修 士 論 文

フィッシュネット形状に加工した
霜柱状 CNT フォレストメタマテリアルの光学特性解析

Frost Column-like CNT Forest Metamaterials:
Fabrication Processes of Nano-fishnet Structures and
Their Optical Properties

報 告 者

学籍番号: 1205072
氏名: 宮地弘樹

指 導 教 員

古田 寛 准教授

平成 30 年 2 月 12 日

高知工科大学 大学院工学研究科

基盤工学専攻 電子・光システム工学コース

目次

第1章　序論 **p1**

1.1　背景

1.2　カーボンナノチューブと光学応用

1.3　霜柱状 CNT フォレスト

1.4　目的

第 2 章　実験方法 **p4**

2.1 霜柱状 CNT フォレストのパターニングと合成

2.2 構造評価

2.3 赤外特性の評価

2.4 電磁界シミュレーション

第 3 章霜柱状 CNT フォレストの赤外特性 **p8**

3.1 赤外偏光吸収スペクトル

3.2 線幅依存性

3.3 セルサイズ依存性

3.4 考察

第 4 章　FDTD シミュレーションによる電磁界解析 **p22**

4.1　浮遊グラファイト膜のシミュレーション

4.2　グラファイト-CNT アレイのシミュレーション

4.3　考察

第 5 章 まとめ **p26**

付録 **p37**

付録 1　アルミナ薄膜上での霜柱状 CNT フォレストの合成

付録 2　霜柱状 CNT フォレストの構造制御

付録 3 ハロゲンランプ加熱を用いた高結晶グラファイト成膜

付録 4 クリスタルゲージ連動式の水素遮断弁の増設

第 1 章　序論

1.1.　背景

Bardeen, Shockley, Brattain らによる最初の点接触型 Ge トランジスタの発明(ベル研究所 1947 年)以降、電子・光デバイスは数十年で著しく発展し、通信、自動車、家電等あらゆる産業分野に進出を果たした。電気自動車や IoT（Internet of Things）への期待も追い風となり、電子・光デバイスの消費エネルギーの高効率化や性能向上、小型化への要求はさらに高まり、ナノテクノロジー【ナノテクノロジー：10 億分の 1 メートルの単位で物質の構造や配列を制御する工学技術（広辞苑 第六版）】を活用した高機能高効率デバイスの創出が求められている。たとえば、ナノテクノロジーの代表的な材料として注目されるカーボンナノチューブでは、ナノスケールの構造が生み出す優れた物理的特性や圧倒的な比表面積やユニークな特性を活用した高出力で高い充放電耐性を持つキャパシタ[1]、や高変換効率を実現する太陽電池[2]への応用が期待されている。カーボンナノチューブの応用として、特に注目を集めている分野の一つがメタマテリアルの原理を利用した光学分野への応用である。メタマテリアルは、1968 年にヴェセラゴが負の屈折率が設計[3]できることを予言し、2000 年頃から報告され始めた平面コイル状に加工した銅アレイによる負の屈折率や電磁波のクローキングの実証[4-7]を契機として、光科学工学の新領域としてメタマテリアルや共鳴プラズモンの応用が大きく注目されるようになった。メタマテリアルは超越を意味するメタと物質を意味するマテリアルの造語[8]とされており、光学メタマテリアルとは、光の波長以下のスケールで人工的に構造を制御する事で、自然界には存在しない光学特性を付与された媒質を指す。負の屈折率と回折限界の打破による完全レンズ[9-12]、小型・平坦かつ高感度のアンテナ[13]、電磁波クローキングによる透明マント[14]まで、メタマテリアルの応用先は様々である。メタマテリアルの作製では、入射する電磁波に対してアンテナとして機能しマクロな電流や磁場を生成するスプリットリング共振器(SRR)やダブルフィッシュネット構造の電極を、電磁波の波長以下のスケールで形成する必要がある事から、初期のメタマテリアルの報告では、構造制御のしやすさの観点から比較的波長の長いマイクロ波の領域で作用する大きな電極構造で報告されている[4]。近年ではフォトリソグラフィーを始めとする微細加工技術に加え、電子ビーム露光などより小さなスケールの超微細加工技術が進展し、可視-紫外域の短い波長の光に対応したメタマテリアルも実現している[15-17]が、その設計にはスケールに加えて材料自体の優れた導電性と高度な微細加工が求められている。

1.2 カーボンナノチューブの光学応用

炭素原子が 6 員環、ハチの巣形状に結合したグラフェンシートを丸めた構造(図 1.1)を持つカーボンナノチューブ(Carbon Nanotubes: CNTs)が飯島によって報告[18,19]されて以来、低次元ナノカーボン材料（カーボンナノチューブ、グラフェン）の高速応答性、高電子移動度などの優れた物性が明らかにされてきた。CNT は非線形光学的挙動による高い光吸収と赤外線領域における過飽和吸収[19]、ピコ秒の回復時間等[20,21]のユニークな電子・光特性が報告されており、その応用先としてメタマテリアル[12,17,22,23]、エミッタ[24]、超狭帯域短パルス

レーザー[20,25]の作製などが挙げられる。近年メタマテリアルの分野で報告されている例では金属被覆垂直配向 CNT フォレストを用いた可視光領域のサブ波長イメージング[12]、FIB を用いた CNT 材料のパターニングによる光吸収の増大[17]が報告されている。CNT がメタマテリアルの応用材料として期待されている理由として優れた機械的強度や光学・電気特性[26]が挙げられるが、加えて重要な理由はボトムアップ形成による CNT の成長過程である。CNT は個々のナノチューブのボトムアップ形成によって微細な構造を得られる為、トップダウンとボトムアッププロセスを組み合わせることで複雑な構造を簡易なプロセスで合成を実現する可能性を秘めている。メタマテリアルの設計はスプリットリングやフィッシュネット構造に始まり複雑な構造まで様々な設計[15-17, 27,28]がなされているが、光の波長以下のスケールで構造制御する場合に、ボトムアッププロセスが可能で優れた物性を持つ CNT がメタマテリアルの構成要素材料として期待されている。

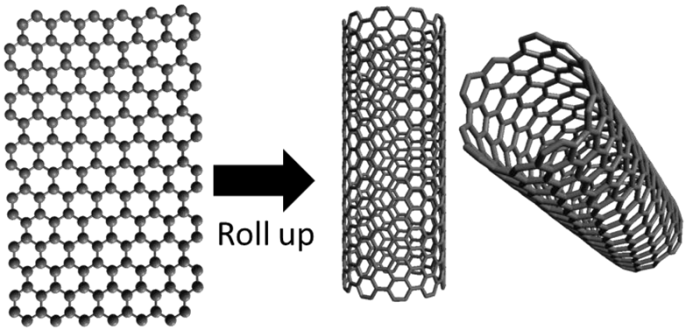


図 1.1 グラフェンと単層 CNT[19]

1.3 霜柱状 CNT フォレスト

ナノカーボン材料の物性と構造のさらなる制御の為、CNT 内部にフラーレンや有機半導体の内包による物性の制御[29]やグラフェン-CNT 複合材料[30-34]による電極材の作製が試みられてきた。富士通研究所 D. Kondo らは TiN 膜上に堆積した Co 触媒を用いて低密度垂直配向 CNT フォレストによってグラフェンが支持された複合構造体[30]を発見し、CNT やグラフェンの構造である 1 次元の軸内､2 次元の平面内に限定されていた熱電特性や機械的強度を 3 次元に拡張できる材料として注目を集めた。その後、Y. Kusumoto ら[35]によって熱酸化 Si 基板上で同様の構造の形成が確認され、自然界に存在する霜柱(Frost column, Ice needle, Frost pillar)に類似した構造[36, 37]を持つ事から霜柱状 CNT フォレスト(図 1.2)として報告を行った。

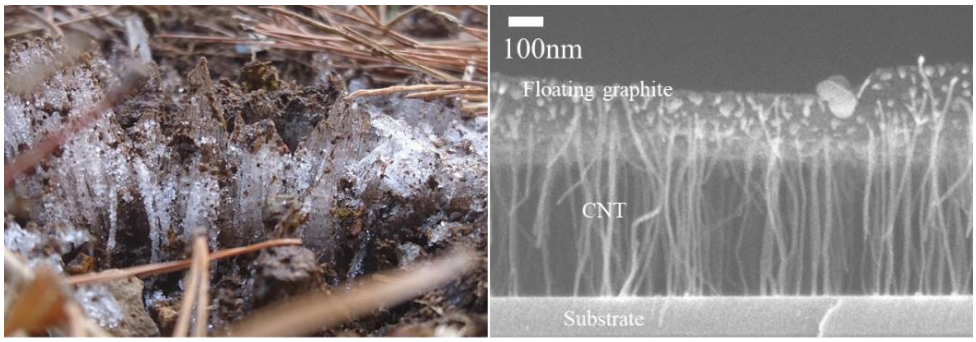


図 1.2 霜柱(左, 著者撮影 甫喜ヶ峰森林公園, 2018.1.13) (右)霜柱状 CNT フォレスト[38]

グラフェンが CNT によって支持された中空構造は、触媒担持基板を 1 ステップの CVD プロセスで合成する事が可能[30,35,38]であり、従来のようにエッチングなどの工程を必要とすることなく中空構造を得ることが可能である。霜柱状 CNT フォレストと類似した構造を有するデバイスとしてフローティンググラフェンからの可視発光[39]、ダブルクランプ構造による光検出[40]も報告されており、霜柱状 CNT フォレストは自己組織化によって得られる独自の構造と優れた物理的特性から新規の高機能材料へ応用できる可能性が非常に高い。D. Kondo らによって霜柱状 CNT フォレストが発見された当初から優れた放熱デバイスやビア配線への応用が示唆されていたにも関わらず、今までに報告された霜柱状 CNT フォレストに関する論文はいずれも異種の基板や製法を用いた合成に関する研究や[41-46]、グラフェン - CNT 間の結合と 3 次元構造が生み出す極めて優れた物性のシミュレーション[47-51]がほとんどである。霜柱状 CNT フォレストの発見以降、CNT によって支持された浮遊グラフェン膜を活用したセンサーデバイス応用や、構造制御や特性評価が大きく期待されている。

1.3. 目的

本研究では、光学素子材料として研究が活発化しているナノカーボン材料の中でも応用の報告の無い霜柱状 CNT フォレストに着目し、構造制御と光学特性の評価を行い、霜柱状 CNT フォレストの光学特性を明らかにすることを目的とする。また、近年注目されるメタマテリアルに応用可能なフィッシュネット構造の作製を霜柱状 CNT フォレストで初めて実証し、オプトエレクトロニクス応用に向けた構造制御と赤外特性の評価、電磁界シミュレーションとの比較を行うことで、霜柱状 CNT フォレストメタマテリアルの光学特性を明らかにすることを目的とする。

第2章　実験方法

霜柱状 CNT フォレストの合成は、自己組織化による結晶成長の核となる触媒金属の堆積を行うスパッタリングの工程と、前駆体として炭素を含んだ原料ガスを導入し結晶成長を行う化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD)の工程で行った。本研究ではマグネトロンスパッタリング法を用いて触媒金属を基板上に堆積させ、高温の炉内でナノカーボン材料を合成する熱 CVD 法により霜柱状 CNT フォレストを合成した。触媒堆積後の基板は、集束イオンビーム(Focus Ion Beam: FIB)加工により微細パターニングを施し、霜柱状 CNT フォレストの成長後、構造評価と赤外光学特性の評価を行った。本章では試料作製及び評価方法を記述する。

2.1 霜柱状 CNT フォレストのパターニングと合成

DC マグネトロンスパッタリング法を用いて熱酸化 Si 基板上(t 100 nm)に Ni または Co 触媒を計算堆積膜厚それぞれ 3.8 nm, 4 nm として堆積させた[35, 52-55]。放電条件は表 1.1 に示すようにベース真空度 3.0×10^{-3} Pa 以下のチャンバー内に Ar ガスを導入し圧力 0.8 Pa に調整した後、放電電流 20 mA、放電電圧約 300 V でプラズマを放電し Ni 及び Co 触媒を基板上に堆積した。

表 1.1 触媒堆積条件

ターゲット	Ni	Co
ベース真空	3.0×10^{-3} Pa	1.0×10^{-3} Pa
放電ガス	Ar 10 sccm	Ar 28 sccm
放電圧力	0.8 Pa	0.8 Pa
放電電流	20 mA	20 mA
放電電圧	300 V	300V
予想体積膜厚	3.8 nm	4 nm

触媒堆積後の試料は FIB (FEI, QUANTA 3D 200i)装置を用いてパターン加工し、触媒堆積基板にイオン加速電圧 30 kV, 照射電流 30 pA で Ga イオンを照射しフィッシュネット状に触媒をエッチングした。エッチング材料として Si、エッチング深さ 100 nm に設定し、約 30×30 μm の範囲でパターニング（配線パターン加工）を行った。エッチングの寸法は金フィルムを積層してダブルフィッシュネット構造を作製した際に波長 2 μm 近傍のテラヘルツ領域で電磁応答が期待される寸法[27]を採用し、エッチングエリア 30×30 μm, セルサイズ D = 800 nm、ライン幅 dx、dy を 300～600 nm としてパターニングを行った(表 2.2)。さらに、FIB を用いたパターニングが試料形成に与える影響を観察する為、セルサイズ D を 1100～3500 nm に調整した試料を作製した。

表 2.2 フィッシュネット構造のパターニングデザイン[56,57]

Fishnet structure 1

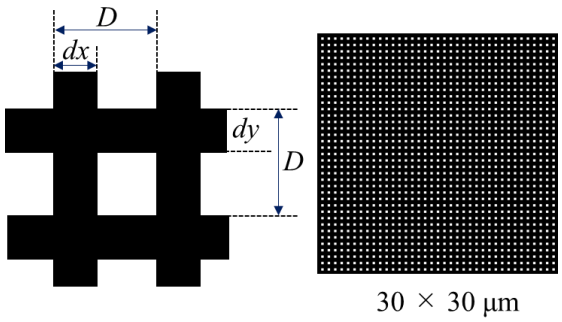
D	800 nm
dx, dy	dx = 400, 500, 600 dy = 500nm

Fishnet structure 2

D	800nm
dx, dy	dx = dy = 300, 400, 500 nm

Fishnet structure 3

D	1100, 1500, 2000, 3500 nm
dx, dy	dx = dy = 500 nm



その後、熱 CVD 法を用いて霜柱状 CNT フォレストを合成した。ベース真空後 5×10^{-4} Pa 以下に排気した真空チャンバー内を 730 ℃または 800 ℃に加熱し、3.5 分間の触媒加熱を行った後に C_2H_2 10 sccm を導入してチャンバー内圧力 54 Pa の条件下で霜柱状 CNT フォレストを合成した[34,48-50]。触媒パターニングと霜柱状 CNT フォレスト合成のプロセスを表 2.3 及び図 2.1 に示す。本研究で使用した CVD 装置は関家らによって高コンダクタンス配管及びガスの供給時間を 1 秒以下で制御する回路が導入されており[58]、合成開始と同時にバッファから大量のガスを供給する事でチャンバー内が即座に合成圧力に到達する機能を使用した。

表 2.3 霜柱状 CNT フォレスト合成条件

触媒基板	th-SiO2/Ni	th-SiO2/Co
合成温度	730 ℃	800 ℃
アニール時間	3.5 min	3.5 min
原料ガス	C_2H_2 10 sccm	C_2H_2 10 sccm
合成時間	1 sec, 10 min	10 min

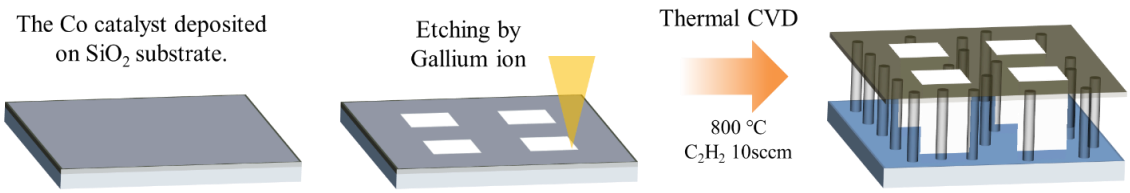


図 2.1 FIB を用いた触媒エッチング及び
霜柱状 CNT フォレスト合成プロセスの概略図

2.2. 構造評価

得られた霜柱状 CNT フォレストの構造の評価は電界放出型電子顕微鏡 JEOL JSM-5319 及び Hitachi U3900 (Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM)を用いて加速電圧を 5 kV に設定して構造の評価を行った。また、透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) JEOS JEM 2100M を用いて CNT-炭素膜複合構造体（霜柱状 CNT フォレスト）の接合部近傍の構造を観察した。TEM 観察はカーボン薄膜付き Cu グリッドを試料表面に接触させ観察用グリッドに試料を転写して観察を行った。

2.3. 赤外特性の評価

霜柱状 CNT フォレストの赤外域における光学特性の評価は、赤外フーリエ変換分光光度計 (Fourier transform infrared spectrometer: FTIR)を用いて行った。霜柱状 CNT フォレストに入射した赤外光に対して示す挙動を詳細に観察する為、JASCO FT/IR 6100 による偏光赤外吸収スペクトルを測定した。大気中の水蒸気による吸収の影響を避けるため、測定はロータリーポンプによって真空排気した測定室内で行い、図 2.2 に示すように入射光に対して試料を 15°または 60°傾斜し基板裏面から 500～7500 cm^{-1} の赤外光を照射した。入射光には偏光フィルタ無しの無偏光、偏光フィルタによって 0～90°まで 15°ステップの偏光を与えた。霜柱状 CNT フォレストの赤外透過率は熱酸化膜付き Si 基板の試料の各傾斜及び偏光における赤外透過率及び入射角 θ を用いて 2.1 式によって規格化し吸光度スペクトルを算出した。

$$A = -log_{10}(\frac{I}{I_0}) \cos\theta \quad \text{... eq. 2.1.}$$

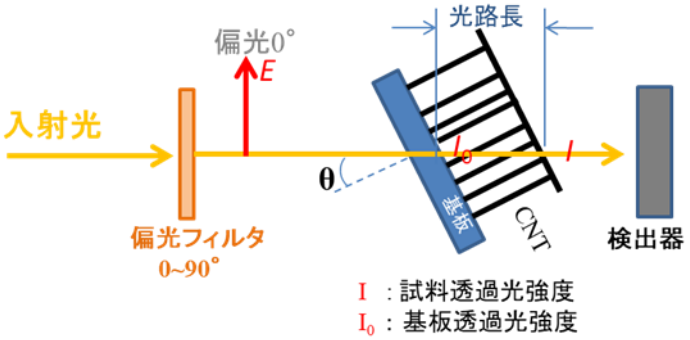


図 2.2 赤外偏光吸収スペクトル測定の概略図[59]

さらに、赤外線顕微鏡(JASCO IRTRON IRT-30 大阪大学)と FTIR 分光器 (FTIR JASCO FT/IR 660 PLUS, 大阪大学)で構成された顕微 FTIR を用いて直径 28 μm のスポット径を有する無偏光赤外光を試料上面から垂直に照射し、30 μm × 30 μm の範囲でパターニング処理を行った霜柱状 CNT フォレスト及び触媒堆積基板の赤外反射率・透過率を測定した。それぞれ熱酸化膜付き Si 基板をリファレンスとしてバックグラウンド測定を行い規格化反射率及び透過率を測定した。

2.4 FDTD 法による電磁界シミュレーション

FDTD 電磁界計算ソフトウェア (Poynting for Optics, Fujitsu)を用いて霜柱状 CNT フォレストにテラヘルツ波を垂直入射させた場合の電磁界シミュレーションを行った。光源には微分ガウス波形の単一パルスを高さ 2 μmの試料の垂直方向 z 軸(-*z*)に沿った方向から入射させ、電界の振動方向 x 軸（TM）偏波を有する入射ビームを使用した。線幅が d*x* = d*y* = 400, 500, 600 nm 及びパターン化されていない霜柱状 CNT フォレスト構造に対してシミュレーションを行い、厚さ 100 nm の SiO_2 基板上に浮遊した厚さ 10 nm のグラファイト膜をモデル化し(図 2.3)、屈折率 $n = 3.96$ および吸光係数 $k = 2.99$ を有する媒質として定義した。さらに、浮遊したグラファイトと SiO_2 の空間に CNT 層を定義したモデルを作製し、CNT の電気伝導性がナノスケールの軸方向に限定されることから誘電率テンソルを z 方向のみに誘電率及びその虚部が $\varepsilon_z = 1.35 - 0.2i$ の均一媒質を定義し入射電磁場に対する応答をシミュレーションした。

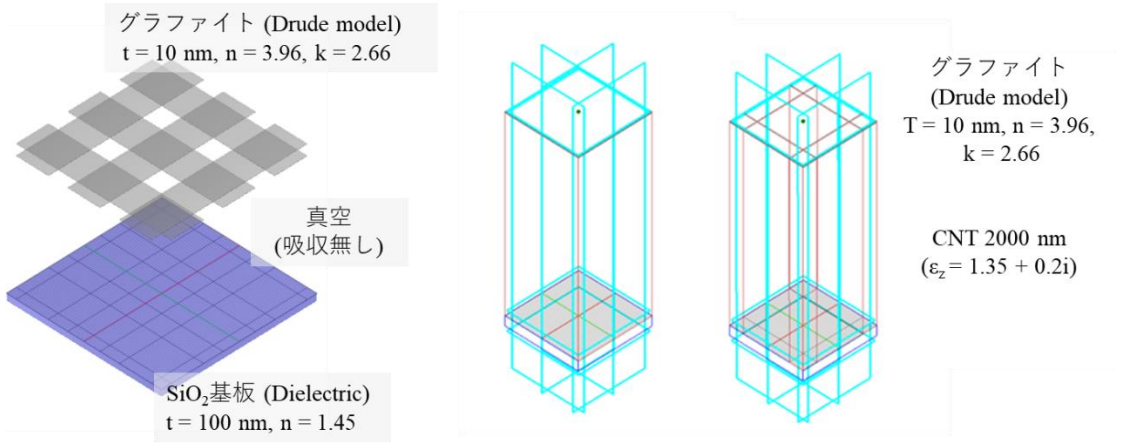


図 2.3　モデル化した霜柱状 CNT フォレスト
(a) 浮遊グラファイト膜のみ (b)浮遊グラファイト膜及び CNT フォレスト
基板はそれぞれ SiO_2 (t 100 nm), 膜厚 2μm に定義

第 3 章 霜柱状 CNT フォレストの赤外光光学特性

3.1 赤外偏光吸収スペクトル

霜柱状 CNT フォレストが入射した赤外光に対して示す特性を明らかにするため霜柱状 CNT フォレストの構造及び赤外偏光吸収スペクトルを測定した。Ni 触媒を用いて 1 秒間の CVD 合成を行った霜柱上 CNT フォレストの初期成長の断面 SEM 像(図 3.1 a)と、20 秒間の CVD 合成によって得られた高さ約 2 μm の霜柱状 CNT フォレストの断面 SEM 像及び TEM 像を図 3.1(b-e)に示す。霜柱状 CNT フォレスト最表面のフィルムには凝集した Ni 微粒子が取り込まれており、多層カーボンナノチューブ (Multi walled carbon nanotubes: MWCNT)が成長していることが確認された。表面のフィルムに取り込まれた微粒子付近には多層のフィルムが形成されており、霜柱状 CNT フォレストの最表面でグラファイトが形成され、凝集した触媒微粒子から CNT が成長している事が確認された。

