annealing times of 0, 3.5, 7, and 30 min and various Ni thicknesses of 0, 0.8, and 1.6 nm.

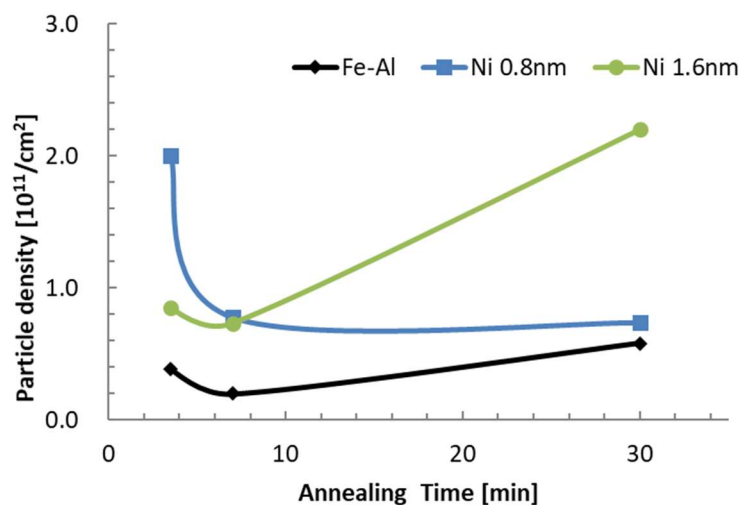


Fig. 11 Particle densities formed on the catalyst films

#### 2.4.2 熱凝集課程における金属微粒子直径分布変化

より正確な基板表面金属微粒子形状の変化について調査するために、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察を行った。基板は、熱凝集抑制効果の大きい Ni 膜厚 0.8 nm、比較として Ni 追積層無しについて実施した。この観察結果の代表的な TEM 像について Fig. 12 に示す。TEM サンプルは、基板表面を傷付け、微細な破片を TEM 用グリッド上に担持させることで準備した。また、TEM 像より触媒微粒子直径を測定し、粒径分布の推移をアニール時間毎にまとめた結果を Fig. 13、平均粒径および面積密度を算出した結果を Fig. 14 に示す。

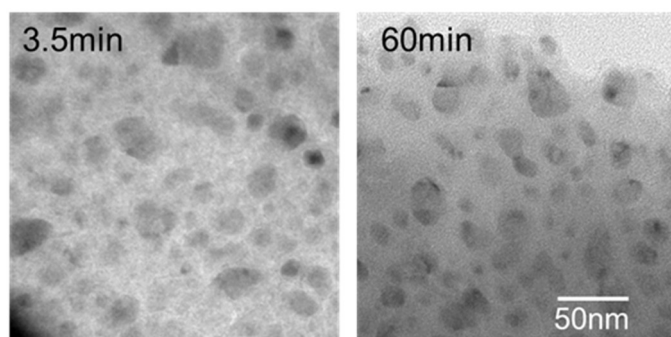


Fig. 12 TEM surface morphologies of annealed catalysts with various annealing times of 3.5 and 60 min and various Ni thicknesses of 0 and 0.8 nm.

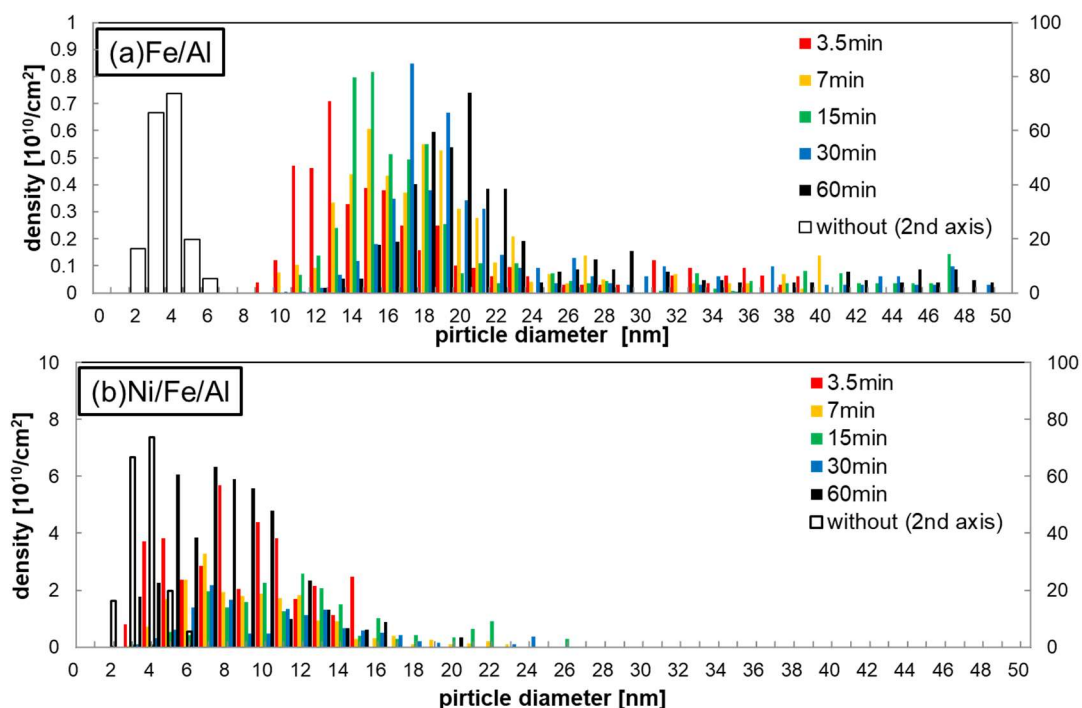


Fig. 13 Distribution of catalyst particle size for various annealing time from TEM image.

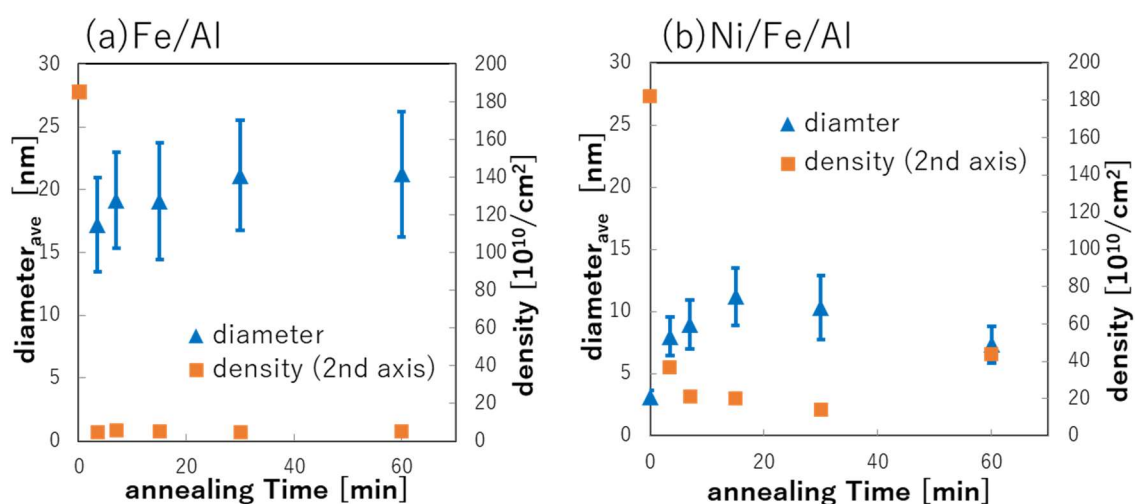


Fig. 14 Areal density and average diameter of catalyst particles for various annealing time from TEM image.

Fig. 13 および Fig. 14 を見てわかる通り、Ni を追積層しない場合は金属微粒子直径はアニール時間とともに熱凝集し大粒径化するが、Ni を追積層することで熱凝集は抑制される。基板温度を安定させるため程度の時間である3.5 分のアニールでは、Ni 追積層することにより、基板表面触媒金属微粒子の直径は約 1/5、面積密度は約 30 倍という小粒径・高面積密度の状態に維持された。また、長時間のアニールでは Fig. 9 で見られたように、基板拡散による粒径の小粒径化・高面積密度化が同様に起こることが確認された。

## 2.5 Ni 追積層による熱凝集抑制メカニズム解析

### 2.5.1 基板表面 EDS 組成分析結果

アニール処理中の Ni、Fe、Al 原子の挙動を調べるために触媒金属微粒子の元素組成について FE-SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により測定を行った。Fig. 15 に、3.5, 7, 30 分のアニリング後の Ni / Fe / Al の EDS スペクトルを示す。得られたスペクトルから Ni、Fe、Al の代表的な蛍光 X 線スペクトル強度を抽出し、比としてまとめた結果を Fig. 16 に示す。Fig. 16 の結果より、Ni / Fe / Al 多層触媒は、Ni と Fe の強度はアニール時間が長くなるにつれてわずかに変化した。EDS 観察の結果を解析するために、Fe / Al、Ni / Al、Ni / Fe の EDS 強度比を Fig. 16 にプロットした。この結果、EDS 強度はすべての多層触媒で Fe / Al 強度比はアニール時間によって単調に減少した。この結果より Fe 原子が基材への拡散される可能性が示唆された。AlOx 支持層を用いた Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx では Ni / Al 強度比は安定であった。これは、AlOx 支持層がアニール中の Ni および Fe 原子の拡散を妨げたと考えられる。

アニール時間が長くなるにつれ、EDS 元素定量分析の Ni ピーク強度は Fe ピークと比較して減少した。これは、Si 基板への Ni の拡散することで強度が低下していると考えられる結果であった。

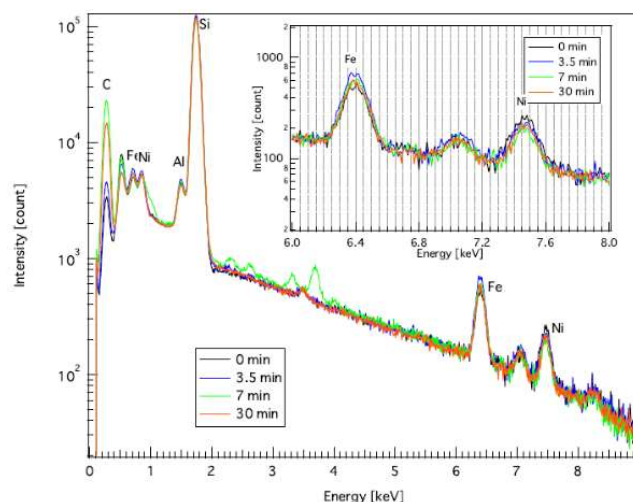


Fig. 15 EDS spectra of Ni (0.8 nm)/Fe/Al catalyst films annealed at 730 °C with various annealing times of 0, 3.5, 7, 30 min.

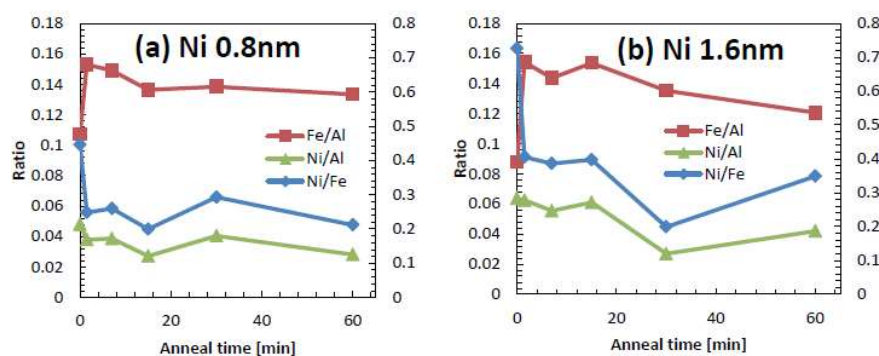


Fig. 16 Plots of EDS intensity ratio of Fe/Al, Ni/Al, and Ni/Fe vs annealing time for the catalyst films of (a) Ni (0.8 nm)/Fe/Al, (b) Ni (1.6 nm)/Fe/Al.

## 2.5.2 触媒金属微粒子の金属種類調査結果

TEM 装置付属による EDS 分析についても実施した。これは、FE-SEM の EDS 分析では分解能性能から困難である、粒子直径とその粒子の元素組成について対応させた調査を行うためである。アニール時間毎の Ni 追積層 Fe/Al 触媒微粒子の Ni/Fe 組成比についてまとめたものを Fig. 17 に示す。この結果より、Ni/Fe 組成比は粒径との相関は強くはないが、アニール時間が長時間になるほど Ni/Fe 組成比=0.5 に移行する傾向が示された。

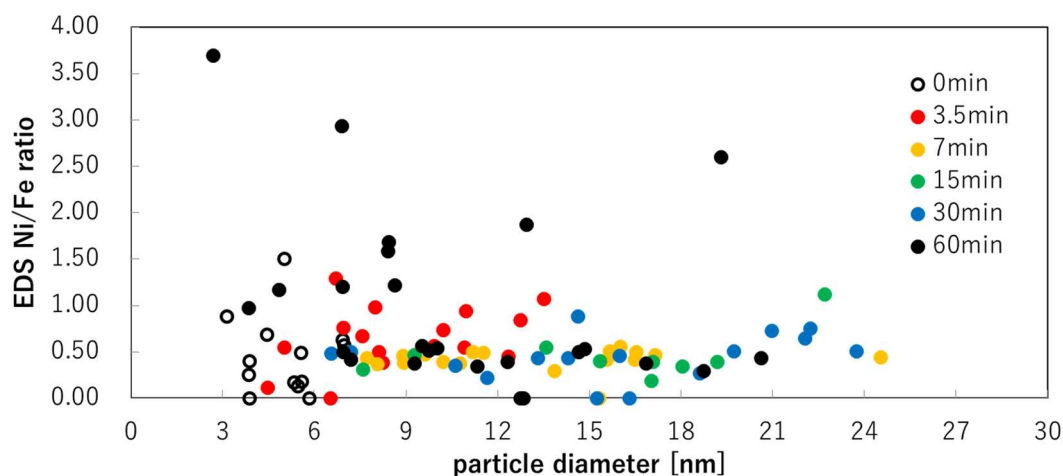


Fig. 17 Plots of EDS intensity ratio of Ni/Fe vs particle diameter for various annealing time of Ni/Fe/Al catalyst.

