

学位論文題名

Carbon Nanotube Growth by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Characterization

(プラズマ支援化学気相堆積法による
カーボンナノチューブ生成とその評価)

学位論文内容の要旨

集積回路技術は、超微細な構造の作成によって高速動作化に成功し、性能の向上を実現してきた。しかし近年、微細加工技術の加工寸法の限界が近づいているため、原子・分子レベルでナノ構造の形成が可能な新規材料に注目が集まっている。その中でもカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: 以下 CNT) は、直径数ナノメートル程度の極微細構造であり、化学的安定性および機械的強靱性、高い電流密度 (10^9 A/cm²) が得られ、さらにその螺旋構造(カイラリティ)に依存して金属状態と半導体状態を取ることから、将来集積回路に CNT を組み込むことが期待されている。そこで本研究では、プラズマ支援化学気相堆積法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: 以下 PECVD) にて CNT の生成を行う。本手法による CNT 生成の特長は、他の生成手法に比べて低温 (350–700°C 程度) で生成が可能であるため半導体プロセス工程に適していること、プラズマ中の電界を利用することで配向した CNT 生成が容易であることが挙げられる。一方、プラズマ中の粒子反応過程が複雑で、PECVD において気相-基板表面反応などの不明な点も多く、その解明が課題となっている。

これらの背景をもとに、本論文では、PECVD による CNT 生成の制御に向けて理論的裏付けを持って CNT 成長因子を解明する目的で、CNT の評価およびプラズマの詳細な観測により、プラズマ状態と CNT 生成との相関を検討した。本検討には、CH₄/H₂ ガスに高周波 (RF: 13.56 MHz) 電力を投入することでプラズマを発生させ、Fe 触媒から CNT を生成する方法を採用した。CNT の評価には、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: 以下 SEM)、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: 以下 TEM)、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: 以下 XPS) を用いた。さらにプラズマ気相中の反応過程を調査検討すべく 1 次元流体モデルによる計算機シミュレーションを進め、その結果をプラズマ診断 (発光分光法と質量分析法) と比較することで、プラズマ中の反応種と CNT 生成との相関について論じている。

本論文は全 6 章から構成されており、以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、CNT の特性、生成法、生成モデルおよび応用についてまとめ、また PECVD に用いる非平衡高周波プラズマの特性とその反応機構を記し、本研究の意義付けについて述べる。

第 2 章では、本研究で用いた CH₄/H₂ プラズマ発生用の高周波 CVD 装置ならびに実験手順について説明し、CH₄/H₂ プラズマの計算機シミュレーションに用いる一次元流体モデルの支配方程式について述べ、本解析で用いた CH₄/H₂ プラズマの諸反応式をまとめる。

第3章では、CNT 成長に及ぼす H_2 プラズマによる前処理の効果、 CH_4/H_2 プラズマによる CNT 成長初期過程、ならびにプラズマパラメータが及ぼす影響について調査し、CNT 生成結果を検討している。具体的には、まず H_2 プラズマによる前処理が CNT 生成に与える影響として、3 層の触媒層 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 厚さ 1/1/1 nm) を用いたときに、 H_2 プラズマ前処理が触媒ナノ微粒子を形成し、そこから細い CNT が成長することを検証した。さらに H_2 プラズマにて前処理した触媒層を XPS 分析することで、酸化鉄が鉄に還元され ($\text{Fe}_x\text{O}_y \rightarrow \text{Fe}$)、CNT 成長が促進されることを明らかにした。次に CNT の成長初期過程を詳細に観察することで、 CH_4/H_2 RF プラズマを印加してから CNT が成長を開始するまでに要する時間 (インキュベーションタイム) が存在し、特に成長初期の CNT 成長レートは CH_4/H_2 ガスの組成比に依存することを明らかにした。また、 CH_4/H_2 RF プラズマの圧力、流量割合が CNT 生成に与える影響を、得られた CNT の数密度、直径、長さ、層数 (SEM、TEM にて評価) から検討した。まず、異なる CH_4/H_2 混合割合にて生成した CNT を構成する炭素原子数を見積もった。この結果を計算機解析にて算出したプラズマ気相中から基板表面に供給される炭素原子数と比較したところ、両者の炭素原子数は同程度のオーダー (10 min あたり約 $10^{18} \text{ atoms/cm}^2$) となった。両者の傾向は全ガス圧力の変化に対しても一致した。また、 C_2H_5^+ 等のイオンが CNT 生成に大きく寄与していること、ならびに H_2 供給の増加は CNT 成長を抑制することを見出し、その機構を考察した。

第4章では、プラズマの発光分光分析ならびに質量分析の結果について述べる。 CH_4/H_2 RF プラズマからは CH ラジカル、H 原子、 CH^+ 、 H_2 からの発光スペクトルが観測され、特に CH ラジカルの発光強度空間分布が、シミュレーション結果の CH ラジカル空間密度分布と同様の傾向が示された。また、質量分析結果からは、 CH_4/H_2 RF プラズマ中に C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 分子が存在していることが明らかになり、 CH_4/H_2 プラズマ中の解離/再結合反応により C_xH_y ($x \geq 2, y \geq 2$) で表される高次の炭化水素が生成されることを示した。