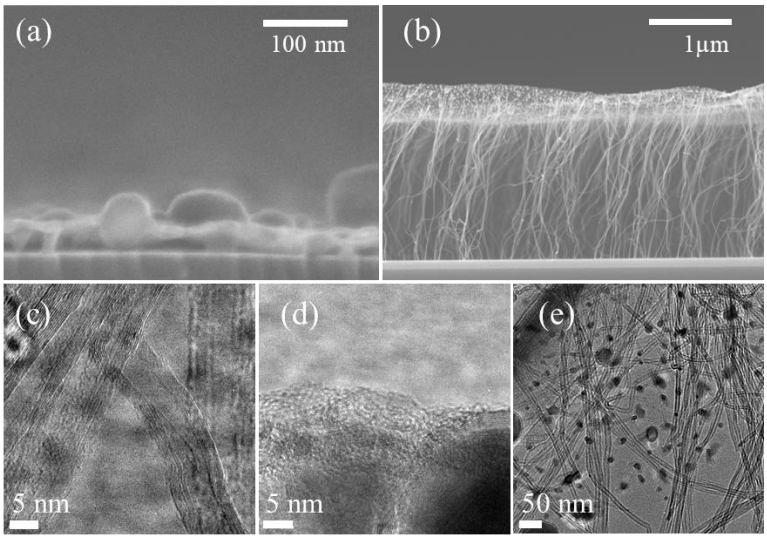


図 3.1　Ni 触媒を用いて合成した霜柱状 CNT フォレスト[57]
断面 SEM 像(a,b)とグラファイト膜近傍の TEM 像(c-e)
(a)合成時間 1 秒, (b-e) 合成時間 20 秒, 最表面近傍の TEM 像

高さ約 2 μm の試料の赤外偏光吸収スペクトルを図 3.2 に示す。入射光角度 15°の時、霜柱状 CNT フォレストのグラファイト膜と基板の光反射による光学干渉が観測され、入射光の偏光の状態に対して吸光度スペクトルはほとんど変化しなかった。入射光に対して試料を 60°傾斜した測定では電界の振動面が CNT 軸と一致する偏光角 0°の時に最も高い吸光度を示し、偏光角が大きくなるにしたがって吸光度スペクトルはおよそ 0.7 から 0.3 まで低下し強い振動波形を示した。

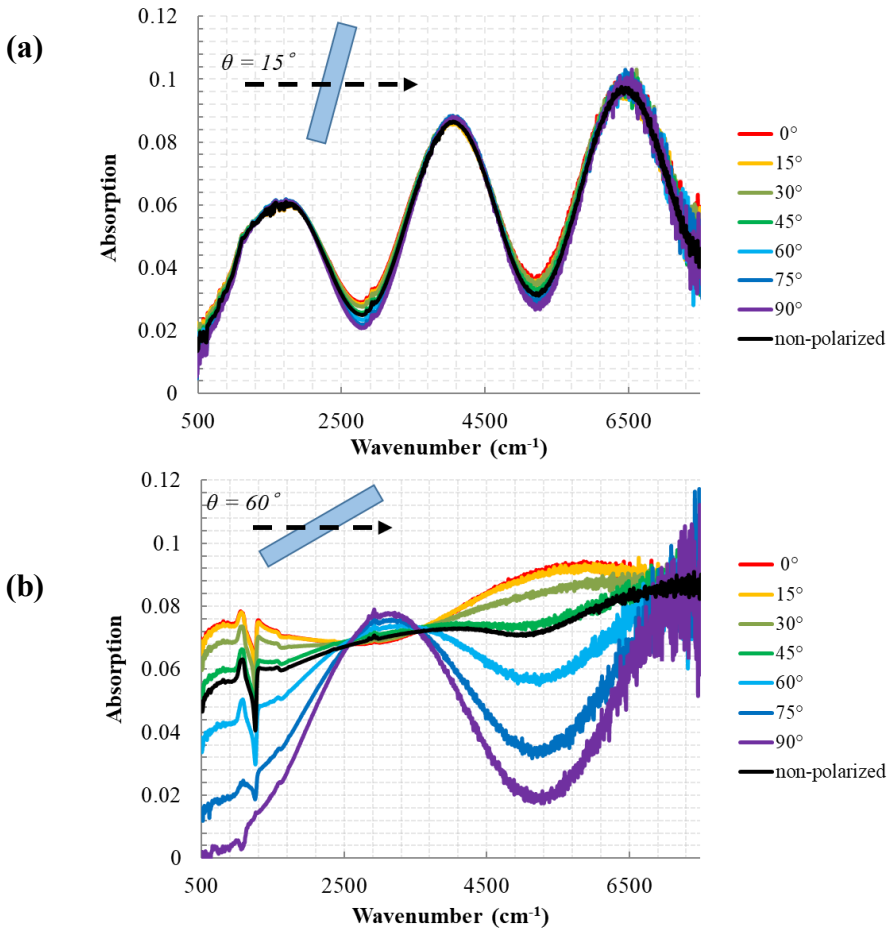


図 3.2　高さ約 2μm の霜柱状 CNT フォレストの偏光赤外吸収スペクトル[59]
(a) 入射光角度 15°, (b)入射光角度 60°

3.2. 線幅依存性

実験によって得られた霜柱状 CNT フォレストの SEM 像を図 3.3 に示す。観察面に対して試料を 45°傾斜させた断面 SEM 像から(図 3.3(b)) 霜柱状 CNT フォレストの最表面が滑らかなフィルムによって覆われた構造が観察された。浮遊したフィルムを支持している CNT フォレストは最表面のフィルムから基板に近くなるにしたがって屈曲し低配向な CNT フォレストを形成する傾向が見られた。最表面を被覆し CNT 間を滑らかに接合した浮遊グラファイト膜はわずかな高さ分布を有しており、断面 SEM 像より算出した平均試料厚さは約 13 μm であった。図 3.3(c)-(f) は同一基板上に成長した霜柱状 CNT フォレストのパターニングを施していない領域及び D = 800 nm, dx = 500 nm に固定し、dy の値を 400 nm から 600 nm の設計値でパターニング処理を行った領域の表面電子顕微鏡像である。いずれの試料も CNT 表面がカーボン膜によって被覆されていることが確認され、それぞれのパターニング条件で良好なフィッシュネット形状が得られており、触媒パターニングを施していない領域では連続膜、パターニング処理を行った領域では dy の設定値の減少に伴って最表面のフィルムの線幅は減少しフィッシュネット構造の開口部が大きくなっていることが確認さ¥れた。

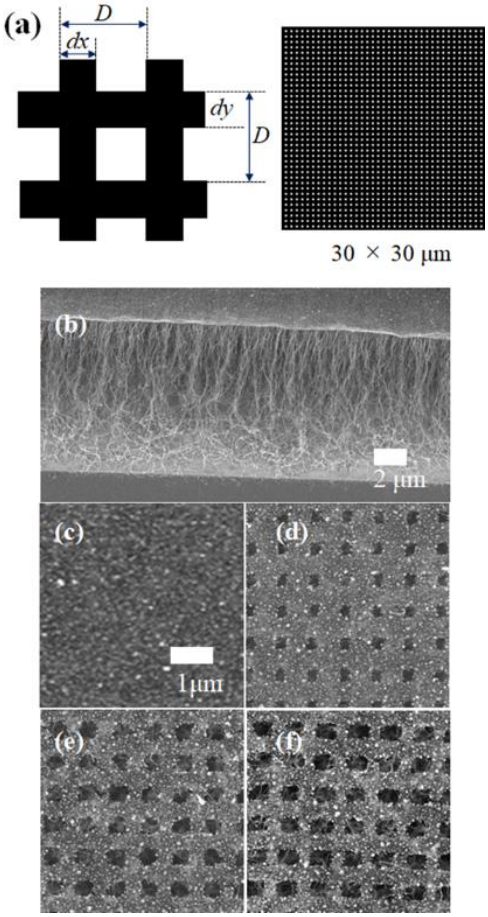


図 3.3 パターニングした霜柱状 CNT フォレストの断面 SEM 像及び表面 SEM 像[57]
(a)フィッシュネット構造の模式図, (b)-(f) 試料側面 SEM 像(45°傾斜)とフィッシュネット加工した試料最表面。 (b) パターニング無し、d*y* = (c) 600 nm, (d) 500 nm, (f) 400 nm.

顕微 FTIR を用いて測定した霜柱状 CNT フォレストの赤外反射スペクトル及び透過スペクトルを図 3.4 に示す。赤外反射スペクトル及び赤外透過スペクトルの双方で霜柱状 CNT フォレスト特有の強い光学干渉による振動が観測された。2400 cm^{-1} 近傍にピークがみられるが、これは測定環境下の CO_2 によるピークである。赤外反射率はパターニング無しの領域で最も高い反射率を示し、測定範囲全域で 30~40％の値を示した。d*y* の減少に伴う反射率の低下と光学干渉の振動周期の増加、振幅の減衰が観察され、パターニングによって反射率は約 20％に低下した。赤外透過率においても反射率と同様に d*y* が減少し、パターニングによって最表面のフィルムの開口が大きくなるにしたがって赤外透過率が低下する傾向が得られた。いずれのフィッシュネット構造においてもフィッシュネット構造の形成によって赤外反射率と透過率の双方が低下し、パターニングを行っていない霜柱状 CNT フォレストと比較して光吸収が増大する結果が得られた。

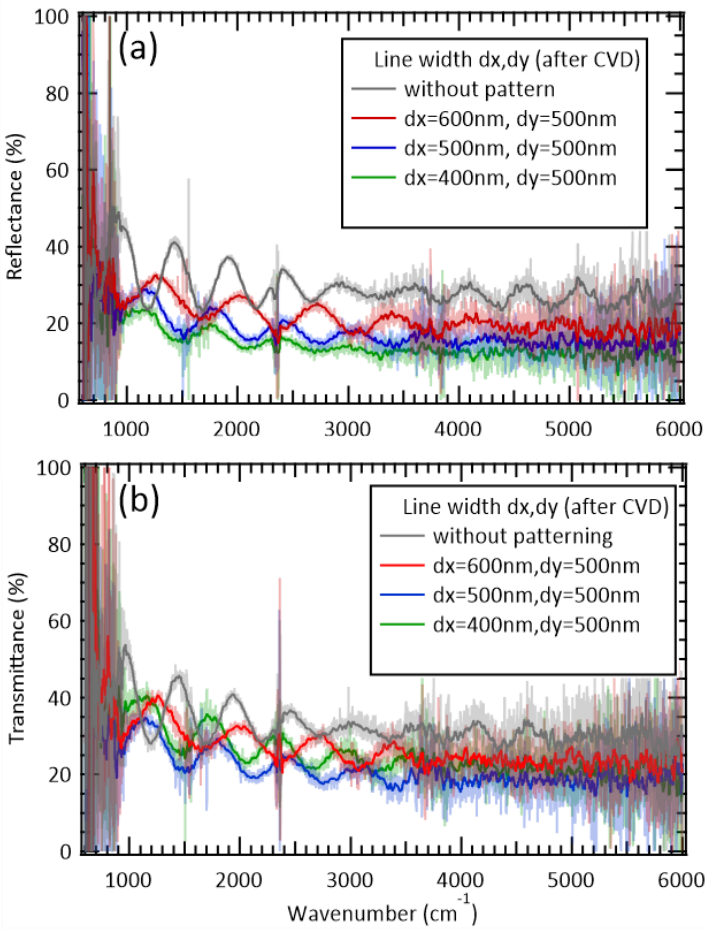


図 3.4　フィッシュネット構造の形成による赤外反射率及び透過率の変化[57]
(a) 赤外反射率, (b)赤外透過率

図 3.5 は d*x* 及び d*y* を変化させ、さらに細い線幅を有するフィッシュネット構造を設定して成長させた霜柱状 CNT フォレストの SEM 像である。図 3.3 の試料と同様に試料最表面が滑らかなグラファイト膜で被覆された高さ約 6 μm の CNT フォレストが得られていることが確認された。d*x* = d*y* = 400, 500 nm に設計したフィッシュネット構造では良好なフィッシュネット構造を有する霜柱状 CNT フォレストが得られている一方で、線幅が細くなる d*x* = d*y* = 300 nm のパターンでは最表面のフィルムが破壊され、フィッシュネット状の構造を均一に維持していなかった。また、崩れたフィルムが成長した部分とフィッシュネット構造の開口部には配向性が低く乱雑に湾曲した CNT が観察された。

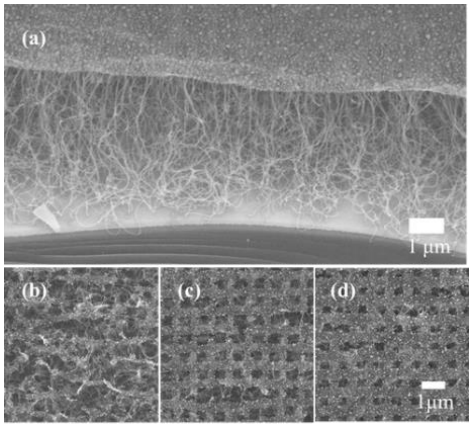


図 3.5　霜柱状 CNT フォレストの断面 SEM 像(試料傾斜 45°)及び表面 SEM 像[57]
(a) 断面 SEM 像, (b) d*x* = d*y* = 300 nm, (c) d*x* = d*y* = 400 nm
(d) d*x* = d*y* = 500 nm

パターニング処理後の触媒堆積基板の赤外反射率は入射光の波長よりも小さい堆積膜厚及び構造の為、フィッシュネット構造の寸法によって変化せずいずれのフィッシュネット構造もほぼ 100%の反射率を示していた(図 3.6 a)。しかし、霜柱状 CNT フォレストの成長後の赤外反射率及び透過率は図 3.3 及び図 3.5 で示した試料と同様に、霜柱状 CNT フォレストの最表面にアパーチャホールを形成し d*x*、d*y* を小さくすることで減少した(図 3.6 b, c)。

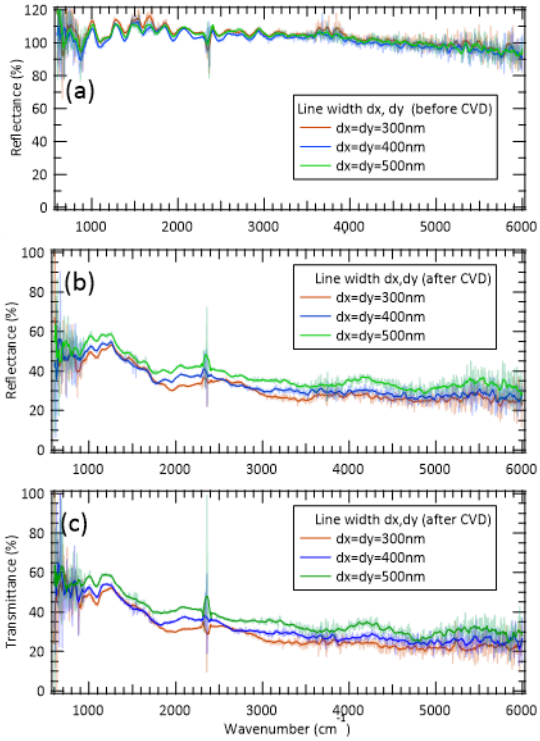


図 3.6 パターニングした触媒基板及び霜柱状 CNT フォレストの赤外特性スペクトル[57]
(a)触媒堆積基板の赤外反射率, 霜柱状 CNT フォレストの (b)赤外反射率, (c)赤外透過率

3.2. セルサイズ依存性

フィッシュネット構造の線幅 d*x* 及び d*y* を 500 nm に固定し、単一のセルの大きさのみを変化させたパターンを形成した。各試料の表面 SEM 像を図 3.7 に示す。試料は図 3.5 に示した霜柱状 CNT フォレストと同一の触媒基板及び CVD プロセスによって合成されている為、試料高さは同様に 6 μm である(図 3.5 a)。セルの大きさが 1100、1500、2000 nm と大きくなるに従い、霜柱状 CNT フォレスト最表面のフィルムの構造が顕著に破壊された。さらに、FIB によって触媒基板をエッチングした開口部全域に低配向な CNT が成長していることが確認された。この試料の赤外反射率及び透過率(図 3.8)はいずれも 30 %から 50%程度の光反射及び透過率を示した。最もセルサイズが大きくフィッシュネット構造を形成したフィルムの面積が小さくなる D = 3500 nm の時最も光反射率が低く、光透過率は最も高い値を示した。セルサイズを 800 nm に固定し d*x* 及び d*y* のみを変化させた前節では線幅が減少し開口部の面積が広くなるに従い光吸収が増加する傾向がみられたが、セルサイズのみを変化させた試料では開口部が大きくなることによる光吸収の増加は観察されなかった。

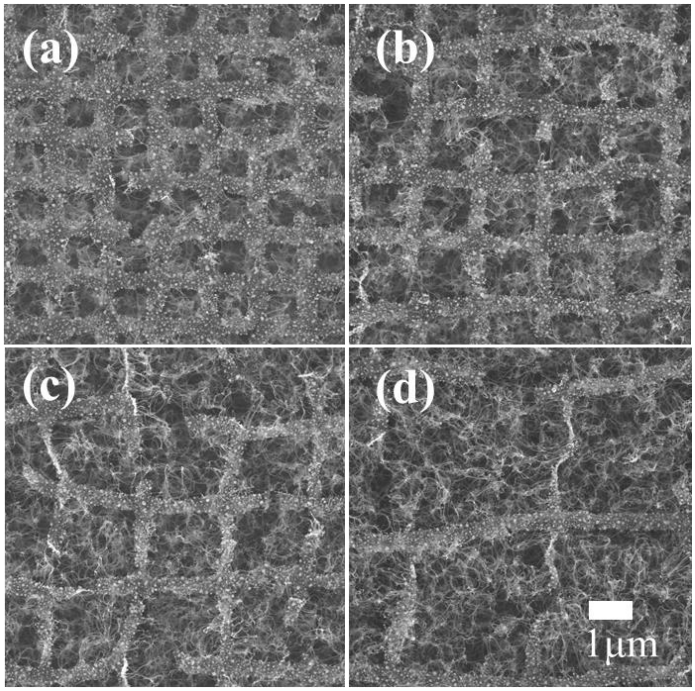


図 3.7　セルサイズの異なるパターニング処理を行った[56]
霜柱状 CNT フォレスト表面 SEM 像 d*x* = d*y* = 500 nm,
セルサイズ D = (a) 1100 nm, (b) 1500 nm, (c) 2000 nm, (d) 3500 nm

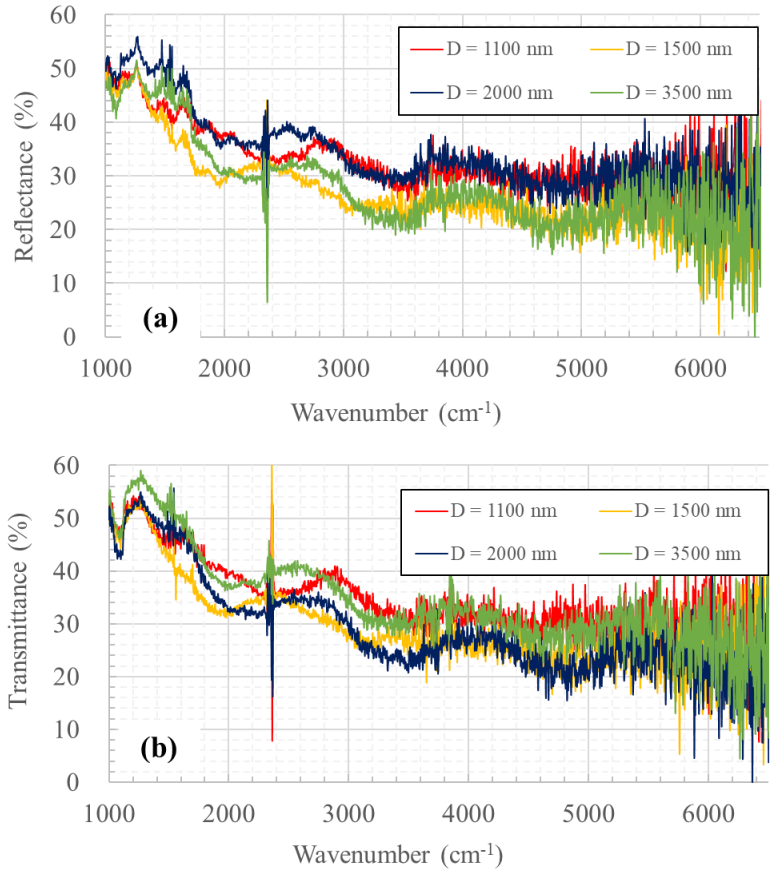


図 3.8　セルサイズの異なるパターニング処理を行った[56]
霜柱状 CNT フォレストの赤外特性　(a) 赤外反射率および (b) 赤外透過率

3.4 考察

3.4.1　霜柱状 CNT フォレストの構造

実験より得られた霜柱状 CNT フォレストの構造の変化と成長モデルについて示す。Ni を用いた霜柱状 CNT フォレストの成長は大きく分けて 2 段階あり、初期のグラファイト膜の成長と触媒凝集後の CNT 成長の二つのステップ[30, 38, 52]を有している。まず、CNT 成長のみのモデルを図 3.9 に示す。MWCNT 成長過程で高温のプロセスによって粒状化した金属触媒の微粒子は炭化水素ガスから炭素源を供給され触媒表面から炭素が固溶・析出する。反応が進む過程で Ni 触媒表面をさらに拡散、または触媒内に固溶したカーボンが基板表面側から析出し、CNT の先端に触媒微粒子を担持した状態で CNT が成長する。この成長プロセスは凝集した触媒の粒径が 5 nm 以上の比較的大きな粒径の CNT に多く観測されることが報告されている[54]。先行研究で行われた霜柱状 CNT フォレストの合成[52]より、アニール処理のみを施した触媒粒径はいずれも 5 nm 以上の直径であることが確認されており、本研究の TEM 解析によって Ni 触媒を用いた霜柱状 CNT フォレストの成長には浮遊したフィルム内部の Ni 触媒から CNT が成長するチップグロースモデルが適用されることが確認された。霜柱状 CNT フォレストの CNT 層の配向性の変化と高さの不均一性はアニーリングプロセスで得られた触媒粒径が均一ではないために成長速度の差が生まれ、最表面をグラファイト膜によって連

結された CNT が成長速度の不一致によって互いに垂直配向を阻害していると考えられる。以上の結果より、霜柱状 CNT フォレストは合成初期に霜柱状 CNT フォレスト最表面のグラファイト膜が形成され、その後触媒の凝集が進行すると CNT が成長する事でより細かい触媒微粒子が形成され、CNT が成長したと考えた。

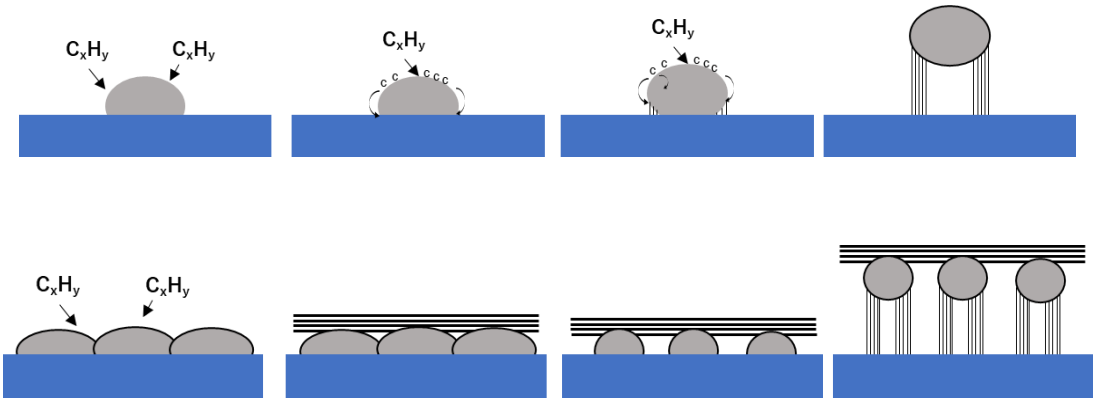


図 3.9　チップグロースにおける CNT 成長のモデル[60]と
霜柱状 CNT フォレスト成長のモデル[30]

3.4.1　赤外吸収の光学異方性

透過 FTIR 測定より得られた霜柱状 CNT フォレストの赤外偏光吸収スペクトルは偏光角 15°の時、入射光の偏光に依存せず赤外吸収スペクトルが変化しなかったが、霜柱状 CNT フォレストは試料の水平方向に近い 60°の入射角の赤外光に対して強い光学異方性を示し偏光角 0°で最も高い赤外吸収を示した。入射光角度 15°においてみられるスペクトルの強い振動はグラファイト膜表面と基板表面での多重反射[55]によって光学干渉が起きた為に観測されていると考えられる。ここで、測定時の入射光と偏光角、CNT の軸方向の関係を図 3.10 に示す。