また、TEM 分析手法である電子回折像による基板表面金属微粒子の金属種類の同定についても実施した。この同定方法は、基板である Si の結晶構造の電子線回折像から Si の格子定数 0.543nm を基準として、電子線回折像の中心に同心円状に現れる金属微粒子結晶構造を起因とするリング状の電子線回折像の半径について測定することで行った。金属微粒子の電子線回折像は、それぞれの結晶方位がランダムであるため、結果として多結晶におけるデバイ・シェラー環やアモルファスにおけるハローと同様の原理から、電子線回折パターンはリング状になる。アニール時間毎の基板表面金属微粒子の電子線回折像を Fig. 18 に示し、この像を解析して、各回折リングについて解析を行い、金属 Fe および Ni のミラー指数を対応させた結果を Table 3 に示す。この結果より、アニール時間 30 分程度までは Fe および Ni と考えられる電子線回折パターンが確認され続けたが、60 分では確認できなかった。また、60 分では 30 分以下では確認できなかった電子線回折パターンが多くみられた。少なくとも、アニール時間 30 分までは、触媒として積層させた Fe および Ni は純金属として、微粒子構造を維持していると考えられる結果であった。



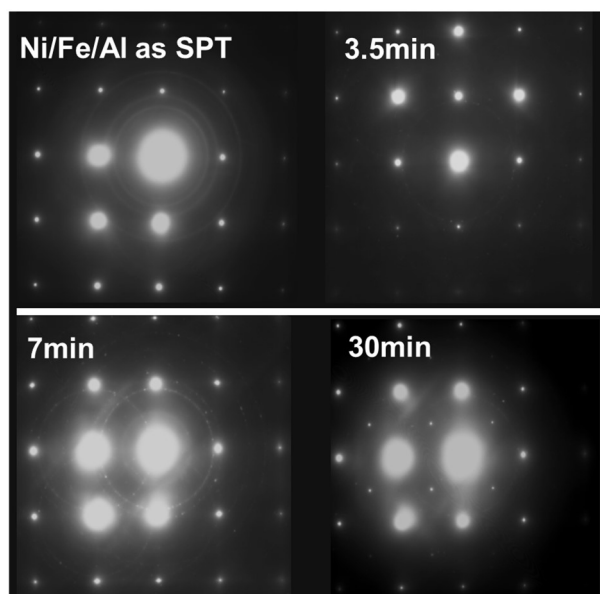


Fig. 18 Electron diffraction of Ni/Fe/Al catalyst for each annealing time

Table 3 Analysis of each Electron diffraction ring pattern

Annealing Time	Differection Ring	Miller Index
as sputtering	1.022	Fe(220)=1.013
	1.472	Fe(200)=1.433
	1.803	
	2.049	Fe(110)=2.027
3.5 min	1.468	Fe(200)=1.433
	1.227	Ni(220)=1.246
7 min	0.765	
	0.883	
	1.26	Ni(220)=1.246
	1.446	Fe(200)=1.433
	2.298	
30 min	1.273	Ni(220)=1.246
	1.457	Fe(200)=1.433
60 min	0.531	
	0.617	
	0.651	
	0.735	
	0.895	
	0.971	
	1.312	
	1.504	
	2.197	



### 2.5.3 Ni 追積層の効果の考察

Ni を追積層することで熱凝集を抑制することは可能であるが、一定の熱凝集は起きることから、CNT 合成温度下では触媒は溶融していると考えられる。しかしながら、電子線回折パターンから、金属溶融条件下においても 30 程度であれば、Ni および Fe の合金化は優位ではなく、純金属の状態を維持していると考えられる。これは、異種金属の相互作用によって表面拡散が抑制されるアンカリング効果と同様の結果である。アンカリング効果では、合金化や金属間化合物の生成ではなく、金属間の相互作用により相互に金属の基板表面拡散や基板方向拡散が抑制されることで、基板表面金属粒径変化が抑えられる報告がされている[46]。よって、Ni 追積層はアンカリング効果によって、Fe 触媒金属微粒子の熱凝集を抑制できた可能性が高いと考察した。

## 2.6 従来触媒への Ni 追積層効果の確認

Fe / AlOx および Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx のアニールされた多層触媒の基板表面状態を SEM で測定した。(a) Fe / AlOx、(d) Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx、(b) Fe / AlOx および (e) Ni (0.8 nm) の傾斜像の SEM 像を Fig. 19 に示す。Fe / AlOx に比べて Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx で観察された基板表面粒子密度は高く、SEM 画像で観察された粒子の直径はより小さかった。Ni を積層した Fe / AlOx 触媒膜が極めて高密度かつ小径の CNT を成長させることを期待した。Fig. 19 は、(c) Fe / AlOx および (f) Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx 上に成長させた CNT の断面 SEM 像を示す。Fig. 20 に示す通り、Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx 多層触媒から合成した CNT フォレストの直径および密度は、Fe / AlOx 多層触媒の場合とほとんど同じであった。また、Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx 多層触媒について、ごく短時間である 7 秒の CVD 合成を行い、面積密度が変化しなかった理由について調べた。Fig. 19 (g) は、成長時間が 7 秒の Ni (0.8 nm) / Fe / AlOx 上に成長した CNT の傾斜した SEM 像である。表面に高密度の粒子が観察されたが、基材上の高密度粒子上に CNT が数個成長できることがわかった。これは、Ni / Fe / AlOx 多層触媒は、今回の CNT 合成条件ではほとんど活性化されず CNT は合成されなかったと考えられる。全ての触媒から CNT を合成するためには CNT 合成条件の最適化が必要である。

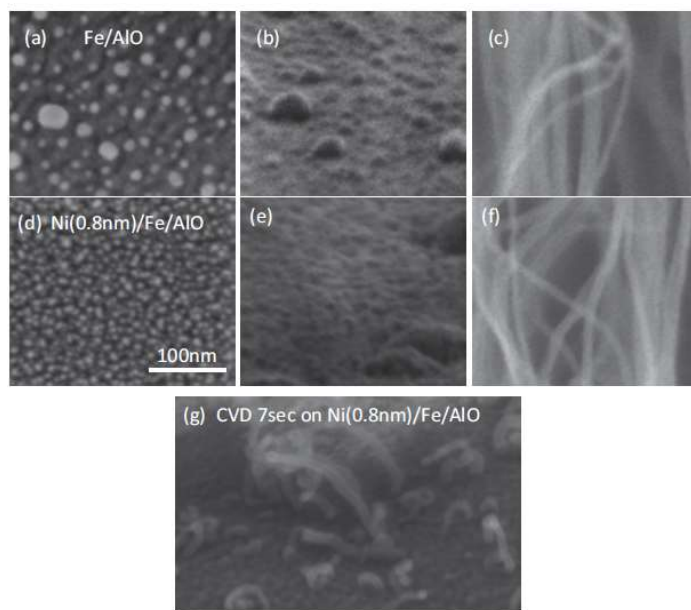


Fig. 19 SEM images of annealed catalyst surfaces of (a) Fe/AlOx and (d) Ni (0.8 nm)/Fe/AlO, and tilt images of (b) Fe/AlOx and (e) Ni (0.8 nm)/Fe/AlOx. Cross-sectional SEM images of CNTs grown on (c) Fe/AlOx and (f) Ni (0.8 nm)/Fe/AlOx. Tilted SEM image of CNTs grown on Ni (0.8 nm)/Fe/AlOx.

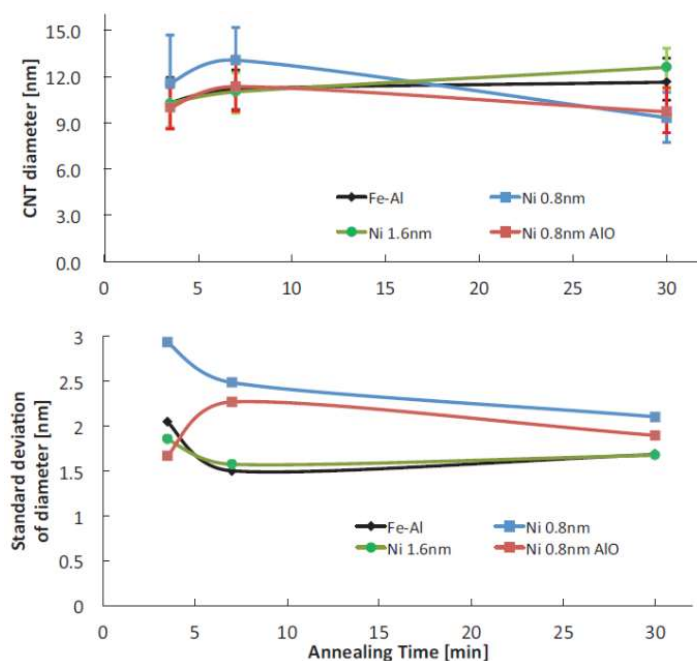


Fig. 20 (a) Diameter of CNTs and (b) standard deviation of diameter of CNTs vs. catalyst annealing time grown on various catalyst films of Fe/Al, Ni (0.8 nm)/Fe/Al, and Ni (1.6 nm)/Fe/Al, Ni (0.8 nm)/Fe/AlOx.

## 2.7 まとめ

Fe / Al 多層触媒上に Ni を積層した構造からなる多層触媒膜を用いることにより、高密度、均一な CNT の成長に成功した。アニールした触媒膜の EDS 分析により、Fe 触媒粒子の密度の増加は膜中の Ni の減少に対応し、Ni / Fe / Al 多層触媒における Ni 層が微細な Fe 触媒粒子の凝集を抑制することで、高密度、均一な CNT が合成される。

また、凝集抑制のメカニズムは EDS による元素組成分析や電子回折パターンの結果からアンカリング効果により、オストワルド熟成での Fe 金属の基板拡散での熱凝集が抑制されたためだと考察した。

## 2.8 付録

本項では、本文中での優先度が低く、構成上省略した、Ni を追積層した触媒について CNT 合成にフォーカスしたデータを記載する。これは、SEM 観察を含め、ラマン分光測定や、EDS により CNT 中の触媒金属微粒子位置について測定した結果などである。

### 2.8.1 Ni 追積層触媒 CNT 分析結果

Fig. 21 は、各 Ni 厚さに対する Si 基板上の Ni / Fe / Al 触媒から合成した CNT フォレストの断面 SEM 像の詳細な SEM 像である。Fe / Al 多層触媒上に追加して積層した Ni 膜は、CNT フォレストの面積密度を高め、CNT の直径を減少させることが分かった。

Ni / Fe / Al 触媒膜上に成長した CNT フォレストのラマンスペクトルを Fig. 22 に示す。SEM 像とラマンシフトスペクトルから解析した CNT の構造パラメータを Fig. 23 (a-d) にまとめた。2D バンドピークのシフトが大きいほど、一本の CNT を構成する層数が大きくなることが知られている[53]。また、一般的に CNT は層数が多いほど直径が大きくなる。Fig. 23 (b) に示す SEM 画像から分析した CNT の直径と Fig. 23 (d) の 2D バンドピークシフトを比較すると、同様の傾向があることが確認できる。Fig. 23 (b) の CNT フォレストの

直径のエラーバーは測定した CNT 平均直径の標準偏差を示している。Ni 積層厚さ 0.1nm 以下の極薄領域において、G/D 比=2.0 の高い結晶化度を維持しながら、250 $\mu$ m の長さといった最も厚い CNT 合成を達成した。

次に、触媒である金属微粒子の組成について分析を行った。一般的に、Fe 触媒粒子と基板との結合が強いため、CNT は根本合成(bottom growth)されることが知られている。EDS 測定は SEM-EDS を用いて行い、CNT フォレスト内の先端付近(top area)と基板付近(bottom area)の特性 X 線強度について測定を行った。Fig. 24 に、それぞれの Ni 厚さでの Ni/Fe/Al 触媒から合成した CNT フォレストの EDS スペクトルを示す。これを見てわかるように、CNT の上部と下部の両方に Ni および Fe 原子が観察されるが、Ni 膜厚が厚くなると CNT の底部の Fe 原子が減少することがわかる。この結果から、Ni 層は、CNT 合成中の基板上 Fe 触媒粒子と基板の結合を低下させると解釈した。

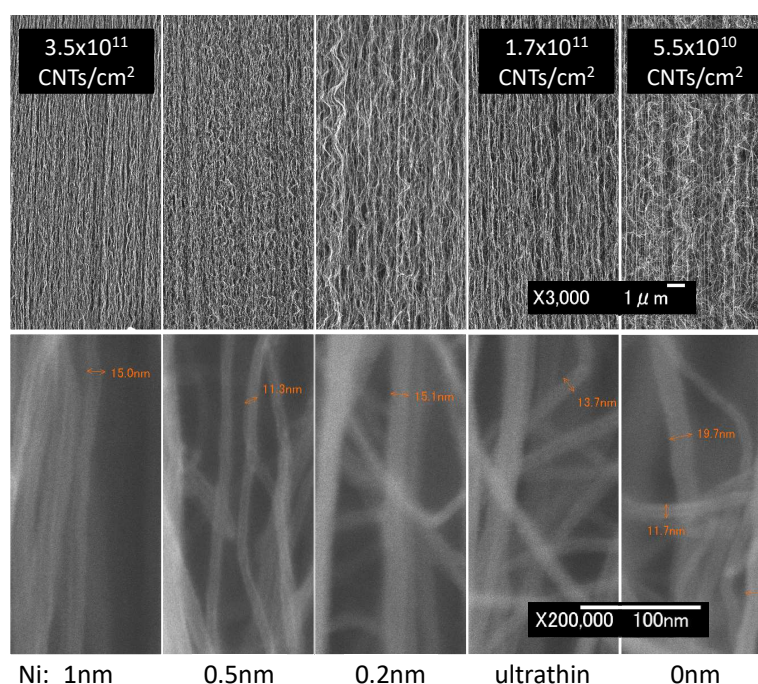


Fig. 21 Close view of the cross-sectional SEM images of CNT forests on Ni/Fe/Al catalyst films for various thickness of Ni.