第5章では、 CH_4/H_2 プラズマの計算機シミュレーション結果について述べる。 CH_4/H_2 RF プラズマ中の解離生成種に及ぼすガス圧力の影響を調査すると、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 分子が原料ガス圧力の増加に伴って増加し、高い密度 (約 10^{15} – 10^{16} cm^{-3}) で存在することを示した。次いで、ガス混合比の影響を調べると、 CH_4/H_2 RF プラズマ中で H_2 の供給が過剰になった場合の解離生成種は、高次の中性種 (例えば C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等) が激減し、低次の CH や CH_2 ラジカルが増加する傾向を得た。生成実験では、 H_2 の供給が過剰な場合は CNT 成長が抑制されることから、CH や CH_2 ラジカルの CNT 生成への寄与は小さく、高次の中性種が CNT 生成に寄与する可能性が高いと考察した。

第6章では、本論文の総括として得られた結果をまとめ、結論を述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 酒 井 洋 輔

副 査 教 授 雨 宮 好 仁

副 査 教 授 福 井 孝 志

副 査 准教授 菅 原 広 剛

学 位 論 文 題 名

Carbon Nanotube Growth by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition and Its Characterization

(プラズマ支援化学気相堆積法による
カーボンナノチューブ生成とその評価)

集積回路技術は、超微細な構造の作成によって超高速動作と超高集積化に成功してきた。しかし近年、更なる微細化には在来の加工技術に限界が近づいているため、自己組織化手法による原子・分子レベルでナノ構造形成の可能な新規材料に注目が集まっている。カーボンナノチューブ (CNT) は、化学的安定性と機械的強靱性を示し、さらに直径数ナノメートル程度の極微細構造を持ち、かつその螺旋構造に依存し金属と半導体特性をもつことから、将来の集積回路に CNT を組み込むことが期待されるようになった。本研究では、低温 (350-700 °C 程度) での生成と電界方向に配向した CNT 生成が可能であるプラズマ支援化学気相堆積法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) を用いて CNT の生成とその評価を行った。一方、プラズマ中の粒子反応過程が複雑であるため、PECVD において気相-基板表面反応などには不明な点も多く、その解明が課題となっている。

本実験では CH_4/H_2 ガスに RF 周波 (13.56 MHz) 電力を投入することでプラズマを発生させ、Fe 触媒上に CNT を成長させる方法を採用し、得られた CNT は走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X 線光電子分光法 (XPS) を用いて評価している。更にプラズマ気相中の反応過程を、1 次元流体モデルによる計算機シミュレーションを進め、その結果とプラズマ診断 (発光分光法と質量分析法) 結果の両者を基に、プラズマ中の反応種と CNT 生成との関係について検討した。

まず CNT 成長に及ぼす H_2 プラズマによる前処理の効果とプラズマ特性との関係、ならびに CNT 成長初期過程を観測しプラズマの CNT 生成に及ぼす効果について検討している。まず、触媒 3 層 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 厚さ 1/1/1 nm) を用い、これを H_2 プラズマにより前処理を行うことによりナノ触媒微粒子が形成、そこから CNT が成長することを検証している。更に本処理後の触媒層を XPS 分析することで、酸化鉄が鉄に還元され ($\text{Fe}_x\text{O}_y \rightarrow \text{Fe}$)、CNT 生成が促進されることを明らかにした。次に CNT の成長初期過程から、 CH_4/H_2 プラズマを印加してから CNT 成長開始に要する時間 (インキュベーションタイム) が存在し、成長初期の CNT 成長速度は CH_4/H_2 ガスの組成比に

依存することを明らかにした。また、 CH_4/H_2 の圧力と流量が CNT 生成に与える影響を、得られた CNT の数密度、直径、長さ、層数 (SEM、TEM 観測) から評価し、最適プラズマ条件を見出した。この結果を基に見積もった CNT を構成する炭素量と計算機解析にて算出したプラズマ気相から基板表面に供給された炭素原子数を比較し、10 分当たり CNT 生成に寄与した炭素量は約 10^{18} atoms/cm² であることを示した。また、 C_2H_5^+ 等のイオンが CNT 生成に大きく寄与していること、また H_2 ガスの増加は CNT 生成を抑制することを見出し、その生成機構を考察した。

CH_4/H_2 プラズマの発光分光分析ならびに質量分析実験の結果から、CH ラジカル、H 原子、 CH^+ 、 H_2 の存在が確認され、特に CH ラジカルの発光強度の空間分布はシミュレーション結果と合理的な範囲で一致、また質量分析結果からは CH_4/H_2 プラズマ中に解離/再結合反応により C_xH_y ($x \geq 2, y \geq 2$) で表される高次の炭化水素が生成されることを明らかにした。

CH_4/H_2 プラズマの計算機シミュレーション結果は、解離種である C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 分子は原料ガス圧力の増加と共に増加し、数密度 $10^{15} \sim 10^{16}$ cm³ のものが存在すること、また H_2 の供給が過剰になった場合、高次の解離生成種 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等は激減し、低次の CH や CH_2 ラジカルが増加する傾向のあることを示した。 H_2 ガスの供給を増加した実験では、CNT 成長が抑制されることから、CH や CH_2 ラジカルの CNT 成長への寄与は小さく、高次の中性種が CNT 生成に寄与する可能性が高いと評価している。

以上のように、本論文はプラズマ支援化学気相堆積法による CNT 生成に際し、 CH_4 プラズマ中で生成される CNT 前駆体、ならびに触媒微粒子と成長機構の関係を実験結果とプラズマ診断とシミュレーション結果から検討し、その成果を纏めたものであり、プラズマプロセス工学ならびにナノ材料プロセス工学の進歩に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。