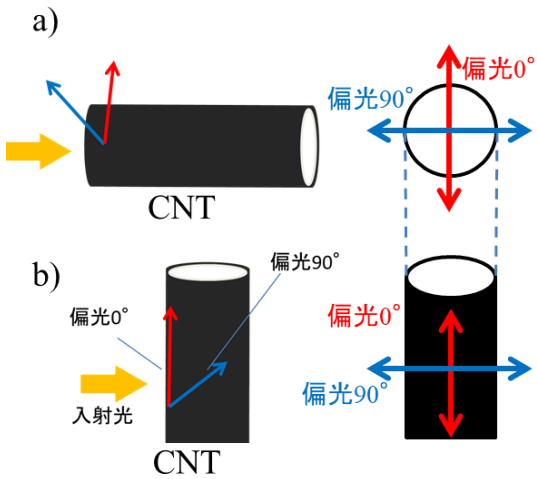


図 3.10　CNT 軸と入射電界の関係性[59]
(a) 垂直入射($\theta = 0°$),　(b)水平方向からの入射($\theta = 90°$)

入射角 60°で観測された吸収スペクトルの偏光依存性は CNT の軸と電界の振動面の一致によって CNT が導電性のナノロッドとしてアンテナのように作用し(図 3.11)、入射光に対する光学応答に変化が表れた為と考えられる。個々の CNT は細いチューブ状の構造を有しているために、優れた電気伝導性はチューブの軸と同じ長手方向に大きな値を示す。入射光と媒質の相互作用を決定する要因の一つは入射光の電界と媒質中の電子の相互作用によることから CNT と電界の振動ベクトルが一致した場合に強い光学応答を示す事が期待される。Murakami らの報告では CNT の赤外吸収は電界の振動面が CNT 軸と一致する時高い吸光度を示し、電界と軸の振動面が直行する時に CNT と入射電界の応答が弱くなることが報告されている[61]。CNT に対して垂直方向から光が入射する時、電界の振動面に依存せず CNT は常にチューブの周方向の応答のみを示すため、個々のナノチューブと入射光の相互作用は弱く、また、偏光によってその特性が変化しない(図 3.10)。一方、試料が傾斜し CNT 軸に対して水平方向から電磁界が入射すると、電界の振動によって CNT 内部の電子の運動が誘起されるために CNT 層内部での強い光学応答を示す。この時、CNT 軸に対して直交する電界成分(偏光 90°)に対して CNT は垂直入射と同様に CNT 円周方向の弱い応答を示すが、偏光角が小さくなるにしたがって CNT の軸方向と一致する電界の振動成分が増加するために CNT の応答が大きくなる。偏光角の変化に伴う光学干渉の減衰に関しては図 3.12 に示すように、入射光の光路に対して霜柱状 CNT フォレストが示す構造は最表面のグラファイト膜 (約 10 nm *t*)と膜を支える低密度な高配向 CNT フォレスト(約 10 nm Φ) であるため、入射角 60°の時 CNT 軸と電界の振動面の一致、さらに光路の増加による光吸収と散乱が増大する事で CNT 層での光吸収と散乱の影響が大きくなった結果、光吸収が増大したと結論づけた。

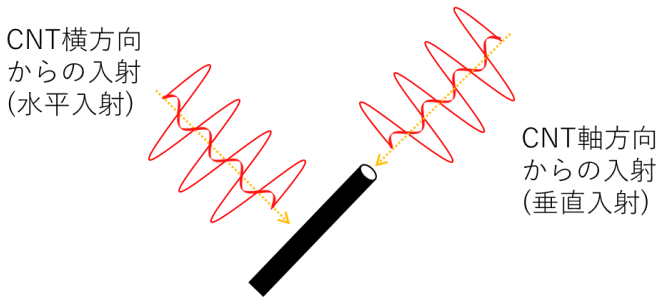


図 3.11 CNT に対して入射する電磁波と CNT 軸方向の概念図
CNT 直径方向に対しての応答が弱く軸と平行な電磁界に対して
ナノスケールのアンテナとして作用する

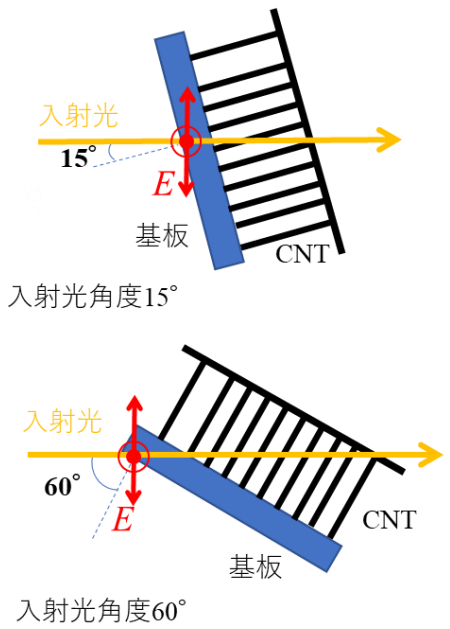


図 3.12 霜柱状 CNT フォレストの赤外偏光吸収のモデル図[59]

3.4.2 FIB プロセスによる霜柱状 CNT フォレストの構造変化

触媒基板エッチングによってパターニングされた霜柱状 CNT フォレストとその構造の変化について考察する。3.1 節及び 3.2 節では、d*x* 及び d*y* の減少や開口部が大きくなる事によって霜柱状 CNT フォレスト最表面のフィルムの構造が破壊される傾向が観察された。FIB プロセスで Ga イオンによって触媒をエッチングした際の再堆積物が CNT の成長に影響を与えていると考えられる。CVD による霜柱状 CNT フォレストの合成はカーボンのフィルムが形成される初期成長の段階と、その後の CNT 成長過程の 2 段階が観察されている。この初期成長でのグラファイト膜の形成には触媒金属の膜厚及び凝集の過程の制御が重要であり、触媒膜厚が薄く凝集後の触媒粒径が小さくなる時に CNT が成長し、触媒膜厚がさらに厚くなると CNT-グラファイト複合構造体が成長し、それ以上の膜厚ではカーボン膜のみ形成する事が報告されている[52]。霜柱状 CNT フォレストの形成にはこれらの触媒膜厚の制御や凝集後の微粒子の形態を制御する事が重要になるが、FIB プロセス中の Ga イオン照射によってエッチングされた材料の壁面及び底面への再堆積物の付着[62]が発生する (図 3.13)。同様に FIB を用いた CNT フォレストのパターニングでは触媒エッチングの後に再堆積物による構造の破壊[63]が報告されており、一次エッチングでは処理しきれていないエッジ部分の触媒を最適な条件で再度エッチングする事によって良好な CNT フォレストが成長する事が確認されている。

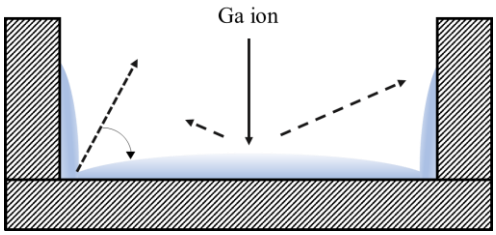


図 3.13 FIB による Ga イオン照射とエッチングによる再堆積物の付着[62]

本研究の Co 触媒のエッチングでは 2 次エッチングを適用せずに霜柱状 CNT フォレストの成長を行っており、試料のエッチングした面に付着した Ga イオン及び Co 触媒の混合物によって触媒の状態が変わり、低配向 CNT フォレストを形成したために最表面のフィルムが破壊されたと考えられる。さらに、エッチングした試料の再堆積物はエッチングエリアの側面のみでなく表面にも付着し、触媒凝集と CNT 成長過程に影響を及ぼしたためにアパーチャホールに CNT を成長させたと考えられる。得られたフィッシュネット構造のグラファイト膜の幅が設計値よりも小さくなる傾向がみられた理由は同様に FIB によってエッチングされた触媒の再堆積物がエッチング領域近傍に付着し、低配向 CNT を成長させたために起きていると考えた(図 3.14)。

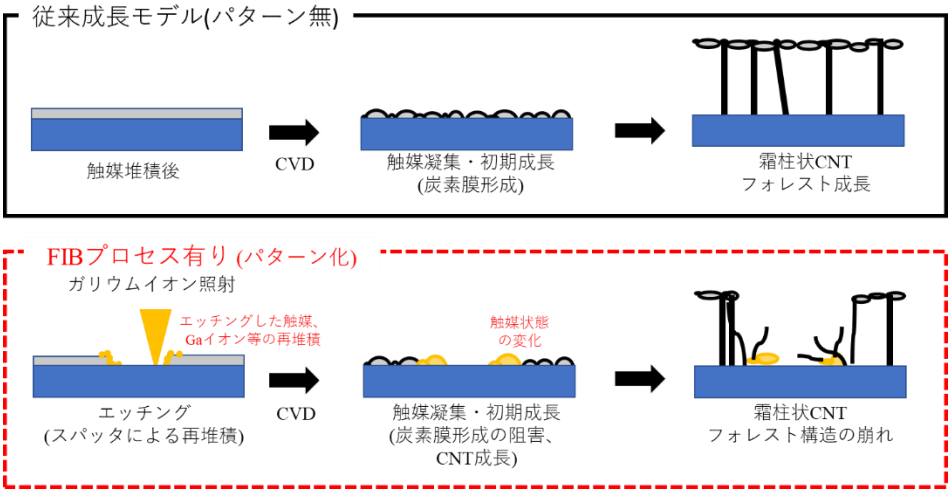


図 3.14 霜柱状 CNT フォレストの成長と FIB パターニングの影響

3.4.3 フィッシュネット加工による光学特性の変化

セルサイズを 800 nm に設計しパターニングを行った霜柱状 CNT フォレストの赤外透過率はパターニング無しの試料と比較して低い反射率と透過率を示し、フィッシュネット構造の導入によって光吸収が増加した。フィッシュネット構造の作製と、さらに大きな開口部の導入による光吸収が増加はグラファイト膜での入射光の回折によって CNT に対して水平方向から入射する光の成分が増加にすることで CNT の強い応答が表れ、グラファイト膜 - 基板間の CNT アレイで散乱・吸収される成分が増加した為に起きたと考えられる。スリットに入射する光はホイヘンスの原理によって回折する。図 3.15 に示すように単一スリットを透過する

波面単一スリットを通過した後、より長い波長と大きなスリット幅によって回折されることなく最大で数波長程度すすみ、その後徐々に光路差によって明暗のパターンが表れるフラウンホーファー回折が観測される。光波が進行してフレネル回折に変化する際、フレネル回折が観測され条件はスリット幅 W、波長 λ に対して W^2/λ となり、より長い波長とスリット幅によって回折による光路差が顕著に表れるようになる。霜柱状 CNT フォレストに導入した矩形開口はセルサイズ D が 800 nm, 開口幅は 200 ~ 500 nm と入射光に対して小さく、高さ 6 μm 及び 13 μm の霜柱状 CNT フォレスト-基板に対してフラウンホーファー回折として光が伝搬する事が期待されるスリットに対する一次回折角と矩形開口に対する回折光強度はそれぞれ式 3.2 及び 3.3 で与えられ、入射光の波長が長くスリットのギャップが小さいほど回折が大きくなる。

$$\tan\theta = \frac{x}{L} \fallingdotseq \pm\frac{\lambda}{2w} \quad \text{... eq. 3.2}$$

$$u(x,y) = \left(\frac{w_x \sin(w_x X)}{w_x X}\right)\left(\frac{w_y \sin(w_y Y)}{w_y Y}\right) \quad \text{… eq. 3.3}$$

θ: 回折角度, L : スリットと結像面の距離, λ: 入射光の波長, w:スリット幅, X: $\frac{\pi X}{\lambda L}$, Y: $\frac{\pi Y}{\lambda L}$

Eq. 3.2 式よりスリット幅 0.2 から 0.6 μm における回折角 θ は波長 2 μm に対して 60°から 80°の一次回折角が、FTIR 測定の長波長側約 20 μm の入射光に対してはスリット幅によらず 90°近い一次回折角が得られた。入射波長に対して構造のセルサイズが 800 nm と比較的小さいために、測定波長全域の回折と光吸収の増大が見込まれる。同様に矩形開口に対する光回折と強度の分布は単一スリットの 2 次元化と同様であり、3.3 式に基づいて膜厚 6 μm、開口の長さ一辺 0.2 から 0.6 μmの矩形開口に対して入射する光の回折の結果投影される光の強度は図 3.16 のように、より小さな開口で大きな広がりを見せた。また、小さな開口は光の入射強度の低下を示した。霜柱状 CNT フォレストの場合、理想的な矩形開口とは異なり最表面のグラファイト膜の透過成分などがあるが、通常の CNT フォレストに無いグラファイト膜によって強い光学応答が期待できる。グラファイト膜による光回折の影響については第 4 章で FDTD を用いたシミュレーションを行った結果を示し議論する。

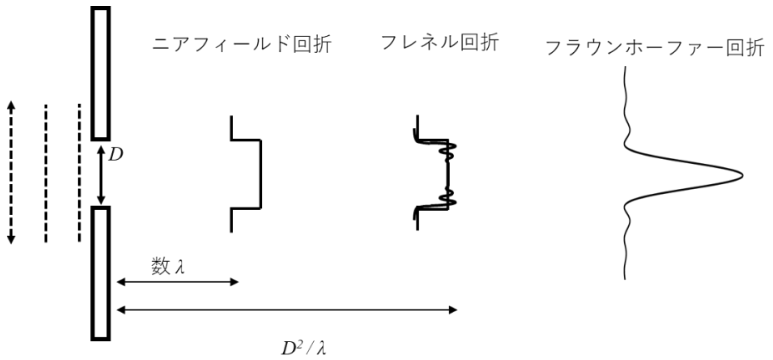


図 3.15 スリットを通過する平面波の波長とスリット幅 D による変化の概念図

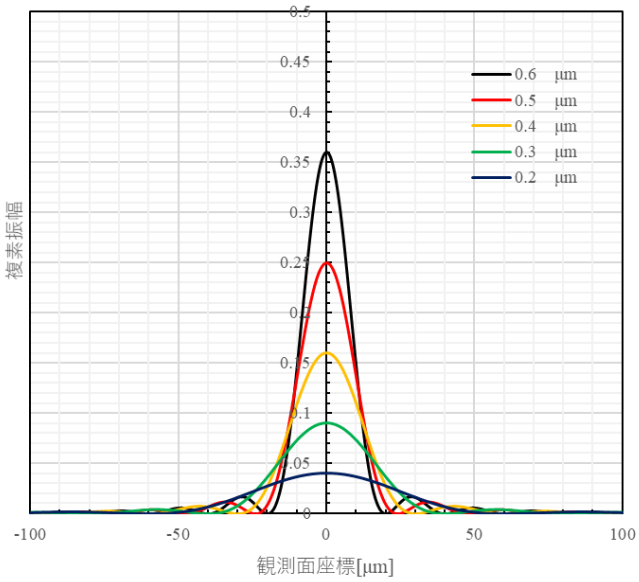


図 3.16 誘電体スリットに入射した電磁波の伝搬の模式図と回折による赤外光振幅の広がり スリット-投影面間 6μm スリット幅 0.2 から 0.6μm の矩形開孔からの回折光振幅分布　スリット幅が狭いほど観測面での振幅強度の半値幅が広くよく回折した。

通常の CNT フォレストは低い屈折率とナノスケールの尖鋭性を持つために、入射光に対する媒質表面での応答は非常に弱く、3.4.1 節でも述べたように垂直方向からの入射光に対しては特に応答が弱い。一方、霜柱状 CNT フォレストと一般的な CNT フォレストとの違いは明らかであり、最表面に平滑な膜を有しているために入射光に対して最表面で強い光学応答を示す事が期待される。まず、試料表面から伝搬した光はフィッシュネット加工されたグラファイト膜のスリットに入射する。入射光の波長よりも小さなスケールで構成された一辺が 200 ~ 500 nm の微細アパーチャーによって通常の CNT フォレストでは観測されない強い光回折が発生すると考えられる。アパーチャーの端とその周囲に回折された光は k ベクトルが水平方向に拡散しグラファイト膜を透過した後に CNT アレイに入射する(図 3.16)。CNT に対して垂直入射した電界が回折によって水平方向に進行する光、すなわち CNT 軸と平行に振動する電界成分は増加し結果として CNT での光吸収と散乱が増加する。回折された光は CNT の応答によってグラファイト膜 - 基板間の CNT フォレストでさらなる散乱と回折を繰り返して CNT アレイを透過し、アパーチャホールからの回折光の吸収によって反射率と透過率が低下したと考えられる。Hsieh らは可撓性フィルム上に CNT グレーティングを作製し、フィルムの屈曲による CNT フォレストの格子間距離の変化と光回折の回折効果の変化を報告している[64]。この CNT 回折格子の場合、CNT グレーティング間の幅が大きくなるような場合に CNT に導入される光の増加によって光吸収が増加したと報告されている。同様にフィッシュネット加工を施した霜柱状 CNT フォレストでは大きな開口部の導入し、多くの光を CNT 層に導入するためにさらなる光吸収の増加をもたらしたと考えられる。

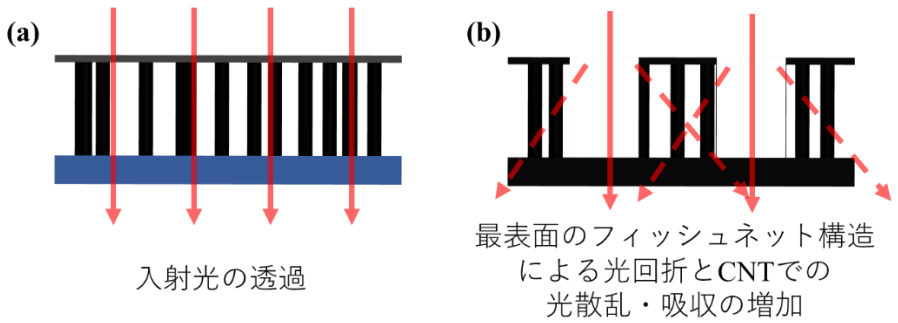


図 3.16 アパーチャホールの導入による CNT フォレストでの光吸収のモデル
(a)フィッシュネット加工あり, (b)フィッシュネット加工無し

Ga イオンの照射による CNT の構造の崩れは予期せぬ CNT 光学特性の吸収の増加を引き起こしうる。セルサイズを 800 nm から 3500 nm まで変化させた試料では開口部を大きくすることによって光吸収が増加する傾向が得られていないことは、最表面のフィルムが顕著に崩れている為にスリットとして作用せず、加えて開口部が大きいために回折の効果が弱い事が理由として考えられる。

第 4 章 FDTD による電磁界シミュレーション

4.1 浮遊グラファイト膜のシミュレーション

SiO_2 基板上にグラファイト膜を配置し、高さ 2 μm の霜柱状 CNT を簡略化したモデルとして Fujitsu Poynting シミュレータを用いて計算したグラファイト膜近傍での電界の分布を 4.1 に示す。パターニング処理を行っていないグラファイト膜では入射した電場がそのまま試料の下部へ伝搬しているが、フィッシュネット加工を施したグラファイト膜ではグラファイトの細線のエッジの部分に電界が集中している事がシミュレーションによって得られた。加えて、グラファイト膜近傍の電界の進行方向はフィルム近傍で広がりを見せており、フィッシュネット加工したグラファイト膜での回折効果が期待できる事を示した。

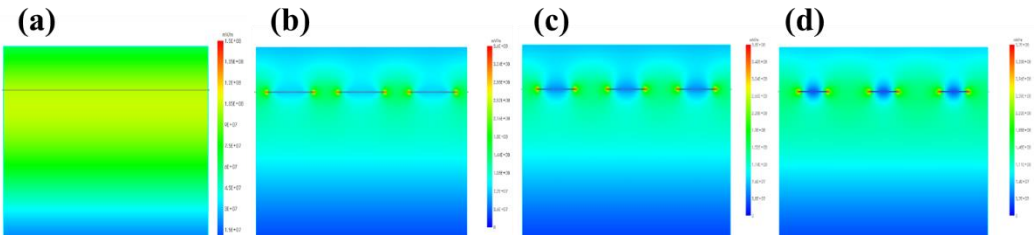


図 4.1　表面グラファイト膜近傍の電界[57]
(a)パターニング無し、(b)dx = dy = 300 nm,
(c) dx = dy = 400 nm, (d) dx = dy = 500 nm

シミュレーションより得られた光学係数(図 4.2)はパターニング無しのグラファイトをモデルとした試料が最も反射係数が高く、より細いグラファイト膜と大きな開口部の導入によって反射率が低下する傾向が得られた。反射係数と構造の変化は実際の赤外特性の評価と同様の傾向を示した一方で、透過係数のシミュレーション結果はパターニングを施すことによって透過する電磁波が増加し、アパーチャホールの導入によってパターニングを行っていない試料よりも光透過率が増加する傾向が得られた。

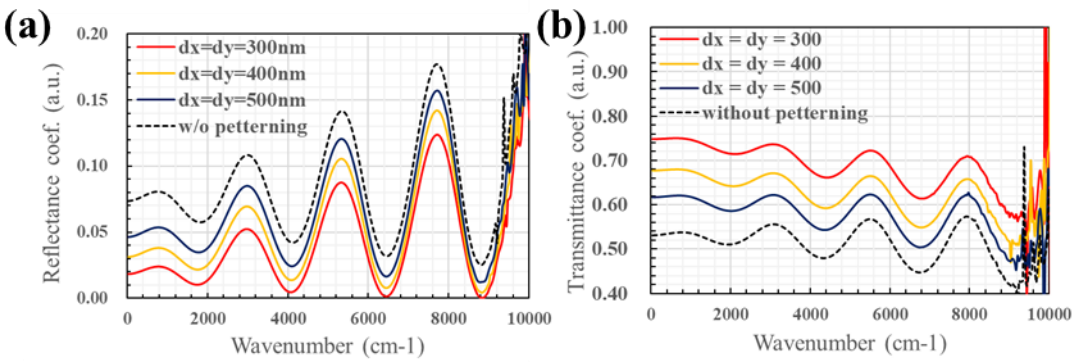


図 4.2　FDTD シミュレーションにより求めたフィッシュネット構造を有する
霜柱状 CNT フォレストの(a)反射係数及び(b)透過係数[57]

4.2 CNT 層を考慮した霜柱状 CNT フォレストの電磁界シミュレーション

4.1 節では浮遊したグラファイト膜のみを考慮したが、実際の試料では基板に垂直配向した CNT フォレストの光吸収及び伝搬が考慮される為、波面の進行方向に等しい Z 方向の誘電率を定義してシミュレーションを行った。図 4.3 にシミュレーションより得られた電界の伝搬を図に示す。図 4.3(a)及び(b)はグラファイト膜及び CNT アレイ、図 4.3(c)及び(d)は CNT アレイ単一のモデルによって行ったシミュレーションである。フィッシュネット状の開口を設けていない霜柱状 CNT フォレストと CNT アレイは 4.1 節と同様に平面波は均一に伝搬するが、開口部を設けた試料では媒質への入射面近傍で伝搬の形態が変化している。グラファイト膜単独のシミュレーションと比較して、CNT アレイを考慮した霜柱状 CNT フォレスト及び CNT フォレストのモデルでは試料最表面のエッジ部分近傍でより強い応答を示していることが確認された。