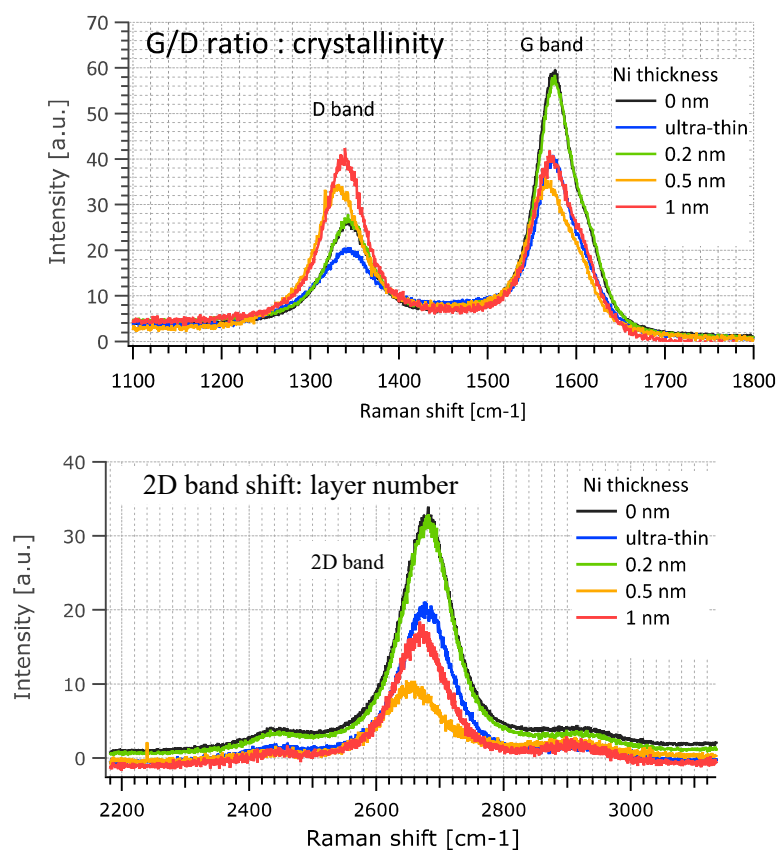


Fig. 22 Raman spectra of CNT forests grown on Ni/Fe/Al catalyst films on Si substrates.

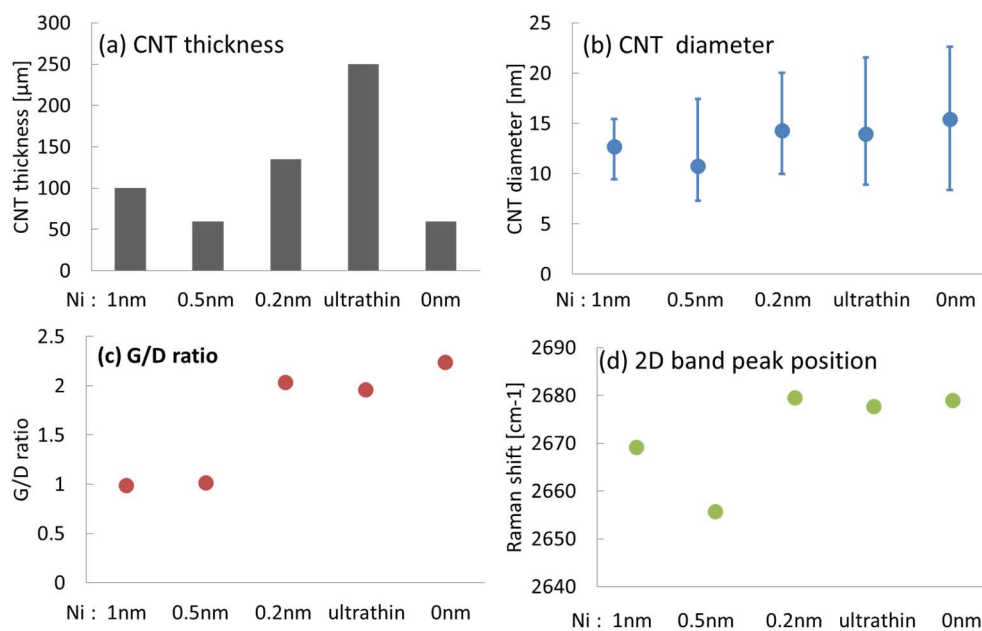


Fig. 23 CNT structures grown on Ni/Fe/Al catalyst films. (a) CNT thickness, (b) CNT diameter, (c) G/D ratio and (d) G' band peak shift.

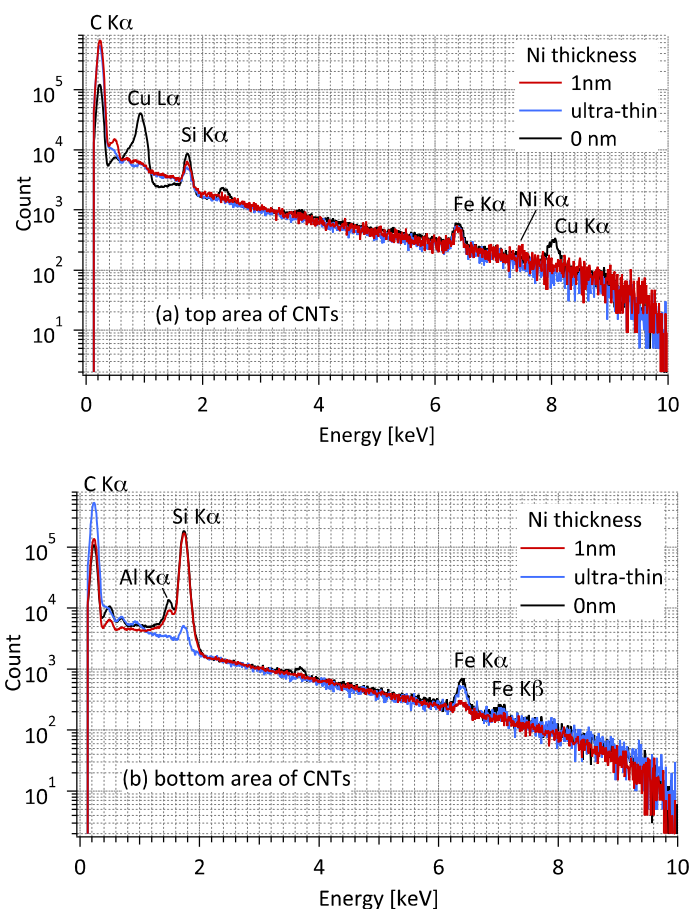


Fig. 24 EDS spectra for the (a) top and (b) bottom part of the CNT.

## 2.8.2 Ni 追積層触媒金属微粒子と CNT フォレストの相関

Fig. 25 は、3.5, 7, 30 分間アニーリング後の多層触媒から合成した CNT フォレストの断面 SEM 像である。Ni を追加積層することで CNT フォレストの面積密度が増加することも見出された。Fig. 26 は、Fig. 9 で観察された基板表面の粒子密度、Fig. 25 で観察された CNT フォレスト面積密度について、アニーリング時間毎にプロットしたものである。すべてのアニール時間において、Ni を追積層した多層触媒は Ni を積層しない触媒に比べて、粒子および CNT フォレストの面積密度が高いことがわかった。Fig. 27 はアニール後の多層触媒基板表面上に合成した CNT フォレストの面積密度と Fig. 9 で観察したアニール後の多層触媒基板表面粒子密度の関係をプロットしたものである。この結果、CNT フォレスト面積密度と基板表面微粒子面積密度に相関関係が認められることから、観察された基板表面微粒子が CNT 合成触媒であることが強く示唆され



た。

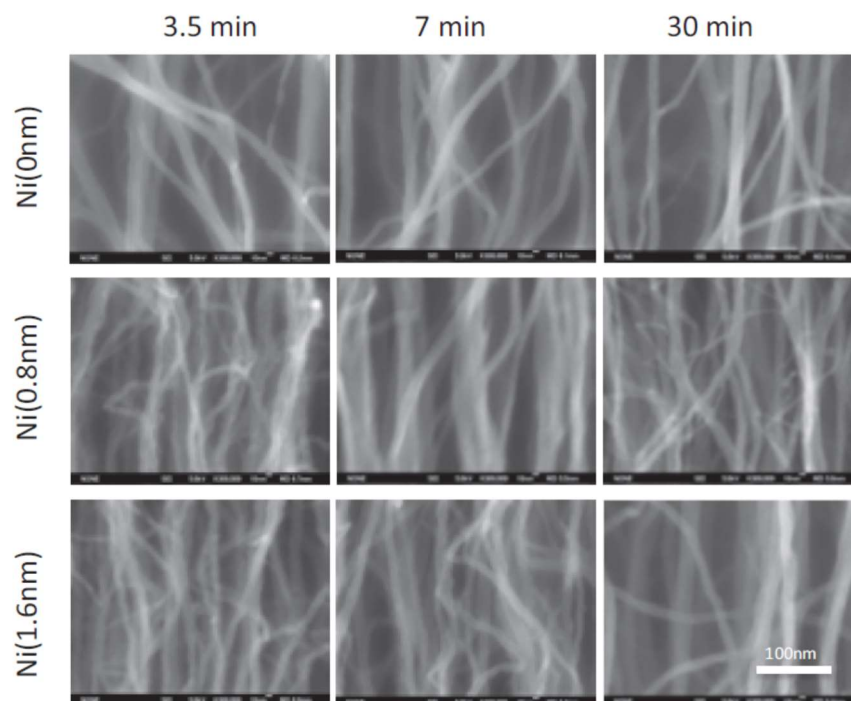


Fig. 25 Cross sectional SEM images of CNT grown on catalyst films with the preceding particle formation process of various annealing time of 3.5, 7, and 30 min.

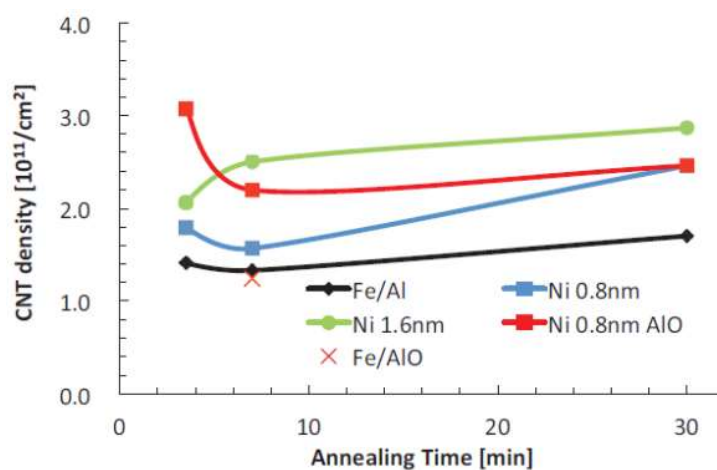


Fig. 26 CNT densities grown on the catalyst films dependent on annealing time for various catalyst films of Fe/Al, Ni (0.8 nm)/Fe/Al, Ni (1.6 nm)/Fe/Al, and Ni (0.8 nm)/Fe/AlOx.