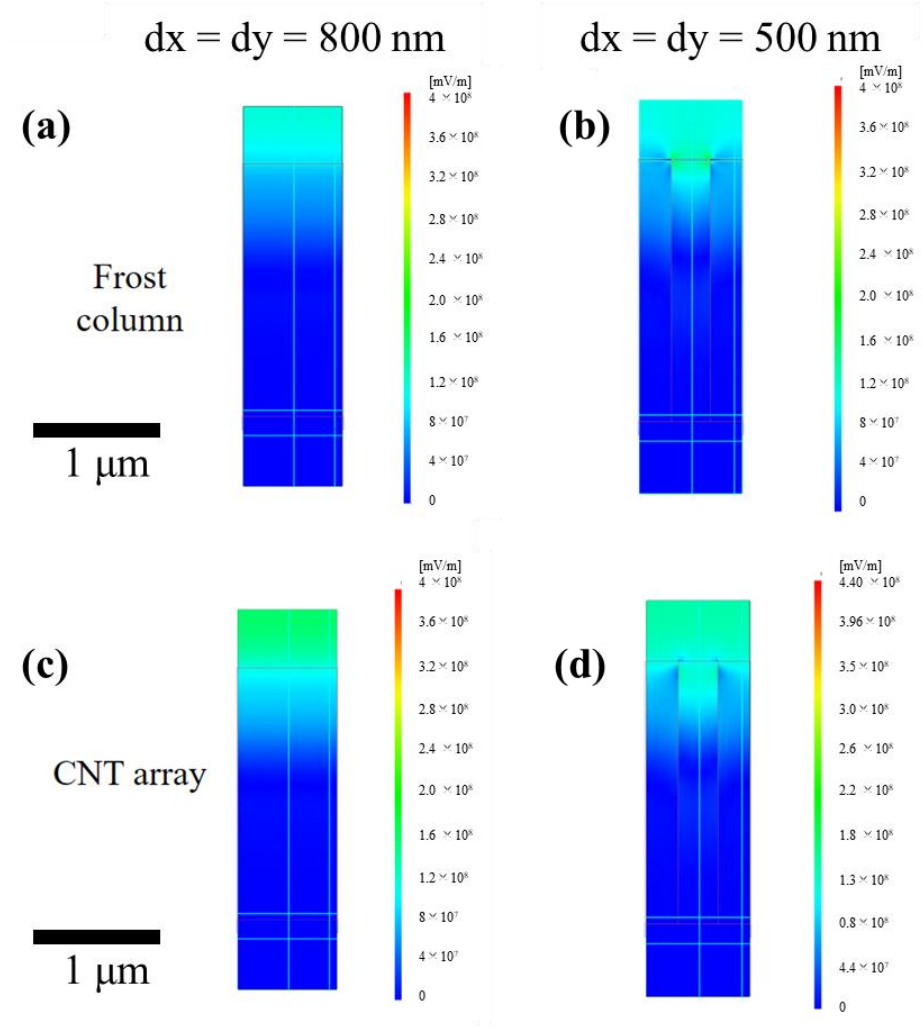


図 4.3 霜柱状 CNT フォレストの電界シミュレーション結果
霜柱状 CNT フォレストにおける電界分布 (a)パターニング無し, (b)フィッシュネット構造
CNT アレイおける電界分布 (c)パターニング無し, (d)フィッシュネット構造

これらのシミュレーションの結果得られた透過及び反射係数を図 4.4 に示す。霜柱状 CNT フォレストとして CNT 最表面にドルーデモデルを用いてグラファイト膜を定義した試料は 4000 から 10000 cm^{-1} で単一の CNT アレイと比較してスペクトルに強い振動がみられている。透過及び反射係数は図 4.2 のグラファイト膜のみのシミュレーションの際と同様に、反射率は開口の導入と共に低下し、透過率は上昇する実験結果と異なる傾向を示した。霜柱状の構造を模擬したモデルでは顕著な光反射及び透過スペクトルの振動が観測されたことに加え、図 3.4 のスペクトル測定で見られたように線幅が小さくなり開口部が大きくなることによる振動周期の増大がみられた。

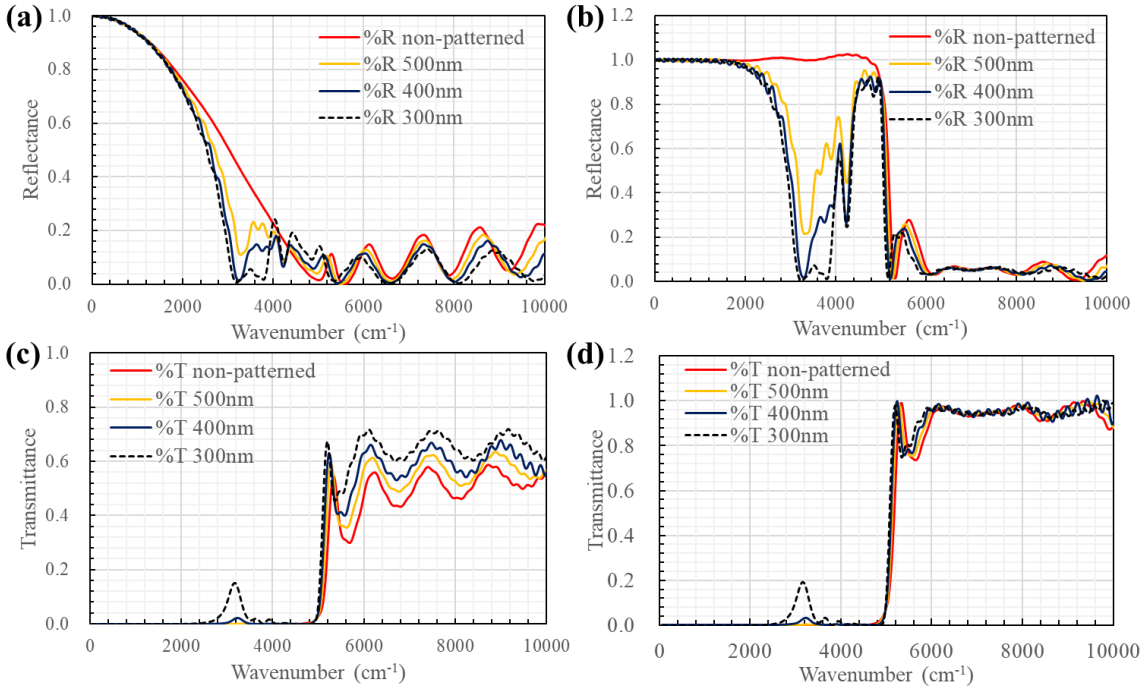


図 4.4 FDTD シミュレーションで解析した霜柱状フォレストの赤外反射及び透過係数と CNT フォレストの赤外反射及び透過係数

(a,b)霜柱状 CNT フォレスト, (c, d) CNT フォレスト

4.3 考察

4.3.1 グラファイト膜が光学特性に与える影響

SiO_2 基板上にグラファイト膜を配置したモデルではパターニング無しのモデルでは平面波がグラファイト膜によって大きく影響を受けずに進行したのに対し、矩形開口の作製によってグラファイト膜のエッジ部分に電界が集中しさらに最表面での回折が起きている事がシミュレーションより確認された。反射及び透過係数のスペクトルの振動周期に注目すると 0~7000 cm^{-1} でおよそ 3 つの山が存在しているが、これは図 3.2 に示した高さ約 2 μm の霜柱状 CNT フォレストに対し垂直に近い方向から光を入射させた場合観測されたピーク数と概ね一致しており、霜柱状 CNT フォレストに対して垂直に光を入射した場合の挙動は CNT 最表面

のフィルムと基板との光学干渉であると考えられる。この光学干渉によるスペクトルの振動はグラファイト膜と CNT フォレスト双方を定義した霜柱状 CNT フォレストのモデルにおいても 4000 ~ 10000cm^{-1} にみられ、霜柱状 CNT フォレストのモデルではより大きな矩形開口と細い dx 及び dy によって屈折率のわずかな変化に伴う振動周期の変化が起こり得る。膜厚一定の試料に対して観測される光学干渉のピーク数 Δm は

$$\Delta m = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2\theta} \times \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \ldots \text{eq.4.1}$$

で与えられ、膜厚 d、測定波長範囲 λ_1 及び λ_2 が変化しないとき、ピーク数 Δm は屈折率のみに依存する。光学干渉の霜柱状 CNT フォレストのフィッシュネット加工によって観測された赤外透過・反射スペクトルの振動周期の変化は(図 3.4)はシミュレーションでも表れており、矩形開口の導入によって媒質が疎になり、有効屈折率が低下している為に引き起こされたと考えられる。また、CNT フォレストのみを定義したモデルのシミュレーション結果(図 4.4 b, d)と比較すれば、CNT フォレストのみを定義したモデルでは霜柱状 CNT フォレストのように強い光学干渉を示していない。パターニングによって得られる光回折とグラファイト膜によって発現する光学干渉は CNT フォレスト最表面に存在する厚さ約 10 nm のグラファイト膜が CNT フォレストへの入射光に対する挙動に強く影響を与えている事を示唆している。

4.3.2 測定結果とシミュレーションにおける傾向の不一致の考察

シミュレーションにより得られた反射スペクトルは実際の霜柱状 CNT フォレストの赤外特性の測定結果と同様に、フィッシュネット構造の導入によって反射率が低下する傾向を示した。しかし、透過率スペクトルのシミュレーションでは実際の赤外透過率の測定結果とは反対にフィッシュネット加工を行う事によって赤外透過率が上昇しており測定結果と傾向が一致しない。この赤外透過係数のシミュレーション結果と測定結果の不一致の要因の一つとして、グラファイト膜を支持する柱として分離した無数の垂直配向 CNT が均質媒質として一様に定義されている事が考えらえる。基板に配向した CNT が無数に集合した CNT フォレストは高い光吸収特性と軸方向への強い導電性による光学異方性を示すのみでなく、高い光吸収と放射率を示す。実際の霜柱状 CNT フォレストの内部の CNT は一様ではなく、個々のチューブが分離した構造を持っている為に均一媒質と比較して強い横方向の多重反射と散乱や吸収、回折を繰り返しながら伝搬する事が期待される。さらに、個々の CNT は若干の長さや配向性の違いを有しており、このような場合の CNT フォレストのバルクとしての光学応答は複雑化されシミュレーションのモデル化と解析はより困難である。同様に図 3.1, 図 3.3, 図 3.5 にそれぞれ示した霜柱状 CNT フォレストの CNT のランダムな傾斜や配向性の変化によってシミュレーションで定義したモデルよりもさらに複雑な光回折や散乱、輻射が起こる。霜柱状 CNT フォレスト最表面のグラファイト膜によって回折された光はナノ構造及びフィルム-基板間の CNT フォレスト層で散乱や回折を繰り返しながらより長い光路を伝搬し、弱い光閉じ込めと光吸収の増加をもたらしたと考えられる。今後さらに CNT フォレスト及び霜柱状 CNT フォレストのモデルの最適化を行い、構造と光学特性について議論される必要がある。

第 5 章 まとめ

本研究では、霜柱状 CNT フォレストを用いたフィッシュネット型メタマテリアルの作製を実証し、赤外特性を評価した。FDTD シミュレーションを用いた霜柱状 CNT フォレストの赤外特性の評価では、フィッシュネット構造の導入は低い光反射率と高い光透過率を示した。しかし、実際の赤外特性の評価ではフィッシュネット形状に加工した霜柱状 CNT フォレストでは最表面のグラファイト膜の減少に伴う光反射率の低下と共に赤外透過率も同様に減少し、光吸収の増大を示した。FDTD シミュレーションを用いた解析では霜柱状 CNT フォレスト最表面のグラファイト膜の開口によって入射光の回折が確認され、CNT の軸に一致する形で入射する電界成分の増加の為に CNT がアンテナとして作用し、CNT-グラファイト膜間の CNT フォレストでの光吸収及び散乱、回折を増幅させたと考えた。パターン化されていない霜柱状 CNT フォレストと比較してフィッシュネット形状の作製による反射率及び透過率の減少は、矩形開口による光回折によって増強される光散乱及び弱い光閉じ込めによって引き越されると結論づけられた。霜柱状 CNT フォレストによるフィッシュネット構造の作製とさらなる光学特性のシミュレーションが独特のメタマテリアルと将来のユニークな光学デバイスを開発する上で必要である。

本研究で示したユニークな中空構造と任意のパターンを有する霜柱状 CNT フォレストメタマテリアルの実現は、金属や圧電素子との積層と組み合わせて CNT 材料の設計の幅を広げ、テラヘルツ領域でのボロメータや可視域の発光デバイスとしての応用に貢献すると考えられる。

参考文献

[1] A. Izadi-Najafabadi, S. Yasuda, K. Kobashi, T. Yamada, D. N. Futaba, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, and K. Hata, “Extracting the full potential of single-walled carbon nanotubes as durable supercapacitor electrodes operable at 4 v with high power and energy density,” Adv. Mater., vol. 22, no. 35, pp. 235–241, 2010.

[2] S. Konabe and S. Okada, “Multiple exciton generation by a single photon in single-walled carbon nanotubes,” Phys. Rev. Lett., vol. 108, no. 22, pp. 1–5, 2012.

[3] V. G. Veselago, “THE ELECTRODYNAMICS OF SUBSTANCES WITH SIMULTANEOUSLY NEGATIVE VALUES OF ε AND μ,” *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 10, no. 4, pp. 509–514, 1968.

[4] R. a Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz, “Experimental verification of a negative index of refraction.,” *Science*, vol. 292, no. 5514, pp. 77–9, 2001.

[5] D. R. Smith, J. B. Pendry, and M. C. K. Wiltshire, “Metamaterials and negative refractive index.,” *Science (80-.).*, vol. 305, no. 5685, pp. 788–92, 2004.

[6] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith, “Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies,” *Science (80-.).*, vol. 314, no. 5801, pp. 977–980, 2006.

[7] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, “Controlling electromagnetic fields. Supporting info,” *Science (80-.).*, vol. 312, no. 5781, pp. 1780–1782, 2006.

[8] 国立研究開発法人理化学研究所, “メタマテリアルで光の常識を打ち破る,” *Riken news*, vol. 334, no. April, pp. 1–5, 2009.

[9] J. B. Pendry, “Negative refraction makes a perfect lens,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 18, pp. 3966–3969, 2000.

[10] B. D. F. Casse, W. T. Lu, Y. J. Huang, E. Gultepe, L. Menon, and S. Sridhar, “Super-resolution imaging using a three-dimensional metamaterials nanolens,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 2, pp. 128–130, 2010.

[11] T. Xu, A. Agrawal, M. Abashin, K. J. Chau, and H. J. Lezec, “All-angle negative refraction and active flat lensing of ultraviolet light,” *Nature*, vol. 497, no. 7450, pp. 470–474, 2013.

[12] J.-H. Choe, C. Muhan, L. Won Jun, K. Byungsoo, K. Jinhyung, S. Min-Kyo, M. Bumki, K. Sang Ouk, and C. Choon-Gi, “Subwavelength imaging in the visible range using a metal coated carbon nanotube forest,” *Nanocale*, vol. 6, no. 11, pp. 5967–5970, 2014.

[13] D. Li, Z. Szabó, X. Qing, E. Li, and Z. N. Chen, “A High Gain Antenna with an Optimized Metamaterial Inspired Superstrate,” vol. 60, no. c, pp. 1–6, 2011.

[14] X. Ni, Z. J. Wong, M. Mrejen, Y. Wang, and X. Zhang, “An ultrathin invisibility slin cloak for visible light,” *Science (80-.).*, vol. 349, no. 6254, pp. 1310–1314, 2015.

[15] W. Armakolas, “Negative Refractive Index at Optical Wavelength,” vol. 315, no. February, pp. 47–50, 2007.

[16] N. Liu, L. W. Fu, H. C. Guo, S. Kaiser, H. Schweizer, and H. Giessen, "Three-dimensional metamaterials at optical frequencies," *Conf. Quantum Electron. Laser Sci. - Tech. Dig. Ser.*, pp. 1–7, 2008.

[17] A. Pander, K. Takano, A. Hatta, M. Nakajima, and H. Furuta, "The influence of the inner structure of CNT forest metamaterials in the infrared regime," *Dia.and Rel. Mat.*, vol. 80, no. June, pp. 99–107, 2017.

[18] S. IIJIMA, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348. pp. 56–58, 1991.

[19] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene.," *Nat. Mater.*, pp. 183–191, 2007.

[20] Y. C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y. P. Zhao, T. M. Lu, G. C. Wang, and X. C. Zhang, "Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 6, pp. 975–977, 2002.

[21] B. S. Tatsuura, M. Furuki, Y. Sato, I. Iwasa, M. Tian, and H. M. The, "Semiconductor Carbon Nanotubes as Ultrafast Switching Materials for Optical Telecommunications," no. 6, pp. 534–537, 2003.

[22] A. E. Nikolaenko, F. De Angelis, S. A. Boden, N. Papasimakis, P. Ashburn, E. Di Fabrizio, and N. I. Zheludev, "Carbon nanotubes in a photonic metamaterial," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 15, pp. 3–6, 2010.

[23] A. Chipouline, S. Sugavanam, V. A. Fedotov, A. E. Nikolaenko, and T. Pertsch, "Analytical model for nonlinear response of carbon nanotubes enhanced by a plasmonic metamaterial," vol. 20, no. 6, pp. 534–537, 2011.

[24] M. Katayama, K.-Y. Lee, S. Honda, T. Hirao, and K. Oura, "Ultra-low-threshold field electron emission from pillar array of aligned carbon nanotube bundles," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. No. 6B, pp. L774–L776, 2004.

[25] S. Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and M. Jablonski, "Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 10, no. 1, pp. 137–146, 2004.

[26] H. Dai, "Carbon nanotubes : opportunities and challenges," *Surf. Sci. 500*, vol. 500, pp. 218–241, 2002.

[27] S. Zhang, W. Fan, K. J. Malloy, S. R. J. Brueck, N. C. Panoiu, and R. M. Osgood, "Near-infrared double negative metamaterials," *Opt. Express*, vol. 13, no. 13, p. 4922, 2005.

[28] B. D. F. Casse, W. T. Lu, Y. J. Huang, E. Gultepe, L. Menon, and S. Sridhar, "Super-resolution imaging using a three-dimensional metamaterials nanolens," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 2, pp. 128–130, 2010.

[29] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba, and Y. Iwasa, "Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 683–688, 2003.

[30] D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, "Self-organization of novel carbon composite structure: Graphene multi-layers combined perpendicularly with aligned carbon nanotubes," *Appl. Phys. Express*, vol. 1, no. 7, pp. 0740031–0740033, 2008.

[31] Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan, G. Ruan, Z. Peng, A.-R. O. Raji, C. Kittrell, R. H. Hauge, and J. M. Tour, "A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material.," *Nat. Commun.*, vol. 3, no. 92, p. 1225, 2012.

[32] Y.-S. Kim, K. Kumar, F. T. Fisher, and E.-H. Yang, "Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 1, p. 15301, 2012.

[33] B. Zeng, M. Gao, S. Liu, T. Pan, Z. Huang, and Y. Lin, "Thermal chemical vapor deposition of layered aligned carbon-nanotube films separated by graphite layers," vol. 1132, no. 6, pp. 1128–1132, 2013.

[34] C. Tang, Q. Zhang, M. Q. Zhao, J. Q. Huang, X. B. Cheng, G. L. Tian, H. J. Peng, and F. Wei, "Nitrogen-doped aligned carbon nanotube/graphene sandwiches: Facile catalytic growth on bifunctional natural catalysts and their applications as scaffolds for high-rate lithium-sulfur batteries," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 35, pp. 6100–6105, 2014.

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

[36] J. Carter, Unusual Ice Formations: Studying the Natural Growths of Ice from Soils, Stems, Branches, and Rocks, Weatherwise. 62 (2009) 34–40. doi:10.3200/WEWI.62.1.34-40.

[37] S.I. Outcalt, A Study of Time Dependence During Serial Needle Ice Events, Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. A. 19 (1970) 329–337.

[38] H. Miyaji, A. Pander, Y. Kusumoto, A.Hatta amd H. Furuta, "Structure dependence of Optical Properties of Frost Column-like Carbon Nanotube Forest", JSAP-OSA Joint Symposia 2015, (13-16 Sep. 2015, Nagoya, Aichi, Japan).

[39] Y. D. Kim, H. Kim, Y. Cho, J. H. Ryoo, C.-H. Park, P. Kim, Y. S. Kim, S. Lee, Y. Li, S.-N. Park, Y. S. Yoo, D. Yoon, V. E. Dorgan, E. Pop, T. F. Heinz, J. Hone, S.-H. Chun, H. Cheong, S. W. Lee, M.-H. Bae, and Y. D. Park, "Bright visible light emission from graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 8, pp. 1–7, 2015.

[40] Y. Hui, Z. Qian, and M. Rinaldi, "Resonant infrared detector based on a piezoelectric fishnet metasurface," *2015 Jt. Conf. IEEE Int. Freq. Control Symp. Eur. Freq. Time Forum, FCS 2015 - Proc.*, no. Figure 1, pp. 630–632, 2015.

[41] D. Kondo, K. Yagi, M. Sato, M. Nihei, Y. Awan, S. Sato & N. Yokoyama, "Selective synthesis of carbon nanotubes and multi-layer graphene by controlling catalyst thickness." *Chemical Physics Letters*, *514*(4-6), 294-300, 2011

[42] V. Labunov, B. Shulitski, A. Prudnikava, and A. Basaev, "Multi-level composite nanostructures based on the arrays of vertically aligned carbon nanotubes and planar graphite layers," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 208, no. 2, pp. 453–458, 2011.

[43] Y. Matsuoka, I. T. Clark, and M. Yoshimura, “Growth mechanism of multilayer-graphene-capped, vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays,” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 29, no. 6, p. 61801, 2011.

[44] N. Chiodarelli, C. Xu, O. Richard, H. Bender, A. Klekachev, M. Cooke, M. Heyns, S. De Gendt, G. Groeseneken, and P. M. Vereecken, “Growth mechanism of a hybrid structure consisting of a graphite layer on top of vertical carbon nanotubes,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 16–18, 2012.

[45] J. W. Choi, S. K. Youn, and H. G. Park, “Carbon micronymphaea: Graphene on vertically aligned carbon nanotubes,” *J. Nanomater.*, pp. 1–7, 2013.

[46] Y. Matsuoka and M. Yoshimura, “Effect of morphology of supporting alumina films on the synthesis of graphite-capped, vertically aligned carbon nanotube arrays,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 1–7, 2014.

[47] A. A. Artyukh, L. A. Chernozatonskii, and P. B. Sorokin, “Mechanical and electronic properties of carbon nanotube-graphene compounds,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 247, no. 11–12, pp. 2927–2930, 2010.

[48] F. D. Novaes, R. Rurali, and P. Ordejon, “Electronic transport between graphene layers covalently connected by carbon nanotubes.,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7596–602, 2010.

[49] R. P. Wesołowski and A. P. Terzyk, “Pillared graphene as a gas separation membrane,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 38, p. 17027, 2011.

[50] G. C. Loh, E. H. T. Teo, and B. K. Tay, “Tuning the Kapitza resistance in pillared-graphene nanostructures,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 1, 2012.

[51] H. Qin, Y. Sun, J. Z. Liu, and Y. Liu, “Enhanced in-plane mechanical properties of nanoporous graphene-carbon nanotube network,” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 21, 2017.

[52] 西森俊作 ”Ni 触媒を用いたナノカーボンの合成と構造評価” 高知工科大学 2015 年度 学士課程 卒業研究報告, (2016).

[53] 宗保憲弥, 本郷知紀, 宮地弘樹, Adam Pander, 八田章光, 古田寛, “Co 合金触媒を用いた CNT 合成”, 2016 年度応用物理・物理系学会中国四国支部合同学術講演会（2016.07.31 岡山大学、岡山市）

[54] 宗保憲弥, “Fe/Co 積層触媒を用いた CNT フォレストの高密度化合成” 高知工科大学, 2017 年度 学士課程 卒業研究報告

[55] H. Miyaji, A. Pander, Y. Kusumoto, A. Hatta, H. Furuta, “Structure dependence of Optical Properties of Frost Column-like Carbon Nanotube Forest”, JSAP-OSA Joint Symposia 2015, (13-16 Sep. 2015, Nagoya, Aichi Japan)

[56] H. Miyaji, A. Pander, K. Takano, A. Hatta, M. Nakajima, and H. Furuta, “Optical reflectance of patterned frost column-like CNT forest for metamaterial applications,” *NDNC 2017*（2017, Cairns, Australia）

[57] H. Miyaji, A. Pander, K. Takano, H. Kohno, A. Hatta, M. Nakajima, and H. Furuta, “Optical reflectance of patterned frost column-like CNT forest for metamaterial applications,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 83, pp. 196-203, March 2018

[58] 関家 一樹, “光学応用に向けたカーボンナノチューブフォレストの構造制御” 高知工科大学, 2015 年度 修士課程 特別研究報告

[59] 宮地 弘樹, Adam Pander, 八田 章光, 古田 寛.「霜柱状 CNT フォレストの赤外吸収」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 2016 年 3 月東京工業大学大岡山キャンパス

[60] A. Gohier, C. P. Ewels, T. M. Minea, and M. A. Djouadi, “Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size,” *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 10, pp. 1331–1338, 2008.