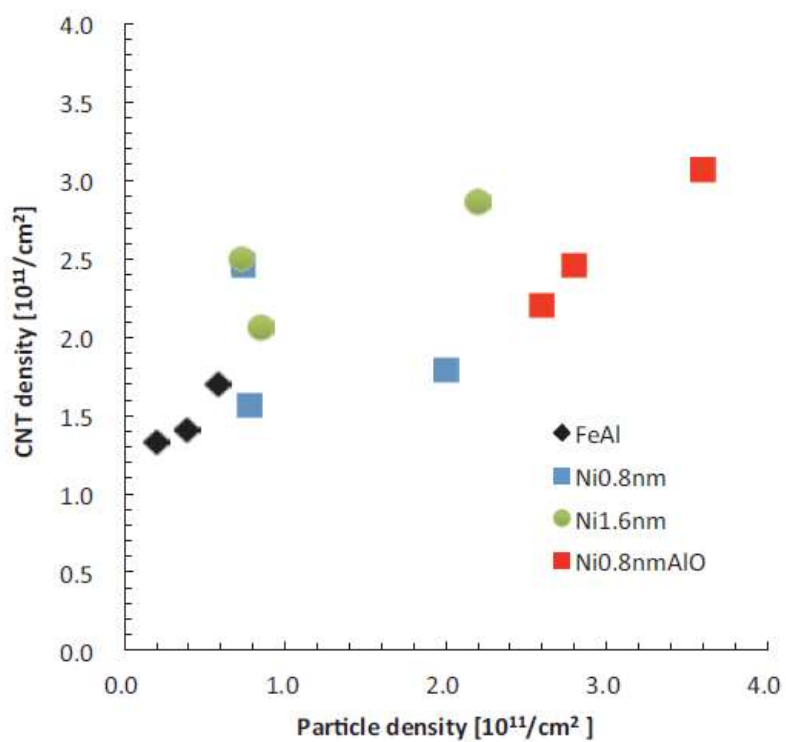


Fig. 27 A scatter plot of CNT densities against the particle densities obtained from plots in Fig. 4 for various catalyst films of Fe/Al, Ni (0.8 nm)/Fe/Al, Ni (1.6 nm)/Fe/Al, and Ni (0.8 nm)/Fe/AlO<sub>x</sub>.



## 第3章 間欠スパッタ触媒の熱凝集抑制メカニズム解析

### 3.1 はじめに

第2章で述べた通り、多層構造の Ni/Fe 触媒を用いることで高密度 CNT が合成できることを報告した。この多層触媒基板は、炭素ガスを導入する前に薄い Ni 層を追積層することで、CNT 合成過程における高温下での触媒金属微粒子の凝集を防ぐことができる、というものである。この基板では、0.8 nm の Ni を追積層により、面密度  $3.0 \times 10^{11}$  CNT/cm<sup>2</sup> の CNT フォレストの合成に成功した。しかし、この触媒膜は、大面積の試料では Ni 層の厚さ (0.8 nm) の精密な制御が困難であるため、大規模な成膜には課題がある。

現在、バイメタル触媒金属微粒子といわれる Co-Mo 触媒[47]・MgO 担持 FeCu 触媒[48]・CoCu 触媒[46]などの触媒金属微粒子が、カイラリティ制御された SWNTs を含む小径 CNT の製造が可能であることから、集中的に研究されている。しかしながら、Ni/Fe 触媒と同様に、スパッタリング成膜で大面積に均一に触媒を形成する方法は未開発の状況であることから、大量合成や産業応用への転用には課題がある。このため、単一の金属層触媒の膜厚制御や単一金属層における小径 CNT の合成に関する研究は CNT 分野に対して有意義であると考えられる。

本章では、単一の金属層触媒の膜厚制御や単一金属層における小径 CNT 合成のための金属微粒子担持手法として、間欠スパッタリング法を提案し調査を行った。また、間欠スパッタリング成膜時のナノスケール以下の厚さの微粒子状構造の形成過程を解析するための電気的特性評価を実施した。間欠スパッタリング成膜および解析は、Ni[49], [51]および Fe 金属触媒について行い、また、Fe 触媒から CNT を合成した。[50]

### 3.2 実験方法

触媒金属を基板上に成膜後、熱 CVD 法により CNT フォレストを成長させた。触媒金属微粒子には Ni と Fe を用い、SiO<sub>2</sub>(th-SiO)/Si または AlOx/Si 基板上に成膜した。触媒の成膜は、DC マグネトロンスパッタ装置による間欠スパッタ法よって行った。th-SiO/Si 基板は、Si 基板上に SiO<sub>2</sub>層を 100 nm 熱 CVD 成長させることで作製した基板を使用した。AlOx/Si 基板は、Si 基板上に 30 nm

の  $\text{AlOx}$  層をスパッタ成膜することで作製した。

DC マグネトロンスパッタリング装置を用いた間欠スパッタ法の制御パラメータは、1 サイクル中のスパッタによる成膜を伴うプラズマを点灯している ON 時間と、スパッタ成膜を伴わずプラズマを点灯していないインターバル時間である OFF 時間および ON/OFF 時間のデューティ比とサイクル数である。プラズマの ON/OFF および OFF/ON の遷移時間は、20 ms 以下であった。間欠スパッタは、0 ~ 30 秒までの任意の OFF 時間と、0.1 ~ 55 秒までの任意の ON 時間を組み合わせた条件で成膜し、AFM を用いて基板表面の観察を行った。間欠スパッタ法による触媒金属の成膜量（計算膜厚）は、従来の連続 DC スパッタリング法と同量となるように行った。Ni は、直径 50 mm、厚さ 0.1 mm の Ni 板（純度 3N）を、DC マグネトロノンカソード（TM2、Kurt J. Lesker Company）にセットして使用した。Fe は、直径 50 mm、厚さ 0.5 mm の Fe 板（純度 4N）を用いた。基板をセットした後、ターボ分子ポンプを用いてベース真空度  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa になるまで真空チャンバー内を排気した。排気後、サンプルステージのシャッターを閉じた状態で、ターゲットの表面酸化膜を除去するために、予備放電を行った。これは、Ar 流量 10 sccm、圧力 0.8 Pa、時間 10 分、放電電流 40 mA の条件で行った。

間欠スパッタは、Fe 触媒の場合、合計 55 秒の ON 時間となるように（Fe 換算膜厚 2 nm）、任意の ON 時間と各 ON 時間後の任意の OFF 時間を交互に行うことで成膜を行った。例えば、1 秒の ON 時間と 10 秒の OFF 時間の場合、55 サイクル実施するため、合計は 55 秒のスパッタ成膜時間と 550 秒のインターバル時間となる。Ni 触媒の場合は、合計 40 秒の ON 時間、換算膜厚 2 nm となるように成膜した。この成膜中は、基板を加熱せずに行った。このため、間欠スパッタの各 OFF 時間における基板温度は、間欠スパッタリングによる成膜中に上昇することないため、室温を維持するものとした。成膜条件は、Ar 流量 10 sccm、スパッタリング圧力 0.8 Pa、DC 放電電流 20 mA、ターゲットと基板間の距離は 76 mm であった。

CNT の合成は、アセチレン（ $\text{C}_2\text{H}_2$ ）を原料ガスとする触媒熱 CVD 法を用い、 $\text{AlOx}$  バッファ層を積層した Si 基板上に、Fe 金属を成膜することにより実施した。Fe 触媒を担持させた  $\text{AlOx/Si}$  基板を  $120^\circ\text{C}$  の CVD チャンバーに入れ、ベース真空圧  $5.0 \times 10^{-4}$  Pa まで排気した後、チャンバー温度を  $120^\circ\text{C}$  から成長温度  $730^\circ\text{C}$  まで  $50^\circ\text{C/分}$  の速度で上昇させた。 $730^\circ\text{C}$  に到達した後、基板を

真空中で3.5分間アニールし、炭素源ガスである  $C_2H_2$  を 10 sccm の流量でチャンバー内に導入した。

CVD プロセスは、 $AlO_x/Si$  基板上の Fe 触媒を成膜圧力 54 Pa、成長温度  $730^\circ C$  で 10 分間実施した。10 分間は、触媒が失活し、合成される CNT フォレストが限界まで合成されるために十分な時間である。また、 $AlO_x/Si$  基板上の Fe 触媒の表面状態を観察するために、炭素源ガスを供給する前の昇温プロセス後（アニール後）に基板について AFM 観察を行った。基板上の触媒のアニール処理は、CNT 合成条件時と同様に炭素源ガス前段階までである、 $730^\circ C$  で 3.5 分間実施した。AFM による観察は、 $SiO_2/Si$  基板上に成膜した Ni および Fe 触媒の表面状態について実施した。また、電界放出走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JEOL, JSM-7401) による観察は、熱 CVD 後の Ni 触媒の表面状態について実施した。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 間欠スパッタにおける ON/OFF 比依存性

Fig. 28 は、 $th-SiO_2/Si$  基板上に間欠スパッタで成膜した Ni 金属膜の表面状態の AFM 像である。Ni の間欠スパッタは、OFF 時間は 1 秒に固定し、ON 時間を 5 秒・10 秒・20 秒・40 秒とし、ON/OFF 時間比を変化させながら実施した。つまり、合計 OFF 時間を比較した場合、ON 時間 5 秒では 20 秒に比べて 7 倍である。

Fig. 28 (a-d) は、間欠スパッタの各 ON 時間における表面状態を AFM で観察した結果である。金属粒子と考えられる基板上の表面粗さは、間欠スパッタリングの ON 時間が 20 秒の場合よりも、ON 時間が 5 秒の場合に直径が小さくなっていた。また、Fig. 28 (e) は AFM 観察の結果を粒子径分布としてプロットした。縦軸は面密度、横軸は基板上の金属粒子の直径である。基板上の金属粒子の密度は、連続スパッタで  $7.4 \times 10^{11} /cm^2$ 、ON 時間 20 秒で  $7.6 \times 10^{11} /cm^2$ 、ON 時間 10 秒で  $1.0 \times 10^{12} /cm^2$ 、ON 時間 5 秒で  $2.2 \times 10^{12} /cm^2$  であり、ON 時間が短いほど密度が高いことがわかる。

粒度分布の FWHM は、連続スパッタリングでは 3.0 nm、ON 時間 20 秒では 4.0nm であったが、ON 時間 5 秒では 2.5 nm となっており、表面の金属粒子が高温アニール中に構造変化を起こしにくいことが示唆された。また、総

OFF 時間が 1 秒の間欠スパッタと連続スパッタでは、基板表面の粒子密度はほぼ同じであった。これらの結果から、ON/OFF 比を小さくした間欠スパッタでは、高密度かつ小径の粒子を基板上に堆積させることができることがわかった。

AFM 像から算出したこれらの基板上 Ni 金属の RMS (Route Mean Square) は、0.246 nm (ON/OFF = 5 s/1 s), 0.211 nm (ON/OFF = 10 s/1 s)、0.207 nm (ON/OFF = 20 s/1 s)、0.203 nm (ON/OFF = 40s/0s) であった。RMS は、ON/OFF 比が小さくなるにつれてわずかに増加した。

次に、間欠スパッタによって Fe 金属を成膜した基板の表面 AFM 像を Fig. 29 に示す。間欠スパッタは、ON 時間を 1 秒に固定し、OFF 時間を 0.1 秒、9 秒、30 秒とすることで、様々な ON/OFF 比で行った。合計の OFF 時間は、ON 時間が 0.1 秒の場合は 5.4 秒、ON 時間が 30 秒の場合は 1620 秒である。

Fig. 29(a-d)を見てわかる通り、金属粒子と考えられる基板上の表面状態は、間欠スパッタの ON 時間が 0.1 秒に比べて OFF 時間が 30 秒の場合に、直径が小さくなっていた。Fig. 29(e)は、縦軸を面密度、横軸を基板上の金属粒子の直径とした粒子径分布である。基板表面の金属粒子の面密度は、連続スパッタで  $2.2 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 、OFF 時間 0.1 秒で  $1.9 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 、OFF 時間 9 秒で  $1.6 \times 10^{12} / \text{cm}^2$ 、OFF 時間 30 秒で  $2.7 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  であり、OFF 時間が長いほど高密度であることがわかる。粒度分布の FWHM は、連続スパッタでは 5.0 nm, 9 秒 OFF では 4.5 nm であったが、30 秒 OFF では 2.0 nm の FWHM とであった。この結果から、ON/OFF 比を小さくした間欠スパッタ、すなわち、間欠スパッタの 1 サイクル中の OFF 時間を長くすることで、高密度かつ小径の粒子を基板上に堆積させることができることが見出された。また、スパッタリング時のインターバル時間が、基板上に堆積する金属粒子の形状に影響を与える可能性が示唆された。

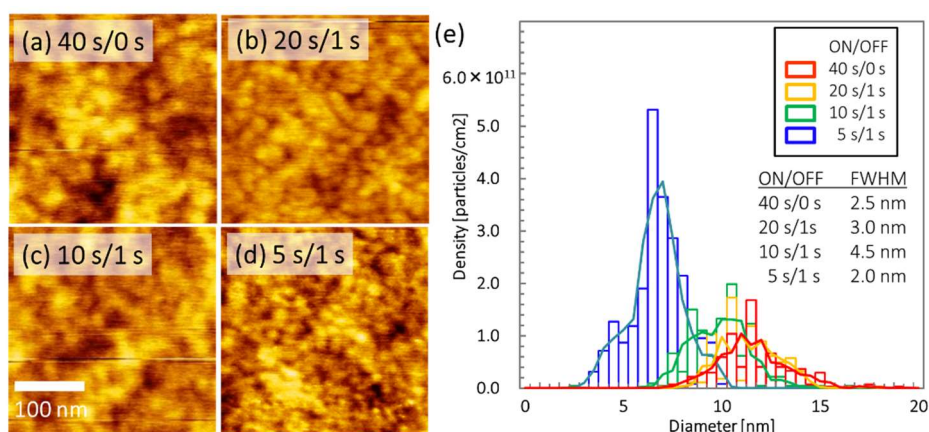


Fig. 28 AFM images of 2 nm thick Ni films on th-SiO substrates deposited by (a) continuous DC sputtering and interval sputtering with various ON times of (b) 20, (c) 10, and (d) 5 s, and a constant OFF time of 1 s. (e) Distribution of Ni particle size. The particle size was reduced with the ON/OFF ratio of interval sputtering.

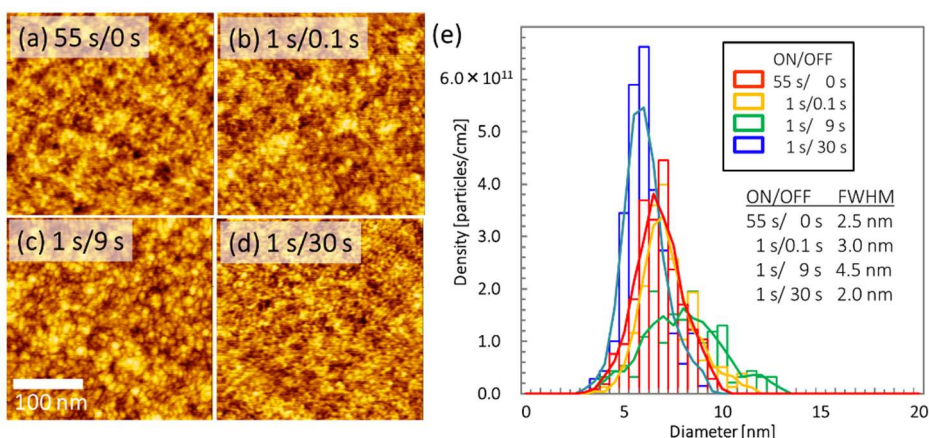


Fig. 29 AFM images of 2 nm thick Fe films on th-SiO substrates deposited by (a) continuous DC sputtering and by interval sputtering with various ON times of (b) 0.1, (c) 9, and (d) 30 s, and a constant OFF time of 1 s. (e) Distribution of Fe particle size. Particle size was reduced with the ON/OFF ratio of interval sputtering.

### 3.3.2 CNT 合成中における触媒凝集抑制効果

Fig. 30 は、間欠スパッタで Ni 金属を成膜した後アニールを実施した基板の表面を FE-SEM で観察した結果である。基板は 730°C で約 3.5 分間アニール

ルしており、CNT 成長プロセスの炭素源ガスを供給する直前の表面状態を模擬している。FE-SEM で観察した理由は、アニール後の基板はアニール前に比べて表面の粗さが大きくなり、AFM では正確な観察が困難になるためである。なお、FE-SEM と AFM では測定原理が異なるため、粒子径や面密度を単純に比較することができないことを留意する必要がある。Fig. 30 (a-d) は、様々な OFF 時間でアニールした後の基板表面の形態を FE-SEM で観察したものである。Ni 金属粒子からなると考えられる基板の表面状態は、ON 時間が 5 秒の場合、間欠スパッタの 20 秒の場合よりも粒子径が小さくなっており、アニール前の結果と同様の傾向が見られた。Fig. 30(e)は、縦軸を面密度、横軸を基板上の金属粒子の直径としたときの粒子径分布である。

基板表面の金属粒子の密度は、連続スパッタで  $7.2 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 、ON 時間 20 秒で  $6.1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 、ON 時間 10 秒で  $7.3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  であったが、ON 時間 5 秒では  $1.0 \times 10^{12} / \text{cm}^2$  と約 2 倍の密度になっていた。粒度分布の FWHM は、連続スパッタで 5.0nm、ON 時間 20 秒で 4.5 nm であったが、ON 時間 5 秒では 2.0nm になっており、表面の金属粒子が高温アニール中に構造変化を起こしにくいことが示唆された。また、この結果は、連続スパッタで金属粒子を堆積させた場合の凝集時とは異なり、合計の OFF 時間が高温での熱凝集に影響を与え、基板表面の金属粒子の構造変化を抑制していることを示唆している。

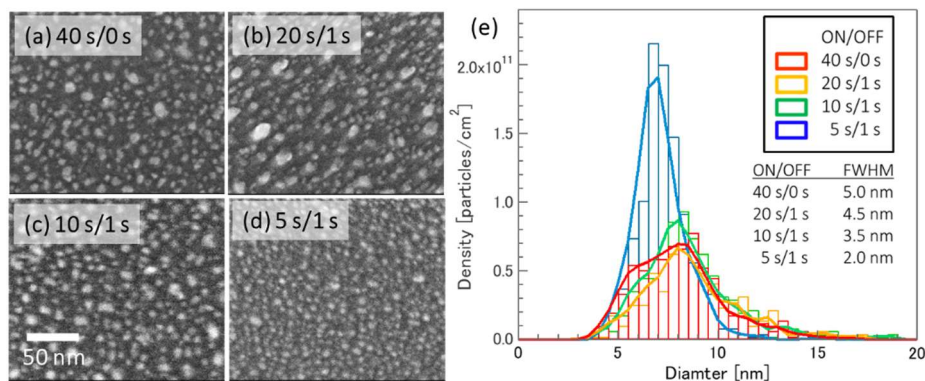


Fig. 30 SEM images of 2 nm thick Ni films on th-SiO substrates deposited by (a) continuous DC sputtering and interval sputtering with various ON times of (b) 20, (c) 10, and (d) 5 s, and a constant OFF time of 1 s. (e) Distribution of Ni particle size. The particle size was reduced with the ON/OFF ratio of interval sputtering.



### 3.3.3 金属微粒子の電氣的評価および X 線分析

間欠スパッタリングで成膜した Ni 膜の表面状態を詳細に分析するために電気伝導度測定および XRR (X 線反射率) 測定を行った。

電気伝導度は、間欠スパッタリング中の各 OFF 時間に基板表面の電極に電圧を供給することで測定した。Fig. 31 は、インターバル中の OFF 時間を除いたコンダクタンスのスパッタ時間変化を示したものである。つまり横軸は、間欠スパッタの合計の ON 時間を意味する。電気伝導度測定の結果より、コンダクタンスは成膜時間とともに増加していることがわかる。同じ総成膜時間であれば、ON/OFF 時間比が小さい、つまり、ON/OFF 時間のうち ON 時間が短い (合計の OFF 時間が長い) 膜ほどコンダクタンスが低くなっている。

本研究室では、高い酸素分圧で蒸着した Ni 膜のコンダクタンスが低下することを報告しているが、これは高い酸素分圧で真空チャンバー内に再残留した酸素によって酸化したニッケル膜が形成されるためである[49]。Fig. 30 に示すように、ON/OFF 時間比が小さいスパッタでは粒界の数が多くなり、島状に担持された Ni の直径が小さくなるため、Ni 膜のコンダクタンスが再減少すると考えられる。

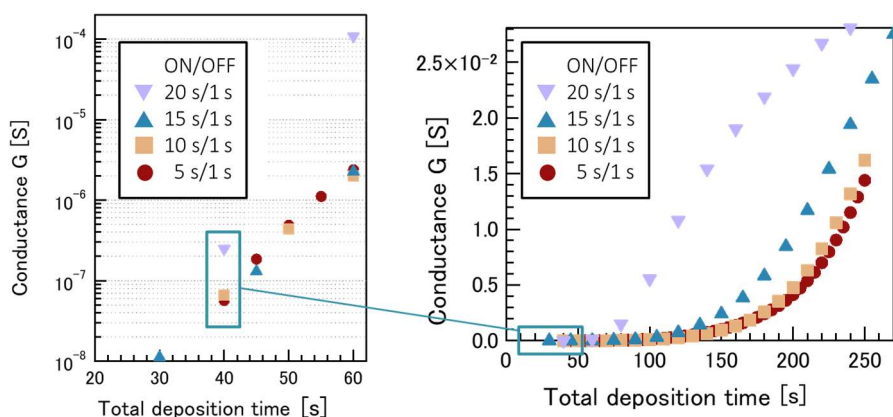


Fig. 31 time evolution of conductance  $G$  of Ni catalyst films with the various ON/OFF time ratio of interval sputtering method.

Ni 膜の表面特性を詳細に分析するため XRR 測定 (RIGAKU ATX-G) を行った。Fig. 32 は、総成膜時間を 40 秒と一定にして、さまざまな ON 時間の間欠スパッタリングで成膜した Ni 膜の XRR 測定結果である。Fig. 32(a)では、横軸に  $2\theta/\omega$ 、縦軸に X 線強度をとった XRR スペクトルを示している。Fig. 32(b-d)は、間欠スパッタリングの ON 時間に依存した XRR 分析による粗さ、厚さ、

質量密度の各パラメータの変化をプロットしたものである。

XRR スペクトルから解析した Ni 膜の表面粗さは、0.499 nm (ON/OFF = 5 s/1 s)、0.530 nm (ON/OFF = 10 s/1 s)、0.490 nm (ON/OFF = 20 s/1 s)、0.502 nm (ON/OFF = 40 s/1 s) であった。表面粗さは、ON/OFF 間隔の時間比が小さいほど大きくなる傾向があり、これは前述の AFM による RMS と同じ傾向であるが、SEM 分析の結果では ON/OFF 間隔の時間比が小さいほど小さな粒子が形成されることがわかっている。これは、ON/OFF 間隔時間比が大きい場合には大径の粒子が高い移動度で形成され、基板上に Frank-van der Merwe モードで平坦な表面が形成され、一方、ON/OFF 間隔時間比が小さい場合には、小径の粒子の島が低い移動度で形成され、Volmer-Weber(VW)モードで粗い表面が形成されたのではないかと考えられる。

これらの結果から、OFF 時間が長いと質量密度が低くなる傾向があり、AFM で観察される基板表面の金属粒子は質量密度が小さいことが示唆された。

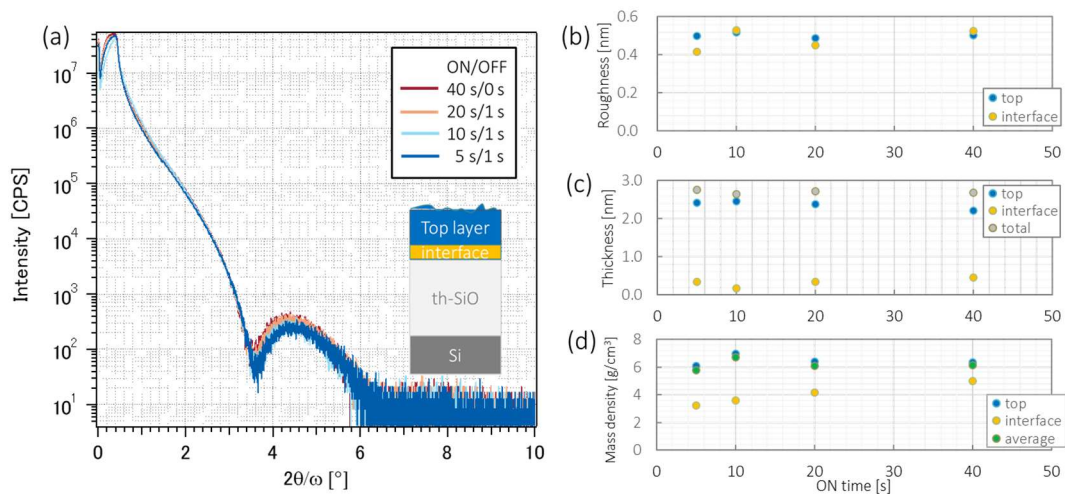


Fig. 32 (a)XRR spectra of Ni films with varying ON/OFF time in which a total deposition time are 40sec for each sample. (b)Roughness, (c)Thickness, and (d)Mass densities analyzed from XRR spectra for the various ON/OFF time ratio.