[61] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama, “Polarization dependent optical absorption properties of single-walled carbon nanotubes and methodology for the evaluation of their morphology,” *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 13, pp. 2664–2676, 2005.

[62] Y. Q. Fu, N. K. A. Bryan, O. N. Shing, and N. P. Hung, “Influence of the redeposition effect for focused ion beam 3D micromachining in silicon,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 16, no. 12, pp. 877–880, 2000.

[63] A. Pander, A. Hatta, and H. Furuta, “FIB Secondary Etching Method for Fabrication of Fine CNT Forest Metamaterials,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1–8, 2017.

[64] K. C. Hsieh, T. Y. Tsai, D. H. Wan, H. L. Chen, and N. H. Tai, “Using patterned carbon nanotube films with optical anisotropy to tune the diffracted color from flexible substrates,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1410–1417, 2010.

謝辞

古田研究室において終始親切なご指導をしていただきました主査古田寛准教授、副査としてご指導いただいた八田章光教授、小林弘和准教授に心よりお礼申し上げます。呉準席助教(現名城大学)、Adam Pander 助教、河野日出夫教授には研究に対して様々な助言や議論をしていただきました。故・荻行正憲教授(大阪大学)、中嶋誠准教授(大阪大学)、高野恵介助教(旧大阪大学, 現信州大学)を始め、大阪大学レーザーエネルギー研究センターの皆様からは霜柱状 CNT フォレストの赤外顕微光反射スペクトル解析と構造の解析に関して多くの事をご教授頂きました。霜柱状 CNT フォレストの TEM 構造解析では河野日出夫教授(高知工科大学環境理工学群)より、試料微細加工と電子顕微鏡解析を新田紀子講師よりご教授いただきました。深くお礼申し上げます。エリプソメトリースペクトル及び X 線反射率、測定、材料の導電性測定では牧野久雄准教授、野本純一特任講師(高知工科大学 総合研究所)より装置の使い方や解析の方法をご指導いただきました。心より感謝いたします。

学術論文投稿に際しては Paul Daniels 教授より語学面での指導をいただき、李朝陽教授ならびに高知工科大学国際交流センターの皆様の補助によってオーストラリアでの国際会議登壇や中国での研修等、国際的な経験を多く得ることができました。厚くお礼申し上げます。研究室の先輩である針谷達様、小路紘史様、Udorn Junthon 博士、Vladislav Anatolyevich Gamaleev 様, 楠本雄司様、石本光輝様、安岡祐起様、本郷知紀様からは装置の使い方や様々な研究について丁寧に教えて頂きました。特に楠本雄司様からは研究室配属後すぐに私の指導役として毎日研究の方法と基礎を教えていただき、本郷知紀様は修士課程で霜柱状 CNT フォレストの成長と金属触媒の解析に関して研究の一部を共同で行う等、一層のご指導をいただいた事、深く感謝申し上げます。

修士課程では同研究室には同級生が居ない中、宇宙地球探査システム研究室の反町怜聖様、齋藤耕様、吉永真章様、藤津祐亮様、平塚丘将様、平田大祐様、綿森研究室の森智基様、橘研究室の岡崎泰示様からは研究に対する刺激とアドバイスをいただき楽しく研究を続けることができました。また、楠本雄司様、本郷知紀様、宇宙地球探査システム研究室の水本聡様からは研究だけでなく卒業後の進路に関しても様々な相談に乗っていただきました。後輩である小川広太郎様、林祥生様、長野悠太様は共同研究や同研究室の修士課程として様々な研究や議論を行い、楽しく研究を続けることができました。ありがとうございました。

研究や大学生活に悩みを抱える事もありましたが、高校時代より親しくして下さった松浦桃悟様、村上哲郎様、弘瀬温識様、坂本彩様、近澤知央様にはいつも励ましていただきました。学生生活を支援していただいた両親、高知工科大学へ進学するきっかけとなった兄と、在学時に兄の指導教員を担当していただいた神戸宏名誉教授、学生の研究に対するアイデアを積極的に取り入れ自由な研究の場を作り続けてきた高知工科大学電子系及びナノテクノロジー研究所の皆様に心より感謝申し上げます。最後に、開学より電子・光システム工学コースを支え、多くの学会登壇や研究活動を補助して下さった電子系秘書室の中山愛様、植野さとみ様、研究活動を支援していただいた全ての関係者の皆様に深く感謝いたします。

本研究の一部は、科研費（[1]科学研究費補助金(基盤研究(C))（研究期間: 2017 年 4 月 - 2020 年 3 月） カーボンナノチューブフォレスト熱メタマテリアル　代表者: 古田寛と、[2]科学研究費補助金(基盤研究(C)) 研究期間: 2012 年 4 月 - 2015 年 3 月 カーボンナノチューブフォレスト構造体による光学応答メタマテリアルの実証　代表者: 古田 寛）の一部として行われ、発表された内容を含みます。本研究は平成 27、28、29 年度大阪大学レーザーエネルギー学研究センター共同利用・共同研究　区分 B1 研究課題番号 2015B1-20, 2016B1-FURUTA,2017B1-FURUTA の助成を受けました。

研究成果

学術論文　（有査読学術誌論文１件、査読なし学術誌掲載済み１件）

1) Hiroki Miyaji, Adam Pander, Keisuke Takano, Hideo Kohno, Akimitsu Hatta, Makoto Nakajima, and Hiroshi Furuta, “Optical reflectance of patterned frost column-like CNT forest for metamterial applications”, Diamond and related materials. vol. 83, pp. 196-203, March 2018. doi.org/10.1016/j.diamond.2018.02.004 査読付き学術論文

2) Hiroki Miyaji, Adam Pander, Tomoki Hongo, Akimitsu Hatta, Hiroshi Furuta, “Growth Control of Frost Column-like CNT Forest on AlOx Layer”, Proceedings for the 6th International Symposium on Frontier Technology at Kochi University of Technology, Japan, pp. 235-241, November 5th, 2017 査読無し論文

授賞（3 件）

1) 宮地弘樹、楠本雄司、Adam Pander、八田章光、古田寛, 霜柱状カーボンナノチューブフォレストの高さ制御と光学特性, 2015 年度応用物理・物理系学会　中国四国支部　合同学術講演会　（08.01. 2015、徳島大学常三島キャンパス、徳島）
2) 宮地弘樹、Pander Adam、高野恵介、八田章光、中嶋誠、古田寛,「パターニングした霜柱状 CNT フォレストの赤外特性, 2017 年度応用物理学会中国四国支部合同学術講演会 (2017 年 7 月 29 日, 愛媛大学城北キャンパス)　講演奨励賞
3) Hiroki Miyaji, Adam Pander, Keisuke Takano, Hideo Kohno, Akimitsu Hatta, Makoto Nakajima, Hiroshi Furuta, “Fabrication of Fishnet Patterns on Hybrid structure of Floating Graphite-CNT Forests for Optoelectronic Applications”, Nanotechnology Symposia 2017 (2017, Nov., Kochi university of technology, Kami campus)　Poster award

学会発表発表（第一発表者 7、共著発表 14 件、計 21 件）

1) 宮地 弘樹, Adam Pander, 八田 章光, 古田 寛,「霜柱状 CNT フォレストの赤外吸収」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 2016 年 3 月東京工業大学大岡山キャンパス(口頭発表)

2) Hiroki Miyaji, Adam Pander, Akimitsu Hatta, Hiroshi Furuta, “Growth of Frost Column-like Carbon Nanotube Forest on AlOx Layer”, JSAP-OSA Joint Symposia (Sept. 2016 Toki Messe Niigata) (口頭発表)

3) 宮地弘樹, Adam Pander, 本郷 知紀, 八田章光, 古田寛,「霜柱状 CNT フォレストの光学異方性評価」, 高知工科大学ナノテク研シンポジウム 2016 年 11 月高知工科大学 永国寺キャンパス(ポスター発表)

4) Hiroki Miyaji, Adam Pander, Keisuke Takano, Akimitsu Hatta, Makoto Nakajima, Hiroshi Furuta, “Optical reflectance of patterned frost column-like CNT forest for metamterial applications”, NDNC 2017, 11th Conference on New Diamond and Nanocarbons. (28 May – 1 June 2017, Cairns, Australia)

5) 宮地 弘樹, Adam Pander, 高野 恵介, 八田 章光, 中嶋 誠, 古田 寛,「パターニングした霜柱状 CNT フォレストの赤外特性」, 応用物理学会中国四国支部合同学術講演会 2017 年 7 月 29 日 愛媛大学城北キャンパス(口頭発表)

6) Hiroki Miyaji, Adam Pander, Tomoki Hongo, Akimitsu Hatta, Hiroshi Furuta, “Growth Control of Frost Column-like CNT Forest on AlOx Layer”, The 6th International Symposium on Frontier Technology at Kochi University of Technology, Japan

7) Hiroki Miyaji, Adam Pander, Keisuke Takano, Hideo Kohno, Akimitsu Hatta, Makoto Nakajima, Hiroshi Furuta, “Fabrication of Fishnet Patterns on Hybrid structure of Floating Graphite-CNT Forests for Optoelectronic Applications”, Nanotechnology Symposia 2017 (2017, Nov., Kochi university of technology, Kami campus) oral session

共著学会発表

8） 林 祥生, Udorn Junthorn, 宮地 弘樹, 本郷 知紀 Adam Pander, 八田 章光, 古田 寛,「カーボンナノチューブのハニカム構造制御」, 応用物理学会中国四国支部合同学術講演会 2016 年 8 月 岡山大学

9) 宗保憲弥、本郷知紀、宮地弘樹、Adam Pander, 八田 章光、 古田寛, 「Co 合金触媒を用いた CNT 合成」

10) 岩生直也, 宮地弘樹, 本郷知紀, Adam Pander, 八田章光, 古田寛,「赤外線ランプ加熱による CNT 成長」

11) 岩生直也, 宮地弘樹, 本郷知紀, Adam Pander, 八田章光, 古田寛「赤外線加熱ランプによるカーボンナノチューブ成長過程観察」

12) 宗保憲弥、本郷知紀、宮地弘樹、Adam Pander, 八田 章光、古田寛, 「高密度化 CNT を目指した Co/Fe 積層触媒」

13) 林 祥生, Udorn Junthorn, 宮地 弘樹, 本郷 知紀　Adam Pander, 八田　章光, 古田　寛, 「太陽電池への応用に向けたカーボンナノチューブフォレストのハニカム構造制御」
14) 大西 臣禎, 宮地 弘樹 ， Adam Pander, 本郷 知紀, 八田 章光, 古田 寛,「TiN をバッファ層とした STEP 法による CNT 合成」
15) H. Furuta 1,2, A. Pander, H. Miyaji, A. Hatta, K. Takano, M. Nakajima, “Size/shape e¬ects of CNT forest metamaterials in optical and THz properties”, CNT25 Tokyo 2016
16) Adam Pander, Hiroki Miyaji, Akimitsu Hatta, Hiroshi Furuta, “Water-assisted low-temperature growth of carbon nanotubes on aluminium foil”, CNT25 Tokyo 2016
17) Hiroshi Furuta, Adam Pander, Keisuke Takano, Hiroki Miyaji, Akimitsu Hatta, Makoto Nakajima, “Shape Effects of CNT Forest Metamaterials on IR and THz Properties”
18) 林祥生， Junthorm Udorn， 宮地弘樹，八田章光，古田寛，「CNT フォレストのハニカム構造制御」応用物理学会中国四国支部合同学術講演会 2017 年 7 月 愛媛大学

19) S. Hayashi, J. Udorn, H. Miyaji, T. Hongo, A. Pander, A. Hatta, H. Furuta, “Cell size control of CNT honeycomb structure”, The 6th International Symposium on Frontier Technology (ISFT), (5 Nov. 2017, Kochi University of Technology, Kami, Kochi, Japan).
20) 林祥生， Junthorm Udorn， 宮地弘樹，八田章光，古田寛，「カーボンナノチューブフォレストのハニカム構造制御」， 高知工科大学ナノテク研シンポジウム 2017 年 11 月 高知工科大学　香美キャンパス
21) 長野悠太，宮地弘樹，Adam Pander，古田寛，河野日出夫 「四角断面多層カーボンナノチューブの普遍性とその割合」

付録 1　アルミナ薄膜上での霜柱状 CNT フォレストの合成[1,2]

CNT が飯島によって発見された後、優れた物性や構造の制御の為に様々な複合構造体[3-6]の作製が実現された。本章では光学応用に焦点を当てて応用先を紹介したが、これらのナノカーボン材料は自己組織化プロセスと組み合わせて極めて優れた特性の MEMS デバイスや圧倒的な比表面積を活用したエネルギー貯蔵デバイスの電極材への応用も期待されている。D. Kondo らは TiN 上で Co 触媒を用いて霜柱状 CNT フォレストの成長を発見し[6]、CNT-グラフェンがスムーズに連結したことによって優れた熱伝導やフォノン、電気伝導の拡張の可能性を示唆した。電極材としてグラフェン上に CNT が成長した材料を用いた例はあるが、CNT 上にグラフェンが成長している例は D. Kondo らによって発見されるまで報告が無かった。自己組織化によって得られる中空構造は FIB やフォトリソグラフィーで作製する事が難しく、化学薬品を用いエッチングにおいてもサイドエッチングの為に高精度な微細化が困難であると考えられる。浮遊フィルムの活用例として浮遊グラファイト膜からの可視光の発光、両持ち梁構造によるテラヘルツ波検出等が考えられるが、ナノカーボン材料の優れた応答特性の適用によって得られるデバイスは大きな可能性を秘めている。 霜柱状 CNT フォレストの応用に向けて導電性フィルムや絶縁フィルム上での成長メカニズムの解明が重要になるが、多くの報告は触媒膜厚の依存性に関して取り上げているのみである。Y. Matsuoka らによって様々なラフネスを持つアルミナ薄膜を用いた霜柱状 CNT フォレストの合成[7,8]について詳細に議論されているが、現在霜柱状 CNT フォレストの成長メカニズムやプロセスが十分に明らかにされたとは言い難い。本節では霜柱状 CNT フォレストをアルミナ薄膜上で合成し、さらなる構造と合成の制御として Ti 補助触媒を用いてアルミナ薄膜上での霜柱状 CNT フォレストの成長の面内均一化の手法を提案する。

1.1 実験条件

アルミナ薄膜の堆積は RF マグネトロンスパッタリングを用いて行い、熱酸化 Si 基板上(th-SiO_2, t =100 nm)上に 30nm の計算膜厚で成膜した。放電電力 50 W の条件下で AlOx 膜質の制御の為、堆積時のチャンバー内圧力を 0.8Pa から 6Pa まで変化させてスパッタリングを行い、得られた AlOx 薄膜の膜質は X 線反射率測定(X-ray reflection: XRR)を用いて膜密度及び表面ラフネスを測定した。膜質の異なるアルミナ薄膜上(Si/th-SiO_2/AlOx 30 nm)に DC マグネトロンスパッタリングを用いて Ni 触媒を予想膜厚 3.8 nm 堆積した。さらに、Ni-AlOx 間に Ti 補助触媒の堆積を堆積した試料を作製し、RF マグネトロンスパッタリングを用いてアルミナ-Ni 触媒間に最大膜厚 5 nm のテーパー付き Ti 膜を挿入した。得られた試料の構造は電子顕微鏡(Field emission scanning electron micro scope : FE-SEM, JEOL JSM-7300F, Hitachi SU8020)を用いて観察し、さらに熱処理後の触媒の形状を原子間力顕微鏡(Atomic force microscope: AFM)を用いて観察した。霜柱状 CNT フォレストは熱 CVD 法によって合成し、ベース真空度 5.0×10^{-4} Pa 以下、合成温度 730℃、アニール時間 3.5 分として C_2H_2 10sccm をチャンバー内に導入し合成を行った。

1.2 結果及び考察

初めに、XRR を使用して測定したアルミナ薄膜の膜密度及び表面ラフネスのスパッタリング圧力依存性を図に示す。スパッタリング圧力の増加と共に表面粗さが増加し膜密度が減少する傾向が得られた。膜密度はスパッタ圧力 3~6Pa で最も引低い約 2.9 g/cm ^{3}、表面ラフネスは 3 Pa で最も大きい約 0.8 nm となり、より高いスパッタ圧力は高い表面ラフネスと低い膜密度を与える傾向がある事が確認された。これらの AlOx 膜上に Ni 触媒を堆積して霜柱状 CNT フォレストの合成を行った結果を図に示す。図 1.2 の断面 SEM 像より、スパッタリング圧力 0.8Pa から 1.4Pa で堆積した AlOx 基板上では CNF またはアモルファスカーボンが基板上に成長した。AlOx 堆積圧力 3Pa 以上の試料では CNT とグラファイト膜の複合構造体である霜柱状 CNT フォレストが成長していたが、CNT 本数が少なく、浮遊したフィルムの高さや均一性が確保されていなかった。

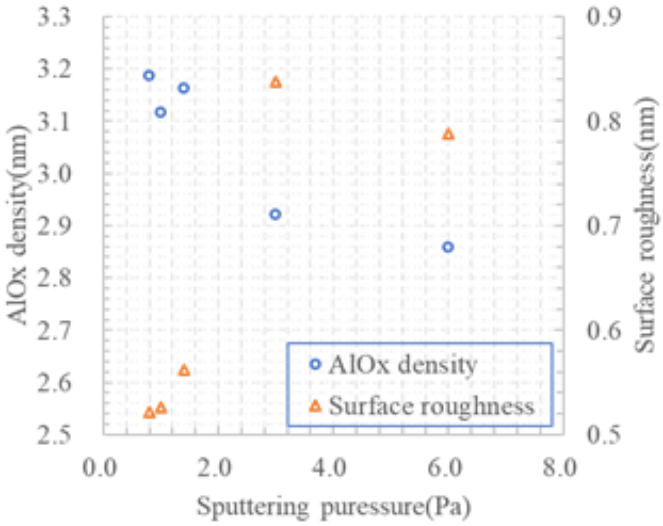


図 1.1　RF スパッタリングを用いて成膜したアルミナの
膜密度及び表面ラフネスの堆積圧力依存性

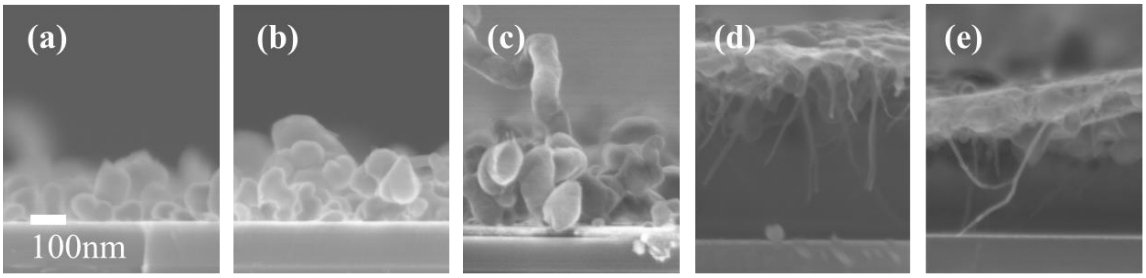


図 1.2 アルミナ薄膜上(t = 30nm)上における霜柱状フォレストの合成結果
アルミナ堆積圧力(a) 0.8Pa, (b) 1.0Pa, (c) 1.4Pa,(d) 3Pa, (d) 6Pa.

さらなる解析として炭化水素ガスの導入を行わずアニール処理のみを行った触媒堆積基板の表面 SEM 像と触媒粒径のヒストグラムを図 1.3 に示す。基板表面上に存在する凝集した Ni 微粒子は堆積圧力 0.8 から 1.4 Pa の試料は微粒子の数が少なく、20 nm から 100 nm 以上の大粒径の微粒子まで観測されている。霜柱状の構造が得られたアルミナ堆積圧力 3 Pa の試料では 20 nm から 60 nm の比較的小さな微粒子の個数が増加し、0.8 Pa から 1.4 Pa と比較しても触媒微粒子密度が 3×10^9 個/cm^9 から 6×10^9 個/cm^2 の約 2 倍に増加(図 1.4)していた。触媒の形状に着目すると、霜柱状 CNT フォレストの構造が得られた 3 Pa の試料の触媒はアメーバ状に分散し小粒径の触媒微粒子が多く得られているのに対し、霜柱状 CNT フォレストが得られなかった試料は比較的大きな微粒子の割合が多く丸みを帯びた形状だった。SEM 像から得たアニール後の基板表面に確認された微粒子の数密度はより大きな表面ラフネスと低い膜密度のアルミナ上で増加し、小粒径の微粒子が大きく増加していた。

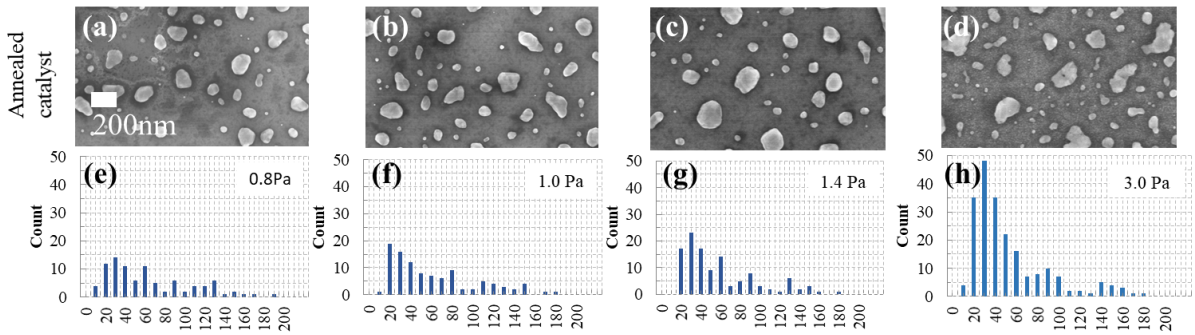


図 1.3 アルミナ薄膜上(t = 30nm)上における霜柱状フォレストの合成結果と
触媒粒径分布のヒストグラム
それぞれアルミナ堆積圧力(a, e)0.8Pa, (b, f)1.0Pa, (c, g)1.4Pa, (d, h)3Pa,

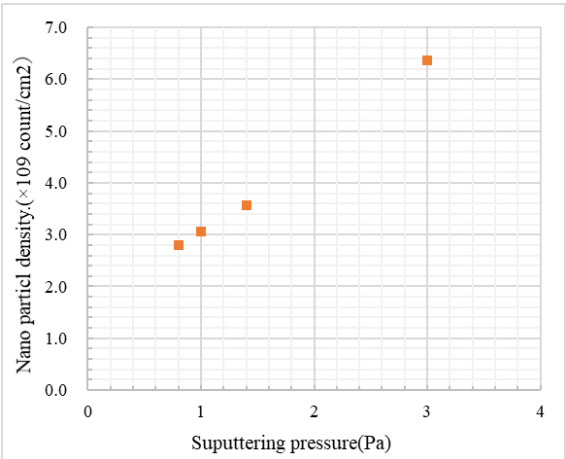


図 1.4 アニール後の触媒微粒子密度のアルミナ堆積圧力依存性

触媒微粒子の凝集による形態の変化は、高温処理によって表面積と表面エネルギーを小さくする作用の為に起こる事から図 1.3(a)から図 1.3(c)のように球形にまとまるような形態をとることが予想される。しかし、霜柱状 CNT フォレストが形成されたアルミナ堆積圧力 3 Pa の試料ではアメーバ状に分散しており、アルミナ膜質の変化によって触媒凝集を阻害する効果が得られていると考えられた。最も小さなラフネスと高い膜密度を有する堆積圧力 0.8 Pa のアルミナと霜柱状 CNT フォレストが得られた堆積圧力 3 Pa のアルミナ薄膜上のアニール後の触媒粒子形状を電子顕微鏡及び AFM によって解析した結果を図 1.5 に示す。アニール処理後の触媒微粒子を含めた基板上の平均自乗表面粗さは 8.55 から 6.78 nm まで小さくなっており、より基板に接着するような形で凝集していた。霜柱状 CNT フォレストの構造が成長しなかった堆積圧力 0.8～1.4Pa のアルミナ薄膜と霜柱状の構造が成長した堆積圧力 3 Pa の基板上でのアニール後の触媒の表面ラフネスを比較すると、霜柱状 CNT フォレストが成長した条件下では凝集触媒を含めた表面ラフネスがおよそ 9nm から 7nm に小さくなっていた。これらのアニール後の触媒微粒子密度の増加及び表面ラフネスの低下より、ラフネスが大きく密度が低いアルミナ下地層では触媒の凝集抑制が得られていると考えられる(図 1.6)。