これらの結果から、間欠スパッタの OFF 時間中に、基板表面の金属粒子が酸化されていることがわかった。これは、金属が酸化すると一般的に質量密度が低下するが、OFF 時間が長いことで堆積した金属粒子の質量密度が低下し



ていることを示唆している。単純な連続スパッタでは粒子表面のみが酸化されるのに対し、間欠スパッタでは OFF 時間ごとに酸化が起こるため、金属粒子の内部で酸化が起こったと考えられる。

アニール時に金属粒子の凝集が起こらないことから、間欠スパッタの OFF 時間によって金属粒子の酸化が促進されていると考えられる。CNT 成長用のナノ構造を形成すると、一般的に金属 (Ni など) の融点温度が低下する。さらに、酸化した鉄の金属粒子は、600°C以上では凝集しないという特性があることも報告されている。[52]そのため、高温で CNT を合成する際に触媒金属微粒子は、凝集して大粒径化する。一方で、金属の酸化により、金属の融点は上昇する。(例えば、バルクの Ni 金属の融点は約 1500°C、酸化 Ni の融点は約 2000°Cである)。そのため、間欠スパッタで成膜した金属粒子は、高温での CNT 合成時に凝集を防ぎ、高密度を保つことができると考えられた。

また、基板表面の金属粒子を酸化させる間欠スパッタ法は触媒粒子の凝集を抑制するために  $\text{AlO}_x$  の効果を組み合わせるのと同様に、金属粒子の構造を維持するために他の方法と組み合わせることも可能である。

### 3.3.4 従来触媒技術と間欠スパッタ法の組み合わせ CNT 合成結果

高密度の CNT フォレストを成長させるために、基板上の  $\text{AlO}_x$  支持層に Fe 金属を堆積させ、その後、熱 CVD によって CNT フォレストを成長させた (Fig. 33)。連続スパッタで成膜した触媒を Fig. 33(a-d)に、OFF 時間を 30 秒に設定した間欠スパッタで成膜した触媒を Fig. 33(e-h)に示す。Fig. 33(a, b, e, f)を見てわかるとおり、 $\text{AlO}_x$  上の触媒の粒子径は、OFF 時間が 30 秒の場合は連続スパッタの場合に比べて小粒径であった。これは  $\text{SiO}_2$  上に Ni を成膜した場合の結果と同様の傾向であり、特に Fig. 33(b, f)のアニール後には顕著であった。これは、アニール時の表面金属粒子の熱凝集の進行が支持層に関係なく、スパッタ時のインターバル時間に依存することを示している。連続スパッタの場合、基板表面には直径約 30 nm 以上の大きな粒子しか存在しなかったが、オフ時間が 30 秒の場合、基板表面にはアニール前と同様の直径 10 nm 以下の小さな粒子が多数存在していた。この結果から、間欠スパッタでの 1 サイクルを占める OFF 時間の長時間化による熱凝集抑制効果は、支持層が  $\text{SiO}_2$  の場合と同様に、 $\text{AlO}_x$  支持層上であっても効果があることを示している。

次に、 $\text{AlO}_x$  支持層上に触媒から CNT を合成し、SEM による断面観察を

行った結果を Fig. 33 (c, d, g, h) に示す。Fig. 33 (c, g) は、成長した CNT フォレストの厚さが、30 秒の OFF 時間で  $202\text{ }\mu\text{m}$  となり、連続スパッタでの OFF 時間での  $133\text{ }\mu\text{m}$  よりも長くなっていることを示している。また、Fig. 33 (d)、(h) に示すように、CNT の直線性は 30 秒の OFF 時間の方が連続スパッタでの OFF 時間よりも厚く合成された。この結果は、Fig. 7 と同様に粒径の揃うことが要因として考えられることから、間欠スパッタで 30 秒の OFF 時間で成膜した基板表面の粒子は、アニール時の熱凝集を抑制されると同時に、触媒として活性であると考えられる。

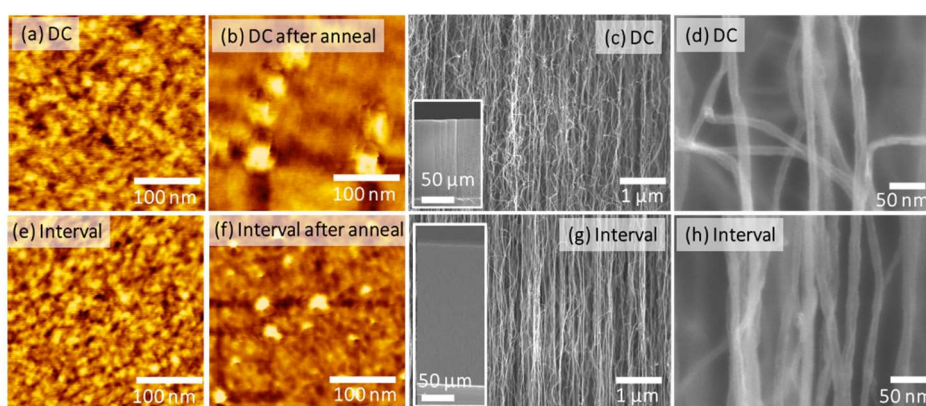


Fig. 33 Surface AFM images of Fe catalyst films deposited on  $\text{AlOx}$  substrate by continuous sputtering; (a) as-deposited sample and (b) after the annealing process; interval sputtering with an OFF time of 30 s for the (e) as-deposited sample and (f) after the annealing process. Cross-sectional SEM images of (c, d) CNT forest grown on continuous sputtering catalyst, and (g, h) CNT forest grown on interval sputtering catalyst.

### 3.4 まとめ

高温熱 CVD プロセス中の触媒ナノ粒子の凝集を防ぎ、CNT の高密度成長を実現するために、間欠スパッタリングの ON/OFF 比が触媒ナノ粒子の熱安定性に及ぼす影響を調べた。

Ni と Fe の金属ナノ粒子を間欠スパッタリング法で th-SiO<sub>2</sub> 基板上に成膜した。これらの Fe 触媒を用いて、熱 CVD 法により  $\text{AlOx}$  基板上に CNT を合成した。高温曝露前後の触媒粒子の表面状態を AFM で観察した。インターバル時間が 30 秒以上の間欠スパッタリングで成膜された Ni および Fe 金属粒子

は、CNT 合成のための真空中での熱 CVD 温度において、高い面密度、小径、狭い粒径分布を維持していることが確認されたが、低いデューティ時間比 (ON/OFF > 1 s/30 s) で成膜された粒子は凝集していた。インターバル時間が 30 秒以上と長い金属触媒ナノ粒子の間欠スパッタリング成膜では、インターバル時間中に金属触媒粒子が酸化され、熱 CVD プロセス中の熱安定性が付与される。

Fe/AlOx 多層触媒膜を作製するために、RF マグネトロンスパッタリング装置で作製した AlOx 膜上の Fe 触媒粒子の表面状態を CVD プロセスによる CNT 合成のアニール工程の前後で調べた。その結果、アニール処理後の AlOx 上触媒金属微粒子は、小径で狭い FWHM の粒子分布が維持されていることが確認された。このように、ON/OFF 時間比を小さくした間欠スパッタリング法によって、Fe 触媒の粒度分布の小径化と狭小化がられたことで、平均径が 13 nm と細く、CNT フォレストの面密度が  $2.17 \times 10^{10}$  CNT/cm<sup>2</sup> と高く、CNT フォレストが 202  $\mu$ m と厚い CNT の成長に寄与していることがわかった。

触媒膜を電気抵抗測定と XRR 分析で詳細に解析したところ、間欠スパッタで合計 OFF 時間を長くして成膜した金属粒子層は、電気抵抗が高く、質量密度が低いことがわかった。

これは、インターバル期間中の金属粒子の酸化による融点の上昇が、高温アニール処理時の基板上および基板内の触媒原子の移動を防ぐことができ、その結果、触媒の熱的安定性が得られ、その後、高面密度で太い CNT フォレストが形成されると結論付けられた。間欠スパッタリング法は、高密度で長尺の CNT を形成するための熱的に安定した触媒膜を成膜するための手法であり、CNT の工業的応用のための既存の成膜手法と組み合わせることができると考えられる。

### 3.5 付録

本項では、本文中での優先度が低く、構成上省略した、間欠スパッタ条件を変更して、高面積密度微粒子担持を試行すると同時に、高密度形成に重要と考えている成膜中の酸化に対する補足的なデータについて記載している。

### 3.5.1 電流依存性

Fig. 34 および Fig. 35 は、連続 DC スパッタ法および間欠 DC スパッタ法によってそれぞれ、th-SiO<sub>2</sub> / Si 基板上に Fe 金属を堆積させ、そのまま大気中から取り出し AFM によって測定した基板表面状態を示す。カソード電流は、(a)10mA、(b)20mA、(c)30mA の観察結果である。連続および間欠 DC スパッタによる粒子の平均基板表面金属微粒子直径の成膜電流依存性について調査した結果を Fig. 34(d)および Fig. 35(d)に示す。エラーバーは各試料にて測定粒径の標準偏差を表している。また、Fig. 34(e)と Fig. 35(e)は粒径のヒストグラムである。

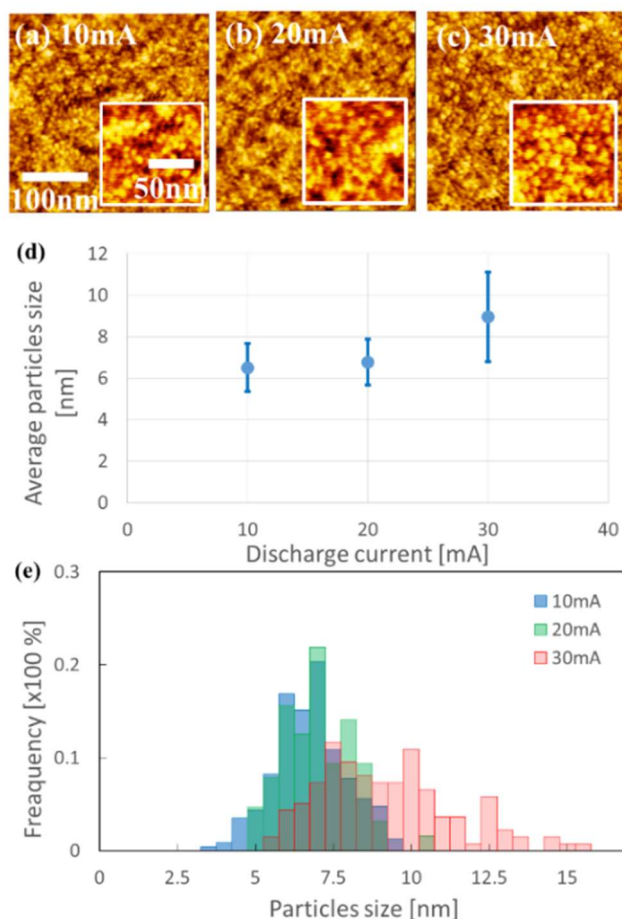


Fig. 34 AFM images of Fe particles at the calculated film thickness of 2 nm deposited with continuous DC sputtering current of (a) 10, (b) 20, and (c) 30 mA. (d) Plot of average particle size vs. discharge current, and (e) histograms of particle size with various discharge current.

連続 DC スパッタの場合、各スパッタ電流に毎の基板表面微粒子の平均直径は、Fig. 34(e)に示されているように、10 mA で 6.5 nm、20 mA で 6.8 nm、そして 30 mA で 8.9 nm が得られた。連続スパッタではスパッタ電流を増加させることによって基板表面粒子の直径が増加する可能性が示唆された。また、平均粒径の標準偏差は、粒子のサイズの幅はスパッタリング電流の増加と共に増加し、30 mA の場合では標準偏差は 2.1 nm まで増加した。これらの結果より、連続 DC スパッタの場合、スパッタリング電流を増加させることで、平均粒径が増加すると同時に、粒径分布が増加、つまり粒径が不均一になるといえる。これは、スパッタ電流を増加させることで、単純に堆積量が増加したことや、イオン衝撃による基板温度の上昇が原因と考えることができる。

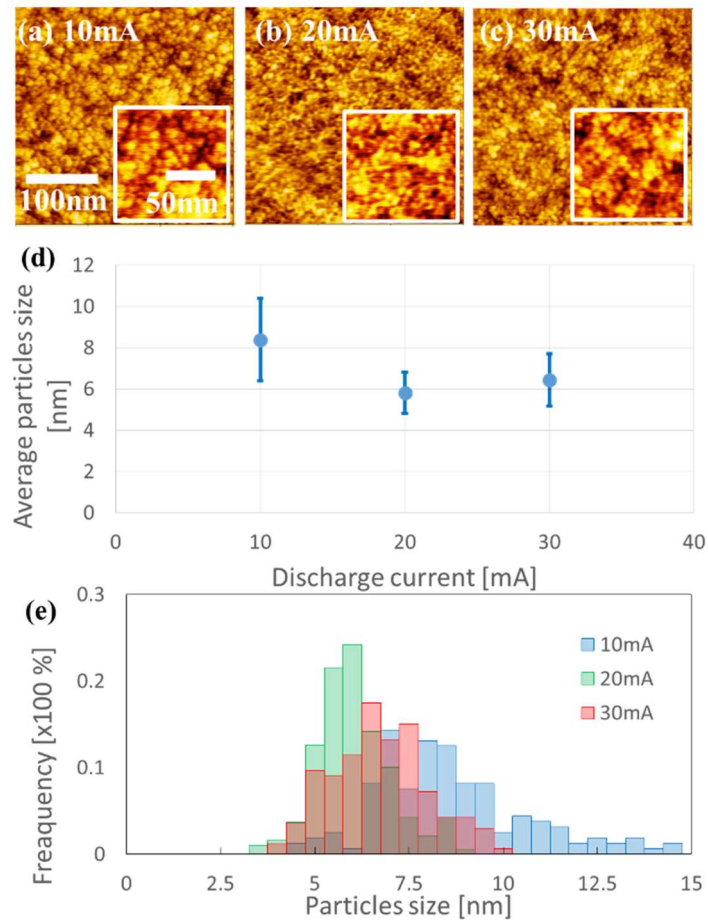


Fig. 35 AFM images of Fe particles at the calculated film thickness of 2 nm deposited with interval DC sputtering current of (a) 10, (b) 20, and (c) 30 mA. (d) Plot of average particle size vs. discharge current, and (e) a histogram of particle size with various discharging current.

間欠 DC スパッタの場合、各スパッタ電流における基板表面粒子の平均粒径は、10mA で 8.3nm、20mA で 5.8nm、そして 30mA で 6.4nm が得られた。Fig 2 (d) に示すように、20mA のスパッタリング電流で最小の平均粒径 5.8nm が得られた。平均粒径の標準偏差は、Fig. 35 (d) を見てわかる通り、20mA のスパッタリング電流で最小の 1.0nm を示した。

平均粒径について連続および間欠スパッタで比較しても、20mA という比較的高いスパッタ電流にも関わらず間欠スパッタで担持した平均粒径は、連続スパッタで担持した全て場合のより小粒径、均一であった。この結果より、間欠 DC スパッタリングは粒子を小さく保ちながらスパッタリング電流を増加させることができると考えられる。

粒子スパッタリングのための間欠スパッタリング法は、従来の DC スパッタリング法と比較して、より小さくかつ均一なサイズ分布を有する粒子を堆積させるための効率的な方法であることが示唆された。

### 3.5.2 ON 時間依存性

制御電流 20 mA での任意の ON 時間と 10 秒の一定の OFF 時間の影響を調べた。Fig. 36 は、様々な ON 時間で 2nm の計算膜厚になるように成膜した基板表面 AFM 像および、AFM 像から測定した平均粒径の ON 時間依存性をプロットした結果を示す。ON 時間を変化させたが、平均粒径は 6.3 から 6.8nm、標準偏差は 1.0 から 1.5 nm の範囲であり、またヒストグラムを比較しても大きな差異は認められなかった。

これらの結果は、Fe 金属の間欠スパッタ成膜において、10 秒の休止時間では、いずれの ON 時間であったとしても粒子の直径および均一性に影響を及ぼさない可能性が示唆される。これは、成膜真空度における 10 秒のインターバル時間では、基板表面 Fe 金属微粒子の酸化に影響を及ぼすのに十分ではないと考えられる。



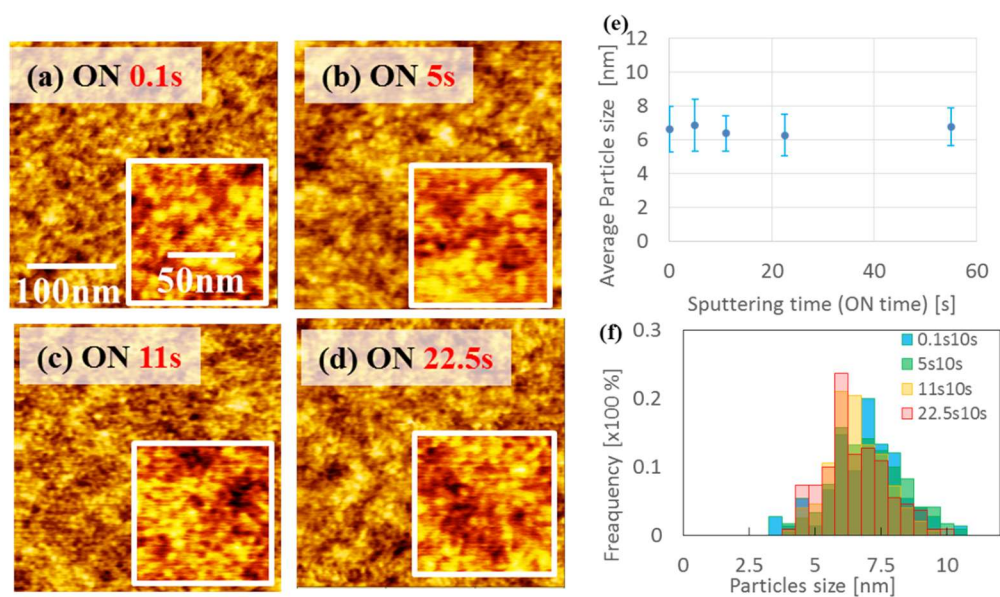


Fig. 36 AFM images of Fe particles at the calculated film thickness of 2 nm deposited with interval DC sputtering and constant OFF time of 10 sec, with various ON time of (a) 0.1, (b) 5, (c) 11, and (d) 22.5 sec. (e) Plot of average size of particles vs. sputtering ON time in one pulse discharging period, and (f) a histogram of size of particle at various ON time.

## 第4章 総括

本論文では、CNT フォレスト構造の完全制御に向けた、複数組み合わせを前提とした新規手法として、Ni 追積層および間欠スパッタ法での触媒分散手法について提案し、それぞれについてメカニズムを調査・推定した。提案した両方の手法において、CNT 合成過程における熱凝集による触媒金属微粒子の粗大化および面積密度の低下を抑制することが可能であることが見出された。また、間欠スパッタ法は、連続スパッタ法に比べて、触媒金属微粒子が高密度に分散する可能性が見出された。また、両提案手法は既存の CNT フォレスト構造の制御手法である AlO<sub>x</sub> 支持層と組み合わせ可能性が示唆された。このことから複合した触媒を作製することで、CNT フォレスト構造のさらなる制御を提案することが可能である。また、組み合わせ可能な既存の CNT 構造制御技術も多いと考えられることから、完全な CNT 構造制御技術の確立に対する希望も持てる。本研究で得られた知見は、CNT 生産・産業応用に貢献することが大いに期待できる。



## 参考文献

- [1] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer “Carbon Nanotubes - the Route toward Applications” *Science* **2002**, 297, 787-792.
- [2] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart “Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications” *Science* **2013**, 339, 535-539.
- [3] Y. Li “The Quarter-Century Anniversary of Carbon Nanotube Research” *ACS Nano* **2017**, 11, 1-2.
- [4] N. Behabtu, C. C. Young, D. E. Tsentalovich, O. Kleinerman, X. Wang, *et al.* “Strong, Light, Multifunctional Fibers of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Conductivity” *Science* **2013**, 339, 182-186.
- [5] A. R. Bucossi, C. D. Cress, C. M. Schauerma, J. E. Rossi, I. Puchades, B. J. Landi “Enhanced Electrical Conductivity in Extruded Single-Wall Carbon Nanotube Wires from Modified Coagulation Parameters and Mechanical Processing” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 27299-27305.
- [6] L. Pirau, F. A. Araujo, T. N. Bui “Two-Dimensional Quantum Transport in Highly Conductive Carbon Nanotube Fibers” *Phys. Rev. B* **2015**, 92, 085428.
- [7] T. Tong; Y. Zhao; Lance Delzeit; Ali Kashani; M. Meyy, Arun Majumdar “Dense Vertically Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Arrays as Thermal Interface Materials” *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.* **2007**, 30, 92-100.
- [8] Y. Miyata, K. Shiozawa, Y. Asada, Y. Ohno, R. Kitaura, T. Mizutani, H. Shinohara “Length-Sorted Semiconducting Carbon Nanotubes for High-Mobility Thin Film Transistors” *Nano Research* **2011**, 4, 963-970.
- [9] M. Nihei, M. Horibe, A. Kawabata, Y. Awano “Simultaneous Formation of Multiwall Carbon Nanotubes and Their End-Bonded Ohmic Contacts to Ti Electrodes for Future Ulsi Interconnects” *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, 43, 1856-1859.
- [10] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos “Carbon-Based Electronics” *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 605-615.
- [11] P. Simon, Y. Gogotsi, “Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems” *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1094-1103.
- [12] E. Theocharous, C. J. Chunnillal, R. Mole, D. Gibbs, N. Fox, N. Shang, *et al.* “The Partial Space Qualification of a Vertically Aligned Carbon Nanotube Coating on Aluminium Substrates for Eo Applications” *Opt. Express* **2014**, 22, 7290-7307.

- [13]L. V. Titova, C. L. Pint, Q. Zhang, R. H. Hauge, J. Kono, F. A. Hegmann “Generation of Terahertz Radiation by Optical Excitation of Aligned Carbon Nanotubes” *Nano Lett.* **2015**, 15, 3267–3272.
- [14]W-F. Chan, E. Marand, S. M. Martin “Novel Zwitterion Functionalized Carbon Nanotube Nanocomposite Membranes for Improved Ro Performance and Surface Anti-Biofouling Resistance” *J. Membr. Sci.* **2016**, 509, 125–137.
- [15]C. Mattevi, C. T. Wirth, S. Hofmann, R. Blume, M. Cantoro, C. Ducati, C. Cepek, A. Knop-Gericke, *et al.* “In-Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Catalyst-Support Interactions and Growth of Carbon Nanotube Forests” *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12207–12213.
- [16]R. Rao, R. Sharma, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, A. R. Harutyunyan “Insights into Carbon Nanotube Nucleation: Cap Formation Governed by Catalyst Interfacial Step Flow” *Sci. Rep.* **2015**, 4, 6510.
- [17]S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Du, C. Mattevi *et al.* “In Situ Observations of Catalyst Dynamics During Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation” *Nano Lett.* **2007**, 7, 602–608.
- [18]A. R. Harutyunyana, T. Tokune “Liquid as a Required Catalyst Phase for Carbon Single-Walled Nanotube Growth” *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, No. 051919.
- [19]M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W. I. Milne “Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition” *J. Appl. Phys.* **2001**, 90(10), 5308.
- [20]T. Yamada *et al.*” Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts” *Nature nanotechnol.* **2006**, 131-136.
- [21]M.F.L. De Volder, D. O. Vidad, E. R. Meshot, S. Tawfick, A. J.Hart “Self-Similar Organization of Arrays of Individual Carbon Nanotubes and Carbon Nanotube Micropillars” *Microelectron. Eng.* **2010**, 87, 1233–1238.
- [22]L. Zhang, Z. Li, Y. Tan, G. Lolli, N. Sakulchaicharoen, F. G. Requejo, B. S. Mun, D. E. Resasco “Influence of a Top Crust of Entangled Nanotubes on the Structure of Vertically Aligned Forests of Single-Walled Carbon Nanotubes” *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5624–5629.
- [23]J. Xiao, S. Dunham, P. Liu, Y. Zhang, C. Kocabas, L. Moh, *et al.* “Alignment Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Quartz Substrates” *Nano Lett.* **2009**, 9, 4311–4319.

- [24] R. Rao, C. L. Pint, A. E. Islam, R. S. Weatherup, S. Hofmann, E. R. Meshot, *et al.* “Carbon Nanotubes and Related Nanomaterials: Critical Advances and Challenges for Synthesis toward Mainstream Commercial Applications” *ACS Nano* **2018**, 12, 11756–11784.
- [25] A. R. Harutyunyan, T. Tokune “Liquid as a Required Catalyst Phase for Carbon Single-Walled Nanotube Growth” *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, No. 051919
- [26] Z. Xu, T. Yan, F. Ding “Atomistic Simulation of the Growth of Defect-Free Carbon Nanotubes” *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4704–4711.
- [27] S. M. Kim, C. L. Pint, P. B. Amama, D. N. Zakharov, R. H. Hauge, B. Maruyama, E. A. Stach “Evolution in Catalyst Morphology Leads to Carbon Nanotube Growth Termination” *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 918–922.
- [28] P. B. Amama, C. L. Pint, L. McJilton, S. M. Kim, E. A. Stach, P. T. Murray, R. H. Hauge, B. Maruyama “Role of Water in Super Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Carpets” *Nano Lett.* **2009**, 9, 44–49.
- [29] S. Zhang, L. Kang, X. Wang, L. Tong, L. Yang, Z. Wang, K. Qi, S. Deng, Q. Li, X. Bai, F. Ding, J. Zhang “Arrays of Horizontal Carbon Nanotubes of Controlled Chirality Grown Using Designed Catalysts” *Nature* **2017**, 543, 234–238.
- [30] J. Yang, S. Esconjauregui, R. Xie, H. Sugime, T. Makaryan, *et al.* “Effect of Oxygen Plasma Alumina Treatment on Growth of Carbon Nanotube Forests” *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 18683–18692.
- [31] N. Yang, M. Li, J. Patscheider, S. K. Youn, H. G. Park “A Forest of Sub-1.5-nm-Wide Single-Walled Carbon Nanotubes over an Engineered Alumina Support” *Sci. Rep.* **2017**, 7, 46725.
- [32] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai “Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers” *Nature* **1998**, 395, 878–881.
- [33] S. K. Youn, H. G. Park “Morphological Evolution of Fe–Mo Bimetallic Catalysts for Diameter and Density Modulation of Vertically Aligned Carbon Nanotubes” *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 18657–18665.
- [34] G. Chen, Y. Seki, H. Kimura, S. Sakurai, M. Yumura, K. Hata, D. N. Futaba “Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotube Forests from 1.3–3.0 nm by Arc Plasma Deposition” *Sci. Rep.* **2015**, 4, 3804.
- [35] T. Sato, H. Sugime, S. Noda, “Co<sub>2</sub>-Assisted Growth of Millimeter-Tall Single-Wall Carbon Nanotube Arrays and Its Advantage against H<sub>2</sub>O for Large-Scale and Uniform Synthesis” *Carbon* **2018**, 136, 143–149.