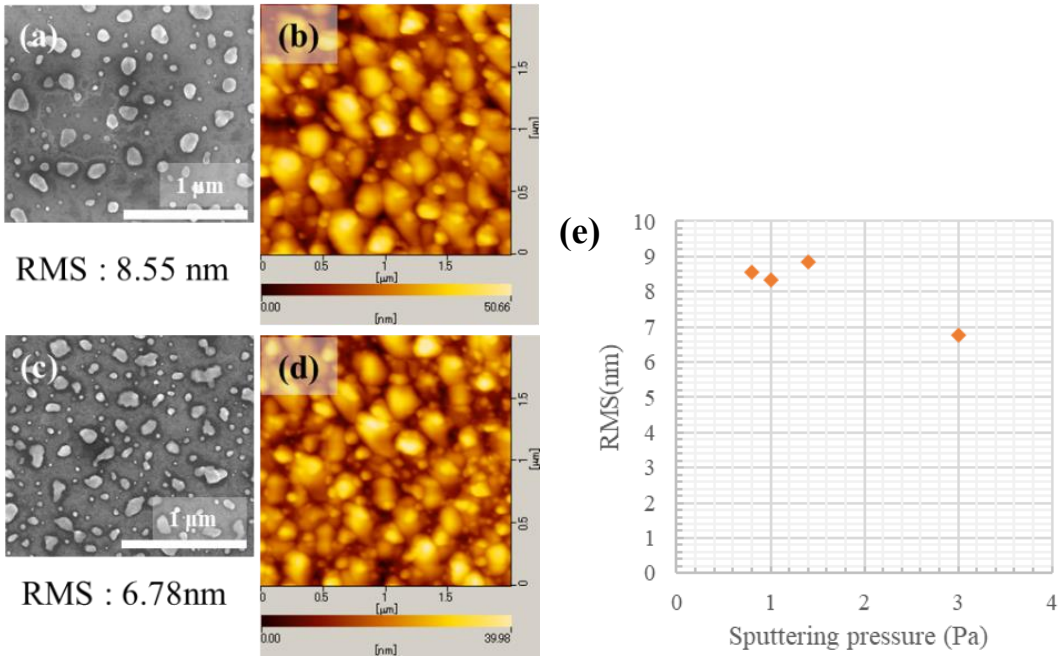


図 1.5 アニール後の触媒微粒子の(a,c)SEM 像及び(b,d)AFM 像
それぞれアルミナの堆積圧力(a,b)0.8 Pa, (c,d) 3Pa
(e)触媒微粒子の平均自乗面粗さ

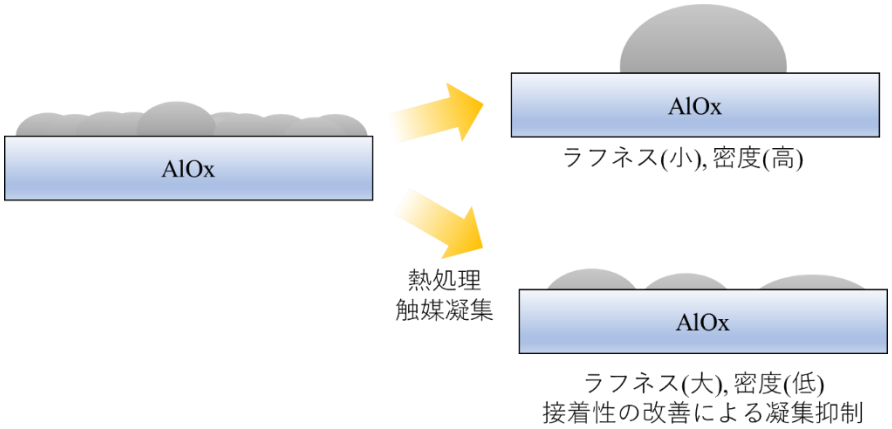


図 1.6 霜柱状 CNT フォレストの凝集モデルの変化

図 1.7(a)及び(b)は CVD プロセス中に 1 秒間のみの炭素ガス導入を行い霜柱状 CNT フォレストの初期成長を観察した SEM 像である。熱酸化 Si 基板上に Ni 触媒を堆積して成長した霜柱状 CNT フォレスト(図 1.7(a))では 1 秒間の合成時間でグラファイト膜が基板全体を被覆しているのに対し、アルミナ薄膜上で成長を試みた試料(図 1.7(b))では凝集した触媒微粒子及び初期成長によるグラファイト膜は島状に分離していた。合成時間が 10 分の試料ではより霜柱状 CNT フォレストの成長が進み、連結したグラファイト膜の形成と CNT の成長が観察された。アルミナ上での霜柱状 CNT フォレストの合成においても熱酸化 Si 基板上での合成と同様に凝集した粒子は基板上で観察されず浮遊したグラファイト膜に取り込まれており、グラファイト膜内部の小粒径の微粒子から CNT が成長していた(図 2.7(c, b))。霜柱状 CNT フォレストの断面方向から傾斜角をつけて試料断面及び表面の膜構造を観察すると、最表面のグラファイト膜が安定したフラットなグラファイト膜を形成していなかった図 2.7(d)。霜柱状 CNT フォレスト初期成長における島状の構造の作製はアルミナ薄膜上では Ni 微粒子が凝集しやすい為に昇温及び冷却プロセス中に島状の分離が発生しており、これは従来報告した熱酸化 Si 基板上で Ni が示す挙動よりも顕著である。アルミナ上で大粒径化した凝集触媒は霜柱状 CNT フォレスト初期成長にみられるグラファイト膜を形成したが、同時に強い凝集によって CNT 成長が阻害されているために成長密度が極めて少なく構造が安定しないと考えられる。霜柱状 CNT フォレストが成長する傾向のあったアルミナ薄膜上でアニール後の凝集触媒が示す挙動として、アメーバ状に分散して小粒径の微粒子が増加する事、凝集触媒が基板に対してフラットに張り付くような形状に変化しぬれ性の改善の兆候がみられる事の 2 点が明らかになった。この結果から基板表面と触媒との密着性の増強によってアルミナ上に霜柱状 CNT フォレストが成長しやすい状態を作製できると仮定し、Ni-AlOx 界面に中間層として Ti フィルムを堆積した。図 1.8 は調整後の Ti-Ni 系助触媒の模式図を示す。

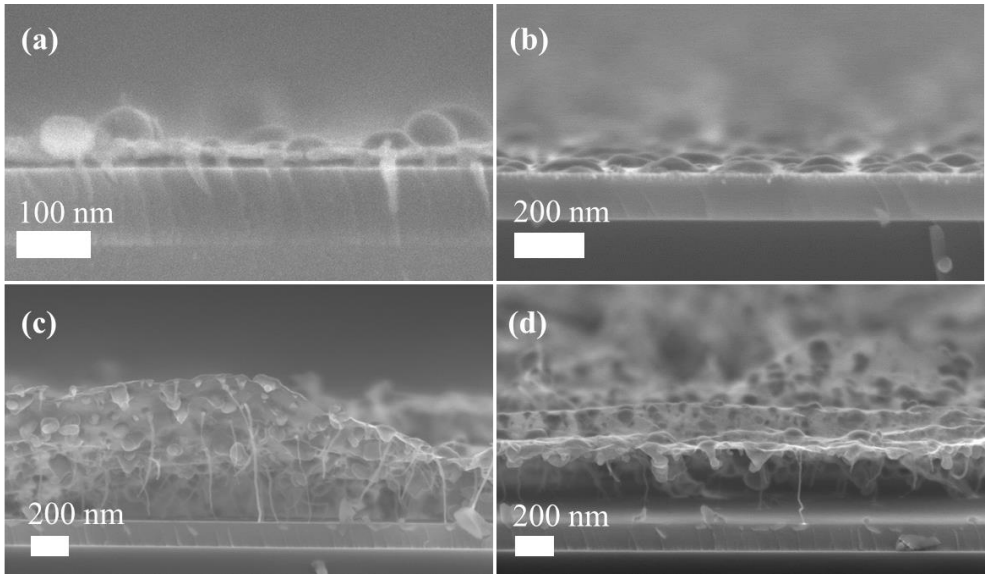


図 1.7　CVD 時間 1 秒(a, b)及び 10 分(c, d)の霜柱状 CNT フォレストの SEM 像
(a) th-SiO_2 上 (b)アルミナ基板上, (c),(d)CVD 時間 10 分
(b),(d)は基板を傾斜し断面方向を観察した

テーパー付き Ti 層はスパッタリングを用いた触媒堆積プロセスで Si 基板をシールド試料上に配置し、最大 5 nm から Ti 無しの領域を設けた。図 1.8 で図示した領域 A は最大膜厚 5nm の Ti 薄膜を形成しており、領域 B-C はテーパーによって徐々に Ti 膜厚が低下する領域である。領域 D は Ti 堆積時にアルミナ薄膜をスペーサーである Si 基板で完全に被覆しており、Ti フィルムの堆積が無い Ni フィルムのみの領域とした。Ti バッファ層を適用した霜柱状 CNT フォレストの合成結果及びアニール処理のみを施した凝集触媒の SEM 像を図 1.9 に示す。Ti 助触媒の堆積膜厚が 5nm の領域 A ではアニール後の触媒微粒子が分散し、CNT フォレストのみの成長が得られた。徐々に Ti バッファ層の膜厚が低下しはじめる領域 B では CNT 先端が徐々に束になる傾向が表れ始め、さらに微量の Ti バッファ層を成膜した領域 C では良好な霜柱状の構造が得られた。Ti フィルムを堆積していない領域 D については霜柱状 CNT フォレスト表面の高さの均一性が低下していた。成長した試料の高さは CNT のみ成長したエリア A 及びチップバンドルが形成された領域 B が約 4 μm だったが CNT 最表面にグラファイト膜を形成すると高さは 100 ~ 300 nm まで低下し、本研究室から報告している従来の霜柱状 CNT フォレスト[1]と比較しても低い値になった。領域 B 及び C の CNT 密度に着目するとチップバンドルを形成した試料の SEM 像は CNT 本数が多く深さ方向にも多数の CNT が見られるが霜柱状 CNT フォレストは CNT 密度が低下しており、CNT 密度の制御が霜柱状 CNT フォレストの最大高さに影響を与える可能性を示唆している。

アニール後の触媒を観察した結果 Ti フィルムを堆積したエリアでは凝集した Ti は小さく分散しているのに対し、先端にバンドルあるいはカーボン膜の確認された試料の触媒微粒子は比較的大きな微粒子と小さな微粒子が混在していた。領域 A において CNT の成長と優れた凝集の阻害が確認された事から Ti バッファ層が触媒凝集を阻害しており、さらに CNT 成長を補助すると考えられる。Ti は容易に酸化する金属であるためセラミックスと金属の間で

接着性の改善をもたらすが[9,10]、触媒膜厚に対して過剰な Ti の供給は触媒金属の合金化を引き起こす可能性がある。そのため Ti 膜厚 5nm の領域 A では Ti 及び Ni の合金化によって CNT 成長プロセスが変化し、霜柱状の構造もたらすことなく CNT のみを成長させたと考えられる。領域 A では霜柱状 CNT フォレストが成長しなかったが、触媒粒子は小さく分散し CNT フォレストが成長していることから微量の Ti 層の混入によって触媒の適切な凝集抑制と CNT の成長補助が得られる事を示している(図 1.10)。Ti 助触媒無しでは霜柱状 CNT フォレスト構造が不安定だったが、微量の Ti を堆積した領域 C ではより均一性の高い霜柱状 CNT フォレストが得られており、Ti バッファ層が触媒微粒子の凝集抑制と安定的な霜柱状 CNT フォレストの成長に有効であることを示した。

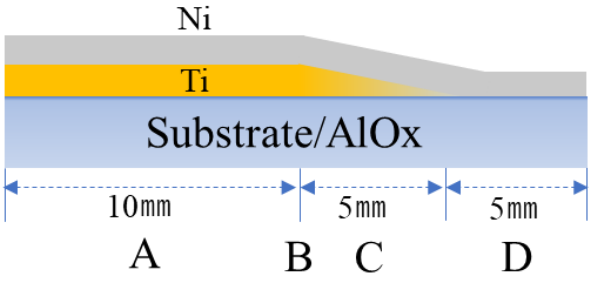


図 1.8　Ti 堆積条件

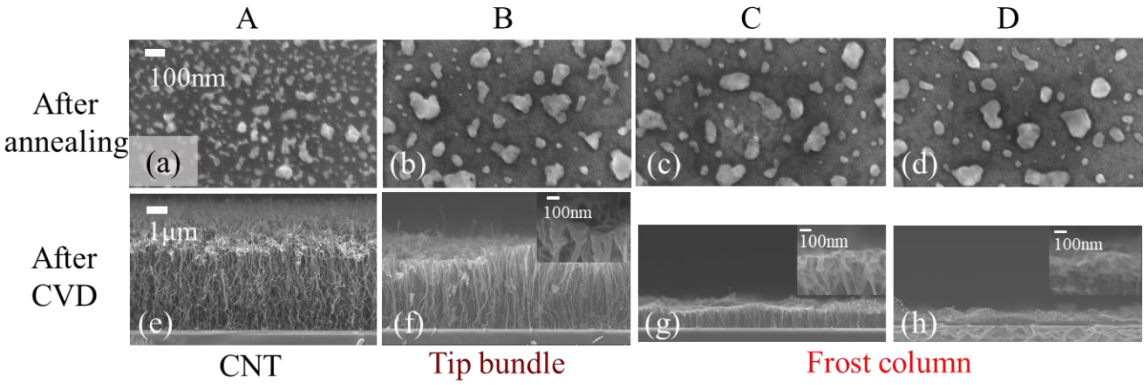


図 1.9 th-SiO_2/Ti 助触媒/Ni を用いて合成した霜柱状 CNT フォレストとアニール後の触媒基板。図頂部の A-D は基板上の位置を示す。

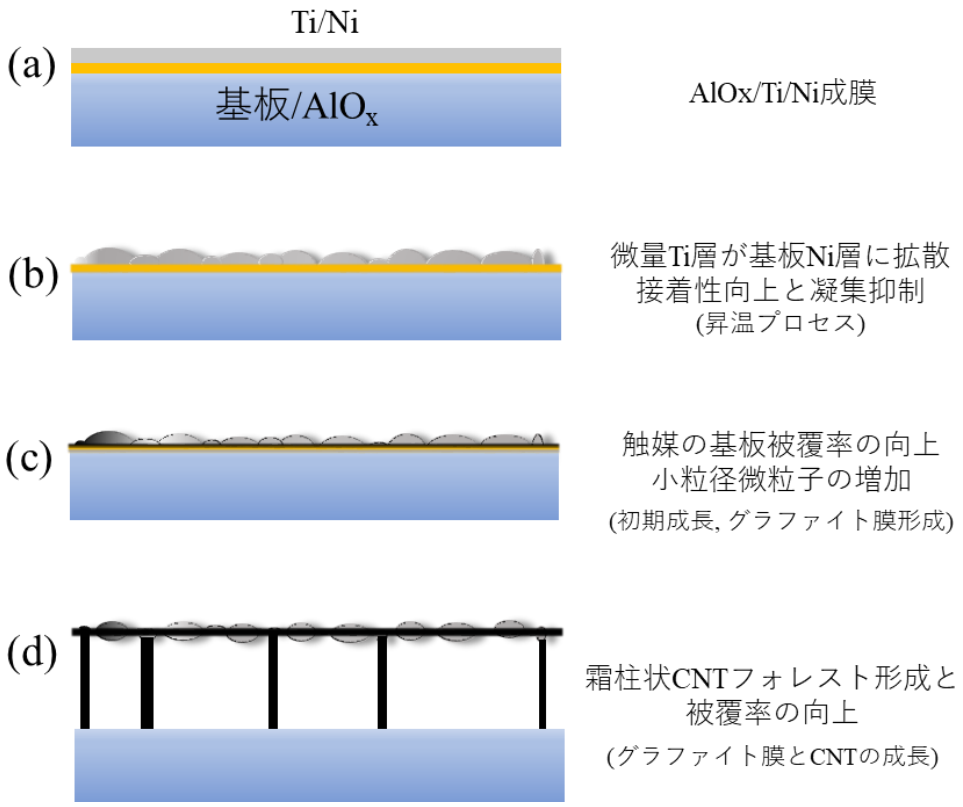


図 1.10 Ti/Ni 層による霜柱状 CNT フォレスト成長のモデル
(a) 触媒堆積後, (b)アニール後, (c)初期成長, (d)霜柱状 CNT フォレスト成長

1.3　まとめ

異なる膜密度及び表面ラフネスを有するアルミナ薄膜上で霜柱状 CNT フォレストの合成を行い、成長過程を解析した。霜柱状 CNT フォレストはラフネスが大きく膜密度の低いアルミナ薄膜上で成長する傾向が得られた。アルミナ薄膜上で Ni 触媒を用いて得られた霜柱状 CNT フォレストは CNT 本数が少なく基板上で均一に霜柱状の構造を構成していなかった。熱処理後の触媒を解析した結果、比較的低密度かつ大きなラフネスを有するアルミナ薄膜上で触媒金属の凝集が阻害され分散する傾向が得られた。Ni 触媒層及びアルミナの接着性を改善する事によるさらなる触媒凝集の抑制とグラファイト膜及び CNT の成長が促進されると予想され、Ni-AlOx 界面で強固な接着性を実現する事が期待される Ti フィルムをインサート層としてテーパー付き成膜した。Ti 膜厚が大きい場合 CNT フォレストが成長したが、微量の Ti を堆積する事で霜柱状 CNT フォレストの成長が補助され高い被覆率が得られた。

微量の Ti を触媒-アルミナ間に混入する事で均一な霜柱状 CNT フォレストの成膜が可能であることを見出した。

参考文献

[1] H. Miyaji, A. Pander, A. Hatta, H. Furuta, “Growth of Frost Column-like Carbon Nanotube Forest on Alumina Layer”, JSAP-OSA Joint Symposia 2016, The 77th JSAP Autumn Meeting 2016, (13-16 Sep. 2016. Niigata, Japan).

[2] H. Miyaji, A. Pander, T. Hongo, A. Hatta, H. Furuta, “Growth Control of Frost Column-like CNT Forest on AlOx Layer “, Proceedings for the 6th International Symposium on Frontier Technology at Kochi University of Technology, Japan

[3] D. Kondo, S. Sato, and Y. Awano, “Self-organization of novel carbon composite structure: Graphene multi-layers combined perpendicularly with aligned carbon nanotubes,” Appl. Phys. Express, vol. 1, no. 7, pp. 0740031–0740033, 2008.

[4] Y. Zhu, L. Li, C. Zhang, G. Casillas, Z. Sun, Z. Yan, G. Ruan, Z. Peng, A.-R. O. Raji, C. Kittrell, R. H. Hauge, and J. M. Tour, “A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material.,” Nat. Commun., vol. 3, no. 92, p. 1225, 2012.

[5] Y.-S. Kim, K. Kumar, F. T. Fisher, and E.-H. Yang, “Out-of-plane growth of CNTs on graphene for supercapacitor applications,” Nanotechnology, vol. 23, no. 1, p. 15301, 2012.

[6] B. Zeng, M. Gao, S. Liu, T. Pan, Z. Huang, and Y. Lin, “Thermal chemical vapor deposition of layered aligned carbon-nanotube films separated by graphite layers,” vol. 1132, no. 6, pp. 1128–1132, 2013.

[7] Y. Matsuoka, I. T. Clark, and M. Yoshimura, “Growth mechanism of multilayer-graphene-capped, vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays,” J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom., vol. 29, no. 6, p. 61801, 2011.

[8] Y. Matsuoka and M. Yoshimura, “Effect of morphology of supporting alumina films on the synthesis of graphite-capped, vertically aligned carbon nanotube arrays,” Jpn. J. Appl. Phys., vol. 53, pp. 1–7, 2014.

[9] Z. Zhang, M. Kawamura, Y. Abe, K. H. Kim, J. J. A. Phys, and M. K. Ã, “Reprinted from Optimization of Surface Layers for Suppression of Agglomeration in Ag Films Optimization of Surface Layers for Suppression of Agglomeration in Ag Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, pp. 1–4, 2013.

[10] Z. Zhang, M. Kawamura, Y. Abe, and K. H. Kim, “Thermal stability of Ag films with various interface layers,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 48003, pp. 1–3, 2014.