- [36] T. Thurakitseree, C. Kramberger, A. Kumamoto, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama “Reversible Diameter Modulation of Single-Walled Carbon Nanotubes by Acetonitrile-Containing Feedstock” *ACS Nano* **2013**, 7, 2205–2211.
- [37] Z. Chen, D. Y. Kim, K. Hasegawa, S. Noda “Methane- Assisted Chemical Vapor Deposition Yielding Millimeter-Tall Single- Wall Carbon Nanotubes of Smaller Diameter” *ACS Nano* **2013**, 7, 6719–6728.
- [38] J. Li, M. Bedewy, A. O. White, E. S. Polsen, S. Tawfick, A. J. Hart “Highly Consistent Atmospheric Pressure Synthesis of Carbon Nanotube Forests by Mitigation of Moisture Transients” *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 11277–11287.
- [39] E. R. Meshot, E. Verploegen, M. Bedewy, S. Tawfick, A. R. Woll, *et al.* “High-Speed in Situ X-Ray Scattering of Carbon Nanotube Film Nucleation and Self-Organization” *ACS Nano* **2012**, 6, 5091.
- [40] L. Delzeit, C. V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A. Cassell, J. Han, M. Meyyappan “Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using Multilayered Metal Catalysts”, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5629-5635.
- [41] T. Komukai, K. Aoki, H. Furuta, M. Furuta, K. Oura, and T. Hirao, “Density Control of Carbon Nanotubes through the Thickness of Fe/Al Multilayer Catalyst”, *Jpn. J. of Appl. Phys.*, **2006**, 45(7), 6043-6045.
- [42] H. Koji, H. Furuta, K. Sekiya, N. Nitta, T. Harigai, A. Hatta “Increased CNT Growth Density with an Additional Thin Ni Layer on the Fe/Al Catalyst Film”, *Dia. Rel. Mat.* **2013**, 36, pp. 1-7.
- [43] H. Koji, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta, 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* **2012** 37, 511-514.
- [44] A. Okita<sup>1</sup>, A. Ozeki<sup>1</sup>, Y. Suda<sup>1</sup>, J. Nakamura, A. Oda, *et al.* “Analysis of Oxidation State of Multi-Layer Catalyst Thin Films for Carbon Nanotube Growth Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, 8323-8329.
- [45] K. Hata “A super-growth method for single-walled carbon nanotube synthesis” *Dev. Mas. Pro. Tec. Ind. App.* **2016**, 9, 3, 167-179.
- [46] K. Cui, A. Kumamoto, R. Xiang, H. An, B. Wang, T. Inoue, S. Chiashi, Y. Ikuhara, S. Maruyama “Synthesis of subnanometer-diameter vertically aligned single-walled carbon nanotubes with copper-anchored cobalt catalysts” *Nanoscale* **2016**, 3, 1608–1617.
- [47] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco “Controlled production of

- single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts” *Chemical Physics Letters* **2000**, 317, 3–5, 497–503.
- [48] M. He, A. I. Chernov, E. D. Obraztsova, H. Jiang, E. I. Kauppinen, J. Lehtonen “Synergistic effects in FeCu bimetallic catalyst for low temperature growth of single-walled carbon nanotubes” *Carbon* **2013**, 52, 590–594.
- [49] 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* **2014**, 32, 3, 031502-1.
- [50] H. Koji, Y. Kusumoto, A. Hatta, H. Furuta “Formation of Thermally Stable, High-Areal-Density, and Small-Diameter Catalyst Nanoparticles via Intermittent Sputtering Deposition for the High-Density Growth of Carbon Nanotubes” *Nanomaterials*, 12(3), 365 (2022)
- [51] Y. Kusumoto “In-situ conductance evaluation of Ni polar thin film during sputter deposition” Graduation thesis, Kochi University of Technology, 185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami City, Kochi, JAPAN, March 1, **2014**.
- [52] P. Petit, D. Salem, M. He, M. Paillet, R. Parret, J. L. Sauvajol, A. Zahab “Study of the Thermal Stability of Supported Catalytic Nanoparticles for the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow Diameter Distribution by Chemical Vapor Deposition of Methane” *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 24123–24129.
- [53] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio “Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes in 1997 and 2007” *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111(48)

## 謝辞

学位申請取得までの9年間という長きにわたり、最後までご指導を賜りました、指導教員である高知工科大学 古田寛教授に心より感謝を申し上げます。また、多くの機会・経験を与えていただいたこと重ねて感謝の意を表します。

学部3回生から、研究者としての知識・心構え等の基礎を初めとした必要な力を養う機会を賜りました高知工科大学 八田章光教授に深く感謝いたします。大変お世話になりました。

高知工科大学 古田守教授、牧野久雄教授、百田佐多生准教授には、他分野の視点など少し違った角度からのアドバイスや厳しいご意見をいただき、多くの視点から考える意義や重要性に気付くことが出来ました。ありがとうございました。

メンタリティや振る舞いなど研究者として培われるべき間接的な知識の多くについて親身にご教示いただきました高知工科大学 新田紀子准教授、川原村敏幸教授に心よりお礼申し上げます。

博士後期課程特待生制度に採用いただいたお蔭様で、研究に集中することができました。本制度を継続していただいた、3代目学長の佐久間健人氏、現学長磯部雅彦氏に心より御礼申し上げます。

在学中にお世話になりました教員の、岩下克教授、橘昌良教授、密山幸男教授、山本真行教授、李朝陽教授、星野孝総准教授、小林弘和准教授には様々な知識をご教授いただきありがとうございました。

北九州高等専門学校の校長および教員の皆さまには、博士号取得の機会を与えていただきありがとうございました。

所属研究室の Adam Pander 氏、Udorn Junthorn 氏、針谷達氏、関家一樹氏、本郷知紀氏、宮地弘樹氏、および同輩の皆様と過ごすことで、研究をより有意義に楽しく行うことができました。また、湯浅祐二氏、楠本雄司氏には卒業後のお願いにも関わらず、快く対応いただいたこと大変有難く存じます。

シャープ株式会社生活環境ソリューション研究所の皆様と社会人として研究者として働いた日々が、私を人間として大きく成長させてくれたと実感しております。特に、岩田昇部長や作野圭一課長からの博士号取得に対するご鞭撻があったことで、諦めることなく学位取得に至ることができました。深くお礼申し上げます。

多くの方に支えていただきましたおかげで、大変長い期間はかかりましたが本論文をまとめることができました。未熟で思慮不足な私が、学内・学外を問わずお会いした皆様が居たおかげでここまでくることができました。これまで受けた御恩や学んだことを少しでも磨き、還元していけるように努力していく所存です。

最後に、陰ながら支えてくださいました、家族や友人に心より感謝の意を表します。

## 研究業績

### 本学における研究業績

- (1) Hirofumi Koji, Yuji Kusumoto, Akimitsu Hatta, Hiroshi Furuta (有査読学術論文 WoS-Q1)  
 “Formation of Thermally Stable, High-Areal-Density, and Small-Diameter Catalyst Nanoparticles via Intermittent Sputtering Deposition for the High-Density Growth of Carbon Nanotubes” *Nanomaterials*, 12(3), 365 (2022)
- (2) Hirofumi Koji, Hiroshi Furuta, Kazuki Sekiya, Noriko Nitta, Tooru Harigai, Akimitsu Hatta (有査読学術論文 WoS-Q2)  
 “Increased CNT Growth Density with an Additional Thin Ni Layer on the Fe/Al Catalyst Film”, *Diamond and Related Materials*, 36, pp. 1-7, (2013)
- (3) Hirofumi Koji, Tooru Harigai, Noriko Nitta, Hiroshi Furuta, Akimitsu Hatta (有査読学術論文)  
 “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*, 37, pp. 511-514, (2012)
- (4) Hiroshi Furuta, Hirofumi Koji, Takuji Komukai, and Akimitsu Hatta (有査読学術論文 WoS-Q2) “Long Lifetime Emission from Screen Printing Carbon Nanotubes over 45,000 Hours at 1.27 mA/cm<sup>2</sup> with 10% Duty Ratio”, *Dia. Rel. Mat.* 35, pp. 29-35, (2013).
- (5) Tooru Harigai, Hirofumi Koji, Hiroshi Furuta, and Akimitsu Hatta (有査読学術論文 WoS-Q3) “Formation of Nanofibers on the Surface of Diamond-Like Carbon Films by RF Oxygen Plasma Etching”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50, pp.08JF12-1 - 08JF12-5, (2011)
- (6) Yuji Kusumoto, Hiroshi Furuta, Kazuki Sekiya, Hirofumi Koji and Akimitsu Hatta (有査読学術論文 WoS-Q2) “Electrical conductance behavior of thin Ni catalyst films during intermittent direct current magnetron sputtering” *JournAlOxf Vacuum Science & Technology A*, 32, 031502 (2014)
- (7) Toru Harigai, Koyo Iwasa, Hirofumi Koji, Noriko Nitta, Hiroshi Furuta and Akimitsu Hatta (有査読学術論文 WoS-Q2) ,“Analysis on Self-Organized Formation of Nanofibers on Diamond-Like Carbon Film Surface during RF O<sub>2</sub> Plasma Etching”, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 38, pp. 447-450, (2012)



- (8) ○H. Koji, T. Harigai, H. Furuta and A. Hatta (英語口頭発表)  
 “Ni Catalyst by Magnetron Sputtering Method on Fe/Al Multi-layered Film for Carbon Nanotube Growth”,  
*21st Academic Symposium of MRS-Japan 2011*, A-14-M, Yokohama, Japan, (Dec 2011)
- (9) ○H. Koji, K. Sekiya, T. Harigai, N. Nitta, H. Furuta, A. Hatta (英語ポスター発表)  
 “Growth of high-density, long-length, and uniform CNT by an additional thin Ni layer on the Fe/Al catalyst film”, *International Conference Diamond and Carbon Materials 2012*, P1.13, Granada, SPAIN, (Sep 2012)
- (10) H. Furuta, ○H. Koji, T. Komukai, A. Hatta (英語口頭発表)  
 “Long lifetime emission from screen printing carbon nanotubes over 45,000 hours at 1.27mA/cm<sup>2</sup> with 10% duty ratio”, *International Conference Diamond and Carbon Materials 2012*, O35, Granada, SPAIN, (Sep 2012)
- (11) ○H. Koji, K. Sekiya, N. Nitta, H. Furuta, A. Hatta (英語口頭発表)  
 “Size control of catalyst particles utilizing Ni thin over coating layer on various catalyst films for the growth control of CNT”, *International Conference Diamond and Carbon Materials 2013*, O93, Riva del Garda, ITALY, (Sep 2013)
- (12) ○小路紘史、針谷達、古田寛、八田章光 (口頭発表)  
 『Ni 積層 Fe/Al 触媒を用いた CNT の均質・長尺・高密度合成』  
 「秋季第 72 回応用物理学会学術講演会」、30a-ZT-4、山形大学、2011 年 9 月
- (13) H. Koji, T. Harigai, H. Furuta and A. Hatta (国際セッション、英語口頭発表)  
 『Ni Catalyst by Magnetron Sputtering Method on Fe/Al Multi-layered Film for Carbon Nanotube Growth』「21st Academic Symposium of MRS-Japan 2011」、A-14-M, Yokohama, Japan、(Dec 2011)
- (14) ○小路紘史、針谷達、新田紀子、古田寛、八田章光 (口頭発表)  
 『Ni/Fe/Al 積層触媒を用いた CNT 合成における Ni の効果』「春季第 59 回応用物理学関連連合講演会」、16a-A3-5、早稲田大学、2012 年 3 月
- (15) ○小路紘史、針谷達、古田寛、八田章光 (口頭発表)  
 『Ni/Fe/Al 積層触媒 CNT の高密度化成長メカニズムの解析』「秋季第 73 回応用物理学会学術講演会」13p-C1-12、愛媛大学・松山大学、2012 年 9 月
- (16) ○小路紘史、関家一樹、松本康平、針谷達、新田紀子、古田寛、八田章光  
 『カーボンナノチューブ触媒技術』  
 「高知工科大学ナノテク研シンポジウム 2012」高知工科大学、2012 年 11 月
- (17) ○小路紘史、関家一樹、新田紀子、古田寛、八田章光  
 『Ni/Fe 積層触媒による基板上微粒子密度変化メカニズム』

- 「第 60 回応用物理学会春季学術講演会」神奈川工科大学、2013 年 3 月
- (18) ○小路紘史、赤井洋輝、古田 寛、八田 章光  
『Fe/Al および Ni/Fe/Al 積層触媒による CNT の合成と評価』  
「2013 年度応用物理学会中国四国支部学術講演会」香川大学、2013 年 7 月  
【応用物理学会中国四国支部学術講演会 2013 年度支部学術講演会発表奨励賞
- (19) ○小路 紘史、石本 光輝、古田 寛、八田 章光  
『Ni/Fe 積層触媒を用いた CNT 合成』  
「第 74 回応用物理学会秋季学術講演会」同志社大学、2013 年 9 月
- (20) ○小路 紘史、本郷 知紀、楠本 雄司、古田 寛、八田 章光  
『間欠スパッタによる Fe 微粒子高密度形成』  
「第 62 回応用物理学会春季学術講演会」東海大学、2015 年 3

## 本学以外の業績

### A)知財

- (21) シャープ株式会社. 小路紘史、中峻之、山田博久.  
『二酸化炭素吸収装置、二酸化炭素吸収材、二酸化炭素吸収方法、および電子機器』特開 2019-209228. 2019-12-12.
- (22) シャープ株式会社. 小路紘史、中峻之、山田博久.  
『二酸化炭素吸収材、二酸化炭素吸収材の製造方法、ペレット、およびフィルタ』特開 2020-62582. 2020-4-23.
- (23) シャープ株式会社. 山田博久、小路紘史、中峻之.  
『二酸化炭素濃度制御方法および二酸化炭素濃度制御装置』特開 2019-184082. 2019-10-24.
- (24) シャープ株式会社, 国立大学法人埼玉大学. 中峻之, 小路紘史, 山田博久, 柳瀬郁夫.『二酸化炭素吸収材、二酸化炭素吸収装置、二酸化炭素吸収方法、および電子機器』特開 2019-217430. 2019-12-26.
- (25) 他. 未公開特許 2 件