付録 2　霜柱状 CNT フォレストの構造制御

2.1 霜柱状 CNT フォレストと金の積層構造[1,2]

霜柱状 CNT フォレストは CNT 最表面が滑らかな炭素膜で覆われていることから CNT の表面に金属などのフィルムを堆積させることができる。図に霜柱状 CNT フォレスト上に金フィルムを堆積した試料の断面 SEM 像を示す。図 2.1 (a), (c), (e), (g)はそれぞれ高さ約 1.5μm に成長した霜柱状 CNT フォレストである。この試料にスパッタリングにより金フィルムを 5nm,10nm,20nm,100nm とそれぞれ膜厚を変えて堆積させた。図 2.1(b), (d), (f), (h)に示すように、金の堆積膜厚が 10nm 以下の時、霜柱状 CNT フォレストの構造に大きな変化は見られなかったが、堆積膜厚 20nm では最表面のグラファイト膜と CNT の構造に歪みがみられ、金を 100nm 堆積すると最表面のフィルムと CNT の歪みがより顕著にみられた。

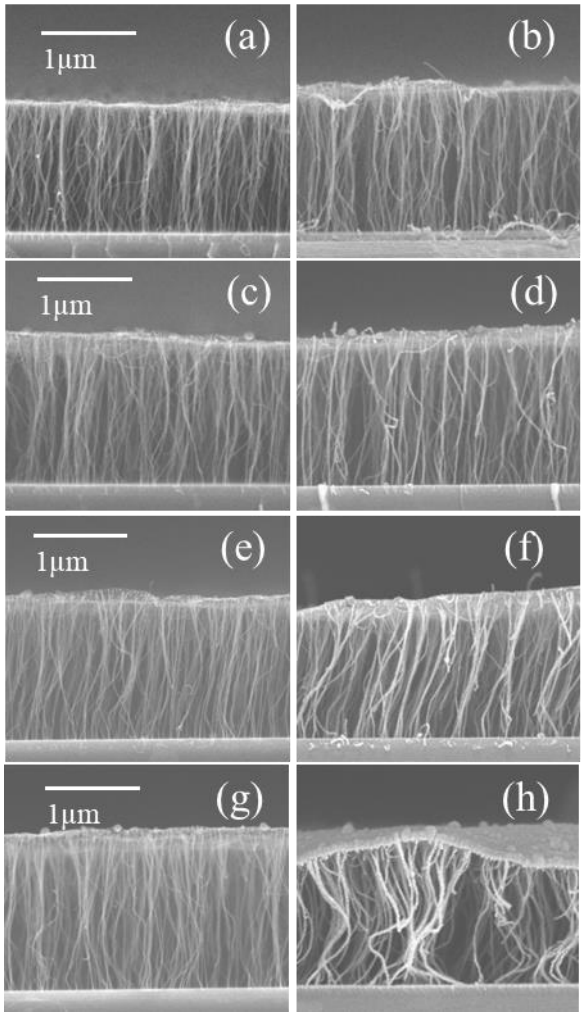


図 2.1 金フィルム堆積前後の霜柱状 CNT フォレスト
(a, c, e, g), 金フィルム堆積前の試料,
金フィルムをそれぞれ(b) 5nm, (d)10nm, (f)20nm, (h)100nm 堆積した試料

霜柱状 CNT フォレストと金フィルムの積層による反射率の変化を図 2.2 に示す。霜柱状 CNT フォレストの上に金を堆積する事によって光反射率が最も大きく上昇した波長で 20 %から 60 %に向上している。実験を行った試料では金の堆積膜厚 20 nm で最も正反射率が上昇している。金の膜厚が最も大きい 100 nm で拡散反射率が著しく増加し、10 %前後にとどまっていた拡散反射率は波長 500 から 900 nm にかけて 60%まで上昇していることから、膜構造の歪みは拡散反射率の増加をもたらし、結果として正反射率の低下に繋がっていると考えられる。金膜厚の増加によって霜柱状 CNT フォレスト特有の光学干渉は消失し、金フィルムに特徴的な光反射率である 500 nm 以上の波長域で高い反射率を示す傾向が表れた。霜柱状 CNT フォレストのグラファイト膜に異なる材料を積層する事で CNT 最表面の光学特性を制御できる事を示している。一方でスパッタによる薄膜の堆積は霜柱状 CNT フォレスト構造の歪みを引き起こす為、積層構造の作製で厚みの大きな設計をする場合には注意する必要がある。

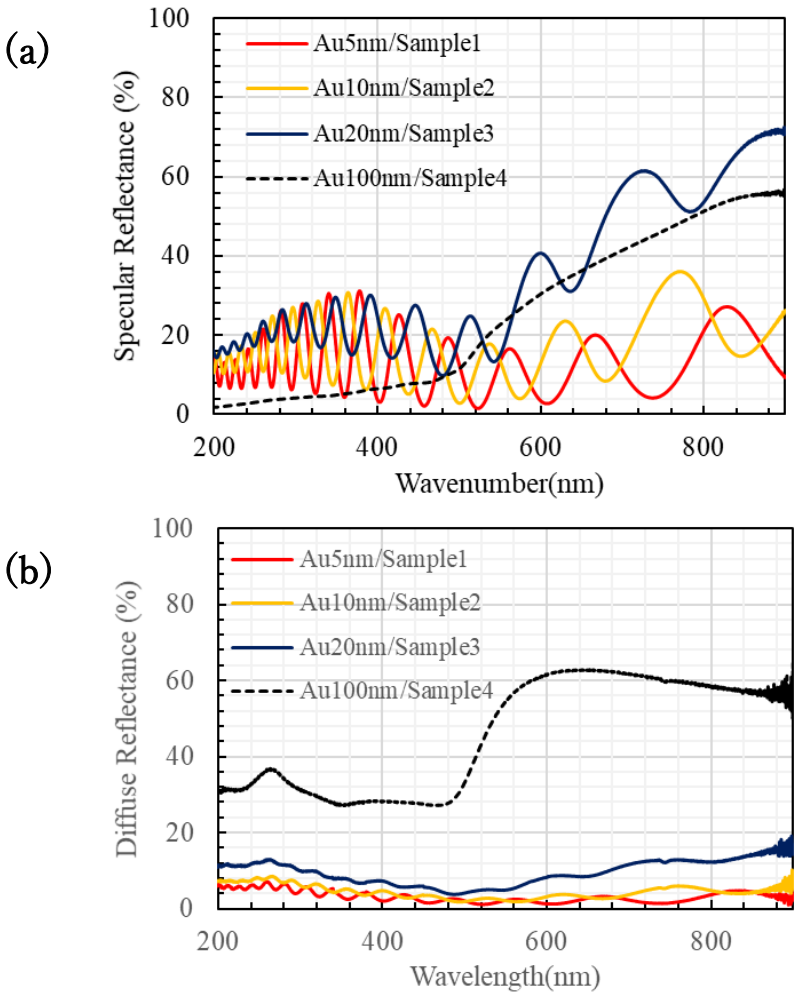


図 2.2 金フィルム堆積による霜柱状 CNT フォレスト反射率の変化
(a) 正反射率, (b)拡散反射率

2.2 FIB プロセスによる構造変化と 2 次エッチングプロセスの導入

FIB を用いてフィッシュネット構造、SRR 構造などを作製する際に構造の破壊や触媒凝集等の現象が観察された。本節では種々の FIB プロセスと得られた構造を示す。また、CNT フォレストを用いた SRR 構造作製では FIB プロセスにおいて再堆積物が CNT 成長とパターニングに悪影響を及ぼす。再堆積物による影響を回避するため基板エッチング後に最表面を再度スキャンする 2 次エッチングプロセス[3]が提案されており、同様の手法を用いて霜柱状 CNT フォレストの高精度なパターニングと SRR 構造の作製を試みたので報告する。本節で示す SEM 像はすべて霜柱状 CNT フォレストを合成した試料の表面を観察した。

2.2.1 Ga 照射による構造変化と 2 次エッチングの導入

初めに FIB 観察による霜柱状 CNT フォレスト構造の変化を図 2.3 に示す。Ni 薄膜を堆積した熱酸化 Si 基板を試料として使用した。図 2.3(b)の SEM 像において枠線で囲った領域は FIB を用いて表面を観察した、あるいはパターニング処理を行った領域である。試料表面を観察した領域は霜柱状 CNT フォレストの膜構造が破壊され、さらに高倍率で観察を行った領域は CNT が成長していた。FIB はガリウムイオンを照射する特性上、試料観察やスキャンの過程で微量のガリウムイオンを試料に照射する特性を持っていることが原因となり触媒状態が変化していると考えられる。FIB プロセスでは FIB 観察を行いビームのフォーカスを一度調整する必要があるが、この影響を回避する為本文中で図示した試料はいずれもパターニングする領域付近であらかじめフォーカスを合わせてからエッチング領域をわずかに移動し速やかにパターニングを開始する、高倍率状態でフォーカスを合わせることで指定したエッチング領域に影響が出ないようにする等の対応をとった。

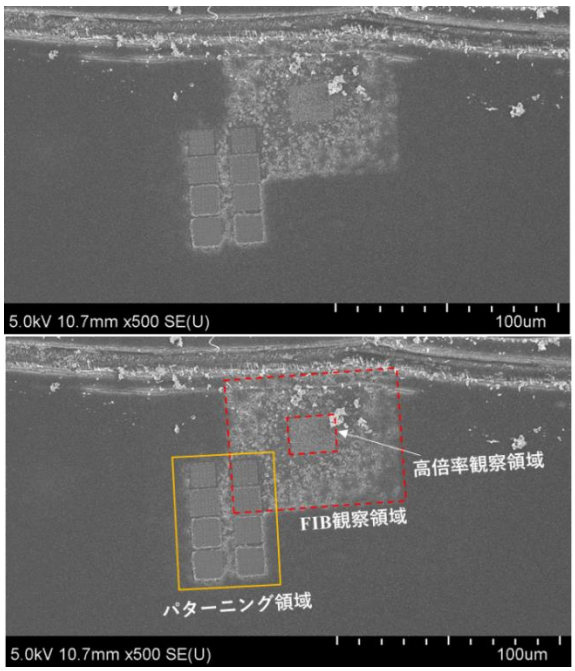


図 2.3　Ga イオン照射を受けた FIB 観察領域での
霜柱状 CNT フォレスト成長の違いを示す SEM 像

再堆積物の除去によるパターニング制度の向上を目的として 2 次エッチングを行った試料の表面 SEM 像を図 2.4 に示す。Z は FIB におけるエッチング深さの設定値を示し、括弧内の数値は 2 次エッチングにおける設定値である。2 次エッチングの導入による霜柱状 CNT フォレスト成長の改善は見られず、エッチングエリア内はすべての条件で SRR 構造にパターン化された霜柱状 CNT フォレストが成長しなかった。図 2.4 (b, d, g, j)はそれぞれ SRR 構造の細線部分の拡大図、図 2.4（e, h, k）は 2 次エッチング処理を行った試料の FIB 加工領域の境界部分を示している。SRR 構造の細線部分ではすべての条件で触媒微粒子の凝集が観察され、霜柱 CNT フォレスト特有の浮遊膜や CNT は得られなかった。2 次エッチング深さの増加に伴い凝集触媒の粒径が小さくなる傾向が見られたが、霜柱状 CNT フォレストの成長改善の傾向はみられていない。2 次エッチングのみが行われたパターニング-非パターニング領域の境界に注目すると、2 次エッチングのみを行った領域においても触媒の凝集が発生していた。さらにパターニング領域の外側には CNT の成長も観察されたことから、熱酸化 Si 基板上に担持した触媒に対する FIB プロセスにおいて微量の Ga イオン照射及び再堆積物が霜柱状 CNT フォレストの成長機構に致命的な影響を与えると考えられる。

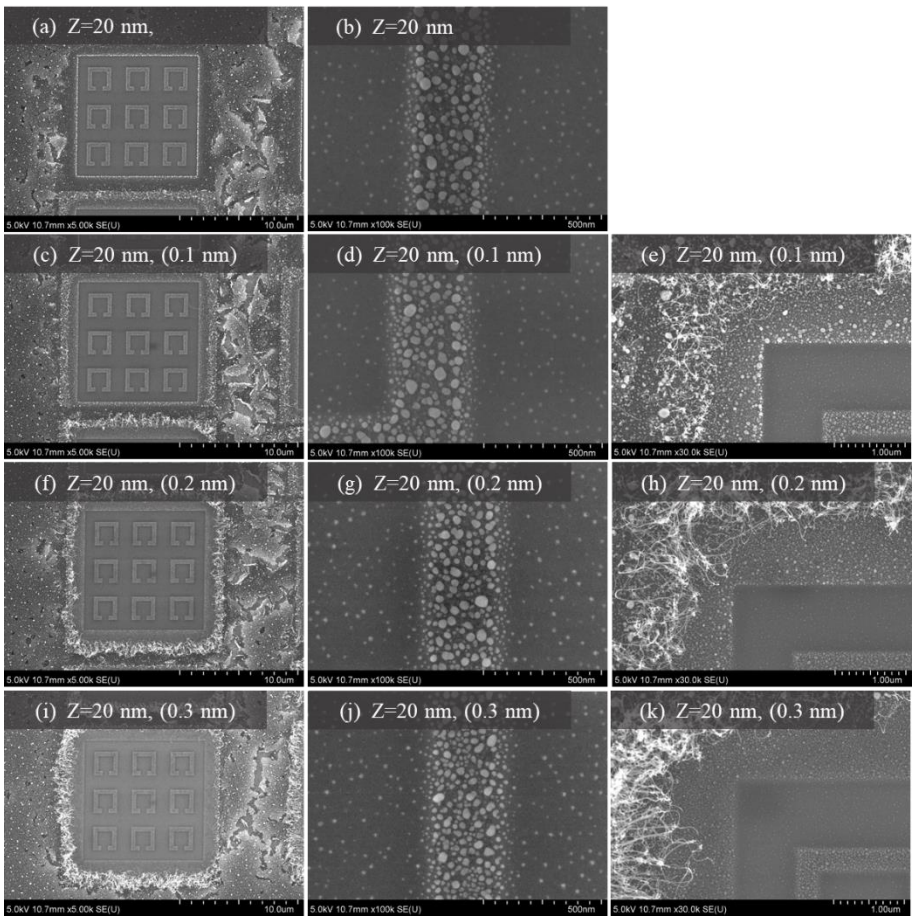


図 2.4　1 次エッチングを行った触媒基板の CVD 後の表面形態
一次エッチングはそれぞれ 20nm に設定、2 次エッチング膜厚
(a, b) 無し, (c, d, e) 0.1 nm, (f, g, h)0.2 nm, (i, j, k)0.3 nm

2.2.2 その他のパターニング及び問題点

霜柱状 CNT フォレスト合成後に再表面のフィルムも行った。数 μm スケールの開口は霜柱状 CNT フォレストの成長後のパターニング(図 2.5(a))で実証したが、図 2.5(b)ような細かいパターンの形成では加工精度が低く試料表面のダメージも見られた為、CVD プロセス前に触媒基板エッチングを行う事でより高精度なパターニング結果が得られると結論付けた。

また、ユニークな事象として FIB 照射領域のみで発生する凝集触媒のパターン配置(図 2.6 c, d)が確認された。フィッシュネット形状にエッチングを行い、エッチング深さの設定が小さい場合に Ga イオン照射部に周期的に触媒が担持された。適切な加速電圧やイオン照射を行う事で金属微粒子のドットの周期配置を霜柱状 CNT フォレストの最表面に配置できる可能性を得た。

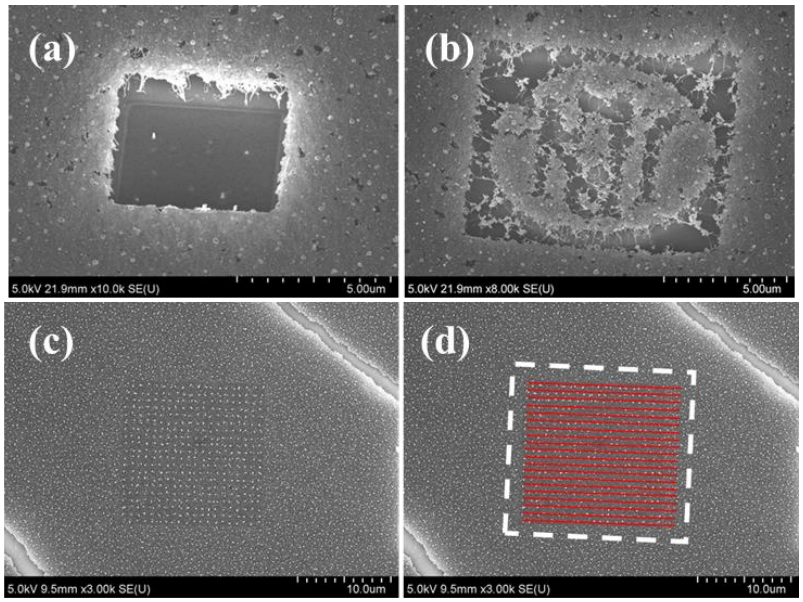


図 2.5　FIB による霜柱状 CNT フォレストパターニングした試料のＳＥＭ像
(a), (b) 霜柱状 CNT フォレスト成長後の FIB プロセスの結果
(a), 矩形開口, (b)高知工科大学ロゴ
(c), (d) フィッシュネット加工時にエッチング深さの設定が
薄い場合にみられた凝集触媒の周期構造

参考文献

[1] H. Miyaji, A. Pander, Y. Kusumoto, A. Hatta, H. Furuta, “Structure dependence of Optical Properties of Frost Column-like Carbon Nanotube Forest”, JSAP-OSA Joint Symposia 2015, (13-16 Sep. 2015, Nagoya, Aichi Japan).

[2] 宮地 弘樹 ”霜柱状 CNT フォレストの構造制御と光学特性” 高知工科大学
2016 年度 学士課程 卒業論文

[3] A. Pander, A. Hatta, and H. Furuta, “FIB secondary etching method for fabrication of fine CNT forest metamaterials,” *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1–8, 2017.

付録 3 ハロゲンランプ加熱を用いた高結晶グラファイト成膜

CNT に並び高い注目を集めているナノカーボン材料がグラフェン[1]である。グラフェンは CNT を切開したハチの巣状に六角形を構成した炭素原子により得られ、現在世界で最も薄く強靭な材料であるとされている。高結晶グラフェンの合成にはサファイア基板や単結晶銅箔上に 1000 ℃程度の高温処理を行うプロセスが存在する為、ポリマーのような融点の低い材料上には合成後の転写プロセスがさらに加わる為に高コストである。グラフェンの大量合成と高速転写は既に Roll to Roll のプロセスによって達成[2-4]されているが金属箔から担持用の基板に転写した後さらにターゲット基板に転写する事や、やはり合成の為の銅箔や担持用の基板の再利用などが存在する事から工業プロセスとして低コスト化が課題になると予想される。転写を必要としないプロセスとして基板上へのグラフェン直接合成としてレーザーを用いた合成が[5]報告されたが、透明導電膜への応用のような大面積を必要とする応用には不向きであると考えられる。ナノカーボン材料の合成は熱やプラズマを用いた化学気相成長が主流だが、ナノ材料の合成で報告されているフラッシュランプによる瞬間加熱による表面改質やごく低温での合成プロセスの適用は興味深い。IR ランプ加熱による合成ナノカーボン材料の合成はいくつか報告されており[6-9]、本研究室においてもグラフェン及び CNT の合成温度の低温化と電磁波と媒質との相互作用やマスク材料の併用による微細加工の実現を期待しており、既に岩生らによって PTCVD プロセスを用いて CNT 成長[10]が実証されている。また、楠本によりナノ膜厚触媒を用いた転写プロセスフリーのグラフェン合成[11]も試みられており、IR ランプ加熱を使用した合成プロセスの導入によって実現される局所加熱や瞬間加熱と触媒金属の凝集回避による結晶性の向上が期待される。本節では低コストかつグラフェンの大量合成と構造制御を目指した取り組みとして、赤外加熱ランプを用いた CVD プロセス (Photo thermal chemical vapor deposition: PT-CVD, Infrared lump heating chemical vapor deposition: IR-CVD)による高結晶グラフェン合成の試みを報告する。尚、付録 4 の内容に関しては現在の試験的な試みであり、今後さらなる条件や装置構成の最適化が必要である。

3.1 実験条件

グラフェン成膜には熱酸化 Si 基板上に DC マグネトロンスパッタリング法により 200 nm の Ni 触媒膜を堆積した物を使用した。触媒金属を堆積した試料を石英試料ホルダまたはグラファイト試料ホルダに設置して石英管内部に導入し 5.0×10^{-4} 以下に真空排気した。ベース真空度到達後、大気中に設置したハロゲンランプ(Ushio lighting)を点灯し Ni/th-SiO_2 基板に光照射を開始した。ハロゲンランプ安定化の為、ランプ点灯直後は適宜試料とハロゲンランプの間にリフレクタとしてアルミ板を設置し試料過熱が起こらないように留意し、合成開始と同時にアルミ板を撤去しアニール及び CVD の開始時間とした。ランプで昇温と装置安定化を行う待機時間は 15 分に設定し基板表面の汚染や酸化膜の除去を目的として適宜水素を導入した。PTCVD との比較対象として同一の石英管を電気炉で昇温して熱 CVD 法による合成を行い、ヒーター温度が合成温度に到達した後に 15 分間のアニール処理を施した。アニール処理終了後 C_2H_2 ガス及び H_2 ガスを適宜導入し 10 分間の合成を行った。得られた試料の結晶性は Raman 分光法を用いて観測し、表面形態は電子顕微鏡を使用して観察した。

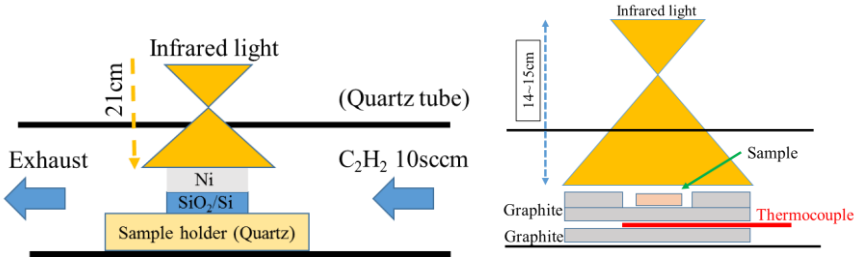


図 3.1 ハロゲンランプ加熱概略図

(a) 石英試料ホルダ使用時, (b)グラファイト試料ホルダ使用時

表 3.1 実験条件

Sample	CVD	Heating and annealing	Temperature	C_2H_2	H_2	Puressure	Synthesis time
exp1	IR	15min H_2 65sccm	560	10 sccm	-	54 Pa	10 min
exp2	Thermal	15min H_2 65sccm	560			54 Pa	
exp3	IR	15min Vacuum	530			54 Pa	
exp4	IR	15min H_2 65sccm	533~540℃		10 sccm	91 Pa	

3.2 結果と考察

3.2.1 PTCVD と熱 CVD の比較

PTCVD 及び熱 CVD を用いて作成した試料 Exp1 及び Exp2 のラマンスペクトルを図 2.1 に示す。1350 cm^{-1} 付近のピークは D バンドと呼ばれ炭素原子の六員環の格子構造に対応する欠陥を示し、1580 cm^{-1} 付近のピークは G バンドと呼ばれ炭素原子の六員環構造に起因するピークである。2500cm ~ 3000 cm^{-1} は 2D ピークと呼ばれるグラファイトやグラフェンの層数によって変化するピークであり、理想的な単層のグラフェンの場合 D バンドは存在せず、2D バンドは G バンドよりも高い強度を示す。今回作成した試料のラマンスペクトルはいずれも G,D ピークが観測され、2D ピークは G バンドよりも小さく層数の少ないグラフェンのドメインは成長していない。また、D バンドと G バンド比は熱 CVD を用いて作成した試料のほうが良好であり、この実験では PTCVD の結晶性が劣る結果となった。ただし、この合成プロセスではアニール時間が 15 分と比較的長く、PTCVD のメリットである表面の急速昇温がなされていないため現段階では熱 CVD が優れていると結論する事は難しい。得られた試料の光学顕微鏡像及び電子顕微鏡像を図 2.3 に示す。PTCVD を用いて作成した試料は基板上に担持され、多数の小さな皺やスポットが確認された。電子顕微鏡で詳細な構造を観察すると触媒粒子の結晶化や凝集、グラファイトの成長によるものと考えられる溝が表面に多数存在していた。熱 CVD を用いて合成を行った Exp2 結晶性の面で優っていたが、表面は試料が基板から剥離しより大きな皺が形成されていた。この基板からの剥離やピットの形成は基板に堆積した Ni 薄膜が高温処理によって凝集した結果引き起こされると考えられる。

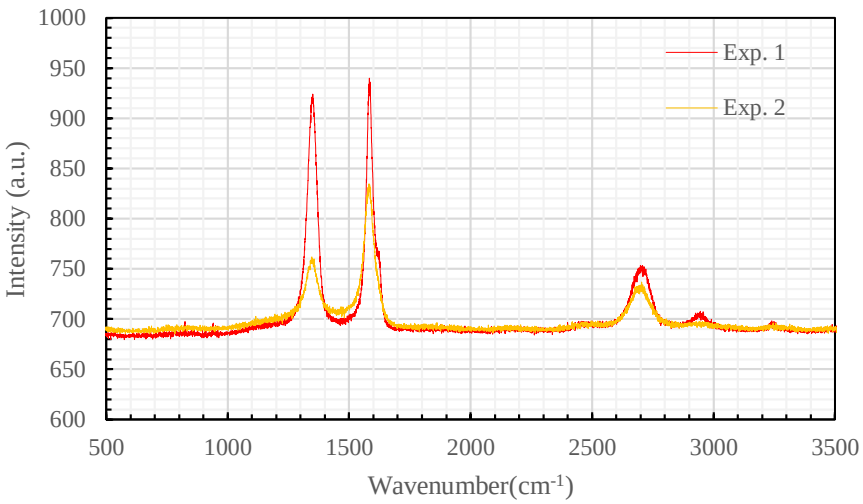


図 2.2　PTCVD(Exp. 1)及び熱 CVD(Exp. 2)を用いて作成した
試料の Raman スペクトル

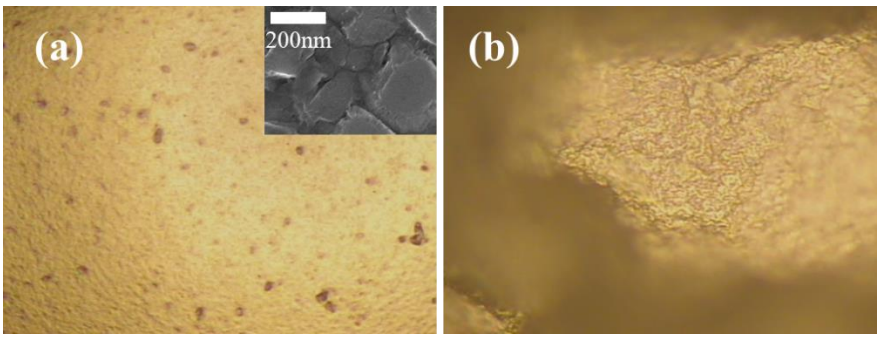


図 3.3 (a)Exp.1 及び(b)Exp. 2 の表面光学顕微鏡像
インセットは表面電子顕微鏡像を示す。

3.2.2 水素アニールの効果

アニール中の水素導入による基板表面の処理に Raman スペクトルの変化を図 2.4 に示す。昇温及び合成の過程で水素導入を行った Exp1 では D バンド及び G バンドの強度が同程度である。アニーリングプロセスにおいて水素導入を行っていない Exp3 ではバンドの増加が観測され、さらにアモルファスカーボンに起因する D バンドから G バンドにかけて現れるブロードなピークの出現も観測された。それぞれの試料の表面構造をさらに解析すると(図 2.5)、水素アニール処理を行った Exp 1 では結晶化した試料表面とグラファイト膜が成長していたが。しかし、結晶性の低下が確認された水素アニーリング無の試料では表面に乱雑な皺と CNF のような構造が成長しており、基板からの剥離も顕著であった。

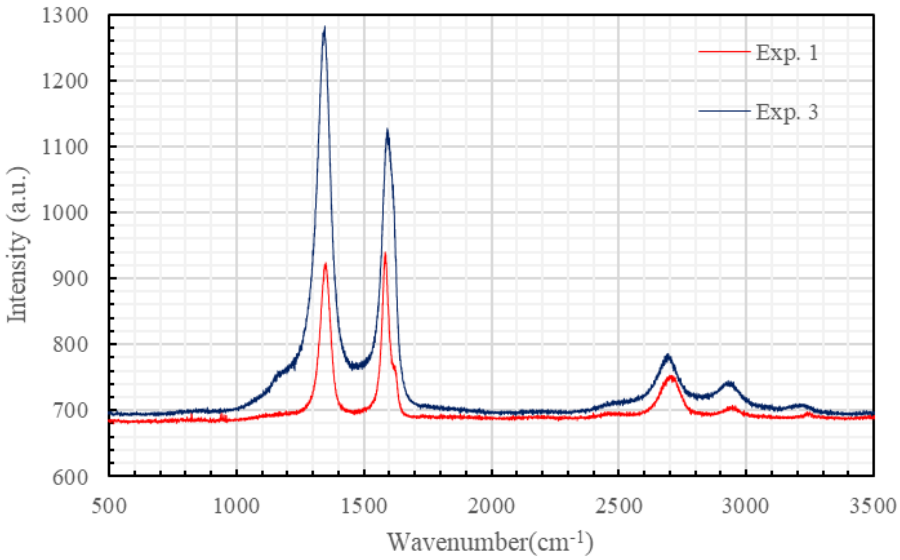


図 3.4 アニール時水素導入の有無による結晶性の変化
それぞれ Exp. 1 水素導入有、Exp.3　水素導入無

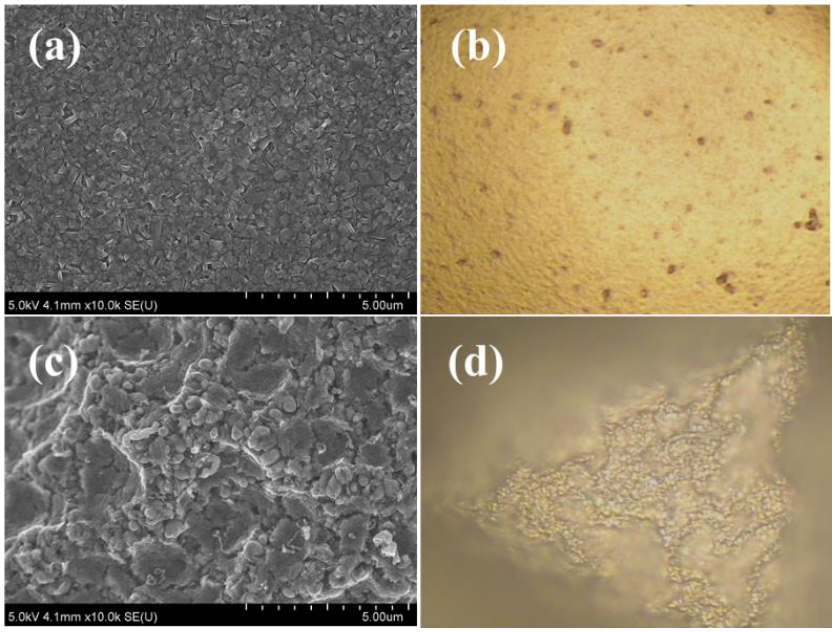
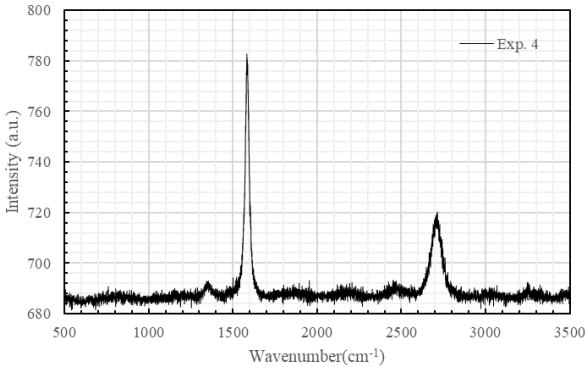


図 3.5 試料表面形状の電子顕微鏡像及び光学顕微鏡像
と水素アニールの有無による変化
アニール時水素導入 (a, b)有、(c, d)無し

3.2.3 水素導入による結晶性の向上

試料 Exp4 では結晶性の向上を目的として C_2H_2 ガス及び H_2 ガスの混合ガスを用いて合成を行った。実験より得られたラマンスペクトルを図 2.7 に示す。アセチレン及び水素を混合する事で 1350 ㎝$^{-1}$ 付近にみられる D バンドが減少し、シャープな G バンドのピークが観測さ

れた。試料表面 SEM 像はフラットな膜でなく触媒の凝集に起因すると考えられるホールや溝が観測された。得られたラマンスペクトルに対してピークフィッティングを行った結果(図 2.9)、D ピーク及び G ピークの強度比 I_G/I_D = 17.6 が得られ、2D ピークに対応する 2700 cm^{-1} 付近のピークが観測された。この水素ガスの導入による結晶性の向上は触媒表面に析出・吸着炭素原子の中でも欠陥として不安定な構造や不純物が水素によって洗浄される事で見られたと考えられる。2D ピークのピークフィッティングは単一ピークでフィッティングが行われ、凝集した触媒表面でランダムなグラファイトが成長する乱層グラファイトが成長していると考えられる。



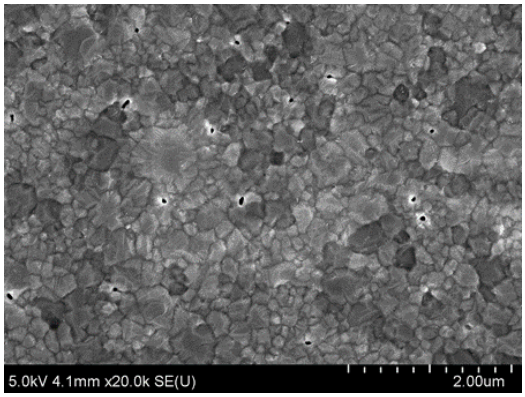


図 3.7 合成時水素を導入して合成したグラファイトのラマンスペクトル

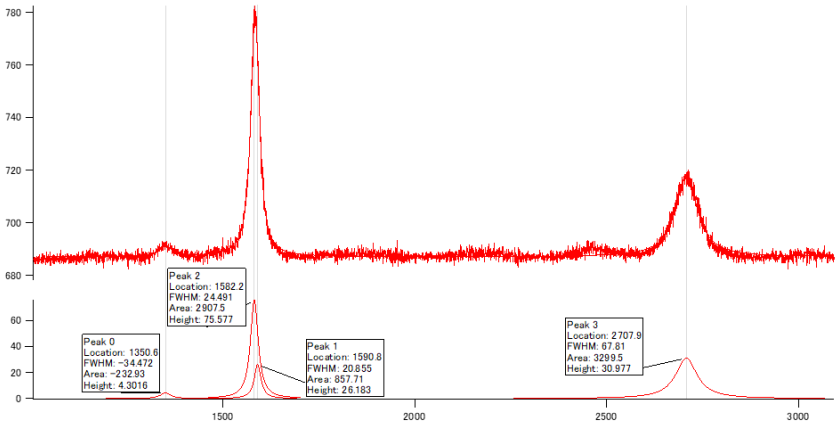


図 3.8 ラマンスペクトルのフィッティング結果

3.4 まとめ

ハロゲンランプ加熱により欠損が少なく良好な六員環構造を有する高結晶な乱層グラファイトの合成に成功した。熱 CVD 及び PTCVD の比較では合成温度 560 ℃の条件下で熱 CVD が良好な結果を得ることができたが、PTCVD ではアニール時間の大幅な短縮や表面の局所加熱等、実験条件の最適化の余地を残している事から一方が優れていると結論づけることはできなかった。昇温及びアニールプロセスにおける水素導入は合成後のアモルファスカーボン

の成長の抑制の可能性を示し、僅かな G/D 比の向上をもたらした。CVD プロセスにアセチレンガス及び水素ガスを 1:1 の流量比でそれぞれ 10sccm 導入した結果、結晶性の大幅な改善が確認され G/D 比は約 17 まで改善した。PTCVD では昇温中の水素ガス導入や触媒の表面処理による結晶性の変化に加え、触媒金属や基板の光反射等の要因がグラフェン成長に影響を与える為、低コストかつ優れた結晶性のグラフェン合成を目指してさらなる実験とプロセスの開発が必要である。

参考文献

[1] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene.,” Nat. Mater., pp. 183–191, 2007.

[2] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, and D. Hobara, “Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process,” Appl. Phys. Lett., vol. 102, no. 2, pp. 1–5, 2013.

[3] T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, and S. Iijima, “A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294 mm width graphene films at low temperature,” Carbon N. Y., vol. 50, no. 7, pp. 2615–2619, 2012.

[4] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes,” Nat. Nanotechnol., vol. 5, no. 8, pp. 574–578, 2010.

[5] K. Koshida, K. Gumi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, “Position-Controlled Direct Graphene Synthesis on Silicon Oxide Surfaces Using Laser Irradiation,” pp. 4–7, 2013.

[6] N. Kishi, A. Fukaya, R. Sugita, T. Kado, T. Soga, and T. Jimbo, “Synthesis of graphenes on Ni foils by chemical vapor deposition of alcohol with IR-lamp heating,” Mater. Lett., vol. 79, pp. 21–24, 2012.

[7] Y. Y. Tan, K. D. G. I. Jayawardena, A. A. D. T. Adikaari, L. W. Tan, J. V Anguita, S. J. Henley, V. Stolojan, J. D. Carey, and S. R. P. Silva, “Photo-thermal chemical vapour deposition growth of graphene.” Carbon, vol.50, pp668-673, 2012

[8] M. Ahmad, J. V. Anguita, V. Stolojan, T. Corless, J.-S. Chen, J. D. Carey, and S. R. P. Silva, “High Quality Carbon Nanotubes on Conductive Substrates Grown at Low Temperatures,” Adv. Funct. Mater., vol. 25, no. 28, pp. 4419–4429, 2015.

[9] N. G. Shang, Y. Y. Tan, V. Stolojan, P. Papakonstantinou, and S. R. P. Silva, “High-rate low-temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes.,” Nanotechnology, vol. 21, no. 50, p. 505604, 2010.

[10] 岩生 直也 “赤外線ハロゲンヒーター加熱によるカーボンナノチューブの合成と成長過程観察” 高知工科大学 2016 年度 学士課程 卒業論文 (2017)

[11] 楠本 雄司 “ナノ膜厚 Cu 及び Ni/Cu 触媒を用いた MPCVD 法によるグラフェン合成” 高知工科大学 2015 年度 大学院修士課程 修士論文 (2016)

付録 4 クリスタルゲージ連動式の水素遮断弁の増設

熱 CVD プロセスで使用した反応炉内の圧力異常時に水素ガスの配管を遮断する機構を追加した。通常、実験棟には水素ガスのリーク検知システムがあるがリークを検知して遮断するまでのタイムラグからリーク後の対応となる為、事故前の予防あるいはリーク後の速やかな対応が望まれる。この問題点を解決する為、装置に取り付けたクリスタルゲージと連動して装置内部が規定値以上の高圧になった際に自動的に水素配管を遮断する機構を追加した。この機構の追加によって通常真空状態を保持している反応炉が破損などによって大気圧に上昇した場合、水素ラインを速やかに遮断し遮断弁-装置間の最悪のケース残留水素のにおいても放出のみにとどめることが可能となった。本節では独自に組み立てられた装置に増設した遮断弁の概要を記述する。構造が極めて簡易なため改良の余地を多々残しているが、研究室毎の独自の装置の組み立てにおける安全性の向上を期待する。本節で紹介する回路は簡便な機構で炉内圧力異常時に動作する事のみを目標として作成している為、各素子の選定に関する最適化を行っていない点は断っておきたい。

緊急時に水素ラインを遮断する条件として、①炉内圧力異常時に水素ラインを遮断する事、②停電等の電源喪失時に水素ラインを遮断するノーマルクローズ機構を有する事、の 2 点が挙げられる。これら 2 点の条件を満たすため、水素遮断弁には通常クローズの状態であり、外部から駆動力が入力されている状態でのみオープンとなるノーマルクローズ型のバルブ(SS-4BK-V51-1C)を選定した。バルブの駆動は高圧の空気をコンプレッサーから遮断弁の駆動部分に入力して行い、コンプレッサー及び遮断弁の導通を電磁弁を用いて制御した。電磁弁の制御は外部から別途電気信号を入力する必要があるが、クリスタルゲージ表示器が一定の真空度を上回った場合に入出力をスイッチングする機能、N チャネル MOS による電磁弁のスイッチングの 2 つを用いて電気信号の制御を行った。

図 4.1 に熱 CVD 装置及び増設した遮断弁駆動部分の連結図を示す。図に示したクリスタルゲージはクリスタルゲージに接続された表示器を示しているが、多くの表示器には本節で使用した物と同様にスイッチング機能が備わっていると思われる。水素遮断弁に関連する機構は図中における B3(水素遮断弁)、直流電源、調整用回路、電磁弁、コンプレッサである。水素遮断弁を駆動させるための高圧ガスの供給を点線、水素遮断弁を動作させる高圧ガスの制御に関する電気信号は一点鎖線で示した。図 4.1 内の点線で囲いを行いナンバリングした注釈部分は遮断弁開放までの簡易なプロセスを示している。以下に動作概略を示す。

① 電源 24Ｖに設定、駆動用回路に入力。
② 駆動用回路からクリスタルゲージに信号が入力される。クリスタルゲージで測定した真空度が規定値以下の場合、クリスタルゲージからの信号出力が再度駆動用回路を経由して電磁弁に入力される。
③ 圧力が規定値以下の場合、クリスタルゲージからの信号出力が電磁弁に入力され電磁弁が動作、コンプレッサから B3 駆動部分に高圧ガスが導入される。
④ コンプレッサから導入された高圧ガスが B3 に導入され、水素遮断弁が開くことで、水素ラインが使用可能状態になる。

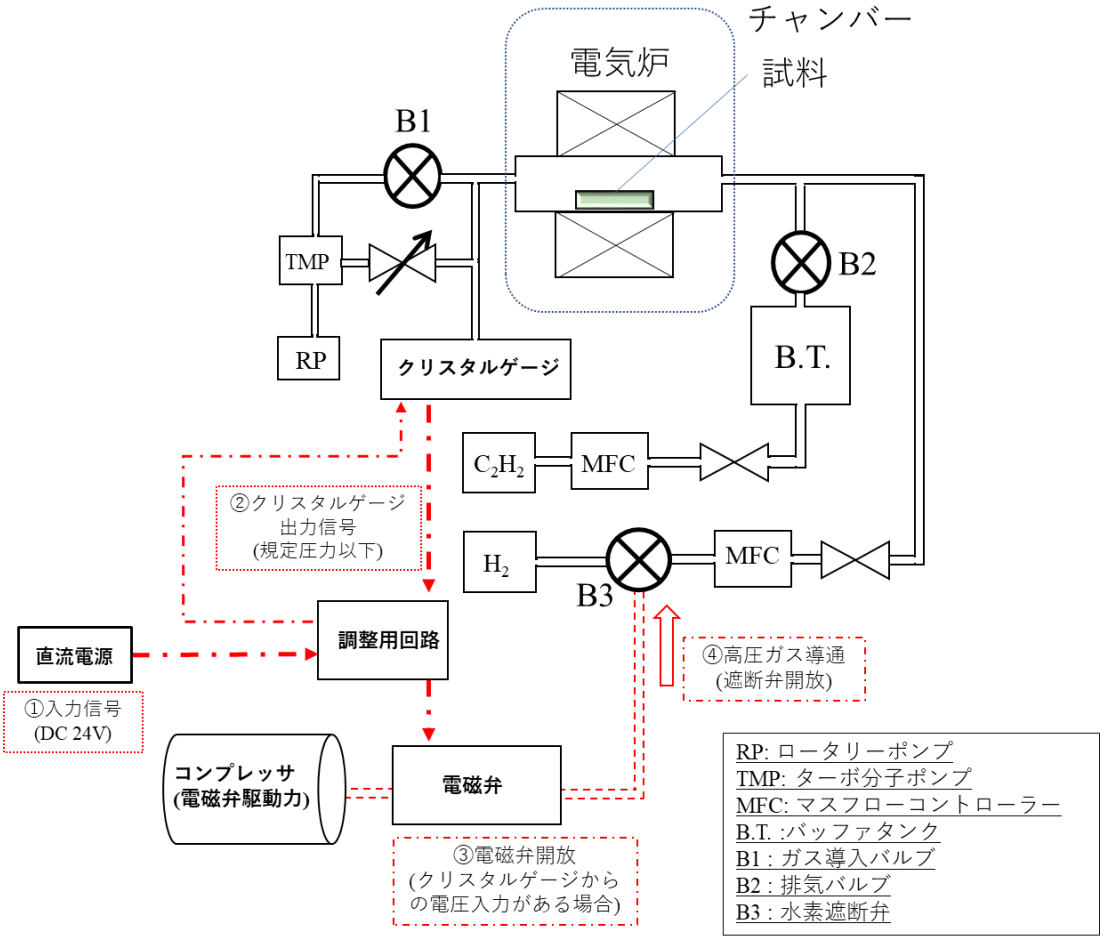


図 4.1 熱 CVD 装置概略図及び水素遮断弁の連結の概略図
遮断弁駆動の為の高圧空気用ラインを点線、
遮断弁駆動用の電気信号の伝達ラインを一点鎖線で示した。
点線枠内は入力から遮断弁開放の流れそれぞれ番号順にを示している。

次に、図 4.1 に示した駆動回路部分の動作におけるフローチャート及び概略図をそれぞれ図 4.2、図 4.3 に示す。電源 OFF 時及び圧力異常時にノーマルクローズ状態になるように動作を設定した。電磁弁の仕様に基づき DC24V を入力として、電磁弁と N チャネル MOS を直列に接続した。今回使用した素子では電磁弁の内部抵抗の為に抵抗素子の新たな追加は行っていない。MOS のゲートに印加するスイッチング電圧を電磁弁に対して並列に取得し、電圧レギュレータ 7812 を用いて降圧しゲートに入力を行った。各部の動作の流れを以下①から④に示す。⑤は真空度の悪化によってノーマルクローズ状態を維持、または遷移する場合の動作である。

① 電磁弁の仕様に基づき DC24V を入力。
② 電磁弁と並列に MOS 駆動用電圧を接続する。クリスタルゲージ及び MOSFET の耐圧の観点から電圧レギュレータ 7812 を用いて 24V から 12V に高圧を行った。

③ 高い真空度が保たれている場合のみ図 4.3 中のクリスタルゲージにおいて 1-2 番の端子が導通する。

④ Gate が ON になり MOSFET(K3163)の SD 間が導通するとソレノイドバルブに電流が流れ、作動する事で水素遮断弁が解放される。(電磁弁を介してコンプレッサー及び圧空式バルブ B3 が導通。)

⑤ クリスタルゲージを使用して測定した圧力が設定よりも高い場合(圧力異常時)、1-2 番端子ピ間が導通するが、素子を接続していないため開放状態となり電磁弁は作動しない。結果として水素遮断弁の動作もなくノーマルクローズ状態を維持する。この動作は電源喪失時においても同様である。

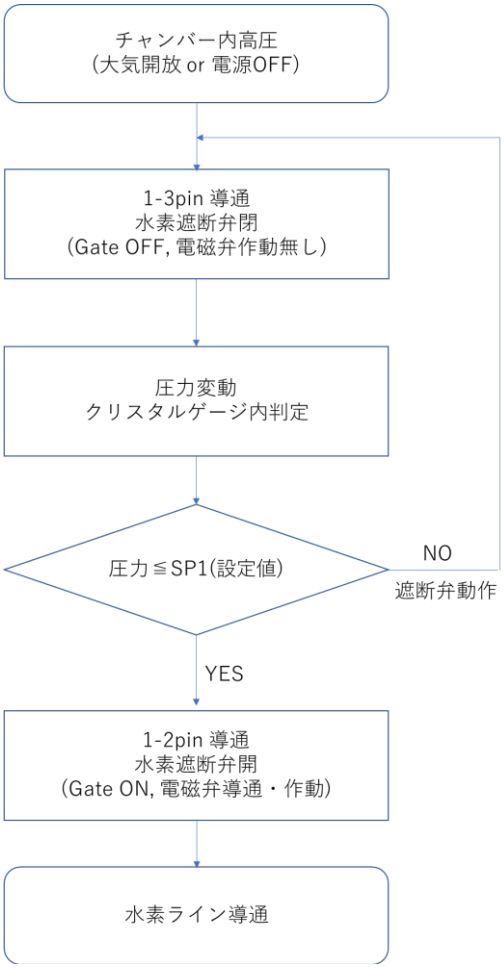


図 4.2 水素遮断弁の駆動制御回路部分の動作

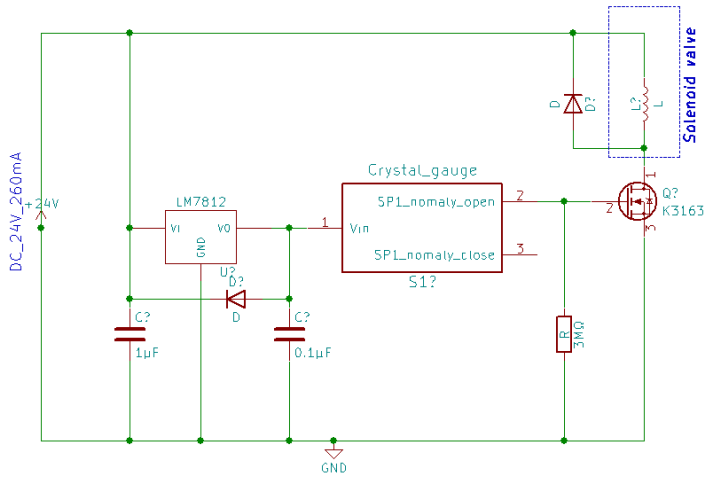


図 4.3 駆動用回路の概略

“Solenoid valve”が電磁弁, “Crystal_gauge” がスイッチング機能付きクリスタルゲージ表示器を表す。

電磁弁はスイッチングによって高電圧を発生させ素子を破壊させる恐れがあるため、サージキラーとしてフライホイールダイオードを設置している。直流電源に接続して動作確認を行ったところサージキラー無しでも電磁弁が動作したが、仕様上は単一のインダクタのみで構成されていることから還流ダイオードの設置は必須と考えられる。また、電圧レギュレータ 7812 の入出力端子には素子の動作安定化と保護のためダイオードとコンデンサを配置した。レギュレータの入出力部分に配置するコンデンサの容量等はデータシート内部に参考値が記述されている。また、電圧レギュレータは発熱が発生するため実装の際にヒートシンクをとりつける場合があるが、素子に流入する電流を最小限にとどめるため GD 間の抵抗は 3 MΩ と十分な大きさの物を選定しているため発熱や破壊は確認されていない。2018 年現在本研究室の水素ガスラインにて一年間の動作を行い不具合は確認されておらず炉内の大気開放時及び電源を接続していない場合には水素配管の遮断を確認したが、くれぐれも、配管は改造されることがあることを前提として、配管系統図をよく理解した上で、常に安全に配慮し改良を続けて使用する事を強く推奨する。